

Академик НАН Украины Ю. В. Найдич,  
член-корреспондент НАН Украины Ю. В. Мильман, Б. Д. Костюк,  
С. А. Москаленко, В. А. Гончарук

## Прочность паяных сочленений нитридокремниевой керамики со сталью и влияние мартенситного превращения и аномалий механических свойств стали

*Виконано паяння при 900 °С у вакуумі ( $10^{-3}$  Па) за допомогою титанвміщуючих припоїв. При тому ж режимі були виміряні термічні розширення різних сталей автоматичним вакуумним дилатометром при 20–900–20 °С. Міцність на згин з'єднання  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /сталь III (хімічний склад сталі: 0,3% С, 3% Cr, 0,4% Mn, 3% Ni, 0,5% Mo) була набагато більшою, ніж для інших сталей. Тільки в сталі III спостерігалось інтенсивне мартенситне перетворення. Виконані спеціальні дослідження механічних властивостей сталі III при різних температурах. Розроблена концепція розуміння явища високої міцності з'єднання  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /сталь III. Ми впевнені, що причиною цього є спеціальні умови пружнопластичної деформації в контактній зоні металевої частини з'єднання, які викликані мартенситним перетворенням (ефект псевдопластичності, явище, подібне ефекту пам'яті форми) і дуже високою пластичністю сталі в аустенітній фазі до мартенситного перетворення. Ці фактори забезпечують релаксації напружень, що призводять до збільшення міцності спая.*

1. Конструкционная нитридо-кремниевая керамика ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) — высокопрочный, высокоизносостойкий и термостойкий материал. Эти характеристики делают его перспективным для технического использования в машиностроении и в других областях техники. Широкое применение керамики ограничивается, в значительной степени, трудностями прочного соединения керамической детали с металлом (прежде всего пайкой и сваркой).

При пайке керамики с металлом с помощью жидкофазного припоя основные проблемы состоят в достижении высокого смачивания керамики расплавом припоя и уменьшении остаточных напряжений в соединении, которые возникают из-за несоответствия коэффициента термического расширения между керамикой и металлической частью конструкции (керамика  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — материал с чрезвычайно низким термическим расширением, коэффициент термического расширения (КТР) —  $2 \div 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Достаточно высокая смачиваемость обеспечивается введением в расплав элементов (обычно титан) с высоким химическим сродством к атомам керамического материала.

Напряжение в соединении может быть уменьшено несколькими путями: использование металла — прокладки с высокой пластичностью (Cu) или высокодеформируемой прослойкой, изготовленной из металлического волокна или проволочных пружин [1], использование в качестве металлической части соединения материалов с низким значением термического расширения (Mo, W, инвар) [2], хотя КТР этих металлов и сплава также плохо сочетается с КТР нитрида кремния.

Есть еще одна возможность: использовать изменение (увеличение) объема при мартенситном превращении в стали, чтобы компенсировать чисто термическую усадку при охлаждении.

дении спая после пайки. Эта идея впервые была предложена еще в шестидесятых годах прошлого столетия И. Яновским и др. [3], С.Н. Лоцмановым и И.Е. Петруниным [4] для пайки твердосплавных режущих пластин. КТР WC–Co твердых сплавов мал и составляет  $6 \div 7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ . Вместо обычной углеродистой стали (КТР =  $13 \div 15 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ) в качестве державки была использована специальная легированная сталь состава 0,3% С, 1% Cr, 1% Mn, 1% Si (марка 30 ХГСА) с закалкой ее при охлаждении на мартенсит. Это, как утверждают авторы [3], приводило к увеличению прочности паяных соединений и объяснялось компенсацией термического сжатия при охлаждении после пайки (900 °С) увеличением объема за счет фазового перехода аустенит — мартенсит. Японские исследователи М. Ito и М. Taniguchi [5] использовали сталь состава 0,3% С, 3% Cr, 3% Ni, 0,5% Mo, 0,4% Mn для пайки керамики Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Прочность соединения при сдвиге была достаточно высокой: ~ 250 МПа (только одна цифра прочности указана в опубликованной статье, статистической обработки данных измерений не было проведено). Результаты были объяснены аналогичным образом (уменьшение разницы КТР керамики и стали).

Целью нашей работы было, прежде всего, проверить полученные данные для сочетания специальной стали и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Мы провели детальное исследование прочности паяных соединений Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> керамика/сталь разного состава: была проведена также статистическая обработка результатов (по Вейбулу), которая показала количественно, что для специальных легированных сталей можно получить достаточно прочные паяные соединения. Это составляло первый этап работы. Однако тонкий механизм формирования высокой прочности соединения стали с мартенситным превращением не совсем ясен и, вероятно, сводится не только (и не столько) к уменьшению общего коэффициента термического расширения металлической части соединения и приближения его к КТР нитрида кремния. Необходимо специальное рассмотрение прочностно-напряженно-деформационного состояния в соединении. В этой работе мы исследовали и обсудили этот вопрос.

**2. Некоторые общие соображения.** Прежде всего, мы должны оценить саму возможность заметно уменьшить коэффициент термического расширения стали при мартенситном превращении, чтобы компенсировать термическое сжатие (при охлаждении).

Термическое изменение размера  $\Delta L/L = \Delta T\alpha$ , где  $\Delta L$  — изменение длины образца;  $\Delta T$  — температурный интервал;  $\alpha$  — КТР. Если  $\Delta T \sim 900$  °С (типичное для процесса пайки) и  $\alpha \sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (для стали), укорочение при охлаждении будет:  $\Delta L/L \sim 1,35 \cdot 10^{-2}$  (1,35%).

Объем стали с 0,3–0,7% углерода увеличивается при мартенситном превращении  $\Delta V/V \sim 0,03\text{--}0,05$  или изменение линейного размера —  $\Delta L/L = 0,01\text{--}0,013$ , т.е. 1–1,3%; таким образом, эти величины близки к термическому эффекту уменьшения длины при охлаждении и, в принципе, изменение объема при мартенситном превращении может компенсировать в определенной степени термический эффект. Заметим также, что при аустенитно-перлитном превращении изменение (увеличение) объема меньше ~ 0,02–0,025.

Процесс аустенитно-мартенситного превращения зависит от скорости охлаждения, но для некоторых специальных легированных сталей мартенситное превращение происходит, когда скорость охлаждения не столь высока и нет необходимости проводить закалку стали.

**3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Для исследований были выбраны три марки стали: обычная углеродистая сталь (~ 0,4% С): сталь I. Сталь, подобная использованной в [4], состава: 0,3% С, 1% Cr, 1% Mn, 1% Si (сталь 30ХГСА): сталь II. Сталь, аналогичная [5], 0,3% С, 3% Cr, 0,4% Mn, 3% Ni, 0,5% Mo: сталь III.

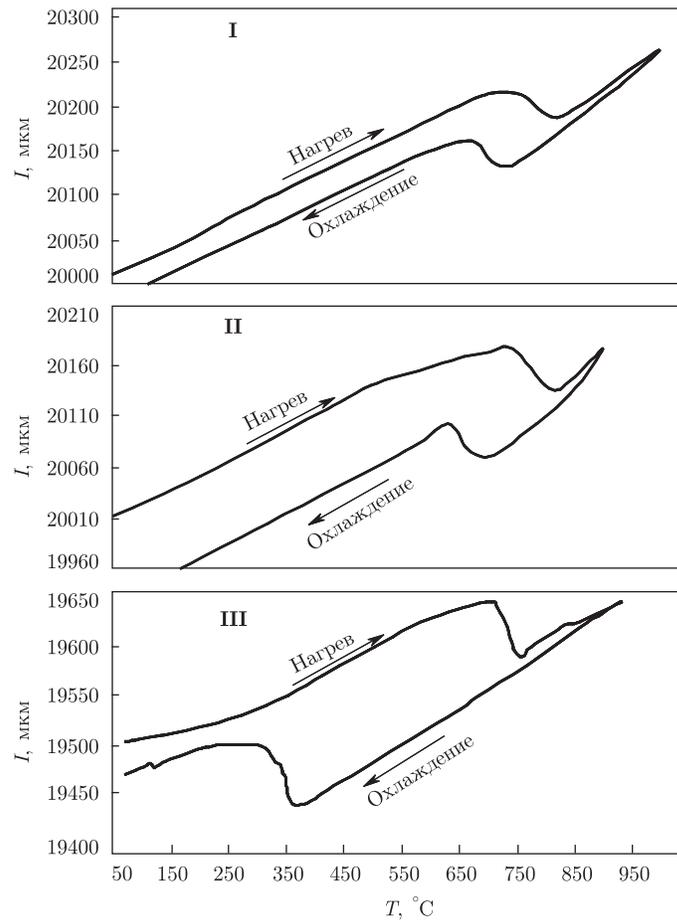


Рис. 1. Термическое расширение различных типов стали: I — сталь I; II — сталь II; III — сталь III

Термическое расширение каждой стали было измерено вакуумным автоматическим dilatометром. Данные представлены на рис. 1.

Для пайки был выбран припой на основе меди, который содержит 10–15% олова, небольшие количества Pb, Ni и 4–6% титана. Припой был в порошковом виде, разведен в специальном органическом биндере, который позволяет легко оперировать при сборке деталей перед пайкой. Смачивание керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  было частично исследовано ранее: уточненные данные получены в данной работе, результаты представлены в табл. 1 [6]. Были достигнуты низкие контактные углы смачивания.

Для пайки использованы пластины  $3 \times 10 \times 20$  мм горячепрессованной нитридо-кремниевой керамики с прочностью на изгиб около 800 МПа и  $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; стальные

Таблица 1. Смачивание (контактный угол) керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  сплавами Cu–Sn–Pb–Ni–Ti;  $T = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$

Состав сплава	$\theta, ^\circ$
Cu – 20% (ат.) Sn	132
Cu – 20 % (ат.) Sn – 2 % (ат.) Ti	40
Cu – 20 % (ат.) Sn – 4 % (ат.) Ti	10
Cu–Sn–Pb–Ni–Ti*	< 10

\* Сплав, применяемый для пайки в этой работе.

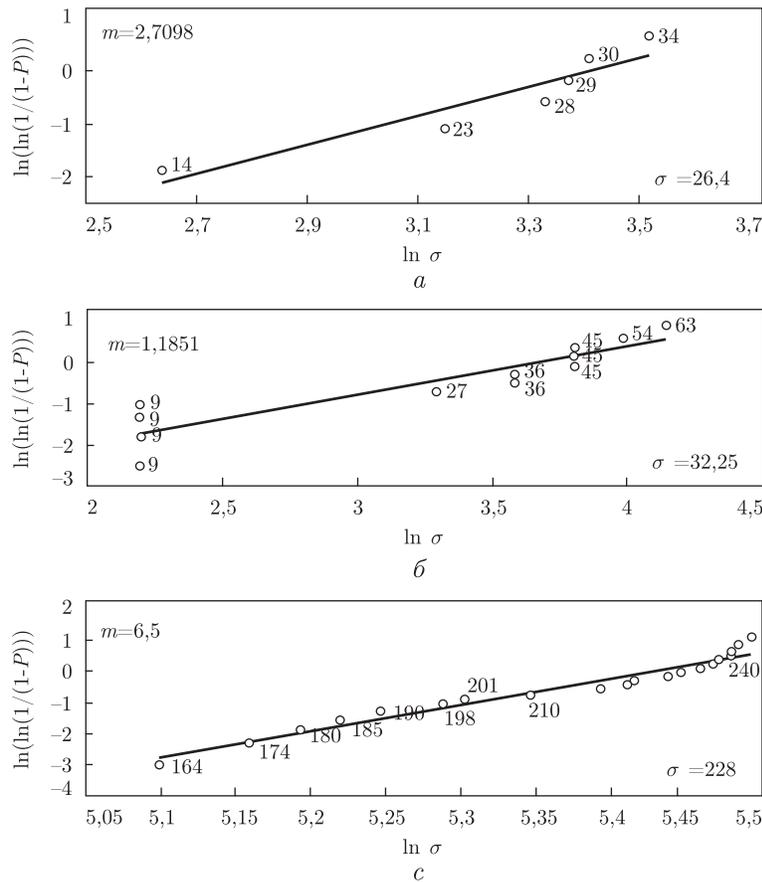


Рис. 2. Статистические зависимости (по Вейбулу) прочности паяных соединений нитрида кремния со сталями: *a* — сталь I; *b* — сталь II; *c* — сталь III

образцы для пайки были той же формы и размеров. Для соединения использована сторона  $3 \times 20$  мм. Процесс пайки выполнен в высоковакуумной печи при давлении около  $2 \cdot 10^{-3}$  Па и температуре 850–950 °С. Паяные металлокерамические образцы размером  $3 \times 10 \times 20$  мм были разрезаны алмазным кругом в плоскости, перпендикулярной к соединению. Образцы, полученные после этого, были отшлифованы и отполированы до размера  $2,6 \times 3,8 \times 20$  мм с площадью под пайку  $2,6 \times 3,8$  мм<sup>2</sup>. Прочность на изгиб была измерена по трехточечной схеме нагружения в специальном устройстве с рабочей базой образца 16 мм при комнатной температуре и скорости нагружения 5 мм/мин. Разрушение, как правило, происходит по телу керамики вблизи плоскости соединения. Прочность вычислена по уравнению:  $\sigma = 1,5(Pl/bh^2)$ , где  $P$  — нагрузка, Н;  $l$  — база, мм;  $b$  — ширина образца, мм;  $h$  — высота образца, мм. Полученные данные прочности были обработаны с использованием статистики по Вейбулу, давая дополнительную информацию о величине и характере рассеяния значений прочности. Результаты представлены на рис. 2. Значения прочности паяных соединений следующие: средняя прочность равна 228 МПа у стали III (максимальная величина прочности равна 240 МПа с достаточно высоким модулем Вейбула — 6,5), 32,25 МПа у стали II и 26,4 МПа у стали I. Соотношение между свойствами стали и прочностью паяного соединения для изучаемой стали и для некоторых других материалов, использованных как металлическая часть соединений с керамикой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, представлены в табл. 2.

Главный результат заключается в том, что прочность при изгибе паяного соединения сталь III/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> достаточно высока (228 ± 48 МПа) и значительно больше, почти на порядок, чем для стали I и стали II (32,25 и 26,4 МПа соответственно). Такое большое различие требует специального анализа.

Средний коэффициент термического расширения для каждого типа стали в температурном интервале 20–900 °С при охлаждении благодаря эффекту мартенситного (или перлитного) превращения составил: 10,5 · 10<sup>-6</sup>/°С для стали III; 13,5 · 10<sup>-6</sup>/°С для стали II и 13,2 · 10<sup>-6</sup>/°С для стали I. Очевидно, что небольшое понижение коэффициента термического расширения специальной стали (сталь III) относительно обычной углеродистой стали (сталь I или сталь II), не может вызвать такое большое повышение прочности паяного соединения. Представляется, что некоторые особенности в изменении объема при охлаждении и протекании мартенситного превращения для стали III, по сравнению со сталью I и сталью II, а также отрицательное значение КТР в узкой области температур 275–360 °С также не объясняет причину высокой прочности соединения сталь III/керамика.

Заметим, что для пары Mo/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с точки зрения соответствия коэффициента термического расширения ситуация даже более выгодная (см. табл. 2). Но, согласно нашим экспериментам и литературным данным, прочность паяных соединений этой комбинации составляет только 50–80 МПа.

Сталь III может быть предпочтительной потому, что мартенситное превращение происходит при низкотемпературном интервале ~ 300–400 °С когда пластичность стали низкая, но с другой стороны, при температурном интервале 300–20 °С коэффициент термического расширения Стали III снова достаточно высокий 6 ÷ 7 · 10<sup>-6</sup>/°С и для пары инвар/керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в том же температурном интервале несоответствие коэффициентов термического расширения меньше: КТР сплавов инвар — (2,1 ÷ 1)g · 10<sup>-6</sup>/°С (см. табл. 2), но прочность керамических соединений инвар/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет только ~ 80–100 МПа (некоторые паяные комбинации аустенитной стали X5NiCo2918 с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> показывают величину прочности 90 МПа, согласно [7]; для случая стали X5CrNi1810 прочность составляет 149 МПа [8]).

Таблица 2. Прочность на изгиб паяных металлнитридокремниевых соединений (припой Cu–Sn–Pb–Ni–Ti)

Соединяемый металл	Прочность паяных соединений, МПа	Температура мартенситного превращения, °С	Изменение объема при фазовом превращении, %	Линейный коэффициент термического расширения металлической составляющей в температурном интервале
Сталь I	26,4	750–650	0,75*	13,2 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–20 °С)
Сталь II	32,2	700–600	1,00*	13,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–20 °С)
Сталь III	228	380–300	1,26	10,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–20 °С) 19,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–400 °С) –3 · 10 <sup>-6</sup> /К (380–20 °С) 6 · 10 <sup>-6</sup> /К (300–20 °С) 7,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (200–20 °С)
Инвар	50–100**	—	—	12,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–20 °С) 17 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–400 °С) 5 · 10 <sup>-6</sup> /К (380–20 °С) 2,1 · 10 <sup>-6</sup> /К (300–20 °С) ~ 1 · 10 <sup>-6</sup> /К (200–20 °С)
Mo	50–80**	—	—	5,5 · 10 <sup>-6</sup> /К (900–20 °С)

\* Аустенитно-перлитное превращение.

\*\* Наши данные (прямая пайка припоями Cu–Ag–Ti или Cu–Sn–Ti).

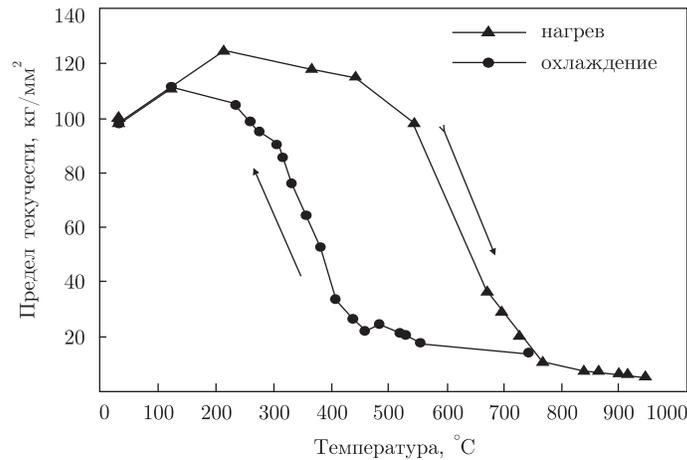


Рис. 3. Предел текучести стали III. Снято на одном образце в процессе нагрева, а на другом — в процессе охлаждения от 890 °C (выдержка 30 мин) до соответствующей температуры

Анализируя представленные выше данные, можно отметить, что провести прямое сопоставление разницы КТР керамической и металлической части паяного соединения и прочности полученного шва либо невозможно вообще, либо корреляция этих параметров очень приближенная или даже противоречивая.

Таким образом, следует считать, что кроме лучшего соответствия КТР соединяемых материалов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — сталь, действуют и другие факторы формирования прочного паяного шва. Мы полагаем, что это должны быть особые свойства стали (или других сплавов) в процессе мартенситного превращения — значительно большая деформативность металла, вызванная резким снижением предела текучести, эффект сверхупругости (псевдоупругости) стали, релаксация напряжений [9]. Эти положения требуют экспериментального подтверждения.

Поэтому были проведены специальные измерения механических свойств стали III. Был измерен предел текучести при растяжении в широком интервале температур (20–900 °C) при нагреве и охлаждении. Эксперименты проведены в установке с нагревом в высоком вакууме (форма образцов — стандартная; диаметр 3 мм, рабочая длина 16 мм). Данные представлены на рис. 3. Основным результатом является обнаруженный резко сниженный предел текучести стали после охлаждения в интервале мартенситного превращения 400–500 °C. Так, при температуре 450 °C (при охлаждении от 900 °C)  $\sigma_{(0,2)\text{тек}}$  составляет 18 кг/мм<sup>2</sup> (180 МПа). При этой же температуре при нагреве эта цифра более чем в 5 раз выше и составляет 110 кг/мм<sup>2</sup> (1100 МПа). Эта последняя цифра соответствует пределу текучести обычной углеродистой стали (например, сталь 45). На рис. 4 представлены кривые нагрузки — деформации (удлинение и движение захватов) при температуре 450 °C в процессе нагрева и при той же температуре, но после нагрева до 900 °C. Перемещение захватов в первом случае составляет 2,84 мм, во втором — 7,82 мм, т. е. деформируемость стали в 2,75 раз выше. Обобщенные данные представлены в табл. 3, которые свидетельствуют, что в процессе мартенситного превращения (это видно по кривым зависимости удлинения стали от температуры при дилатометрическом исследовании, рис. 1) деформируемость стали резко увеличена, и напряжения при этом резко снижены (возможно, проявление эффекта сверхупругости (псевдоупругости)).

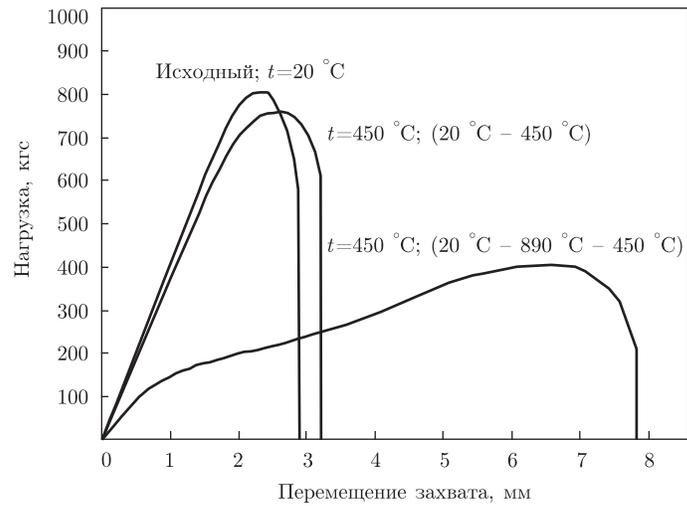


Рис. 4. Кривые нагружения при различных режимах механических испытаний

Таблица 3. Механические свойства стали Fe–0,3%С–3%Cr–3%Ni–0,5Mo–0,4Mn (сталь III) при различных режимах механических испытаний

Параметр	Температура испытаний		
	20 °C	450 °C (просто нагрев от 20 °C до 450 °C)	450 °C (нагрев до 890 °C; выдержка 15 мин и охлаждение до 450 °C)
Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup>	99,2	93,4	18,0
Предел прочности $\sigma_b$ , кг/мм <sup>2</sup>	117	110,4	58,1
Пластичность до разрушения $\delta$ , %	9,9	10,2	44,9

Если действительно имеет место термоупругая деформация, инициирующая мартенситное превращение при малом усилии, то для паяного соединения стальная часть пары остается напряженной, и обратного мартенситного превращения не будет.

Возможна (и это важный фактор!) релаксация напряжений (статическая и/или динамическая), которой сегодня уделяют значительное внимание металловеды [9].

Таким образом, исследованы паяные соединения разнородных материалов, сильно отличающихся по коэффициентам термического расширения (металл — керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Найдено, что прочность паяного соединения нитридокремниевой керамики и сталей с мартенситным превращением выше (почти на порядок) по сравнению со сталями, где такое превращения практически отсутствует. Предложена и экспериментально проверена трактовка таких результатов на основании положения об эффекте сверхупругости (псевдоупругости) стали, релаксационных процессах [9], особо высокой деформативности стали при мартенситном превращении. Разумеется, необходимы дальнейшие исследования в этой области, которые мы намерены провести, что позволит лучше понимать деформационно-напряженное состояние стали, сочлененной с другим материалом, и в перспективе позволит получать высокопрочные керамико-металлические паяные швы.

1. Найдич Ю. В., Побережнюк В. Л., Костюк Б. Д. Прочность паяных соединений керамики с металлом, содержащих промежуточные деформируемые слои // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1993. – № 30. – С. 81–85.
2. Al-Ping-Xian, Zhong-Yao. Interlayer design for joining presseles sintered sialon ceramics and 40 Cr steel brasing with Ag<sub>57</sub>Cu<sub>38</sub>Ti<sub>5</sub> siller metal // J. Mater. Sci. – 1992. – 27, No 6. – P. 1560–1566.

3. Яновский И. И., Тененбаун М. М., Романенко Н. К. О снижении внутренних напряжений при пайке пластинок твердого сплава // Вестн. машиностроения. – 1960. – № 5. – С. 52–57.
4. Лоцманов С. Н., Петрунин И. Е. Пайка металлов. – Москва: Машиностроение, 1966. – 168 с.
5. Matsuo Y., Ito M., Taniguchi M. Ceramic-metal joining for automobiles // Industrial Ceramics. – 1999. – 19, No 3. – P. 203–207.
6. Найдич Ю. В., Журавлев В. С., Фрумина Н. И. и др. Смачивание керамики на основе нитрида кремния металлическими расплавами // Порошк. металлургия. – 1988. – № 11. – С. 58–59.
7. Nielage B., Ashoff D. Brazing of ceramic and metal-ceramic compound // Joining Ceramics, Glass and Metal.-W. Kraft (Ed.) – Oberursel: DGM Informationsgesell Verlag, 1989. – 296 p.
8. Lugscheider E., Baretius M., Tillman W. The Development of High-Strength, Active-Brazed Silicon Nitride and Silicon Carbide Joints // Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. – 1991. – 68, No 1/2. – P. 14–22.
9. Коваль Ю. Н. Мартенситные превращения – от истоков до настоящего времени // Акт. пробл. соврем. материаловедения. – Киев: ИД “Академперіодика”, 2008. – Т. 1. – С. 613–653.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 20.07.2009*

Academician of the NAS of Ukraine **Yu. V. Naidich**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. V. Milman, B. D. Kostyuk, S. A. Moskalenko, V. A. Goncharuk**

### **Strength of brazed joints of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics and steel and influence of the martensitic transformation and anomalies of mechanical properties of steel**

*The strength of brazed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/steel joints is investigated when the thermal expansion coefficients (TEC) of materials to be joined are significantly different (TEC = (1.5–2) · 10<sup>-6</sup>/°C for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics and TEC = 10.5 · 10<sup>-6</sup>/°C–13.2 · 10<sup>-6</sup>/°C for 3 investigated steels). Brazing process was carried out at 900 °C in vacuum (10<sup>-3</sup> Pa) with the aid of titanium-containing solders. At the same regime, thermoexpansion of various steels was measured by automatic vacuum dilatometer at 20–900–20 °C. The bend strength for the joint Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/steel III (chemical composition of steel III is 0.3% C, 3% Cr, 0.4% Mn, 3% Ni, 0.5% Mo) was much more than that for other steels. Only in this steel, the intensive martensitic transformation was observed. Special investigations of mechanical properties of steel III are carried out at various temperatures. The reason for the phenomenon of high strength of the joint Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/steel III is the special stress-strain-deformability conditions in the contact zone of the metal part of the joint, caused by the martensitic transformation (effect of pseudoelasticity like the effect of form memory) and very high plasticity of the steel in the austenitic phase before the martensitic transformation. These factors promote the strain relaxation and increase the joint strength strongly.*