金属と接合した窒化珪素セラミックスの残留熱応力の 超音波顕微鏡による測定

成 田 敏 夫* 三 浦 一 真**
石 川 潔*** 石 川 達 雄*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 10 (1990), pp. 1142-1146

Measurement of Residual Thermal Stress and Its Distribution on Silicon Nitride Ceramics Joined to Metals with Scanning Acoustic Microscopy

Toshio Narita*, Kazuma Miura**,
Isao Ishikawa*** and Tatsuo Ishikawa*

Residual thermal stress on the ceramics joined to metals was determined with a reflection-type acoustic microscope. This report is concerned with an apparatus for measuring surface acoustic wave (SAW) propagation velocity and an analytical method for determining residual thermal stress from the change in SAW velocity as well as the results obtained for the silicon nitride ceramics joined to stainless steel with Ni/W/Ni interlayers.

The maximum stress in the vicinity of the ceramic/metal interface, which was tension in nature, was estimated to be 400, 200, and 600 MPa for joints with 0.5 mm Ni (A), 1.25 mm Ni (B), and 2.0 mm Ni (C) interlayers. The stress decreased gradually with the distance from the ceramic/metal interface for the joint C, whereas for the joint A the stress profile was complex, showing a small compressive stress at a distance of 0.7 mm and a maximum tensile stress between 1 and 2 mm. For the joint B, the tensile stress was relatively low all over the ceramics. A four-point bending test at room temperature showed that joints A and C had a relatively low fracture strength, while the joint B had the highest strength of 230 MPa, because of low residual thermal stress.

It is proposed that the scanning acoustic microscope shows considerable promise for the non-destructive evaluation of the stress and stress distribution at the ceramic surface of ceramic/metal joints.

(Received November 29, 1989)

Keywords: scanning acoustic microscope, surface acoustic wave, ceramic-metal joint, silicon nitride ceramics, thermal residual stress, non-destructive inspection

I. は じ め に

窒化珪素セラミックスは高温強度とともに耐熱衝撃性に比較的優れていることから、ターボチャージャーロータ⁽¹⁾として利用されており、さらに各種内燃機関の構造部材として注目されている。

著者らは窒化珪素セラミックスとステンレス鋼との接合⁽²⁾⁽³⁾について、おもに Ti 入りのろう材 (Ni-Ti, Ni-Cu-Ti) を用いて研究を進めてきたが、接合体の強度⁽³⁾は中間材 (Ni と W 板) の厚さに依存して変化することを報告した。この中間材の効果は、アルミナ、ジルコニア等と金属

との接合⁽⁴⁾⁽⁵⁾においても観察されるもので、一般に、セラミックス・金属接合体の破断強度は熱膨張率と剛性率の差に起因する残留熱応力、ならびに外力が付加されたときのいわゆる応力集中の効果との相乗効果に支配される、と考えられている。

それゆえ、接合体の作製は有限要素法によるシミュレーション計算から先ず各材料の選定を行い、引張、剪断、曲げなどの破断強度から実験的に確認する方法が一般的である。このシミュレーション計算では、しかし、ろう材層、反応層などの影響は無視される例が多く、さらに各材料の高温物性などに関する信頼性を考慮すると、半定量的な議論の段階にある。

* 北海道大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

** 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Sapporo)

*** 日立建機(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Hitachi Construction Machinery Co., Ltd., Tokyo)

これら計算技術の進展に対応して、接合体の応力分布を直接測定することが重要な課題となっている。最近、X線回折法⁽⁶⁾⁽⁷⁾、インデンテーションフラクチャー法(IF法)⁽⁸⁾などによる応力測定、レーザースペックル法⁽⁹⁾による歪の測定などが検討されている。

しかし、接合界面近傍の応力値とその分布については、前述の方法では、微小領域の測定が困難であること、一方、有限要素法などの計算では、要素の大きさに依存して応力の最大値とその位置が変化する⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾など、不明な点が残されている。セラミックス・金属接合体の破壊は接合界面の近傍で発生する例が多いことを考慮すると、界面付近の応力状態を明らかにすることは非常に重要であると考えられる。

これら接合体のセラミックス・金属界面近傍の微小領域の応力とその分布を測定する新しい方法として、著者らは、圧縮または引張応力の存在下では物質の音速は変化することに着目し、超音波顕微鏡を用いて非破壊的に測定する可能性について検討を行っている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。

本報では、まず、ステンレス鋼にNi/W中間材を介して接合した窒化珪素セラミックス表面の音速を測定し、一方、窒化珪素セラミックスに、三点曲げ試験の要領で曲げ応力を付加し、曲げ応力と音速の関係を測定した。この音速の応力依存性を用いて、接合体のセラミックス表面の残留熱応力とその分布を決定した。

II. 残留応力の測定原理

Fig. 1 は本研究で使用した反射型超音波顕微鏡(日立建機(株) HSAM-1000S)の主要構成部⁽¹⁶⁾を示す。音響レンズに取り付けられてある圧電薄膜を高周波パルス(0.1~1 GHz)で励振すると超音波を発生し、この超音波は他端部に設けられた凹面部で集束され、媒質(水)を介して試料表面上に照射される。試料表面にある特定の角度(θ_R)で入射する音波は表面弾性波にモード変換し、漏洩しながら表面を

Fig. 1 Block diagram of a reflection-type acoustic microscope. (HSAM-1000S: Hitachi Construction Machinery Co., Japan) and the ray model to explain the velocity measurement of surface acoustic wave.

Fig. 2 A typical example of X-Z mode images observed in the vicinity of the ceramics/metal interface. (Frequency used is 500 MHz.)

伝播する。入射波と対称な経路をたどって圧電薄膜に到達した漏洩波と鏡面反射波との相互作用⁽¹⁷⁾の結果生じる音圧の強弱が電気信号の強弱に変換されてCRTの輝度変調信号として用いられる。

受信信号電圧はレンズと試料との距離 z に依存して変化する。したがって、試料を固定しておき音響レンズをZ軸方向に移動させながら受信信号電圧の変化を調べると、Fig. 2に示すような特定の周期をもった濃淡が得られる。これをグラフ化したのを $V(z)$ 曲線⁽¹⁸⁾と呼んでおり、曲線にみられる周期(ΔZ)は物質固有となる。周期 ΔZ と表面弾性波の伝播速度 V_R の間には、媒質(水)の音速を V_W 、超音波の周波数を f とすると、次のような関係が成立する。

$$V_R = V_W / [1 - (1 - V_W / (2f\Delta Z))^2]^{1/2}$$

したがって、 $V(z)$ 曲線の周期 ΔZ が分かれば、表面弾性波の伝播速度 V_R が求められる。なお、本実験で使用した周波数は500 MHzである。

III. 実験方法

供試接合体は直径10.6 mmで、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}(0.5 \sim 2 \text{ mm})/\text{W}(1 \text{ mm})/\text{Ni}(1 \text{ mm})/\text{Fe-30Cr}$ 合金の順に配置した円柱体である。 Si_3N_4 と $\text{W}(1 \text{ mm})$ 間のNi厚さを0.5から2 mmの範囲で変化させた。また、接合ろうは、Ti(1.5 μm)とCu(20 μm)の箔を重ねて接合温度で溶解すると、Ni-Cu-Tiろうとして接合に寄与する。 $\text{W}/\text{Ni}/\text{Fe-30Cr}$ 合金間には厚さ20 μm のTi箔を挟んで、接合した。

接合体の作製手順を以下に述べる。まず、セラミックス表面、周辺をダイヤモンドペースト($\phi 1 \mu\text{m}$)で鏡面研磨し、前述のように各材料を組み合わせ、治具に固定した後、真空接合炉にセットした。約 10^{-3} Pa の真空雰囲気、1473 K付近まで0.33 K/sで昇温し、短時間(60 s位)

Fig. 3 Dimension in mm of ceramics/metal joints with Ni/W(1 mm)/Ni(1 mm) interlayers, where thicknesses t of Ni are 0.5, 1.25, and 2.0 mm.

経過後、1423 K に 0.6 ks, 続いて 1373 K で 3.6 ks 保持し、0.082 K/s で冷却した。

接合体の音速は、接合したままの状態、Fig. 3 に示すように、接合界面から垂直方向にセラミックス表面について測定した。

窒化珪素セラミックス(EC141 日本特殊陶業(株))は JIS 試験片 (3 mm × 4 mm × 40 mm) として入手した。このセラミックス表面を $\phi 1 \mu\text{m}$ ダイヤモンドペーストで鏡面研磨後、接合体の作製と同じ条件で加熱・冷却の熱履歴を施した試験片について音速を測定した。

Fig. 4 に示す小型の試験機を超音波顕微鏡に組み込み、三点曲げの要領で応力を付加し、音速は引張応力面について測定した。なお、荷重は荷重変換機で測定し、次式を用いて、応力に換算した。

$$\sigma_{3b} = 3pk / (2ab^2)$$

p は荷重、 k はスパン距離 (34.55 mm)、 a と b はセラミックスの幅 (4 mm) と厚さ (3 mm) である。

IV. 結果および考察

Fig. 5 は、セラミックスの角棒試験片に三点曲げの要領で荷重を付加した際の引張側に対して得られた音速と応力の関係を示す。これより、接合時と同じ熱履歴を与えたセラミックス (○)、および比較材として測定した研磨状態のセラミックス (△) の何れの場合も、音速は応力 (これは曲げ試験片の引張側に生じた応力で、引張応力成分を強く

Fig. 4 Three-point bending apparatus for Si₃N₄ ceramics.

Fig. 5 Relationship between surface acoustic wave propagation velocity of silicon nitride ceramics and stress applied by a three-point bending equipment, where △ is for the as-polished ceramics and ○ is for the as-polished ceramics followed by heat-treatment in vacuum.

反映した情報を含んでいるものと思われる。本研究では 3 次元集束レンズを使用しているため、純粋な引張応力成分のみを測定している訳ではないので、ここでは単に応力と称する)によって低下することが明らかとなった。

Fig. 5 に示した結果から、セラミックスを真空雰囲気中で加熱・冷却の熱履歴を与えると、音速は無応力状態でも遅くなり、かつ応力依存性もより顕著になることが分かる。

熱履歴を与えたセラミックスの表面形態観察から、ピットが多数観察された。このピットは焼結助剤のイットリア粒子の近傍から発生しているように見える。

これより、熱履歴を与えるとセラミックス表面は荒れた形態に変化することが明らかとなった。したがって、音速の低下とその応力依存性が大きくなったのは、このような表面状態の変化によるものと考えられる。一般に、窒化珪素セラミックスは高温・真空雰囲気に曝すと Si₃N₄ 相は Si と N₂ に熱分解する⁽¹⁹⁾ことが知られている。

セラミックス・金属接合体の室温における破断強度は、Fig. 6 に示すように、Ni 中間材の厚さに依存して変化する。すなわち、Ni 層の厚さが 1.25~1.5 mm の時に極大値を有する凸形の曲線となっている。

接合体のセラミックス表面の音速は、Ni 中間材が 0.5, 1.25 と 2.0 mm の 3 種類について測定した。得られた結果を纏めて Fig. 7 に示す。なお、音速はカブラーの水溫

Fig. 6 Relationship between nickel interlayer thickness and four-point bending strength at room temperature.

Fig. 7 Surface acoustic wave (SAW) propagation velocities and their distributions on the ceramic surface joined to metals, where A is a joint with a 0.5 mm Ni interlayer, B a joint with a 1.25 mm Ni interlayer, and C a joint with a 2.0 mm Ni interlayer.

料として音速を測定し、経時変化等を補正した。この標準セラミックスの音速変化は約 20 m/s である。

Fig. 7 に示した結果より、2.0 mm の Ni 中間材を使用した接合体 C では、音速はセラミックス・金属界面で最も遅く、界面より離れるにつれて単調に増大している。一方、0.5 mm の Ni 中間材の接合体 A では、セラミックス・金属界面で音速は最も遅いが、界面より離れるにつれて急激に増大し、界面より 0.7 mm 付近で一旦音速が無応力状態よりも大きくなった後、再び減少し、1~2 mm の位置で極小値を取った後、徐々に増大している。Ni 中間材 1.25 mm の接合体 B では、音速の分布は接合体 A (Ni, 0.5 mm) のそれに類似しているが、音速変化の絶対値は全体的にかなり小さくなっている。

接合体の作製と同じ熱履歴を与えたセラミックスを用いて測定した音速と応力の関係 (Fig. 5: ○) を使用し、Fig. 7 に示した音速分布を応力分布に転換した結果を Fig. 8 に示す。これより、接合体 C では、セラミックス全体に引張を主体とする応力が存在し、特に、セラミックスと金属の界面付近では約 600 MPa になっている。一方、接合体 A では、セラミックス・金属界面では引張を主体とする応力となっているが、界面より離れるにつれて減少し、一旦、圧縮応力成分が優勢となった後、再び引張を主とする応力となり、極大値を取った後、徐々に低下する。一方、接合体 B では、応力の分布形態は接合体 A のそれに類似しているが、応力値は全体的に 200 MPa 以下の値となっている。

以上の結果から、金属と接合したセラミックス表面近傍の残留熱応力は、いずれの Ni 中間材の厚さでも、セラミックス・金属接合界面では引張を主とする応力が支配的である。しかし、その絶対値は Ni 中間材の厚さに依存し、かつ界面から離れるにつれて、複雑な変化を示している。これは、Ni/W/Ni 複層中間材を使用したためと考えられる。

本研究結果と直接比較できる計算結果は報告されてい

Fig. 8 Stresses and their distributions in the ceramic surfaces of the joints A, B and C which are shown in Fig. 6.

に依存するので、測定時の水温を測定し、かつ試料の測定の前後には接合に使用したのと同じセラミックスを標準試

いが, Ito ら⁽¹⁾は, 本実験と類似の Ni/W 系の中間材(しかし, 中間材のモデルの詳細は明らかでない)を用いて窒化珪素セラミックスと鋼を接合した場合の, 応力値とその分布を有限要素法で求めている。かれらの計算によると, 鋼との直接接合では非常に大きな応力(最大主応力 1250 MPa)がセラミックス表面に生ずるが, 中間材を挿入することによってその応力値は大幅に低下し, 210 MPa になることを報告している。いずれの場合もセラミックス表面には引張応力が存在すると報告しており, 本測定と傾向は一致している。なお, 接合体 C では, Ni 中間材が比較的厚いため, Ni 棒を直接接合したときに予想される応力分布(Ito らの計算では Ni の代わりに鋼)と傾向が一致している。

接合体 C で観察された界面付近での最大応力値 600 MPa は, セラミックス自体の破断強度 650 MPa に近い値となっている。このような大きな応力値は X 線回折法による測定などでは報告されていないもので, セラミックス・金属界面近傍の応力特異性とも関連して, 興味ある結果と考えられる。X 線回折法では, X 線ビーム径の関係から, 界面近傍の情報を得ることは難しいと予想される。したがって, シミュレーション計算によって確認する必要がある。最近, 有限要素法で計算する際, 分割要素を細かくしていくと, 応力値は増大する傾向が報告されており, 著者らは, 本研究で観察されたこのような大きな応力値も界面のごく近傍では予想されない値ではないと考えている。

また, 超音波の音速変化から決定した応力値(Figs. 5 および 8 に示した応力値)の物理的意味は, 現在のところ, 明らかでない。小島ら⁽²⁰⁾は, LFB レンズを高分子材料に使用して, 応力を測定し, 音弾性定数と音速差から, 主応力を決定できることを報告している。また, 仙波⁽²¹⁾は, 高分子材料を用いて, 音圧反射強度の分布を応力に変換した結果, 主応力分布を反映した結果が得られることを示した。しかし, セラミックスに対しては, 同様の報告例がない。著者らは, これらについて現在研究を進めている。

IV. ま と め

金属と接合した窒化珪素セラミックスの表面弾性波の伝播速度を超音波顕微鏡を用いて測定した。本報では, 測定原理を紹介し, 3 種類の Ni 中間材厚さを有する Si₃N₄/Ni(0.5~2.0 mm)/W(1 mm)/Ni(1 mm)/Fe-30Cr 合金の接合体に応用した。

得られた結果は次のように要約される。

(1) セラミックス自体の音速は引張応力によって低下する。音速の絶対値と応力依存性はセラミックスの表面状態に依存する。

(2) 金属に接合したセラミックスの界面付近の音速は, いずれも減少する。しかし, 界面から離れるにつれて, Ni 厚さに依存した分布を示し, 十分離れたところではセ

ラミックス自身の音速に近づく。

(3) 接合体 C(Ni, 2.0 mm)では, 全体に引張を主とした応力分布を示し, 界面で最大 600 MPa となり, 離れるにつれて単調に減少する。

(4) 接合体 A(Ni, 0.5 mm)では, 界面では引張を主とした応力となっているが, 離れるにつれて急激に減少し, 一旦, 圧縮応力成分が優勢となった後, 再び引張応力となり, 極大値を示した後, 徐々に減少する。

(5) 四点曲げ破断強度が最大となった接合体 B(Ni, 1.25 mm)では, 応力分布は接合体 A に類似しているが, 応力値は全体的に 200 MPa 以下と小さい値となっている。

(6) 超音波顕微鏡を使用することによって, 接合界面近傍の微小領域の音速測定が可能であり, 特に, 音速を応力に換算することによって, 応力分布を決定できることが示された。

文 献

- (1) M. Ito, N. Ishida and N. Kato: *SAE Technical paper 880704, International Congress and Exposition, Detroit*, (1988), 55.
- (2) T. Narita, K. Miura, A. Kumatoritani, T. Ishikawa and R. Nagasaki: *Memoirs of Fac. of Engg., Hokkaido University*, 75 (No. 2) (1987), 155-165.
- (3) 三浦一真, 成田敏夫, 石川達雄: 日本金属学会春期講演概要, (1988), 354.
- (4) 成田敏夫, 石川達雄: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 28(1987), 233-238.
- (5) 成田敏夫, 石川達雄: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 29(1988), 169-175.
- (6) K. Suganuma, T. Okamoto and K. Kamachi: *J. Mater. Sci.*, 22(1987), 2702.
- (7) 田中俊一郎: 日本材料学会第25回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, (1988-12), 70.
- (8) 平井直樹, 榎戸恒夫, 岡本 晃, 久保 紘, 小木曾克彦: 日本金属学会秋期講演概要, (1989), 703.
- (9) 川崎 亮, 渡辺龍三, 島田平八, 鈴木英夫: 日本金属学会誌, 50(1986), 1056.
- (10) 溝口孝遠, 小林真人, 井上孝夫: 神戸製鋼技報, 39(1989), 77.
- (11) 須賀唯知, 宮沢薫一, 水野幸治: 日本金属学会春期講演概要, (1987), 280.
- (12) 真木邦雄, 小笠原俊夫, 平尾純雄: 日本金属学会秋期講演概要, (1989), 704.
- (13) 石川 潔, 成田敏夫, 三浦一真, 石川達雄: 新素材及び製品の非破壊評価シンポジウム論文集, 日本非破壊検査協会, (1988), 126-130.
- (14) 成田敏夫, 石川 潔: バウンダリー, (1989年 8 月号), 32.
- (15) 成田敏夫, 石川達雄: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (16) I. Ishikawa, H. Kanda and K. Katakura: *Bull. Japan Soc. Prec. Engg.*, 21(1987), 27.
- (17) R. D. Weglein: *Appl. Phys. Lett.*, 34(1979), 3.
- (18) W. Parman and H. L. Bertoni: *Electronics Lett.*, 15(1979), 684.
- (19) 三友 護, 服部善憲: セラミックス, 21(1986), 904.
- (20) 小島秀明, 小幡友男, 三原 毅, 島田平八: 非破壊検査, 37(No. 8) (1988), 655.
- (21) 仙波卓弥: バウンダリー, (1986), 17.