複合材料講座

セラミックスと金属の接合

II. 接合における熱応力

岡本 平*, 菅沼 克昭**

1. はじめに

炭化珪素や窒化珪素に代表されるニューセラミックスは、軽量でかつ耐熱・耐摩耗性に優れた性質をもち、多方面で構造材料としての使用が期待されている。昨年秋には、とうとうセラミックス製ターボチャージャが実用化されていることは周知のことであろう(図1)。ローターの羽根には窒化珪素が用いられ、これが鋼製のシャフトに接合され、用いられたものである¹⁾。

ここでも見られるように、セラミックスの実用化には、金属との組合せ方法が一つの鍵になっている。つまり、セラミックスの脆性や難加工性を補うため、金属との信頼性の高い接合技術が必要とされているわけである。そうはいうものの、このような異種材料の接合は、素材の物性値の違いから生じる多くの問題を抱えている。なかでも、熱膨張差の影響は大きく、この処理方法が接合における一つのキーポイントになる。図2には、代表的素材の熱膨張係数を比較して示した。一般に、セラミックスは金属よりも熱膨張率が低く、たとえば窒化珪素と鋼との差はおおよそ $10^{-5}/K$ である。この値は一見非常に小さいように思えるが、 $1,000^{\circ}C$ で接合し、室温まで冷却した場合を想定すると、界面近くに1%歪が生じることになる。この歪は、金属側の変形では完全には緩和されず、セラミックスに大きなダメージを与えるものである。

このように、セラミックスと金属の接合において、残留応力(または熱応力)の問題は非常に大きく、信頼性の高い接合技術を確立するためには、必ず克服せねばならない。そこで本稿では、この熱膨張差に起因する残留応力の問題について簡単にまとめる。

2. 残留応力の概略

残留応力の概略を知るには、有限要素法などの数値計算による評価が有効になる。ただし、正確な応力の評価は、粘弾塑性の計算、および素材の高温における正確な粘弾塑性データを必要とし容易ではない。ここでは、弾性問題を仮定した例を紹介する。

図3に、窒化珪素と鋼を $1,000^{\circ}C$ で接合し、室温まで冷却したときの接合体中の残留応力(最大主応力)と接合体の歪状態を示した²⁾。接合界面近くに応力集中が激しい。とくに、窒化珪素の外周付近には、図中の矢印の方向に高い引張り応力が働き、また、界面上にも界面に垂直方向の引張り応力が発生する。これらの引張り応力は、しばしばセラミックスの破壊応力や接合界面の剥離応力を越えるため、冷却しただけで接合体の破壊が生じるケースが多い。図4に窒化珪素/純鉄を接合温度から冷却したときに、窒化珪素中に割れが生じた例を示した。

セラミックス/金属接合体中の残留応力を実測した例はまだ少ない。測定方法としては、従来から金属の残留応力測定に用いられてきたX線法がある³⁾。このほかに、歪ゲージを表面に張り付け、接合界面を無歪切断し、その前後のゲージ指示値の差から応力を求める方法^{4,5)}、あるいは、レーザースペックル法⁶⁾などが用いられている。しかし、接合体中の残留応力分布は、図3に示されるように急激な変化を示すので、その解析には数十ミクロンの分解能をもつ微小領域の測定を可能にすることが必要になる。また、上記のいずれの方法によっても、表面の応力のみを測定し、接合体内部は実際上測定できないことに注意しなければならない。

図5には、歪ゲージ法により評価された窒化珪素/アルミニウム/インバー合金の角柱状接合体(接合面 $20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$)の表面の残留応力分布を示す⁵⁾。界面に垂直方向の応力成分は、窒化珪素側では界面近くのエッジ

* Taira OKAMOTO, ** Katsuaki SUGANUMA : 大阪大学産業科学研究所 (567 茨木市美穂ヶ丘 8-1)

図1 自動車用過給機に実用化されたセラミック・ローター (日産自動車中央研究所小山田氏のご厚意による)

図2 代表的セラミックスと金属の熱膨張係数比較

部分で引張り応力が大きく、中央でほとんどゼロになる (図5(1))。一方、界面に平行方向の応力成分は、窒化珪素側で圧縮、インバー合金側で引張りになる (図5(3))。また、残留応力は接合体の寸法にも依存し、接合面積が大きくなるほど残留応力も大きくなる (図6)。

さて、残留応力が大きい場合に接合体強度が低下することは、外力に対して残留応力がそのまま加算されるこ

図3 窒化珪素/鋼接合体を 1,000°C から冷却したときに生じる残留応力分布と歪状態 (歪は 25 倍に拡大されている)

とから容易に理解されるであろう。しかし、熱膨張差が大きく、残留応力も大きいと考えられる接合材料においても、しばしば試料によっては高強度が得られたり、低強度であったりする場合がある。これには、熱応力により接合材料中に導入される欠陥が関与している。この典型的な例として、アルミニウムを用いた窒化珪素とインバー合金およびコバル合金の接合がある。熱膨張率の関係は、インバー合金がコバル合金よりも窒化珪素に近い。図7にこれら2種類の接合体の三点曲げ強度のワイブル・プロットしたものを示した⁷⁾。窒化珪素/インバー合金では 100 MPa 以上の、ばらつきの少ない良好な接合強度が得られている。一方、窒化珪素/コバル合金では、100 MPa 以上の強度をもつものはばらつきが少ないのに対して、100 MPa 以下の強度をもつものは低強度側へ、たいへんばらつきを増すことがわかる。これは、明らかに破壊のモードが 100 MPa を境にして異なることを示している。実際、破面を観察すると、図

図4 窒化珪素/純鉄を 1,200°C で接合し室温まで冷却したときに見られた窒化珪素中の割れ

図5 窒化珪素/アルミニウム/インバー合金接合体表面の残留応力分布 (歪ゲージ法により求めた)

図6 円柱状窒化珪素/アルミニウム/インバー合金接合体の窒化珪素側表面上の界面に垂直な方向の引張り残留応力の直径依存性 (界面から1 mm の点)

8に示すように、高強度側の試料ではアルミニウムとコパール合金の間に形成された金属間化合物中で破壊しているのに対し、低強度側の試料には必ず窒化珪素とアルミニウムとの界面剥離が観察された。この界面剥離は、接合後冷却中の500~450℃の範囲で生じていることが、アコースティック・エミッション(AE)の計測により確認されている。このように、残留応力の大きな系においては、接合プロセス(冷却中)に欠陥が導入される確率が高くなり、強度のばらつきが生じやすくなることに注意しなければならない。

3. 残留応力の軽減法

前節で理解されるように、高強度で健全な接合体を得るためには、残留応力を軽減させるための構造、すなわち適当な中間層が必要とされる。もちろん、接合形状を

図7 窒化珪素/アルミニウム/インバー合金、またはコパール合金の三点曲げ強度のワイブル・プロット (白印は、アルミニウムと合金界面に形成された金属間化合物中破壊、黒印は、窒化珪素/アルミニウム界面破壊を示す)

工夫する方法も考えられる。しかし平面の接合が最も汎用性が高いので、この場合について最近の報告に見られる幾つかの例を紹介する。

3.1 ソフトメタル中間層

中間層として柔らかい金属(ソフトメタル)を用い、その弾性および塑性変形により膨張差を緩和させる方法がある^{8,9)}。ソフトメタル法としてよく用いられる金属はアルミニウムであるが、このほかに発泡金属、金属線束などを用いる方法がある。アルミニウムを使う場合の利点は、柔らかいことから歪を緩和するだけでなく、低い圧力でも十分変形して接合界面の密着が容易に得られることである。さらに、アルミニウムは比較的活性であり、炭化珪素、窒化珪素をはじめ多くのセラミックスと

図8 窒化珪素/アルミニウム/コパール合金接合体に見られる2種類の破壊モード(右は、金属間化合物中で破壊した高強度接合体破面、左は、界面剥離(黒い部分)をおこした低強度接合体破面)

反応しやすい特徴がある。これらの点から、接合温度、圧力を低くすることが可能になり、経済的に有利である。しかし逆に、接合体の耐熱温度、強度に限界がある。

アルミニウムを用いた代表的接合は、アルミナとステンレス鋼の接合であろう⁹⁾。厚さ 1 mm のアルミニウムを中間層として(接合後の厚さは 0.17 mm)、ホットプレスにより、真空中、圧力 50~100 MPa、30 分の条件のときに、約 40 MPa の引張り強度が得られている。こ

のとき、アルミニウム層が厚く、接合圧力は高いほうが接合強度は高くなる。さらに、接合後、100°C において歪取り焼鈍することにより、70 MPa の強度が得られた。この接合材料は、加速器の加速管材料として用いられている(図9)。また、アルミニウムを中間層としたときのアルミナと種々の金属との接合強度に及ぼす、金属

図9 アルミナ/アルミニウム/チタン接合構造を用いたヴァンデグラフ加速器の加速管モジュール(イギリス, Harwell 研究所, M.G. Nicholas 博士のご厚意による)

図10 アルミナ/アルミニウム/金属接合体の引張り強度に及ぼす熱膨張係数の影響⁹⁾

図 11 セラミックス/金属接合における熱応力緩和のための三段階構造

側の熱膨張係数の影響が調べられた。図 10 にこれを示した。ただし、いずれの接合体もアルミニウムとアルミナの接合界面で破壊する条件で接合されている。図に見られるように、熱膨張係数がアルミナに近い金属ほど、高い接合強度を与えることがわかる。

炭化珪素や窒化珪素などの非酸化物系セラミックスは、高温構造材料として優れた性質をもっており、金属との接合が望まれている。最近、鋼との接合においてアルミニウム中間層を用いた研究報告が幾つかみられる。しかし、これらの非酸化物系セラミックスは、アルミナよりもさらに熱膨張率が小さく、鋼との間の熱応力をアルミニウム層では十分緩和できない。

3.2 ソフトメタル/低膨張・硬金属中間層

筆者らは、数年前有限要素法を用いた中間層構造設計を試み、図 11 に見られる残留応力軽減のための三段階の接合構造概念を得た¹⁰⁾。すなわち、一層の中間層を用いるときは、従来考えられているような熱膨張率の中間的なものを挟むよりも、むしろセラミックスに近い金属を選ぶ。この金属は、柔らかいほど、また、厚いほどよい。これをさらに改善するには、二層以上の中間層を採用し、第二層目の中間層として低膨張で硬い金属を挿入する。この考え方に従い、アルミナとステンレス鋼をニオブ/モリブデンの二層中間層を用いて、1,400°C、100 MPa、30 分間の条件で接合したところ、四点曲げ強度でアルミナ母材の強度に匹敵する 500 MPa が得られた¹¹⁾。図 12 に接合体を示した。また、この接合体は、室温から 500°C の範囲の熱疲労試験後もまったく劣化しない。このように、ソフトメタルと低膨張・硬金属を組み合わせた中間層は、熱膨張差の大きなセラミックスと金属の接合に対して効果がある。

同様の考え方で、幾つかの接合構造が考案されている。前節で、窒化珪素と鋼の組合せは、アルミニウム単層では十分な残留応力緩和はなされないことを述べた。

図 12 アルミナ/ニオブ/モリブデン/鋼接合体

これを補うために、第二層として超硬合金 (WC-Co) やコバル合金をアルミニウムと鋼の間に挟む方法が開発された¹²⁾。このとき、アルミニウム層として Al-Si/Al/Al-Si のクラッド材が用いられ、接合温度において表面層を熔融させ、界面の密着化を図っている。接合は、ホットプレスにより真空中で 610°C、10 MPa、30 分間の条件で行なわれた。得られた接合強度は 200 MPa (四点曲げ) を越え、この強度は約 300°C まで維持される(図 13)。同様の接合により、サイアロンと超硬合金の接合ではさらに高い 300 MPa の高強度が得られている。ただし、この方法ではアルミニウムを中間層として用いているため、接合体の使用の上限温度が低い。これを改善するため、アルミニウムの代りに SUS304 ステンレス鋼やコバル合金が用いられた¹³⁾。この接合体の高温強度を図 13 にあわせて示す。700°C まで 150 MPa の強度が維持されることがわかる。

筆者らも同じ考え方で、窒化珪素と鋼との接合中間層として純鉄、またはニオブ、モリブデンなどの高融点金属を第一層とし、タングステンを第二層とする接合構造を考案した¹⁴⁾。図 14 には、窒化珪素/0.5 mm 純鉄/

図13 窒化珪素/(アルミニウムまたはSUS304 ステンレス鋼)/超硬合金接合体, サイアロン/アルミニウム/超鋼合金接合体の高温曲げ強度(日立製作所機械研究所カタログより)

図15 窒化珪素/アルミニウム/インバー合金接界面組織 (SEM 像)

3.3 脆性層中クラックを利用した中間層

筆者らは、窒化珪素と鋼の接合のために、前節の考えをもとにし、アルミニウム/インバー合金の二層中間層構造を試みた¹⁵⁾。接合は、アルミニウムの融点より上の800°Cにおいて、アルゴン雰囲気中、0.015 MPaの加圧下で、10分間の処理により行なった。その結果、三点曲げ強度で平均150 MPaの値とワイブル係数6を得た⁷⁾。ところが、界面組織を見ると、図15のようにアルミニウム層の厚さは10 μm程度で非常に薄く、熱応力緩和の働きは小さいと考えられる。注意して見ると、アルミニウムとインバー合金との間に生成した金属間化合物層のなかに、接合界面に垂直方向に微細なクラックのネットワークが形成していることがわかる。これが熱応力の解放に大きな役割を果たしていると考えられる。クラックの形成は、接合後冷却中のアコースティックエミッションを計測することにより、約450°Cから始まり、室温になるまで続くことがわかった。

このような脆性層中の微細な割れを利用した中間層としては、今日まで幾つかの例が報告されているが、上記のような安定した接合体が得られた例は初めてである^{16,17)}。これは、脆性層中に発生するクラックが窒化珪素側に伝播するのをアルミニウム層が防いでいる効果によると考えられる。

4. おわりに

本稿では、セラミックスと金属の接合における熱応力(主として残留応力)の問題について述べた。熱応力という意味合いからは、内容に残留応力よりもっと幅を広げた、高温状態で使用中に受ける温度変化に伴う内部応力や、熱勾配下で発生する内部応力などの影響まで含まれるべきであろう。また、接合材料を高温材料として

図14 窒化珪素/純鉄/タングステン/SUS405 ステンレス鋼接合体

2mm タングステン/鋼接合体を示した。窒化珪素、純鉄、およびタングstenは、1,300°C、100 MPa、30分間の条件で接合し、その後、タングstenと鋼の界面をニッケルろうで950°Cにおいてろう付けした。この接合体の引張り強度は60 MPaを越え、室温と500°Cの間の熱疲労を受けてもまったく劣化しない。

このように、ソフトメタル/低膨張・硬金属中間層は、窒化珪素などの非常に熱膨張の小さなセラミックスと金属の接合において効果を現わしている。また最近の傾向では、第一層目に用いられるソフトメタルとしても、アルミニウムから、鉄、ステンレス鋼、モリブデンなどと、実際それほどソフトでなくとも、図11に見られるように第二層に比較してソフトである金属へと拡大していることがわかる。図1に示したロータの接合方法の詳細は明らかにされていないが、その基本構造には、このソフトメタル/低膨張・硬金属中間層が用いられている¹⁾。

用いる場合には、必ずこれらの点が問題とされるはずである。しかし、セラミックスと金属の接合研究そのものがまだ端緒を開いたばかりの所にあり、いままではとにかく「静的」な状態でセラミックスと金属の接合強度を上げることが第一と目されてきたのである。信頼性の高い接合を実現するためにも、今後の研究に待つところが多い。

本稿をまとめるに当たり、適切なご助言とご理解をいただいた産業科学研究所小泉光恵教授、ならびに宮本敏生助教授に謝意を表する。また、本稿で用いた筆者らのデータは、一部当所プロジェクト研究「エネルギー変換材料に関する研究」の補助のもとに得られたものである。

参 考 文 献

- 1) 伊藤正也, ほか: 日本金属学会春期大会一般講演概要 (1986), p.143.
- 2) K. Suganuma, *et al.*: *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985), 334.
- 3) 佐藤元宏, ほか: 日本金属学会秋期大会一般講演概要 (1984), p.234.
- 4) J.E. Inge & J.E. Swanson: *Exp. Mech.*, **2** (1962), p.289.
- 5) 菅沼克昭, ほか: 日本金属学会春期大会一般講演概要 (1986), p.124.
- 6) 渡辺龍三, ほか: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要 (1985), p.205.
- 7) K. Suganuma, *et al.*: *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1986), 掲載予定.
- 8) J.T. Klomp: *Weld. J.*, **50** (1971), 88.
- 9) M.G. Nicholas, *et al.*: *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 3347.
- 10) K. Suganuma, *et al.*: *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), 256.
- 11) K. Suganuma, *et al.*: *J. Nucl. Mater.*, **133 & 134** (1985), 773.
- 12) 河野顯臣, ほか: 日本金属学会春期大会一般講演概要 (1985), p.262.
- 13) 河野顯臣, ほか: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要 (1985), p.194.
- 14) K. Suganuma, *et al.*: Seiken Symposium I, "Interface structure, chemistry, mechanical properties and diffusion bonding," Dec. 2-4, Tokyo (1985).
- 15) K. Suganuma, *et al.*: *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985), 648.
- 16) Max-Planck-Institute fur Metallforschung: 特開昭 58-49672.
- 17) 中村 守, ほか: 窯業協会年会講演概要 (1985), p.641.