セラミックス/金属接合材の破面解析と き裂進展の評価†

荒居善雄* 土田栄一郎* 宮垣淳二**
吉野元基** Mark J. Meisner***

A Fractographic Study of Crack Growth near Ceramic/Metal Interface

by

Yoshio ARAI*, Eiichiro TSUCHIDA*, Junji MIYAGAKI**
Motoki YOSHINO** and Mark J. MEISNER***

Four point bending tests on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SUS304}$ joints after thermal cycling were conducted and their fracture surfaces were examined by a fractographic method. Based on these results, the fracture path and the criterion for unstable fracture are discussed by a interface fracture mechanics approach. A crack initiates in the ceramic side very close to the ceramic/brazing filler interface; the unstable fracture occurs when K_I of the subinterface crack reaches K_{IC} for the ceramic material. Consequently, strength degradation during thermal cycling is caused by micro-cracking.

Key words: Fractography, Ceramic/metal joint, Interface mechanics, Residual stress, Deflection angle, Crack extension

1 緒言

近年、性質の異なる部材を接合した材料を機械構造用材料として用いることが非常に多くなっている。特に、セラミックスの耐熱性、耐摩耗性などの金属材料にない長所を活かし、低じん性などの短所を補ったセラミックス/金属接合材が注目されており、これに関する研究、開発が多方面で行われている。

従来、フラクトグラフィの手法を用いたセラミックス/金属接合材の破壊機構の研究が行われている。^{1), 2)}しかし、「界面破壊」と称される破壊経路を詳細に検討した報告はないようである。

そこで、本研究ではさまざまな温度の熱サイクルを受けたセラミックス/金属接合材を、4点曲げ試験によって破断し、そのセラミックス/金属接合材の破面観察を通して、接合界面の3次元的な破壊経路を検討した。

2 応力拡大係数の評価方法

Fig. 1. Interface edge crack and residual stresses.

Hutchinson らに従って、Fig. 1 に示すような座標系で2次元界面端き裂の複素応力拡大係数 K を定義する。

き裂先端近傍 $y - a \rightarrow 0$ における応力場は次式で表される。³⁾

$$\sigma_x - i\tau_{xy} = \frac{K(y-a)^{ie}}{\sqrt{2\pi(y-a)}}, \quad x=0 \quad (1)$$

$$K = K_1 + iK_2 \quad (2)$$

ここで、 a は界面端き裂長さ、 i は虚数単位、 ϵ は接合された二つの材料の弾性係数から定まる異材定数である。

Rice らによるき裂面負荷を受ける半無限界面き裂の解析結果を利用して、残留応力場の複素応力拡大係数 $K^R (= K_1^R + iK_2^R)$ は、 $\sigma_x^R(\xi)$ を初期垂直残留応力場、 $\tau_{xy}^R(\xi)$ を初期せん断残留応力場、 m_2 を半無限き裂の補正係数、 m_3 を端き裂の補正係数とすると、重ね合わせの原理に基づき次式のように求められる。⁴⁾

$$\left. \begin{aligned} K_1^R &= \frac{m_3}{m_2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cosh(\pi\epsilon) \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\xi}} \left[\sigma_x^R(\xi) \cos(\epsilon \ln \xi) \right. \\ &\quad \left. - \tau_{xy}^R(\xi) \sin(\epsilon \ln \xi) \right] d\xi \\ K_2^R &= \frac{m_3}{m_2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cosh(\pi\epsilon) \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\xi}} \left[-\tau_{xy}^R(\xi) \cos(\epsilon \ln \xi) \right. \\ &\quad \left. - \sigma_x^R(\xi) \sin(\epsilon \ln \xi) \right] d\xi \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

また、Rice らによる無限遠方で一様引張荷重 σ を受ける無限板中の長さ $2a$ の界面き裂の解析結果を利用すると、複素応力拡大係数 $K^L (= K_1^L + iK_2^L)$ は次式で与えられる。⁴⁾

† 原稿受理 平成8年10月7日 Received Oct. 7, 1996

* 正会員 埼玉大学工学部機械工学科 〒338 浦和市下大久保, Dept. of Mech. Eng., Saitama Univ., Shimo-okubo, Urawa, 338

** 埼玉大学大学院理工学研究科 〒338 浦和市下大久保, Graduate Student, Saitama Univ., Shimo-okubo, Urawa, 338

*** Institute for Mechanics and Materials, Univ. of California, San Diego.

$$\left. \begin{aligned} K_1^L &= m_3 \sigma \sqrt{\pi a} [\cos(\varepsilon \ln a) + 2\varepsilon \sin(\varepsilon \ln a)] \\ K_2^L &= m_3 \sigma \sqrt{\pi a} [2\varepsilon \cos(\varepsilon \ln a) - \sin(\varepsilon \ln a)] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

残留応力と外力を考慮した全応力拡大係数 K を、次式のように重ね合わせで表す。

$$K = K^R + K^L \quad (5)$$

以上の応力拡大係数と窒化ケイ素の破壊じん性値を用い、窒化ケイ素内へ不安定破壊する場合の外応力とき裂長さの関係を検討した。

なお、中間層の塑性変形がき裂先端近傍セラミックス側の応力場に及ぼす影響は未知であり、本研究では考慮していない。

3 実験方法

3・1 供試材および試験片形状

本研究で用いた供試材は、接合時に生じる残留応力を緩和するために中間層として軟質の金属である Cu を用いたセラミックス/金属接合材を用いた。接合は活性金属法で行われ、セラミックスには常圧焼結窒化ケイ素（東芝製 TSN03）、金属にはステンレス鋼（SUS304）を用いた。

各材料の材料特性を Table I、接合条件を Table II、試験片形状および寸法を Fig. 2 に示す。

3・2 試験方法

熱サイクル試験の試験条件を Table III に示す。

$T_{\max}$ が 573K、773K の場合の昇温時間はそれぞれ約 30min、60min である。なお、冷却は真空中の場合は炉冷、大気中の場合は空冷による。

強度試験は、原則として JIS-R1601「ファインセラミックスの曲げ強度試験法」により、荷重方法は 4 点曲げで、試験片の接合部が内スパンのほぼ中央に来るようにした。ひずみゲージは引張面側のセラミックス、金属部

Fig. 3. Monotonic fracture test system.

それぞれの界面近傍に張り付けた。試験条件は室温大気中で、クロスヘッドスピードは 0.5mm/min で一定とし、試験片が不安定破壊するまで行った。強度試験方法の実験系統図を Fig. 3 に示す。

3・3 破面解析方法

試験片の破断面および、試験前の試験片の側面において走査型電子顕微鏡（日立製作所：S-2400）を用いて破面観察および X 線成分分析を行った。破断面の破面観察については、通常の垂直方向からの観察と、特にセラミックスへの不安定破壊部分の屈折角度算出のために走査型電子顕微鏡内で試験片を 10°、および 20° に傾けた破面観察を行った。

破壊起点の界面き裂長さは以下の手順で決定した。

(1) 垂直方向からの観察による巨視的破面写真（60 倍）の不安定破壊部分のき裂進展の流れ具合（Fig. 4 の矢印）で、破壊起点と考えられる界面き裂群を Fracture origin とする。そして、その界面き裂群を拡大観察した SEM 写真から不安定破壊の屈折点を決める。その際、界面からセラミックス内部へ測った屈折点の厚さを h_f とする（Fig. 5）。

(2) (1) であげた候補の中で、界面からのセラミックス内への屈折角度 θ を以下の方法で求め、その値が相対的に緩やかな箇所を破壊起点の界面き裂と判断した（Fig. 6）。

● き裂の屈折地点を SEM 写真上で判定してそこを X

Table I. Material properties.

	Si ₃ N ₄	Cu	SUS304
E(GPa)	304	108	196
ν	0.27	0.33	0.30
$\alpha(\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	3.0	17.7	15.0

Table II. Condition of joint.

Brazing filler	Ti-Ag-Cu
Temperature	1073 ~ 1123[K]
Atmosphere	Vacuum 1.333 $\times 10^{-3}$ Pa
Interlayer	Cu(thickness 0.2mm)

Fig. 2. Specimen configuration(unit:mm).

Table III. Thermal cycle condition.

Temperature max	573,673,773,1073[K]
Atmosphere	Air, Vacuum

Fig. 4. Determination of Fracture origin.

Fig. 5. Definition of h_f .

Fig. 6. Configuration of height measurement.

点と決め、X 点から $20\mu\text{m}$ 程度の距離 (Fig. 6 の 1) に Y 地点を定める。 $20\mu\text{m}$ 程度の距離としたのは、簡単のために直線近似を行うためである。

- X 点を中心として 10° 、および 20° 傾けた破面の写真上で XY 地点間に相当する部分の長さをそれぞれ a 、 b とすると、求める屈折角度 θ は次式で表される。

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\frac{a}{b} \sin 20^\circ - \sin 10^\circ}{\cos 10^\circ - \frac{a}{b} \sin 20^\circ} \right] \quad (6)$$

(3) (2) で確定できない場合は、従来通り、その中で界面き裂長さが相対的に短いところを破壊起点の界面き裂と判断した。

4 実験結果

4.1 強度試験結果

4 点曲げ試験により破断した各試験片のうち、破壊起点が試験片幅方向中央部 (以下貫通き裂と称する、試験片 30 本中 14 本) となった試験片の試験条件、曲げ強度とともに、後述する界面き裂長さ、不安定破壊時の屈折角度、および前述の屈折点の厚さ h_f を Table IV および Fig. 7 に示す。

巨視的破面写真 (60 倍) の観察によれば、界面き裂長さはき裂前縁に沿って変動している。そこで、Fig. 7 の界面き裂長さについては、その変動を幅で示し、前述した破壊起点における界面き裂長さをプロット点で示している。また、Fig. 7 の破線は外応力のみを考慮した場合、実線は残留応力と外応力を考慮した場合の、 $K_I =$

Fig. 7. Relation between bending strength and crack length.

K_{IC} (Si_3N_4) における曲げ応力とき裂長さの関係を示しており、このことから、3.3 節の方法によって破壊起点の界面き裂を決定すれば、多少のばらつきはみられるものの、ほぼ $K_I = K_{IC}$ でセラミックス内への不安定破壊が起こっていると考えられる。

4.2 破面解析結果

以下に、代表的な試験片の SUS304 側の巨視的破面写真と SEM 写真を示す。写真はすべて上側が引張面である。

4.2.1 熱サイクルを受けない場合 N15 試験片の倍率 60 倍の巨視的写真 (Fig. 8) は、比較的理想的な貫通き裂の破面である。破壊起点は試験片上側 (4 点曲げ試験の引張側) であり、界面き裂は、引張面ほぼ中央から下側へ放射状にき裂が進展したと考えられ、Fracture origin として Fig. 8 中に示した試験片中央付近が破壊起点の界面き裂と考えられる。

Fracture origin 部を倍率 300 倍で拡大した SEM 像 (Fig. 9) で観察すると、不安定破壊部分の屈折角度が他に比べ緩やかで、ほぼ同じ角度の中央の A、B 二つの界面き裂が破壊起点の候補と考えられる。

しかし、この部分を 20° 傾けた倍率 400 倍の SEM 像 (Fig. 10) で観察すると、界面き裂 A の不安定破壊部分が、界面端部から約 $200\mu\text{m}$ の地点で界面き裂 B の不安定破壊部分を吸収して合体し、その背後まで滑らかにつながっていることがわかる。したがって、界面き裂 A を破壊起点の界面き裂と判断することができる。

なお、X 線成分分析結果から界面き裂は、セラミックスろう材の界面のわずかにセラミックス側で発生しており、Fig. 8 の Fracture origin 部を 20° 傾けて倍率 800 倍に拡大した SEM 写真 Fig. 11 を観察すると、界面近傍にはく離や割れなどはほとんど見られずその意味でほぼ平滑であった。

また、倍率 8000 倍で破壊起点部金属側の SEM 像 (Fig. 12) の観察を行ったところ、いわゆる「界面き裂部」にセラミックス単体で破壊した場合に得られる破面

Table IV. Interface crack length and deflection angle.

Specimen number	Crack length [μm]	Bending strength [MPa]	Deflect. angle [deg.]	h_f [μm]	T_{max} [K]
N3	92.3	362.4	13.5	2.4	As joined
N9	14.4	375.8	8.6	2.5	As joined
N11	31.0	425.7	11.0	1.0	As joined
N13	66.7	432.1	8.6	1.5	As joined
N15	73.3	422.4	9.2	3.0	As joined
M3	56.4	349.2	15.0	2.5	573
M15	68.8	395.8	18.9	2.4	573
M16	653.1	382.5	6.9	3.0	573
N1	123.5	329.9	7.3	1.2	773(vacuum)
N16	117.5	261.7	10.2	1.5	773
N18	256.4	356.1	8.6	2.0	773
M24	47.6	312.6	11.4	2.5	773
M28	24.2	266.1	11.4	3.0	773
N8	692.3	245.7	11.7	2.5	1073

Fig. 8. N15 SEM photography.

Fig. 9. N15 Detail of fracture origin (N15, 0°).

Fig. 10. Inclined image of fracture origin (N15, 20°).

Fig. 11. Inclined image fracture origin (N15, 20° high magnification).

Fig. 12. N15 SEM photography.

と同様な窒化ケイ素特有の柱状組織が見られ、き裂の進展は、セラミックスの粒界および粒内を同じような割合で進展しているが、ボイド等の大きな塑性変形は観察されなかった。

なお、一般的に倍率 60 倍程度の巨視的破面写真の不安定破壊の部分のうち、黒く見えている部分は不安定破壊部の屈折角度が相対的に小さく、白く見えている部分は大きくなる。

4・2・2 熱サイクルを受けた場合 大気中で熱サイクル 773K の熱サイクルを受けた M24 試験片の倍率 60 倍の巨視的破面写真 (Fig. 13) は、全体的に不規則な割れ方である。

き裂進展の方向を確定するのは困難であるが、20° 傾けた倍率 600 倍の SEM 像 (Fig. 14) に見られるように、巨視的破面写真の中央右寄りの界面き裂 C の不安定破壊部分は、その背後と連続的にはなっていないこと等から、Fracture origin として Fig. 13 中に示した引張面の左側付近から下側全体へのき裂進展の流れに注目でき、この付近が破壊起点の界面き裂と考えられる。

そこで、Fig. 13 の Fracture origin 部を 20° 傾けた倍率 150 倍の SEM 像 (Fig. 15) で観察すると、不安定破壊屈折角度が緩やかな界面き裂 A、B が破壊起点と考えられる。

しかし、Fig. 13 の Fracture origin 部を 20° 傾けて倍率 800 倍に拡大した SEM 写真 Fig. 16 を観察すると、界面き裂 B はほとんど界面の露出がなく、破壊起点とは考えにくい状態である。したがって、界面き裂 A を破壊起点の界面き裂と判断した。

Fig. 13. M24 SEM photography.

Fig. 14. Inclined image of region C (M24, 20°).

Fig. 15. Inclined image of fracture origin (M24, 20°).

Fig. 16. Inclined image around microcracks (M24, 20°).

なお、この試験片では Fig. 16 の矢印に示す様に熱サイクルをかけた試験片の特徴の一つである試験片のセラミックスとろう材の界面付近に多くの界面はく離がはっきりと観察できる。

5 考 察

(1) 本研究で用いたセラミックス/金属接合材の場合、界面き裂はろう材/セラミックスの界面のごく近傍のセラミックス側において発生し、界面にほぼ平行に進展した後、セラミックス側へ大きく屈折して不安定破壊に至ると考えられる。一例として N15 の成分分析結果を Fig. 17 に示し、SEM 観察から得られるき裂進展経路を Fig. 18 に示す。なお、Fig. 17 は 3.3 節の方法によって決定した破壊起点の界面き裂長さを Crack length a として示し、その界面き裂、およびその延長線上の代表的な点における Si, Ag, Cu のカウント数を示している。また、この点は Fig. 18 にも対応している。なお、Fig. 18 は横方向尺度と不安定破壊時の屈折角度を 5 倍で示してある。

(2) 本研究で決定した界面き裂長さと曲げ強度の関係は Fig. 7 から、界面き裂の応力拡大係数の実部 K_{I1} がセラ

Fig. 17. Result of compositional analysis.

Fig. 18. Crack path in cross section.

ミックスの破壊じん性値 K_{IC} に達して破壊する場合の界面き裂長さと曲げ強度の関係に合致している。多少のばらつきが見られるのは、界面き裂の形状の複雑さが原因だと考えられる。また、界面き裂が発生した界面端部からセラミックス側への屈折地点までは、熱サイクルの有無やその最高温度に関係なく、傾き角が $0.06^\circ \sim 1.36^\circ$ 程度とほぼフラットな破面となっていた。また、不安定破壊時のセラミックス内への屈折角度と、試験片の熱サイクルの有無、曲げ強度との関係は認められなかった。

(3) Fig. 7 から、熱サイクルを受けた試験片は熱サイクルを受けていない試験片に比べ曲げ強度が低くなっている。また、熱サイクルを受けた試験片の中でも熱サイクル最高温度の高い方が曲げ強度が低い。コーナーき裂となった試験片でも同様な傾向があるが、この理由としては、Fig. 16 に見られるように熱サイクルによってセラミックスとろう材の界面部分に微小な欠陥が発生するため、低応力でそれらが合体し、不安定破壊基準 ($K_I = K_{IC}$) に達する為と考えられる。また、不安定破壊時にき裂がセラミックス側へ屈折することの力学的解釈は今後の課題であるが、中間層とろう材の弾塑性変形の効果などが考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小林英男, 荒居善雄, 長島伸夫, 材料, **40**, 689 (1991).
- 2) 浅見克敏, 新開 毅, 田中俊一郎, 材料, **38**, 490 (1989).
- 3) J. W. Hutchinson, M. E. Mear and J. R. Rice, Trans. ASME, J. Appl. Mech., **54**, 828 (1987).
- 4) 荒居善雄, 土田栄一郎, 内藤政克, 小林英男, 日本機械学会論文集, A-61, 1473 (1995).