セラミックス/金属接合材の繰返し疲労強度と破壊機構*

許 張 旭^{*1}, 小 林 英 男^{*2}

Cyclic Fatigue Strength and Fracture Mechanism of Ceramic/Metal Joints

Jang-Wook HUH and Hideo KOBAYASHI

Fatigue strength and fracture mechanism of ceramic/metal ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{SUS 304}$) joints were investigated under cyclic bending loading. Results showed clearly the characteristic of the cyclic fatigue, and the fatigue strength at 10^7 cycles was about one-half of the static bending strength. Different types of failure were observed for low-cycle and high-cycle fatigue regions. In the low-cycle fatigue region, the crack initiates at the copper interlayer near the interface of the ceramic side, while in the high cycle fatigue region the crack initiates throughout the entire copper interlayer. Fracture surfaces were examined by SEM and EPMA. Fatigue striations were clearly identified. On the basis of these results, a model is suggested for the fracture mechanism. The crack initiates and grows at the copper interlayer and finally kinks to the ceramic side. It is concluded that the copper interlayer dominates the fatigue strength of the joint.

Key Words: Ceramics, Fatigue, Fractography, Fracture Mechanics, Ceramic/Metal Joint, Fatigue Strength, Fracture Mechanism, Interface, Striation

1. 緒 言

セラミックスをターボチャージャロータやガスタービンなどの構造用材料として有効に活用するために、靱性の高い金属との接合構造の採用が不可欠である。セラミックス/金属接合は通常、高温で固相(拡散)接合やろう付けによって行われるので、材料定数の差に起因する接合残留応力、負荷時の接合界面近傍の応力集中と塑性拘束、接合界面の未接合部などの多くの因子が、接合材の強度に影響を及ぼす⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。接合残留応力の測定と解析について多くの研究が行われ、残留応力の値と分布形が明らかにされつつある⁽⁷⁾⁻⁽¹⁵⁾。また、接合材の曲げ試験を対象として、破面観察からの情報と破壊力学的手法で強度特性が検討されている^{(4),(6)}。しかし、ガスタービンのような構造用材料として使用されるセラミックス/金属接合材は、耐久性(熱サイクル、繰返し疲労、応力腐食割れ、ク

リーブなど)に対する信頼性を保証することが極めて重要と考えられるが、セラミックス/金属接合材の繰返し疲労特性の研究は皆無に近い。

本研究では、セラミックス/金属接合材の繰返し曲げ疲労試験を実施し、SEMとEPMAによる破面観察を行った。これらの結果に基づき、セラミックス/金属接合材の繰返し疲労強度と破壊機構を破壊力学の観点から検討した。

2. 供試材と試験方法

供試材は銅(Cu)を中間層とした窒化珪素($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)とオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)の接合材である。供試材の材料特性を表1に示す。接合はTi-

表1 室温における材料特性

	Si_3N_4	Cu	SUS304
E(GPa)	304	108	193
ν	0.27	0.33	0.30
$\alpha (\times 10^{-6})$	3.0	17.7	16.5
σ_b (MPa)	980	-	-

* 平成6年3月31日 第71期通常総会講演会において講演、原稿受付 平成6年7月20日。

*1 東京工業大学大学院。

*2 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

Ag-Cu系のろう材を使用する活性金属法で行った。接合条件を表2に示す。接合材から図1に示す形状と寸法の試験片を切り出した。

試験片21本をJIS R1601に準拠して、大気中、室温、4点曲げの片振り負荷で、疲労試験を行った。試験機は試験容量20kNのservopulser（島津製作所）で、荷重制御、応力比0.1、繰返し速度30Hzとした。疲労寿命は完全破断、または接合界面に疲労き裂が発生、進展した結果、最大変位が初期変位の50%に増加するまでの繰返し数として定義した。試験は 10^7 回の繰返し数で打ち切った。

負荷方法を簡単に図2に示す。荷重-変位関係は直線を示すので、異種材料の接合の影響を無視し、負荷外力から次式で最大曲げ応力を計算した。

$$\sigma_{\max} = \frac{3F_{\max}(L_1 - L_2)}{2WT^2} \quad (1)$$

ここで、Fは負荷外力、 L_1 、 L_2 はそれぞれ下部、上部の支点間距離、W、Tはそれぞれ試験片の幅、厚さである。

疲労試験後、未破断で試験を打ち切った試験片は、

表2 接合条件

Brazing filler	: Ti-Ag-Cu
Temperature	: 1073-1123K
Atmosphere	: Vacuum, 1.33×10^{-3} Pa
Interlayer	: Cu (thickness, 0.5mm)

図1 試験片の形状と寸法

図2 4点曲げ繰返し疲労試験

破面観察のためにクロスヘッド速度を0.5mm/minに制御し、4点曲げ負荷で完全破断させ、残存強度を測定した。破面解析はSEMとEPMAを用いて行い、疲労き裂の発生箇所と進展経路などの破壊機構を検討した。

3. 結果と考察

3.1 疲労強度 最大負荷応力 $\sigma_{\max}$ 、疲労寿命 N_f 、破壊起点、残存強度 σ_r などの繰返し曲げ疲労試験結果を表3に示す。表中のき裂発生個所（破壊起点）の詳細は後述する。A型がセラミックス側界面近傍の中間層、B型が金属側界面近傍の中間層、C型が中間層内部である。負荷応力が高く低寿命の試験片は完全破断で、破壊起点はA型である。高寿命の試験片は変位増大により未破断で、負荷応力が若干高い場合の破壊起点はA、B型、負荷応力が最も低い場合の破壊起点はA、C型となっている。最大負荷応力 $\sigma_{\max}$ と疲労寿命 N_f の関係を図3に示す。図中で矢印を付したデータ点は、試験打ち切り繰返し数 10^7 回で未破断を示す。また、 $N_f = 1$ の位置における上下の矢印は、静的曲げ強度の平均値（350MPa）と変動（320～380MPa）を示す。図からわかるように、疲労強度の変動は大きい、明確な右下がりの $\sigma_{\max}$ - N_f 関係を示し、ほとんどのデータが静的曲げ強度の変動を考慮した2本の直線の内部に位置している。疲労強度の変動の要因は、静的曲げ強度の場合と同様に、接合不良（接合欠陥）と残留応力が考えられる。なお、最大応力が150～200MPaの領域においては、1点を除いて 10^7 回以前では破断しておらず、かつ未破断の試験片にき裂が発生していなかったことから、疲労限度の存在が示唆される。 10^7 回疲労強度は約175MPaで、曲げ強度の約1/2である。

3.2 残存強度とき裂観察 接合界面に疲労き裂が発生、進展した結果、最大変位が初期変位の50%

図3 最大負荷応力 $\sigma_{\max}$ と疲労寿命 N_f の関係

に増加し、試験を打ち切った試験片 6 本と、 10^7 回の繰返し数で未破断の試験片 4 本について、光学顕微鏡を用いて試験片表面でき裂を観察した。前者の結果をセラミックス側界面と金属側界面の断面透視図として、

図 4 に示す。透視図の周囲（表面）のき裂長さのみが実測結果で、内部は推定結果である。これらはいずれも高寿命の試験片で、破壊起点は A、B 型と A、C 型の混在となっている。すなわち、疲労き裂は中間層の

表 3 疲労試験結果

Specimen	F_{max} (N)	σ_{max} (MPa)	N_f	Origin	σ_r (MPa)
H1	210	174	429,320*	A, B	58.6
H2	261	216	3,544,700*	A, B	52.0
H3	185	152	10,000,000**		393
H4	361	299	120	A	-
H5	361	292	1,770	A	-
H6	244	201	1,807,220*	A, B	53.3
H7	283	230	4,646,000*	A, C	42.4
H8	342	278	1,372,200*	A, C	40.0
H9	302	244	2,264,000	A	-
H10	381	315	3,200	A	-
H11	361	293	4,100	A	-
H12	351	284	270	A	-
H13	342	278	103,210	A	-
H14	322	261	568,990	A	-
H15	361	287	1,194,780	A	-
H16	222	181	10,000,000**		398
H17	402	332	3,148	A	-
H18	206	167	10,000,000**		458
H19	302	251	1,141,240	A	-
H20	283	234	5,068,190*	A, C	48.2
H21	244	196	10,000,000**		410

* unbroken

** unbroken at 10^7 cycles

Fracture origin:

A : Interlayer near ceramic side interface.

B : Interlayer near metal side interface.

C : Middle of interlayer.

図 4 高寿命試験片のセラミックス側界面と金属側界面の断面透視図

表面において、セラミックス側界面近傍が最も優先するけれども、金属側界面近傍、中央部において複数の個所で発生、進展している。疲労試験中の最大変位の増大は、顕著なき裂進展の結果である。一方、 10^7 回の繰返し数で未破断の試験片には、き裂は発生していなかった。

上記の試験片のすべてを4点曲げ負荷で完全破断させ、残存強度を測定した。結果を表3に示す。最大変位の増大で試験を打ち切った試験片の残存強度は、顕著なき裂進展の結果を反映して、静的曲げ強度よりも著しく低下した。一方、 10^7 回の繰返し数で未破断の試験片の残存強度は、静的曲げ強度よりもむしろ増大する傾向を示した。この場合の破壊起点は静的曲げ試験の場合と同様に、セラミックス/ろう材界面であった。残存強度の増大の原因としては、繰返し負荷による残留応力の減衰が考えられる。残留応力の解析と測定を今後の課題としたい。

3.2 フラクトグラフィ的観察 以上の結果から、静的曲げ試験の場合の破壊起点がセラミックス/ろう材界面であるのに対して、繰返し曲げ疲労試験の場合の破壊起点が中間層となることが判明した。その詳細を調べるために、破面のフラクトグラフィ的観察を行った。

負荷応力が低く高寿命の試験片と負荷応力が高く低寿命の試験片で、破面に明確な差異が認められた。高寿命試験片の場合、中間層の全領域で疲労き裂が発生、

進展するが、セラミックス側界面近傍で発生したき裂が最も優先的に進展する。高寿命試験片の場合の例として、図4に示した表面観察結果の詳細を図5に示す。図5(a)はセラミックス/中間層界面と金属/中間層界面の両方にき裂が発生、進展している例、図5(b)はセラミックス/中間層界面と中間層の中央部にき裂が発生している例である。後述するEPMA分析結果から、き裂の発生個所はセラミックス/ろう材あるいは金属/ろう材界面ではなく、界面近傍の中間層である。

一方、低寿命試験片の場合、疲労き裂はセラミックス/中間層界面近傍の中間層で発生、進展し、静的曲げ試験の場合と同様に、セラミックス側に屈折して完全破断した。低寿命試験片のSEM写真を図6に示す。破壊起点は写真の下側（引張応力側）で、き裂は下側から上側へ進展している。疲労き裂の発生箇所と判断される表面に最も近い部分（図6(a)の□印内）の拡大写真を図6(b)に示す。図のA部に明瞭なストライエーションが観察された。その拡大写真を図6(c)に示す。後述するEPMA分析から、ストライエーションが存在する領域は、高寿命試験片の場合と同様に中間層と識別された。

低寿命、高寿命のすべての試験片について、最大負荷応力 σ_{max} とストライエーション領域寸法の関係を図7に示す。最大負荷応力の低下に伴いストライエーション領域寸法は増大する。

安定な疲労き裂進展領域でのストライエーション間隔 S とき裂長さ（試験片表面からの距離、き裂深さ）

図5 高寿命試験片の破壊起点

a の関係を図8に示す。ストライエーション間隔はき裂進展に伴い徐々に増大し、また負荷応力が高いほどストライエーション間隔も大きい。

ストライエーション間隔Sと ΔK の関係を図8に示す。ただし、応力比 $R=0.1$ なので、 $\Delta K \equiv K_{max}$ である。S (m) と ΔK (MPa $\sqrt{m}$) の間に次式の関係が成立

する。

$$S = 3.78 \times 10^{-7} \Delta K^{1.3} \quad (2)$$

次に、EPMAを用いてストライエーションが観察され

図7 最大負荷応力 σ_{max} とストライエーション領域寸法の関係

(a) 金属側破面の反射電子像

(b) 破壊起点の拡大写真

(c) 安定な疲労き裂進展領域のストライエーション模様

図6 破面のSEM像 (H14試験片)

図8 ストライエーション間隔Sとき裂長さaの関係

図9 ストライエーション間隔Sと ΔK の関係

た領域を詳細に調べた。図6(b)に対応するEPMA像を図10に示す。図10(a)はCuの分布、図10(b)はAgの分布である。この結果からわかるように、ストライエーション領域ではCu(中間層)のみが検出され、ろう材の成分であるAgは検出されなかった。したがって、疲労き裂の発生箇所は静的曲げ試験の場合のようにセラミックス/ろう材界面ではなく、セラミックス側界面近傍の中間層であることが確認された。他の試験片においても同様の結果が得られた。

3.3 繰返し疲労破壊機構の検討 セラミックス、中間層、金属の材料定数の差に起因する応力場と残留応力の界面垂直方向特異応力場はセラミックス側が引張で、最も強い。しかし、中間層(Cu)は降伏応力が最も低く、疲労に対して弱い。応力場が低い高寿命疲労の場合、特異応力場に無関係に中間層の全領域で疲労き裂が発生する。しかし、応力場が高い低寿命疲労の場合、セラミックス側界面近傍の中間層で生じる特異応力場が疲労き裂の発生を助長すると考えられるが、詳細な解析が必要である。いずれにせよ、

接合材の繰返し疲労強度は中間層に支配されると判断される。

接合材の繰返し疲労強度は中間層(Cu)に支配されているけれども、 10^7 回疲労強度は約175MPaで、バルクとしてのCuの降伏応力(約70MPa)を大幅に上回る。薄膜としてのCuの降伏応力、疲労強度は不明であるが、塑性拘束による強度上昇が考えられる。

中間層(Cu)の疲労き裂進展抵抗の大小を推定するために、ストライエーション間隔 S と $\Delta K/E$ の関係を図11に示す(Cu: $E=108\text{GPa}$)。図中の斜線部は銅(Cu)合金を含む一般的な金属材料のストレッチゾーン幅SZW, ストライエーション間隔 S と $\Delta K/E$ の関係である⁽¹⁶⁾。中間層の疲労き裂進展速度は一般的な金属材料の疲労き裂進展速度よりも約50倍大きく、加速の上限と考えられる理想き裂のストレッチゾーン幅を大幅に上回る。すなわち、上述した疲労強度の上昇に反して、疲労き裂進展抵抗は低いと判断される。この原因の一つとして、微小き裂の特性が考えられる。ストライエーション

(a) Cuの分布

(b) Agの分布

図10 破面のEPMA像(H14試験片)

図11 ストライエーション間隔 S と $\Delta K/E$ の関係

図12 低寿命疲労の場合の破壊機構

ン領域寸法はたかだか25 μ mであり、しかもCuは降伏しているから、小規模降伏条件は成立せず、応力拡大係数による表示は有効でない。

上記の中間層の疲労強度と疲労き裂進展抵抗を解明するための今後の課題として、薄膜としてのCuの構成方程式と疲労特性の実験的解明と、中間層の負荷応力と残留応力の特異応力場、塑性拘束、繰返し硬化に着目した弾塑性有限要素解析が挙げられる。

以上の観察結果に基づき、接合材の低寿命疲労の破壊機構をモデル化すると、図12に示すようになる。静的曲げ試験の場合はき裂がセラミックス/ろう材界面で発生するが^{(4) (5)}、低寿命疲労の場合は疲労き裂がセラミックス側界面近傍の中間層で発生し、ろう材を通過した後、セラミックス側へ屈折して不安定破壊すると考えられる。高寿命疲労の場合の破壊機構も基本的に同様であるが、破壊起点は中間層の全領域に及び、顕著な疲労き裂進展の結果として変位が増大し、セラミックス側へ屈折する不安定破壊は生じない。

4. 結 論

Cuを中間層としたSi₃N₄/SUS304接合材の繰返し疲労強度と破壊機構を検討した。得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 接合材は明確な繰返し疲労特性を示し、10⁷回疲労強度は曲げ強度の約1/2に低下する。
- (2) 静的曲げ試験の破壊起点（セラミックス/ろう材界面）と異なり、疲労破壊の起点は中間層（Cu）である。破壊起点には明瞭なストライエーションが認められる。
- (3) 負荷応力の低下に伴いストライエーション領域寸法は増大する。ストライエーション間隔はき裂進展に伴い除々に増大し、また負荷応力が高いほどストライ

エーション間隔も大きい。

(4) 負荷応力の高低によって破壊機構に若干の差異が認められるが、基本的な破壊経路は中間層→ろう材→セラミックスであり、接合材の疲労強度は中間層に支配される。

(5) 中間層（Cu）の疲労特性はバルクとしてのCuの疲労特性と必ずしも一致しない。その解明が今後の課題である。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託により、日本溶接協会セラミック部材接合技術の試験・評価方法の研究委員会が実施した「セラミック部材接合技術の試験・評価方法の開発」の一環として行われた。関係各位に謝意を表する。

文 献

- (1) 小林, 溶接学会誌, 58-8 (1989), 559.
- (2) 小林, 荒居, 中村, 中村, 機論, 55-512, A (1989), 750.
- (3) 小林, 荒居, 永井, 機論, 57-535, A (1991), 518.
- (4) 小林, 荒居, 長島, 材料, 40-453 (1991), 689.
- (5) 小林, 中村, 轟, 朴, 小出, 谷合, 機論, 60-569, A (1994), 65.
- (6) 羅, 小林, 中村, 佐藤, 機論, 60-577, A (1994), 掲載予定.
- (7) 古口, 賀屋, 矢田, 機論, 55-520, A (1989), 2527.
- (8) 栗田, 井原, 佐藤, 斉藤, 福沢, 田中, 機論, 56-524, A (1990), 978.
- (9) 栗田, 狩野, 佐藤, 機論, 57-536, A (1991), 907.
- (10) 佐藤, 小林, 荒居, 圧力技術, 29-4 (1991), 230.
- (11) 佐藤, 小林, 荒居, 機論, 57-540, A (1991), 1801.
- (12) 佐藤, 小林, 荒居, 機論, 57-543, A (1991), 2702.
- (13) 佐藤, 小林, 荒居, 機論, 58-548, A (1992), 552.
- (14) 荒居, 小林, 機論, 59-559, A (1993), 627.
- (15) 羅, 小林, 佐藤, 朴, 機論, 60-571, A (1994), 742.
- (16) H. Kobayashi and H. Nakamura, Fractography, Current Japanese Materials Research, Vol. 6, 141, (1990), Elsevier Applied Science.