セラミックス/金属接合体の破面解析と強度評価*

白 木 尚 人^{*1}, 森 田 宏^{*2}
師 岡 利 政^{*3}, 小 林 英 男^{*4}

Fractographic Analysis and Strength Evaluation of Ceramic/Metal Joints

Naoto SHIRAKI, Hiroshi MORITA,
Toshimasa MOROOKA and Hideo KOBAYASHI

In order to evaluate the strength of Si_3N_4 /SUS304 joints with Cu interlayers, bending tests were carried out from room temperature to high temperature in air, vacuum, or argon gas. Fractography and fracture mechanics studies were also carried out. The results obtained are as follows. (1) The typical crack initiation site is the interface between Si_3N_4 and a brazing filler. The crack propagates along the interface, and kinks into Si_3N_4 . (2) The bending strength is not influenced by the testing atmosphere (air, vacuum, argon). (3) When testing temperature is under 300°C , bending strength is constant, and when testing temperature over is 300°C , bending strength decreases because of the softening of the brazing filler. (4) When $a_{\min}$ is over $30\ \mu\text{m}$, the stress intensity factor considering residual stress, K_{pr} , at which the crack kinks into Si_3N_4 is constant and almost agree with the fracture toughness, K_{Ic} , of monolithic Si_3N_4 . On the other hand, when $a_{\min}$ is under $30\ \mu\text{m}$, K_{pr} is lower than the fracture toughness of monolithic Si_3N_4 .

Key Words: Ceramic/Metal Joint, Fracture Mechanics, Fractography, Silicon Nitride, Bending Strength, Residual Stress

1. 緒 言

セラミックスは高温でも高強度を保持し、耐食性や耐摩耗性などにも優れていることから、機械構造用部材への適用が期待されている。しかし、セラミックスは典型的な脆性材料であるため、機械構造用部材として利用するには金属との接合が有効な手段と考えられている。また、セラミックス/金属接合体の室温強度に関する研究は数多く報告されているが、セラミックスの高温部材への適用を考慮した場合、セラミックス/金属接合体の高温強度特性の把握は重要な問題である。そこで、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」において、活性金属法によって接合された Si_3N_4 /SUS 304 接合体の室温と高温曲げ試験が実施された⁽¹⁾。しかし、破壊機構や破壊力学に基づいた検討は今後の課題として残されている。

そこで、本研究では、上記の委員会所属の各機関で行われた曲げ試験結果を詳細に検討するとともに、試験後の試験片をできるだけ回収し、SEMによる詳細な破面解析を行い、力学的パラメータとして最小界面き裂長さ $a_{\min}$ に着目し、界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折する力学的条件を接合残留応力を考慮して検討した。

2. 供 試 材

試験片の形状、寸法を図1に示す。試験片の形状、寸法は JIS R 1601「ファインセラミックスの曲げ強さ試験法」⁽²⁾に準拠した。接合体の構成材料は、セラミックスに常圧焼結窒化けい素(β - Si_3N_4 , 東芝製 TSN 03)を、金属にはオーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 を用いた。接合体は両材を試験片中央で突き合わせた形で接合した。接合方法は Ti-Ag-Cu 系のろう材を用いた活性金属法で、接合温度 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 、約

Fig. 1 Shape and dimensions of specimen used

* 原稿受付 1995年10月20日。

^{*1} 正員、武蔵工業大学大学院(〒158 東京都世田谷区玉堤1-28-1)。^{*2} 准員、鈴鹿富士ゼロックス(株)(〒519-03 鈴鹿市伊船町1900)。^{*3} 武蔵工業大学。^{*4} 正員、東京工業大学工学部(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

1×10^{-5} Torr の真空中で接合した。両材料の熱膨張係数の差に起因する接合残留応力を緩和するために、図2に示すように、両材料の間に中間層として厚さ 0.2 mm の無酸素銅板を挿入し、その塑性変形を利用した。

3. 試験方法

3・1 曲げ試験 室温と高温曲げ試験は、JIS R 1601「ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法」に準拠して各機関が行った。荷重方式は、外スパン $S=30$ mm、内スパン $s=10$ mm の四点曲げとし、試験片の接合部がスパンのほぼ中央に位置するようにした。クロスヘッド変位速度は 0.5 mm/min とし、荷重クロスヘッド変位曲線の破断荷重 (500°C 以外の場合は最大荷重、500°C の場合は荷重低下後の破断荷重) P から、式(1)によって曲げ強度 σ_b を算出した。

$$\sigma_b = \frac{3P(S-s)}{2wt^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 w [mm] は試験片の幅、 t [mm] は厚さである。

試験温度は室温～500°C、昇温速度は 10～50°C/min、試験温度到達後の保持時間は 3～20 min、試験雰囲気は大気中、真空中および Ar ガス中とした。これらの試験条件の詳細は各機関ごとに異なる。

3・2 破面観察 回収した試験片の破面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) で行い、最小界面き裂長さは撮影した破面写真から測定した。

4. 結果と考察

4・1 破壊形態 多くの場合、試験片の Si_3N_4 側破面は破断の際に発生した弾性衝撃波によって Si_3N_4 部分が欠け、SUS 304 側破面と破壊起点部のマッチング形状が合致しない。したがって、破面観察は SUS 304 側についてのみ行った。

実際に観察された破面形態は、大略 2 種類に分類できる。その概略図を図3に示す。図3(a)は破壊起点が

Fig. 2 Appearance of bonding part

Si_3N_4 とろう材の接合界面で、き裂は接合界面を進展した後、 Si_3N_4 中に屈折するタイプで、これを IC 型破壊とする。一方、図3(b)は破壊起点が銅板とろう材の接合界面で、き裂は接合界面または銅板を進展するタイプで、これを II 型破壊とする。試験片の 74% が IC 型破壊、26% が II 型破壊であった。

II 型破壊の曲げ強度は、例外はあるものの、IC 型破壊の曲げ強度に比べて低い値を示した。また、II 型破壊の試験片には、曲げ試験前の接合部の写真から銅板とろう材の界面に多数のボイドが確認された。この多数のボイドが破壊起点となり、II 型破壊を起こしたと考えられる。これは接合不良の一種であるから、曲げ試験前の詳細な観察によって、II 型破壊を起こす試験片を除くことが可能である。

一方、小林ら⁽³⁾は銅板を中間層として活性金属法によって接合した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S 45C}$ 接合体の四点曲げ試験を行い (JIS R 1601 準拠)、SEM による詳細な破面解析から、接合体の破壊起点と破壊経路を明らかにした。今回の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SUS 304}$ 接合体の破壊起点および破壊経路は、小林らの行った $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S 45C}$ 接合体の結果と同様である。小林らの結果では、II 型破壊を示した試験片の数は少なく、接合後の加工割れに起因するセラミックス側の破壊という特異な結果が、数少ないが報告されている⁽⁴⁾。したがって、すべての試験雰囲気と試験温度において破壊形態の大半を占めた IC 型破壊が、セラミックス/金属接合体の曲げ試験の一般的な破壊形態と判断される。以後の破面解析は、IC 型の破面のみを検討対象とした。

4・2 曲げ強度に及ぼす試験条件の影響 すべての試験雰囲気において、曲げ強度 σ_b と試験温度 T の関係を図4に示す。いずれの試験雰囲気においても、曲げ強度はかなりの変動を示す。試験温度が室温から 300°C まで曲げ強度はほぼ一定で、500°C になると曲げ

Fig. 3 Schematic illustrations of crack initiation sites and fracture pattern

強度は急激に低下する傾向を示している。この温度依存性はろう材の軟化が原因と考えられる。この傾向は試験雰囲気によって影響されない。

試験温度別に曲げ強度 σ_b の累積分布をワイブル確率紙にプロットした結果を図5に示す。なお、累積破壊確率は平均ランク法によって計算した。図5中には最小二乗法の近似直線を示した。いずれの試験温度の場合にも、曲げ強度の累積確率 $p(\sigma_b)$ は、以下に示す2母数ワイブル分布で近似できる。

$$p(\sigma_b) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_b}{\sigma_0} \right)^m \right] \dots \dots \dots (2)$$

ワイブル分布近似の各パラメータを表1に示す。平均曲げ強度 σ_b は試験温度が室温から300°Cまではほぼ一定で、500°Cになると急激に低下している。また、室温～400°Cの場合、曲げ強度の変動を示すワイブル係数 m は、温度上昇に伴い低下している。これについては、後述する。

試験温度別の荷重-クロスヘッド変位曲線の代表例を図6に示す。すべての試験片が負荷開始直後にジグや試験装置の接触に起因する非線形性を示す。室温の場合、その後、線形性を保ち破断に至る。試験温度の上昇に伴い、荷重-クロスヘッド変位曲線の線形性は失われ、破断直前に強い非線形性を示す。500°Cの場合、最大荷重を示した後に荷重低下し、最終破断に至る。これについては、界面き裂長さとの関連で後述する。

Table 1 Table of mean values of bending strength and coefficient of Weibull distribution

Testing temperature (°C)	Number of data	m	σ_0 (MPa)	$\bar{\sigma}_b$ (MPa)
R.T.	37	15.4	333.4	331.5
300	15	12.3	328.5	325.7
400	7	8.7	318.6	316.0
500	12	15.8	220.6	219.1

Fig. 4 Relation between bending strength, σ_b and testing temperature, T

試験温度別の SUS 304 側の巨視的破面例を図7に示す。図7は上部が破壊起点側(引張応力側)である。界面き裂は試験片表面を起点とし、試験片幅方向に貫通し、き裂前縁は進展方向に凹状にわん曲している。試験温度が室温から300°Cまでは、界面き裂長さの相違はほとんど認められない。しかし、300°C以上では、温度の上昇に伴い界面き裂長さは増大する。図5に示した500°Cの場合の荷重-クロスヘッド変位曲線の破断直前の荷重低下は、界面き裂長さの急激な増大に負荷が追従できない結果と考えられる。巨視的な破面観察の結果からは、界面き裂長さ以外に特に相違は認められなかった。

試験温度による微視的な破壊経路の相違を確認するために、界面き裂長さが大幅に異なる室温試験片と500°C試験片について、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)による面分析を行った。その結果、両試験片ともに破壊起点は Si_3N_4 とろう材の接合界面端部(試験片表面)であり、き裂は Si_3N_4 とろう材の界面を

Fig. 5 Weibull plot of bending strength for the specimen bended at all temperature

Fig. 6 Load crosshead displacement curves

Fig. 7 Macrofractographs of bending specimens at various testing temperature

Fig. 8 Measuring method of minimum interface crack length, $a_{\min}$

進展した後、 Si_3N_4 中に屈折したことが確認された。

以上の結果から、接合体の一般的な破壊はIC型破壊で、試験温度と試験環境の違いによって破壊起点、破壊経路に相違は認められず、界面き裂の形状は貫通型で、き裂前縁は進展方向に凹状にわん曲していることが明らかになった。界面き裂は Si_3N_4 とろう材の界面を進展した後、 Si_3N_4 中に屈折して破断に至る。上述の破壊機構から、界面き裂の進展は安定破壊であり、 Si_3N_4 中に屈折すれば不安定破壊に遷移すると考えれば、屈折した界面き裂長さが接合体の曲げ強度の支配因子となる⁽³⁾。そこで、最小界面き裂長さ $a_{\min}$ を破壊力学パラメータとし、界面き裂が Si_3N_4 中に屈折する条件、すなわち安定破壊から不安定破壊に遷移する条件の検討を行った。

4・3 界面き裂長さによる影響 SUS 304 側破面を対象として、SEMによる界面き裂長さを定量的に測定した。測定方法を図8に示す。界面き裂の前縁は、微視的に凹凸がかなり著しい。そこで、界面き裂との境界近傍の Si_3N_4 部分の破面を詳細に観察したところ、図8(a)に示すように、破面のほぼ中央にハックル模様が認められた。したがって、ハックル模様が収束する位置で、界面き裂は最初に Si_3N_4 中へ屈折すると判断される。この位置を中心に試験片幅の約5%の範囲内で最小き裂長さを測定し、これを最小界面き裂長さ $a_{\min}$ と定義し、以後の検討を行った。

Fig. 9 Relation between minimum interface crack length, $a_{\min}$ and testing temperature, T Fig. 10 Relation between bending strength, σ_b and minimum interface crack length, $a_{\min}$

最小界面き裂長さ $a_{\min}$ と試験温度 T の関係を図9に示す。最小界面き裂長さ $a_{\min}$ は室温から300°Cまでほぼ一定で、300°C以上では温度上昇に伴い増大している。また、 $a_{\min}$ の変動も温度上昇に伴い増大している。この傾向は500°Cの場合を除いて、表1に示したワイブル係数 m の傾向と一致している。すなわち、曲げ強度の変動は、最小界面き裂長さの変動に対応している。

曲げ強度 σ_b と最小界面き裂長さ $a_{\min}$ の関係を両対数表示で図10に示す。 σ_b は $a_{\min} \leq 30 \mu\text{m}$ でほぼ一定で、 $a_{\min} > 30 \mu\text{m}$ で右下がりの $a_{\min}$ 依存性を示す。

界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折する力学条件は、応力拡

大係数で記述できると考えられる。小林ら⁽³⁾は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S 45 C}$ 接合体について、界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折する場合の応力拡大係数 K_p はほぼ一定値 (Si_3N_4 の破壊靱性 K_{Ic}) となることを報告している。そこで、小林らの結果を踏襲して、界面き裂を長さ $a_{\min}$ の幅方向貫通き裂とみなし、式 (3) によって K_p を算出した。

$$K_p = F(a_{\min}/t) \sigma_b \sqrt{\pi a_{\min}} \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで、 $F(a_{\min}/t)$ は補正係数⁽⁵⁾、 t は試験片の板厚である。なお、界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折してから不安定破壊をされると考えられるから、異材の効果は無視した。

界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折する場合の応力拡大係数 K_p と、最小界面き裂長さ $a_{\min}$ の関係を両対数表示で図 11 に示す。図 11 中に折線で示すように、 K_p は $a_{\min}$ に対して右上がりの傾向を示し、 $a_{\min}$ 依存性が認められる。

そして、 $a_{\min}$ 依存性は試験温度が 300°C を境として異なり、高温側では低温側よりも $a_{\min}$ 依存性は顕著でなくなる。これは、曲げ強度が 300°C 以上で急激に低下する結果 (図 4 参照) とよく対応している。

4.4 接合残留応力の影響 4.3 節の界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折する場合の応力拡大係数 K_p には、接合残留応力の影響を考慮していない。小林ら⁽⁶⁾ は図 12 に示すモデルで、曲げ応力の応力拡大係数と残留応力の応力拡大係数を解析し、両者の和の応力拡大係数

Fig. 11 Relation between stress intensity factor, K_p and minimum interface crack length, $a_{\min}$

Fig. 12 Calculation method of stress intensity factor, K_p considered the residual stress, σ_r

K_{pr} が試験片寸法と最小界面き裂長さによらずほぼ一定値を示し、その値が Si_3N_4 の破壊靱性 K_{Ic} とほぼ一致することを報告している。そこで、小林らの結果を踏襲して、式 (4) によって残留応力を考慮した応力拡大係数 K_{pr} を算出した⁽⁷⁾。なお、深さ方向の残留応力は、X 線により測定した Si_3N_4 表面の残留応力と FEM による二次元弾塑性解析の Si_3N_4 表面の残留応力が一致するように分布を仮定した。なお、FEM による応力解析は図 1 に示す試験片の $3 \times 40 \text{ mm}$ の二次元断面とし、 Si_3N_4 と SUS 304 の接合部には、ろう材厚さを含めた 0.4 mm の銅板を挿入したモデルを 800 K から 300 K まで冷却した場合の応力解析を行った。

$$K_{pr} = \sqrt{\frac{2x}{\pi}} \int_0^{a_{\min}} F(x) M(x) dx \quad \cdots \cdots (4)$$

ここで、 x はき裂先端からの距離、 $F(x)$ は曲げ応力と残留応力を含めた分布力、 $M(x)$ は式 (5) の重み関数である。

$$M(x) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} [1 + m_1(x/a) + m_2(x/a)^2] \quad \cdots \cdots (5)$$

$$m_1 = 0.6147 + 17.1844\alpha^2 + 8.7822\alpha^6$$

$$m_2 = 0.2502 + 3.2889\alpha^2 + 70.0444\alpha^6$$

ここで、係数 m_1 , m_2 は (x/a) に無関係な定数で、き裂長さ比 ($\alpha = a/W$) に依存する。

残留応力を考慮した応力拡大係数 K_{pr} と最小界面き裂長さ $a_{\min}$ の関係を両対数表示で図 13 に示す。 K_{pr} は $a_{\min} \leq 30 \mu\text{m}$ で $a_{\min}$ 依存性を示し、 $a_{\min} > 30 \mu\text{m}$ でほぼ一定となっている。さらに、この一定値は Si_3N_4 の破壊靱性 K_{Ic} ($5.4 \sim 6.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$)⁽⁸⁾ とほぼ一致している。また、 K_{pr} が一定値を示すデータは、 400°C の一部と 500°C のすべての場合のみである。したがって、試験温度が 400°C 以上の場合 (あるいは $a_{\min} > 30 \mu\text{m}$ の場合)、界面き裂が Si_3N_4 中へ屈折し、安定破壊から不安

Fig. 13 Relation between stress intensity factor considered the residual stress, K_{pr} and minimum interface crack length, $a_{\min}$

定破壊へ遷移する条件は、 K_{pr} (残留応力を考慮した応力拡大係数) $=K_{Ic}$ (Si_3N_4 の破壊靱性)と結論される。一方、試験温度が 400°C 以下の場合(あるいは $a_{\min} \leq 30 \mu\text{m}$ の場合)、残留応力を考慮しても $K_{pr} < K_{Ic}$ である。 $K_{pr} < K_{Ic}$ となる原因として、以下の二つが考えられる。

一つは接合残留応力が接合界面端部(試験片表面)で応力特異性を示すためである。この応力特異性は式(4)に考慮されていない。特に微小き裂の場合、この影響は無視できないと考えられる。異材の効果、銅板の塑性変形と併せて、今後の解析研究が必要である。

もう一つはセラミックスの微小き裂の破壊靱性の問題である。木本⁽⁹⁾は Si_3N_4 について、微小欠陥を導入した試験片の曲げ試験を行い、破壊靱性 K_{Ic} は一定の破壊条件が成立するのは、き裂長さが平均結晶粒径 d の約30倍以上の大きな欠陥に限られ、それ以下の微小欠陥では欠陥寸法の減少に伴い破壊靱性が低下することを報告している。本研究に用いた Si_3N_4 の平均結晶粒径は約 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であるから、微小欠陥は約 $30 \mu\text{m}$ 程度となり、木本の結果と定性的に一致する。これについても、今後の定量的な実験研究が必要である。

5. 結 言

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SUS 304}$ 接合体の室温と高温曲げ試験後の破面解析を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) 破壊起点が Si_3N_4 とろう材の接合界面で、き裂は接合界面を進展した後、 Si_3N_4 中へ屈折するIC型破壊が、一般的な破壊形態である。

(2) 曲げ強度に試験環境(大気中、真空中、Ar中)の影響は認められない。

(3) 試験温度が 300°C まで曲げ強度はほぼ一定で、 500°C になると曲げ強度は急激に低下する。この原因はろう材の軟化と考えられる。

(4) き裂が Si_3N_4 中へ屈折する場合の残留応力を考慮した応力拡大係数 K_{pr} は、最小界面き裂長さ $a_{\min} > 30 \mu\text{m}$ で Si_3N_4 の破壊靱性にほぼ一致し、 $a_{\min} \leq 30 \mu\text{m}$ では、 Si_3N_4 の破壊靱性よりも低い。

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って、日本溶接協会セラミック部材接合技術の試験・評価方法の開発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」研究の一環として行われた。関係各位に謝意を表する。

文 献

- (1) 日本溶接協会編、新エネルギー産業技術開発機構委託業務成果報告書「セラミックガスタービンの開発研究・セラミック部材接合技術の試験・評価方法の研究3」、(1993)。
- (2) JIS R 1601「フラインセラミックスの曲げ強さ試験方法」, (1981)。
- (3) 小林英男・荒居善雄・長島伸夫, 材料, **40** 453, (1991), 689-694。
- (4) 小林英男・荒居善雄・永井肇, 機論, **57** 535, A(1991), 518-521。
- (5) Tada, H., Paris, P. and Irwin, G., *The Stress Analysis of Crack Handbook*, (1973), 2.13-2.15。
- (6) 小林英男・中村春夫・轟章・ほか3名, 機論, **60** 569, A(1994), 65-70。
- (7) Bueckner, H. F., *ZAMM*, **51**(1971), 97-109。
- (8) 浅見克敏・白木尚人・森田宏, 日本機械学会第71期通常総会講演会講演論文集(II), (1994-3), 298-300。
- (9) 木本寛・宇佐見三郎・宮田寛, 機論, **51** 471, A(1985), 2482-2488。