微小 X 線束による金属・セラミック接合界面近傍の 残留応力分布測定

田 中 俊一郎*

1. は じ め に

金属・セラミックス接合体の界面近傍には、両者の熱膨張係数差および弾性率差に起因する残留応力が接合後の冷却過程で分布をもって生じる。セラミックスなどの脆性材料ではこの残留応力が接合強度を支配する要因の一つとなるため、その軽減方法が開発課題となってきた⁽¹⁾。一方、脆性材料であるセラミックス部における分布を把握する試みがなされてきたが、それは連続体の力学や FEM・BEM などの数値解析によるものが主流であり、結果を接合構造設計に反映させることが一般的であった。この接合体の残留応力解析においては、接合端近傍での最大主応力位置や応力特異性などが特に問題となっていることは周知であるが、これらの解析結果にはモデルや手法により様々な矛盾が生じる場合もあり、また実際の接合製品では解析に用いた理想モデルとは異なることもあった。

こうした解析上の問題に端的に答えるには、細部の残留応力分布を直接的に測定すればよいことは明らかである。しかしセラミックスでは測定条件の最適化が遅れ、金属ほど簡単にはいかないのが現状であった。それでも本稿で紹介する X 線法のほか、超音波顕微鏡法⁽²⁾、レーザスペックル法、Indentation Fracture 法などの手法が試験されてきている。このうち X 線法は、測定が非破壊的であり、セラミックス研削面でも適用可能、垂直応力・せん断応力・主応力などの各種応力値が定量できるなどの大きな特徴をもつため、実用的な手法として最適である。

筆者らは、X 線束を直径 0.1 mm まで微小化することにより接合界面近傍の詳細な残留応力分布測定を可能として⁽³⁾⁽⁴⁾、特異点近傍の最大主応力点、接合界面に沿った分布などの測定に適用し、数値解析結果と比較議論してき

* (株)東芝新素材応用研究所主査

Measurement of Residual Stress Distribution around Si_3N_4 /Steel Joined Interface Using $\phi 0.1$ mm Collimated X-ray Beam; Shun-Ichiro Tanaka (New Materials Engineering Lab., Toshiba Corporation, Yokohama)

Keywords: residual stress, joined interface, ceramic, silicon nitride, steel, X-ray, normal stress, shear stress, principal stress, singularity point, cutting, grinding, finite element method

1990年9月10日受理

た⁽⁵⁾。この他実際の製品で重要な接合体の切断・研削による残留応力再分布の把握⁽⁶⁾や、切断面計測による内部分布の推定の可能性⁽⁷⁾についても検討している。ここでは窒化ケイ素(Si_3N_4)/鉄鋼接合体における最近の測定結果を紹介し、今後の課題にも触れたいと思う。

2. X 線束微小化の効果と残留応力測定条件

(1) X 線による残留応力測定の原理

X 線を用いた残留応力測定は、 $\sin^2 \psi$ 法として金属材料では確立された方法である。その測定原理は、多結晶体における特定面間隔の応力による変化を、様々な X 線入射角度 ψ に対する回折ピーク (2θ) のシフトとして検出するものであるが、式(1)に従って残留応力の絶対値が計算される⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

$$\sigma_R = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)}$$
$$= K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (1)$$

ここに、 σ_R : 残留応力、 E : ヤング率、 ν : ポアソン比、 θ_0 : 標準ブラッグ角(deg)である。 K は材料および測定波長により決まる定数(応力定数)である。 2θ - $\sin^2 \psi$ 直線の傾きと K の積で残留応力値が求まる。

表1 セラミックスおよび鉄鋼の残留応力測定に用いられる回折面。

X-ray	VK α	CrK α	CuK α
β - Si_3N_4	(411) $2\theta_0=152.67^\circ$ $d=0.1288$ nm	(212) $2\theta_0=131.47^\circ$ $d=0.1256$ nm	(323) $2\theta_0=141.45^\circ$ $d=0.0816$ nm
α - Al_2O_3		(1, 0, 10) $2\theta_0=135.03^\circ$ $d=0.1239$ nm	(416) $2\theta_0=136.11^\circ$ $d=0.0830$ nm
ZrO ₂ (Y-TZP)		(133) $2\theta_0=152.09^\circ$ $d=0.1180$ nm	(026) $2\theta_0=140.22^\circ$ $d=0.0819$ nm
SiC (6H)		(116) $2\theta_0=121.69^\circ$ $d=0.1311$ nm	(306) $2\theta_0=134.09^\circ$ $d=0.0837$ nm
α -Fe		(211) $2\theta_0=156.08^\circ$ $d=0.1170$ nm	

残留応力の測定に用いられる回折面は高角度側の孤立ピークであることが望ましい。種々のセラミックスに対して代表的な回折面をまとめると表 1 のようになる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本研究における Si_3N_4 部の残留応力測定には、侵入深さが小さい $\text{CrK}\alpha$ 線を主に用い、 (212) 回折ピーク ($2\theta_0=131.47^\circ$) のシフトを観測した。なお測定される残留応力値は X 線の侵入深さにもよるが、深さ約 $20\ \mu\text{m}$ までの表面近傍領域に限られる。以後測定された応力は表面残留応力値であるが、界面近傍の表層に最も高い応力が残留することからも都合がよい。

(2) X 線束微小化の効果

セラミックス接合体または複合材における X 線残留応力実測の試みは今まで報告されていたが⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、照射面積が最小でも $2\ \text{mm}^2$ であり、接合界面近傍のような微細部の分布までは正確に評価できないと思われる。図 1 は窒化ケイ素と軟鋼(S45C)の角柱接合体界面中央の窒化ケイ素最近接部における残留応力値を、X 線照射面積を変えて測定した結果であるが、いずれの系でも残留応力値は照射面積減少と共に増加し、 $0.2\ \text{mm}^2$ 以下で飽和する傾向にある⁽⁶⁾⁽⁹⁾。これは照射面積を $0.2\ \text{mm}^2$ 以下にしないと応力平均化効果のため真の応力値が得られないことを示しており、この照射面積は X 線の広がりも考慮して直径 $0.3\ \text{mm}$ 以下のコリメータを使用すべきことを意味する。すなわち接合界面や特異点近傍のように大きな応力勾配のある箇所での測定はできるだけ微小径の X 線束を用いることが必要であり、本研究では直径 $0.1\ \text{mm}$ にコリメートした高出力 $\text{CrK}\alpha$ 線を採用した。

なお X 線束微小化の限界は、照射面積内に結晶粒が $1000\sim 2000$ 個以上必要であるという測定原理からの要請と X 線出力で決まり、対象とした窒化ケイ素などの一般

的なセラミックスでは本条件が限界と思われる。また粒成長した金属材料の溶接部などには微小束は適用できない。

図 1 において、適正条件で得られた残留応力値は $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{軟鋼(S45C)}$ 系で $400\ \text{MPa}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}(t=0.2\ \text{mm})/\text{軟鋼}$ 系で $180\sim 240\ \text{MPa}$ であり、この両者の差は Cu 板による残留応力緩和効果に相当する。接合強度と残留応力との関連で系統的に測定した結果と一致している⁽¹⁾⁽⁴⁾。

(3) 残留応力測定条件

本研究では直径 $0.1\ \text{mm}$ にコリメートした $\text{CrK}\alpha$ 線を用いて残留応力分布を測定した。表 2 に X 線残留応力測定条件を示す。用いた X 線光学系では図 2 に示したように照射面積は最大 ($\phi=35^\circ$) でも $0.031\ \text{mm}^2$ (長径 $0.33\ \text{mm}$) である⁽⁹⁾。この値は残留応力の詳細分布を測定するには十分微細化されていると考える。X 線出力は $5\ \text{kW}$ としてコリメートによる照射量減少を補った。式(1)における応力定数は $K=-883\ \text{MPa/deg}$ を用いたが、この値は窒化ケイ素の物性値 ($E=285.0\ \text{GPa}$, $\nu=0.27$) から計算したもので、X 線的に求めた英らの値 $K=-986\ \text{MPa/deg}$ ⁽¹²⁾ と良く一致する。

表 2 微小束 X 線による残留応力測定条件。

測定装置	Si_3N_4 Rigaku MXD
X 線	$\text{CrK}\alpha$, V-filter 50 kV, 100 mA
コリメータ	$\phi 0.1\ \text{mm}$
照射面積	$0.016\sim 0.031\ \text{mm}^2$
ϕ 角度	$5^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ$
結晶格子面	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(212)$ $2\theta_0=131.47^\circ$
応力定数	$K=-882.8\ \text{MPa/deg}$

図 1 X 線法で測定された残留応力値の X 線照射面積依存性 ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{軟鋼}$ 接合体, 測定位置は界面に隣接する Si_3N_4 中央部)。

図 2 残留応力測定における X 線照射径および面積の X 線入射角 ϕ (ω) 依存性 (コリメータ直径 $0.1\ \text{mm}$ の場合)。

(4) 測定残留応力

微小 X 線束で測定した残留応力は界面(x)および軸(y)方向の垂直応力 σ_{Rx} , σ_{Ry} のほか第 3 の垂直応力 σ_T ($\pi/4$ 方向)である。この 3 種の垂直応力から、式(2)~(4)に従って、せん断応力 τ_{Rxy} 、最大・最小主応力 σ_1 , σ_2 を求めることができる。

$$\text{せん断応力: } \tau_{Rxy} = \sigma_T - 1/2(\sigma_{Rx} + \sigma_{Ry}) \quad (2)$$

$$\text{最大主応力: } \sigma_1 = 1/2(\sigma_{Rx} + \sigma_{Ry}) + \sqrt{1/4(\sigma_{Rx} - \sigma_{Ry})^2 + \tau_{Rxy}^2} \quad (3)$$

$$\text{最小主応力: } \sigma_2 = 1/2(\sigma_{Rx} + \sigma_{Ry}) - \sqrt{1/4(\sigma_{Rx} - \sigma_{Ry})^2 + \tau_{Rxy}^2} \quad (4)$$

3. Si_3N_4 /鉄鋼平板接合体界面近傍における残留応力微細分布

(1) 接合体形状および測定位置

残留応力を測定した接合体は、厚さ 0.2 mm の Cu を残

図3 残留応力を測定した Si_3N_4 /Cu/軟鋼(S45C) 平板接合体試験片形状。

留応力緩和材とし活性金属法で接合した Si_3N_4 と軟鋼(S45C)の接合体である⁽¹⁾。接合強度は4点曲げで350 MPaに達する⁽¹³⁾。残留応力測定をした接合試験片の形状を図3に示す。主に幅20 mmの研削面($R_{\max} \leq 1.0 \mu\text{m}$)を有する接合体を測定したが、比較のために幅30 mmのラップ体も用いた。

幅20 mmの接合体では図4に示す位置で残留応力を測定した。接合面に沿っては界面から0.1, 0.5, 2.0 mm離れた線上を、軸方向には接合体両端から0.1 mm内側および中心軸線上を測定した。特異点近傍すなわち接合端および

図4 幅20 mmの接合体における残留応力測定位置 (●印, Si_3N_4 部, 研削体)。

図5 接合界面から0.1, 0.5, 2.0 mm離れた線上における垂直応力およびせん断応力分布測定結果。

界面の極く近傍では測定間隔を $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ とし残留応力分布を詳細に測定した。

(2) 界面近傍における垂直・せん断応力分布

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{S45C}$ 接合体の Si_3N_4 部の界面近傍における垂直応力およびせん断応力の分布を図 5 に示す⁽⁵⁾。図 5 は接合界面からの距離が順に $0.1, 0.5, 2.0 \text{ mm}$ 離れた線上における界面に沿った分布である。特異点である最両端では、いずれの垂直応力も引張応力となり、特に σ_{Ry} が 200 MPa を超える大きな値を示すのが特徴である。この両端における大きな引張応力は広域 X 線照射⁽¹¹⁾では観測できなかったものである。特異点から $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 内側に垂直応力、せん断応力の極小値が現れる。これは緩和層 Cu の局所的降伏によるものと解釈される。また接合端近傍でみられる応力分布の微細構造は、3 次元効果が内部から現れていると考えられる。垂直応力 σ_{Ry} が試料中央部で極大になる傾向が特徴的に見られるが、これは後述のように 2 次元の FEM 解析では予測がつかなかったものである。このような垂直応力分布は接合界面から 2.0 mm 離れても相似的に測定され、接合界面から相当広い領域まで残留応力が緩和層の影響を受けていることが分かる。同様の傾向は幅 30 mm のラップ体でも図 6 の様にみられる⁽⁹⁾。また図 5 の σ_{Rx} には研削方向(本試料では軸方向)と垂直方向に残留する圧縮応力が重畳していることが図 6 との比較から推測される。

(3) 界面近傍における主応力分布

垂直応力、せん断応力から変換して求めた最大主応力

図 6 幅 30 mm のラップ面をもつ接合体の界面に沿う垂直応力分布。

図 7 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{軟鋼}$ 接合体の接合界面近傍における最大主応力平面分布。

σ_1 の接合界面の沿った平面分布を図 7 に示す⁽⁵⁾。図 5 の垂直応力と同様の分布傾向にあるが、左右の非対称性が少々見られる。試料の作製法によるものと思われる。軸方向の最大主応力分布を強調した分布図を図 8 に示す。接合端角隅部の接合界面から約 0.5 mm 離れた位置に最大主応力が最大になる箇所が存在し、その応力値は 300 MPa を超えることが分かる。この測定結果は σ_1 が最大となる位置に関する論争の一つの実験的な指針を与えるものとして注目に値する。一方、接合体中央部に観察された最大主応力

図 8 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{軟鋼}$ 接合体の軸方向における最大主応力平面分布(両端では界面から約 0.5 mm の箇所に σ_1 最大値)。

の極大値は接合界面において最大で、界面から離れると共に単調減少することが分かる。

この接合体の両端で最大主応力が最大となる箇所は、セラミックスに熱衝撃により導入されたクラック起点の位置に一致することが確認されている。なお外力による破壊起点は接合界面での応力集中と残留応力の兼ね合いで決まるため必ずしも最大主応力が最大となる箇所には一致しない⁽¹⁾⁽⁴⁾ことを注記しておく。

4. 試験片切出しによる残留応力再分布

一般に接合体は最終的に加工されて用いることが多いため、残留応力分布がある程度解放され、また再分布することが予想される。ここでは $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ の断面を持つ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{S45C}$ 接合体から図9の様に切断・研削工程を経て切り出した $3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の断面をもつ接合試験片における残留応力分布を詳細測定し、その再分布の特徴を把握する。

切断後、研削仕上げした接合体の界面近傍の垂直応力・せん断応力分布を図10に示す。測定位置は図9に示す様に、界面および接合体両端から 0.1 mm 離れた線上の分布である。切出す前の $12\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 接合体の界面近傍には図5, 6と類似の残留応力分布が測定されている⁽⁶⁾。中央の切断面側から 0.5 mm 内側に垂直応力の極小値が観測され、もともと極大値を示していた中央部の分布が、切出し試験片の特異点近傍における大きな引張応力として再分布した様子が観測される。せん断応力は各々の接合体で対称分布となることも注目される。最大・最小主応力分布は

図9 角柱接合体切り出し位置と残留応力再分布測定位置。

図10 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{軟鋼}$ 接合体の切断による垂直応力・せん断応力分布の変化。

図11 角柱から切り出した接合体界面近傍における主応力分布(接合体内部の応力分布はある程度保存される.)。

図11に示したが、表面側では図7と同様の傾向になる。

軸方向の最大主応力分布は図12に示すように、切断された側でも接合端から 0.5 mm 離れた部位に最大値が現れるように再分布することは注目に値する。図8での単調減少分布と比較すると明確である。

5. 残留応力分布の生成機構

(1) FEM 解析結果との比較

微小束 X 線法により金属/セラミックス接合体界面近傍で実測された残留応力分布につき熱応力の数値解析結果により検討を加える。今回平板接合体で測定された残留応力は、表面における値であり、3 次元解析結果と比較しな

図12 Si₃N₄/Cu/軟鋼接合体の切断による軸方向最大主応力分布の変化。

ればならない。2 次元解析における平面応力状態の分布は接合体内部のそれであり、測定分布とは比較できない。汎用解析コード ABAQUS を用いて弾性解析で求めた計算結果を図13に示す⁽¹⁴⁾。A は 2 次元弾性解析結果(内部)、B は 3 次元弾性解析結果(表面)である。解析は分割要素数 2400 の 2 次要素を用い、873 K での無応力状態から室温まで均一降温することを仮定して行った。図13-B は接合界面から 0.3 mm 離れた線上の垂直応力およびせん断応力分布である。弾性計算のため応力値は過大評価されているが、全体の傾向は図5に示した測定結果とよく一致する傾向にある。接合体中央部における表面残留応力極大値は冷却時の試料内外の温度差に起因するものではなく、接合体内部からの 3 次元効果の現れであり接合体固有の分布と解釈される。また接合端またはその内側における応力値の微細変化も解析結果に現れており、本質的なものと思われる。同様な傾向は切出した試験片での残留応力再分布測定結果図10にも現れている。数値解析結果図13-B は緩和層 Cu の塑性変形を考慮した 3 次元弾塑性解析結果により更に精度が向上すると予想される。

(2) 接合体内部の残留応力分布の推定

12 mm × 12 mm の接合体から切り出した試験片において、もともと中心部であった面内の接合界面に沿う最大主応力分布は、内部の残留応力分布を反映しているかを検討してみる。図11の内側における応力分布測定結果は、2 次元解析結果図13-A と定性的に一致している。切断・研削により新しく現れた接合端では大きな引張応力に再分布しているが、接合体内部の分布はある程度保存されて現れることは特筆すべきと考える。

図13 有限要素法による Si₃N₄/軟鋼接合体表面および内部の残留応力解析結果(弾性解析, A: 2 次元, B: 3 次元)。

6. あ と が き

文 献

直径 0.1 mm にコリメートした高出力微小束 X 線を用いることにより、金属/セラミックス接合体界面近傍のセラミックス部における表面残留応力を 0.03 mm^2 以下の領域まで詳細に測定することができるようになった。本手法を $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{S45C}$ 接合界面に適用した結果、接合端特異点近傍における 200 MPa に達する引張応力、特異点から 0.5~1.0 mm 内側に垂直応力・せん断応力の極小値(緩和層 Cu の局所的降伏による)、接合体中央部で極大となる軸方向の垂直応力(内部からの 3 次元効果)など従来測定できなかった詳細分布が明らかになり、3 次元 FEM 解析結果との比較検討が可能になった。また接合特異点から約 0.5 mm 離れた箇所に現れる最大主応力の最大点は、熱衝撃により導入された Si_3N_4 部のクラック起点に一致し、数値解析における課題に一応の結論を与えることができたと思われている。さらに接合体の切断・研削による残留応力の再分布が明確になり、不可能に近かった接合体内部における分布を推測することもできるようになったこともこの分野の大きな進歩であると確信している。

更に本技術は実際の接合製品の非破壊検査手法としてだけでなく、連続体の力学や数値解析結果の検証にも用いることができる。また接合強度との相関も明確になり、応力集中効果把握と共に信頼性保証の手段ともなろう。今後は超音波顕微鏡など他の手法との相補的な適用が接合界面近傍の残留応力測定には必要と考えている。

ろう接研究の課題

セラミックス/金属の接合をろう接によって行う、つまり接合の区分としてろう接法を挙げるとこれまでの接合研究の大部分がこの中に含まれる。ろう接による接合は大きく分けると二つの方法に分けることができる。第一はセラミックス表面に複合金属ペーストを塗布した後、焼成してメタライズ層を形成してろう接を行う方法、第二は活性金属をろう材の中に添加、あるいはセラミックス表面に付着(メッキ、蒸着などによる)させてろう接を行う方法である。さらにこれらはセラミックスの種類(酸化物系、非酸化物系)、圧力の有無、活性金属の種類などにより分類整理する事ができる。これらの学協会での研究発表件数はこの一年間でおおよそ200件以上になると思われる。このうち活性金属を用いる方法がその内の70%以上を、またセラミックスでは近年の傾向としてやはり非酸化物系が酸化物系に比較して70%以上になるものと思われる。活性金属法が多い理由としては、接合が直接的でありこれまでの金

- (1) 例えば S. Tanaka: Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 8(1989), 125.
- (2) 三浦一真, 成田敏夫, 石川達雄, 石川 潔: 日本金属学会秋期講演概要, (1989・10), p. 118.
- (3) 田中俊一郎, 小木曾克彦: 日本材料学会第25回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1988・7), p. 213.
- (4) 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), p. 70.
- (5) 田中俊一郎, 高橋由美子; 日本金属学会秋期大会講演概要, (1989・10), p. 116.
- (6) 田中俊一郎: 日本材料学会第27回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1990・7), p. 167.
- (7) 田中俊一郎: 日本金属学会春期講演概要, (1990・4), p. 456.
- (8) 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会編, X 線応力測定法標準(1982).
- (9) S. Tanaka and Y. Takahashi: ISIJ International, 30(1990) No. 12 in press.
- (10) O. T. Iancu, D. Munz, B. Eigenmann, B. Scholtes and E. Macherauch; J. Amer. Ceram. Soc., 73(1990), 1144.
- (11) 栗田政則, 井原郁夫, 佐藤 誠, 斎藤 明, 福沢 康, 田中俊一郎: 日本機械学会論文集(A 編), 56(1990), 298.
- (12) 英 崇夫ら; 日本材料学会第23回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1987・7), p. 219.
- (13) S. Tanaka: Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 8(1989), 91.
- (14) 川村法靖, 川上 崇, 那波隆之, 田中俊一郎: 未発表.

属/金属の接合同様な手軽さで行えることであろう。活性金属としては Ti, Zr が中心でそれに Co, Ce, Ca, V, Nb, Hf, Ta, などの元素を添加している。いずれも接合界面での活性金属とセラミックスの反応により接合が行われる。これまでの研究発表で、既にほとんどのセラミックスが登場し、活性金属を用いれば何とか接合体は得られることがほぼ確認されたと思われる。しかしながらセラミックス/金属接合が求めている期待にはまだ程遠いようであり、この点から考えるとセラミックス/金属の接合はやっと入り口にたどり着いた程度ではないかと思われる。

セラミックス/金属のろう接は単に接合によって構造物を作るだけではなく、金属体強化のためにセラミックスファイバーをマトリックスに埋め込む際の界面機構など、その応用は広く是非ともこの問題が解決されなければならない分野である。

(東海大工学部金属材料学科 有賀 正)