導電性セラミックス/金属接合体の残留応力*

木村 光彦**, 浅利 孝一**, 後藤 正治***, 麻生 節夫***

Residual Stress Distribution in Electrical Ceramics/Metal Joint*

by KIMURA Mitsuhiro**, ASARI Koichi**, GOTO Shoji*** and ASO Setsuo***

Electrical Sialon ceramics having TiN were joined with SKS3 metal by using a Ag-Cu-Ti active brazing metal layer having a thickness of 100 μm or 400 μm at 1113 K for 300 s in a vacuum. Residual stress distribution in the ceramics and metal sides was measured by X-ray stress analysis. High residual stress over several hundred MPa was detected in a region up to about 10 mm from the brazed interface in the metal side of brazed joint sample. To reduce the residual stress by plastic deformation of the brazing metal layer, stress relaxation methods such as heat treatment after joining and use of insert metal were applied. These methods were effective to relax the residual stress of σ_y in the ceramics side (σ_y : residual stress in vertical direction to the brazed interface). Four-point bending strength of the brazed joint specimen was well related to the peak value of σ_y in the ceramic side and the average value of σ_x in the metal side of the brazed joint sample (σ_x : residual stress in parallel direction to the brazed interface). In the case of high strength brazed joint specimen, the four-point bending strength showed 85 % of the strength of Electrical Sialon at room temperature. The strength decreased with increasing the temperature.

Key Words: Vacuum Brazing, Residual Stress, Electrical Sialon, Four-point bending strength, X-ray diffraction, Heat treatment

1. 緒 言

セラミックスは、金属材料や高分子材料にはない特異な性質を有していることから新素材として注目されている。その利用分野は、電気・磁気的特性を有する機能性セラミックスがエレクトロニクスやメカトロニクス分野へ、また機械・熱的特性を有する構造用セラミックスが、自動車部品などの各種機械産業へ普及している¹⁾。今後も、構造用セラミックスが大きく発展することが予想されるが、例えば成形金型等に利用して、その耐摩耗性を向上することにより製品の高付加価値化を図って行くためには、金属との接合は不可欠の技術である。特に、放電加工による複雑形状加工が容易な導電性セラミックスと金属の接合は重要である。そのため多くの研究^{2,3)}がなされてはいるが、現在でもなおセラミックスと金属の接合技術が完全に確立されているとは言い難く、さらなる系統的な研究が重要となっている。

セラミックス/金属接合体には、接合後の冷却過程において両者の熱膨張係数差に起因して残留応力が発生する。ところで、接合界面のコントロールを行い、十分な密着強度が可能となった場合でも、得られた接合体の接合強度や信頼性の向上のためには接合体の残留応力を把握しておくことが重要である。一般に接合体の残留応力の観察の多くは破壊箇所

であるセラミックス側の残留応力を測定することが多いが、X線回折を用いたセラミックスの残留応力測定は、金属材料の場合に比較して、回折ピーク強度が小さいこと、及び接合以外の研削仕上げ加工等に起因する残留応力の影響等により正確な測定が難しい場合が多い。特に導電性セラミックスのように導電性を付与するためにセラミックス自体が他の成分との混合物となっている場合は、よりピーク強度が低下するため測定はきわめて難しい。このように、実際の製品におけるセラミックス側の残留応力測定には制約が多く困難な場合が多い。

接合体の残留応力分布はセラミックスと金属の間で互いに影響しあい存在していると考えられる。したがって測定が容易な金属側の応力測定で強度及びその信頼性が把握できれば、より現実的な強度保証が可能となり、セラミックス/金属接合体の適用範囲が一層広がるものと思われる。しかし、接合体の残留応力を詳細に測定した研究は少なく、特に金属側の残留応力を定量的に評価した研究は見あたらない。そこで、本研究では活性金属ろうを用いたセラミックスと金属の強固な接合を得るための技術を確立する目的で、放電加工による複雑形状加工が容易な導電性サイアロン^{4,5)}と合金工具鋼 (SKS3) を、Ti 入り銀ろうを用いて真空ろう付けした。その際の接合体のセラミックス (導電性サイアロン)、及び金属 (SKS3) の残留応力分布を測定し、ろう層厚さや挿入金属、降温時の熱処理等の応力緩和効果について報告する。また、高強度を実現した接合体の高温強度についても報告する。

*原稿受付 平成 14 年 9 月 5 日 平成 8 年度秋季全国大会で一部発表

**正 員 秋田県工業技術センター Member, Akita Prefectural Industrial Technology Center

***正 員 秋田大学工学資源学部 Member, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

2. 実験方法

2.1 接合試料

本実験で用いた試料は、 $25 \times 5 \times 20$ mm の寸法の、セラミックスとして導電性サイアロン（日立金属㈱HCN-40、熱膨張係数： 5.1×10^{-6} [1/K]）および金属として合金工具鋼（SKS3、熱膨張係数： 1.2×10^{-5} [1/K]）である。ろう材には Ti 入り銀ろう（田中貴金属㈱70.5Ag27.5Cu2Ti、熱膨張係数： 1.9×10^{-5} [1/K]）、挿入金属として厚さ $200 \mu\text{m}$ のコパール（ニラコ製、熱膨張係数： 5.1×10^{-6} [1/K]）、厚さ $500 \mu\text{m}$ の超硬合金 GA42（富士通シンター製、抗折力： 3700 MPa 、熱膨張係数： 6.8×10^{-6} [1/K]）を用いた。各試料表面を平面研削盤により研削仕上げ（ $R_y < 2 \mu\text{m}$ ）したのち、それぞれアセトンで超音波洗浄を 300 s 行って使用した。

2.2 接合方法及び条件

真空中（ $5.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 程度）で W ワイヤ（直径 $100, 400 \mu\text{m}$ ）を接合面の両端に置くことによりろう層厚さを制御して、Ti 入り銀ろうを用い $25 \times 5 \text{ mm}$ の面で接合し、Fig. 1 に示す

$25 \times 5 \times 40 \text{ mm}$ の接合試験片を作製した。接合は Table 1 の条件で行い、その際のろう層厚さ（ $100, 400 \mu\text{m}$ ）、降温時の熱処理、挿入金属の使用等が、接合体の残留応力分布に対しどのように影響するかについて検討した。

2.3 残留応力測定方法

接合体の残留応力の測定は、接合試験片のセラミックス側、及び金属側の残留応力を X 線応力測定法により測定した。測定条件を Table 2 に、測定位置を Fig. 1(a) に示す。金属側については、真空炉でのろう付けにより試験片の研削仕上げ加工によって生じた残留応力が除去されるため、測定値をそのまま用いた。一方セラミックス側については、研削仕上げ加工による残留応力が真空炉でのろう付けを行っても除去されないため、接合による残留応力の影響がほとんど無くなる接合界面から 10 mm 以上の位置における測定値を平均して、これを研削仕上げ加工による残留応力値とみなして差し引いた。

また、金属側の測定点でのバラツキは主に応力測定のパラツキであるが、セラミックス側の測定点におけるバラツキは応力測定のパラツキだけでなく、測定点における研削加工のバラツキも含まれるため、セラミックス側ではなるべく測定

Fig. 1 Schematic view of brazed joint sample and brazed joint specimen for four-point bending test.

Table 1 Brazing condition.

Heating rate	0.42(K/s)
Brazing temperature	1113(K)
Brazing time	300(s)
Thickness of active brazing metal layer	100, 400(μ m)
Cooling condition	Normal
Heat treatment	Furnace cool Hold for 3600s at 873K and cooled for 36000s from 873K to 673K.

Table 2 Condition of X-Ray stress analysis.

Cr-K α	40(kV), 40(mA)	40(kV), 40(mA)
Diffraction plane	(311) of TiN	(211) of α Fe
Diameter of incident collimator	ϕ 1.0(mm)	ϕ 0.5(mm)
Stress constant, K*	-914.1(MPa/degree) *	-318.0(MPa/degree)
Detector	PSPC with V filter	PSPC with V filter

*(250GPa, 0.19, 127degree)⁶⁾

Table 3 Condition of four-point bending test.

Specimen length	40(mm)
Specimen width	4(mm)
Specimen thickness	3(mm)
Upper span	10(mm)
Lower span	30(mm)
Crosshead speed	0.0083(mm/s)
Testing Temperature	293, 473, 673, 873(K)

点を多くすることにより的確に応力分布を示すようにした。

2.4 曲げ強度の測定

接合試験片から Fig. 1(a)に示すように平面研削した。その際、研削痕の曲げ強度への影響⁷⁾を極力少なくするため長手方向に両表面側から 1 mm 深さ研削した。また、研削後の SEM による接合界面の観察では、セラミックスと金属の間で著しい段差等の異常は認められなかった。これをさらに 4 mm 間隔で切断し、試験片中央部に接合部がくるように一つの接合体から 4 本の曲げ試験片 4×3×40 mm (Fig. 1(b)) を切りだし、JIS-R1601 に準じ、Table 3 に示す条件で万能材料試験機 (インストロン 4507) による 4 点曲げ試験を行い、接合強度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 接合体の残留応力分布

(a)接合体中心線上の残留応力

W ワイヤを用いてろう層厚さを 100 μ m に制御して接合した接合体の中心線上の接合界面から垂直な方向 d に対する残留応力分布を Fig. 2 に示す。接合体の接合界面に平行な方向の残留応力 σ_x は、ろう材との接合界面 (d=0) において、セラミックス側及び金属側の値がそれぞれ圧縮応力及び引張応力となり、その絶対値がよく一致した。導電性サイアロンは窒化チタンを 40 vol% 添加することにより導電性を発現させたものである。したがって、サイアロンと窒化チタンの混合物なので X 線回折ピーク強度は通常のサイアロンセラミックスよりかなり低い。そのため導電性サイアロン側の測定には ϕ 1.0 mm のコリメータを用い、SKS 3 側の測定には ϕ 0.5 mm のコリメータを使用した。田中ら⁸⁾は接合界面の残留応力の測定にはできるだけ微小径の X 線束を用いるこ

Fig. 2 Relation between residual stress and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen brazed with 100 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K. σ_x and σ_y show residual stresses in parallel direction and vertical direction to the joint interface, respectively.

とが必要であると述べており、窒化珪素の場合の接合界面の残留応力測定では 0.2 mm² 以下で残留応力が一定値に飽和するとしている。その際、 $\phi 1.0$ mm のコリメータ径での測定値は $\phi 0.3$ mm 以下のコリメータ径の場合に比較して接合界面での残留応力値はおよそ 150 MPa 程度過小に報告されている。よって、本実験の場合のセラミックス側及び金属側の残留応力の絶対値が接合界面 ($d=0$) においてよく一致しているが、実際にはセラミックス側の応力の方が幾分高いことが予測される。金属側の応力値は接合界面から 2 mm 前後の位置でピークを示しているため、このピーク値の絶対値がセラミックス側の本来の残留応力値に近い値を示しているものと思われる。これは、接合体全体における残留応力は釣り合っていないから、本来測定された金属側残留応力値に対応したセラミックス側残留応力値が存在することになるためである。また、接合体における接合界面に平行な方向の残留応力 σ_x はセラミックス側及び金属側それぞれ、界面から 7 mm 前後及び 10 mm 以上の距離まで接合の影響による分布を示した。この接合により影響された残留応力分布を示す距離を、接合界面に垂直の方向の残留応力 σ_y 分布の場合と比較するとセラミックス側では σ_y は 5 mm 程度で急激に影響が小さくなるのに対し、金属側では同等またはそれ以上の距離まで影響することが確認された。さらに接合体の接合界面に垂直の方向の残留応力 σ_y はろう材との界面 ($d=0$) において、それらの値の絶対値は σ_x の場合と同様によく一致した。 σ_x はセラミックス側及び金属側ともにそ

れぞれ圧縮応力、引張応力を示し、それらが接合界面から離れるにつれて逆転するような変化は認められなかった。一方、 σ_y はセラミックス側でも σ_x の場合と同様に逆転はなかったが、金属側では界面から 2 mm 程度の位置で逆転した。この逆転する位置は、金属側の σ_x のピークを示す位置と一致している。また、この逆転する応力の最大値、すなわち圧縮応力 (−150 MPa) と引張応力 (+100 MPa) の絶対値を加えた値 (250 MPa) は σ_x の金属側ピークの残留応力値 (280 MPa) と同様にセラミックス側におけるそれらの残留応力の絶対値にくらべてかなり高い。このことはセラミックス側界面の残留応力値が大きなコリメータ径を用いたことにより過小に測定されたことを考慮すれば理解される。すなわちセラミックス側を X 線微小束によって測定した場合は金属側で得られた結果に近い値 (−250 MPa) を示すものと思われる。

(b) 接合界面近傍の残留応力

上述の接合体のろう材界面からセラミックス側、金属側それぞれ 0.5 mm, 0.25 mm の距離での接合界面にそった残留応力分布を Fig. 3 に示す。 σ_x の値はセラミックス側、金属側ともにそれぞれ圧縮、及び引張応力で接合体中央部にピークを持つ相似形の分布を示した。一方、 σ_y の値はセラミックス側では中央部及び両端部に引張応力のピークを持つ W 字形の分布を示し、金属側でも中央部に圧縮応力のピークを持つ W 字形の分布を示した。

(c) 金属側長手方向の残留応力

Fig. 3 Relation between residual stresses σ_x , σ_y in parallel direction to the joint interface and distance from the edges which were remote 0.5 mm from the joint interface in E-Sialon and 0.25 mm in SKS3. The specimen was brazed with 100 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K.

Fig. 4 Relation between residual stress σ_x and distance from joint interface in SKS3 of the specimen brazed with 100 μ m thick of brazing metal layer for 300 s at 1113 K. The residual stress was measured at (a) center, (b) 6.5 mm from the edge, (c) 3.5 mm from the edge and (d) 0.5 mm from the edge.

Fig. 5 Relation between residual stress σ_y and distance from joint interface in SKS3 of the specimen brazed with 100 μm thick of brazing metal layer for 300 s at 1113 K. The residual stress was measured at (a) center, (b) 6.5 mm from the edge, (c) 3.5 mm from the edge and (d) 0.5 mm from the edge.

接合体金属側の中心から端部間における長手方向位置の残留応力分布 σ_x , σ_y を端部から 12.5 mm (中央), 6.5 mm, 3.5 mm, 0.5 mm の位置で測定してそれぞれ Fig. 4, 5 に示す。いずれの場合とも σ_x の分布にはろう材界面から 2 mm 前後の位置に引張残留応力ピークを持つ分布形状を示す点是不変変わらないが, 端部になるに従って全体の応力値が小さくなりピーク高さも小さくなった。すなわち接合による残留応力の影響は接合界面に平行方向の σ_x に関しては, 接合体中央部で最も大きい値を示し, 界面からより離れた位置まで接合に起因する残留応力が存在することが分かった。一方, σ_y に関しては, 中央から端部より 3.5 mm 程度の位置までは, 応力値は端部にゆくほど小さくなって行く。また, その場合の応力分布はろう材界面で圧縮残留応力であったものが界面より 2 mm 程度の位置で引張残留応力に逆転する分布を示した。しかし, 端部から 0.5 mm の場合は全く異なる挙動を示した。すなわちろう材界面ではほぼゼロの応力を示し, 界面から離れるに従って圧縮残留応力となり 3 mm 程度離れた位置でピークを持つ分布を示した。これは, FEM 等の応力解析⁹⁾で示されている端部での急峻な応力勾配に相当するものと思われる。

3.2 ろう層の塑性変形を利用した応力緩和

セラミックス/金属の熱膨張係数差により生じる残留応力を低下させるため, 厚いろう層を用いて接合することによってろう層部の弾塑性変形による応力緩和を試みた。直径 400 μm の W ワイヤを用いてろう層厚さを 400 μm に制御して

接合した接合体の中心線上の残留応力分布を Fig. 6 に示す。ここで, 図中の点線はろう層厚さ 100 μm の場合 (Fig. 2) の残留応力分布を比較として示す。接合体の接合界面に平行な方向の残留応力 σ_x は, ろう材との界面において, セラミックス側及び金属側の値がそれぞれ圧縮応力及び引張応力となる点はろう層厚さが 100 μm と薄い場合と同様であった。セラミックス側の σ_x の値はろう層厚さが薄い場合に比較して 30 MPa 程度引張応力が減少した。また金属側の σ_x の値はろう材との界面では 20 MPa 高い値を示したが, ピーク値は 20 MPa 低い値を示した。一方, 接合界面に垂直の方向の残留応力 σ_y の値は, セラミックス側でろう層厚さが薄い場合に比較して厚い場合 (400 μm) はろう材との界面において 50 MPa 程度減少した。また金属側では 130 MPa 程度とより大きく減少した。したがってこの場合金属側のろう材界面での応力値はほぼゼロとなっており, ろう層厚さが薄い場合に測定された圧縮応力ほとんどは認められない。しかしろう層厚さが薄い場合にろう材界面から 3 mm ほど離れた位置以降では圧縮応力から引張応力となる残留応力の逆転現象は両ろう層厚さの場合とも同様である。また 15 mm 程度離れた位置でも接合に起因する残留応力が存在し, 40 MPa 程度の引張応力を示した。

上述のろう層厚さ 400 μm の場合の接合体におけるろう材界面からセラミックス側, 金属側それぞれ 0.5 mm, 0.25 mm の距離での接合界面にそった残留応力分布を Fig. 7 に示す。ここで, 図中の点線はろう層厚さ 100 μm の場合 (Fig. 3) の残留応力分布を比較として示す。 σ_x の値はセラミックス側

Fig. 6 Relation between residual stresses σ_x , σ_y and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen brazed with 400 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K. Dotted lines show the data of Fig. 2.

Fig. 7 Relation between residual stresses σ_x , σ_y in parallel direction to the joint interface and distance from edges which were remote 0.5 mm from the joint interface in E-Sialon and 0.25 mm in SKS3. The specimen was brazed with 400 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K. Dotted lines show the data of Fig. 3.

ではろう層厚さが薄い場合と同様に接合体中央部にピークを持つ圧縮応力分布を示した。また金属側では引張応力の分布が両端では低い値を示すが、中央部ではピークを持たず、フラットな分布を示した。これに対して σ_y の値はセラミックス側ではろう層厚さが薄い場合に明確に認められた中央部及び両端部に引張応力のピークを持つ W 字形の分布を示さなかったが、金属側では残留応力がほとんど無い状態であるが W 字形を示した。すなわちろう材の塑性変形による応力緩和の効果が特徴的に現れた。

3.3 降温時の熱処理を用いた応力緩和

セラミックス/金属の熱膨張係数差により生じる残留応力を緩和するため、ろう付け降温時に熱処理を行うことにより応力緩和を試みた。W ワイヤを用いてろう層厚さを $100\ \mu\text{m}$ に制御して降温時に $873\ \text{K}$ で $3600\ \text{s}$ 間保持し、その後さらに $873\ \text{K}$ から $673\ \text{K}$ の温度で $36000\ \text{s}$ 間の熱処理を行った接合体の中心線上の残留応力分布を Fig. 8 に示す。ここで、比較のためにろう付け降温時に熱処理を行わなかった場合 (Fig. 2) の残留応力分布を図中に点線で示す。接合体の接合界面に平行な方向の残留応力 σ_x は、ろう材との界面において、セラミックス側及び金属側の値がそれぞれ圧縮応力及び引張応力となる点は熱処理を行わない場合 (Fig. 2) と同様であった。しかし、セラミックス側の σ_x の値は熱処理を行わない場合に比較して $50\ \text{MPa}$ 程度圧縮応力が減少した。また、

金属側では熱処理を行わない場合に存在したろう材との界面から $2\ \text{mm}$ 程度離れた位置に存在していたピークは確認されなくなり、ろう材界面での値が最も高い引張の残留応力を示し、熱処理を行わない場合のピークの値と比較すると $30\ \text{MPa}$ 程度低い値を示すが、ろう材界面での残留応力値はほぼ同等であった。一方接合界面に垂直の方向の残留応力 σ_y の値は、セラミックス側で熱処理無しの場合 (Fig. 2) に比較してろう材との界面において $120\ \text{MPa}$ 程度減少した。この値は金属側 σ_y の熱処理なしとありの場合を比較すると、最大圧縮残留応力ー最大引張残留応力の絶対値の和のそれぞれ値の差 $100\ \text{MPa}$ とよく一致している。このように接合体の残留応力はろう付け後の降温時の熱処理により応力緩和が可能であることがわかった。この測定結果は岡部ら¹⁰⁾が FEM により解析した降温速度と残留応力の関係で、 $673\ \text{K}$ 以上の温度域での降温速度が残留応力緩和に重要であるという結果とよく対応している。本測定結果より、それは接合界面に平行な方向よりも垂直な方向の残留応力がより緩和される値が大きいこと、及び金属側 σ_x の残留応力プロファイルが大きく変化することが判明した。

3.4 挿入金属を用いた応力緩和

セラミックス/金属の熱膨張係数差によって生じる残留応力を緩和するため、低熱膨張係数で曲げ強度の高い超硬合金、及び比較的低温度領域で低熱膨張係数を示すコバルトを挿

Fig. 8 Relation between residual stresses σ_x , σ_y and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen brazed with $100\ \mu\text{m}$ thick brazing metal layer for $300\ \text{s}$ at $1113\ \text{K}$. After brazing the specimen was hold for $3600\ \text{s}$ at $873\ \text{K}$ and cooled for $36000\ \text{s}$ from $873\ \text{K}$ to $673\ \text{K}$.

Fig. 9 Relation between residual stresses σ_x , σ_y and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen (E-Sialon/GA42/SKS3) brazed with 100 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K.

Fig. 10 Relation between residual stresses σ_x , σ_y and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen (E-Sialon/Kovar/SKS3) brazed with 100 μ m thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K.

入金属として接合を試みた。挿入金属を超硬合金 GA42 (500 μm) またはコバルト (200 μm) とし、W ワイヤを用いてろう層厚さ 100/100 μm で接合を行ったときの接合体 (E-Sialon-ろう層(100 μm)-GA42(500 μm) またはコバルト(200 μm)-ろう層(100 μm)-SKS3) の中心線上の残留応力分布をそれぞれ Fig. 9, 10 に示す。ここで、比較のために挿入金属を用いない場合 (Fig. 2) の残留応力分布をそれぞれの図中に点線で示す。超硬合金は、セラミックスに比較して曲げ強度が非常に高く (1500 MPa~4000 MPa) また、熱膨張係数もセラミックスに近い値を示すが、バインダーであるコバルトの含有量を変えることにより、それらの値をある程度コントロールすることが可能である。よって、超硬合金を挿入金属として用いた場合、その高い曲げ強度により金属側で熱膨張係数差によって生ずる残留応力のセラミックス側への伝達が軽減され、かつ傾斜的に熱膨張係数が減少するため、セラミックスとの熱膨張係数差の少ない接合が可能となるものと考えられる。Fig. 9 から明らかなようにセラミックス側の接合界面に平行方向の残留応力 σ_x は挿入金属を用いない場合 (Fig. 2) と比較すると変化は無いが、垂直方向の残留応力 σ_y はセラミックス側界面で 100 MPa 以上も応力が緩和された。また、金属側の σ_x は界面近傍の挿入金属を用いない場合に見られた急峻なピークがなだらかなピークと変化している。コバルト挿入に関しても基本的には超硬合金の場合と同様な応力分布を示すが、若干応力分布形状が異なる。これはろう材に挟まれたヤング率の異なる挿入金属の違いが現れたものと思われる。

3.5 残留応力と接合強度

高強度のセラミックス/金属の有効な接合を実現するためには接合後の降温時に両者の熱膨張係数差によって発生する残留応力を緩和することが重要である。その方法には、種々の応力緩和方法が考えられ、その効果は上述のように実際に残留応力を測定することによって、ある程度評価することが可能である。そこで本実験で作成した全ての接合試験片について 4 点曲げ試験を行って、4 点曲げ強度と上述の残留応力値に関してよく対応する値を用いてそれらの関係を Fig. 11 に示した。4 点曲げ強度の測定には Fig. 1 に示すような切り出し方による 4 本の試験片を用いたが、4 点曲げ強度には明確な切り出し位置依存性は確認できなかった。これは、接合体から試験片を切断により採取する場合、残留応力の再分配が起きると田中らが報告⁸⁾しており、本実験においても同様の残留応力の再分配が切り出した試験片に生じ、曲げ試験片の採取位置による残留応力の差異が少ないものとなっていると思われる。また、ここでプロットに用いた残留応力値として (a) ではセラミックス側の接合界面に垂直方向の接合体中心線上に現れる残留応力のピーク値をとったものであり、(b) では金属側の接合界面から 0.25 mm の位置で両端部 3 mm 程度を除いた測定点の接合界面に平行方向の残留応力の平均値をとったものである。(a) は残留応力のピーク値が大きい場合ほど 4 点曲げ強度値が低くなることを示している。このことは次のように考えることができる。すなわち曲げ試験により引張応力が負荷される方向と同じ方向の残留応力が存在する場合にはそれが破壊箇所での残留応力となるため、曲げ試験によって負荷された引張応力と試験片内に存在

(a) Residual peak stress value in E-Sialon side which was measured at the center line of brazed sample, σ_p .

(b) Residual average stress value in SKS3 side which was measured at the 0.25mm from the interface, σ_x .

Fig. 11 Relation between four-point bending strength and residual stress in E-Sialon side or SKS3 of all the specimen. The residual stress means (a) residual peak stress value in E-Sialon side which was measured at the center line of brazed sample, σ_p and (b) residual average stress value in SKS3 side which was measured at the 0.25 mm from the joint interface, σ_x .

していた残留応力が加算されて、見かけ上の測定強度値が低くなったものと理解することができる。したがって、残留応力値と曲げ強度値は良い相関を表していることがわかる。一方(b)は金属側での残留応力平均値が大きい場合ほど4点曲げ強度値が低くなることを示している。このことは、セラミックスと金属の熱膨張係数差から生じる残留応力値としては考えやすい方向の残留応力であるが、曲げ試験での応力負荷方向との関連が理解しにくく、かつ金属側は破壊箇所とはなっていない。しかし、その残留応力値は破壊を生じるセラミックス側に対応した残留応力の大きさを示しているため、曲げ負荷方向とは異なる方向であっても接合体の強度予測に大きく関連するものと思われる。また、ろう層厚さが100 μm より薄い時には、セラミックスと金属の固相接合の場合¹¹⁾によく見られる割れ(カップ状)が接合体のセラミックス側に入る。この割れの発生に寄与するのは、端部に生じる接合界面に垂直な方向の残留応力であり、伝搬は界面に平行な方向の残留応力に依存していると考えられ、その方向は主応力のベクトルとよく対応していると報告されている。したがって、破壊箇所のセラミックス側の亀裂伝搬に関与する接合界面に平行な方向の残留応力は、セラミックス側、金属側ともに接合強度に大きな影響を与えるものと考えられる。このように金属側の残留応力の測定によって接合体の強度値を直接評価できるならば、実際の製品での強度予測、強度保証が容易にかつ迅速に行えるようになり、重要なことである。

3.6 高強度接合体の高温強度

上述の残留応力緩和方法である降温時の熱処理(873 K : 3600 s, 863-473 K : 36000 s)や、挿入金属(GA42, Kovar)、及び導電性サイアロン接合面の HF 処理¹²⁾(TiN 粒子の HF/HNO₃/H₂O (1 : 1 : 1) 313 K 溶液による 60 s エッチング処理 : 密着強度向上)を適用して高強度の接合体¹³⁾を作製した。その接合体の4点曲げ強度の温度依存性について Fig. 12 に示す。常温では、セラミックス母材の 85 % の曲げ強度に相当する 560 MPa の4点曲げ強度を示した。この接合体の曲げ強度は高温になるほど低下した。この場合の破断は Fig. 13 に示すように 473 K までは、接合界面近傍のセラミックス母材でおこり、673 K 以上では、金属とろう材界面、あるいはコパールとろう材界面で起きた。ちなみに、この場合は破断位置を特定できるようにするために E-Sialon/ろう層(100 μm)/GA42(500 μm)/ろう層(100 μm)/コパール(200 μm)/ろう層(100 μm)/SKS3 接合体を用いて曲げ試験を行った。高温曲げ試験後の接合部のろう材の外観は、SEM 観察の結果、473 K までは常温と変化はないが、673 K では研削痕が無くなり、873 K では 5 μm 程度の盛り上がりが確認された。よって、673 K 以上の温度では、金属とろう材の密着強度の低下、及び金属側接合界面に発生する熱応力がむしろ接合強度の低下を招くことがわかった。このように、セラミックスとろう材界面において良好な密着強度が得られた金属/セラミックスの

Fig. 12 Temperature dependence of four-point bending strength of the strong specimen (E-Sialon/GA42/Kovar/SKS3) brazed with 100 μm thick brazing metal layer for 300 s at 1113 K. Before brazing the E-Sialon was etched by HF (TiN etching). After brazing the specimen was hold for 3600 s at 873 K and cooled for 36000 s from 873 K to 673 K.

(a) Testing temperature: 293K

(b) Testing temperature: 873K

Fig. 13 SEM images of joint surface region in the brazed joint specimen after four-point bending test at (a) 293 K or (b) 873 K. The images show the tension side joint surface in the specimens. The specimen is a brazed joint specimen of E-Sialon/GA42/Kovar/SKS3.

接合体において、適切な応力緩和が可能となった場合は、高温以外の場合にも金属とろう材の界面での密着強度、及び残留応力が問題となる場合もあることがわかる。その場合には、金属とろう材の密着強度の検討の他に、金属側の残留応力を十分把握することが重要になってくるとと思われる。セラミックス/金属接合体の強度を検討する場合は、どうしても接合界面、あるいはセラミックス側界面近傍の残留応力分布に関

心が多くなりがちであるが, 本実験で明らかにされたように金属側にも界面近傍 10 mm 程度の範囲まで数百 MPa 程度と比較的大きな接合に起因する引張残留応力が存在することから, 金属側表面のピーニング処理や接合界面近傍の金属側形状等の考慮が必要となる場合もあるものと思われる.

4. 結 論

高強度のセラミックス/金属接合体を作製することを目的に, 接合体のセラミックス側, 及び金属側の残留応力分布を測定し, ろう層厚さや挿入金属, 降温時の熱処理等の残留応力緩和効果, 高強度接合体の高温強度について検討した結果, 以下のことが明らかになった.

(1)接合に起因する金属側残留応力の影響は, 接合界面から 10 mm 程度まで数百 MPa と比較的大きな引張応力が存在することが明らかになった.

(2)ろう材の塑性変形による応力緩和は, セラミックス側の接合界面に垂直な方向の残留応力 σ_y に対する効果はあまり大きくないが, 金属側の σ_y に対する効果が大きくろう層厚さが 400 μm の場合はほぼゼロとなることが判明した.

(3)接合後の降温時の熱処理による応力緩和は, 接合界面に平行な方向よりも垂直な方向の残留応力がより緩和される値が大きいこと, 及び金属側 σ_x の残留応力プロファイルが大きく変化することが判明した.

(4)セラミックス/金属接合体の接合強度は, 接合体セラミックス側中心線上の界面に垂直方向の残留応力ピーク値, 及び金属側界面に平行な方向の残留応力の平均値を考慮することにより予測が可能であることが判明した.

(5)高強度のセラミックス/金属接合体の強度を評価するには, セラミックス側のろう材との密着強度や残留応力だけでなく, 金属側のろう材との密着強度や残留応力に関しても注意する必要がある.

参 考 文 献

- 1) Koichi Kojima and Sumio Kamiya : Ceramics for Automobiles, Bulletin of the Ceramic Society of Japan, 28-10, (1993), 1007-1021.
- 2) Fumio Nishiguchi : Fine Ceramic Applications for Automotive Parts, JSPE, 54-7, (1988), 1236-1239.
- 3) Yasuhiro Fukaya, Minoru Sueda, Takahiro Matsumoto, Toshihiro Kobayashi, Shigeyuki Shiraishi, Satoshi Hata, and Harushige Ohsawa : Fabrication of Si_3N_4 Vacuum Pump Rotor by bonding, Journal of the Japan Welding Society, 11-2 (1993), 341-347.
- 4) Mamoru Nakamura, Kouzou Kanayama, Wataru Kanematsu and Yukio Hirai : Electro-Discharge Machining of Ceramics (part 2), J. Japanese Ceramics Society, 96-9, (1988), 901-906.
- 5) Yutaka Kubo and Hisao Hara : Effect of Starting Powders on Some Properties of Electro-Conductive Sialon, Hitachi Metals Technical Review, 4, (1988), 57-62.
- 6) Tatsuya Matsue, Takao Hanabusa and Yasukazu Ikeuchi : X-Ray Study on Repeated Bending Loading Process of TiN and TiC Coated Materials, J. Soc. Mat. Sci., Japan, 45-10, (1996), 1119-1124.
- 7) Katsushi Saruki and Akira Yamada : Observation of Grinding Damage and Bending Strength of Ceramics, J. Soc. Mat. Sci., Japan 44-502, (1995), 927-932.
- 8) Shunichiro Tanaka : Measurement of Residual Stress Distribution around Si_3N_4 /Steel Joined Interface Using $\phi 0.1$ mm Collimated X-Ray Beam, Bulletin of the Japan Institute of Metals, 29-11, (1990), 924-930.
- 9) Masanori Kurita, Kiyohiro Yoneda, Jun Iijima and Akira Saitoh : Three-Dimensional Residual Stress Analysis for Silicon Nitride Brazed to Steel Plate, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol. 42, No. 477 (1993), 620-626.
- 10) Nagatoshi Okabe, Xia Zhu, Kouta Hirobe, and Masako Nakahashi : Estimation of Strength Reliability for Ceramic/Metal Jointing structure, J. Soc. Mat. Sci., Japan, Vol. 49, No. 4, (2000), 461-467.
- 11) You Chul, Tetsuya Yamamoto and Min Gang Yuan : Measures for Mechanical Problems with solid State Bonding of Ceramics and Metals, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 8-3, (1990), 314-319.
- 12) Mitsuhiro Kimura, Koichi Asari and Shoji Goto : Vacuum Brazing of Electrical Sialon and Metals, Journal of Japan Foundry Engineering Society, 70-12, (1998), 903-909.
- 13) Mitsuhiro Kimura, Koichi Asari and Yoshio Oga : Study on Bonding of Electrical Sialon-Steel Using Cemented Carbides, Preprints of the national meeting of J.W.S., 59-10, (1996), 168-169.