HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	窒化珪素セラミックス・金属接合体の熱サイクルに伴う疲労特性の変化
Author(s)	成田, 敏夫; 林, 重成; 秦, 昌平
Citation	日本金属学会誌, 60(9), 884-889 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.60.9_884
Issue Date	1996-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76573
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 60(9) 884.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第60巻 第9号(1996)884-889

窒化珪素セラミックス・金属接合体の熱サイクルに伴う疲労特性の変化†

成田敏夫　林　重成††　秦　昌平†††

北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 9 (1996), pp. 884-889

Change in Fatigue Properties of Silicon Nitride Ceramics and Metal Joints with Thermal Cycling

Toshio Narita, Shigenari Hayashi and Shohei Hata

Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Kita-Ku, Sapporo 060

Metals of Ni or Cu joined to Si_3N_4 ceramics with Ag- or Ni-brazing filler (Ag-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti) were thermally cycled in vacuum between room temperature and the temperatures of 573, 723 and 873 K, and then the surface distortion and fracture strength of the joints were measured using scanning acoustic microscopy and a four-point bending test.

In the case of the RT-573 K cycling there was little change in the joints, whereas Ni and Cu metals swelled at both of the RT-723 K and RT-873 K cycles and Ni swelling was much larger than that of Cu due to Ni plate sliding at the Ag-rich layer formed within the brazing filler. The fracture strength decreased significantly after the thermal-cyclings, because of the crack formation near the ceramic/filler interface.

In the case of the Si_3N_4/Ni joint the Ni metal shrank at the early stages of the thermal cycling and then it tended to swell with the crack formation near ceramic-filler interfaces. The integrity of ceramic/metal joints could be controlled by the mechanical properties of metal components at the elevated temperatures.

(Received January 8, 1996)

Keywords: *ceramic/metal joints, thermal cyclic behavior, silicon nitride ceramic, active alloy brazing filers, scanning acoustic microscopy, extrusion of metals, crack formation, degradation of the joints, fatigue property*

Ⅰ. 緒　　言

窒化珪素(Si_3N_4)セラミックスと金属の接合体[1]-[3]は自動車部品をはじめ多くの分野に使用されているが，セラミックスの耐熱性を有効に利用するためには，高温強度とともに耐熱サイクル性に優れた接合体の開発が望まれる．

接合体の高温強度は温度の上昇とともに増大し，極大値を示した後低下する[4]-[6]が，現在，この極大を示す温度をより高くする研究が耐熱性ろうの開発と関連して進められている．しかし，接合体の使用温度が高温になると必然的に問題になると予想される耐熱サイクル性については不明な点が多い．

著者ら[7]は，Ni-Cu-Tiろうで接合したSi_3N_4セラミックスとNi金属接合体の熱サイクル挙動について調査した．その結果，1073 Kと室温の間の熱サイクルを負荷すると，セラミックス/金属界面に微細なクラックが発生し，サイクル数の増加とともにクラックは合体・成長し，さらに，Ni金属は熱サイクル初期には収縮するが，クラックの形成に対応して膨張に転じることを示した．

竹内[8]はSi_3N_4セラミックスとSCM鋼との接合体に室温と673 Kの温度間の熱サイクルを負荷し，中間材として使用したNiがAgろう層部分から膨張する現象を報告している．

本研究では，活性金属ろう(Ag-Cu-TiおよびNi-Cu-Ti)で接合したSi_3N_4/Ni(またはCu)/Si_3N_4接合体の熱サイクル挙動について，熱サイクルによる接合体の破断強度の変化とNiおよびCuならびにろう材層の変形挙動，さらにはクラックの発生と伝播について検討した．これらの結果から，熱サイクル挙動から見た接合体の耐熱限界について考察した．

Ⅱ. 実 験 方 法

本実験ではガス圧焼結窒化珪素セラミックス(日本特殊陶業株式会社EC141)を使用した．セラミックスの物性とし

† 1992年10月日本金属学会秋期大会において発表
†† 北海道大学大学院生，現在：新日本製鐵㈱
††† 北海道大学大学院博士後期課程

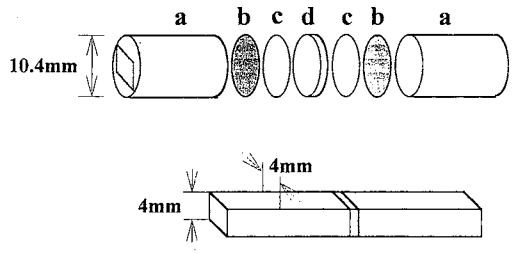

Fig. 1 Set-up of Si_3N_4/Ni (or Cu)/Si_3N_4 joints with a Ag-Cu-Ti or a Ni-Cu-Ti brazing filler and a size of the joint for thermal cyclic tests.
a: Si_3N_4, b: Ti foil, c: BAg-8 foil, d: Ni(Cu) plate

て，密度 3.22 Mg/m^3，曲げ破断強度 900 MPa(室温)，破壊靱性値 6.36 MPa/m$^{1/2}$，ヤング率 320 GPa，熱膨張係数 2.8 $\times 10^{-6}$である．

ろう材は，銀ろう箔(BAg-8, 100 μm)と Ti 箔(3 μm)を重ねた Ag-Cu-Ti ろうと Cu 箔(20 μm)-Ti 箔(3 μm)と Ni 金属の一部を使用した Ni-Cu-Ti ろうである．なお，論文中ではこれらろう材を Ag ろうまたは Ni ろうと表す．金属として厚さ約 1 mm の工業用純 Ni 板または Cu 板を使用した．

これらの試料はメタノール・ベンゼン溶液中で超音波洗浄・脱脂後，**Fig. 1** に示すように，セラミックス間に挟んで積層し，10^{-3} Pa の真空雰囲気で，Ag ろうでは 1123 K；1.2 ks, Ni ろうでは 1473 K；60 s の条件下で接合した．接合後，円柱試料から 4 mm 角柱に切断し，観察面を 3 μm のダイヤモンドペーストを用いて研磨した．

熱サイクル実験は，昇温と降温速度をそれぞれ 0.17 K/s とし，10^{-3} Pa の真空雰囲気下，加熱-保持時間を 873 K-3.6 ks, 873 K-14.4 ks, 723 K-14.4 ks, 573 K-14.4 ks の条件下で行った．

接合体の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)，光学顕微鏡と超音波顕微鏡(SAM)を用いて観察した．後述のように，SAM を使用すると，クラックの観察とともに表面の微小な変位を測定することができるので，所定の回数熱サイクルを負荷した後に Ni または Cu とろう材の表面変位を測定した．本実験で採用した最高11回の熱サイクル負荷後には，SAM の測定に加えて，SEM を用いて接合界面近傍の表面形態を観察し，エネルギ分散分析装置(EDAX)を用いて各元素を測定した．さらに，873 K-3.6 ks の熱サイクルを負荷した接合体については，試料表面を研磨し，ろう材層内部の組織観察と各元素の分布を測定した．

熱サイクルを負荷した接合体の強度は室温における 4 点曲げ試験で評価した．この試験のクロスヘッド速度は 8.3$\times 10^{-6}$ m/s，上部と下部スパンはそれぞれ10と 30 mm である．

Ⅲ．超音波顕微鏡による表面変位の測定

本研究では超音波顕微鏡(日立建機㈱：HSAM-1000S)を使用し，以下に述べる手法に基づいて表面変位を測定した[9]．

音響レンズを試料表面に対して相対的に移動(Z 軸方向)させると，レンズから試料表面に垂直に入・反射する音波と，ある臨界角度で入射し表面弾性波にモード変換して左右対称な位置でレンズに戻ってくる音波がある．したがって，レンズを Z 軸方向に移動しながら測定すると，直達波と表面弾性波が干渉した V-Z 曲線と呼ばれる特定の周期を持つ曲線が得られる．この Z 軸方向の移動に同期させながらレンズを試料表面に平行(X 軸方向)に移動させると，X-Z モード像が得られる．X-Z モード像において，最も明るく見える部分(主ピーク)は，音波の焦点が試料表面近傍にあるときに得られるので，この主ピーク位置を観察することにより表面変位を測定することができる[7]．本実験では，X-Z モード像の測定には周波数 400 MHz を使用した．表面変位の測定分解能は約 0.1 μm である．

Ⅳ．結果および考察

1. Ag ろうによる Si_3N_4 と Ni または Cu との接合

Fig. 2 は Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 接合体に 873 K-14.4 ks の熱サイクルを11回負荷した後の表面変位を超音波顕微鏡を用い

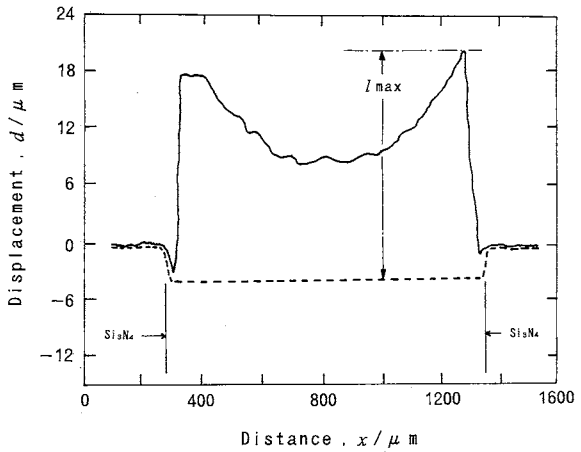

Fig. 2 Surface displacement of nickel joined to the ceramic with a Ag-Cu-Ti brazing filler after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.
A broken line is for the as-bonded joint.

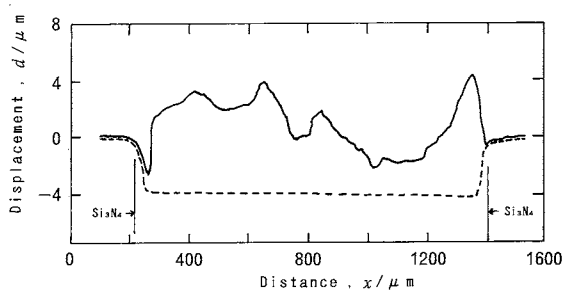

Fig. 3 Surface displacement of copper joined to the ceramic with a Ag-Cu-Ti brazing filler after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.
A broken line is for the as-bonded joint.

て測定した結果を，また，**Fig. 3** は Cu との接合体に対して同様にして得られた結果を示す．なお，熱サイクル負荷前の接合体では，いずれの接合体でも，バフ研磨による約 4 μm 程度のへこみが Ni および Cu 部分に見られる．

これらの結果から，接合体に熱サイクルを負荷すると金属部がセラミックス表面よりも外側に膨張していることがわかる．さらに，Ni と Cu を比較すると Cu の膨張量が少なく，Cu 層全体にわたって変形しているのに対して，Ni は中央部分よりもろう材層側でより大きく膨張しているのがわかる．

Fig. 4 は Ni または Cu 層の最大伸び(Fig. 2 参照)のサイクル数依存性を示す．なお，Figs. 2 と 3 に示した伸びは接合体の片側端面の測定値であるので，伸びは試料サイズ厚さの半分(2 mm)で除して規格化した値として定義した．

これより，保持温度 873 K では，熱サイクル数の増大とともに伸びは増大し，さらに，保持時間が短い(3.6 ks)ときは伸び続けるのに対して，長い(14.4 ks)ときは飽和する傾向が見られる．保持温度が 723 K の接合体では，伸びは熱サイクル数とともに増大する傾向があるものの，その値は 873 K でのそれに比較して小さく，さらに，保持温度が 573 K の接合体では，表面変位はほとんど観察されなかった．

Si_3N_4/Cu/Si_3N_4 接合体では，Cu 層の伸びは Ni のそれに比較して小さく，かつ熱サイクル条件による差異も少ない．

Fig. 5 は 873 K で観察した最大伸びの延べ保持時間(目的温度に保持している時間の積分値で，加熱・冷却時の時間は含まない)依存性を示す．これより，Ni と Cu いずれの場合にも，保持時間が 3.6 ks の接合体の方が，14.4 ks のそれよりも，伸びはより大きくなることがわかる．

これらの結果から，Ni と Cu は高温保持中と加熱・冷却過程のいずれでも膨張するが，前者の寄与は熱サイクル初期に大きく，熱サイクル数の増大とともに，加熱・冷却過程，すなわち，サイクル数の寄与が大きくなることが明らかとなった．

Fig. 6 は Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 接合体に 873 K-3.6 ks の熱サイクルを11回負荷した後の界面近傍の表面形態を示す．これより，ろう材と Ni との間に段差が観察される．

Fig. 7 は Fig. 6 に示した接合体表面を研磨して観察した組織を示す．なお，比較のために，接合したままの接合体の組織も，Fig. 7(A)に示している．これらの結果から，接合したままの組織には Ag-Cu 共晶組織および Ni との間に形成された Ni-Cu 拡散層と Ag の凝縮が見られる．このような Ag の濃化と Ni-Cu 拡散層の形成は，接合時間を長くするとより顕著に観察されるようになる．なお，Ni の一部はろう材(Ag-Cu-Ti)に溶解し，Ti との化合物を形成しているのが

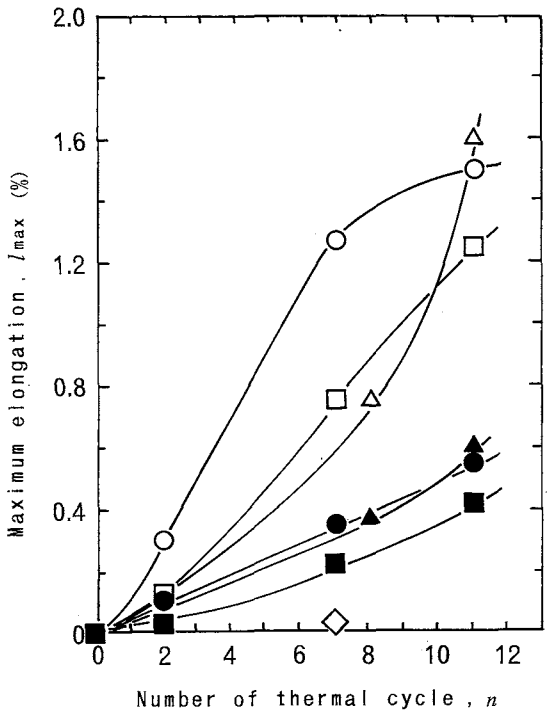

Fig. 4 Maximum elongation observed for the Ni or Cu plate joined to the ceramic with a Ag-Cu-Ti brazing filler and their changes with a number of the thermal cyclic tests. Thermal cyclic conditions are as follows.
For the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joint
○ : 873 K-14.4 ks, △ : 873 K-3.6 ks, □ : 723 K-14.4 ks, ◇ : 573 K-14.4 ks
For the Si_3N_4/Cu/Si_3N_4 joint
● : 873 K-14.4 ks, ▲ : 873 K-3.6 ks, ■ : 723 K-14.4 ks

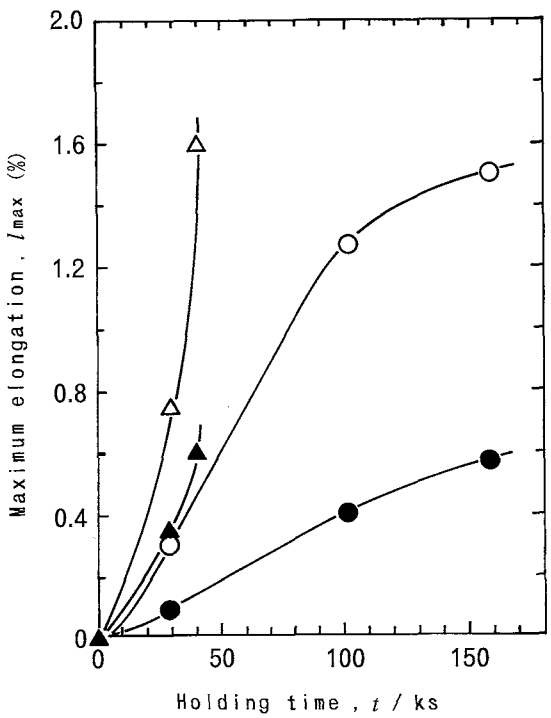

Fig. 5 Changes in maximum elongation of the Ni or Cu plate joined to the ceramics with total holding times. Thermal cyclic conditions are as follows.
For the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joints ○ : 873 K-14.4 ks, △ : 873 K-3.6 ks
For the Si_3N_4/Cu/Si_3N_4 joints ● : 873 K-14.4 ks, ▲ : 873 K-3.6 ks

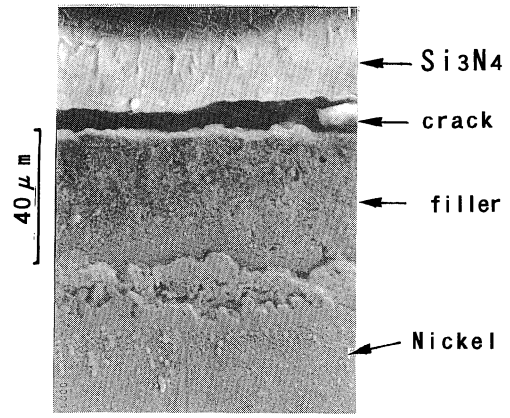

Fig. 6　Surface morphologies of the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joint with a Ag-Cu-Ti brazing filler after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.

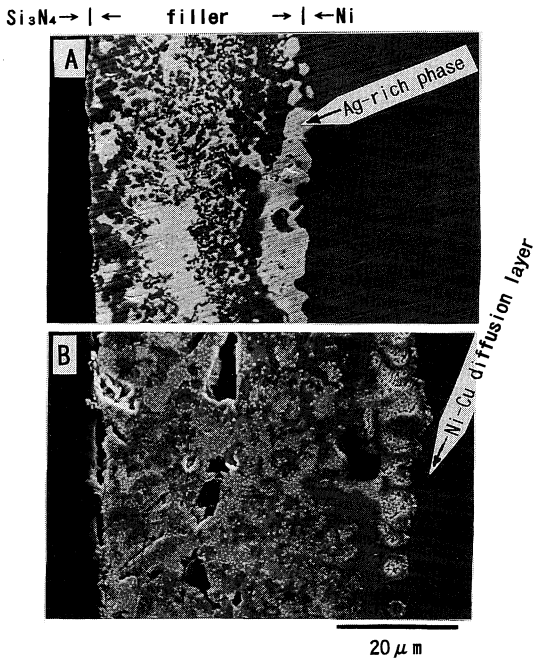

Fig. 7　Microstructures of the polished surfaces of the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joint with a Ag-Cu-Ti brazing filler. (A) is for the as-bonded joint and (B) is after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.

EPMA 分析から観察された．

一方，Fig. 7(B)に示すように，熱サイクルを負荷すると，ろう材層内に比較的大きな空隙が形成し，同時に，Ag 層内に小さな多数の空隙が形成しているのがわかる．比較的大きな空隙は，ろう材層が接合温度ではセラミックスと Ni に挟まれた薄い液層であるため，凝固時に，その体積収縮が束縛され，その結果として導入された隙間が熱サイクル中の塑性歪を緩和させるように変形し，顕在化したものと考えられる．さらに，小さな空隙には熱サイクル中の Cu, Ni, Ag の相互拡散によってもたらされるカーケンダールボイドも含まれていると予想される．

上述の表面および内部組織の観察結果から，界面に偏析した Ag 層または Cu-Ni 拡散層とろう材層との間で，せん断的変位が生じ，Ni が外側に膨張したことがわかる．さらに，ろう材とセラミックスの界面にはクラックが生成している．竹内[8]は Si_3N_4 セラミックスと SCM 鋼との接合体に室温と 673 K の熱サイクルを負荷し，中間材として使用した Ni がろう材層/Ni 界面で膨張する現象を認めている．この結果は，熱サイクル条件と接合体の構成が異なるため厳密な比較はできないが，本実験の結果と一致しているとみなしうる．なお，本実験で観察された，Ni が中央部分よりも界面付近でより大きく膨張する現象は，竹内の実験では薄い Ni(0.2 mm)板を使用したためと加熱温度が比較的低いために顕著には観察されなかったものと思われる．

Si_3N_4/Cu/Si_3N_4 接合体では，Cu 金属とろう材中の Cu が共通であるため，ろう材(Ag-Cu 共晶組織)と Cu の間には Ag 濃化層や拡散層は見られなかった．

したがって，熱サイクル時の Cu と Ni の変形挙動の違いは，ろう材層の組織と Ag 濃化層の形成の有無に起因し，Cu を使用した接合体では，ろう材層に局所的な相対すべりを生じさせる Ag 濃化層およびろう材/(Ni-Cu 拡散層)界面が形成されないため，ひずみは Cu 層全体に及んだものと考えられる．

2. Ni ろうによる Si_3N_4 と Ni の接合

Ni ろうで接合した Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 接合体に 873 K-3.6 ks の熱サイクルを11回負荷したときの Ni の表面形態と表面変位を **Figs. 8** と **9** に示す．ろう材中の Cu と Ni は全率固溶体を形成するため，Fig. 8(A)に示したように，ろう材層と Ni とは連続(固溶体)層を形成し，Ni がセラミックスと直接接合していると見なしうる．また，セラミックス/Ni 界面および Ni 層内の結晶粒界(Fig. 8(B))にクラックが形成されているのが明らかとなった．

Ni 層の表面変位は，Fig. 9 に示したように，Ni は界面近傍では膨張しているのに対して，Ni 層全体にわたっては収縮している．この界面近傍の Ni 膨張は，SAM による観察から，セラミックス/Ni 界面のセラミックス側にクラックが形成するのに対応して生じることが明らかとなった．このような Ni 層の収縮と界面近傍における膨張は，室温と 1073 K の熱サイクル試験[7]においても観察されている．

3. 破断強度

Ag ろうで接合した Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 接合体の破断強度は平均 280 MPa であった．この接合体に熱サイクルを11回負荷すると，573 K-14.4 ks の条件では強度の低下は観察されないのに対して，723 K-14.4 ks では 143 MPa, 873 K-14.4 ks では 160 MPa となり，接合体の強度はおよそ半分に低下した．これは，前述のように，熱サイクルを負荷した接合体ではセラミックスとろう材の界面にクラックが形成されている

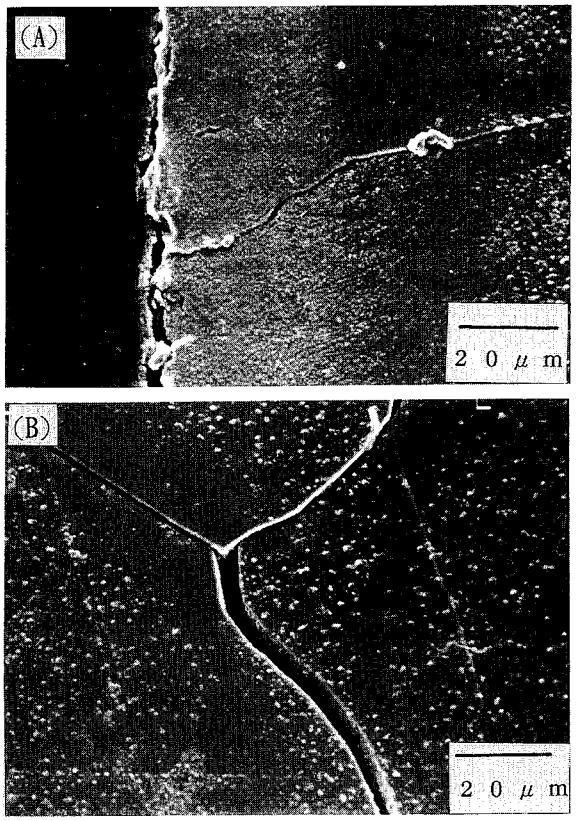

Fig. 8 Surface morphologies of the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joint with a Ni-Cu-Ti brazing filler after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.
A is in the vicinity of the ceramic/metal interface.
B is for the center of a Ni plate.

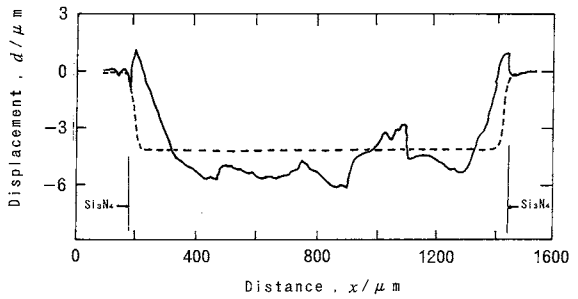

Fig. 9 Surface displacements of the Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 joint with a Ni-Cu-Ti brazing filler. A broken line is for the as-bonded joint and a solid line is after the 11th test of the 873 K-14.4 ks cycle.

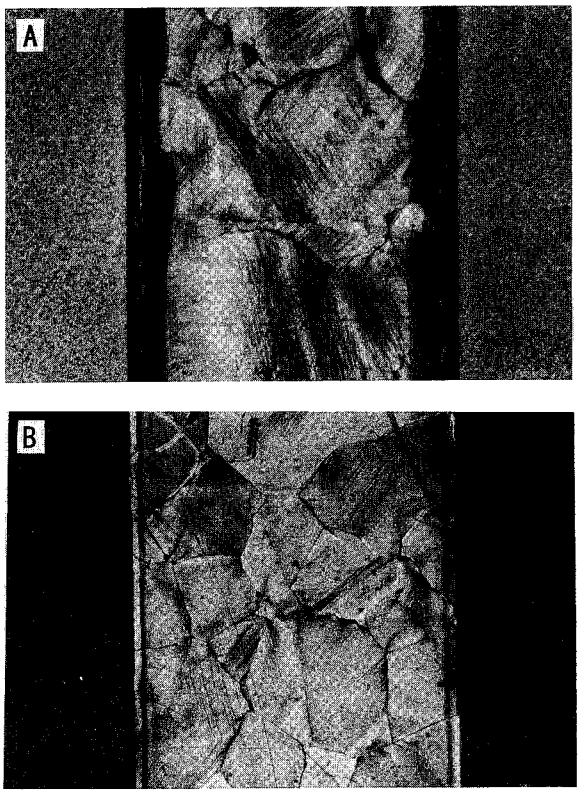

Fig. 10 Morphologies of metal surfaces joined to the ceramics with a Ag-Cu-Ti brazing filler after the 11th test of the 873 K-3.6 ks cycle.
A and B are for the joints with Cu and Ni plates, respectively.

ことに起因するものと考えられる．なお，本研究では，熱サイクルを負荷したままの状態で強度試験を行っているため，表面近傍の微細なクラック，ろう材とNi金属間の相対的変位などの影響を受けやすく，熱サイクル初期より強度低下が現れたものと予想される．

4. 耐熱サイクル性

Si_3N_4/Ni/Si_3N_4 接合体のNiの変形挙動は，ろう材に依存して，異なる結果となった．すなわち，Agろうによる接合では，熱サイクル初期からNi全体が膨張したのに対して，Niろうによる場合，局部的に収縮または膨張する現象が現れ，この膨張は界面にクラックが形成されるのに対応して生じる傾向が見られた．これは，Agろうでは，接合時に形成したAg濃化層またはろう材/Ni-Cu拡散層界面の高温強度が低いため，昇温過程において，Niの伸びを束縛できないために生じたものと考えられる．この考え方によると，そのようなAg濃化層とろう材/Cu界面を有しないCu板では，膨張量が小さいと予想され，さらに，Cuは比較的軟質材料であることから，変形がCu層全体に及んでいることが理解できる．

Fig. 10 に，Agろうで接合したNiまたはCuとの接合体に熱サイクルを11回負荷した後の金属層の表面組織を示す．これより，NiとCuいずれの場合にも，結晶粒内のすべりと粒界移動が明瞭に見られる．YehとHarriott[10]は95% Pb·Snろう材で接合したSi/2%Be·Cuに熱サイクルを負荷したときに，295～363 Kサイクルでは変化は認められないが，233～363 Kサイクルではろう材層にクラックが形成し，かつ変形することを報告している．武田と米田[11]はAgろうで作製したSi_3N_4/Cu/SUS304接合体の熱サイクル

試験(室温-573 K または室温-773 K)から，Cu は膨張する傾向にあるものの，ろう材部分の変形は軽微であること，さらに，セラミックス/ろう材界面にクラックが形成されることを認めている．

塑性変形は熱応力によって行われるが，特に，界面近傍の金属側に存在するせん断応力が支配的な要因であると考えられる．すなわち，室温では引張力であり，昇温時は圧縮力になった後減少し，降温時には再び引張力へと変化すると考えられる．したがって，高温での圧縮せん断力による粒界すべりと降温時の引張せん断力による粒内すべりによる非可逆的な塑性ヒステリシスをうけることが予想される．竹内[8]は熱サイクル過程で，高温領域において，Ag ろう層の降伏応力がNiよりも小さいため少しずつ塑性変形が蓄積したためであると推定している．しかし，これら変形に関する機構の詳細については，今後さらに詳細な検討が必要である．

これらの結果から，接合体の健全性を維持できる熱サイクルの限界温度は金属層が塑性変形を開始する温度であり，特に，最も軟化温度の低い金属層(相)に支配されると考えられる．

V. 結　　論

Ag-Cu-Ti または Ni-Cu-Ti ろうを用いて作成した Si_3N_4/Ni(Cu)/Si_3N_4 接合体に熱サイクルを負荷したときの金属とろう材の変形とクラックの形成を超音波顕微鏡を使用して観察し，さらに破断強度の変化について検討した．

(1) Ag ろうで作成した接合体では，保持温度が 723 K 以上で，Ni と Cu には膨張(伸び)が観察された．Ni ではろう材側で大きな伸びを示すのに対して，Cu では全体に凹凸のある伸びを示す．これは，Ni ではろう材との間に形成した Ag 濃化層とろう材/Ni 界面に塑性変形が集中したことによる．

(2) 熱サイクルによってクラックがセラミックスとろう材の界面近傍に形成し，強度はもとの値の半分程度に低下する．

(3) Ni ろうで作製した接合体では，Ni 層は局部的に収縮または膨張し，この膨張はクラックの形成に対応して発生し，界面近傍に見られる．

(4) 接合体の健全性を維持できる熱サイクルの限界は金属層が塑性変形を開始する温度である．

おわりに，本実験に使用した窒化珪素セラミックスを提供戴いた日本特殊陶業㈱および超音波画像の解析にご協力戴いた日立建機㈱ 石川　潔博士に感謝致します．

文　　献

(1) 菅沼克明，小泉光恵：セラミックス接着・接合技術，速見諒三編，シーエムシー，(1985), p. 140.
(2) 岩本信也，須賀唯知：セラミックス接合工学，日刊工業新聞社，(1990), 47.
(3) 伊藤正也：セラミック部品のエンジンへの応用，セラミックス部品のエンジンへの応用編集委員会編，内田老鶴圃，(1990), 395.
(4) 田中俊一郎：F. C. REPORT, **4**(1986), 13.
(5) 西本和俊：溶接学会誌，**57**(1988), 88.
(6) 見山克己，伊藤正也，成田敏夫：日本金属学会秋期大会講演概要，(1994), p. 365.
(7) T. Narita, T. Ishikawa and I. Ishikawa: Nondestr. Test. Eval., 8/9(1992), 709.
(8) 竹内久雄：金属，アグネ，(1993, 3), p. 137.
(9) 成田敏夫：表面技術，**41**(1990), 69.
(10) X. L. Yeh and L. R. Harriott: PRECISION ENGINEERING, **13**(1991), 170.
(11) 武田裕之，米田陽一郎：日本金属学会秋期大会講演概要，(1994), p. 374.