

## 研究論文

## 導電性セラミックス/金属接合体の残留応力測定

木村光彦,\* 浅利孝一,\* 後藤正治,\*\*  
麻生節夫,\*\* 大口健一\*\*

## Measurement of Residual Stress in the Electrical Ceramics/Metal Joint

Mitsuhiko KIMURA† Koichi ASARI† Shoji GOTO††  
Setsuo ASO†† and Kenichi OHGUCHI††

## Abstract

Electrical Sialon ceramics having some contents of TiN and SKS3 metal were joined with Ag-Cu-Ti active brazing metal layer having a thickness of 100  $\mu\text{m}$  or 400  $\mu\text{m}$  at a temperature of 1113K for 300s in a vacuum. The residual stresses on the brazed joint samples were measured in the ceramics side and the metal side by X-ray stress analysis. The linearity in  $2\theta - \sin^2\phi$  diagram was confirmed for X-ray diffraction from the grinded surfaces of metal and ceramics. The residual stresses in the ceramics and metal sides of brazed joint samples indicated the characteristic distributions each other. The residual stress over several hundred MPa was measured within about 10mm from the joint interface in the metal side of brazed joint sample. The 400  $\mu\text{m}$  thickness of the brazing metal layer was especially effective to relax the residual stress of  $\sigma_y$  in the ceramics side ( $\sigma_y$ : residual stress in vertical direction to the joint interface). And when the brazing metal layer thickness was 400  $\mu\text{m}$ , the residual stress  $\sigma_y$  in the metal side showed almost zero value due to the plastic deformation of the brazing metal layer.

**Key Words**: X-ray stress measurement, Residual stress,  $\sin^2\phi$  method, X-ray diffraction, Electrical Sialon, Vacuum brazing

## 1. 緒言

放電加工により複雑形状に容易に加工できる導電性セラミックスと金属の接合体の実用化が期待されている。セラミックス/金属接合体の強度的な信頼性を確保するためには、接合行程中の冷却時に発生する残留応力について把握することが非常に重要である。このような残留応力の測定は、X線応力測定法によることが多い。この場合、金属ではピーク強度が比較的高いので短時間で測定できることが多いが、導電性セラミックスの場合はピーク強度が著しく低いので、その測定に長時間を要する。したがって、導電性セラミックス/金属接合体を早急に実用化するためには、その信頼性評価に要する時間、すなわち接合体内の残留応力測定に要する時間を短縮化することが重要である。

そこで、本研究では、短時間で測定できる接合体金属側の残留応力による、導電性サイアロン<sup>1),2)</sup>と金属接合体の信頼性評価法を確立するための第一段階として、金属側の残留応力とセラミックス側の残留応力の分布について調査した。すなわち、

導電性サイアロンとSKS3合金工具鋼を、2種類のろう層厚さでTi入り銀ろうを用いて真空ろう付けし、その接合体の残留応力測定をセラミックスと金属のそれぞれで実施した。

## 2. 実験方法

## 2.1 接合試料

本実験で用いた試料は、それぞれ25×5×20mm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(株)HCN-40)、金属として合金工具鋼(SK3)であり、ろう材にはTi入り銀ろう(田中貴金属(株)70.5Ag27.5Cu2Ti)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300s行って使用した。

## 2.2 接合方法及び条件

真空中( $5.0 \times 10^{-2}$  Pa程度)で太さの異なるWワイヤーを(直径100, 400  $\mu\text{m}$ )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25×5mmの面で接合し、Figure 1に示す25×5×40mmの接合試験片を作製した。接合は1113K, 300sの条件で行い、その際のろう層厚さ(100, 400  $\mu\text{m}$ )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

$\sin^2\phi$ 法に基づくX線応力測定の方法は、以下の式で与えられる<sup>3)</sup>。

平成14年8月29日受付

\*秋田県工業技術センター 工業材料グループ

〒010-0623 秋田市新屋町字砂奴寄4-11

\*\*秋田大学工学資源学部 材料工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

† Akita Prefectural Industrial Technology Center, 4-11 aza Sanuki Araya-machi Akita city 010-1623 Akita prefecture Japan

†† Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho Akita City 010-8502 Akita prefecture Japan

Table 1 Condition of X-ray stress analysis.

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

\*(E: 250GPa,  $\nu$ : 0.19,  $2\theta_0$ : 127degree)<sup>4)</sup>

$$\sigma = K \cdot M \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \quad [\text{MPa/deg}] \quad (2)$$

$$M = \frac{\partial 2\theta_\phi}{\partial \sin^2 \phi} \quad [\text{deg}] \quad (3)$$

ただし、K は応力定数、M は  $2\theta$ - $\sin^2\phi$  線図の傾き、E は縦弾性係数、 $\nu$  はポアソン比、 $2\theta_0$  は試料面法線と回折面法線がなす角  $\phi$  における回折線ピーク位置の回折角である。すなわち、X 線測定される応力  $\sigma$  は、応力定数 K に  $2\theta$ - $\sin^2\phi$  線図の傾き M を乗じて得ることができる。

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、及び金属側を X 線応力測定法により行った。測定条件を Table 1 に、測定位置を Figure 1 に示す。接合界面に垂直方向の応力測定は並傾法により、また平行方向の応力測定は側傾法を用いて測定した。測定表面は  $R_a < 2\mu\text{m}$  の研削仕上げ加工面とした。金属側については、研削加工によって生じた残留応力は真空炉での高温ろう付けにより除去されるため、測定値をそのまま接合による残留応力とすることができる。一方セラミックス側については、研削加工による残留応力が真空炉ろう付けで除去されないため、接合による残留応力の影響が無い接合界面から 10mm 以上離れた位置での測定値を平均し、これを研削加工による残留応力値として差し引いた。その値は研削方向、及び試料により若干異なったが研削方向に平行な場合は -150MPa 前後、垂直な場合は -250MPa 前後の研削加工に起因する圧縮応力を示した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 $\sin^2\phi$ 線図の直線性

$\sin^2\phi$  法による応力測定では、対象材料に対して応力測定に

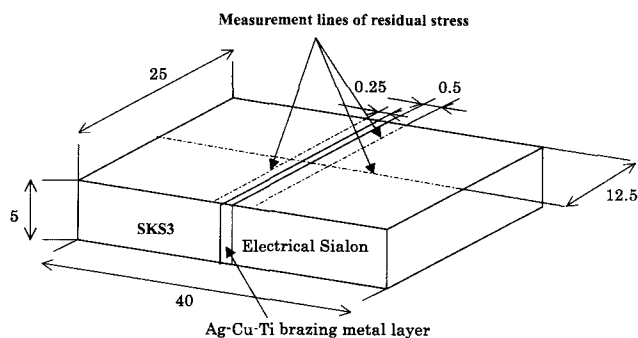


Figure 1 Schematic view of brazed joint sample with measurement line of residual stress.

適切な特性 X 線と回折格子面の組み合わせを選択し、同時に  $\sin^2\phi$  線図の直線性を確認し、 $\sin^2\phi$  法の適用の可否を判断する必要がある。測定面の特別な処理を行わずに残留応力の測定が可能であれば、実製品の測定の場合に有効であると考えられるため、本実験におけるセラミックス側の応力測定は、通常セラミックスの応力測定で行われているような研削等の加工に起因する応力の影響を少なくするためのラッピング等による研削面の除去を行わずに測定した。このような場合使用する X 線の種類と加工に起因する深さ方向の残留応力分布の関係により  $2\theta$ - $\sin^2\phi$  線図が非線形となる場合がある<sup>5)</sup>。よって実際に  $\sin^2\phi$  法が問題なく適用可能かどうかを特に注意して確認する必要がある。

本実験の接合体における X 線応力測定は、金属側、及びセラミックス側と 2 種類の材料に対して行う必要があった。そこで、同時測定を考慮して特性 X 線として CrK $\alpha$  線を選択した。また、回折ピークは、金属側では、X 線測定標準<sup>6)</sup>に推奨されているフェライト (211) 面を使用した。Figure 2 に金属側の X 線応力測定時の  $\sin^2\phi$  線図の一例を示す。良好な直線性を示しており、 $\sin^2\phi$  法の適用が問題なく可能であることを確認できた。Figure 3 に 15kW (50kV, 300mA) と高強度の CuK $\alpha$  線 ( $\lambda$ : 0.154056nm) を用いた測定による回折角  $2\theta$  をブラッグの式<sup>7)</sup>を用いて CrK $\alpha$  線 ( $\lambda$ : 0.228964nm) による測定値に換算した結果を示す。このように導電性サイアロンはサイアロンと粒径  $2\mu\text{m}$  程度の 40vol% TiN の混合物であるので、セラミックス側ではどちらかの回折ピークを用いることができ、測定される応力はそれぞれの相応力となり、厳密には真のマクロ応力とは異なることに注意する必要がある<sup>8)</sup>。しかし、本実験では接合界面から十分離れた位置での応力値を研削加工に起因する残留応力として差し引き接合による残留応力としたため、各相間での相応力の影響も同時に無くすことになるものと思われる。回折角度は TiN (311) 面に比較してサイアロン (212) 面、及び TiN (222) 面の方がより高角度であるため、格子ひずみの測定感度が高く測定に適していると考えられる。しかし、

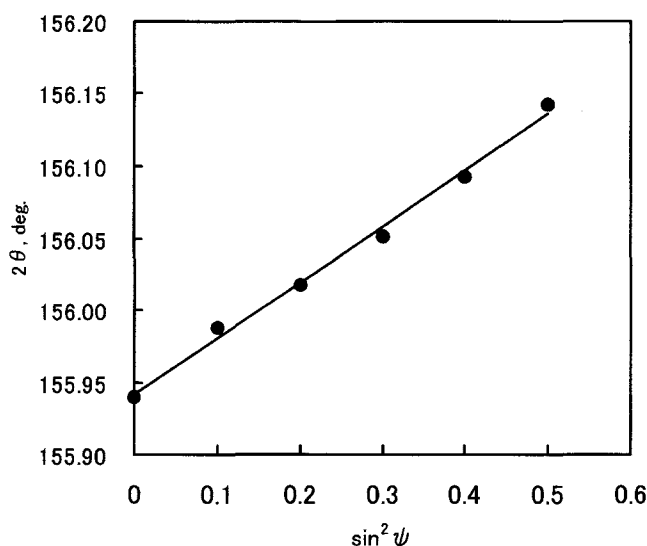


Figure 2  $2\theta$ - $\sin^2\phi$  diagram for (211) diffraction of  $\alpha$  Fe.

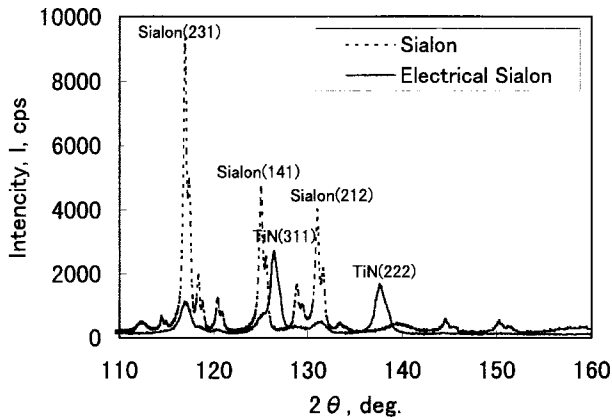


Figure 3 X-ray diffraction profile of Cr- $K_{\alpha}$  in Sialon and Electrical Sialon, which was converted from the intensity of Cu- $K_{\alpha}$ .

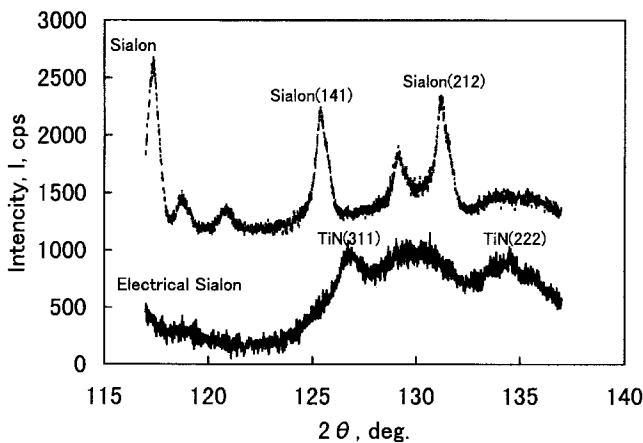


Figure 4 X-ray diffraction profile of Cr- $K_{\alpha}$  in Sialon and Electrical Sialon, which was measured by using PSPC detector.

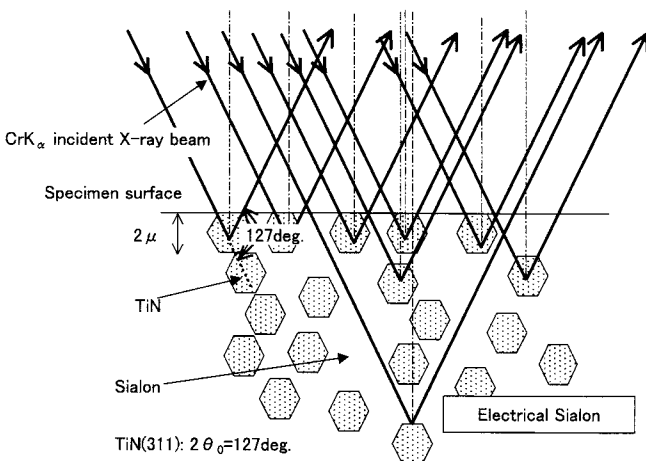


Figure 5 Schematic view of incident Cr- $K_{\alpha}$  X-ray beam in Electrical Sialon at the case of  $2\theta = 127$  degree and  $\phi = 0$ .

実際に導電性サイアロンをCr- $K_{\alpha}$ 線でコリメータを用いてPSPCにて測定した結果、Figure 4に示すようにサイアロンセラミックスの回折プロファイルにおいて明確に確認できるサイアロン(141)面、及びサイアロン(212)面のピークは極めて小さくなり、TiN(311)面が最もピークとバックグラウンドの強度比に優れ、多くの場合にばらつきも少なく測定可能であることが確認できたので本実験ではこの回折面を選択した。これはCr- $K_{\alpha}$ 線のサイアロンとTiNに対する有効X線侵入深さは、それぞれ11 $\mu$ m及び2 $\mu$ m程度と算出<sup>9)</sup>されるが、その混合物である導電性サイアロンへの入射X線はFigure 5に示すように、より表層のTiN粒子からの回折が大部分を占めること、及びサイアロンの回折ピークは表層のTiN粒子によりX線の侵入が遮られるため非常に強度が低くなるためと考えられる。また、より表層での測定値となることは、TiNと比較してX線侵入深さが深いサイアロンの回折ピークを用いるよりもセラミックスの研削加工に起因する深さ方向に20 $\mu$ m前後存在する<sup>9)</sup>残留応力勾配の影響が小さい測定が可能となっているものと思われる。TiN(311)の回折ピークは123~130度の範囲においてデータを採取し、そのピークデータに対してスムージング、バックグラウンド除去、 $K_{\alpha 2}$ 除去、及びLPA補正の処理を行い、0.8 $\mu$ m幅中点法によりピーク位置を決定した<sup>10)</sup>。Figure 6にセラミックス側のX線応力測定時の $\sin^2\phi$ 線図の一例を示す。金属側の場合と同様に直線性を示しており、 $\sin^2\phi$ 法の適用が可能であることが確認できた。ただし、金属側の場合に比較すると回折角度が低角度側となり、応力定数も大きくなるため、測定ばらつきは大きくなる。

### 3.2 接合体の残留応力分布

細いWワイヤーを用いてろう層厚さを100 $\mu$ m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Figure 7に示す。接合体の接合界面に平行な方向の残留応力 $\sigma_x$ 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り、その絶対値がかなりよく一致した。導電性サイアロンはTiNを40vol%添加することにより導電性

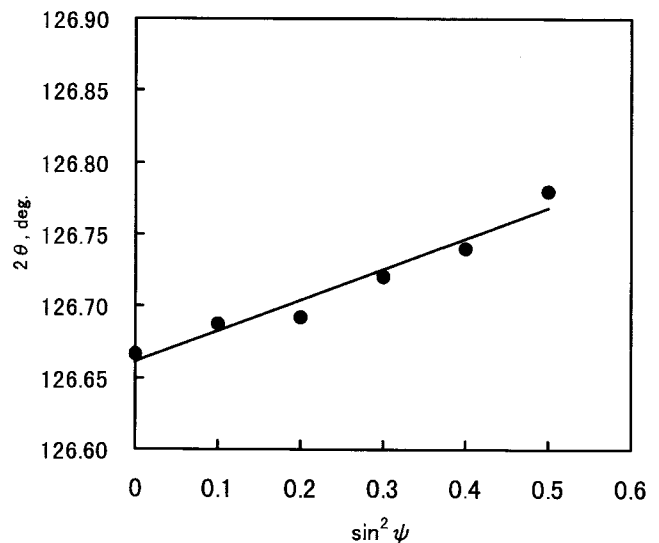


Figure 6  $2\theta - \sin^2\phi$  diagram for (311) diffraction of TiN.

を発生させているため、それらの混合物であり X 線の回折ピーク強度は通常の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は  $\phi 1.0\text{mm}$  のコリメータを用い、SKS 3 側の測定には  $\phi 0.5\text{mm}$  のコリメータを使用した。田中ら<sup>11)</sup> 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 線束を用いることが必要であると述べており、窒化珪素の接合界面の残留応力測定では  $0.2\text{mm}^2$  以下で応力値が飽和するとしている。その際、 $\phi 1.0\text{mm}$  のコリメータ径での測定値は  $\phi 0.3\text{mm}$  以下のコリメータ径に比較して界面の残留応力値はおおよそ  $150\text{MPa}$  程度過小に測定されている。よって、界面においてよく一致している  $\sigma_x$  や  $\sigma_y$  の絶対値よりもセラミックス側の応力値は幾分高いことが予測される。そこで、 $\phi 0.3\text{mm}$  のコリメータを使用して再度セラミックス側を測定した。本実験では、Figure 8 に示すように界面極近傍の  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  応力値は共に、大きなコリメータ径の場合の Figure 7 とそれほど大きく値は変わらなかった。しかし、 $\sigma_x$  では応力分布がより詳細に示され、界面から離れた位置に明確なピークの存在を確認できた。

Figure 7(c) に示すように金属側の応力値  $\sigma_x$  は接合界面から  $2\text{mm}$  前後の位置でピークを示していた。このように接合界面から離れた位置に応力ピークを持つことは、セラミックス側の場合と同様であり、栗田らの窒化珪素と鋼の接合の類似した形状の 3 次元 FEM 解析結果<sup>12)</sup> とよく対応する。

また、接合体における接合界面に平行な方向の残留応力  $\sigma_x$  はセラミックス側及び金属側それぞれ、界面から  $7\text{mm}$  前後及び  $10\text{mm}$  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  $\sigma_y$  分布と比較するとセラミックス側

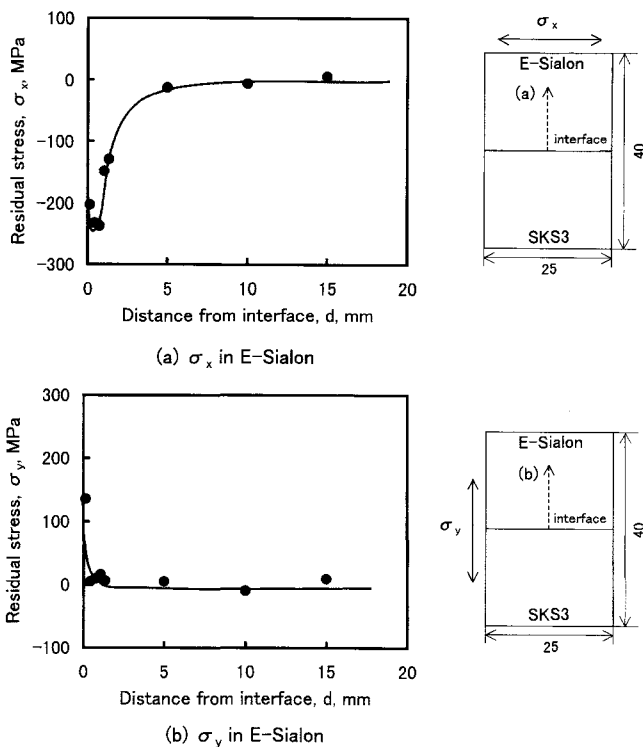


Figure 8 Relation between residual stress  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  and distance from joint interface in E-Sialon of the specimen brazed with  $100\ \mu\text{m}$  thick brazing metal layer for 300s at  $1113\text{K}$ . The residual stresses were measured by using  $\phi 0.3\text{mm}$  collimator.

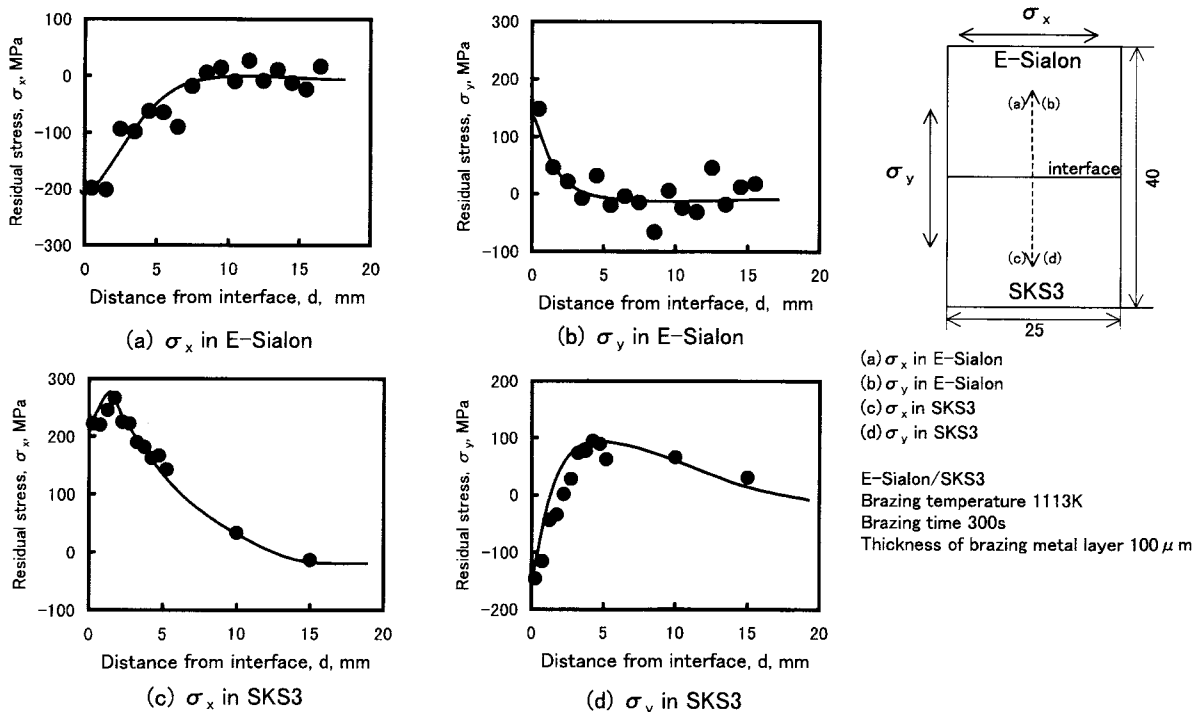


Figure 7 Relation between residual stress and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of specimen brazed with  $100\ \mu\text{m}$  thick brazing metal layer for 300s at  $1113\text{K}$ .  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  show residual stresses in parallel direction and vertical direction to the joint interface, respectively.

では5mm程度で急激に影響が小さくなるのに対し、金属側では同等以上の距離まで影響が確認された。接合体の接合界面に垂直の方向の残留応力 $\sigma_y$ はろう材との界面において、その値の絶対値は $\sigma_x$ の場合と同様によく一致した。 $\sigma_x$ にはセラミックス側及び金属側ともにそれぞれ圧縮応力、引張応力が逆転する変化は認められなかった。しかし、 $\sigma_y$ はセラミックス側では同様に逆転は無かったが、金属側では界面から2mm程度の位置で逆転を示した。この位置は、金属側の $\sigma_x$ のピークを示す位置と一致している。この応力の逆転は、栗田らの窒化珪素と鋼の接合の類似した形状の3次元FEM解析結果<sup>12)</sup>でも示されており、接合体の熱膨張係数差から生ずる曲げ変形の影響によるものと考えられる。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0.5mm、0.25mmの距離の接合界面に平行な方向における残留応力分布をFigure 9に示す。 $\sigma_x$ 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 $\sigma_y$ 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、金属側では中央部に圧縮応力のピークを持つ分布を示した。

### 3.3 ろう層厚さの違いによる残留応力の比較

太いWワイヤーを用いてろう層厚さを400 $\mu\text{m}$ に制御して接合した接合体の中心線状の残留応力分布をFigure 10に示す。接合体の接合界面に平行な方向の残留応力 $\sigma_x$ 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 $\mu\text{m}$ と薄い場合

と同様であった。セラミックス側の $\sigma_x$ の値はろう層厚さが薄い場合に比較して30MPa程度引張応力が減少し、金属側の $\sigma_x$ の値はろう材との界面では400 $\mu\text{m}$ と厚い場合は20MPaほど高い値を示したが、ピーク値は20MPaほど減少した。一方接合界面に垂直の方向の残留応力 $\sigma_y$ 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ろう材との界面において50MPa程度減少し、金属側では130MPa程度とより大きく減少した。この場合金属側のろう材界面の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はほとんど認められず、ろう層厚さが薄い場合のろう材界面から3mmほど離れた位置から引張応力となる残留応力分布と同様であるが、15mm程度離れた位置でも接合に起因する残留応力が存在し、40MPa程度の引張応力を示した。

上述のろう層厚さ400 $\mu\text{m}$ の場合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0.5mm、0.25mmの距離の接合界面に平行な方向における残留応力分布をFigure 11に示す。 $\sigma_x$ の値はセラミックス側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が、金属側では引張応力の分布が両端では低い値を示すものの、中央部ではピークを持たず、フラットな分布を示した。一方 $\sigma_y$ 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、金属側では残留応力がほとんど無い状態を示し、ろう材の弾塑性変形による応力緩和の効果が特徴的に現れた。

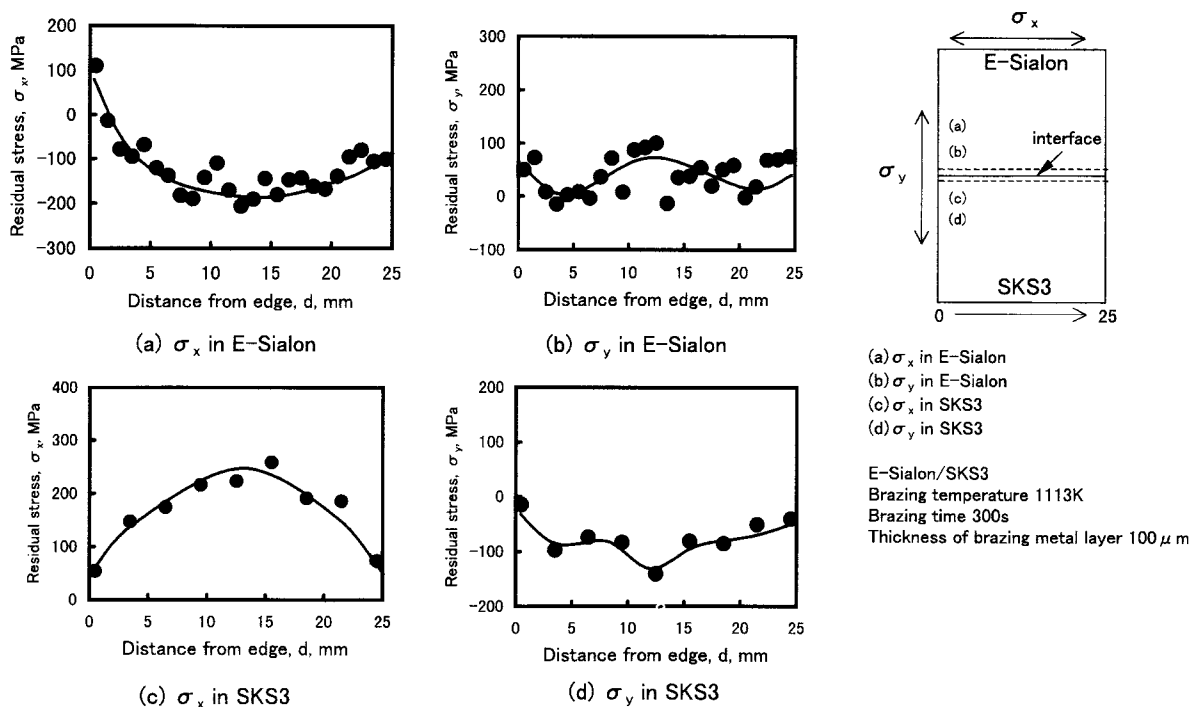


Figure 9 Relation between residual stresses  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  in parallel direction to the joint interface and distance from the edges which were remote 0.5mm from the joint interface in E-Sialon and 0.25mm in SKS3. The specimen was brazed with 100 $\mu\text{m}$  thick brazing metal layer for 300s at 1113K.

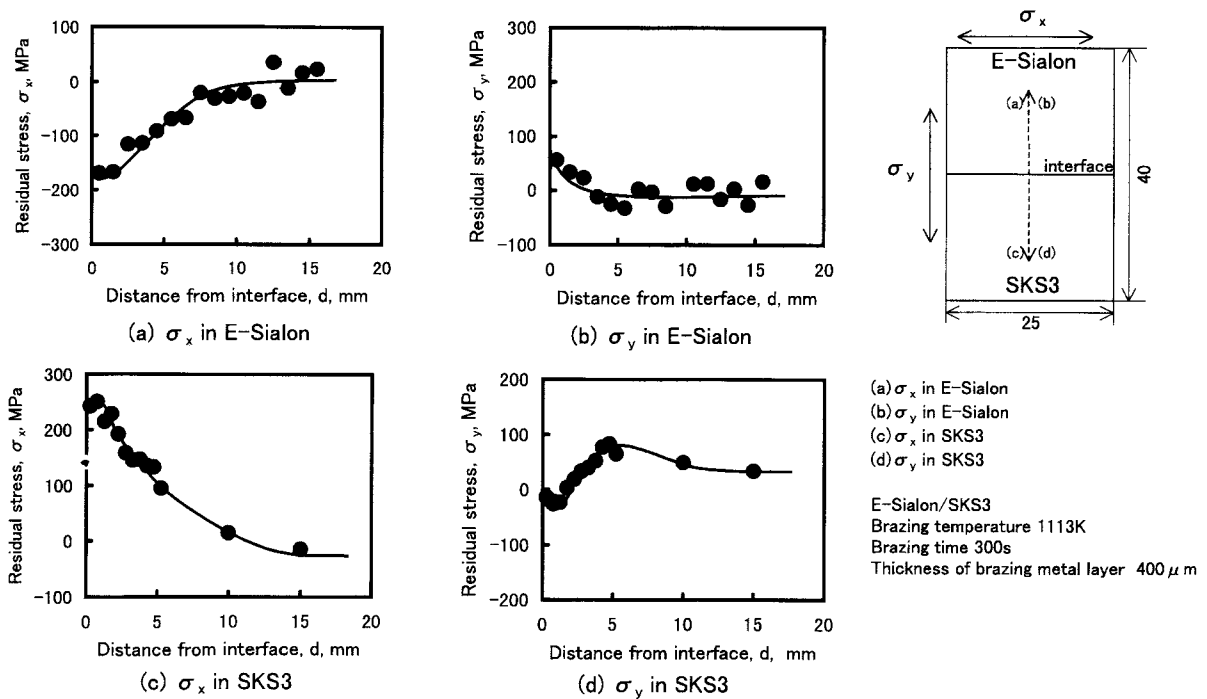


Figure 10 Relation between residual stress  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  and distance from joint interface in E-Sialon and SKS3 of the specimen brazed with  $400\mu\text{m}$  thick brazing metal layer for 300s at 1113K.

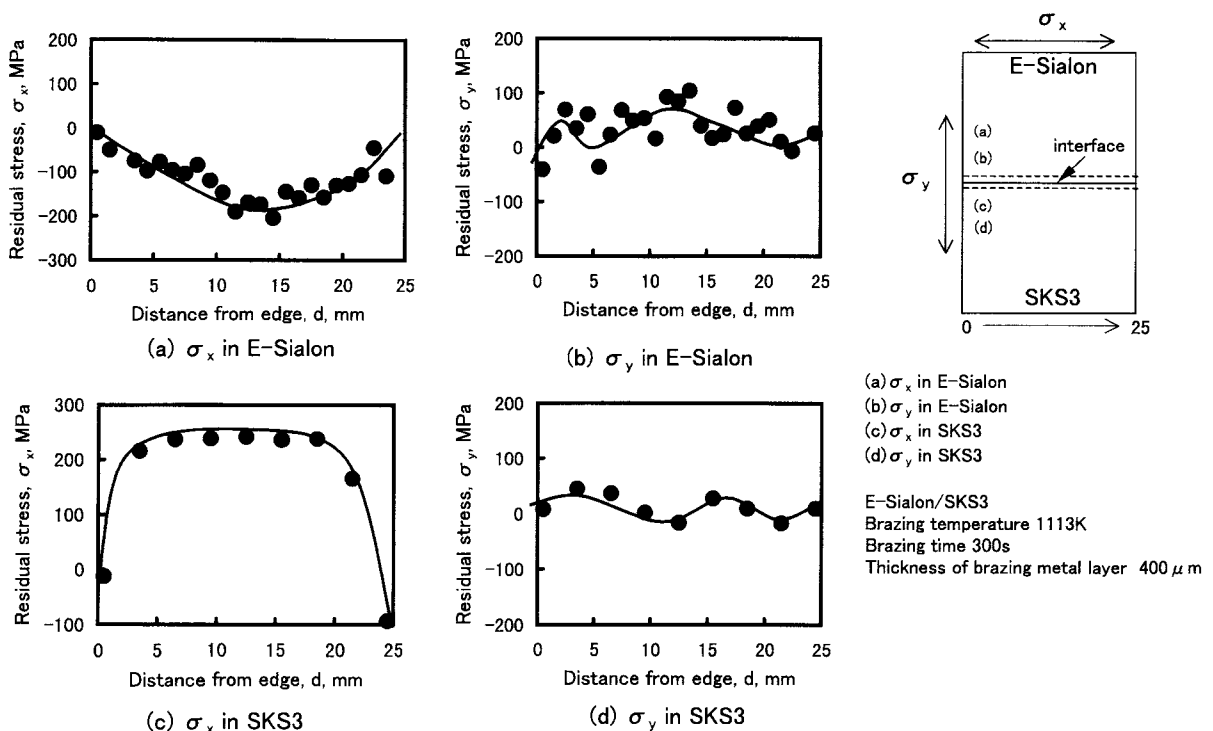


Figure 11 Relation between residual stresses  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  in parallel direction to the joint interface and distance from edges which were remote 0.5mm in E-Sialon and 0.25mm in SKS3. The specimen was brazed with  $400\mu\text{m}$  thick brazing metal layer for 300s at 1113K.

#### 4. 結論

導電性セラミックス/金属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, 以下のことが明らかになった。

- (1) 接合体の研削加工面の表面処理を行わずに  $\sin^2\phi$  法による X 線応力測定が可能であることを確認した。
- (2) セラミックス側, 及び金属側ともに界面に垂直方向の残留応力  $\sigma_y$  よりも, 平行方向の残留応力  $\sigma_x$  の方が, 接合界面から離れた位置まで大きな値を示す。
- (3) ろう層厚さ  $100\mu\text{m}$  と  $400\mu\text{m}$  のろう材による接合体の残留応力を比較すると,  $400\mu\text{m}$  の方が小さい。
- (4) ろう層厚さの違いによる残留応力の差は, セラミックス側, 金属側ともに界面に対し垂直方向の方が大きい。

#### 参考文献

- 1) Nakamura Mamoru, Kanayama Kouzou, Kanematsu Wataru and Hirai Yukio (1988): "Electro-Discharge Machining of Ceramics (part 2)", J. Jap. Ceram. Soc., 96-9, P901-906.
- 2) Kubo Yutaka and Hara Hisao (1988): "Effect of Starting Powders on Some Properties of Electro-Conductive Sialon", Hitachi Met. Tech. Revi., 4, P57-62.
- 3) Committee on X-ray Study of Mechanical Behavior of Materials (2002): "Standard for X-ray Stress Measurement (2002) = Iron and Steel =", J. Soc. Mat. Sci. Jap. P5-7.
- 4) Matsue Tatsuya, Hanabusa Takao and Ikeuchi Yasukazu (1996): "X-Ray Study on Repeated Bending Loading Process of TiN and TiC Coated Materials", J. Soc. Mat. Sci. Jap., 45-10, P1119-1124.
- 5) Committee on X-ray Study of Mechanical Behavior of Materials (2000): "Standard for X-ray Stress Measurement = Ceramics =", J. Soc. Mat. Sci. Jap. P52-53.
- 6) Committee on X-ray Study of Mechanical Behavior of Materials (2002): "Standard for X-ray Stress Measurement (2002) = Iron and Steel =", J. Soc. Mat. Sci. Jap. P17-18.
- 7) Goto Toru and Ohya Shin-ichi (1998): "II: The Fundamental Principles and Techniques of X-Ray Stress Measurement", J. Soc. Mat. Sci. Jap. 47-11, P1188-1194.8) Tanaka Keisuke and Akiniwa Yoshiaki (1998): "II: MicroStress and Macrostress", J. Soc. Mat. Sci. Jap. 47-12, P1301-1307.
- 9) Kishimoto Hidehiro, Ueno Akira Kawamoto Hiroshi and Kondou Shinji (1987): "X-Ray Residual Stress Measurement of Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", J. Soc. Mat. Sci. Jap. 36-407, P810-816.
- 10) Committee on X-ray Study of Mechanical Behavior of Materials (2002): "Standard for X-ray Stress Measurement (2002) = Iron and Steel =", J. Soc. Mat. Sci. Jap. P39-41.
- 11) Tanaka Shunichiro (1990): "Measurement of Residual Stress Distribution around Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Steel Joined Interface Using  $\phi 0.1\text{mm}$  Collimated X-Ray Beam", Bull. Jap. Inst. Met., 29-11, P924-930.
- 12) Kurita Masanori, Yoneda Kiyohiro, Iijima Jun and Saitoh Akira (1993): "Three-Dimensional Residual Stress Analysis for Silicon Nitride Brazed to Steel Plate", J. Soc. Mat. Sci. Jap., 42, 477, P620-626.