

# セラミックス( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )と鉄基金属(Ni-Cr-Mo Steel) の固相拡散接合

森 慎之助・梅 本 実\*・岡 根 功\*

(愛媛大学教育学部技術研究室)

(平成6年4月28日受理)

## Solid State Diffusion Bonding of $\text{Si}_3\text{N}_4$ to Ni-Cr-Mo Steel

Shinnosuke MORI, Minoru UMEMOTO and Isao OKANE

*Department of Techonlogy, Faculty of Education,*

*Ehime University, Bunkyo-cho, Matsuyama 790*

(Received April 28, 1994)

This paper is a fundamental study for bonding of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to Ni-Cr-Mo Steel with using several different insert-metals. The cracks in ceramics close to the interface, the defects at the bonding interface and the mechanism of their occurrence have been investigated.

The results are summerized as follows:

- (1) When thickness of Ni insert metal reaches a certain critical value, cracks in ceramics are restrained.
- (2) The crack occured by decohesion at the edge of ceramics-insert metal interface still remains.
- (3) The layer involving microvoids at the ceramics-Ni interface exist. The thickness of layer depends on the bonding time, but not on the bonding pressure.

## 1. 緒 言

セラミックスは金属に比べて高温で高い強度を示し耐食性、耐摩耗性に優れているので新し

---

\*豊橋技術科学大学

(Department of Production System Engineering, Toyogashi University of Technology, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi 440)

い素材としてその利用が期待されている。しかし、セラミックスは一般にぜい性であるため、その使用にあつてはじん性に富む金属材料との複合部材とすることが有効であると考えられる。その複合化の方法として固相接合法が中心となっている。

セラミックスと金属の固相接合においては、両者の熱膨張係数差によって接合界面周辺に熱応力が生じ、それがセラミックス内での割れを引き起こす。良好な接合体を得るには高い強度を持つセラミックス/金属接合面をつくること、およびセラミックスと金属の熱膨張差から生ずる熱応力を緩和させることが重要である<sup>(1)(2)</sup>。金属の熱膨張係数がセラミックスのそれより一般に大きいのは、原子の結合の本質に由来するものであるため<sup>(3)</sup>に、これに対する対応は容易ではない。

本研究では高温構造用材料として注目されている窒化ケイ素と構造用鋼の固相拡散接合を行い、インサート材と接合強度の関係について検討した。

## 2. 実験材料および実験方法

セラミックスは、常圧焼結  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\phi 19 \times 5$  mm) を使用した。金属には構造用鋼 SNCM 439 ( $\phi 12 \times 5$  mm) を使用した。インサート材は低熱膨張金属としてモリブデン: Mo およびコバルト: Ko, 軟質金属としてニッケル: Ni を使用した。接合金属およびインサート材は、それぞれ直径12 mm の棒状のものから、所定の厚さに切り出し、エメリー紙で1500番まで研磨を行い、その後、アセトン中で超音波洗浄を行い使用した。Ni については、厚さ50  $\mu\text{m}$  の箔も使用した。セラミックスはトリクレン中で超音波洗浄を行い実験に供した。接合材料およびインサート材の機械的特性を表1に示す。

表1 各材料の機械的特性

		熱膨張係数 $\times 10^{-6}(/\text{k})$	ヤング率 (GPa)	ポアソン比	降伏応力 (MPa)
鋼 材	SNCM	5.4	206	0.29	470
	Ni	13.3	196	0.31	167
インサート材	Ko	5.8	137	0.30	412
	Mo	5.1	323	0.32	676
セラミックス	$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.2	274	0.25	—

接合実験には、高周波加熱式真空ホットプレスを用いた。材料を金属/インサート材/セラミックスの順序で重ね、カーボンで作製した治具に設置した。接合条件は真空中 ( $3 \times 10^{-4}$  Pa以下)、接合温度1423K、接合時間1.8ks, 3.6ksおよび7.2ks、接合圧力4.2MPa, 10.9MPa および19.3MPa である。接合後、接合体における接合強度を調べるために、せん断治具を作製し、引張せん断試験を行った。引張速度は0.5 mm/min である。

セラミックス/インサート材接合界面は接合体断面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 低熱膨張金属をインサート材として接合した場合

インサート材としてコバルトおよびモリブデンを単層で用いて接合を行った。モリブデンを単層で使用したものは接合が不可能であった。これはモリブデンのヤング率および硬度が高いためセラミックスとの直接接合が不可能であったと思われる。コバルトについては接合体が得られたが、その接合強度は平均で30MPaと低いものであった。その原因を明らかにするためにセラミックス/インサート材界面近傍におけるコバルト組織観察を行った。その結果を図1に示す。図より結晶粒がセラミックス界面に近づくにつれて、小さくなっている様子がわかる。これは、接合が高周波加熱で行われるため、金属とセラミックスの間で温度勾配が生じたものと思われる。しかし、セラミックスにコバルトが接合されていない箇所の結晶粒は、上述のような傾向はみられなかった。そこで、接合界面近傍におけるコバルトのビッカース硬度測定を行った。その結果を図2に示す。図より界面ごく近傍は、非常に硬くなっていることがわかる。これより結晶粒の変化は、ある元素の拡散により起こったと思われる。この結晶粒の変化は、SNCM 鋼と接合されているコバルト側の界面近傍でも起こっている。

低熱膨張金属を単層でインサート材として接合した場合、モリブデンのようなヤング率および硬度が高い材料はセラミックスとの直接接合が不可能であり、コバルトのように硬度は高いがヤング率の低い材料はセラミックスとの接合が可能であった。しかし、コバルト硬度が高いためセラミックス表面に完全に密着せず、低い接合強度しか得られなかったと思われる。そこで、軟質金属であるニッケルをインサート材としてセラミックスとの接合を試みた。



(a) コバルトがセラミックスと接合された界面



(b) コバルトがセラミックスと接合されなかった界面

図1 コバルト/セラミックス界面近傍における組織図

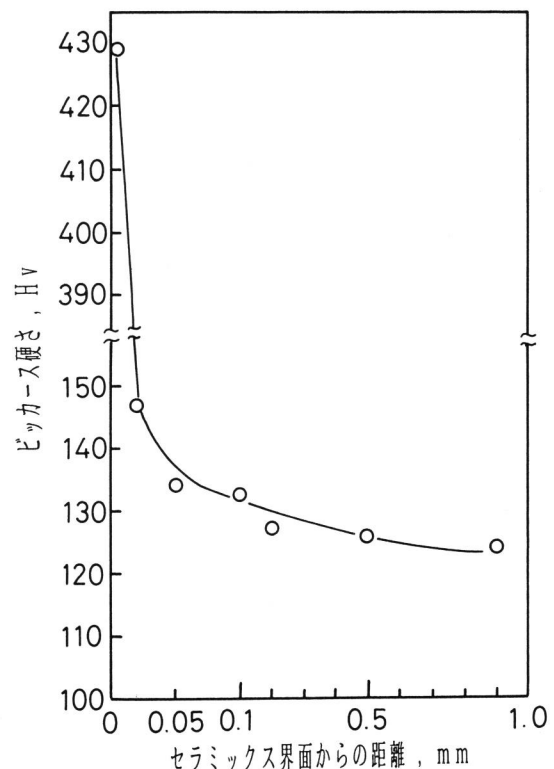


図2 コバルト/セラミックス界面近傍のビッカース硬度

### 3-2 軟質金属をインサート材として接合した場合

ニッケルをインサート材として接合実験を行う場合のインサート材の組合せを、図3に示すような3種類とした。以下これらを(I)、(II)および(III)型とした。

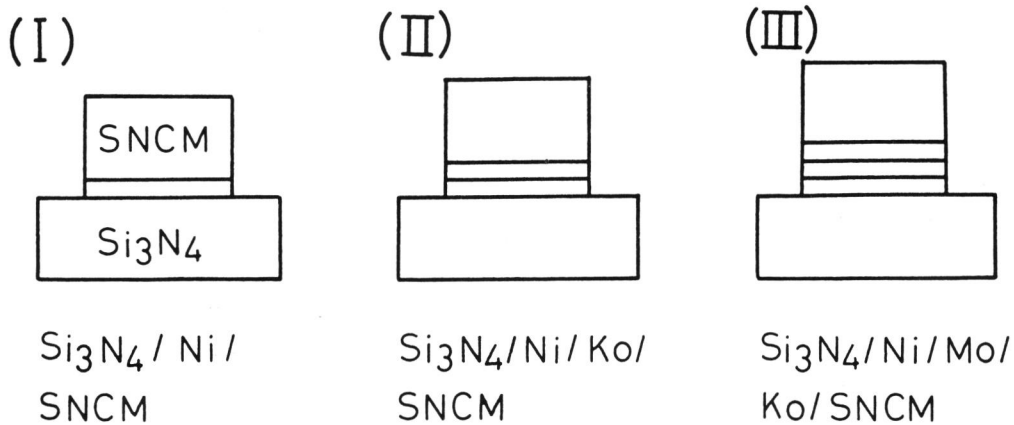


図3 インサート材の組合わせ

(I)型の接合後の試料断面を観察した結果、セラミックス内に熱応力に起因するき裂が発生しているのが認められた。図4にセラミックス内で観察されたき裂の一例を示す。これらのき裂は、一般に図にもみられるように試料表面近くのセラミックス/インサート材界面ではなく離部分と連なっている。このことから本接合体でのき裂発生進展経路としては、試料表面からセラミックス/インサート材界面にはく離がおこり、それがある程度試料内部にまで進展した後セラミックス内へのき裂として進展していったものと考えられる。一般に軟質金属インサート材は、接合内での熱応力を緩和する作用を有することが知られている。そこで、ニッケルインサート材の厚さを種々変化させることによる接合体セラミックス中のき裂発生の有無(発生した場合にはその長さ)を調べた。図5は本研究で用いた3種類の組合せインサート材を使用したときのセラミックス内き裂長さのニッケル厚さによる変化をまとめて示したものである。3種類のインサート材ともにニッケル厚さの増加とともにセラミックス内き裂長さは直接的に減少していくのがわかる。また、直線の傾きはインサート材の種類に依存し、き裂が発

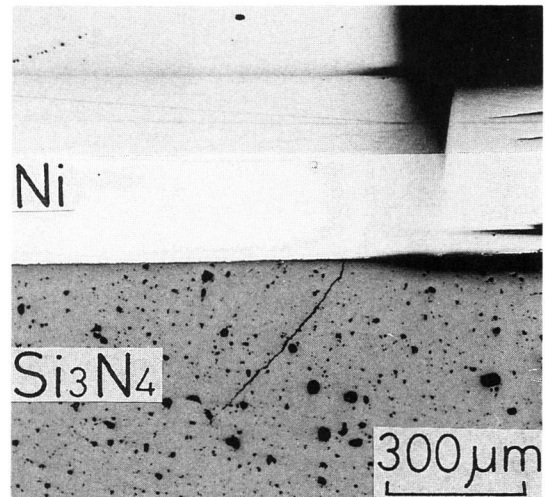


図4 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>内のき裂

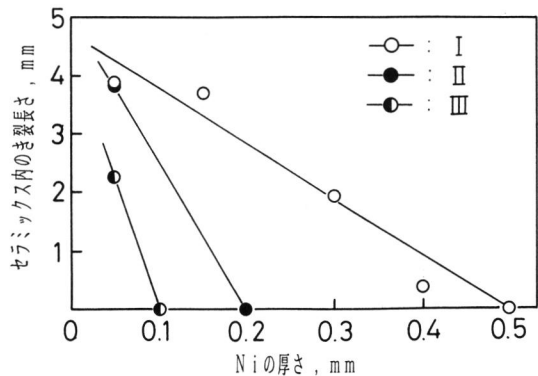


図5 セラミックス内き裂長さに対するNi厚さ依存性

生しなくなる臨界ニッケル厚さはⅠ，Ⅱ，Ⅲ型の順で小さくなりそれぞれ0.5，0.2，0.1 mmであった。このことより，軟質金属インサート材の厚さがある値以上になればセラミックス内でのき裂発生が抑止されること，また，インサート材として熱膨張係数の小さな材料を適当に組合せて用いることは，軟質金属インサート材厚さの増大と同等の熱応力緩和能によりセラミックス内のき裂発生を抑止できることがわかった。

つぎに，せん断強度におよぼすニッケル厚さの影響を調べた。軟質金属ニッケルインサート材の厚さを厚くすることにより，セラミックス内でのき裂発生が抑止されたことより，インサート材厚さの増大は，かかる接合体の強度改善にも寄与することが予想される。そこでインサート材としてニッケルのみを用いた（Ⅰ）型における接合強度のニッケル厚さによる変化を調べた。その結果を図6に示す。セラミックス内き裂が発生しなくなるニッケル厚さ0.5 mm以上で接合強度が上昇しているのが認められる。しかし，接合強度そのものはいずれもコバルトを単層で使用した時と同様に30MPa以下の低い値であった。その原因を明らかにするために，接合後の試片断面を観察した結果，図7に示すようなセラミックス／インサート材界面端部ではく離が認められた。このことより，せん断試験において，このはく離先端部に応力集中が起こるために高いせん断強度が得られなかったものと思われる。（Ⅱ）型および（Ⅲ）型の場合も同様に接合部材端部のセラミックス／インサート材界面におけるはく離が存在するために，高いせん断強度は得られなかった。

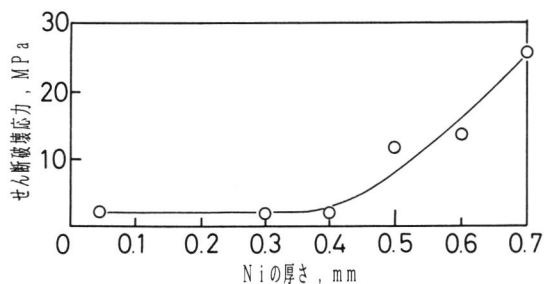


図6 接合強度に対するNi厚さ依存性

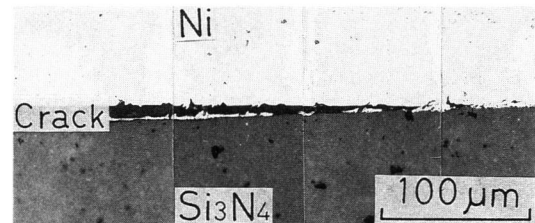


図7  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面ではく離の様相

これらの結果より，ニッケルインサート材の厚さを厚くすることは熱応力の緩和によりセラミックス内でのき裂発生を抑止する効果を有するが，依然として接合部材端部セラミックス／インサート材界面ではく離によるき裂が残存することがわかった。

### 3-3 ボイド層の生成条件

セラミックス／ニッケル界面を観察した結果，図8に示すようなボイド層が認められた。このボイド層の生成も接合強度に影響をおよぼすと考えられる。そこで，ボイドの生成条件について検討した。

接合時間に対するボイド層の厚さの変化について調べた。その結果を図9に示す。ボイド層厚さと接合時間との間には明らかに直線関係が認められる。つまり，ボイド層厚さ  $x$  と接合

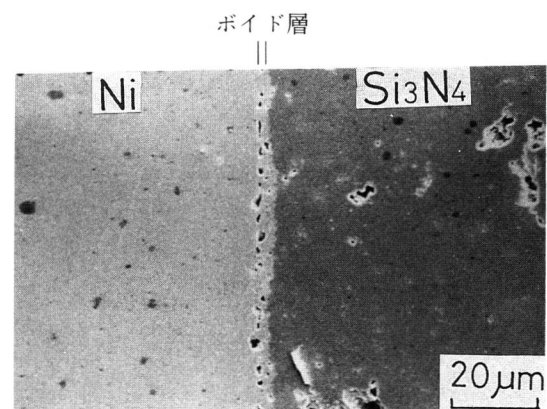


図8  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面でのボイド層

時間  $t$  は次式で表される。

$$x = 0.104 \sqrt{t} \quad (1)$$

このように、ポイド層厚さが時間の平方根に比例することは、ポイド層が拡散機構により発生、成長していることを意味している。

つぎに、加圧力がポイド層に与える影響を調べるために、接合圧力を変化させてみた。その結果を図10に示す。いずれの加圧力においてもポイド層厚さは7.5  $\mu\text{m}$  程度であり、ポイド層厚さは接合圧力には影響されないことが確認された。

このポイドが発生するメカニズムについては種々検討されている<sup>(4)(5)</sup>が、現在なお不明な点が多い。一つにはニッケルのセラミックス中への拡散が Si の Ni 中への拡散より速いためニッケル中へカーケンダルポイドが発生するというものである。もう一つはセラミックスが加熱されることによって分解し、N を発生する。それがニッケル中に拡散して  $\text{N}_2$  の空孔を作るというものである。一般にセラミックスの分解は1473K以上で起こるが、ニッケルの存在によってその温度が1173K付近まで低下することが知られている<sup>(6)</sup>。

これらの結果からポイド層の発生を抑えるには接合時間の短縮が考えられる。しかし、接合時間は接合強度を左右する重要な因子の一つであるためポイド層の減少のために短くすることはできない。

## 4. 結 言

本研究ではインサート材としてニッケル、コバルトおよびモリブデンを用いてセラミックスと構造用鋼の固相拡散接合を行い、その接合強度におよぼすインサート材の影響について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 低熱膨張金属を単層でインサート材として使用する場合は、材料自身が硬くセラミックス表面と密着しにくい。
2. ニッケルインサート材の厚さがある値以上になればセラミックス内でのき裂発生が抑止される。また、インサート材として熱膨張係数の小さな材料を適当に組み合わせて用いることは、軟質金属インサート材厚さの増大と同等の熱応力緩和能を有する。
3. ニッケルインサート材を厚くすることは、熱応力の緩和によりセラミックス内でのき裂発生を抑止する効果を有するが、依然として接合部材端部セラミックス/インサート材界面でのく離によるき裂が残存する。

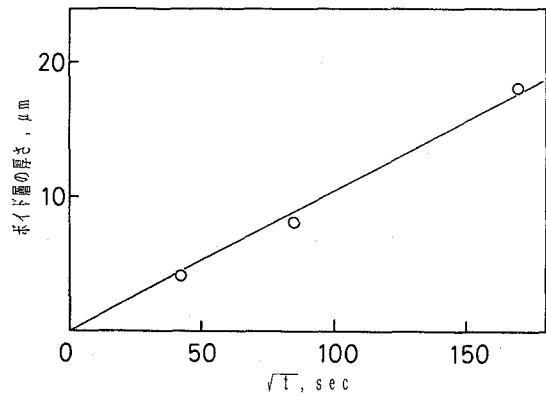


図9 ポイド層厚さの接合時間依存性

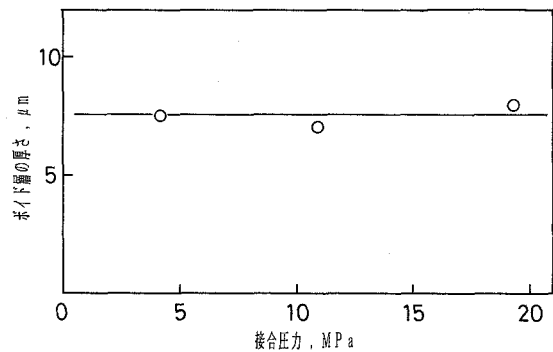


図10 ポイド層厚さの接合圧力依存性

4. セラミックス／ニッケル界面のポイド層厚さは接合時間に依存してる。しかし、接合圧力はポイド層厚さにほとんど影響をおよぼさない。

#### 参 考 文 献

- (1) 菅沼ら，日本金属学会春期大会一般講演概要，1986，P124
- (2) 山本ら，日本金属学会春期大会一般講演概要，1986，P124
- (3) 石田洋一，セラミックス，21（1986）No.6
- (4) 高尾ら，日本セラミックス協会学術論文誌，98，P36-42，1990
- (5) 中尾ら，溶接学会全国大会講演概要第36集，1985，P68
- (6) 荒田ら，溶接学会全国大会講演概要第37集，1986，P132