黒鉛と機械構造用炭素鋼 S45C の固相接合

末吉 秀一 福田 信幸[†] 西田 智幸

鹿児島大学工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 8 (1997), pp. 736-743

Solid State Bonding of Graphite to S45C Steel

Hidekazu Sueyoshi, Nobuyuki Fukuda[†] and Tomoyuki Nishida

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890

Graphite was bonded to S45C steel by using RF-induction furnace, and bending strength, microstructure and carbon distribution of graphite/S45C steel joint were investigated. Thermal stress produced in the joint was estimated with an X-ray stress analysis and a finite element method. On the basis of these results the influence of thermal stress on bending strength of the joint was examined in connection with the diffusion of carbon atoms.

Austenite phase contributes greatly to solid-state bonding of graphite/steel system. Therefore good diffusion bonding becomes feasible when joining temperature exceeds eutectoid transformation temperature A_1 . Axisymmetric thermoelastic finite element analysis suggests that the increase in carbon content near the interface of S45C steel has no influence on maximum tensile stress induced on the surface of graphite. Bending strength of the joint increases with decreasing residual stress on the surface of graphite. Relaxation of thermal stress is increased to a maximum when the amount of carbon atoms which diffuse into S45C steel comes to an optimum value. Lattice defects introduced with the Kirkendall effect seem to be pertinent to stress relief.

(Received March 26, 1997)

Keywords: *graphite, S45C structural steel, diffusion bonding, bending strength, thermal stress, stress relief, finite element analysis, X-ray stress analysis, diffusion of carbon*

I. 緒 言

炭素を成分とする黒鉛や C/C コンポジットは、導電性、伝熱性、耐熱性、耐熱衝撃性、潤滑性、耐食性、生体親和性等に優れかつ軽量であることから、電気用材料、電気化学用材料、高温材料、摩擦摩耗材料、核融合炉用材料、化学反応装置用材料、航空宇宙用材料および生体材料として利用されている。しかしこれらは脆性材料であるため、装置や機器に使用する場合、単独に用いられることはほとんどなく、金属材料と組合されたハイブリッド構造体として用いられることが多い。接合法としては機械的接合が一般的であり、一部核融合炉の分野でろう付けが検討されているに過ぎない⁽¹⁾。

近年、ろう付けのように中間材を用いる接合法や直接的接合法による異種材料の接合技術が展開され、酸化物系、窒化物系および炭化物系のセラミックスと金属の接合については基礎データや応用データも収録されている⁽²⁾。しかし黒鉛や C/C コンポジットと金属の接合については、系統的に調べた報告はほとんど見当たらず、不明な点が多い。中間材を用いる接合法や直接的接合法で黒鉛や C/C コンポジットと靱性の高い金属材料を接合することによって両者の優れた特性を

生かすことができれば、高性能の装置や機器の開発に新しい展望が開けるものと期待される。そこで本研究では、まず直接的接合法に関する基礎的知見を得る目的で、構造材料として広く用いられている炭素鋼と黒鉛の固相接合について調べた。

固相接合における問題点は、(1)界面が強固に接合されるか否か、(2)熱膨張係数や弾性係数が異なることによって発生する熱応力が緩和されるか否かの2点に要約される⁽³⁾。(1)については、炭素が黒鉛と鋼の双方の構成元素であるので、拡散によって界面が強固に接合される可能性は高い。一方(2)については、黒鉛から炭素鋼への炭素の拡散によって炭素鋼の接合界面付近の炭素濃度が変化し、それが熱膨張係数、弾性係数および強度の微視的な変化をもたらして熱応力に影響を及ぼすことが考えられる。あるいはカーケンドール効果によって黒鉛に結晶欠陥が形成され、それが熱応力に影響を及ぼすことも予想される。このように黒鉛と炭素鋼の固相接合においては、(1)および(2)のいずれにおいても炭素の拡散が重要な役割りを果たしていると考えられる。そこで本研究では、特にこの炭素の拡散現象に注目して検討を行った。

II. 実 験 方 法

供試材料としては、純度 99.9999 mass% の黒鉛棒と機械

[†] 鹿児島大学大学院生 (Graduate Student, Kagoshima University)

構造用炭素鋼 S45C を用いた。試験片の形状は直径 5 mm、長さ 25 mm の円柱とし、接合面を S45C は $1\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナによるバフ研磨、黒鉛は #3000 のエメリー紙研磨によってそれぞれ仕上げた。

接合装置の概略図を Fig. 1 に示す。まず黒鉛と炭素鋼を Fig. 1 に示すように高周波誘導加熱コイルの中央にセットして、高真空中 ($1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$)、 6.92 MPa の圧力をかけた状態で 973 K から 1223 K までの種々の温度に加熱・保持して接合した。次に接合体の黒鉛側の表面に残留している熱応力を X 線応力測定法で調べた。測定は島津製作所製の XRD-6000 を使い、加速電圧 40 kV 、電流 40 mA 、スリット幅 0.2 mm の条件で行った。その後特に加工・処理を施さずにそのままの状態(直径 5 mm、長さ 50 mm の円柱)で四点曲げ試験(上部支点間距離: 10 mm 、下部支点間距離: 30 mm)を行い、接合体の強度を評価した。また接合界面に垂直な縦断面の組織を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察した。さらに縦断面をダイヤモンド研磨 ($1\text{ }\mu\text{m}$) し、 10 min 超音波洗浄した後、日本電子製の X 線マイクロアナライザー JXM-8621MX を用いて加速電圧 15 kV 、試料電流 $0.3\text{ }\mu\text{A}$ 、送り速度 $1.67\text{ }\mu\text{m/s}$ の条件で $\text{CK}\alpha$ 線による線分析を行い、接合界面付近の炭素濃度分布を調べた。

一方、接合体の強度に及ぼす熱応力の影響を調べるため、接合温度から室温まで冷却したときに生じる熱応力を有限要素法を用いて弾性解析した。解析には汎用プログラム ANSYS を用いた。軸対称モデルにおける要素分割(総要素数 15087)を模式的に Fig. 2 に示す。熱応力は接合界面近傍の表面に集中する⁽³⁾ので、その付近の要素分割を細かくした。また後述のように S45C 側では接合界面付近の炭素濃度

Fig. 1 Schematic diagram of joining system using RF-induction furnace.

Fig. 2 Schematic illustration of axisymmetric thermoelastic finite element analysis.

に勾配が生じるので、界面から 1 mm までの領域を炭素濃度の異なる 10 個の層 (1 層の厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ でその中では炭素濃度は一定) で構成されていると仮定した。熱応力解析に必要な熱膨張係数の値は、Ar ガス中で直径 5 mm、長さ 20 mm の試験片を室温から 1223 K まで 0.25 K/s の速度で加熱して得られた示差熱膨張曲線から求めた。熱膨張試験には理学電気製の示差熱分析装置 tma8310 を、また標準試験片としてはアルミナ棒を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 接合体の曲げ強度

保持時間 600 s で温度を 973 K から 1223 K まで 50 K 間隔で種々に変えて接合実験を行ったところ、鉄-セメンタイト系の共析変態点 ($A_1: 1000\text{ K}$) より低い 973 K では接合体は得られなかったが、 A_1 点より高い 1023 K 以上の温度ではいずれも良好な接合体が得られた。このことは、固相接合にオーステナイト組織が密接に関与していることを示唆している。S45C を A_1 点より低い温度に加熱した場合、組織は室温のときと同じくフェライトとパーライトからなる。鉄-炭素系平衡状態図⁽⁴⁾によると、フェライトは炭素をごく僅かしか固溶せず、最大固溶量は鉄-セメンタイト系で $0.022\text{ mass\%}$ 、鉄-黒鉛系で $0.021\text{ mass\%}$ である。そのためフェライトが組織の大半を占める場合、黒鉛との間に良好な拡散接合が形成されにくいと考えられる。 973 K で接合体が得られなかったのはこのことに起因するのであろう。一方、接合温

度が A_1 点を超えると, S45C の組織は A_1 点と A_3 点の間ではフェライトとオーステナイト, A_3 点を超える温度ではオーステナイト単相となる. 状態図によると, オーステナイト中の炭素の固溶限はフェライト中よりかなり大きい. したがってオーステナイトが存在するような温度で接合を行うと, 黒鉛を構成している炭素原子が多量にオーステナイト中へ移動し拡散接合が可能になるものと考えられる. A_1 点を超える温度でのみ接合体が得られたのはこのことによるのであろう.

接合体の曲げ強度と接合条件の関係を Fig. 3 に示す. なお 1223 K までの温度範囲では, 黒鉛を加熱しても曲げ強度はほとんど変化しなかった. 黒鉛単体の強度を図中に破線で示す. Fig. 3 を見ると, 接合温度が 1073 K の場合, 接合体の強度は保持時間が長くなるほど高くなり, 2400 s で黒鉛単体の強度に達する. 1123 K の場合, 接合体の強度は保持

Fig. 3 Relationship between the bending strength of graphite/S45C steel joints and joining conditions. The dashed line shows the bending strength of graphite.

時間が長くなるほど高くなるが, 1800 s を超えると低下する様相を示している. 1223 K で接合したときの接合体の強度は, 保持時間が 300 s のとき最高値を示し, これを超えると次第に低下している. このように強度が最高となる保持時間は, 接合温度が高くなるほど短時間側へ移行することがわかる. なお曲げ試験における破壊位置は, いずれの接合体においても接合界面ではなく, 黒鉛の接合界面近傍であった. このことは, 黒鉛と S45C の界面同士が強固に接合されていることを示唆している.

1223 K, 300 s で接合したときの接合界面に垂直な縦断面の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示す. 左側の黒い部分が黒鉛, 右側の白い部分が S45C 側である. 接合界面には空洞は認められず, 固相接合によって界面同士が強固に接合されている様子が伺える. また接合界面には微細な凹凸が見られることより, アンカー効果も界面強度の上昇に寄与しているものと考えられる. 以上の結果より, 先に述べた固相接合における問題点(1), すなわち界面が強固に接合されるか否かという問題は解決されたといえる.

2. 接合体の強度と熱応力の関係

曲げ試験において破壊が接合界面ではなく黒鉛側で起こること, Fig. 3 に示されるように曲げ強度が接合条件によって異なるということは, 接合体の強度が熱応力の影響を受けていることを示唆している. 後述の有限要素法による熱応力解析で接合界面から 1.2 mm 離れた黒鉛の表面に最大引張熱応力が発生することが明らかになったので, この位置に残留している熱応力を X 線応力測定法を用いて測定した. 黒鉛単体の強度から接合体の強度を引いた値 $\sigma_{\Delta R}$ (Fig. 3 参照) と X 線応力測定法で求めた熱応力 $\sigma_{\Delta X}$ の関係を Fig. 5 に示す. 両者は良く一致している. このことは残留している引張熱応

Fig. 4 Scanning electron micrograph of the interface of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1223 K for 300 s.

力の大きさだけ黒鉛の強度が低下したことを示唆している。このように σ_{zR} は黒鉛の表面に残留している熱応力を意味するので、以後これを残留熱応力と呼ぶことにする。

熱応力は温度差と物性(熱膨張係数, 弾性係数およびポアソン比)に依存する。しかし Fig. 3 を見ると接合温度が同じであっても保持時間によって残留熱応力の大きさが異なる。黒鉛と S45C を高温で接合すると炭素原子が S45C 側へ拡散し界面付近の炭素濃度は変化するので、それに伴って物性も変化し、ひいてはそれが熱応力に対しても影響を及ぼすと予想される。そこでまずこの物性の変化について調べた。

3. S45C の接合界面付近の炭素濃度分布

1223 K で接合したときの接合界面に垂直な縦断面の光学顕微鏡組織を Fig. 6 に示す。左端の黒い部分が黒鉛, その

Fig. 5 Comparison of residual stress measured by X-ray stress analysis, σ_{zX} , with a difference between the bending strength of graphite and that of graphite/S45C steel joint, σ_{zR} .

Fig. 6 Optical microstructure of longitudinal section of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1223 K for 600 s.

右側が S45C 側である。S45C 側の接合界面近傍は過共析組織(網目状セメンタイトとパーライト), それより内部は共析組織(パーライトのみ), さらに内部(右端付近)は亜共析組織(フェライトとパーライト)となっており, 接合界面から離れるほど炭素濃度が減少していく様子が伺える。保持時間が長い場合, 接合界面近傍の組織に変化は見られなかったが, 炭素原子はさらに内部まで拡散しており, 濃度勾配がなだらかになることが観察された。1123 K および 1073 K で接合した場合, 接合界面近傍の組織は網目状セメンタイトとパーライトからなっていたが, 網目状セメンタイトの量は接合温度が低いほど減少する傾向が見られた。これらの結果は, 接合温度が低くなるほど接合界面の炭素濃度が減少することを示している。このことは, 状態図⁽⁴⁾に示されるように, 温度の低下に伴ってオーステナイト中の炭素の固溶限が減少することと密接に関係しているものと考えられる。

接合界面付近の炭素濃度分布をさらに詳細に調べるため, 1223 K で接合後直ちに水冷して組織をマルテンサイト化し

Fig. 7 CK α -ray line analysis of longitudinal section of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1223 K for 120 s.

Fig. 8 Calibration curve for the estimation of carbon content.

した後、縦断面をX線マイクロアナライザーを用いてCK α 線で線分析した。その結果をFig. 7に示す。線分析はビーム径1 μm で行ったが、通常それでも実際に得られる情報は約10 μm の領域からのものと言われている。このためビームが接合界面に近づくと界面の両側の物質の情報が混在するようになる。そこで、Fig. 7には黒鉛の影響を受けない領域のプロファイルのみを示した。これを接合界面の位置まで外挿すると、界面のCK α 線強度は1400 s $^{-1}$ と見積もられる。既知の炭素濃度の炭素鋼を焼入れ後同一条件で線分析して作成した検量線をFig. 8に示す。この検量線を用いて接合界面の炭素濃度を推定したところ、1.4 mass%の値が得られた。この値は、鉄-黒鉛系における1223 Kでのオーステナイト中の炭素の固溶限(1.4 mass%)⁽⁴⁾に一致している。組織観察の結果と線分析の結果を総合的に判断すると、接合中の界面の炭素濃度は、鉄-黒鉛系におけるオーステナイト中の固溶限に達していると思なして良いであろう。

次に接合条件によってS45Cの接合界面近傍の炭素濃度分布がどのように変化するかを検討してみる。半無限固体中への炭素原子の非定常状態拡散を仮定し、フィックの第二法則⁽⁵⁾を初期濃度0.45 mass%，界面濃度はオーステナイト中の炭素の固溶限という境界条件のもとで解くと、炭素濃度分布は次式で表される。

$$C = 0.45 + (C_1 - 0.45) \{1 - \text{erf}(z/2\sqrt{Dt})\} \quad (1)$$

ここで z は接合界面からの距離、 C は z の位置における炭素濃度(mass%)、 C_1 は接合界面の炭素濃度(mass%)、 D はオーステナイト中における炭素の拡散係数(炭素濃度に依存しない定数と仮定する)、 t は保持時間、 erf はガウスの誤差関数である。本研究では接合界面から共析組成(状態図⁽⁴⁾)によると $C = 0.76$ mass%までの距離を測定し、式(1)を用いてそれぞれの温度における D の値を求めた。一方 D の温度依存性は次式で表される。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで D_0 は振動数因子、 Q はオーステナイト中における炭素の拡散の活性化エネルギー、 T は温度、 R は気体定数である。 D の値の対数を接合温度の逆数 $1/T$ に対してプロット

Fig. 9 Temperature dependence of diffusion coefficient.

したグラフをFig. 9に示す。両者の間には直線関係(式(2)参照)が成立することがわかる。この直線の切片と傾きから D_0 と Q の値を求めたところ、 $D_0 = 1.12 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $Q = 119 \text{ kJ/mol}$ の値が得られた。これらの値はこれまでに報告されている体積拡散に関する値(例えば $D_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $Q = 136 \text{ kJ/mol}$ ⁽⁶⁾)にほぼ等しい。

本実験で得られた D_0 と Q の値および式(1)を用いて計算で求めた炭素濃度分布とX線マイクロアナライザーによる線分析で得られた炭素濃度分布(Fig. 7のCK α 線プロフィー

Fig. 10 Carbon content distribution near the interface of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1223 K for 120 s. The chain, solid and dashed lines are calculated from Eq. (1), obtained from CK α -ray line analysis and extrapolated to the interface, respectively.

Fig. 11 Variation of carbon content distribution with the joining conditions.

るを Fig. 8 の検量線を用いて定量化した)を Fig. 10 に示す. 計算値と分析値は良く一致しており, 式(1)で炭素濃度分布を評価できることがわかる. 式(1)を基に描いた濃度分布曲線の例を Fig. 11 に示す. Fig. 11(a)は接合温度一定(1223 K)で保持時間を変えたときの濃度分布を示す. 保持時間が長くなるほど内部まで炭素原子が拡散し, 濃度勾配がなだらかになることがわかる. このことは組織観察でも確認された. Fig. 11(b)は保持時間一定(600 s)で温度を変えたときの炭素濃度分布を示す. 接合界面の炭素濃度は温度によって異なるが, 濃度勾配に大きな変化は見られない. このような炭素濃度分布の変化は, 熱膨張係数, 弾性係数および強度の微視的な変化を伴うと考えられる. そこで次にこのことについて検討してみる.

4. 熱膨張係数および弾性係数の炭素濃度依存性

示差熱膨張試験を行ったところ, 黒鉛の熱膨張係数は温度によらずほぼ一定($6.79 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)であった. 一方, 炭素鋼では A_1 点で大きな収縮が現れ, 膨張量も炭素濃度によって異なる. そこでまず炭素濃度の異なる 3 種類の鋼(0.45, 0.83 および 1.60 mass% C)を標準試験片として用い, それらの室温から接合温度までの膨張量をそれぞれの温度差で除した値から平均的な熱膨張係数を求めた. 平均熱膨張係数の炭素濃度による変化を Fig. 12 に示す. 平均熱膨張係数の値は, 炭素濃度とともに直線的に増加することがわかる. これらの関係は次式で表される.

$$\text{室温} \sim 1073 \text{ K } \alpha = 1.30 \times 10^{-5} + 1.21 \times 10^{-6} C \quad (3)$$

$$\text{室温} \sim 1123 \text{ K } \alpha = 1.35 \times 10^{-5} + 1.61 \times 10^{-6} C \quad (4)$$

$$\text{室温} \sim 1223 \text{ K } \alpha = 1.38 \times 10^{-5} + 2.42 \times 10^{-6} C \quad (5)$$

ここで α は平均熱膨張係数, C は炭素濃度(mass%)である. これらの式より任意の炭素濃度における平均熱膨張係数の値を求めることができる.

炭素鋼の弾性係数は, セメント量(言い替えると炭素濃度)の増加とともに直線的に低下することが知られている⁽⁷⁾. この関係は次式で表される.

$$E_s = 212.7 - 6.86C \quad (6)$$

ここで E_s は炭素鋼の弾性係数(GPa), 定数 212.7(GPa)はフェライト単相の弾性係数である. この式より任意の炭素濃度における弾性係数の値を求めることができる. 炭素鋼のポアソン比は炭素濃度によらずほぼ一定(0.28)⁽⁸⁾であることが知られている. なお本研究で用いた黒鉛棒の弾性係数は 6.72 GPa, ポアソン比は 0.30 であった.

5. 有限要素法による熱応力解析

熱応力に及ぼす炭素濃度分布の影響を有限要素法を用いて弾性解析した. 本研究では炭素濃度に勾配が生じている領域を炭素濃度の異なる 10 個の層(1 層の厚さ 100 μm)で構成されていると仮定して解析したが, その際, まず接合界面から各層の中心までの距離を式(1)に代入して炭素濃度を求め, 次にこの値を式(2)~(6)に代入して各層の熱膨張係数と弾性係数の値を求めた.

1123 K に 300 s 保持して接合したときの接合体表面の z 軸方向の応力分布を Fig. 13 に示す(主応力と軸方向応力がほとんど同じであるのでここでは軸方向応力のみを示す). Fig. 13(a)は接合界面付近の応力分布, Fig. 13(b)は黒鉛側の拡大図を示す. 黒鉛側には引張応力, S45C 側には圧縮応力が生じることがわかる. このことは黒鉛の熱膨張係数が炭素鋼のそれより小さいことから理解できる. Fig. 13(b)によると, 接合界面から約 1.2 mm 離れた位置で引張応力が最大となっている. この最大引張応力のかかる位置は, 保持時間が長くなってもほとんど変化は認められなかった. 接合温度 1073 K の解析結果も 1123 K と同様であった. 接合温度 1223 K における解析例を Fig. 14 に示す. 接合界面付近には圧縮応力が作用するが, 黒鉛と S45C の双方に引張応力が作用している. これは接合界面近傍の炭素濃度がかなり高くなり, それに伴って熱膨張係数が黒鉛および S45C よりも大きくなったためと考えられる. 黒鉛側に生じる最大引張応力は 1123 K での接合より大きくなっているが, その位置に変化は見られない. なおこの位置は保持時間が長くなってもほとんど変化は認められなかった. 曲げ試験の際に破壊が起こる位置はこの最大引張応力のかかる位置とほぼ対応してい

Fig. 12 Change in the mean coefficient of thermal expansion with carbon content.

Fig. 13 Thermal stress distribution on the surface of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1123 K for 300 s. σ_{zF} shows longitudinal stress calculated with a finite element method.

た. このことは, 接合体の曲げ強度が熱応力と密接に関係していることを裏づけるものといえる.

先に述べたように, 黒鉛単体の強度から接合体の強度を引いた値は実際に黒鉛の表面に残留している熱応力を意味する. 有限要素法解析で得られた黒鉛表面の z 軸方向の最大引張熱応力 $\sigma_{zF\text{MAX}}$ および残留熱応力 σ_{zR} の接合条件による変化を Fig. 15 に示す. $\sigma_{zF\text{MAX}}$ は接合温度が高くなるほど増加することがわかる. これは室温との温度差が大きくなること, 高温ほど平均熱膨張係数が大きくなること (Fig. 12 参照) に起因するものと考えられる. しかし Fig. 15 に示されるように, $\sigma_{zF\text{MAX}}$ は保持時間にほとんど依存しない. このことは, 接合界面付近の炭素濃度の変化は黒鉛の表面に生じる最大引張熱応力にほとんど影響を及ぼさないことを示唆している. 一方, σ_{zR} について見ると, 1073 K および 1123 K の短時間保持, 1223 K の長時間保持では $\sigma_{zF\text{MAX}}$ と σ_{zR} の値がほぼ一致しているのに対し, その他の保持時間では σ_{zR} の値が $\sigma_{zF\text{MAX}}$ の値より小さくなっている. このことは, 接合条件によっては有限要素法で計算された熱応力がそのまま残留するわけではなく, 何らかの作用で熱応力が緩和されたことを意味している.

6. 熱応力の緩和

Fig. 13 および Fig. 14 に示されるように, 接合界面近傍には大きな圧縮応力が作用する. 熱応力緩和の要因の1つとして, この圧縮応力による S45C 側の塑性変形が考えられる. ちなみに Fig. 13 および Fig. 14 によると最大圧縮応力の値はそれぞれ 300 および 450 MPa 程度となっている. 界面付近の炭素濃度はそれぞれ 1.04 および 1.4 mass% であり, そのときの降伏応力はそれぞれ 686 および 657 MPa と見積もられる⁽⁹⁾. 有限要素法の計算値はいずれも降伏応力より低いので, S45C 側が塑性変形して熱応力が緩和されたとは考えにくい.

そこで黒鉛側が変形することによる熱応力緩和について検討してみる. 炭素原子は侵入型固溶するのでその拡散速度は鉄の自己拡散の速度に比べて非常に速い. したがって高温で接合する場合, 炭素原子は S45C 側へ活発に拡散移動するが鉄原子の拡散移動は遅いので, いわゆるカーケンドール効果

によって黒鉛側に結晶欠陥や空洞が形成されると考えられる. しかし Fig. 4 を見ても黒鉛の接合界面付近にカーケンドール効果によって形成されたと思われるような空洞は見当たらない. しかしながら微視的には炭素原子の欠落したいわゆる結晶欠陥は存在するものと推察される.

そこで単位断面積を横切って黒鉛から S45C 側へ拡散移動した総炭素量を見積もってみる. いま炭素が濃度勾配をもって分布するかわりに, 界面から深さ z_m まで一定濃度 C_I をもって蓄積されたと仮定すると, 式 (1) より次式が得られる.

$$z_m = 1.1 \sqrt{Dt} \quad (7)$$

これより黒鉛から S45C 側へ拡散移動した総炭素量は次式で表される.

$$V_C = C_I \cdot z_m = 1.1 \sqrt{Dt} \cdot C_I \quad (8)$$

ここで V_C は総炭素量 (m^3) である. V_C の大きさによって熱

Fig. 14 Thermal stress distribution on the surface of graphite/S45C steel joint bonded by heating at 1223 K for 300 s.

Fig. 15 Changes in the maximum longitudinal stress on the surface of graphite, $\sigma_{zF\text{MAX}}$, and σ_{zR} with the joining conditions.

応力の緩和の程度が変化するか否かを検討してみる。

有限要素法で計算された熱応力から実際に残留している熱応力を引いた値は熱応力の緩和量を意味する。そこで緩和の程度を次式で表すことにする。

$$R = (\text{熱応力の緩和量} / \sigma_{ZF \text{ MAX}}) \times 100 \\ = (\sigma_{ZF \text{ MAX}} - \sigma_{ZR}) / \sigma_{ZF \text{ MAX}} \times 100 \quad (9)$$

ここで R は熱応力緩和率(%)である。 R と V_C の関係を Fig. 16 に示す。 R は V_C の増加とともに増大し、 V_C の値が $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ で最大となるが、これを超えると逆に減少する傾向が見られる。この現象は次のように考えられる。 V_C の値が $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ までは、拡散移動した炭素量が多いほど黒鉛中の結晶欠陥が多くなり、黒鉛が変形しやすくなって熱応力の緩和が促進されるが、これを超えると黒鉛中の結晶欠陥が多くなると同時に鉄原子の黒鉛側への拡散も容易になるので、黒鉛中の欠陥はむしろ減少し、結果的に熱応力は緩和されにくくなると考えられる。すなわち V_C の値が $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ のとき黒鉛中の結晶欠陥が最も多くなり、熱応力が緩和されやすくなったものと考えられる。低温での接合では、 V_C がこの値になるためには長時間を要し、逆に高温での接合では短時間でもこの条件が満たされる。比較的低温の 1073 K では 2400 s、高温の 1223 K では 300 s で接合体の強度が最大になったのはこのことに起因するものと考えられる。

IV. 結 論

黒鉛と S45C を温度および保持時間を種々に変えて固相接合し、接合体の曲げ強度、組織および接合界面近傍の炭素濃度分布を調べるとともに、X 線応力測定法と有限要素法を用いて熱応力を評価した。そしてそれらの結果を基に接合体の強度に及ぼす熱応力の影響を炭素の拡散現象と関連づけて検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 黒鉛と S45C の固相接合にはオーステナイト組織が密接に関係している。そのため A_1 点より低い温度では接合できないが、 A_1 点より高い温度では拡散接合によって良好な接合体が得られる。

(2) 界面同士が強固に接合されると黒鉛の表面に大きな引張りの熱応力が発生する。熱応力を有限要素法を用いて弾性解析したところ、接合温度が高くなるほど黒鉛の表面の最大引張熱応力は増大すること、S45C の接合界面近傍における炭素濃度の増加は、この最大引張熱応力にほとんど影響を及

Fig. 16 Relationship between stress relief ratio R , that is, $(\sigma_{ZF \text{ MAX}} - \sigma_{ZR}) / \sigma_{ZF \text{ MAX}}$ and the amount of carbon atoms which diffuse into S45C steel, V_C .

ぼさないことが明らかになった。

(3) 接合体に実際に残留している熱応力と有限要素法で求めた熱応力を比較した結果、黒鉛側で熱応力が緩和されることが、黒鉛の表面に残留している最大引張熱応力が小さいほど接合体の強度は高くなることが明らかになった。

(4) 黒鉛側における熱応力の緩和は、黒鉛から S45C 側へ拡散する総炭素量に依存し、これが最適値になるとき最も熱応力が緩和される。この応力緩和現象には、カーケンドール効果によって黒鉛中に形成される結晶欠陥が密接に関係しているものと考えられる。

文 献

- (1) 新版接合技術総覧編集委員会編集：新版接合技術総覧，産業技術サービスセンター，(1994)，1075.
- (2) 堂山昌男，高井 治編集：材料別接合技術データハンドブック 第Ⅱ分冊 セラミック系接合，サイエンスフォーラム，(1992)，50.
- (3) H. Sueyoshi, M. Tabata, Y. Nakamura and R. Tanaka: J. Materials Science, **27**(1992), 1926.
- (4) Ed. by H. Baker: *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1992), 2-110.
- (5) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, (1963), 6.
- (6) W. Hume-Rothery: *The Structures of Alloys of Iron*, Pergamon Press, (1966), 82.
- (7) 日本機械学会編：金属材料の弾性係数，日本機械学会，(1980)，44.
- (8) 日本機械学会編：金属材料の弾性係数，日本機械学会，(1980)，67.
- (9) 田村今男：鉄鋼材料強度学，日刊工業新聞社，(1970)，125.