

クロム炭化物被覆した炭素鋼と Si_3N_4 の接合

森園靖浩・西田 稔*・千葉 昂*

熊本大学大学院自然科学研究科, 860 熊本市黒髪 2-39-1
*熊本大学工学部材料開発工学科, 860 熊本市黒髪 2-39-1Joining of Chromized Carbon-Steel and Si_3N_4

Yasuhiro MORIZONO, Minoru NISHIDA* and Akira CHIBA*

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi 860
*Department of Materials Science and Resource Engineering, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi 860

[Received May 17, 1993; Accepted August 18, 1993]

A 0.96 mass% C steel coated with chromium carbides was brazed to Si_3N_4 by using Ag-Cu/Ti alloy. Chromium carbides were coated on the steel at 1373 K for 2.5 to 36h in an (Ar+HCl) mixture gas using the Cr powder pack process. The obtained coating layer consisted of M_7C_3 and M_{23}C_6 (M=Fe, Cr). The bonding treatment was performed at 1173 K for 1h in vacuum. The shear strength of the joint increased with increasing coating layer thickness up to 20 μm . The average and maximum shear strengths of the joint with a coating layer of 20 μm in thickness were 209 and 258 MPa, respectively. Those of the joint without the coating layer were 149 and 218 MPa, respectively. The Weibull slopes for the shear strength were 9.4 in the former and 3.8 in the latter. It was considered that the coating layer played an important role as an active layer of interfacial reaction and as a relaxation layer of thermal stress in the joint. The difference in interfacial structures between these joints was also discussed on the basis of TEM observation.

Key-words: Carbon-steel, Si_3N_4 , Diffusion coating, Chromized layer, Segregation, TiC

1. 緒言

構造用セラミックスは一般に高温強度, 耐食性, 耐摩耗性に優れるが, 靱性に欠けるという難点をもつ. 現在, それを克服する手段の一つとして, 靱性に富む金属と複合化する方法が提案され, その接合技術の開発が急務となっている. しかしながら, 金属/セラミックス接合体では, 両者の熱膨張差に起因して界面近傍に残留熱応力が発生し, 接合体の強度を低下させることが知られている. そのため, この熱応力を何らかの方法で緩和することが高強度で信頼性の高い接合体を得るうえで重要である.

ところで, 材料の表面改質技術をセラミックスと金属の接合に応用する場合, セラミックスに対するメタライジング処理が広く行われ, Ni-W 法¹⁾や蒸気メタライズ法²⁾の有効性が報告されている. これは, セラミックス表面に金属層を形成することにより金属とセラミックスの接合を金属同士の接合として取り扱えるためである. これに対し, 本研究では, 炭素鋼の表面改質法の一つであるクロマイジング法により鋼表面にクロム炭化物被覆層を生成させ, 炭

素鋼と Si_3N_4 の接合を試みた. クロム炭化物被覆層は層状の M_7C_3 , M_{23}C_6 (M=Fe, Cr) より構成され, 主たる生成層である Cr_7C_3 炭化物の熱膨張係数 α は $9.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ (常温~1373 K) と報告されている³⁾. この値は炭素鋼 ($\alpha = 14.7 \times 10^{-6}/\text{K}$) と Si_3N_4 ($\alpha = 3.4 \times 10^{-6}/\text{K}$) の中間に位置するため, 炭素鋼表面に生成したクロム炭化物を介して接合を行うことにより残留熱応力を緩和できることが期待される. そこで本報では, Ag-Cu-Ti ろう材を使って作製した炭素鋼/ Si_3N_4 接合体に対するクロム炭化物被覆層の有効性について, 接合強度と界面構造の観点から検討した結果を報告する.

2. 実験方法

2.1 材 料

供試材は0.96% C を含む SK3 炭素鋼及び住友電工製の常圧焼結 Si_3N_4 であり, 両者とも7.0 mm × 7.0 mm × 5.0 mm の直方体状のものを使用した. 炭素鋼は #1200 まで湿式研磨を行い, また Si_3N_4 は 9 μm のダイヤモンドペーストで研磨した後, 脱脂し, 被処理材とした.

ろう材は, 0.3 mm 厚さの Ag-Cu 板 (日本電球工業製, BAG-8) と 20 μm 厚さの純度99.5%の Ti 箔 (日本電球工業製) を重ね合わせて使用した.

2.2 クロム炭化物被覆処理

クロム炭化物被覆処理は, 塩化クロムガスによる気相法を採用した. 図1に被覆装置の概略図を示す. 高純度アルゴンガスをキャリアガスとして使用し (ガス流量: 200 ml/min), 塩酸浴に通すことにより炉内へ Ar+HCl 混合ガスを導いた. HCl ガスは炉内で Cr と反応して塩化クロ

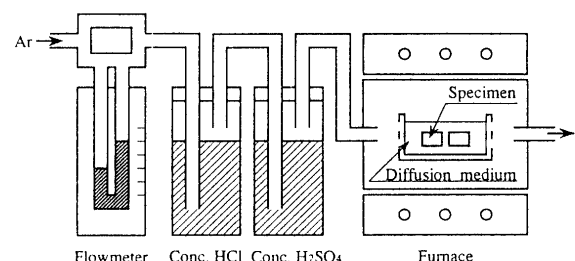


Fig. 1. A schematic illustration of apparatus for diffusion coating.

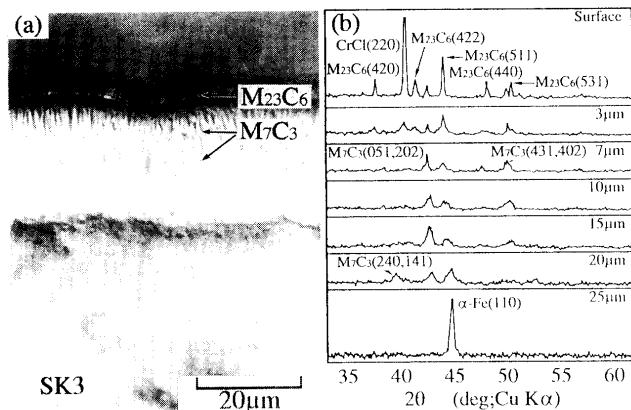


Fig. 2. Optical micrograph and X-ray diffraction patterns of chromized coating layer at various depths from the surface on a 0.96 mass% C steel formed at 1373 K for 9h.

ムガスを発生する。

純度99.4%の電解クロム粉末（福田金属箔粉工業製， -250 mesh）と焼結防止のためのアルミナ粉末を重量比1:1で混合した粉末中に炭素鋼を埋め込み，1373 Kで各2.5h, 9h, 36hの被覆処理を行った。その結果，各時間で形成される化合物層の厚さはそれぞれ約 $10\ \mu\text{m}$ ，約 $20\ \mu\text{m}$ ，約 $40\ \mu\text{m}$ となり，処理時間の平方根に比例して成長することが知られた。

図2は，SK3炭素鋼表面に9hの被覆処理により形成したクロム炭化物被覆層の断面写真及び表面部から鋼基質までのX線回折ピークの変化を示したものである。被覆層は表面部より順次 M_{23}C_6 ， M_7C_3 で構成されていることが分かる。

2.3 接合処理

接合処理は，クロム炭化物被覆処理を施した炭素鋼/Ag-Cu/Ti/ Si_3N_4 の順にMo製治具に固定し，真空横型加熱炉にて1173 K, 1hの条件で行った。加熱速度は $10\ \text{K}/\text{min}$ で，接合後は室温まで炉冷した。

2.4 強度試験

接合強度は，インストロン型引張試験機を用いて，常温下でせん断試験により評価した。試験時のクロスヘッドスピードは $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ である。また試験後，破面についてX線回折（島津製作所製，XD-3）を行い，反応生成物を同定した。

2.5 界面組織の観察

光学顕微鏡観察及びEPMA（島津製作所製，ARL-EMX）組成分析を行うため，試料は接合界面に垂直に切断後， $3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨し，鏡面に仕上げた。

更に，接合体の界面構造に対するクロム炭化物被覆層の影響を調べるため，透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。TEM観察用の接合体には，厚さ $1.0\ \text{mm}$ の炭素鋼の両側を Si_3N_4 で挟む3層材を作製した。得られた接合体は界面に垂直に厚さ約 $0.5\ \text{mm}$ に切断し，ダイヤモンドペーストにより厚さ約 $0.1\ \text{mm}$ まで研磨後，超音波加工機を用いて $3\ \text{mm}\phi$ のディスク状に打ち抜き，これをイオン

研磨してTEM試料とした。観察には日本電子製JEM-2000FX（加速電圧： $200\ \text{kV}$ ）を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 接合体の組織に及ぼすクロム炭化物被覆層の影響

図3(a)に被覆処理を施していない炭素鋼と Si_3N_4 の接合体（以下，未処理の接合体と略記する），(b)に9hのクロム炭化物被覆処理した炭素鋼を用いた接合体の接合界面近傍の光学顕微鏡写真を示す。未処理の接合体では炭素鋼側及び Si_3N_4 側に帯状の化合物層が観察される。一方，被覆処理した接合体では炭素鋼側界面は大きな波状を呈しており，炭素鋼側と Si_3N_4 側に帯状の化合物層とともに塊状の化合物も認められる。

被覆処理した接合体について，接合界面近傍のEPMAによる面分析結果を図4に示す。図中(a)は界面の二次電子像，(b)~(e)はTi, Cr, Ag, Cuの特性X線像である。この結果， Si_3N_4 側にあらかじめ挿入したTiが接合処理後炭素鋼側に偏析することが注目される。この現象は未処理の接合体でも観察され，図3に見られる未処理の接合体の炭素鋼側と Si_3N_4 側の帯状の化合物層はそれぞれTiの偏析と残留によって形成されたTiリッチな反応層である。Ag-Cuろう材におけるこのようなTi偏析挙動については既に桜井らによっても報告されている⁴⁾。

クロム炭化物被覆処理した接合体の接合界面部には，図4(c)のように，炭素鋼側で被覆層に対応するCrの分布が見られ，この被覆層の層厚は接合前の $20\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ 程度に減少する。更に，被覆層とろう材との間では，EPMA分析の結果から，炭化物層中のCrと Si_3N_4 側から拡散したTiが反応して塊状の TiCr_2 が生成することが知

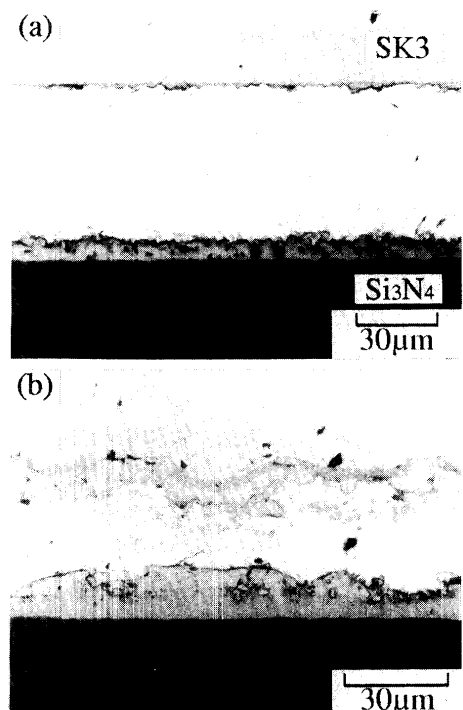


Fig. 3. Optical micrographs of the bonding interface in the joints; (a) no-treated, (b) chromized for 9h.

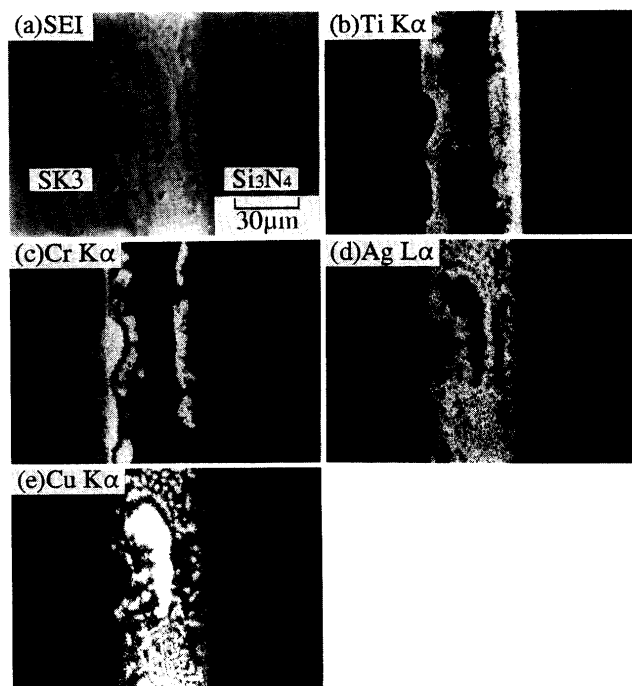


Fig. 4. EPMA micrographs of the bonding interface in the joint with chromized coating layer on the steel chromized at 1373 K for 9h; (a) secondary electron image, (b) Ti K α image, (c) Cr K α image, (d) Ag L α image, (e) Cu K α image.

られた。一方、 Si_3N_4 側においても炭化物層中の Cr の拡散による TiCr_2 の生成が確認され、Cr についても Ti と同様の偏析挙動が認められる。Ag-Cu ろう材は典型的な共晶組織を呈しており、界面反応にほとんど寄与していないものと思われる。以上の結果から、クロム炭化物被覆層の存在は界面反応の活性化に寄与していると考えられる。

図 5 は、未処理の接合体と 9h のクロム炭化物被覆処理した接合体のせん断試験の結果である。せん断試験は前者を 14 回、後者を 24 回それぞれ行い、図中には接合強度の最小値、平均値、最大値を示した。両者を平均強度で比較した場合、被覆処理した接合体は 209 MPa であり、未処理の接合体の 149 MPa に対して約 1.4 倍の強度上昇が認め

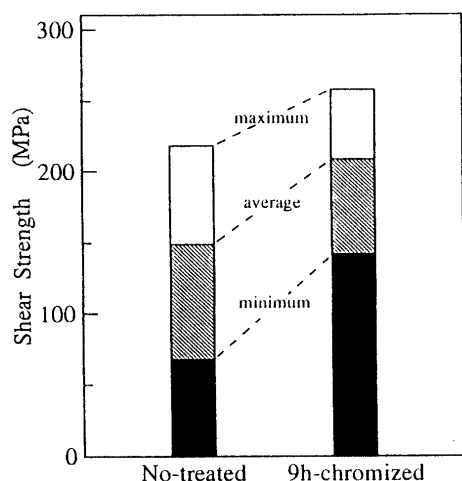


Fig. 5. Shear strength of the joints with and without chromized coating layer.

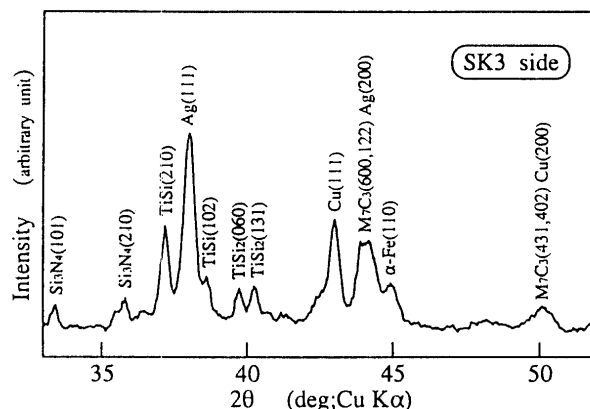


Fig. 6. X-ray diffraction pattern on fractured surface of the joint with chromized coating layer on the steel chromized at 1373 K for 9h.

られる。また、被覆処理した接合体の最大値と最小値の差は未処理のものより小さくなっている。更に、これらの接合体の破断箇所を目視及び X 線回折により調べると、未処理の接合体はすべて Si_3N_4 内部の破壊である一方、被覆処理した接合体の破断箇所は、接合界面と Si_3N_4 内部の破壊が混在したものと Si_3N_4 内部で破壊したものが存在する。前者の場合における炭素鋼側の破面の X 線回折結果を図 6 に示す。大部分はろう材内部での破断と考えられるが、被覆層中を示す M_7C_3 のピークや Ti/ Si_3N_4 界面で生成した Ti ケイ化物 (TiSi , TiSi_2) のピークも認められる。

被覆処理した接合体では、接合強度が上昇し、更に接合界面からの破断も生じていることから、クロム炭化物被覆層は残留熱応力の緩和に有効に作用したものと考えられるが、今後、微小 X 線法⁵⁾や IF 法⁶⁾などにより界面近傍の残留熱応力を測定する必要がある。

3.2 接合強度に対するクロム炭化物被覆層の層厚の影響

接合強度に対するクロム炭化物被覆層の厚さの影響を図 7 に示す。なお、層厚 0 μm における強度は未処理の接合体の値である。炭素鋼に形成した被覆層の厚さが増加するにつれて強度は上昇し、層厚 20 μm の場合に最も高い値が得られる。更に被覆処理を 36h 行い、厚さ約 40 μm の炭化物層を形成した接合体になると強度は逆に低下し、未処理の接合体より値は下回る。先にも述べたように、接合処理の際、クロム炭化物被覆層の厚さは Ti との反応により薄くなるが、36h の被覆処理した接合体では、光学顕微鏡観察及び EPMA による分析から、被覆層が厚さ 30 μm 程度残留していた。またせん断試験後の破面の X 線回折においても、炭化物層を構成する M_7C_3 のピークが多く認められた。ここで、36h の被覆処理を行った場合のクロム炭化物の結晶粒径は、図 2 (a) と比較して、30 μm 程度に著しく粗大化している。このことより、36h の被覆処理した接合体の強度低下は、被覆層自体の強度低下に起因すると考えられる。

図 8 は、未処理の接合体及び 2.5h と 9h のクロム炭化物被覆処理した各接合体の接合強度をワイブルプロットした

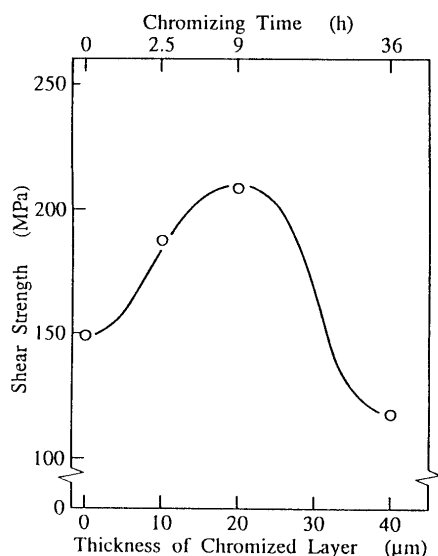


Fig. 7. Relation between shear strength and thickness of chromized layer in the joints.

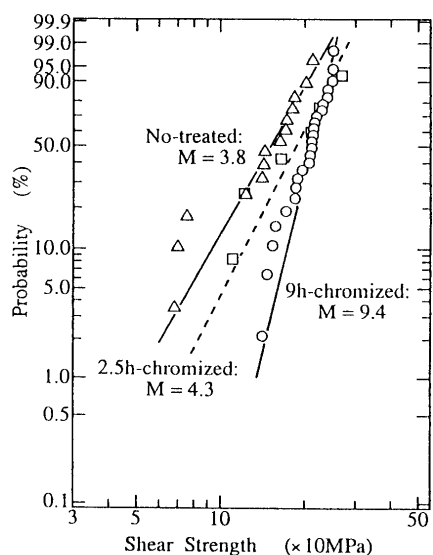


Fig. 8. Weibull plots of shear strength in the joints with and without chromized coating layer.

ものである。未処理の接合体では強度値はばらつき、ワイブル係数は3.8である。また2.5hの被覆処理した接合体では、試料数は少ないが、図中に示す点線のようにになると予想される。この場合は未処理の接合体に比べてやや高強度側に移動するが、ワイブル係数は4.3と低い値にとどまっている。光学顕微鏡観察の結果、2.5hの被覆処理では処理時間が短いため、被覆層の厚さがばらつき、接合強度が広い領域に分布したものと思われる。一方、9hの被覆処理した接合体においては直線がより高強度側に移動すると同時に、ワイブル係数も9.4に向上する。以上の結果より、クロム炭化物被覆処理した炭素鋼と Si_3N_4 の接合に対する適切な被覆層の厚さは、1373 K、9hの処理で得られる約 $20\ \mu\text{m}$ と考えられる。

3.3 TEMによる微細構造観察

これまでの結果をもとに、TEM観察により未処理の接

合体と9hのクロム炭化物被覆処理した接合体の微細構造を調べ、接合強度との関係について検討した。

未処理の接合体の界面においては、図3(a)に示すように、ろう材の両端にTiの偏析と残留によるTiリッチな反応層が認められる。図9は炭素鋼側のTiリッチ層内部に観察されたTiCの明視野像である。TiC粒は鋼中のCとの反応により生成したもので、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 程度である。

一方、クロム炭化物被覆処理した接合体の炭素鋼側界面の明視野像を図10に示す。炭素鋼に接して被覆層を構成する M_7C_3 、 M_{23}C_6 の残留層がそれぞれ観察される。ここで、写真下部に M_{23}C_6 に接して微細粒層が認められる。図11(a)にこの部分の明視野像、(b)と(c)に微細粒の微小領域電子回折パターン及び暗視野像を示す。両者より、この微細粒は平均粒径約 $0.1\ \mu\text{m}$ のTiCであることが分かる。このTiCはクロム炭化物に比べて熱力学的に安定であるため、炭素鋼側に拡散したTiが M_{23}C_6 中のCと反応して形成されたものであり、未処理の接合体で観察された

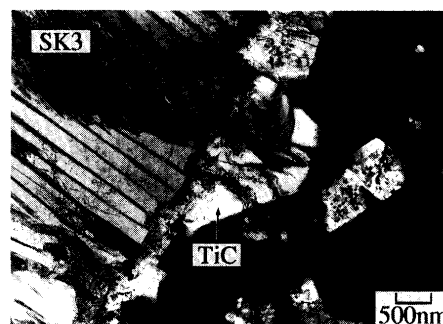


Fig. 9. TEM micrograph of TiC formed at the interface between steel and brazing metal in the joint brazed at 1173 K for 1h without coating layer.

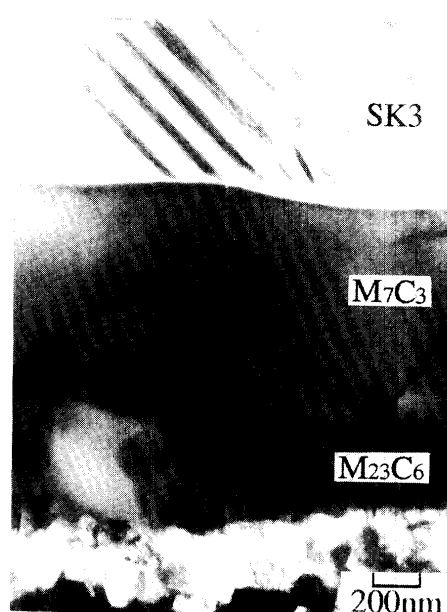


Fig. 10. TEM micrograph of coating layer chromized at 1373 K for 9h in the joint brazed at 1173 K for 1h.

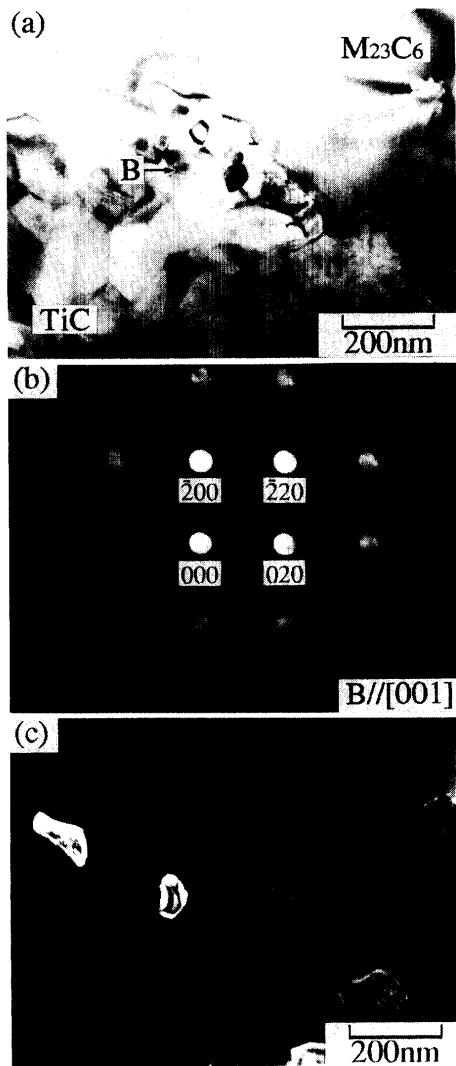


Fig. 11. (a) Bright field image of TiC fine grains formed on chromized coating layer in the joint, (b) microarea electron diffraction pattern taken from grain B in (a), (c) dark field image taken by using $\bar{2}20$ spot in (b).

TiC より平均粒径で 1/20 の大きさとなっている。一般に、微細粒層は超塑性変形に似た挙動で熱応力を緩和する可能性があると考えられていることから⁷⁾、観察された TiC 微細粒層は熱応力の緩和に寄与し、更に被覆層との密着性を向上させると考えられる。この微細粒生成の原因は明らかではないが、未処理の接合体では粗大粒となることから、クロム炭化物あるいは Cr の存在に関連があると思われる。

図 12 は、被覆処理した接合体の Ti/Si₃N₄ 界面に生成した TiN 微細粒の (a) 暗視野像及び (b) 電子回折パターンである。この微細粒の平均粒径は約 0.05 μm であり、未処理の接合体においても同様に観察されている。本観察で認められた TiN 粒は、石田らにより観察された TiN 粒と同程度の大きさであることより⁷⁾、接合処理後の冷却過程において超塑性的挙動を示す可能性があり、熱応力の緩和に寄与すると考えられる。また、この界面の Ti 側においては TiSi₂ や Ti₅Si₃ の生成が認められた。

以上の TEM 観察結果より、未処理の接合体とクロム炭

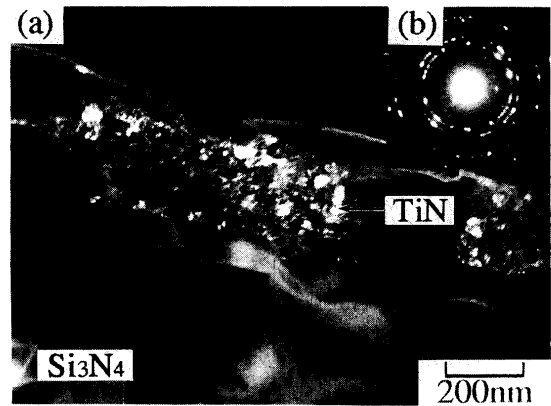


Fig. 12. TEM micrographs of TiN formed in the joint brazed at 1173 K for 1h with coating layer chromized at 1373 K for 9h; (a) dark field image, (b) electron diffraction pattern of TiN.

化物被覆処理した接合体を比較すると、残留した被覆層の存在及び炭素鋼/ろう材界面での反応により生成した TiC 粒の大きさが両者で異なることがあげられる。特に、TiC 粒の微細化は金属側界面における密着性の向上と残留熱応力の緩和の両者に寄与した可能性があり、被覆処理した接合体の強度上昇の一因と考えられる。

4. 結 論

クロム炭化物被覆処理した SK3 炭素鋼と Si₃N₄ を Ag-Cu/Ti ろう材を使って接合し、被覆層の有効性について検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) せん断試験の結果、クロム炭化物被覆層を 10~20 μm 程度形成した接合体では未処理の接合体に比べ接合強度が上昇する。特に、9h の被覆処理により約 20 μm の被覆層を形成した場合の平均強度は 209 MPa であり、未処理の接合体の平均強度 149 MPa に対し、約 1.4 倍の値を示す。したがって、クロム炭化物被覆層は炭素鋼と Si₃N₄ の接合に対して有効である。

(2) クロム炭化物被覆処理した接合体では、層厚が 40 μm 程度になると接合強度は逆に低下する。この強度低下の原因は、せん断試験後の破断が被覆層中で起きていること及び長時間の被覆処理によって炭化物層内部の結晶粒が粗大化していたことより、被覆層自体の強度が低下したためであると推測される。

(3) クロム炭化物被覆処理した接合体の界面には、被覆層を構成する C と Si₃N₄ 側から拡散した Ti との間で反応が生じ、その結果、残留した被覆層に接して TiC の微細粒が観察される。この微細粒は平均粒径約 0.1 μm である。一方、未処理の接合体でも鋼中の C と拡散した Ti により TiC が炭素鋼に接して観察されるが、ここでの TiC 粒は粒径約 2 μm と被覆処理した場合に比べて大きなものとなっている。したがって、被覆処理した接合体の場合、クロム炭化物被覆層あるいは Cr の存在が TiC の粒成長を抑制した結果、TiC 微細粒層が金属側界面の強固な結合の形成及び残留熱応力の緩和に寄与したと考えられる。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、 Si_3N_4 試料を御提供頂いた住友電工(株)無機材料研究部に対し厚く御礼申し上げます。本研究の一部は(財)谷川熱技術振興基金研究助成金、(財)池谷科学技術振興財団研究助成金及び熊本市人づくり基金の援助のもとに行われました。

文 献

- 1) 紺谷省吾, 谷口裕一, 岡本 晃, 久保 紘, 日本金属学会秋期大会講演概要 (1990) p. 394.
- 2) 高島敏行, 山本 強, 日本金属学会秋期大会講演概要 (1992) p. 444.
- 3) Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, З. Г. Галиакбаров, А. И. Каштанов, 超高融点材料便覧, 日ソ通信社 (1977) p. 382.
- 4) 桜井健夫, 峯岸知弘, 諸住正太郎, 浜島和雄, 日本金属学会誌, **54**, 832-38 (1990).
- 5) 田中俊一郎, バウンダリー, **7**, 32 (1989).
- 6) 平井直樹, 榎戸恒夫, 岡本 晃, 日本金属学会秋期大会講演概要 (1987) p. 435.
- 7) 石田洋一, 日本金属学会会報, **29**, 888-92 (1990).