

昭和 62 年度石原・浅田研究助成金による研究報告

ステンレス鋼と SiC および Si_3N_4 の
両立性に関する反応学的検討黒川 一哉 (北海道大学工学部
附属金属化学研究施設)

1. 研究の目的

SiC, Si_3N_4 などのセラミックスは金属と接触した状態において顕著な界面反応を生じることが多い。このような界面反応は、金属とセラミックスの接合状態を良好にするという利点がある一方で、反応の過度の進行は界面強度の低下を招くことにもつながり、接合体、コーティング体、FRM など各種複合材料の信頼性を損なう要因ともなっている。しかしながら、金属とセラミックスの界面反応に関する理解はこれまでのところかなり不十分であり、両者の組合せを考える上で障害になっていた。本研究では、各種実用合金と上記セラミックスの界面において形成される反応層の構造及び成長挙動等について把握した上で、両者の高温両立性について反応学的観点から検討を行った。

2. 実験方法

実験に供した合金試料は SUS310, 316 などのステンレス鋼の他に Hastelloy C 及び Inconel 800 を使用した。これらの合金の選択にあたっては、Cr 及び Ni の濃度、さらには Ti 含有の有無を考慮した。また、セラミックス試料としては Si_3N_4 と SiC の常圧焼結体を用いた。両板材の反応面をバフ研磨仕上げした後、両者を重ね合わせアルゴン気流中あるいは真空雰囲気において加熱処理を行った。加熱温度は 1173 K から 1373 K、加熱時間は最長 196 h とした。反応後の界面の観察及び分析には SEM-EDX, X 線回折, EPMA 等を用いた。

3. 実験結果及び考察

SiC と Si_3N_4 の場合を比較すると、構成元素の拡散挙動に関してはほぼ同一と見せたものの、反応層構造には大きな差異が認められた。両セラミックスの場合とも反応の初期には Ti, Cr 等が優先的にセラミックス側へ拡散し反応に関与するものの、Fe 及び Ni のセラミックス側への拡散が反応層形成の主体であった。しかし、主たる反応生成物は、SiC では Fe あるいは Ni の珪化物であったのに対し、 Si_3N_4 の場合には固溶体相を形成していた。これらの詳細を以下に述べる。

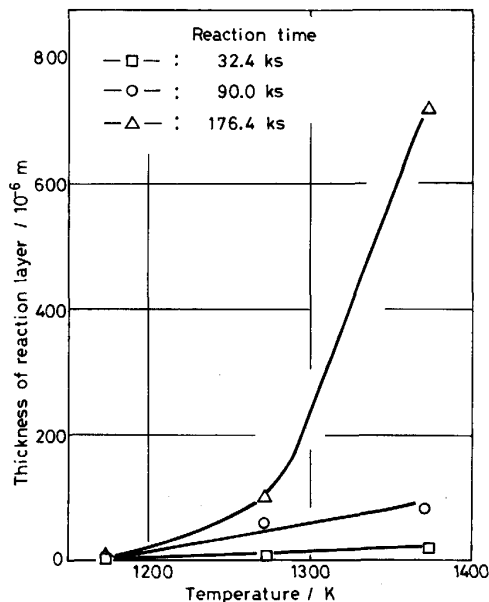


図 1 Hastelloy C/SiC 系における反応層厚さの温度依存性

図 1 には例として Hastelloy C と SiC の界面で形成された反応層厚さの温度依存性を示している。反応温度の上昇に伴い急速な反応層成長が起こっているが、初期過程では成長が抑制されていることが認められる。これは、反応初期における Cr の優先的な反応に起因しているものと考えられた。すなわち、クロム炭化物 (Cr_7C_3 等) 層が Ni の SiC 側への拡散障壁となり、反応層の成長を抑制しているといえた。しかし、この炭化物は反応の進行に伴い η' 相等 Cr 濃度の低い炭化物に変化すると、このような拡散バリアーとしての効果は低下し SiC 側においてグラファイトを微細に析出した δ - Ni_2Si が極めて速い速度で形成されるようになった。以上のような挙動はステンレス鋼に関しても全く同様で、Ni 濃度に依存する傾向も認められなかった。実際、純鉄および純 Ni を用いた予備的実験においても両金属は同様な反応層成長を示すことを確認しており、SiC との反応に対しては Fe と Ni の挙動上の差異は無いといえた。これらの結果は、Fe 基及び Ni 基合金をベースとした SiC との複合材料における界面の健全性の維持はおよそ 1200 K 程度の温度までであることを示している。

Si_3N_4 セラミックスの場合も SiC と同様に 1273 K を超える温度条件において各合金と顕著な反応が生じた。図 2 はその様子を示している。1173 K では反応層の存在は認められなかったが、特に 1373 K での反応は

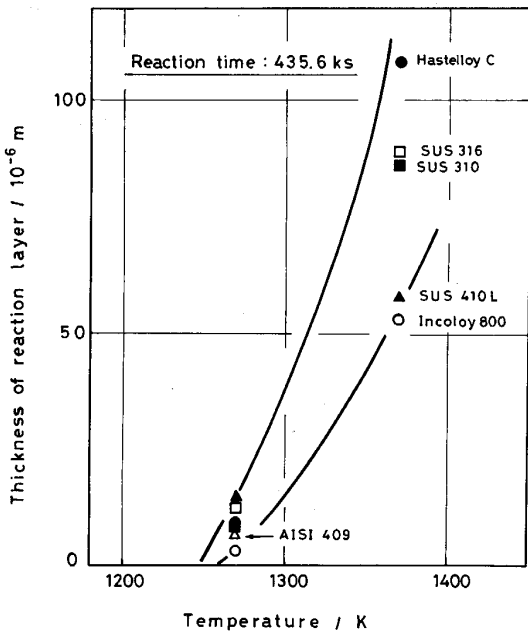


図 2 合金/Si₃N₄ 系における反応層厚さの温度依存性

顕著である。反応層は、Si₃N₄ の焼結助剤である Al₂O₃ や Y₂O₃ が点在していること及び Si を少量固溶していること以外は合金組成とはほぼ同一の濃度分布を示し、珪化物層を形成した SiC の場合とは対照的であった。このような反応層構造は基本的にはすべての系において同一であったが、フェライト鋼ではクロム珪化物 (Cr₃Si) も反応層の合金側界面で形成されていた。これは α 相内における Cr の拡散係数が γ 相内のそれより 2 オーダーほど大きいことに起因した結果であると考えられた。また、その他の合金元素として Ti の反応層形成に及ぼす影響が顕著であった。インコロイ 800 には少量ではあるが約 0.5% の Ti が含まれており、反応初期には Ti の優先的な反応により界面で TiN を形成した。この層は Fe あるいは Ni のセラミックス側への拡散に対するバリアーとして作用し、反応層の成長を抑制した。

以上の結果から、SiC と Si₃N₄ は共に Fe 基及び Ni 基合金と接触した状態においておよそ 1200 K を超える温度で激しい反応を起こすことがわかった。反応を抑制するためには、Si₃N₄ の場合合金へ適度な濃度の Ti を添加することが有効であるが、SiC の場合には特に反応が激しく、例えば小さな反応層成長速度を示す Mo, W など異種金属を界面に介在させることが必要であると考えられた。

超微細結晶をもつ高強度オーステナイト系ステンレス鋼

高木節雄・富村宏紀 (九州大学工学部)

1. 緒 言

18-8 鋼で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性、溶接性、加工性などに優れた高級鋼種であるが、構造用鋼としては耐力が低い欠点がある。このような単相鋼の強度を上げるには、結晶粒の微細化が有効であり、著者らは準安定オーステナイトを強加工していったんマルテンサイト単相としたのち、再びオーステナイトに逆変態させる加工熱処理法によって、平均粒径が 0.5 μm 程度の超微細粒を得ることに成功している。本研究は、さらに粒径を微細にしかつ基地自体を強化する目的で炭素を添加した Fe-16Cr-9Ni-0.1C 合金について、マルテンサイト基地中に析出した炭化物がオーステナイトへの逆変態機構に及ぼす影響、逆変態オーステナイトの等温マルテンサイト変態挙動などを中心に検討したものである。

2. 結 果

本研究に用いた上記の鋼は、Ms 点が室温以下にあり室温でオーステナイト単相であるが、80% 以上の強加工を施すとほぼ完全にマルテンサイトに変態する。この加工誘起マルテンサイトを加熱すると、加熱の途中で基地中に炭化物が析出し固溶炭素濃度が減少するため、BCC-FCC 変態に関する温度-自由エネルギー曲線は高温側へ移行し、オーステナイトへの剪断型逆変態は起こりにくくなる。さらに、炭化物が存在する場所では、それを核とした核形成-成長による拡散型逆変態が起こり

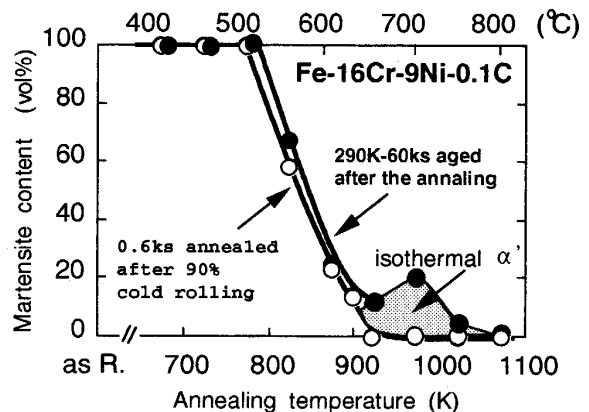


Fig. 1. Changes in martensite content with 0.6ks isochronal annealing in a 16Cr-9Ni-0.1C steel. Increase in martensite content between 900 and 1050 K is due to isothermal martensitic transformation at room temperature.