金属との反応による SiC セラミックス表面の溝加工 (第3報)

—SiC セラミックスと Ni 箔との反応層—

可児 明・手嶋芳博・浦 晟*

イーグル工業(株), 350-02 坂戸市片柳 1500

*長崎大学工学部, 852 長崎市文教町 1-14

Grooving on SiC Ceramics Surface by Reaction with Solid Metal (Part 3)

—Reaction Product Layer between SiC Ceramics and Ni Foil—

Akira KANI, Yoshihiro TEJIMA and Akira URA*

Eagle Industry Co., Ltd., 1500, Katayanagi, Sakado-shi 350-02

*Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-cho, Nagasaki-shi 852

[Received July 20, 1992; Accepted October 15, 1992]

Chemical reaction between SiC ceramics and Ni foil has been used for making grooves on the sliding face of SiC ceramics. The grooved face should be crack free, and then generation of cracks was already understood to be dependent on the size of deposited graphite in reaction product layer. To investigate the growth of graphite in detail, graphite remained after dissolving other reaction products with acid, and the mean diameter of the graphite particles was determined from SEM photos. The graphite particles grew as a function of cube root of time. When the mean graphite particle diameter was larger than about $3\ \mu\text{m}$, cracks were not generated on the SiC face. The influence of sintered SiC structure on the reaction product layer was investigated. Reaction between Ni foil and low density SiC or SiC as with extraordinarily large grains yielded graphite, $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ and Ni_3Si_2 , as with normally sintered SiC. The size of graphite particles in reaction product layer of low density SiC was smaller than that of other sintered bodies, and cracks were generated on the surface of low density SiC. In low density SiC, the smaller size of graphite particles was considered to promote crack formation, in addition to the low strength due to the low density.

Key-words: Chemical reaction, SiC ceramics, Ni foil, Graphite, Groove, Crack, Low density, Extraordinarily large grains

1. 緒 言

従来より、構造材としてのセラミックス-金属接合体の高温での耐久性を検討するため、セラミックスと金属の反応が調査されてきた。SiC と Ni との反応に関する調査では、その反応条件は、両方の試料は板材でその厚みが厚く、反応後でも Ni 層が十分に残っていること、及び使用温度を考慮して反応温度が比較的低く、しかも長時間反応させていることが特徴である。反応生成物として例外なくグラファイトが認められ、そのほかに $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ のみの場合^{1),2)} SiC に近い方から $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, Ni_3Si_2 , Ni_3Si の順に生成している場合³⁾あるいは Ni_3Si_2 のみの場合がある^{4),5)}。

前報⁶⁾において、SiC と $20\ \mu\text{m}$ Ni 箔との反応を調査したが、その工業上の利用目的が、SiC 表面に生成した反応生成物の除去による溝加工にあるため、反応後に反応層近傍の未反応 SiC 中にクラックを発生させない反応条件とそのメカニズム、あるいは反応生成物の種類と量から反応層厚みすなわち溝の深さを説明できるかに主眼を置いた。その結果、反応後に SiC 中にクラックが発生しない場合には反応層中にクラックが発生しており、反応層中のクラック発生の有無は、反応層中の析出グラファイトの大きさに左右されていた。反応層中の主要な反応生成物は、熱膨張係数にかなりの違いがある $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ とグラファイトであり、グラファイトが大きくなると両者の界面での熱応力が大きくなり、反応層中にクラックが発生することが分かった。グラファイト析出に関する報告⁴⁾で、反応条件の違いによりグラファイトが縞状に析出する、あるいは反応層全体に均一に析出することを明らかにしている。しかしながら、反応時間による反応層中のグラファイト成長について定量的な把握がなされていない。

前報⁶⁾で反応生成物のうちケイ化物は、 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ のほかに Ni_3Si_2 が認められた。これらのケイ化物の量から化学量論的に計算される SiC 側反応層の厚みは、観察された厚みとほぼ同じであった。従来の構造材料としての Ni 板材あるいは溝加工のための Ni 箔と反応させた SiC 組織はかさ密度 $3.15\ \text{g/cm}^3$ 前後のもの（通常品）に限られていた。SiC の焼結助剤の量を変えて反応への影響を調べた報告³⁾はあるが、SiC 組織との関連は報告されていない。このため SiC 焼結組織が変わった場合、すなわち低密度の SiC あるいは異常粒成長組織の SiC との反応に関して全く不明である。

本研究では、反応層のグラファイト以外の反応生成物を溶出させグラファイトのみの組織として、その形状の反応時間による変化を検討する。次に、Ni 箔との反応で SiC 組織が異なることにより、反応層の組織と反応生成物、SiC 側反応層厚みなどにどのような変化を与えるのかを明らかにする。また、SiC 中のクラック発生への影響とその原因について考察する。

2. 実験

2.1 供試試料

SiC セラミックスとして、焼結助剤としてホウ素と炭素を含む α -SiC 常圧焼結品の組織が異なる 5 種類を用いた。表 1 に SiC の物性を示すが、L1, L2 は焼結不十分の低密度品、N は通常品、E1, E2 は異常成長粒を有するものである。なお、通常品 N は前報⁶⁾での日立化成製常圧焼結 SiC である。図 1 に光学顕微鏡による組織写真を示すが、L1, L2 には数多くの気孔、E1, E2 には異常成長粒が認められる。Ni 箔として、厚み 20 又は 30 μm の竹内金属箔粉工業製 (純度 99%) のものを用いた。

2.2 方法

SiC と Ni との高温反応実験手順は既に報告⁷⁾したのと同じであるため、要点のみを記述する。鏡面仕上げした SiC 表面に Ni 箔を置き、更にその上に Si_3N_4 板を置いて SiC と Ni 箔の接触が均一になるようにした。高温反応条件を 1.33×10^{-3} Pa の真空中で、温度 1250°C、反応時間 0 ks から 50 ks の間、昇温速度 0.4°C/s、炉冷降温とした。反応時間 0 ks は昇温過程で設定温度に達した後、すぐに降温させたものである。高温反応後、Ni 箔押え用の Si_3N_4 板と Ni 箔とが反応した形跡は認められなかった。

高温反応後の反応層表面に対し、X 線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) による反応生成物を調査した。反応層断面観察用試料は、反応層断面がでるように切断し、片方の試料を樹脂に埋め込み、1 μm のダイヤモンドペーストで研磨して作製した。反応層断面に対し光学顕微鏡による組織観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) と X 線マイクロアナライザー (EPMA)

による観察と解析を行った。切断した別の片方の試料を塩酸と硝酸の混合水溶液中に静かに浸して反応層中のグラファイト以外の反応生成物を完全に除去し、SEM により表面方向のグラファイト形状を観察した。グラファイト粒子径は、SEM 写真から 200 個以上の粒子の長手方向の径を測定し、平均して求めた。これらの粒子がグラファイトであることを EPMA と X 線回折により確認している。その後、グラファイトを完全に除去し、溝底の表面粗さと溝底深さ (SiC 側反応層厚み) を粗さ計で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応層中のグラファイト成長

図 2 に通常品 N の SiC と Ni 箔との 1250°C での反応で生じた反応層の断面組織の一例を示す。反応時間は (a) 50 ks, (b) 0 ks であり、反応時間が長くなるほど、反応層の暗色部に相当するグラファイトが大きくなる。図 2 ではグラファイト粒子が一断面で切断されているため、粒子全体の形状と分布状態を十分に把握することはできない。このためグラファイト以外の反応生成物を溶かし出した後

Fig. 2. Photomicrographs of Ni (20 μm) and SiC (N: density 3.15 g/cm^3) after reaction.
(a) 1250°C $\times$ 50 ks, (b) 1250°C $\times$ 0 ks.

Table 1. Properties of SiC specimens.

SiC Specimen	Density (g/cm^3)		Porosity (%)	Vickers Hardness
	Bulk	Apparent		
L 1	2. 6 4	3. 1 6	1 7. 9	9 3 8
L 2	2. 9 8	3. 0 7	5. 0	1 7 7 0
N	3. 1 5	3. 1 5	0. 0	2 4 9 0
E 1	3. 1 6	3. 1 6	0. 0	2 5 2 0
E 2	3. 1 6	3. 1 6	0. 0	2 5 4 0

Fig. 1. Microstructure of SiC specimens.

の反応層を表面からSEMで観察した。図3に通常品Nで反応時間を変化させた場合のグラファイト粒子成長のSEM写真を示す。反応時間を長くすることにより、粒子の大きさが大きく、しかもばらつきも大きくなる。また、丸みを帯びた等軸形状からアスペクト比の大きい形状に変化しているのが分かる。

図3より測定したグラファイト粒子長手方向の径の反応時間による推移を図4に示す。反応初期においては粒子径の成長は著しいが、その後の成長は緩やかになることが分かる。図中の黒丸は未反応部のSiCにクラックが発生したこと、白丸は発生しなかったことを意味する。グラファイト粒子径が、ある程度以上の大きさになれば、反応層中でクラックを生じて、結果的にSiCにはクラックが発生しないことは分かっていたが⁶⁾、通常品Nではそのグラファイト粒子径がおおよそ3 μm 以上であることが分かった。

析出相の粗大化過程を理解するのに次のような考え方がある⁸⁾。析出相の粒子径によってその界面で平衡する溶質濃度が異なり、粒子径が小さいほど平衡濃度が高い。粗大化初期では、地相(析出相以外の相)での溶質濃度は粒子径が小さくともその平衡濃度より大となるため、全粒子への溶質の流入があり、粗大化する。この場合には粒子径は

経過時間の1/2乗に比例する。時間経過とともに地相の溶質濃度が低下するため、粒子径が小さい析出相の平衡濃度は地相の濃度より高くなり、溶質が逆に地相へ流出し、その粒子は消滅するが、粒子径が大きい析出相は溶質の流入が続き粗大化する(オストワルド成長)。このときの粒子径は経過時間の1/3乗に比例する。

図5に析出相であるグラファイト粒子径と反応時間の1/2乗又は1/3乗との直線性を示す。反応時間が3.6 ks以下の場合には、反応時間の1/2乗と1/3乗とでは直線性に相違はないことから、全粒子が成長する過程が又はオストワルド成長の可能性がある。反応時間が長くなると、反応時間の1/3乗のみが直線性を有しているため、オストワルド成長であるとおもわれる。図3での0 ks以外の反

S: Small particle L: Large particle

Fig. 3. Photomicrographs of graphite particles in reaction layer of Ni (20 μm) and SiC (N: density 3.15 g/cm³) at 1250°C.

Fig. 4. Changes in graphite particle diameter as a function of reaction time in reaction layer of Ni (20 μm) and SiC (N: density 3.15 g/cm³) at 1250°C.

○: No generation of crack in SiC,
●: Generation of crack in SiC.

Fig. 5. Plot of graphite particle diameter as a function of square root (○) and cube root (□) of time in reaction layer of Ni (20 μm) and SiC (N: density 3.15 g/cm³) at 1250°C.

応時間後の写真には、大きな粒子と消失前と思われる小さな粒子が混在しており、すべての反応時間でオストワルド成長であったと考えられる。

3.2 SiC 組織の影響

反応条件を $1250^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ ks}$ 一定として、SiC 組織を数多くの気孔のある低密度組織と異常成長粒のある組織に変更した場合の反応層への影響を調べた。反応層近傍の未反応 SiC でのクラック発生の有無を表 2 に示す。低密度品の L1, L2 ではクラックを生じたが、通常品と異常成長粒品では生じなかった。

反応後の反応層表面を X 線回折で調査した結果の一例を図 6 に示す。図中の同一ピークに複数の生成物の記号が示してあるのはこれらの生成物のピークが重なっているためである。また、SiC のピークが得られているのは、Ni 箔が SiC 端面よりも小径であり、SiC の露出面も同時に X 線回折を行ったためであり、反応層中に含まれているものではない。反応生成物は低密度品 L2 と通常品 N に

Table 2. Conditions of crack generation in various SiC after reaction.

Ni foil* (μm)	SiC Specimen				
	L 1	L 2	N	E 1	E 2
20	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
30	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$

$\odot$: No generation of crack in SiC.

Δ : Generation of crack in SiC.

*: Ni thickness before reaction.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of products of Ni ($20 \mu\text{m}$) and (a) SiC (N: density 3.15 g/cm^3), (b) SiC (L2: density 2.98 g/cm^3) at 1250°C for 50 ks.

違いがない。反応生成物の一覧表を表 3 に示す。どの場合でも反応生成物は $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, グラファイトが主体であり、そのほかにわずかに Ni_3Si_2 が認められる。表 2 と対比すると反応生成物の種類と低密度品の SiC 中のクラック発生とは関連がない。

図 6 の X 線回折に用いた試料について、EPMA による反応層の深さ方向に各元素濃度分布を求めた結果を図 7 に示す。(a)は通常品 N, (b)は低密度品 L2 での結果である。測定箇所は明確にグラファイトと分かるところは極力除いたが、(b)では後述するように細かなグラファイトが分散しているため完全に避けられなかった。(a), (b)ともに、SiC との界面のごく近傍の反応層に Ni と Si の割合が 1:1 となる部分が存在する。これ以外の反応層表面までの部分で、グラファイト以外の部分の C, Ni, Si 濃度 (at%) の 5 点の平均は、(a)で 11.3, 57.2, 31.6, (b)で 25.1, 47.9, 27.0 である。反応層中のケイ化物を X 線回折より得た $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ と Ni_3Si_2 とすると、Ni と Si の量比より $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$: Ni_3Si_2 は、(a)では 66:34, (b)では 70:30 となる。(a), (b)いずれも $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ が主体であり、 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ の X 線回折ピークが高いことと一致することから、反応層の表面は内部と同じ組成になっており、SiC 組織を数多くの気孔のある低密度組織あるいは異常成長粒のある組織に変更しても反応により生成されるケイ化物に影響を与えないと考えられる。

図 8 は低密度品と異常成長粒品の反応層中のグラファイトの SEM 写真である。通常品での状態を示す図 3 の 50

Table 3. X-ray diffraction results of Ni surfaces after reaction.

Ni foil* (μm)	SiC Specimen				
	L 1	L 2	N	E 1	E 2
20	A, B, C	A, B, C	A, B, C	A, B, C	A, B, C
30	A, B, C	A, B, C	A, B, C	A, B, C	A, B, C

A: $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ B: Ni_3Si_2 C: Graphite

*: Ni thickness before reaction.

Fig. 7. Quantitative EPMA analysis profile for Ni, Si and C across the reaction zone of Ni ($20 \mu\text{m}$) and (a) SiC (N: density 3.15 g/cm^3), (b) SiC (L2: density 2.98 g/cm^3) at 1250°C for 50 ks.

ks と比較すると、反応条件は同一でも低密度品 L1, L2 の粒径は小さく成長が不十分であり、異常成長粒品 E1, E2 では大きく成長したグラファイトが認められ図 3 のグラファイトの状態と大差はない。表 2 で示した低密度品の SiC 中に発生するクラックの原因として、SiC 自体の強度が低いために反応層と SiC との熱膨張差による応力で破壊することのほか、反応層中のグラファイト粒子径が小さいことで反応層中にクラックが入りにくいことが考えられる。グラファイトの成長が不十分である理由は、反応前の低密度品中に多数存在した気孔が反応後も存在し、地相から析出相への炭素元素の拡散が阻害されて、グラファイトの成長が遅れるためであると考えられる。グラファイト以外と判断した個所の炭素濃度は、25.1%で通常品での11.3%より高く、グラファイト成長が不十分であることと一致している。異常成長粒品では通常品と同様な形状のグラファ

イト粒子が含まれているため、クラック発生に違いが出なかったと考える。

表 4 に反応層を除去した後の SiC 側反応層厚みを示す。SiC 側反応層厚みは、反応前の SiC 面からの厚みで、溝深さに相当するものである。表には前報⁶⁾の方法で計算した反応層厚みも示す。Ni 箔厚みから得られる反応すべき Ni 量と、既に求めてある反応層中の $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, Ni_3Si_2 の量比とから、消費された Si 量が計算できる。Si 量から SiC 量を求め、かさ密度で除すことで反応層厚みが求められる。SiC 組織が変化しても実測の反応層厚みは、ほぼ計算値と合うと言える。このことは、SiC 組織が変化しても X 線回折の結果などから得られた反応生成物のうちケイ化物の主体は $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ で、少量の Ni_3Si_2 を含むことを裏づけている。

4. 総 括

かさ密度 3.15 g/cm^3 の常圧焼結 SiC と Ni 箔との高温での固体固体反応の過程で生ずる反応層中のグラファイトの成長について検討した結果を示す。

(1) グラファイト粒子径の増加は、反応初期では著しく、その後は緩やかになり、粒子径が著しく大きなものと小さなものに分かれる。粒子径が反応時間の $1/3$ 乗で整理されることから大粒子が小粒子を消滅させて成長するメカニズムが考えられる。

(2) グラファイト粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上であれば、反応層が脆化して SiC にクラックを生じない。

次に、SiC 焼結組織が低密度品あるいは異常成長粒品に変化した場合に、反応層の状態などがどのようなようになるかを検討した結果を示す。

(3) SiC 組織に関係なく、反応生成物はグラファイト、 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ で、そのほか少量の Ni_3Si_2 であるが、低密度品の場合にはグラファイト粒子が小さい。低密度品の SiC にクラックが生ずるが、グラファイト粒子が小さいことが原因の一つになっている可能性がある。反応生成物のうちケイ化物量より算出した SiC 側の反応層厚みは、実測値と合う。

謝 辞 本研究の発表に際しイーグル工業(株)に配慮して頂いたことを付記します。

文 献

- 1) M. R. Jackson, R. L. Mehan, A. M. Davis and E. L. Hall, *Metallurgical Trans. A*, 14, 355-64 (1983).
- 2) S. K. Choi, L. Froyen and M. J. Brabers, International Conference on Joining Ceramics, Glass and Metal (3rd), 297-304 (1989).
- 3) R. C. J. Schiepers, F. J. J. van Loo and Gijsbertus de With, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C284-87 (1988).
- 4) 黒川一哉, 紺谷省吾, 長崎隆吉, 北海道大学工学部研究報告, 137, 93-100 (1987).
- 5) 野城 清, 加藤敏宏, 荻野和巳, 高温学会誌, 16, 120-28 (1990).
- 6) 可児 明, 手嶋芳博, 平林 弘, 浦 晟, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 697-702 (1992).
- 7) 可児 明, 手嶋芳博, 平林 弘, 浦 晟, セラミックス論文誌, 99, 732-36 (1991).
- 8) 日本金属学会編, “金属便覧”, 丸善 (1990) p. 252.

Fig. 8. Photomicrographs of graphite particles in reaction layer of Ni (20 μm) and various SiC at 1250°C for 50 ks.

Table 4. Groove profile and depth after reaction of Ni (20, 30 μm) with various SiC.

Ni* (μm)	SiC	Groove profile and depth (μm)	Ni* (μm)	SiC	Groove profile and depth (μm)
20	L2	 23 SCD: 22.4	30	L2	Generation of crack in SiC.
	N	 22 SCD: 21.5		N	 34 SCD: 32.2
	E1	 22 SCD: 21.4		E1	 34 SCD: 32.1
	E2	 22 SCD: 21.4		E2	 34 SCD: 32.1

* : Ni thickness before reaction.
SCD: Stoichiometrically calculated depth.