炭化ケイ素セラミックス表面のCr蒸気メタライジング

高島敏行・山本 強・成田敏夫*

(北海道工業大学機械工学科, 006 札幌市西区手稲前田 419-2
*北海道大学工学部金属工学科, 060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Metallization of SiC Ceramics with Cr Vapor

Toshiyuki TAKASHIMA, Tsuyoshi YAMAMOTO and Toshio NARITA*

Department of Mechanical Engineering, Hokkaido Institute of Technology,
419-2, Teine-maeda, Nishi-ku, Sapporo-shi 006

*Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Nishi 8-chome, Kita 12-jo, Kita-ku, Sapporo-shi 060

Formation of Cr-metallized layer on the surface of SiC ceramics by the vapor-diffusion method was studied. The metallization was carried out at 1273 K up to 360 ks in an evacuated chamber. As a vapor source, pure Cr powder was used. The kinetics of layer growth was described by the parabolic law with the rate constant of $4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ at 1273 K. The metallized layer was composed of four layers; double carbide: $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ at the bottom layer, chromium silicide: Cr_5Si_3 at the middle layer, a transition layer from chromium silicide to chromium carbides which consist of a Cr_7C_3 and Cr_3C_2 at the surface layer.

[Received July 22, 1988; Accepted October 21, 1988]

Key-words : Silicon carbide, Vapor-diffusion, Metallization, Bonding, Chromium carbide, Chromium silicide

1. 緒 言

メタライズ法による非酸化物系セラミックスの接合に関しては、現在のところ報告^{1)~2)}も少なく、特にメタライズ層の形成機構については不明確な点が多い。

著者らは、セラミックスが機能材料及び構造材料の一部として金属とともに利用される場合を考慮して、金属に対する蒸気拡散法^{3)~7)}を応用した新しいセラミックス表面の改質について研究を行っている。著者らは既に、窒化ケイ素及び炭化ケイ素セラミックス表面へのCr, Mn及びAlによる蒸気メタライズ法を見いだした。更に、これらのメタライズ処理を施したセラミックスと金属の接合結果について、その一部を報告^{8)~11)}している。

信頼性の高い接合方法を確立するためには、接合機構の解明が重要である。したがって、メタライズ法を応用した金属とセラミックスの接合においては、メタライズ層の形成機構を明確にしておく必要がある。本報では、先に報告した窒化ケイ素セラミックスのCr蒸気メタライズ¹²⁾に次いで、炭化ケイ素セラミックスに対し比較的厚いCrメタライズ層を形成させ、その形成メカニズム並びに反応・拡散挙動について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として用いた炭化ケイ素セラミックスは、高純度 β 型炭化ケイ素微粉末を原料とした、10 mm×10 mm×

100 mmの常圧焼結体である。その主要物性値は、3点曲げ強度 847 MPa (R. T. ~1873 K, スパン 20 mm), 密度 3.08~3.15 g/cm³, 熱膨張係数 $3.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ (R. T. ~1073 K) である。試験片は、この焼結体から 10 mm×10 mm×4 mmの大きさに切り出し、10 mm 角の両切断面をダイヤモンドペーストで $\phi 1 \mu\text{m}$ までバフ研磨し、超音波洗浄・脱脂後メタライズ処理に供した。蒸気源用 Cr は、純度 99.9 mass%, 粒径 200 mesh 以下のCr粉末を用いた。

2.2 Cr蒸気メタライジング

メタライズ処理は、炭化ケイ素セラミックス試料とCr粉末をそう入したステンレス製のコンテナを $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に常時減圧しながら、横型電気抵抗炉を用いて行った。処理条件は、比較的厚いメタライズ層を形成させるため 1273 K で 57.6 ks ~ 360.0 ks の加熱時間範囲で行った。図 1 に、メタライズ処理装置の概略を示す。

Crメタライズ処理後の炭化ケイ素セラミックスは、断面研磨の際の平滑性保持のため試料表面に約 1 mm 厚さの銅めっきを施した。その後、メタライズ処理面に対して垂直に切断し、その断面における光学顕微鏡・走査電子顕微鏡 (SEM) 観察, X線マイクロアナライザー (EPMA, 日本電子製 JSM-840 A) 分析並びにメタライズ層厚さの測定を行った。またメタライズ処理のままの表面と、その表面位置から 10 μm の深さまで研磨した内部のメタライズ層について、断面と同様の観察, 分

Fig. 1. Schematic representation of metallization apparatus.

Fig. 2. SEM photograph with EPMA profiles of Cr and C at surface of the metallized SiC.

Fig. 3. SEM (BEI) and X-ray image photograph at a section of the metallized layer. (a) SEM (BEI), (b) Cr $K\alpha$, (c) Si $K\alpha$ and (d) C $K\alpha$

析のほか X 線回折 (XRD, 日本電子製 JDX-8030) による同定を行った。

3. 実験結果並びに考察

3.1 メタライズ処理試料表面

図 2 は, 1273 K で 360 ks Cr メタライズ処理を行った炭化ケイ素セラミックス表面の SEM 写真並びに EPMA による Cr と C の線分析の結果を示す。メタライズ処理後の表面は灰色の半光沢を呈し, 表面には粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の細かいくぼみが認められる。Cr と C の EPMA 線分析結果は, 両者ともに大きな変化は認めら

れずほぼ一定の濃度分布を示している。したがって表面は, ほぼ均一な組成からなっているものと考えられる。

3.2 メタライズ層の断面組織並びに層成長

図 3 (a), (b), (c) 及び (d) は, 1273 K で 360 ks Cr メタライズ処理を行った試料断面の SEM 像 (組成像) 並びに, EPMA による Cr, Si 及び C の面分析結果を示す。メタライズ層は約 $12\mu\text{m}$ 程度の厚さであり, 形成層のほぼ中央部に組織の明暗を分離する境界が明確に認められる。炭化ケイ素とメタライズ層の界面は凹凸状であり, メタライズ層の凸部には空洞が認められる。

面分析の結果 Cr(b) はメタライズ層の全域にわたっ

Fig. 4. SEM (BEI) and EPMA profiles at a section of the metallized layer.

(a) Cr $K\alpha$, (b) Si $K\alpha$ and (c) C $K\alpha$

て分布している。メタライズ層中の Si(c) は形成層の炭化ケイ素側（暗色部）に、C(d) は Si と対照的に表面側（明色部）で顕著である。

これらの結果から、メタライズ形成層は表面側がクロム炭化物層であり、炭化ケイ素側形成層はクロムケイ化物層からなっていることが予想される。

図 4 (a), (b) 及び (c) は、同一試料断面の SEM 写真と Cr, Si 及び C についての EPMA 線分析結果を示す。Cr はメタライズ形成層の全域にわたって認められるが、明暗境界より表面側層で高濃度を示す。Si は未

Fig. 5. EPMA profiles at a section of the metallized layer.

Cr $K\alpha$, Si $K\alpha$ and C $K\alpha$

反応の炭化ケイ素域からメタライズ形成層中へ約 $7\mu\text{m}$ 程度の分布を示し、表面側層ではノイズレベルである。C の濃度は Si が表面側に向かって濃度低下を示しているのとは対照的に形成層の表面側層で高く、Si 拡散領域ではほとんど認められず、図 3 の面分析結果と良い対応を示している。なお、著者らは、これらの結果の一部を予備拡散法（メタライズ法）によるセラミックスと金属の接合に関する研究¹⁰⁾で既に報告している。また、岡村ら²⁾の報告でもほぼ同様の結果が示されている。

メタライズ形成層内の Cr, Si 及び C の濃度分布を詳細に検討するに、EPMA による点分析により求めた各元素の X 線相対強度曲線を図 5 に示す。Cr と Si は、形成層内の中央部に同一幅でほぼ一定の X 線相対強度領域を有し、この領域の表面側及び SiC 側ではほぼ対照的な X 線相対強度変化が認められる。一方、C はメタライズ層の SiC 側層内で急激に低下し、Cr と Si の一定部分（中央部）ではほぼノイズレベルとなり、表面側で再び高い値を示している。したがって、これら 3 元素の濃度分布形態からメタライズ形成層は図に示したごとく 4 領域から構成されているものと考えられる。なお、図 3 に認められた形成層内の明暗境界は、メタライズ層表面から約 $5.5\mu\text{m}$ の位置にあり、メタライズ層の表面側より第 2 層目と第 3 層目の境界位置に相当している。

図 6 は、1273 K でメタライズ処理を行った場合のメタライズ形成層全体の厚さと、メタライズ処理時間の平方根の関係を示したものである。これらの間にはほぼ良い直線関係が認められ、図 5 に示した 4 領域からなるメタライズ層全体は放物線則に従う層成長が示された。な

Fig. 6. Growth of metallized layer with square root of metallizing time at 1273 K.

お、この図には比較のため著者らが以前に報告した同じく蒸気拡散法を用いた窒化ケイ素セラミックスのCr蒸気メタライズの結果の一部も同時に示した。この結果からメタライズ層全体の層成長速度 (K_p) は、 $4.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ なる値が得られた。窒化ケイ素の場合は、同一温度で $1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}^{12)}$ であったのに対し、本研究の結果は2オーダー小さな値を示している。これは、窒化ケイ素の場合は蒸気状態で供給されるCrと、高温・高真空雰囲気での Si_3N_4 の熱分解によるSi及び N_2 との反応による層形成であるのに対し、炭化ケイ素ではSiCの単純な熱分解によるものでないことを示唆している。

3.3 メタライズ形成層の同定

図7(a)及び(b)は、1273 Kで360 ksのCrメタライズ処理を行った試料表面及び表面から10 μm 研磨を行った面のX線回折結果を示す。外表面位置(a)では Cr_7C_3 の回折角に良く一致し、更に Cr_{23}C_6 及び Cr_3C_2 と重複するピークが多く認められる。表面から10 μm 研磨位置(b)では、SiCの強いピークのほか複炭化物である $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ のピークが認められた。また、一部 Cr_3Si と思われるピークも認められるが、EPMAの分析結果を考慮するならばCの存在が顕著であり Cr_3Si の可能性は少ないものと考えられる。

図5における約5.5 μm から9 μm の領域は、EPMAによる定量分析の結果平均24.3 mass% Siであり、Cr-Si系平衡状態図¹⁴⁾に示されているクロムケイ化物である Cr_5Si_3 の組成にはほぼ一致する。この領域に関しては、岡村らのTEMによる²⁾電子線回折においても同様の結果が示されている。表面から約3 μm の領域は、平均10.3 mass% CでありC-Cr系平衡状態図¹⁵⁾における Cr_7C_3 の組成値より若干高C濃度であり、上述したX線回折結果からも Cr_7C_3 にC濃度の高い Cr_3C_2 が一部混在した層であろうと考えられる。また、形成層の約9 μm から12 μm の領域は、X線回折並びにEPMA分析の結果(図5)から、主にCr, Si及びCからなる複炭

Fig. 7. X-ray diffraction patterns at surface and polished inner surfaces of the metallized layer. (a) surface and (b) 10 μm from surface

化物層と未反応のSiCである。約3 μm から5.5 μm の領域は、図5の結果で明かなようにCr, Si及びCともに大きな濃度勾配が認められることから、クロムケイ化物からクロム炭化物への遷移層と考えられる。なお、1273 K, 360 ksのメタライズ処理を行った試料の表面位置についてマイクロビッカース硬さ測定を行った結果、 H_v 1415~1590 (平均 H_v 1491) であり、炭化物(Cr_7C_3)の硬さ¹³⁾にはほぼ一致する。

これらの結果から、メタライズ形成層は表面側から順に Cr_7C_3 に一部 Cr_3C_2 を含むクロム炭化物層、クロムケイ化物層からクロム炭化物層への遷移層、 Cr_5Si_3 からなるクロムケイ化物層、及び $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ 形の複炭化物層と未反応のSiCからなっているものと考えられる。

3.4 メタライズ層の形成機構

本研究におけるメタライズ層の形成は次のように考えられる。

まず、高温・高真空雰囲気で炭化ケイ素と蒸気状態で供給されるCr(g or s)が反応し、 $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}(\text{s})$ を形成する。

ここで、 x と z の値はそれぞれSiC領域で $x=5$, $z=-1$ であり、クロムケイ化物層の Cr_5Si_3 領域で $x=0$, $z=0$ であるから、複炭化物層では次の条件を満足する。

$$0 < x < 5, \quad -1 \leq z \leq 0$$

メタライズ層の形成初期過程は、例えば $x=2$, $z=-1$ とすれば、SiC表面で蒸気状態で供給されるCr(g or s)は(2)式に示す反応により複炭化物を形成する。

次に、(2)式によって生じた複炭化物は、蒸気状態で供給される $\text{Cr}(\text{g or s})$ と更に反応し $\text{Cr}_5\text{Si}_3(\text{s})$ を形成する。

(2)式及び(3)式で生成した $\text{C}(\text{s})$ は表面側に拡散し、メタライズ層表面で蒸気状態で供給される $\text{Cr}(\text{g or s})$ と反応し、(4)、(5)式に従って $\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s})$ 及び $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{s})$ を形成する。

メタライズ層は、(2)～(5)式の反応拡散によりメタライズ層全体が形成されるとともに層成長が進行するものと考えられる。(1)及び(3)～(5)式に示した反応形成層は、いずれもX線回折並びにEPMAの定量分析の結果から同定された。また、(3)～(5)式の反応生成物の標準ギブスエネルギー ΔG° ¹⁶⁾の値はいずれも負となり熱力学的にも十分安定に存在する。なお、各層の成長の機構を明らかにするためには、不活性マーカー及びアイソトープによる拡散の研究が必要である。

以上の結果から、窒化ケイ素のCrメタライズ形成層が、高温・高真空での Si_3N_4 の熱分解とCrとの反応により形成される¹²⁾のに対し、炭化ケイ素の場合は蒸気状態で供給されるCr原子とSiCとの反応拡散により形成される。

岡村ら¹⁾⁻²⁾は、メタライズ層の形成機構がSiCの解離によるSiとCのCr中への拡散による反応であるとしている。しかし、彼らが示した(6)式のようなSiCの分解反応は、1273 Kにおいては ΔG° の値が正となりSiCの分解は起こり得ない。

また、彼らの示したメタライズ形成層断面は、本研究結果と同様非常にち密である。特に、1223 Kでは $3\mu\text{m}$ 以下のメタライズ層が形成されており、塗付に用いられたCrの平均粒径が $3\mu\text{m}$ であることからSi及びCのCr中への拡散による層形成²⁾とは考えづらい。したがって、彼らの場合もメタライズ層の形成は、SiC表面に塗付されたCr粒子から蒸気状態で供給されるCr原子とSiCとの反応によるものと考えらるべきである。

4. 総 括

炭化ケイ素セラミックスの表面改質のための方法として、金属蒸気拡散法を応用してCr蒸気によりメタライズ層を形成させ、形成層の構造と成長挙動について検討を行った。その結果、次の知見が得られた。

(1) メタライズ層の表面は灰色の半光沢を呈し、平

均粒径 $1\mu\text{m}$ 程度のくぼみと、冷却中に生じたと思われるクラックが認められた。また表面でのCrとCの組成はほぼ均一であった。

(2) Cr蒸気メタライジング法により、炭化ケイ素セラミックス表面にち密で均一な厚さのメタライズ層が形成された。その層成長は放物線則に従い、1273 Kでの層成長速度 (K_p) は $4.2 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ であった。

(3) メタライズ層は、4領域からなる多層構造を示し、SiC側から $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ 形の複炭化物層と未反応のSiC、 Cr_5Si_3 のクロムケイ化物層、クロムケイ化物層からクロム炭化物層への遷移層、及び Cr_7C_3 に一部 Cr_3C_2 を含むクロム炭化物層の存在が確認された。

(4) メタライズ層の形成機構は、SiCと蒸気状として供給されるCrとの反応によって $\text{Cr}_{5-x}\text{Si}_{3-z}\text{C}_{x+z}$ 形の複炭化物を形成し、更に蒸気状態で供給されるCrと反応し Cr_5Si_3 が形成される。炭化ケイ素並びに複炭化物とCrの反応により生じたCは、蒸気状態で供給されているCrと反応し、遷移層並びに Cr_7C_3 及び Cr_3C_2 を形成する。

文 献

- 岡村久宣, 坂本征彦, 志田朝彦, 井関孝善, 溶接学会論文集, **6**, 226-32 (1988).
- 岡村久宣, 坂本征彦, 志田朝彦, 井関孝善, 溶接学会論文集, **6**, 232-38 (1988).
- 西田恵三, 山本 強, 永田卓雄, 日本金属学会誌, **34**, 591-96 (1970).
- 西田恵三, 室橋春光, 山本 強, 日本金属学会誌, **41**, 1101-06 (1977).
- 山本 強, 高島敏行, 西田恵三, 日本金属学会誌, **43**, 1196-202 (1979).
- 山本 強, 高島敏行, 西田恵三, 日本金属学会誌, **44**, 294-99 (1980).
- 山本 強, 高島敏行, 西田恵三, 日本金属学会誌, **45**, 985-90 (1981).
- 山本 強, 高島敏行, 成田敏夫, 西田恵三, 日本金属学会講演概要 (1984, 10) p. 265
- 山本 強, 高島敏行, 成田敏夫, 西田恵三, 日本金属学会講演概要 (1985, 4) p. 232.
- 山本 強, 高島敏行, 成田敏夫, 西田恵三, 日本金属学会講演概要 (1985, 10) pp. 178-79
- 山本 強, 高島敏行, 成田敏夫, 西田恵三, 日本金属学会講演概要 (1985, 10) p. 301
- 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫, セラミックス論文誌, **96**, 1-5 (1988).
- 日本金属学会, “金属データブック”, 丸善 (1984) p. 150.
- T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker, L. Kacprzak, W. W. Scott, Jr., B. P. Burton, T. Weintraub, J., Bhansali, C. E. Sirofchuck and J. S. Sims, “Binary Alloy Phase Diagrams”, American Society for Metals, Vol. 2 (1986) p. 864.
- T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker, L. Kacprzak, W. W. Scott, Jr., B. P. Burton, T. Weintraub, J., Bhansali, C. E. Sirofchuck and J. S. Sims, “Binary Alloy Phase Diagrams”, American Society for Metals, Vol. 1 (1986) p. 558.
- O. Kubaschewski, C. B. Alcock, “Metallurgical Thermochemistry 5th ed.”, Pergamon Press, Vol. 24, (1979) p. 344, 379.