論文

窒化ケイ素セラミックスと Ni の反応

高島敏行・山本 強・成田敏夫*

(北海道工業大学機械工学科, 006 札幌市手稲区手稲前田 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)

Reaction of Silicon-Nitride Ceramics with Ni

Toshiyuki TAKASHIMA, Tsuyoshi YAMAMOTO and Toshio NARITA*

(Department of Mechanical Engineering, Hokkaido Institute of Technology,
419-2, Teine-maeda, Teine-ku, Sapporo-shi 006
*Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Nishi 8-chome, Kita 12-jo, Kita-ku, Sapporo-shi 060)

The reaction between the silicon-nitride ceramics and nickel was studied in vacuum from 1373 to 1473 K for up to 176.4 ks. The reaction product was composed of two layers, one formed by the diffusion of silicon into nickel, and the other composed of additive oxides particles and nickel-silicon alloy. The growth of the product layer followed the parabolic law with the following rate constants (K_p): $1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 1373 K, $3.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 1423 K, and $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 1473 K. The interdiffusion coefficients ($\bar{D}$) obtained were of the orders of 10^{-15} to $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in the temperatures range studied. These values were found to be one half to one fifth of the interdiffusion coefficients determined with a vapour-solid diffusion couple of a nickel-plate and nickel-silicon alloy powder as diffusion source of silicon vapour. The activation energy for interdiffusion ($\bar{Q}$) was about $330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, independent of the Si concentration.

[Received June 2, 1989; Accepted September 18, 1989]

Key-words : Reaction, Silicon-nitride, Nickel, Bonding, Interdiffusion, Activation energy

1. 緒 言

セラミックスは、機能材料及び構造材料の一部として比較的高温域で金属との接合並びに金属とともに使用される場合、両者の間に反応・拡散現象が生じると予想される。高強度で信頼性の高い接合方法並びにセラミックスの特性を生かした高温域での利用方法を確立するためには、金属との反応層の形成機構やそれらの機械的性質等を明確に把握しておく必要がある。

特に Ni は、その機械的性質及び耐酸化性等の点から窒化ケイ素セラミックスと組み合わせて利用する可能性が高い。しかしながら、窒化ケイ素セラミックスと Ni の反応層の形成機構並びに構成元素による拡散挙動についての報告はほとんど見当たらない。

本報では、窒化ケイ素セラミックスと Ni の高温反応により形成される反応層の形成について、主に拡散の観点から検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

試料として用いた窒化ケイ素セラミックス（日本特殊陶業製 EC-1211）は（以後、窒化ケイ素と記述する）、

90 mass% Si_3N_4 で Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び Ti 化合物の焼結助剤を含み、 $\phi 10.7 \text{ mm} \times t 2.95 \text{ mm}$ のディスク状の常圧焼結体である。その主要物性値は、抗折強度 735 MPa、ヤング率 284 GPa、ポアソン比 0.24（いずれも室温）及び熱膨張係数 $3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (R. T. ~1073 K) である。このディスク状窒化ケイ素の $\phi 10.7 \text{ mm}$ の二面は、#600 GC 砥粒でラップ加工し平均粗さ $0.53 \mu\text{mRa}$ とし、更にダイヤモンドペースト ($\phi 1 \mu\text{m}$) でバフ研磨仕上げを行った。Ni 試料は 99.98 mass% の電解 Ni を厚さ 3 mm に圧延し、結晶粒粗大化焼鈍後（平均結晶粒径 1.6 mm）、反応面の平滑研磨を行い約 $6 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$ の大きさに切断し反応実験に供した。また、比較のために行った蒸気-固体対法による拡散実験では前記の Ni 試料を用い、Si 蒸気源としてアルゴンガス雰囲気の高周波誘導炉で溶製した 28.9 at% Si-Ni 合金を 50 メッシュ以下の粉末状として用いた。

2.2 反応及び拡散加熱

窒化ケイ素と Ni 試料の反応面はステンレス製ホルダーを用い、ボルト締めにより密着させ反応対とした。反応実験は横型電気抵抗炉を用いて $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下に常時減圧した真空雰囲気中で、1373~1473 K、14.4

Fig. 1. Schematic representation of reaction apparatus.

Fig. 2. Schematic representation of apparatus with method of vapor-solid couple.

～176.4 ks の加熱条件で行った。図1に反応対及び反応処理装置の概略を示す。

蒸気-固体対法による Ni-Si 系 α 固溶体の拡散は、図2に示すように内径 $\phi 12$ mm の透明石英管内に Ni 試料とともに Si 蒸気源である 28.9 at% Si-Ni 合金粉末 (8 g) をそう入し、 5×10^{-4} Pa 以下に減圧封入した後、温度 (1373 K) を ± 1 K に制御した横型電気抵抗炉を用いて、57.6～129.6 ks の範囲で行った。

2.3 X線マイクロアナライザー分析

反応実験後の窒化ケイ素・Ni 対は、樹脂埋め後反応面に対し垂直に切断し、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-840A) による反応層の各元素の濃度分析に供した。

蒸気拡散終了後の試料は、断面研磨の際の平滑性保持のため表面に約 1.0 mm の銅めっきを施し、試料面に対して垂直に切断・平滑研磨後前記と同様の観察・分析に供した。

EPMA による濃度分析に当たっては、種々の組成を有する Ni-Si 系合金標準試料から Si $K\alpha$ 線による検量線を求め、Si $K\alpha$ 線相対強度から検量線法により濃度分析を行った。

2.4 解析方法

窒化ケイ素と Ni の反応層及び蒸気-固体対法による拡散層の相互拡散係数の解析は、濃度軸単位として原子濃度 at% を用いて Balluffi¹⁾ らの解析方法に基づき、Matano-Boltzman の図式解法¹⁾ を用いた。本研究の場合に対しては相互拡散係数 $\tilde{D}$ と固有拡散係数 D_{Ni} , D_{Si} の関係は、Darken¹⁾ の式で次のように与えられる。

$$\tilde{D} = N_{Si}D_{Ni} + N_{Ni}D_{Si} \quad (1)$$

N_{Ni} , N_{Si} は両成分の原子分率である。

更に、マーカー位置を境とした濃度分布曲線により囲まれる両領域の面積 Q_{Ni} , Q_{Si} (図7参照) と固有拡散係数 D_{Ni} , D_{Si} の間には次式の関係が成立する。

$$D_{Ni}/D_{Si} = Q_{Ni}/Q_{Si} \quad (2)$$

したがって、マーカー位置濃度での $\tilde{D}$ の値が得られ、更に Q_{Ni} , Q_{Si} の値が得られればマーカー位置濃度での D_{Ni} , D_{Si} は (1) 式と (2) 式から求めることができる。

3. 実験結果並びに考察

3.1 反応層

図3(a), (b), (c), (d), (e), (f) 及び (g) は、1423 K で 57.6 ks の反応を行った反応対断面の SEM (BEI) 写真並びに EPMA による Ni, Si, N, Al, O 及び Y の面分析結果を示す。窒化ケイ素とニッケルの間には、約 25 μ m 程度の厚さでニッケル地とコントラストの異なる灰色島状相が無数に分布している部分が観察される。

図3に示す面分析の結果で明かなようにこの島状相には Ni, Si, N はほとんど認められず、Al, O, Y の存在が顕著に認められる。したがって、この灰色島状相を含む領域は窒化ケイ素中の焼結助剤が凝集した酸化物相と Ni 及び Si からなる窒化ケイ素の分解層と考えられる。窒化ケイ素の分解層内の Ni 及び Si の濃度分布を詳細に検討するために、図3と同一試料断面の EPMA による点分析により求めた両元素の濃度分布曲線を図4に示す。Ni は Ni 側から窒化ケイ素側に向かって徐々に濃度が低下し、反応界面で急激に低下している。一方 Si は、反応界面で急激に低下後分解層内で比較的大きな濃度減少を示した後 Ni 側に向かって滑らかに減少している。分解層内での Si の濃度変化は約 13.5～16.0 at% Si であり、Ni-Si 系平衡状態図²⁾の α 固溶体相領域の濃度範囲にある。なお、1373 K 及び 1473 K で 57.6 ks の反応を行った断面の分解層について同様の方法で求めた Si の濃度変化は、1373 K の場合が 14.8～16.0 at% Si であり、1423 K の結果と同様に α 固溶体相領域の濃度範囲にある。一方、1473 K の場合は平均で約 15.4

Fig. 3. SEM (BEI) and X-ray image photographs at a section of the decomposed layer. (a) SEM (BEI), (b) Ni $K\alpha$, (c) Si $K\alpha$, (d) N $K\alpha$, (e) Al $K\alpha$, (f) O $K\alpha$ and (g) Y $L\alpha$

Fig. 4. EPMA profiles at a section of the decomposed layer at 1423 K.

Fig. 5. EPMA profiles at a section of the reaction layer at 1423 K.
Ni K α , Si K α , Al K α and N K α

at% Si であるが部分的に液相線の濃度である 18.8 at% Si を超える結果が得られたことから、反応実験中に局部的に液相が存在していたことが予想される。

図 5 は 1423 K で 57.6 ks の反応を行った反応対断面の EPMA による、反応層全体の Ni, Si, Al 及び N の線分析結果を示す。反応界面 (0 μm 位置) から Ni 側へ約 25 μm の領域は前述の灰色島状相の存在する部分であり、この領域では Ni と Si は幾つもの増減挙動を示すピークを示し、その領域より Ni 側では滑らかな濃度変化を示している。一方、Al は Ni と Si がピークを示す領域で増減挙動を示すピークを示し、それより Ni 内部ではほぼノイズレベルである。N は窒化ケイ素部で高い濃度を示し反応界面で急激に降下後は、大きな変化は

Fig. 6. Growth of reaction layer with square root of reaction time at 1373 K, 1423 K and 1473 K.

認められない。また図 3(d) の結果からも明らかなように反応界面より Ni 側では、特に N の濃化部分が認められないことから窒化物は形成されていないものと考えられる。

以上のような反応層の形態から、窒化ケイ素と Ni の反応における Ni 及び Si の固有拡散係数の算出に当たっては、分解層中の最も Ni 側に位置する焼結助剤凝集相 (灰色島状相) をいわゆる不活性マーカーの代用として、利用することができると考えられる。

3.2 反応層の成長

図 6 は 1373 K, 1423 K 及び 1473 K で反応を行った場合の固溶相を含めた反応層厚さと反応時間の平方根の関係を示したものである。いずれの温度の結果も良い直線関係が認められることより、反応層全体は放物線則に従った層成長である。

この結果から、放物線則による層成長速度定数 (K_p) は、1373 K で $1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 1423 K で $3.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 及び 1473 K で $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ なる値が得られた。

各温度での層成長速度 (K_p) のアレニウスプロットがほぼ直線になるとしてその勾配から求めた層成長のための活性化エネルギー Q_{K_p} は $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

3.3 相互拡散係数 $\bar{D}$ 及び固有拡散係数 D_{Ni} , D_{Si}

EPMA 分析により得られた X 線相対強度-距離曲線は、反応層全域にわたり連続的な濃度変化を示すものとみなし、相対強度を前述した方法で Si 濃度への換算を行い、拡散距離に関して $\lambda = x \cdot t^{-1/2}$ (x は拡散距離, t は反応時間) に変換し濃度- λ 曲線を得た。

Fig. 7. Penetration curves obtained from the reactions of Si_3N_4 with Ni at 1423 K.

反応がいわゆる放物線則に従って行われる場合は、同一反応温度では反応時間に無関係に λ は一定となる。本研究ではより精確な濃度分布曲線を得るため、各反応温度ごとに異なる反応時間の試料より得られた濃度- λ 曲線をマーカー位置を基準として重ね合わせ、算術平均によって各反応温度に対して1本の濃度- λ 曲線（マスターカーブ）を得た。

図7は一例として1423 Kにおけるマスターカーブ（濃度- λ 曲線）を示す。マーカー位置濃度 C' での固有拡散係数の比の値は、先に示した(2)式のとおりである。ここで面積 Q_{Ni} は、窒化ケイ素の分解層であり図3の結果からも明かなように、焼結助剤 Al_2O_3 、 Y_2O_3 及び Ti 化合物を 10 mass% 含む。したがって、 Q_{Ni} を算出する際には、この焼結助剤凝集相が占める面積を考慮した。

図8は、窒化ケイ素と Ni の反応における各温度での Matano-Boltzmann 法で得られた相互拡散係数 $\tilde{D}$ を示す。反応実験における $\tilde{D}$ の値は、 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーで濃度及び温度に依存している。

同図に比較のため行った、蒸気-固体対法による 1373 K での $\tilde{D}$ の結果を同時に示した。拡散実験による $\tilde{D}$ の値も $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーにわたって濃度依存性を示しているが、窒化ケイ素と Ni の反応 (1373 K) における $\tilde{D}$ の値の約 2~5 倍の値を示し、その差異は高 Si 濃度側ほど大となった。

また、同図には各温度のマーカー位置組成における固有拡散係数 D_{Ni} 及び D_{Si} の値も同時に示した。マーカー位置組成は、1373 K での 14.7 at% Si から 1473 K での 13.7 at% Si まで変化している。 D_{Ni} は実験温度範囲内ですべて D_{Si} より大である。これは、マーカー位置組成では Ni 原子の移動が Si 原子のそれよりも大であることを意味している。事実、窒化ケイ素の分解層の Ni 側にはカーエンドール効果によると思われる空洞も確認

Fig. 8. Variation in interdiffusion coefficients ($\tilde{D}$) with Si concentration and intrinsic diffusion coefficients (D_{Ni} and D_{Si}).

されている³⁾。これらの比の値 ($D_{\text{Ni}}/D_{\text{Si}}$) は、約 1.7 から 3.7 まで反応温度とともに上昇する傾向を示した。また、 $\text{Tu}^{(4)}$ によるニッケルケイ化物中の Ni と Si の固有拡散係数に関する報告においても、本研究の結果と同様の $D_{\text{Ni}} > D_{\text{Si}}$ の結果が報告されている。

3.4 拡散係数から求めた活性化エネルギー

図9は相互拡散係数 $\tilde{D}$ のいくつかの組成におけるアレニウス・プロットの直線関係から得られた、相互拡散のための活性化エネルギー $\tilde{Q}$ の値と、図6に示した層成長速度から得られた層成長のための活性化エネルギー Q_{Kp} ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) の値を示す。なお、Ni-Si 系の活性化エネルギーの値は不純物拡散のための活性化エネルギー Q^* の値は報告されているが α 相の $\tilde{Q}$ に関する報

Fig. 9. Change in the activation energy for interdiffusion with Si concentration, shown with other data.

告はない。したがって、同図には比較のため不純物拡散のための活性化エネルギー $Q_{\text{Si in Ni}}^*$ ($258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁵⁾ と以前に著者らが行った Ni-Al 系⁶⁾, Ni-Sn 系⁷⁾, Ni-Zn 系⁸⁾ 及び Ni-Sb 系⁹⁾ の Ni 基合金の α 相の相互拡散の結果を同時に示した。

窒化ケイ素セラミックスと Ni の反応実験における相互拡散係数から求めた活性化エネルギーは、4 at% Si の 325~12 at% Si の $327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり Si 濃度依存性はほとんど認められない。また、層成長のための活性化エネルギー Q_k ($436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) は、相互拡散係数から求めた活性化エネルギー $\tilde{Q}$ に比べ約 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度大きい結果となった。船水ら^{10)~11)} は、金属-金属系の多層拡散においても層成長のための活性化エネルギーが最大で $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度、相互拡散のための活性化エネルギーより大となる場合があることを報告している。しかし、本実験の結果は彼らが報告している金属-金属系で認められた差の 3 倍以上の差を示している。層成長速度から求められる活性化エネルギーは、層成長のための見掛けの活性化エネルギーであり本系の場合には Si_3N_4 セラミックスからの Si の供給過程に要するエネルギーもこの中に含まれているはずである。したがって、相互拡散係数から求めた活性化エネルギーとの間にこのような大きな差異が生じたのは、 Si_3N_4 セラミックスからの Si の供給過程に要するエネルギーが大きく影響したためによるものと思われる。

一方、すでに得られている Ni をベースとした金属-金属系における活性化エネルギー $\tilde{Q}$ ^{6)~9)} は、いずれの系についても溶質原子の濃度増加に伴い減少する傾向を示している。また、相互拡散係数の外挿値として得られている各金属-金属系の不純物拡散のための活性化エネルギーは約 $252 \sim 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり前述の $Q_{\text{Si in Ni}}^*$ ⁵⁾ もこの範囲にある。これらの結果から、金属-金属同士における Ni-Si 系の相互拡散のための活性化エネルギーもそれらと同等の値を有することが予想されるが、本実験で得られた相互拡散のための活性化エネルギーは、予想値よりも約 $70 \sim 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度大きな値を示している。前述のごとく、窒化ケイ素セラミックスの分解層中には焼結助剤が凝集したと考えられる相が多数存在している。これらの相の存在が拡散に及ぼす影響も無視できないが、むしろ本系の場合には Ni 側へ供給される Si が Si_3N_4 セラミックスの熱分解あるいは Si_3N_4 セラミックスと Ni の反応もしくは両者の複合により生じた Si であることから、これらの分解と反応がその後の拡散に影響を与えた結果として生じた差異であると考えべきである。

3.5 窒化ケイ素セラミックスと Ni の反応機構

本研究における反応層の形成は次のように考えられる。窒化ケイ素は高温・高真空雰囲気中で熱分解し Si(s)

と $\text{N}_2(\text{g})$ を生じる。

(3) 式によって生じた Si(s) はマーカ位置を通過して Ni 側へ拡散し、Ni(s) も同様に窒化ケイ素の分解層側へ拡散し Ni (Si) 固溶体を形成する。

更に、窒化ケイ素と Ni (s) の直接反応により反応層を形成する可能性もある。

(3) 式と (4) 式によって生じた $\text{N}_2(\text{g})$ は、図 3 の結果からも明らかなように反応層内において窒化物の形成は認められないことから、Ni 中に一部固溶する外は反応界面近傍並びに分解層中を拡散して系外へ放出されるものと考えられる。

一方、分解又は反応による窒化ケイ素からの Si(s) の放出が、Ni(s) 内部への Si(s) の拡散速度よりも大であれば、反応界面近傍で Si の濃度が高くなり (5) 式及び (6) に示す、ニッケルケイ化物が形成される可能性もある。

しかし、本実験の結果窒化ケイ素の分解層内の最大 Si 濃度は、1373 K 並びに 1423 K とともに 16.0 at% Si であり状態図²⁾上の α 固溶限内であった。したがって、1373 K 並びに 1427 K の結果では (5), (6) 式の可能性は少ないものと思われる。なお、1473 K の結果は部分的に α 固溶限を超える Si 濃度を示すことから、局部的にニッケルケイ化物が形成されている可能性もある。

4. 総 括

窒化ケイ素セラミックスと Ni の反応を行い、反応層の構造と構成元素の拡散挙動について検討した結果、次の知見が得られた。

(1) 反応層の窒化ケイ素側には、窒化ケイ素中の焼結助剤が島状に凝集した酸化物相を含む窒化ケイ素の分解層が認められた。

(2) 窒化ケイ素とニッケルの反応により生成される固溶相を含めた全反応層厚さの層成長は、放物線則に従った。各温度での反応速度定数 (K_p) は、1373 K で $1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 1423 K で $3.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 及び 1473 K で $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ なる値が得られ、層成長のための活性化エネルギー Q_k は $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

(3) 窒化ケイ素と Ni の反応により生成する固溶相を含めた反応層中の相互拡散係数 $\tilde{D}$ の値は、温度及び濃度に依存し、 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーで変化した。この値は蒸気-固体対法により得られた 1373 K での相互拡散の結果に比べ $1/2 \sim 1/5$ 程度であった。

(4) 各温度における固有拡散係数の比の値 ($D_{\text{Ni}}/D_{\text{Si}}$) は約 1.7 から 3.7 まで反応温度とともに上昇し、い

ずれも D_{Ni} が大であった。

(5) 窒化ケイ素セラミックスと Ni の固溶相を含めた反応層中の相互拡散のための活性化エネルギー $\tilde{Q}$ は、 $330\sim 327\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、Ni をベースとした他の金属-金属系の相互拡散係数の結果に比べ、約 $70\sim 80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度大であった。

文 献

- 1) 例えば、笛木和雄，北澤宏一共訳，“固体内の拡散”，コロナ社 (1976) pp.129-45.
- 2) 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. 1755.
- 3) 高島敏行，山本 強，日本金属学会講演概要 (1988, 11) p. 514.
- 4) K. N. Tu, *Journal of Applied Physics*, **48**, 3379-82 (1977).
- 5) 日本金属学会，“金属データブック”，丸善 (1984) p. 27.
- 6) 山本 強，高島敏行，西田恵三，日本金属学会誌，**44**, 294-99 (1980).
- 7) 高島敏行，山本 強，西田恵三，北海道工業大学研究紀要，**13**, 45-52 (1985).
- 8) 山本 強，高島敏行，西田恵三，日本金属学会誌，**43**, 1196-202 (1979).
- 9) 山本 強，高島敏行，西田恵三，北海道工業大学研究紀要，**9**, 1-8 (1981).
- 10) 船水康宏，渡辺勝也，北海道大学工学部研究報告，**71**, 15-24 (1974).
- 11) 船水康宏，渡辺勝也，日本金属学会誌，**39**, 1087-92 (1975).