研究論文

溶融 Al-Si 合金と単結晶 α -SiC との界面反応*

佐藤 健二**・田中 由里***・中江 秀雄****

Interfacial reaction between liquid Al-Si alloys and single crystal of α -SiC*

Kenji SATO**, Yuri TANAKA*** and Hideo NAKAE****

The interfacial reaction of single crystal of α -SiC with molten aluminum and Al-Si alloys has been studied. The influence of silicon content in the melt on the growth of Al_4C_3 and an epitaxial relation between SiC and Al_4C_3 in the interfacial reaction have also been investigated by SEM observation. In aluminum of 99.99 mass% purity at 1273 K, Al_4C_3 phase formed in random orientation to the SiC (0001) plane, however, the relation of SiC ($10\bar{1}0$)/ Al_4C_3 ($10\bar{1}0$) and SiC ($11\bar{2}0$)/ Al_4C_3 ($11\bar{2}0$) was found. The epitaxial growth of SiC (0001)/ Al_4C_3 (0001) was promoted in the melt containing Silicon. Silicon in the aluminum melt inhibited the interfacial reaction. Al_4C_3 crystal grew preferentially along the c axis in the Silicon containing melt. The growth of Al_4C_3 by the interfacial reaction between SiC and aluminum occurs as follows: at first SiC is etched by the melt and then Si and C atoms diffuse to the melt. Finally Al_4C_3 crystals nucleate and grow on the SiC crystals from the melt supersaturated with carbon. As the result, hexagonal pyramid of SiC formed at the interface between SiC (0001) plane and Al_4C_3 on the epitaxial growth.

Keywords: interfacial reaction, SiC, Al-Si alloy, aluminum carbide, epitaxial growth

(Received January 16, 1992)

1. 緒 言

金属とセラミックスの複合化による高機能性材料の製造には鋳造法や粉末冶金法などの高温成形プロセスが行われている。これらの金属/セラミックスの接合体あるいは複合材料の機械的特性は、用いられる素材の特性や界面の特性に大きく依存することが知られている。とくに、鋳造法による場合には熔融状態の金属を用いるため、金属とセラミックスとの反応性が固相状態に比べ大きく、界面反応を適正に制御することが製造上の重要な課題の一つである。このため、これらの材料間の反応特性を把握し、適当な製造条件で最適の界面を得ることが必要である。

SiC/Al 系の反応については、これまで FRM の強度特性の解析の観点から SiC 繊維との界面反応を中心に報告されている。小原ら¹⁾は SiC 繊維が液相のアルミニウムとの反応が著しく、繊維の消耗により有効断面積が減少することや、アルミニウム中の Si の添加は界面反応を抑制することを述べた。砥綿ら²⁾は SiC 繊維と溶融 Al-Si 合金との反応で Al_4C_3 を生成する際の見かけの活性化エネルギーを求めた。

溶融アルミニウムと SiC 焼結体との反応に関して、Iseki ら³⁾は常圧焼結 SiC では界面に Al_4C_3 を生成するが、反応焼結 SiC では溶融アルミニウムへの Si の拡散により Al_4C_3 の生成は認められず、この反応の違いを Si の活量を考慮し生成自由エネルギーを求め、考察した。

* 軽金属学会第79回秋期大会（平成2年11月）で一部発表。

** 東京都立工業技術センター（東京都）。Tokyo Metropolitan Industrial Technological Center (Kita-Ku, Tokyo)。

*** 早稲田大学大学院（東京都）[現在：古河電気工業(株)（東京都）]。Graduate student, Waseda University (Shinjyuku-ku, Tokyo) [Present: The Furukawa Electric Co., Ltd. (Chiyoda-ku, Tokyo)]。

**** 早稲田大学理工学部材料工学科（東京都）。Department of Materials Engineering, Faculty of Science Engineering, Waseda University (Shinjyuku-ku, Tokyo)。

Kannikeswaran ら⁴⁾は1100合金に Si が含まれるため、純アルミニウムに比べ、 Al_4C_3 を生成する反応を抑えることを報告した。また、固相反応に関して Bermudez⁵⁾ はオージェ分光分析により873 K 以下の温度でも単結晶 SiC と固相アルミニウムの反応で Al_4C_3 を生成することを報告した。

これらの報告から、SiC とアルミニウムの反応を考える際、SiC 素材の構造や組成の違いが反応性に大きな違いを与え、このことが界面に生成する反応生成物の生成速度や形態に影響を与えられられるが、構造や不純物の影響を詳細に解析した報告が少ない。

そこで、本研究では SiC/Al 系の反応の基礎実験として、単結晶の SiC を基板材料として用い、界面反応に関して、結晶方位による違いと Al_4C_3 の生成を抑制する元素として、熔融アルミニウム合金への Si 添加の影響を調べ、さらに、 Al_4C_3 の成長機構について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料

実験には Table 1 に示す組成で、6H の構造の単結晶 α -SiC を用いた。SiC の単結晶はその形態から方位を決め、(0001)面、(10 $\bar{1}0$)面および(11 $\bar{2}0$)面との反応を調べた。なお、(0001)面、(10 $\bar{1}0$)面は単結晶の製造状態での面を用い、(11 $\bar{2}0$)面は切断後、鏡面研磨した面を用いた。

99.99 mass%Al(4NAI) および Al-Si 合金には99.99 mass%Al および99.999 mass%Si を配合、溶製し、Al-5 mass%Si(5Si)、-10 mass%Si(10Si)、-18 mass%Si(18Si) の Table 2 に示す素材を用いた。合金としてのこれらの純度は99.99 mass%以上である。なお、18Si については Si 以外の成分は分析していないが、配合に用いた素材

Table 1 Chemical Composition of single crystal of SiC (mass%)

Total C	Free C	Fe	Al	Si
29.89	0.023	0.088	0.030	bal.

Table 2 Chemical Compositions of Al and Al-Si alloys (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Ti	Mg	Al
4NAI	0.003	0.002	0.004	—	<0.001	bal.
5Si	5.0	0.002	0.002	<0.001	<0.001	bal.
10Si	9.6	0.002	0.002	<0.001	<0.001	bal.
18Si	18.5	—	—	—	—	bal.

Fig. 1 Schematic drawing of an experimental apparatus.

および溶製法が同じであることから、不純物は同定度の水準にあると見なせる。

SiC は実験前にアセトンで超音波洗浄を行い、アルミニウムおよび Al-Si 合金は酸化皮膜除去のため、ふっ酸で腐食し、その後、蒸留水、アセトンの順で超音波洗浄を行った。

2.2 実験方法

実験には Fig. 1 に示す真空加熱装置を用い、以下の手順で実験を行った。アルミナるつぼ中に SiC およびアルミニウム合金を装入し、石英管内に設置した。その後、系を真空にし、1173 K あるいは1273 K の温度に加熱された炉を移動し、試料を加熱、保持した。試料が所定の保持温度に達するまでの時間は約600~900 s 要し、その温度に達した時間から3.6 ks の保持を行った後、炉を引き下げ、強制空冷を行った。実験中の系内の圧力は $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ Pa であった。

反応後の試料は、SiC の(0001)面、(10 $\bar{1}0$)面および(11 $\bar{2}0$)面のそれぞれの面に垂直な面で切断し、NaOH 水溶液でアルミニウム部分を腐食し、界面の様相を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。一部の試料の反応層はマイクロ X 線回折による構造の同定と EPMA による元素分析を行った。

また、 Al_4C_3 の生成過程を調べるため、NaOH 水溶液でアルミニウムおよび Al_4C_3 を完全に除去し、 Al_4C_3 と SiC 基板との界面形態の SEM 観察および電子線による 3 次元の粗さ解析を行った。

3. 実験結果

3.1 SiC(0001)面での界面反応の観察

Fig. 2 に1173 K での SiC(0001)面における Al-Si 合金との界面の様相を示す。4NAI および 5Si では SiC との界面に反応生成物が認められた。この反応生成物は EPMA 分析およびマイクロ X 線回折により、 Al_4C_3 であることが同定された。Si 濃度が高くなることにより界面での Al_4C_3 生成量が少なくなる傾向にあった。

Fig. 2 SEM micrographs of SiC/Al-Si alloy interface at 1173 K.

(a) 99.99 mass% Al, (b) Al-5 mass% Si, (c) Al-10 mass% Si and (d) Al-18 mass% Si.

Al_4C_3 は 6 方晶系の構造であることから、界面で生成した結晶の単純な面や方位を知ることが可能である。4NAI の場合には、界面に微細な Al_4C_3 が基板に対しランダムな方位に成長しているが、5Si では 4NAI の場合に比べ、 Al_4C_3 の結晶が大きく成長しており、SiC (0001) 面に重なるように Al_4C_3 の (0001) 面が成長した結晶が多くみられる。また、10Si と 18Si の場合には明らかに反応が抑制されていた。

Fig. 3 に 1273 K で保持した場合の界面の様相を示す。Fig. 2 の場合と同様に Si 量の増加に伴い、界面の反応生成物の生成量が減少したが、1173 K に比べ、 Al_4C_3 は大きく成長した。4NAI では、1173 K の場合と同様に SiC 基板に対してランダムな成長であるが、5Si、10Si では SiC の (0001) 面上に平板状に Al_4C_3 が成長している。18Si では SiC の大部分は反応していないが、(d) の矢印で示すように一部に反応生成物が観察された。この反応生成物は EPMA 分析から Al_4C_3 であることが認められた。溶湯中の Si 濃度の増加により、 Al_4C_3 の成長形態に変化が認められ、5Si、10Si では 4NAI に比べ、 Al_4C_3 が c 軸方向に成長する傾向がみられた。

3.2 SiC (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) 面での反応生成物の観察

Fig. 4 に 1273 K の 4NAI の場合での SiC の (10 $\bar{1}$ 0) 面および (11 $\bar{2}$ 0) 面における Al_4C_3 の形態を示す。(a) は、SiC (10 $\bar{1}$ 0) 面に対し、 Al_4C_3 が生成している (矢印)。(b) の SiC (11 $\bar{2}$ 0) 面では、 Al_4C_3 の (10 $\bar{1}$ 0) 面が規則正しく成長しており、さらに、SiC 面上の Al_4C_3 の上方にはこの方位と異なった方位を持つ Al_4C_3 の (11 $\bar{2}$ 0) 面が優先的に成長している様子が観察された。

Fig. 3 SEM micrographs of SiC/Al-Si alloy interface at 1273 K.

(a) 99.99 mass% Al, (b) Al-5 mass% Si, (c) Al-10 mass% Si and (d) Al-18 mass% Si.

Fig. 4 SEM micrographs of interface between SiC and 99.99 mass% Al.

(a) SiC (10 $\bar{1}$ 0) plane and (b) SiC (11 $\bar{2}$ 0) plane.

3.3 SiC/ Al_4C_3 界面形態の観察

1273 K での SiC と 4NAI との反応では、 Al_4C_3 はランダムに成長することが認められたが、とくに SiC の (0001) 面上で SiC の成長ステップが現れている試料はステップに沿って SiC (0001) // Al_4C_3 (0001) のエピタキシャル成長が観察された (**Fig. 5(a)**)。この試料は SiC

Fig. 5 SEM micrographs of the interface between 99.99 mass% Al and SiC (0001) plane at 1273 K for 3.6 ks: (a) Al_4C_3 formed at the step of SiC (0001) plane, (b) SiC core appeared by etching of Al_4C_3 crystal, (c) three dimensional profile of SiC core and (d) cross sectional outline profile of SiC core.

(0001)面に対して斜めに切断し、SiC/Al界面を出したものである。これをNaOH水溶液中で Al_4C_3 を完全に除去し、SiC面を出したのがFig. 5(b)である。反応によって成長した Al_4C_3 とSiCとの界面形状は六角錘状を呈している。SiCの側面は(0001)面に平行に階段状を呈している。

Fig. 5(c), (d)にSiC/ Al_4C_3 界面の形態を現わすSiC表面の3次元のワイヤフレーム形状と頂点を通る断面形状の実測ラインを示す。この形状の側面は頂点付近よりも下方の勾配が大きくなっており、SiCの結晶方向による界面の形成速度が初期と異なることを示す。Fig. 5(d)の頂点から右側の側面の傾きを2本の直線(L_1 , L_2)で近似すると、高さ(Z)、幅(X)から求めた傾き($L_1 = Z/X$)はそれぞれ $\langle 0001 \rangle$ 方向(Z)と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向(X)の界面の形成速度の比率を表す。反応の初期の L_1 は0.31で、後期の L_2 では1.96であった。したがって、その速度比の結果より、反応が進むに伴い初期に比べ、SiC $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の侵食が抑制され、 $\langle 0001 \rangle$ 方向の侵食が相対的に大きくなることを示す。

4. 考察

4.1 SiCと熔融Al-Si合金との反応

熔融アルミニウムとSiCの反応を(1)式に、また、そ

の平衡定数(K)を(2)式に示す。その標準生成自由エネルギー(ΔG)はIsaikinら⁶⁾によって(3)式で求められた。

$$K = (a_{\text{Al}_4\text{C}_3} \cdot a_{\text{Si}}^3) / (a_{\text{SiC}}^3 \cdot a_{\text{Al}}^4) \quad (2)$$

$$\Delta G = 113900 - 12.05 T \cdot \ln T + 8.91 \times 10^{-3} T^2 + 7.53 \times 10^4 T^{-1} + 21.5 T + RT \cdot \ln K \quad (3)$$

ここで、 $a_{\text{Al}_4\text{C}_3}$, a_{Si} , a_{SiC} , a_{Al} はそれぞれ Al_4C_3 , Si, SiC, Alの活量を示す。

本実験では高Si濃度の範囲まで実験を行っていることから、(3)式ではAlおよびSiの活量を考慮する必要がある⁷⁾。Fig. 6にAlおよびSiの活量^{8), 9)}のデータから求めた1073 K~1273 KのSiモル濃度(N_{Si})に対する ΔG 曲線を示す。この計算結果から、1173 Kおよび1273 Kにおいて、10Si以下のSi濃度では Al_4C_3 が安定、18SiではSiCが安定であることがわかる。本実験では、1273 K, 18Siの条件では界面に Al_4C_3 の生成が認められた。これに関しては、熔融アルミニウムへCが溶解することが報告されており^{10)~13)}、最近のデータでは、1273 Kで 50×10^{-6} mass% Cの溶解度¹³⁾が求められている。また、この温度で溶湯中のSiが飽和濃度に達していないことなどから、溶湯によるSiCの溶解反応が起こりやすいと予想される。さらに、後述の成長モデルに示されるように、界面での Al_4C_3 の生成が溶湯中で

Fig. 6 Gibbs free energy curves on reaction of SiC and Al-Si alloy.

のCあるいは Al_4C_3 の過飽和から起こるとすると、それぞれの活量が“1”となるため、(3)式へのこれらの活量の影響は少ないと考える。この生成原因については明らかではないが、このほか、生成要因としては Al_4C_3 の生成する中間反応が起こることやSiC中の不純物としての遊離Cが反応に影響したことなどが考えられる。

4.2 SiC基板上での Al_4C_3 の成長

これまでの界面反応の観察結果から、SiCと溶湯が反応し、 Al_4C_3 を生成するモデルはFig. 7のように考えられる。(a) SiC基板からCとSiの溶解が始まり、(b) Cまたは Al_4C_3 が溶湯中で過飽和になり、基板に Al_4C_3 の核を生成する。(c) さらに溶解反応の進行に伴い、核の周囲に Al_4C_3 を生成し、成長していく。この間、 Al_4C_3 結晶を通してのCやSiの拡散速度が著しく小さいため、その周辺のSiCが溶解し、 Al_4C_3 結晶の間のアルミニウム溶湯のチャンネルを通して拡散が起こる。ランダム成長の場合には反応性が高いため、(b)の過程で核の生成数が多く、核の上に違った方位を持つ核がさらに生成し、その中の一部が優先的に成長する。一方、エピタキシャル成長する場合には、核の生成が少なく、成長速度が抑制されるため、 Al_4C_3 はエピタキシャル成長をし、結晶が下地のSiCを包むように成長するため、 Al_4C_3 の見かけの成長が大きくなる。

Fig. 5(b)の単結晶SiCで観察された六角錐状の界面形態に関しては、野城ら¹⁴⁾が溶融銅と単結晶 α -SiCの(0001)面との濡れの測定において、SiC/Cu界面で六角形状のエッチピットを観察している。この結果は本研究と形状が逆であったが、SiC/Cu系ではSiCの分解による侵食であるのに対し、SiC/Al系では Al_4C_3 の生成により、この部分でのSiCの侵食が局所的に抑えられたことによる。また、この形態はSiCのそれぞれの結晶

Fig. 7 Growth model of Al_4C_3 forms at SiC/Al interface by the reaction: (a) decomposition of SiC by the melt, (b) formation of a nucleus at the interface and (c) crystalline growth of Al_4C_3 .

面での溶解速度または Al_4C_3 の成長速度が異なることを示す。SiCと溶湯の反応による Al_4C_3 の成長過程で、溶湯中のCあるいは Al_4C_3 の過飽和度を一定と仮定すると、SiCの侵食速度と Al_4C_3 の成長速度は等しくなる。また、 Al_4C_3 結晶内ではSiやCの拡散速度が著しく小さく、下地のSiC部分との反応が起こりにくいため、 Al_4C_3 の成長に関しては侵食速度が支配的であると考えられる。

Fig. 5(d)のSiC/ Al_4C_3 界面の傾きはSiCの侵食速度あるいはSiC面での Al_4C_3 の成長速度の比を表すことから、界面のSiCの傾きが底面側で大きいことは Al_4C_3 の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向の成長が $\langle 0001 \rangle$ 方向に比べ抑制されることを示すものと考えられる。界面反応によって界面付近ではSiの濃化した層が形成されることが、Si濃度が高くなると4NAlに比べ、c軸方向の成長が大きいことが認められたSi添加の結果を考慮した場合、Siが Al_4C_3 の各結晶面における成長速度に影響を与え、とくにa軸方向の成長を抑制する効果が大きいと考えられる。

4.3 SiCと Al_4C_3 の整合性

これまで、SiCと各面との界面に生成した Al_4C_3 の形態を観察してきたが、特にSiC(0001)面ではSi濃度の高い場合に、界面に Al_4C_3 でエピタキシャル成長が認められた。界面でエピタキシャル成長を行うためにはそれぞれの結晶の整合性が重要である。本実験で用いた単結晶SiCおよび反応により生成した Al_4C_3 はともに6方晶系であり、a軸の格子定数はそれぞれ30.73 nm, 33.288 nmである。1273 KではSiCは30.86 nm¹⁵⁾であるが、

単結晶 Al_4C_3 の熱膨張に関するデータは得られていないため、Iseki ら¹⁶⁾の焼結体のデータを近似値として求めた場合には33.551 nm となる。これにより1273 K の SiC の(0001) 面に対して9%のミスフィットであり、SiC(0001) 面での Al_4C_3 の(0001) 面がエピタキシャル成長する条件を満たしている。

SiC と溶融アルミニウムとの反応は Si 濃度の増加に伴い抑制されるため、溶湯中への C あるいは Al_4C_3 の溶解速度が小さくなり、 Al_4C_3 の成長速度が小さくなる。ここで、ある結晶面でエピタキシャル成長する一般的な条件としては、結晶面でのミスフィットが小さいことのほか、成長速度が小さいこともその一つとして挙げられる¹⁷⁾。したがって、反応性の高い 4NaI の場合にはランダム成長しやすく、反応性の低い、Si 濃度の高い条件ではエピタキシャル成長がしやすい傾向があると考える。このほか、エピタキシャル成長する場合の面および方位の整合性の詳細なデータは得られていないが、形態上の観察から 4NaI の場合、SiC(10 $\bar{1}$ 0)// Al_4C_3 (10 $\bar{1}$ 0) および SiC(11 $\bar{2}$ 0)// Al_4C_3 (11 $\bar{2}$ 0) の関係が認められた。

5. 結 言

単結晶の α -SiC とアルミニウムおよび Al-Si 合金との界面反応を1173 K, 1273 K で $1\sim 2\times 10^{-3}$ Pa の雰囲気下で調べた。これらの界面に生成した Al_4C_3 の形態を観察し、Si 添加の影響と SiC の面指数との関係を求めた。

(1) SiC(0001) 面では99.99 mass%Al の場合、 Al_4C_3 がランダムに成長していたが、他の面では SiC(10 $\bar{1}$ 0)// Al_4C_3 (10 $\bar{1}$ 0), SiC(11 $\bar{2}$ 0)// Al_4C_3 (11 $\bar{2}$ 0) のエピタキシャル成長が観察された。Al-5 mass%Si, -10 mass%Si では SiC(0001)// Al_4C_3 (0001) のエピタキシャル成長が認められた。これらの反応生成物は高温ほど粗大化する傾向にあった。

(2) Si 添加は SiC/Al の界面反応を抑制し、SiC の(0001) 面での Al_4C_3 のエピタキシャル成長を促す。Si の添加により、99.99 mass%Al の場合に比べ、 Al_4C_3 は a 軸方向の成長が抑制され、c 軸方向に成長する傾向にある。

(3) SiC と溶融アルミニウムとの反応による Al_4C_3 の成長は以下の過程をとる。溶融アルミニウムにより

SiC が侵食され、Si と C が溶湯中に拡散する。過飽和 C の溶湯から SiC 面上に Al_4C_3 が核生成する。反応の進行に伴い、 Al_4C_3 が成長する。この結果、 Al_4C_3 の生成により、その下地の SiC の反応が抑制され、SiC(0001) 面でエピタキシャル成長する場合には、SiC が6角錐状に Al_4C_3 との界面に形成される。

本研究は軽金属学会の助成の基に行われたことをここに記し、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 小原嗣朗, 武藤範雄: 日本金属学会誌, **45** (1981), 411.
- 2) 砥綿真一, 山田銃一: 日本金属学会誌, **47** (1983), 159.
- 3) T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama: J. Mater. Sci., **19** (1984), 1692.
- 4) K. Kannikeswaran and R. Y. Lin: J. Metals, (Spt. 1987), 17.
- 5) V. M. Bermudez: Appl. Phys. Lett., **42** (1983), 70.
- 6) A. S. Isaikin, V. M. Chubarov, B. F. Trefilov and Yu. A. Golelov: Met. Sci. Heat Treatment, **22** (1980), 815. (Trans. from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 11 (Nov. 1980), 32).
- 7) 中江秀雄, 山本和弘, 佐藤健二: 日本金属学会誌, **54** (1990), 839.
- 8) 幸塚善作, 八杉誠二郎, 中島 恒, 森山徐一郎: 電気化学, **34** (1966), 35.
- 9) 三谷裕康, 永井 宏: 日本金属学会誌, **31** (1967), 1296.
- 10) 大日向一司, 小松 登: 軽金属, **14** (1964), 226.
- 11) R. C. Dowward: Light Metals, TMS-AIME, Vol. 1 (1973), Ed. A. V. Clack, New York, NY, 105.
- 12) L. L. Oden and R. A. McCune: Metall. Trans., **18A** (1987), 2005.
- 13) C. J. Siemens: Metall. Trans., **20A** (1989), 191.
- 14) 野城 清, 池田幸司, 嶋田脩造, 荻野和巳: 日本金属学会誌, **52** (1988), 663.
- 15) Z. Li and R. C. Bradt: Cram. Trans., Vol. 2, "Silicon Carbide '87", Ed. by J. D. Cawley and C. E. Semler, Amer. Ceram. Soc., OH, (1989), 313.
- 16) T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama: J. Mater. Sci. Lett., **2** (1983), 675.
- 17) たとえば, 高須新一郎: "結晶育成基礎技術 (第2版)", 東京大学出版会, (1990).