Si₃N₄ および SiC と金属の 接合体における界面構造制御

Julius C. Schuster* 奈 賀 正 明**

1. は じ め に

本解説では、SiC および Si₃N₄ と金属の接合体における界面の物理および化学的解釈の現状を簡単に述べる。Si₃N₄ と SiC は表 1 に物性値を示すごとく苛酷な機械的、熱的、化学的環境における応用が考えられているが、それらは工業的には簡単な形状のみで製造されており、機械的に脆く加工性に乏しい。金属との接合はこれらの欠点を補い、さらにこれらセラミックスの応用範囲を広げる。セラミックスと金属の接合強度は界面に形成される反応相により支配されるので、界

面における相の平衡およびそれらの形成の動力学的の詳細な理解が必要である。

2. 界面形成段階

セラミックスと金属のような異種材料の接合は界面の形成により開始する。図 1 に模式的に示したが凹凸を持った二つの平面の接触から連続的な界面を達成するために質量の移動が生じる。反応しないセラミックス-金属系においては質量の移動は界面を形成しうるセラミックス表面に向かってのみ金属より質量の移動が起きる。反応系においては反応により、形成される界面層を横切ってセラミックスから金属または、逆向きに質量移動が起こる。摩擦接合、拡散接合または反応接合のような固相接合における質量移動は降伏、塑性変形、クリープならびに体拡散、表面拡散、界面拡散により生じる。(活性金属)ろう接、共晶接合または溶接のような液相状態の接合プロセスにおける質量移動は液相内の拡散および広がりにより生じる。これらの機構における界面形成の駆動力は(1)接合中に加えられる外部圧力、(2)濡れによる系全体の表面または界面エネルギーの減少、(3)化学反応による系のギブス自由エネルギーの減少である。加えられる外部圧力は界面形成の初期段階で必要であるが、後者の 2 つの駆動力は界面を横切って継続的に働く。界面形成初期段階を制御する物理化学は別の論文で述べられている⁽¹⁾。

表 1 Si₃N₄ と SiC の物性値.

性 質	Si ₃ N ₄ (焼結)	SiC(焼結)
密 度	$3.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$3.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
酸化抵抗	乾燥空气中で 1573 K ま で優秀	良
熱膨張係数	$3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (室温-1573 K)	$5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (室温-1773 K)
熱伝導度	$15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)	$45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)
ヌーブ硬さ	1400~1800	2700
曲げ強度	$800 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ (1473 K)	$410 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ (1673 K)
破壊靱性値	$5.0 \sim 8.0 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ (室温) $12.0 \sim 16.0 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ (1273 K)	$3.2 \sim 4.7 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ (室温)
弾性率	$250 \sim 300 \text{ GN} \cdot \text{m}^{-2}$ (室温)	$400 \sim 450 \text{ GN} \cdot \text{m}^{-2}$ (室温)
耐クリープ性	1673 K まで良	良

* ウィーン大学助教授; Institute of Physical Chemistry, University of Vienna(Wahringer Strasse 42, A-1090, Austria)

** 大阪大学教授; 大阪大学溶接工学研究所(〒567 茨木市美穂ヶ丘11-1)

Control of Interface Structures in Si₃N₄ and SiC Ceramics to Metal Joints; Julius C. Schuster*, Masaaki Naka**(*Institute of Physical Chemistry, University of Vienna, Vienna. **Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: interface structure, interface, diffusion path, ceramic-metal joint, phase reaction, silicon nitride, silicon carbide, titanium, niobium
1995年 5 月 9 日受理

図1 界面形成過程.

3. 界面に形成される相

文献にまとめられた Si-N-金属および Si-C-金属系の状態図⁽²⁾⁽³⁾により, セラミックス-金属接合体における Si_3N_4 および SiC の安定性または反応性は容易に推定できる. 関連する等温断面が接合体の構成体の間の共役線を示すならば界面反応は起こらない. この場合, 結合は純粋に濡れまたは機械的かみこみによる. この種の挙動は Si_3N_4 と W, Re, 鉄族の金属または周期律表のさらに右側に位置するすべての金属 (Al を除く) の接合体 (図 2), さらに SiC と銅族の金属および周期律表のさらに右側の金属 (図 3) において生じるはずである. 銅族またはそれより右側の金属は Si_3N_4 または SiC いずれに対しても融点まで反応しないが, W, Re および鉄族の金属は約 1373 K 以上の温度で N_2 の放出および Si の固溶体の形成により Si_3N_4 を分解し始める. 正確な開始温度は窒素の分解圧力に依存する. 図 2 の金属に対して示した温度は外部の窒素圧力が無い場合の測定である.

Si_3N_4 と W⁽⁴⁾ または Ni⁽⁵⁾ の間のセラミックスと金属接合体は詳しく調べられており, 接合初期では形成された界面は Si_3N_4 表面の不規則性をうめる Ni の塑性変形または質量移動により形成され, 新しい相は形成されない. この場合界面の接合は弱く破壊は界面で生じている. Si_3N_4 と Ni の接合中に接合温度を上昇させるか外部の窒素分圧を下げると主として Ni 中に Si の固溶した固溶体を形成することにより Si_3N_4 の分解が生じる. この際大部分の N は気相へ逃げるということが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾. 非反応界面から適当な反応界面 (この場合は固溶体形成) への遷移は再現性の良い 63 MPa の接合強度を与える⁽⁵⁾. この場合化合物を形成していないので直接接合といえるが, 実際には Si の Ni への固溶が起こっており厳密には反応接合である.

Si_3N_4 -金属系																	
— : 共存 — : 反応 n.i. : 研究されていない																	
	Li	Be													Al		
	Na	Mg															
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga				
								<1393	<1423	<1443							
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		
							n.i.	<1483	<?	<?							
	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
						<1398	<?	n.i.	n.i.	n.i.							
	Fr	Ra	Ac*														
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Iu
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

図2 Si_3N_4 と各種金属の反応性.

		SiC-金属系																			
		— : 共存 — : 反応																			
	Li	Be																			
	Na	Mg																			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga								
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb						
	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi						
	Fr	Ra	Ac*																		
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Iu				
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

図3 SiCと各種金属の反応性.

もし当該の状態図が接合すべきセラミックスと金属の間に共役線を示さない場合, 化学反应により界面に新しい相が形成される. 一般の化学反应と同様にセラミックスと金属界面における化学反应は固溶体および新しい相の形成によるギブスの自由エネルギーの減少により引き起こされる. 実際の接合プロセスは界面における反応の動力学と同程度の時間スケールを持っている. この際, 反応のエネルギー論のみならずそれらの機構も考慮しなければならない. 実際の接合では, セラミックス-金属系は反応の中間段階で反応を起こす拡散対と見なしうる⁽¹⁾. すなわち, 反応層に共存する相同土は局部的な平衡にあり, 状態図で共役線で結びつけられている相同土のみ共存する. 拡散対全体にわたり共役線を結びつける一連の組合せを拡散経路と呼ぶ. 拡散経路は拡散層における元の界面に平行な面の平均組成を表す⁽⁷⁾ので, 質量のつり合いの原則により拡散経路は拡散対の両材料間を直接結ぶ線少なくとも一度横切る.

当該状態図の共役線の関係および局部平衡と質量のつり合いの条件により界面に形成される相の可能な配列の数は減少する. いま, 置換型反応($A+BC=AB+C$)のみが生じる単純な系では, $A/C/AB/BC$ または $A/AB/C/BC$ の二組の配列のみが可能である. もしCの移動度がBの移動度よりはるかに小さいと, 後者($A/AB/C/BC$)が形成される⁽⁸⁾. たとえば, SiCとFe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, またはPtとの接合体では, 炭素は拡散により熱力学的にそれ自身の活量勾配を上がることはないので移動はしないことを考慮すると, 拡散経路は金属/ケイ化物(複数)/C/SiCと予測される. この種の最も良く研究されているセラミックスと金属接合体はSiC/Ni(図4)である⁽⁹⁾. 1123 Kで認められた拡散経路はNi/Ni₃Si/Ni₃₁Si₁₂/Ni₂Si(r)/C/SiCである. この相配列はBritoによる結果⁽⁵⁾とも一致しており, 前述の予測とも完全に対応している.

図4 1123 KにおけるNi-Si-C状態図上のSiC/Ni対の拡散経路.

最近では, もっと複雑な系で拡散経路が実験的に研究されている. すなわちSiC/Nb⁽¹⁰⁾とSiC/Ti⁽¹¹⁾のモデル系においてEPMAとXRD解析を用いて詳細に研究されている. その拡散経路, Nb/Nb₂C/NbC/Nb₅Si₃C/NbC/SiC(1790 K)およびTi/TiC/TiC+Ti₅Si₃C/Ti₃SiC₂/SiC(1673 K)を図5, 図6の対応する状態図上に各々図示した. いずれも, 局部的平衡および質量のつり合いを保つように成り立っている. これらの実験ではセラミックスの間に金属箔を挟んで接合しているので長時間の接合後, 最初の金属はすべて反応する. 一方の成分が消えると元の拡散対は消滅して, 其の時点で界面に形成される相は元の拡散経路上の相に限定されることなく, 接合体は平衡相の形成に向かう. すなわち, 各々の状態

図5 1773 Kにおける Nb-Si-C 状態図上の SiC/Nb 対の拡散経路.

図6 1673 Kにおける Ti-Si-C 状態図上の SiC/Ti 対の拡散経路.

図上で SiC が過剰な状態に対応し、SiC/Nb では $\text{SiC} + \text{NbC} + \text{NbSi}_2$, SiC/Ti では $\text{SiC} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiSi}_2$ が接合の最終段階で形成される。

4. 反応相の組織

接合の初期段階では界面の変化と新しい相の形成は1相または複数相の反応層およびそれらを分ける新しい界面を形成する。2元系の拡散対においては中間相は平面状の界面で区切られた層状相として現れる。したがって、セラミックス-金属反応層における最も特徴的な現象は一つの相がもう一方の相の中に析出物をもつ単一相、または波形の界面で区切られる二相より成り立つ層が形成されることである。これはセ

ラミックス-金属系拡散対は3元系またはより高次元の系のため生じたものである。第3成分による自由度の追加によりギブスの相律は2相の層または波状の不規則界面の形成を許す。A/AB/C/BCの界面配列を考える $A + BC = AB + C$ の単純な置換反応においてABを通過するAの流速(J_A)に対するCを通過するBの流速(J_B)の相対的な流速に基づく動力学理論によりABとC層の間の平板状または不規則波状界面の形成が予測される⁽¹²⁾。これら2相間の予測される波状界面は $J_B > J_A$ ならば、Aの供給が律速過程なのでABの突き出ている先端は平滑化するので平板状界面に成長する。もし $J_A > J_B$ ならば、AB先端部の突き出しの成長により界面の波形が発達し、もはや一次元の拡散問題としては取り扱えなくなる。一方、反応層中の析出物は局部的な過飽和を引き起こす結晶粒界近くや、結晶方位、結晶粒の大きさの違いによる局部的活量のゆらぎにより生じる。

SiC-金属接合体において、質量平衡により炭素がのぼり坂方向の拡散を起こし、拡散経路の一部において金属がより速い移動成分になると二相よりなる層が現れる。この例として、SiC/Mo系における Mo_5Si_3 と Mo_2C の間の極端に波打った界面⁽¹³⁾、または図7に示すSiC/Ti系における $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ の二相よりなる層がある⁽¹¹⁾。SiC/Nb系においては図8に示すごとく波状界面は示さず⁽¹⁰⁾、炭素の拡散は拡散経路のどの段階においても律速過程となっていない。

$J_A > J_B$ に対し Rapp の動力学理論を拡張して、Kao ら⁽⁸⁾は等しい厚さを持つ多層形成の現象を説明するモデルを提案した。 $J_A > J_B$ では全ての局部的ゆらぎは平滑化し、さらに流速Bは流入するすべてのAに対し反応するには不十分なので残りの余分なAはCを通過して拡散する。ここで再びBと

図7 1673 Kでの SiC/Ti 対における反応層の時間変化.

反応して新しいAB層を生成し、同時に新たにBの少ないC層が現れる。元のAB層はもはや新たなBがもはや移行してこないで成長を止める。Aの一方方向拡散はこのように厚さの等しい平板状の多層膜を形成する。このような周期層状の界面反応組織はSiC/Fe⁽¹⁴⁾, SiC/Ni⁽⁵⁾⁽¹⁴⁾, SiC/Pt⁽¹⁵⁾で認められ、これらの場合炭素は完全に動かず $J_M \gg J_C$ (M: 金属, C: 炭素)である。

これまでの動力学的議論は拡散に焦点を合わせていたが、念頭におくべきことは元の界面に垂直な界面の進行として定義される層の成長は各々の相の内部からの物質のみならず界面を横切って起こる実際の反応過程より成り立っていることである。すなわち、成長速度(k)はつぎのごとく全体の成長のインピーダンスとして定義される。

$$1/k = \delta/D + 1/k_1$$

ここで、 δ は拡散層厚さ、 D は拡散係数、 k_1 は界面反応過程の反応速度である。 $\delta/D \gg 1/k_1$ の定常状態では拡散が層の成長を律速している。しかし、反応の初期では δ は非常に小さく $\delta/D \ll 1/k_1$ なので、界面反応過程が律速段階となる。界面反応により成長が進行する場合反応層の厚さは時間 t に比例し、拡散により成長が進行する場合、その厚さは時間 t の平方根 $\sqrt{t}$ に比例する。界面反応による制御される初期の成長は次の二つの現象を含む：(1)単純な $t^{1/2}$ よりも直線-双曲線で示される成長、(2)相の形成は連続的に起こる。すなわち、一つの相がある臨界の厚さになると次の新しい相が現れる。両現象ともTiC/Ti系で最近行われた精密な実験結果⁽¹¹⁾において認められる。さらに、図9(a), (b)および図10(a), (b)⁽¹¹⁾に示すごとく新しい反応相の形成時に成長速度は変化する。勾配の変化は反応相の成長が元の層と新しく形成した層の両方の成長により制御されていることを示している。

5. 接 合 強 度

接合強度は接合体における両材料間の冷却時の収縮差により生じる熱応力により小さくはなっているが、付着仕事 W_{ad} に対応づけて考えることができる。なお、付着仕事は

図8 1773 KでのSiC/Nb対における反応層の変化。

図9 SiC/Ti対における反応層の成長速度、(a) TiC、(b) TiC析出物を含むTi₅Si₃C_x(t は接合時間)。

反応による部分と濡れによる部分に分けられるすなわち、 $W_{ad} = W_r + W_w$ である(r : 反応, w : 濡れ)。 W_w は4 J/m²以下なので非反応系に対してのみ、濡れの寄与が重要であるが、一般的には W_r は10~30 J/m²なので、 W_{ad} に対して支配的な因子である。 W_r は界面反応ギブスの自由エネルギー($-\Delta G_r$)の減少および界面における反応のモル数に比例する。したがって、接合体の金属部における固溶体の形成よりも安定な化合物の形成および平板状界面よりも波状の凹凸のある界面がより大きな W_r を与える。

一方、セラミックスと金属の間の界面に形成される脆い金属間化合物またはセラミックス相では塑性変形による熱応力の緩和は期待できない。したがって、接合プロセスのパラメータを注意深く設定する必要がある。反応時間の増加とともに、最初 W_r による寄与は新しい相の層が界面を覆うまで急激に増加し、その後一定となる。しかし、反応層が厚さを

図10 SiC/Ti 対における反応層の成長速度, (a) $Ti_5Si_3C_x$, (b) Ti_3SiC_2 (t は接合時間).

増すと熱応力は急激に大きくなり, 結果的に結合力を減少する⁽¹⁶⁾. しかし, 図11に示すごとく SiC/Ti 系⁽¹⁷⁾において接合時間よりも接合温度を変えると, 最初の接合の最大値を越えてより高い接合強度が得られる. これは界面において形成される相の組織を変えることにより改善し得ることを示している.

6. ま と め

セラミックスと金属間の界面反応, 形成される相, 組織など異種材料間の界面現象について Si_3N_4 と SiC を中心に述べた. ある温度で加熱されると系全体は平衡に向かって, 界面反応および両材料の構成元素の拡散が界面を横切って生じる. この際, 界面に形成される相は固溶体または化合物でありこれら是对応する Si-N-金属または Si-C-金属系の状態図

図11 SiC/Ti 接合体の破壊せん断強度より求められた接合強度の接合温度依存性.

を用いればよく説明できる. さらに, 化合物を形成する系では拡散過程は状態図上のセラミックスと金属を結ぶ拡散経路をたどる. いずれにしても取り扱う系が異なると界面に生じる現象は異なるが, 両材料を構成する状態図の役割の重要性は変わらない.

文 献

- (1) J. C. Schuster: Trans. Japan Weld. Res. Inst. Osaka Univ., (1994), No. 2, 143.
- (2) P. Rogl and J. C. Schuster: *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems*, ASM, (1992).
- (3) J. C. Schuster: Structural Ceramics Joining II, ACS, Ceramics Trans., **35** (1993), 43-57.
- (4) A. Mueller-Zell and H. W. Hennicke: BMFT Report, Fachinformationszentrum Eggenstein-Leopoldshafen, FRG (1979), 179-124.
- (5) M. E. Brito, 博士論文, 長岡技術科学大学, (1989).
- (6) F. Weitzer and J. C. Schuster: J. Solid State Chem., **70** (1987), 178.
- (7) F. J. J. van Loo: Prog. Solid State Chem., **20** (1990), 47.
- (8) C. R. Kao and Y. A. Chang: Acta Met. Mater., **41** (1994), 3463.
- (9) R. C. J. Schuurpers, F. J. J. van Loo and G. de With: J. Amer. Ceram. Soc., **71** (1988), C284.
- (10) J. C. Feng, M. Naka and J. C. Schuster: Trans. Japan Weld. Res. Inst. Osaka Univ., (1994), No. 2, 191.
- (11) M. Naka, J. C. Feng, M. Maeda and J. C. Schuster: Proc. 2nd Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Mater. and Process., Kyongu, Korea, (1995).
- (12) R. A. Rapp, A. Ezis and G. J. Yurek: Met. Trans., **4** (1973), 1283.
- (13) F. J. J. van Loo, F. M. Smet, G. D. Riek and G. Vespucci: High Temp. High Press., **14** (1982), 15.
- (14) R. C. J. Schieper: Thesis, Eindhoven Univ. of Tech., NL, (1991).
- (15) T. C. Chou: J. Mater. Res., **5** (1990), 601.
- (16) K. Suganuma: ISIJ International, **30** (1990), 1046.
- (17) M. Naka, J. C. Feng and J. C. Schuster: Proc. 4th Int. Conf. on Brazing, High Temp. Brazing and Diffusion Bonding, DVS, Aachen, Germany, (1995), pp. 173.