

SiC/Nb 接合界面の構造と強度†

奈賀 正明 馮 吉 才††

大阪大学溶接工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 1 (1995), pp. 79-83

Structures and Strength of SiC/Nb Bonding Interface

Masaaki Naka and Jicai Feng

Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki

Pressureless-sintered (PLS) SiC was joined to Nb by solid state bonding at 1790 K for 0.6~144 ks and 7.26 MPa in vacuum. Interfacial reaction layers and microstructures were investigated by an electron probe microanalyser and X-ray diffractometry. The hexagonal Nb₂C phase in the Nb side and the mixture of hexagonal Nb₅Si₃C and tetragonal Nb₅Si₃ phases in the interface of Nb₂C and SiC were formed at 1790 K for 0.6~7.2 ks. With increasing joining time, the Nb₂C containing small amounts of NbC changed to NbC. At the long joining time of 72 ks, the hexagonal NbSi₂ phase appeared at the interface between NbC adjacent to SiC and Nb₅Si₃C. The fracture shear strength of SiC/Nb/SiC couples showed the maximum of 187 MPa at room temperature, where a uniform thin layer of NbC at the interface adjacent SiC at 1790 K for 36 ks was formed. The couples exhibited the stable strength at temperatures up to 973 K.

(Received July 21, 1994)

Keywords: solid bonding, interface strength, reaction mechanism, diffusion path, interface structure, niobium silicide, niobium carbide

I. 緒 言

SiCは存在割合の多い元素で構成され、高温強度、高耐食性、高摩耗性が要求される高温構造材料として多くの分野で注目されているが、実用化に際してはろう付け、固相接合等の方法により金属との接合が不可欠である。その際、SiCと金属間の界面構造の解析、特に、高温で形成される化合物の同定が重要である。これまでに、遷移金属(Cr, Tiなど)とSiCの固相反応について報告されているが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、高融点化合物が形成され、高い耐熱性が期待できるSiC/Nb系に関するものは極めて少ない。これまでに、著者ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾はNb円柱体を用いて常圧焼結SiCと反応焼結SiCの拡散接合に関する研究においてNb₅Si₃、Nb₂C、NbSi₂の形成を報告した。また、Joshiら⁽⁷⁾はSiC基板上に厚さ1μmまでのNb薄膜を堆積させた後、高温熱処理により、Nb₂C、NbC_xおよびNbC_xSi_yという反応物の生成を認めている。しかし、SiC/Nb系では反応物の形成過程、反応挙動および反応組織と接合強度との関係についてはまだ不明点が多い。特に、高温における界面構造および系全体の拡散経路と接合強度の関連を理解することは、この系の耐熱性を明らかにするために必要である。

本研究の目的は、SiC/Nb系の固相接合を行い、反応物の解

析および形成過程、界面構造と接合体の室温、高温せん断強度特性を明らかにすることである。

II. 供試料および実験方法

実験に用いたSiCは京セラ^(株)製の焼結助剤としては数%Al₂O₃を含んでいる常圧焼結SiC(直径6mm)である。長さ4mmの試料を切り出した後、平均粒径30μmのダイヤモンド板まで仕上研磨し、アセトン中で超音波洗浄をして供試料とした。SiC間に挿入したNb箔は99.9mass%、厚さ12.7μmである。接合条件としては1.33mPaの真空雰囲気、接合圧力を7.26MPaおよび接合温度1790Kとし、接合時間を0.6~144ksの範囲で行った。加熱は黒鉛製の発熱体を高周波印加することにより行った。

接合界面における反応相の同定および解析は断面組織観察、Cu-KαによるX線回折、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による各元素の定量分析によって行った。なお、SiおよびCの定量化のための標準試料としてNb₅Si₃、NbSi₂およびFe₃Cをアーク溶解により作製した。また、作製したNbケイ化物および接合体中に出現した各反応物相の硬さは荷重50gのヌーブ硬さ測定によった。

さらに、接合強度はインストロン型の引張試験機により、クロスヘッド移動速度1.7×10⁻⁵m/sにおける室温および973Kまでの高温せん断引張試験より評価した。

† 1993年10月日本金属学会秋期大会および1994年4月日本金属学会春期大会において一部発表
†† 大阪大学大学院生

III. 実験結果および考察

1. 化合物の解析

Nb/SiC系の相互拡散が1116 K, 1.8 ksの接合条件で開始し, 界面には不均一な反応域が観察される. さらに, 1790 K, 0.6 ks以上の接合条件では, 接合体に明瞭な反応層が形成された. Fig. 1には1790 K, 14.4 ksにおけるSiC/Nb/SiC接合体の界面観察の結果を示す. Nb, Si, Cの二次電子像の解析により, SiC側にはSi濃度の高い層が形成され, Nb側にはSiを含まずC濃度の高い層が生成された. 各元素のEPMA定量分析により, SiC側の反応物は29.0~35.9 at%Siと13.3~17.9 at%Cを含み, Nb側の反応物は25.3~35.1 at%Cを含んでいる. 各元素の定量化のために, 日本電子のXM-86PACZAT定量分析プログラムにより, 各元素の標準の特性X線強度として, Nbは純Nb, Siは純Si, CはFe₃C中のCを用いた. すなわち, SiC側の反応物は32.5 at%SiのNb₅Si₃C(正確にはNb₅Si₃C_{1+x}と表示した方が良いが, 本論文ではNb₅Si₃Cとした)よりなるが, X線回折結果によればNb₅Si₃も一部認められるので, Nb₅Si₃CとNb₅Si₃の混合相である. Nb側の反応物は単相のNb₂Cと推定された. これらの結果は後述のX線回折結果によっても確認された. 一方, 観察されるNb₅Si₃とNb₅Si₃Cの混合相の厚さはほとんど均一な層状を示すのに対して, Nb₂C層の厚さは均一ではなく, これはNb₂Cが特定の結晶方向に優先成長するためであろう. また, Fig. 1に見られるように中央部の白いコントラストの部分は未反応のNbである. 接合時間の増加に伴って各反応層は徐々に厚くなり, 21.6 ksの接合時間でNbは全部反応してNb₂C相になっていた.

接合条件1790 K, 36 ksの接合体の断面についてEPMA面分析および各元素線分析結果をそれぞれFig. 2, Fig. 3に示す. 各元素の定量分析により, 中央部の反応物は43.3~52.1 at%のCと0.3 at%のSiを含み, NbCとされる(Nb-C状態図によれば, NbC相中のCの組成範囲は広い), 14.4 ksの試料

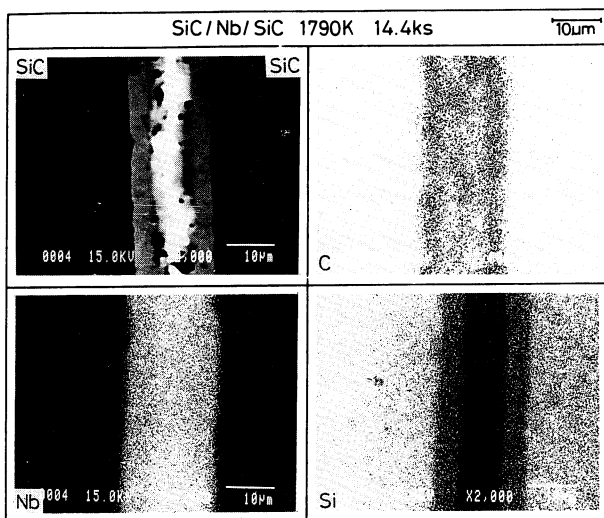


Fig. 1 Microstructure and X-ray image analyses of elements in SiC joint with Nb at 1790 K for 14.4 ks.

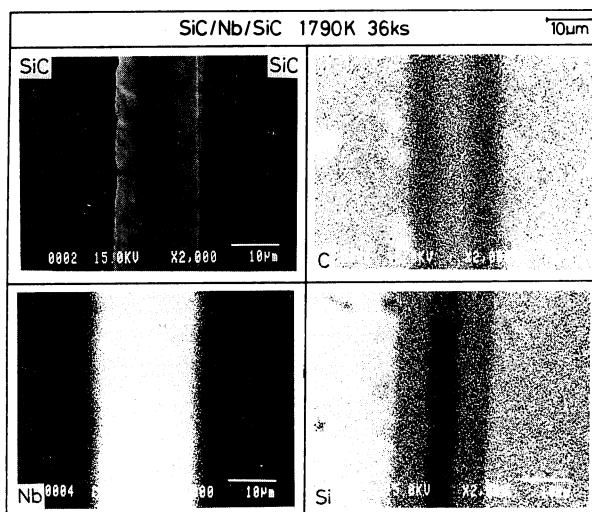


Fig. 2 Microstructure and X-ray image analyses of elements in SiC joint with Nb at 1790 K for 36 ks.

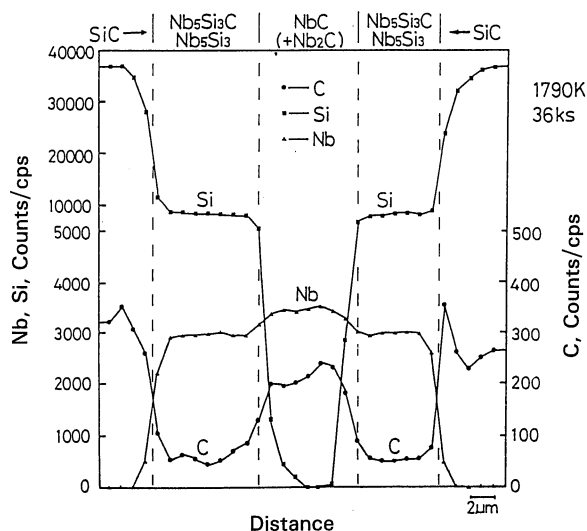


Fig. 3 EPMA line analyses of Nb, Si and C in SiC/Nb/SiC joint at 1790 K for 36 ks.

と比べるとSiはほとんど変わらず, Cは約17 at%も濃度を増している. また, 両側のNb₅Si₃C+Nb₅Si₃混合層の組成はほとんど変化していなかった. すなわち, 炭素およびSiの拡散により両側の混合層の厚さは増すとともに, 炭素のみ中央部に拡散し, Nb₂C相はNbCに変わる. Fig. 4はFig. 2と同じ条件の接合体について, 研磨により逐次各層の相のX線回折結果を示す. この図のAによると, 中央部のNbCの中にNb₂Cが少し含まれている. 図中のBとC結果により, Nb₅Si₃Cの中に一部のNb₅Si₃も含まれている. また, Fig. 4のDにより, SiCに直接隣接している相は立方晶のNbC相である. ただし, この層は薄くてEPMAでははっきり解析できなかったが, この界面におけるNbC相の存在はTEMとEDX解析により別途で確認できた. 以上の結果を総合すると, 1790 K, 36 ksの接合条件ではSiC/NbC/Nb₅Si₃C+Nb₅Si₃/NbC(+Nb₂C)/Nb₅Si₃C+Nb₅Si₃/NbC/SiCの層配列になっている.

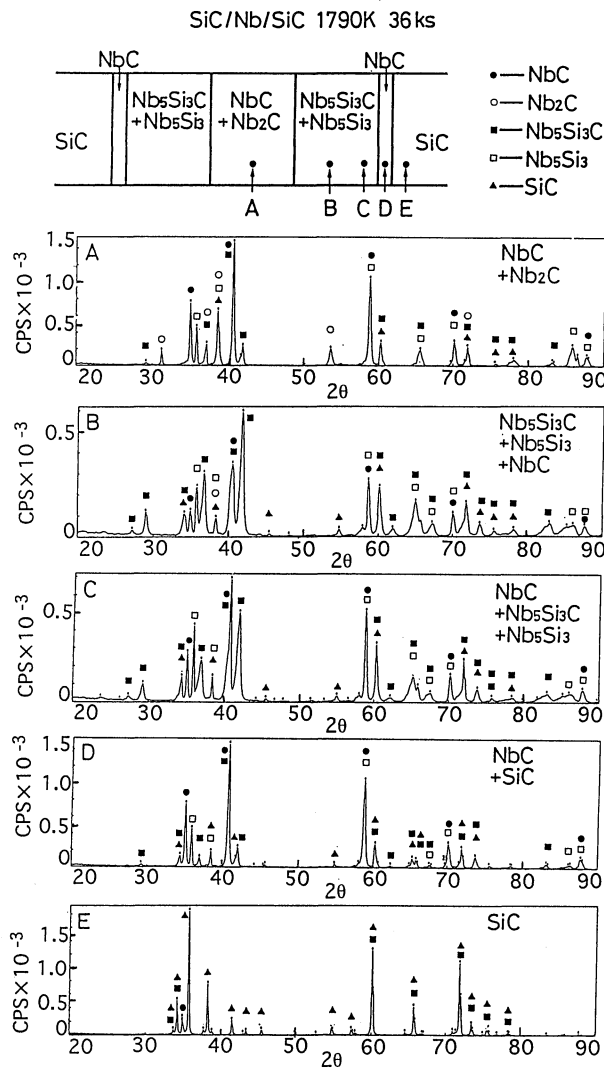


Fig. 4 X-ray diffraction patterns from the reaction layers in SiC/Nb/SiC joint at 1790 K for 36 ks.

108 ks で長時間拡散接合した接合体では、Fig. 5 に見られるように Si 濃度の高い NbSi₂ ケイ化物が SiC 側の NbC/Nb₅Si₃C 混合層の界面で生成して三元化合物 Nb₅Si₃C の領域へ成長している。定量分析により、この相は 56.0~65.2 at%Si と 30.4~33.8 at%Nb および 3.2~8.8 at%C から成っている。接合時間の増加とともに、NbSi₂ 中の炭素の量は減少し、144 ks で 2.8 at% の平均値 (最小測定値は 0.9 at% である) になった。また、SiC に直接隣接している界面には厚い NbC も見られる。すなわち、界面の NbC の厚さは 108 ks の 1.1 μm から 144 ks の 1.5 μm まで、36 ks のあいだに僅か 0.4 μm しか増加せず、この相の成長は遅い。

界面における反応物平均組成の分析結果を Table 1 に示す。Nb₂C 相の組成は接合条件 1790 K, 7.2 ks と 14.4 ks の 29.9 at%C から 1790 K, 21.6 ks の 35.9 at%C であり、これは Nb₂C の組成範囲と一致している⁽⁸⁾、なお、表に示すごとく標準試料として作製した Nb₅Si₃ 中の C の量は Nb₅Si₃C より明らかに低い。Nb₅Si₃C の組成は各反応時間でほとんど同じで、

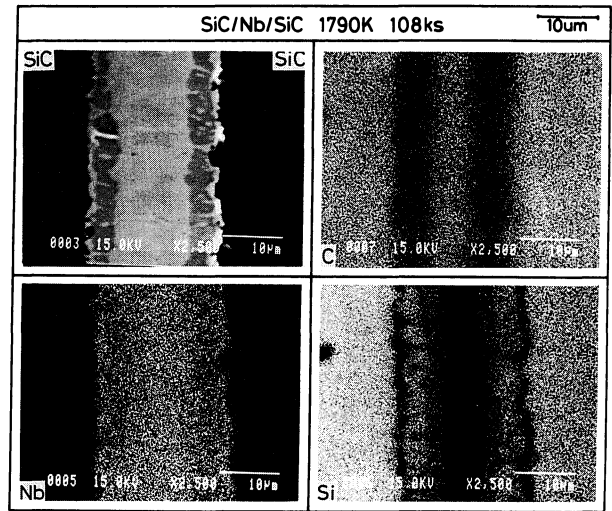


Fig. 5 Microstructure and X-ray image analyses of elements in SiC joint with Nb at 1790 K for 108 ks.

Table 1 Chemical composition of reaction phases in the SiC/Nb system.

Phases	Composition (at%)			Crystal
	Nb	Si	C	
Nb ₂ C	70.0	0.1	29.9	hexagonal
Nb ₅ Si ₃	58.0	36.2	5.8	tetragonal
Nb ₅ Si ₃ C	51.8	32.5	15.7	hexagonal
NbC	52.5	0.3	47.2	cubic
NbSi ₂	32.8	64.4	2.8	hexagonal

Si は 29.0~35.9 at%, C は 13.3~17.9 at% であった。NbC 相の炭素の濃度は反応時間の増加に伴って徐々に増加し、三元状態図の炭素範囲 (40~50 at%) と大体一致している。NbSi₂ は 144 ks における測定平均値であり、炭素が約 3 at% に含まれている。1573 K における Nb-Si-C 系の三元状態図によれば、三元化合物の組成は Nb₅Si₄C であるが⁽⁸⁾、本研究の分析結果では Nb₅Si₃C とされた。これは Schuster⁽⁹⁾ による最近の状態図の結果と一致している。一方、Joshi らはこの相の分析結果として、NbC_xSi_y と報告しているが、それは反応層が薄くて正確に同定できなかったためであろう。

2. 反応模式

反応相形成の過程を理解するために、接合温度 1790 K において、種々の時間で接合した試験片の解析結果および Nb-Si-C 状態図より反応相を詳細に検討を行った。Fig. 6(a) に示すごとく、六方晶の Nb₂C が SiC/Nb 界面で先に生成、成長と同時に、炭素の拡散とともに SiC/Nb₂C 界面における Si 濃度が段々高くなって正方晶の Nb₅Si₃ ケイ化物も形成される。この Nb₅Si₃ 相はすぐに Nb₅Si₃C + Nb₅Si₃ の混合層になる。厚さの測定により、この混合層は 1.8 ks の約 1.6 μm から 14.4 ks の 4.6 μm になるが、Nb₂C は 1.8 ks の 1.8 μm から 14.4 ks の 2.6 μm まで僅かしか増えない。この原因としては Nb₂C の成長は Nb₅Si₃C + Nb₅Si₃ の混合層を通る炭素の量により制限さ

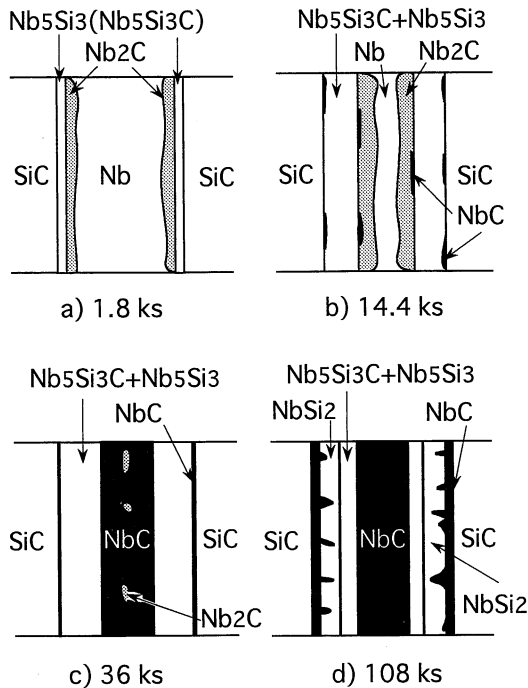


Fig. 6 Change schematic of reaction phases in SiC/Nb/SiC couples with time at 1790 K.

れるためである。

接合時間 21.6 ks になると、Nb が全部消失し、中央部には Nb₂C が形成される。また、SiC/Nb₅Si₃C+Nb₅Si₃/Nb₂C における SiC 側、Nb₂C 側の両界面における NbC 相は徐々に成長している。さらに、36 ks では、Fig. 6(c)に見られるように、中央部の Nb₂C 相はほとんど立方晶の NbC に変わり、SiC 側に直接隣接する界面には薄い NbC が均一に形成される。より長時間の接合では、六方晶の NbSi₂ ケイ化物が Fig. 6(d)に示すように観察された。NbSi₂ が SiC 側の NbC と Nb₅Si₃C の界面で形成される原因としては、Nb₅Si₃C は SiC 側より拡散してくる Si および C と反応して NbC と NbSi₂ が生成する。接合時間をさらに長くすると、中央部の NbC 層の厚さはほとんど変化していないが、両側の NbC と NbSi₂ 層の厚さは少しずつ増加する。これに対応して、Nb₅Si₃C+Nb₅Si₃ の混合層の厚さは徐々に減少していった。

3. 拡散経路

本実験の結果と Nb-Si-C 三元状態図により SiC/Nb 系の拡散経路を検討した。拡散経路は接合時間によって変化する。12.7 μm の Nb 箔に対して、短時間(0~7.2 ks)接合では、この経路は Nb-Nb₂C-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbC-SiC であり、接合時間 7.2~36 ks では Nb-Nb₂C-NbC-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbC-SiC に変わり、この段階で Nb と SiC の間で完全な拡散経路が形成される。36 ks では NbC-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbC-SiC である。さらに、長時間(72 ks 以上)接合では、NbC-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbSi₂-NbC-SiC である。これは接合温度 1790 K において得た結果であるが、接合温度を 1678 K と 1734 K に変化させると、各反応物の形成するのに要する時間が長くなるが、拡散経路の変化傾向は同一であった。

4. 強度特性

次に、接合体の強度と接合体の構造との問題について検討した。Fig. 7 は SiC/Nb/SiC 接合体の室温せん断強度に及ぼす接合時間の影響を示したものである。36 ks よりも短時間では室温せん断強度は接合時間の増加するとともに上昇し、36 ks で 187 MPa の最高値に達した。接合時間が 36 ks よりも長くなると、接合体の強度は接合時間の増加するとともに徐々に低下し、108 ks で約 87 MPa となった。Fig. 8 にクラック伝播の模式図を示したが、破断面および破壊位置を観察したところ、36 ks よりも短時間の試験片には、破断面は SiC と接合層の界面から生じ、接合層を横切り、反対側の界面に拡大していった。36 ks の接合体では、クラックは SiC/NbC 界面で発生して SiC 自体に進行し、クラックの発生点では EPMA 点分析により NbC 側にも一部 SiC の付着が認められた。108 ks の場合には破壊のクラックは接合層の内部で発生し、NbSi₂/NbC の界面に沿って進行し、その後 SiC/NbC の界面に移った。この場合、接合層側の破断面の X 線回折結果では、破断面の主な化合物は NbC と NbSi₂ であった。

この最高強度が得られる接合時間では、反応模式図から明らかになごとく、SiC と接合層界面には薄い層状の NbC 相が形成されている。すなわち、界面に NbC の薄い均一層が形成されると界面強度は最も高い。この NbC の界面強度への良好な寄与は、Table 2 に示す各相の硬さの比較から、出現する化合物の中で最も硬さが高いことから推定できる。そして、この最高強度が得られる際の SiC 界面における NbC 相の厚さは直接に測定できなかったが、108 と 144 ks の厚さから推定すると約 0.1 μm である。界面における化合物層の厚さによる界面強度の依存性は Ti-B 複合材料においても報告されている⁽¹⁰⁾。さ

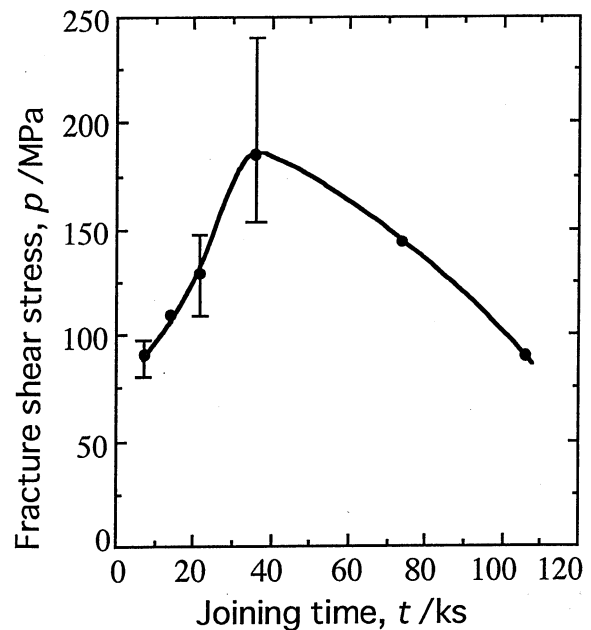


Fig. 7 Joining time dependence strength of SiC/Nb/SiC joints bonded at 1790 K.

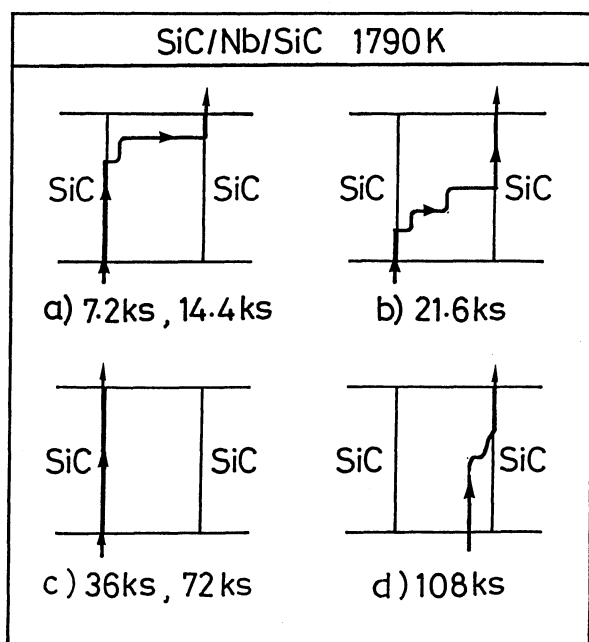


Fig. 8 Schematic representation of crack propagation.

Table 2 Microhardness and thermal expansion coefficient of reaction phases in SiC/Nb/SiC couples.

Substance	SiC	Nb	NbC	Nb ₂ C	Nb ₅ Si ₃	Nb ₅ Si ₃ C	NbSi ₂
HV (kg/mm ²)	2900	175	2800	2100	1460	1565	950
α (10 ⁻⁶ /K ⁻¹)	4.7	7.3	7.72	8.7	7.3	—	11.7

らに、108 ks の長時間接合では、接合体の強度は著しく減少する。この接合条件では Si を多量に含む NbSi₂ が出現する。Table 2 に示すように、この脆いケイ化物は硬度から推定されるごとく強度が低くだけでなく、SiC との熱膨張係数の差が大きいため、接合体中の残留応力が大きくなり、強度が低下すると考えられる。

次に、室温において最高強度を示した接合時間 36 ks の SiC 接合体を用い、高温における強度より接合体の耐熱性を調べた。

Fig. 9 に見られるように、試験温度 673 K で 177 MPa、973 K においても 150 MPa 以上のせん断強度が保たれ、SiC/Nb 系の接合体は 973 K まで安定した強度を示し、この接合体は優れた耐熱性を示した。なお、破断面の観察により、クラックの発生および伝播経路は室温と同じである。

IV. 結 論

常圧焼結 SiC を厚さ 12.7 μm の Nb 箔により真空下において接合温度 1790 K、接合時間 0.6~144 ks、圧力 7.26 MPa の条件で固相接合し、界面における反応物の形成、変化過程、拡散経路を検討するとともに、室温せん断引張試験、高温せん断引張試験を行った、得られる結果は以下の通りである。

(1) SiC/Nb 系の界面における化合物が 5 種類形成される。反応の初期では Nb₂C 相が SiC/Nb の界面で優先的に成長され、続いて Nb₅Si₃、Nb₅Si₃C 三元化合物が SiC/Nb₂C の界面で

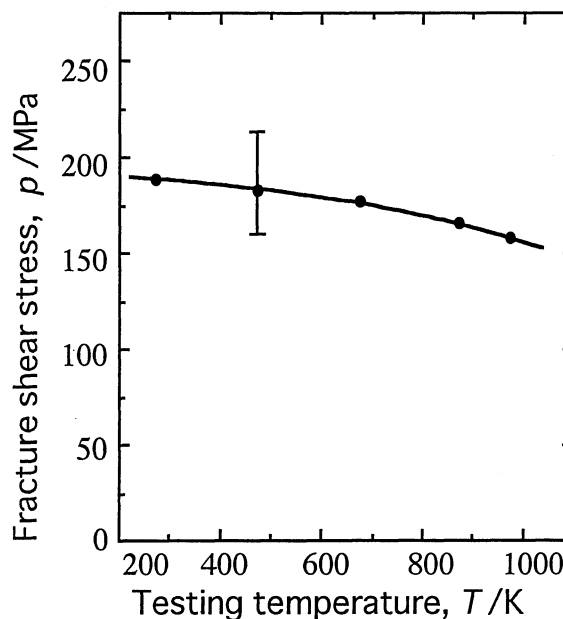


Fig. 9 Testing temperature dependence strength of SiC/Nb/SiC joints bonded at 1790 K for 36 ks.

形成される。反応の中期では、中央部の Nb₂C 相はすべて NbC になる。さらに SiC 側に直接隣接する NbC 層も形成される。より長時間の接合では Si 濃度の高い NbSi₂ が出現する。

(2) 系の拡散経路は短時間 (0~7.2 ks) では Nb-Nb₂C-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbC-SiC であるが、長時間 (7.2~36 ks) では、Nb と SiC 間に完全な拡散経路が形成され、Nb-Nb₂C-NbC-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbC-SiC である。さらにより長時間 (72 ks 以上) では、NbC-Nb₅Si₃-Nb₅Si₃C-NbSi₂-NbC-SiC に変化する。

(3) 接合体の室温せん断強度は接合時間の増加するとともに上昇し、36 ks で界面に薄い NbC 層が均一に形成され、187 MPa の最高値を示す、さらに長時間接合では NbSi₂ が出現するため、強度が減少する。

(4) 接合体の耐熱性は高く、試験温度 673 K で 177 MPa、973 K においても 150 MPa 以上のせん断強度が保たれる。

文 献

- (1) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamazuma: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 3976.
- (2) 黒川一哉: 日本金属学会会報, **29**(1990), 931.
- (3) P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye and R. Naslain: *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 2749.
- (4) 崔相旭, 張 寧, 菅野 昭, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1463.
- (5) M. Naka, T. Saito and I. Okamoto: *Sintering '87*, Elsevier Appl. Sci., (1988), 1373.
- (6) M. Naka and T. Saito: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 1983.
- (7) A. Joshi, H. S. Hu, L. Jesion, J. J. Stephens and J. Wadsworth: *Met. Trans.*, **21A**(1990), 2829.
- (8) C. E. Brukl: *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems*, Technical Report, No. AFML-TR-65-2, Part II, **VII**(1966), 44.
- (9) J. C. Schuster: *Structure Ceramic Joining II*, Am. Ceramic Soc., (1993), 43.
- (10) A. G. Metcalfe and M. J. Klein: *Interfaces in Metal Matrix Composites*, Ed. by A. G. Metcalfe, Academic Press, New York, NY, (1974), 151.