HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NiおよびNi基合金とSiCの高温反応
Author(s)	黒川, 一哉; 紺谷, 省吾; 長崎, 隆吉
Citation	北海道大學工學部研究報告, 137, 93-100
Issue Date	1987-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42050
Type	departmental bulletin paper
File Information	137_93-100.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第137号（昭和62年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 137 (1987)

NiおよびNi基合金とSiCの高温反応

黒川　一哉　　紺谷　省吾　　長崎　隆吉

（昭和62年6月30日受理）

High Temperature Reaction of SiC with Ni and Ni-Base Alloys

Kazuya KUROKAWA, Syougo KON-YA and Ryukichi NAGASAKI

(Received June 30, 1987)

Abstract

Reaction couples consisting of Ni/SiC, Ni-10 Cr/SiC, Ni-10 Mo/SiC, and Hastelloy C/SiC were studied to clarify the structure and growth kinetics of the reaction layer, and behaviors of constituents of alloy and SiC. The reactions were carried out under a pressure of 5×10^{-4} Pa at temperatures ranging from 1173 K to 1373 K.

In all systems, the reaction was mainly dominated by the diffusion of Ni into SiC. The resulting products were δ-Ni_2Si and graphite which formed a banded structure consisting of alternating layers of δ and (δ+graphite). The growth of the reaction layer was suppressed when Cr was present in alloy. The Cr carbides formed as a result of preferential reaction of Cr with SiC prevented the penetration of Ni into SiC. Mo was concentrated in alloy with Ni and Cr diffusing to the SiC side to form a silicide or carbide. It was suggested that the maximum application temperature of Ni-base alloy/SiC composite material for a hot machinery was about 1200 K.

1．緒　　言

近年，ガスタービン用材料，核融合炉第一壁構造材料など種々の分野で苛酷な使用環境に耐え得る材料の開発が望まれており，SiC, Si_3N_4 などの非酸化物系セラミックスも特に有望な高温用材料の候補になっている。しかし，これらのセラミックスは難加工性であるため複雑形状部品を作製することが困難であるなどの欠点を有している。そこで金属材料とセラミックスそれぞれの長所を活用し有効に利用することが試みられており，その具体的な例として金属材料へのセラミックコーティングあるいは金属材料とセラミックの接合といった手法が挙げられる。このような一種の複合材料に要求される性質として，熱膨張係数，ヤング率など金属材料とセラミックスの物理的適合性の他に，両者の相互反応など化学的適合性についても満足できることが必要である。

金属とセラミックスの高温反応については比較的多くの報告がなされてきたが，それらは主にエレクトロニクス分野などにおける酸化物系セラミックスに関する研究が多く，SiC, Si_3N_4 など非酸化物系セラミックスと金属材料の反応挙動に関する基礎データは極めて少ない。その中で特筆すべきことは，Mehan ら[1]の Ni-Cr-Al 合金と SiC および Si_3N_4 の高温反応挙動に関する実験であり，両セラミックスの場合とも主たる反応生成物はニッケルケイ化物であるにもかかわらず，反応層の成長速度は大まかにみて SiC の方が約3オーダ大きいと見積れることである。この例か

らもわかるように，一般にSiCはSi_3N_4と比較して金属材料，特に耐熱合金の基本成分であるFe基，Ni基およびCo基合金との反応速度が著しく大きく，そのため適合性は悪いと考えられている。しかし，最近の研究によれば，SiCはすべての金属に対し大きな反応速度を示すわけではなく，Ti[2],Cr[3], Mo[4]などケイ化物と同時に炭化物を形成する金属は一般に反応速度が小さい。SiCは比較的低い応力下ではSi_3N_4よりも高温での使用に適しており[5]，そのため現在金属材料との反応挙動に関する基礎データの必要性が認識され始めている。

そこで本研究では，このような基礎データを得ることを目的として，NiおよびNi基合金とSiCの高温反応挙動を調べる実験を行なった。

2．実験方法

2.1 供試材

反応実験に供した金属および合金は，純Ni, Ni-10 mass%Cr, Ni-10 mass%Moおよびハステロイ Cの4種である。ハステロイ C以外の供試材は，電解NiおよびCr，また純度99%のMoを所定の組成に調製しアーク溶解によって得た。このアーク溶解後直径約10 mm，厚さ約3 mmのdisk状に切り出し使用した。ハステロイ C(Fe: 5.27 mass%, Cr: 15.35, Mo: 16.70, W: 3.54, Ni: 0.39, Mn: 0.68, C: 0.014, Ni: bal.)は$5\times10\times4$ mm³の板状のものを用いた。SiCは日本特殊陶業製の常圧焼結体を用い，$5\times15\times4$ mm³に成形した。これらの金属および合金とSiCの反応界面の面積は約4×10 mm²であり，その反応面はダイアモンドペーストで1 μmまでバフ研磨した。

2.2 反応実験および反応層の調査

上記金属・合金とSiCを重ね合わせ，これをステンレス線で縛ることによって固定し，約5×10^{-4} Paの真空度に減圧した石英アンプル内に封入後，電気炉内で加熱した。反応温度は1173K～1373K，反応時間は36 hs(10 hr)～360 ks(100 hr)の範囲内である。反応後は試料を電気炉から取り出し，アンプルに封じたまま空冷した。

反応後の試料は，金属・合金側とSiC側に分離し，両表面からのX線回折により反応生成物の同定を行なった。その後，反応層保護のため樹脂に埋め込み，さらに反応界面に垂直に切断した。その反応層断面の観察，濃度分布の測定などにはSEM-EDXとEPMAを使用した。ここでEPMAによる濃度分布の測定においては，標準物質として対象とする元素の純物質を用い，それに対する相対強度で示した。

3．結果および考察

3.1 Ni/SiC系の反応挙動

図1には1373K, 90 ks(25 hr)の反応条件で形成されたNi/SiC系の反応層断面と写真下部に番号を附した領域における各元素の濃度分布を示した。また写真の右側には反応層の一部を拡大した写真も示している。反応層の厚さは1 mm以上となっており，成長速度の極めて大きいことがわかる。X線回折およびEPMAによる元素分析の結果から，Ni素地に隣接した領域にはNi_5Si_2の形成も認められたが，反応層のほぼ全体はδ-Ni_2Siをマトリックスとしてグラファイトが微細に析出した組織を形成していることがわかった。しかも写真でみられるように，グラファイトはband状に析出し，全体として縞状組織を形成している。このような反応層組織はJacksonら[6]のホットプレスSiCを用いた実験においても既に確認されているが，形成機構については明らかにはなっていない。しかし本実験条件における1173Kのすべての時間域および1273Kと1373Kの短

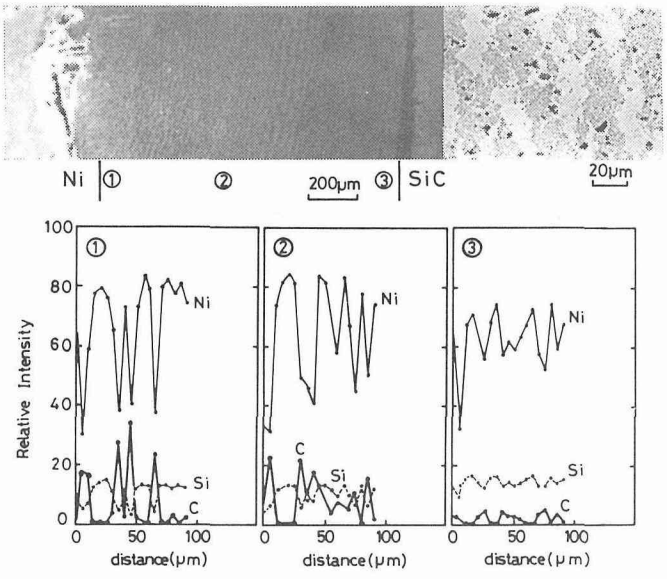

図 1　1373K，90ks の条件で形成された Ni/SiC 系反応層の断面 SEM 写真と濃度分布図

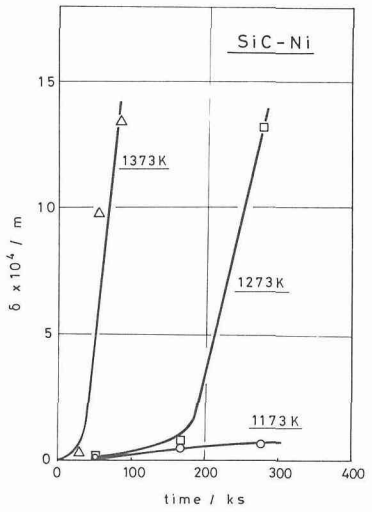

図 2　Ni/SiC 系における反応層厚さの時間依存性

時間域では，縞状組織を示さず，グラファイトは反応層全体にわたって均一に分散析出していた。このような組織における変化は次に述べる反応層の成長挙動と密接な関係があった。

図 2 は本反応系において求められた反応層厚さの時間的変化を示している。1173K では反応層の厚さが薄く明確ではなかったがほぼ放物線則に従う成長を示すと推定された。しかし 1273K と 1373K の場合には，ある反応時間後急速に反応層が成長している様子がわかる。X 線回折による結果では，この急速な層成長を示す時間の前後における反応生成物の差違は認められなかったが，組織的には上述したようにグラファイトの析出状態が均一分散型から縞状分散型に変化していた。

反応層の成長は Ni と Si, C の相互拡散に基づくことは明らかであるが，Ni がほぼ一方的に SiC 側へ拡散していることが認められ，その際の反応は次式のように示される。

$$2Ni+SiC=\delta-Ni_2Si+C(graphite)$$

しかし，この生成物は反応後の室温状態で測定された結果である。Ni-Si 系二元状態図[7] によれば，29 mass%Si 濃度では 1237K の共晶温度を有しており，1273K および 1373K では反応層の SiC に近い領域では液相を形成していることも考えられる。さらに液相形成は，SiC 側への Ni の flux が反応層厚さに反比例するため，反応層厚さの増加とともに反応層/SiC 界面付近での Si 濃度が相対的に高くなり起こり易くなってくる。1273K 以上の温度におけるある誘導時間後の急速な反応層成長並びにその段階で形成される縞状組織に対する理由はこのような液相生成が関与したことによると推察される。この場合，液相領域は縞状組織の層間隔からみて 10～20 μm 程度であろうと思われる。ここで，θ 相など液相形成の裏付けとなる化合物は X 線回折からは明確には同定できなかったが，EPMA 分析からは SiC に近い領域で Si 濃度はやや増加し Ni 濃度は減少しており（図 1 の①～③の比較），δ 相は組成幅がないことからこの領域では θ 相など他の相も混在している可能性がある。

3.2　Ni-10 Cr/SiC 系の反応挙動

図 3 には Ni-10 Cr/SiC 系の 1373K，90 ks の条件で形成された反応層の断面 SEM 写真と各元

素の濃度分布を示した。ここで写真は，反応層保護のため合金側と SiC 側を個別に樹脂に埋め込んだ後，観察を行なったものであるが，合金側反応層の表面は平滑ではなく欠落も生じていると思われる。また濃度分布においては樹脂の領域を省略して示してある。X 線回折によれば，合金側には Ni_5Si_2，SiC 側には Cr_3C_2，η'-Cr_3Ni_2SiC および δ-Ni_2Si の生成が認められた。EPMA による結果から，反応層の構造は合金側からこの順で生成物が配列しており，δ 相内にはグラファイトが微細に析出していた。ここで，クロム炭化物は反応時間とともに組成が変化しており，図 4 にその様子を示した。この図では炭化物のみを抜粋して示してある。反応時間が 54 ks(15 hr) までは Cr_7C_3 の存在も認められるが，90 ks(25 hr) の反応では Cr_3C_2 と η' のみとなっている。このような炭化物相の時間的変化は反応層近傍の合金内での Cr 濃度の depletion に基づいており，このことはさらに Cr が優先的に反応に関与していることを示している。また同時に反応層の成長挙動と密接な関係があることが推察される。

反応層の成長は Ni, Cr と Si, C の相互拡散に基づいているが，Cr が反応初期に優先的に SiC 側へ拡散し合金/SiC 界面で炭化物を形成することが反応層の観察から認められ，遊離した Si は合金側へ拡散しケイ化物 Ni_5Si_2 を形成していた。このような反応初期段階では，Ni/SiC 系でみられたような Ni の SiC 側への一方的な拡散は生じていない。このことは Cr 炭化物層が Ni の拡散に対し障壁となっていることを示している。ところが反応の進行とともに合金内における Cr 濃度の depletion が顕著になり，Cr 炭化物の安定性が低下する。

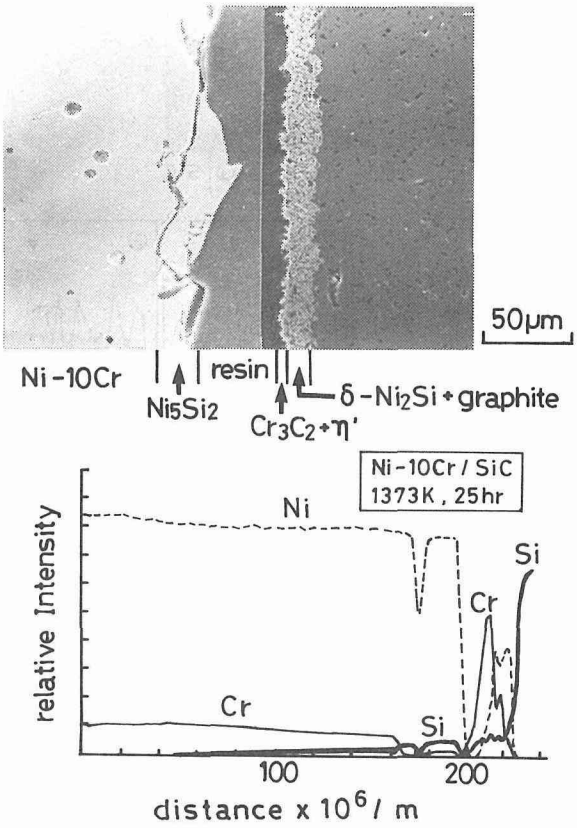

図 3　1373K, 90ks の条件で形成された Ni-10Cr/SiC 系反応層の断面 SEM 写真と濃度分布図

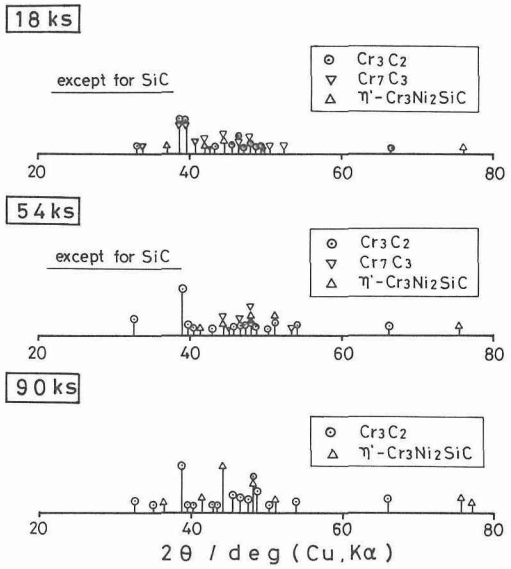

図 4　Ni-10Cr/SiC 系で形成されるクロム炭化物相の時間的変化

そのため，より Cr 濃度の低い炭化物に変化するとともに Ni の拡散に対する障壁としての効果も低下してくる。図 3 は，次第に Ni の SiC 側への拡散が優勢になってきていることを示している組織であり，さらに長時間の反応では図 1 に示した Ni/SiC 系と同様な δ 相とグラファイトから成る縞状組織を形成し，反応層は急速に成長するようになった。このような急速な反応層の成長は，各時間における反応層組織と炭化物相の関係から，ほぼ η' 相が炭化物の主要成物となるころから開始することが認められた。さらに，1273K 以上の高温度において長時間域までこのような急速な反応層成長を起こさないようにするためには，単相組成の Cr 濃度では不十分であり，50%以上の Cr 濃度組成を必要とすることがわかった[8]。

3.3 Ni-10 Mo/SiC 系の反応挙動

図 5 には前述の反応系と同一の条件で形成された Ni-10 Mo/SiC 系の反応層の断面 SEM 写真と濃度分布を示した。反応層の構造は，合金側から順に Ni_5Si_2，グラファイト，(δ＋グラファイト)となっている。また合金内には矢印で示した領域に Mo が濃化しており，写真では合金素地よりもやや明るくみえている。この Mo 濃化相については相の同定ができなかったが，EPMA による分析では Mo, Ni, Si, C の順で濃度が高かった。これらの複炭化物あるいは C を固溶した複ケイ化物であると考えられた。この系における特徴は，グラファイト単独層を形成していること，および Mo の SiC 側への拡散は起こらずに合金内で濃化し化合物を形成していることであった。この合金内での Mo 化合物の形成は Ni の SiC 側への拡散に伴なう Mo の濃化および SiC 側からの Si と C の拡散の結果生じ，合金内では Mo よりも Si あるいは C の拡散が優勢であることを示している。しかし，グラファイト単独層の形成は合金内への C の拡散が妨げられていることを示しており，主に Si が合金側での反応に関与している。本系においても Ni/SiC 系と比較して反応層の成長が抑制されているのはこのグラファイト単独層の形成と関係があると思われるが詳細は明らかではない。なお，この層は緻密な状態ではなくかなり多孔質であることが表面観察から認められた。

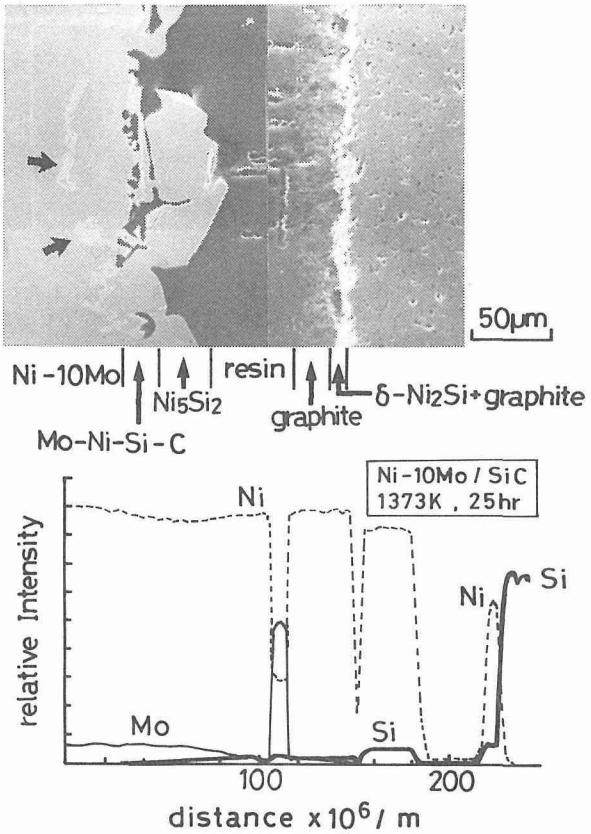

図 5　1373K, 90ks の条件で形成された Ni-10Mo/SiC 系反応層の断面 SEM 写真と濃度分布図

グラファイト単独層の形成に関して他の合金と比較してみると，Ni-10 Mo/SiC 系の場合と同様に Ni-10 W/SiC および Ni-10 Nb/SiC 系においてもグラファイト単独層が形成された[8]。一方，前節で示した Ni-10 Cr/SiC 系および Ni-10 Ti/SiC 系[8]においてはこのようなグラファイト層は形成されず，炭化物として存在していた。これらの合金元素はすべて熱力学的には炭化物を形成

しうる条件にあるが，グラファイト層を形成するかあるいは炭化物層を形成するかは合金元素の拡散挙動に依存していた。すなわち Mo, W, Nb は SiC 側への拡散を示さず合金内で濃化するのに対し，Cr と Ti は SiC 側へ拡散し炭化物を形成した。

3.4 ハステロイ C/SiC 系の反応挙動

図 6 にはハステロイ C/SiC 系で形成された反応層の断面写真と EPMA による各元素のマッピ

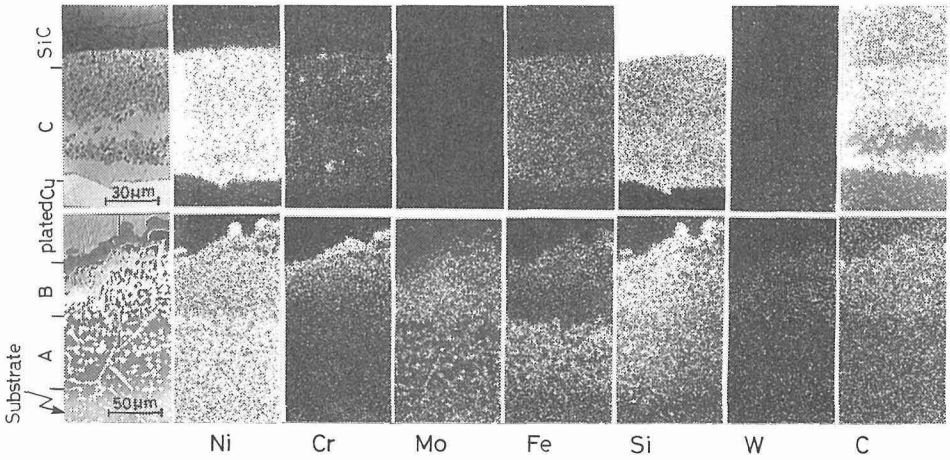

図 6　1373K, 90ks の条件で形成されたハステロイ C/SiC 系反応層の断面組成像と各元素のマッピング

ングを示した。反応条件は 1373K で 90 ks である。符号 A で示した領域には Si が固溶しており，また Mo とともに局部的に濃化していることが認められた。B 領域では合金側から順に Ni_5Si_2, η'-Cr_3Ni_2SiC, Cr_3Si, $(Cr, Si)_3NiSi$ が形成されていることが X 線回析と EPMA による線分析の結果から推察された。しかし，この領域には未同定化合物も存在し，さらに時間および温度によっても反応生成物は変化するため，反応挙動は複雑になっている。SiC 側での C 領域はグラファイトを析出した δ-Ni_2Si である。この C 領域はさらに長時間の反応で Ni/SiC 系でみられたような縞状組織となる。

η' 相などの Cr 化合物層(反応初期は主として炭化物)は Ni-10 Cr 合金の場合と同様に主として反応初期に優先的に形成され，ほぼ反応前の合金/SiC 界面に存在していた。したがって，その後の反応はこの層を介してその SiC 構成元素とハステロイ C 構成元素の相互拡散によって進行する。ところが，SiC 側反応層において検出される合金元素は Ni, Fe および Cr であり，Mo と W は検出されない。Mo と W，特に Mo は B 領域において C の分布とほぼ同一であり，おそらく炭化物として Ni_5Si_2 などのケイ化物と共存しているものと思われる。以上の結果から，合金元素の挙動を分類すると定性的に 3 種に分けられる。(a) Ni, Fe など熱力学的に炭素との親和力が小さい金属は SiC へ拡散しケイ化物を形成する。(b) Mo, W など炭素との親和力が比較的大きい金属は SiC 側への拡散を示さず合金内でおそらく炭化物を形成する。(c) Cr は両グループの中間的な挙動を示し，SiC 側へ向かって拡散はするが，主としてほぼ反応前の合金/SiC 界面で化合物を形成する。このような分類からもわかるように合金元素の挙動を明らかにするためには，各々の化合物生成に関する熱力学データと合金中あるいは化合物中の拡散に関する動力学データをともに考えなければならない。特に Mo や W は C あるいは Si よりも合金内における拡散能は低いことが予想される。しかしこれらのデータは現在のところ極めて限られており，十分な解釈を与えることはできなかった。

図7はハステロイ C/SiC 系で形成された反応層厚さ(例えば図6では B+C 領域の厚さ)を温度の関数として示した。これによれば，反応温度の増加とともに急速に反応層が成長することがわかり，また反応時間が長くなるほど温度依存性は強い。これは前述したように，反応初期に優先的に形成されるクロム炭化物が反応の進行に伴ない η' 相などのより Cr 濃度の低い炭化物に変化し，Ni の SiC 側への拡散に対する障壁としての効果が低下してくるためであると考えられる。したがって，図7に示した反応層厚さに占める(δ+グラファイト)層の割合も反応時間の増加とともに急激に増加してくる。例えば1373K の場合，32.4 ks の反応時間ではその割合は約 20%であるが，176.4 ks では約 80%となっていた。すなわち反応時間の増加とともに Ni の SiC 側への拡散が優勢となり，Si および C の合金側への拡散が無視できるようになってくることを意味している。ちなみに，1173K の反応温度では 360.0 ks の反応時間においても反応層はほぼクロム化合物(Cr_3Si, $Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$, η'-Cr_3Ni_2SiC)がほぼ全体を占めていた。これらの結果は，SiC を Ni 基合金へコーティングあるいは接合させて使用する最高限界温度は約 1200K であることを示しているといえる。

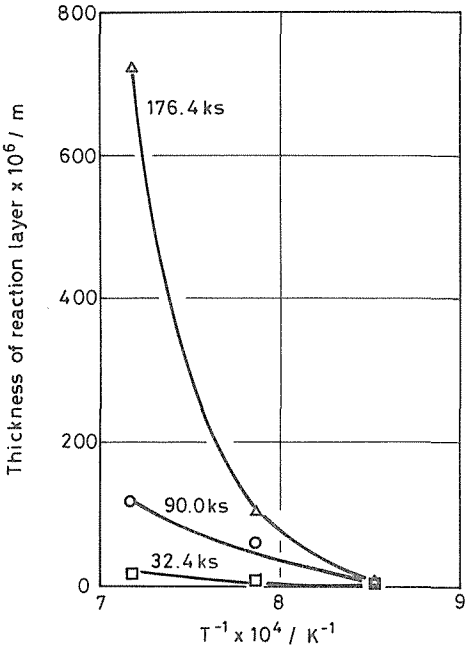

図7　ハステロイ C/SiC 系における反応層厚さの温度依存性

4．結　　言

Ni/SiC 系，Ni-10 Cr/SiC 系，Ni-10 Mo/SiC 系およびハステロイ C/SiC 系を真空中，1173K～1373K の温度域で反応させ，反応層組織，反応層の成長挙動および合金元素の挙動について調べた。

金属・合金の構成元素と SiC の構成元素の相互拡散によって反応層は成長するが，Ni の SiC 側への拡散が優勢であり，グラファイトを析出した δ-Ni_2Si が主反応生成物であった。Cr を合金元素として含む場合には，反応初期に優先的に Cr 炭化物を形成し，これは Ni の SiC 側への拡散に対し抑制効果を示した。しかし，反応の進行に伴ないより Cr 濃度の低い炭化物相に変化し，この効果は減少した。Mo は SiC 側へは拡散せず合金内で濃化し炭化物あるいはケイ化物を形成した。このような Ni，Cr および Mo の挙動は実用合金であるハステロイ C の場合においてもほぼ同様であった。接合材あるいはコーティング材など Ni 基合金と SiC を組合わせて使用できる最高限界温度は 1200K 程度であると推定された。

本研究を行なうにあたり，SiC 焼結体を御恵与いただいた日本特殊陶業㈱の関係各位，EPMA の使用に際しお世話いただいた全自動微小部分析室の宮崎宣幸技官および試料の作製などお世話いただいた当研究室の菅原健治技官，これらの方々に厚くお礼申し上げます。

引用文献

1) R. L. Mehan, M. R. Jackson, M. D. McConnell and N. Lewis: J. Mater. Sci., 18 (1983), P. 508
2) 黒川一哉，紺谷省吾，長崎隆吉：日本金属学会第99回大会講演概要集(1986)，P. 425
3) 黒川一哉，村中　司，長崎隆吉：日本金属学会第98回大会講演概要集(1986)，P. 144
4) 諸住正太郎，菊地迪夫，菅井普三，林　正明：日本金属学会誌，44(1980)，P. 1404
5) 阿部　弘他：エンジニアリングセラミックス(1984)，P. 172，技報堂出版
6) M. R. Jackson, R. L. Mehan, A. M. Davis, and E. L. Hall: Met. Trans., 14A (1983), P. 355
7) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd, ed. (1958), P. 1040, McGraw-Hill
8) 紺谷省吾：昭和61年度修士論文(北海道大学)