日本金属学会誌 第50巻 第8号 (1986) 752-757

フィラーを用いないニッケルとマグネシアの常圧接合

新谷 光二* 黒川 一哉* 長崎 隆吉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 8 (1986), pp. 752-757

Joining of Magnesia to Nickel Metal under Atmospheric Pressure without Filler Applications

Koji Atarashiya*, Kazuya Kurokawa* and Ryukichi Nagasaki*

The joining of magnesia to nickel metal at the temperatures from 1473 to 1673 K has been studied. The technique is an application of the diffusion phenomenon which occurs between magnesia and nickel oxide. Preliminarily, the specimen surface of nickel was oxidized at 1673 K for 0.9 ks in air. Then, a block of magnesia was placed on the preoxidized nickel and was reacted with nickel oxide at the experimental temperatures for 3.6 to 144 ks. Because magnesia and nickel oxide are completely soluble each other, the reaction layers of the joining parts are made of solid solution of these oxides.

The advantageous of this method is that the joining can be accomplished under atmospheric pressure without the use of fillers.

The fracture strength of the joining parts was measured by three point bending tests. The average values of fracture strength ranged from 30 to 40 MPa. The micro-structures of the diffusion layers and fracture surfaces were observed by EPMA, SEM and EDX.

(Received May 26, 1986)

Keywords : joining of ceramics, oxide solid solution, magnesia, diffusion layer, nickel, three point bending test, nickel oxide, fracture strength, surface oxidation

I. 緒 言

各種金属とセラミックスの接合には種々の方法が提案されているが、その方法の多くは接合材料とは異種のフィラーを用い、かつ何らかの圧力を加えつつ加熱して接合させるものである。フィラーの使用、加圧にはそれぞれの効用は認められるものの、もし、これらを省略しても同程度の接合強度が得られるならば、それは工程上大変有利であると考えられる。

そこで、著者らはフィラーに代るものとして接合金属の表面酸化被膜を活用し、その表面酸化物と全率固溶体を作る酸化物セラミックスを選び⁽¹⁾、金属とセラミックスとの接合に関する研究を行っている。それは、ニッケルとマグネシア、鉄とマグネシア、コバルトとマグネシア、およびクロムとアルミナの接合に関するものである。

金属とセラミックスの接合では、両者の熱膨張率の差から生じる熱応力をいかに緩和するかが最大の課題であり、とくに熱膨張率の小さい窒化けい素と各種金属との接合が競って研究されている。反面、汎用のセラミックスであるマグネシア、アルミナなどと金属の接合に関する研究がとり残されがちであった。それには適当な接合技術が開発さ

れていないことも原因となっていると考えられる。

本研究の方法では、前述のように異種フィラーを用いずまた圧力を加えることなく接合が可能であり、さらに、その接合界面に次のような特長がある。すなわち、ニッケルとマグネシアの場合に例をとるならば、Fig.1に示されるように、その不連続な接合異相界面は金属と酸化物との界面ただ一個所になる。一般に、フィラーを用いる方法ではこの異相界面が複数個所になるので、残留応力発生の見地から、本方法が大変有利である。合わせて、実用上も、鉄、コバルト、ニッケル、クロムという主要構造金属材料と

Fig.1 Schematic structure of joining interfaces.
(a) With the NiO-layer, (b) Without the NiO-layer.

* 北海道大学工学部附属金属化学研究施設 (Institute of Metals, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

マグネシア、アルミナという基本的セラミックスとの接合であるところに、本研究の意義がある。

この方法における難点は金属とその表面酸化被膜との界面は必ずしも密着性が良くなく、剥離を起すことである。この点が改善されるならば、この方法は有望と思われる。この表面酸化被膜の素地密着性については、従来、耐候性鋼などの防食技術の面で研究されている。

本研究では、ニッケルとマグネシアの接合について、接合相の成分濃度変化、三点曲げ試験による破壊強度、破壊後の破面形態などを明らかにした。

II. 実験方法

使用材料は電解ニッケルおよび焼結マグネシア(日本化学陶業製 MG12)である。Fig. 2 に示されるように、それぞれ約 8 mm × 8 mm × 6 mm の直方体に切り出し、両者を重ねて接合させた。接合界面はハッチングで示されている。この接合面は研磨するとかえって密着性が悪くなるので、ダイヤモンド・ブレードを用いてマイクロ・カッターで切り出した面をそのまま用いた。

Fig. 2 Sketch of the joining specimen.

1. ニッケルの予備酸化

拡散接合に先立ち、ニッケルの予備酸化を行った。切り出したニッケルをアルミナ・ボートに入れ、電気炉に挿入し、1673 K、900 s の条件で空气中酸化を行った。この場合、1473 K 以下の温度で生じた酸化被膜はその一部に剥離を生じたが、1573 K ~ 1673 K の温度では極めて密着性の良い酸化被膜が得られた。

生成被膜についてX線回折を行い、生成酸化物その他の同定を行うとともに、縦断面について SEM 観察を行い、膜厚を測定し 20 ~ 30 μm を得た。

2. マグネシアの性状

日本化学陶業製 MG12 には約 1% の CaO および約 1% の SiO_2 が含有されているので、それらの分布状況、マグネシアの結晶粒度などを EPMA, SEM などによって観察した。また、接合時と同様の熱的処理をマグネシアのみに施して成分の濃度分布の変化、マイクロ・クラックの発生の有無などを調べた。

3. 接合拡散焼鈍

予備酸化後のニッケルをマグネシアと Fig. 2 のように重ね合わせて、アルミナ・ボートに入れ、電気炉に挿入して Table 1 に示される実験条件で拡散焼鈍した。この場合、実験温度に保持された電気炉中に室温の試料を挿入、焼鈍後直ちに炉内から試料を取り出して空冷する急熱急冷法と 473 K の電気炉中に室温の試料を挿入、毎時 200 K で昇温、実験温度で焼鈍後毎時 100 K で降温、473 K の炉内から試料を取り出して空冷する徐熱徐冷法とを行って両者を比較した。

接合拡散焼鈍はニッケルの自重による以外加圧は行わず空气中で加熱焼鈍した。

Table 1 Experimental conditions.

The method of rapid heating and quenching								
Annealed temperature(K)		Annealed time(ks)						
1473	—	21.6	36	54	72	90	144	
1573	7.2	21.6	36	54	72	90	144	
1673	7.2	21.6	36	54	72	90	144	
The method of slow heating and slow cooling								
1473	—	10.8	18	36	54	—	—	
1573	—	10.8	18	36	54	—	—	
1673	7.2	10.8	—	36	54	—	—	

4. 三点曲げ試験

得られた接合体および材料マグネシアについて、三点曲げ試験を行い、破壊強度を測定した。使用した試験機は島津オートグラフ IS-5000 であり、三点曲げの条件はスパン距離 10 mm, クロス・ヘッド速度 $8.3 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$ とした。三点曲げ試験では接合体の側面のより平滑な面を下面に選んで、凹凸やエッジの効果を極力抑えるようにした。

また、比較のためマグネシアのみの加熱前後の試料について同様に三点曲げ試験による破壊強度の測定を行った。

5. 成分濃度分布、破面形態の解析

接合体の縦断面について、EPMA による成分濃度の測定を行った。三点曲げ試験による破壊後の試料についても拡散層が失われていない部分について成分濃度分布を測定した。また、光顕による接合界面性状の観察を行った。さらに、三点曲げ試験による破壊後の破面の形態について SEM による観察を行った。

III 実験結果および考察

1. 急熱急冷法による接合

この方法によって、100% の成功率でニッケルとマグネシアは接合された。得られた接合体の三点曲げ試験による破壊強度の測定結果が Fig. 3 に示されている。

(1) 破壊強度と破面

温度 1473 K での短時間による接合では、破壊強度は極めて弱く、その破面は MgO と NiO との界面であった。

Fig.3 Fracture strength of joining parts annealed by the method of rapid heating and quenching.

温度が1473 K, 1573 K の場合は長時間による接合ほど、破壊強度は大きくなる傾向にあり、破面は片状のマグネシアを残すセラミックス中割れが多かった。温度1573 K, 90 ks の条件の接合体はニッケル金属と酸化物との界面のみで剥離し、その破壊強度は34.2 MPa であった。温度が1673 K の場合は54 ks, 72 ks の接合体の破壊強度がとくに大きく、これより長時間ではかえって破壊強度は小さくなった。破面はニッケル金属と酸化物の界面、MgO 固溶体とNiOとの界面およびマグネシア内部の三個所の混合割れが多く、このような破面となる場合、破壊強度が比較的大きくなった。

なお、全体の条件にわたってマグネシア内部のみで破壊した試料があり、この場合30 MPa 前後の破壊強度を示した。

比較のため行ったマグネシアのみの破壊強度は、加熱処理前には100 MPa 以上であるのに、接合と同様の熱履歴後には30 MPa 程度に劣化するものもあることが明らかになった。

Fig.4 にマグネシアの加熱前後の反射電子線像および成分Mg, Ca, Si の特性X線像が示されている。これによればマグネシアのバルクには加熱による変化は認められない。すなわち、劣化の原因はバルクの結晶構造やCaO, SiO₂ などの偏析によるものではないことが示され、マグネシア表面に生じるマイクロ・クラックによるものであることが判明した。

(2) 接合体の成分濃度分布

接合体の縦断面の光顕写真をFig.5 に示した。これによれば、接合体の密着性を知ることができる。1473 K の試料は接合界面近傍のマグネシア中に大きな空隙が生じている。またニッケル金属との界面にNiO 単相の発達も認められる。1573 K の試料ではNiO 単相の存在は殆ど無く、MgO-NiO 固溶体部分は全く連続組織となっている。酸化物とニッケル金属界面のみが不連続異相界面で、これはFig.1 に模式的に示したとおりであるが、不連続界面も極めて良好な密着性を保っており焼鈍時間が適正であった

Fig.4 Back scattered electron images of cross-sectional MgO, and characteristic X-ray images for Mg, Ca & Si before and after annealing at 1673 K.

Fig.5 Microphotographs of cross-sectional structure of joining parts. (A) Annealed at 1473 K for 144 ks, (B) Annealed at 1573 K for 54 ks, (C) Annealed at 1673 K for 90 ks.

と判断される。1673 K の試料では Mg^{2+} がニッケル金属面にまで到達して、界面に空隙が生じている。これらのことは接合体縦断面の EPMA 観察により確認されたが、一般に成分濃度分布は Fig. 6 に示されるように全率固溶相互拡散の形式であった。多くの場合、NiO 単相を界して MgO-NiO 固溶体がニッケル金属と接合されていたが、高温長時間では NiO 単相が無くなる傾向であった。

低温の場合と高温短時間の場合は NiO 単相の柱状晶の発達が顕著に認められた。これは Fig. 7 の X 線回折結果から明らかになった。すなわち、予備酸化による NiO の X 線回折結果は粉末回折データ⁽²⁾と全く一致するが、一方 1673 K, 36 ks の条件で接合させ、破壊後の破面のニッケル側について X 線回折を行ったところ、(111), (220), (222) などのピークが弱くなり、(200), (400) などのピークが非常に強くなった。これは (100) 配向のエピタキシャル成長が起っている証拠である。この現象は、MgO-NiO 系の相互拡散係数⁽³⁾より NiO 中の Ni の自己拡散係数⁽⁴⁾が大きいことに起因しており、MgO-NiO 固溶体の相互拡散より早く NiO 単相の再結晶化が促進されると考えられる。この再結晶化は NiO 単相のみではなく、NiO 高濃度 NiO-MgO 固溶体でも起り、破壊強度を低下させる一因となっていると思われる。なお、予備酸化による NiO 被膜の厚さは、前述のように 20~30 μm であり、接合体では NiO 単相が 60 μm 程度に達するものもあるので、拡散焼鈍の初期段階で空気の流通のある間は NiO 相の成長が起っていると考えられる。

このように、大気中でのニッケルとマグネシアの接合では気相の酸素の寄与が大きくなる。このことは、真空中でのニッケルとマグネシアの接合および酸化ニッケル焼結体とマグネシアの接合が必ずしも容易でない事実から裏付けられる。接合相における酸素の EPMA 分析結果が Fig. 6 に示されている。これは酸化物固溶体中で Mg^{2+} と Ni^{2+}

Fig. 6 Penetration curves of Ni, Mg & O of the diffusion layer at joining interface by EPMA.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of NiO. (a) Standard powder data (b) the surface layer of preoxidized Ni, (c) the surface layer and the reaction zone of joining parts.

とが 1 対 1 の交換をして生じる酸素濃度と考えると矛盾しない。 Mg^{2+} の原子量より Ni^{2+} のそれが大きいので、 Mg^{2+} と Ni^{2+} との交換に応じて酸素は連続的に減少し続け NiO 単相で一定値を示した。すなわち、酸素は殆ど動かず、陽イオンのみが移動したと見做してよい結果⁽³⁾である。

2. 徐熱徐冷法による接合

この方法でも勿論 100% の確率でニッケルとマグネシアは接合された。得られた接合体の三点曲げ試験による破壊強度の測定結果が Fig. 8 に示されている。

Fig. 8 Fracture strength of joining parts annealed by the method of slow heating and slow cooling.

(1) マグネシアの破壊強度

前述のとおり急熱急冷法ではマグネシアの劣化が激しく、真の接合面の破壊強度の測定ができないので、徐熱徐冷法によってマグネシアの劣化を防いだ。Fig. 9 には未処理のマグネシアの破面(破壊強度 100 MPa 以上)と 1473 K および 1573 K の温度まで徐熱徐冷したマグネシアの破面(破壊強度 80~100 MPa 程度)の SEM 写真が示されている。いずれも結晶は不定形の部分が多く、本質的に破面における差異は見られない。しかし、同時に示されている接合体の破面は再結晶化が進んでいることが明らかである。このよ

うな粗大な結晶の生成が三点曲げ試験において、粒界破壊を起し、破壊強度の低下の一因となっていると考えられる。

しかしながら、徐熱徐冷法によりマイクロクラックの発生が抑えられ、マグネシア自体の破壊強度を 80 MPa 以上にすることができたので、急熱急冷法の場合のようにマグ

ネシア中で破壊することは防ぐことができた。

(2) 破壊強度と破面

Fig. 8 に示されるように、各接合温度、各接合時間でのばらつきは小さくなった。どの試料についても昇温中 18~21.6 ks, 降温中 36~43.2 ks の加熱時間の延長があり、前述のように、NiO 単相部あるいは NiO 高濃度固溶体部

Fig.9 Fracture surface of MgO and MgO-NiO solid solution observed by SEM. (A), (B) MgO as received, (C), (D) MgO when slowly heated up to 1473 K (c) or 1573 K (d) respectively and slowly cooled, (E), (F) MgO-NiO s.s. annealed at 1473 K (e) or 1573 K (f) respectively for 10.8 ks by the method of slow heating and slow cooling.

Fig.10 Fracture surfaces of joining parts annealed at 1673 K for 36 ks, and a schematic diagram of fractures. (1) Surface of Ni metal, (2) Reverse surface of NiO, (3) Fracture surface in NiO, (4) Surface of NiO.

の結晶成長が促進される結果となった。これが総じて破壊強度が向上しなかった理由と考えられる。Fig.10 には 1673 K, 36 ks の条件による接合体の破壊後破面の SEM 写真が示されている。図中の数字は観察位置を示すものである。前述の拡散係数の大小に起因する NiO 単相の柱状晶的な成長が観察され、ニッケル金属と NiO 相の界面、NiO 相と固溶体相の界面が綺麗に剥離した部分が見られる。とくに、ニッケル金属と NiO 単相との界面には横断面を模式的に図示したように、ポイドというよりはポアと呼ばれるような細孔が多く分布している。これらの破壊形態が生じないように NiO 単相の再結晶化を防ぐことや無数の細孔を生成させないことが破壊強度の向上に必要であり、最適な熱履歴を与える拡散焼鈍法を考えなければならない。

Fig.8 から明らかなように、1473 K で徐熱徐冷法により短時間拡散焼鈍した試料は急熱急冷法のそれより破壊強度が著しく向上している。これは徐熱徐冷の効果よりも、昇温、降温中の時間が寄与した結果であろうと考えられる。

3. 他の方法との比較

山根ら⁽⁵⁾は同様金属表面の酸化被膜を利用して複酸化物中間相が生じる金属とセラミックスとの加圧下における接合の研究を行った。その結果、Ni-NiO- Al_2O_3 系の接合体の破壊強度は、剪断法を用いて測定して、0.4 GPa 加圧下接合で最大 16 MPa であり、0.6 GPa の加圧下接合では約 22 MPa の一定値となることを報告している。接合させるセラミックスが異り、強度試験法に違いがあるものの、本研究における接合体の破壊強度が 30 MPa 前後であることは無加圧接合法でもあることから一応の水準に達しているといえるであろう。

また、坂田ら⁽⁶⁾はホットプレス接合法によって、Fe-FeO-Fe 系および Al_2O_3 -FeO- Al_2O_3 系の接合を行った。その結果、引張試験法による破壊強度は、前者の場合約 7.5 MPa、後者の場合約 6 MPa であった、これらと比較して

も、本研究の接合体の破壊強度は高い水準に達しているものと考えられる。

IV. 結 論

ニッケルの表面酸化被膜を利用し、その被膜酸化物と全率固溶体を作るマグネシアの接合について研究した。その結果、他のフィラーは用いず、大気圧下で接合が可能であることを示した。接合体の三点曲げ試験による破壊強度を求め、30~40 MPa 程度の強度が生じることを示した。破壊後の破面の観察、縦断面の成分濃度分布の測定を行い、接合機構を論じた。

また、同様の方法で鉄とマグネシア、コバルトとマグネシアおよびクロムとアルミナの接合が可能であることを提言した。

本研究の実験に協力された末永誠一工学士に感謝する。また、三点曲げ試験に当り、試験機の使用の便宜を与えられた北海道大学歯学部歯科理工学教室に感謝する。さらに EPMA による分析は北海道大学共同利用施設全自動微小部分分析装置研究室で行ったことを記して感謝する。

文 献

- (1) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagram for Ceramists*, The American Ceramic Society Inc., (1964), p.52, 63, 110, 121.
- (2) J.V.Smith: *X-ray Powder Data File*, Sets 1-5, The American Society for Testing and Materials, (1967), 4-0835.
- (3) 新谷光二, 長崎隆吉: 未発表.
- (4) M.L.Volpe and J.Reddy: *J.Chem.Phys.*, **53**(1970), 1117.
- (5) 山根寿己, 平尾桂一, 南埜宜俊, 出口治彦, 大西宏和: 昭和 59 年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書, エネルギー特別研究(核融合)第一班「核融合炉材料およびプラズマ・壁相互作用」総括班, (1985), p.197.
- (6) 坂田君子, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p.76.