



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉄およびコバルト金属とマグネシアとの接合
Author(s)	新谷, 光二; Atarashiya, Koji; 長崎, 隆吉 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 138, 63-68
Issue Date	1988-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42062
Type	departmental bulletin paper
File Information	138_63-68.pdf



鉄およびコバルト金属とマグネシアとの接合

新谷 光二 長崎 隆吉

(昭和 62 年 9 月 30 日受理)

Joining of Magnesia with Iron or with Cobalt

Koji ATARASHIYA and Ryukichi NAGASAKI

(Received September 30, 1987)

Abstract

The joining of magnesia to iron metal at 1473 K in vacuum was accomplished with the use of a preoxidized iron specimen. The joining of magnesia to cobalt metal at 1273 to 1573 K in air was also accomplished. These joinings were examined by a low pressure process that does not require heterogeneous fillers.

The fracture strength measurements by three-point-bending tests and the microstructure observations of joining parts and fracture surfaces were examined.

In order to elucidate the joining mechanism, the diffusion phenomena in related quasi-binary oxide systems were discussed.

The advantage of these methods is that the joining can be accomplished under nul pressure without the use of fillers.

1. 緒 言

近時、セラミックスと金属の接合には非常に多岐に亘る方法が提案されている。しかし、異質のフィラーを全く用いない方法は非常に少ない。本研究は、単に加熱焼鈍のみによる接合法の確立を目的として、金属の表面酸化被膜をフィラーの代わりに用い、セラミックスとの間に拡散反応を起こさせる事により接合を完成させる方法に関するものである。既に、本法による試みはマグネシアとニッケルの系に適用し、その結果を報告した^{1),2)}。本報では、マグネシアと鉄ならびにコバルトの両系に於ける実験結果を述べる。

Table 1 に示されるようにマグネシアと金属の間には、ニッケルを除いて、膨張係数の差があるので加熱接合後には残留応力が生じやすい。合わせて、金属とその表面酸化被膜との間には大きな分子比容の差が有るので急激に厚い表面酸化被膜を生成させるならば、これは金属基盤と被膜との剝離の原因となり、接合には有害となる。この膨張係数と分子比容の差による障害は、拡散反応層に全率固溶相を作ることにより不連続界面を極力減らすこと、および金属とマグネシアの界面への気体酸素の供給が接合反応の進行と共に自然に減少し反応が徐々に進行することによって、克服される。

鉄とコバルトの一酸化物 FeO, CoO は夫々食塩型結晶構造を有し、同一結晶系に属するマグネシア MgO とは全率固溶体を形成する³⁾。CoO は接合温度の空气中で化学的に安定であるが、FeO

は空气中で化学的に不安定であるので、鉄とマグネシアの接合に於いては予備酸化、真空下接合の方法が必要となる。

Table 1 Physical properties of metals and ceramics

materials	molar volume	linear thermal expansion	vapour pressure (1573 K)	diffusivity (1573 K)	
				cation	anion
nickel	6.6 cm ³ mol ⁻¹	13.3×10 ⁻⁶ K ⁻¹	10 ⁻¹¹ Pa	10 ⁻¹⁴ m ² s ⁻¹	
iron	7.1 cm ³ mol ⁻¹	14.0×10 ⁻⁶ K ⁻¹	10 ⁻¹⁰ Pa	10 ⁻¹² m ² s ⁻¹	
cobalt	6.6 cm ³ mol ⁻¹	12.5×10 ⁻⁶ K ⁻¹	10 ⁻¹¹ Pa	10 ⁻¹⁴ m ² s ⁻¹	
nickelous oxide	10.7 cm ³ mol ⁻¹	—	10 ⁻⁸ Pa	10 ⁻¹⁴ m ² s ⁻¹	10 ⁻¹⁷ m ² s ⁻¹
ferrous oxide	12.2 cm ³ mol ⁻¹	—	—	10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	—
cobaltous oxide	12.3 cm ³ mol ⁻¹	—	—	10 ⁻¹² m ² s ⁻¹	10 ⁻¹⁷ m ² s ⁻¹
magnesia	11.0 cm ³ mol ⁻¹	13.5×10 ⁻⁶ K ⁻¹	<10 ⁻⁹ Pa	10 ⁻¹⁶ m ² s ⁻¹	10 ⁻¹⁹ m ² s ⁻¹

2. 実験方法

2. 1 マグネシアと鉄の接合

マグネシアと鉄の接合を温度 1473 K、真空下で実験した。純鉄試料を 6 mm×6 mm×8 mm の直方体に切出し、1073 K で、3.6 ks 間予備酸化した後、外層に生じる Fe₂O₃ および Fe₃O₄ をエメリー紙で研磨除去することにより、純鉄表面に FeO 被膜を作った。この予備酸化試料を同一寸法のマグネシア試料と 6 mm×8 mm の面で重ね合わせて、ステンレス線で縛った後、石英カプセル中に入れ、10⁻¹~10⁻³Pa の真空度で封管した。接合のための拡散焼鈍は 1473 K で 9~21.6 ks 間行った。

2. 2 マグネシアとコバルトの接合

マグネシアとコバルトの接合を温度 1273 K~1573 K、空气中、無加圧で実験した。コバルト試料を 6 mm×11 mm×11 mm の直方体に切出し、一部を温度 1573 K で 0.6 ks 間予備酸化した。この予備酸化試料または未処理の試料を上、6 mm×11 mm×8 mm のマグネシア試料と 6 mm×11 mm の面を重ね合わせて、各実験温度で 7.2~90 ks 間拡散焼鈍した。

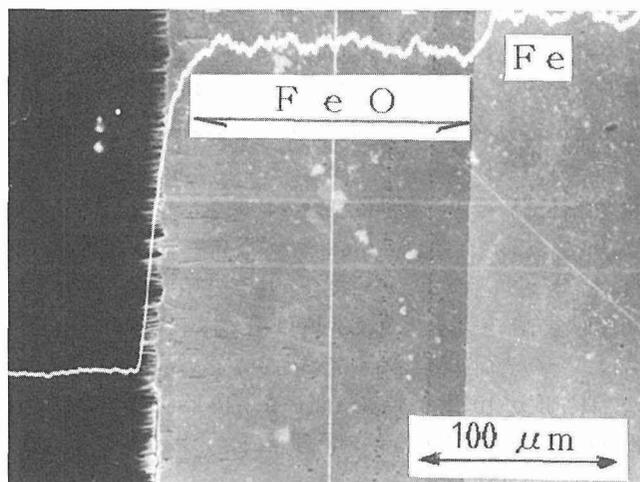
2. 3 接合体の評価

得られた接合体の評価は、SEM、EDX などによる組織観察の他、三点曲げ試験による破壊強度の測定によった。三点曲げ試験装置は島津オート・グラフ IS-5000 である。破壊強度測定の場合はスパン距離を 10 mm、クロス・ヘッド速度を 8.3×10⁻³cms⁻¹ とした。

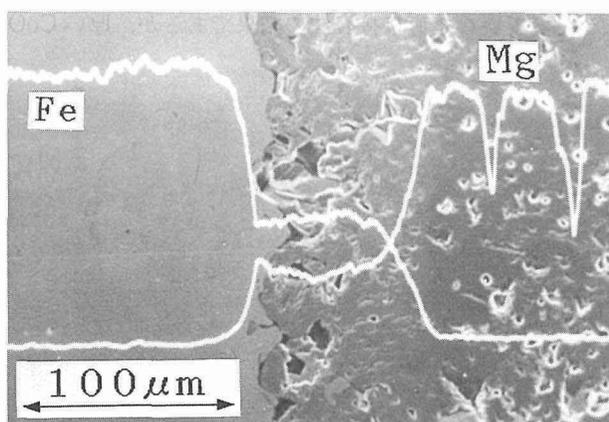
3. 実験結果

3. 1 マグネシアと鉄の接合

Photo. 1 には予備酸化による酸化被膜の断面の SEM による観察結果と EDX による Fe の線分析の結果が示されている。鉄基盤と被膜の界面は平滑面である。中間層には Fe₃O₄、最外層に Fe₂O₃ が生成しているのが認められる。しかし、酸化層の 95% は FeO 層であることが分る。従って 2. 1 に述べたエメリー紙研磨で FeO 被膜のみにするのは非常に容易である。Photo. 2 には接合体の断面の SEM による観察結果と EDX による Mg と Fe の線分析の結果が示されている。



Photograph 1 Cross-sectional structure of surface oxides of iron preoxidized at 1073K for 3.6 ks



Photograph 2 Cross-sectional structure of magnesia/iron joining annealed at 1473K for 21.6 ks

Photo. 2 の Mg の分析で低い極小点が見られているのは試料面上に見られるポアが原因である。接合面のマクロ組織は平滑界面ではなく、三次元的凹凸が観察されるが、接合状態は保たれている。

接合部に於ける MgO の濃度は約 35 mol% に達しており完全に全率固溶体を形成していることが分る。Photo. 2 には、この接合系の典型的な成分濃度分布が示されている。この成分濃度分布曲線は鉄の低濃度域でテイリングを示さず、一般的な全率固溶曲線とは異なるが、E. B. Rigby ら⁴⁾による MgO-FeO 系の相互拡散の研究で得られた成分濃度分布曲線と良く似ている。即ち、この系では鉄の高濃度域では、相互拡散係数が極めて大きく、一方、マグネシウムの高濃度域では、相互拡散係数が極めて小さいことを示している。

Photo. 2 の成分濃度分布でさらに特徴的なことは鉄の高濃度域で Fe の濃度が極大値を持ち、従って、Mg の濃度が極小値を持つことである。この現象は一見、高濃度に抗して逆拡散が起こったように考えられる。しかし、これは FeO, Fe₂O₃, MgO 三元系における MgO-FeO 固溶体と Fe

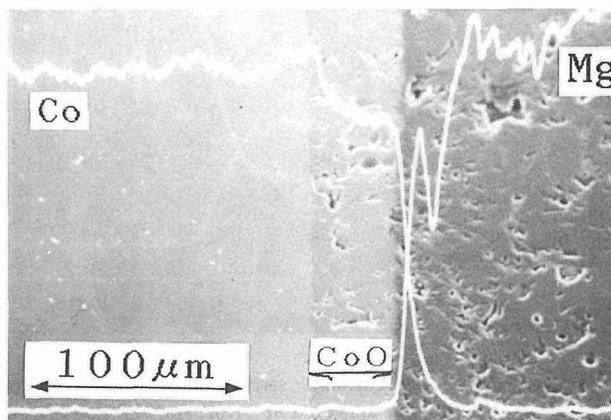
の共存の平衡関係から説明することが出来て、酸素分圧が 10^{-7} Pa では金属 Fe の析出が起こると考えられる。逆に、この系で金属 Fe の析出が見られることは鉄析出部の酸素分圧が 10^{-7} Pa に近いことを意味している^{3),5)}。このようにして生じる微粒の金属 Fe は全率固溶層を乱し、異相界面を増加させるマイナス効果と、応力を解放し、複合材料に見られる様な破壊強度の増加をもたらすプラスの効果があるものと推察される。

Table 2 に種々の接合条件に於ける三点曲げ試験の結果を示した。マグネシアとニッケルの接合¹⁾に比して低い破壊強度しか得られなかったが、その最高値は約 20 MPa に達している。

試験後の破面形態はマグネシアとニッケルの接合の場合と殆ど同一であった¹⁾。即ち、鉄金属と MgO-FeO 固溶体との界面で割れる場合と MgO-FeO 固溶体中で割れる場合とが多かった。破面に鉄金属が現れる場合は、その表面に無数のポアの生成が認められた。実験点が少なく、破壊強度はばらついているが、真空度が 10^{-1} Pa, 焼鈍時間が 9 ~ 10 ks の場合に強い接合が得られた。真空度が 10^{-3} Pa の場合に強い接合が得られないのは残留酸素の寄与が少ないこと、および物質の蒸発が起り易いことによって説明される。

3. 2 マグネシアとコバルトの接合

Photo. 3 には接合体の断面の SEM による観察結果と EDX による Mg と Co の線分析の結果が示されている。Mg の線分析の結果で、極小点が現れているのはポアが存在によるものである。Photo. 3 は予備酸化法を行っていない直接接合法の結果であるが、厚い CoO 層が残留している。



Photograph 3 Cross-sectional structure of magnesia/cobalt joining annealed at 1273K for 14.4 ks

Table 2 Fracture strength of the magnesia/iron joining annealed at 1473 K (MPa)

vacuum conditions	periods of annealing time									
	9 ks	10.8 ks			14.4 ks	21.6 ks				
10^{-1} Pa	13	19	9.8	8.4		7.8	3.9	3.2	2.7	2.1
		13	9.7	5.4		5.3	3.8	2.7	2.6	
10^{-2} Pa						7.2	0.8			
						3.9				
10^{-3} Pa				1.5						

Table 3 Fracture strength of the magnesia/cobalt joining (MPa)

temperature	periods of annealing time									
	7.2 ks	14.4 ks	21.6 ks	33.4 ks	36 ks	54 ks	57.6 ks	61.2 ks	68.4 ks	90 ks
1273 K	3.3	<u>3.4</u> <u>3.4</u>		<u>11</u>			<u>5.2</u> <u>4.8</u>		25	<u>6.3</u> <u>7.3</u>
		<u>6.8</u> <u>5.8</u>		<u>5.8</u> <u>5.0</u> <u>5.2</u>			<u>3.9</u> <u>13</u> <u>8.1</u>			<u>4.2</u> <u>12</u>
1473 K		<u>5.3</u> <u>5.3</u> <u>3.2</u>		<u>12</u>			<u>8.7</u> <u>17</u> <u>9.0</u>			<u>9.8</u> <u>23</u> <u>18</u>
		<u>2.8</u> <u>5.4</u> <u>3.7</u>	6.6	<u>4.0</u> <u>4.5</u>	23	15 8.9	<u>14</u> <u>13</u>	23 20		<u>5.9</u> <u>5.5</u> <u>3.8</u> <u>4.6</u> 26

Underlined;direct joining, Others;cobalt preoxidized method

これはマグネシアとニッケルの直接接合法で NiO 単独相が残留しなかったことと対照的である。この差異はコバルトの酸化速度がニッケルのそれより大きい初期に厚い CoO 相が生じ易いうに、後述するように MgO-CoO 系の相互拡散係数が小さくなることによると考えられる。

しかし、接合状態は良好である。成分濃度分布曲線によれば、Co の濃度が CoO 層内で徐々に減少しており、従って、酸素は徐々に増加していることが考えられ、このような場合は金属 Co 基盤と CoO 層との分子比容の差異から生じるミスフィットは克服され易いものと考えられる。

Table. 3 に種々の接合条件に於ける三点曲げ試験の結果を示した。高い接合強度を得るためには低温での長時間の拡散焼鈍は有効であるが、高温での長時間の拡散焼鈍は却って有害である。最適な条件は 1573 K, 50~60 ks であると考えられる。

4. 考 察

本法の利点は圧力を作用させず、かつ異種のフィラーを用いることなく接合が可能であることである。気体酸素の寄与はこの接合反応に極めて重要であり、金属の酸化物がその場で生成し、その酸化物が成長しながら拡散層を作って、特に初期段階の接合部の間隙を埋めていくものと考えられる⁹⁾。この点に関しては次のような事例から考えて明らかである。即ち、CoO 焼結体とマグネシアの接合は加熱するだけでは不可能であり、また、高真空下では、本法によるマグネシアと鉄の場合のように接合は容易でない。故に、粗い、研磨していない試料面どうしが却って強い接合を作ると考えられる。

本研究の中心テーマは拡散過程にあると言える。擬二元系酸化物の相互拡散係数はその二元系を形成する純酸化物中の陽イオンの自己拡散係数の関数である。

MgO-酸化物系の相互拡散についても、MgO 中の不純物陽イオンの拡散に関しても、同様の関数として取扱う事ができる。即ち、Table. 1 に示されているように、FeO 中の Fe の自己拡散係数 D_{Fe}^* と CoO 中の Co の自己拡散係数 D_{Co}^* とを比較すると $D_{Fe}^* > D_{Co}^*$ であり、FeO-MgO 系の陽イオンの相互拡散係数 D_{FeMg} と CoO-MgO 系の陽イオンの相互拡散係数 D_{CoMg} の関係は同様 $D_{FeMg} > D_{CoMg}$ である^{4),7)}。次に、相互拡散の濃度依存性について考察する。金属-酸化物とマグネ

シアの系では Fe と Mg の相互拡散係数は Fe の濃度の増加と共に増大するし、Co と Mg の相互拡散係数も Co の濃度の増加と共に増大する^{4,7)}。しかし、MgO-CoO 系の接合反応では Photo. 2 の拡散曲線が示すようにこの濃度依存性が逆転している。NiO-MgO 系の相互拡散係数²⁾と MnO-MgO 系の相互拡散係数⁹⁾もまた FeO-MgO 系の相互拡散と同じ濃度依存性を示すので、CoO-MgO 系のこの現象は明らかに例外的である。元来 MgO は金属過剰型化合物であり、FeO, CoO, NiO は金属不足型化合物である。従って、マグネシア中の FeO, CoO, NiO の増加は一般に陽イオン空孔の濃度を増大させ、相互拡散係数を大きくする筈である。接合反応に伴う CoO-MgO 系のこの例外は CoO の成長速度が大きいことに基づいて、一応、次の様に説明できる。即ち、CoO が早期に接合界面を埋めるため気相酸素の供給が断たれ酸素分圧が低くなって、陽イオン空孔の濃度を減少させ、前章で述べた CoO 中の酸素の濃度分布を生じさせると同時に相互拡散係数を小さくする。また、コバルトとマグネシアの接合系で CoO 単独相が残り易いことも説明できる。Photo. 2 に示される試料は破壊強度が 3.4 MPa であった。この様にマクロ組織的には良く接合していても、弱い接合である理由は CoO 層自体が極めて脆い事に起因すると考えられる。強い接合では、この CoO 単独層が減じ、固溶体層が増加している。

5. 結 論

- (1) マグネシアと鉄の接合を 1473 K, 真空下で、鉄の予備酸化法によって行った。
- (2) マグネシアとコバルトの接合を 1273~1573 K, 空気中で行った。
- (3) いずれも加圧を行わずに高い確率でなしえることが分かった。三点曲げ試験による破壊強度を測定し、接合部のマクロ組織の観察を行った。
- (4) 関連する酸化物二元系の拡散について検討し、接合機構を明らかにした。
- (5) 本法の利点は圧力を作用させず、異種のフィラーを用いず、金属セラミックス接合が可能となる点にある。

文 献

- 1) 新谷光二, 黒川一哉, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, **50** (1986), 752
- 2) K. Atarashiya, and R. Nagasaki: Proc. Asian Chem. Congress '88 Seoul, (1987), 579
- 3) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. P. McMurdie: Phase Diagram for Ceramists, The Amer. Cer. Soc. Inc., (1964)
- 4) E. B. Rigby and I. B. Cutler: J. Amer. Cer. Soc. **48** (1965), 95
- 5) D. H. Speidel: J. Amer. Cer. Soc. **50** (1967), 243
- 6) 新谷光二, 末永誠一, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, **51** (1987), 1189
- 7) I. Zaplatynsky: J. Amer. Cer. Soc. **45** (1962), 28
- 8) J. T. Jones and I. B. Cutler: J. Amer. Cer. Soc. **54** (1971), 335