



Title	クロミア酸化被膜を作る合金とアルミナの接合
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, 143, 35-42
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42145
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_35-42.pdf



クロミア酸化被膜を作る合金とアルミナの接合

新谷 光二 長崎 隆吉 高橋 忠義

(昭和63年6月30日受理)

Joining of Alumina to Alloys with Chromia Coatings

Koji ATARASHIYA, Ryukichi NAGASAKI and Tadayoshi TAKAHASHI

(Received June 30, 1988)

Abstract

The diffusion bondings of alumina to nichel-chromium alloys at 1573~1623 K for 172.8~950.4 ks were examined.

An alloy plate was placed between two alumina blocks, and this set was annealed under null pressure in air. Chromium in nickel-chromium alloy reacts predominantly with gaseous oxygen in air into chromia on the surface of alloys. Because alumina and chromia are completely soluble with each other, the bonding parts are made of the alumina-chromia solid solution and excess chromia layers.

To improve the interfacial structure of bonding parts, nickel-metal foils were used as fillers. In this case, the initial oxidization of chromium was prevented, thus, the bonding parts consisted of the alumina-chromia solid solution alone. The nickel-metal foils diffused into the bulk of alloys and did not remain in the bonding parts.

The fracture strength up to 12MPa was achieved by three-point bending tests. The cross-sectional structure were observed by SEM and the concentration distribution of bonding parts were determined by EDX.

1. 序 論

本研究に於ける接合の原理は合金の表面酸化被膜とアルミナとの全率固溶体を生成させる拡散接合である。前報^{1)~4)}でマグネシアと金属との接合に関してその実際面を明らかにした。アルミナの場合に就いてもその基本はマグネシアの場合と変わらない。

本研究では、クロム合金とアルミナの接合に於ける反応とクロミア・アルミナ系の拡散挙動に就いて論じる。

この接合に於ける第一の問題点はクロム合金表面への酸化被膜の密着性である。前報^{1)~4)}で取

扱った鉄、コバルト、ニッケルの各場合に比し、純クロム素地への酸化被膜の密着性は良くなく、予備酸化では、冷却途中に酸化被膜は弾けて剥げることが観察された。また、純クロムの空気中酸化では、 CrO_3 の蒸気圧が比較的高く、ブレイクアウェイの原因になり、また、Pilling Bedworth 比がコバルトと同様に1.99と大きいことなど、酸化被膜の素地密着性へのマイナス要因がある。なかでも、酸化被膜の素地密着を拒む最大の理由は純クロムが室温で展延性に欠け、非常に脆いところに原因があると考えられる。

第二にクロミア・アルミナ系の陽イオンの相互拡散係数がマグネシアの系より非常に小さいことが接合を難しくしている。しかし、アルミナとクロミアは全率固溶体生成系であり、かつ拡散種が等量の相互交換を成しつつ動く系と考えられ、接合層が破断せず密着を保つので、接合の成否を決める問題はやはり金属素地と酸化被膜ひいては酸化物拡散層との密着性、整合性にあると考えられる。

予備実験によれば、金属クロム/アルミナ系では、アルミナの表面にアルミナ・クロミアの固溶体相は確実に生成されていたが、金属クロム/酸化物間で剥離が起こった。接合体の剥離や割れは焼鈍中に生じるものでないことは被膜または拡散層の成長が放物線速度則に拠っている事実から明らかである。ブレイクアウェイや特別の反応遅滞の事実もない。

純クロムの脆性・延性転移点は320 K 以上であるので、接合体の剥離や割れは、冷却時この脆性・延性転移点を通過後生じるものと考えられる。純クロムはその脆性から室温では構造材料としては使えないことは明らかで、各種合金の成分としての用途が大切である。従って、接合も各種のクロム合金について考えねばならない。

単結晶で求めたアルミナ・クロミア系の拡散係数⁹⁾からは薄い拡散層しか期待できないが、予備実験での純クロムとアルミナとの接合では、30 μm 程度の拡散層が生成された。これは用いた多結晶の粒界の寄与が実験結果に現れたと考えられる。また接合層近くの純クロム金属素地の割れは、粒界割れであり、脆性破壊によるものであった。しかし、アルミナとクロミアは完全に全率固溶体を作って接合されているので、マグネシアの接合に見られた様な金属酸化物被膜と金属素地の密着性が強ければ、この系の接合は完成される筈であり、クロム合金を用いて酸化物被膜の金属素地密着性を計った。

2. 実 験

クロミア酸化被膜の合金への素地密着性が良いと報告されている⁶⁾ ところの Ni-20wt% Cr-1 wt% Si-0.5wt% Ce 合金に就いて実験を行った。また、Cr 濃度のさらに高いニクロム合金すなわち、75wt% Ni-25wt% Cr を用いて研究した。

Ni-20wt% Cr-1wt% Si-0.5wt% Ce 合金も75wt% Ni-25wt% Cr 合金も真空アーク溶解して、鑄造したものである。前者は6 mm×8 mm×8mm に、後者は6 mm×8 mm×3mm に切り出し、同じ大きさのアルミナ試料と6 mm×8mm の面で合金を上にして重ね、加圧は行わず、電気炉中で1573~1623 K の焼鈍を行った。

さらに、市販の板状ニクロム合金と板状クロメル合金とを7 mm×10mm×20mm のアルミナ試料2個により挟み、サンドイッチ接合体を作る実験を行った。この場合も、加圧は行わず、電気炉中で1623 K の焼鈍を行った。また、合金の主成分であるニッケルの箔をフィラーに用いて接合組織の改善を計ることを試みた。このサンドイッチ接合体については、三点曲げ試験を行い、

破壊強度を求めた。

得られた全部の接合体は接合面に垂直に切断し、断面の EPMA による線分析, SEM による組織観察, EDX による線分析, イメージ分析などを行った。

3. 実験結果並びに考察

3.1 Ni-20wt% Cr-1wt% Si-0.5wt% Ce/Al₂O₃ 系

この系では、金属合金素地と表面酸化被膜との密着性は Photo. 1 に示した様に改善された。しかし、この合金の空気酸化で生じる保護性被膜の主成分は Cr₂O₃ であると報告されている⁶⁾にも拘らず、むしろ、最外層にニッケルを含む多相酸化物が得られた。その酸化物は Photo. 2 にアルミナとの接合部位とともに示されている。この写真は 1573 K, 172.8 ks の条件の結果であるが接合状態は得られたものの、酸化物内に割れが発生して、純クロム系と同様実用的な破壊強度を得るには至っていない。酸化物被膜内にニッケルが存在して全率固溶体ではなくスピネル相を生成したこと、酸化物被膜が厚くなり過ぎたこと等が原因と推察される。

3.2 75wt% Ni-25wt% Cr/Al₂O₃ 系

この系では、1573 K, 518.4 ks 及び 1623 K, 950.4 ks の条件で焼鈍した場合いずれも良い接合状態が得られた。Fig. 1 の(a), (b)に 1573 K, 518.4 ks の条件での接合体断面の EPMA による成分濃度分布測定結果を示した。接合の状態はアルミナとクロミアが、厚さ 10~30 μ m の全率固溶体拡散層を介して、良く繋がっている。しかし、必要以上に厚い 60~80 μ m のクロミア単独層があり、接合体の強度の向上の為には極力この層を薄くすることが必要と思われる。また、クロミアの金属素地密着性の点でもほぼ良好であるが、約 15 μ m の厚さの Cr₂O₃ 混在層を介して接合されている。この Cr₂O₃ は内部酸化相と考えられ、この相は、所により新たな応力を発生させるが、一面では、残留応力の除去にも役立っていると考えられる。Fig. 1 (a)及び(b)の差異から明らかな様に、同一条件下でも部位によって拡散層の厚さに著しい変化がある。これは粒界拡散等の促進拡散が起こっているためと考えられる。

拡散層に続くクロミア層はほぼ純粋な系であり、ニッケルは少なくとも EPMA 分析では検出されていない。1 気圧の空气中で 75wt% Ni-25wt% Cr 合金を酸化し、その酸化被膜外層を X 線回折すると Cr₂O₃ と共に NiO のピークが現れることから、この違いは、接合反応中の酸素分圧が初

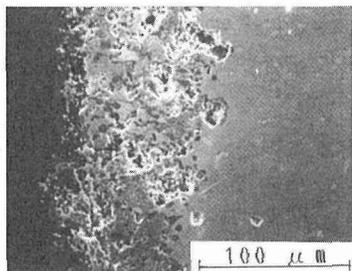


Photo 1 Oxide coatings of Ni-Cr-Si-Ce alloys oxidized at 1573 K for 64.8 ks.

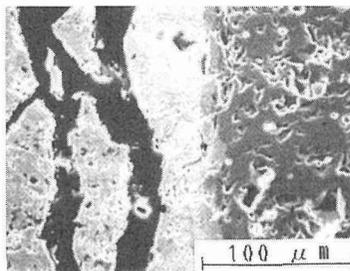


Photo 2 Cross-sectional structure of joining parts annealed at 1573 K for 172.8 ks.

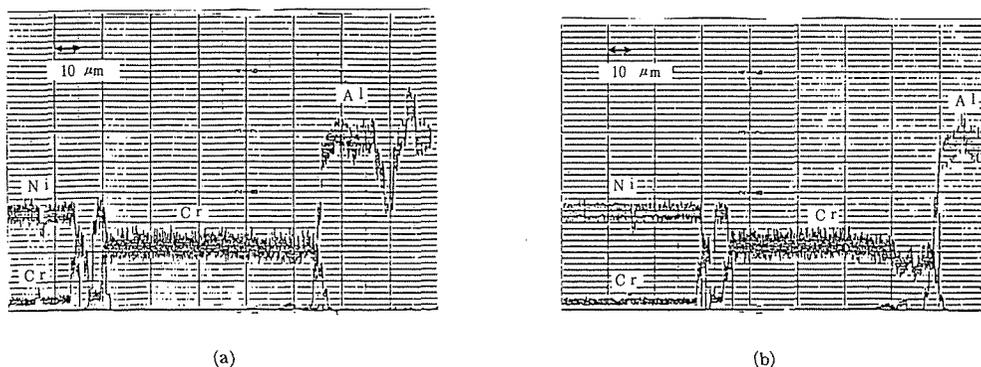


Fig. 1 Line analysis of nichrome-alumina joining parts by EPMA.

期の気相酸素の寄与する時間以後はかなり低く成っていると考えると、内部酸化のことも合わせて良く説明される。

3.3 ニクロム合金/ Al_2O_3 系

クロミア酸化被膜の金属素地密着性の良いニクロム合金を用いて実験を行った。ニクロム合金は日本電球工業より求めた77wt% Ni-19~22wt% Cr 合金である。その形状は厚さが0.4mmであるので、7mm×10mm×20mm のアルミナを2個用いてニクロム合金を挟み、サンドイッチ状の接合体を作った。

Photo. 3に1623 K, 597.6 ks の条件の接合体断面の組織と EDX による線分析の結果とを示した。右側がアルミナ、左側がニクロム合金である。クロミア単相の厚さは約 $15\mu\text{m}$ であり、拡散層の厚さも約 $15\mu\text{m}$ であった。組織的には、クロミアの欠落、ニクロム合金とクロミアの界面に亀裂が見られた。

次に、同じ試料にニッケル箔のフィラーを使う実験を行った。用いたニッケル箔の厚さは $10\mu\text{m}$ である。本研究では工程の簡便性を尊び、加熱のみによる接合を目指しているが、金属合金の主成分である金属の箔をフィラーとして用いることは特に接合初期の密着性の改善に役立つと考えられる。拡散反応の本質には変化をもたらすものではない。Photo. 4に1623 K, 597.6 ks の条件の接合体断面の組織と EDX による線分析の結果とを示した。左側がアルミナ、右側がニクロム合金である。クロミア単相は存在せず、拡散層の厚さは約 $15\mu\text{m}$ であった。組織的な接合の状態には改善のあとが見られる。フィラーとして用いたニッケル箔はクロム合金と融合し、バルク内に拡散した後、その外層にクロミアを生じ、拡散層を作って接合されたものと見なされる。

3.4 クロメル合金/ Al_2O_3 系

ニクロム合金よりはクロムの組成が低いクロメル合金を用いて実験した。クロメル合金は日本電球工業より求めた90wt% Ni-10wt% Cr 合金である。その形状は厚さ0.8mmであるので、7mm×10mm×20mm のアルミナを2個用いてニクロム合金を挟み、サンドイッチ状の接合体を作った。

Photo. 5に1673 K, 597.6 ks の条件の接合体断面の組織と EDX による線分析の結果を示した。左側がアルミナ、右側がクロメル合金である。クロミア単相が約 $25\mu\text{m}$ 、拡散層が約 $20\mu\text{m}$ である。クロミアと拡散層の界面に亀裂が見られる。クロミアの機械的欠落はない。次に、同じ試料にニッケル箔のフィラーを用いる実験を行った。用いたニッケル箔の厚さは $10\mu\text{m}$ である。

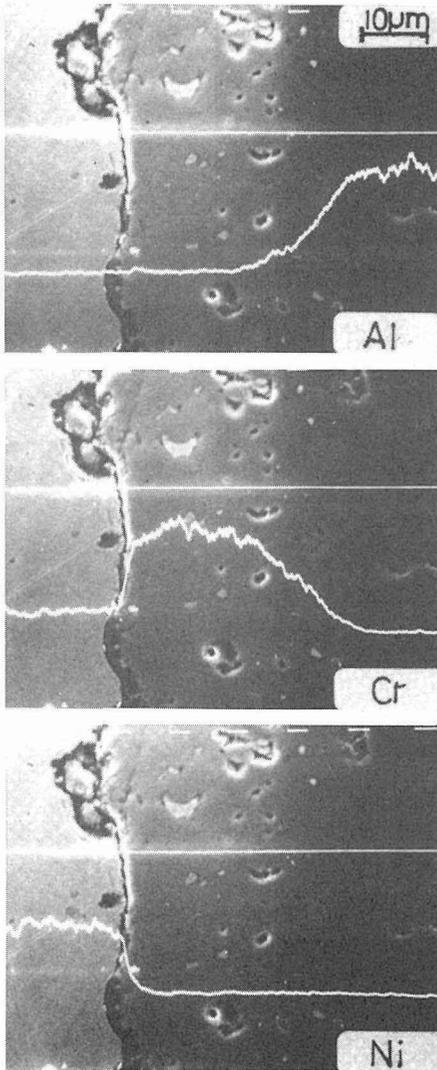


Photo 3 Cross-sectional structure of nichrome-alumina interface annealed at 1623 K for 597.6 ks and line analysis by EDX.

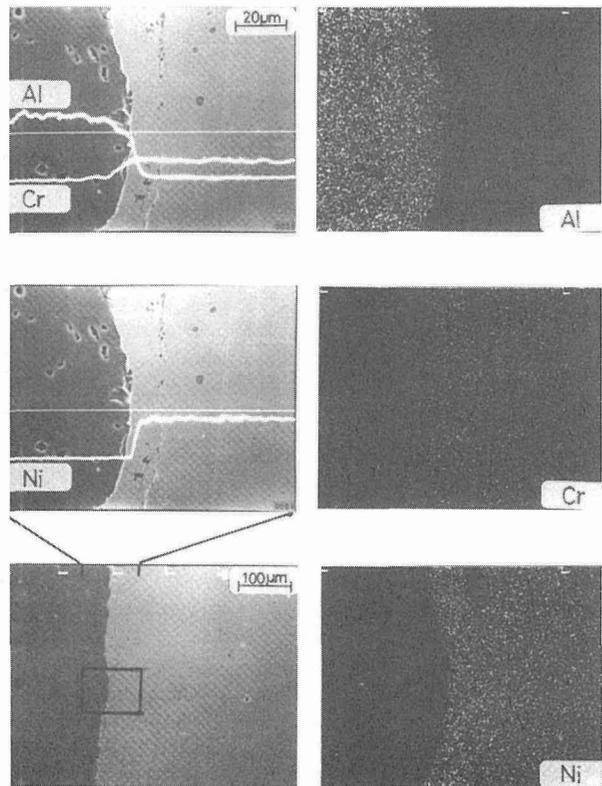


Photo 4 Cross-sectional structure of nichrome-alumina interface annealed at 1623 K for 597.6 ks with Ni-metal foil and analysis by EDX.

Photo. 6 に1623 K, 597.6 ks の条件による接合体の断面と EDX によるイメージ分析の結果を示した。前述のニクロム合金の結果と同様に接合組織は大変改善されている。割れは全く観察されない。

3.5 接合体の三点曲げ試験強度

ニクロム合金とアルミナ及びクロメル合金とアルミナの接合体について、三点曲げ試験を行い破壊強度を求めた。測定機器、測定条件は前報³⁾と同じである。結果は Fig. 2 に示されている。ニクロム合金とアルミナの接合ではニッケル箔を用いた場合も破壊強度は強くなっていない。これは酸化性雰囲気によるニクロム合金の脆化と組織の完全化に伴う残留応力の発生が原因と考え

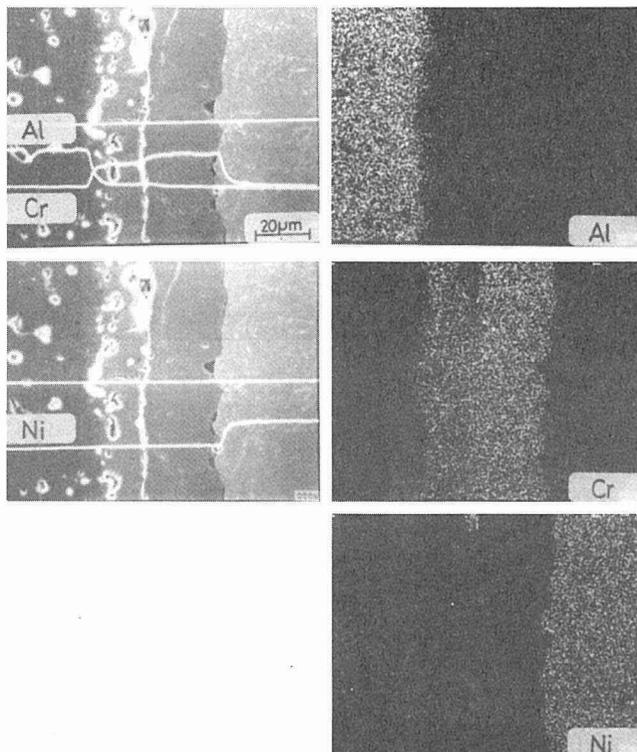


Photo 5 Cross-sectional structure of chromel-alumina interface annealed at 1623 K for 597.6 ks and analysis by EDX.

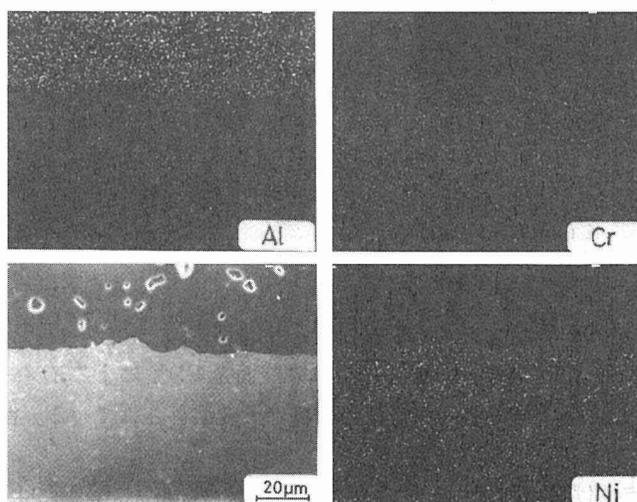


Photo 6 Cross-sectional structure of chromel-alumina interface annealed at 1623 K for 597.6 ks with Ni-metal foil and image analysis by EDX.

られる。しかし、クロメル合金とアルミナの接合ではニッケル箔の使用により12MPaの破壊強度を得た。クロメル合金の場合はニクロム合金に比して展延性があり、応力の発生が解放されていると考えられる。

4. 考 察

4.1 接合強度と関連物質の線膨脹係数

アルミナの接合強度がマグネシアのそれに比して低い理由は、特にニッケルの場合と較べればクロムの脆性から表面酸化被膜そのものの金属素地密着性が良くないことに原因がある。合せて、前述の様に $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の相互拡散係数が小さいことにも因っている。また、Table 1 に示さ

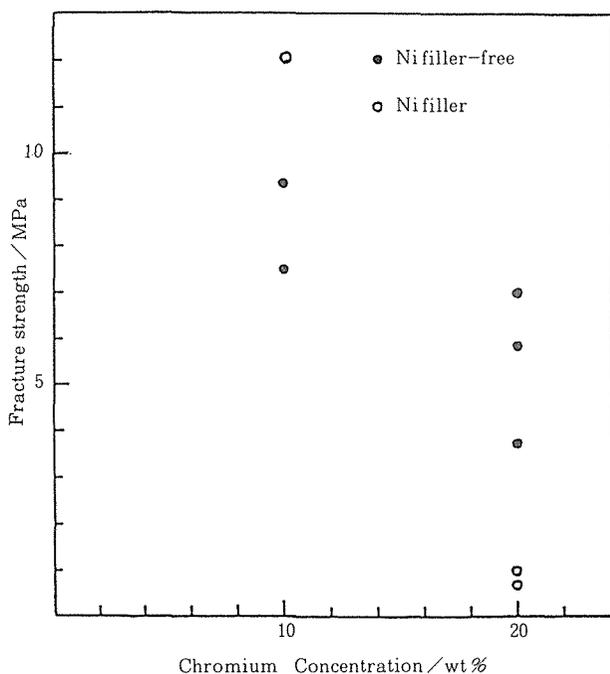


Fig. 2 Fracture strength of joining parts of nichrome and chromel alloys.

Table 1 Thermal expansion coefficients (10^{-6}K^{-1}) of several materials.

{ Ni 16.3	{ Ni 16.3	{ Co 16.8	{ Co 16.8
{ NiO 13.8	{ MgO 13.5	{ CoO 14.7	{ MgO 13.5
{ Fe 14.6	{ Fe 14.6		
{ FeO 13.8	{ MgO 13.5		
{ NiO 13.8	{ CoO 14.7	{ FeO 13.8	
{ MgO 13.5	{ MgO 13.5	{ MgO 13.5	
{ Cr 9.4	{ Cr 9.4	{ Cr ₂ O ₃ 7.9	
{ Cr ₂ O ₃ 7.9	{ Al ₂ O ₃ 9.3	{ Al ₂ O ₃ 9.3	

れる様にマグネシアの系に比較して線膨脹係数そのものが小さく、かつ、用いたクロム合金のそれはクロムとニッケルの中間値をとるので、アルミナとのミスフィットは他の金属/セラミックス系に比し小さいが、クロミア単独相が厚くできると結局 Cr/Cr₂O₃ 界面にミスフィットを生じることになる。クロミア単独相がなければ、Cr/Al₂O₃ 界面のミスフィットは非常に小さい。

4.2 接合強度と関連物質の他の物性

Cr/Cr₂O₃ 界面は Pilling Bedworth 比が1.99で大きく、1600 K の酸素平衡圧が 2.73×10^{-11} Pa と低いので酸化が進み易いうえ、Cr₂O₃ の蒸気圧も1573 K で 1.04×10^{-1} Pa と高過ぎ CrO₃ の形で酸化するなど接合には不利な条件が多い。酸化性雰囲気ではニクロム合金は脆化する上に、生成したクロミア自体が脆く、できるだけこの層を薄くする必要がある。ニクロム合金とクロメル合金の接合では、ニッケル箔を併用することにより、接合組織は改善されることが判明した。

5. 結 言

- (1) クロム合金とアルミナの接合を無加圧、酸化法で接合する研究を行った。
- (2) 基本的に重要である合金素地へのクロミアの密着性を計るため、Ce 添加合金を用いたが、合金素地へのクロミアの密着性は改善されたものの酸化物中に割れが見られ、接合は完成しなかった。
- (3) 25wt% Cr ニクロム合金とアルミナの接合は完成されたが、厚いクロミア単独相が残り、接合強度は弱いものであった。
- (4) 20wt% Cr ニクロム合金とアルミナの接合では、クロミア単独相が薄くなったが、組織的には亀裂の発生が観察された。これらの改善のためニッケル箔を初期焼鈍段階のみの密着のために併用し、クロミアの生成を抑えることに成功した。これにより接合組織の改善が見られたが、接合強度はかえって低くなった。これは残留応力によると考えられる。
- (5) クロメル合金とアルミナの接合でも、クロミア単独相は薄く成ったが、組織的にはなお亀裂の発生が観察された。これらの改善のため同様ニッケル箔を用い、クロミアの生成を抑えることにより接合組織を改善し、接合強度も高くすることに成功した。クロメル合金では残留応力は大きく生じないと考えられる。

三点曲げ試験にあたり、試験機の使用をお許し下さった北海道大学歯学部歯科理工学教室に感謝する。また、北海道大学全学共同利用施設全自動微少部分分析装置を用いたことを記して感謝する。

参 考 文 献

- 1) 新谷光二, 黒川一哉, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, 50, (1986), p.752
- 2) 新谷光二, 末永誠一, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, 51, (1987), p.1189
- 3) 新谷光二, 長崎隆吉: 北大研究報告 138, (1988), p.63
- 4) Atarashiya, K. and Nagasaki, R.: Trans. J.I.M. 29, (1988), p. 92
- 5) 新谷光二, 長崎隆吉, 西田恵三: 日本金属学会誌, 51, (1987), p.1018
- 6) 斉藤安俊: 鉄と鋼, 65, (1979), p.747