HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニッケル・フィラーを用いるMgOどうしの拡散接合
Author(s)	畠中, 裕次; 新谷, 光二; 長崎, 隆吉 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 43-50
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42150
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_43-50.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第143号（昭和63年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 143 (1988)

ニッケル・フィラーを用いる MgO どうしの拡散接合

畠中裕次　新谷光二
長崎隆吉　高橋忠義

（昭和63年6月30日受理）

Diffusion Bonding of Two Blocks of MgO Using Ni-filler

Yuji HATANAKA, Koji ATARASHIYA, Ryukichi NAGASAKI
and Tadayoshi TAKAHASHI

(Received June 30, 1988)

Abstract

In this joining technique a nickel-metal foil was placed between two magnesia blocks and this set was annealed in air. Nickel metal reacted entirely with gaseous oxygen into nickelous oxide. Then, the joining was accomplished to form the solid-solution of magnesia and nickelous oxide at the joining part of magnesia.

The couple of a 7mm × 10mm × 20mm block of magnesia was prepared. A 10μm or 50μm thick nickel-metal foil was placed between two 7mm × 10mm faces of the magnesia blocks. Then, the specimens were annealed at 1573 or 1873K for 176.4 to 921.6ks in air. The microstructural observations and three-point bending tests were examined. An original magnesia block has a segregation of calcium and silicon along the grain boundaries. In the joining parts of magnesia, these concentrations are changed into new distributions in a joining crystal.

The fracture strength of joining parts was up to ca. 60MPa. The recrystallization of magnesia was readily brought about by higher temperatures. Thus, strong joining was accomplished in a short period of time of the annealing at 1873K.

I. 緒　　言

セラミックスの使用範囲が広がるにつれ，セラミックスどうし，あるいは金属，有機材料など異種材料との接合が必要となり，セラミックスと金属の接合も非常に多種の方法が提案されている。このような接合界面の例としては，諸住の総説[1]に倣って示すと，

(1) Nb/Al_2O_3（サファイヤ）系[2]などのように，材料が互いに拡散しあったり，化合物を作った

金属化学研究施設　高温化学部門

りせずに結合する場合，

(2)　Fe/Al_2O_3 系[3] などのように，両者の間に反応を起こして化合物などの中間層を形成して結合する場合，

(3)　酸化被膜を用いる金属とセラミックスの接合[4)-7)] などのように，一方が他方に固溶するか，相互に拡散し相手成分を固溶して結合する場合，

(4)　Ti を含む SUS321鋼と Al_2O_3 との接合[8] などのように，材料中の１つ，またはそれ以上の成分が界面に拡散してきて相手材料と反応して結合する場合，

(5)　反応焼結 SiC を Ge で接合する例[9] などのように，材料どうしは直接反応せず，セラミックス中の焼結助剤の如き副成分が材料（またはその中の成分）と反応して結合する場合，

などがある。

本研究は，上記(3)に相当する金属酸化物の拡散反応を利用したセラミックスどうしの固相接合に関するものである。その原理はセラミックスと全率固溶できる金属酸化物を作る金属の箔をセラミックス間に挟み，それを完全に酸化させつつ固溶体接合層を形成させるものである。また，本実験は酸化物間の反応を利用するため，大気中，常圧において加熱焼鈍のみで接合を行っている。

今回は，Ni 金属箔を用い全率固溶体形成による MgO どうしの接合を行った。この場合，接合体は組成的にも結晶組織上も不連続な界面のない理想的な形態が考えられる。そこで，その接合機構および，強度に与える諸条件の影響について検討する。

2. 実　験　方　法

2．1　供試材および方法

本実験に使用した試料は，日本電球工業製，純度99.7wt%，厚さ50μm 及び10μm のNi 箔（商品番号　NI−313263, NI−313173），日本化学陶業製の MgO（商品名　MG12）である。この MgO を約 7 mm×10mm×20mm の直方体に切り出し，約 7 mm×10mm の面を接合面となるように Ni 箔を 2 つの MgO の間に挟み，大気中，無加圧で温度1573K 及び1873K，時間176.4〜921.6ks の条件で加熱接合させた。加熱及び冷却は，1573K の場合9.3×10^{-2} Ks^{-1} で昇温，5.6×10^{-2} Ks^{-1} で降温し，1873K の場合7.2×10^{-2} Ks^{-1} で昇降温した。

なお，MgO の接触面はダイヤモンド・カッターで切断したままのもの，及び，3μm までバフ研磨処理を行ったものの２種である。

2．2　接合体の評価

得られた接合体を反応界面に垂直に切断し，SEM-EDX 及び EPMA により反応層断面の観察，成分濃度分布の測定を行った。

また，三点曲げ試験による破壊強度の測定を行った。三点曲げ試験装置は島津オート・グラフ IS−5000である。破壊強度測定の条件はスパン距離を30mm，クロス・ヘッド速度を8.3×10^{-6} ms^{-1} とした。破壊試験後の破面観察を前記同様に行った。

更に，接合体の反応界面部分を含む，厚さ約50μm の薄片試料を作製し，光学顕微鏡を用いて透過法により，組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

Photo. 1 に10μm の Ni フィラーを用い1573K, 608.4ks(169hr)の条件で形成された接合体の断面を SEM により観察した組織写真および EDX により線分析した結果を示す。ここに示されるとうり加熱焼鈍のみで NiO と MgO の固溶体が形成することにより組成的に不連続な界面の存在しない連続結合組織が完成された。

また, Photo. 2 に予備試験として行った50μm の Ni フィラーを用いた接合体の断面組織写真と, EPMA による各元素のマッピングを示した。更に, Photo. 3 には10μm の Ni フィラーを用いた接合体の断面組織写真および各元素のマッピングを示した。MgO 中に焼結助剤として含まれる SiO_2 と CaO は, Mg 高濃度側では MgO にほとんど固溶しないため, 粒界に偏析している。一方, Ni 高濃度域ではこの偏析が見られなくなっている。

Photo. 4 に10μm の Ni フィラーを用い1873K, 230.4ks(64hr)の反応条件で形成された接合体の断面組織写真と EDX による線分析および各元素のマッピングを示した。Ni は拡散が進み, かなり広範囲までほぼ均一に分布し, 初期接合界面付近でも固溶体の再結晶化が進み, 1573K の反応で Mg 高濃度域にしか見られなかった SiO_2 と CaO の結晶粒界における偏析が新たにできた

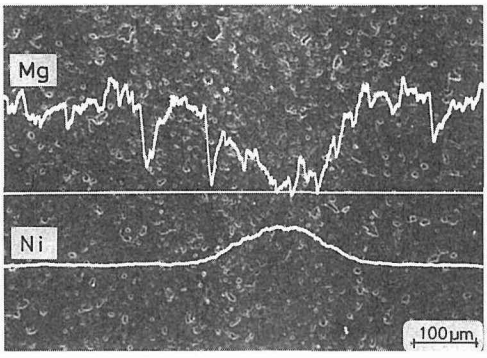

Photo 1 Cronss-sectional structure and line analysis of magnesia/magnesia joining annealed at 1573K for 608.4ks by SEM-EDX.

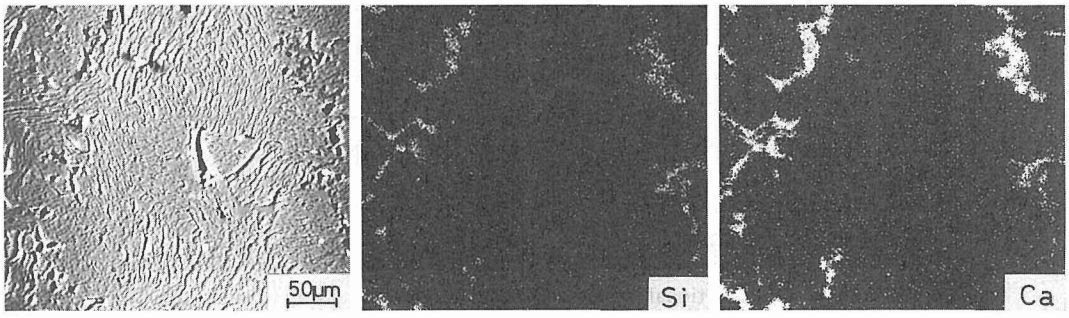

Photo 2 Cross-sectional structure and characteristic X-ray images of magnesia/magnesia joining using 50μm thick Ni filler annealed at 1573K for 428.4ks by EPMA.

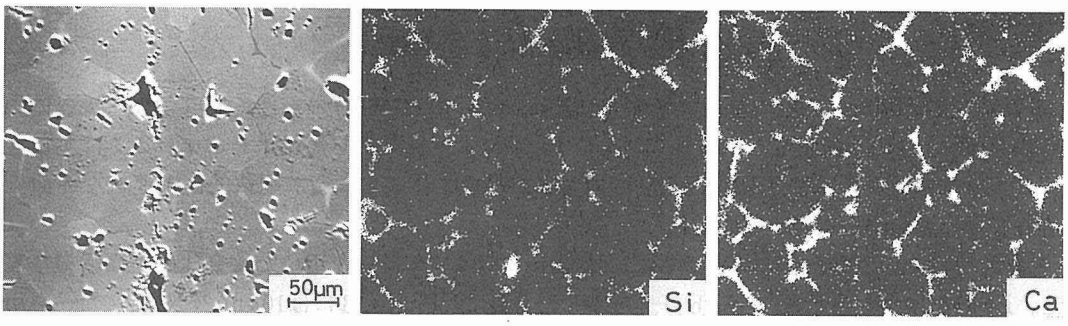

Photo 3 Cross-sectional structure and characteristic X-ray images of magnesia/magnesia joining using 10μm thick Ni filler annealed at 1573K for 921.6ks by EPMA.

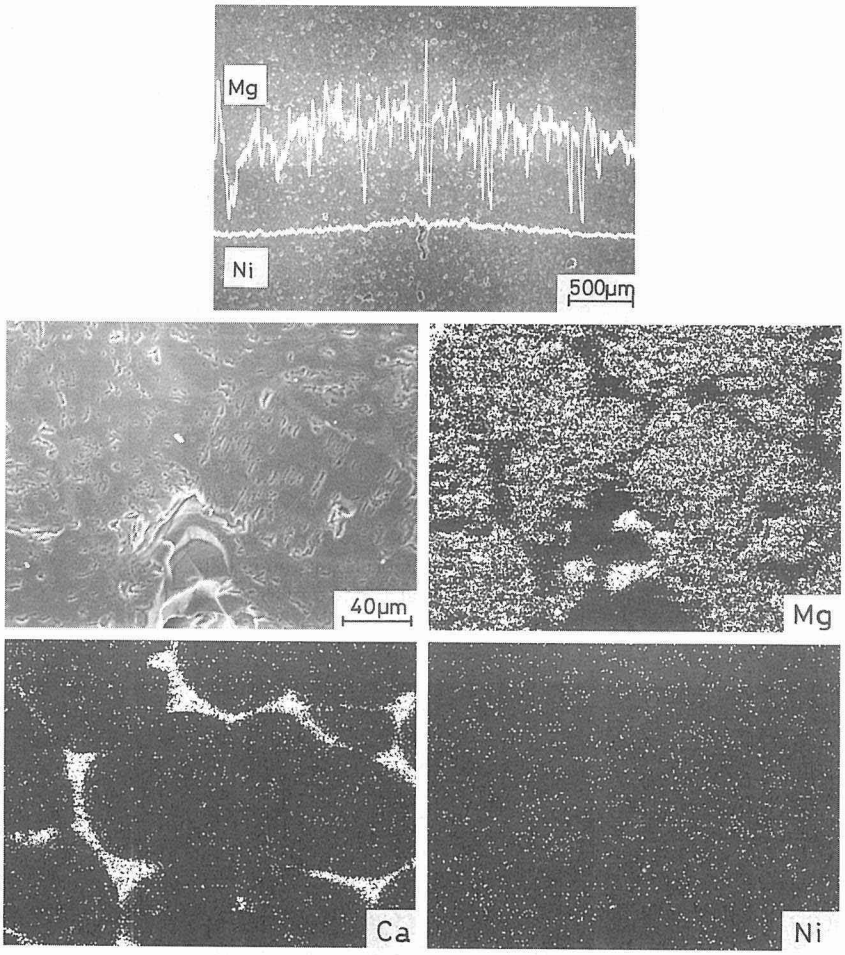

Photo 4 Cross-sectional structure and characteritsic X-ray images of magnesia/magnesia joining annealed at 1873K for 230.4ks by SEM-EDX.

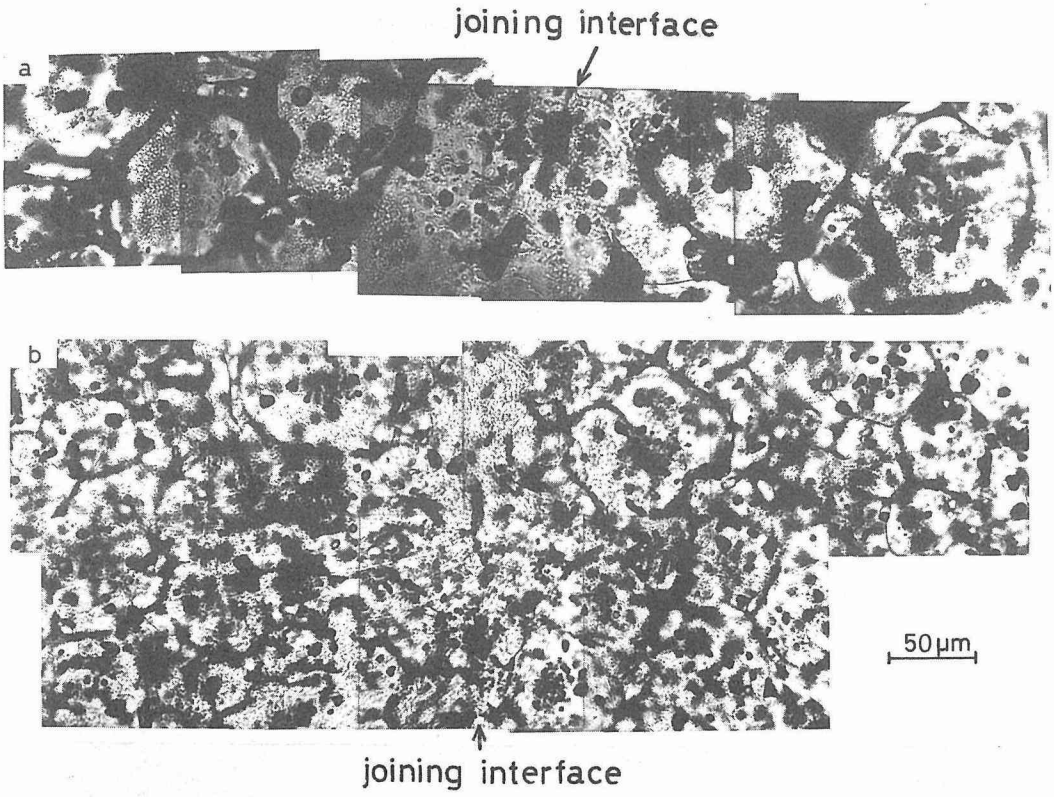

Photo 5 Cross-sectional structure annealed a) at 1873K for 176.4ks and b) at 1573K for 705.6ks by optical microscope.

結晶粒界に見られる。この場合は，SiO_2 と CaO を指標として粒界を観察したが，Photo. 5 に示される薄片試料の透過法による光学顕微鏡写真では，矢印で示す方向が接合界面であり，粒界自体を明瞭に観察することができる。1573K, 705.6ks(196hr)では接合界面付近で固溶体の再結晶化があまり進んでおらず，カーケンダール・ボイドの集合体と思われるポアが初期接触界面に沿って残っている。これに対し1873K, 176.4ks(49hr)では，初期接触界面付近においても固溶体の新たな結晶粒が生成している。また，拡散層付近の平均結晶粒径も1573K のそれに比べ大きくなっている。

次に，Fig. 1 に三点曲げ試験によって得られた破壊強度と焼鈍時間との関係を示す。1573K で接合させた試料の中で5.0MPa 以下の低強度の試料は，接合前に接触面をバフ研磨処理しておらず Photo. 6 に見られる SEM による破面組織写真のようにダイヤモンド・カッターで切断した際の傷跡に沿って組織が形成されており，右の拡大写真に示されるとうり再結晶を始めた NiO-MgO 固溶体の結晶上に微細な粒が連なったような組織が覆っている形となっている。この粒状の組織が破壊強度低下の原因になっているものと考えられる。

1573K の接合では，焼鈍時間と共に破壊強度が増加する傾向にあり921.6ks(256hr)以上の焼鈍時間において最高強度を示すことも考えられる。それに対し，1873K の接合では短時間においても一様に50MPa の破壊強度が得られている。これは Photo. 7 に示す1873K, 176.4ks(49hr)の条

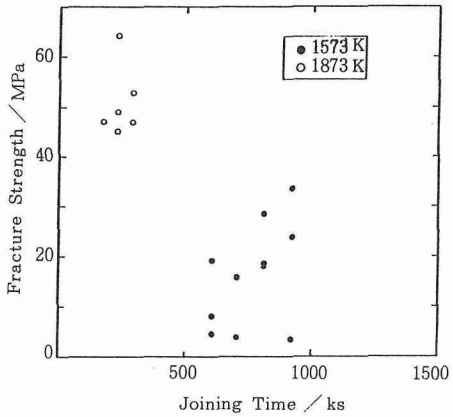

Figure 1 Fracture strength of magnesia/magnesia joining parts annealed at 1573K or 1873K for several times.

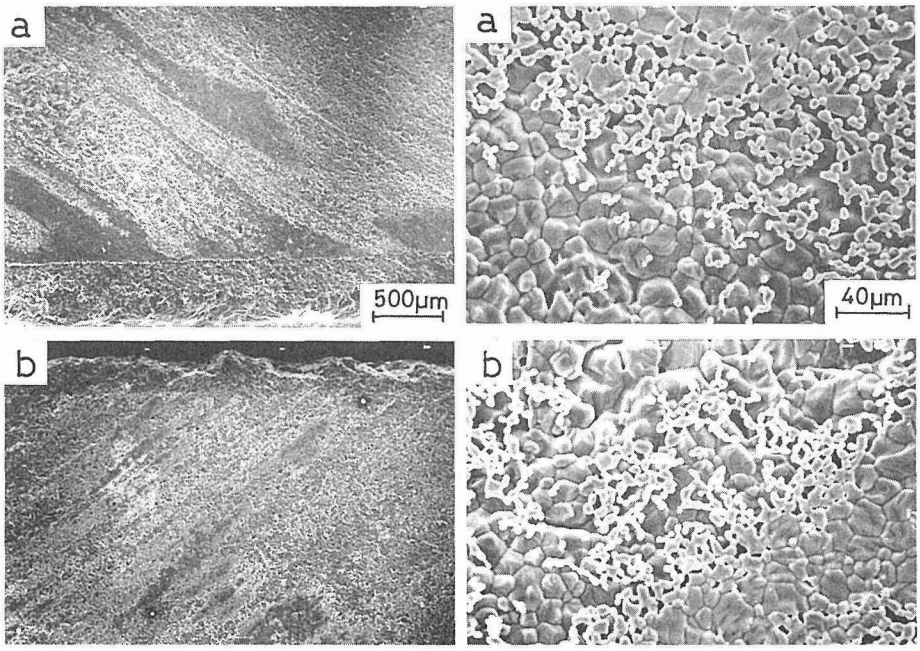

Photo 6 Fracture surface of magnesia/magnesia joining parts annealed at 1573K for 921.6ks. The surfaces of a) and b) were joined with each other before three-point bending test.

件で接合した試料のSEMによる破面組織写真に見られるとうり，ほとんどが結晶粒内で特定方向に沿ったステップ割れの形状となっている。このような破面形状は同様 Photo. 7 に示す，約7×10×40mm の寸法の MgO 受け入れ材を1873K, 230.4ks(64hr)の条件で熱処理した後に破壊した破面形状に非常によく似ている。また，これら比較的高い破壊強度を示す接合体は拡散層内で割れているが，割れの進行は蛇行していて，これも受け入れ材のそれに近く，良好な接合状態を示

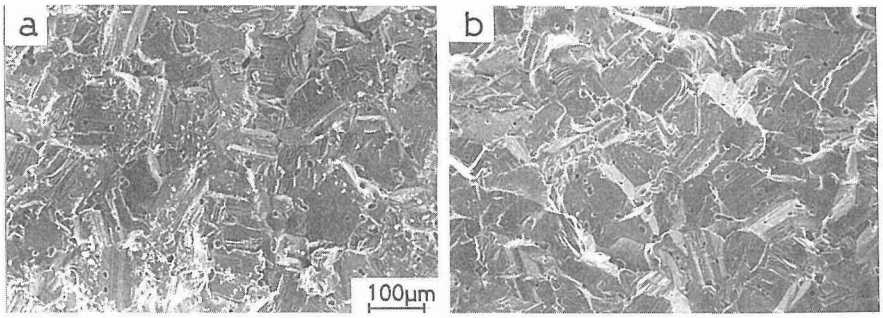

Photo 7 Fracture surface of a) magnesia/magnesia joining parts annealed at 1873K for 176.4ks and b) MgO block annealed at 1873K for 230.4ks.

している。一方，比較的低い破壊強度を示す接合体はほとんど初期接触界面近傍で割れており，特に接触面のバフ研磨処理を行っていないものについては初期接触界面そのもので破壊しており，酸化によって生成したNiOがMgO間の隙間をあまり埋めることができなかったものと考えられる。

また，熱処理前のMgO受け入れ材の破壊強度は約140MPa，これを1573Kで921.6ks(256hr)熱処理したものはほとんど破壊強度が変化しなかったが，1873Kで230.4ks(64hr)熱処理したMgOは約90MPaと，母材強度が減少している。従って，1873Kにおける接合体の最高強度は母材強度の約70%に達した。

金属Niバルク材とMgOとの接合では，短時間でも比較的高い破壊強度が得られている。すなわち1573Kの場合，接合時間32.4ks(9hr)で最高強度58MPaを示し，これ以上の接合時間では強度が減少する傾向にあった[7]。しかし，今回のフィラーを用いたMgOどうしの接合では，接合時間が921.6ks(256hr)でもまだ接合強度は増加する傾向にある。これは，以下に述べるMgOの再結晶化の過程で説明できる。10μmのNiフィラーを用いた場合，Mgに比べNiの量が圧倒的に少なく，また，Niフィラーの両面から酸化が進行し，大気中のNiOの蒸気圧(5.4×10^{-4} Pa)がNiのそれ(2.0×10^{-5} Pa)に比べ高いので[10]，気化により拡散層内でのNi濃度がすぐに低下する。また，1573KにおけるNiO-MgO系の10mol%NiOにおける相互拡散係数は2.5×10^{-15} m^2 s^{-1}であり[5]，NiO中のNiの自己拡散係数は1.75×10^{-14} m^2 s^{-1} (at 1573K)，一方，MgO中のMgの自己拡散係数は6×10^{-17} m^2 s^{-1} (at 1573K)である[11),12)]。更に，NiO中のOの自己拡散係数は2.3×10^{-17} m^2 s^{-1}であるのに対し，MgO中のそれは2.5×10^{-19} m^2 s^{-1}である[8]。すなわち，Ni濃度が低い拡散層内では，Ni，Mgのみでなく Oの拡散速度もNi高濃度域のそれに比べ小さくなっている。以上のことからフィラーを用いるMgOどうしの接合では，NiO-MgO固溶体の再結晶化に時間を要し，再結晶化に従って破壊強度が増加するものと考えられる。

4. 結　　論

(1) Niフィラーを用い1573K，および1873KでMgOどうしの接合を行った。その結果，空気中，加熱焼鈍のみで組成的に不連続界面の存在しない接合体が完成された。

(2) 1573Kで接合した場合，初期接合界面付近の再結晶化が，あまり進んでいなかったが，1873

Kでは再結晶化が進み，新たな固溶体の結晶粒が生成した。

(3) 接合体の破壊強度は1573Kで行った場合，長時間でも比較的低強度にとどまったが，1873Kで行った場合は短時間でも母材強度の約50%以上の強度を示した。

(4) Ni濃度の低下に伴う拡散速度の点から，Ni/MgO直接接合法との差異を論じた。

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析装置研究室で行ったことを記して感謝する。

参 考 文 献

1) 諸住正太郎：日本金属学会会報，第25巻第5号，(1986)，P.411
2) Florjancic, M., Mader, W., Ruhle, M. and Turwitt, M.：J. de Physique, Colloque C4, supplement, 46, (1985), P.129
3) 坂田君子：固相接合の材料科学的基礎シンポジウム予稿，(1985)，P.17，日本金属学会
4) 新谷光二，黒川一哉，長崎隆吉：日本金属学会誌，50，(1986)，P.752
5) Atarashiya, K. and Nagasaki, R.：Trans. Japan Inst. Metals, 29, 4, (1988), P.292
6) 新谷光二，長崎隆吉：北海道大学工学部研究報告，138，(1988)，P.63
7) 新谷光二，末永誠一，長崎隆吉：日本金属学会誌，51，(1987)，P.1189
8) 土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会講演概要，(1986・4月)，P.386
9) 井関孝善，山下和彦，鈴木弘茂：窯業協会誌，89，(1981)，P.171
10) 笹本忠，佐多敏之：東京工業高等専門学校研究報告書，16，(1984)，P.69
11) Volpe, M. L. and Reddy, J.：J.Chem.Phys., 53, (1970), P.1117
12) Wuensch, B. J., Steele, W. C. and Vasilos,T.：J.Chem.Phys., 58, (1973), P.5258