

© 1989 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

Ni と Al₂O₃ の固相接合に及ぼす雰囲気、 温度、圧力、保持時間の影響

野城 清*・中西宏之*²・酒巻利典*³・荻野和巳*

Effects of Atmosphere, Temperature, Pressure and Holding Time on Solid State Bonding of Ni-Al₂O₃ System

Kiyoshi NOGI, Hiroyuki NAKANISHI, Toshinori SAKAMAKI and Kazumi OGINO

Synopsis :Solid state joining between Ni and Al₂O₃ was carried out under various experimental conditions.

Main results are as follows ;

Bonding strength depended on atmosphere, bonding time, bonding temperature, and bonding pressure.

Bonding strength in a reducing atmosphere is higher than in an inert atmosphere and in an air atmosphere.

The higher the bonding temperature, the higher the bonding strength.

Desirable bonding time and clamping pressure are 3.6 ks and c.a. 2.5 MPa, respectively.

The experimental conditions which produced the maximum bonding strength (86 MPa) were at 1 673 K, in a reducing atmosphere, 3.6 ks of bonding time, and 3 MPa of clamping pressure.

Key words : Ni ; alumina ; joining ; bond strength ; solid state.

1. 緒 言

金属とセラミックスとの固相接合は低融点のロー材が界面に存在しないために、高温で使用される材料の接合法として適している。この接合の機構としては、アンカリングなどのミクロな機械的なかみこみによるもの、金属とセラミックスとが界面で化合物を生成し接合されるもの、一方または双方の材料中に拡散が生じ、それが接合に寄与するものなどがある。ただアンカリングによるミクロな機械的なかみこみによる接合機構については否定的な見解が述べられている場合も多くある¹⁾が、いずれにせよ固相接合における最大の課題は、接合強度についてよりも、材料の熱膨張率の差によつて生ずるセラミックスの歪み、割れである。一般に、金属の熱膨張はセラミックスよりも大きく、接合温度からの冷却過程で熱膨張率の小さいセラミックスの界面に大きな引張残留応力が生じ、それがセラミックスの破壊につながる。ロー付けは、一般に金属とセラミックスを直接接合する方法に比較して熱膨張率差による残留応力が緩和できるため広

く用いられている。しかし、ロー付けはロー材の融点がそれほど高くないために高温使用時には適していない。

Ni と Al₂O₃ の固相接合はおもに酸化性雰囲気でおこなわれており、Ni が雰囲気によつて酸化され、界面で NiO と Al₂O₃ とがスピネルを生成し、接合していると考えられている²⁾。また不活性雰囲気での接合は ECONOMOS ら³⁾によつておこなわれているが、界面での反応はみられず、原子層結合をしていると報告されているが、これは光学顕微鏡によつて観察されたもので、実際には界面で NiO-Al₂O₃ スピネルが形成されているものと思われる。

本研究においては、主として還元性雰囲気下において、Ni と Al₂O₃ の固相接合を試み、その接合強度および接合機構について検討をおこなつた。

2. 実験方法

2.1 試料

測定に供した Ni は市販の Ni 棒材を直径 8 mm、厚さ約 1.5 mm の円板状に切断したものをを用いた。この Ni

昭和 60 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 63 年 8 月 19 日受付 (Received Aug. 19, 1988)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)*³ 大阪大学大学院 (現:住友電気工業(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

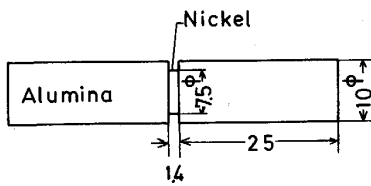


Fig. 1. Schematic diagram of sample.

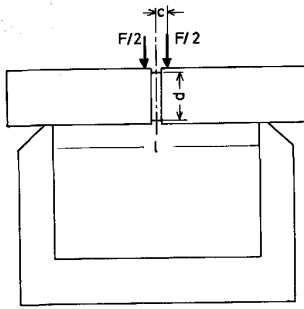


Fig. 2. Measurement of bonding strength.

試料には不純物として 10 ppm 以下の Cr, Fe, Al および 765 ppm の Co を含有している。また酸素量は 39 ppm であった。Al₂O₃ とその熱膨張率がほぼ等しい Fe-33%Ni についても接合を試みた。

Al₂O₃ 試料は直径 10 mm, 長さ 25 mm の円柱状の高純度焼結体で、純度 98.8 のもので、おもな不純物としては SiO₂, Fe₂O₃ をそれぞれ 0.3 mass%, 0.8 mass% 含んでいる。

2.2 装置および方法

実験には棒状のシリコニットを発熱体とする炉を用い、昇温および降温にはいずれも約 22 ks 費やした。また、実験は脱酸、脱水を十分におこなった H₂ ガス雰囲気、Ar ガス雰囲気および大気中で行つた。

接合対は Fig. 1 にしめすように、Ni を Al₂O₃ でサンドイッチ状にし、炉内にセットした後、種々な圧力下で、雰囲気、接合温度、保持時間を変えて作成した。

また、接合強度は Fig. 2 にしめすような方法で 4 点曲げ試験で評価した。試料の曲げ速度は 0.0017 mm/s で、試料の破壊時の荷重 (F) を測定し、(1)式により、破壊強度 (σ_f) を求めた。

$$\sigma_f = 8 F (l - 2c) / (\pi d^3) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 l ; 支持点間の距離、 c ; 荷重点と接合試料の中間点との距離、 d ; 接合界面の直径

3. 結果および考察

接合強度に影響を与える要因として、雰囲気、接合温度、保持時間、接合圧力が考えられるため、本研究においてはこれらを適宜変えて接合実験をおこなったが、異

Table 1. Bonding strength in various atmospheres.

Temp. (K)	Time (ks)	Pressure (MPa)	Atmosphere	Strength (MPa)
1 673	7.2	2.65~3.51	H ₂	84
			Air	44
			Ar	19

なつた条件下での接合強度を比較するための基準条件として、強還元性雰囲気 (純 H₂)、接合温度 1 673 K, 保持時間 7.2 ks, 接合圧力約 2.7 MPa を採用した。

上記の条件下での接合強度は本研究で得られた最大の値、86 MPa, に近い 84 MPa であった。

3.1 接合強度におよぼす諸因子の影響

3.1.1 雰囲気の影響

Ni-Al₂O₃ 接合におよぼす雰囲気の影響について検討をおこなうため、純 H₂ 雰囲気、Ar 雰囲気、大気雰囲気で接合をおこなつた。接合試料の外観は純 H₂, Ar 雰囲気下での場合には、Ni は金属光沢を保っていたが、大気雰囲気下では Ni の表面が酸化され灰色を呈していた。

いずれの雰囲気下においても接合は可能であり、得られた接合強度の測定結果を Table 1 に示す。接合強度は強還元性雰囲気 (純 H₂) 下での強度がもつとも高く、ついで大気下、不活性ガス雰囲気 (Ar) 下の順で、不活性雰囲気下での強度がもつとも弱かつた。

大気中での Ni-Al₂O₃ 接合においては界面に NiO·Al₂O₃ のスピネル層が生成されると報告²⁾されており、一方、不活性ガス雰囲気においては Ni と Al₂O₃ との界面では反応はみられず、原子層結合をなしていると述べられている³⁾。本研究においても同様で、不活性ガス雰囲気、強還元性雰囲気での接合においては明確な界面層は観察されず、大気中とは異なる接合機構が考えられる。この点に関しては 3.2 においてさらに検討を加える。

3.1.2 接合温度の影響

Fig. 3 に接合強度におよぼす温度の影響をしめす。温度以外の雰囲気、保持時間、接合圧力は基準条件とした。接合温度が 1 523 K では接合はなされなかつたが、Fig. 3 からわかるように、接合強度は温度の上昇とともに増加の傾向をしめした。KLOMP⁴⁾ は固相接合の場合、絶対温度であらわした金属の融点の 90% で、最高の強度を得ることができるとしており、Ni の融点 が 1 728 K であることから、1 555 K で最高の強度が得られることになる。本研究では 1 523 K から 1 673 K の間では温度の上昇とともに、強度の増加がみられた。本研究で用いた Al₂O₃ の純度は 98.8 mass% であり、

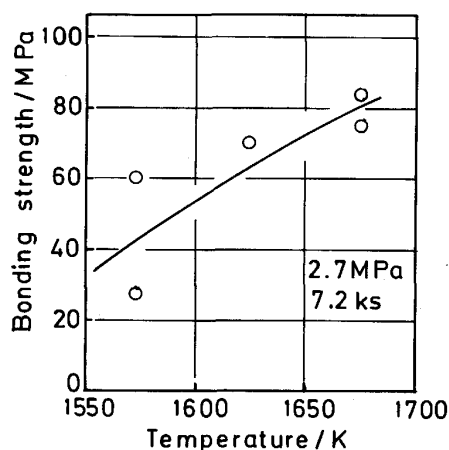


Fig. 3. Effect of bonding temperature on bonding strength.

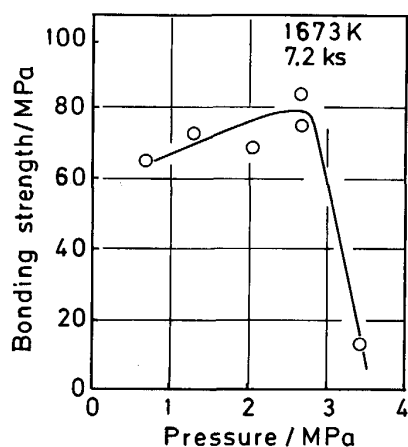


Fig. 4. Effect of bonding pressure on bonding strength.

KLOMP⁴⁾の研究では 99.8 mass% のものを用いており、単純には比較できないが、本研究の条件下では KLOMP の説は妥当であるとはいえない。また、接合面積の接触面積に対する比率も、温度の上昇にともない、増加したことから、本研究の条件下ではより高温において接合するほど望ましいといえる。

3.1.3 接合圧力の影響

接合圧力の接合強度への影響を検討するため、種々な圧力下で接合をおこなった結果を Fig. 4 にしめす。圧力以外の他の因子は基準条件とした。Fig. 4 からあきらかなように、3.4 MPa の実験以外は良好な接合が得られた。1.3 MPa および 2.1 MPa の圧力では、界面ではなく、 Al_2O_3 パルク内で破壊が生じたため、界面での接合強度は Fig. 4 に示されている値以上であると考えられる。3.4 MPa の場合はかなり低い接合強度の値が得られたが、これは圧力が高すぎたため、 Al_2O_3 パルク

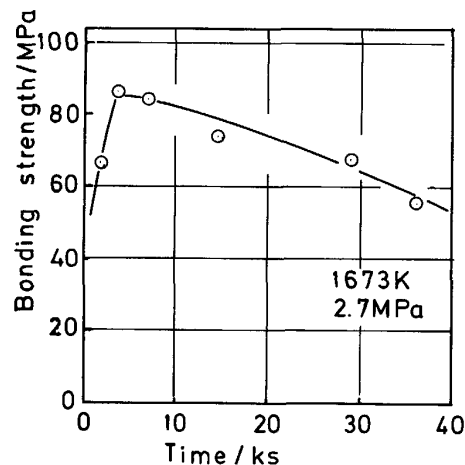


Fig. 5. Effect of bonding time on bonding strength.

自体に変形を生じ、界面の強度が弱くなったものと考えられる。このことは実験後の試料の界面近傍で、変形による Al_2O_3 の凹みが生じていたことから確認された。

3.1.4 接合時間の影響

接合強度におよぼす保持時間の影響を検討するため、保持時間を 1.8 ks, 3.6 ks, 7.2 ks, 14.4 ks, 36.0 ks, 360.0 ks と変えて実験をおこなった結果を Fig. 5 にしめす。360.0 ks の接合対は実験後、界面近傍の Al_2O_3 側で微細なクラックが生じ、強度の測定はできなかった。Fig. 5 からあきらかなように、3.6 ks 以上では保持時間が長くなるほど接合強度は減少していることがわかる。本研究における接合の機構が、単純な機械的なかみこみによるアンカリング効果であれば、接合時間が長くなるほど十分なかみこみが生じ、接合強度の増加が期待されるが、実際には 3.6 ks 以上では接合強度の低下がみられ、化学的な相互作用が関与している可能性を示唆している。

3.2 X線マイクロアナライザーによる界面観察

本研究で得られた接合対を接合界面に垂直に切断し、EPMA で観察した。Photo. 1 に基準条件（強還元性雰囲気（純 H_2 ）、金属；Ni、接合温度；1673 K、保持時間；7.2 ks、接合圧力；2.7 MPa）で接合をおこなった試料の界面の観察結果を示す。Photo. 1 からわかるように、界面での反応層、拡散層の存在は確認されず、界面に多少の起伏がみられるのみである。Auger 分析もおこなったが、界面に異相の存在は確認されなかった。Photo. 2, Photo. 3 に基準条件に対して保持時間を 1.8 ks, 360 ks とした場合の結果を示す。これらの結果からも界面における Ni と Al_2O_3 との反応は確認されなかったが、界面での凹凸の程度は接合時間の長い試料の方が、よりいちじるしいことがわかる。

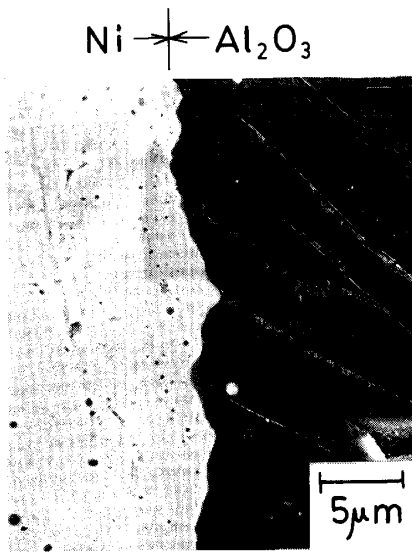


Photo. 1. SEM observation at the interface between Ni and Al₂O₃ kept for 7.2 ks in H₂ atmosphere.



Photo. 3. SEM observation at the interface between Ni and Al₂O₃ kept for 360 ks in H₂ atmosphere.

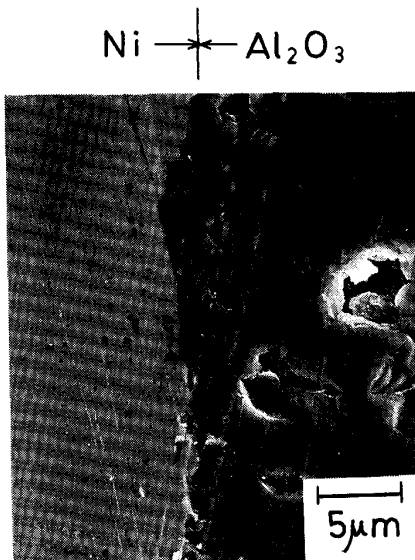


Photo. 2. SEM observation at the interface between Ni and Al₂O₃ kept for 1.8 ks in H₂ atmosphere.

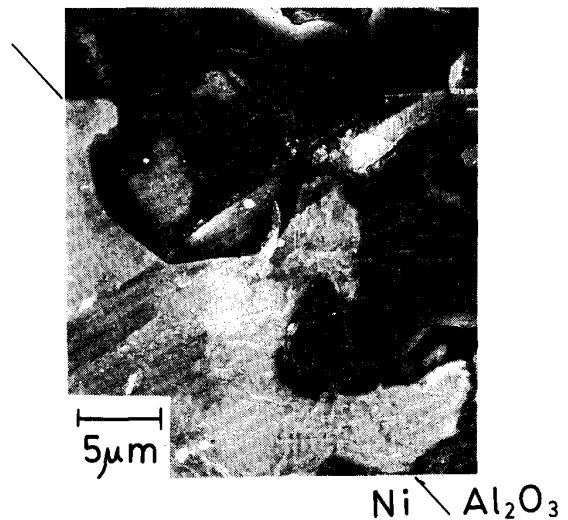


Photo. 4. SEM observation at the interface between Ni and Al₂O₃ in the vicinity of Ni-Al₂O₃-gas interface kept for 360 ks in H₂ atmosphere.

とくに, 360 ks の保持を行った Photo. 3 の結果から, Al₂O₃ の粒界に Ni が侵入しているのが観察される. 接合前の試料は Ni, Al₂O₃ のいずれに対しても鏡面仕上げを行っており, このような界面の凹凸は試料が高温で保持されている間に生じたものと考えられる. 360 ks 保持した試料の界面近傍の Al₂O₃ 側で, 微細なクラックが生じていたが, その場合には Photo. 4 に示すようにさらにいちじるしい Ni の侵入が観察された. Photo. 4 のような状況は Ni-Al₂O₃-気相に比較的近い場所で多くみられたが, 写真からあきらかなように, Ni は

Al₂O₃ の粒界に完全に入り込んでおり, Ni の先端およびその近傍の Al₂O₃ には細かい皺の生成がみられる. これは Ni と Al₂O₃ との膨張率の相違により生じた熱応力によるものと考えられる.

一方, Photo. 5 に示すように Ar 雰囲気中で測定した試料ではその界面は平滑で, H₂ 雰囲気下での試料の場合に観察された界面とは異なった様相をしめした.

したがって, Photo. 3, Photo. 4 においてみられた Ni の Al₂O₃ への侵入は Al₂O₃ に生じたクラックに Ni が押し出されて生じたものではないと考えられる. この



Photo. 5. SEM observation at the interface between Ni and Al_2O_3 kept for 7.2 ks in Ar atmosphere.

侵入の機構については後述する。

ところで、著者らの一部は以前に熔融 Ni による Al_2O_3 の濡れ性におよぼす酸素の影響について報告し⁵⁾、熔融 Ni 中の酸素含有量（雰囲気酸素分圧）と熔融 Ni と Al_2O_3 との接触角から得られる付着の仕事との間に以下の関係を得た。

熔融 Ni と Al_2O_3 との付着の仕事は熔融 Ni 中の酸素量が 0.003~0.005 mass% 付近を境にして大きく異なる。付着の仕事は高酸素領域 (>0.005 mass%) での緩慢な変化に対して、低酸素領域 (<0.003 mass%) では酸素の減少にともなう急激に増加し、酸素量をもつとも少ない 0.0003 mass% での付着の仕事は高酸素領域での付着の仕事に比して、約 2 倍の値をしめした。

これは低酸素領域での測定では Al_2O_3 の解離によって、界面において Al_2O_3 粒界が浸食されるが、高酸素領域では Al_2O_3 が解離せず、平滑な界面が保持されたことによることをあきらかにした。

これらの結果は Ni が固体である Photo. 1~4 の H_2 雰囲気における本研究結果とも良い対応を示している。

3.3 接合機構の熱力学的検討

Ni と Al_2O_3 との接合については、若干の報告⁵⁾があり、これらはいずれも制御された酸化性雰囲気において金属 Ni の表面を酸化し、 Al_2O_3 との間で酸化物 (NiO) と酸化物 (Al_2O_3) との化学結合を界面で生じさせることによって接合させている。この場合接合界面において $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のスピネルの形成が観察され²⁾、また Ni 中に Mg などの不純物が存在する場合には $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の

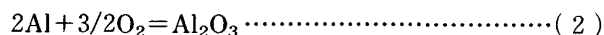
スピネルが形成されることが報告されている⁴⁾。

本研究は従来の酸化性雰囲気での固相接合法とは異なり、主に還元性雰囲気中で接合を試みたものであり、同様な研究は以前に KLOMP によつて報告されている⁷⁾。

KLOMP によれば、その接合の機構はあきらかではないが、少なくとも H_2 中で、 Al_2O_3 が還元されることは熱力学的にはありえないとしており、還元性雰囲気においても Ni の表面に微量に存在する酸素によつて界面において $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の結合の存在の可能性を指摘しているが、いずれもこれまでに述べた本研究の観察結果とは矛盾している。

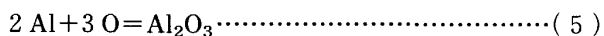
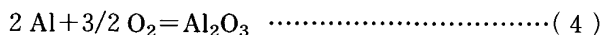
最初の点については KLOMP が、 Al_2O_3 の還元反応を考える際に、式(4)、(5)の反応ではなく、式(2)の反応を考えたことによるものと考えられる。

強還元性雰囲気下での接合の機構を考える際に、もつとも可能性の高いものは Al_2O_3 の解離である。いま、式(1)の反応を考えると、反応にともなう標準生成自由エネルギー変化は式(2)であらわされる⁵⁾。



$$\Delta G^\circ = -1704192 - 15.75 T \log T + 387.3 T \dots (3)$$

式(2)の反応における平衡酸素分圧は基準温度の 1673 K において、 3×10^{-19} Pa であり、安定化 ZrO_2 を用いた酸素濃淡電池による測定から 1673 K において、本研究における H_2 雰囲気酸素分圧は 5×10^{-15} Pa、Ar 雰囲気における酸素分圧は 2×10^{-4} Pa 程度であった。したがって、本研究の条件下では(2)式による Al_2O_3 の解離はいずれの雰囲気においても熱力学的には起こらない。しかし、Ni と Al_2O_3 とが共存する場合には式(4)あるいは(5)の反応を考慮しなければならない。



式(4)、(5)を考える際には固体 Ni 中の Al および O の活量の値が必要となるが、著者らの知るかぎり、固体 Ni 中の Al および O の活量の値に関する報告はいまだなされていない。したがって、固体 Ni 中の Al、O に対して Henry の法則が適用できるものと仮定して検討をおこなった。

原子吸光分析の結果、いずれの試料についても Al の濃度は 10^{-3} mass% 前後であったことを考慮すると、 $\Delta G^\circ = -RT \log (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} / ((a_{\text{Al}})^2 (P_{\text{O}_2})^{3/2}))$ に $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ 、 $a_{\text{Al}} = 10^{-3}$ 、 T として基準条件の温度 1673 K を採用すると、 P_{O_2} は 2.2×10^{-15} Pa となる。この値を本研究の水素雰囲気酸素分圧の測定結果、 5×10^{-15} Pa、と比較すると Ni が存在する場合には、 Al_2O_3 の解離が

十分可能であることを示している。Ar 雰囲気においては酸素分圧が 2×10^{-4} Pa であるため Ni が存在しても Al₂O₃ の解離が生じることはない。

Photo. 3~4 からあきらかなように、H₂ 雰囲気ではこの Al₂O₃ の解離は Al₂O₃ の粒界で生じ、その部分に Ni が充填される結果、界面において機械的な接合がなされているものと考えられる。Ni が Al₂O₃ の粒界ではなく、測定時に高温、高圧下で生じたクラックに侵入したとも考えられるが、同一保持時間、同一圧力、同一温度で Ar 雰囲気の場合には Photo. 3, 4 のような現象が観察されなかつたことから否定できる。

H₂ 雰囲気、Ar 雰囲気、大気中で 3.6 ks 保持した試料の界面を X 線回折によつて検討した結果、H₂ 雰囲気、Ar 雰囲気での試料については Ni と Al₂O₃ が同定されたのみであつたが、大気中での試料については NiO-Al₂O₃ が同定された。Ar 雰囲気中の試料について、生成された層が非常に薄いものであつたため X 線回折では同定されなかつたが、熱力学的には NiO-Al₂O₃ の生成が予想される⁶⁾。

Al₂O₃ の解離によつて生じた空隙への Ni の侵入によるアンカリング効果による接合については否定的な見解もある¹⁾ が本研究の界面における観察結果、とくに Photo. 3, 4, は H₂ 雰囲気においてはアンカリング効果による接合を示唆している。一方、大気雰囲気における接合は NiO-Al₂O₃ による化学的な接合によるものと考えられる。

さきに述べたように、Al₂O₃ の還元反応は金属が存在する場合には、Al の活量がいちじるしく減少するために十分に可能な反応であると考えられる。

また、Ni の表面に存在する酸素による NiO-Al₂O₃ 結合についても、Table 1 の結果とは矛盾する。KLOMP の考えに従えば、酸素分圧の高い Ar 雰囲気においても H₂ 雰囲気と同様か、それ以上の強度の接合対が得られることが期待されるが、Table 1 の結果からあきらかなように、Ar 雰囲気において得られた接合強度は H₂ 雰囲気の接合強度の 1/4 以下の低いものであつた。

3.4 Fe-33%Ni 合金と Al₂O₃ との接合

Ni の代わりに Al₂O₃ と熱膨張率がほぼ等しい Fe-33%Ni 合金を用いて接合実験を行つたが、Ni-Al₂O₃ における基準条件では接合できず、36 ks 保持した場合のみ

接合できたが、その接合強度は弱いものであつた。

著者らの一部は以前に熔融 Fe による Al₂O₃ の濡れ性におよぼす酸素の影響について報告した⁸⁾⁹⁾ が、熔融 Fe による Al₂O₃ の濡れ性におよぼす酸素の影響は Ni の場合⁵⁾ とは異なり、酸素量の増加にともない、接触角の減少および付着の仕事の増加をもたらす。このことは Ni と Al₂O₃ との接合とは異なり、還元性雰囲気は Fe と Al₂O₃ との接合には望ましくないことを示唆しているものと考えられる。

4. 結 言

Ni と Al₂O₃ との固相接合を、雰囲気、圧力、温度、保持時間を変え、種々な条件下で行つた。

1) 還元性雰囲気中で接合した試料の接合強度は、不活性ガス雰囲気、酸化性雰囲気のいずれよりも、高い値が得られた。

2) 接合温度については、本実験条件内では、高温ほど望ましい。

3) 長時間の保持は、Al₂O₃ に微細なクラックを生じ、3.6 ks~7.2 ks の保持で最大の接合強度が得られた。

4) 接合圧力は 2.5 MPa 前後で最大の接合強度を与えた。接合圧力が高すぎると、Al₂O₃ の変形が生じ、接合強度の低下をもたらした。

文 献

- 1) 井本立也: 接着のはなし (1984), [日刊工業新聞社]
- 2) F. P. BAILEY and W. E. BORBRIDGE: *Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems*, ed. by J. A. PASK and A. EVANS, New York (1981), p. 525 [Plenum Press]
- 3) G. ECONOMOS and W. D. KINGERY: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **36** (1953), p. 403
- 4) J. T. KLOMP: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (1980), p. 794
- 5) 荻野和巳, 泰松 齊: *日本金属学会誌*, **46** (1982), p. 963
- 6) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: *METALLURGICAL THERMOCHEMISTRY*, International Series on Materials and Technology, Vol. 24, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1979) [Pergamon Press]
- 7) J. T. KLOMP: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **51** (1972), p. 683
- 8) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: *鉄と鋼*, **59** (1973), p. 1380
- 9) K. OGINO, K. NOGI and O. YAMASE: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), p. 234