

金属AlとセラミックスAl₂O₃の接合メカニズムについて

客員教授 蔵島吉彦

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Bonding mechanism between alumina and aluminum

Yoshihiko KURASHIMA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

The good joining state between Al and Al₂O₃ is to produce MgO · Al₂O₃ spinel in this joint layer that dispersed in anchor shape along the Al metal layer.

[Received February 3, Accepted February 17, 2005]

1. 緒言

近年、セラミックスは従来の高温、高強度構造材料としての利用の他、電子・電磁気的機能、光学機能を活かした各種の機能製品として進化し続けている。

しかし多くの機能製品はセラミックスの難加工性、高絶縁性を補うため金属材料との共存使用や異種セラミックス部材との組合せが必要となる。この場合、それぞれの部材間の応力伝達、熱伝達、電子伝導を円滑に行い、全体として機能、品質を発現するため、接合が重要な技術となる。

今回、固体電解質機能を持つβ-アルミナを用いたNaS電池におけるα-アルミナと金属アルミニウムの接合に関して、接合初期の品質及び数多くの実績に基づく長期データから高信頼性の有る接合技術が達成された。この接合メカニズムについて、従来のアルミナマグネシウムスピネルを中間層とする接合メカニズムより、アルミナマグネシウムスピネルアンカーと金属アルミニウムとの薄層の共存界面がより高強度で信頼性ある接合を可能としていることが明らかとなった

2. 接合部の構造と必要接合品質

(1) NaS単電池の構造

NaS電池は、図1に示すように、常に300℃以上の温度域でNaイオンの高い伝導性を示す固体電解質のβ-ア

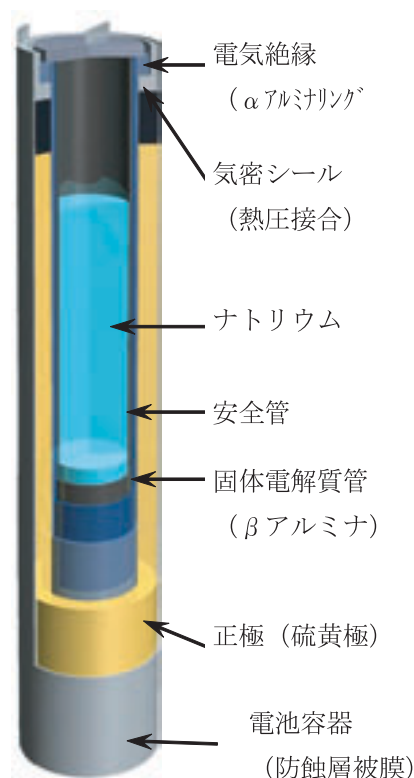


図1 NaS電池構造

ルミナ袋管を用い、管内には熔融した金属ナトリウム、低抵抗で且つ加工に富む金属アルミニウムを用いた外筒と、β-アルミナ袋管の間には、高機能グラファイトフェルトに含浸した熔融硫黄が満たされている。

NaS単電池は数千～数万本を集積して始めて電力貯蔵システムの機能を発現する物であり、高い品質レベルと、特に10～15年に及ぶ長期の機能信頼性が要求される。更に固体電解質のβ-アルミナ袋管内には強還元性を持つ、金属ナトリウムと、外部には強酸化、腐蝕性を持つイオウの危険物を多量に用いるため、高い安全性も必要となる。

(2) 接合部分の構造と使用環境条件

セラミックスと金属との接合部分としては、図2に示すようにβ-アルミナにガラス接合されたα-アルミナリング上下面に金属アルミニウムとの接合部分が必要となる。

特に接合品質として、上部接合部は10～15年間、2000～3000サイクルの充放電による内部温度変化、また負極内部は放電時に真空近くに減圧され、逆に充電末には所定圧力まで増圧されると言う内圧変化、更には、熔融した強還元ナトリウムの化学的な侵蝕に耐えなければならない。

図2に示す接合部は中心径φ70と大きく、セラミック

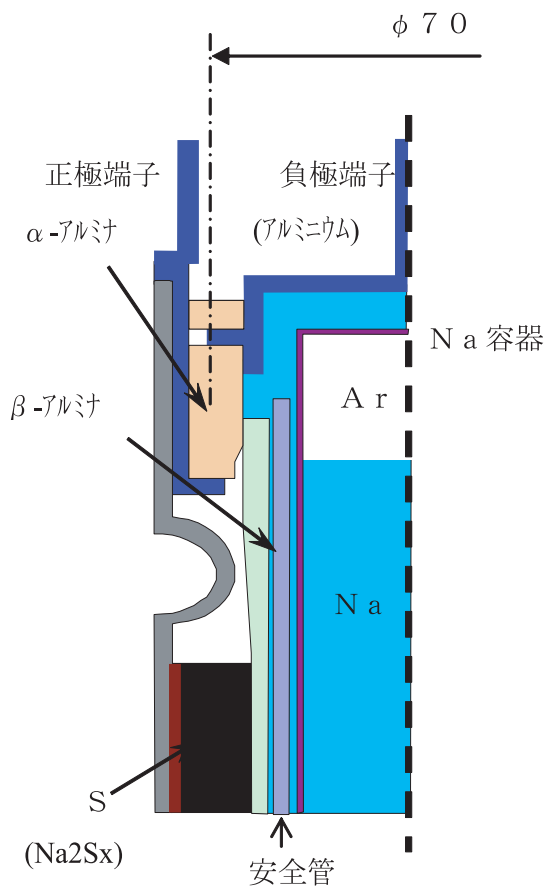


図2 接合部分構造図

スとして低い熱膨張のアルミナと金属としても高い熱膨張率を示すアルミニウムとの繰返される熱膨張率差による応力に耐えなければならない。

(3) 接合部の必要機能と品質レベル

- 10～15年間に渡る長期接合の信頼性を発現するため
- ・高い接合強度と気密性（高真空維持）
- ・高温金属ナトリウム侵蝕に対する耐蝕性
- ・操作温度280～360℃と、停止時、常温との温度差による熱膨張率差に起因する繰返し応力、特に接合部自由端に発生する引張応力集中（図3参照）に耐える長期安定した接合強度を必要とするが、前述したように全体機能として数千～数万の単電池集積された状態で実使用されるため、より高度な品質レベルとこれを発現できる高い信頼性と経済性を併せ持つ生産技術が必要とする。

3. 接合条件（熱圧接条件）

– Thermal Compression Bonding Conditions

- ・中間材としてMg, Si-Al ブレージングシートを使用
 - ・雰囲気, 真空 10⁻⁴～10⁻⁵Torr
 - ・圧力×時間 25MN/m²×5min
 - ・温度 約560℃ 極めて液相域に近い、固相接合
- 図4に示すα-アルミナ上面に薄層のブレージングシート及び上部アルミニウム金属部品をセットし徐々に真空下で加熱し加圧接合を行う。アルミニウムは酸素、窒素、炭素との親和性が強く、接合面をクリーンアップしておくことと、周方向、半径方向の均質な接合条件を維持するための水平度の高い、均一加圧も重要な要素となる。

4. 接合品質の評価結果

セラミックスと金属との接合強度を示す統一した指標はないが、T. ISEKI, M.G. NICHOLAS^[1]らの行ったポピン状の引張試験に近い形で、接合金具の押し抜き試験を行った結果、従来の40MN/m²前後の値に対し、77MN/m²前後の値を示し、写真-1に示すように、すべての試料は、α-アルミナの相で破断する結果となり、接合強度は、α-アルミナ焼結強度以上の接合強度を発現している。

接合写真は、写真-2に示すように、Si粒及びSiO₂の山積した接合面内側で自由端としての応力集中と熔融した強還元金属ナトリウムが繰返される応力変化の中、侵入していき接合面を腐食破断していく。この状況については写真-3にその一例を示した。

長期に渡るこの腐食侵蝕破断の進行速度を図-5に示すように温度加速と実温度データから15年 約13×10⁴時間以上の耐久性を示している。

また、多くの実績（約300万本）において、今まで接合破断したものは無く、高い品質を実証している。

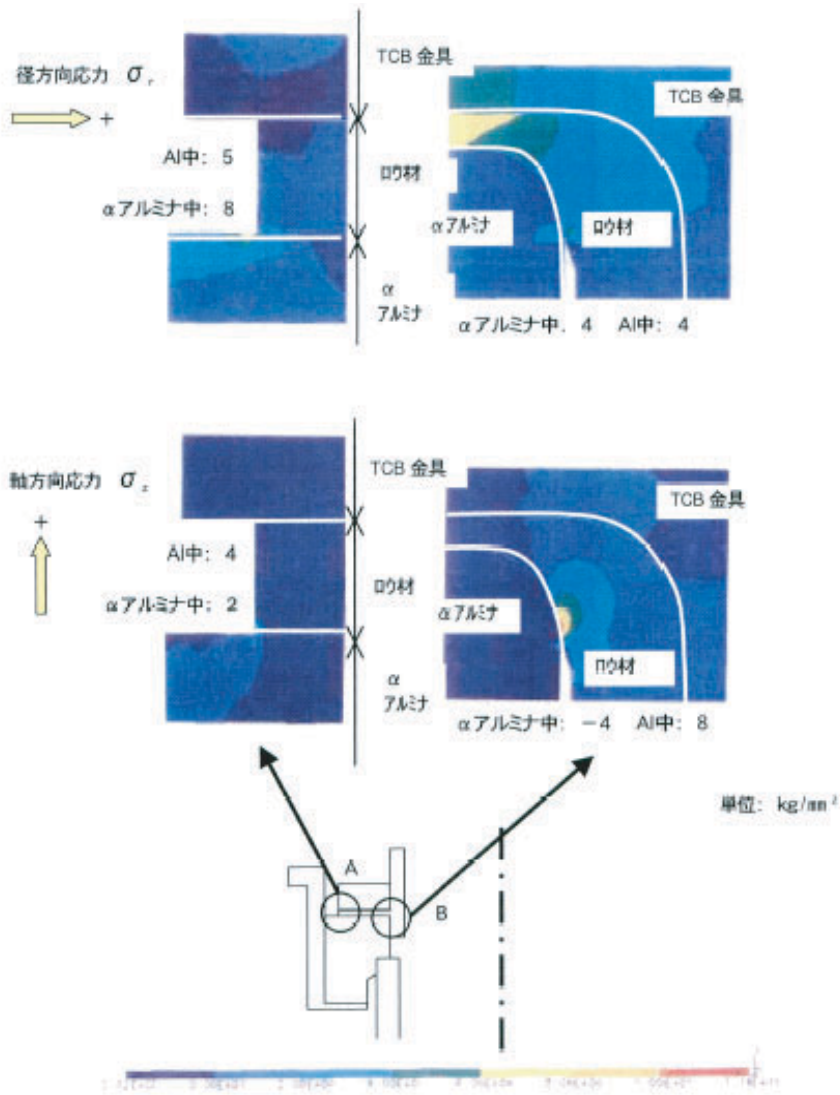


図3 接合部自由端の応力分布

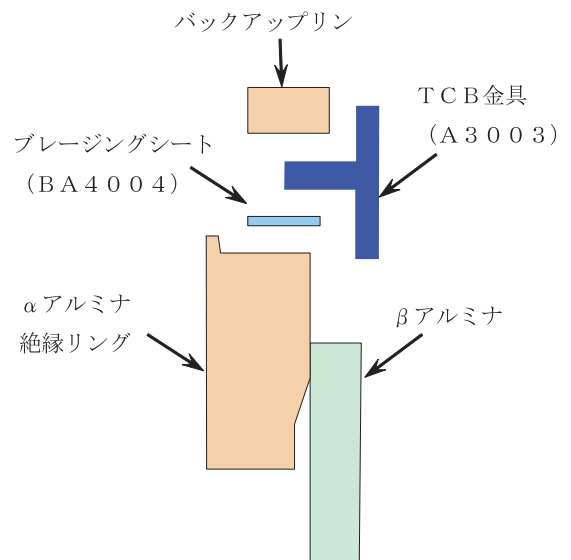


図4 接合部材

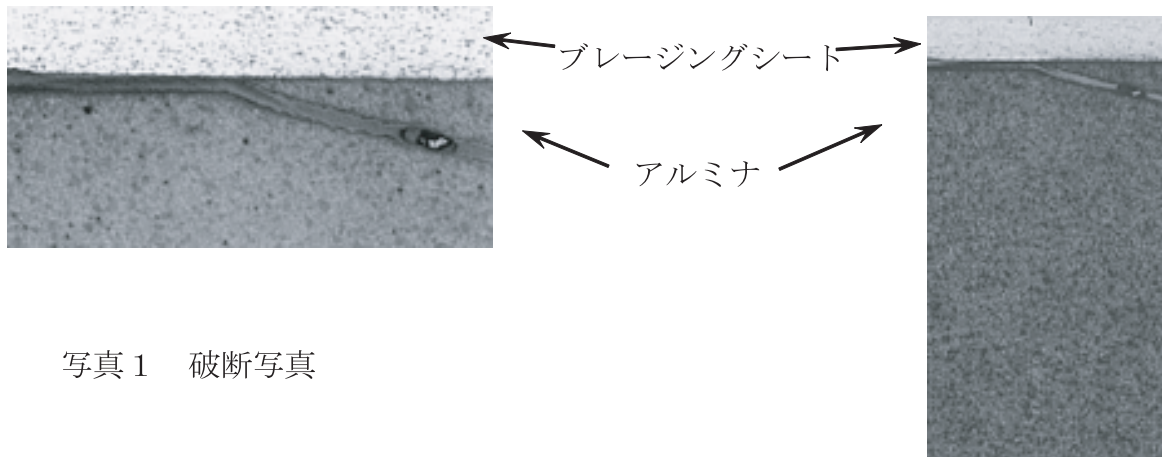


写真1 破断写真

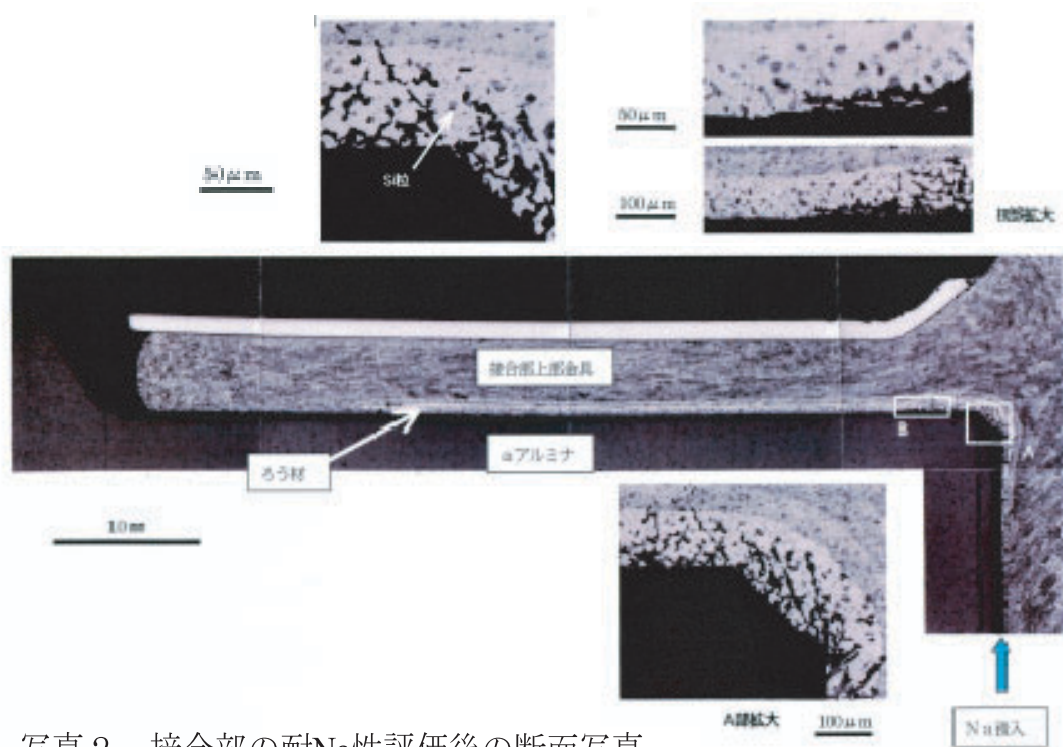
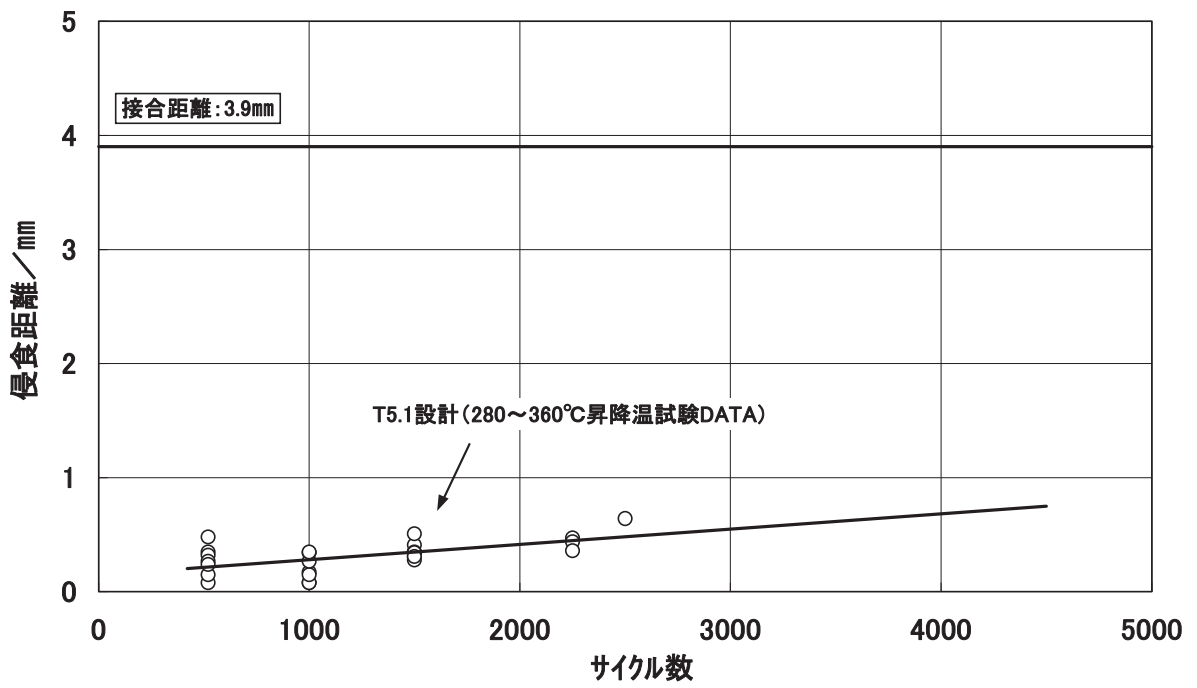
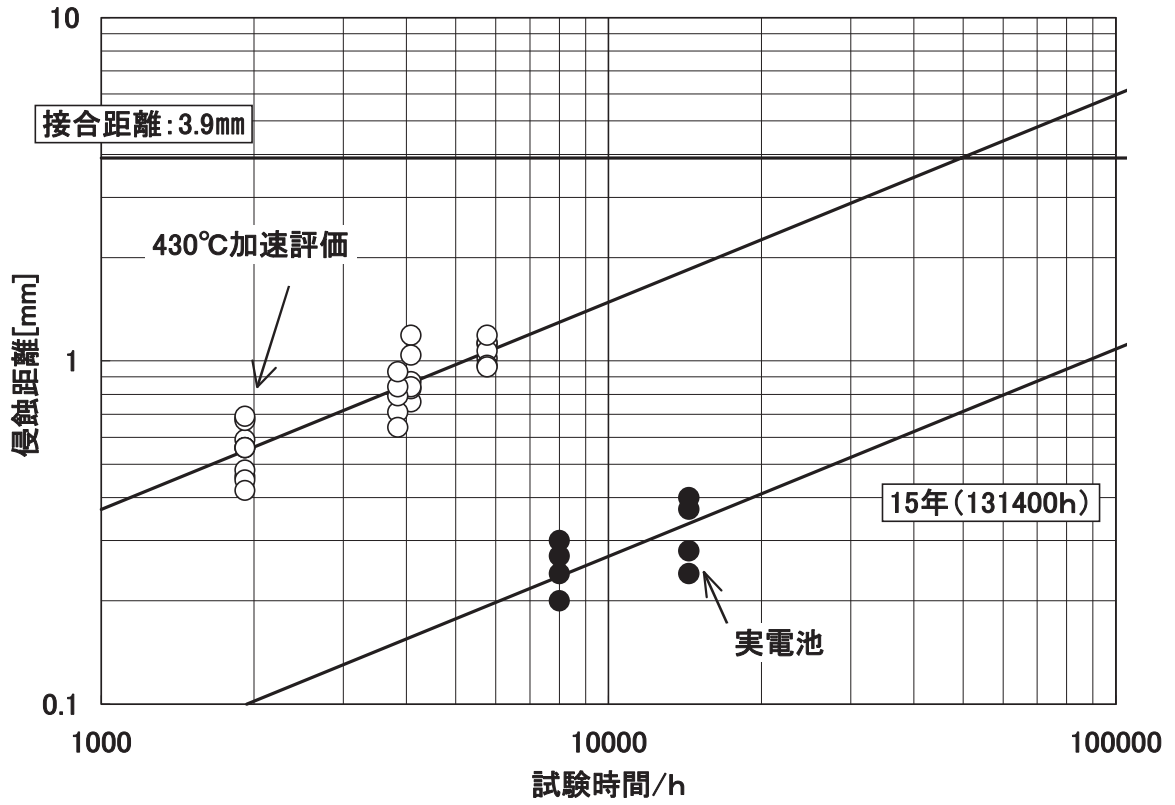


写真2 接合部の耐Na性評価後の断面写真



写真3 Na浸漬破断面



5. 接合メカニズムについて

気密性、接合強度ともに長期に渡る信頼性の高い接合方法を達成することができ、新しい2次電池として実用化され、今後も電力貯蔵電池として国内外で利用されていくものと思われる。

この接合メカニズムの解明に対し、2つの方法で分析を行った。

- (1) 接合部分を低濃度のNaOHaqで金属部材であるアルミニウム合金類を溶解し、不溶なアルミナ表面（接合界面）を観察し、その表面上の変化を見る。
- (2) 接合部分を透過顕微鏡で観察し、特に接合界面は45°に試料を薄片化し、接合に関与していると思われる組成を電子線回折により同定してみた。

従来接合メカニズムとして T. ISEKI や M.G. NICHOLAS^[1]は、MgO・Al₂O₃スピネル層及びその形態が接合及び接合強度に大きく寄与するとの結果を得ているが、(1)の解析結果から接合界面一面にMgO・Al₂O₃スピネル層を形成した場合は、写真-5の様なMgO・Al₂O₃スピネルが分散した条件に比べ、接合強度、腐食耐久性共に大きく劣ることが明らかとなった。T. ISEKIらの写真-6、写真-7に示すようなμ~10μオーダーの層を形成する場合、アルミナとアルミニウムとの接合界面以外に更にマグネシア層とアルミニウムの新たな接合層が生まれることとなる。これに比べMgO・Al₂O₃スピネルが写真-8に示すように分散した条件のものが最も高い接合品質を示している。

これは、S. MOROZUMI^[2]らが明らかにしている

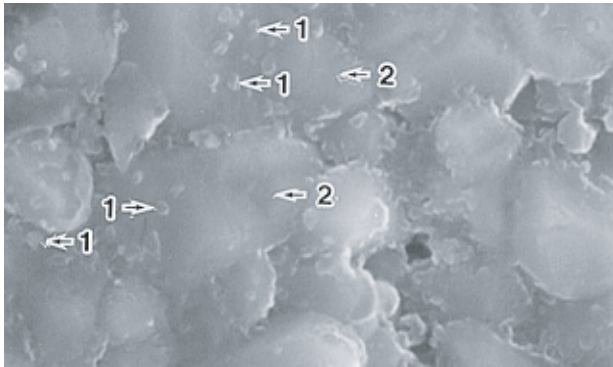


写真5 →が分析箇所

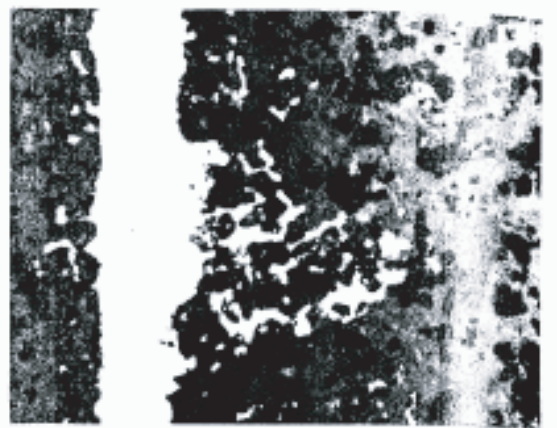


写真6 Cross-section of soldered magnesiumia sample showing penetration of the white aluminium into interconnected porosity, ×270

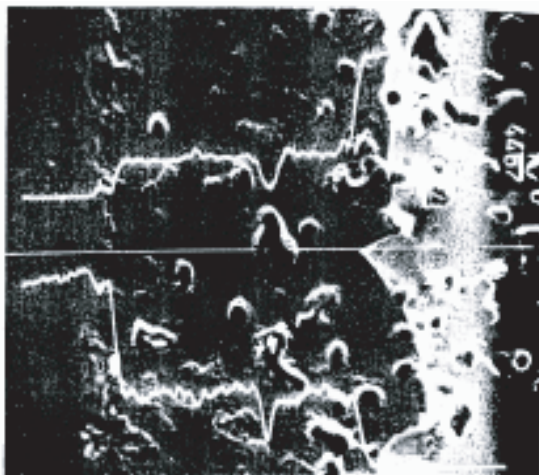


写真7 Electron probe microanalyser composition trace across the interface of a soldered magnesiumia sample. Upper trace, Mg; lower trace, Al.

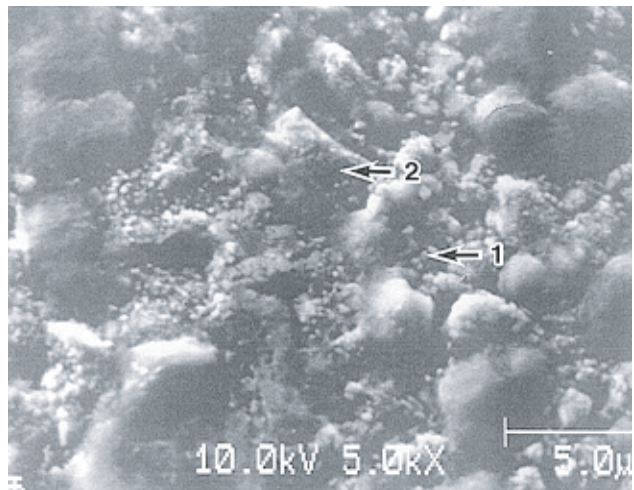


写真8

Nb- Al₂O₃ 接合に見られる格子整合性に基づくアルミナ側との化学的結合とMgO・Al₂O₃スピネルアンカー間の薄層金属により熱膨張差に代表される内力を許容しているものと思われる。これはセラミックスと金属接合に多く用いられてきたメタライジングとブレージングを用いた接合、例えば、NiコートMoにおける M.F. TWENTYMAN^[3]の報告にある接合に対して、より薄層化した界面接合の技術進歩へ展開が期待される。

(2)の解析については、接合界面の状況を写真-9に示し、その界面を透過電子顕微鏡で観察した結果を写真-10に示した。また、電子線回折像から分散し点在するアンカー状のものは、MgO・Al₂O₃スピネルであることが明らかとなった。(1)の観察によるアンカー状に分散したものが金属アルミニウムとの接合に寄与し、スピネル下部がアルミナとの結合により信頼性の高い接合メカニズムを形成するものと思われる。

参考文献

- [1] T. Iseki and M.G. Nocholas, J. Mat. Sci, 14, 687 (1979)
- [2] S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino, J. Mat. Sci., 16, 2137 (1981)
- [3] M.F. Twentyman and P. Hancock, Surface and interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems, ed. J. Pask and A. Evans. Plenum Press, p.535 (1981)

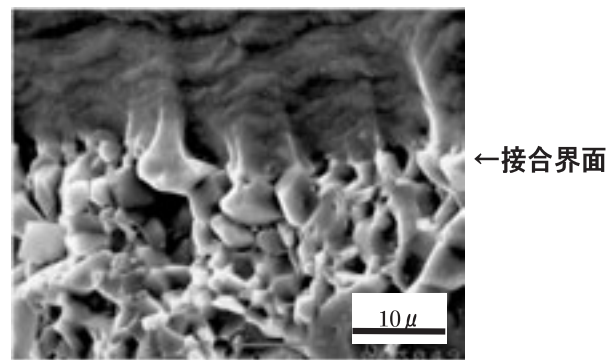
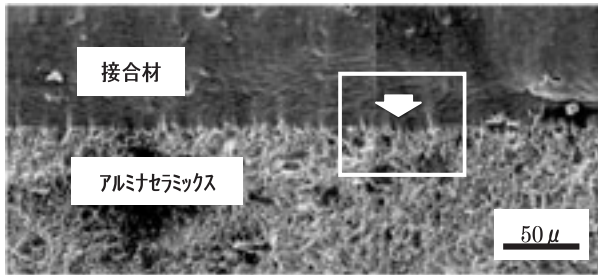
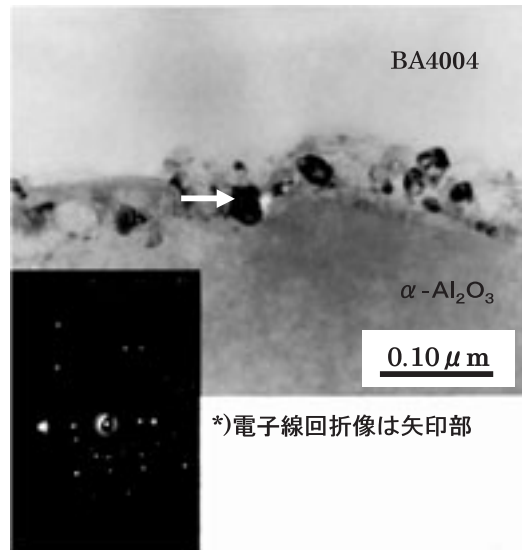
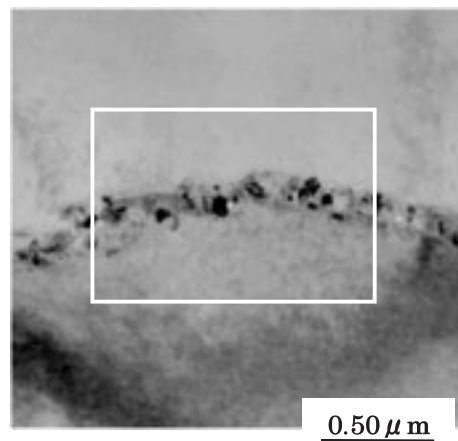


写真9 接合界面断面



Phase name=MgAl ₂ O ₄ (Spinel)		
Cubic (Face-centered)		
Measured D.	Calculated D.	(h k l)
D1= 2.080	D1= 2.021	(4 0 0)
D2= 1.464	D1= 1.429	(0 4 4)
D3= 1.188	D1= 1.167	(4 4 4)
Ang[1-2]= 89.1	Ang[1-2]= 90.0	< u v w >
Ang[1-3]= 54.3	Ang[1-3]= 54.7	< 0 -16 16 >

写真10 接合の透過顕微鏡写真と電子線回折像界面断面