

酸素イオン導電性を利用した金属- ジルコニア接合

© 1989 ISIJ

技術報告

野城 清*・武田裕之*²・阪下元貴*³・荻野和巳*

An Application of Oxygen Ionic Conductivity of Zirconia to Metal-Zirconia Joining

Kiyoshi NOGI, Hiroyuki TAKEDA, Motoki SAKASHITA and Kazumi OGINO

Synopsis :

A new joining method has been developed which is applicable to metal-zirconia systems.

This method has the following advantages ;

1. Ability to make joining without load,
2. Ability to make joining in a short time,
3. Ability to make joining to any surface area,
4. No oxidation of the metal surface,
5. Ability to control the thickness of the reaction layer,
6. No special equipment is required,
7. Ability to be used even with complex shapes,
8. Ability to be used with zirconia sprayed materials.

In the present work, chiefly, an Fe-zirconia system was investigated and it was confirmed that this method was applicable to other metal-zirconia systems.

Key words : ceramics ; joining ; ZrO_2 ; sprayed materials ; metal- ZrO_2 joining.

1. 緒 言

近年、材料の使用環境がますます厳しくなるのに対応し、高温における安定性、耐食性、耐摩耗性などの性質に優れた酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどのセラミックスが、急速に注目を集めてきている¹⁾。しかしながら、セラミックスには、このような長所がある反面、機械的・熱的衝撃に弱く、脆いという非常に大きな欠点を有している。そこで、この欠点を補いセラミックスの長所を生かすため、他の材料との複合化の技術が発展してきている²⁾。金属は、高温における安定性や耐摩耗性には欠けるものの、セラミックスの有していない高靱性という大きな長所を有しているため、両者を複合化させれば、お互いの短所を補い長所を生かすことが可能となる。現在、セラミックスの用途としては、ガスタービンのブレードや自動車用エンジン部品、その他機械構造用材料など、数多くある¹⁾。以上の観点から、より接合強

度が高く、より簡単な金属とセラミックスとの接合方法の開発が期待されている。

しかしながら、セラミックスと金属とでは、結合状態が異なるため、耐食性などの化学的性質に加え、熱膨張率などの物理的性質も異なることが多く、その接合は容易ではない³⁾。したがって、現在までに、各種の接合技術が提案されてきてはいるものの、その多くは、工程が複雑であり、またセラミックスの加工性が乏しいなどの理由から、複雑な形状の接合材料には、適用できないなどの問題が含まれている。

本研究で検討を行ったセラミックスはジルコニアであり、これは、熱伝導性が低く、熱遮蔽用材料として注目されているが⁴⁾、ジルコニアと金属を直接接合させることは、困難な場合が多い。しかしながら、両者の間に適当な中間層を挿入すれば、接合も可能になると考えられる。また、ジルコニアは、上記の特性に加え、高温になると酸素イオン導電性となることが大きな特徴として挙

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて一部発表 昭和 63 年 3 月 28 日受付 (Received Mar. 28, 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 大阪大学工学部 (現:久保田鉄工(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Kubota, Ltd.)

げられる。

そこで、本研究では、このジルコニアの酸素イオン導電性の性質を利用して、ジルコニア-金属界面に中間層を形成し、ジルコニアと鉄を中心とした各種金属との接合を試み、EPMAによる界面観察および強度試験を行うことで最適な接合条件を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 原理および方法

純粋なジルコニア (ZrO_2) に Y_2O_3 , MgO , CaO などの酸化物を添加すると、室温から 2273 K を超える温度範囲において、立方晶構造をとる安定な材料となるが⁴⁾、同時に酸素イオンの欠陥構造となり、高温において酸素イオン導電性となる⁵⁾。そこで、Fig. 1 に示すように金属-ジルコニアの界面に、外部より直流電位を与える電気回路を組むと、金属-ジルコニアの界面を陽極にすれば、ジルコニア表面から界面へ、また逆に、陰極とすれば、界面からジルコニア表面への酸素の移動を起こすことが可能となる。この二つの操作を、単独で、あるいは、連結して起こすことにより、例えば、界面において金属の酸化を起こすことができ、金属とジルコニアの間に、ある中間層を形成することが可能となる。

一例として、金属が鉄であり、鉄-ジルコニアの界面に酸素の供給のみを行う場合について考えてみると、上記の原理から界面において鉄が酸化され低級酸化物のウ

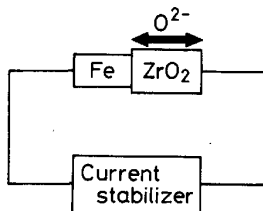
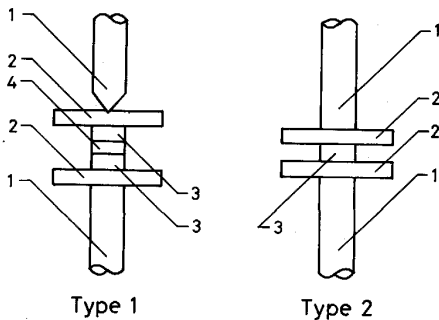


Fig. 1. Diagram for current circuit for joining experiment.



1. Stainless rod 2. Fe disk 3. ZrO_2 sample 4. Metal sample

Fig. 2. Detail of setup for observation on metal-zirconia interface after joining experiment.

スタイト (FeO) が生成される。一方、 $FeO-ZrO_2$ 系状態図⁶⁾によると、この系では、1623 K 付近に共晶点が存在しているため、 ZrO_2 , FeO 両相が存在する界面を、この共晶温度以上に加熱すれば、共晶組織の出現により、中間層が形成されることになり、鉄とジルコニアはこの FeO を介して化学的に接合することが可能になると考えられる。

実験は以下の手順で行った。金属がニッケルの場合には、Fig. 2 の Type 1 の方式で、鉄の場合には、Type 2 の方式により、実験を行った。ここでは、上下のステンレス棒が電極となっており、両極間に直流電位を与えることにより、電流が流れることになる。各金属とジルコニア試料は、昇温開始前の振動等による界面の剝離を避けるため、あらかじめ、有機接着剤にて接着した。以上のように準備した試料を、雰囲気による金属の酸化を防ぐため、Ar 雰囲気中にて昇温し、実験温度に到達後、所定の実験条件（電流量及び、通電電流）になるよう両極間に直流電位を与えて通電を実施した。その後、4~5 K/min の速度で降温した。

このようにして得られた金属-ジルコニア接合対の試料を界面に垂直に切断し、EPMA により接合界面の様相を観察した。

2.2 試 料

本研究で使用したジルコニア試料は、15 mol% MgO を添加して安定化させたジルコニア（以下 ZR-15 M と表す）[安定化度 95 (cubic%)], 8 mol% Y_2O_3 を添加して安定化させたジルコニア（同 ZR-8 Y）[同 100 (cubic%)], および 9 mol% MgO を添加して安定化させたジルコニア（同 ZR-9 M）[同 30 (cubic%)] の 3 種類である。

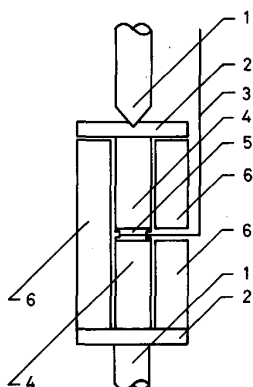
また、金属試料は、Fe, Ni, Al, Fe-Ni (33 wt%) 合金を用いた。Fe, およびジルコニアと線膨張率が類似している Fe-Ni (33 wt%) 合金は、あらかじめ高周波真空溶解炉中にて溶製したものである。また、Ni は市販のニッケル棒材、Al は粉末状の試料を用いた。金属およびジルコニアの両試料ともエメリー紙により鏡面研磨を行い、アセトン中にて超音波洗浄を行った後、実験に供した。

2.3 接合強度測定

接合強度の評価は、4点曲げ試験により行った。試験を行うには、所定の長さの接合対が必要となるため、Al 以外の金属試料は直径約 10 mm, 厚さ 2~3 mm の円盤状の試料、ジルコニア試料は、長さ 24~25 mm, 直径約 10 mm の円柱状試料を 2 個準備し、Fig. 3 に示すようにセットした。この場合、電極となるのは金属試料

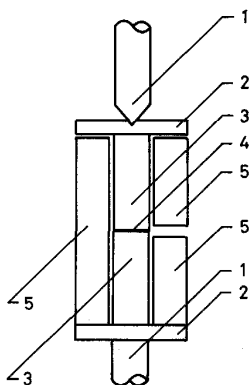
に接続したリード線と、ステンレス棒であり、両界面別々に通電できるようになっている。Al は粉末のため、ジルコニア表面にアセトンを用いて塗布し、Fig. 4 に示す方式により実験を行った。この場合電極となるのは、上下のステンレス棒である。両者とも、実験中に振動などによる影響を除くため、強度試験試料セット時は、金属-ジルコニアの両界面を有機接着剤にてあらかじめ接着させておき、また、アルミナダイスを試料周辺に置いて保護した。界面観察の場合と同様、Ar 雰囲気中にて所定の温度、条件にて通電を実施した。その後、4~5 K/min の速度で降温を行い接合の得られた試料について強度測定を行った。また強度測定後の試料についても、随時 EPMA による界面観察を実施した。なお、接合強度 σ_b は、次の式により算出した⁷⁾。

$$\sigma_b = 8F(l-2c)d/(\pi d^4) \times 10^{-6}$$



1. Stainless rod 2. Fe disk 3. Lead wire 4. ZrO₂ sample
5. Metal sample (Fe, Ni, Fe-Ni) 6. Porous Al₂O₃ guide

Fig. 3. Detail of setup for measuring fracture strength of metal (Fe, Ni, Fe-Ni)-zirconia joining sample.



1. Stainless rod 2. Fe disk 3. ZrO₂ sample
4. Metal sample (Al powder) 5. Porous Al₂O₃ guide

Fig. 4. Detail of setup for measuring fracture strength of metal (Al powder)-zirconia joining sample.

$$= 8F(l-2c)/(\pi d^3) \times 10^{-6}$$

σ_b : 接合強度 (MPa)

l : 支持点間の距離 (m)

c : 荷重点と接合点の間の距離 (m)

d : 接合界面の直径 (m)

F : 試料が破壊した時の荷重 (N)

3. 結 果

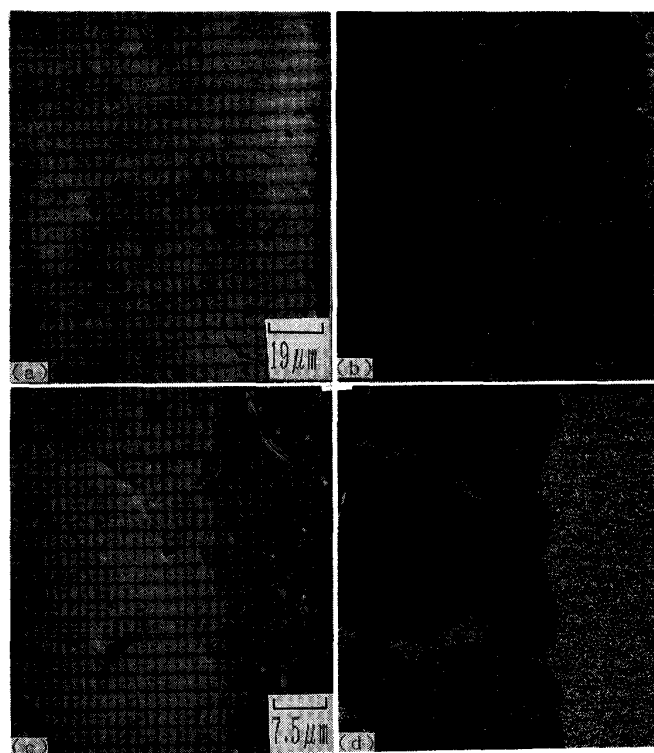
3.1 鉄-ジルコニア接合対

3.1.1 界面観察

実験条件を Table 1 に示す。通電は一方向のみで実施した。通電を実施した試料については、陽極側の界面ですべて反応した跡が見られ、一部接合したものも見ら

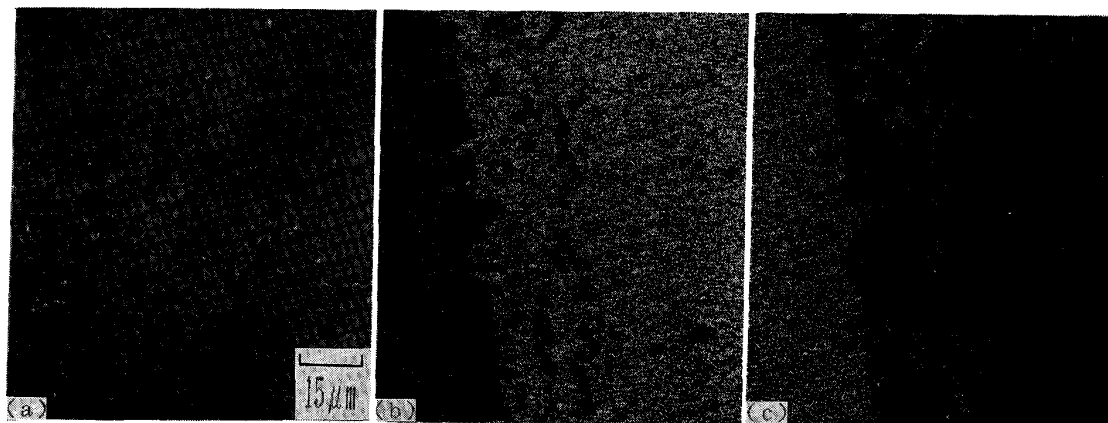
Table 1. Joining condition of Metal/ZrO₂ (15 mol%MgO).

No.	Metal	Temp. (K)	Voltage (V)	Electric quantity (C)	Time (min)
1	Fe	1623	2.0	2500	46.0
2	Fe	1623	1.5	654	9.0
3	Fe	1623	1.5	150	9.0
4	Fe	1623	1.5	30	1.0
5	Fe	1623	1.5	12	1.0
6	Fe	1723	1.0	18	1.5
7	Ni	1173	25.0	882	60.0
8	Ni	1373	3.0	24	20.0
9	Ni	1573	4.0	103	15.0
10	Ni	1673	2.5	135	1.5



(a) S.E.M. image (b) Fe image (c) S.E.M. image
(d) Fe image

Photo. 1. Reaction zone (Fe-ZrO₂ [15M]).



(a) S.E.M. image (b) Zr image (c) Fe image
Photo. 2. Reaction zone (Fe-ZrO₂ [15M]).

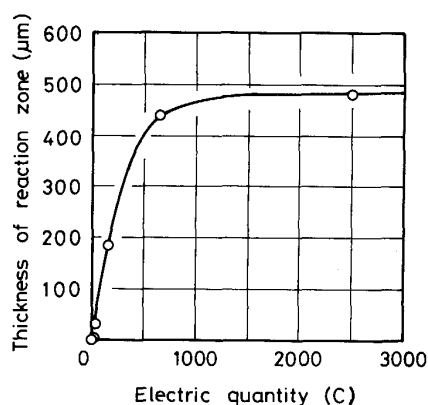


Fig. 5. Relation between electric quantity and thickness of reaction zone.

れたが、通電を行わず、同一温度にて保持した試料については、反応している様子は、観察されなかつた。

鉄-ジルコニア界面の反応層は、黒色を呈していた。泰松ら⁸⁾は ZR-15 M と鉄酸化物の反応層について、鉄酸化物が FeO の場合は黒色、Fe₂O₃ の場合には褐色に着色すると報告しており、これより Table 1 のような実験条件では、界面にて FeO-ZrO₂ の反応が生じたものと推察される。

1723 K にて 18 C の電気量 (通電時間 90 s) を与えた場合の EPMA による陽極側界面近傍の組織写真を Photo. 1 に示す。鉄の分布図から、ジルコニアの粒界に沿って Fe が浸透している様子が観察されるが、Fe は、先に述べたことより FeO として浸透していると考えられる。

Fig. 5 に 1623 K において、接合を行つた場合の界面の反応層厚さと電気量 (電流×通電時間) との関係を示す。図からあきらかなように、界面における反応層厚さは電気量に大きく依存しており、電気量が増加すると

もに厚くなるが、ある程度以上になると電気量を増しても反応層厚さはあまり変化しなくなる。

一方、Photo. 2 に 1623 K にて、30 C の電気量 (通電時間 60 s) を与えた場合の組織写真を示すが、この条件では反応層内にジルコニアバルク内比べて、非常に多くのポアが見られることがわかる。また、1623 K では、かなり鉄の表面に凹凸が形成され、機械的にかみ込んでいる様子が観察されるが、一方、温度が 1173 K の場合においては 882 C (通電時間 3.6 ks) という大きな電気量を与えて界面に酸素を供給した場合でも、鉄表面の凹凸は少なく機械的にかみ込みの効果は少なかつた。

3.1.2 破壊強度測定

実験条件および 4 点曲げ試験による接合強度結果を Table 2, 3 に示す。Table 2 中の I, II という表示は、二つの界面を区別するために用いた。また Table 3 中の "Joining ratio" とは、界面の接着面積の割合を示す。表中に示しているようにジルコニアとして ZR-15 M を用いた場合が、ZR-8 Y, ZR-9 M と比較してかなり高い接合強度を示した。また、接合試片がジルコニアバルク内にて破断した場合の界面の接合強度は表に示した値以上であると考えられる。

3.2 他の金属-ジルコニア接合対

3.2.1 界面観察

実験条件を Table 1 に示す。金属が Ni の場合、陽極側界面では 1373 K までの温度が低い場合には、界面のジルコニアが黒く変色している程度であつたが、1573 K 以上の場合には、ジルコニア表面が黒色を呈し、緑色の NiO が付着している様子が観察された。なお、どちらの場合も接合は得られなかつた。一方、陰極側界面では、温度が高い場合ジルコニア側界面に灰色に変色し

Table 2. Joining condition of Metal/ZrO₂.

No.	Metal	ZrO ₂	Temp. (K)	Interface	Quantity (C)	Time (s)	Reference*)
11	Fe	15 M	1 723	I II	630 600	360 360	O O
12	Fe ⁺⁺	15 M	1 723	I II	18 18	90 90	O O
13	Fe	8 Y	1 723	I II	100 100	500 500	O O
14	Fe	8 Y	1 723	I II	50 50	250 250	O O
15	Fe	9 M	1 723	I II	6 6	60 60	O O
16	Fe-Ni	15 M	1 673	I II	18 18	90 180	O O
17	Fe-Ni	15 M	1 673	I II	18 18 18 18	90 180 90 180	O R O R
18	Fe-Ni	15 M	1 673	I II	105 105	2 100 2 100	R R
19	Ni	15 M	1 673	I II	1 000 1 000	2 010 2 010	O O
20	Ni	15 M	1 673	I II	90 90	180 180	R R
21	Al	15 M	1 173	—	18	1 800	O
22	Al	15 M	1 173	—	—	1 800	—

*) O : Oxidation R : Reduction

Table 3. Fracture strength of Meta/ZrO₂.

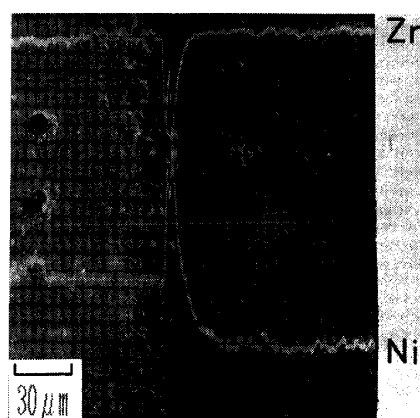
No.	Joining ratio (%)	Fracture strength (MPa)	Fracture place
11	83.8	30	ZrO ₂ bulk
12	65.6	94	ZrO ₂ bulk
13	81.2	16	ZrO ₂ bulk
14	33.3	15	ZrO ₂ bulk
15	86.0	9	Interface
16	38.8	53	Interface
17	23.9	160	Interface
18	37.2	4	Interface
19	Not joining		
20	8.9	327	Interface
21	83.7	73	Interface
22	61.9	37	Interface

Fracture strength of ZrO₂ (8 mol%Y₂O₃)=134 (MPa)
ZrO₂ (9 mol%MgO)=225 (MPa)

た厚い反応層が観察され、特に 1 673 K においては、この界面でかなり強く接合していた。Photo. 3 は、この時の Ni と Zr の EPMA による界面近傍の線分析を示しているが、これにより、界面にて拡散層が存在していることがわかる。

3.2.2 破壊強度測定

実験条件および接合強度結果を Table 2, 3 に示す。ここで、Table 2 において Oxidation, Reduction とあるのは、まず金属-ジルコニア界面に酸素を移動させた後、界面からジルコニア表面に酸素を移動させたことを示している。金属が Fe-Ni および Ni の場合には、かなり高い強度を示している場合も見られるが、Ni の場合、接合界面積が非常に小さいため、接合界面における摩擦

Photo. 3. Diffusion zone (Ni-ZrO₂ [15M]).

抵抗等の影響が考えられ、信頼できる数値とはいえない。また、金属が Al の場合には、通電した場合と通電しなかった場合とで強度にかなりの差が認められ、電流を流したことによる効果は、強度的にほぼ 2 倍になることがわかる。同時に 4 点曲げ試験時の破壊後の荷重減少の様子も他の金属との接合対と比較して大きな違いが見られ、破壊が瞬時に起こらず徐々に起こり靱性のある様子を示した。

4. 考 察

4.1 鉄-ジルコニア接合対の反応層厚さと電気量との関係

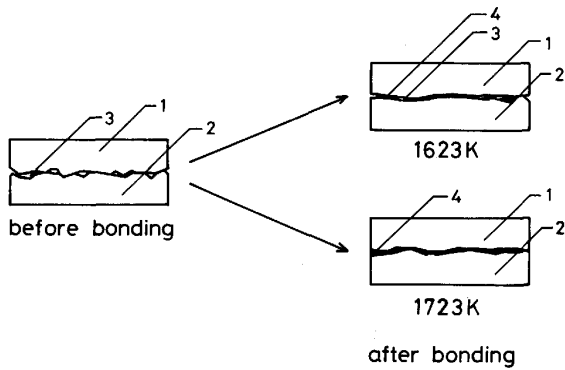
Fig. 5 に示すように陽極側界面に接合時に生成される反応層は、電気量がある程度以上大きくなると厚さが増加しなくなる傾向が認められた。実験温度は 1 623 K で、これは、FeO-ZrO₂ 系のほぼ共晶温度であり、また界面に酸素を供給することにより生成される FeO の融点、1 650 K、より低い。したがって、この温度では、界面において FeO が生成された後 FeO とジルコニアの共晶反応により液相が生成され、これがジルコニアの粒界に浸透することにより、接合が行われているものと考えられる。一方、接合試片の実験終了後および強度試験後の界面の破断の状況を観察してみると、一般に、電気量を大きくした場合には、界面で剥離する傾向が認められたが、これは、界面に残存する脆弱な FeO によるものと考えられる。以上のことから Fig. 5 の傾向は明確ではないが、ジルコニアの粒界への液相の浸透速度が FeO の生成速度よりも遅かったことによると考えられる。

また、この結果から、電気量を制御することにより、界面の反応層の厚さを調節できることがあきらかとなった。

4.2 鉄-ジルコニア接合に及ぼす諸因子の影響

4.2.1 温度

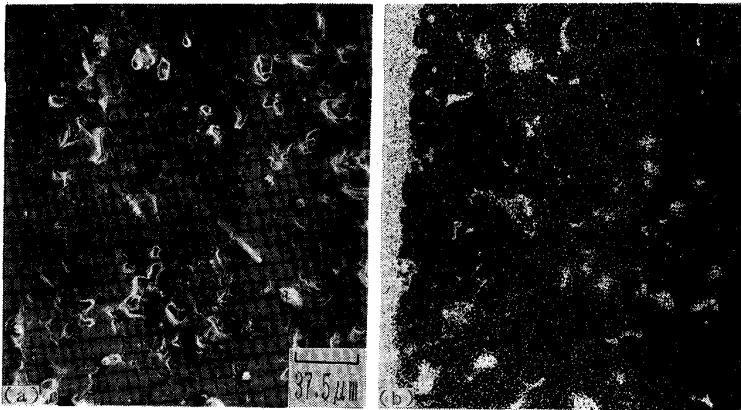
鉄-ジルコニア界面に酸素を移動させて、FeO を生成させる場合、温度が FeO の融点である 1650 K よりも高いか低いかにより、界面の様相が大きく異なる。Photo. 2 と 1 に示した温度が 1623 K, 1723 K の場合の界面の SEM 像からもわかるように、前者では界面に凹凸によるポアの存在が認められるが、後者の場合、ほぼ全面にわたりポアが存在せず、鉄とジルコニアが、良好に接触している様子が認められる。



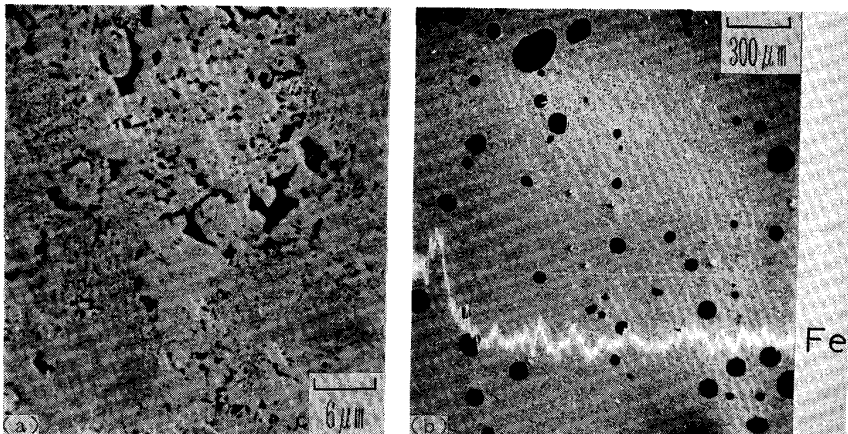
1. ZrO₂ sample 2. Fe sample 3. Pore 4. Interfacial layer
Fig. 6. Schematic diagram of interface between ZrO₂ and Fe at 1623 K and 1723 K.

この場合の接合過程を考えてみる。通電前には、鉄とジルコニアは、界面において Fig. 6 に示すような状態で接触しており、全面完全に接触していない。したがって、通電時 FeO が生成される領域は、この接触部分のみであり、FeO が固相の場合、液相の出現には、FeO-ZrO₂ の共晶反応 (共晶温度, 1623 K 付近) を待たねばならず、また、連続的に界面に酸素イオンが供給され FeO が生成されるために、界面においては FeO と ZrO₂ とでは、量的に FeO の方が多く存在し、界面での液相量は、接触間のすき間をうめるには十分ではない。それに対し、FeO が液相の場合には、FeO は生成後、ZrO₂ との接触部分において共晶反応を起こすだけでなく、接触面全体に広がり、Photo. 1 に示すように界面のすき間をうめることができるため、ポアは存在しなくなる。

FeO のジルコニアの粒界への浸透および界面でのポアの存在と接合強度との関係について考えてみると、界面でポアが存在すると強度低下につながり、逆にポアをなくすために鉄-ジルコニア界面への酸素の移動量を多くすると、FeO 生成量の増大とともに FeO はジルコニアの粒界に深く浸透し、冷却時に FeO の浸透層とジルコニアバルクとの膨張係数の相違による内部応力の増大



(a) S.E.M. image (b) Fe image
Photo. 4. Reaction zone (Fe-ZrO₂ [8Y]).



(a) Microstructure (b) Diffusion zone
Photo. 5. Diffusion zone and microstructure of ZR-9M.

を伴うため、やはり強度低下を招くことになる。したがって、FeOの融点以下では、良好な界面は得られず、高い接合強度を望むことはできない。

以上より、この場合ポアが発生しにくく、なおかつFeOが界面で広がりジルコニアの粒界に浸透しやすい状態となるFeOの融点以上で接合を行う方が、高い接合強度を望むことができると考えられる。

4.2.2 ジルコニアバルクの粒径

Table 2, 3に示すように、同一温度にて接合を行った場合でも、ジルコニアの種類により強度に著しい差異が認められた。この影響として、ジルコニアバルクの粒子径が異なっていることが考えられる。Photo. 1, 4, 5に、それぞれのジルコニアの場合の界面近傍のSEM像を示す。このように最も高い強度が得られたZR-15Mの場合には、他のジルコニアと比較して、粒が大きくはつきりしている様子が観察される。

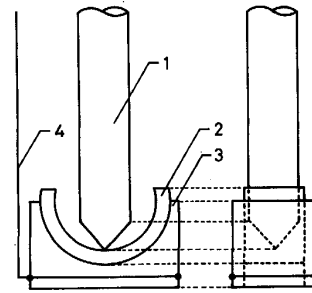
上記三つの場合は、すべてFeOが液相として存在する温度で接合を行っている。粒径の大きい場合は、バルク内のポアが大きく連続的となるため液相であるFeOは、ジルコニアの粒界への浸透が容易となる。鉄とジルコニアを接合させるためには、FeOがある程度ジルコニアの粒界に浸透し、なおかつ界面で脆弱なFeOが多量に存在しないことが必要となる。粒径が小さい場合、液相が浸透しにくいいため、このような状況を作ることが難しい。

以上より、このような機構により鉄とジルコニアを接合させる場合、粒径が大きい方が高い強度を望めるものと考えられる。

4.3 鉄-ジルコニア接合における最適条件について

両者の密着性を向上させるためには、界面でのポアは、できる限り少ないことが望まれ、そのため温度は、界面に酸素を移動させた時に生成されるFeOの融点1650 Kよりも高い方がよい。鉄とジルコニアは、このFeOがジルコニアの粒界に浸透することにより接合しているが、浸透距離が大きくなると、内部応力の増大を招き強度低下につながるため、これはジルコニア1粒子層程度とするのがよく、また、界面にて脆弱なFeOが多量に残存すると、強度は低下するため、界面にFeO層ができないようにする方がよい。したがって、このような条件となるように通電条件およびジルコニア粒径等を制御する必要がある。例えばFeOの浸透速度よりFeOの生成速度を小さくするために、低電流で長時間通電するか、あるいは外部より界面に圧力を加えて、浸透を早めれば効果が得られると思われる。

先に述べたようにジルコニアの種類により粒径が大き



1. Nickel rod 2. ZrO₂ sample 3. Fe sample 4. Lead wire
Fig. 7. Detail of joining experiment for Fe-zirconia which has a curved interface.



Photo. 6. Result of joining experiment.

く異なるため、電気量、界面への圧力、通電時間等を調整し界面において上記のような条件が満足されれば、強度は増大するものと思われる。

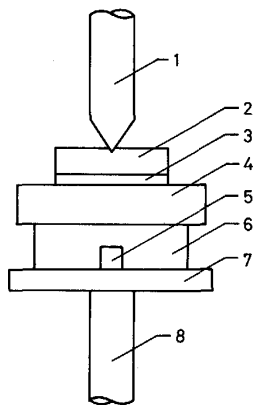
4.4 本研究における鉄-ジルコニア接合の応用例

4.4.1 曲面への応用

Fig. 7に示す形式により界面が曲面である場合について、アルゴン雰囲気下、温度1673 Kで100 Cの電気量にて界面に酸素を移動させて接合実験を行った。実験後の試料の様子をPhoto. 6に示す。このように曲面試料の下端部にて接合していることが認められた。それ以外の場所では、すき間の生じている所があるが、使用したジルコニア試料が焼結体のため完全な円形となっておらず、実験前、鉄試料との接触が不完全であったことが、この大きな原因としてあげられる。しかしながら、本研究は基本的に低荷重あるいは無荷重で行えるため、界面の接触状態が良好となるような処理を施せば、曲面への接合に対しても有効な方法であると考えられる。

4.4.2 溶射材料への応用

Fig. 8に示す形式により鉄にあらかじめジルコニアのプラズマ溶射を施した試料について、接合実験を行った。実験条件および結果の一部をTable 4に示す。Table 4中でOxidation, Reductionとあるのは、界面にまず酸素を移動させた後、界面からジルコニア表面に、



1. Nickel rod 2. Fe sample 3. Sprayed ZrO₂ sample 4. ZrO₂ disk 5. Hole 6. ZrO₂ pipe 7. Fe disk 8. Stainless rod

Fig. 8. Detail of setup for Fe-sprayed zirconia joining experiment.

Table 4. Joining condition and joint strength of Fe/sprayed ZrO₂.

Experimental			condition			Joint strength
Oxidation			→ Reduction			
Temp. (K)	Quantity (C)	Time (s)	Temp. (K)	Quantity (C)	Time (s)	
1 673	0	0	—	—	—	—
1 673	100	500	—	—	—	Weak
1 673	100	500	1 673	100	500	Weak
1 673	100	500	1 673	500	2 500	Weak
1 673	100	500	1 573	500	2 500	Strong

逆に酸素を移動させたことを示す。なお、強度試験は、繰返し衝撃密着性試験により行つた。この結果より、本方法がジルコニアの溶射材料へも適用でき、さらに界面に酸素を移動させるだけでなく、その後、界面から酸素を除くように電位をかけても接合に対し有効であることがあきらかとなつた。

4.5 本方法における鉄-ジルコニア接合の特徴

以上の考察より、下記のような特徴が挙げられる。

- 1) 無荷重あるいは低荷重にて行える。
- 2) 寸法精度がよく、複雑な形状でも接合が可能である。
- 3) 微小な部分、あるいは広範囲にわたる接合が可能である。
- 4) 界面部分の金属の酸化は雰囲気からのものではなく、ジルコニアを介して行うため、金属母材は酸化されない。
- 5) 電気を制御することにより、外部から反応層厚

さを調節でき、接合のための最適条件を選択できる。

6) 接合時間が短く、また通電電流および電圧も小さく低エネルギーで行える。

7) ジルコニアを鉄に溶射した材料へも適用できる。

8) 特別な装置を必要としない。

4.6 本研究における鉄以外の金属とジルコニアの接合について

Fe-Ni合金とジルコニアの接合では、十分高い強度を示している場合も見られるが、界面における選択酸化の問題等、まだ解決されていない問題が多くあり、今後の検討が必要である。

5. 結 言

安定化ジルコニアが酸素イオン導電性の固体電解質であることを利用して、金属-ジルコニア接合試料に直流電位を与え通電することにより、界面への酸素の供給あるいは界面からの酸素の除去を行い、両者の接合を試みた。EPMA および強度試験結果より得られた結果は、以下のとおりである。

1) 金属-ジルコニア試料に直流電位を与え、界面に酸素を供給すると、界面の金属を酸化することができる。

2) 鉄-ジルコニアの接合機構は、酸化物(FeO)のジルコニアの粒界への浸透である。

3) 酸化物のジルコニアの粒界への浸透距離は、外部より加える電気量の制御により調節することができる。

4) 本方法における鉄-ジルコニア接合の最適条件は、FeOがジルコニアの粒界に1粒子層程度浸透し、界面に酸化物が残存していないことである。

5) ジルコニアの粒子径が、小さい場合には、液相がジルコニアの粒界に浸透しにくく接合させにくい。

6) 本方法は、鉄-ジルコニア界面が曲面の場合、およびジルコニアが溶射材料でも適用できる。

文 献

- 1) 例えば、宇田川重和: 工業材料, 31 (1983)12, p. 2
- 2) 高塩治男: 工業材料, 30 (1982)8, p. 25
- 3) 石田洋一: 日本複合材料学会誌, 12 (1986) 3, p. 127
- 4) G. JOHNER and K. K. SCHWEITZER: Thin Solid Films, 119 (1984), p. 301
- 5) 河波利夫, 高木弘義: 工業材料, 30 (1982)8, p. 100
- 6) W. A. FISHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenwes., 28 (1957), p. 743
- 7) J. K. KLOMP: Am. Ceram. Soc. Bull., 51 (1972), p. 683
- 8) 泰松 齊, 宮武克己, 金児絃征, 中谷文忠: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 480