

## 学位論文題名

STUDY ON JOINING METALS AND  
STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS  
AND COLORATION OF THE CERAMICS(金属と安定化ジルコニアセラミックスの  
接合及びセラミックスの変色に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

安定化ジルコニア(FSZ)は、高い酸素イオン伝導性を有することから、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の電解質隔膜への応用が期待されているが、電池を構成する際、セラミックスと金属との接合が必要である。しかし、この接合部には、機械的強度とともに、気密性、耐熱性、耐高温腐食性、に優れた特性が要求されるため、殆ど研究例が報告されていない。現在、ジルコニアを多孔性基材表面にプラズマ溶射などを用いて膜状に形成する方法が試みられているが、膜の性質、生産性、大型化などに問題があり、FSZセラミックスを金属に直接接合する技術の開発が望まれている。

本研究では、活性金属ろうによるFSZセラミックスと金属の接合方法を提案し、強固な接合体を得るための最適条件を実験的に検討するとともに、高温環境下で接合部が劣化する現象とその対策法を明らかにした。また、接合時に見られるジルコニアセラミックスの黒褐色化(変色)現象について、酸化・還元処理、機械的性質、電気化学的測定、などの研究から変色機構について詳細に解明した結果をまとめたものである。

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章では、ジルコニアセラミックスの欠陥構造と伝導機構、機械的性質、さらに、セラミックスと金属の接合に関する既往の研究を総括し、本研究の背景と目的、ならびに本論文の構成について述べている。

第2章では、安定化ジルコニアセラミックスと各種金属材料との接合条件を系統的に検討し、最適接合条件を明らかにしている。先ず、Ag-Cu-Ti系ろう材を用いて、安定化ジルコニアセラミックス(8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加)と各種金属材料(クロム、ニッケル、コバル合金)を接合した。また、両材料の熱膨張率および弾性率の違いにより生じる残留熱応力を緩和するため、Ni、Ni/W、Ni/Kovar系中間材を使用し、FSZセラミックス/(Ag-Cu-Ti)/(中間材)/相手金属母材の順に重ねて治具で固定し、10<sup>-3</sup>Paの真空雰囲気にて1123Kで60s~3.6ksの条件で接合した。接合体の強度は室温における4点曲げ試験によって評価した。得られた各接合体、FSZ/Cr、FSZ/(Ni/W)/Cr、FSZ/(Ni/W)/Ni、FSZ/(Ni/Kovar)/Cr、FSZ/Ni/Kovarの最高破断強度は、それぞれ120、96、83、112、116MPaであり、実用的な観点から、FSZ/Ni/Kovar系接合体を選定した。この接合体の最適接合条件は、ろう材に3μmTi

箔と100 $\mu\text{m}$ 銀ろう (BAg-8) 箔、0.9mm厚のNi中間材、接合時間420sである。さらに、クロム酸化物蒸気によるセラミックス接合面の改質処理および接合体の周辺研削が接合体の強度を高めるのに有効であることを見出し、これらの処理をFSZ/Ni/Kovar接合体に施した結果、FSZセラミックス自体の強度 (150MPa) に匹敵する強度が得られた。

第3章では、SOFC型燃料電池は高温 (1073~1273 $^{\circ}\text{C}$ ) で作動し、接合部に熱影響が予想されることから、接合体の耐熱・耐酸化性を明らかにした。FSZ/Ni/Kovar接合体を、大気中、温度：473~973K、時間：3.6~518.4ksの条件下で加熱した後、室温での強度変化を調べた結果、耐熱限界は573Kであった。強度が低下した接合体はいずれも接合界面部で破断しており、断面のSEM観察から、本来接合を担っている反応層中のチタン酸化物層がある臨界厚さ (数 $\mu\text{m}$ ) 以上に成長した後に、急激な強度低下が起こることが確認された。一方、このような強度の低下と反応層の成長は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{Kovar}$ 接合体では観察されなかった。従って、FSZセラミックス接合体の強度低下は、セラミックス中を拡散する酸素イオンによるろう材中のチタンの酸化によると結論される。酸素イオンの移動を阻止するFSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 傾斜組成セラミックスを用いて (FSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/Ni/Kovar接合体を作製し、酸化試験した結果、773K ; 360ksの酸化後で100MPa以上、873K ; 360ksの酸化後で50MPa以上の強度を有し、耐酸化性が飛躍的に向上することが確認された。

第4章では、活性金属ろうとの反応によるFSZセラミックスの黒褐色化現象について、動力学的および熱力学的に詳細に検討し、変色したジルコニアの機械的および結晶学的変化について調査した。活性金属ろう (10 $\mu\text{m}$ Ti箔と100 $\mu\text{m}$ 銀ろう箔) を用いて作成したサンドイッチ状の接合体 (FSZ/(Ti, BAg-8, Ti)/FSZ) を、真空雰囲気、温度：1073~1273K、時間：0~14.4ks保持し、セラミックスに形成した変色層の厚さを測定した。その結果、変色層の成長は放物線則に従い、その活性化エネルギーは201KJ/molであった。一方、変色したFSZセラミックスを大気中で加熱処理することによって元の白色に戻るのが観察され、白色層の成長のための活性化エネルギーとして、変色層の成長に対するのとはほぼ等しい、209kJ/molの値が得られたが、速度定数は一桁小さかった。これらの結果から、変色過程およびその逆の変化はいずれもジルコニア中の酸素イオンの拡散支配であり、前者が大きい速度を示すのは変色部の酸素空孔濃度が増大しているためと考えられる。また、変色したジルコニアの4点曲げ強度とビッカース硬さはいずれも低下する傾向にあった。変色は相変化を伴わない現象であることがX線回折より確認された。ジルコニアの変色機構として、酸素欠損に起因する着色中心の形成にあることを提案している。

第5章では、直流電圧の印加によるFSZセラミックスの変色現象について検討し、この現象がジルコニアの伝導機構に与える影響について調査した。真空中、773Kの条件下で、セラミックスの両端に直流電圧30Vを加えることにより、内部の酸素イオンを強制的に移動させた。その結果、変色層はカソード側からアノード側へ進行し、その全体に占める割合が増加するにつれて、セラミックスの電気伝導度は増大した。この際観察されたセラミックスの重量減少量は通電量から求めた酸素量に一致するが、電気伝導度は酸素イオン伝導度の増大のみならず電子伝導の寄与が大きい事を明らかにした。

第6章は本論文の結論であり、各章を総括している。

以上のように、本論文では活性金属ろうによるFSZセラミックスと金属との新しい接合法を提案し、接合時に観察されるセラミックスの変色機構を明らかにすることによって、高強度で耐熱性に優れた接合が可能である事を明らかにしている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 石 川 達 雄  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

## STUDY ON JOINING METALS AND STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS AND COLORATION OF THE CERAMICS

(金属と安定化ジルコニアセラミックスの  
接合及びセラミックスの変色に関する研究)

近年、エネルギー問題に関連して固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の開発に関する研究が盛んに行われている。安定化ジルコニア (FSZ) は高い酸素イオン伝導性を有することから電解質隔膜への応用が期待されているが、電池を構成する際にはセラミックスと金属との接合が必要であり、この接合部には、機械的強度とともに、気密性、耐熱性、耐高温腐食性、に優れた特性が要求される。現在、ジルコニアを多孔性基材表面にプラズマ溶射などを用いて膜状に形成する方法が試みられているが、膜の性質、生産性、大型化などに問題があり、FSZセラミックスを金属に直接接合する技術の開発が望まれている。

本論文は、活性金属ろうによるFSZセラミックスと金属の接合方法を提案し、強固な接合体を得るための最適条件を実験的に検討するとともに、高温環境下で接合部が劣化する現象とその対策法を明らかにした。また、接合時に見られるジルコニアセラミックスの黒褐色化 (変色) 現象について、酸化・還元処理、機械的性質、電気化学的測定、などの研究から変色機構について詳細に解明した結果をまとめたものである。

ジルコニアセラミックスの欠陥構造と伝導機構、機械的性質、さらに、セラミックスと金属の接合に関する既往の研究を総括し、本研究の背景と目的、ならびに本論文の構成について述べている。安定化ジルコニアセラミックスと各種金属材料との接合条件を系統的【FSZ/Cr, FSZ/(Ni/W)/Cr, FSZ/(Ni/W)/Ni, FSZ/(Ni/Kovar)/Cr, FSZ/Ni/Kovar】に検討した結果、ろう材に3 $\mu$ mTi箔と100 $\mu$ m銀ろう (BAg-8) 箔、0.9mm厚のNi中間材、接合時間420s、が最適接合条件であることを明らかにしている。さらに、クロム酸化物蒸気によるセラミックス接合面の改質処理および接合体の周辺研削が接合体の強度を高めるのに有効であることを見出し、これらの処理をFSZ/Ni/Kovar接合体に施した結果、FSZセラミックス自体の強度 (150MPa) に匹敵する強度が得られたことは高く評価される。

SOFC型燃料電池は高温 (1073~1273 $^{\circ}$ C) で作動し、接合部に熱影響が予想されることから、接合体の耐熱・耐酸化性を明らかにすることは工学的にも重要な課題となっている。FSZ/Ni/Kovar接合体を、大気中、温度：473~973K、時間：3.6~518.4ksの条件下で加

熱後、室温での強度変化を調べた結果、耐熱限界は573Kであり、強度は反応層中のチタン酸化物層がある臨界厚さ（数ミクロン）以上に成長した後に、急激な低下することを確認している。この対策法として、FSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>傾斜組成セラミックスを用いて接合体を作製する方法を新しく提案し、773K；360ksの酸化後で100MPa以上、873K；360ksの酸化後でも50MPa以上の強度を有し、耐酸化性が飛躍的に向上することを確認している。これらの成果は実用化への応用研究へと発展している。FSZセラミックス接合体の強度低下は、セラミックス中を拡散する酸素イオンによるろう材中のチタンの酸化によると結論している。

活性金属ろうとの反応によるFSZセラミックスの黒褐色化現象については、動力学的および熱力学的に詳細に検討している。変色層の成長は放物線則に従い、その活性化エネルギーは201kJ/molであり、一方、変色したFSZセラミックスを大気中で加熱処理することによって元の白色に戻るのが観察され、白色層の成長のための活性化エネルギーとして、変色層の成長に対するのとはほぼ等しい、209kJ/molの値が得られたが、速度定数は一桁小さいことを明らかにしている。これらの結果から、変色過程およびその逆の変化はいずれもジルコニア中の酸素イオンの拡散支配であり、前者が大きい速度を示すのは変色部の酸素空孔濃度が増大しているためであると結論している。変色により、4点曲げ強度とビッカース硬さはいずれも低下する傾向にあり、変色は相変化を伴わない現象であることをX線回折より確認している。ジルコニアの変色機構として、酸素欠損に起因する着色中心の形成にあることを提案している。

FSZセラミックスの変色現象は強度や電池性能にも影響を与えることから、直流電圧の印加法を採用して、この現象がジルコニアの伝導機構に与える影響について調査している。変色層はカソード側からアノード側へ進行し、その全体に占める割合が増加するにつれて、セラミックスの電気伝導度は増大し、この際観察されたセラミックスの重量減少量は通電量から求めた酸素量に一致するが、電気伝導度は酸素イオン伝導度の増大のみならず電子伝導の寄与が大きい事を明らかにしている。

これを要するに、著者は、金属とセラミックスの接合について系統的研究を進め、新しい知見と機構を解明したものであり、金属・セラミックス材料工学と複合材料工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。