OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ジルコニアセラミックスの接合並びに表面改質に関する研究
Author(s)	横尾, 一
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3091372
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

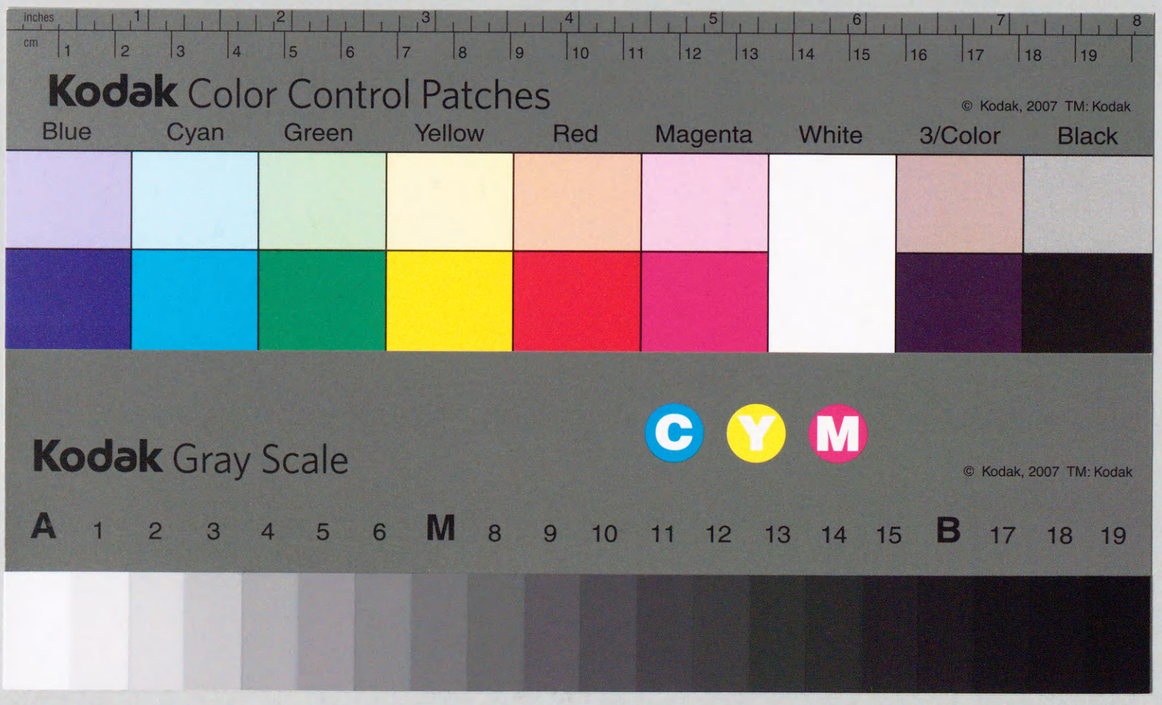
https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

ジルコニアセラミックスの接合
並びに表面改質に関する研究

１９９２年

横尾　一



ジルコニアセラミックスの接合
並びに表面改質に関する研究

１９９２年

横尾　一

目　次

第１章　序論 ……3

1.1　緒言 ……3
1.2　ジルコニアセラミックス ……4
1.3　易焼結性ジルコニア微粉末 ……10
1.4　セラミックスの接合 ……13
1.5　溶射による表面皮膜 ……16
1.6　イオン注入による表面改質 ……17
1.7　本論文の構成 ……18
参考文献 ……20

第２章　ジルコニアと炭素鋼の界面反応 ……21

2.1　緒言 ……21
2.2　実験方法 ……22
2.3　実験結果及び考察 ……25
2.4　結言 ……37
参考文献 ……38

第３章　酸化物ソルダーによるジルコニアの接合 ……39

3.1　緒言 ……39
3.2　実験方法 ……40
3.3　結果と考察 ……44
3.3.1　酸化物ソルダーの結晶性 ……44
3.3.2　接合強度とソルダーの熱膨張係数 ……45
3.3.3　ケイ酸塩系ソルダーによる接合 ……48
3.3.4　接合界面でのソルダーと炭素鋼の反応 ……49
3.3.5　ソルダーとジルコニアとの反応 ……52
3.3.6　ソルダーに添加したイットリアの効果 ……56
3.4　結言 ……57
参考文献 ……58

第４章　ジルコニウム合金を用いたジルコニアの接合 ……59

4.1　緒言 ……59
4.2　実験方法 ……60
4.2.1　実験に用いた材料 ……60
4.2.2　接触角の測定 ……61
4.2.3　接触角の計算 ……64
4.2.3.1　計算手順 ……64
4.2.3.2　非線形最小二乗近似による円の方程式の決定 ……65
4.2.4　ジルコニウム合金によるY-TZPの接合 ……69
4.2.5　Zr-Cu合金によるPSZと炭素鋼の接合 ……70
4.3　実験結果及び考察 ……70
4.3.1　ジルコニウム合金のジルコニアに対する濡れ性 ……70
4.3.2　Zr-Ni合金を用いたジルコニア同士の接合 ……74
4.3.3　Zr-47Cu合金を用いたPSZ同士の接合とその接合機構 ……82
4.3.4　Zr-Cu合金を用いたPSZとSS41炭素鋼の接合 ……87
4.4　結言 ……90
参考文献 ……92

第５章　溶射法及びイオン注入法による材料の表面改質 ……93

5.1　プラズマ溶射によるアルミナ－ジルコニア複合皮膜 ……93
5.1.1　緒言 ……93
5.1.2　実験方法 ……94
5.1.3　結果と考察 ……100
5.1.4　結言 ……111
5.2　窒素イオン注入による部分安定化ジルコニアの表面改質と接合 ……112
5.2.1　緒言 ……112
5.2.2　実験方法 ……114
5.2.3　結果と考察 ……117
5.2.3.1　イオン注入によるジルコニア表面の改質層の評価 ……117
5.2.3.2　イオン注入による濡れ性の変化 ……130
5.2.3.3　Zr-47Cu合金を用いたPSZ同士の接合とその接合機構 ……134
5.2.4　結言 ……138
参考文献 ……140

第６章　総括 ……142

謝辞 ……146

本論文に関連した発表論文 ……147

第１章　序論

1.1　緒言

セラミックスとは広くは陶磁器からセメント・ガラスなど窯業製品一般を指す言葉であるが、狭義にはアドバンストセラミックス（あるいはニューセラミックスまたは、和製英語のファインセラミックス）と呼ばれる精製あるいは合成された原料を使用した一連の金属酸化物・窒化物・炭化物などを指すことが多い[1]。これに対して従来からの粘土などの天然原料を使用したものはトラディショナルセラミックス（あるいはクラシックセラミックス）などと呼ばれている[1]。アドバンストセラミックスの中でも構造用に用いられるものを特にエンジニアリングセラミックスと呼び[1]、近年、窒化珪素・炭化珪素・ジルコニア・ムライト・サイアロンなどのセラミックスが高温環境下や特殊な雰囲気下における重要な材料として注目を集めている。

セラミックスは一般に耐摩耗性・耐熱性・耐食性などの金属にない優れた物性を持ち、過酷な条件下で用いられようとしている。しかしながら、構造材料としては致命的といえるような脆性・信頼性の問題がセラミックスの工業的な応用における障害となっている。そして、その障害を克服することがセラミックスの応用において急務であると思われる。一般に脆性材料の信頼性はその体積が大きくなるにつれ指数関数的に悪くなるといわれているため、必要な部分のみセラミックスを用いてセラミックスの体積を減少させることが信頼性向上のポイントとなる。そのためにセラミックスと金属を接合した複合材料や、材料の組成に傾斜をもたせた傾斜機能材料[2]などが提案されている。

また、高強度・高硬度であるというセラミックスの特徴はそのまま加工が難しいという短所となる。セラミックスの加工には高価なダイヤモンド工具が必須となり、必然的に高コストなものとなる。したがって、コスト低減の意味からも加

工の容易な金属と複合し、セラミックスの加工部分を減少させることには大きな意義がある。

必要な部分のみを目的の物性を持つ材料で置き換える技術には、溶射技術やイオン注入技術があり、近年注目され、研究が進んでいる。溶射技術は材料表面に数十ミクロン～数百ミクロンのオーダーでセラミックス被覆を施すものであり、イオン注入技術は数ナノメートル～数ミクロンのオーダーで材料表面を改質する技術である。

本研究ではセラミックス材料の中でもユニークな強靭化機構をもつジルコニアセラミックスに着目し、ジルコニアを構造材料として応用する場合に必要不可欠な接合技術について論じ、ついでジルコニアに関連して材料表面の改質について溶射法やイオン注入法について検討した。

1.2 ジルコニアセラミックス

ジルコニア（ZrO_2）は融点が約2970Kと、耐熱性に優れるとともにほとんどの溶融金属に濡れないという特性を持つ材料であり、古くから耐火物等に用いられてきたセラミックスである。ジルコニアには単斜晶・正方晶・立方晶の三通りの結晶系が存在し、温度によって次のように可逆的に相転移を生じる[3,4]。

$$\text{単斜晶(monoclinic)} \underset{1173\text{K}}{\overset{1373\text{K}}{\rightleftarrows}} \text{正方晶(tetragonal)} \overset{2643\text{K}}{\Leftrightarrow} \text{立方晶(cubic)}$$

ここで正方晶から単斜晶への相転移には約4.6%の体積膨張を生じ、成形体（焼結体）はその形状を保持することができず、崩壊してしまう。このため、ジルコニア単味では成形体として使用することができない。

また、ジルコニアはZrO_2にCaO、MgO、Y_2O_3、あるいは、希土類酸化物等を固溶させると高温安定相である立方晶を室温まで保持でき、通常はこの安定化ジルコニア(Fully Stabilized Zirconia、以後FSZと略記)と呼ばれる形態で使用されている。 FSZは構成原子の拡散がきわめて遅く、通常の熱サイクルでは単斜晶に転移せず安定である[5]。また、FSZは酸素イオン伝導性を有し[6]、 酸素センサー、酸素ポンプ、燃料電池などの固体電解質として応用されている。このような特徴を持つFSZは耐熱性や耐食性に優れた特性を持つが、構造材料としては他のセラミックスと同様に金属と比べて脆いことや、強度が低いことが最大の欠点であった。

ところが、1975年にGarvieら[7]がZrO_2にCaOを固溶させて、立方晶中に正方晶粒子を分散させて二相組成とした焼結体が破壊強度650MPaを示すことを報告した。この材料は部分安定化ジルコニア（Partially Stabilized Zirconia、以後PSZと略記)と呼ばれ、従来のジルコニアの破壊強度を大幅に上回るとともに、マルテンサイト型相変態を利用するという新しい強靭化機構が導入されたため、これ以降多くの研究がなされた。

この部分安定化ジルコニアの相変態は、金属材料におけるマルテンサイト変態と同様の挙動を示す。すなわち、焼結後の冷却時に正方晶から単斜晶への変態に際しては形と大きさの変化が起こり[8]、体積は増加しようとするが、安定な立方晶が大部分であるため材料としての外形がほとんど変わらないので膨張が抑圧され、その力により双晶化する。一般にこの部分安定化ジルコニアの強靭化機構は次のように考えられている[9,10,11,12]。

①応力誘起変態強化(Stress-induced phase transformation toughening)[13]

クラック先端の応力集中部分(プロセスゾーン)において、準安定相として存

在する正方晶が応力のエネルギーによって単斜晶に相転移して、クラック先端のエネルギーを直接吸収する変態強化作用。

②マイクロクラック強化(Microcrack toughening)[14]

破壊クラックが進行する際に、正方晶から単斜晶に相変態してマイクロクラックが生じ、それが延びることによってエネルギーが吸収されるというマイクロクラック強化作用で、クラックの分岐によるエネルギー吸収を含む。

③クラック迂回強化(Crack deflection toughening)[14]

単斜晶粒子周辺のプロセスゾーンもしくは粒子自身により破壊クラックが曲げられたり、粒界や析出物をクラックが迂回することによってエネルギーが吸収される強化作用。

④表面変態強化(Surface transformation toughening)[15]

表面において、焼成や研削加工によって正方晶から単斜晶への相変態を生じ、その膨張により圧縮応力を与え強化する作用。

定量的な強靭化機構は確立されていないが、経験的に強化効果のもっとも大きいものは応力誘起変態強化作用であると考えられ、正方晶ジルコニアをいかに大量に[16]かつ均一に分布させるかが重要となり、それらを実現するためのプロセシングが大きな問題となる。Claussen[17]はPSZの微細構造について整理しており、これを大きく分類して示すと次の二つのタイプになる。

(Ⅰ)部分安定化ジルコニア(PSZ)

ZrO_2にCaO、MgO、Y_2O_3 などの安定化剤を加えて立方晶安定温度(1900～2200K)で焼成し、それを1600～1800Kで時効処理して得られる。組織的には10～100μmの大きな立方晶粒子内に0.1～0.5μmの紡錘状の正方晶粒子が析出した構造を有しており、報告されている強度の最大は約800MPaである。立方晶の粒子径や単斜晶の有無等によって特性が変化し、1～5μmの単斜晶を析出したMgO添加部分安定化ジルコニア(MgO doped partially stabilized zirconia、Mg-PSZと略す)は強度は弱いが耐熱衝撃性に優れるといわれている。

(Ⅱ)正方晶ジルコニア多結晶体

(Tetragonal zirconia Polycrystals、以後TZPと略記)

約0.1～1μmの正方晶微粒子のみで構成されているジルコニアで、安定化剤としてY_2O_3を1.5～3.5mol%含む易焼結性ジルコニア原料粉末を1600～1800Kで焼結して得られる。すべて応力誘起変態可能な正方晶粒子で構成されていることや結晶粒子径が小さいことにより高強度を示し、従来からの報告では最大約1600MPaが示されている。

このようなPSZやTZPの微細構造を設計するためにはZrO_2と安定化剤の相平衡状態図が必要となる。しかし、安定化剤を固溶させると正方晶の存在域が低温側に拡大することは明らかになっているが、低温での陽イオンの拡散がきわめて遅く平衡が達成され難いため、完全な状態図が確立されていないのが現状[18]である。ZrO_2-Y_2O_3系ではTZPの中心になるもので多くの状態図が報告されている[19,20,21,22]。その一例をFig.1.1に示す[23]。この系はMgO-ZrO_2系、CaO-ZrO_2系と比較して立方晶単一相領域が広く、かつ低温まで安定して存在する特徴を持っている。

これはY_2O_3の結晶構造が蛍石型構造と類似していることや、Y^{3+}のイオン半径がZr^{4+}に近いからである。

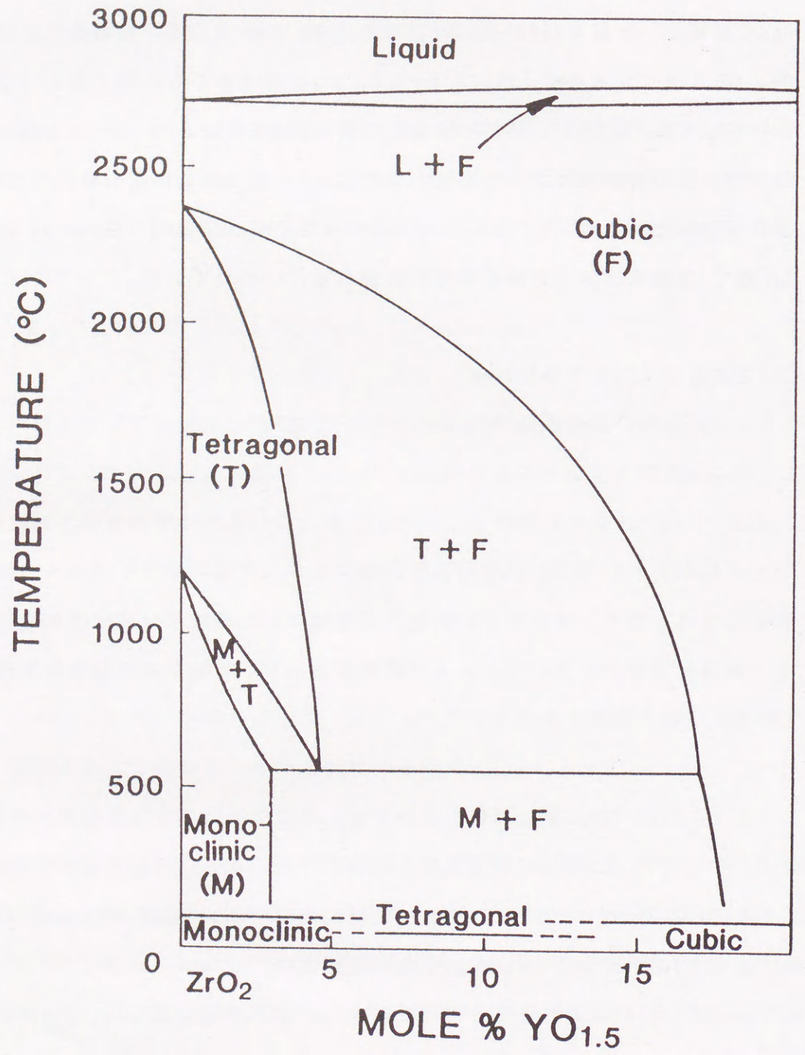


Fig.1.1 Y_2O_3-ZrO_2 phase diagram[23].

構造材料用の高強度・高靭性ジルコニアとしては、Y_2O_3を固溶したTZP（Y_2O_3 doped tetragonal zirconia polycrystals、以後Y-TZPと略記）が現在最も優れた物性を示している。

ジルコニアセラミックスの特徴を他のセラミックスと比較してTable 1.1[24]に示す。

Table 1.1 Characteristics of typical structural ceramics[24].

		Si_3N_4	SiC	Al_2O_3	ZrO_2
Density	gcm^{-3}	3.21	3.15	3.98	6.05
Thermal expantion coefficient	$10^{-6}K^{-1}$	3.4	4.8	8.6	9.2
Thermal conductivity	$J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$	0.21	0.92	0.21	0.02
Elastic modulus	GPa	270	400	390	210
Bending strength	MPa	830	340	340	1200
Vickers hardness	GPa	18	27	19	12
Fracture toughness	$MPam^{1/2}$	7	5	4	9
Thermal shock resistance	K	800	300	200	360

ジルコニア(Y-TZP)はアルミナ、窒化珪素、炭化珪素と比較して、

(1)高靭性である。

(2)高強度である。

(3)弾性率が低い(鋼に近い)。

(4)熱膨張率が大きい(鋼に近い)。

(5)熱伝導率が低い。

(6)耐食性に優れる。

などの特徴を持ち、今後ダイス、光ファイバーコネクタ用フェルール、粉砕メディア、カッター、冶工具などの用途開発が期待されている。

1.3 易焼結性ジルコニア微粉末

ジルコニアの強靭化については正方晶をいかに室温で大量に残存させるかが焦点となる。ジルコニアの正方晶粒子には室温において単斜晶への相転移する粒子径(臨界粒子径)が存在し、粒子径を臨界粒子径以下にすれば正方晶粒子のみで構成されるY-TZPが得られる[25,26]。一般にこの臨界粒子径は1μm以下であると報告されており[26]、このため、Y-TZP用の原料粉末にはZrO_2とY_2O_3が微視的に均一であることが要求され、従来のようにZrO_2粉末にY_2O_3粉末を混合粉砕する方法では作製することが不可能に近い。高純度かつ均質な微粉末の得られる方法に液相合成法があり、中和共沈法や加水分解法が開発されている[27]。この節では本論文を通じて用いたY-TZPの原料粉末の作製プロセスについて簡単にふれる。本プロセスは加藤によって報告された加水分解法[28,29]に改良を加えた方法である。

出発原料として試薬特級オキシ塩化ジルコニウム（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 99%）と試薬特級塩化イットリウム（$YCl_3 \cdot 6H_2O$ 99.9%）を用いた。Fig.1.2に合成方法のプロセスを示す。

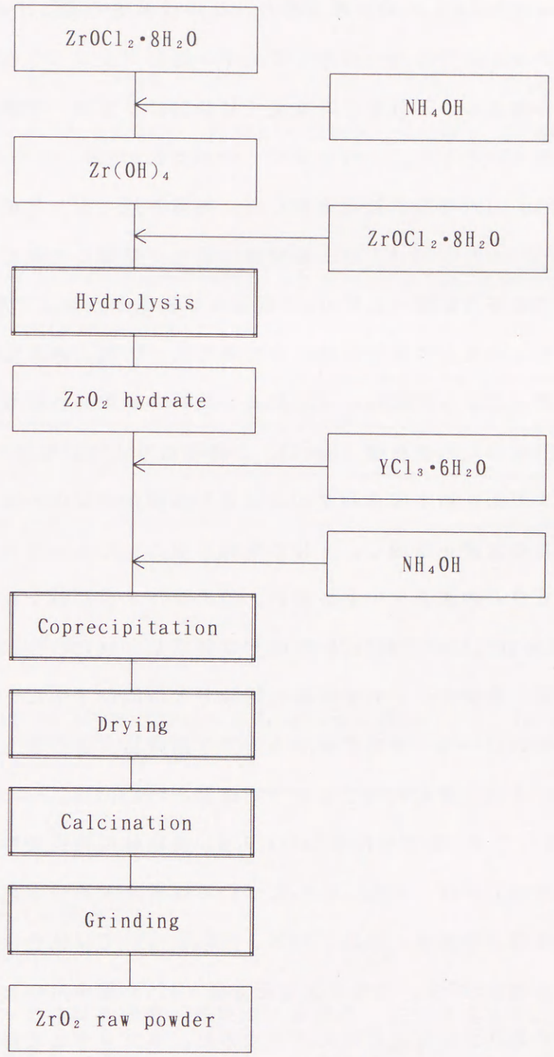


Fig.1.2 Synthesis processes for zirconia raw powders.

オキシ塩化ジルコニウムを水に溶解し、この水溶液にアンモニア水を加えて水酸化ジルコニウム（$Zr(OH)_4$）の沈澱を作り、この沈澱をろ過し十分に水洗した。得られた水酸化ジルコニウム1molに対してオキシ塩化ジルコニウムを3/7molの割合で攪拌しながら添加し、これに水を加えて最終的にジルコニア換算で1mol/ℓの濃度を持ったスラリーとした。このスラリーのpHは約2であった。このスラリーを常圧、沸点で432ks（120時間）加熱熟成した。加熱熟成により生成した水和ジルコニア（$ZrO_2 \cdot nH_2O$:n=0.7～0.8）は、塩酸酸性溶液に懸濁した微粒子となっていた。水和ジルコニア粒子は0.06～0.07μmの微細な単斜晶ジルコニア粒子となっており、イットリウム塩との混合や共沈の時にきわめて均一に混合され易い。

次に、加熱熟成により生成した水和ジルコニアが懸濁した溶液に、塩化イットリウム溶液を所定のY_2O_3含有量（3mol%）が得られるように加えて混合後、攪拌しながらアンモニア水を加えて水和ジルコニアと水酸化イットリウム（$Y(OH)_3$）を共沈させた。この沈澱をろ過し、十分に乾燥することによって水和ジルコニアと水酸化イットリウムの混合ケーキを得た。このケーキを373Kで乾燥後、電気炉で昇温速度を$8.3\times10^{-2}KS^{-1}$（300K/Hr）として昇温し、1073、1223Kの２水準の温度で3.6ks（1時間）仮焼し、これを解砕、粉砕してZrO_2粒子中にY_2O_3が3mol%固溶した粉末比表面積20、30m^2g^{-1}を有するジルコニア原料粉末を作製した。

本プロセスによって得られたイットリアを3mol%固溶したジルコニア原料粉末の化学成分をTable 1.2、粉末特性をTable 1.3、焼結体の物性をTable 1.4に示す。ここで化学成分の分析は　ZrO_2、Y_2O_3については蛍光Ｘ線分析法、Al_2O_3、Fe_2O_3、Na_2Oについては原子吸光法、SiO_2、TiO_2、HfO_2については比色法で測定した。また、粉末比表面積はBET法、結晶子径は正方晶（111）面を用いたＸ線回折法、平均粒径はレーザ散乱式粒度分析法により求めた。本プロセスで得られた原料粉末は微細な結晶子径（22～16nm）を有する結晶粒子で構成されており、低い温度で焼結することが可能である。

Table 1.2 Chemical analysis of zirconia raw powders (%).

ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	ig.loss
93.2	5.30	0.86	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.50

Table 1.3 Characteristics of zirconia raw powders.

Notation for the powders	20m^2g^{-1}	30m^2g^{-1}
Specific surface area (m^2g^{-1})	19.8	30.1
Crystallite size (nm)	22	16
Mean particle size (μm)	1.3	1.0

Table 1.4 Mechanical properties of sintered zirconia.

Bending Strength (MPa)	Fracture Toughness ($MNm^{-3/2}$)	Hardness (GPa)
1000	8	13.0

1.4　セラミックスの接合

一般にセラミックスは高強度・高硬度・耐熱性・耐食性をもち、過酷な環境下における構造材料として期待されている。しかしながら、セラミックスが脆性材料であるという欠点は材料の信頼性という点において大きく期待に反する結果となっている。脆性材料の信頼性は統計的な量として定義され[30]、一般にはワイ

ブル確率分布関数が用いられ、その信頼性は体積が大きくなるにつれ指数関数的に悪化する。また、高硬度ゆえに加工性が低いという欠点をも併せ持ち、ダイヤモンドツールによる加工を余儀なくされ、高コスト化の原因となっている。さらに、大型部材を精度よく製作することが困難なことから、小型部品を組み合わせて大型部材に仕上げることが必要となる。これらの欠点を補い、さらにセラミクスの利用を促進する技術としてセラミックス同士あるいはセラミックスと金属との接合技術が不可欠であると考えられ、多くの研究がなされてきた。

セラミックスの接合に関する研究は、古くからほうろうや真空管の分野においてなされてきた。特に真空管の封着技術としてのテレフンケン法（高融点金属法あるいはモリブデンマンガン法とも呼ばれる）は第２次世界大戦で用いられたアルミナ製の真空管の製造において重要な技術となった。近年においては、構造用のセラミックスの接合に関して多くの研究がなされている。セラミックスの接合法のうち、最も簡易な方法は嵌合（はめ合い）法や有機系接着剤を用いる方法である。これらは最も広く用いられている方法であるが、前者は原理的に高温においても高強度の部材の製作を可能とするが、設計が複雑となることや、セラミックスの精密加工が必要となり、さらに鋭角の凹凸部ができることなどが問題となる。後者は最も簡単な方法であるが、強度や耐熱性などの点で問題がある。したがって、工業的応用を考えた研究の対象となる接合の分野は高強度で耐熱性の要求される部分に用い得る方法で、近年よく研究されているのはいわゆるろう付けを用いる分野である。ろう付けは古くから溶接の分野で実用化された技術であり、1300年前の飛鳥時代の導水用銅管が銀ろうにより接合されていた事実がある[31]。セラミックスの接合の場合、チタンを含んだろう材を用いる活性金属法が主流となっている。この他セラミックスの接合には種々の方法が研究されているが、これらを系統的に分類[32]してみるとTable 1.5のようになる。このうち、本論文で検討した接合法は固相－固相系の圧着法（固相接合法）、固相－液相系の酸化物ソルダー法と金属ソルダー法のうちの活性金属法である。

Table 1.5 Methods for bonding of ceramics to metals/ceramics[32].

固相-気相系	蒸着法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	イオンプレーティング法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	スパッタ法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	ＣＶＤ法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
固相-液相系	めっき法	セラミックス－金属
	有機接着剤法	セラミックス－有機材料
	(1)エポキシ系接着剤	セラミックス－金属
	(2)酢酸ビニル系接着剤	セラミックス－セラミックス
	(3)その他	
	無機接着剤法	セラミックス－金属
	(1)ケイ酸アルカリ系接着剤	セラミックス－セラミックス
	(2)リン酸塩系接着剤	
	(3)その他	
	酸化物ソルダー法	セラミックス－金属
	(1)非結晶性ソルダー	セラミックス－セラミックス
	(2)結晶性ソルダー	
	金属ソルダー法	セラミックス－金属
	(1)インジウムおよびインジウム合金	セラミックス－セラミックス
	(2)アルミニウム	
	(3)Pb-Sn-Zn-Sb系合金	
	(4)Ti-Ni, Ti-Cu, Zr-Niなど;活性金属法	
	(5)TiH_2-Ni, TiH_2-Cu, ZrH_2-Niなど;水素化合物法	
	高融点金属法(別名テレフンケン法)	セラミックス－金属
	(1)Mo-Mn法	セラミックス－セラミックス
	(2)Mo法	
	(3)その他	
	硫化銅と炭酸銀を使用する方法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	還元法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	直接接触させ接合する方法	セラミックス－金属
	(1)加熱炉およびバーナ加熱などにより接合する方法	セラミックス－セラミックス
	(2)溶射	
固相－固相	直流電圧印加法	セラミックス－金属
	圧着法	セラミックス－金属
		セラミックス－セラミックス
	高温加熱法	セラミックス－金属
	(1)粉末成形後接触させ焼結・接合する方法	セラミックス－セラミックス
	(2)直接接触させ接合する方法	

1.5　溶射による表面皮膜

耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れたセラミックスを金属と複合し、高性能化をはかる方法には接合の他に表面コーティング法としての溶射法がある。溶射法は、高温・高速のガス流中に粉末材料を供給して溶融、飛行させ、各種材料表面に積層する成膜技術であり、金属材料の表面コーティング法として古くから工業的に実用化されてきた。近年、高効率化が要望されているガスタービン、ディーゼルエンジンなどの熱機関における高温部材の耐熱性、断熱性の向上などを目的としたセラミックス皮膜が期待されており[33]、溶射法はそのための有力な技術として注目されている。

セラミックス溶射法としては溶棒式ガスフレーム、粉末式ガスフレーム、爆発、プラズマなどがあり、特に後二者の開発により、セラミックス溶射は飛躍的に進歩した。現在は一部を除いてプラズマ溶射が主流を占めている。

プラズマ溶射皮膜はプラズマジェットにより高度に溶融され、かつ、加速された溶射粒子が基板表面に衝突して付着し、さらに後続する粒子の積層により形成される。溶射粒子はこのとき円盤状又はそれに近い偏平状に変形した状態で積層されていく。

プラズマ溶射皮膜の基板への密着のメカニズムはまだ十分に解明されていないが、主として三形態があるといわれている。

(Ⅰ)機械的接合

アンカー効果または投錨効果ともいわれ、粗面化された基板表面の凹凸にそって付着することによる接合。金属基板へのセラミックス溶射に多くみられる。

(Ⅱ)化学的接合

皮膜と基板の界面で化学反応、拡散などの反応層を介しての接合。金属基板

への金属溶射に多くみられる。

(Ⅲ)物理的接合

プラズマ溶射の場合、溶射粒子は高速で基板表面に衝突することからその界面ではファンデルワールス力も皮膜の密着性に寄与しているといわれる。

本論文においては、溶射による表面改質の基礎データを得ることを目的とし、プラズマ溶射によって金属基板にアルミナ、ジルコニア、アルミナ−ジルコニア複合セラミックスを溶射して、表面の結晶構造、基板との接合機構や輻射特性の基本物性について検討した。

1.6　イオン注入による表面改質

イオン化した粒子を真空中で静電加速して固体基板に照射するイオンビーム技術は、今日までに急速に進歩し、その中でもイオン注入法は半導体への不純物導入技術として発展してきた。初期には注入量が10^{13}ions/cm^{2}程度と比較的低濃度であったが、注入装置の高性能化にともない10^{18}ions/cm^{2}以上にも及ぶ高濃度注入が可能になり、その結果イオン注入法は材料表面における新しい化合物形成方法として注目されるようになってきた[34]。イオン注入法は目的とする粒子をイオン化し、10^{-14}〜10^{-12}J（数10keV〜数MeV)の電圧で静電加速して固体表面に強制的に照射する方法である。そのため、熱力学的平衡の如何にかかわらず様々な元素を高純度に正確に制御しながら物質中に添加可能なこと、加速電圧の調整により深さ方向の制御ができること、またイオンの直進性が高いために必要箇所のみの改質ができること、ビームの走査による面均一性の良いこと、そして低温での処理が可能なことが特徴として挙げられる。また、これらの技術の発展にとも

ない、PVD（Physical Vapor Deposition）とイオン注入を組み合わせた方法なども考案され実用化しつつある[35]。さらに、イオン注入の注入コストは窒素注入の場合、10～30円/cm²と試算[34]され、工業化した場合の採算が十分に計算できるようになった。したがって、イオン注入法は今後の材料開発にとって重要な材料表面改質の一方法となると思われる。

1.7　本論文の構成

本論文では、第１章で序論として、本研究の意義、ジルコニアセラミックスの基本的な物性並びに本論文を通じて用いたジルコニア原料粉末の製造方法にふれた。また、セラミックスの接合について、研究の背景と、種々の接合方法について述べた。さらに、溶射法やイオン注入法による材料表面の改質について述べた。

第２章では、ジルコニアと炭素鋼の直接固相接合を取り扱った。さらにその界面反応について各種の分光学的方法を用いて解析した。

第３章においては、酸化物ソルダーを用いたジルコニアの接合について述べた。酸化物ソルダーを用いた接合法は、ＨＩＰやホットプレスを用いる固相接合法や雰囲気の調整の必要のある他の方法に比べて安価な方法であり、工業的に有望な方法である。

第４章では、セラミックスの接合に近年最も良く用いられている活性金属法について検討を行った。チタンを用いる活性金属法ではセラミックスとチタン合金の界面にチタンの濃化がおこる[36]ことが知られており、酸化物セラミックスの場合は酸化チタン、窒化物セラミックスの場合は窒化チタンが生成するといわれている。また、ジルコニアにチタン含有ろう材を用いた場合、界面には酸化チタンが生成する[37]ことが報告されている。ジルコニアにジルコニウム含有ろう材を用いた場合、その界面には酸化ジルコニウム（ジルコニア）が生成するのは容易に想像でき、このことは界面の親和性の点からより望ましいと考えられるため、ジルコニウムの合金を用いた活性金属法についてその界面での反応について考察した。

第５章においては、材料の表面を何らかの方法で改質し、物性を向上させることを試みた。まず、溶射法を用いて金属材料の表面にジルコニア系セラミックスをコーティングし、表面の結晶構造、基板との接合機構や輻射特性の基本物性について検討した。つぎに、イオン注入法を用いて材料表面の改質について考察した。ジルコニアに窒素イオンを注入し、その濡れ性の向上をはかり、活性金属ろう材による接合性について論じた。

最後に、第６章ではこれらの総括を行った。

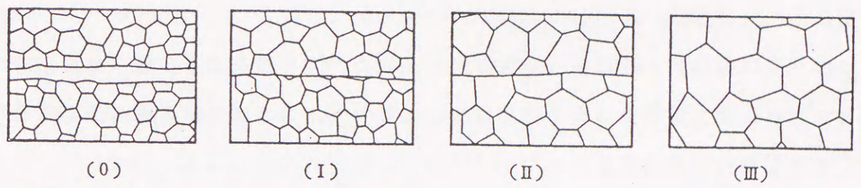
参考文献

[1] 宗宮重行編:"アドバンストセラミックス", 講談社サイエンティフィク (1984), 1.
[2] 川崎亮、渡辺龍三:日本金属学会誌, **51**(1987), 525.
[3] 佐多敏之、北澤宏一:セラミックス, **15**(1980), 55.
[4] E. C. Subbarao, H. S. Mait and K. K. Srivastava: Phys. Stat. Sol., (a)**21**(1974), 9.
[5] 佐多敏之、北澤宏一:セラミックス, **15**(1980), 55.
[6] K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **140**(1957), 379.
[7] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe: Nature, **258**(1975), 703.
[8] D. L. Porter and A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **62**(1979), 298.
[9] N. Claussen: Mater. Sci. Eng., **71**(1985), 23.
[10] R. Kamo: Proc. 1st Intnl. Sympo. on Ceramic Components for Engine, Edited by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Sci., Pub., (1984), 59.
[11] 堂山昌男、山本良一編:"材料テクノロジー11, 構造材料(1)金属系", 東京大学出版会 (1985), 13 and 69.
[12] 吉村晶弘、宗宮重行:セラミックス, **21**(1986), 126.
[13] A. G. Evans and A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **63**(1980), 241.
[14] N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst: Am. Ceram. Soc. Bull., **56**(1977), 559.
[15] M. V. Swain: J. Mater. Sci., **15**(1980), 1577.
[16] 川波利夫他:粉体粉末冶金協会講演概要集, 昭和５６年度春季大会(1981).
[17] N. Claussen: Advances in Ceramics, **12**(1984), 193, Am. Ceram. Soc., Ohio.
[18] 安藤健、大石行理:セラミックス, **17**(1982), 412.
[19] H. G. Scott: J. Mater. Sci., **12**(1977), 311.
[20] V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray: J. Am. Ceram. Soc., **61**(1978), 17.
[21] V. S. Stubican and J. R. Hellmann: Advances in Ceramics, **3**(1981), 25, Am. Ceram. Soc., Ohio.
[22] C. Pascual and P. Duran: J. Am. Ceram. Soc., 66(1983), **22**.
[23] H. G. Scott: J. Mater. Sci., **10**(1975), 1527.
[24] 米屋勝利、一ノ瀬昇:"構造用ファインセラミックス", 日本ファインセラミックス協会 (1987), 30.
[25] R. H. Hannink, K. A. Johnstone, R. T. Pascoe and R. C. Garvie: Advances in Ceramics, **3**(1981), 116, Am. Ceram. Soc., Ohio.
[26] F. F. Lange: J. Mater. Sci., **17**(1982), 225.
[27] 月館隆明、津久間孝次:セラミックス, **17**(1982), 816.
[28] 加藤悦朗:特開昭59-39727.
[29] 村瀬嘉夫、西川文茂、大門啓志、加藤悦朗:窯業協会誌, **92**(1984), 18.
[30] 平尾純雄:溶接技術, **5**(1987), 57.
[31] 川勝一郎:金属, **5**(1986), 2.
[32] 高塩治男:表面科学, **4**(1983), 2.
[33] L. Kvernes, E. Lugscheider and J. Fairbanks: Advanced Materials Research and Developments for Transports - Ceramic Coatings for Heat Engines, ed. by L. Kvernes and W. J. G. Banks, MRS (1985).
[34] 岩木正哉:応用物理, **53**(1984), 700.
[35] Y. Andoh, Y. Suzuki, K. Matuda, M. Satou and F. Fujimoto: Nucl. Inst. & Methods, **B6**(1985), 111.
[36] 田中俊一郎:"金属とセラミックスの接合", 岩本信也、宗宮重行編, 内田老鶴圃 (1990), 191.
[37] D. Imeson, J. N. Grant and M. C. Witt: Inst. Phys. Conf. Ser., **98**(1990), 171.

第２章　ジルコニアと炭素鋼の界面反応

2.1　緒言

固相接合法は拡散接合法とも称されるが、接合対に対して高温下で圧力を印加することにより、金属表面の酸化物層を破壊してフレッシュな金属面を露出させ、拡散や反応を促進させて接合する方法である。従来から金属溶接の分野で、同種材料の接合のみならず異種材料の接合がこの方法で行われてきた。また、金属に塑性変形を起こさせ、熱応力の緩和を行おうとする場合もある。固相接合には簡単な圧力の印加装置やホットプレス・ＨＩＰなどが用いられている。固相接合において一般に印加される圧力は、100kPaから15MPa程度である。また、ホットプレスの場合で50MPa、ＨＩＰ法で最高200MPaである[1]。その接合過程はFig. 2.1に示すように大きく三段階に分けられる[2]。



(０)接触前、(Ⅰ)接合面の部分的接触と接触部の変形、(Ⅱ)接触部の接合とボイドの収縮、(Ⅲ)ボイドの消滅と粒界移動

Fig. 2.1 Typical process of diffusion bonding[2].

固相接合法のセラミックス同士の接合への応用としてアルミナ同士の接合[3]が行われている。また、セラミックスと金属の接合例では同じくアルミナとニオ

ブとの接合[4,5,6]が報告され、その接合界面での反応機構が議論された。

炭素鋼はもっとも広く用いられており、しかももっともコストの低い金属のひとつである。したがって、必要な部分にのみセラミックスを用い、他の部分を炭素鋼で構成することは、低コストで構造部材を製作するひとつの方法となり、工業的に有益である。炭素鋼とジルコニアの組み合わせでは、たとえばカッターにおいて刃先部分のみをジルコニアで製作し、基材部分を炭素鋼で構成することが考えられる。

また、固相接合法で異種材料の接合を行う場合、両者の熱膨張係数が問題となる。熱膨張係数の差が大きいと、高温で接合を行い、常温まで冷却する過程において残留熱応力が接合強度あるいは母材強度を上回る場合に接合体の破断を生じる。前述のアルミナとニオブの場合は両者の熱膨張係数がほぼ一致した組み合わせであるといえる（約$8\times10^{-6}K^{-1}$）。ジルコニアの熱膨張係数（約$10\times10^{-6}K^{-1}$）と炭素鋼（約$12\times10^{-6}K^{-1}$）のそれにはあまり大きな差はない。したがって、この組み合わせにおいては熱応力を緩和する工夫をする事なく両者を接合できる可能性がある。ところが、今までに炭素鋼とジルコニアとを何らかのインサート金属無しに直接強固に接合した例は報告されていない。

本章では固相接合法によって炭素鋼をジルコニアと接合することを試みた。また、種々の分光学的手法を用いて固相反応後のジルコニアと炭素鋼の界面におけるの化学種の状態分析を行った。

2.2 実験方法

実験に使用したジルコニアは、第１章に述べた方法によって作製した 3mol%のイットリアを固溶させた易焼結性ジルコニア微粉末（比表面積$20m^2g^{-1}$）を39MPaで予備成形し、ゴムシールに封入して98MPaでCIP成形後、 1773Kで焼成したものである。また、接合する相手材の炭素鋼としてSM51を用いた。実験に供したジルコニア板は、9mm×9mm×3mmの平板状に切り出し、両面を325番のダイヤモンドホイールで研削仕上げした。 炭素鋼は同じく9mm×9mm×4mmの平板状にカットし、片面を1500番のエメリー紙にて研磨仕上げした。研削及び研磨後の試料はアセトン中で超音波洗浄を行った。試料を十分に乾燥させたあと、１枚のジルコニア板を２枚の炭素鋼板の間に研磨した面で挟んで、 1×10^{-2}～1×10^{-3}Paの真空中、1273Kで3.6ks（1時間）加熱し、固相接合を試みた。尚、試料には接合時に約100kPaの荷重をかけた。実験装置の概略をFig.2.2に示す。 ジルコニアと炭素鋼の間の反応層の状態分析をＳＥＭ（Scanning electron microscope、走査型電子顕微鏡）、ＥＤＸ（Energy dispersed X-ray analysis、エネルギー分散型Ｘ線分析装置）、Ｘ線回折、ＳＩＭＳ（Secondary ion mass spectroscopy、二次イオン質量分析装置）、ＥＳＲ（Electron spin resonanse、電子スピン共鳴装置）、ＸＰＳ（X-ray photoelectron spectroscopy、Ｘ線光電子分光装置）を用いて行った。

ＳＥＭは日立製作所製HSM-2B型ＳＥＭを用いて20kV×100μAの条件で観察を行った。なお、試料表面には導電性物質の蒸着操作は施さなかった。

ジルコニア表面の結晶相の同定には薄膜Ｘ線回折装置（リガク製TFD System / CuKα線、50kV×200mA）を用い、入射角2度にて回折パターンを測定した。 薄膜Ｘ線回折法の概略をFig.2.3に示す。 この装置では、回転対陰極を用いたＸ線発生装置から、小さな入射角でもってＸ線を試料表面に入射させ、Ｘ線の侵入深さを極力浅くすることにより表面分析を可能としている。測定に際しては、Ｘ線入射角と試料を固定し、検出器のみが試料を中心に走査させる方法となっている。

ジルコニア中の鉄はAr^+イオンビームを用いたイオンマイクロアナライザ （ＳＩＭＳ：日立製IMA-SS型／加速電圧10kV、真空度1×10^{-4}Pa以下）によって検出した。

ＥＳＲスペクトルはXバンド法によってE-109型装置（バリアン製）を用いて測定した。用いた磁場は1T（テスラ）で、変調周波数と磁場はそれぞれ100kHzと1mTであった。

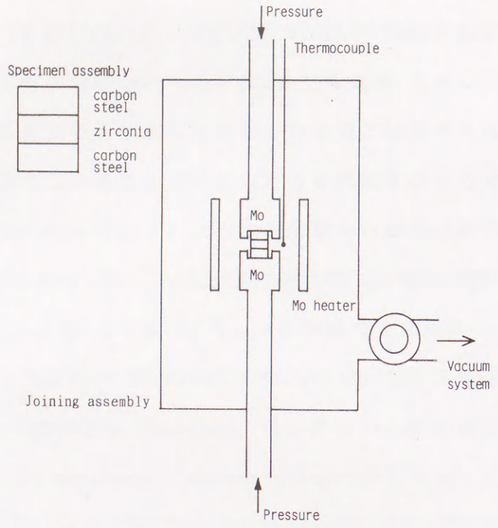


Fig. 2. 2 Experimental apparatus for joining zirconia to carbon steel.

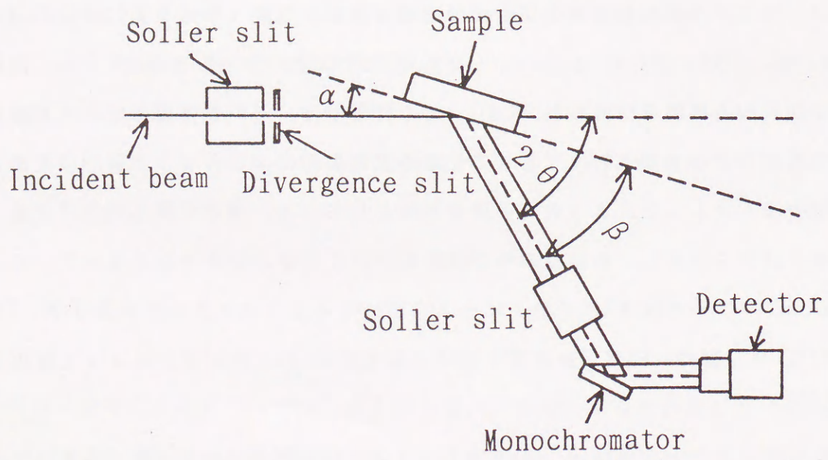


Fig. 2. 3 Schematic illustration of thin film X-ray diffractometer.

ジルコニア表面のＸＰＳスペクトルは1×10^{-7}Pa以下の高真空中で ESCA Lab-5型装置（VGサイエンティフィック製）を用いて測定した。 また、試料表面はAr^{+}イオンビームでスパッタした。スパッタリングレートは約$1.7\times10^{-2}nms^{-1}$であった。帯電効果はC_{1s}のピーク位置（284.6eV）を標準として補正した。

2.3 実験結果及び考察

実験の結果、非常に弱い接合体しか得られず、強度試験をするまでもなく弱い力で破断した。したがって、本章の条件ではジルコニアと炭素鋼の直接の接合体は得られないことがわかった。固相接合法においてジルコニアと炭素鋼の強固な接合体を得るためには温度条件や加圧条件などを再検討し、場合によってはＨＩＰなどの方法を用いる必要があると考えられる。ジルコニアと炭素鋼の界面の反応層のＳＥＭ像をFig. 2. 4に示す。

約15μmの黒い層が界面近傍のジルコニア側に観察された。 この部分からはＥＤＸのスポット分析によってジルコニウムと鉄が検出された。 また、Fig. 2. 4に示すように鉄のピーク強度は非常に小さかった。ジルコニアの黒い部分から検出された微量の鉄は炭素鋼からジルコニア中に鉄が拡散したことを示唆している。ＥＤＸでの線分析の構成元素プロファイルの急な変化（検出精度を考慮しなければならないが）は、ジルコニアと炭素鋼の間にほとんど反応層がないか、あっても非常に薄い反応層しか生成されていないことを示している。界面近傍のジルコニア中の黒い領域は、非化学量論的なジルコニアのような黒化ジルコニアが示唆されるが、鉄の固溶体が原因となるＳＥＭ観察における導電効果も考えられる。

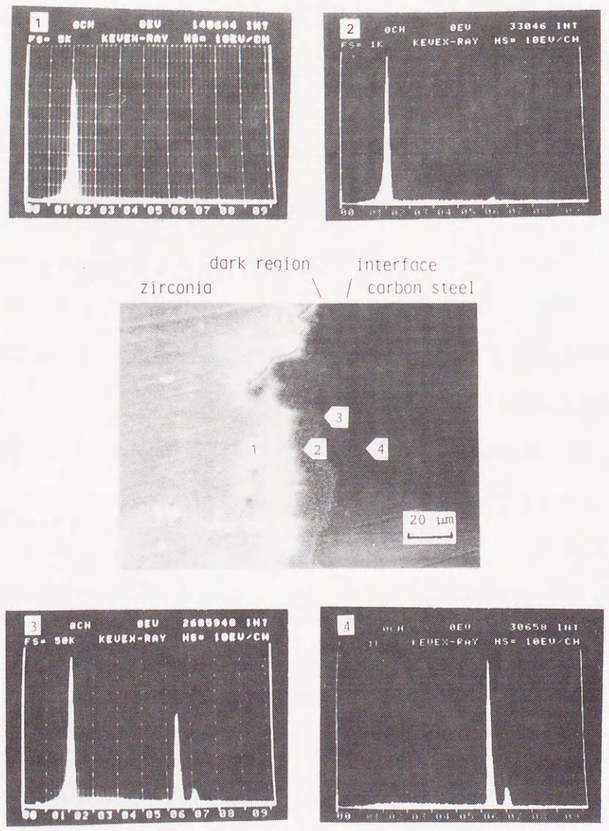


Fig. 2.4 Scanning electron micrograph and EDX results obtained from zirconia/carbon steel joint.

接合体の破断面のジルコニア側の薄膜X線回折パターンをFig.2.5に示す。 正方晶ジルコニア（t-ZrO_2）とマグネタイト（Fe_3O_4）が同定された。また、JCPDSのデータ（ No.19-629）のマグネタイトのピークのうち、いくつかは観察されなかった。さらに、ピーク強度もJCPDSのデータと一致しないものがあった。 この原因として、マグネタイト層の配向が考えられる。

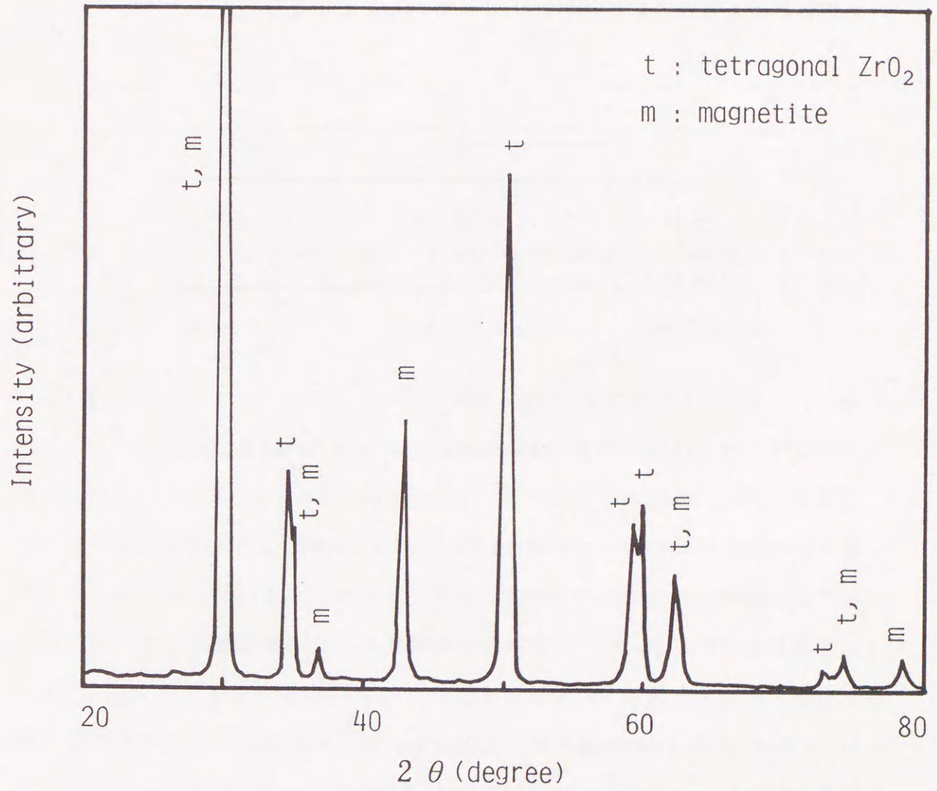


Fig. 2.5 TFXD pattern obtained from fracture surface of zirconia side of zirconia/caebon steel joint.

Fig.2.6に考えられる界面の状態の模式図を示す。 ジルコニアの反応面に薄膜X線回折法によって正方晶ジルコニアとマグネタイト相が検出されたことは、マグネタイト相がジルコニアと炭素鋼の界面に生成したものの、マグネタイト相と炭素鋼（またはウスタイト相）の界面の強度が弱かったことを示唆する。薄膜X線回折法でジルコニア側の表面層を分析する限りでは、鉄の固溶体の生成やジルコニアの炭素鋼との反応によるマグネタイト相の生成が、ジルコニアの正方晶から単斜晶への相転移は引き起こさないことがわかった。この結果はイットリウムのマグネタイト相への拡散が起こっていないことを示唆している。

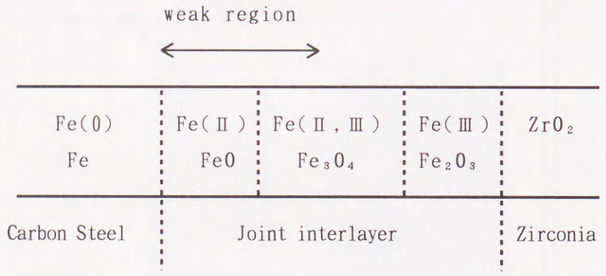


Fig.2.6 Schematic representation of the joint interface.

接合体の破断面のジルコニア側を6.0×10^{3}S（100分）スパッタした後の鉄、イットリウム、ジルコニウムの２次イオン質量スペクトルをFig.2.7に示す。 ジルコニウムとイットリウムのピーク強度と比較すると鉄の量は非常に少ない。また、イットリウムとジルコニウムの分子イオンのピーク（YO^{+}・ZrO^{+}）も観察された。これらの元素のスパッタ収量の違いを考慮にいれても、鉄のピークの強度はイットリウムやジルコニウムのピーク強度に比べて非常に小さいため、鉄の拡散量は非常に少ないものと思われ、他の分析結果と一致した。

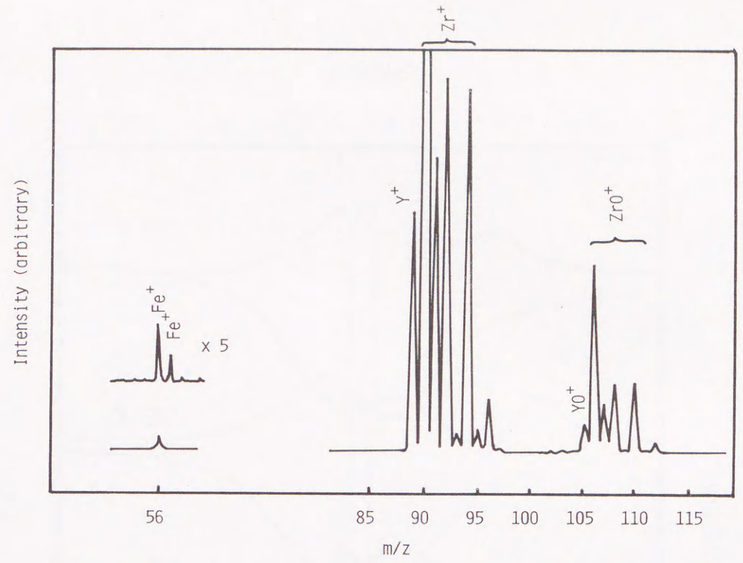


Fig.2.7 Secondary ion mass spectrum obtained from the fracture surface of zirconia side of zirconia/carbon steel joint after sputtering for 100 min.

破断したジルコニアのＥＳＲスペクトルをFig.2.8とFig.2.9に示す。 320mT付近にブロードな吸収とシャープな吸収が重なって観察された。シャープな吸収の強度は小さく、そのg値は約2.06であった。 スペクトルは磁場の方向に依存し、試料の反応面を磁場と平行においたときに160mT付近に別の吸収が現れた。 さらに、測定温度を順次低下させた場合に、また別の鋭い吸収ピークが現れはじめ、123Kにおいては明確に観察された。 その鋭い吸収ピークはg=1.944に観察され、室温でのg=2.06の小さくて鋭い吸収ピークとは明らかに区別できた。これまでに、Fe^{3+},Zr^{3+},Y^{2+}イオンはそれぞれＥＳＲ吸収を示すことが報告されている[7,8,9]が、Fe^{3+}イオンに起因するＥＳＲ吸収は結晶や非晶質固体中にしばしば観察されるために、ジルコニア表面層におけるブロードな吸収ピークはFe^{3+}に起因すると考えるのがもっとも妥当である。さらに、岩本らの研究結果[10]を考慮すると、

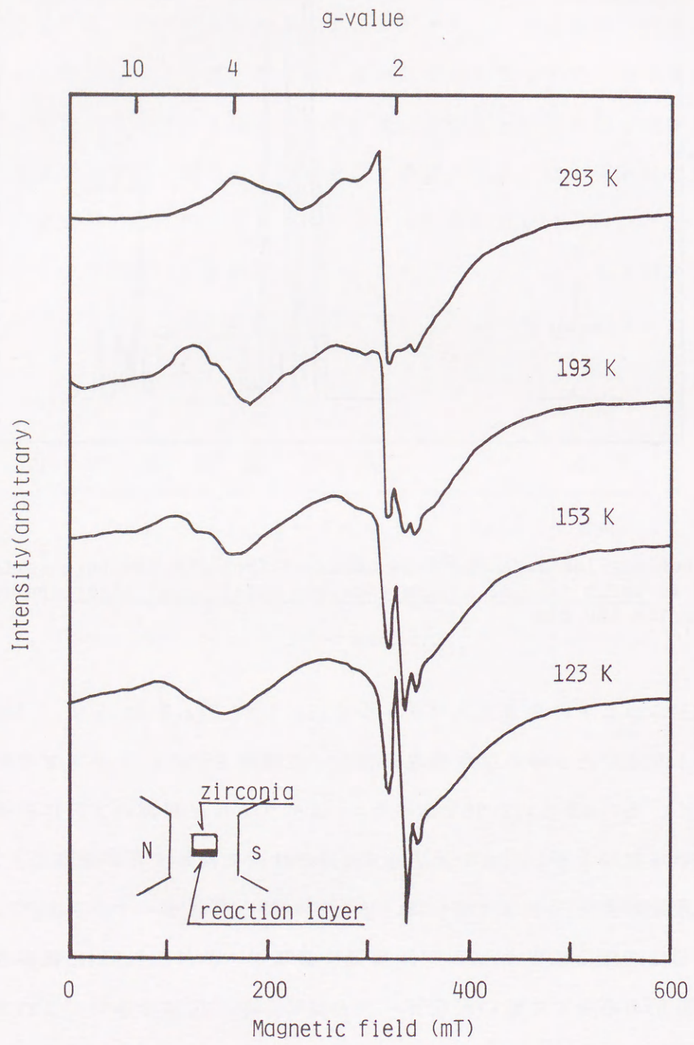


Fig. 2. 8 ESR spectra obtained from zirconia after fractured. (Specimen zirconia was cut into the dimension of 2mm × 2mm × 8mm and located so that reacted surface of zirconia was parallel to magnetic field.)

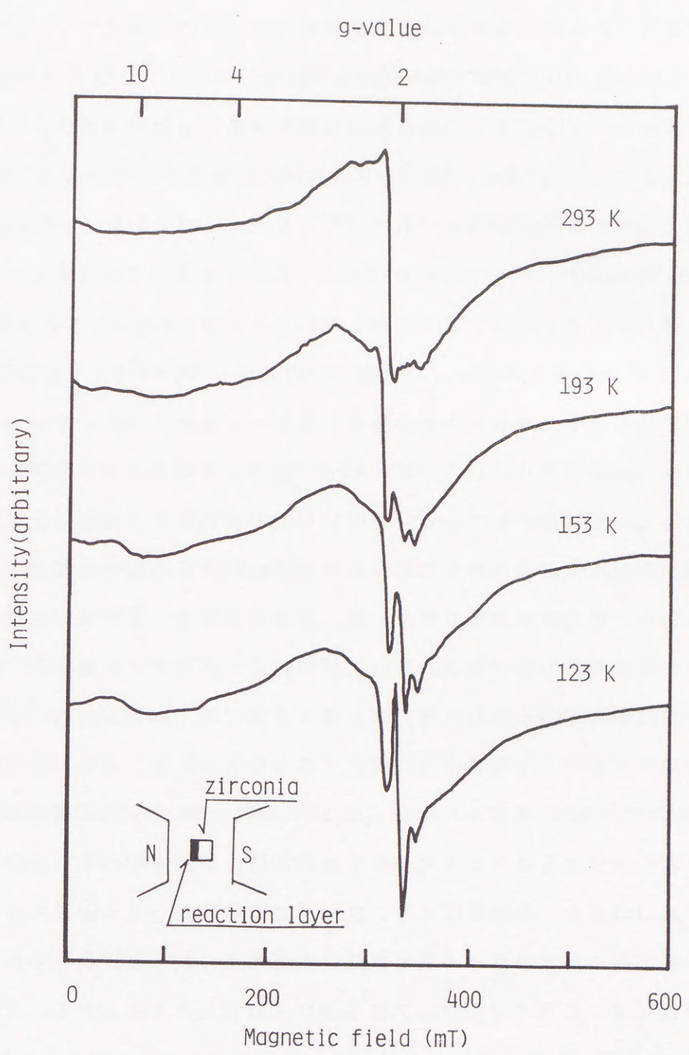


Fig. 2. 9 ESR spectra obtained from zirconia after fractured. (Specimen zirconia was located so that reacted surface of zirconia was perpendicular to magnetic field.)

幅の広い吸収ピークはFe^{3+}イオンの双極子相互作用によるものといえる。上述した三つのイオンはg=2.06のシャープな吸収に結果するものと考えてよい。Zr^{3+}とY^{2+}イオンの生成は、10^{-2}～10^{-3}Paの真空条件におけるジルコニアと炭素鋼（金属鉄及び炭素）との反応が考えられるために無視することはできない。一方、シャープな吸収の室温でのg値は、ブロードな吸収に影響はされているが、約2.060であり、測定温度を低下させるにつれて出現したシャープな吸収のg値は約1.944となったが、これらのシャープな吸収はそれぞれ異なる原因に起因することは明白である。種々の結晶中のFe^{3+}イオンが2.0006より大きいg値のＥＳＲ吸収を生じさせるが、g値2.06の吸収はジルコニア格子中の孤立したFe^{3+}イオンに起因すると考えるのが妥当である。吸収ピークの強度が小さいことは、Fe^{3+}イオンのジルコニア格子中への固溶度が小さいことを示唆しており、このことは状態図の研究結果[11]によっても裏付けられている。160mT付近の弱いＥＳＲ吸収は、試料の反応面が磁場に平行に位置した場合に明確に観察された。その弱い吸収は温度を低くするにしたがって低磁場側にシフトした。本章において、この吸収原因の特定は不明確なままに残されるが、ジルコニア反応面のマグネタイト層の$Fe^{3+}-Fe^{3+}$相互干渉[12]に関係すると思われる。弱いＥＳＲ吸収の出現はジルコニア／炭素鋼接合界面のマグネタイト層の配向に関係する可能性がある。薄膜Ｘ線回折においていくつかのピークが観察されなかったことが弱いＥＳＲ吸収が磁場の方向に依存することに関係するものと考える。したがって、界面近傍の大部分の金属鉄は一部はジルコニアからの酸素により、また一部は雰囲気からの酸素により酸化が進行し、結果的にマグネタイト相を形成したと考えられるし、いくらかの金属鉄はⅢ価の鉄イオンの形でジルコニア格子中に拡散したと考えられる。また、g=1.944の鋭い吸収は、金属鉄によってジルコニアが還元されて生成したZr^{3+}に起因すると解釈するのが妥当である。その理由としてg=1.906の吸収は酸化物ガラスを含むジルコニウム中にて観察され、Zr^{3+}イオンとに起因するとされている[10]ことによる。非晶質や結晶質酸化物に含まれるⅢ価のチタニウムイオンはまた、g=

1.9713のＥＳＲ吸収を与える。Zr^{3+}イオンはTi^{3+}イオンと同じ最外殻電子配置をとるため、Zr^{3+}イオンはTi^{+}イオンの場合と似たＥＳＲ吸収を与えることが期待されるが、2.0023（自由電子のg値）からの値の偏差は結晶場に依存するため、上記の考察から、シャープな吸収は金属鉄あるいは炭素鋼中の炭素との反応によって生成したⅢ価のジルコニウムイオンに結論づけることができる。

Ｘ線光電子分光のZr_{3d}、Fe_{2p}、O_{1s}のスペクトルをFig.2.10～12に示す。標準ピークと比較すると、Zr_{3d}とO_{1s}に顕著なケミカルシフトが観察された。そして、そのケミカルシフトはスパッタするにつれて小さくなった。一方、Fe_{2p}のピークは3.0×10^{2}s（5分間）のスパッタ後では観察されたが、1.8×10^{3}s（３０分間）のスパッタ後では消失した。マグネタイト層生成が非常に薄いことはＸＰＳにおいてFe_{2p}のピークが1.8×10^{3}s（３０分間）のスパッタによって消失したことからも明かである。なお、本章でのスパッタ率は約1.7×10^{-2}nms^{-1}（1nm/min）であり、それゆえその厚みは高々約30nmであると概算できる。$Fe_{2p(3/2)}$のケミカルシフトとFe_{2p}レベルの多重項分裂の値から、鉄の化学状態はⅢ価とⅡ価の鉄イオンの混合状態に相当する[13,14]。この結論は、薄膜Ｘ線回折の結果と良く一致している。つぎに、２本のO_{1s}ピークの束縛エネルギー（535eVと533.4eV）の差は２本の$Zr_{3d(5/2)}$ピークの束縛エネルギー（187eVと185.4eV）の差と一致する。O_{1s}と$Zr_{3d(5/2)}$の束縛エネルギーの変則的なケミカルシフトは絶縁材料の部分的な帯電効果に起因すると思われる。還元されたジルコニアの細部にわたる状態分析は本章においては行わなかったので、ジルコニア／炭素鋼の接合界面におけるⅢ価のジルコニウムの存在についての新しい証明はさらに研究する必要がある。

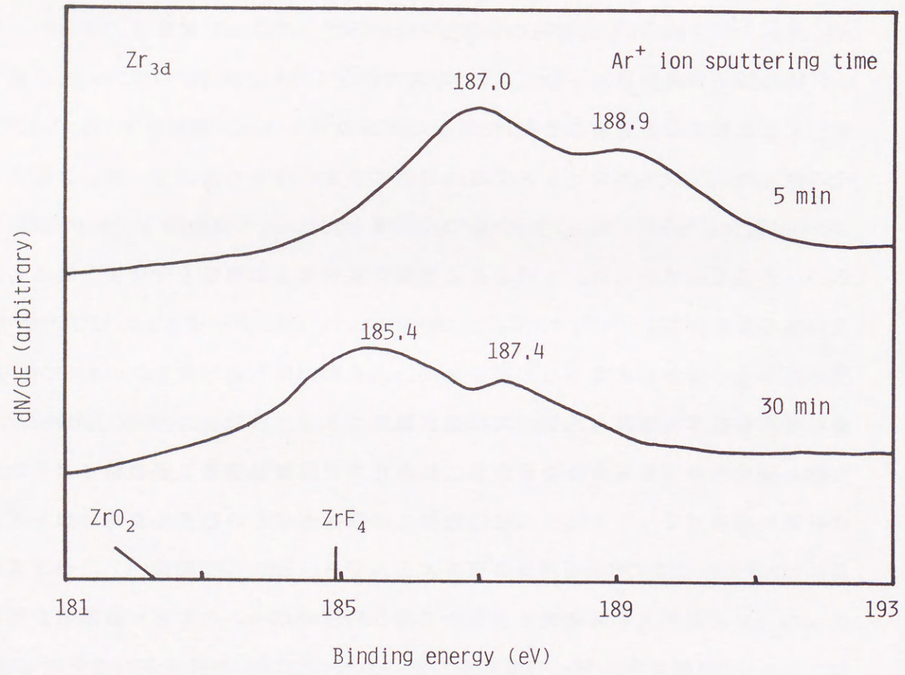


Fig. 2.10 Photoelectron spectra of Zr_{3d} obtained from the reacted surface of zirconia after fractured.

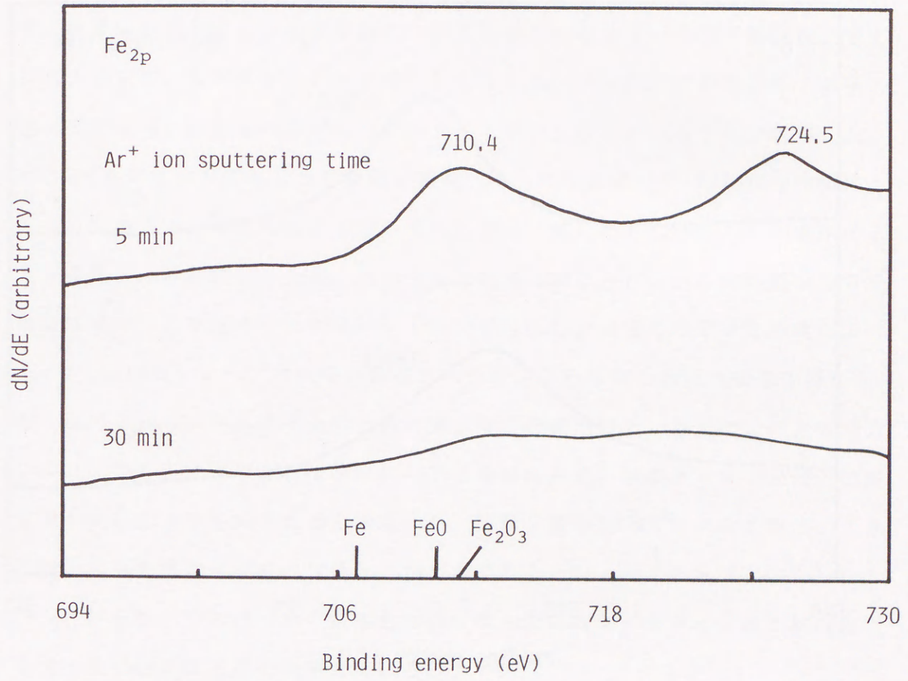


Fig. 2.11 Photoelectron spectra of Fe_{2p} obtained from the reacted surface of zirconia after fractured.

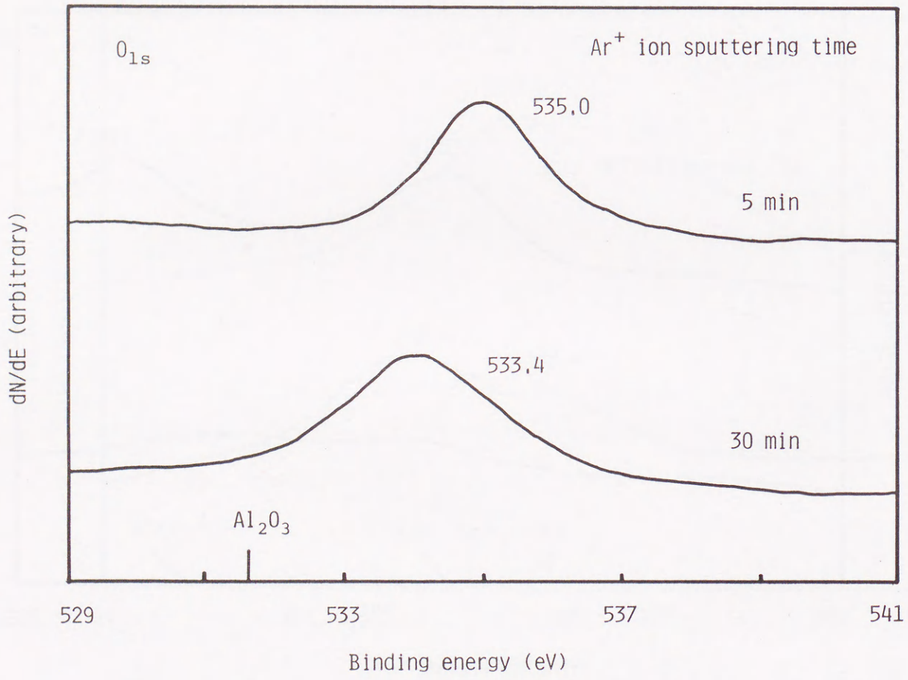


Fig. 2.12 Photoelectron spectra of O_{1s} obtained from the reacted surface of zirconia after fractured.

2.4 結言

ジルコニア（ 3mol%イットリア含有）と炭素鋼の反応について、炭素鋼をジルコニアと接合して、高機能をもつ材料を作製する目的で研究を行った。ジルコニアと炭素鋼の界面における化学種についてＳＥＭ－ＥＤＸ、薄膜Ｘ線回折、ＳＩＭＳ、ＥＳＲ、ＸＰＳを用いて状態分析を行った。ジルコニアの破断面の薄膜Ｘ線回折の結果、接合体の界面にマグネタイト相が生成していることが判明した。g=2.0付近のブロードなＥＳＲ吸収の観察、そしてそれはFe^{3+}-Fe^{3+}相互作用によるものであるが、マグネタイト相の検出と良く一致した。しかし、マグネタイトと金属鉄との界面が弱いため、接合強度は非常に弱かった。g=2.06の弱いＥＳＲ吸収はジルコニア格子中の孤立Fe^{3+}イオンに起因し、低温でのＥＳＲ測定によって、g=1.944のシャープな吸収が観察されたが、その吸収の出現は接合界面におけるⅢ価のジルコニウムイオンの生成に帰すると結論づけた。さらにまた、Ⅲ価のジルコニウムイオンの存在はジルコニアと金属鉄あるいは炭素鋼中の炭素との酸化還元反応により生成されると結論した。薄膜Ｘ線回折とＥＳＲの結果は、ＸＰＳによる鉄の化学状態の同定結果と良く一致した。Fe_{2p}のＸＰＳピークが1.8×10^{3}s（30分間）のスパッタで観察されなくなったのはマグネタイト層が30nm以下の薄い生成層によることを示している。

参考文献

[1] 岡本平、菅沼克昭:日本金属学会会報, **25**(1986), 416.
[2] W. A. Owczarski and D. F. Paulonis:Welding J., **60**(1981), 22.
[3] C. Scott and Van B. Tran:Am. Ceram. Soc. Bull., **63**(1984), 1171.
[4] H. F. Fischmeister, G. Elssner, B. Gibbesch and W. Mader:in "Metal-Ceramic Joints" Eds. by N. Iwamoto and T. Suga, MRS. Pittsburgh (1989), 227.
[5] S. Morozumi, M. Kikuchi and T. Nishino:J. Mat. Sci., **16**(1981)2137.
[6] 王建義、須賀唯知、石田洋一:日本金属学会誌, **53**(1989)429.
[7] for example, W. Low and E. L. Offenbacher:Solid State Phys., **17**(1965), 182.
[8] N. S. Gariv' yanov and N. R. Yafaev:Sov. Phys. JETP, **16**(1963), 1392.
[9] J. R. O' Connor and J. H. Chen:Appl. Phys. Letts., **5**(1964), 100.
[10] N. Iwamoto, Y. Makino and S. Kasahara:J. Non-Crystalline solids, **55**(1983), 113.
[11] T. Katsura, M. Wakihara, S. Hara and T. Sugihara:J. Solid State Chem., **13**(1975), 107.
[12] C. R. Kurkjian and E. A. Sigety:Phys. Chem. Glasses, **9**(1968), 73.
[13] N. Iwamoto, Y. Makino, S. Endo and T. Morimura:Thin Solid Films, **135**(1986), 257.
[14] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper and P. M. Tucker:J. Chem. Soc., (Dalton), (1974), 1525.

第３章　酸化物ソルダーによるジルコニアの接合

3.1　緒言

種々の接合法の中で被接合材よりも低融点の酸化物を混合したソルダーを用い、被接合材とソルダー間の固液界面反応により接合する方法を酸化物ソルダー法と称するが、金属ろうに対して酸化物ろうともいうべきものである。

酸化物ソルダーにはPbOを多量に含んだ低融点のソルダーや Al_2O_3、CaOなどを成分とする高融点のソルダーがあり、組成を変えることによって融点を制御することができる。低融点のソルダーを用いると被接合材が軟化変形せず、応力緩和も容易であり、良好な接合部品を作製することができるし、金属部材との接合も低温を使用するため大気中でも可能となる。一方、高融点のソルダーを用いると金属ろうを用いる場合よりもはるかに接合部の耐熱性が向上することが期待される。

このような特徴を持った酸化物ソルダー法は、古くからセラミックスと金属との封着に研究され、特に酸化物ガラスを用いたガラスソルダーが実用化されてきた。高塩は$CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-SrO-Na_2O-K_2O$系[1]、$CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$系[2]、$CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$系酸化物ソルダーによる透光性アルミナとニオブとの封着[3]、$CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-SrO-Na_2O-K_2O$系酸化物ソルダーによる透光性アルミナとタンタルとの封着[4]、$CaO-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$系酸化物ソルダーによるサファイアとニオブ・タンタルとの封着[5]について報告し、その界面での封着機構について論じている。また、非酸化物系のセラミックスである窒化珪素の接合にも$CaO-SiO_2-TiO_2$系のガラスソルダーを用いた報告がある[6]。

しかしながら、部分安定化ジルコニアを酸化物ソルダーを用いて接合した例はまだ報告されていない。

本章では酸化物ソルダーを用いて部分安定化ジルコニアと炭素鋼との接合を試

み、その界面での反応や強度について検討を行なった。

3.2 実験方法

接合に使用したジルコニアは3mol%のイットリアで部分安定化したジルコニア焼結体であり、第１章で述べた易焼結性ジルコニア微粉末（比表面積30m^2g^{-1}）を39MPaで予備成形し、ゴムシールに封入して98MPaでCIP成形後、1573Kで焼成したものである。実験に供したジルコニア板は、10mm×10mm×4mmの平板状に切り出し、両面を325番のダイヤモンドホイールで研削仕上げした。接合する相手の炭素鋼はSS41を用い、ジルコニアと同じく10mm×10mm×4mmの平板状にカットし、片面を1500番のエメリー紙にて研磨仕上げした。研削及び研磨後の試料はアセトン中で超音波洗浄を行い十分に乾燥させた。

接合用の酸化物ソルダー（以後単にソルダーと記述する）の組成及び作製方法はTable 3.1とFig.3.1に示した通りである。実験に供したソルダーの種類はホウ酸塩系・ホウケイ酸塩系・ケイ酸塩系の3系列10種類である。成分や成分比を調整することによってソルダーの熱膨張係数は調整することができ、本章では5.2～11.2×$10^{-6}K^{-1}$の範囲のソルダーを用いた。また、主成分がガラス構成物質である酸化ホウ素や二酸化ケイ素であるために、成分比によって結晶質のものとガラス質のものの２通りのソルダーを作製した。

ソルダーの熱膨張係数は示差膨張計（リガクＴＡＳ２００システム）を用いて測定した。なお、試料は寸法5×5×約20mmに成形したものを用い、シリカガラス（α=5.4×$10^{-7}K^{-1}$）を参照試料として用いた。

ガラスの熱膨張係数はその組成から次式のような加成性を利用して近似的に計算することができる[7]。すなわち、各酸化物成分の熱膨張係数因子（定数）をa_i、重量%をp_iとすると、

$$\alpha = a_1p_1 + a_2p_2 + \cdots\cdots\cdots + a_np_n$$

が成立する。本章における組成の因子は明らかではないが、実験を繰り返すことにより熱膨張係数を推定することが可能となる。

Table 3.1 Compositions (wt%) and average thermal expansion coefficient ($10^{-6}K^{-1}$) of the oxide solders.

No.	B_2O_3	SiO_2	MnO	CoO	Y_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	Average thermal expansion coeff.	Phase
B1	44.4	0	52.1	3.5	0	0	0	5.4	Crystalline
B2	25.0	0	21.5	3.5	5.0	15.0	30.0	11.2	Crystalline
B3	50.0	0	36.5	3.5	0	10.0	0	5.8	Glassy
B4	50.0	0	36.5	3.5	5.0	5.0	0	5.2	Glassy
B5	50.0	0	31.5	3.5	5.0	5.0	5.0	6.6	Glassy
B6	50.0	0	26.5	3.5	5.0	5.0	10.0	8.6	Glassy
B7	50.0	0	21.5	3.5	5.0	5.0	15.0	10.6	Glassy
BS1	27.9	10.0	53.6	3.5	5.0	0	0	-	Glassy
BS2	32.5	10.0	49.0	3.5	5.0	0	0	-	Glassy
S1	0	55.0	21.5	3.5	5.0	0	15.0	8.8	Glassy
	zirconia							9.0	
	carbon steel							12.0	

接合はジルコニアと炭素鋼の板の間にメタノールに分散させたソルダー粉末を塗布し十分に乾燥させた後、窒素雰囲気中で1073～1473Kの温度で 0.9～14.4ks（15分～4時間）加熱して行なった。 窒素は純度99.999%のものを用い、流量は8.3mls^{-1}（毎分500ml）であった。なお、接合は無加圧で行なった。

また、接合体の接合強度はFig.3.2に示すような冶具を用い、島津製のオートグラフを用いて破断に至るまでの最大荷重を測定した。すなわち、Fig.3.2に示す資料の一端（片面）を１のボルトによってＡとＢにクランプし、他端（もう片面）をロッドＣを介して下方に引けるようにＤをボルトでセットした。そして、Ａの上部とＣの下部をオートグラフにて上下に引き、その時の最大荷重を破断面積で除して剪断強度とした。

接合界面の反応層の状態分析はＳＥＭ（JEOL製T-20型）を用いて行った。さらに、反応生成物の同定にはＸ線回折を用いた。回折パターンはＸ線回折計(リガク製RAD-RC SYSTEM)でＸ線源としてCu Kα線を用い、管電圧40kV、電流100mA、走査速度2°/min、サンプリング幅0.02°の条件で測定を行った。さらに、接合界面を微小部Ｘ線回折（リガク／PSPC/MDG SYSTEM:Cu Kα、60kV×200mA、ビーム径10μm）により反応生成物の同定を試みた。

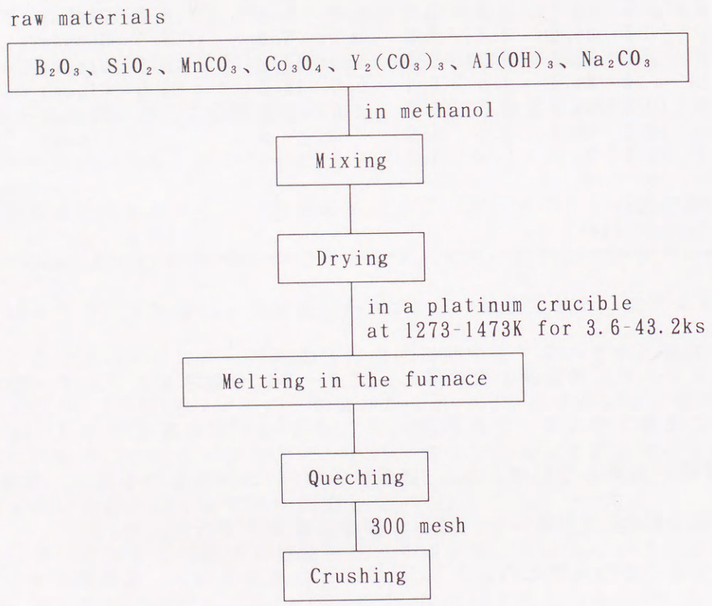


Fig. 3. 1 Preparetion of the oxide solders.

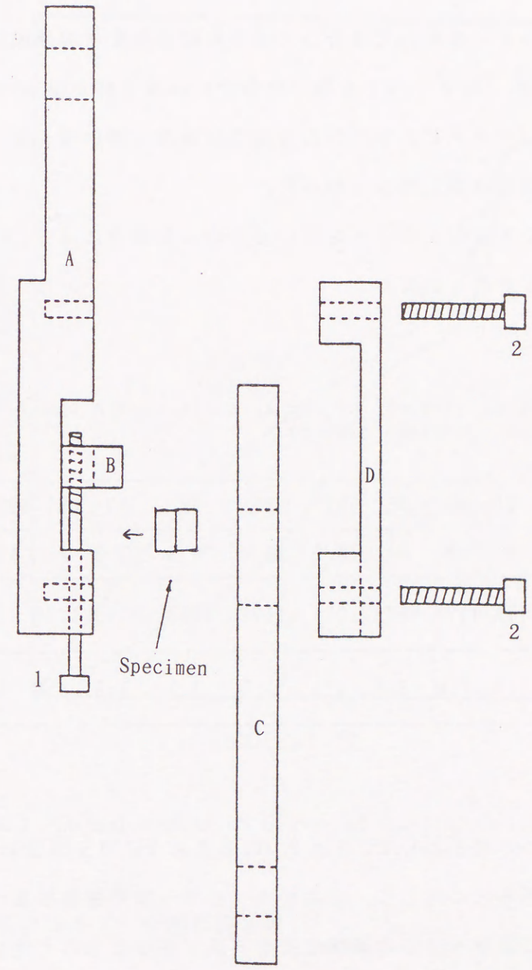


Fig. 3. 2 Testing attachment of shear strength test.

3.3 結果と考察

3.3.1 酸化物ソルダーの結晶性

それぞれのソルダーを用いて接合した場合の接合強度（剪断強度）をTable 3.2に示す。結晶質のソルダーＢ１を用いた場合には接合体が得られなかった。また、同じく結晶質のソルダーＢ２を用いた場合には非常に弱い接合体しか得られなかったため、接合強度は測定できなかった。

ところが、ガラス質のソルダーを用いて接合した場合には２、３の例をのぞいてある程度の強度が得られた。

Table 3.2 Shear strength of the zirconia/carbon steel joint using various oxide solders.

Solders	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	BS1	BS2	S1
Strength/MPa	*	**	**	16.3	21.4	25.3	27.8	*	*	69.1～102.4
Joining temperature/K	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173	1173～1473
Joining time/ks	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8～14.4

* Not joined
**Very weak

考えられる一つの理由として、Fig.3.3に示すようにガラス質のソルダーの熱膨張曲線が単純であるのに対して、結晶質のソルダーの熱膨張曲線が比較的複雑な挙動を示すために加熱と冷却の過程で接合不良が生じたものと考えられる。

したがって、以後の接合にはすべてガラス質のソルダーを用いた。

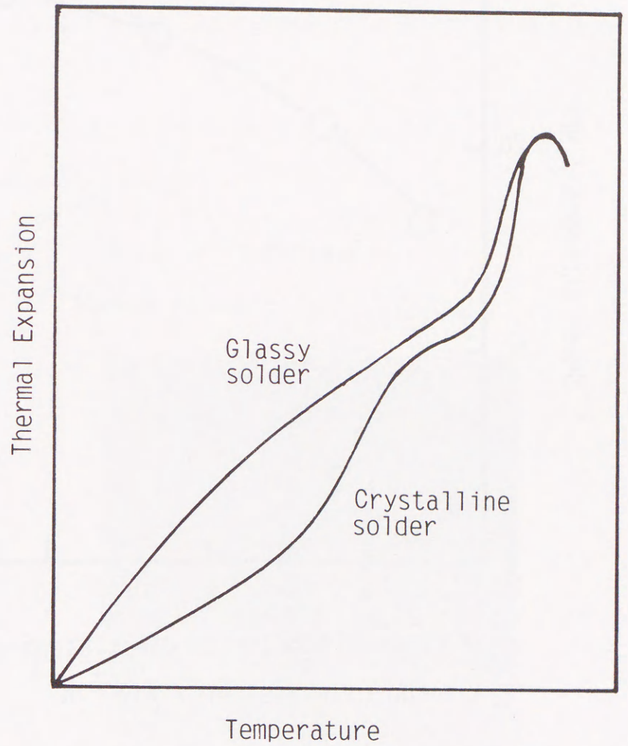


Fig. 3.3 Thermal expansion curves of typical solders.

3.3.2 接合強度とソルダーの熱膨張係数

Fig.3.4にホウ酸塩系のソルダー（Ｂ４～Ｂ７）を用いた場合のソルダーの熱膨張係数と接合強度の関係を示す。

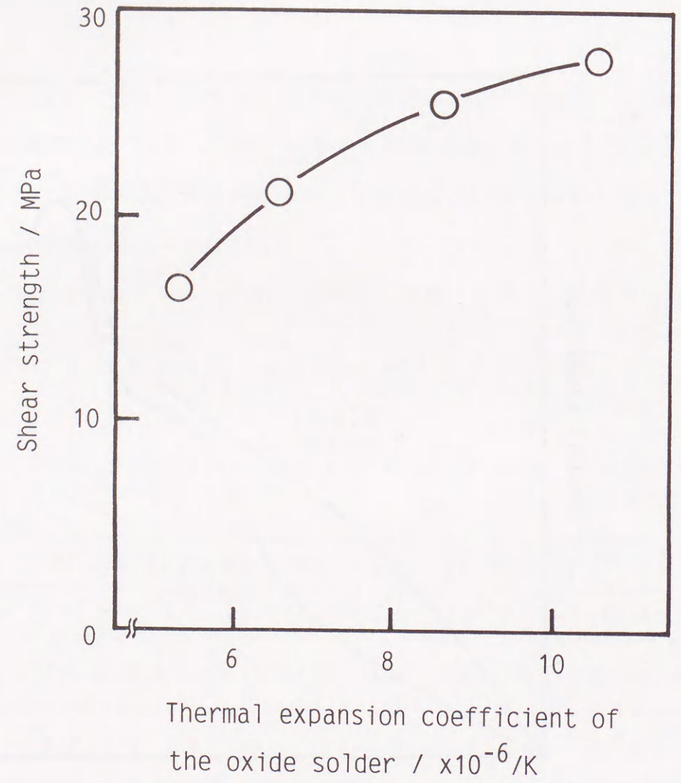


Fig. 3.4 Relation between shear strength of the joints and thermal expansion coefficient of borate solders joined at 1173K for 1.8ks.

予想されたことではあるが、ソルダーの熱膨張係数が大きくなる（ジルコニア:$9\times10^{-6}K^{-1}$や炭素鋼:$12\times10^{-6}K^{-1}$に近づく）につれて接合強度も増大する傾向が認められた。また、ソルダーの熱膨張係数が$6.6\times10^{-6}K^{-1}$以下の場合（B４，B５）にはFig.3.5に示すように接合界面に残留熱応力によると思われるき裂発生が

観察された。したがって、ソルダーの熱膨張係数を調整し、被接合体であるジルコニアや炭素鋼に近づけることが接合体の残留熱応力を緩和するために有効であると結論づけられる。一般にガラスの熱膨張係数に関しては加成性が成立するといわれており、ソルダーの成分を調整することで比較的容易にソルダーの熱膨張係数を変えることができる。この点が他の方法に比べて本章の方法の有利な点である。



Fig. 3.5 Optical micrograph of the interface using borate solder (B5) joined at 1173K for 1.8ks.

3.3.3　ケイ酸塩系ソルダーによる接合

ホウ酸塩系のソルダーでは最大強度が27.8MPaと満足する値が得られなかったため、ホウケイ酸塩系及びケイ酸塩系のソルダーを用いて接合を試みた。ホウケイ酸塩系ソルダーを用いた場合は接合体が得られなかったが、ケイ酸塩系のソルダーを用いた場合には100MPaを越える接合強度が得られた。

接合時間と接合強度及び接合温度と接合強度の関係をFig.3.6および3.7に示すが、本方法では接合強度には接合時間はあまり寄与せず、接合温度には最適温度（1273～1373K）が存在すると考えられる。

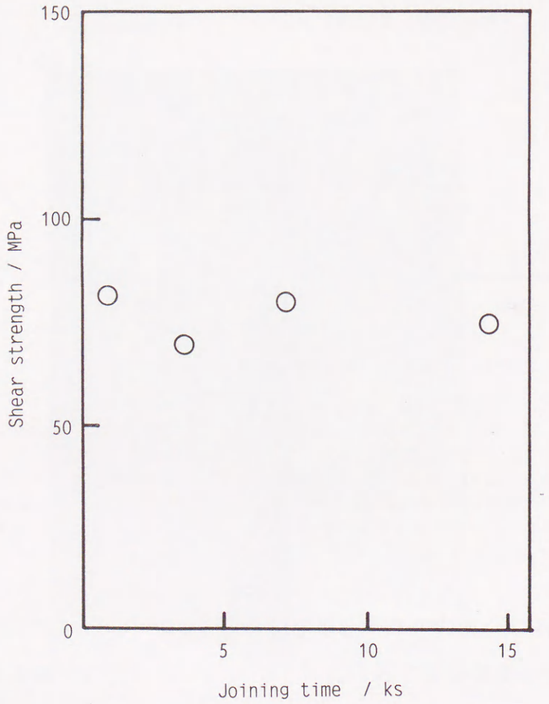


Fig.3.6 Relation between shear strength of the joints and joining time. (Using silicate solders (S1) and joining at 1173K.)



Fig.3.7 Relation between shear strength of the joints and joining temperature. (Using silicate solders (S1) and joining for 7.2ks.)

3.3.4　接合界面でのソルダーと炭素鋼の反応

ホウ酸塩系ソルダー（Ｂ７）を用いた接合体の接合界面をFig.3.8に示す。ソルダー層の厚みはソルダーの種類に係わらず50～100μmであった。無加圧で接合を行ったことからソルダーと炭素鋼あるいはソルダーとジルコニアの濡れ性はソルダーの組成にかかわらずあまり変化せず一定であったと考えられる。すなわち、荷重をかけるとソルダーは強制的に外に排出されてソルダー層の厚みは薄くなるが、無加圧の状態では表面張力と自重とのつりあいでソルダー層の厚みが決定さ

れると考えられる。したがって、濡れ性が悪いとソルダー層の厚みは厚くなり、濡れ性が良いと薄くなると予想される。

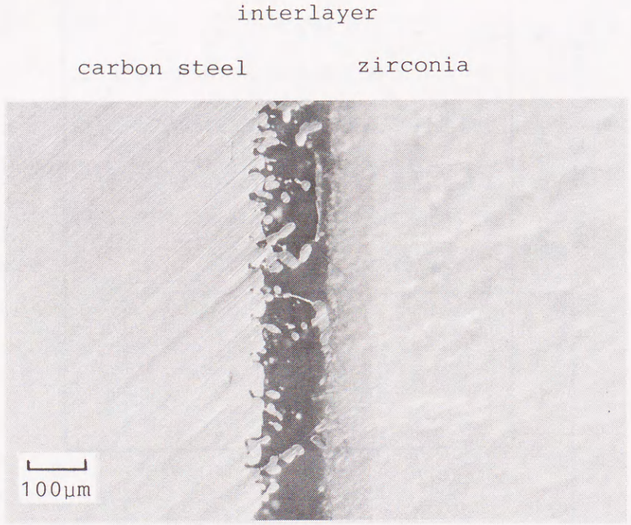
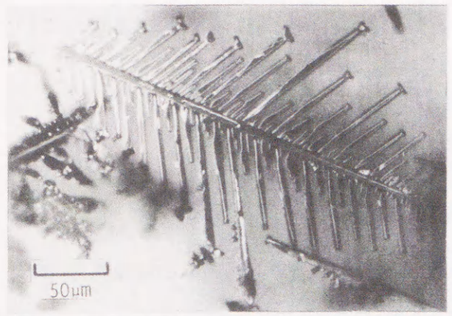


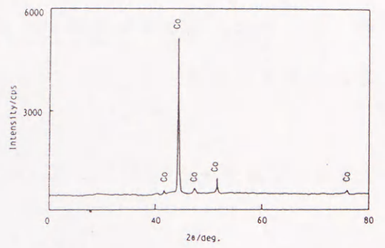
Fig. 3.8 Optical micrograph of the interface using borate solder (B7) joined at 1173K for 1.8ks.

接合界面において、炭素鋼は激しく反応していることが明らかとなった。また、Fig.3.9(A)に同じ接合体の破断面を光学顕微鏡で観察した結果を示すが、デンドライト状の析出物がみられた。ソルダーは透明なため、光学顕微鏡ではこのような像が観察されたが、ＳＥＭではFig.3.9(B)に示すような像しか観察されなかった。ここで、点在している島状のものがFig.3.9(A)における「枝」の部分が表面に露出している部分である。この部分をEDXによって元素分析を行った結果、コバルトが濃縮していることが判明した。また、Fig.3.9(C)に示すようにＸ線回折によって金属コバルト（α-Co）のみが同定された。ソルダー層はガラスであるため、

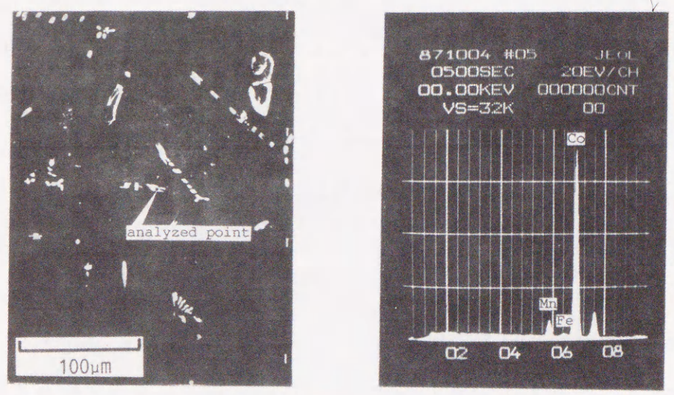
Ｘ線回折では検出されず、このデンドライト状析出物は金属コバルトの結晶であったと結論される。



(A) Optical micrograph



(C) XRD pattern obtained from fracture surface of the joint



(B) Secondary electron micrograph and EDX result

Fig. 3.9 Dendric precipitates observed in the interlayer. (A)optical micrograph, (B)SEM micrograph, EDX result and (C)XRD pattern obtained from fracture surface of the joint. (Using borate solder (B7) and joined at 1173K for 1.8ks.)

したがって、ソルダーと炭素鋼との間には接合中に式(3.1)に示すほうろうの密着機構[8]と同様の反応が進行しているものと考えられる。

$$Co^{2+}+Fe \rightarrow Co+Fe^{2+} \quad \cdots\cdots (3.1)$$

ケイ酸塩系のソルダーを用いた場合も同じようなデンドライト状の析出物が観察されたので、ホウ酸塩系のソルダーを用いた場合と同様の反応が進行しているものと考えられる。

3.3.5 ソルダーとジルコニアとの反応

Fig.3.10にホウ酸塩系ソルダー（Ｂ７）を用いた接合体のＳＥＭ像を示す。ジルコニウムとマンガンのＥＰＭＡの線分析の結果からソルダーとジルコニアはよく反応していることがわかる。また、Fig.3.8にも示したように光学顕微鏡による観察ではジルコニア側に反応層が生成していることがわかる。しかし、ケイ酸塩系ソルダー（Ｓ１）を用いた接合体の場合はFig.3.11に示す界面の光学顕微鏡像ではやや反応層らしき変色部分がみられるもののＥＰＭＡでは成分元素の移動はほとんど認められず、Fig.3.12に示す微小部のＸ線回折の結果からも、明確な生成物は確認できなかった。従って、反応層は生成していてもごく薄いものであると考えられる。

また、接合体の得られなかったホウケイ酸塩系ソルダーの場合は、ソルダーとの反応面（破断面）にＸ線回折の結果からジルコン（$ZrSiO_4$）の生成が確認された。

これらの結果から、ソルダー中の酸化ホウ素の存在はその融点を低下させる効果などからジルコニアとソルダーの反応は促進するが、必ずしも接合強度に寄与せず、むしろ強度的に弱い生成物が生じている可能性がある。厚い反応層は接合体の強度上不利であり、ケイ酸塩系ソルダーのようにごく薄い反応層が望ましいと結論された。

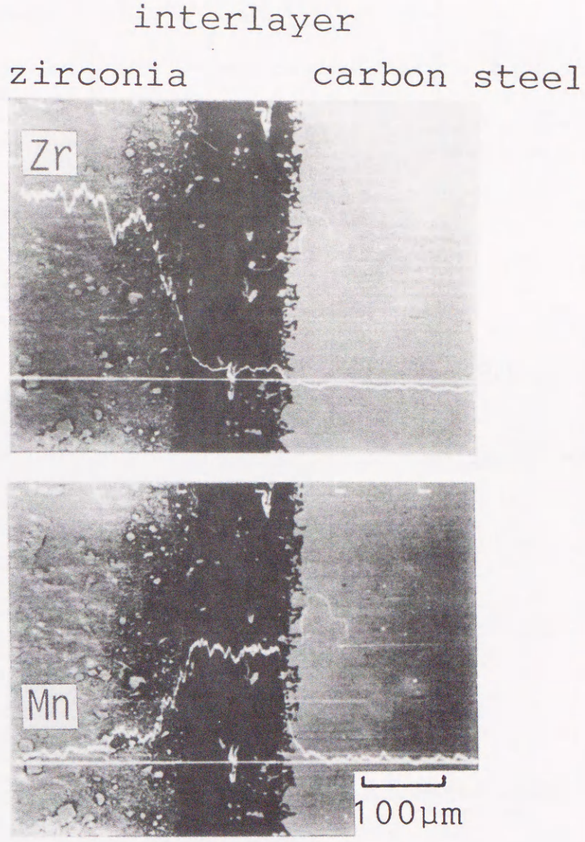


Fig.3.10 Results of EDX line analysis obtained from the interface of the joint using borate solder (B7) joined at 1173K for 1.8ks.

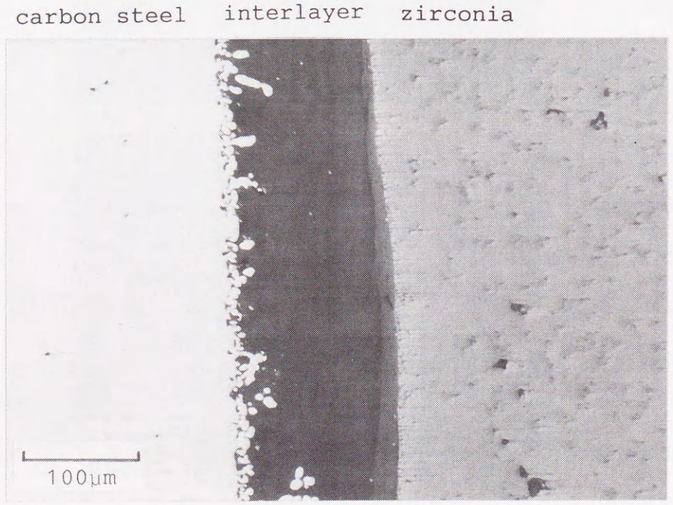


Fig. 3.11 Optical micrograph of the interface using silicate solder (S1) joined at 1273K for 1.8ks.

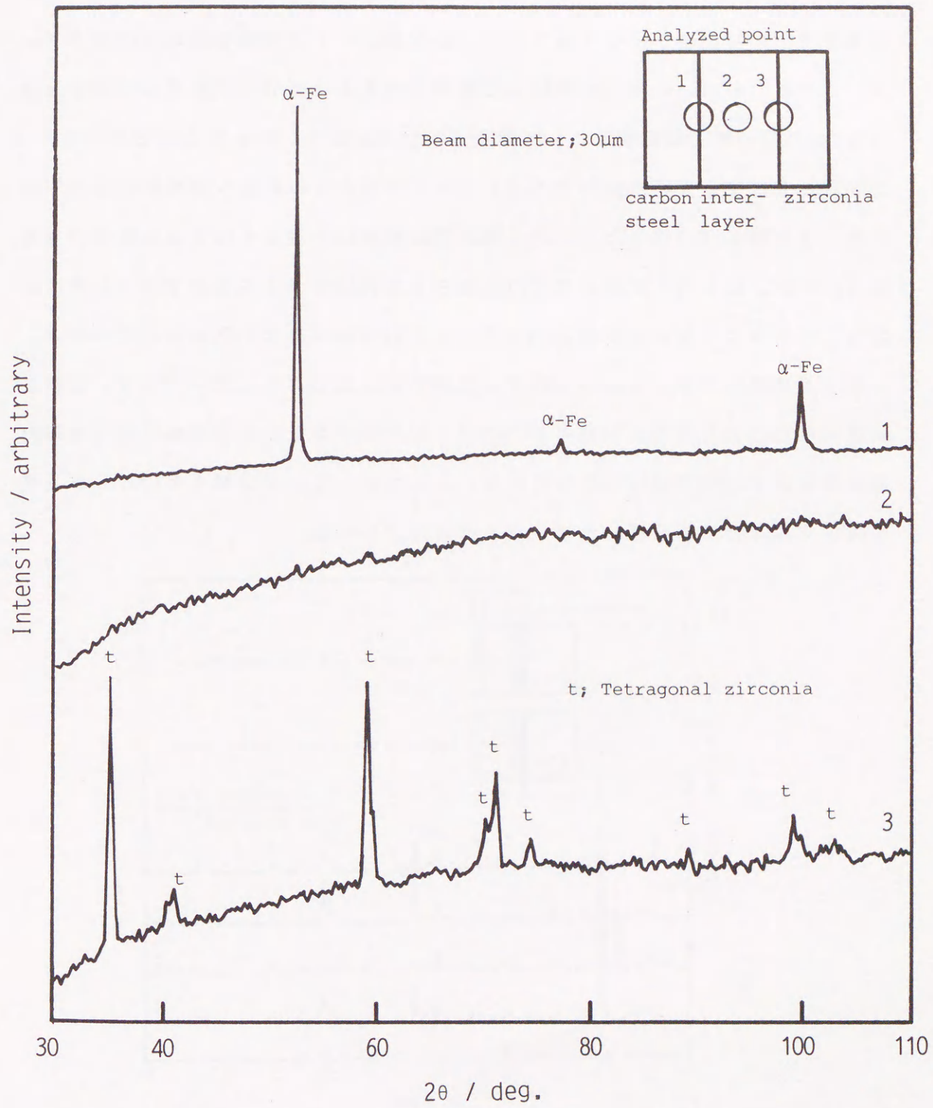


Fig. 3.12 X-ray micro-diffraction patterns obtained from the interface of the joint using silicate solder (S1) joined at 1273K for 1.8ks.

3.3.6　ソルダーに添加したイットリアの効果

本章において実験を行なったソルダーのうち、イットリアを加えていないソルダー（Ｂ３）を用いて接合を行なった場合、マスキングテープを用いて界面近傍の約1mmの部分をＸ線回折によって解析を行ったところ、Fig.3.13の３のパターンに示すように接合界面近傍のジルコニアが正方晶から単斜晶へ相転移を起こしていることが明らかとなった。これは熱応力の解放にともなう応力誘起変態とも考えられるが、むしろＥＰＭＡなどの結果からこれはイットリアがソルダー中に拡散し、ジルコニア中の安定化剤が欠乏したためであると考えられる。

そこでソルダー中にあらかじめイットリアを添加したソルダー（Ｂ４）で接合を行なったところ、Fig.3.13の１のパターンに示すように接合界面近傍でも単斜晶はみられず、相転移は起こっていない。したがって、ソルダー中にイットリアを添加することは相転移防止の上からは有効であった。

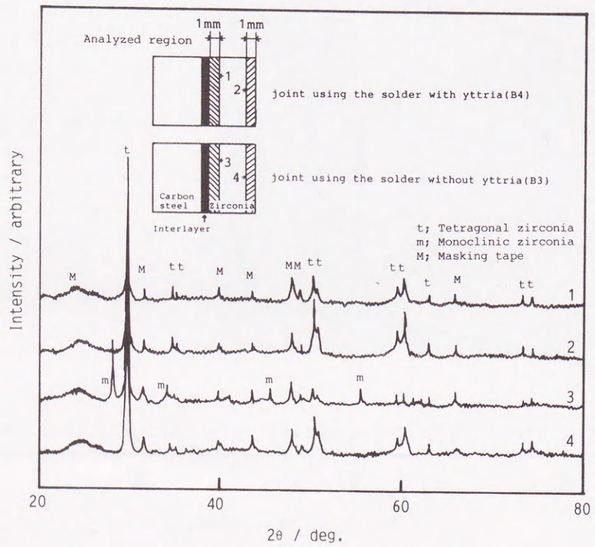


Fig. 3.13 X-ray diffracion patterns obtained from the joint using borate solders (B3, B7).

3.4　結言

ケイ酸塩系の酸化物ソルダーを用いることによって、ジルコニアと炭素鋼の接合が可能であり、100MPa以上の接合強度が得られた。

ケイ酸塩系ソルダーはホウ酸塩系あるいはホウケイ酸塩系ソルダーより有効であった。これは、ソルダー中の酸化ホウ素の存在がその融点を低下させる効果などからジルコニアとソルダーの反応は促進するが、必ずしも接合強度に寄与せず、むしろ悪い影響を与えるためと考えられる。

本章の実験では高い接合強度の得られたケイ酸塩系のソルダーは１種類だけしか検討していないが、添加物などの再検討によってソルダーの熱膨張係数をもっとジルコニアあるいは炭素鋼に近づけることにより更に高強度な接合体が得られるものと思われる。

参考文献

[1]高塩治男:窯業協会誌,**80**,(1972)163.
[2]高塩治男:窯業協会誌,**82**,(1974)248.
[3]高塩治男:窯業協会誌,**84**,(1976)420.
[4]高塩治男:窯業協会誌,**84**,(1976)548.
[5]高塩治男:窯業協会誌,**91**,(1983)206.
[6]岩本信也、梅咲則正、生原幸雄:窯業協会誌,**94**(1986),880.
[7]窯業協会編:"窯業工学ハンドブック",技報堂,(1966),924.
[8]B.W.King, H.P.Tripp and W.H.Duckworth:J.Am.Ceram.Soc.,**42**(1959),504.

第４章　ジルコニウム合金を用いたジルコニアの接合

4.1　緒言

ろう付けは古くから実用化された技術であり、1300年前の飛鳥時代の導水用銅管が銀ろうにより接合されていた事実がある[1]。セラミックスの接合において研究されているろう付法はチタンを含んだろう材を用いる活性金属法が主流となっている。チタンやジルコニウムなどのⅣＡ属元素は活性金属と呼ばれ、常温での反応性はかなり低いが高温では窒素、酸素などと容易に反応する。酸素との親和性においてチタンの場合34at%の酸素を、またジルコニウムの場合は29at%の酸素を格子中に固溶することができる[2]。

チタンを用いる活性金属法の場合、セラミックスとチタン合金の界面にチタンの濃化がおこることが知られており、酸化物セラミックスの場合は酸化チタン、窒化物セラミックスの場合は窒化チタンが生成するといわれている。ジルコニアにチタン含有ろう材を用いた場合、界面には酸化チタンが生成する[3]ことが報告されているが、ジルコニウム含有ろう材を用いると界面に酸化ジルコニウムを生成することは容易に想像される。このことは界面の親和性の点からより望ましいと考えられ、本章ではジルコニウムの合金を用いた活性金属法についてその界面での反応について考察した。また、ジルコニウムを用いた活性金属法はほとんど報告されておらず、その点でも興味のあるテーマである。

安定化ジルコニアの活性金属法による接合では、成田らがAg-Cu-Tiろう材を用いてZrO_2/Ti/Ag-Cu-Ti/Ti/ZrO_2あるいは、ZrO_2/Ag-Cu-Ti/Crの組み合わせでの接合[4]を報告しており、部分安定化ジルコニアでは津野[5]が報告しているが、いずれもチタンを用いる方法である。

本章ではジルコニウム合金を用いて部分安定化ジルコニアを接合するための基礎研究として、ジルコニウム合金（ジルコニウム－ニッケル、ジルコニウム－銅、

ジルコニウム－コバルト合金）の部分安定化ジルコニア（以下ジルコニア）に対する濡れ性を検討した。また、ジルコニウム－ニッケル合金およびジルコニウム－銅合金を用いてジルコニアの接合を試み、ジルコニアと合金の反応について検討を行なった。さらにジルコニウム－銅合金を用いてジルコニアと炭素鋼の接合を試み、その強度特性を評価した。

4.2 実験方法

4.2.1 実験に用いた材料

実験に使用したY-TZPは第１章で述べた比表面積30m^2g^{-1}の易焼結性ジルコニア微粉末を39MPaで予備成形し、ゴムシールに封入して98MPaでCIP成形後、1573Kで焼成したものである。形状は10mm×10mm×4mmの板状とし、接合面は#100、#600、#1000のダイヤモンドホイールで順次研削後、1μmのダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした。

実験に用いた合金は、純度99.95%のジルコニウムと純度99.99%のニッケル、銅、コバルトをTable 4.1に示した組成でアーク溶解して作製した。溶解の条件はチャンバー内を5.3×10^{-3}Pa以下の真空に排気した後、99.999%アルゴンを1.2×10^5Paまで導入し、20V×150mAの条件でアーク溶解した。

本章においてはジルコニアとZr-Cu合金の反応を検討することになる。そこで元素分析で検出されるジルコニウムがどちらのジルコニウムに起因するのかを判別するためにハフニウムをトレーサーとして用いた。すなわち、実験に用いたジルコニアにはハフニウムをHfO_2の形で約0.9wt%含んでおり、イオン半径がほぼ等しい（Zr^{4+}/Hf^{4+}=0.074/0.075nm）ためジルコニウムと同じような挙動をする[6]と考えられる。また、合金にはハフニウムをほとんど含まないジルコニウム金属を用いたため、選択的な反応や特異な反応がおこらない限りハフニウムを検出しない部分のジルコニウムはZr-Cu合金に起因するジルコニウムであるといえる。

Table 4.1 The compositions (wt%) and melting point of the zirconium alloys.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zr	83.0	73.4	13.0	79.0	63.0	53.0	47.0	9.0	85.0	74.0	57.5
Ni	17.0	26.6	87.0								
Cu				21.0	37.0	47.0	53.0	91.0			
Co									15.0	26.0	42.5
m.p.	1237	1283	1443	1269	1202	1164	1159	1239	1234	1334	1585

なお、それぞれのジルコニア試料及び合金試料は実験に供する前にアセトン中で超音波洗浄し、十分に乾燥したものを用いた。

4.2.2 接触角の測定

接触角を測定する方法は数多く知られている[7,8,9,10]が、本研究では各ジルコニウム合金のジルコニアに対する濡れ性の評価は静滴法により行った。Fig.4.1に示す装置で、水平に置いた10mm角のジルコニア試料板の上に0.1～0.5ｇの合金試料を載せ、6.7×10^{-3}Pa以下の真空下、3.3×$10^{-2}$$Ks^{-1}$（2℃／分）の昇温速度にて所定温度まで昇温し、合金の溶解直後より、随時液滴の形状を写真撮影した。また、Zr-Cu系の試料では特定の温度で一定時間保持し、その温度における接触角の時間依存性をも調べた。さらに、比較のために純度99.99%の銀および純度99.9%の無酸素銅についても濡れ性の評価を行なった。なお、装置内の試料の近傍に少量のジルコニウム塊を配置し、酸素ゲッターとした。撮影した写真は所定の大きさまで引き伸ばし、デジタイザによりその形状を座標としてを読み取った。接

触角の算出方法としては、分度器を当てて直接測定する方法が最も簡単であり、その報告もある[11]が、この方法では誤差が大きくなる危険性がある。

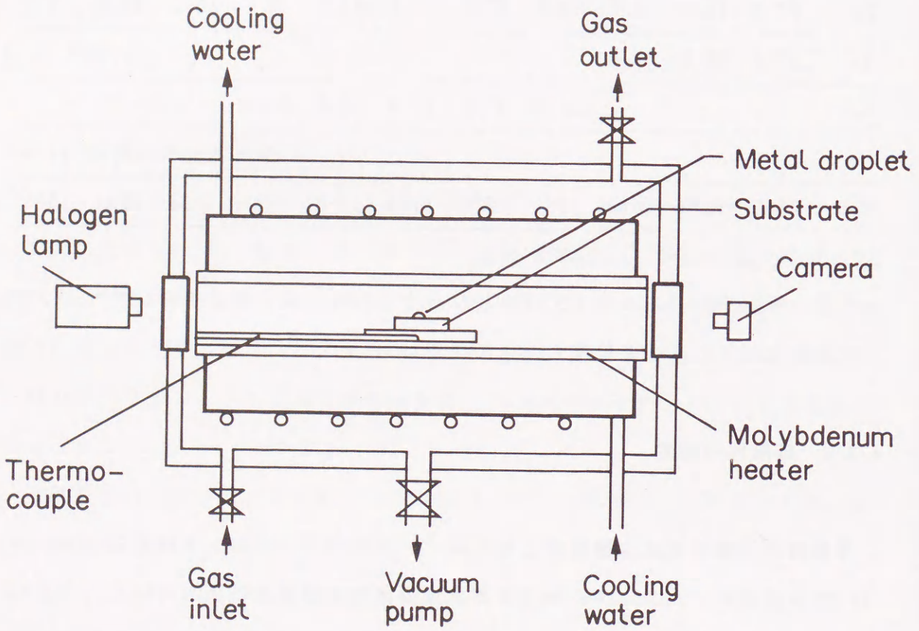


Fig. 4.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for measurement of the contact angle.

そこで、一般にBashforthとAdamsによって考案された方法[12]が接触角及び表面張力の計算に用いられている。また、コンピュータを用いた数値計算法として、Curve-Fitting法[13]やこれらの方法を組み合わせた方法[14,15]が提案されているが、本章では接触角は非線形最小２乗法[17]により液滴の形状を円近似し、計

算により求めた。

Bashforth-Adamsの方法は、液滴上の座標値から彼らがLaplaceの方程式を数値的に解いて作成した表より接触角を補間計算する方法であり、一般的に用いられている。この方法は多数の数値の検索のために計算が非常に繁雑であり、また、表の使う部分によっては補間の間隔が広く、計算精度が低下する。

Curve-Fitting法は液滴の周囲の座標を頂点から固体平面との接触部の間で10～20点測定し、Laplaceの方程式を数値的に解く方法である。この方法は静滴法の計算としては理想的ではあるが、計算が膨大になるきらいがあり、収束に時間がかかる場合が想定される。また、液滴の頂点を特定しなければならない点にも問題が残る。

さらに、Bashforth-Adamsの方法とCurve-Fitting法を組み合わせた方法を泰松が提案している。この方法では液滴が基板と接する端の点の座標を読み取らねばならず、写真の上では困難な場合が多い。即ち、光の回り込みやピントの甘さなどによって大きな誤差の入り込む可能性がある。また、原田らはデジタイザによって液滴の全周にわたって座標を読み込み、Laplaceの式を数値的に解いた。この方法は精度良く接触角と表面張力を計算でき、現時点では最良の方法と考えられるが、処理はやはり煩雑である。

本章では、簡便で比較的精度良く接触角θを計算するために、写真の上からは明瞭に座標が読み取りやすい液滴の円弧部分の座標から最小２乗近似を用いて液滴を円近似し、計算上から接触角θを求める方法について検討した。液滴の形状から判断すると楕円近似の方がより適していると思われるが、少量の液滴の場合は重力の影響もほとんど無視でき、円近似でも問題無いと判断した。後述する銀および銅のジルコニアに対する接触角の値は他の文献からの値と比較してもさほど変わらなかったため、この方法は接触角の簡便な算出方法として有効であると考えられる。なお、楕円近似の方法も同様の考え方で計算可能である。

4.2.3 接触角の計算

4.2.3.1 計算手順

① 液滴を横から撮影した写真から液滴の表面上の数点（３点以上、本章では20点）の座標（原点及び単位は任意に定める）をデジタイザなどの装置で読み取り、非線形最小二乗近似[17]および直接探索法（direct search of optimization;DSO法[16]）により円の方程式を決定する。

② 同様に基板の直線上の数点（２点以上、本章では10点）の座標を読み取り、最小二乗法により直線の方程式を決定する。

③ ①および②で求めた円と直線の交点の座標（本章では円近似のため、右と左の接触角は同一となる）を代数的に計算する。

④ 交点における①の円の接線の方程式を代数的に計算する。

⑤ ④の直線の方程式と②の直線の方程式のなす角度を求め、液滴の存在する側の角度を接触角θとする。

4.2.3.2 非線形最小二乗近似による円の方程式の決定

Ｎ ：データ点数（Ｎ≧3）

x_i：円弧上のＸ座標（ｉ＝1，2，・・・，Ｎ）

y_i：円弧上のＹ座標（ｉ＝1，2，・・・，Ｎ）

ａ ：円の中心のＸ座標

ｂ ：円の中心のＹ座標

ｃ ：円の半径

とすると、円の方程式は

$(x-a)^2+(y-b)^2=c^2$ （ただし、a>0,b>0,c>0 とする） ……(4.1)

である。この方程式は係数が非線形であるため最小二乗法は直接適用できない。そこで、測定点の座標（x_i，y_i）と円心（ａ，ｂ）との距離と半径cの差の二乗和Sを最小とするa,b,cを直接探索法を用いて数値的に決定した。ここで

$$S=\sum_{i=1}^{N}\{\sqrt{(x-a)^2+(y-b)^2}-c\}^2 \quad \cdots\cdots(4.2)$$

である。

まず、半円（y_i>b）を考え、(4.1)式より

$$F(x)=\sqrt{c^2-(x-a)^2}+b$$

と仮定し、x_iに対する値を

$$F_i=\sqrt{c^2-(x_i-a)^2}+b \qquad \cdots\cdots (4.3)$$

とおいた。

つぎに、測定点中から任意に３点を選び計算初期値としてa，b，cを求めた。さらにa，b，cを変化させて式(4.2)のSを最小にするためにa，b，cに対する変化の刻み幅として△a，△b，△cを導入[16]し、Sがある値（収束値）以下になるように△a，△b，△cを決定した。

最小二乗法[17]により、a，b，cに対する変化量△a，△b，△cの方程式として

$$\begin{bmatrix} \alpha\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right), & \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right), & \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right) \\ \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right), & \alpha\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right), & \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right) \\ \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right), & \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right), & \alpha\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta a \\ \Delta b \\ \Delta c \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{N}(y_i-F_i)\left(\frac{\partial F_i}{\partial a}\right) \\ \sum_{i=1}^{N}(y_i-F_i)\left(\frac{\partial F_i}{\partial b}\right) \\ \sum_{i=1}^{N}(y_i-F_i)\left(\frac{\partial F_i}{\partial c}\right) \end{bmatrix} \qquad \cdots\cdots (4.4)$$

が導かれた。ここでαは重み係数であり、$\alpha=1+0.1n$ （nは繰り返し回数）とおく

と、(4.3)式より、

$$\frac{\partial F_i}{\partial a}=\frac{x-a}{\sqrt{c^2-(x_i-a)^2}}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial b}=1$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial c}=\frac{c}{\sqrt{c^2-(x_i-a)^2}}$$

が導かれ、これを(4.4)式の連立方程式にあてはめ、測定点の各点について計算すると△a，△b，△cが求められた。この連立方程式をガウスの消去法を用いて計算した。

収束の判定方法として、初期値あるいは計算途中の a，b，c から計算したSと△a，△b，△cだけ変化させたa＋△a，b＋△b，c＋△cを用いて計算したS＋△Sの△Sが、

- |△S|＜0.0001のとき収束したとみなし計算を終了する。
- △S＞0のときαを変化させて($\alpha=\alpha+0.1n$)計算を繰り返す。
- △S＜0のときはa＋△a，b＋△b，c＋△cを新たな初期値として計算を繰り返す。

とした。

Fig. 4. 2に処理のフローを示す。

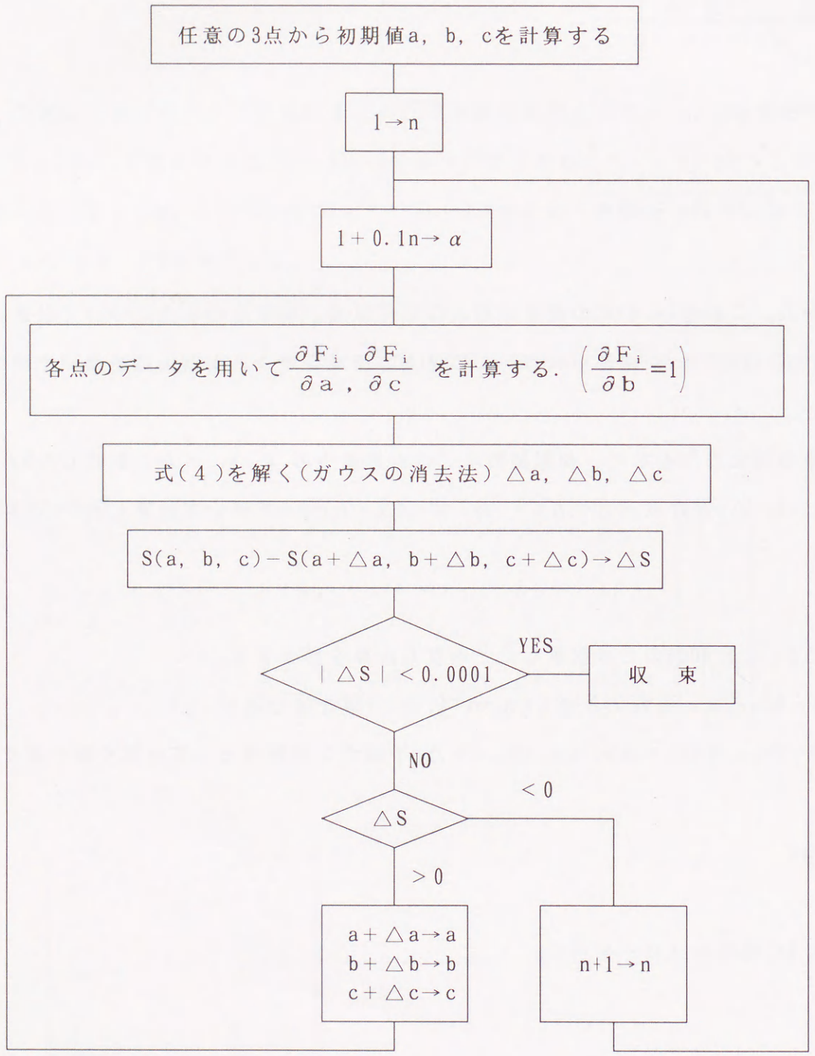


Fig. 4. 2 Block diagram of non-linear least squares method for calucurating of the contact angle.

4. 2. 4　ジルコニウム合金によるY-TZPの接合

試料番号1及び6の組成の合金（Zr-17Ni及びZr-47Cu）を用い、ジルコニア同士の接合を試みた。接合はFig. 4. 3に示す装置を用い、2枚のジルコニア板の間に約10×10×0.5mmのサイズに切断した合金を挟み、2.7×10^{-3}Pa以下の真空雰囲気中で1273Kの温度で1.8ks（30分）加熱して行なった。なお、接合は無加圧で行なった。

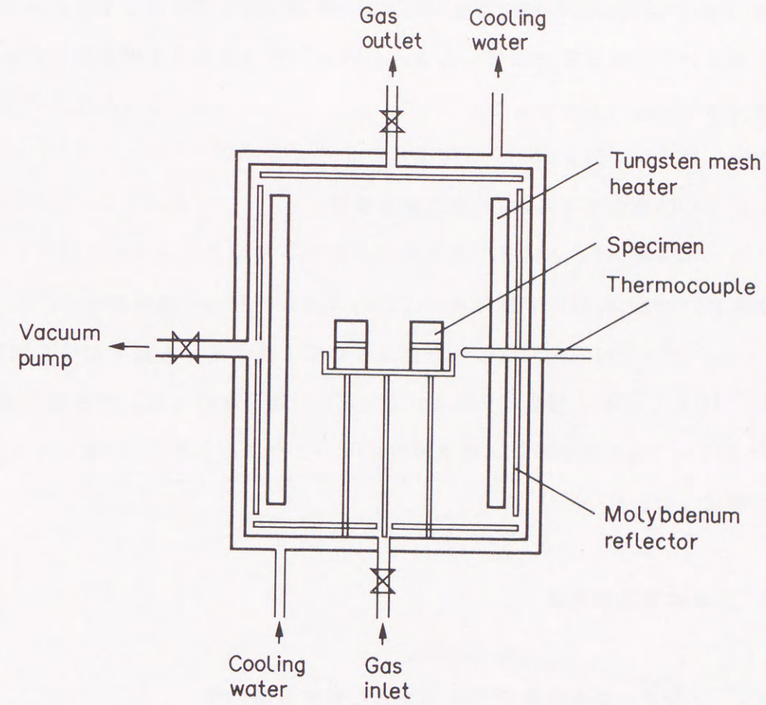


Fig. 4. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus for joining.

接合界面の解析は、X線回折（リガク製RAD-RC SYSTEM:Cu Kα、40kV×100mA、走査速度2°／分、ステップ幅0.02°）により合金組成の同定・反応層生成物の同定

を行なった。Zr－17Niを用いた接合体において接合界面で破断させた試料を数十μmずつ研磨し、その都度Ｘ線回折パターンを測定し、接合界面からジルコニア母材への反応生成物の分布を調べることを試みた。Zr-47Cuを用いた接合体では接合界面を微小部Ｘ線回折（リガク／PSPC/MDG SYSTEM:Cu Kα、60kV×200mA、ビーム径10μm）により反応生成物の同定を試みた。接合界面の観察はＥＰＭＡ（日本電子製JXA-8600M、加速電圧20kV）におけるＳＥＭ像により行った。また、同じくＥＰＭＡによって接合界面のジルコニウム、ニッケル、銅、酸素の分布の解析およびZr-47Cuの試料で生成物の定量を行なった。さらに、Zr-17Niを用いた接合体に関してＸＰＳ（VG社製ESCA-LabMkⅡ、Al Kα）でジルコニア中のジルコニウムの状態分析（Zr_{3d}）を行なった。

4.2.5　Zr-Cu合金によるPSZと炭素鋼の接合

さらに、PSZとSS41炭素鋼の接合は10mm×10mm×20mmの試料を用い、Zr-21Cu、Zr-37Cu、Zr-47Cu、Zr-53Cuの各合金について上記と同じ方法で温度を1173K、1273K、1373K、1473K、接合時間0.3ks（５分）で接合を行った。得られた接合体は3mm×4mm×40mmに切り出し、島津製のオートグラフによりJISに準じて３点曲げ強度を測定した。

4.3　実験結果及び考察

4.3.1　ジルコニウム合金のジルコニアに対する濡れ性

実験後のジルコニア試料はすべて黒く変色していた。Ｘ線回折の結果では、この黒化によってジルコニアの正方晶から単斜晶への相転移は認められなかった。

Fig.4.4に示すように銀、銅ともに接触角は温度にあまり影響されず、100度を

越える値を示した。Uekiら[18]はジルコニアに対する銀及び銅の接触角は1373～1473Kにおいてそれぞれ126～116、129～120度と報告している。また、Duhら[19]はジルコニアとニッケルの接触角は1773Kで110～120度の値を報告している。さらに野城ら[20]は1423Kにおいて溶融銅のジルコニアに対する接触角を120度前後と測定した。これらの値は本章の値とはそれほど違わなかった。本章においてジルコニウム合金の接触角はすべて90度以下で、ジルコニウム合金はジルコニアによく濡れ、接合には有効であると考えられる。

ＳＥＭによる反応界面の観察では銀および銅の試料では液滴とジルコニアの間には反応層は生成しておらず、ジルコニウム合金ではすべての試料でなんらかの反応生成物を生成していた。

従って、ジルコニウムの存在によりジルコニアとの反応生成物が生じ、濡れが促進されたと考えられる。

Zr-Ni合金のジルコニアに対する接触角の温度変化をFig.4.4に示す。

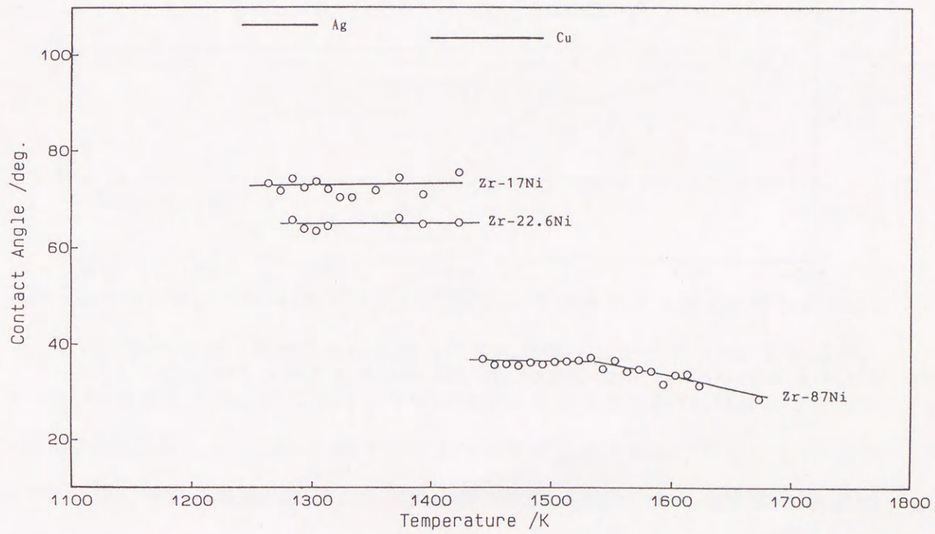


Fig.4.4 Temperature dependance of the contact angle for Ag, Cu and Zr-Ni alloy against PSZ.

ジルコニウム含有量の減少にともなって、接触角は減少した。ジルコニウムが多い場合、反応生成物層が厚くなり、濡れ広がりを抑止すると考えられる。また、Zr-17NiおよびZr-26.6Niは温度が上昇しても接触角はほとんど変化しなかった。これは合金の溶融直後に接触角の変化が終了していたものと考えられる。さらに、Zr-87Niは約1523K付近から接触角の減少がみられた。これは、この温度においてなんらかの反応機構の変化があったことを示唆していると思われる。

Zr-Cu合金のジルコニアに対する接触角の温度変化をFig.4.5に示す。

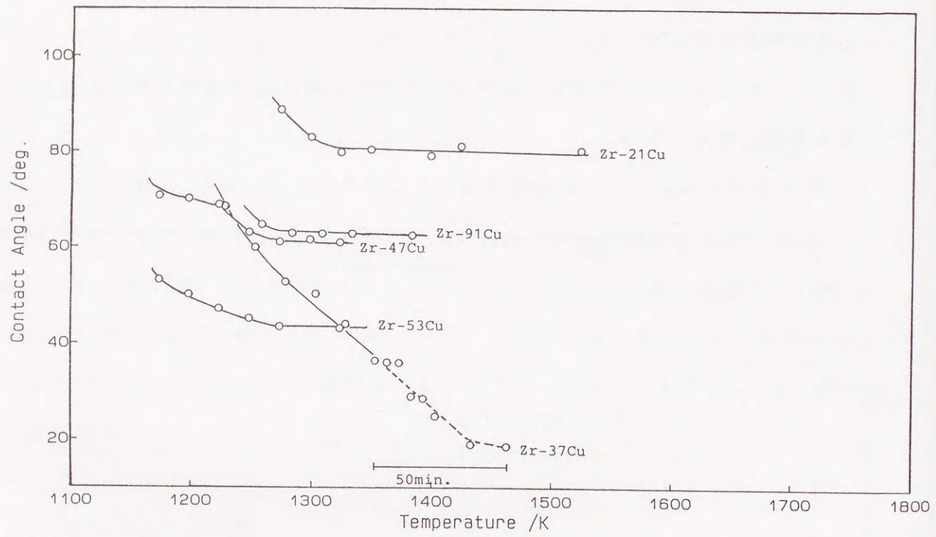


Fig.4.5 Temperature dependance of the contact angle for Zr-Cu alloy against PSZ.

Zr-Cu系の場合はジルコニウムの含有量と接触角の間には明確な関係は見いだせなかったが、温度の上昇につれ、接触角は減少した。Zr-37Cuについては1353Kから3ks（50分）保持したときに、接触角は減少する傾向にあった。これは、生成する

反応層が濡れを促進する方向に働いたものと考えられる。

Zr-Co合金のジルコニアに対する接触角の温度変化をFig.4.6に示す。

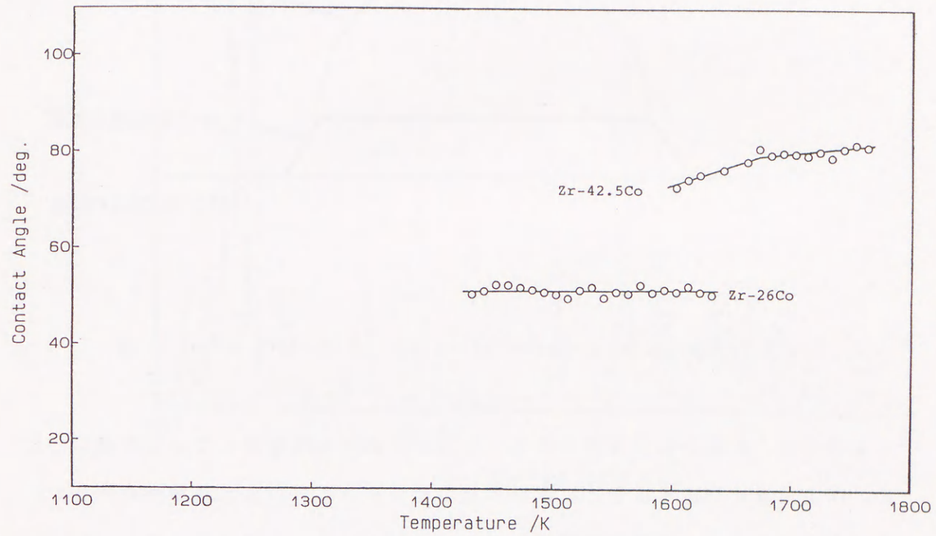


Fig.4.6 Temperature dependance of the contact angle for Zr-Co alloy against PSZ.

前述のZr-Cu系およびZr-Ni系と異なり、Zr-26Coでは接触角は温度に関わらずほとんど一定であり合金の溶融直後に接触角の変化が終了したものと考えられるが、Zr-42.5Coでは温度の上昇につれ、接触角は逆に大きくなり、1673K付近でその増大傾向は小さくなった。Zr-15Coではジルコニア試料板と液滴の間にFig.4.7に示すような数100μmの反応層が生じ、接触角の測定は無意味であった。これと同様の現象がZr-42.5Coでも起きており、反応層の存在によって濡れ広がりが抑制され、見かけの接触角が上昇したものと考えられる。

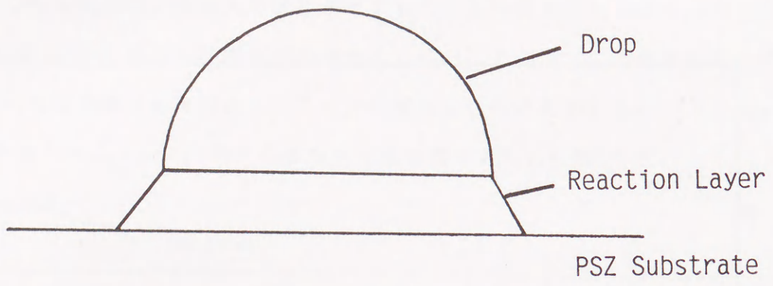


Fig. 4. 7 Schematic representation of the Zr-15Co alloy drop.

本章では、あらかじめ合金試料をジルコニア試料板に配置してから昇温したため、所定温度に到達するまでに反応が起こりジルコニアの表面状態が変化している可能性が否定できず厳密な議論はできないが、ジルコニアに対してZr-Ni系およびZr-Cu系の合金では反応生成物は濡れ性を促進し、Zr-Co系の合金では液滴の濡れ広がりを阻害する傾向にあると思われる。

4.3.2 Zr-Ni合金を用いたジルコニア同士の接合

Fig. 4.8に接合に用いたZr-17Ni合金のX線回折パターンを示す。α-ZrとNiZr$_2$が同定された。この合金を用いた接合体は、濡れ性の評価の試料と同じく、ジルコニアが黒く変色した。

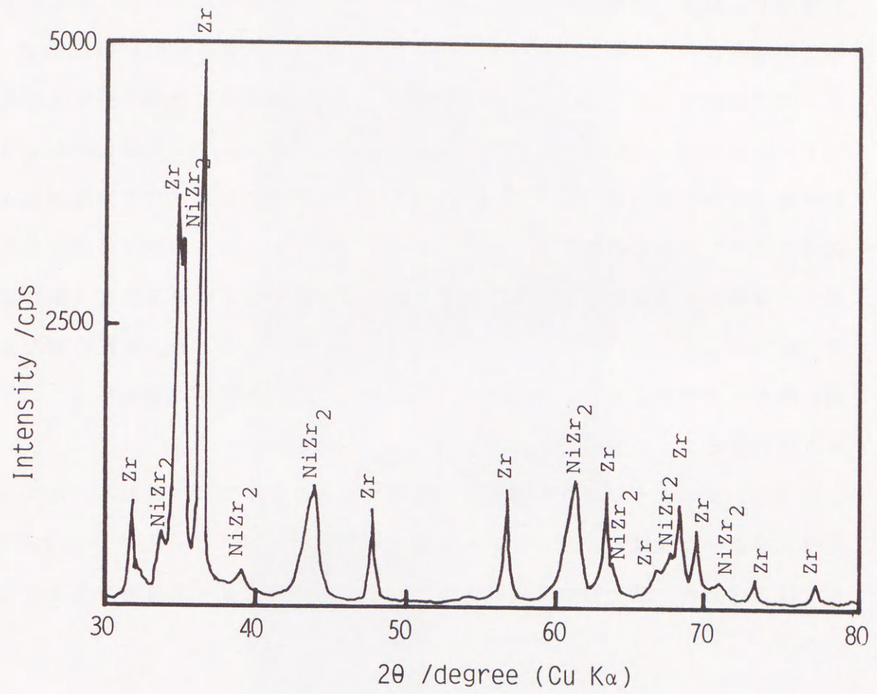


Fig. 4.8 X-ray diffraction pattern of Zr-17Ni alloy.

Fig. 4.9に接合界面のＳＥＭ像を示す。反応層が生成しているのが判明したが、この反応層はジルコニア母材側に生成しているのではなく、合金側に生成していた。Fig. 4.10にＥＰＭＡによるZr Lα、O Kα、Ni Kα像を示す。まず、反応層（Ｅ）には酸素とジルコニウムが存在し、ニッケルは存在しなかった。従って、この反応層はジルコニウム酸化物であることがわかった。また、ニッケルの分布で、反応層から15～25μｍの間にニッケルの存在しない層（Ｃ）がみられた。さらにこの層にはジルコニウムがやや濃化し、酸素が若干存在していた。Fig. 4.11に示すように同じ試料で接合界面をフッ酸によりエッチングし、観察した結果も同様にニッケルの存在しない層が見られた。Nagaiら[21]はFe-Cr-Al系合金における同様

の構造が、酸素と金属の濃度分布によって生じると結論づけている。本章におけるこの構造は、この理論によって説明できる。その模式図をFig.4.12に示す。なお、図中の記号Ａ～ＦはFig.4.10に対応する。接合操作中に液相と接するジルコニアの初期界面ではジルコニア中の酸素によってジルコニウムの酸化がおこり、酸化物（固相）が生成する（Ａ）。このため、液相中のジルコニウム濃度はＡ層近傍で低下し、ある距離を隔てて一定の値に回復する。一方、酸素の濃度分布は、新たな界面から連続的に低下する。ジルコニウムの酸化にはある濃度（飽和溶解度）以上のジルコニウムと酸素が必要であると考えられるため、条件を満たすＢ層に酸化物層が生成する。このとき、ジルコニウムが選択的に酸化され、ニッケルを排除するように分相凝固したものと考えられる。

さらに、このような酸化物の層状の構造は溶鋼のジルコニウムあるいはアルミニウムを用いた脱酸の分野においても報告されている[22,23,24,25]。これらの報告ではこのような酸化物の層状構造は均質核生成理論によって説明できるとしている。

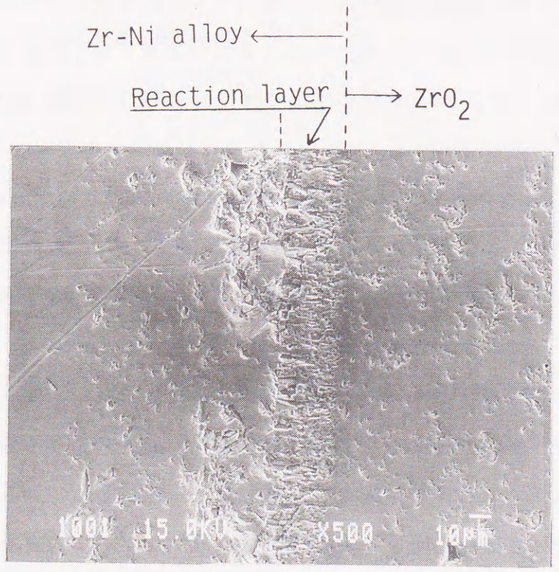


Fig.4.9 SEM micrograph of joint region (Zr-17Ni/1273K 1.8ks).

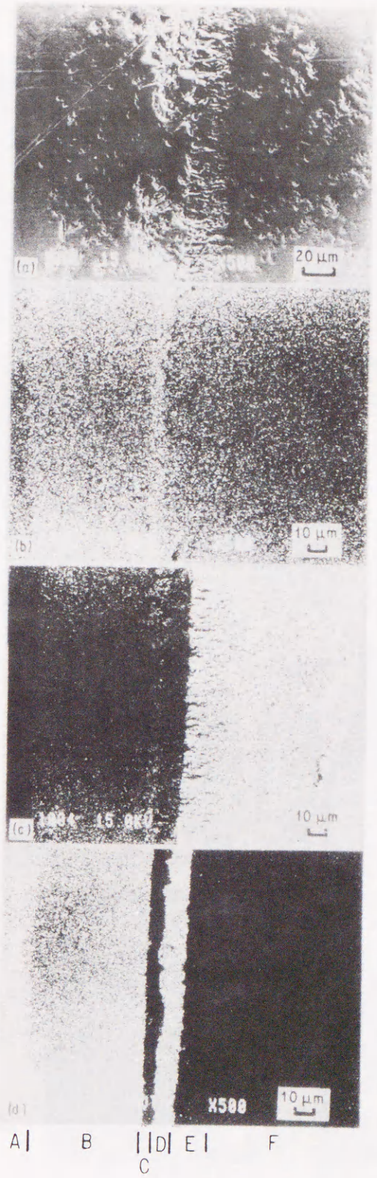


Fig.4.10 (a)Scanning electron micrograph and (b-d) EPMA results of the interface joined at 1273K for 1.8ks. (b)Zr Lα, (c)O Kα and (d)Ni Kα

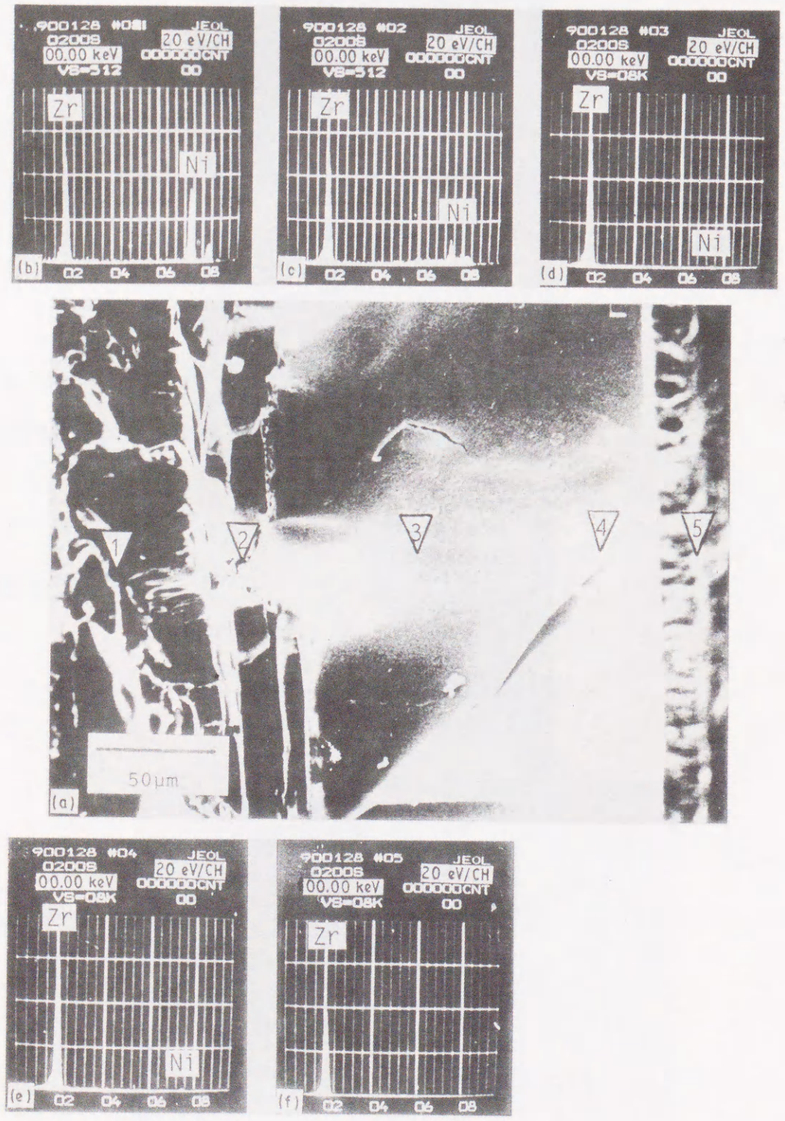


Fig. 4.11 (a)Scanning electron micrograph and (b-f) XMA results of the interface joined at 1273K for 1.8ks etched by HF solution. (b)region 1, (c)region 2, (d)region 3,(e)region 4, (f)region 5.

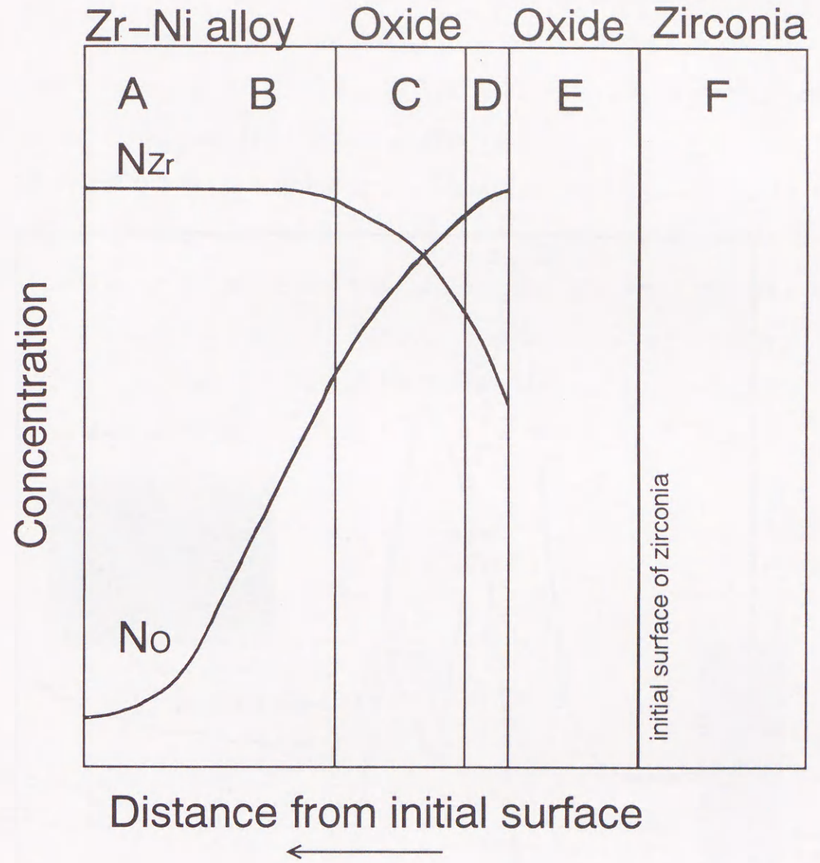


Fig. 4.12 Schematic representation showing the metallic and oxide layer in the joint interface.

Fig. 4.13に接合部で破断させた接合体の一方を反応層を研磨により除去し、ＸＰＳによりジルコニウム（Zr_{3d}）の状態を分析した結果を示す。その結果、反応層に近い部分の方がジルコニア母材内部と比べて束縛エネルギーが小さく、より金属状態に近い結果を示した。

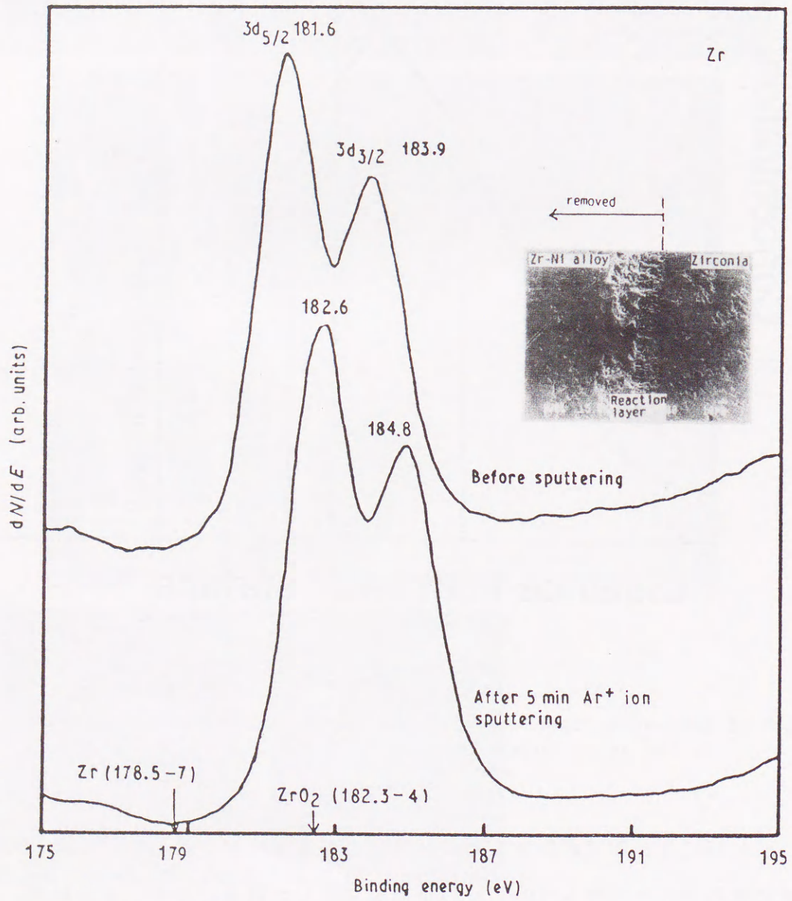


Fig. 4. 13 X-ray photoelectron spectra of Zr_{3d} obtained from fracture surface of the joint (Zr-17Ni/1273K 1.8ks).

Fig. 4. 14に接合界面で破断させた試料を数十μmずつ研磨により除去し、それぞれについてX線回折パターンを測定した結果を示す。合金層においてはZr、$NiZr_2$が同定され、反応層近傍ではZr、$NiZr_2$に加え$ZrO_{0.35}$、Ni-Zr-Oおよび未同定ピーク、さらに反応層の部分ではZrO_2が認められた。

以上の結果を総合すると接合界面では合金組成のジルコニウムがジルコニア中の酸素により酸化され、結果としてジルコニウム酸化物を生成したと考えられる。さらにジルコニウムと酸素の濃度条件によって、界面から離れた位置に酸化物層を生成し、その層では選択的にジルコニウムが酸化され、ニッケルが排除されたものと思われる。Fig. 4. 15に界面構造の模式図を示す。なお、図中の記号A～FはFig. 4. 10のそれぞれの部分に相当する。

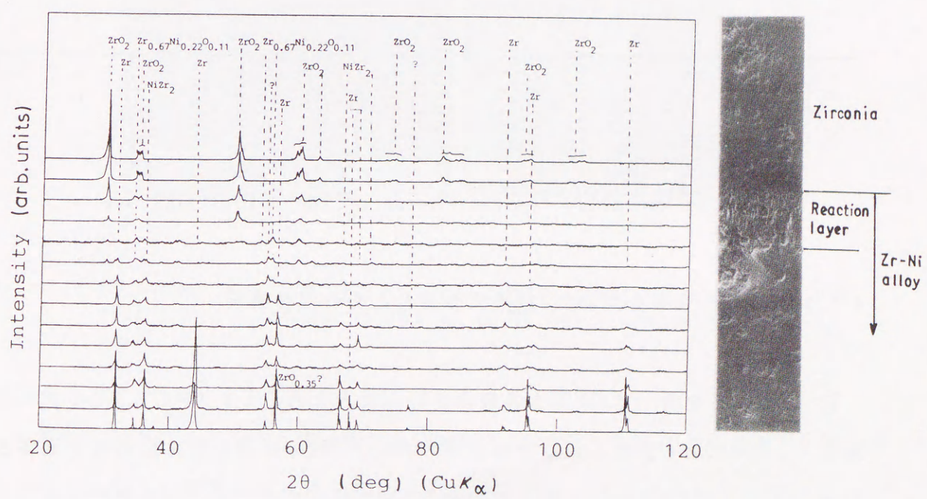


Fig. 4. 14 X-ray diffraction patterns obtained from the fracture surface of the joint (Zr-17Ni/1273K 1.8ks).

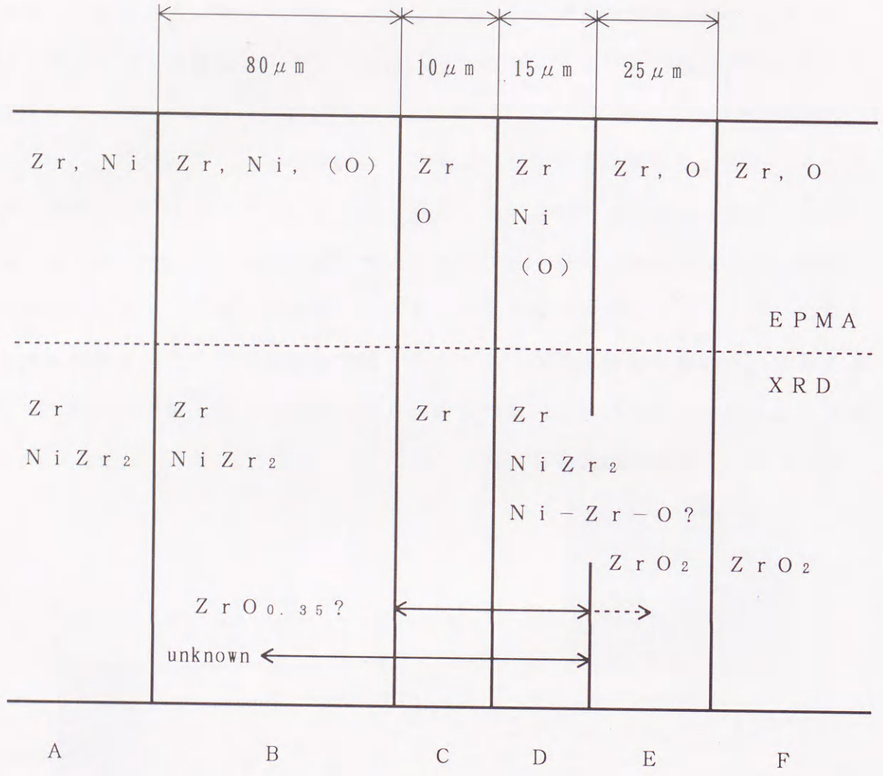


Fig. 4.15 Schematic representation of the joint interface.

4.3.3 Zr-47Cu合金を用いたPSZ同士の接合とその接合機構

Zr-47Cu合金を用いてPSZ同士の接合を行ったところ、4.3.1や4.3.2での試料と同じく、PSZは黒く変色した接合体が得られた。PSZの近傍に反応生成物が観察された。また、4.3.2と同じく反応生成物はPSZ母材中ではなく、合金側に生成していた。Fig. 4.16に1273K、1.8ksの条件で接合した接合体の接合界面のＳＥＭ像及びＥＰＭＡによる元素分布を示す。

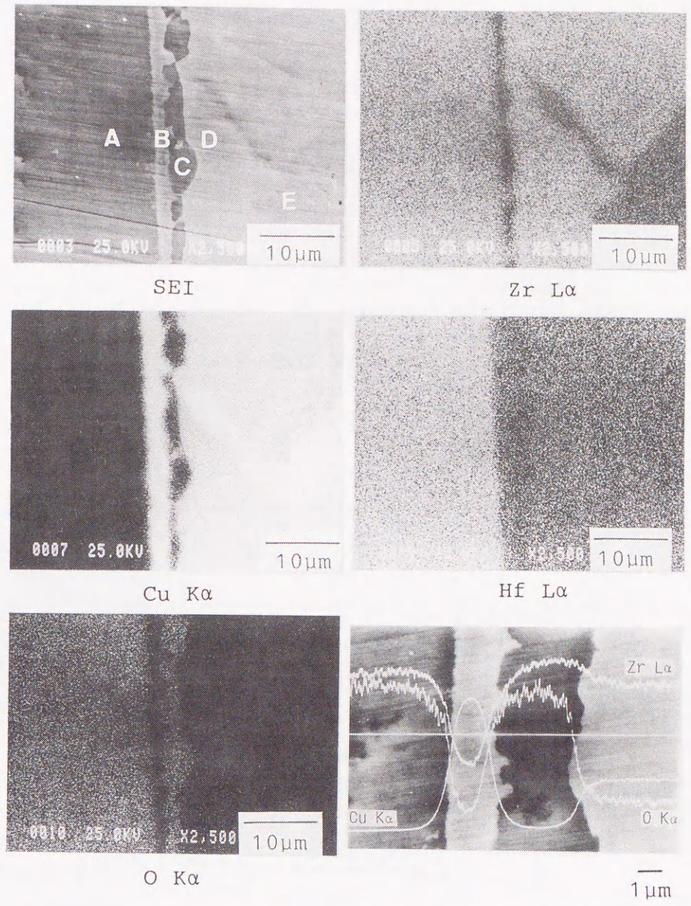


Fig. 4.15 Secondary electron image, X-ray images and line profile at PSZ /PSZ joint interface joined at 1273K for 1.8ks using Zr-47Cu alloy.

反応層は２層となっており、PSZ側から銅とジルコニウムの層（以後Ｂ層）、次いでジルコニウムと酸素の層（以後Ｃ層）が観察された。また、合金中に銅が多くジルコニウムの少ない部分がみられた（以後Ｅ層）。ＥＰＭＡにおける定量結果（Table 4.2）は、Ｂ層がCu_5Zr_2及びCu_3Zr_2からなりＣ層は$ZrO_{1.63}$であることを

示した。微小部X線回折の結果（Fig.4.17）と併せてFig.4.18に界面構造の模式図を示す。

Table 4.2 Suggested compounds by EPMA quantitative analysis obtained from the PSZ/PSZ joint joined at 1273K for 1.8ks.

PSZ	Reaction layer		Zr-Cu alloy	
Region A	Region B	Region C	Region D	Region E
$ZrO_{1.67}$	Cu_5Zr_2 Cu_3Zr_2	$ZrO_{1.63}$	CuZr Cu_3Zr_2	Cu_5Zr_2 Cu_3Zr_2

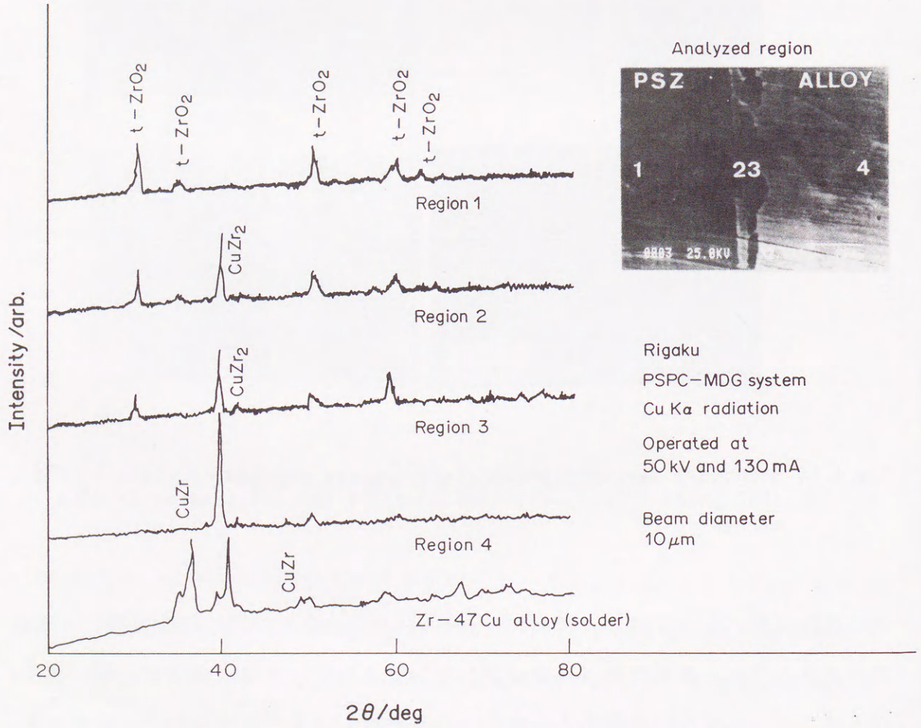


Fig.4.17 X-ray diffraction patternsobtained from PSZ/PSZ joint interface joined at 1273K for 1.8ks using Zr-47Cu alloy.

	Zirconia	Reaction region		Zr-47Cu alloy
EPMA	$ZrO_{1.67}$ (ZrO_2)	Cu_5Zr_2 Cu_3Zr_2	$ZrO_{1.63}$	CuZr Cu_3Zr_2 Cu_5Zr_2
XRD	Zirconia	alloy	Zirconia	alloy
		$CuZr_2$		CuZr $CuZr_2$ unknown (Cu_3Zr_2?)

Fig.4.18 Schematic representation of PSZ/PSZ joint interlayer joined at 1273K for 1.8ks using Zr-47Cu alloy.

Fig.4.19に1473K、1.8ksの条件で接合した接合体の接合界面のＳＥＭ像及びＥＰＭＡによる元素分布を示す。同様の２層構造が観察されるが、その厚みはかなり大きくなっていた。ここで、銅のPSZ中への拡散が顕著に観察された。

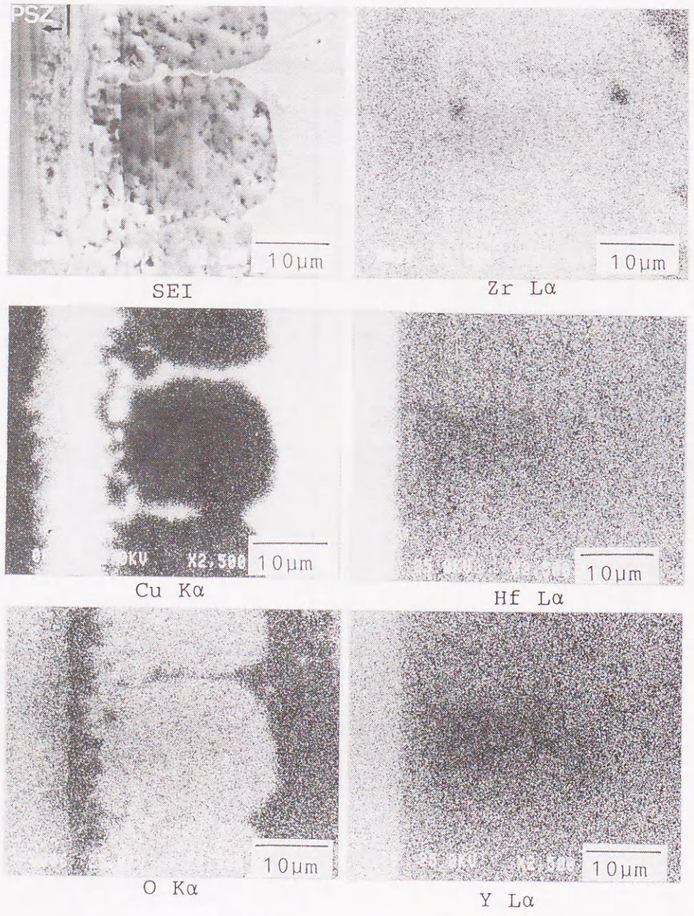


Fig.4.19 Secondary electron image and X-ray images at PSZ/PSZ joint interface joined at 1473K for 1.8ks using Zr-47Cu alloy.

Zr-47Cu合金を用いた場合の接合機構は、Zr-17Niの場合とやや異なる。すなわち、Zr-17Niでジルコニアの初期界面にみられた酸化物層（Fig.4.10におけるE層）がZr-47Cuの場合には見られない。考えられるひとつの原因として、Zr-47Cu合金とZr-17Ni合金との酸素の溶解度の差が考えられる。Zr-Ni系やZr-Cu系における酸素の溶解度のデータがないため、明確な議論はできないが、Zr-47Cu合金はZr-17Ni合金と比較してジルコニウム濃度が低いため、酸素の溶解度が大きく、溶存酸素量も多いと考えられる。したがって、内部酸化によって酸化物を生成するには至らず、初期界面での酸化物生成が見られないものと思われる。さらに、Fig.4.19に示すように、より高温での反応では反応層の厚みは大きくなっているものの同様の構造を示した。一方、Zr-17Ni合金の場合は酸素の溶解度が小さいと考えられるため、ジルコニアから供給された酸素は合金中にほとんど溶解せずにすぐ初期界面において酸化物を形成するものと考えられる。

また、離れた部分での酸化物層（B層）の生成はZr-17Ni合金と同じメカニズムであると考えられる。

4.3.4 Zr-Cu合金を用いたPSZとSS41炭素鋼の接合

接合温度と接合強度の関係をFig.4.20に、その値をTable 4.3に示す。Fig.4.5に示した接触角は温度が高くなると接触角が低下し、濡れ易くなることを示しているが、接合強度は逆に低下した。

また、Zr-47Cuが1173Kにおいて最も高い強度(353MPa)を示し、Zr-37Cuは1173Kにおいて最も低強度(96.7MPa)であった。本来、接触角（濡れ性）と接合性は密接に関係すべきであるが、強度と接触角とは明確な相関は認められず、接触角が小さくても必ずしも高強度な接合体が得られるとは限らなかった。これは、化学的には接触角が小さいほど界面での反応が進行し、接合性は増加するが、その反応生成物あるいは反応層の厚みの増大が必ずしも強度に寄与しないためと考えられ

る。

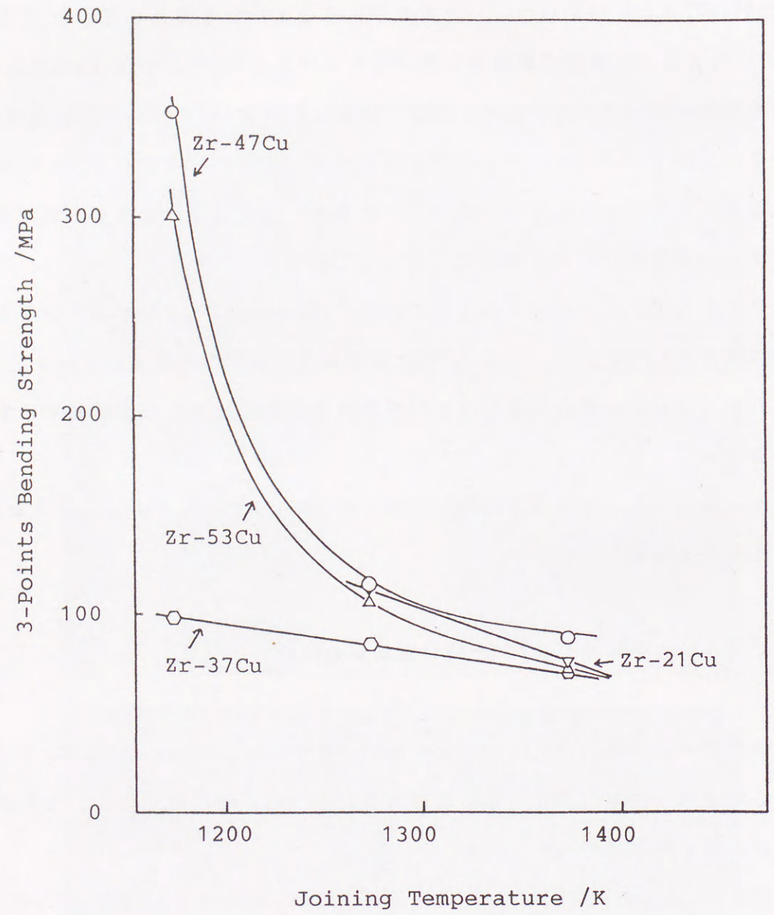


Fig. 4. 20 Temperature dependence of three point bending strength of PSZ/SS41 joint (joining time:300s).

Table 4.3 Bending strength (MPa) of PSZ/SS41 joint. (joining time:300s)

Temperature(K)	Zr-21Cu	Zr-37Cu	Zr-47Cu	Zr-53Cu
1173	-	96.7	353.0	301.2
1273	116.5	84.2	115.0	106.9
1373	74.4	69.7	87.4	70.3
1473	*	*	*	*

- : Not performed
* : Very weak

ここで、Fig. 4. 21に接合温度と反応層厚みの関係を示す。接合温度が高いほど反応層厚みが増大している。一般に、接合性の目安に濡れ性が用いられるが、本章の例のように濡れ性が良くても条件によっては反応生成物の強度が弱かったり、厚みが増したことによる熱応力の影響などで接合強度が低下する可能性が考えられる。

よって、以上のことより接合温度が高いと

①接合部の残留応力が大きくなり、接合強度が低下する。

②接合界面で、母材強度よりも弱い反応生成物層の厚みが大きくなり、接合強度が低下する。

と考えられるため、この系でPSZ/SS41炭素鋼の高強度な接合体を得るための条件はZr-47～53wt%Cuの合金を用い、できるだけ低温で接合することであると結論される。

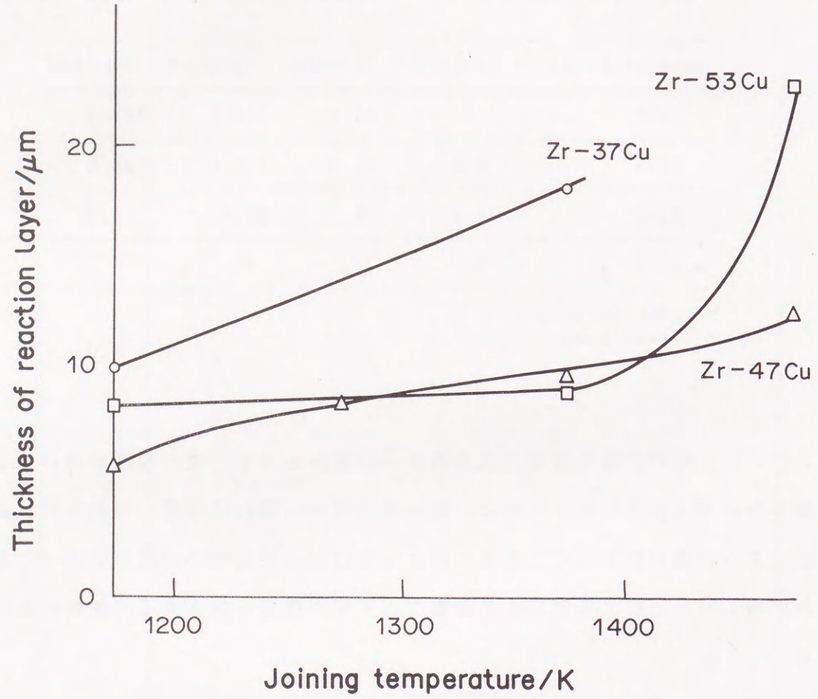


Fig. 4. 21 Temperature dependence of thickness of reaction layer of PSZ/SS41 joint using Zr-47Cu alloy. (joining time:300s)

4.4 結言

Zr-Ni、Zr-Cu、Zr-Co系の合金について3Y-部分安定化ジルコニアに対する濡れ性を静滴法を用いて評価した。いずれの合金においてもジルコニアに対する濡れ性は良好で接触角は90度以下となった。Zr-Ni、Zr-Cu系の合金については温度が上昇するにつれて接触角は小さくなった。Zr-Co系の合金については一部接触角の温度に対する挙動が違い、温度が上昇するにつれて接触角は大きくなった。これは反応生成物の影響によると考えられる。

次に、Zr-17Ni合金を用いてジルコニア同士の接合を行なった。接合界面での反応において、合金組成のジルコニウムがジルコニア中の酸素により酸化され、結果としてジルコニウム酸化物を生成したと考えられる。さらにジルコニウムと酸素の濃度条件によって、界面から離れた位置に酸化物層を生成し、その層では選択的にジルコニウムが酸化され、ニッケルが排除されたものと思われる。

また、Zr-47Cu合金を用いてPSZ同士の接合を行なった。接合界面の反応機構はZr-Ni合金の場合とやや異なっており、ジルコニウムの濃度差から、初期界面の酸化物層は生成せず、初期界面に銅が存在してジルコニア中に拡散していた。しかし、離れた位置の酸化物層の生成は同じように認められた。

さらにZr-21Cu、Zr-37Cu、Zr-47Cu、Zr-53Cuを用いてPSZとSS41炭素鋼とを接合し、接合強度を測定し、Zr-47Cuを用い1173Kで接合したときに強度353MPaが得られた。また、接合強度は接合温度が高くなるにつれ低下した。このことは残留応力及び反応層厚みと相関するものと考えられる。

参考文献

[1] 岩本信也、須賀唯知:"セラミックス接合工学", 日刊工業新聞社(1990), 161.
[2] 川勝一郎:金属, 5(1986), 2.
[3] D. Imeson, J. N. Grant and M. C. Witt: Inst. Phys. Conf. Ser., 98(1990), 171.
[4] 成田敏夫、三枝利紀、石川達雄:日本金属学会誌, 54(1990), 328.
[5] 津野伸夫:窯業基礎討論会講演要旨集 (1988), 119.
[6] D. L. kepert:"The Early Transition Metals", Academic Press, N.Y (1972), 62.
[7] W. D. Kingery:"Property Measurements at High Temperatures", John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1959).
[8] L. E. Murr:"Interfacial Phenomena in Metals and Alloys", Addison-Wesley Reading (1975).
[9] A. Adamson:"Phisical Chemistry of Surface", 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc. N.Y. (1976).
[10] P. C. Hiementz;"Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., N.Y. (1977).
[11] 田口収、丹野浩一:宮城工業高等専門学校研究紀要, 23(1987), 43.
[12] F. Bashforth and J. C. Adams:"An Attempt to Test the Theories of Capillaly Action", Cambridge University Press, London (1883).
[13] J. N. Butler and B. H. Bloom: Surface Sci., 4(1966), 1.
[14] 泰松斎:大阪大学学位論文 (1986), 9.
[15] 原田幸明、松村祐治:日本金属学会誌, 52(1988), 43.
[16] 杉江日出澄、岡崎明彦、足達義則、尾崎正弘:"FORTRAN77による数値計算法", 培風館(1986), 52.
[17] S. M. Roberts, P. H. Wilkinson and L. R. Walker: Anal. Chem., 42(1970), 886.
[18] M. Ueki, M. Naka and I. Okamoto; J. Mat. Sci. Letts., 5(1986), 1261.
[19] J. G. Duh, W. S. Chien and B. S Chiou: Ibid., 8(1989), 405.
[20] 野城清、武田裕之、荻野和巳:日本金属学会誌, 53(1989), 927.
[21] H. Nagai, T. Murai and H. Mitani: Trans. JIM, 20(1979), 442.
[22] L. von Bogdandy, W. Meyer and I. N. Stranski: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), 451.
[23] L. von Bogdandy, W. Meyer and I. N. Stranski: Ibid., 34(1963), 235.
[24] H. U. Hopp and W. Kugel: Ibid., 37(1966), 687.
[25] 鰐部吉基、佐野幸吉:日本金属学会誌, 30(1966), 674.

第5章　溶射法及びイオン注入法による材料の表面改質

5.1　プラズマ溶射によるアルミナ－ジルコニア複合皮膜

5.1.1　緒言

耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れたセラミックスを金属と複合し、高性能化をはかる方法に表面コーティング法としての溶射法がある。溶射法は、高温・高速のガス流中に粉末材料を供給して溶融、飛行させ、各種材料表面に積層する成膜技術であり、金属材料の表面コーティング法として古くから工業的に実用化されてきた。

近年、高効率化が要望されているガスタービン、ディーゼルエンジンなどの熱機関における高温部材の耐熱性、断熱性の向上などを目的としたセラミックス皮膜が期待されており[1]、溶射法はそのための有力な技術として注目されている。また、熱遮蔽皮膜は、母材金属の温度を下げるための熱絶縁層と雰囲気から侵入する腐食性ガスからのバリアの両方の役目を果たす[2]。

セラミックス溶射法としては溶棒式ガスフレーム、粉末式ガスフレーム、爆発、プラズマなどがあり、特に後二者の開発により、セラミックス溶射は飛躍的に進歩した。現在は一部を除いてプラズマ溶射が主流を占めている。

プラズマ溶射皮膜はプラズマジェットにより高度に溶融され、かつ、加速された溶射粒子が基板表面に衝突して付着し、さらに後続する粒子の積層により形成される。溶射粒子はこのとき円盤状又はそれに近い偏平状に変形した状態で積層されていく。

プラズマ溶射によるジルコニア皮膜は、ガスタービンや他のエンジン部品に広く用いられている[3,4,5]。一方、アルミナ－ジルコニア複合セラミックスのような相変態強化セラミックスは構造用セラミックスとして期待されている[6,7]。

Al_2O_3-ZrO_2複合セラミックスはアルミナの化学的安定性・高硬度・耐摩耗性とジルコニアの高靭性の両方の特性を持った優れた材料である。Al_2O_3-ZrO_2複合セラミックスに関する研究は機械的特性（例えば強度や硬度・破壊靭性など）の分野[6]やジルコニアから見た特性[8]について研究されてきたが、あくまでも独立のバルク材としての物性であり、溶射皮膜の物性に関する報告はない。また、耐熱材料の開発において材料の熱特性が問題となる。このうち、熱伝導率や熱膨張率の測定は数多くなされているのに対して、熱輻射特性に関してはほとんど例がなく、信頼されるデータの蓄積が望まれている。

本節では、プラズマ溶射によるアルミナ、ジルコニアおよびアルミナ－ジルコニア複合皮膜についてＸ線回折、ラマン分光、顕微ラマン分光を用いて表面の結晶構造を明らかにし、溶射皮膜と基板金属との界面での接合機構をＥＰＭＡを用いて解析した。また、放射率を測定してその輻射特性の基本的な物性を検討した。

5.1.2 実験方法

Table5.1に示すようにアルミナ、ジルコニア、アルミナ－ジルコニアの３系統４種類の粉末を、100×25×3mmのSUS316ステンレス鋼の板を基板としてプラズマ溶射を行った。基板の片側はプラズマ溶射を行う前に前処理として表面を加圧約640kPa、噴出圧約50kPaのアルミナ砂（METCOLITE）により平均粗さ約2.7μmのサンドブラスト処理を行った。Fig.5.1にプラズマ溶射の装置の概略図を示す。プラズマ溶射はTable5.2に示す条件で行った。

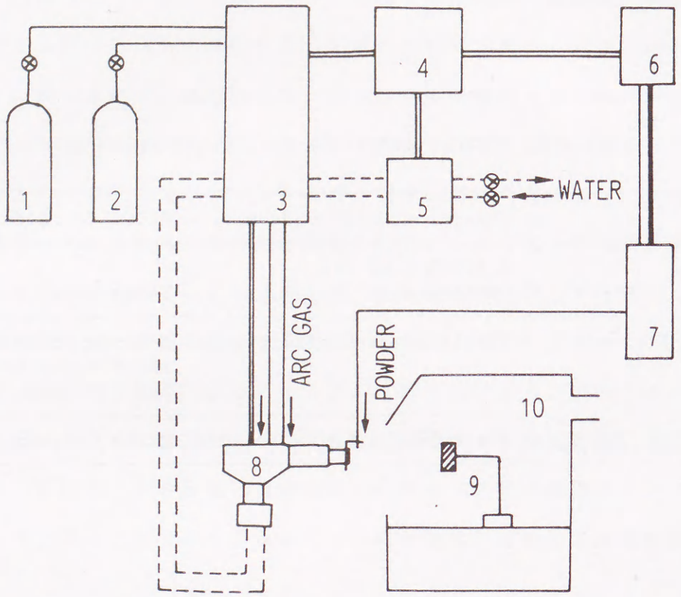
セラミックス粉末とセラミックス皮膜をＸ線回折装置を用いて解析した。回折パターンはＸ線回折計(リガク製)でＸ線源として湾曲グラファイト結晶により単色化したCu Kα線を用い、管電圧40kV、電流20mA、走査速度1°/minの条件で測定を行った。

Table 5.1 Powder materials for plasma splaying.

Alumina	typical size:10～53μm,	METCO Co.,Ltd.
Zirconia	0.4mol% Y_2O_3-ZrO_2 typical size:10～44μm,	Showa Denko Co.,Ltd.
Alumina-Zirconia	78wt%Alumina-22wt%Zirconia,	blended material of above described alumina and zirconia
	40wt%Alumina-60wt%Zirconia,	Osaka Cement Co.,Ltd.

Table 5.2 Conditions of plasma splaying.

Plasma spraying equipment	METCO 7M type
Voltage and Current	65～70V and 500A
Arc gases: Primary	Ar (40ℓ/min in 0.65MPa)
Secondary	H2 (7.5ℓ/min in 0.35MPa)
Powder carrier gas	Ar (37ℓ/min)
Spraying distance	100mm
Thickness of coatings	300μm



1: AR GAS
2: H_2 GAS
3: CONTROL DEVICE
4: ELECTRICAL POWER SOURCE
5: CIRCULATOR OF COOLING WATER
6: AIR COMPRESSOR
7: POWER SUPPLY DEVICE
8: PLASMA GUN
9: SPECIMEN HOLDER
10: DUST COLLECTOR

Fig. 5.1 Schematic illustration of plasma spraying apparatus.

また、特にジルコニアをベースとする粉末や皮膜において単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアの存在比を定量するために、単斜晶（$11\bar{1}$）面・（111）面と正方晶（111）面に対して$27.5^\circ \leqq 2\theta \leqq 32.0^\circ$の散乱角で、操作幅$0.02^\circ$のステップ走査を

行った。

さらに、レーザーラマン分光法により表面構造を解析した。ラマンスペクトルの測定は日本分光工業製R-800型を使用し、波長488nm、出力500mWのアルゴンイオンレーザーを光源として行った。装置の概略をFig. 5.2に示す。レーザービーム径は約1mmである。また、ビッカース圧痕（196N）によって生じた皮膜のクラック部分の微小領域の分析にFig. 5.3に示すラマンマイクロプローブの手法を用いた。測定は日本分光工業製R-MPS-01型顕微ラマン測定装置により行った。なお、レーザービーム径は約2.5μmである。さらに、ビッカース圧痕部分における応力誘起変態による結晶相の２次元的な分布状況を調査するために、Fig. 5.4に示すような面分析ができる日本分光工業製RPM-1000型レーザーラマンマッピング装置を使用した。レーザービーム径は約2μmである。本節では、ビッカース圧痕の最下点が面分析の中心となるように、Fig. 5.5の右上を始点にX,Yそれぞれ20μm間隔で30点ずつ計900点の測定を実施した。

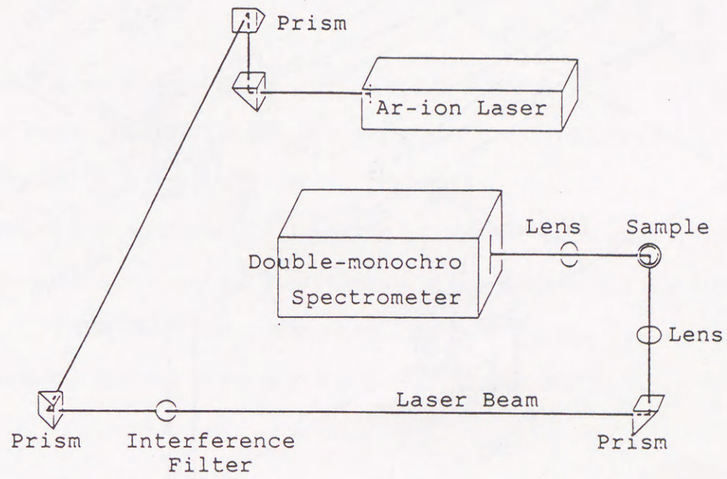


Fig. 5.2 Laser-Raman scattering optics.

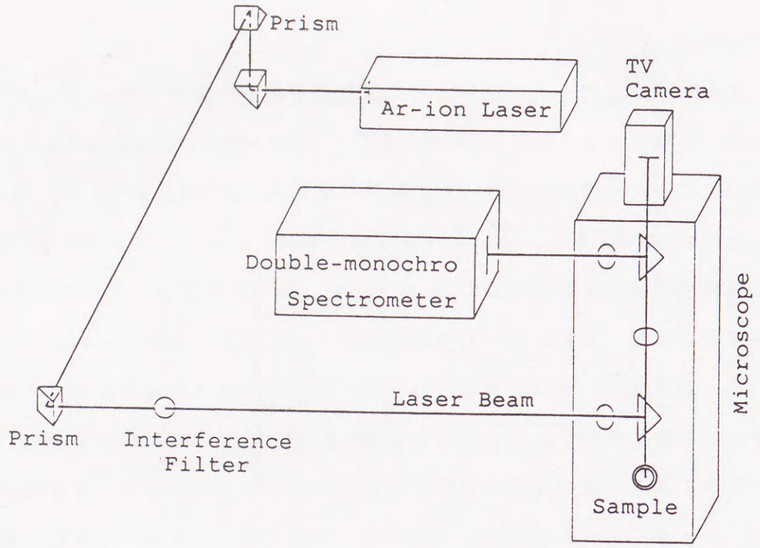


Fig. 5. 3 Laser-Raman microprobe scattering optics.

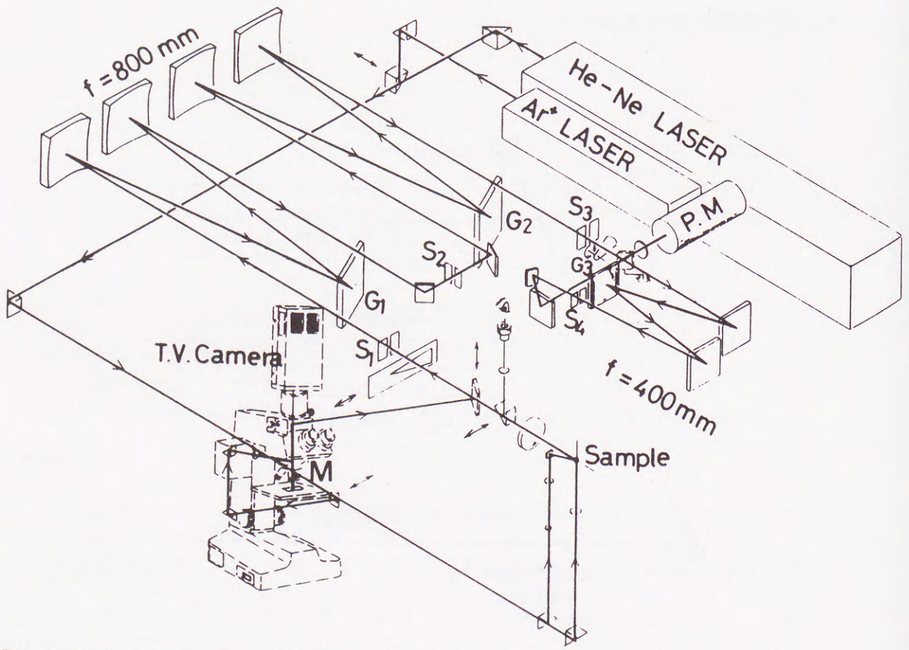


Fig. 5. 4 Mapping system of Laser-Raman scattering microprobe optics.

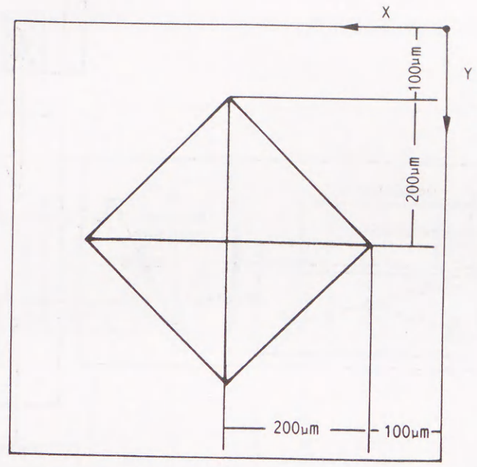


Fig. 5. 5 Schematic illustration of Vickers indentation on plasma spraying Al_2O_3-22wt%ZrO_2 coating measured by laser-Raman microprobe.

溶射皮膜と基板の界面を分析するために試料の断面を研磨し、ＥＰＭＡ（日本電子製JXA-8600M、加速電圧20kV）によって界面のジルコニウム、アルミニウム、イットリウムの分布の解析を行なった。

溶射皮膜の放射率の測定はFig. 5. 6に示すような黒体炉（Barnes社製11-201モデル）、赤外分光装置（日本分光工業製A-302）、試料加熱炉からなる装置を用いて測定した。黒体炉は323～1273Kの範囲で0.99±1%の放射率を持っている。周波数2～25μmの範囲における分光学的放射率は795～944Kの間で測定した。

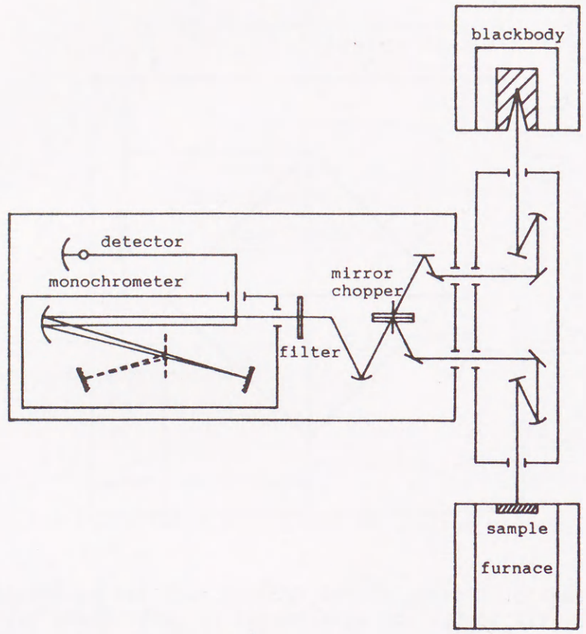


Fig. 5.6 Optical system of the apparatus for thermal emissive measurement.

5.1.3 結果と考察

Fig. 5.7にアルミナ－ジルコニアの溶射前後のX線回折パターンを示す。図に示すようにプラズマ溶射後の皮膜ではアルミナとしてγ-Al_2O_3が多く生成し、また、ジルコニアの大部分はt-ZrO_2構造となっていた。溶射によりアルミナ皮膜を作製した場合には、γ-Al_2O_3の核生成の臨界自由エネルギーがα-Al_2O_3よりも小さいためにα-Al_2O_3を原料とするにもかかわらずγ-Al_2O_3が多く生成することが知られている[9, 10, 11, 12]。ジルコニアに関して正方晶が多く生成した原因は、プラ

ズマ溶射過程において溶融されたジルコニア粉末が急冷される際に高温相[13]である正方晶構造を持ちきたした結果と考えられる。状態図[14, 15]において単斜晶単相となるべきジルコニア単一皮膜にもこの傾向は現れていた。

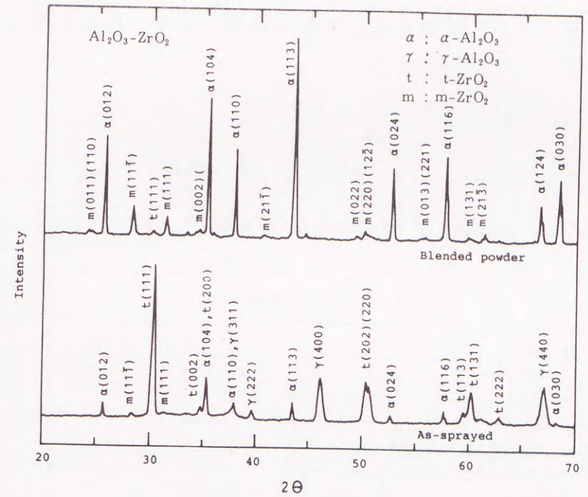


Fig. 5.7 X-ray diffraction patterns of Alumina-Zirconia before and after plasma spraying.

ステップスキャン測定によるX線の積分強度比は次式により近似的にモル比に換算することができる[16]。なお、本節の場合は立方晶が生成しなかったため、特に考慮していない。

$$C_m=\frac{0.82\,(I_{m(11\bar{1})}+I_{m(111)})}{0.82\,(I_{m(11\bar{1})}+I_{m(111)})+I_{t(111)}}$$

$$C_t=1-C_m$$

ここで、I_mとI_tは単斜晶と正方晶の積分強度、C_mとC_tは同じくモル分率である。

Table5.3に示すように、原料粉末では単斜晶が90%近くを占めたが、溶射皮膜では大部分が正方晶であり、単斜晶はわずかであった。また、アルミナの添加によってジルコニア単一皮膜に比べてわずかではあるが単斜晶分率が減少していた（0.06→0.02）。これは、皮膜形成の際のアルミナ粒子からの拘束力（マトリックスによる拘束力）により準安定な正方晶が残留しやすい状況となったためと考えられる。

Table 5.3 Phase analysis of zirconia powder and coatings by XRD.

	monoclinic	tetragonal
Zirconia powder	0.87	0.13
Zirconia as-sprayed	0.06	0.94
Alumina-Zirconia as-sprayed	0.02	0.98

Fig.5.8にジルコニア粉末と形成皮膜のラマンスペクトルを示す。単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニアから得られるラマンバンドの帰属はすでに明らかとなっている[17]。この図から読み取れるように30000m^{-1}を越える波数領域においては単斜晶と正方晶の重複がいくつかみられるが、10000m^{-1}から30000m^{-1}の波数領域においては明確に分離して観察される（単斜晶の振動モードは18100と29100m^{-1}、正方晶の振動モードは14800と26100m^{-1}）。さらに、ラマン散乱スペクトルに現れるバンド強度が散乱種の濃度に比例するという関係から、ラマン散乱バンドの強度を測定することにより次式[17][18]によって単斜晶分率と正方晶分率を決定することができる。

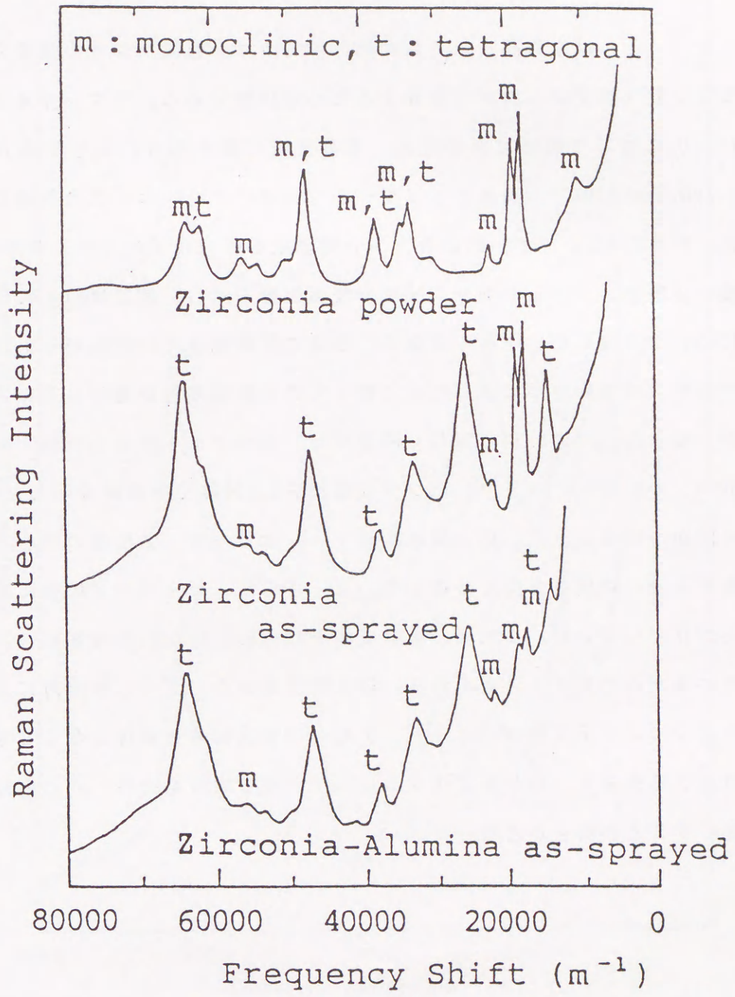


Fig. 5.8 Raman spectra of zirconia before and after plasma spraying and Alumina-Zirconia coating as sprayed.

$$R(t/t+m)=\frac{T(I_t^{14800}+I_t^{26400})}{T(I_t^{14800}+I_t^{26400})+(I_m^{18100}+I_m^{19200})}$$

ここで、I_mとI_tは単斜晶と正方晶に起因するラマン散乱バンドの強度であり、Tはラマン散乱強度から濃度に換算するための係数である。ラマン分光法は$m\text{-}ZrO_2$と$t\text{-}ZrO_2$に対して敏感であるため、溶射皮膜の微小部分における応力誘起変態（$t\text{-}ZrO_2 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$）の追跡をレーザーラマンマイクロプローブの手法によって試みた。Fig. 5. 9にレーザー顕微ラマン分光測定を行ったアルミナ－ジルコニア溶射皮膜の研磨面、クラック部分、圧痕の表面部分を示し、測定はFig. 5. 10に示す箇所について実施した。クラック部分、さらに圧痕部分で$t\text{-}ZrO_2$から$m\text{-}ZrO_2$に変化しており、付加応力が大きくなるに従って応力誘起変態が進行していることが明らかとなった。Fig. 5. 11に同じく顕微ラマンスペクトルから15000m^{-1}の$t\text{-}ZrO_2$と18000m^{-1}の$m\text{-}ZrO_2$とのラマンバンド強度比を0.5間隔で等高線表示した結果を示す。この図から判るように、応力誘起変態ゾーンはビッカース圧痕の中心点から四方の各ビッカース頂点方向に分布していた。さらに、ビッカース圧痕に関係なく$m\text{-}ZrO_2$が存在していた。これは、溶射皮膜そのものに$m\text{-}ZrO_2$が局在化（20～40μm）しているためであると考えられる。以上の結果から、プラズマ溶射によって得られたジルコニア系皮膜は、イットリアなどの安定化剤を添加しなくても正方晶ジルコニアを生成し、部分安定化ジルコニアと同じ構造を持ち、同じ応力誘起変態を起こすことが明らかとなった。

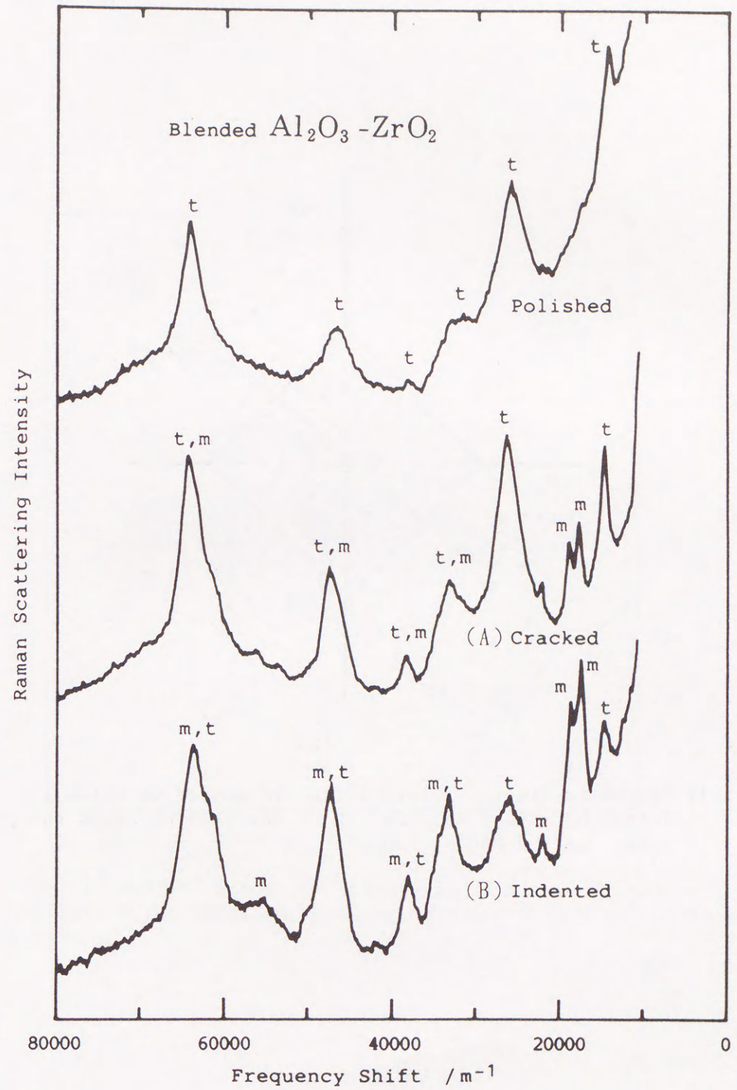


Fig. 5. 9 Raman spectra of polished, (A)cracked and (B)indented surface on plasma sprayed Alumina-Zirconia coating.

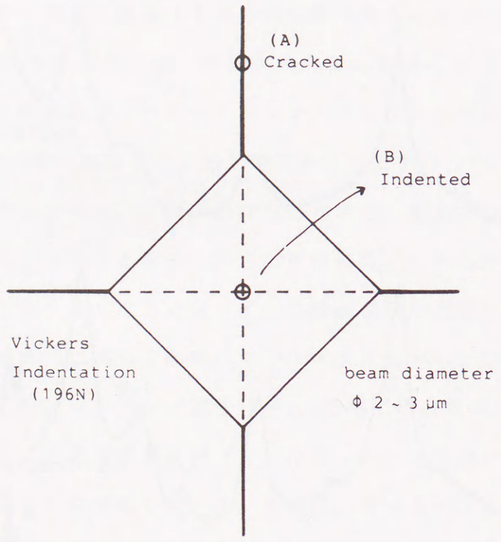


Fig. 5.10 Schematic diagram illustrating the manner in which the transformation region adjacent to an indentation crack was probed using laser-Raman microprobe.

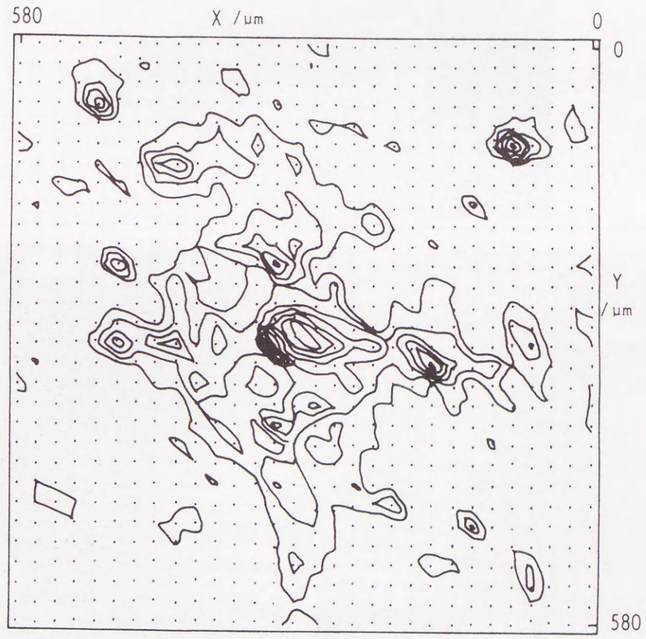


Fig. 5.11 Contour map of monocrinic/tetragonal structure in plasma sprayed Al_2O_3-22wt%ZrO_2 coating calculated from microstep Raman spectra.

Fig.5.12に40wt%Al_2O_3-60wt%ZrO_2皮膜の断面のSEM像とＥＰＭＡの面分析の結果を示す。

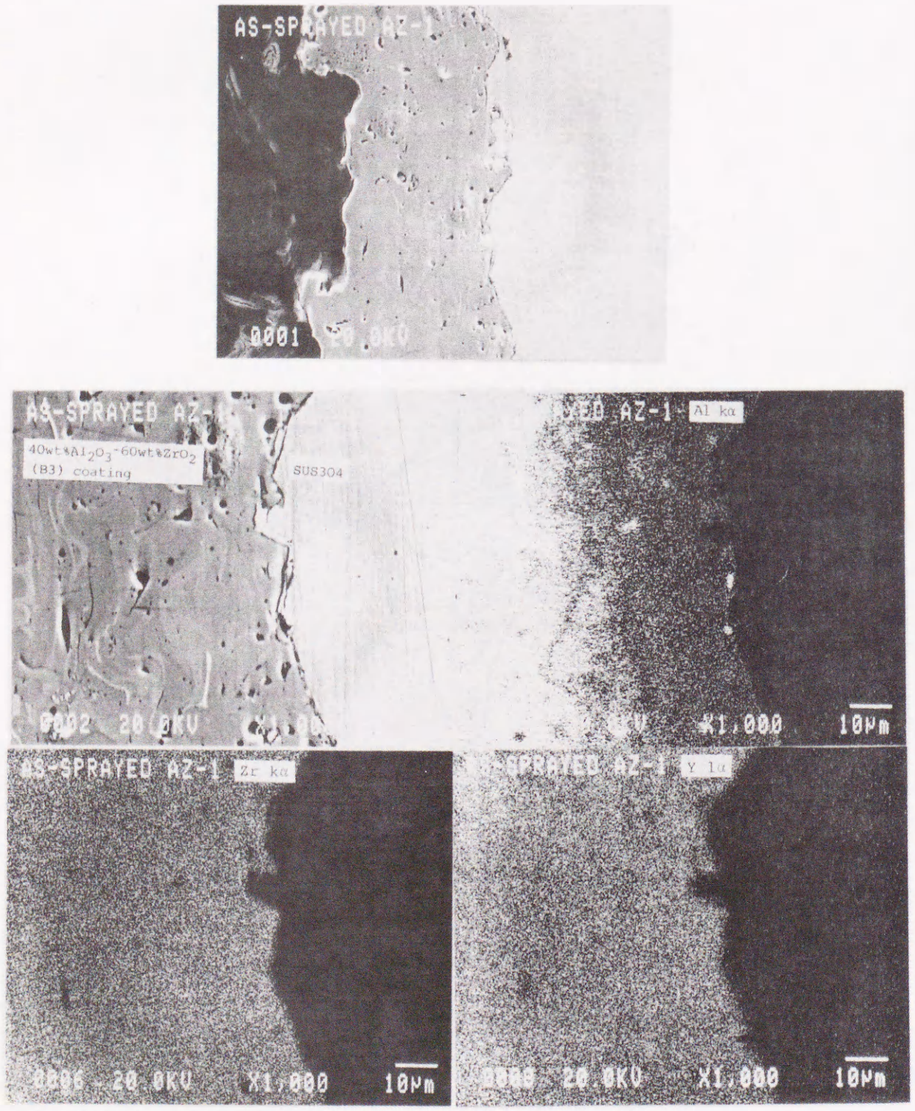


Fig.5.12 SEM micrograph of as-sprayed 40wt%Al_2O_3-60wt%ZrO_2 coating and corresponding X-ray map for Al, Zr and Y.

皮膜にはややポアが観察されたが、良好な界面を形成していた。SUS304との界面では元素の拡散は特に観察されず、界面での接合機構はアンカー効果によるものと考えられる。これは、第４章に述べたような接合反応がおこる時間的余裕がなかったものと考えられる。

Fig.5.13に944Kにおけるアルミナ、ジルコニア、アルミナ－ジルコニア溶射皮膜の分光学的垂直放射率スペクトルを示す。アルミナ皮膜の場合、6～10μmの波長域で0.95を越える放射率が観察され、他の領域では0.6～0.8の値をとった。ジルコニア皮膜では波長に対する放射率変化が大きく、複雑なスペクトルを示した。6～13μmの波長域では1に近い放射率が得られたが、低波長側では小さい値であった。13μm（770cm^{-1}）付近の高い放射特性はジルコニア固有の赤外吸収[19]に起因する。アルミナ－ジルコニア溶射皮膜は全波長域にわたってアルミナ皮膜とジルコニア皮膜の中間的な放射率を示し、複合体の輻射特性はその成分により決定されることが明らかとなった。

垂直放射率に関する分光学的測定結果から、次式によって全垂直放射率を計算した。

$$\varepsilon_N(T)=\frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}\varepsilon_N(\lambda,T)\,M_b(\lambda,T)\,d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}M_b(\lambda,T)\,d\lambda}$$

$$\int_{\lambda_2}^{\infty}M_b(\lambda,T)\,d\lambda=0.1M_b(T)$$

$$\int_{0}^{\lambda_1}M_b(\lambda,T)\,d\lambda=0.1M_b(T)$$

ここで、$\varepsilon_N(\lambda,T)$　：分光学的垂直放射率

$\varepsilon_N(T)$　：全垂直放射率

$M_b(\lambda,T)$　：黒体の分光学的エクシタンス

$M_b(T)$　　：黒体の全エクシタンス

795Kと944Kにおける溶射皮膜の$\varepsilon_N(T)$の計算値はTable5.4に示す。アルミナ、アルミナ－ジルコニア、ジルコニアの順に放射率は減少した。また、温度上昇によって放射率はいずれも減少した。高温では輻射エネルギーの高密度領域が短波長側にシフトするが、一般にセラミックス材料では近赤外領域での反射が赤外領域に比べて大きく、その結果として温度上昇にともない放射率は減少すると考えられる。ここで、ジルコニア皮膜の放射率は波長依存性が大きいために温度依存性も大きく現れているものと考えられる。

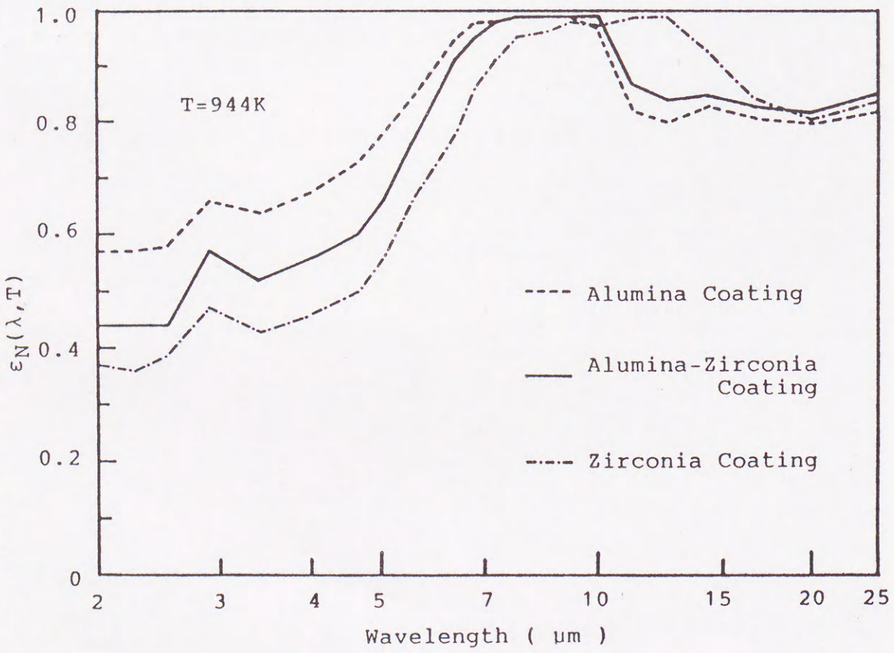


Fig.5.13 Normal spectral emissivity of the coatings at 944K.

Table 5.4 Normal total emissivity of the coatings.

	ε_N(795K)	ε_N(944K)
Alumina coating	0.796	0.733
Alumina-Zirconia coating	0.747	0.652
Zirconia coating	0.688	0.579

5.1.4　結言

プラズマ溶射によってアルミナ、ジルコニア、アルミナ－ジルコニア溶射皮膜を作製し、その表面の結晶構造を検討し、輻射特性を測定した結果、以下の結論を得た。

1．アルミナ－ジルコニア皮膜のプラズマ溶射過程における構造変化は、アルミナおよびジルコニアの単一皮膜にみられる構造変化と同様であった。

2．皮膜中のジルコニアは大部分が正方晶構造を持つが、溶射による準安定相であるためクラックや圧痕部分で応力誘起変態を生じ、容易に単斜晶ジルコニアに変化した。これは部分安定化ジルコニアと同じ構造である。

3．40wt%Al_2O_3-60wt%ZrO_2(3Y-PSZ)皮膜にはややポアが観察されたが、良好な界面を形成していた。基板との界面では元素の拡散は特に観察されず、その接合機構はアンカー効果によるものと考えられる。

4．アルミナ、アルミナ－ジルコニア、ジルコニアの順に放射率は減少した。また、温度上昇によって放射率はいずれも減少した。

5．アルミナ－ジルコニア溶射皮膜は全波長域にわたってアルミナ皮膜とジルコニア皮膜の中間的な放射率を示し、複合体の輻射特性はその成分により決定されることが明らかとなった。

5.2 窒素イオン注入による部分安定化ジルコニアの表面改質と接合

5.2.1 緒言

ジルコニアセラミックスはこれまでにも述べてきたように、FSZやPSZとして高強度、高靭性、低熱伝導率、耐食性、耐薬品性、高温イオン伝導性等の優れた物理的・化学的性質を有しているために工業的には発熱体、溶融金属離型膜、摩耗防止膜、測定工具・治工具、酸素センサー等の用途に用いられてきた。そのなかでも、TZPは常温域ではセラミックス中最高の強度(1000 ～1500MPa)と靭性(K_{Ic}= 10～15MPa•$m^{1/2}$)を持つものとして工業材料への応用が期待されている。しかしながら、ジルコニアはセラミックス材料の最大の問題点である脆性をある程度改善したにもかかわらず、いまだ構造材料としての用途が十分とは言いがたい。これは、構造材料或いは機械部品などを考えた場合、ジルコニアに限らずセラミックスが一般にもつ難加工性がその一因であると考えられる。

この問題を解決するための一手段として、異形材セラミックスの接合が必要となると思われる。この場合、固相－液相系の組み合わせで行われることが多く、一般的には液相が固相を濡らすことが重要である[20]。ジルコニアの場合、金属との濡れ性が非常に悪く[21]、簡単に接合しにくいことが大きな障壁となっている。種々の方法を用いてジルコニアと金属を接合することが試みられているが[22]、最も容易な無加圧接合で強固な接合ができた報告は白金を用いた方法[23]や活性金属法で接合した例[24,25]などに限られ他のセラミックスの接合の成功例ほど多くない。セラミックスと溶融金属との濡れ性は様々な要因によって変化するが、バルク内部の性質よりもきわめて表面に依存した物性である。したがって、その表面を何らかの方法で改質し、濡れ性を向上させることができれば、接合も容易となる。

一方、イオン化した粒子を加速して固体基板に照射するイオンビーム技術は今

日までに急速に進歩し、その中でもイオン注入法は半導体への不純物導入技術として発展してきた。初期には注入量が10^{13}ions/cm^2程度と比較的低濃度であったが、注入装置の高性能化にともない10^{18}ions/cm^2以上にも及ぶ高濃度注入が可能になり、その結果イオン注入法は材料表面における新しい化合物形成方法として注目されるようになってきた[26]。イオン注入法は目的とする粒子をイオン化し、10^{-14}～10^{-12}J (数10keV～数MeV)の電圧で静電加速して固体表面に強制的に照射する方法である。そのため、熱力学的平衡の如何にかかわらず様々な元素を高純度に正確に制御しながら物質中に添加可能なこと、加速電圧の調整により深さ方向の制御ができること、またイオンの直進性が高いために必要箇所のみの改質ができること、ビームの走査による面均一性の良いこと、そして低温での処理が可能なことが特徴として挙げられる。また、イオン注入の注入コストは窒素注入の場合で10～30円/cm^2と試算[26]され、工業化した場合の採算が十分に計算できるようになった。したがって、イオン注入技術は今後の材料開発にとって重要な技術となると思われる。

ジルコニアの表面改質を目的としたイオン注入の報告は、酸素イオン伝導体である安定化ジルコニアに鉄イオンを注入し、電子伝導を誘導しようとしたもの[27]、窒素イオン注入を行い、硬度の変化[28]、立方晶から菱面体晶への相転移を研究したもの[29]などがみられる。セラミックスの表面に何らかの方法で形成した金属薄膜をイオン注入のイオンミキシング効果を利用して付着力を向上させようとする報告[30]もあるが、イオン注入で表面改質を行って材料の濡れ性を改善しようとする試みはジルコニアについてだけではなく他の材料についてもあまり行われていない。

本節では、イオン注入法を用いて部分安定化ジルコニアの濡れ性を改善することを目的に窒素イオンを注入して表面を改質し、部分安定化ジルコニアの改質層の評価を種々の方法を用いて行った。また、第4章で述べたZr-Cu合金に対する濡れ性にイオン注入が及ぼす影響について検討した。さらにZr-Cu合金を用いてジル

コニア同士の接合を行い、その接合界面の解析を行った。

5.2.2 実験方法

実験に用いた部分安定化ジルコニアは、第１章で述べた3mol％のY_2O_3を固溶させた易焼結性ジルコニア微粉末（比表面積20m^2g^{-1}）を用いて作成した。原料粉末を39MPaで予備成形し、ゴムシールに封入して98MPaでCIP成形後、1773Kで焼成した。焼結体は、30×30×4mmに切断し、両面を100番、600番、1000番のダイヤモンドホイールによって順番に研削後、片側をダイヤモンドペーストでラッピングして鏡面仕上げとした。通常は研削・研磨により表面の10数vol%が単斜晶に転移しているため、その影響を除くために1273K、1時間大気中で熱処理を行った。そして薄膜Ｘ線回折法によって表面部に単斜晶がまったく認められないか、あるいは認められても高々1vol% 以下であることを確認した後、アセトン中で超音波洗浄し、十分に乾燥させて実験試料とした。

注入元素を選定するにあたり、種々の元素を検討した。溶融金属との濡れ性の改善を目標とするため、先の例[23]の様に白金を表層に存在させれば濡れ性が改善されるように考えられるが、装置の都合上、Pt^+注入ではイオン電流が大きくとれず、大面積・高ドーズ量の注入を行おうとすると膨大な処理時間が必要となるし、そのうえジルコニアへの損傷が大きくなりすぎると考えられる。また、装置の都合上、Pt^+注入の場合、加速電圧が高くなり、侵入深さが大きくなって、表面層のみの改質が難しくなる。一般に表面改質に際しては母材の変質を起こさないことが望まれるが、ジルコニアの場合は比較的容易に酸素空孔の生成やチャージアップが起こる。特に部分安定化ジルコニアの場合はマルテンサイト型の相転移が温度・応力の影響で起こることが知られており、非常に表面改質の難しい材料といえる。本節ではイオン注入法を用いるために、スパッタ、ＰＶＤ、ＣＶＤ等による表面改質（メタライズ）と違い、注入元素によるミキシング効果や損傷など

の効果が期待されるため、白金などの濡れ性の良い金属の導入にこだわる必要がないと考えた。そこで処理時間が短く、高濃度の注入が可能な窒素イオンを低加速電圧で注入することを試みた。窒素イオン注入は、加速電圧を3.2×10^{-15}J（20keV）とし、ドーズ量は1×10^{18}(ions/cm^2)、イオン電流は100μA/cm^2の条件で試料表面に対して垂直に行った。なお、装置の都合上 N^+とN_2^+が分離できないため、加速電圧は単原子イオン(N^+)に換算した値を用いた。また、イオン注入中の試料表面温度は熱電対により測定し、注入面で523～573K、裏面にて373～423Kに達した。

イオン注入されたジルコニアの表面改質層の評価は以下の方法で行った。表面の硬度はビッカース硬度計（明石製作所製AVK-C2)を用い、荷重9.8N(1kgf)、保持時間10sの条件で測定した。表面組成およびその深さ方向分布を求めるためにＲＢＳ(Rutherford Back Scattering、ラザフォード後方散乱)法およびＮＲＳＡ(Nuclear Resonant Scattering Analysis、核共鳴散乱)法を用いた。ＲＢＳ法は、バンデグラーフ加速器を用いて加速電圧3.2×10^{-13}J（2MeV)で$^4He^+$を加速、ビーム径を1mmφとし、散乱角165度で後方散乱されて戻ってくるイオンのエネルギー分布をマルチチャンネルアナライザ（エネルギー分解能:4.78×10^{-16}J/ch.(2.98keV/ch.)）で測定することにより行った。ＮＲＳＡ法は、ＲＢＳ法で用いた装置に水素を導入し、2.96×10^{-13}J(1.85MeV)の加速電圧（試料表面でのプロトンの加速エネルギーが2.8×10^{-13}J(1.75MeV)となるように加速電圧を調整)で、ＲＢＳ法と同じく散乱角165度で検出し、マルチチャンネルアナライザでエネルギー分布を測定した。表面の結晶構造をＸ線回折法および薄膜Ｘ線回折法で測定した。回折パターンはＸ線回折計(リガク製RINT1400)でＸ線源としてCu Kα線を用い、管電圧40kV、電流180mA、走査速度2°/min、サンプリング幅0.02°の条件で測定を行った。また、レーザーラマン分光法により表面構造を解析した。ラマンスペクトルの測定は日本分光工業製R-800型を使用し、波長488nm、出力500mWのアルゴンイオンレーザーを光源として行った。さらに、表面の化学結合の状態を調べるためにXPS(X-

ray Photoelectron Spectroscopy、ESCA)を用い、電子の束縛エネルギーを求めた。測定に用いた装置はVG社製ESCA-LabMkⅡ型光電子分光装置で、1×10^{-7}Pa以下の真空に達した後に、励起源としてAl Kα(2.38×10^{-16}J(1487eV))を用いて光電子スペクトルの観察を行った。なお、帯電効果の補正には表面吸着のC_{1s}ピーク値(4.56×10^{-17}J(284.6eV))を用いた。また、Ar^{+}イオンスパッタ(1×10^{-3}Pa、5kV×10mA、300s)により深さ方向の束縛エネルギーの変化も測定した。なお、スパッタ率は予備実験の結果、約0.17nms^{-1}であり、300sのスパッタでは約50nmの深さまでスパッタすることになる。

本節ではイオン注入がジルコニアの濡れ性に及ぼす影響について検討した。濡れ性の評価は静滴法による接触角を求めることで行った。第4章でも述べたように、接触角は互いに系が異なる場合や、濡れ性を熱力学的ないしは物性論的に検討するための尺度としては不適当であるが、同一の溶融金属による異なる固体への濡れ性を比較する場合や、異なる溶融金属による同一の固体に対する濡れ性をを比較する場合の尺度としては最も直感的に濡れ性を表現する方法であり、本節のように表面改質の効果を評価する場合においては有効である。

濡れ性の評価に用いた合金は組成がZr－47wt%Cuで、純度99.95%のジルコニウム（ハフニウム含有量61ppm）と純度99.99%の銅を99.999%アルゴン中でボタン状にアーク溶解して作製した。この合金は第4章でも用いた。この組成はZr－Cu系の共晶点にあたり、融点は1159Kである。

なお、試料は実験に供する前にアセトン中で超音波洗浄し、十分に乾燥したものを用いた。

Fig.4.1に示した装置で、水平に置いた10mm角のジルコニア試料板の上に約0.5gに切り出した合金試料を載せ、6.7×10^{-3}Pa以下の真空下、3.3×10^{-2}K/sの昇温速度にて1273Kまで昇温し、随時液滴の形状を写真撮影した。なお、装置内の試料の近傍に約10gのジルコニウム金属塊を配置し、酸素ゲッターとした。撮影した写真からデジタイザによりパーソナルコンピュータで液滴の形状（座標）を読み取

った。接触角は第4章に述べた方法により液滴の形状を円近似し、計算により求めた。さらに、顕微ラマン分光法を用いて固化した液滴を除去した後のジルコニアの結晶構造の解析を行った。

また、同じくZr-47Cu合金を用い、ジルコニア同士の接合を試み、その接合界面の解析を行った。接合はFig.4.3に示した装置を用い、2枚のジルコニア板（約10×10×4mm）の間に約10×10×0.5mmのサイズに切断した合金を挟み、1.3×10^{-3}Pa以下の真空雰囲気中で1273Kの温度で1800s加熱して行なった。なお、接合は無加圧で行なった。

接合体の断面を研磨し、ＥＰＭＡ（日本電子製JXA-8600M、加速電圧20kV）によって界面のジルコニウム、銅、酸素、ハフニウムの分布の解析を行なった。

5.2.3　結果と考察

5.2.3.1　イオン注入によるジルコニア表面の改質層の評価

窒素イオン注入を行った試料の表面は、全体的に灰色となった。しかし、試料の周辺部から約2mmほど(この部分も窒素イオンが照射されていた部分である）の部分は黒くなっていた。ビッカース硬度値は未注入の部分（試料をクランプしていた部分)、黒色部分、灰色部分でそれぞれ11.4、12.8、14.2GPaであった。窒素イオン注入によって硬度が約25%増加することが明らかとなった。ビッカース硬度計のダイヤモンド圧子の大きさと載荷した荷重から少なくとも数μmの圧子の侵入が考えられ、後述するように窒素イオンの注入された層がごくわずかであることを考慮すると、測定された以上の硬度の層が窒素イオン注入によって生成したと考えられる。

Fig.5.14に注入前後のＲＢＳのスペクトルを示す。

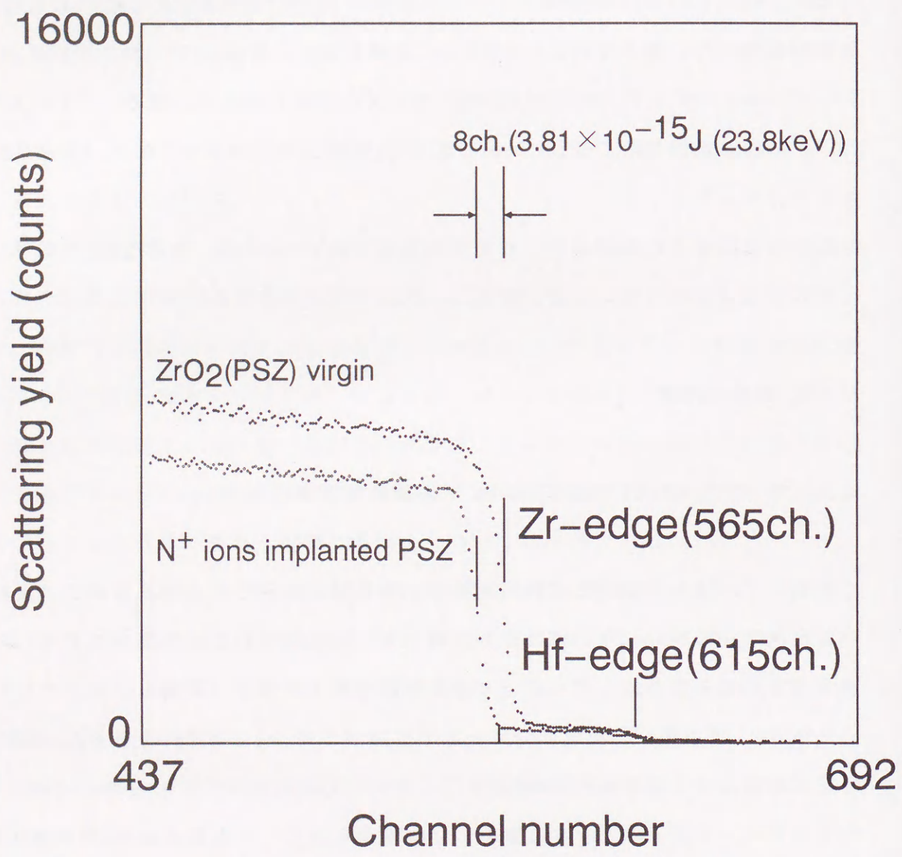


Fig. 5.14 Rutherford backscattering spectra by 3.2×10^{-13}J (2MeV) $^4He^+$ ions backscattered from virgin PSZ and N^+ ions implanted PSZ.

ジルコニウムのエッジにおいて未注入試料と注入試料で3.81×10^{-15}J(23.8keV)の差が再現性良く認められた。このエネルギー差は、ジルコニア表面でエネルギー損失があり、ジルコニア表面においてジルコニウムを含まない組成からなる薄膜層が形成されたことを示している。このエネルギー損失の原因となる構成元素の候補として窒素、酸素、イットリウム、ハフニウムが考えられる。イットリウムについてはラザフォード散乱断面積がジルコニウムとほとんど同じであり、区別することが難しいので明確な議論はできないが、後述のＸＰＳの結果では、イオン注入によって変化しておらず、表面の化合物形成には寄与しないと考えられる。ジルコニアの不純物として含まれるハフニウムの原子番号が比較的大きいため測定可能であり、エッジ部分をFig. 5.15に示す。イオン注入材と未注入材のハフニウムエッジは同じ位置にあるが、エッジの欠け方は注入材の方が多い。Table 1. 2に示したように、その他の元素は微量であり、しかもイットリウムの可能性が低いため、ハフニウム化合物の形成が示唆される。そこで、ハフニウムを構成元素とする薄膜層が表面に形成されたと考え、前述のエネルギー差から表面に形成された物質をHfN、HfO_2又はHfと仮定して形成層の厚さを計算[32, 33](HfN、HfO_2、Hfの密度[34]をそれぞれ13.94、9.68、13.1g/cm³、気孔率 0%と仮定)すると、それぞれ20.7、25.5、27.0nmとなった。これらのように非常に薄い層であるため、その同定は困難であるが、ハフニウムの化合物である可能性が高い。

また、注入窒素イオンの深さ方向分布の測定を試みたが、窒素イオンは検出することができなかった。これは、ラザフォード散乱断面積の比から考えられるように、窒素に対する検出感度が悪かったことによる。

プロトンを用いたＮＲＳＡにより散乱を行ったところ、Fig. 5.16に示すように窒素のピークが認められ、窒素が注入されていることが明らかとなった。ＮＲＳＡでは標的元素の感度はよいが、プロトンを用いているために阻止能が小さくなりすぎ、イオンの透過性が良くなる。すなわち、アナライザ１チャンネル当たりの深さスケールが大きく、本節のように比較的低加速電圧で注入した場合（注入

イオンの飛程がせいぜい100nm程度)は、深さ方向の感度が鈍り、正確な深さ分布を求めることは難しい。

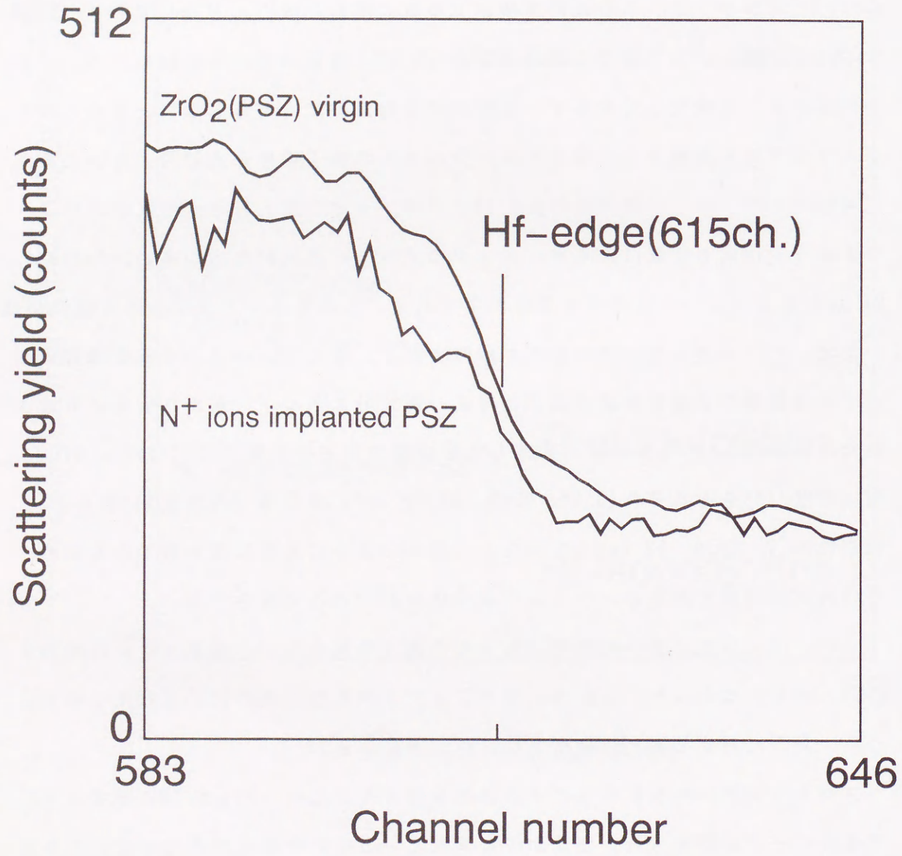


Fig. 5.15 Rutherford backscattering spectra of Hf-edge (615ch) by 3.2×10^{-13}J (2MeV) $^4He^+$ ions backscattered from virgin PSZ and N^+ ions implanted PSZ.

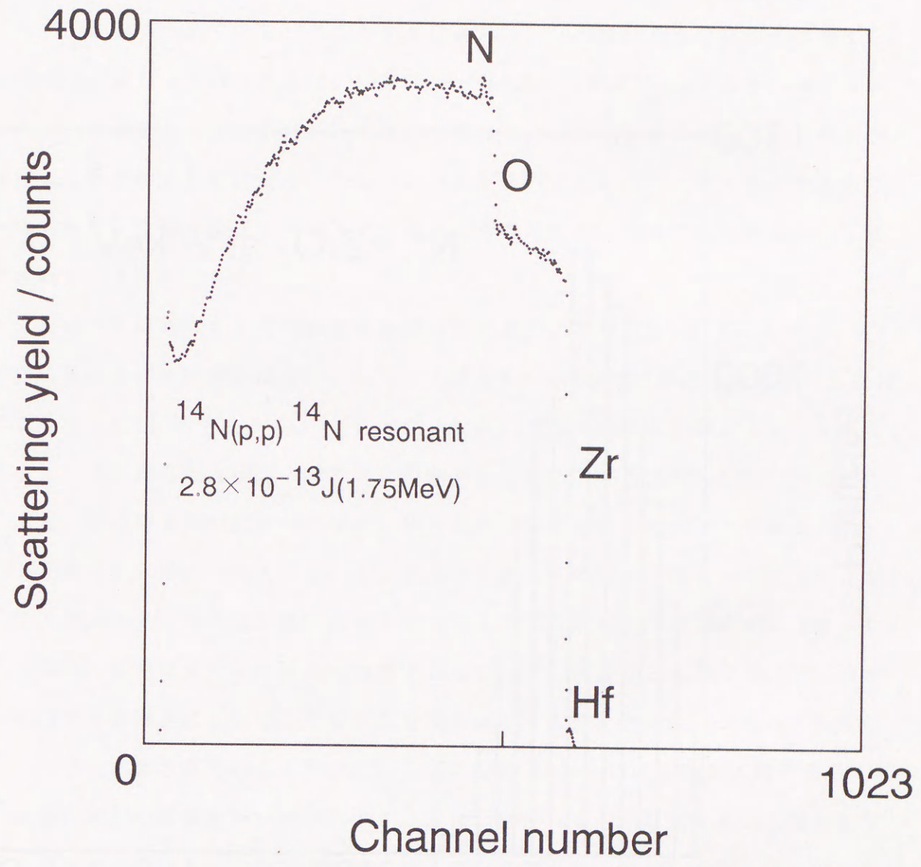


Fig. 5.16 NRSA spectra from N^+ ions implanted PSZ by 2.8×10^{-13}J (1.75MeV) protons (^1H) scattered.

したがって、モンテカルロシミュレーション(TRIMコード[35])によって注入窒素の深さ方向分布を求めた。Fig.5.17に3.2×10^{-15}J(20keV)で注入した場合の窒素イオンの分布を示す。また、Rp(Project Range：平均侵入深さ）は29.9nmであり、前述の薄膜層の値とおおむね一致した。

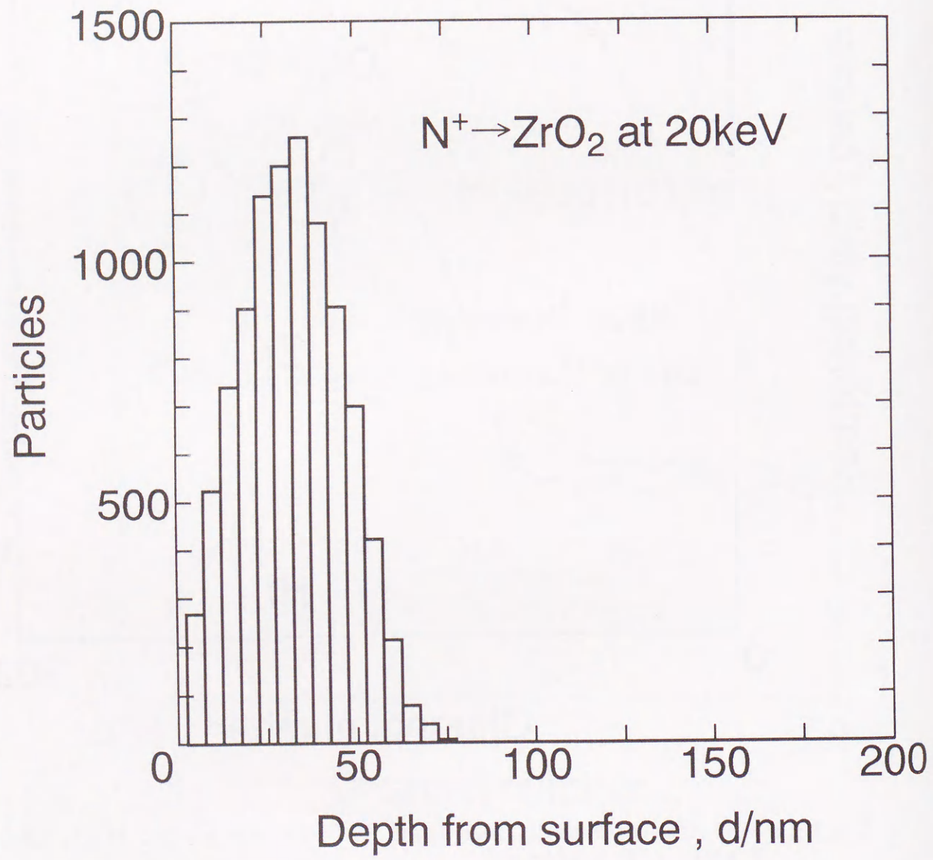


Fig.5.17 Depth profiles of implanted nitrogen calculated by monte carlo simulation.

さらに、スパッタ率YをMatunamiら[36]の式により計算すると、Y＝0.45となった。この計算はジルコニウムに窒素を注入した場合の計算値であるが、ジルコニアの場合、選択スパッタが起こりにくい酸化物である[37]ことや、Kr^+イオンに対してジルコニアのスパッタ率とジルコニウムのスパッタ率の比Y_o/Y_mが2.8／2.3≒1.22と報告されている[38]ことを考慮すると、この値は大きな誤差とは考えられない。また、スパッタ量は1×10^{18}ions/cm²の注入量で151nmであり、かなりのスパッタが起こっていると思われる。すなわち、表面を大きく削りながら窒素が注入されていることになり、ジルコニウムがスパッタされ、ハフニウムが表面に残ったり、窒素が窒素をスパッタすることも考えられ、表面の結晶性はかなり乱されているはずである。

次にイオン注入による構造変化を調べるために、X線回折（θ-2θスキャン法）による結晶相の同定を試みた。また、入射角0.1～15度での薄膜X線回折（入射角θを固定し2θ軸をスキャン)を行った。なお、薄膜X線回折であまり入射角を小さくしても得られる情報の精度等に問題があるため、本節では0.1度までの測定とした。その結果をFig.5.18に示す。灰色部分では正方晶のピークと単斜晶のピークが見られ、イオン注入によって正方晶→単斜晶への転移が起こっている。また、注入窒素イオンの分布が浅いためかジルコニア以外のピークは観察されなかった。さらに、黒色部分では単斜晶は観察されなかった。部分安定化ジルコニアに対する薄膜X線回折において、X線の有効侵入深さは入射角が0.5～2.0度のそれぞれについて報告されている[39]。この方法によって0.1～15度までのX線有効侵入深さを計算した結果をTable5.5に示す。また、Garvieら[40]の式を用いて単斜晶率を計算することから求めた単斜晶の深さ方向分布をFig.5.19に示す。単斜晶の分布は、計算により求めた窒素の分布よりはるかに深く、表面から約10μm程度の部分まで単斜晶に転移していた。これは表面の研削による相転移と同程度の深さである。したがって、窒素イオンの注入によって導入（カスケード衝突により得られた空孔を介して、窒素が拡散した結果（イオン照射誘起の増速拡散））された

圧縮応力によって起こった転移であると考えられる。

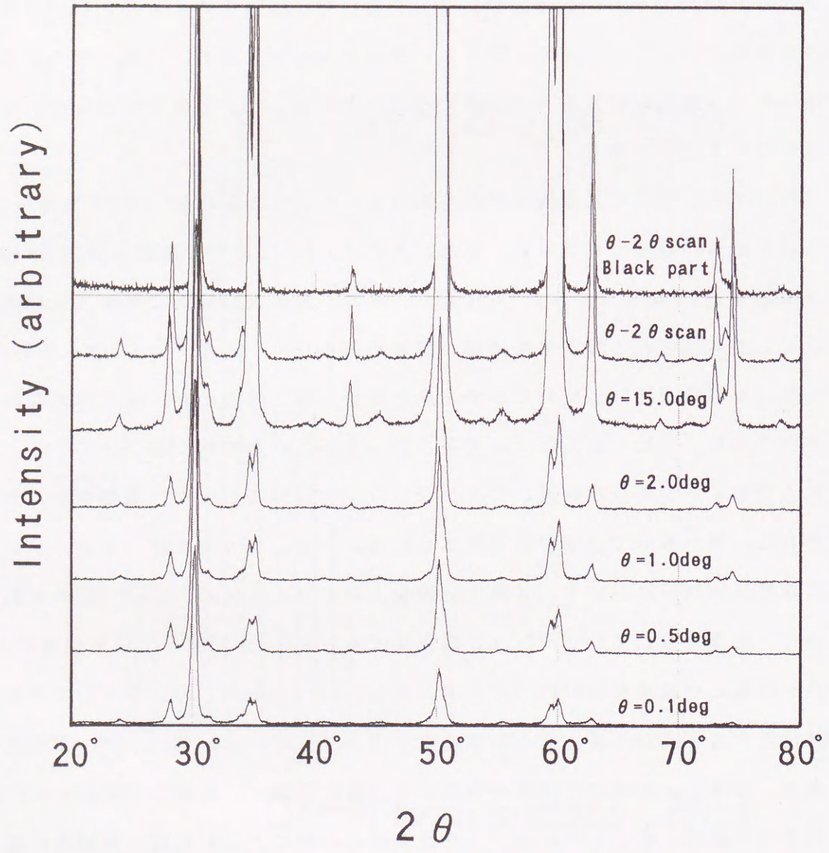


Fig. 5.18 X-ray diffraction patterns obtained from N^+ ions implanted PSZ.

Table 5.5 X-ray incident angle (α) and effective penetration depth (d) of X-ray at PSZ.

Incident angle of X-ray, α	0.1°	0.5°	1.0°	2.0°	5.0°	10.0°	15.0°
Effective penetration depth, d/μm	0.123	0.6	1.2	2.3	5.1	8.1	9.1

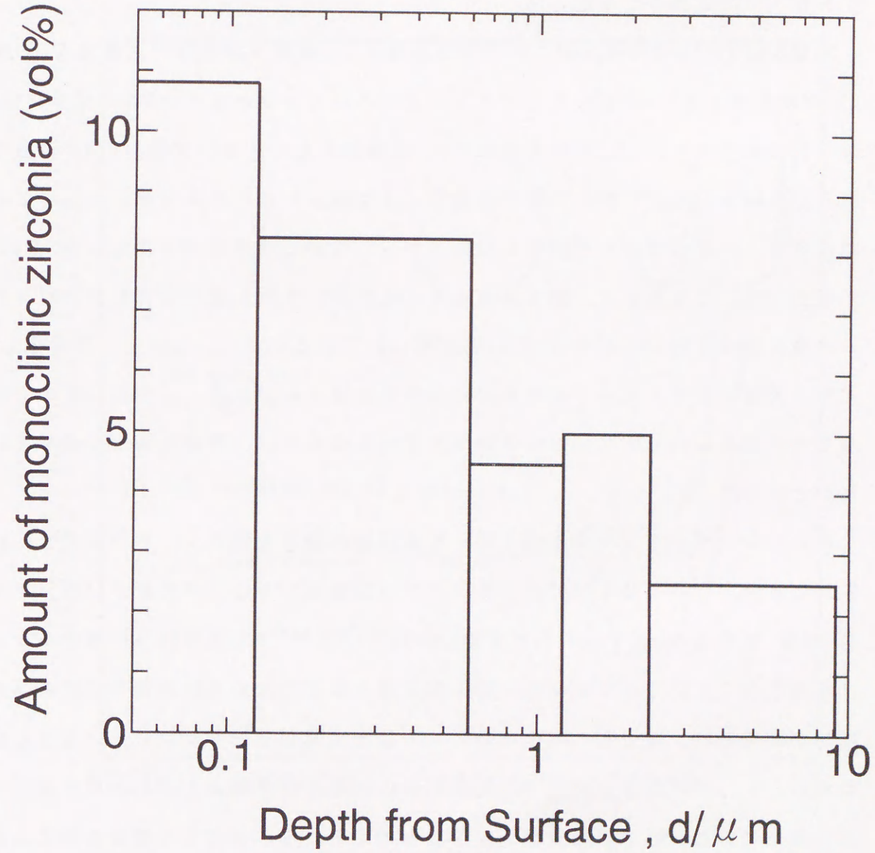


Fig. 5.19 Depth profiles of monoclinic phase zirconia obtained from N^+ ions implanted PSZ.

立方晶ジルコニアに窒素イオン注入を行ったHasegawaら[41]によると、液体窒素で冷却された安定化ジルコニア(FSZ)に$^{15}N_2^+$を1MeVの加速電圧で4×10^{16}ions/cm^{2}程度注入すれば、照射による応力誘起変態が起こり、立方晶(Cubic)→菱面体晶(Rhombohedral)に変態すると報告されている。また、菱面体晶は研磨によって生じることも報告[42]されている。本節の結果からは正方晶からは菱面体晶へは転移せず、単斜晶が生じた。なお、研磨直後の試料のX線回折でも菱面体晶を示唆するピークは認められなかった。

本節では1×10^{18}ions/cm^{2}ものイオンを注入し、薄膜X線回折で入射角を0.1度(有効侵入深さは0.123μm)まで小さくしているにもかかわらずZrN等の窒化物も認められなかった。ZrN及びHfNの色はZrNが緑陰影をもつ明るい黄色、HfNが黄色であるとされている[43]が、本節では窒素イオン注入した部分安定化ジルコニアの色は灰色で、周辺部にやや黒化した部分が少し現れる程度であるため、ZrNやHfNが生成していても極めて少量であると考えられる。また、窒素を含むジルコニウムの酸化物には$Zr_7O_{11}N_2$や$Zr_7O_8N_4$等が知られているが[44]、これらは菱面体晶であり、X線回折でのピークの位置は正方晶の位置よりずれる。しかし、そのようなことは認められていないのでX線回折でみる限りでは、酸窒化物は生成していないといえる。

次に、レーザーラマン分光法を用いて結晶相の測定を試みた。その結果をFig. 5.20に示す。ラマン分光法でのジルコニアの振動モードは、単斜晶が18個、正方晶が6個、立方晶が1個であることが報告されている[45]が、菱面体晶の振動モードはとらえることができなかった。注入部のほとんどを占める灰色部分で単斜晶の増加が認められ、周辺部の黒化部分に正方晶と不明なピークが生じていることがわかる。レーザーラマン分光でもX線回折の結果と同じ傾向を示し、灰色部分で正方晶→単斜晶へ応力誘起変態が起きたと考えられる。前述した硬度の増大も正方晶→単斜晶への転移による体積膨張が起こり、圧縮応力層が生じたためであると結論づけられる。黒化部分については詳しく検討できないが、後述の酸素空孔

の発生によりジルコニアが変質し、やや金属に近い状態になったものと考えられ、不明なピークの原因の可能性がある。

以上の結果から、注入された窒素は窒化物あるいは酸窒化物を生成している可能性は否定できないが、その生成層の厚み（20～30nm）からは本章で用いた分析方法では検出できなかったものと考えられる。従って、この表面層の同定にはさらに精度の良い表面分析を行う必要がある。

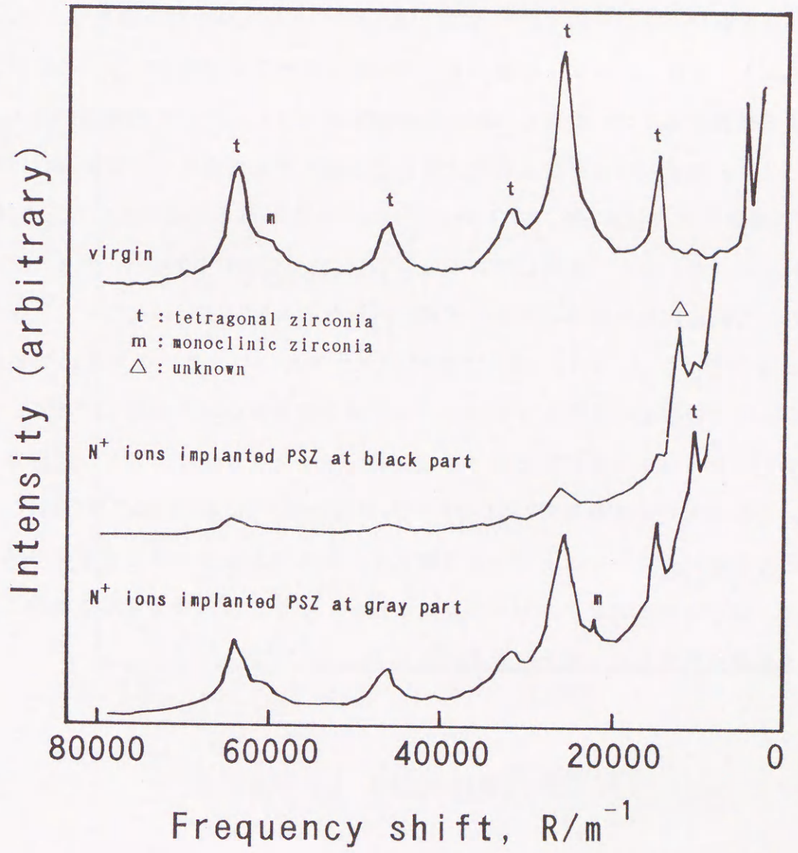


Fig. 5.20 Laser-Raman spectra obtained from N^+ ions implanted PSZ.

Table 5.6にＸＰＳによる束縛エネルギーの測定結果を示す。前述の灰色の部分では表面の方がアルゴンでスパッタした内部よりも低価数状態（2.89×10^{-17}J(180.9eV)）を示した。また、Fig.5.21に黒色の部分のＸＰＳによるZr_{3d}の束縛エネルギーのスペクトルを示すが、2.91×10^{-17}J(181.7eV)と2.87×10^{-17}J(179.5eV)に$Zr_{3d5/2}$の二つのピークがみられた。ジルコニア中の酸化状態別のZr_{3d}の束縛エネルギーの値はTable5.7に示すようにHasselとBurggraaf[46][47]によってまとめられおり、本節での値は灰色の部分の表面部はZr^{2+}、内部はZr^{4+}、また、黒色の部分は金属ジルコニウム（Zr^0）に近い値とZr^{4+}とZr^{2+}の中間の値となっている。このような束縛エネルギーの低エネルギー側へのケミカルシフトは、イオン注入による酸素空孔によって生じた非化学量論組成（ZrO_{2-x}）[48]の変化によるものか、ＸＰＳ測定中の部分的な帯電効果によるものと考えられる。なお、HfについてはXPS装置の検出限界(1%)以下しか存在しないと思われるため明瞭なピークは観察されなかった。また、窒素については6.39×10^{-17}J(399.4eV)にN_{1s}のピークがみられ、これは灰色の部分のみならず黒色の部分でも値は変わらなかった。灰色部分においてはスパッタした後にこのピークは消失したため、ＸＰＳの検出感度（1%）以上の濃度の窒素の分布はスパッタ率から表面から50nm以下であり、前述のシミュレーションの結果とも矛盾しない。イットリウムについて、灰色部分のY_{3d}の値はスパッタ前後で2.52×10^{-17}J(157.7evV)、2.53×10^{-17}J(158.0eV)とほとんど変わらず、イットリウムは酸化イットリウムの値[49]とほぼ同じ値を示した。深さ方向に状態が変わらないことから、イオン注入によって化学的にほとんど影響を受けなかったものと考えられる。

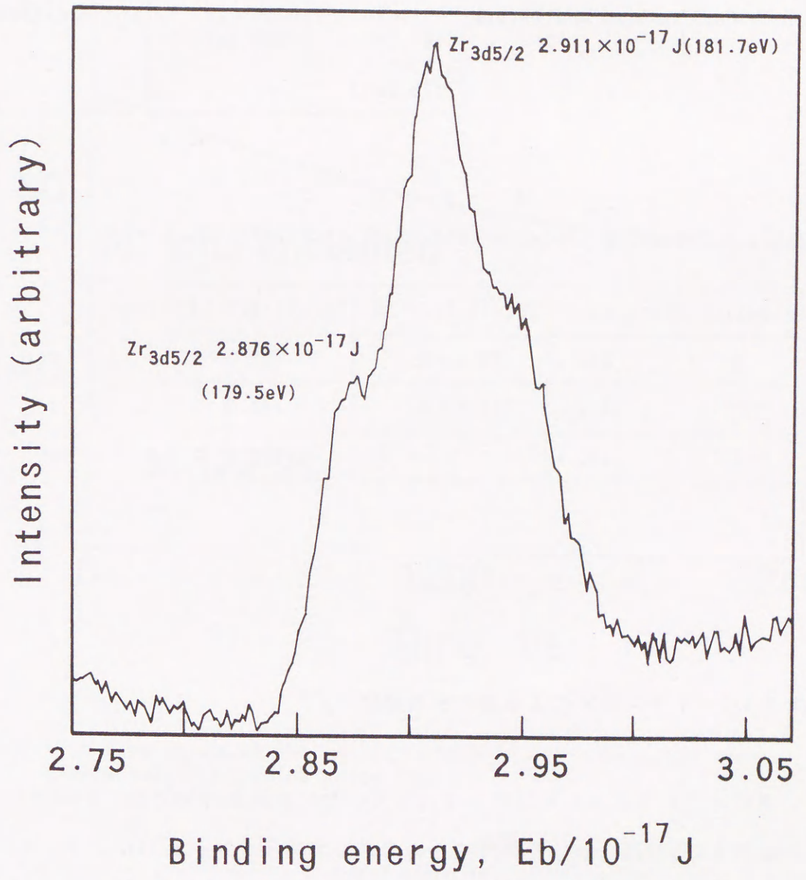


Fig.5.21 Photoelectron spectra of Zr_{3d} obtained from N^+ ions implanted PSZ.

Table 5.6 Binding energies (Eb) of Zr, N and Y in N^+ ions implanted PSZ.

Part		$Zr_{3d5/2}$	N_{1s}	$Y_{3d5/2}$
Gray Part	before sputtering	2.89×10^{-17}J (180.9eV)	6.39×10^{-17}J (399.4eV)	2.52×10^{-17}J (157.7eV)
	after sputtering	2.91×10^{-17}J (181.8eV)	not detected	2.53×10^{-17}J (158.0eV)
Black Part	before sputtering	2.91×10^{-17}J (181.7eV) 2.87×10^{-17}J (179.5eV)	6.39×10^{-17}J (399.3eV)	not measured

Table 5.7 Binding energies (Eb) of Zr in YSZ[46,47].

Oxidation state	Line	Eb(eV)/Ref:(46)	Eb(eV)/Ref:(47)
Zr^{4+}	$3d_{5/2}$	182.2±0.1	182.3
Zr^{2+}	$3d_{5/2}$	181.0±0.1	180.7
Zr^{0}	$3d_{5/2}$		178.5

5.2.3.2 イオン注入による濡れ性の変化

窒素イオンを注入した試料と注入していない試料についてZr－47wt%Cu合金との接触角の1273Kにおける経時変化を測定した結果をFig.5.22に示す。未注入のジルコニアが最終的には約60度の接触角を示すのに対して、イオン注入した試料では同じく45度程度を示し、濡れ性の改善が明らかになった。

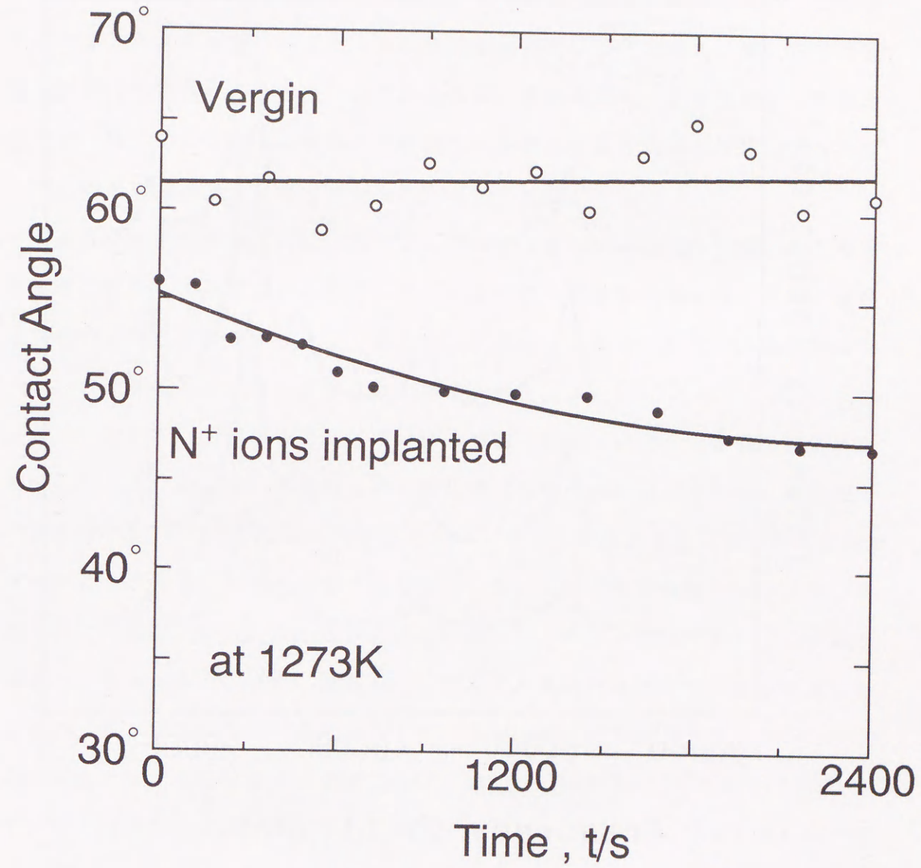


Fig.5.22 Time dependence of the contact angle for Zr-47Cu alloy against virgin and N^+ ions implanted PSZ.

また、イオン注入したジルコニアの接触角測定後の試料について、冷却後に固着した液滴を除去し、その部分の顕微ラマン分光によるラマンスペクトルを測定した結果をFig.5.23に示す。

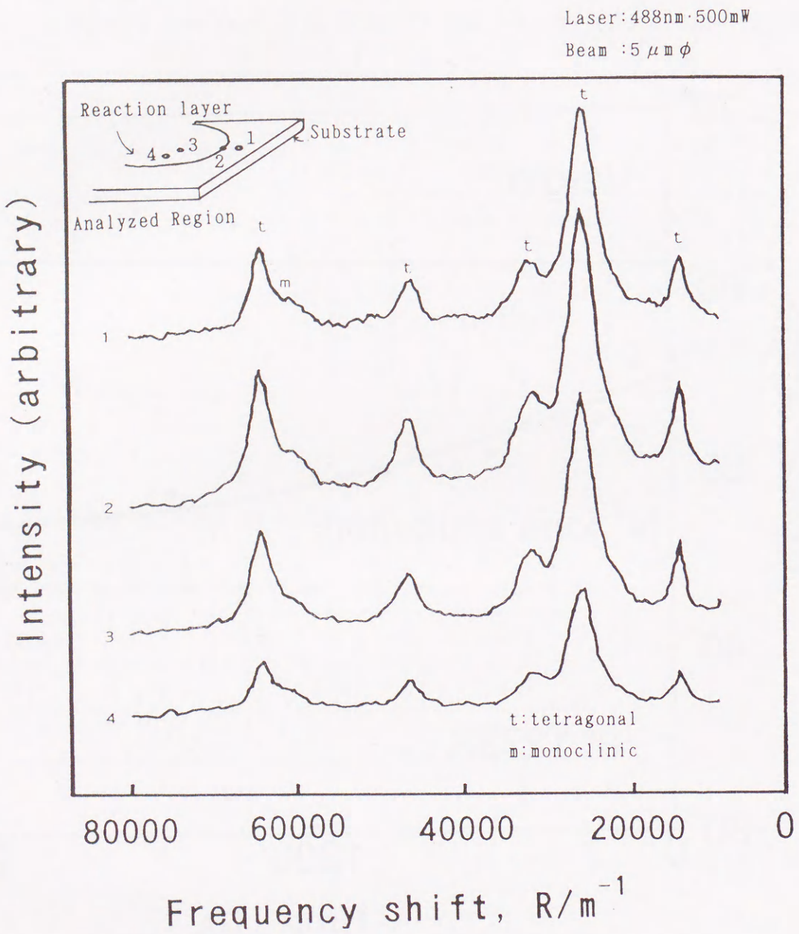


Fig. 5.23 Micro Raman spectra obtained from N^+ ions implanted PSZ reacted with Zr-47Cu alloy.

わずかに単斜晶のピークがみられたが新たな結晶相は認められなかった。単斜晶の存在が濡れ性向上の原因であるとすると、単斜晶から正方晶への転移温度（約1373K）前後において接触角は大きくなるがその傾向は予備実験においても確認できなかった。この単斜晶は、固着した液滴を除去する際の応力誘起によるものと

考えられ、結晶構造が濡れ性の向上に影響するとは考えられない。

また、濡れ性がバルクの性質（＞1μm）も考慮に考えなければならないとすると、イオン注入の有無に関係なく濡れ性は変化しないはずであり、濡れ性は最表面の性質に影響されると考えられる。さらに、接触角測定の実験操作上、酸素分圧など（特にジルコニアの場合）の雰囲気の影響も考慮し制御しなければならないが、本節の場合大きな差はなかったと考えられる。

濡れ性が向上した要因には、ジルコニウムを含まない20～30nmの薄い化合物層が表面に生成していること、イオン注入により格子欠陥や損傷が導入され、表面の結晶性が乱れて活性になっていること、さらに、表面では非化学量論組成のジルコニアが生成していることの３点が考えられる。

第１の原因で、表層のきわめて薄い化合物層（約20～30nm）の影響で接触角が変化したことについて、溶融純金属と酸化物の標準生成自由エネルギーと接触角の関係は、Naidich[50]によってまとめられており、それによると接触角は安定な酸化物の方が大きくなると結論づけられている。本節では純金属ではないが、熱力学的には酸化ジルコニウムよりも酸化ハフニウムの方が安定であり、この説とは違った傾向になる。また、野城ら[51]によると濡れ性はイオン半径を考慮した表面のイオン性で結論づけられるとしているが、本研究ではジルコニウムとハフニウムのイオン半径はほとんど同じ(Zr^{4+}/Hf^{4+}=0.74/0.75)[31]であり、表面のイオン性では論じることはできない。また、窒化アルミニウムに対する濡れ性[52]で、溶融ニッケルにチタン、ジルコニウム、ハフニウムをそれぞれ含有した場合、チタン、ジルコニウム、ハフニウムの順で濡れ性が良くなるといった報告があり、Ⅳa族元素は周期表で第4周期、第5周期、第6周期と周期が多くなるほど活性になると説明されている。このことから最表面の一部でハフニウムを含む化合物が還元状態にあり、化学的に活性な状態が濡れ性改善の原因と考えられる。

第２の要因について、イオン注入によって表面が非晶質となり活性になることは十分に考えられるが、薄膜Ｘ線回折で入射角度を0.1度まで小さくしてもアモル

ファスと思われるブロードなバックグラウンドの存在は認められなかったことや、接触角測定に際しては徐々に試料の昇温を行っているのでその間に結晶が再配列するものと考えることができるので、非晶質化が大きな原因とはいい難い。また、イオン注入により導入された欠陥による影響を考えてみると、欠陥の回復状態にもよるが、イオン照射誘起の空孔を介して増速拡散が濡れ性測定中に起こっている可能性があり、通常の拡散よりも早い速度で合金中の原子が拡散していると考えられる。しかし、このことは本研究の結果のみでは断定しきれず今後検討が必要である。

第３の原因については、部分的に還元されてより金属に近い非化学量論組成のジルコニア（ZrO_{2-x}）[48]の方が化学量論組成のジルコニア（ZrO_2）より活性であり、濡れやすいと考えられる。

以上のことから、表面におけるハフニウムを含む化合物やジルコニアが還元状態になっており、化学的に活性な状態が生じて濡れ性が改善されたと結論づけられる。

5.2.3.3 Zr-47Cu合金を用いたPSZ同士の接合とその接合機構

Zr－47Cu合金をろう材として窒素イオン注入された部分安定化ジルコニアを接合した結果、接合体は黒く変色していた。第４章ではイオン注入を行っていないジルコニアで同様の現象にふれており、このジルコニアの組成をＥＰＭＡによって$ZrO_{1.67}$と推定し、この黒化を酸素欠陥によるものとしている。チタンを用いたジルコニア接合体の黒化現象も知られており、チタンとジルコニアの反応による非化学量論組成の変化[53]や酸素欠乏[54]によると報告されているので本節の場合と同じ様な現象が起こっていると考えられる。

接合体の断面を研磨し、接合界面のＥＰＭＡ分析を行った。その元素分析の結果をFig. 5.24に示す。

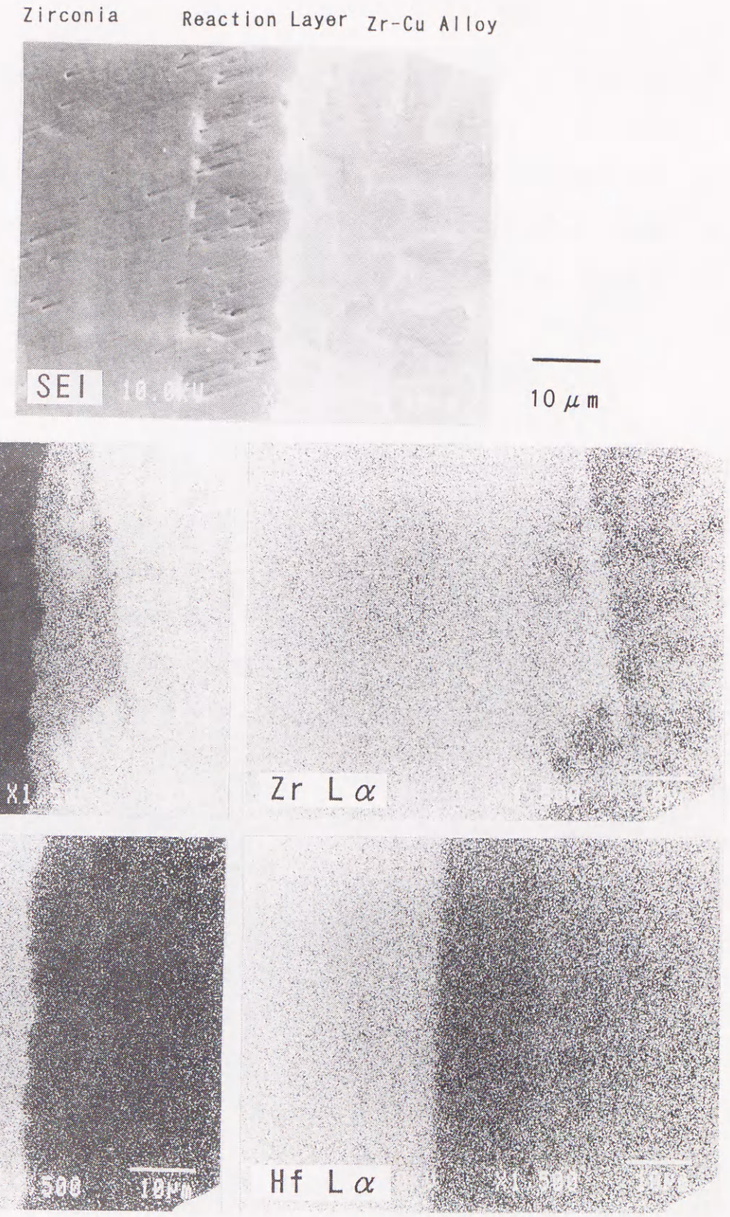


Fig. 5.24 Secondary electron image and X-ray images at N^+ ions implanted PSZ joint interface joined at 1273K.

その結果、ジルコニアと合金の界面に反応生成物が観察された。また、反応生成物はジルコニア母材中ではなく、合金側に生成していた。この反応層はジルコニウムと酸素から構成され、この部分にハフニウムの含有量が少ないことから合金組成中のジルコニウムに起因すると考えられる。さらに、ジルコニアと反応層の界面にわずかに銅が検出された(A)。同じ条件でイオン注入を行っていないジルコニアを接合した結果をFig.5.25に再び示す。同じように銅を含む層(B)が検出されているが、その厚みは約2μmであり明確な層として現れているところが本節でのイオン注入を行った試料の場合と異なる。これは実験のばらつきなのかイオン注入したことによるものなのか明確ではないが、反応機構はイオン注入によらず第4章で述べたメカニズムと同じであると考えられ、イオン注入によるジルコニア中の酸素の欠乏が関係すると思われる。すなわち、イオン注入によるジルコニア表面の酸素の欠乏が、反応時の合金中への酸素溶解量の低下をひきおこし、結果として界面付近でのジルコニウムの濃度低下を少なくし、イオン注入しない場合に生成した「離れた部分での酸化物層」が初期界面に接近して生成したものと考えられる。

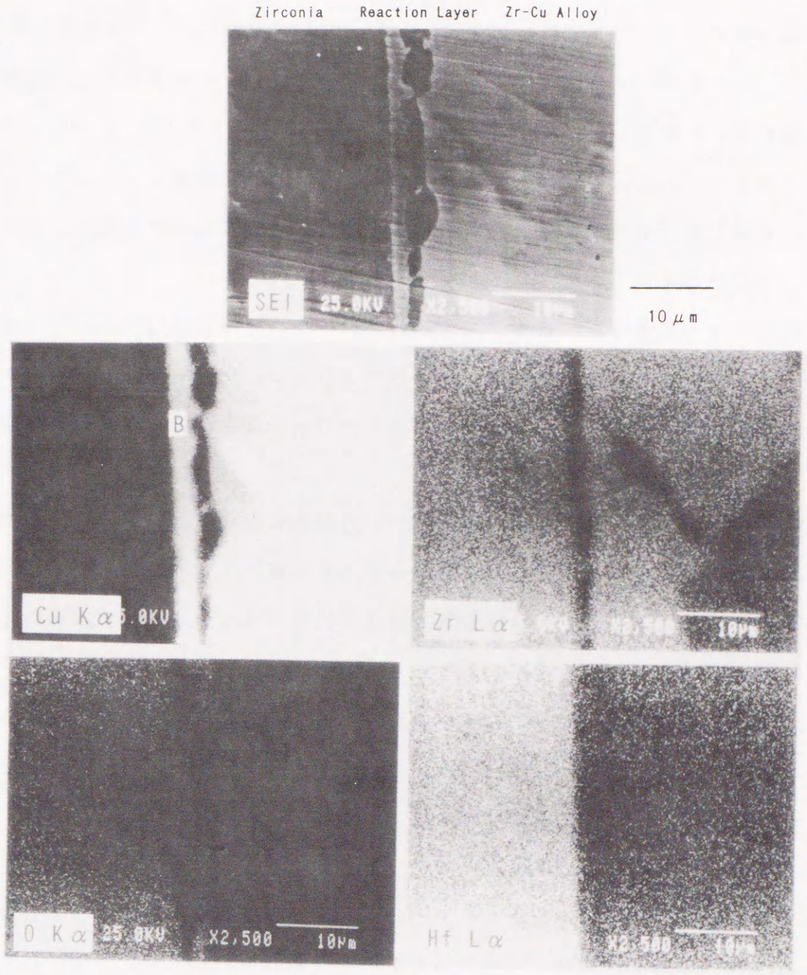


Fig.5.25 Secondary electron image and X-ray images at PSZ/PSZ joint interface joined at 1273K[54].

5.2.4 結言

部分安定化ジルコニアに、加速電圧3.2×10^{-15}J(20keV)、ドーズ量1×10^{18}(ions/cm^2)で窒素イオン注入によって表面改質を行い、その改質層の状態を種々の方法を用いて評価し、以下の知見を得た。

1．イオン注入によってジルコニア表面の硬度は約25% 増加した。これは後述するように正方晶から単斜晶への転移に伴う体積膨張による圧縮応力層が生じたことによると考えられる。

2．ＲＢＳの結果から、イオン注入されたジルコニアの表面(約20nm)にジルコニウムを含まない化合物層の存在が示唆されたが、同定するには至らなかった。また、モンテカルロ法によるシミュレーションによると、窒素の平均侵入深さは約30nmであった。

3．イオン注入によって表面の結晶相が正方晶から単斜晶に転移した。単斜晶の深さ方向の分布は注入した窒素の分布よりも深く、10μmの程度の深さにまで及んでいた。また、Ｘ線回折等では窒化物のようなジルコニア以外の化合物を示唆するピークは認められなかった。

4．イオン注入されたジルコニア中のジルコニウムの電子価状態はバルク内部が4価であるのに対して表面が2価に近い値であった。また、特にイオン注入された試料の一部には金属状態に近いジルコニウムと、2価と4価の中間の二つの状態が同時にみられた。

5．イオン注入によってジルコニアとZr－Cu合金の濡れ性は向上した。接触角は未注入の約60度に対して注入したものでは約45度となった。イオン注入によって濡れ性が向上した原因は、表面のハフニウム化合物やジルコニアが還元状態になり、活性になったためである。

6．イオン注入したジルコニアをZr－Cu合金により接合した界面ではジルコニア中の酸素が移動し、合金中のジルコニウムを内部酸化して酸化物層を形成し

ていた。

参考文献

[1] L. Kvernes, E. Lugscheider and J. Fairbanks:"Advanced Materials Research and Developments for Transports - Ceramic Coatings for Heat Engines", ed. by L. Kvernes and W. J. G. Banks, MRS. (1985).
[2] Wu Bo-Chen and E. J. Chang: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 212.
[3] B. J. Bratton, S. K. Lau and S. Y. Lee: Thin Solid Films, **73**(1980), 429.
[4] A. S. Grot and J. K. Martyn: Am. Ceram. Soc. Bull., **60**(1981), 807.
[5] R. A. Miller: NASA TM-79205, June 1979.
[6] N. Claussen: J. Am. Ceram. Soc., **59**(1976), 49.
[7] F. F. Lange: J. Mater. Sci., **17**(1982), 225.
[8] F. F. Lange and D. J. Green:"Advances in Ceramics", Science and Technology of Zirconia Vol. **3**, ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Ohio., (1981), 217.
[9] N. N. Ault: J. Am. Ceram. Soc., **60**(1977), 367.
[10] R. McPerson: J. Mater. Sci., **8**(1973), 851.
[11] G. F. Hurley and F. D. Gac: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **58**(1979), 509.
[12] M. Vardelle and J. L. Besson: Ceramics International, **7**(1981), 48.
[13] M. Yoshimura and S. Somiya:"Zirconia Ceramics" Vol. **3**, ed. by S. Somiya and M. Yoshimura, Uchida Rokakuho Publishing Co., (1984), 149.
[14] V. S. Stubican, R. C. Hink and S. P. Ray: J. Am. Ceram. Soc., **61**(1978), 17.
[15] C. Pascual and P. Duran: J. Am. Ceram. Soc., **66**(1983), 23.
[16] R. A. Miller, J. L. Smialek and R. G. Garlick:"Advances in Ceramics", Science and Technology of Zirconia Vol. **3**, ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Ohio, (1981), 241.
[17] N. Iwamoto, N. Umesaki and S. Endo: Thin Solid Films, **127**(1985), 129.
[18] D. R. Clarke and F. Adar: J. Am. Ceram. Soc., **65**(1982), 284.
[19] H. J. Garrett: J. Am. Ceram. Soc., **47**(1964), 622.
[20] 高塩治男: 工業材料, 34, (1986), 32.
[21] J. G. Duh, W. S. Chain and B. S. Chiou: J. Mater. Sci. Lett., **8**, (1989), 405.
[22] 例えば野城清、武田裕之、荻野和巳: 日本金属学会誌, **53**(1989), 927.
[23] N. Iwamoto, Y. Makino and T. Sera: Ceram. Eng. Sci. Proc., **10**(1990), 1745.
[24] 津野伸夫: 窯業基礎討論会講演要旨集, (1988), 119.
[25] N. Iwamoto and H. Yokoo: J. Mater. Sci., **27**(1992), 441.
[26] 岩木正哉: 応用物理, **53**(1984), 700.
[27] D. Scholten and A. J. Burggraaf: Radiation Effects, **97**(1986), 191.
[28] J. K. Cochran, K. O. Legg and G. R. Baldau:"Emergent process methods for high-technology ceramics", Mat. Sci. Res., 17(1982), 549, Ed. by R. F. Davis, H. Palmour and R. L. Porter, Plenum Press Inc. N. Y.
[29] H. Hasegawa, T. Hioki and O. Kamigaito: J. Mater. Sci. Lett., **4**(1985), 1092.
[30] S. Noda, H. Doi, N. Yamamoto, T. Hioki, J. Kawamoto and O. Kamigaito: J. Mater. Sci. Letts., **5** (1986), 381.
[31] D. L. kepert:"The Early Transition Metals", Academic Press, N. Y (1972), 62.
[32] L. C. Feldman and J. W. Mayer: Fundamentals of surface and thin film analysis, Elsevir Science Publishing Co., Inc., N. Y., (1986), 53.
[33] J. F. Ziegler:"Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter", Vol. **4** of The Stopping and Ranges of Ions in Matter, Organized by J. F. Ziegler, Pergamon Press Inc. N. Y., (1977).
[34] 竹田博光: セラミックスコーティング, 日刊工業新聞社, (1988), 2.
[35] J. P. Biersack: Nucl. Instr. Meth. Phis. Res., **182/183**(1981), 199.
[36] N. Matunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tahara:"Atomic Data and Nuclear Data Tables", **31**(1984), 1.
[37] R. Kelly: Nucl. Inctrum. &Methods, **149**(1978), 553.
[38] A. W. Czanderna: Methods of Surface Analysis, Elsevier Scientific Publishing Co., Inc., N. Y. (1975), Chap. 1.
[39] 四方良一、山本泰次、塩野剛司、西川友三: 材料, **39**(1990), 1590.
[40] R. C. Garvie and P. S. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., **55**(1972), 303.
[41] H. Hasegawa, T. Hioki and O. Kamigaito: J. Mater. Sci. Letts., **4**(1985), 1092.
[42] H. Hasegawa: J. Mater. Sci. Letts., **2**(1983), 91.
[43] 竹田博光: セラミックスコーティング, 日刊工業新聞社, (1988), 34.
[44] G. V. Tendeloo and G. Thomas: Acta Met., **31**(1983), 1611.
[45] 岩本信也、梅咲則正、遠藤茂樹: 日本金属学会会報, **24**(1985), 503.
[46] B. A. van Hassel and A. J. Burggraaf: Appl. Phys. A, **52**(1991), 410.
[47] S. Hofmann, J. M. Sanz: J. Trace Microprobe Techniques, **1**(1982), 213.
[48] 例えばR. Ruh, N. M. Tallan and H. A. Lipsitt: J. Am. Ceram. Soc., **47**(1964), 632.
[49] V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin and Ya. V. Salyni: Zh. Neorg. Khim., **20** (1975), 2307.
[50] J. V. Naidich, V. S Zhuravljov and N. I. Frumina: J. Mater. Sci., **25**(1990), 1895.
[51] 野城清、大石恵一郎、荻野和己: 日本金属学会誌, **52**(1988), 72.
[52] M. Trontelj and D. Kolar: J. Am. Ceram. Soc., **61**(1978), 204.
[53] 成田敏夫、三枝利紀、石川達夫: 日本金属学会誌, **54**(1990), 328.
[54] D. Imeson, J. N. Grant and M. C. Witt: Inst. Phys. Conf. Ser., **98**(1990), 171.

第６章　総括

セラミックスは一般に耐摩耗性・耐熱性・耐食性などの金属にない優れた物性を持ち、過酷な条件下で用いられようとしているが、構造材料としては致命的といえるような脆性・信頼性の問題がセラミックスの工業的な応用における障害となっている。一般に脆性材料の信頼性はその体積が大きくなるにつれ指数関数的に悪くなるといわれているため、必要な部分のみセラミックスを用いてセラミックスの体積を減少させることが信頼性向上のポイントとなる。そのためにセラミックスと金属を接合した複合材料の研究が盛んに行われている。

また、高強度・高硬度であるというセラミックスの特徴はそのまま加工が難しいという短所となる。セラミックスの加工には高価なダイヤモンド工具が必須となり、必然的に高コストなものとなる。したがって、コスト低減の意味からも加工の容易な金属と複合し、セラミックスの加工部分を減少させることには大きな意義がある。

必要な部分のみを目的の物性を持つ材料で置き換える技術には、接合技術の他に溶射技術やイオン注入技術があり、近年注目され、研究が進んでいる。溶射技術は材料表面に数十ミクロン～数百ミクロンのオーダーでセラミックス被覆を施すものであり、イオン注入技術は数ナノメートル～数ミクロンのオーダーで材料表面を改質する技術である。

本論文ではセラミックス材料の中でもユニークな強靭化機構をもつジルコニアセラミックスに着目し、ジルコニアを構造材料として応用する場合に必要不可欠な接合技術について論じ、ついでジルコニアに関連して材料表面の改質について溶射法やイオン注入法について検討した。

第１章で序論として、本研究の意義、ジルコニアセラミックスの基本的な物性にふれた。また、セラミックスの接合について、研究の背景と、種々の接合方法について述べた。さらに、溶射法やイオン注入法による材料表面の改質についての概論を述べた。

第２章では、炭素鋼をジルコニアと接合して、高機能をもつ材料を作製する目的で研究を行った。ジルコニアと炭素鋼の界面における化学種について種々の分光学的手法を用いて状態分析を行った。ジルコニアの破断面の薄膜Ｘ線回折の結果、接合体の界面にマグネタイト相が生成していることが判明した。しかし、マグネタイトと金属鉄との界面が弱いため、接合強度は非常に弱かった。g=2.06の弱いESR吸収はジルコニア格子中の孤立Fe^{3+}イオンに起因し、低温でのESR測定によって、g=1.944のシャープな吸収が観察されたが、その吸収の出現は接合界面におけるⅢ価のジルコニウムイオンの生成に帰すると結論づけた。さらにまた、Ⅲ価のジルコニウムイオンはジルコニアと金属鉄との酸化還元反応により生成されると結論した。薄膜Ｘ線回折とＥＳＲの結果は、ＸＰＳによる鉄の化学状態の同定結果と良く一致した。Fe_{2p}のＸＰＳピークが30分のスパッタで観察されなくなったのはマグネタイト層が30nm以下の薄い生成層によることを示している。

第３章においては、酸化物ソルダーを用いたジルコニアの接合について述べた。ケイ酸塩系の酸化物ソルダーを用いることによって、ジルコニアと炭素鋼の接合が可能であり、100MPa以上の接合強度が得られた。ケイ酸塩系ソルダーはホウ酸塩系あるいはホウケイ酸塩系ソルダーより有効であった。これは、ソルダー中の酸化ホウ素の存在がその融点を低下させる効果などからジルコニアとソルダーの反応は促進するが、必ずしも接合強度に寄与せず、むしろ悪影響を与えるからであると考えられる。

第４章では、セラミックスの接合に近年最も良く用いられている活性金属法について検討を行った。Zr-Ni、Zr-Cu、Zr-Co系の合金について3Y-ジルコニアに対する濡れ性を静滴法を用いて評価した。いずれの合金においてもジルコニアに対する濡れ性は良好で接触角は90度以下となった。Zr-Ni、Zr-Cu系の合金については温度が上昇するにつれて接触角は小さくなった。Zr-Co系の合金については一部接触角の温度に対する挙動が違い、温度が上昇するにつれて接触角は大きくなっ

た。これは反応生成物の影響によると考えられる。次に、Zr-17Ni合金を用いてジルコニア同士の接合を行なった。ジルコニウムと酸素の濃度条件によって、界面から離れた位置に酸化物層を生成し、その層では選択的にジルコニウムが酸化され、ニッケルが排除されたものと思われる。接合界面の反応機構は合金中のジルコニウムの内部酸化であることが判明した。また、ニッケルが分相凝固し、接合層中にニッケルを含まない層が生じた。また、Zr-47Cu合金を用いてPSZ同士の接合を行なった。接合界面の反応機構はZr-Ni合金の場合とやや異なっていたが、合金中のジルコニウムの内部酸化が同じように起こっていた。さらにZr－21Cu,Zr-37Cu,Zr-47Cu,Zr-53Cuを用いてPSZとSS41炭素鋼とを接合し、接合強度を測定し、Zr-47Cuを用い1173Kで接合したときに強度353MPaが得られた。また、接合強度は接合温度が高くなるにつれ低下した。このことは残留応力及び反応層厚みと相関するものと考える。

第５章においては、材料の表面を何らかの方法で改質し、物性を向上させることを試みた。まず、プラズマ溶射によってアルミナ、ジルコニア、アルミナ－ジルコニア溶射皮膜を作製し、その表面の結晶構造を検討し、輻射特性を測定した結果、以下の結論を得た。

アルミナ－ジルコニア皮膜のプラズマ溶射過程における構造変化は、アルミナおよびジルコニアの単一皮膜にみられる構造変化と同様であった。皮膜中のジルコニアは大部分が正方晶構造を持つが、溶射による準安定相であるためクラックや圧痕部分で応力誘起変態を生じ、容易に単斜晶ジルコニアに変化した。これは部分安定化ジルコニアと同じ構造である。40wt%Al_2O_3-60wt%ZrO_2(3Y-PSZ)皮膜にはややポアが観察されたが、良好な界面を形成していた。基板との界面では元素の拡散は特に観察されず、その接合機構はアンカー効果によるものと考えられる。アルミナ、アルミナ－ジルコニア、ジルコニアの順に放射率は減少した。また、温度上昇によって放射率はいずれも減少した。アルミナ－ジルコニア溶射皮膜は全波長域にわたってアルミナ皮膜とジルコニア皮膜の中間的な放射率を示し、複

合体の輻射特性はその成分により決定されることが明らかとなった。

また、ジルコニアに窒素イオンを注入し、その濡れ性の向上をはかり、活性金属ろう材による接合性について論じた。ジルコニアに、窒素イオン注入によって表面改質を行い、その改質層の状態を種々の方法を用いて評価し、以下の知見を得た。イオン注入によってジルコニア表面の硬度は約25% 増加した。これは後述するように正方晶から単斜晶への転移に伴う体積膨張による圧縮応力層が生じたことによると考えられる。ＲＢＳの結果から、イオン注入されたジルコニアの表面(約20nm)にジルコニウムを含まない化合物層の存在が示唆されたが、同定するには至らなかった。また、モンテカルロ法によるシミュレーションによると、窒素の平均侵入深さは約30nmであった。イオン注入によって表面の結晶相が正方晶から単斜晶に転移したが、単斜晶の深さ方向の分布は注入した窒素の分布よりも深く、10μmの程度の深さにまで及んでいた。また、Ｘ線回折等では窒化物のようなジルコニア以外の化合物を示唆するピークは認められなかった。イオン注入されたジルコニア中のジルコニウムの電子価状態はバルク内部が4価であるのに対して表面が2価に近い値であった。また、特にイオン注入された試料の一部には金属状態に近いジルコニウムと、2価と4価の中間の二つの状態が同時にみられた。イオン注入によってジルコニアとZr－Cu合金の濡れ性は向上した。接触角は未注入の約60度に対して注入したものでは約45度となった。イオン注入によって濡れ性が向上した原因は、表面のハフニウム化合物やジルコニアが還元状態になり、活性になったためである。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始懇切な御指導を賜りました大阪大学溶接工学研究所教授　岩本信也先生に深甚の謝意を表します。

また、本論文を作成するにあたり、有益な御討論・御助言を賜りました大阪大学工学部教授　幸塚善作先生並びに永井宏先生に心から感謝いたします。

さらに、本研究の遂行や討論において、大阪大学溶接工学研究所　野城清助教授、釜井正善技官に御教示、鞭撻を頂きました。深く感謝いたします。

実験の遂行にあたり、種々の御助言・御援助を頂きました村上嘉彦氏（住友セメント株式会社）、高坂恵二氏（帝国ピストンリング株式会社）、井上裕文氏（現　株式会社東芝）をはじめとする岩本研究室の研究員、卒業生、在校生の皆様に感謝の意を表します。

大阪セメント株式会社新材料研究部　芹澤貴清部長、開発部　茂田隆重部長、セラミックス部　四方良一課長並びにグループ各位・開発部の各位には本研究を遂行し、まとめるにあたり多大な御協力を頂きました。ここに深謝いたします。

最後に、大阪セメント株式会社　辻野昭夫研究開発本部長（専務取締役）、中野錦一研究開発副本部長（取締役中央研究所長）、犬丸信行元新材料研究部長には御好意により七年の長きにわたり大阪大学溶接工学研究所へ受託研究員として派遣して頂きました。深く感謝申し上げます。

本論文に関連した発表論文

(1)Interfacial reaction between zirconia and carbon steel.
Ceramic Engineering and Science Proceedings
10, [11-12], The American Ceramic Society, Inc.OH. (1989)
P.1722-1734.

(2)Joining of zirconia ceramics using oxide solders.
Metal-Ceramic Joints, Materials Research Society,Pittsburgh (1989)
P.85-90.

(3)Joining of zirconia using Zr alloy.
International Journal of Materials and Product Technology,
in press.

(4)Joining of zirconia to metals using Zr-Cu alloy.
Engineering Fracture Mechanics,40,[4/5], (1991) P.931-940.

(5)Joining of zirconia using zirconium-based alloys.
Journal of Materials Science,27 (1992) P.441-447.

(6)Al_2O_3-ZrO_2 Composite Coatings.
Proceedings of 5th Conference on Alumina Oxide,Prague (1990)
P.43-51.

(7)窒素イオンを注入した部分安定化ジルコニアのキャラクタリゼーション
日本金属学会誌 投稿中

(8)窒素イオンを注入した部分安定化ジルコニアの濡れ性
日本金属学会誌 投稿中