北海道大学工学部研究報告
第162号（平成4年）

Bulletin of the Faculty of Engineering
Hokkaido University, No. 162 (1992)

安定化ジルコニアの活性金属ろうとの反応による変色挙動

三枝　利紀*　成田　敏夫

（平成4年9月18日受理）

Coloring Behavior of Stabilized Zirconia in the Reaction with Active Metal Solder

Toshiki MITSUEDA and Toshio NARITA

(Received September 18, 1992)

Abstract

A stabilized zirconia ceramics becomes colored brown near the interface when it is joined to metals with an active metal solder. To clarify this coloration mechanism, joining of ZrO_2/Ti·Ag·Cu/ZrO_2 was carried out in vacuum at temperatures between 1073 and 1273K for up to 14.4ks. It was found that the colored zone grew parabolically and the activation energy was 201kJ/mol. The reaction product of TiO was determined by the X-ray diffraction method. The diffusional analysis of oxygen showed that the colored zone appeared in the part of zirconia with oxygen pressures below 10^{-6}Pa. When the colored zirconia was heat-treated in air, a reversible color chnage was observed from brown to white.

The coloration seems to be due to the transition of electronic states between Zr^{4+} and Zr^{3+}. This energy change is caused by the electrons accompanied by the formation of the oxygen vacancies when the oxygen of the zirconia transfers toward the interface and reacts with titanium.

1．まえがき

安定化ジルコニアは，酸素イオン伝導性を有する固体電解質であり，主に酸素センサーとして実用化されているが，将来的には燃料電池の電解質隔膜への応用が期待されている。一般に，セラミックス材料は脆性であること，加工が難しい等の理由から，必要な部分以外は金属材料と組み合わせて用いられる。著者らは，安定化ジルコニアと金属の接合方法の一つとして，Ti-Ag-Cu系ろう材を使用した活性金属法を開発し[1]，この方法で高強度の安定化ジルコニア・金属接合体が得られることを見いだした。ところが，この方法で両者を接合すると，ジルコニアの接合界面近傍に茶色の変色層が生じ，それが極端に厚い場合には，接合体の強度が低下する傾向がみられる。田中ら[2]，Hammondら[3]はTi-Ag-Cu系ろう材を用いて部分安定化ジルコニアと鋼の接合について研究し，同様の現象を報告している。また，この変色現象はジルコニアを還元性雰囲気で熱処

金属工学科　金属工学第六講座
* 大学院生

理をした場合にも観察され[4)5)], Michael[4)] らは変色部において色中心の存在を指摘している。これらを考え合わせると，変色は，ジルコニアの特性である酸素イオンの移動に起因すると推察される。よって，変色現象がジルコニアの伝導機能にも影響を及ぼす可能性があり，酸素イオン伝導を利用した機能材料に用いられる安定化ジルコニアにとっては重要な問題となる。

本研究では，これらの変色機構を明らかにするために，安定化ジルコニアと活性金属ろうとの反応による変色挙動において，変色層の成長速度，反応層の構造，反応機構等について調べた。

2．実　験

2.1　試料

本研究で使用した安定化ジルコニアは，日本化学陶業㈱製 ZR-8Y で，直径10mm，長さ24mm の丸棒の形で入手した。このジルコニアは，8mol％のイットリアを固溶させることにより100％安定化したものである。

ろう材には，市販の Ti 箔（厚さ10μm）および銀ろう箔（BAg-8，厚さ100μm）を重ねて用いた。

2.2　実験方法

図1に示すような，ジルコニア/(Ti 箔・銀ろう・Ti 箔)/ジルコニアの順に重ねた接合体を作製することにより，ジルコニアと活性金属ろう材とを反応させた。接合は真空雰囲気（10^{-3}Pa）で行い，1023K まで0.83K/s で昇温後0.6ks 保持して均熱化をはかり，さらに接合温度まで1.7K/s で急熱して所定の接合時間保持した後炉冷した。このような接合を，接合温度；1073～1273K，接合時間；0～14.4ks の範囲で条件を変えて行い，各接合体に生じた変色層の厚さを測定した。測定の方法は，各条件で接合した接合体の中心部から 3 mm× 4 mm の角柱をダイヤモンドカッターで

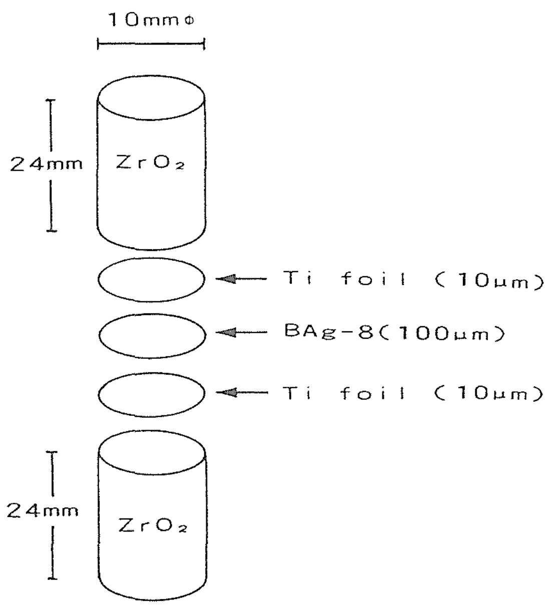

図1　接合体の構成

切り出して接合界面近傍を撮影し，拡大写真上においてノギスで計測し，写真の拡大率から実際の厚さに換算した。

接合界面の断面組織の観察，元素分布の分析はEPMAによって，また，反応層はX線回折により同定した。

3．結果および考察

3.1　変色層の成長速度

各条件で接合した試料の変色層厚さの測定結果および試料の外観写真を，それぞれ，表1，図2に示す。これらより，変色層の厚さは，反応温度が高いほど，また反応時間が長くなるほど厚くなっているのがわかる。

図3は変色層厚さを2乗した値と反応時間の関係を表したグラフであるが，いずれの温度においても両者が直線関係にあり，変色層の成長は放物線則に従う拡散律速であることがわかる。直線の傾きから速度定数を求めると，1073，1173，1273Kでそれぞれ，0.5×10^{-9}，4.3×10^{-9}，$17\times10^{-9}\mathrm{m^2/s}$であった。さらにこれらの値を用いてArrheniusプロットすると図4のようになり，変色層成長のための活性化エネルギーとして201kJ/molが得られた。ジルコニア中の酸素イオンの拡散係数および拡散するための活性化エネルギーの文献値を表2に示すが，この値はジルコニア内の酸素イオン拡散のための活性化エネルギーに近いものである。

表1　各条件で接合した試料の変色層厚さ

Time / Temp.	0.9ks	1.8ks	3.6ks	7.2ks	14.4ks
1073K	0.3303 (mm)	――	1.283	――	2.642
1173K	1.993	2.793	4.232	5.677	7.925
1273K	4.164	6.307	8.098	――	――

3.2　接合界面組織および反応層

図5に一例として，1273K×3.6ksの条件で接合した試料の接合界面の断面組織および各元素の面分析像を示す。二次電子線像から，セラミックスに隣接して厚さ約2 μm程度の反応層が形成しているのがわかる。各元素の分布を比較すると，ろう材中ではAgとCuが分離して共晶組織の形で存在し，またTiとOが同じ領域に存在しているが，反応層と思われる部分に存在するのはこれら2元素であることから，反応層はTi酸化物と考えられる。この反応層を同定するために，あらかじめ金属成分を濃硝酸（約60%）で溶解させた後，X線回折をCu-Kα線，30kV，20mAの条件で行った。その結果，TiOとTi_2Oが同定されたが，これらのうちTi_2Oは状態図[21]から873K以下の温度でのみ存在する化合物であるため，冷却途中でα-Ti(O)から析出したものと思われる。したがって，接合時の反応生成物はTiOであり，これは，ろう材中のチタンとジルコニア中の酸素が結合してできたものと考えられる。よって，反応層以外の領域でTiとOが分布している部分はTi_2Oあるいは酸素を固溶したα-Ti(O)と考えられる。

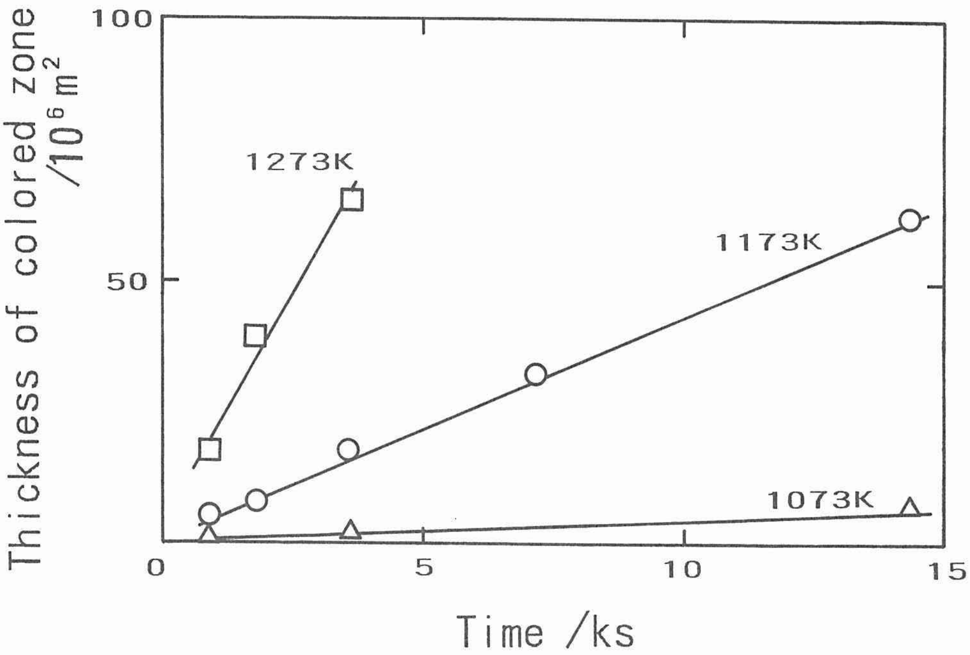

図3　変色層厚さの2乗と時間の関係

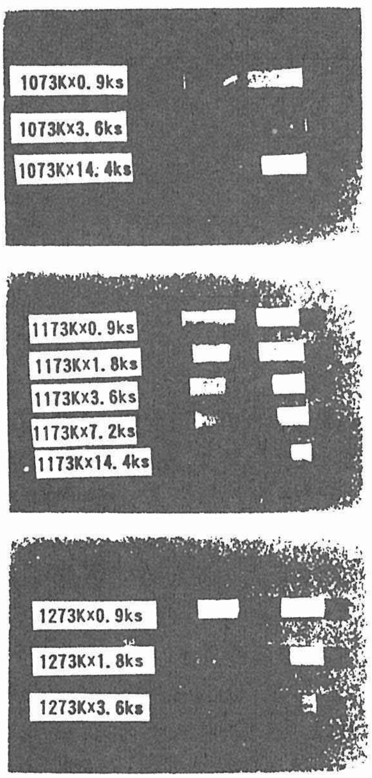

図2　各条件で接合した試料の外観写真

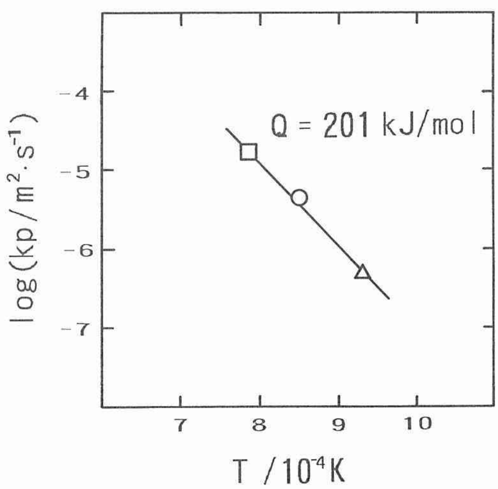

図4　変色層成長の Arrhenius プロット

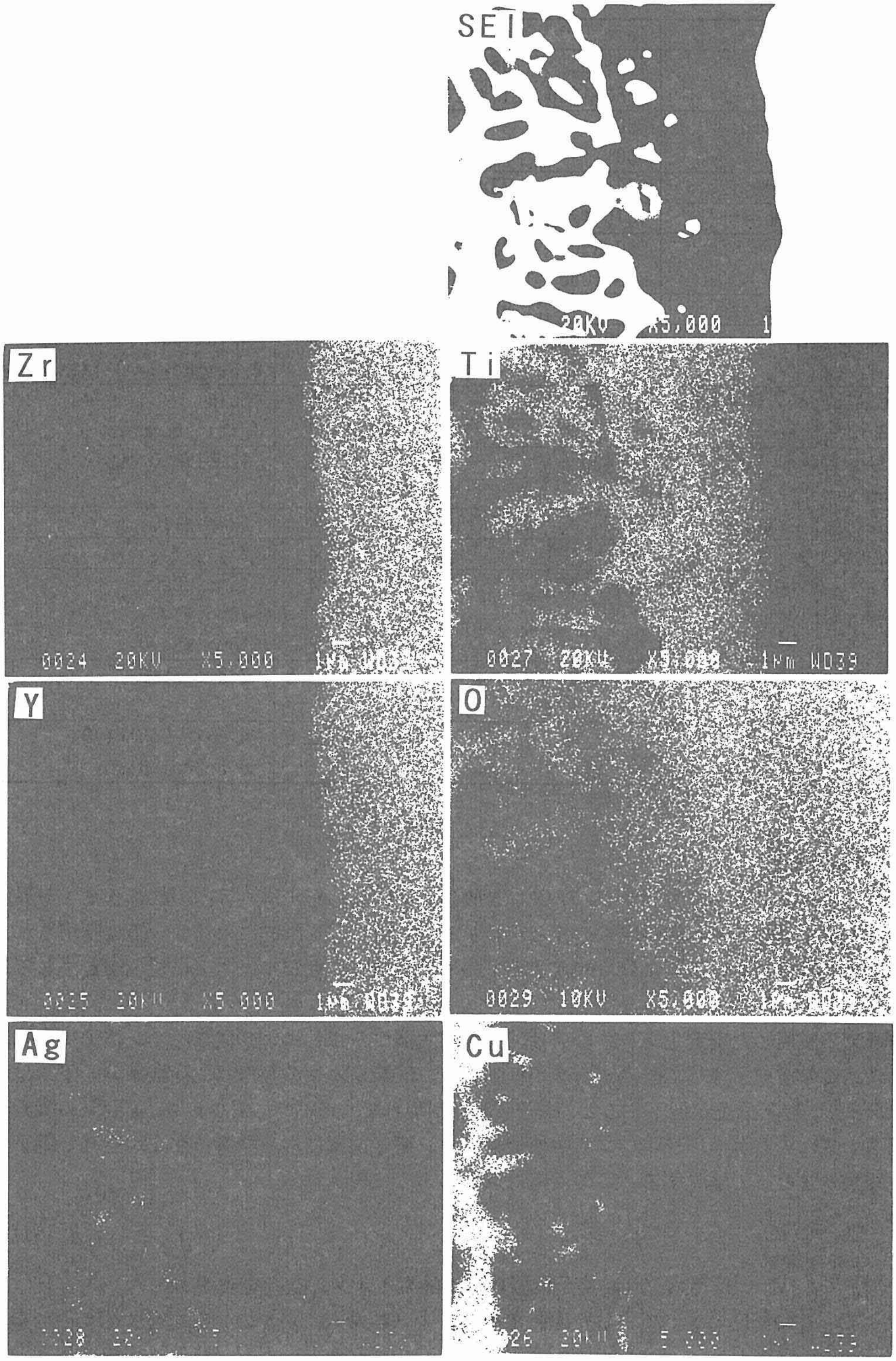

図5　接合界面の断面のEPMA分析結果（接合条件：1273K×3.6ks, 10^{-3}Pa）

表2　ジルコニア中の酸素の拡散係数および拡散のための活性化エネルギー

研究者	Temp.(℃)	D_0(cm²/sec)	Q(kcal/mol)	その他実験条件等
Debuigne[6]	400~850 1050~1200	1.05×10^{-3} 7.11×10^{-2}	29.3 33.6	
Cox, Pensler[7]	500 400			natural oxygen
Madeyski, Smeltzer[8]	800~1000	9.73×10^{-3}	56.0	P_{O_2}=300mmHg, monoclinic
Roberts, Roberts[9]	1075~1200		~30	Y_2O_3-stabilized
Rosa, Hagel[10][11]	600~850 875~1050	2.88×10^{-4} 1.36×10^{-4}	28.4 28.4	P_{O_2}=400Torr
Poulton, Smeltzer[12]	990	1.9×10^{-12}		monoclinic
Korousic[13]	1100~1600		50.0	4.7at%CaO, 1.45at%MgO, 0.8at%Fe_2O_3, 0.1at%Al_2O_3
C. A. Leachy, P. Tanev, B. C. H. Steel[14]			19.6 …… 23.2 ……	bulk grain bondary
Ando, Oishi, Koizumi, Sakka[15]	~1400		35.8	12mol%MgO, cubic
Perry, Feinberg[16]	1227	3.26×10^{-5}		12mol%Y_2O_3
Samokhval[17]	1200~1400		56.4	$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$
Pal'guev, Gil'derman, Neuimin[18]	900~1250		36.4 …… 34.1 …… 35.8 ……	15mol%CaO 10mol%Y_2O_3 10mol%Sc_2O_3
E. Sonder, R. A. Zuhr, R. E. Valiga[19]	375~475		22.7~23.6	2~8mol%Y_2O_3
Cales, Baumard[20]			18.4~28.6	4.8~12.0mol%Y_2O_3 0~3.3mol%Bi_2O_3

3.3　変色の原因

これまでの結果および考察から，チタンと酸素が反応し，ジルコニア内の酸素イオンが界面方向に移動する過程で変色層が現れることがわかる。しかし，工業的にセンサー等に利用され，それが正常に稼働している際には，酸素イオンの移動があってもジルコニアに変色層が生じることはない。

本研究で使用した安定化ジルコニアは，Y_2O_3が固溶することにより酸素イオン格子に空孔が導入され，この空孔を介して酸素イオンが移動する。酸素イオンの輸率は，高酸素分圧下ではほぼ1であるが，酸素分圧が低下すると，電子伝導性が現れてくる[22][23]。すなわち，雰囲気の酸素分圧が低下するにしたがい，ジルコニア中の酸素イオン格子位置にある酸素イオンが空孔と電子を残し，酸素ガスとして離脱する。この反応は以下のように表される。

$$O_O \rightarrow 1/2O_2 + V_O^{\cdot\cdot} + 2e^- \tag{1}$$

ここで，O_O，$V_O^{\cdot\cdot}$はそれぞれ，格子位置にある酸素イオン，空孔を表す。

そして，この反応によって生じた過剰電子がジルコニウムイオンの一部を次式のように還元する。

$$Zr^{4+}+e^{-}\rightarrow Zr^{3+} \quad (2)$$

セラミックスが着色する原因は，上のように Zr^{4+}/Zr^{3+} 間の電子エネルギー遷移に絡むいわゆる色中心が生成することに起因すると考えられる。活性金属ろうとの反応においては，このような空孔増加を生じさせる低酸素分圧は，ジルコニア中の酸素がチタンと反応して消費されることで引き起こされる。Zr^{3+} イオンの存在については，Ingo[24] がサーマル・バリア・コーテイングした部分安定化ジルコニアの変色部に Zr^{3+} が存在することを XPS によって確認した報告がある。

また，以上の考察から，チタン以外の活性金属でもジルコニアに変色が生じることが予想される。実際に，Ti 箔の代わりに Zr 箔を使用して実験を行ったところ，Ti 箔を使用した場合と同様の変色現象が観察され，この現象は活性金属種には依存しないことが確認された。

3.4 変色層厚さの動力学

前節までの考察より，変色層の厚さは酸素イオンの空孔濃度の分布と密接に関係していることが明らかである。つまり，ジルコニア内で接合界面から空孔が増加して過剰電子が生じている部分までが変色領域となる。本節では，1273K での接合の場合について，ジルコニア中の酸素イオンの拡散を Fick の第 2 法則に基づいて計算し，変色層厚さの実測値と比較検討した。

図 6 に，ろう材／反応層／ジルコニアの断面構造の模式図を示す。酸素空孔濃度は酸素分圧に比例するので，図中に酸素分圧の予想分布を示す。この分布は反応層 TiO とジルコニアの界面を原点とし，セラミックス側に x 軸をとる。

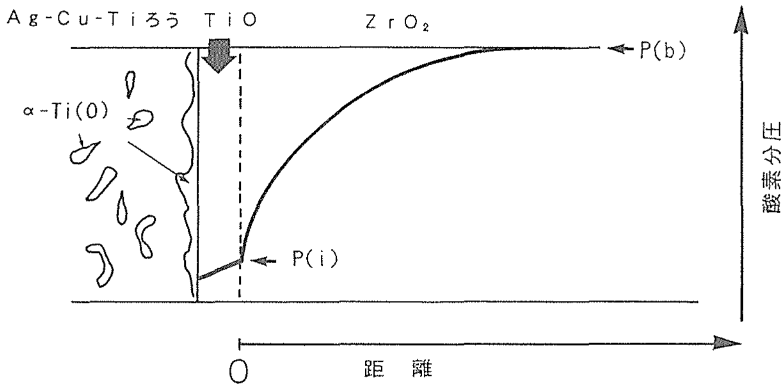

図 6 変色層断面の模式図と酸素分圧の予想分布

Fick の第 2 法則より，ある地点 x の時間 t における酸素濃度 c は，ジルコニア内の酸素の拡散係数を D として，以下の式で与えられる。

$$dc/dt=d/dx(D\cdot dc/dx) \quad (3)$$

拡散係数を一定とすると，下式を得る。

$$dc/dt=D\cdot d^2c/dx^2 \quad (4)$$

この微分方程式の一般解は，A，B を積分定数として，

$$c=A+B\,\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (5)$$

で与えられる。

境界条件として，界面（$x=0$）における酸素濃度を $c(i)$，ジルコニアのバルク（$x=\infty$）での酸素濃度を $c(b)$ とすると，積分定数はそれぞれ以下のようになる。

$$A=c(i),\quad B=c(b)-c(i) \tag{6}$$

したがって，

$$c=c(i)+\{c(b)-c(i)\}\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \tag{7}$$

を得る。

この式から，ある地点 x の時間 t における酸素濃度が求められることになるが，実際には $c(i)$，$c(b)$ の値を測定することは困難である。しかし，酸素濃度が酸素イオン空孔濃度に依存し，空孔濃度は酸素分圧に比例するので，酸素濃度の代わりに酸素分圧で置き換えることができる。そこで，$c(i)$，$c(b)$ の代わりに界面での酸素分圧 $P(i)$，ジルコニアバルクの酸素分圧 $P(b)$ を以下に求める。

3.4.1　界面での酸素分圧 P(i)：

以下に，1273K におけるチタン酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG° を示す。

$$2Ti+O_2=2TiO \qquad \Delta G^\circ=-840716\,(J/mol) \tag{8}$$
$$Ti+O_2=TiO_2 \qquad \Delta G^\circ=-714933\,(J/mol) \tag{9}$$
$$4/3Ti+O_2=2/3Ti_2O_3 \qquad \Delta G^\circ=-786739\,(J/mol) \tag{10}$$

反応層のX線回折結果から，ジルコニアと接しているのは TiO である。したがって，この界面での酸素分圧は，TiO 相の安定領域に対応するものであり，最大で TiO/Ti_2O_3，最小で Ti/TiO の平衡酸素分圧と考えられる。ここでは，TiO と Ti_2O_3 の平衡酸素分圧を求めて界面の酸素分圧にとることにする。

(8)式×2/3-(10)式より，

$$2/3Ti_2O_3=4/3TiO+1/3O_2 \qquad \Delta G^\circ=-226262\,(J/mol) \tag{11}$$

よって，

$$226262=-RT\ln(a_{TiO}{}^{4/3}\cdot P_{O_2}{}^{1/3}/a_{Ti_2O_3}{}^{2/3}) \tag{12}$$

ここで，R はガス定数，a_{TiO}は TiO の活量，$a_{Ti_2O_3}$ は Ti_2O_3 の活量，P_{O_2} は酸素分圧である。

(12)式で $a_{TiO}=a_{Ti_2O_3}=1$として，

$$P_{O_2}(TiO/Ti_2O_3)=10^{-22.9}\,(Pa) \tag{13}$$

を得る。

3.4.2　ジルコニアバルクの酸素分圧：

接合を 10^{-3}Pa の真空雰囲気で行っているので，ここでは，この値をジルコニアバルク中の酸素分圧として採用した。

以上の結果から，$c(i)$，$c(b)$ は次のように置き換えられる。

$$c(i)=\log(10^{-22.9})=-22.9 \tag{14}$$
$$c(b)=\log(10^{-3})=-3 \tag{15}$$

したがって，ジルコニア中の酸素分圧の分布は次式で与えられる。

$$\log P_{O_2}=-22.9+19.9\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \tag{16}$$

さらに，1273K におけるジルコニア中の酸素の拡散係数を $5\times10^{-9}\mathrm{m^2/s}$ と仮定すると，

$$\log P_{O_2}=-22.9+19.9\mathrm{erf}(158x/\sqrt{t}) \tag{17}$$

となる。

この式より，界面からの距離 x の関数として0.9，1.8，3.6ks の時間毎の酸素分圧の分布を計算すると，図 7 のようになる。

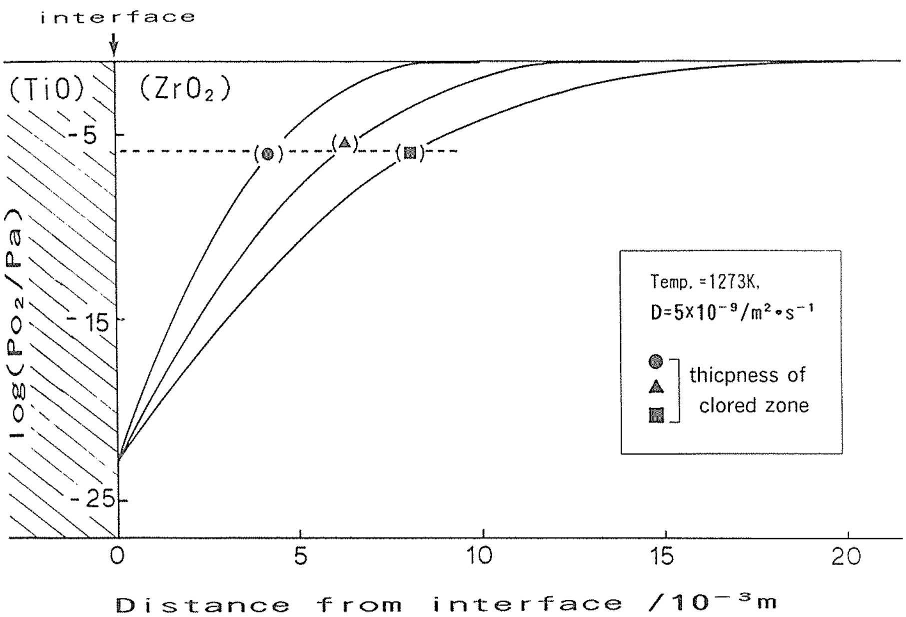

図 7　Fick の法則から計算により求めたジルコニア中の酸素分圧分布
(●▲■はそれぞれ0.9，1.8，3.6ks で接合した試料の変色層厚さの実測値)

図中の●▲■は，各接合時間に対応する変色層厚さの実測値をプロットしたのものであり，これらはほぼ同じ酸素分圧（10^{-6}Pa）に位置している。つまり，1273K では，接合時間によらず，酸素分圧が10^{-6}Pa 以下の領域で変色が生じていることを意味する。

ジルコニア中の酸素の拡散に関するデータを表 2 に示したが，測定されたジルコニアの酸素分圧が不明なものが多く，定量的な議論は現在のところ困難である。しかし，概算値として，1273 K での酸素の拡散係数は10^{-10}～$10^{-12}\mathrm{m^2/s}$ と見積もられる。本解析で仮定した値（$5\times10^{-9}\mathrm{m^2/s}$）は，これら文献値の高い方に一致しているが，これは変色部において空孔濃度が大きくなっているためと考えられる。

また，この計算結果より，ジルコニア内部から界面に近づくにしたがい酸素分圧が減少してい

るので，それにともなって空孔濃度が増大し，拡散係数の値は大きくなっていると考えられる。したがって，本解析では拡散係数を一定と仮定したが，厳密にはこれをを考慮した拡散係数を用いるべきと思われる。

3.5　変色したジルコニアの加熱処理

これまでの考察から，ジルコニアが変色しているのは酸素が欠損して空孔が増加している部分と考えられる。そこで，変色したジルコニアを大気中で加熱処理することによって欠損した酸素を補充する実験を試みた。実験方法としては，前述の活性金属ろうで包み込んだジルコニアを真空雰囲気で1273K×180ks保持し，両者を反応させて変色した試料を，大気中で1273K×180ks加熱した。

その結果，図8に示すように，変色させた試料は，酸化することでもとの白色に戻るのが確認された。これは，ジルコニア表面に吸着した酸素分子とジルコニウムイオンの間で，下式のような電子の受け渡しが生じ，変色する場合と逆の反応が起こるためと考えられる。

$$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \tag{18}$$

$$2Zr^{3+} \rightarrow 2Zr^{4+} + 2e^- \tag{19}$$

また，この処理により2.76kg/m^{3}の質量増加があったが，これは，上式の酸素O_2がO^{2-}イオンとしてジルコニア内に拡散侵入して空孔を補充した分と考えられる。

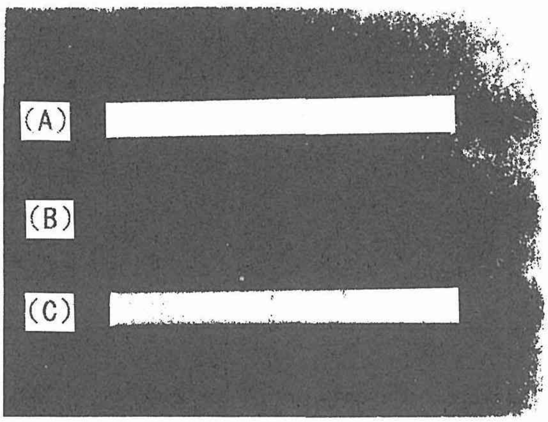

図8　変色したジルコニア試料の加熱処理前後の外観写真
(A)未処理　(B)変色後　(C)変色した試料を大気中で1273K×180ks酸化後

4．ま と め

安定化ジルコニアと活性金属ろうとの反応による変色機構を明らかにするために，Ti-Ag-Cu系ろう材による安定化ジルコニアの変色現象において変色層の成長速度，反応層の構造，反応機構等を調べて考察し，その結果，以下のような結論が得られた。

(1) 変色層の成長は放物線則にしたがい，そのための活性化エネルギーは201kJ/molであった。

(2) Ti-Ag-Cuろうとジルコニアの反応層としては，X線回折およびEPMA分析の結果からTiOとTi_2Oが同定されたが，Ti_2Oは冷却途中にα-Ti(O)から析出したものである。接合温度では，TiO相がセラミックス側に，α-Ti(O)相がろう材側に存在する。

(3) 変色層の成長を酸素イオンの拡散現象としてとらえ，Fick の法則をもとに計算した結果，実測値との比較から，ある一定の酸素分圧以下の領域で変色が生じることが示された。
(4) 変色の原因は，ジルコニアを構成する酸素がチタンとの反応で奪われることにより酸素イオン空孔が形成され，同時に現れる過剰電子が Zr^{4+} イオンの一部を Zr^{3+} に還元し，その電子エネルギー遷移の際に可視光の吸収がなされて別の色（茶）を呈するものと考えられる。
(5) 変色したジルコニアを大気中で加熱処理した結果，もとの白色に回復し，若干の重量増加が認められた。

おわりに，本研究を遂行するにあたり種々ご協力を頂いた三菱重工業㈱の中森正治氏，平井章三氏，ならびに北海道工業大学の山本　強氏，高島敏行氏に謝意を表します。

参考文献

(1) 成田敏夫，三枝利紀，石川達雄：日本金属学会誌，**54** (3) (1990), 328-335.
(2) 田中俊一郎，村山晴男：日本金属学会講演概要，(1990,4月), p. 460.
(3) J. P. Hammond, S. A. David, and M. L. Santella: Weld. J., **67** (10) (1988), 227-s-232-s.
(4) R. B. Michael, D. S. Tannhauser, and J. Genossar: Am. Phy. Soc., **43** (10) (1991), 7395-7404.
(5) 野城　清，武田裕之，渡邊雅信，岩本信也，荻野和已：日本金属学会講演概要，(1991，10月), p. 482-483.
(6) Debuigne: Met. Corros. &Ind., **501** (1967), 186-203.
(7) Cox, Pensler: J. Nucl. Mater., **28** (1968), 73-78.
(8) Madeyski and Smelzer: Mater. Res. Bull., **3** (1968), 39-76.
(9) Roberts, Roberts: Bull.Soc. Fr. Ceram., **77** (1967), 112-122.
(10) Rosa, Hagel: J. Nucl. Mater., **27** (1) (1968), 12-20.
(11) Rosa, Hagel: Trans. AIME., **242** (7) (1968), 1293-1298.
(12) Polton, Smeltzer: J. Electrochem. Soc., **117** (3) (1970), 378-381.
(13) Korousic, B.: Rud. Met. Zb., No. 2-3 (1971), p. 275-289.
(14) C. A. Leach, P. Tanev, B. C. H. Steele: J. Mater.Sci. Letters., **5** (9) (1986), 893-894.
(15) K. Ando, Y. Oishi, H. Koizumi, Y. Sakka: J. Mater. Sci. Letters., **4** (2) (1985), 176-180.
(16) C. H. Perry, A. Feinberg: Solid State Commun., **36** (6) (1980), 519-522.
(17) Samokhval et al.: Zh. Fiz. Khim., **47** (9) (1973), 2275-2277.
(18) S. F. Pal'guev, V. K. Gil'derman, A. D. Neuimin: J. Electrochem. Soc., **122** (6) (1975), 745-748.
(19) E. Sonder, R. A. Zuhr, R. E. Valiga: J. Ap. Phys., **64** (3) (1988), 1140-1144.
(20) B. Cales, J. F. Baumard: J. Mater. Sci., **17** (11) (1982), 3243-3248.
(21) BINARY ALLOY PHASE DIAGRAM Vol. 2, T. B. Massalski, ASM., (1986), p. 1793.
(22) W. L. Worrel: Amer. Ceram. Soc. Bull., **53** (1974), 425-433.
(23) J. W. Patterson: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), 1033-1039.
(24) G. M. Ingo: J. Am. Ceram. Soc., **74** (2) (1991), 381-386.