溶融銅によるジルコニアの濡れ性におよぼす直流電圧印加の影響*

野城 清** 武田 裕之*** 荻野 和巳**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 927-935

Effect of Applied DC Voltage on the Wettability of ZrO_2 by Liquid Cu*

Kiyoshi Nogi**, Hiroyuki Takeda*** and Kazumi Ogino**

By using an oxygen ionic conductivity of stabilized zirconia, the effect of applied DC voltage on the wettability of zirconia by liquid copper was investigated. It has been clarified that the wettability of zirconia by liquid copper was improved by migration of oxygen forced by applying a DC voltage between liquid copper and zirconia. Main results are as follows:

(1) Application of a DC voltage to eliminate oxygen from the copper-zirconia interface can deoxidize zirconia to zirconium at the copper-zirconia interface. This is the chief mechanism of the decrease of the contact angle between liquid copper and zirconia.

(2) Application of a DC voltage to migrate oxygen to the copper-zirconia interface can oxidize copper at the copper-zirconia interface and the reaction between copper oxide and zirconia may occur. This is the chief mechanism of the decrease of the contact angle between liquid copper and zirconia.

(Received April 14, 1989)

Keywords: wettability, contact angle, joining, zirconia, copper

I. 緒 言

近年、材料の使用環境がいっそう厳しくなるのにもない、耐熱性や対摩耗性等の性質に優れたセラミックスと、靱性の高い金属との接合に関する研究が盛んに行われている。両者の接合を行う場合には、セラミックスの変形および寸法精度の低下を防ぐ意味から、固相-液相系の組合せで行われていることが多い⁽¹⁾。この場合、一般的には液相が固相を濡らすことが求められる⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、金属とセラミックスでは結合様式が異なるために溶融金属によるセラミックスの濡れ性は一般的に悪く、そのため金属とセラミックスとの接合が困難である場合が少なくない。

ところで、セラミックスが酸化物系の場合、その構成原子として酸素が含まれていること、さらに酸素が表面活性元素であることから、この酸素が溶融金属によるセラミックスの濡れ性に対し、重要な因子となっていることが予想される。実際この酸素に注目し、酸素の濡れ性におよぼす影響についての報告もいくつか見られており⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、いずれも酸素は濡れ性に大きく影響をおよぼす元素であると結論されている。

本研究では、セラミックスとして熱膨張係数が比較的金属と近いうえ、熱伝導性が低い金属との接合によく用いられているジルコニアについて検討を行った。 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等で安定化させたジルコニアは、熱サイクル条件下において体積変化がなくなるだけでなく、高温状態において酸素イオン導電性となることが知られている。この性質を利用し、金属-ジルコニア界面に直流電圧を印加することにより、ジルコニアと溶融金属との間で強制的に酸素の移動を生じさせることが可能になると考えられる。

そこで本研究では、ジルコニアの酸素イオン導電性を利用して溶融金属によるジルコニアの濡れ性の改善を試みた。濡れ性は静滴法により溶融金属とジルコニアとの接触角を測定することにより評価した。

II. 実 験

1. 実験装置および試料

本研究で用いた炉の概略図を Fig. 1 に示す。測定は、Ar 気流中で行ったが、この炉は黒鉛を発熱体としているため、雰囲気中の酸素分圧は式(1)の反応により決定され、低酸素分圧下での測定が可能である。

* 1989年4月日本金属学会横浜大会に発表

** 大阪大学工学部材料開発工学科(Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

*** 大阪大学大学院生(Graduate Student, Osaka University, Osaka)

Fig. 1 Experimental apparatus for wettability of ZrO_2 by liquid Cu.

1. Alumina tube, 2. Upper cap, 3. Outer shell of furnace, 4. Graphite heating element, 5. Upper electrode, 6. Graphite pipe, 7. Window for camera, 8. Camera, 9. Liquid Cu, 10. Lower electrode and ZrO_2 substrate, 11. Porous Alumina tube, 12. Magnesia tube, 13. Lower cap, 14. Sample adjusting tube, 15. Protection tube, 16. Lead wire, 17. Thermocouple, 18. Chriptol.

測定に供したジルコニア板は、市販の(安定化)11 mol%CaO- ZrO_2 で、表面を鏡面仕上げしたものを用いた。ジルコニアは実験温度および酸素分圧によりイオン輸率が変化することが知られているが⁽⁶⁾、酸素の移動の影響を明瞭にとらえるためには、実験条件をジルコニアの固体電解質領域に入ることが望ましい。また、式(1)の反応も温度により平衡状態が異なることから、酸素分圧も変化することになる。そこで、ジルコニアの固体電解質領域となる温度(酸素分圧)で金属が熔融状態において酸化しない金属の選定を行った。その結果、Patterson⁽⁶⁾とIwase⁽⁷⁾の関係式から、温度を1423 Kに設定すると、ジルコニアの固体電解質領域が得られることをあきらかとし、また、金属として銅を用いれば酸化しないことを示した。銅試料は市販の銅線を用いた。

2. 実験方法

入念に表面を鏡面仕上げし、電極を設定したジルコニア板を炉内に水平にセットした後、ジルコニア上に銅試料を設置した。ついで、炉内をArにより十分置換した後、昇温し、所定の温度(1423 K)に到達した時点で一定時間保持した後、Fig. 2(a)に示すように上方から銅側の電極である $LaCrO_3$ を滴に静かに接触させ、所定の条件(電流値、

Fig. 2 Explanatory figures of experimental principle.

印加時間)にて銅とジルコニアの間に直流電圧を印加し、ジルコニアを介して銅-ジルコニア界面に対し、酸素を強制的に移動させた。この時、Fig. 2(b)に示すようにジルコニア側を陽極とすると、銅-ジルコニア界面から酸素を除くことが可能であり、逆にFig. 2(c)に示すように陰極とすれば、界面に酸素を供給することが可能となる。印加終了後、 $LaCrO_3$ を銅から静かに離し、再び所定の時間温度を保持した。直流電圧の印加前後において滴の形状の時間変化を適宜写真撮影した。

接触角は、フィルム上の滴の形状を万能投影機により読み取り、BashforthとAdamsの表と式⁽⁸⁾から求めた。

III. 結果および考察

1. 電圧を印加しない場合について

Fig. 3に電圧を印加せず、1423 Kにおいて3.6 ks保持した場合の熔融銅とジルコニアとの接触角の時間変化を示す。Fig. 3からあきらかなように電圧を印加しない場合には、接触角の時間依存性は観察されず接触角自体の値も比較的大きいことがわかる。また、Fig. 4にこの場合の銅-ジルコニア界面のEPMAによる観察結果を示すが、ジルコニア中の銅のイメージは、バックグラウンドであると考えられ、銅がジルコニア粒内に浸透している様子、あるいは両者が互いに反応しているような様子は観察されなかった。このことは、Table 3の結果からも支持される。

また、Fig. 3の接触角の値の再現性は $\pm 3^\circ$ 程度であり、良好な再現性が得られているとは言えない。しかし同一の

Fig. 3 Change in contact angle between liquid Cu and ZrO_2 with time at 1423 K. (No applying a DC voltage)

Fig. 4 S.E.M. and X-ray images at the Cu- ZrO_2 interface without applying a DC voltage after 3.6 ks at 1423 K. (a) S.E.M., (b) $\text{CuK}\alpha$ image.

系でも雰囲気との相違により接触角の値が影響を受けるとい報告⁽⁹⁾がみられること、さらに酸素が表面活性であることから、これは、先に示したように炉内の酸素分圧が式(1)により決定されるため、微量の酸素が接触角に対して影響をおよぼしたものと考えられる。

一方この酸素の影響は、各測定ごとによってもみられた。

Table 1 に温度が1423 K に到達した時点での熔融銅とジ

Table 1 Experimental conditions and results of wettability of ZrO_2 by liquid Cu.

Temp. (K)	Oxygen content* (ppm)	θ_B^{**} (deg.)
1423	117	138.6
1423	171	121.4
1423	26	126.3
1423	76	127.1
1423	114	118.3

* in reference droplet.

** before applying a DC voltage.

ルコニアの接触角の値と、銅内に溶解していた酸素量の関係の一例を示す。溶解酸素量が測定によりかなり異なっており、それにともない接触角の値も変化していることがわかる。熔融金属中への酸素の溶解量はシーバーツの法則により、雰囲気中の酸素分圧により決定されることから、測定のために式(1)の平衡が若干ずれ、酸素分圧の変化していることが予想される。しかしながら、Fig. 3 に示すように1回の測定中においては、接触角の時間変化はみられないことから、測定中の酸素分圧の変化はほとんどないものと推察される。

2. 電極の影響

Fig. 5 に電圧を印加せず、銅の電極である LaCrO_3 を接触させた場合の熔融銅とジルコニアの接触角の時間変化を示すが、 LaCrO_3 の接触によっては接触角の値は影響されないことがあきらかとなった。また、凝固後の試料断面を EPMA により観察したところ、銅中から La および Cr の存在は認められなかった。このことは、銅と LaCrO_3 は反応性に乏しいという報告⁽¹⁰⁾とも矛盾しない。

Fig. 5 Change in contact angle between liquid Cu and ZrO_2 with time at 1423 K. (No applying a DC voltage, contact time: 0.36 ks)

3. 銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加した場合について

Fig. 6 に、結果の一例として0.1(A)において、60(s)電圧を印加した場合の熔融銅とジルコニアの接触角の時間変

Fig. 6 Change in contact angle between liquid Cu and ZrO_2 with time at 1423 K. (0.1(A), 6(C))

化を示す。電圧を印加することにより接触角が減少すること、さらに電圧の印加終了後接触角には時間依存性のみられないことがわかる。この接触角の時間変化の様子は、銅-ジルコニアの界面から酸素を除くように電圧を印加した場合には、共通してみられた結果である。先に述べたように、炉内の酸素分圧が測定ごとに変化していることが予想され、温度が1423 Kに到達した時点での接触角の値にばらつきがみられること、さらに接触角の時間変化の様子がどの場合も Fig. 6 に示した様子と同一であったため、このように電圧を印加した場合の結果を、Table 2 に総括する。

ここで、銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加した場合に、最も滴の形状変化の激しかった場合の

Table 2 Experimental condition for wettability of ZrO_2 by liquid Cu.

Temp. (K)	Metal Sample Weight (g)	Curr. (A)	Quantity (C)	θ_B^*	θ_A^{**}	$\Delta\theta^{***}$
1423	0.3856	0.1	36	133.5	117.7	-15.8
1423	0.3690	0.1	6	128.7	110.1	-18.6
1423	0.3784	0.1	1	125.7	112.4	-13.3
1423	1.5623	0.1	18	128.3	108.4	-19.9
1423	1.5307	0.1	51	128.2	115.8	-12.4
1423	1.4961	0.1	3	123.5	119.6	-3.9

* θ_B : Contact Angle before applying a DC voltage (degree).

** θ_A : Contact Angle after applying a DC voltage (degree).

*** $\Delta\theta = \theta_A - \theta_B$ (degree).

Fig. 7 Shape change of Cu droplet on ZrO_2 with applying a DC voltage at 1423 K. (0.1(A), 36(C)) (a) before applying a DC voltage, (b) after applying a DC voltage.

様子を Fig. 7 に示す。写真(a)は電圧印加前、(b)は電圧印加後3.6 ks 後の滴の形状を示している。なおこの時、電圧の印加終了時から3.6 ks の間滴の形状は(b)の状態を維持しており、滴の形状変化に時間依存性は認められなかった。両者を比較すると、電圧印加の影響、すなわち強制的に酸素を界面から除くように電圧を印加した影響が大きく形状変化として現れたことがわかる。

また、電圧の印加後には滴の表面が清浄ではなく、表面に別の層が形成されている様子が観察されるが、この現象は、ここに示した試料のみでなく、銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加した場合には共通に見られた現象である。実験終了後、試料を取り出しその表面の様子を観察してみると、白色の粉末の形成が認められたため、恐らく電圧の印加直後からこの層が、滴の表面に生成していたものと考えられる。Fig. 8 に、この試料を界面に対して垂直に切断し、表面の様相を EPMA により観察した結果を示す。Zr と O の点分析の様子から、両者の分布状態が酷似していることがわかり、さらに銅表面に生成していた白色の層について X 線回折により物質の同定を行ったところ、主成分は ZrO_2 であることが確認された。これらの結果から銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加することにより、銅表面に ZrO_2 が生成されたものと考えられる。

Table 3 にこの試料の銅の表面近傍において、EPMA により元素分析を行った結果を示す。表からあきらかなように、銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加することにより、銅中にジルコニウムが存在していることがわかる。比較のため電圧を印加していない試料についても元素分析を行ったが、この場合には銅中にジルコニウムの痕跡は認められず、両者の間でいちじるしい差異が認められた。銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加することによって、銅中にジルコニウムが存在することが確認されたことから、先に述べた銅の表面に生成した ZrO_2 は、銅中に存在するジルコニウムが雰囲気中の酸素と反応して生成したものと考えられる。

また、EPMA により Fig. 8 に見られる銅表面の異層部分について元素分析を行ったところ、Ca の存在も認められた。X 線回折による同定では、量的な問題からその存在が認められなかったため状態は確認されていないものの、Fig. 8 の酸素の分布状態から異層部分には、ほぼ全域にわたり酸素が存在していることがわかり、このことから Ca も CaO の形で存在しているものと推察される。

Fig. 9 に銅-ジルコニア界面の様相の EPMA による観察結果を示す。写真中(a)は、Fig. 8 で示した試料についてのものであり、比較のため(b)に電圧を印加しなかった場合の試料について示している。また、各写真の右側に界面の状態を模式的に図示した。両者を比較すると、電圧を印加していない場合には、銅-ジルコニア界面が比較的平坦な様相を示しているのに対し、銅-ジルコニア界面から酸素

Fig. 8 S.E.M. and X-ray images at the Cu droplet surface after 3.6 ks at 1423 K. (a) S.E.M., (b) ZrK α image, (c) OK α image.

Table 3 Chemical composition of metal droplet by EPMA analysis.

	Cu (at%)	Zr (at%)	Observation place
No applying a DC voltage	100.0	Not Found*	near the interface
Applying a DC voltage	99.8	0.2	near the surface

* No included.

を除くように電圧を印加した場合には、界面のジルコニア粒子が消失し、界面に凹凸が形成されている様子を観察することができる。

以上の結果から銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加した場合には、ジルコニア内を通過する酸素イオンの供給源としてジルコニアを構成している酸素が使用されたものと考えられる。従って、銅-ジルコニア界面のジルコニアが、金属ジルコニウム(およびカルシウム)へと還元されたため、界面のジルコニア粒子が消失し、また銅中からジルコニウムの存在を確認できたものと考えられる。

Fig. 10に示すように各自由エネルギーと接触角の間には、Young の式[式(2)]が成立する。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{ls} \quad (2)$$

γ_{sv} : ジルコニアの表面自由エネルギー

γ_{lv} : 溶融銅の表面自由エネルギー

γ_{ls} : 溶融銅とジルコニア間の界面自由エネルギー

従って、ジルコニアの表面自由エネルギーを一定と考えた場合、接触角 θ の減少は溶融銅の表面自由エネルギーの減少、あるいは溶融銅とジルコニア間の界面自由エネルギーの減少によりもたらされる。ここで、電圧印加中の滴の形状変化の様子を Fig. 11に示す。これから、電圧の印加初期から銅とジルコニア間の接触面積が増大し、接触角が減少する傾向にあることがわかる。電圧の印加により若干ではあるが銅の組成が変化していること、さらに銅の表面に異層が生成していることから、銅の表面自由エネルギーの正確な評価は困難であるが、電圧印加初期から接触角が減少する傾向にあるため、接触角の減少は、電圧印加により銅とジルコニア界面での反応によって、界面自由エネルギーが減少したことがおもな原因であると考えられる。

Fig. 9 S.E.M. images at the Cu-ZrO₂ interface with and without applying a DC voltage after 3.6 ks at 1423 K. (a) with applying a DC voltage, (b) without applying a DC voltage.

Fig. 10 Equilibrium of contact angle.

一方、先にジルコニア内を通過する酸素イオンの供給源として、ジルコニアを構成している酸素が挙げられることを示したが、その他に絶対量が多く、さらに自由度の大きい雰囲気中に存在する酸素の影響が大きいことが予想される。この雰囲気中の酸素が、電圧印加時に導電に関与する場所は、銅-ジルコニア-気相の三相界面であると考えられるため、先の試料についてこの界面の様相を EPMA によ

Fig. 11 Shape change of Cu droplet on ZrO₂ with time. (in applying a DC voltage) (a) 0 s, (b) 0.06 ks, (c) 0.18 ks, (d) 0.36 ks.

り観察した結果を、**Fig. 12**と**13**に示す。Fig. 9に示した銅-ジルコニアの二相界面と比較すると、銅とジルコニアの境界が明瞭でなく、さらにジルコニウムと銅が混在していることから、この銅-ジルコニア-気相の三相界面では、

Fig. 12 S.E.M. image and Zr line analysis at the Cu-ZrO₂-gas interface after 3.6 ks at 1423 K.

Fig. 13 S.E.M. and X-ray images at the Cu-ZrO₂-gas interface after 3.6 ks at 1423 K.
(a) S.E.M., (b) CuK α image, (c) ZrK α image, (d) OK α image.

気相からの酸素の供給があるため銅-ジルコニアの二相界面と比較して電圧印加によるジルコニアの還元が抑制されているものと考えられる。この結果は、電圧の印加時に、

雰囲気中の酸素がジルコニアの導電に関与すべく、銅-ジルコニア-気相の三相界面からジルコニア内に入り込んだことが原因であると考えられる。

Table 2 から、おおむね同一の条件(銅の重量および電圧印加前の接触角)の場合でも、同一の電流値において印加した電気量と接触角の減少量との間に、明確な関係を見いだすことは困難である。この原因として電圧の印加により溶銅の表面に異層が生成すること、その大きな要因として挙げられるが、導電に雰囲気中の酸素も関与するため、実際に界面反応に関与した酸素量の正確な算出が行えないこともその 1 つの因子として挙げられると考えられる。また、これより、金属-ジルコニア界面に直流電圧を印加させた場合の現象を、ファラデーの法則にあてはめて考えることは、妥当ではないと考えられる。

4. 銅-ジルコニア界面に酸素を供給するように電圧を印加した場合について

Fig. 14 に、結果の一例として 0.1(A) において、432(s) 電圧を印加した場合の溶融銅とジルコニアの接触角の時間変化を示す。銅-ジルコニア界面から酸素を除くように電圧を印加した場合と同様、電圧を印加することにより接触角が減少し、また電圧の印加終了後接触角の時間依存性のみられないことがわかる。この様子は、銅-ジルコニア界面に酸素を供給するように電圧を印加した場合に共通にみられた結果である。このように電圧を印加した場合の結果を、Table 4 に示すことにする。

Fig. 15 に Fig. 14 で示した試料について、EPMA により銅-ジルコニア界面の様相を観察した結果を示す。界面

Fig. 14 Change in contact angle between liquid Cu and ZrO_2 with time at 1423 K. (0.1(A), 43.2(C))

Table 4 Experimental condition for wettability of ZrO_2 by liquid Cu.

Temp. (K)	Metal Sample Weight (g)	Curr. (A)	Quantity (C)	θ_B^*	θ_A^{**}	$\Delta\theta^{***}$
1423	0.1497	0.1	4.3	138.6	110.6	-28.0
1423	0.1410	0.1	1	121.4	115.1	-6.3
1423	0.1452	0.1	5.4	126.3	107.8	-18.5
1423	0.1491	0.1	0.3	118.3	116.4	-1.9

* θ_B : Contact angle before applying a DC voltage (degree).

** θ_A : Contact angle after applying a DC voltage (degree).

*** $\Delta\theta = \theta_A - \theta_B$ (degree).

Fig. 15 S.E.M. image and Zr and Cu line analyses at the Cu- ZrO_2 interface after 3.6 ks at 1423 K.

近傍において Cu と Zr の線分析を行ったところ、両者とも濃度勾配を示し、銅-ジルコニア界面で、直流電圧を印加することにより反応が生じた様子を観察することができる。また、明瞭に反応している状態を観察するために、銅側の電極を黒鉛に変更し、銅-ジルコニア界面に、大量の酸素を供給するように電圧を印加した場合について、EPMA によって銅-ジルコニア界面の様相を観察した結果を Fig. 16 に示す。Fig. 16 の S.E.M. 像から界面付近の組織がかなり変化していること、さらに Cu と Zr の線分析の結果から両者のピークの出方の酷似していることがわかり、銅-ジルコニア界面に酸素を供給するように直流電圧を印加する場合にも、界面において反応を生じさせることが可能であることがわかる。著者らは本実験と同じ原理で

Fig. 16 S.E.M. image and Zr and Cu line analyses at the Cu- ZrO_2 interface after 3.6 ks at 1423 K.

固体鉄とジルコニア界面に、酸素を供給するように直流電圧を印加した場合には、界面に鉄の酸化物が生成されることをあきらかにしている⁽¹¹⁾が、これより銅-ジルコニア界面に酸素を供給させた場合も、同様に界面で銅が酸化され、この銅酸化物とジルコニアが反応することにより、Fig. 15, 16にみられるような界面反応が生じたものと推察される。しかし本研究においては液体金属を用いているため、以前の固体鉄の報告⁽¹¹⁾と比較して酸素の移動が容易であるため、界面において明瞭な酸化物の生成が確認されなかったものと思われる。

Table 4 からあきらかなように、銅-ジルコニア界面に酸素を供給するように電圧を印加した場合にも、印加した電気量と接触角の減少量との間に、明確な関係を見いだすことは不可能である。この原因として電圧印加前の接触角の値が異なることが挙げられるが、その他に移動した酸素の挙動を考える必要がある。直流電圧を印加することにより、銅-ジルコニア界面に到達した酸素の挙動としては、

- (1) 界面で銅と反応する
- (2) 銅中に溶解する
- (3) 界面において酸素分子となり、気相中に逃げる

の3種類が考えられる。このうち、銅-ジルコニアの界面に酸素を供給するように電圧を印加した場合には、短時間印加した状態で必ず銅滴が初期の位置から動く様子が認められ、また時には銅の微小な粒子が印加中に飛散する様子が観察された。本研究の電圧印加条件においては溶融金属中への酸素の供給速度が大きく、溶融金属中へ溶解する以上に界面で酸素分子となり気相中に移動したものと推察される。これらの事実から、供給された酸素量がすべて界面での反応に関与したわけではなく、さらに電圧の印加により溶銅が初期の位置から移動し界面が移動したことから、銅-ジルコニア界面で反応に関与した酸素量のなかでも、実際に接触角の減少に寄与した酸素はさらに少ないと考えられる。これらの因子が相互に関与し、電気量と接触角の減少量との間に明確な関係が見いだせなかったものと考えられる。なお、銅-ジルコニア界面における酸素ガスの発生量は、界面に供給する酸素量すなわち電圧印加時の電流値に依存することが予想され、この点については今後の検討課題としたい。

先にも述べたように、接触角減少の要因として、ジルコニアの表面自由エネルギーが一定と考えた場合、銅の表面自由エネルギーあるいは銅-ジルコニア間の界面自由エネルギーの減少が挙げられる。界面に到達した酸素が銅に溶解した場合、酸素が表面活性であるため銅の表面自由エネルギーに影響をおよぼすことが予想されるが、実際にエネルギーを決定する銅表面のフリーな酸素の量は雰囲気中の

酸素分圧により決定され、しかも銅の表面から気相中への酸素の離脱速度は早いことが予想されるため、銅の表面自由エネルギーの変化はほぼ無視できると考えられる。以上より、銅-ジルコニア界面に酸素を供給することにより接触角が減少した原因は、銅-ジルコニア界面での反応による界面自由エネルギーの減少であると考えられる。

IV. 結 言

安定化ジルコニアが酸素イオン導電性の固体電解質であることを利用して、溶融銅とジルコニア間に直流電圧を印加し、銅-ジルコニア界面に対して酸素を供給、あるいは、界面から酸素を除くように、外部から強制的に酸素の移動を生じさせ溶融銅によるジルコニアの濡れ性におよぼす直流電圧印加の影響について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 銅-ジルコニア界面に直流電圧を印加し、界面に対して強制的な酸素の移動を生じさせると、ジルコニア基盤上の銅は、濡れるように挙動する。
- (2) 銅-ジルコニア界面から酸素を除くように直流電圧を印加した場合には、界面のジルコニアを還元することができ、これが接触角減少のおもな機構である。
- (3) 銅-ジルコニア界面に酸素を供給するように直流電圧を印加した場合には、界面の銅が酸化され、この銅酸化物とジルコニアの反応が接触角減少のおもな機構である。
- (4) 金属とジルコニア間に直流電圧を印加する場合には、ジルコニア内を通過する酸素に注意を要する必要がある。

文 献

- (1) 高塩治男：工業材料，**34**[8](1986)，32.
- (2) 野城 清：バウンダリー，**4**[2](1988)，36.
- (3) 荻野和巳，泰松 斉：日本金属学会誌，**43**(1979)，871.
- (4) 荻野和巳，泰松 斉，中谷文忠：日本金属学会誌，**46**(1982)，957.
- (5) 荻野和巳，泰松 斉，中谷文忠：日本金属学会誌，**50**(1986)，176.
- (6) J. W. Patterson: J. Electrochem. Soc., **118**(1971)，1033.
- (7) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki: Trans. JIM, **25**(1984)，43.
- (8) F. Bashforth and A. C. Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge Univ. Press, (1983).
- (9) 野城 清，荻野和巳，倉智哲馬：鉄と鋼，**74**(1988)，648.
- (10) 家守伸正，片山 巖，幸塚善作：日本金属学会誌，**41**(1977)，803.
- (11) 野城 清，武田裕之，荻野和巳：未発表。