セラミック/セラミック接合界面組織

越後谷 淳 一*

1. はじめに

異なった材料の組合せとなる複合材料においてその界面組織を制御することは期待する性質を十分引きだすための重要な問題となる。2つの相が接した場合その間で形成される界面組織がどのようなになるかは平衡状態図の示すところであり、多くの場合状態図から界面反応による生成相を予想することは可能である。もう一つの重要な問題は材料間の熱膨張係数差が熱応力を通して複合材料の性質に影響することであろう。金属とセラミックとの接合で本来反応を起こさない組合せでは多少熱膨張係数に違いがあっても金属が塑性変形して熱応力を緩和する。たとえばこのような例としてPt/c-ZrO₂⁽¹⁾, Pt/TiO₂⁽²⁾, Nb/Al₂O₃⁽³⁾などがある。ところで金属のように塑性変形によって熱応力を緩和できる場合に対してセラミック間の接合においては熱応力を塑性変形によって容易には緩和できない。このような場合には界面あるいはその近傍にクラックが入り、期待する本来の性質を示すことができない。ここではそれを避けるための材料設計の可能性について、立方晶ZrO₂燃料電池の電極材料として、La系ペロブスカイトとの接合により形成される界面組織の場合に得られた結果を例に述べたい。

2. La系ペロブスカイトその性質

ここで取り上げるLa系ペロブスカイトはLa(Co_{1-x}Ni_x)O₃, La(Mn_{1-x}Ni_x)O₃である。LaNiO₃を除いて室温から高温(1373 K以上)までABO₃構造は安定である⁽⁴⁾。その結晶構造は菱面体晶や立方晶構造を示すが、この系では菱面体晶の場合でも立方晶からのずれはわずか(例えばLaCoO₃で立方晶からのずれは1度)であり、立方晶とし

て扱ってよいことから、Bサイトの置換に対してその結晶構造は極めて安定であると言ってよい⁽⁵⁾。一方La系ペロブスカイトは酸化物超伝導でも知られているように高い電気伝導度を示す。LaCoO₃, LaMnO₃, LaNiO₃もその例外ではなく、酸化雰囲気の中で使用する電極材料として適している。ここではABO₃構造のBサイトの置換による物性の変化を示すが、この性質はAサイトをBaなどで置換した場合も同様に議論することが可能である。

3. 接合および接合界面組織

立方晶ZrO₂として10 mol%Y₂O₃-ZrO₂単結晶を用いた。接合はホットプレス法で、(001)ZrO₂/La系ペロブスカイト/(001)ZrO₂に重ねて大気中1570 K-172.8 ks行った。c-ZrO₂の熱膨張係数は約10×10⁻⁶ K⁻¹である。図1に1270 K付近でのLa(Co_{1-x}Ni_x)O₃のxに対する熱膨張係数および比抵抗を示す。LaCoO₃は20×10⁻⁶ K⁻¹の熱膨張係数を示すがNiの置換によって減少する。図2は熱膨張係数差が最も大きいLaCoO₃とc-ZrO₂のとき(約2倍)の接合界面組織を示している。界面部分には反応相がまたその中にクラックが観察され、塑性変形が起こりにくいセラミックスでは、接合後の冷却過程で2倍の熱膨張

図1 La(Co_{1-x}Ni_x)O₃のxに対する熱膨張係数と比抵抗の関係。

* 東北大学助教授；工学部材料加工学科
Structure of Bonded Ceramic/Ceramic Interface; Jun-ichi Echigoya (Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: lanthanum perovskite, cubic-zirconia, interface structure, hot pressing thermal expansion coefficient, solid state reaction

1991年11月6日受理

図2 LaCoO₃ と c-ZrO₂ との接合界面組織。

係数差に伴う熱応力のためクラックが導入されたと考えられる。したがって実用上このような組合せは好ましくないことは言うまでもない。反応相は La₂Zr₂O₇ と同定されたが、La₂Zr₂O₇ は 1270 K でも絶縁体であるため電極材料としては極めて都合が悪い。La₂Zr₂O₇ の熱膨張係数は c-ZrO₂ のそれとほぼ同程度であり、またその格子定数は 5% の範囲で c-ZrO₂ の 2 倍に等しい。そのため La₂Zr₂O₇ と c-ZrO₂ とは $\{hkl\} // \{hkl\}$ の方位関係を示し、互いに隣り合って存在する。LaCoO₃ の Co を Ni で置換していくと熱膨張係数差が小さくなり、それと同時に反応相の幅が狭くまた界面にはクラックが観察されなくなる。図 3 は $x=0.4$ のときの界面部の組織を示した。反応相の化合物は LaCoO₃ の場合よりは幾分複雑であるが、基本的には La₂Zr₂O₇ と類似の化合物であり、Zr のサイトに Ni や Co

図3 La(Co_{0.6}Ni_{0.4})O₃ と c-ZrO₂ との接合界面組織。 図4 La(Mn_{1-x}Ni_x)O₃ の x に対する熱膨張係数と比抵抗の関係。

が入った組成を示した。これにより反応相の 1270 K 付近での比抵抗は急激に減少し $10^{-1} \sim 10^0 \Omega \cdot m$ となったが、それでも LaCoO₃ の比抵抗より 3 桁大きい。また、中間相の熱膨張係数は La(Co_{1-x}Ni_x)O₃ と c-ZrO₂ との間の値を示した。

中間相の生成は前にも述べたとおり状態図の示すところであるが、しかし本研究では現象論的には c-ZrO₂ との熱膨張係数差が小さいほど中間相の幅が小さくなること、また両相の自由エネルギーが等しくなる組成を容易には知ることができないことから、熱膨張係数差がさらに小さい La(Mn_{1-x}Ni_x)O₃ を用いて実験を行った。しかし電極材料としては熱膨張係数差のみから決定することはできず、1270 K 付近での比抵抗が小さいことも同時に満足する必要がある。図 4 は La(Mn_{1-x}Ni_x)O₃ の x に対する 1270 K 付近での比抵抗および熱膨張係数を示した。いずれの場合も $x=0.5$ 付近で極大あるいは極小をとる曲線となるため、本研究では構造が安定で熱膨張係数が c-ZrO₂ とほぼ等しく、かつ比抵抗も小さい $x=0.2$ を選んで 1570 K-172.8 ks 接合を行った。接合後の界面付近での組織観察の結果反応相は観察されなかった。図 5 は高分解能電顕による界面部の格子縞を示したが、La(Co_{1-x}Ni_x)O₃ と c-ZrO₂ との間に反応相は見られず直接接合していることがわかる。図 6 は La(Co_{1-x}Ni_x)O₃ および La(Mn_{1-x}Ni_x)O₃ の 1270 K 付近での熱膨張係数と反応相の厚さとの関係を示している。反応相の厚さは熱膨張係数に対して直線的に変化し、c-ZrO₂ と等しくなるところで 0 になる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この組成で偶然にも両相の自由エネルギーが一致したため、反応相が生成しなかった可能性がある。しかし反応相の幅が熱膨張係数差に依存していることは、セラミック間の界面組織が 2 相の間の熱膨張係数に大きく影響されることを示す例であり、反応相の熱膨張係数が両相の中間の値を取ることからも、いわゆる *in-situ* の傾斜機能材ができていると見做すことができる。

本実験では両相の間で決まった方位関係は得られなかつ

図5 $\text{La}(\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3/\text{c-ZrO}_2$ の接合界面組織.

図6 $\text{La}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ および $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ の熱膨張係数と反応層の厚さとの関係.

た。これは結晶内部に新しく作られる場合とは異なり、強制的に接合が起こったためであろう。すでに酸化物共晶で明らかにしたように、凝固あるいは反応でできる酸化物間の界面構造はミスフィットを転位、ステップにより緩和している⁽⁸⁾。

4. お わ り に

従来複合材料は目的に合った材料を組合せるのみで、その界面の性質は複合材料全体の性質に影響するにもかかわらず、余り省みられなかった。実際、界面反応により脆い化合物相が生成し実用に供することができない場合もある。界面の構造そのものも重要ではあるが、それと同時に界面反応を含めた界面組織の制御が重要であることを本実験は示している。前にも述べた通り界面反応が起こるか否かは状態図の示すところであるが、しかし反応界面組織の形成は熱応力下での現象であり、セラミックのように容易に熱応力が緩和できない(高温まで塑性変形しにくい)材料においては、ヘルムホルツの自由エネルギーを考慮する必要がある。

したがって材料開発の面から見れば複合材料においては、界面組織制御までもを含めた材料の選択がなされなければならない。すなわち、もう一度それぞれのコンポーネントの材料に遡って設計することが必要である。もちろん本実験はマクロな熱膨張係数を通した現象論であり、それが何を意味するかは、さらに原子あるいは電子レベルでの理解と設計への寄与がなされるべきであろう。現在数多くの材料に関するデータベースが蓄積されつつあり、いまこそ複合材料分野における材料および界面を知り尽くした材料開発が望まれる。

文 献

- (1) 越後谷淳一, 田頭 聡, 須藤 一: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1187.
- (2) J. Echigoya, Y. Sato and H. Suto: J. Mater. Sci. Letter, **10**(1991), 1046.
- (3) 石田洋一: 日本金属学会会報, **30**(1991), 716.
- (4) P. Odier, Y. Nigara and J. Coutures: J. Solid State Chem., **56**(1985), 32.
- (5) J. Echigoya, S. Hiratsuka and H. Suto: Physica Status Solidi (a), **118**(1990), 371.
- (6) J. Echigoya, S. Hiratsuka and H. Suto: Materials Trans. JIM, **30**(1989), 788.
- (7) J. Echigoya and K. Narita: Physica Status Solidi (a), **122**(1990), 87.
- (8) J. Echigoya and H. Suto: Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, The Japan Institute of Metals, Supplement to Trans. JIM, Vol 27 (1986), 213.