

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6396889号
(P6396889)

(45) 発行日 平成30年9月26日(2018.9.26)

(24) 登録日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(51) Int.Cl. F 1
C O 4 B 37/02 (2006.01) C O 4 B 37/02 Z

請求項の数 20 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-506820 (P2015-506820)	(73) 特許権者	000004064
(86) (22) 出願日	平成26年3月19日(2014.3.19)		日本碍子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/057487		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(87) 国際公開番号	W02014/148534	(74) 代理人	110000017
(87) 国際公開日	平成26年9月25日(2014.9.25)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
審査請求日	平成29年1月26日(2017.1.26)	(72) 発明者	泉 有仁枝
(31) 優先権主張番号	特願2013-56631 (P2013-56631)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成25年3月19日(2013.3.19)		日本碍子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	小林 義政
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	森本 健司
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質セラミックスと、
 金属部材と、

前記多孔質セラミックスの細孔内に侵入し該多孔質セラミックスと前記金属部材とを接合する酸化物セラミックスの接合部と、を備え、

前記酸化物セラミックスが前記多孔質セラミックスの細孔に侵入した深さは、10 μm以上であり、

前記多孔質セラミックスは、SiCと、SiCを結合するSiとを含み、該SiCと該Siとにより細孔が形成されている複合材料である、接合体。

【請求項2】

前記多孔質セラミックスは、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁部を備えた八二カム構造体である、請求項1に記載の接合体。

【請求項3】

多孔質セラミックスと、
 金属部材と、

前記多孔質セラミックスの細孔内に侵入し該多孔質セラミックスと前記金属部材とを接合する酸化物セラミックスの接合部と、を備え、

前記酸化物セラミックスが前記多孔質セラミックスの細孔に侵入した深さは、10 μm以上であり、

10

20

前記多孔質セラミックスは、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁部を備えた八二カム構造体である、接合体。

【請求項 4】

前記酸化物セラミックスが前記多孔質セラミックスの細孔に侵入した深さは、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 5】

前記多孔質セラミックスの平均細孔径を $A\ (\mu\text{m})$ 、前記酸化物セラミックスの原料粉体の平均粒径を $B\ (\mu\text{m})$ としたとき、 B/A が 0.1 以上 5.0 以下の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 6】

前記多孔質セラミックスと前記酸化物セラミックスとの界面の反応層の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 7】

前記多孔質セラミックスに侵入した前記酸化物セラミックスの気孔率は、 0 体積%以上 50 体積%以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 8】

前記接合体は前記酸化物セラミックスが細孔内に侵入した侵入部と該侵入部以外の部分である非侵入部とを含み、該非侵入部の気孔率は、 0 体積%以上 60 体積%以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 9】

前記酸化物セラミックスは、Fe、Ni、Mn、Cu、Ti、V、Mg 及び Al から選ばれる 1 以上を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 10】

前記酸化物セラミックスは、主成分の金属元素である第 1 成分の他に、Li, Na, K, Ga, Si, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb 及び Ta のうち 1 以上の第 2 成分を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 11】

前記金属部材は、少なくとも Fe と Cr とを含む合金である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 12】

前記金属部材は、少なくとも Fe が 70 質量%以上 90 質量%未満であり、Cr が 10 質量%以上 30 質量%未満の合金である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 13】

電気伝導率が $10^{-6}\ \text{S/cm}$ 以上である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 14】

多孔質セラミックスと金属部材とを接合した接合体の製造方法であって、
前記多孔質セラミックスと前記金属部材との間に金属原料を配置し、酸化性雰囲気中 400 以上 900 以下の範囲で焼成することにより、前記金属原料の酸化した酸化物セラミックが前記多孔質セラミックスの細孔内に侵入した接合体を作製する接合工程、を含み、

前記接合工程では、前記金属原料の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記多孔質セラミックスの平均細孔径を $A\ (\mu\text{m})$ 、前記酸化物セラミックスの原料粉体の平均粒径を $B\ (\mu\text{m})$ としたとき、 B/A が 0.1 以上 5.0 以下の範囲である原料を用い、

前記酸化物セラミックスが前記多孔質セラミックスの細孔に侵入した深さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上である、

接合体の製造方法。

【請求項 15】

前記接合工程では、前記金属部材の移動を制限した状態で前記金属原料を焼成する、請

10

20

30

40

50

求項 1 4 に記載の接合体の製造方法。

【請求項 1 6】

前記接合工程では、酸化前の体積に対する酸化後の体積の比である体積変化比が 0 . 7 以上である前記金属原料を用いる、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の接合体の製造方法。

【請求項 1 7】

前記接合工程では、酸化前の体積に対する酸化後の体積の比である体積変化比が 1 . 3 以上である前記金属原料を用いる、請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の接合体の製造方法。

【請求項 1 8】

前記接合工程では、主成分の金属元素である第 1 成分の他に、L i , N a , K , G a , S i , Z r , T i , S n , N b , S b 及び T a のうち 1 以上の第 2 成分を含有する原料を前記多孔質セラミックスと前記金属部材との間に配置する、請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の接合体の製造方法。

10

【請求項 1 9】

前記接合工程では、金属原料の全体を 1 0 0 質量%としたときに、前記多孔質セラミックスの平均細孔径よりも小さい平均粒径の第 1 原料粉体を 2 0 体積%以上 5 0 体積%以下の範囲とし、前記多孔質セラミックスの平均細孔径よりも大きい平均粒径の第 2 原料粉体を 5 0 体積%以上 8 0 体積%以下の範囲で配合する、請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の接合体の製造方法。

【請求項 2 0】

前記第 1 原料粉体は平均粒径が 3 μ m であり、前記第 2 原料粉体は平均粒径が 3 5 μ m である、請求項 1 9 に記載の接合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、接合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、金属とセラミックスとの接合体としては、多孔質セラミックスからなるハニカム体の表面に金属層からなる一対の電極を設けたものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この接合体では、金属層は C r , F e を含み、ハニカム体との境界部に金属シリサイドからなる拡散層が存在し、高温環境下において電氣的接合の信頼性を確保している。また、接合体としては、多孔質セラミックスとステンレス鋼とが接触する結合領域に二水チタニウムと二酸化ケイ素の混合物を付与し 1 2 0 0 以上で圧縮焼成するものが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。この接合体では、二酸化ケイ素を二水チタニウムで還元し、金属チタン及び金属ケイ素により多孔質セラミックスとステンレス鋼とを接合する。また、接合体としては、多孔質セラミックスの細孔をセラミックスで充填し、活性金属含有ロウ材を介して金属部品と接合するものが提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。この接合体では、A g - C u 共晶を用いて多孔質セラミックスと金属部品とを接合する。また、接合体としては、ガスタービン翼に用いられる超合金基材と、安定化ジルコニアからなるセラミックス遮熱層と、を P t , I r 及び A u などを含む金属セラミックス傾斜組成構造層で接合するものが提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。この接合体では、接合層に酸化しない貴金属を用いることにより、酸化による金属の体積膨張を抑制し、超合金基材とセラミックス層との剥離を抑制する。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 2 4 6 3 4 0 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 3 0 0 2 6 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 2 2 0 2 5 2 号公報

50

【特許文献4】特開平10-272722号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1～3に記載された接合体では、接合層が金属からなるため、耐熱性、耐酸化性が低く、接合の信頼性が低いという問題があった。また、特許文献1、2では、焼成温度が高く、エネルギーをより要する問題があった。特許文献4では、多孔質セラミックスの接合については考慮されていない点、貴金属以外のより豊富に存在する材料を用いたい点、大気プラズマ溶射など簡便でない方法により接合させる点、などの問題点があった。このように、多孔質セラミックスと金属部材とをより簡素により信頼性を高めて接合することが望まれていた。

10

【0005】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、多孔質セラミックスと金属部材とをより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる接合体及びその製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、多孔質セラミックスと金属部材とを金属酸化物による酸化物セラミックスの接合部で接合すると、より簡素に、より信頼性を高めて接合することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

20

【0007】

即ち、本発明の接合体は、

多孔質セラミックスと

金属部材と、

前記多孔質セラミックスの細孔内に侵入し該多孔質セラミックスと前記金属部材とを接合する酸化物セラミックスの接合部と、

を備えたものである。

【0008】

本発明の接合体の製造方法は、

多孔質セラミックスと金属部材とを接合した接合体の製造方法であって、

前記多孔質セラミックスと前記金属部材との間に金属原料を配置し、酸化性雰囲気中400以上900以下の範囲で焼成することにより、前記金属原料が酸化した酸化物セラミックが前記多孔質セラミックスの細孔内に侵入した接合部を作製する接合工程、

を含むものである。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明は、多孔質セラミックスと金属部材とをより簡素に、より信頼性を高めて接合することができる。この理由は、以下のように推察される。例えば、接合部は、酸化物セラミックであるため、高温、酸素雰囲気下でも安定である。また、比較的緻密である酸化物セラミックが多孔質セラミックスの細孔内に侵入して接合層と多孔質セラミックとを強固に結合する。このため、多孔質セラミックスと金属部材とをより簡素に、より信頼性を高めて接合することができるものと推察される。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】接合体20の構成の概略の一例を示す説明図。

【図2】酸化物セラミックの多孔質セラミックへの侵入深さの説明図。

【図3】接合体20の一例である八二カム構造体40の説明図。

【図4】接合体の接合過程の概念図。

【図5】接合部の金属原料の熱分析測定結果。

50

【図6】接合体の断面のSEM写真。

【図7】接合体50の説明図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に、本発明を実施するための形態を図面を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形態である接合体20の構成の概略の一例を示す説明図であり、図2は、酸化物セラミックスの多孔質セラミックスへの侵入深さの測定方法の説明図である。図1に示すように、本発明の接合体20は、多孔質のセラミックスからなる多孔質セラミックス22と、金属からなる金属部材24と、多孔質セラミックス22の細孔23の内部に侵入しこの多孔質セラミックス22と金属部材24とを接合する酸化物セラミックスの接合部30と、を備えている。以下、本発明の接合体について詳細に説明する。

10

【0012】

本発明の多孔質セラミックスは、多孔質であるセラミックスであれば特に限定されない。多孔質とは、その表面に開気孔を有するものであればよく、例えば、気孔率が10体積%以上であるものとしてもよく、20体積%以上が好ましく、40体積%以上であるものがより好ましい。また、簡便に作製する観点からは、気孔率は、90体積%以下であることが好ましい。多孔質セラミックスの気孔率は、その用途などに応じて適宜選択すればよい。この多孔質セラミックスの平均細孔径は、例えば、1 μ m以上300 μ m以下の範囲が好ましい。この範囲では、酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入しやすい。この平均細孔径は、5 μ m以上がより好ましく、10 μ m以上が更に好ましい。また、この平均細孔径は、100 μ m以下がより好ましく、50 μ m以下が更に好ましい。なお、多孔質セラミックスの気孔率や平均細孔径は、水銀圧入法で測定した結果をいうものとする。

20

【0013】

この多孔質セラミックスは、例えば、コーゼライト、炭化ケイ素(SiC)、ムライト、ゼオライト、チタン酸アルミニウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、窒化珪素、サイアロン、リン酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化チタン(チタニア)及び酸化ケイ素(シリカ)、酸化マグネシウム(マグネシア)などから選択される1以上の無機材料を含んで形成されているものとしてもよい。また、多孔質セラミックスは、炭化物、窒化物、ケイ化物などのうち1以上としてもよい。具体的には、例えば、TiC、B₄C、Si₃N₄、AlN、TiN及びMoSi₂などのうち1以上の多孔体が挙げられる。多孔質セラミックスの形状は、特に限定されないが、その用途に応じて選択することができ、例えば、板状、円筒状、ハニカム状などが挙げられ、流体が流通可能な構造であるものとしてもよい。具体的には、この多孔質セラミックスは、流体の流路となる複数のセルを形成する隔壁部を備えたハニカム構造体であるものとしてよい。この多孔質セラミックスは、金属部材が電極である場合、例えば、導電性を有するものとしてもよい。この場合、多孔質セラミックスは、SiCと、SiCを結合するSiとを含み、このSiCとこのSiとにより細孔が形成されている複合材料であるものとしてよい。このSi結合SiCセラミックスでは、導電性を有するため、例えば、電極としての金属部材を接合することがあり、本発明を適用する意義が高い。ここで、「導電性を有する」とは、電気伝導率が10⁻⁶S/cm以上であるものをいうものとし、「導電性を有しない」とは、例えば、電気伝導率が10⁻⁶S/cm未満であるものをいうものとする。

30

40

【0014】

本発明の金属部材は、多孔質セラミックスと組み合わせられて使用されるものである。この金属部材は、典型金属、遷移金属など、金属からなるものであれば特に限定されないが、例えば、導電性の高いものが好ましい。遷移金属では、Fe、Co、Ni、Cuなどの金属及び合金が好ましい。また、用途に応じては、Pt、Auなどの貴金属を用いるものとしてもよい。この金属部材は、電極であるものとしてもよく、この場合、Cr-Ni-Fe系合金やCr-Fe系合金などのステンレス鋼などが好適に用いられる。この金属部

50

材は、少なくともFeとCrとを含む合金であることが好ましく、少なくともFeが70質量%以上90質量%未満であり、Crが10質量%以上30質量%未満の合金であることがより好ましい。材質的に安定であり、導電性が良好だからである。金属部材の形状は、板状など、用途に応じて適宜選択することができる。

【0015】

本発明の接合部は、多孔質セラミックスの細孔内に侵入し、この多孔質セラミックスと金属部材とを接合する酸化物セラミックスである。この酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔に侵入した深さ（侵入深さ）は、10 μm 以上であることが好ましい。接合強度をより高めることができるからである。この侵入深さは、15 μm 以上であることがより好ましく、20 μm 以上であることが更に好ましい。また、この侵入深さは、50 μm 以下の範囲であることが好ましい。この侵入深さの測定方法について説明する。図2に示すように、多孔質セラミックス22、金属部材24及び接合部30（酸化物セラミックス）が同時に観察できる断面を鏡面研磨する。この研磨した面を電子顕微鏡（SEM）により200倍の倍率で観察し、微構造写真を撮影する。次に、撮影した画像において、金属部材24の下端の線と平行な線を、多孔質セラミックスの最上部に接するように引く。この線を基準線（図2の一点鎖線）とし、侵入深さ0とする。次に、基準線を6等分し、これに直交する直線を5本引き、測定線（図2の線（1）～（5））とする。基準線と測定線の交点を始点とし、酸化物セラミックスの下端と交わった点を終点とし、この長さを5本の測定線について測定する。撮影した倍率に応じたこれら5本の長さを求め、その平均を侵入深さとする。

【0016】

本発明の接合部において、多孔質セラミックスの平均細孔径をA（ μm ）、酸化物セラミックスの原料粉体の平均粒径をB（ μm ）としたとき、 B/A が0.1以上であることが好ましい。また、 B/A が5.0以下の範囲であることが好ましい。この範囲では、接合部の原料粒子が焼成により基材の細孔に入りやすいため好ましい。この B/A は、0.3以上であることがより好ましい。また、 B/A は、3.0以下であることがより好ましい。なお、原料粉体の平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置を用い、水を分散媒として測定したメディアン径（ D_{50} ）をいうものとする。

【0017】

本発明の接合部は、異なる粒度を有する複数の原料粉体を混合して作製されたものであることが好ましい。こうすれば、接合部での接合強度をより高めることができる。例えば、接合部は、多孔質セラミックスの平均細孔径A（ μm ）以下の平均粒径（ μm ）を有する第1原料粉体と、平均細孔径Aよりも大きい平均粒径（ μm ）を有する第2原料粉体とを混合して作製されているものとしてもよい。第1原料粉体の平均粒径（ μm ）は、例えば、平均細孔径A（ μm ）の1/2以下の大きさであることが好ましく、1/3以下の大きさであることがより好ましい。また、第2原料粉体の平均粒径（ μm ）は、例えば、平均細孔径Aの2倍以上の大きさであることが好ましく、3倍以上の大きさであることがより好ましい。第1原料粉体は、多孔質セラミックスの気孔に入り込むうえで好ましく、第2原料粉体は、接合部自体の強度を向上するうえで好ましい。このとき、第1原料粉体の配合量が第2原料粉体に対して多く配合されていることが好ましい。例えば、第1原料粉体の配合量は、体積割合において、好ましくは20体積%以上であり、より好ましくは35体積%以上である。なお、接合部は、多孔質セラミックスの平均細孔径A以下の平均粒径を有する第1原料粉体のみを用いて作製されているものとしてもよい。

【0018】

本発明の接合部において、多孔質セラミックスと酸化物セラミックスとの界面の反応層の厚さは、0.1 μm 以下であることが好ましい。多孔質セラミックスと金属部材とを接合部で接合する接合処理を行う際に、加熱を行うと、多孔質セラミックスと酸化物セラミックス（及び/又はその原料）とが反応し、複合相が生成することがある。このような複合相を含む反応層はできる限り少ない方が好ましく、この反応層は存在しないことが、更に好ましい。

【0019】

本発明の接合部は、酸化物セラミックスが細孔内に侵入した侵入部とこの侵入部以外の部分である非侵入部とを含んでおり、この非侵入部の気孔率は、60体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましく、30体積%以下であることが更に好ましい。酸化物セラミックスは、緻密体である方が、接合強度の観点からは、より好ましい。この気孔率の下限は0体積%である。また、多孔質セラミックスの細孔内部に侵入した侵入部の酸化物セラミックスの気孔率は、50体積%以下であることが好ましい。多孔質セラミックスに侵入した酸化物セラミックスは、それ以外の接合部に比してより緻密であることが、接合強度の観点からは、より好ましい。この多孔質セラミックスの細孔内部に侵入した酸化物セラミックスの気孔率は、30体積%以下であることがより好ましく、20体積%以下であることが更に好ましい。この気孔率の下限は0体積%である。この酸化物セラミックスの気孔率の算出方法を説明する。上述のようにSEMにより撮影した微構造写真の画像を画像解析ソフトを用いて画像解析することにより、酸化物セラミックスの気孔率を求めるものとする。まず、接合部のうち酸化物セラミックスが細孔内に侵入していない非侵入部の場合、微構造写真から、接合部のうち面積 $0.5 \times 10^{-6} \text{m}^2$ の部分を任意に選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスとの像を区別する。二値化処理を行う条件は、得られた画像に応じて、適宜設定するものとし、例えば経験的に求めた値を用いるものとする。この二値化処理した画像により、酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出することで気孔率とする。なお、この断面の面積比は、体積比にほぼ相当するものとして気孔率(体積%)とする。また、接合部のうち酸化物セラミックスが細孔内に侵入している侵入部の場合、微構造写真から、上述した基準線と多孔質セラミックスとに挟まれた範囲を、合計面積が $1.5 \times 10^{-8} \text{m}^2$ となるよう任意に選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスとの像を区別する。そして、上記非侵入部と同様に、この二値化処理した画像により、酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出することで気孔率とする。

10

20

【0020】

本発明の接合部は、造孔材が加えられて作製されたものとしてもよい。造孔材は、例えば、何らかの処理により消失するものが好ましく、例えば、熱処理により焼失するカーボンブラック、コークス、澱粉、白玉粉、天然樹脂、及び、合成樹脂からなる群から選択された少なくとも1種以上としてもよい。例えば、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で10体積%以上が好ましく、20体積%以上がより好ましい。造孔材が10体積%以上で配合されると、接合部での応力緩和がより向上するため好ましい。また、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で50体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。造孔材が50体積%以下で配合されると、接合部での機械的強度の低下をより抑制することができ好ましい。接合部での造孔材の配合量は、応力緩和の程度と接合部での機械的強度との関係に応じて適宜選択することが好ましい。

30

【0021】

本発明の接合部において、酸化物セラミックスは、酸化前の体積Xに対する酸化後の体積Yの比である体積変化比 Y/X が0.7以上である金属、炭化物、窒化物を原料とすることが好ましい。なお、原料粉体の一部に酸化物を含むものとしてもよい。この体積変化比 Y/X は、1.3以上であることがより好ましく、1.6以上であることが更に好ましい。この体積変化比が大きいほど、酸化による膨張などで多孔質セラミックスの細孔内に酸化物セラミックスが侵入しやすいためである。例えば、体積変化比 Y/X は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ が2.14、 CuO/Cu が1.77、 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ が2.22、 NiO/Ni が1.62、 MgO/Mg が0.79、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ が1.28である。

40

【0022】

本発明の接合部において、酸化物セラミックスは、金属酸化物であることが好ましい。金属としては、典型金属、遷移金属などが含まれるが、酸化物になりにくい貴金属は含まないものとする。この酸化物セラミックスは、Fe、Ni、Mn、Cu、Ti、V、Mg及びAlから選ばれる1以上を含むことが好ましく、Fe、Ni、Mn、Cuなどが、よ

50

り好ましい。この酸化物セラミックスは、その用途に応じて、導電性を有していてもよいし、導電性を有していないものとしてもよい。例えば、金属部材を多孔質セラミックスの上に固定するのみであれば、酸化物セラミックスは導電性を有していなくてもよい。また、導電性を有する多孔質セラミックスに、電極としての金属部材を接合する際には、酸化物セラミックスは導電性を有するものとする。

【0023】

本発明の接合部において、酸化物セラミックスは、主成分の金属元素である第1成分の他に、金属元素である第2成分を含有することが好ましい。接合部が第2成分を含むと、酸化物セラミックスの第1成分の酸化物（主酸化物とも称する）に第2成分を含む化合物（第2化合物とも称する）が固溶することなどによって導電性が更に付与され、加熱使用による導電性の低下などをより抑制でき、好ましい。また、接合部が第2成分を含むと、接合部の電気抵抗をより低減することができ、発熱が起きにくく、好ましい。この第2化合物は、導電助材としてもよい。この第2成分は、例えば、酸化物セラミックスの第1成分の価数と異なる価数の金属元素であることが好ましく、第1成分と同種の金属としてもよいし、異種の金属であるものとしてもよい。この第2成分は、例えば、Li, Na, K, Ga, Si, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb及びTaのうち1以上の元素であることが好ましい。この第2成分を含む第2化合物は、炭酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩であるものとしてもよく、このうち炭酸塩や酸化物であるものとしてもよい。第2成分の含有量は、例えば、接合部の元素のモル量基準で、0.2mol%以上であることが好ましく、0.5mol%以上であることがより好ましく、1.0mol%以上であることが更に好ましい。また、この含有量は、50mol%以下であることが好ましく、30mol%以下であることが好ましく、15mol%以下であることが更に好ましい。具体的には、酸化物セラミックスの主酸化物が Fe_2O_3 であるときに、第2化合物は、例えば、同種元素では Fe_3O_4 や FeO 、異種元素では TiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 などが挙げられる。また、主酸化物が CuO や NiO であるときには、第2化合物は、例えば、 Li_2CO_3 や Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などが挙げられる。なお、「主酸化物」とは、接合部の構成化合物のうち最も含有量が多い酸化物をいい、例えば、接合部の40mol%以上の酸化物としてもよいし、50mol%以上の酸化物としてもよいし、70mol%以上の酸化物としてもよい。

【0024】

また本発明の接合体は、多孔質セラミックスと金属部材との接合性が高いことが好ましい。接合性が高いとは、多孔質セラミックス、金属部材と接合部である酸化物セラミックスとの界面に剥離や、多孔質セラミックス、金属部材、接合部である酸化物セラミックスにクラックの発生が認められないことをいうものとする。接合性の評価方法を説明する。本発明の接合体を樹脂で包含し、ダイヤモンドスラリー等で鏡面程度まで研磨し観察試料を作製する。次に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて1500倍以上の倍率で観察して、多孔質セラミックス及び金属部材と接合部との剥離や、多孔質セラミックス、金属部材、接合部におけるクラックの発生を確認する。この確認結果に基づいて、多孔質セラミックスと金属部材との接合性を評価することができる。

【0025】

本発明の接合体は、多孔質セラミックスと金属部材との接合強度が1.5MPa以上であることが好ましい。また、この接合強度は3.0MPa以上がより好ましく、5.0MPa以上が更に好ましい。接合強度は高ければ高いほど強固に接合し、信頼性が高まるため好ましいが、材料の構成上、上限は500MPa程度といえる。

【0026】

また、導電性を有する多孔質セラミックスに、電極としての金属部材を接合した本発明の接合体は、電気伝導率が、 $10^{-6}S/cm$ 以上であることが好ましい。また $10^{-3}S/cm$ 以上であることがより好ましく、 $10^{-2}S/cm$ 以上であることが更に好ましい。電気伝導率は高いほど導電性に優れ接合体として効率良く電気を利用できるが、材料の構成上、上限は $10^3S/cm$ 程度といえる。電気伝導率は、直径15mmの円盤状に加工ま

10

20

30

40

50

たは作製した接合体に電極としてA gペーストを焼き付けたものを測定試料とし、2端子法にて測定するものとする。

【0027】

本発明の接合体は、多孔質セラミックスと金属部材との間に金属原料を配置し、酸化性雰囲気（例えば大気）中400以上900以下の範囲で焼成することにより、金属原料の酸化した酸化物セラミックが多孔質セラミックスの細孔内に侵入した接合体を作製する接合工程を経て作製されているものとしてもよい。このとき、焼成する接合温度は、接合部の材質に応じて好適な範囲が設定されるが、500以上がより好ましく、600以上が更に好ましい。また、接合温度は、850以下がより好ましく、800以下が更に好ましい。この接合温度は、十分酸化する観点からはより高い方が好ましく、エネルギー消費の観点からはより低い方が好ましい。本発明の接合体において、接合部は、平均粒径が1 μ m以上40 μ m以下である金属原料を用いて作製されているものとしてもよい。こうすれば、酸化物セラミックが多孔質セラミックスの細孔内に侵入しやすい。この接合部の原料の平均粒径は、30 μ m以下が好ましく、10 μ m以下がより好ましく、5 μ m以下が更に好ましい。また、この平均粒径は、3 μ m以上であることがより好ましい。この原料粒子の平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置を用い、水を分散媒として測定したメディアン径(D50)をいうものとする。また、本発明の接合体において、接合部は、酸化前の体積Xに対する酸化後の体積Yの比である体積変化比Y/Xが、0.7以上である金属、炭化物、窒化物原料として作製されたものとしてもよい。このうち、金属原料を用いて作製されたものが好ましい。特に、体積変化比Y/Xが、1.3以上、更に好ましくは1.6以上である金属原料を用いて作製されたものとしてもよい。なお、原料粉体の一部に酸化物を含むものとしてもよい。

10

20

【0028】

本発明の接合体は、多孔質のセラミックスと金属部材とを接合した構造を有するものとする。例えば、八ニカム構造体、熱電素子、セラミックスヒーター、酸素やNO_xなどのガス検出センサーなどに用いることができる。例えば、八ニカム構造体においては、金属部材に電圧を印加することにより八ニカム構造体を加熱するものなどに好適に用いられる。図3は、接合体20の一例である八ニカム構造体40の説明図である。この八ニカム構造体40は、電極端子45に電圧を印加することにより八ニカム基材41を加熱するよう構成されている。この八ニカム構造体40は、八ニカム基材41と、多孔質セラミックス22に相当し八ニカム基材41に比して高い導電性を有する高導電性多孔質部42と、金属部材24に相当し高導電性多孔質部42に接合された金属電極44と、金属電極44に接続された電極端子45とを備えている。上述の図1に示した接合体20と同様に、接合部30は、高導電性多孔質部42の細孔43の内部に侵入し、この高導電性多孔質部42と金属電極44とを接合する酸化物セラミックである。このとき、接合部30は、例えば、導電性を有する金属酸化物であるものとしてもよい。なお、八ニカム基材41と高導電性多孔質部42との導電性の違いは、例えば、金属の含有量の違いによるものとしてもよい。例えば、八ニカム構造体がSi結合SiCセラミックにより形成されている場合、高導電性多孔質部42はSiの含有量がより多いものとしてもよい。

30

40

【0029】

次に、本発明の接合体の製造方法について説明する。本発明の接合体の製造方法は、例えば、多孔質セラミックスを作製する基材作製工程と、多孔質セラミックスと金属部材との間に金属原料を配置し、酸化性雰囲気中400以上900以下の範囲で焼成することにより金属原料の酸化した酸化物セラミックが多孔質セラミックスの細孔内に侵入した接合体を作製する接合工程と、を含むものとしてもよい。なお、多孔質セラミックスを別途用意し、基材作製工程を省略するものとしてもよい。

【0030】

[基材作製工程]

この工程では、例えば、多孔質セラミックスの原料を混合し、所定の成形方法で成形し成形した成形体を焼成することにより多孔質セラミックス(基材)を作製するものとして

50

もよい。多孔質セラミックスは、例えば、コーゼライト、炭化ケイ素 (SiC)、ムライト、ゼオライト、チタン酸アルミニウム、酸化アルミニウム (アルミナ)、窒化珪素、サイアロン、リン酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム (ジルコニア)、酸化チタン (チタニア) 及び酸化ケイ素 (シリカ)、酸化マグネシウム (マグネシア) などから選択される 1 以上の無機材料を含んで形成するものとしてもよい。また、多孔質セラミックスは、炭化物、窒化物、ケイ化物などのうち 1 以上としてもよい。具体的には、例えば、TiC、 B_4C 、 Si_3N_4 、AlN、TiN 及び $MoSi_2$ などのうち 1 以上の多孔体が挙げられる。この工程では、例えば、骨材である無機材料と、造孔材と、分散媒と、を混合して坯土やスラリーを調製してもよい。このとき、多孔質セラミックスの気孔率や平均細孔径は、上述した範囲、例えば、気孔率は 10 体積% 以上の範囲、平均細孔径は $1\ \mu m$ 以上 $300\ \mu m$ 以下の範囲になるように原料配合を調製することが好ましい。

10

【0031】

この基材作製工程について、例えば、Si 結合 SiC セラミックス (複合材料) を作製する場合について具体的に説明する。この場合、例えば、SiC 粉末と Si 粉末とを所定の体積割合で混合し、水などの分散媒、造孔材に加えて、更に、これに有機バインダー等を添加して混練し、可塑性の坯土を形成することができる。造孔材としては、のちの焼成により焼失するものが好ましく、例えば、澱粉、コークス、発泡樹脂などを用いることができる。バインダーとしては、例えばセルロース系などの有機系バインダーを用いることが好ましい。分散剤としては、エチレングリコールなどの界面活性材を用いることができる。この多孔質セラミックスは、例えば、セルが並んで配設される形状の金型を用いて上述した任意の形状に押出成形することによりハニカム成形体として形成するものとしてもよい。得られたハニカム成形体は、乾燥処理、仮焼処理、焼成処理を行うことが好ましい。仮焼処理は、焼成温度よりも低い温度でハニカム成形体に含まれる有機物成分を燃焼除去する処理である。焼成温度は、 1400 以上 1500 以下とすることができ、 1430 以上 1450 以下が好ましい。焼成雰囲気は特に限定されないが、不活性雰囲気が好ましく、Ar 雰囲気がより好ましい。このような工程を経て、焼結体であるハニカム基材 (Si 結合 SiC セラミックス) を得ることができる。

20

【0032】

[接合工程]

この工程では、多孔質セラミックスと金属部材とを接合部により接合する接合処理を行う。金属部材としては、上述した材質、例えば、Fe、Co、Ni、Cu などの金属及び合金を用いることができる。このうち、金属部材は、少なくとも Fe と Cr とを含む合金を用いることが好ましく、少なくとも Fe が 70 質量% 以上 90 質量% 未満であり、Cr が 10 質量% 以上 30 質量% 未満の合金を用いることがより好ましい。材質的に安定であり、導電性が良好だからである。この金属部材は、例えば、板状などとしてもよい。接合部に用いる材料としては、酸化性雰囲気下で酸化し、酸化物の方が安定で且つ酸化時に発熱、膨張する材料であることが好ましく、例えば、金属粉体や炭化物、窒化物などが挙げられる。これを酸化して酸化物セラミックスとすることが好ましい。なお、金属酸化物の粉体は、加熱処理によっても多孔質セラミックスの細孔内への酸化物セラミックスの侵入が十分でないため、接合部の原料としては適切でない。この金属粉体は、例えば、平均粒径が $1\ \mu m$ 以上 $40\ \mu m$ 以下の範囲のものを用いることが好ましい。この範囲では、上述した多孔質セラミックスの細孔内に酸化物セラミックスが侵入しやすい。この接合部の原料の平均粒径は、 $30\ \mu m$ 以下が好ましく、 $10\ \mu m$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu m$ 以下が更に好ましい。また、この平均粒径は、 $3\ \mu m$ 以上であることがより好ましい。この接合工程では、多孔質セラミックスの平均細孔径を A (μm)、酸化物セラミックスの原料粉体の平均粒径を B (μm) としたとき、 B/A が 0.1 以上である原料を用いることが好ましい。また、 B/A が 5.0 以下の範囲である原料を用いることが好ましい。この範囲では、接合部の原料粒子が焼成により基材の細孔に入りやすいため好ましい。この B/A は、0.3 以上であることがより好ましい。また、 B/A は、3.0 以下であることがより好ましい。この金属粉体としては、例えば、上述した体積変化比が 0.7 以上である金

30

40

50

属、炭化物、窒化物が好ましく、より好ましくは1.3以上、更に好ましくは1.6以上のものが好ましい。特に、体積変化比が1.3以上であるものは、焼成時の酸化膨張によって、多孔質セラミックスの細孔内への酸化セラミックスの侵入が十分起き、より大きな接合強度となるため、好ましい。なお、原料粉体の一部に酸化物を含むものとしてもよい。

【0033】

この工程では、異なる粒度を有する複数の原料粉体を混合して接合部の原料粉体とすることが好ましい。こうすれば、接合部での接合強度をより高めることができる。例えば、多孔質セラミックスの平均細孔径A (μm)以下の平均粒径 (μm)を有する第1原料粉体と、平均細孔径Aよりも大きい平均粒径 (μm)を有する第2原料粉体とを混合するものとしてもよい。第1原料粉体の平均粒径 (μm)は、例えば、平均細孔径A (μm)の1/2以下の大きさであることが好ましく、1/3以下の大きさであることがより好ましい。また、第2原料粉体の平均粒径 (μm)は、例えば、平均細孔径Aの2倍以上の大きさであることが好ましく、3倍以上の大きさであることがより好ましい。第1原料粉体は、多孔質セラミックスの気孔に入り込むうえで好ましく、第2原料粉体は、接合部自体の強度を向上するうえで好ましい。このとき、第1原料粉体の配合量は、第2原料粉体に対して多いものとするのが好ましい。例えば、第1原料粉体の配合量は、体積割合において、好ましくは20体積%以上であり、より好ましくは35体積%以上である。なお、多孔質セラミックスの平均細孔径A以下の平均粒径を有する第1原料粉体のみを接合部の原料粉体としてもよい。

【0034】

この工程では、接合部の原料粉体に、主成分の金属である第1成分の他に、金属元素である第2成分を含む化合物(第2化合物)を添加することが好ましい。この第2化合物は、導電助材としてもよい。接合部に第2化合物を添加すると、酸化セラミックスの主酸化物に第2化合物が固溶することなどによって導電性が更に付与され、加熱使用による導電性の低下などをより抑制でき、好ましい。また、接合部に第2化合物を添加すると、接合部の電気抵抗をより低減することができ、発熱が起きにくく、好ましい。この第2化合物は、例えば、主酸化物の価数と異なる価数の金属元素を含んでいる化合物であることが好ましく、主酸化物と同種の金属を含むものとしてもよいし、異種の金属を含むものとしてもよい。この第2化合物は、例えば、Li, Na, K, Ga, Si, Zr, Ti, Sn, Nb, Sb及びTaのうち1以上の元素を含むことが好ましい。第2化合物は、炭酸塩であるものとしてもよいし、酸化物であるものとしてもよい。第2化合物の添加量は、例えば、接合部のすべての元素のモル量基準で、0.2mol%以上であることが好ましく、0.5mol%以上であることがより好ましく、1.0mol%以上であることが更に好ましい。また、この含有量は、50mol%以下であることが好ましく、30mol%以下であることが好ましく、15mol%以下であることが更に好ましい。具体的には、酸化セラミックスの主酸化物が Fe_2O_3 であるときに、第2化合物としては、例えば、同種元素では Fe_3O_4 や FeO 、異種元素では TiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 SiO_2 、 ZrO_2 などが挙げられる。また、主酸化物が CuO や NiO であるときには、第2化合物は、例えば、 Li_2CO_3 や Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などが挙げられる。

【0035】

この工程では、金属部材の移動を制限した状態で金属原料を焼成することが好ましい。こうすれば、金属部材のずれなどを防止することができる。また、金属部材と接合部とをより確実に接合することができるものと考えられる。ここで、「移動を制限」とは、例えば、押さえ治具などにより押さえる程度の加重を与えて金属部材を固定するものとしてもよい。積極的に加圧して多孔質セラミックスと金属部材とを固定することも可能であるが、製造工程の簡略化の観点からは、そのような処理を省略する方が好ましい。接合処理は、例えば酸化性雰囲気(大気)中で行うことができる。なお、酸化性雰囲気とは、酸素を含む雰囲気としてもよく、大気、及び大気に酸素や不活性ガス、水蒸気などを添加した気体としてもよい。接合温度(焼成温度)は、400以上900以下が好ましい。この

温度範囲では、酸化物セラミックスに酸化することができる。この接合温度は、接合部の材質に応じて好適な範囲が設定されるが、500以上がより好ましく、600以上が更に好ましい。また、接合温度は、850以下がより好ましく、800以下が更に好ましい。この接合温度は、十分酸化する観点からはより高い方が好ましく、エネルギー消費の観点からはより低い方が好ましい。このように、酸化性雰囲気（大気）中という簡易な雰囲気、且つ900以下というより低温で接合処理を行うことができる。また、この工程では、酸化物セラミックスが細孔内に侵入していない部分である非侵入部の酸化物セラミックスの気孔率が60体積%以下となるように焼成することが好ましく、50体積%以下がより好ましく、30体積%以下が更に好ましい。酸化物セラミックスは、緻密体である方が、接合強度の観点からは、より好ましい。この気孔率の下限は0体積%である。また、多孔質セラミックスの細孔内部に侵入した侵入部の酸化物セラミックスの気孔率が50体積%以下となるように焼成することが好ましく、30体積%以下がより好ましく、20体積%以下が更に好ましい。多孔質セラミックスに侵入した酸化物セラミックスは、それ以外の接合部に比してより緻密であることが、接合強度の観点からは、より好ましい。

10

【0036】

この工程では、接合部の原料粉体に造孔材を加えるものとしてもよい。例えば、接合部の造孔材の配合量は、体積割合で10体積%以上が好ましく、20体積%以上がより好ましい。造孔材を10体積%以上で配合すると、接合部での応力緩和がより向上するため好ましい。また、この配合量は、体積割合で50体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。造孔材が50体積%以下で配合されると、接合部での機械的強度の低下をより抑制することができ好ましい。接合部での造孔材の配合量は、応力緩和の程度と接合部での機械的強度との関係に応じて適宜選択すればよい。

20

【0037】

この接合工程について説明する。図4は、接合体の接合過程の概念図である。図4(a)に示すように、多孔質セラミックス22と金属部材24との間に金属粒子32を形成し、例えば、酸化性雰囲気（大気）中で加熱を行う。すると、図4(b)に示すように、細孔23などを通過した酸素によって、金属粒子32が金属酸化物34へ徐々に酸化する。このとき、酸化による密度変化により体積が膨張した金属酸化物34が細孔23の内部へ侵入していく。図4(c)に示すように酸化が進むと、内部の金属粒子32が金属酸化物34に酸化し、多孔質セラミックス22の細孔23側へ金属酸化物34を押し出す。そして、図4(d)に示すように、焼結による移動と共に、更に細孔23の内部へ金属酸化物34が侵入する。その結果、金属酸化物34（酸化物セラミックス）からなる接合部30が形成される。このように、接合工程によれば、焼成を行うことにより、金属酸化物34が多孔質セラミックス22の細孔23の内部に侵入するものと推察される。

30

【0038】

以上説明した本実施形態の接合体及びその製造方法によれば、接合部は、酸化物セラミックスであるから、高温、酸素雰囲気下でも安定である。また、比較的緻密である酸化物セラミックスが多孔質セラミックスの細孔内に侵入して接合層と多孔質セラミックスとを強固に結合する。このため、多孔質セラミックスと金属部材とをより簡素により信頼性を高めて接合することができる。

40

【0039】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【0040】

以下には、接合体を具体的に製造した例を実験例として説明する。なお、実験例1~14、18~39、41~49が本発明の実施例に相当し、実験例15~17、40が比較例に相当する。

【0041】

50

[多孔質セラミックスの作製]

多孔質セラミックスとして、Si結合SiC焼成体と、アルミナ焼成体とを作製した。Si結合SiC焼成体の多孔質セラミックスの原料として、SiC粉末及び金属Si粉末を体積比で38:22となるように混合して「混合粉末」を作製した。上記「混合粉末」に、バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース、造孔材としてデンプン、吸水性樹脂を添加すると共に、水を添加して多孔質材料用原料（成形原料）とした。成形原料を混練し円柱状の坯土を作製した。得られた円柱状の坯土を押し出し成形機にて押し出し成形することによりハニカム状の成形体を作製した。この成形体を、大気雰囲気下120にて乾燥し乾燥体を得た。この乾燥体を大気雰囲気下、450にて脱脂後、常圧のAr雰囲気下、1450で2時間焼成した。このようにして得た、ハニカム状の多孔質セラミックスから20×20×0.3mmの板状試料を切り出し、基材（多孔質セラミックス）を得た。この基材は、水銀ポロシメーター（マイクロメトリックス社製オートポアIV9520）を用いた水銀圧入法により測定した気孔率が40体積%であり、同様の方法で測定した平均細孔径が10μmであった。アルミナ焼成体の多孔質セラミックスの原料として、アルミナ粉末とガラス粉末とを体積比で98:2となるよう混合し、プレス成形することにより板状の成形体を作製した。この成形体を、常圧の大気雰囲気下、1200で3時間焼成した。このようにして、直径30mm×高さ8mmの基材（多孔質セラミックス）を得た。この基材は、水銀ポロシメーター（マイクロメトリックス社製オートポアIV9520）を用いた水銀圧入法により測定した気孔率が40体積%であり、平均細孔径が10μmであった。

10

20

【0042】

[接合体の作製]

接合材の原料粉体（Fe, Cu, Mn, Ni, Mg及びAlのいずれか）と溶媒としてのテルピネオールを混合し、接合材ペーストを作製した。この接合材ペーストを上記作製した多孔質セラミックスの上に塗布した。また適当な大きさに切り出した金属板の上にも塗布し、これらをペースト側を内側にして貼り合わせた。金属板としては、Cr-Ni-Fe系合金（SUS304）及びCr-Fe系合金（SUS430）を用いた。貼り合わせたサンプルを大気中80で1晩放置し、テルピネオールを十分乾燥させた。このサンプルを金属板を上にして置き、その上に押さえ治具を載せて金属板のずれを規制した状態とし、大気中400~800で焼成（接合）した。

30

【0043】

[実験例1~3]

多孔質セラミックスをSi結合SiC焼成体とし、金属板をCr-Ni-Fe系合金とし、接合材原料を平均粒径5μmのFe粉末とし、接合温度を800として作製したものを実験例1とした。また、接合温度を600、400とした以外は実験例1と同様の条件で作製した接合体をそれぞれ実験例2、3とした。

【0044】

[実験例4、5]

金属板をCr-Fe系合金とした以外は実験例1と同様の条件で作製した接合体を実験例4とした。多孔質セラミックスをアルミナ焼成体とした以外は実験例1と同様の条件で作製した接合体を実験例5とした。

40

【0045】

[実験例6~8]

接合材原料を平均粒径3μmのCu粉末とした以外は実験例1と同じ条件で作製した接合体を実験例6とした。また、接合温度を500とした以外は実験例6と同じ条件で作製した接合体を実験例7とした。また、多孔質セラミックスをアルミナ焼成体とした以外は実験例6と同じ条件で作製した接合体を実験例8とした。

【0046】

[実験例9]

接合材原料を平均粒径10μmのMn粉末とした以外は実験例1と同じ条件で作製した

50

接合体を実験例 9 とした。

【 0 0 4 7 】

[実験例 1 0、1 1]

接合材原料を平均粒径 1 μm の Ni 粉末とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 0 とした。また、接合材原料を平均粒径 3 0 μm の Ni 粉末とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 1 とした。

【 0 0 4 8 】

[実験例 1 2、1 3]

接合材原料を平均粒径 4 0 μm の Mg 粉末とし、接合温度を 5 5 0 とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 2 とした。また、接合温度を 8 0 0 とした

10

以外には実験例 1 2 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 3 とした。
 【 0 0 4 9 】
 [実験例 1 4]
 また、接合材原料を平均粒径 5 μm の Al 粉末とした以外は実験例 1 2 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 4 とした。

【 0 0 5 0 】

[実験例 1 5 ~ 1 7]

接合材原料を平均粒径 5 μm の酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉末とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 5 とした。また、接合温度を 2 0 0 とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 6 とした。また、接合材原料を平均粒径 5 3 μm の Fe 粉末とした以外は実験例 1 と同じ条件で作製した接合体を実験例 1 7 とした。なお、各サンプルの基材の材質、気孔率 (体積 %) 及び平均細孔径 A (μm) と、電極の材質と、接合材原料の種類、平均粒径 B (μm) 及び平均粒径 B / 平均細孔径 A (B / A) と、接合温度 () 及び雰囲気と、をまとめて表 1 に示す。

20

【 0 0 5 1 】

【表 1】

	基材			金属板	接合部原料				接合条件	
	材質	気孔率 体積%	平均 細孔径A μm	材質	金属 原料	原料 粒径B μm	酸化 物 原料	B/A	温度 $^{\circ}\text{C}$	雰囲気
実験例 1	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	5	無し	0.5	800	大気
実験例 2	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	5		0.5	600	
実験例 3	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	5		0.5	400	
実験例 4	Si結合SiC	40	10	Cr-Fe系	Fe	5		0.5	800	
実験例 5	Al_2O_3	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	5		0.5	800	
実験例 6	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Cu	3		0.3	800	
実験例 7	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Cu	3		0.3	500	
実験例 8	Al_2O_3	40	10	Cr-Ni-Fe系	Cu	3		0.3	500	
実験例 9	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Mn	10		1.0	800	
実験例 10	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Ni	1		0.1	800	
実験例 11	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Ni	30		3.0	800	
実験例 12	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Mg	40		4.0	550	
実験例 13	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Mg	40		4.0	800	
実験例 14	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Al	5		0.5	550	
実験例 15	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	無し	5	Fe_2O_3	0.5	800	
実験例 16	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	5	無し	0.5	200	
実験例 17	Si結合SiC	40	10	Cr-Ni-Fe系	Fe	53		5.3	800	

30

40

50

【 0 0 5 2 】

[実験例 1 8 ~ 3 9]

実験例 1 8 ~ 3 9 では、多孔質セラミックスを Si 結合 Si C 焼成体とし、金属板を Fe - Cr 系合金とし、接合材原料を Fe 粉末、Ni 粉末又は Cu 粉末とし、接合条件を 7 5 0 大気中とした。この実験例では、接合部の金属原料の粒度及び、接合部に導電助材（第 2 化合物）を添加することを検討した。接合部の金属原料を Fe 粉末とし、Ti O₂ を 0 . 5 m o l %、1 . 0 m o l %、3 . 0 m o l %、5 . 0 m o l % 及び 1 0 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 1 8 ~ 2 2 とした。なお、この添加量は、金属原料の m o l 量及び酸化物の m o l 量の全体に対する酸化物の m o l 量である。また、接合部の金属原料を Fe 粉末とし、Sn O₂ を 1 . 0 m o l %、3 . 0 m o l % 及び 1 0 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 2 3 ~ 2 5 とした。また、接合部の金属原料を Fe 粉末とし、Nb₂O₅ を 3 . 0 m o l %、5 . 0 m o l %、1 0 m o l % 及び 1 5 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 2 6 ~ 2 9 とした。また、接合部の金属原料を Fe 粉末とし、Zr O₂ を 1 . 0 m o l %、3 . 0 m o l % 及び 5 . 0 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 3 0 ~ 3 2 とした。接合部の金属原料を Ni 粉末とし、Li C O₃ を 1 . 0 m o l % 及び 3 . 0 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 3 3、3 4 とした。接合部の金属原料を Cu 粉末とし、Li C O₃ を 1 . 0 m o l % 及び 3 . 0 m o l % 添加したものを、それぞれ実験例 3 5、3 6 とした。接合部の金属原料を Fe 粉末とし、F e₂O₃ を 3 0 m o l % 及び Ti O₂ を 1 . 0 m o l % 添加したものを実験例 3 7 とした。接合部の金属原料を Fe 粉末とし、F e₃O₄ を 5 0 m o l % 及び Ti O₂ を 1 . 0 m o l % 添加したものを実験例 3 8 とした。接合部の金属原料を Fe 粉末とし、F e O を 5 0 m o l % 及び Ti O₂ を 1 . 0 m o l % 添加したものを実験例 3 9 とした。実験例 1 8 ~ 3 2 及び 3 7 ~ 3 9 では、金属原料の Fe 粉末（平均粒径 3 5 μ m）と Fe 粉末（平均粒径 3 μ m）とを、体積比で 6 0 : 4 0 で混合して用いた。実験例 3 3、3 4 では、金属原料の Ni 粉末（平均粒径 3 5 μ m）を 1 0 0 % 用いた。実験例 3 5、3 6 では、金属原料の Cu 粉末（平均粒径 3 μ m）を 1 0 0 % 用いた。なお、各サンプルの基材と、電極と、接合部原料の種類、導電性付与酸化物の添加量及び金属原料の配合比率と、接合条件とをまとめて表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

10

20

【表 2】

	基材		電極		接合部原料			金属原料の配合比率 体積%		接合条件				
	材質	気孔率 体積%	材質	気孔率 体積%	金属 原料	第2 化合物	添加量 mol%	3 μm	35 μm	温度 ℃	雰囲気			
実験例18	Si 結合 SiC	40	Fe- Cr系 合金	0	Fe	TiO ₂	0.5	40	60	750	大気			
実験例19						TiO ₂	1							
実験例20						TiO ₂	3							
実験例21						TiO ₂	5							
実験例22						TiO ₂	10							
実験例23						SnO ₂	1							
実験例24						SnO ₂	3							
実験例25						SnO ₂	10							
実験例26						Nb ₂ O ₅	3							
実験例27						Nb ₂ O ₅	5							
実験例28						Nb ₂ O ₅	10							
実験例29						Nb ₂ O ₅	15							
実験例30						ZrO ₂	1							
実験例31							3							
実験例32							5							
実験例33						Ni	LiCO ₃					1	0	100
実験例34							3							
実験例35						Cu	LiCO ₃					1	100	0
実験例36							3							
実験例37	Fe	Fe ₂ O ₃	30	40	60									
実験例38		TiO ₂	1											
		Fe ₃ O ₄	50											
実験例39	TiO ₂	1												

10

20

30

【 0 0 5 4 】

[実験例 4 0 ~ 4 5]

実験例 4 0 ~ 4 5 では、多孔質セラミックスを Si 結合 Si C 焼成体とし、金属板を Fe - Cr 系合金とし、接合材原料を Fe 粉末とし、接合材に導電性付与酸化物として Ti O₂ を加え、接合条件を 7 5 0 大気中とした。この実験例では、接合部の異なる粒度を有する原料粉体の配合比率を検討した。ここでは、基材の平均細孔径 1 0 μ m よりも小さい平均粒径 3 μ m の第 1 原料粉体 (Fe 粉末) と、基材の平均細孔径 1 0 μ m よりも大きい平均粒径 3 5 μ m の第 2 原料粉体 (Fe 粉末) と、を用いた。この第 1 原料粉体と第 2 原料粉体とを、体積比で 1 0 : 9 0、2 0 : 8 0、3 0 : 7 0、3 5 : 6 5、4 0 : 6 0、5 0 : 5 0 で混合したものを、それぞれ実験例 4 0 ~ 4 5 とした。なお、各サンプルの基材と、電極と、接合部原料の種類、導電性付与酸化物の添加量及び金属原料の配合比率と、接合条件とをまとめて表 3 に示す。

40

【 0 0 5 5 】

【表 3】

	基材		電極		接合部原料			金属原料の配合比率 体積%		接合条件	
	材質	気孔率 体積%	材質	気孔率 体積%	金属 原料	第2 化合物	添加量 mol%	3 μm	35 μm	温度 ℃	雰囲気
実験例40	Si 結合 SiC	40	Fe- Cr系 合金	0	Fe	TiO ₂	1	10	90	750	大気
実験例41								20	80		
実験例42								30	70		
実験例43								35	65		
実験例44								40	60		
実験例45								50	50		

10

【0056】

[実験例 46 ~ 49]

実験例 46 ~ 49 では、多孔質セラミックスを Si 結合 SiC 焼成体とし、金属板を Fe - Cr 系合金とし、接合材原料を Fe 粉末とし、接合材に導電性付与酸化物として TiO₂ を加え、接合条件を 750 大気中とした。この実験例では、接合部の気孔率を検討した。接合部の金属原料の Fe 粉末（平均粒径 3 μm）を 100% 用い、TiO₂ を 1 mol% 添加し、更に造孔材（ポリメチルメタクリレート樹脂）を体積比で 50 体積%、40 体積%、30 体積% 及び 20 体積% 添加したものを、それぞれ実験例 46 ~ 49 とした。なお、各サンプルの基材と、電極と、接合部原料の種類、導電性付与酸化物の添加量及び金属原料の配合比率と、造孔材の配合比率と、接合条件とをまとめて表 4 に示す。

20

【0057】

【表 4】

	基材		電極		接合部原料			金属原料の配合比率 体積%		造孔材の配合比率 体積%	接合条件	
	材質	気孔率 体積%	材質	気孔率 体積%	金属 原料	第2 化合物	添加量 mol%	3 μm	35 μm		温度 ℃	雰囲気
実験例46	Si 結合 SiC	40	Fe- Cr系 合金	0	Fe	TiO ₂	1	100	0	50	750	大気
実験例47										40		
実験例48										30		
実験例49										20		

30

【0058】

(接合材の侵入深さ)

上記作製した接合体を樹脂で包含し、多孔質セラミックス、金属板及び接合部（酸化物セラミックス）が同時に観察できる断面を鏡面研磨した。この研磨した面を電子顕微鏡（SEM；フィリップス社製 XL30）により 200 倍の倍率で観察し、微構造写真を撮影した。図 2 に示したように、金属板の下端の線と平行な線を多孔質セラミックスの最上部に接するように引いた。この線を基準線（図 2 の一点鎖線）とし、侵入深さ 0 とした。次に、基準線を 6 等分し、これに直交する直線を 5 本引き、測定線（図 2 の線（1）～（5））とした。基準線と測定線の交点を始点とし、酸化物セラミックスの下端と交わった点を終点とし、この長さを 5 本の測定線について測定した。撮影した倍率に応じた、これら 5 本の長さを求め、その平均を侵入深さとした。

40

【0059】

(接合材の熱分析)

50

接合体に用いた金属のうち、Fe及びNiの熱分析を行った。測定は、80mgの試料を用い、TG-DTA測定器（リガク製ThermoPlusEVO）を用いて室温から1000まで行った。図5は、接合部の金属原料の熱分析測定結果である。Feは、200から発熱し始め、420に発熱ピークを示した。Niは、200から発熱し始め、550に発熱ピークを示した。これらの金属は、400以上で加熱すると酸化物になりやすく、好ましいことがわかった。また、発熱による熱量が与えられるから、焼成温度により得られる熱量に比べ、より高い熱量で接合処理を行うことができるものと推察された。

【0060】

（接合材の結晶相同定）

上記作製した接合体を用い、酸化物セラミックスの構成結晶相を同定した。測定は、回転対陰極型X線回折装置（理学電機製、RINT）を用い、材料のX線回折パターンを得た。X線回折測定の条件は、CuK線源、50kV、300mA、 $2\theta = 10 \sim 60^\circ$ とした。

【0061】

（界面の反応層厚さ）

上記作製した接合体を用い、接合界面について検討した。多孔質セラミックスと接合部との界面に生成する反応層の厚さは、電子顕微鏡（SEM）で観察して得た画像を用いて測定した。具体的には、樹脂にて包含した接合体をダイヤモンドスラリーにて鏡面研磨したものを観察試料とし、この断面研磨面を3000倍の倍率でSEM-EDXにて観察した。次に、この画像の界面を5等分する界面に垂直な垂線（測定線）を引き、界面に生成した反応層の下限と上限と、測定線の交点との間の長さを測定し、5カ所の平均を反応層の厚さとした。SEMにより3000倍の倍率で観察しても、界面に組成差によるコントラストが確認できない場合、反応層は「無し」とした。

【0062】

（接合材の気孔率）

上記撮影した微構造写真の画像を画像解析することにより、酸化物セラミックスの気孔率を測定した。ここでは、多孔質セラミックスの細孔内に侵入した部分以外である非侵入部の酸化物セラミックスの気孔率と、多孔質セラミックスの細孔内に侵入した侵入部の酸化物セラミックスの気孔率と、を求めた。図6は、実験例1の接合体の断面のSEM写真である。画像解析ソフトにはImage-Pro0.5Jを使用した。微構造写真から、非侵入部の面積 $0.5 \times 10^{-6} \text{m}^2$ の領域を任意に選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスの像を区別した。この区別した画像により、非侵入部の酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出することで非侵入部の気孔率とした。なお、この断面の面積比は、体積比にほぼ相当するものとして気孔率（体積%）とした。また、微構造写真から、上述した基準線と多孔質セラミックスとに挟まれた範囲を、合計面積が $1.5 \times 10^{-8} \text{m}^2$ となるよう任意に選択し、二値化処理を行い、細孔と酸化物セラミックスとの像を区別した。そして、上記非侵入部と同様に、この二値化処理した画像により、酸化物セラミックスとその細孔とを分離し、その面積比を算出しこれを侵入部の気孔率とした。

【0063】

（接合性）

接合体の接合性は、接合体断面のSEM観察により評価した。本発明の接合体を樹脂で包含し、ダイヤモンドスラリー等で鏡面程度まで研磨し観察試料を作製した。次に、SEMを用いて1500倍以上の倍率で観察して、多孔質セラミックス及び金属部材と接合部との剥離や、多孔質セラミックス、金属部材、接合部におけるクラックの発生を確認した。その後、以下の基準で評価した。上記剥離及び上記クラックの発生が認められなかった場合を「A」とした。大きな剥離又はクラックが認められた場合を、「C」とした。

【0064】

（接合強度）

10

20

30

40

50

接合体の接合強度は、多孔質セラミックスと金属板との引張試験（JIS-R1606に準拠）により評価した。多孔質セラミックスと測定治具、金属板と測定治具をそれぞれ接着し、強度試験機（インストロン社製万能試験機）により引張強度を測定した。その後、以下の基準で評価した。引張強度が5.0MPa以上の場合を「A」、引張強度が3.0MPa以上5.0MPa未満の場合を「B」、引張強度が1.5MPa以上3.0MPa未満の場合を「C」、引張強度が1.5MPa未満の場合を「D」とした。

【0065】

（電気伝導率）

接合体の電気伝導率は、図7に示す接合体50を用いて行った。図7に示すように、円盤状の多孔質セラミックス52と円盤状の金属部材54とを接合部51で接合した直径15mmの円盤状に加工し、Agペーストを電極55として焼き付けたものを測定試料とし2端子法にて測定した。その後以下の基準で評価した。得られた電気伝導率が $10^{-2} S/cm$ 以上であるものを「A」、 $10^{-3} S/cm$ 以上 $10^{-2} S/cm$ 未満であるものを「B」、 $10^{-6} S/cm$ 以上 $10^{-3} S/cm$ 未満であるものを「C」、 $10^{-6} S/cm$ 未満、または測定不能であるものを「D」とした。

【0066】

（耐熱試験）

接合体の耐熱試験は、接合強度の測定試料の接合体を用い、大気中、800、24時間保持することにより行った。この耐熱試験後に、上記、強度測定及び電気伝導率測定を行った。耐熱性評価は、耐熱試験の前後において、接合強度及び伝導度が変化しなかった場合を「A」とした。接合強度又は伝導度が変化した場合において、接合強度は変化したが評価が「B」以上である場合、及び伝導度は変化したが評価が「B」以上である場合を「B」とした。また、伝導度は変化したが評価が「C」以上である場合を「C」とした。また、接合強度は変化したが評価が「D」である場合、及び伝導度は変化したが評価が「D」である場合を「D」とした。

【0067】

（総合評価）

上記測定結果に応じて、各サンプルを総合評価した。耐熱試験前の各接合体の評価結果を初期特性評価とする。この初期特性評価では、接合性が「A」、且つ接合強度が「A」、且つ電気伝導率が「A」である場合を「A（優良）」とした。接合性が「A」、且つ接合強度が「A」且つ電気伝導率が「B」である場合を「B（良）」とした。接合性が「A」、且つ接合強度が「B」且つ電気伝導率が「A」又は「B」である場合を「B（良）」とした。接合性が「A」、且つ接合強度が「C」または電気伝導率が「C」である場合を「C（可）」とした。接合性が「C」である場合を「D（不可）」とした。また、総合評価は、初期特性評価及び耐熱性評価が「A」である場合を「A」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が「B」以上である場合、即ち2つの評価が「A」「B」の場合、「B」「A」の場合、及び「B」「B」の場合を「B」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が「C」である場合、即ち2つの評価が「C」「A」の場合及び「C」「C」の場合を「C」とした。また、初期特性評価及び耐熱性評価の少なくとも1以上が測定不能である場合を「F」とした。

【0068】

（結果と考察）

実験例1～17の測定結果をまとめて表5に示す。表5には、接合部（酸化セラミックス）の結晶相及び体積変化、接合材の侵入深さ（ μm ）、接合部（非侵入部）の気孔率（体積%）、基材と接合材との反応層の厚さ、接合性、接合強度、電気伝導率、初期特性評価、耐熱試験後の強度及び電気伝導率、耐熱性評価及び総合評価をまとめて示した。表5に示すように、実験例1～17は、接合部の結晶相が酸化層であった。実験例1～17において、基材と接合部との間に、基材と接合部とが反応して生成する複合相などを含む反応層は認められなかった。また、酸化前の体積Xに対する酸化後の体積Yの比である

体積変化比 Y/X は、 Fe_2O_3/Fe が 2.14、 CuO/Cu が 1.77、 Mn_2O_3/Mn が 2.22、 NiO/Ni が 1.62、 MgO/Mg が 0.79、 Al_2O_3/Al が 1.28 である。実験例 1 ~ 14 は、接合強度が 1.5 MPa 以上と好適であった。これに対して、実験例 15 ~ 17 は、接合強度が 1.5 MPa 未満であった。また、酸化セラミックスが基材の細孔内に侵入した侵入深さは、実験例 15 ~ 17 で、8 μm 以下であったのに対し、実験例 1 ~ 14 で 10 μm 以上であった。この侵入深さが接合強度に関係すると推察された。特に、侵入深さが 15 μm 以上の実験例 1 ~ 11 では、接合強度が 3.0 MPa 以上とより好適であった。この侵入深さは、体積変化比が関連すると考えられ、体積変化比が好ましくは 0.7 以上、より好ましくは 1.3 以上、更に好ましくは 1.6 以上であることがわかった。また、多孔質セラミックスの平均細孔径を A (μm)、酸化セラミックスの原料粉体の平均粒径を B (μm) としたとき、この B/A は、0.1 以上 5.0 以下の範囲であることが好ましいことがわかった。この範囲では、接合部の原料粒子が焼成により基材の細孔に入りやすいためであると推察された。接合部（酸化セラミックス）のうち酸化セラミックスが細孔内に侵入した侵入部以外の部分である非侵入部の気孔率は、60 体積% 以下であることが好ましく、50 体積% 以下であることがより好ましく、30 体積% 以下であることが更に好ましいことがわかった。また、基材の細孔に侵入した接合部の気孔率は、50 体積% 以下であることが好ましく、30 体積% 以下であることがより好ましく、20 体積% 以下であることが更に好ましく、5 体積% 以下であることが最も好ましいことがわかった。また、実験例 1 ~ 14 では、耐熱試験後の特性が良好であり、特に実験例 1 ~ 11 では総合評価が良好であった。また、本発明を採用した実験例では、接合時に真空や不活性ガス雰囲気などの雰囲気制御を要さず、大気中、低温で接合できることが極めて優位であった。

【0069】

また、接合温度が 200 と低い実験例 16 では、基材への侵入深さが浅く、接合強度が低かった。したがって、接合温度は、400 以上であることが好ましいことがわかった。また、金属板の耐熱性を考慮すると、接合温度は 900 以下、より好ましくは 800 以下であると推察された。接合部の原料の平均粒径が 50 μm 以上である実験例 17 では、基材への侵入深さが浅く、接合強度が低かった。したがって、接合部の原料の平均粒径は、40 μm 以下であることが好ましいことがわかった。実験例 4、5 や 7、8 から、多孔質セラミックスや金属板の材質が変更されても、実験例 1 と同様の結果が得られることがわかった。このように、多孔質セラミックスと、金属部材と、多孔質セラミックスの細孔内に侵入し多孔質セラミックスと金属部材とを接合する酸化セラミックスの接合部と、を備えた接合体は、より簡素により信頼性を高めて接合することができることがわかった。

【0070】

10

20

30

【表 5】

	接合部	基材中への接合部の侵入深さ	接合部の気孔率	侵入した接合部の気孔率	基材と接合部との反応層	接合性	接合強度	接合部の電気伝導率	初期特性評価	耐熱試験後の強度	耐熱試験後の電気伝導率	耐熱性評価	総合評価	
実験例1	結晶相	μm	体積%	体積%	厚さ	A	A	A	A	A	B	B	B	
実験例2	接合による体積変化	28	17.2	11.2	無し	A	A	A	A	A	B	B	B	
実験例3	Fe ₂ O ₃	27	25.0	10.8		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例4	Fe ₃ O ₄	36	20.0	11.5		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例5		30	14.7	9.8		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例6		35	7.5	5.0		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例7	CuO	28	20.0	3.2		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例8	CuO	25	15.0	3.5		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例9	CuO	32	13.2	3.0		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例10	Mn ₂ O ₃	20	13.2	12.0		A	A	A	A	A	A	B	B	B
実験例11	NiO	40.6	2.5	0.5		A	B	B	B	B	B	A	A	B
実験例12	NiO	20.6	25.0	25.0		A	B	B	B	B	B	A	A	B
実験例13	MgO	10	55.8	42.0		A	C	C	C	C	C	C	A	C
実験例14	MgO	9.5	57.8	35.2		A	C	C	C	C	C	C	A	C
実験例15	Al ₂ O ₃	10	50.8	45.1		A	C	C	C	C	C	C	A	C
実験例16	Fe ₂ O ₃	8	観察不能			測定不能		D	測定不能		測定不能		F	F
実験例17	Fe ₂ O ₃	8	観察不能			測定不能		D	測定不能		測定不能		F	F
実験例17	Fe ₂ O ₃	8	観察不能			測定不能		D	測定不能		測定不能		F	F

【0071】

実験例18～39の測定結果をまとめて表6に示す。実験例18～39は、接合部に導電助材(TiO₂、SnO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、LiCO₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO)を含んでおり、表6に示すように、電気伝導率や耐熱性評価が非常に良好であった。なお、実験例18～39は、これら導電助材を含まない実験例1～5に比して、初期での電気伝導率も良好であった。即ち、酸化物セラミックスには導電助材を含むことがより好ましいことがわかった。また、これらの導電助材を添加すると、接合部の抵抗をより低減することができることがわかった。このため、例えば通電部材として接合部を用いる場合、発熱が起きにくく、好ましいことがわかった。また、導電助材を添加すると、酸化物セラミックスに導電助材の元素が固溶することなどによって導電性が更に付与されと考えられ、加熱使用による導電性の低下をより抑制できることがわかった。例えば、酸化物セラミックスの主酸化物がFe酸化物である場合、Fe₃O₄などの異相やFe₂O₃中に導入された酸素欠陥によって導電性を有するものと考えられる。しかしながら、耐熱試験を行

10

20

30

40

50

うと、それら異相や酸素欠陥が減少し、導電性が低下する傾向を示した（実験例1～5）。一方、異種元素を含む導電助材を含む場合（実験例18～32）、主酸化物であるFe₂O₃中に固溶した異種元素が導電性に寄与すると考えられ、耐熱性評価がより向上すると推察された。

【0072】

【表6】

実験例	接合部		基材中への接合部の侵入深さ μm	接合部の気孔率 体積%	侵入した接合部の気孔率 体積%	基材と接合部との反応層 厚さ	接合性	接合強度	電気伝導率	初期特性評価	耐熱試験後の強度	耐熱試験後の電気伝導率	耐熱性評価	総合評価					
	結晶相	接合による体積変化																	
実験例18	Fe ₂ O ₃	2.14	25	18	11.7	無し	A	A	A	A	A	A	A	A					
実験例19			30	8	3.5		A	A	A	A	A	A	A	A					
実験例20			32	22	12.7		A	A	A	A	A	A	A	A					
実験例21			28	16	10.7		A	A	A	A	A	A	A	A	A				
実験例22			32	21	14.0		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例23			22	22	3.5		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例24			35	18	4.2		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例25			24	9	2.0		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例26			32	21	19.1		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例27			26	15	3.0		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例28			29	16	16.0		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例29			31	13	9.8		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例30			19	14	8.5		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例31			22	12	10.7		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例32			31	10	6.5		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A			
実験例33			NiO	1.62	21		20	8.6	無し	A	B	B	B	B	B	B	B		
実験例34					22		18	10.4		A	B	B	B	B	B	B	B	B	
実験例35			CuO	1.77	32		13.5	9.0	無し	A	A	A	A	A	A	A	A		
実験例36					27		14	9.3		A	A	A	A	A	A	A	A	A	
実験例37			Fe ₂ O ₃	2.14	26		10	1.6	無し	A	B	B	B	B	B	B	B		
実験例38					Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄		2.14	20		9.8	8.5	A	B	B	B	B	B	B	A
実験例39								Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄		2.14	23	12.1	10.2	A	B	B	B	B	B

【0073】

実験例40～45の測定結果をまとめて表7に示す。表7に示すように、接合部の金属

10

20

30

40

50

原料の粒度が比較的大きい実験例40では、基材中への接合部の侵入があまり進まず、接合強度が得られなかった。一方、より大きな粒子(35 μm)とより小さな粒子(3 μm)とを好適な範囲で混合して用いた実験例41~45では、基材中への接合部の侵入が十分あり、良好であった。また、平均粒径が小さな原料粉体のみで接合部を接合処理すると、焼成収縮などにより接合部の体積変化がより大きく起き、接合部の強度が低下することがある。酸化セラミックスは、大小2種類の原料粒度のものを体積比50:50~80:20の割合などで混合して用いることにより、接合強度をより高めることができることがわかった。

【0074】

【表7】

	接合部		基材中への接合部の侵入深さ	接合部の気孔率	侵入した接合部の気孔率	基材と接合部との反応層	接合性	接合強度	初期特性評価
	結晶相	接合による体積変化	μm	体積%	体積%	厚さ			
実験例40	Fe ₂ O ₃	2.14	7	21.0	測定不能	無し	A	D	D
実験例41			11.0	9.4	7.9		A	B	B
実験例42			15.8	10.6	9.3		A	B	B
実験例43			21.1	19.6	11.8		A	A	A
実験例44			31.6	12.1	10.4		A	A	A
実験例45			19.7	10.6	6.0		A	A	A

【0075】

実験例46~49の測定結果をまとめて表8に示す。表8に示すように、造孔材を付与して接合部(非侵入部)の気孔率を20体積%以上とした実験例48,49は、接合強度がより向上した。なお、実験例48,49は、造孔材を付与しない実験例1~5に比して、初期での接合強度も良好であった。これは、接合部での応力緩和がより向上したためであると考えられた。また、接合部の気孔率を40体積%以上とした実験例46,47では、接合強度が低下した。これは、接合部の強度が低下したためであると考えられた。このため、接合部での気孔率は、応力緩和の程度と接合部での機械的強度との関係に応じて適宜選択することが好ましいことがわかった。

【0076】

【表8】

	接合部		基材中への接合部の侵入深さ	接合部の気孔率	侵入した接合部の気孔率	基材と接合部との反応層	接合性	接合強度	電気伝導率	初期特性評価
	結晶相	接合による体積変化	μm	体積%	体積%	厚さ				
実験例46	Fe ₂ O ₃	2.14	11.0	54.8	4.0	無し	A	C	A	C
実験例47			12.0	43.5	3.5		A	C	A	C
実験例48			12.5	30.7	4.3		A	A	A	A
実験例49			18.0	21.0	7.7		A	A	A	A

【0077】

本出願は、2013年3月19日に出願された日本国特許出願第2013-05663

10

20

30

40

50

1号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0078】

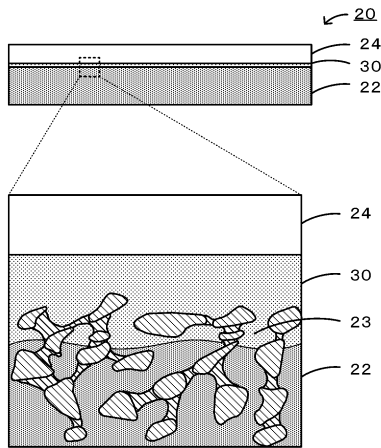
本発明は、金属部材を備えた多孔質セラミックスの製造分野に利用可能である。

【符号の説明】

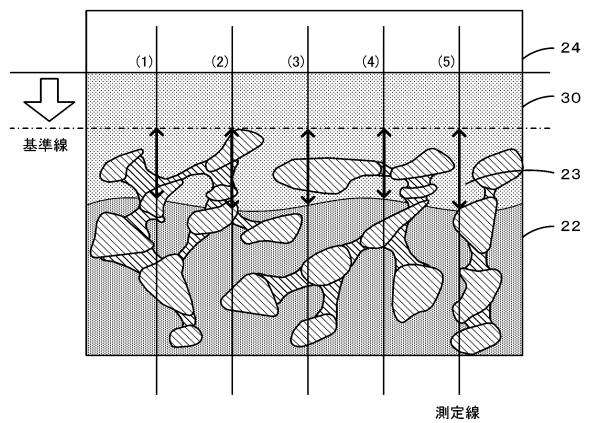
【0079】

20 接合体、22 多孔質セラミックス、23 細孔、24 金属部材、30 接合部、32 金属粒子、34 金属酸化物、40 八ニカム構造体、41 八ニカム基材、42 高導電性多孔質部、43 細孔、44 金属電極、45 電極端子、50 接合体、51 接合部、52 多孔質セラミックス、54 金属部材、55 電極。

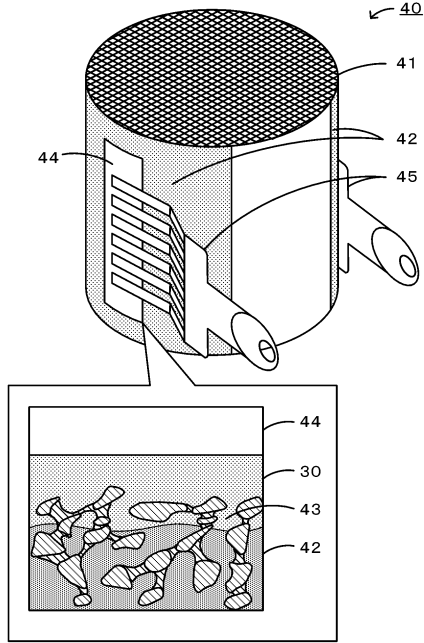
【図1】



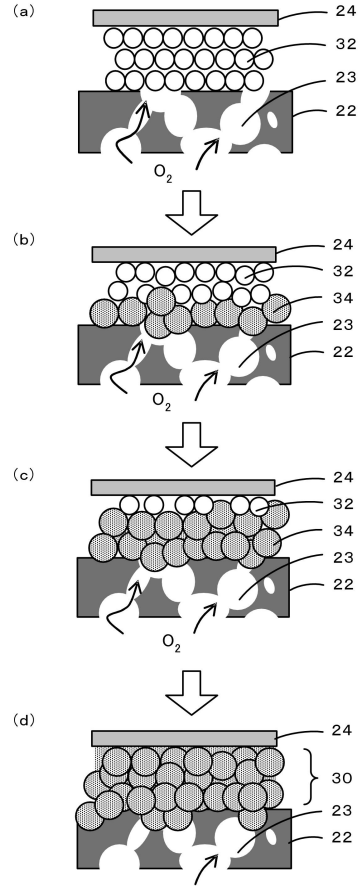
【図2】



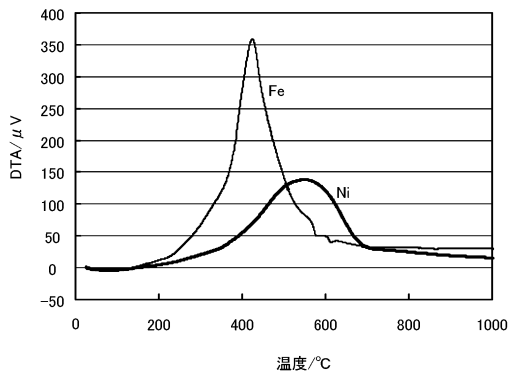
【 図 3 】



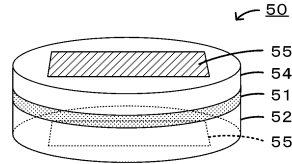
【 図 4 】



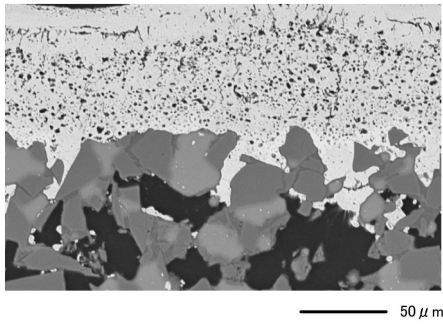
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 小野 久子

(56)参考文献 特開2011-065975(JP,A)

特開2011-108621(JP,A)

特公昭62-004357(JP,B2)

特公昭61-011907(JP,B2)

特公昭63-051993(JP,B2)

特開2003-173800(JP,A)

特開2012-076937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 37/02