

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6467258号
(P6467258)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 37/02 (2006.01) C O 4 B 37/02 A

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-57671 (P2015-57671)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成27年3月20日 (2015. 3. 20)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2016-175801 (P2016-175801A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成28年10月6日 (2016. 10. 6)	(74) 代理人	110000017
審査請求日	平成29年10月20日 (2017. 10. 20)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	泉 有仁枝
			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	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
		審査官	田中 永一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合体、ハニカム構造体及び接合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱膨張係数が 8 ppm/K 以下の第1部材と、
 熱膨張係数が 12 ppm/K 以上の第2部材と、
 スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物で構成され、前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合体と、
 を備え、
 前記導電性酸化物は、Feと元素A(但し元素AはZn)とを含み、Feに対する元素Aのモル比 A/Fe が 0.25 以上 0.4 以下であり、
 前記接合体の熱膨張係数は、 8 ppm/K 以上 12 ppm/K 以下である、
 接合体。

10

【請求項2】

前記接合体の熱膨張係数は、 9.5 ppm/K 以上 10.0 ppm/K 以下である、請求項1に記載の接合体。

【請求項3】

前記接合体の電気伝導率は、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上である、請求項1又は2に記載の接合体。

【請求項4】

前記第1部材はSiを含有するセラミックスであり、前記第2部材はFeを含有する合金である、請求項1～3のいずれか1項に記載の接合体。

20

【請求項 5】

接合強度が 3 . 0 M P a 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 6】

前記接合部は、前記第 1 部材側の表面の一部及び前記第 2 部材側の表面の一部のうち少なくとも一方が露出している、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の接合体を備えたハニカム構造体。

【請求項 8】

熱膨張係数が 8 p p m / K 以下の第 1 部材と熱膨張係数が 1 2 p p m / K 以上の第 2 部材との間に導電性酸化物原料を配置した積層体を焼成して、スピネル型フェライト相を 5 0 質量%以上含む導電性酸化物で構成され、前記第 1 部材と前記第 2 部材とを接合する接合部を形成する工程、

を含み、

前記導電性酸化物は、F e と元素 A (但し元素 A は Z n) とを含み、F e に対する元素 A のモル比 A / F e が 0 . 2 5 以上 0 . 4 以下であり、

前記接合部の熱膨張係数は、8 p p m / K 以上 1 2 p p m / K 以下である、

接合体の製造方法。

【請求項 9】

前記接合部の熱膨張係数は、9 . 5 p p m / K 以上 1 0 . 0 p p m / K 以下である、請求項 8 に記載の接合体の製造方法。

【請求項 10】

前記導電性酸化物原料は、金属粉末と化合物粉末とを含む、請求項 8 又は 9 に記載の接合体の製造方法。

【請求項 11】

前記化合物粉末は、酸化物粉末、炭酸塩粉末、水酸化物塩粉末、塩化物塩粉末からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 10 に記載の接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接合体、ハニカム構造体、接合体の製造方法及び被覆体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、導電性を有する接合部を備えた接合体が望まれている。接合体を製造するのに用いられる接合材として、例えば、酸化ニッケル粉末と金属ニッケル粉末と酸化鉄粉末とビヒクルとを含む導電性接合材が提案されている(特許文献 1 参照)。特許文献 1 では、この導電性接合材を用いて部材を接着し、1 0 0 0 以上で処理することによって部材を接合している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 3 8 9 1 7 9 0 号

【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 の接合材を用いて接合体を作製した場合、熱サイクルによって接合強度や電気伝導率が低下するなど、耐熱サイクル性が低いことがあった。

【0005】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、導電性を有する接合部を備え耐熱サイクル性のより良好な新規な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。

10

20

30

40

50

【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、熱膨張係数が 8 ppm/K 以下の部材と熱膨張係数が 12 ppm/K 以上の部材とを、スピネル型フェライト相を 50 質量\% 以上含む導電性酸化物で接合すると、耐熱サイクル性をより高められることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明の接合体は、
 熱膨張係数が 8 ppm/K 以下の第1部材と、
 熱膨張係数が 12 ppm/K 以上の第2部材と、
 スピネル型フェライト相を 50 質量\% 以上含む導電性酸化物で構成され、前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部と、
 を備えたものである。

10

【0008】

本発明のハニカム構造体は、上述した接合体を備えたものである。

【0009】

本発明の接合体の製造方法は、
 熱膨張係数が 8 ppm/K 以下の第1部材と熱膨張係数が 12 ppm/K 以上の第2部材との間に導電性酸化物原料を配置した積層体を焼成して、スピネル型フェライト相を 50 質量\% 以上含む導電性酸化物で構成され、前記第1部材と前記第2部材とを接合する接合部を形成する工程、
 を含むものである。

20

【0010】

本発明の被覆体は、
 基材と、
 スピネル型フェライト相を 50 質量\% 以上含む導電性酸化物で構成され、前記基材との熱膨張係数の差が 8 ppm/K 以下であり、前記基材の表面の全部又は一部を覆うように形成された被覆部と、を備えたものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の接合体及びその製造方法では、導電性を有する接合部を備え、耐熱サイクル性のより良好な新規な接合体を提供できる。この理由は、以下のように推察される。例えば、接合部を構成するスピネル型フェライト相を 50 質量\% 以上含む導電性酸化物の熱膨張係数が、第1部材と第2部材との中間程度であり、接合体に生じる熱応力を緩和できるため、耐熱サイクル性をより高めることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】接合体20の構成の概略の一例を示す説明図。

【図2】接合体20の一例であるハニカム構造体40の説明図。

【図3】接合体120の構成の概略の一例を示す説明図。

【図4】接合体120の一例であるハニカム構造体140の説明図。

【図5】被覆体220a～220dの構成の概略を示す説明図。

【図6】実験例1～8で用いた接合体の説明図。

【図7】実験例1～6のX線回折パターン。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下では、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、本発明の接合体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る。接合体20は、図1に示すように、第1部材22と、第2部材24と、第1部材22と第2部材24とを接合する接合部30と、を備えている。第1部材22や第2部材24は、多孔質材と

50

してもよいし、緻密材としてもよい。また、接合体20は、多孔質材と多孔質材とを接合したものとしてもよいし、多孔質材と緻密材とを接合したものとしてもよいし、緻密材と緻密材とを接合したものとしてもよい。

【0014】

第1部材22は、熱膨張係数が 8 ppm/K 以下であればよいが、 6.0 ppm/K 以下が好ましい。熱膨張係数の下限は特に限定されないが、 1.0 ppm/K 以上が好ましく、 3.0 ppm/K 以上がより好ましい。この第1部材22は、接合部30との熱膨張係数の差が 8 ppm/K 以下であることが好ましく、 4 ppm/K 以下であることがより好ましい。なお、熱膨張係数は、室温から1000まで測定したうちの40を基準温度とした場合の800における値とする(以下同じ)。

10

【0015】

熱膨張係数が 8 ppm/K 以下の部材としては、例えば、セラミックス部材を好適に用いることができる。第1部材は、多孔質セラミックスであるものとしてもよいし、緻密なセラミックスとしてもよい。

【0016】

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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。この範囲では、接合部を構成する導電性酸化物が多孔質セラミックスの細孔内に侵入しやすく、より強固に接合することができる。この平均細孔径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、この平均細孔径は、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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

【0017】

この多孔質セラミックスは、例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ホウ素などの炭化物、窒化珪素、窒化アルミニウムなどの窒化物、サイアロンなどの酸窒化物、リン酸ジルコニウム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、例えば、コージェライト、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、酸化チタン、酸化ケイ素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。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するのが好ましい。この多孔質セラミックスは、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するのが好ましい。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。また、多孔質セラミックスは、 SiC と、 SiC を結合する Si_3N_4 とを含み、この SiC とこの Si_3N_4 とにより細孔が形成されている複合材料(Si_3N_4 結合 SiC)としてもよい。

30

40

【0018】

緻密なセラミックスは、セラミックスで構成された緻密材であれば特に限定されない。緻密材は、例えば、気孔率が5体積%以下であるものとしてもよく、1体積%以下が好ましく、0.5体積%以下であるものがより好ましい。緻密なセラミックスとしては、例えば、上記多孔質セラミックスで挙げた材質のいずれかを緻密に焼結したものとしてもよいし、多孔質セラミックスの気孔に充填材や含浸材などを充填した部材としてもよいし、複

50

数種の金属を含む複合酸化物部材としてもよい。充填した部材としては、具体的には、多孔質のSiCの気孔に金属Siを含浸させたSi含浸SiC焼結体などが挙げられる。この材料では、熱伝導性がよく、且つ金属Siにより導電性がよい。

【0019】

第1部材22は、セラミックス部材の他、Mo、Zr、Ta、W、Nb、コバルト(Ni-Co-Fe系合金)、インバー(Ni-Fe系合金)などの熱膨張係数の低い金属部材などとしてもよい。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。

【0020】

第1部材22は、上述したもののうち、Siを含有するセラミックスや、Feを含有する金属部材が好ましい。Siを含有するセラミックスやFeを含有する金属部材は、スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物、例えば、 $ZnFe_2O_4$ などとの接合性がより良好である。Siを含有するセラミックスとしては、SiC、Si含浸SiC、 Si_3N_4 、 Si_3N_4 結合SiCなどが好適である。Feを含有する金属としては、コバルトやインバーなどのFe基耐熱合金が好適である。

10

【0021】

第2部材24は、熱膨張係数が12ppm/K以上が好ましい。熱膨張係数の上限は特に限定されないが、20ppm/K以下が好ましく、18ppm/K以下がより好ましい。この第2部材24は、接合部30との熱膨張係数の差が8ppm/K以下であることが好ましく、6.5ppm/K以下であることがより好ましい。

20

【0022】

熱膨張係数が12ppm/K以上の部材としては、例えば、金属部材を好適に用いることができる。金属部材としては、典型金属、遷移金属など、金属からなるものが挙げられるが、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、Au、Ag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(SUS304、SUS309、SUS310など)やCr-Fe系合金(SUS430)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。この金属部材は、Mnを含むもの、例えば、SUS304、309、310やSUS430、ハステロイなどとしてもよい。こうしたものでは、Mnが接合部中へ連続的に拡散することによって、接合性をより高めることができる。なお、第1部材として例示したコバルトも、Mnを含み、接合性をより高める効果が期待される。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。

30

【0023】

第2部材24は、金属部材の他、熱膨張係数の高いセラミックス部材などとしてもよい。熱膨張係数の高いセラミックス部材としては、例えば、酸化マグネシウムや酸化カルシウム、窒化ホウ素などとしてもよい。また、熱膨張係数の高いセラミックス部材としては、例えば、 $LaCrO_3$ 基材料や $LaMnO_3$ 基材料、 $LaCoO_3$ 基材料、 $LaNiO_3$ 基材料などの複合酸化物部材としてもよい。なお、「基材料」とは、例えば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属及び価数の異なる元素により一部が置換された材料をも含む趣旨である。具体的には、 $LaMnO_3$ 基材料では、 $(La_{0.9}Sr_{0.1})MnO_3$ などである。これらの材料は、燃料電池(例えばSOFC)用材料、熱電素子材料及びセンサ材料などに用いることができる。セラミックス部材の形状は、板状など、用途に応じて適宜選択することができる。

40

【0024】

第2部材24は、上述したもののうち、Feを含有する金属部材が好ましい。Feを含有する金属部材は、スピネル型フェライト相を含む導電性酸化物、例えば、 $ZnFe_2O_4$

50

を含む導電性酸化物で構成された接合部30との接合性がより良好である。鉄を含有する合金としては、ステンレス鋼(SUS)等の鉄系合金や、インコネル(Ni-Cr系合金)やハステロイ(Ni-Fe-Mn系合金)のようなNi基耐熱合金(Ni系合金)などがより好適である。

【0025】

接合対象である第1部材22及び第2部材24は、両者の熱膨張係数の差が4.0ppm/K以上であるものとしてもよいし、5.0ppm/K以上であるものとしてもよいし、6.0ppm/K以上であるものとしてもよい。熱膨張係数の差が比較的大きい部材を接合した接合体であっても、酸化物セラミックスの接合部により、接合強度や導電性を保つことができる。特に、繰り返し加熱して使用される接合体においても、接合強度及び導電性を保つことができる。例えば、熱膨張係数は、Cr-Ni-Fe系合金(SUS304)では18ppm/Kであり、Cr-Fe系合金(SUS430)では12ppm/K、Si結合SiC焼結体では4.5ppm/K、LaCrO₃では9.4ppm/Kである。

10

【0026】

接合部30は、スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物で構成され、第1部材22と第2部材24とを接合するものである。この接合部30では、導電性酸化物が導電性に寄与することにより、導電性を高めていると考えられる。また、こうした導電性酸化物は、熱膨張係数が8ppm/K以上12ppm/K以下の範囲にあるものが多く、第1部材22と第2部材24との中間程度の熱膨張係数であるため、接合体20に生じる熱応力を緩和することにより、耐熱サイクル性を高めていると考えられる。

20

【0027】

スピネル型フェライトは、特に限定されるものではないが、例えば、一般式AFe₂O₄(但し元素Aは、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Znからなる群より選ばれる1以上)で表されるものとしてもよい。なお、「一般式」とは、各元素の組成にずれがあってもよいし、他の元素を含んでもよい趣旨である。スピネル型フェライトは、ZnFe₂O₄、CuFe₂O₄、MnFe₂O₄からなる群より選ばれる1以上が好ましく、ZnFe₂O₄がより好ましい。

【0028】

導電性酸化物は、Feと、元素A(但し元素Aは、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Znからなる群より選ばれる1以上)とを含むことがより好ましい。この導電性酸化物は、Feに対する元素Aのモル比A/Feが0.5以下であることが好ましい。こうしたものでは、導電性酸化物はスピネル型フェライト相(AFe₂O)の他に鉄酸化物相(Fe₂O₃)を含むことで、接合部の熱膨張係数を制御することができ、多様な部材を接合することができる。A/Feの値は、熱サイクル後の接合強度を高める観点からは0.25以上であることが好ましい。また、熱サイクル後の電気伝導率を高める観点からは0.4以下であることが好ましい。

30

【0029】

導電性酸化物は、スピネル型フェライト相を50質量%以上100質量%以下の範囲で含むことが好ましく、65質量%以上100質量%以下がより好ましい。また、上述した鉄酸化物相は50質量%未満の範囲で含むことが好ましく、35質量%以下がより好ましい。この導電性酸化物は、スピネル型フェライト相や鉄酸化物相以外の酸化物相を含むものとしてもよい。なお、導電性酸化物における各相の割合は、接合部30の表面のX線回折パターンからRIR(Reference Intensity Ratio)法にて算出した値とする。測定には、回転対陰極型X線回折装置(理学電機社製、RINT)を用いることができる。

40

【0030】

接合部30は、その気孔率が90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。接合部30は、緻密体である方が電気伝導率や接合強度の観点からは、より好ましい。この接合部30は、

50

その気孔率が5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることがより好ましく、20体積%以上であることが更に好ましい。接合部30は、気孔を有する方が応力緩和の面からは、より好ましい。この接合部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、接合部の気孔率を求めるものとする。まず、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、細孔と導電性酸化物との像を区別する。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、細孔と導電性酸化物とを分離し、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。

10

【0031】

接合部30は、第1部材22及び第2部材24の少なくとも一方が多孔質材である場合、多孔質材の細孔内に侵入していてもよい。接合部30が多孔質材の細孔に侵入する構造を有すると、接合強度をより高めることができ好ましい。

【0032】

接合部30は、熱膨張係数が 8ppm/K 以上 12ppm/K 以下であることが好ましい。このうち 10ppm/K 以下であれば、熱サイクルを繰り返した後でも、接合強度がより高く、好ましい。また、 9.5ppm/K 以上であれば、電気伝導率をより高めることができ、好ましい。

20

【0033】

接合部30は、電気伝導率が、 $1.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 以上であることが好ましい。このうち、 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 以上であることがさらに好ましい。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。この電気伝導率は、材料の構成上、上限は 100S/cm 程度といえる。なお、接合部30の電気伝導率は、熱サイクル前に上述した範囲であることが好ましく、熱サイクルを繰り返した後にも上述した範囲であることがより好ましい。電気伝導率は、接合体20の接合部30に電極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。

【0034】

接合体20は、第1部材22と第2部材24との接合強度が 1.5MPa 以上であることが好ましい。接合強度は、引張試験(JIS R 1606に準拠)によって測定するものとする。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。なお、第1部材22と接合部30との付着強度及び第2部材24と接合部30との付着強度は、少なくとも、第1部材22と第2部材24との接合強度以上であると考えられる。

30

【0035】

本実施形態の接合体は、第1部材と第2部材とを接合した構造を有するものとするれば特に限定されず、例えば、八二カム構造体、熱電素子、セラミックヒーター、酸素や NO_x などのガス検出センサー、燃料電池などに用いることができる。例えば、八二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八二カム構造体を加熱するものなどに好適に用いられる。図2は、接合体20の一例であり、本発明の八二カム構造体の一実施形態である八二カム構造体40の説明図である。この八二カム構造体40は、電極端子45に電圧を印加することにより八二カム基材41を加熱するよう構成されている。この八二カム構造体40は、八二カム基材41と、第1部材22に相当し八二カム基材41に比して高い導電性を有する高導電性多孔質部42と、第2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、スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物で構成され、高導電性多孔質部42と金属電極44とを接合するものである。なお、八二カム基材41と高導電性多孔質部42との導電性の

40

50

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、ハニカム構造体がSi結合SiCセラミックス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。

【0036】

次に、本実施形態の接合体の製造方法について説明する。本実施形態の接合体の製造方法は、例えば、(A)第1部材及び第2部材を作製する基材作製工程と、(B)第1部材及び第2部材の間に接合部(上述した導電性酸化物)を形成し第1部材と第2部材とを接合する接合工程と、を含むものとしてもよい。なお、第1部材及び第2部材を別途用意し、(A)基材作製工程を省略するものとしてもよい。

【0037】

(A) 基材作製工程

この工程では、基材を作製する。例えば、第1部材や第2部材が多孔質セラミックス又は緻密セラミックスであるときには、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基材を作製するものとしてもよい。この多孔質セラミックスは、例えば、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ホウ素などの炭化物、窒化珪素、窒化アルミニウムなどの窒化物、サイアロンなどの酸窒化物、リン酸ジルコニウム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、例えば、コーゼライト、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、酸化チタン、酸化ケイ素及び酸化マグネシウム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。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、を混合して坏土やスラリーを調整してもよい。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 μ m以上300 μ 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。また、この工程では、多孔質セラミックスの気孔に含浸材を含浸する処理を行い、第1部材や第2部材とするものとしてもよい。この含浸処理は、例えば、多孔質セラミックスの上に含浸基材を形成し、含浸基材が溶融する温度で加熱するものとしてもよい。多孔質セラミックスが、Si結合SiC焼結体であるときに、含浸材は金属Siとしてもよい。

【0038】

この工程では、第1部材や第2部材が金属部材であるときには、所定の形状に金属を加工するものとしてもよい。金属部材としては、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、Au、Ag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、例えば、板状に加工するものとしてもよい。

【0039】

この工程で作製する第1部材は、熱膨張係数が8ppm/K以下である。また、この工程で作製する第2部材は、熱膨張係数が12ppm/K以上である。この工程で作製する第1部材と第2部材とは、その熱膨張係数の差が6ppm/K以上であるものとしてもよい。熱膨張係数の差が比較的大きい部材を接合した接合体であっても、酸化物セラミックスの接合部により、接合強度や導電性を保つことができる。特に、繰り返し加熱して使用される接合体においても、接合強度及び導電性を保つことができる。

【0040】

この基材作製工程について、例えば、多孔質セラミックスとして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、可塑性の坏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

10

20

30

40

50

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八ニカム成形体として形成するものとしてもよい。得られた八ニカム成形体は、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八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、焼結体である八ニカム基材(Si結合SiCセラミックス)を得ることができる。

【0041】

(B) 接合工程

この工程では、第1部材及び第2部材を接合部により接合する接合処理を行う。第1部材及び第2部材は、上述したいずれかの部材を用いるものとするればよい。この接合工程は、例えば、(B-1)第1部材と第2部材との間に、接合部の原料を配置して積層体を製造する積層体製造工程と、(B-2)積層体を焼成する焼成工程と、を含むものとしてもよい。なお、第1部材と第2部材との間に接合部の原料を配置した積層体を別途用意し、(B-1)積層体製造工程を省略するものとしてもよい。

【0042】

(B-1) 積層体製造工程

この工程では、第1部材と第2部材との間に接合部の原料を配置して積層体を製造する。接合部の原料は、スピネル型フェライト相を含む導電性酸化物の原料(導電性酸化物原料)を含んでいる。導電性酸化物原料は、スピネル型フェライトそのものを含むものとしてもよいし、スピネル型フェライトを構成する金属元素を含む金属(単体でも合金でもよい)及びスピネル型フェライトを構成する金属元素を含む化合物のうちの1以上を含むものとしてもよいし、この両方としてもよい。このうち、金属粉末と化合物粉末とを含むことがより好ましい。後の焼成工程で、スピネル型フェライトの合成とスピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物による第1部材と第2部材との接合とを同時に行うことが可能であり、プロセスコストを低減できる。

【0043】

導電性酸化物原料は、Feと、元素A(但し元素Aは、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Znからなる群より選ばれる1以上)とを含むことが好ましい。Feや元素Aは、金属として含まれていてもよいし、化合物として含まれていてもよい。導電性酸化物原料は、Feに対する元素Aのモル比A/Feが0.5以下となるようにFeと元素Aとを含むことが好ましく、0.25以上0.4以下となるようにFeと元素Aとを含むことがより好ましい。

【0044】

化合物粉末は、酸化物粉末、炭酸塩粉末、水酸化物塩粉末、塩化物塩粉末からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。これらは、硝酸塩や硫酸塩などに比して金属粉末と穏やかに反応するため作業性が良いからである。このうち、酸化物粉末や炭酸塩粉末がより好ましい。これらは、安価で安定的に原料を得られるし、金属粉末とより穏やかに反応するため作業性がより良いからである。この化合物粉末は、上述した接合体の導電性酸化物に含まれる金属元素を含む化合物の粉末であり、1種の金属元素を含む単純金属化合物としてもよいし、2種以上の金属元素を含む複合金属化合物としてもよい。化合物粉末に含まれる金属元素は、上述した接合体の導電性酸化物に含まれるものであればよいが、そのうち、スピネル型フェライトに含まれるものであることが好ましい。化合物粉末としては、ZnOや、 $Zn_2P_2O_7$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ などが好ましく、コストや取り扱いの簡便性の面からZnOがより好ましい。なお、化合物粉末としては、上述した接合体において導電性酸化物に含まれるスピネル型フェライトの粉末を用いてもよいが、スピネル型フェライトを合成する工程が必要となり、製造効率が劣る。化合物粉末としては、上述した接合体において導電性酸化物に含まれる、スピネル型フェライト以外の金属酸化物の粉末を用いてもよい。化合物粉末は、例えば、平均粒子径

10

20

30

40

50

が $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この範囲では、適切な接合強度が得られやすい。このうち、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで、導電性酸化物原料粉末の平均粒径は、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。

【0045】

金属粉末は、上述した接合体の導電性酸化物に含まれる金属元素を含む金属の粉末であり、1種の金属元素を含む単純金属としてもよいし、2種以上の金属元素を含む合金としてもよい。この金属粉末に含まれる金属元素は、上述した接合体の導電性酸化物に含まれるものであればよいが、そのうち、スピネル型フェライトに含まれるものであることがより好ましい。こうした金属元素としては、Fe や、元素A (但し元素Aは、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、Zn からなる群より選ばれる1以上) などが好ましく、Fe や Zn がより好ましい。金属粉末は、例えば、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この範囲では、適切な接合強度が得られやすい。また、 $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、反応性が高すぎず、取扱いが容易である。このうち、 $3 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。なお、金属Fe と金属Zn とを含む導電性酸化物原料を用いた場合などには、接合部は多孔質材となりやすい。この理由としては、Zn が低融点金属 ($m.p.$; 約 420) であるため、表面のみ酸化が先に進み、内部が溶融し、内部が溶融した残骸として気孔として残るためと考えられる。

【0046】

導電性酸化物原料は、例えば、化合物粉末として ZnO を含み、金属粉末として Fe を含むものや、化合物粉末として Fe_2O_3 を含み、金属粉末として Zn を含むもの、化合物粉末として ZnO と Fe_2O_3 とを含むもの、金属粉末として Zn と Fe とを含むものなどが好ましく、化合物粉末として ZnO を含み、金属粉末として Fe を含むものがより好ましい。こうした導電性酸化物原料粉末を用いた場合、スピネル型フェライトとして $ZnFe_2O_4$ を含む接合部を備えた接合体を得ることができる。

【0047】

接合部の原料は、導電性酸化物原料の他に、バインダーや、溶媒、分散剤、可塑剤などを含むものとしてもよく、例えば、スラリーや、ペースト、坏土様のものとしてもよい。バインダーとしては、ポリビニルブチラル (PVB) などを好適に用いることができる。溶媒としては、テルピネオールなどを好適に用いることができる。

【0048】

第1部材と第2部材との間に接合部の原料を配置して積層体を作製する方法は、特に限定されない。例えば、導電性酸化物原料粉末を含むスラリーやペーストを用いた塗布法によって第1部材及び第2部材の両方又は一方にスラリーやペーストを塗布し、塗布面を挟み込むように第1部材と第2部材とを積層させて積層体を作製してもよい。こうすれば、第1部材や第2部材と接合部との密着性を高めることができ、接合部の剥離などを抑制することができる。また、導電性酸化物原料粉末を含む坏土様のものを用いた押出成形法などによって成形体を作製し、これを第1部材と第2部材の間に配置して積層体を作製してもよい。また、第1部材と第2部材との間に導電性酸化物原料粉末のみを配置し、型枠などを用いて無機原料粉末の移動を制限し、積層体を作製してもよい。

【0049】

(B-2) 焼成工程

この工程では、積層体を焼成する。この工程では、導電性酸化物原料がスピネル型フェライトを含む場合、スピネル型フェライトが焼結してスピネル型フェライト相となる。また、導電性酸化物原料がスピネル型フェライトを構成する金属元素を含む金属及びその化合物のうちの1以上を含む場合、これらが単独で又は複合的に酸化してスピネル型フェライト相となる。

【0050】

この工程において、焼成雰囲気は、例えば、大気や酸素雰囲気などの酸化性雰囲気とし

10

20

30

40

50

てもよいし、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気（低酸素雰囲気）としてもよい。この工程において、焼成温度は、第1部材や第2部材、接合部の材質に応じて好適な範囲を設定すればよいが、500以上1400以下としてもよい。500以上であれば、スピネル型フェライトがより確実に合成される。また、1400以下であれば、焼成時における、第1部材や第2部材の変質などをより抑制できる。このうち、600以上が好ましく、700以上がより好ましく、800以上がさらに好ましい。なお、FeとZnとを含む導電性接合材を用いた場合、焼成温度の下限は500以上が好ましい。500以上で合成反応やFeやZnの酸化が円滑に進行するからである。また、FeとZnOとを含む導電性接合材を用いた場合、焼成温度の下限は700以上が好ましい。700以上では合成反応やFeの酸化が円滑に進行するからである。また、焼成温度の上限は、焼成雰囲気が不活性雰囲気（低酸素雰囲気）の場合には1400以下が好ましく、焼成雰囲気が酸化性雰囲気の場合には900以下が好ましい。焼成時間は0.1時間以上が好ましく、0.5時間以上がより好ましい。また、24時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく、2時間以下がさらに好ましい。

【0051】

以上説明した本実施形態の接合体及びその製造方法では、導電性を有する接合部を備え、耐熱サイクル性のより良好な新規な接合体を提供できる。この理由は、以下のように推察される。例えば、接合部を構成するスピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物の熱膨張係数が、第1部材と第2部材との中間程度であり、接合体に生じる熱応力を緩和できるため、耐熱サイクル性をより高めることができる。また、例えば、接合部を構成する導電性酸化物が酸化セラミックスであるため、大気中などで高温にさらされても、材質や特性が変化しにくい。また、例えば、接合部に導電性があるため、導電性を有する第1部材と第2部材とを用いる場合などに、第1部材と第2部材とを導通可能に接合することができる。

【0052】

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。

【0053】

例えば、図1, 2では、第1部材や第2部材、接合部が露出しない形態の接合体について主として説明したが、第1部材の一部が露出しているてもよいし、第2部材の一部が露出しているてもよいし、接合部の一部（第1部材側の表面及び第2部材側の表面の一部のうちの少なくとも一方）が露出しているてもよいし、これらのうちの2つ以上を満たしているてもよい。例えば、図3に示すように、第1部材122と、第1部材122の一部に接合される第2部材124と、第1部材122と第2部材124とを接合する接合部130とを備えた接合体120としてもよい。この接合体120では、第1部材122の接合部130側の表面の一部が露出し、接合部130の第2部材124側の表面の一部が露出している。図4は、こうした接合体の一例であり、本発明の八ニカム構造体の一実施形態である、八ニカム構造体140の説明図である。この八ニカム構造体140は、第1部材122に相当する八ニカム基材142と、第2部材に相当する電極端子144と、接合部130に相当する電極部150と、を備えており、電極端子144に電圧を印加することにより八ニカム基材142を加熱するよう構成されている。上述の図3に示した接合体120と同様に、電極部150は、スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物で構成されている。なお、第2部材は、その面積が、接合部の面積に比して大きくてもよいし、小さくてもよいし、等しくてもよいが、小さいことが好ましい。

【0054】

例えば、上述した実施形態では、接合体について説明したが、被覆体としてもよい。この被覆体は、基材と、スピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物で構成され、前記基材との熱膨張係数の差が8ppm/K以下であり、前記基材の表面の全部又は一部を覆うように形成された被覆部と、を備えている。この被覆体では、例えば、被覆部を構成する導電性酸化物が酸化セラミックスであるため、大気中などで高温にさらさ

10

20

30

40

50

れても、材質や特性が変化しにくい。また、例えば、被覆部に導電性があるため、導電性を有する基材を用いる場合などに、被覆部を介して基材に導通させることができる。この被覆体は、例えば、基材222の所定の面の表面の全部を覆うように被覆部230aが形成された被覆体220aとしていてもよいし(図5(a))、基材222の所定の面の表面の一部を覆うように被覆部230bが形成された被覆体220bとしてもよい(図5(b))。また、基材222の複数の面の表面を覆うように被覆部230cが形成された被覆体220cとしてもよいし(図5(c))、基材222の全ての面の表面を覆うように被覆部230dが形成された被覆体220dとしてもよい(図5(d))。なお、この被覆体と同様、上述した接合体においても、第1部材や第2部材は、その表面の全部又は一部を覆うように接合部(導電性酸化物)が形成されているものとしてもよい。

10

【0055】

この被覆体において、基材としては、例えば、上述した接合体において第1部材や第2部材として例示したものが挙げられる。被覆部の材質としては、例えば、上述した接合体において接合部として例示したものが挙げられる。この被覆体は、例えば、上述した接合体のうち第1部材又は第2部材を省略したものとしてもよい。この場合、省略した部材を、後に被覆部に接合してもよく、ロウ付けなどによって接合してもよい。本発明の被覆体は、例えば、ハニカム構造体としてもよく、図2のハニカム構造体において金属電極44や電極端子45を省略したものとしてもよいし、図4のハニカム構造体において電極部144を省略したものとしてもよい。この被覆体は、例えば、上述した接合体の製造方法における積層体製造工程において、第1部材と第2部材との間に、接合部の原料を配置して積層体を製造するのに代えて、基材の表面の全部又は一部を覆うように被覆部の原料を配置して積層体を製造する以外は、接合体の製造方法と同様に製造したものとしてもよい。被覆部の原料としては、接合部の原料と同様のものを用いることができる。

20

【0056】

例えば、上述した実施形態では、ハニカム構造体40, 140について説明したが、本発明のハニカム構造体は、これらに限定されるものではなく、上述した接合体や被覆体を備えたものであればよい。このうち、ハニカム構造を有するハニカム基材を基材として備え、ハニカム基材上に形成された導電性酸化物の電極部を備えたもの(例えばハニカム構造体140)が好ましい。こうしたハニカム構造体では、電極部に通電して例えば電気加熱式触媒担体(EHC)として用いる場合に、所定の導電性酸化物を備えた電極部が存在することにより、発熱分布のムラを抑制し、均一に加熱することができるし、耐久性に優れたものとすることができる。これは、電極部のスピネル型フェライト相を50質量%以上含む導電性酸化物が、大気中で1000以上の高温まで材料的に安定であり、抵抗変化が小さく、局所的な発熱ムラの発生を抑制できるためと考えられる。

30

【実施例】

【0057】

以下には、本発明の接合体を具体的に作製した例を、実施例として説明する。なお、実験例1~9が本発明の実施例に相当し、実験例10が比較例に相当する。また、本発明は、以下の実施例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。

40

【0058】

(接合体の製造)

[実験例1~8]

実験例1~8では、第1部材としてSi結合SiC、第2部材としてSUS430、接合部としてZnFe₂O₄を含む導電性酸化物、を備えた接合体を製造した。具体的には、Fe粉末(57.8質量%)とZnO粉末(42.2質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末を得た。さらに、溶媒としてのテルピネオールとバインダーとしてのポリビニルブチラール(PVB)とを加えて乳鉢内で混合し、スラリーを作製した。作製したスラリーを、自転公転回転機で脱泡した後、SUS製部材(Cr-Fe系合金、SUS430)(金属部材)に印刷した。この上にSi結合SiC製部材(多孔質セラミックス)を載

50

せ、積層体を作製した。Si結合SiC製部材の上からアルミナ板で抑え、大気中800で4時間乾燥させたあと、大気中800で1時間焼成し、実験例1の接合体を製造した。なお、この接合体は、図6に示すように、SUS製部材及びSi結合SiC製部材としてそれぞれ2mmの孔を有するものを用い、孔が互い違いになるように(孔が重ならないように)接合し、接合部の一部が露出しているものとした。

【0059】

Fe粉末(61.5質量%)とZnO粉末(38.5質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例2の接合体を製造した。Fe粉末(65.4質量%)とZnO粉末(34.6質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例3の接合体を製造した。Fe粉末(69.3質量%)とZnO粉末(30.7質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例4の接合体を製造した。Fe粉末(77.4質量%)とZnO粉末(22.6質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例5の接合体を製造した。Fe粉末(86.1質量%)とZnO粉末(13.9質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例6の接合体を製造した。ZnO粉末に代えてZn粉末を用い、Fe粉末(73.7質量%)とZn粉末(26.3質量%)とを配合して導電性酸化物原料粉末とした以外は、実験例1と同様に実験例7の接合体を製造した。導電性酸化物原料粉末をZnFe₂O₄粉末に変更し焼成雰囲気を変えArに変更し、焼成温度を1000に変更した以外は、実験例1と同様に実験例8の接合体を製造した。なお、実験例8で用いたZnFe₂O₄粉末は、以下のように合成した。まず、Fe₂O₃(76.3質量%)とZnO(23.7質量%)とを秤量した。溶媒としてIPAを添加し、玉石に鉄芯入りナイロンボールを用いて4hボールミル混合した。スラリーを窒素雰囲気中、110×14h乾燥させ、混合粉を得た。この粉末を大気中、1200で仮焼し、その後、溶媒としてIPA、玉石にZrO₂製ボールを用いて16hボールミル粉砕した。スラリーを上記と同様に乾燥させ、ZnFe₂O₄粉末を得た。

【0060】

[実験例9]

実験例9では、第1部材としてSi含浸SiC、第2部材としてSUS304、接合部としてZnFe₂O₄を含む導電性酸化物、を備えた接合体を製造した。具体的には第1部材としてSi含浸SiCを用い、第2部材としてSUS304を用いた以外は、実験例3と同様に実験例9の接合体を製造した。

【0061】

[実験例10]

ZnFe₂O₄を含む導電性酸化物に代えて、Agロウを用いた以外は、実験例1と同様に実験例10の接合体を製造した。

【0062】

(接合部の結晶相の同定)

上記作製した接合体を用い、接合部の結晶相を同定した。測定は、回転対陰極型X線回折装置(理学電機社製、RINT)を用い、上記作製した接合体から金属部材を取り除き、接合部を露出したものを測定試料とし、接合部表面のX線回折パターンを得た。X線回折測定の条件は、CuK α 線源、50kV、300mA、2 θ = 20~60 $^{\circ}$ とした。また、得られたX線回折データを、MDI社製「X線データ解析ソフトJADE7」を用いて解析した。実験例1~9の接合部は、スピネル型フェライト相を50質量%以上含むことが確認された。

【0063】

(結晶相の構成割合)

上記作製した接合体を用い、結晶相の構成割合を分析した。測定には、回転対陰極型X線回折装置(理学電機社製、RINT)を用いた。接合部表面のX線回折パターンからRIR(Reference Intensity Ratio)法にて算出した。図7に、

実験例 1 ~ 6 の X 線回折パターンを示す。図 7 では、 S_i の回折ピークが存在するが、これはピークシフト量を測定するために参照物質として添加した S_i に起因するものである。ピークシフト量は、スピネル型酸化物 $ZnFe_2O_4$ の JCPDS カード No. 22-1012 の (311) 面の回折ピーク位置の 2 の値と、測定データ中の (311) 面の回折ピーク位置 2 の値との差の値とした。算出方法は、まず測定試料や装置のセッティングによるピーク位置のずれを調整するため、 S_i の JCPDS カード No. 27-1402 の (111) 面の回折ピーク位置と測定データの S_i の (111) 面の回折ピークが一致するよう、測定データのピーク位置を調整した。その後、スピネル型酸化物 $ZnFe_2O_4$ の JCPDS カード No. 22-1012 の (311) 面の回折ピーク位置の 2 の値と、測定データ中の (311) 面の回折ピーク位置 2 の値との差を算出した。

10

【0064】

(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。上記作製した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 (優良)」とした。大きな剥離又はクラックが認められた場合を、「F (不可)」とした。

【0065】

(耐熱試験)

耐熱試験は、以下のように行った。実験例 1 ~ 10 の接合体を大気中で 800 まで加熱して 24 時間保持し熱処理をした。熱処理後、接合部の露出面の 2 箇所に、Ag ペースト (デュボン製 4922N) を 1.5 mm の寸法で塗布及び乾燥し、電極端子を作製した。測定試料の電極端子に通電し、電気伝導率を測定し熱処理前後での電気伝導率の変化を評価した。

20

【0066】

(接合強度)

接合体の接合強度は、引張試験 (JIS R 1606 に準拠) により評価した。接合強度が 5.0 MPa 以上の場合を「A (優良)」、接合強度が 3.0 MPa 以上 5.0 MPa 未満の場合を「B (良)」、接合強度が 1.5 MPa 以上 3.0 MPa 未満の場合を「C (可)」、接合強度が 1.5 MPa 未満の場合を「F (不可)」とした。なお、この接合強度の評価は、上述した耐熱試験前後に行った。

30

【0067】

(電気伝導率)

接合部の電気伝導率の評価は、以下のように行った。実験例 1 ~ 10 の接合体を用い、接合部の露出面の 2 箇所に、Ag ペースト (デュボン製 4922N) を 2 mm の寸法で塗布及び乾燥し、電気伝導率測定用の電極を作製した。作製した測定用電極に端子を押しつけ、直流 2 端子法で電気抵抗を測定した。測定した電気抵抗 R ()、測定電極面積 S (cm^2)、電極間距離 L (cm) から、体積抵抗率 r () (cm) を $r = R \times S / L$ の式により算出し、電極部の電気伝導率 ($S \cdot cm^{-1}$) を、 $\sigma = 1 / R$ の式により算出した。なお、この電気伝導率の評価は、上述した耐熱試験前後に行った。

40

【0068】

(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。この総合評価では、熱サイクル後の接合強度が「A」、且つ熱サイクル後の電気伝導率が $1.0 \times 10^{-3} S / cm$ 以上である場合、を「A (優良)」とした。熱サイクル後の接合強度が「A」、且つ熱サイクル後の電気伝導率が $1.0 \times 10^{-3} S / cm$ 未満の場合、及び、熱サイクル後の接合強度が「B」、熱サイクル後の電気伝導率が $1.0 \times 10^{-3} S / cm$ 以上である場合、を「B (良)」とした。熱サイクル後の接合強度が「B」、且つ熱サイクル後の電気伝導率が 1.0

50

$\times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満の場合、を「C(可)」とした。熱サイクル後の接合強度が「F」である場合、を「F(不可)」とした。

【0069】

[実験結果]

実験例1～10の各接合体について、原料の配合割合、Zn/Fe比、第1部材の材質及び熱膨張係数、第2部材の材質及び熱膨張係数、焼成雰囲気、焼成温度、を表1に示した。また、接合性、耐熱前後の接合強度、耐熱前後の接合部の電気伝導率、総合評価を、表2に示した。表1, 2に示すように、スピネル型フェライト相を含む導電性酸化物で構成された接合部を備えた実験例1～9では、総合評価がいずれも「A」～「C」と良好であった。これに対して、Agろう材を接合部に用いた実験例10では、耐熱サイクル性が

10

【0070】

【表1】

	原料と 配合割合/wt%				Zn/Fe モル比	第1部材		第2部材		焼成 雰囲気	焼成 温度 °C
	Fe	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	Zn		材質	CTE	材質	CTE		
実験例1	57.8	42.2	0.0	0.0	0.50	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例2	61.5	38.5	0.0	0.0	0.43	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例3	65.4	34.6	0.0	0.0	0.36	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例4	69.3	30.7	0.0	0.0	0.30	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例5	77.4	22.6	0.0	0.0	0.20	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例6	86.1	13.9	0.0	0.0	0.11	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例7	73.7	0.0	0.0	26.3	0.30	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800
実験例8	0.0	0.0	100.0	0.0	0.30	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	Ar	1000
実験例9	65.4	34.6	0.0	0.0	0.36	Si含浸SiC	4.5	SUS304	16.0	大気	800
実験例10	Agろう100wt%				-	Si結合SiC	4.6	SUS430	12.0	大気	800

20

30

【0071】

【表 2】

	結晶相と 構成比率/質量%		ピーク シフト量	接合材の 熱膨張係数	接合性 ¹⁾	接合強度 ²⁾		接合部の 電気伝導率		総合 ³⁾ 評価
	ZnFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃				°	ppm/K	熱サイ クル前	熱サイ クル後	
実験例1	100	0	0	9.1	A	A	A	6.7E-06	6.7E-06	B
実験例2	100	0	<0.01	9.2	A	A	A	8.0E-02	6.6E-05	B
実験例3	100	0	<0.01	9.7	A	A	A	2.9E-01	1.1E-03	A
実験例4	100	0	0.019	10.0	A	A	A	4.2E-01	2.2E-03	A
実験例5	68.9	31.1	0.020	10.7	A	A	B	1.3E-01	9.8E-04	C
実験例6	66.9	33.1	0.022	11.3	A	A	B	1.7E-02	2.5E-04	C
実験例7	100	0	0.020	-	A	A	A	3.0E-01	2.0E-03	A
実験例8	100	0	0.018	-	A	B	B	3.8E-01	2.1E-03	B
実験例9	100	0	<0.01	9.7	A	A	A	3.0E-01	1.2E-03	A
実験例10	-	-	-	19.0	A	A	F	4.2E-01	6.7E-06	F

1) 「A」良好、「F」不良

2) 「A」5.0MPa以上、「B」3.0MPa以上5.0MPa未満、「C」1.5MPa以上3.0MPa未満、「F」1.5MPa未満

3) 「A」優、「B」良、「C」可、「D」不可

【 0 0 7 2 】

導電性酸化原料について検討すると、合成済のスピネル型フェライトを用いた実験例 8 よりも、合成前の原料を用いた実験例 1 ~ 7 , 9 の方が、接合強度が高く、また、低い焼成温度で接合体が得られた。この理由は、例えば、金属 (Fe や Zn) が酸化する際に膨張して多孔質材 (第 1 部材) の気孔中へ接合部の一部が侵入し、機械的に嵌合することによって、多孔質材と接合部とがより強固に接合するためと推察された。また、Fe と ZnO や Zn との合成反応を伴って接合部が形成される場合、物質の移動が比較的大きく、Si 結合 SiC (第 1 部材) や SUS (第 2 部材) との固相拡散が生じやすく、接合対象部材と接合部とがより強固に接合するためと推察された。以上より、導電性酸化原料としては、合成前の原料、例えば、スピネル型フェライトを構成する金属元素を含む金属とスピネル型フェライトを構成する金属元素を含む化合物とを含むものや、スピネル型フェライトを構成する金属元素を含む 2 種以上の金属を含むものが好適であることがわかった。また、原料が金属のみの実験例 7 よりも金属と化合物を含む実験例 4 の方が、電気伝導率が大きかった。この理由は、例えば、Zn は融点が 420 付近と低く、酸化・合成反応が完全に進む前に一部が溶融してその部分が最終的に気孔として残りこれが電気伝導率を低下させることがあるが、Zn 化合物を用いた場合にはこのような気孔が生じないためと推察された。以上より、導電性酸化原料としては、スピネル型フェライトを構成する金属元素を含む金属とスピネル型フェライトを構成する金属元素を含む化合物とを含むものがより好適であることがわかった。

【 0 0 7 3 】

Zn / Fe 比について検討すると、Zn / Fe 比が 0 . 2 5 以上 0 . 5 以下では、熱サイクル後の接合強度が A であり、Zn / Fe 比が 0 . 1 以上 0 . 2 5 未満では熱サイクル後の接合強度が B であった。また、Zn / Fe 比が 0 . 1 以上 0 . 4 以下では、熱サイクル後の接合体の電気伝導率が $1 \times 10^{-4} S / cm$ 以上であり、Zn / Fe 比が 0 . 4 より大きく 0 . 5 以下では、熱サイクル後の接合体の電気伝導率が $1 \times 10^{-4} S / cm$ 未満であった。以上より、接合強度を高める観点からは Zn / Fe 比が 0 . 2 5 以上 0 . 5 以下が好ましく、電気伝導率を高める観点からは Zn / Fe 比が 0 . 1 以上 0 . 4 以下が好ましいことがわかった。また、接合強度と電気伝導率の両方をより高めるには、Zn / Fe 比が 0 . 2 5 以上 0 . 4 以下がより好ましいことがわかった。

【 0 0 7 4 】

接合部の熱膨張係数について検討すると、実験例 1 ~ 4 のように 10 . 0 ppm / K 以

10

20

30

40

50

下のものでは、熱サイクル前後の接合強度が変化せず、熱サイクル性はより良好となることがわかった。また、実験例3～6のように9.5 ppm/K以上のものでは、熱サイクル前後のいずれにおいても電気伝導率がより良好となることがわかった。

【0075】

第1部材及び第2部材について検討すると、第1部材及び第2部材の種類が異なる実験例3と実験例9とでは、ほぼ同等の結果を示した。このことから、第1部材の熱膨張係数が8 ppm/K以下であり、第2部材の熱膨張係数が12 ppm/K以上であれば、その材質は特に限定されないと推察された。

【0076】

なお、接合部には、例えば以下のような特性が求められる。(1)第1部材及び第2部材の両方との接合性が良好であること。(2)第1部材や第2部材と反応しないか、反応しても接合性や導電率を大きく低下させるような反応相を形成しないこと。(3)導電率が高いこと。(4)大気中、室温～800 などにおいて、安定なこと。(5)熱膨張係数が第1部材と第2部材との中間程度であり接合体に生じる熱応力を緩和できること。

【0077】

ここで、実験例1～9の $ZnFe_2O_4$ では、上記(1)～(5)の全てを満たしている。接合性が良好な理由としては、SUSとの界面では、SUS中の成分(例えばMnなど)が拡散し、またSi結合SiCとの界面ではSi結合SiC中のSi成分が拡散し、各界面で、組成が連続的に変化することで接合しているためと推察される。そして、この界面で、例えば熱膨張係数が極端に異なる反応相などを作らないといった、材料の相性の良さが接合性をより良好にしていると推察された。特に、接合部の原料としてFeとZnOを用いた場合には、Feの酸化による体積膨張によってSi結合SiC製多孔質材料の気孔中へ接合材が侵入し、機械的に嵌合することで、接合強度を保つことができると推察された。

【0078】

また、 $ZnFe_2O_4$ は導電率が高いが、 $ZnFe_2O_4$ 中のZn/Fe比を変更することで、電気伝導性を制御できることがわかった。また、 $ZnFe_2O_4$ の熱膨張係数は9.0 ppm/Kであり、金属部材にSUS304(12 ppm/K)、セラミックス部材にSi結合SiC(4.6 ppm/K)を用いた場合になどには中間程度の熱膨張係数となり、熱応力を緩和できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明は、多孔質セラミックスや金属部材などの基材上に導電性酸化物を備えた接合体の製造分野などに利用可能である。

【符号の説明】

【0080】

20 接合体、22 第1部材、24 第2部材、30 接合部、40 八二カム構造体、41 八二カム基材、42 高導電性多孔質部、44 金属電極、45 電極端子、120 被覆体、122 第1部材、124 第2部材、130 接合部、140 八二カム構造体、142 八二カム基材、144 電極端子、150 電極部、220 a～d 被覆体、222 基材、230 a～d 被覆部。

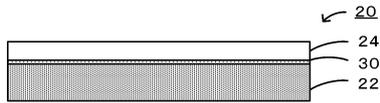
10

20

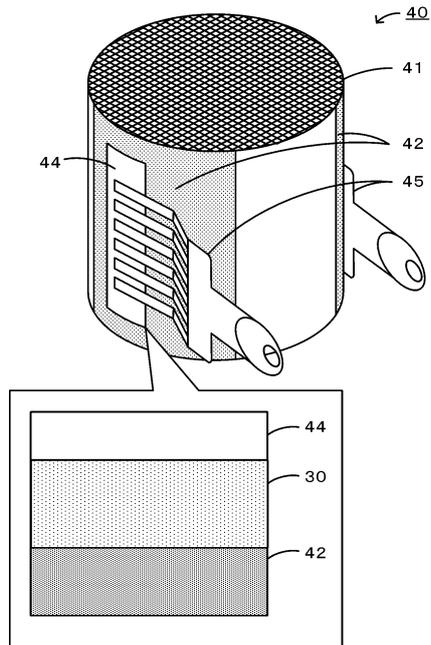
30

40

【図1】



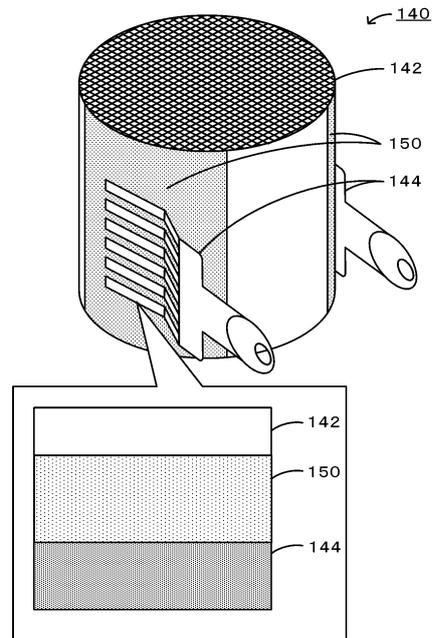
【図2】



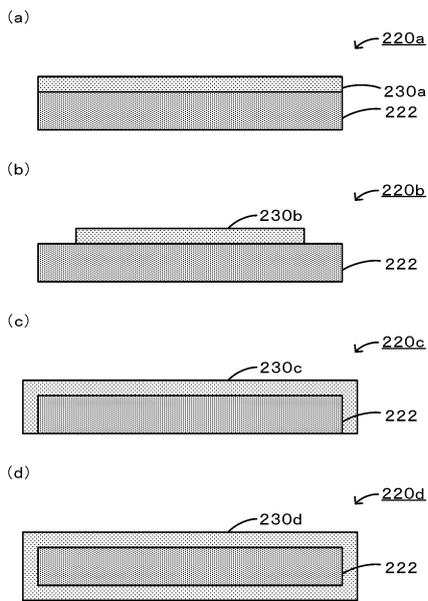
【図3】



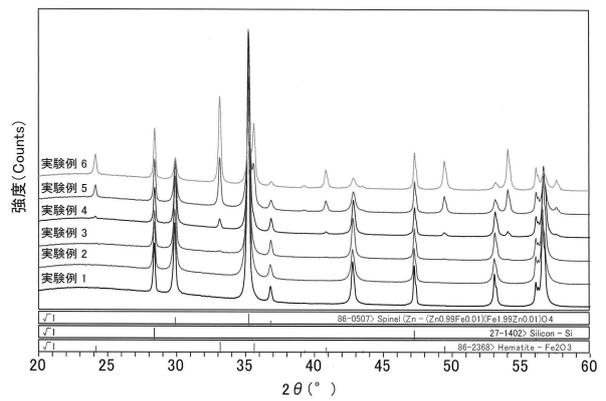
【図4】



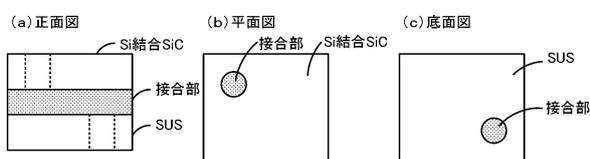
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-145561(JP,A)
特開昭61-127857(JP,A)
特開2007-201143(JP,A)
特開2014-183182(JP,A)
特開2010-251709(JP,A)
特開平06-111839(JP,A)
特開2011-065975(JP,A)
特表平11-509361(JP,A)
国際公開第2014/148534(WO,A1)
国際公開第2014/148533(WO,A1)
特開平9-124362(JP,A)
特開平8-208323(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 37/00 - 37/04