

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560695

研究課題名 (和文) 超塑性セラミックス原料粉末を中間材に用いる新規な接合法

研究課題名 (英文) A Novel Bonding Method using Original Powder of Superplastic Ceramics as Interlayer

研究代表者

本橋 嘉信 (MOTOHASHI YOSHINOBU)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：00007783

研究成果の概要：多結晶状態では超塑性を発現するジルコニア系多結晶体の焼結前の粉末を中間材として、接合したいセラミックス材料等の被接合部間に挿入し、粉末の焼結と同時に被接合材との固相状態接合を行った。対象材は構造用セラミックスである  $Al_2O_3$  及び  $Si_3N_4$ 、さらに、機能性セラミックスで、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質でもある、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) - スカンジウム ( $Sc_2O_3$ ) 系材料と電極材料 (LSM= $LaxSr_{1-x}MnO_3$ 、 $ZrO_2/Ni$  等) との接合に適用した。これにより、セラミックス構造物や環境に優しい SOFC デバイスの新規な製造法の基礎データを得ることが出来た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：セラミックス、ジルコニア、焼結接合、超塑性、固体酸化物型燃料電池、イオン導電率

## 1. 研究開始当初の背景

超塑性を発現する 3Y-TZP の薄板を中間材として用い、酸化物系セラミックスである  $Al_2O_3$  を被接合材に接合実験を行い、大変良好な固相接合が出来ることを見出した。しかしこの方法には薄板を中間材に用いることに起因するいくつかの欠点 (例えば薄板化の工程→セラミックスでは高コスト) があることが分かった。そこで、被接合材のいろいろな状態にも柔軟に対応できる、すなわち表面粗さが

大きい、あるいは曲面状の場合等にも対応できる本方法を考案した。この方法はさらには金属との接合に応用できると考えられるが、特に環境に優しいジルコニア系固体酸化物型燃料電池 (SOFC) 電解質と電極材料 (ランタンストロンチウムマンガンナイト (LSM:  $LaxSr_{1-x}MnO_3$ )、サーメット ( $ZrO_2/Ni$ ) など) との接合に応用できる可能性が極めて大きい。これに成功すれば、SOFC デバイスの実用化を大きく前進させるものと考えられた。

## 2. 研究の目的

本研究は、多結晶状態では超塑性を発現する、 $Y_2O_3$ 安定化正方晶  $ZrO_2$  多結晶 (Y-TZP) および Y-TZP/ $Al_2O_3$  複合材料の焼結前の粉末をインターレーヤー (以後中間材と称する) として、接合したいセラミックス材料等の被接合部間に挿入し、粉末の焼結と同時に被接合材との接合を行うものである。具体的には、機能性セラミックスである固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質として大変有望な、ジルコニア ( $ZrO_2$ )-スカンジウム ( $Sc_2O_3$ ) 系と電極材料 (カソード側: LSM= $LaxSr_{1-x}MnO_3$  等, アノード側:  $ZrO_2/Ni$  等) との接合に応用する。すなわち、SOFC 電解質と電極材および中間材として用いる Y-TZP は LSM を除いていずれもジルコニア系材料であるので、好適な接合が可能である。LSM との接合も、ジルコニア系電解質材料と熱膨張係数に差がほとんどなく、好適な接合は十分可能と考えられ、環境に優しい SOFC デバイスの新規な製造法として、SOFC の実用化を前進させることを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験試料

被接合材として、電解質に 10mol% $Sc_2O_3$ -1mol% $Ce$ - $ZrO_2$  (以下 10Sc1CeSZ)、空気極に  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  (以下 LSM)、燃料極に Ni と YSZ のサーメットである SNZ300、中間材に超塑性の発現が確認されている 5mol% $Sc_2O_3$ - $ZrO_2$  (以下 5ScSZ) 原料粉末を用いた。

### (2) 実験手順

接合手順は、Fig. 1 に示すように、まず被接合材をアルミナのガイドで囲み、中間材 (5ScSZ) 粉末を、設定した厚さになるように分量を理論密度で計算し、接合面に投入する。

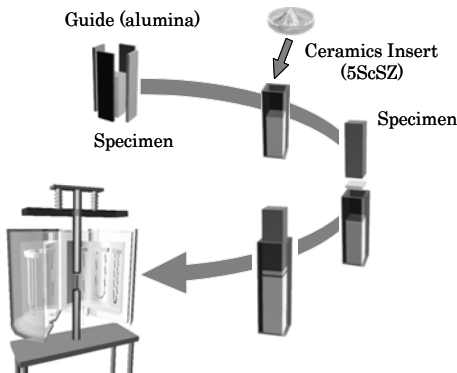


Fig. 1 Bonding process

次に電気炉及びマイクロ波加熱装置で、接合温度まで昇温速度約 17K/min で加熱して、接合温度に達すると同時に設定した接合応

力を負荷した。この状態で設定した接合時間で保持後、除荷し炉冷を行った。その後、上記の方法で作製した接合体の評価として SEM による組織観察、イオン導電率の測定、引張試験を行った。

接合実験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Bonding condition

No.	1	2	3
Bonding temperature[°C]	1300	1300	1250
Interlayer thickness[ $\mu m$ ]	50		
Bonding stress[MPa]	2		
Bonding time[min.]	10		

## 4. 研究成果

### (1) 接合試験及び組織観察

電気炉を用い、接合条件 No. 1 (中間材厚さ 50 [ $\mu m$ ]、接合温度 1300 [°C]、接合圧力 2 [MPa]、接合時間 10 [min]) で作製した接合体光顕写真を Fig. 2 に示す。また、Fig. 3 に接合界面の SEM 像を示す。SEM 像から知れるように、接合界面に残留空隙が見られず、良好に接合されたことが確認できる。この結果は、中間材として使用した 5ScSZ 粉末が焼結中あるいは焼結後に超塑性流動を発現し、被接合体同士が原子レベルで接触したためと考えられる。

しかし、Fig. 3 (a) の LSM と 5ScSZ の接合界面において厚さ 5~10  $\mu m$  程度の反応層が生成された。そのため、EDX による成分解析を行ない、その結果を Fig. 4 示す。この EDX 分析結果より、O は測定範囲全体に存在し、Zr は 5ScSZ 側から傾斜的に減少している。Sc と Sr はこの EDX 結果では変化が見られなかった。また、La は 5ScSZ と反応層の界面で違いが見られるため、反応層中にまで拡散していると考えられる。また Mn は反応層と LSM の界面で違いが見られるため、ほとんど拡散していないと考えられる。これらの結果より、反応層は Zr と La の酸化物が主な成分推測される。Zr は電解質材の 10Sc1CeSZ 中にも含まれているため、中間材に 5ScSZ 粉末を用いたために反応したのではないと考えられる。

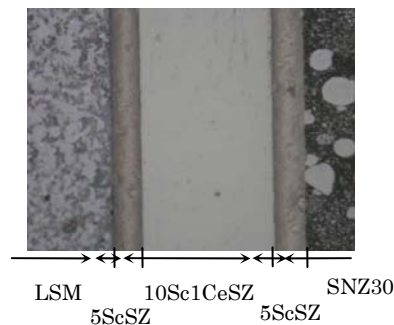


Fig. 2 Bonded interface

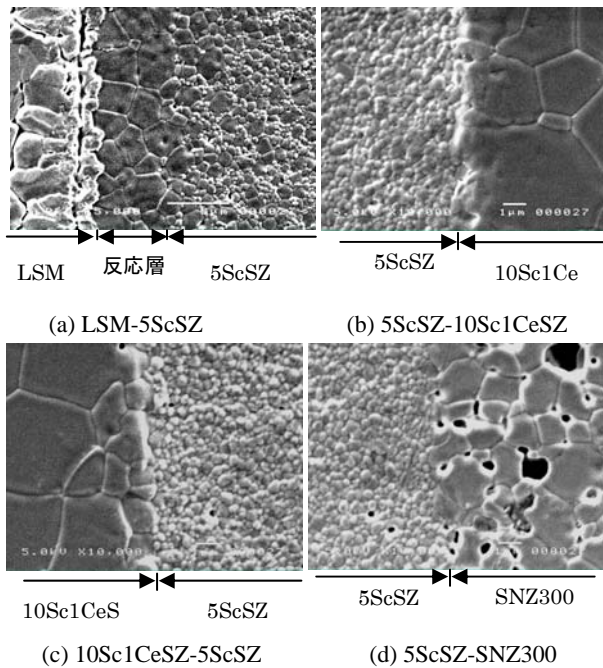


Fig. 3 SEM images of bonded interfaces

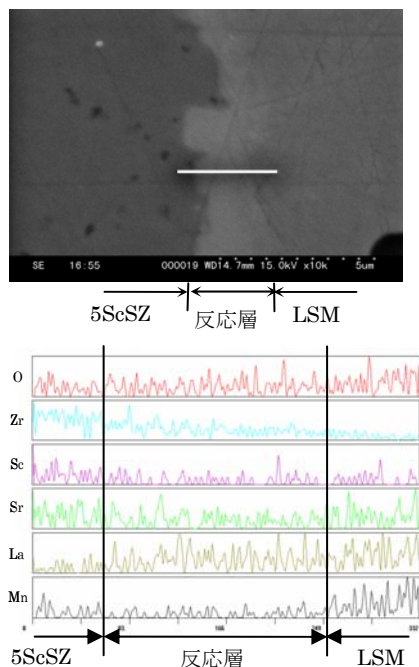


Fig. 4 EDX 解析結果

一方、中間材を用いず（接合条件 No. 2）作製した接合体は、接合が不可であった。この原因は、中間材を用いなかったため被接合材同士の接触が不十分であったためと考えられる。

また、接合条件 No. 3（中間材厚さ 50[ $\mu\text{m}$ ]、接合温度 1250[ $^{\circ}\text{C}$ ]、接合圧力 2[MPa]、接合時間 10[ $\text{min}$ ]) で作製した接合体光顕写真を Fig. 5 に、接合界面の SEM 像を Fig. 6 にそれぞれ示す。SEM 像において接合界面に空隙が

見られ、超塑性流動が発現する温度に達していないと考えられる。また、この条件においても LSM と 5ScSZ の界面に反応層が見られたが、接合温度 1300 $^{\circ}\text{C}$  のものと比較して薄いことが確認できた。従って、この反応層は接合温度が高くなると厚くなると考えられる。

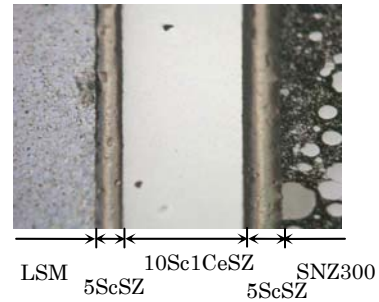


Fig. 5 Bonded interface

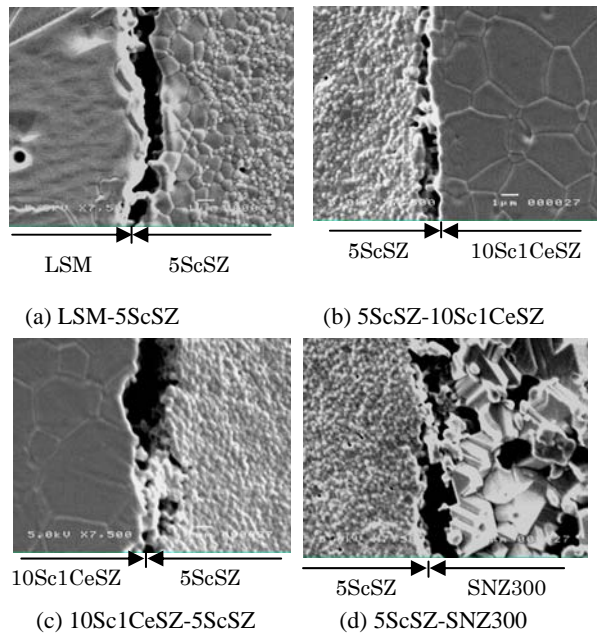


Fig. 6 SEM images of bonded interfaces

## (2) マイクロ波加熱による接合試験及び組織観察

マイクロ波加熱装置を用い、接合条件 No. 1（中間材厚さ 50[ $\mu\text{m}$ ]、接合温度 1300[ $^{\circ}\text{C}$ ]、接合圧力 2[MPa]、接合時間 10[ $\text{min}$ ]) で作製した接合体光顕写真を Fig. 7 に、接合界面の SEM 像を Fig. 8 に示す。マイクロ波を用いた場合で接合界面に残留空隙が見られず、良好に接合されたことが確認できた。また、LSM-5ScSZ 間には電気炉で接合した場合と同様に反応層が生成された。しかし、マイクロ波で接合した場合は、反応層の厚さが 2~3  $\mu\text{m}$  であり、電気炉で接合した場合より薄くなることがわかった。マイクロ波加熱は、誘

電体（被加熱物）にマイクロ波を照射した際に、誘電体物質内部に侵入したマイクロ波は磁場によって分子振動が起こり、その振動摩擦によって誘電体が自己発熱する。材料の誘電損率が高いほど温度が上昇する。したがって、5ScSZ の誘電損率は LSM のそれよりも高いと考えられ、中間材が優先的に加熱されたが、LSM の界面ではそれ以下の温度であったために反応が抑制されたと推測される。

また、マイクロ波加熱においても、中間材を用いない場合（実験条件 No. 2）は接合が不可であった。

接合条件 No. 3（中間材厚さ 50[ $\mu\text{m}$ ]、接合温度 1250[ $^{\circ}\text{C}$ ]、接合圧力 2[MPa]、接合時間 10[ $\text{min}$ ]) で作製した接合体については、接合は可能であったが、電気炉の場合と同様に接合界面に空隙が存在し、最適な接合条件でないことが分かった。

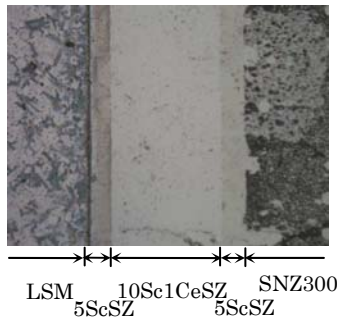
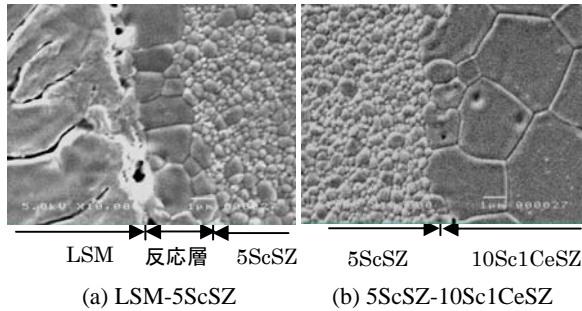
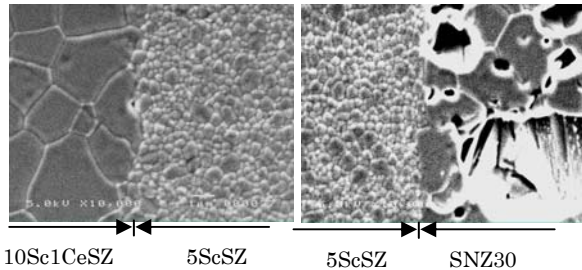


Fig. 7 Bonded interface



(a) LSM-5ScSZ (b) 5ScSZ-10Sc1CeSZ



(c) 10Sc1CeSZ-5ScSZ (d) 5ScSZ-SNZ300

Fig. 8 SEM images of bonded interfaces

(3) イオン導電率測定試験

SOFC デバイスとしての性能評価を行うために交流 2 端子法によるイオン導電率測定

を行った。測定は、大気炉及びミリ波にて接合温度 1300[ $^{\circ}\text{C}$ ]、接合圧力 2[MPa]、接合時間 10[ $\text{min}$ ]の条件で作製した接合体についてそれぞれ行った。また、中間材がイオン導電率にどのように影響を及ぼすかを調べるために、5ScSZ についても測定を行った。Fig. 9 に接合体及び母材のイオン導電率の温度依存性を示す。接合体の導電率は電解質の 10Sc1CeSZ の導電率よりも低い値を示した。この原因は、燃料極の SNZ300、空気極の LSM などの影響を受けたためと考えられる。また、中間材である 5ScSZ の導電率は 10Sc1CeSZ の導電率よりも低いことから、接合体に少なからず影響を与えていると考えられる。また、加熱方法による導電率の優位差は認められなかった。

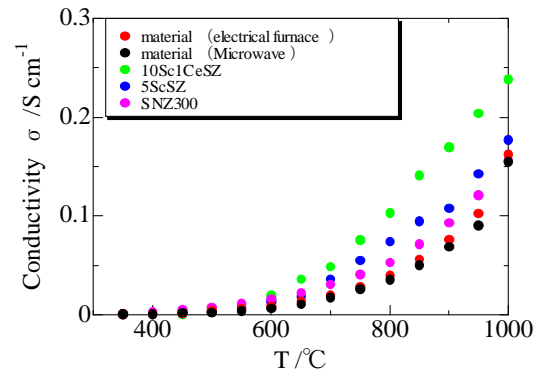


Fig. 9 Conductivity as a function of temperature

(4) 引張試験

接合体の機械的特性の評価として室温にて引張試験を行った。引張試験は 10Sc1CeSZ-5ScSZ-LSM の接合体及び、10Sc1CeSZ-5ScSZ-SNZ300 の接合体について行った。その際の接合条件を Table 2 に示す。また、クロスヘッド速度は 0.5[ $\text{mm}/\text{min}$ ]で行った。

Table 2 Bonding condition

No.	1	2	3
Bonding temperature[ $^{\circ}\text{C}$ ]	1300	1350	1400
Interlayer thickness[ $\mu\text{m}$ ]	50		
Bonding stress[MPa]	2		
Bonding time[ $\text{min}$ .]	10		

①電解質と空気極間の引張試験

Fig. 10 に 10Sc1CeSZ-5ScSZ-LSM の接合体についての引張試験結果を示す。電気炉で作製した接合体の接合強度は、接合温度が 1400 $^{\circ}\text{C}$  の条件で 13.5MPa で最大となり、1300 $^{\circ}\text{C}$ 、1350 $^{\circ}\text{C}$ では同程度の値を示した。一方、マイ

クロ波加熱による接合体では接合温度が低いほど、接合強度は高い値を示し、1300℃での接合強度は、29.7MPaであった。

また、引張試験後の破断面のSEM像をFig. 11に示す。模式図の赤枠部について観察をしたSEM像である。このSEM像から、破断は5ScSZと反応層の界面で破断していることがわかる。これは、加熱方法によらず、全ての温度条件について確認できるものである。従って、5ScSZと反応層間の熱膨張係数差に起因する熱応力が働き、接合強度を低下させていると考えられる。反応層幅は接合温度が高いほど厚くなるため、ミリ波での接合体の引張強度の傾向になったと推測できる。

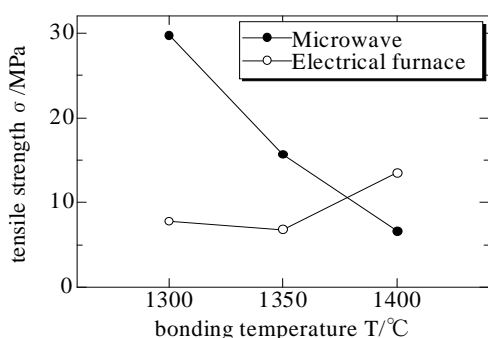


Fig. 10 Relationship between tensile strength

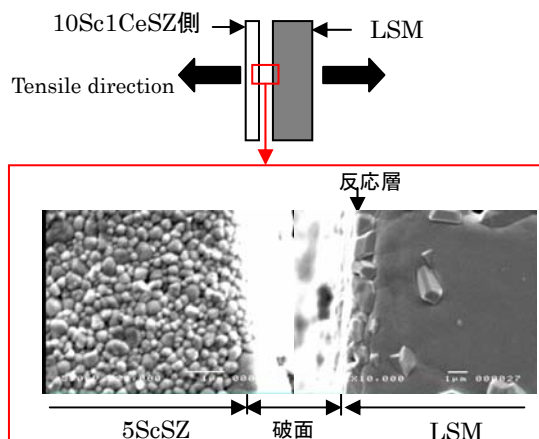


Fig. 11 Fracture surface

## ②電解質と燃料極間の引張試験

10Sc1CeSZ-5ScSZ-SNZ300の接合体についての引張試験を行った結果、加熱方法、接合温度によらず全ての条件で、SNZ300母材中で破断した。その際の破断応力は2~8MPaであった。この結果より、電解質と燃料極間の接合強度は十分であることが裏付けられた。

## (5) 結言

本研究はSOFCの将来性を背景に、中間材に5ScSZ(超塑性セラミックス原料粉末)を用い、大気炉、ミリ波加熱による10Sc1CeSZ(電解質)とLSM(空気極)、SNZ300(燃料極)の電極の最適な接合条件を見出すことを目的とし、接合実験を行った。その後、評価として(1)SEMによる接合面の組織観察、(2)イオン導電率測定による電気的特性の評価、(3)引張強度測定及び破断面観察を行った。その結果を以下に示す。今回の研究において以下のような結果が得られた。

①SEMによる接合界面を観察の結果、5ScSZ(中間材)を用いない場合、接合はできなかったが、大気炉、マイクロ波加熱、共に5ScSZ(中間材)を用いた場合、良好に接合ができた。超塑性発現温度以下での接合は中間材の空隙が発生するため、最適な接合条件は接合応力2MPaにおいて接合温度1300℃以上、接合時間10min以上と考えられる。

LSM-5ScSZ間で反応層が見られたが、これは粉末を中間材に用いない場合でも観察されることから、5ScSZ粉末を中間材に用いる方法はである。

マイクロ波をセラミックスの焼結に用いると、従来の加熱法と比較して低温で緻密に焼結すると報告があるが、今回の結果からは加熱方法による優位差は認められなかった。

②接合体の導電率は、電解質母材より低い値を示した。この原因は、イオン導電性のないLSMや、イオン導電性が低いSNZ300の影響を受けたためと考えられる。また、中間材の導電率は電解質材のそれより低いいため、中間材も導電率に少なからず影響を与えると考えられる。

接合体の導電率は加熱方法によらず、同程度の値を示した。

③LSM-5ScSZ-10Sc1CeSZ接合体において加熱方法によらず、反応層と5ScSZの界面で破断した。5ScSZと反応層間の熱膨張係数差に起因する熱応力が接合強度を低下させていると考えられる。

また、10Sc1CeSZ-5ScSZ-SNZ300の引張試験では、SNZ300中で破断したため、十分な接合強度が得られたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

①小船論史、本橋嘉信、佐久間隆昭、阿部軌

道、超塑性セラミックスを中間材とする固体酸化物型燃料電池(SOFC)用電解質と電極との接合法、日本機械学会茨城講演会講演論文集、080-2 巻、1-2、2008、査読無

- ②阿部軌道、本橋嘉信、佐久間隆昭、宮崎正人、超塑性セラミックスを中間材とするSOFC用電解質と空気極との接合法、日本機械学会茨城講演会講演論文集、070-3 巻、15-16、2007、査読無

[その他]

超塑性工学研究センター報告書(平成19年度) VOL. 8, 2007, pp. 13-15

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本橋 嘉信 (MOTOHASHI YOSHINOBU)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：00007783

### (2) 研究分担者

阿部 修実 (ABE OSAMI)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：40231948

西野 創一郎 (NISHINO SOUICHIROU)

茨城大学・理工学研究科・講師

研究者番号：00272112

### (3) 連携研究者

なし