

## ステンレスを用いた固体酸化物燃料電池における 電気絶縁性ガスシール技術の開発

代表研究者 北海道大学大学院工学研究科物質化学専攻 准教授 明石 孝也  
共同研究者 北海道大学大学院工学研究科物質化学専攻 助教 清野 肇  
北海道大学大学院工学研究科物質化学専攻 修士課程 志村 維大

### 1. 緒言

固体酸化物燃料電池を作製するためには、ガスシール技術の開発が極めて重要である。ガスシールの不良は、燃料電池の起電力と効率を大幅に低下させるだけでなく、プロセスの安全性も低下させるからである。図1に一体積層型の固体酸化物燃料電池を模式的に示す。一般に、一体積層型の固体酸化物燃料電池(SOFC)のガスシールには電氣的絶縁性が要求されることから、ガラスによるガスシールが行われる。[1]しかし、材料の信頼性や耐久性の向上のためには、脆いガラスシールに代わるシール技術の開発が望まれる。そこで、本研究ではガスシールの信頼性や耐久性を向上させるために、金属を出発材料に用い、金属の酸化を利用した電氣的絶縁性のガスシール技術の開発を目的とした。

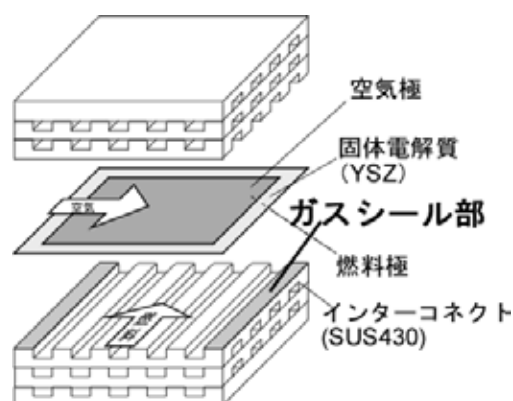


図1 一体積層型固体酸化物燃料電池の模式図

我々は、これまでにイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を、Al/Ni合金(Inconel 600)/Al中間層を用いて接合する技術を開発してきた。この研究によって、170 MPaの4点曲げ強度を持つYSZ/合金層/YSZ接合体が得られた。[2]この4点曲げ強度の値は、Ti/銀ろう/Ni合金/銀ろう/Tiの中間層を用いて接合したYSZ接合体の4点曲げ強度(20~30 MPa)[3]の約6倍であった。また、この接合方法は、熱処理過程においてYSZとNi合金の間に絶縁性の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成するため、一体積層型の固体酸化物燃料電池の電気絶縁性ガスシールに適していると考えた。

そこで、本研究では、固体酸化物燃料電池のインターコネク トに用いられるステンレス鋼(SUS430)と固体電解質のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の間の電気絶縁性のガスシール技術を開発するために、イットリア安定化ジルコニアの間にAl/ステンレス鋼(SUS430)/Al中間層を挟んだ接合を行い、その4点曲げ強度と接合界面構造を評価した。

## 2. 接合の原理 —液相酸化接合法—

本接合法は、セラミックスの接合方法として開発された PTLP 接合(Partial Transient-Liquid-Phase Joining)において、接合後に酸化層を形成するように修正したものである。例えば、図2に示すように、2つのイットリア安定化ジルコニア(YSZ)ブロックの間にAl箔/合金板/Al箔を挟み、Alの融点(あるいはAlと合金との共晶点)以上の温度で熱処理を行う。すると、熔融過程でYSZと合金板の間に液相が生成し、YSZと合金板の隙間を埋め、均質化過程で、全ての液相が合金中に固溶する。これにより、残留物を接合界面に残さない。これが、PTLP接合の考え方である。[4-6]しかし、本研究では、液相の一部は合金相に固溶させるものの、残りの液相を積極的に酸化させて $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層を形成させる。このYSZと合金板の間に形成させた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層が、ガスシールのための電気的絶縁層および合金の耐酸化保護層としての役割を果たす。

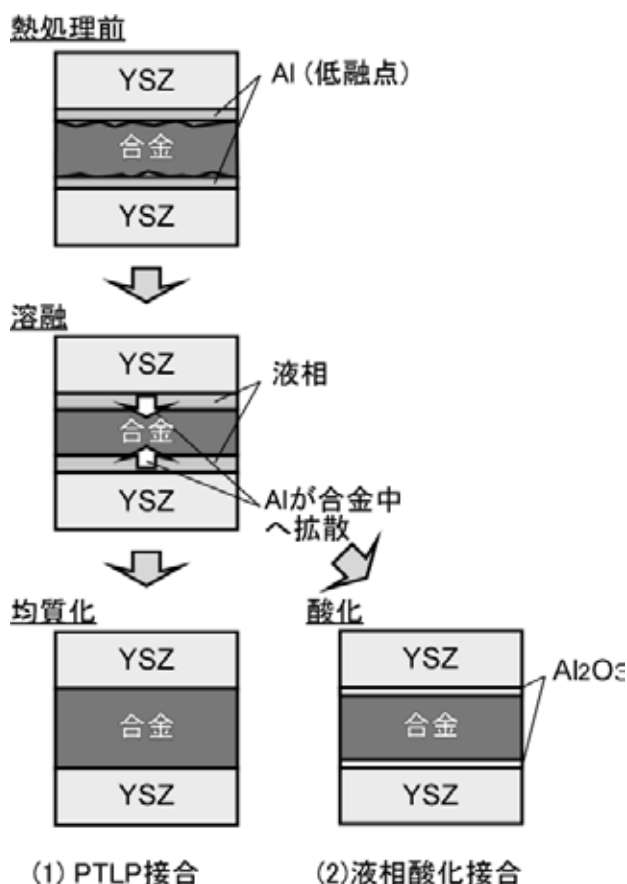


図2 PTLP接合および液相酸化接合過程

## 2. 実験方法

イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粉末 (東ソー(株)製 TZ-8Y、粒径  $50\ \mu\text{m}$ ) を、ホットプレスによる  $1773\ \text{K}$ 、 $24\ \text{MPa}$ 、 $3.6\ \text{ks}$ 、真空中 ( $< 0.2\ \text{Pa}$ ) の焼結と、 $1673\ \text{K}$ 、 $7.2\ \text{ks}$ 、空気中の熱処理を行うことにより、YSZ 焼結体 (相対密度:  $90\%$ ) を得た。YSZ 焼結体を  $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 17.5\ \text{mm}$  に切り出し、接合面を  $0.5\ \mu\text{m}$  まで鏡面研磨した。2つの YSZ 焼結体ブロックの間に Al 箔 (純度:  $>99\%$ 、厚さ:  $0.8\ \mu\text{m}$ ) とステンレス鋼 (SUS430: Fe-16.31Cr-0.35Si-0.21Mn-0.12Ni-0.11Al-0.05C-0.02P (mass%), 厚さ:  $50\ \mu\text{m}$ ) と Al 箔を挟み、図3に示すような構成の試料を作製した。

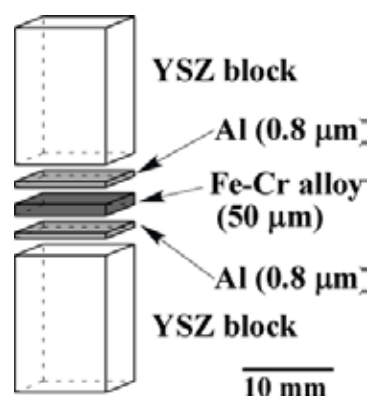


図3 接合試料の構成

この試料をグラファイト製ダイス中に入れ、ホットプレスを用いて、 $80\ \text{MPa}$  の一軸荷重、 $1073\sim 1473\ \text{K}$ 、 $3.6\sim 28.8\ \text{ks}$ 、真空中 ( $< 0.2\ \text{Pa}$ ) で接合し、さらに、 $973\ \text{K}$ 、 $3.6\ \text{ks}$ 、空気中で熱処理した。試料片を棒状 (約  $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm} \times 35\ \text{mm}$ )

に切り出し、曲げ試験の際に亀裂の起点となる面を 0.5  $\mu\text{m}$  まで研磨した後、4 点曲げ試験による破壊強度の評価を行った。また、接合界面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し、エネルギー分散型分光計 (EDS) で組成分析した。

さらに、比較用試料として、2つの YSZ 焼結体の間に Ti 箔/銀ろう (BAg-8)/ステンレス鋼(SUS430)/銀ろう (BAg-8)/Ti 箔を挟み、ホットプレスを用いて、80 MPa の一軸荷重、1123 K、3.6 ks、真空中 (<0.2 Pa) で接合した試料 (Brazed YSZ)、および、接合部の無い YSZ 焼結体試料 (Monolithic YSZ) も作製した。なお、Brazed YSZ の接合では、合金中間層の酸化による剥離が生じたため、長時間の接合や空気中の熱処理は行わなかった。Ti 箔の純度は 99.5 %、厚さは 0.2  $\mu\text{m}$  であり、銀ろう (BAg-8) の組成は Ag-28Cu (mass%)、厚さは 0.3 mm であった。これらの試料に関しても、同様の手順により棒状試料を切り出し、4 点曲げ試験による破壊強度の評価を行った。

### 3. 結果および考察

表 1 に、各接合条件における 4 点曲げ強度の平均値とワイブル係数を示す。また、比較のために、接合部のない Monolithic YSZ および銀ろうを用いて接合した Brazed YSZ の値も示す。Brazed YSZ の 4 点曲げ強度の値は、成田らにより報告された Ti/銀ろう (BAg-8)/Ni 合金/銀ろう (BAg-8)/Ti の中間層を用いて接合した YSZ 接合体の値(20~30 MPa)[3]と同程度であった。1073 K で接合した試料では、4 点曲げ用の棒状試料作製過程でほとんどの試料片が接合界面で破断したため、残った 1~2 本の試料片の平均値を示した。また、1473 K で接合した試料において、短時間 (3.6 ks) の接合を行うと、56 MPa の平均 4 点曲げ強度を持つ試料が得られたが、長時間 (14.4 ks および 28.8 ks) の接合を行うと、4 点曲げ試験前の棒状試料作製過程で全ての試料片が接合界面で破断した。1273 K で接合した試料では、接合時間が長くなるほど 4 点曲げ強度の値が高くなり、28.8 ks の長時間の接合では 135 MPa の値が得られた。この値は、接合部のない Monolithic YSZ の値(152 MPa) に匹敵し、Brazed YSZ の約 4 倍である。

表 1 合金中間層により接合した YSZ 焼結体の 4 点曲げ強度の平均値とワイブル係数

	3.6 ks	14.4 ks	28.8 ks
1073 K	(3 MPa)*	(140 MPa)*	(121 MPa)*
1273 K	76 MPa <i>m</i> = 0.6	90 MPa <i>m</i> = 1.3	135 MPa <i>m</i> = 6.0
1473 K	56 MPa <i>m</i> = 1.7	broken before the test	broken before the test
Monolithic YSZ	152 MPa, <i>m</i> = 8.1		
Brazed YSZ	36 MPa, <i>m</i> = 1.8		

\*average of one or two data (Most of the test beams were broken before the four-point bend testing.)

図 4 に、1273 K、3.6~28.8 ks で接合した試料の 4 点曲げ強度をワイブルプロットで示

す。また、比較のために、Monolithic YSZ および銀ろうを用いて接合した Brazed YSZ の値も示す。接合時間が長いほどワイブル係数（直線の傾き）が大きくなり（4点曲げ強度のばらつきが小さくなり）、接合部の信頼性が高まったと言える。1273 K、28.8 ks で接合した試料では、平均4点曲げ強度、ワイブル係数ともに接合部のない YSZ 焼結体に匹敵する値を示した。また、1273 K、28.8 ks で接合した試料は、銀ろうを用いて接合した Brazed YSZ に比べ、平均4点曲げ強度、ワイブル係数共に高かった。また、1273 K、28.8 ks で接合した試料では、全ての試料片において、破断が接合界面ではなく YSZ 焼結体の部分で起こっており、接合部分の強度が十分に高かったと言える。

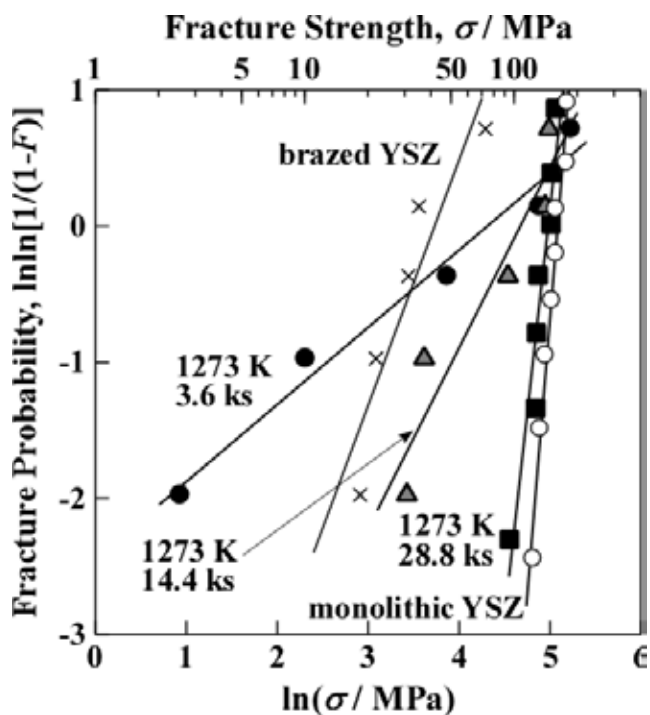


図4 接合した YSZ 試料の4点曲げ強度のワイブルプロット

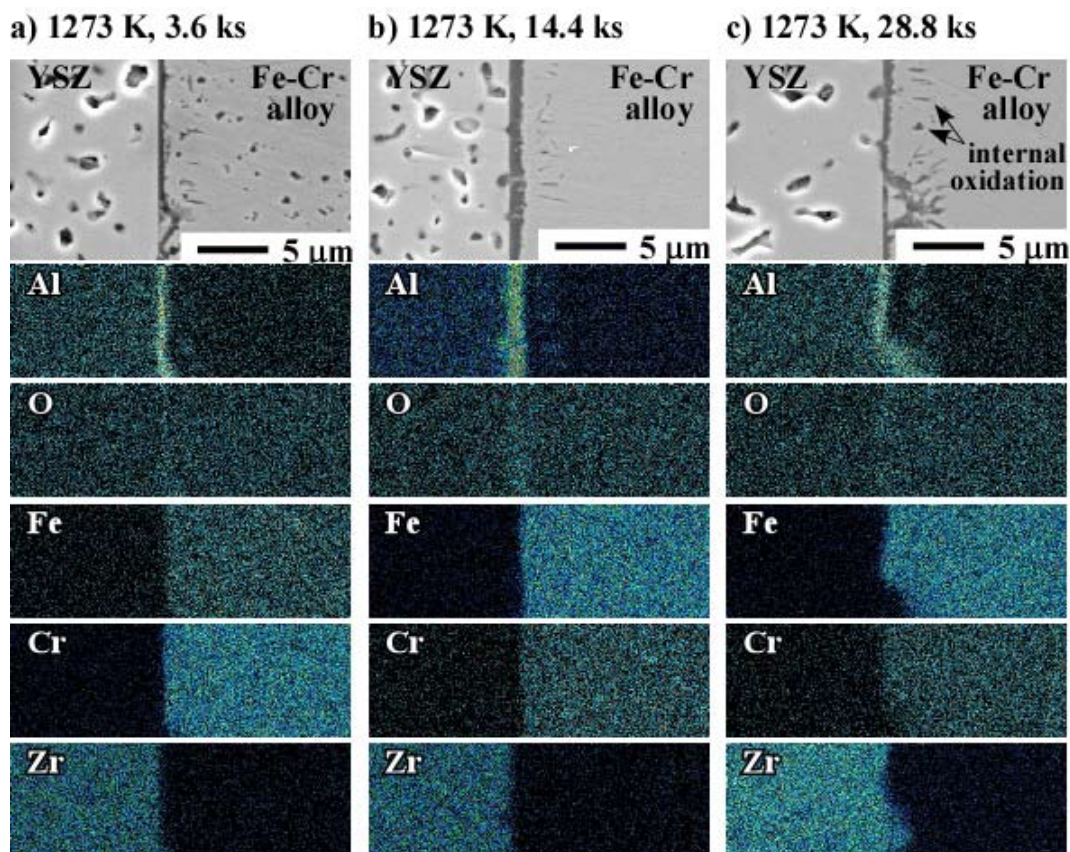


図5 1273 K で接合した YSZ 試料の接合界面の断面 SEM 像および特性 X 線像

図5に、1273 Kで接合した試料の接合界面におけるSEM像および特性X線像を示す。YSZ とステンレス鋼(Fe-Cr alloy)の間には、中間生成層（暗い部分）が観察され、その部分からはAlとOが検出された。中間生成層は、主に酸化アルミニウムから構成されていることがわかる。また、接合界面付近には空隙が観察されず、また、YSZ焼結体の気孔内に中間生成層が入り込んでいる様子も観察され、アンカー効果による強い接合が行われたことがわかる。さらに、1273 K、28.8 ksの試料では、ステンレス鋼の内部にもAlとOの多い粒状や針状の組織が観察され、ステンレス鋼の内部酸化が起こったことが確認された。

図6に、1273 K、3.6～28.8 ksで接合した試料の接合界面におけるTEM像を示す。YSZ とステンレス鋼(Fe-Cr alloy)の間に観察された多結晶層のAl:Oの組成比は2:3であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成したことを確認した。また、1273 K、3.6 ksで接合した試料（図6(a)）では $\text{Al}_2\text{O}_3$ とステンレス鋼の間にAl-rich層が、1273 K、14.4 ksで接合した試料（図6(b)）では $(\text{Al,Fe,Cr})_3\text{O}_4$ 層と思われるAl, Fe, Cr, Oを含む層が観察された。一方、1273 K、28.8 ksで接合した試料（図6(c)）では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とステンレス鋼の間には層が観察されなかった。Al-rich層やAl, Fe, Cr, Oを含む層の消失により4点曲げ強度が上昇したと考えられる。また、図6(c)にはYSZ焼結体の孔を多結晶 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が埋めている様子が観察され、アンカー効果による強い接合が得られたことがわかる。

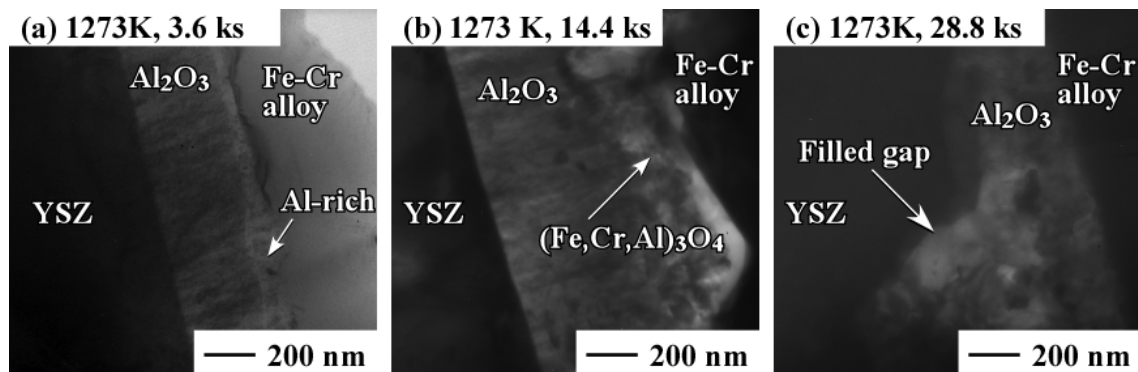


図6 1273 Kで接合したYSZ試料断面の透過電子顕微鏡像

図7に、1273 K、3.6 ksで接合した試料の4点曲げ試験による破断面を示す。それぞれ、合金中間層が付着した側をFe-Cr合金側、反対側をYSZ側と呼ぶ。Fe-Cr合金側には多くの結晶粒が観察され、EDS分析によりFe、Cr、Oが多く検出された。一方、YSZ側には、AlとOが検出され、表面に付着した相（2と記した明るい部分）にはFe、Cr、Al、Oが検出された。以上より、破断は主に、図6(a)における $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al-rich相界面で起こったことが分かった。この結果は、1273 Kにおける接合時間を長くすることにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とステンレス鋼の間に生成した相が消失し、それにより接合試料の4点曲げ強度が増加したという前述の考察を支持している。



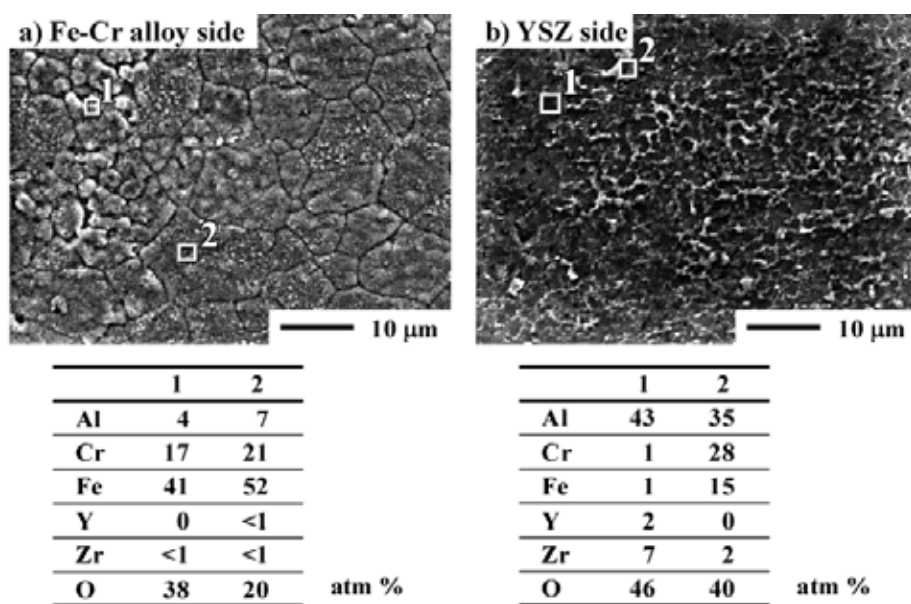


図7 4点曲げ試験による破断面のSEM像(1273 K、3.6 ks で接合した YSZ 試料)

#### 4. 結言

イットリア安定化ジルコニア(YSZ)焼結体ブロックを Al/ステンレス鋼(SUS430)/Al 中間層を用いて、1273 K、28.8 ks の条件で接合することにより、高い4点曲げ強度(135 Ma)を有する接合体が作製できた。この4点曲げ強度の値は、Ti/銀ろう/ステンレス鋼/銀ろう/Ti 中間層を用いて接合した YSZ 焼結体試料の4点曲げ強度(36 MPa)の約4倍である。また、本研究の接合方法(液相酸化接合法)では、YSZ 焼結体とステンレス鋼の間に多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を生成させることができ、これが電氣的絶縁層および耐酸化保護層としての役割を果たすため、固体酸化物燃料電池の固体電解質(YSZ)/インターコネク ト(SUS430)間の電気絶縁性および高温耐酸化性ガスシール技術として極めて有望である。

なお、本研究は J F E 2 1 世紀財団の研究助成を受けて行われました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) M. J. Pascual, V. V. Kharton, E. Tsipis, A. A. Taremchenko, C. Lara, A. Durán, J. R. Frade: J. Europ. Ceram. Soc., 26 (2006) 3315-3324.
- 2) T. Akashi, T. Nukui, H. Kiyono: Abstract of the IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, Dec. 9-13, 2008, AO-1.
- 3) 成田敏夫, 三枝利紀, 石川達雄: 日本金属学会誌 54 (1990) 328-335.
- 4) Y. Iino: J. Mater. Sci. Lett. 10 (1990) 104-106.
- 5) M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia, A. M. Glaeser: J. Mater. Sci. 28 (1993) 1673-1684.
- 6) J. D. Sugar, J. T. McKeown, T. Akashi, S. M. Hong, K. Nakashima, A. M. Glaeser: J. Europ. Ceram. Soc. 26 (2006) 363-372.