

# 個体間の物質拡散測定用圧着装置の作成と物質拡散測定

工学部技術部第二技術系 市川 貴之

## (1) 緒言

燃料電池を一言で表せば、石炭あるいは石油などのような燃料がもっている化学エネルギー、すなわち、燃焼エネルギーを連続的に、直接、電気エネルギーに変換する装置である。

燃料電池は、1000℃という高温作動のため、電池構成材料の選択の幅は著しく狭められており、特に異種材料間での化学反応、相互拡散により絶縁物層、不純物層の生成。また、電極の焼結による三相界面の減少など特性の劣化など、問題も多く取り残されている。

そこで本研究では、各々構成材料間の、特にインターコネクター（セパレータ）と両電極つまり、酸化、還元両雰囲気での焼結体界面における物質拡散と反応性を明らかにする実験装置を作成し、物質拡散の測定を行った。

以下に本実験を行う際のテクニカル面について報告をする。

## (2) 実験装置を制作する上で考慮した点

- 1、1500℃近くまで温度上昇可能な電気炉中で、個体間の物質拡散実験をする。
- 2、ペレット状の試料間に空間ができない様にする。その為にペレットの表面を鏡面にし、且つ試料を圧着する。
- 3、酸化、還元両雰囲気、焼結体界面における物質拡散と反応性を測定できるようにガスパージ方式にする。
- 4、同一温度条件で、出来るだけ多くのサンプルが処理出来るよう、10個近くの試料を同時に処理する。
- 5、高温処理した試料はフェノール樹脂で包埋し、断面を研磨した。
- 6、物質拡散は、試料表面にカーボンコーティングした後、EDXで測定した。

## (3) 圧着装置の概略図

写真-1、写真-2に圧着装置が入っている電気炉の写真を示す。この写真は装置を前、後斜め上から見たものであり、圧着装置はシリコニット発熱体を使用した電気炉の中にセッティングされている。

図-1は圧着装置の概略図であり右側のスプリングで圧力を加え、その調整は六角ボルトのネジを回すことによって行うことができる、このスプリングでは20Kgまで加圧できるよう設計されている。試料は装置の中心にセッティングされるよ

うに設計され、酸化・還元雰囲気で行われる実験が出来るよう、真ん中のセラミックスの  
 パイプからガスを導入出来るようになっている。なお、ガスが漏れないようにパ  
 イプ等の連結部はパッキンを使用し、パッキンが使用できないところはゴム粘土  
 で気密化を行った。

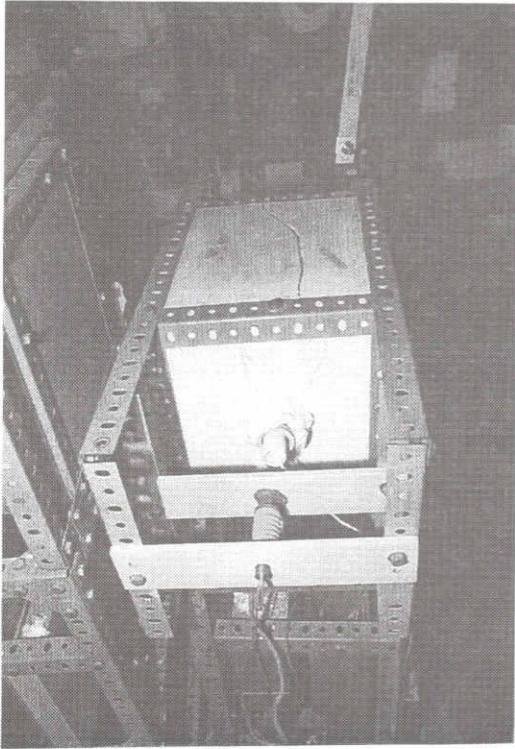


写真 - 1

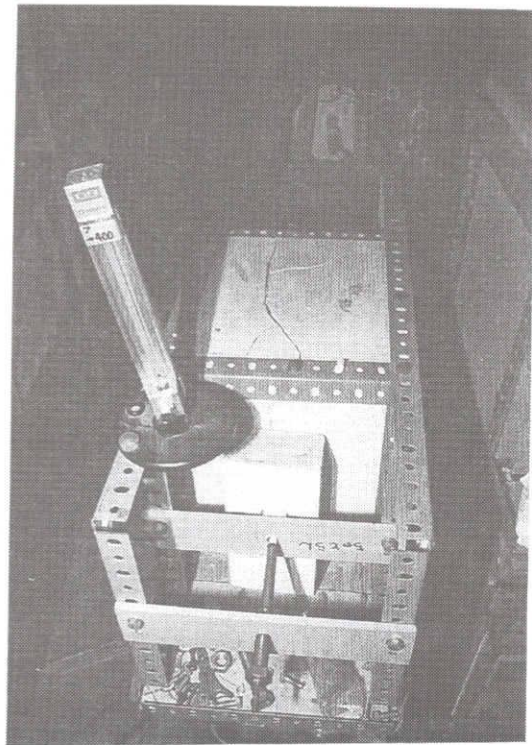


写真 - 2

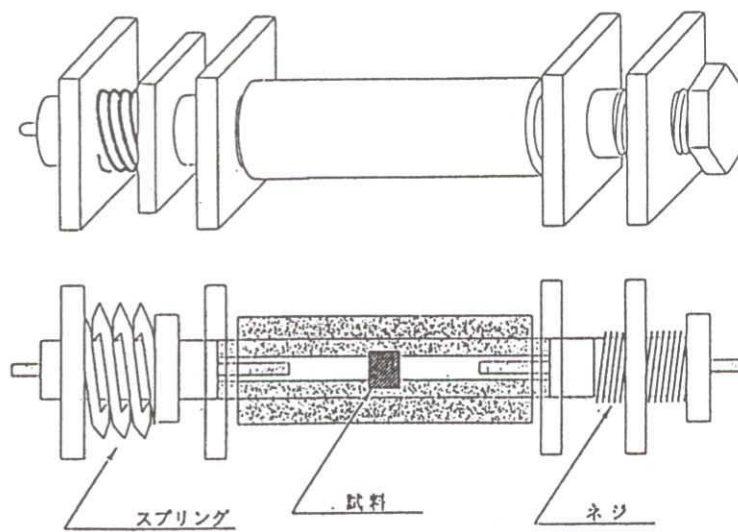


図 - 1

#### (4) 試料

拡散測定を行った試料は以下の条件で焼成した。

A: $Gd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	1400°C (4+24)	両面研磨
B: 8Y	1450°C (4+6)	両面研磨
C: $LaMg_{0.2}Cr_{0.8}O_3$	1900°C	両面研磨
D: $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$	1900°C	両面研磨
E: $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$	1900°C	両面研磨

焼成された試料はペレット状であり、拡散実験を行うとき試料間に隙間が出来ない様両面を研磨した。写真-3のように試料を研磨盤に貼り付け研磨を行った。なお、面精度はJIS1級のオプチカルフラット（ニュートン板）で測定し、以下のように電気炉に並べて焼いた。

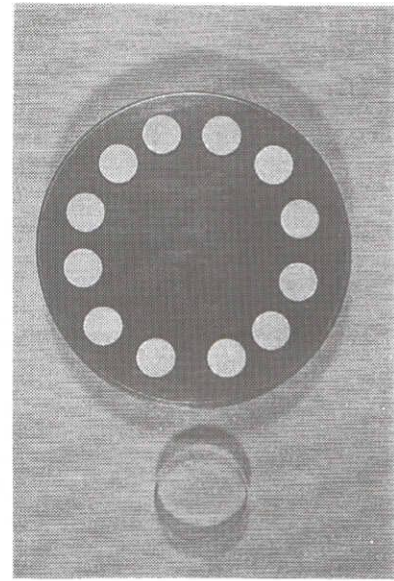
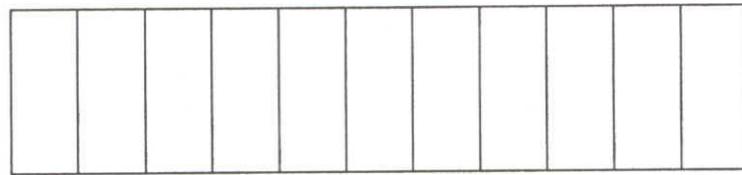


写真-3

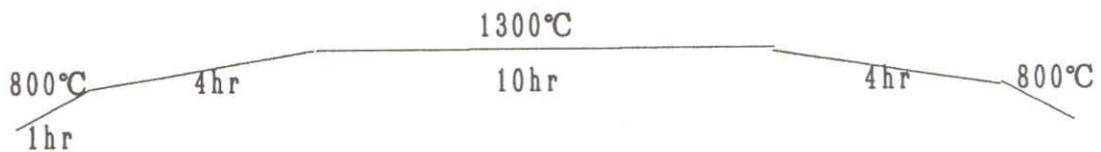
Zr Mn Cr Zr Mn Cr Zr Mn Cr Zr Zr



くず Sr Mg Sr Ca Sr Sr

\* 両端のZrは試料の押さえである。

試料は次のようなプログラムで焼成した



#### (5) 試料の研磨

各試料間の元素の拡散状態を知るためには、試料間の界面の表面分析を行う必要がある。その為には界面がダレがない状態で研磨されていなければならない。次に研磨の方法について述べる。

①写真-4は試料包埋装置である。包埋材料としてはアクリルとベークライトがあるがセラミックのような堅い材料に対してはベークライトの方がよい。本装置は加圧して包埋する、またベークライトの場合は150°Cで加熱するので試料と樹脂

間の隙間が少ない。写真-5は包埋した試料を研磨機にセッティングものである。研磨の方法は、1、(写真-6)まず溝付きの鋳鉄板を使いアルミナ研磨剤で粗研磨をする。2、(写真-7)そのあと溝付きの錫盤にダイヤモンドペーストを使って精密研磨しする。3、(写真-8)最後の仕上げはバフ盤に超微粉のアルミナを使って行う。

研磨をするときの注意としては、研磨剤は粒径を1/2づつ落として使うが、研磨剤を交換する時、前の研磨剤を完全に取り除くことが重要である。少しでも残っていたら試料がキズだらけになる。その為には写真-9の様に超音波洗浄機で3回程度丁寧に洗浄することが必要である。



写真-4

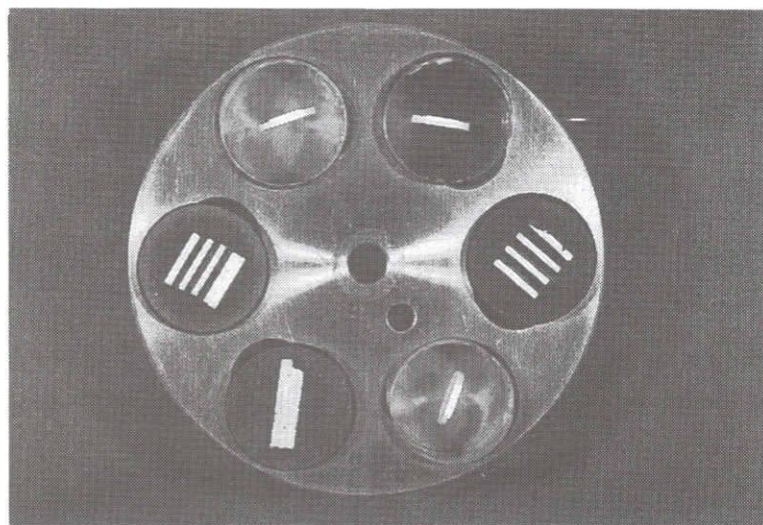
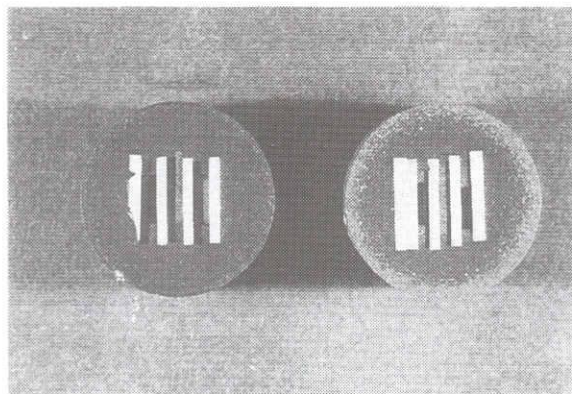


写真-5



写真 - 6

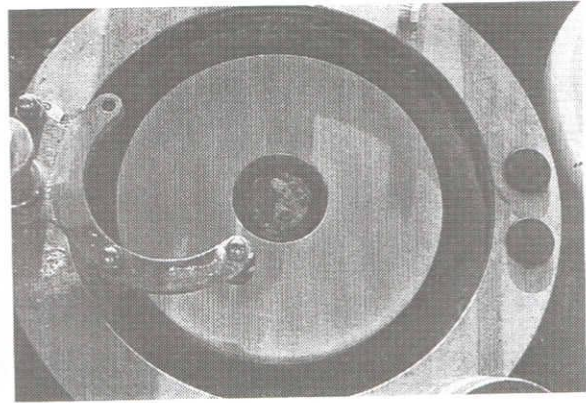


写真 - 8

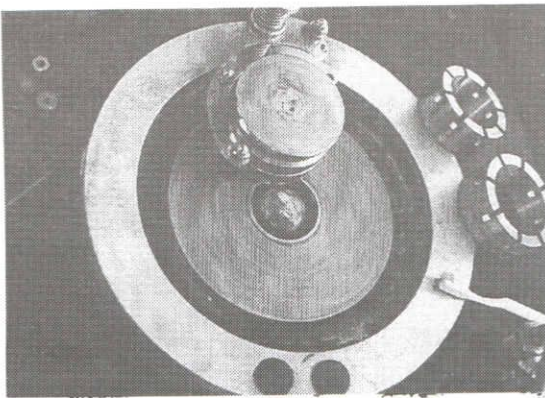


写真 - 7

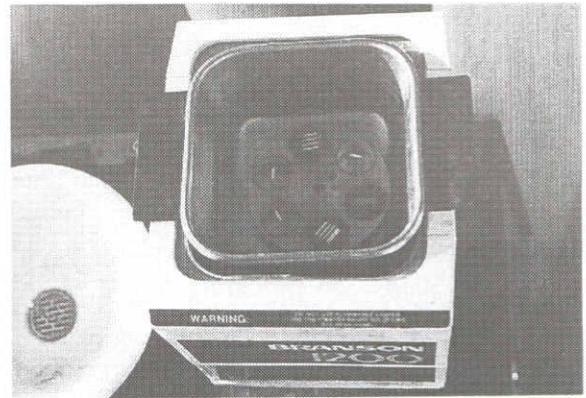


写真 - 9

#### (6) 電顕用 (SEM) の試料の作成

十分に研磨されたなら、試料をダイヤモンドカッター又はダイヤモンドソーで適当な大きさに切断し、電顕用の試料台にセッティングする。

写真-10がダイヤモンドソー、写真-11は切断した試料、この時点で研磨に問題があったら写真-12の様にガラス盤上にコピー紙をのせてダイヤモンド研磨剤で研磨することもできる。この時、専用のラッピングオイルを使用し、パフ研磨と同じく余り長時間研磨しないことがダレ防止の秘訣である。

写真-13は電顕用の試料台に試料をセッティングした状態であり、帯電防止のため測定しない部分はできるだけ銀ペーストを塗る。さらに、表面にカーボンコーティングを行い日立S-4000型走査電顕のEDXで測定した。

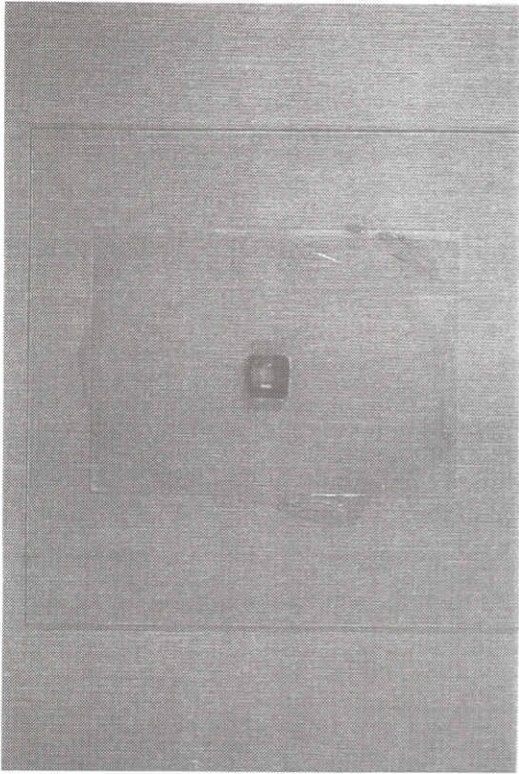


写真 - 1 2

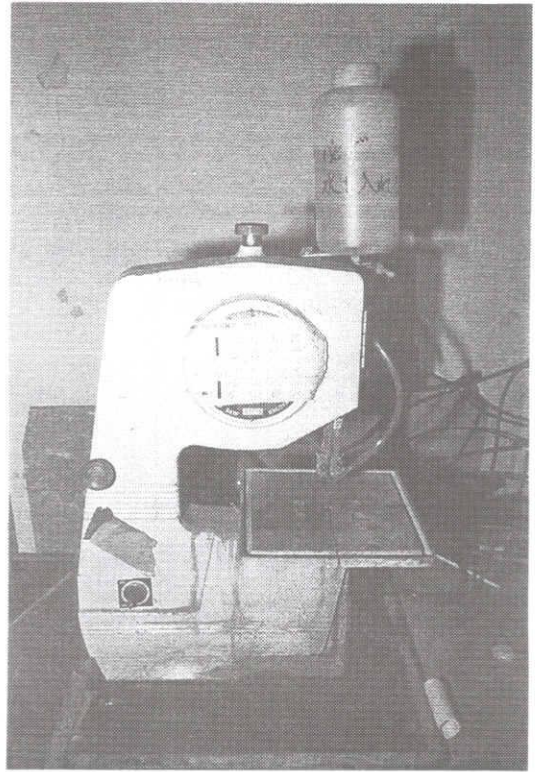


写真 - 1 0

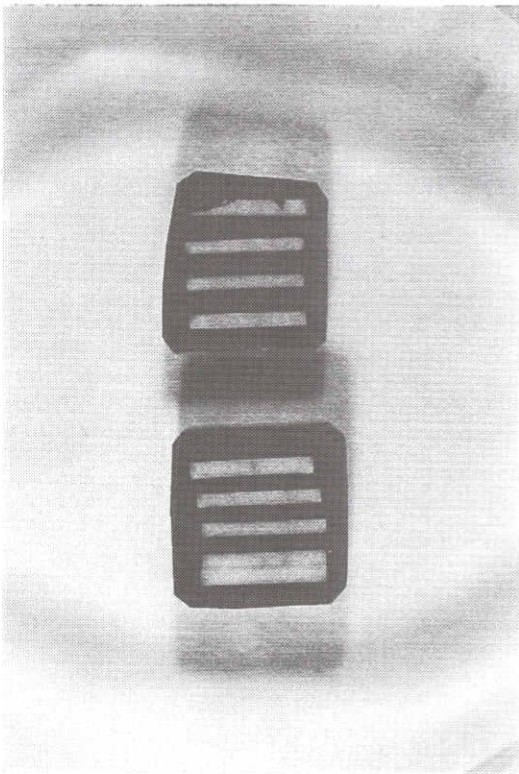


写真 - 1 1

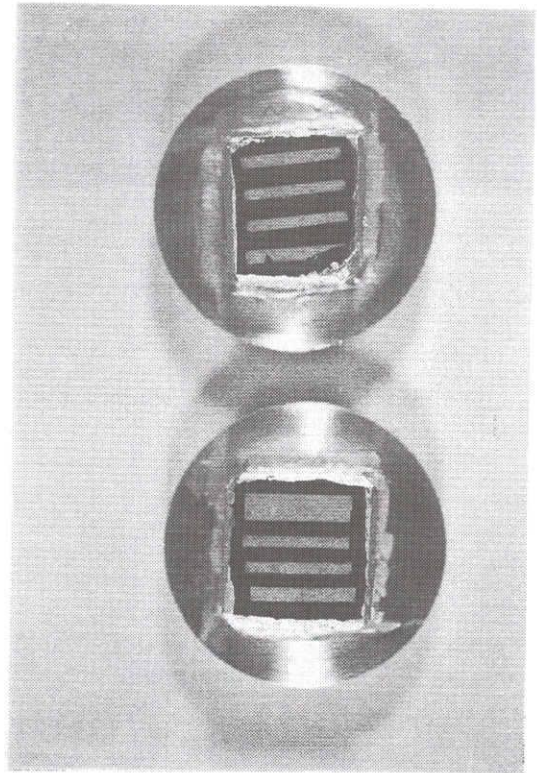


写真 - 1 3

(7) 測定例

写真-14は拡散がある程度行われた試料である。

写真-15は拡散がされていない試料である。隙間があるので反応したかどうかわからない。

図-2は比較的拡散が行われた試料のEDXでの分析結果である。Caが8Yの方に拡散していることがよくわかる。

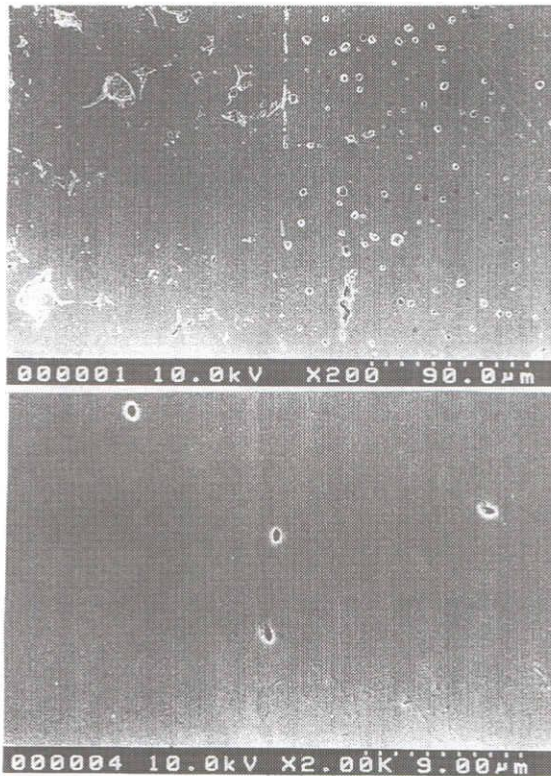


写真-14

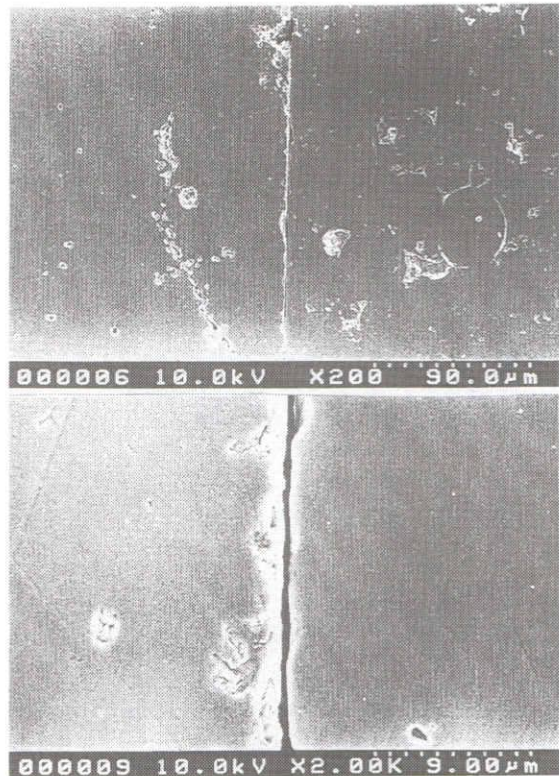
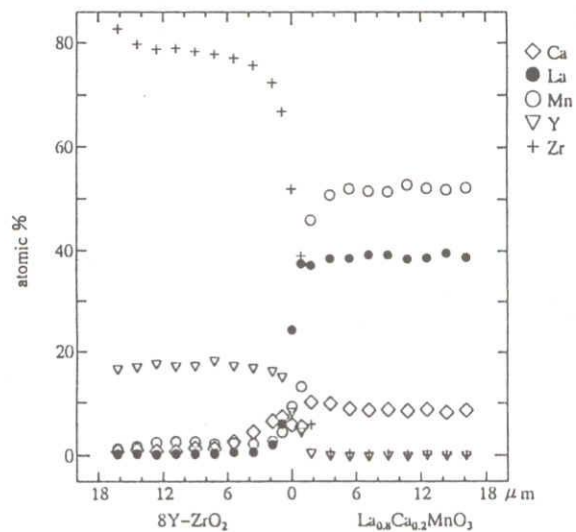


写真-15



$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ と $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$ の界面における原子拡散  
(at  $1300^\circ\text{C}$  for 100hr)

図-2

### (8) 問題点と今後の課題

- ① 圧着装置の保護管にSSA-S（耐火度2000℃、曲げ強度3000Kgf/cm<sup>2</sup>）を使用しても曲がる。
- ② 拡散の少ない物質は、隙間ができやすい→鏡面度or圧着力の関係か？
- ③ 実験装置の改善（圧力、曲げ）
- ④ 反応している界面をスライスしてTEMで原子像を観察する。