

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14156

研究課題名(和文) 機械的応力負荷による固体内のイオン拡散制御と表面析出抑制

研究課題名(英文) Surface segregation in ionic solid subjected to mechanical stress

研究代表者

荒木 稚子 (ARAKI, Wakako)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40359691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体イオニクスデバイスでは、添加イオンが表面へ拡散し、表面析出物を生成するために、表面反応を阻害し、デバイス性能を低下させることが大きな問題となっている。本研究では、La-Sr-Co-Fe-O(LSCF)について、機械的な応力負荷下における添加イオンの析出挙動を明らかにすることを目的とした。観察・分析結果に基づき、析出抑制を考える上では、粒界すべりを伴わない粒内拡散によるクリープ変形が生じる程度の機械的応力負荷(特に圧縮応力負荷)が有効である可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Surface segregation in ionic solids is one of the main causes of degradation of ionic devices such as solid oxide fuel cell. The present study investigated the surface segregation phenomenon in La-Sr-Co-Fe-O (LSCF) subjected to mechanical stress. The results suggested that mechanical stress, especially compressive stress, which can aid high temperature creep deformation without grain boundary sliding, could suppress surface segregation in LSCF.

研究分野：材料力学

キーワード：表面析出 応力 クリープ 燃料電池 イオン拡散

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギー技術として、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) や酸素燃焼技術が注目されている。La-Sr-Co-Fe-O 酸化物 (LSCF) は、これらの固体イオニクスデバイスに用いられる。デバイス性能には、LSCF の表面反応 (酸素還元) が重要な役割を担うことが知られている。

しかしながら LSCF は、高温・長時間における使用により、添加元素である Sr が表面へ拡散し、表面析出物・層を生成するために、表面反応を阻害し、デバイス性能の低下を招くことが大きな問題となっている。これは、イオン半径の大きな Sr の周囲に働くミクロな圧縮応力場に起因することが知られている。

一方 LSCF は、高温・応力負荷下において、クリープを生ずる。クリープ変形は、Sr などの添加元素の粒内拡散が一因であることが報告されている。

最近の研究により、高温・応力下における Sr の拡散挙動は、表面への拡散とクリープ変形のための拡散との間で拮抗することが示唆されている。これは、機械的応力負荷による Sr 拡散制御の可能性を示している。

2. 研究の目的

固体イオニクスデバイスでは、添加イオンが表面へ拡散し、表面析出物を生成するために、表面反応を阻害し、デバイス性能を低下させることが大きな問題となっている。本研究では、機械的な応力負荷下における添加イオンの析出挙動を明らかにすることを目的とする。これにより、機械的に応力を負荷することにより、添加イオンの拡散挙動を制御し、表面析出を抑制することを狙う。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

本研究では $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ を研究対象とした。円板上試料を作製し、短冊状に試験片を切り出した。研磨紙、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて、短冊状試験片表面の鏡面研磨を行った。

(2) 応力下でのアニール

管状炉内で四点曲げを用いて応力負荷を行うことで、応力下での析出挙動評価を行った。試験温度は 1173 K、最大負荷曲げ応力は 28 MPa、試験時間は 0 ~ 16 h とした。試験片中央上部の圧縮負荷面、試験片中央下部の引張応力負荷面、さらに両端の応力自由面における析出物の観察を行った。

(3) 析出物分析

走査型電子顕微鏡 (二次電子・反射電子) (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、およびオージェ電子分光解析を (AES) 用いて、応力下でアニールした試験片の鏡面研磨面の析出物の観察・分析を行った。

4. 研究成果

(1) 析出物の観察結果

試験片両端の応力無負荷面においては、アニール時間が長くなるほど、析出物が大きくなることが確認された。(析出物の数は、析出物同士が合体するために、必ずしも常に増加傾向にはない。) 析出物は主に粒界において観察された。引張面においても同様に、アニール時間が長くなるほど、析出物が増大する傾向が見られたが、無負荷面と比較して、引張面の方が析出物の数は少なく小さかった。圧縮面においては、さらに析出物が少なくなった一方、粒内にも微小な析出物が観察された。析出挙動における応力負荷方向の影響は見られなかった。(図 1)

以上より、機械的応力負荷、特に圧縮応力負荷により、析出が抑制されることが示された。[*1]

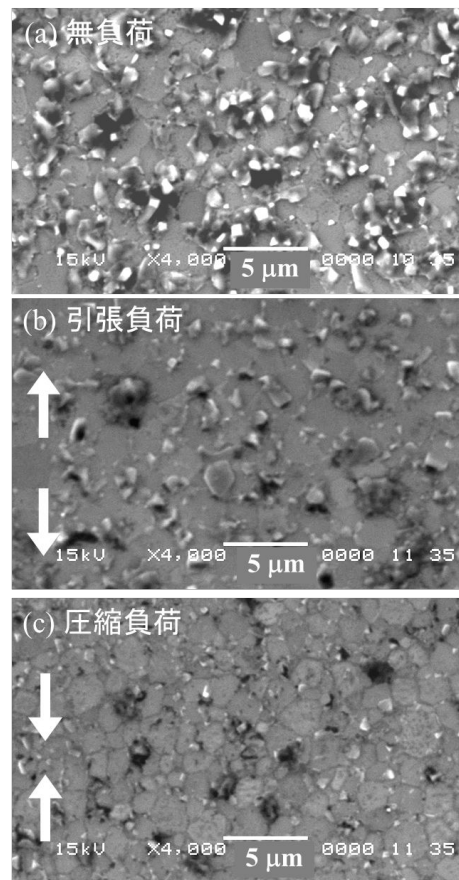


図 1 析出物の観察

(2) 析出物の分析結果

反射電子による観察の結果、無負荷面の析出初期過程の析出物および圧縮面の粒内微小析出物は重い元素である一方、大きな析出物は比較的軽い元素を含むことが示唆された。

EDX による表面分析より、表面全体の化学組成はアニール前後で変化しないことがわかった。また、空孔の周囲などに、Sr と S がともに存在することが確認された。

AES による表面分析より、アニール後には表面の Sr 量が増加することがわかった。またアニール後には微量の S が存在することが確認された。

上記の分析結果は、析出初期には S を含む相(SrO など)が析出した後、成長過程で S との反応物(SrSO₄ など)を生成することを示唆していると考えられる。[*1]

(3) 応力下での析出モデル

上記の観察・分析結果に基づき、下記の機械的応力を受ける多結晶体 LSCF における S 相の析出モデルを提案した。(図2)

応力無負荷下では、S を含む析出物は粒界を通じて主に粒界に析出する。引張応力下でも同様に、S を含む相が粒界に析出するが、クリープ変形のための S の拡散が同時に生じるため、表面析出が減少するものと考えられる。一方、圧縮応力下では、クリープ変形のための拡散に加え、応力により表面の粒界が閉じられるため、粒界への析出が減少すると同時に、粒内に微小析出物が現れるものと考えられる。[*1]

本研究でのクリープ変形は、主に粒内拡散によるものであったが、粒界すべりを伴う大きなクリープ変形が生じる場合には、新表面に多数の析出物が観察された。[*2]そのため、析出抑制を考える上では、粒界すべりを伴わない粒内拡散によるクリープ変形が生じる程度の機械的応力負荷が有効であると考えられる。

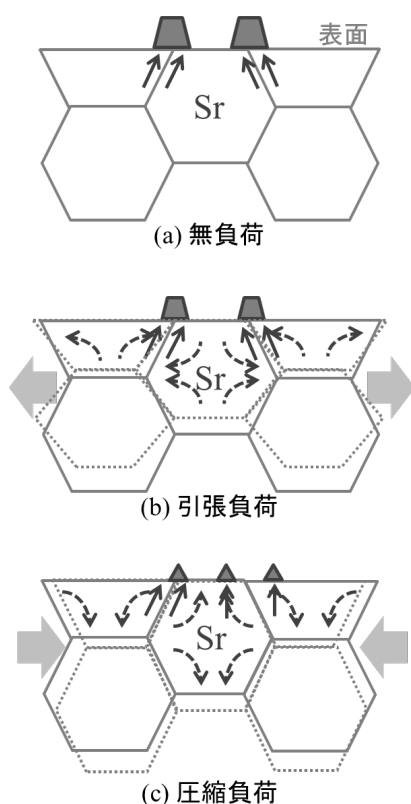


図2 析出モデルの提案

*1 Wakako Araki, Masashi Miyashita, and Yoshio Arai. Strontium Surface Segregation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Subjected to Mechanical Stress, Solid State Ionics 290, 18-23 (2016).

*2 Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} subjected to mechanical stress, 111, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow (July 2015). / Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} subjected to mechanical stress, 111, ECS Transactions Vol 68, No 1, pp 681-686 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文(全て査読あり)](計8件)

(1) Md. Nurul Islam, Wakako Araki, and Yoshio Arai. Mechanical Behaviour of Ferroelastic LaAlO₃, Journal of the European Ceramic Society 37, 1665-1671 (2017).

(2) Wakako Araki, Kazutaka Takeda, and Yoshio Arai. Mechanical Behaviour of Ferroelastic Lanthanum Metal Oxides LaMO₃ (M = Co, Al, Ga, Fe), Journal of the European Ceramic Society 36, 4089-4094 (2016).

(3) Wakako Araki, Kazuto Shionoya, and Yoshio Arai. Ferroelastic Mechanical Behaviour of Porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}, Ceramics International 42, 14614-14617 (2016).

(4) Wakako Araki, Masashi Miyashita, and Yoshio Arai. Strontium Surface Segregation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Subjected to Mechanical Stress, Solid State Ionics 290, 18-23 (2016).

(5) Ying Zou, Wakako Araki, Maria Balaguer, Jürgen Malzbender. Elastic Properties of Freeze-Cast La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}, Journal of the European Ceramic Society 36, 1651-1657 (2016).

(6) Wakako Araki, Takehiro Abe, and Yoshio Arai. Anomalous Variation of the Mechanical Behaviour of Ferroelastic La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} over the Ferro-to-Paramagnetic Transition, Scripta Materialia 99, 9-12 (2015).

(7) AKM Asif Iqba, Songchun Chen, Yoshio Arai, Wakako Araki. Study on stress

evolution in SiC particles during crack propagation in cast hybrid metal matrix composites using Raman spectroscopy, Engineering Failure Analysis 52, 109-115 (2015)

- (8) Islam Md Nurul, Yoshio Arai, and Wakako Araki. Use of Ultrasonic Back-Reflection Intensity for Predicting the Onset of Crack Growth due to Low-cycle Fatigue in Stainless Steel under Block Loading, Ultrasonics 56, 354-360 (2015).

[学会発表](計 18 件)

- (1) Wakako Araki, Kazutaka Takeda, Yoshio Arai. Ferroelasticity of LaMO₃ (M=Co, Fe, Al, Ga), 1488, 229th ECS Meeting (May 2016, San Diego).
- (2) Miaolong Qiu, Wakako Araki, Yoshio Arai. Stress/Strain Effect on Non-Stoichiometry of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, 1491, 229th ECS Meeting (May 2016, San Diego).
- (3) Ying Zou, Wakako Araki, Maria Balaguer, Jürgen Malzbender. Elastic Properties of Freeze-Cast La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, 1477, 229th ECS Meeting (May 2016, San Diego).
- (4) Wakako Araki, Takehiro Abe, and Yoshio Arai. Anomalous Mechanical Behaviour of Lanthanum Strontium Cobalt Iron Oxides, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015, OS-15-1 (Oct 2015, Toyohashi).
- (5) Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} subjected to mechanical stress, 111, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV (July 2015, Glasgow). / Wakako Araki, Wataru Tanii, Yoshio Arai. Strontium segregation phenomena in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} subjected to mechanical stress, 111, ECS Transactions Vol 68, No 1, pp 681-686 (2015, Glasgow).
- (6) 久保 充慶, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 超音波の干渉を用いた分岐した内面きずの寸法および形状の非破壊測定, 8-1, 第 24 回 超音波による非破壊評価シンポジウム (2017 年 1 月 27 日, 日本非破壊検査協会 亀戸センター, 東京都江東区)
- (7) 荒居 善雄, 松下 陽, 荒木 稚子. 超音波干渉を用いた二次元内面分岐きずの非破壊測定, J0420105, 日本機械学会 2016 年度年次大会 (2016 年 9 月 13 日, 九州大学, 福岡県福岡市)
- (8) 原田 俊佑, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 飯島 孝文, 黒澤 彬元, 大淵 智之, 佐々木 教行. Type-3 FW 複合圧力容器の CFRP における微視構造と破裂圧力予測, OS12-07, 日本機械学会 M&M 2016 材料力学カンファレンス (2016 年 10 月 8 日, 神戸大学, 兵庫県神戸市)
- (9) キュウ ビョウリュウ, 荒木 稚子, 荒居 善雄. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} の酸素イオン欠損量におよぼす応力の影響, GS-31, 日本機械学会 M&M 2016 材料力学カンファレンス (2016 年 10 月 9 日, 神戸大学, 兵庫県神戸市)
- (10) 萩原 優, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 緩衝構造の角部破壊を想定した段ボール梱包貨物の落下衝撃シミュレーションの開発, PS-05, 日本機械学会 M&M 2016 材料力学カンファレンス (2016 年 10 月 10 日, 神戸大学, 兵庫県神戸市)
- (11) 本田 健祐, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 飯島 孝文, 黒澤 彬元, 大淵 智之, 佐々木 教行. 熱劣化した CFRP 層を有する Type-3 FW 複合圧力容器の破裂圧力予測, PS-15, 日本機械学会 M&M 2016 材料力学カンファレンス (2016 年 10 月 10 日, 神戸大学, 兵庫県神戸市)
- (12) 松下 陽, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 超音波の干渉を用いた非対称に分岐した内部きずの非破壊検出, PS-04, 日本機械学会 M&M 2016 材料力学カンファレンス (2016 年 10 月 10 日, 神戸大学, 兵庫県神戸市)
- (13) 武田 和崇, 荒木 稚子, 荒居 善雄. ランタン系ペロブスカイト型酸化物の強弾性, GS0701-164, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 23 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)
- (14) キュウ ビョウリュウ, 荒木 稚子, 荒居 善雄. 酸素分離膜の酸素不定比性におよぼす応力の影響, PS0008-220, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 21 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)
- (15) 大塚 直紀, 荒木 稚子, 荒居 善雄. 酸素分離膜におけるイオン伝導におよぼす応力の影響, PS0013-240, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 21 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)
- (16) 笠井 雄太, 荒居 善雄, 荒木 稚子. 単結晶シリコン太陽電池モジュールの発電効率および欠陥評価, PS0023-333, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 21 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)

- (17) 原田 俊佑, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 風間 均. 投擲型消火用具の衝突シミュレーションを用いた最適切欠き形状の設計, PS0024-338, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 21 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)
- (18) 倉田 大樹, 荒居 善雄, 荒木 稚子, 飯島 孝文, 黒澤 彬元, 大淵 智之, 佐々木 教行. 3 層構造 CFRP 複合圧力容器の破壊開始位置の評価, PS0026-392, 日本機械学会 M&M 2015 材料力学カンファレンス (2015 年 11 月 21 日, 慶応大学, 神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 稚子 (ARAKI, Wakako)
埼玉大学 大学院理工学研究科 准教授
研究者番号: 40359691