

# ガラスシールの強度解析と評価手法の提案：平板型SOFCの耐久性向上へ向けて

脇田，雄斗

<https://hdl.handle.net/2324/7157350>

---

出版情報：Kyushu University, 2023, 博士（工学），課程博士  
バージョン：  
権利関係：



令和 5 年度 博士学位論文

ガラスシールの強度解析と評価手法の提案  
～平板型 SOFC の耐久性向上へ向けて～

令和 5 年 6 月

主査 伊藤 衡平 教授  
副査 濱田 繁 教授  
津守 不二夫 教授  
白鳥 祐介 教授

平成 28 年度入学 九州大学 大学院 工学府  
水素エネルギーシステム専攻 燃料電池システム研究室

脇田 雄斗

## ガラスシールの強度解析と評価手法の提案 ～平板型 SOFC の耐久性向上へ向けて～

### 要旨

固体酸化物型燃料電池（SOFC）は高い発電効率を有するが、劣化や高コストが課題となっている。特に、ガラスシールの不具合によるガスリークがセルの劣化を引き起こす問題が大きい。シール不具合に起因するガスリークは発電効率の低下も招く。従って、シール技術開発は SOFC 分野の中で優先度が高い。堅牢なシールを求めてガラスシールのぬれ性、形状、機械強度に関する研究が個別に進められてきた。しかし、このような個別研究ではぬれ性、形状、機械強度の関係が不明である。シール形状はシールの機械強度を左右する重要な設計パラメータであり、ぬれ性とシール形状の関係が明らかになれば、ガラスのぬれ性からシール形状、シール形状からシール強度とシステムティックに予測できる。そこで本研究では、ガラスシールの 3 要素（ぬれ性、形状、機械強度）を一貫して評価、解析することで、これら 3 要素の関係を定量化し、その上でガラスのぬれ性、形状からスタッキング時のシール破壊を予測する手法を提案することに挑戦した。

1 章では SOFC のシール構造や技術を整理し、ガラスシールの課題を挙げるとともに、ガラスシールの 3 要素（ぬれ性、形状、機械強度）からシール破壊を予想する手法の重要性を説いた。

2 章では、ガラスのぬれ性からガラスシール形状の予測を行った。ガラスのぬれ物性を測定するパンケーキ試験と、実際のガラスシール形状を可視化測定するサンドイッチ試験を組み合わせた。パンケーキ試験より得られたぬれ物性である表面張力と接触角を組み込んだ理論モデルによる数値解析結果は、パンケーキ試験で得られるガラスシール形状を再現できた。特に、ガラスシール形成時の最高温度が高く、ガラスの流動性の影響が小さい場合には理論モデルによるシール形状の予測精度が上がる。

3 章では、ガラスとインターコネクタの物性を実測した上でガラスシールの応力解析を行い、ガラスシールの内部亀裂の破壊パターンが以下に示す 2 つに分けられることを示した。①ぬれ性が高い場合（接触角が  $90^\circ$  未満の場合）やぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$  の場合）は、ガラスシールの側面中央に最大引張応力が生じ、ここを起点に、ガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展する、②ぬれ性が低い場合（接触角が  $90^\circ$  より大きい場合）には、ガラスシールとインターコネクタの界面端部近傍に最大引張応力が生じ、ここを起点に、界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展する。

4 章では、5 章のシール表面への初期亀裂を組み込んだ応力解析と評価（応力拡大係数と破壊靱性値との比較による機械強度評価）の際に必要な初期亀裂の位置、方向、長さを導出した。初期亀裂の位置は応力集中部に、方向は周方向引張応力が最大となる向きに仮定

した。アコースティックエミッションを組み込んだ可視化破壊試験から得られるシール破壊時のガラスシールの形状、温度（すなわち熱応力条件）、別途計測したガラスとインターコネクタの力学物性、及び亀裂長さを仮置きした初期亀裂を組み込んだ応力解析を行った。この際に、応力解析結果より得られる応力拡大係数が事前に測定した破壊靱性値と一致するように初期亀裂長さを再設定しながら応力解析を繰り返し、初期亀裂長さを求めた。得られた初期亀裂長さは  $4\text{ }\mu\text{m}$  となった。

加えて、4章の可視化破壊試験結果は3章で示した破壊パターンの証明にもなった。ガラスのぬれ性が高い場合には、ガラスシールの側面中央を起点にガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展してガラスシールが破壊した。また、ぬれ性が低い場合には、ガラスシールとインターコネクタ界面の端部を起点に界面に対して一定の角度方向にガラス内部へ亀裂が進展してガラスシールが破壊した。これらの結果は3章で示した2つのガラスシールの破壊パターンと合致する。

5章では、4章で決定した初期亀裂（位置・方向・長さ）を組み込みこんだセルスタック（単セルが積層されたもの）を対象に、応力解析を実施した。ぬれ性、シール厚さ、シール幅をパラメータにした複数の幾何条件下で応力拡大係数を求め、ガラスシール強度を定量的に評価して、以下に示すガラスシール設計指針を導いた。①スタック積層方向のなかで中央に位置するセルのガラスシールの応力拡大係数が最も小さい。逆に、スタック積層方向のなかで最端部に位置するセルのシールにおける応力拡大係数が最も大きい、単セルスタックのそれよりは小さい。②従って、単セル状態でガラスシール破壊が起きなければ、スタッキング時のガラスシール強度をある程度担保できる。③ガラスのぬれ性が低い（接触角が  $90^\circ$  より大きい）場合にガラスシールの応力拡大係数が最大で、次いでぬれ性が高い（接触角が  $90^\circ$  未満）場合となり、ぬれ性が中間（接触角が  $90^\circ$ ）の場合に最小となる。実設計ではガラスのぬれ性を中間に制御することは難しく、ガラスのぬれ性が高い状態でかつ中間に近付けることが指針となる。④ガラスシールの幅が小さいほど、また厚さが薄いほど応力拡大係数は小さくなり、シール破壊の抑制につながる。実用的にはガスシール性と電気絶縁性を担保できる範囲でシール幅を小さく、厚さを薄くすることが指針となる。⑤従来ガラスシールとインターコネクタの熱膨張率差の許容上限は  $1\text{ ppm/K}$  とされているが、以上の指針を踏まえたぬれ性、シール幅、シール厚さの最適化により熱膨張率差の許容上限の拡大も可能で、材料の選択性が広がる。

6章では全体を総括し、その上で具体的な SOFC シール設計指針を提示し、最後に今後の展望を示した。

## 目次

|       |                                         |    |
|-------|-----------------------------------------|----|
| 1     | 緒言 .....                                | 6  |
| 1.1   | SOFC の利点と残された課題 .....                   | 6  |
| 1.2   | SOFC のシール技術 .....                       | 6  |
| 1.2.1 | 平板型 SOFC のシール構造 .....                   | 6  |
| 1.2.2 | シールの種類 .....                            | 7  |
| 1.3   | ガラスシールの利点と課題 .....                      | 7  |
| 1.4   | ガラスシールのぬれ性と機械強度に関したこれまでの研究 .....        | 8  |
| 1.5   | 本研究の目的と構成 .....                         | 9  |
|       | 図表 .....                                | 11 |
| 2     | ガラスのぬれ性とシール形状の関係 .....                  | 14 |
| 2.1   | 可視化試験手法 .....                           | 14 |
| 2.1.1 | パンケーキ試験 .....                           | 14 |
| 2.1.2 | サンドイッチ試験 .....                          | 15 |
| 2.1.3 | 可視化に伴う放熱と温度補正 .....                     | 15 |
| 2.2   | ガラスのぬれ性からのシール形状の導出 .....                | 15 |
| 2.2.1 | パンケーキ可視化試験と理論解析との比較によるガラスの表面張力の導出 ..... | 15 |
| 2.2.2 | サンドイッチ試験におけるシール形状の導出 .....              | 17 |
| 2.3   | 可視化試験結果と考察 .....                        | 18 |
| 2.4   | 計算によるシール形状導出結果と可視化試験結果との比較と考察 .....     | 19 |
| 2.5   | まとめ .....                               | 20 |
|       | 図表 .....                                | 21 |
| 3     | ぬれ性がガラスシールの破壊パターンに及ぼす影響 .....           | 27 |
| 3.1   | 物性測定とその結果 .....                         | 27 |
| 3.1.1 | 熱膨張率 .....                              | 27 |

|       |                                     |    |
|-------|-------------------------------------|----|
| 3.1.2 | ヤング率とポアソン比 .....                    | 28 |
| 3.2   | 応力解析手法 .....                        | 28 |
| 3.3   | 応力解析結果と考察 .....                     | 29 |
| 3.4   | まとめ .....                           | 32 |
|       | 図表 .....                            | 33 |
| 4     | 初期亀裂長さの導出 .....                     | 39 |
| 4.1   | 初期亀裂長さを求める動機付けと求める方法 .....          | 40 |
| 4.2   | 物性値の測定手法と測定結果 .....                 | 42 |
| 4.2.1 | 熱膨張率 .....                          | 42 |
| 4.2.2 | ヤング率とポアソン比 .....                    | 43 |
| 4.2.3 | 破壊靱性値 .....                         | 43 |
| 4.3   | AE 組み込み可視化破壊試験とその結果 .....           | 44 |
| 4.4   | 初期亀裂の導出に資する応力解析モデル .....            | 47 |
| 4.5   | 初期亀裂の導出 .....                       | 49 |
| 4.6   | まとめ .....                           | 49 |
|       | 図表 .....                            | 51 |
| 5     | 実機スタックモデルでの応力解析とガラスシール設計指針の導出 ..... | 60 |
| 5.1   | 実機スタックモデルでの応力解析手法 .....             | 60 |
| 5.2   | スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較 .....         | 61 |
| 5.3   | 各種パラメータのガラスシールへ与える影響 .....          | 63 |
| 5.4   | まとめ ～設計指針～ .....                    | 65 |
|       | 図表 .....                            | 67 |
| 6     | まとめと展望 .....                        | 71 |
| 6.1   | まとめ .....                           | 71 |
| 6.2   | SOFC ガラスシールの設計指針 .....              | 73 |
| 6.3   | 今後の展望 .....                         | 74 |
|       | 参考文献 .....                          | 75 |
| 7     | 付録 .....                            | 80 |

|       |                                               |    |
|-------|-----------------------------------------------|----|
| 7.1   | シール界面破壊時の評価手法.....                            | 80 |
| 7.2   | 界面端から界面に沿ったせん断応力分布による評価.....                  | 82 |
| 7.2.1 | スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較.....                    | 82 |
| 7.2.2 | 各種パラメータのガラスシールへ与える影響.....                     | 83 |
| 7.3   | 服部らの応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ による評価..... | 84 |
| 7.3.1 | スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較.....                    | 84 |
| 7.3.2 | 各種パラメータのガラスシールへ与える影響.....                     | 85 |
| 7.4   | 結城らの界面亀裂の応力拡大係数 $K1$ と $K2$ による評価.....        | 86 |
| 7.4.1 | スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較.....                    | 86 |
| 7.4.2 | 各種パラメータのガラスシールへ与える影響.....                     | 88 |
| 7.5   | まとめ .....                                     | 89 |
|       | 図表.....                                       | 92 |

## 1 緒言

### 1.1 SOFC の利点と残された課題

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は発電効率が高く、比較的小さなスケールでも発電効率が高い。家庭用サイズの 1 kW 級や業務用サイズの 5 kW 級のような小型サイズでも発電効率は 50% (LHV) を超え、給湯などに排気ガスの熱も利用するコジェネレーションシステムとしての普及が進みつつある。最近では、残った燃料をリサイクルして発電部であるセルスタックに再度供給するアノード再循環や、発電部であるセルスタックを 2 段にして 1 段目セルスタックで残った燃料を 2 段目セルスタックで利用する多段酸化の技術により、燃料利用率を上げることで AC 発電効率は 65% (LHV) 以上に達する。この効率は、最新のコンバインドサイクル発電設備と同等以上の効率である[1, 2]。

このように SOFC は効率では高いレベルにあるが、課題も多い。600 °C から 800 °C という SOFC の高温運転に起因する劣化が起きる。また、競合するガスエンジン発電と比べれば高コストである。本研究ではこれらの残された課題の中で耐久性を左右する SOFC スタックの一構成要素であるシールに着目する。

SOFC スタックのシールには二つの役割がある。一つは、燃料極と空気極間のシール。もう一つは、燃料極とスタック外部との間のシール。仮に、シールが上手く働かずガスリークが発生するすると、燃料極の燃料と空気極あるいはスタック外部の空気と直接燃焼して発電効率が低下する[3]。また、ガスリークに伴いスタック外部からあるいは空気極から燃料極へ空気が混入すると、アノードの還元雰囲気損なわれ、ニッケルに代表されるアノード材料は酸化され、レッドクスサイクルによる電極の体積の膨張収縮が起きる。このようにガスリークは直接燃焼により SOFC の効率を低下させるだけでなく、劣化、すなわちアノード材料を膨張収縮し、微細構造を破壊し、過電圧を増加させ、セル電圧を低下させ、最悪、発電停止に至らしめる[4]。最近では、再生可能エネルギーの接続に伴う負荷平準化のために、SOFC にも負荷追従が要求されうる[5–7]。通常の定格一定の発電時よりも負荷追従下ではガス供給圧が変動し、スタック内部の温度分布が急激に変動し、シールを始めとするセル構成部材により大きな熱応力が加わり、破壊する可能性もある。更なる SOFC の用途拡大のためにも、堅牢なシール技術が必要不可欠である。

### 1.2 SOFC のシール技術

#### 1.2.1 平板型 SOFC のシール構造

本研究では SOFC の中でも広く商用利用されている平板型 SOFC に着目する。平板型

SOFC スタックの典型的なシール構造の模式図を Fig. 1-1 に示す。平板型 SOFC においてはシールの位置は主に二つに分けられる。一つ目が図中に赤色で示したインターコネクタ間のシールである。インターコネクタ間のシールは燃料極とスタック外部との間や燃料極と空気極のガスマニホールドとの間のガスリークを防ぐ役割を担う。また、インターコネクタ間のシールにおいては、セル同士のショートを防ぐ必要が有るため、電気絶縁性が求められる。そのため、絶縁性を保つために、ある程度のシール厚さが必要になる。二つ目は図中に青色で示すインターコネクタと電解質間のシールである。このシールは燃料極と空気極の間のガスリークを防ぐ役割を担う。

本研究では特に前者のインターコネクタ間のシールに着目する。インターコネクタ間のシールが破損すると、燃料極の燃料と空気極あるいはスタック外部の空気が直接燃焼を起こして発電効率が下がるだけでなく、一酸化炭素を含む燃料極の燃料がスタック外部へ漏れ出す可能性も有る。更には、外部から空気が混入すれば、ニッケルに代表される燃料極が酸化され、レッドクスサイクルによる燃料極の体積の膨張収縮に伴う発電性能の低下や燃料極の破損も懸念される。そのため、インターコネクタ間のシールの健全性を保つことは、燃料電池の発電効率の面でだけでなく、安全性、耐久性の面からも重要である。

### 1.2.2 シールの種類

SOFC のシールの手法は、主に、コンプレッシブシール (Compressive seal)、リジッドシール (Rigid seal)、ろう接 (Brazing) の三つに分けられる[8, 9]。Table 1-1 にそれぞれのシール手法の利点と課題をまとめた。この中でコンプレッシブシールとリジッドシールは電気絶縁性が有り、インターコネクタ間のシールにも利用可能である。高温で使用される SOFC のシールにおいては、耐熱性の観点から、コンプレッシブシールではマイカ[10-15]が、リジッドシールではガラス[16-20]が一般的に使用される。コンプレッシブシールはシール材に荷重を加えることでシール性を担保する構造である。そのため、隣接部材と接着せず、シール材と隣接部材との間の熱膨張率差を吸収することができる利点がある。一方で、ガラスシールに代表されるリジッドシールでは、シール材が隣接部材と接合しており、シール材自体が緻密な構造である。これにより、完全な気密が取れる利点があるが、シール材と隣接部材との熱膨張率差が大きいと熱応力によりシール材が破壊される弱点がある[3, 8]。熱膨張率差によりシール材が一度破壊されるとシール性能の復活は難しい。コンプレッシブシールとリジッドシールの利点欠点は表裏の関係にある。

## 1.3 ガラスシールの利点と課題

本研究ではリジッドシールの代表であるガラスシールに着目する。ガラスシールは熱膨

張率差に弱い気密性に優れる。熱膨張率差に起因する破壊を克服できればスタックの耐久性を向上させる上で有利である。ガラスシールの破壊を防ぐためにはガラスシールと隣接部材の熱膨張率差から発生する熱応力の低減が重要である。そのため、ガラスシールの熱膨張率を隣接部材であるインターコネクタや電解質の熱膨張率に合わせる必要がある。ガラスシールにおいては、ガラスシール材の熱膨張率を調整して隣接部材との熱膨張率差を小さくする努力が行われてきた[21-26]。一般的に、シール破壊を防ぐために、ガラスシール材と隣接部材の熱膨張率差は  $1 \text{ ppm/K}$  以下が望ましいとされている[8, 27]。しかし、許容可能な熱膨張率差はシールの形状や幅、厚さ、またガラスシール材自体の破壊靱性値に依存し、シール破壊を防ぐために熱膨張率差をどこまで許容できるかは明確ではない。

ガラスシールの機械強度にはその形状が影響を与える。Fig. 1-2 のように、インターコネクタとガラスシールが接する界面の端部形状が特に重要である。このような二種類の異なる材料が切り欠き形状を作っている構造は **Bi-material notch** と呼ばれる[28]。この時、応力集中が界面端部で発生し、シール破壊の起点となる。応力集中の程度は端部の切り欠き形状に左右される。ガラスのインターコネクタへのぬれ性が低い（接触角が大きい）と、Fig. 1-2(a)のようにシールの界面端部が鋭い切り欠き状となり、大きな応力集中を招く。そこで、本研究ではガラスのインターコネクタに対するぬれ性と界面端部の形状、更には機械強度の関係に着目する。例えば、Fig. 1-2 (b)のように、鼓状のシール形状にすると機械強度が向上するか定量的に評価する。

#### 1.4 ガラスシールのぬれ性と機械強度に関したこれまでの研究

これまでにガラスシールのぬれ性や、形状、機械強度に関する研究が個々に進められてきた。ガラスのぬれ性の評価手法としては、ガラスサンプルの昇温に伴う形状変化を可視化観察する高温顕微鏡観察 (Hot stage microscopy; HSM) を用いた評価が行われてきた。HSM を用いることにより、ガラスの基板へのぬれ性を評価することが可能である。M. J. Pascual らは HSM を用いる評価手法を用い、SOFC のシール用途で使用可能なガラス組成を示した[25, 29-32]。ガラスシールの機械強度の解析を進めた研究としては、A. Muller らの研究があげられる。彼らはインターコネクタとシール界面での破壊に着目し、界面に亀裂が進展する仮定で応力解析を行った[28]。応力条件とエネルギー開放率条件の双方が満たされるときにクラックが進展すると仮定して解析を行った。このシミュレーションにより、シール厚さが厚いほど、ぬれ性が低いほどエネルギー開放率が上昇し、シールが破壊しやすいことを示した。また、シール幅のエネルギー開放率や応力に与える影響は小さいことを示した。同じくガラスシールの機械強度に関する研究として、T. Zhang ら[33]はガラスシール内部での破壊に着目した。ガラスシール材内部に初期亀裂を仮定し、梁曲げ理論 (classical beam bending theory) とセラミック材料の破壊理論 (fracture theory of ceramic materials) を組み合わせたモデルに

より亀裂進展を予想した。彼らはシール厚さと熱膨張率差を関数としたクラッキングダイアグラムを用いてシール破壊の起きない範囲を示した。

しかし、これまでの研究ではガラスシールの3要素、すなわちぬれ性、形状、機械強度を一貫して取り扱った研究がなく、3要素の関係が明確にされていない。特にガラスのぬれ性とシール形状との関係があきらかにされていない。先に示したように、シール形状はガラスシールの機械強度を考える上で重要なファクターである。ぬれ性とシール形状の関係が明らかになれば、ガラスのぬれ性からシール形状、シール形状からシールの機械強度を一貫して予測することが可能となる。

## 1.5 本研究の目的と構成

本研究では、ガラスシールの3要素（ぬれ性、形状、機械強度）を一貫して評価、解析することで、ガラスのぬれ性からシール破壊を予測する手法を開発し、今後のガラスシールの設計指針の構築に貢献する。Fig. 1-3 に本研究の構成の全体概要を示す。

まず、2章において、ガラスのぬれ性とシール形状との関係を明らかにする。ガラスタブレット（ガラス粉末を加圧形成してタブレット状にしたもの）をインターコネクタ上に設置し、昇温、降温して可視化観察する（パンケーキ試験）。あるいはガラスタブレットをインターコネクタ間に挟んで模擬ガラスシールを構成し、昇温、降温して可視化観察する（サンドイッチ試験）。パンケーキ試験では表面張力などガラスのぬれ物性を計測する。この計測したぬれ物性と力学モデルよりシール形状を理論的に計算し、サンドイッチ試験から得る模擬ガラスシールの形状と合致するかを確認し、ガラスのぬれ性からガラスシール形状が予測できるか検証する。

更に、3章では、ガラスの各ぬれ性を反映したシール形状で応力分布を計算し、ガラスシールの破壊パターンが3つに分けられることを示す。この3つとは、①ガラスシールの側面中央を起点にガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展する破壊パターン、②ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展する破壊パターン、③ガラスシールとインターコネクタ界面の端部を起点として界面を亀裂が進展する破壊パターンである。本研究ではこれらのシール破壊パターンの内の①と②のガラス内部に亀裂が進展する破壊パターンに着目してガラスシール強度の定量評価を行う。界面破壊は異種材料の接合の程度によって左右され普遍的に取り扱うことが難しく、またこれまでの著者らの研究や過去の研究報告[33]からガラス内部破壊の例が比較的多く示されていることを踏まえて、本研究では①や②のガラス内部破壊パターンを対象とする。これらのガラス内部破壊を対象に、ガラスシール表面に初期亀裂を組み込んで応力分布を計算し、応力拡大係数と破壊靱性値を比較すること

でガラスシールの破壊予想を行う。

初期亀裂長さはガラスシールの内部破壊予測の要となる。そこで、4 章では初期亀裂長さの導出方法を詳細に示し、また導出結果を議論する。初期亀裂長さの導出方法にはアコースティックエミッション（AE）を組み込んだ可視化破壊試験を利用する。この試験から、破壊時のガラスシールの形状と温度が得られる。別途計測したガラスとインターコネクタの力学物性、破壊時の温度から与える熱応力条件、初期亀裂を仮置きした応力解析を組み合わせることで初期亀裂長さを求める。すなわち応力解析結果から計算される応力拡大係数が実測したガラスの破壊靱性値と一致するように初期亀裂長さを決定する。

5 章では実際のセルスタックを模擬した条件下で、4 章で得られた初期亀裂を導入した応力解析を実施した。応力解析結果から、応力拡大係数を用いて、ガラスシール強度の定量評価を行うことにより設計指針の導出にチャレンジする。円板型セルにリング型ガラスシールを組み込んだものを単セルにし、更にこれを複数重ね合わせて構成したスタックにおいてガラスシールの応力解析を行う。初期亀裂を組み込み、熱応力負荷条件でのセルスタック内の各位置のガラスシールの応力分布を求め、亀裂の応力拡大係数を介してガラスシールの機械強度を評価する。この時、ぬれ性、シール厚さ、シール幅をパラメータに、さまざまな幾何条件下での応力拡大係数を求め、ガラスシールの機械強度を定量的に評価し、ガラスシールの設計指針を明らかにする。

最後に 6 章で本研究をまとめ、ガラスシール設計指針を総括し、今後の展望を示す。

## 図表

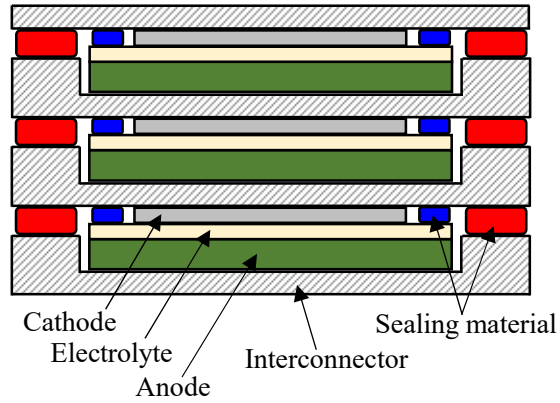


Fig. 1-1 Schematic diagram of sealing in a planar-type SOFC.

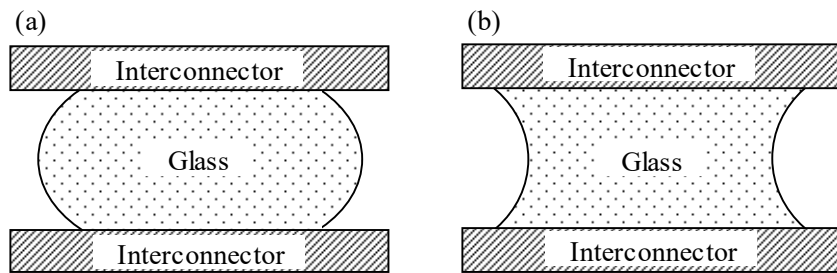


Fig. 1-2 Influence of differences in glass wettability on seal edge shape; (a) ball-shape in the case of low glass wettability, (b) hourglass-shape in the case of high glass wettability.

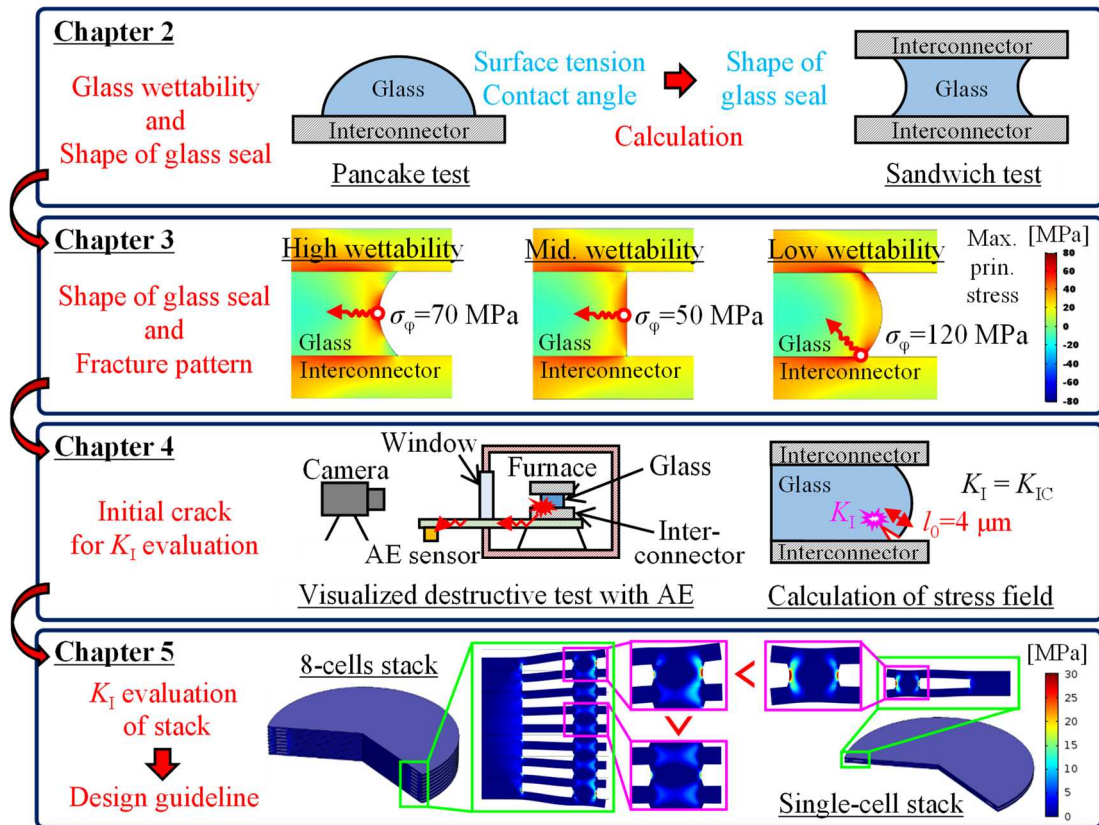


Fig. 1-3 Overview of this study.

Table 1-1 Advantages and disadvantages of the rigid seal, the compression seal, and the brazing. [8, 9]

| Seal type        | Advantages                                                                                                                                                               | Disadvantages                                                                                                                               |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Compressive seal | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Mitigating thermal stress</li> <li>● High electrical resistivity</li> <li>● Easy detachment from adjacent components</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Load applied to seal</li> <li>● Gas leakage</li> </ul>                                             |
| Rigid seal       | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Hermetic sealing</li> <li>● High electrical resistivity</li> <li>● Flexibility in design and fabrication</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Poor resistance to thermal stress</li> <li>● Chemical reaction with adjacent components</li> </ul> |
| Brazing          | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Easy deformation</li> </ul>                                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Electrical conductivity</li> </ul>                                                                 |

## 2 ガラスのぬれ性とシール形状の関係

本章では、まず、ガラスのぬれ性とガラスシール形状の関係を可視化試験によって検証する。ガラス粉末をタブレット状に加圧成型してインターコネクタの上に設置し昇降温させながらガラスタブレットの形状変化を可視化観察する試験（パンケーキ試験）では、ガラスのインターコネクタへのぬれ性を評価する。実際のシール形状を模擬した試験では、すなわちガラスタブレットをインターコネクタで挟み昇降温させながら可視化観察した試験（サンドイッチ試験）では、先のパンケーキ試験で得たガラスのぬれ性により予測されるシール形状と実際に模擬した場でのガラスシール形状が合致するか定性的に議論する。

次に、ガラスのぬれ性からシール形状を定量的に予測する。力の釣り合いを基礎とする理論モデルを構築し、理論的に得られるシール形状と実際に得たシール形状を定量的に比較する。まず、パンケーキ試験より得られたガラス形状と理論モデルより得られるガラス形状をフィッティングさせることによりガラスのぬれ物性（表面張力、接触角）を求める。次に、得られたぬれ物性を別途構築した理論モデルに組み込んでシール形状を計算する。理論計算したシール形状と、サンドイッチ試験で得た実測したシール形状の比較を行う。以上の手法によりぬれ性がガラスシール形状を決定するか検討する。

### 2.1 可視化試験手法

#### 2.1.1 パンケーキ試験

Fig. 2-1 (a)に示す方法でガラスのぬれ性を評価した。ガラスの粉をタブレット状に加圧成型してこれをインターコネクタ上に設置した。このように準備した試料を可視化試験装置の中に組み込んでガラスのぬれ性を評価した。本研究ではこの評価・試験をパンケーキ試験と呼ぶ。成型金型を利用して、ガラス粉末 1.5 g を、150 MPa 加圧条件下で、直径 15 mm 高さ 3.8 mm のタブレット状に成型した。これをインターコネクタ上に設置し、電気炉内に固定して、昇降温に伴う形状変化を可視化観察した。電気炉には可視化窓が設けられている。昇降温条件を Fig. 2-2 に示す。最大昇温温度を 850 °C、875 °C、900 °C とする三つの条件（Heating condition A, B, and C）で試験を行った。昇温速度や降温速度は全ての条件で統一した。

なお、ガラス粉末には G018-311（Schott, Germany）を利用した[34]。本研究における理論を SOFC の分野で広く適応可能なものとするため、SOFC 向けの典型的なガラスシール材を使用した。G018-311 は SOFC 向けに商用化されているガラスシール材であり、SOFC や SOEC のスタックのシール目的で用いた報告もなされている[35, 36]。Crofer 22 APU に代表される SOFC 向けのインターコネクタの熱膨張率に一致するように熱膨張率が調整されているホ

ウケイ酸系のガラス ( $\text{MO (M=Mg, Ca)-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) である。メーカーのデータシートより、粒度分布は  $d_{50}$  が  $15.5\ \mu\text{m}$  で  $d_{99}$  が  $58.7\ \mu\text{m}$  である。メーカー製造時に融解・冷却・固化後に粉末化されたガラスであり、均質な性質を有すると考えられる。

インターコネクタとしては Crofer 22 APU (VDM Metals GmbH, Germany) を選択した。Crofer 22 APU は表面に伝導性のある酸化被膜が形成されるように調整された金属であり SOFC のインターコネクタとして広く商用利用されている。ガラスシール材の選択理由と同じで、本研究における理論を SOFC の分野で広く適応可能なものとするため、広く商用利用されている Crofer 22 APU をインターコネクタとして利用した。

### 2.1.2 サンドイッチ試験

Fig. 2-1 (b)に示す方法で実際のセルスタックのガラスシールを模擬した可視化試験も実施した。この試験をサンドイッチ試験と呼ぶ。サンドイッチ試験で得たガラスシール形状と、パンケーキ試験から得たガラスのぬれ性との関係を後ほど検証する。パンケーキ試験と同様に作製したガラスタブレットをインターコネクタで挟み込んで可視化試験を行った。ガラス粉末、およびインターコネクタの素材はパンケーキ試験と同じである。実際のセルスタックのガラスシールではセル構成部材がシール高さを決めるが、ここではセル構成部材の代わりに厚さ  $2\ \text{mm}$  のスペーサ (Crofer 22 APU) を挿入してシール高さを決めた。可視化観察中、常時  $900\ \text{gf}$  (初期のタブレットの断面積基準で  $50\ \text{kPa}$ ) の荷重をかけた。昇降温条件は、パンケーキ試験と同様で、Fig. 2-2 に示す条件で行った。

### 2.1.3 可視化に伴う放熱と温度補正

ガラスタブレットの温度は、そのガラス粉末の溶解、流動などの挙動、あるいは後に示す熱応力を左右する重要なパラメータである。上記の可視化試験を行う前に、予備試験でガラスタブレット内部に熱電対を挿入して昇降温操作し、電気炉設定温度とガラス温度との関係を事前に明らかにした。この関係から、ガラスタブレットの温度が Fig. 2-2 の試験条件の温度となるように電気炉設定温度を補正した。本研究の電気炉は可視化窓が組み込まれており、窓からの放熱が無視できないため、温度補正は重要である。

## 2.2 ガラスのぬれ性からのシール形状の導出

### 2.2.1 パンケーキ可視化試験と理論解析との比較によるガラスの表面張力の導出

パンケーキ可視化試験の結果と理論解析の比較よりガラスの表面張力を求めた。また比較結果（フィッティング結果）より接触角を求めた。理論モデルには静滴法[37-40]を用いた。Fig. 2-3 はガラスタブレットを高温にしてガラスが液滴状になった場合の模式図である。理論解析（静滴法）で用いる座標系も示している。理論モデルで活用する静滴法では力の釣り合いと、幾何学条件の式を利用した。パンケーキ可視化試験で得られるガラス液滴形状と、理論解析によるガラス液滴形状が整合するように、ガラス液滴の空気に対する表面張力を求めた。すなわち、可視化と理論解析をフィッティングして表面張力を求めた。

Fig. 2-3 中の記号の意味は次の通りである。 $x$ はガラス液滴（水色）を支えるインターコネクタ（グレー色）の面方向を示し、 $z$ はこの平板と垂直方向を示し、 $s$ は $xz$ 平面に水平な接線方向の変位（弧長）を示す。また、 $\psi$ は $xz$ 平面に水平な弧に対する接線と $x$ 軸とのなす角を示し、ガラスとインターコネクタ界面におけるこのなす角が接触角 $\theta$ である。

先ず、液体表面を挟んでの内外の圧力差と液体表面の主曲率半径、液体の表面張力の関係を示すヤング-ラプラスの式より

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2-1)$$

ここで、 $\Delta P$ は液体表面を挟んでの内外の圧力差、 $R_1$ と $R_2$ は曲面の主曲率半径、 $\gamma$ は表面張力である。Fig. 2-3 に示す様に、 $R_1$ は $xz$ 平面と水平方向の主曲率半径を示し、 $R_2$ は $xz$ 平面と垂直方向の主曲率半径を示す。また、この液体表面を挟んでの内外の圧力差は原点からの高さに比例するので、

$$\Delta P = P_0 + \rho g z \quad (2-2)$$

ここで、 $P_0$ は原点（ $z = 0$ ）での圧力、 $\rho$ はガラス液滴の密度、 $g$ は重力加速度である。更には、幾何学的条件より、

$$ds = d\psi \cdot R_1 \quad (2-3)$$

$$x = \sin\psi \cdot R_2 \quad (2-4)$$

原点（ $z = 0$ ）では主曲率半径 $R_1$ と $R_2$ が等しくなるためこれを $R_0$ とおくと下記が成り立つ。

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_0} \quad (2-5)$$

また、式(2-1)、(2-2)および(2-5)より下記が成り立つ。

$$P_0 = \frac{2\gamma}{R_0} \quad (2-6)$$

以上の式(2-1) - (2-4)、(2-6)を整理すると以下の式が得られる。

$$\frac{d\psi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{\rho g}{\gamma} z - \frac{\sin\psi}{x} \quad (2-7)$$

なお、 $z$ と $x$ 、 $\psi$ 、 $s$ の間には座標系において以下が成り立つ。

$$dz = \sin\psi \cdot ds \quad (2-8)$$

$$dx = \cos\psi \cdot ds \quad (2-9)$$

式(2-7)-(2-9)がガラス液滴の形状を表す式である。これらの式は解析的には解けないため、ここでは前進差分法を用いて解きガラス液滴の形状を求めた。更に、パンケーキ試験の可視化によるガラス液滴形状と理論計算によるガラス液滴形状を最小二乗法でフィッティングすることによりガラスの表面張力 $\gamma$ を導出した。また、このフィッティングした表面形状における接触角 $\theta$ を導出した。

## 2.2.2 サンドイッチ試験におけるシール形状の導出

前記 2.2.1 項で得られたガラスの表面張力と接触角を利用し、ガラスがインターコネクタ間に挟まれた場合（サンドイッチ試験）のガラスシール形状を予測した。ここでは坂入が示した方法[41]を利用するが、前記 2.2.1 項の導出と同様、ヤング-ラプラスの式、力の釣り合い、幾何学的条件からシール形状を表す式を導出可能である。Fig. 2-4 はサンドイッチ試験でガラスシールを高温にした場合の模式図であり、シール形状の計算に用いる座標系も示している。

Fig. 2-4 において、前記 2.2.1 項と同様に、 $x$ はインターコネクタの面方向を表し、 $z$ はガラスシールの厚さ方向を示し、 $s$ は $xz$ 平面に水平な接線方向の変位（弧長）を示す。また、 $\psi$ は $xz$ 平面に水平な弧に対する接線と $x$ 軸とのなす角を示す。ガラスと上側のインターコネクタ界面（ $z = 0$ ）における接触角が $\theta_0$ である。ガラスと下側インターコネクタ界面（ $z = h$ ）における接触角が $\theta_1$ である。 $h$ は2枚のインターコネクタ間の距離である。

まず、前記 2.2.1 項と同様に、 $xz$ 平面と水平方向の主曲率半径を $R_1$ 、 $xz$ 平面と垂直方向の主曲率半径を $R_2$ とみると、ヤング-ラプラスの式より、式(2-1)が成り立つ。また、同様に、液体表面を挟んでの内外の圧力差は原点からの高さに比例するので、式(2-2)も成り立つ。

更には、幾何学的条件より

$$ds = -d\psi \cdot R_1 \quad (2-10)$$

$$x = \sin\psi \cdot R_2 \quad (2-11)$$

以上の式(2-1)、(2-2)、(2-10)、(2-11)を整理すると以下の式が得られる。

$$\frac{d\psi}{ds} = -\frac{P_0}{\gamma} - \frac{\rho g z}{\gamma} + \frac{\sin\psi}{x} \quad (2-12)$$

式(2-12)における表面張力 $\gamma$ はパンケーキ試験で得た表面張力の値 $\gamma_{\text{Pancake}}$ を利用した。

$$\gamma = \gamma_{\text{Pancake}} \quad (2-13)$$

更に Fig. 2-4 中に示す三角形の関係から、

$$dx = ds \cdot \cos\psi \quad (2-14)$$

$$dz = ds \cdot \sin\psi \quad (2-15)$$

また、ガラスの体積は一定のため以下が成り立つ。

$$\int_0^h \pi x^2 dz = V_0 \quad (2-16)$$

ここで $V_0$ は焼結後のガラスの体積である。

また、ヤングの式[42]が成り立つとすると、接触角はパンケーキ試験の結果の値 $\theta_{\text{Pancake}}$ が使用できるため、初期条件として以下が成り立つ

$$\theta_0 = \theta_1 = \theta_{\text{Pancake}} \quad (2-17)$$

前項で求めた表面張力を組み込み、式(2-10)から(2-17)を解くことにより、ガラスがインターコネクタ間に挟まれた場合（サンドイッチ試験）のガラスシール形状を予測できる。

### 2.3 可視化試験結果と考察

Fig. 2-5 と 2-6 にパンケーキ試験、サンドイッチ試験の結果を示す。Fig. 2-5 のパンケーキ試験の可視化からは、昇温に伴い、ガラスが軟化すると同時に、ガラスのインターコネクタに対するぬれ性が向上する様子が観察される。また、昇温時の最高温度が高いほどガラスの接触角が小さくなることが分かる。Fig. 2-6 の、実機ガラスシール構造を模擬したサンドイッチ試験において、昇温すると、ガラスの形状が俵形状から鼓形状へ変わる様子が観察される。Fig. 2-5 と同様に、昇温時の最高温度が高いほど、ガラスシールの接触角が小さくなる。

Table 2-1 にパンケーキ試験とサンドイッチ試験のそれぞれにおけるガラスの接触角を示す。接触角の導出には、ソフトウェア ImageJ を用い、可視化観察で得られた画像に対して楕円を利用したカーブフィッティングを行った。パンケーキ試験では可視化観察で得られた画像の左右 2 点の平均、サンドイッチ試験では上下左右 4 点の平均の接触角を示している。可視化試験は 2 回実施し、表中には 1 度目、2 度目の接触角計測結果を示している。

Table 2-1 に示すように、昇温時の最高温度によって、接触角は整理される。パンケーキ、サンドイッチ試験ともに昇温時の最高温度が高いほど、接触角は小さくなる。また 875 °C や 900 °C の高温側では、パンケーキ試験結果とサンドイッチ試験結果での接触角の差は 10° 以内で同程度である。一方で、850 °C の低温側では接触角の差が両者間で 30°、あるいはそれ以上と大きく異なる。

850 °C でパンケーキ試験結果とサンドイッチ試験結果で接触角が異なるのは、低温での粘度が高いためだと考えられる。高温でガラスが十分に軟化して液体の性質を示す場合は、ガラスの接触角はヤングの式により決定され则认为られる。ヤングの式は 3 つの力の釣り合いであり、空気とガラスの間の表面張力 $\gamma_{\text{LG}}$ 、インターコネクタと空気との間の表面張力

$\gamma_{SG}$ 、ガラスとインターコネクタ間の界面張力 $\gamma_{SL}$ の釣り合いである。

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (2-18)$$

この3つの力の釣り合いからガラスの接触角が決まる。サンドイッチ試験は、上下面でインターコネクタと接するため、ガラスとインターコネクタの接触面積がパンケーキ試験と2倍程度異なる。高温条件（875℃と900℃）においてはガラスの流動性（粘度）よりもぬれ性が接触角の決定に支配的となるため、両者の試験で接触角がほぼ同じになったと推察される。一方で、低温条件（850℃）ではガラスの流動性が得られずにガラス液滴の粘度が高い状態であり、サンドイッチ試験の方が上下面でインターコネクタと接してガラス液滴がせん断力を受けやすい。以上から、低温条件（850℃）ではサンドイッチ試験とパンケーキ試験で接触角が大きく異なると考えられる。

他方で、高温条件（875℃と900℃）においては、1時間の昇温時の最高温度の保持時間中に、定常のガラスシール形状に至ったことを確認できる。Fig. 2-7に、サンドイッチ試験において、各試験条件の昇温時の最高温度で1時間保持している間のガラスシールの形状変化を示す。この図を見ると、875℃と900℃の高温条件においては、40 min以降の経時的な形状変化がほとんど無いことが観察される。一方で、850℃の低温条件においては、微小な経時的な形状変化が収まらず、60 minでも定常に至っていないことが観察される。850℃の低温条件においては、ガラスが十分に軟化せず高粘度ゆえに、ぬれ物性が支配する定常の形状に達していないと考えられる。よって、高温条件（875℃と900℃）においては、ガラスが十分に軟化し、1時間の保持時間で、ぬれ物性から決まる定常のガラスシール形状となっていると考えられる。

以上より、高温条件（875℃と900℃）ではぬれ物性が、低温条件（850℃）では流動性（粘度）が支配的に働き、ガラスのインターコネクタに対する接触角を決定していると考えられる。

## 2.4 計算によるシール形状導出結果と可視化試験結果との比較と考察

Fig. 2-8にパンケーキ試験で可視化したガラス形状を示す。また図には、表面張力をフィッティングパラメータに静適法で理論計算したガラス形状も示す。理論計算値を可視化したガラス形状に最小二乗法を用いフィッティングした場合の表面張力とそのフィッティング形状から得られる接触角をTable 2-2に示す。J. Kraxnerらは本研究に用いたものと同系のホウケイ酸系ガラスに液滴法を適用し表面張力を導出しており、1050-1230℃で表面張力が260-305 mN/mで有った[43]。一方、本研究では875-900℃での表面張力が427-565 mN/mである。本研究で得られた表面張力はJ. Kraxnerらの結果よりやや高いが、本研究の温度域（875-900℃）は、J. Kraxnerらの温度域（1050-1230℃）よりも低い。一般的に、ホウケイ

酸系ガラスの表面張力は温度が低くなると大きくなる傾向が有るため[44]、本研究の結果は妥当と考えられる。

次に、Fig. 2-9 に、パンケーキ試験より得られた表面張力と接触角をモデルに組み込み理論計算により得たシール形状とサンドイッチ試験で得たシール形状を比較する。875 °C の時と 900 °C の時ともに実測したシール形状と理論計算値は比較的良い一致が得られる。このことから、単純化したパンケーキ試験などで一度ガラス（液滴）のぬれ性、すなわち表面張力、インターコネクタとの接触角が分かれば、ガラスシール形状を決定できると考えられる。

## 2.5 まとめ

パンケーキ試験で得たガラスのぬれ物性と、実機スタックを模擬したサンドイッチ試験で得たガラスシール形状を比較した。更に、パンケーキ試験より得られたぬれ物性を利用し、サンドイッチ試験より得られる形状に相当するガラスシール形状を理論モデルから導出した。理論モデルから得られたシール形状と実際のサンドイッチ試験のシール形状との比較を行った。これらの一連の検討により以下の知見を得た。

- (1) 昇温時の最高温度が高い場合はぬれ性が、低い場合は流動性（粘度）が支配的に働き、ガラスシールのインターコネクタに対する接触角、シール形状が決定する。
- (2) 従って、シール形成時の最高温度が高い場合にはガラスのぬれ性とガラスシール形状に関係性がある。すなわちぬれ物性からガラスシール形状を予測することが可能である。
- (3) シール形成時の最高温度が高い場合には、ガラスの軟化が進み、パンケーキ試験で可視化したガラス形状に液適法を適用させることでガラスのぬれ物性（表面張力と接触角）を求めることができる。
- (4) また、シール形成時の最高温度が高い場合には、パンケーキ試験より得られた表面張力と接触角の値を理論モデルに利用することで、実際のシール形状を予測することができる。

図表

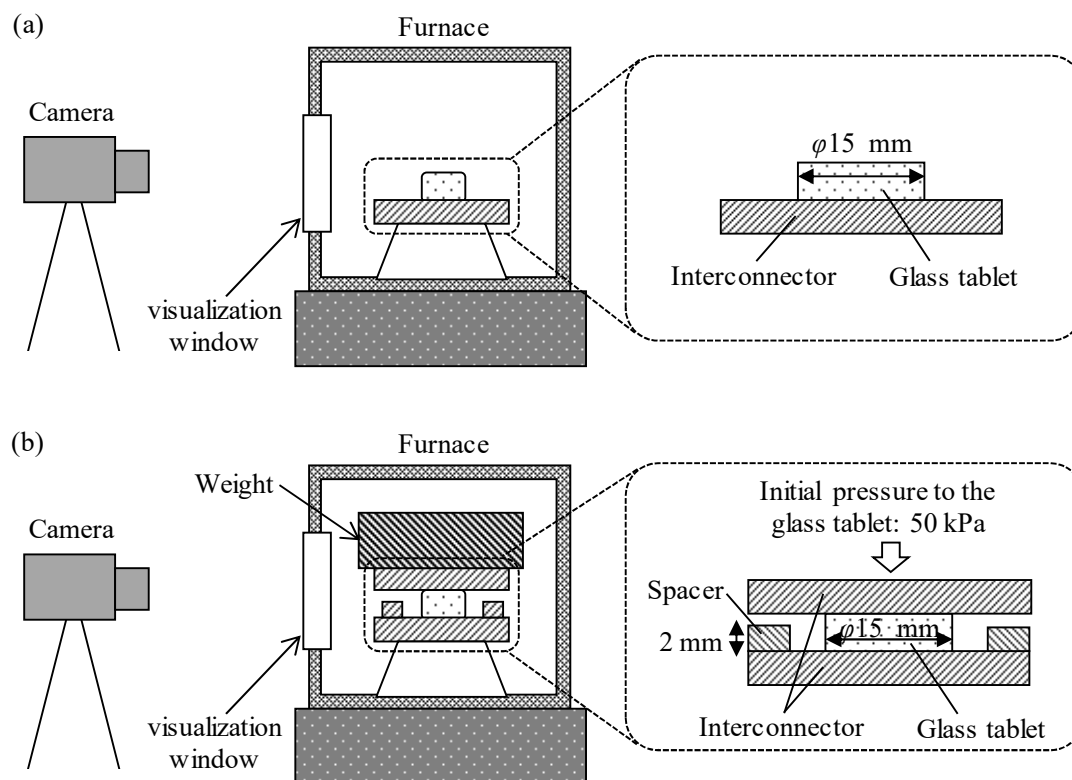


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus in (a) Pancake test, (b) Sandwich test.

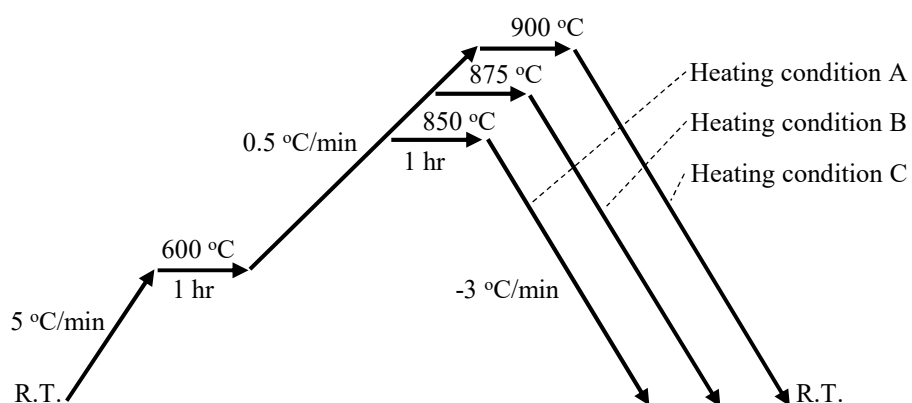


Fig. 2-2 Heating and cooling procedure. The temperature shown in the figure is the temperature of the glass tablet.

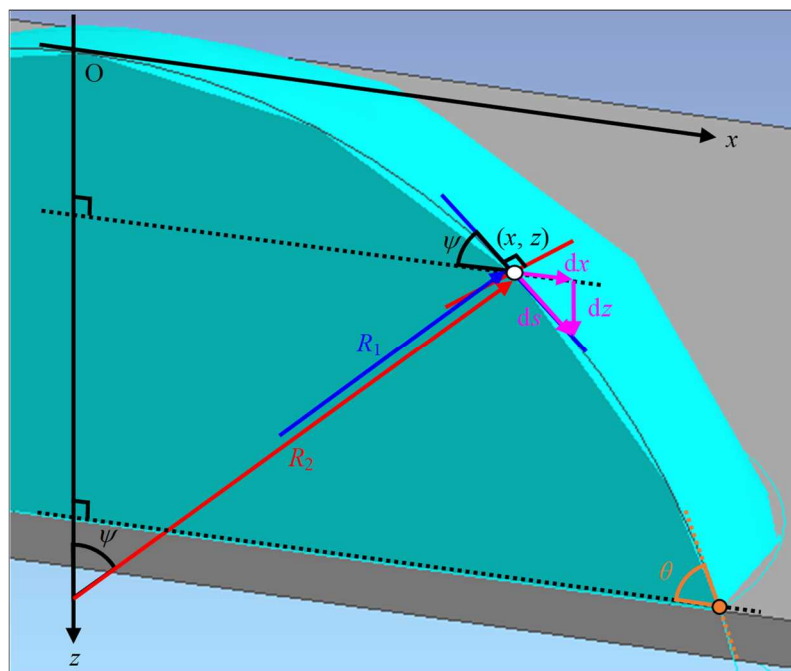


Fig. 2-3 The coordinate system to calculate the shape of the glass in Pancake test using the sessile drop method.

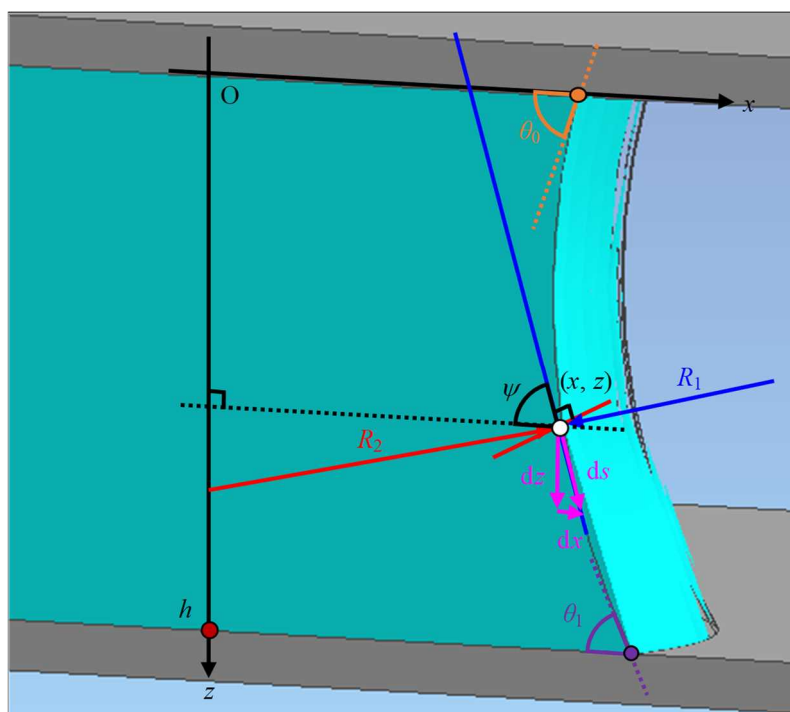


Fig. 2-4 The coordinate system to calculate the shape of the glass sandwiched between the interconnectors.

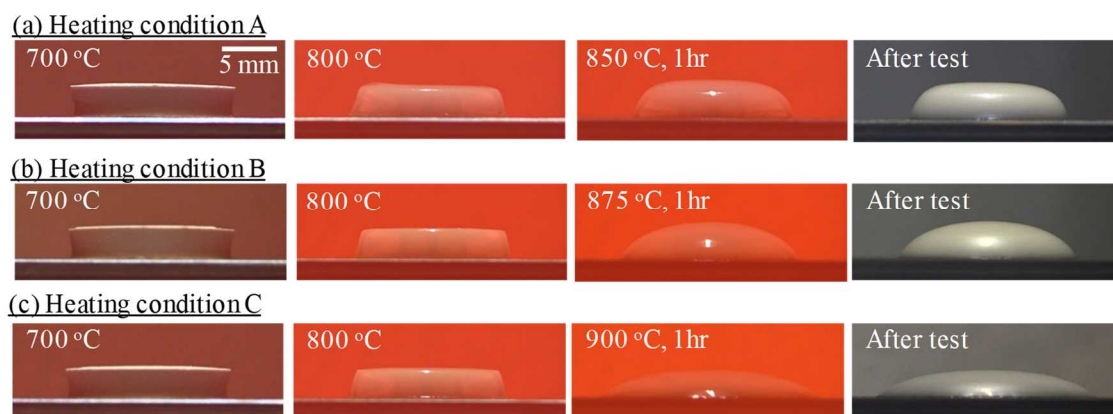


Fig. 2-5 Shape change of the glass tablet during temperature rising in Pancake tests in (a) heating condition A, (b) heating condition B, and (c) heating condition C.

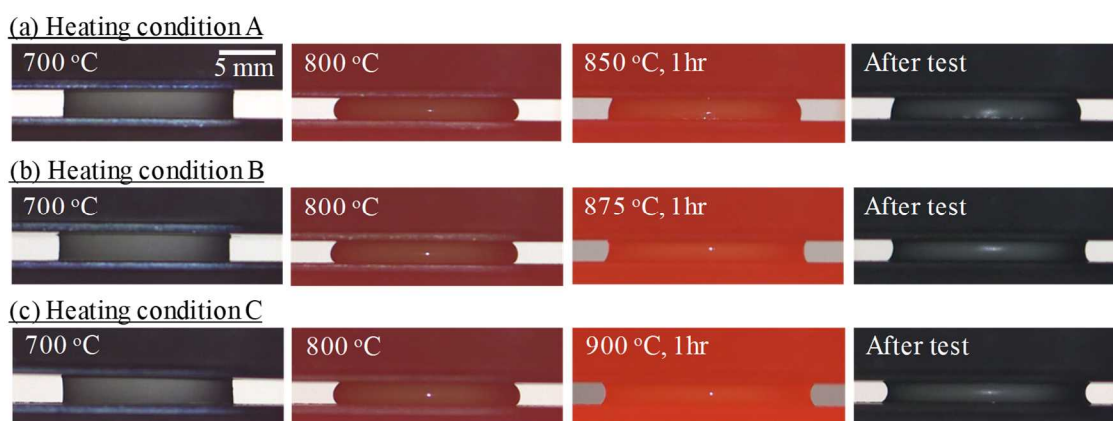


Fig. 2-6 Shape change of the glass tablet sandwiched between interconnectors during temperature rising in Sandwich tests in (a) heating condition A, (b) heating condition B, and (c) heating condition C.

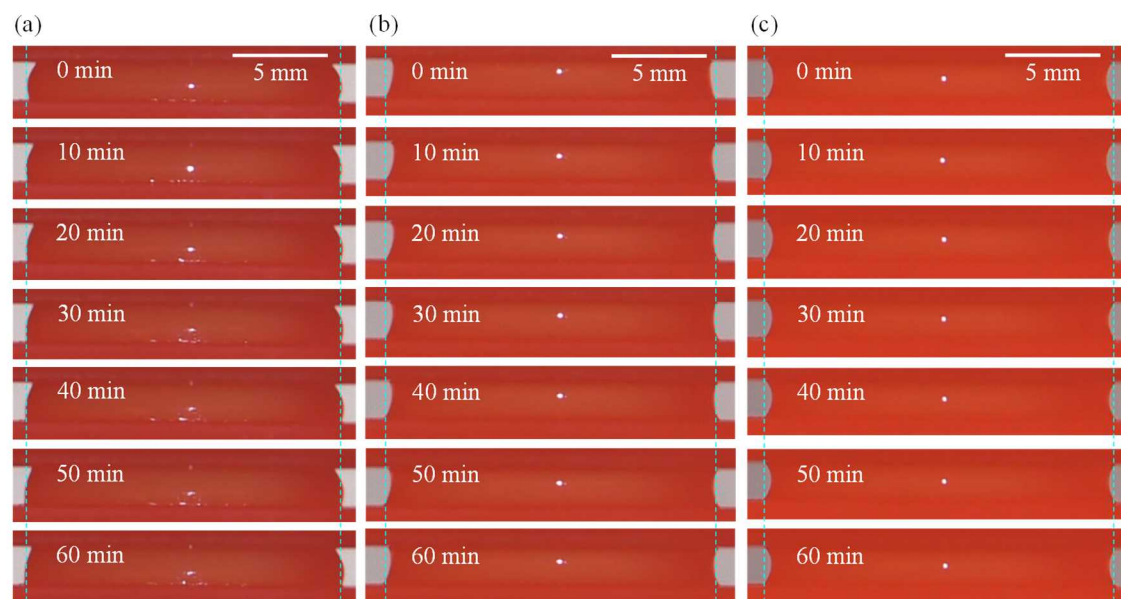


Fig. 2-7 Shape change of the glass tablet sandwiched between the interconnectors in Sandwich tests over 1 hour at (a) 850 °C under heating condition A, (b) 875 °C under heating condition B, and (c) 900 °C under heating condition C.

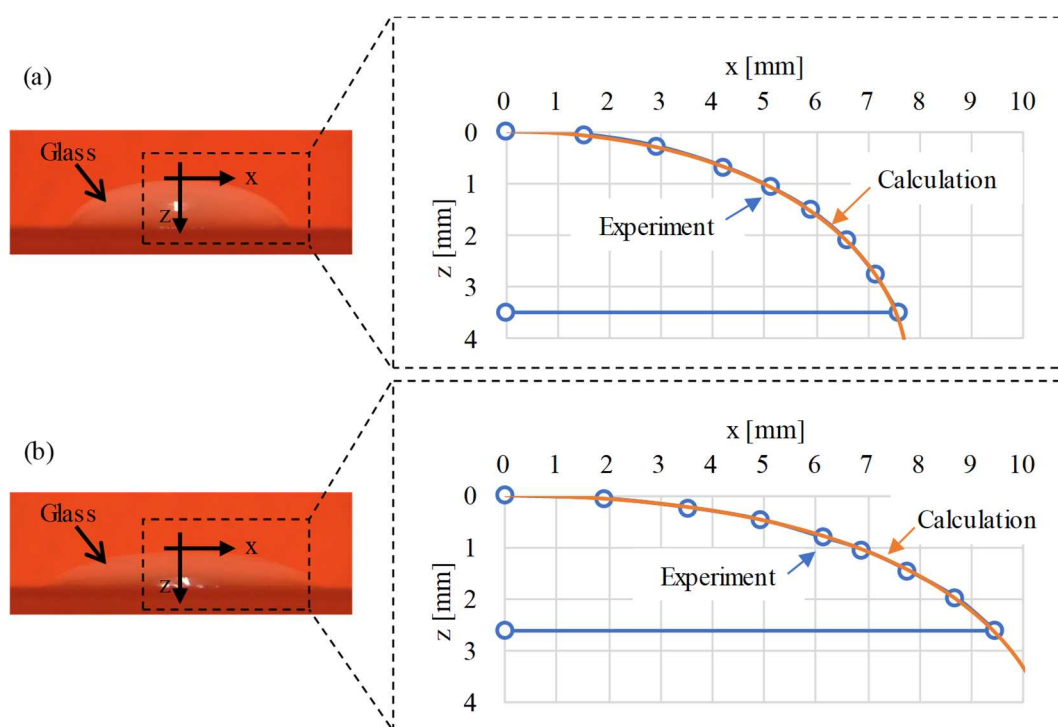


Fig. 2-8 The glass tablet shape obtained from Pancake test and the one obtained from the calculation at (a) 875 °C in heating condition B and (b) 900 °C in heating condition C.

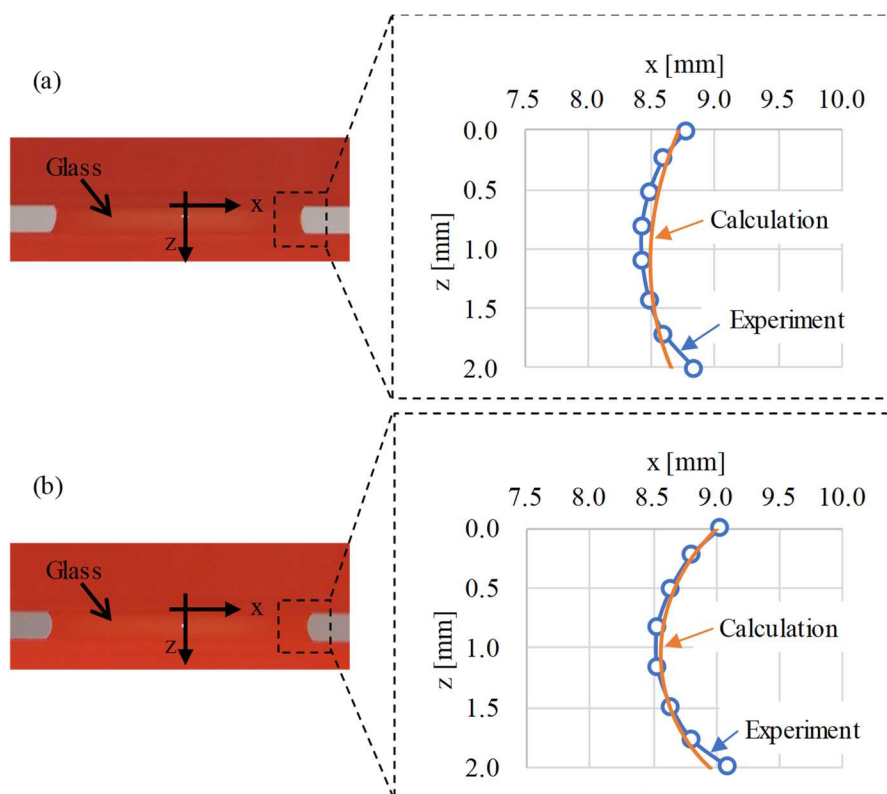


Fig. 2-9 The glass seal shape obtained from Sandwich test and the one obtained from the calculation at (a) 875 °C in heating condition B and (b) 900 °C in heating condition C.

Table 2-1 Contact angle measured through the visualization.

| Test type                   | At 850 °C in<br>heating condition A | At 875 °C in<br>heating condition B | At 900 °C in<br>heating condition C |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Pancake test [first time]   | 81.9                                | 60.7                                | 42.9                                |
| Pancake test [second time]  | 82.2                                | 59.0                                | 37.0                                |
| Sandwich test [first time]  | 111.7                               | 57.2                                | 41.9                                |
| Sandwich test [second time] | 131.6                               | 52.0                                | 41.7                                |

Table 2-2 The contact angles and the surface tensions obtained from the sessile drop method substituting the Pancake test results.

| Test condition                                        | Contact angle [°] | Surface tension [mN/m] |
|-------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|
| At 875 °C in heating condition B [first measurement]  | 68.2              | 427                    |
| At 875 °C in heating condition B [second measurement] | 65.8              | 565                    |
| At 900 °C in heating condition C [first measurement]  | 45.0              | 455                    |
| At 900 °C in heating condition C [second measurement] | 45.6              | 427                    |

### 3 めれ性がガラスシールの破壊パターンに及ぼす影響

3 章ではめれ性がガラスシールの破壊パターンに及ぼす影響を解析する。2 章までに示したように、パンケーキ試験で得ためれ性によってガラスシール形状が決定する。具体的には、Fig. 2-6 で見たように、めれ性が高い場合と低い場合にガラスシールはそれぞれ鼓型と俵型をとることがわかった。本章では、めれ性が高い場合や低い場合に加えて、これらの中間の場合のガラスシール形状、すなわち鼓型、俵型、円筒型のガラスシール形状に対して応力解析を行い、応力解析結果をもとにガラスのめれ性とシールの破壊パターンについて考察する。

ガラスシールの応力解析には、めれ性によって決まるシール形状に加えて、熱膨張率、ヤング率、ポアソン比が必要である。そこで以下では、先ずガラスとインターコネクタの熱膨張率、ヤング率、ポアソン比を示す。その上で、これら物性値が組み込まれる応力解析手法と応力解析結果を示し、めれ性がガラスシールの破壊パターンに及ぼす影響を議論する。

なお、応力解析において応力の起源は、1.3 節等でも触れたように熱応力である。シール構成部材であるガラスとインターコネクタの熱膨張率の差異が熱応力を生じさせる。このため、正確な熱膨張率が必要である。

#### 3.1 物性測定とその結果

物性測定対象として、2 章と同様に、ここでも商用利用されているものを利用した。ガラスには G018-311 (Schott, Germany) を、インターコネクタには Crofer 22 APU (VDM Metals GmbH, Germany) を用いた。

##### 3.1.1 熱膨張率

ガラスとインターコネクタのそれぞれの熱膨張率（平均線膨張係数）の測定を行った。熱膨張率測定には熱機械分析装置（Thermo plus EVO2 TMA, Rigaku Corporation, Japan）を用いた。サンプル作成のために、まず、ガラス粉末（G018-311, Schott, Germany）を 900 °C で 1 時間保持して焼成しガラス塊を作製した。この焼成条件は 2 章の Fig. 2-2 に示す可視化破壊試験時の条件の 900 °C まで昇温する条件と同じである。焼成後のガラス塊から切り出しを行い、直径 6 mm、高さ 15 mm の円柱状のサンプルを作製した。JIS 規格（JIS R 1618 ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張の測定方法）より、円柱状のサンプルの両底面は平行度が 0.025 mm 以下となるように仕上げた。インターコネクタについては一辺 5 mm で高さ 15 mm の角柱のサンプルを作製した。JIS 規格（JIS Z 2285 金属材料の線膨張係数の

測定方法) より、こちらも同様に角柱の両底面の平行度が  $0.025\text{ mm}$  以下となるように仕上げた。サンプルを熱機械分析装置に設置し、室温から  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  の間で熱膨張率を測定した。ガラスとインターコネクタに対して各 3 つずつサンプルを用意し、3 回測定し、3 回の平均値を熱膨張率の値とした。

Fig. 3-1 にガラス (G018-311) とインターコネクタ (Crofer 22 APU) の熱膨張率 ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  を基準とした平均線膨張係数) の測定結果を示す。測定を行った温度範囲のインターコネクタとガラスの熱膨張率差は概ね  $0.8\text{ ppm/K}$  であり、SOFC 用途のガラスシールに許容される熱膨張率差である  $1\text{ ppm/K}$  以下[8, 27]の範囲に収まっていることが分かる。Fig. 3-1 からわかるように熱膨張率は温度に対して変化する。熱膨張率は後の応力解析の解析条件と直結し重要であるが、本章では、ガラス (G018-311) の転移温度  $T_g$  である  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  と室温  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  との間での熱膨張率を用いた。

### 3.1.2 ヤング率とポアソン比

ガラスのヤング率とポアソン比の測定はパルスエコーオーバーラップ法を用い、測定機器として High Power Tone Burst Pulser and Receiver (RPR-4000, RITEC, UK) を使用した。3.1.1 項と同様の手法で作製したガラス塊から直径  $16\text{ mm}$ 、高さ  $10\text{ mm}$  の円柱状にサンプルを切り出した。JIS 規格 (JIS R 1602 ファインセラミックスの弾性率試験方法) により、円柱状のサンプルの両底面を Ra1.6 で表面仕上げした。3 つのサンプルを用意して測定を行い、結果を平均してヤング率、ポアソン比を得た。

パルスエコーオーバーラップ法を用いて常温で測定したガラス (G018-311) のヤング率とポアソン比を Table 3-1 に示す。実測したガラスのヤング率とポアソン比の平均値は、それぞれ  $68.9\text{ GPa}$  と  $0.27$  である。他方、報告されている SOFC 向けガラスシール材のヤング率は  $52\text{--}100\text{ GPa}$ [45-51]、ポアソン比は  $0.22\text{--}0.23$ [50]であった。本研究で測定した値は報告されている値に近く妥当だと考えられる。またデータシートより得たインターコネクタ (Crofer 22 APU) のヤング率[52]を Table 3-1 に示す。インターコネクタのポアソン比については、同じフェライト系 SUS で組成の近い SUS430 の値[53]を代用し、同様に Table 3-1 に示す。

## 3.2 応力解析手法

解析モデルを Fig. 3-2 に示す。解析に用いたガラスやインターコネクタの各種物性 (熱膨張率、ヤング率、ポアソン比) については、3.1 節の結果を利用した。数値解析では二次元の四角形二次要素を使用した。Fig. 3-2 (d)に示すように、ガラスの中心を対称軸とした  $r\text{--}z$  軸対称二次元モデルとし、A 点の  $z$  軸方向への移動を拘束し、降温に伴って発生するガラスと

インターコネクタ間の熱膨張率差に起因する残留応力を計算した。ガラスとインターコネクタの界面は接合されて一体化していると仮定した。ガラスのめれ性の影響を受けたシール形状を模擬するため、Fig. 3-2 (a)-(c)に示すような3つの形状において数値解析を行った。それぞれのガラスのインターコネクタに対する接触角は  $50^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $130^\circ$  であり、それぞれめれ性が高い場合、中間の場合、低い場合を模擬している。応力解析には有限要素法 (FEM) 連成解析ソフトウェア COMSOL Ver. 4.3 を用いた。

応力解析において仮定される方程式を式(3-1)-(3-5)に示す。式(3-1)と(3-2)は体積力の釣り合いの式、式(3-3)は線型弾性体の構成方程式、式(3-4)はひずみテンソルの定義式、式(3-5)は熱ひずみの式である。

$$-\nabla \cdot \sigma = F_v \quad (3-1)$$

$$\sigma = s \quad (3-2)$$

$$s - S_0 = C(E, \nu) : (\varepsilon - \varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{inel}}) \quad (3-3)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}[(\nabla u)^T + (\nabla u)] \quad (3-4)$$

$$\varepsilon_{\text{inel}} = \alpha(T - T_{\text{ref}}) \quad (3-5)$$

ここで、 $\sigma$ は応力、 $F_v$ は体積力、 $s$ は応力テンソル、 $S_0$ は初期応力テンソル、 $C$ は弾性係数テンソル、 $E$ はヤング率、 $\nu$ はポアソン比、 $\varepsilon$ は全ひずみ、 $\varepsilon_0$ は初期ひずみ、 $\varepsilon_{\text{inel}}$ は熱ひずみ、 $u$ は変位、 $\alpha$ は熱膨張率、 $T$ は温度、 $T_{\text{ref}}$ は初期温度を示す。

ガラスシールに発生する残留応力はガラス転移点 ( $T_g$ ) を下回る温度において発生すると仮定した。ガラス転移点 ( $T_g$ ) を上回る温度帯ではガラスが流動可能でインターコネクタとガラスの熱膨張率差から発生する残留応力が緩和されるが、 $T_g$  を下回る温度帯ではガラスの流動性が無くなるためインターコネクタとガラスの熱膨張率差から残留応力が発生すると考えられる[54]。本研究で使用したガラスの  $T_g$  は  $620^\circ\text{C}$  である。よって、単シール形状の解析では、温度が  $620^\circ\text{C}$  から室温  $25^\circ\text{C}$  に低下する場合の熱膨張率差により発生する残留応力を想定した。

### 3.3 応力解析結果と考察

ガラスのめれ性がガラスシールの破壊パターンに及ぼす影響を議論する。ガラスのめれ性が高い（接触角が  $50^\circ$ ）、低い（接触角が  $130^\circ$ ）、その中間（接触角が  $90^\circ$ ）の場合の応力解析結果から予想されるガラスシールの破壊パターンを議論する。なお、ガラスシールが破壊される場合、ガラス内部に亀裂が進展する場合とガラスとインターコネクタ界面を亀裂が進展する場合が予想されるが、最初にガラス内部に亀裂が進展する場合を想定し、次にガ

ラスとインターコネクタ界面に亀裂が進展する場合を想定して議論する。

また、ガラス内部に亀裂が進展する場合において、各めれ性間でのすなわち異なるガラスシール形状間での、定性的なガラスシール強度比較も試みる。プロセスゾーンの考え方[56, 57]に従って、プロセスゾーンの大きさを  $5\ \mu\text{m}$  と仮定して応力集中部からの距離  $r = 5\ \mu\text{m}$  の位置で周方向引張応力の比較を行うことにより、異なるめれ性間でのガラスシール強度の比較を定行的に行う。

Fig. 3-3 に第一主応力の解析結果を示す。めれ性（接触角）、すなわちガラスシール形状により応力集中が起きる位置が異なる。めれ性が高い場合と中間の場合（Fig. 3-3 (a)と(b)）ではガラスの側面中央に応力が集中する。正確には、ガラス側面中央に垂直方向の引張応力として応力が集中する。他方、めれ性が低い場合（Fig. 3-3 (c)）ではガラスとインターコネクタ界面端部付近に引張応力が集中する。Fig.3-1 の熱膨張率で示したように、金属であるインターコネクタの熱膨張率がガラスのそれよりも高い。したがって、高温から徐々に温度を下げると、ガラスよりもインターコネクタの方が収縮するため、ガラス側面は垂直方向に引っ張られる。一般に断面形状が変化するところに応力集中しやすいため、結果的に、めれ性の高い場合（Fig. 3-3 (a)）にはガラスの側面中央において、めれ性が低い場合（Fig. 3-3 (c)）にはガラスとインターコネクタ界面端部付近に応力が集中したものと考えられる。

Fig. 3-4 と Fig. 3-5 は、それぞれ Fig. 3-3 (a)のめれ性が高い場合と Fig. 3-3 (b)のめれ性が中間の場合の、応力集中部の周方向引張応力  $\sigma_\theta$  である。ガラスの側面中央を原点とし、ここからの距離  $r$  と角度  $\phi$  をパラメータとしている。Fig. 3-4 や Fig. 3-5 に示すように、めれ性が高い場合や中間の場合は、原点からの距離  $r$  に依らず  $\phi = 0^\circ$  において周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が最大となる。また、距離  $r = 5\ \mu\text{m}$  地点における最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は、それぞれ、Fig. 3-4 のめれ性が高い場合は  $70\ \text{MPa}$  程度、Fig. 3-5 のめれ性が中間の場合は  $50\ \text{MPa}$  程度である。ガラス内部に亀裂が進展する場合、周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が最大の方に亀裂が進展すると予想される。従って、めれ性が高い場合や中間の場合には、Fig. 3-4 や Fig. 3-5 で示したように、距離  $r$  に依らず  $\phi = 0^\circ$  で周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が最大となるので、Fig. 3-7 (a)や(b)に示すように、応力集中部であるガラスの側面中央を起点として  $\phi = 0^\circ$  方向に亀裂が進展して破壊すると予想される。

Fig. 3-6 は、Fig. 3-3 (c)のめれ性が低い場合の、応力集中部であるシール界面端部を原点とした、距離  $r$  における角度  $\phi$  と周方向引張応力  $\sigma_\theta$  の関係を示す。Fig. 3-6 に示すように、めれ性が低い場合は、原点からの距離  $r$  に依らず  $\phi = 45^\circ$  付近において周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が最大となる。また、距離  $r = 5\ \mu\text{m}$  地点における最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は  $120\ \text{MPa}$  程度である。従って、 $\sigma_{\theta\text{max}}$  クライテリア[55]より、めれ性が低い場合には、Fig. 3-7 (c)に示すように応力集中部であるシール界面端部近傍を起点としてある角度  $\phi$  の方向に、この場合  $\phi = 45^\circ$  方向に、亀裂が進展することが予想される。

Fig.3-4 から Fig.3-6 に示すように、応力集中部からの距離 $r = 5 \mu\text{m}$ 地点においての最大周方向引張応力 $\sigma_\theta$ は、それぞれ、めれ性が高い場合は 70 MPa 程度、めれ性が中間の場合は 50 MPa 程度、めれ性が低い場合は 120 MPa 程度である。従って、ガラス内部に亀裂が進展する場合は、めれ性が低い場合に最もガラスシールの破壊が起きやすいと予想される。他方、めれ性が中間の場合に最もガラスシールの破壊を防げるが、実質的にはめれ性を中間にすることは難しく、めれ性が高い側で、かつ弱い（接触角が  $90^\circ$  に近い）ことが設計指針となる。

なお 4 章以降では、応力拡大係数 $K_I$ を用いてガラスシール強度を定量的に評価する。3 つの、めれ性が高い、中間、低い場合に対して具体的にガラスシール強度の優劣を判断する。この 4 章以降の応力拡大係数 $K_I$ を用いた評価においても、同様の結果、すなわちめれ性が中間の場合に最も $K_I$ が小さくなり、めれ性が低い場合に最も $K_I$ が大きくなり、実質的にはめれ性が高く、かつ弱い（接触角が  $90^\circ$  に近い）ことがガラスシールの設計指針となる。

ここで、内部亀裂と界面亀裂のどちらが優先されるか検討する。ガラスとインターコネクタの接着強度が弱い場合、亀裂がガラス内部には進展せずに、ガラスとインターコネクタ界面に亀裂が進展して剥離を起こすと考えられる。この界面剥離が起きる場合、界面のせん断応力と引張応力の片方もしくは両方に起因し剥離が起きると考えられる。Fig. 3-8 にせん断応力分布を、Fig. 3-9 に  $z$  軸方向の引張応力分布を示す。何れのめれ性においても界面端部では圧縮応力とせん断応力がかかるため、界面剥離に寄与するのはせん断応力だと考えられる。ここで、Fig. 3-9 (c)に示すめれ性が低い場合の  $z$  軸方向の引張応力分布では、図からは界面端部に引張応力が生じているように見えるが、引張応力が生じているのは界面端部近傍であり、実際の界面端部では圧縮応力が生じている。また、Fig. 3-8 に示すように、何れのめれ性においても界面端部でせん断応力が最大となる。よって、ガラスとインターコネクタの接着強度が弱い場合、Fig.3-10 に示すようにめれ性に依存せずに単純に界面端部を起点として界面に沿った亀裂進展が発生すると予想される。

このように界面亀裂と特定されれば、めれ性に左右されず界面端部からせん断応力より界面に亀裂が進展すると考えられるが、内部亀裂と界面亀裂の優先度を判断するのは難しい。この問題は、界面の接合の程度によって左右される問題であって、普遍的な結論を示すことが難しい。しかしながらこれまでの著者らの研究（4.3 節の Fig. 4-9）や過去の研究例 [33]を参照すると、内部亀裂の例が比較的多く示され、ガラスシールとインターコネクタ間の接合は強い、あるいは強くできると考えられる。従ってガラスシールの強度設計においては、内部亀裂を防ぐような工業上の工夫、例えば前記で比較したようにガラスのめれ性を制御し熱応力により応力集中が生じてもその程度を小さくすることが有効である。このため、本論文ではガラスの内部亀裂に着目し議論を進める。なお、付録において、結城ら [58]や服部ら [59-61]の研究を参考に、界面亀裂に着目した考察を示す。

### 3.4 まとめ

ガラスとインターコネクタの物性計測を行い、これらを応力解析に組み込み、めれ性が高い、中間、低い場合の応力解析を実施し、次のようにガラスシール破壊パターンを整理することができた。

- (1) 内部亀裂においてめれ性が中間の場合や高い場合（接触角が  $90^\circ$  や  $90^\circ$  未満の場合）、ガラスシールの側面中央に最大引張応力が生じ、ここを起点に、亀裂がガラス内部へ進展すると予想される。その方向はガラスシールとインターコネクタ界面と平行である。なお、本研究で選択したガラス（G018-311, Schott, Germany）、インターコネクタ（Crofer 22 APU, VDM Metals GmbH, Germany）、および模擬シール形状を前提とし、プロセスゾーンの考え方に従って定性的に比較すると、ガラスシールの側面中央から距離  $r = 5 \mu\text{m}$  地点における最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は、めれ性が中間の場合に 50 MPa 程度、めれ性が高い場合に 70 MPa 程度であった。
- (2) めれ性が低い場合（接触角が  $90^\circ$  より大きい場合）、ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に、界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展すると予想される。この場合、応力解析上は界面端部近傍に収束しない引張応力が生じるが、本研究で選択したガラス、インターコネクタ、および模擬シール形状を前提とすれば、界面端部から距離  $r = 5 \mu\text{m}$  地点における最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は 120 MPa 程度であった。
- (3) 従って、内部亀裂の範囲内であれば、めれ性が低い場合に最もガラスシールの破壊が起きやすいと予想される。他方、めれ性が中間の場合に最もガラスシールの破壊を防げるが、実質的にはめれ性が高い側でかつ、それが弱い（接触角が  $90^\circ$  に近い）ことが設計指針になりうる。

図表

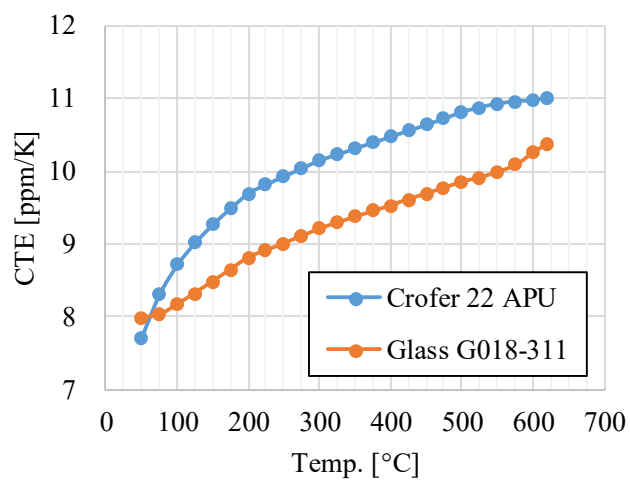


Fig. 3-1 Coefficient of thermal expansion (CTE) measurement results of Crofer 22 APU and Glass G018-311 with reference to room temperature at 25 °C (CTEs at 620 °C are extrapolated from those between 575 and 600 °C).

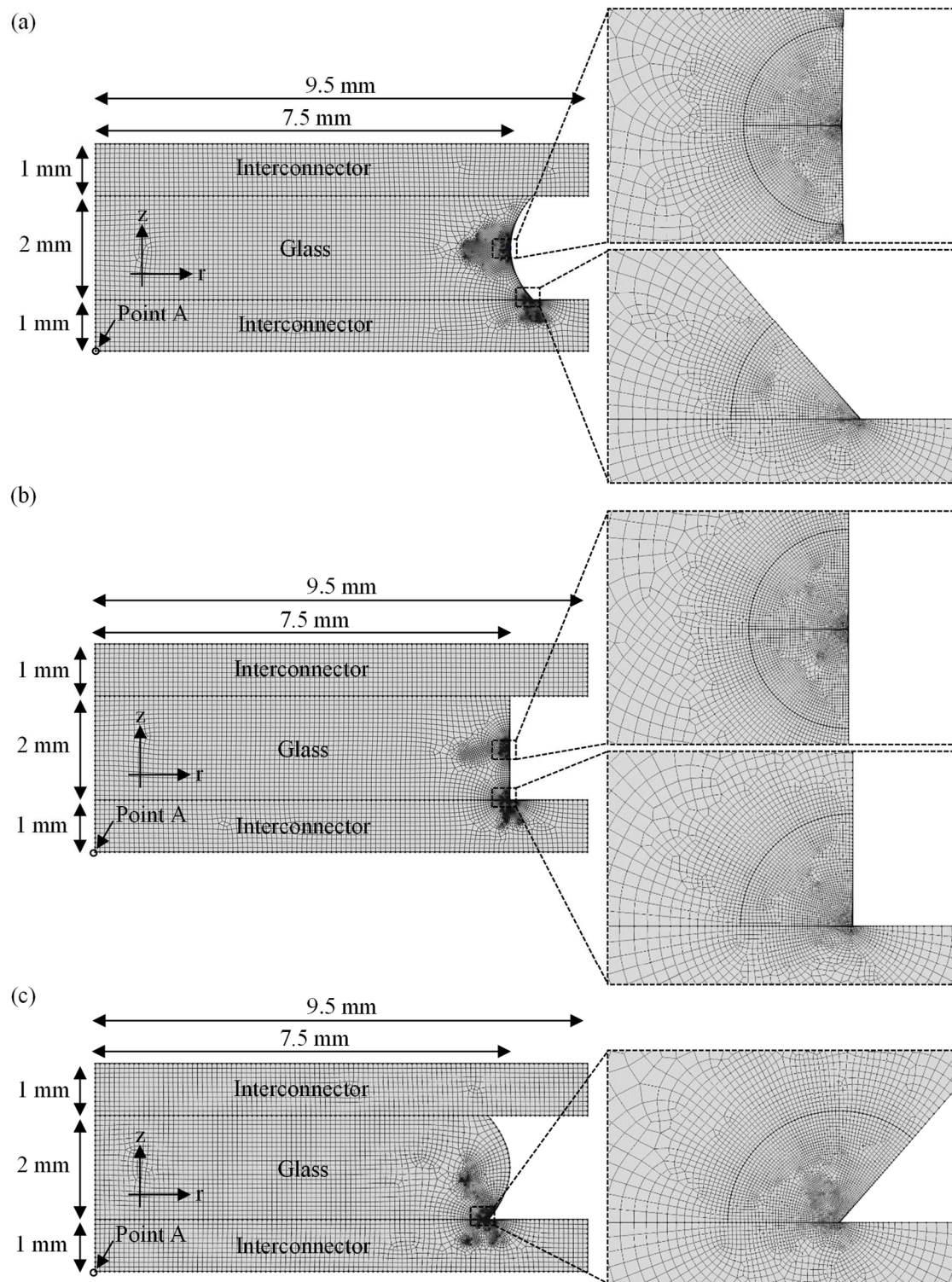


Fig. 3-2 FEM model; (a) High wettability case, (b) Medium wettability case, (c) Low wettability case.

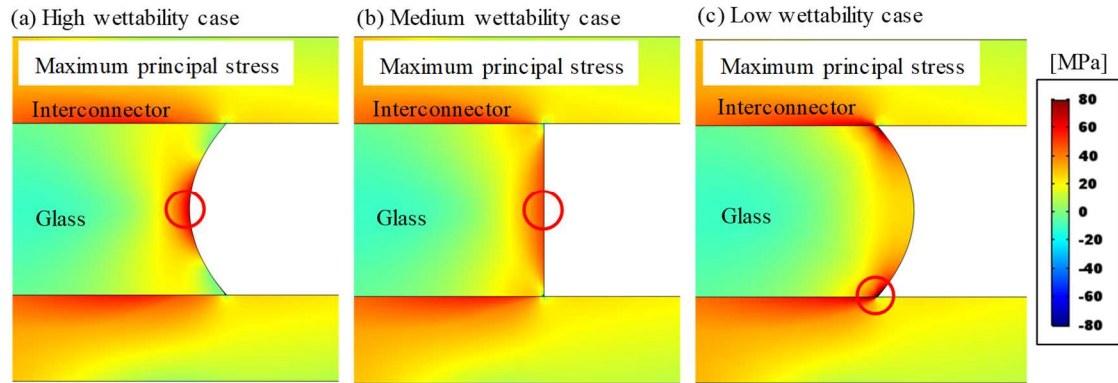


Fig. 3-3 Maximum principal stress distribution from FEM analysis in the cases of (a) high wettability, (b) medium wettability, and (c) low wettability.

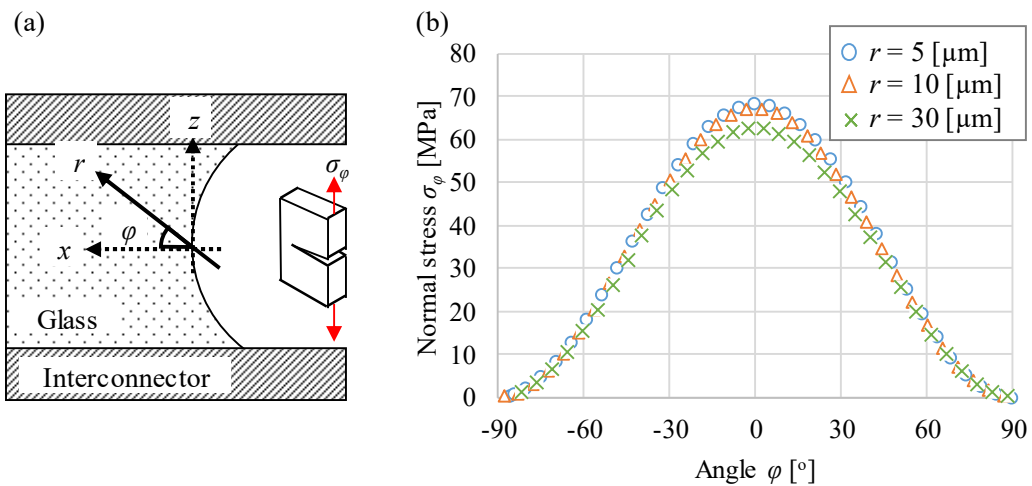


Fig. 3-4 (a) Definition of analysis direction and angle  $\phi$ , and (b) correlation between the angle  $\phi$  and tensile stress  $\sigma_\phi$  at a distance  $r$  from the origin, in the case of high wettability.

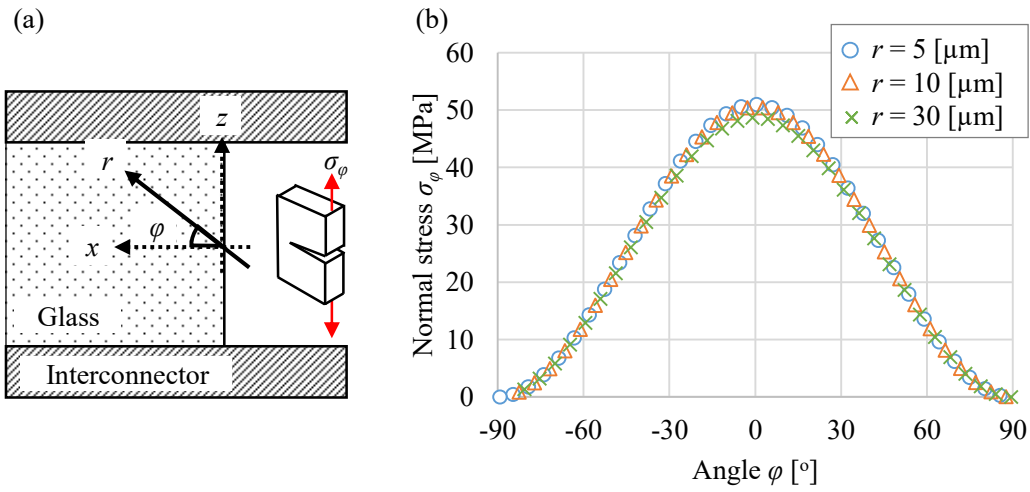


Fig. 3-5 (a) Definition of analysis direction and angle  $\varphi$ , and (b) correlation between the angle  $\varphi$  and tensile stress  $\sigma_\varphi$  at a distance  $r$  from the origin, in the case of medium wettability.

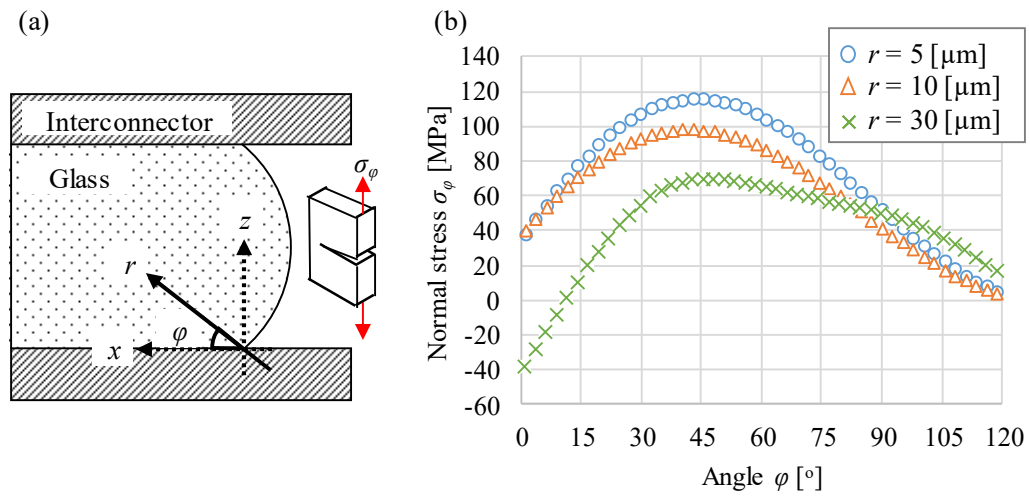


Fig. 3-6 (a) Definition of analysis direction and angle  $\varphi$ , and (b) correlation between the angle  $\varphi$  and tensile stress  $\sigma_\varphi$  at a distance  $r$  from the origin, in the case of low wettability.

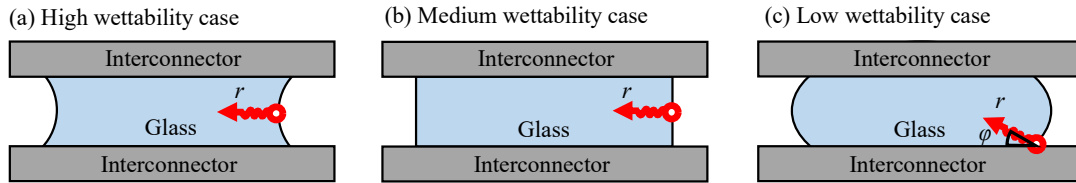


Fig. 3-7 Expected glass seal fracture pattern in the glass. Crack propagation from the center of glass surface into the glass in the cases of (a) high wettability and (b) medium wettability, and case of crack propagation from the seal interface edge into the glass in the case of (c) low wettability.

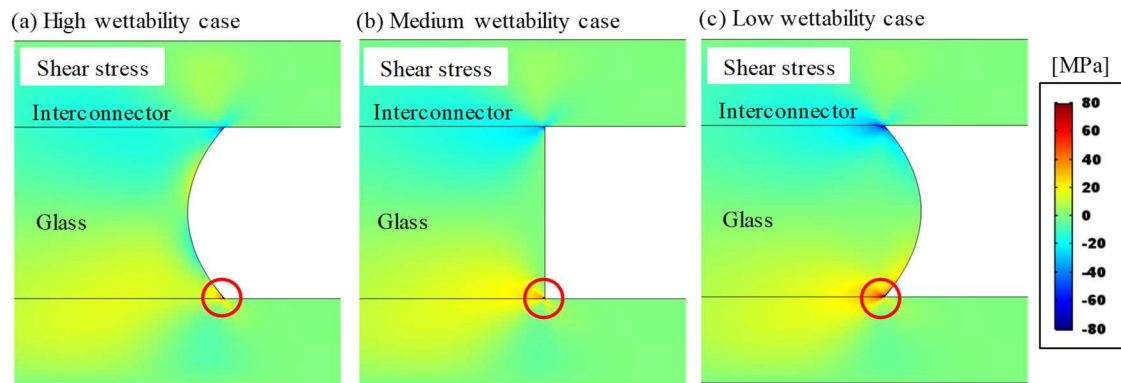


Fig. 3-8 Shear stress distribution from FEM analysis in the cases of (a) high wettability, (b) medium wettability, and (c) low wettability.

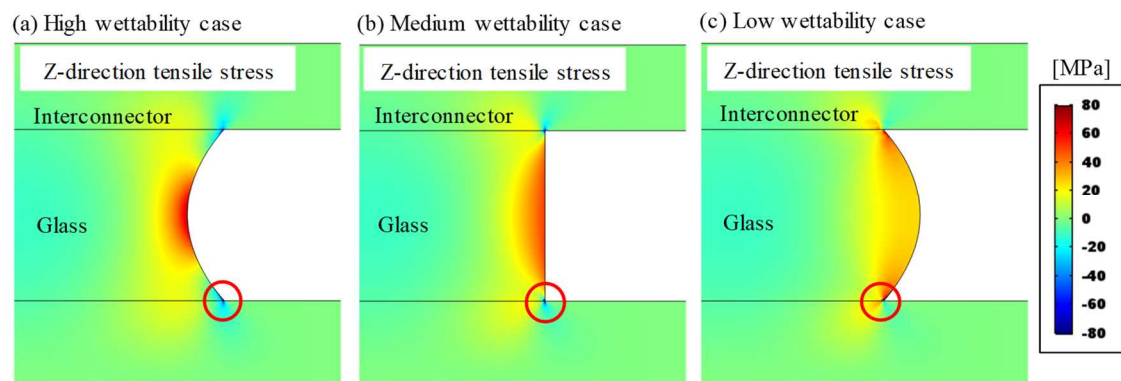


Fig. 3-9 Z-direction tensile stress distribution from FEM analysis in the cases of (a) high wettability, (b) medium wettability, and (c) low wettability.

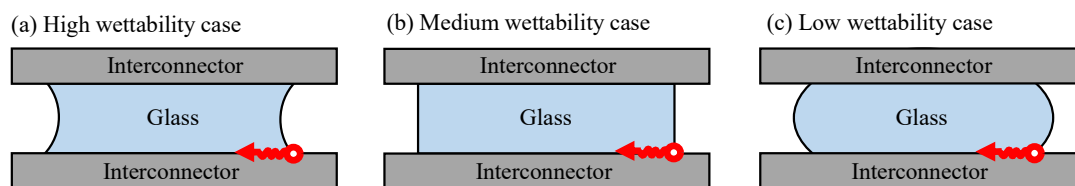


Fig. 3-10 Expected glass seal fracture pattern at the interface; when the adhesive strength at the interface is weak, crack propagates from the edge of the seal interface into the inner interface in every wettability case.

Table 3-1 Physical properties of the interconnectors and the glass used for FEM analysis.

|                                     | min  | max  | mean | ± SD   |
|-------------------------------------|------|------|------|--------|
| <b>Glass G018-311</b>               |      |      |      |        |
| Young's modulus [GPa]               | 68.4 | 69.4 | 68.9 | ± 0.04 |
| Poisson's ratio [-]                 | 0.27 | 0.27 | 0.27 | ± 0    |
| <b>Interconnector Crofer 22 APU</b> |      |      |      |        |
| Young's modulus [GPa]               | -    | -    | 195  | -      |
| Poisson's ratio [-]                 | -    | -    | 0.27 | -      |

## 4 初期亀裂長さの導出

ガラスシールの破壊は下記 3 つに大別される。

- ① ガラスシールの側面中央を起点に、ガラス内部に亀裂が進展する内部破壊 (Fig. 3-7 (a)と(b))
- ② ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に、ガラス内部に亀裂が進展する内部破壊 (Fig. 3-7 (c))
- ③ ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に、界面に亀裂が進展する界面破壊 (Fig. 3-10)

本章では、このうち①と②の内部破壊に着目する。3.3 節でも示したように、③の界面亀裂は異種材料の接合の程度によって左右され、界面亀裂の問題に対して普遍的な結論を示すことが難しく、また著者らの研究や過去の研究[33]では内部亀裂の例が比較的多く示されていることから、①と②の内部亀裂に着目する。

内部亀裂に対象を絞った上で、応力集中部に初期亀裂を導入して、異なるぬれ性すなわち異なるガラスシール形状の機械強度を定量的に評価する。特定の長さの初期亀裂が組み込まれた応力解析により得られる亀裂の応力拡大係数がガラスの破壊靱性値より大きい場合に内部破壊が起きると判断される。前章までに議論した、ガラスのぬれ性に支配されるガラスシール形状、および特定の長さの初期亀裂を組み込んで応力解析すれば、ガラスシールの内部破壊を普遍的に定量的に予測できる。逆に、初期亀裂の長さが未知であれば、内部破壊を定量的に予測できない。

本章では、このようなシール内部破壊の定量評価の準備ともなる、初期亀裂長さを導出する。本章で求めた初期亀裂長さは 5 章のスタックにおけるガラスシールの内部破壊の定量評価で使用される。なお、冒頭で示した界面破壊もガラスシール設計において考慮すべき重要な項目である。しかしながら、3.3 節でも触れたように、現状、界面破壊、すなわちガラスシールとインターコネクタのような異なる材料の界面における破壊を、統一的かつ定量的に扱う評価手法は確立しておらず、各論となる。そこで界面破壊については付録に示す。

初期亀裂長さは重要であるが、初期亀裂長さを前もって一般的に特定することはできない。例えば、ガラスの組成や焼結過程から推定することができない。そこで、ここでは、ガラスシールの破壊試験と応力解析の組み合わせにより初期亀裂長さを導出する。まず、アコースティックエミッション (AE) を組み込み、かつ可視化も同時に行う、ガラスシール破壊試験を行う。この試験では、ガラスシールに 2 章と同様に温度サイクルを与え、降温中に起きるガラスシール破壊の際のシール形状と温度を得る。得られた破壊時のシール形状を

モデル化し、破壊時の温度を解析条件に反映した応力解析を行い、ガラスシール破壊時の応力場を明らかにする。この応力解析の際には、初期亀裂を仮定しており、得られた応力場から応力拡大係数を導出する。この応力拡大係数が別途実測したガラスの破壊靱性値と一致するように、仮定する亀裂長さを再設定しながら、応力解析を繰り返すことで初期亀裂長さを決定する。

以上のシナリオを前提に 4 章では初期亀裂長さの導出過程とその結果を示す。4.1 節では初期亀裂長さを求める理由、および導出方法を示す。4.2 節では、初期亀裂長さの導出に資する応力解析に必要なガラスやインターコネクタの各種物性（熱膨張率、ヤング率、ポアソン比）やガラスの破壊靱性値を示す。4.3 節では AE を組み込んだ可視化破壊試験の方法とその結果、4.4 節では応力解析方法と得られた初期亀裂長さを議論する。

#### 4.1 初期亀裂長さを求める動機付けと求める方法

3 章の応力解析で得た第一主応力の分布で示したように、ガラスのぬれ性が高い場合、あるいは中間の場合には、Fig. 3-3 (a)や(b)に示すように、ガラスシール側面中央で主応力が最大となる。応力集中はガラスのバルクの表面中央で発生する。このような状況では、応力解析時に応力集中部のメッシュを細かくすると主応力は一定値に収束する。従って初期亀裂を仮定することなしに、引張応力（主応力）とガラスの引張強さの関係からガラスシールの破壊を議論することができる。

他方で、ガラスのぬれ性が低い場合には、Fig. 3-3 (c)に示すように、応力集中がガラスとインターコネクタの異種材料接合部の切り欠き先端部で発生する。この場合、切り欠き先端は特異点となり、応力が振動・発散し、メッシュ数を増しても応力が収束しない[58]。そのため、引張応力（主応力）とガラスの引張強さの関係からガラスシールの破壊を議論することができない。このようにガラスのぬれ性が異なると、内部破壊に対する統一的な定量評価が難しい。

この困難を乗り越えるために、いずれのぬれ性の場合においても、開口モードの応力拡大係数 $K_I$ とガラスの破壊靱性値 $K_{IC}$ との比較を用いる方法で、ガラス破壊に対する統一的な定量評価を試みる。応力拡大係数は亀裂先端付近の応力分布の強さを表す量である。具体的には、応力拡大係数 $K_I$ は、Fig. 4-1 に示す様に、亀裂先端からの距離 $r$ と引張応力 $\sigma_\phi$ との関係から表せる。

$$K_I = \sigma_\phi [2\pi r]^{1/2} \quad (4-1)$$

一般に、任意の材料、形状、境界条件に対して、初期亀裂を組み込んで応力解析を実施し応力場を求め、亀裂先端付近における亀裂先端からの距離 $r$ と引張応力 $\sigma_\phi$ の関係をプロットす

れば応力拡大係数 $K_I$ が得られる。この時、得られた応力拡大係数 $K_I$ がガラスの破壊靱性値 $K_{IC}$ より大きければ、ガラスが内部破壊すると予測できる。なお、Fig. 4-1 に示すような無限平板中の無限遠の引張応力を $\sigma_0$ とおいた単純な系であれば、応力拡大係数は

$$K_I = \sigma_0[\pi l]^{1/2} \quad (4-2)$$

と簡単に示すことができる。しかし、ガラスシールの系など一般の複雑形状に対しては解析的に解くことが困難なため、初期亀裂を組み込み、応力解析を実施して得られる亀裂付近の応力場から応力拡大係数を導出する。

本研究では、初期亀裂を組み込んだ応力解析から得られる応力拡大係数 $K_I$ が破壊靱性値 $K_{IC}$ より大きい場合に内部破壊が起こりうるとのクライテリアを活用する。すなわち、ガラスの初期亀裂長さをパラメーターに応力解析を繰り返し、応力拡大係数をその都度求め、応力拡大係数が破壊靱性値に合致した時の初期亀裂長さを当該ガラスの初期亀裂長さとして確定する。

初期亀裂の仮定については、セラミックの強度評価における潜在亀裂モデルの適応例を参考にする。潜在亀裂モデルは元々金属の疲労破壊に対して考案されたモデル[62]であるが、セラミックの曲げ破壊において潜在亀裂モデルを適応した報告[63-67]や、セラミックの熱衝撃破壊において適応した報告[68]が見られる。これらの報告において、等価亀裂長さ $l$ から推定される応力よりも実際には小さい応力で破壊が起きるため、これを実際の試験結果に合うようにする補正值として潜在亀裂長さ $l_0$ が用いられている。種々の等価亀裂長さ $l$ を有した試験サンプルにおける破壊試験結果に合致するよう式(4-3)を用いフィッティングを行うことにより潜在亀裂長さ $l_0$ が求められる。

$$K_{IC} = \sigma[\pi(l + l_0)]^{1/2} \quad (4-3)$$

本研究においても実際の破壊試験結果と合致するような初期亀裂長さを求める。上記文献の曲げ破壊や熱衝撃破壊における潜在亀裂長さを求める手法とは異なり、本研究ではアコースティックエミッション（AE）を用いた破壊試験と応力解析を組み合わせることにより初期亀裂長さの導出を行う。そのため、潜在亀裂モデルにおける潜在亀裂と区別するために、初期亀裂という呼称を用いている。

本研究では AE を用いた破壊試験と応力解析を組み合わせることで初期亀裂長さの導出を行う。具体的には、後の 4.3 節に詳説するように、AE を組み込んだ可視化破壊試験を活用する。この試験から、AE によりガラスシール破壊の瞬間を検知し、その際のガラスシール温度とガラスシール形状を捉える。破壊時の温度から決まる残留応力の発生に寄与する温度差を考慮し、ガラスシールの縁に初期亀裂（長さ $l_0$ ）を仮定したガラスシールの系に対して応力解析を行う。応力場を求めた後に、亀裂周辺の応力場に対して、下記、式(4-4)の操作、すなわち応力外挿法によって応力拡大係数 $K_I$ を導出する[69, 70]。

$$K_I = \lim_{r \rightarrow 0} \sigma_\phi [2\pi r]^{1/2} \quad (4-4)$$

得られた応力拡大係数 $K_I$ を、ガラスの破壊靱性値 $K_{IC}$ と比較する。この比較において応力拡大係数と破壊靱性値が等しくなるように、初期亀裂長さを修正し、応力解析を繰り返す。応力拡大係数 $K_I$ と破壊靱性値 $K_{IC}$ が等しくなった時の初期亀裂長さ $l_0$ を、対象とするガラスの表面に存在する、固有の初期亀裂長さ $l_0$ とする。

## 4.2 物性値の測定手法と測定結果

本章の初期亀裂長さの導出の対象とする AE 組み込み可視化破壊試験に利用するガラスは 2 章や 3 章と同様に商用利用されている G018-311 (Schott, Germany) であり、このガラスの物性値が必要である。既に、このガラスの各種物性は 3 章の 3.1.1 項に熱膨張率を、3.1.2 項にヤング率とポアソン比を示した。従って本章では、ガラスに対する物性値としては、4.2.3 項に破壊靱性値のみ示す。

他方で、初期亀裂長さの導出の対象とする AE 組み込み可視化破壊試験に利用するインターコネクタは、2 章や 3 章の Crofer 22 APU (VDM Metals GmbH, Germany) と異なって、本章では Hastelloy C276 (Nilaco Corporation, Japan) を用いた。初期亀裂の導出に資する破壊試験を行うため、ガラス (G018-311) に比べて意図的に熱膨張率の高い金属である Hastelloy C276 を利用した。3 章の Fig. 3-1 で示したようにガラス (G018-311) と 3 章のインターコネクタ (Crofer 22 APU) との熱膨張率差は 1 ppm/K 未満と小さく、ガラスシールの破壊は起きない。そこで本章では Crofer 22 APU よりも熱膨張率の高い Hastelloy C276 をインターコネクタとして用いた。結果的に意図的なガラスシール破壊を起こすことに成功し、初期亀裂長さを導出することに成功した。以下の 4.2.1 項ではインターコネクタ (Hastelloy C276) の熱膨張率、4.2.2 項ではインターコネクタ (Hastelloy C276) のヤング率、ポアソン比、4.2.3 項ではガラス G018-311 の破壊靱性値の測定方法と測定結果を示す。

### 4.2.1 熱膨張率

インターコネクタ (Hastelloy C276) の熱膨張率の測定を行った。熱膨張率測定には熱機械分析装置 (Thermo plus EVO2 TMA, Rigaku Corporation, Japan) を用いた。一辺 5 mm で高さ 15 mm の角柱のインターコネクタのサンプルを作製した。JIS 規格 (JIS Z 2285 金属材料の線膨張係数の測定方法) より、角柱の両底面の平行度が 0.025 mm 以下となるように仕上げた。サンプルを熱機械分析装置に設置し、室温から 600 °C の間で熱膨張率を測定した。3 つのサンプルを用意し、3 回測定し、3 回の平均値を熱膨張率の値とした。

Fig. 4-2 にインターコネクタ (Hastelloy C276) の熱膨張率 (25 °C を基準とした平均線膨

張係数) の測定結果を示す。参考のために 3 章で測定したガラス (G018-311) とインターコネクタ (Crofer 22 APU) の結果も示す。Hastelloy C276 とガラスの熱膨張率差は概ね 2.3 ppm/K である。他方で、3 章でも示したように Crofer 22 APU とガラスの熱膨張率差は概ね 0.8 ppm/K である。従って、Hastelloy C276 をインターコネクタに使うとガラスシールの破壊が起きやすいと考えられる。なお Fig. 4-2 からわかるように熱膨張率は温度に対して変化する。本章では、応力解析に組み込まれるインターコネクタ (Hastelloy C276) とガラス (G018-311) の熱膨張率はガラスの転移温度  $T_g$  である 620 °C とそれぞれの試験条件でのガラスの破壊温度との間での熱膨張率 (平均線膨張係数) を用いた。

#### 4.2.2 ヤング率とポアソン比

インターコネクタ (Hastelloy C276) のヤング率とポアソン比は、実測せず、データシート [71, 72] を参照した。インターコネクタ (Hastelloy C276) のヤング率は 188 GPa、ポアソン比は 0.31 であり、3 章の Table 3-1 で示したインターコネクタ (Crofer 22 APU) と同等であることがわかる。

#### 4.2.3 破壊靱性値

ガラス (G018-311) の破壊靱性値の測定には IF 法 (Indentation-Fracture Method) を利用した [73, 74]。ガラスの破壊靱性値の測定には複数の方法があるが、SOFC 向けガラスシールに対し IF 法の実績があるので [26, 45, 46]、この方法を採用した。IF 法では、規定した荷重でガラスに圧痕をつけ、荷重と圧痕対角線長さ、圧痕から広がる亀裂の長さから、半経験式である算出式に基づき破壊靱性値を導出する。Fig. 4-3 に圧痕の対角長さと圧痕から延びる亀裂長さの定義を示す。 $a$  は圧痕の対角線長さの半分、 $C$  は亀裂長さの半分を示す。次の式 (4-5) を用いて、破壊靱性値を導出する。

$$K_{IC} = 0.026 \frac{E^{1/2} \cdot P^{1/2} \cdot a}{C^{3/2}} \quad (4-5)$$

ここで  $E$  はガラスのヤング率で、3.1.2 項で測定した結果を利用した。 $P$  は押し込み荷重である。本研究では IF 法より得られた破壊靱性値を平面ひずみ破壊靱性値  $K_{IC}$  と見做し一連の検討を進める。

IF 法ではサンプルの測定対象面の面粗さが試験結果を左右する。3.1.1 項と同様の手法で作製したガラス塊から直径 16 mm、高さ 10 mm の円柱状にサンプルを切り出し、円柱の片底面の研磨処理を行った。研磨処理では最終的に研磨バフ (MasterTex, Buehler, Switzerland) とサスペンション (MasterPrep 0.05  $\mu\text{m}$ , Buehler, Switzerland) を用いて表面仕上げを行った。

その後、表面仕上げした底面に圧痕を生成させ、圧痕生成後の表面観察を行った。圧痕の生成には、ビッカース硬度計（VK-M, Matsuzawa Co., Ltd, Japan）を用い、1 kgf の荷重を 15 秒間加えた。表面観察には 3D 測定レーザー顕微鏡（OLS4500, Shimadzu Corporation, Japan）を用いた。ガラス内には気泡が多数存在した。そのため圧痕は、気泡を避けて生成した。サンプルに圧痕を生成し、圧痕の対角長さ、圧痕から伸びる亀裂長さ、圧痕を付けた際の荷重、および式(4-1)から破壊靱性値を求める。20 個の圧痕の生成と測定を実施した。

IF 法により求めた破壊靱性値の平均値 $\bar{x}$ と標準偏差 $s$ を Table 4-1 に示す。平均値 $\bar{x}$ が  $0.614 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  で標準偏差 $s$ が  $0.116 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  である。また、ガラス表面に圧痕を付けた後の観察画像の一部を Fig. 4-4 に示す。圧痕と対角線上に進展している亀裂が観察できるが、その大きさがばらついていることが分かる。セラミックなどの脆性材料の引張強さや破壊靱性値などの機械的強度は、金属材料などの延性材料と比較すると、ばらつく。Fig. 4-4 の圧痕や亀裂長さのばらつきの観察結果は正にこの傾向に沿った結果だと考えられる。このようにガラスの破壊靱性値はばらついたが、以降の応力解析では得られた破壊靱性値の $\bar{x}$ ,  $\bar{x} \pm s$ を用いて初期亀裂長さの導出を行った。

ここで破壊靱性値の温度依存性について考察する。本研究では、IF 法により、室温における破壊靱性値の測定を行ったが、室温以上の実際にガラスシールが破壊する温度での測定は行っていない。そこで、過去のガラスにおける破壊靱性値の温度依存性に関する報告を参照する。Bourhis ら[75]は、ソーダ石灰ガラス( $\text{SiO}_2$  72;  $\text{Na}_2\text{O}$  13.4;  $\text{CaO}$  9.6;  $\text{MgO}$  4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.6 wt.%)において、IF 法を用いて、破壊靱性値の温度依存性を測定した。その結果、250 °C までは破壊靱性値がほぼ一定であることを示した。なお、この際に用いたガラスの  $T_g$  は 550 °C であった。また、Li ら[76]は、同じくソーダ石灰ガラス( $\text{SiO}_2$  71.25;  $\text{Na}_2\text{O}$  13.77;  $\text{CaO}$  6.37;  $\text{MgO}$  3.98;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.56;  $\text{K}_2\text{O}$  1.1 wt.%)において、三点曲げ法を用いて、破壊靱性値の温度依存性を測定した。その結果、500 °C までは破壊靱性値がほぼ一定であることを示した。後の 4.3 節で詳述するが、本研究で行った破壊試験においては、ガラスシールの破壊が全て 250 °C 未満で起こった。また、本研究で用いたガラスの  $T_g$  は 620 °C であり、Bourhis らの報告のガラスの  $T_g$  (550 °C) よりも高い。よって、本研究で用いたガラスの破壊温度帯においては破壊靱性値の温度依存性が無いと見做しても問題ないと推察され、室温における破壊靱性値を採用する。

### 4.3 AE 組み込み可視化破壊試験とその結果

AE すなわちアコースティックエミッションは、ガラスシール破壊時に、内部に蓄えていたひずみエネルギーが放出される際の弾性波である[77]。AE センサを試験装置に組み込み、弾性波のエネルギーの観察を行ことによりガラスシールの破壊を検知することが可能である。従って、降温時のガラスシール破壊の瞬間の時刻を特定でき、破壊時刻からサンプル温

度を特定し、ガラスシールへの熱応力負荷状態を推算できる。

SOFC のガラスシールやセルの破壊の評価に AE を用いた報告がなされている。J. Malzbender ら[78]は、セル基材の破壊を示す AE のエネルギーピークを用いて SOFC スタックの機械強度の評価を行っており、サーマルサイクルに伴い AE 数がどのように変化するかを観察した。その結果 AE は降温時に、特に 600 °C 以下で、多く発生した。また、場所としては、スタックの端部で AE が発生しやすいことを明らかにした。B. Dev ら[19]は、SOFC 向けのガラス-セラミックコンポジットシール材において、AE を用いてサーマルサイクルによるシール材へのダメージを評価した。AE の発生頻度の小さいシール材成分を提示した。

Fig. 4-5 に試験装置の模式図を示す。ガラスシールサンプルは、成形したガラスタブレット、スペーサ、インターコネクタから構成される。ガラスタブレットは、2.1.1 項と同様の手法で、ガラス粉末 (G018-311, Schott, Germany) を金属型に入れ 150 MPa の荷重をかけて成形した。厚さが異なる 2 種類のタブレットを成形した。厚いタブレットは質量 1.5 g、直径 15 mm、厚さ約 3.8 mm であり、薄いタブレットは質量 0.75 g、直径 15 mm、厚さ約 1.9 mm である。Fig. 4-5 中には薄い方のタブレットを示す。厚いタブレットは 2 mm 厚のスペーサとともに、薄いタブレットは 1 mm 厚のスペーサとともに、1 mm 厚のインターコネクタで挟み、実機スタックのシール状況を模擬した。

Fig. 4-5 の試験装置の模式図に示すように、2.1 節と同様に、可視化電気炉の中に実機を模擬したガラスシールサンプルを設置した。サンプルを所定の条件で昇温し、ガラスを溶かし、スペーサで規定される厚さに成型し、その後降温して室温に戻した。以上の昇降温過程は実機スタックのガラスシール成型時の昇降温過程を模擬している。

上記でも示したように、可視化試験と並行して、AE センサを用いて降温時のガラスシールの破壊を検知した。Fig. 4-5 に示すように、ガラスシールサンプルをウェーブガイド上に設置した。ウェーブガイドは電気炉外部にまで伸びており、電気炉外部のウェーブガイドの先端に AE センサを取り付けた。ガラスシールの破壊時には弾性波のエネルギーが発生し、AE センサでこのエネルギーを測定することにより、シール破壊を検知する。破壊検知時刻からサンプル温度を特定し、サンプル温度からガラスシールへの熱応力負荷状態を推算できる。弾性波の測定には AE 測定装置 (EDGE NODE DISCOVERY SEG, Shinwa Industries Inc., Japan) と AE センサ (Built-in preamplifier AE sensors FAEN-S150I; Resonant frequency: 150 kHz, Shinwa Industries Inc., Japan) を用いた。

AE 組み込み可視化破壊試験は 2 つの電気炉温度、2 つのシール厚さを対象に、下記に(A)-(D)示す合計 4 条件で実施した。

(A) 最高温度が 900 °C (ぬれ性が高い場合) でシール厚さが 2 mm

(B) 最高温度が 900 °C (ぬれ性が高い場合) でシール厚さが 1 mm

(C) 最高温度が 825 °C（ぬれ性が低い場合）でシール厚さが 2 mm

(D) 最高温度が 825 °C（ぬれ性が低い場合）でシール厚さが 1 mm

Fig. 4-6 にも示すように、昇降温時の最高温度は 825 °C と 900 °C の 2 通りとした。ガラスシールの厚さは Fig. 4-5 中のスペーサー高さを変えることで 1 mm と 2 mm の 2 通りとした。最高温度を 825 °C と 900 °C の二通りとすることで、ガラスのぬれ性が低い場合と高い場合を模擬できる。すなわち、温度が低い場合にはガラスのぬれ性が低くなり接触角が大きくなり、温度が高い場合にはガラスのぬれ性が高くなり接触角が小さくなる。ガラスシールの厚さはシールの強度に影響を与える[33]。この過去のシール厚さの影響の報告と本研究の試験結果の傾向が合致するか確認するために、ガラスの厚さを 1 mm と 2 mm の 2 通りとした。

Fig. 4-7 は降温時にガラスシールが破壊した時のシール形状である。同図には、ガラスシールの接触角の定義も示している。この図からわかるように、ガラスシール形状は鼓型と俵型に分かれる。試験条件(A)と(B)では、900 °C と高温まで昇温したためガラスが流動的となりインターコネクタに十分にぬれて、接触角  $\theta$  が 90°未満になり、鼓型になったと考えられる。一方で、試験条件(C)と(D)では、900 °C よりも低い 825 °C までの昇温のためガラスの流動性が低くガラスのぬれが不十分となり、接触角  $\theta$  が 90°以上の俵型になったと考えられる。なお、ガラス厚さの違いによる形状の違いは見られないが、強度的には差異が現れた。後に示す Fig. 4-10 と共に後に詳説する。

Fig. 4-8 に AE センサ組み込み可視化破壊試験時の AE のエネルギー測定結果の一例を示す。エネルギーのピークがガラスシールサンプルの破壊を示す。この破壊が起きた時刻を利用することにより、破壊が起きた際のガラスシールサンプルの温度を特定することができる。なお、試験後のサンプル観察により、今回の試験を行った全ての試験条件において、ガラスシール破壊の形態としてガラス内部方向へ亀裂が進展した状態が Fig. 4-9 のように観察された。

Fig. 4-10 に 4 条件に対するシール破壊温度を示す。なお図中には標準偏差も示したが、これらは同一条件に対して 3 回試験した結果から得られている。ぬれ性の高い試験条件(A)と(B)はぬれ性の低い(C)と(D)と比較してシール破壊が起きた温度が低かった。これはガラスのぬれ性が高いほどガラスシールの機械的強度が高いことを示している。また、試験条件(A)と(C)、(B)と(D)はシール厚さがそれぞれ 2 mm と 1 mm であるがシール厚さが薄いほど破壊が起きた温度が低く、これはシール厚さが薄いほどガラスシールの機械的強度が高いことを示している。この傾向は T. Zhang らによる報告の結果[33]と合致する。シール厚さが薄いほどインターコネクタの厚さが相対的に大きくなり、インターコネクタの変形が抑えられ、これに伴いガラスの変形も抑えられて応力拡大係数の増加が抑制されたものと考えられる。なお、シール厚さ 2 mm でぬれ性が低い場合の破壊時の温度が最も高く、シール厚さ 1 mm でぬれ性が高い場合の破壊時の温度が最も低い。両者の温度差は 115 °C であった。

ガラスのぬれ性の違いはこのようにシール破壊温度を大きく変えるが、Fig. 4-9 の試験後のサンプル観察結果に示す様に、ガラスのぬれ性の違いは破壊パターンも大きく変える。ぬれ性が高い(A)と(B)の場合には、ガラスシールの側面中央を起点に、ガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展して破壊したことが分かる。他方で、ぬれ性の低い(C)と(D)の場合には、ガラスシールとインターコネクタ界面の端部を起点に、界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展して破壊したことが分かる。この観察結果は、3 章の Fig. 3-6 で示した、応力解析結果から予想されるシール破壊パターンと合致している。

#### 4.4 初期亀裂の導出に資する応力解析モデル

初期亀裂長さ導出に資する応力解析には、3 章と同様に、有限要素法 (FEM) 連成解析ソフトウェア COMSOL Ver. 4.3 を用いた。シール形状は、特に側面の形状を正確にとらえられるように、楕円形状とし、可視化観察に合うようにフィッティングさせた。Fig. 4-11 (a)-(d) に条件(A)-(D)の各条件のシール形状を FEM 解析ソフトウェア上で模擬したものを示す。また、同図の(e)には、条件(A) (シール厚さ 2 mm、ぬれ性が高い場合) の可視化観察したシール形状に楕円フィッティングした一例を示す。なおガラスシール、インターコネクタからなるサンプルは軸対称なので、Fig. 4-11 (a)-(d) にも示すように、解析では軸対称を仮定し、中心軸を通る断面の半分を解析対象領域にした。また、対称軸の A 点の垂直方向への移動を拘束して応力解析した。応力解析に必要な材料物性は 3.1 節や 4.2 節で求めた値を使用した。

熱応力負荷条件は、ガラスの転移温度  $T_g$  を考慮して与えた。 $T_g$  以下ではガラスの流動性が失われて粘度が急上昇し、ガラスの流動による応力緩和が出来ず、熱応力が蓄積する[54]。本研究で用いたガラスの  $T_g$  は 620 °C である。このことを踏まえてガラスシールへの負荷条件は、620 °C から実際のガラスシール破壊時の温度までの温度範囲において、ガラスシールとインターコネクタである Hastelloy C276 の熱膨張率の差から熱応力 (残留応力) が発生すると仮定した。なお、熱膨張率は Fig. 4-2、破壊時の温度は Fig. 4-10 に示した通りである。例えば条件(A)、すなわちシール厚さ 2 mm でぬれ性が高い場合には、Fig. 4-10 より、シール破壊時の温度は 135 °C である。Fig. 4-2 より、620 °C から 135 °C 間での平均線膨張係数は、それぞれ、ガラス (G018-311) が 9.3 ppm/K、インターコネクタ (Hastelloy C276) が 11.8 ppm/K であり、熱膨張率の差は 2.5 ppm/K として応力解析を行った。

Fig. 4-11 (a)-(d)には仮定した初期亀裂も示している。前述したように、初期亀裂の長さを仮定して組み込んで応力解析し、亀裂の応力拡大係数を求め、これがガラスの破壊靱性値と一致するように亀裂長さを再設定しながら応力解析を繰り返して初期亀裂長さを決定した。従って、初期亀裂長さを与えるにあたって、その位置と、方向が重要である。

初期亀裂の位置は亀裂の進展が始まると考えられる応力集中部を仮定した。まず、応力集中部を探索するために初期亀裂なしで応力解析した。その結果を Fig. 4-12 に示す。図からぬれ性が高い(A)と(B)の場合にはガラスシールの側面中央に主応力が集中することが分かる。ぬれ性が低い(C)と(D)の場合にはガラスとインターコネクタの界面端部近傍に主応力が集中する。以上から、初期亀裂はぬれ性が高い(A)と(B)の場合にはガラスシールの側面中央に、ぬれ性の低い(C)と(D)の場合には界面端部に初期亀裂を仮定した。

初期亀裂の方向は、3 章でも考察にしたように、応力集中部を原点として周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が最大となる方向とした。Fig. 4-13 の(a)と(b)は応力解析において与えた座標系である。Fig. 4-13 の(c)-(f)は初期亀裂なしの応力分布であり、Fig. 4-12 の応力解析結果をプロットしたものである。特に応力集中部を拡大し、ぬれ性が高い(A)と(B)の場合はガラスシールの側面中央を原点とし、ぬれ性が低い(C)と(D)の場合はガラスとインターコネクタの界面端部を原点とした周方向引張応力  $\sigma_\theta$  のプロットである。ぬれ性が高い(A)と(B)の場合にはシール界面に対して平行方向に  $\sigma_\theta$  が最大となる。ぬれ性が低い(C)と(D)の場合にはシール界面に対して凡そ  $45^\circ$  方向に  $\sigma_\theta$  で最大となる。そこで初期亀裂の向きは、ぬれ性の高い(A)と(B)の場合にはシール界面と平行方向、ぬれ性の低い(C)と(D)の場合にはシール界面に対して  $45^\circ$  方向とした。なお、Fig. 4-13 の(c)-(f)内に示す  $r = 5, 10, 30 \mu\text{m}$  は原点からの距離であり、原点に近いほど周方向引張応力  $\sigma_\theta$  が大きくなる。

以上から初期亀裂の位置、方向を、

ぬれ性が高い (A) と (B) の場合には、側面中央、水平方向

ぬれ性が低い (C) と (D) の場合には、界面端部、 $45^\circ$  方向

とした。これは Fig. 4-9 に示した実際のシール破壊の状況と概略一致するものである。すなわち、ぬれ性が高い(A)と(B)の場合にはガラスシールの側面中央を起点に水平方向に亀裂が進展してシールが破壊し、ぬれ性の低い(C)と(D)の場合には界面端部を起点に界面に対して一定の角度方向へ亀裂が進展して破壊したことから、初期亀裂の位置、方向は整合する。

以上の準備により、すなわち初期亀裂を仮定した応力解析により、応力拡大係数を求めることが可能である。ここでは応力外挿法を用いて応力拡大係数を導出した[69, 70]。応力  $\sigma_\theta$  と亀裂先端からの距離  $r$  の間にはほぼ  $r^{1/2}$  の応力特異性が確認される亀裂先端からの  $0.1\text{--}0.3 \mu\text{m}$  の範囲において、得られた応力解析結果にフィッティングを行くことにより、応力拡大係数を求めた。このような一連の手法で得られた応力拡大係数とガラスの破壊靱性値が一致するように、初期亀裂長さをパラメータとして繰り返し計算を行うことにより初期亀裂長さを導出した。

## 4.5 初期亀裂の導出

Fig. 4-14 に初期亀裂を組み込んだ場合の亀裂延長線上の周方向引張応力の分布を示す。ガラス転移温度  $T_g$  からシール破壊時の温度までの温度変化においてガラスとインターコネクタの熱膨張率差から残留応力が発生すると仮定し、応力場を計算し、得られた応力場から応力拡大係数を導出した。更に、導出した応力拡大係数がガラスの破壊靱性と一致するように初期亀裂長さを試行錯誤して決定した。Fig. 4-14 中の  $l_0$  が応力拡大係数とガラスの破壊靱性と一致する初期亀裂長さである。実測したガラスの破壊靱性値は、Table 4-1 で示すように一定の幅があり、平均値  $\bar{x}$  が  $0.614 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  で標準偏差  $s$  が  $0.116 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  である。Fig. 4-14 の各シール形状条件に対して示される 3 つの初期亀裂長さ  $l_0$  は、破壊靱性値の  $\bar{x}$ ,  $\bar{x} \pm s$  に対応する。

本来初期亀裂長さは物質が決まればおおむね値が確定するが、Fig. 4-14 に示すように試験条件(A)-(D)によって  $1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$  とばらついた。そこで本研究では、全ての条件に共通する  $4 \text{ }\mu\text{m}$  を初期亀裂長さとした。4.1 節でも述べたように、本研究では、初期亀裂を仮定するにあたり、セラミックの強度評価における潜在亀裂モデルの適応例を参考にした。北住らは各種セラミックの曲げ試験において潜在亀裂モデルを用いセラミックの機械強度を評価した[65]。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、PSZ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれぞれにおいて、潜在亀裂長さ（初期亀裂長さ）を 10、5、25  $\mu\text{m}$  と置くことで実験値とよく一致することを示した。越智らは同じく Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の曲げ試験において潜在亀裂モデルを用い機械強度を評価した[66]。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のそれぞれにいて、常温の場合、潜在亀裂長さ（初期亀裂長さ）を 24 と 6  $\mu\text{m}$  と置くことで実験値とよく一致することを示した。本研究で得られた値は  $4 \text{ }\mu\text{m}$  であり、この値はこれらセラミック材料に対する報告値に近く、妥当だと考えられる。

次の 5 章のスタックの応力解析においては、この得られた初期亀裂長さ  $4 \text{ }\mu\text{m}$  を組み込み、解析結果から応力拡大係数を求めてガラスシールの機械的強度を定量評価する。

## 4.6 まとめ

本章では、シール強度の定量評価を行うための、初期亀裂長さの導出を行った。まず、AE センサを組み込んだ可視化破壊試験を行い、ガラスシール破壊時のシール形状や温度を得た。次に、それらのシール形状や温度を条件とし、仮決めで初期亀裂を組み込んだガラスシールモデルを数値解析した。この際に、応力解析結果より得られる応力拡大係数と事前に測定した破壊靱性値とが一致するように、初期亀裂長さを再設定しながら繰り返し応力解析を行い、初期亀裂長さを求めた。以上の初期亀裂長さを導出する一連の解析により以下の知見を得た。

(1) AE センサ組み込み可視化破壊試験結果より、ガラスシールの厚さが薄いほど、ガラス

ぬれ性が高いほどガラスシール破壊は起きにくい。なお、本研究で選択したガラス（G018-311, Schott, Germany）、インターコネクタ（Hastelloy C276, Nilaco Corporation, Japan）、およびシール形状を前提とすれば、シール厚さが 2 mm でぬれ性が低い場合と、シール厚さが 1 mm でぬれ性が高い場合とでは破壊時の温度差が 115 °C あった。

- (2) 同じ破壊試験において、ガラスのぬれ性が高い場合には、ガラスシールの側面中央を起点に、ガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展して破壊した。他方で、ぬれ性が低い場合には、ガラスシールとインターコネクタ界面の端部を起点に、界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展して破壊した。これらの実験観察結果は、3 章で示した、応力解析結果から予想されるシール破壊パターンと合致する。
- (3) 一連の過程により得られた本研究で選択したガラス（G018-311, Schott, Germany）の初期亀裂長さは 4  $\mu\text{m}$  である。

図表

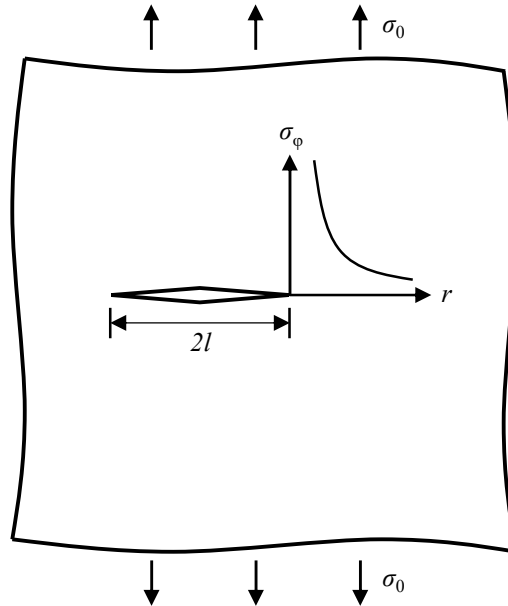


Fig. 4-1 Stress distribution at the edge of the crack in the infinite plate under tensile stress.

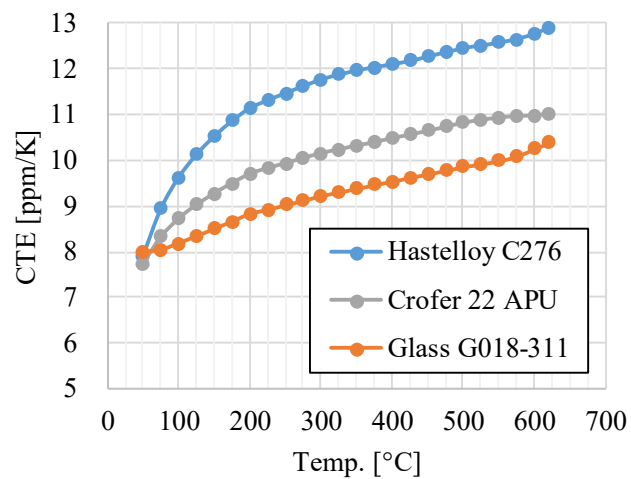


Fig. 4-2 Coefficient of thermal expansion (CTE) measurement results of Hastelloy C276, Crofer 22 APU, and Glass G018-311 with reference to room temperature at 25 °C (CTEs at 620 °C are extrapolated from those between 575 and 600 °C).

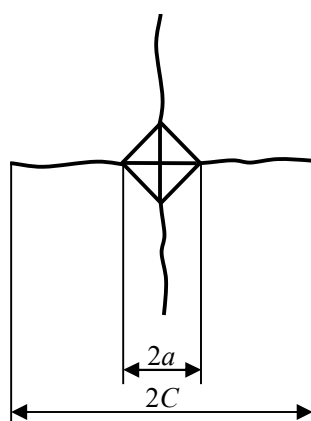


Fig. 4-3 Half-diagonal length of indentation  $a$  and half-crack length  $C$  measured by indentation-fracture (IF) method.

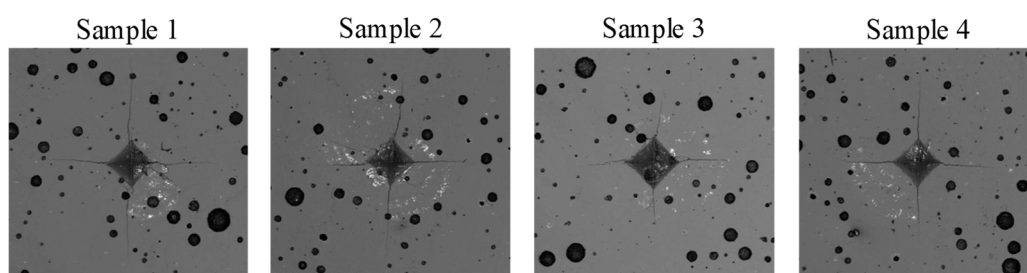


Fig. 4-4 Images of indentation and cracks by IF method on the glass surface.

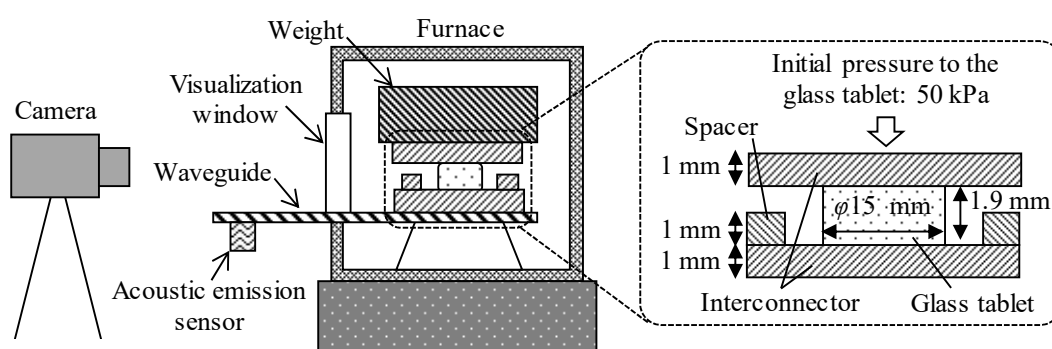


Fig. 4-5 Schematic diagram of visualization, where destructive tests is performed combined with acoustic emission detection.

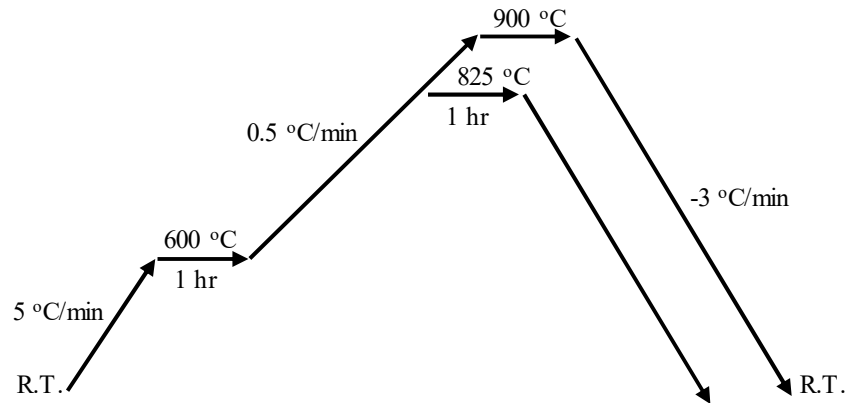


Fig. 4-6 Heating and cooling procedure. The temperature shown in the figure is the temperature of the glass tablet.

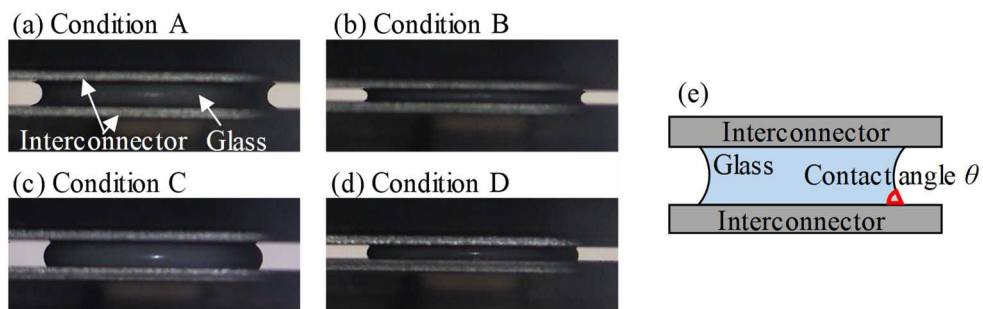


Fig. 4-7 Glass seal shape at the moment when glass seal fracture occurred under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (b) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (c) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (d) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C. (e) is definition of contact angle  $\theta$ .

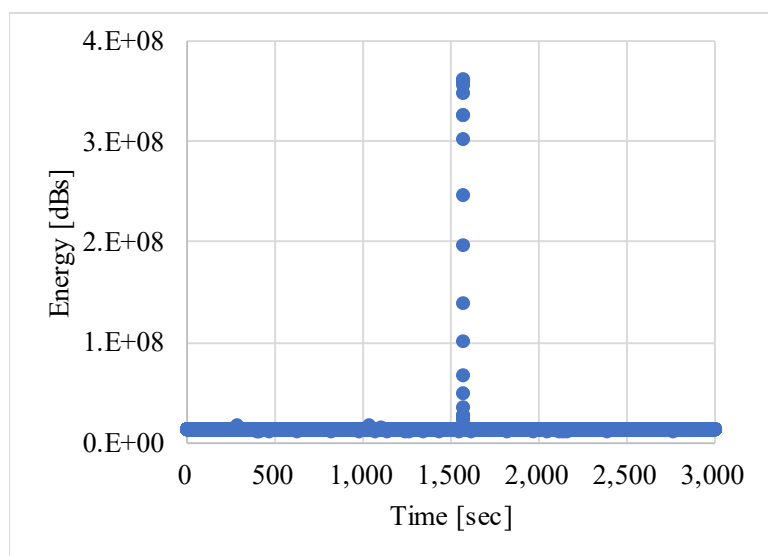
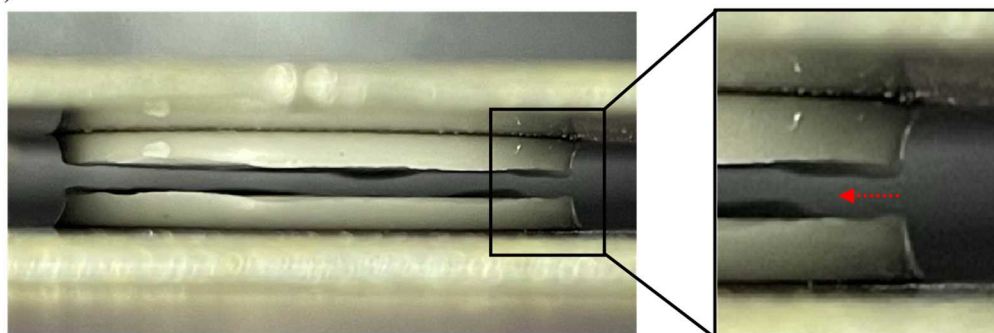


Fig. 4-8 An example result of AE tests. The peak in the graph indicates fracture of the glass seal.

(a) Condition A



(b) Condition C

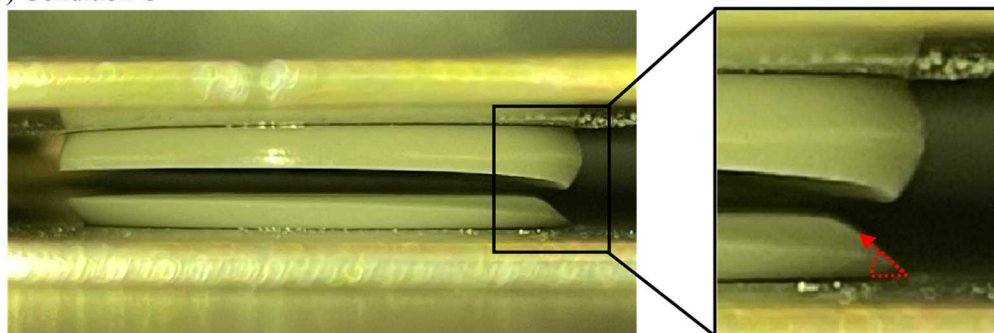


Fig. 4-9 Observation of the samples after the fracture of the glass seal, under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, and (b) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C.

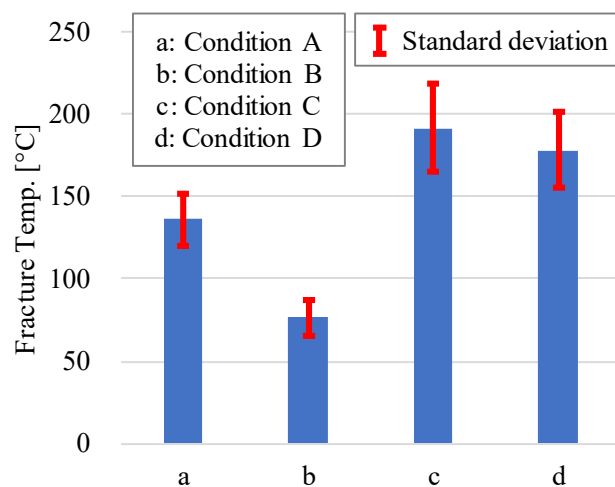


Fig. 4-10 Fracture temperature of the glass, under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (b) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (c) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (d) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C.

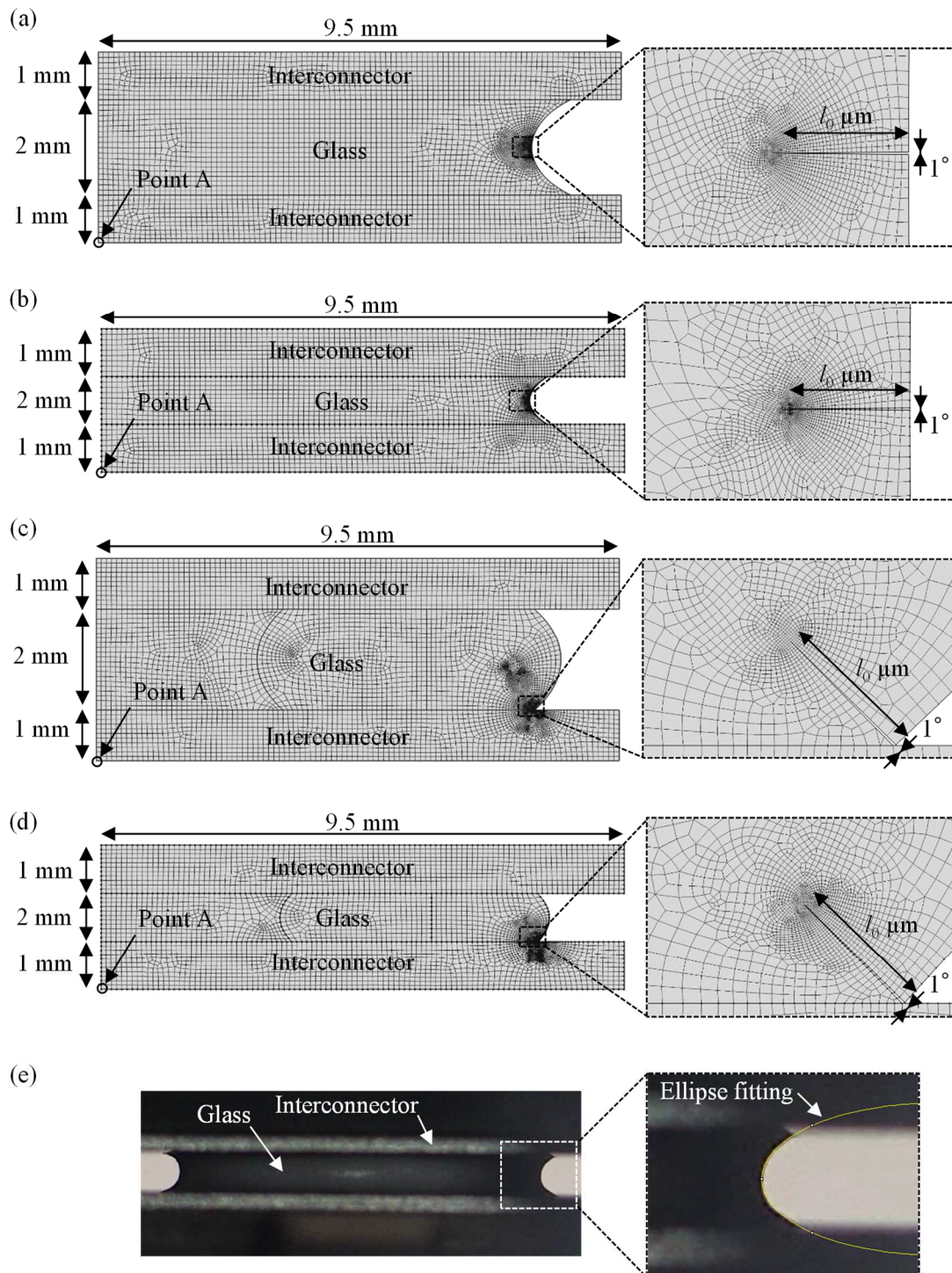


Fig. 4-11 FEM model based on the fitting results, under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (b) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (c) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (d) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C. (e) Observation of the glass seal and the fitting result of the glass seal shape with ellipse curve under condition A.

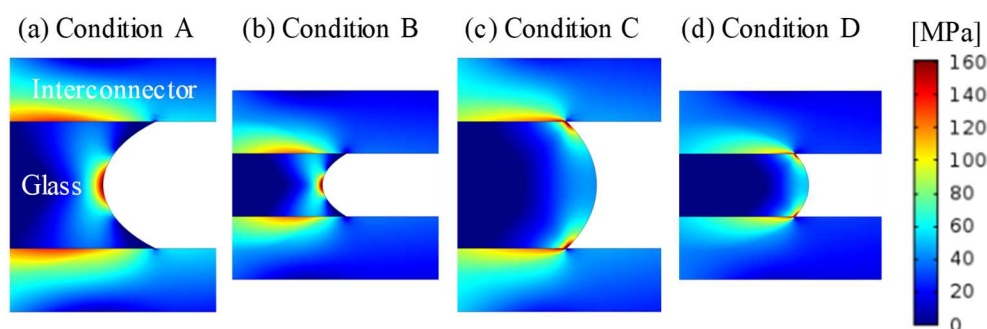


Fig. 4-12 Maximum principal stress distribution obtained in stress analysis at the moment when glass seal fracture occurred, under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (b) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (c) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (d) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C.

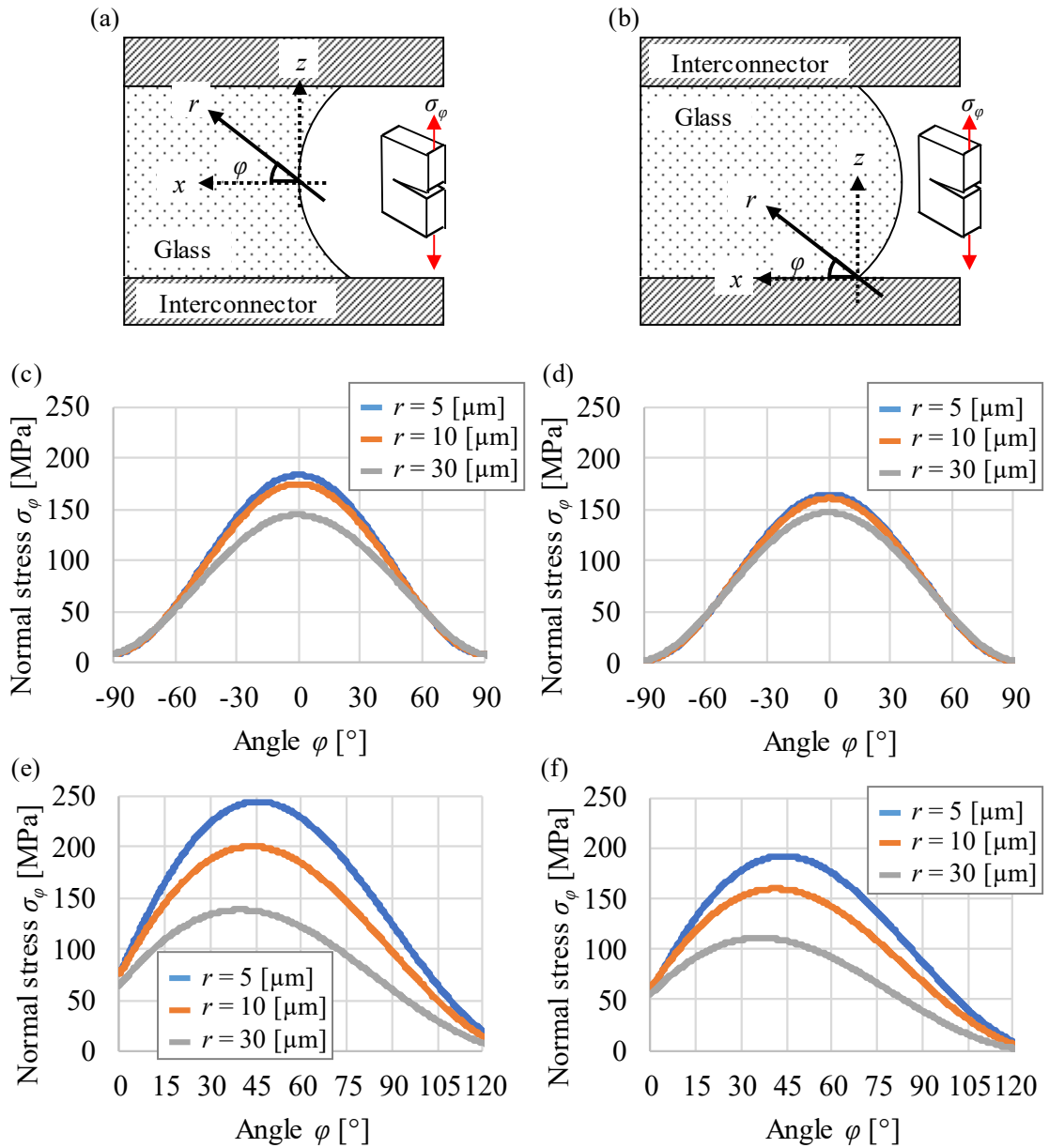


Fig. 4-13 Definition of the angle  $\phi$  and normal stress  $\sigma_\phi$ , (a) in the case of high wettability and (b) in the case of low wettability. Also, stress analysis results, which suggest the correlation between the angle  $\phi$  and normal stress  $\sigma_\phi$  at distance  $r$  from the edge, under (c) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (d) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (e) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (f) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C.

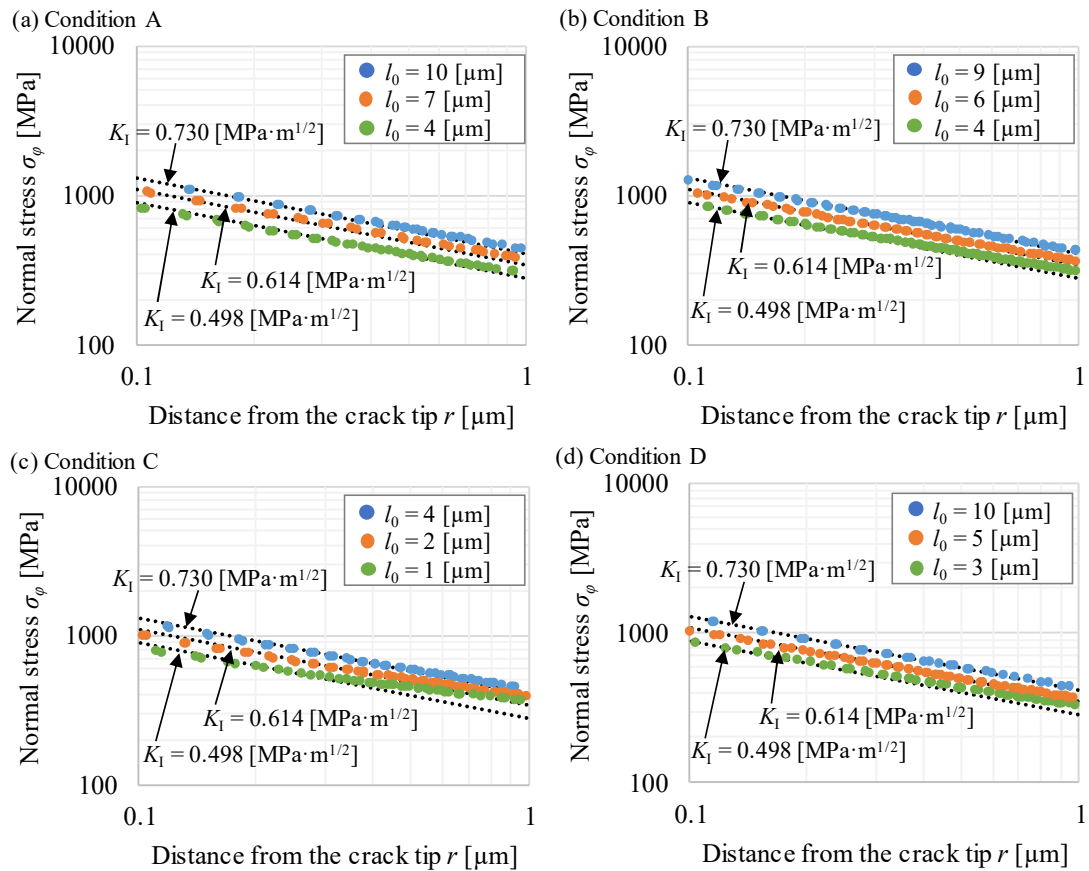


Fig. 4-14 Relationship between normal stress  $\sigma_\phi$  and distance  $r$  from the crack tip on the crack extension line, and initial crack length  $l_0$  when the stress intensity factor  $K_I$  matches the fracture toughness measured by IF method, under (a) condition A: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 900 °C, (b) condition B: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 900 °C, (c) condition C: seal thickness is 2 mm and maximum temp. is 825 °C, and (d) condition D: seal thickness is 1 mm and maximum temp. is 825 °C.

Table 4-1 Fracture toughness of the glass by IF method.

|                                                              |       |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| Average fracture toughness $\bar{x}$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ] | 0.614 |
| Standard deviation $s$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]               | 0.116 |

## 5 実機スタックモデルでの応力解析とガラスシール設計指針の導出

本章では、ディスクタイプのセルを仮定して実機スタックを模擬したガラスシールの応力解析を通し、実スタックにおけるガラスシールの設計指針導出に挑戦する。4 章冒頭でも述べたように、本論文では Fig. 3-6 に示したガラス内部に亀裂が進展するガラス内部破壊に着目する。ガラス内部破壊に対するシールの機械強度は、4.1 節で示したように、応力拡大係数を用いて定量評価可能であり、この応力拡大係数が破壊靱性値を超えるとときにガラスシールの破壊が起きると考えられる。一方で、応力拡大係数の大きさは仮定する初期亀裂長さの影響を受ける。そこで、4 章において実際のシール破壊試験と応力解析を組み合わせることにより初期亀裂長さの導出を行い、本研究で用いたガラスシール材に適応可能な初期亀裂長さ  $4\mu\text{m}$  を得た。5 章ではこの得られた初期亀裂長さ  $4\mu\text{m}$  を利用し、各種条件下における応力拡大係数の導出を行うことにより、ガラスシールの機械強度の定量評価を行う。各種パラメータのガラスシールへの影響を明らかにするとともに、スタック中のセル積層位置によるガラスシールへ与える影響も明らかにし、普遍的なガラスシールの設計指針の導出を行う。

### 5.1 実機スタックモデルでの応力解析手法

本章ではディスクタイプのセルを仮定しスタックの応力解析を行った。3 章や 4 章と同様に、応力解析には有限要素法 (FEM) 連成解析ソフトウェア COMSOL Ver. 4.3 を用いた。Fig. 5-1 (a) に想定したスタック、インターコネクタ、ガラスシールを示す。スタックの中の単セルの形状はディスクタイプとし、ガラスシールと単セルともに上下面がインターコネクタと貼り付いた状態とした。応力解析結果の一例として、Fig. 5-1 (b) にガラスのぬれ性が高い場合 (接触角が  $50^\circ$ ) の  $z$  軸方向引張応力を示す。全体として同じ青色、すなわち同じ応力に見えるが、応力分布はシール内部やシール周辺に現れる。後の Fig. 5-3 などでも再度説明する。

単セルはこれ自体が層構造を有し、すなわち燃料極、電解質膜、空気極から構成される。すなわち単セルは材料範疇から示せば、順に、ニッケルジルコニアサーメット層、イットリア安定化ジルコニア層、電子伝導酸化物層から構成される。更にはメーカ、あるいは製作方法によって単セル自体が異なる。本研究では、簡単のために、単セルの物性をインターコネクタと同じと仮定した。

解析対象であるスタックは軸対称なので、3.2 節や 4.4 節の単シールの場合と同様に、解

析対象領域は Fig. 5-1 (a)に示すように対称軸を含む断面の半分とした。拘束条件として、同図に示す対称軸の B 点の垂直方向への移動の拘束を与えた。

熱応力負荷条件は、3.2 節と同様に、ガラスの  $T_g$  である  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  から室温  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  に降温されるまでの  $595\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度差で熱応力（残留応力）が発生すると仮定した。Fig. 3-1 に示した結果より、 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$  と室温  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  との間でのガラスと Crofer 22 APU の平均線膨張係数を用いた。また、解析に必要な物性値として Table 3-1 に示したガラスと Crofer 22 APU の実測値を用いた。なお 5 章では、4 章と異なるインターコネクタを対象にした。4 章では、初期亀裂導出のために意図的にガラスシール破壊を起こすよう、AE 組み込み可視化破壊試験時にはガラスとの熱膨張率との差が大きいインターコネクタである Hastelloy C276 を用いた。5 章では、より実際に沿った解析とするため、インターコネクタを商用化利用されている Crofer 22 APU とし、Crofer 22 APU の物性値を応力解析に用いた。

スタックのガラスシール強度を評価する際のパラメータとして、ぬれ性、シール厚さ、シール幅を選択した。ぬれ性として、ぬれ性が高い場合（接触角が  $50^{\circ}$ ）、ぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^{\circ}$ ）、ぬれ性が低い場合（接触角が  $130^{\circ}$ ）の 3 つを考慮した。シール厚さは  $0.25\text{ mm}$ 、 $0.5\text{ mm}$ 、 $1\text{ mm}$  の 3 つを考慮した。シール幅は  $2\text{--}5\text{ mm}$  の間で連続的に変化させた。シール幅はインターコネクタとの接触長さとして定義し、ぬれ性をパラメータとして振る際はこのシール幅が同じになるようにした。シール幅を増加させる際はセル外側にシール幅が大きくなると定義し、インターコネクタの径もそれに伴いシール幅が増えた分だけ増えると定義した。インターコネクタ厚さは  $1\text{ mm}$  で固定した。これらの各パラメータに対して応力解析し、各パラメータのガラスシールの機械的強度に与える影響を定量評価した。

ガラスシール強度の定量評価手法として、4 章より得られた初期亀裂長さ  $4\text{ }\mu\text{m}$  を組み込み、応力解析を行い、応力拡大係数を用い評価した。初期亀裂の方向の決め方や応力拡大係数の導出方法は、4 章と同様に、周方向引張応力が最大の方及び応力外挿法を用いた。ぬれ性が高い場合（接触角が  $50^{\circ}$ 、Fig. 3-3 (a)）や中間の場合（接触角が  $90^{\circ}$ 、Fig. 3-3 (b)）には、ガラスシール側面の中央付近に初期亀裂を組み込んだ。仮定した初期亀裂の形状は 4 章の Fig. 4-11 で示したものと同一である。 $\phi = 0^{\circ}$  方向において周方向引張応力  $\sigma_{\theta}$  が最大となること（Fig. 3-4, 3-5）を考慮して初期亀裂の方向は水平方向とした。ぬれ性が低い場合（接触角が  $130^{\circ}$ 、Fig. 3-3 (c)）には、ガラスシールとインターコネクタの界面端部に初期亀裂を組み込んだ。 $\phi = 45^{\circ}$  付近の方向において周方向引張応力  $\sigma_{\theta}$  が最大となること（Fig. 3-6）を考慮して初期亀裂の方向は界面に対し  $45^{\circ}$  方向とした。

## 5.2 スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較

スタッキング時のセルの積層枚数の影響を明らかにするために、単セルスタックと 8 枚

セルスタックに対して応力解析し、ガラスシール初期亀裂近傍の応力分布と応力外挿法より得た応力拡大係数を、両者の間で比較した。8 枚セルスタックのモデルは 8 枚のセルが組み込まれた Fig. 5-1 のモデルである。単セルスタックは 2 枚のインターコネクタにセル 1 枚のみ挟まれたモデルである。8 枚セルスタック、単セルスタックともにシール厚さは 1 mm、シール幅は 3 mm、ぬれ性は高い場合（接触角が  $50^\circ$ ）・中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）・低い場合（接触角が  $130^\circ$ ）の 3 つとした。従って、ぬれ性が高い場合と中間の場合の初期亀裂は、ガラスシールの側面中央かつシールとインターコネクタの界面に対して平行方向に、長さ  $4\ \mu\text{m}$  のものを組み込んだ。また、ぬれ性が低い場合は、ガラスシールとインターコネクタ界面端部かつ界面に対して  $45^\circ$  方向に、長さ  $4\ \mu\text{m}$  の初期亀裂を組み込んだ。得られた応力拡大係数を比較することで単セルスタックや複数枚セルスタックのガラスシール強度を評価する。

Fig. 5-2 (a)-(c)に示すように、8 枚セルスタックの各段の応力拡大係数は、単セルスタックのそれより小さい。Fig. 5-2 は初期亀裂延長線上の周方向引張応力の分布と応力外挿法より得られた応力拡大係数を示す。更に、8 枚セルスタックの各段の応力拡大係数を比較すると、スタック中央部へ行くほど応力拡大係数が小さい。中央セル（4<sup>th</sup> of 8 cells stack）の応力拡大係数は、単セルスタック（Single cell stack）のものと比較すると、ぬれ性が高い場合に 5 割程度の、ぬれ性が中間の場合に 7 割程度の、ぬれ性が低い場合に 3 割程度の応力拡大係数となる。これはスタック中央部ほど周りの部材からの拘束を受け、ガラスシール部分の変形が抑えられて応力拡大係数が小さくなったと考えられる。逆に、8 枚セルスタックの中でスタック端部のセル（1<sup>st</sup> of 8 cells stack）のガラスシールの応力拡大係数が最も大きく、単セルスタックのガラスシールの応力拡大係数に匹敵するほどである。スタック端部のセルは片側に隣接するセルが無く、拘束を受けにくく、変形しやすい。このためスタック端部のセルのガラスシールの応力拡大係数が最大になると考えられる。

この考察は Fig. 5-3 から裏付けることができる。Fig. 5-3 は、Fig. 5-2 (a)（ぬれ性が高い場合）と同じ条件下での応力解析結果であるが、特にガラスシール部分の全体に渡る応力分布と 100 倍に強調した変位量を示す。8 枚セルスタック端部のガラスシールの応力分布や変形量は、中央部のガラスシールと比較して、単セルスタックのガラスシールと同等である。スタック端部のセルは片側に隣接するセルが無く、拘束を受けにくく、変形しやすい。Fig. 5-3 から分かるように、8 枚セルスタックにおいては最端部のインターコネクタの変形量が最も大きい。このような理由で、スタック端部のガラスシールの応力拡大係数が最大となったと考えられる。

以上から、最も弱い部分であるスタック端部のセルのシールに補強を施すことがスタックのガラスシールの設計指針として提案される。例えば、スタックの端部のインターコネクタを厚くすることでスタック端部のインターコネクタの変形を抑制し、スタック端部のシールの変形の程度をスタック内部のそれに近づけ、応力拡大係数を低減してシール破壊を

防ぐことが可能である。

例えば、Fig. 5-4 は、Fig. 5-2 (a)のぬれ性が高い場合の 8 枚セルスタックにおいて、スタック端部のインターコネクタの厚さを 3 倍、5 倍、10 倍とした場合の解析結果である。インターコネクタ厚さを 5 倍や 10 倍にした場合、スタック端部ガラスシールの応力拡大係数はそれぞれ  $0.068 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  と  $0.040 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  となり、厚さを変える前に比べてそれぞれ 13%と 49%減少する。一方で、インターコネクタ厚さを 3 倍とした場合は、スタック端部ガラスシールの応力拡大係数は  $0.083 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  となり、逆に厚さを変える前に比べて 6%増加する。これはインターコネクタ厚さを増した際に、インターコネクタの変形が抑えられる効果とガラスと比較してインターコネクタの変形が起きやすくなる効果のうち、後者の効果が支配的に表れたためだと考えられる。最も弱いスタック端部のガラスの変形抑制のためにインターコネクタ厚さを制御する場合はガラス自体の変形が確実に抑えられているか注意する必要がある。

### 5.3 各種パラメータのガラスシールへ与える影響

ガラスシールのぬれ性、シール厚さ、シール幅のガラスシール強度への影響を検討する。ぬれ性、シール厚さ、シール幅をパラメータにして応力解析し、応力拡大係数を求めて、スタックのガラスシール強度を評価する。5.2 節で示したように、スタック端部セルのシールがスタック内のシールで一番強度が低く、スタックの端部セルへの熱応力負荷やその結果生じる変形が単セルスタックへのそれらと同等なので、単セルスタックのシールの強度を介してスタックのシール強度を議論する方法を採用する。5.1 節で述べたように、ぬれ性は 3 つの場合（ぬれ性が高い場合（接触角  $50^\circ$ ）、ぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）、ぬれ性が高い場合（接触角が  $130^\circ$ ）、シール厚さも 3 つの場合（0.25 mm、0.5 mm、1 mm）を想定した。シール幅は 2-5 mm の間で連続的に変化させた。インターコネクタ厚さは 1 mm に固定した。なお、ここでも、5.2 節と同様に、応力集中するところに長さ  $4 \mu\text{m}$  の初期亀裂を与えた。

Fig. 5-5 に各パラメータに対する応力拡大係数を示す。同図中の○、△、×はぬれ性を表し、それぞれ、○はぬれ性が高い場合（接触角が  $50^\circ$ ）、△はぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）、×はぬれ性が低い場合（接触角が  $130^\circ$ ）である。Fig. 5-5 (a)–(c)はそれぞれシール厚さが 0.25 mm、0.5 mm、1 mm の時の結果を示している。

Fig. 5-5 に示すように、解析から得られた応力拡大係数は最大でも  $0.18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  であり、ガラスの破壊靱性値の  $0.614 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  の 1/3 程度である。ガラスシールが破壊しないためには、ガラスと隣接部材との熱膨張率差が 1 ppm/K 以下であることが許容されている。Fig. 3-1 に示すように、解析条件であるインターコネクタ（Crofer 22 APU）とガラス（G018-311）の熱膨張率の差は約 0.8 ppm/K であり許容値の範囲内である。応力拡大係数がガラスの破壊

破壊靱性値以下であることと、熱膨張率差が許容値 1 ppm/K 以下であることは合致することが分かった。

Fig. 5-5 から分かるようにシール幅が大きいほど応力拡大係数の値が大きくなった。シール幅が一定値を上回ると応力拡大係数が飽和した。概ねシール幅がシール厚さの 2 倍を超えると応力拡大係数が飽和した。この傾向は全てのぬれ性、全てのシール厚さで共通であった。シール幅増加に対する応力拡大係数の飽和のメカニズムは、Fig. 5-6 から考察できる。ガラスの熱膨張率に比べてインターコネクタの熱膨張率が大きいため、降温時の変形量はインターコネクタの方が大きく、インターコネクタが外側に反るような変形を起こす。インターコネクタが外側に反るとガラスシール側面が厚さ方向に引っ張られ、引張応力が大きくなり、ガラスシール側面に組み込まれた亀裂の応力拡大係数は大きくなる。シール幅が広い場合には、シール中心部ではインターコネクタの変形が拘束されるためインターコネクタの変形が起きず平坦になり、シール端部付近のみインターコネクタが変形して起き反る。この際に、平坦部分の長短が変わるのみで、シール端部付近のインターコネクタの変形の仕方は一様となる。このようなメカニズムにより、一定のシール厚さに対してシール幅が広くなると、シール端部でのインターコネクタの反りが飽和し、インターコネクタの反りによるガラスシール側面の引張も飽和し、応力拡大係数も飽和すると考えられる。

ぬれ性の影響は明確である。Fig. 5-5 に示すように、ぬれ性が低い場合に応力拡大係数が最大となる。いずれのシール厚、シール幅においても、ぬれ性が低い場合（接触角が  $130^\circ$ ）に応力拡大係数が最大となり、ぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）に比べて 1.6 から 2.1 倍となる。なお、ぬれ性が高い場合（接触角が  $50^\circ$ ）ではなくぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）で応力拡大係数が最小となるのは、接触角が  $90^\circ$  を下回ると、ガラス側面中央の曲率が小さくなり、応力集中を起こすためである。一般に、ぬれ性が中間（接触角が  $90^\circ$ ）となるように積極的に制御するのは難しく、ぬれ性が高い場合（接触角が  $90^\circ$  未満）かぬれ性が低い場合（接触角が  $90^\circ$  より大きい）に大別される。従って、実質的にはぬれ性が高い状態（接触角が  $90^\circ$  未満）でかつ  $90^\circ$  に極力近づけることが設計指針となる。この時に熱応力負荷による応力拡大係数を低減することができ、ガラスシール破壊を起きにくくすることができる。

シール厚さの影響は、Fig. 5-5 (a)-(c) の比較から分かる。シール幅やぬれ性によりその影響の程度も変わるが、シール厚さが薄いほど、応力拡大係数が小さくなる。特に、ぬれ性が高い場合や低い場合のシール厚さの応力拡大係数へ与える影響が大きい。ぬれ性が高い場合や低い場合のシール厚さ 0.25 mm と 1 mm を比較すると、シール厚さを薄くすると概ね 15-25% 程度の応力拡大係数の低減効果がある。これは、シール厚さが薄いほどインターコネクタの厚さが相対的に大きくなり、インターコネクタの変形が抑えられ、ガラスの縦方向への変形に伴う（インターコネクタの反りに伴う）応力拡大係数の増加が抑制されたものと考えられる。実際の設計ではガラスシール厚さはシールによる電気絶縁性の確保やシールのハ

ンドリング性などから決まってくる。設計に余力がある場合には、薄いガラスシールを選択すべきである。他の研究者の数値計算や試験においても、同様に、シール厚さが薄いほどシールが壊れにくいことが報告されている[33]。

以上をまとめると以下の通りである。

- (1) シール幅は小さいほど応力拡大係数は小さくなる。逆にシール幅を大きくすると応力拡大係数の値は大きくなるが、概ねシール厚さの 2 倍以上のシール幅にすると応力拡大係数の値は飽和する。
- (2) ぬれ性が低い場合に応力拡大係数が最大で、次いで高い場合となり、ぬれ性が中間の場合に最小となる。ぬれ性を一概に高くすれば応力拡大係数を抑えられる訳ではなく、ぬれ性が 90°未満でかつ、90°に極力近付けることがガラス内部への亀裂進展破壊の抑制になる。
- (3) シール厚さが薄いほど応力拡大係数は小さくなり、ガラス内部への亀裂進展破壊を防ぐ事が出来る。

なお、今回得られた応力拡大係数は Fig. 5-4 で示すように最大でも  $0.18 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であり、SOFC 向けのガラスシール材の破壊靱性値  $0.51\text{-}0.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  [26, 45-47, 79] の 1/3 から 1/4 程度であることから、ガラスシールとインターコネクタの熱膨張率差の許容範囲 1 ppm/K 以下を例えば 2 ppm/K と拡大することができる。上で示した 3 つの方法、すなわちシール幅、ぬれ性、シール厚さを適正化すれば、熱膨張率差の許容上限を拡大しても応力拡大係数はガラスの破壊靱性値を超えないようにすることができる。熱膨張率差の許容範囲の拡大は、材料の選択の幅を増やすことに繋がり、コスト低減に繋がる。

## 5.4 まとめ ～設計指針～

本章では、ガラスシールに初期亀裂を与え、単セルスタックや複数セルスタックの場合の熱応力起源の応力解析を実施し、ガラスシールの応力拡大係数を求めた。この時、スタック中のセル積層位置による違いに着目しながら、あるいはガラスシールのぬれ性、幅、厚さのパラメータの影響に着目しながら、解析を行った。この結果、次のような設計指針を得ることができた。

### (1) スタック中の積層位置による違い

スタック中央ほど応力拡大係数は小さくなる。また、スタッキングした際の各積層位置における応力拡大係数は単セルのそれよりも小さい。従って、スタッキングはガラスシール破壊を抑制するように働く。このことは、単セル状態でガラスシール破壊が

起きないことを確認できれば、スタッキング時のガラスシールの強度を担保したことになる。

## (2) ぬれ性の影響

ぬれ性が低い場合に応力拡大係数が最大で、次いで高い場合となり、ぬれ性が中間の場合に応力拡大係数が最小となる。スタッキング時のスタック内部での温度分布などを考慮すると、ガラスのぬれ性を積極的に中間に制御することは難しく、実設計上ではガラスのぬれ性が高い状態（接触角が  $90^\circ$  未満）でかつ接触角を  $90^\circ$  に極力近づけることが指針となる。

## (3) シール幅の影響

シール幅を大きくすると応力拡大係数の値は大きくなるが、概ねシール厚さの 2 倍以上のシール幅にすると応力拡大係数の値は飽和する。実際のガラスシールの設計では、確実なガスシールを確保するために、シール幅はシール厚さの 2 倍以上とする場合が多い。そのため、実設計においてシール幅の減少によって応力拡大係数を低減できない。従って一般的なガラスシール強度設計においては、ガスシール性が優先されて、シール幅はシール厚さの 2 倍程度、あるいはそれ以上と決まる。

## (4) シール厚さの影響

シール厚さが薄いほど、応力拡大係数は小さくなり、シール破壊リスクを低減できる。スタッキング時のばらつきを加味して、絶縁性やガスシール性が確保できる範囲で、極力シール厚さを薄くすることが指針となる。

## (5) 熱膨張率差の許容限界

一般に、ガラスシールとインターコネクタの熱膨張率差の許容限界は  $1 \text{ ppm/K}$  とされている。上記(1)から(4)の設計指針に配慮してシール設計を行えば、この許容限界を超えた範囲でもガラスシール破壊を防ぐことができる。

なお、以上の設計指針は、3 章でも示したように、また 3 章から本章 5 章まで一貫して対象としたように、ガラス内部への亀裂進展破壊が前提となっている。3 章では、ガラスシールとインターコネクタ界面における破壊も示唆したが、これは比較的マイナーである。さらには、界面における破壊は、材料の種類や表面性質、シール形成プロセスに強く依存し、普遍的な設計指針を示すことが困難である。界面破壊については、個別な問題として、付録に含めた。

図表

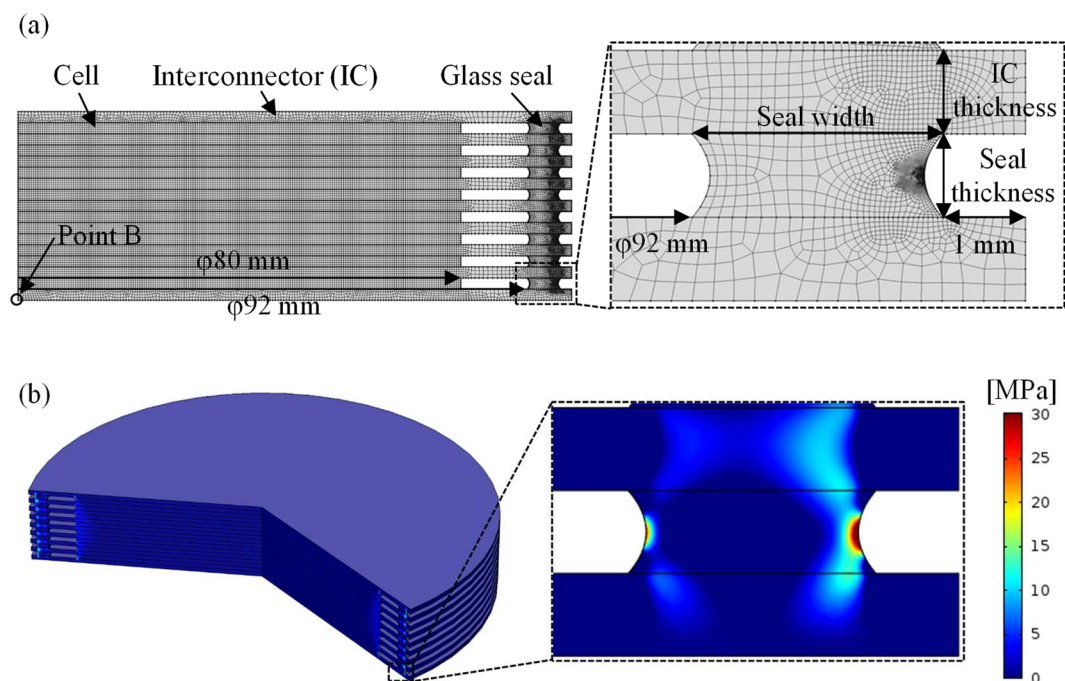


Fig. 5-1 (a) FEM model of the stack and the definitions of the seal width, thickness and interconnector thickness, and (b) an example of the stress analysis of the stack (normal stress  $\sigma_z$ ).

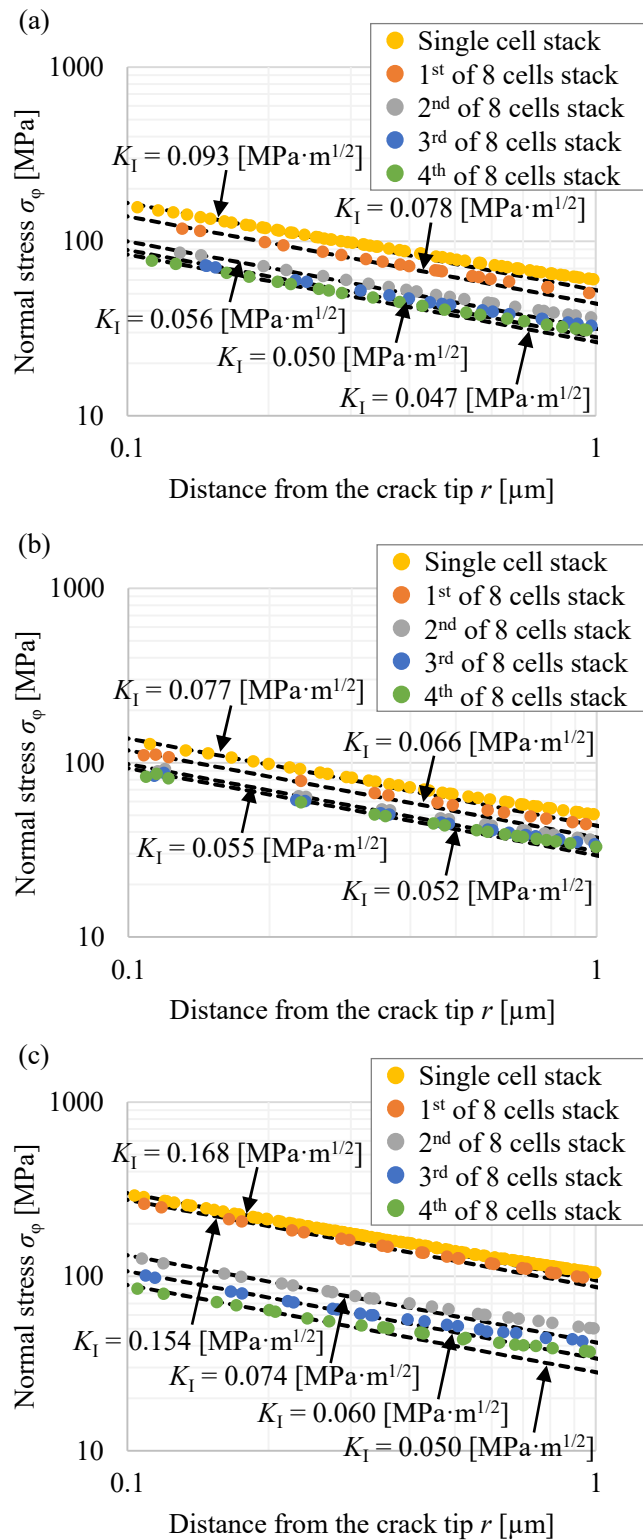


Fig. 5-2 Relationship between normal stress  $\sigma_\phi$  and distance  $r$  from the crack tip on the crack extension line, and stress intensity factor  $K_I$  in the single cell stack and the 8 cells stack in the cases of (a) high wettability, (b) medium wettability, and (c) low wettability.

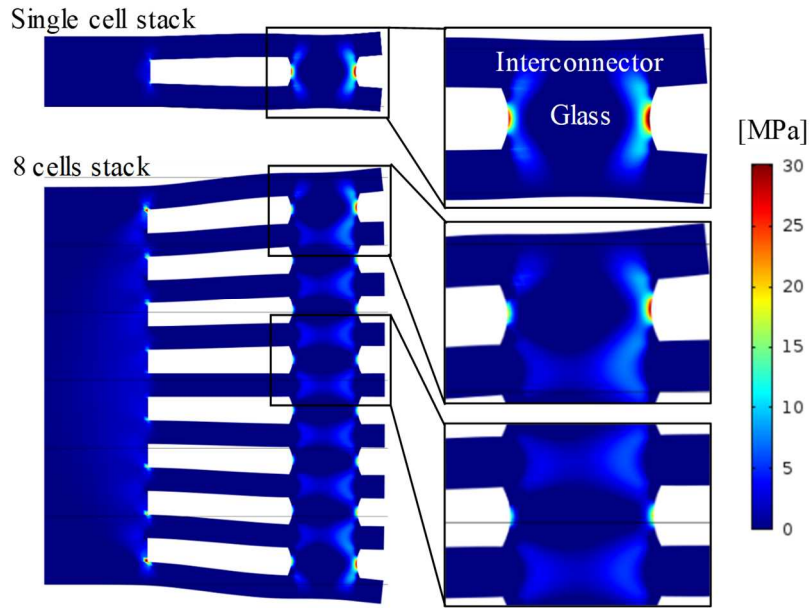


Fig. 5-3 Distributions of normal stress along the z-direction and shapes multiplied by a scale factor of 100 in the single cell stack and the 8 cells stack.

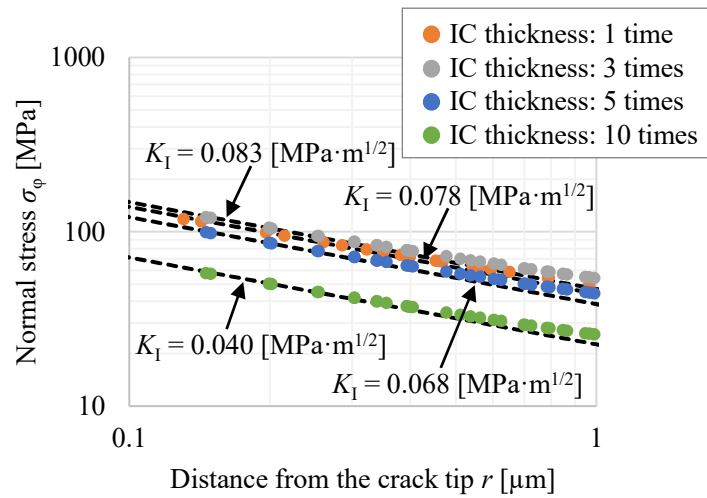


Fig. 5-4 Relationship between normal stress  $\sigma_{\phi}$  and distance  $r$  from the crack tip on the crack extension line, and stress intensity factor  $K_I$  in the 8 cells stack under different end-interconnector thickness.

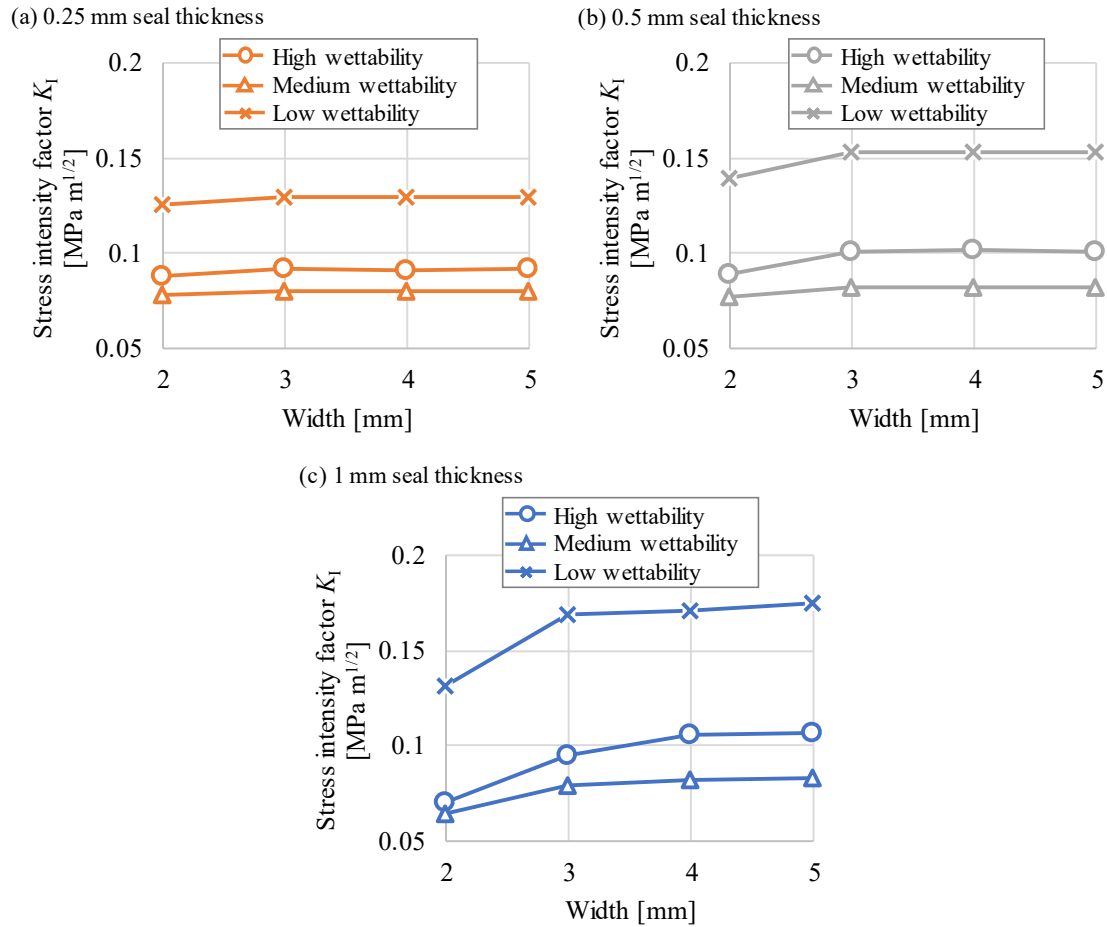


Fig. 5-5 Relationship between seal width and stress intensity factor  $K_I$  for each glass wettability under (a) 0.25 mm seal thickness, (b) 0.5 mm seal thickness, and (c) 1 mm seal thickness.

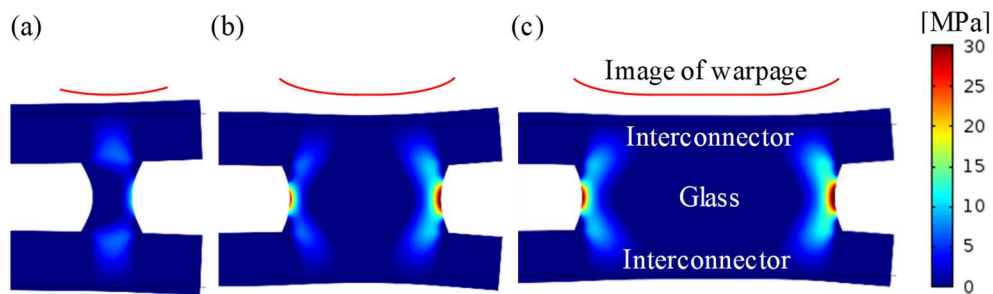


Fig. 5-6 Distributions of normal stress along the z-direction, shapes multiplied by a scale factor of 100 in a single cell, and images of interconnector warpage under (a) 1 mm seal thickness and 1 mm seal width, (b) 1 mm seal thickness and 3 mm seal width, and (c) 1 mm seal thickness and 5 mm seal width.

## 6 まとめと展望

### 6.1 まとめ

本研究では、ガラスシールの3要素（ぬれ性、形状、機械強度）を一貫して評価、解析することで、これら3要素の関係を定量化し、ガラスのぬれ性、形状からスタッキング時のシール破壊を予測する手法を提案し、ガラスシールの設計指針の構築に貢献した。

まず、2章では、ガラスのぬれ性とガラスシール形状との関係を明らかにした。ガラスのぬれ物性を測定するパンケーキ試験と、実際のガラスシール形状を測定するサンドイッチ試験を組み合わせた。その結果、パンケーキ試験より得られたぬれ物性である表面張力と接触角を組み込んだ理論モデルは、実際のガラスシール形状をよく予測した。特に、ガラスシール形成時の熱焼結プロセス時の最高温度が高く、ガラスの流動性の影響が小さい場合に、このガラスのぬれ性を組み込んだ理論モデルによるシール形状の予測精度は上がることが分かった。

3章では、ガラスとインターコネクタの物性を実測した上で、ガラスシールの応力解析を行い、ガラスシールの内部破壊パターンが以下の2つに分類できることが分かった。

- ① ぬれ性が高い場合（接触角が  $90^\circ$  未満の場合）やぬれ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$  の場合）、ガラスシールの側面中央を起点に、ガラスシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展する。なお、本研究で選択したガラス（G018-311, Schott, Germany）、インターコネクタ（Crofer 22 APU, VDM Metals GmbH, Germany）、および模擬シール形状を前提とすれば、起点近傍（ガラスシールの側面中央からの距離  $r = 5 \mu\text{m}$  の地点）の最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は、それぞれ、ぬれ性が高い場合に 70 MPa 程度、ぬれ性が中間の場合に 50 MPa 程度である。
- ② ぬれ性が低い場合（接触角が  $90^\circ$  より大きい場合）、ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に、界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展する。本研究の条件下では、起点近傍（ガラスシールとインターコネクタの界面端部からの距離  $r = 5 \mu\text{m}$  の地点）の最大周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は 120 MPa 程度である。

従って、内部亀裂の範囲内であれば、ぬれ性が低い場合に最もガラスシールの破壊が起きやすいと予想される。

4章では、5章のシール表面への初期亀裂を組み込んだ応力解析・評価（応力拡大係数と破壊靱性値を比較することでシールの機械強度を評価）の準備として、初期亀裂長さを導出した。アコースティックエミッション（AE）を組み込んだ可視化破壊試験から得られるシール破壊時のガラスシールの形状、温度（すなわち熱応力条件）、別途計測したガラスとイ

ンターコネクタの力学物性、及び仮置きした初期亀裂を組み込んだ応力解析を行った。この際に、応力解析結果より得られる応力拡大係数が事前に測定した破壊靱性値と一致するように、初期亀裂長さを再設定しながら応力解析を繰り返し、初期亀裂長さを求めた。その結果、本研究で得られた初期亀裂長さは  $4\ \mu\text{m}$  であった。

加えて 4 章では、3 章で予想した内部亀裂パターンを証明することできた。すなわち、4 章の可視化試験でも、ガラスのぬれ性が高い場合には、応力が集中するシール側面中央を起点にシールとインターコネクタ界面と平行にガラス内部へ亀裂が進展してガラスシールが破壊した。また、ぬれ性が低い場合にも、応力が集中するシールとインターコネクタ界面の端部を起点に界面に対して一定の角度方向へガラス内部に亀裂が進展してガラスシールが破壊した。総括すると、ぬれ性によってシール形状が変わっても応力集中箇所を起点にガラスシールは破壊することが分かった。

5 章では、4 章で求めた初期亀裂を組み込み、複数の単セルが積層されたセルスタックを対象に、応力解析を実施した。ぬれ性、シール厚さ、シール幅をパラメータにさまざまな幾何条件下での応力拡大係数を求め、ガラスシール強度を定量的に評価し、以下のようにガラスシールの設計指針を導いた。

1. スタック積層段の中ではスタック中央ほどガラスシールの応力拡大係数が小さい。また、スタック積層段中の最端部における応力拡大係数が最も大きくなるが単セルスタックのそれよりは小さい。積層することにより周りの部材からの拘束を受け、中央部ほどガラスシール部分の変形が抑えられて応力拡大係数が小さくなる。
2. 従ってこのことは、単セル状態でガラスシール破壊が起きないことを確認することでスタッキング時のガラスシールの強度をある程度担保できることを示唆する。更に、スタッキング時のシールの強度設計においては、全セルに一様に強化するのではなくスタック端部の強化が有効である。例えば、スタック端部のインターコネクタのみ厚くすることなどが有効である。
3. ガラスのぬれ性が低い場合にガラスシールの応力拡大係数が最大で、次いでぬれ性が高い場合となり、ぬれ性が中間の場合に最小となる。実設計ではガラスのぬれ性を積極的に中間（接触角が  $90^\circ$ ）に制御することは難しいため、ガラスの濡れ性が高い状態（接触角が  $90^\circ$  未満）でかつ接触角を  $90^\circ$  に近付けることが指針である。
4. ガラスシール幅を大きくすると応力拡大係数の値は大きくなるが、概ねシール厚さの 2 倍以上のシール幅にすると値は飽和する。逆に、幅を狭くすると応力拡大係数の値は小さくなる。他方で、実設計においては、シール幅をシール厚さの 2 倍未満にすると、ガスシール性の確保が難しくなる。従ってガラスシール強度設計においては、ガスシール性が優先されて、シール幅はシール厚さの 2 倍程度、あるいは

はそれ以上と決まる。

5. ガラスシール厚さが薄いほど、応力拡大係数は小さくなり、シール破壊を防ぐことができる。ガスシール性や電気絶縁性を確保できる範囲で極力シール厚さを薄くすることが指針である。
6. 一般的なガラスシールとインターコネクタの熱膨張率差の許容上限は  $1 \text{ ppm/K}$  とされているが、以上の指針に従い、シール幅、ぬれ性、シール厚さを適正化すれば、熱膨張率差の許容上限を拡大してもガラスシールの破壊を防ぐことができる。

## 6.2 SOFC ガラスシールの設計指針

以上 1 章から 5 章に示したように、本研究ではガラスシールの 3 要素（ぬれ性、形状、機械強度）を一貫して評価・解析した。これにより、これら 3 要素の関係を定量化し、ガラスのぬれ性や形状からスタッキング時のシール破壊を予測する手法を提案した。ここでガラスシールの設計指針を総括すると、次のようになる。

- A) ガラスシールのインターコネクタに対するぬれ性は、ぬれ性が高い側でかつ、それが弱い（接触角が  $90^\circ$  に近い）ほど、ガラスシールの内部破壊を抑制することができる。
- B) シール幅は狭い方が強度面から望ましい。一方で、応力拡大係数を小さくすることができるシール厚さの 2 倍未満のシール幅ではガスシール性を確保できない。よって、シール幅はガスシール性の確保から決まる。
- C) シール厚さは薄い方が強度面から望ましい。ガスシール性や電気絶縁性が確保できる範囲で極力薄くすることが指針となる。
- D) スタッキングはガラスシール破壊を抑制する。従って、単セル状態でガラスシール破壊が起きなければ、スタッキング時にもガラスシール破壊が起きないと一定の担保ができる。
- E) その上で、スタッキングにおいてガラスシール強度を上げるためには、スタック端部のガラスシールに高い負荷がかかるので、端部のガラスシールの補強が有効である。
- F) 一般に、ガラスシールとインターコネクタの熱膨張率差の許容限界は  $1 \text{ ppm/K}$  とされているが、上記 A から F の指針に配慮してシール設計を行えば、この許容限界の拡大も可能で、材料の選択枝を広げることができる。

### 6.3 今後の展望

本研究ではガラス内部への亀裂進展に着目し一連の検討を進めた。3.3 節でも触れたが、本研究の対象の内部亀裂の方が、対象としなかったガラスシールとインターコネクタの間の界面亀裂よりも、報告事例が多くみられる。しかし、今後、本研究の成果を経て内部亀裂が抑制されれば、相対的に界面亀裂の事例が増えることも予想される。また、より様々な材料の組み合わせ、すなわち様々なガラスシールとインターコネクタの組み合わせによっては界面亀裂が起こりうる。ガラス内部へ亀裂進展するか、界面へ亀裂進展するかを判断することは、界面の接合の程度によって左右される問題であって、普遍的な結論を示すことが難しい。そこで本論文の付録において、先行研究を参考に、界面亀裂に着目した考察を示した。今後、界面亀裂の破壊パターンを含めたガラスシール破損予測を行えるよう理論拡張することが課題である。

また、本研究では、SOFC スタック製造時のガラスシールの状況を想定したが、実際の運転状態でのガラスシールの機械強度の評価も重要である。実運転環境下においては、発電時の発熱や内部改質による吸熱、スタック端部から周囲への放熱に伴いスタック内温度分布が発生する。この温度分布に伴い、ガラスシール材へ熱応力が発生し、最悪のケースではシール破損が起きることが予想される。特に、内部改質型の SOFC では、スタック内部での温度勾配が顕著なため、より注意が必要だと考えられる。今後は、実運転環境下でのガラスシール強度の評価を行い、スタック製造から実運転まで含めた様々な環境下でのガラスシール破損予測を行えるよう理論拡張する必要がある。

これらの課題を解決できた暁には、より普遍性の高い SOFC ガラスシールの破損予測や設計指針を示すことができる。

## 参考文献

- [1] Nakamura K, Ide T, Taku S, Nakajima T, Shirai M, Dohkoh T, Kume T, Ikeda Y, Somekawa T, Kushi T, Ogasawara K, Fujita K. Development of a Highly Efficient SOFC Module Using Two-stage Stacks and a Fuel Regeneration Process. *Fuel Cells*. 2017;4:535–540.
- [2] Dohkoh T, Akabane S, Shirai M, Nakajima T, Kawabata Y, Ide T, Nakamura K, Hatae T. Development of Highly Efficient SOFC Using Two-Stage Stacks System and Fuel Regeneration in Tokyo Gas. *ECS Trans*. 2019;91(1):225-233.
- [3] Singh P, Minh NQ. Solid Oxide Fuel Cells Technology Status. *Int J Appl Ceram Technol*. 2004;1: 5-15.
- [4] Ettler M, Timmermann H, Malzbender J, Weber A, Menzler NH. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles. *J Power Sources*. 2010;195:5452-67.
- [5] Wendel CH, Gao Z, Barnett SA, Braun RJ. Modeling and experimental performance of an intermediate temperature reversible solid oxide cell for high-efficiency, distributed-scale electrical energy storage. *J Power Sources*. 2015;283:329-42.
- [6] Obara S. Dynamic-characteristics analysis of an independent microgrid consisting of a SOFC triple combined cycle power generation system and large-scale photovoltaics. *Appl Energy*. 2015;141:19-31.
- [7] Gu W, Wu Z, Bo R, Liu W, Zhou G, Chen W, et al. Modeling, planning and optimal energy management of combined cooling, heating and power microgrid: A review. *Int J Elec Power*. 2014;54:26-37.
- [8] Mahapatra MK, Lu K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review. *Mater Sci Eng R Rep*. 2010;67:65-85.
- [9] San PJ, Yushan Y. *Materials for High-Temperature Fuel Cells*. Wiley-VCH; 2013.
- [10] Chou YS, Stevenson JW, Chick LA. Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2002;112:130-6.
- [11] Chou YS, Stevenson JW. Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2002;112:376-83.
- [12] Chou YS, Stevenson JW. Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells effect of mica thickness. *J Power Sources*. 2003;124:473-8.
- [13] Chou YS, Stevenson JW. Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2003;115:274-8.
- [14] Chou YS, Stevenson JW. Long-term ageing and materials degradation of hybrid mica compressive seals for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2009;191:384-9.
- [15] Mahato N, Banerjee A, Gupta A, Omar S, Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog Mater Sci*. 2015;72:141-337.
- [16] Zhang W, Wang X, Dong Y, Yang JJ, Pu J, Chi B, et al. Development of flexible ceramic-glass

- seals for intermediate temperature planar solid oxide fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41:6036-44.
- [17] Ertugrul TY, Celik S, Mat MD. Optimum processing parameters to improve sealing performance in solid oxide fuel cells. *Ceram Int*. 2015;41:9834-42.
- [18] Ertugrul TY, Celik S, Mat MD. Effect of binder burnout on the sealing performance of glass ceramics for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2013;242:775-83.
- [19] Dev B, Walte ME. Comparative Study of the Leak Characteristics of Two Ceramic Glass Composite Seals for Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*. 2015;15:115-30.
- [20] Dev B, Walter ME, Arkenberg GB, Swartz SL. Mechanical and thermal characterization of a ceramic/glass composite seal for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2014;245:958-66.
- [21] Reis ST, Brow RK. Designing Sealing Glasses for Solid Oxide Fuel Cells. *J Mater Eng Perform*. 2006;15:410-13.
- [22] Lian Peng, Qingshan Zhu. The Development of Thermally Stable Sealing Glass in the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> System for Planar SOFC Applications. *J Fuel Cell Sci Technol*. 2008;5:031210.
- [23] Heydari F, Maghsoudipour A, Hamnabard Z, Farhangdoust S. Evaluation on Properties of CaO–BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramic Sealants for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J Mater Sci Technol*. 2013;29:49-54.
- [24] Thieme C, Rüssel C. Cobalt containing crystallizing glass seals for solid oxide fuel cells - A new strategy for strong adherence to metals and high thermal expansion. *J Power Sources*. 2014;258:182-8.
- [25] Silva MJD, Bartolomé JF, Aza AHD, Castanho SM. Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>) ternary system modified with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition A different approach to access the SOFC seal issue. *J Eur Ceram Soc*. 2016;36:631-44.
- [26] Kaur N, Kaur G, Kumar D, Singh K. Mechanical and thermal properties of SrO/BaO modified Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses and their compatibility with solid oxide fuel cell components. *J Phys Chem Solids*. 2018;118:248-54.
- [27] Mahapatra MK, Lu K. Seal glass for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2010;195:7129-39.
- [28] Muller A, Becker W, Stolten D, Hohe J. A hybrid method to assess interface debonding by finite fracture mechanics. *Eng Fract Mech*. 2006;73:994-1008.
- [29] Lara C, Pascual MJ, Prado MO, Duran A. Sintering of glasses in the system RO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. *Solid State Ion*. 2004;170:201–8.
- [30] Goel A, Pascual MJ, Ferreira JMF. Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping. *Int J Hydrogen Energy*. 2010;35:6911-23.
- [31] Pascual MJ, Pascual L, Durán A. Determination of the viscosity–temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Phys Chem Glasses*. 2001;42:61-6.

- [32] Pascual MJ, Durán A, Prado MO. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. *Phys Chem Glasses*. 2005;46:512-20.
- [33] Zhang T, Zhu Q, Xie Z. Modeling of cracking of the glass-based seals for solid oxide fuel cell. *J Power Sources*. 2009;188:177-83.
- [34] Gödeke D, Besinger J, Pflügler Y, Ruedinger B. New Glass Ceramic Sealants for SOFCs. *ECS Trans*. 2009;25:1483-90.
- [35] Mougin J, Iorio SD, Chatroux A, Marechal RD, Palcoux G, Petitjean M, Roux G. Development of a Solid Oxide Electrolysis Stack Able to Operate at High Steam Conversion Rate and Integration into a SOE System. *ECS Trans*. 2017;78:3065-75.
- [36] Saarinen V, Pennanen J, Kotisaari M, Thomann O, Himanen O, Iorio SD, Hanoux P, Aicart J, Couturier K, Sun X, Chen M, Sudireddy BR. Design, manufacturing, and operation of movable 2 × 10 kW size rSOC system. *Fuel Cells*. 2021;21:477-87.
- [37] Rotenberg Y, Boruvka L, Neumann AW. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J Colloid Interface Sci*. 1983;93:169-83.
- [38] Skinner FK, Rotenberg Y, Neumann AW. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. *J Colloid Interface Sci*. 1989;130:25-34.
- [39] Saad SMI, A. Neumann AW. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An Outline. *Adv Colloid Interface Sci*. 2016;238:62-87.
- [40] 小野周. 表面張力. 共立出版. 2011.
- [41] Sakairi N. Mathematical Aspects and Applications of Nonlinear Wave Phenomena. *RIMS Kôkyûroku*. 2005;1430:1-28.
- [42] Young T, An essay on the cohesion of fluids. *Phil Trans R Soc*. 1805;95:65-87.
- [43] Kraxner J, Liska M, Klement R, Chromcikova M. Surface tension of borosilicate melts with the composition close to the E-glass. *Ceramics Silikaty*. 2009;53:141-3.
- [44] Bansal NP, Doremus RH. *Handbook of Glass Properties*. Academic Press; 1986.
- [45] Zhao Y, Malzbender J, Gross SM. The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic. *J Eur Ceram Soc*. 2011;31:541-8.
- [46] Abdoli H, Alizadeh P, Boccaccini D, Agersted K. Fracture toughness of glass sealants for solid oxide fuel cell application. *Mater Lett*. 2014;115:75-8.
- [47] Bansal NP, Gamble EA, Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis. 2005;147:107-15.
- [48] Liu W, Sun X, Khaleel MA, Predicting Young's modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing. *J Power Sources*. 2008;185:1193-200.

- [49] Chang HT, Lin CK, Liu CK. Effects of crystallization on the high-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell. *J Power Sources*. 2010;199:3159-65.
- [50] Trejo R, Lara-Curzio E, Shyam A, Kirkham MJ, Garcia-Negron V, Wang Y. Physical and Mechanical Properties of Barium Alkali Silicate Glasses for SOFC Sealing Applications. *Int J Appl Glass Sci*. 2012;3:369-79.
- [51] Rodríguez-López S, Serbena FC, Baudín C, Malzbender J, Pascual MJ. et al. Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system BaO/SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J Eur Ceram Soc*. 2017;37:3579-94.
- [52] VDM Metals GmbH. Material Data Sheet No. 4046, Crofer 22 APU, [https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user\\_upload/Downloads/Data\\_Sheets/Data\\_Sheet\\_VDM\\_Crofer\\_22\\_APU.pdf](https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU.pdf); 2022 [accessed 3 June 2023].
- [53] 代表的な鋼種の物理特性値, [http://www.sts-shimomura.com/products/pdf/ferrite\\_pv.pdf](http://www.sts-shimomura.com/products/pdf/ferrite_pv.pdf); 2022 [accessed 3 June 2023].
- [54] Lange J, Toll S, Månson JAE, Hult A. Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass transition temperature. *Polymer*. 1995;36:3153-41.
- [55] Erdogan F, Sih GC. On the Crack Extension in Plates Under Plane Loading and Transverse Shear. *J Basic Eng*. 1963;85:519-25.
- [56] Ando K, Kim BA, Iwasa M, Ogura N. Process zone size failure criterion and probabilistic fracture assessment curve for ceramics. *Fatigue Fract Engng Mater Struct*. 1992;15(2):139-49.
- [57] Ando K, Iwasa M, Kim BA, Chu MC, Sato S. Effects of Crack Length, Notch Root Radius and Grain Size on Fracture Toughness of Fine Ceramics. *Fatigue Fract Engng Mater Struct*. 1993;16(9):995-1006.
- [58] Yuuki R, Ishikawa H, Kishimoto K, Shu J. *Mechanics of Interface*. Baifukan; 1993.
- [59] Hattori T, Sakata S, Hatsuda T, Murakami G. A Stress Singularity Parameter Approach for Evaluating Adhesive Strength. *JSME Int. J*. 1988;31:718-23.
- [60] Hattori T. A Stress-Singularity-Parameter Approach for Evaluating the Adhesive Strength of Single-Lap Joints. *JSME Int J*. 1991;34:326-31.
- [61] Hattori T, Watanabe T. Standardizing of Strength Evaluation Methods Using Stress Singularity Parameters. *Trans Jpn Soc Mech Eng A*. 2001;67:1486-92.
- [62] Haddad M H E, Smith K N, Topper T H. Fatigue Crack Propagation of Short Cracks. *J Eng Mater Technol Trans ASME*. 1979; 101:42-6.
- [63] 鈴木賢治, 田中啓介, 山本雄司, 中川平三郎. セラミックスの曲げ強度に及ぼす研削残留応力の影響. *材料*. 1989;38,582-8.
- [64] 鈴木賢治. セラミックスのX線残留応力測定と強度評価に関する研究. 名古屋大学大学院工学研究科博士論文. 1993.
- [65] 北住順一, 谷口佳文, 星出敏彦, 山田敏郎. 各種セラミック材料における強度特性およ

- びその欠陥寸法分布との関係（第1報 静的強度）. 材料. 1989;38:1254-60.
- [66] 越智保雄, 原口光司, 石井明, 佐々木茂美. セラミックスの室温・高温曲げ強度特性と破壊起点形態の関係. 材料. 1997;46:276-81.
- [67] Hoshide T, Hiramatsu H. A microstructural approach to flaw size dependence of strength in engineering ceramics. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*. 2001;22:1029-39.
- [68] Matsuda S. Fracture characteristics of silicon nitride ceramic ball subjected to thermal shock. *J Mater Sci*. 2016;51:5502-13.
- [69] Chan SK, Tuba IS, Wilson WK. On the finite element method in linear fracture mechanics. *Eng Fract Mech*. 1970;2:1-17.
- [70] Katagiri D, Yokoyama Y, Sakamoto H, Hamada S. Bonding Strength Evaluation for Hermetic Seal of MEMS Package. *J Soc Mater Sci*. 2007;56:926-31.
- [71] 製品概要（ハステロイ C-276）, [https://shop.nilaco.jp/upload\\_files/cbqu6ldmx7cccsockso80go4.pdf](https://shop.nilaco.jp/upload_files/cbqu6ldmx7cccsockso80go4.pdf); 2010 [accessed 3 June 2023].
- [72] HASTELLOY® C-276 合金, [https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/translated-literature/japanese/c-276\(j\).pdf](https://www.haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/translated-literature/japanese/c-276(j).pdf); 2023 [accessed 3 June 2023].
- [73] Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J Am Ceram Soc*. 1981;64:533-8.
- [74] 宮崎広行, 安田公一, 吉澤友一. 圧子圧入（IF）法によるセラミックスの破壊じん性試験法—信頼性向上と国際標準化への取り組み—. *シンセシオロジー*. 2021;13:29-44.
- [75] Bourhis EL, Metayer D. Indentation of glass as a function of temperature. *J Non-Cryst*. 2000;272:34-8.
- [76] Li D, Li W, Wang R, Shen X. Temperature dependence of the three-point bending fracture behavior of soda-lime-silica glass with surface scratch. *J Non-Cryst*. 2015;409:126-30.
- [77] Sikorski W. Acoustic Emission. *InTech*; 2012.
- [78] Malzbender J, Steinbrech RW. Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells. *J Power Sources*. 2007;173:60-7.
- [79] Choi SR, Bansal NP, Garg A. Mechanical and microstructural characterization of boron nitride nanotubes-reinforced SOFC seal glass composite. *Mater Sci Eng A*. 2007;460:509-15.
- [80] 剥がれと界面応力, <https://www.bousyoku.com/pages/151/>; [accessed 3 June 2023].

## 7 付録

本文では、ガラスシールの破壊形態として、亀裂がガラス内部に進展する内部破壊パターンに着目し一連の議論を進めた。ガラスシールの破壊において内部亀裂進展と界面亀裂進展の何れが優先して起きるかは、界面の接合の状態によって左右される問題であって、普遍的な結論を示すことは難しい。付録では内部破壊に対しては堅牢であると仮定した上で、界面に沿って亀裂が進展する界面破壊パターンに着目し、界面に沿ったせん断応力分布を用いた評価法や服部ら[59-61]や結城ら[58]が示した評価法を用いて、界面破壊に対するガラスシールの機械強度を議論する。

### 7.1 シール界面破壊時の評価手法

ガラスシールとインターコネクタ界面の接着が弱い場合、3.3 節で示したように、ガラスシールとインターコネクタの界面端部を起点に界面に沿って亀裂進展する界面破壊パターンが考えられる。本論文で用いたガラスシール材とインターコネクタの接合強度は強固であったが、シール材やインターコネクタの種類やインターコネクタの表面性状、シール昇降温条件などにより、界面の接合状態が脆弱な場合は界面への亀裂進展が起こり得る。

ガラスシール材とインターコネクタのような異種材料界面の強度評価法として、服部らにより、応力特異場パラメータを用いた手法が提唱されている[59-61]。服部らは、異種材料接着端の応力分布が近似的に式(7-1)で示されることに着目し、応力特異場パラメータ $H$ と $\lambda$ を介して強度評価を行う手法を試みてきた。

$$\tau_{xz} = H/r^\lambda \quad (7-1)$$

ここで、 $\tau_{xz}$ はせん断応力、 $r$ は特異点（界面端）からの距離、 $H$ は応力特異場の強さ、 $\lambda$ は特異性の指数を示す。 $H$ と $\lambda$ は応力解析結果より得られる界面の応力分布にフィッティングを行うことにより求めることができる。

この強度評価法において、破壊のクライテリオンとして剥離限界曲線が提案されている。剥離限界曲線は試験的に求められ、この剥離限界曲線を下回る応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ の範囲では界面破壊が起きないとしている。しかし、この剥離限界曲線は前もって明らかでない。すなわち、剥離限界曲線と異種材料界面を形成する二つの材料物性との関係は明らかではなく、また、結城らにより理論の誤解も指摘されている[58]。

そこで、結城らは異種材料界面の別の強度評価法として、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ 、 $K_2$ を用いた手法が提唱している[58]。式(7-2)に界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ 、 $K_2$ の定義式を示す。

$$[\sigma_z + i\tau_{xz}]_{\theta=0} = \frac{K_1 + iK_2}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{r}{l}\right)^{i\varepsilon} = \frac{K_1 + iK_2}{\sqrt{2\pi r}} \left\{ \cos \left[ \varepsilon \ln \left( \frac{r}{l} \right) \right] + i \sin \left[ \varepsilon \ln \left( \frac{r}{l} \right) \right] \right\} \quad (7-2)$$

ここで、 $\varepsilon$ は二つの材料の組み合わせにより決まる材料定数 (bimaterial or bielastic constant ないし oscillation singularity index)、 $r$ は亀裂先端からの距離、 $l$ は振動項を無次元化するための基準長さ (通常は亀裂全長) である。 $K_1 + iK_2$ は界面亀裂の複素応力拡大係数であり、式(7-2)は振動特異性を有し、亀裂先端の極近傍で振動しつつ、その包絡線が  $r^{1/2}$  の特異性を呈する。また、 $K_1$ や $K_2$ はその振動特異性の強さを表す係数であり、均質材料と異なり、モード I や II の変形と $K_1$ や $K_2$ は必ずしも対応しない点に注意が必要である。

界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ や $K_2$ は、均質材料で用いられる応力拡大係数 $K_I$ と同様に、FEM の応力解析から求まる $\sigma_z(r)$ 、 $\tau_{xz}(r)$ を下記の式(7-3)-(7-8)に代入し、応力外挿法を用いて求めることができる。

$$K_1 = \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} (\sigma_z \cos Q + \tau_{xz} \sin Q) \quad (7-3)$$

$$K_2 = \lim_{r \rightarrow 0} \sqrt{2\pi r} (\tau_{xz} \cos Q - \sigma_z \sin Q) \quad (7-4)$$

$$Q = \varepsilon \ln(r/l) \quad (7-5)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\chi_1 + \frac{1}{\mu_2}}{\frac{\chi_2 + \frac{1}{\mu_1}}{\mu_2 + \mu_1}} \right) \quad (7-6)$$

$$\chi_i = \begin{cases} (3 - \nu_i)/(1 + \nu_i) & (\text{平面応力}) \\ 3 - 4\nu_i & (\text{平面歪}) \end{cases} \quad (i = 1, 2) \quad (7-7)$$

$$\mu_i = \frac{E_i}{2(1 + \nu_i)} \quad (i = 1, 2) \quad (7-8)$$

ここで $\mu_1$ と $\mu_2$ はそれぞれインターコネクタとガラスのせん断弾性係数、 $E_1$ と $E_2$ はそれぞれインターコネクタとガラスのヤング率、 $\nu_1$ と $\nu_2$ はそれぞれインターコネクタとガラスのポアソン比を示す。4.1 節で述べたように、内部亀裂を対象とする機械強度の評価としては、応力拡大係数 $K_I$ が破壊靱性値 $K_{IC}$ を超えたときに材料の破壊が起きるという一般的な破壊のクライテリオンが存在する。しかし、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ 、 $K_2$ については普遍的かつ明確な破壊のクライテリオンはない。

総括すると、上記の何れの手法、すなわち服部らの方法、結城らの方法においても界面の強度を定量化することは可能である。しかし、服部らの方法においては剥離限界曲線と異種材料界面を形成する二つの材料物性との関係が明らかでない。また、結城らの方法においては求めた亀裂界面の応力拡大係数 $K_1$ 、 $K_2$ と比較対象となるクライテリオンが一義的に決まらない。したがって、いずれの手法においても普遍的に界面破壊の予測を議論することは困

難である。4.1 節で示した均質材料の内部破壊に対しては定量評価指標である応力拡大係数に対して破壊靱性値という破壊のクライテリオンが確立されているが、界面破壊の機械強度評価においては普遍的な破壊のクライテリオンが確立されていない。そこで、7.2 節では著者が考案した界面端から界面に沿ったせん断応力分布を用いた評価法、7.3 節では服部らの示した応力特異場パラメータ  $H$  と  $\lambda$  による評価法、7.4 節では結城らの示した界面の応力拡大係数  $K_1$ 、 $K_2$  による評価法を用い、単セルあるいはスタックに適用した具体例も示しながら、3 つの方法を比較し、界面破壊に対するシールの機械強度を定性的に議論する。

## 7.2 界面端から界面に沿ったせん断応力分布による評価

### 7.2.1 スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較

5 章と同様に、Fig. 5-1 に示すディスクタイプのセルを仮定し、単セルスタックと 8 枚積層されたスタックを解析の対象とした。5 章とは異なり初期亀裂は仮定しない条件下で応力解析を行った。それ以外の解析条件は 5 章と全て同じとした。また、Fig. 7-1 に解析の際の軸方向の定義を示す。代表値として、シール厚さが 1 mm、シール幅が 3 mm、ぬれ性が高い場合（接触角が  $50^\circ$  の場合）の界面端から界面に沿ったせん断応力分布を Fig. 7-2 に示す。これを用い単セルスタックや複数枚セルスタックの界面破壊に対するガラスシール強度を比較する。

界面に沿ったせん断応力の大きさのスタック内セル位置に対する変化の仕方 (Fig. 7-2) は、5 章でみた初期亀裂近傍の亀裂方向の周方向引張応力  $\sigma_\theta$  のスタック内セル位置に対する変化 (Fig. 5-2) と異なる。Fig. 7-2 に示すように、スタック内の 8 枚のそれぞれの界面に沿ったせん断応力分布は大きさの大小はあるが同程度の傾きである。特徴的なのは、8 枚セルスタックの 1 段目 (1<sup>st</sup> of 8 cells stack) のせん断応力に関しては単セルスタック (Single cell stack) のそれとほぼ同程度なところである。2 段目 (2<sup>nd</sup> of 8 cells stack) から 4 段目 (4<sup>th</sup> of 8 cells stack) のせん断応力はほぼ同程度であるが、これらは 1 段目のせん断応力、すなわち単セルスタックの場合よりも大きな値である。(Fig. 7-2 に示すグラフでは、2 段目から 4 段目の界面に沿ったせん断応力分布のプロットが重なっている。) 5.2 節で述べたガラスシール内部へ亀裂が進展するケースでの初期亀裂近傍の亀裂方向の周方向引張応力  $\sigma_\theta$  については、Fig. 5-2 に示すように、8 枚セルスタックの各段の周方向引張応力  $\sigma_\theta$  は単セルスタックのそれより小さい。このように界面に添ったせん断応力の大きさのスタック内セル位置に対する変化の仕方 (Fig. 7-2) は、5 章でみた初期亀裂近傍の亀裂方向の周方向引張応力  $\sigma_\theta$  のスタック内セル位置に対する変化の仕方 (Fig. 5-2) と逆の傾向を示す。スタック上下方向の端部では、スタック中央部と比較して、インターコネクタが上下方向に反っており、シール界面に沿ったせん断応力の発生に寄与するインターコネクタの横方向への変形が緩和されるが、スタック中央部では、周りの部材からの拘束を受けてインターコネクタがほぼ横向き

のみに変形しか許されず、せん断応力が大きくなったと考えられる。

Fig. 7-3 は Fig. 7-2 と同じ条件下での応力解析結果であり、特にガラスシール部分の全体に渡る応力分布と 100 倍に強調した変位量を示す。Fig. 5-3 に示した  $z$  軸方向への引張応力分布と比較すると、Fig. 7-3 に示したせん断応力分布では 8 枚セルスタック内部の積層段ごとの違いや単セルスタックと 8 枚セルスタックとの違いが小さい。ただし、Fig. 7-2 で言ったように、スタック内部ほどせん断応力が大きくなる。また、8 枚セルスタックの 1 段目の応力分布や変形量が単セルスタックのそれらと同程度で有ることも分かる。

以上から、ガラスシール界面への亀裂進展ケースにおいては、5.2 節で示したスタック上下方向の端部のシールほど破壊リスクが高くなるガラス内部への亀裂進展ケースと異なり、スタックの内部のシールほど破壊のリスクが高くなる。そのため、単セルスタック試験では破壊が起きないガラスシール材料の選定やシール条件においても、スタッキング時のセルの積層化に伴い破壊が起きる場合も有り得る。ゆえに、スタック化した際のシール界面への亀裂進展でのシール破壊リスクを低減するためには、スタック化した際の界面のせん断応力の上昇を見込んで単セル試験の時点において十分に余裕のあるシール設計を行うことが重要であると考えられる。

### 7.2.2 各種パラメータのガラスシールへ与える影響

ガラスシール界面への亀裂進展ケースにおけるガラスシールの濡れ性、シール厚さ、シール幅の影響を検討する。簡単のために単セルスタックを介して検討する。濡れ性は 3 つの場合（濡れ性が高い場合（接触角  $50^\circ$ ）、濡れ性が中間の場合（接触角が  $90^\circ$ ）、濡れ性が低い場合（接触角が  $130^\circ$  )), シール厚さも 3 つの場合（0.25 mm、0.5 mm、1 mm）を想定した。シール幅は 2-5 mm の間で連続的に変化させた。インターコネクタ厚さは 1 mm に固定した。

まず、ガラスの濡れ性の界面に沿ったせん断応力分布に与える影響について検討する。Fig. 7-4 に各シール厚さや濡れ性における界面に沿ったせん断応力分布を示す。この図から分かるように、濡れ性が低い場合に最もせん断応力が大きい。これは、ぬれ性が低いほど界面端部のガラスとインターコネクタがなす形状が切り欠き形状に近付き、応力集中を招いたためだと考えられる。なお特記すべきこととして、Fig. 7-4(a)や(b)のシール厚さが薄いケースにおいては、濡れ性が高い場合と中間の場合のせん断応力分布が交差している。このため、シール厚さが薄い場合には、界面端近傍のせん断応力分布からぬれ性のシール強度に与える影響を比較する場合には注意が必要である。

次に、シール厚さの界面のせん断応力分布に与える影響について検討する。Fig. 7-5 にシール厚さに着目したシール界面端部からの距離とせん断応力の関係を示す。いずれの濡れ性においても、シール厚さが厚いほどせん断応力分布が大きい。シール界面にはガラスシール

ル材とインターコネクタの熱膨張率差から発生する変形量（縮み量）の違いからせん断応力が発生する。インターコネクタの方が熱膨張率が大きいため、インターコネクタの方がガラスよりも大きく縮み、ガラスはこれよりも縮まずに反発する状態となる。シール界面に働くせん断応力はこの反発する力に比例する。反発する力はシール厚さが厚くなるほど（シール側面の面積が大きくなるほど）大きくなり、力のバランスを保つためにせん断応力は大きくなる[80]。このようなメカニズムにより、シール厚さが厚いほどせん断応力分布が大きくなったものと考えられる。

最後に、シール幅の界面のせん断応力分布に与える影響について検討する。Fig. 7-6 にシール幅に着目したシール界面端部からの距離とせん断応力の関係を示す。せん断応力分布から分かるように、シール幅のせん断応力分布に与える影響は小さい。5.3 節で述べたガラス内部への亀裂進展ケースでは、Fig. 5-5 に示すように、シール幅が大きくなるほど応力拡大係数の値が大きくなりシール幅が一定値を上回ると応力拡大係数が飽和した。一方で、せん断応力分布に関してはそのような傾向は見られずシール幅によらずほぼ同じせん断応力分布を示す。シール幅の影響が小さい理由については、シール厚さの影響と同様の考察が行える。シール厚さが一定ならばシール幅が異なっても界面の面積あたりに働く反発する力は同程度となり、シール幅のせん断応力分布に与える影響が小さかったものと考えられる。

以上をまとめると以下の通りである。

- (1) 各濡れ性のシール界面に沿ったせん断応力分布より、界面端近傍のせん断応力分布はぬれ性が高いほど小さくなりシール界面への亀裂進展破壊を防ぐことができる。
- (2) 濡れ性によらず、シール幅のシール界面のせん断応力分布へ与える影響は小さい。ガラス内部亀裂破壊パターンと同様に、強度設計パラメータとしてシール幅の影響は無視して良い。
- (3) シール厚さが薄いほど、シール界面のせん断応力分布は小さくなり、ガラスシール界面への亀裂進展破壊を防ぐことができる。この傾向はガラス内部亀裂破壊パターンと同様である。

### 7.3 服部らの応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ による評価

#### 7.3.1 スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較

Fig. 7-7 は、7.2.1 項の応力解析結果の Fig. 7-2 に対して、服部らの示した応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を含む式(7-1)をフィッティングした結果である。Fig. 7-2 は、シール厚さ 1 mm、シール幅 3 mm、ぬれ性が高い場合（接触角 50°）の、単セルスタックと 8 枚セルスタックにおけるガラスシールとインターコネクタ界面に沿ったせん断応力の分布である。

せん断応力 $\tau_{xz}$ と界面端部からの距離 $r$ との間に線形性が見られる界面端部から  $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲において、得られた応力解析結果に式(7-1)をフィッティングして応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を得た。Fig. 7-7 の図中、単セルスタック (Single cell stack) と 8 枚セルスタックの 1 段目 (1<sup>st</sup> of 8 cells stack) のせん断応力のプロット、また 2 段目 (2<sup>nd</sup> of 8 cells stack) から 4 段目 (4<sup>th</sup> of 8 cells stack) のプロットがそれぞれ重なっている。そこで図中には代表値として単セルスタックと 8 枚セルスタックの 4 段目のフィッティング式を記載する。

横軸に特異性の指数 $\lambda$ を、縦軸に応力特異場の強さ $H$ をとり、これらの得られた $H$ と $\lambda$ を整理したものを Fig 7-8 に示す。服部らは、このような横軸に特異性の指数 $\lambda$ をとり縦軸に応力特異場の強さ $H$ をとったグラフを用いて、界面破壊のクライテリオンである剥離限界曲線を提案した。本研究で用いたガラスシール材とインターコネクタの界面における剥離限界曲線は不明であるが、剥離限界曲線のイメージ線を Fig 7-8 に示す。服部らの提案では、剥離限界曲線は種々の条件を変えた剥離破壊試験と応力解析より得られ、この剥離限界曲線より上部において界面破壊が起きるとしている。なお、Fig. 7-8 のイメージ線は、大きな特異性の指数 $\lambda$ ほど、すなわち界面端部から急激にせん断応力が減衰する系ほど、小さな応力特異場の強さ $H$ で剥離する服部らの結果[59-61]を踏まえて描いた。

Fig 7-8 に示した単セルスタックと 8 枚セルスタックの各段の特異性の指数 $\lambda$ はほぼ同じ数値であったが、応力特異場の強さ $H$ は、単セルスタックや 8 枚セルスタックの 1 段目と比較して、8 枚セルスタックの 2 段目から 4 段目の方が大きい。従って、単セルスタックや 8 枚セルスタックの 1 段目のシールに比べて、8 枚セルスタックの中段セル (2-4 段目) のシールがより剥離限界曲線に近く界面破壊が起きやすいと考えられる。この結果は 7.2.1 項のせん断応力分布による比較の結果とも合致する。総括すると、単セル時では界面破壊が起きないガラスシール条件においても、スタッキング時のセルの積層化に伴いスタックの中心部でシールの界面破壊が起きうる、と整理できる。

### 7.3.2 各種パラメータのガラスシールへ与える影響

7.2.2 項と同様に、ガラスシールの濡れ性、シール厚さ、シール幅をパラメータにして、スタックのガラスシール強度を応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を用いて評価する。

Fig. 7-9 に、単セルスタックのガラスシールにおいて、ぬれ性 (高い場合、中間の場合、低い場合) とシール厚さ (0.25 mm、0.5 mm、1 mm) をパラメータとした際の、応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ の関係を示す。また、Fig. 7-10 に、ぬれ性 (高い場合、中間の場合、低い場合) とシール幅 (2-5 mm) をパラメータとした際の、 $H$ と $\lambda$ の関係を示す。なお、Fig. 7-9 に示した 9 条件のプロットは、7.2.2 項の Fig. 7-4 や 7-5 で示した 9 条件と同じであり、Fig. 7-10 に示した 12 条件のプロットは、Fig. 7-6 で示した 12 条件と同じであり、これ

らのせん断応力分布図にフィッティングを行うことにより $H$ と $\lambda$ を得たものである。

Fig. 7-9 において、各ぬれ性における、シール厚さの影響に着目する。ぬれ性が高い場合と低い場合はシール厚さが異なるとプロットが離れているが、ぬれ性が中間の場合はシール厚さが異なってもプロットは同じような箇所に集中している。ぬれ性が高い場合と低い場合は、特異性の指数 $\lambda$ の大きさはほぼ同一で、シール厚さが厚いほど応力特異場の強さ $H$ が大きくなっていることが分かる。このことはシール厚さが厚いほどシール界面破壊が起きやすいことを示唆している。

一方で、Fig. 7-9 において、同じシール厚さにおいて異なるぬれ性同士を比較すると、応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ ともに大きく異なる。また、ぬれ性が中間の場合のプロットはシール厚さが異なっても同じような箇所に集中しているが、ぬれ性が低い場合と高い場合のプロットは分散している。Fig. 7-5 に示した、各ぬれ性におけるせん断応力分布図を参照すると、濡れ性が高い場合はシール厚さが応力分布へ与える影響が小さくプロットが集中しているが、濡れ性が中間の場合や低い場合はシール厚さが応力分布へ与える影響が大きく、傾向が異なる。

Fig. 7-10 において、各ぬれ性における、シール幅の影響に着目する。ぬれ性が中間の場合にシール幅が変化してもプロットは同じような場所に集中している。ぬれ性が高い場合と低い場合でも、シール幅が変化してもプロットは比較的同じような場所に集中しているが、外れているプロットも有る。一方で、 $H$ と $\lambda$ を導出するためにフィッティングした応力分布である Fig. 7-6 を参照すると、ぬれ性が高い場合と低い場合においてもシール幅によらずプロットが重なっており、プロットが外れているシール厚さ条件は見られず、傾向が異なる。

以上より、本研究での解析パラメータの範囲においては、ぬれ性が高い場合と低い場合において、同じぬれ性であれば、特異性の指数 $\lambda$ のばらつきが小さいため、応力特異場の強さ $H$ を用いて界面シール破壊に対するシール強度の相対比較は可能である。シール厚さが厚いほど応力特異場の強さ $H$ が大きくなり、シール界面破壊が起きやすいことを示唆している。これは 7.2 節の議論と合致する。

## 7.4 結城らの界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ による評価

### 7.4.1 スタック化の影響 複数枚セルと単セルの比較

7.1 節に記述したように、異種材料界面の強度評価法として、結城らにより、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた手法が提唱されているが、本文で示した通常の応力拡大係数 $K_1$ を用いた内部亀裂破壊の評価と同様に、 $K_1$ や $K_2$ の導出のためには初期亀裂の仮定が必要である。本研究で用いたガラスシール材とインターコネクタの組合せにおいて界面破壊は

起きなかったため、4章で示したようなガラスシール破壊試験と応力解析の組み合わせによる初期亀裂長さの導出は適応できない。そのため界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価のための初期亀裂長さの導出方法は明確ではないが、ここでは4章で得られた初期亀裂長さ $4\mu\text{m}$ を適応し解析を行うこととする。

Fig. 7-11 に解析時に想定したスタックと初期亀裂を示す。初期亀裂以外の条件は5章のFig. 5-1 で示したものと同様である。5章では界面端部やガラス側面中央にガラス内部方向に初期亀裂を仮定したが、ここでは界面端部に界面方向に長さ $4\mu\text{m}$ の初期亀裂を仮定した。

Fig. 7-12 は、シール厚さ $1\text{mm}$ 、シール幅 $3\text{mm}$ 、ぬれ性が高い場合（接触角 $50^\circ$ ）の、単セルスタックと8枚セルスタックの応力解析における界面に沿った応力分布から式(7-3)-(7-8)を介して導出した $\sigma_z \cos Q + \tau_{xz} \sin Q$ や $\tau_{xz} \cos Q - \sigma_z \sin Q$ の分布を示す。Fig. 7-12 において、単セルスタック（Single cell stack）と8枚セルスタックの1段目（1<sup>st</sup> of 8 cells stack）、及び8枚セルスタックの2段目（2<sup>nd</sup> of 8 cells stack）から4段目（4<sup>th</sup> of 8 cells stack）の応力分布はそれぞれほぼ同一でプロットが重なっている。応力 $\sigma_z \cos Q + \tau_{xz} \sin Q$ や $\tau_{xz} \cos Q - \sigma_z \sin Q$ と亀裂先端からの距離 $r$ との間にほぼ $r^{1/2}$ の応力特異性が確認される亀裂先端から $0.1\text{--}0.3\mu\text{m}$ の範囲において、得られた応力分布にフィッティングを行うことにより、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を求めた。なお、式(7-3)-(7-8)で用いたヤング率 $E$ やポアソン比 $\nu$ は3章のTable 3-1 で示したガラス（G018-311）とインターコネクタ（Crofer 22 APU）の数値を利用した。振動項を無次元化するための基準長さ $l$ は初期亀裂長さの $4\mu\text{m}$ とした。また、得られた $K_2$ を横軸に $K_1$ を縦軸に整理した結果をFig. 7-13 に示す。

Fig. 7-13 に示す様に、単セルスタックと8枚セルスタック1段目の $K_1$ と $K_2$ はほぼ同じ値である。また、8枚セルスタックの2-4段目の $K_1$ と $K_2$ はほぼ同じ値である。界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価では $K_1$ と $K_2$ を用いて界面の状態を定量化することができるため、 $K_1$ と $K_2$ がほぼ同じ値であることは界面シール破壊に対して同程度の機械強度を有することを示している。一方で、 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価での破壊のクライテリオンは明確ではなく、また、Fig. 7-13 中の二つの群（単セルスタックと8枚セルスタック1段目の群及び8枚セルスタックの2-4段目の群）は $K_1$ と $K_2$ の双方の値が異なるため、Fig. 7-13 を用いての相対的なシール強度の比較は行えない。

以上から、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いて界面破壊に対するシール機械強度を定量的に特徴付けることは原理的に可能であることが分かった。単セルスタックと8枚セルスタック1段目の群及び8枚セルスタックの2-4段目の群がそれぞれ同程度の機械強度を有することが分かった。このことは7.2節のせん断応力分布を用いた評価や7.3節の応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を用いた評価の結果と合致する。一方で、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ の破壊のクライテリオンは明確ではないため、単セルスタックと8枚セルスタック1段目の群及び8枚セルスタックの2-4段目の群のどちらの群が破壊しやすいか

を $K_1$ と $K_2$ を用いて議論することは難しい。

#### 7.4.2 各種パラメータのガラスシールへ与える影響

7.2.2 項や 7.3.2 項と同様に、ガラスシールの濡れ性、シール厚さ、シール幅をパラメータにして、スタックのガラスシール強度を界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いて評価する。

Fig. 7-14 に、単セルスタックのガラスシールにおいて、ぬれ性（高い場合、中間の場合、低い場合）とシール厚さ（0.25 mm、0.5 mm、1 mm）をパラメータとした際の、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ の関係を示す。また、Fig. 7-15 に、ぬれ性（高い場合、中間の場合、低い場合）とシール幅（2-5 mm）をパラメータとした際の、界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ の関係を示す。前項と同様に、界面端部に界面方向に長さ 4  $\mu\text{m}$  の初期亀裂を仮定して応力解析を行った。

Fig. 7-14 において、各ぬれ性における、シール厚さの影響に着目する。どのぬれ性も共通して、シール厚さが厚いほど $K_1$ が小さくなり、 $K_2$ が大きくなっている。ぬれ性が低い場合に関しては、シール厚さの変化による $K_1$ の変化量が小さく、シール厚さが厚いほど $K_2$ が大きくなっているため、シール厚さが厚くなるほど界面破壊のリスクが増加するといえる。一方で、ぬれ性が高い場合や中間の場合に関しては、シール厚さを厚くすると $K_1$ と $K_2$ ともに変化しているため、破壊のクライテリアが明確でない $K_1$ と $K_2$ を用いた評価法では、ぬれ性が高い場合や中間の場合のシール厚さのシール強度へ与える影響の相対比較が難しい。

Fig. 7-14 において、異なるぬれ性同士を比較すると、ぬれ性が高い場合と中間の場合のプロット群とぬれ性が低い場合のプロット群が離れている。応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価では $K_1$ と $K_2$ を用いて界面の状態を定量化することができるため、このことはぬれ性が高い場合と中間の場合の界面破壊に対する機械強度が同程度であることを示唆している。一方で、同じ解析条件で応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ で整理した Fig. 7-9 においては、ぬれ性が低い場合のプロット群が他のプロットから特別に離れてない。評価方法により異なった傾向を示しており、どちらの手法を取るかで強度評価結果が分かれる。

Fig. 7-15 において、各ぬれ性における、シール幅の影響に着目する。全てのぬれ性に共通する傾向として、各ぬれ性のシール幅 3-5 mm のプロットは重なっているが、シール幅 2 mm のプロットのみが離れていることが挙げられる。Fig. 5-5 (c)に示した内部亀裂破壊パターンにおける応力拡大係数を用いた評価においてシール幅の増加とともに応力拡大係数 $K_1$ が飽和する。界面亀裂破壊パターンにおいても、これと同様に、シール幅の増加とともに $K_1$ と $K_2$ の飽和が起きてると考えられる。

以上より、本研究での解析パラメータの範囲内であれば、濡れ性が低い場合においては、

シール厚さの変化による $K_1$ の変化量が小さいが、シール厚さが厚いほど $K_2$ が大きくなっているため、シール厚さが厚くなるほど界面破壊のリスクが増加するといえる。濡れ性とシール厚さをパラメータとした解析結果に関して、Fig. 7-9 に示した応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を用いた評価法と Fig. 7-14 に示した界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価法を比較すると、濡れ性が低い場合においては傾向が合致する。

## 7.5 まとめ

界面端部を起点に界面に沿って亀裂が進展する界面破壊パターンに着目し、ガラスシールの機械強度の評価を行った。ここでは、界面に沿ったせん断応力分布を用いた評価法や、服部ら[59-61]の提案した応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ を用いた評価法、結城ら[58]の提案した界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ を用いた評価法を利用した。これら 3 つの評価法により、単セルスタックや 8 枚セルスタックの比較解析を行うとともに、ぬれ性、シール厚さ、シール幅をパラメータとした解析も行い、それぞれの結果を検討した。

評価、解析結果を相互に比較して、3 つの評価法の結果は互いに合致する点もあったが、界面亀裂破壊パターンに対するガラスシール強度の共通する見解を示すことは困難であった。このため、それぞれの評価法からの考察結果をそれぞれまとめる。

### ✓ 界面に沿ったせん断応力分布による評価法

- (1) 単セルスタックの場合のガラスシール界面に沿ったせん断応力分布と 8 枚セルスタック端部のせん断応力分布は概ね重なり、単セルスタックの場合と 8 枚セルスタック端部の場合の界面亀裂破壊に対するガラスシール強度は同程度である。
- (2) スタック内部の積層段のガラスシールほど界面に沿ったせん断応力分布が大きくなる。そのため、スタック内部ほど界面亀裂破壊が起きやすい。よって、単セル試験では界面亀裂破壊が起きない条件においても、スタッキング時のセルの積層化に伴い界面亀裂破壊が起き得る。
- (3) 各濡れ性の界面に沿ったせん断応力分布はぬれ性が高いほど小さくなり、ぬれ性が高いほどガラスシール界面への亀裂進展破壊を防ぐことができる。
- (4) 濡れ性によらず、シール幅のシール界面のせん断応力分布へ与える影響は小さい。そのため、ガラス内部亀裂破壊パターンと同様に、設計パラメータとしてシール幅の影響は大きくない。
- (5) シール厚さが薄いほど、シール界面のせん断応力分布は小さくなる。すなわち薄

いシールほどガラスシール界面への亀裂進展破壊を防ぐことができる。この傾向はガラス内部亀裂破壊パターンと同様である。

✓ 服部らの応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ による評価法

- (1) 単セルスタックの場合と 8 枚セルスタック端部セルの場合のシール界面における応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ はほぼ同じ数値であり、単セルスタックと 8 枚セルスタック端部は界面亀裂破壊に対して同程度のガラスシール強度を有している。
- (2) スタック内部のガラスシールの積層段位置にかかわらず特異性の指数 $\lambda$ はほぼ同じだが、応力特異場の強さ $H$ は内部の積層段のガラスシールの場合に大きくなる。そのため、スタック内部ほど界面亀裂破壊が起きやすい。よって、単セル試験では界面亀裂破壊が起きない条件においても、スタッキング時のセルの積層化に伴い界面亀裂破壊が起き得る。
- (3) めれ性が異なると応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ ともに数値が異なるため、めれ性のシール強度に与える影響を比較評価することは困難である。
- (4) シール幅の影響は統一した傾向は見られない。シール幅の応力特異場の強さ $H$ と特異性の指数 $\lambda$ へ与える影響はめれ性ごとに異なる。
- (5) めれ性が高い場合と低い場合は、特異性の指数 $\lambda$ の大きさはほぼ同一で、シール厚さが薄いほど応力特異場の強さ $H$ が小さくなっており、シール厚さが薄いほどシール界面破壊を防ぐことができる。めれ性が中間の場合はシール厚さの影響が小さい。

✓ 結城らの界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ による評価法

- (1) 単セルスタックの場合と 8 枚セルスタック端部の場合の界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ はほぼ同じ数値であり、単セルスタックと 8 枚セルスタック端部は界面亀裂破壊に対して同程度のガラスシール強度を有している。
- (2) スタック内部とスタック端部では界面亀裂の応力拡大係数 $K_1$ と $K_2$ の両方の数値が異なる。そのため、スタック内部とスタック端部の相対的なシール強度の比較は行えない。
- (3) 異なるめれ性同士を比較すると、濡れ性が低い場合と比較して、めれ性が高い場合と中間の場合は $K_1$ と $K_2$ の数値が近い。このことは、濡れ性が低い場合と比較して、めれ性が高い場合と中間の場合の界面破壊に対する機械強度が同程度であることを示唆している。

- (4) どのぬれ性においても、シール幅の増加とともに $K_1$ と $K_2$ の飽和が起きる。これは本文の内部亀裂破壊パターンにおける応力拡大係数を用いた評価結果と合致する傾向である。
- (5) ぬれ性が低い場合に関しては、シール厚さの変化による $K_1$ の変化量が小さく、シール厚さが厚いほど $K_2$ が大きくなっているため、シール厚さが厚くなるほど界面破壊が起きやすい。一方で、ぬれ性が高い場合や中間の場合に関しては、 $K_1$ と $K_2$ ともに変化しているため、シール厚さのシール強度へ与える影響の相対比較は困難である。

図表

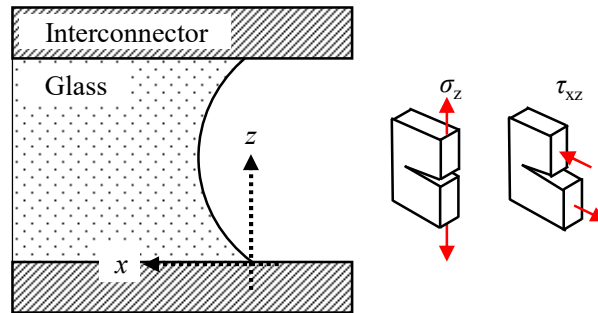


Fig. 7-1 Definition of analysis direction.

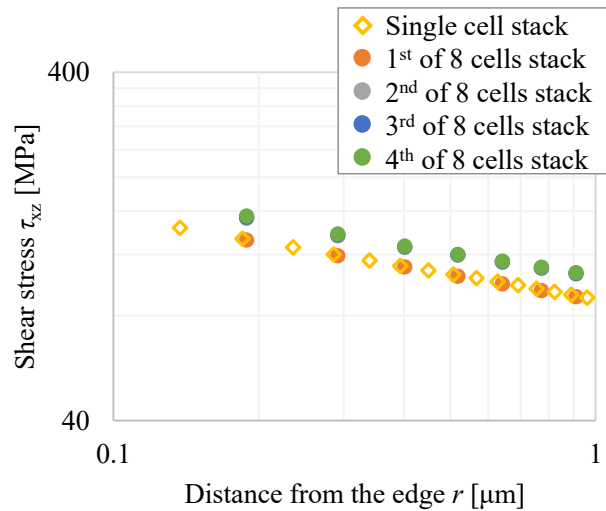


Fig. 7-2 Relationship between shear stress  $\tau_{xz}$  and distance  $r$  from the edge of the seal interface in the single cell stack and the 8 cells stack in the cases of high wettability (contact angle of  $50^\circ$ ) with the seal thickness of 1 mm and the seal width of 3 mm. The plots of 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, and 4<sup>th</sup> of 8 cells stack are overlapped.

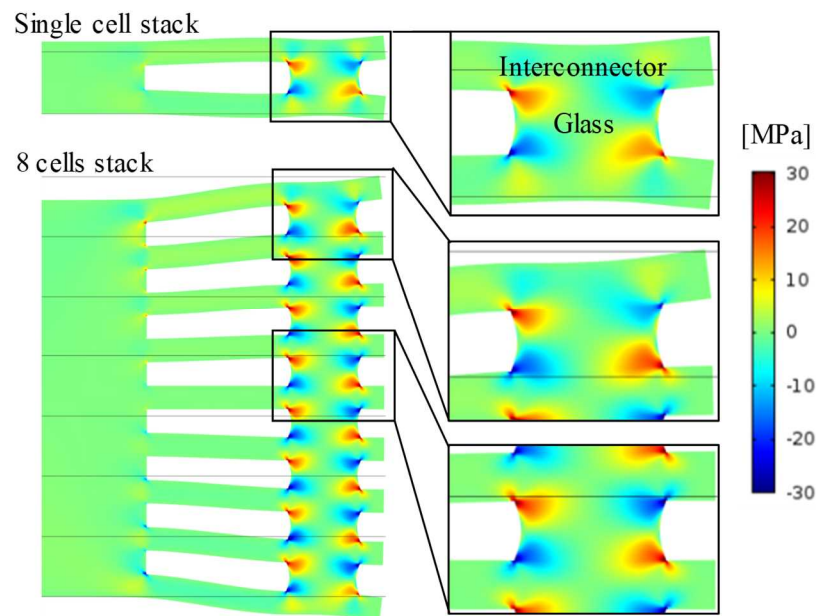


Fig. 7-3 Distributions of shear stress and shapes multiplied by a scale factor of 100 in the single cell stack and the 8 cells stack.

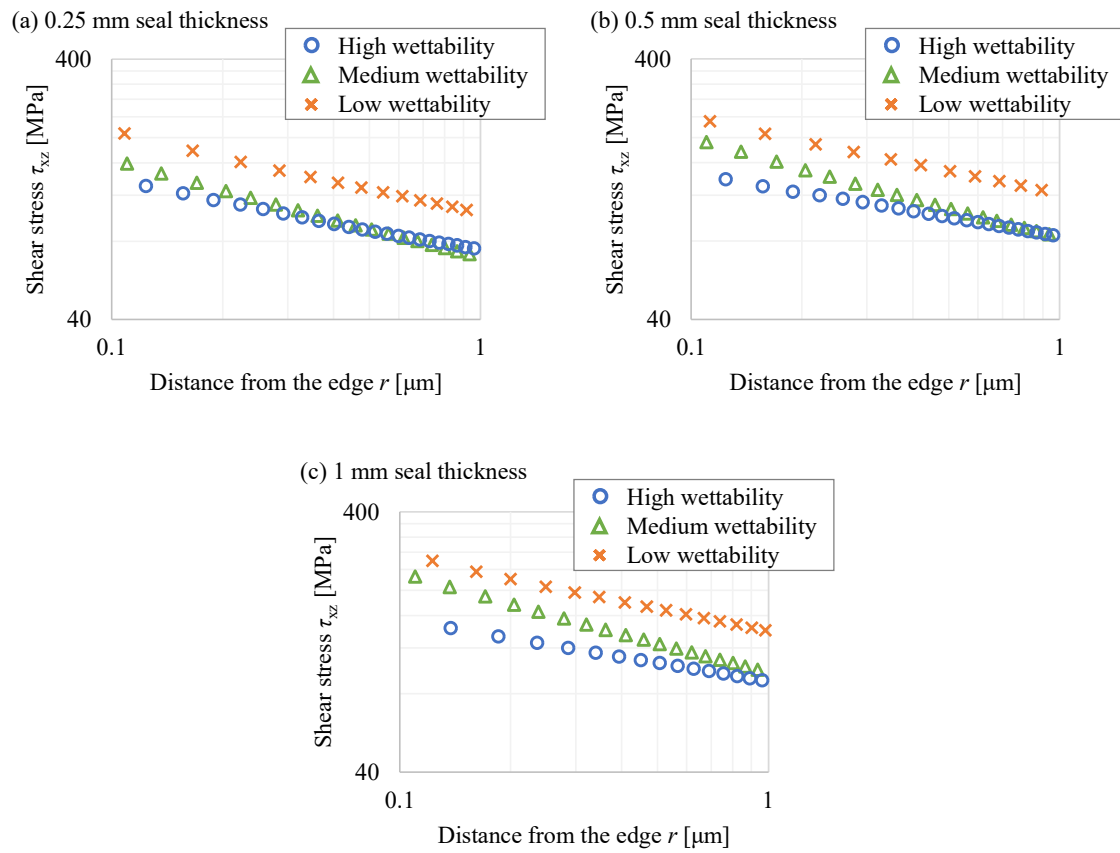


Fig. 7-4 Effect of glass wettability on the relationship between shear stress  $\tau_{xz}$  and distance  $r$  from the edge of the seal interface in the single cell stack under (a) 0.25 mm seal thickness, (b) 0.5 mm seal thickness, and (c) 1 mm seal thickness.

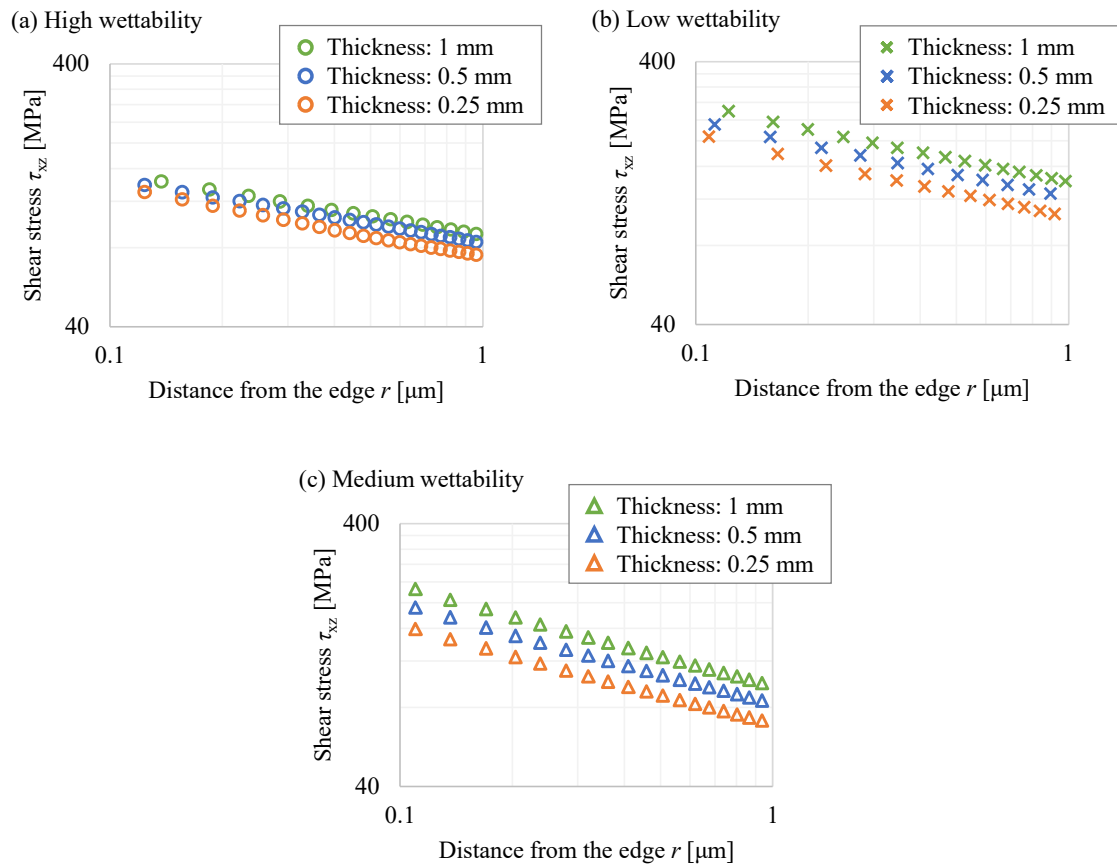


Fig. 7-5 Effect of glass seal thickness on the relationship between shear stress  $\tau_{xz}$  and distance  $r$  from the edge of the seal interface in the single cell stack under (a) high wettability, (b) low wettability, and (c) medium wettability.

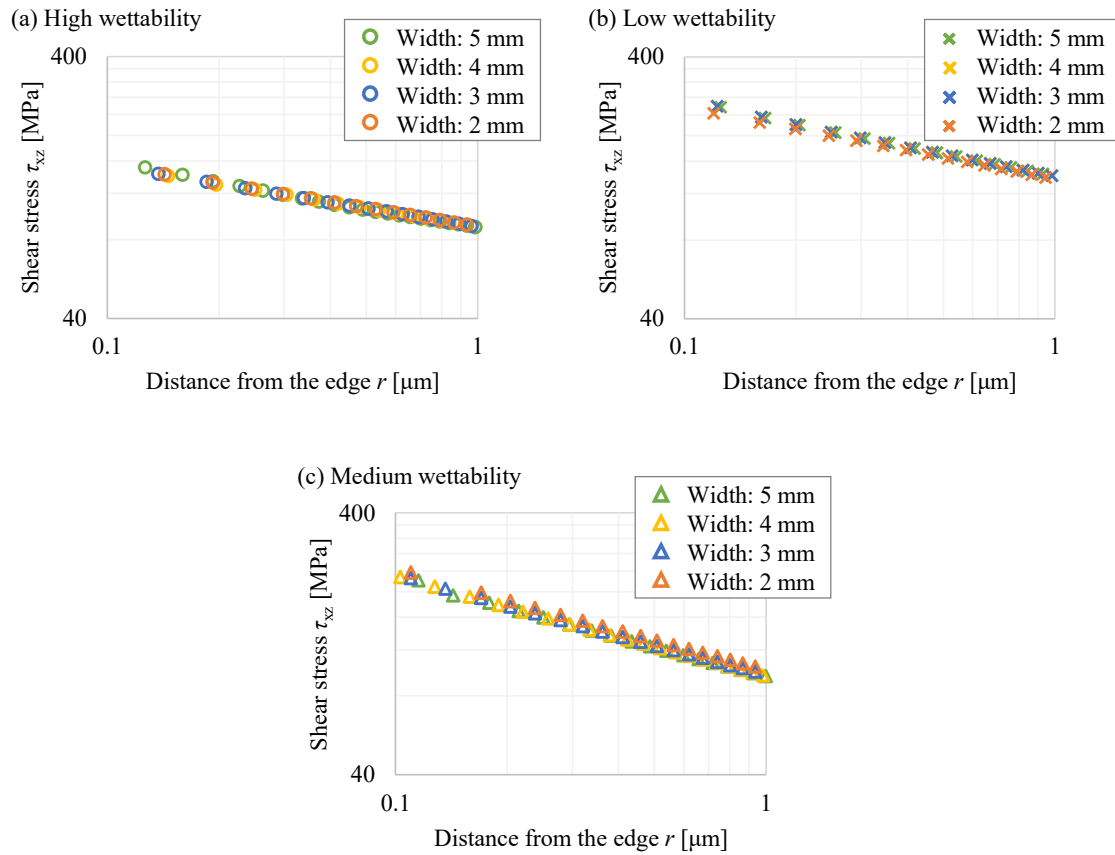


Fig. 7-6 Effect of glass seal width on the relationship between shear stress  $\tau_{xz}$  and distance  $r$  from the edge of the seal interface in the single cell stack of 1 mm seal thickness under (a) high wettability, (b) low wettability, and (c) medium wettability.

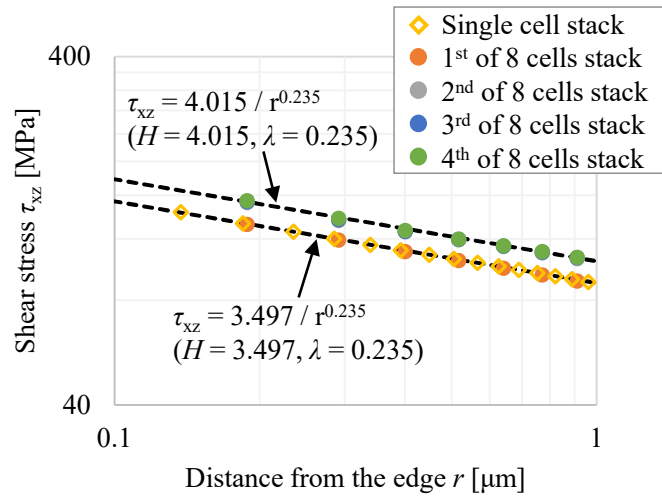


Fig. 7-7 Relationship between shear stress  $\tau_{xz}$ , distance  $r$  from the edge of the seal interface, intensity of stress singularity  $H$ , and order of stress singularity  $\lambda$  in the single cell stack and the 8 cells stack in the cases of high wettability (contact angle of  $50^\circ$ ) with the seal thickness of 1 mm and the seal width of 3 mm.

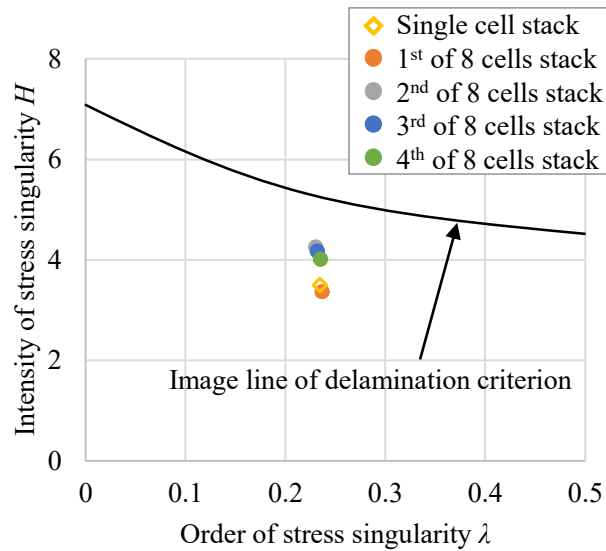


Fig. 7-8 Relationship between intensity of stress singularity  $H$  and order of stress singularity  $\lambda$  in the single cell stack and the 8 cells stack, and image line of delamination criterion in the cases of high wettability (contact angle of  $50^\circ$ ) with the seal thickness of 1 mm and the seal width of 3 mm.

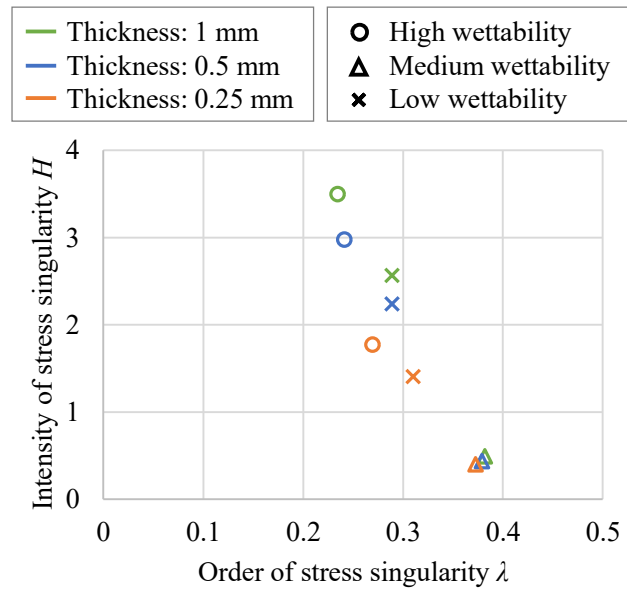


Fig. 7-9 Relationship between intensity of stress singularity  $H$  and order of stress singularity  $\lambda$  in the single cell stack under different seal thicknesses and wettabilities.

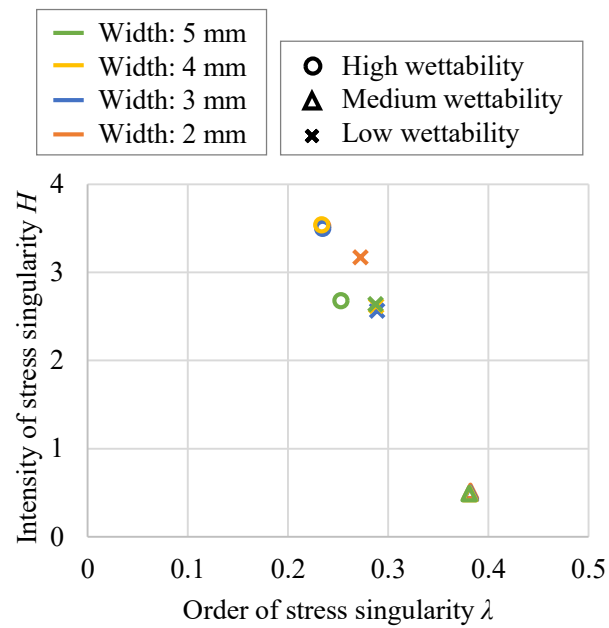


Fig. 7-10 Relationship between intensity of stress singularity  $H$  and order of stress singularity  $\lambda$  in the single cell stack under different seal widths and wettabilities.

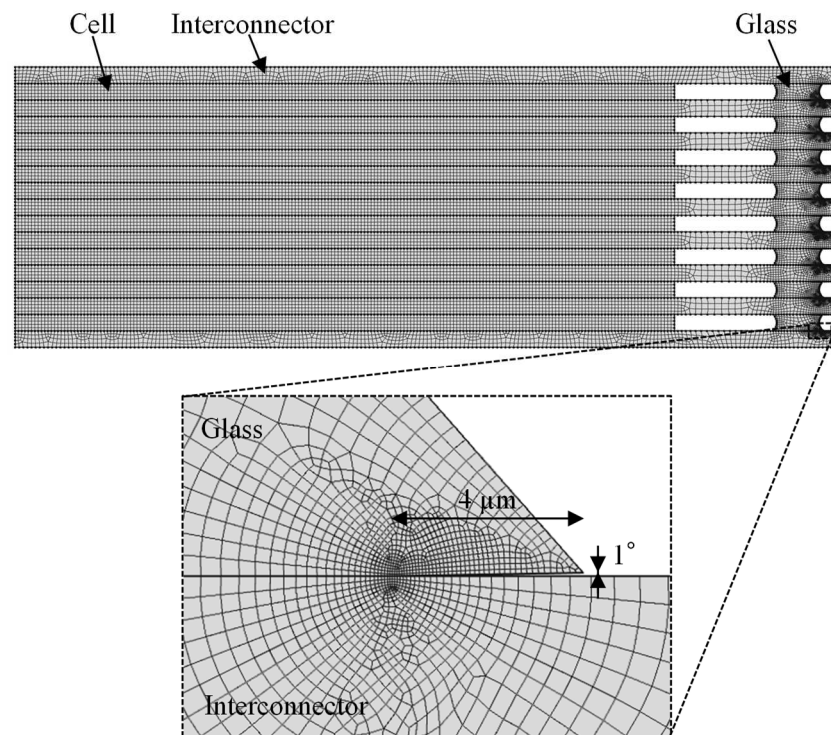


Fig. 7-11 FEM model of the 8 cells stack and the initial crack.

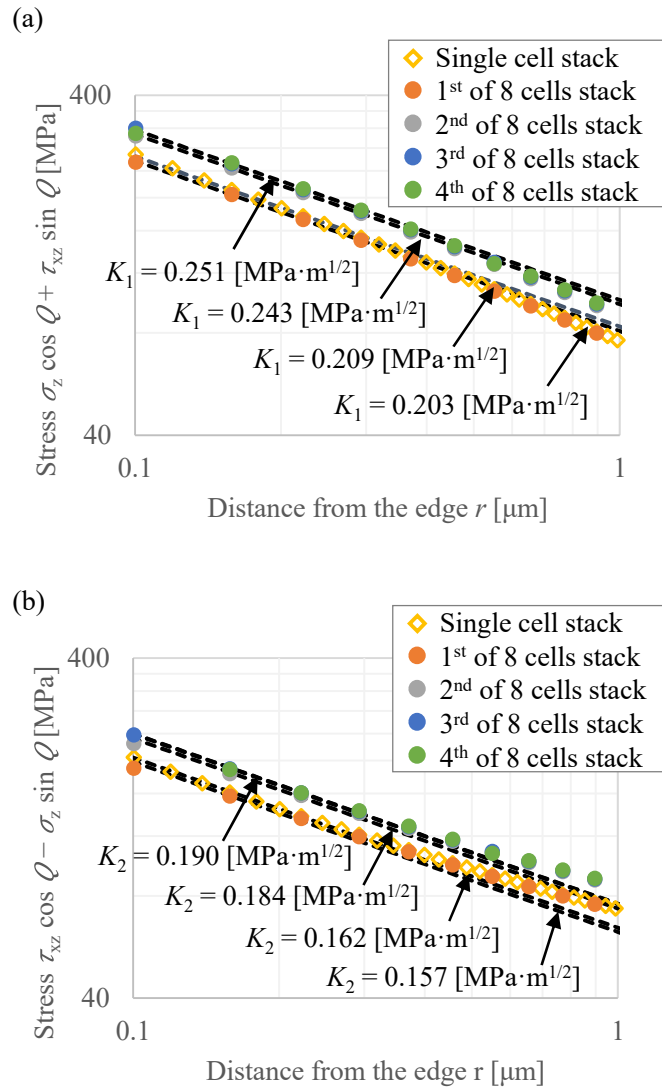


Fig. 7-12 Relationship between (a) stress “ $\sigma_z \cos Q - \tau_{xz} \sin Q$ ” and distance  $r$  from the crack tip, and the stress intensity factors of an interface crack  $K_1$ , and (b) stress “ $\tau_{xz} \cos Q - \sigma_z \sin Q$ ” and distance  $r$  from the crack tip, and the stress intensity factors of an interface crack  $K_2$ , in the single cell stack and the 8 cells stack in the cases of high wettability (contact angle of  $50^\circ$ ) with the seal thickness of 1 mm and the seal width of 3 mm.

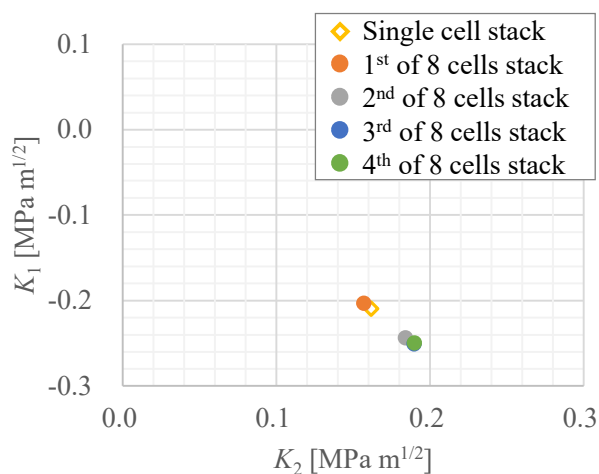


Fig. 7-13 Relationship between the stress intensity factors of an interface crack  $K_1$  and  $K_2$  in the single cell stack and the 8 cells stack.

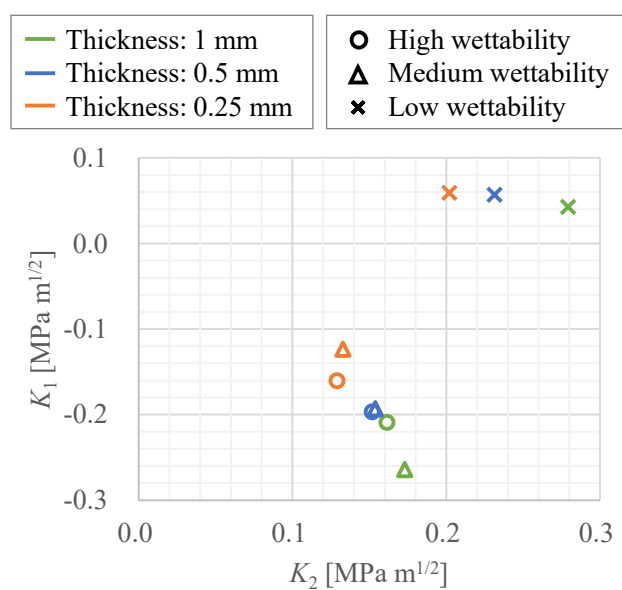


Fig. 7-14 Relationship between the stress intensity factors of an interface crack  $K_1$  and  $K_2$  in the single cell stack under different seal thicknesses and wettabilities.

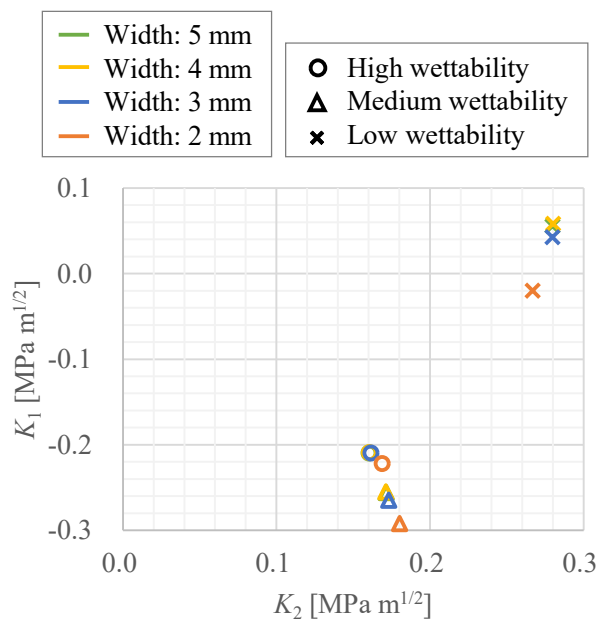


Fig. 7-15 Relationship between the stress intensity factors of an interface crack  $K_1$  and  $K_2$  in the single cell stack under different seal widths and wettabilities.

## 謝辞

著者の指導教員であり本論文の主査をしていただきました九州大学 伊藤衡平 教授には、本研究の方針の決定から、実際の実験や解析の検討、ジャーナル論文や本博士論文の作成に至るまで、ご多忙の中、多大なるご指導とご鞭撻を賜りました。伊藤教授の熱心なご指導と深い専門知識に触れながら研究を進めることができたことに心から感謝しています。特に、論文の構成や内容に関する貴重なご助言は私の研究をより深める助けとなりました。また、ご多忙の中でも丁寧な指導をしていただき、常に応援と励ましの言葉をいただきましたことに深く感謝いたします。

本論文の副査をしていただきました九州大学 濱田繁 教授ならびに津守不二夫 教授、工学院大学 白鳥祐介 教授には、ご多忙の中、大変貴重なご助言を賜り、心から感謝しております。ご指摘いただいた視点や示唆によって、論文の内容がより一層充実し、深みを増したと感じております。先生方のご尽力により、私の研究をより広範で信頼性のあるものにできました。深く感謝いたします。

特に、濱田教授には、研究が行き詰まった際やジャーナル論文の作成について、何度も相談に応じていただきましたことに深く感謝申し上げます。濱田教授の専門知識と経験に基づくご指導とご助言により大いに助けていただきました。心から感謝しております。

さらに、九州大学 中島裕典 助教ならびに立川雄也 助教には研究の様々な場面でご助力いただきました。貴重なディスカッションや助言を通じて、研究の新たな展望を開くことができました。サポートやご協力に心から感謝いたします。

この場を借りて、謝辞をお伝えするとともに、ご支援いただいたすべての方々に心から感謝申し上げます。