

12) バイオガス SOFC 用燃料極の流路加工技術に関する研究

平成 24 年度 JST 公募研究—研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)

古田祥知子

小型彫刻機を用いたバイオガス直接供給 SOFC への流路加工において、流路形成プロセスを最適化させるため、切削回数、被切削材の種類(生シート・仮焼シート・焼成シート)と工具の摩耗状況、焼成体の精度について評価を行った。生シートを切削した場合、ある一定枚数を超えると急激に工具の摩耗が進行し、切削面に負荷がかかって焼成時にセルの変形を誘発する要因となったが、仮焼シートを切削した場合には工具の摩耗が起りにくく、焼成時のセルの変形量は小さくなった。

1. はじめに

バイオガス直接供給型 SOFC は、次世代の高効率燃料電池として有望であるが、燃料ガス入口側で局所的に生じるメタン改質反応時の強い吸熱効果によりセルに温度勾配が生じ、耐久性が低下してしまうという問題がある。これを解決するため、これまで我々は、NiO-YSZ 系の平板型燃料極表面にガス流路を施すことで吸熱反応が生じる部位を分散させ、セルの温度勾配を緩和できるという可能性を見出した¹⁾。しかしながら、流路を形成したセルでは、流路を施した部位の裏側の面に凹みが生じてしまうというプロセス上の問題が生じた。今後、単セルの試験から次のステップであるスタックセルに進展させ、電池システムを構築していく上では流路付セルの精度を向上させることが必要である。

本研究では、流路付新規燃料極材料の開発において、流路形成プロセスを精査し、精度を高めることで、スタック化への展開可能な流路付燃料極材料の成形・加工技術を確立する。このことによりバイオガス直接供給型の燃料電池の実現を目指す。

2. 実験方法

2.1 切削試験用アノードシート作製

切削試験用のアノードシートには、生シート、仮焼シート、焼成シートの 3 種類を用いた。アノードシート材料としては、第一稀元素製イットリア安定化ジルコニア(8mol%Y₂O₃-92mol%ZrO₂、以下 YSZ)と関東化学製特級酸化ニッケル(NiO)を質量比で 56:44 に配合したものを用いた。原料である NiO-YSZ 粉末に対し、増孔材(綜研化学製アクリルパウダーMX-500)を 15%、成形助剤(ユケン工

業製バインダーYB-154S)12%、水 20.5%加えて坯土を調製し、厚さ 1.2mm のシート状に押出成形した。シートは乾燥コンベアを通した後、石膏ボードで上下から挟み、室温でゆっくりと乾燥させて生シートを作製した。乾燥後のシート厚みは 1.1 mmとなっていた。これを 65mm 角(R3mm)に切り出し、切削試験用の生シートとした。これを 1050°Cで仮焼したもの、さらに 1400°Cで焼成したものをそれぞれ切削試験用の仮焼シート、焼成シートとした。

2.2 切削試験及び評価

日進エンドミル MSRS230-R02(材質:超硬、刃数:2 枚、刃径:3mm、先端R:0.2mm)を用い、Roland 社製小型彫刻機 EGX350 で切削試験を行った。

生シート及び仮焼シートの切削試験用の流路パターンとしては、幅7mm、長さ24mmの長方形(R4mm)を6か所、深さ0.5mmで切削する溝パターン(図1)を用いた。これらの試験用シートを切削加工し、加工枚数の増加に伴うエンドミル先端の摩耗状況、切削後シートの表面及び断面をデジタルマイクロスコープで計測した。

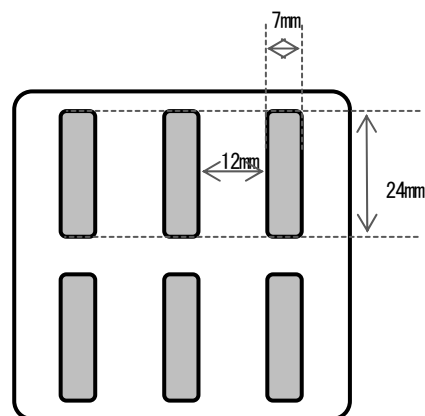


図1 生シート及び仮焼シート用の切削試験パターン。

生シートで切削試験を行った試料は 1050°C で仮焼し、切削面と反対側の面に電解質 (YSZ) をスクリーン印刷して 1400°C で焼成を行った後に流路加工部の焼成変形をデジタルマイクロスコップで計測し、加工枚数、工具摩耗量と焼成変形との関係を調べた。仮焼シートで切削試験を行った試料についても 1400°C で焼成を行ったのちに同じくデジタルマイクロスコップで変形量を計測し、加工枚数、工具摩耗量と焼成変形との関係を調べた。

1400°C 焼成シートの切削試験には幅 5 mm、長さ 18mm の長方形 (R3mm) を 6 か所、深さ 0.5mm で切削する溝パターンを用い、切削後シートの表面をデジタルマイクロスコップで観察した。

3. 結果と考察

3.1 生シートにおける切削試験

生シートの切削枚数切削部の表面状態と工具の摩耗量及び焼成後の変形との関係を調べた。

図 2 は切削した生シートの 1 枚目、10 枚目、20 枚目、30 枚目の表面の拡大画像である。エンドミルが新しい状態である切削 1 枚目ではエンドミルが回転して面を削りながら進行していく軌跡がはっきりと観察され、溝の外周部分もシャープである。しかし切削回数が増えるにつれて表面層が剥離している様子が観察される。これは、刃先が摩耗して切削力が弱くなると、柔軟性のあるシート表面をエンドミルが押さえつけながら移動していくため、潰された表面層が剥離しているものと考えられる。さらに切削 30 枚目になると、溝の外周部分にもささくれが目立つようになった。

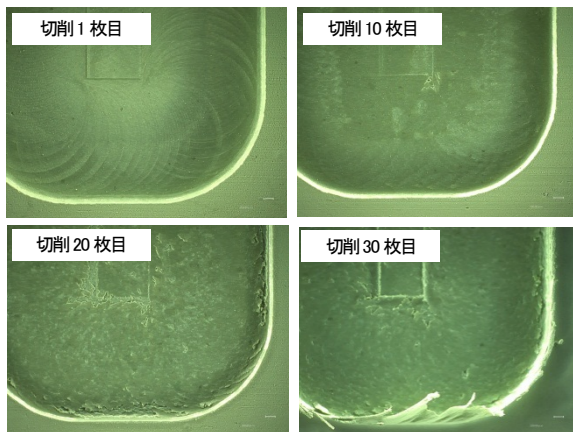


図 2 切削した生シートの表面。

図 3 は生シートを 20 枚切削した後のエンドミルの先端の状態を使用前と比較したものである。使用後のエンドミルは刃先が大きく摩耗し、丸くなっていた。デジタルマイクロスコップで計測した刃先部外周の摩耗部分の長さとの比から、生シートを 1~30 枚切削したときのエンドミル先端の摩耗量の変化を追跡した (図 4)。切削枚数が 15 枚を超えた付近から刃先の摩耗量は急激に増加しているのがわかる。これは、刃先の摩耗が進行すると、エンドミル先端がシート表面を押さえつけながら移動していくことで、摩擦によってさらに摩耗が加速される結果につながったと考えられる。

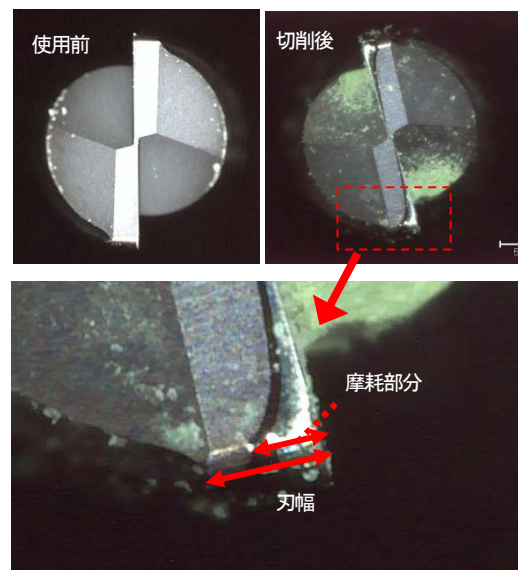


図 3 生シートを 20 枚切削したエンドミルの先端の拡大画像及び使用前エンドミルとの比較。

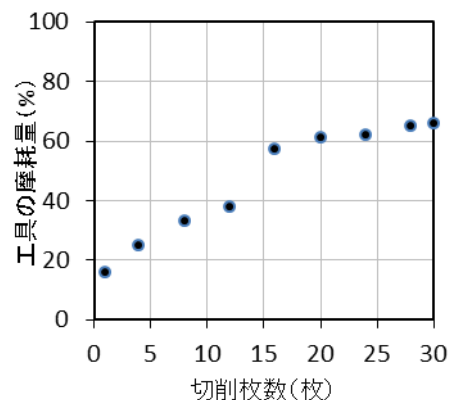


図 4 生シートを 1~30 枚切削したエンドミルの摩耗量 (刃幅に対する摩耗部分の長さの割合) の変化。

切削 1 枚目と 20 枚目の生シート及び焼成後シート断面を図 5 に示す。切削 1 枚目のシートでは切削条件どおり

0.5mm 切削されているのに対し、20 枚目では同じ設定値であるにもかかわらず、所定の切削深さが得られておらず、エンドミル先端の摩耗により切削力が低下したことが明らかとなった。また切削 1 枚目のシートでは焼成後の変形がほとんど見られないのに対し、切削 20 枚目のシートは焼成後、切削部分が反り、大きく変形していた。これは、摩耗の進行したエンドミル先端が切削面を押さえつけながら移動していったためにシート内部に歪みが残り、焼成時に変形が生じたものと考えられる。切削部中央の反り上がり高さをデジタルマイクロスコープで計測し、切削枚数の増加による変化を追跡したところ、切削枚数が 15 枚を超えた付近から変形量が急激に増加し、切削枚数が 30 枚になると約 300 μm の変形が生じた(図 6)。またこれはエンドミルの摩耗量変化の傾向と一致していた。

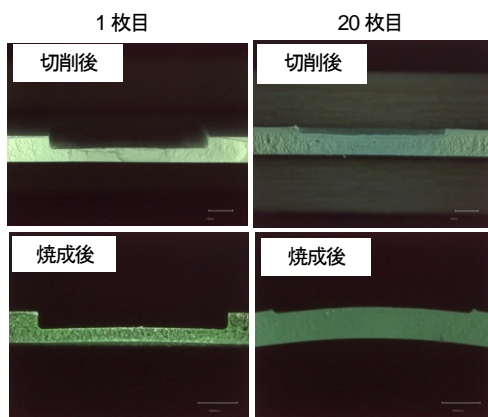


図 5 切削した生シート 1 枚目、20 枚目の断面及び 1400°C 焼成後の断面。

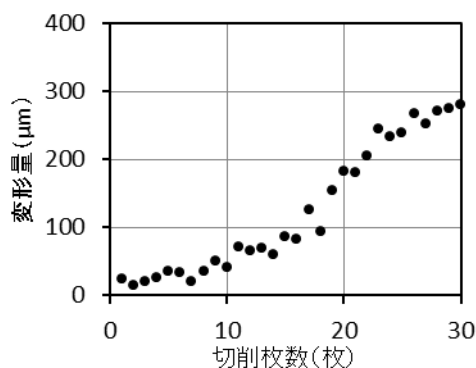


図 6 生シートの切削枚数の増加に伴う焼成変形量の変化。

このように、生シートは柔軟性のある素材でハンドリングに優れるという利点はあるが、エンドミルの摩耗は比較的早く、摩耗したエンドミル先端がシートを押さえつけながら移動することになるため、切削枚数が増加してくるにした

がって急激に切削力が弱くなり、焼成時のシートの変形の要因となることが分かった。なお、エンドミルの形状、回転速度や送り速度を変化させた切削試験も実施したが、エンドミルの消耗の早さ及びシートの変形の傾向に大きな違いはみられなかった。

以上のことから、生シートで加工を行う場合には、摩耗が進行する前にエンドミルを交換し、常に刃先を良好な状態に保っておく必要があるといえる。本試験におけるシート一枚当たりの切削時間は約 10 分であり、工具刃先を良好に保つためには切削 15 枚、好ましくは 10 枚程度、即ち 100~150 分間の切削ごとにエンドミルを交換する必要がある、コストの面から決して好ましいプロセスとは言えない。

3.2 仮焼シートにおける切削試験

1050°C 仮焼後に切削試験を行ったシートの、10 枚目と 20 枚目切削断面及び焼成後の断面を図 7 に示す。

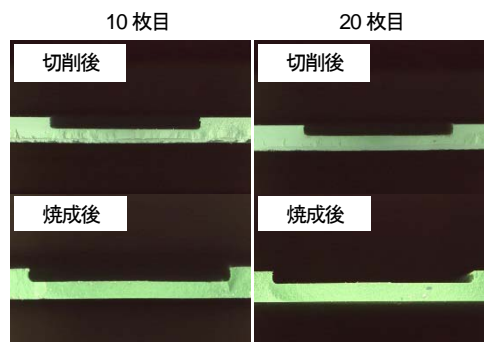


図 7 切削した仮焼シート 10 枚目、20 枚目の断面及び 1400°C 焼成後の断面。

生シートで加工を行った時と異なり、20 枚目の切削でも所定の深さが得られており、焼成後の変形も非常に小さかった。切削枚数と焼成後シートの変形量の関係を図 8 に示す。切削枚数が増加するにつれ、徐々に変形量が大きくなる傾向にはあるが、50 枚切削後でもシート変形量は約 25~30 μm 程度であった。これは、柔軟性をもたない仮焼シートでは、切削時にエンドミルの先端でシート表面が圧迫されて潰れることがないためと考えられる。また、エンドミルの摩耗量も小さく、50 枚切削後でも約 40% であった(図 9)。この仮焼シートの曲げ強度は 6.3MPa と小さいので、原料粒子同士の結合力が弱く、容易に切削できるためにエンドミルの摩耗量も少なかったと考えられる。

このように、仮焼後シートでの切削加工は生シートの加工と比較してエンドミル先端の摩耗が少なく、長時間にわたって切削力が維持されるため歪みのない平滑なシートを安定的に得ることが可能であり、プロセスとしては仮焼後に切削加工を行う方が好ましいといえる。但し、仮焼後シートは多孔質であり曲げ強度が小さいので、ハンドリングには十分注意する必要がある。

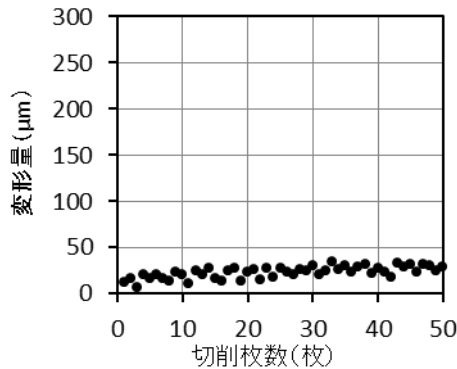


図8 仮焼シートの切削枚数の増加に伴う焼成変形量の変化。

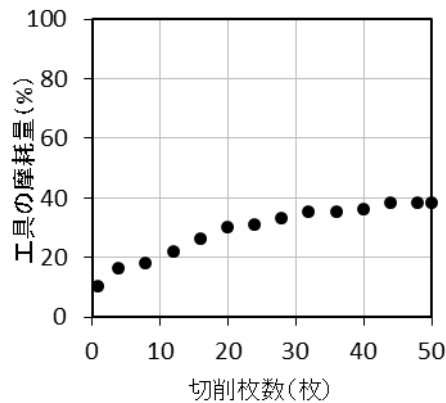


図9 仮焼シート切削時のエンドミル先端の摩耗量の変化。

3.3 焼成シートへの流路加工

最終焼成を行った後のシートへの流路加工を試みた。切削試験後のシート表面を図10に示す。切削部は黒く着色して表面の荒れが目立ち、溝形状にも歪みが見られた。さらに、切削時の負荷によりモーターが自動停止する状況が頻繁に生じた。他の種類の超硬製エンドミルでも切削を試みたが同様の結果であった。このように、超硬素材の工具を用いた場合でも、焼成後シートで安定的に加工を実施することは困難であった。

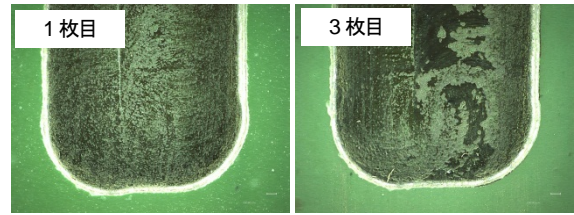


図10 1400°C焼成後のシートを切削した時の表面。

4. まとめ

バイオガス直接供給 SOFC 開発のため、小型彫刻機を用いた流路加工プロセスを検証し、以下の結論を得た。

生シート段階の切削加工では、作業性は優れているが、エンドミルの摩耗の進行が早く、加工精度の低下が早かった。仮焼シート段階の切削加工では、50枚以上の切削後でもエンドミルの摩耗は小さく、焼成後の変形も25~30 μmに抑えられた。但し仮焼シートは強度が小さいため、ハンドリングには十分注意する必要がある。焼成後シートの切削は負荷が非常に大きく、実質的に加工を実施することは困難であった。

本研究成果により、バイオガス直接供給 SOFC セルの製作時に問題となっていたセルの変形を抑えるための加工プロセスの適正化を行うことができた。今後はバイオガス直接供給するためのセル構造の最適化を進め、技術移転可能な企業との連携も視野に入れながら、公的な研究開発支援制度を活用した共同研究体制を構築することを目指す予定である。

謝辞

本研究は平成24年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム【FS】ステージにより JST の委託研究事業として実施しました。研究の実施に関して多大なご助言をいただきました佐賀県地域産業支援センターの安田誠二科学技術コーディネータに厚く御礼申し上げます。また、研究の遂行に関して多大なご指導いただきました九州大学の白鳥祐介准教授に厚く御礼申し上げます。また関連の事務手続きにご指導いただきました JST の担当者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 佐賀県窯業技術センター平成24年度研究報告書, 1-5 (2013).