

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：22604
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：24560888
研究課題名(和文)超塑性ダイレス引抜きによる燃料電池用セラミックスマイクロチューブの創製法の開発

研究課題名(英文) Fabrication of ceramic micro tube for solid-oxide fuel cell using superplastic dieless drawing process

研究代表者
古島 剛 (Furushima, Tsuyoshi)
首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：30444938
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は超小型固体酸化物型燃料電池内に用いられるセラミックチューブの細管化を超塑性ダイレス引抜きによって実現するものである。ジルコニアセラミックスを1700℃の温度までアセチレンバーナーで加熱し、ダイレス引抜きを行った。その結果、供給速度と引抜き速度を変化させることで、所望の断面減少率を得られることがわかった。1回のダイレス引抜きでは84%の限界断面減少率を示すことがわかった。また供給速度の低下に伴い、限界断面減少率が増加することがわかった。また複数回の加工を行うマルチパスダイレス引抜きにより初期外径6mmのジルコニアセラミックチューブから外径2.5mmの細管を創製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A novel superplastic dieless drawing technique has been focused on for fabrication of ceramic tube for SOFC. In this study, zirconia ceramic tube with outer diameter of 6mm and inner diameter of 4mm are used experimentally. An apparatus of superplastic dieless drawing with acetylene burner for high temperature of 1700 degree-C is developed. The superplastic dieless drawing experiment is carried out to investigate the effect of the ratio of drawing speed to feeding speed on the flexible controllability of diameter after drawing process. As a result, the reduction in area after drawing process can be controlled by the ratio of drawing speed to feeding speed. A maximum reduction in area of 84% can be realized in this process. In addition, very fine ceramic tube with outer diameter of 2.5mm is fabricated successfully by multi-pass dieless drawing. Consequently, the validity of developed apparatus of superplastic dieless drawing for Zirconia ceramic tube can be demonstrated.

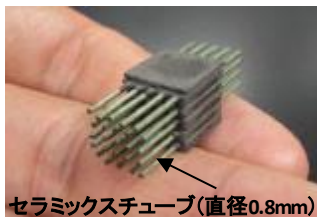
研究分野：塑性工学

キーワード：ダイレス引抜き 超塑性 セラミック 塑性変形 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化問題に関する温室効果ガス削減を達成する手段として燃料電池電気自動車の開発が着目されている。しかしながら、燃料電池電気自動車が抱える大きな問題として出力やエネルギーあたりの質量が大きいことが挙げられる。そのためコンパクトかつ高効率なマイクロ燃料電池の開発が電気自動車の発展のためには急務である。

燃料電池の小型化に着手した研究例として、2007年に産業技術総合研究所(産総研)が角砂糖大の超小型の固体酸化物型燃料電池(SOFC)集積体を開発した事例がある。固体酸化物型燃料電池は直径0.8mm径のセラミックチューブを内部に集積した用いた燃料電池であり、600℃以下でも1cm³当たり2W以上という世界最高の出力性能を確認している。産総研が開発したマイクロ燃料電池の小型化・高効率化を実現できた最も大きなポイントは、直径0.8mm径の非常に微細なセラミックチューブを内部に集積したことである(図1)。すなわち、固体酸化物型燃料電池(SOFC)のさらなる小型化・高効率化を目指すには、より細いセラミックマイクロチューブの開発が必要である。また電気自動車を普及させるためには、セラミックマイクロチューブを安価にかつ大量生産する手法も必要である。



AIST HP より

図1 SOFC用セラミックチューブ

一般的に、セラミックスは金属酸化物を高温で焼結させることによって作製する。そのため寸法が微小かつ微細な穴を有するマイクロチューブを焼結で作製するのは、微細な型の製作・ハンドリングが難しいこと、マイクロ領域では表面欠陥などの微視き裂の影響が大きくなることから、困難である。また焼結手法では比較的成形までに時間がかかるため、燃料電池のような大量の需要が見込まれるような部材には、より安価に大量生産が可能な成形手法の開発が望まれる。

一般的にセラミックスは脆性材料であり、安価に大量生産が可能な塑性加工には適さない材料である。しかしながら、1985年に若井らがセラミックスの組織を微細粒状化すると高温域で数百~数千%の伸びが得られる超塑性現象が発生することを発見し、様々なセラミックスで微細粒化による超塑性現象の発現が確認されてきた。しかしながら、超塑性発現温度が1400~1700℃と非常に高

温であるため、塑性加工で使われる金型では耐えることができず、実用化には未だに至っていないのが現状である。

一方、申請者は金型を使わない超塑性ダイレス引抜きによる金属マイクロチューブを創製する手法を開発してきた超塑性ダイレス引抜きは、局所加熱と引張変形とチューブの移動を組み合わせることにより、金型を一切使うことなく、チューブを縮管する手法である(図2)。断面減少率 R は引抜き前後の断面積をそれぞれ A_1 、 A_2 とすると引抜き速度 V_1 と供給速度 V_2 とすると下記の式で表すことができ、引抜き速度と供給速度の制御により金型を使わずに断面減少率を制御できる非常にフレキシブル性に富んだ加工である。

$$R = 1 - A_2/A_1 = 1 - V_2/V_1 \quad (1)$$

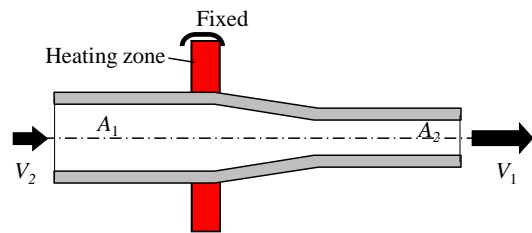


図2 ダイレス引抜きの原理図

2. 研究の目的

本研究の目的は、固体酸化物型燃料電池用のセラミックマイクロチューブを超塑性ダイレス引抜きによって創製することである。具体的には以下の項目について明らかにする。

- (1) 超高温を実現する超塑性ダイレス引抜き装置の開発
- (2) 超塑性ダイレス引抜きに適した初期セラミックチューブ(材料面の検討)
- (3) 超塑性ダイレス引抜きにおける加熱・冷却温度、引抜き速度の適正化(適正加工条件の検討)
- (4) セラミックチューブの創製と評価

3. 研究の方法

- (1) 超高温を実現する超塑性ダイレス引抜き装置の開発

本研究では、当初は、超高温を実現するために加熱源として120Wの高出力レーザー加熱を考えていた。しかしながら、予備実験の結果から、1500℃を超える加熱温度の実現がレーザー加熱では困難であった。そこで3000℃を超える加熱を簡単に実現可能なアセチレンバーナを用いた超高温を実現する超塑性ダイレス引抜き装置を開発した。図3に実験装置の概要と写真を示す。

本実験装置は引抜き速度と供給速度の制御のために750Wのサーボモータをギア比9の減速機を介してボールねじを介して直線動作を実現している。またアセチレンバーナは一方方向のみからの加熱のため、試験片の周方向の温度分布を一様にするため、試験片を

把握するチャックは、回転ステージ（最大回転速度 200rpm）によって回転させることが可能とした。試験片の把握はコレットチャックで行い、高精度に把握できるようにした。試験片の温度は 1800℃まで測定可能な放射温度計により測定した。また 1kN のロードセルによって試験中の荷重を測定できるようにした。試験機の制御は PC を用いて、引抜き・供給・回転速度の制御や温度や荷重のモニタリングを行っている。

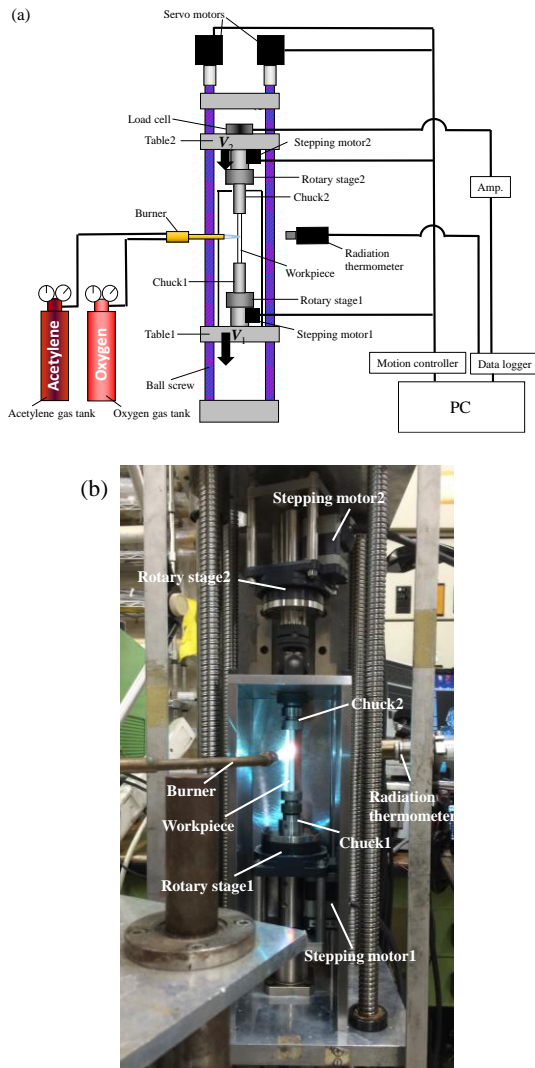


図 3 開発した超高温ダイレス引抜き装置 (a)概略図, (b)外観写真

(2) 供試材

超塑性ダイレス引抜きに適した材料を見出すため、ジルコニアセラミックとして 3Y-TZP 丸棒（直径 6mm）、3Y-TZP チューブ（外径 6mm、内径 4mm）、4Y-TZP 丸棒（直径 6mm）を用いた。予備実験の結果、1500℃の高温で 4Y-TZP 丸棒については塑性変形せず高温でも破断し、3Y-TZP 丸棒とチューブは塑性変形することがわかったため、以後、3Y-TZP チューブ（外径 6mm、内径 4mm）を超塑性ダイレス引抜きの実験で用いることにする。

4. 研究成果

(1) 引抜き中の様子

ジルコニアセラミックチューブの超塑性ダイレス引抜き中の変形状態を観察するためにビデオカメラにフィルタを取り付け連続的に観察した。図 4 は供給速度 $V_2=0.05\text{mm/s}$ 、断面減少率 $R=66.7\%$ の超塑性ダイレス引抜き中の変形部の様子を示したものである。画像の左側に見えるのがバーナの先端である。画像下向きに引き抜いている。変形初期の状態から、徐々に引抜き速度 V_1 が増加していき、非定常状態を通して定常状態に至っていることがわかる。定常状態に至ると、変形領域は安定しており、出口側の外径も変わることなく安定した超塑性ダイレス引抜きが実現できていることがわかる。

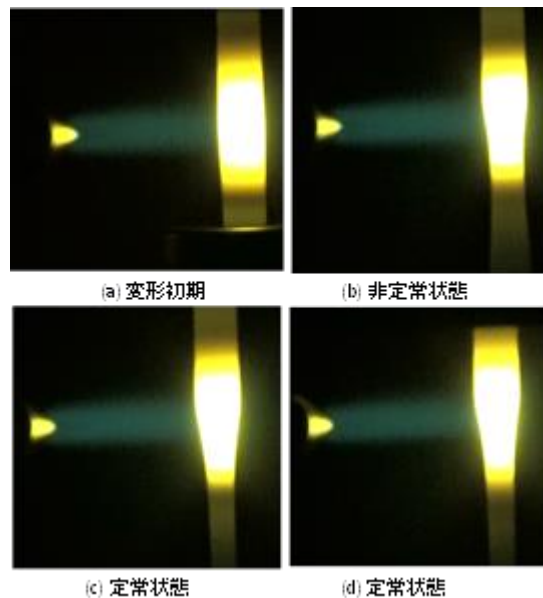


図 4 超塑性ダイレス引抜き中の変形状態の観察

(2) 温度分布

超塑性ダイレス引抜き中の供試材が局所加熱できているかどうかを確認するため軸方向の温度分布を放射温度計を用いて測定した。図 5 は設定加熱温度 1700℃、供給速度 $V_2=0.05\text{mm/s}$ で引抜きを行っているときの温度分布を示したものである。最高温度到達点から入口側、出口側ともに 10mm ほど離れたら 1000℃を下回っており、ダイレス引抜きを実現するための局所的な温度分布が得られていることがわかる。また最高温度も所望の 1700℃まで加熱できており、良好な最高温度と温度分布の両方が得られていることがわかる。以後の超塑性ダイレス引抜きの実験では加熱温度を 1700℃に設定して行った。

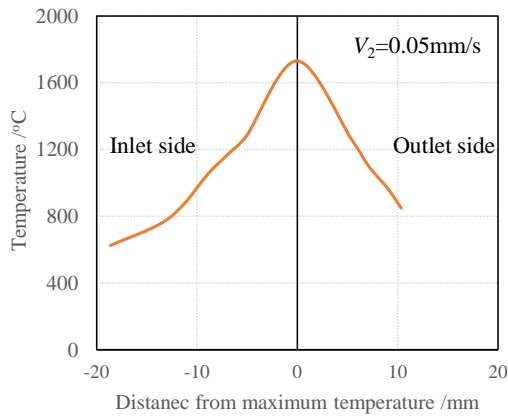


図5 超塑性ダイレス引抜き中の温度分布

(3) 引抜き応力

超塑性ダイレス引抜き中の引抜き応力を測定し、超塑性が発現しているかの確認を行う。引抜き応力の測定は、引抜き中の荷重を初期断面積で除することで求めた。図6にダイレス引抜き中の引抜き応力の推移を示したものを示す。加工初期で非定常状態における応力の増加がみられるものの中盤から後半にかけては応力が安定していることがわかる。また断面減少率が $R=50\%$ から 71% への増加に伴い、引抜き応力の値が増加していることがわかる。応力の絶対値に着目すると引抜き中の応力が高いところでも 15MPa 程度と非常に低い値を示しており、引抜き中に超塑性が発現していることがわかった。図7は速度比 V_1/V_2 と引抜き中の引抜き応力を示す。速度比の増加に伴い引抜き応力は増加するものの、ある程度増加すると一定値に落ち着き、極端に応力が増加することがないこともわかる。

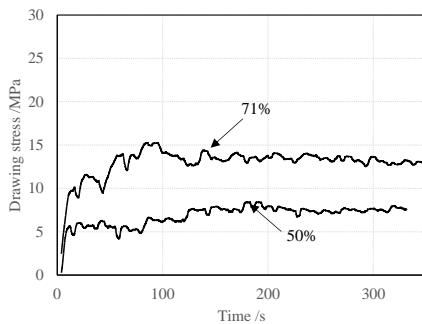


図6 引抜き応力の推移

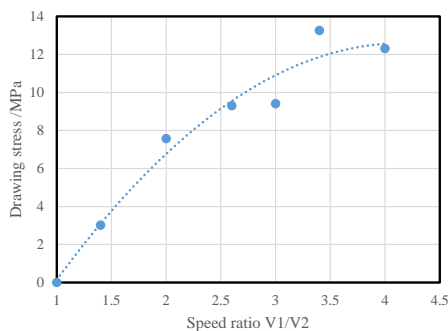


図7 引抜き応力と速度比の関係

(4) 断面減少率

式(1)に示したように断面減少率 R は速度比 V_1/V_2 に依存する。そこで供給速度 $V_2=0.05\text{mm/s}$ に固定し、引張速度 V_1 の影響を調べた。図8は引張速度を変化させたときの試験片の外観写真を示したものである。その結果、引張速度 V_1 の増加、すなわち設定した断面減少率の増加に伴い、チューブが細くなっていることがわかる。これらの結果から、ジルコニアセラミックにおいても速度比 V_1/V_2 によって引抜き後の外径が制御できることがわかる。

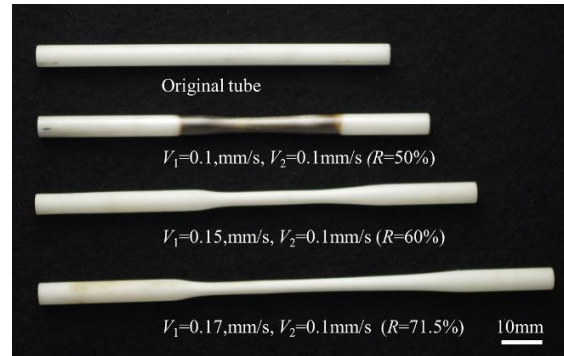


図8 引抜き後の外観写真

(5) 供給速度の影響

供給速度 V_2 を変えると、引抜かれていく速度レベルが変化する。供給速度が速ければ、同じ断面減少率でもひずみ速度が変化するため引抜き限界に影響を及ぼすことが想定される。そこで供給速度 V_2 が引抜き応力及び引抜き限界（限界断面減少率）に及ぼす影響を示す。図9は供給速度 V_2 が引抜き応力に及ぼす影響を両対数グラフで示したものである。供給速度の増加に伴い、引抜き応力も増加していることがわかる。供給速度の増加に伴う引抜き応力の増加の傾きを、仮に材料のひずみ速度依存性を示していると考えると傾きはひずみ速度依存性指数 m 値を表していることになりその値は $m=0.42$ となるので、本実験で用いたジルコニアセラミックは良好な超塑性特性を有していることが推察できる。

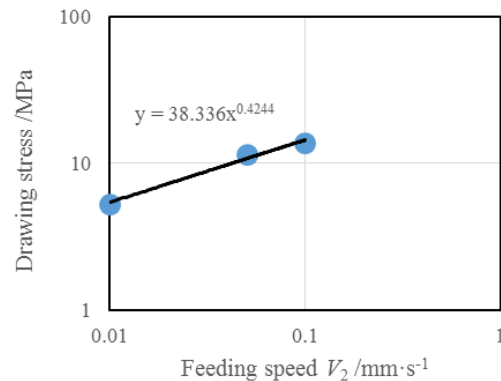


図9 引抜き応力に及ぼす供給速度の影響

また図 10 は供給速度が引抜き限界に及ぼす影響を示す。供給速度の増加に伴い、引抜き限界を示す限界断面化粧率は低下することがわかる。良好な超塑性特性を有する低ひずみ速度域で加工を行うことが重要であることがわかる。

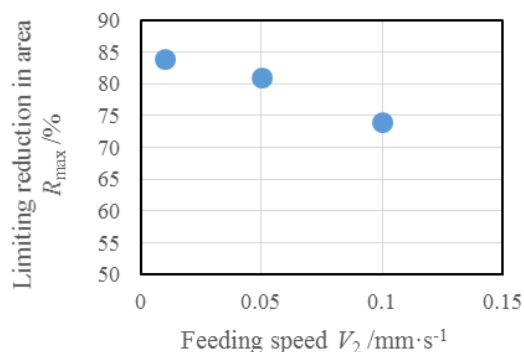


図 10 引抜き限界に及ぼす供給速度の影響

(6) マルチパスダイレス引抜き

(5)で示したように一度のダイレス引抜きで得られる最大の断面減少率は 84%である。そこで、さらなる細いセラミックチューブを作製するために複数回の超塑性ダイレス引抜きを行うマルチパスダイレス引抜きを行った。1パス目のダイレス引抜きを 66.7%、2パス目のダイレス引抜きを 58.3%に設定し、マルチパスダイレス引抜きを行ったところ図 11 に示すように初期外径 6mm のチューブから外径 2.5mm のセラミック細管を創製することに成功した。

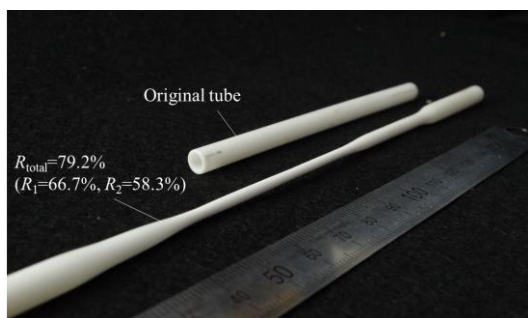


図 11 マルチパスダイレス引抜きによって創製したセラミック細管

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Furushima, Y. Imagawa, S. Furusawa, K. Manabe, Development of rotary laser dieless drawing apparatus for metal microtubes, Key Engineering Materials, 626 (2014) 372-376, <http://www.scientific.net/KEM.626.372> (査読有)
- ② T. Furushima, A. Shirasaki, K. Manabe,

Fabrication of noncircular microtubes by superplastic dieless drawing process, Journal of Material Processing Technology, 214 (2014) 9-35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.07.005> (査読有)

- ③ S. Supriadi, T. Furushima, K. Manabe, Real-Time Process Control System of Dieless Tube Drawing with an Image Processing Approach, Materials Transactions, 53 (2012) 862-869, <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MF201118> (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

- ① T. Furushima, Y. Hirose, K. Tada, K. Manabe, Development of superplastic dieless drawing apparatus for 3Y-TZP zirconia ceramic tube, 12th International conference on superplasticity in advanced materials (ICSAM2015), 2015年9月7日～11日, 東京大学(東京都文京区)
- ② T. Furushima, K. Manabe, Workability of AZ31 Magnesium Alloy Tubes in Dieless Drawing Process, 14th International Conference on Metal Forming (Metal Forming2012), 2012年09月16日～19日, Krakow (Poland)
- ③ T. Furushima, Y. Imagawa, S. Furusawa, K. Manabe, Deformation profile in rotary laser dieless drawing process for metal microtubes, 11th International conference on technology of plasticity (ICTP2014), 2014年10月19日～24日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/production/index.htm>

6. 研究組織

研究代表者

古島 剛 (FURUSHIMA, Tsuyoshi)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号: 30444938