SOFC 作動環境下における Ni-YSZ 系アノード材料の機械的特性*

北原 大道^{*1}, 井口 史匡^{*2}, 奥田 倫也^{*1}
佐多 教子^{*1}, 川田 達也^{*2}, 湯上 浩雄^{*2}Mechanical Properties of Anode Materials Based on Ni-YSZ
in SOFC Operating ConditionsHiromichi KITAHARA, Fumitada IGUCHI^{*2}, Tomonori OKUDA, Noriko SATA
Tatsuya KAWADA and Hiroo YUGAMI^{*2} Tohoku University, Graduate School of Engineering
Aoba 6-6-01, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579 Japan

Mechanical properties of Ni-YSZ cermet (Ni 30, 44, 58 vol.%) in SOFC operating conditions in the temperature range of room temperature to 1000°C and in reduction atmospheres, were studied by an *in situ* four points bending method. Ni30 specimens in the whole testing temperature and Ni44, Ni58 specimens at the temperature lower than 350 °C fractured brittly, and Ni44, Ni58 specimens fractured with plastic deformation at the temperature higher than 350 °C. In the microstructure of three Ni contents, nickel was aggregated and isolated in Ni30 specimens. By contrast, nickel was well distributed in Ni44, 58 specimens. In addition, the yield strength of nickel decreases at the temperatures higher than 300 °C. Hence, observed results suggested being due to the local yield of well distributed nickel in the cermet. Because anode supported type SOFCs employ Ni-YSZ cermet, which nickel content is higher than 44 vol.%, this study suggests that an irreversible deformation occur during SOFC operation due to the plastic deformation of Ni-YSZ cermet.

Key Words : Ceramics(0060), Porous Material(0162), Solid Oxide Fuel Cell(0527)

1. 緒 言

中国やインドといった新興国の経済発展に伴う世界のエネルギー消費の増加は著しく、今後、エネルギー問題はより深刻化すると考えられる。このため、資源の有効利用や再生可能エネルギーの導入といったエネルギー構造の転換が求められている。その解決策の一助として電力の品質向上を目的としたスマートグリッドとあわせて、需要地内でエネルギーの供給を行うマイクログリッドというコンセプトに注目が集まっている。わが国においても新エネルギー導入促進とエネルギー自給率向上の二面から関心が増しており、2010年4月より経済産業省が中心となり実証試験が進められている。このように今後のエネルギー構造を考える上では、電力・熱を消費する需要地で生産するという電源・熱源のオンサイト化が欠かせず、太陽電池などの再生可能エネルギーの導入促進のみならず、既存のインフラを利用したエネルギーの高効率利用が重要となる。このためエネルギー変換効率の高い分散型電源の開発と、電気・熱を含めたエネルギーの高度利用が強く求められている。

* 原稿受付 2012 年 4 月 2 日

^{*1} 東北大学大学院工学研究科^{*2} 正員, 東北大学 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

E-mail: f_iguchi@energy.mech.tohoku.ac.jp

次世代の分散型電源の候補として固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)に大きな期待が集まっている。SOFC は酸素イオンや水素イオン導電性セラミックスを電解質とした燃料電池の一種であり、数ある燃料電池の中で作動温度が 700 °C~1000 °C と最も高い。SOFC は高温作動であるところに他の燃料電池には無い特徴を有しており、利点としては高い熱効率と多様な燃料選択性が挙げられる。SOFC は高温作動であるため内部抵抗が他の燃料電池に比べて小さく発電効率が低い。さらに高温の廃熱を利用することもできるため、熱源・電源として他の燃料電池や電源と比較しても高い総合効率を示す⁽¹⁾。加えて高温ではメタンなどの化石燃料から内部改質により水素を得ることが可能であるため、水素だけでなくメタノールといった液体燃料、プロパンや都市ガスといった既存のインフラを利用することができるため、システムの普及にあたっては大きな利点となる。SOFC の開発状況としては、多くのセラミックメーカーが貯湯ユニットと組み合わせたコジェネレーションシステムをガス会社等と共同で開発しており、実証試験を経て 2011 年 10 月 17 日に商用機の販売が開始されている⁽²⁾。

このような状況にある SOFC であるが、今後の課題としては高すぎる導入コストの低下が挙げられている。コスト低下のためには、量産効果や初期不良率の低下による導入コストの低下、耐久性の向上によるランニングコストの低減などが必要となる。このため、システムの中核であるセル・スタックの耐久性・信頼性向上が強く求められている。SOFC の耐久性を低下させる要因として材料の劣化・電極微細構造の変化・不純物の混入といったことが考えられ、作動時にはこれらの要因が複雑に影響しあい劣化が進行すると考えられる。このような劣化の中で最も深刻なものはセルの機械的損傷である^{(3),(4),(5)}。機械的損傷にはセルのマクロな破壊のほか、電極の剥離・微小亀裂発生などがありいずれもセルの不可逆な劣化の要因となる。SOFC セルには製造・運搬・起動・運転・停止の際に構成材料間に応力がかかることが知られており、長期間の作動における機械的な耐久性・信頼性を確保するためには応力やひずみに対する弾性・塑性変形の挙動についての知見が必要となる。しかし SOFC を構成する多くの機能性セラミックスにおいてそれらの機械特性が報告されている例は少ない。近年、国内外を問わず作動環境下にける弾性特性や破壊強度などが報告され始めているが、塑性変形挙動に関する知見はいまだ乏しい。現在開発中の SOFC セルは多くが高出力化の可能な燃料極支持型構造を採用しているため、燃料極材料であるニッケルとイットリア安定化ジルコニアサーメット(Ni-YSZ)の機械的性質に関する知見は特に重要となる。しかし、Ni-YSZ の機械特性に関する報告は室温において弾性特性や破壊特性が限定的な条件で報告されてきているが^{(6),(7)}、作動温度の機械特性についてはヤング率などの弾性特性に限られており⁽⁸⁾、塑性変形挙動や破壊挙動についての報告は著者の知る限り見当たらない。

そこで、本研究では Ni-YSZ サーメットの SOFC 作動環境下における弾性・塑性変形挙動、破壊挙動を明らかにすることを目的として、温度・雰囲気制御可能な 4 点曲げ試験装置を製作し曲げ試験を行った。本論文においてはニッケル混合比の異なる 3 種類の Ni-YSZ 多孔体を対象として室温から 800 °C の温度範囲で行った 4 点曲げ試験の結果について報告する。

2. 実験

本研究では試験法として、セラミックスの一般的な強度試験法である 4 点曲げ試験を採用し、インストロン社製万能試験装置タイプ 5565 に電気炉、雰囲気制御用チャンバーなどを組み込んだ雰囲気制御型曲げ試験装置を開発した(図 1)。本試験装置は JIS R 1604 : 2008 "ファインセラミックスの高温曲げ強さ試験方法"により規定された試験片サイズの 4 点曲げが可能であり、アルミナ製の試験治具を石英ガラス製のチャンバーで囲い、外周から電気炉により加熱することで酸素雰囲気から水素雰囲気まで雰囲気を制御しつつ最高 1050 °C まで試験条件を変更可能である。曲げ試験は設定した雰囲気、温度で試験片が安定した後、図 2 に示すような試験片配置でクロスヘッド速度を 0.5 mm/min で一定として試験片に荷重を负荷した。その際、荷重 P [N] は上部のロードセルで、変位 δ [mm] は試験片下部に設置したアルミナ棒を介して作動トランス変位計(LVDT)により測定した。試験片に负荷している応力 σ [MPa] と、試験片のひずみ ε [-] はそれぞれ、式(1)、(2)を用いて荷重 P と変位 δ から計算し、応力-ひずみ曲線を求めた。ここで、 a [mm]、 b [mm]、 w [mm]、 t [mm] はそれぞれ上部支点間距離、下部支点間距離、試験片厚み、試験片幅である。本研究では JIS に従いそれぞれ 10、30、4、3 としている。本試験装置においては変位を試験片中央部のみで計測しているため、曲げ試験中の塑性変形量が大きくなり下部支点と上部支点間の幾

何学的位置が大きく変化すると式(2)の厳密な適用は困難となるが、後述するように曲げ試験の変形量は最大でも 1% 程度であるため、幾何学的な配置は大きく変化しないとして式 (1), (2) を使用した。

$$\sigma = \frac{3P(b-a)}{2wt^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{12t\delta}{3b^2-(b-a)^2} \quad (2)$$

曲げ試験に用いる Ni-YSZ 試験片は NiO-YSZ 試験片を還元することで得た。まずニッケル含有量が体積比で 30 %, 44 %, 58 % (以降 Ni30, Ni44, Ni58 と呼称) と異なる 3 種類の NiO-YSZ 試験片を用意した。Ni30, Ni58 試験片については NiO 粉末(和光純薬工業, 99+%)と 8YSZ 粉末(東ソー, TZ-8Y)を所定の分量ボールミル混合したものを一軸・静水圧成形し、大気中で 1400 °C、5 時間焼結した焼結体を幅 4mm 厚さ 3mm 長さ 36mm の形状に切り出した。Ni44 試験体は還元前の気孔率がほぼ 0%の緻密(Ni44 緻密体)なもの、30%程度の多孔質(Ni44 多孔体)なものの 2 種類で所定の形状となった焼結体を Japan fine ceramics 社から購入した。これらの焼結体の表面を #2000 まで機械研磨し、長手方向の面取り処理を施して NiO-YSZ 試験片とした。

作製した NiO-YSZ 試験片はニッケルが酸化した状態であるため、曲げ試験前にあらかじめ還元処理を施して Ni-YSZ 試験片として使用した。還元処理は電気炉内、アルゴンガス中で 800 °C まで昇温したのち、室温で加湿した水素ガス中で一時間アニールすることで行った。

Ni-YSZ 試験片を用いた曲げ試験は室温においてはニッケルが再酸化する恐れはないので大気中で行い、高温試験は再酸化を防ぐためにアルゴンで 10 % まで希釈し、さらに室温で加湿した水素ガス中で行った。温度は室温から 800 °C まで変化させ曲げ試験を行い、すべての試験において、温度・雰囲気安定するように試験温度に達してから 3 時間以上放置したのち荷重を负荷した。

Fig. 1 Schematic illustration of the four-point bending apparatus. Fig. 2 Configuration of four-point bending test.

弾性・塑性変形挙動を検討するためには各試験温度における Ni-YSZ 試験片のヤング率などの弾性係数が必要となる。そこで試験片のヤング率、剛性率、ポワソン比を共振法により求めた。共振法の実験装置、試験片寸法などの詳細は既報論文⁽⁹⁾どおりとし、前述したように得た Ni-YSZ 焼結体を、所定の形状に加工した後、還元処理を施した試験片を用いて、アルゴンで 5 % まで希釈した水素ガス中で室温から 1000 °C の温度範囲で試験を行った。

3. 結果と考察

試験温度を室温、200℃、300℃、400℃、800℃と変化させて曲げ試験を行い、変位と荷重から求められる応力-ひずみ曲線の温度依存性、ニッケル量依存性について検討した。本研究では緻密体と多孔体試料を用いているが、両者の試験結果の間には、一般の気孔率依存性で説明可能な違い以外は観察されなかったため気孔率補正などは行わずそのまま用いている。まず NiO-YSZ 試験片から還元処理した Ni-YSZ 試験片におけるニッケルの還元状態を X 線回折と還元前後における重量変化から評価した。その結果、還元処理後の試験片内では NiO はほぼ 100%還元されており、曲げ試験においてもニッケルが酸化されてはいないことが分かった。図 3 に Ni44 多孔体 (還元後の気孔率 $p=0.45$) の応力-ひずみ曲線を示す。室温の応力-ひずみ曲線は線形であり、破壊後の試験片にも塑性変形した形跡は観察されなかったため、弾性変形領域において破壊したと考えられる。これは一般的なセラミックスと同様の脆性的な破壊挙動であり、金属である Ni が体積比で 40% 以上含まれていても、室温においてはセラミックスと同様の破壊挙動を示すと考えられる。しかし試験温度を上げて試験を行ったところまず温度上昇に伴う YSZ の強度低下が原因と思われる強度の低下⁽¹⁰⁾が観察された後、400℃近辺、詳細には 380℃以上で応力-ひずみ曲線が線形から非線形へと変化する現象が観察された。また Ni44 緻密体においても同様に非線形な応力-ひずみ曲線が観察された。試験後の試験片形状を計測したところ、380℃以上で試験し非線形な応力-ひずみ曲線を示した試験片は上部支点間において明らかに変形しており、非線形な応力-ひずみ曲線は Ni-YSZ 試験片が 380℃以上で塑性変形を起こしたためだと分かった。図 4 に試験温度を室温から 800℃まで上げた場合の試験後の試験片形状を示す。試験片に一樣な曲げモーメントが加わる上部支点間 (x が 0 から -10mm) の範囲で、試験温度が高い 2 つの試験片は半円状に変形しており、曲げモーメントによる塑性変形が曲げ試験により生じたことが分かる。

Fig. 3 Stress-Strain curves of Ni44 porous in various temperatures.

Fig. 4 Profile of Ni44 porous specimens after bending test.

Fig. 5 Stress-strain curves of Ni44 porous specimens under loading cycles.

また、Ni-YSZ 試験片に高温で繰り返し荷重をかけ応力-ひずみ曲線の変化を調べた。図 5 に Ni44 多孔体を対象に 800°C で繰り返し荷重を付加した時の応力-ひずみ曲線を示す。グラフに除荷曲線は示しておらず、負荷曲線（青線）のみ表示してある。また Ni44 多孔体を用いた 800 °C における通常の応力-ひずみ曲線（黒線）も合わせて示している。荷重を加えると試験片は非線形な挙動を示すが、破断前に荷重を除荷し、その後再び荷重を加えると以前に経験した応力まで応力-ひずみ曲線は線形となった（赤波線で図中に指示）。そして一定以上の応力が試験片に加わると、試験片は再度非線形な挙動となる、そして最終的には破壊に至るが、応力-ひずみ曲線の非線形部の挙動は通常の応力-ひずみ曲線の挙動とよく一致している。また、それぞれの負荷曲線の傾きはほぼ一致している。この繰り返し荷重に対する応力-ひずみ曲線の挙動は、ひずみの絶対値は小さいものの一般的な金属の応力-ひずみ曲線と酷似している。Ni-YSZ 試験片のような金属とセラミックスのサーマットにおける塑性変形の原因として考えられるのは、金属であるニッケルによる延性的挙動が表れた場合や、ニッケル、YSZ 間の粒界が温度上昇ですべり易くなり粒界すべりを起こす場合が考えられるが、繰り返し荷重に対する挙動から Ni-YSZ 試験片の塑性変形を引き起こしているのはサーマット内部のニッケルが塑性変形したためと考えるのが妥当である。

Ni-YSZ 試験片の塑性変形がニッケルの塑性変形によるものであるならば、試験片内部のニッケル量が変化すると塑性変形挙動は変化するはずである。そこで Ni30, Ni58 試験片を用いて 800°C において曲げ試験を行い、塑性変形挙動に対するニッケル量の影響を検討した。図 6 にニッケル量の異なる 3 つの試験片の 800 °C における応力-ひずみ曲線を示す。Ni44 緻密体よりニッケル量が多い Ni58 試験片ではより大きな非線形挙動が観察され、試験後の試験片にも塑性変形が観察されたのに対して、Ni30 試験片の応力-ひずみ曲線はほぼ線形であり試験後の試験片においても変形は観察されなかった。応力-ひずみ曲線と同様に、破断面も明確なニッケル量の影響を示した。図 7 に示した試験片の破断面 SEM 画像から分かるように Ni30 試験片の破断面はセラミックスの典型的な脆性破面である、それに対して Ni44 緻密体と Ni58 試験片の破断面は凹凸が激しく、部分的に亀裂も観察されている。この結果から考えると、Ni-YSZ 試験片はニッケル量が体積比で 30 % から 44 % の間をしきい値として、応力-ひずみ曲線が非線形的挙動を示すようになると考えられる。

Fig. 6 Stress-Strain curves of Ni30, Ni44 dense and Ni58 specimens.

Fig. 7 SEM images of the fracture surfaces at 800°C.

SOFC に用いられる Ni-YSZ サーマットは、YSZ が基本的な骨格を形成し、ニッケルがその隙間に分布している微細構造であり、ニッケル量が増減するとその分布状態が変化する。図 8 に Ni30, Ni44 緻密体, Ni58 の各試験片について EDX を用いてニッケルとジルコニアの分布を可視化した画像を示す。Ni30 試験片においては赤で示されたニッケルは局所的に凝集しており、それに対して Ni44 緻密体, Ni58 試験片においてはニッケルが広範囲に幅広く多量に分散していることがわかる。図からわかる分散性の変化は Ni-YSZ 試験片の導電率からも伺える。Ni30 試験片の導電率が 7 S/cm であるのに対して、Ni44 緻密体, Ni58 試験片は約 17000 S/cm と 3 桁以上向上している。このようにニッケル量の増大による導電率の急激な上昇は、サーマット内においてニッケルの体積がパーコレーションリミットを超え、導電パスが接続されたためだと理解される。すなわち、Ni30 試験体内部では図 9 の模式図に示すようにニッケルが局所的に凝集した微細構造を持つものに対し、Ni44 緻密体と Ni58 試験片の内部ではそれに加え 3 次元的に広がり導電パスとしても寄与しうるニッケル相が存在している。

(a) Ni30

(b) Ni44 dense

(c) Ni58

Fig. 8 Distribution of nickel and YSZ in Ni30, Ni44 dense and Ni58 specimens.

Red : Ni, Green : Zr,

(a) Ni30

(b) Ni44

Fig. 9 Schematic illustrations of plastic deformation mechanism.

このようなニッケル相が存在すると、高温で曲げ試験を行った際に、ニッケル相部分で荷重を支える形となり、高温における金属の降伏応力の低下に伴い、ニッケル相が局所的に降伏を起こし塑性変形することで、図 3 に示したように応力-ひずみ曲線が非線形になったと考えられる。この場合、負荷応力が増加するとニッケル相のみならず、ジルコニアが受ける負荷応力も増大する。そのため、負荷応力がジルコニアの破壊強度を超えると、破壊が進行するため、図 3 に示したように応力-ひずみ曲線が非線形的挙動を示すにも関わらず、破断時の伸びはそれほど大きくならないのだと推測される。

次に Ni44 緻密体、多孔体を用いて応力-ひずみ曲線の温度依存性についてより詳細な検討を行った。共振法により求めたヤング率、剛性率そしてポワソン比の温度依存性を図 10 に示す。試験温度全域にわたってポワソン比

はほぼ一定であるのに対して、剛性率、ヤング率共に温度上昇に伴い、徐々に低下していることがわかる。曲げ試験で試験片が破壊されたときの破断ひずみからこのヤング率と式(3)を用いることで塑性ひずみを分離することができる。

$$\varepsilon_p = \varepsilon - E\sigma_s \quad (3)$$

ここで ε , ε_p , σ_s , E はそれぞれ曲げ試験で得られた破断ひずみ, 塑性ひずみ, 破壊時の応力である。

Fig. 10 Elastic properties of Ni44 dense.

Fig. 11 Plastic strain as a function of temperature.

Ni44 緻密体, 多孔体において破断ひずみから塑性ひずみを分離した結果を図 11 に示す。塑性ひずみは緻密体, 多孔体ではほぼ同様の温度依存性を示しており室温, 200 °C においてほぼゼロであった。これは図 3 に示したように応力-ひずみ曲線が線形的であった結果と一致する。300 °C 以上では破断時の塑性ひずみが増加しはじめ, 300 °C においては破断時に 0.1% 程度の塑性ひずみが生じていることが分かる。300 °C の応力-ひずみ曲線は線形であり, 弾性的な挙動を示しているが, 実際には弾塑性変形していることが明らかになった。図中には塑性ひずみに加えて, 一般的なニッケルの降伏応力を示している⁽⁹⁾。ニッケルの降伏応力は塑性変形がほぼ生じていない 200 °C までは 150 MPa 程度と試験片に実際に負荷されている応力よりも大きい。200 °C 以上では温度上昇に伴い減少し, 応力-ひずみ曲線が明確に非線形的な挙動を示した 400 °C 近辺では降伏応力は 100 MPa 程度まで低下している。この結果は図 9 で示した, サーメット内部に存在するニッケル相が局所的に降伏することにより塑性変形が生じているという推測とも一致する結果となっている。

Fig. 12 Bending strength of Ni44 specimens as a function of temperature.

破壊強度の温度依存性を図 12 に示す。図中にはニッケルの破断応力(青実線)⁽¹¹⁾, 破断時の伸び(青波線)⁽¹¹⁾を合わせて示している。Ni44 緻密体, 多孔体ともに温度上昇に伴い破壊強度が低下した, これは前述したように YSZ の強度が温度上昇するにつれて減少した影響だと考えられる⁽¹⁰⁾。既報論文によると常温から 300 °C 程度ま

で 30% 程度破壊強度が低下するとされ、その破壊強度低下は 800℃ まで続くと報告されている。Ni-YSZ サーマットにおいてもこの温度上昇に伴う強度低下は 800℃ まで継続して観察されているが、300℃ から 400℃ に温度が上がった際に破壊強度が回復するという現象が観察された。ニッケルの破壊強度、伸びは 300℃ 以上で急激に変化し強度の低下、伸びの増加が起きる。特に試験片の破壊強度の回復は伸びが急激に上昇する温度域と一致しており、試験片の破壊強度とニッケルの伸びには関連性があることが伺える。しかし、試験片の破壊強度自体はニッケルの破断応力が低下するほど低下はしておらず、また破壊時の伸びもニッケルが破断する時の伸びと比較すると非常に小さいものである。

図 13 に Ni44 緻密体の曲げ試験後の破断面を示す。下が引張応力側であり、上が圧縮応力側である。常温では破断面は平坦であり、脆性的な破壊であることがわかる。300℃ 以上において破断面上部に縞状の凹凸が観察されるようになり、400℃ 以上で破断面下部の平坦な領域に局所的な凹凸が現れる。YSZ 試験片は高温においても平坦な破面を示すので、これらの凹凸はニッケルの伸びによる塑性変形が影響したものと考えられる。4 点曲げ試験において、試験片の破壊は引張応力が最大となる下側表面とその近傍が起点となり、瞬間的に破壊に至る。図 11、図 12 で観察された塑性変形や破壊強度の回復は、これらの凹凸が複合して引き起こしていると考えられる。しかし、ニッケルの伸びの影響があったとしても、破断面下部は試験温度域内ではおおむね脆性的と言える破断面である。Ni-YSZ サーマットの破壊機構については YSZ の破壊が要因となると推測したが、破壊強度、破断面の温度依存性はこの推測を肯定するものである。

Fig. 13 Fracture surfaces of Ni44 dense specimens.

本研究で得られた結果をもとに Ni-YSZ サーマットの SOFC 作動環境下における弾性・塑性変形挙動、破壊挙動に関する知見を以下に纏める。SOFC に用いられるサーマットには導電率が高いことが要求されることからパーコレーションリミットを超える量のニッケルが含まれている。そのため、内部のニッケルが局所的に降伏することによる塑性変形がニッケルの降伏応力が低下する高温(300℃ 以上)では生じる。しかし、高温時における塑性変形量はそれほど小さくなく(1% 以下)、内部応力の増加に伴い最終的には YSZ の破壊によると考えられる脆性的な破壊を起こす。

燃料極支持型構造を持つ SOFC セル内部にはセル作製時に、各構成要素の熱膨張係数差による熱応力が存在し、運転中には電極の酸化、還元膨張などが生じるため SOFC の作動に伴い局所的な応力変化が生じる^{(12),(13)}。このような応力変化は数十 MPa 程度の大きさであり、サーメットが破壊されるほど大きくはないが、Ni-YSZ の塑性変形を起こすには十分な大きさである。そのため、SOFC セルはその作動に伴う、サーメットの塑性変形による不可逆的な形状変化を避けることはできないと考えられる。この不可逆的な形状変化が実際のセルでどの程度発生し、機械的な耐久性にどの程度影響するかについては現状明らかになっておらず、10 万時間を超える作動寿命を低コストで達成するためには重要な研究課題と考えられる。

4. 結 語

本研究においてはニッケル量を変化させた Ni-YSZ サーメットの SOFC 作動環境下における弾性・塑性変形挙動、破壊挙動を 4 点曲げ試験により検討した。曲げ試験で得られた応力-ひずみ曲線の温度依存性、ニッケル量依存性からニッケル量が多いとある程度以上の高温で塑性変形を起こすが、その塑性変形量は金属のように大きなものではなく、最大でも 1% 程度であり、破壊は脆性的に起きることが明らかになった。塑性変形には Ni-YSZ サーメット中に分散しているニッケルが局所的に降伏することが寄与しているが、ニッケルは分散しているため、YSZ に加わる応力も同時に増加し、YSZ に加わる応力が一定以上になると YSZ が破壊するため、結果としては脆性的な破壊挙動になると考えられる。SOFC の作動環境下で起こる、この弾性・塑性変形挙動はセルに不可逆的な形状変化を引き起こすため、その影響を調査することは SOFC の耐久性、信頼性向上においては重要な研究課題であると考えられる。

謝 辞

本発表の一部は新エネルギー・産業技術開発機構 委託事業固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発事業／耐久性・信頼性向上に関する基礎研究 “機械的解析による劣化機構の解明、加速試験法の確立”により実施された。

文 献

- (1) Inagaki, T., Nishiwaki, F., Yamasaki, S., Akbay, T., and Hosoi, K., "Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on lanthanum gallate electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 181, (2008), pp. 274-280.
- (2) JX 日鉱日石エネルギー, “家庭用燃料電池エネファーム”, <http://www.noie.jx-group.co.jp/lande/product/fuelcell/index.html> (参照日 2011 年 10 月 31 日アクセス)
- (3) Malzbender, J., and Steinbrech, R. W., "Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 173, (2007), pp. 60-67.
- (4) Sato, K., Hashida, T., Yashiro, K., Yugami, H., Kawada, T., and Mizusaki, J., "Mechanical damage evaluation of solid oxide fuel cells under simulated operating conditions", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 113, (2005), pp. 562-564.
- (5) Simwonis, D., Tietz, F., and Stöver, D., "Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 132, (2000), pp. 241-251.
- (6) Pihlatie, M., Kaiser, A., and Mogensen, M., "Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, (2009), pp. 1657-1664.
- (7) Selcuk, A., and Atkinson, A., "Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, (1997), pp. 1523-1532.
- (8) Pihlatie, M., Kaiser, A., and Mogensen, M., "Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, (2009), pp. 1657-1664.
- (9) Amezawa, K., Kushi, T., Sato, K., Unemoto, A., Hashimoto, S., and Kawada, T., "Elastic moduli of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ at high temperatures under controlled atmospheres", *Solid State Ionics*, Vol. 198, (2011), pp. 32-38.

- (10) Adams, J. W., Ruh, R., and Mazdinyasni, K. S., "Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80,(1997), pp. 903-908.
 - (11) SPECIAL METALS Corp., Nickel200 (99.6% pure metal),
<http://www.specialmetals.com>(参照日 2011 年 10 月 31 日アクセス)
 - (12) Yakabe, H., Baba, Y., Sakurai, T., Satoh, M., Hirose, I., and Yoda, Y., "Evaluation of residual stresses in a SOFC stack", *Journal of Power Sources*, Vol. 131,(2004), pp. 278-284.
 - (13) Malzbender, J., Fischer, W., and Steinbrech, R. W., "Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 182,(2008), pp. 594-598.
-