

金属素材を用いた燃料電池用セパレータの開発

宮川 和幸・石田 正文・阿部 治・斎藤 修・柴田 正実*

Development of Separator for Fuel Cell that uses Metallic Material

Wako MIYAGAWA, Masafumi ISHIDA, Osamu ABE, Osamu SAITOH and Masami SHIBATA*

要 約

金属ガラスの優れた特性を生かし、燃料電池用セパレータに適用する目的で、 $Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{10}$ (at%) 組成の金属ガラスへの流路加工方法について検討した。

その結果、DSCにおいて吸熱反応を示す領域において常温よりも低荷重で加工可能となることが確認され、加工性に関しては、保持時間よりも加圧力の及ぼす影響が大きいことがわかった。

1. 緒 言

現在のエネルギー状況やCO₂などの地球温暖化ガスの削減が重要な課題となっている今日、燃料電池の重要性は以前にもまして高まっており、その実用化が強く求められている。しかしながら、その実用化にはいくつかの課題があり、優れた性能を有するセパレータの製作はそのうちのひとつである¹⁾。

本研究では軽量薄型で剛性に優れる金属をセパレータに適用することを目的とし、その素材として金属ガラスを検討してきた。昨年度は金属ガラスが優れた耐食性を有することを確認したことから、本年度はセパレータ作成に必要な流路を形成するために必要となる、金属ガラスの塑性加工方法について検討した。

2. 実験方法

塑性加工に必要な条件を決定するため、加工温度、加圧力、加圧した状態での保持時間について検討を行った。使用した金属ガラスの組成は $Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{10}$ (at%) であり、厚さ80 μ m、幅50mmである。用いた金属ガラスおよび熱分析 (DSC) 結果を図1,2に示す。この金属ガラスを用いて塑性加工実験を行った。金属ガラスは熱分析 (DSC) を行うと、他のアモルファス金属と異なり、図2の温度域Bのような結晶化温度以下で吸熱反応を示す温度域が存在することが知られている²⁾。この吸熱反応を示す温度域において超塑性を発現するといわれており、優れた塑性加工特性を示すことが期待される。なお、DSC測定において、温度域Cに達した試料は、測定終了時に試料を取り出すと、極めて脆化が進行していた。これは結晶

化温度を超えたことから素材内部で結晶化が進行したことによると思われるが、この状態では仮に流路が形成できても実用には不適であることから、温度域A,Bにおける塑性加工特性を検討することとした。

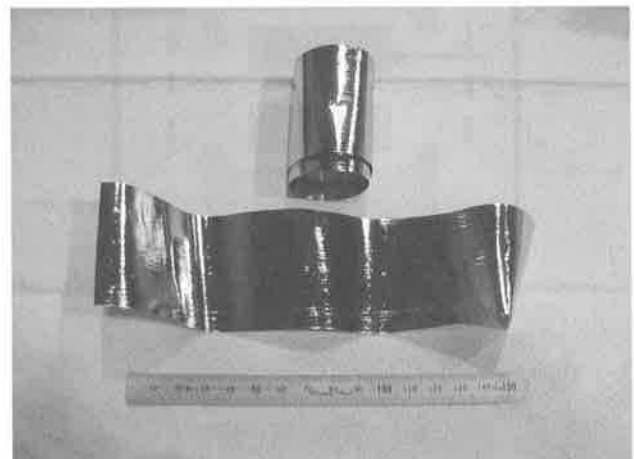


図1 使用した金属ガラス

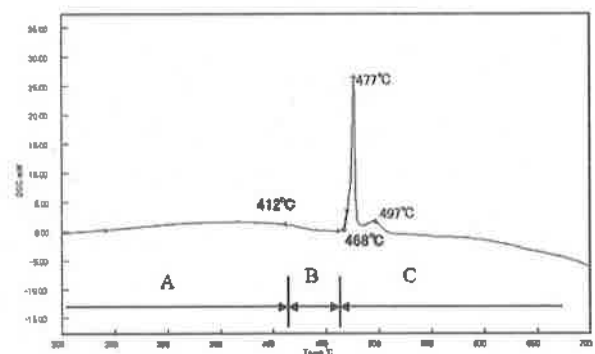


図2 熱分析 (DSC) 結果

*1 山梨大学 Yamanashi Univ

今回使用した金属ガラスは、大気中で昇温した場合表面が容易に酸化することから、Ar雰囲気中で加熱することとした。Ar雰囲気中で昇温・保持し、加圧するために高温ホットプレス装置（株）ネムスを用いた。Ar置換の際、炉内に試料をセットしロータリーポンプで真空引きした後、Arガスを導入した。この真空引きした後Ar置換する操作を2回行った後、昇温・加熱を行うこととした。

2-1 温度域の検討

金属ガラスをCu板に挟み、温度域A, Bに保持したまま加圧し表面形状の変化を観察した。金属ガラスは15×15mmに加工しアセトン溶液中で超音波洗浄した後試料とした。Cu板は無酸素銅を20×20×10mmに加工し、金属ガラスに接する面を80番のエメリーペーパーで研磨したものをを用いた。図3に実験方法の概要を示す。

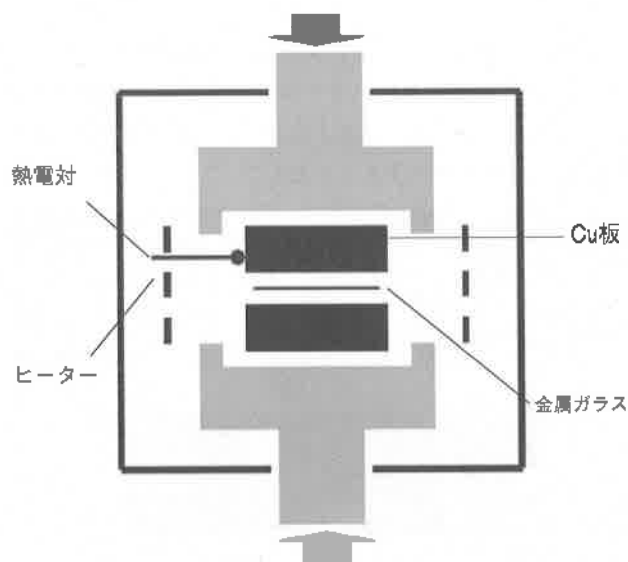


図3 実験方法の概要

設定温度に保持した状態で内部温度を実測すると、使用したホットプレス装置の特性上、実温度はある幅で変動していることが確認されたことから、変動分を考慮して温度域Aにおいては350℃、Bにおいては425℃に保持温度を設定した。前述の方法で炉内をAr置換した後、(設定温度-30)℃まで20℃/minで昇温し、5min保持した後5℃/minで設定温度まで昇温した。なお、熱電対はCu板に接触させておき、炉内温度ではなくCu板の温度によりヒーターのコントロールを行うこととした。設定温度まで到達した後、Cu板全体が均等な温度となり金属ガラスも設定温度に保持されることを目的として15min保持した後、100kgfで加圧した状態で更に15min保持し、その後荷重を除去し炉冷した。

以上により得られた試料をSEMで観察し、表面の状態を比較した。なお、SEM観察にはX線マイクロアナライ

ザJXA-8900RL（日本電子（株））を使用した。

2-2 加圧力、保持時間の検討

2-1によって得られた温度域において加圧力、保持時間を変化させることによって得られる形状の変化について検討した。実験には前述の高温ホットプレス装置を用いた。実験の概要は2-1とほぼ同様であるが、塑性変形特性を把握するため、銅で流路形成用プレス型を作成し、これを用いて熱間の塑性変形を行った。使用したプレス型を図4に示す。

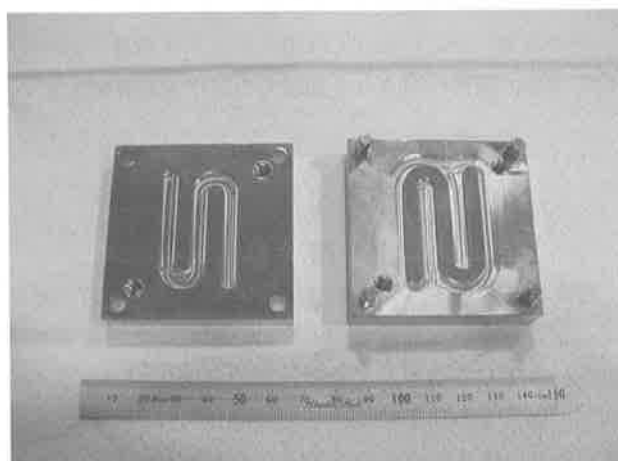


図4 使用したプレス型

金属ガラス板は40×40mm程度に切断し、四隅のガイドピンに干渉しないことを確認した後、アセトンで超音波洗浄したものを試料に供した。昇温方法は2-1と同様であり、塑性加工時の温度は425℃一定とした。金属ガラスを型の中心に挟み炉内に設置した後、炉内をArで置換した。425℃まで昇温した後試料全体が均熱化することを目的に15分保持し加圧した。荷重は150kgfと270kgfの2種とし、圧を加えてからの保持時間は20分と5分とした。荷重を除去した後は炉冷とした。塑性変形後の試料に対して目視による観察と表面粗さ計を用いた流路の断面形状測定を行った。測定はS字型の中心部分の直線部とした。

3. 結果および考察

3-1 温度による塑性加工特性の変化

温度を変化させて加圧した試料ならびに加圧前の金属ガラス表面のSEM観察結果を図5に示す。

金属ガラスを挟んだCu板表面は、微細なテクスチャをつけることを目的にエメリーペーパーで研磨したことから、特徴的な研磨跡が存在する。425℃にて加圧した試料を観察すると、部分的に特徴的なテクスチャが存在することが確認された。拡大して観察すると、研磨跡が転写されたものであることが確認できる。これに対して、

350℃にて加圧した試料表面はやや平滑になっているように見受けられるが、特徴的なテクスチャは見られない。

なお、前述のとおり、熱分析の過程で吸熱温度域を越えて加熱した試料は、冷却後は脆化が著しくわずかな外力に対しても試料の破損が見られた。このことから、結晶化温度域以上に加熱した試料を工業部品に用いることは極めて困難であり、実用性は極めて乏しいことが明らかとなった。

以上の結果から、本組成の金属ガラスを塑性加工する際には、吸熱反応を示す温度域で加工することが有効であることがわかった。

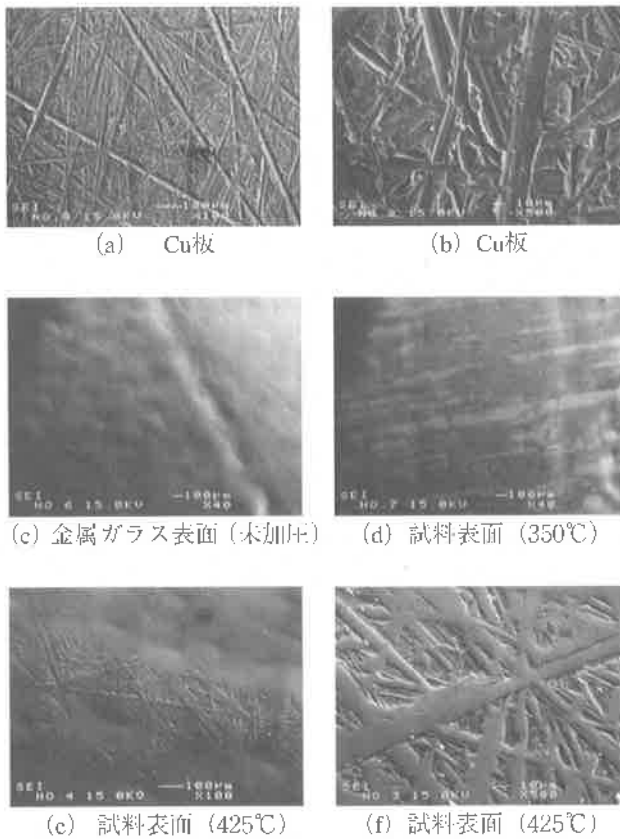
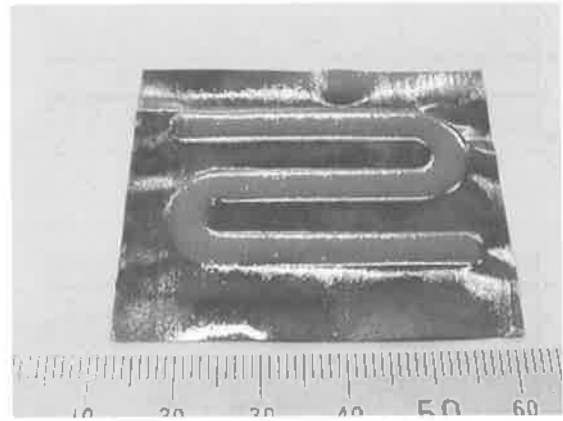


図5 試料表面観察結果

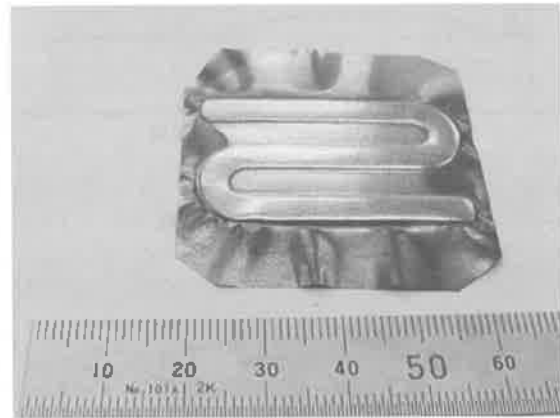
3-2 温度による塑性加工特性の変化

図6に加圧力、保持時間を変化させて得られた試料を示す。各条件の試料とも、S字状流路付近に青色に変色した部分が見受けられる。また、塑性変形した部分を観察しても、限界を越えて変形し素材に亀裂が生じた試料は存在しなかった。

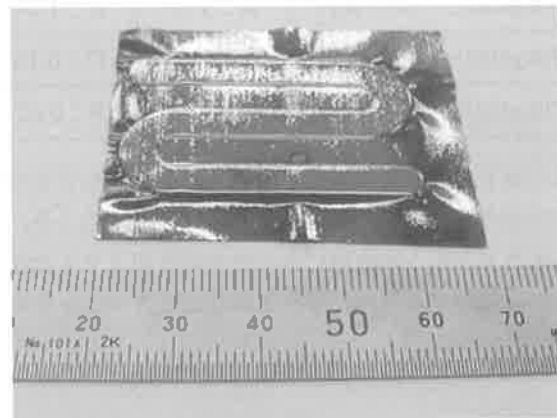
図4に示した型を使用して加圧する場合、試料の四辺を固定していないため、流路周辺にしわが発生する。そこでしわの影響が小さいと考えられる、S字型流路の中央部付近の断面形状を測定した。その結果を図7に示す。



(a) 150kgf加圧 20分保持



(b) 270kgf加圧 20分保持

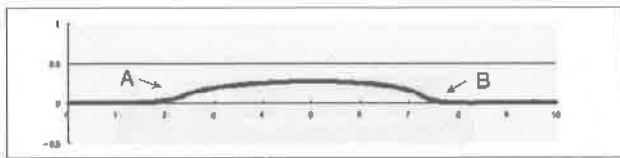


(c) 270kgf加圧 5分保持

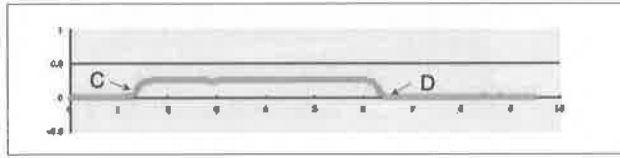
図6 塑性変形実験結果

断面の頂点にあたる部分が必ずしも平坦になっていないが、上型と下型の凹凸部が密着していないためであると思われる。そこで、図7のA~Fで示したコーナー r を測定し、比較を行った。その結果を表1に示す。最小は270kgf加圧、20分保持で加工した試料の $r=0.16$ であり、最大は150kgf加圧、20分保持で加工した試料の $r=3.79$ であった。

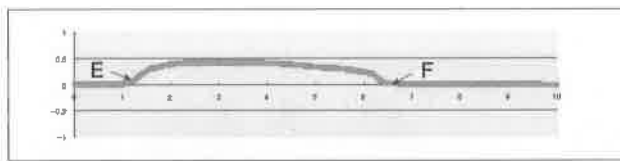
保持時間が等しく、加圧力を変化させた場合を比較すると、半径の変化は最大で2,300%、最小で730%であった。



(a) 150kgf加圧 20分保持



(b) 270kgf加圧 20分保持



(c) 270kgf加圧 5分保持

図7 断面形状測定結果

表1 コーナーr測定結果

成形条件	半径 (mm)	
150kgf加圧 20分保持	A : 3.79	B : 1.24
270kgf加圧 20分保持	C : 0.17	D : 0.16
270kgf加圧 5分保持	E : 0.24	F : 0.62

これに対し、加圧力は等しいが保持時間を変化させた場合の半径の変化は最大で390%、最小で141%となった。これらのことから、本実験において保持時間よりも加圧力の方が塑性加工の精度に与える影響は大きいことがわかった。

4. 結 言

金属ガラスを燃料電池用セパレータに適用することを目的として熱間での塑性加工実験を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 金属ガラス ($Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{10}$ (at%)) は、吸熱反応を示す412℃~468℃において、常温より容易に塑性加工することが可能となる。
- 2) 金属ガラス ($Zr_{75}Al_{10}Ni_5Cu_{10}$ (at%)) の塑性加工において、温度一定の場合、保持時間よりも加圧力による影響が大きい。

参考文献

- 1) 田村, 内田, 池田, 岩倉, 高須: 固体高分子型燃料電池のすべて, エヌ・ティー・エス, P.137 (2003)
- 2) 増本, 深道: アモルファス合金 — その物性と応用 —, アグネ, P.6 (2000)