

多孔質微細構造の焼結による経時変化とクリープ変形を考慮したマクロ物性予測

東北大学大学院 学生会員 笹川 崇
 東北大学大学院 正会員 寺田 賢二郎
 東北大学工学部 学生会員 高橋 健
 東北大学大学院 正会員 京谷 孝史

1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : 以下 SOFC) の運転温度は 700~1000 と高温であるため、この多孔質体に含まれる Ni は焼結により形態が経時的に変化することがわかっている。焼結とは、粒子の自由エネルギーを低減する方向の原子の移動によって生じる輸送機構である。この焼結に伴う形態変化により、燃料極の反応サイトである Ni, GDC, 空孔の三相界面が減少することで電氣的・機械的性能の低下が生じる。また、SOFC の運転状況下では力学的作用 (クリープ変形) が生じるため、これに伴い焼結による形態変化にも影響が生じうると考えられる。そこで本研究では、フェーズフィールド法を用いてクリープ変形を考慮した焼結シミュレーションを行うことで、微細構造の経時変化に基づくマクロ物性の予測を行う。



図-1 フェーズフィールド変数

2. フェーズフィールド法の定式化

本章では、焼結シミュレーションのためのフェーズフィールド法の定式化を行う。フェーズフィールド法は、フェーズフィールド変数を用いてかたちを表現し、その経時変化をフェーズフィールド変数からなる自由エネルギー汎関数が減少する方向の時間発展方程式を解くことにより表現する。この一連の定式化について、SOFC 燃料極の焼結を解析対象としてまとめる。なお、本研究で対象とする燃料極の微細構造は、ニッケル (Ni)、ガドリニウムドープセリア (GDC)、空孔の三相からなる多孔質体である。

2.1 フェーズフィールド変数の定義

フェーズフィールド変数は、一般に相を区別するための変数である。本手法では、図-1 のように物質が存在する領域で 1、それ以外の領域では 0 となるようにフェーズフィールド変数を定義する。また、フェーズフィールド法は材料界面に有限の幅を持たせる手法であり、フェーズフィールド変数の 0 と 1 の間を滑らかにつないだ領域が界面幅となる。本手法では、フェーズフィールド変数を ρ_1, ρ_2, ρ_3 の 3 つ定義する。各フェーズフィールド変数は、それぞれ Ni, GDC, 空孔に対応したものである。

2.2 自由エネルギー汎関数の構築

本手法では、前項で定義したフェーズフィールド変数 ρ_i ($i = 1, 2, 3$) を用いて、Ginzburg-Landau 型の自由エネルギー汎関数 F を以下のように定義する。

$$F = \int_V \left[\sum_i \frac{1}{2} \alpha_i |\nabla \rho_i|^2 + \sum_i A \rho_i^2 (1 - \rho_i)^2 + \sum_i B \rho_i^2 + \sum_i \left(\sum_{i \neq j} \frac{\beta_{ij}}{4} \rho_i^2 \rho_j^2 \right) + \frac{\gamma}{2} \rho_1^2 \rho_2^2 \rho_3^2 + \sum_i C E_i \rho_i^2 \right] dV \quad (1)$$

ここで、 α_i は勾配エネルギー係数、 A はエネルギー障壁の大きさ、 B は化学ポテンシャル係数、 β_{ij} は i 相と j 相の界面エネルギー係数 (ただし、 $\beta_{ij} = \beta_{ji}$)、 γ は三相界面エネルギー係数、 C_i はひずみエネルギー係数、 E_i は各相のひずみエネルギーである。

2.3 時間発展方程式

焼結では各相の体積は保存されるため、フェーズフィールド変数の時間発展方程式として、次式で表される Cahn-Hilliard 方程式¹⁾を用いる。

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i(T) \nabla \cdot \left[D(\rho_i) \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \rho_i} \right) \right] \quad (2)$$

ここで、 t は時間、 T は温度、 $\delta F / \delta \rho_i$ は汎関数微分である。また、 $M(T)$ は焼結の易動度 (mobility)、 $D(\rho)$ は焼結の輸送機構を表わす拡散パラメータの関数であり、本研究ではそれぞれ以下のように定義する。

$$M_i(T) = \frac{10^{-2}}{2} \left(1 + \tanh \frac{T - a_i}{b_i} \right) \quad (3)$$

$$D(\rho_i) = D_{\text{vol}} \phi(\rho_i) + D_{\text{vap}} (1 - \phi(\rho_i)) + D_{\text{surf}} \rho_i (1 - \rho_i) \quad (4)$$

ここで、 a_i と b_i はモビリティパラメータ、 D_{vol} は体積拡散係数、 D_{vap} は気体拡散係数、 D_{surf} は表面拡散係数を表し、それぞれ表-1 と表-2 のように設定する。また、 $\phi(\rho_i)$ は ρ_i の界面における勾配をより大きくした関数で、以下の式を用いるものとする。

$$\phi(\rho_i) = \rho_i^3 (10 - 15\rho_i + 6\rho_i^2) \quad (5)$$

本研究では、式 (2) の時間発展方程式を解く際、時間方向と空間方向の離散化はともに差分法を用いることとする。

表- 1 時間発展方程式におけるモビリティパラメータ

	a_i	b_i
Ni ($i = 1$)	1.0×10^3	1.0×10^2
GDC ($i = 2$)	1.5×10^3	1.0×10^2

表- 2 時間発展方程式における拡散パラメータ

D_{vol}	D_{vap}	D_{surf}
1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	4.0

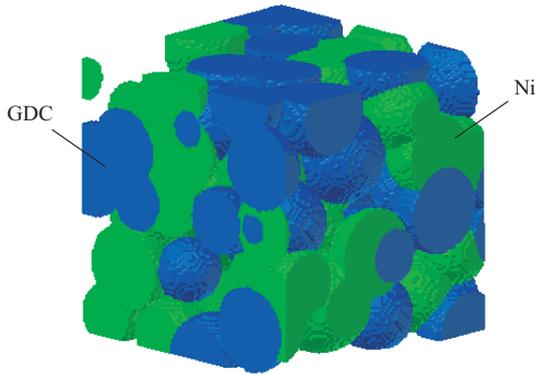


図- 2 焼結前の多孔質体モデル

表- 3 自由エネルギー汎関数におけるパラメータ

α_1, α_2	10.0
A_1, A_2	16.0
B_1, B_2	1.0
C_1, C_2	0.0
β_{12}	50.0
β_{13}, β_{23}	0.0
γ	1.0×10^2

3. 数値解析例

本章では、SOFCの燃料極を対象とした焼結シミュレーションを行う。燃料極の多孔質体モデルは、3次元多孔質シミュレータ²⁾から得られたものを用いることとし、その形状を図-2に示す。これを初期モデルとして、表-3の自由エネルギーパラメータと表-4の解析条件のもと、焼結シミュレーションを行う。また、式(1)の E_i はクリープ挙動を考慮し、図-3のような時間とともに緩和する値を用いることとする。

解析結果として、図-4に最終ステップにおける多孔質構造を示す。ここで、 $\rho_1 \geq 0.5$ の領域と $\rho_2 \geq 0.5$ の領域をそれぞれNiとGDCの粒子形状とした。図-4より、Niは粒子どうしが接合して形状が滑らかになっているのがわかる。一方、GDCはほとんど形状の変化は見てとれない。これは、解析温度1273Kでは、式(3)によって表されるGDCのモビリティが小さいことによるもので、GDCが焼結しにくい(焼結温度には達していない)ことを再現している。また、図-4の赤い破線で囲んだ領域を焼結前と

表- 4 解析条件

解析時間 t	5.0
解析温度	1273
解析ステップ数	200000
要素数 (ボクセル数)	$100 \times 100 \times 100$ (x 方向) \times (y 方向) \times (z 方向)
ボクセルの大きさ	$1.0 \times 1.0 \times 1.0$

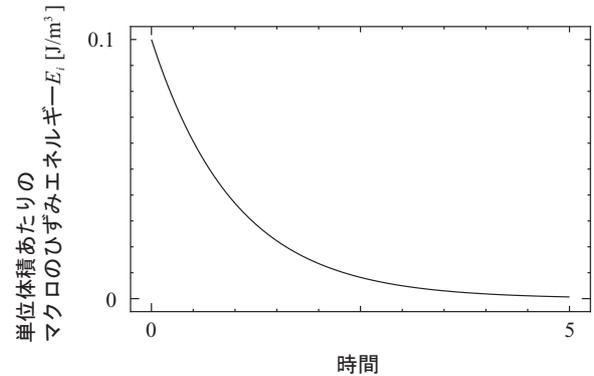


図- 3 ひずみエネルギー E_i の時間変化

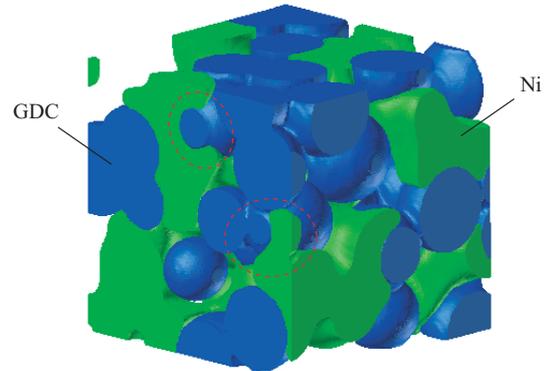


図- 4 焼結シミュレーションから得られた焼結後の多孔質体構造

比較すると、焼結に伴い三相界面すなわち、電気化学反応面が減少していることが見てとれる。

4. 終わりに

本研究では、SOFCの燃料極を対象として、フェーズフィールド法を用いた焼結シミュレーションを行った。これにより、SOFCの作動温度下では焼結によって、三相界面が減少するような多孔質体の経時変化が生じることがわかった。この多孔質体の経時変化に伴った三相界面の減少により、SOFCの運転中において電氣的・機械的な劣化が生じうると考えられる。

参考文献

- 1) J. W. Cahn, J. E. Hilliard: Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, Vol.28, pp.258-267, 1958.
- 2) 古山通久, 扇谷 恵, 服部達哉, 福長 博, 鈴木 愛, Riadh SAH-NOUN, 坪井 秀行, 畠山 望, 遠藤 明, 高羽洋充, 久保百司, Carlos A. DEL CARPIO, 宮本 明: 不規則性多孔体微細構造最適化のための三次元多孔質シミュレータ POCO² の開発と応用, *J. Comput. Chem. Jpn.* Vol.7, pp.55-62, 2008.