

## 技術資料

フェライト系ステンレス鋼の高温Air-50% $H_2O$ 雰囲気下でのCr蒸発

藤村 佳幸\* 熊野 尚仁\*\* 今川 一成\*\*\*

Chromium Vaporization of Ferritic Stainless Steels at High Temperature in Air-50% $H_2O$  Atmosphere

Yoshitomo Fujimura, Naohito Kumano, Kazunari Imakawa

## Synopsis:

In order to clarify the mechanism of Cr vaporization in an  $H_2O$ -containing atmosphere of ferritic stainless steels, an oxidation test was conducted at 1073K for 360ks in an Air-50%  $H_2O$  atmosphere and the oxide scales that formed on the ferritic stainless steels were analyzed. The main results obtained are as follows:

- (1) The amount of Cr vaporization at 1073K for 360ks in an Air-50% $H_2O$  atmosphere is smallest for NCA-1, followed by NSSEM-2, SUS430 and NSS445M2. As no correlation exists between the amount of Cr vaporization and oxidation weight gain, the amount of Cr vaporization is influenced by a material's composition and structure, as well as the surface condition of oxide scale.
- (2) The oxide scales on NSS445M2, NSSEM-2 and SUS430 formed an inner layer  $Cr_2O_3$  corundum and an outer layer  $(Mn,Cr)_3O_4$  spinel. The Mn concentration in oxide scale on the outer layer spinel reduced Cr vaporization.
- (3) NCA-1 containing 3% Al can control Cr vaporization by covering uniform  $Al_2O_3$  oxide layers.

## 1. 緒言

近年、石油を代表とする化石燃料の枯渇化、 $CO_2$ 排出による地球温暖化現象などの問題から、環境配慮型の発電システムの開発が活発化している。例えば、燃料電池システムは、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムであり、従来の火力発電よりも発電効率が高く $CO_2$ の削減に寄与することから、太陽電池や風力発電とともに、最も注目されている次世代型発電システムの一つである<sup>1)</sup>。

燃料電池はさまざまな電解質を用いたシステムが開発されており<sup>1)</sup>、家庭用では固体高分子形(以下、PEFCと表記する)および固体酸化物形(以下、SOFCと表記する)燃料電池の販売が好調であり、年々普及が進んでいる<sup>2)</sup>。

PEFCは、運転温度が373K以下と低く取扱いが比較的容易なこと、起動停止の応答性に優れることから、SOFCより先行して開発が進んでおり、家庭用だけでなく燃料電池自動車、モバイル型電源など種々の用途へ展開されている。一方、SOFCは作動温度が973～1273Kの高温で作動するシステムであり、PEFCよりも高い発電効率を有することが大きな特徴として挙げられる。また、作動温度が高いことから高価な白金触媒を使用しなくても作動できること、燃料の天然ガスから生成されるCOも作動気体として利用できるため、CO低減処理が不要となり改質器を簡素化できるというメリットを有している。加えて、PEFCと同様に発電により発生した熱を回収して貯湯が行えることから、近年、家庭用を中心に開発、実用化が進められてきている<sup>1)~3)</sup>。

\*ステンレス高合金研究所 主任研究員

\*\*ステンレス高合金研究所 主任研究員

\*\*\*ステンレス高合金研究所 チームリーダー

SOFCでは電池本体および周辺部位が高温で水蒸気を含む雰囲気下に曝されるため、材料には耐水蒸気酸化性に優れることが要求され、その点ではステンレス鋼が性能とコストのバランスで最も優れている。しかし、ステンレス鋼を使用すると、鋼中の合金成分に含まれるCrの一部が蒸発し、SOFCセルの空気極が被毒(Cr被毒)されて電池性能を低下させることが大きな課題となっており、電池の高寿命化を図る上で耐Cr蒸発性に優れた材料を選定する必要がある<sup>4)~7)</sup>。

本報では、SOFCの電池本体および周辺部位への利用に適した鋼の選定を目的に、水蒸気を含む空気雰囲気下で各種フェライト系ステンレス鋼を加熱し、Cr蒸発量を定量化した結果、および水蒸気雰囲気下で形成される酸化皮膜を調査し、Cr蒸発量におよぼす酸化皮膜の影響を考察した結果について述べる。

## 2. 供試材

表1に供試材の化学成分を示す。供試材にはSUS430(16mass%Cr-0.8mass%Mn、以下mass%を省略し、16Cr-0.8Mnと表記する)、および当社独自鋼種であるNSSEM-2(18Cr-2Mo-1Mn)、NSS445M2(22Cr-1Mo-0.2Mn)、NCA-1(18Cr-3Al)の4鋼種を用いた。これら板厚1.0mmの冷延焼鈍板を、幅25mm、長さ35mmに切り出し、表面を#400(端部は#600)まで湿式研磨後、アセトン中で0.6ksの超音波洗浄を施したものを試験片とした。

表1 供試材の化学成分 (mass%)

Table 1 Chemical compositions of specimen (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	Nb	Al	Fe
SUS430	0.07	0.33	0.78	16.1	-	-	-	0.01	Bal.
NSSEM-2	0.01	0.32	1.00	18.2	1.8	-	0.41	0.07	Bal.
NSS445M2	0.01	0.19	0.16	22.0	1.1	0.20	0.20	0.11	Bal.
NCA-1	0.01	0.32	0.29	18.5	-	0.15	-	3.13	Bal.

## 3. 実験方法

### 3.1 Cr蒸発量の測定方法

一般的なCr蒸発の測定方法としては、試験片の上下にセラミックス板を設置し、一定の隙間を空けた状態で所定の温度および時間で保持した後、セラミックス板に付着したCrの濃度をエネルギー分散型X線分光器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: 以下、EDX

と表記する)で分析する手法<sup>8)</sup>や、使用後のSOFCセルの空気極部を電子プローブマイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer: 以下、EPMAと表記する)で分析する手法が用いられている<sup>7)</sup>。しかし、これらの評価手法は、Cr蒸発量を簡易的に評価する方法のため、Cr蒸発量を高精度かつ定量的に把握するには課題があった。本報では、これらの手法とは異なり、空気と水蒸気を導入した雰囲気下で酸化試験を行い、試験雰囲気の排出ガスより採取した凝縮水中のCr濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: 以下、ICP-MSと表記する)を用いて分析することでCr蒸発量を定量的に評価する手法を考案し採用した。

### 3.2 Cr蒸発量測定装置および試験条件

図1にCr蒸発量測定装置の模式図を示す。試験片の加熱には、炉内が大気と完全に遮断され、導入雰囲気ガスと同量のガスが炉内から配管を経由し系外に排出される構造の管状炉を用いた。加熱前に乾燥空気を $3.3 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の

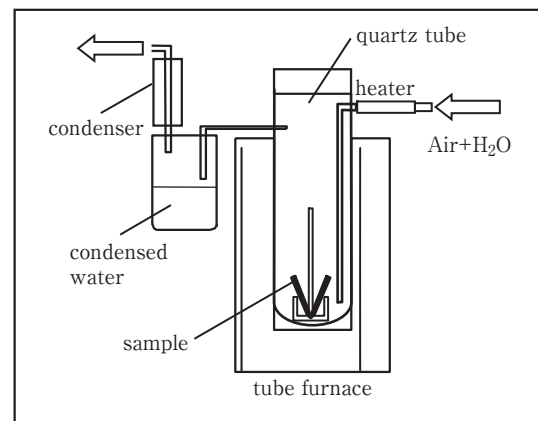


図1 水蒸気酸化試験装置の概略

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for steam condensation.

流量で炉内に導入し雰囲気置換を行った後、系内を露点温度より高温で保持した状態で微量定量ポンプによりイオン交換水を一定の流速・流量で炉内に導入し、乾燥空気と混合させることで水蒸気を50体積%含む湿潤空気(以下、Air-50% $H_2O$ と表記する)雰囲気に置換した。その後、雰囲気の水蒸気濃度、流量を保持したまま、1073Kで360ksの酸化試験を行った。また、系外に排出される水蒸気を凝縮させるため、ガス排出管を293Kに冷却し、採取した凝縮水中に含まれるCrをICP-MSで分析し、試験片の表面積で除すことで、単位面積あたり

のCr蒸発量を算出した。

### 3.3 酸化皮膜の分析および構造解析

酸化試験後の試験片は、試験前後の重量変化より酸化増量を測定した後、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以下, SEMと表記する), X線回折装置 (X-ray diffraction : 以下, XRDと表記する), グロー放電発光分析装置 (Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy : 以下, GD-OESと表記する), EPMAを用いて酸化物の形態観察および組成分析を行った。

## 4. 結果

### 4.1 酸化試験後のCr蒸発量

図2にAir-50% $H_2O$ の雰囲気中で1073K, 360ks加熱により蒸発したCr量の測定結果を示す。各鋼種のCr蒸発量は, NCA-1, NSSEM-2, SUS430, NSS445M2の順で前者ほど少ない。特にNCA-1のCr蒸発量は著しく少なく, 他鋼種の1/10 ~ 1/25程度の値となっている。図3に試験後の酸化増量を示す。SUS430, NSSEM-2およびNSS445M2の酸化増量はいずれも同程度であるのに対し, NCA-1の酸化増量は他鋼種より小さく, 約1/4の値となっている。

### 4.2 酸化試験後の酸化皮膜組成

図4にAir-50% $H_2O$ の雰囲気中で1073K, 360ks加熱により形成された酸化皮膜の表面SEM像を示す。NCA-1の酸化皮膜は, 表面の凹凸が小さく比較的緻密な形態を呈するのに対し, NSS445M2, SUS430およびNSSEM-2は, やや粗い酸化皮膜が形成されている。

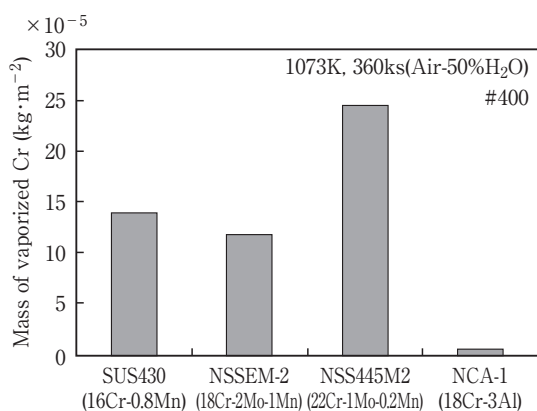


図2 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後の各種フェライト系ステンレス鋼のCr蒸発量

Fig. 2 Mass of vaporized Cr of ferritic stainless steels at 1073K for 360ks in air-50% $H_2O$ .

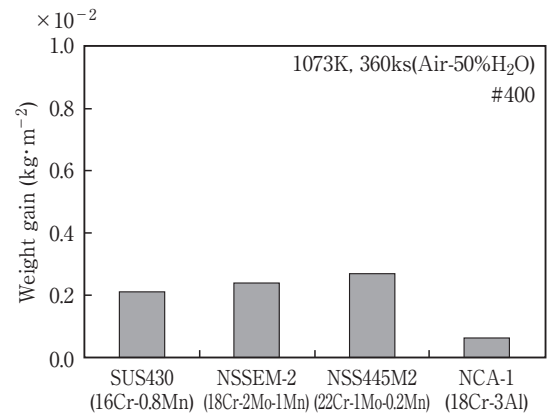


図3 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後の各種フェライト系ステンレス鋼の酸化増量

Fig. 3 Weight gain of ferritic stainless steels at 1073K for 360ks in air-50% $H_2O$ .

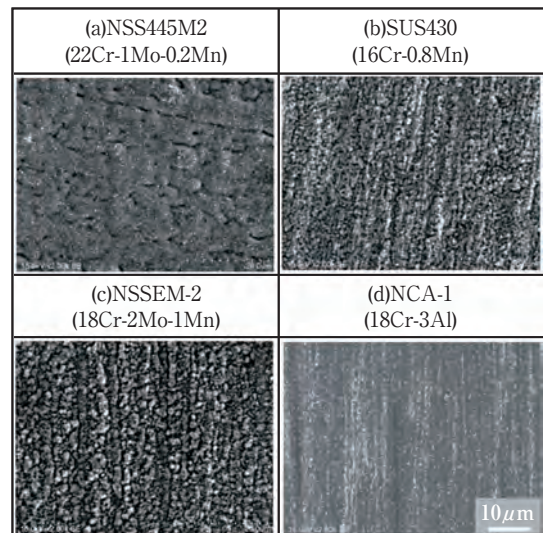


図4 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後に形成された酸化皮膜のSEM像

Fig. 4 SEM images of steels oxidized in air-50% $H_2O$  at 1073K for 360ks;

(a)NSS445M2. (b)SUS430. (c)NSSEM-2. (d)NCA-1.

図5に試験後の各鋼種における酸化皮膜のXRD解析結果を示す。NSS445M2, SUS430およびNSSEM-2では, いずれも $Cr_2O_3$ および $(Mn,Cr)_3O_4$ が認められた。一方, NCA-1は $Al_2O_3$ のピークのみが現れており,  $Cr_2O_3$ および $(Mn,Cr)_3O_4$ は認められない。なお, いずれの鋼種も基材のピークが検出されていることから, 表面に形成された酸化皮膜の厚さ方向すべての結晶構造を解析できているものと判断できる。

図6に試験後の各鋼種におけるGD-OES分析結果を示

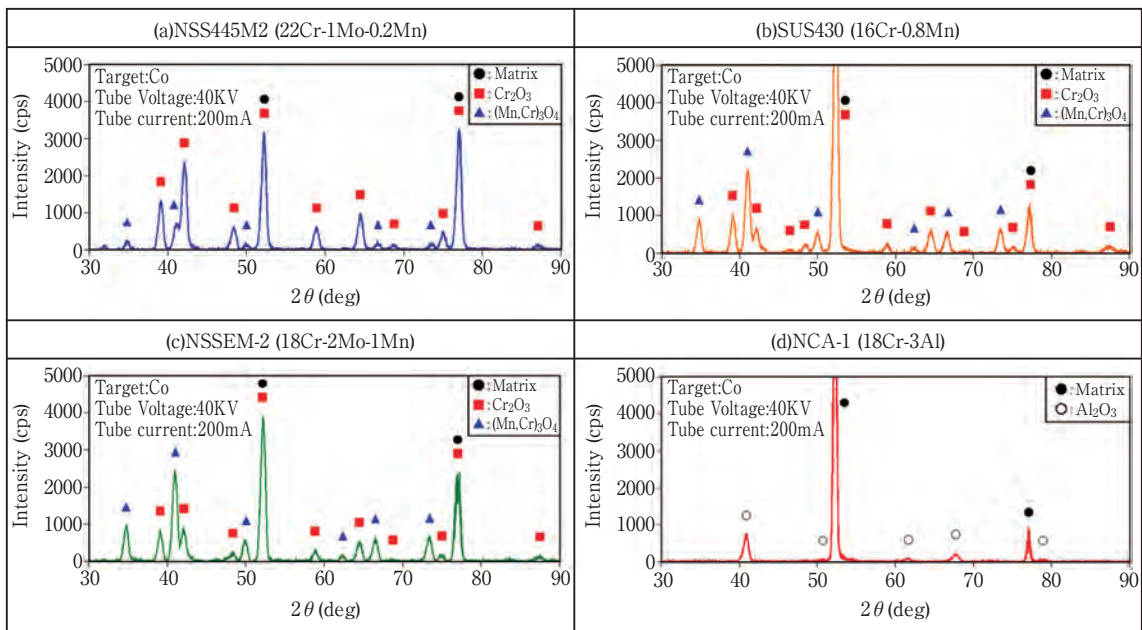


図5 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後に形成された酸化皮膜のX線回折結果

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of oxide scales exposed in air-50% $H_2O$  at 1073K for 360ks; (a)NSS445M2. (b)SUS430. (c)NSSEM-2. (d)NCA-1.

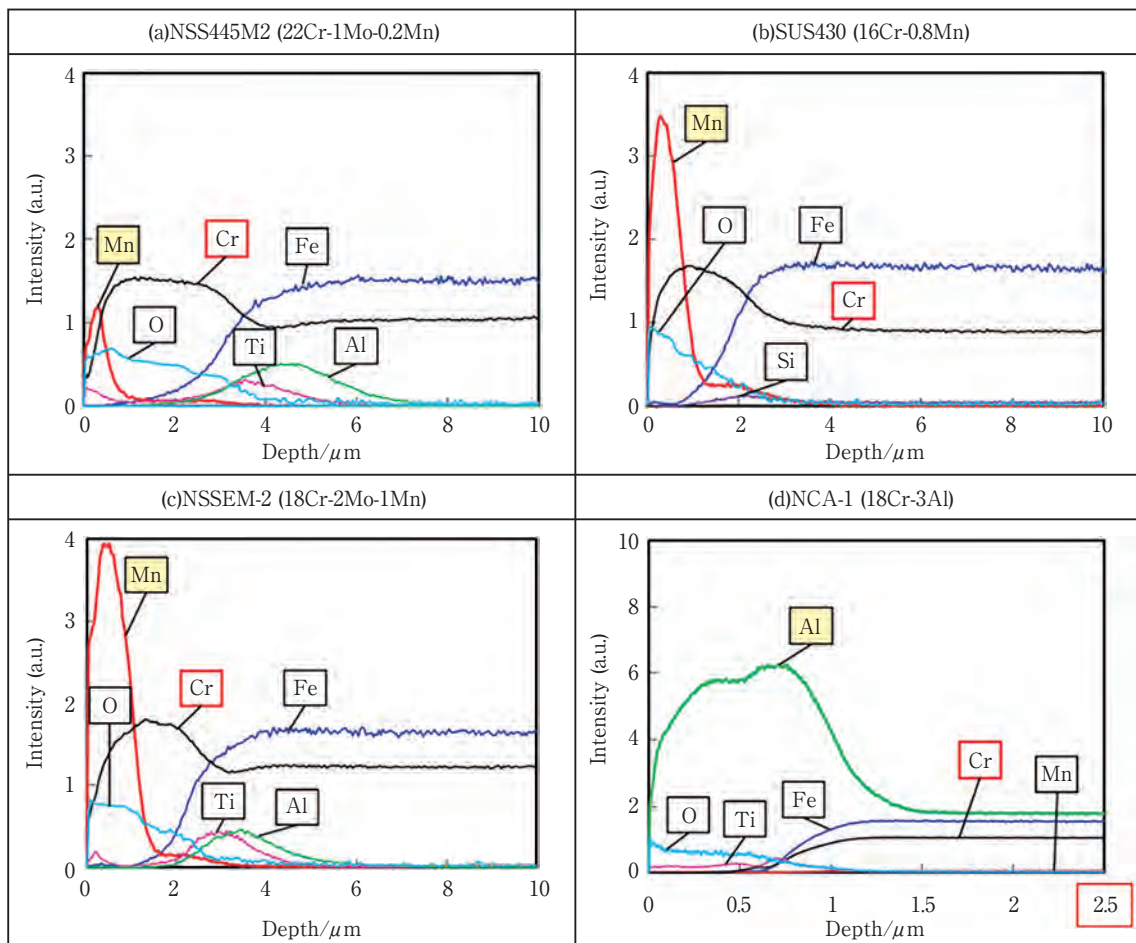


図6 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後に形成された酸化皮膜のGD-OES分析結果

Fig. 6 GD-OES depth profiles of oxide scales exposed in air-50% $H_2O$  at 1073K for 360ks; (a)NSS445M2. (b)SUS430. (c)NSSEM-2. (d)NCA-1.

す。NSS445M2, SUS430およびNSSEM-2は、表層側からMn, Crの順で強度のピークが現れることから、表層より(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順で酸化皮膜が形成していることが示唆される。ここで、各酸化皮膜の厚さをMnおよびCrのピーク強度と母材強度の差分の1/2となる深さと仮定し算出すると、(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>はNSSEM-2, SUS430, NSS445M2の順に前者ほど厚く、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はNSS445M2, NSSEM-2, SUS430

の順に前者ほど厚いと推定される。一方、NCA-1は、表層から内層側までAlのみが強く検出され、Alのピークの幅も他鋼種と比較すると小さいことから、薄いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜のみが形成していることが示唆される。

図7に試験後の各鋼種の表層断面をEPMAで分析した結果を示す。NSS445M2およびNSSEM-2は、両鋼種ともに外層側に(Mn,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、内層側にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されて

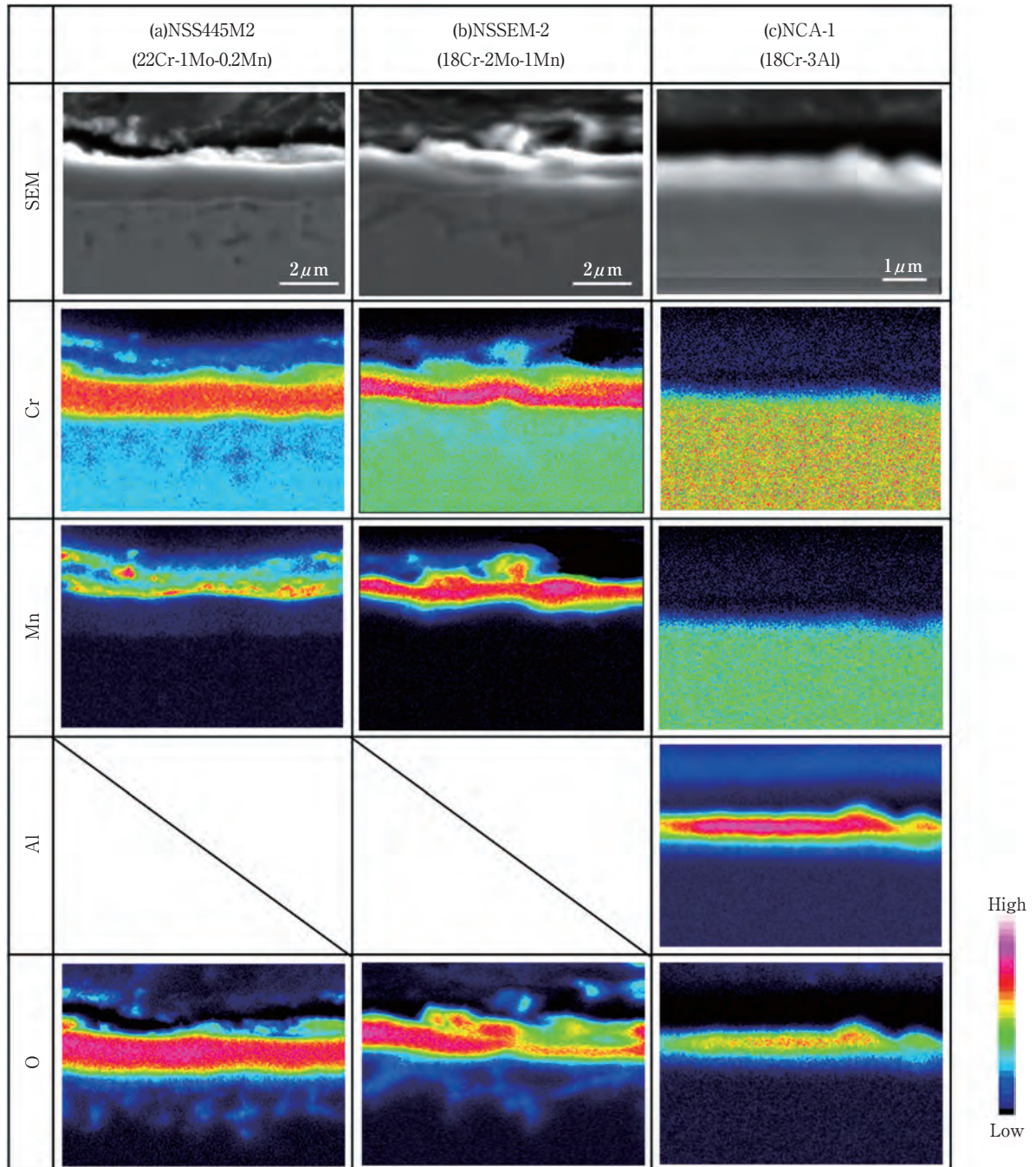


図7 1073K, Air-50%H<sub>2</sub>O, 360ks加熱後に形成された酸化皮膜断面のEPMA分析結果  
 Fig.7 EPMA analysis of oxide scales exposed in air-50%H<sub>2</sub>O at 1073K for 360ks;  
 (a)NSS445M2. (b)NSSEM-2. (c)NCA-1.

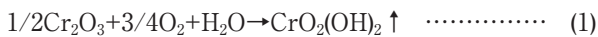
いるが、NSS445M2に形成された $(Mn,Cr)_3O_4$ はNSSEM-2のそれに比べ、連続性に乏しい。一方、NCA-1では、 $Al_2O_3$ が均一層状に形成されており、CrまたはMn系酸化皮膜は認められない。

図8に1073K、Air-50% $H_2O$ 雰囲気での酸化試験により形成した各鋼種の酸化皮膜を模式的に示す。NSSEM-2およびNSS445M2では、酸化皮膜の内層側にはコランダム型の $Cr_2O_3$ 主体、外層側にはスピネル型の $(Mn,Cr)_3O_4$ 主体に形成しており、Mn含有量の増加にともない $(Mn,Cr)_3O_4$ の酸化皮膜が厚く、かつ連続性を有する傾向を示した。一方、NCA-1では、保護性を有する $Al_2O_3$ が層状かつ均一に形成しており、CrまたはMn系酸化皮膜は認められない。3%以上のAlを含有するフェライト系ステンレス鋼では、水蒸気雰囲気下においても、 $Al_2O_3$ 主体の酸化皮膜が層状に形成することが報告されており<sup>9)</sup>、本検討結果と一致する。

## 5. 考察

### 5.1 Air-50% $H_2O$ 雰囲気下におけるCr蒸発メカニズム

ステンレス鋼におけるCr蒸発挙動に関して、Yamauchiら<sup>10)</sup>は下記(1)式の反応により揮発性の $CrO_2(OH)_2$ が生成すると報告している。



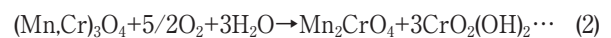
また、西田ら<sup>11)</sup>は、本報告と同様に凝縮水を採取してオーステナイト系ステンレス鋼でのCr蒸発量を定量化している。この報告では、 $H_2O$ と $O_2$ が共存するAir-50% $H_2O$ 雰囲気では凝縮水中にCrが含有しているのに対し、 $N_2$ -50% $H_2O$ 雰囲気ではCrの蒸発は認められなかったことを報

告している。このことから、水蒸気に加えて酸素を含む高温雰囲気下でのCr蒸発は、上記(1)式の反応により揮発性の $CrO_2(OH)_2$ が生成するものと考えられることができる。

本節では、4章の実験結果をもとに水蒸気と酸素を含む高温雰囲気下で形成した酸化皮膜がCr蒸発におよぼす影響について考察した。

### 5.2 Cr蒸発におよぼす酸化皮膜の影響

Cr蒸発と酸化皮膜の関係として、T. Jonssonら<sup>12)</sup>は、水蒸気と酸素を含む高温下でのスピネル型酸化皮膜を調査し、Cr蒸発をともないながらCrリッチのスピネル型酸化皮膜がMnリッチなスピネル型酸化皮膜へと遷移していく(2)式の反応を提唱している。



4.2項で述べたとおり、NSSEM-2、SUS430、およびNSS445M2はAir-50% $H_2O$ の雰囲気下で1073K、360ks加熱によりコランダム型の $Cr_2O_3$ 皮膜の外層にスピネル型の $(Mn,Cr)_3O_4$ 皮膜が形成している。Cr蒸発におよぼす $(Mn,Cr)_3O_4$ の影響としては、上述した反応式(1)への関与、またはそれ自体からのCr蒸発(反応式(2))の可能性が考えられる。図9にNSSEM-2、SUS430およびNSS445M2のGD-OESで測定したMnピーク強度とCr蒸発量の関係を示す。Cr蒸発量は、Mnのピーク強度が高くなるにともない低下する傾向を示した。このことは、GD-OESで測定したMnのピーク強度が $(Mn,Cr)_3O_4$ 中のMn量と対応すると仮定すると、Cr蒸発量が少ないものほど $(Mn,Cr)_3O_4$ 中のMn量が多いということになり、反応式(2)が生じたがゆえにMnリッチなスピネルへと遷移したとは考えにくく、反応式(2)がCr蒸発の主要因である可能性は低いと推察できる。また、 $(Mn,Cr)_3O_4$ の厚

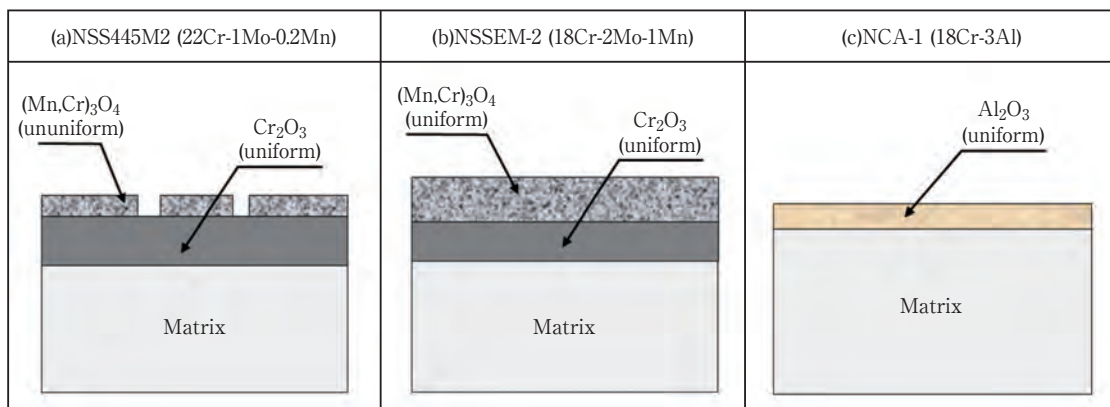


図8 1073K、Air-50% $H_2O$ 、360ks加熱後に形成される各種フェライト系ステンレス鋼の酸化皮膜概略

Fig. 8 Schematic illustration of oxide scale exposed in air-50% $H_2O$  at 1073K for 360ks; (a)NSS445M2. (b)NSSEM-2. (c)NCA-1.

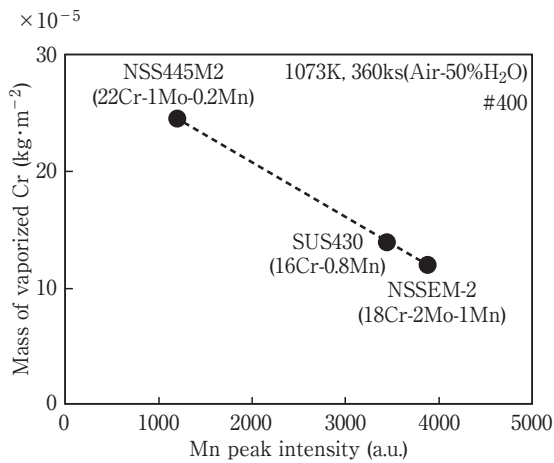


図9 1073K, Air-50% $H_2O$ , 360ks加熱後のCr蒸発量に及ぼすMnピーク強度の影響  
 Fig. 9 Effect of Mn peak intensity on the Cr vaporization in air-50% $H_2O$  at 1073K for 360ks.

みが厚いほどCr蒸発量は抑制されることと合わせて考察すると、 $(Mn,Cr)_3O_4$ 皮膜を透過した水蒸気および酸素と $(Mn,Cr)_3O_4$ 下に形成される $Cr_2O_3$ が反応し、Cr蒸発しているものと推察される。図10に内層側にコランダム型の $Cr_2O_3$ 主体が、外層側にはスピネル型の $(Mn,Cr)_3O_4$ 主体の酸化皮膜がそれぞれ生成した場合のCr蒸発メカニズムを模式的に示す。外層に生成する $(Mn,Cr)_3O_4$ の酸化皮膜が均一で厚くなることでCr蒸発抑制層として作用し、 $Cr_2O_3$ が気相へ曝されにくくなり、反応式(1)による $Cr_2O_3$ からのCr蒸発が抑制されたものと考えられる。

一方、同じ雰囲気中で加熱したNCA-1では $Cr_2O_3$ の生成は認められないことから、保護性を有する $Al_2O_3$ が層状かつ均一に形成し、Cr蒸発を抑制できたものと考えられる。しかし、図2に示したように、 $Al_2O_3$ 主体の酸

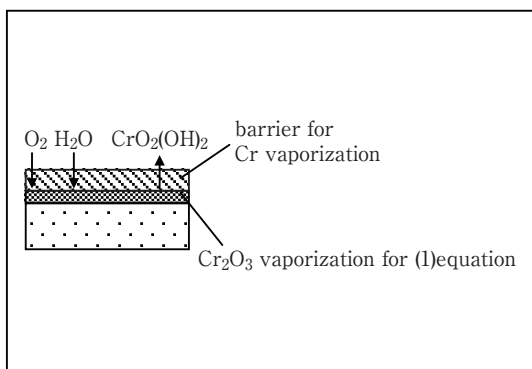


図10 Cr-Mnスピネル系酸化物のCr蒸発抑制機構  
 Fig.10 Schematic illustration of the restrained Cr vaporization for Cr-Mn spinel oxide rayer.

化皮膜が形成されるNCA-1においても、他鋼種と比較すると極めて少量であるもののCr蒸発が認められる。この理由は、熱力学的に安定な $Al_2O_3$ が層状かつ均一に形成されるまでの極めて初期の段階において、母材に含まれるCrが $Cr_2O_3$ として生成し、少量ではあるがCrが蒸発した可能性が考えられる。そこで、NCA-1を用いてCr蒸発量におよぼす水蒸気酸化時間の影響について検討を行った。図11にAir-50% $H_2O$ , 1073KにおけるNCA-1のCr蒸発量におよぼす水蒸気酸化時間の影響を示す。14.4ks後のCr蒸発量と360ks後のCr蒸発量はほぼ同等であり、NCA-1で確認されたわずかなCr蒸発は、 $Al_2O_3$ が形成されるまでの加熱初期の短時間側のみで発生し、 $Al_2O_3$ が均一層状に形成された以降は、ほぼ抑制されると考えられる。

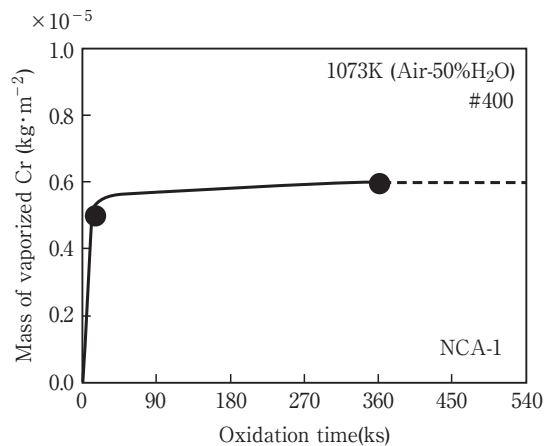


図11 NCA-1の1073K, Air-50% $H_2O$ 雰囲気でのCr蒸発量におよぼす酸化時間の影響  
 Fig.11 Effect of the oxidation times on the Cr vaporization of NCA-1 in air-50% $H_2O$  at 1073K.

以上の結果より、Cr蒸発を抑制するには、最外層側に蒸発しにくい酸化皮膜を均一かつ厚く形成させ、 $Cr_2O_3$ 皮膜を覆うこと、または $Al_2O_3$ などのCrを含まない酸化皮膜を形成させることが有効であることが明らかとなった。すなわち、SOFC用材料としては、 $Al_2O_3$ が均一かつ層状に形成される耐Cr蒸発性に優れたNCA-1が適正鋼であると考えられる。

## 6. 結 言

SOFCの電池本体および周辺部位への使用に適した鋼の選定を目的として、各種フェライト系ステンレス鋼を用いて、Air-50% $H_2O$ 雰囲気中で1073K, 360ks加熱後の

Cr蒸発量を測定するとともに、形成した酸化皮膜の形態観察および組成分析により、Cr蒸発のメカニズムについて検討した。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 単位表面積あたりのCr蒸発量は、NCA-1, NSSEM-2, SUS430, NSS445M2の順に前者ほど少なく、合金組成によって大きく異なる。Cr蒸発量と酸化増量との関連性は小さく、形成した酸化皮膜の組成、構造および形成状態が影響する。
- (2) NSS445M2, NSSEM-2およびSUS430では、内層側にコランダム型の $Cr_2O_3$ 主体、外層側にスピネル型の $(Mn,Cr)_3O_4$ 主体の酸化皮膜がそれぞれ生成する。Cr蒸発量は、最外層側に形成された $(Mn,Cr)_3O_4$ の酸化皮膜が厚く、かつMnの濃度が高いほど低下する傾向を示す。
- (3) Alを3mass%含有するNCA-1は、保護性を有する $Al_2O_3$ が層状かつ均一に形成することで、Cr蒸発をほぼ抑制できる。

#### 参考文献

- 1) 下岡 浩：新エネルギーの展望 燃料電池 (再改訂版), (2006), 11.  
(財) エネルギー総合工学研究所
- 2) 石原達己：ぶんせき, (社)日本分析化学会, (2013), 617.
- 3) 鈴木 稔：家庭用・小型SOFCシステムの現状と展望, Spring-8利用推進協議会, 第6回グリーンエネルギー研究会, (2012), 1.
- 4) 西田幸寛, 藤村佳幸, 奥 学：日新製鋼技報, 91 (2010), 16.
- 5) 堀田照久, 山地克彦, 岸本治夫, 下之蘭太郎, Manuel E.Brito, 横川晴美：水素エネルギーシステム, 37, (2012), 107.
- 6) 酒井夏子, 山地克彦, 堀田照久, M.E.Brito, 横川晴美：まてりあ, 44 (2005), 207.
- 7) 野沢和彦, 大類姫子, 小松武志, 千葉玲一, 荒井 創：NTT技術ジャーナル, 19 (2007), 20.
- 8) 固体酸化物燃料電池システム要素技術開発, 耐久性を改良した低コスト金属インターコネクタ材料の開発：新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), (2011), 40.
- 9) 井上宜治, 菊池正夫, 天藤雅之, 梶村治彦：日本金属学会誌, 70 (2006), 880.
- 10) A.Yamauchi, K.kurokawa, H.Takahashi：Oxid.Met, 59 (2003), 517.
- 11) 西田幸寛, 奥 学：日新製鋼技報, 90 (2009), 40.
- 12) T.Jonsson, F.Liu, S.Canovic, H.Asteman, J.E.Svensson, L.G. Johansson, and M.Halvarsson：J. Electrochem.Soc, 154 (11) (2007), C603.