

技術論文

エネファームへのステンレス鋼の適用

Development of Stainless Steel Applications to ENE-FARM

菅生 三月*
Mitsuki SUGEOI

秦野 正治
Masaharu HATANO

林 篤剛
Atsutaka HAYASHI

松山 宏之
Hiroyuki MATSUYAMA

抄 録

高Si系ステンレス鋼の燃料改質器ならびに22Cr-1.2Mo鋼のインターコネクタへの適用性をまとめた。改質ガスは低 P_{O_2} 下で H_2O や CO 、 CO_2 により650℃でも酸化が進行し、SUS310Sの酸化皮膜は大気中よりも厚くなった。高Si系のNSSC[®]305BやNSSC FH11は、改質ガス中において Cr_2O_3 皮膜直下にSiの連続皮膜を形成し、SUS310S以上の耐酸化性を発現した。NSSC 220ECOは代表的な固体酸化物形燃料電池(SOFC)インターコネクタ用合金と同等以上の低熱膨張と高温強度を有し、大気中800℃の耐酸化性も良好であった。

Abstract

We have summarized the suitability of high Si stainless steel fuel reformer and 22Cr-1.2Mo steel interconnector. The reformed gas was oxidized by H_2O , CO , and CO_2 even at 650°C under low P_{O_2} , and the oxide film of SUS310S became thicker than in air. High Si type NSSC[®] 305B and NSSC FH11 formed a continuous Si oxide film directly under the Cr_2O_3 oxide film in the reformed gas, and exhibited better oxidation resistance than SUS310S. NSSC 220ECO has low thermal expansion and high-temperature strength that are equal to or higher than those of typical SOFC interconnect alloys, and has good oxidation resistance in air at 800°C.

1. 緒 言

水素を燃料として発電する家庭用燃料電池(エネファーム)は、2009年5月に世界で初めて固体高分子形燃料電池が発売されて以降、累計30万台を超える(2019年11月)¹⁾。また、エネファームは、2014年4月に閣議決定された“エネルギー基本計画”において、2020年に140万台、2030年に530万台(全世帯の約1割)の普及、拡大を目指す目標が掲げられている²⁾。

エネファームの構成を図1に模式図で示す。エネファームは主として、水素と酸素で発電を行う燃料電池スタックの他に、都市ガスなどから水素を製造する燃料改質器、排熱を利用した湯の貯湯槽から構成される。これらの構成材料には、表1に示す耐熱性や耐食性を有するステンレス鋼が適用されている。燃料改質器には、多量の H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 を含む特殊雰囲気(以下、改質ガス)中での耐酸化性と高温強度が要求され、代表的な耐熱ステンレス鋼のSUS310S(25Cr-20Ni)(以下、310S)が採用されてきた。燃料電池スタックには、固体高分子形燃料電池(以下、PEFC)

と固体酸化物形燃料電池(以下、SOFC)の2つのタイプがある。前者のインターコネクタには、電気伝導性と硫酸酸性環境での耐食性が求められ、カーボンが採用されている³⁾。後者のインターコネクタには、800℃付近での電気伝導性と大気中の耐酸化性が求められ、希土類元素を添加した高Cr系ステンレス鋼が使用されてきた^{4,5)}。貯湯槽には耐すき間腐食性が求められるため、Moを含有した高Cr系の高耐食ステンレス鋼が適用されている。

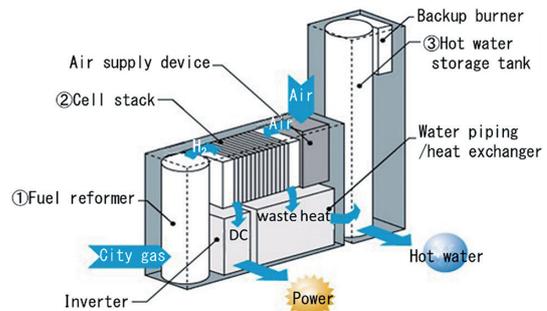


図1 家庭用燃料電池システムの模式図
Schematic diagram of household fuel cell system

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 機能創製研究部 研究員 山口県光市大字島田3434 〒743-8550

表1 家庭用燃料電池システムに適用される材料の一覧
List of applicable materials for household fuel cell systems

Parts	Required features	Applicable materials
① Fuel reformer	Heat resistance of 300–800°C (oxidation resistance, strength)	310S: 25Cr-20Ni 305B: 19Cr-13Ni-3.5Si FH11: 18Cr-2.5Si-Nb
② Cell stack (for SOFC) / Interconnector	Heat resistance around 800°C (electrical conductivity, low thermal expansion coefficient, oxidation resistance)	220ECO: 22Cr-1.2Mo 445M2: 22Cr-1Mo
③ Hot water storage tank	Creative corrosion resistance	190: 19Cr-2Mo-Nb+Ti 220ECO: 22Cr-1.2Mo

近年、エネファームは長寿命化と低価格化が進み、構成材料の高機能化と省資源化が重要となった。日鉄ステンレス(株)では燃料改質器の310Sに替わり、レアメタルのNiやCrを低減または省略した高Si系のNSSC 305B(19Cr-13Ni-3.5Si)(以下, 305B)とNSSC FH11(18Cr-2.5Si-Nb)(以下, FH11)の提案, 採用を進めた。また, SOFCのインターコネクタには希土類元素を含有しないSUS445J1(22Cr-1.2Mo)(以下, 445J1)の適用を推進した。本稿では, 耐熱性が重視される燃料改質器ならびにSOFCのインターコネクタへのステンレス鋼の適用について述べる。

2. エネファームへの適用性の検討

ステンレス鋼の適用性は, 使用環境の熱力学的特徴を計算し, 当該環境の酸化試験に基づく酸化皮膜の詳細な解析により検討した。これら解析から選定したステンレス鋼の実用性は, 約7000hに及ぶ実環境の耐久試験により評価した。

前述した通り, 燃料改質器は都市ガスなど炭化水素系燃料を触媒の存在下で水蒸気改質して水素を製造する。燃料改質器の作動温度は650°C付近, 改質ガスは多量のH₂やH₂OとCOおよびCO₂から構成される。改質ガスには, 還元性のH₂ガス中においてH₂OやCO, CO₂といった酸化促進因子⁶⁾を含む特殊な雰囲気である。

図2は, 改質ガスと大気中の酸素ポテンシャル(以下, P_{O₂})の熱力学計算結果を示す。650°CでのP_{O₂}は, 熱力学計算ソフトウェアのMALT(1st Version)を用いて計算した。これより, 改質ガスのP_{O₂}は, 大気と比較して大幅に低下しており, Fe₃O₄の解離圧よりも小さいことが分かる。なお, 計算上はH₂をN₂に置き換えてもこのP_{O₂}の値は変わらない。このP_{O₂}の値から, 改質ガスでは酸化が進行しづらいことがうかがえる。しかしながら, 改質ガスは多量のH₂Oを含有することから, 水蒸気酸化の機構⁶⁾による酸化の促進も考えられる。Siは, 低P_{O₂}下での保護性酸化皮膜の生成に加えて⁷⁾, 水蒸気酸化雰囲気での耐酸化性の発現にも

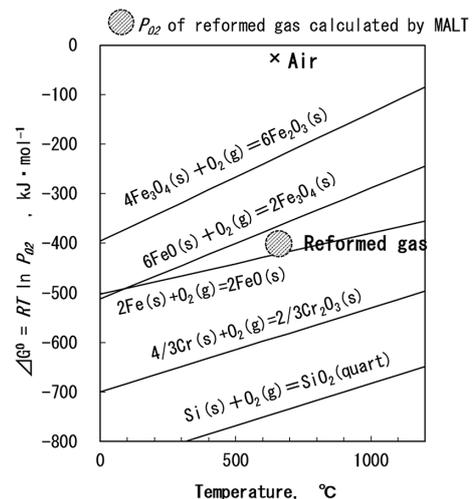


図2 改質ガス雰囲気の酸素ポテンシャルと酸化物の標準生成自由エネルギーとの関係

Relationship between oxygen potential in reformed gas atmosphere and standard generation free energy of oxides

有効な元素である⁸⁻¹⁰⁾。P_{O₂}の計算と従来知見⁷⁻¹⁰⁾を踏まえて, 高Si系ステンレス鋼の改質ガス環境への適用を着想した。

SOFCのインターコネクタは, 800°C付近でのセラミックスとの熱膨張係数差が小さいことと引張強さが求められ, さらに空気極での耐酸化性が課題となる。NSSC 220ECO(22Cr-1.2Mo)(以下, 220ECO)は汎用高耐食ステンレス鋼の観点から希土類元素を含むSOFCインターコネクタ用合金(Crofer)の代替候補とした¹¹⁾。

3. 実験方法

3.1 改質ガス中の酸化試験

供試材は, 燃料改質器に採用実績のある310Sと高Si系の305BおよびFH11を使用した。化学成分は表2に示す。酸化試験の雰囲気は, H₂またはN₂ベースのH₂O, CO, CO₂の混合雰囲気とした。試験片の表面は湿式#600研磨もしくは製品肌とした。酸化試験後, 酸化増量(以下, ΔW)の測定と外観観察を行った。酸化皮膜はグロー放電発光分光法(以下, GDS)とX線回折法(CuKα線), 電子線マイクロアナライザー(以下, EPMA)を用いて調べた。

305Bについては, 実環境における約7000hの耐久試験により実用性を評価した。耐久試験後, 酸化皮膜の厚みを光学顕微鏡による断面観察から実測した。酸化皮膜の構造は, 走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(以下, SEM/EDS)のマップ分析により調べた。

3.2 インターコネクタ用各種評価

供試材は, SOFCインターコネクタ専用鋼Crofer 22APU8(以下, Crofer)と220ECOを使用した。化学成分は表3に示す。線膨張係数(以下, 熱膨張係数)は, 室温(20°C)を基準として水平示差検出方式により800°Cまで測定した。

引張強さは、平行部 10mm で標点距離 35mm の板状試験片を作製し、20℃と 200～800℃の範囲で測定した。引張速度は、0.2%耐力まで 0.1mm/min、以降破断まで 3mm/min とした。耐酸化性は、800℃の大気中 1000h の連続酸化試験で評価した。酸化試験で生成した酸化皮膜は GDS と X 線回折法 (CuK α 線) により調べた。

4. 実験結果および考察

4.1 改質ガス中で形成される酸化皮膜

大気および改質ガス中の 650℃, 100h の酸化試験で得られた ΔW を図 3 に示す。改質ガス中の ΔW は大気中に対して

表 2 改質ガス中酸化試験の供試材の化学成分
Chemical compositions of test pieces for oxidation test in reformed gas atmosphere

	(mass%)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Nb	N
310S	0.04	0.47	1.06	25.2	18.9	0.03	0.01	0.03
305B	0.05	3.28	0.76	19.1	13.9	0.01	0.01	0.01
FH11	0.01	2.57	0.28	17.9	0.1	0.02	0.27	0.01

表 3 インターコネクタ用各種評価の供試材の化学成分
Chemical compositions of evaluation various test pieces for interconnectors

	(mass%)						
	C	Si	Mn	Cr	Mo	N	La
220ECO	0.007	0.15	0.14	22.2	1.2	0.014	-
Crofer 22APU	0.007	0.03	0.43	22.6	-	0.004	0.07

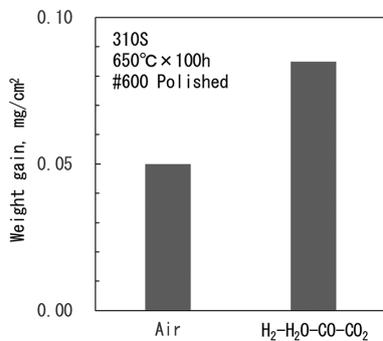


図 3 650℃, 100h 酸化試験後の酸化増量
Weight gain after oxidation test of 100h at 650℃

して 1.7 倍増加しており、改質ガス中による酸化の促進が確認された。外観は大気中が灰色を呈しているのに対して、改質ガス中は暗い緑色であり、色調の違いも見られた。

図 4 には、酸化皮膜を GDS により分析した表面からの Fe, Cr, Ni, Si, Mn, O の濃度プロファイルを示している。酸化皮膜の厚さは、O の濃度プロファイルにおいて強度が半分に減衰する半値幅で見積った。大気中の酸化皮膜は 0.2 μ m 未満の厚さからなる Cr 酸化物であり、酸化皮膜の表層に Mn, 酸化皮膜と母材の界面には Si が濃化した。一方、改質ガス中の酸化皮膜は 0.3 μ m 程度と大気中より厚い Cr 酸化物であり、Mn は酸化皮膜の内層へ濃化し、Si は酸化皮膜中全体に認められた。Mn や Si の選択酸化は、低 P_{O₂} の改質ガス中において進行したと判断される。また、X 線回折法による酸化物の構造解析から、酸化皮膜は外層に Cr₂O₃, 内層に (Cr,Mn)₃O₄ を形成したと解釈される。この結果は、改質ガス中の色調が暗い緑色 (Cr₂O₃ の色調) に変化したことにも対応している。

改質ガス中の酸化の促進は、酸化皮膜の内層が Cr₂O₃ よりも欠陥密度の高い (Cr,Mn)₃O₄ を形成したことによる保護性の低下が要因として考えられる¹²⁾。

4.2 酸化皮膜に及ぼす Si の影響

650℃, 100h および 1000h 後の 310S と 305B の ΔW を図 5 に示す。305B の ΔW は 100h と 1000h でそれぞれ 310S

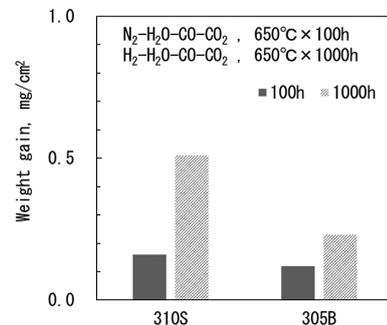


図 5 650℃, 100h および 1000h 酸化試験後の酸化増量
Weight gain after oxidation test of 100h and 1000h at 650℃

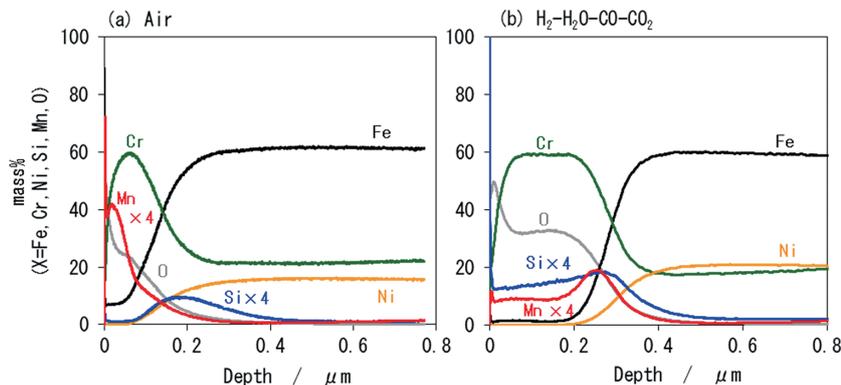


図 4 650℃, 100h 酸化試験後の酸化皮膜の表面からの Fe, Cr, Ni, Si, Mn, O の濃度プロファイル
Concentration profile of Fe, Cr, Ni, Si, Mn, O from surface of oxide film after oxidation test of 100h at 650℃

の約 0.8 倍と 0.5 倍であった。Si を含有する 305B は酸化皮膜が薄く、改質ガス中の耐酸化性は 310S より高いことがわかった。

305B の 1000h 試験後の GDS 分析結果と X 線回折測定結果を図 6 (a) と (b) にそれぞれ示す。図 6 (a) より、酸化皮膜の厚みは約 0.7 μm 、表層で Fe, Ni, Si の濃度が高くなった。酸化皮膜と母材の界面には Cr に加えて Si の濃化が認められた。図 6 (b) から、酸化皮膜は外層に $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ と Fe_2SiO_4 、内層に Cr_2O_3 が形成したと解釈される。GDS で検出された界面の Si 濃化は X 線回折で検出し難い薄膜の SiO_2 の存在を捉えた可能性がある。一方、310S の酸化皮膜は約 1.2 μm で、界面の Si 濃化は認められなかった。X 線回折で検出された酸化物の結晶構造は 305B と殆ど変わらなかった。以上の結果から、305B の耐酸化性は Cr_2O_3 皮膜の形成により向上し、界面の Si 濃化と外層に Fe_2SiO_4 が形成される特徴を有した。

305B の酸化皮膜が 310S より薄くなった理由としては、以下の要因が挙げられる。界面に濃化した Si は、地鉄界面の P_{O_2} 低減により Fe の酸化と Cr_2O_3 の成長を抑制したと考えられる。これらの作用は、高 Si 系ステンレス鋼の水蒸気雰囲気下の耐酸化性向上機構としても知られている⁸⁾。 Fe_2SiO_4 は、低 P_{O_2} の改質ガス中において Si の選択酸化により形成したと考えられる。外層の酸化皮膜に含まれる Fe_2SiO_4 の比率は、X 線回折の積分強度 $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)/(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ で見積もると 0.1 程度であり、耐酸化性向上への寄与は小さいと考えられる。以上から、305B の酸化皮膜は Cr_2O_3 直下での Si の濃化により薄くなったと考えられる。

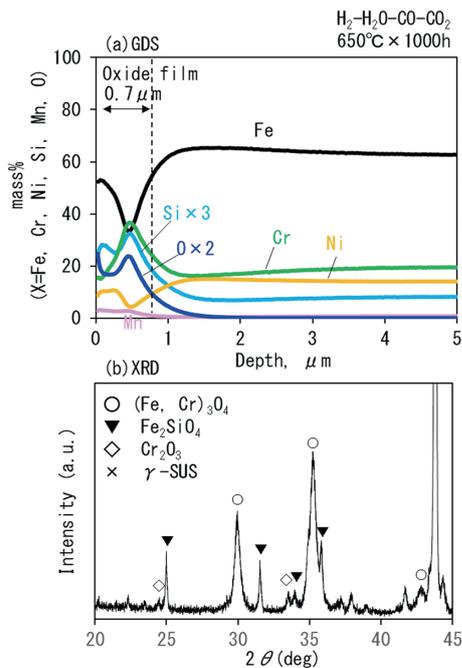


図 6 650°C, 1000h 酸化試験後の 305B の酸化皮膜の構造解析
Structural analysis of oxide film of 305B after 1000h oxidation test at 650°C

続いて、フェライト (α) 系の FH11 について、改質ガス中 650°C, 100h の酸化試験を実施した。試験後の ΔW は比較鋼の 310S が 0.17mg/cm² であったのに対し、FH11 は 0.03 mg/cm² と大幅に低減した。FH11 の酸化皮膜について、EPMA の観察結果を図 7 に示す。厚みは約 0.4 μm 、酸化皮膜は Cr を主体としており、酸化皮膜と母材の界面には Si の連続皮膜が認められた。これより、 α 系の FH11 は 0.4 μm の酸化皮膜/地鉄界面で SiO_2 薄膜の連続皮膜が見出され、オーステナイト (γ) 系の 305B よりも Si 添加による耐酸化性の向上は顕著であった。その要因としては、母材の結晶構造 (FCC \rightarrow BCC) に由来する Si の拡散速度の上昇が挙げられる。一般に BCC 中の置換型元素の拡散係数は FCC 中よりも 1 桁上昇する¹³⁾。これによって生じる 650°C, 100h での拡散距離は α 系で約 2.5 μm と計算され、 γ 系ではおよそ 0.3 μm 未満と推測される。このような結晶構造の違いから SiO_2 の連続皮膜は α 系で形成しやすくなったと考えられる。

4.3 実環境の評価事例

図 8 に実環境における 305B の耐久試験結果を示す。試験時間がそれぞれ 5000h と 7000h の試験体 a, b について試験後の酸化スケールの厚みを断面観察によって実測した。試験体 a, b の平均的な酸化スケールの厚みはいずれも

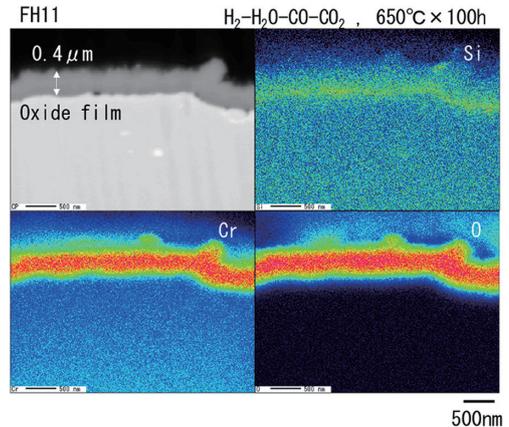


図 7 650°C, 100h 酸化試験後の酸化皮膜の EPMA 分析
EPMA analysis of oxidation film after oxidation test of 100h at 650°C

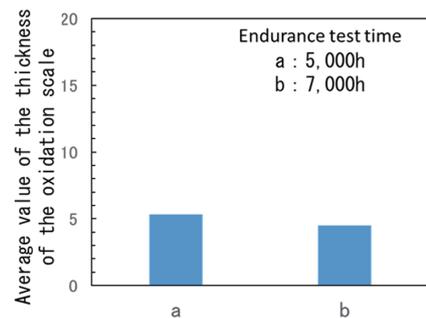


図 8 実環境における 305B の耐久試験結果
Result of endurance test at real environment for 305B

約 5 μm であった。これらの酸化スケールは、酸化物の成長速度¹⁴⁾から $\text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{Fe}_2\text{CrO}_4$ のスピネル系酸化物であると見積もられる。

図 9 は、酸化スケール断面の SEM/EDS による観察例である。Cr と O は、鋼表面に形成した Cr_2O_3 および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ の酸化皮膜を示している。Si は地鉄界面に濃化し、Si の連続皮膜の生成が見出された。これより、305B においても FH11 と同様な地鉄界面での Si の連続皮膜の生成による耐酸化性の向上効果が認められた。以上の耐久試験結果から、305B などの高 Si 系ステンレス鋼はエネファームの燃料改質器に搭載されている (図 10)。

4.4 インターコネクタへの 220ECO の適用性

図 11 は、220ECO の熱膨張係数を 200～800 $^{\circ}\text{C}$ までの範囲で Crofer と比較した結果である。220ECO は Crofer と比較して概ね小さい値であり、インターコネクタ用合金と同等以下の熱膨張係数を有した。一般に、Cr 含有量の高い α 系ステンレス鋼の熱膨張係数は小さくなる¹⁵⁾。Cr 量は Crofer と 220ECO で殆ど変わらないため、220ECO では 1% 程度の Mo 添加も熱膨張係数の低下に寄与したと考えられる。

220ECO と Crofer の 200～800 $^{\circ}\text{C}$ までの高温強度を図 12

に示す。220ECO の高温強度は Crofer と比較して高位であり、特に 600～700 $^{\circ}\text{C}$ では約 150MPa も高い値であった。これら高温強度は、W と Nb の複合添加により高温強度を大幅に高めたことで知られる Crofer 22H⁹⁾ に匹敵する。これより 220ECO は、耐食性向上のために添加した Mo の固溶強化により高温強度の上昇を達成した。

続いて、220ECO と Crofer で長時間の酸化皮膜の保護性を大気中 800 $^{\circ}\text{C}$ 、1000h 連続酸化試験により評価した。図 13 は、酸化皮膜を GDS により分析した表面からの Fe, Cr, Mn, O の濃度プロファイルを示している。酸化皮膜の厚さは、4.1 節と同様に見積った。220ECO の酸化皮膜は、約 1 μm 厚さの Cr 酸化物であり表層には Mn が濃化した。一方、Crofer は約 2 μm 厚さからなる Cr-Mn 酸化物であり、酸化皮膜中に Fe も検出された。X 線回折法による酸化物の構造解析から、Cr 酸化物は Cr_2O_3 、Cr-Mn 酸化物は $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ である。これより、220ECO の酸化皮膜は Cr_2O_3 であり、Crofer と比較して大気中 800 $^{\circ}\text{C}$ での酸化皮膜の保護性はむしろ良好である結果が得られた。

以上から、220ECO は代表的なインターコネクタ用合金と同等以上の低熱膨張と高温強度を有し、大気中 800 $^{\circ}\text{C}$ の耐酸化性も遜色ない。

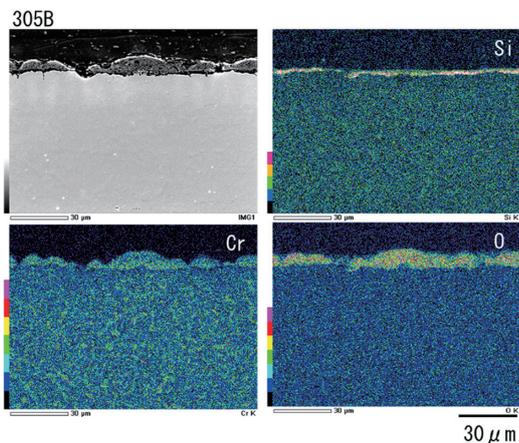


図 9 耐久試験で 305B 上に形成した酸化スケールの断面 SEM/EDS 分析
Cross-sectional SEM/EDS analysis of oxidation scale formed on 305B in endurance test



図 10 Panasonic エネファーム 2017 年モデル
Panasonic ENE-FARM 2017 model

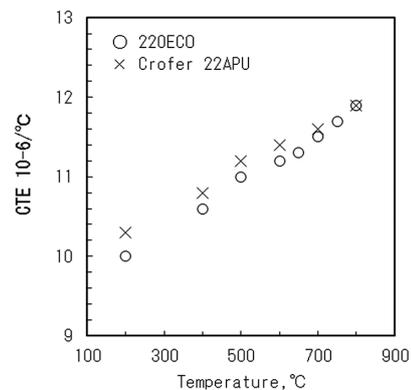


図 11 200 $^{\circ}\text{C}$ から 800 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数
Coefficient of thermal expansion from 200 $^{\circ}\text{C}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$

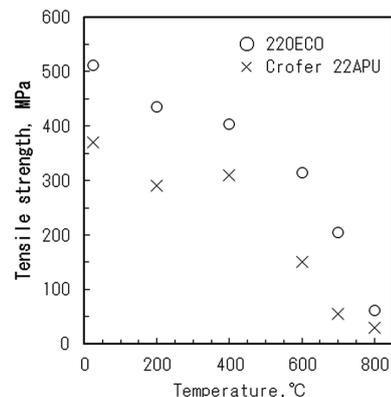


図 12 20 $^{\circ}\text{C}$ から 800 $^{\circ}\text{C}$ の引張強さ
Tensile strength from 20 $^{\circ}\text{C}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$

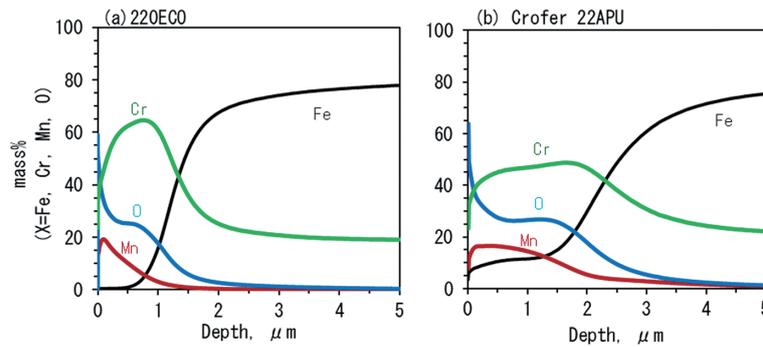


図 13 大気中 800°C、1000h 酸化試験後の酸化皮膜の表面からの Fe, Cr, Mn, O の濃度プロファイル
Concentration profile of Fe, Cr, Mn, O from surface of oxide film after oxidation test of 1000h at 800°C

5. 結 言

本稿では、高 Si 系ステンレス鋼の燃料改質器ならびに 22Cr-1.2Mo 鋼のインターコネクタへの適用性をまとめた。

改質ガスは低 P_{o2} 下で H₂O や CO, CO₂ により 650°C でも酸化が進行し、310S の酸化皮膜は大気中よりも厚くなった。高 Si 系の 305B や FH11 は、改質ガス中において Cr₂O₃ 皮膜直下に Si の連続皮膜を形成し、310S 以上の耐酸化性を発現した。220ECO は代表的な SOFC インターコネクタ用合金と同等以上の低熱膨張と高温強度を有し、大気中 800°C の耐酸化性も良好であった。

現在、エネファームの燃料改質器には高 Si 系ステンレス鋼 (305B 等)、インターコネクタには 445J1 (220ECO 等) が適用されている。

参考文献

1) エネファームパートナーズ HP : https://www.gas.or.jp/user/comfortable-life/enefarm-partners/common/data/20191121_web.pdf

- 2) 経済産業省エネルギー庁：エネルギー基本計画 (2014.4.11)
- 3) 今村淳子 ほか：新日鉄住金技報. (396), 111 (2013)
- 4) 横川晴美：燃料電池. 12 (4), 45 (2013)
- 5) 馬場史雄：燃料電池. 12 (4), 64 (2013)
- 6) 山崎恒友 ほか：金属材料の高温酸化と高温腐食. 初版. 東京, 丸善, 1982, p.136
- 7) 木谷滋：Zairyo-to-Kankyo. 47, 124 (1998)
- 8) 富士川尚男 ほか：防食技術. 31, 164 (1982)
- 9) 藤村佳幸 ほか：日新製鋼技報. (99), 1 (2018)
- 10) 西田幸寛 ほか：日新製鋼技報. (90), 40 (2009)
- 11) 秦野正治：第 314 回例会日本材料学会腐食防食部門委員会資料. 東京, 2017-1
- 12) 林篤剛：第 158 回日本金属学会講演概要. 2016, p.326
- 13) 日本金属学会：金属データブック. 第 4 版. 東京, 丸善, 2004, p.20
- 14) 大塚伸夫 ほか：熱処理. 33 (4), 251 (1993)
- 15) 日刊工業新聞社：ステンレス鋼便覧. 第 3 版. 1994, p.542



菅生三月 Mitsuki SUGEOI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
研究員
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



林 篤剛 Atsutaka HAYASHI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 薄板・自動車材料研究部
主幹研究員



秦野正治 Masaharu HATANO
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
上席主幹研究員 工学博士



松山宏之 Hiroyuki MATSUYAMA
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 薄板商品開発Gr 上席主幹