

耐熱用ステンレス鋼NSSC® NCA-Fの開発

Development of Heat-resistant Stainless Steel NSSC® NCA-F

田井善一* 藤村佳幸 今川一成 奥 学
Yoshikazu TAI Yoshitomo FUJIMURA Kazunari IMAKAWA Manabu OKU

抄 録

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) の部品に用いられる材料は耐高温酸化性および耐 Cr 蒸発性が要求されるため、Al 含有フェライト系ステンレス鋼が多く使用されている。Al は耐熱性を向上させる一方で加工性および靱性を低下させるため、加工性および靱性を改善した材料が望まれている。添加元素である Ti, Nb の効果に着目して検討した結果、Nb 添加鋼は耐熱性を担保しつつ Al 量を 1.5mass% に低減できることを見出し、新鋼種 NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-Nb-B) を開発した。NSSC NCA-F は優れた耐熱性、加工性、靱性を有するため SOFC 燃料改質器材料に適用されている。

Abstract

High heat resistance and Cr vaporization resistance are required for materials used in solid oxide fuel cell (SOFC) parts, therefore, Al-containing ferritic stainless steels are often used. Since Al reduces the processability and ductility while improving the heat resistance, a material with improved processability and ductility is required. As a method of reducing Al while maintaining the heat resistance, the effectiveness of adding Ti or Nb were examined. As a result, Nb-added ferritic stainless steel could reduce the Al content to 1.5 mass% while maintaining the heat resistance, and a new steel grade NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-Nb-B) was developed. Since NSSC NCA-F consists of excellent heat resistance, processability and ductility, it is already being used as a material for SOFC fuel reformers.

1. 緒 言

近年燃料電池は CO₂ 排出抑制を目的として、定置型発電システムおよび燃料電池自動車 (FCV) などへの適用が進んでいる。燃料電池の中でも固体高分子形 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)、固体酸化物形 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は高い発電効率から家庭用燃料電池として実用化されている。

SOFC で発電を担うホットモジュール内部は最高で 800℃ 程度の高温かつ水蒸気を含んだ環境となるため、部品に用いられる材料には優れた耐高温酸化性に加えて耐 Cr 蒸発性が求められる。一般的なステンレス鋼は表面に Cr 主体の酸化皮膜を形成するが、Cr 酸化物は高温環境で一定の蒸気圧を有するため、SOFC セルスタックの酸化物に飛散し、吸着することでセルの性能を低下させる^{1,2)}。そのため SOFC ホットモジュール部材には高温環境で表面に緻密な Al₂O₃ 皮膜を形成することで高い耐高温酸化性を有しつ

つ Cr 蒸発を生じない NSSC NCA-1 (18Cr-3Al-Ti) に代表される Al 含有フェライト系ステンレス鋼が採用されている。

一方で NSSC NCA-1 をはじめとする Al 含有量の多いフェライト系ステンレス鋼は加工性が低く、また溶接部や加工部の靱性が低い。SOFC ホットモジュールの一部品である燃料改質器は内部の触媒によって燃料ガスを改質する役割を担うため高温域に保持されることから、優れた耐熱性を有する Al 含有フェライト系ステンレス鋼が適する一方、複雑な加工および溶接で製造されるため従来の Al 含有フェライト系ステンレス鋼では歩留まり低下を招く懸念があった。

そこで SOFC 分野への Al 含有フェライト系ステンレス鋼の適用拡大を目指し、NSSC NCA-1 相当の耐熱性を担保しつつ加工性および溶接部、加工部の靱性を向上させた鋼を検討し新鋼種 NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-Nb-B) を開発した。

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 機能創製研究部 主幹研究員 山口県周南市野村南町 4976 〒746-8666

2. 成分設計思想

Al は添加することで緻密な Al_2O_3 皮膜を形成して耐高温酸化性を向上させる元素であるが、同時に加工性および溶接部と加工部の靱性を低下させる³⁾。したがって本鋼の開発は耐熱性を維持しつつ Al を低減させる方策として添加元素である Ti, Nb の効果について検討した。また, 17Cr-0.5Ti 鋼の加工部靱性は B 添加により向上するとの知見を元に B 添加鋼を中心に成分を検討した⁴⁾。

3. 実験方法

3.1 供試材

表 1 に供試材の化学成分を示す。真空溶解炉にて 30kg 溶製し、熱間圧延、焼鈍、ドライホーニング、冷間圧延、焼鈍酸洗を行い厚さ 1.5mm, 1.0mm および 0.6mm の冷延焼鈍板を作製して各種試験に供した。

3.2 耐高温酸化性

板厚 1.0mm の鋼板から 25mm×35mm の試験片を切り出し、全面に #400 の乾式研磨を施して試験に供した。試験方法は JIS Z 2282 に準拠して大気中 1100℃, 24h および 600℃, 900℃, 昇温速度 3℃/s, 均熱 0s の高温酸化試験に供した。試験後は、酸化増量測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) もしくは透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた酸化スケール断面観察を行った。

3.3 靱性

溶接部靱性評価には板厚 1.5mm の鋼板を 10A-300mm/min で TIG (Tungsten Inert Gas) 溶接したサンプルを用いた。TIG 溶接後、JIS Z 2202 の V ノッチ試験片に準拠してノッチ先端が溶接中央部かつ試験の衝撃方向が溶接方向と平行となるよう試験片を採取した。シャルピー衝撃試験は JIS Z 2242 に準拠して室温 (23℃) n=3 で評価した。

加工部靱性評価は板厚 0.6mm の鋼板から $\phi 40$ mm の円盤を切り出した後、絞り比 2.25 の一次絞りを施した後にフランジ部を除去した試験片を用いた。落重試験は試験温度 -40~0℃ で 3.05kg の分銅を高さ 100mm から落下させて 3J のエネルギーを試験片に付与した際の割れ発生有無を評価した。

3.4 加工性

加工性は引張試験で評価した。板厚 1.0mm の鋼板から

表 1 供試材の化学成分
Chemical composition of sample

(mass%)							
C	Si	Mn	Cr	Al	Nb	Ti	B
0.01	0.3-1.0	0.2	18	1.0-3.0	-	0.2	-
0.01	0.5-1.0	0.2	18	1.0-1.5	0.2	-	0.0015

圧延方向を引張方向として JIS Z 2201 の 13B 号試験片を作製し、JIS Z 2241 に準拠して評価した。硬さは板厚断面を荷重 5kg のビッカース硬さ試験で評価した。

3.5 耐 Cr 蒸発性

炉内が大気と遮断された管状炉を用い、水蒸気を 50vol% 含んだ湿潤空気 (以下, Air-50% H_2O) を炉内に導入しながら 800℃ で 20~100h の熱処理を行った⁵⁾。炉外に排出された水蒸気は冷却して凝縮水として採取し、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) で Cr を分析して試験片単位面積当たりの Cr 蒸発量を導出した。試験片は酸化増量測定およびグロー放電発光分析装置 (GDS) 分析を行った。

3.6 高温強度

高温強度は高温引張試験で評価した。板厚 1.5mm の鋼板から圧延方向を引張方向として JIS Z 2201 のつば付き引張試験片を作製して JIS G 0567 に準拠して評価した。

4. 実験結果および考察

4.1 耐高温酸化性

図 1 に 1100℃, 24h の高温酸化試験後の酸化増量に及ぼす Al の影響を示す。Ti 添加鋼, Nb 添加鋼とも Al 含有量の増加とともに酸化増量は減少傾向を示したが, Ti 添加鋼では Al 含有量 2.0mass% で酸化増量の顕著な減少が認められたのに対して, Nb 添加鋼では Al 含有量 1.5mass% でも高い耐高温酸化性を示した。図 2 に 1.5mass% Al を含有する Nb 添加鋼および Ti 添加鋼における 1100℃, 24h 熱処理後の酸化スケール断面 SEM 観察結果を示す。Nb 添加鋼では Al を主体とする厚さ約 3 μ m の均一な酸化スケールが形成していたのに対して, Ti 添加鋼では外層に Fe を主体とする微量の Cr, Ti を含んだ酸化物, 内層に Cr を主体とする微量の Fe, Al を含んだ酸化物が形成しており, 酸化スケールの厚みは内外層を合わせて約 50 μ m であった。すなわち同一 Cr および Si 含有量において, Nb 添加鋼は Ti 添加鋼よりも少ない Al 含有量で Al_2O_3 皮膜の安定形成が可能という極めて興味深い知見を得た。

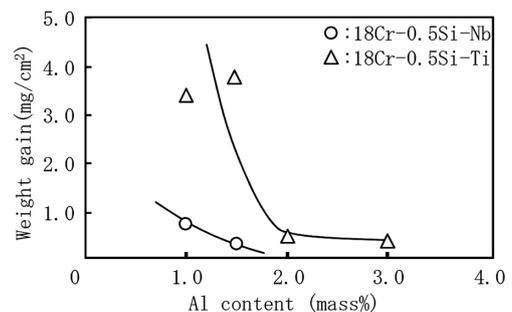


図 1 1100℃, 24h 酸化試験後の酸化増量に及ぼす Al の影響 (18Cr-0.5Si 鋼)

Effect of Al on increase in oxidation amount after an oxidation test at 1100℃ for 24 hours (18Cr-0.5 Si steel)

同等の Al 含有量にもかかわらず Nb 添加鋼と Ti 添加鋼で Al₂O₃ 皮膜の形成挙動に差が認められた要因を明確化するため、酸化初期すなわち昇温時における酸化スケール形成挙動に着目した。図 3 に 600℃ および 900℃、昇温速度 3℃/s、均熱 0s 熱処理後の酸化スケール断面 TEM 観察結果を示す。600℃ では Nb 添加鋼、Ti 添加鋼とも Cr を主体とする厚さ約 3nm の均一な酸化スケールの形成が認められた。900℃ では Nb 添加鋼は Al を主体とする厚さ約 50nm の均一な酸化スケールの形成が認められたのに対して、Ti 添加鋼では Fe、Cr を主体とする厚さ約 70~120nm の酸化スケールおよび Al、Si 系内部酸化物の形成が認められた。

さらに鋼中の元素拡散速度に及ぼす添加元素の影響を把握するため以下の試験を行った。板厚 1.0mm の Ti 添加鋼 (18Cr-0.3Ti)、Nb 添加鋼 (18Cr-0.4Nb) に厚さ約 30μm の溶

融 Al めっきを施し、1100℃、5min の大気熱処理後、表層酸化スケール層 20μm 除去後に電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析を行った。図 4 は Al、Cr 強度プロファイルである。Nb 添加鋼、Ti 添加鋼とも深さ約 150μm まで Al 拡散が認められ、深さに対する Al ピーク強度は同等であった。一方で Nb 添加鋼は Ti 添加鋼に比べて深さ約 50~100μm における Cr 強度が高いことから、Nb 添加鋼は Ti 添加鋼に比べて鋼中の Cr 拡散が速いと推察される。

以上の結果より、Nb 添加鋼は鋼中の Cr 拡散が速いため酸化初期に Cr₂O₃ 系の緻密な酸化スケールを形成し、母材表面の O₂ 分圧が低下することで Al の酸化が促進されて Al₂O₃ 皮膜を形成したと考えられる。一方で Ti 添加鋼は鋼中の Cr 拡散が遅く Cr₂O₃ 系の緻密な酸化スケールを形成できないため、母材表面の O₂ 分圧が低下しない。そのため、

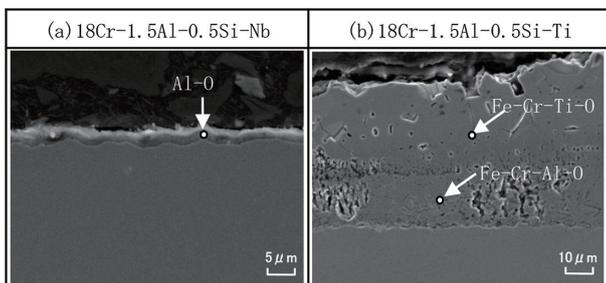


図 2 1100℃、24h 酸化試験後のサンプルの断面 SEM 観察結果 (18Cr-1.5Al-0.5Si 鋼)
Result of cross-sectional SEM observation of sample after an oxidation test at 1100℃ for 24 hours (18Cr-1.5Al-0.5 Si steel)

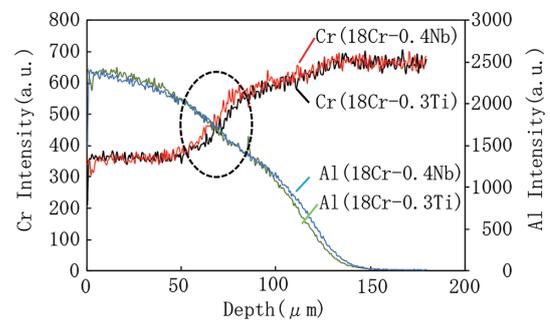


図 4 1100℃、5min 熱処理後の EPMA プロファイル (Al めっき 18Cr 鋼)
EPMA profile after heat treatment at 1100℃ for 5 minutes (Al-plated 18Cr steel)

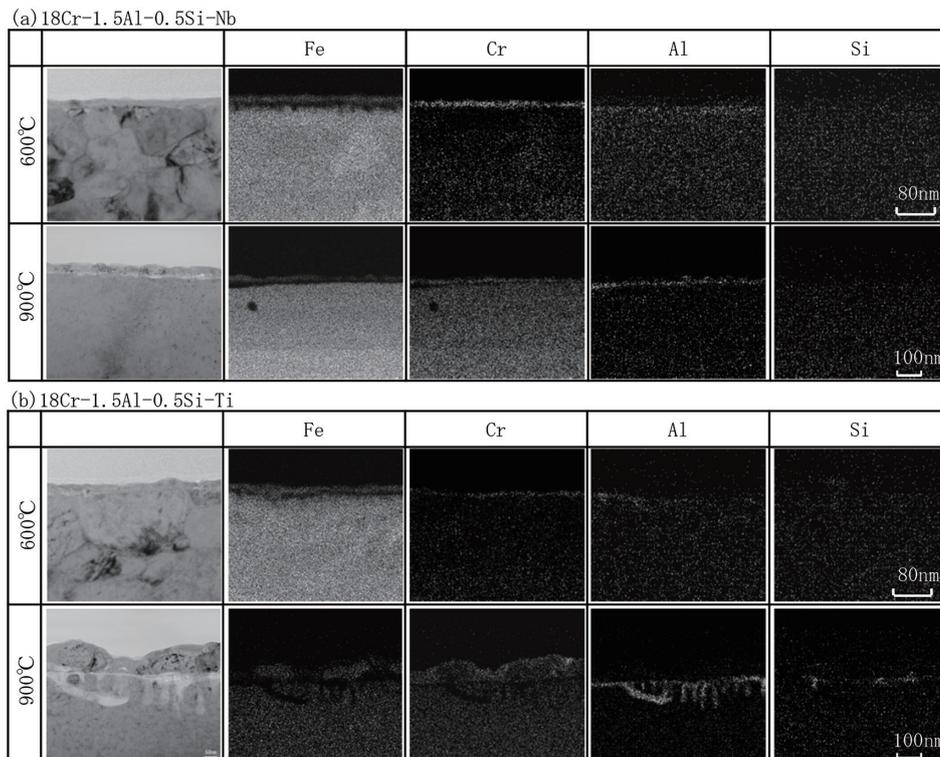


図 3 600℃、900℃、0s 酸化試験後サンプルの断面 TEM 観察結果 (18Cr-1.5Al-0.5Si 鋼)
Result of cross-sectional TEM observation of sample after a 0second oxidation test at 600℃ and 900℃ (18Cr-1.5Al-0.5 Si steel)

図2に示した1100℃、2h熱処理などではAl₂O₃皮膜が形成されないままFe、Cr系の酸化スケールが成長したと推察される。このことからNb添加鋼とすることで耐酸化性を担保しつつAl含有量を1.5mass%まで低減できることが明らかになった。

4.2 溶接部靱性

図5にシャルピー衝撃値に及ぼすAl、Siの影響を示す。現行材であるNSSC NCA-1相当鋼(18Cr-2.9Ti-0.3Si-Ti)の衝撃値が18J/cm²であるのに対し、18Cr-0.5SiベースのNb添加鋼は、Al含有量1.0mass%、1.5mass%でいずれも40J/cm²以上の優れた値を示した。18Cr-1.5AlベースではSi含有量の増加に伴って衝撃値は低下し、1.0mass%の衝撃値は19J/cm²であった。

以上より、溶接部靱性を向上させるにはAlおよびSi含有量の低減が有効であるが、前述の耐高温酸化性の観点からAl含有量は1.5mass%必要であるため、Si低減による靱性向上を狙い18Cr-1.5Al-0.5Si-0.2Nbとした。

4.3 耐二次加工脆性

図6に落重試験における供試材の割れ発生温度を示す。供試材は前述の耐高温酸化性および溶接部靱性の観点から18Cr-1.5Al-0.5Si-NbのB添加鋼を用いた。NSSC NCA-1相当鋼の割れ発生温度-20℃に対して18Cr-1.5Al-0.5Si-Nb-Bは-40℃でも割れの発生は認められず、従来のAl含有フェライト系ステンレス鋼にはない極めて高い耐二次加

工脆性を示すことが明らかになった。加工部の靱性改善要因はAl含有量の低減およびB添加効果に加え、Ti添加鋼からNb添加鋼としたことも影響したと考えられる⁶⁾。

以上の検討結果からNSSC NCA-1相当の耐酸化性を担保しつつ、優れた溶接部および加工部靱性を両立する成分系として開発鋼NSSC NCA-Fの成分を18Cr-1.5Al-0.5Si-Nb-Bとした。

5. 新鋼種NSSC NCA-Fの特性

5.1 機械的性質

表2にNSSC NCA-Fの代表的な化学成分を示す。いずれも厚さ1mmの冷延焼鈍板で表面仕上はNo.4表面研磨である。表3に機械的性質を示す。NSSC NCA-FはNSSC NCA-1に比べて0.2%耐力、引張強さ、硬さとも低く軟質であった。また伸びはNSSC NCA-1の28.0%に対して、NSSC NCA-Fは31.0%であり、軟質かつ伸びに優れるNSSC NCA-Fは優れた加工性を有すると考えられる。

5.2 耐Cr蒸発性

図7にNSSC NCA-F、NSSC NCA-1およびSUS445J1の800℃、100h水蒸気酸化後のCr蒸発量を示す。SUS445J1のCr蒸発量24.5μg/cm²に対してNSSC NCA-F、NSSC NCA-1のCr蒸発量は0.5μg/cm²以下であった。図8にCr蒸発量測定後の試験片の表面GDS分析結果を示す。SUS445J1は表層Mn、内層Cr主体の酸化皮膜が形成していた

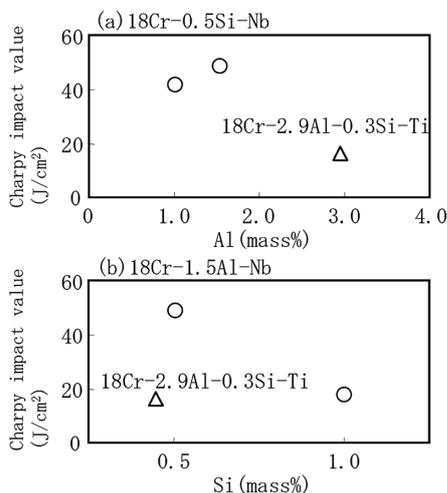


図5 溶接部靱性へのAl及びSi含有量の影響
Effect of Al and Si content on ductility of the weld zone

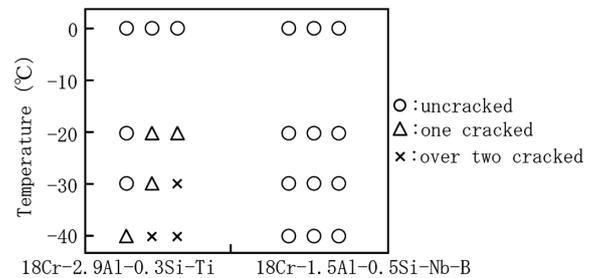


図6 落重試験における割れ発生温度
Crack generation temperature in drop weight test

表3 NSSC NCA-Fの機械的性質
Mechanical properties of NSSC NCA-F

	0.2%PS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	EL (%)	Hardness (HV)
NSSC NCA-F	372	540	30.1	177
NSSC NCA-1	425	580	28.0	192

表2 NSSC NCA-Fの代表成分
Main components of NSSC NCA-F

Steel	C	Si	Mn	Cr	Al	Nb	Ti	B
NSSC NCA-F	0.01	0.54	0.31	18.1	1.5	0.20	-	0.0024
NSSC NCA-1	0.01	0.34	0.23	18.0	3.1	-	0.16	-
SUS445J1	0.01	0.19	0.16	22.0	0.1	0.20	0.20	-

が、NSSC NCA-F、NSSC NCA-1 では Al 主体の酸化皮膜であった。以上より NSSC NCA-F は高温の Air-50%H₂O 雰囲気では Al₂O₃ 皮膜を形成可能であり、NSSC NCA-1 相当の耐酸化性および耐 Cr 蒸発性を示した。

5.3 耐高温酸化性寿命推定

図 9 に本結果を元に 800℃ 水蒸気酸化における酸化増量の経時変化を示す。以下の仮定に基づき耐高温酸化性寿命を推定した。形成される酸化物は全て Al₂O₃ であり、酸化増量の経時変化は放物線則 (1) 式に従う。このとき鋼中の Al 拡散速度は十分速く、酸化によって鋼中の Al が消費し尽くされ新たに Al₂O₃ 皮膜が形成できなくなった状態、す

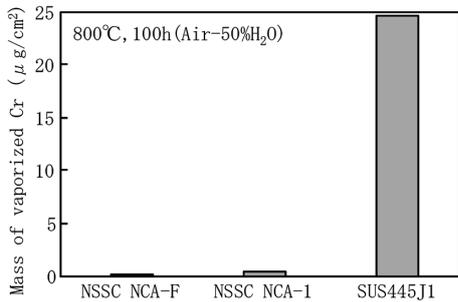


図 7 800℃, 100h 水蒸気酸化における各鋼の Cr 蒸発量
Cr vaporization amount of each steel in steam oxidation at 800℃ for 100hours

なわち Al 枯渇時間を耐高温酸化性寿命とする。

$$\Delta W = K \cdot \Delta t^{1/2} \quad (1)$$

W: 酸化増量, t: 時間 (s), K: 定数

板厚 1.0mm 材の 800℃ 水蒸気酸化における耐高温酸化性寿命は、NSSC NCA-1 で 230 万時間、NSSC NCA-F で 57 万時間と推定される。NSSC NCA-F は Al 含有量を 1.5 mass% に低減しているが長時間の耐高温酸化性を担保できると推察される。

5.4 高温強度

図 10 に各温度の高温引張で得られた引張強度および 0.2% 耐力値を示す。NSSC NCA-F は 600~800℃ のいずれの温度域でも NSSC NCA-1 より高い引張強度を示し、特に 700℃ で高い値を示した。700℃ では 0.2% 耐力も高い値を示しており、これは NSSC NCA-F に添加されている Nb の固溶強化の効果と推察される^{8,9)}。

以上より、NSSC NCA-F は耐熱性を担保しつつ、従来の Al 含有フェライト系ステンレス鋼に比べて優れた加工性、靱性、高温強度を有することが明らかとなった。この特性を生かして、SOFC 燃料改質器材料として実用化されている。

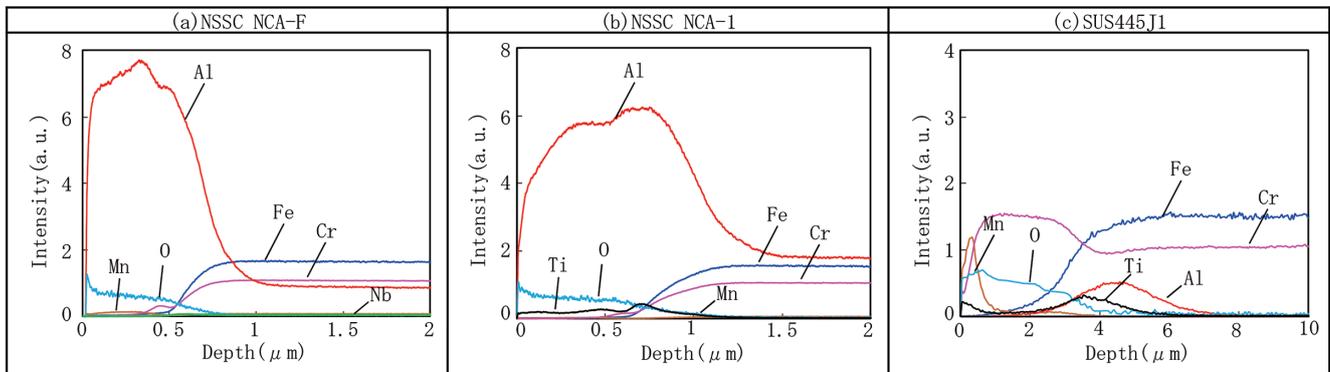


図 8 800℃, 100h 水蒸気酸化試験後の各鋼の GDS プロファイル
GDS profile of each steel after steam oxidation test at 800℃ for 100hours

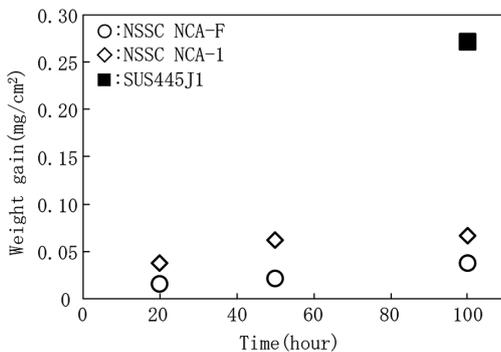


図 9 800℃ 水蒸気酸化における各鋼の酸化増量
Increase in oxidation amount of each steel in steam oxidation at 800℃

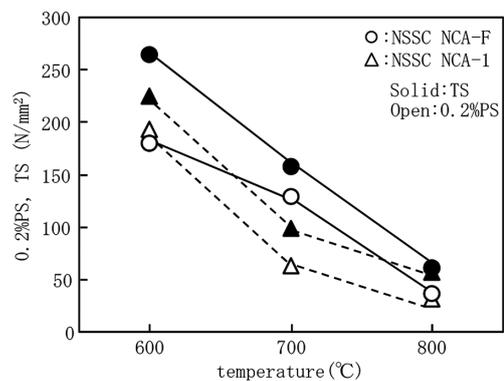


図 10 NSSC NCA-F の高温強度
High temperature strength of NSSC NCA-F

6. 結 言

NSSC NCA-1 の耐高温酸化性を維持しつつ加工性および溶接部、加工部の靱性を向上させた鋼の最適成分系を検討し、新鋼種 NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-Nb-B) を開発した。得られた結果は下記の通りである。

- (1) 18%Cr-0.5%Si 鋼で酸化増量の減少に有効に作用する Al 含有量を比較した。Ti 添加鋼では 2.0mass% 以上の Al 含有量が必要であるのに対し、Nb 添加鋼では Al 含有量 1.5mass% 以上で効果が認められた。
- (2) 18%Cr-0.5%Si-Nb 鋼の溶接部靱性は Al 含有量 1.5mass% と 1.0mass% で同等であり、いずれも NSSC NCA-1 以上の衝撃値を示した。18%Cr-1.5%Al-Nb 鋼は Si 含有量が 1.0mass% から 0.50mass% に減少することで衝撃値が向上した。
- (3) 落重試験による加工部靱性評価では、NSSC NCA-1 の割れ発生温度が -20°C であったのに対し、NSSC NCA-F は -40°C でも割れは発生しなかった。
- (4) NSSC NCA-F 実機材の機械的性質は NSSC NCA-1 と比

較して軟質かつ同等以上の伸びを示した。また 800°C 、Air-50% H_2O 雰囲気では Al_2O_3 皮膜を形成し、NSSC NCA-1 相当の耐 Cr 蒸発性を示した。 700°C で NSSC NCA-1 に比べて高い引張強さおよび 0.2% 耐力を示した。

参考文献

- 1) 堀田照久, 山地克彦, 岸本治夫, 下之蘭太郎, M.E. Brito, 横川晴美: 水素エネルギーシステム. 37 (2), 107 (2012)
- 2) 酒井夏子, 山地克彦, 堀田照久, M.E. Brito, 横川晴美: まてりあ. 44 (3), 207 (2005)
- 3) 井上宜治, 天藤雅之, 田上利男, 高橋尚久: まてりあ. 45 (2), 147 (2006)
- 4) 札軒富美夫, 住友秀彦: 鉄と鋼. 84 (11), 42 (1998)
- 5) 藤村佳幸, 熊野尚仁, 今川一成: 日新製鋼技報. (97), 25 (2016)
- 6) 宮楠克久, 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼. 72 (5), 189 (1986)
- 7) 谷口滋次: ふえらむ. 12 (11), 15 (2007)
- 8) 大村圭一, 藤田展弘, 菊地正夫, 鈴木亨, 弘重逸朗: 材料とプロセス. 4, 1796 (1991)
- 9) 菊地正夫: 材料とプロセス. 14, 689 (2001)



田井善一 Yoshikazu TAI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
主幹研究員
山口県周南市野村南町4976 〒746-8666



藤村佳幸 Yoshitomo FUJIMURA
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



今川一成 Kazunari IMAKAWA
日本製鉄(株)
技術開発本部 鉄鋼研究所
材料信頼性研究部 主幹研究員



奥学 Manabu OKU
日鉄ステンレス(株)
研究センター 機能創製研究部
部長 首席主幹研究員