熔融炭酸塩に対するオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性*

檜山清志**, 吉岡孝利**, 吉田武彦**, 福井 寛**

** 株式会社日立製作所日立研究所

Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel for Carbonate Salt*

Kiyoshi Hiyama**, Takatoshi Yoshioka**, Takehiko Yoshida**
and Yutaka Fukui

** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

The effects of Ni increase and then Al or Al and Y addition to this type of stainless steel on corrosion have been investigated in molten carbonate at 750°C under oxidant gas atmosphere. Ni increase in order to stabilize the microstructure had no influence on the corrosion resistance of this type of stainless steel. Al addition improved the corrosion resistance of this type of stainless steel and more improvement of corrosion resistance was observed at the stainless steel added with Y and Al. In this type of stainless steel, the corrosion rate on the test coupons coated with carbonate deposit obeyed parabolic rule, and then corrosion dipped in carbonate melt obeyed linear rule at this type of stainless steel. But the corrosion rate of the stainless steel added with Al or Al and Y nearly obeyed parabolic rule at both test cases. The mean diameter of corrosion products (mainly consisted of Fe) on the surface at the corrosion test coated with carbonate deposit grew proportionately to the $t^{1/3}$. (t is test time.)

Key words: molten carbonate fuel cell, stainless steel, oxidant gas, corrosion, separator

1. 緒 言

熔融炭酸塩型燃料電池は、高いエネルギー変換効率と良好な環境保全性を有することから次期発電システムとして強力に研究開発が進められている。しかし、電解質として用いられているアルカリ炭酸塩が、高温 (650°C) で強い腐食性を示すことから電池構成部材の腐食が大きな問題となっている。この腐食により電解質の消耗、内部抵抗の増大、ガス流分布の不均一などが生じ、電池性能低下の大きな要因となるため、高耐食性材料の開発が必要である。特に、電池構成部材のセパレータは、高温の熔融塩と反応性ガスに接するため、厳しい環境下で使用される。現在、主にオーステナイト系ステンレス鋼が使用されているが、耐食性が不十分である。このセパレータ材の腐食に対しては、Cr の増量が有効なことが報

告¹⁾されているが、Cr の増加は高温での組織を不安定にするおそれがあるため、Ni の増量により組織を安定化²⁾させることが考えられる。本研究では、この Ni 増量の耐熔融炭酸塩性に及ぼす影響と、更に、耐食性改善を目的とした Al と Y の添加について検討した。なお、本研究は通商産業省のムーンライト計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究を受けて行ったものである。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。No. 9 は従来セパレータ材として主に用いられてきた 18Cr12Ni2Mo 鋼である。それに対して、No. 1 は、耐食性向上を目的に Cr を増加した 25Cr20Ni 鋼である。No. 2~No. 5 は No. 1 の組織安定化のために Ni 量を増加させたものである。No. 6~No. 8 は Ni 量を増加させ組織を安定化させたうえで、Al あるいは Al と Y を複合添加したもの

* 耐熱金属材料第 123 委員会 (日本学術振興会)、東京 (1986) にて発表

** 〒317 茨城県日立市久慈町 4026 (4026, Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 317 Japan)

Table 1 Chemical composition of alloys (wt%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	Y	Fe
1	0.026	0.66	0.47	20.51	26.15	—	—	—	Bal.
2	0.021	0.70	0.29	25.60	25.16	—	—	—	Bal.
3	0.040	0.70	0.56	30.22	24.76	—	—	—	Bal.
4	0.037	0.68	0.62	35.82	24.89	—	—	—	Bal.
5	0.044	0.70	0.61	40.03	24.43	—	—	—	Bal.
6	0.049	0.69	0.70	30.45	24.69	—	0.53	—	Bal.
7	0.050	0.67	0.66	30.36	24.53	—	1.08	—	Bal.
8	0.048	0.70	0.59	30.16	24.73	—	0.41	0.05	Bal.
9	0.015	0.64	1.37	12.07	17.34	2.02	—	—	Bal.

Y additional value

である。

2.2 腐食試験法

試験片は、4 mm×15 mm×25 mm の板状のものの表面をエメリー紙で 800 番まで研磨したものを用いた。試験法として、今回は、熔融塩の付着状況の異なる 2 つの場合を想定した、塗布法（塗布量：20 mg/cm²）と浸漬法の両方で行った。いずれの試験においても炭酸塩としては 62 mol% Li₂CO₃-38 mol% K₂CO₃ の標準組成のものを用い、酸素極ガス（30% CO₂-70% Air）雰囲気下で行った。また、試験温度は、実機における温度分布等も考えて、加速試験となるが 750℃ とした。評価量としては減肉厚さ（試験前後の板厚の差の半分）を用いた。試験前の板厚は、顕微鏡（10⁻⁸ mm まで測定可能なマイクロメータ付き）で 10 点測定し平均して求めた。試験後の板厚は、腐食試験片断面の腐食層（エッチング無しの状態で観察）を除いた部分の厚さを試験前と同様にして測定して 10 点の平均として求めた。腐食層形態の観察は、走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型分析器（EDX）を用いて行った。その際、母材と腐食層の界面の観察も行ったが、この場合の試料は 10% プロムアルコール³⁾を用いて母材を溶解して作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 塗布試験

Fig. 1～Fig. 4 に塗布試験による腐食量と時間との関係を示す。このうち Fig. 1 および Fig. 2 は Ni 量を変えた鋼種の結果である。鋼種間で腐食量の差は少なく、この系の鋼では Ni の増加は、耐熔融炭酸塩性にほとんど影響しないと考えられる。また、図中の直線は傾斜1/2で引いてあるが、実験点は比較的良好一致で載っており、腐食は放物線則に従うと考えられる。Fig. 3 および Fig. 4 は、Al の単独添加あるいは Al と Y を複合添加した鋼および 18Cr12Ni2Mo 鋼の結果である。まず、Al 単独添加鋼は、Fig. 1 中のベース材 25Cr30Ni 鋼と比較

し腐食量がわずかに減少している。次に Fig. 4 において Al と Y の複合添加についてみると、Fig. 1 中の 25Cr-30Ni 鋼および Fig. 3 中の Al 単独添加鋼と比較してかなり腐食量が少なく、Al 単独添加よりは、Al と Y を複

Fig. 1 Thickness loss of alloys after the corrosion test coated with carbonate deposit at 750℃ under oxidant gas atmosphere.

Fig. 2 Thickness loss of alloys after the corrosion test coated with carbonate deposit at 750℃ under oxidant gas atmosphere.

Fig. 3 Thickness loss of alloys after the corrosion test coated with carbonate deposit at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 4 Thickness loss of alloys after the corrosion test coated with carbonate deposit at 750°C under oxidant gas atmosphere.

合添加するほうが耐熔融炭酸塩性の向上には有効のようである。一方, Fig. 4 中の 18Cr12Ni2Mo 鋼は供試材中で一番腐食量が多くなっている。これは, 耐熔融炭酸塩性改善に有効な元素である Cr が, 他鋼種より少ないことが原因となっている。しかし, 図中の直線の傾斜はいずれも 1/2 で, 実験点は比較的その直線上に位置し, 腐食が放物線則に従うことを示している。

以上より, この系の鋼の熔融炭酸塩による腐食は塗布試験の場合, 放物線則に従うこと, また, 耐熔融炭酸塩性を改善するためには, Al の単独添加よりも, Al と Y の複合添加が有効であることが分かった。

3.2 塗布試験における腐食層

塗布試験片に生成した腐食層観察の一例として 18Cr・12Ni2Mo 鋼の場合を Fig. 5 に示す。まず, 表面には塊状の生成物が認められる。また, 断面からの観察によれば, 腐食層は内層と外層をもつ二層構造となっており, EDX による分析からは, 外層ではほぼ Fe のみが検出され, 内層では Cr を主体に Fe が検出される。なお, 他の鋼種においても, 表面に Fe を主体とした塊状の生成物を生じていることおよび腐食層が二層構造となることは同様である。但し, 外層に対する内層の厚さは 18Cr・12Ni2Mo 鋼に比較して薄い。

中川らの報告¹⁾では純 Ni は酸素極雰囲気下塗布状態

Fig. 5 Secondary electron micrograph and Energy dispersive X-ray analysis of the corrosion product of 18Cr12Ni2Mo steel after 480 h test coated with carbonate deposit at 750°C under oxidant gas atmosphere.

で耐食性があまり良くないことが示唆されている。このことから考えて、本検討における高 Ni 鋼は耐食性が低下する可能性があったがその傾向を示していない。これについては、前述のように表面が Fe を主体とした生成物、おそらく耐溶融炭酸塩性が良いとされている $\text{LiFe} \cdot \text{O}_2$ ⁴⁾に覆われてしまうために Ni 成分が直接溶融炭酸塩と接しなくなることと関係しているものと思われる。

3.3 塗布試験における表面生成物の成長

Fig. 6 は Fig. 5 で確認された塊状生成物を 3 視野で観察して求めた平均径の時間的変化を示したものである。観察は、25Cr20Ni 鋼、25Cr30Ni 鋼、25Cr30Ni1.0Al 鋼、25Cr30NiAl-Y 鋼および 18Cr12Ni2Mo 鋼に対して行った。まず、25Cr30Ni 鋼、25Cr30Ni1.0Al 鋼および 25Cr20Ni 鋼はほぼ同様の平均径を示している。25Cr30NiAl-Y 鋼はこれらに対しやや小さくなる傾向がみられるが大きな差はない。一方、18Cr12Ni2Mo 鋼は他の 4 鋼種に比較して明らかに大きな平均径となっている。また、図中の直線はいずれも傾斜 $1/3$ で引いてあるが、測定値は比較的良好な一致を示している。さて、合金中で析出相が成長する場合、その平均粒子半径 ($\bar{r}$) は

$$\bar{r} \propto t^{1/3} \quad \text{拡散支配の場合}$$

$$\bar{r} \propto t^{1/2} \quad \text{界面反応支配の場合}$$

で表されることが知られている⁵⁾。但し、これらは、析出相が球状であることおよび析出粒子間隔があると仮定して導かれたものである。また、D. McLean⁶⁾により Ni 基合金中の γ' の成長において、 γ' の体積率が 60% で形状が cubic のものの成長が $t^{1/3}$ に比例することが紹介されている。そこで、本検討の場合における表面生成物も、母材中の Fe の外方拡散により成長する一種の析

出と考えられ、その平均径が $t^{1/3}$ に比例することから、この生成物は拡散支配型の成長をしていると考えられる。また、中川ら⁷⁾が示唆しているように、内層 (Cr_2O_3 主体の皮膜) が、この Fe の外方拡散の障壁の役割をはたすということから、本検討において、18Cr12Ni2Mo 鋼の腐食生成物の平均径が他鋼種に比較し大きかったのは、Cr 量が少ないうえに緻密な Cr_2O_3 皮膜を形成しづらいことを反映していると考えられる。

3.4 浸漬試験

Fig. 7~Fig. 10 は浸漬試験による腐食量と時間の関係を示す。このうち Fig. 7 および Fig. 8 が Ni 量を変えた鋼種の結果である。塗布試験の場合同様、鋼種間で腐食量に大きな差は認められず、この系の鋼では Ni の増加は耐溶融炭酸塩性にほとんど影響をおよぼさないと考えられる。また、図中の直線は傾斜 1 で引いてある

Fig. 7 Thickness loss of alloys after the corrosion test dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 6 Size of corrosion product after the corrosion test coated with carbonate deposit at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 8 Thickness loss of alloys after the corrosion test dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 9 Thickness loss of alloys after the corrosion test dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 10 Thickness loss of alloys after the corrosion test dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

が、実験点は比較的良好一致でその上に位置し、腐食は塗布試験の場合と異なり、直線則に従っている。一方、Fig. 9 は Al を単独添加した鋼についての結果であるが、Fig. 7 中に示した 25Cr30Ni 鋼と比較し、腐食の進行は非常に遅く、放物線則に近い挙動を示している。Fig. 10 は Al と Y の複合添加鋼および 18Cr12Ni2Mo 鋼の結果である。まず、Al と Y の複合添加鋼は、Fig. 7 中の 25Cr30Ni 鋼および Fig. 9 中の Al 単独添加鋼に比較し腐食量が少なくなっている。また、この鋼は塗布試験の場合と同様に、腐食は放物線則に従って進行している。一方、18Cr12Ni2Mo 鋼は、塗布試験の場合同様腐食量が一番多く、耐熔融炭酸塩性が劣っている。また、その腐食は直線則に従って進行している。いずれの鋼種においても腐食量は、塗布試験より浸漬試験のほうが多くなっている。これは、中川ら¹⁾が示唆しているように、浸漬試験では酸化剤である O_2 の金属表面への供給が少

ないため、保護皮膜の形成がしづらくなっていることによると考えられる。

以上より、この系の鋼の熔融炭酸塩による腐食は浸漬試験の場合、塗布試験より腐食が加速され、特に Al を含まないものにおいて著しく、放物線則から直線則へと変わっている。これを抑制するには、Al の添加が有効のようであり、特に Y を複合添加すると浸漬試験においても放物線則に従って腐食が進行し、著しい耐食性の向上が見られる。

3.5 浸漬試験における腐食層

浸漬試験片に生成する腐食層は、SEM による観察ではいずれの鋼種も塗布試験と同様に二層構造を示している。但し、外層に対する内層の厚さがほぼ同程度であり、塗布試験の場合より外層に対する内層の成長が速くなっている。また、EDX による分析では腐食層の最外表面近傍に Cr が多少検出されるものの、外層は塗布試験の場合と同様には Fe のみが検出される。それに対し、内層は、Cr を主体に Fe のほかに Ni がかなり検出される。しかし、Al と Y を複合添加した鋼では、Cr を主体に Fe はほとんど検出されず、Ni のみが検出される。これら内層中の Ni については、藤田ら⁷⁾が報告しているように Cr に富んだ酸化物層中に残された Ni の多い金属相によると思われる。このことから考えて、Al と Y の複合添加鋼では内層における酸化物はほとんど Cr のみによる酸化物と考えられる。それに対し、他鋼種ではかなり Fe 酸化物が混在している。このことは、他の鋼種において内層中の酸素分圧が Al と Y の複合添加鋼の場合より高くなっているために内層中で Fe が多少酸化されているためと考えられる。つまり、他鋼種では、外層あるいは内層の緻密さが Al と Y 複合添加鋼より低いために酸素の侵入が容易となっているものと考えられる。

3.6 母材/腐食層界面

Fig. 11 は 18Cr12Ni2Mo 鋼の塗布および浸漬試験片の腐食内層の母材との界面を母材側より観察したものである。図中に示す EDX による分析結果は、母材の粒界および粒内に接していたと思われる箇所（矢印）を分析したもので、右上が粒界、左下が粒内の結果である。まず、塗布試験の場合、粒界および粒内とも Cr の検出がほとんどである。但し、粒界では Si がかなり検出されている。これは、界面近傍では Cr が比較的緻密な酸化皮膜を形成しているため、侵入してきた酸素が拡散経路となりやすい粒界に迂回し Cr や Fe より酸化されやすい Si を酸化するためと考えられる。それに対し、浸漬試験の場合、粒内では多少の Fe が検出されている。これは、界面近傍の Cr の酸化皮膜の緻密さが低下し、酸素の侵入が容易になったものと考えられる。そのため、酸素の

Fig. 11 Secondary electromicrograph and Energy dispersive X-ray analysis of the corrosion product of 18Cr12Ni2Mo steel after 480 h test coated with carbonate deposit and dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

Fig. 12 Secondary electromicrograph and Energy dispersive X-ray analysis of the corrosion product of 25Cr30Ni steel after 480 h test coated with carbonate deposit and dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

粒界への迂回量が減少し、逆に粒界の Si の酸化が減少するものと思われる。Fig. 12 は 25Cr30Ni 鋼の腐食内層と母材の界面を観察したものである。まず、塗布試験の場合、粒界では 18Cr12Ni2Mo 鋼と同様かなりの Si が検出されている。これは、18Cr12Ni2Mo 鋼の場合と同様に、界面近傍の Cr の酸化皮膜が比較的緻密なため

に酸素が粒界に迂回して Si を酸化するためと考えられる。また、浸漬試験における粒界でも Si の検出量が減少しており界面近傍の Cr 酸化皮膜の緻密さが低下し、酸素の粒界拡散量が減少したためと思われる。Fig. 13 は Al と Y を複合添加した 25Cr30Ni 鋼の腐食内層と母材の界面を観察したものである。まず、粒界には Al およ

Fig. 13 Secondary electron micrograph and Energy dispersive X-ray analysis of the corrosion product of Al and Y added 25Cr30Ni steel after 480 h test coated with carbonate deposit and dipped in carbonate melt at 750°C under oxidant gas atmosphere.

び Si が検出される。これも前記同様に酸素が粒界へ迂回して侵入しようとしたためと考えられる。但し、この鋼は浸漬試験においても粒界の Al および Si の検出量は多い。これは浸漬試験においても本鋼種に生成する界面近傍の Cr の酸化皮膜が比較的緻密なことを示すものとする。また、塗布試験の場合に比較し、浸漬試験において Si より活性な Al の検出量が減少しているのは、わずかながら界面の酸素分圧が増加していることから生じたものと思われる。このような傾向は Al 単独添加鋼でも確認できた。また、粒内にもごく微量ではあるが Al が確認された。Y に関しては、本検討の分析ではとらえられなかった。永井ら^{8),9)}は高温酸化での Y 添加の効果について、 Cr_2O_3 皮膜へ微量固溶することで内層の安定化に寄与したり、母材側界面近傍に酸化物分散粒子として存在し、母材から Cr_2O_3 皮膜への金属特に Fe の供給を抑制するという考え方を示している。本検討の浸漬試験において、Al および Y 添加鋼は他材に比較して内層中の Fe の検出量が著しく少ないことから、Y 添加は上記の効果を果たしていると考えられる。

4. ま と め

オーステナイト系ステンレス鋼の酸素極模擬雰囲気下で溶融炭酸塩に対する耐食性について検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) この系の鋼の組織を安定化するために Ni 量を変えても腐食への影響はほとんどない。

2) この系の鋼に Al を添加すると耐食性が向上し、Y との複合添加は更に効果がある。

3) この系の鋼の腐食は塗布状態では放物線則に従うが、浸漬試験では直線則に従うようになる。但し、Al あるいは Al と Y を複合添加した鋼は、浸漬試験でも放物線則に近い挙動を示す。

4) 塗布試験で生成する表面の塊状生成物 (Fe を主体とした酸化物) は時間の 1/3 剰に比例して成長する。

(Received January 12, 1990)

文 献

- 1) 中川精和, 磯崎壬一, 木原重光: 防食技術, **36**, 438 (1987).
- 2) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉: 学振第 123 委員会報告, **17**, 331 (1976).
- 3) J. K. Tien & F. S. Settit: *Metall. Trans.*, **3**, 1587 (1972).
- 4) H. S. Hsu, J. H. DeVan & M. Howell: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2146 (1987).
- 5) 幸田成康: 「合金の析出」, p. 204 丸善 (1972).
- 6) D. McLean: *Metal Science*, **18**, 249 (1984).
- 7) 藤田洋司, 漆畑広明, 佐藤一直, 村橋俊明, 西浦久和: 電気化学協会 '85 秋季大会講演要旨集 **64** (1985).
- 8) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **42**, 1138 (1978).
- 9) 永井 宏, 村井照幸, 岡林 真, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **43**, 479 (1979).