

固体酸化物形燃料電池(SOFC)用セパレータ材ZMG[®]232Lの開発

Development of Fe-Cr Ferritic Alloy, "ZMG[®]232L" for Separator of Solid Oxide Fuel Cells

都地昭宏*

Akihiro Toji

上原利弘**

Toshihiro Uehara

大野丈博**

Takehiro Ohno

固体酸化物形燃料電池用セパレータ材として開発したZMG232は、Fe-22Cr合金に少量のZr, Laを添加することにより、750~1,000℃における高い耐酸化性と良好な電気伝導性を兼備した材料であり顧客の高い評価を受けている。

一方、このセパレータ材には耐酸化性のさらなる長時間安定性が要求されるようになってきている。そこで、添加元素の材料特性に与える影響についての詳細な検討を加えた結果、SiとAlを同時に低減することにより大気中750~1,000℃における耐酸化性を大幅に向上させた改良材ZMG232Lを開発した。

本報はその材料特性および組織解析結果について報告するものである。

A ferritic Fe-22Cr alloy with a small addition of La and Zr, ZMG232, was developed as a metallic interconnect material. It has good oxidation resistance and good electrical conductivity at 750–1,000℃, and customers regard it as a promising material.

Further long-term stability of oxidation resistance of this interconnect material has been required. Therefore, to improve the oxidation resistance, we investigated what effect the alloying elements have on the properties of ZMG232. As a result, authors developed ZMG232L whose oxidation resistance at 750–1,000℃ in air was significantly increased by decreasing both of the Si and Al contents.

In this paper, the properties and microstructures of ZMG232L are reported.

① 緒言

燃料電池は、燃料と酸素を電気化学的に反応させて電気エネルギーを取り出す発電装置であり、その発電効率が高いこと、SO_x, NO_x, CO₂の発生量が少なく地球環境に優しい発電装置であることなどの点から、近年急速に開発が進められている。表1に示すように、燃料電池は用いる電解質により、りん酸形(PAFC)、熔融炭酸塩形(MCFC)、固体高分子形(PEFC)、固体酸化物形(SOFC)に分類されるが、なかでも電解質としてイオン導電性セラミックスを用いる固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、700~1,000℃付近の高温で運転されるために、電極反応に高価な触媒(Pt)を用いる必要がないこと、高温による化石燃料の内部改質が可能であり多様な燃料を用いることができること、高温排熱を利用し、ガスタービンあるいは蒸気タービンなどと組み合わせることでコンバインドサイクル発電とすることにより高効率の発電が可能となること、構成物がすべて固体であるためコンパクトであることなどの優れた特徴を有し、次世代の電力供給源として有望視されている。

表1 各種燃料電池の特徴

Table 1 Characteristics of various types of fuel cells

	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体高分子形 (PEFC)	固体酸化物形 (SOFC)
電解質	りん酸水溶液	Li-Na系炭酸塩 Li-K系炭酸塩	高分子膜	シリコン系セラミックス
作動温度	200	650~700	70~90	700~1,000
導電イオン	H ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺	O ²⁻
発電効率	35~42%	45~60%	30~40%	45~65%
特徴	ほぼ商用化段階	高発電効率	低温作動 小型化可能	最も高効率

SOFCには、大きく分けて円筒形と平板形の2種類がある。図1に平板形SOFCの構成を示す。SOFCは酸化物イオン(O²⁻)だけを透過する固体電解質の両側に空気極と燃料極の電極を配置したものを単セルとし、さらに隣接するセル同士を積層するために、電気的な接続とガスを遮断するためのセパレータを重ねた構造である。その

* 日立金属株式会社 冶金研究所

* Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

**日立金属株式会社 冶金研究所 工学博士

**Metallurgical Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

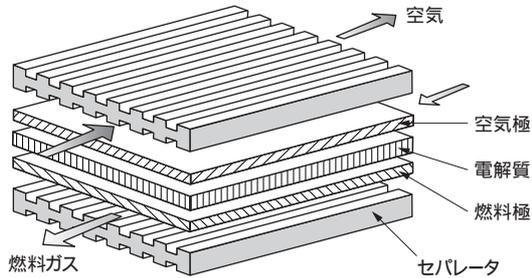


図1 平板形SOFCの構成
Fig. 1 Structure of planer type SOFC.

SOFCの構成部材の一つであるセパレータは、電解質、燃料極、空気極の3層からなるセルの両面に配置され、ガス流路を形成するとともに電流を流す役目を有する。したがってセパレータには、高温での電気伝導性、耐酸化性、さらに電解質との熱膨張差が小さいことなどの特性が要求される。そこで、従来は主に(La, Ca)CrO₃などの導電性セラミックスが多く用いられてきた。近年、低コスト化や軽量薄肉化、加工の容易性などの理由から、セパレータ材として適用できる金属材料、特にフェライト系Fe-Cr合金への要求が高まっている。ZMG232は、フェライト系Fe-22Cr合金に少量のZr, Laを添加することにより、セパレータ材に要求される750~1,000℃での高い耐酸化性と良好な電気伝導性を兼ね備えた材料である^{1),2)}。

今回、ZMG232の特性をさらに向上させる目的で、種々の添加元素の材料特性に与える影響を検討した³⁾⁻⁶⁾。その結果、耐酸化性と電気伝導性を向上させることができたので改良材ZMG232Lの特性および組織解析結果について報告する。

2 実験方法

表2にZMG232, ZMG232M1およびZMG232Lの代表的な主要化学成分を示す。ここで、ZMG232M1はZMG232のSi量を低減した改良材であり、ZMG232LはSi, Alを低減した第2次改良材である。実験材は10 kg真空誘導溶解炉で溶解し、10 kgインゴットに鑄造した。インゴットは30 mm角棒材に熱間鍛造し、さらに780℃で焼鈍した。この30 mm角棒材より試験片を採取し、以下の評価実験を行った。

(1) 熱膨張係数

示差検出方式の熱機械分析装置(TMA)を用い、Arガス中、昇温速度10℃/minで加熱し、30~1,000℃の熱膨張を測定し、30℃から各温度までの平均熱膨張係数を求めた。

(2) 耐酸化性

外径10 mm高さ20 mmの円柱試験片で、大気中750~1,000℃で100~3,000 h加熱による耐酸化試験を行った。耐酸化性は、酸化による重量増加を試験片の初期表面積で除した値(酸化増量:単位g/m²)で表した。また、耐酸化試験後の試験片を用いて酸化膜を含む表面近傍の断面マイクロ組織を観察した。試料は表面にNiメッキを施した後、熱硬化樹脂に埋め込み、バフ研磨まで研磨仕上げし、SEM観察を行った。さらにEPMAによる元素マッピングを行い、酸化膜の形態について調べた。

熱サイクル試験は大気中1,000℃×16 h加熱を1サイクルとして、総加熱時間が560 hとなるまで行った。試験片は耐酸化試験と同様のものを用い、1サイクル終了ごとに酸化増量を測定した。

(3) 接触抵抗

接触抵抗の評価には、3×10×10 mmの試験片を用いた。試験片は大気中で750℃×1,000 h予備酸化をした試料の10 mm角の2面に集電体としてPtペーストを塗布しPtメッシュを貼り付けた。この状態で750℃の電気炉(大気中)に試料を挿入し、4端子法により接触抵抗を測定した。また、1,000℃×100 h予備酸化試料についても同様に、1,000℃の電気炉中で接触抵抗を測定した。

3 改良材ZMG232Lの材料特性

3.1 ZMG232の特性改善

図2に各合金の平均熱膨張係数を、Ni基オーステナイト系600合金と電解質の安定化ジルコニア(YSZ)と併せ

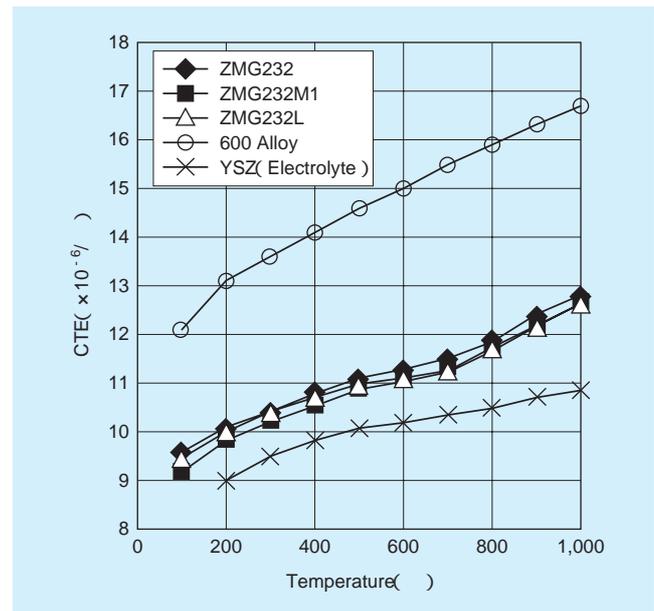


図2 平均熱膨張係数CTE(30 - T)
Fig. 2 Mean coefficients of thermal expansion CTE (30 - T).

表2 本研究に用いた試料の化学組成 (mass%)

Table 2 Chemical compositions of alloys used in this study (mass%)

	C	Mn	Ni	Cr	Zr	La	others	Fe
ZMG232	0.02	0.50	0.26	21.97	0.22	0.04	Si = 0.40, Al = 0.21	Bal.
ZMG232M1	0.03	0.47	0.26	22.14	0.20	0.04	Si = 0.40, Al = 0.21	Bal.
ZMG232L	0.02	0.48	0.33	22.04	0.20	0.08	Low Si, Low Al	Bal.

で示す。ZMG232, ZMG232M1, ZMG232Lの熱膨張係数はほぼ等しく, またNi基オーステナイト系合金の600合金と比較して大幅に小さいレベルであり, 電解質のYSZに近い熱膨張係数を有する。

次に, 大気中750~1,000 における100 h加熱の耐酸化試験結果を図3に示す。また, 大気中750 における100~3,000 h加熱の耐酸化試験結果を図4に示す。これらの試験において, すべての合金で剥離スケールは確認されなかった。加熱温度が高くなるにつれて, 酸化増量も増しているが, ZMG232Lの酸化増量が最も小さく, ZMG232の1/2以下である。この結果より, Si, Al低減により耐酸化性が向上していることが示唆される。

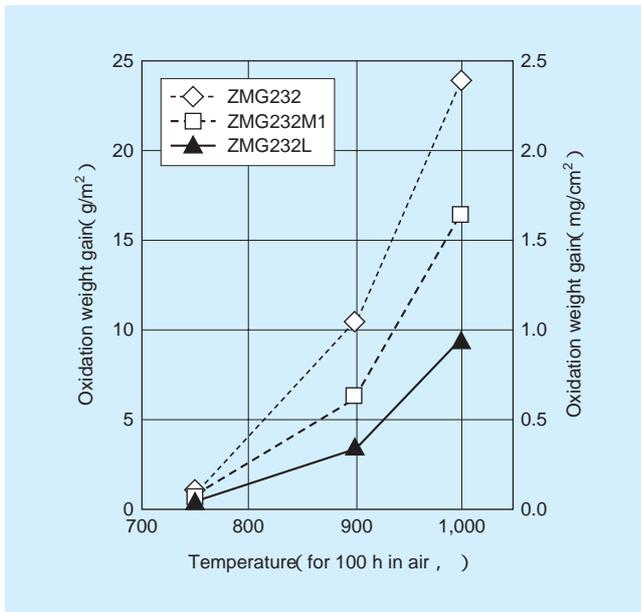


図3 大気中750~1,000 における100時間耐酸化試験結果
Fig. 3 Results of oxidation tests in air at 750-1,000 for 100 hours.

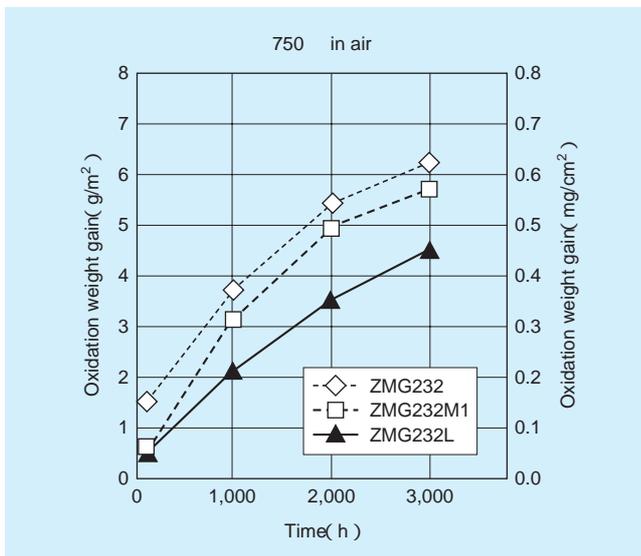


図4 大気中750 における100~3,000時間耐酸化試験結果
Fig. 4 Results of oxidation tests in air at 750 for 100-3,000 hours.

図5に大気中1,000 における熱サイクル試験結果を示す。加熱時間が増加するにつれて酸化増量も増加するが, すべての試料で放物線則に従って増加している。また, ZMG232Lの酸化増量が最も小さく, ZMG232の1/2以下である。

図6に大気中750 ×1,000 hおよび1,000 ×100 hで予備酸化した後に4端子法によって測定した, 各合金の750 および1,000 における接触抵抗を示す。ZMG232Lの接触抵抗が他の2合金に比べてやや低くなっている。これは, ZMG232Lの耐酸化性が改善されたことによって, ZMG232, ZMG232M1より表面の酸化が少なくなったためと考えられる。

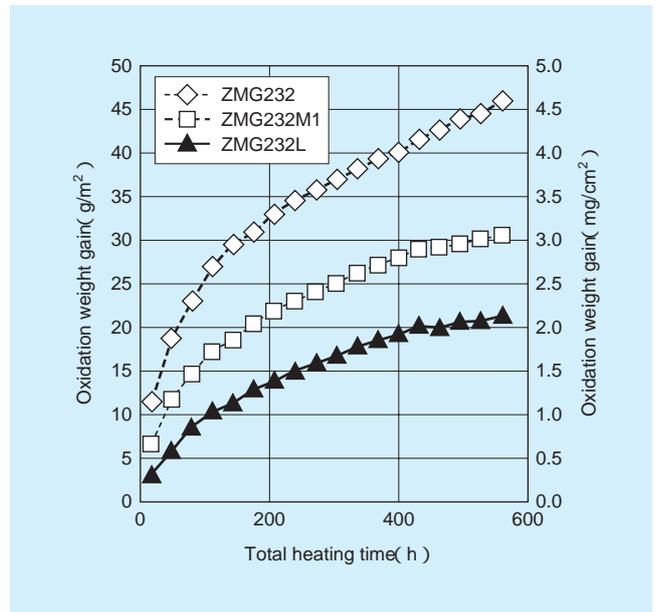


図5 大気中1,000 における熱サイクル試験結果
Fig. 5 Results of thermal cycle tests in air at 1,000 .

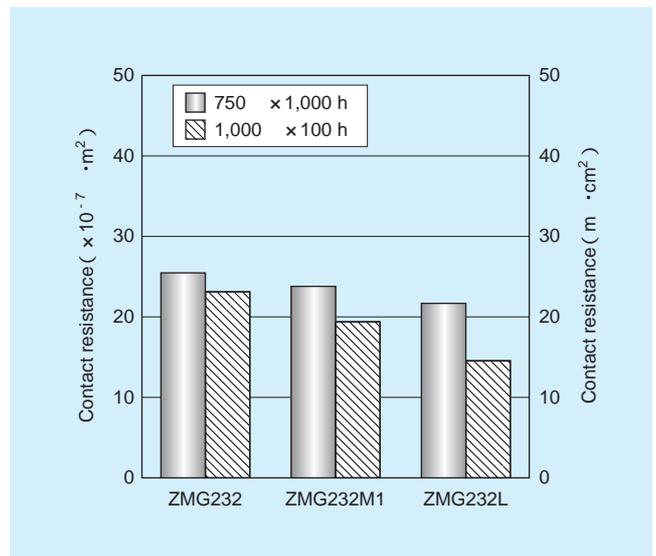


図6 750 と1,000 における接触抵抗
Fig. 6 Electrical contact resistances at 750 and 1,000 .

図7に大気中750 × 1,000 hおよび1,000 × 100 hで加熱した耐酸化試験片のSEM観察した断面ミクロ組織を示す。750 加熱試料の酸化膜の厚さは、1,000 加熱試料と比較してかなり薄い、750 加熱試料の酸化膜の構造は、1,000 加熱試料とほぼ同様である。図7に示される酸化膜の厚さは、図3, 4に示される酸化増量とよく一致する。Si, Al量の低減に伴い酸化膜の厚さは減少しており、ZMG232Lが最も薄く、ZMG232Lの酸化膜下の金属マトリックス中には内部酸化粒子は観察されない。また、すべての合金において、酸化膜下の金属マトリックス中に拡散によるポイドは確認されなかった。

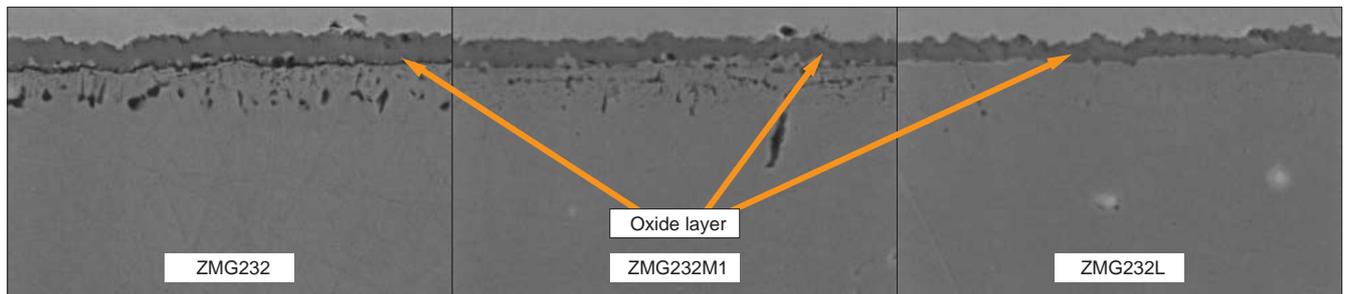
図8にZMG232, ZMG232M1およびZMG232Lにおける大気中1,000 × 100 h加熱後の酸化膜近傍のEPMAによる元素分布を示す。今回、750 × 1,000 h加熱試料の酸化膜は正確な元素分布を分析するには薄すぎるため、750 の場合と同様な酸化膜構造を有する1,000 × 100 h加熱試料についてのみ分析を行った。ZMG232では、最表面に微量のFeを含むMnリッチな酸化膜が、その下にCrリッチな酸化膜が見られる。さらに酸化膜と金属マトリックスの界面には黒く見えるSi酸化物 (SiO₂) が、酸化膜直下の金属マトリックス中にはAl内部酸化粒子 (Al₂O₃) が見られる。低Si量のZMG232M1は、ZMG232とほぼ同様

の酸化膜構造を有するが、Si酸化物量はZMG232より少ない。一方、ZMG232LではSi酸化物がほとんど検出されず、酸化膜直下の金属マトリックス中にAlの内部酸化粒子も観察されなかった。また、ZMG232LではMnリッチな酸化膜中に、Feがほとんど含まれていなかった。

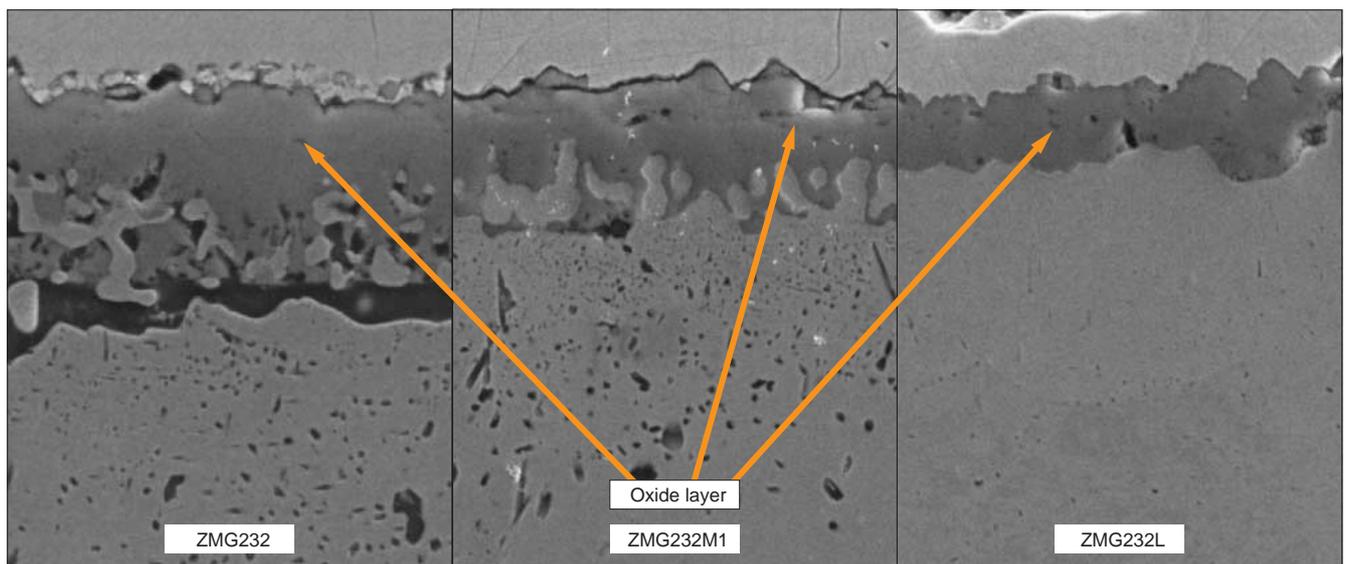
3.2 市販材との比較

ZMG232Lと市販の446合金 (Fe-26Cr系フェライト合金), 430合金 (Fe-17Cr系フェライト合金) の材料特性の比較を行った。

図9に大気中750 × 1,000 hおよび1,000 × 100 h加熱の耐酸化試験結果を示す。なお、図9中の () 内の数値は、試験後に剥離したスケールの重量を試験片の初期表面積で除した値 (単位g/m²) である。市販材と比較して、耐酸化性においては、446合金, 430合金が1,000 × 100 h加熱によりスケールが剥離するのに対して、ZMG232Lは750, 1,000 とともにスケールの剥離もなく、酸化増量が最も小さく優れた耐酸化性を有している。また、図10に大気中750 × 1,000 hおよび1,000 × 100 h予備酸化した後に4端子法によって測定した、各合金の750 および1,000 における接触抵抗を示す。ZMG232Lは抵抗値が他の市販材に比べて低く、良好な電気伝導性を有している。



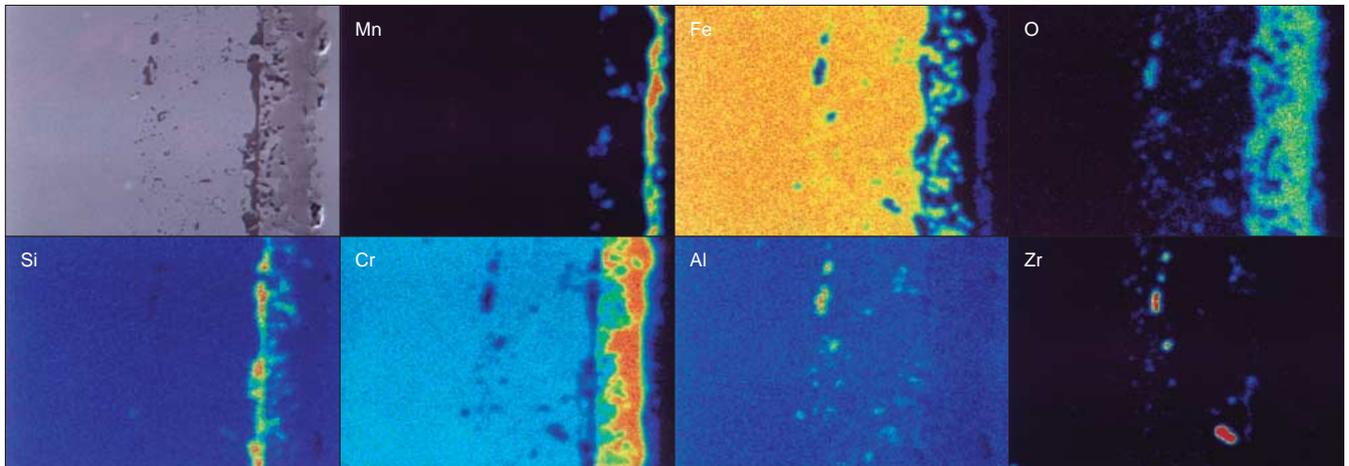
(a) After exposure at 750 for 1,000 hours.



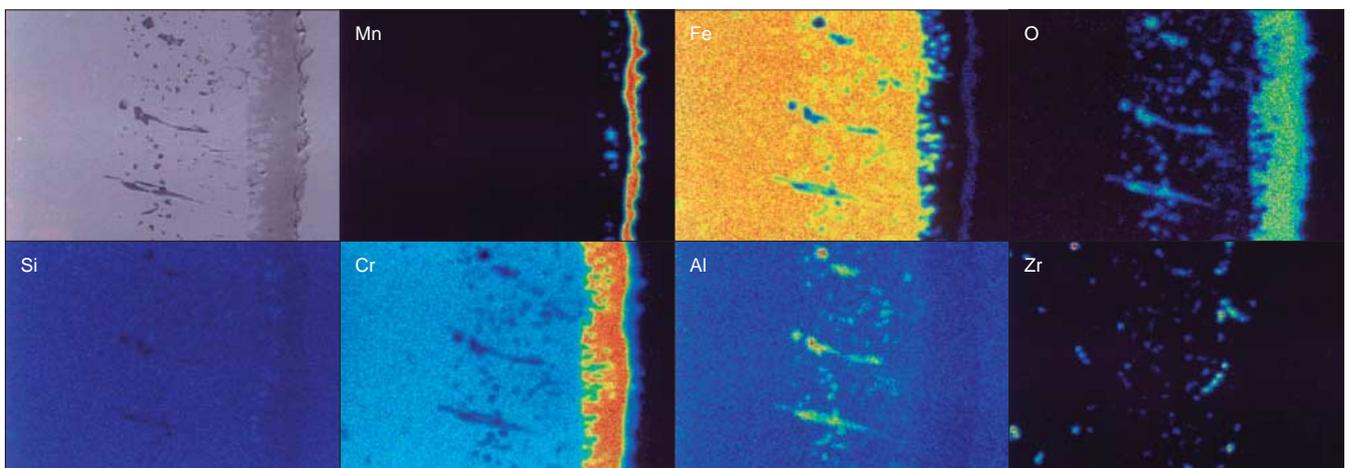
(b) After exposure at 1,000 for 100 hours.

図7 大気中750 および1,000 加熱後の酸化膜SEM観察結果

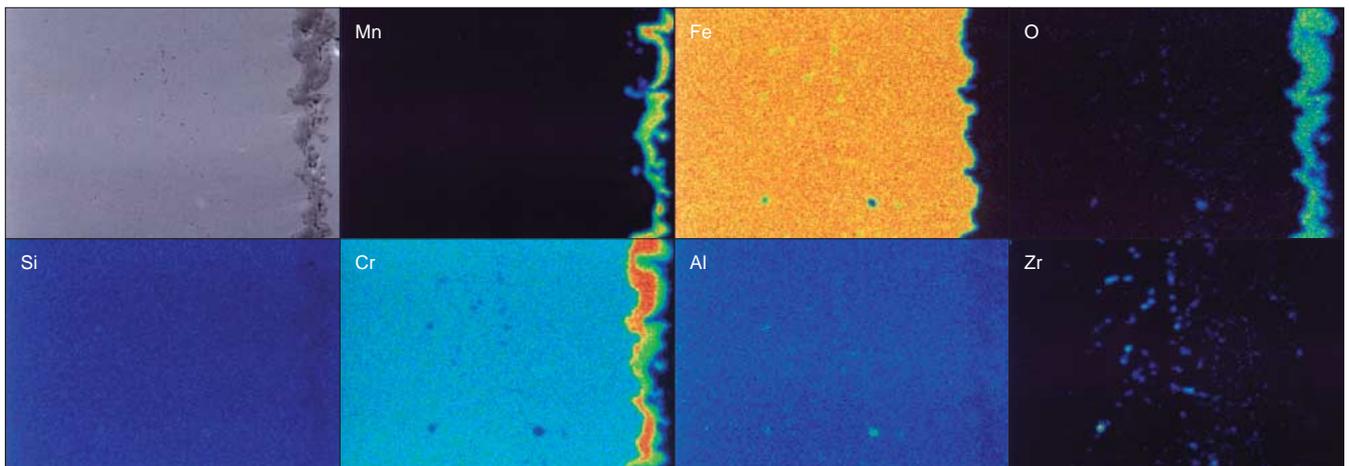
Fig. 7 Scanning electron micrographs of oxide layer after exposure in air at 750 and 1,000



(a) ZMG232



(b) ZMG232M1



(c) ZMG232L

図8 大気中1,000 × 100時間加熱後の酸化膜のEPMA元素分布

Fig. 8 EPMA maps of oxide layers of ZMG232, ZMG232M1, and ZMG232L after exposure in air at 1,000 for 100 hours.

④ 結 言

平板形SOFC用金属セパレータ材 ZMG232の耐酸化性をさらに向上させるために、種々の添加元素の材料特性に与える影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) ZMG232のSi, Al量を低減することにより、大気中1,000 加熱における酸化増量は1/2以下に減少し、耐酸化性が大幅に向上した。
- (2) Si, Al量の低減により、接触抵抗が低減することが確認された。

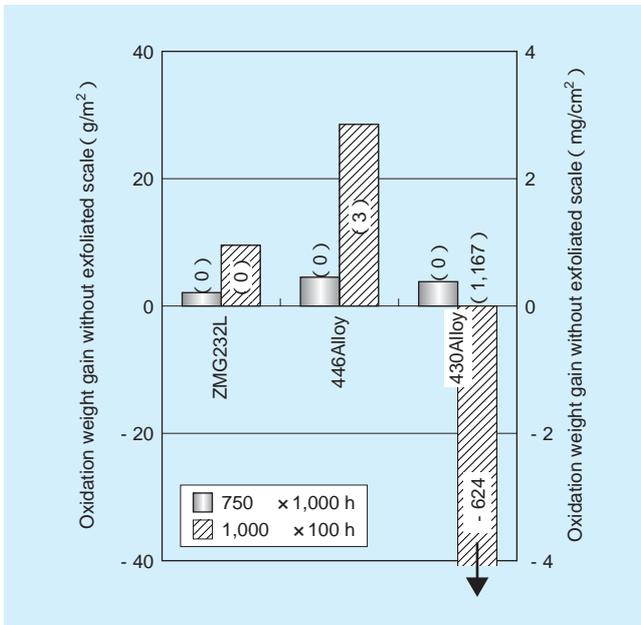


図9 市販材との耐酸化性の比較

Fig. 9 Comparison of oxidation resistance with those of conventional materials.

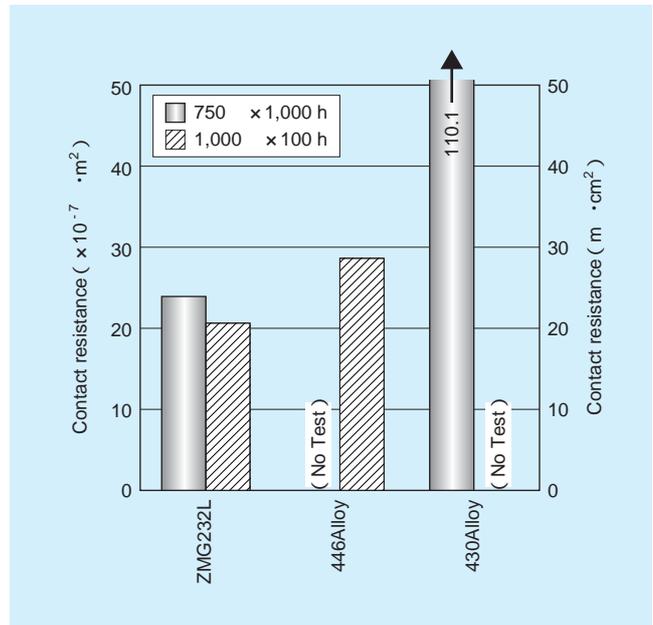


図10 市販材との電気伝導性の比較

Fig. 10 Comparison of electrical conductivity with those of conventional materials.

低Si, Al量の改良材ZMG232Lは, セパレータ材に要求される低い熱膨張係数および優れた耐酸化性と電気伝導性を併せ持つ材料であり, 今後, SOFCの実用化に向けた長時間の信頼性向上に大幅な寄与が期待される。

参考文献

- 1) T.Uehara, T.Ohno, A.Toji, in 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, J.Huijsmans, editor, vol.1, p. 281, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, CH (2002).
- 2) T. Uehara, A. Toji, K. Inoue, M. Yamaguchi, T. Ohno, in SOFC- , S. C. Singhal and M. Dokiya, Editors, PV 2003-07, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, (2003).
- 3) T. Uehara, A. Toji, T. Ohno, in 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, M. Mogensen, editor, vol.1, p. 1638, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, CH (2004).
- 4) A. Toji, T. Uehara, T. Ohno, in SOFC- , S. C. Singhal and J. Mizusaki, Editors, PV 2005-07, p. 1789, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, (2005).
- 5) 都地, 上原: 第14回SOFC研究発表会講演要旨集(2005), p60.
- 6) A. Toji, T. Uehara, Proceedings of 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, J. A. Kilner, editor, CD-ROM version, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, CH (2006).



都地昭宏

Akihiro Toji

日立金属株式会社
冶金研究所



上原利弘

Toshihiko Uehara

日立金属株式会社
冶金研究所
工学博士



大野丈博

Takehiro Ohno

日立金属株式会社
冶金研究所
工学博士