

耐熱性および加工性に優れた フェライト系ステンレス鋼 NSSC[®] NCA-F の開発

田井善一¹⁾ 藤村佳幸²⁾ 濱田尊仁³⁾
奥学⁴⁾ 今川一成^{**}

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) などへ広く適用が進んでおり、中でも固体酸化物形 (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°C 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品には高温環境で表面に緻密な Al₂O₃ 皮膜を形成することで耐高温酸化性および耐 Cr 蒸発性に優れた 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。一方でステンレス鋼への Al 添加は加工性および加工部・溶接部の靱性を低下させることが知られている⁽³⁾。SOFC ホットモジュール部品の燃料改質器に代表される、複雑な加工および溶接で製造される用途では従来の Al 含有フェライト系ステンレス鋼では製造時の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、耐熱性を担保しつつ加工性および靱性

を向上させた新鋼種 NSSC NCA-F (18Cr-1.5Al-Nb-B) を開発・実用化した。本稿では開発にかかる基礎検討、開発鋼の諸特性と実用例・特許取得状況について述べる。

2. 開発経緯

(1) 材料設計思想

耐高温酸化性および耐 Cr 蒸発性のターゲットは SOFC 部品として採用実績のある NSSC NCA-1 クラスとした。基本方針は Al 含有量低減による加工性の向上であり、ステンレス鋼の安定化元素である Nb 添加による耐熱性発現を指向した。また、B を添加することで靱性の向上を図った⁽⁴⁾。

(2) 開発に係る基礎検討

従来の Al 含有フェライト系ステンレス鋼よりも Al 含有量を低減しつつ耐熱性を担保するため、Nb 添加が耐高温酸化性におよぼす影響について検討した。

Ti あるいは Nb を添加した 18Cr-0.5Si をベースに 1.0~3.0 mass% の範囲で Al を添加した鋼を実験室で真空溶製し、耐高温酸化性におよぼす安定化元素の影響について検討した。図 1 に 1100°C、24 h 熱処理後の酸化増量に及ぼす Al 含有量の影響を示す。Ti 添加鋼、Nb 添加鋼とも Al 含有量が増加すると酸化増量は減少傾向を示した。Ti 添加鋼では Al 含有量 2.0 mass% で酸化増量が顕著に減少したのに対し

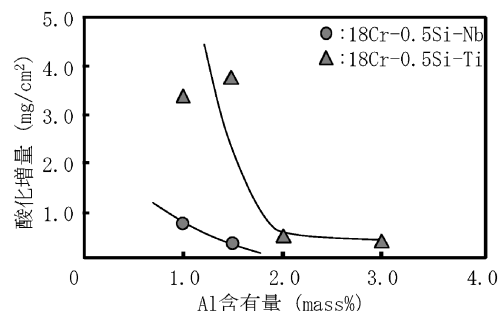


図 1 1100°C、24 h 熱処理後の酸化増量に及ぼす Al の影響。

* 日鉄ステンレス株式会社 研究センター:

1)機能創製研究部;主任研究員 2)薄板・自動車材料研究部;主幹研究員 3)試験分析室 4)機能創製研究部長

** 日本製鉄株式会社 技術開発本部 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部:主幹研究員

Development of Heat-resistant and High Formability Ferritic Stainless Steel "NSSC[®] NCA-F"; Yoshikazu Tai*, Yoshitomo Fujimura*, Takahito Hamada*, Manabu Oku* and Kazunari Imakawa** (*Nippon Steel Stainless Steel Corporation. **Nippon Steel Corporation)

2021年10月20日受理[doi:10.2320/materia.61.47]

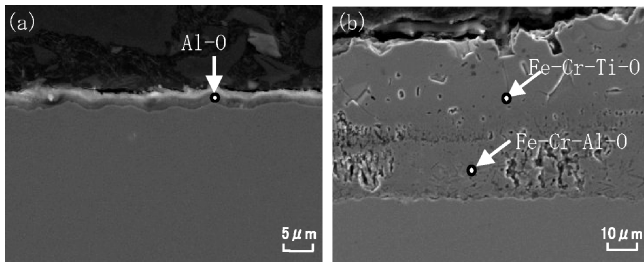


図2 1100°C, 24 h 熱処理後のサンプルの断面 SEM 観察結果.
(a)18Cr-1.5Al-0.5Si-Nb (b)18Cr-1.5Al-0.5Si-Ti

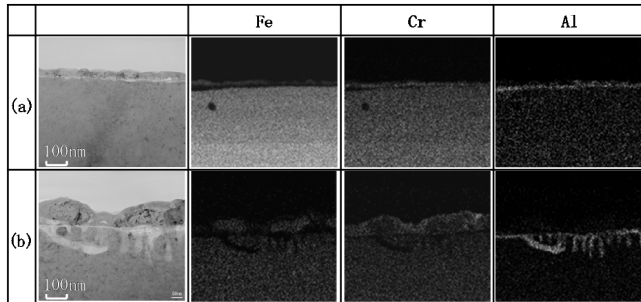


図3 900°C, 0 s 熱処理後のサンプルの断面 TEM 観察結果.
(a)18Cr-1.5Al-0.5Si-Nb (b)18Cr-1.5Al-0.5Si-Ti

て, Nb 添加鋼では Al 含有量 1.5 mass% でも高い耐高温酸化性を示した⁽⁵⁾.

図2に1.5 mass% Al を含有する Nb 添加鋼および Ti 添加鋼における1100°C, 24 h 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 μm の均一な酸化スケールが形成していたのに対し, 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 μm 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 Al₂O₃ 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.

この要因として高温酸化初期のスケール形成挙動および鋼中の元素の拡散に着目した. 図3に900°C, 昇温速度 3°C/s, 均熱 0 s 熱処理後の酸化スケール断面 TEM 観察結果を示す. Nb 添加鋼は Al を主体とする厚さ約 50 nm の均一な酸化スケールであったが, Ti 添加鋼では Fe, Cr を主体とする厚さ約 70~120 nm の酸化スケールおよび Al 内部酸化物の形成が認められた.

Nb 添加鋼は Ti 添加鋼に比べて鋼中の 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 Al₂O₃ 皮膜を形成したと推察される. このことから安定化元素に Nb を用いることで, 耐熱性を担保しつつ Al 含有量を 1.5 mass% まで低減できることが明らかになった.

3. 開発鋼の諸特性

表1に開発鋼 NSSC NCA-F および比較鋼として用いた NSSC NCA-1 および SUS445J1 (22Cr-1Mo-Ti, Nb) の代表成分を示す.

表1 NSSC NCA-F および比較鋼の成分代表例 (mass%).

鋼種	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	-

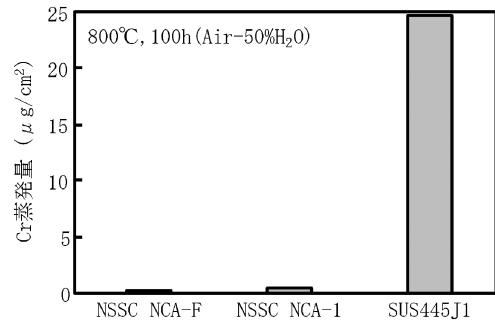


図4 800°C, 100 h 水蒸気酸化試験における Cr 蒸発量.

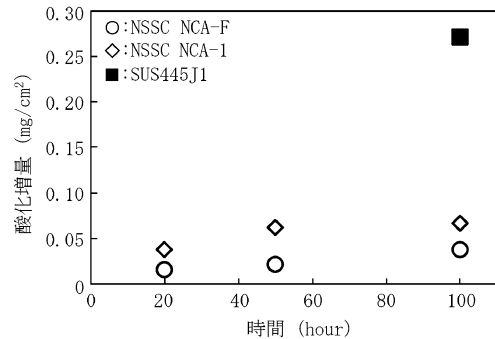


図5 800°C水蒸気酸化試験における酸化増量.

SOFC 内部の高温水蒸気環境を模擬した水蒸気酸化試験によって耐 Cr 蒸発性および耐高温酸化性を評価した. 炉内が外気と遮断された管状炉を用い, 水蒸気を 50 vol% 含んだ湿潤空気を炉内に導入しながら 800°C で 20~100 h 熱処理を行った⁽⁶⁾.

水蒸気酸化試験において炉外に排出された湿潤空気を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) によって Cr 蒸発量を導出した. 図4に800°C, 100 h 水蒸気酸化後の Cr 蒸発量を示す. NSSC NCA-F の Cr 蒸発量は NSSC NCA-1 と同程度の 0.5 μg/cm² 以下であり, SUS445J1 の Cr 蒸発量 24.5 μg/cm² に対して顕著に低い値を示した. 図5に示す水蒸気酸化試験後の酸化増量においても NSSC NCA-F は NSSC NCA-1 以下であった.

図6に水蒸気酸化試験後のサンプル表面 GDS 分析結果を示す. NSSC NCA-F は NSSC NCA-1 と同様, Al を主体とする厚み 1 μm 以下の薄い酸化スケールの形成が認められた.

以上の結果から NSSC NCA-F は SOFC のような高温水蒸気環境で Al₂O₃ 皮膜を形成し, NSSC NCA-1 同等の優れた耐 Cr 蒸発性および耐高温酸化性を有することが明らかになった.

NSSC NCA-F および NSSC NCA-1 の機械的性質を表2に示す. NSSC NCA-F は NSSC NCA-1 と比較して 0.2% 耐力, 引張強さ, 硬さも低く軟質であり, 伸びおよび r 値は

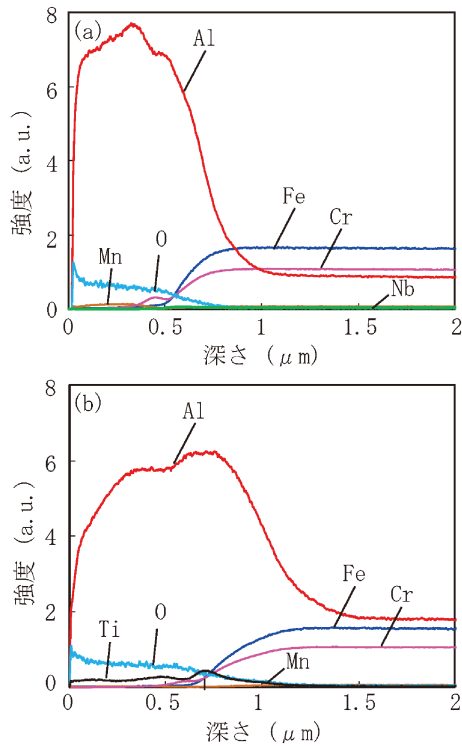


図6 800°C, 100 h 水蒸気酸化試験後のGDS プロファイル。
(a)NSSC NCA-F (b)NSSC NCA-1

表2 NSSC NCA-Fの機械的性質。

	0.2%耐力 N/mm ²	引張強さ N/mm ²	伸び %	硬さ HV	平均 r値
NSSC NCA-F	372	540	30.1	177	1.4
NSSC NCA-1	425	580	28.0	192	1.1

高い。図7は絞り比2.15における円筒深絞り試験後の表面外観写真であり、NSSC NCA-FはNSSC NCA-1にはない良好な深絞り性を有する。図8にTIG溶接部のシャルピー衝撃試験結果を示す。なおJIS Z 2202準拠Vノッチ試験片の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にした。NSSC NCA-1の衝撃値18 J/cm²に対しNSSC NCA-Fは48 J/cm²であり、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靱性を示すことが明らかになった。

以上から、開発鋼NSSC NCA-F(18Cr-1.5Al-Nb-B)は、NSSC NCA-1(18Cr-3Al-Ti)と同等の耐高温酸化性・耐Cr蒸発性と優れた加工性・靱性の両立を達成した。

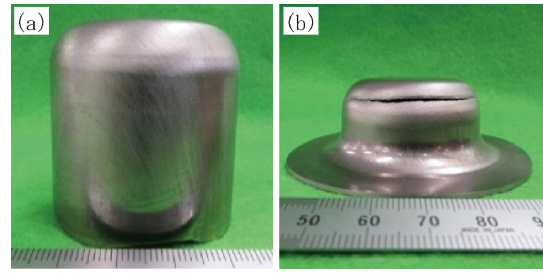


図7 円筒深絞り後の外観。
(a)NSSC NCA-F (b)NSSC NCA-1 絞り比2.15

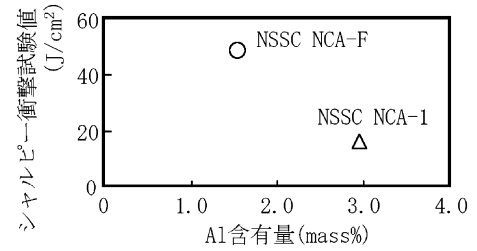


図8 TIG溶接部のシャルピー衝撃試験結果。

4. 実用例・将来性

開発鋼であるNSSC NCA-Fは2020年から営業生産を開始している。従来のAl含有フェライト系ステンレス鋼相当の耐熱性を担保しつつ、優れた加工性および靱性を有するため燃料改質器をはじめとしたSOFCホットモジュール部品に使用されている。

5. 特許

本開発に関わる特許は国内外に25件出願しており、基本特許の特許第5780716号をはじめ7件登録されている。

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**(2012), 107-114.
- (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**(2005), 207-210.
- (3) 井上宜治, 天藤雅之, 田上利男, 高橋尚久: まてりあ, **45**(2006), 147-149.
- (4) 札軒富美夫, 住友秀彦: 鉄と鋼, **84**(1998), 804-810.
- (5) 田井善一他: 日本製鉄技報, **416**(2020), 70-75.
- (6) 藤村佳幸他: 日新製鋼技報, **97**(2016), 25-32.