

# 水蒸気電解水素製造システム用ステンレス鋼の (水素 + 水蒸気) / 大気二相環境における高温酸化挙動

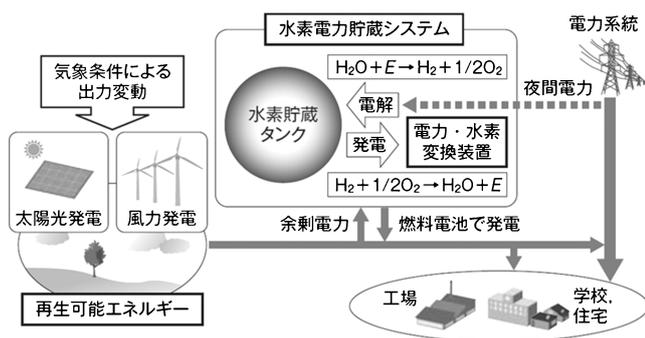
川田 康貴<sup>1)</sup> 今井 潔<sup>\*</sup> 鹿目 浩正<sup>\*</sup> 犬塚 理子<sup>1)</sup>  
長田 憲和<sup>2)</sup> 米田 鈴枝<sup>1)</sup>\* 林 重成<sup>2)</sup>\*\*

## 1. はじめに

脱炭素社会達成の観点から、再生可能エネルギーを用いた発電設備の導入が拡大している。天候などで大きく変動する再生可能エネルギー由来電力を系統に大量導入し主要電源の一つとして活用するには、出力変動や需給調整用の電力貯蔵システムが求められる。図1に示すような、水素をエネルギー貯蔵媒体に活用する蓄電・発電システム、いわゆる水素電力貯蔵システムは、再生可能エネルギー出力が増大して余剰電力が生じた際には水電解で水素を製造・貯蔵し、電力が必要なときには燃料電池で発電を行うもので、大規模電力を長時間貯蔵することに適している。このシステム実用化には、

高効率な水素製造技術が求められる。水素製造技術の中でも、固体酸化物形電解質を用いた作動温度600~1000°Cの高温水蒸気電解方式は、電解エネルギーの一部に熱を利用可能であるため、アルカリ形や固体高分子形等の方式に比較し原理的に電解電圧を低く抑え得ることから、高効率な水素製造が可能である。そこで我々は、SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell, 固体酸化物形電解セル) およびそれを使用した水蒸気電解水素製造システム(以下、SOECシステム)の高効率化や耐久性向上に関する検討を進めている<sup>(1)-(3)</sup>。

SOECシステム実現に際しての課題の一つは、耐久性である。同システムは600~1000°Cの高温で運転されるため、構造材料には高温酸化に伴う材料劣化が懸念される。特に、セル構成部品であるセパレータやセルスタックへのガス導入・導出配管は、高温下で片側の面が大気、もう一方の面が水素と水蒸気の混合ガスという、材料を挟んで異なる二種類の雰囲気中に曝露される特殊な環境、いわゆる2相環境に曝露される。図2は、SOEC水蒸気電解モデル試験において、JIS-SUS316鋼製BA管(径6.35 mm, 肉厚1 mm)を用いたセルスタック導出配管で見られた2相環境大気側異常酸化の例であり、配管内部はH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O環境、一方の配管外部は大気環境にて750°Cで1130時間電解試験した後の断面写真である。H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O環境側には厚さ数μm程度の緻密な酸化スケールが生成しているのに対し、大気側には厚さ200μmを超える厚い酸化スケールが生成しているのみならず、大気環境であるにも関わらず水蒸気酸化に類似する多孔質な外層と厚い内層の2層スケール構造となっている。著者らのこれまでの検討では、同鋼の大気環境750°Cでの1000 hの酸化試験で



H<sub>2</sub>O: 水 H: 水素 O: 酸素 E: エネルギー

図1 水素電力貯蔵システムの模式図。

\* 東芝エネルギーシステムズ(株)エネルギーシステム技術開発センター; 1)スペシャリスト 2)エキスパート (〒230-0045 横浜市鶴見区末広町 2-4)

\*\* 北海道大学大学院工学研究院; 1)助教 2)教授  
High-temperature Oxidation Behavior of SOEC Stainless Steels under H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O/Air Dual Atmosphere;  
Yasutaka Kawada\*, Kiyoshi Imai\*, Hiromasa Kanome\*, Riko Inuzuka\*, Norikazu Osada\*, Suzue Yoneda\*\*, Shigenari Hayashi\*\*  
(\*Energy Systems Research and Development Center, Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation, Yokohama. \*\*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: dual atmosphere, oxidation, hydrogen permeability, stainless steels, SOEC(Solid Oxide Electrolysis Cell)

2023年11月7日受理[doi:10.2320/materia.63.178]

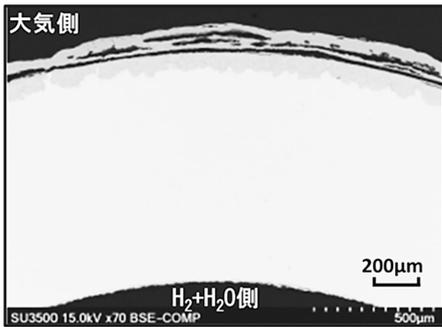


図2 SOECガス配管で見られた2相環境大気側異常酸化の例(SUS316鋼製BA配管, 750°C・1130h運転後).

は、厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の薄い酸化スケール生成にとどまることから、このSOEC 2相環境大気側の酸化挙動は極めて特殊と考えている。

このような2相環境下での特殊な高温酸化挙動に関しては、Yang<sup>(4)</sup>、Rufner<sup>(5)</sup>、Zhao<sup>(6)</sup>、Alnegrenら<sup>(7)</sup>により、2相環境の大気側面で過酷な高温酸化が生じるといった報告があるが、未だ知見に乏しくその腐食機構解明と対策の立案には至っていない。

本報では、SOECセパレータとガス導入・導出配管材料に着目し、 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ /大気2相環境に曝露した場合の高温酸化挙動について実験的に検討した例を紹介することで、上記課題解決の一助としたい。

## 2. 実験方法

### (1) 供試材

供試材は、SOEC構造材料候補の例として表1に示す公称組成の、JIS-SUS316鋼、同SUS304鋼、同SUS310S鋼、同SUS430鋼の4種とした。以後これらをそれぞれ、SUS316鋼、SUS304鋼、SUS310S鋼、SUS430鋼と呼ぶ。2相環境曝露試験には、これら供試材を1mm厚さ・直径24mmの円盤状に成型し両面を#1000まで研磨した試料を用いた。

### (2) 実験方法

供試試験片を2相環境に曝露するための試験治具断面を、模式的に図3に示す。円筒治具の上下開口部に試験片を装着し、同治具内部には任意組成の $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを流通させた。これにより、装着試験片の治具側の面は $\text{H}_2 +$

$\text{H}_2\text{O}$ ガス雰囲気中に曝露される。一方、装着した試験片の他方の面は、大気雰囲気に曝露する構造とした。円筒治具内部に流す $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ガスが試験片との隙間から大気側へ遺漏することを防止するため、円筒治具と試験片の接触部にはリング状ガラスシールを設置すると共に、円筒治具の自重やバネ押し機構にてガス遺漏防止に必要な面圧を与えた。

このような構成の試験治具を円筒縦型電気炉内に設置し $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガスを流通しつつ所定温度にて所定時間保持することで、2相環境の高温曝露試験を実施した。

$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガス組成は、10 mol% $\text{H}_2 - 90$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ 、80 mol% $\text{H}_2 - 20$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ 、100% $\text{H}_2$ および100% $\text{H}_2\text{O}$ の4水準とした。試験条件は、温度800°Cで1000h曝露とし、混合ガス組成10 mol% $\text{H}_2 - 90$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ のみ温度700°Cで1000hの試験も行った。ガス流量は治具1式あたり標準状態の体積流量に換算して100 mL/minとした。10 mol% $\text{H}_2 - 90$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ ならびに100% $\text{H}_2\text{O}$ 試験は、蒸気発生器に所定組成と流量となるよう給水量制御して発生させた蒸気に適宜 $\text{H}_2$ ガスを混合する方法で、一方80 mol% $\text{H}_2 - 20$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ は所定の水蒸気分圧となる温度に制御した温水中へ $\text{H}_2$ ガスをバブリングする方法で、それぞれ得た。なお、水蒸気源となる給水はAr等で十分に脱気し、溶存酸素量が10 ppb以下となるよう管理した。

また、2相環境の試験結果と比較するため、大気中、10 mol% $\text{H}_2 - 90$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中、80 mol% $\text{H}_2 - 20$  mol% $\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中、100% $\text{H}_2\text{O}$ 中、のそれぞれ4環境の単相環境試験も実施した。単相環境試験の場合は、供試材は2相環境と共通であるものの試験片形状は10 mm × 15 mm × 1 mmのクーポン状とした。単相環境水蒸気酸化試験並びに単相環境 $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 混合ガス環境試験に於いても、水蒸気源となる給水は十分に脱気し、溶存酸素量を10 ppb以下となるよう管理した。

それぞれの環境で曝露した試験片を切断し、断面観察により生成した酸化皮膜の厚さを評価した。水蒸気酸化試験等で、外層皮膜が剥離脱落し内層のみが観察される場合は、内層酸化物厚さと脱落した外層厚さが等しいものと仮定して評価した。

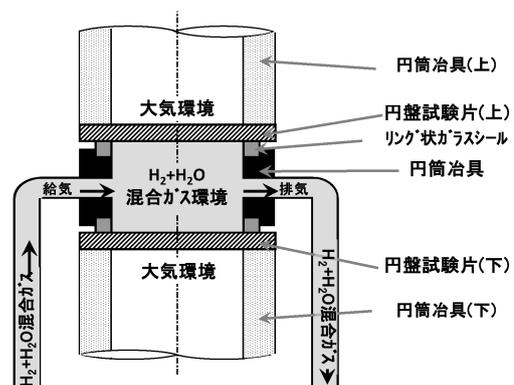


図3 2相環境材料曝露試験治具の模式図。

表1 供試材の公称組成(mass%)。

供試合金	Fe	Ni	Cr	Mo	C
SUS316鋼	Bal.	10~14	16~18	2~3	≤0.08
SUS304鋼	Bal.	8~10.5	18~20		≤0.08
SUS310S鋼	Bal.	19~22	24~26		≤0.08
SUS430鋼	Bal.		16~18		≤0.12

### 3. 実験結果

$H_2 + H_2O$ /大気 2 相環境でみられる酸化挙動の例として、10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2 相環境にて  $800^\circ C \cdot 1000$  h 曝露した各供試材の大気側面に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さを、単相水蒸気ならびに単相大気環境にて同一温度・曝露時間で生成した皮膜と比較したもの<sup>(8)</sup>を図 4 に、同じく 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2 相環境にて  $800^\circ C \cdot 1000$  h 曝露した各供試材の 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  環境側に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さを単相水蒸気ならびに単相 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  環境にて同一温度・曝露時間で生成したもの<sup>(8)</sup>との比較を図 5 に示す。

図 4 は前記 2 相環境の大気側に生成した酸化皮膜断面組織であるが、単相大気環境に生成する皮膜と比較し、2 相環境にすることで皮膜厚さが増大する傾向を示す供試材がある。たとえば SUS316 鋼は 61.8 倍、SUS304 鋼は 30.0 倍に増加しており、2 相環境化に伴い酸化量が増大する傾向が顕著である。この 2 相環境化に伴う酸化量増大については、フェライト鋼ではあるが中川ら<sup>(9)(10)</sup>が、配管の内部表面と水蒸気との反応にともなって生成する水素が配管金属内を透過して大気側の外面に移動することを実験にて把握しており、この外面大気側に透過した水素が大気側の酸化スケール形成

に影響を及ぼす、との仮説を示している。本報においても  $H_2 + H_2O$  混合ガス側の水素が大気側へ透過することの影響が考えられるが、単相水蒸気環境にて生成する酸化物量に比較しても遥かに多くの酸化物が生成していることが特徴である。なお、SUS304 鋼のようなオーステナイト鋼は水蒸気環境において水蒸気酸化特有の「 $Fe_3O_4$ 」を主相とする外層スケールと  $(Fe, Cr)_3O_4$  を主相とする内層スケールからなる二層構造<sup>(11)</sup>のスケール(以下、水蒸気酸化特有の二層スケール)が形成するとされるが、本報においては薄い単層のスケールが形成されている。その原因については現時点で分かっておらず、給水の溶存酸素濃度の影響や平衡論・速度論から検討の余地がある。

図 5 は、同様な 2 相環境の 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  環境側に生成した酸化皮膜断面組織と皮膜厚さ、並びに単相 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  環境で生成した皮膜組織と厚さの比較である。図 4 に示した 2 相環境の大気側と同様に、2 相環境化により酸化皮膜厚さが増大する傾向を示す供試材があるものの、その増大傾向は 2 相環境の大気側に比較すると軽微であり 1.4~2.1 倍の範囲に収まっている。

図 6 は、SUS304 鋼にて  $800^\circ C \cdot 1000$  h で 2 相環境大気側に生成した酸化皮膜厚さに対する、 $H_2 + H_2O$  環境側水素濃度の影響<sup>(12)</sup>である。図 4 に示した 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  の場合のみならず、80 mol%  $H_2 - 20$  mol%  $H_2O$  に於いても SUS304 鋼の大気側で加速的な異常酸化が生じている。更にこの大気側異常酸化は、 $H_2 + H_2O$  環境側が 100%  $H_2$  でも 100%  $H_2O$  でも同様に生じるが、 $H_2 + H_2O$  混合ガス環境に比較するとやや軽微となっていることが特徴である。このような 2 相環境大気側の異常酸化に及ぼす  $H_2 + H_2O$  環境側水素濃度の影響は、SUS316 鋼においても同様に見られるも

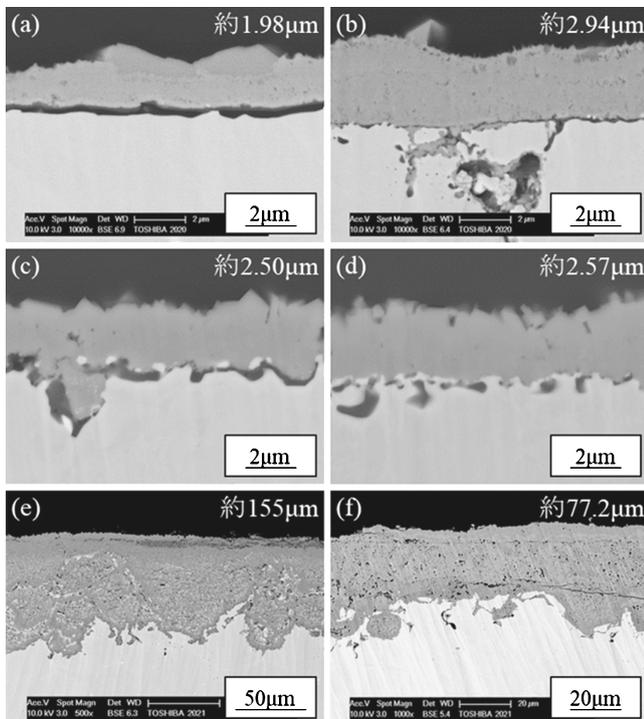


図 4 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2 相環境にて  $800^\circ C \cdot 1000$  h 曝露後の大気側に生成した酸化皮膜断面組織と酸化皮膜厚さ(図内記載)、並びに単相水蒸気、単相大気環境との比較<sup>(8)</sup>(a) SUS316 鋼・単相水蒸気、(c) SUS316 鋼・単相大気、(e) SUS316 鋼・2 相環境大気側、(b) SUS304 鋼・単相水蒸気、(d) SUS304 鋼・単相大気、(f) SUS304 鋼・2 相環境大気側。

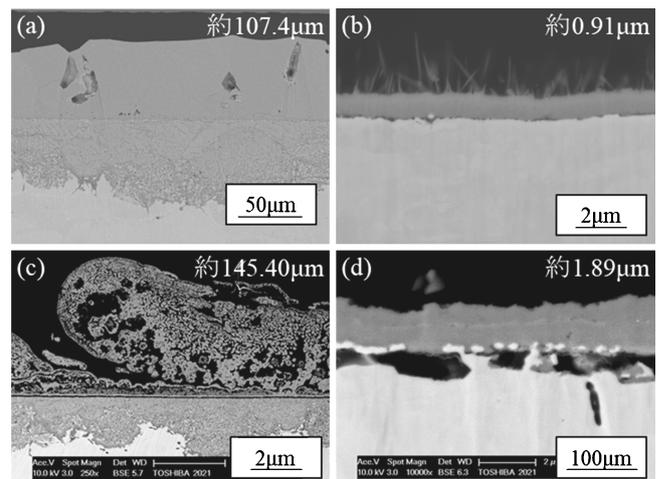


図 5 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2 相環境にて  $800^\circ C \cdot 1000$  h 曝露後の 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  側に生成した酸化皮膜断面組織と酸化皮膜厚さ(図内記載)、並びに単相 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  環境との比較<sup>(8)</sup>(a) SUS316 鋼・単相 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  側、(c) SUS316 鋼・2 相環境 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  側、(b) SUS304 鋼・単相 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  側、(d) SUS304 鋼・2 相環境 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$  側。

のである。

図7は、この異常酸化に及ぼす温度の影響を明らかにするために、10 mol% H<sub>2</sub> - 90 mol% H<sub>2</sub>O / 大気 2 相環境にて 700°C・1000 h 曝露した際に大気側に生成する酸化スケール断面組織を、800°C で異常酸化を示した SUS304 鋼と 800°C では顕著な異常酸化を示さなかった SUS430 鋼と比較した結果<sup>(13)</sup>である。SUS304 鋼について 700°C と 800°C の生成酸化皮膜厚さを比較すると、温度の上昇に伴いその厚さは増加している。一方、SUS430 鋼は、700°C では外層と内層の 2 層スケールとなりその厚さは約 23 μm に達するが、800°C では厚さ約 2~3 μm の単層スケールである。すなわち、SUS430

鋼は、700°C では SOEC 2 相環境の大気側で水蒸気酸化特有の二層スケールに類似した厚い 2 層スケール(以下、水蒸気酸化類似の厚い 2 層スケール)が生成するのにに対し、温度が 100°C 上昇するとこの大気側異常酸化が抑制される結果となっている。

これまで述べた SOEC 2 相環境の大気側で生じる異常酸化現象を生成した酸化皮膜の構造から検討するために、酸化皮膜断面の EPMA 面分析を実施した。図8は、10 mol% H<sub>2</sub> - 90 mol% H<sub>2</sub>O / 大気 2 相環境 800°C・1000 h 曝露後の大気側において、単相大気中に比較し 30 倍の厚い酸化皮膜生成を示した SUS304 鋼において、(a) 単相大気環境、(b) 単相水

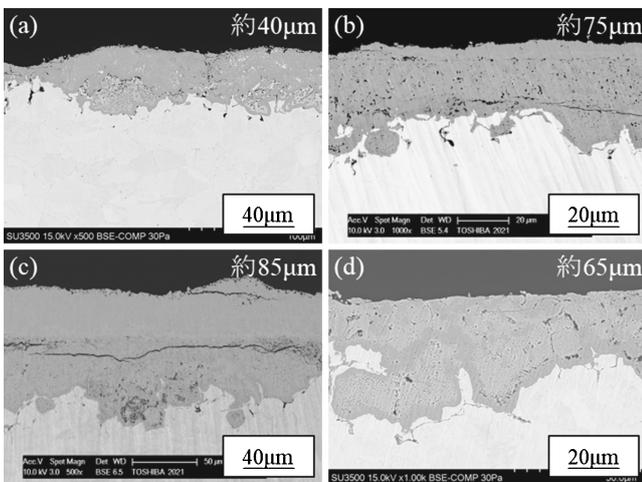


図6 2相環境にて800°C・1000 h 曝露後の SUS304 鋼の大気側に生成した酸化皮膜厚さ(図内記載)に及ぼす H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 環境側の H<sub>2</sub> 濃度の影響 (a) 100% H<sub>2</sub>O, (b) 10 mol% H<sub>2</sub> - 90 mol% H<sub>2</sub>O, (c) 80 mol% H<sub>2</sub> - 20 mol% H<sub>2</sub>O, (d) 100% H<sub>2</sub><sup>(12)</sup>.

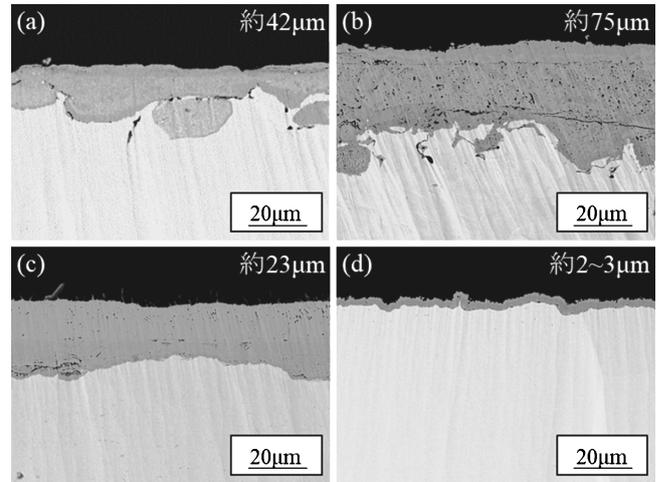


図7 10 mol% H<sub>2</sub> - 90 mol% H<sub>2</sub>O / 大気 2 相環境にて 1000 h 曝露後の SUS304 鋼と SUS430 鋼の大気側に生成した酸化皮膜厚さ(図内記載)に及ぼす温度の影響 (a) SUS304 鋼・700°C, (b) SUS304 鋼・800°C, (c) SUS430 鋼・700°C, (d) SUS430 鋼・800°C<sup>(13)</sup>.

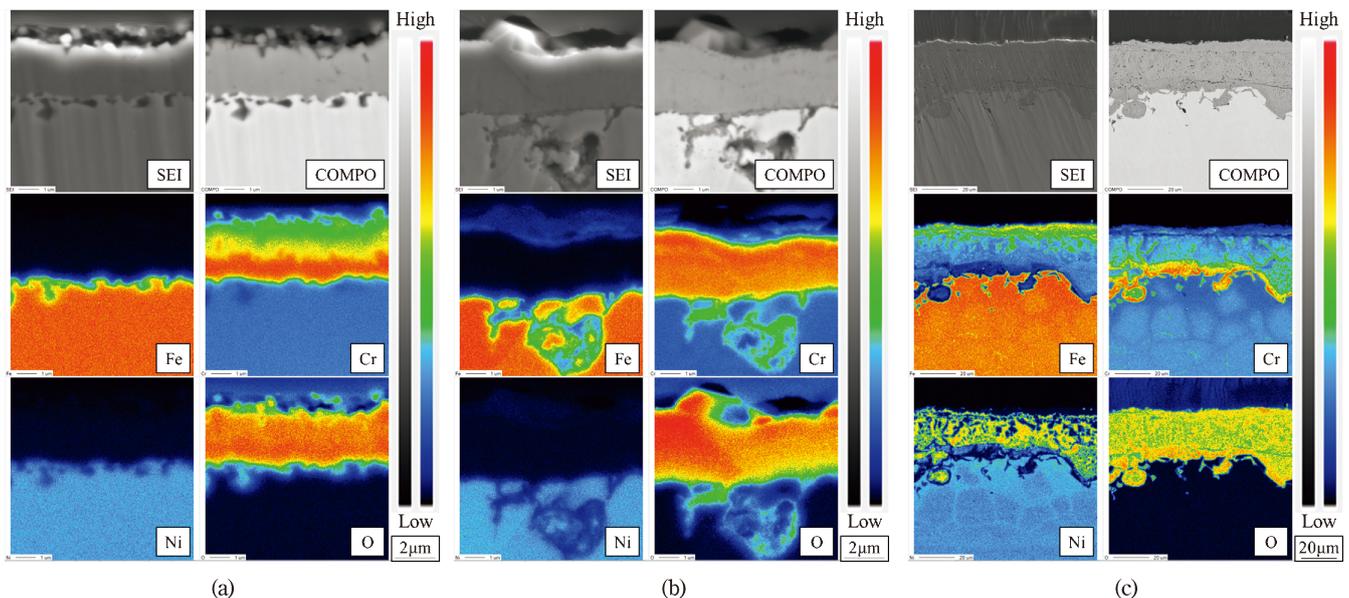


図8 SUS304 鋼の (a) 単相大気環境, (b) 単相水蒸気環境 ならびに (c) 10 mol% H<sub>2</sub> - 90 mol% H<sub>2</sub>O / 大気 2 相環境の大気側, それぞれにて 800°C・1000 h 曝露後に生成した酸化スケール断面の EPMA 面分析結果。

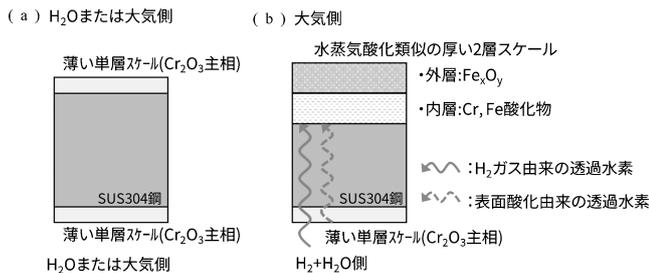


図9 SUS304鋼の(a) 単相大気・単相水蒸気環境の酸化スケール模式図および、(b)  $H_2 + H_2O$ /大気 2相環境の大気側の酸化スケール模式図と  $H_2 + H_2O$  側からの透過水素の模式図。

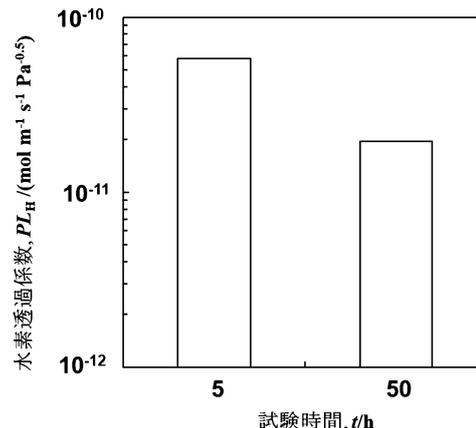


図10 SUS304鋼の3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar / Ar$  2相環境における水素透過係数の加熱時間依存性(800°C)。

蒸気環境ならびに(c) 10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2相環境の大気側のそれぞれで、800°C・1000 h 曝露後に生成した酸化皮膜断面の EPMA 面分析結果を比較したものである。

SUS304鋼では、単相大気中のみならず単相水蒸気環境中においても  $Cr_2O_3$ を主相とする薄い単層スケールが生成したことから、本報の単相水蒸気酸化試験条件では前述した水蒸気酸化特有の二層スケールが生成しない結果である。これに対し、10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2相環境の大気側に生成したスケールは、2層スケールの外層が剥落し内層のみ残留しているものの、その内層は (Fe, Ni)  $(Cr, Fe)_2O_4$ と思われる多孔質なスピネル酸化物層である。これより、SUS304鋼においては、10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2相環境とすることで、大気側環境であるにも関わらず、水蒸気酸化に類似の厚い2層スケールが生成する挙動に変化していることが特徴である。なお、SUS304鋼の2相環境の  $H_2 + H_2O$  側においても同様に EPMA 面分析を行い、 $Cr_2O_3$ を主相とする薄い単層スケールの生成を確認している。

以上、単相大気や単相水蒸気環境であっても  $Cr_2O_3$ を主相とする薄い単層スケールを形成した SUS304鋼が、10 mol%  $H_2 - 90$  mol%  $H_2O$ /大気 2相環境の大気側では水蒸気酸化類似の厚い2層スケール構造に変化する特異な現象は、SUS316鋼でも共通して見られた。さらには、2相環境の  $H_2 + H_2O$  環境側が80 mol%  $H_2 - 20$  mol%  $H_2O$  条件においても共通してみられる現象であった。

上記の特異な現象について SUS304鋼を例とした模式図を図9に示す。(a)は単相大気・単相水蒸気環境における  $Cr_2O_3$ を主相とする薄い単層スケール構造を模式的に表したものであり、(b)は  $H_2 + H_2O$ /大気 2相環境大気側における水蒸気酸化類似の厚い2層スケール構造および  $H_2 + H_2O$  側の  $Cr_2O_3$ を主相とする薄い単層スケール構造と同側からの透過水素を模式的に表したものである。前記特異な現象が SUS304鋼において2相環境  $H_2 + H_2O$  側が  $H_2 + H_2O$  混合ガスのみならず100%  $H_2$ でも100%  $H_2O$ でも同様に生じたことから、透過する水素には  $H_2 + H_2O$  側に含まれる  $H_2$  ガス由来の水素と、中川ら<sup>(9)(10)</sup>同様に  $H_2 + H_2O$  側の表面と水蒸気との反応にともなって生成する表面酸化由来の水素があると

考えている。著者らは、 $H_2 + H_2O$ /大気 2相環境の  $H_2 + H_2O$  側から大気側へ透過する水素が、大気側の酸化スケール生成挙動に影響を及ぼすとの仮説を立てており、検証のための試験・分析等を進めている。

#### 4. 異常酸化機構の検討

図9に示した仮説検証のために、SUS304鋼に着目して水素透過挙動を800°Cで調査した。図10は、SUS304鋼の厚さ1 mmの板状試料に対し、片側の環境を3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar$ 、もう一方の環境を  $Ar$  とするいわゆる2相環境とし、800°Cに保持した状態で  $Ar$  側環境へ透過する水素量から水素透過係数を求め、これに及ぼす試験時間の影響を整理したものである。試験の初期段階である5 h時点の水素透過係数に比較して50 h時点の水素透過係数は減じる傾向を示す。800°Cの3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar$  環境における平衡解離酸素分圧と  $Cr_2O_3$ のそれを比較すると3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar$  環境の方が明らかに高いので<sup>(14)</sup>、同環境においても SUS304鋼表面には  $Cr_2O_3$ などの酸化皮膜が生成すると考えられる。従って、図10の試験時間に伴う水素透過係数の低下は、3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar$  環境側に生成する酸化皮膜の成長に起因すると考えられる。このような酸化皮膜の影響はあるにせよ、3.6 mol%  $H_2 - 10$  mol%  $H_2O - Ar / Ar$  2相環境において、 $H_2 + H_2O$  環境から  $Ar$  環境側へ水素が透過する事実は興味深い。これより SOEC 2相環境の大気側で生じる異常酸化も、 $H_2 + H_2O$  環境側から大気側へ透過する水素が影響しているものと考えられる。

このような透過水素の影響は、SUS430鋼で見られた2相環境大気側の特異な温度依存性からも類推できる。鋼やステンレス鋼中の水素の拡散係数の活性化エネルギーが~60 kJ/mol程度<sup>(15)(16)</sup>であるのに対し  $Cr$  の拡散係数のそれは200~300 kJ/mol程度<sup>(17)(18)</sup>と大きいことから、水素透過の流束と  $Cr_2O_3$ 保護皮膜を維持するに要する合金からの  $Cr$  供給流束

