

1073 K, Fe-16Cr 鋼の酸化初期における水素透過

Hydrogen Permeation at the Early Stage of Oxidation of Fe-16Cr alloy at 1073 K

東工大院生 ○黒川英人 東工大理工 尾山由紀子・河村憲一・丸山俊夫

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池(SOFC)のインターコネクタ材料としてフェライト系 Fe-Cr 合金の応用が考えられている。合金はカソード雰囲気(空気側)とアノード雰囲気(燃料側)に挟まれた水素ポテンシャル勾配下にさらされる。金属中の水素の拡散は非常に速いので、合金が薄い時、水素分圧の高い燃料極側から空気極側へ水素が透過する恐れがある。SOFC 作動雰囲気を模した環境における Fe-Cr 合金の水素透過実験を行い、酸化初期における皮膜成長を考慮した拡散モデルの計算値と比較することで、 Cr_2O_3 酸化膜の高温における水素透過能を推定する。

2. 実験方法

試料には $15 \times 15 \times 0.02$ mm の板状の SUS430(Fe-16Cr)合金を用いた。片側に Ar-20% H_2 に水蒸気を添加した燃料ガス($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=97/3$)を、もう一方には Ar+21% O_2 (露点 < -233 K (-40°C)), $P_{\text{H}_2\text{O}}=1.3 \times 10$ Pa)を $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ の流速でそれぞれ流した。それぞれの雰囲気はガラスでシールした。室温から 1073 K まで試料を 0.083 Ks^{-1} で加熱し、その後 1073 K に保持した。試料近傍通過後の Ar- O_2 ガスに含まれる透過した水素を燃焼炉で酸素と反応させ水にした後、鏡面式露点計(測定可能露点 > -233 K (-40°C)), $P_{\text{H}_2\text{O}}=1.3 \times 10$ Pa)を用いて連続的に測定した。降温後、X 線回折(XRD)を用いて相同定を行い、組織分析を走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて行った。

3. 結果および考察

まず表面に形成される酸化皮膜を含まない合金のみの透過量を報告されている Fe の拡散係数 1) と固溶度 2)を用いて計算し、露点に換算した結果を Fig.1 に示す。露点計で測定された実験結果(実線)をみると、ガラスシール完了後、実験開始から約 8 ks で露点は -30°C 程度まで急激に低下するが、その後緩やかに減少する。実験値が Fe の計算値に比べて低下しており、合金表面両側に形成される Cr_2O_3 皮膜が水素の透過を抑制していると考えられる。

我々のこれまでの研究より、1073 K において空気側と燃料側における酸化皮膜の成長速度はほぼ同じであることが分かっている 3)。

この放物線速度定数 k_p を用いて昇温時を含めた酸化皮膜の成長モデルを考え、皮膜を含む合金の透過量を計算した。高温における Cr_2O_3 皮膜の水素透過能は報告例が無いので、合金の水素透過能に対する比を $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-5}$ の範囲で変化させて計算した(点線)。実験値との比較から、1073 K における Cr_2O_3 皮膜の水素透過能は Fe に比べて約 10^{-4} 倍であり $1 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1/2}$ 程度である。

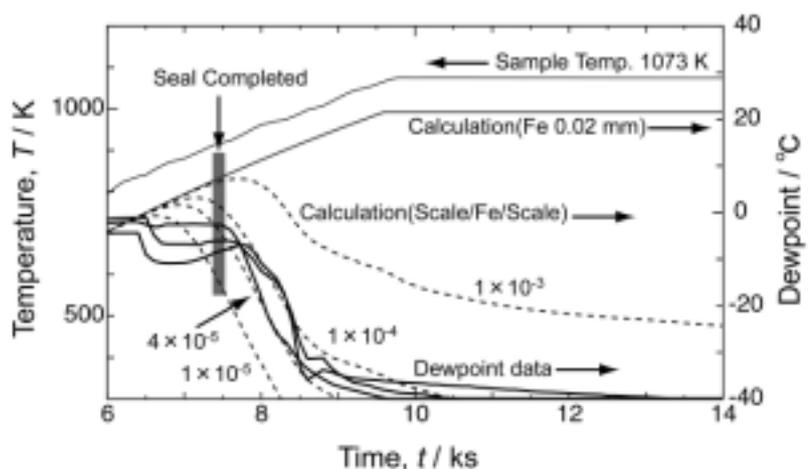


Fig.1 change of dewpoint after seal complete

参考文献

- 1) Y. Fukai and H. Sugimoto, *Adv. in Physics*, **34**, 263 (1985).
- 2) J. D. Fast : *Interaction of Metals and Gases*, Vol.1,(1965).
- 3) T. Brylewski, M Nanko, T. Maruyama, and K. Przybylski, *Solid State Ionics*, **143**, 131 (2001).