論 文

溶融炭酸塩燃料電池におけるカソード側

セパレータの腐食機構の解析

朴 炯 鎬,* 後 藤 正 治,** 麻 生 節 夫,**
 李 圭 澤,* 小 松 芳 成**

Interpretation of Corrosion Mechanism on Cathode Side Separator for Molten Carbonate Fuel Cell

by

Hyeoung-Ho PARK[†], Shoji Goto^{††}, Setsuo Aso^{††}, Kyu-Taek LEE[†] and Yosinari Komatsu^{††}

Abstract

This study was carried out for the purpose of investigating the corrosion behavior and mechanism on a separator for a molten carbonate fuel cell under both the electrolyte and cathode side environment. A SUS310S austenitic stainless steel was used as the separator material. Corrosion proceeded via three steps; a formation step of corrosion product in which rapid corrosion take places until a stable corrosion product is formed after the beginning of corrosion; secondly, a protection step against corrosion until breakaway occurs after the formation step of the stable corrosion product; finally, an advance step of corrosion after breakaway. From the standpoint of the behavior of the elements in the separator, Fe, Cr and Ni were formed richly in the region of the corrosion product, in the region of corrosion protection, and at the Cr-depleted zone respectively. With respect to the corrosion mechanism, direct reaction with electrolyte and elements of the separator at the cathode side was the main corrosion mechanism, and the final corrosion product was LiFeO₂. The corrosion rate of the separator at the cathode side was rapid at the initial stage of corrosion. However, the corrosion rate was decreased due to the resistant effect of chromium oxide.

Key Words : Separator, Molten Carbonate Fuel Cell, Corrosion Mechanism, Corrosion Rate, SUS310S Austenitic Stainless Steel

平成9年5月16日受付

^{*}韓国 全北大学校工科大学金属工学科 561-756 韓国全北全州市徳律区徳律洞 664-14

^{* *} 秋田大学鉱山学部物質工学科 〒010 秋田市手形学園町 1-1

[†] Metallurgical Department, Engineering College, Chonbuk National University, Chonju City, 561-756, Korea.

^{† †} Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, 1—1 Tegata Gakuencho, Akita 010, Japan.

第10巻 第2号 (1997)

I. 緒 言

緊迫したエネルギー問題と環境破壊問題が台頭する 中で,各国では,代替エネルギーの開発や環境汚染防 止など,多方面においていろいろな努力がはらわれて いる。その中でも特に,代替エネルギー開発の一種で ある燃料電池は化学的エネルギーを直接,電気エネル ギーに変換する電気化学発電装置であって,エネルギー 変換効率が高く,かつ環境汚染がないという長所を有 している。

一般に燃料電池は、電解質の種類によって、アルカ リ燃料電池(Alkaline Fuel Cell:AFC)、リン酸燃 料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell:PAFC)、溶融 炭酸塩燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)および、固体酸化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell:SOFC)に分類される⁽¹⁾。この中で MCF Cは900~950Kの高温で作動するので、白金触媒を使 用する必要がなく、高温の排熱を利用できる長所を有 するほかに、燃料には水素、一酸化炭素、メタンなど を使用できるので、燃料の前処理工程が簡単で、燃料 の多様化といった側面からも、次世代燃料電池として 位置づけられている⁽²⁾⁽³⁾。

しかし、MCFC は高温で作動する上に、腐食性の 強い炭酸塩電解質を使用するので、電池の寿命や性能 向上のためには、電池作動時に安定性のある電池構成 材料を開発することが必須の条件となる。特に、本研 究においてとりあげたセパレータは、MCFC を実用 化するときに、各単位電池間に挿入される電池構成要 素であって、高温の溶融塩電解質やアノードの還元性 ガスおよびカソードの酸化性ガス雰囲気中に長時間さ らされる。そのため、電池作動時に激しい腐食現象が 生じ⁽³⁾⁽⁴⁾、これに対応できる材料の開発および腐食機 構の解明が重要な課題となっている。

従来、セパレータ材の研究は、Pigeaud⁽³⁾, Maru⁽⁸⁾ Sing⁽⁷⁾ およびその他の研究者⁽⁸⁾⁽⁹⁾ によって広く行わ れてきた。しかし,セパレータ材料の開発に必要な腐 食挙動の解析や腐食機構の解析のほかに微量元素の影 響などといった基本的に解決しなければならない問題 についての系統的な報告は少ないのが現状である。こ のために,これらの問題が解決されないままいまだに オーステナイト系ステンレス鋼を MCFC セパレータ として考えられているのが現状である。 以上述べたように, MCFC の実用化には, セパレー タ用の耐食性材料の開発が必須条件であり, このため にはまず MCFC に使用されるべき溶融塩電解質中に おいて, さらにはカソードおよびアノード側において セパレータ材がどのような腐食をされるかについて, その挙動と機構に関する研究を行うことが急務である と考えられる。

そこで、本研究では、現在セパレータ材として広く 採用されている SUS310S 鋼を用いて MCFC の溶融 塩電解質単独条件のみならず、作動時に相当するカソー ドの酸化性雰囲気下での腐食挙動とその機構について 調べた。これらの結果を今後のセパレータ材開発への 基礎資料とするのが本研究の目的である。

Ⅱ. 実験方法

本実験に使用した試験片は厚さ1mmのオーステ ナイト系ステインレス鋼であるSUS310S(C:0.04, Si:1.23, Mn:1.16, P:0.014, S:0.006, Ni:18.34, Cr:24.14, Fe:bal,単位mass%)の板状鋼板で, これを10mm×10mmに切断した後に,アセトンで超 音波洗浄した。

一方、電解質としては、 $Li_2 CO_3$ 粉末(直径約10 μ m)と $K_2 CO_2$ 粉末(直径約100 μ m)を $Li_2 CO_3$: $K_2 CO_2 = 62:38$ のモル比に配合して、ボールミルを 用いて混合粉砕した。これをるつぼに入れ、923K に 加熱したところで試験片を挿入し、実験初期の状態で、 電解質の量が試験片の表面積に対して400mg/cm² に なるように電解質の量を調整して、その後所定の実験 を行った。

腐食の実験では、試験片を単に空気にさらされた上 記組成の電解質に直接浸漬した場合 {EE (Electrolyte Environment)の条件} と電解質存在下でかつ カソードの酸化ガス (Air: $CO_2 = 70:30 \text{ vol}\%$)を 185cc/min 注入させて、カソード側雰囲気を想定した 条件の場合 {EOE (Electrolyte and Oxidant gas Environment)の条件} とに区別して行った。なお、 本実験の条件として、上述のように電解質量を400mg /cm²,カソードの酸化ガス注入量を185cc/min とし たのは MCFC の実用に最も近い条件を想定して採用 したものである。また、腐食量の算出は次の方法にて 行った。すなわち、まず実験が終了した試験片を18% NaOH と3% KMnO4 の混合溶液で約4時間煮沸し た後、蒸留水で洗浄し、その後10%クエン酸アンモニ ウム溶液に浸漬した。その後、水洗およびアセトン洗 浄をほどこして、電解質および腐食生成物を完全に除 去した後、試験片の重さを3回繰り返し測定して、そ の平均値からこの時の質量減少量を決定した。腐食の 進行速度および腐食生成物を観察するために、試験片 に残っている塩だけを除去するために、5% H₂SO4 水溶液に数秒間浸漬して、走査電子顕微鏡および X 線回折分析用試験片とした。腐食層における各元素の 挙動および化学組成の決定には SEM および EPMA を用いて行った。また、腐食生成物の形成過程を明ら かにするために、腐食層の表面および腐食生成物の XRD 分析も行った。

Ⅲ. 実験結果

3.1 腐食速度

Fig.1はEEとEOEの条件で行った試験片単位面 積当りの腐食減量を時間に対してプロットしたもので ある。腐食は3つの段階を経て進行することがわかる。 すなわち,第1段階では腐食生成物の形成段階で,高 温溶融塩電解質と試験片との速い腐食反応により, EE と EOE の場合とも放物線則で予測される以上の 速度を示すが(放物線則の場合は、図の縦軸(腐食減 量の対数)と横軸(時間の対数)の関係から明らかな ように直線の勾配は0.5となる。), 第2段階では腐食 速度の勾配は約0.27程度に低下した。第1段階で形成 された腐食生成物が通常の高温酸化挙動の場合におけ るように、安定な腐食層に変わり、腐食に対する保護 皮膜として作用したものと考えられる。しかし、この ような安定な腐食層の保護皮膜作用も、高温溶融塩中 に長時間露出されると、240h 以降の第3段階では、 図中の A, B 点で示すように保護被膜破壊(break away)が起こり、腐食速度は、再び急激に増加する 傾向が認められる。この保護被膜破壊の現象は、酸化 性雰囲気下でオーステナイト系ステンレス鋼について 得られた Evans⁽¹⁰⁾ と Stott⁽¹¹⁾ らの研究結果でも確認 されているので、本実験の結果もそれと同一のもので あろうと類推される。

一方, EE と EOE の条件における腐食速度を比較 してみると、腐食初期の第1段階では、EOE が EE



Fig. 1 The mass loss per unit area of separator as a function of time at the electrolyte environmental condition (EE) and the electrolyte/(air+CO₂) condition (EOE).

第10巻 第2号(1997)

に比べ腐食速度ははるかに速い。しかし、安定腐食層 が形成された第2段階以降になると、腐食速度の勾配 の第1段階から第2段階への変化から推察して逆に EOE の場合の方が試験片に耐食性が増して来るよう に思われる。このことは Evans ⁽¹⁰⁾ や Stott ⁽¹¹⁾ らが酸 化性雰囲気下でオーステナイト系ステインレス鋼につ いて研究した結果からもわかるように、試験片内に含 まれている Cr が酸化ガス中の酸素と結合して、Cr 酸 化物層を形成し、それによって腐食が効果的に抑制さ れたものと思われる。したがって、一見腐食量のみか ら推察すると、たとえカソード側に露出されるセパレー タの場合の腐食量が溶融塩電解質単独の場合よりも多 くなってはいるが、酸化物層および安定腐食層が形成 される第2段階に入ってからは、カソード側セパレー タの条件の方の腐食速度の減少の方が急速である。ま た,保護被膜破壊された後の第3段階においてもカソー ド側セパレータ条件での腐食速度の勾配は0.69である のに対し、溶融塩電解質単独の条件では0.86であった ので、この材料は EE 条件よりもむしろ EOE の条件 のもとで時間の経過とともに腐食速度が低下してくる 傾向が認められる。

3.2 腐食挙動および元素分析

Fig. 2 と 3 は EE の条件で時間にともなう試験片内 の腐食の程度と各元素の挙動について示したものであ る。腐食の初期段階に相当するFig.2(a)では、試 験片が電解質と接触する部分で Fe, Cr, Ni などの元 素が拡散移動したことが観察される。しかし、時間が たつにつれて Fig. 2 (b) にみられるように, 試験片 と電解質との接触部には図中に示したαの領域では腐 食生成物の形成領域として Fe が濃縮される反面, Cr はむしろ腐食生成物とマトリックスとの界面のところ のβの領域で多く形成されていることが確認される。 このことは初期段階では試験片と電解質との接触部に 拡散した Fe, Cr, Ni などの元素の中で Fe が電解質 と優先的に反応することによって、αの領域では、Fe を含有している腐食生成物を形成し、Cr と Ni は相対 的にマトリックス内にとり残されたことを意味するも のである。

Fig.3はEE条件で480h行った後(第3段階)の 試験片内における各元素の拡散挙動と存在分布を示し たものである。腐食生成物が形成されるαの領域では Feが,腐食防御領域であるβの領域ではCrが,また



Fig. 2 SEM, EPMA and schematic drawing of the line-profile of separator at the electrolyte environmental condition (EE).



10 µ m

- Fig. 3 SEM and EPMA of separator at the electrolyte environmental condition (EE) for 480h in Ⅲstep.
 - (a) image and line-analysis (b) Fe map
 - (c) Cr map (d) Ni map



Fig. 4 SEM, EPMA and schematic drawing of the line-profile of separator at the electrolyte/air+CO₂ condition (EOE).



Fig. 5 SEM and EPMA of separator at the electrolyte/air+CO2 condition (EOE) for 48 Oh in IIIstep.

(a) image and line-analysis(b) Fe map(c) Cr map(d) Ni map

試験片のマトリックス内部とCr が欠乏したγの領域 ではNiが増加していることがわかる。

Fig.4と5はEOEの条件の場合における各元素の 挙動を示したものである。試験片内, Fe, Cr, Niの 元素の挙動は EE の条件の場合と似ているが、腐食の 初期段階ではCr が電解質と試験片との接触部位で相 対的に多く拡散されたことが、Fig.4(a)で証明さ れる。試験片と電解質との接触部に腐食生成物が形成 されるとともにカソード側に相当する場合の酸化性雰 囲気下(EOE)ではより多くの酸素とCr が結合する ことによって、溶融塩電解質のみの条件下(EE)の 場合よりもより多くの Cr 酸化物層が形成されたこと が予測される。EOE 雰囲気下ではこのようにして形 成された Cr 酸化物層が効果的な腐食防御性を見せる ようになるものと思われる。しかし、実際にはこのよ うな腐食を抑制する酸化物層も時間が進行するにつれ て, 電解質と試験片との接触部である α の領域では Feを含有する腐食生成物が成長することによって, Cr 酸化物層はマトリックス内にとり残されることが Fig. 4 (b) から確認される。したがって, EOE 条件 の場合は、EE条件に比べ Cr の枯渇領域が、広く形 成されたことが Fig. 5 (c) に現れている。

3.3 腐食生成物の相変化

Fig. 6と Fig. 7 はそれぞれ EE や EOE の条件のも とで、時間に対する腐食生成物の形成過程を示す X 線回折の結果である。腐食の初期段階である1hの試 験を行った場合には, EE の場合オーステナイト系ス テンレス鋼の腐食生成物として典型的な回折相である Cr19 Fe7 Nin と LiFes Os および LiFeO2 の3相が共存 するのに対し, EOE の条件では Cr, Fe の酸化物相 がさらに共存している。このような Cr, Fe 酸化物相 は前節において言及したように, EOE 雰囲気に存在 している酸素と,試験片と電解質との接触部に拡散さ れた Cr, Fe 元素が結合されるためである。一方, E E および EOE の条件の場合とも、時間が長くなるに したがって、LiFes Os の腐食生成物は酸素分率が少 ないLiFeO₂の腐食生成物に変わり、この時に発生す る過剰酸素が継続的に腐食生成物の形成領域でマトリッ クスの側に拡散されながら腐食を進行させるものと考 えられる。

したがって, EE および EOE の場合とも最終腐食 生成物は Fig. 6 (d), Fig. 7 (d) に示されるように 第10巻 第2号 (1997)





(a) 1 h (I step)
(b) 96h (II step)
(c) 240h (II step)
(d) 480h (II step)

LiFeO₂であるので、このような X 回折結果は上述し た SEM や EPMA 結果から電解質と試験片の接触部 の腐食生成物の形成領域が Fe として構成された結果 ともよく一致している。

IV. 考察

4.1 耐食性および腐食速度

溶融塩電解質およびカソード側に露出されたセパレー タの腐食過程を観察した結果,セパレータの腐食は腐 食反応以降から安定腐食生成物が形成されるまでの腐 食生成物の形成段階と安定腐食生成物形成以後,保護 被膜破壊までの腐食抑制段階および保護被膜破壊以後 からの腐食進行段階の3段階を経由しながら進行する ことがわかった。

溶融塩電解質の単独条件下でのセパレータの腐食速 度は一般的な高温酸化挙動の形態として、初期では急



Fig. 7 X-ray diffraction analysis of separator at the electrolyte/air+CO₂ condition (EOE).
(a) 1 h (I step)
(b) 96h (II step)
(c) 240h (II step)
(d) 480h (II step)

激であるが,安定腐食層が形成された後は腐食生成物 の保護皮膜作用のために腐食速度が緩和すると,腐食 減量の対数と時間の対数の間に直線関係が成り立つい わゆる対数関数型の腐食速度を示した。しかし,この ような腐食を抑える安定腐食層も高温溶融塩の腐食環 境下に長時間露出されることにより,保護被膜破壊が 起きた後,腐食速度は急激に増加した。その反面,カ ソード側に露出されるセパレータの腐食速度はたとえ ば初期段階では,溶融塩電解質の単独条件の場合より 大きいが,酸化物層および安定腐食層が形成された以 後は急激に鈍化した。

4.2 腐食生成物の形成機構

MCFC でセパレータとして使用した SUS310S 鋼の 腐食生成物の形成機構を総合すると、腐食生成物の形 成は溶融塩電解質とセパレータであるマトリックスの 反応によって進行され、とくにマトリックス内にある 各元素中、電解質と試験片との接触部位に拡散した Fe, Cr, Ni の元素との反応として説明できる。一方, 電解質として使用した Li²CO³ とK²CO³ を比較して みると Li²CO³ の方が K²CO³ よりもこれらの金属元 素との反応性が大きいので,腐食生成物は Li と結合 した化合物であろうと予測される。また,カソード側 でセパレータの腐食生成物の形成機構について調べて みると,カソード側に接するセパレータは電池作動時, 強い酸化性雰囲気下に露出されることによって,次の 二つの経路によって腐食生成物が形成されると予測さ れる。

第一に電解質と試験片との直接反応による腐食機構 第二に酸化ガスの雰囲気下に存在する酸素と試験片 内の各元素との反応により形成された酸化物と電解質 との反応による腐食機構

4.2.1 電解質と試験片の直接反応による腐食機 構

電解質と試験片内の各元素が直接反応し,腐食生成 物を形成する機構は試験片内の元素の中でもっとも大 きいモル分率を占め,Liと速く反応できるFeとLi₂ CO₃との反応で,次の反応式で示される。

 $Li_2 CO_3 + 2Fe + 3/2O_2 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2$

$$\Delta G_{t}^{\circ} = -642.0 \text{ (KJ)} \quad K = e^{83.66} \quad (1)$$

$$\Delta G_{f}^{\circ} = -3162.9 \text{ (KJ)} \quad K = e^{412.17} \quad (2)$$

 $5Li_{2}CO_{3}+2Fe+3/2O_{2}\rightarrow 2Li_{5}FeO_{4}+5CO_{2}$

 $\Delta G_{f} = -347.0 \text{ (KJ)} \text{ K} = e^{45.22}$ (3)

 $Li_2 CO_3 + 3Fe + 2O_2 \rightarrow Li_2 Fe_3O_5 + CO_2$

$$\Delta G_{f}^{\circ} = -898.2 \text{ (KJ)} \text{ K} = e^{117.04}$$
 (4)

上の(1)式から(4)式までの反応式を見ると、熱力学的 に最も安定な腐食生成物は(2)式に従うLiFe₅O₈であ ることがわかる。しかし、腐食の初期段階で形成され るLiFe₅O₈の腐食生成物は時間の経過と共に酸素分 率が低いLiFeO₂の腐食生成物に変わり、このとき発 生する過剰酸素は酸素の活動度が低いマトリックス側 に拡散され、腐食は次第にセパレータのマトリックス 側にも進行されるものと思われる。

4.2.2 電解質と酸化物の反応による腐食機構

カソード側に露出されるセパレータは強い酸化性雰 囲気に接するので、電解質と試験片との接触部でマト リックスの各元素と酸素との結合による酸化物の形成 が予見でき、このような生成酸化物が電解質と反応し て二次的に腐食生成物を形成することも考慮しなけれ ばならない。したがって,カソード雰囲気下で形成で きる酸化物は次のようになると思われる。

i) Fe-O Fe+1/2O₂ \rightarrow FeO $\Delta G_{f}^{\circ} = -212.0 (KJ)$ $K = e^{27.61}$ (5)

2Fe+3/2O₂→Fe₂O₃
$$\Delta G_{f}^{\circ} = -581.1 \text{ (KJ)}$$

K=e^{75,73} (6)

$$3Fe + 2O_{2} \rightarrow Fe_{3}O_{4} \qquad \Delta G_{t}^{\circ} = -816.0 \quad (KJ)$$
$$K = e^{106.34} \qquad (7)$$

ii) Cr-O

Cr+O₂→CrO₂
$$\Delta G_{f}^{\circ} = -434.0 \text{ (KJ)}$$

K = e^{56,54} (8)
Cr+3/2O₂→CrO₃ $\Delta G_{f}^{\circ} = -351.3 \text{ (KJ)}$
K = e^{45,78} (9)

$$2Cr + 3/2O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \quad \Delta G_f = -884.0 \quad (KJ)$$

 $K = e^{115.20} \qquad (10)$

iii) Ni-O

Ni+1/2O₂→NiO
$$\Delta G_t^\circ = -156.7 \text{ (KJ)}$$

K = $e^{20.43}$ (11)

上の(5)式から(11)式までの反応式を見ると、熱力学的 にもっとも早く安定に形成される酸化物は $Cr_2 O_3$ で あるが、電解質と試験片における接触部で Feの高い モル分率を考慮するときに Fe₈O₄ も形成可能である。 一方、 $Cr_2 O_3$ の酸化物は非常に安定であるので、カソー ドの酸化性雰囲気中でもまだ $Cr_2 O_3$ の酸化物として 存在できるが、 $Fe_3 O_4$ の酸化物は電解質と反応して、 前の4. 2. 1で言及したように LiFeO₂ の腐食生成物 を形成するものと予測される。

4.3 腐食機構

Fig. 8 は溶融塩電解質と酸化性ガスが同時に存在 するカソード側でのセパレータ内の元素の挙動と腐食 機構をモデル化した図である。第1段階の腐食過程は 元素の拡散段階(a),腐食生成物および酸化物の形成 段階(b),第2段階の腐食過程は腐食生成物の成長段 階(c)および腐食の安定段階(d)に分けられる。

すなわち,腐食の初期段階ではマトリックス内に Fe,Cr,Niなどの元素がFig.8(a)に示されてい るように,電解質と試験片との接触部に拡散する。拡 散した各元素はFig.8(b)で見られるように電解質 と反応して腐食生成物を形成すると同時にカソードの 酸化性ガスの雰囲気下で酸素と反応して酸化物を形成 する。したがって,電解質と試験片における接触部で

Akita University

第10巻 第2号 (1997)

は腐食生成物ばかりでなく、酸化物相も共存し、酸化物とマトリックスの界面ではCrの枯渇領域が形成される。腐食生成物はマトリックス内でもっとも高いモル分率を占め、Liと熱力学的に早く反応できるLi-Fe系の化合物中、LiFe。Osがまず形成されるが、時間の経過と共に酸素分率が低いLiFeOsに変わり、このとき発生する過剰酸素を酸素の活動度が低いマトリックス側に拡散させながら腐食は継続的にマトリックス 内に進行する。一方、電解質と試験片における接触部に拡散した各元素の一部は、カソードの強い酸化性雰



- Fig. 8 The schematic image of corrosion mechanism, the formation of corrosion products and the behavior of elements in separator plate on cathode side.
 - (a) Diffusion stage of elements (I step)
 - (b) Formation stage of corrosion products and oxides (I step)
 - (c) Progressing stage of corrosion products (IIstep)
 - (d) Stable stage (II step)

囲気下で酸素と反応して酸化物を形成することになる。 酸化物の形成としてはマトリックス内から拡散した Fe, Cr, Ni などの元素の中でCr₂O₃がもっとも早く 形成されるが、マトリックスのモル分率を考慮すれば、 Fe₃O₄の酸化物の生成もまた予測される。腐食は時 間の経過とともに第2段階に入り、マトリックス内か ら継続的に拡散されてくる各元素と電解質および腐食 生成物との反応により、さらに進行する。生成された 酸化物の中で、一部は腐食環境下で電解質と反応して 第2次の腐食生成物を形成することになる。したがっ て、電解質と試験片における接触部には腐食生成物層 が成長することになり、このときCr2O3の酸化物相 は非常に安定で、腐食反応に関与することよりも Fig. 8(c)に見られるように腐食牛成物に占有された。腐 食生成物層の生長によってとり残される結果、マトリッ クスの界面に存在する。

Cr₂O₃酸化物はFig.8(d)で示すように,第2段 階の終期では,腐食生成物とマトリックス界面で均一 な層を形成し,マトリックス内で腐食生成物の形成領 域に向う各元素の拡散を抑制することにより,腐食生 成物の形成を防ぐ障壁の役割をすることになるものと 考えられる。

以上の実験結果および考察から明らかなように, SUS310S 鋼は主要添加元素としてNi, Cr を含有する ために腐食の進行過程でCr₂O₃ 酸化物層を形成し, これがその後の腐食の進行を抑制する効果を示すので 軟鋼のようなFe-C系の鋼に比べて過酷な腐食条件で ある EOE でさえもすぐれた耐食性を示すであろうこ とは容易に推察できる。しかし, SUS310S 鋼では安 定腐食生成物形成後に保護被膜破壊が起こることによっ て再び腐食速度が増してくることが知られた。したがっ て, 今後は SUS310S 鋼にさらに保護被膜破壊を防止 する方策を考える必要があるものと思われる。たとえ ば添加元素等の検討なども今後の研究課題であろう。

V. 結論

SUS310S 鋼を溶融炭酸塩燃料電池のセパレータに 応用し,溶融塩電解質およびカソード側雰囲気下の条 件で実験をした結果,次のことが明らかとなった。

すなわち,セパレータの腐食過程は安定腐食生成物 が形成されるまでの速い速度で進行される腐食生成物 の形成段階と,安定な腐食生成物が形成された後に保 朴 炯鎬・後藤正治・麻生節夫・李 圭澤・小松芳成

護被膜破壊が起こるまでの腐食抑制段階および保護被 膜破壊以降の腐食が依然として増加する腐食進行段階 の3段階の過程を経過して進行する。また、セパレー タ内における各元素の挙動としては、腐食生成物が形 成される領域では Fe が、腐食防御領域では Cr が、 そして Ni は Cr の枯渇領域とマトリックス内から拡 散してきて濃縮層を形成した。

特にカソード側雰囲気下におけるセパレータとして の腐食機構は溶融塩電解質中の場合と同じ過程で進行 し、電解質とセパレータ内の各元素との直接反応によ る腐食が主な腐食機構であり、最終的には形成される 腐食生成物はLiFeO。であった。しかし、その腐食速 度は初期段階では急激であったが、時間の経過と共に Cr酸化物層の腐食抑制作用により鈍化した。この効 果は保護被膜破壊が起こった後の第3段階にも影響を 与えた。

以上のことにより, SUS310S 鋼には Cr₂O。酸化物 層の形成により腐食の進行をおくらせる効果があるの に対し Cr などを含まない軟鋼では当然のことながら 腐食速度が著しいものと推察された。しかし,より一 段と耐食性に優れた材料を開発するには, SUS310S 鋼での保護被膜破壊を抑制する方策を検討する必要が あると結論された。

謝 辞

最後に、本研究の一部は、日本学術振興会による外 国人特別研究員制度(朴 炯鎬)の援助によって行わ れたものであり、ここに記して感謝の意を表する次第 である。

参考文献

 A.J.Appleby and F.R.Foulkes: Fuel Cell Hand Book, Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1989)

(2) J.R.Selman, H.G.Maru: Advances in Molten Salt Chemistry, 4 (1983), 159

(3) Q.M.Nguyen : J.of Power Sources, 24 (1988) 1

(4) C.Y.Yuh, P.Singh, L.Paetsch and H.C. Maru: Corrosion, Mar 9-13, (1987) 269

(5) A.Pigeaud, A.J.Skok: Thin Solid Films,83 (1981) 449

(6) H.G.Haru, P.Singh, and H.C.Maru: Stability of Iron and Nickel Base Alloys in MCFC, NACE 85 (1985) 1

(7) P.Singh, L.Paetsch and H.C.Maru: Corrosion Prevention in MCFC, NACE 86 (1986) 1

(8) Energy Research Coperation : Corrosion Resistant materials in MCFC environment, DOE (1986) 1

(9) C.Yuh, R.Jonsen, M.Farooque and H. Maru: in Proc. Third Internat.Symp. MCFC Technology, D.shores and J.R.Selman, Eds., Electrochem.Soc., Pennington, N.J. (1993)

(10) H.E.Evans, D.A.Hilton and R.A.Holm: oxid. Met., 10 (1976) 149

(11) F.F.stott and F.I.Wei: Materials Sci. and Technology, 5 (1989) 1140