

小石川 勝男* 中島 秀樹*
篠塚 正樹** 飯田 伸一***

1. はじめに

地球環境問題がクローズアップされる中、熔融炭酸塩型燃料電池は、電気化学反応を利用したクリーンで高効率の発電方式として注目されている。しかし、約700という高温の腐食性の極めて強い環境で運転されるため、燃料電池を構成する電極部材表面の腐食が激しい。そのため、寿命は目標の4万時間に対し、現在は1～1.5万時間となっており、実用化の大きな障害となっている。そこで、今回、電極部材の腐食防止のため、電極部材表面へ表面改質被膜を作製することを考え、溶射によるA1コーティングの適用について試験片により試験した。

A1溶射被膜の耐高温腐食性を評価するため、基材材質のステンレス鋼とステンレス鋼にA1溶射被膜をコーティングしたもの、そのA1被膜を熱処理（酸化処理・拡散処理）したものの4種類の試験片について、腐食試験（分極測定試験）を行い比較検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 溶射被膜作製

試験片には、図1に示すような4φ×50mmのステンレス（SUS316L）鋼の丸棒を使用し、その一端を旋盤で円錐状に加工したものを使用した。

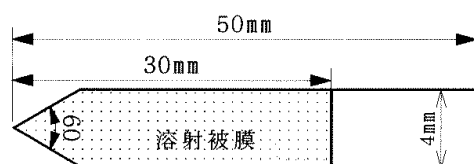


図1 試験片形状

溶射被膜作製は、試験片表面をサンドブラストで粗面化し、超音波洗浄した後、回転装置に取り付け、回転させながらA1粉末をプラズマ溶射することで行った。プラズマ溶射装置は、スルザーメテコ社製（9MB型、出力80kw）、溶射粉末は、同社製純A1粉末54NS（A199%、45～90μm）を使用した。約250μmの膜厚の被膜を作製し、サンドペーパーで約100μmの膜厚になるまで研磨した。

2.2 熱処理

試験片表面に作製したA1溶射被膜を、電気炉を使用して熱処理を行った。

酸化処理は、昇温2時間、923Kで4時間保持した後、降温した。

拡散処理は、酸化防止のためアルゴン雰囲気中において、昇温3時間、1073Kで2時間保持した後、降温した。

2.3 分極測定

高温耐食性の評価は、図2に示すような分極測定装置

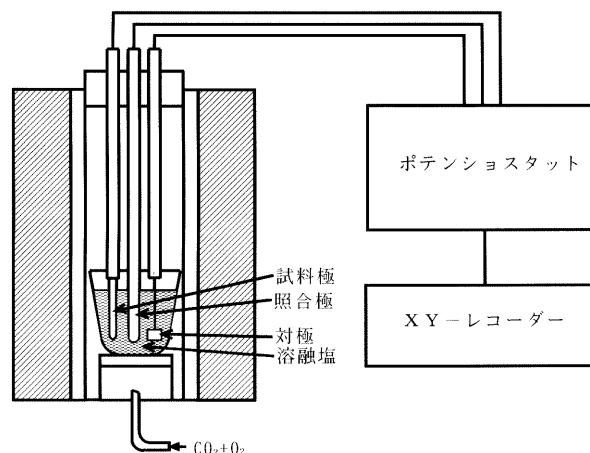


図2 分極測定装置

により分極測定することで行った。分極測定では、対極に白金板を、照合極にはムライト管を隔壁とした0.1mol% Ag_2CO_3 -0.9mol% ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$) 熔融塩にA g線を浸漬したものを用いた。腐食灰として62mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 38\text{mol}\%$ K_2CO_3 混合塩を用いた。この混合塩をルツボに入れ、電気炉中において923Kで熔融した。測定中、装置内は CO_2 と O_2 が2:1（流量比）の混合ガス雰囲気とした。

分極測定は、ポテンショスタットを用い、0V～-2.0Vまで、カソード分極を行った後、-2.0V～+1.5Vまでアノード分極を行った。電位ステップは、50mV/minである。測定後の試料に対し、電子顕微鏡によりSEM観察を行った。

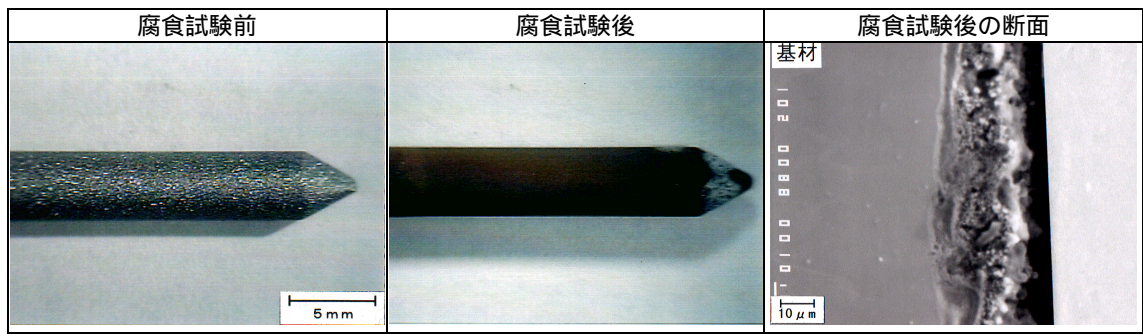
3. 実験結果

3.1 試験片外観および断面¹⁾

腐食試験前後における試験片外観と断面を図3に示す。

SUS316L試験片の表面は腐食が著しいが、A1溶射被膜と酸化処理被膜、拡散処理被膜では、腐食はほとんど見られなかった。

断面を見ると、SUS316Lの表面に、20～30μmの腐食層が見られるが、A1溶射被膜と酸化処理被膜、拡散処理被膜では、腐食層は見られなかった。A1溶射の試験片では、基材のSUS316LとA1溶射被膜の境界に約10μmの拡散層ができていた。これは、腐食試験時の熱による影響だと考えられる。酸化処理した試験片でも、境界付近に50～70μm程度の拡散層が見られたが、その拡散層にボイドができていた。また、拡散処理した試験片は、境界付近だけでなくA1溶射被膜全体が拡散層となっていた。表面付近にはボイドが、被膜層には亀裂が見られたが、これは、拡散処理の熱により、被膜中の残留応力が働いたためだと考えられる。



(a) SUS316L



(b) A 1 溶射被膜



(c) 酸化処理被膜



(d) 拡散処理被膜

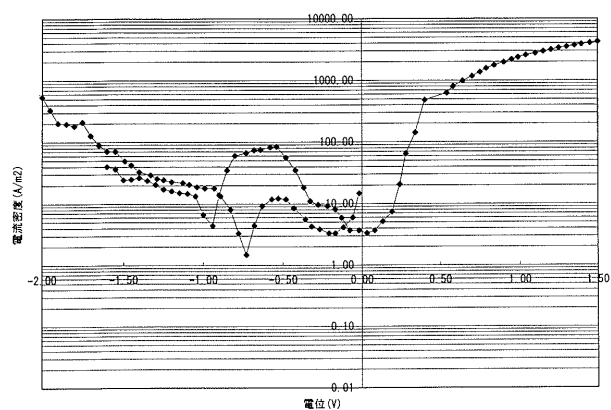
図3 試験片外観

3.2分極測定結果³⁾

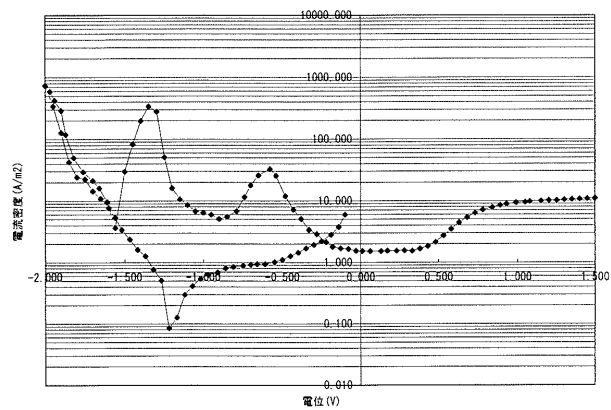
図4に示す分極曲線から、腐食電流(表1)を求めた。

A 1 溶射被膜、酸化処理被膜、拡散処理被膜の腐食電流($0.08 \sim 0.15 \text{ A/m}^2$)は、SUS316L試験片の腐食電流(1.7 A/m^2)に比べ10分の1以下であった。しかし、A 1 溶射被膜とA 1 溶射被膜を熱処理した被膜を比較すると、腐食電流に大きな差はない。これは、A 1 が低融点であるので、溶射時に十分溶融し、溶射被膜特有の気孔が少

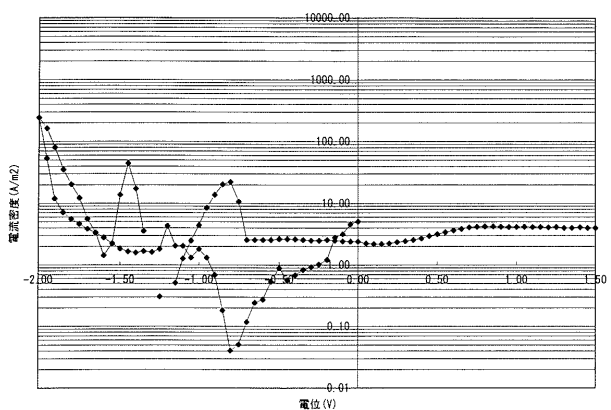
なく緻密なため、溶射したままで十分な耐腐食性を発揮しているからだと考えられる。



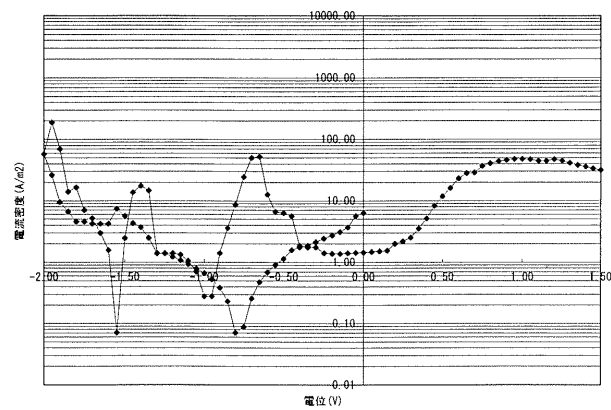
(a) SUS316L



(b) Al 溶射被膜



(c) 酸化処理被膜



(d) 拡散処理被膜

図4 分極曲線

表1 腐食電流

	SUS316L	Al 溶射被膜	酸化処理被膜	拡散処理被膜
腐食電流(A/m²)	1.7	0.15	0.08	0.10

4. 結論

Al 溶射被膜が炭酸熔融塩型燃料電池の電極部材の腐食防止に適用できるか、試験片に Al 溶射被膜を作製し、分極測定による腐食試験により評価した。その結果、以下のような結論を得た。

- (1) 基材 (SUS316L) に Al 溶射被膜をコーティングすることにより、耐高温腐食性が向上した。
- (2) Al 溶射被膜は、熱に弱く、熱処理 (酸化処理、拡散処理) により、ポイドや割れが発生した。

今回の試験により、Al 溶射被膜は、炭酸熔融塩型燃料電池が使用されるのと同じ環境において、優れた耐高温腐食性を示したが、これを実際に適用して行くには、熱による被膜内へのポイドや割れの発生、被膜の導電性などが課題となる。

本研究を進めるにあたり、腐食試験に関するご指導と実験設備を提供して下さいました小山工業高等専門学校物質工学科の奥山 優 教授、武 成祥 助手に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 齋藤安俊, 他: 「金属の高温酸化」, 内田老鶴圃
- 2) 武成祥, 奥山優, 他: 「プラズマ溶射による作製したAl コーティングの高温耐食性に及ぼす後処理の影響」, 腐食防食, '94 B-109