

固体高分子形燃料電池用金属セパレータとしての Ni フリーステンレス鋼における表面化学組成の影響

Study of Corrosion Characteristics of Nitrided Ni-free SUS445 Stainless Steel as Bipolar Plate in PEFC

Yu Yang^{*1}, Neil Ihsan^{*1}, 白仁田 沙代子^{*1}, 中津山 國雄^{*2}, 相馬 憲一^{*1,3}, 梅田 実^{*1}

Yang Yu^{*1}, Ihsan Neil^{*1}, Sayoko Shironita^{*1}, Kunio Nakatsuyama^{*2}, Kenichi Souma^{*1,3}, Minoru Umeda^{*1}

^{*1}長岡技術科学大学 大学院工学研究科 物質材料工学専攻

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology

^{*2}(株)中津山熱処理

Nakatsuyama Heat Treatment Co., Ltd.

^{*3}(株)日立産機システム

Hitachi Industrial Equipment Systems Co., Ltd.

概要: 固体高分子形燃料電池用金属セパレータとして低価格のNiフリー SUS445 ステンレス鋼の耐食性を向上させるために、真空熱処理炉を用いて窒素雰囲気下で表面に熱処理を行った。ここで、Ar 雰囲気下で熱処理したサンプルを比較材とした。電気化学的挙動と表面におけるマイクロ構造は、リニアスイープボルタメトリー (LSV) 測定とX線回折 (XRD) によって評価した。また、表面における化学組成と電気化学測定前後の形態を、それぞれグロー放電発光表面分析装置 (GDS) とレーザー走査型顕微鏡 (LSM) で分析した。結果として、窒素熱処理は耐食性が向上し、かつ表面伝導率が低下するという傾向が見られた。一方、Ar 雰囲気下で熱処理したSUS445-Arでは耐食性が低下した。これは、これらのサンプル間の異なった表面化学組成によると考えられる。

Abstract: In recent years, as an alternative material, stainless steels used for bipolar plate of polymer electrolyte fuel cell (PEFC) are required to have high corrosion resistance and low cost. In this study, an improved corrosion resistance of Ni-free SUS445 stainless steel by nitriding heat treatment has been reported, the SUS445-N stainless steel. The SUS445-Ar stainless steel heat treated under argon atmosphere was for a comparison. The corrosion behavior of the SUS445-N and SUS445-Ar stainless steels was investigated by electrochemical measurement in a 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution. In addition, the X-ray diffraction (XRD), laser scanning microscopy (LSM) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDS) measurements were performed to study the structure, surface morphology and surface component of the heat-treated stainless steels, respectively. The results show that the structure and surface component of the stainless steels heat-treated under different atmospheres have an influence to their corrosion resistance.

Key Words: Stainless steel, Corrosion behavior, Nitriding heat treatment, Bipolar plate, Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)

1. はじめに

現在、家庭用と車載用として、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の研究に対する関心が高まっている¹⁾。単セルでは実用的動作電圧はこのような用途の要件を満たすことができないため、スタック構造を有し、セル間を電気化学的に接続させるのにセパレータが用いられる²⁾。セパレータは、反応ガスを供給する流路または反応物である水を出す

流路として PEFC スタックの中で重要な構成要素である。金属セパレータであるステンレス鋼は、電気伝導性、成形性、加工性、機械的特性に優れている上にガス透過率が低い³⁾⁻⁵⁾ため広く研究されている。しかし、PEFC の実用化にはまだいくつかの問題がある。例えば、PEFC のセパレータには高コストと低耐食性という問題があり、更に研究される必要がある。

一般的にセパレータとして実用化されているステンレス

銅は、他の電極材料に比べて化学的に不安定のため、電解液を汚染し、セルのエネルギー効率を低下させる⁶⁾。そこで、ステンレス鋼の耐食性を向上させるため、表面コーティング、プラズマまたはガス窒化処理という多様な技術が用いられている^{7) - 9)}。炭素系材料¹⁰⁾と金属系材料^{11), 12)}からのコーティングを導入していたが、コーティングの固有の欠陥である局部腐食によるピittingと高コストは、これらの用途を妨げる要因になる^{13), 14)}。窒化処理は、表面の硬さや機械的特性などを改良する他に、ステンレス鋼の耐食性を向上させるためにも他のガスより広く用いられている^{15) - 17)}。また、Li等¹⁸⁾は高温のプラズマ窒化処理中に短時間で拡張オーステナイト層が形成されたと強調した。高温のプラズマ窒化処理は、表面の硬さに加えてオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性も向上させた。このとき、形成された窒化層には拡張オーステナイト、少量のフリーCrNと鉄窒化物が含まれていると報告した。

SUS445 ステンレス鋼¹⁹⁾はNiを含まずPEFCのコストを下げることができる。本研究では窒素熱処理技術を用いてNiフリーSUS445 ステンレス鋼の耐食性を向上させることを目的とした。0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中にNiフリーSUS445の表面におけるマイクロ構造、形態、化学組成および耐食性に対する窒素熱処理の影響を研究した。

2. 実験方法

2.1 材料と表面処理

本研究で用いた材料は日新製鋼製のNiフリーSUS445 ステンレス鋼である。SUS445の化学組成 (mass %)は次の通りである: Fe, balance; C, 0.01; Si, 0.18; Mn, 0.20; Cr, 22.10; Mo, 1.20; Nb, 0.23; Ti, 0.19; Al, 0.09。表面処理実験では真空熱処理炉を用いた。ここで、SUS445 (厚さ0.1 mm)は未処理材、SUS445-Ar (厚さ0.1 mm)とSUS445-N (厚さ1.5 mm)はそれぞれ1423 KでArガス雰囲気、1473 KでN₂ガス雰囲気の条件下、熱処理したサンプルである。2つの異なった雰囲気下で、熱処理後に耐食性を評価した。熱処理条件とサンプルの電気抵抗率を表1に示す。電気伝導率は四探針法で三菱化学アナリテック

表1 熱処理条件と電気抵抗率

Table 1 Heat treatment conditions and resistivity of the samples.

Sample	Heating Atmosphere	Heating temperature / K	Resistivity / $\Omega \square^{-1}$
SUS445	—	—	3.17E-02
SUS445-Ar	Ar	1423	3.09E-02
SUS445-N	N ₂	1473	1.75E-03

製ロレスタ HP MCP-T410 簡易型低抵抗率計を用いて測定した。

2.2 電気化学測定

サンプルの腐食メカニズムを調べるために、分極曲線測定を室温でALS/H CH 802B ポテンシostatを用いて行った。対極には白金コイル、参照極にはAg/Ag₂SO₄、作用極にはステンレス鋼を用いた。ここで、測定後に全ての電位をSHEに変換した。電解液には0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液を用いた。分極曲線測定を行う前に、ステンレス鋼をアセトン、蒸留水で2回すすいで5分ずつ超音波洗浄した後、Arガスバブリングを30分間行った。そして、電位を-0.47 V vs. SHEに設定し、1分間のカソード処理をした。次に、3分間バブリングした後、自然電位で2分間放置した。この間、硫酸水溶液中で発生した水素を除去した。最後に、レストポテンシャルから+1.1 V vs. SHEに0.33 mV s⁻¹の速度で電位を掃引し、電流を測定した。測定手順はJIS G 0579:2007に準拠した²⁰⁾。

2.3 X線回折

結晶構造分析は(株)島津製作所製XRD-6100を用いて行った。XRD測定は40 kV、30 mAでCu K α 線 (0.15406 nm)を用いて行った。2 θ は2° min⁻¹で10~80°の範囲で測定した。

2.4 表面組成と形態観察

熱処理する前後のステンレス鋼表面における深さ方向の元素プロファイルを調べるために、マークス型高周波グロー放電発光分光分析装置 (GDS) であるHoriba GD-Profiler 2を用いた。ここで、調べた元素はFe、C、N、Cr、Alである。表面形態を分析するために、LSV測定前後のサンプルを共焦点走査型レーザー顕微鏡 (LSM, Olympus OLS 1200) で観察した。

3. 結果と考察

3.1 分極曲線

室温におけるAr-飽和0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中での分極曲線測定をSUS445、SUS445-Ar、SUS445-N、SUS316を用いて行った。その結果を図1に示す。ここで、掃引範囲はアノードまたはカソードの環境を含んでおり、レストポテンシャル (約-0.3 V vs. SHE) から+1.1 V vs. SHEまでであった。SUS445とSUS445-Nサンプルは活性域、不動態域、過不動態域の3つの領域を含んだ

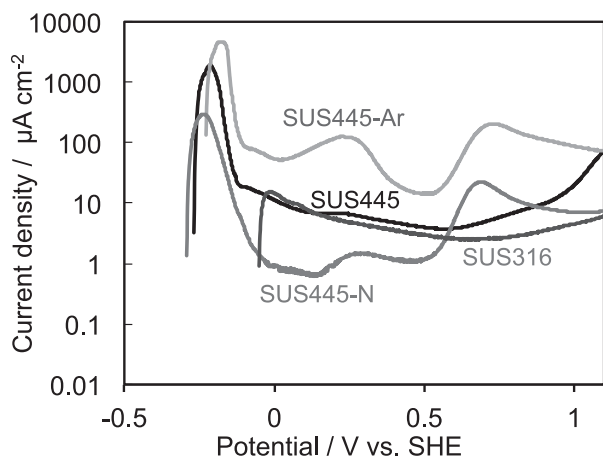


図1 室温におけるAr飽和した0.5 mol dm⁻³硫酸水溶液中でのSUS445、SUS445-Ar、SUS445-N、SUS316の分極曲線
Fig. 1 Polarization curves of SUS445, SUS445-Ar, SUS445-N, and SUS316 stainless steels in Ar-saturated 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ electrolyte at room temperature.

典型的なアノード分極曲線を有することがわかった²¹⁾。しかし、SUS445-NではSUS445より不動態域における電流密度が約一桁低い。これは、窒素熱処理したNiフリーSUS445ステンレス鋼は未処理のSUS445や現在広く使用されているSUS316より高い耐食性を示すことを意味する。また、SUS445-Arを比較してみると、SUS445-Nの腐食メカニズムと類似しているが、SUS445-Nの方がより高い耐食性を示すことがわかる。この結果より、表1に示される電気抵抗率と同じく、窒素熱処理したSUS445-Nステンレス鋼における耐食性も高いことがわかる。

3.2 XRD 結果

ステンレス鋼の3つのサンプルにおけるXRD結果を図2に示す。それぞれのサンプルの結晶構造を調べた²²⁾。SUS445は44.6°と65.1°に、SUS445-Arは44.6°に回折ピークを示してα-Feピークに由来すると予測できる。SUS445-Nの場合、43.4°、50.5°、74.2°の3つの回折ピークが出現してγ-Feピークに由来することがわかる。この結果より、高い耐食性を有するSUS445-Nでは結晶構造がα-Feからγ-Feに変わっており、SUS445-Arは結晶構造がα-Feのまま、変化していないことがわかる。Blawert等^{23), 24)}は、N原子が固溶体中に残存していれば、フェライトとマルテンサイト鋼より耐食性を向上させる効果を持つ拡張オーステナイトが形成されていることが示唆される。しかし、これまでの研究では、腐食挙動に対する明確な影響がわかっていなかったため、Arのような不活性ガスのイオン注入がステンレス鋼の耐食性を改良することを実証しなかった^{25), 26)}。

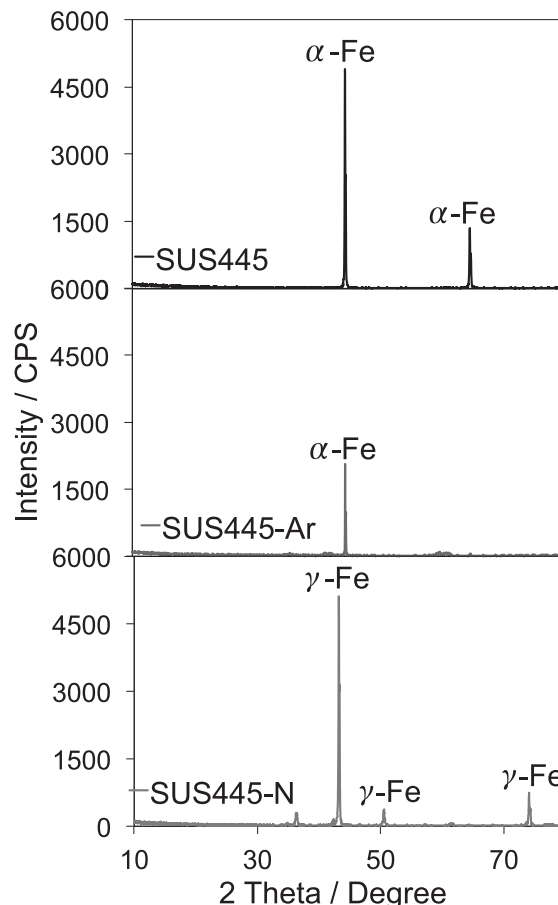


図2 SUS445、SUS445-Ar、SUS445-Nステンレス鋼のXRDパターン
Fig. 2 XRD patterns of SUS445, SUS445-Ar and SUS445-N stainless steels.

3.3 表面形態観察

分極曲線測定した後の腐食程度を比較するために、サンプル表面を走査型レーザー顕微鏡 (LSM) にて観察した。電気化学測定をする前後の未処理SUS445、Ar中で熱処理したSUS445-Ar、窒素熱処理したSUS445-NにおけるLSM画像を図3に示す。これより、分極曲線測定後、SUS445-Nでは腐食のダメージが少ないことがわかる。しかし、未処理SUS445とSUS445-Arでは酸性溶液から化学的なダメージを受けて形成した結晶粒界を明確に観察できる。この結果より、窒素熱処理したNiフリーSUS445の耐食性が高いことがわかった。

3.4 深さ方向の元素分析

SUS445表面の化学組成変化に対する窒素熱処理の影響を観察するためにGDS分析を行った。サンプルの深さ方向プロファイルを図4に示す。SUS445-NとSUS445-Arでは、酸素はごくわずかしかな含まれていないが、AlとNはピークが現れている。また、Cr含有量に関しては、SUS445-N

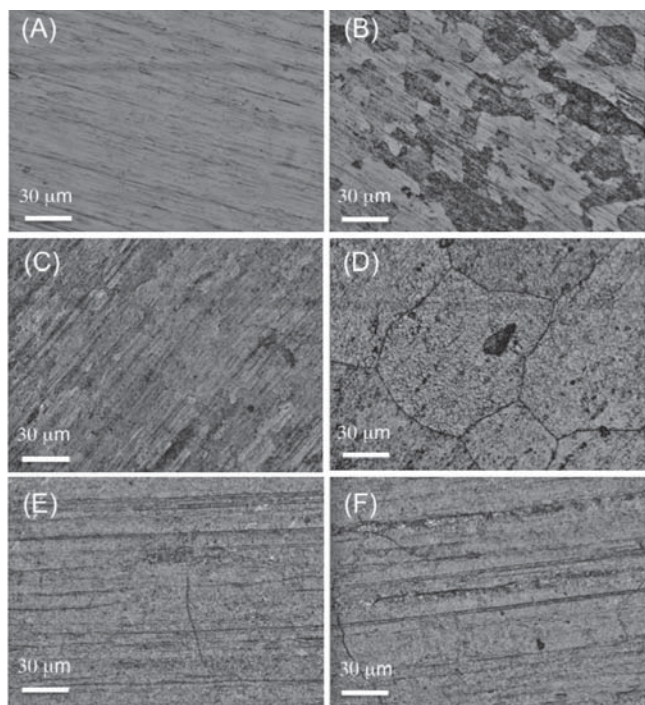


図3 分極曲線測定前後のSUS445、SUS445-Ar、SUS445-Nのレーザー顕微鏡写真; SUS445の測定前(A)と測定後(B); SUS445-Arの測定前(C)と測定後(D); SUS445-Nの測定前(E)と測定後(F)

Fig.3 LSM images of SUS445, SUS445-Ar and SUS445-N stainless steels before and after polarization curve measurements; SUS445 stainless steel (A) before (B) after; SUS445-Ar stainless steel (C) before (D) after; SUS445-N stainless steel (E) before (F) after.

に比べると SUS445-Ar の方が低いため、SUS445-Ar は耐食性が低いと予想される。また、Ar 中で処理したにも関わらず、不純物として N が混入しており、N のピークが現れている。これは、Cr-N 相図²⁷⁾ から、N 分圧が低い場合に、Cr-N を形成しやすい状態が現れた結果と考えられる。

GDS 結果によると、窒素熱処理した SUS445-N の表面に含まれている N と Al 元素は CrN や AlN を形成しており、それらが耐食性向上の要因だと考えられる。SUS445-N サンプルの断面観察を行ったところ、表層近傍にのみ CrN、AlOx、AlN の析出が確認された²⁸⁾。Ruden 等²⁹⁾ は、CrN コーティングがより良い耐食性を与えると報告している。また、AlN コーティングは磨耗³⁰⁾、³¹⁾ 腐食³²⁾ を受けやすい環境で用いられる。AlN コーティングの腐食は、AlN の化学組成が Cl⁻ イオンを溶存している酸性環境にも高い耐食性を示すことを意味する³²⁾、³³⁾。SUS445-Ar 表面にも Al と N 元素が多く存在しているが、CrN 皮膜を形成するために Cr 含有量が低いため耐食性も低いと考えられる。

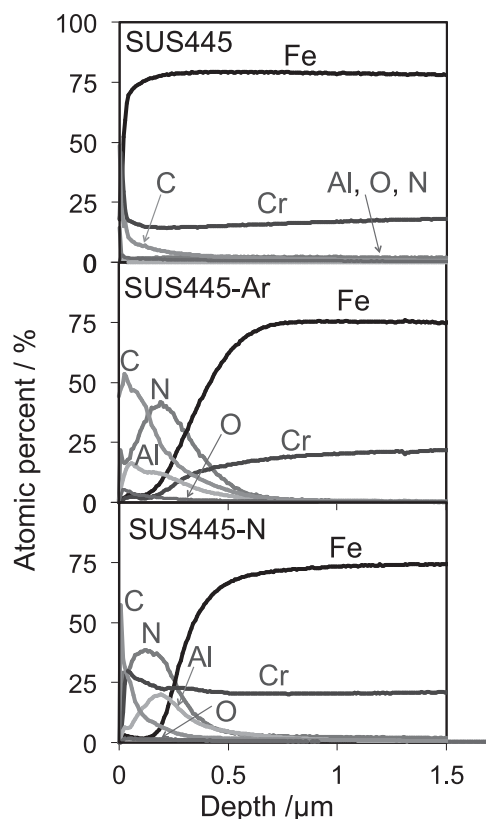


図4 SUS445、SUS445-Ar、SUS445-N ステンレス鋼の深さ方向のGDS結果

Fig.4 GDS depth profiles of SUS445, SUS445-Ar and SUS445-N stainless steels.

4. まとめ

SUS445 ステンレス鋼の耐食性に対する表面処理の影響を調べるために、真空熱処理炉を用いて Ni フリー SUS445 に N₂ と Ar 雰囲気下で表面熱処理を行った。ここで、全てのサンプルの腐食挙動、表面における構造、形態、化学組成を分析した。窒素熱処理した SUS445-N サンプルは 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 水溶液に SUS445 の未処理材と Ar 熱処理した SUS445-Ar より高い耐食性を示す。また、XRD と GDS の結果より、表面において異なる層または化学組成が耐食性に影響することがわかった。

謝辞

本研究成果の一部は、総合科学技術・イノベーション会議の「SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) / 革新的設計生産技術」(管理法人: NEDO) によって実施されたものである。関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) X.Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, D.P. Wilkinson :

- Bipolar plates for PEM fuel cells—from materials to processing, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **8**, 257–267 (2005)
- 2) S. Karimi, N. Fraser, B. Roberts, F.R. Foulkes : A review of metallic bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells : materials and fabrication methods, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2012**, 1–22 (2012)
 - 3) J. Lv, T. Liang, W. Guo : Effect of strain on corrosion resistance of 316L stainless steel as bipolar plates in PEMFC environment, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 10382–10389 (2015)
 - 4) R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett : Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells : a review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 3632–3647 (2010)
 - 5) K.H. Lee, S.H. Lee, J.H. Kim, Y.Y. Lee, Y.H. Kim, M.C. Kim, D.M. Wee : Effects of thermal oxidation-nitridation on the corrosion resistance and electrical conductivity of 446 M stainless steel for PEMFC bipolar plates, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1515–1521 (2009)
 - 6) Y.S. Jeong, Y.T. Jeon, H.G. Seong, S.G. Lim : Electrochemical characteristics of 316L stainless steel processed with a thermally treated Ni- and Cr-rich surface coating, *Met. Mater. Int.*, **15**, 37–42 (2009)
 - 7) A.S. Woodman, E.B. Anderson, K.D. Jayne, M.C. Kimble : Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates, in : AESF SUR/FIN' 99 Proceedings, 717–725 (1999)
 - 8) S. Sato, Y. Arai, N. Yamashita, A. Kojyo, K. Kodama, N. Ohtsu, Y. Okamoto, K. Wagatsuma : Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7574–7580 (2012)
 - 9) D.Q. Peng, T.H. Kim, J.H. Chung, J.K. Park : Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 7522–7529 (2010)
 - 10) Y.J. Ren, J. Chen, C.L. Zeng : Corrosion protection of type 304 stainless steel bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells by doped polyaniline coating, *J. Power Sources*, **195**, 1914–1919 (2010)
 - 11) R. Tian, J. Sun : Corrosion resistance and interfacial contact resistance of TiN coated 316L bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 6788–6794 (2011)
 - 12) Y.H. Yun : Deposition of gold-titanium and gold-nickel coatings on electropolished 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 1713–1718 (2010)
 - 13) K. Lin, X. Li, Y. Sun, X. Luo, H. Dong : Active screen plasma nitriding of 316 stainless steel for the application of bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 21470–21479 (2014)
 - 14) R. Tian, J. Sun, J. Wang : Study on behavior of plasma nitrided 316L in PEMFC working conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 7507–7512 (2008)
 - 15) L. Wang, S. Ji, J. Sun : Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5067–5070 (2006)
 - 16) J.H. Sung, J.H. Kong, D.K. Yoo, H.Y. On, D.J. Lee, H.W. Lee : Phase changes of the AISI 430 ferritic stainless steels after high-temperature gas nitriding and tempering heat treatment, *Mater. Sci. Eng., A* **489**, 38–43 (2008)
 - 17) C.V. Franco, F.G. Mittelstadt, J.L.R. Muzart, A.R. Souza, L.P. Cardoso : Plasma surface treatment of AISI 4140 steel for improved corrosion resistance, *J. Mater. Sci.*, **31**, 431–435 (1995)
 - 18) Y. Li, Z. Wang, L. Wang : Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time, *Mater. Lett.*, **128**, 231–234 (2014)
 - 19) K. Miura, K. Nakatsuyama, M. Umeda, Development of fuel cell separators using nitrogen containing stainless steel, *Electrochemistry*, **80**, 1012–1016 (2012)
 - 20) JIS (Japanese Industrial Standards), **G0579** (2007)
 - 21) K. Feng, Y. Shen, D. Liu, P.K. Chu, X. Cai : Ni-Cr Co-implanted 316L stainless steel as bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 690–700 (2010)
 - 22) R.R. Moreira, T.F. Soares, J. Ribeiro : Electrochem-

- ical investigation of corrosion on AISI 316 stainless steel and AISI 1010 carbon steel : study of the behavior of imidazole and benzimidazole as corrosion inhibitors, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, **4**, 503–514 (2014)
- 23) C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss : Nitrogen and carbon expanded austenite produced by P13, *Surf. Coat. Technol.*, **136**, 181–187 (2001)
- 24) J.C. Lippold, D.J. Kotecki : *Welding Metallurgy of Stainless Steel*, Wiley-Interscience, New Jersey, (2005)
- 25) E. Cano, L. Martinez, J. Simancas, F.J. Perez-Trujillo, C. Gomez, J.M. Bastidas : Influence of N, Ar and Si ion implantation on the passive layer and corrosion behaviour of AISI 304 and 430 stainless steels, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5123–5131 (2006)
- 26) V. Ashworth, D. Baxter, W.A. Grant, R.P.M. Procter : The effect of ion implantation on the corrosion behaviour of pure iron – II. Chromium ion implantation, *Corros. Sci.*, **16**, 775–785 (1976)
- 27) B. Predel : Cr-N (Chromium-Nitrogen), Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry, *Springer Berlin Heidelberg*, **5d**, 1–3 (1994)
- 28) Y. Yu, S. Shironita, K. Nakatsuyama, K. Souma, M. Umeda : Influence of nitriding surface treatment on corrosion characteristics of Ni-free SUS445 stainless steel, *Electrochemistry*, **84(9)**, 709–713 (2016)
- 29) A. Ruden, E. Restrepo-Parra, A.U. Paladines, F. Sequeda : Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, **270**, 150–156 (2013)
- 30) P. Vissutipitukul, T. Aizawa : Wear of plasma-nitrided aluminum alloys, *Wear*, **259**, 482–489 (2005)
- 31) F. Haftlang, A. Habibolahzadeh, M. Heydarzadeh Sohi : Comparative tribological studies of duplex surface treated AISI 1045 steels fabricated by combinations of plasma nitriding and aluminizing, *Mater. Des.*, **60**, 580–586 (2014)
- 32) F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gravier, A. Garnier : A study of the physical properties and electrochemical behavior of aluminum nitride films, *Surf. Coat. Technol.*, **92**, 221–229 (1997)
- 33) F. Haftlang, A. Habibolahzadeh, M. Heydarzadeh Sohi : Improving electrochemical properties of AISI 1045 steels by duplex surface treatment of plasma nitriding and aluminizing, *Appl. Surf. Sci.*, **329**, 240–247 (2015)