研究論文

燃料電池用セパレーターの低コスト化に寄与するステンレス鋼の窒素吸収処理技術の開発

三浦　一真*　林　成実*　山田　昭博*　山野井　麗子**

Development of Nitrogen Absorption Treatment Technology of Stainless Steels that Contribute to Cost Reduction on Fuel-cell Separator

MIURA Kazuma*, HAYASHI Narumi*, YAMADA Akihiro* and YAMANOI Reiko**

抄　録

耐食性に優れる窒素含有高 Cr 系ステンレス鋼の自動車等の燃料電池用セパレーターへの適用を目的に，市場流通材の SUS445J1 材（Fe-22Cr-1Mo-0.2Ti-0.1Al-0.1Nb）とより低コストな SUS443J1 材（Fe-21Cr-0.4Cu-0.3Ti）について，真空加熱と大気圧加熱を組み合わせた窒素吸収処理技術を開発した。表面に薄膜が形成され，高い耐食性と導電性が付与されたことにより，燃料電池用セパレーターへの適用の見通しを得るとともに，実用化に向けての課題を抽出した。

1. 緒　　言

我々は，ステンレス鋼の特性（主に耐食性）を改善するための添加元素として，資源的な制約が無く，安定供給が可能な N（窒素）に着目し，高 Cr（クロム）フェライト系の鋼種を中心に固相窒素吸収処理（以後，窒素吸収処理）により，ステンレス鋼に窒素を添加する研究を長年にわたり行っている[1~3]。

一般に知られる窒化処理は 500～600℃でアンモニアガス，アンモニア＋浸炭混合ガス，あるいはプラズマ放電等で表面から窒素を浸透させ，表面に硬くて厚い窒化層（Fe-N）や窒素拡散層を形成，耐摩耗や摺動性が付与されるものの，窒化層に欠陥が多く存在するため耐食性は低下する[4]。それに対し，窒素吸収処理は，高清浄な炉内環境に窒素雰囲気を形成し，1000℃以上の高温で熱処理を行う方法で，硬い Fe-N の窒化層は形成せず，窒素はステンレス鋼の結晶格子中に固溶され，処理前に比べ，耐食性，強度及び硬さが向上する。

Cr が 20mass%（以後，mass を省略）を超える高 Cr フェライト系ステンレス鋼に窒素吸収処理を施すことで，窒素が約 1 %添加され，母相がフェライトからオーステナイト(γ)に変態する（図 1 参照）。これにより耐食性が大幅に向上することを明らかにしている[5,6]。

本研究では，市場に流通している高 Cr 系フェライト系ステンレス鋼について金属セパレーターの厚さと同じ 0.1mm の薄板を真空加熱と大気圧加熱を組み合わせた窒素吸収処理を行い，処理材の金属組織観察・分析を行うとともに，耐食性評価や接触抵抗の測定を行い，燃料電池用セパレーターへの適用可能性を検討した。

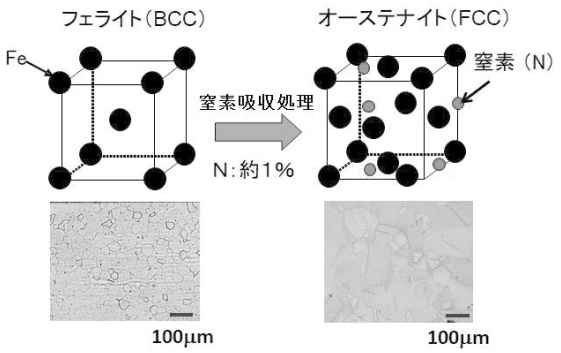


図 1　窒素吸収処理前後の金属組織

*　研究開発センター
**　株式会社中津山熱処理

2. 実験方法

2.1 窒素吸収処理

本研究に用いたステンレス鋼は高 Cr フェライト系の SUS445J1 と SUS443J1 である。表 1 に化学成分を示す。いずれも市場流通材であり，SUS445J1 には Cr が 22%，Mo（モリブデン）が約 1%含まれている。また，粒界腐食を防止するために Ti（チタン），Nb（ニオブ），Al（アルミニウム）が 0.1～0.3%微量添加されている。SUS443J1 は Cr が 21%，Mo は無添加で Ti が 0.3%，Cu が 0.4%微量添加されている。なお，Al は不純物として 0.04%検出されている。両鋼種とも Ni が約 0.4%含有しているが，これは不純物の許容濃度範囲内である。鋼材価格は SUS443J1 材のほうが安く，オーステナイト系ステンレス鋼のメイン鋼種である SUS304 と同等かそれよりも安い。サンプル寸法は 30×50mm，厚さは燃料電池用セパレーターを想定し 0.1mm とした。

窒素吸収処理は企業が所有する真空炉にて行った。処理温度は 1150℃，時間は 1h で行った。脱脂・真空洗浄したサンプルを脱ガス処理を施した炉内に設置し窒素ガス置換後，高真空（10^{-2}Pa）にて昇温，500℃で窒素ガスを微量導入して加熱を継続し，処理温度（1150℃）に到達後，炉内に窒素ガスを導入して大気圧雰囲気にした後，1h 保持した。保持終了と同時に 270kPa の加圧窒素ガスでサンプルを急冷し，室温まで低下させた後にサンプルを取り出し処理を終了した。

窒素吸収処理後のサンプルは，イオンミリング（装置：IM4000Plus，（株）日立ハイテク製）により断面観察用試料を作製し，ショットキー電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-7800F Prime，日本電子（株）製）を用いて断面観察を行った。また，ビルドアップ型多機能 X 線回折装置（RINT-UltimaIII，（株）リガク製）を用いて，X 線を処理材の表面に低角度で照射させ，表面層を中心に物質の同定を行った。さらに，X 線光電子分光分析装置（XPS：K-Alpha，

表 1　窒素吸収処理に用いるステンレス鋼の化学成分（Fe＝100－下記元素の合計）

鋼種	化学組成（mass%）											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Cu
SUS 445J1	0.01	0.24	0.22	0.014	0.008	22.24	0.4	1.19	0.17	0.14	0.11	－
SUS 443J1	0.01	0.18	0.24	0.019	0.004	21.07	0.4	－	0.30	－	0.04	0.41

サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製）による表面分析にて，表面に形成された薄膜の解析を行った。

2.2 耐食性及び導電性評価

耐食性は，過酷な耐孔食性評価試験の塩化第二鉄腐食試験と燃料電池セパレーターを模擬した電気化学腐食試験により評価した。

塩化第二鉄腐食試験は JIS G 0578 に準拠した方法により行った。試験は，表面積・質量とも測定したサンプルを塩化第二鉄水溶液に 24h 浸漬し，試験前後の質量変化を測定する方法で行った。塩化第二鉄腐食試験液は，0.05 mol/l の HCl 水溶液に $FeCl_3・6H_2O$ を溶解することにより調製した 6%$FeCl_3$・HCl 水溶液を用い，試験温度は 35℃に加え，50℃で行った。なお，窒素吸収処理サンプルに加え，既存のステンレス鋼についても試験を行い，比較した。

電気化学腐食試験は，電解槽と電気化学測定システム（HZ-5000，北斗電工（株）製）から構成される電気化学腐食試験装置を用いて行った。図 2 に試験装置の概略と外観を示す。本研究では，燃料電池用セパレーターの実稼働環境を想定し，80℃の 0.05M 希硫酸溶液中で試料に 0.8V の一定の電位を 8h まで印加し，そのとき

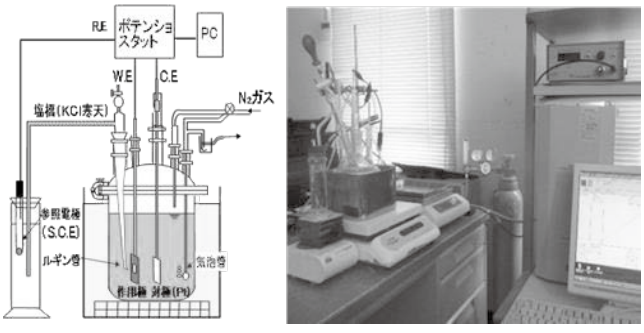


図 2　電気化学腐食試験の概略及び外観

に発生するアノード反応に起因する電流の経時変化を計測する定電位電解試験で評価した。

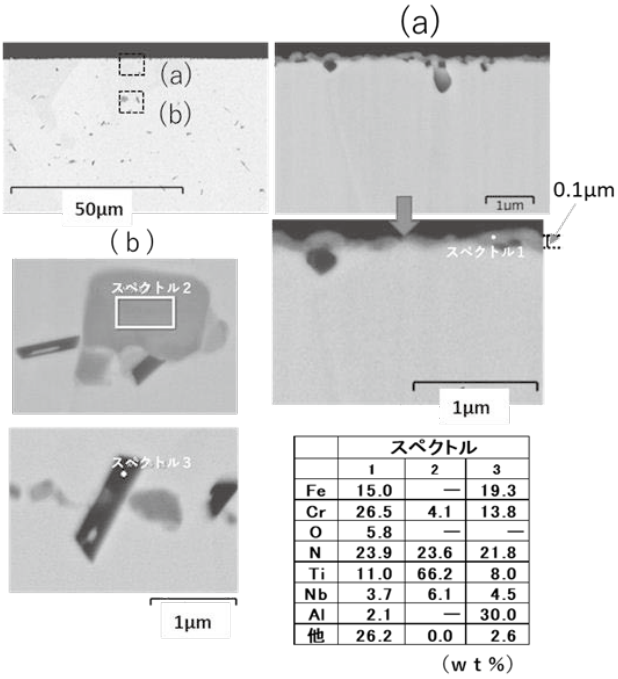
燃料電池用セパレーターに必要な特性である導電性の評価指標である接触抵抗についてはカーボンペーパー（以後，CP：東レ(株）製，TGPH120-1050，撥水タイプ（50%））／ステンレス薄板間の接触抵抗を求めた。CP とステンレス薄板の寸法はいずれも 10×10mm とした。治具間に Cu 板/測定回路/Cu 板の順に重ね，1MPa の圧力を印加した状態でミリオームメータで 4 端子法にて抵抗を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 断面組織観察結果

図 3 に SUS445J1 薄板の 1150℃，1h 窒素吸収処理後の電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）による断面観察及び EDS 分析の結果を示す。処理材の表面には厚さ約 0.1μm の薄膜層が形成されている。この層の分析結果(表層(a)のスペクトル 1)を見ると，母材成分である Fe，Cr をはじめ，添加元素の Ti，Nb，Al や N，O といった多くの種類の元素が検出されている。母材成分も分析結果に含まれており，この結果からだけでは薄膜の成分を特定することはできなかった。一方，母材部分を見ると，全域に細かな黒点が観察されている。(b)を拡大すると 2 種類の化合物が観察され，分析すると角状の大きい化合物（スペクトル 2 は窒化チタン（TiN)），細長い黒色の化合物（スペクトル 3 は窒化アルミニウム（AlN)）と推定される。なお，(a)表層近傍にも化合物が形成されており，これは AlN と推定される。

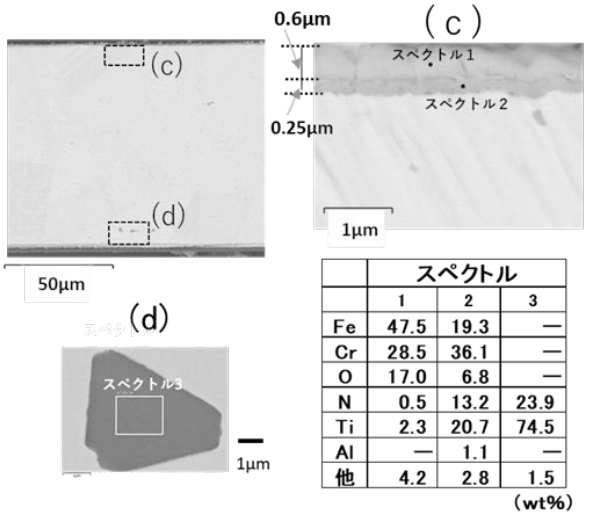
図 4 は SUS443J1 薄板の 1150℃，1h 窒素吸収処理後の結果であり，表層(c)には 2 層の薄膜層が観察された。表面側の薄膜は厚さがおよそ 0.6μm で分析結果（スペクトル 1）を見ると，母材成分の Fe，Cr が高く検出，O も検出されている。この膜は酸化皮膜である可能性が高い。厚さが 0.25μm の内側の薄膜について，スペクトル 2 の結果から Cr をはじめ複数の元素が検出さ



	スペクトル		
	1	2	3
Fe	15.0	—	19.3
Cr	26.5	4.1	13.8
O	5.8	—	—
N	23.9	23.6	21.8
Ti	11.0	66.2	8.0
Nb	3.7	6.1	4.5
Al	2.1	—	30.0
他	26.2	0.0	2.6

（wt%）

図 3 SUS445J1 薄板材の窒素吸収処理後の断面組織写真及び EDS 分析結果



	スペクトル		
	1	2	3
Fe	47.5	19.3	—
Cr	28.5	36.1	—
O	17.0	6.8	—
N	0.5	13.2	23.9
Ti	2.3	20.7	74.5
Al	—	1.1	—
他	4.2	2.8	1.5

(wt%)

図 4 SUS443J1 薄板材の窒素吸収処理後の断面組織写真及び EDS 分析結果

れている。その中で Ti と N が比較的高く検出され，Ti の濃度は先の SUS445J1 よりも高くなっている。母材には窒化物が形成されるが，SUS445J1 に比べると少ない。(d)の化合物を拡大して分析した結果（スペクトル 3）を見るとほぼ N と Ti の検出であることから，この化合物は TiN であると考える。なお，SUS443J1 は Al が若干不純物として存在する（表 1 の化学成分表で Al が 0.04%含有)。そのため，量は少ない

が，AlN は若干形成されることを確認している。

3.2　表面分析結果

図 5 は(a)SUS445J1 と(b)SUS443J1 薄板の窒素吸収処理後のステンレス鋼薄板表面の X 線回折パターンを示す。若干標準データよりピークがシフトしているものの，いずれもオーステナイト相と TiN の回折ピークが認められている。オーステナイト相は母材の金属組織を反映したもので，窒素吸収処理によって，組織がフェライトからオーステナイトに変態したことを示す。蛍光 X 線分析装置を用いて，母材中に含有した窒素を検量線法により定量分析を行ったところ，SUS445J1 は 1.24%，SUS443J1 は 1.14%窒素を含有している。

TiN は表面に形成された薄膜に由来するものと考えられ，薄膜は TiN を含んだ相であると考えられる。SUS445J1 に比べ，SUS443J1 の方が TiN のピークは強く出ている。これは SUS443J1 の薄膜が SUS445J1 より厚いことを反映した結果であると考える。膜中の TiN の存在割合は SUS443J1 のほうが高いと予想される。なお，SUS443J1 の表面側の酸化膜層を反映した情報は得られていない。

表面に形成された薄膜を詳細に分析する目的で，X 線光電子分光法（XPS）による表面分析を 0.13nm/min の速度で，Ar エッチングを行いながら，ステンレス鋼の成分元素，皮膜元素である Cr，Fe，Ti，Al，Nb，N，O の各元素について，深さ方向に分析を行った。

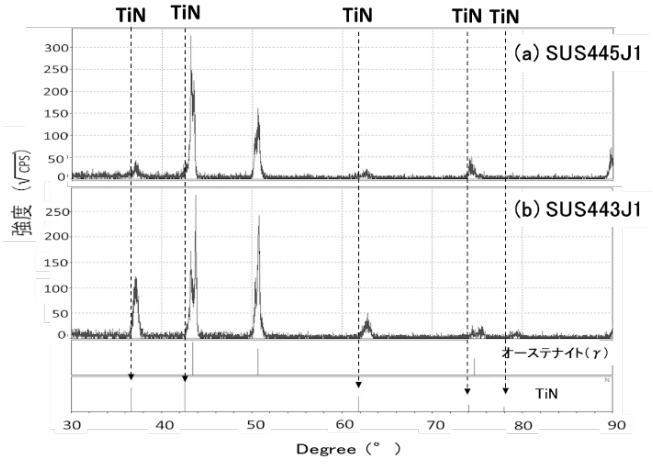


図 5 窒素吸収処理後のステンレス鋼薄板表面の X 線回折パターン

得られた深さプロファイルと深さプロファイルにおいて点線で示した表面に近い薄膜部分である 1000 秒エッチング後の表面の Ti スペクトルの結果を図 6 に示す。(a)は SUS445J1 処理材，(b)は SUS443J1 処理材の結果で，それぞれ左に深さプロファイルを，右側に Ti のスペクトルを示した。深さプロファイルの横軸のエッチング時間からサンプルのエッチング深さの特定はできないが，薄膜層の深さプロファイルを反映した結果は得られているものと考える。

深さプロファイルより，(a)，(b)とも Cr，Fe，Ti，Al，N，O が検出された。Nb は微量に添加されている(a)にのみ検出されている（(b)は未検出につき省略)。図 6 右の Ti スペクトルは TiN のピークパターンとほぼ一致することから薄膜層に TiN を含むと考える。したがって，薄膜層の Ti は窒化物（TiN）であると考える。

紙面の関係で記載はできなかったが，Al，Nb もそれぞれの金属のピーク位置からシフトしている。同様に O，N のピークもシフトしている。Ti 以外の元素については固溶，または化合物（窒化物等）として存在する可能性がある。(a)，(b)の深さプロファイルを比較すると，

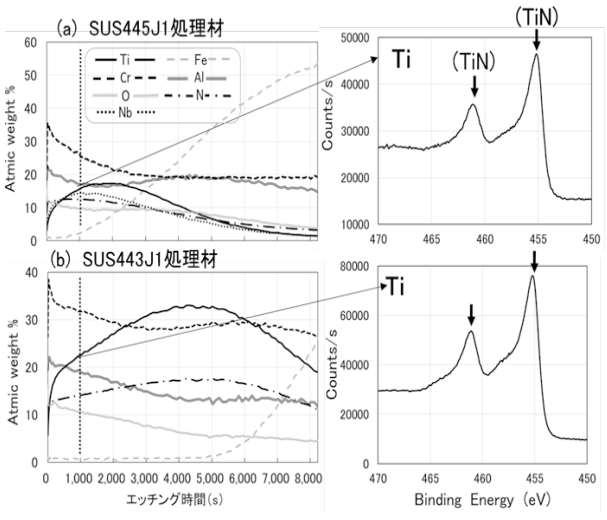


図 6 X 線光電子分光法（XPS）による分析結果

(b)が(a)に比べ Ti の割合が高く，より深くまで分布している。

Fe は(a)は低濃度ながら表面に含まれ，深くなるにつれ高くなる。一方，(b)は表面付近ではほとんど含まれず，Ti 濃度の低下とともに高くなる。Ti のプロファイルから SUS443J1 のほうが薄膜層は厚いことが検証された。

SUS443J1 断面（図 4）では表層側に Cr メインの層が観察されたが，深さプロファイルには反映されていない。この層は密着性が悪く，エッチングで膜が剥離したと考える。

Cr，Al 等も検出されていることから，薄膜は TiN 単独ではなく，Cr や Al，SUS445J1 はこれらに加えて Fe，Nb を含んだ複合層であると推定される。

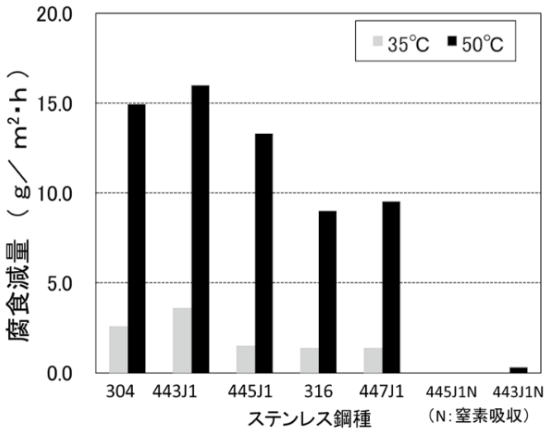


図 7 塩化第二鉄腐食試験結果

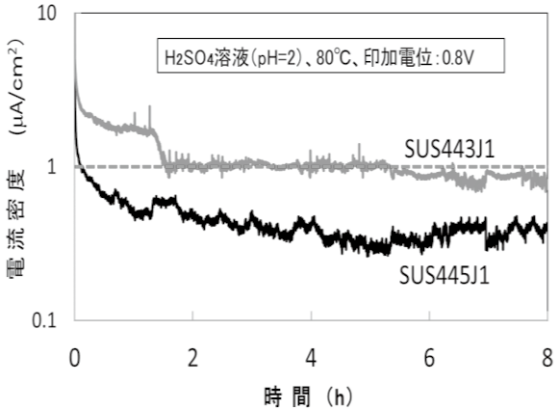


図 8 燃料電池セル稼働時の環境を模擬した条件下での腐食試験結果

3.3 耐食性及び導電性評価結果

耐食性の評価結果を図 7 と図 8 に示す。塩化第二鉄腐食試験（図 7）の腐食減量は試験温度 50℃で既存ステンレス鋼が大幅に増加し，腐食するのに対して，窒素吸収処理を施すことで腐食減量は大幅に低下，耐食性は大幅に向上する。SUS445J1 は 50℃の試験においても腐食減量はゼロで耐食性に優れる結果となった。一方，SUS443J1 は 35℃では腐食減量はゼロであるが 50℃では腐食減量はおよそ 0.2g/m^{2}h とわずかながら腐食が認められた。

窒素吸収処理材の 80℃の希硫酸溶液中での 8h までの定電位（0.8V）試験結果を図 8 に示す。耐食性要求仕様である 1μA/cm^2 ラインに着目すると，SUS443J1 は 2h 経過後で下回るのに対し，SUS445J1 では試験開始数分で 1μA/cm^2 に到達し，以後大幅に下回り SUS443J1 を上回る高い耐食性が得られた。

耐食性評価の結果，SUS445J1 窒素処理材は優れた耐食性を示した。SUS443J1 窒素処理材も一定水準の耐食性を示したが，SUS445J1 処理材に比べると劣っており，耐食性に課題が残ったと考える。わずかに溶出した 50℃の塩化第二鉄腐食試験後の外観では食孔は観察されていない。SUS443J1 処理材では表面側に密着性の悪い Cr 酸化膜が形成されたが，これが剥離あるいは溶出した可能性がある。本開発の窒素吸収処理は高真空雰囲気で加熱することで，高温域で蒸気圧の高い Cr 等が脱元素するとともに表面が活性状態になり，窒素ガスを炉内に導入することで窒素と反応して窒化物を形成する [7,8]。この膜は脱元素した Cr 由来の可能性がある。また，SUS443J1 は SUS445J1 に比べ Ti を多く含み，窒素吸収処理での表面での反応性は SUS445J1 より高いと考えられ，これにより，膜が厚くなることでピンホール等微細な欠陥形成により耐食性に影響を与えている可能性がある。反応を抑えることで耐食性が改善するかを検証するため，窒素吸収処理プロセスの一部見直しを検討していきたい。

表 2 CP／ステンレス鋼薄板間の接触抵抗値

ステンレス鋼種(処理)	SUS304 (Auめっき)	SUS445 (窒素吸収)	SUS443 (窒素吸収)	SUS445 (窒素吸収 N2昇温)	SUS445	SUS443
接触抵抗値 (mΩ)	5.2	9.6	9.7	32.7	90.2	93.0

導電性評価について，カーボンペーパー（CP）／セパレーター用サンプル間の接触抵定値を 4 端子法により測定し，得られた結果をステンレス鋼種/表面処理別に表 2 に示す。

処理無の場合は約 90mΩ，窒素雰囲気で昇温の従来の窒素吸収処理で約 30mΩ に対し，本開発の窒素吸収処理を施すことで，接触抵抗は 10mΩ を切るところまで低下した。SUS304 に Au めっきを施した場合は約 5mΩ でこれよりは高い値を示したものの，目標値の 20mΩ より低く，実用レベルとされる 10mΩ のラインに到達することができた。

4. 結　　言

耐食性に優れる窒素含有高 Cr 系ステンレス鋼の自動車等の燃料電池用セパレーターへの適用を目的とした窒素吸収処理技術に関する研究を行い，以下の結論を得た。

(1) 高 Cr 系フェライト系ステンレス鋼の 2 鋼種の厚さ 0.1mm の薄板を用い，真空～大気雰囲気に制御しながら窒素吸収処理を行うことで表面に薄膜が形成される。

(2) 薄膜には TiN が含まれると推定するが，分析の結果，Cr，Al，SUS445J1 では Nb も含んでおり，TiN をメインに Cr，Al，Nb 単体あるいは化合物が複合化して存在していると推定される。

(3) 窒素吸収処理材は優れた耐食性を示したが，SUS443J1 処理材は SUS445J1 処理材に比べ，やや耐食性に劣る結果となり，今後の検討課題として残った。

(4) CP/窒素含有ステンレス鋼間の接触抵抗値は Au めっき処理薄板に比べるとわずかに劣るものの，実用レベルの導電性を確保した。

なお，本研究は，令和 4 年度（公財）御器谷科学技術財団の研究開発助成事業（生産分野）において行った「燃料電池用セパレーターの低コスト化に寄与するステンレス鋼の窒素吸収処理技術の開発」の研究成果をまとめたものであり，当該財団の助成を受けて実施したものであることを付記する。

参考文献

1) 三浦一真，“ニッケルフリーステンレス鋼の特性と開発動向”，プレス技術，Vol.45，No.15，2007，pp.37-41.
2) 三浦一真，“窒素含有ニッケルフリーステンレス鋼の実用化研究”， 工業技術研究報告書，No.39，2010，pp.33-40.
3) 三浦一真，林成実，“窒素含有汎用クロム系ステンレス鋼の実用化研究”， 工業技術研究報告書，No.41，2012，pp.14-21.
4) 中田一博，国見宣明，朴和淳，松田福久，“窒化物形成元素添加 19Cr ステンレス鋼のプラズマ窒化による表面効果特性”，熱処理，Vol.35，No.5，1995，pp.288-294.
5) 三浦一真，“窒素含有ステンレス鋼”，金属，Vol.86，No.9，2016，pp.47-53.
6) 三浦一真，林成実，中川昌幸，岡田英樹，中津山國雄，“窒素含有ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす微量元素の影響”，日本金属学会誌，Vol.79，No.7，2015，pp.376-383.
7) 山中久彦，“真空熱処理の動向”，鉄と鋼，Vol.67，No.10，1981，pp.30-39.
8) 勝俣和彦，“真空熱処理”，熱処理，Vol.56，No.6，2016，pp.267-276.