

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 3 月 22 日 (22.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/032439 A1

(51) 国際特許分類:

B23K 20/00 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
B21B 1/38 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
B21B 3/02 (2006.01) B23K 101/36 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) B23K 103/04 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神戸 宗理 (KANBE, Motomichi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 牛尾 邦彦 (USHIO, Kunihiro) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 矢澤 武男 (YAZAWA, Takeo) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 山元 秀昭 (YAMAMOTO, Hideaki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 樽谷 芳男 (TARUTANI, Yoshio) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/318275

(22) 国際出願日: 2006 年 9 月 14 日 (14.09.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

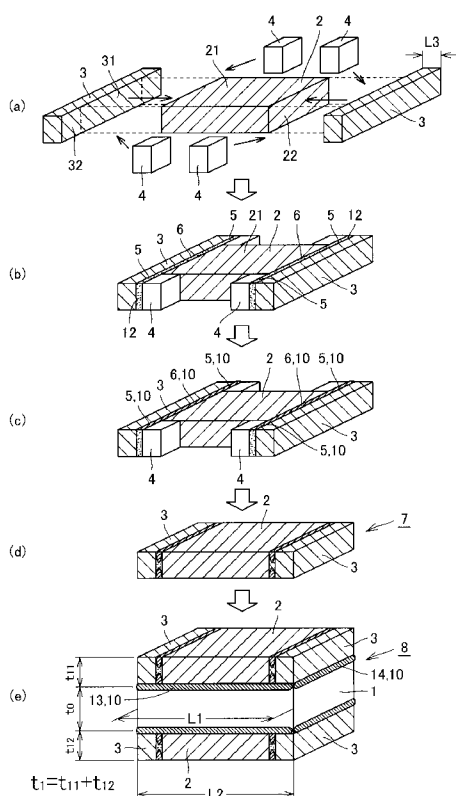
(30) 優先権データ:

特願2005-268376 2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005) JP
特願2005-268712 2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005) JP

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL FOR TRILAMINAR STAINLESS STEEL CLAD STEEL SHEET, PROCESS FOR PRODUCING THICK SHEET OR STEEL SHEET FOR SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL SEPARATOR, AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL SEPARATOR

(54) 発明の名称: 三層ステンレスクラッド鋼板用素材、厚板および固体高分子型燃料電池セパレータ用鋼板の製造方法、ならびに固体高分子型燃料電池セパレータ



(57) Abstract: A process in which a material for clad steel sheet composed of a 0 to 0.3% B stainless steel as an inside layer material combined with, superimposed on both major surfaces thereof, 0.3 to 2.5% B stainless steels as an outer layer material is produced through the following steps of: step (1): disposing on side faces of the outer layer material protection materials with a length greater than those of the side faces, disposing a tab material on each end portion of the protection materials, and effecting bonding between tab material and protection material and between outer layer material and protection material, step (2): superimposing the outer layer material having portions of the protection materials bonded to the tab materials removed therefrom on the inside layer material to thereby obtain a combined material, and step (3): bonding together boundary regions of peripheral four side faces of the combined material. Further, the material produced by the above process is heated and subjected to preliminary rolling, hot rolling and cold rolling into a trilaminar stainless steel clad steel sheet for fuel cell separator, or solid polymer type fuel cell separator.

[続葉有]

WO 2007/032439 A1



大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 関 彰 (SEKI, Akira) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森 道雄 (MORI, Michio); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 尼崎ビル 森道雄特許事務所 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

B: 0~0.3%のステンレス鋼を内層材とし、その両面に外層材としてB: 0.3~2.5%のステンレス鋼を組合せたクラッド鋼板用素材を下記の工程により製造する方法。

工程1: 外層材の側面にその側面長さより長いプロテクト材を配置し、プロテクト材の端部にタブ材を配置して、タブ材とプロテクト材と及び外層材とプロテクト材とを接合する。

工程2: タブ材とプロテクト材との接合部分を除去した外層材と内層材とを重ね合わせて組合せ材とする。

工程3: 組合せ材の周囲4側面の境界部を接合する。

また、前記した方法によって製造した素材を加熱後、粗圧延し、熱間圧延を行い、冷間圧延して燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼板又は固体高分子型燃料電池セパレータとする。

明 細 書

三層ステンレスクラッド鋼板用素材、厚板および固体高分子型燃料電池セパレータ用鋼板の製造方法、ならびに固体高分子型燃料電池セパレータ

技術分野

[0001] 本発明は、三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法、前記鋼板用素材を用いた厚板および固体高分子型燃料電池セパレータ用鋼板の製造方法、ならびに固体高分子型燃料電池セパレータに関し、さらに詳しくは、ボロン(B)を含有する鋼を外層材として内層材の両面に組み合わせた三層ステンレスクラッド鋼板用素材、厚板および前記燃料電池セパレータ用鋼板の各製造方法、ならびに燃料電池セパレータに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、地球環境問題の一環として、特に温暖化防止に対する関心が高まるなかで、燃料電池は未来のクリーンエネルギーとして脚光を浴びている。燃料電池は、水素および酸素を利用して直流電力を発電する電池であり、燃料電池には、固体電解質型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、リン酸型燃料電池および固体高分子型燃料電池などがある。

[0003] これらのなかでも、固体高分子型燃料電池は、運転温度が80℃前後と低く、起動および停止が容易であり、エネルギー効率も40%程度が期待できることから、小規模事業所、電話局などの非常用分散電源、都市ガスを燃料とする家庭用小型分散電源、水素ガス、メタノールまたはガソリンを燃料とする低公害電気自動車搭載用電源として、世界的な規模で実用化が期待されている。

[0004] 従来、固体高分子型燃料電池のセパレータ材料としてカーボン板材の適用が検討されているが、カーボン板材には「割れやすい」という問題があり、さらに表面を平坦にするため、またはガス流路形成のために精密な機械加工を必要とし、製造コストが増大するという問題がある。これはいずれも宿命的な問題であり、燃料電池の商用化そのものを難しくさせる要因になっている。

[0005] このような問題を解決するため、上記の黒鉛系素材の適用についての検討に対峙

する動きとなるが、製造コストの削減を主な目的として、ステンレス鋼を燃料電池のセパレータ材料に適用する試みが行われている。

[0006] ところが、ステンレス鋼の表面は不働態膜で覆われているため、そのままではセパレータ用素材として使用するには不適當である。この対策として、ステンレス鋼の表面に金メッキをする方法もあるが、安価な方法としては、ステンレス鋼にボロンを含有させ、ボライド(硼化物)を表面に多数突出させて導電性を得る方法がある。

[0007] しかし、ボロンが含有されると、ステンレス鋼が硬くなり、圧延中に割れなどが生じて圧延に支障をきたしたり、製品の歩留りが極端に悪くなることがあった。

[0008] 特開平6-246424号公報には、Bを含有する鋼の熱間圧延時の割れを製造面から防止する方法として、鑄込みクラッドを用いて、内層に1%以上のボロンを含有した普通鋼、その両側にSUS316およびSUS317のステンレス鋼を貼り合わせ、耳割れを防止する製造方法が開示されている。

[0009] 特開平4-253506号公報には、耳割れの発生を防止する熱間圧延方法として、0.3~2.0wt%のBを含有するオーステナイト系ステンレス鋼材の側部に、ステンレス鋼材よりも変形抵抗が小さい鋼材を溶接により被覆した素材を作製し、その素材を $(53 \times B + 700)^{\circ}\text{C}$ (ただし、B: B含有量(wt%))以上の温度で仕上げ圧延する方法が開示されている。

[0010] 同様に、特開2001-239364号公報では、被圧延材の耳割れの発生を防止するため、Bを0.3~2.5質量%含有するオーステナイト系ステンレス鋼片を熱間圧延するに際し、その側面に、Ni:4%以下、B:0.1~0.4%を含有するステンレス鋼からなる厚さ3mm以上の肉盛り溶接被覆層を設けて、熱間加工する方法が提案されている。

[0011] また、特開2004-71319号公報では、ステンレス鋼からなるセパレータを用いた場合に、電極構造体との間における優れた接触抵抗性が得られると同時に、プレス成形時に割れを生じない機械的特性を有するように、耐食性を有するセパレータ用素材板の表面に導電性介在物が露出する一対の鋼材の間に、この鋼材よりも高い延性を有する金属材を接合することが提案されている。

発明の開示

[0012] 上述したステンレスクラッド鋼などを燃料電池セパレータに適用するに際しては、いくつかの問題が残されている。

すなわち、特開平6-246424号公報が開示する製造方法では、鑄込みクラッド鋼を出発素材とし、内層部をB含有の普通鋼で、外層部をステンレス鋼により構成するため、普通鋼とステンレス鋼の境界部で剥離が生じやすくなる。さらに、特許文献3に開示されたクラッド鋼では、内層部を普通鋼により構成するので耐食性が悪くなり、さらに、外層部がBを含有しないステンレス鋼により構成されることから表層に不導体被膜が形成され、燃料電池セパレータとしては使用できない。

[0013] さらに、特開平4-253506号公報に開示された熱間圧延方法では、精度の高い開先形状を有するフレーム材を用意し、しかも熱間加工時にそれが剥離しないように溶接する必要がある。このため、溶接に多大な工数を要することになる。

[0014] 同様に、特開2001-239364号公報の熱間加工方法では、熱間圧延中における耳割れを防止するために、十分な溶接厚みを確保することが必要になり、肉盛り溶接で被覆層を設けるには溶接パス回数が多くなり、溶接工数が増加する。また、溶接割れが発生すると、それが起点となって、耳割れの発生につながる場合があり、耳割れの発生を完全に防止することが困難となる。

[0015] 特開2004-71319号公報に開示されたセパレータ用鋼板は、前述のとおり、外層よりも高い延性を有する金属素材を内層として接合した三層クラッド鋼板に関するものであり、その最大の特長は、内層に外層素材よりも高い延性を有する金属材を接合することにより、プレス成形時にたとえ割れが発生した場合にも、貫通する割れの発生を防止できることである。しかし、この特長は、クラッドの機能としては至極一般的に付加される機能の一つに過ぎない。また、特開2001-239364号公報には、クラッド鋼の一体化技術に関し、何ら開示がなされていない。

[0016] 本発明は、上述した燃料電池セパレータにステンレス鋼を適用する場合に発生する問題点に鑑みてなされたものであり、安価で大量生産が可能であり、熱間加工性および成形性に優れ、固体高分子型燃料電池セパレータとして最適なBを含有する三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法の提供を目的としている。さらに、その素材を用いた厚板およびセパレータ用鋼板の製造方法、ならびに、それらを用いた

セパレータおよび固体高分子型燃料電池の提供をも目的としている。

[0017] 本発明者らは、燃料電池セパレータに最適なステンレス鋼を開発するため、電気導性に優れたボライド(硼化物)を形成させる方法を用いている。すなわち、ボライドを表面の不働態皮膜に覆われることなく突出させ、表面に直接露出させることにより、ステンレス鋼表面の電気伝導性を長時間にわたって低く安定させることが可能になる。

[0018] ステンレス鋼表面でのボライドの突出数を一定以上に確保するには、ステンレス鋼のB含有量を0.3%以上にする必要があるが、一般的にBを多量に含有すると、ステンレス鋼は強度、硬度が高くなり延性が低下し、熱間加工性や成形性が低下することになる。

[0019] ところが、B含有量が0.3%未満のステンレス鋼を選択すれば、熱間加工性が改善され、成形時の変形抵抗が小さくなる。一般に、熱間加工性は材料の変形抵抗によって支配される。クラッド鋼板の変形抵抗は、それぞれの層の変形抵抗に複合則を適用して決定される。したがって、B含有量が高く変形抵抗の大きいステンレス鋼単体に、B含有量が低く変形抵抗の小さいステンレス鋼をクラッドすることで、熱間加工性を大きく向上させることができる。

[0020] さらに、本発明者らは、本発明が対象とする三層ステンレスクラッド鋼用素材の組立てに際し、圧延中に耳割れが発生せず、かつ健全な溶接部が得られる製造方法について鋭意検討を加えた結果、下記(a)～(d)に示す知見を得た。

[0021] (a)加工面に平行な面内において、内層材の幅および／または長さを、外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および／または長さよりも大きくすることにより、ステンレスクラッド鋼板用素材の高エネルギー密度溶接時の溶接金属の垂れ(以下、「ビード垂れ」とも記す)を防止でき、健全な溶接部が得られる。

[0022] ここで、「高エネルギー密度溶接」とは、エネルギー密度が $10^5 \text{W}/\text{cm}^2$ 以上のエネルギー密度を有した溶接であり、代表的な例としては、プラズマ溶接、電子ビーム溶接、レーザー溶接などが該当する。

特に、電子ビーム溶接の場合、真空中において組み合わせ溶接を行うことから、内層材と外層材との間の空気を完全に排除でき、熱間圧延や熱間鍛造において剥離

を生じないという利点を有する。

[0023] (b) 外層材の側面にプロテクト材を接合するに際して、外層材の側面に、その長さを超える長さのプロテクト材を配置し、外層材の側面と対向するプロテクト材の対向面上であって外層材の側面の長さを超える部分に、後述するタブ材を設置し、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として接合することにより、ビード垂れの発生を防止し、また、溶接ビードの非定常域が本体に侵入するのを防ぎ、安定したビード形状の確保および歩留まりの向上が期待できる。

[0024] (c) さらに、内層材と2枚の外層材とを重ね合わせて得られた重ね合わせ材の側面に、重ね合わせ材の全厚さを覆う厚さを有して且つ前記側面の長さを超える長さのプロテクト材を配置し、加えて前記側面の長さを超えるプロテクト材の部分にタブ材を配置し、これらを接合一体化して三層ステンレスクラッド鋼用素材とすることにより、圧延中における耳割れを防止できる。

[0025] (d) 内層材の厚さを t_0 (mm)、2枚の外層材の全厚さを t_1 (mm)、内層材および外層材の材料特性である伸びをそれぞれ ε_0 (%)および ε_1 (%)としたとき、下記(2)式により算出される伸び ε_M の値が40%以上となるように作製された三層ステンレスクラッド鋼板用素材を用いてクラッド鋼板を製造することにより、プレス成形性に優れた鋼板を得ることができる。

$$\varepsilon_M = \varepsilon_0 \times t_0 / (t_0 + t_1) + \varepsilon_1 \times t_1 / (t_0 + t_1) \quad \cdots (2)$$

[0026] 本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、下記の(1)、(14)および(15)に示される三層ステンレスクラッド鋼板およびその製造方法、(3)～(7)、(9)および(10)に示される三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法、(2)、(8)および(11)に示される三層ステンレスクラッド鋼板用素材、(12)および(13)に示される固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼厚板の製造方法およびクラッド鋼厚板、ならびに(16)および(17)に示される固体高分子型燃料電池セパレータおよび同燃料電池にある。

[0027] (1) B含有量が0～0.3質量%であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量%であるステンレス鋼を組み合わせたことを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板(以下、「第1発明」とも記す)。

[0028] (2) B含有量が0～0.3質量%であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量%であるステンレス鋼を組み合わせ、さらに外層材の加工面を除く側面にプロテクト材を配置したことを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材(以下、「第2発明」とも記す)。

[0029] (3) 前記(2)に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法であって、前記内層材、該内層材の両面に配置された外層材、およびプロテクト材をそれぞれ接合するに際して、前記内層材、外層材およびプロテクト材の境界部にタブ材配置し、該タブ材を起点として接合することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第3発明」とも記す)。

[0030] (4) B含有量が0～0.3質量%であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量%であるステンレス鋼を組み合わせたクラッド鋼板用素材を下記の工程1～5で示される工程により製造することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第4発明」とも記す)。

工程1: 外層材の加工面を除く側面に該側面の長さを超える長さのプロテクト材を配置し、前記側面と対向するプロテクト材の対向面上であって、前記側面の長さを超える部分にタブ材を配置する工程

工程2: 前記工程1で配置されたタブ材とプロテクト材との境界部、および外層材とプロテクト材との境界部を、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として接合する工程

工程3: 前記タブ材およびタブ材と接合したプロテクト材の部分を除去し、外層材とプロテクト材との接合物とする工程

工程4: 前記内層材の接合面と外層材の接合面とが接するように、前記内層材と、前記工程3にて作製された外層材とプロテクト材との接合物を重ね合わせて組み合わせ材とする工程

工程5: 前記工程4で得られた組み合わせ材における外層材と内層材との境界部およびプロテクト材と内層材との境界部を接合して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とする工程

[0031] (5) 前記加工面に平行な面内において、前記内層材の幅および／または長さが、

前記接合物の外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および／または長さよりも、側面の片側あたり7mm未満の範囲内で大きいか、または小さいことを特徴とする前記(3)または(4)に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第5発明」とも記す)。

[0032] (6) B含有量が0～0.3質量%であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量%であるステンレス鋼を組み合わせたクラッド鋼板用素材を下記の工程1～7で示される工程により製造することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第6発明」とも記す)。

工程1: 内層材の接合面と外層材の接合面とが接するように、前記内層材と外層材とを重ね合わせて重ね合わせ材とする工程

工程2: 前記工程1で得られた重ね合わせ材の加工面を除く側面に、該重ね合わせ材の全厚さを覆う厚さを有し該側面の長さを超える長さのプロテクト材を配置し、前記側面と対向するプロテクト材の対向面上であって、前記側面の長さを超える部分にタブ材を配置する工程

工程3: 前記工程2で配置されたタブ材とプロテクト材との境界部、および外層材とプロテクト材との境界部を、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として接合する工程

工程4: 前記タブ材およびタブ材と接合したプロテクト材の部分除去し、内層材と外層材とプロテクト材との接合物とする工程

工程5: 前記工程4で作製された内層材と外層材とプロテクト材との接合物の加工面上であって外層材とプロテクト材との境界部の端部に、タブ材を、その1面が前記工程2においてプロテクト材を配置していない側面と共通面をなすように配置する工程

工程6: 前記工程5でタブ材を配置した、内層材と外層材とプロテクト材との接合物において、プロテクト材が配置されていない側面における外層材と内層材との境界部を、プロテクト材を起点として接合し、さらに、前記側面の外層材とプロテクト材との境界部および内層材とプロテクト材との境界部を、タブ材を起点として接合する工程

工程7: 前記タブ材を除去し、三層ステンレスクラッド鋼板用素材とする工程

- [0033] (7)前記の接合が高エネルギー密度溶接であることを特徴とする前記(3)～(6)のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第7発明」とも記す)。
- [0034] (8)前記内層材および外層材の重ね合わせ面の平坦度が3mm以下であることを特徴とする前記(2)に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材(以下、「第8発明」とも記す)。
- [0035] (9)前記内層材および外層材の重ね合わせ面の平坦度が3mm以下であることを特徴とする前記(3)～(7)のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第9発明」とも記す)。
- [0036] (10)前記高エネルギー密度ビームの向きが加工面に垂直な向きの溶接の溶接部横断面において、被溶接材の表面からのへこみ量をA、被溶接材の表面からのビード深さをBとしたとき、Aが5mm以下であり、Bが15mm以上であることを特徴とする前記(7)または(9)に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法(以下、「第10発明」とも記す)。
- [0037] (11)前記(3)～(7)または(9)のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法により製造されたクラッド鋼板用素材であって、前記内層材の厚さを t_0 (mm)、2枚の外層材の全厚さを t_1 (mm)、内層材および外層材の材料特性である伸びをそれぞれ ε_0 (%)および ε_1 (%)としたとき、下記(1)式により表される関係を満足することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材(以下、「第11発明」とも記す)。
- $$\varepsilon_0 \times t_0 / (t_0 + t_1) + \varepsilon_1 \times t_1 / (t_0 + t_1) \geq 40\% \quad \cdots (1)$$
- [0038] (12)前記(3)～(7)、(9)もしくは(10)のいずれかに記載の製造方法により製造された三層ステンレスクラッド鋼板用素材または前記(2)、(8)もしくは(11)のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材を1000～1200℃に加熱した後、加工終了温度を600℃以上とする熱間予加工を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼厚板の製造方法(以下、「第12発明」とも記す)。
- [0039] (13)前記(12)に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする固体高分子型

燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼厚板(以下、「第13発明」とも記す)。

[0040] (14)前記(3)～(7)、(9)もしくは(10)のいずれかに記載の製造方法により製造された三層ステンレスクラッド鋼板用素材または前記(2)、(8)もしくは(11)のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材を1000～1200℃に加熱した後、粗圧延を行い、次いで圧延終了温度を600℃以上とする熱間圧延を行い、その後冷間圧延を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼板の製造方法(以下、「第14発明」とも記す)。

[0041] (15)前記(13)に記載の三層ステンレスクラッド鋼厚板を、さらに1000～1200℃に加熱したのち、粗圧延を行い、次いで圧延終了温度を600℃以上とする熱間圧延を行い、その後冷間圧延することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼板の製造方法(以下、「第15発明」とも記す)。

[0042] (16)前記(14)または(15)に記載の製造方法により製造された三層ステンレスクラッド鋼板を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ(以下、「第16発明」とも記す)。

[0043] (17)前記(16)に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池(以下、「第17発明」とも記す)。

[0044] 本発明において、「加工面」とは、圧延や鍛造などの加工を受ける面をいい、「加工面を除く側面」とは、上記の加工面以外の面のうち、少なくとも対向する側部の2面をいう。例えば、圧延の場合は、圧延ロールと接触しない長手方向の2側面、またはこれらを含めて頭部や尾部の端面が含まれていてもよい。鍛造の場合は、ラムと接触しない対向する側部の2面、またはこれらを含めて全3～4面が含まれてもよい。

[0045] 「側面の片側あたり7mm未満の範囲内で大きいか、または小さい」とは、内層材の対向する2側面のうちの片側側面につき7mm未満の範囲内で大きいか、または小さいことを意味し、2側面ともに大きいか、または小さいことをいう。

[0046] 「内層材および外層材の厚さ」とは、それぞれの加工面に垂直な方向の寸法を意味し、また、「プロテクト材の厚さ」とは、プロテクト材を内層材および外層材からなる重ね合わせ材の側面に配置したとき、該重ね合わせ材の厚さ方向のプロテクト材寸法を意味する。また、「プロテクト材の幅」とは、加工面に平行な面内で、プロテクト材と外

層材との溶接線と直行する方向におけるプロテクト材寸法を意味する。

なお、以下の説明において、化学組成の「%」は「質量%」を意味する。

図面の簡単な説明

[0047] 図1は、第4発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置方法を表す図であり、同図(b)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置後の状態を表す図であり、同図(c)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部を接合することを表す図であり、同図(d)はタブ材およびタブ材が接合されたプロテクト材部分を除去し、外層材とプロテクト材との接合物とした状態を表す図であり、そして、同図(e)は外層材とプロテクト材との接合物と内層材とを重ね合わせ、側面の境界部を接合して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とすることを表す図である。

図2は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は内層材および外層材を重ね合わせて重ね合わせ材とした状態を表す図であり、同図(b)は重ね合わせ材、プロテクト材およびタブ材の配置方法を表す図であり、同図(c)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置後の状態を表す図であり、同図(d)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部を接合することを表す図である。

図3は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は、前記図2(d)におけるタブ材およびタブ材が接合されたプロテクト材部分を除去し、内層材と外層材とプロテクト材との接合物とした状態を表す図であり、同図(b)は内層材と外層材とプロテクト材との接合物にタブ材を配置した後プロテクト材が配置されていない側面における各境界部を接合することを表す図であり、同図(c)はタブ材を除去して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とすることを表す図である。

図4は、第4発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部の接合方法の詳細を示す図であり、同図(b)は組み合わせ材における外層材と内層材との境界部およびプロテクト材と内層材との境界部の接合方法の詳細を示す図である。

図5は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、

同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部の接合方法の詳細を示す図であり、同図(b)は内層材と外層材とプロテクト材との接合物にタブ材を配置した後の、プロテクト材が配置されていない側面における各境界部の接合方法の詳細を示す図である。

図6は、溶接ビードのへこみおよびビード垂れを模式的に示す図であり、同図(a)は垂直方向溶接におけるビードの横断面を示す図であり、同図(b)は水平方向溶接におけるビードの横断面を示す図である。

図7は、固体高分子型燃料電池の構造を示す図であり、同図(a)は燃料電池セル(単セル)の分解図であり、同図(b)は燃料電池外観の斜視図である。

図8は、実施例で用いた三層ステンレスクラッド鋼板用素材の構成を示す図であり、同図(a)は第4発明および第5発明の発明例の構成を示す図であり、同図(b)は第6発明の発明例の構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0048] 前述のとおり、本発明は、三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法、前記鋼板用素材、前記鋼板用素材を用いた厚板および固体高分子型燃料電池セパレータ用鋼板の製造方法、ならびに固体高分子型燃料電池セパレータおよび固体高分子型燃料電池に関するものである。以下に、本発明の内容についてさらに詳細に説明する。

[0049] 1. 三層ステンレスクラッド鋼板の構成材

本発明の三層ステンレスクラッド鋼板は、B含有量が0～0.3%であるステンレス鋼を内層とし、その両面に外層としてB含有量が0.3～2.5%であるステンレス鋼を組み合わせたこと特徴としている。外層ステンレス鋼および内層ステンレス鋼は、次の構成による。

[0050] 1-1. 外層ステンレス鋼

外層ステンレス鋼は、内層ステンレス鋼の両面に組み合わされてクラッド鋼板を構成する。そのB含有量が0.3%未満になると、不動態皮膜に覆われた表面から直接露出するボライドの突出数が減少し、接触時の電気抵抗(以下、「接触抵抗」とも記す)が増大する。

[0051] 一方、B含有量が2.5%を超えると、セパレータの加工に必要な成形性を確保することができない。したがって、外層ステンレス鋼のB含有量は、0.3～2.5%とする。さらに、B含有量を0.8～2%とすることが望ましい。

[0052] 1-2. 内層ステンレス鋼

内層ステンレス鋼のB含有量は少ないほどよく、0～0.3%とする。これは、B含有量が0.3%を超えると、熱間加工時に割れが発生するおそれがあるからである。そのため、内層ステンレス鋼はBを含有しなくてもよいが、含有する場合は、0.3%以下に制限することとした。また、内層ステンレス鋼は、フェライト系またはオーステナイト系ステンレス鋼のいずれでもよいが、外層ステンレス鋼と化学組成を近似させるのが望ましい。

[0053] 接触する金属の化学組成が大きく異なると電位差が大きくなり、腐食が促進されることになる。したがって、本発明では、ステンレスクラッド鋼板の耐食性を確保する観点から、外層材および内層材として用いるステンレス鋼の電位差が少なくなるように、成分設計することが望ましい。

[0054] なお、前記第4発明で規定する鋼板用素材の製造方法の場合、前記第5発明で規定するとおり、内層材の大きさについては、外層材とプロテクト材を合わせた寸法よりも大きくするか、または小さくすることが望ましい。その理由は、高エネルギー密度溶接における高エネルギー密度ビームの向きが内層面や外層面の加工面に平行な向き(すなわち、水平方向向き)で溶接する場合における溶接金属垂れの発生を防止するためである。

[0055] 内層材の幅および/または長さを外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および/または長さよりも大きくした場合には、先に、上側の外層材とプロテクト材との接合物と、内層材との境界部を溶接し、次に、下側の外層材とプロテクト材との接合物と、内層材との境界部については、これらからなる組み合わせ材の上下を反転してから溶接する。逆に、内層材の幅および/または長さを外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および/または長さよりも小さくした場合には、先に、下側の外層材とプロテクト材との接合物と、内層材との境界部を溶接し、次に、上側の外層材とプロテクト材との接合物と、内層材との境界部については、これらからなる組み合わせ材の上下

を反転してから溶接する。

[0056] 2. 三層ステンレスクラッド鋼板用素材製造の全体工程

クラッド鋼板用素材の製造工程について説明する。クラッド鋼板用素材の製造方法(組立方法)には、前記第4発明の製造方法(以下、「組立方法A」とも称する)および前記第6発明の製造方法(以下、「組立方法B」とも称する)の2種類の組立方法がある。

[0057] 2-1. 組立方法A

図1は、第4発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置方法を表す図であり、同図(b)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置後の状態を表す図であり、同図(c)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部を接合することを表す図であり、同図(d)はタブ材およびタブ材が接合されたプロテクト材部分を除去し、外層材とプロテクト材との接合物とした状態を表す図であり、そして、同図(e)は外層材とプロテクト材との接合物と内層材とを重ね合わせ、側面の境界部を接合して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とすることを表す図である。各工程について下記に説明する。

[0058] 1) 工程1

工程1は、外層材2の加工面21を除く側面22に該側面の長さを超える長さのプロテクト材3を配置し、前記側面22と対向するプロテクト材の対向面31上であって、前記側面の長さを超える部分32にタブ材4を配置する工程である。

[0059] なお、外層材2とプロテクト材3との境界部6およびタブ材4とプロテクト材3との境界部5における接合時の溶接割れを防止するため、上記境界部分にBを含有するインサート材12を介在させて外層材2、プロテクト材3およびタブ材4を配置するのが望ましい。また、外層材2と接合する内層材1の接合面は、予め機械加工により研磨しておくことが望ましい。接合面の機械加工方法としては、例えばフライス加工を用いることができる。

[0060] 2) 工程2

工程2は、前記工程1で配置されたタブ材4とプロテクト材3との境界部5、および外層材2とプロテクト材3との境界部6を、タブ材4とプロテクト材3との境界部5を起点とし

て接合する工程である。タブ材4とプロテクト材3との境界部5を起点として接合するのは、後述するとおり、高エネルギー密度溶接により接合する際に、ビード垂れの発生を防止するためである。

[0061] 3) 工程3

工程3は、前記タブ材4、およびタブ材4と接合したプロテクト材の部分除去し、外層材2とプロテクト材3との接合物7とする工程である。

[0062] 4) 工程4

工程4は、前記内層材1の接合面と外層材2の接合面とが接するように、前記内層材1と、前記工程3にて作製された外層材2とプロテクト材3との接合物を重ね合わせて組み合わせ材とする工程である。

なお、内層材1と接合する外層材2の接合面は、予め機械加工により研磨しておくことが望ましい。接合面の機械加工方法としては、例えばフライス加工を用いることができる。

[0063] 5) 工程5

工程5は、前記工程4で得られた組み合わせ材における外層材2と内層材1との境界部13およびプロテクト材3と内層材1との境界部14をそれぞれ接合して三層ステンレスクラッド鋼板用素材8とする工程である。

上記の工程により製造されたクラッド鋼板用素材8を加熱後、圧延または鍛造加工を施してステンレスクラッド鋼板とし、さらには固体高分子型燃料電池セパレータや固体高分子型燃料電池を製造する。

[0064] 2-2. 組立方法B

図2は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、同図(a)は内層材および外層材を重ね合わせて重ね合わせ材とした状態を表す図であり、同図(b)は重ね合わせ材、プロテクト材およびタブ材の配置方法を表す図であり、同図(c)は外層材、プロテクト材およびタブ材の配置後の状態を表す図であり、同図(d)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部を接合することを表す図である。

[0065] 図3は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程を示す図であり、

同図(a)は、前記図2(d)におけるタブ材およびタブ材が接合されたプロテクト材部分を除去し、内層材と外層材とプロテクト材との接合物とした状態を表す図であり、同図(b)は内層材と外層材とプロテクト材との接合物にタブ材を配置した後プロテクト材が配置されていない側面における各境界部を接合することを表す図であり、同図(c)はタブ材を除去して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とすることを表す図である。各工程について下記に説明する。

[0066] 1) 工程1

工程1は、内層材1の接合面と外層材2の接合面とが接するように、前記内層材1と外層材2とを重ね合わせて、重ね合わせ材とする工程である。なお、内層材1と外層材2との接合面は、予め機械加工により研磨しておくことが望ましい。接合面の機械加工方法としては、例えばフライス加工を用いることができる。

[0067] 2) 工程2

工程2は、前記工程1で得られた重ね合わせ材の加工面21を除く側面22に、該重ね合わせ材の全厚さ($t_0 + t_1$)を覆う厚さを有し該側面22の長さを超える長さのプロテクト材3を配置し、前記側面22と対向するプロテクト材の対向面31上であって、前記側面の長さを超える部分32にタブ材4を配置する工程である。なお、外層材2とプロテクト材3との境界部6およびタブ材4とプロテクト材3との境界部5における接合時の溶接割れを防止するため、上記境界部分にBを含有するインサート材12を介在させて外層材2、プロテクト材3およびタブ材4を配置するのが望ましい。

[0068] 3) 工程3

工程3は、前記工程2で配置されたタブ材4とプロテクト材3との境界部5、および外層材2とプロテクト材3との境界部6を、タブ材4とプロテクト材3との境界部5を起点として接合する工程である。タブ材4とプロテクト材3との境界部5を起点として接合する理由は、後述するとおり、高エネルギー密度溶接により接合する際に、溶接金属の垂れ(以下、「ビード垂れ」とも記す)の発生を防止するためである。

[0069] 4) 工程4

工程4は、前記タブ材4およびタブ材4と接合したプロテクト材の部分を除去し、内層材1と外層材2とプロテクト材3との接合物7とする工程である。

[0070] 5) 工程5

工程5は、前記工程4で作製された内層材1と外層材2とプロテクト材3との接合物7の加工面21上であって外層材2とプロテクト材3との境界部6の端部に、タブ材41を、その一面42が前記工程2においてプロテクト材3を配置していない側面23と共通面をなすように配置する工程である。

[0071] 6) 工程6

工程6は、前記工程5でタブ材41を配置した、内層材1と外層材2とプロテクト材3との接合物7において、プロテクト材3が配置されていない側面23における外層材2と内層材1との境界部13を、プロテクト材3を起点として接合し、さらに、前記側面23の外層材2とプロテクト材3との境界部113および内層材1とプロテクト材3との境界部114を、タブ材41を起点として接合する工程である。

[0072] 7) 工程7

工程7は、前記タブ材41を除去し、内層材1と外層材2とプロテクト材3が接合された三層ステンレスクラッド鋼板用素材8とする工程である。

上記の工程により製造されたクラッド鋼板用素材8を加熱後、圧延または鍛造加工を施してステンレスクラッド鋼板とし、さらには固体高分子型燃料電池セパレータや固体高分子型燃料電池を製造する。

[0073] 3. 電子ビーム溶接による一体化

3-1. 電子ビーム溶接

前述のとおり、高エネルギー密度溶接としては、プラズマ溶接、電子ビーム溶接、およびレーザー溶接などが例示される。熱間圧延または冷間圧延中の内層材と外層材の剥離やプロテクト材の剥離といったトラブルを防止するためには、接合強度の大きい溶接方法を採用する必要がある、この観点から高エネルギー密度溶接を用いる。

以下では、高エネルギー密度溶接として電子ビーム溶接を適用した場合について説明する。

[0074] 三層ステンレスクラッド鋼板に用いる素材(スラブ)を一体化する方法としては、各種の方法があり、例えば、爆着法、溶接法または鑄込み法などが一般的に用いられている。特に、溶接法は、特殊な設備を必要とせず、簡便な装置により手軽に実施する

ことができるので、従来から広く採用されている。

[0075] ところが、従来の溶接法では熱間加工中に外層材2と内層材1とが剥離しないように多層盛りを行う必要があり、そのために多大な工数を要していた。また、溶接時に内層と外層との間の空気を完全に除去することが困難であり、熱間加工後の超音波検査において、残存空気に起因する欠陥が多数検出されることがあった。

[0076] これに対して、電子ビーム溶接法によれば、気圧が 0.133Pa ($1 \times 10^{-3}\text{Torr}$) 以下の真空中で溶接を行うことから、残存空気による欠陥発生のおそれがなく、また、1パスの溶接により十分な強度を確保することができる。このため、電子ビーム溶接法の場合には、従来の溶接法に比較して大幅な工数削減ができるとともに、超音波検査により検出される欠陥も殆どなく、品質および歩留まりの両面において、著しく優れた特性を有する。

[0077] 3-2. 重ね合わせ面の平坦度

内層材および外層材の重ね合わせ面は、機械加工などにより平坦度が3mm以下になるようにするのが好ましい。その理由は、後述する熱間圧延における重ね合わせ面の接合性を確保するためである。

平坦度が3mmを超えて大きくなると、熱間圧延における接合不良が発生しやすく、その後の工程で材料の剥離や膨れなどのトラブルが発生しやすく、さらには、内層材および外層材の界面を溶接する時に、適切な溶接ビードが形成されないため、好ましくない。また、接合不良の防止、および内層材と外層材との界面溶接時における溶接ビード不良の防止の観点から、さらに好ましくは平坦度を1mm以下に管理することが望ましい。

[0078] また、最終製品でのクラッド比(クラッド鋼板の全厚に対する外層材の厚さの比率)を均一にするため、接合面の平坦度の管理に加えて、内層材および外層材のそれぞれの板厚分布も可能な限り小さくすることが好ましい。

なお、平坦度は、一般に波形状、バックリング、反り形状などにより表されるが、本発明においては、波形状を採用し、2mの直尺を内層材および外層材の表面に当てた際の波高さにより規定した。

[0079] 4. プロテクト材の接合

4-1. 接合条件

本発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材8では、外層材2がB含有ステンレス鋼であり、熱間加工中に割れが生じるおそれがある。このため、外層材2の加工面21を除く側面22に、プロテクト材3を接合する。プロテクト材3中のB含有量は0.3%以下とすることが望ましい。上述のとおり、B含有量が0.3%以下とB含有量の低いプロテクト材3を、外層材2の加工面21を除く側面22に接合することにより、圧延中における耳割れの発生を防止することができる。

[0080] プロテクト材3は圧延終了後に切断除去されるため、B以外の化学組成は特に規定しない。また、プロテクト材3は、熱間加工中に座屈を起こして剥離する危険性があることから、これを回避するため、プロテクト材3の幅(図1(a)または図2(b)においてL3により示される寸法)は10mm以上にするのが望ましい。

[0081] 前述のとおり、プロテクト材3が接合される外層材2の母材ステンレス鋼は、B含有鋼であり、Bを含有しないプロテクト材3との組み合わせで溶接を行うと、溶接金属の割れ感受性が高まり、溶接割れを発生するおそれがある。すなわち、プロテクト材3で希釈された溶接金属では、液相からのボライド(硼化物)の生成が生じにくくなり、Bによる低融点相の消失が遅れるからである。

[0082] したがって、プロテクト材3と外層材2の母材ステンレス鋼とのB含有量を調整し、溶接割れを防止するため、Bを含有するインサート材12として板、箔、粉末などを外層材2とプロテクト材3との間に挿入、または挟み込んでプロテクト材3の接合を行うことが望ましい。なお、粉末などをインサート材に使用する場合には、プロテクト材3と外層材2およびタブ材4との境界部には例えばV型形状の開先を設けることが好ましい。

[0083] 4-2. 電子ビーム溶接条件

1) 溶接方向、ビードのへこみ量、ビード深さなど

図4は、第4発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程(組立方法A)を示す図であり、同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部の接合方法の詳細を示す図であり、同図(b)は組み合わせ材における外層材と内層材との境界部およびプロテクト材と内層材との境界部の接合方法の詳細を示す図である。

[0084] 図5は、第6発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造工程(組立方法B)を示す図であり、同図(a)は外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部の接合方法の詳細を示す図であり、同図(b)は内層材と外層材とプロテクト材との接合物にタブ材を配置した後の、プロテクト材が配置されていない側面における各境界部の接合方法の詳細を示す図である。

[0085] 図4(a)および図5(a)に示されるとおり、外層材、プロテクト材およびタブ材の境界部を接合する場合には、図中の符号Vにて示すように、電子ビームの向きを外層材2の加工面21に垂直な向きとした状態でビームを水平方向に移動させながら溶接する。このような条件で溶接することを以下の説明では「垂直方向溶接」と称する。

[0086] また、図4(b)に示されるとおり、外層材2と内層材1との境界部13、およびプロテクト材3と内層材1との境界部14を接合する場合には、図中の符号Hにて示すように、電子ビームの向きを外層材2の加工面21と平行な向きとした状態でビームを移動させながら溶接する。同様に、図5(b)に示されるように、タブ材41を配置した、内層材1と外層材2とプロテクト材3との接合物7のうち、プロテクト材3が配置されていない側面23における外層材2と内層材1との境界部13を接合する場合、ならびに、前記側面23の外層材2とプロテクト材3との境界部113および内層材1とプロテクト材3との境界部114を接合する場合にも、図中の符号Hにて示すように、電子ビームの向きを外層材2の加工面21と平行な向きとした状態でビームを移動させながら溶接する。このような条件で溶接することを以下の説明では「水平方向溶接」と称する。

[0087] 2) 垂直方向溶接

垂直方向溶接において、タブ材を設けない場合には、溶接の起点部に溶接金属の垂れが発生し、その部分を起点として凝固割れが発生する場合がある。このため、タブ材の部分の部分を起点として溶接を開始し、かつ、溶接開始時には溶接電流をスロープ状に増加させるように制御し、また、溶接終了時には溶接電流をスロープ状に減少させるように制御する。このようにすることにより、ビード垂れの発生を防止することができ、また、本体の外層材とプロテクト材の溶接ビードの安定化を図ることができる。さらに、スロープ状に溶接電流を増減させることにより、陰極を含む設備保護への寄与も期待できる。

[0088] 図6は、溶接ビードのへこみおよびビード垂れを模式的に示す図であり、同図(a)は垂直方向溶接におけるビードの横断面を示す図であり、同図(b)は水平方向溶接におけるビードの横断面を示す図である。

[0089] 同図(a)に示されるとおり、垂直方向(V方向)溶接の場合に、大溶接電流を設定して溶接ビード深さを大きくしようとした場合は、溶接ビードの方向に垂直な断面において、ビード中央部にへこみ(凹み)が生じ、また、ビードの両側部にはビードの盛り上がり(凸部)が生じる。これを放置すると、後の圧延工程において両側部の盛り上がったビードが表面疵となって残留するので望ましくない。

[0090] 被溶接材の表面からのビードのへこみ量をAとしたとき、ビードの盛り上がり起因して圧延工程で表面疵が発生することを防止するためには、上記Aの値を5mm以下とすることが望ましい。

[0091] 垂直方向溶接後に、上記Aの値が5mmを超えている場合には、このへこみ部の両側にある凸部の金属をへこみ部に流し込んで、へこみ部を埋めるための均し溶接を行い、上記Aの値が5mm以下になるようにすることが望ましい。均し溶接後に凸部の残部がある場合には、グラインダーや砥石などにより凸部を除去する。溶接電流が低い場合には、へこみ部(凹み部)も小さく、また、へこみ部の両側にある凸部も小さいので、凸部のみをグラインダーや砥石などにより除去する。

[0092] さらに、圧延中にプロテクト材と外層材との剥離を防止し、十分な耳割れ防止効果を得るために、前記ビード深さBの値を15mm以上として十分な溶接強度を確保することが望ましい。

[0093] 3) 水平方向溶接

一方、水平方向(H方向)溶接の場合、図6(b)に示されるようにビード垂れ11が生じるおそれがある。このビード垂れ11が発生すると、圧延中にこれが剥離して表面押し込み疵の原因となる危険性があるので、望ましくない。

これを防止するため、後述するように内層材の幅および／または長さを、外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および／または長さよりも大きくするか、または小さくすることにより、両者間に段差を設けることが有効である。

[0094] また、水平方向溶接の場合、垂直方向溶接の場合のようにタブ材を配置して溶接

開始および終了位置でのビード垂れを防止することも可能であるが、作業効率が低下するので望ましくない。この場合は、前記したように溶接開始時および終了時において溶接電流をスロープ状に増減して、溶接開始位置および終了位置でのビード垂れを防止することが望ましい。

[0095] 上記のような操作を行っても図6(b)に示されるようなビード垂れが発生した場合は、ビード垂れにより生じた凹部に対して均し溶接を行って穴埋めを行うとともに、ビード垂れ部についてはグラインダーや砥石などにより除去すればよい。

[0096] 5. 内層材、外層材およびプロテクト材の大きさ

上述したように、特に第4発明に係る鋼板用素材の製造方法の場合には、水平方向溶接におけるビード垂れを防止するためには、第5発明で規定するように、圧延または鍛造による加工面に平行な面内において、内層材の幅および／または長さが、外層材とプロテクト材との接合物における外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも、側面の片側あたり7mm未満の範囲内で大きくするか、または小さくすることが望ましい。

[0097] 内層材の幅および／または長さを外層材とプロテクト材との接合物における外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも大きくするか、または小さくすることにより、電子ビーム溶接時における溶接金属の垂れを防止することができ、望ましいからである。この場合、前記図1(e)に示されるとおり、内層材の幅および／または長さを L_1 、外層材とプロテクト材との接合物における外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さを L_2 としたとき、単に、 $L_1 > L_2$ または $L_1 < L_2$ により表される関係を満たすのみでは、上記の効果は十分ではなく、片側の側面あたり7mm未満の範囲内で、両側の側面において、ともに内層材の方が大きくなるか、または小さくなるようにすることが望ましい。

[0098] なお、内層材を外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも大きくするか、または小さくする量は、溶接金属の垂れを防止する観点から、片側側面あたり0.5～7mmとするのがさらに望ましい。ただし、内層材の大きさを片側側面あたり5mm以上大きくするか、または小さくすると、圧延時のエッジ張力により耳割れが発生する危険性があるため、片側側面につき0.5mm以上5mm未満の範囲で大きくする

か、または小さくすることがさらに一層望ましい。

[0099] また、内層材に面取り加工を施せば、溶接金属の垂れおよび割れを防止する観点で、より一層望ましい。

[0100] 6. 外層材および内層材の厚さならびに材料の伸び特性

三層クラッド鋼板のプレス成形性に対しては、クラッド鋼の伸び(延性)特性が大きく影響を及ぼす。クラッド鋼板の伸びは、鋼板の内層材の板厚を t_{s0} (mm)、鋼板の2枚の外層材の全板厚を t_{s1} (mm)、内層材および外層材のプレス成形加工直前の製品板の材料特性である伸びをそれぞれ ε_0 (%)および ε_1 (%)としたとき、下記(3)式により表される。

$$\varepsilon_0 \times t_{s0} / (t_{s0} + t_{s1}) + \varepsilon_1 \times t_{s1} / (t_{s0} + t_{s1}) \cdots (3)$$

[0101] クラッド鋼板用素材を構成する外層材および内層材は、互いに接合された状態で圧延または鍛造により厚さを減じてクラッド鋼板とされるので、鋼板についての上記(3)式における比 $t_{s0} / (t_{s0} + t_{s1})$ および比 $t_{s1} / (t_{s0} + t_{s1})$ の値は、それぞれ、クラッド鋼板用素材の段階での前記(2)式における比 $t_0 / (t_0 + t_1)$ および比 $t_1 / (t_0 + t_1)$ の値に等しい。したがって、三層ステンレスクラッド鋼板用素材の外層材および内層材の厚さを調整することにより、三層ステンレスクラッド鋼板の外層材と内層材の板厚の比率を調整し、その伸び特性を制御することができる。

[0102] クラッド鋼板の伸びが優れているほどプレス成形性は良好となる。本発明者らの理論的検討によれば、後述するとおり、上記(3)式により算出される伸び、すなわち、前記(2)式より計算される伸び ε_M の値が40%未満では、クラッド鋼板を燃料電池セパレータの形状にプレス成形する過程で割れの生じる場合があることがわかった。したがって、前記(2)式の値が40%以上となるように、外層材および内層材の厚さならびに外層材および内層材の材料特性である伸びを調整または選択することが望ましい。

[0103] なお、外層材の両側において等しい電池性能を発揮させるためには、内層材の両外面に組み合わせる外層材の板厚は等しくすることが望ましい。また、内層材および外層材の材料特性である伸び ε_0 (%)および ε_1 (%)については、三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造に先だって各使用材料の引張試験を行い、それらの実測値

(複数回の試験を行った場合は、その平均値)を用いることが望ましい。

[0104] 7. クラッド鋼板用素材を用いたクラッド鋼板の製造方法

Bを含有するクラッド鋼板用素材の加熱温度が1000℃未満であれば、温度が低く圧延中の変形抵抗が大きくなり、圧延中に剥離するおそれがある。これに対して、加熱温度が1200℃を超えて高くなると、ボライドが溶融し、それに起因して割れが発生する場合がある。上記の理由から、クラッド鋼板用素材の加熱温度は1000～1200℃とすることが望ましい。加熱温度を1050～1200℃の範囲とすれば、さらに望ましい。

[0105] 熱間加工での仕上げ温度は、耳割れ防止の観点からは高いほどよく、また、加工終了後の温度が600℃未満になると靱性が劣化する。このため、厚板圧延および熱延鋼帯圧延などでは、圧延終了温度を600℃以上とすることが望ましい。

[0106] また、一般に、熱間鋼帯圧延は加工度が大きいため、電子ビーム溶接により一体化したスラブをそのまま熱間鋼帯圧延することは、剥離といった圧延トラブルを誘発するおそれがあるので、好ましくない。このため、熱間鋼帯圧延を行う前に、厚板圧延や鍛造加工などにより、事前に内層材と外層材との接合界面を拡散接合により圧着しておくことが好ましい。

[0107] 図7は、固体高分子型燃料電池の構造を示す図であり、同図(a)は燃料電池セル(単セル)の分解図を、同図(b)は燃料電池外観の斜視図を示している。同図に示すとおり、燃料電池15は単セルの集合体である。単セルは、同図(a)に示すように固体高分子電解質膜16の1面に燃料電極膜(アノード)17を、他面には酸化剤電極膜(カソード)18が積層されており、その両面にセパレータ19a、19bが重ねられた構造になっている。

[0108] セパレータ19aに設けられている流路20aから燃料ガス(水素または水素含有ガス)G1が流されて燃料電極膜17に水素が供給される。また、セパレータ19bに設けられている流路20bからは空気のような酸化性ガスG2が流され、酸素が供給される。これらガスの供給により電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

[0109] 本発明の三層ステンレスクラッド鋼板を、上記のような燃料電池用セパレータ材として用いる場合には、熱間加工の後、冷間加工として冷延鋼帯圧延を施して冷延鋼板

に仕上げ加工を行い、得られた薄板をプレス成形により所定の断面形状に成形加工する。

[0110] (実施例1)

本発明の効果を確認するため、外層材には、Bを0.6%含有し、残部はSUS316L相当の材料を、また、内層材にはBを含有しないSUS316L相当の材料を、そして、プロテクト材およびタブ材にはBを含有しないSUS304L相当の材料を用い、以下に示す試験を行った。表1に、使用した各ステンレス鋼の化学成分を示した。

[0111] [表1]

表 1

使用部位	化学成分組成 (質量%、残部 Fe および不純物)									鋼 種
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	B	
外層材	0.02	0.55	0.95	0.028	0.001	17.5	2.05	12.1	0.60	B 含有、残部は SUS316L 相当
内層材	0.02	0.55	0.95	0.028	0.001	17.5	2.05	12.1	-	B 含有しない SUS316L 相当
ブロー材、タング材	0.02	0.35	1.23	0.031	0.002	18.25	0.01	8.12	-	B 含有しない SUS304L 相当

[0112] また、表2に、用いた各ステンレス鋼スラブ材料の寸法を示した。

[0113] [表2]

表 2

Case 番号	区 分	使用部位	材料寸法
Case 1	本発明例	外層材	厚さ 60mm×幅 1020mm×長さ 4660mm
		内層材	厚さ 140mm×幅 1085mm×長さ 4665mm
		プロテクト材	厚さ 60mm×幅 30mm×長さ 4860mm
Case 2	本発明例	外層材	厚さ 60mm×幅 1020mm×長さ 3550mm
		内層材	厚さ 140mm×幅 1090mm×長さ 3560mm
		プロテクト材	厚さ 60mm×幅 30mm×長さ 3750mm
Case 3	本発明例	外層材	厚さ 60mm×幅 1020mm×長さ 4700mm
		内層材	厚さ 140mm×幅 1020mm×長さ 4705mm
		プロテクト材	厚さ 255mm×幅 30mm×長さ 4905mm
Case 4	比較例	外層材	厚さ 60mm×幅 1020mm×長さ 4700mm
		内層材	厚さ 140mm×幅 1020mm×長さ 4705mm
		プロテクト材	なし
Case 5	比較例	クラッドではない	厚さ 140mm×幅 1020mm×長さ 4705mm
		内層材	なし
		プロテクト材	厚さ 140mm×幅 30mm×長さ 4905mm

(注)：外層材の厚さはそれぞれ片面の厚さを表す。

[0114] 図8は、実施例で用いた三層ステンレスクラッド鋼板用素材の構成を示す図であり、同図(a)は第4発明および第5発明の発明例の構成を示す図であり、同図(b)は第6発明の発明例の構成を示す図である。

[0115] 同図(a)に示される本発明例の試験であるCase1およびCase2では、前記表2に示される外層材2の厚さのみを覆う厚さを有するプロテクト材3が各外層材2の側面にそれぞれ電子ビーム溶接により接合されている。

[0116] 上記の表2に示したとおり、Case1では、外層材の幅およびプロテクト材の幅の合計幅ならびに外層材の長さよりも内層材の幅および長さが、加工面を除く4側面ともに片側側面につき全て2.5mmずつ長く、また、Case2では、加工面を除く4側面ともに片側側面につき全て5mmずつ長い。

[0117] これに対して、同図(b)に示される本発明例の試験であるCase3では、厚さ140mmの内層材1の上面および下面に厚さ60mmの2枚の外層材2が重ね合わせられ、重ね合わせ材の加工面を除く側面に、上記重ね合わせ材の全厚さをほぼ覆う厚さを有するプロテクト材3が電子ビーム溶接により接合されている。上記重ね合わせ材と

プロテクト材の厚さの差異は±10mm程度まで許容可能であり、上記表2の例では、プロテクト材が5mm薄い条件となっている。

[0118] 比較例の試験であるCase4では、外層材と内層材の幅および長さが同じ材料を用い、プロテクト材を使用せずにクラッド鋼板用素材を作製した。

また、比較例の試験であるCase5は、クラッド鋼板用素材ではなく、Bを含有するSUS316L相当材の一枚のスラブの両側面にプロテクト材を接合して鋼板用素材とした例である。

[0119] Case1およびCase2については、上記の表1および表2に示した各材料を使用して、前記第4発明の工程1～5に示した工程により三層ステンレスクラッド鋼板用素材を製造した。各材量の接合は電子ビーム溶接により行った。

[0120] 工程1では、外層材のうちのプロテクト材との接合面を、フライス盤によりその平坦度が±1mm以下となるように研磨する処理も行った。

[0121] 工程2では、タブ材とプロテクト材との境界部および外層材とプロテクト材との境界部を、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として、後述する表3に示される条件の垂直方向の本溶接および均し溶接により接合した。

[0122] 工程3では、タブ材およびタブ材と接合したプロテクト材の部分を切断除去して、外層材とプロテクト材との接合物7を得た。

[0123] 工程4では、第8発明で規定する条件を満足するように、内層材のうちの外層材との接合面を、フライス盤によりその平坦度が±1mm以下となる研磨処理も行った。

[0124] 工程5では、工程4により得られた組み合わせ材の外層材と内層材との境界部およびプロテクト材と内層材との境界部を、表3に示される条件の水平方向の本溶接および均し溶接により接合した。

[0125] 一方、Case3の試験では、前記第6発明の工程1～7に示した工程により三層ステンレスクラッド鋼板用素材を製造した。各材量の接合は、電子ビーム溶接により行った。外層材のうちの内層材との接合面を、フライス加工によりその平坦度が±1mm以下となるように研磨処理も行った。

[0126] 工程3では、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として、後述する表3に示される条件で垂直方向の本溶接および均し溶接により接合した。また、工程6では、工程5

にて得られた、タブ材を配置した内層材と外層材との接合物のプロテクト材が配置されていない側面を水平方向の本溶接により接合した。

[0127] 表3に、電子ビーム溶接における垂直方向の本溶接および均し溶接ならびに水平方向の本溶接および均し溶接における溶接電流値および溶接速度の各条件を示した。

[0128] [表3]

表 3

溶接方向、本溶接・均し溶接	溶接電流値 (mA)	溶接速度 (mm/min)
垂直方向本溶接	350	100
垂直方向均し溶接	250	200
水平方向本溶接	300	500
水平方向均し溶接	150	400

[0129] 表4に、溶接ビードの横断面におけるビードのへこみ量(A) およびビード深さ(B)を示した。

[0130] [表4]

表 4

Case 番号	溶接断面部の各寸法 (mm)	本溶接後	均し溶接後
Case 1	A	7	2
	B	62	62
Case 2	A	7	2
	B	60	60
Case 3	A	7	2
	B	62	62
Case 4	A	—	—
	B	—	—

(注) : Case 4 はプロテクト材を使用せず、垂直方向溶接は不要なため、A、Bの値はない。

Case 5 はクラッドでないため、記載を省略。

[0131] 同表に示されるとおり、Case1、Case2およびCase3の各ケースともに、Aの値は、本溶接後で7mm、均し溶接後で2mmであり、また、Bの値は60～62mmであって、

第10発明で規定する望ましい範囲、すなわち $A \leq 5\text{mm}$ および $B \geq 15\text{mm}$ を満足している。

なお、Case4では、プロテクト材を使用せずにクラッド鋼板用素材を製造したので、垂直方向溶接は不要であり、したがって、A、Bの値は存在しない。

[0132] 表5に、上記のようにして製造された三層ステンレスクラッド鋼板用素材の、水平方向溶接における評価結果を示した。

[0133] [表5]

表 5

Case 番号	溶接ビード外観	評価
Case 1	溶接金属垂れ発生ほとんどなし	○
Case 2	溶接金属垂れ発生少ない	△
Case 3	溶接金属垂れ発生ほとんどなし（先後端面の評価）	○
Case 4	溶接金属垂れがほぼ連続的に発生	×

(注) :

○ : 溶接金属垂れの発生がほとんどなく、溶接ビードの外観が良好なことを示す。

△ : 溶接金属垂れは発生するが、連続的ではなく、その発生箇所が少ないことを示す。

× : 溶接金属垂れがほぼ連続的に発生したことを示す。

[0134] 同表の評価欄において、○印は電子ビーム溶接による溶接金属の垂れの発生がほとんどなく、溶接ビードの外観が良好なことを示し、△印は溶接金属垂れは発生するが、連続的ではなく、その発生箇所も少ないことを示し、×印は溶接金属垂れがほぼ連続的に発生したことを示す。

[0135] Case1およびCase2の試験は、第1発明、第2発明、第4発明、第5発明および第7発明～第10発明で規定する条件を全て満足する本発明例についての試験である。また、Case3の試験は、第1発明、第2発明、第6発明～第10発明で規定する条件を全て満足し、かつ、第5発明で規定する条件をクラッド鋼板用素材の先後端面の寸法に関して満足する本発明例についての試験である。そして、Case4の試験は、プロテクト材を使用しないため、第4発明で規定する工程1～5のうち、プロテクト材の配置、プロテクト材と外層材との接合、プロテクト材の一部の除去、プロテクト材と内層材との接合などの要件が欠如した比較例についての試験である。

[0136] Case1およびCase3の先後端面では、電子ビーム溶接による溶接金属の垂れの発

生が一辺あたり1箇所以下とほとんどなく、溶接ビードの外観の良好なクラッド鋼板用素材が得られた。

- [0137] Case2では、溶接金属垂れの発生は起こったものの、一辺あたり3～5箇所とその数は少なく、溶接金属垂れが発生した箇所だけを部分的に均し溶接およびグラインダー手入れする程度の補修により、クラッド鋼板用素材を得ることができた。
- [0138] これらに対して、Case4では、溶接部に溶接金属の垂れがほぼ連続的に発生したので、上記の溶接金属の垂れにより生じた凹み部を均し溶接により穴埋めし、また、溶接金属垂れ部については、これをグラインダーにより除去する補修を鋼板用素材の全周にわたって行った。
- [0139] 得られた三層ステンレスクラッド鋼板用素材を1180℃に加熱し、厚さ147mmまで分塊圧延を行って熱延用スラブを作製した。この際、プロテクト材を使用しなかったCase4においては、エッジ部に耳割れが発生し、その後の熱間圧延工程において板破断などのトラブルを誘発する可能性があったため、この段階で試験を中止した。
- [0140] Case1、Case2およびCase3については、その後、スラブ手入れを行った後に、熱間圧延を行い、1000℃にて圧延を終了し、最終板厚が6mmとなる熱間圧延コイルに仕上げた。
- [0141] その結果、第1発明、第2発明、第4発明、第5発明および第7発明～第10発明で規定する条件を全て満足する本発明例の試験であるCase1では、最エッジ部に若干の微細割れはあったものの、良好な性状の鋼板が得られた。
- [0142] 一方、内層材の大きさが外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも2.5mm大きいCase1に比べて、5mm大きいCase2では熱間圧延完了後のエッジ部に微小な割れが見られた。このまま冷間圧延を行うとこれらの割れを起点として板破断などのトラブルを誘発するおそれがあったため、ホットトリムを行ってこれらの微小割れを除去した後、冷間圧延を行うこととした。
- さらに、Case3では、熱間圧延後の鋼板エッジにおいて、耳割れは皆無の良好な結果を得た。
- [0143] Case1については若干の微細割れを手入れした後、また、Case2についてはホットトリムの後に、また、Case3についてはホットコイルのまま手入れを行わずに、通常の

条件で焼鈍および酸洗などの処理を行って、さらに仕上げ板厚0.15mmまで冷間圧延を行った。この結果、冷間圧延でのエッジ割れなどの発生はなく、セパレータ用の素材である厚さ0.15mmの冷延鋼板を得ることができた。

[0144] なお、Case1、Case2およびCase3の試験においては、内層材と外層材との接合界面の平坦度は、機械加工により1mm以下にしたため、これらの工程における接合面の剥離や膨れといったトラブルは皆無であった。

[0145] これに対して、比較例の試験であるCase4では、上述したとおり、分塊圧延時にエッジ割れが発生し、その後の熱間圧延および冷間圧延の遂行が困難となったため、セパレータとする鋼板を得ることができなかった。

[0146] 以上に説明したとおり、本発明の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法、鋼板用素材、および鋼板の製造方法によれば、従来、困難であった極薄のステンレスセパレータの製造が可能となる。その中で、内層材を外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも、片側側面につき0.5mm以上5mm未満の範囲で大きくしたCase1では、高い生産効率のもとに極薄冷延鋼板を得ることができた。内層材の幅および／または長さを外層材とプロテクト材との合計の幅および／または長さよりも小さくした場合においても同様の効果を得ることができる。

[0147] また、第6発明の発明例であるCase3の試験においては、耳割れの発生は皆無であったため、エッジトリムの工程省略はもちろんのこと、微細割れの手入れをも省略することができ、最も高い生産効率および高い歩留まりのもとに、極薄冷延鋼板を得ることができる。

[0148] 一方、B含有の単体スラブの両側面にプロテクト材を接合したCase4では、鋳込み後スラブ手入れを行った後、プロテクト材を電子ビーム溶接し、熱間鍛造にて厚さ85mmに減厚した後に、熱間圧延および冷間圧延を行って厚さ0.15mmの冷延鋼板とした。クラッド鋼板ではないため、鋼板用素材の組み立て作業に関わるビード垂れなどの発生を考える必要がなく、ホットコイル段階でのエッジ割れの発生もなく、クラッド鋼板の製造に比較すると、製造上の課題は少なかった。

[0149] (実施例2)

上記の実施例1の試験により得られた冷延鋼板を供試材として、さらに、プレス成形

性の評価試験を行った。

表6に、前記(1)式の左辺により計算した伸び値およびプレス成形性の評価試験結果を示した。

[0150] [表6]

表 6

Case 番号	区 分	(1)式左辺の値 (%)	溝のピッチ	
			3mm	2mm
Case 1	本発明例	44.9	○	○
Case 2	本発明例	44.9	○	○
Case 3	本発明例	44.9	○	○
Case 4	比較例	44.9	—	—
Case 5	比較例	32.0	×	×

[0151] 第4発明の発明例であるCase1およびCase2、ならびに第6発明の発明例であるCase3では、内層材の板厚は外層材一枚の板厚の2.3倍であり、三層ステンレスクラッド鋼板の伸びの実測値も46%となっており良好であった。また、外層材の伸び値(ε_1)は32%、内層材の伸び値(ε_0)は56%であり、前記(1)式左辺、すなわち前記(2)式により計算される三層ステンレスクラッド鋼板の伸び値は、表6に示されるとおり45%となる。したがって、本発明例であるCase1、Case2およびCase3では、伸びの実測値は伸びの計算値とほぼ一致する値となっている。

[0152] 上記評価試験においては、供試材を流路部分が50mm×50mmのセパレータ製作用プレス金型を用いて、 $4.9 \times 10^5 \text{ N}$ (50tf)のプレス機によりプレス加工を行った。金型は、ガス流路となる溝の幅が2mmで、溝の深さは0.8mm、溝と溝とのピッチは2mmおよび3mmとして試験を行った。

[0153] 同表に示す評価試験の結果では、各供試材の溝と溝とのピッチにおける貫通割れの有無を示しており、○印は貫通割れが発生しなかったことを、また、×印は貫通割れが発生したことをそれぞれ示している。

[0154] 評価試験の結果から、本発明例についての試験であり、前記(1)式左辺の値が40%以上、すなわち第11発明で規定する条件を満たすCase1、Case2およびCase3は、比較例についての試験であるCase5に比較して良好なプレス成形性を示すこと

が明らかとなった。なお、Case4は、前記のとおり、分塊圧延工程において割れが発生し、冷間圧延まで至らなかったため、評価試験は実施できなかった。

[0155] 次に、得られた冷延鋼板をプレス成形したセパレータを用いて、前記図4に示す固体高分子型燃料電池セル(単セル)を作製し、電池性能の評価を行った。その結果を表7に示した。

[0156] [表7]

表 7

Case 番号	区分	単セル電圧低下率
Case 1	本発明例	<0.02
Case 2	本発明例	<0.02
Case 3	本発明例	<0.02
Case 4	比較例	—
Case 5	比較例	—

(注) : Case 4 は分塊圧延にて割れが発生し冷間圧延まで至らなかったため、評価試験はできなかった。

Case 5 は成形性試験で割れが発生したため、評価試験はできなかった。

[0157] アノード極側燃料用ガスとしては純度が99.9999%の水素ガスを用い、カソード極側ガスとしては空気を用いた。電池本体を(78±2)℃に保持するとともに、セル入り側で電池内部の湿度制御を行い、電池内部の圧力を 1.013×10^5 Paとした。

[0158] 単セルで 0.5 A/cm^2 、および0.62Vの状態から継続的に発電状況の評価を実施した。電池性能の比較は50時間経過後の単セル電圧低下率とし、 $[1 - (50 \text{ 時間経過後のセル電圧} / \text{初期のセル電圧})]$ の値により評価した。

[0159] 表7に示す評価結果から、Case1、Case2およびCase3の三層クラッド鋼板は、電圧低下率が小さいことがわかる。この電圧低下率は、外層材の単層で構成した鋼板の電圧低下率と同程度の値である。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明の三層ステンレスクラッド鋼板の製造方法によれば、安価で大量生産が可能であり、熱間加工性および成形性に優れ、固体高分子型燃料電池セパレータとして最適なB含有量を有するステンレスクラッド鋼板を製造することができる。また、本発明のステンレスクラッド鋼板を用いることにより、電池性能に優れたセパレータおよび固体高分子型燃料電池を製造することができる。したがって、本発明は、燃料電池製造の分野において、セパレータ用鋼板、セパレータ、さらには電池製造技術として広範に適用できる。

請求の範囲

- [1] B含有量が0～0.3質量％であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量％であるステンレス鋼を組み合わせたことを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板。
- [2] B含有量が0～0.3質量％であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量％であるステンレス鋼を組み合わせ、さらに外層材の加工面を除く側面にプロテクト材を配置したことを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材。
- [3] 請求項2に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法であって、前記内層材、該内層材の両面に配置された外層材、およびプロテクト材をそれぞれ接合するに際して、前記内層材、外層材およびプロテクト材の境界部にタブ材配置し、該タブ材を起点として接合することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。
- [4] B含有量が0～0.3質量％であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量％であるステンレス鋼を組み合わせたクラッド鋼板用素材を下記の工程1～5で示される工程により製造することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。

工程1:外層材の加工面を除く側面に該側面の長さを超える長さのプロテクト材を配置し、前記側面と対向するプロテクト材の対向面上であって、前記側面の長さを超える部分にタブ材を配置する工程

工程2:前記工程1で配置されたタブ材とプロテクト材との境界部、および外層材とプロテクト材との境界部を、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として接合する工程

工程3:前記タブ材およびタブ材と接合したプロテクト材の部分を除去し、外層材とプロテクト材との接合物とする工程

工程4:前記内層材の接合面と外層材の接合面とが接するように、前記内層材と、前記工程3にて作製された外層材とプロテクト材との接合物を重ね合わせて組み合わせ材とする工程

工程5:前記工程4で得られた組み合わせ材における外層材と内層材との境界部およびプロテクト材と内層材との境界部を接合して三層ステンレスクラッド鋼板用素材とする工程

- [5] 前記加工面に平行な面内において、前記内層材の幅および／または長さが、前記接合物の外層材とプロテクト材とを合わせた合計の幅および／または長さよりも、側面の片側あたり7mm未満の範囲内で大きい、または小さいことを特徴とする請求項3または4に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。

- [6] B含有量が0～0.3質量%であるステンレス鋼を内層材とし、該内層材の両面に外層材としてB含有量が0.3～2.5質量%であるステンレス鋼を組み合わせたクラッド鋼板用素材を下記の工程1～7で示される工程により製造することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。

工程1:内層材の接合面と外層材の接合面とが接するように、前記内層材と外層材とを重ね合わせて重ね合わせ材とする工程

工程2:前記工程1で得られた重ね合わせ材の加工面を除く側面に、該重ね合わせ材の全厚さを覆う厚さを有し該側面の長さを超える長さのプロテクト材を配置し、前記側面と対向するプロテクト材の対向面上であって、前記側面の長さを超える部分にタブ材を配置する工程

工程3:前記工程2で配置されたタブ材とプロテクト材との境界部、および外層材とプロテクト材との境界部を、タブ材とプロテクト材との境界部を起点として接合する工程

工程4:前記タブ材およびタブ材と接合したプロテクト材の部分を除去し、内層材と外層材とプロテクト材との接合物とする工程

工程5:前記工程4で作製された内層材と外層材とプロテクト材との接合物の加工面上であって外層材とプロテクト材との境界部の端部に、タブ材を、その1面が前記工程2においてプロテクト材を配置していない側面と共通面をなすように配置する工程

工程6:前記工程5でタブ材を配置した、内層材と外層材とプロテクト材との接合物において、プロテクト材が配置されていない側面における外層材と内層材との境界部

を、プロテクト材を起点として接合し、さらに、前記側面の外層材とプロテクト材との境界部および内層材とプロテクト材との境界部を、タブ材を起点として接合する工程

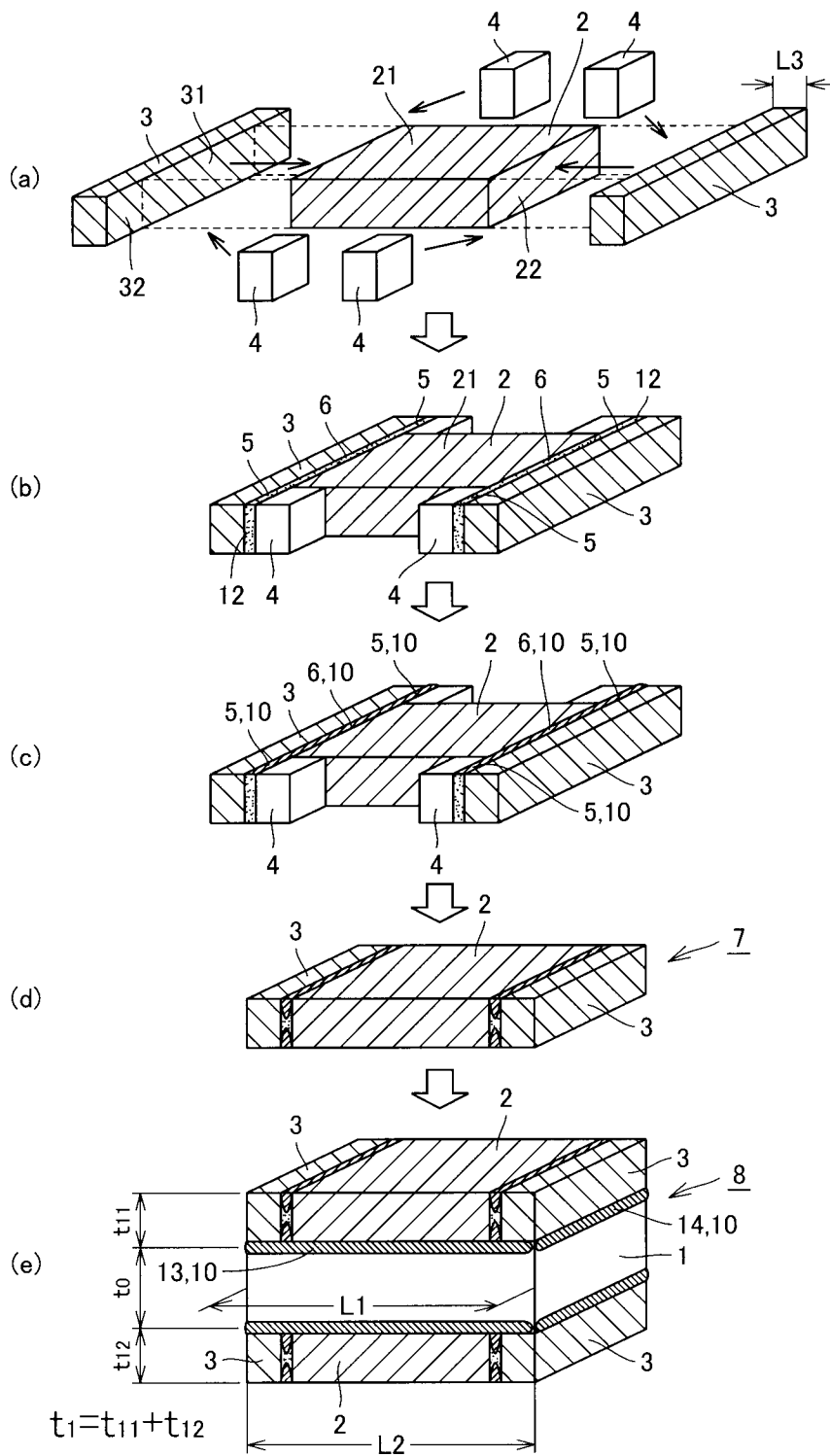
工程7:前記タブ材を除去し、三層ステンレスクラッド鋼板用素材とする工程

- [7] 前記の接合が高エネルギー密度溶接であることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。
- [8] 前記内層材および外層材の重ね合わせ面の平坦度が3mm以下であることを特徴とする請求項2に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材。
- [9] 前記内層材および外層材の重ね合わせ面の平坦度が3mm以下であることを特徴とする請求項3～7のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。
- [10] 前記高エネルギー密度ビームの向きが加工面に垂直な向きの溶接の溶接部横断面において、被溶接材の表面からのへこみ量をA、被溶接材の表面からのビード深さをBとしたとき、Aが5mm以下であり、Bが15mm以上であることを特徴とする請求項7または9に記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法。
- [11] 請求項3～7または9のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材の製造方法により製造されたクラッド鋼板用素材であって、前記内層材の厚さを t_0 (mm)、2枚の外層材の全厚さを t_1 (mm)、内層材および外層材の材料特性である伸びをそれぞれ ε_0 (%)および ε_1 (%)としたとき、下記(1)式により表される関係を満足することを特徴とする三層ステンレスクラッド鋼板用素材。
- $$\varepsilon_0 \times t_0 / (t_0 + t_1) + \varepsilon_1 \times t_1 / (t_0 + t_1) \geq 40\% \quad \cdots (1)$$
- [12] 請求項3～7、9もしくは10のいずれかに記載の製造方法により製造された三層ステンレスクラッド鋼板用素材または請求項2、8もしくは11のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材を1000～1200℃に加熱した後、加工終了温度を600℃以上とする熱間予加工を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼厚板の製造方法。
- [13] 請求項12に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼厚板。
- [14] 請求項3～7、9もしくは10のいずれかに記載の製造方法により製造された三層ス

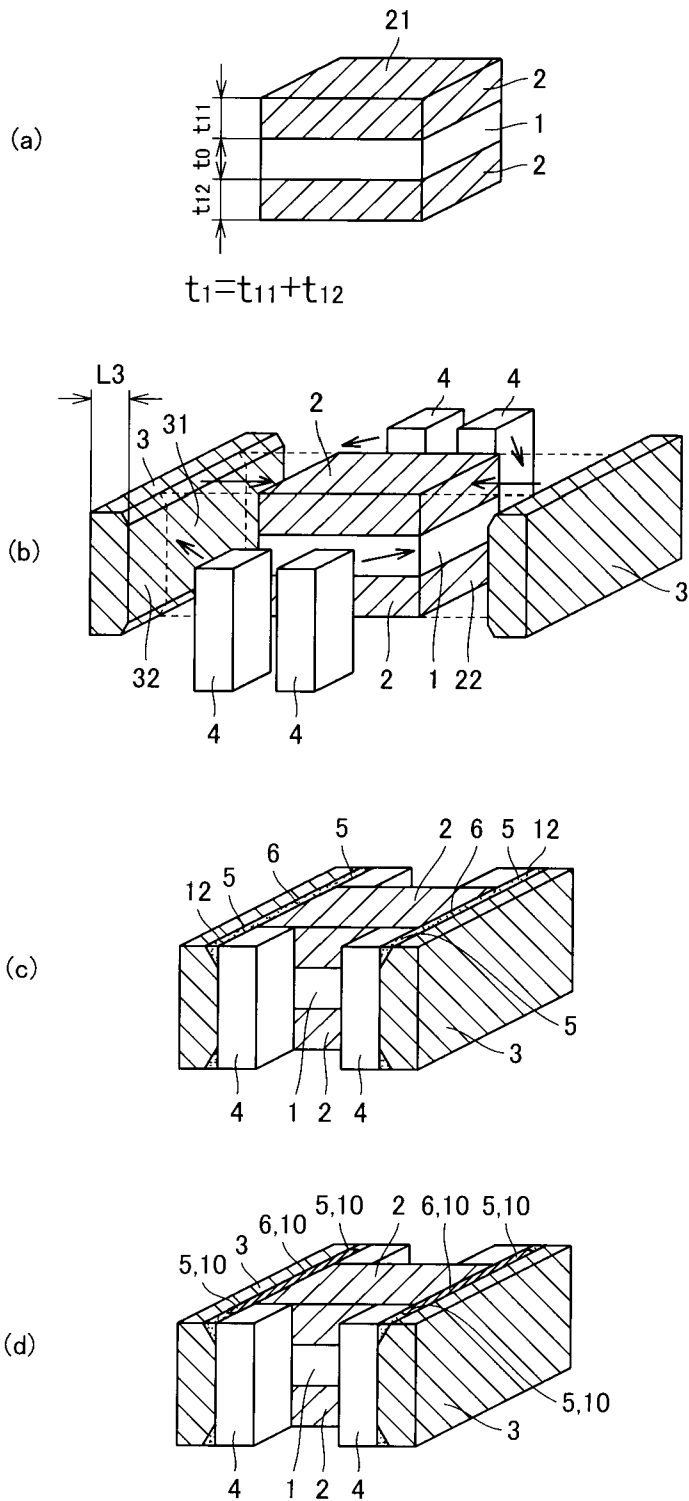
ステンレスクラッド鋼板用素材または請求項2、8もしくは11のいずれかに記載の三層ステンレスクラッド鋼板用素材を1000～1200℃に加熱した後、粗圧延を行い、次いで圧延終了温度を600℃以上とする熱間圧延を行い、その後冷間圧延を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼板の製造方法。

- [15] 請求項13に記載の三層ステンレスクラッド鋼厚板を、さらに1000～1200℃に加熱したのち、粗圧延を行い、次いで圧延終了温度を600℃以上とする熱間圧延を行い、その後冷間圧延することを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用三層ステンレスクラッド鋼板の製造方法。
- [16] 請求項14または15に記載の製造方法により製造された三層ステンレスクラッド鋼板を用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ。
- [17] 請求項16に記載の固体高分子型燃料電池セパレータを用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

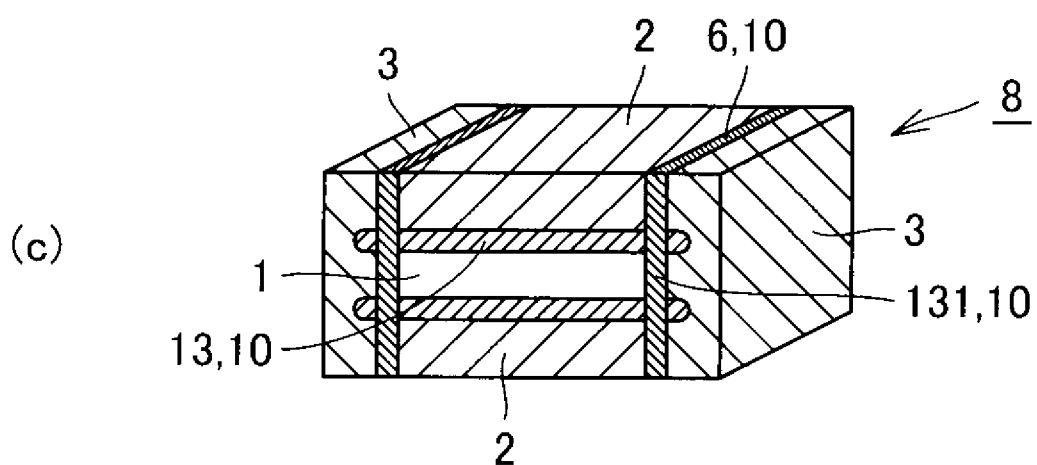
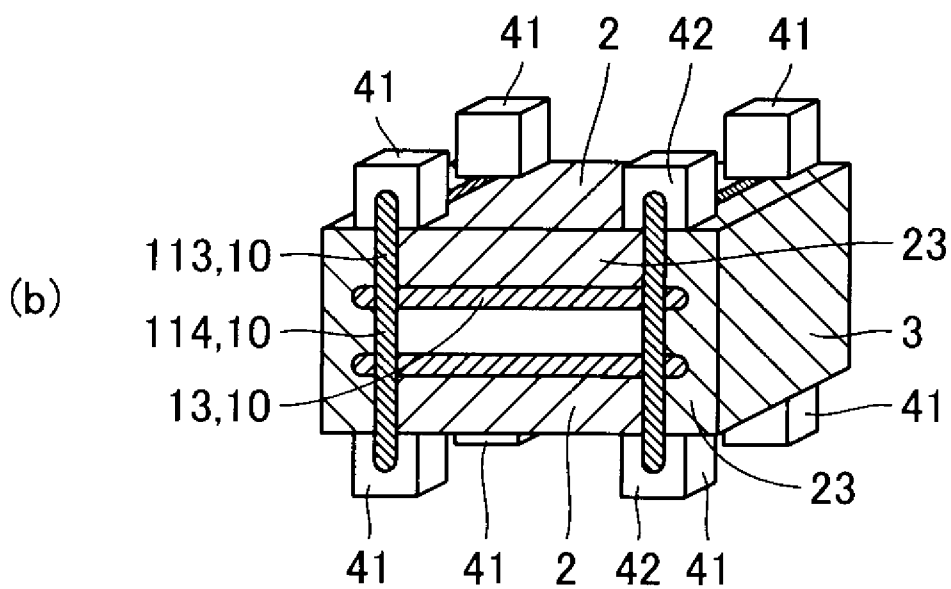
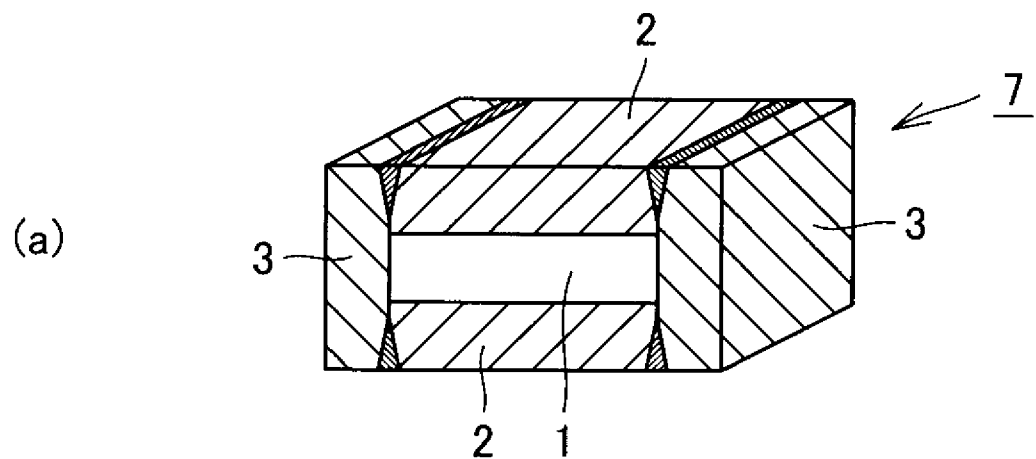
[図1]



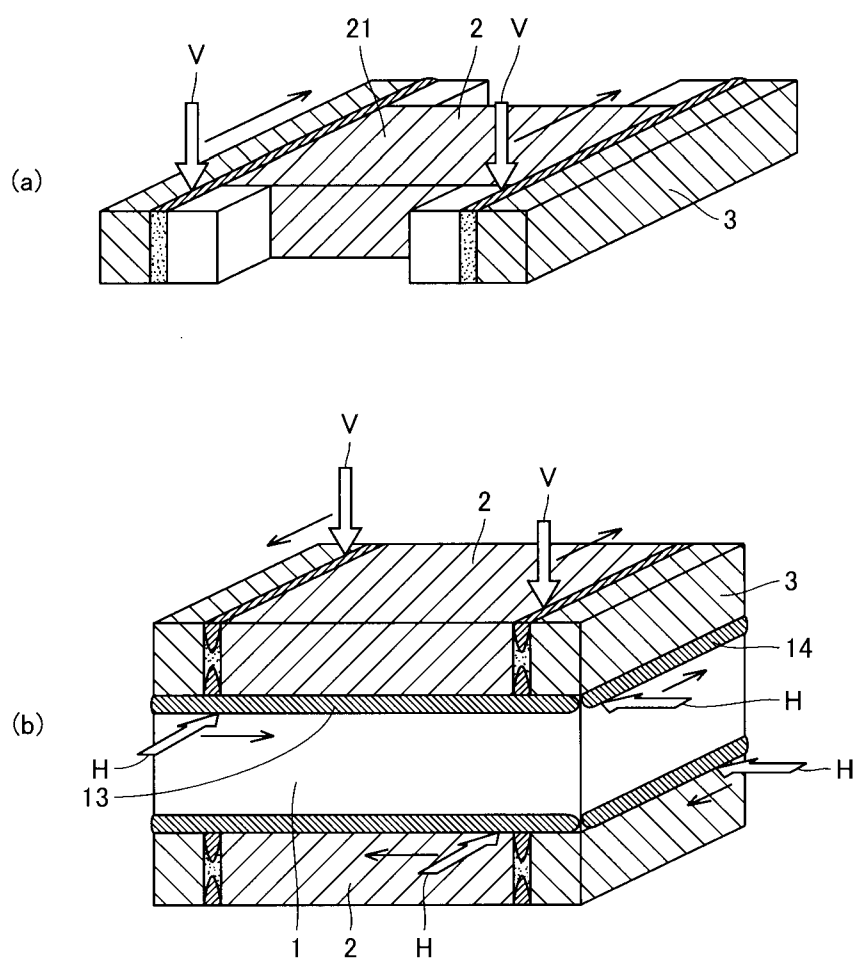
[図2]



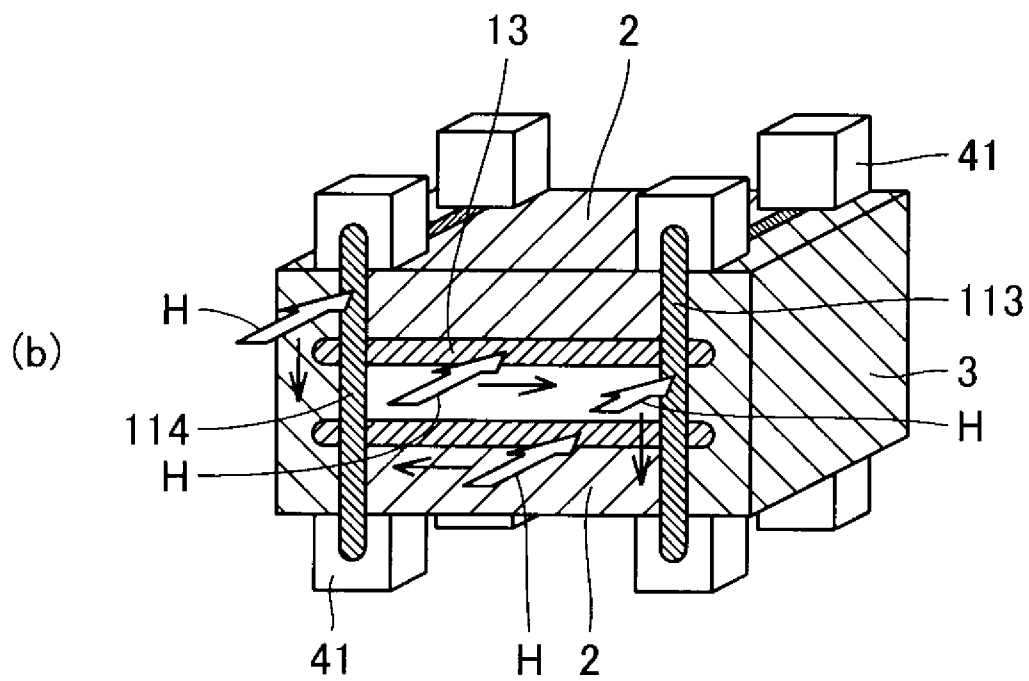
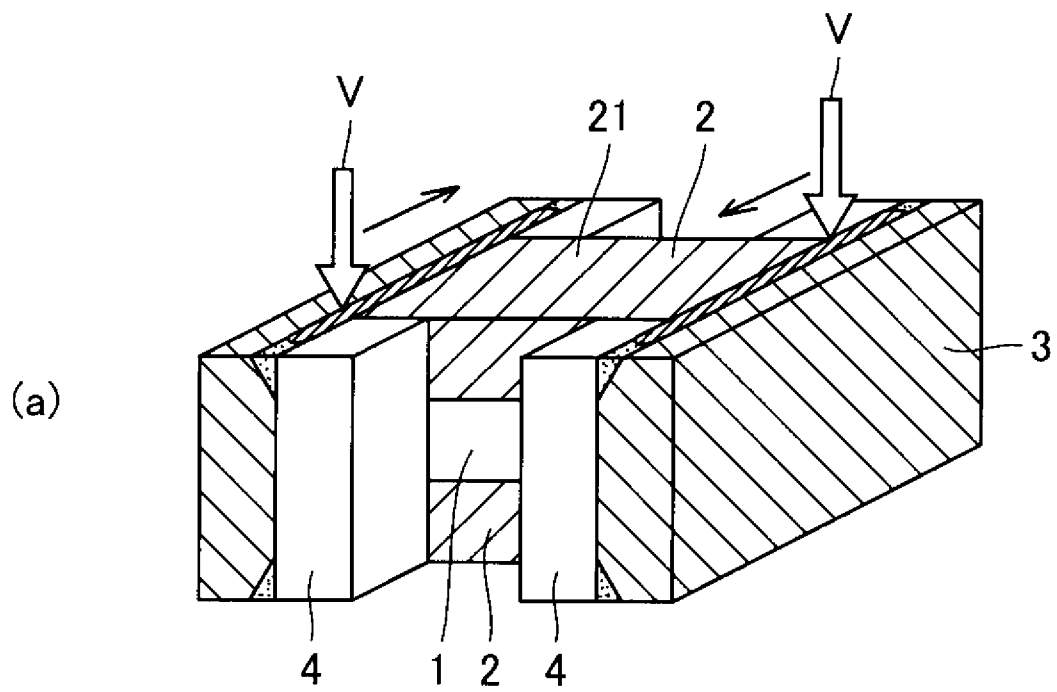
[図3]



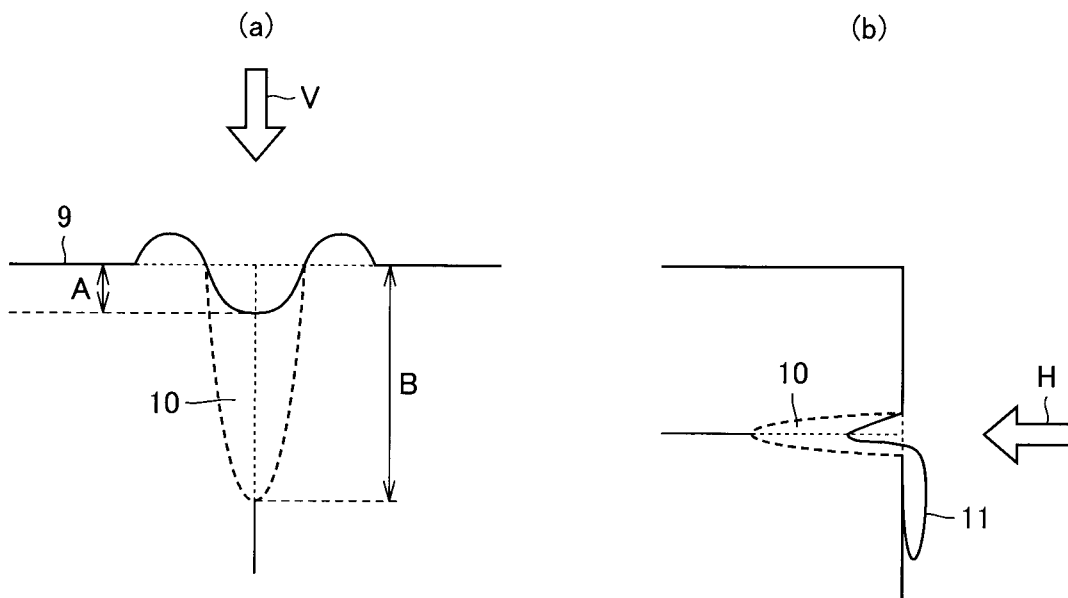
[図4]



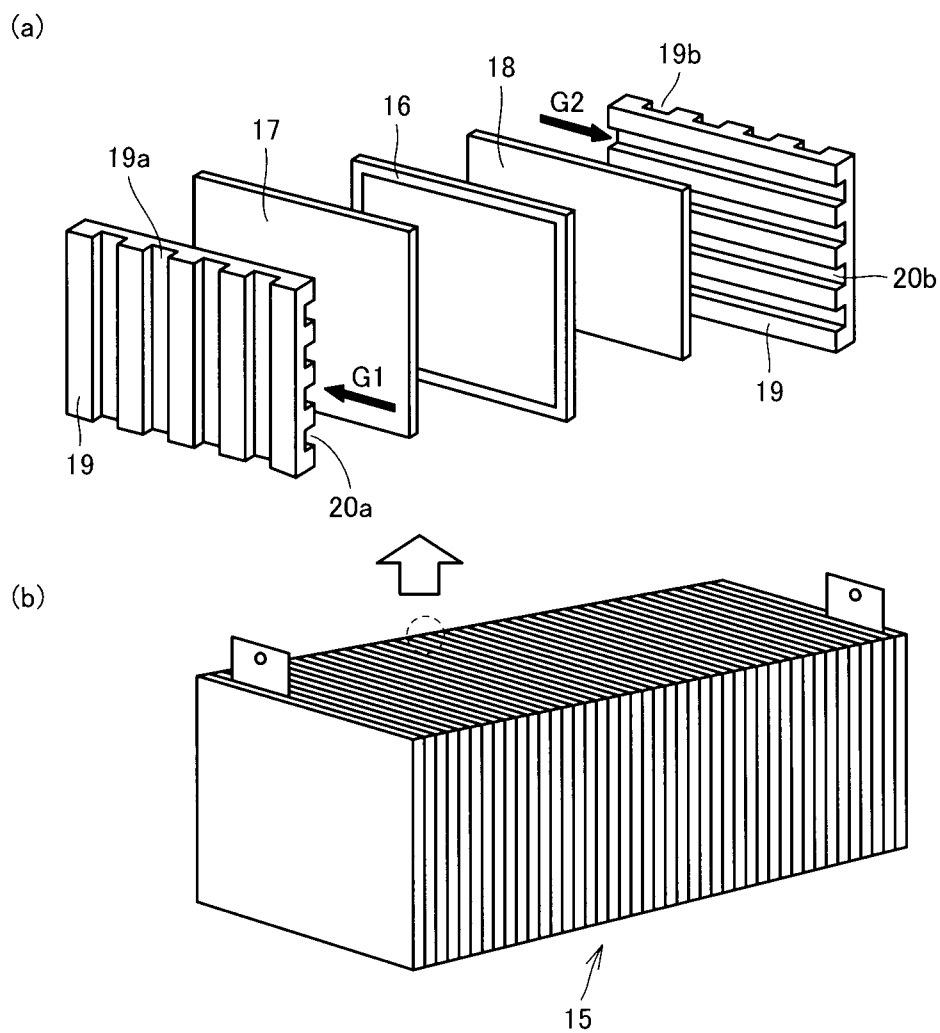
[図5]



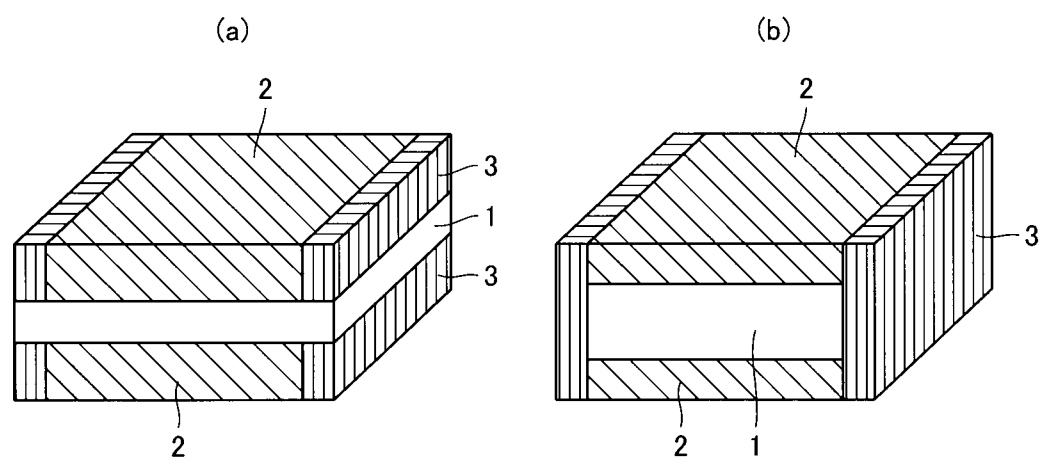
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K20/00(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)i, B21B3/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, B23K101/36(2006.01)n, B23K103/04(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B23K20/00, B21B1/38, B21B3/02, C22C38/00, C22C38/54, H01M8/02, H01M8/10, B23K101/36, B23K103/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-253506 A (NKK Corp.), 09 September, 1992 (09.09.92), Full text; drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2001-239364 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd., Sumikin Welding Industries Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text; drawings (Family: none)	1-17
A	JP 4-305384 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 28 October, 1992 (28.10.92), Full text; drawings (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 December, 2006 (11.12.06)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2006 (19.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3795042 A (UNITED AIRCRAFT CORP.) , 05 May, 1974 (05.05.74) , Full text; drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B23K20/00(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)i, B21B3/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i,
C22C38/54(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i, B23K101/36(2006.01)n,
B23K103/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B23K20/00, B21B1/38, B21B3/02, C22C38/00, C22C38/54, H01M8/02, H01M8/10, B23K101/36, B23K103/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4 - 2 5 3 5 0 6 A (日本鋼管株式会社) 1 9 9 2 . 0 9 . 0 9, 全文及び図面 (ファミリーなし)	1 - 1 7
A	J P 2 0 0 1 - 2 3 9 3 6 4 A (住友金属工業株式会社、住金 溶接工業株式会社) 2 0 0 1 . 0 9 . 0 4, 全文及び図面 (ファミリーなし)	1 - 1 7
A	J P 4 - 3 0 5 3 8 4 A (住友金属工業株式会社) 1 9 9 2 . 1 0 . 2 8, 全文及び図面 (ファミリーなし)	1 - 1 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 公一

3 P

3 5 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3795042 A (UNITED AIRCRAFT CORPORATION) 1974.05.05, 全文及び図面 (ファミリーなし)	1-17