

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/038828

発行日 平成16年3月18日 (2004.3.18)

(43) 国際公開日 平成14年5月16日 (2002.5.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C23G 1/08  
C23C 22/82  
H01M 8/02  
// C22C 38/00  
C22C 38/32

F I

C23G 1/08  
C23C 22/82  
H01M 8/02 B  
C22C 38/00 302Z  
C22C 38/32

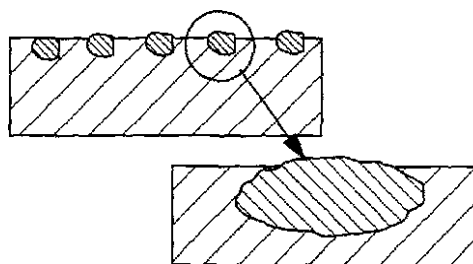
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2002-541140 (P2002-541140)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2001/009686	(74) 代理人	100096884 弁理士 未成 幹生
(22) 国際出願日	平成13年11月6日 (2001.11.6)	(72) 発明者	大谷 輝幸 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 社本田技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-343819 (P2000-343819)	(72) 発明者	辻 誠 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 社本田技術研究所内
(32) 優先日	平成12年11月10日 (2000.11.10)	(72) 発明者	宇都宮 政男 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 社本田技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(81) 指定国	CA, DE, JP, US		

(54) 【発明の名称】 燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法

(57) 【要約】

メッキなどの高コストな手法を用いることなく接触抵抗を向上させることができ、ステンレス鋼材の優れた特性を長期に亘って発揮することができる燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法を提供する。重量比で、C : 0.15%以下、Cr : 17~36%、B : 0.005~3.5%を含有する燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法であって、ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物であるM<sub>2</sub> C<sub>6</sub>型炭化物、M<sub>2</sub> (C, B)<sub>6</sub>型硼炭化物、M<sub>2</sub> B型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備した。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

重量比で、C：0.15%以下、Cr：17～36%、B：0.005～3.5%を含有する燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法であって、ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C,B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

10

## 【請求項2】

重量比で、C：0.15%以下、Si：0.01～1.5%、Mn：0.01～2.5%、P：0.035%以下、S：0.01%以下、Al：0.001～0.2%、N：0.3%以下、Cu：0～3%、Ni：7～50%、Cr：17～30%、Mo：0～7%、B：0.005～3.5%、残部：Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のオーステナイト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C,B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

20

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

## 【請求項3】

重量比で、C：0.15%以下、Si：0.01～1.5%、Mn：0.01～1.5%、P：0.035%以下、S：0.01%以下、Al：0.001～0.2%、N：0.35%以下、Cu：0～1%、Ni：0～5%、Cr：17～36%、Mo：0～7%、B：0.005～3.5%、残部：Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のフェライト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C,B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

30

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

## 【請求項4】

重量比で、C：0.15%以下、Cr：17～36%、B：0.005～3.5%を含有する燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法であって、光輝焼鈍処理仕上げしたステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C,B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

40

## 【請求項5】

重量比で、C：0.15%以下、Si：0.01～1.5%、Mn：0.01～2.5%、P：0.035%以下、S：0.01%以下、Al：0.001～0.2%、N：0.

50

3%以下、Cu: 0~3%、Ni: 7~50%、Cr: 17~30%、Mo: 0~7%、B: 0.005~3.5%、残部: Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する光輝焼鈍処理仕上げした燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のオーステナイト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

10

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

【請求項6】

重量比で、C: 0.15%以下、Si: 0.01~1.5%、Mn: 0.01~1.5%、P: 0.035%以下、S: 0.01%以下、Al: 0.001~0.2%、N: 0.35%以下、Cu: 0~1%、Ni: 0~5%、Cr: 17~36%、Mo: 0~7%、B: 0.005~3.5%、残部: Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する光輝焼鈍処理仕上げした燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のフェライト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物である $M_{23}C_6$ 型炭化物、 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼炭化物、 $M_2B$ 型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴とする燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

20

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

【請求項7】

前記酸化性の酸が少なくとも2~30%の硝酸を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

【請求項8】

前記酸性水溶液が少なくともフッ化水素酸を2~20%、硝酸を5~20%含むことを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法。

30

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法に係り、特に、導電性介在物を表面に突出させることで接触抵抗を低減するとともに、導電性介在物の脱落を防止して低い接触抵抗を長期に亘って維持する技術に関する。

背景技術

燃料電池の例えばセパレータは、反応ガス通路を形成するとともに、電極と接触して生成した電流を外部に供給する導体として機能するから、接触抵抗が低いことが求められる。最近では、強度と耐腐食性の観点からステンレス鋼材製の燃料電池用セパレータが着目されてきている。ステンレス鋼材は、表面に不動態被膜が形成されることから耐食性に優れるが、不動態被膜は電気抵抗が大きいという欠点を有している。そこで、特開平10-228914号公報では、セパレータの接触部に金メッキを施して電気抵抗を小さくすることが提案されている。

40

しかしながら、上記提案に係る技術では、金メッキを用いるためセパレータが非常に高価となり、燃料電池の製造コストが割高になるという問題があった。また、特開平11-121018号公報には、ステンレス鋼材の表面にカーボン粒子を埋設したセパレータが提案されている。しかしながら、このセパレータでは、振動等に起因する擦れによって容易に脱落するため、長時間の使用には適さない。

50

## 発明の開示

本発明は、メッキなどの高コストな手法を用いることなく接触抵抗を向上させることができ、ステンレス鋼材の優れた特性を長期に亘って発揮することができる燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法を提供することを目的としている。

本発明者等は、先ず、ステンレス鋼材に含まれる導電性の介在物を表面に突出させる表面処理方法について検討した。この表面処理方法は、ステンレス鋼材に添加量を限定したCおよびBを含有させることにより、導電性の高い炭化物、硼炭化物、硼化物等の導電性介在物を析出させ、ステンレス鋼材の表面を酸性水溶液によって腐食することで導電性介在物を表面から突出させ、次いで、表面を酸化性の酸で処理して不動態被膜を形成するというものである。このような表面処理方法によれば、不動態被膜から導電性介在物が突出している

10

ので、導電性介在物が接点となって接触抵抗を低減するとともに、耐食性も損なわれないという利点がある。

しかしながら、上記のような表面処理方法では、導電性介在物がマトリックスから脱落し易く、そのため、使用時間の経過とともに接触抵抗が増大するという問題があった。発明者等の検討によれば、以下のような理由によりそのような不具合が生じることが判明した。

第1図は上記した表面処理方法を施したステンレス鋼材の電子顕微鏡写真である。この図から、導電性介在物の周囲のマトリックスがえぐられていることが判る。これを図示すると第3図のとおりであり、導電性介在物の周囲に隙間腐食ないし孔食が発生して空隙が生じているのが判った。すなわち、最初に酸性水溶液で表面を腐食する表面処理方法では、導電性介在物が析出する際にCrを内部に取り込むため周囲のCr濃度が希薄になり、その結果、酸性水溶液で腐食した際に導電性介在物の周囲のFe成分やNi成分が選択的に溶出し、導電性介在物とマトリックスとの間に微小な隙間が生じる。次いで、酸化性の酸でマトリックス表面に不動態被膜が生成されるが、既に形成されている微小な隙間に起因して隙間腐食ないし孔食が生じる。このため、上記のような表面処理方法では、導電性介在物のマトリックスへの固着強度が弱く、使用中の擦れや曲げ加工などを行った際にマトリックスから容易に脱落してしまうのである。また、導電性介在物が脱落しない場合であっても、導電性介在物とマトリックスとの接触面積が小さいため、電気抵抗が大きくなる。

20

本発明の燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法（以下、「表面処理方法」と略称する）は、上記のような表面処理方法を改善したものであって、重量比で、C：0.15%以下、Cr：17~36%、B：0.005~3.5%を含有する燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法であって、ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物であるM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物、M<sub>23</sub>(C,B)<sub>6</sub>型硼炭化物、M<sub>2</sub>B型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴としている。

30

一般に、ステンレス鋼材の表面には、その製造過程において大気と接触することにより、Cr水酸化物を主体とする不動態被膜が形成されるが、大気中でステンレス鋼材表面に生成する不動態被膜は数nm程度の非常に薄いものである。また、導電性介在物周囲のマトリックス中のCr濃度は、介在物析出に伴い低下しているため、不動態被膜としての健全な被膜形成が充分に行われていない状況にある。本発明者等は、上記第1工程によって導電性介在物の周囲の不動態被膜として健全な被膜形成が行われていない領域を酸化性の酸により健全な不動態被膜に修復し、Crリッチな不動態被膜とすることで、他の不動態化表面と同等とすることが可能である点に着目して本発明を完成させるに至った。換言すれば、上記第1工程による導電性介在物周囲の不動態被膜の修復健全化により、第2工程の酸性水溶液中での腐食が行われても、導電性介在物周囲がえぐられる様に選択的に溶出することがなくなり、隙間腐食の原因となるマトリックスとの隙間が生じにくくなる点に着目し、本発明を完成させるに至った。

40

50

また、本発明における第2工程では、不動態被膜中のFe成分やNi成分等が優先的に溶出するから、不動態被膜中のCr濃度が上昇し、より耐食性の高いCrリッチな不動態被膜となる。そして、第3工程で酸化性の酸によってさらに不動態被膜の生成が行われるから、Cr酸化物濃度が高くなって耐食性をさらに向上させることができる。

第2図は本発明の表面処理方法を施したステンレス鋼材の電子顕微鏡写真であり、第4図は導電性介在物の断面を示す模式図である。これらの図から、導電性介在物とマトリックスとの間には隙間腐食ないし孔食が生じていないことが判る。このように、本発明の表面処理方法では、導電性介在物の周囲の隙間腐食等の発生を防止することができる。したがって、導電性介在物とマトリックスとの接触面積を大きくして電気抵抗を小さくすることができる。また、導電性介在物の脱落を有効に防止することができるので、低い電気抵抗を長期に亘って維持することができる。さらに、第2工程によって不動態被膜をCrリッチにすることができるので、耐食性を向上させることができる。

10

また、光輝焼鈍処理した鋼材を用いれば、非酸化性雰囲気中で焼鈍されるため、大気中の焼鈍に比べ、脱B層が形成されにくくなる。このため、酸洗後に露出する導電性介在物の減少を阻止できる効果がある。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明のより好適な実施の形態について説明する。

#### オーステナイト系ステンレス鋼材

本発明では、オーステナイト系ステンレス鋼材を使用することができる。すなわち、本発明の好適な燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法は、重量比で、C：0.15%以下、Si：0.01~1.5%、Mn：0.01~2.5%、P：0.035%以下、S：0.01%以下、Al：0.001~0.2%、N：0.3%以下、Cu：0~3%、Ni：7~50%、Cr：17~30%、Mo：0~7%、B：0.005~3.5%、残部：Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のオーステナイト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物であるM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物、M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>型硼炭化物、M<sub>2</sub>B型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴としている。

20

30

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

#### フェライト系ステンレス鋼材

本発明では、フェライト系ステンレス鋼材を使用することができる。すなわち、本発明の好適な燃料電池用ステンレス鋼材の製造方法は、重量比で、C：0.15%以下、Si：0.01~1.5%、Mn：0.01~1.5%、P：0.035%以下、S：0.01%以下、Al：0.001~0.2%、N：0.35%以下、Cu：0~1%、Ni：0~5%、Cr：17~36%、Mo：0~7%、B：0.005~3.5%、残部：Feおよび不可避不純物であり、Cr、MoおよびBが下記式を満足する燃料電池用ステンレス鋼材の表面処理方法において、上記成分のフェライト系ステンレス鋼材の表面に予め酸化性の酸によって不動態被膜を生成する第1工程と、上記不動態被膜を酸性水溶液により腐食することにより、その表面に導電性を有する介在物であるM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物、M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>型硼炭化物、M<sub>2</sub>B型硼化物のうち1種以上を突出させる第2工程と、腐食した表面に突出させた介在物以外の表面に酸化性の酸によって不動態被膜を形成する第3工程と、水洗、乾燥を行う第4工程とを具備することを特徴としている。

40

$$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$$

ただし、式中の各元素記号は含有量(重量%)を示す

#### 導電性介在物

M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物、M<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>型硼炭化物系金属介在物、M<sub>2</sub>B型硼化物系金

50

属介在物の“M”は金属元素を示すが、特定の金属元素ではなく、CあるいはBとの化学的親和力の強い金属元素を示す。一般に、Mは鋼中共存元素との関係より、Cr、Feを主体とし、Ni、Moを微量含有することが多い。炭化物の場合、Bも“M”としての作用を有する。 $M_{23}C_6$ 型炭化物系金属介在物としては $Cr_{23}C_6$ 、 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 、 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼炭化物系金属介在物としては、 $Cr_{23}(C, B)_6$ 、 $(Cr, Fe)_{23}(C, B)_6$ 、あるいは $M_2B$ 型硼化物系金属介在物としては、 $Cr_{23}$ 、 $(Cr, Fe)_{23}$ 、 $(Cr, Fe, Ni)_2B$ 、 $(Cr, Fe, Mo)_2B$ 、 $(Cr, Fe, Ni, Mo)_2B$ 、 $Cr_{1.2}Fe_{0.76}Ni_{0.04}B$ といったものがある。上記の $M_{23}C_6$ 型炭化物系金属介在物あるいは $M_2B$ 型硼化物系金属介在物いずれにおいても、Cの一部がBで置換された $M_{23}(C, B)_8$ 型、 $M_4(C, B)$ 型、 $M_2(C, B)$ 型、 $M(C, B)$ 型炭化物系金属介在物あるいは $M_2(C, B)$ 型硼化物系金属介在物といった金属介在物も析出することが多いが、上記の表記はこれらも含んでいるものとする。基本的に、電気伝導性が良好である金属系の分散物であれば類似の性能が期待できると推察される。

10

上記成分の数値限定の根拠は以下のとおりである。なお、以下の説明において「%」は「重量%」を示す。

C : 0.15%以下

Cは、Cr系主体の炭化物として分散析出することで、不動態皮膜で覆われているステンレス鋼材表面の接触電気抵抗を下げる作用がある。しかしながら、Cの含有量が0.15%を超えると、強度、硬度が高くなって延性が低下し、製造性が低下する。よって、Cの含有量は0.15%以下とした。

20

Cr : 17~36%

Crは、マトリックスの耐食性を確保する上で重要な元素であり、含有量が17%未満ではそのような効果が不十分となる。一方、Crの含有量が36%を超えると、量産規模での生産が難しくなる。よって、Crの含有量は17~36%とした。なお、オーステナイト系ステンレス鋼材では、30%を超えるとオーステナイト相が不安定性になるため、30%以下であることが望ましい。

B : 0.005~3.5%

Bは、 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼炭化物および $M_2B$ 型硼化物として析出することで、不動態皮膜で覆われているステンレス鋼材表面の接触電気抵抗を下げる作用がある。Bの含有量が0.005%未満ではそのような作用が不十分となる。一方、Bの含有量が3.5%を超えると、通常の溶解法での製造が困難になるとともに、強度および硬度が高くなって延性も低下し、生産性が低下する。よって、Bの含有量は0.005~3.5%とした。

30

$Cr(\%) + 3 \times Mo(\%) - 2.5 \times B(\%) \geq 17$

Cr系の硼化物、炭化物が析出することにより、耐食性向上に寄与する鋼中Cr量が、溶鋼段階でのCr量に比べて低下してマトリックス耐食性が劣化する場合がある。燃料電池内部での耐食性を確保するためには、少なくとも上記関係式を満たす鋼中Cr量であることが望ましい。

Si : 0.01~1.5%

SiはAlと同様に有効な脱酸剤として添加される元素である。Siの含有量が0.01%未満では脱酸が不十分となり、一方、1.5%を超えると成形性が低下する。よって、Siは0.01~1.5%の範囲で含有することが望ましい。

40

Mn : 0.01~2.5%

Mnは鋼中のSをMn系の硫化物として固定する作用があり、熱間加工性を改善する効果がある。また、オーステナイト系ステンレス鋼材では、Mnはオーステナイト相の安定化に寄与する。一方、Mnの含有量が2.5%を上回ってもそれ以上の効果は望めない。よって、Mnは0.01~2.5%の範囲で含有することが望ましい。なお、フェライト系ステンレス鋼材の場合には、Mnの含有量は1.5%以下で充分である。

P : 0.035%以下

Pは不純物元素であり0.035%以下とするのが望ましい。

50

S : 0 . 0 1 % 以下

S は、Mn系硫化物、Cr系硫化物、Fe系硫化物、あるいは、これらの複合硫化物および酸化物との複合非金属介在物としてほとんどが析出する。いずれの組成の非金属介在物も腐食の起点として作用し、不動態被膜の維持と腐食溶出抑制に有害である。この観点から、Sの含有量は0.01%以下に規制することが望ましい。

Al : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 %

Alは、脱酸剤として溶鋼段階で添加される。Bは溶鋼中酸素との結合力が強い元素であるので、Al脱酸により酸素濃度を下げしておく必要がある。そのため、0.001~0.2%の範囲で含有させるのがよい。

N : 0 . 3 % 以下または 0 . 0 3 5 % 以下

オーステナイト系ステンレス鋼材においては、Nはオーステナイト形成元素としてオーステナイト相のバランス調整に有効な元素である。しかし、加工性を劣化させないために上限を0.3%とするのがよい。一方、フェライト系ステンレス鋼材におけるNは不純物である。Nは常温靱性を劣化させるので上限を0.035%とするのがよい。

Ni : 7 ~ 5 0 % または 0 ~ 5 %

オーステナイト系ステンレス鋼材においてNiは、オーステナイト相安定のために重要な合金元素である。Niの含有量が7%未満ではそのような作用が不十分となり、一方、50%を超えると製造が困難となる。よって、オーステナイト系ステンレス鋼材の場合には、Niの含有量は7~50%とするのが望ましい。

また、Niは、フェライト系ステンレス鋼材においても耐食性および靱性を改善する効果がある。一方、Niの含有量が5%を超えると、フェライト及びオーステナイトの2相組織となり、その結果、薄板成形に方向性が生じ十分な加工性を確保することができなくなる。よって、フェライト系ステンレス鋼材の場合には、Niは0~5%の範囲で含有することが望ましい。

Mo : 0 ~ 7 %

Moは、Crに比べて少量で耐食性を改善する効果がある。Moは、7%以下の量で必要により含有させるのがよい。7%を超えて含有させると、材料を脆化させるシグマ相の金属間化合物が析出し易くなる。よって、Moは0~7%の範囲で含有することが望ましい。

Cu : 0 ~ 3 % または 0 ~ 1 %

Cuはオーステナイト相安定化元素であり、不動態保持に際して有効な働きをする。一方、Cuの含有量が3%を超えると、熱間での加工性が低下して量産性の確保が難しくなる。よって、オーステナイト系ステンレス鋼材では、Cuを0~3%の範囲で含有することが望ましい。また、フェライト系ステンレス鋼材でもCuは同等の作用を奏するが、上限値は1%とすることが望ましい。

次に、良好な不動態被膜を生成するために、酸化性の酸は、少なくとも2~30%の硝酸を含むことが望ましい。また、良好な腐食を行って導電性介在物を不動態被膜から確実に突出させるために、酸性水溶液は、少なくともフッ化水素酸を2~20%、硝酸を5~20%含むことが望ましい。

次に、表層での脱B層形成を減少させるための光輝焼鈍処理の条件としては、非酸化性雰囲気、露点温度で-55~-35が好ましい。非酸化性雰囲気とは、例えばアンモニアガス、窒素-水素雰囲気、水素雰囲気であり、好ましいのは窒素-水素雰囲気である。また、焼鈍条件としては、1050~1120で、20秒間保持することが好ましい。

実施例

以下、具体的な実施例を参照して本発明をさらに詳細に説明する。

A . 試料の作製

表1に示す成分組成のオーステナイト系ステンレス鋼材を真空溶解炉で溶解し、インゴットに造塊して熱間圧延、冷間圧延および窒素-水素雰囲気で1080加熱で20秒間保持する光輝焼鈍処理を経て板厚0.15mmの試料を作製した。この試料を90に保持した5%硝酸溶液からなる酸化性の酸に10分間浸漬し、不動態被膜を生成した。次いで

10

20

30

40

50

、この試料を60℃に保持した10%硝酸溶液と4%のフッ化水素酸からなる酸性水溶液に2分間浸漬し、試料の表面を腐食した。次いで、この試料を90℃に保持した8%硝酸溶液からなる酸化性の酸に10分間浸漬し、不動態被膜を生成した。その後、試料を水洗し乾燥した。

表1

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	B
0.081	0.50	0.12	0.014	0.001	0.30	8.0	19.1	0.49	0.08	0.005	0.60

10

また、比較のために本発明者等が先に検討した最初に酸性水溶液で表面を腐食する表面処理方法（従来例と称する）を表1に示すオーステナイト系ステンレス鋼材に対して行った。すなわち、上記の本発明例と同一の試料を作製し、この試料を60℃に保持した10%硝酸溶液と4%のフッ化水素酸からなる酸性水溶液に2分間浸漬し、試料の表面を腐食した。次いで、この試料を90℃に保持した8%硝酸溶液からなる酸化性の酸に10分間浸漬し、不動態被膜を生成した。

#### B. 特性の測定

上記試料につき、接触抵抗と、0.9V時の不動態保持電流密度を測定した。その測定結果を第5図に示す。なお、接触抵抗は2枚重ねたセパレータ（アノード側とカソード側）に面圧5 kgf/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、抵抗計を用いて測定した貫通抵抗である。また、不動態保持電流密度とは、母材のステンレス鋼が酸化物になる酸化物生成速度と、表面酸化被膜が溶けてイオン化する速度が等しくなったとき、すなわち酸化被膜の厚さが変化しなくなったときの腐食速度に対応した電流密度を言うもので、定電位分極試験にてその電流密度を測定した。第5図から明らかのように、本発明の表面処理方法を施した試料では、従来例よりも接触抵抗が格段に小さく、また、0.9V時の不動態保持電流密度も大きい。

20

次に、上記試料をセパレータとして燃料電池の単位セルを構成し、この単位セルを10個積層して燃料電池スタックを構成した。この燃料電池スタックを加振装置に取り付け、実車と同等の振動モード（1.1G、30Hz）での接触抵抗の推移を調べた。その結果を第6図に示す。第6図から判るように、本発明例では接触抵抗が低く、しかも3000時間まで全く変化が無い。それに対して、従来例では接触抵抗が高く、しかも時間の経過とともに増加している。これは、導電性介在物が振動で脱落したためである。

30

次に、上記燃料電池を発電させ、発電開始から3000時間までの単位セルの0.7V発電時の電流密度を測定した。その測定結果を第7図に示す。第7図から判るように、発電開始直後は本発明例と従来例では電流密度は殆ど同じである。しかしながら、本発明例では3000時間経過後も電流密度が全く変わらないのに対し、従来例では発電開始してから電流密度が急減し、時間の経過とともに徐々に低下している。これも導電性介在物の脱落によるものと考えられる。

表2に示すフェライト系ステンレス鋼材を用いて上記と同じ試料を作製し、同様の試験を行ったところ、上記と同等の結果が得られた。

40

表2

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	B
0.081	0.50	0.12	0.014	0.001	0.30	0.54	19.1	0.49	0.08	0.005	0.60

#### 【図面の簡単な説明】

第1図Aおよび第1図Bは、最初に酸性水溶液で表面を腐食する表面処理方法を施した燃料電池用ステンレス鋼材の表面の電子顕微鏡写真である。

第2図Aおよび第1図Bは、本発明の表面処理方法を施した燃料電池用ステンレス鋼材の

50



表面の電子顕微鏡写真である。

第3図は、第1図に示す導電性介在物を模式的に示す断面図である。

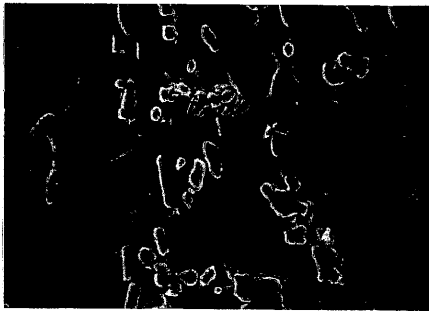
第4図は、第2図に示す導電性介在物を模式的に示す断面図である。

第5図は、本発明の実施例における接触抵抗と0.9V時の不動態保持電流密度を示す線図である。

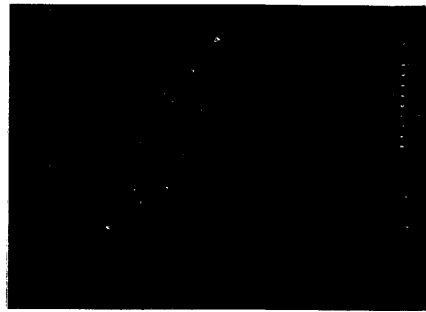
第6図は、本発明の実施例における加振耐久時間と接触抵抗との関係を示す線図である。

第7図は、本発明の実施例における発電時間と接触抵抗との関係を示す線図である。

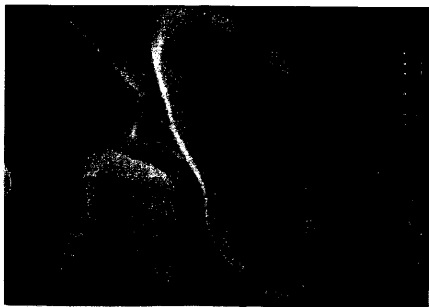
【図1A】  
第1図A



【図2A】  
第2図A



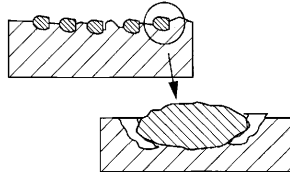
【図1B】  
第1図B



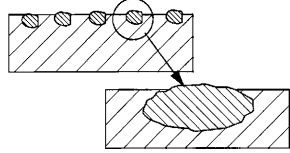
【図2B】  
第2図B



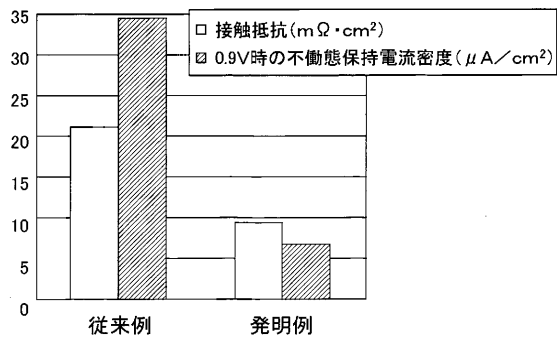
【図3】  
第3図



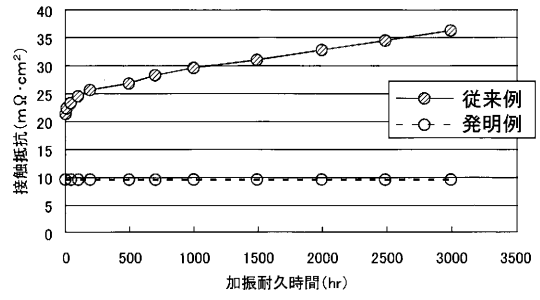
【図4】  
第4図



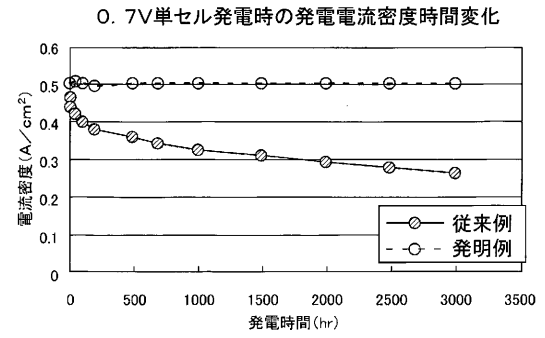
【図5】  
第5図



【図6】  
第6図



【図7】  
第7図



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/09686
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C23C 22/06, 22/34, 22/50, 26/00, H01M8/02, C22C38/00 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) Int.Cl <sup>7</sup> C23C22/00-22/86, 26/00, H01M8/02, C22C38/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001 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 2000-277133 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.2000) (Family: none)	1-8
A	JP 2000-303151 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.2000) (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 "I" 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 "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January, 2002 (15.01.02)		Date of mailing of the international search report 22 January, 2002 (22.01.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/09686
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C23C 22/06、22/34、22/50、26/00、H01M8/02、 C22C38/00		
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 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C23C22/00-22/86、26/00、H01M8/02、C22C38/00		
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		
日本実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001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*	引用文献名 及び一部の箇所に関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-277133 A (日新製鋼株式会社) 2000.10.06 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-303151 A (住友金属工業株式会社) 2000.10.31 (ファミリーなし)	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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	15.01.02	国際調査報告の発送日 22.01.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 廣野 知子	4E 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 C 38/58

F I

C 2 2 C 38/58

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。