

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2019-194367
(P2019-194367A)

(43) 公開日 令和1年11月7日(2019.11.7)

(51) Int.Cl.
C23C 18/18 (2006.01)
C23F 1/28 (2006.01)

F I
C 2 3 C 18/18
C 2 3 F 1/28

テーマコード (参考)
4 K 0 2 2
4 K 0 5 7

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2019-149781 (P2019-149781)	(71) 出願人	390003193
(22) 出願日	令和1年8月19日 (2019.8.19)		東洋鋼板株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-251504 (P2014-251504) の分割		東京都品川区東五反田二丁目18番1号
原出願日	平成26年12月12日 (2014.12.12)	(74) 代理人	110000486 とこしえ特許業務法人
		(72) 発明者	吉田 隆広 山口県下松市東豊井1296番地の1 東 洋鋼板株式会社 技術研究所内
		(72) 発明者	鶴田 知之 山口県下松市東豊井1296番地の1 東 洋鋼板株式会社 技術研究所内
		Fターム(参考)	4K022 AA02 BA01 BA03 BA04 BA06 BA07 BA08 BA09 BA14 BA16 BA18 CA02 CA15 CA16 DA01 4K057 WA04 WA07 WB02 WE02 WE03 WK06 WN01

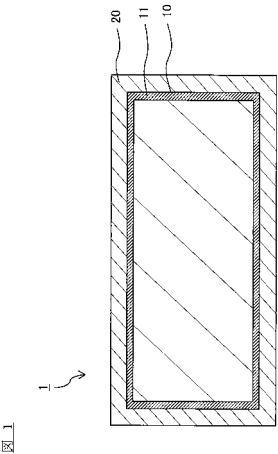
(54) 【発明の名称】 金属めっき被覆ステンレス材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ステンレス鋼材の表面に生成した酸化膜の厚みの個体差やばらつきによらず、ステンレス鋼材上に形成する金属めっき層について、密着性に優れ、厚みを薄く且つ均一なものとし、金属めっき被覆ステンレス材料の耐食性、導電性及び平滑性などを向上できる金属めっき被覆ステンレス材の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ステンレス鋼材を、酸性溶液で処理する酸処理工程と、前記酸処理工程後のステンレス鋼材をエッチング処理剤により処理するエッチング工程と、前記エッチング工程後のステンレス鋼材の表面を改質する改質工程と、前記改質工程の後に、前記ステンレス鋼材に無電解金属めっき処理を施す金属めっき工程と、を有する金属めっき被覆ステンレス材の製造方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステンレス鋼材を、酸性溶液で処理する酸処理工程と、
前記酸処理工程後のステンレス鋼材をエッチング処理剤により処理するエッチング工程と、
前記エッチング工程後のステンレス鋼材の表面を改質する改質工程と、
前記改質工程の後に、前記ステンレス鋼材に無電解金属めっき処理を施す金属めっき工程と、を有する金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 2】

前記酸処理工程において、前記ステンレス鋼材を前記酸性溶液で処理することで、ステンレス鋼材の表面に前記酸性溶液での処理前から存在する不動態膜より低密度の酸化膜を形成する請求項 1 に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 3】

前記酸処理工程において、前記ステンレス鋼材を前記酸性溶液で処理することで、前記ステンレス鋼材の表面における前記不動態膜を含む酸化膜を、前記酸処理工程前と比較して増膜する請求項 2 に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 4】

前記酸性溶液として、塩酸、フッ化水素アンモニウム、硫酸及び硝酸のうちいずれか 1 種又はこれらの混合物を含む溶液を用いる請求項 1～3 の何れか一項に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 5】

前記エッチング処理剤として、硝酸及び硫酸のうちいずれか 1 種又はこれらの混合物を用いる請求項 1～4 の何れか一項に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 6】

前記改質工程において、前記ステンレス鋼材を、硫酸水溶液に浸漬させる処理を行う請求項 1～5 の何れか一項に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【請求項 7】

前記改質工程において、前記ステンレス鋼材を、硫酸濃度が 20～25 体積%である硫酸水溶液に、50～70℃の温度で 3～600 秒間浸漬させる処理を行う請求項 1～6 の何れか一項に記載の金属めっき被覆ステンレス材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属めっき被覆ステンレス材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、コネクタ、スイッチもしくはプリント配線基板などに用いられる電気接点材料として、ステンレス鋼材の表面に金めっき層等の金属めっき層が被覆された金属めっき被覆ステンレス材や、表面処理したステンレス鋼材が用いられている。

【0003】

表面に金属めっき層が形成されたステンレス鋼材（以下、金属めっき被覆ステンレス材ともいう）は、表面の金属めっき層の密着性を向上させるために、金属めっき層を形成する前に、ステンレス鋼材上に下地ニッケルめっきを施して下地ニッケルめっき層が形成されるほか、たとえば、特許文献 1 に記載のように、下地ニッケルめっきを施すことなく、ステンレス鋼材上に、直接、金属めっき層を形成する技術も知られている。また、表面処理したステンレス鋼材としては、たとえば、特許文献 2 のように、表面に所定の酸化膜を形成したステンレス鋼材が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2008-4498号公報

【特許文献2】特開2007-280664号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

金属めっき被覆ステンレス材では、表面の金属めっき層の厚みを薄くし過ぎると、金属めっき層の被覆率が著しく低下することにより、金属めっき層に要求される特性が得られなくなるとともに、ステンレス鋼材が露出して耐食性が低下する一方で、表面の金属めっき層の厚みを厚くし過ぎると、コスト的に不利になる。そのため、金属めっき被覆ステンレス材においては、これらの問題を解決するために、表面に形成する金属めっき層について、厚みを薄く且つ均一なものとするのが求められている。

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に開示されている技術では、ステンレス鋼材上に形成する金属めっき層の厚みが不均一になり、金属めっき層の密着性及び耐食性が低下するという問題がある。すなわち、ステンレス鋼材の表面は、空気雰囲気曝されることで自然酸化膜が生成するが、この酸化膜は、ステンレス鋼材の個体ごとに厚みが異なり、さらに一のステンレス鋼材の同一面内でも厚みのばらつきがある。上記特許文献1の技術では、基板として用いるステンレス鋼材の表面に生成した酸化膜のばらつきを考慮していないため、ステンレス鋼材上に形成する金属めっき層は、酸化膜の厚みのばらつきに応じて厚みが不均一になってしまい、めっきが析出しない箇所が発生したり、金属めっき層の剥離が発生したりする。これにより金属めっき層の被覆率が低下して、耐食性、導電性及び平滑性などの金属めっき層に要求される特性が低下するという問題がある。

また、上記特許文献2に開示されている技術では、ステンレス鋼材への表面処理として、ステンレス鋼材に陰極電解処理を施すことで、ステンレス鋼材上に所定の酸化膜を形成し、ステンレス鋼材の耐食性などを向上させているが、形状が複雑で均一通電ができないステンレス鋼材や、基材の電気抵抗が高く通電が困難なステンレス鋼材を用いる場合、ステンレス鋼材への通電が不均一になり、形成される酸化膜の厚みが不均一になる等の問題がある。

【0007】

本発明は、ステンレス鋼材の表面に生成した酸化膜の厚みの個体差やばらつきによらず、ステンレス鋼材上に形成する金属めっき層について、密着性に優れ、厚みを薄く且つ均一なものとし、金属めっき被覆ステンレス材料の耐食性、導電性及び平滑性などを向上できる金属めっき被覆ステンレス材の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、ステンレス鋼材について、酸性溶液により処理した後、エッチング処理剤で処理し、その後、表面を改質する処理を施すことにより、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明によれば、ステンレス鋼材を、酸性溶液で処理する酸処理工程と、前記酸処理工程後のステンレス鋼材を、エッチング処理剤により処理するエッチング工程と、前記エッチング工程後のステンレス鋼材の表面を改質する改質工程と、前記改質工程の後に、前記ステンレス鋼材に無電解金属めっき処理を施す金属めっき工程と、を有する金属めっき被覆ステンレス材の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の製造方法において、前記ステンレス鋼材を前記酸性溶液で処理することで、ステンレス鋼材の表面に生成する、前記酸性溶液中での処理前の不動態膜より低密度の酸化膜を形成することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記ステンレス鋼材を前記酸性溶液で処理することで、前記ステンレス鋼材の表面における前記不動態膜を含む酸化膜を、前記酸処理工程前と比較

して増膜することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記酸性溶液として、塩酸、フッ化水素アンモニウム、硫酸及び硝酸のうちいずれか１種又はこれらの混合物を含む溶液を用いることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記エッチング処理剤として、硝酸、及び硫酸のうちいずれか１種又はこれらの混合物を用いることが好ましい。

本発明の製造方法の前記改質工程において、前記ステンレス鋼材を、硫酸水溶液に浸漬させる処理を行うことが好ましい。

本発明の製造方法の前記改質工程において、前記ステンレス鋼材を、硫酸濃度が２０～２５体積％である硫酸水溶液に、５０～７０℃の温度で３～６００秒間浸漬させる処理を行うことが好ましい。

本発明の製造方法において、前記改質工程の後に、前記ステンレス鋼材に金属めっき処理を施す金属めっき工程をさらに有することが好ましい。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、ステンレス鋼材について、酸性溶液により処理した後、エッチング処理剤を用いて意図的にエッチングし、その後、表面を改質する処理を施すので、結果的に、用いるステンレス鋼材の表面の酸化膜の厚みが均一化され、ステンレス鋼材上に形成する金属めっき層を、密着性に優れ、厚みを薄く且つ均一なものとすることができる。これにより、耐食性、導電性及び平滑性などの金属めっき層に要求される特性に優れた金属めっき被覆ステンレス材の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】図１は、本発明の実施形態に係る金属めっき被覆ステンレス材の断面図である。

【図２】図２は、金属めっき被覆ステンレス材を製造するための各工程を説明するための図である。

【図３】図３は、実施例及び比較例で得られた金属めっき被覆ステンレス材１の接触抵抗を測定する方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本実施形態の金属めっき被覆ステンレス材１の製造方法について説明する。

本実施形態の金属めっき被覆ステンレス材１は、ステンレス鋼材に対し、酸性溶液で処理する酸処理工程と、前記酸処理工程後のステンレス鋼材をエッチング処理剤により処理するエッチング工程と、前記エッチング工程後のステンレス鋼材の表面を、改質する改質工程と、を施すことにより形成され、図１に示すように、ステンレス鋼材１０を被覆する酸化膜１１上に金属めっき層２０が形成されてなる。

【００１４】

<酸処理工程>

まず、本実施形態では、金属めっき被覆ステンレス材１の基板となるステンレス鋼材１０を準備する。基板としては、特に限定されず、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３０４などのステンレス鋼材が挙げられる。また、ステンレス鋼材にはマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系などが挙げられるが、特にオーステナイト系ステンレス鋼材が好適である。ステンレス鋼材１０の形状としては、特に限定されず、使用用途に応じて適宜選択することができるが、たとえば、線形状や板形状に加工された導電性の金属部品、板を凹凸形状に加工してなる導電性部材、ばね形状や筒形状に加工された電子機器の部品などの用途に応じて必要な形状に加工したものを用いることができる。また、ステンレス鋼材１０の長さ（幅）、太さ（直径）や厚み（板厚）は、特に限定されず、使用用途に応じて適宜選択することができる。

【００１５】

本実施形態では、このように準備したステンレス鋼材１０について、酸性溶液で処理する酸処理工程を、所定の条件で管理して行う。本実施形態では、酸処理工程を行うことに

より、ステンレス鋼材 10 の表面に前記酸性溶液での処理前から存在する不動態膜より低密度の酸化膜 11 を、ステンレス鋼材 10 の表面に形成することができる。このような低密度の酸化膜 11 を形成する方法としては、ステンレス鋼材 10 を酸性溶液で処理することで、ステンレス鋼材 10 の表面に前記酸性処理液での処理前から存在する不動態膜から特定の成分を除去し、上記酸化膜 11 を形成する方法が挙げられる。なお、特定の成分としては、特に限定されないが、不動態膜中の酸化鉄 (FeO 、 Fe_2O_3) などが挙げられる。あるいは、上記低密度の酸化膜 11 を形成する方法としては、ステンレス鋼材 10 を酸性溶液で処理することで、ステンレス鋼材 10 の表面に前記酸性溶液での処理前から存在する不動態膜の少なくとも一部を除去し、ステンレス鋼材 10 の表面に新たな酸化膜として、上記酸化膜 11 を形成する方法が挙げられる。

10

本実施形態では、このような酸化膜 11 を形成することで、図 2 に示すように、酸性溶液での処理前から存在する不動態膜を含む酸化膜より、厚みが厚い酸化膜 11 が形成されることがあり、この場合には、結果的にステンレス鋼材 10 の表面の酸化膜の大部分が増膜することとなる。図 2 は、未処理のステンレス鋼材 10 が、酸性溶液で処理する酸処理工程、エッチング工程、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程及び金属めっき工程を経て金属めっき被覆ステンレス材 1 が形成される様子の一例を示す図である。なお、図 2 では、酸性溶液で処理する酸処理工程を経たステンレス鋼材 10、エッチング工程を経たステンレス鋼材 10、及び金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程を経たステンレス鋼材 10 について、それぞれ走査型オージェ電子分光分析装置 (AES) により測定し、酸素 (O) 及び鉄 (Fe) の原子濃度 (at%) の推移を示したグラフを示した。図 2 において、縦軸は酸素 (O) 又は鉄 (Fe) の原子濃度を示し、横軸はステンレス鋼材 10 の表面から走査型オージェ電子分光分析装置 (AES) により測定した深さを示す。

20

【0016】

本実施形態では、準備したステンレス鋼材 10 (図 2 では、「未処理」と記載した) に対して、このように酸性溶液と接触させる処理を行うことにより、図 2 に示すように、表面に酸化膜 11 を形成することができる。すなわち、図 2 の例では、走査型オージェ電子分光分析装置 (AES) により測定して得たグラフを参照すると、ステンレス鋼材 10 の表面から、酸素 (O) の原子濃度が鉄 (Fe) の原子濃度より小さくなる深さまでを酸化膜 11 の厚みとした場合に、酸化膜 11 の厚みは、未処理の状態では 4.6 nm であったものが、酸性溶液で処理する工程を経ることで 19 nm に増膜する。

30

【0017】

また、本実施形態では、上述したように、酸性溶液を用いて酸化膜 11 を形成することにより、酸化膜 11 の厚みを均一化することができる。すなわち、未処理のステンレス鋼材 10 は、図 2 に示すように、不動態膜の厚みが不均一なものとなっており、そのため、この不動態膜が薄い部分はさらに酸化し易い状態となり、不動態膜が厚い部分は酸化し難い状態となっている。これに対し、酸性溶液を用いて意図的にステンレス鋼材 10 の表面を酸化させることで、上述した酸化膜 11 が形成される際に、ステンレス鋼材 10 のうち、酸化し易い部分 (不動態膜が薄い部分) に形成される酸化膜 11 の増膜が進行する一方で、酸化し難い部分 (不動態膜が厚い部分) に形成される酸化膜 11 の増膜が抑制される。その結果、ステンレス鋼材 10 の表面全体が同程度に酸化されることとなり、ステンレス鋼材 10 上の酸化膜 11 の厚みが均一化すると考えられる。

40

【0018】

本実施形態では、酸性溶液で処理する酸処理工程により形成された酸化膜 11 は、後述するエッチング工程におけるエッチング剤により比較的容易に除去できる特性を有している。これは、酸性溶液で処理する酸処理工程により形成された酸化膜 11 が、セロハンテープで剥離が可能な程度まで低密度であることに起因すると考えられる。本実施形態では、このような酸性溶液で処理する酸処理工程及びエッチング工程を行うことにより、ステンレス鋼材 10 の表面の酸化膜 11 の厚みを意図的に均一なものとすることができる。これにより、本実施形態によれば、得られる被覆ステンレス材 1 上に、良好な金属めっき層

50

20を形成できるようになり、金属めっき層20に要求される、耐食性、導電性及び平滑性などに優れた金属めっき被覆ステンレス材1を製造可能となる。

【0019】

酸性溶液で処理する酸処理工程で用いる酸性溶液としては、特に限定されず、酸化膜11を、セロハンテープで剥離が可能な程度まで密度を低下させることができるものであればよいが、塩酸、フッ化水素アンモニウム、硫酸及び硝酸のうちいずれか1種又はこれらの混合物を用いることが好ましく、塩酸が特に好ましい。

【0020】

酸性溶液で処理する酸処理工程では、上記酸性溶液の水溶液をステンレス鋼材10に接触させることで、ステンレス鋼材10の表面を酸化させることができるが、水溶液中における酸性溶液の濃度は、好ましくは1～99wt%であり、酸性溶液の種類によって使用に適した濃度に調整すればよい。特に塩酸溶液で処理する場合の濃度は、好ましくは10～35wt%、より好ましくは15～25wt%である。酸性溶液の濃度を上記範囲とすることにより、ステンレス鋼材10の表面を適切に酸化させることができる。

【0021】

ステンレス鋼材10を酸性溶液に接触させる方法としては、酸化膜11をできる限り均一な厚みで適切に形成できる方法であればよく、ステンレス鋼材10を酸性溶液の水溶液に浸漬させる方法、ステンレス鋼材10に酸性溶液の水溶液をスプレーする方法等を用いることができる。

【0022】

ステンレス鋼材10を酸性溶液の水溶液に浸漬させる場合には、水溶液の温度は、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～65℃である。さらに、ステンレス鋼材10を酸性溶液の水溶液に浸漬させる時間は、好ましくは5～120秒、より好ましくは10～60秒である。

【0023】

<エッチング工程>

次いで、酸処理工程により酸化膜11を形成したステンレス鋼材10に対し、エッチング剤を接触させることにより、図2に示すように酸化膜11を減膜するエッチング工程の処理を行う。

【0024】

本実施形態では、酸処理工程を経たステンレス鋼材10に対して、このようにエッチング剤と接触させる処理を所定の条件で管理して行うことにより、図2に示すように、表面の酸化膜11を均一に減膜することができる。すなわち、図2に示す例では、走査型オージェ電子分光分析装置(AES)により測定して得たグラフを参照すると、ステンレス鋼材10の表面から、酸素(O)の原子濃度が鉄(Fe)の原子濃度より小さくなる深さまでを酸化膜11の厚みとした場合に、酸化膜11の厚みは、酸処理工程を経た状態では19nmであったものが、エッチング工程を経ることで9.2nmまで減膜する。

【0025】

エッチング工程で用いるエッチング剤としては、特に限定されないが、硝酸、及び硫酸のうちいずれか1種又はこれらの混合物を用いることが好ましく、硝酸が特に好ましい。

【0026】

エッチング工程では、上記エッチング剤の水溶液をステンレス鋼材10に接触させることで、ステンレス鋼材10表面の酸化膜11の一部を除去できるが、水溶液中におけるエッチング剤の濃度としては、好ましくは5～30wt%、より好ましくは10～25wt%である。エッチング剤の濃度を上記範囲とすることにより、ステンレス鋼材10の酸化膜11を適切に減膜し、ステンレス鋼材10上に残存する酸化膜11の厚みを均一なものとすることができる。

【0027】

ステンレス鋼材10をエッチング剤に接触させる方法としては、酸化膜11をできる限り均一な厚みで適切に減膜できる方法であればよく、ステンレス鋼材10をエッチング剤

10

20

30

40

50

の水溶液に浸漬させる方法、ステンレス鋼材 10 にエッチング剤の水溶液をスプレーする方法等を用いることができる。

【0028】

ステンレス鋼材 10 をエッチング剤の水溶液に浸漬させる場合には、水溶液の温度は、好ましくは 20～60℃、より好ましくは 25～40℃である。さらに、ステンレス鋼材 10 をエッチング剤の水溶液に浸漬させる時間は、好ましくは 1～30 秒、より好ましくは 2～15 秒である。

【0029】

本実施形態では、エッチング工程において酸化膜 11 の一部を除去する際には、ステンレス鋼材 10 の地鉄（ステンレス鋼材 10 において、酸化されておらず酸化膜 11 となっていない基体部分）が露出しないようにすることが望ましい。すなわち、ステンレス鋼材 10 の地鉄が露出してしまうと、露出した部分が、空気中の酸素や水中の酸素と接触し、新たな酸化膜 11 が自然に生成してしまうこととなる。このように自然に生成される酸化膜 11 は、厚みが不均一となり易いため、本実施形態では、エッチング工程において、ステンレス鋼材 10 の地鉄が露出しない程度に酸化膜 11 を減膜することにより、ステンレス鋼材 10 に新たな酸化膜 11 が自然に生成されてしまうことが防止され、酸化膜 11 の厚みを均一なものとすることができる。

【0030】

<改質工程>

次いで、エッチング工程により酸化膜 11 の減膜を行ったステンレス鋼材 10 について、表面の酸化膜 11 を、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程の処理を行う。本実施形態では、当該改質工程の処理を行うことにより、図 1、2 に示すように酸化膜 11 で被覆されたステンレス鋼材 10 が得られる。

【0031】

金属めっき処理に適した状態としては、酸化膜 11 の表面におけるオージェ電子分光分析による Cr/O 値（Cr/O のモル比）及び Cr/Fe 値（Cr/Fe のモル比）が、次の範囲に調整された状態が挙げられる。すなわち、Cr/O 値が好ましくは 0.05～0.2、より好ましくは 0.05～0.15 の範囲である。また Cr/Fe 値が好ましくは 0.5～0.8、より好ましくは 0.5～0.7 の範囲である。

【0032】

本実施形態においては、ステンレス鋼材 10 における酸化膜 11 の表面のオージェ電子分光分析による Cr/O 値及び Cr/Fe 値を上記範囲に制御することにより、酸化膜 11 上に形成される金属めっき層 20 の被覆率（すなわち、酸化膜 11 上の金属めっき層 20 が形成された面における、金属めっき層 20 によって被覆されている面積の割合）が向上し、密着性及び耐食性に優れたものとなる。

【0033】

なお、本実施形態において、オージェ電子分光分析による Cr/O 値及び Cr/Fe 値は、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、まず、酸化膜 11 の表面について、走査型オージェ電子分光分析装置（AES）を用いて測定を行い、酸化膜 11 の表面の Cr、O、及び Fe の原子%を算出する。そして、酸化膜 11 の表面のうち、5箇所について、走査型オージェ電子分光分析装置による測定を行い、得られた結果を平均することにより、Cr/O 値（Cr の原子%/O の原子%）及び Cr/Fe 値（Cr の原子%/Fe の原子%）を算出することができる。なお、本実施形態においては、走査型オージェ電子分光分析装置を用いた測定により得られたピークのうち、510～535 eV のピークを Cr のピークとし、485～520 eV のピークを O のピークとし、570～600 eV のピークを Fe のピークとし、これら Cr、O、Fe の合計を 100 原子%として、Cr、O、及び Fe の原子%を測定する。

【0034】

本実施形態の金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程では、ステンレス鋼材 10 の酸化膜 11 において、オージェ電子分光分析による Cr/O 値及び Cr/Fe 値を上

10

20

30

40

50

記範囲とする方法としては、たとえば、エッチング工程を経たステンレス鋼材10を、硫酸水溶液に浸漬させる方法が挙げられる。

【0035】

金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程においてステンレス鋼材10を硫酸水溶液に浸漬させる場合には、硫酸水溶液の硫酸濃度は、好ましくは20～25体積%である。また、ステンレス鋼材10を浸漬させる際の温度は、好ましくは50～70℃、より好ましくは60～70℃である。さらに、ステンレス鋼材10を硫酸水溶液に浸漬させる時間は、好ましくは3～600秒、より好ましくは5～300秒である。

【0036】

本実施形態によれば、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程において、ステンレス鋼材10を硫酸水溶液に浸漬させる方法を用いる場合に、硫酸濃度、温度、及び浸漬時間の条件を上記範囲とすることにより、ステンレス鋼材10の表面の酸化膜11の一部が除去されるとともに、ステンレス鋼材10上に、表面のオージェ電子分光分析によるCr/O値及びCr/Fe値が上述した範囲に制御されたステンレス鋼材表面を得ることができる。

【0037】

なお、本実施形態では、エッチング工程により酸化膜11が減膜したステンレス鋼材10は、上述した金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程を経ることにより、通常、酸化膜11がさらに減膜する。たとえば、図2に示す例では、走査型オージェ電子分光分析装置(AES)により測定して得たグラフを参照すると、ステンレス鋼材10の表面から、酸素(O)の原子濃度が鉄(Fe)の原子濃度より小さくなる深さまでを酸化膜11の厚みとした場合に、酸化膜11の厚みは、エッチング工程を経た状態では9.2nmであったものが、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程を経ることで6.7nmまで減膜する。

【0038】

<金属めっき工程>

次いで、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程により改質を行ったステンレス鋼材10について、金属めっきを施し、表面に金属めっき層20を形成する金属めっき工程の処理を行う。

【0039】

なお、金属めっき層20を構成する金属としては、以下に限定されるものではないが、金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、銅(Cu)、錫(Sn)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、リン(P)、ホウ素(B)のうちいずれか一の金属、又はこれらのうち少なくとも二以上の金属を含む合金が挙げられ、これらのうち、Au、Ag、Pd又はPtが特に好ましい。また、金属めっき層20を形成するめっき方法は特に限定されないが、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Sn、Cr、Ni、Co、Fe、P、Bなどの塩を含むめっき浴を用いて、無電解めっきにより形成することが好ましい。

【0040】

ここで挙げたAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Sn、Cr、Niは、いずれも、標準電極電位が大きく貴な金属であり、かつ、接触抵抗が低い、という共通の性質を有している。そのため、金属めっき層20を構成する金属として上記のいずれの金属を用いた場合であっても、得られる金属めっき被覆ステンレス材1は、金属めっき層20のめっき性、密着性、耐食性及び導電性などに優れるものとなる。

【0041】

なお、金属めっき層20の被覆率、すなわち、酸化膜11上の金属めっき層20が形成された面における、金属めっき層20によって被覆されている面積の割合としては、好ましくは95%以上である。金属めっき層20の被覆率を95%以上とすることにより、金属めっき層20のピンホールを低減させることができ、これにより、ピンホールをきっか

10

20

30

40

50

けとした金属めっき層 20 の剥離を防止することができるとともに、得られる金属めっき被覆ステンレス材 1 について、耐食性及び導電性をより向上させることができる。

【0042】

金属めっき層 20 を構成する主な金属として金を用いる場合には、形成する金属めっき層 20 の厚みは、好ましくは 2 ~ 20 nm であり、より好ましくは 2 ~ 10 nm である。主に金からなる金属めっき層 20 の厚みが薄過ぎると、ステンレス鋼材 10 の酸化膜 11 上に均一な金属めっき層 20 が形成されず、金属めっき被覆ステンレス材 1 の耐食性及び導電性が低下するおそれがある。一方、主に金からなる金属めっき層 20 の厚みが厚過ぎると、コスト的に不利になる。

【0043】

また、金属めっき層 20 を構成する主な金属として銀を用いる場合には、形成する金属めっき層 20 の厚みは、好ましくは 10 ~ 200 nm であり、より好ましくは 20 ~ 100 nm である。主に銀からなる金属めっき層 20 の厚みが薄過ぎると、ステンレス鋼材 10 の酸化膜 11 上に均一な金属めっき層 20 が形成されず、金属めっき被覆ステンレス材 1 の耐食性及び導電性が低下するおそれがある。一方、主に銀からなる金属めっき層 20 の厚みが厚過ぎると、コスト的に不利になる。

【0044】

あるいは、金属めっき層 20 を構成する主な金属として金及び銀以外の金属を用いる場合には、形成する金属めっき層 20 の厚みは、好ましくは 2 ~ 20 nm であり、より好ましくは 2 ~ 10 nm である。このような金属からなる金属めっき層 20 の厚みが薄過ぎると、ステンレス鋼材 10 の酸化膜 11 上に均一な金属めっき層 20 が形成されず、金属めっき被覆ステンレス材 1 の耐食性及び導電性が低下するおそれがある。一方、このような金属からなる金属めっき層 20 の厚みが厚過ぎると、コスト的に不利になる。

【0045】

以上のようにして、金属めっき工程によりステンレス鋼材 10 に金属めっき処理を施し、酸化膜 11 上に金属めっき層 20 を形成することにより、金属めっき被覆ステンレス材 1 を得ることができる。

【0046】

本実施形態によれば、基材として準備したステンレス鋼材 10 について、表面に自然に生成した酸化膜 11 の厚みのばらつき（すなわち、ステンレス鋼材の個体差に基づく酸化膜 11 の厚みばらつきや、一のステンレス鋼材の同一面内における酸化膜 11 の厚みばらつき）によらず、上述した酸性溶液で処理する酸処理工程及びエッチング工程により、酸化膜 11 の厚みを均一なものとすることができる。具体的には、未処理の状態のステンレス鋼材 10 について、酸化膜 11 の厚みがばらついていたとしても、ステンレス鋼材 10 の酸化膜 11 は、酸性溶液で処理する酸処理工程により形成した後、エッチング工程により減膜することで、ステンレス鋼材 10 の表面に生成した酸化膜 11 の厚みの個体差やばらつきによらず、均一な厚みに調整される。

【0047】

そして、本実施形態では、このように厚みが均一化された酸化膜 11 に対して、上述した金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程を行うことで、酸化膜 11 を金属めっき処理に適した状態とすることができ、その後の金属めっき工程にて、厚みが薄く且つ均一な金属めっき層 20 を形成できるようになる。

【0048】

これにより、本実施形態では、ステンレス鋼材 10 の表面に生成した酸化膜 11 のばらつきによらず、厚みが均一で金属めっき処理に適した酸化膜 11 が形成され、このような酸化膜 11 上に、厚みが薄く且つ均一な金属めっき層 20 が形成される。その結果、本実施形態によれば、金属めっき層 20 の密着性及び耐食性に優れた金属めっき被覆ステンレス材 1 を製造することができる。

【0049】

また、本実施形態の金属めっき被覆ステンレス材 1 は、上述したように、コネクタ、ス

10

20

30

40

50

イチ、もしくはプリント配線基板などに用いられる電気接点材料として用いることができるが、燃料電池用セパレータとして用いることもできる。燃料電池用セパレータは、燃料電池スタックを構成する燃料電池セルの部材として用いられ、ガス流路を通じて電極に燃料ガスや空気を供給する機能、及び電極で発生した電子を集電する機能を有するものである。金属めっき被覆ステンレス材 1 を、燃料電池用セパレータとして用いる際には、ステンレス鋼材 10 については、予めその表面に燃料ガスや空気の流路として機能する凹凸（ガス流路）が形成されたものを準備し、このステンレス鋼材 10 に対して、上述した酸性溶液で処理する酸処理工程、エッチング工程、金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程及び金属めっき工程の各処理を施すことが好ましい。ガス流路を形成する方法としては、特に限定されないが、たとえば、プレス加工により形成する方法が挙げられる。

10

【0050】

なお、通常、表面に金属めっき層が形成されたステンレス鋼材を燃料電池用セパレータとして用いる場合には、燃料電池用セパレータは、燃料電池内における高温かつ酸性雰囲気環境にさらされるため、表面の金属めっき層の被覆率が低いときには、基材となるステンレス鋼材の腐食が早期に進行してしまい、これにより、ステンレス鋼材表面に生成した腐食生成物により電気抵抗値が増加し、電極で発生した電子を集電する燃料電池用セパレータとしての機能が低下してしまうという問題がある。

【0051】

これに対し、本実施形態の金属めっき被覆ステンレス材 1 によれば、上述したように、被覆率及び密着性に優れた金属めっき層 20 が形成されているため、このような燃料電池用セパレータとしても好適に用いることができる。

20

【実施例】

【0052】

以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、実施例及び比較例にて得られた金属めっき被覆ステンレス材 1 の評価方法は、以下のとおりである。

【0053】

<接触抵抗値の測定>

金属めっき被覆ステンレス材 1 について、図 3 に示す測定系を用いて、接触抵抗値の測定を行った。なお、図 3 に示す測定系は、2 枚の金属めっき被覆ステンレス材 1 と、金めっき被覆された銅電極 2 と、電圧計 3 と、電流計 4 とから構成される。接触抵抗値の測定は、具体的には、まず、金属めっき被覆ステンレス材 1 を幅 20 mm、長さ 20 mm、厚さ 0.1 mm の大きさに加工し、図 3 に示すように、金属めっき被覆ステンレス材 1 を 2 枚重ねあわせたものを、金めっき被覆された銅電極 2 によって両側から挟んで固定することで、図 3 に示す測定系とした。次いで、金めっき被覆された銅電極 2 に一定の荷重を加えながら、抵抗計（日置電機社製、ミリオームハイテスタ 3540）を用いて、試験片の接触抵抗値を測定した。

30

【0054】

《実施例 1》

まず、ステンレス鋼材 10 として SUS 316L の板を準備した。次いで、準備したステンレス鋼材 10 について水洗及び脱脂した後、塩酸濃度：20 wt % の塩酸水溶液に、温度：60℃、浸漬時間：60 秒の条件で浸漬させる処理（酸性溶液で処理する酸処理工程の処理）を行うことで、ステンレス鋼材 10 の表面に酸化膜 11 を形成した。

40

【0055】

次いで、酸化膜 11 を形成したステンレス鋼材 10 を水洗した後、硝酸濃度：20 wt % の硝酸水溶液に、温度：30℃、浸漬時間：3 秒の条件で浸漬させる処理（エッチング工程の処理）を行うことで、ステンレス鋼材 10 の表面の酸化膜 11 を減膜した。

【0056】

その後、酸化膜 11 を減膜したステンレス鋼材 10 を水洗した後、硫酸濃度：25 体積

50

%の硫酸水溶液に、温度：70℃、浸漬時間：5秒の条件で浸漬させる処理（金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程の処理）を行うことにより、ステンレス鋼材10の表面の酸化膜11を改質した。

【0057】

そして、酸化膜11を改質したステンレス鋼材10を水洗した後に、無電解パラジウム合金めっき浴を用いて、38℃、pH5.5、4分間の条件で無電解めっきする処理（金属めっき工程の処理）を行うことにより、酸化膜11上に、厚さ約40nmの金属めっき層20を形成し、金属めっき被覆ステンレス材1を得た。

【0058】

次いで、得られた金属めっき被覆ステンレス材1について、上述した方法にしたがって、接触抵抗の測定を行った。さらに、金属めっき被覆ステンレス材1を、温度250℃の環境にて1時間保管する熱処理を施し、再度、接触抵抗の測定を行った。結果を表1に示す。

【0059】

《比較例1》

ステンレス鋼材10を塩酸水溶液に浸漬させる処理（酸性溶液で処理する酸処理工程の処理）を行わなかった以外は、実施例1と同様にして金属めっき被覆ステンレス材を作製し、同様に接触抵抗の測定を行った。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

表 1

	熱処理前 接触抵抗(mΩ)	熱処理後 接触抵抗(mΩ)
実施例1	4.1	4.1
比較例1	5.8	60.1

【0061】

表1の結果より、上述した酸性溶液で処理する酸処理工程、エッチング工程及び金属めっき処理に適した状態に改質する改質工程を経て金属めっき被覆ステンレス材1を作製した実施例1においては、熱処理前の接触抵抗値と、熱処理後の接触抵抗値とが、いずれも4.1mΩであり、熱処理を加えても接触抵抗値が変化しないことが確認された。なお、金属めっき被覆ステンレス材1において、金属めっき層20の形成が不十分であり、ステンレス鋼材10の一部が露出している場合には、熱処理により、ステンレス鋼材10の露出部分に、酸化クロムや、酸化鉄が形成され、金属めっき被覆ステンレス材1の接触抵抗値は上昇することとなる。これに対し、実施例1の金属めっき被覆ステンレス材1は、熱処理を加えた場合にも、接触抵抗値が上昇していないため、ステンレス鋼材10が露出することなく、良好に金めっき層が形成されていることが確認された。

【0062】

一方、表1の結果より、酸性溶液で処理する酸処理工程を経ずに金属めっき被覆ステンレス材を作製した比較例1においては、熱処理前の接触抵抗値が5.8mΩであるのに対し、熱処理後の接触抵抗値が60.1mΩであり、熱処理によって接触抵抗値が増加したことが確認された。これにより、酸性溶液で処理する工程を経ずに作製された金属めっき被覆ステンレス材1は、ステンレス鋼材10の露出に起因する接触抵抗値の上昇がみられるため、合金めっき層の形成が不十分であることが確認された。

【符号の説明】

【0063】

1…金属めっき被覆ステンレス材

10…ステンレス鋼材

11…酸化膜

10

20

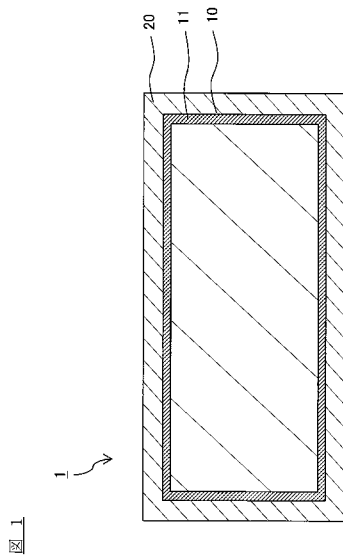
30

40

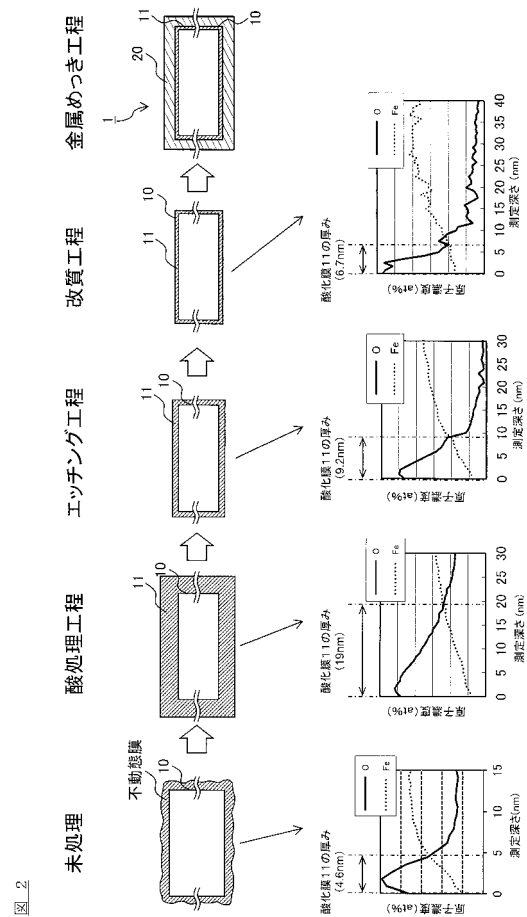
50

20…金属めっき層

【図1】



【図2】



【図 3】

