

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142007 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 8/72 (2006.01) C23C 8/80 (2006.01)
 B05D 5/12 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)
 C23C 4/10 (2006.01) C25D 11/00 (2006.01)
 C23C 8/04 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
 C23C 8/24 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060184

(22) 国際出願日: 2007年5月18日 (18.05.2007)

(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2006-154134 2006年6月2日 (02.06.2006) JP
 特願2006-277148
 2006年10月11日 (11.10.2006) JP
 特願2006-318782
 2006年11月27日 (27.11.2006) JP
 特願2006-318783
 2006年11月27日 (27.11.2006) JP
 特願2007-093915 2007年3月30日 (30.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

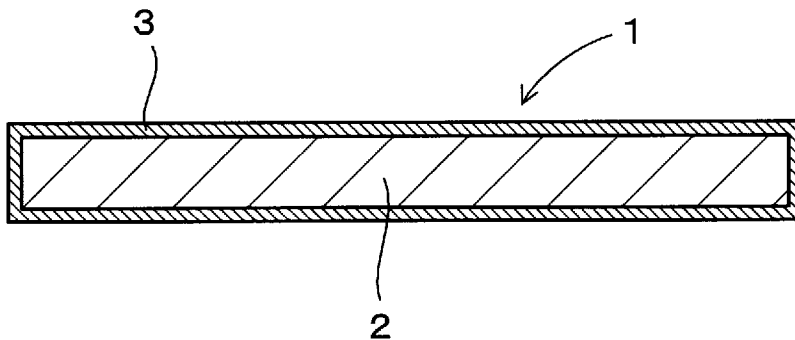
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀江俊男 (HORIE, Toshio) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 北原学 (KITAHARA, Gaku) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 鈴木伸明 (SUZUKI, Nobuaki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 森広行 (MORI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 鈴木憲一 (SUZUKI, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 上田勇 (UEDA, Isamu) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 西野和彰 (NISHINO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高橋祥泰, 外 (TAKAHASHI, Yoshiyasu et al.); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番6号 名駅永田ビル Aichi (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: METAL SEPARATOR FOR FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 導電性耐食材料及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a conductive corrosion-resistant material (3) containing titanium (Ti), boron (B) and nitrogen (N) in an atomic ratio satisfying $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$, $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ and $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ (provided that $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$). Also disclosed is a method for producing a conductive corrosion-resistant material (3), wherein a boron nitride powder is adhered to the surface of a base (2) at least whose surface is composed

of titanium or a titanium alloy, and heated thereon. Further disclosed is a method for producing a conductive corrosion-resistant material (3), wherein the surface of a substrate (2) at least whose surface is composed of titanium or a titanium alloy is borided and then heated. Still further disclosed is a method for producing a conductive corrosion-resistant material (3), wherein a TiB_2 layer composed of TiB_2 particles is formed by thermally spraying a TiB_2 powder onto a metal substrate (2) and then nitriding the TiB_2 layer.

(57) 要約: チタン (Ti)、硼素 (B)、及び窒素 (N) を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比 (ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$) で含有する導電性耐食材料3である。また、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材2の表面に、窒化硼素粉末を付着させ、加熱する導電性耐食材料3の製造方法である。また、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材2の表面をホウ化し、加熱する導電性耐食材料3の製造方法である。さらに、金属基板2に TiB_2 粉末を溶射して TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成し、該 TiB_2 層を窒化する導電性耐食材料3の製造方法である。

WO 2007/142007 A1



(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, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, 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, MT, 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。

明 細 書

導電性耐食材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子電解質型燃料電池(PEFC)等の燃料電池は、優れたエネルギー変換効率を示すため、次世代のエネルギー源として注目されている。

例えば固体高分子電解質型の燃料電池は、図1に示すような単セル構造9を有している。同図に示すごとく、単セル構造9においては、固体高分子電解質膜91を挟むように正極92及び負極93が積層形成されており、さらに、正極92、固体高分子電解質膜91、及び負極93の積層体を挟むように、1対のセパレータ94、95が積層形成されている。セパレータ94、95には、それぞれ酸素ガス(空気)供給通路用の溝96、及び水素ガス供給通路用の溝97が形成されている。燃料電池は、通常、このような単セル構造9が複数積層されて構成されている。

[0003] 単セル構造9においては、正極92側に配置されたセパレータ94の溝96内に酸素(空気)が供給され、負極93側のセパレータ95の溝97内には水素が供給される。そして、負極93において、水素は電子と水素イオン(H^+)に分解される。一方、正極92において、酸素は水素イオン及び電子と反応し、水が生成する。これらの正極92側及び負極93側の反応によって、電極92、93間に起電力を発生させることができる。

[0004] 燃料電池用のセパレータ94、95としては、耐衝撃性に優れる金属セパレータが用いられている。金属セパレータは、成形性にも優れているため、図1に示すごとくセパレータ94、95に溝96、97等を形成する場合にも有利である。また、燃料電池の内部抵抗の増大を防止するという観点から、セパレータは、接触抵抗が小さく、優れた導電性を有することが要求されている。

また、燃料電池のセパレータ94、95は、負極93において発生する水素イオンや、正極92側に供給される酸素に曝される。これらの水素イオンや酸素によりセパレータ

94、95が腐食すると導電性が低下して燃料電池の内部抵抗が増大するおそれがある。そのため、セパレータ94、95には、水素イオンや酸素に対して優れた耐腐食性を有することが要求される。

[0005] これまでに、燃料電池用の金属セパレータとしては、例えば次のようなセパレータが開発されている。

即ち、例えば表面に貴金属めっきが施されたステンレス鋼、チタン、又はチタン合金の薄板からなるセパレータがある(特許文献1参照)。

また、Ti等からなる金属材料層と、該金属材料層を覆うTi、Ti合金等の窒化物からなる保護層とを備えたセパレータがある(特許文献2参照)。

また、チタン基材の製造中に AlB_{12} 等の硼素源を添加してTiB系硼化物粒子を析出させて作製したセパレータ用チタン系材料がある(特許文献3参照)。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のセパレータにおいては、耐食性及び安定性に優れる反面、資源が乏しい貴金属が用いられているため、セパレータの製造コストが大幅に増大してしまうという問題があった。また、低コスト化のために貴金属の使用量を少なくすると、密着性が悪くなって貴金属のめっき層が脱離するおそれがあった。さらに、例えばAlやSUS等の薄板(基材)上にめっき層を形成した場合には、めっき層のピンホールで局部電池が形成され、基材に孔食などの局部腐食が生じるおそれがあった。

また、特許文献2に記載のセパレータは、耐腐食性が不十分であり、水素イオン等によって比較的容易に腐食して接触抵抗が増大してしまうおそれがある。

また、特許文献3に記載のセパレータ用チタン系材料は、TiB系硼化物が分散された基材からなるが、かかる基材は圧延性及び成形性に問題がある。そのため、薄板材を作製することが困難であったり、セパレータ形状に成形することが困難になる。また、成形時又は燃料電池の運転中にTiB系硼化物が基材から脱離し易く、その脱離部分から腐食が進行するおそれがある。また、圧延性及び成形性を向上させるために硼化物の量を減らすこともできるが、この場合には、表面に露出する硼化物が少なくなり、導電性を有する部分と他部材との接触面積が小さくなるおそれがある。その結果、接触抵抗が増加するおそれがある。

[0007] 特許文献1:特開2000-123850号公報

特許文献2:特開2000-353531号公報

特許文献3:特開2004-273370号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたものであって、低コストで、耐腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1の側面は、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料であって、

チタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比(ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$)で含有することを特徴とする導電性耐食材料にある。

[0010] 上記導電性耐食材料は、上記のごとくチタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比(ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$)で含有する。このような原子組成比を有する上記導電性耐食材料は、優れた耐腐食性及び導電性を示すことができる。したがって、上記導電性耐食材料を例えば燃料電池用の金属セパレータに適用すると、優れた特性を安定して発揮できる燃料電池用の金属セパレータを実現することができる。

[0011] 上記導電性耐食材料が、上記のごとく優れた導電性及び耐食性を発揮できる理由は定かではないが、TiとBとNとを含有する上記導電性耐食材料においては、Tiが安定な4価に近い状態で存在しているためであると考えられる。これに対し、例えば TiB_2 や TiN 等も導電性物質であるが、Tiの価数は4価から大きくはずれ、導電性は有するものの水と酸素により腐食されやすい。上記導電性耐食材料は、少なくともTiとBとNとからなるため、周期律表からも予想されるように、Tiが安定な4価に近い状態として存在できるため、上記のごとく、導電性を維持しつつ耐腐食性が向上すると考えられる。また、上記導電性耐食材料が、優れた導電性を有する理由としては、少なく

ともTiとBとNとからなる上記導電性耐食材料は、伝導帯に電子が存在しうる結晶構造をとるためであると考えられる。

[0012] 本発明の第2の側面は、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、

少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材の表面に窒化硼素粉末を付着させる付着工程と、

上記窒化硼素粉末が付着した上記基材を非酸化性ガス雰囲気下又は真空中で温度500℃～1650℃で加熱することにより、上記基材上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する加熱工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法にある。

[0013] 上記製造方法は、上記付着工程と上記加熱工程とを有する。

上記付着工程においては、上記基材の表面に窒化硼素粉末を付着させる。上記加熱工程においては、上記窒化硼素粉末が表面に付着した上記基材を上記特定の条件で加熱する。その結果、上記基材上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成することができる。

上記基材上に形成された上記導電性耐食材料は、導電性に優れると共に耐腐食性にも優れている。そのため、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材は、接触抵抗が小さく、例えば燃料電池用の金属セパレータ等に好適であり、燃料電池の内部抵抗を小さくすることができる。また、上記導電性耐食材料は耐腐食性に優れているため、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材を燃料電池用のセパレータとして用いると、燃料電池に供給される酸(水素イオン)や酸素等によって腐食され難くなる。そのため、腐食によって接触抵抗が増大することを防止することができる。このように、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材は、燃料電池用金属セパレータ等に好適であり、該燃料電池用金属セパレータを実装した燃料電池は、長期間安定した性能を発揮することができる。

[0014] ところで、一般的に、窒化硼素は、高温においても安定であることが知られている。上記製造方法によって上記導電性耐食材料が形成される理由は定かではないが、非常に活性で、硼化物又は窒化物を生成し易いチタンが窒化硼素と接触することに

よって窒化硼素とチタンとが反応して導電性及び耐腐食性に優れた物質が生成すると推察される。また、通常、絶縁体として知られている窒化硼素がチタンとの相互作用によって、その結晶構造に格子歪みを生じ、導電性が発現したためであるとも考えられる。

[0015] また、上記製造方法においては、上記付着工程と上記加熱工程とによって上記導電性耐食材料を簡単に製造することができる。また、燃料電池用金属セパレータとしての用途を考えた場合、従来の金属セパレータのように高価な貴金属を用いる必要がないため、低コストで耐腐食性及び導電性に優れた燃料電池用金属セパレータの製造が可能になる。

[0016] 以上のように、上記本発明の第2の側面によれば、低コストで、耐腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料を製造できる導電性耐食材料の製造方法を提供することができる。

[0017] 本発明の第3の側面は、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、

少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基板の表面をホウ化することにより、上記基板の表面に、少なくともTiとBとを含有するTi硼化物層を形成するホウ化工程と、

上記Ti硼化物層を窒化することにより、上記基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する窒化工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法にある。

[0018] 上記製造方法は、上記ホウ化工程と上記窒化工程とを有する。

上記ホウ化工程においては、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる上記基板の表面をホウ化する。これにより、上記基板の表面に少なくともTiとBとを含有する上記Ti硼化物層を形成することができる。

また、上記窒化工程においては、上記基板上に形成された上記Ti硼化物層を窒化する。これにより、上記基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成することができる。

[0019] 上記導電性耐食材料は、導電性に優れると共に耐腐食性にも優れている。そのた

め、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基板は、接触抵抗が小さく、例えば燃料電池用の金属セパレータ等に好適であり、燃料電池の内部抵抗を小さくすることができる。また、上記導電性耐食材料は耐腐食性に優れているため、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材を燃料電池用のセパレータとして用いると、燃料電池に供給される酸(水素イオン)や酸素等によって腐食され難くなる。そのため、腐食によって接触抵抗が増大することを防止することができる。このように、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材は、燃料電池用金属セパレータ等に好適であり、該燃料電池用金属セパレータを実装した燃料電池は、長期間安定した性能を発揮することができる。

[0020] 上記製造方法によって得られる上記導電性耐食材料が、上記のごとく優れた導電性及び耐食性を発揮できる理由は定かではないが、TiとBとNとを含有する上記導電性耐食材料においては、Tiが安定な4価に近い状態で存在しているためであると考えられる。これに対し、例えば TiB_2 や TiN 等も導電性物質であるが、Tiの価数は4価から大きくはずれ、導電性は有するものの水と酸素により腐食されやすい。上記導電性耐食材料は、少なくともTiとBとNとからなるため、周期律表からも予想されるように、Tiが安定な4価に近い状態として存在できるため、上記のごとく、導電性を維持しつつ耐腐食性が向上すると考えられる。また、上記導電性耐食材料が、優れた導電性を有する理由としては、少なくともTiとBとNとからなる上記導電性耐食材料は、伝導帯に電子が存在しうる結晶構造をとるためであると考えられる。

[0021] このように、上記製造方法によって得られる上記導電性耐食材料は、 TiB_2 及び TiN とは異なる新規な物質を含有し、かかる物質が導電性及び耐食性に寄与していると考えられる。

[0022] また上記製造方法においては、上記ホウ化工程と上記窒化工程とによって上記導電性耐食材料を簡単に製造することができる。また、燃料電池用金属セパレータとしての用途を考えた場合、従来の金属セパレータのように高価な貴金属を用いる必要がないため、低コストで耐腐食性及び導電性に優れた燃料電池用金属セパレータを製造することが可能になる。

[0023] 以上のように、上記本発明の第3の側面によれば、低コストで作製できると共に、耐

腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料の製造方法を提供することができる。

[0024] 本出願の第4の側面は、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、

金属基板の表面の少なくとも一部に TiB_2 粉末を溶射することにより、 TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成する溶射工程と、

上記 TiB_2 層を窒化することにより、上記金属基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する窒化工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法にある。

[0025] 上記製造方法は、上記溶射工程と上記窒化工程とを有する。

上記溶射工程においては、上記金属基板の表面の少なくとも一部に、 TiB_2 粉末を溶射する。上記窒化工程においては、上記金属基板の表面に溶射された上記 TiB_2 粒子を窒化する。これにより、上記金属基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成することができる。

[0026] 上記導電性耐食材料は、導電性に優れると共に耐腐食性にも優れている。そのため、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記金属基板は、接触抵抗が小さく、例えば燃料電池用の金属セパレータ等に好適であり、燃料電池の内部抵抗を小さくすることができる。また、上記導電性耐食材料は、耐腐食性に優れているため、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記金属基板を燃料電池用のセパレータとして用いると、燃料電池に供給される酸(水素イオン)や酸素等によって腐食され難くなる。そのため、腐食によって接触抵抗が増大することを防止することができる。このように、上記導電性耐食材料が表面に形成された上記金属基材は、燃料電池用金属セパレータ等に好適であり、該燃料電池用金属セパレータを実装した上記燃料電池は、長期間安定した性能を発揮することができる。

[0027] 上記製造方法によって得られる上記導電性耐食材料が、上記のごとく優れた導電性及び耐食性を発揮できる理由は定かではないが、TiとBとNとを含有する上記導電性耐食材料においては、Tiが安定な4価に近い状態で存在しているためであると考えられる。これに対し、例えば TiB_2 や TiN 等も導電性物質であるが、Tiの価数は4価から大きくはずれ、導電性は有するものの水と酸素により腐食されやすい。上記導

電性耐食材料は、少なくともTiとBとNとからなるため、周期律表からも予想されるように、Tiが安定な4価に近い状態として存在できるため、上記のごとく、導電性を維持しつつ耐腐食性が向上すると考えられる。

また、上記導電性材料が優れた導電性を有する理由としては、少なくともTiとBとNとからなる上記導電性耐食材料は、伝導帯に電子が存在しうる結晶構造をとるためであると考えられる。

[0028] このように、上記製造方法によって得られる上記導電性耐食材料は、TiとBとNとを含有する新規な物質を含有し、かかる物質が導電性及び耐食性に寄与していると考えられる。

[0029] また、上記製造方法においては、上記溶射工程と上記窒化工程とによって上記導電性耐食材料を簡単に製造することができる。また、燃料電池用金属セパレータとしての用途を考えた場合、従来の金属セパレータのように高価な貴金属を用いる必要がないため、低コストで耐腐食性及び導電性に優れた燃料電池用金属セパレータを製造することが可能になる。

[0030] 以上のように、上記本発明の第4の側面によれば、低コストで作製できると共に、耐腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]燃料電池の単セル構造の構成例を示す単セル構造の展開図。

[図2]実施例1にかかる、基材の断面図。

[図3]実施例1にかかる、表面に窒化硼素粉末が付着した基材の断面図。

[図4]実施例1にかかる、表面に皮膜状の導電性耐食材料が形成された基材の断面図。

[図5]実施例1にかかる、5種類の基材(試料E1～試料E4及び試料C1)の表面のXRDパターンを示す線図。

[図6]図5における回折角度 26.5° ～ 27° 部分を示した線図であって、試料C1のピーク強度を1/100にして表示した線図。

[図7]図5における回折角度 54.5° ～ 55.5° 部分を示した線図であって、試料C1のピーク強度を1/40にして表示した線図。

[図8]実施例1にかかる、腐食電流測定装置の断面図。

[図9]実施例1にかかる、腐食電流測定装置を、蓋を取り除いた状態で上方から見た様子を示す説明図。

[図10]実施例1にかかる、導電性耐食材料が形成された基材(試料E2)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図11]実施例1にかかる、導電性耐食材料が形成された基材(試料E3)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図12]実施例1にかかる、導電性耐食材料が形成された基材(試料E4)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図13]実施例1にかかる、接触抵抗を測定する様子を示す説明図。

[図14]実施例1にかかる、6種類の基材(試料E2、試料E3、試料E4、及び試料C2～試料C4)の腐食時間と接触抵抗との関係を示す線図。

[図15]実施例2にかかる、基材上に形成された3種類の導電性耐食材料(試料E5～試料E7)のXRDパターンを示す線図。

[図16]図15における回折角度 25° ～ 33° 部分の拡大図。

[図17]図15における回折角度 40° ～ 50° 部分の拡大図。

[図18]実施例2にかかる、基材上に形成した導電性耐食材料(試料E5)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図19]実施例2にかかる、基材上に形成した導電性耐食材料(試料E6)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図20]実施例2にかかる、基材上に形成した導電性耐食材料(試料E7)についての腐食時間と腐食電流密度との関係を示す説明図。

[図21]実施例2にかかる、6種類の各試料(試料E5～試料E7、及び試料C2～試料C4)の腐食時間と接触抵抗との関係を示す線図。

[図22]実施例3にかかる、粉末状の導電性耐食材料のXRDパターンを示す線図。

[図23]図22における回折角度 25° ～ 33° 部分の拡大図。

[図24]図24における回折角度 40° ～ 50° 部分の拡大図。

[図25a]実施例4にかかる、基板の断面を示す説明図。

[図25b]実施例4にかかる、表面にTi硼化物層が形成された基板の断面を示す説明図。

[図25c]実施例4にかかる、表面に皮膜状の導電性耐食材料が形成された基板の断面を示す説明図。

[図26]実施例4にかかる、腐食試験前後における基板(試料E9、試料C5～試料C7)の接触抵抗を示す説明図。

[図27]実施例4にかかる、腐食試験前後における基板(試料E10、試料C8～試料C10)の接触抵抗を示す説明図。

[図28]実施例4にかかる、耐腐食試験における基板(試料E9、試料E10、及び試料C5～試料C7)の接触抵抗の経時的変化を示す説明図。

[図29a]実施例5にかかる、基板の断面を示す説明図。

[図29b]実施例5にかかる、表面にTiB₂層が形成された基板の断面を示す説明図。

[図29c]実施例5にかかる、表面に導電性耐食材料からなる皮膜が形成された基板の断面を示す説明図。

[図30]実施例5にかかる、耐腐食試験における基板(試料E11、試料E12、及び試料C11～試料C13)の接触抵抗の経時的変化を示す説明図。

[図31]実施例6にかかる、各基板(試料E13～試料E18及び試料C14～試料C16)の表面におけるTi-B-N系の3元状態図を示す説明図。

発明を実施するための最良の形態

[0032] 次に、上記本発明の第1の側面の好ましい実施の形態について説明する。

本発明の第1の側面の導電性耐食材料は、チタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比(ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$)で含有する。Ti、B、Nの各元素の原子比が上記の範囲から外れる場合には、上記導電性耐食材料の導電性や耐腐食性が低下するおそれがある。

[0033] 上記導電性耐食材料を用いてCu-K α 線によるX線回折(XRD)測定を行うと、例えば $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にそれぞれピークを示し、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ にはピークを示さないというXRDパターン

を示すことができる。なお、X線回折測定におけるピークは、X線回折測定を行って得られるX線回折パターンにおけるピークの最も高い位置(ピークトップ)のことをいう。

[0034] また、上記導電性耐食材料は、CやOを不可避元素として含有することができる。これらの不可避元素は、上記導電性耐食材料の作製時等に大気中、溶媒中、及び基材表面の付着物等から水分や汚れ等が上記導電性耐食材料に吸着することによって混入したり、分析時等に大気中から水分や汚れ等が上記導電性耐食材料に吸着することによって混入すると考えられ、X線光電子分光分析(XPS)のスペクトルで検出される。

[0035] 上記導電性耐食材料は、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材上を覆う皮膜として形成されていることが好ましい。

この場合には、例えば上記本発明の第2～第4の側面によって、上記導電性耐食材料を簡単に作製することができる。また、この場合には、導電性及び耐腐食性に優れた上記導電性耐食材料が表面に形成された上記基材を燃料電池用の金属セパレータ等に用いることができ、上記導電性耐食材料が有する優れた特性を十分に発揮させることができる。

[0036] 上記基材上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基材と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることが好ましい。

この場合には、導電性及び耐腐食性に優れるという上記導電性耐食材料の優れた特徴を十分に生かすことができる。

[0037] 次に、上記本発明の第2の側面の好ましい実施の形態について説明する。

上記本発明の第2の側面の製造方法においては、上記付着工程と上記加熱工程とを行うことにより、上記導電性耐食材料を作製する。

まず、上記付着工程においては、上記基材の表面に窒化硼素粉末を付着させる。

上記基材は、少なくともその表面がチタン又はチタン合金からなる。具体的には、例えばチタン、チタン合金、又はTi-SUSクラッド材からなる基材を用いることができる。また、ステンレス鋼、又はアルミニウム等の金属板の表面にチタン又はチタン合金がコーティングされた基材を用いることもできる。

[0038] また、上記基材は、その表面に、水素、酸素、空気等の通路となりうる溝を有していることが好ましい。この場合には、上記付着工程及び上記加熱工程を行うことにより、溝を有する上記基材上に上記導電性耐食材料を形成することができる。このようにして得られる上記導電性耐食材料が形成された上記基材は、表面に水素、酸素、空気等の通路となりうる溝を有しているため、燃料電池用の金属セパレータにより好適なものになる。

また、上記付着工程及び上記加熱工程後に得られる上記導電性耐食材料が形成された基材にプレス加工等の塑性加工を施すことによって、上記溝を形成することもできる。

[0039] また、上記窒化硼素粉末の粒径は、 $0.05\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましい。

上記窒化硼素粉末の粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合には、粉末の作製コストが高くなるおそれがある。一方、 $100\mu\text{m}$ を越える場合には、上記窒化硼素粉末を上記基材の表面に均一に付着させることが困難になるおそれがある。そのため、上記基材上に均一な厚みで皮膜状の上記導電性耐食材料を形成することが困難になるおそれがある。

上記窒化硼素粉末の粒径は、例えば走査型電子顕微鏡観察等によって測定できる。

[0040] また、上記付着工程は、上記窒化硼素粉末が溶媒中に分散された窒化硼素分散液を上記基材の表面に塗布する塗布工程と、該塗布工程後の上記基材を乾燥させることにより、上記基材に上記窒化硼素粉末を付着させる乾燥工程とを有することが好ましい。

この場合には、上記基材に上記窒化硼素粉末を簡単に付着させることができる。

上記溶媒としては、上記窒化硼素粉末を変質させず、かつ上記乾燥工程において容易に気化させることができる有機溶媒等を用いることができる。上記塗布工程における塗布方法としては、例えばスプレー等により吹き付ける方法がある。その他にも、ハケ等により塗布する方法や、印刷、上記窒化硼素分散液に上記基材を浸漬する方法等がある。

[0041] また、上記付着工程は、溶媒を用いずに、静電塗布により行うこともできる。

即ち、上記窒化硼素粉末に正又は負の静電気を帯電させ、該窒化硼素粉末とは正負が反対の静電気を基材に帯電させる。そして、例えば上記窒化硼素粉末を気流中に分散させ、分散した上記窒化硼素粉末を上記基材上に静電気力により付着させることができる。

[0042] また、上記乾燥工程においては、例えば上記溶媒が蒸発する温度に加熱することにより、上記基材を乾燥させることができる。乾燥時の加熱温度は、上記溶媒の種類によって適宜決定することができる。

また、上記本発明の第2の側面においては、上記乾燥工程を行わずに上記塗布工程に続いて上記加熱工程を行うこともできる。

[0043] 次に、上記加熱工程においては、上記付着工程後の上記基材を非酸化性ガス雰囲気下又は真空中で温度500℃～1650℃で加熱する。これにより、上記基材上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成することができる。

上記加熱温度が500℃未満の場合には、上記導電性耐食材料の生成が不十分になるか、ほとんどなくなってしまうおそれがある。また、この場合には、基材と上記導電性耐食材料からなる上記皮膜との密着性が不十分になるおそれがある。一方1650℃を越える場合には、チタンの融点(約1670℃)に近くなり、上記基材の表面又は上記基材全体が変形してしまうおそれがある。上記加熱温度の上限は、上記基材に用いられる材料に依存し、その融点よりも低い温度で決定できる。

[0044] また、上記加熱工程の加熱温度は、700℃～1100℃であることが好ましい。

この場合には、上記導電性耐食材料の生成量を短時間で十分に確保できると共に、基材の変形を最小限に抑えることができる。そのため、製造コストの増加を抑制することができる。加熱温度が700℃未満の場合には、充分量の上記導電性耐食材料を生成するための加熱時間が長くなり、製造コストが増大してしまうおそれがある。一方、1100℃を越える場合には、使用する基材によっては液相が生成して上記基材が大きく変形するおそれがある。加熱温度の上限は、上記基材の材質に依存し、その融点よりも低い温度で決定される。より好ましくは、上記加熱工程の加熱温度は、工業的に設定が容易な800～1000℃がよい。

[0045] また、上記本発明の第2の側面の製造方法においては、上記加熱工程後の上記基

材を、窒素ガス又はアンモニアガスを含有する不活性ガス雰囲気下で加熱する窒化工程を行うことが好ましい。

また、上記加熱工程後の上記基材を窒素気流中で加熱することが好ましい。

これらの場合には、上記窒化工程におけるガス窒化によって、N元素を補うことができる。そのため、上記導電性耐食材料の化学的安定性が向上し、耐腐食性をより向上させることができる。また、窒素ガスを用いた場合には、ガスの取り扱いが容易になるため、より簡便に窒化を行うことができる。

[0046] また、上記加熱工程後の上記窒化工程における加熱温度は700℃～1100℃であることが好ましい。

上記加熱温度が700℃未満の場合には、N元素を短時間で十分に補うことができず、処理時間が長くなり、製造コストの増大につながるおそれがある。一方、1100℃を越える場合には、使用する基材によっては、液相が生成して上記基材が大きく変形するおそれがある。上記加熱温度の上限は、上記基材の材質に依存し、その融点よりも低い温度で決定される。より好ましくは、上記窒化工程における加熱温度は、工業的に設定が容易な800℃～1000℃がよい。

[0047] 上記基材上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基材と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることが好ましい。

この場合には、導電性及び耐腐食性に優れた導電性耐食材料が表面に形成された上記基材の特徴を十分に生かすことができる。

[0048] 次に、上記本発明の第3の側面の好ましい実施の形態について説明する。

上記製造方法においては、上記ホウ化工程と上記窒化工程とを行うことにより、上記導電性耐食材料を作製する。

まず、上記ホウ化工程においては、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基板の表面をホウ化する。これにより、上記基板上に例えば TiB_2 及び／又はTiB等からなるTi硼化物層を形成する。

上記基板としては、具体的には、例えばチタン、チタン合金、又はTi-SUSクラッド材等からなる基板を用いることができる。また、ステンレス鋼、又はアルミニウム等の金属板の表面にチタン又はチタン合金がコーティングされた基板を用いることもできる。

[0049] また、上記本発明の第2の側面と同様に、上記基板としては、その表面に、水素、酸素、空気等の通路となる溝が形成された基板を用いることができる。この場合には、上記ホウ化工程及び上記窒化工程を行うことにより、溝を有する上記基材上に上記導電性耐食材料を形成することができる。このようにして得られる上記導電性耐食材料が形成された上記基材は、表面に水素、酸素、空気等の通路となりうる溝を有しているため、燃料電池用の金属セパレータにより好適なものになる。また、上記ホウ化工程及び上記窒化工程後に得られる上記導電性耐食材料が形成された基板にプレス加工等の塑性加工を施すことによって、上記溝を形成することもできる。

[0050] 上記ホウ化工程においては、硼化物系溶融塩を用いた溶融塩電解法を行うことが好ましい。

この場合には、上記基板の表面を簡単かつ迅速にホウ化させることができる。また、上記Ti硼化物層を均一に形成することができる。さらに、溶融塩電解法においては、揮発性で取り扱いが困難なジボラン等の硼素化合物を使用することなくホウ化を行うことができるため、安全にホウ化工程を行うことができる。

上記溶融塩電解法においては、具体的には、例えば上記硼化物系溶融塩浴中に上記基板を浸漬し、該溶融塩浴中で上記基板を電極として電解を行うことによって、上記基板の表面をホウ化させることができる。上記硼化物系溶融塩としては、例えば B_2O_3 、ホウ砂、及び炭化硼素等を用いることができる。

[0051] また、上記溶融塩電解法においては、上記硼化物系溶融塩と、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物との混合溶融塩を用いることもできる。この場合には、上記硼化物系溶融塩の粘度を低下させることができる。また、アルカリ金属酸化物を用いれば上述のごとく粘度を低下させることができると共に、電解条件を制御することにより、アルカリ金属よりも優先してホウ素を上記基板と反応させることができる。そのため、上記ホウ化工程において、不純物をほとんど含まないTi硼化物層を形成することができる。

[0052] 上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を、窒素ガス又はアンモニアガスを含む不活性ガス雰囲気下で加熱することが好ましい。

さらに、上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を窒

素気流中で加熱することが好ましい。

これらの場合には、上記Tiホウ化物層の窒化を行うことができる。また、窒素ガスを用いた場合には、ガスの取り扱いが容易になるため、より簡便に窒化を行うことができる。

[0053] 次に、上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を温度700℃～1100℃で加熱することが好ましい。

上記加熱温度が700℃未満の場合には、窒化が進行し難くなり、上記導電性耐食材料の生成が不十分になるおそれがある。一方1100℃を越える場合には、使用する基材の材質によっては液相が生成して、上記基板の表面又は上記基板全体が変形してしまうおそれがある。上記加熱温度の上限は、上記基板に用いられる材料に依存し、その融点よりも低い温度で決定できる。より好ましくは、上記窒化工程の加熱温度は工業的に設定が容易な800℃～1000℃がよい。

[0054] 上記基板は、少なくともその表面が、元素の周期律表の3A族又は3B族と、5A族又は5B族とを含有するチタン合金からなることが好ましい。

この場合には、上記ホウ化工程及び上記窒化工程を行って形成される皮膜状の上記導電性耐食材料において、Tiが安定な4価に近い状態になりやすくなる。そのため、導電性を維持しつつ耐腐食性をより向上させることができる。

[0055] また、上記基板上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基板と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることが好ましい。

この場合には、導電性及び耐腐食性に優れた導電性耐食材料が表面に形成された上記基板の特徴を十分に生かすことができる。

[0056] 次に、上記本発明の第4の側面の好ましい実施の形態について説明する。

上記本発明の第4の側面の製造方法においては、上記溶射工程と上記窒化工程とを行うことにより、上記導電性耐食材料を作製する。

まず、上記溶射工程においては、上記金属基板の表面の少なくとも一部にTiB₂粉末を溶射する。これにより、上記金属基板上にTiB₂粒子からなるTiB₂層を形成する。

上記金属基板としては、具体的には、例えばチタン、チタン合金、Ti-SUSクラッド材、ステンレス鋼、アルミニウム、及びアルミニウム合金等からなる各種金属基板を用

いることもできる。

[0057] また、上記本発明の第2及び第3の側面と同様に、上記金属基板としては、その表面に、水素、酸素、空気等の通路となる溝が形成された基板を用いることができる。この場合には、上記溶射工程及び上記窒化工程を行うことにより、溝を有する上記金属基板上に上記導電性耐食材料を形成することができる。このようにして得られる上記導電性耐食材料が形成された上記金属基材は、表面に水素、酸素、空気等の通路となりうる溝を有しているため、燃料電池用の金属セパレータにより好適なものになる。また、上記溶射工程及び上記窒化工程後に得られる上記導電性耐食材料が形成された基板にプレス加工等の塑性加工を施すことによって、上記溝を形成することもできる。

[0058] 上記溶射工程における溶射方法は、本発明の出願時において公知となっている種々方法を採用することができる。具体的には、例えばプラズマ溶射により、上記 TiB_2 粉末を上記金属基板に溶射することができる。

[0059] 上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を窒素ガス又はアンモニアガスを含む不活性ガス雰囲気下で加熱することが好ましい。

さらに、上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を窒素気流中で加熱することが好ましい。

これらの場合には、簡単に上記 TiB_2 層の窒化を行うことができる。また、連続的に窒化を行うことにより生産性が向上するという効果を得ることができる。また、窒素ガスを用いた場合には、ガスの取り扱いが容易になるため、より簡便に窒化を行うことができる。

[0060] 次に、上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を温度700℃～1100℃で加熱することが好ましい。

上記加熱温度が700℃未満の場合には、窒化が進行し難くなり、上記導電性耐食材料の生成が不十分になるおそれがある。また、1100℃を越える場合には、含有する元素によって液相が生成して上記金属基板が大きく変形するおそれがある。上記加熱温度の上限は、上記基板に用いられる材料に依存し、その融点よりも低い温度で決定できる。より好ましくは、工業的に設定が容易な800℃～1000℃がよい。

[0061] また、上記金属基板上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基板と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることが好ましい。

この場合には、導電性及び耐腐食性に優れた導電性耐食材料が表面に形成された上記金属基板の特徴を十分に生かすことができる。

[0062] 上記本発明の第1の側面の導電性耐食材料及び上記第2～第4の側面の製造方法によって得られる上記導電性耐食材料は、燃料電池用金属セパレータだけでなく、導電性耐食部材としても用いることができる。

実施例

[0063] (実施例1)

次に、本発明の実施例について、図2～図14を用いて説明する。

本例においては、基板上に形成された導電性耐食材料を作製する例である。即ち、表面に皮膜状の導電性耐食材料が形成された基材を作製し、その耐腐食性及び導電性を評価する。本例において作製する導電性耐食材料が形成された基材は、燃料電池用金属セパレータとして用いられるものである。金属セパレータは、通常その表面に酸素ガス(空気)又は水素ガス等の通路となる溝が形成されている(図1参照)が、本例においては、耐腐食性及び導電性の評価の便宜のため、図4に示すごとく、溝が形成されていない板状の基材2上に導電性耐食材料3を作製する。

[0064] 導電性耐食材料3は、チタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料からなる。この導電耐食材料は、Cu-K α 線によるX線回折測定において、少なくとも $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にそれぞれピークを示し、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ にはピークを示さない。

[0065] 次に、本例の導電性耐食材料の製造方法につき、説明する。

本例においては、付着工程と加熱工程とを行うことにより、図4に示すごとく、基材2の表面に皮膜状の導電性耐食材料3を形成する。

付着工程においては、基材2の表面に窒化硼素粉末31を付着させる(図2及び図3参照)。また、加熱工程においては、窒化硼素粉末31が付着した基材2を非酸化性ガス雰囲気下又は真空中で温度 $500^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ で加熱する。これにより、基材2上に皮膜状の導電性耐食材料3を形成する(図4参照)。

[0066] また、本例の付着工程においては、塗布工程と乾燥工程とを行う。塗布工程においては、窒化硼素粉末が溶媒中に分散された窒化硼素分散液を基材の表面に塗布する。乾燥工程においては、窒化硼素分散液が塗布された基材を乾燥させることにより、基材に窒化硼素粉末を付着させる。

[0067] 以下、本例の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、チタンからなる板状の基材2を準備した(図2参照)。

また、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の窒化硼素粉末、及びノルマルヘキサン60wt%とイソプロパノール(IPA)40wt%との混合溶媒を準備した。

次に、混合溶媒80重量部に対して、窒化硼素粉末を20重量部添加して混合し、窒化硼素分散液を作製した。この窒化硼素分散液を基材2の表面にスプレーにより塗布した(塗布工程)。その後、基材を温度 80°C の恒温炉内で乾燥させることにより、図3に示すごとく、窒化硼素粉末31を基材2の表面に付着させた(乾燥工程)。この窒化硼素粉末31が付着した基材2を試料C1とする。

[0068] 次に、試料C1を高純度Ar気流中で温度 1000°C で2時間加熱した(加熱工程)。その後、洗浄し、図4に示すごとく、表面に皮膜状の導電性耐食材料3が形成された基材2(燃料電池用金属セパレータ1)を得た。これを試料E1とする。

[0069] また、本例においては、加熱工程における加熱温度及び加熱時間を変更し、その他は上記試料E1と同様にしてさらに3種類の導電性耐食材料が形成された基材(試料E2～試料E4)を作製した。

具体的には、試料E2は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材(試料C1)を温度 1000°C で20分間加熱して作製した。

試料E3は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材(試料C1)を温度 900°C で20分間加熱して作製した。

試料E4は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材(試料C1)を温度 850°C で20分間加熱して作製した。

[0070] 次に、試料E1～試料E4について、各試料の表面の導電性耐食材料にX線を当ててX線回折パターンの測定を行った。測定装置には(株)理学電気製のRint-1500を用い、測定は大気中で行った。その結果を図5～図7に示す。また、試料E1～試

料E4の比較用として、上記試料C1についても同様にXRD測定を行った。その結果を図5～図7に示す。

[0071] 図5より知られるごとく、試料E1～試料E4においては、 $h-BN$ 、 TiN_2 、 $TiN_{0.3}$ 、及びTiに由来するピークが確認されており、 $h-BN$ 、 TiN_2 、 $TiN_{0.3}$ 、及びTiを有する導電性耐食材料からなる皮膜が形成されていることがわかる。これに対し、試料C1においては、BNのピークは確認されるものの、TiB、及び $TiN_{0.3}$ のピークは確認されない。また、図6～図7より知られるごとく、試料E1～試料E4は、試料C1と同様に六方晶の窒化硼素構造を有するが、(002)面のピークが試料C1に比べてシフトしていた。

[0072] また、図5より知られるごとく、試料E1～試料E4は、 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にそれぞれピークを示す。これは、本発明の導電性耐食材料に固有のピークである。このXRD回折のピークパターンは、TiBのパターンに類似するが、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ にはピークを示していないため、TiBとは異なる物質である考えられる。

[0073] 次に、異なる加熱温度で作製した3種類の導電性耐食材料が形成された基材(試料E2、試料E3、及び試料E4)について、その耐腐食性を調べるために下記の腐食試験を行った。

[0074] (腐食試験)

各測定サンプル(試料E2、試料E3、及び試料E4)の腐食試験は、図8及び図9に示す腐食電流測定装置4を用いて行った。

同図に示すごとく、腐食電流測定装置4は、第1本体部41と第2本体部42とを有する。各測定サンプル1は第1本体部41と第2本体部42との間に挟装される。第1本体部41は、断面が略凸形状であり、その突出部分の上端から下端を貫く円筒状の空洞部421(内寸直径:34mm、長さ:30mm)を有している。また、空洞部421の上端には、蓋部43が取り付けられている。

腐食試験においては、まず、第1本体部41と第2本体部42との間に各測定サンプル1を挟装した。これにより、第1本体部41の空洞部421の内壁と測定サンプル1とによってコップ状の測定セル425が形成される。次いで、蓋部43を開け、測定セル425内に電解液を注入し、さらにこの電解液中に棒状の白金参照極45と円盤状の白金

対極44とを配置した。測定サンプルと白金参照極と白金対極はそれぞれ北斗電工製ポテンショ・ガルバノスタット(HA-151)とつながれている。なお、電解液は、希硫酸(pH4)に Cl^- を10ppm及び F^- を5ppm添加して作製した。

次に、恒温手段(図示略)により電解液の温度を80℃に調整し、ポテンショ・ガルバノスタットを用いて参照極43と測定サンプル1間の電位差が0.26Vになるように電圧を測定サンプルに印加した。そして電圧の印加を開始してから100時間までの電流(腐食電流)を測定した。得られた腐食電流値を測定サンプルにおける電解液との接触面積で除することにより、腐食電流密度(μAcm^{-2})を算出した。電圧印加時間(腐食時間)と腐食電流密度との関係を図10～図12に示す。なお、図10は、試料E2の結果を示し、図11は、試料E3の結果を示し、図12は、試料E4の結果を示す。

[0075] 図10～図12より知られるごとく、試料E2、試料E3、及び試料E4においては、腐食試験の初期段階で腐食電流密度が急激に減少し、約 $0.05\mu\text{Acm}^{-2}$ 以下で一定となっていた。このことから、試料E2、試料E3、及び試料E4は、優れた耐腐食性を有していることがわかる。

[0076] 次に、腐食試験前後の測定サンプル(試料E2、試料E3、及び試料E4)について、導電性の変化を調べるために、下記の接触抵抗測定試験を行った。

(接触抵抗測定試験)

まず、図13に示すごとく、各測定サンプル1とカーボンペーパー5とを積層状態で2枚の金メッキ銅板61、62間に挟み込んだ。次いで、定電流DC電源7により、金メッキ銅板61、62間に1Aの定常電流を流し、さらにロードセル(図示略)により、2枚の金メッキ銅板61、62間に空気圧1.47MPaの荷重Fを負荷した。そして、荷重Fの負荷を開始してから60秒後における電位差Vを測定した。この電位差Vから電気抵抗値を算出し、これを接触抵抗値とした。

[0077] 試料E2については、腐食試験を行っていないサンプル、腐食試験を50時間行ったサンプル、100時間行ったサンプル、及び200時間行ったサンプルについて、接触抵抗を測定した。

試料E3及び試料E4については、それぞれ、腐食試験を行っていないサンプル、腐食試験を50時間行ったサンプル、及び100時間行ったサンプルについて、接触

抵抗を測定した。

これらの結果を図14に示す。

[0078] また、上記試料E2、試料E3、及び試料E4の比較用として、3種類の基材(試料C2～試料C4)を作製し、これらの試料についても上記と同様にして接触抵抗の測定を行った。

[0079] 試料C2は、Ti板を N_2 気流中で温度800℃で2時間加熱することにより作製した。この N_2 気流中での加熱により、Ti板の表面にTiN層が形成される。その結果、Ti板の表面にTiNからなるTiN層を有する基材を得た。

この試料C2については、腐食試験を行っていないサンプル、又は腐食試験を100時間行ったサンプルについて、接触抵抗を測定した。

[0080] また、試料C3は、酸洗浄がされていない圧延後の純Ti板からなる基材である。

試料C3については、腐食試験を行っていないサンプル、又は腐食試験を25時間行ったサンプルについて、接触抵抗を測定した。

[0081] また、試料C4は、Ti粉末90vol%と TiB_2 粉末10vol%とを混合し、板状に成形し、その後焼結させることにより作製した。その結果、Ti主成分中に10vol%の TiB_2 が分散された基材(試料C4)を得た。

試料C4については、腐食試験を行っていないサンプル、又は腐食試験を100時間行ったサンプルについて、接触抵抗を測定した。

以上の結果(試料C2～試料C4)を図14に示す。

[0082] 図14より知られるごとく、チタン板からなる試料C3においては、25時間という短時間の腐食試験で、約 $800\text{m}\Omega\text{cm}^2$ という非常に高い値にまで接触抵抗が増大していた。一方、表面にTiN層を有する試料C2、及び TiB_2 が分散された試料C4においては、試料C3に比べると接触抵抗の上昇率は緩やかになっているが、それでも100時間の腐食試験後には $1000\text{m}\Omega\text{cm}^2$ にまで達していた。

これに対し、試料E2、試料E3、及び試料E4は、100時間の腐食試験後においても $100\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下という非常に低い接触抵抗値を示した。また、100時間程度で、接触抵抗の上昇率が非常に小さくなっており、試料E2、試料E3、及び試料E4は、安定して低い接触抵抗値を示すことがわかる。

[0083] 以上のように、チタンからなる基材の表面に、導電性耐食材料からなる皮膜が形成された試料E2、試料E3、及び試料4は、耐腐食性及び導電性に優れており、燃料電池用金属セパレータとして好適である。

[0084] (実施例2)

本例は、実施例1と同様にして基材上に皮膜状の導電性耐食材料を形成し、該導電性耐食材料についてX線回折測定を行う例である。

まず、実施例1と同様にして、基材上に導電性耐食材料を形成した。

具体的には、まず、基材として厚さ0.6mmのTi板(JIS1種)を準備した。

次に、実施例1と同様にして、ノルマルヘキサンとイソプロパノールとの混合溶媒を作製し、さらにこの混合溶媒重80重量部に対して、窒化硼素粉末を20重量部添加して混合し、窒化硼素分散液を作製した。窒化硼素粉末は、六方晶の結晶構造を有する窒化硼素(h-BN)からなるものを用いた。この窒化硼素分散液を基材の表面にスプレーにより塗布し(塗布工程)、その後、基材を温度80℃の恒温炉内で数分間乾燥させた(乾燥工程)。次いで、窒化硼素粉末が付着した基材を高純度Ar気流中で温度1000℃で2時間加熱した(加熱工程)。その後、水及びアセトンで洗浄することにより、表面に付着した不純物を除去した。このようにして表面に導電性耐食材料からなる皮膜が形成された基材を得た。これを試料E5とする。

[0085] また、本例においては、加熱工程における加熱温度を変更し、その他は上記試料E5と同様にしてさらに2種類の導電性耐食材料が表面に形成された基材(試料E6及び試料E7)を作製した。

具体的には、試料E6は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材を温度900℃で2時間加熱して作製した。

試料E7は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材(試料C1)を温度800℃で2時間加熱して作製した。

[0086] 次に、試料E5～試料E7について、各試料の表面の導電性耐食材料にX線を当ててX線回折パターンの測定を行った。測定装置には(株)理学電気製のRint-1500を用い、測定は室温、大気中で行った。その結果を図15～図17に示す。

[0087] 図15～図17より知られるごとく、試料E5～試料E7においては、h-BN、TiN、Ti₂

$N_{0.3}$ 、及びTiに由来するピークが確認されており、 $h-BN$ 、 Ti_2N 、 $TiN_{0.3}$ 、及びTiを含有する導電性耐食材料が形成されていることがわかる。また、試料E5～試料E7は、 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にもそれぞれピークを示していた。これは、この導電性耐食材料固有のピークであると考えられる。 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ の位置に回折ピークを有する物質としては、斜方晶系TiBがある。しかし、TiBだとすれば、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ にも回折ピークを有しているはずであるが、試料E5～試料E7のX線回折パターンにおいては、これらの回折ピークは存在しない。よって、これらはTiBではないと考えられる。

[0088] 次に、試料E5～試料E7について、実施例1と同様の腐食試験を行い、耐腐食性を調べた。その結果をそれぞれ図18～図20に示す。図18は、試料E5の腐食試験の結果を示す。図19は、試料E6の腐食試験の結果を示す。図20は、試料E7の腐食試験の結果を示す。

[0089] 図18～図20より知られるごとく、試料E5～試料E7においては、腐食試験の初期段階で腐食電流密度が急激に減少し、約 $0.01 \mu A cm^{-2}$ 以下で一定となっていた。このことから、試料E5～試料E7は、優れた耐腐食性を有していることがわかる。

[0090] 次に、腐食試験前後の測定サンプル(試料E5～試料E7)について、導電性の変化を調べるために、実施例1と同様の接触抵抗測定試験を行った。接触抵抗測定試験は、腐食試験を行っていないサンプル、及び腐食試験を100時間行ったサンプルについて行った。これらの結果を図21に示す。

[0091] また、上記試料E5～試料E7の比較用として、実施例1で作製した3種類の基材(試料C2～試料C4)についても上記と同様にして接触抵抗の測定を行った。これらの結果についても図21に示す。

[0092] 図21より知られるごとく、試料E5～試料E7においては、腐食試験前後の接触抵抗の変化が試料C2～試料C4に比べて小さくなっていることがわかる。さらに、試料E5～試料E7は、100時間の腐食試験後においても $100 m\Omega cm^2$ 以下という非常に低い接触抵抗値を示した。したがって、試料E5～試料E7は、安定して低い接触抵抗値を示すことがわかる。

[0093] (実施例3)

本例は、Ti系粉末と窒化硼素粉末とを用いて粉末状の導電性耐食材料を作製する例である。本例においては、混合工程(付着工程)と加熱工程とを行うことにより、導電性耐食材料を作製する。

混合工程においては、少なくともTiを含有するTi系粉末と、窒化硼素粉末とを混合して混合粉末を作製する。この混合工程においては、基材(Ti系粉末)の表面に窒化硼素粉末を付着させることができる。そのため、混合工程は、実施例1及び実施例2における付着工程に相当する。また、加熱工程においては、混合粉末を非酸化性ガス雰囲気下で温度500℃～1650℃で加熱することにより、導電性耐食材料を得る。

[0094] 具体的には、まず、Ti粉末試薬(和光純薬工業(株)製、平均粒径45 μ m、純度95%以上)とBN粉末試薬((株)高純度化学研究所製、平均粒径10 μ m、純度99%以上)とをそれぞれ重量比85:15で混合し、Ti系粉末と窒化硼素粉末との混合粉末を作製した(混合工程)。

次に、混合粉末をAr気流中で温度1000℃で2時間加熱した(加熱工程)。このようにして、粉末状の導電性耐食材料を得た。これを試料E8とする。

[0095] 次に、試料E8について、実施例1と同様に、X線回折パターンの測定を行った。測定装置には(株)理学電気製のRint-1500を用い、測定は大気中で行った。その結果を図22～図24に示す。

[0096] 図22～図24より知られるごとく、試料E8においても、実施例1の試料E1～試料E4、及び実施例2の試料E5～試料E7と同様のピークが観察された。即ち、試料E8においても、h-BN、 Ti_2N 、 $\text{TiN}_{0.3}$ 、及びTiに由来するピークが確認されており、h-BN、 Ti_2N 、 $\text{TiN}_{0.3}$ 、及びTiを含有する導電性耐食材料が生成されていることがわかる。また、試料E8においては、TiN及び TiB_2 に由来するピークが確認されており、TiN及び TiB_2 を含有していることがわかる。これらのTiN及び TiB_2 は、粉末の混合工程において、Ti粉末とBN粉末とが密に接近し合い、粉末加熱工程においてB及びNがTiと反応したために生成したと考えられる。

さらに、実施例1の試料E1～試料E4、及び実施例2の試料E5～試料E7と同様に

、試料E8は、 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にそれぞれピークを示し、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ には回折ピークを示さなかった。よって、試料E8は、 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ 、 $46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ にピークを示すTiBではないと考えられる。

[0097] 試料E8において、上述の特徴的なピークを示す物質がTiBではないことについてさらに説明する。

一般に、X線回折線においては、結晶の配向によってピーク強度が変化し、ピークが消失したかのようにみえる場合がある。しかし、本例においては、粉末状の導電性耐食材料を作製し、この粉末試料(試料E8)についてXRD測定を行っている。そのため、試料E8におけるX線回折のピーク強度は、配向の影響をほとんどうけない。このことは、試料E8のX線回折パターン(図22～図24参照)における α -Ti由来のピークがASTM(米国材料試験協会; American Society for Testing and Materials)に登録されている α -Ti粉末のX線回折パターン(図示略)と非常に近い強度比になっていることからわかる。

[0098] それにも関わらず、試料E8は、 $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ にそれぞれピークを示し、 $2\theta = 46.4 \pm 0.1^\circ$ 、 $48.9 \pm 0.1^\circ$ には回折ピークを示していない。このことは、試料E8における $2\theta = 29.1 \pm 0.1^\circ$ 、 $41.7 \pm 0.1^\circ$ 、 $42.2 \pm 0.1^\circ$ のピークは、斜方晶系TiBとは異なる、Ti及び／又は硼素及び／又は窒素から構成される物質に由来するピークであることを意味する。

[0099] (実施例4)

本例においては、図25に示すごとく、ホウ化工程と、窒化工程とを行うことにより、基板2上に皮膜状の導電性耐食材料3を作製する。

図25(c)に示すごとく、本例においては少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料3が形成されたチタン又はチタン合金からなる基板2を作製する。この基板2は、例えば燃料電池用金属セパレータとして用いることができる。

[0100] ホウ化工程においては、硼化物系溶融塩を用いた溶融塩電解法を行うことにより、図25(a)及び(b)に示すごとく、基板2の表面をホウ化する。これにより、基板2の表面に、少なくともTiとBとを含有するTi硼化物層21を形成する。

窒化工程においては、図25(b)及び(c)に示すごとく、Ti硼化物層21を窒化する。これにより、基板2の表面に皮膜状の導電性耐食材料3を形成する。

[0101] 以下本例の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、図25(a)に示すごとく、基板2として、厚さ0.6mmのTi板(JIS1種)を準備した。

次に、 K_2O 10wt%と B_2O_3 90wt%とからなる混合溶融塩を準備した。この混合溶融塩は、温度950℃～1000℃に調整されている。この混合溶融塩中に上記基板2を浸漬すると共に、混合溶融塩中で基板2を陰極とし、φ13mmの黒鉛棒を陽極として、Ti板を陰極にして、10分間電解を行った(ホウ化工程)。なお、電解時の電流密度は、約0.1A/cm²とした。

これにより、図25(b)に示すごとく、基板2の表面がホウ化されて、基板2の表面に、少なくともTiとBとを含有するTi硼化物層21を形成した。このTi硼化物層21は、 TiB_2 及びTiB等からなると考えられる。

次いで、基板に付着した溶融塩を温水で溶解洗浄した。

[0102] 次に、Tiホウ化物層が形成された基板を加熱炉に配置し、この基板を窒素ガス気流中で温度1000℃で2時間加熱した(窒化工程)。このとき、窒素ガスは、加熱炉内を0.5L/minの速度で流通させた。

これにより、図25(b)及び(c)に示すごとく、基板2上に形成されたTiホウ化物層21が窒化され、基板2の表面に、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する皮膜状の導電性耐食材料3を形成した。このようにして作製した導電性耐食材料3が形成された基板2を試料E9とする。

[0103] また、本例においては、基板としてTi合金板を用いて、表面に皮膜状の導電性耐食材料が形成された基板(試料E10)を作製した。

試料E10は、Ti板の代わりに、Ti合金板を用いた点を除いては、上記試料E1と同様に作製した。Ti合金板としては、Tiを約90質量%、Alを6質量%、及びVを4質量%含有する厚さ0.6mmの合金板を用いた。

[0104] 次に、上記試料E9及び試料E10を用いて腐食試験を行って腐食試験前後における接触抵抗を測定する。

まず、試料E9の比較用として、3種類の基板(試料C5～試料C7)を作製した。

試料C5は、厚さ0.6mmのチタン板(JIS1種)である。これは、試料E9の作製に用いた基板と同様のチタン板である。

[0105] 試料C6は、チタン板(JIS1種)の表面を窒化してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E9と同様のJIS1種のチタン板を準備した。次いで、このチタン板を加熱炉内に配置し、上記窒化工程と同様に、窒素ガス気流(流速0.5L/min)中で温度1000℃で2時間加熱した。このようにして、チタン板の表面を窒化してなる基板(試料C6)を得た。試料C6においては、チタン板の表面が窒化されて、表面にTiNからなる層が形成されていると考えられる。

[0106] また、試料C7は、チタン板(JIS1種)の表面をホウ化してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E9と同様のJIS1種のチタン板を準備した。次いで、上記ホウ化工程と同様に、 K_2O 10wt%と B_2O_3 90wt%とからなる混合熔融塩(温度950～1000℃)中にチタン板を浸漬し、混合熔融塩中で、チタン板を陰極とし、φ13mmの黒鉛棒を正極として用いて10分間電解(電流密度約0.1A/cm²)を行った。このようにして、チタン板の表面をホウ化してなる基板(試料C7)を得た。試料C7においては、チタン板の表面がホウ化されて、表面にTiB₂及び又はTiBからなる層が形成されていると考えられる。

[0107] また、試料E10の比較用として、3種類の基板(試料C8～試料C10)を作製した。

試料C8は、厚さ0.6mmのTi合金板である。これは、Tiを約90質量%、Alを6質量%、及びVを4質量%を含有する、試料E10の作製に用いた基板と同様の合金板である。

[0108] 試料C9は、Ti合金板の表面を窒化してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E10と同様のTi合金板を準備した。次いで、このTi合金板を加熱炉内に配置し、上記窒化工程と同様に、窒素ガス気流(流速0.5L/min)中で温度1000℃で2時間加熱した。このようにして、チタン合金板の表面を窒化してなる基板(試料C9)を得た。試料C9においては、チタン合金板の表面が窒化されて、表面にTiNからなる層が形成されていると考えられる。

[0109] また、試料C10は、チタン合金板の表面をホウ化してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E10と同様のチタン合金板を準備した。次いで、上記ホウ化工程と同様にして、 K_2O 10wt%と B_2O_3 90wt%とからなる混合溶融塩(温度950~1000℃)中にチタン合金板を浸漬し、混合溶融塩中で、チタン合金板を陰極とし、φ 13mmの黒鉛棒を正極として用いて10分間電解(電流密度約0.1A/cm²)を行った。このようにして、チタン合金板の表面をホウ化してなる基板(試料C10)を得た。試料C10においては、チタン合金板の表面がホウ化されて、表面に TiB_2 及び又はTiBからなる層が形成されていると考えられる。

[0110] 次に、試料E9、試料E10、及び試料C5~試料C10について、腐食試験を行った。腐食試験は実施例1と同様にして行った。ただし、本例においては、参照極43と測定サンプル1間に0.26Vの電圧を最大200時間まで印加した。

そして、腐食試験前後の測定サンプル(試料E1、試料E2、及び試料C1~試料C6)について、導電性の変化を調べるために、実施例1と同様の接触抵抗測定試験を行った。

[0111] 試料E9、試料E10、及び試料C5~試料C10について、それぞれ腐食試験を行っていないサンプル、腐食試験を100時間(電圧印加時間)行ったサンプルについて、接触抵抗を測定した。

その結果を図26及び図27に示す。

さらに、試料E9、試料E10、試料C5~C7については、それぞれ腐食試験を行っていないサンプル、腐食試験を50時間、100時間、及び200時間行ったサンプルについて、接触抵抗を測定し、その経時変化を調べた。その結果を図28に示す。

図28は、片対数グラフであり、横軸は腐食時間(電圧印加時間)を示し、縦軸は接触抵抗を示す。

[0112] 図26より知られるごとく、試料E9と試料C7とは、腐食試験前においてはほぼ同程度の接触抵抗を示し、また、試料C5は、腐食試験前において試料E9及び試料C7よりも若干高い接触抵抗を示した。これらは、腐食試験前においては十分に導電性を有している。しかし、100時間後の腐食試験後、試料C5及び試料C7は、接触抵抗が顕著に増大していた。これに対し、導電性耐食材料が表面に形成された試料E9においては、100時間の腐食試験後の接触抵抗の増加量が抑制されており、試料

E9は、優れた耐腐食性を有していることがわかる。

- [0113] 一方、試料C6も100時間の腐食試験後において、優れた接触抵抗を示しており、一見耐腐食性にすぐれているように見える(図26参照)。しかし、図28より知られるごとく、試料C2においては、腐食試験を100時間以上行くとさらに接触抵抗が増大していくことがわかる。図28においては、200時間までのデータしか示していないが、試料C6においては、片対数グラフで接触抵抗が経時的に直線的に増大しており、200時間以降もさらに接触抵抗が増大していくと考えられる。これは、試料C6においては、表面に形成されたTiNが水と反応し易く加水分解が起こるためであると考えられる。

これに対し、試料E9は、図28に示すごとく、腐食試験が100時間に達した時点で、これ以降接触抵抗はほとんど増加していない。即ち、試料E9は、100時間でほぼ接触抵抗の増大はプラトーに達すると考えられる。

したがって、導電性耐食材料を有する試料E9は、試料C5～C7に比べて、より耐腐食性に優れていることがわかる。

- [0114] また、図27より知られるごとく、試料E10と、試料C8～試料C10とを比較しても、導電性耐食材料が形成された試料E10において、耐腐食性が向上していることがわかる。特に、AlとVとを含有するTi合金板を用いて作製した試料E10は、腐食試験前後で接触抵抗がほとんど変化しておらず、非常に優れた耐腐食性を有していることがわかる。

- [0115] また、図28より知られるごとく、試料C5～C7においては、腐食試験を行うと経時的に接触抵抗が増大していく。特に、試料C5及び試料C7においては、100時間未満という非常に早い段階で $1000\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上にまで増大する。また、試料C6においても、上述のごとく、腐食に伴って経時的に接触抵抗が増大し続けていた。

これに対し、試料E9及び試料E10においては、腐食試験100時間程度で接触抵抗はプラトーに達し、100時間以上行ってももはや接触抵抗はほとんど変化しなかった。

このように、試料E9及び試料E10は、導電性を示すと共に、優れた耐腐食性を示すことがわかる。

[0116] 導電性耐食材料を表面に有する基板(試料E9及び試料E10)が、上記のごとく、優れた導電性及び耐食性を発揮できる理由は定かではないが、その原因は次のように考えられる。

即ち、試料E9及び試料E10の表面に形成された導電性耐食材料は、TiとBとNとを含有しており、この導電性耐食材料においては、周期律表からも予想されるように、Tiが安定な4価に近い状態として存在できるため、上記のごとく、導電性を維持しつつと共に耐腐食性が向上すると考えられる。

[0117] 特に、試料E10においては、基板として、少なくともその表面が、元素の周期律表の3B族に属するAlと、5A族に属するVとを含有するチタン合金板を用いて作製した。

そのため、試料E10の導電性耐食材料には、Ti、B、Nの他にAlとVとが含有され、導電性耐食材料におけるTiが安定な4価に近い状態に、より一層なりやすくなると考えられる。そのため、試料E10においては、上記のごとく、耐腐食性がより一層向上していたと考えられる。

[0118] これに対し、試料C6、試料C7、試料C9、試料C10においては、表面に導電性を有する TiB_2 又は TiN 等からなる層が形成されているが、 TiB_2 や TiN においては、Tiの価数は4価から大きくはずれるため、導電性は有するものの上記のごとく腐食されやすくなると考えられる。

また、試料E9及び試料E10の導電性耐食材料が、化学的な安定性を有しつつ優れた導電性を有する理由としては、少なくともTiとBとNとからなる上記導電性材料においては、伝導帯を有する結晶構造になっているためであると考えられる。

[0119] また、本例の試料E9及び試料E10は、上記ホウ化工程と上記窒化工程とによって簡単に製造することができ、燃料電池用の金属セパレータとして用いる場合考えると、従来のように高価な貴金属を用いる必要がない。そのため、低コストで燃料電池用の金属セパレータを製造することができる。

[0120] 以上のように、本例によれば、低コストで、耐腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料を製造することができる。

[0121] (実施例5)

本例においては、図29に示すごとく、溶射工程と、窒化工程とを行うことにより金属基板2上に皮膜状の導電性耐食材料3を作製する。

図29(c)に示すごとく、本例においては、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料3が形成されたチタンからなる金属基板2を作製する。この金属基板2は、例えば燃料電池用金属セパレータとして用いることができる。

[0122] 溶射工程においては、図29(a)及び(b)に示すごとく、金属基板2の表面の少なくとも一部に TiB_2 粉末を溶射する。これにより、金属基板2の表面に TiB_2 粒子からなる TiB_2 層21を形成する。

窒化工程においては、図29(b)及び(c)に示すごとく、 TiB_2 層21を窒化する。これにより、金属基板2の表面に皮膜状の導電性耐食材料3を形成する。

[0123] 以下本例の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、図29(a)に示すごとく、金属基板2として、厚さ0.6mmのTi板(JIS1種)を準備した。

次に、金属基板2を約60℃に加熱し、プラズマ溶射により金属基板2の両表面に TiB_2 粉末を溶射した(溶射工程)。これにより、図29(b)に示すごとく、金属基板2の両表面に TiB_2 粒子からなる TiB_2 層21を形成した。 TiB_2 粉末としては、一次粒子径1.0～4.5 μm 、粒度10～63 μm の TiB_2 造粒粉を用いた。また、プラズマ溶射には、スルザーメテコ(株)製のプラズマ溶射装置(9MB)を用いて、溶射距離100mm、 TiB_2 粉末の供給速度32.8g/min、 $\text{Ar:N}_2=50:50(\text{L/min})$ 、電流500Aという条件でAr-N₂溶射を行った。

[0124] 次に、 TiB_2 層21が形成された金属基板2を加熱炉に配置し、この基板2を窒素ガス気流中で温度1000℃で2時間加熱した(窒化工程)。このとき、窒素ガスは、加熱炉内を0.5L/minの速度で流通させた。

これにより、図29(b)及び(c)に示すごとく、金属基板2上に形成された TiB_2 層21が窒化され、基板2の表面に、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する皮膜状の導電性耐食材料3を形成した。このようにして作製した導電性耐食材料3が形成された基板2を試料E11とする。

[0125] また、本例においては、溶射工程における溶射条件を変更して、表面に皮膜状の

導電性耐食材料が形成された金属基板(試料E12)を作製した。

試料E12は、溶射工程における溶射条件を $\text{Ar}-\text{N}_2$ 溶射から $\text{Ar}-\text{H}_2$ 溶射に変更した点を除いては、上記試料E11と同様にして作製した。

具体的には、試料E12の作製時には、溶射工程において、溶射距離100mm、 TiB_2 粉末の供給速度32.8g/min、 $\text{Ar}:\text{H}_2=80:20$ (L/min)、電流600Aという条件で $\text{Ar}-\text{H}_2$ 溶射を行うことにより、金属基板の両面に上記 TiB_2 層を形成した。その後、上記試料E11と同様に窒化工程を行って上記 TiB_2 層を窒化させ、金属基板上に導電性耐食材料からなる皮膜を形成した。

[0126] 次に、上記試料E11及び試料E12を用いて腐食試験を行って腐食試験前後における接触抵抗を測定する。

まず、試料E11及び試料E12の比較用として、3種類の基板(試料C11～試料C13)を作製した。

試料C11は、厚さ0.6mmのチタン板(JIS1種)である。これは、試料E11及び試料E12の作製に用いた基板と同様のチタン板である。

[0127] 試料C12は、チタン板(JIS1種)の表面を窒化してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E11と同様のJIS1種のチタン板を準備した。次いで、このチタン板を加熱炉内に配置し、上記窒化工程と同様に、窒素ガス気流(流速0.5L/min)中で温度1000℃で2時間加熱した。このようにして、チタン板の表面を窒化してなる基板(試料C12)を得た。試料C12においては、チタン板の表面が窒化されて、表面に TiN からなる層が形成されていると考えられる。

[0128] また、試料C13は、チタン板(JIS1種)の表面に TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成してなる基板である。

その作製にあたっては、まず、試料E11と同様のJIS1種のチタン板を準備した。次いで、このチタン板を約60℃に加熱し、上記試料E11と同様の条件でプラズマ溶射($\text{Ar}-\text{N}_2$ 溶射)を行い、チタン板の両表面に TiB_2 粉末を溶射した。このようにして、チタン板の両表面に TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成してなる基板(試料C13)を得た。

[0129] 次に、試料E11、試料E12、及び試料C11～試料C13について、腐食試験を行った。腐食試験は実施例1と同様にして行った。ただし、本例においては、参照極43と

測定サンプル1間に0.26Vの電圧を最大200時間まで印加した。

そして、腐食試験前後の測定サンプル(試料E11、試料E12、及び試料C11～試料C13)について、導電性の変化を調べるために、実施例1と同様の接触抵抗測定試験を行った。

- [0130] 試料E11、試料E12、及び試料C11～試料C13について、腐食試験を行っていないサンプル、腐食試験を48時間、96時間行ったサンプルについて、それぞれ接触抵抗を測定し、その経時変化を調べた。その結果を図30に示す。なお、試料C13については、後述のごとく腐食試験の比較的初期段階で非常に高い接触抵抗を示したため、実験の効率上96時間の測定を省略した。

なお、図30は、方対数グラフであり、横軸は腐食時間(電圧印加時間)を示し、縦軸は接触抵抗を示す。

- [0131] 図30より知られるごとく、試料C11及び試料C13は腐食試験の開始前から接触抵抗が大きく、腐食試験を行うと経時的にさらに接触抵抗が増大していくことがわかる。これに対し、導電性耐食材料を有する試料E11及び試料E12は、接触抵抗が低く、腐食試験を行ってもほとんど接触抵抗は増大していない。

よって、試料E11及び試料E12は、導電性に優れ、耐腐食性にも優れていることがわかる。

- [0132] また、試料C12は、試料E11及び試料E12ほどではないが、比較的耐腐食性に優れているようにみえる(図30参照)。しかしながら、図30より知られるごとく、試料C12においては、方対数グラフで接触抵抗が経時的にほぼ直線的に増大している。同図においては、96時間までのデータしか示していないが、96時間以降もさらに接触抵抗が増大していくと考えられる。これは、試料C12においては、表面に形成されたTiNが水と反応し易く加水分解が起こるためであると考えられる。

- [0133] これに対し、試料E11及び試料E12は、図30に示すごとく、腐食試験48時間以降、接触抵抗はほとんど増加していない。即ち、試料E11及び試料E12の接触抵抗は、腐食試験48時間でほぼプラトーに達すると考えられる。

したがって、導電性耐食材料を有する試料E11及び試料E12は、優れた導電性を示すと共に、試料C11～C13に比べて耐腐食性に優れていることがわかる。

[0134] 導電性耐食材料を表面に有する基板(試料E11及び試料E12)が、上記のごとく、優れた導電性及び耐食性を発揮できる理由は定かではないが、その原因は次のように考えられる。

即ち、試料E11及び試料E12の表面に形成された導電性耐食材料は、TiとBとNとを含有しており、この導電性耐食材料においては、周期律表からも予想されるようにTiが安定な4価に近い状態として存在できるため、上記のごとく優れた導電性を有すると共に、腐食条件に曝しても優れた導電性を維持することができる。即ち導電性及び耐腐食性に優れている。

[0135] これに対し、試料C12及び試料C13においては、表面に導電性を有する TiB_2 又はTiN等からなる層が形成されているが、 TiB_2 やTiNにおいては、Tiの価数は4価から大きくはずれるため、導電性は有するものの上記のごとく腐食されやすくなると考えられる。

また、試料E11及び試料E12の導電性耐食材料が、上述のごとく化学的な安定性を有しつつ優れた導電性を有する理由としては、少なくともTiとBとNとからなる上記導電性材料は、伝導帯に電子が存在しうる結晶構造を有しているためであると考えられる。

[0136] また、本例の試料E11及び試料E12は、上記溶射工程と上記窒化工程とによって簡単に製造することができ、燃料電池用の金属セパレータとして用いる場合考えると、従来のように高価な貴金属を用いる必要がない。そのため、低コストで燃料電池用の金属セパレータを製造することができる。

[0137] 以上のように、本例によれば、低コストで、耐腐食性及び導電性に優れた導電性耐食材料を製造することができる。

[0138] (実施例6)

本例においては、異なる製造方法で基板上に6種類の導電性耐食材料を作製し、その原子組成比を調べる共にその特性を評価する例である。

まず、実施例1と同様に、塗布工程及び乾燥工程からなる付着工程と、加熱工程とを行うことにより導電性耐食材料を作製した。

[0139] 具体的には、まず、基板として株式会社神戸製鋼所製の厚さ0.6mmのTi板(JIS1

種)を準備した。

次に、実施例1と同様にして、ノルマルヘキサンとイソプロパノールとの混合溶媒を作製し、さらにこの混合溶媒重80重量部に対して、窒化硼素粉末を20重量部添加して混合し、窒化硼素分散液を作製した。窒化硼素粉末は、六方晶の結晶構造を有する窒化硼素(h-BN)からなるものを用いた。この窒化硼素分散液を基板の表面にスプレーにより塗布し(塗布工程)、その後、基板を温度80℃の恒温炉内で数分間乾燥させた(乾燥工程)。次いで、窒化硼素粉末が付着した基板を高純度Ar気流中で温度800℃で2時間加熱した(加熱工程)。その後、水及びアセトンで洗浄することにより、表面に付着した不純物を除去した。このようにして表面に導電性耐食材料からなる皮膜が形成された基板を得た。これを試料E13とする。

[0140] また、本例においては、加熱工程における加熱温度及び加熱時間を変更し、その他は上記試料E13と同様にしてさらに2種類の導電性耐食材料が表面に形成された基板(試料E14及び試料E15)を作製した。

試料E14は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材を温度900℃で20分間加熱して作製した。

試料E15は、加熱工程において、窒化硼素粉末が付着した基材を温度1000℃で20分間加熱して作製した。

[0141] また、本例においては、実施例5と同様にして、溶射工程と窒化工程とを行い、チタンからなる基板上に導電性耐食材料(試料E16)を作製した。

具体的には、まず、金属基板として、株式会社神戸製鋼所製の厚さ0.6mmのTi板(JIS1種)を準備した。

次に、実施例5と同様にして、金属基板を約60℃に加熱し、プラズマ溶射により金属基板の両表面に TiB_2 粉末を溶射し、 TiB_2 層21を形成した(溶射工程)。 TiB_2 粉末としては、実施例5と同様の粉末を用いた。また、プラズマ溶射においては、実施例5と同様の装置を用いて、溶射距離100mm、 TiB_2 粉末の供給速度32.8g/min、Ar:N₂=50:50(L/min)、電流500Aという条件でAr-N₂溶射を行った。次に、 TiB_2 層が形成された金属基板を加熱炉に配置し、この基板を窒素ガス気流中で温度1000℃で2時間加熱すると共に、加熱炉内で窒素ガスを0.5L/minの速度で流通

させた(窒化工程)。このようにして、金属基板上に形成された TiB_2 層を窒化し、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する皮膜状の導電性耐食材料が形成された基板(試料E16)を作製した。

[0142] また、本例においては、実施例4と同様にして、ホウ化工程と窒化工程とを行い、チタンからなる基板上に導電性耐食材料(試料E16)を作製した。

具体的には、まず、基板として株式会社神戸製鋼所製の厚さ0.6mmのTi板(JIS1種)を準備した。

次に、実施例4と同様にして、 K_2O 10wt%と B_2O_3 90wt%とからなる混合溶融塩(温度 $950^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$)を準備し、この混合溶融塩中に上記基板を浸漬すると共に、混合溶融塩中で基板を陰極とし、 $\phi 13\text{mm}$ の黒鉛棒を正極として10分間電解(電流密度:約 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$)を行った(ホウ化工程)。これにより、基板の表面をホウ化し、基板の表面に、少なくともTiとBとを含有するTi硼化物層を形成した。次いで、基板に付着した溶融塩を温水で溶解洗浄した。次に、実施例4と同様に、Tiホウ化物層が形成された基板を加熱炉に配置し、この基板を窒素ガス気流中で温度 1000°C で2時間加熱すると共に、加熱炉内で窒素ガスを $0.5\text{L}/\text{min}$ の速度で流通させた(窒化工程)。

このようにして、基板上に形成されたTiホウ化物層を窒化し、少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する皮膜状の導電性耐食材料が形成された基板(試料E17)を作製した。

[0143] また、本例においては、付着工程と加熱工程を行うことによって基板上に作製した導電性耐食材料に対し、さらにガス窒化を行って導電性耐食材料を作製した。

即ち、まず、本例の上記試料E15と同様に、付着工程と加熱工程(ただし、加熱条件 1000°C 、30分間)とを行うことにより、導電性耐食材料が表面に形成された基板を作製した。この導電性耐食材料が形成された基板を加熱炉に配置し、窒素ガス気流中で温度 1000°C で2時間加熱して基板上に形成された導電性耐食材料をさらに窒化した。(窒化工程)。このとき、窒素ガスは、加熱炉内を $0.5\text{L}/\text{min}$ の速度で流通させた。このようにして、さらに窒化された導電性耐食材料を表面に有する基板を作製した。これを試料E18とする。

[0144] また、本例においては、上記試料E13～試料E18の比較用として下記の3種類の基板(試料C14～試料C16)を作製した。

試料C14は、株式会社神戸製鋼所製の厚み0.6mmチタン板(JIS1種)である。

試料C15は、チタン板の表面にイオンプレーティングによりTiNを成膜することにより作製した。

試料C16は、Ti板(株式会社神戸製鋼所製の厚み0.6mmチタン板(JIS1種))の表面に TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成してなる基板である。その作製にあたっては、上記試料E16と同様に、JIS1種のチタン板を約60℃に加熱し、プラズマ溶射(Ar- N_2 溶射)を行い、チタン板の両表面に TiB_2 粉末を溶射して TiB_2 層を形成した。

[0145] 次に、上記のようにして作製した試料E13～試料E18及び試料C14～試料C16についてその表面の組成を調べた。

組成は、X線光電子分光分析(XPS)で測定した。XPS装置としては、ULVAC-PHI社製のQuantera SXMを用い、X線源としては、Monochromated Al K α を用いた。分析領域は、 $100 \times 1500 \mu\text{m}$ とした。そして、各試料の表面から面分析を行い、Ti、B、Nの組成比を調べた。その結果を図31にTi-B-N系の3元状態図として示す。

[0146] また、各試料(試料E13～試料E18及び試料C14～試料C16)について、腐食試験を行い、腐食試験後の接触抵抗値($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)を測定した。腐食試験及び接触抵抗の測定は、実施例1と同様の方法により行った。

各試料について、腐食試験開始前(0時間)の接触抵抗値、腐食試験を48時間行ったときの接触抵抗値、腐食試験を96時間行ったときの接触抵抗値を下記の表1に示す。なお、試料C15については48時間目ですでに接触抵抗値が大きくなりすぎていたため、96時間目の測定を省略した。

[0147] [表1]

(表1)

試料No.	元素組成比			腐食試験後の接触抵抗値($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		
	B	N	Ti	0時間	48時間	96時間
E13	0.35	0.47	0.18	7.6	50	82.48
E14	0.26	0.37	0.37	5.48	44	40.6
E15	0.24	0.4	0.36	5	26.72	17.44
E16	0.2	0.48	0.32	3.4	6.96	7.12
E17	0.38	0.53	0.09	10	8	9
E18	0.27	0.52	0.21	5.68	7.92	11.44
C14	0	0	1	25.32	107.12	563.2
C15	0	0.5	0.5	5.96	2116	—
C16	0.67	0	0.33	25.24	36.28	3000超過

[0148] 図31より知られるごとく、試料E13～試料E18は、チタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)の原子比がそれぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ 、 $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$ という範囲内(図31における斜線で示す領域内)にある。このような試料E13～試料E18は、表1より知られるごとく、100時間の腐食試験後においても $100\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下という非常に低い接触抵抗値を示し、耐腐食性及び導電性に優れていることがわかる。

一方、チタン板からなる試料C14は、48時間後には、 $100\text{m}\Omega\text{cm}^2$ を超過し、96時間後には $550\text{m}\Omega\text{cm}^2$ を超える値にまで増大していた。また、TiN層を表面に有する試料C15は、腐食試験前は十分に低い接触抵抗を示すが、48時間後には $2000\text{m}\Omega\text{cm}^2$ を超える非常に高い接触抵抗値にまで急激に上昇していた。また、プラズマ溶射により表面に TiB_2 層を形成した試料C16においては、腐食試験48時間後までは比較的低い接触抵抗値を示すが、96時間後には、 $3000\text{m}\Omega\text{cm}^2$ を超える非常に大きな接触抵抗値を示した。

[0149] したがって、本例によれば、チタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比(ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$)で含有する導電性耐食材料は、優れた耐腐食性及び導電性

を示すことがわかる。

請求の範囲

- [1] 少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料であつて、
チタン(Ti)、硼素(B)、及び窒素(N)を、それぞれ $0.05 \leq [\text{Ti}] \leq 0.40$ 、 $0.20 \leq [\text{B}] \leq 0.40$ 、 $0.35 \leq [\text{N}] \leq 0.55$ という原子比(ただし $[\text{Ti}] + [\text{B}] + [\text{N}] = 1$)で含有することを特徴とする導電性耐食材料。
- [2] 請求項1において、上記導電性耐食材料は、少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材上を覆う皮膜として形成されていることを特徴とする導電性耐食材料。
- [3] 請求項2において、上記基材上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基材と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることを特徴とする導電性耐食材料。
- [4] 少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、
少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基材の表面に窒化硼素粉末を付着させる付着工程と、
上記窒化硼素粉末が付着した上記基材を非酸化性ガス雰囲気下又は真空中で温度 $500^{\circ}\text{C} \sim 1650^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより、上記基材上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する加熱工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [5] 請求項4において、上記窒化硼素粉末の粒径は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [6] 請求項4又は5において、上記付着工程は、上記窒化硼素粉末が溶媒中に分散された窒化硼素分散液を上記基材の表面に塗布する塗布工程と、該塗布工程後の上記基材を乾燥させることにより、上記基材に上記窒化硼素粉末を付着させる乾燥工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [7] 請求項4～6のいずれか一項において、上記加熱工程の加熱温度は、 $700^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [8] 請求項4～7のいずれか一項において、上記加熱工程後の上記基材を、窒素ガス又はアンモニアガスを含有する不活性ガス雰囲気下で加熱する窒化工程を行うことを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

- [9] 請求項4～7のいずれか一項において、上記加熱工程後の上記基材を窒素気流中で加熱する窒化工程を行うことを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [10] 請求項8又は9において、上記窒化工程における加熱温度は700℃～1100℃であることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [11] 請求項4～10のいずれか一項において、上記基材上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基材と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [12] 少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、
少なくとも表面がチタン又はチタン合金からなる基板の表面をホウ化することにより、上記基板の表面に、少なくともTiとBとを含有するTi硼化物層を形成するホウ化工程と、
上記Ti硼化物層を窒化することにより、上記基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する窒化工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [13] 請求項12において、上記ホウ化工程においては、硼化物系熔融塩を用いた熔融塩電解法を行うことを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [14] 請求項12又は13において、上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を、窒素ガス又はアンモニアガスを含有する不活性ガス雰囲気下で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [15] 請求項12又は13において、上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を窒素気流中で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [16] 請求項14又は15において、上記窒化工程においては、上記Tiホウ化物層が形成された上記基板を温度700℃～1100℃で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。
- [17] 請求項12～16のいずれか一項において、上記基板上に形成された上記導電性耐食材料は、上記基板と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

[18] 少なくともチタン、硼素、及び窒素を含有する導電性耐食材料の製造方法において、

金属基板の表面の少なくとも一部に TiB_2 粉末を溶射することにより、 TiB_2 粒子からなる TiB_2 層を形成する溶射工程と、

上記 TiB_2 層を窒化することにより、上記金属基板上に皮膜状の上記導電性耐食材料を形成する窒化工程とを有することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

[19] 請求項18において、上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を窒素ガス又はアンモニアガスを含有する不活性ガス雰囲気下で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

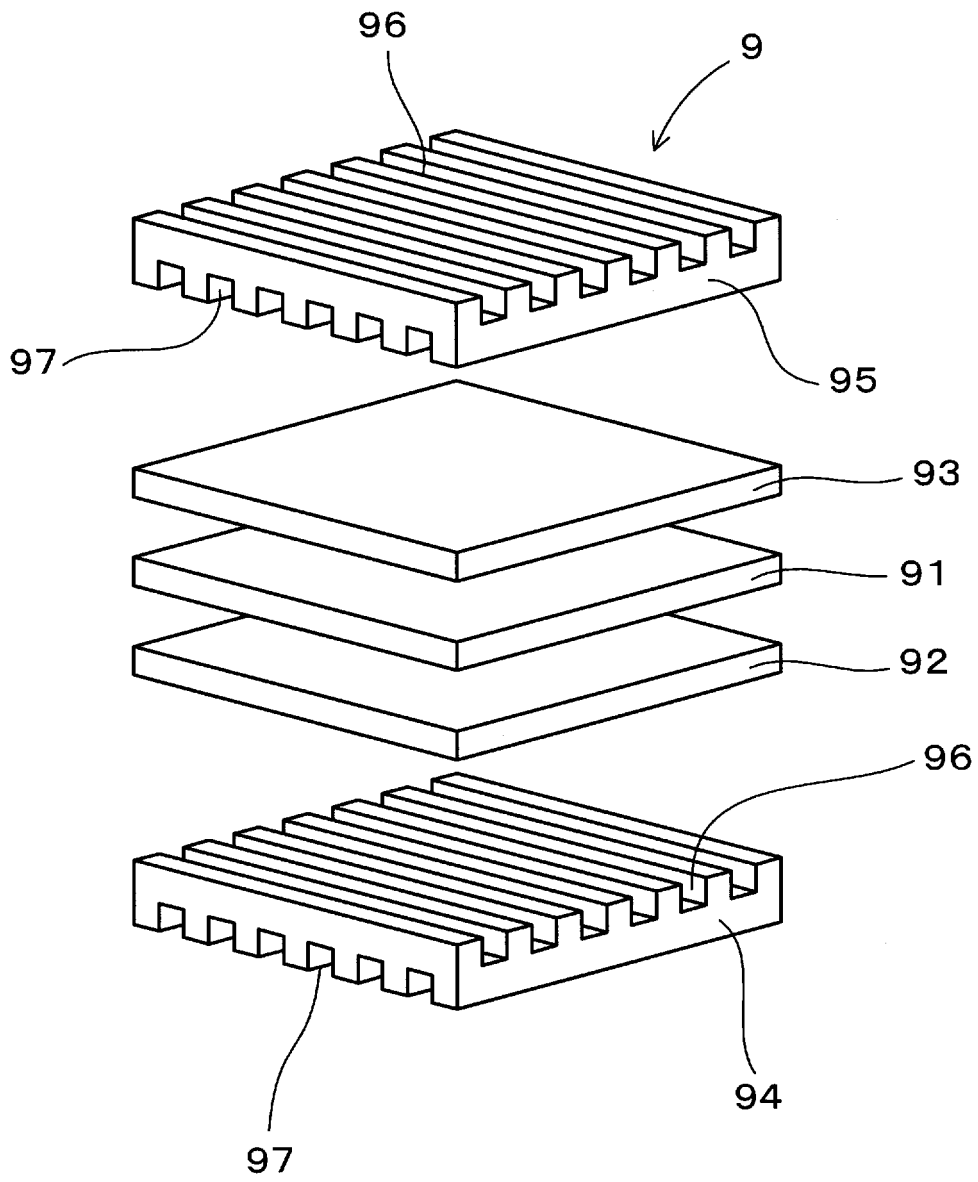
[20] 請求項18において、上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を窒素気流中で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

[21] 請求項19又は20において、上記窒化工程においては、上記 TiB_2 層が形成された上記金属基板を温度 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱することを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

[22] 請求項18～21のいずれか一項において、上記金属基板上に形成された上記導電性耐食材料は、上記金属基板と共に燃料電池用金属セパレータとして用いられることを特徴とする導電性耐食材料の製造方法。

[図1]

(図 1)



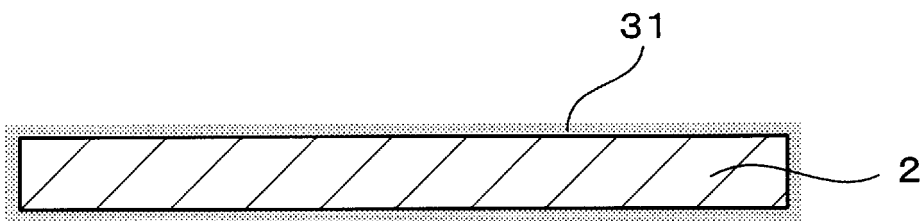
[図2]

(図 2)



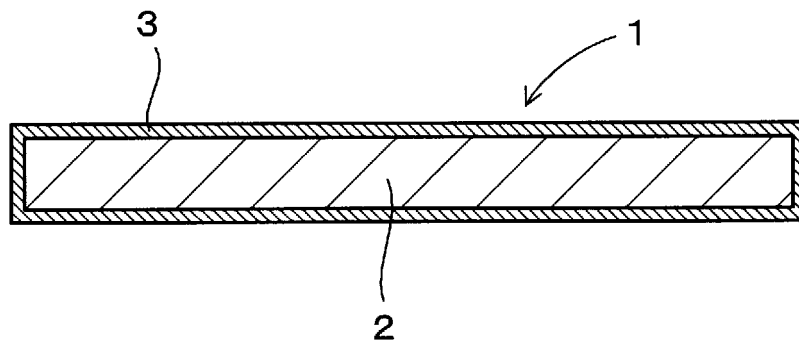
[図3]

(図 3)



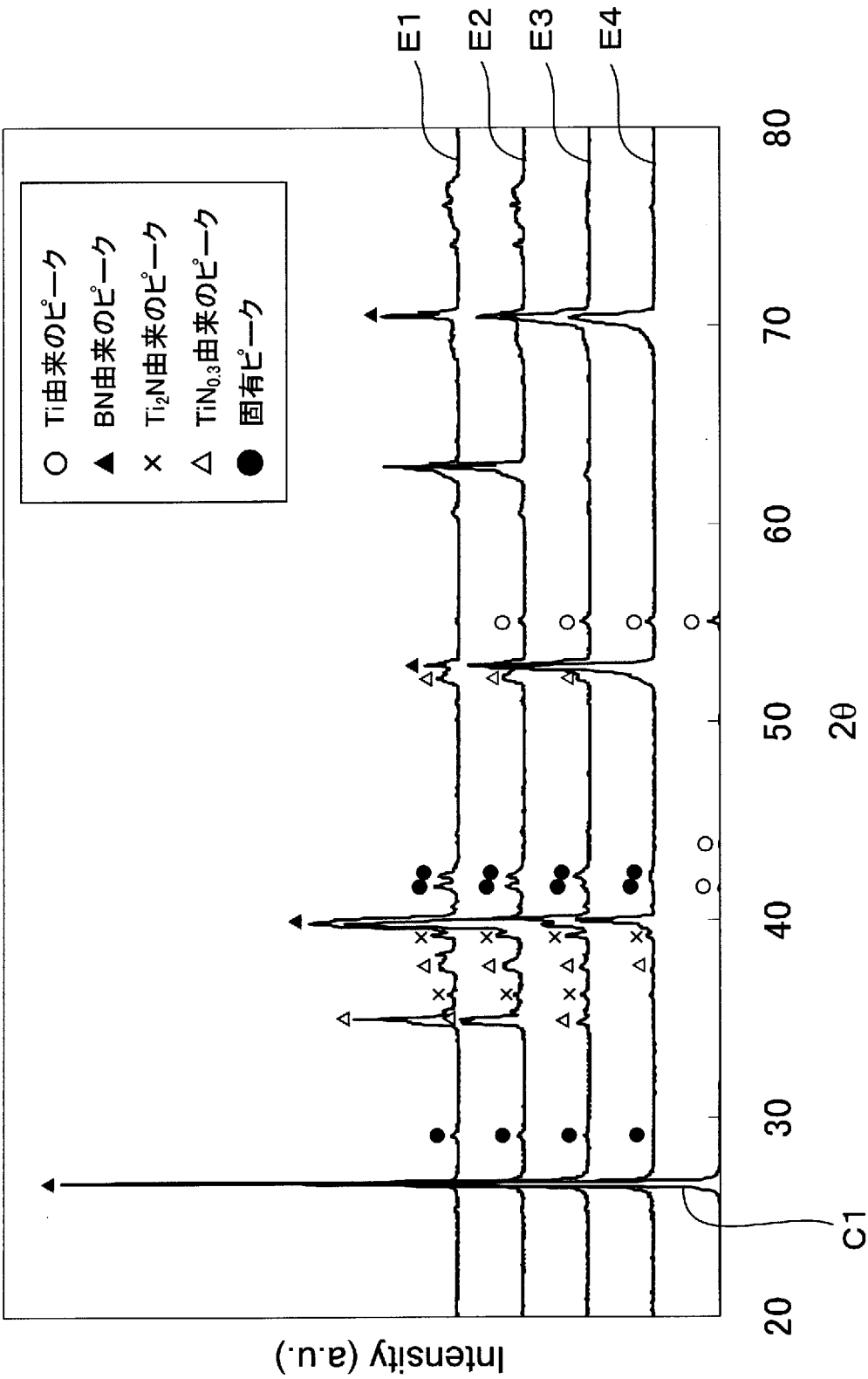
[図4]

(図 4)



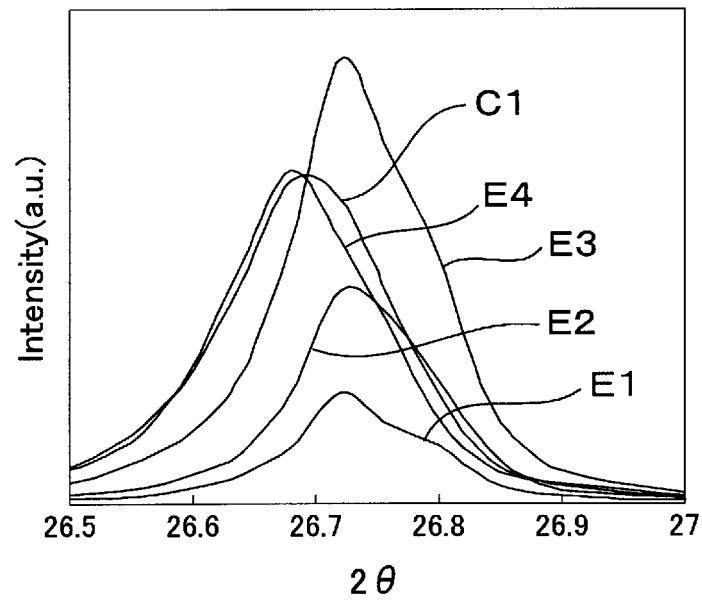
[図5]

(図 5)



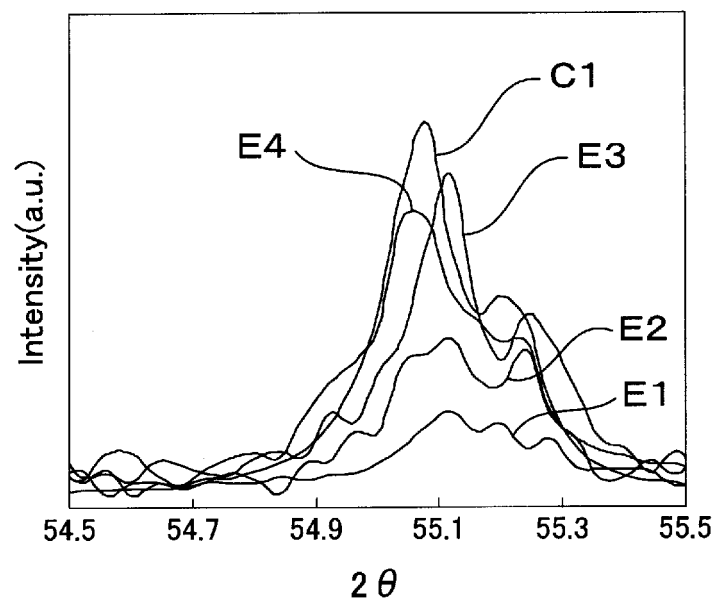
[図6]

(図 6)



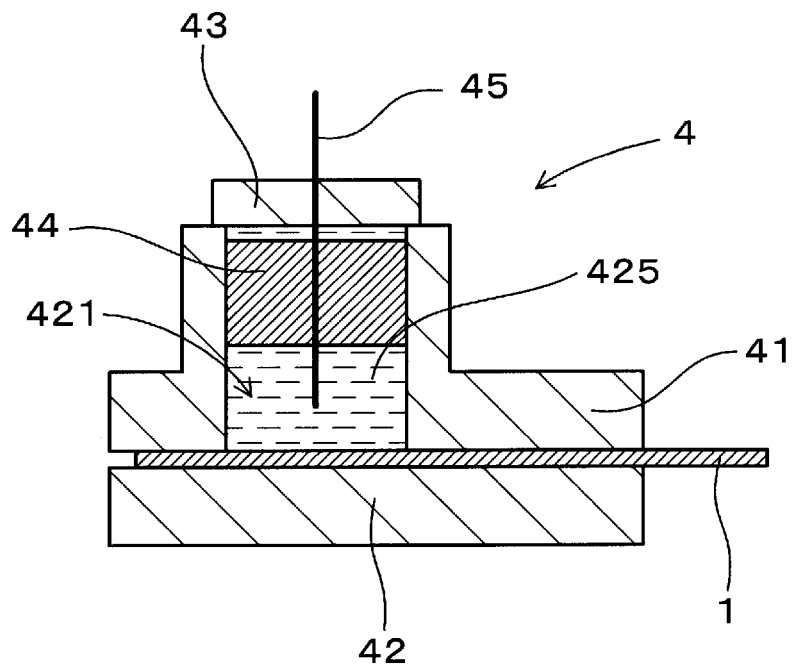
[図7]

(図 7)



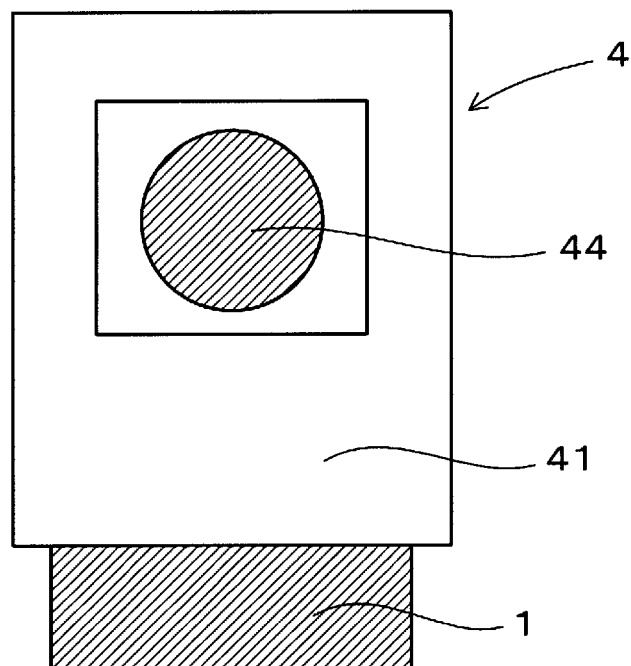
[図8]

(図 8)



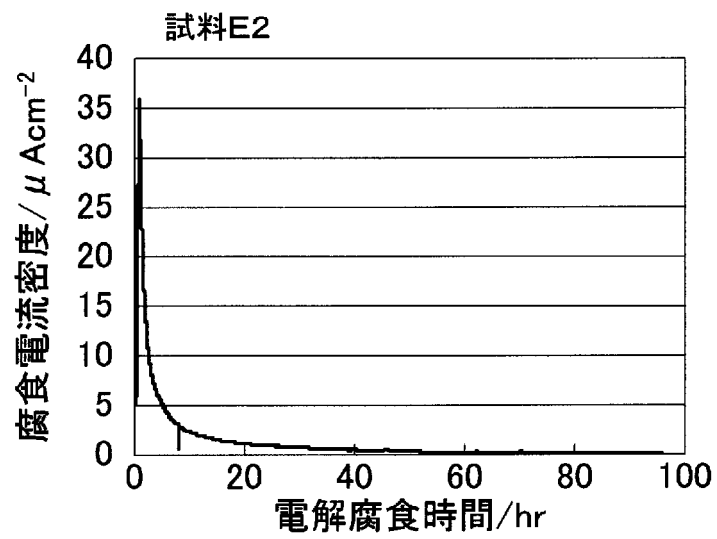
[図9]

(図 9)



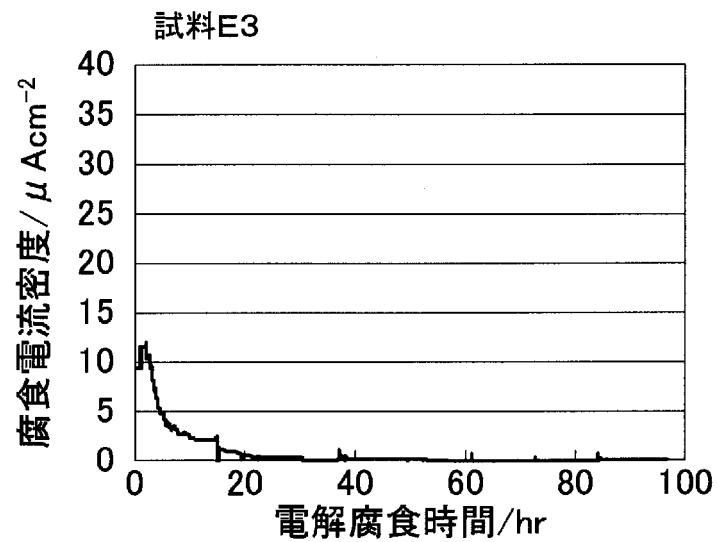
[図10]

(図 1 0)



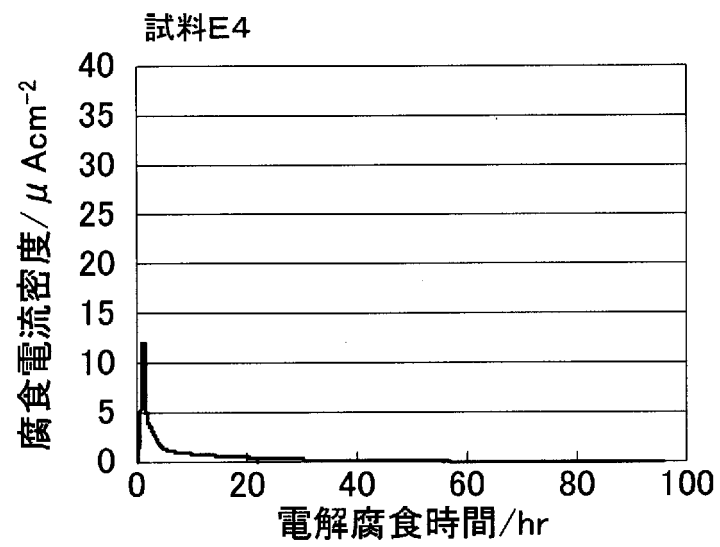
[図11]

(図 1 1)



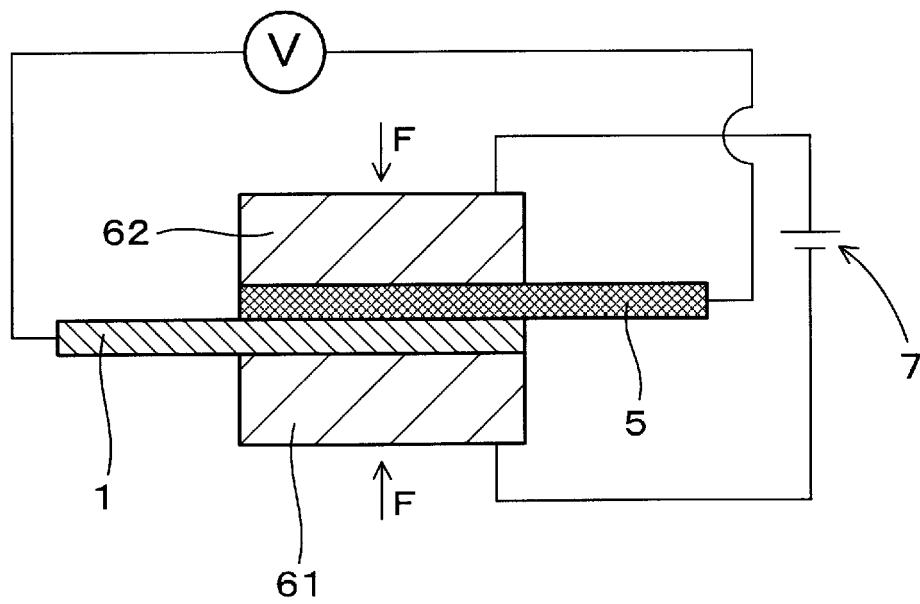
[図12]

(図 1 2)



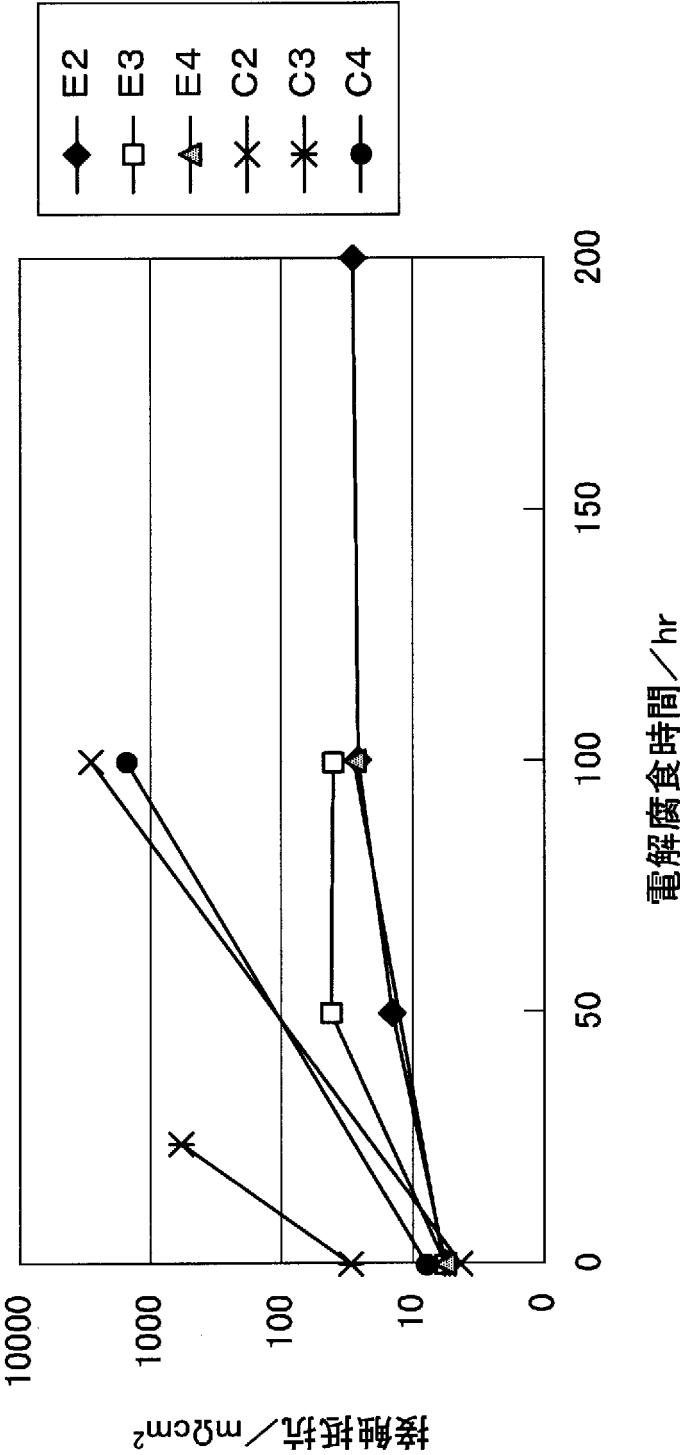
[図13]

(図 1 3)



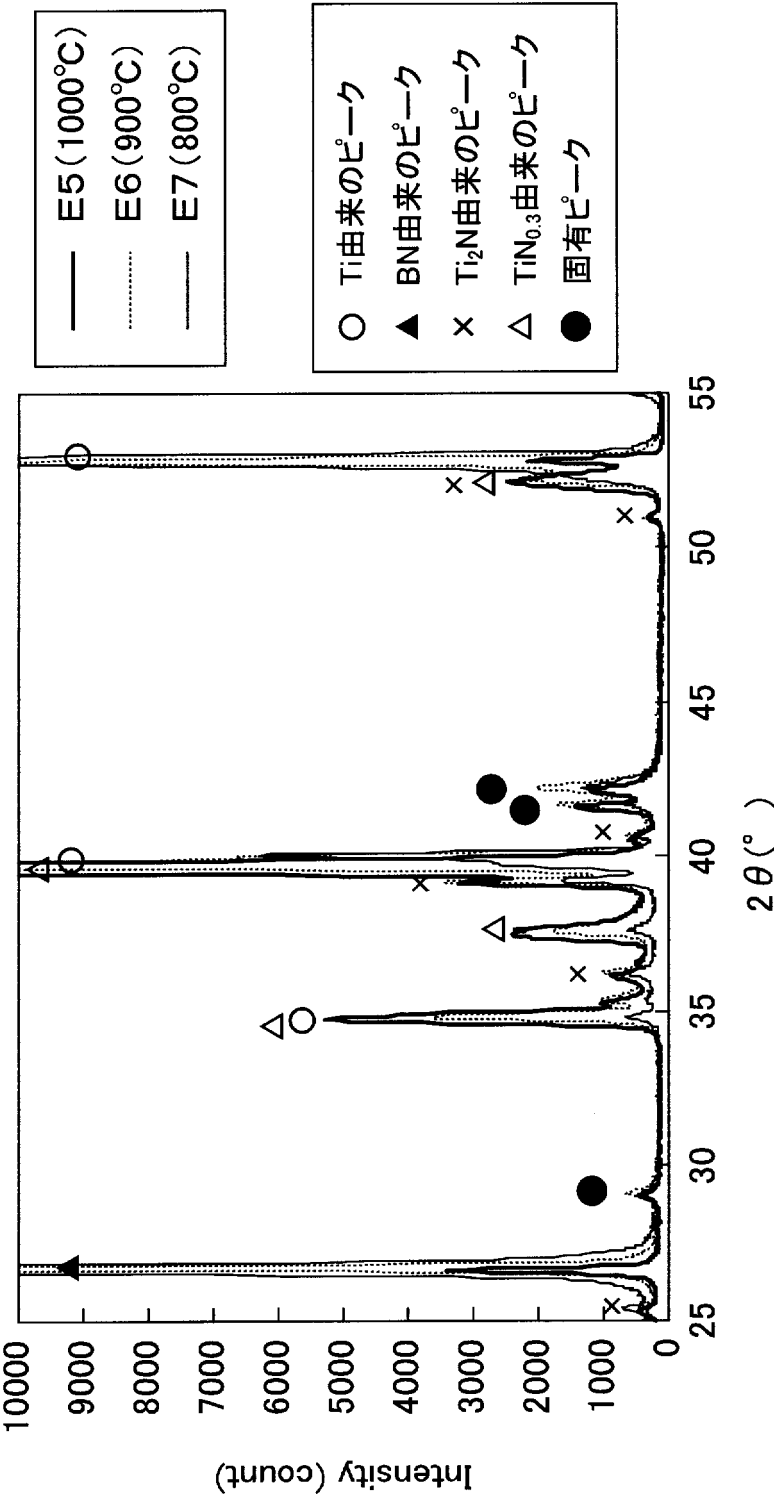
[図14]

(図 1 4)



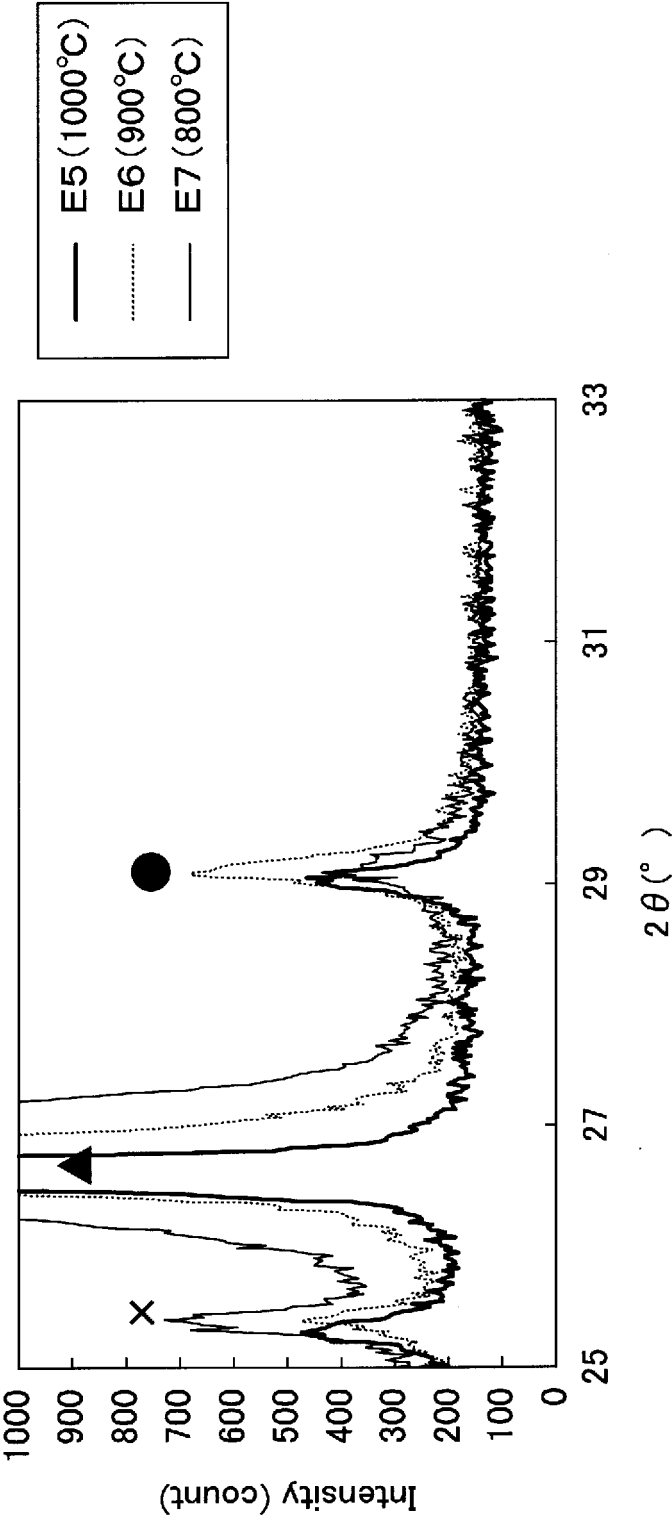
[図15]

(図 1 5)



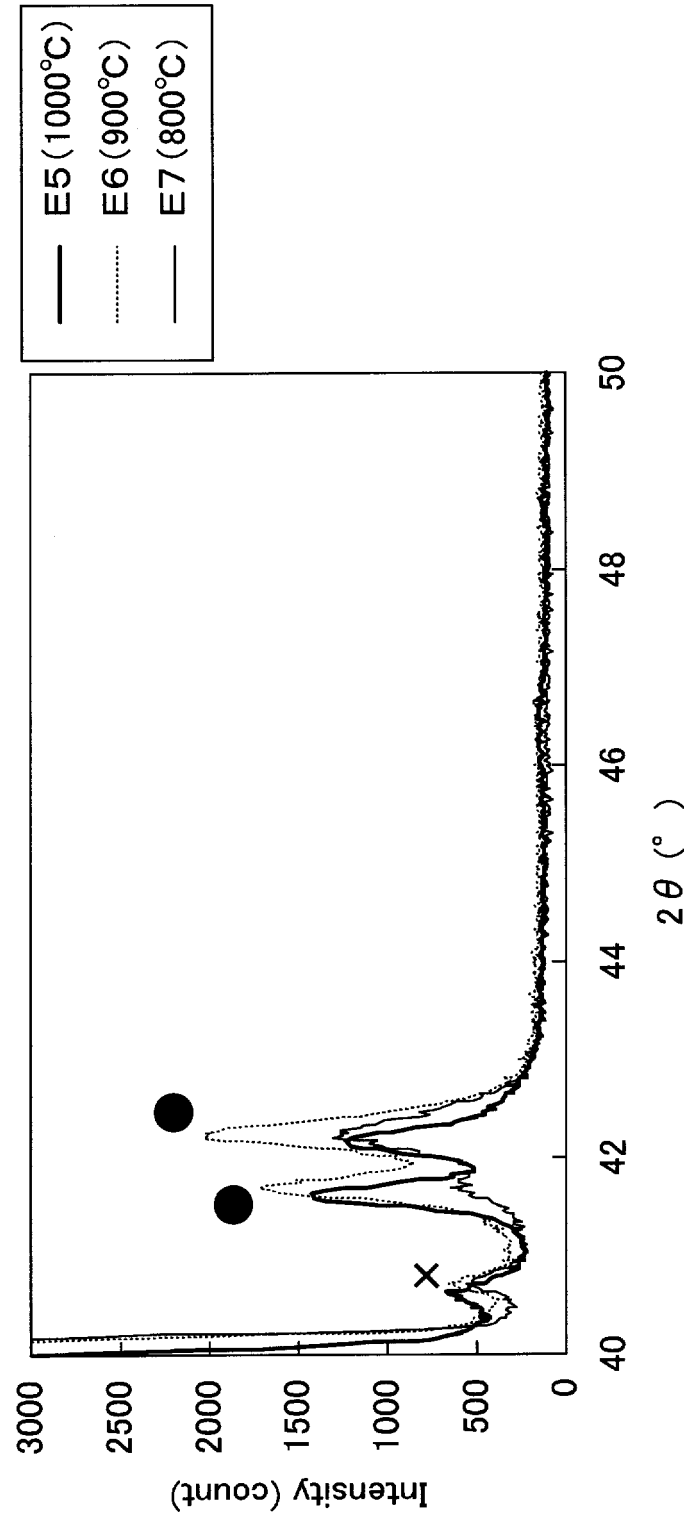
[図16]

(図 16)



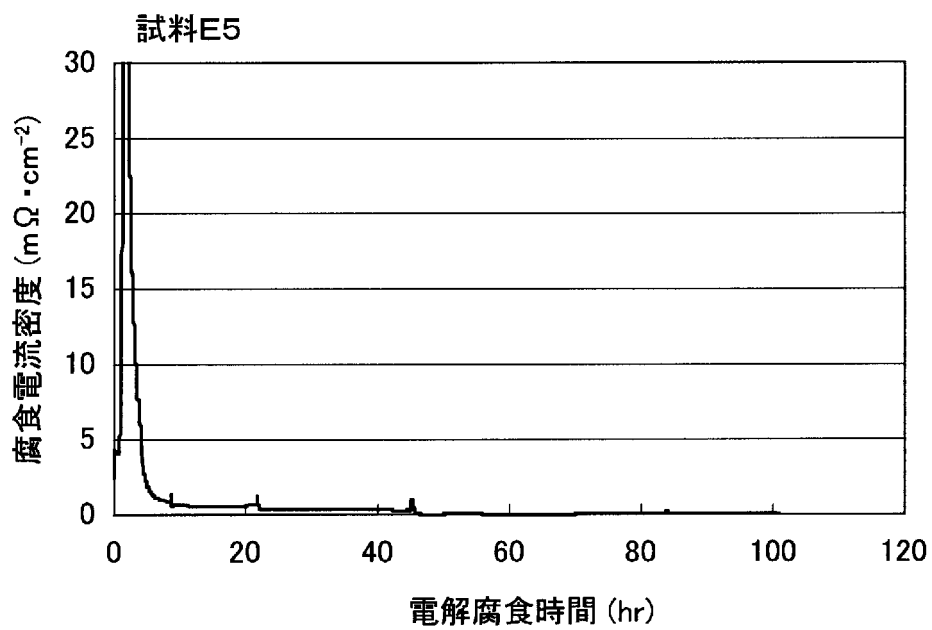
[図17]

(図 17)



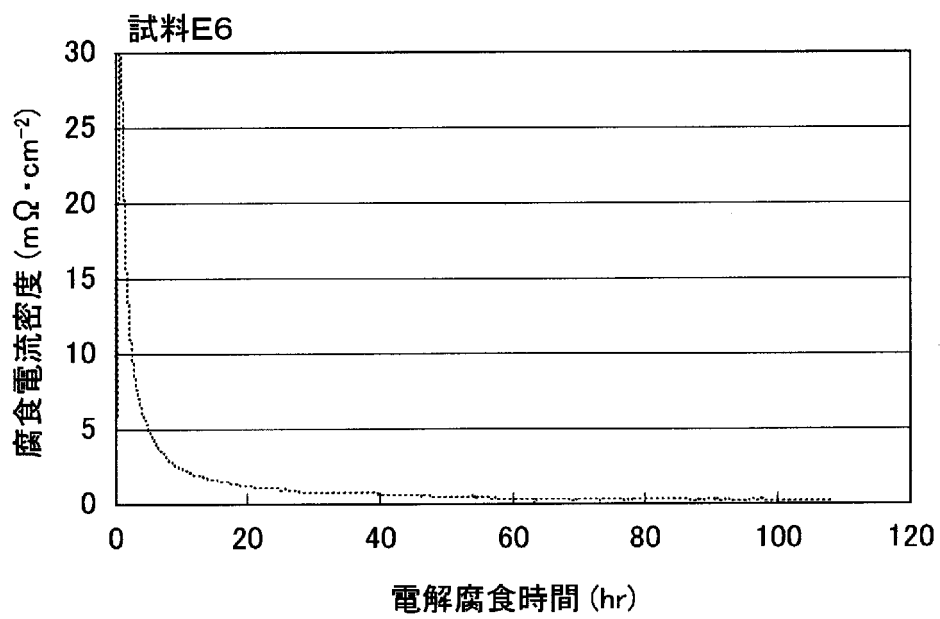
[図18]

(図 1 8)



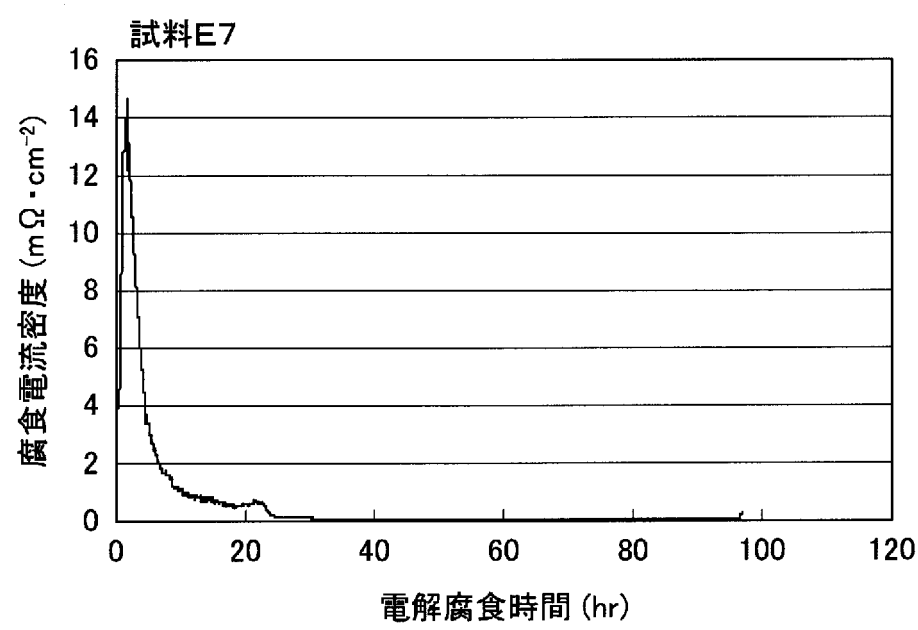
[図19]

(図 1 9)



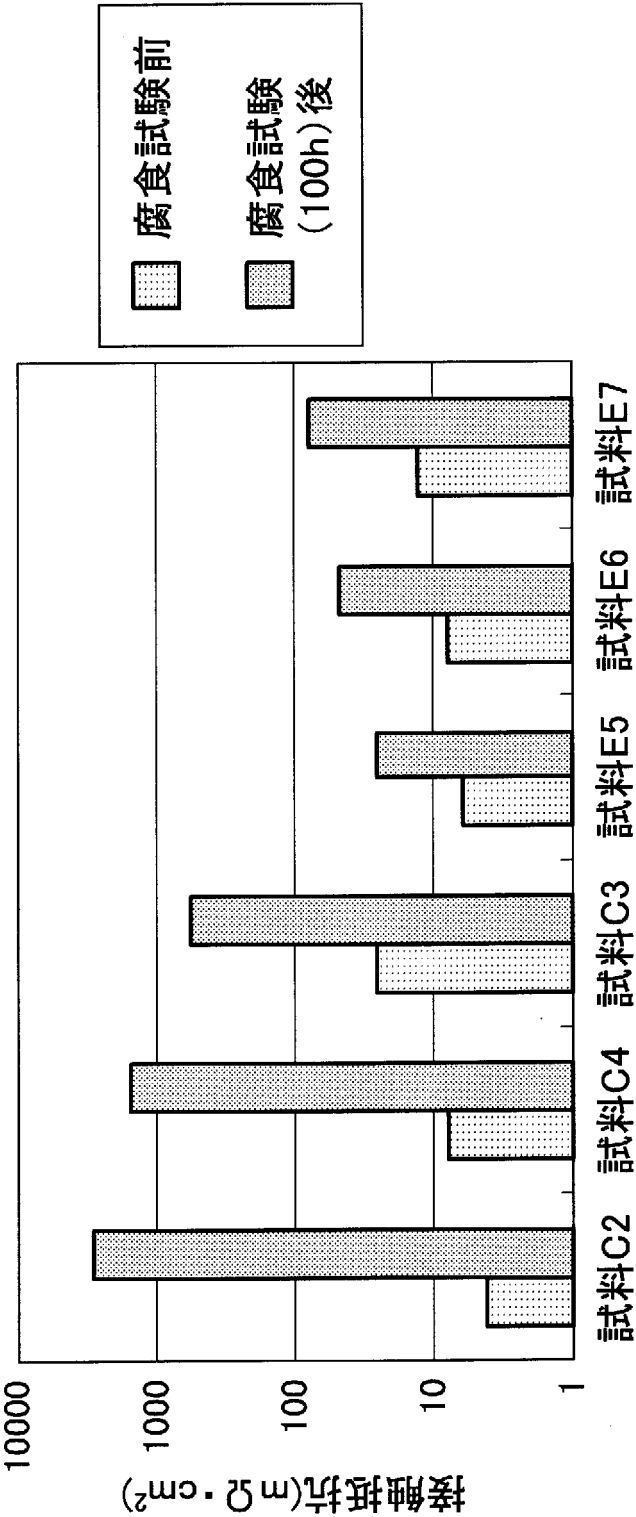
[図20]

(図 20)



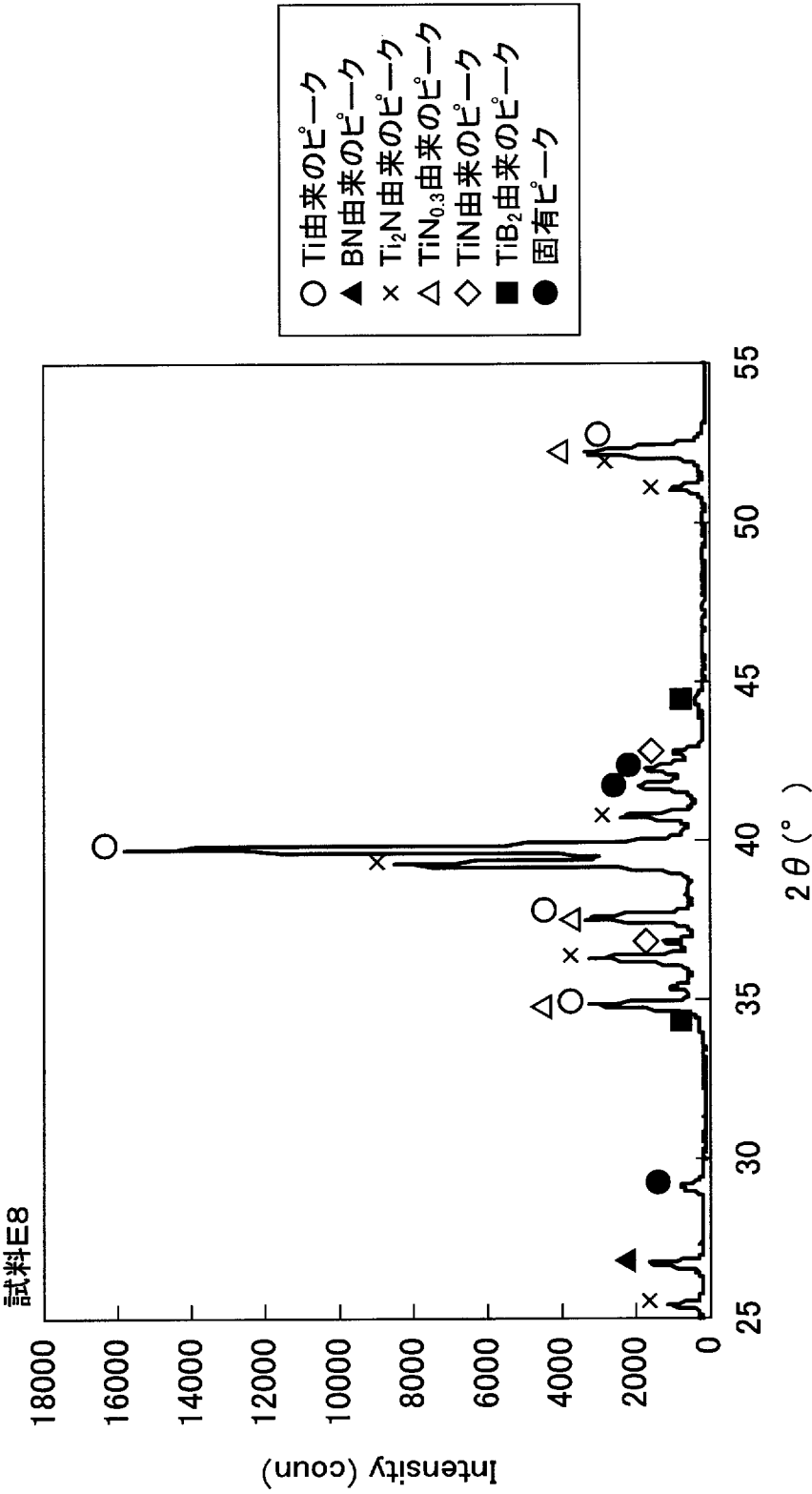
[図21]

(図 2 1)



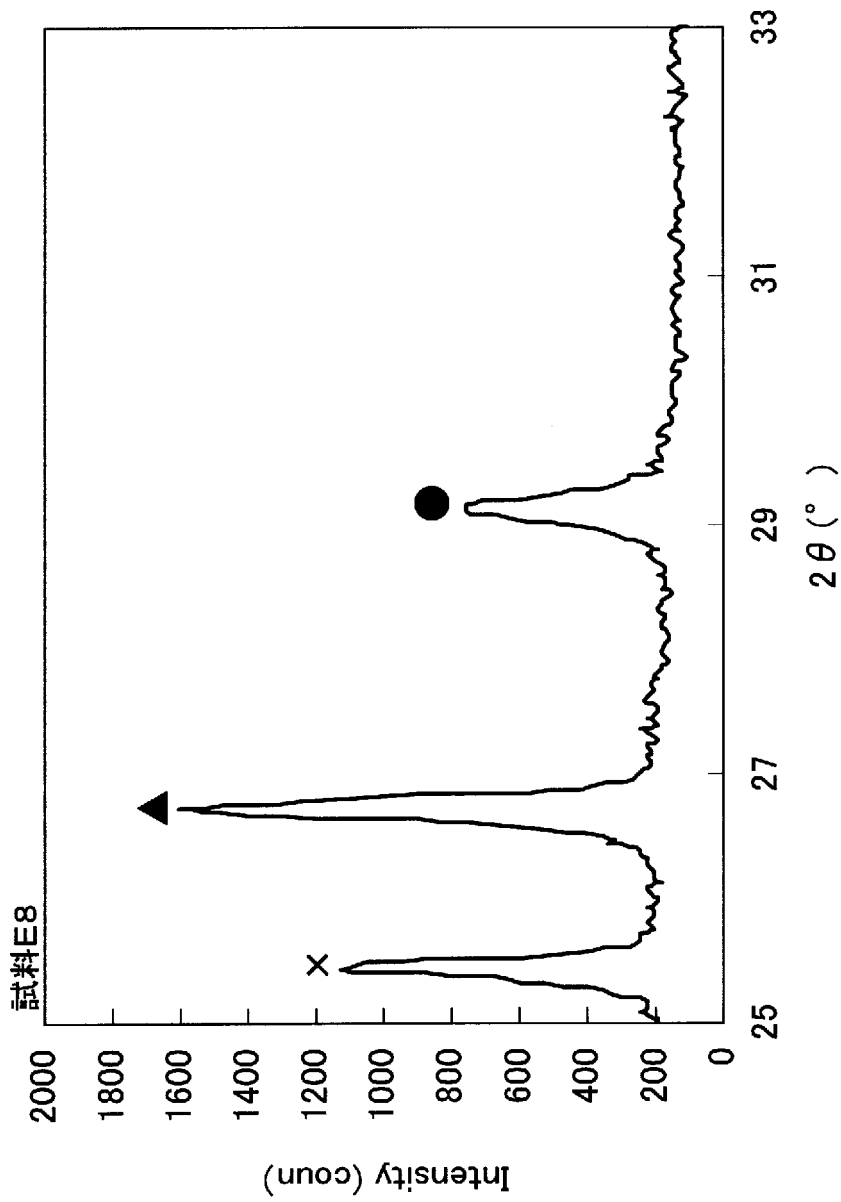
[図22]

(図 2 2)



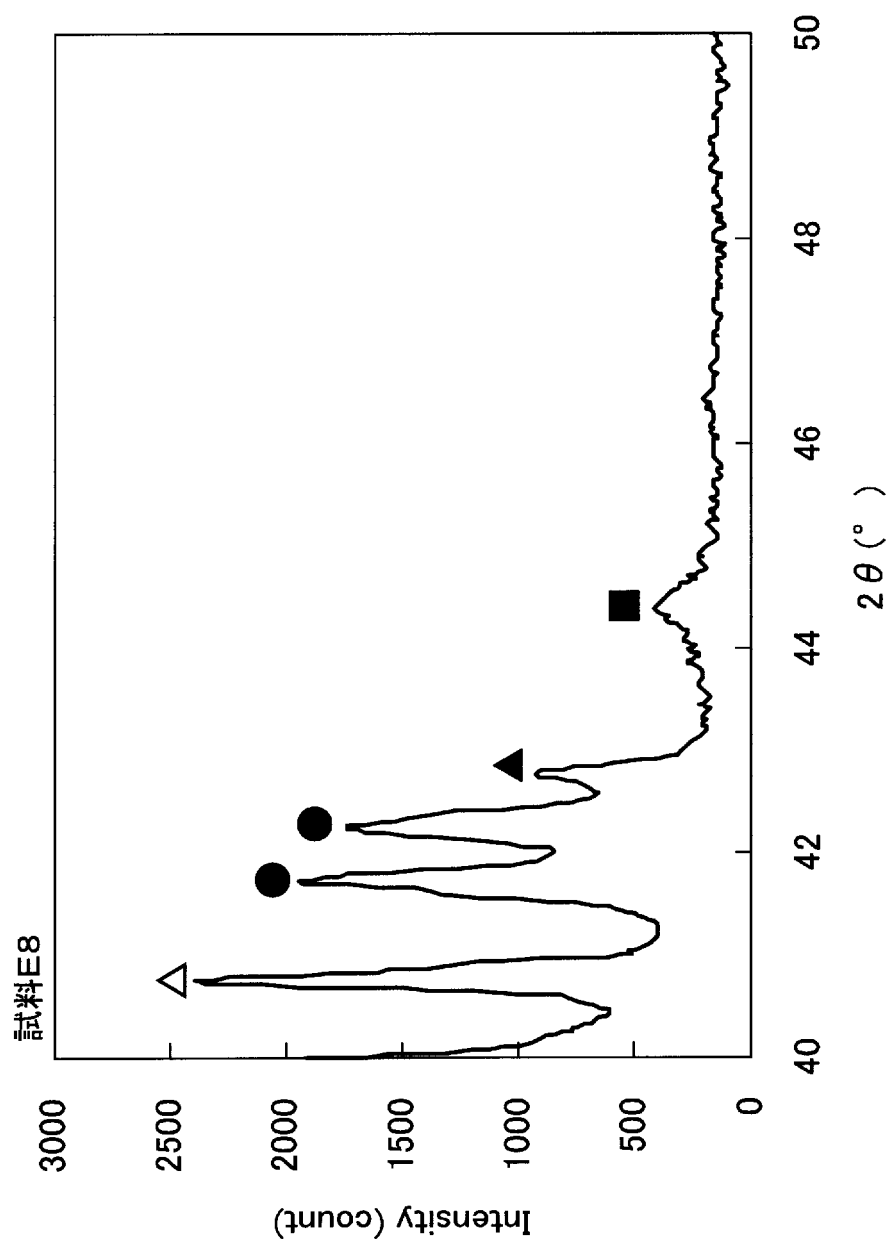
[図23]

(図 2 3)



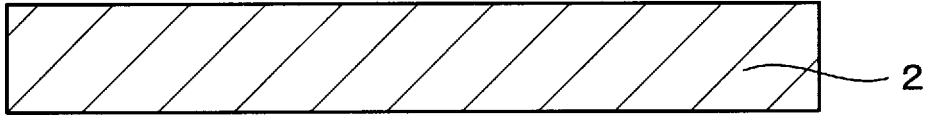
[図24]

(図 2 4)



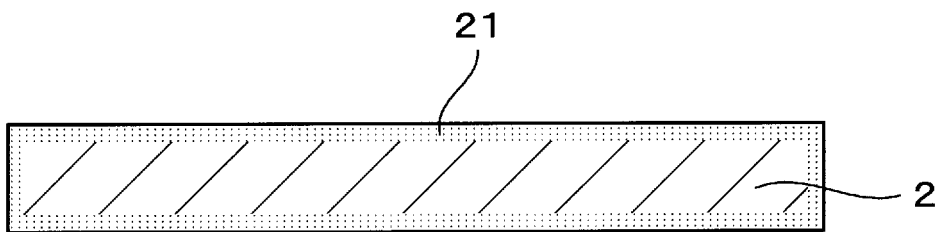
[図25a]

(図 2 5 a)



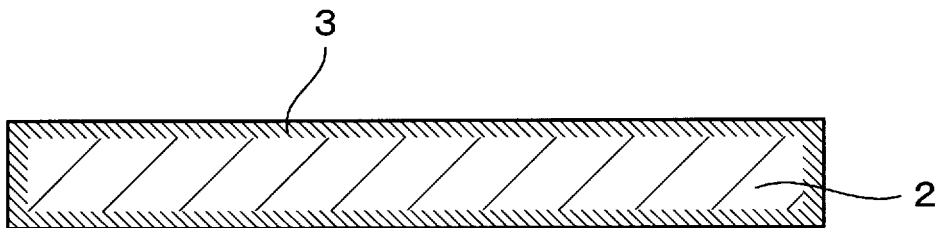
[図25b]

(図 2 5 b)



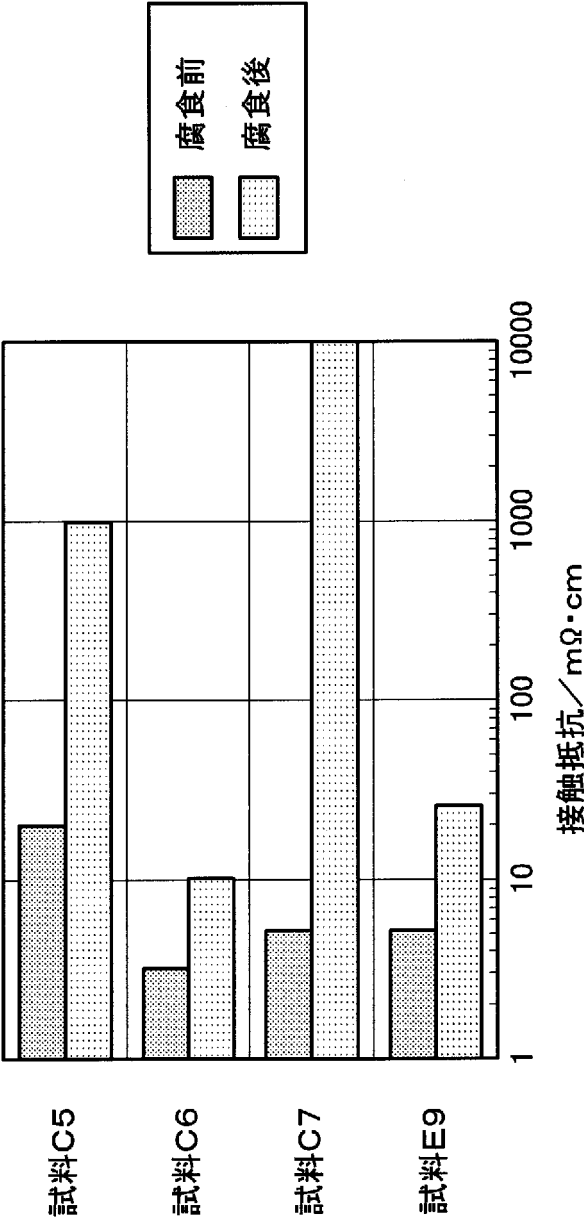
[図25c]

(図 2 5 c)



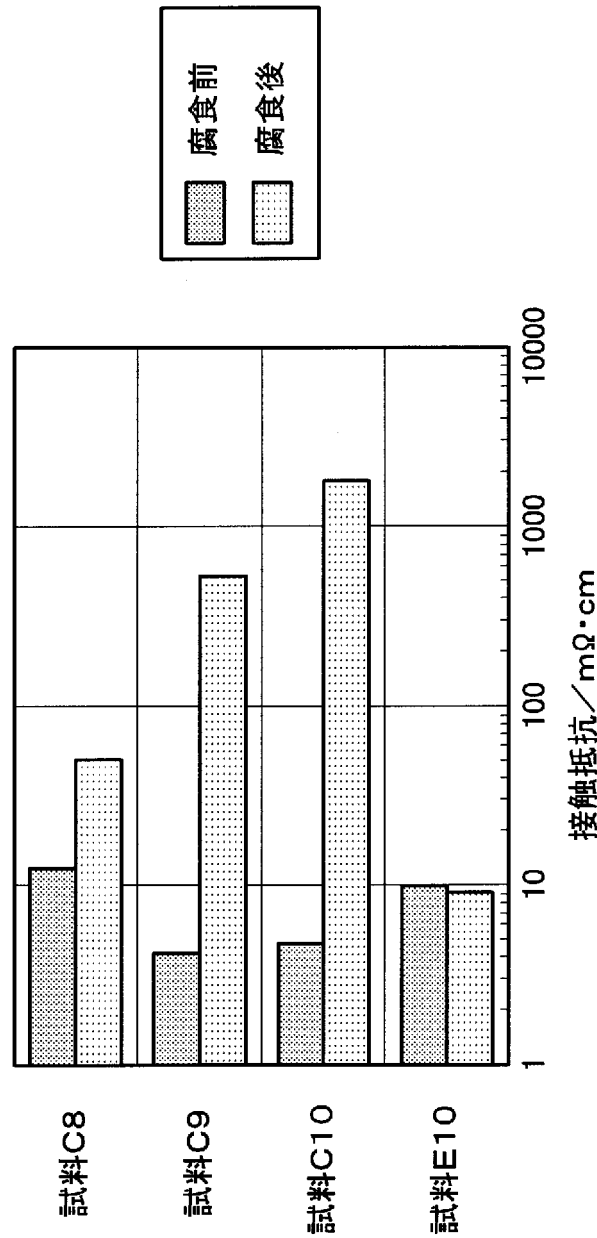
[図26]

(図 2 6)



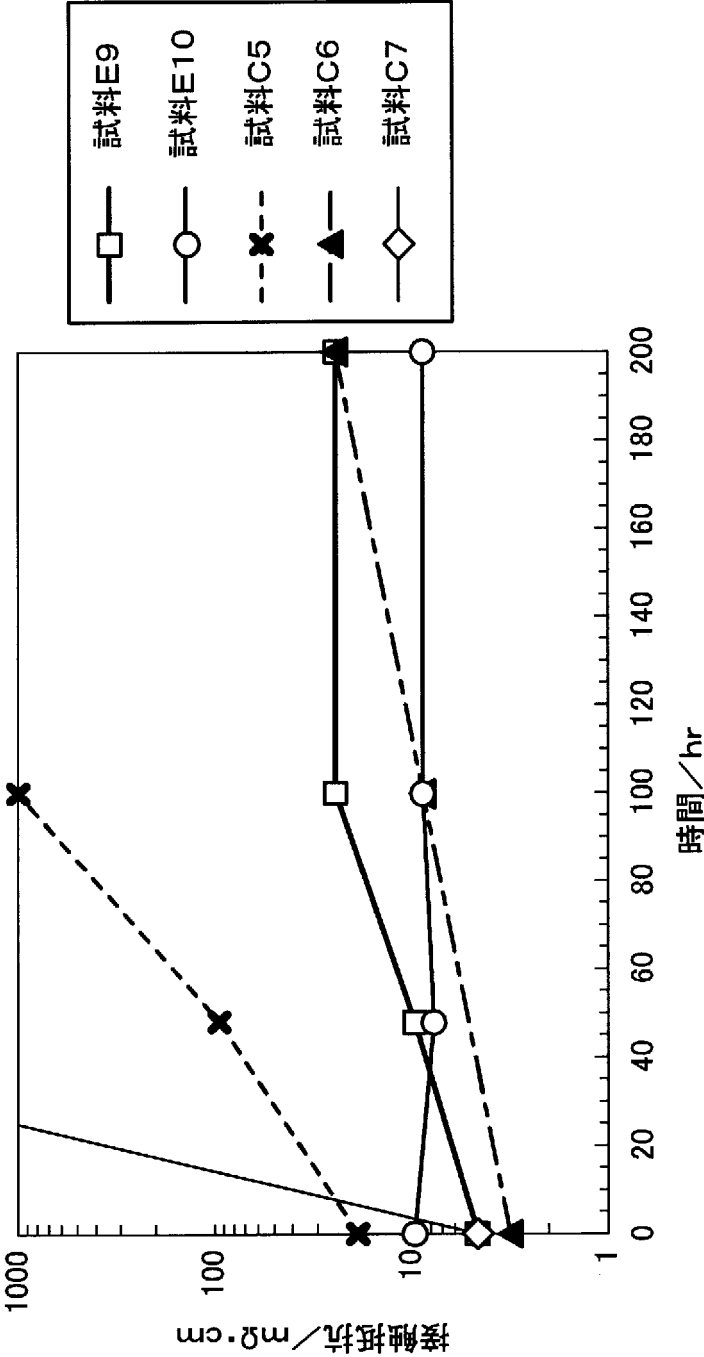
[図27]

(図 2 7)



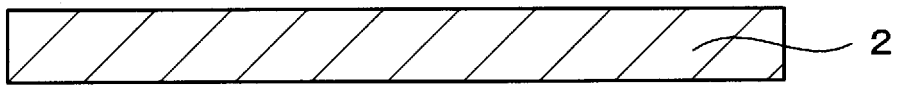
[図28]

(図 2 8)



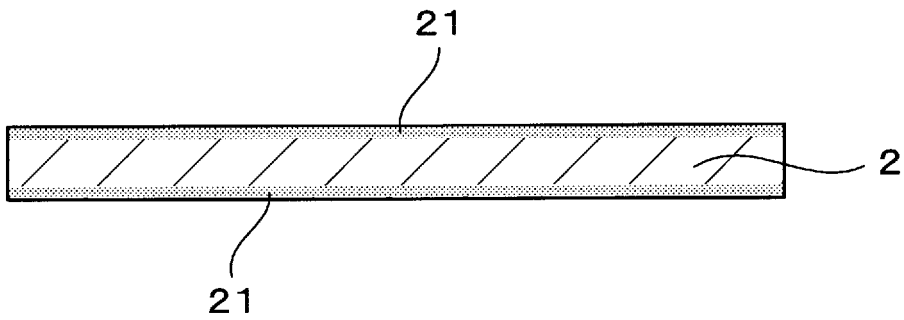
[図29a]

(図 29 a)



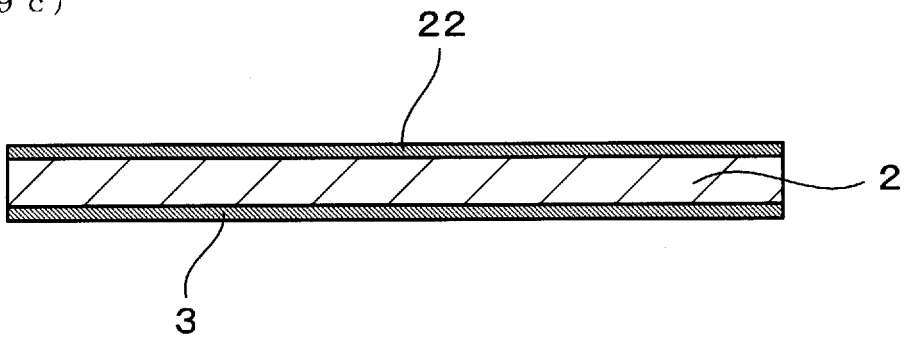
[図29b]

(図 29 b)



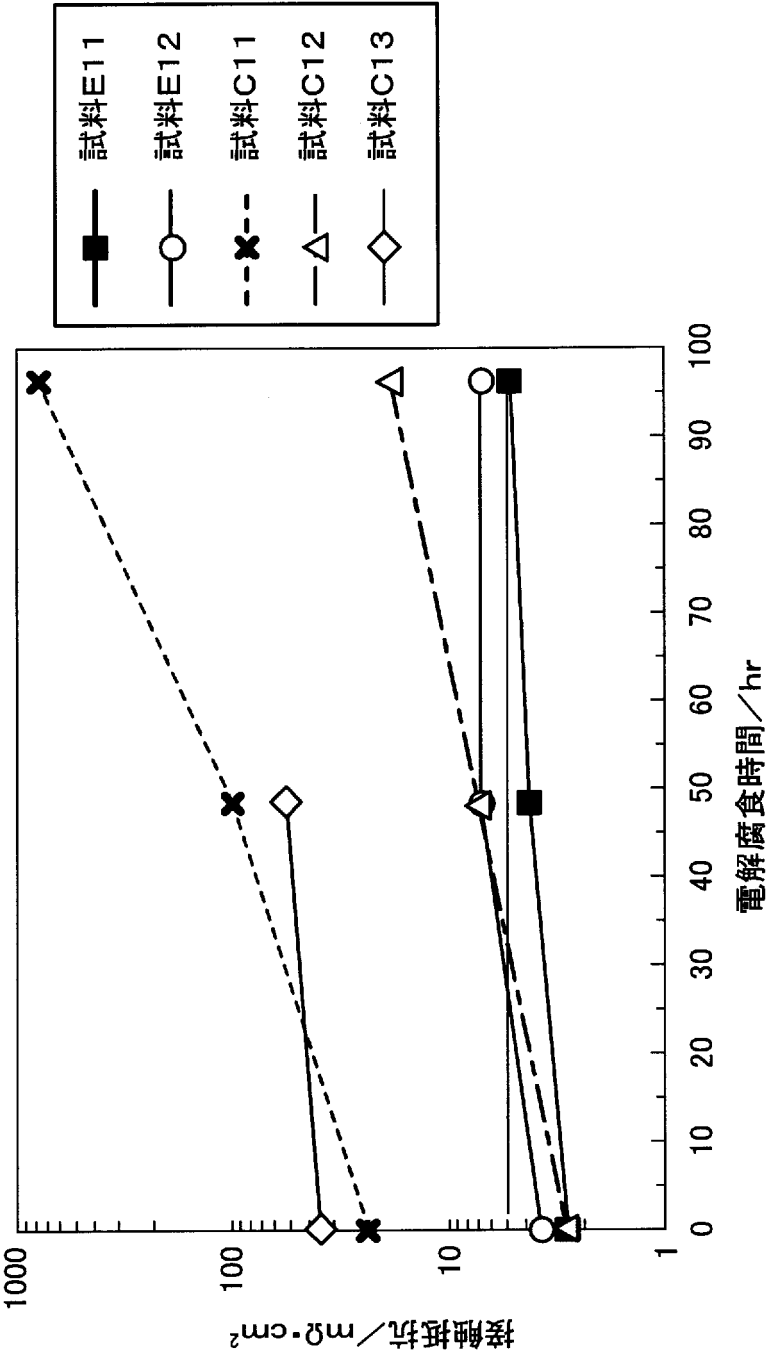
[図29c]

(図 29 c)



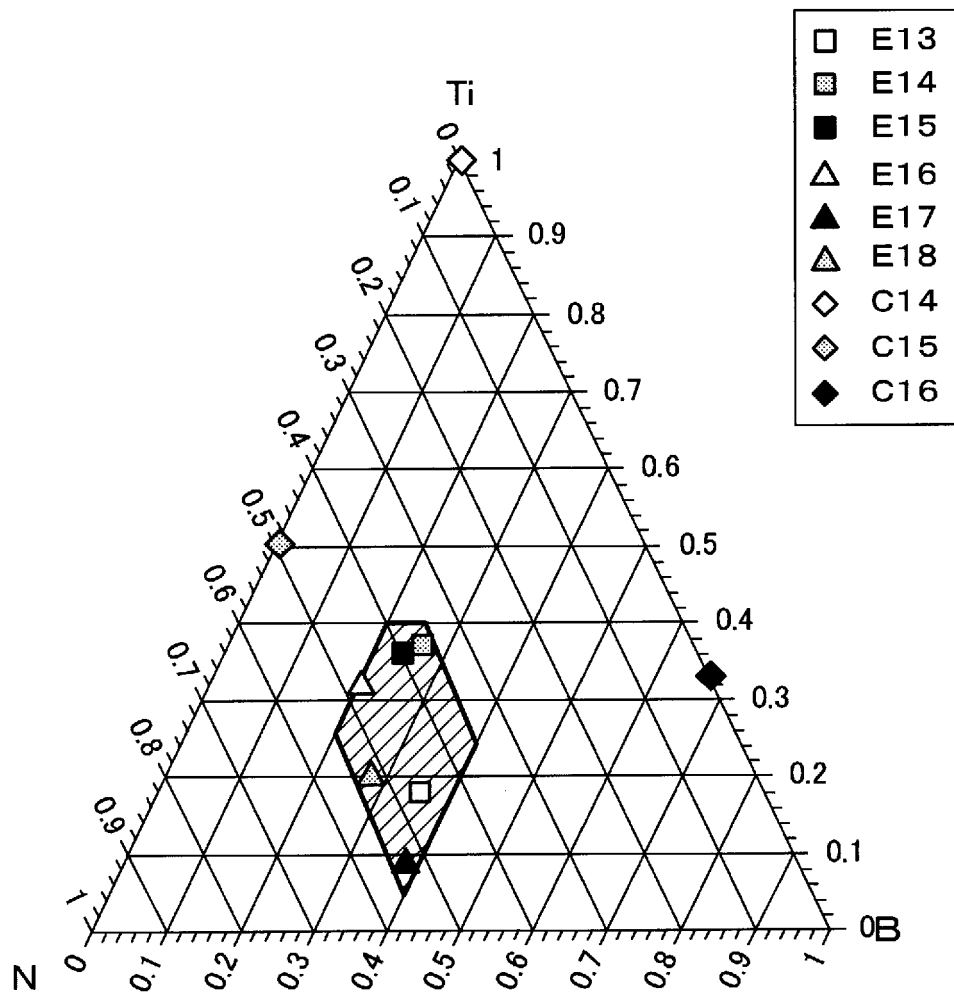
[図30]

(図 3 0)



[図31]

(図 3 1)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C8/72(2006.01)i, B05D5/12(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i, C23C8/04(2006.01)i, C23C8/24(2006.01)i, C23C8/80(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i, C25D11/00(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i 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) C23C8/00-8/80, B05D5/12, C23C4/00-6/00, C23C24/00-30/00, C25D11/00, H01M8/02, H01M8/10 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 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (C23C_008_00/ic*C23C_004_00/ic+C23C_008_00/ic*C25D_011_00/ic)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 49-009438 A (Nippon Tangsten Co., Ltd.), 28 January, 1974 (28.01.74), Claims; page 2, upper right column, line 6 to lower left column, line 9 (Family: none)	4, 7 5 1-3, 6, 8-22
Y	JP 06-346222 A (Degussa AG.), 20 December, 1994 (20.12.94), Par. No. [0015] & EP 621349 A1 & US 5518556 A	5
A	JP 2005-264235 A (Hitachi Cable, Ltd.), 29 September, 2005 (29.09.05), Claims 1, 5; Par. Nos. [0009], [0021]	3, 11, 17, 22
☐ 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 07 August, 2007 (07.08.07)		Date of mailing of the international search report 21 August, 2007 (21.08.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C8/72(2006.01)i, B05D5/12(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i, C23C8/04(2006.01)i, C23C8/24(2006.01)i, C23C8/80(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i, C25D11/00(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i			
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. C23C8/00-8/80, B05D5/12, C23C4/00-6/00, C23C24/00-30/00, C25D11/00, H01M8/02, H01M8/10			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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） WPI (C23C_008_00/ic*C23C_004_00/ic+C23C_008_00/ic*C25D_011_00/ic)			
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
X	J P 4 9 - 0 0 9 4 3 8 A (日本タングステン株式会社)		4, 7
Y	1 9 7 4 . 0 1 . 2 8 , 特許請求の範囲, 第 2 頁 右上欄 第 6 行 - 左下欄 第 9 行		5
A	(ファミリーなし)		1-3, 6, 8-22
☒ 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 0 7 . 0 8 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 1 . 0 8 . 2 0 0 7	
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） 日比野 隆治 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5	4 E 3 6 3 5

C (続き) . 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
Y	JP 06-346222 A (デグッサ アクチェンゲゼルシャフト) 1994. 12. 20, 【0015】 &EP 621349 A1 &US 5518556 A	5
A	JP 2005-264235 A (日立電線株式会社) 2005, 9. 29, 【請求項1】, 【請求項5】, 【0009】, 【0021】	3, 11, 17, 22