



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063899
(43) 공개일자 2017년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/60 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01) C22C 38/46 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01) H01M 8/1018 (2016.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/60 (2013.01)
C21D 9/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7011769
(22) 출원일자(국제) 2015년09월30일
심사청구일자 2017년04월28일
(85) 번역문제출일자 2017년04월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077751
(87) 국제공개번호 WO 2016/052623
국제공개일자 2016년04월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-203318 2014년10월01일 일본(JP)

(71) 출원인
신닛테츠스미킨 카부시키카이사
일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고
(72) 발명자
다루타니 요시오
일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고
신닛테츠스미킨 카부시키카이사 내
야자와 다케오
일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고
신닛테츠스미킨 카부시키카이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

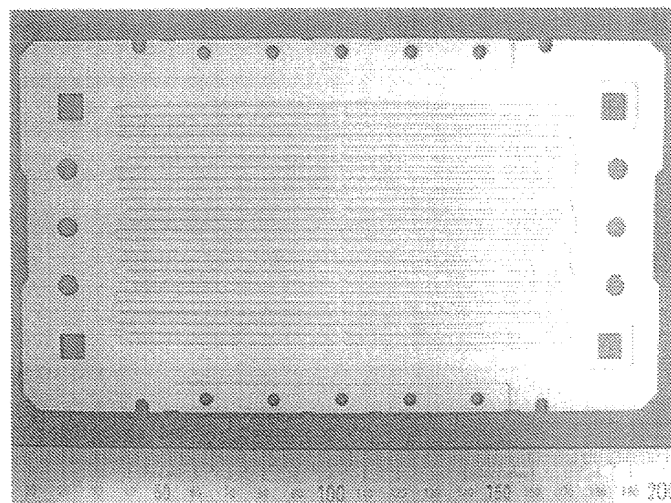
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 페라이트계 스테인리스강재와 이것을 이용하는 고체 고분자형 연료 전지용 세퍼레이터 및 고체 고분자형 연료 전지

(57) 요약

화학 조성, 질량%로, C : 0.02~0.15%, Si : 0.01~1.5%, Mn : 0.01~1.5%, P : 0.035% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 22.5~35.0%, Mo : 0.01~6.0%, Ni : 0.01~6.0%, Cu : 0.01~1.0%, N : 0.035% 이하, V : 0.01~0.35%, B : 0.5~1.0%, Al : 0.001~6.0%, 희토류 원소 : 0~0.10%, Sn : 0~2.50%, 및, 잔부 : Fe 및 불순물이며, 또한, {Cr 함유량(질량%)+3×Mo 함유량(질량%)-2.5×B 함유량(질량%)-17×C 함유량(질량%)} 으로서 산출되는 값이 20~45임과 더불어, 페라이트상만으로 이루어지는 모상 중에, 적어도, M₂B형 붕화물계 금속 석출물을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 M₂₃C₆형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물이 분산되어 표면에 노출된 페라이트계 스테인리스강재이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22C 38/02 (2013.01)

C22C 38/42 (2013.01)

C22C 38/44 (2013.01)

C22C 38/46 (2013.01)

C22C 38/54 (2013.01)

H01M 8/021 (2013.01)

C21D 2211/005 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

(72) 발명자

하마다 류지

일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

신닛테즈스미킨 카부시카이사 내

세키 아키라

일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

신닛테즈스미킨 카부시카이사 내

이마무라 준코

일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고

신닛테즈스미킨 카부시카이사 내

명세서

청구범위

청구항 1

화학 조성이, 질량%로,

C : 0.02~0.15%,

Si : 0.01~1.5%,

Mn : 0.01~1.5%,

P : 0.035% 이하,

S : 0.01% 이하,

Cr : 22.5~35.0%,

Mo : 0.01~6.0%,

Ni : 0.01~6.0%,

Cu : 0.01~1.0%,

N : 0.035% 이하,

V : 0.01~0.35%,

B : 0.5~1.0%,

Al : 0.001~6.0%,

희토류 원소 : 0~0.10%,

Sn : 0~2.50%, 및,

잔부 : Fe 및 불순물이며, 또한,

{Cr 함유량(질량%) + 3×Mo 함유량(질량%) - 2.5×B 함유량(질량%) - 17×C 함유량(질량%)} 으로서 산출되는 값이 20~45%임과 더불어,

페라이트상만으로 이루어지는 모상 중에, 적어도, M₂B형 붕화물계 금속 석출물을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 M₂₃C₆형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물이 분산되어 표면에 노출되어 있는, 페라이트계 스테인리스강재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학 조성이 질량%로,

희토류 원소 : 0.001~0.10%를

함유하는, 페라이트계 스테인리스강재.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 화학 조성이 질량%로,

Sn : 0.02~2.50%를

함유하는, 페라이트계 스테인리스강재.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

또한, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물 및 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 단독으로 1종 또는 2종 분산되어 표면에 노출되어 있는, 페라이트계 스테인리스강재.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

1100℃ 이상 1170℃ 이하의 온도 범위에 있어서, 모상이 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 조직이 되는, 페라이트계 스테인리스강재.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터용 페라이트계 스테인리스강재에 의해 구성되는, 고체 고분자형 연료 전지용 세퍼레이터.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터용 페라이트계 스테인리스강재에 의해 구성되는, 고체 고분자형 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페라이트계 스테인리스강재와, 이것을 이용하는 고체 고분자형 연료 전지용 세퍼레이터 및 고체 고분자형 연료 전지에 관한 것이다. 또한, 여기서 말하는 세퍼레이터는, 바이폴라 플레이트라고 불리기도 한다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는 수소와 산소를 이용하여 직류 전류를 발전하는 전지로서, 고체 전해질형, 용융 탄산염형, 인산형 및 고체 고분자형으로 크게 구별된다. 각각의 형식은, 연료 전지의 근간 부분을 구성하는 전해질 부분의 구성 재료에 유래한다.

[0003] 현재, 상용 단계에 도달해 있는 연료 전지로서, 200℃ 부근에서 동작하는 인산형, 및 650℃ 부근에서 동작하는 용융 탄산염형이 있다. 최근의 기술 개발의 진전과 함께, 실온 부근에서 동작하는 고체 고분자형과, 700℃ 이상에서 동작하는 고체 전해질형이, 자동차 탑재용 또는 가정용 소형 전원으로서 주목받고 있다.

[0004] 도 1은, 고체 고분자형 연료 전지의 구조를 나타내는 설명도로서, 도 1(a)는 연료 전지 셀(단(單)셀)의 분해도, 도 1(b)는 연료 전지 전체의 사시도이다.

[0005] 도 1(a) 및 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 연료 전지(1)는 단셀의 집합체이다. 단셀은, 도 1(a)에 나타내는 바와 같이 고체 고분자 전해질막(2)의 1면에 연료 전극막(애노드)(3)을, 다른 면에는 산화제 전극막(캐소드)(4)이 적층되고, 그 양면에 세퍼레이터(5a 및 5b)가 겹쳐진 구조를 가진다.

[0006] 대표적인 고체 고분자 전해질막(2)으로서 수소 이온(프로톤) 교환기를 가지는 불소계 이온 교환 수지막이 있다.

[0007] 연료 전극막(3) 및 산화제 전극막(4)에는, 카본 섬유로 구성되는 카본 페이퍼 또는 카본 크로스로 이루어지는 확산층 표면에 입자형상의 백금 촉매와 흑연가루, 수소 이온(프로톤) 교환기를 가지는 불소 수지로 이루어지는 촉매층이 설치되어 있고, 확산층을 투과한 연료 가스 또는 산화성 가스와 접촉한다.

[0008] 세퍼레이터(5a)에 설치되어 있는 유로(6a)로부터 연료 가스(수소 또는 수소 함유 가스)(A)가 흘러 연료 전극막(3)에 수소가 공급된다. 또, 세퍼레이터(5b)에 설치되어 있는 유로(6b)로부터는 공기와 같은 산화성 가스(B)가 흘러 산소가 공급된다. 이러한 가스의 공급에 의해 전기 화학 반응이 생겨 직류 전력이 발생한다.

[0009] 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터에 요구되는 기능은, (1) 연료극측에서, 연료 가스를 면내 균일하게 공급하

는 “유로”로서의 기능, (2) 캐소드측에서 생성된 물을, 연료 전지에서 반응 후의 공기, 산소라고 하는 캐리어 가스와 함께 효율적으로 계외에 배출시키는 “유로”로서의 기능, (3) 장시간에 걸쳐서 전극으로서 저전기 저항, 양호한 전도성을 유지하는 단셀간의 전기적 “커넥터”로서의 기능, 및 (4) 서로 이웃하는 셀로 한쪽의 셀의 애 노드실과 인접하는 셀의 캐소드실과의 “격벽”으로서의 기능 등이다.

- [0010] 지금까지, 세퍼레이터 재료로서 카본 판재의 적용이 실험실 레벨에서는 예의 검토되어 오고 있지만, 카본 판재에는 균열하기 쉽다는 문제가 있고, 추가로 표면을 평탄하게 하기 위한 기계 가공 비용 및 가스 유로 형성을 위한 기계 가공 비용이 매우 높아진다는 문제가 있다. 각각이 큰 문제이며, 연료 전지의 상용화 그 자체를 어렵게 하고 있는 상황이 있다.
- [0011] 카본 중에서도, 열팽창성 혹은 가공품은 현격하게 저렴하기 때문에, 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터용 소재로서 가장 주목받고 있다. 그러나, 더욱 더 엄격해지는 치수 정밀도로의 대응, 연료 전지 적용 중에 생기는 경년적인 결착용 유기 수지의 열화, 전지 운전 조건의 영향을 받아 진행되는 카본 부식, 및 연료 전지 조립 시와 사용 중에 일어나는 예기치 못한 균열 사고 등은, 향후에도 해결해야 할 과제로서 남아 있다.
- [0012] 이러한 흑연계 소재의 적용의 검토에 대처하는 움직임으로서, 비용 삭감을 목적으로, 세퍼레이터에 스테인리스강을 적용하는 시도가 개시되어 있다.
- [0013] 특허문헌 1에는, 금속계 부재로 이루어지고, 단위 전지의 전극과의 접촉면에 직접 금 도금을 실시한 연료 전지용 세퍼레이터가 개시되어 있다. 금속계 부재로서 스테인리스강, 알루미늄 및 Ni-철 합금을 들 수 있고, 스테인리스강으로서, SUS304가 이용되고 있다. 이 발명에서는, 세퍼레이터는 금 도금을 실시하고 있기 때문에, 세퍼레이터와 전극과의 접촉 저항이 저하되고, 세퍼레이터로부터 전극으로의 전자의 도통이 양호해지기 때문에, 연료 전지의 출력 전압이 커진다고 여겨지고 있다.
- [0014] 특허문헌 2에는, 표면에 형성되는 부동태 피막이 대기에 의해 용이하게 생성되는 금속 재료로 이루어지는 세퍼레이터가 이용되고 있는 고체 고분자형 연료 전지가 개시되어 있다. 금속 재료로서 스테인리스강과 티탄 합금을 예로 들고 있다. 이 발명에서는, 세퍼레이터에 이용되는 금속의 표면에는, 반드시 부동태 피막이 존재하고 있고, 금속의 표면이 화학적으로 침범되기 어려워져 연료 전지 셀에서 생성된 물이 이온화되는 정도가 저감되어, 연료 전지 셀의 전기 화학 반응도의 저하가 억제된다고 여겨지고 있다. 또, 세퍼레이터의 전극막 등에 접촉하는 부분의 부동태 피막을 제거하고, 귀금속층을 형성함으로써, 전기 접촉 저항값이 작아진다고 여겨지고 있다.
- [0015] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 의해 개시된, 표면에 부동태 피막을 구비하는 스테인리스강과 같은 금속 재료를 그대로 세퍼레이터에 이용해도, 내식성이 충분하지 않고 금속의 용출이 일어나, 용출 금속 이온에 의해 담지 촉매 성능이 열화된다. 또, 용출 후에 생성하는 Cr-OH 또는 Fe-OH와 같은 부식 생성물에 의해, 세퍼레이터의 접촉 저항이 증가하기 때문에, 금속 재료로 이루어지는 세퍼레이터에는, 비용을 도외시킨 금 도금 등의 귀금속 도금이 실시되고 있는 것이 현상이다.
- [0016] 이러한 상황 하, 세퍼레이터로서 고가의 표면 처리를 실시하지 않고 그대로의 상태인 채로 적용할 수 있는, 내식성이 뛰어난 스테인리스강도 제안되어 있다.
- [0017] 특허문헌 3에 의해, 강 중에 B를 함유하지 않고, 강 중에 도전성 금속 석출물로서 $M_{23}C_6$ 형, M_4C 형, M_2C 형, MC형 탄화물계 금속 개재물 및 M_2B 형 붕화물계 개재물 모두 석출되지 않는, 강 중 C량이 0.012% 이하(본 명세서에서는 화학 조성에 관한 「%」는 특별히 제한이 없는 한 「질량%」를 의미한다)의 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터용 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 4 및 5에는, 이러한 도전성 금속 석출물이 석출되어 있지 않은 페라이트계 스테인리스강을 세퍼레이터로서 적용하는 고체 고분자형 연료 전지가 개시되어 있다.
- [0018] 특허문헌 6에는, 강 중에 B를 함유하지 않고, 강 중에 0.01~0.15%의 C를 함유하고, Cr계 탄화물만이 석출되는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 페라이트계 스테인리스강 및 이것을 적용한 고체 고분자형 연료 전지가 나타나 있다.
- [0019] 특허문헌 7에는, 강 중에 B를 함유하지 않고, 강 중에 0.015~0.2%의 C를 함유하고, Ni를 7~50% 함유하는, Cr계 탄화물을 석출하는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 오스테나이트계 스테인리스강이 나타나 있다.
- [0020] 특허문헌 8에는, 스테인리스강 표면에, 도전성을 가지는 $M_{23}C_6$ 형, M_4C 형, M_2C 형, MC형 탄화물계 금속 개재물 및

M₂B형 붕화물계 개재물 중 1종 이상이 분산, 노출되어 있는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스강이 나타나 있고, C : 0.15% 이하, Si : 0.01~1.5%, Mn : 0.01~1.5%, P : 0.04% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 15~36%, Al : 0.001~6%, N : 0.035% 이하를 함유하며, 또한 Cr, Mo 및 B 함유량이 $17\% \leq Cr + 3 \times Mo - 2.5 \times B$ 를 만족하고, 잔부 Fe 및 불가피 불순물로 이루어지는 페라이트계 스테인리스강이 기재되어 있다.

[0021] 특허문헌 9에는, 스테인리스강재의 표면을 산성 수용액에 의해 부식시켜, 그 표면에 도전성을 가지는 M₂₃C₆형, M₄C형, M₂C형, MC형 탄화물계 금속 개재물 및 M₂B형 붕화물계 금속 개재물 중 1종 이상을 노출시키는 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터용 스테인리스강재의 제조 방법이 나타나 있고, C : 0.15% 이하, Si : 0.01~1.5%, Mn : 0.01~1.5%, P : 0.04% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 15~36%, Al : 0.001~6%, B : 0~3.5%, N : 0.035% 이하, Ni : 0~5%, Mo : 0~7%, Cu : 0~1%, Ti : 0~25×(C%+N%), Nb : 0~25×(C%+N%)를 함유하고, 또한 Cr, Mo 및 B 함유량은 $17\% \leq Cr + 3 \times Mo - 2.5 \times B$ 를 만족하고 있으며, 잔부 Fe 및 불순물로 이루어지는 페라이트계 스테인리스강재가 개시되어 있다.

[0022] 특허문헌 10에는, 표면에 M₂B형의 붕화물계 금속 화합물이 노출되어 있고, 또한, 애노드 면적 및 캐소드 면적을 각각 1로 했을 때, 애노드가 세퍼레이터와 직접 접촉하는 면적, 및 캐소드가 세퍼레이터와 직접 접촉하는 면적 모두가 0.3 내지 0.7의 비율인 고체 고분자형 연료 전지가 나타나 있고, 스테인리스강 표면에, 도전성을 가지는 M₂₃C₆형, M₄C형, M₂C형, MC형 탄화물계 금속 개재물 및 M₂B형 붕화물계 개재물 중 1종 이상이 노출되어 있는 스테인리스강이 나타나 있다. 또한, 세퍼레이터를 구성하는 스테인리스강이, C : 0.15% 이하, Si : 0.01~1.5%, Mn : 0.01~1.5%, P : 0.04% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 15~36%, Al : 0.2% 이하, B : 3.5% 이하(단 0%를 제외한다), N : 0.035% 이하, Ni : 5% 이하, Mo : 7% 이하, W : 4% 이하, V : 0.2% 이하, Cu : 1% 이하, Ti : 25×(C%+N%) 이하, Nb : 25×(C%+N%) 이하이고, 또한 Cr, Mo 및 B의 함유량이 $17\% \leq Cr + 3 \times Mo - 2.5 \times B$ 를 만족하는 페라이트계 스테인리스강재가 나타나 있다.

[0023] 또한, 특허문헌 11~15에는, 표면에 M₂B형의 붕화물계 도전성 금속 석출물이 노출되는 오스테나이트계 스테인리스클래드 강재 및 그 제조 방법이 개시되어 있다.

[0024] 특허문헌 16에는, 스테인리스강 표면에, 도전성을 가지는 M₂₃C₆형, M₄C형, M₂C형, MC형 탄화물계 금속 개재물 및 M₂B형 붕화물계 금속 개재물 중 1종 이상이 분산, 노출된 스테인리스강이 개시되어 있다. 상기 스테인리스강은, 예를 들면, 질량%로, C : 0.15% 이하, Si : 0.01~1.5%, Mn : 0.01~1.5%, P : 0.04% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 15~36%, Al : 0.001~6%, B : 0~3.5%, N : 0.035% 이하, Ni : 0~5%, Mo : 0~7%, Cu : 0~1%, Ti : 0~25×(C%+N%), Nb : 0~25×(C%+N%)를 함유하고, 또한 Cr, Mo 및 B 함유량은 $17\% \leq Cr + 3 \times Mo - 2.5 \times B$ 를 만족하고 있고, 잔부 Fe 및 불가피 불순물로 이루어지는 페라이트계 스테인리스강이다.

[0025] 특허문헌 17에는, 고온에서 양호한 전기 전도성을 가지는 산화 피막이 형성된 페라이트계 스테인리스 강판이 개시되어 있다. 상기 페라이트계 스테인리스 강판은, 질량%로, C : 0.02% 이하, Si : 0.15% 이하, Mn : 0.3~1%, P : 0.04% 이하, S : 0.003% 이하, Cr : 20~25%, Mo : 0.5~2%, Al : 0.1% 이하, N : 0.02% 이하, Nb : 0.001~0.5%, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 또한 $2.5 < Mn / (Si + Al) < 8.0$ 을 만족한다. 상기 페라이트계 스테인리스 강판은, 추가로 질량%로, Ti : 0.5% 이하, V : 0.5% 이하, Ni : 2% 이하, Cu : 1% 이하, Sn : 1% 이하, B : 0.005% 이하, Mg : 0.005% 이하, Ca : 0.005% 이하, W : 1% 이하, Co : 1% 이하, Sb : 0.5% 이하의 1종 또는 2종 이상 함유하고 있다.

[0026] 특허문헌 18에는, Sn의 첨가에 의해 부동태 피막을 개질하여 내식성을 향상시킨 페라이트계 스테인리스강이 개시되어 있다. 상기 페라이트계 스테인리스강은 질량%로, C : 0.01% 이하, Si : 0.01~0.20%, Mn : 0.01~0.30%, P : 0.04% 이하, S : 0.01% 이하, Cr : 13~22%, N : 0.001~0.020%, Ti : 0.05~0.35%, Al : 0.005~0.050%, Sn : 0.001~1%, 잔부가 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0027] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 10-228914호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 공보 평 8-180883호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2000-239806호 공보
 (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2000-294255호 공보
 (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2000-294256호 공보
 (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2000-303151호 공보
 (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2000-309854호 공보
 (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2003-193206호 공보
 (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2001-214286호 공보
 (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 제2002-151111호 공보
 (특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2004-071319호 공보
 (특허문헌 0012) 일본 특허 공개 제2004-156132호 공보
 (특허문헌 0013) 일본 특허 공개 제2004-306128호 공보
 (특허문헌 0014) 일본 특허 공개 제2007-118025호 공보
 (특허문헌 0015) 일본 특허 공개 제2009-215655호 공보
 (특허문헌 0016) 일본 특허 공개 제2001-32056호 공보
 (특허문헌 0017) 일본 특허 공개 제2014-031572호 공보
 (특허문헌 0018) 일본 특허 공개 제2009-174036호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 본 발명의 과제는, 고체 분자형 연료 전지 내의 환경에서의 내식성이 현격하게 뛰어나고, 접촉 전기 저항이 금 도금재와 동등한 페라이트계 스테인리스강재와, 그 스테인리스강재로 이루어지는 고체 고분자형 연료 전지용 세퍼레이터, 및, 이것을 적용한 고체 고분자형 연료 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0029] 본 발명자는, 오랜 세월에 걸쳐, 고체 고분자형 연료 전지의 세퍼레이터로서 장시간 사용해도, 금속 세퍼레이터 표면으로부터의 금속 용출이 극히 적고, 확산층, 고분자막 및 촉매층으로 구성되는 MEA(Membrane Electrode Assembly의 약칭)의 금속 이온 오염도 대부분 진행되지도 않고, 촉매 성능의 저하 및 고분자막 성능의 저하를 일으키기 어려운 스테인리스강재의 개발에 전념해 왔다.

[0030] 구체적으로는, 범용의 SUS304, SUS316L, 그들의 금 도금 처리재, M_2B 및/또는 $M_{23}C_6$ 도전성 금속 석출물 분산형 스테인리스재, 도전성 미립분 도포 혹은 도장 처리 스테인리스재, 또는 표면 개질 처리 스테인리스재 등을 이용한 연료 전지 적용을 검토해 온 결과, 이하에 열거하는 지점 (a)~(c)를 얻기에 이르러, 본 발명을 완성했다.

[0031] (a) 강 중에 미세하게 분산되어 표면에 노출된 M_2B 는, 부동태 피막으로 덮인 스테인리스강 표면에서 “전기가 통과하는 길”로서 기능함으로써 표면의 도전성(전기적인 접촉 저항)을 현저하게 개선한다. 단, 전기적인 접촉 저항 성능은 금 도금 소재 못지 않게 되지만, 안정성에는 한층 더한 개선의 여지가 있다.

[0032] (b) 강 중에 미세하게 분산되어 표면에 노출한 M_2B 를 석출핵으로 하여, 그 표면 또는 그 주위에 $M_{23}C_6$ 를 복합으로 석출시킴으로써, M_2B 단독, M_2B 와 $M_{23}C_6$ 가 개별적으로 단독으로 석출 및 분산되어 있는 상태보다도 표면의 도전성(전기적인 접촉 저항)이 현저하게 개선된다. 이것에 의해, 전기적인 접촉 저항 성능은 금 도금 소재 못지 않게 되고, 그 성능은 안정적이다.

[0033] (c) 적극적으로 Mo를 첨가함으로써, 양호한 내식성이 확보된다. Mo는 용출했다고 해도, 애노드 및 캐소드부에

담지되어 있는 촉매의 성능에 대한 영향이 비교적 경미하다. 이것은, 용출한 Mo가, 음이온인 폴리브덴산 이온으로서 존재하기 때문에, 수소 이온(프로톤) 교환기를 가지는 불소계 이온 교환 수지막의 프로톤 전도성을 저해하는 영향이 작기 때문이라고 생각된다. 동일한 거동이 V에도 기대된다.

[0034] 본 발명은, 이하에 열거하는 바와 같다.

[0035] (1) 화학 조성이, 질량%로,

[0036] C : 0.02~0.15%,

[0037] Si : 0.01~1.5%,

[0038] Mn : 0.01~1.5%,

[0039] P : 0.035% 이하,

[0040] S : 0.01% 이하,

[0041] Cr : 22.5~35.0%,

[0042] Mo : 0.01~6.0%,

[0043] Ni : 0.01~6.0%,

[0044] Cu : 0.01~1.0%,

[0045] N : 0.035% 이하,

[0046] V : 0.01~0.35%,

[0047] B : 0.5~1.0%,

[0048] Al : 0.001~6.0%,

[0049] 희토류 원소 : 0~0.10%,

[0050] Sn : 0~2.50%, 및,

[0051] 잔부 : Fe 및 불순물이며, 또한,

[0052] $\{Cr \text{ 함유량(질량\%)} + 3 \times Mo \text{ 함유량(질량\%)} - 2.5 \times B \text{ 함유량(질량\%)} - 17 \times C \text{ 함유량(질량\%)}\}$ 으로서 산출되는 값이 20~45%임과 더불어,

[0053] 페라이트상만으로 이루어지는 모상 중에, 적어도, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물이 분산되어 표면에 노출되어 있는, 페라이트계 스테인리스강재.

[0054] (2) 상기 화학 조성이, 질량%로,

[0055] 희토류 원소 : 0.001~0.10%를 함유하는, 상기 (1)에 기재된 페라이트계 스테인리스강재.

[0056] (3) 상기 화학 조성이, 질량%로,

[0057] Sn : 0.02~2.50%를 함유하는, 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 페라이트계 스테인리스강재.

[0058] (4) 또한, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물 및 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 단독으로 1종 또는 2종 분산되어 표면에 노출되어 있는, 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 페라이트계 스테인리스강재.

[0059] (5) 1100℃ 이상 1170℃ 이하의 온도 범위에 있어서, 모상이 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 조직이 되는, 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 페라이트계 스테인리스강재.

[0060] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 고체 고분자형 연료 전지 선펜레이터용 페라이트계 스테인리스강재에 의해 구성되는, 고체 고분자형 연료 전지용 선펜레이터.

[0061] (7) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 고체 고분자형 연료 전지 선펜레이터용 페라이트계 스테인리스강재에 의해 구성되는, 고체 고분자형 연료 전지.

[0062] 본 발명에 있어서, M_2B , $M_{23}C_6$ 의 “M”은 금속 원소를 나타내지만, 특정의 금속 원소가 아니라, Cr 또는 B와의 화학적 친화력이 강한 금속 원소를 나타낸다. 일반적으로, M은 강 중 공존 원소와의 관계에서, Cr, Fe를 주체로 하여, Ni, Mo를 미량 함유하는 일이 많다. M_2B 형 붕화물계 금속 석출물로서는, Cr_2B , $(Cr, Fe)_2B$, $(Cr, Fe, Ni)_2B$, $(Cr, Fe, Mo)_2B$, $(Cr, Fe, Ni, Mo)_2B$, $Cr_{1.2}Fe_{0.76}Ni_{0.04}B$ 라는 것이 있다. 탄화물의 경우, B도 “M”으로서의 작용을 가진다. $M_{23}C_6$ 형으로서, $Cr_{23}C_6$, $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 등이 있다.

[0063] 상기의 M_2B 형 붕화물계 금속 석출물, $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물 중 어느 하나에 있어서도, C의 일부가 B로 치환된 $M_{23}(C, B)_6$ 형 탄화물계 금속 석출물 또는 $M_2(C, B)$ 형 붕화물계 금속 석출물이라는 금속 석출물도 석출되는 일이 있다. 상기의 표기는 이들도 포함하고 있는 것으로 한다. 기본적으로, 전기 전도성이 양호한 금속계의 분산물이면 유사한 성능이 기대된다.

[0064] 본 발명에 있어서 “ M_2B ” 형 표기의 첨자 지수 “2”는, “붕화물 중의 금속 원소인 Cr, Fe, Mo, Ni, X(여기서, X는 Cr, Fe, Mo, Ni 이외의 강 중 금속 원소)와 B량과의 사이에 있어서, “ $(Cr \text{ 질량\%}/Cr \text{ 원자량} + Fe \text{ 질량\%}/Fe \text{ 원자량} + Mo \text{ 질량\%}/Mo \text{ 원자량} + Ni \text{ 질량\%}/Ni \text{ 원자량} + X \text{ 질량\%}/X \text{ 원자량})/(B \text{ 질량\%}/B \text{ 원자량})$ 이 대략 2가 되는 화학량론적 관계가 성립하고 있는 것을 의미한다. 본 표기법은, 특수한 것이 아니라, 지극히 일반적인 표기법이다.

발명의 효과

[0065] 본 발명에 의해, 표면의 접촉 저항 저감을 위해서 고가의 금 도금 등의 고비용의 표면 처리를 실시하지도 않고, 뛰어난 내용출 금속 이온 특성을 가진다. 즉, 고체 분자형 연료 전지 내의 환경에서의 내식성이 현격히 뛰어난 것과 함께, 접촉 전기 저항이 금 도금재와 동등한 페라이트계 스테인리스강재가 얻어진다. 이 스테인리스강재는, 고체 분자형 연료 전지의 세퍼레이터에 적합하다. 고체 고분자형 연료 전지의 본격 보급에는, 연료 전지 본체 비용, 특히 세퍼레이터 비용의 저감이 지극히 중요하다. 본 발명에 의해, 금속 세퍼레이터 적용의 고체 고분자형 연료 전지의 본격 보급이 빨라지는 것이 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은, 고체 고분자형 연료 전지의 구조를 나타내는 설명도로서, 도 1(a)는, 연료 전지 셀(단셀)의 분해도, 도 1(b)는 연료 전지 전체의 사시도이다.

도 2는, 실시예 3, 6에서 제조한 세퍼레이터(바이폴라 플레이트라고 부르기도 함)의 형상의 일례를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 본 발명을 실시하기 위한 형태를 자세하게 설명한다. 또한, 이하에 나타내는 % 표시는 모두 질량%이다.

[0068] 1. M_2B 붕화물계 금속 석출물

[0069] M_2B 는, 60% 이상의 Cr을 함유하고 있고, 모상보다도 내식성이 뛰어나다. Cr 농도가 모상보다 높은 것에 의해, 표면에 생성되는 부동태 피막도 모상과 비교해 얇아져 도전성(전기적인 접촉 저항 성능)이 뛰어나다.

[0070] 스테인리스강의 표면에, 도전성을 가지는 M_2B 형 붕화물계 금속 석출물을 미세하게 분산, 노출시킴으로써, 연료 전지 내에서의 전기적인 접촉 저항을 안정적으로, 장기간에 걸쳐 현저하게 저감시킬 수 있다.

[0071] 여기서, 노출이란, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물이 스테인리스강의 모상 표면에 생성하고 있는 부동태 피막으로 덮이지 않고 외면에 돌출하고 있는 것을 의미한다. M_2B 형 붕화물계 금속 석출물을 노출시킴으로써, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물이 전기가 통과하는 길(우회로)로서 기능하여, 표면의 전기적인 접촉 저항을 현저하게 낮추는 효과를 가진다.

[0072] 표면에 노출된 M_2B 형 붕화물계 금속 석출물은 탈락하는 것이 염려되지만, M_2B 붕화물계 금속 석출물은 금속 석출물인 것에 의해, 모상과 금속 결합하고 있어, 탈락하는 일은 없다.

[0073] M_2B 형 붕화물계 금속 석출물은, 응고 말기에 진행되는 공정(共晶) 반응에 의해 석출되기 때문에, 조성이 거의 균

일함과 함께, 열적으로도 지극히 안정적인 특별한 장점을 가지고 있다. 강재의 제조 공정에 있어서의 열이력에 의해서, 재고용도, 재석출도, 성분 변화도 없다. 또, $M_{23}C_6$ 형 분화물계 금속 석출물은, 매우 경질인 석출물이다. 열간 단조, 열간 압연, 냉간 압연 각 공정에서는 기계적으로 파쇄되어 미세하게 균일하게 분산된다.

[0074] 2. $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물

[0075] $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물은, 강 중의 C 함유량에도 의하지만, 강재의 가열 온도에 의해 일부가 고용되거나 모두가 고용되거나 나아가서는 냉각 과정에서 재석출되거나 한다. 적절한 가열, 냉각 조건을 설정한 가공 열처리를 행함으로써, M_2B 형 분화물계 금속 석출물을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에, $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물로 할 수 있다.

[0076] 본 발명에서는, 이 거동을 이용하여, M_2B 를 석출핵으로 하여 $M_{23}C_6$ 를 M_2B 의 표면 또는 그 주위에 석출시킨다. 더욱 자세하게 설명한다. M_2B 를 석출핵으로 하여 $M_{23}C_6$ 를 표면, 또는 그 주위에 석출시켜 복합 금속 석출물로 하기 위해서는, 연속 주조 슬래브에 조피한 이후의 냉각 과정에서 석출된 $M_{23}C_6$ 전부, 또는 그 일부를 일단, 모상 중에 고용시킨 후에 M_2B 표면, 또는 그 주위에 재석출되도록 한다.

[0077] 즉, 일단 $M_{23}C_6$ 가 고용되는 온도 영역에 가열 및 유지한 후에, $M_{23}C_6$ 가 석출되는 온도 영역에 가열 및 유지하면서 M_2B 표면, 또는 그 주위에 재석출되도록 석출 제어한다. $M_{23}C_6$ 의 고용 및 재석출 온도는, 강 중의 Cr량, C량에 의존하고 있고, 또한, 열적인 평행 상태에 있는 모상이 페라이트 단상인지, 오스테나이트 단상인지, 또는, 페라이트상과 오스테나이트상과의 2상 조직인지에 따라서 $M_{23}C_6$ 의 고용 및 재석출 거동은 변화한다.

[0078] 주지하는 바와 같이, 오스테나이트상 중으로의 C 고용량은 페라이트상 중의 고용량에 비해 높다. 본 발명에 따른 페라이트계 스테인리스강은, Cr량에도 따르지만, 소둔을 행하는 고온 영역으로 유지했을 때에, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 조직이 되도록 성분 조정하는 것이 가장 바람직하고, 다음으로 오스테나이트상 단상이 되는 것, 페라이트상 단상이 되는 것의 순서로 바람직하다.

[0079] 가열 및 유지된 상태에서 페라이트상 단상인 경우에는, 모상으로의 C 고용량이 적기 때문에, $M_{23}C_6$ 는 대부분이 $M_{23}C_6$ 인 채로 잔류하고, 온도 저하에 수반하여 재석출되는 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물량은 아주 적다.

[0080] 한편, 오스테나이트 단상이 되는 경우에는, 모상 중으로의 C 고용량이 많기 때문에, 열분해되는 $M_{23}C_6$ 유래의 C량이 많아지고, 온도 저하에 수반해 재석출되는 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물량도 많아진다. 그러나, 화학 성분에 오스테나이트 안정화 원소가 많이 포함되는 경우, 최종 소둔 처리에 의해서 페라이트 단상으로 하는 것이 어려워지고, 게다가 600~700℃의 온도 영역에서 20시간 정도를 넘는 장시간의 소둔 처리를 행하여 페라이트화할 필요가 생긴다. 그 결과, 생산성이 저하된다.

[0081] 본 발명에 있어서, 최종 제품은, 페라이트 단상이 가장 바람직한 형태이다. 이 이유는, 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 조직이면, 박편 성형성에 방향성이 있고 등방적인 가공성이 요구되는 연료 전지 세퍼레이터용 소재로서 사용하기 어렵기 때문이다. 그러나, 성형성이 문제가 되지 않을 정도의 오스테나이트상은 허용할 수 있다. 이 양은, 가공 방법에도 따르지만, 대체로 5~6체적% 이하이다.

[0082] 또한, 환언하여 설명을 하면, 가열 유지했을 때에 페라이트상과 오스테나이트상의 2상 상태이면, 오스테나이트상 중의 C 고용량이 크기 때문에 오스테나이트상 중에 많은 C가 고용되지만, 온도 저하에 수반하여 진행되는 오스테나이트상으로부터 페라이트상으로의 상변태에 의해 생기는 신 페라이트상(구 오스테나이트상) 내에 재석출되는 $M_{23}C_6$ 량이 많아지고, 또한, 온도 저하에 수반하여 느려지는 C 확산 속도가 구 오스테나이트상 내에 분산되어 있는 M_2B 를 핵으로 한 $M_{23}C_6$ 의 재석출을 촉진하게 된다.

[0083] 본 발명에 따른 페라이트계 스테인리스강에 있어서는, 이 거동을 이용하여, M_2B 를 석출핵으로 하여 $M_{23}C_6$ 를 M_2B 의 표면 또는 그 주위에 석출시킨다.

[0084] 구체적으로는, 1100℃ 이상, 1170℃ 이하로 가열 유지되면, $M_{23}C_6$ 가 열분해에 의해 고용(소실)되어, 모상은 M_2B 만이 단독으로 분산되는 페라이트-오스테나이트 2상 조직이 되고, 950℃ 이하, 실온까지의 냉각 과정 또는 온도 영역에서 가열 유지되면 페라이트 단상 조직으로 변화되어, 실온에서는, 적어도 M_2B 형 분화물계 금속 석출물을

석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물, 및, M_2B 또는 $M_{23}C_6$ 2종 이상이, 강 중에 미세 분산되는 페라이트 단상 조직이 되는 것이 가장 바람직하다. 석출물 형태로서는, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 석출된 복합 금속 석출물량이 많을수록 바람직하고, 단독으로 분산되는 $M_{23}C_6$ 형 금속 석출물량은 적은 것이 바람직하다. 또한, 1000℃ 이상, 1230℃ 이하로, 바람직하게는 1100℃ 이상, 1170℃ 이하로 가열하여 $M_{23}C_6$ 를 모상 중에, 특히, 많은 C를 오스테나이트상 중에 고용시킨 후, 열간 압연 및 냉간 압연을 행하지만, 냉간 압연 공정에서 행하는 중간 소둔 처리 및 냉간 압연 후에 행하는 마무리 소둔 처리는, $M_{23}C_6$ 가 새롭게, 또한 재고용되지 않고 석출되는 950℃ 이하, 600℃ 이상으로 하는 것이 중요하다.

[0085] $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물의 도전성은, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물과 비교해 도전성이 뛰어나다. 그러나, $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물은, 대형이고 다량으로 분산되어 있는 M_2B 형 붕화물계 금속 석출물일수록 대형이며 또한 다량으로 석출시켜 분산시키는 것이 곤란하다. 따라서, 대형이며 또한 다량으로 분산되어 있는 M_2B 형 붕화물계 금속 석출을 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물을 석출시킴으로써, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물보다도 큰 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물이 분산되어 있는 상태라고 간주할 수 있는 상태를 만들어 낼 수 있다. 환언하면, M_2B 형 붕화물계 도전성 금속 석출물이 단독으로 분산되어 있는 상태와 비교해도, 보다 대형이고, 보다 저접촉 저항인 “전기가 통과하는 길(우회로)”이 분산되어 존재하는, 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터용 강재로서 도전성이 뛰어난 보다 바람직한 표면 상태가 얻어진다.

[0086] 3. 화학 조성

[0087] (3-1) C : 0.02~0.15%

[0088] C는, 본 발명에 있어서는 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물을 석출시키는 합금 원소로서 적극적으로 첨가한다. $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물을 석출 분산시키기 위해서, C 함유량은 0.02% 이상으로 한다. 그러나, C 함유량이 0.15%를 넘으면, 제조가 곤란해진다. 이 때문에, C 함유량은 0.15% 이하로 한다. C 함유량은, 0.03% 이상인 것이 바람직하고, 0.14% 이하인 것이 바람직하다.

[0089] (3-2) Si : 0.01~1.5%

[0090] Si는, 대량 생산 강에 있어서는 Al과 동일하게 유효한 탈산 원소이다. Si 함유량이, 0.01% 미만에서는 탈산이 불충분해진다. 한편, Si 함유량이 1.5%를 넘으면, 성형성이 저하된다. 이 때문에, Si 함유량은 0.01% 이상 1.5% 이하로 한다. Si 함유량은, 0.05% 이상인 것이 바람직하고, 0.1% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, Si 함유량은, 1.3% 이하인 것이 바람직하고, 1.25% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0091] (3-3) Mn : 0.01~1.5%

[0092] Mn은, 강 중의 S를 Mn계 황화물로서 고정하는 작용이 있고, 열간 가공성을 개선하는 효과가 있다. 상기 효과를 효과적으로 발휘시키기 위해, Mn 함유량은 0.01% 이상으로 한다. 한편, Mn 함유량이 1.5%를 넘으면, 제조 시에 있어서의 가열시에, 표면에 생성되는 고온 산화 스케일의 밀착성이 저하됨으로써, 표면이 거칠어지는 원인이 되는 스케일 박리를 일으키기 쉬워진다. 그 때문에, Mn 함유량은, 1.5% 이하로 한다. Mn 함유량은, 0.05% 이상인 것이 바람직하고, 0.08% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, Mn 함유량은, 0.8% 이하인 것이 바람직하고, 0.6% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0093] (3-4) P : 0.035% 이하

[0094] 본 발명에 있어서는, 강 중의 P는, S와 함께 가장 유해한 불순물이므로, 그 함유량은 0.035% 이하로 한다. P 함유량은 낮으면 낮을수록 바람직하다.

[0095] (3-5) S : 0.01% 이하

[0096] 본 발명에 있어서, 강 중의 S는, P와 함께 가장 유해한 불순물이므로, 그 함유량은 0.01% 이하로 한다. S 함유량은 낮으면 낮을수록 바람직하다. S는, 강 중 공존 원소 및 강 중의 S 함유량에 따라서, Mn계 황화물, Cr계 황화물, Fe계 황화물, 또는, 그들의 복합 황화물 및 산화물과의 복합 비금속 석출물로서 그 대부분이 석출된다. 또, S는, 필요에 따라서 첨가하는 회토류 원소계의 황화물을 형성하기도 한다. 그러나, 고체 고분자형 연료 전

지의 세퍼레이터 환경에 있어서는, 어느 조성의 비금속 석출물도, 정도의 차이는 있지만 부식의 기점으로서 작용하기 때문에, 부동태 피막의 유지, 금속 이온 용출 억제에 유해하다. 통상의 대량 생산 강의 강 중 S량은 0.005% 초과 0.008% 전후이지만, 상기의 유해한 영향을 방지하기 위해서는, 0.004% 이하로 저감시키는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 강 중 S량은 0.002% 이하이며, 가장 바람직한 강 중 S량은 0.001% 미만이다. S 함유량은, 낮으면 낮을수록 바람직하다. 공업적 대량 생산 레벨로 S 함유량을 0.001% 미만으로 하는 것은, 현상항의 정련 기술을 가지고 하면 제조 비용의 상승도 아주 적어 문제없다.

[0097] (3-6) Cr : 22.5~35.0%

[0098] Cr은 모재의 내식성을 확보하는데 있어서 지극히 중요한 기본 합금 원소이며, Cr 함유량은 많을수록 뛰어난 내식성을 나타낸다. 페라이트계 스테인리스강에 있어서는 Cr 함유량이 35.0%를 넘으면 대량 생산 규모로의 생산이 어려워진다. 한편, Cr 함유량이 22.5% 미만이면, 그 외의 원소를 변화시켜도 고체 고분자형 연료 전지 세퍼레이터로서 필요한 내식성을 확보할 수 없음과 함께, M_2B 형 붕화물계 금속 석출물로서 석출됨으로써, 내식성 향상에 기여하는 모상 중의 Cr량이 용강의 Cr량에 비해 저하되어 모재의 내식성이 열화하는 경우가 있다. 또, Cr은 강 중의 C와 반응하여 $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물을 형성한다. $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물은 도전성이 뛰어난 금속 석출물이다. M_2B 형 붕화물계 금속 석출물, $M_{23}C_6$ 형 탄화물계 금속 석출물 모두 표면에 노출시킴으로써, 전기적인 표면 접촉 저항값을 저감시킬 수 있다. 고체 고분자형 연료 전지 내부에서의 내식성을 확보하기 위해서는, 적어도, $\{Cr \text{ 함유량(질량\%)} + 3 \times Mo \text{ 함유량(질량\%)} - 2.5 \times B \text{ 함유량(질량\%)} - 17 \times C \text{ 함유량(질량\%)}\}$ 으로서 산출되는 값을 20~45%로 하는 Cr량이 필요하다. Cr 함유량은, 23.0% 이상인 것이 바람직하고, 34.0% 이하인 것이 바람직하다.

[0099] (3-7) Mo : 0.01~6.0%

[0100] Mo는 Cr에 비해, 소량으로 내식성을 개선하는 효과가 있다. 상기 효과를 효과적으로 발휘시키기 위해, Mo 함유량은 0.01% 이상으로 한다. 한편, 6.0%를 넘어 Mo를 함유하면, 제조 도중에 시그마상 등의 금속간 화합물의 석출을 회피할 수 없게 되어, 강의 취화의 문제로부터 생산이 곤란해진다. 이 때문에, Mo 함유량의 상한을 6.0%로 한다. 또, Mo는, 고체 고분자형 연료 전지의 내부에서, 만일 부식에 의해 강 중 Mo의 용출이 일어났다고 해도, MEA 성능에 대한 영향은 비교적 경미하다는 특징을 가진다. 이 이유는, Mo가 금속 양이온으로서 존재하지 않고 음이온인 폴리브덴산 이온으로서 존재하기 때문에, 수소 이온(프로톤) 교환기를 가지는 불소계 이온 교환수지막의 양이온 전도도에 대한 영향이 작기 때문이다. Mo는, 내식성을 유지하기 위해서 지극히 중요한 원소이며, $\{Cr \text{ 함유량(질량\%)} + 3 \times Mo \text{ 함유량(질량\%)} - 2.5 \times B \text{ 함유량(질량\%)} - 17 \times C \text{ 함유량(질량\%)}\}$ 으로서 산출되는 값을 20~45%로 하는 강 중 Mo량인 것이 필요하다. Mo 함유량은, 0.05% 이상인 것이 바람직하고, 5.5% 이하인 것이 바람직하다.

[0101] (3-8) Ni : 0.01~6.0%

[0102] Ni는, 내식성 및 인성을 개선하는 효과를 가진다. Ni 함유량의 상한은 6.0%로 한다. Ni 함유량이 6.0%를 넘으면, 공업적으로 열처리를 실시해도 페라이트계 단상 조직으로 하는 것이 곤란해진다. 한편, Ni 함유량의 하한은 0.01%로 한다. Ni 함유량의 하한은, 공업적으로 제조한 경우에 혼입해 오는 불순물량이다. Ni 함유량은, 0.03% 이상인 것이 바람직하고, 5.0% 이하인 것이 바람직하다.

[0103] (3-9) Cu : 0.01~1.0%

[0104] Cu는 0.01% 이상 1.0% 이하로 함유한다. Cu 함유량이 1.0%를 넘으면, 열간에서의 가공성을 저하하게 되어, 대량 생산성의 확보가 어려워진다. 한편, Cu 함유량이 0.01% 미만이면, 고체 고분자형 연료 전지 중에서의 내식성이 저하된다. 본 발명에 따른 스테인리스강에 있어서는, Cu는 고용 상태로 존재하고 있다. Cu계 석출물로서 석출시키면, 전지 내에서의 Cu 용출 기점이 되어 연료 전지 성능을 현저하게 저하시키게 된다. Cu 함유량은, 0.02% 이상인 것이 바람직하고, 0.8% 이하인 것이 바람직하다.

[0105] (3-10) N : 0.035% 이하

[0106] 페라이트계 스테인리스강에 있어서의 N은 불순물이다. N은 상온 인성을 열화시키므로 N 함유량의 상한을 0.035%로 한다. N 함유량은 낮으면 낮을수록 바람직하다. 공업적으로는, N 함유량은 0.007% 이하로 하는 것이 가장 바람직하다. 그러나, N 함유량의 과잉 저하는 용제 비용의 상승을 초래하므로, N 함유량은 0.001% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.002% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0107] (3-11) V : 0.01~0.35%
- [0108] V는, 의도적으로 첨가하는 첨가 원소는 아니지만, 대량 생산시에 이용하는 용해 원료로서 첨가하는 Cr원 중에 불가피적으로 함유되어 있다. V 함유량은 0.01% 이상, 0.35% 이하로 한다. V는 아주 적지만 상온 인성을 개선하는 효과를 가진다. V 함유량은 0.03% 이상인 것이 바람직하고, 0.30% 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] (3-12) B : 0.5~1.0%
- [0110] B는, 본 발명에 있어서는, C와 동일하게 중요한 첨가 원소이다. 용강을 조괴할 때에 있어서, 모든 강 중 B가 M₂B형 붕화물계 금속 석출물로서 고액 공존 상태에서부터 고상만이 되는 공정 반응에 의해, 순간적으로 석출이 완료된다. B는 열적으로 매우 안정된 금속 석출물이다. 표면에 노출된 M₂B형 붕화물계 금속 석출물은 전기적인 표면 접촉 저항을 현저하게 낮추는 기능을 가진다. B 함유량이 0.5% 미만에서는, 석출량이 원하는 성능을 얻기에는 불충분하다. 한편, B 함유량이 1.0%를 넘으면 안정되게 대량 생산 제조하는 것이 어려워진다. 이 때문에, B 함유량은 0.5% 이상, 1.0% 이하로 한다. B 함유량은, 0.55% 이상인 것이 바람직하고, 0.8% 이하인 것이 바람직하다.
- [0111] (3-13) Al : 0.001~6.0%
- [0112] Al은 탈산 원소로서 용강 단계에서 첨가한다. 본 발명에 따른 스테인리스강이 함유하는 B는 용강 중 산소와의 결합력이 강한 원소이므로, Al 탈산에 의해 산소 농도를 낮추어 둘 필요가 있다. 그 때문에, Al을 0.001% 이상 6.0% 이하의 범위에서 함유시키는 것이 좋다. 강 중에서는 탈산 생성물로서 비금속계 산화물을 형성하지만, 잔여는 고용되어 있다. Al 함유량은, 0.01% 이상인 것이 바람직하고, 5.5% 이하인 것이 바람직하다.
- [0113] (3-14) 희토류 원소 : 0~0.10%
- [0114] 본 발명에 있어서는, 희토류 원소는 임의 첨가 원소이며, 열간 제조성을 개선하는 효과가 있다. 이 때문에, 희토류 원소를, 0.10%를 상한으로 하여 함유해도 된다. 희토류 원소의 함유량은, 0.005% 이상인 것이 바람직하고, 0.05% 이하인 것이 바람직하다.
- [0115] (3-15) Sn : 0~2.50%
- [0116] 본 발명에 있어서는, Sn은 임의 첨가 원소이다. 강 중에 Sn을 함유시킴으로써 모상 중에 고용되어 있는 Sn이 고체 고분자형 연료 전지 내에서는 표면에 금속 주석 또는 산화 주석으로서 농화됨으로써 모상으로부터의 금속 이온의 용출을 현저하게 억제함과 함께, 모상의 표면 접촉 저항을 저감하여 전기적인 접촉 저항 성능이 안정되게 금 도금 소재 못지 않게 개선된다. 또, M₂B 표면에 농화된 금속 주석 또는 산화 주석은 M₂B 표면의 도전성 유지를 안정화한다. Sn 함유량이 2.50%를 넘으면, 제조성이 저하된다. 그 때문에, Sn 함유량은 2.50% 이하로 한다. 한편, Sn 함유량이 0.02% 미만에서는 상기 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 그 때문에, Sn을 함유하는 경우에는, 그 함유량은, 0.02% 이상인 것이 바람직하다.
- [0117] (3-16) {Cr 함유량(질량%)+3×Mo 함유량(질량%)-2.5×B 함유량(질량%)-17×C 함유량(질량%)} 으로서 산출되는 값
- [0118] 이 값은, M₂B형 붕화물계 금속 석출물이 석출된 페라이트계 스테인리스강의 내식 거동을 나타내는 기준이 되는 지수이다. 이 값은 20% 이상 45% 이하로 한다. 이 값이 20% 미만이면 고체 고분자형 연료 전지 내에서의 내식성을 충분히 확보하지 못하고 금속 이온 용출량이 많아진다. 한편, 이 값이 45% 초과에서는 대량 생산성이 현저하게 나빠진다.
- [0119] 상기 이외의 잔부는 Fe 및 불순물이다.
- [0120] 다음으로, 본 발명의 효과를, 실시예를 참조하면서 구체적으로 설명한다.
- [0121] 실시예 1
- [0122] 표 1에 나타내는 화학 조성을 가지는 강재 1~14를 180 kg 진공 용해로로 용해하고, 최대 두께 80 mm의 편평 잉곳으로 조괴했다. 표 1에 있어서의 * 표시는 본 발명의 범위 외인 것을 나타내고, REM은 미수 메탈(희토류 원소)을 나타내고, Index(%)=Cr%+3×Mo%-2.5×B%-17×C%이다. 강재 1부터 9가 본 발명예이며, 강재 10부터 13이 페라이트계의 비교예이다. 강재 14는 SUS316L 상당의 오스테나이트계 비교예이다. 강재 1부터 13에 대해서는, 잉곳 헤드부를 채취하여, 주조인 채로의 마이크로 조직 관찰을 행했다. B를 함유하고 있는 강재 1부터

11에 있어서는, M_2B 가, 2차 텐드라이트수(樹) 사이의 높은 고상물 응고층에서 공정 반응에 의해 응고한 부위에만 농밀하게 석출되어 있었다. $M_{23}C_6$ 는, 강재 1부터 9에 있어서만, 텐드라이트수 줄기부, 및 공정 반응에 의해 응고된 높은 고상물로 응고된 부위의 계면 부근에, M_2B 와는 거의 무관계하게, 나란히 줄지어 석출되어 있었다. 강재 10 및 11에서는, $M_{23}C_6$ 의 석출은 확인되지 않았다. 강재 12~14에서는 M_2B , $M_{23}C_6$ 모두 석출을 확인할 수 없었다.

표 1

강재	화학 조성(질량%, 잔부 : Fe 및 불순물)														Index
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	V	B	Al	REM	
1 본 발명에	0.040	0.25	0.15	0.026	0.001	26.7	0.09	0.06	0.05	0.006	0.09	0.63	4.04	-	24.71
2 본 발명에	0.041	0.25	0.16	0.025	0.001	26.7	4.01	0.07	0.04	0.006	0.09	0.62	0.091	-	38.48
3 본 발명에	0.035	0.24	0.16	0.025	0.001	26.7	4.03	2.01	0.09	0.007	0.10	0.61	0.096	-	38.67
4 본 발명에	0.040	0.24	0.16	0.025	0.001	26.6	3.98	2.00	0.09	0.008	0.09	0.62	0.094	-	38.31
5 본 발명에	0.046	0.23	0.16	0.024	0.001	26.8	4.02	2.01	0.10	0.008	0.09	0.63	0.090	-	38.50
6 본 발명에	0.055	0.24	0.16	0.024	0.001	29.0	4.01	2.01	0.11	0.008	0.10	0.63	0.094	-	38.52
7 본 발명에	0.066	0.24	0.15	0.025	0.001	29.2	4.02	2.02	0.11	0.006	0.09	0.62	0.089	-	38.58
8 본 발명에	0.041	0.16	0.12	0.016	0.001	28.7	4.00	1.98	0.06	0.006	0.09	0.68	0.089	0.006	38.30
9 본 발명에	0.125	0.16	0.11	0.015	0.001	32.2	4.01	2.01	0.03	0.007	0.11	0.68	0.093	0.006	40.40
10 비교예	0.002 *	0.18	0.08	0.018	0.001	28.1	2.10	0.15	0.08	0.007	0.08	0.61	0.098	-	32.84
11 비교예	0.006 *	0.35	0.49	0.026	0.001	28.0	4.03	2.02	0.04	0.006	0.08	0.63	0.081	-	38.41
12 비교예	0.003 *	0.25	0.31	0.026	0.001	18.8 *	<0.01 *	0.08	0.03	0.004	0.05	<0.01 *	0.010	-	18.74 *
13 비교예	0.002 *	0.18	0.08	0.018	0.001	29.1	4.01	0.14	0.03	0.004	0.04	<0.01 *	0.098	-	41.09
14 비교예	0.021	0.51	0.81	0.018	0.003	17.9 *	2.21	7.88 *	0.34	0.145 *	0.12	<0.01 *	0.004	-	24.15

*본 발명에서 규정되는 범위를 벗어나는 것을 의미한다.

[0123]

[0124]

잉곳이 주조 표면을 기계 절삭에 의해 제거하고, 1170℃로 가열한 도시가스 가열로 내에서 가열 유지한 후에, 강괴의 표면 온도가 1170℃부터 930℃의 온도 범위에서 두께 60 mm, 폭 430 mm의 열연용 슬래브로 단조했다. 열연용 슬래브는 표면 온도 800℃ 이상에서 그대로 1170℃ 가열한 도시 가스 가열로에 재장입하여 재가열하고, 균열(均熱) 유지한 후에, 상하 2단 롤식 열간 압연기로 두께 30 mm까지 열간 압연하여 실온까지 서랭했다. 강

재 1부터 11에 대해서는, 열간 압연 소재의 단부를 채취하여 마이크로 조직 관찰을 행했다. 단조 및 열간 압연에 의해 응고 조직은 완전하게 파괴되어 있고, M_2B 도 파괴되어 분산되고 있었다. 강재 1부터 9에서 확인된 $M_{23}C_6$ 의 대부분은 M_2B 와의 상관없이, 분산되어 석출되어 있었다. 즉, $M_{23}C_6$ 는, 파괴와 석출 분산 상태로부터, 대부분은 1170℃로 슬래브 가열했을 때에 생성되어 있는 오스테나이트상측에 일단 고용하여, 오스테나이트상이 페라이트상으로 상변태하는 열간 압연 도중에 상 계면에 재석출, 압연 중에 재결정화가 진행되는 페라이트계 신결정립계에 재석출, 또는, 실온까지의 냉각 과정에서 석출 분산되어 있는 미세하게 파괴된 M_2B 표면과 그 근방, 및, 분산되어 있는 $M_{23}C_6$ 표면에 석출되어 비대화하고 있는 것처럼 판단되었다. M_2B , $M_{23}C_6$ 만으로 단독으로 분산되어 있는 것도 판단되었다.

[0125] 기계 절삭에 의한 표면, 끝면 손질을 행한 후에, 강재 1~9는, 1090℃로 가열한 도시 가스 가열로에서 재차, 가열 유지한 후에, 두께 1.8 mm까지 열간 압연을 행하여 코일 폭 400~410 mm, 단일 중량(單重) 100~120 kg의 코일로 했다. 강재 1부터 9에 대해서는, 끝부를 채취하여 마이크로 조직 관찰을 행했다. M_2B 는 더욱 세밀하게 파괴되고 있었다. $M_{23}C_6$ 도 파괴 분산되고 있었지만, M_2B 와 상관없이 파괴되어 분산되어 있는 것, M_2B 를 석출핵으로 하여 그 표면, 그 주위에 석출되어 있는 것, 및, 페라이트상의 결정립계에 석출되어 있는 것이 확인되었다. C량이 많은 강재일수록 M_2B 를 석출핵으로 하여 그 표면, 및, 그 주위에 석출되어 있는 $M_{23}C_6$ 의 비율이 많았다.

[0126] 코일 폭을 360 mm까지 슬릿 가공한 후, 상온에서 코일 그라인더에 의한 표면흑피 연삭하고, 1020℃에서의 중간 소둔 후에, 중간 코일 산세 처리, 끝면 슬릿 가공을 사이에 끼우면서 두께 0.116 mm, 폭 340 mm의 냉간 압연 코일로 마무리했다. 강재 1부터 9에 대해서는, 코일 끝부를 이용한 마이크로 조직 관찰을 행했다. M_2B , $M_{23}C_6$ 모두 매우 세밀하게 파괴되어 분산되고 있었다. M_2B 의 크기는, 대부분이 1 μm 초과 8 μm 미만이며, 또한, 평균으로 3~5 μm 라고 판단되었다. 상세한 관찰로, 길이 직경 12 μm 정도인 것도 확인되었지만, 그 수는 매우 적었다. 단독으로 존재하는 $M_{23}C_6$ 의 크기는, M_2B 보다 미세하여 1~2 μm 였다.

[0127] 최종 소둔은 이슬점을 -50~-53℃로 조정한 75체적% H_2 -25체적% N_2 분위기의 광휘 소둔로 내에서 행했다. 소둔 온도는 920℃이다. 강재 1부터 9에 대해서는, 석출되어 있는 $M_{23}C_6$ 가 비대화되어 있었다.

[0128] 한편, 강재 10~14의 두께 30 mm까지 열간 압연 슬래브는 실온까지 서랭한 후에, 기계 절삭에 의한 표면, 끝면 손질을 행하고, 1170℃로 가열한 도시 가스 가열로에서 재차 가열 유지한 후에, 두께 1.8 mm까지 열간 압연을 행하여 코일 폭 400~410 mm, 단일 중량 100~120 kg의 코일로 했다.

[0129] 코일 폭을 360 mm까지 슬릿 가공한 후, 상온에서 코일 그라인더에 의한 표면흑피 연삭하고, 1080℃에서의 중간 소둔 후에, 중간 코일 산세 처리, 끝면 슬릿 가공을 사이에 끼우면서 두께 0.116 mm, 폭 340 mm의 냉간 압연 코일로 마무리했다.

[0130] 최종 소둔은, 이슬점을 -50~-53℃로 조정한 75체적% H_2 -25체적% N_2 분위기의 광휘 소둔로 내에서 행했다. 소둔 온도는 강재 10, 11, 12, 13이 1030℃, 강재 14가 1080℃이다.

[0131] 모든 강재 1~14에 있어서, 본 시작 과정에 있어서의 현저한 단면 균열, 코일 파단, 코일 표면 흠, 코일 천공은 확인되지 않았다.

[0132] 강재 1부터 13의 조직은, 모두 페라이트 단상이다. B를 함유하는 강재 1~11에서는, M_2B 의 미세 분산이 확인되었다. 또, 강재 1부터 9에 있어서만, $M_{23}C_6$ 의 석출이 확인되었다. 강재 내부에는 공극은 확인되지 않았다.

[0133] 모든 강재 1~15의 강 중 석출물 확인 결과를 표 2에 정리하여 나타낸다. 또한, 강재 15는, 강재 14의 측정 소재 I의 표면에 평균 두께 50 nm의 금 도금 처리를 행한 강재이다. 또, 표 2에 있어서의 " $M_2B+M_{23}C_6$ " 표기는, M_2B 를 석출핵으로 하여 $M_{23}C_6$ 가 그 표면 및 그 주위에 복합 금속 석출물로서 석출하고 있던 것을 나타내고, " $M_{23}C_6$ "는 $M_{23}C_6$ 가 단독으로 석출하고 있던 것을 나타낸다. 또, " M_2B "는 M_2B 가 단독으로 석출하고 있던 것을 나타낸다.

표 2

강재	확인할 수 있는 강종의 주요한 도전성 금속 석출물 (산화물계 비금속 석출물 황화물계 비금속 석출물은 제외하고, $M_2B+M_{23}C_6$ 는 복합형인 것을 나타낸다)	내입계 부식성 JIS-G-0575	전기적인 표면 접촉 저항 ($m\Omega \cdot cm^2$) : 부하 하중은 $10kgf/cm^2$		전지 내 모의 $80ppmF^-$ 이온 함유 $pH3$ 황산 수용액, $90^\circ C$ 중, 500시간 침지 후의 침지액 중의 이온 농도 (ppm) : $60 mm \times$ $60 mm$ 시험편 2장 침지, 액량 800ml
			측정 소재 I : 43° 노메 영화 제2철 수용액 스프레이 예칭 후 표면	측정 소재 II: 전지 내 환경 모의 $80ppmF^-$ 함유 $pH3$ 황산 수용액, $90^\circ C$, 1000시간 침지 후 표면, 테플론 홀더 경사로 세워 검기.	
1. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	8.9	10.11	1560
2. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	9.10	12.12	1625
3. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	8.9	11.12	1485
4. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	8.9	10.11	1490
5. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	8.8	10.10	1465
6. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	8.9	10.11	1380
7. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	9.10	12.12	1405
8. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	7.7	9.10	1390
9. 표면에	$M_2B, M_{23}C_6, M_2B+M_{23}C_6$	균열 있음	7.8	9.10	1415
10. 비교에	M_2B	균열 있음	16.16	21.23	1435
11. 비교에	M_2B	균열 있음	13.15	21.25	1395
12. 비교에	-(없음)	균열 있음	89.96	202.198	4655
13. 비교에	-(없음)	균열 있음	38.64	143.165	1025
14. 비교에	-(없음)	균열 있음	56.35	136.186	1630
15. 참고에	-(없음)	균열 있음	2.2	2.3	23

[0134]

[0135]

표 2 내에 " $M_2B+M_{23}C_6$ " 라고 표기한 도전성 금속 석출물에서는, M_2B 표면에 $M_{23}C_6$ 가 M_2B 표면을 덮는 것처럼, 또한 M_2B 를 석출핵으로 하여 가치를 늘린 것처럼 $M_{23}C_6$ 가 석출되어 있었다. 강재 1~9에서는, M_2B 단독, $M_{23}C_6$ 단독의 석출물도 확인되었다.

[0136]

광휘 소둔 피막을 600번 에머리지 연마로 제거한 후에 세정하고, JIS-G-0575에 따르는 황산-황산구리 부식 시험법에 의한 내입계 부식성 평가를 행했다. 표 2에 나타내는 바와 같이 예민화는 발견되지 않았다.

[0137]

표 2에 나타내는 바와 같이, M_2B 가 석출 분산되는 것에 의해서, 다시, M_2B 와 $M_{23}C_6$ 가 복합형으로 석출됨으로써 전기적인 표면 접촉 저항이 안정되게 현저하게 개선되고 있는 것이 확인되었다.

[0138]

실시예 2

- [0139] 표 1 중의 강재 14는, 판두께 0.116 mm의 범용의 오스테나이트계 스테인리스강 상당재이다.
- [0140] 강재 1~15에서, 두께 0.116 mm, 폭 340 mm, 길이 300 mm의 절단판을 채취하고, 35℃, 43° 보베의 염화 제2철 수용액에 의한 스프레이 에칭 처리를 절단판의 상하면 전면에 동시에 행했다. 분무에 의한 에칭 처리 시간은 40초간이다. 용삭량은 편면 8 μm로 했다.
- [0141] 스프레이 에칭 처리 직후에는 청정수에 의한 스프레이 세정과 청정수로의 침지 세정, 오븐에 의한 건조 처리를 연속해서 행했다. 건조 처리 후에, 60 mm×60 mm 샘플을 잘라내어, 전기적인 표면 접촉 저항 측정용 소재 I로 했다.
- [0142] 또, 강재 1~15에서, 별도 채취한 60 mm×60 mm 샘플을, 고체 고분자형 연료 전지내를 모의한 80 ppmF⁻ 이온 함유의 pH3의 황산 수용액, 90℃ 중에 1000시간의 침지 처리를 행하고, 연료 전지 적용 중의 환경 모의한 전기적인 표면 접촉 저항 측정용 소재 II로 했다.
- [0143] 강재 1~15에 대해서, 전기적인 표면 접촉 저항 측정을, 도레이제 카본 페이퍼 TGP-H-90으로 평가용 소재를 끼워넣은 상태로, 백금판 사이에 끼워서 행했다. 연료 전지용 세퍼레이터재 평가에서 일반적으로 이용되고 있는 4 단자법에 의한 측정이다. 측정시의 부하 하중은 10 kgf/cm²이다. 측정치가 낮으면 낮을수록, 발전시의 IR 손실이 작고, 발열에 의한 에너지 손실도 작아지는 것이 나타난다. 도레이제 카본 페이퍼 TGP-H-90은 측정마다 교환했다. 또한, 측정은, 각각의 강재의 상이한 개소에서, 2회씩 행했다.
- [0144] 표 2에 전기적인 접촉 저항 측정 결과, 전지 내 환경을 모의한 pH3의 황산 수용액 중에 녹기 시작한 철 이온량을 정리하여 나타낸다. 금속 이온 용출 측정에서는 Cr 이온, Mo 이온 외에도 동시에 정량되지만 아주 적기 때문에, 가장 용출량이 많은 Fe 이온량으로 비교함으로써 거동을 나타냈다.
- [0145] 또한, 강재 15는, 위에서 설명한 바와 같이, 강재 14의 표면 접촉 저항 측정용 소재 I에 평균 두께 50 nm의 금 도금 처리를 실시한 소재이며, 금 도금 처리재는 가장 뛰어난 전기적인 표면 접촉 저항 성능을 가지는 이상적인 소재라고 되어 있다. 이 때문에, 강재 15를 참고예로 하여 함께 나타낸다.
- [0146] 표 2에 나타내는 바와 같이, M₂B만이 분산 석출되어 표면에 노출되고 있는 강재 10 및 11과 비교하여, M₂₃C₆가 분산되는 M₂B를 석출핵으로 하여 그 표면 및 그 주위에 복합 금속 석출물로서 분산 석출되어 있는 본 발명예(강재 1~9)의 전기적인 접촉 저항 성능이 안정되게 낮아지고 있고, 강재 15의 접촉 저항 성능에 필적하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0147] 실시예 3
- [0148] 실시예 1에서 작성한 코일 소재를 이용하여, 도 2에 사진으로 나타내는 형상을 가지는 세퍼레이터를 프레스 성형하여, 실제로 연료 전지 적용 평가를 행했다. 세퍼레이터의 유효부 반응 유효 면적은 100 cm²이다.
- [0149] 연료 전지 운전의 설정 평가 조건은, 전류 밀도 0.1A/cm²로의 정전류 운전 평가이며, 가정용 거치형 연료 전지의 상정 운전 환경의 하나이다. 수소, 산소 이용율은 40%로 일정하게 했다. 평가 시간은 1000시간이다.
- [0150] 강재 1~15의 평가 결과를 표 3에 정리해 나타낸다. 또한, 표 3 중의 강재 12, 13 및 14는 성능 저하가 현저하여 400시간 미만에서 평가를 종료했다.

표 3

강재	단셀 연료 전지 운전(에 있어서의 셀 저항값(mΩ) 거동 : 0.1mA/cm ² 정전류 운전, 가스 이용률 40%)		연료 전지 스택의 캐소드극 출구 가스 중 Fe 이온 농도(ppb)	연료 전지 스택의 애노드극 출구 가스 중 Fe 이온 농도(ppb)	운전 종료 후의 MEA 고분자막 중 Fe 이온 농도 (μg)
	운전 개시 50 시간 후	운전 개시 1000시간 후			
1 본 발명에	0.70	0.74	3.6	32	90
2 본 발명에	0.70	0.73	3.3	31	92
3 본 발명에	0.70	0.74	3.4	33	88
4 본 발명에	0.70	0.73	3.5	33	86
5 본 발명에	0.70	0.74	3.4	32	88
6 본 발명에	0.70	0.73	3.3	31	90
7 본 발명에	0.70	0.74	3.4	33	92
8 본 발명에	0.70	0.75	3.4	32	88
9 본 발명에	0.70	0.74	3.5	32	86
10 비교예	0.75	0.83	3.5	32	96
11 비교예	0.74	0.83	3.4	33	90
12 비교예	1.53	>2.0(183시간에서 정지)	-	-	-
13 비교예	1.38	>2.0(350시간에서 정지)	-	-	-
14 비교예	1.45	>2.0(315시간에서 정지)	-	-	-
15 참고예	0.69	0.72	2.7	24	66

[0151]

[0152]

표 3에 나타내는 바와 같이, 시판의 크루가 전기 주식회사제 저항계(MODEL3565)로 측정되는 셀 저항값에는 현저한 상위가 발견되어 M₂B+M₂₃C₆ 복합형 도전성 금속 석출물의 분산 효과가 확인되었다. 또한, 표 3에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 1~9는 시간에 따른 성능 열화도 작다. 운전 종료 후에, 스택을 해체하여 적용한 세퍼레이터 표면을 관찰했지만, 세퍼레이터로부터의 녹 발생은 전무이고, 또한, MEA 중의 금속 이온량도 증가하고 있지 않는 것이 확인되었다.

[0153]

실시예 4

[0154]

표 4에 나타내는 성분을 가지는 강재 1~14를 180 kg 진공 용해로로 용해하고, 최대 두께 80 mm의 편평 잉곳으로 조괴했다. 강재 1~9가 본 발명에이며, 강재 10~14가 비교예이다. 또한, 표 4 중의 밀줄은 본 발명의 범위 외인 것을 나타내고, REM는 미슈 메탈(희토류 원소)을 나타내며, Index(%)=Cr%+3×Mo%-2.5×B%-17×C%이다.

표 4

강재	화학 조성(질량%, 잔부: Fe 및 불순물)															Index
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	V	B	Al	REM	Sn	
1. 본 발명에	0.032	0.25	0.16	0.023	0.001	26.5	0.10	0.08	0.06	0.008	0.09	0.62	4.01	-	0.55	24.70
2. 본 발명에	0.122	0.24	0.15	0.025	0.001	26.2	0.80	0.06	0.05	0.007	0.10	0.63	0.034	-	1.20	24.95
3. 본 발명에	0.038	0.25	0.15	0.024	0.001	28.2	2.21	0.03	0.06	0.007	0.09	0.62	0.091	-	0.80	32.63
4. 본 발명에	0.038	0.25	0.16	0.024	0.001	28.1	4.01	0.03	0.07	0.008	0.09	0.63	0.093	-	0.79	37.90
5. 본 발명에	0.040	0.26	0.15	0.025	0.001	28.1	4.01	2.02	0.08	0.008	0.09	0.62	0.093	-	0.80	37.90
6. 본 발명에	0.040	0.25	0.16	0.024	0.001	28.2	5.01	0.03	0.10	0.007	0.10	0.62	0.092	-	0.81	41.00
7. 본 발명에	0.041	0.25	0.16	0.024	0.001	28.0	5.00	2.03	0.10	0.007	0.10	0.62	0.092	-	0.82	40.75
8. 본 발명에	0.042	0.14	0.10	0.015	0.001	28.9	3.98	2.00	0.03	0.007	0.09	0.68	0.098	0.009	0.62	38.42
9. 본 발명에	0.045	0.15	0.10	0.016	0.001	29.2	4.02	2.01	0.02	0.006	0.10	0.68	0.099	0.008	0.82	38.79
10. 비교예	0.003 *	0.25	0.31	0.026	0.001	18.8 *	<0.01 *	0.08	0.03	0.004	0.05	<0.01 *	0.010	-	<0.01	18.80 *
11. 비교예	0.002 *	0.18	0.08	0.018	0.001	28.1	2.10	0.15	0.08	0.007	0.08	0.61	0.098	-	<0.01	32.84
12. 비교예	0.002 *	0.18	0.08	0.018	0.001	29.1	4.01	0.14	0.03	0.004	0.04	<0.01 *	0.098	-	<0.01	41.09
13. 비교예	0.006 *	0.35	0.49	0.026	0.001	28.0	4.03	2.02	0.04	0.006	0.08	0.63	0.081	-	<0.01	38.41
14. 비교예	0.021	0.51	0.81	0.018	0.003	17.9 *	2.21	7.88 *	0.34	0.145 *	0.12	<0.01 *	0.004	-	<0.01	24.15

* 본 발명에서 규정되는 범위를 벗어나는 것을 의미한다.

[0155]

[0156]

잉곳이 주조 피부 표면을 기계 절삭에 의해 제거한 후에, 1170℃로 가열한 도시 가스 가열로 내에서 가열 유지한 후에, 강괴의 표면 온도가 1170℃부터 930℃의 온도 범위에서 두께 60 mm, 폭 430 mm의 열연용 슬래브로 단조했다.

[0157]

열연용 슬래브는, 그 표면 온도 800℃ 이상에서 그대로 1170℃ 가열한 도시 가스 가열로에 재장입하여 재가열하고, 균열(均熱) 유지한 후에, 상하 2단 물식 열간 압연기로 두께 30 mm까지 열간 압연하고 실온까지 서랭했다.

[0158]

기계 절삭에 의한 표면, 끝면 손질을 행한 후에, 강재 1~9는, 1090℃로 가열한 도시 가스 가열로에서 재차, 가열 유지한 후에, 두께 1.8 mm까지 열간 압연을 행하여 코일 폭 400~410 mm, 단일 중량 100~120 kg의 코일로 했다.

[0159]

코일 폭을 360 mm까지 슬릿 가공한 후에, 상온에서 코일 그라인더에 의한 표면 흑피 연삭하고, 1020℃에서의 중

간 소둔, 중간 코일 산세 처리, 단면 슬릿 가공을 사이에 끼우면서 두께 0.116 mm, 폭 340 mm의 냉간 압연 코일로 마무리했다.

[0160] 최종 소둔은, 이슬점을 $-50\sim-53^{\circ}\text{C}$ 로 조정한 75체적% H_2 -25체적% N_2 분위기의 광휘 소둔로 내에서 행했다. 소둔 온도는 920°C 이다.

[0161] 한편, 강재 10부터 14의 두께 30 mm까지 열간 압연 슬래브는 실온까지 서랭한 후에, 기계 절삭에 의한 표면, 끝면 손질을 행하고, 1170°C 로 가열한 도시 가스 가열로에서 재차, 가열 유지한 후에, 두께 1.8 mm까지 열간 압연을 행하여 코일 폭 400~410 mm, 단일 중량 100~120 kg의 코일로 했다. 코일 폭을 360 mm까지 슬릿 가공한 후에, 상온에서 코일 그라인더에 의한 표면 흑피 연삭하고, 1080°C 에서의 중간 소둔, 중간 코일 산세 처리, 끝면 슬릿 가공을 사이에 끼우면서 두께 0.116 mm, 폭 340 mm의 냉간 압연 코일로 마무리했다. 최종 소둔은, 이슬점을 $-50\sim-53^{\circ}\text{C}$ 로 조정한 75% H_2 -25% N_2 분위기의 광휘 소둔로 내에서 행했다. 소둔 온도는, 강재 10부터 13이 1030°C 이며, 강재 14는 1080°C 이다.

[0162] 모든 강재 1~14에 있어서, 본 시험 제작 과정에 있어서의 현저한 단면 균열, 코일 파단, 코일 표면 흠, 코일 천공은 발견되지 않았다. 시판의 오스테나이트계 스테인리스강 상당인 강재 14를 제외하고, 조직은 모두 페라이트 단상이며, B를 첨가한 모든 강재에 있어서, 첨가한 B는 M_2B 로서 강 중에 석출되고, 또한 M_2B 는, 작은 것으로 1 μ 미터, 큰 것으로 7 μm 정도의 크기까지 미세하게 파쇄되어 판두께 방향 포함시켜 매크로적으로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인했다. 내부에는 공극은 확인되지 않았다.

[0163] 모든 강재 1~15의 강 중 석출물 확인 결과를 표 5에 정리하여 나타낸다. 표 5에 있어서의 " $\text{M}_2\text{B}+\text{M}_{23}\text{C}_6$ "는, M_2B 를 석출핵으로 하여 M_{23}C_6 가 그 표면 및 그 주위에 복합 금속 석출물로서 석출되어 있던 것을 나타내고, " M_{23}C_6 "는 M_{23}C_6 가 단독으로 석출되어 있던 것을 나타낸다. 또, 강재 15는, 강재 14의 측정 소재 I의 표면에 평균 두께 50 nm의 금 도금 처리를 행한 강재이다.

표 5

강재	확인할 수 있던 강종의 주요한 도전성 금속 석출물 (산화물계 비금속 석출물, 형화물계 비금속 석출물은 제외하고, $M_2B+M_{23}C_6$ 는 복합형인 것을 나타낸다)	내입계 부식성 JIS-G-0575	전기적인 표면 접촉 저항($m\Omega \cdot cm^2$)		전지 내 모의 80ppmF ⁻ 이온 함유 pH3 황산 수용액, 90℃ 중, 1000시간 침지 후의 침지액 중의 이온 농도(ppm) : 60 mm X 60 mm 시험편 2장 침지, 액량 800ml
			측정 소재 I : 43° 노베 영하 제2철 수용액 스프레이 예장 후 표면	측정 소재 II: 전지 내 환경 모의 80ppmF ⁻ 함유 pH3 황산 수용액, 90℃, 1000시간 침지 후 표면, 테플론 롤러 경사로 세워 걸기.	
1 본 표면에	M_2B , $M_{23}C_6$, $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.3	2.3	32
2 본 표면에	M_2B , $M_{23}C_6$, $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.2	2.2	32
3 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.2	2.3	33
4 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.3	2.3	32
5 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.2	2.3	34
6 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.3	3.3	33
7 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.2	2.3	32
8 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.2	2.3	31
9 본 표면에	M_2B , $M_2B+M_{23}C_6$	균형 있음	2.3	3.3	33
10 비교에	-(없음)	균형 없음	89.96	202.198	8965
11 비교에	M_2B	균형 없음	16.16	21.23	2895
12 비교에	-(없음)	균형 없음	38.64	143.165	1896
13 비교에	M_2B	균형 없음	13.15	21.25	1564
14 비교에	-(없음)	균형 없음	56.35	136.186	3075
15 비교에	-(없음)	균형 없음	2.2	2.3	31

[0164]

[0165]

표 5 내에 “ $M_2B+M_{23}C_6$ ” 라고 표기한 도전성 금속 석출물에서는, M_2B 표면에 $M_{23}C_6$ 가 M_2B 표면을 덮는 것처럼, 또한 M_2B 를 석출핵으로 하여 가치를 늘린 것처럼 $M_{23}C_6$ 가 석출되어 있었다. 강재 1~9, 11 및 13에서는, M_2B 단독, $M_{23}C_6$ 단독의 석출물도 확인되었다. M_2B 및 $M_{23}C_6$ 석출 거동, 파쇄 분산 거동, 재고용 거동, 및, 재석출 거동에 Sn 첨가의 영향은 확인되지 않았다.

[0166]

광휘 소둔 피막을 600번 에머리지 연마로 제거한 후에 세정하고, JIS-G-0575에 따르는 황산-황산구리 부식 시험법에 의한 내입계 부식성 평가를 행했다. 그 결과, 표 5에 나타내는 바와 같이, 예민화는 발견되지 않았다. M_2B 가 석출 분산되고, 또한 Sn를 함유함으로써, 다시, M_2B 와 $M_{23}C_6$ 가 복합형으로 석출됨으로써, 보다 전기적인 표면 접촉 저항이 안정되게 금 도금 못지않게 되어 있고, 또한 용출 철 이온도 금 도금 못지않게 되어 있는 것이 확인되었다.

- [0167] 실시예 5
- [0168] 표 4 중의 강재 14는, 판두께 0.116 mm의 범용의 오스테나이트계 스테인리스강 상당재이다.
- [0169] 표 4에 나타난 강재 1~14에서, 0.116 mm 두께, 폭 340 mm, 길이 300 mm의 절단판을 채취하고, 35℃, 43° 보메의 염화 제2철 수용액에 의한 스프레이 에칭 처리를 절단판의 상하면 전면에 동시에 행했다. 분무에 의한 에칭 처리 시간은 40초간이다. 용삭량은 편면 8 μ m로 했다.
- [0170] 스프레이 에칭 처리 직후에는 청정수에 의한 스프레이 세정과 청정수로의 침지 세정, 오븐에 의한 건조 처리를 연속해서 행했다. 건조 처리 후에, 60 mm $\times$ 60 mm 샘플을 잘라내고, 전기적인 표면 접촉 저항 측정용 소재 I로 했다.
- [0171] 또, 별도 채취한 60 mm $\times$ 60 mm 샘플을, 고체 고분자형 연료 전지 내를 모의한 80 ppmF⁻ 이온 함유의 pH3의 황산 수용액, 90℃ 중에 1000시간의 침지 처리를 행하고, 연료 전지 적용 중의 환경 모의한 전기적인 표면 접촉 저항 측정용 소재 II로 했다.
- [0172] 전기적인 표면 접촉 저항 측정을, 도레이제 카본 페이퍼 TGP-H-90으로 평가용 소재를 끼워넣은 상태로, 백금 판 사이에 끼워서 행했다. 연료 전지용 세퍼레이터재 평가에서 일반적으로 이용되고 있는 4 단자법에 의한 측정이다. 측정 시의 부하 하중은 10 kgf/cm²이다. 측정치가 낮으면 낮을수록, 발전시의 IR 손실이 작고, 발열에 의한 에너지 손실도 작아지는 것이 나타난다. 도레이제 카본 페이퍼 TGP-H-90은 측정마다 교환했다. 또한, 측정은, 각각의 강재의 상이한 장소에서, 2회씩 행했다.
- [0173] 표 5에 전기적인 접촉 저항의 측정 결과, 전지 내 환경을 모의한 pH3의 황산 수용액 중에 녹기 시작한 철 이온량을 정리하여 나타낸다. 금속 이온 용출 측정에서는 Cr 이온, Mo 이온 외에도 동시에 정량되지만 아주 적기 때문에, 가장 용출량이 많은 Fe 이온량으로 비교함으로써 거동을 나타냈다.
- [0174] 또한, 강재 15는, 앞에서 설명한 바와 같이, 강재 14의 표면 접촉 저항 측정용 소재 I에 평균 두께 50 nm의 금 도금 처리를 실시한 소재이며, 금 도금 처리재는 가장 뛰어난 전기적인 표면 접촉 저항 성능을 가지는 이상적인 소재라고 되어 있다. 이 때문에, 강재 15를 참고예로 하여 함께 나타낸다.
- [0175] 표 5에 나타내는 바와 같이, Sn를 첨가하고 있지 않은 강재 10~14를 제외하고, 염화 제2철 수용액에 의한 스프레이 에칭 처리 후의 전기적인 표면 접촉 저항 측정용 소재 I, 및, pH3의 황산 수용액을 이용한 연료 전지 적용 중의 환경을 모의한 소재 II의 표면에는, 금속 주석 및 산화 주석의 존재가 확인되었다. M₂B 도전성 금속 석출물이 석출하고 있지 않은 강재 10, 12, 14, Sn을 첨가하고 있지 않기 때문에 금속 주석 및 산화 주석이 표면에 존재하고 있지 않은 강재 11 및 13과 비교하여, B 및 Sn 첨가재인 강재 1~9의 전기적인 표면 접촉 저항치는 명료하게 저하되고 있고, 그 개선 효과는 현저하다는 것을 알 수 있다. 또한, 금속 주석 및 산화 주석은, M₂B 표면에도 농화하고 있고, M₂B의 도전성 향상 및 성능 안정에 기여하고 있다고 판단된다.
- [0176] 표 5 중에 나타난 연료 전지 내를 모의한 침지액 중의 철 이온 분석 결과에 의해, Sn 첨가에 의한 개선 효과가 명료하다. 또한, 금 도금재인 강재 15가 양호한 것은, 거의 전면을 덮는 내식성이 뛰어난 금 도금막의 보호 피막 효과에 의한다. 본 발명예인 강재 1~9의 내식성은 금 도금재에 상당한다고 판단할 수 있고, 이것에 의해, 금속 주석, 산화 주석에도 연료 전지 내에서의 금 도금 못지않은 표면 피복 효과를 기대할 수 있다고 확인할 수 있다.
- [0177] 실시예 6
- [0178] 실시예 4에서 작성한 코일 소재를 이용하여 도 2에 나타내는 형상의 세퍼레이터를 프레스 성형하고, 실제로 연료 전지 적용 평가를 행했다. 세퍼레이터의 유효부 면적은 100 cm²이다. 연료 전지 운전의 설정 평가 조건은, 전류 밀도 0.1A/cm²로의 정전류 운전 평가이며, 가정용 거치형 연료 전지의 운전 환경의 하나이다. 수소, 산소 이용율은 40%에서 일정하게 했다. 평가 시간은 1000시간이다.
- [0179] 강재 1~15의 평가 결과를 표 6에 정리해 나타낸다. 또한, 표 6 중의 강재 10, 12 및 14는 성능 저하가 현저하고, 400시간 미만에서 평가를 종료했다.

표 6

강재	단셀 연료 전지 운전(0.1mA/cm ² 정전류) 후		연료 전지 스택의 개스드크출구 가스 음속액중 Fe 이온 농도(ppb)	연료 전지 스택의 개스드크출구 가스 음속액중 Fe 이온 농도(ppb)	연료 전지 스택의 개스드크출구 가스 음속액중 Fe 이온 농도(ppb)	운전 종료 후의 MEA 고분자막 중 Fe 이온 농도 (μg)
	온전 개시 50 시간 후	온전 개시 1000시간 후				
1	발명에	0.76	0.75	3.0	30	68
2	본 발명에	0.76	0.73	2.8	28	68
3	본 발명에	0.75	0.74	2.8	27	70
4	본 발명에	0.75	0.73	3.0	24	70
5	본 발명에	0.72	0.72	2.9	26	68
6	본 발명에	0.71	0.72	2.7	24	68
7	본 발명에	0.75	0.73	2.6	27	68
8	본 발명에	0.75	0.73	2.6	24	70
9	본 발명에	0.74	0.73	2.7	24	72
10	비교예	1.53	>2.0(183시간에서 정지)	-	-	-
11	비교예	0.75	0.83	3.5	32	96
12	비교예	1.38	>2.0(350시간에서 정지)	-	-	-
13	비교예	0.74	0.83	3.4	33	90
14	비교예	1.45	>2.0(315시간에서 정지)	-	-	-
15	참고예	0.69	0.72	2.7	24	66

[0180]

[0181]

표 6에 나타내는 바와 같이, 시판의 츠루가 전기 주식회사제 저항계(MODEL3565)로 측정되는 셀 저항값에는 현저한 상위가 발견되고, $M_2B + M_{23}C_6$ 복합형 도전성 금속 석출물의 분산 효과, Sn 첨가 효과가 확인되었다. 또한, 표 6에 나타내는 바와 같이, 강재 1~9는 시간에 따른 성능 열화도 작다. 운전 종료 후에, 스택을 해체하여 적용한 세퍼레이터 표면을 관찰했지만, 세퍼레이터로부터의 녹 발생은 전무이고, 또한, MEA 중의 금속 이온량도 증가하고 있지 않는 것이 확인되었다.

부호의 설명

[0182]

- 1 연료 전지
- 2 고체 고분자 전해질막
- 3 연료 전극막(애노드)

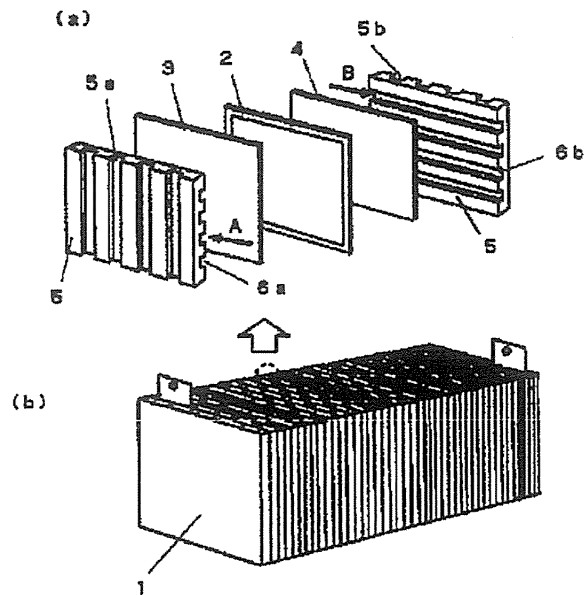
4 산화제 전극막(캐소드)

5a, 5b 세퍼레이터

6a, 6b 유로

도면

도면1



도면2

