

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年11月13日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136306 A1(51) 国際特許分類:
C25D 11/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C25D 11/36 (2006.01)

社内 Tokyo (JP). 斎高 亮 (SAITAKA, Ryo) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP). 山本 利樹 (YAMAMOTO, Toshiki) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057735

(22) 国際出願日: 2008年4月22日 (22.04.2008)

(74) 代理人: 熊倉 禎男, 外(KUMAKURA, Yoshio et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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2007-119691 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
特願2007-119692 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
特願2007-119693 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
特願2007-119694 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
特願2008-065691 2008年3月14日 (14.03.2008) JP
特願2008-065692 2008年3月14日 (14.03.2008) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, 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.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本金属株式会社 (NIPPON KINZOKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 修 (YAMAZAKI, Osamu) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP). 田辺 信行 (TANABE, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE MEMBER OF STAINLESS STEEL AND PROCESS FOR PRODUCING THE ELECTROCONDUCTIVE MEMBER

(54) 発明の名称: ステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法

(57) Abstract: This invention provides an electroconductive member of a stainless steel, which retains a design on its surface, has excellent electroconductivity, and a low level of contact electrical resistance, and a process for producing the electroconductive member. The electroconductive member of a stainless steel satisfies at least one of the following requirements 1 to 6: (1) a requirement that the ratio of the X-ray intensity at a binding energy of 531.3 eV to the X-ray intensity at a binding energy of 530.1 eV as analyzed by surface X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is not less than 0.85; (2) a requirement that the concentration of F in a passive film is not less than 0.1 atom%; (3) a requirement that the concentration of Li in a passive film is not less than 0.01 atom%; (4) a requirement that the Cr/Fe ratio (atom%) in a passive film is 2 or more; (5) a requirement that, in a passive film, the Cr/Fe ratio (atom%) is 2 or more, and the content of Al is not more than 0.1 atom%; and (6) a requirement that, in a passive film, the Cr/Fe ratio (atom%) is 2 or more, and the content of Si is not more than 0.1 atom%.

(57) 要約: 表面の意匠性を保持し、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法を提供する。 下記の条件 1~6 の少なくとも 1 つを満たすステンレス鋼製導電性部材: (1) 表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530.1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531.3eVにおけるX線強度の比が0.85以上; (2) 不動態被膜中のF濃度が0.1原子%以上; (3) 不動態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上; (4) 不動態被膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上; (5) 不動態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上、Al含有量が0.1原子%以下; (6) 不動態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上、Si含有量が0.1原子%以下。

WO 2008/136306 A1

要 約 書

表面の意匠性を保持し、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法を提供する。

下記の条件1～6の少なくとも1つを満たすステンレス鋼製導電性部材：

- (1)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530.1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531.3eVにおけるX線強度の比が0.85以上；
- (2)不働態被膜中のF濃度が0.1原子%以上；
- (3)不働態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上；
- (4)不働態被膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上；
- (5)不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上、Al含有量が0.1原子%以下；
- (6)不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上、Si含有量が0.1原子%以下。

明 細 書

ステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ステンレス鋼の表面意匠性、加工性、ばね特性および耐食性を維持しながら、接触電気抵抗を著しく改善したステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法に関する。

本発明は、フェライト系ステンレス鋼の表面意匠性、加工性およびばね特性を維持しながら、接触電気抵抗を著しく改善したAl又はSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品に使用されるスイッチ、リレー、コネクタなどの接点ばねや皿ばね（タクトスイッチ、マルチスイッチ）等の、接点部品やアース特性を要求される筐体の基材には銅系合金が使用されていた。しかし、導電性部材の軽量化、薄肉化の要求およびばね特性が優れることから、銅系合金に代えてステンレス鋼が導電性材料の基材として広く使用されるようになってきた。

[0003] ステンレス鋼表面には、低い電気伝導性を示す不働態皮膜が存在し、これが接触電気抵抗を高くするため、電気接点機能が要求される部品にステンレス鋼部材を用いた場合には問題となる。とくにAl又はSi含有フェライト系ステンレス鋼では、焼鈍時に不働態皮膜中にAl又はSiの酸化物、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 などが濃化し、これが接触電気抵抗を著しく高くする。

この不働態皮膜は、酸洗や機械研磨によって除去しても、大気中では短時間に再生してしまう。このため、通常ステンレス鋼は、表面に生成している不働態皮膜を除去した後、その再生を防止しながら、密着性の優れる下地めっきを施し、その上層に電気伝導性が優れる錫-鉛（はんだ）、錫や貴金属の銀、金などがめっきされ、接触電気抵抗を改善した状態で使用される。また、金属めっき以外では、カーボン質被覆層で優れた電気伝導性が付与されたステンレス鋼（特許文献1）や、Cuリッチ層の析出又はCu濃化層を表層に形成したステンレス鋼（特許文献2）が知られている。

[0004] 上述のごとく、ステンレス鋼を電気接点部品の基材として使用する場合、電気伝導性が優れる錫-鉛(はんだ)、錫、銀、金などをステンレス鋼表面にめっきして接触電気抵抗を改善する必要がある。しかしながら、錫ではめっき処理時にウイスキー(ひげ状結晶)が発生し易く、このウイスキー発生を防止できる鉛-錫合金めっきでは、鉛の排液処理が問題となる。また、銀めっきでは、部品として組み込んだ後、イオンマイグレーション(ion migration)が発生し易く、接触不良や絶縁破壊を起こす可能性がある。さらに金では、めっき液にシアンを用いることが多いため、鉛と同様に排液処理が問題となり、製造プロセスとして環境的に好ましくない。

[0005] なお、金めっきでは $0.5\mu\text{m}$ 程度のめっき厚さで使用されることが多いが、めっき皮膜には欠陥が多く存在し、腐食性の強い環境で使用される場合には、金が下地金属の溶出を促進する。これを防止するために、めっき厚さを $3\mu\text{m}$ 以上にして皮膜の欠陥を少なくする対策もあるが、製造コストを上昇させる原因となる。

また通常、電気接点ばね部品は、ステンレス鋼の板材やコイル材にめっきした後、プレス打ち抜き成型によって対象部品に加工される。しかしながら、めっき皮膜には内部応力が存在し、これが原因となり、プレス成型後に反りなどが発生して要求される形状が得られないことがある。導電性部材の軽量化、薄肉化の要求が高まれば高まるほど、基材の板厚は薄くなり、このめっき皮膜の内部応力の影響が大きくなる。

[0006] さらに、カーボン質被覆層で優れた電気伝導性が付与されたステンレス鋼では、多数のピット表面が形成されたステンレス鋼板を基材とし、カーボン質被覆層が基材表面に設けられている(特許文献1)。ピットによるアンカー効果および実効表面積が大きくなることによって、ステンレス鋼基材とカーボン質被覆層は優れた密着性を呈するとされているが、プレス成型などの加工にカーボン質被覆層が追従できるとは考えられず、とくに、浅いピット部ではアンカー効果は低く、密着性、耐久性に問題があると考えられる。

[0007] Cuリッチ層の析出又はCu濃化層を表層に形成したステンレス鋼(特許文献2)では、Cuの析出熱処理に長時間を要し、製造コストの上昇や、Cuを基材に含有しないSU S304鋼などの汎用鋼では処理が不可能など、問題点も多い。

[0008] 特許文献1:特開2001-243839号公報

特許文献2:特開2001-234296号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の目的は、外観状ステンレス鋼表面が有する意匠性を保持したまま、ステンレス鋼表面の不働態皮膜を改質して、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するステンレス鋼製導電性部材を提供することである。

本発明の他の目的は、外観状ステンレス鋼表面が有する意匠性を保持したまま、ステンレス鋼表面の不働態皮膜を改質して、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、外観状フェライト系ステンレス鋼表面が有する意匠性を保持したまま、Al又はSi含有フェライト系ステンレス鋼表面の不働態皮膜が改質され、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するAl又はSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材を提供することである。

本発明の他の目的は、外観状フェライト系ステンレス鋼表面が有する意匠性を保持したまま、Al又はSi含有フェライト系ステンレス鋼表面の不働態皮膜を改質して、導電性が優れ、低い接触電気抵抗を有するAl又はSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、処理液の排液処理の問題が少なく、部品として組み込んだ後、めっき皮膜に起因するイオンマイグレーション、接触不良、絶縁破壊を起こす可能性が低く、製造コストが低く、加工の際に生じる内部応力が少ないステンレス鋼製導電性部材、Al又はSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下に示すステンレス鋼製導電性部材、及びその製造方法を提供するものである。

1. 下記の条件1～6の少なくとも1つを満たすステンレス鋼製導電性部材:

(1)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530.1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531.3eVにおけるX線強度の比が0.85以上である;

(2)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のF濃度が0.1原子%以上である;

(3)飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で分析した不働態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上である;

(4)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上である;

(5)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であり、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のAl含有量が0.1原子%以下である;

(6)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であり、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のSi含有量が0.1原子%以下である。

2. 条件1を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

3. 条件2を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

4. 条件3を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

5. 条件4を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

6. 条件5を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

7. 条件6を満たす上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。

8. 支持電解質を含む水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理することを特徴とする上記2記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

9. フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理することを特徴とする上記3記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

10. リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理または浸漬処理することを特徴とする上記4記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

11. 下記の工程を含む上記5記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法:

(A) 不働態皮膜中にフッ素を注入する工程、

(B) 不働態皮膜中にリチウムを注入する工程、及び

(C) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程。

12. 下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む上記6記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法：

(A) 不働態皮膜中からAlを除去する工程

(B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

(C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

13. さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む上記12記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

14. 下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む上記7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法：

(A) 不働態皮膜中からSiを除去する工程

(B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

(C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

15. さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む上記14記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0011] 本発明の第1の実施態様は、ステンレス鋼表面不働態皮膜にプロトン(H^+)を電気化学的に注入し、皮膜内の金属水酸化物量を増加させることによって、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第1の実施態様はまた、ステンレス鋼表面不働態皮膜にプロトンを電気化学的に注入し、皮膜内の金属水酸化物量を増加させることによって、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

本発明の第1の実施態様は以下のステンレス鋼製導電性部材及びその製造方法を提供するものである。

1. ステンレス鋼製導電性部材において、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530. 1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531. 3eVにおけるX線強度の比が0. 85以上であることを特徴とするステンレス鋼製導電性部材。

2. 該比が0.90以上である上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
4. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
5. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～4のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
6. 支持電解質を含む水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理することを特徴とするステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
7. 支持電解質を含む水溶液が、酸水溶液である上記6記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
8. 酸が、硫酸、硝酸、またはリン酸である上記7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
9. 支持電解質を含む水溶液が、さらに水素過電圧を上昇させる添加成分を含む上記6～8のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
10. 水素過電圧を上昇させる添加成分が、アンチモン化合物、亜鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、珪酸塩、またはヨウ化物である上記9記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0012] 本発明の第2の実施態様は、ステンレス鋼表面不働態皮膜中にフッ化物イオンを化学的または電気化学的に注入し、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第2の実施態様はまた、ステンレス鋼表面不働態皮膜にフッ化物イオンを化学的または電気化学的に注入し、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

本発明の第2の実施態様は以下のステンレス鋼製導電性部材及びその製造方法を提供するものである。

1. ステンレス鋼製導電性部材において、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のF濃度が0.1原子%以上であることを特徴とするステンレス鋼製導電性部材。
2. F濃度が0.2原子%以上である上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
4. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
5. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～4のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
6. フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理することを特徴とするステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
7. フッ化水素水溶液、または、酸化剤およびフッ化物イオンを含む水溶液にステンレス鋼を浸漬処理することを特徴とするステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
8. フッ化物イオン源がフッ化水素酸およびアルカリ金属フッ化物からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記6または7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
9. 酸化剤が、硝酸、過マンガン酸カリウムおよび過酸化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記7または8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0013] 本発明の第3の実施態様は、ステンレス鋼表面不働態皮膜にリチウムイオンを化学的または電気化学的に注入し、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第3の実施態様はまた、ステンレス鋼表面不働態皮膜にリチウムイオンを化学的または電気化学的に注入し、不働態皮膜の電気伝導性を向上させたステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

本発明の第3の実施態様は以下に示すステンレス鋼製導電性部材およびその製

造方法を提供するものである。

1. ステンレス鋼製導電性部材において、不働態皮膜中に0.01原子%以上のリチウムを含有することを特徴とするステンレス鋼製導電性部材。
2. 不働態皮膜中に0.02原子%以上のリチウムを含有する上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. 飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)による不働態皮膜中のCr酸化物水酸化物の二次イオン強度のピーク位置が、Fe酸化物水酸化物の二次イオン強度のピーク位置より深部にあることを特徴とする上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
4. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記1～3のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
5. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記1～3のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
6. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～5のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
7. リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理または浸漬処理することを特徴とするステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
8. リチウムイオン源が、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、および硫酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
9. カソード電解処理または浸漬処理後、大気中または不活性ガス雰囲気中において熱処理する工程を含む上記7または8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
10. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記7～9のいずれか1項

記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

11. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0014] 本発明の第4の実施態様は、ステンレス鋼表面不働態皮膜中にフッ化物イオンおよびリチウムイオンを化学的または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜中の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させることによって、不働態皮膜の電気伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第4の実施態様は、ステンレス鋼表面不働態皮膜中にフッ化物イオンおよびリチウムイオンを化学的または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜中の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させることによって、不働態皮膜の電気伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

本発明の第4の実施態様は以下に示すステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法を提供するものである。

- [0015] 1. ステンレス鋼製導電性部材において、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であることを特徴とするステンレス鋼製導電性部材。
2. Cr/Fe比(原子%)が3以上である上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. 表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のF濃度が0.1原子%以上である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
4. 飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で分析した不働態被膜中のLi濃度が0.01原子%以上である上記1～3のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
5. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記1～4のいずれか1項記

載のステンレス鋼製導電性部材。

6. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記1～5のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。

7. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～6のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。

8. 下記の工程を含むステンレス鋼製導電性部材の製造方法：

(A) 不働態皮膜中にフッ素を注入する工程、

(B) 不働態皮膜中にリチウムを注入する工程、及び

(C) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程。

9. 工程(A)及び(B)をこの順序で1回以上繰り返し、最後に工程(C)を実施する上記8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

10. 工程(A)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記8または9記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

11. 工程(B)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記8または9記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

12. 工程(C)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記8～11のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

13. 工程(A)が、フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理する工程を含む上記8～12のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

14. 工程(A)が、フッ化水素水溶液、または、酸化剤およびフッ化物イオンを含む水溶液にステンレス鋼を浸漬処理する工程を含む上記8～12のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

15. 工程(B)が、リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理または浸漬処理する工程を含む上記8～14のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

16. ステンレス鋼が、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト(2相)、または析出硬化系ステンレス鋼である上記8～15のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

17. ステンレス鋼が、SUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、またはSUS631である上記8～15のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0016] 本発明の第5の実施態様は、Al含有フェライト系ステンレス鋼の表面不働態皮膜内に濃縮しているAl酸化物を除去した後、この不働態皮膜にフッ化物イオンおよびリチウムイオンの少なくとも一方を化学的および／または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜内の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させることによって、不働態皮膜の電子伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第5の実施態様は、Al含有フェライト系ステンレス鋼の表面不働態皮膜内に濃縮しているAl酸化物を除去した後、この不働態皮膜にフッ化物イオンおよびリチウムイオンの少なくとも一方を化学的および／または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜内の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させることによって、不働態皮膜の電子伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

[0017] 本発明の第5の実施態様は、以下に示すAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法を提供するものである。

1. Al含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材において、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であること、および表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のAl含有量が0.1原子%以下であることを特徴とするAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材。
2. Cr/Fe(原子%)が3以上である上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. 表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のF濃度が0.1原子%以

上である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。

4. 飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS) で分析した不働態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上である上記1～3のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。

5. ステンレス鋼がSUS430、SUS434、SUS430J1L、またはSUS444である上記1～4のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。

6. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ (BA)、酸洗仕上げ (2D) 酸洗後軽圧延仕上げ (2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～5のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。

7. 下記の工程 (A) と、工程 (B) 及び／又は工程 (C) とを含むAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法：

(A) 不働態皮膜中からAlを除去する工程

(B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

(C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

8. さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む上記7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

9. 工程 (A)、(B) 及び (C) をこの順序で1回以上繰り返し、最後に工程 (D) を実施する上記8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

10. 工程 (A) の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

11. 工程 (B) の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

12. 工程 (C) の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

13. 工程 (B) の前に工程 (D) を実施する上記8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

14. 工程 (A) が、硝酸水溶液中でステンレス鋼をアノード電解又は交番電解する工程を含む上記7～13のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

15. 工程(A)が、ポリりん酸イオン、またはメタりん酸イオンを生成するアルカリ金属のりん酸塩水溶液中で、ステンレス鋼をアノード電解または交番電解する工程を含む上記7～14のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

16. 工程(B)が、フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する工程を含む上記7～15のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

17. 工程(B)が、フッ化水素水溶液、または、酸化剤およびフッ化物イオンを含む水溶液にステンレス鋼を浸漬処理する工程を含む上記7～16のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

18. 工程(C)が、リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解または浸漬処理する工程を含む上記7～17のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

19. 工程(D)が、硝酸、フッ化物イオンを含有する水溶液、チオグリコール酸塩、又はクエン酸三アンモニウム溶液中でステンレス鋼を浸漬処理する工程を含む上記8～18のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

20. ステンレス鋼が、SUS430、SUS434、SUS430J1L、またはSUS444である上記7～19のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

[0018] 本発明の第6の実施態様は、Si含有フェライト系ステンレス鋼表面不働態皮膜内に濃縮しているSi酸化物を除去した後、この不働態皮膜にフッ化物イオンおよびリチウムイオンの少なくとも一方を化学的および／または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜内の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させることによって、不働態皮膜の電子伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材を提供するものである。

本発明の第6の実施態様は、Si含有フェライト系ステンレス鋼表面不働態皮膜内に濃縮しているSi酸化物を除去した後、この不働態皮膜にフッ化物イオンおよびリチウムイオンの少なくとも一方を化学的および／または電気化学的に注入するとともに、不働態皮膜内の鉄を優先溶出させ、クロム酸化物、水酸化物主体の皮膜を形成させ

ることによって、不働態皮膜の電子伝導性や耐食性を向上させ、大気中放置によっても表面接触電気抵抗の時系列劣化がないSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法を提供するものである。

[0019] 本発明の第6の実施態様は、以下に示すSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材およびその製造方法を提供するものである。

1. Si含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材において、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であること、および表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のSi含有量が0.1原子%以下であることを特徴とするステンレス鋼製導電性部材。
2. Cr/Fe(原子%)が3以上である上記1記載のステンレス鋼製導電性部材。
3. 表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のF濃度が0.1原子%以上である上記1または2記載のステンレス鋼製導電性部材。
4. 飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で分析した不働態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上である上記1～3のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
5. ステンレス鋼がSUS430、SUS434、SUS430J1L、またはSUS444である上記1～4のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
6. ステンレス鋼が、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、または調質圧延仕上げ鋼である上記1～5のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材。
7. 下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含むSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材の製造方法:
 - (A) 不働態皮膜中からSiを除去する工程
 - (B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程
 - (C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。
8. さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む上記7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
9. 工程(A)、(B)及び(C)をこの順序で1回以上繰り返し、最後に工程(D)を実施す

る上記8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

10. 工程(A)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

11. 工程(B)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

12. 工程(C)の前にステンレス鋼を加熱処理する工程を含む上記7～9のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

13. 工程(B)の前に工程(D)を実施する上記8記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

14. 工程(A)が、水に溶解してアルカリ性を示すアルカリ金属化合物の水溶液中でステンレス鋼をアノード電解または交番電解する工程を含む上記7～13のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

15. 工程(B)が、フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する工程を含む上記7～14のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

16. 工程(B)が、フッ化水素水溶液、または、酸化剤およびフッ化物イオンを含む水溶液にステンレス鋼を浸漬処理する工程を含む上記7～15のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

17. 工程(C)が、リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解または浸漬処理する工程を含む上記7～16のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

18. 工程(D)が、硝酸、フッ化物イオンを含有する水溶液中、チオグリコール酸塩、またはクエン酸三アンモニウム溶液中でステンレス鋼を浸漬処理する工程を含む上記8～17のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

19. ステンレス鋼が、SUS430、SUS434、SUS430J1L、またはSUS444である上記7～18のいずれか1項記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明のステンレス鋼導電性部材は、導電性に優れ、低い接触電気抵抗を示し、

高い接触感度を有する。また、本発明の方法によれば、元来のステンレス鋼表面仕上げ状態の外観を変化させることが少なく、めっき処理のような排液処理の問題が少なく、部品として組み込んだ後、イオンマイグレーション (ion migration) が発生せず、接触不良や絶縁破壊を起こす可能性が低く、製造コストが低いステンレス鋼製導電性部材を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明に使用されるステンレス鋼とは、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト・フェライト (2相)、析出硬化系ステンレス鋼等を意味し、その具体例としては、JIS G 4305: 2005に定めるSUS301、SUS304、SUS316、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444、SUS631等が挙げられる。また、表面仕上げ状態は、JIS G 4305: 2005に定める光輝焼鈍仕上げ (BA)、酸洗仕上げ (2D)、酸洗後軽圧延仕上げ (2B)、調質圧延仕上げ等が挙げられる。

[0022] 第1の実施態様

以下、本発明の第1の実施態様について説明する。

本発明のステンレス鋼製導電性部材を製造するには、支持電解質を含んだ水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理する。カソード電解処理によって、水溶液中のヒドロニウムイオン (H_3O^+) は水 (H_2O) とプロトン (H^+) に分離し、分離した水素イオン (プロトン H^+) が不働態皮膜中へ進入する。進入した H^+ は、不働態皮膜を構成しているクロム酸化物、鉄酸化物および電子 (e^-) と結合して、クロム水酸化物 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) や鉄水酸化物 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$) を形成する。元来生成している不働態皮膜は、クロム酸化物 (Cr_2O_3)、鉄酸化物 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4) から構成されており、これら酸化物の電気伝導性は低い。一方、カソード電解処理で生成したクロム水酸化物、鉄水酸化物は電気伝導性が優れるため、これら水酸化物の構成比率を高くすることによって元来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することが可能となる。

[0023] カソード処理に使用する水溶液は、酸水溶液、アルカリ水溶液、水溶性塩を含有した中性水溶液のいずれも使用できる。酸としては、硫酸、硝酸、リン酸、シュウ酸等が、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が、水溶性塩としては、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられる。しかし、プロトン進入の電解効率 (pH-電位図)

を考慮すると、これら水溶液の中では酸水溶液が好ましく、例えば、硫酸、硝酸、リン酸等を含有する水溶液が好ましい。酸水溶液のpHは、好ましくはpH0～pH3、さらに好ましくはpH0～pH2である。また、ハロゲンを含有する水溶液でも可能であるが、カソード電解処理後にステンレス鋼に孔食など、局部腐食が発生する可能性があるため、避けることが望ましい。

プロトンの進入効率は、水溶液の電気伝導度とpHに依存するため、水溶液中の酸、アルカリまたは水溶性塩の濃度は、pHと電気伝導度の変動が小さくなる $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 程度で十分であり、これ以上の濃度にする必要はない。また水溶液の温度は、高温になるほど酸によるエッチング作用が激しくなり、元来生成している不働態皮膜が除去され、外観が変化する可能性があるため、加温する必要はない。通常は10～30℃程度で十分である。

[0024] 電解条件は、好ましくは $0.01\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは5～1200秒、さらに好ましくは5～600秒が適する。電流密度が高い程、短時間処理が可能である。高電流密度での長時間電解では、ステンレス鋼母材に侵入したプロトンによって水素脆性が生じる可能性が高くなる。とくに調質圧延仕上げ材などでは、ばねの疲労特性が低下する可能性があるため、電解条件はより好ましくは $0.5\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で、5～120秒、例えば、30秒程度が適する。ただし、酸化性の酸水溶液（例えば、硝酸水溶液）の場合には、カソード腐食現象が生じ、不働態皮膜がエッチングされ、元来の外観を損なう場合があるので、低濃度（例えば、1～10質量%）、低温度（例えば、10～30℃）、低電流密度（例えば、 $0.5\sim 1\text{A}/\text{dm}^2$ ）で処理することが好ましい。

[0025] プロトン進入の電解効率を上昇させるには、上記水溶液に水素過電圧を上昇させる添加成分を加えることが好ましい。この添加成分としては、アンチモン化合物（三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、酸化アンチモン等）、亜鉛化合物（塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛等）、錫化合物（塩化第一錫、塩化第二錫、硫酸錫、フッ化錫等）、砒素化合物（三酸化二砒素、五酸化二砒素等）、珪酸塩（メタ珪酸ナトリウム、オルソ珪酸ナトリウム等）、ヨウ化物（ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム等）等が挙げられる。

アンチモン化合物、亜鉛化合物（塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛等）、

錫化合物、砒素化合物、珪酸塩、ヨウ化物の好適な濃度は、それぞれ物質中の金属イオン、ケイ素原子、ヨウ素イオンに換算して、好ましくは $0.0001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \sim 0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ である。 $0.0001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 未満では、プロトン進入に対して効果が少なく、 $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ を越えて増量しても効果に変化は無く、経済的に不利である。

[0026] このようにして得られる本発明のステンレス鋼製導電性部材は、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530. 1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531. 3eVにおけるX線強度の比が0. 85以上であり、好ましくは0. 90以上であり、また下記の接触電気抵抗測定方法により測定した接触電気抵抗は、接触荷重50gfにおいて、好ましくは $150 \text{ m} \Omega$ 以下、さらに好ましくは $100 \text{ m} \Omega$ 以下である。

[0027] 第2の実施態様

以下、本発明の第2の実施態様について説明する。

本発明のステンレス鋼製導電性部材は、フッ化物イオンを含有した水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理(電気化学的処理)するか、酸化剤およびフッ化物イオンを含む水溶液中に浸漬処理(化学的処理)することにより製造することができる。これらの処理によって、水溶液中のフッ化物イオンが不働態皮膜中へ進入する。電子のキャリアとなるFが不働態皮膜の電気伝導性を向上させ、元来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することが可能となる。

[0028] フッ化物イオン源としては、フッ化水素酸や水に溶解してフッ化物イオンを生成するフッ素化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属フッ化物(例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等)、フッ化アンモニウム、三フッ化アンチモン、フッ化銅、二フッ化水素ナトリウム、二フッ化水素カリウム、等が挙げられる。このうち、アルカリ金属フッ化物、とくにフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましい。

[0029] 電気化学的処理は、フッ化水素水溶液中、あるいは上記フッ化物イオン源に硝酸、硫酸、リン酸などを加えた酸性水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する。処理液のpHは好ましくは0~3、さらに好ましくは0~2である。フッ化物濃度は、 $0.001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ から飽和濃度までの広範囲で適する。水溶液は、加温する必要はなく、例えば、 $10 \sim 30^\circ \text{C}$ 、好ましくは室温で使用できる。電解条件は、好ましくは $0.01 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ であり、電解時間は好ましくは5~600秒、さらに好まし

くは10～60秒が適する。電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、フッ化物イオン濃度が高くなると、高電流密度でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、 $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ で、10～120秒、好ましくは60秒程度が適する。

[0030] 化学的処理は、フッ化水素水溶液に、あるいは上記フッ化物イオン源に酸化剤を加えた水溶液にステンレス鋼を浸漬することにより行うことができる。フッ化物イオン濃度は、 $0.001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ から飽和濃度までの広範囲で適する。酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素等であり、濃度は $0.1 \sim 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ が望ましく、さらに好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液の温度は好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ である。浸漬時間は好ましくは10秒間以上、さらに好ましくは1～10分間である。

[0031] このようにして得られる本発明のステンレス鋼製導電性部材は、表面X線光電子分光法(XPS)で分析すると不働態被膜中に0.1原子%以上、好ましくは0.2原子%以上のFを含んでおり、また下記の接触電気抵抗測定方法により測定した接触電気抵抗は、接触荷重50gfにおいて、好ましくは $150 \text{ m}\Omega$ 以下、さらに好ましくは $100 \text{ m}\Omega$ 以下である。

[0032] 第3の実施態様

以下、本発明の第3の実施態様について説明する。

本発明のステンレス鋼製導電性部材は、例えば、リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理(電気化学的処理)するか浸漬処理(化学的処理)することにより製造することができる。これらの処理によって、溶液中のリチウムイオンが不働態皮膜中へ進入する。電子のキャリアとなるLiが不働態皮膜の電気伝導性を向上させ、元来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を改善することが可能となる。

[0033] さらに、リチウムイオンを不働態皮膜に注入させた後、大気中または不活性ガス雰囲気中で熱処理することによって、不働態皮膜の電気伝導性はさらに向上し、元来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することが可能となる。

[0034] リチウムイオン源としては、水や非水溶媒に溶解して、リチウムイオンを生成するリチ

ウム化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、酸素化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウムなど、ハロゲン化物としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなど、酸素酸塩としては、硝酸リチウム、硫酸リチウム、等が挙げられる。非水溶媒としては、エタノール、メタノール、エーテル(ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等)等が挙げられる。水と水混和性非水溶媒の混合液も使用できる。

[0035] リチウムイオン源を含む水溶液または非水溶液中のリチウム化合物の濃度は、好ましくは $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。溶液は加温する必要は無く、好ましくは $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、例えば、室温でよい。浸漬処理の場合、処理時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは30秒間～5分間程度が適する。カソード電解処理の場合、電流密度は好ましくは $0.01\text{A}/\text{dm}^2\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは20秒間～5分間程度が適する。

[0036] 不働態皮膜にリチウムイオンを注入後、不働態皮膜の電気伝導性をさらに向上させるには、大気中、または窒素ガスやArなどの不活性ガス雰囲気中において熱処理することが望ましい。好適な熱処理温度は $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $120\sim 230^{\circ}\text{C}$ であり、処理時間は好ましくは1分間～30分間、さらに好ましくは5～20分間である。

[0037] 第4の実施態様

以下、本発明の第4の実施態様について説明する。

本発明のステンレス鋼製導電性部材は、例えば、下記の工程を含むステンレス鋼製導電性部材の製造方法により製造することができる。

- (A) 不働態皮膜中にフッ素を注入する工程、
- (B) 不働態皮膜中にリチウムを注入する工程、及び
- (C) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程。

不働態皮膜中にフッ素を注入するには、フッ化物イオンを含む水溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

不働態皮膜中にリチウムを注入するには、リチウムイオンを含む水溶液または非水

溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

また、不働態皮膜中の鉄を優先的に溶出させるには、フッ化物イオンを含有する水溶液中で浸漬処理すれば良い。この処理の前に、大気中、または窒素ガス、Arガスなどの不活性ガス雰囲気中で加熱処理することが効果的である。これは、加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層に濃縮したFeが、その後のフッ化物イオンを含有した水溶液中での浸漬処理により、容易にフッ化物イオンと錯体を形成して、不働態皮膜から溶出するためであると考えられる。不働態皮膜から優先的にFeを溶出させることによって、皮膜はCr酸化物水酸化物主体の組成に改質される。

[0038] 上記のように、不働態皮膜中に電子のキャリアとなるLi、Fを注入することによって、不働態皮膜の電気伝導性が向上し、従来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することができる。

さらに、不働態皮膜をCr酸化物水酸化物主体の組成に改質することによって耐食性が向上し、長時間の大気中放置によっても皮膜が変質せず、表面接触電気抵抗の時系列劣化を防止ないし抑制することができる。

[0039] (A) 不働態皮膜中にフッ素を注入する工程

フッ素注入に使用するフッ化物イオン源としては、フッ化水素酸や、水に溶解してフッ化物イオンを生成するフッ素化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属フッ化物(例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等)、フッ化アンモニウム、三フッ化アンチモン、フッ化銅、二フッ化水素ナトリウム、二フッ化水素カリウム、等が挙げられる。このうち、アルカリ金属フッ化物、とくにフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましい。

[0040] 電気化学的にフッ化物を注入するには、フッ化水素水溶液中、あるいは上記フッ化物イオン源に硝酸、硫酸、リン酸などを加えた酸性水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する。処理液のpHは好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で飽和濃度までの広範囲で適する。水溶液は、加温する必要はなく、例えば、10～30℃、好ましくは室温で利用できる。電解条件は、好ましくは $0.01\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ であり、電解時間は好まし

くは5～600秒、さらに好ましくは10～60秒が適する。電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、フッ化物イオン濃度が高くなると、高電流密度でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ で、10～120秒、好ましくは60秒程度が適する。

- [0041] 化学的にフッ素を注入するには、フッ化水素酸または上記フッ化物イオン源に酸化剤を加えた溶液中において浸漬処理する。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上で飽和濃度の広範囲まで適する。

酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、さらに好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液温度は、好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ である。浸漬時間は、好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは1～10分間が適する。

- [0042] (B) 不働態皮膜中にリチウムを注入する工程

リチウム注入におけるリチウムイオン源としては、水や非水溶媒に溶解してリチウムイオンを生成するリチウム化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、酸素化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウムなど、ハロゲン化物としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなど、酸素酸塩としては、硝酸リチウム、硫酸リチウム、等が挙げられる。非水溶媒としては、エタノール、メタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等が挙げられる。水と水混和性非水溶媒の混合液も使用できる。

- [0043] リチウムイオン源を含む水溶液または非水溶液中のリチウム化合物の濃度は、好ましくは $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。溶液は加温する必要は無く、好ましくは $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 、例えば、室温でよい。浸漬処理の場合、処理時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは30秒間～5分間程度が適する。カソード電解処理の場合、電流密度は好ましくは $0.01 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 、電解時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは20秒間～5分間程度が適する。

- [0044] 不働態皮膜中へのフッ化物イオンおよびリチウムイオンの効果的な注入方法は、上記の工程(A)と工程(B)を繰り返すことである。工程(A)と工程(B)の順序はい

ずれが先でも良いが、工程(A)をまず実施し、次いで工程(B)を実施することが好ましい。

[0045] (C) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程

不働態皮膜中の鉄を溶出させるには、フッ化物イオンを含有する水溶液中にステンレス鋼を浸漬処理すれば良い。水溶液は、フッ化水素酸、あるいは上記フッ化物イオン源に酸を加え、酸性とした水溶液が適する。pHは好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和濃度の広範囲まで適する。pH調整用の酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.01\sim 10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、さらに好ましくは、 $0.1\sim 5\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液の温度は、好ましくは $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。浸漬時間は、好ましくは5秒間～20分間、さらに好ましくは5秒間～10分間が適する。

[0046] さらに、効率的に不働態皮膜中の鉄を溶出させるには、工程(C)のフッ化物イオンを含有する水溶液中での浸漬処理以前に、大気中、または窒素、Arなどの不活性ガス雰囲気中において熱処理することが望ましい。好適な熱処理温度は好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $140\sim 500^{\circ}\text{C}$ であり、処理時間は好ましくは1秒～30分間、さらに好ましくは10秒～20分間である。

[0047] この加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層に鉄濃縮層が形成され、その後のフッ化物イオンを含有した水溶液中での浸漬処理によって、容易にFeとフッ化物イオンとが錯体を形成して、溶液中へ溶出する。

この処理によって、不働態皮膜はCr主体の組成になるため、耐食性が向上して、長時間の大気中放置によっても皮膜の変質がなく、表面接触電気抵抗の時系列劣化が小さくなるものと考えられる。

[0048] 第5の実施態様

以下、本発明の第5の実施態様について説明する。

本発明に使用されるAl含有フェライト系ステンレス鋼としては、製鋼工程においてAl脱酸して製造されたフェライト系ステンレス鋼や、強制的にAlを添加し、機械的特性を改善したフェライト系ステンレス鋼であって、成分としてAlを含有するものが挙げられる。その具体例として、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444等が挙げられる。ま

た、表面仕上げ状態は、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、調質圧延仕上げ等が挙げられる。

[0049] 本発明のAl含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材は、例えば、下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む方法により製造することができる。

本発明は好ましくはさらに、(D)不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む。

不働態皮膜中からAlを除去するには、アルミナバフ研磨など機械的方法によってステンレス鋼表面に生成している不働態皮膜自体を除去すれば良い。または、硝酸中やアルカリ金属のリン酸塩水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理又は交番電解処理すれば良い。

不働態皮膜にフッ素を注入するには、フッ化物イオンを含む水溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか、電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

不働態皮膜中にリチウムを注入するにはリチウムイオンを含む水溶液または非水溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

また、不働態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、硝酸溶液、フッ化物イオンを含有する水溶液、チオグリコール酸塩、クエン酸三アンモニウム溶液中で浸漬処理すれば良い。この処理の前に、大気中、または窒素ガス、Arガスなどの不活性ガス雰囲気中で加熱処理することが効果的である。これは、加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層にFeが濃縮し、その後の上記溶液中での浸漬処理により、容易にFeと錯イオンを形成して、不働態皮膜から溶出するためである。不働態皮膜から優先的にFeを溶出させることによって、皮膜はCr酸化物、水酸化物主体の組成に改質される。

[0050] 上記のように、不働態皮膜内に電子のキャリアとなるLi、Fを注入することによって、不働態皮膜の電子伝導性が向上し、従来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することができる。

さらに、不働態皮膜をCr酸化物、水酸化物主体の組成に改質することによって耐食性が向上し、長時間の大気中放置によっても皮膜が変質せず、表面接触電気抵抗の時系列劣化を防止ないし抑制することができる。

[0051] (A) 不働態皮膜中からAlを除去する工程

不働態皮膜中からAlを除去する方法としては、アルミナバフ研磨など機械的方法がある。その後の大気中放置などで不働態皮膜を自然に生成させても、硝酸溶液中に浸漬処理(不働態化処理)して、強制的に不働態皮膜を生成させても良い。

[0052] また、硝酸水溶液中でのアノード電解処理や交番電解などの方法がある。硝酸濃度は、好ましくは $0.01\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和濃度まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ が望ましい。電解電流密度は、好ましくは $0.01\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.5\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

交番電解の場合は、上記電流密度および水溶液温度の範囲で、1サイクルのアノード電解とカソード電解のそれぞれの電解時間は、好ましくは、 $10\text{ms}\sim 120\text{s}$ 、さらに好ましくは $100\text{ms}\sim 60\text{s}$ が適する。総電解時間は、好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

アノード電解処理や交番電解などでは、電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、硝酸濃度が高くなると、高電流密度域でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で、 $10\sim 120$ 秒、さらに好ましくは 60 秒程度が適する。

[0053] さらに、トリポリリン酸ナトリウム水溶液など、ポリリン酸イオン、メタリン酸イオンを生成するアルカリ金属のりん酸塩水溶液中でのアノード電解や交番電解などの方法がある。濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり飽和濃度まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ が望ましい。電解電流密度は、好ましくは $0.01\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

交番電解の場合は、上記電流密度および水溶液温度の範囲で、1サイクルのアノード電解とカソード電解のそれぞれの電解時間は好ましくは、 $10\text{ms}\sim 120\text{s}$ 、さらに好ましくは $100\text{ms}\sim 60\text{s}$ が適する。総電解時間は、好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

アノード電解や交番電解などでは、電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、アルカリ金属のりん酸塩濃度が高くなると、高電流密度域でステンレス鋼が過不

働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で、 $10 \sim 120$ 秒、さらに好ましくは60秒程度が適する

[0054] (B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

フッ化物注入におけるフッ化物イオン源としては、フッ化水素酸や、水に溶解してフッ化物イオンを生成するフッ素化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属フッ化物(例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等)、フッ化アンモニウム、三フッ化アンチモン、フッ化銅、二フッ化水素ナトリウム、二フッ化水素カリウム、等が挙げられる。このうち、アルカリ金属フッ化物、とくにフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましい。

[0055] 電気化学的にフッ化物を注入するには、フッ化水素水溶液中、あるいは上記フッ化物イオン源に、硝酸、硫酸、りん酸などを加えた酸性水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する。処理液のpHは好ましくは $0 \sim 3$ 、さらに好ましくは $0 \sim 2$ である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で飽和濃度まで適する。水溶液は、加温する必要はなく、例えば $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは、室温で使用する。電解電流密度は好ましくは、 $0.01 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ であり、電解時間は好ましくは、 $5 \sim 600$ 秒、さらに好ましくは、 $10 \sim 60$ 秒が適する。電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、フッ化物イオン濃度が高くなると、高電流密度域でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で、 $10 \sim 120$ 秒、好ましくは60秒程度が適する。

[0056] 化学的にフッ化物を注入するには、フッ化水素酸および上記フッ化物イオン源に酸化剤を加えた溶液中において浸漬処理する。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上で飽和濃度まで適する。

酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素酸、等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液温度は、好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ である。浸漬時間は、好ましくは10秒間 $\sim$ 10分間、さらに好ましくは1 $\sim$ 10分間が適する。

[0057] (C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程

リチウム注入におけるリチウムイオン源としては、水や非水溶媒に溶解してリチウム

イオンを生成するリチウム化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、酸素化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウムなど、ハロゲン化物としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなど、酸素酸塩としては、硝酸リチウム、硫酸リチウム、等が挙げられる。非水溶媒としては、エタノール、メタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等が挙げられる。水と非水溶媒との混合液も使用できる。

[0058] リチウムイオン源を含む水溶液または非水溶液のリチウム化合物の濃度は、好ましくは $0.01\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。溶液は加温する必要はなく、好ましくは、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、例えば室温でよい。浸漬処理の場合、処理時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは、30秒間～5分間が適する。カソード電解の場合、電流密度は好ましくは $0.01\text{A}/\text{dm}^2\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは20秒間～5分間程度が適する。

[0059] 不動態皮膜内へのフッ化物イオンおよびリチウムイオンの効果的な注入方法は、上記工程(B)と工程(C)を繰り返し行うことである。工程(B)と工程(C)の順序はいずれが先でも良いが、工程(B)をまず実施し、次いで工程(C)を実施することが好ましい。

[0060] (D) 不動態皮膜中の鉄を溶出する工程

不動態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、硝酸水溶液、チオグリコール酸塩やクエン酸三アンモニウム溶液またはフッ化物イオンを含有した水溶液中で浸漬処理すれば良い。

硝酸水溶液を使用する場合には、濃度は、好ましくは $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温～ 90°C 、さらに好ましくは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ が望ましい。浸漬時間は、好ましくは10秒間～120分間、さらに好ましくは、30秒～60分間が望ましい。

チオグリコール酸塩としては、チオグリコール酸では、質量%として好ましくは $0.1\%\sim 90\%$ 、さらに好ましくは $1\sim 50\%$ が適する。溶液温度は加温する必要はなく、例えば $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、室温で使用できる。浸漬時間は、好ましくは5秒間～120分間、さらに好ましくは10秒間～30分間が適する。チオグリコール酸アンモニウムおよびチオグリコール酸モノエタノールアミンとしては、質量%として好ましくは、 $0.1\%\sim 50$

％、さらに好ましくは1％～30％が適する。溶液温度は、例えば10～50℃、好ましくは、室温で使用できる。

クエン酸三アンモニウムの濃度は、好ましくは $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上で、飽和濃度まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温～50℃、さらに好ましくは、30℃～40℃が望ましい。浸漬時間は、好ましくは10秒間～120分間、さらに好ましくは30秒間～30分間が適する。

フッ化物イオンを含有した水溶液を使用する場合には、フッ化水素酸、あるいは上記フッ化物イオン源に酸を加え、酸性とした水溶液が適する。pHは好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和濃度まで適する。pH調整用の酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.01\sim 10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましく、さらに好ましくは、 $0.1\sim 5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液温度は、好ましくは10～80℃、さらに好ましくは20～60℃である。浸漬時間は、好ましくは5秒間～20分間、さらに好ましくは5秒間～10分間が適する。

[0061] さらに、効率的に不働態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、工程(D)の硝酸、チオグリコール酸塩、フッ化物イオンを含有した水溶液中での浸漬処理以前に、大気中、または窒素、あるいはArなどの不活性ガス雰囲気中において熱処理することが望ましい。好適な熱処理温度は好ましくは100℃～600℃、さらに好ましくは、140℃～500℃であり、処理時間は好ましくは1秒間～30分間、さらに好ましくは10秒～20分間である。

[0062] この加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層に鉄濃縮層が形成され、その後の工程(D)において容易にFeと錯イオンを形成して、溶液中へ溶出する。

この処理によって、不働態皮膜はCr主体の組成になるため、耐食性が向上して、長時間の大気中放置によっても皮膜の変質がなく、表面接触電気抵抗の時系列劣化が小さくなるものと考えられる。

[0063] 第6の実施態様

以下、本発明の第6の実施態様について説明する。

本発明に使用されるステンレス鋼は、成分としてSiが含有されているフェライト系ステンレス鋼である。このSiはステンレス鋼の原料に含まれており、また、製鋼工程の脱

酸剤としても使用されるため、フェライト系ステンレス鋼に成分として含有される。その具体例として、SUS430、SUS430J1L、SUS434、SUS444等が挙げられる。また、表面仕上げ状態は、光輝焼鈍仕上げ(BA)、酸洗仕上げ(2D)、酸洗後軽圧延仕上げ(2B)、調質圧延仕上げ等が挙げられる。

[0064] 本発明のSi含有フェライト系ステンレス鋼製導電性部材は、例えば、下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む方法により製造することができる。

(A) 不働態皮膜中からSiを除去する工程

(B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

(C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

本発明は好ましくはさらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む。

不働態皮膜中からSiを除去するには、水に溶解してアルカリ性を示すアルカリ金属化合物の水溶液中において、アノード電解または交番電解すれば良い。アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、水酸化カリウムなど、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等であって、水に溶解してアルカリ性を示すアルカリ金属化合物であればすべて使用できる。

不働態皮膜にフッ素を注入するには、フッ化物イオンを含む水溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか、電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

不働態皮膜中にリチウムを注入するにはリチウムイオンを含む水溶液または非水溶液中でステンレス鋼を浸漬処理(化学的処理)するか電解処理(電気化学的処理)すれば良い。

また、不働態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、硝酸溶液、フッ化物イオンを含有する水溶液中や、チオグリコール酸塩、クエン酸三アンモニウム溶液中で浸漬処理すれば良い。

この処理の前に、大気中、または窒素ガス、Arガスなどの不活性ガス雰囲気中で加熱処理することが効果的である。これは、加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層にFeが濃縮し、その後の上記溶液中での浸漬処理により、容易にFeと錯イオンを形成して、不働態皮膜から溶出するためである。不働態皮膜から優先的にFeを溶出させることによって、皮膜はCr酸化物、水酸化物主体の組成に改質される。

[0065] 上記のように、不働態皮膜内に電子のキャリアとなるLi、Fを注入することによって、不働態皮膜の電子伝導性が向上し、従来生成している不働態皮膜の接触電気抵抗を著しく改善することができる。

さらに、不働態皮膜をCr酸化物、水酸化物主体の組成に改質することによって耐食性が向上し、長時間の大気中放置によっても皮膜が変質せず、表面接触電気抵抗の時系列劣化を防止ないし抑制することができる。

[0066] (A) 不働態皮膜中からSiを除去する工程

不働態皮膜中からSiを除去するには、水に溶解してアルカリ性を示すアルカリ金属化合物の水溶液中において、アノード電解または交番電解する方法が好適である。水溶液は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、水酸化カリウムなど、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩であって、水に溶解してアルカリ性を示すアルカリ金属化合物であればすべて使用できる。またこれらの化合物は単独、または混合物でもかまわない。これらのアルカリ金属化合物の濃度は、好ましくは $0.001\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり飽和濃度まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ が望ましい。電解電流密度は、好ましくは $0.01\sim 50\text{ A/dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim 10\text{ A/dm}^2$ 、電解時間は好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

交番電解の場合は、上記電流密度および水溶液温度の範囲で、1サイクルのアノード電解とカソード電解のそれぞれの電解時間は好ましくは、 $10\text{ ms}\sim 120\text{ s}$ 、さらに好ましくは $100\text{ ms}\sim 60\text{ s}$ が適する。総電解時間は、好ましくは、 $5\sim 600$ 秒、さらに好ましくは $10\sim 300$ 秒が適する。

アノード電解処理や交番電解などでは、電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、アルカリ金属化合物の濃度が高くなると、高電流密度域でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.1\sim 10\text{ A/dm}^2$ で、 $10\sim 120$ 秒、さらに好ましくは60秒程度が適する。

これらの電解処理によって、不働態皮膜中のSi酸化物は、メタケイ酸イオン、オルトケイ酸イオンとなって、不働態皮膜から排出される。

[0067] (B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程

フッ化物注入におけるフッ化物イオン源としては、フッ化水素酸や、水に溶解してフッ化物イオンを生成するフッ素化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属フッ化物(例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等)、フッ化アンモニウム、三フッ化アンチモン、フッ化銅、二フッ化水素ナトリウム、二フッ化水素カリウム、等が挙げられる。このうち、アルカリ金属フッ化物、とくにフッ化ナトリウム、フッ化カリウムが好ましい。

[0068] 電気化学的にフッ化物を注入するには、フッ化水素水溶液中、あるいは上記フッ化物イオン源に、硝酸、硫酸、りん酸などを加えた酸性水溶液中でステンレス鋼をアノード電解する。処理液のpHは好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上で飽和濃度まで適する。水溶液は、加温する必要はなく、例えば10～30℃、好ましくは、室温で使用できる。電解電流密度は好ましくは、 $0.01\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.5\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ であり、電解時間は好ましくは、5～600秒、さらに好ましくは、10～60秒が適する。電流密度が高い程、短時間処理が可能であるが、フッ化物イオン濃度が高くなると、高電流密度域でステンレス鋼が過不働態溶解して、元来の外観を損なう恐れがあるので、好ましくは $0.1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で、10～120秒、好ましくは60秒程度が適する。

[0069] 化学的にフッ化物を注入するには、フッ化水素酸および上記フッ化物イオン源に酸化剤を加えた溶液中において浸漬処理する。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上で飽和濃度まで適する。

酸化剤としては、硝酸、過マンガン酸カリウム、過酸化水素酸、等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.1\sim 10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、さらに好ましくは $1\sim 5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液温度は、好ましくは20～80℃、さらに好ましくは30～60℃である。浸漬時間は、好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは1～10分間が適する。

[0070] (C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程

リチウム注入におけるリチウムイオン源としては、水や非水溶媒に溶解してリチウムイオンを生成するリチウム化合物であれば任意の化合物が使用できる。例えば、酸素化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウムなど、ハロゲン化物としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなど、酸素酸塩としては、硝酸リチウム、硫酸リチウ

ム、等が挙げられる。非水溶媒としては、エタノール、メタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等が挙げられる。水と水混和性非水溶媒の混合液も使用できる。

[0071] リチウムイオン源を含む水溶液または非水溶液のリチウム化合物の濃度は、好ましくは $0.01\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。溶液は加温する必要はなく、好ましくは、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、例えば室温でよい。浸漬処理の場合、処理時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは、30秒間～5分間が適する。カソード電解処理の場合、電流密度は好ましくは $0.01\text{A}/\text{dm}^2\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間は好ましくは10秒間～10分間、さらに好ましくは20秒間～5分間程度が適する。

[0072] 不動態皮膜内へのフッ化物イオンおよびリチウムイオンの効果的な注入方法は、上記工程(B)と工程(C)を繰り返し行うことである。工程(B)と工程(C)の順序はいずれが先でも良いが、工程(B)をまず実施し、次いで工程(C)を実施することが好ましい。

[0073] (D) 不動態皮膜中の鉄を溶出する工程

不動態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、硝酸溶液、チオグリコール酸塩、クエン酸三アンモニウム溶液またはフッ化物イオンを含有した水溶液中で浸漬処理すれば良い。

硝酸溶液を使用する場合には、濃度は、好ましくは $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和溶液まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温～ 90°C 、さらに好ましくは、 $30^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ が望ましい。浸漬時間は、好ましくは10秒間～120分間、さらに好ましくは、30秒～60分間が望ましい。

チオグリコール酸塩としては、チオグリコール酸では、質量%として好ましくは $0.1\%\sim 90\%$ 、さらに好ましくは $1\sim 50\%$ が適する。溶液温度は加温する必要はなく、例えば $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、室温で使用できる。浸漬時間は、好ましくは5秒間～120分間、さらに好ましくは10秒間～30分間が適する。チオグリコール酸アンモニウムおよびチオグリコール酸モノエタノールアミンとしては、質量%として好ましくは、 $0.1\%\sim 50\%$ 、さらに好ましくは $1\%\sim 30\%$ が適する。溶液温度は、例えば $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、室温で使用できる。

[0074] クエン酸三アンモニウムの濃度は、好ましくは $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上で、飽和濃度まで適する。水溶液温度は、好ましくは、室温～ 50°C 、さらに好ましくは、 30°C ～ 40°C が望ましい。浸漬時間は、好ましくは10秒間～120分間、さらに好ましくは30秒間～30分間が適する。

フッ化物イオンを含有した水溶液を使用する場合には、フッ化水素酸、あるいは上記フッ化物イオン源に酸を加え、酸性とした水溶液が適する。pHは好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。フッ化物濃度は、好ましくは $0.001\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上であり、飽和濃度まで適する。pH調整用の酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、等が挙げられる。濃度は好ましくは $0.01\sim 10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましく、さらに好ましくは、 $0.1\sim 5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ が望ましい。水溶液温度は、好ましくは $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。浸漬時間は、好ましくは5秒間～20分間、さらに好ましくは5秒間～10分間が適する。

[0075] さらに、効率的に不働態皮膜中の鉄を優先溶出させるには、工程(D)の硝酸、チオグリコール酸塩、フッ化物イオンを含有した水溶液中での浸漬処理以前に、大気中、または窒素、あるいはArなどの不活性ガス雰囲気中において熱処理することが望ましい。好適な熱処理温度は好ましくは 100°C ～ 600°C 、さらに好ましくは、 140°C ～ 500°C であり、処理時間は好ましくは1秒間～30分間、さらに好ましくは10秒～20分間である。

[0076] この加熱処理によって、不働態皮膜の最表面層に鉄濃縮層が形成され、その後の工程(D)において容易にFeと錯イオンを形成して、溶液中へ溶出する。

この処理によって、不働態皮膜はCr主体の組成になるため、耐食性が向上して、長時間の大気中放置によっても皮膜の変質がなく、表面接触電気抵抗の時系列劣化が小さくなるものと考えられる。

[0077] 以下実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

接触電気抵抗の測定方法

接触電気抵抗は、株式会社 山崎精機研究所製、電気接点シミュレーター(CRS-113-金型)を使用して測定した。測定プローブには、PU-05金線接触子、 $0.5\text{mm}\Phi$ を用いた。印加定電流を 10mA とした。また、接触子の最大接触荷重を 100gf 、移動距離を 1mm として測定を行い、接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を求めた。

[0078] 第1の実施態様

実施例A1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、硝酸水溶液、リン酸水溶液、それぞれ10%濃度(質量)、25°Cにおいて、対極にSUS304鋼を用いてカソード電解を施した。電流密度は $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解時間を30秒とした。電解後に蒸留水洗浄、冷風(25°C)乾燥を行い、接触電気抵抗を測定した。

結果

素材(SUS304BA:光輝焼鈍仕上げ)の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を図1に示す。

[0079] 素材、SUS304BAでは、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるものの、接触荷重が100gfまで、接触電気抵抗は高い状態(300mΩ以上)を保持したままである。

図2に10%硝酸および10%リン酸水溶液中でカソード電解処理した試験片の接触電気抵抗測定結果を示す。硝酸処理材、リン酸処理材とも、接触荷重が約10gfで接触電気抵抗が300mΩ以下となり、接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下した。このように、素材(SUS304BA)の接触電気抵抗は、硝酸カソード電解、リン酸カソード電解によって低下する。

[0080] 実施例A2

供試材

実施例A1に使用したのと同じ。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、10%硫酸水溶液、または10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液、25°Cにおいて、対極にSUS304鋼を使用して、カソード電解を施した。電流密度は $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解時間を30秒とした。電解後に蒸

留水洗浄～冷風乾燥を行い、実施例A1と同様に接触電気抵抗を測定した。また比較例として、SUS304BAに半光沢Niめっきした試験片の接触電気抵抗を測定した。

[0081] 図3に10%硫酸水溶液中でカソード電解処理した試験片の接触電気抵抗に及ぼす三酸化二砒素添加の効果を示す。水素過電圧を上昇させる三酸化二砒素を5mg/L添加することによって、硫酸カソード電解処理の効果が向上し、約7gfの接触荷重で急激に接触電気抵抗が低下することがわかった。このように、三酸化二砒素を添加することによってカソード電解処理でのプロトン進入効果が上昇することがわかる。

図4には比較例として半光沢Niめっき材の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。上記、10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解した試験片は、半光沢Niめっき材とほぼ同等の接触電気抵抗を示した。

[0082] 実施例A3

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304 2D、SUS304 2B、SUS304 3/4H、SUS430BAを使用した。これらを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液、25℃において、対極にSUS304鋼を使用して、カソード電解を施した。電流密度は $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解時間を30秒とした。電解後に蒸留水洗浄～冷風乾燥を行い、実施例A1と同様に接触電気抵抗を測定した。

図5にはSUS304 2D材の、図6にはSUS304 2B材の、図7にはSUS304 3/4H材の、図8にはSUS430BAの処理後および素材の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線をそれぞれ示す。このように、SUS304鋼の素材表面状態が異なっても、あるいはフェライト系ステンレス鋼であるSUS430鋼であっても、接触電気抵抗は低下する。

[0083] 実施例A4

供試材

実施例A1に使用したものと同じ。

実験方法

10%硝酸水溶液、25℃において、 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で30秒間のカソード電解処理を行い、蒸

留水洗浄～冷風乾燥した試験片を作製した。このカソード電解処理した試験片表面と素材(SUS304BA)の試験片表面とを表面X線光電子分光法(XPS)で分析し比較した。

図9に示すように、金属-O(酸化物)の結合エネルギーを表わす530.1eVと金属-OH(水酸基)のそれを表わす531.3eVにおいてX線強度を比較した結果、素材(SUS304BA)の金属-OH／金属-O比が0.8であったのに対して、カソード処理後では0.9に上昇していた。種々検討した結果、素材表面の仕上げ状態に関わらず、金属-OH／金属-OのX線強度比が0.85以上において、接触電気抵抗が低下することがわかった。

[0084] 第2の実施態様

実施例B1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、5質量%HF、30℃において、電気化学的処理として1A/dm²で1分間のアノード電解、また化学的処理として1分間の浸漬処理を施した。処理後に蒸留水洗浄～冷風(25℃)乾燥を行い、接触電気抵抗を測定した。

[0085] 結果

素材(SUS304BA:光輝焼鈍仕上げ)の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を図1に示す。

素材では、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるものの、接触荷重が100gfまで、接触電気抵抗は300mΩ以上を保持したままである。

一方、図10に示すように、5%HF中での浸漬処理では接触荷重が約10gfで接触電気抵抗が300mΩ以下となり、接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下した。

また、5%HF中でのアノード電解処理では、接触電気抵抗値が300mΩ以下に低下する接触荷重が化学的処理に比べてさらに低く(約8gf)、アノード電解によってFの進

入が促進されることがわかる。このように、素材(SUS304BA)の接触電気抵抗は、フッ化水素酸中でのアノード電解処理および浸漬処理で急激に低下した。

[0086] 実施例B2

供試材

実施例B1に使用したものと同一。

実験方法

フッ化物イオン源に酸化剤を加えた溶液中への化学的(浸漬)処理の適応例を示す。試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中、 30°C で5分間浸漬処理した。処理後に蒸留水洗浄～冷風乾燥を行い、接触電気抵抗を測定した。また比較例として、SUS304BAに半光沢Niめっきした試験片の接触電気抵抗を測定した。

接触電気抵抗の測定結果を図11に示す。接触荷重が約5gfで接触電気抵抗が $300\text{m}\Omega$ 以下となり、接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下して、図4に示す半光沢Niめっき材とほぼ同等になることがわかった。

[0087] 実施例B3

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304 2B、SUS304 3/4H、SUS430BAを使用した。これらを $15\text{mm}\times 50\text{mm}$ に切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中、 30°C で5分間浸漬処理した。処理後に蒸留水洗浄～冷風乾燥を行い、実施例B1と同様に接触電気抵抗を測定した。

図12にはSUS304 2B材の、図13にはSUS304 3/4H材の、図14にはSUS430BA材の処理後および素材の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。このように、SUS304鋼の素材の表面状態が異なっても、あるいはフェライト系ステンレス鋼であるSUS430鋼であっても、本発明の処理により接触電気抵抗は低下する。

[0088] 実施例B4

供試材

実施例B1に使用したものと同一。

試験片(SUS304BA)をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、5質量%HF、30℃溶液中において、1分間の化学的(浸漬)処理を施した。処理後に蒸留水洗浄～冷風乾燥を行い、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)を行なった。皮膜の深さ方向のF濃度の分布は、皮膜をスパッタリングしながら、深さ方向の二次イオン強度から求めた。

図15に示すように、皮膜厚さが約3nmの不働態皮膜中にFが進入しており、表層深さ約0.5nmで二次イオン強度のピークが認められた。

さらに、同試験片を表面X線光電子分光分析(XPS)したところ、1.2原子%濃度のFが検出された。種々検討した結果、0.1原子%以上のF濃度で接触電気抵抗が低下することがわかった。

[0089] 第3の実施態様

実施例C1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

[0090] 実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH水溶液中で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解を行い、蒸留水洗浄～冷風(25℃)乾燥を行なった後、100℃および200℃で10分間の大気加熱を行なった。また比較例として、SUS304BAに半光沢Niめっきした試験片の接触電気抵抗を測定した。

結果

図1に素材(SUS304BA:光輝焼鈍仕上げ)の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。素材では、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるものの、接触荷重が100gfまで、接触電気抵抗は300mΩ以上を保持したままである。

図16に、LiOH水溶液中でカソード電解後、大気加熱処理した試験片の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。素材の接触電気抵抗はLi注入および、その後の100℃大気加熱によって低下し、さらに200℃での大気加熱を行なうことによって急激に

低下した。また、200°Cで大気加熱処理した試験片の接触電気抵抗は、図4に示す半光沢Niめっき材とほぼ同等になることがわかった。

[0091] 素材BA皮膜、リチウム電解注入後、および200°Cで大気加熱処理した皮膜の組成解析を飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で行なった。皮膜の深さ方向の濃度分布は、皮膜をスパッタリングしながら、二次イオン強度の測定から求めた。測定結果を図17に示す。

素材(図17(a))をカソード電解するとBA皮膜内にLiの存在が認められた(図17(b))。さらに、200°C大気加熱処理後では、不働態皮膜の外層にLi、Feが存在し、内層にCrが存在することがわかった(図17(c))。

[0092] このようにして得られる本発明のステンレス鋼製導電性部材は、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で分析すると不働態被膜中に0.01原子%以上、好ましくは0.02原子%以上のLiを含んでおり、また下記の接触電気抵抗測定方法により測定した接触電気抵抗は、接触荷重50gfにおいて、好ましくは150mΩ以下、さらに好ましくは100mΩ以下である。

[0093] 実施例C2

供試材

実施例C1に使用したものと同一。

実験方法

接触電気抵抗に及ぼすリチウムイオンの最適濃度および最適温度の影響を調べるため、LiOH濃度を $0.5 \sim 2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、水溶液温度を30、50、70°Cとして、 1 A/dm^2 で10分間のカソード電解処理を行なった。その後、蒸留水洗浄～冷風乾燥し、200°Cで10分間の大気加熱を施した。この試験片の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を測定して、接触電気抵抗が300mΩ以下に低下する接触荷重(低下荷重:gf)を求めた。測定回数、 $n=3$ で測定し、その平均値を表C1に表わす。LiOH濃度が高くなるほど、低下荷重が小さくなる傾向が認められたが、水溶液温度の影響はなかった。

[0094] [表C1]

LiOH濃度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	接触荷重（低下荷重：gf）		
	30℃	50℃	70℃
0.5	57.4	45.5	37.8
1	28.4	48.9	16.8
2	14.3	20.7	13.0

[0095] 実施例C3

供試材

実施例C1に使用したものと同一。

実験方法

接触電気抵抗に及ぼすカソード電流密度と、カソード電解後の加熱時間の影響を調べた。LiOH濃度を $2\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、水溶液温度を30℃、カソード電流密度を $0.5 \sim 5\text{A/dm}^2$ として、1分間のカソード電解後、200℃の大気中で5、10、30分間加熱した。測定回数、 $n=3$ で測定し、その平均値を求めた。表C2に示すように、低下荷重に及ぼすカソード電流密度の影響は認められなかったが、最適大気加熱時間が10分間であることがわかった。また、LiOH水溶液中への浸漬処理のみでも接触電気抵抗を低下させる効果があることがわかった。

[0096] [表C2]

電流密度 (A/dm^2)	接触荷重（低下荷重：gf）		
	200℃×5分間	200℃×10分間	200℃×30分間
浸漬のみ（1分間）		46.3	
0.5	44.7	18.6	61.7
1	45.3	34.9	54.1
2	69.9	25.5	47.6
3	52.4	26.5	58.6
5	26.2	34.4	76.0

[0097] 実施例C4

供試材

実施例C1に使用したものと同一。

実験方法

接触電気抵抗に及ぼすカソード電解時間の影響を調べる目的で、LiOH濃度を $2\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、水溶液温度を30℃、カソード電流密度を 1A/dm^2 として、電解時間を10秒間～5分間と変化させた。また、大気加熱処理は200℃で5、10、30分間とした。測定回

数、n=3で測定し、その平均値を求めた。表C3に示すように、低下荷重に及ぼすカソード電解時間の影響は認められなかったが、実施例C3と同様に大気加熱時間は10分間が適していた。

[0098] [表C3]

電解時間	接触荷重（低下荷重：gf）		
	200℃×5分間	200℃×10分間	200℃×30分間
10秒間	44.0	43.5	45.3
30秒間	67.4	26.2	56.2
1分間	45.3	34.9	54.1
2分間	33.8	37.8	58.8
5分間	39.1	36.7	71.2

[0099] 実施例C5

供試材

実施例C1に使用したものと同一。

実験方法

接触電気抵抗に及ぼす大気加熱温度の影響を調べるため、LiOH濃度を $2\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、水溶液温度を30℃、カソード電解条件を $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間とした。大気加熱温度を160℃～240℃まで変化させ、加熱時間は10分間とした。測定回数、n=3で測定し、その平均値を求めた。表C4に示すように、200℃での大気加熱によって低下荷重が小さくなることがわかった。

[0100] [表C4]

大気加熱温度（℃×10分間）	接触荷重（低下荷重：gf）
160	39.1
180	37.8
200	30.9
220	50.7
240	92.7

[0101] 実施例C6

供試材

実施例C1に使用したものと同一。

実験方法

エタノールに LiNO_3 を溶解して、濃度を $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とした。この非水溶液中において

、30℃、10Vで1分間のカソード電解を施し、その後、蒸留水洗浄～冷風乾燥を行なった後、大気中で200℃×10分間の熱処理を行なった。接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を図18に示す。

このように接触電気抵抗が低下することから、非水溶液からでもLiが不働態皮膜に注入できることがわかる。

[0102] 実施例C7

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304 3/4Hを使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

[0103] 実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH水溶液中で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解を行い、蒸留水洗浄～冷風乾燥を行なった後、200℃で10分間の大気加熱を行なった。

結果

図19に素材(SUS304 3/4H)と処理材の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。このように、ばね材であるSUS304 3/4Hでも接触電気抵抗の急激な低下が認められた。

[0104] 第4の実施態様

実施例D1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、200℃で10分間の大気加熱を行なった。その後、5質量%HF水溶液、30℃で10秒間の浸漬処理を施した後、蒸留水洗浄～冷風(25℃)乾燥を行い、接触電気抵抗を測定した。試験片の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を図20に示す。

[0105] 素材(SUS304BA)では、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるもの

の、接触荷重が100gfまで、接触電気抵抗は300m Ω 以上を保持したままである。一方、大気加熱後にHF水溶液中へ浸漬処理した試験片では荷重が約20gfで接触電気抵抗が300m Ω 以下となり、接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下して、接触荷重が100gfでは10m Ω 程度になった。

[0106] 実施例D2

供試材

実施例D1に使用したものと同一。

実験方法

素材(SUS304BA材)を200℃で10分間の大気加熱処理後に5質量%HF水溶液中において、10秒間の浸漬処理を施した。その後、1kmol $\cdot$ m⁻³LiOH水溶液中において、1A/dm²で1分間のカソード電解処理した試験片と、カソード電解後に、再度HF水溶液中において10秒間の浸漬処理を施した試験片それぞれの接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図21に接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。図4には比較例としてSUS304BAに半光沢Niめっきした試験片の接触電気抵抗測定結果を示す。

図20と図21の比較から、200℃大気加熱～HF浸漬処理した試験片の接触電気抵抗は、LiOH水溶液中でのカソード電解処理によって低下し、再度HF水溶液への浸漬処理によってさらに低下することがわかった。この接触電気抵抗は、図4に示す半光沢Niめっき材に匹敵する。

[0107] 実施例D3

供試材

実施例D1に使用したものと同一。

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、200℃で10分間の大気加熱処理を施した。大気加熱処理後に5%HF水溶液、30℃溶液において、10秒間の浸漬処理を施し、1kmol $\cdot$ m⁻³LiOH水溶液中で1A/dm²で1分間のカソード電解処理の後、再度5%HF水溶液、30℃での10秒間の浸漬処理を施した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。各処理工程の詳細を図22に示す。

上記試験片(図22に示す工程5)を大気中(室内)に25℃で放置し、一定時間毎に接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を測定して、接触電気抵抗が300mΩ以下に低下する接触荷重(低下荷重)を求めた。

[0108] 図23に示すように、大気放置98日後においても低下荷重は10gf前後であり、処理直後から上昇傾向は認められず、時系列劣化がないことがわかる。

[0109] 各工程(図22)後の不働態皮膜の組成を、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で解析した結果を図24に示す。

素材(工程1)の不働態皮膜の厚さは、工程2の大気加熱処理によって、約7nmまで増加し、さらにFeが皮膜表層部へ拡散濃化した。酸化物(O)の増加が認められることから、皮膜中のFeは、酸化物主体の組成に変化したことがわかる。

工程3のHF浸漬処理によってFの進入が認められた。また、不働態皮膜の厚さが減少した。これは、工程2で形成されたFe濃縮層が、フッ化物イオンと錯体を形成してHF水溶液中へ溶出したためと考えられる。

工程4のLiOH水溶液中でのカソード電解で、不働態皮膜中へのLiの進入、Fの濃度低下が認められた。

工程5のHF浸漬処理によって、皮膜内のFe濃度は著しく低下して、Cr濃度の上昇およびF濃度の上昇が認められた。

各工程の不働態皮膜組成を、X線光電子分光分析法(XPS)によって解析し、その結果から求めたCr/Fe比(原子%)を表D1に示す。

[0110] [表D1]

各処理工程後の不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%比)					
工程	1(素材)	2	3	4	5
Cr/Fe	0.58	0.32	3.57	4.86	7.57

[0111] 表D1に示すように、不働態皮膜中のCr/Fe比が素材(SUS304BA)では0.58、工程5では7.57となる。このように皮膜中のCr/Fe比が増加することから、皮膜の耐食性が向上したものと考えられる。そこで、窒素脱気した30℃の1kmol・m⁻³NaCl水溶液中において、素材(SUS304BA)と実施例D3の工程5まで処理した試験片のアノード分極曲線を求め、耐孔食性を調べた。

図25に示すように素材のSUS304BA材は、約1000mVで孔食が発生したが、工程5ま

で処理した試験片は酸素発生電位(約1200mV)よりさらに貴な1300mVまで分極しても孔食は発生せず、耐孔食性が優れていた。

[0112] 実施例D4

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS304 2D、SUS304 2B、SUS304 3/4H、SUS430BAを使用した。これらを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、図22(実施例D3)に示す工程5まで処理した。図26にはSUS304 2Dの、図27にはSUS304 2Bの、図28にはSUS304 3/4Hの、図29にはSUS430BAの処理後および素材の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線を示す。

このように、SUS304鋼の素材の表面状態が異なっても、あるいはフェライト系ステンレス鋼であるSUS430鋼であっても、接触電気抵抗は低下する。

[0113] 第5の実施態様

実施例E1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのAl含有SUS430BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、表面にアルミナバフ研磨を施した後、30質量%の硝酸、55℃に30分間浸漬して不働態化処理を行った。その後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH水溶液中において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解処理を施し、接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。素材と処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を図30に示す。

[0114] 素材(SUS430BA)では、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるものの、接触荷重が100gfまで、接触電気抵抗は $300\text{m}\Omega$ 以上を保持したままである。一方、上記処理を施した試験片では接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下するこ

とがわかる。このように電子のキャリアとしてLiのみでも接触電気抵抗は低下した。

[0115] 実施例E2

供試材

実施例E1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、30質量%の硝酸、55℃において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度でカソード電解を10秒間、アノード電解を10秒間施し、さらに連続してカソード電解を10秒間、アノードを10秒間施した。その後、2.5質量%のHF水溶液中(25℃)において30秒間の浸漬処理を施した。処理後の試験片の接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図31に接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を示す。

[0116] 上記処理を施した試験片では接触荷重の増加とともに接触電気抵抗が低下することがわかる。このように電子のキャリアとしてFのみでも接触電気抵抗は低下した。

[0117] 実施例E3

供試材

実施例E1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、30質量%の硝酸、55℃において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度でカソード電解を10秒間、アノード電解を10秒間施し、さらに連続してカソード電解を10秒間、アノードを10秒間施した。その後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解処理を施し、さらに2.5質量%のHF水溶液中(25℃)において10秒間の浸漬処理を施した。処理後の試験片の接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図32に接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を示す。

[0118] 試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約20gf(低下荷重)から低下し始め、接触荷重が100gfにおいては、約 $30\text{m}\Omega$ まで低下した。このように、不働態皮膜中のAl酸化物を硝酸中での交番電解で取り除き、さらに皮膜中に電子のキャリアとなるLi、Fを注入することによって接触電気抵抗は低下することがわかった。

[0119] 実施例E4

供試材

実施例E1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 濃度のトリポリリン酸ナトリウム水溶液(25℃)で、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度でアノード電解を1分間施した。その後、大気中において300℃で1分間の大気加熱を施した。冷却後、10質量%チオグリコール酸水溶液中で2分間の浸漬処理を施した。その後、30質量%硝酸水溶液、60℃で、60分間の浸漬処理(不働態化処理)を行った。つぎに、2.5質量%のHF水溶液中(25℃)において1分間の浸漬処理を施し、さらに $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH水溶液中(25℃)において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解処理、および30質量%硝酸水溶液、60℃で、5分間の浸漬処理を行った。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図33に接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を示す。

[0120] 試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約5gf(低下荷重)から急激に低下した。この挙動は、図4に示す一般的に電気接点部品として使用されている半光沢Niめっき皮膜の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線に匹敵する。

X線光電子分光分析法(XPS)によって試験片の不働態皮膜を解析した結果、トリポリリン酸ナトリウム水溶液でのアノード電解で不働態皮膜中から電気抵抗が高いAl酸化物を完全に除去できることがわかり、また、大気加熱によって不働態皮膜の最表面層に形成された鉄濃縮層をチオグリコール酸水溶液中および硝酸溶液中での浸漬処理によって除去できることがわかった。この処理で、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のAl含有量は、検出限界(0.1原子%)以下となった。なお、素材(SUS430)不働態皮膜中のAl濃度は、0.9原子%であった。また、不働態皮膜内のFe濃度は著しく低下して、Cr濃度が上昇し、素材のCr/Fe比(原子%)は0.50に対して、処理後には4.5に上昇していることがわかった。このようにCr/Fe比が上昇して、皮膜の耐食性が向上したため、95%RH、60℃の恒温恒湿環境、30日間の試験においても接触電気抵抗の経時劣化が認められなかったものと考えられる。

また、HF浸漬処理、LiOH中でのカソード電解処理で、不働態皮膜内にLi、Fの存

在を飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で確認でき、さらにX線光電子分光分析法(XPS)によってF濃度を求めた結果、1.2原子%であった。種々検討した結果、0.1原子%以上のF濃度で接触電気抵抗が低下することがわかった。またLiに関しては、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で処理後の試験片を分析すると、0.5原子%であった。種々検討した結果、不働態皮膜中に0.01原子%以上含まれていると、接触電気抵抗が低下する挙動が認められた。

[0121] 実施例E5

供試材

供試材には、Alが含有されているSUS430(2B)、SUS434(BA)、SUS430J1L(BA)、SUS444(BA)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、実施例E4に示した方法によって処理した。素材および処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線から、接触電気抵抗が300mΩ以下に低下する接触荷重(低下荷重)を求めた。表E1に素材(処理前)および処理後の接触抵抗(低下荷重を示す)。

[0122] [表E1]

処理前後の接触荷重(低下荷重)		
	素材(処理前)	処理後
SUS430(2B)	100gf以上	6gf
SUS434(BA)	100gf以上	7gf
SUS430J1L(BA)	100gf以上	7gf
SUS444(BA)	100gf以上	8gf

[0123] このように、SUS430鋼の素材の表面状態が異なっても、あるいは他鋼種である、SUS434、SUS430J1L、SUS444であっても、接触電気抵抗は低下する。

[0124] 第6の実施態様

実施例F1

供試材

供試材には板厚が0.2mmのSUS430BA(BA:光輝焼鈍材)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、20g/LのNaOH水溶液(30

℃)において $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のアノード電解処理を施した後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中(25°C)において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解処理を施し、接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。素材と処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を図34に示す。

- [0125] 素材(SUS430BA)では、瞬間的に接触電気抵抗が低下する挙動は認められるものの、接触荷重が 100gf まで、接触電気抵抗は $300\text{m}\Omega$ 以上を保持したままである。一方、上記処理を施した試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約 45gf (低下荷重)から低下し始め、接触荷重が 100gf においては、約 $80\text{m}\Omega$ まで低下した。このように、電子のキャリアとしてLiのみでも接触電気抵抗が低下することがわかった。

[0126] 実施例F2

供試材

実施例F1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $20\text{g}/\text{L}$ の NaOH 水溶液(30°C)において $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のアノード電解処理を施した後、 2.5% 質量%の HF 水溶液中(25°C)において1分間の浸漬処理を施し、接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を図35に示す。

- [0127] 上記処理を施した試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約 20gf (低下荷重)から低下し始め、接触荷重が 100gf においては、約 $60\text{m}\Omega$ まで低下した。

[0128] 実施例F3

供試材

実施例F1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、 $20\text{g}/\text{L}$ の NaOH 、 $30\text{g}/\text{L}$ の $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の混合溶液(30°C)において $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のアノード電解処理を施した後、 300°C で1分間の大気加熱を行った。その後 2.5% 質量%の HF 水溶液中(25°C)において1分間の浸漬処理、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中(25°C)において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1

分間のカソード電解処理を施し、接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を図36に示す。

[0129] 上記処理を施した試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約5gf(低下荷重)から低下し始め、接触荷重が100gfにおいては、約30mΩまで低下した。

[0130] 実施例F4

供試材

実施例F1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、20g/LのNaOH、40g/Lの Na_2CO_3 の混合溶液(25℃)において1A/dm²で1分間のアノード電解処理を施した後、300℃で5分間の大気加熱を行った。その後、 $1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ と $5\times 10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}$ の混合溶液中(25℃)において、10分間の浸漬処理を行った。さらに、2.5質量%のHF水溶液中(25℃)において10秒間の浸漬処理、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中において、1A/dm²で1分間のカソード電解処理、および30質量% HNO_3 、60℃で10分間の浸漬処理を行った。処理後の試験片の接触電気抵抗を測定した。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図37に接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を示す。

[0131] 試験片の接触電気抵抗は、接触荷重(低下荷重)が約7gfから低下し始め、接触荷重が100gfにおいては、約20mΩまで低下した。このように、不働態皮膜中のSi酸化物を取り除き、さらに皮膜中の鉄濃度を低下させ電子のキャリアとなるLi、Fを注入することによって接触電気抵抗は非常に低下することがわかった。

[0132] 実施例F5

供試材

実施例F1に使用したものと同一。

実験方法

試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、20g/LのNaOH、30g/Lの $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、40g/Lの Na_2CO_3 の混合溶液(25℃)において1A/dm²で1分間のアノード

ド電解処理を施した後、300℃で5分間の大気加熱を行った。その後、10質量%チオグリコール酸水溶液中、25℃で5分間の浸漬処理、30質量% HNO_3 水溶液、60℃で、10分間の浸漬処理を行った。つぎに、2.5質量%のHF水溶液中(25℃)において1分間の浸漬処理と $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ LiOH水溶液中において、 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解処理、さらに30質量% HNO_3 水溶液、60℃で5分間の浸漬処理を行った。なお、各電解処理、浸漬処理後には蒸留水洗浄と冷風乾燥工程が含まれる。図38に接触圧力-接触電気抵抗分布曲線を示す。

- [0133] 試験片の接触電気抵抗は、接触荷重が約5gf(低下荷重)から急激に低下した。この挙動は、図4に示す一般的に電気接点部品として使用されている半光沢Niめっき皮膜の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線に匹敵する。

X線光電子分光分析法(XPS)によって試験片の不働態皮膜を解析した結果、NaOH、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 の混合水溶液中でのアノード電解で不働態皮膜中から電気抵抗が高いSi酸化物を完全に除去できることがわかり、また、大気加熱によって不働態皮膜の最表面層に形成された鉄濃縮層をチオグリコール酸水溶液中および硝酸溶液中での浸漬処理によって除去できることがわかった。この処理で、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のSi含有量は、検出限界(0.1原子%)以下となった。なお、素材(SUS430)不働態皮膜中のSi濃度は、2.5原子%であった。また、不働態皮膜内のFe濃度は著しく低下して、Cr濃度が上昇し、素材のCr/Fe比(原子%)は0.5に対して、処理後には5.5に上昇していることがわかった。このようにCr/Fe比が上昇して、皮膜の耐食性が向上したため、95%RH、60℃の恒温恒湿環境、50日間の試験においても接触電気抵抗の経時劣化が認められなかったものと考えられる。

また、HF浸漬処理、LiOH中でのカソード電解処理で、不働態皮膜内にLi、Fの存在を飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で確認でき、さらにX線光電子分光分析法(XPS)によってF濃度を求めた結果、1.2原子%であった。種々検討した結果、0.1原子%以上のF濃度で接触電気抵抗が低下することがわかった。またLiに関しては、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で処理後の試験片を分析すると、0.5原子%であった。種々検討した結果、不働態皮膜中に0.01原子%以上含まれていると、接触電気抵抗が低下する挙動が認められた。

[0134] 実施例F6

供試材

供試材には、SUS430(2B)、SUS434(BA)、SUS430J1L(BA)、SUS444(BA)を使用した。これを15mm×50mmに切断して試験片とした。試験片をアセトン中に浸漬して超音波洗浄を施した後、実施例F5に示した方法によって処理した。素材および処理後の試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線から、接触電気抵抗が300mΩ以下に低下する接触荷重(低下荷重)を求めた。表F1に素材(処理前)および処理後の接触抵抗(低下荷重を示す)。

[0135] [表F1]

処理前後の接触荷重（低下荷重）		
	素材（処理前）	処理後
SUS430（2B）	100gf以上	5gf
SUS434(BA)	100gf以上	6gf
SUS430J1L(BA)	100gf以上	7gf
SUS444(BA)	100gf以上	5gf

[0136] このように、SUS430鋼の素材の表面状態が異なっても、あるいは他鋼種である、SUS434、SUS430J1L、SUS444であっても、接触電気抵抗は低下する。

図面の簡単な説明

[0137] [図1]素材SUS304BA材の接触電気抵抗測定結果(接触圧力-接触電気抵抗分布曲線)である。

[図2]10%リン酸、10%硝酸水溶液中、25℃でカソード電解処理した試験片(SUS304BA)の接触電気抵抗測定結果である。

[図3]10%硫酸および10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解処理した試験片(SUS304BA)の接触電気抵抗測定結果である(三酸化二砒素添加によるプロトン進入の促進効果)。

[図4]一般的に電気接点部品として使用されている半光沢Niめっき皮膜の接触電気抵抗測定結果である。

[図5]10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解処理したSUS304 2D材の接触電気抵抗測定結果である。

[図6]10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解処理したSUS304 2B

材の接触電気抵抗測定結果である。

[図7]10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解処理したSUS304 3/4 H材の接触電気抵抗測定結果である。

[図8]10%硫酸+5mg/L三酸化二砒素水溶液中でカソード電解処理したSUS430BA材の接触電気抵抗測定結果である。

[図9]10%硝酸溶液中でのカソード電解処理前後におけるSUS304BA表面のXPS分析結果である。

[図10]5質量%HF、30°C溶液において、電気化学的(アノード電解)処理と化学的(浸漬)処理を施した試験片の接触電気抵抗測定結果の比較を表わしたものである。

[図11] $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中へ5分間浸漬処理した試験片の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図12] $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中へ5分間浸漬処理したSUS304 2B材の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図13] $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中へ5分間浸漬処理したSUS304 3/4H材の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図14] $0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaF}+1.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{HNO}_3$ 中へ5分間浸漬処理したSUS430BA材の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図15]5質量%HF、30°C溶液中において、1分間の化学的(浸漬)処理を施した試験片の不働態皮膜中のFを、飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で解析した結果である。

[図16] $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解を行い、蒸留水洗浄～冷風乾燥を行なった後、100°Cおよび200°Cで10分間の大気加熱した試験片(SUS304BA)の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図17](a)素材SUS304BA、(b)リチウム電解注入後および(c)200°C大気加熱処理後の皮膜の飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)結果である。

[図18]エタノールに LiNO_3 を溶解して、濃度を $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とした非水溶液中において、30°C、10Vで1分間のカソード電解後、大気中で200°C×10分間の熱処理を行なった試験片(SUS304BA)の接触電気抵抗測定結果である。

[図19] SUS304 3/4H材を用いて、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で1分間のカソード電解を行い、蒸留水洗浄～冷風乾燥を行なった後、 200°C で10分間の大気加熱した試験片の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図20] 素材 (SUS304BA) と素材を 200°C で10分間の大気加熱を施した後、5質量% HF水溶液、 30°C において、10秒間の浸漬処理を施した試験片の接触荷重-接触電気抵抗分布曲線である。

[図21] SUS304BA材を大気加熱処理後に5質量% HF水溶液中において、10秒間の浸漬処理を施した後、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{LiOH}$ 水溶液中で、 $1\text{A}/\text{dm}^2\times 1$ 分間のカソード電解処理した試験片と、カソード電解後に、再度5質量% HF水溶液中において10秒間の浸漬処理を施した試験片の接触電気抵抗測定結果である。

[図22] 実施例D3における各処理工程の明細である。

[図23] 実施例D3、工程5まで処理した試験片の低下荷重の時系列変化を表わしたものである。

[図24] 実施例D3に示した各工程における不働態皮膜の飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS) によって解析した組成変化を表わしたものである。

[図25] 窒素脱気した 30°C の $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 水溶液中において、素材 (SUS304BA) と実施例D3の工程5まで処理した試験片のアノード分極曲線を表わしたものである。

[図26] SUS304 2D材を実施例D3に示す工程5まで処理した後の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図27] SUS304 2B材を実施例D3に示す工程5まで処理した後の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図28] SUS304 3/4H材を実施例D3に示す工程5まで処理した後の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図29] SUS430BA材を実施例D3に示す工程5まで処理した後の接触電気抵抗測定結果を表わしたものである。

[図30] SUS430BA材を実施例E1に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図31] SUS430BA材を実施例E2に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電

気抵抗分布曲線である。

[図32] SUS430BA材を実施例E3に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図33] SUS430BA材を実施例E4に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図34] SUS430BA材を実施例F1に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図35] SUS430BA材を実施例F2に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図36] SUS430BA材を実施例F3に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図37] SUS430BA材を実施例F4に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

[図38] SUS430BA材を実施例F5に示した工程で処理した試験片の接触圧力-接触電気抵抗分布曲線である。

請求の範囲

- [1] 下記の条件1～6の少なくとも1つを満たすステンレス鋼製導電性部材：
- (1)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した結合エネルギー530.1eVにおけるX線強度に対する結合エネルギー531.3eVにおけるX線強度の比が0.85以上である；
 - (2)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のF濃度が0.1原子%以上である；
 - (3)飛行時間型二次イオン質量分析(ToF-SIMS)で分析した不働態皮膜中のLi濃度が0.01原子%以上である；
 - (4)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態被膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上である；
 - (5)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であり、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のAl含有量が0.1原子%以下である；
 - (6)表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のCr/Fe比(原子%)が2以上であり、表面X線光電子分光法(XPS)で分析した不働態皮膜中のSi含有量が0.1原子%以下である。
- [2] 条件1を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [3] 条件2を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [4] 条件3を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [5] 条件4を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [6] 条件5を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [7] 条件6を満たす請求項1記載のステンレス鋼製導電性部材。
- [8] 支持電解質を含む水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理することを特徴とする請求項2記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
- [9] フッ化物イオンを含有する水溶液中でステンレス鋼をアノード電解処理することを特徴とする請求項3記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。
- [10] リチウムイオンを含有する水溶液または非水溶液中でステンレス鋼をカソード電解処理または浸漬処理することを特徴とする請求項4記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

材の製造方法。

[11] 下記の工程を含む請求項5記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法:

- (A) 不働態皮膜中にフッ素を注入する工程、
- (B) 不働態皮膜中にリチウムを注入する工程、及び
- (C) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程。

[12] 下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む請求項6記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法:

- (A) 不働態皮膜中からAlを除去する工程
- (B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程
- (C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

[13] さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む請求項12記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

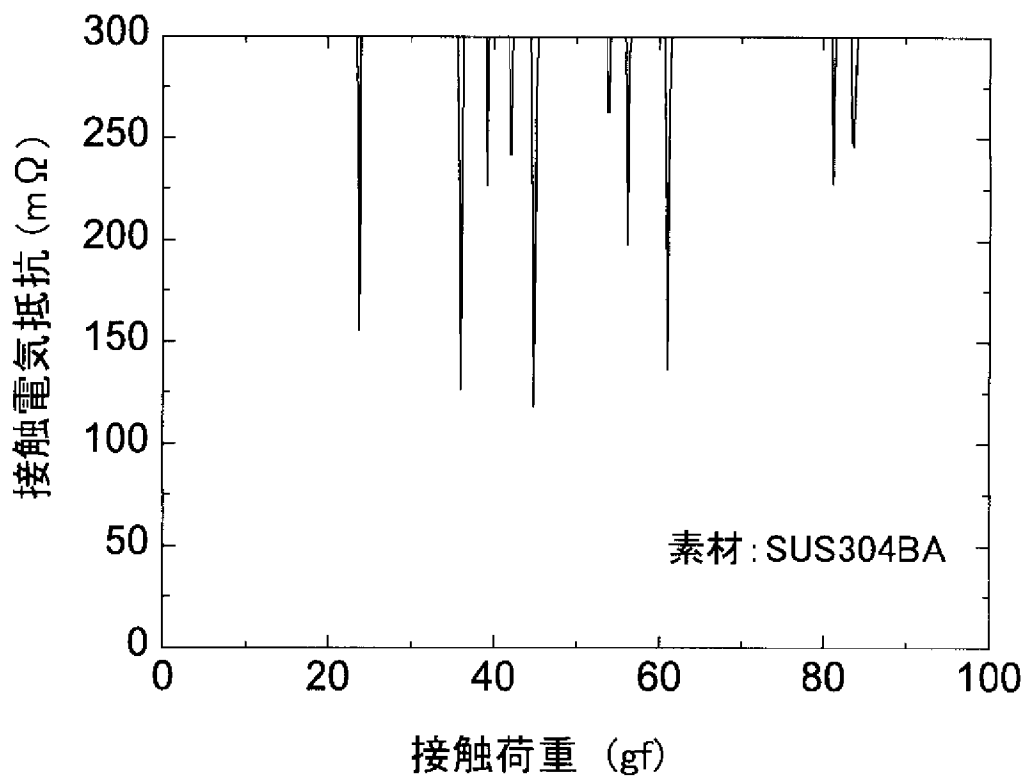
[14] 下記の工程(A)と、工程(B)及び／又は工程(C)とを含む請求項7記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法:

- (A) 不働態皮膜中からSiを除去する工程
- (B) 不働態皮膜にフッ素を注入する工程
- (C) 不働態皮膜にリチウムを注入する工程。

[15] さらに、(D) 不働態皮膜中の鉄を溶出する工程を含む請求項14記載のステンレス鋼製導電性部材の製造方法。

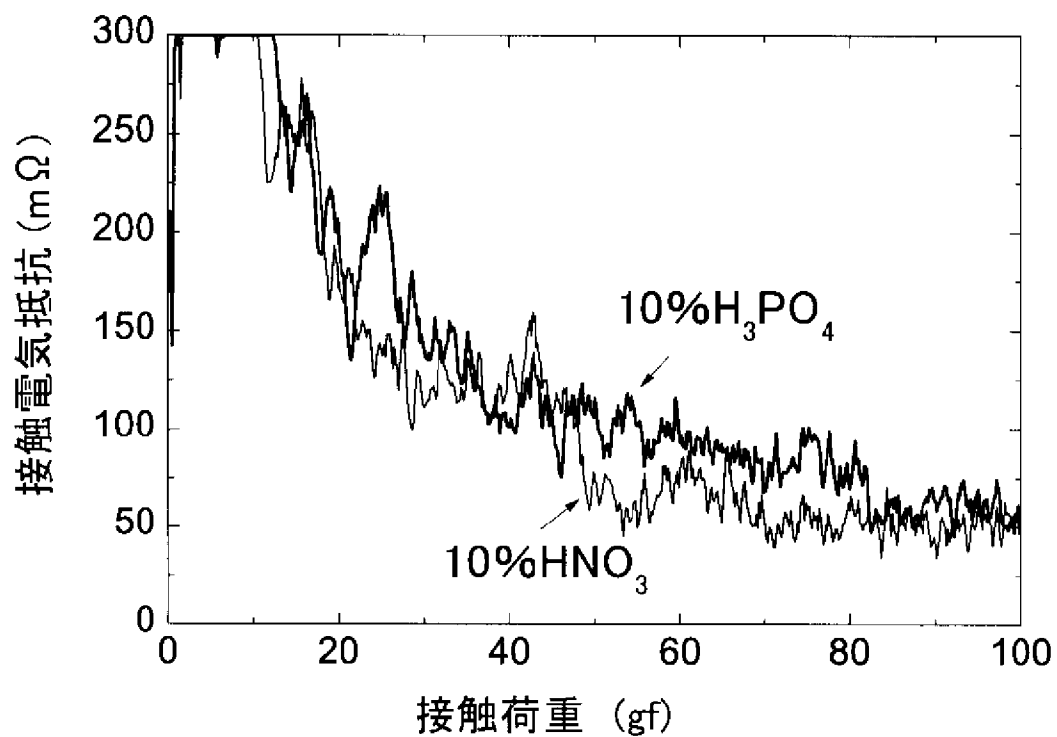
[図1]

FIG.1



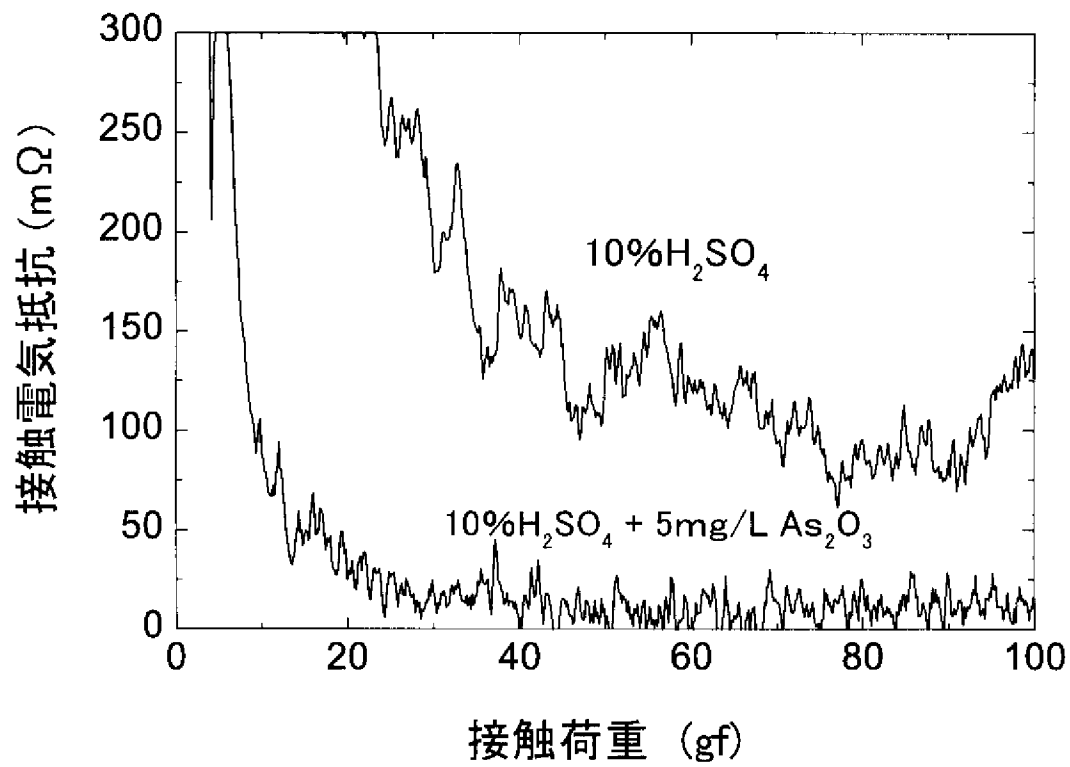
[図2]

FIG.2



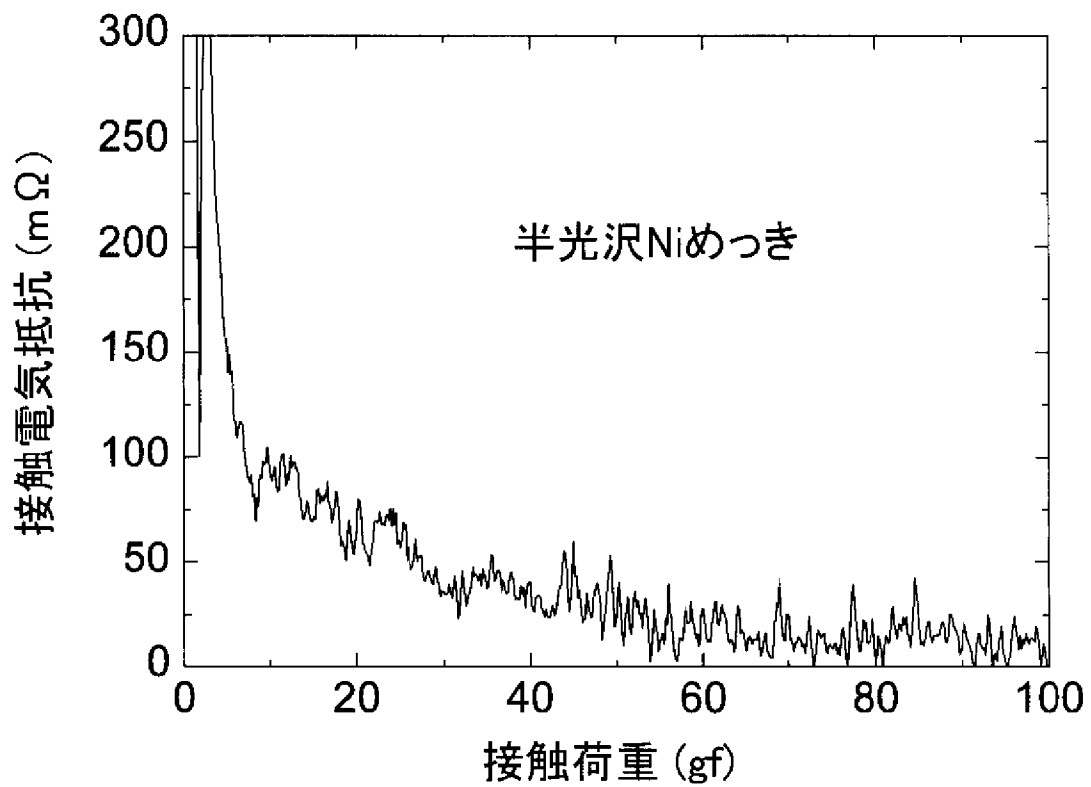
[図3]

FIG.3



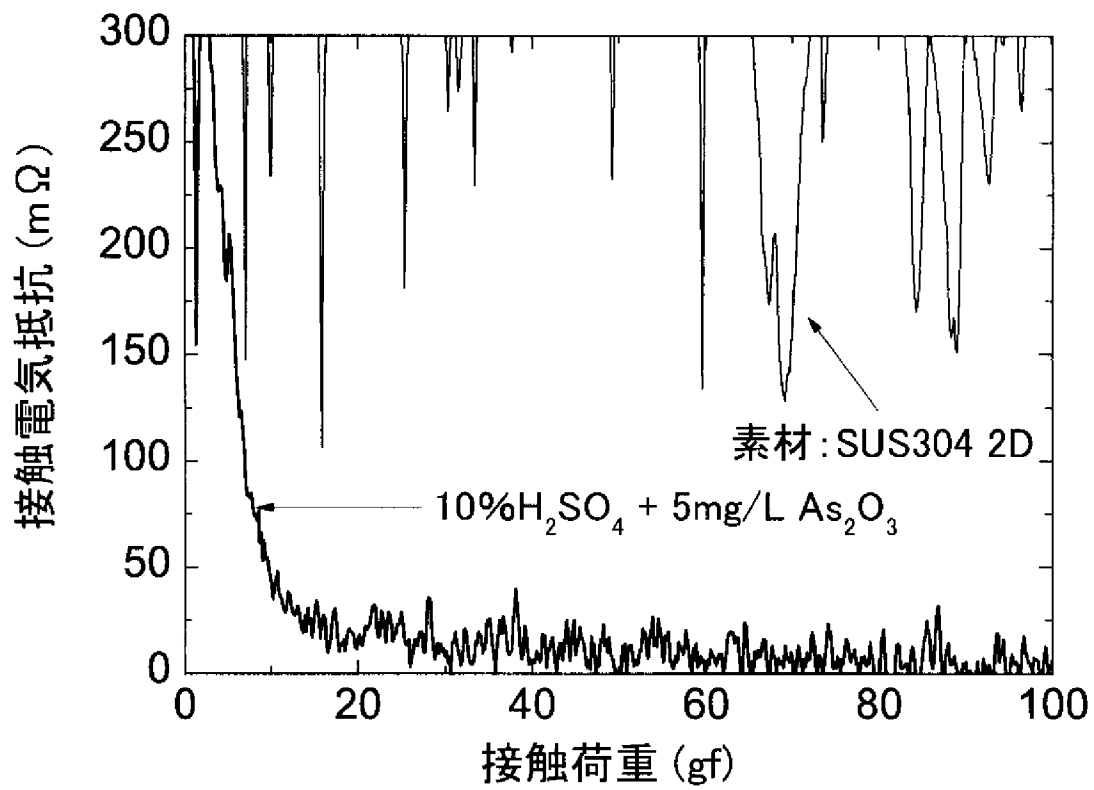
[図4]

FIG.4



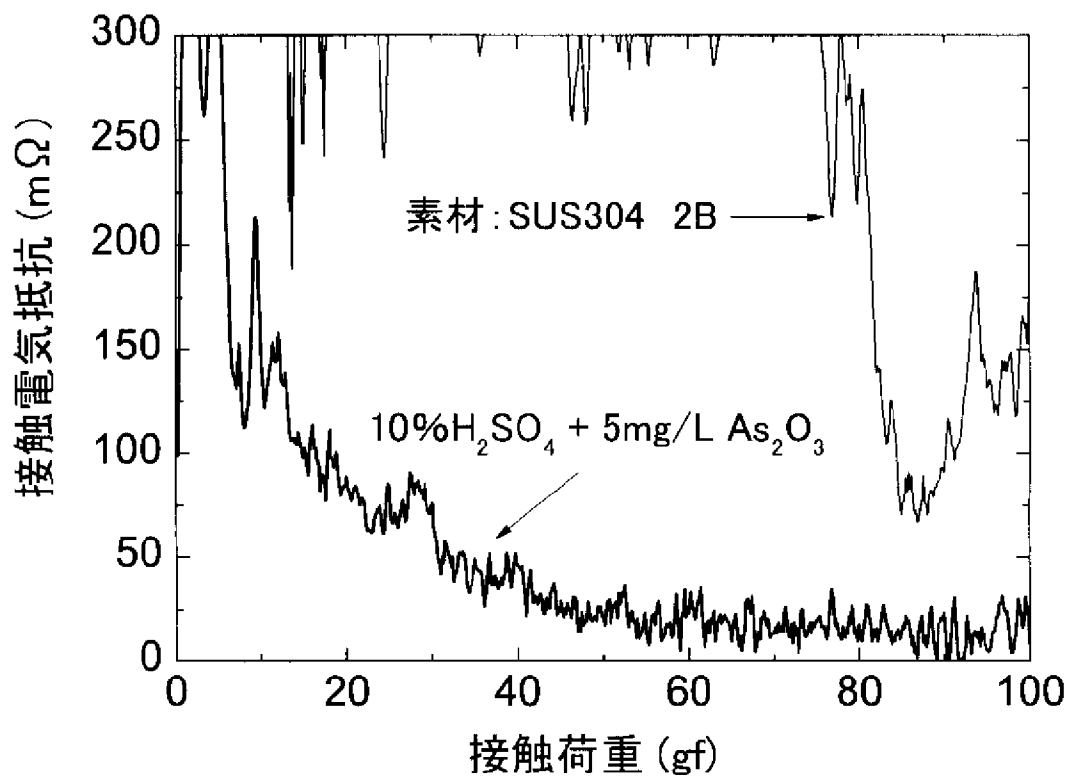
[図5]

FIG.5



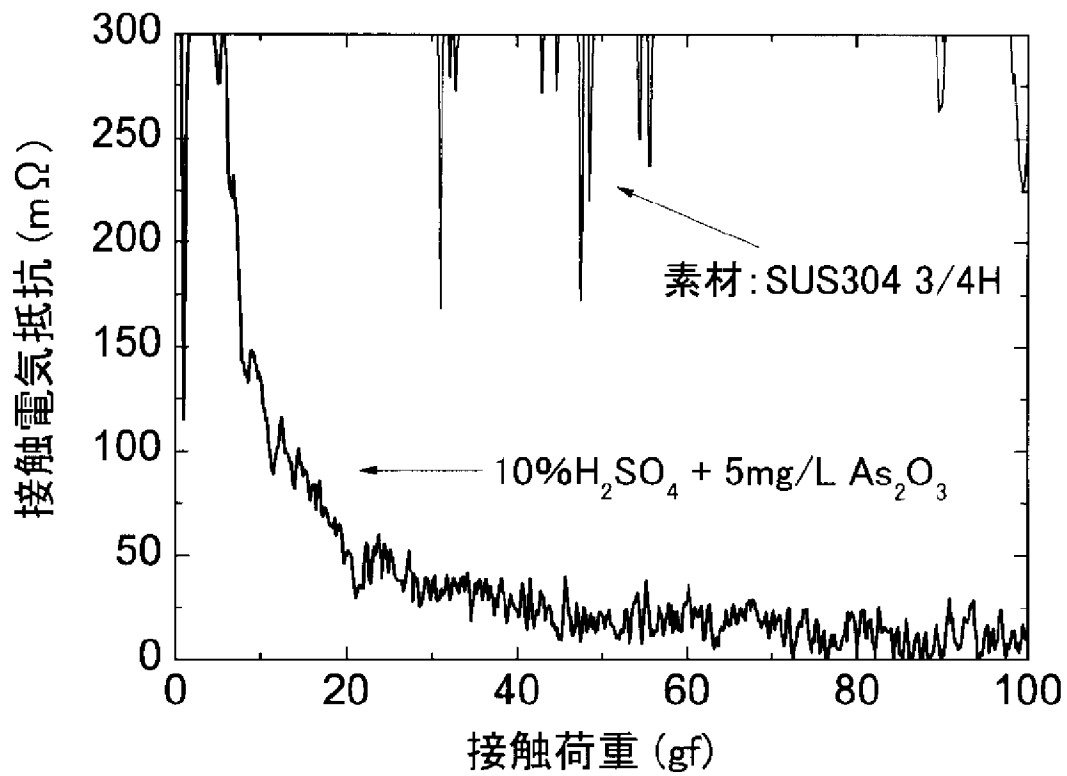
[図6]

FIG.6



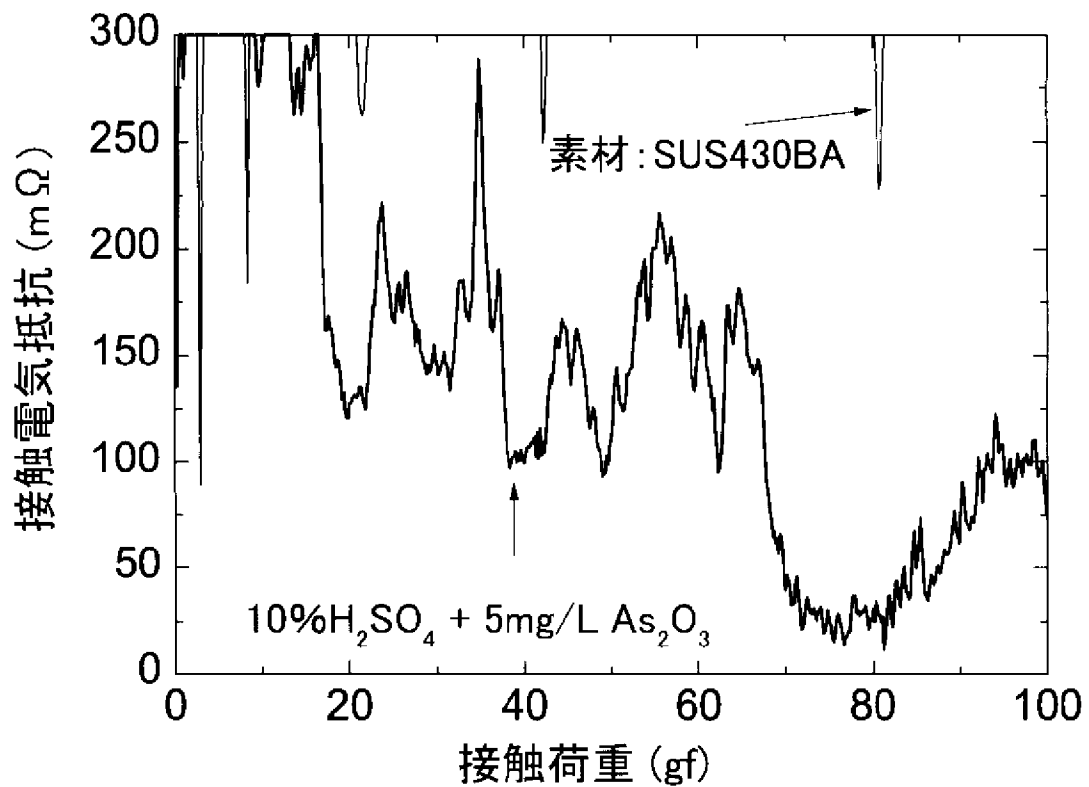
[図7]

FIG.7



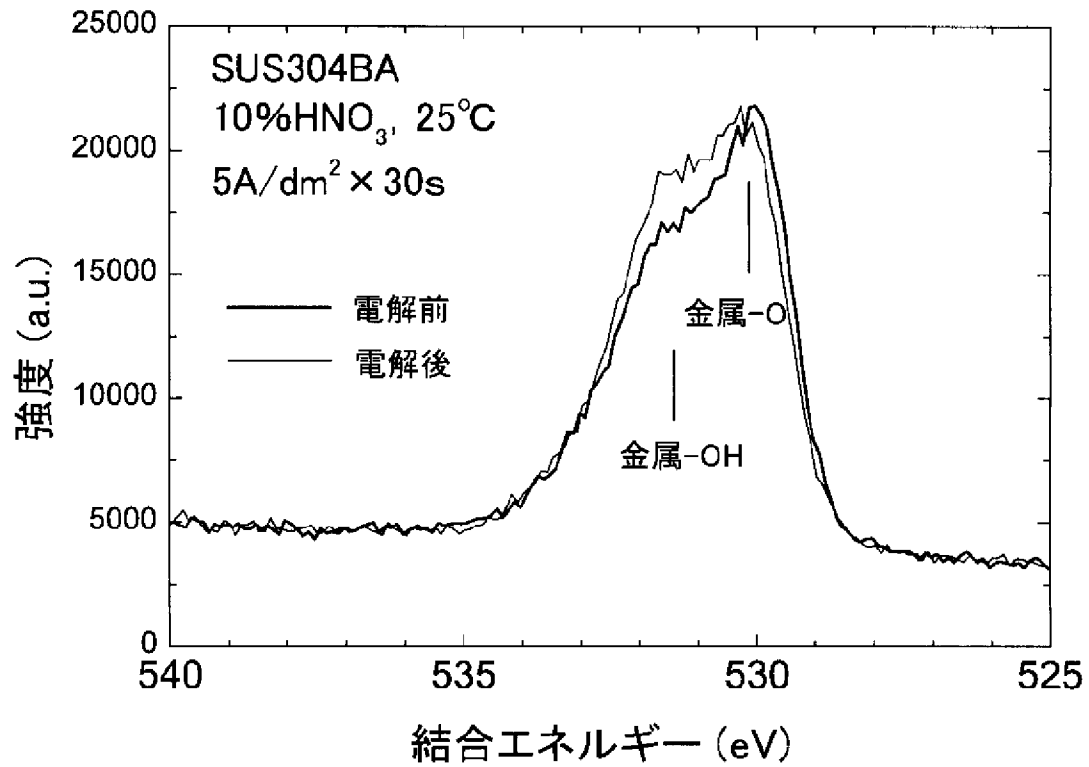
[図8]

FIG.8



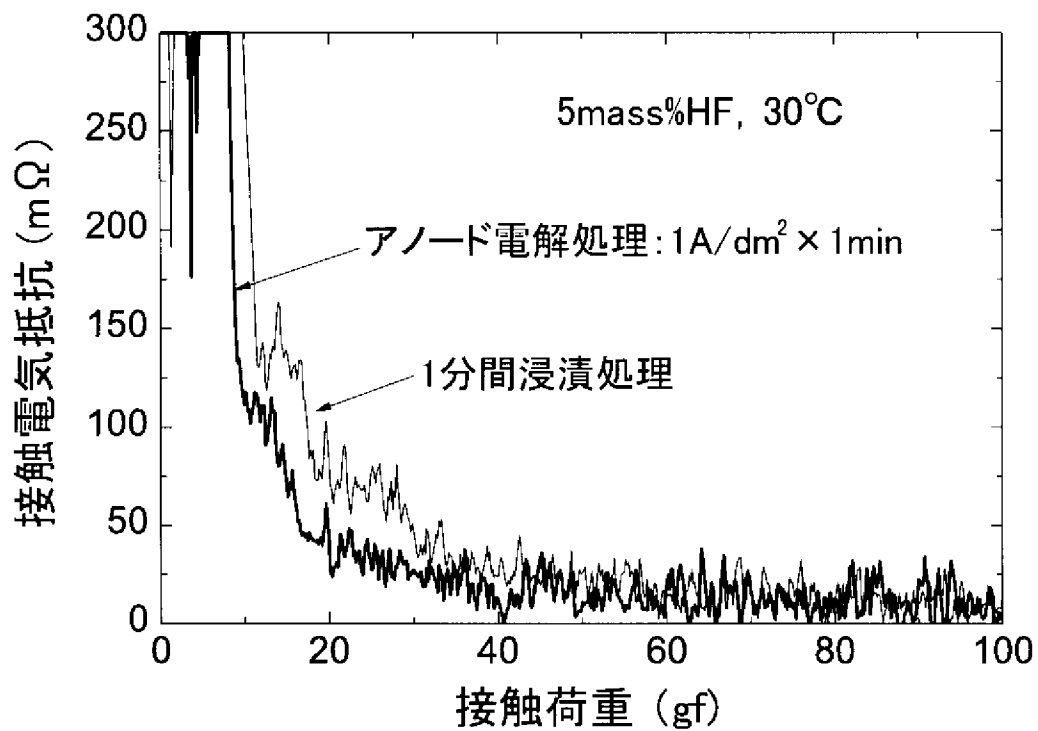
[図9]

FIG.9



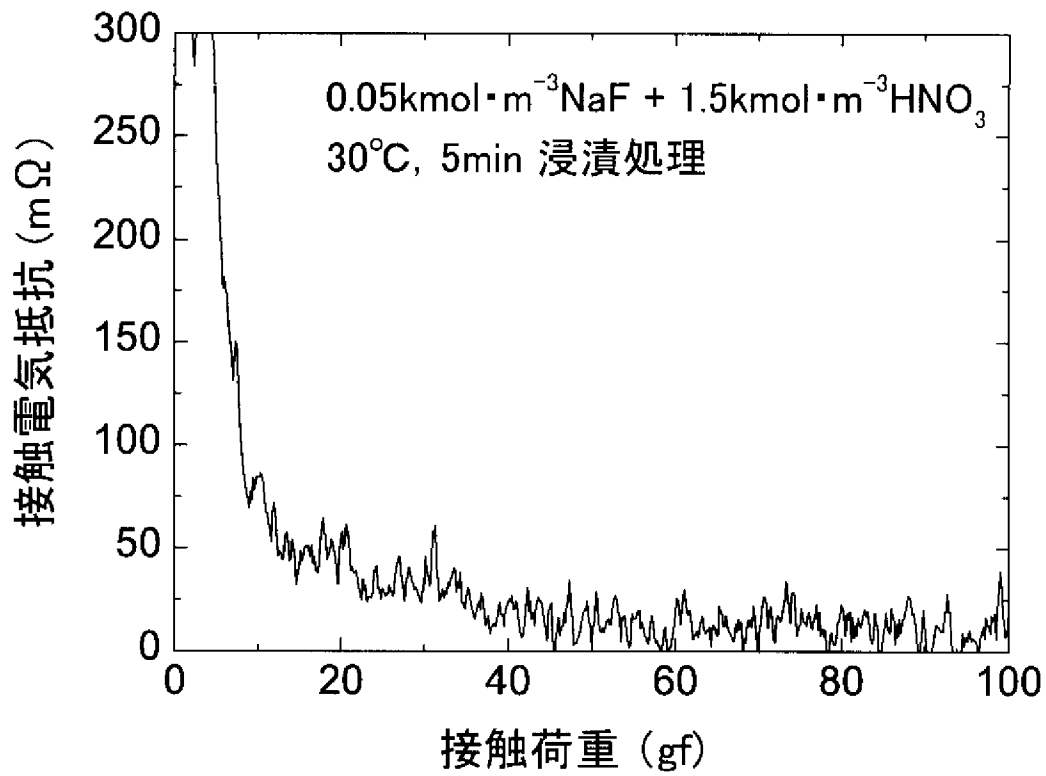
[図10]

FIG.10



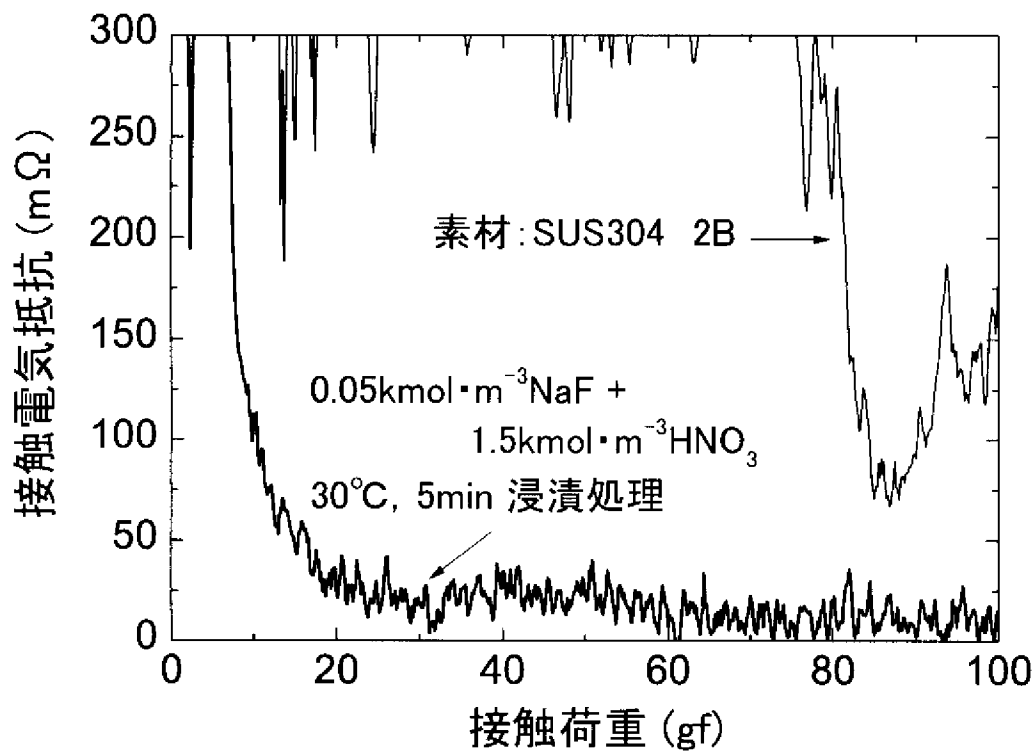
[図11]

FIG.11



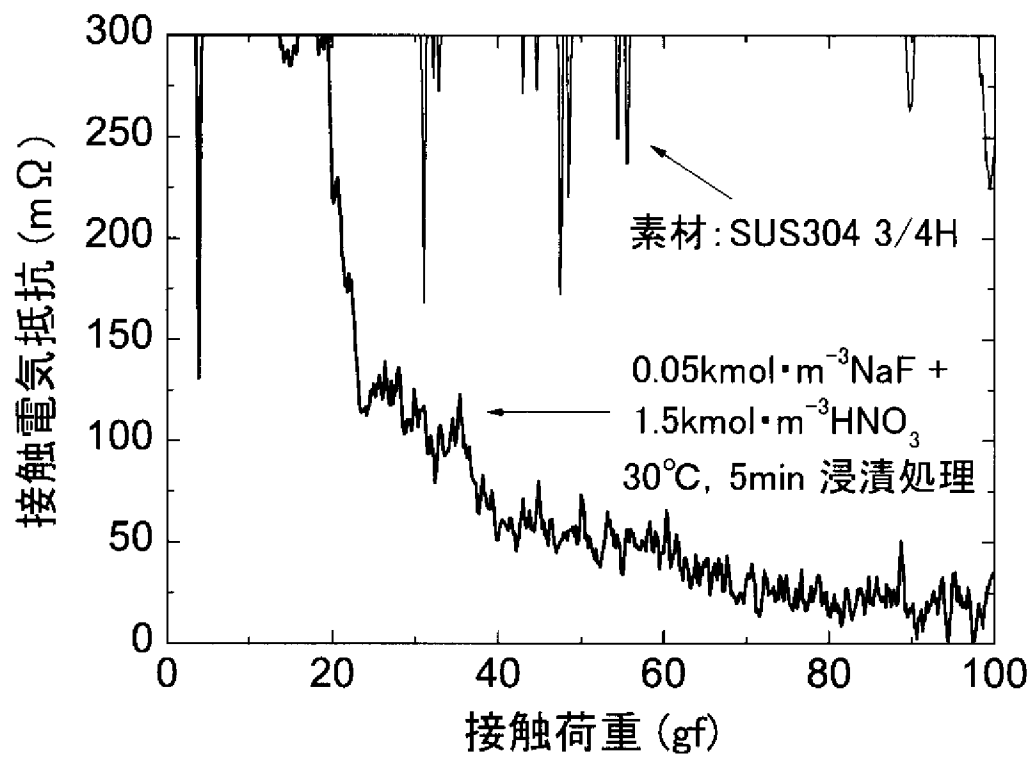
[図12]

FIG.12



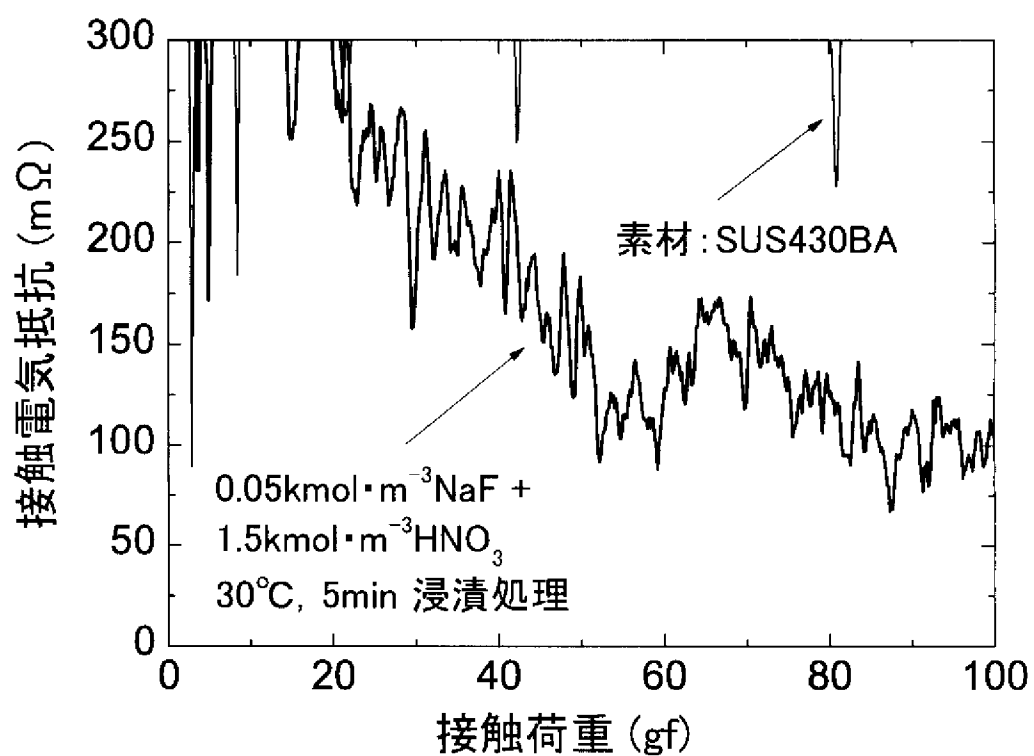
[図13]

FIG.13



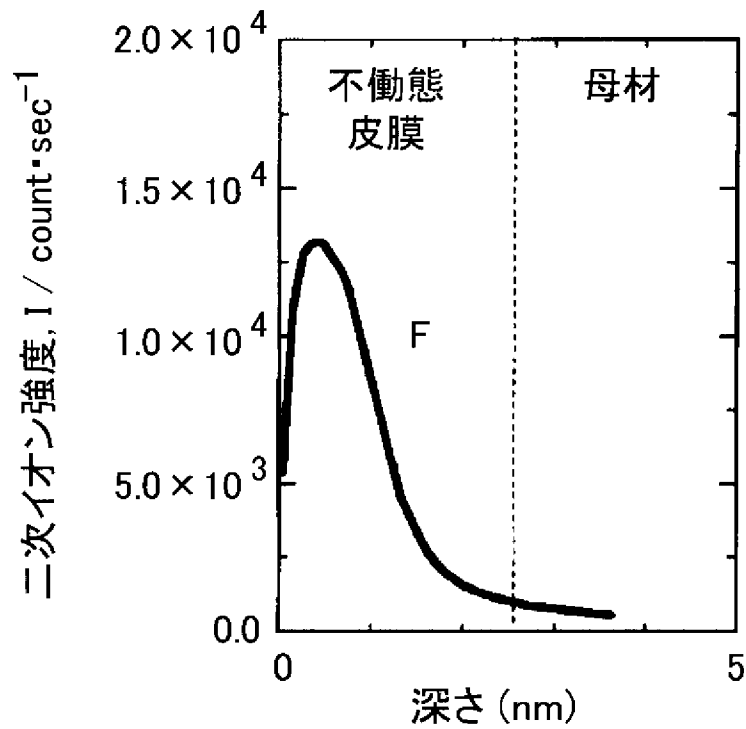
[図14]

FIG.14



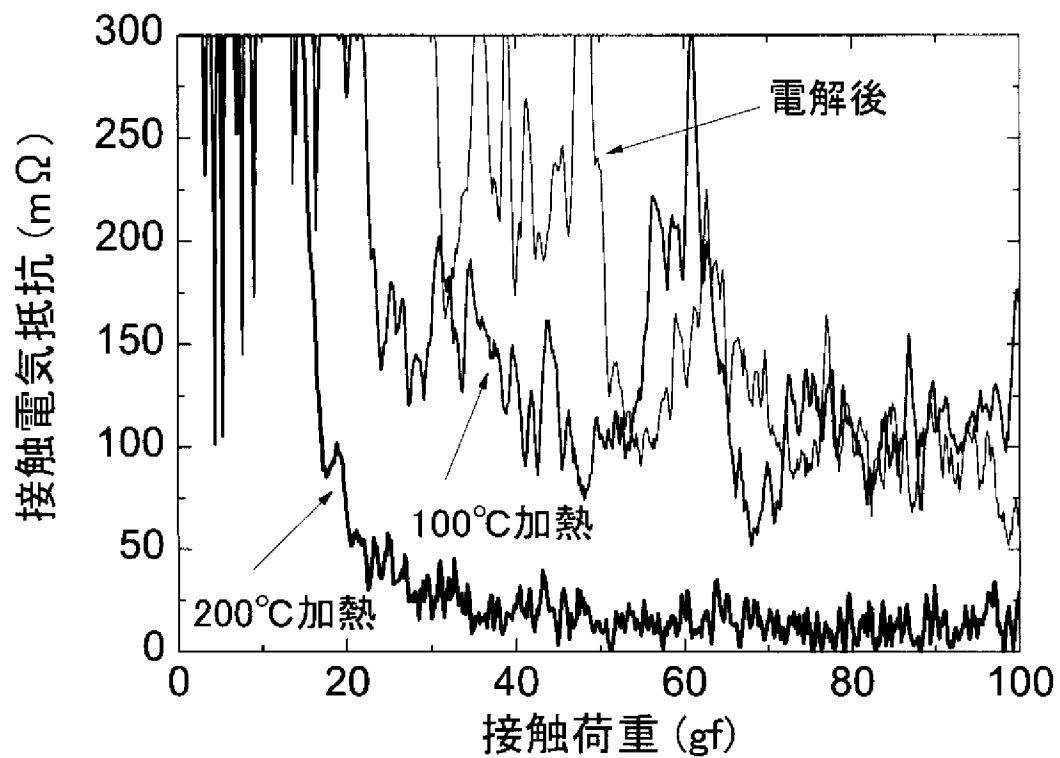
[図15]

FIG.15



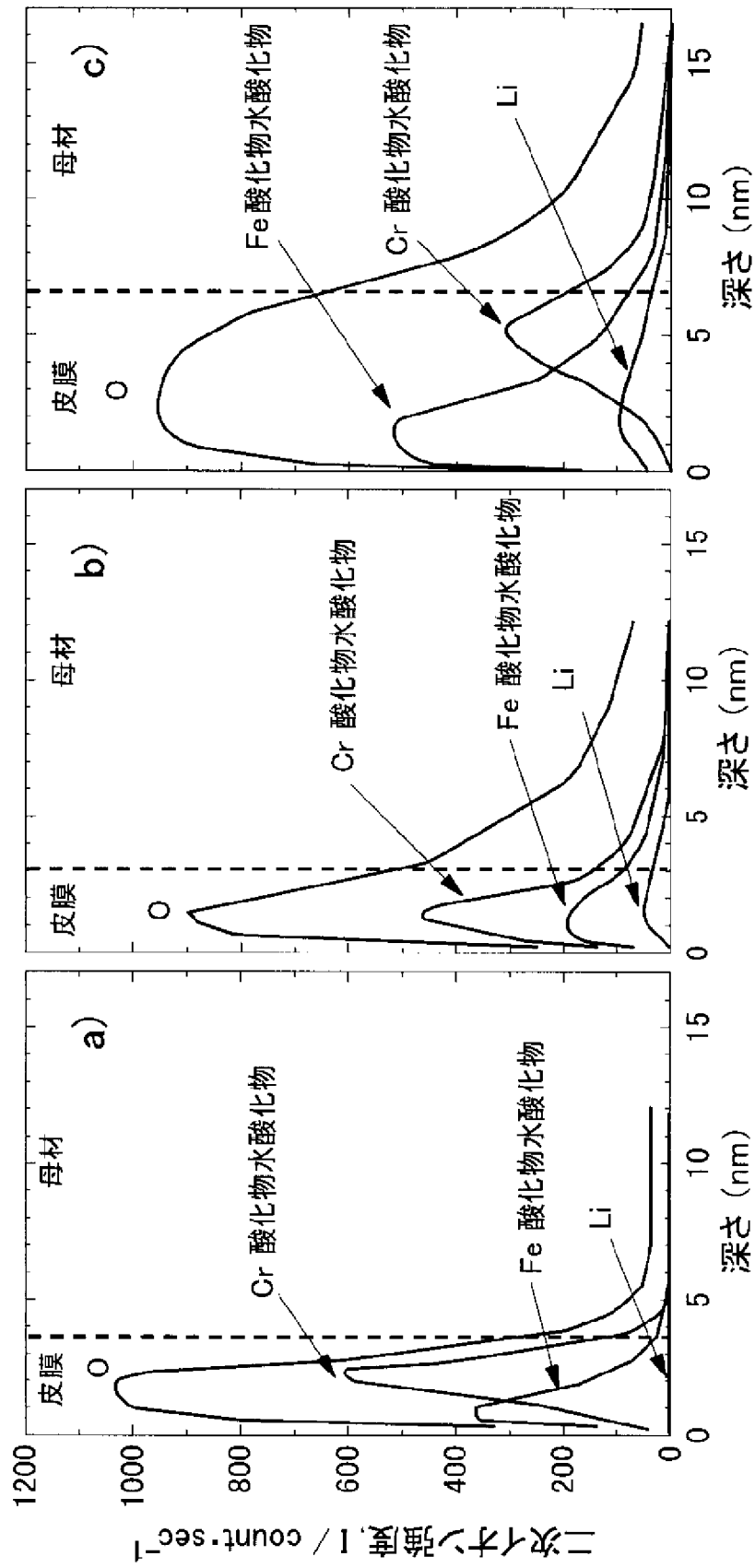
[図16]

FIG.16



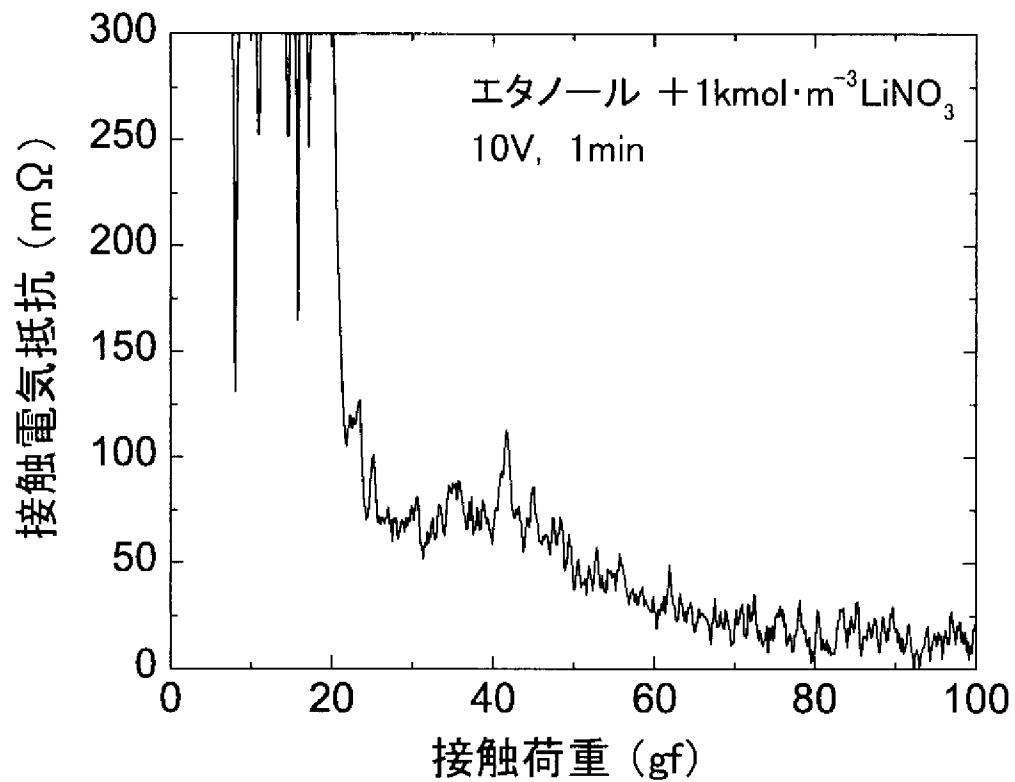
[図17]

FIG.17



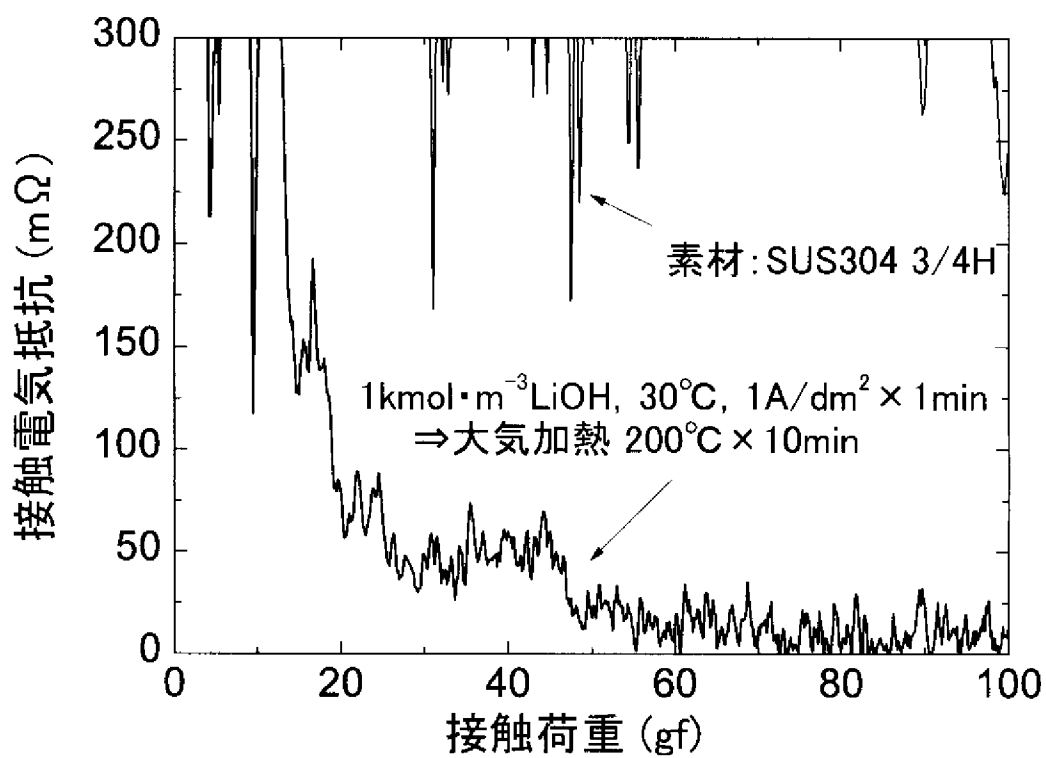
[図18]

FIG.18



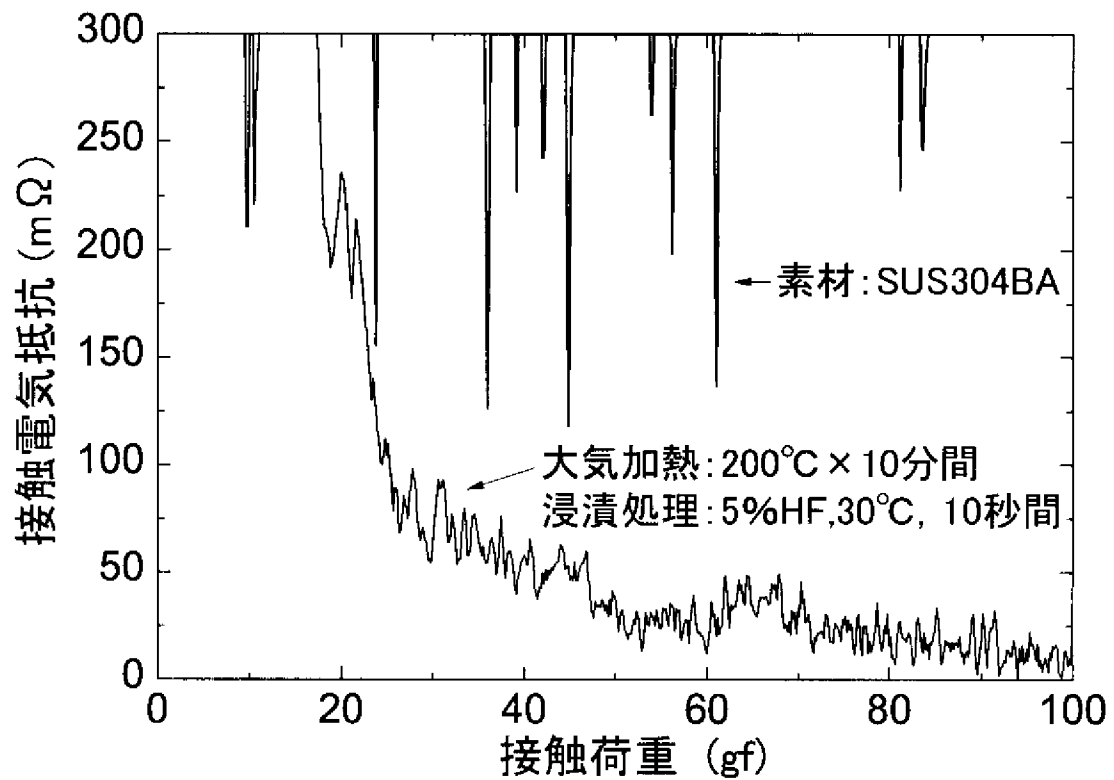
[図19]

FIG.19



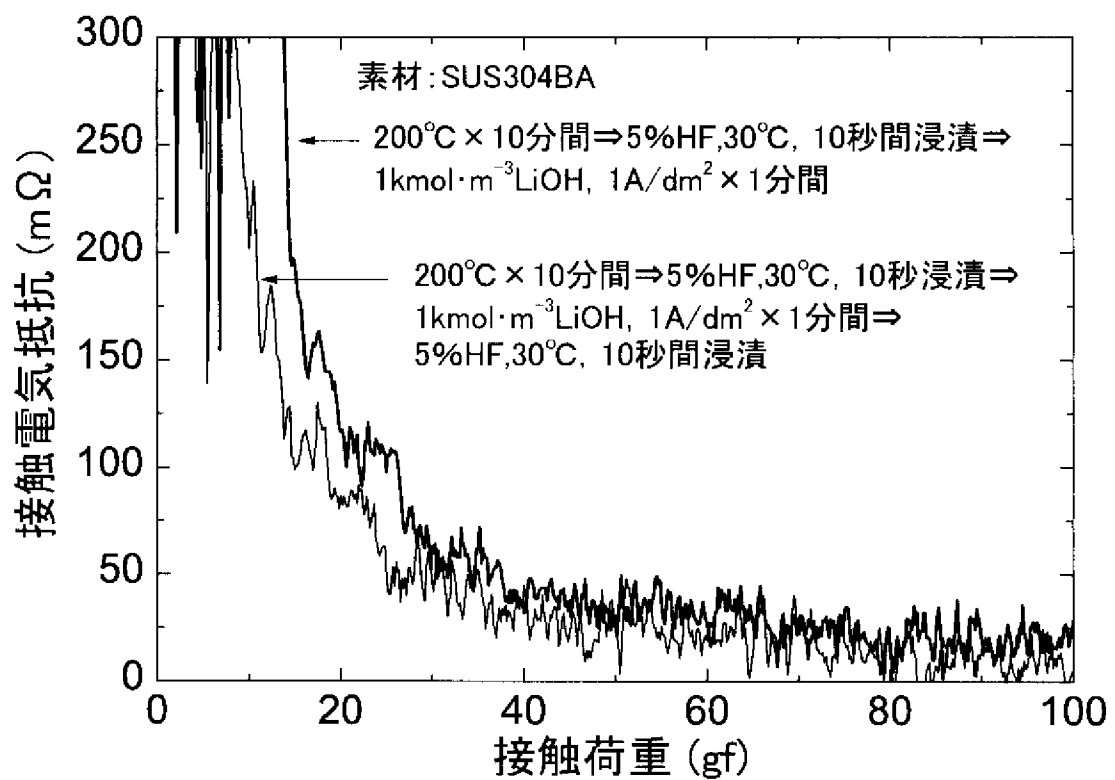
[図20]

FIG.20



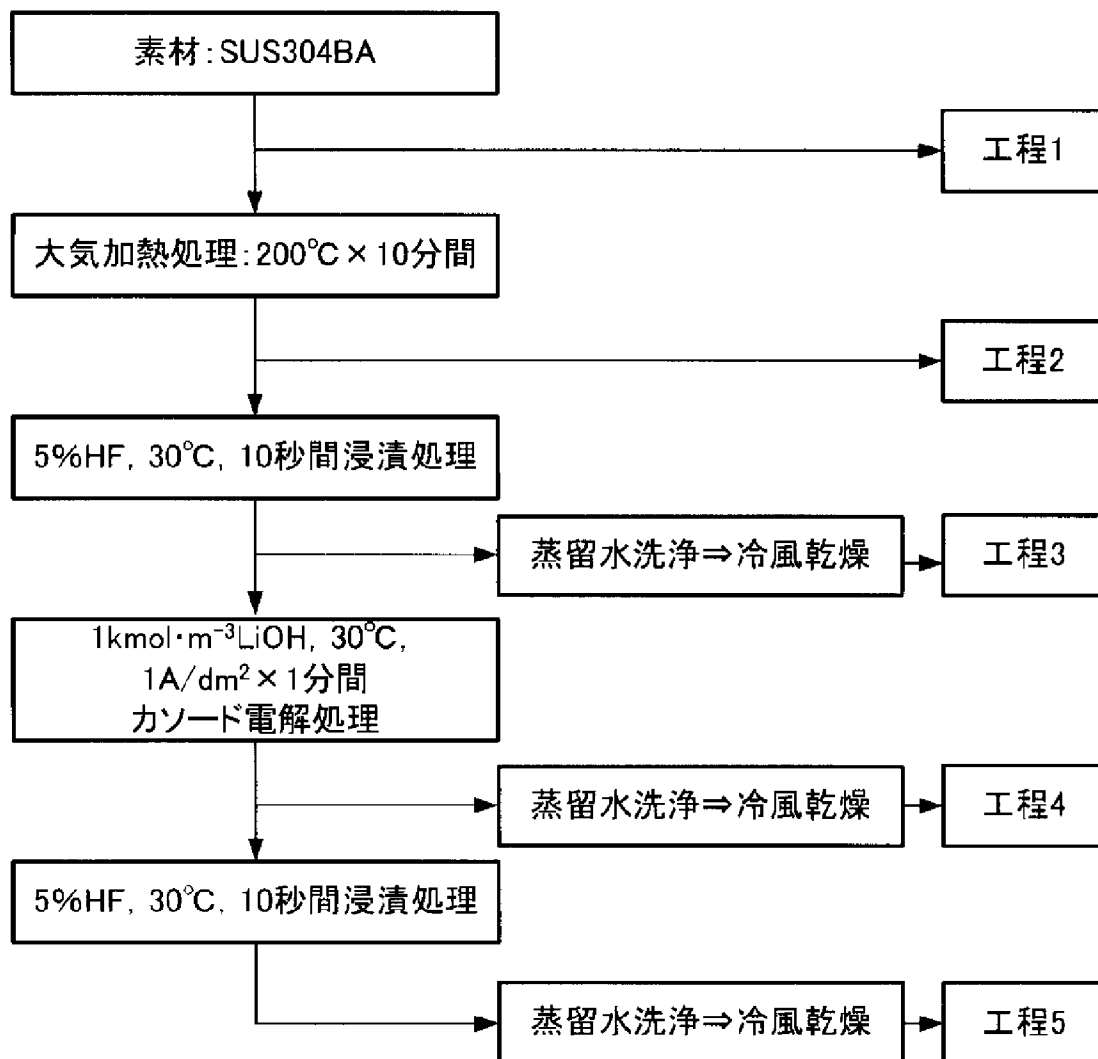
[図21]

FIG.21



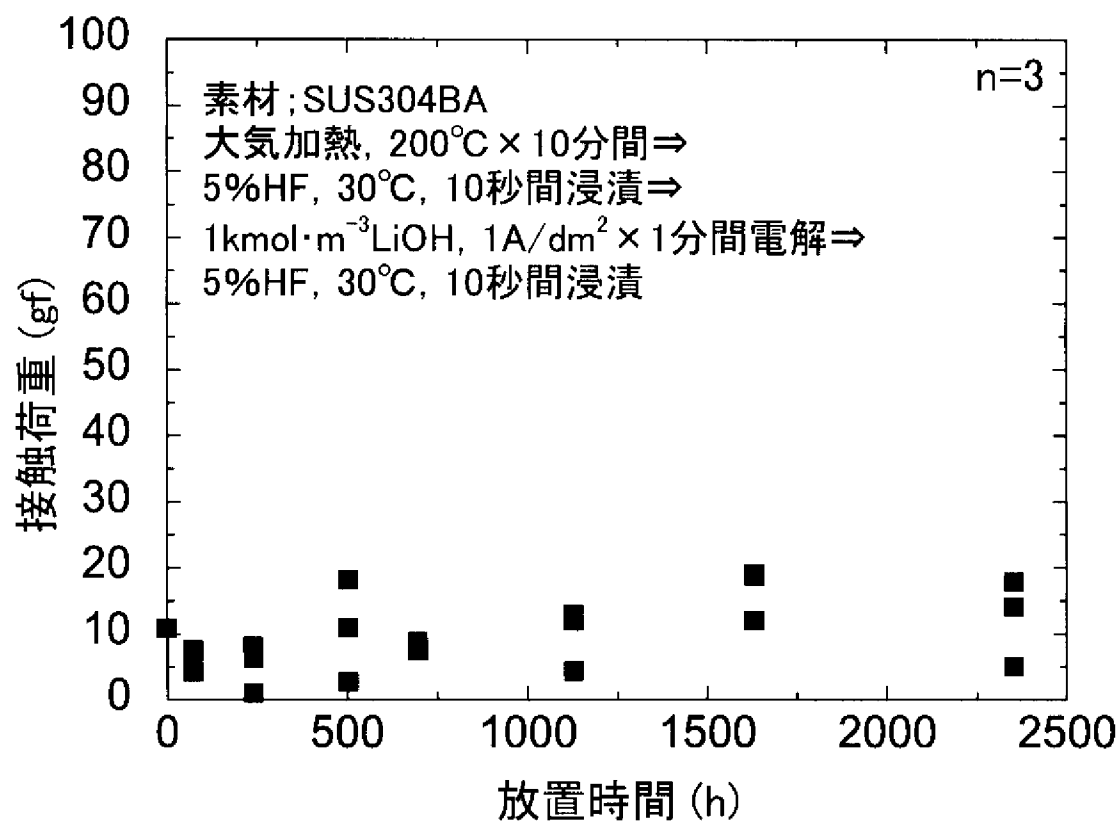
[図22]

FIG.22



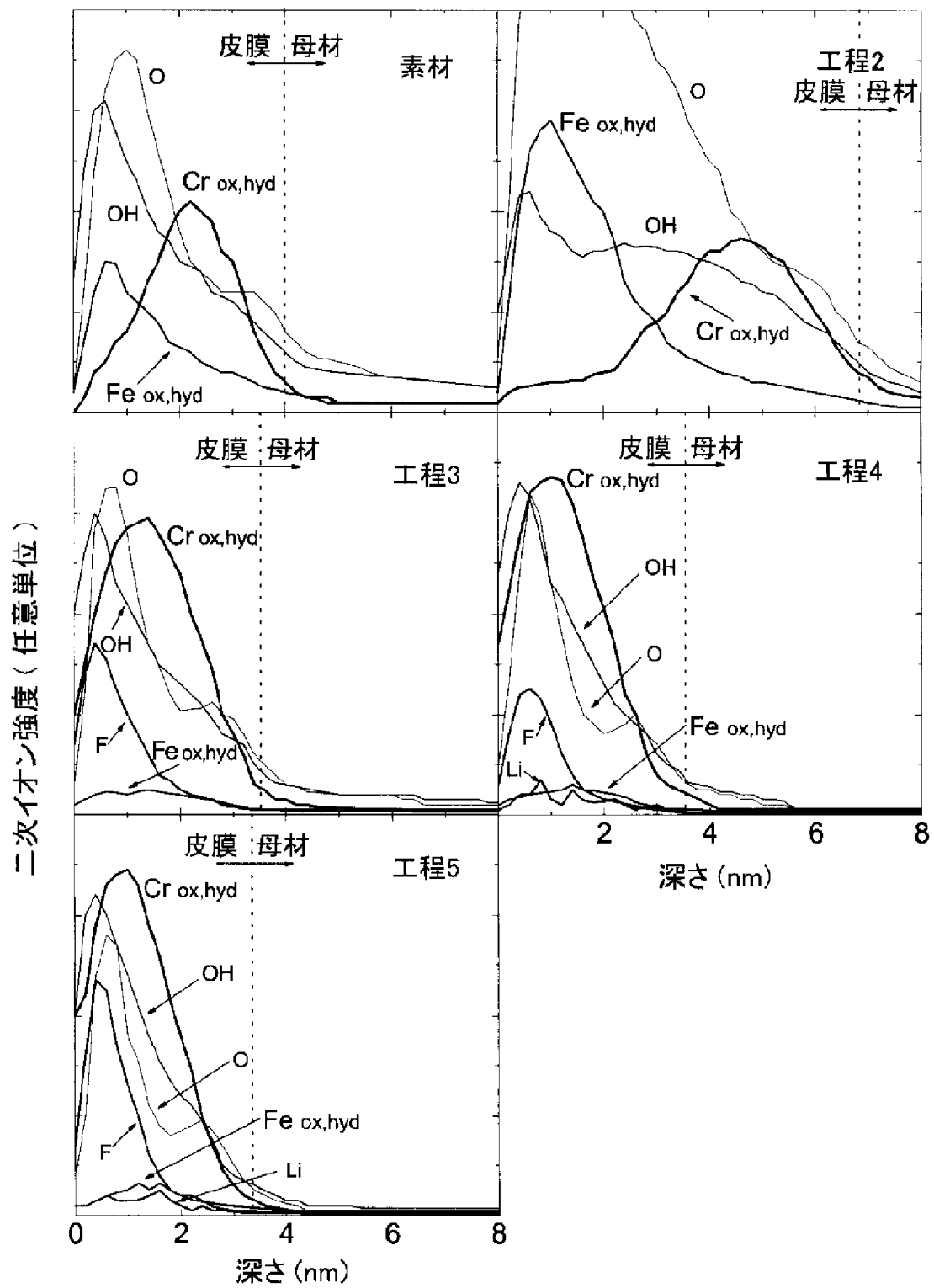
[図23]

FIG.23

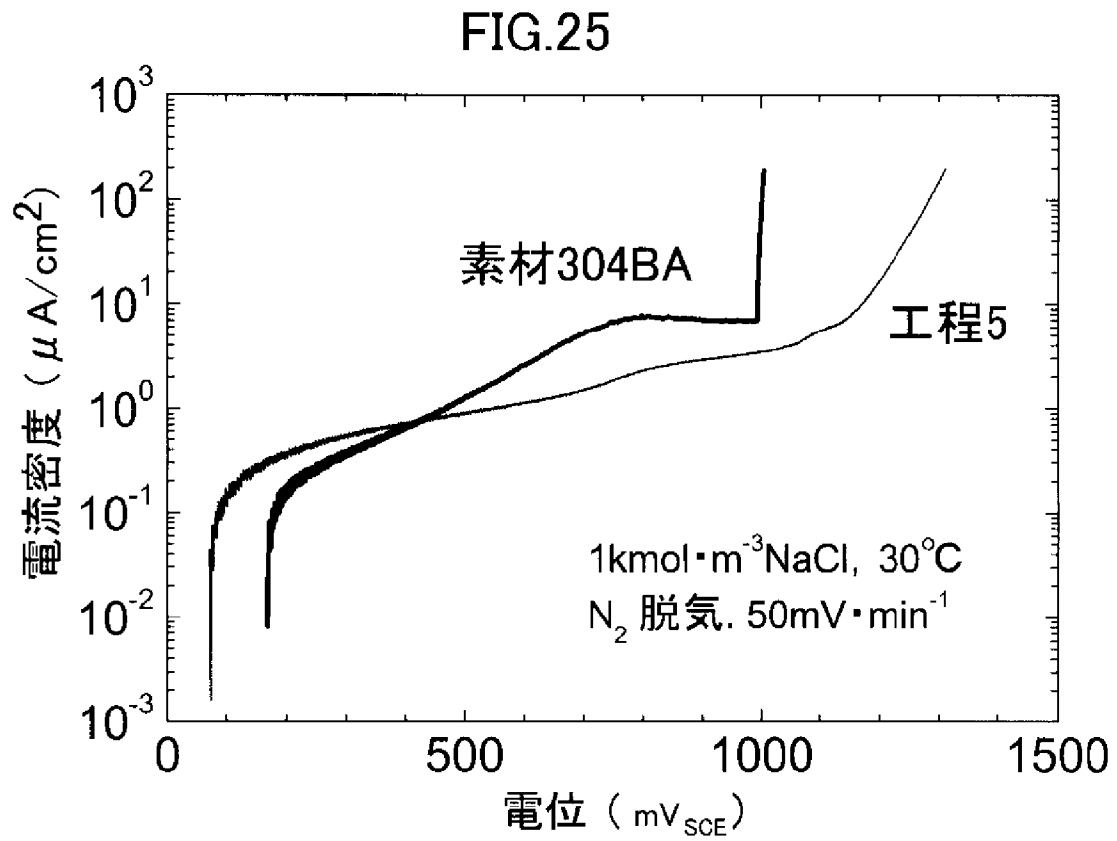


[図24]

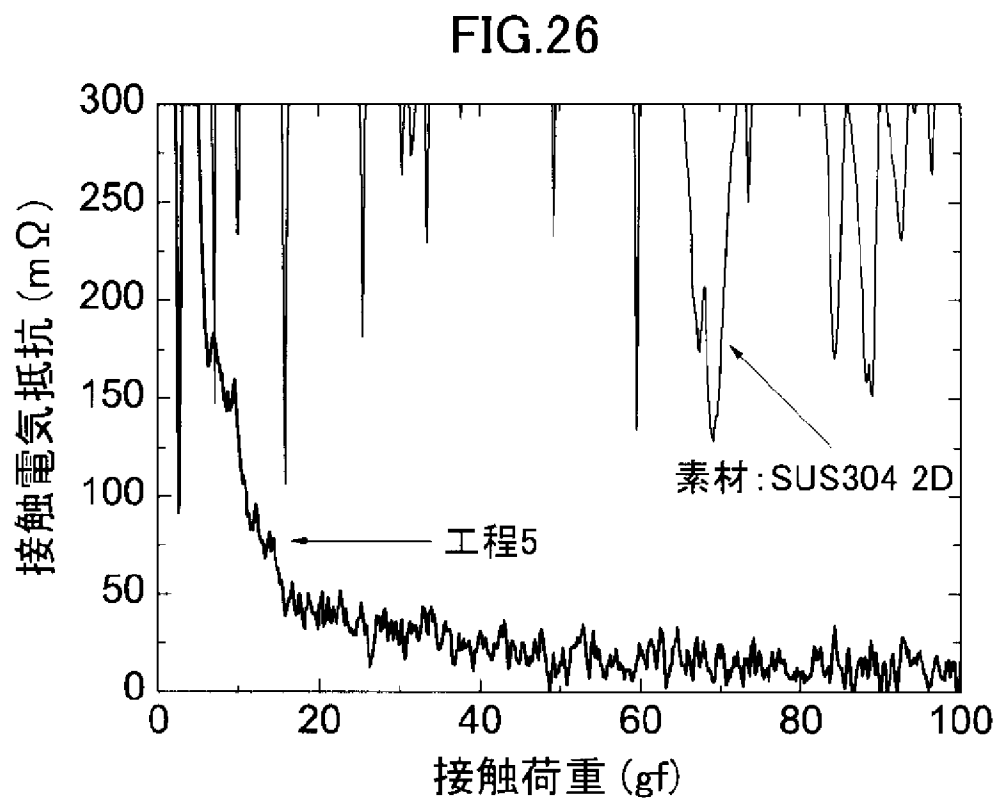
FIG.24



[図25]

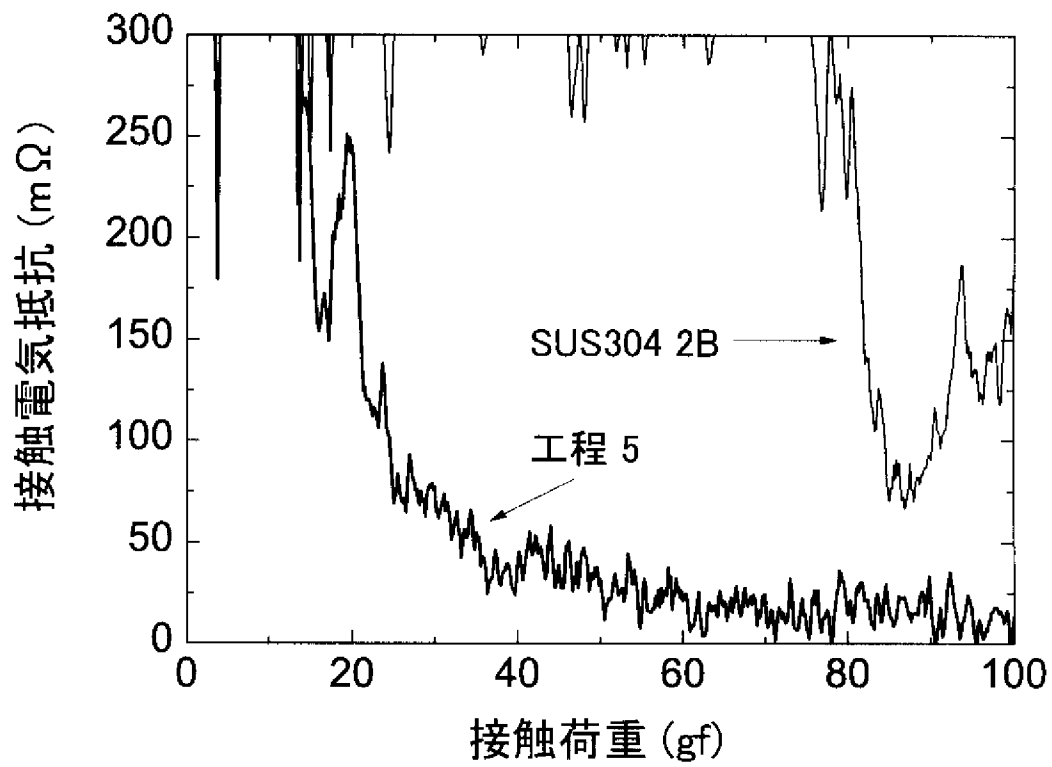


[図26]



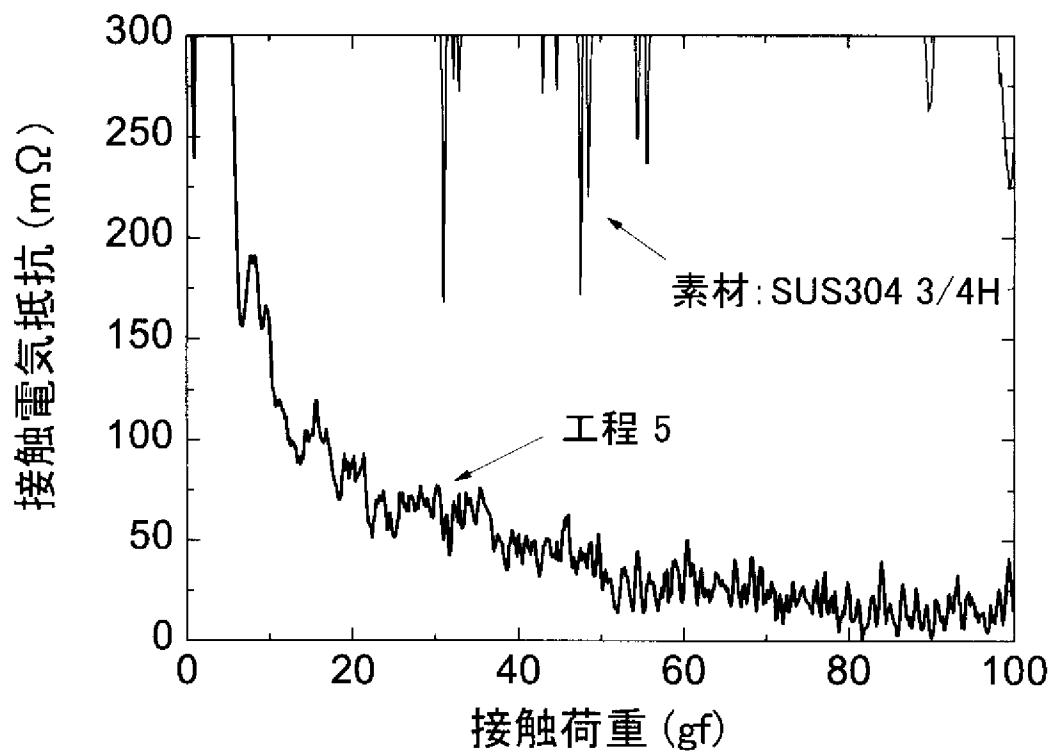
[図27]

FIG.27



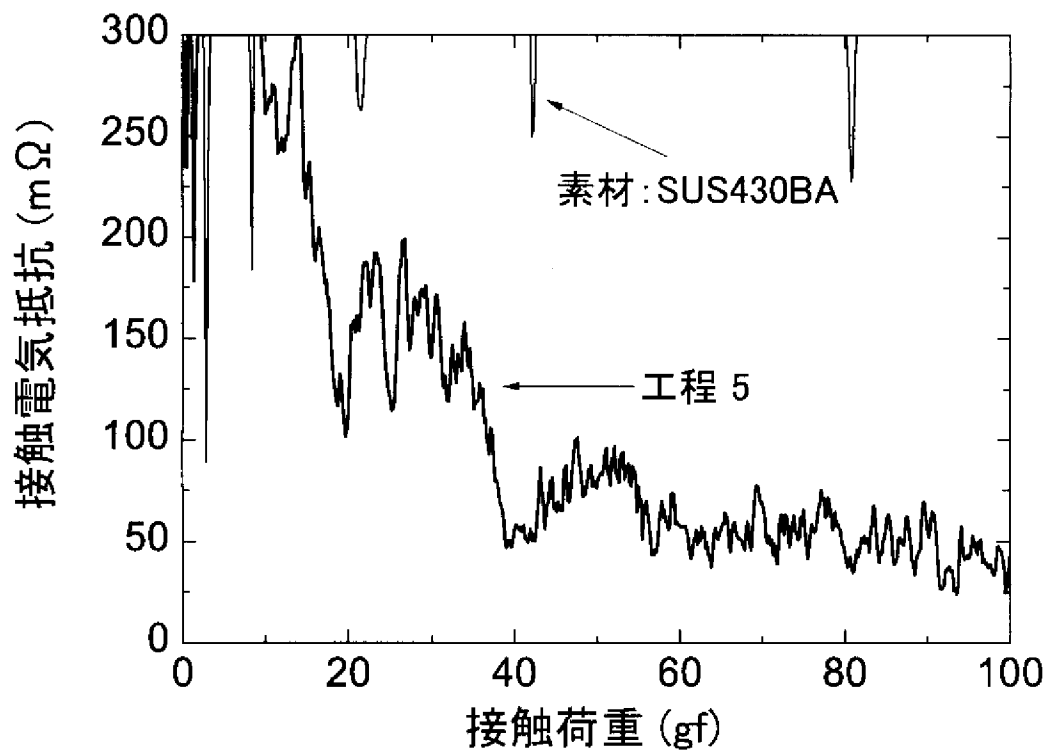
[図28]

FIG.28



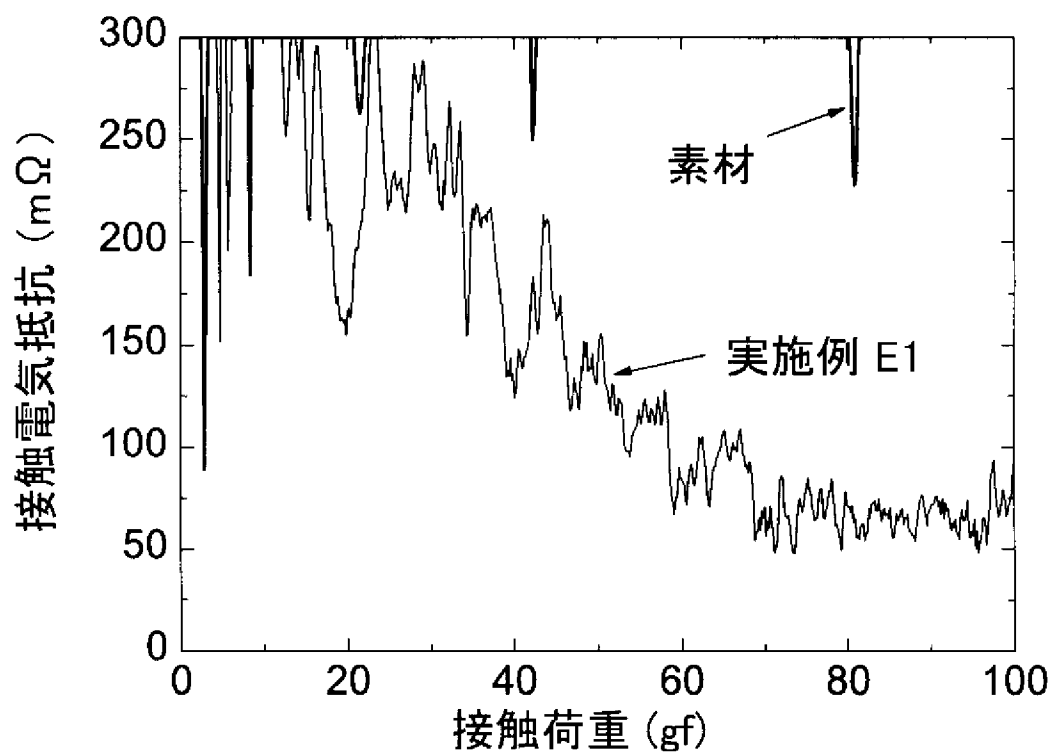
[図29]

FIG.29



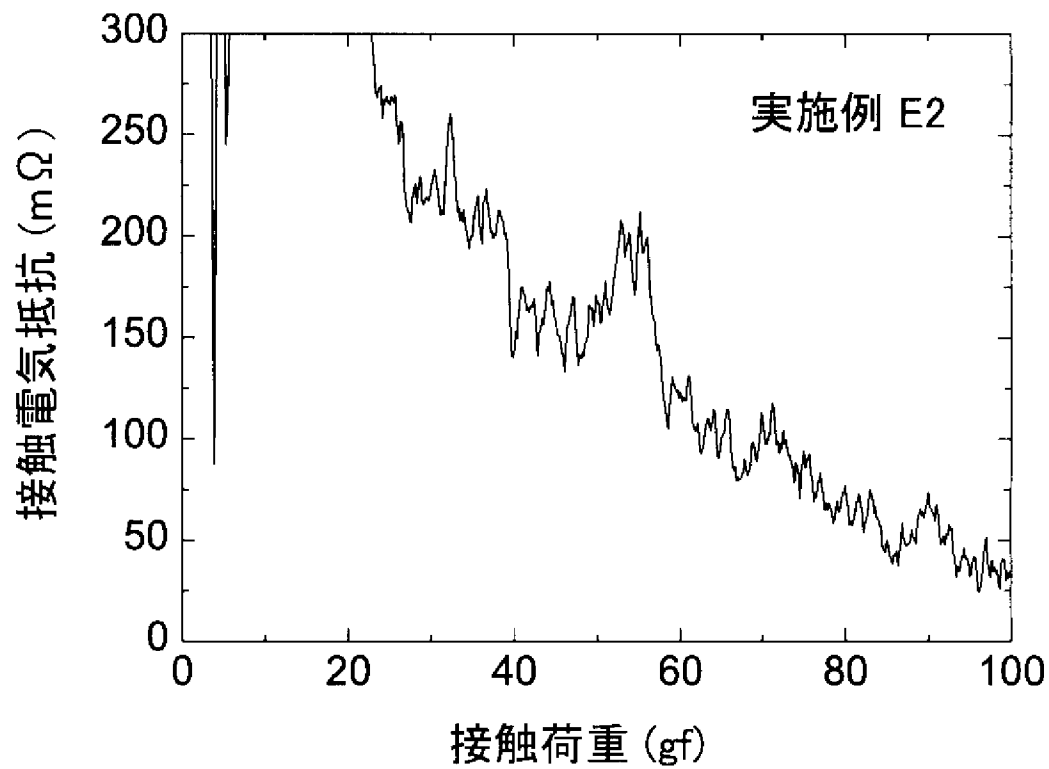
[図30]

FIG.30



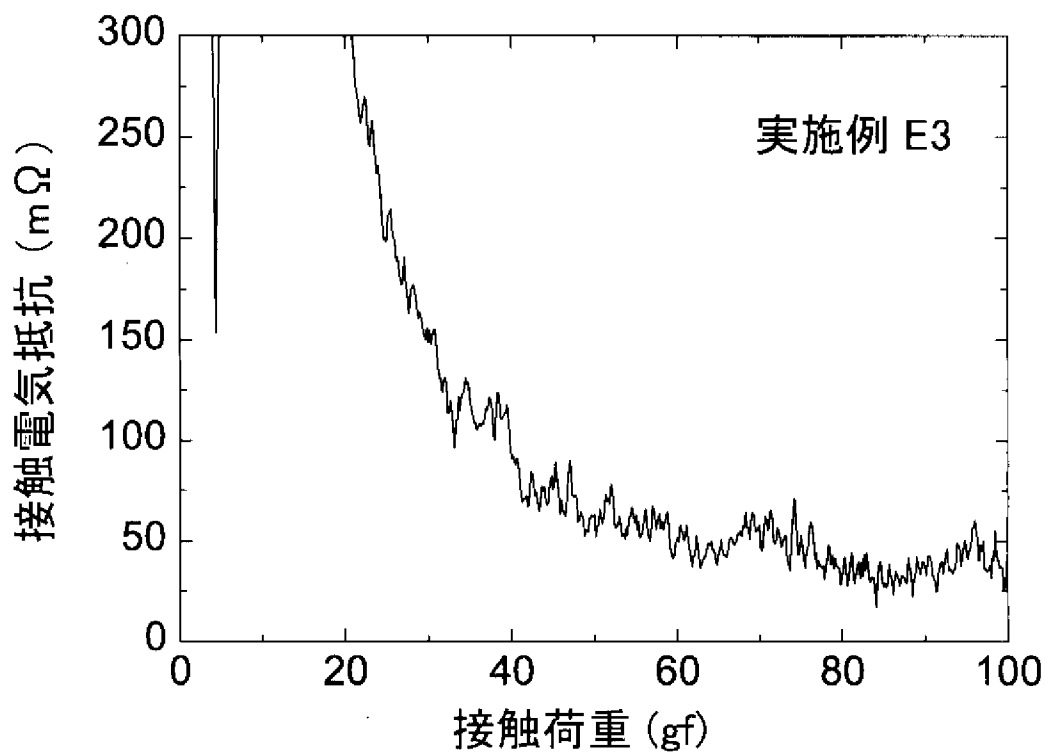
[図31]

FIG.31



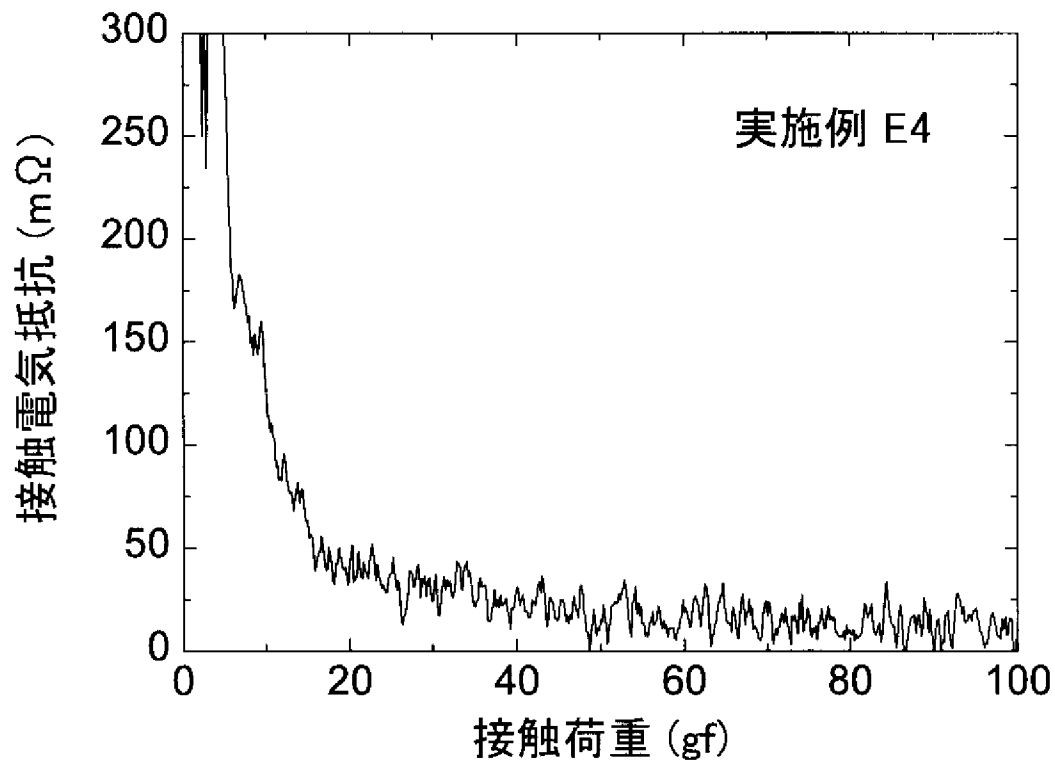
[図32]

FIG.32



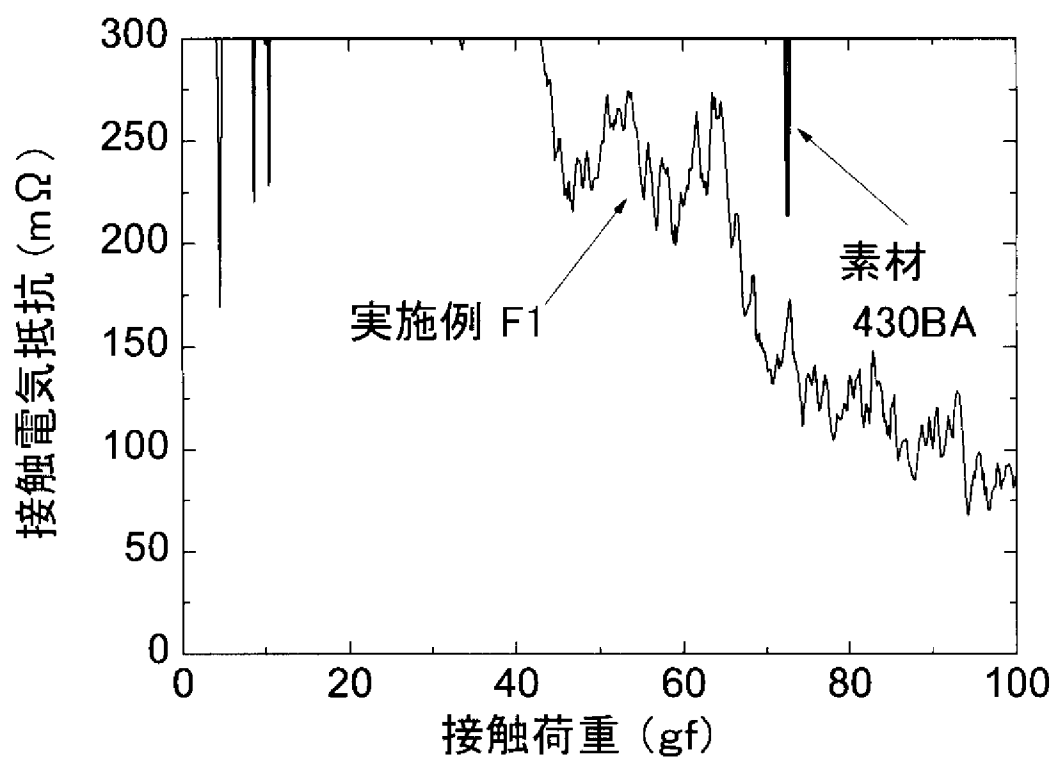
[図33]

FIG.33



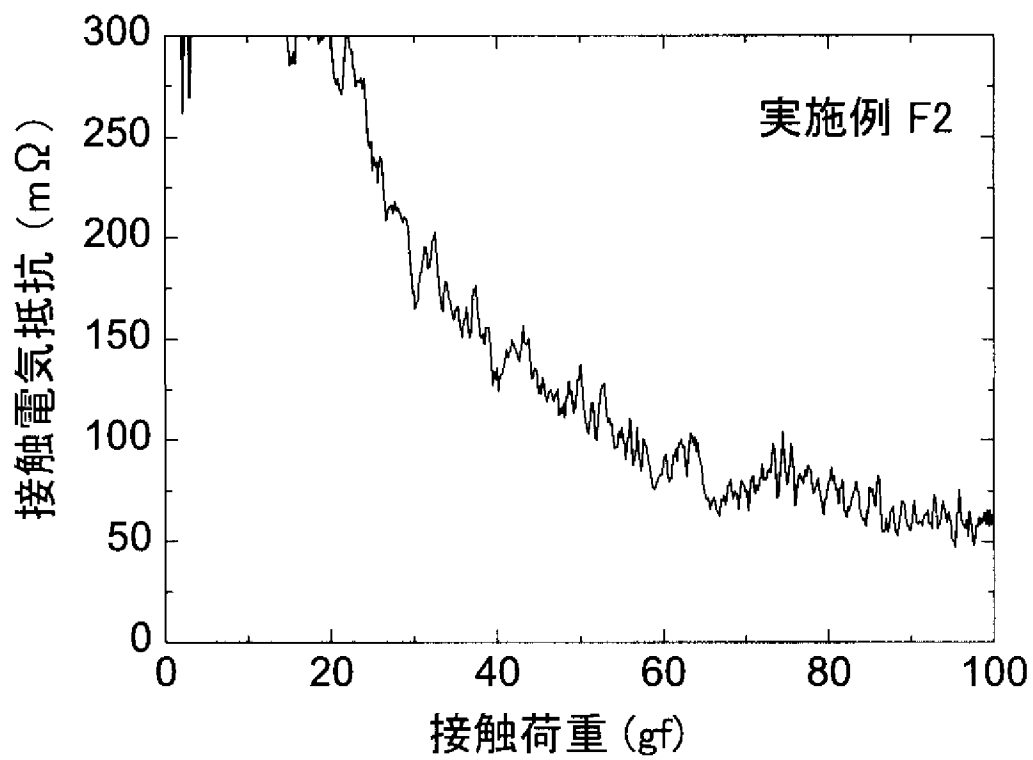
[図34]

FIG.34



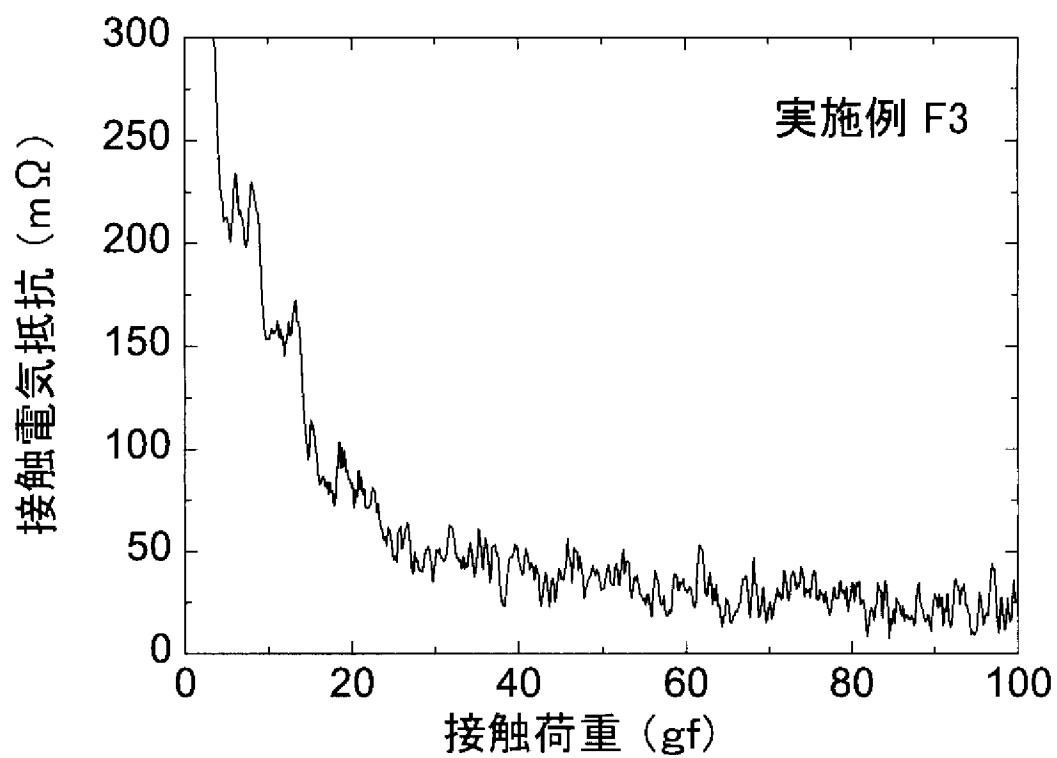
[図35]

FIG.35



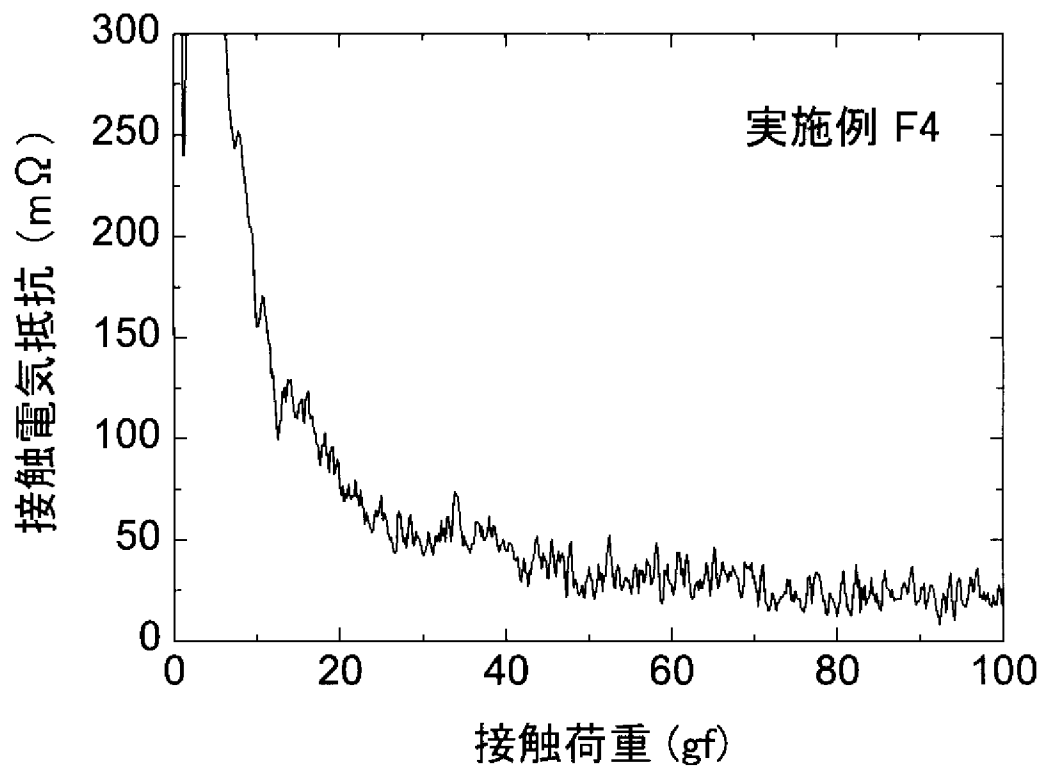
[図36]

FIG.36



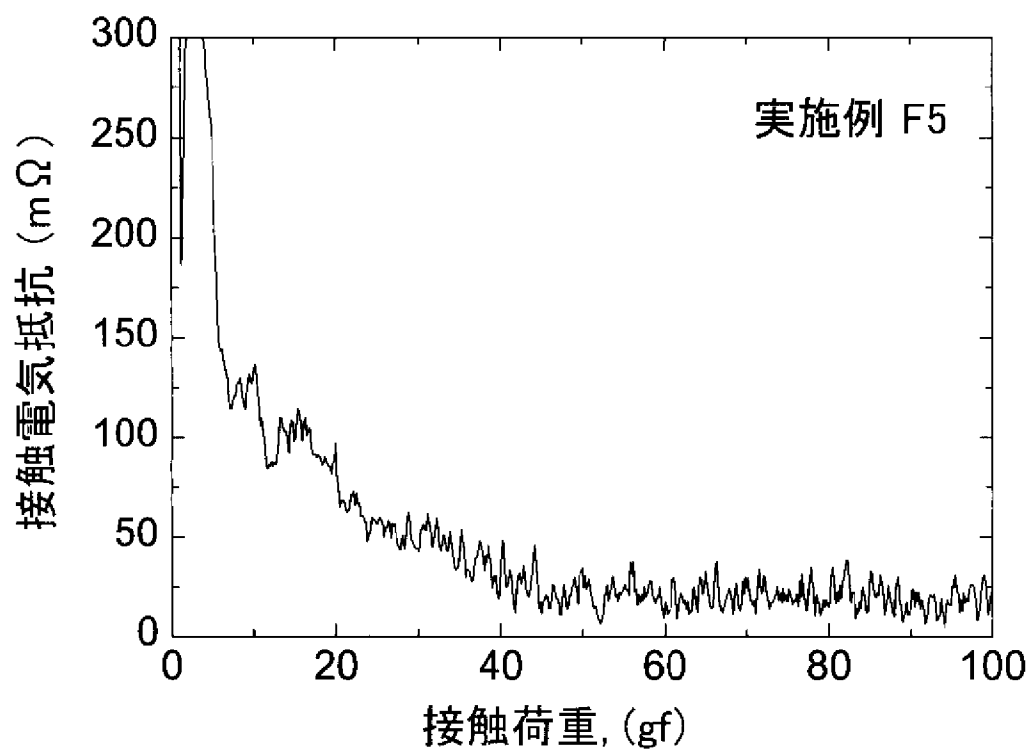
[図37]

FIG.37



[図38]

FIG.38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/00(2006.01) i, C25D11/36(2006.01) i, H01B13/00(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)

C25D11/00, H01B13/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-26197 A (Nippon Kinzoku Co., Ltd.), 12 February, 1982 (12.02.82), Full text & EP 45017 A1 & DE 3172671 D	2,8,1(the condition 1)
X	JP 5-65697 A (Nippon Kinzoku Co., Ltd.), 19 March, 1993 (19.03.93), Full text (Family: none)	2,8,1(the condition 1)

☐ 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
28 July, 2008 (28.07.08)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2008 (05.08.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057735

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 6 have mutually different special technical features.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 2 and 8 and requirement 1 in claim 1

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D11/00(2006.01)i, C25D11/36(2006.01)i, H01B13/00(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. C25D11/00, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-26197 A (日本金属株式会社) 1982.02.12, 全文 & EP 45017 A1 & DE 3172671 D	請求の範囲 2, 8, 請求 の範囲1の条 件1
X	JP 5-65697 A (日本金属株式会社) 1993.03.19, 全文 (ファミリーなし)	請求の範囲 2, 8, 請求 の範囲1の条 件1

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 0 8

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)

瀧口 博史

4 E

3 0 3 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

条件1乃至6が、それぞれ異なった特別な技術的特徴である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲2，8，及び請求の範囲1の条件1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。