



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107851813 B

(45) 授权公告日 2021.06.18

(21) 申请号 201680042843.5

(22) 申请日 2016.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107851813 A

(43) 申请公布日 2018.03.27

(30) 优先权数据
2015-159556 2015.08.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/003526 2016.07.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/026104 JA 2017.02.16

(73) 专利权人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 矢野孝宜 石川伸 上力

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 王利波

(51) Int.Cl.
H01M 8/0202 (2016.01)
G23C 28/00 (2006.01)
G25D 5/12 (2006.01)
G25D 5/26 (2006.01)
G25D 5/28 (2006.01)
G25D 5/34 (2006.01)
G25D 7/00 (2006.01)
H01M 8/1018 (2016.01)

(56) 对比文件
WO 2015059857 A1, 2015.04.30
CN 103326045 A, 2013.09.25
CN 104718068 A, 2015.06.17
CN 105658845 A, 2016.06.08
CN 105283584 A, 2016.01.27
JP 2006097088 A, 2006.04.13
JP 2013243113 A, 2013.12.05
KR 20120122090 A, 2012.11.07

审查员 李改

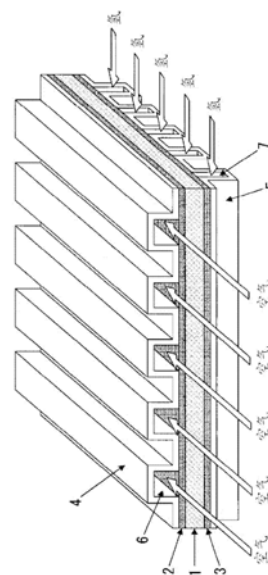
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

固体高分子型燃料电池的隔板用金属板及其制造用金属板

(57) 摘要

本发明提供一种固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其具备金属制基体、及在该基体表面隔着触击电镀层而包覆的表面处理被膜,其中,该触击电镀层的基体包覆率为2~70%,该触击电镀层分布成岛状,该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm以下、并且为上述表面处理被膜的膜厚以下。



1. 一种固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其具备金属制基体、以及在该基体表面隔着触击电镀层而包覆的表面处理被膜,其中,

该触击电镀层的基体包覆率为2~70%,

该触击电镀层分布成岛状,

该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm 以下,并且为该表面处理被膜的膜厚以下,

所述表面处理被膜由膜厚为0.1~5.0 μm 的金属层、膜厚为0.05~1.0 μm 的金属氧化物层、膜厚为0.05~1.0 μm 的金属氮化物层、膜厚为0.05~1.0 μm 的金属碳化物层、膜厚为0.05~1.0 μm 的碳材料层、膜厚为0.1~5.0 μm 的导电性高分子层、或膜厚为1.0~10.0 μm 的含有导电性物质的有机树脂层形成,

所述触击电镀层为Ni、Cu、Ag或Au的金属层、或者含有选自Ni、Cu、Ag及Au中的至少一种的合金层。

2. 根据权利要求1所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其中,所述触击电镀层由Ni和P的合金层形成,该P的含量为5~22质量%的范围。

3. 一种用于制造固体高分子型燃料电池的隔板用金属板的金属板,其是用于制造权利要求1或2所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板的金属板,

该金属板具备金属制基体和位于该基体表面的触击电镀层,

该触击电镀层的基体包覆率为2~70%,

该触击电镀层分布成岛状,

该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm 以下。

固体高分子型燃料电池的隔板用金属板及其制造用金属板

技术领域

[0001] 本发明涉及耐腐蚀性及密合性优异的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板及其制造用金属板。

背景技术

[0002] 近年来,从保护地球环境的观点考虑,正在进行发电效率优异、不排放CO₂的燃料电池的开发。该燃料电池通过由H₂与O₂发生电化学反应而产生电,其基本结构具有三明治那样的结构,由电解质膜(离子交换膜)、2个电极(燃料电极及空气电极)、O₂(空气)和H₂的扩散层及2个隔板构成。

[0003] 另外,根据使用的电解质膜的种类,可分类为:磷酸型燃料电池、熔融碳酸盐型燃料电池、固体氧化物型燃料电池、碱性燃料电池及固体高分子型燃料电池(PEFC;质子交换膜燃料电池(proton-exchange membrane fuel cell)或聚合物电解质燃料电池(polymer electrolyte fuel cell)),正在分别进行开发。

[0004] 在这些燃料电池中,固体高分子型燃料电池与其它燃料电池相比具有以下优点:

[0005] (a) 发电温度为80℃左右,能够在非常低的温度下发电;

[0006] (b) 燃料电池主体可以轻质化、小型化;

[0007] (c) 能够在短时间内启动,燃料效率、功率密度高;等等。

[0008] 因此,期待固体高分子型燃料电池作为电动汽车的车载电源、家用或商用的固定型发电机、便携用小型发电机的应用。

[0009] 固体高分子型燃料电池借助高分子膜从H₂和O₂提取电力,如图1所示,由气体扩散层2、3(例如碳纸等)及隔板4、5夹入膜-电极接合体1,使其形成单一的结构要素(所谓的单电池)。从而在隔板4与隔板5之间产生电动势。

[0010] 需要说明的是,上述的膜-电极接合体1被称为MEA(膜电极组件,Membrane-Electrode Assembly),是高分子膜与在该膜的表面背面负载有铂类催化剂的炭黑等电极材料一体化而成的,其厚度为数十μm~数百μm。另外,气体扩散层2、3多数情况下与膜-电极接合体1一体化。

[0011] 另外,在将固体高分子型燃料电池供于实际使用的情况下,通常将数十~数百个上述那样的单电池串联连接构成燃料电池组而使用。

[0012] 这里,对于隔板4、5而言,除了要求作为

[0013] (a) 分隔单电池之间的隔壁

[0014] 的作用,还要求作为

[0015] (b) 运送产生的电子的导体、

[0016] (c) O₂(空气)和H₂流动的空气流路6、氢流路7、

[0017] (d) 排出生成的水、气体的排出通路(兼作空气流路6、氢流路7)

[0018] 的功能,因此需要优异的耐久性、导电性。

[0019] 这里,关于耐久性,在作为电动汽车的车载用电源使用的情况下,预计为约5000小

时。另外,在作为家用固定型发电机等使用的情况下,预计为约40000小时。因此,对于隔板要求能够耐受长时间发电的耐腐蚀性。其原因在于,如果因腐蚀而溶出金属离子,则高分子膜(电解质膜)的质子传导性降低。

[0020] 另外,关于导电性,希望隔板与气体扩散层的接触电阻尽量低。其理由在于,如果隔板与气体扩散层的接触电阻增大,则固体高分子型燃料电池的发电效率降低。即,认为隔板与气体扩散层的接触电阻越小,发电特性越优异。

[0021] 目前,使用了石墨作为隔板的固体高分子型燃料电池已经被实用化。该由石墨制成的隔板具有接触电阻较低、且不发生腐蚀的优点。然而,石墨制隔板受到冲击容易破损,因此,不仅难以小型化,而且存在用于形成空气流路、氢流路的加工成本高的缺点。由石墨制成的隔板所具有的这些缺点是妨碍固体高分子型燃料电池的普及的原因。

[0022] 因此,作为隔板的原材料,尝试了使用金属原材料来代替石墨。特别是从提高耐久性的观点考虑,对于以不锈钢、钛、钛合金等作为原材料的隔板的实用化进行了各种研究。

[0023] 例如,在专利文献1中公开了使用不锈钢或钛合金等易于形成钝态被膜的金属作为隔板的技术。

[0024] 另外,在专利文献2中公开了通过在奥氏体系钢板(SUS304)等的金属隔板的表面实施镀金来降低接触电阻,从而确保高输出功率的技术。

[0025] 现有技术文献

[0026] 专利文献

[0027] 专利文献1:日本特开平8-180883号公报

[0028] 专利文献2:日本特开平10-228914号公报

[0029] 专利文献3:日本特开2012-178324号公报

[0030] 专利文献4:日本特开2013-118096号公报

发明内容

[0031] 发明要解决的课题

[0032] 然而,在专利文献1所公开的技术中,伴随着钝态被膜的形成,会引起接触电阻升高,导致发电效率降低。因此,专利文献1所公开的金属原材料存在比石墨原材料的接触电阻大、且耐腐蚀性差等问题。

[0033] 另外,对于专利文献2的技术而言,存在镀金薄的情况下难以防止产生针孔,反之镀金厚的情况下成本增加的问题。

[0034] 关于这一点,发明人等之前在专利文献3中提出了“在金属制基体表面具有由Sn合金层形成的被膜(以下,也称为Sn合金层被膜)、且该被膜中含有导电性粒子的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板”。通过开发该专利文献3中记载的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,可以提高固体高分子型燃料电池的隔板在使用环境中的耐腐蚀性。

[0035] 但是,对于在固体高分子型燃料电池用隔板的金属原材料的表面形成的Sn合金层被膜等表面处理层的被膜(以下,也简称为表面处理被膜)而言,从确保给定的耐腐蚀性、且降低表面处理成本、提高制造性(缩短表面处理层的形成时间)的观点考虑,要求进一步的薄膜化。

[0036] 因此,发明人等在专利文献4中提出了一种燃料电池用隔板的表面处理方法,该方

法包括:不对高Cr不锈钢制基体的基底表面进行形成中间层的处理,而在实施了发生Cr过钝态溶解反应的阳极电解处理后,立即进行形成 Ni_3Sn_2 层的处理。由此,在使由 Ni_3Sn_2 层等Sn合金层被膜形成的表面处理被膜薄膜化的情况下,也得到了具有优异的耐腐蚀性的固体高分子型燃料电池隔板。

[0037] 但是,在燃料电池的制造工序中,为了不使表面处理被膜从基体上剥离,在基体与表面处理被膜之间需要高密合性。关于这一点,在上述专利文献4所记载的技术中,例如,在将隔板加工成希望的形状的工序、组装燃料电池单元的工序、使用时剧烈震动的情况下,有时未必具有足够的密合性,存在表面处理被膜剥离的隐患。

[0038] 这样,在使用不锈钢等金属原材料作为固体高分子型燃料电池隔板的原材料的情况下,对于其表面所形成的表面处理被膜而言,在要求薄膜化的同时,也要求兼顾耐腐蚀性和密合性,但现状是还没有实现充分兼顾这些要求。

[0039] 本发明是鉴于上述现状而开发的,其目的在于提供一种固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,所述金属板在使表面处理被膜薄膜化的情况下,也能够同时获得固体高分子型燃料电池的隔板在使用环境中的优异的耐腐蚀性、以及基体与表面处理被膜之间的优异的密合性。

[0040] 另外,本发明的目的还在于提供一种用于制造上述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板的金属板。

[0041] 解决课题的方法

[0042] 发明人等为了解决上述课题,使用各种金属板作为固体高分子型燃料电池用隔板的原材料,并对于对这些金属板进行的形成各种表面处理被膜的处理进行了深入研究。

[0043] 其结果是获得了以下见解。

[0044] (1) 首先,发明人等为了谋求密合性的提高,在形成表面处理被膜之前,尝试了在金属制基体表面形成由Ni、Cu这样的金属层等形成的触击电镀层作为基底被膜。其结果表明,通过在金属制基体表面设置触击电镀层作为基底被膜,可大幅提高表面处理被膜的密合性。

[0045] (2) 因此,接下来发明人等尝试了在设置上述触击电镀层的基础上进一步使表面处理被膜薄膜化。然而,在使表面处理被膜变薄时,从表面处理被膜通向基底的缺陷增加,由于这些缺陷,触击电镀层不断地受到腐蚀。由此可知,作为触击电镀层的上层的表面处理被膜发生剥离,金属制基体暴露于隔板使用环境,结果是耐腐蚀性明显变差。

[0046] (3) 因此,发明人等为了防止在上述的谋求表面处理被膜薄膜化时所发生的耐腐蚀性变差,进一步进行了研究。

[0047] 其结果是获得了以下见解:通过将触击电镀层的基体包覆率控制为2~70%的范围,并且将其包覆形态控制为触击电镀层以岛状分布、该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为 $1.00\mu\text{m}$ 以下且触击电镀层上形成的表面处理被膜的膜厚以下的形态,由此可以抑制触击电镀层的连续腐蚀,其结果是能够有效地防止表面处理被膜剥离导致的耐腐蚀性变差,而且可以进一步提高密合性。

[0048] (4) 这里,对于通过如上所述控制触击电镀层的基体包覆率及包覆形态可以抑制触击电镀层的连续腐蚀的理由,发明人等认为如下所述。

[0049] 即,通过将触击电镀层的基体包覆率控制为2~70%的范围,在金属制基体表面产

生未镀敷触击电镀层的区域这样的不连续部,该触击电镀层的不连续部作为阻止腐蚀发展的区域而发挥作用。其结果是,发明人等认为,在表面处理被膜变薄的情况下,也能够抑制触击电镀层的连续腐蚀。

[0050] 另外,发明人等认为,通过将触击电镀层的包覆形态控制为触击电镀层以岛状分布、该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为 $1.00\mu\text{m}$ 以下且表面处理被膜的膜厚以下的形态,可以在整个基体表面形成未镀敷触击电镀层的区域这样的不连续部,其结果是能够更有效地防止耐腐蚀性变差。另外,发明人等认为,由于可以在金属制基体与表面处理被膜的整个界面形成凹凸,因此能够利用锚固效果进一步提高密合性。

[0051] (5) 另外,发明人等发现,作为触击电镀层,可以是Ni、Cu、Ag及Au等的金属层、以及含有选自这些元素中的至少一种的合金层,其中,由Ni和P的合金层形成的Ni-P触击电镀层的材料成本低、耐腐蚀性优异,因此适于作为触击电镀层。进而,发明人等发现,通过特别将该Ni-P触击电镀层中的P含量控制为5~22质量%的范围,即使在隔板环境中长时间暴露于高电位的情况下,也能够更稳定地保持优异的耐腐蚀性。

[0052] 作为其原因,发明人等认为,通过将Ni-P触击电镀层中的P含量控制为5~22质量%的范围,可以在隔板的使用环境中形成更稳定的Ni-P化合物,由此可以进一步抑制触击电镀层的腐蚀。

[0053] (6) 此外,发明人等发现,在上述的表面处理被膜为Sn合金层被膜的情况下,可以通过用含Sn的氧化物层包覆该被膜的表面,从而进一步提高耐腐蚀性。

[0054] 作为其原因,发明人等认为,由于含Sn的氧化物层在隔板的使用环境中极其稳定,因此,可以通过用含Sn的氧化物层包覆Sn合金层被膜的表面来有效地抑制Sn合金层被膜的腐蚀。因此可以认为,可以通过这样的效果进一步提高耐腐蚀性。

[0055] 本发明是基于上述见解而完成的。

[0056] 即,本发明的主旨如下所述。

[0057] 1. 一种固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其具备金属制基体、及在该基体表面隔着触击电镀层而包覆的表面处理被膜,其中,

[0058] 该触击电镀层的基体包覆率为2~70%,

[0059] 该触击电镀层分布成岛状,

[0060] 该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为 $1.00\mu\text{m}$ 以下、并且为该表面处理被膜的膜厚以下。

[0061] 2. 上述1所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其中,所述触击电镀层含有选自Ni、Cu、Ag及Au中的至少一种元素。

[0062] 3. 上述1所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其中,所述触击电镀层由Ni和P的合金层形成,该P的含量为5~22质量%的范围。

[0063] 4. 上述1~3中任一项所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其中,所述表面处理被膜由金属层、合金层、金属氧化物层、金属氮化物层、金属碳化物层、碳材料层、导电性高分子层、含有导电性物质的有机树脂层、或它们的混合物层形成。

[0064] 5. 上述1~3中任一项所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板,其中,所述表面处理被膜是由Sn合金层形成的被膜,该被膜的表面还具备含有Sn的氧化物层。

[0065] 6. 一种用于制造固体高分子型燃料电池的隔板用金属板的金属板,其是用于制造

上述1~5中任一项所述的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板的金属板，

[0066] 该金属板具备金属制基体和位于该基体表面的触击电镀层，

[0067] 该触击电镀层的基体包覆率为2~70%，

[0068] 该触击电镀层分布成岛状，

[0069] 该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm 以下。

[0070] 发明的效果

[0071] 根据本发明，可以得到耐腐蚀性及密合性优异的燃料电池用隔板，进而能够以低成本得到耐久性优异的固体高分子型燃料电池。

附图说明

[0072] 图1是示出燃料电池的基本结构的示意图。

[0073] 符号说明

[0074] 1膜-电极接合体

[0075] 2、3气体扩散层

[0076] 4、5隔板

[0077] 6空气流路

[0078] 7氢流路

具体实施方式

[0079] 以下，对本发明具体地进行说明。

[0080] (1) 作为基体使用的金属板

[0081] 在本发明中，对于作为基体使用的金属板没有特别限制，耐腐蚀性优异的不锈钢板（铁素体类不锈钢板、奥氏体类不锈钢板、双相不锈钢板）、钛板、钛合金板等是特别适合的。

[0082] 例如，对于不锈钢板而言，可以优选使用SUS447J1（Cr：30质量%、Mo：2质量%）、SUS445J1（Cr：22质量%、Mo：1质量%）、SUS443J1（Cr：21质量%）、SUS439（Cr：18质量%）、SUS316L（Cr：18质量%、Ni：12质量%、Mo：2质量%）等。特别是含有30质量%左右的Cr的SUS447J1，其耐腐蚀性高，因此非常适合作为在要求严苛的耐腐蚀性的环境下使用的固体高分子型燃料电池隔板基体。钛板可以优选使用JIS1种，钛合金板可以优选使用JIS61种等。

[0083] 另外，考虑到形成燃料电池组时搭载空间、重量，隔板用金属板的板厚优选为0.03~0.30mm的范围。在隔板用金属板的板厚低于0.03mm时，金属板的生产效率降低。另一方面，隔板用金属板的板厚超过0.30mm时，形成电池组时的搭载空间、重量增加。更优选为0.03~0.10mm的范围。

[0084] (2) 表面处理被膜

[0085] 对于包覆于上述基体表面的表面处理被膜没有特别限定，优选使用在固体高分子型燃料电池用隔板的使用环境（pH：3（硫酸环境）、使用温度：80℃）中耐腐蚀性、导电性优异的材料，优选例如金属层、合金层、金属氧化物层、金属碳化物层、金属氮化物层、碳材料层、导电性高分子层、含有导电性物质的有机树脂层、或它们的混合物层。

[0086] 这里,作为金属层,可以列举: Au、Ag、Cu、Pt、Pd、W、Sn、Ti、Al、Zr、Nb、Ta、Ru、Ir及Ni等的金属层,其中,优选为Au、Pt的金属层。

[0087] 另外,作为合金层,可以列举: Ni-Sn (Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn_4)、Cu-Sn (Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5)、Fe-Sn (FeSn 、 FeSn_2)、Sn-Ag、Sn-Co等Sn合金层、Ni-W、Ni-Cr、Ti-Ta等的合金层,其中,优选为Ni-Sn、Fe-Sn的合金层。

[0088] 另外,作为金属氧化物层,可以列举: SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 IrO_2 、 RuO_2 、 PdO_2 、 Ta_2O_5 、 Mo_2O_5 及 Cr_2O_3 等的金属氧化物层,其中,优选为 TiO_2 、 SnO_2 的金属氧化物层。

[0089] 此外,作为金属氮化物层及金属碳化物层,可以列举: TiN、CrN、TiCN、TiAlN、AlCrN、TiC、WC、SiC、 B_4C 、氮化钼、CrC、TaC及ZrN等的金属氮化物层、金属碳化物层,其中,优选为TiN的金属氮化物层。

[0090] 另外,作为碳材料层,可以列举: 石墨、金刚石、无定形碳、类金刚石碳、炭黑、富勒烯及碳纳米管等的碳材料层,其中,优选为石墨、类金刚石碳的碳材料层。

[0091] 另外,作为导电性高分子层,可以列举聚苯胺及聚吡咯等的导电性高分子层。

[0092] 此外,含有导电性物质的有机树脂层含有选自构成上述的金属层、合金层、金属氧化物层、金属氮化物层、金属碳化物层、碳材料层及导电性高分子层的金属、合金、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、碳材料及导电性高分子中的至少1种导电性物质,并且含有选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酯树脂、聚苯硫醚树脂、聚酰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、碳化二亚胺树脂及苯酚环氧树脂等有机树脂中的至少1种。作为这样的含有导电性物质的有机树脂层,优选为例如分散有石墨的酚醛树脂、分散有炭黑的环氧树脂等。

[0093] 需要说明的是,作为上述的导电性物质,优选为金属及碳材料(特别是石墨、炭黑)。另外,导电性物质的含量没有特别限定,只要能够获得固体高分子型燃料电池用隔板的给定的导电性即可。

[0094] 另外,作为上述的混合物层,可以列举例如分散有TiN的Ni-Sn合金等的混合物层。

[0095] 需要说明的是,为了在金属制基体的表面形成上述表面处理被膜,可以根据待包覆的表面处理被膜的种类使用电镀法、物理气相沉积法(PVD法)、化学气相沉积法(CVD法)、电沉积、喷镀、熔融处理、涂装等方法。

[0096] 例如,在设置金属层或合金层的表面处理被膜时,优选利用电镀法,在该情况下,可以按照现有公知的电镀方法,使基体浸渍于调整为给定组成的电镀浴中实施电镀、非电解镀、热浸镀。另外,在设置这些表面处理被膜的情况下,表面处理被膜的膜厚优选为 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ 的范围。这是由于,在表面处理被膜的膜厚低于 $0.1\mu\text{m}$ 时,电镀缺陷增加,耐腐蚀性容易变差,另一方面,超过 $5.0\mu\text{m}$ 时,处理成本增加,制造性降低。更优选为 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0097] 在设置金属氧化物层、金属氮化物层、金属碳化物层及碳材料层的情况下,优选利用物理气相沉积法(PVD法)、化学气相沉积法(CVD法)。另外,在设置这些表面处理被膜的情况下,基于与上述相同的理由,表面处理被膜的膜厚优选为 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0098] 另外,在设置导电性高分子层的情况下,优选利用电解聚合法。在该情况下,基于与上述相同的理由,表面处理被膜的膜厚优选为 $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0099] 在设置含有导电性物质的有机树脂层的情况下,优选利用涂装(在涂布给定的处理液后进行烧成的方法)。另外,在设置这些表面处理被膜的情况下,基于与上述相同的理

由,表面处理被膜的膜厚优选为1.0~50.0 μm 的范围,更优选为1.0~10.0 μm 的范围。

[0100] (3) 触击电镀层

[0101] 另外,通过在金属制基体与上述的表面处理被膜之间设置触击电镀层,可提高被膜与基体的密合性。这里,关于通过在金属制基体与表面处理被膜之间设置触击电镀层来提高表面处理被膜与基体的密合性的原因,发明人等认为如下。

[0102] 即,在没有触击电镀层的情况下,容易在金属制基体表面形成非活性的钝态被膜等,未必能够获得高密合性。另一方面可以认为,在设置触击电镀层时,上述的钝态被膜等的形成受到抑制,金属制基体表面不易变成非活性,其结果是基体与表面处理被膜之间的密合性提高。

[0103] 需要说明的是,在触击电镀层具有凹凸等的情况下,由于锚固效果,密合性进一步提高,因此更为有利。

[0104] 由此,对于本发明的固体高分子型燃料电池的隔板用金属板而言,由于能够在基体与表面处理被膜之间获得优异的密合性,因此在需要密合性的、将隔板加工为希望的形状的工序、组装燃料电池单元的工序、使用时剧烈震动的情况下是有利的。

[0105] 另外,将上述的触击电镀层的基体包覆率和包覆形态如下所述进行控制是极其重要的。

[0106] 触击电镀层的基体包覆率:2~70%

[0107] 通过将触击电镀层的基体包覆率控制为上述的范围,在将表面处理被膜变薄的情况下,也能够保持隔板使用环境中的耐腐蚀性。对于其原因,发明人等认为如下。

[0108] 即,通常随着表面处理被膜的膜厚的减少,从表面处理被膜穿过基体的被膜中缺陷增加。其结果是,由于上述缺陷,位于金属制基体与表面处理被膜之间的触击电镀层在平面方向连续地宽范围腐蚀,导致其上层的表面处理被膜从金属制基体上剥离。如果表面处理被膜剥离,则基体暴露于隔板使用环境下,因此耐腐蚀性降低。

[0109] 与此相对,在将触击电镀层的基体包覆率控制为上述范围时,在基体表面不连续地形成触击电镀层,换言之,在基体表面的一部分产生了未镀敷触击电镀层的区域这样的不连续部。因此,该触击电镀层的不连续部作为阻止腐蚀发展的区域而发挥作用,在表面处理被膜变薄的情况下,也能够抑制触击电镀层的连续腐蚀。因此,其结果是可以防止耐腐蚀性变差。

[0110] 这里,在触击电镀层的基体包覆率低于2%时,金属制基体与表面处理被膜的密合性降低。另一方面,在触击电镀层的基体包覆率超过70%时,无法保持表面处理被膜的膜厚变薄时的耐腐蚀性。因此,触击电镀的基体包覆率控制为2~70%的范围,优选为5~60%的范围,更优选为10~50%的范围,进一步优选为15~40%的范围。

[0111] 触击电镀层以岛状分布,触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm 以下并且为表面处理被膜的膜厚以下

[0112] 作为触击电镀层的包覆形态,需要使触击电镀层在基体表面以岛状分布,而且该触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为1.00 μm 以下。

[0113] 这是由于,通过如上所述控制触击电镀的包覆形态,可以在整个基体表面形成未镀敷触击电镀层的区域这样的不连续部,由此,可更有效地抑制触击电镀层的连续腐蚀,能够更有效地防止耐腐蚀性变差。另外,由于可在整个金属制基体与表面处理被膜的界面形

成凹凸,因此能够通过锚固效果进一步提高密合性。但是,在岛状包覆部的最大直径超过表面处理被膜的膜厚时,触击电镀层相对于表面处理层的膜厚的不连续性相对降低,无法保持耐腐蚀性,因此岛状包覆部的最大直径需要为表面处理被膜的膜厚以下。需要说明的是,这里所说的表面处理被膜的膜厚是表面处理被膜的平均膜厚。

[0114] 根据以上所述,触击电镀层的包覆形态为使触击电镀层在基体表面以岛状分布、而且触击电镀层的岛状包覆部的最大直径为 $1.00\mu\text{m}$ 以下并且为表面处理被膜的膜厚以下的形态。

[0115] 另外,上述触击电镀层的岛状包覆部的最大直径优选控制为 $0.50\mu\text{m}$ 以下并且为表面处理被膜的膜厚以下,更优选为 $0.10\mu\text{m}$ 以下并且为表面处理被膜的膜厚以下。

[0116] 需要说明的是,岛状包覆部的具体形状没有特别限定,例如可以为圆形、椭圆形、多边形、变形虫形(向多个不规则方向伸展的形状)等任意形状。另外,岛状包覆部的直径如下定义:与该岛状包覆部的外周上的2点以上相接、且该岛状包覆部完全在其内部的最小的圆的直径。

[0117] 另外,作为触击电镀层,优选为Ni、Cu、Ag及Au等的金属层、以及含有选自这些元素中的至少一种的合金层,考虑到材料成本,更优选实施Ni触击电镀、包含Ni和P的合金层的Ni-P触击电镀。

[0118] 特别是在实施Ni-P触击电镀的情况下,更优选将Ni-P触击电镀层中的P含量控制为5~22质量%的范围。

[0119] Ni-P触击电镀层中的P含量:5~22质量%

[0120] 通过将Ni-P触击电镀层中的P含量控制为上述范围,即使在隔板环境中长时间暴露于高电位的情况下,也能够更稳定地保持优异的耐腐蚀性。对于其原因,发明人等认为如下。

[0121] 即,可以认为这是由于,通过将Ni-P触击电镀层中的P含量控制为5~22质量%的范围,可以在隔板使用环境中形成更稳定的Ni-P化合物,由此能够更长时间有效地抑制触击电镀层的腐蚀。

[0122] 这里,Ni-P触击电镀层中的P含量低于5质量%时,提高效果不足。另外,在Ni-P触击电镀层中的P含量超过22质量%时,Ni-P触击电镀的组成容易变得不均匀,在隔板环境中长时间暴露于高电位的情况下,从保持优异的耐腐蚀性的观点考虑是不优选的。因此,Ni-P触击电镀层中的P含量优选控制为5~22质量%的范围,更优选为7~20质量%的范围,进一步优选为10~18质量%的范围。

[0123] 需要说明的是,触击电镀层的形成方法可以按照现有公知的电镀方法,在调整为适当组成的电镀浴中实施电镀或非电解电镀,例如,在电镀的情况下,为了如上所述控制触击电镀层的包覆形态,需要适当控制电镀浴中的停留时间(即电镀时间)、以及电镀时的电流密度。

[0124] 这里,电镀时间及电镀时的电流密度会影响基体包覆率,另外,电镀时的电流密度对以岛状分布的包覆部的最大直径也会造成影响。越是延长电镀时间、增加电流密度,越是能够提高基体包覆率。另外,通常越提高电流密度,越能促进核生成,因此可以减小以岛状分布的包覆部的最大直径。

[0125] 特别是从获得希望的包覆形态的观点考虑,由于其随电极间距离、镀槽的大小等

电镀装置结构而不同,因此需要进行微调,例如,在Ni触击电镀、Ni-P触击电镀、Cu触击电镀的情况下,优选将电流密度设为 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、且将电镀时间设为1秒钟以上。更优选为电流密度: $7\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、电镀时间:1秒钟以上。但是,电流密度过高时,密合性变差,因此其上限优选设为 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 左右。另外,电镀时间优选设为180秒钟以下,更优选电镀时间为60秒钟以下。

[0126] 另外,在Ag触击电镀、Au触击电镀的情况下,优选将电流密度设为 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、且将电镀时间设为1秒钟以上,更优选电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、电镀时间为1秒钟以上。需要说明的是,电流密度过高时,密合性变差,因此其上限优选设为 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 左右。另外,电镀时间优选设为180秒钟以下,更优选电镀时间为60秒钟以下。

[0127] 需要说明的是,Ni-P触击电镀层中的P含量可以通过电镀浴中的P浓度、电镀时的电流密度来调整。

[0128] (4) 含有Sn的氧化物层

[0129] 另外,对于本发明的隔板用金属板而言,在上述的表面处理被膜为由Sn合金层形成的被膜(Sn合金层被膜)的情况下,优选进一步用含有Sn的氧化物层包覆其表面。由此,可以进一步提高在隔板使用环境下长时间使用时的耐腐蚀性。

[0130] 这里,包覆Sn合金层被膜的表面的含有Sn的氧化物层是指,通过实施浸渍于酸性溶液等的处理而有意形成的氧化被膜,不是在大气环境下形成的自然氧化被膜。需要说明的是,自然氧化被膜的膜厚通常为 $2\sim 3\text{nm}$ 左右。

[0131] 作为上述含有Sn的氧化物层的主成分,优选为 SnO_2 。另外,优选其膜厚为 $5\sim 100\text{nm}$ 的范围,更优选为 $10\sim 30\text{nm}$ 的范围。其原因在于,在含有Sn的氧化物层过厚时,成为导致导电性降低的原因。另一方面是由于,在含有Sn的氧化物层过薄时,无法获得隔板使用环境中的提高耐腐蚀性的效果。

[0132] 另外,关于通过在Sn合金层被膜的表面包覆含有Sn的氧化物层而提高隔板使用环境下长时间使用时的耐腐蚀性的原因,发明人等认为这是由于,含有Sn的氧化物层在隔板使用环境中极其稳定,因此可以通过在表面处理被膜的表面形成该含有Sn的氧化物层来有效地抑制表面处理被膜的腐蚀。

[0133] 需要说明的是,不采用自然氧化被膜而通过实施浸渍于酸性溶液等的处理而有意地形成氧化被膜是由于,可以通过进行这样的处理在表面处理被膜的表面均匀且致密地形成氧化被膜,能够有效地抑制表面处理被膜的腐蚀。

[0134] 为了形成上述的含有Sn的氧化物层,可以列举:在过氧化氢、硝酸等具有氧化性的酸性水溶液中浸渍的方法、电化学的阳极电解处理的方法等。

[0135] 例如,可以将上述的形成了表面处理被膜的隔板用金属板在温度 60°C 、pH:1的硫酸水溶液中以电流密度: $+1\text{mA}/\text{cm}^2$ 通电5分钟,由此形成上述的含有Sn的氧化物层。

[0136] 需要说明的是,作为形成含有Sn的氧化物层的方法,并不限于上述举出的方法,还可列举:物理气相沉积法(PVD法)、化学气相沉积法(CVD法)、涂敷法等。

[0137] (5) 其它

[0138] 另外,为了提高作为隔板要求特性之一的导电性,可以在金属制基体的表面上隔着触击电镀层包覆了表面处理被膜后、或隔着触击电镀层包覆Sn合金层被膜而形成了含有Sn的氧化物层后,进一步在该表面处理被膜上或含有Sn的氧化物层上包覆电阻更低的导电

层。例如,为了降低接触电阻,可以在上述表面处理被膜上或含有Sn的氧化物层上包覆金属层、导电性高分子层、含有导电性粒子的合金层或含有导电性粒子的高分子层。

[0139] 实施例

[0140] 固体高分子型燃料电池的隔板可以在温度:80℃、pH:3左右的严苛环境中使用,因此要求优异的耐腐蚀性。另外,在燃料电池的制造工序中,例如,在将隔板加工为希望的形状的工序、组装燃料电池单元的工序中,为了不使表面处理被膜从金属制基体上剥离,在金属制基体与表面处理被膜之间要求高密合性。因此,鉴于这些要求特性,对后述的试样实施了以下的2个评价。

[0141] (1) 耐腐蚀性(隔板使用环境中的稳定性)的评价

[0142] 将试样浸渍于温度:80℃、pH:3的硫酸水溶液中,参比电极使用Ag/AgCl(饱和KCl),保持0.9V(vs.SHE)的电位100小时,测定了经过100小时时的通电电量的值。根据该经过100小时时的通电电量的值,按照以下基准对隔板使用环境中经过100小时时的耐腐蚀性进行了评价。

[0143] ◎(合格、特别优异):经过100小时时的通电电量小于15mC/cm²

[0144] ○(合格):经过100小时时的通电电量为15mC/cm²以上且小于100mC/cm²

[0145] ×(不合格):经过100小时时的通电电量为100mC/cm²以上

[0146] (2) 密合性的评价

[0147] 使用在金属制基体的表面形成了表面处理被膜的试样,在20mm×20mm的范围使透明胶带的粘合面与上述试样的表面密合,剥离透明胶带,由此按照以下基准评价了密合性。

[0148] ○(合格):在透明胶带剥离后无表面处理层的剥离

[0149] ×(不合格):在透明胶带剥离后有表面处理层的剥离

[0150] 实施例1

[0151] 使用板厚0.05mm的SUS447J1(Cr:30质量%)、板厚0.05mm的钛JIS1种作为基体,实施了脱脂等适当的前处理,然后在表1及以下所示的镀浴组成及镀敷条件下,在基体上形成了成为表1所示的包覆形态的触击电镀层。接着,在实施了上述触击电镀层的基体上形成达到表1所示的平均膜厚的表面处理被膜,得到了隔板用金属板。

[0152] 需要说明的是,对于Au、Ni₃Sn₂这样的金属层及合金层、以及分散有TiN的Ni₃Sn₂,在以下的镀浴组成及镀敷条件下形成了表面处理被膜。另外,对于TiO₂、SnO₂这样的金属氧化物层,通过物理气相沉积法(PVD法)形成了表面处理被膜。另外,对于金属氮化物层(TiN),通过物理气相沉积法(PVD法)形成了表面处理被膜;对于碳材料层(类金刚石碳),通过化学气相沉积法(CVD法)形成了表面处理被膜;对于导电性高分子层(聚苯胺),通过电解聚合法形成了表面处理被膜;对于含有导电性物质的有机树脂层(分散有炭黑的环氧树脂及分散有石墨的酚醛树脂),通过涂布给定的处理液后进行烧成而形成了表面处理被膜。

[0153] 另外,分散有炭黑的环氧树脂以20质量%的比例使平均粒径为50nm的炭黑粒子分散在环氧树脂中。另外,分散有石墨的酚醛树脂以20质量%的比例使平均粒径为3μm的石墨粉末分散在酚醛树脂中。

[0154] 另外,在No.45、47~50的试样中,将如上所述得到的隔板用金属板在温度:60℃、pH:1的硫酸水溶液中以电流密度:+1mA/cm²通电5分钟,由此在表面处理被膜的表面进一步形成了含有Sn的氧化物层。

[0155] 使用这样得到的隔板用金属板,按照上述要点进行了各种特性的评价。

[0156] 需要说明的是,通过预先研究了与电镀时间及电流密度的关系,对触击电镀层的包覆形态进行了控制。另外,对于表面处理被膜的平均膜厚及含有Sn的氧化物层的平均膜厚而言,通过预先研究了与镀敷时间、阳极电解时间、物理气相沉积法(PVD法)及化学气相沉积法(CVD法)中的成膜时间、以及涂装中的处理液的涂布量的关系,分别进行了控制。另外,为了进行比较,还制作了未设有触击电镀层的隔板用金属板,按照与上述相同的要点进行了各种特性的评价。

[0157] 这里,触击电镀层的基体包覆率及岛状包覆部的最大直径用以下方法进行了测定。

[0158] 首先,将在基体(厚度:0.05mm)的表面形成了触击电镀层的试样切断为约10mmW×10mmL,利用扫描电子显微镜(SEM)对触击电镀层的包覆形态进行观察,并且测定以岛状分布的各包覆部的直径,求出了其最大值。

[0159] 接着,使用图像分析软件对触击电镀层的包覆部和非包覆部进行二值化处理,由此计算出基体包覆率。这里,SEM观察时的倍率可以根据包覆部的最大直径而任意改变,优选以10000倍~100000倍左右进行观察。

[0160] 另外,对于由形成了触击电镀层的同一试样切断成上述形状的10个试样,分别进行了触击电镀层的基体包覆率及岛状包覆部的直径的测定。需要说明的是,基体包覆率是10个试样的基体包覆率的平均值,岛状包覆部的最大直径是上述10个试样中观察到的以岛状分布的各包覆部的直径中的最大值。

[0161] 这里,由Ni和P的合金层形成的触击电镀的组成通过在SEM观察时使用的能量色散X射线分光仪(EDX)进行了测定。

[0162] 需要说明的是,对于未形成触击电镀的试样,在表1中的触击电镀层的基体包覆率及岛状包覆部的最大直径的栏中以“-”表示。

[0163] 另外,表面处理被膜的平均膜厚用下述方法测定。首先,对平均膜厚为1.0 μ m以上时的测定方法进行说明。将在基体(厚度:0.05mm)的表面形成了触击电镀层及表面处理被膜的试样切断为约10mmW×15mmL,接着,将试样埋入树脂中,对截面进行抛光,利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察,由此测定了表面处理被膜的膜厚。需要说明的是,对于由形成了表面处理被膜的同一试样切断成上述形状的10个试样,分别进行了表面处理被膜的膜厚的测定,将这些平均值作为各种表面处理被膜的平均膜厚。

[0164] 接下来,对表面处理被膜的平均膜厚低于1.0 μ m时的测定方法、以及含有Sn的氧化物层的平均膜厚的测定方法进行说明。通过用聚焦离子束加工在基体(厚度:0.05mm)的表面形成了触击电镀层及表面处理被膜,对于No.45、47~50进一步形成了含有Sn的氧化物层的试样,制作了截面观察用薄膜。接着,用透射电子显微镜(TEM)观察制作的截面观察用薄膜,分别测定了表面处理被膜及含有Sn的氧化物层的平均膜厚。需要说明的是,在表面处理被膜及含有Sn的氧化物层的膜厚的测定中,分别测定了3处制作的截面观察用薄膜的表面处理被膜及含有Sn的氧化物层的膜厚,将它们的平均值作为表面处理被膜及含有Sn的氧化物层的平均膜厚。

[0165] 这里,表面处理被膜及含有Sn的氧化物层的组成利用SEM观察时或TEM观察时使用的能量色散X射线分光器(EDX)、X射线衍射装置(XRD)、激光拉曼分光装置和/或傅立叶变换

红外分光分析装置进行鉴定。

- [0166] (触击电镀层的镀浴组成及镀敷条件)
- [0167] <Ni触击电镀>
- [0168] 氯化镍:240g/L
- [0169] 盐酸:125ml/L
- [0170] 温度:50℃
- [0171] <Ni-P触击电镀>
- [0172] 硫酸镍:1mol/L
- [0173] 氯化镍:0.1mol/L
- [0174] 硼酸:0.5mol/L
- [0175] 亚磷酸钠:0.05~5mol/L
- [0176] 温度:60℃
- [0177] <Cu触击电镀>
- [0178] 氰化铜:30g/L
- [0179] 氰化钠:40g/L
- [0180] 氢氧化钾:4g/L
- [0181] 温度:40℃
- [0182] <Ag触击电镀>
- [0183] 氰化银钾:2g/L
- [0184] 氰化钠:120g/L
- [0185] 温度:30℃
- [0186] <Au触击电镀>
- [0187] 氰化金钾:8g/L
- [0188] 柠檬酸钠:80g/L
- [0189] 氨基磺酸镍:3g/L
- [0190] 乙酸锌:0.3g/L
- [0191] 温度:30℃
- [0192] (表面处理被膜的镀浴组成及镀敷条件) <Au>
- [0193] 氰化金钾:8g/L
- [0194] 柠檬酸钠:80g/L
- [0195] 氨基磺酸镍:3g/L
- [0196] 乙酸锌:0.3g/L
- [0197] 温度:30℃
- [0198] 电流密度:1A/dm²
- [0199] <Ni₃Sn₂>
- [0200] 氯化镍:0.15mol/L
- [0201] 氯化锡:0.15mol/L
- [0202] 焦磷酸钾:0.45mol/L
- [0203] 甘氨酸:0.15mol/L

[0204] 温度:60°C

[0205] 电流密度:1A/dm²

[0206] <分散有TiN的Ni₃Sn₂>

[0207] 氯化镍:0.15mol/L

[0208] 氯化锡:0.15mol/L

[0209] 焦磷酸钾:0.45mol/L

[0210] 甘氨酸:0.15mol/L

[0211] 温度:60°C

[0212] 电流密度:1A/dm²

[0213] 分散的TiN的平均粒径:1.5μm

[0214] 需要说明的是,在本发明中,也可以是上述所示的镀浴组成以外的电镀浴,只要能够形成希望的镀敷,也可以按照公知的镀敷方法来进行。

[0215] 如上所述得到的各试样,将耐腐蚀性(隔板使用环境中的稳定性)及密合性的评价结果整理并示于表1。

[0216]

表1

试样 No.	基材	试样制作条件					表面处理膜			含有Sn的氧化物层 主成分	平均膜厚 (nm)	经过100 小时的通电 电量 (mC/cm ²)	胶带剥离试验 中有无表面处 理膜的剥离	评价结果		备注
		种类	电流密度 (A/dm ²)	电镀时间 (秒)	基板覆盖率 (%)	岛状包膜部的最大直径 (μm)	P含量 (质量%)	种类	平均膜厚 (μm)					形成方法	经过100小时时的 耐腐蚀性	
1		无	6	1	2	0.01	-	-	3.0	比较例	12.3	有	○	x	比较例	
2		Ni	5	3	31	0.04	-	-	1.0	发明例	14.0	无	○	○	发明例	
3			3	20	62	0.08	-	-	1.0	发明例	16.1	无	○	○	发明例	
4			2	35	70	0.22	-	-	1.0	发明例	17.4	无	○	○	发明例	
5			3	50	100	-	一体化而实施测定	-	1.0	发明例	18.8	无	○	○	发明例	
6			7	1	5	0.02	13	-	1.0	发明例	39.8	无	x	○	比较例	
7			6	1.5	11	0.03	14	-	1.0	发明例	12.6	无	○	○	发明例	
8			6	2.5	10	0.04	15	-	1.0	发明例	12.8	无	○	○	发明例	
9			3	5	27	0.11	15	-	0.5	发明例	13.5	无	○	○	发明例	
10			2.5	6	27	0.21	15	-	1.0	发明例	15.6	无	○	○	发明例	
11			2	7.5	27	0.54	15	-	3.0	发明例	15.8	无	○	○	发明例	
12			1.5	10	27	0.93	15	-	1.0	发明例	18.0	无	○	○	发明例	
13		Ni-P	1	1.5	10	1.60	15	-	1.0	发明例	19.5	无	○	○	发明例	
14			6	6	42	0.02	15	-	1.0	发明例	33.4	无	x	○	比较例	
15			5	10	50	0.07	15	-	1.0	发明例	15.1	无	○	○	发明例	
16			1	80	67	1.00	16	-	1.0	发明例	16.3	无	○	○	发明例	
17			2	50	75	0.80	16	-	1.0	发明例	20.5	无	○	○	发明例	
18			1	130	86	1.60	16	-	5.0	发明例	16.5	无	x	○	比较例	
19			3	60	100	-	一体化而实施测定	-	1.0	发明例	211	无	x	○	比较例	
20			4	2	25	0.04	17	-	1.0	发明例	38.4	无	x	○	比较例	
21			4	4	38	0.08	-	-	1.0	发明例	12.3	无	○	○	发明例	
22	不锈钢		4	3	30	0.06	-	-	1.0	发明例	13.2	无	○	○	发明例	
23	SUS44711		4	7	48	0.10	-	-	1.0	发明例	12.5	无	○	○	发明例	
24			4	1.5	16	0.04	-	-	1.0	发明例	13.1	无	○	○	发明例	
25			4	3	33	0.06	-	-	1.0	发明例	12.0	无	○	○	发明例	
26			5	2.5	25	0.03	-	-	1.0	发明例	12.4	无	○	○	发明例	
27			5	1.5	18	0.03	-	-	1.0	发明例	65.5	无	○	○	发明例	
28			1	80	84	0.80	-	-	5.0	发明例	72.8	无	○	○	发明例	
29			-	-	-	-	-	-	3.0	发明例	119	有	x	○	比较例	
30			6	2	20	0.03	15	-	5.0	发明例	56.7	有	○	x	比较例	
31			1	130	86	1.60	16	-	5.0	发明例	67.7	无	○	○	发明例	
32			6	1	2	0.01	-	-	0.3	发明例	216	无	x	○	比较例	
33			6	1	2	0.01	-	-	1.0	发明例	69.9	无	○	○	发明例	
34			2	40	74	0.30	-	-	0.1	发明例	34.9	无	○	○	发明例	
35			6	2	20	0.04	15	-	1.0	发明例	219	无	x	○	比较例	
36			1	130	86	1.60	16	-	5.0	发明例	64.1	无	○	○	发明例	
37			6	2	20	0.04	15	-	5.0	发明例	211	无	x	○	比较例	
38			2.5	25	55	0.20	16	-	0.1	发明例	1.1	无	○	○	发明例	
39			4	1.5	16	0.04	-	-	0.1	发明例	113	无	x	○	比较例	
40			5	2.5	25	0.04	-	-	0.1	发明例	1.5	无	○	○	发明例	
41			2	40	74	0.30	-	-	0.1	发明例	32.5	无	○	○	发明例	
42			5	2.5	25	0.04	-	-	1.0	发明例	17.4	无	x	○	比较例	
43			1.5	60	80	0.50	-	-	1.0	发明例	54.5	无	○	○	发明例	
44			-	-	-	-	-	-	1.0	发明例	19.4	有	x	○	比较例	
45			5	2.5	28	0.04	-	-	3.0	发明例	9.9	有	○	x	比较例	
46			6	2	24	0.03	15	-	1.0	发明例	38.5	无	○	○	发明例	
47	铁		4	2	25	0.05	-	-	1.0	发明例	11.4	无	○	○	发明例	
48	JIS 1种		4	3	30	0.06	-	-	1.0	发明例	10.9	无	○	○	发明例	
49			4	1.5	20	0.04	-	-	1.0	发明例	10.7	无	○	○	发明例	
50			4	1.5	20	0.04	-	-	1.0	发明例	10.1	无	○	○	发明例	

[0217] 根据表1可知以下事项。

[0218] (a) 对于发明例的试样而言,耐腐蚀性评价中的经过100小时时的电流密度均较

小,即使在隔板使用环境那样的高电位环境中长时间暴露的情况下,也均能够获得良好的耐腐蚀性。特别是No.2、7~9、21~26、38、40、47~50获得了优异的耐腐蚀性。另外,发明例的试样均获得了优异的密合性。

[0219] (b) 另一方面,比较例No.1、30、45的试样均未形成触击电镀层,因此没有获得希望的密合性。

[0220] (c) 另外,比较例No.6、14、18~20、29、32、35、37、39、42、44的试样的触击电镀层的基体包覆率和/或岛状包覆部的最大直径为适合范围以外,因此,耐腐蚀性评价中的经过100小时时的电流密度大,没有获得希望的耐腐蚀性。

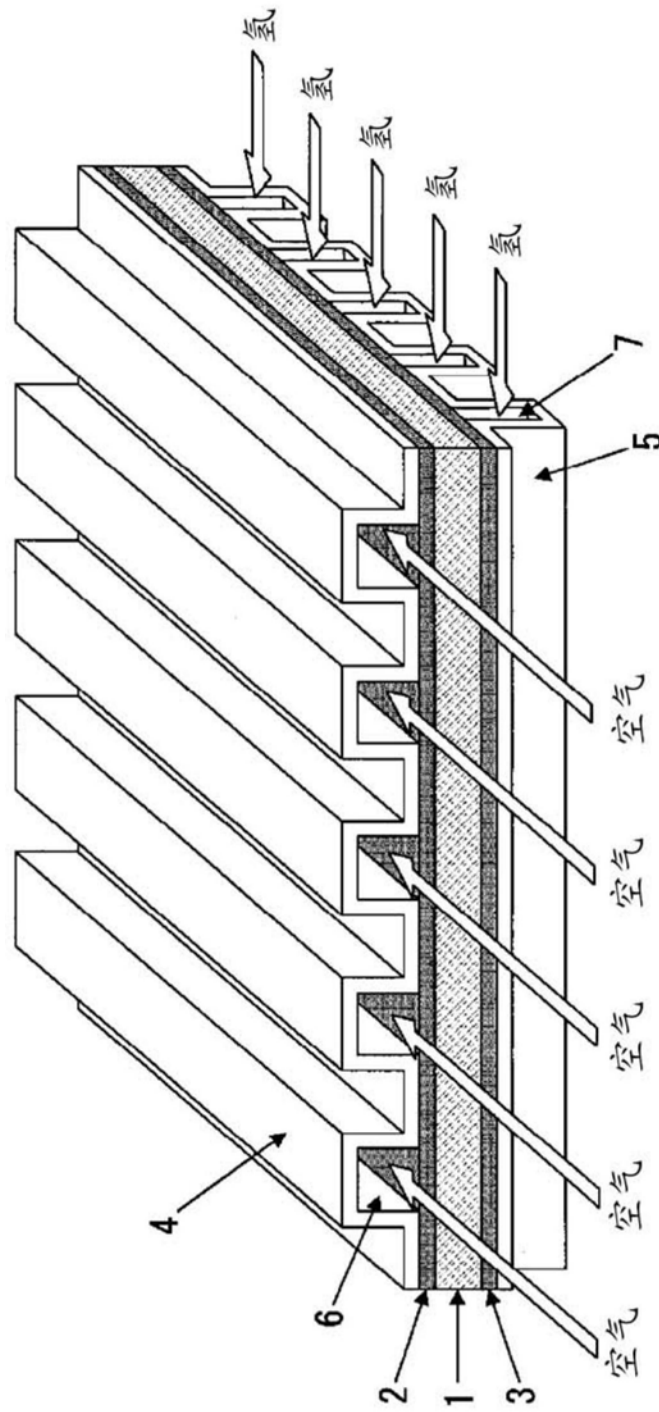


图1