

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 196**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 9/46</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)
<b>C25F 3/06</b>	(2006.01)	<b>C23G 1/08</b>	(2006.01)
<b>H01M 8/0202</b>	(2006.01)	<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)
<b>H01M 8/10</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/021</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/74</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/1018</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/0228</b>	(2006.01)
<b>C21D 8/02</b>	(2006.01)	<b>H01M 8/0254</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/26</b>	(2006.01)	<b>C25D 11/34</b>	(2006.01)
<b>C25F 1/06</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/46</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/48</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2017 PCT/JP2017/019088**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2017 WO17212905**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2017 E 17810086 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3470539**

54 Título: **Lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible, y método de producción para la misma**

30 Prioridad:

**10.06.2016 WO PCT/JP2016/068020**  
**15.11.2016 JP 2016222710**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2021**

73 Titular/es:

**JFE STEEL CORPORATION (100.0%)**  
**2-3, Uchisaiwaicho 2-chome Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-0011, JP**

72 Inventor/es:

**YANO TAKAYOSHI y**  
**ISHIKAWA SHIN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 807 196 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible, y método de producción para la misma

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que tiene resistencia eléctrica de contacto (también denominada a continuación en el presente documento "resistencia de contacto") y resistencia a la corrosión excelentes, y a un método de producción para la misma.

10

**Antecedentes**

En los últimos años, están desarrollándose pilas de combustible que tienen excelente eficiencia de generación y no emiten dióxido de carbono para la protección global del medioambiente. Una pila de combustible de este tipo genera electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno a través de una reacción electroquímica. La pila de combustible tiene una estructura básica de tipo intercalado, e incluye una membrana de electrolito (membrana de intercambio iónico), dos electrodos (electrodo de combustible y electrodo de aire), capas de difusión de gases de oxígeno (aire) e hidrógeno, y dos separadores.

15

20

Las pilas de combustible se clasifican como pilas de combustible de ácido fosfórico, pilas de combustible de carbonato fundido, pilas de combustible de óxido sólido, pilas de combustible alcalinas y pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFC: pilas de combustible con membrana de intercambio protónico o pilas de combustible de electrolito polimérico) según el tipo de membrana de electrolito usada, cada una de las cuales está desarrollándose.

25

De estas pilas de combustible, las pilas de combustible de electrolito polimérico tienen, por ejemplo, las siguientes ventajas sobre otras pilas de combustible.

30

(a) La temperatura de funcionamiento de la pila de combustible es de aproximadamente 80°C, de modo que puede generarse electricidad a temperatura significativamente baja.

(b) El cuerpo de la pila de combustible puede reducirse en peso y tamaño.

35

(c) La pila de combustible puede ponerse en marcha rápidamente, y tiene alta eficiencia de combustible y densidad de potencia.

Por tanto, se espera que se usen pilas de combustible de electrolito polimérico como fuentes de alimentación en vehículos eléctricos, generadores estacionarios domésticos o industriales, y generadores pequeños portátiles.

40

Una pila de combustible de electrolito polimérico extrae electricidad a partir de hidrógeno y oxígeno mediante una membrana polimérica. Tal como se ilustra en la figura 1, un cuerpo 1 unido de membrana-electrodo se intercala entre las capas 2 y 3 de difusión de gases (por ejemplo, papel carbón) y los separadores 4 y 5 (placas bipolares), formando un único componente (una única pila). Entre los separadores 4 y 5 se genera una fuerza electromotriz.

45

El cuerpo 1 unido de membrana-electrodo se denomina conjunto de membrana-electrodo (MEA). El cuerpo 1 unido de membrana-electrodo es un conjunto de una membrana polimérica y un material de electrodo tal como negro de carbono que porta un catalizador de platino en las superficies anterior y posterior de la membrana, y tiene un grosor de varias decenas de  $\mu\text{m}$  a varios cientos de  $\mu\text{m}$ . Las capas 2 y 3 de difusión de gases a menudo están integradas con el cuerpo 1 unido de membrana-electrodo.

50

En el caso de usar realmente pilas de combustible de electrolito polimérico, normalmente se conectan en serie de varias decenas a varios cientos de pilas individuales tales como las anteriores para formar un apilamiento de pilas de combustible y utilizarse.

55

Los separadores 4 y 5 se requieren para funcionar no sólo como

(a) paredes de división que separan pilas individuales,

sino también como

60

(b) conductores que portan los electrones generados,

(c) conductos 6 de aire a través de los que fluye oxígeno (aire) y conductos 7 de hidrógeno a través de los que fluye hidrógeno, y

65

(d) conductos de escape a través de los que se expulsa el agua o gas generado (los conductos 6 de aire o los conductos 7 de hidrógeno también sirven como conductos de escape).

Por tanto, es necesario que los separadores tengan durabilidad y conductividad eléctrica excelentes.

5 Con respecto a la durabilidad, se esperan aproximadamente 5000 horas en el caso de usar la pila de combustible de electrolito polimérico como fuente de alimentación en un vehículo eléctrico, y se esperan aproximadamente 40000 horas en el caso de usar la pila de combustible de electrolito polimérico como generador estacionario doméstico o similar. Dado que la conductividad protónica de la membrana polimérica (membrana de electrolito) disminuye si se eluyen iones metálicos debido a la corrosión, es necesario que los separadores sean duraderos para la generación a largo plazo.

10 Con respecto a la conductividad eléctrica, la resistencia de contacto entre el separador y la capa de difusión de gases es de manera deseable lo más baja posible, debido a que un aumento de la resistencia de contacto entre el separador y la capa de difusión de gases provoca una eficiencia de generación inferior de la pila de combustible de electrolito polimérico. Una resistencia de contacto inferior entre el separador y la capa de difusión de gases contribuye a una mejor propiedad de generación de energía eléctrica.

15 Ya están en uso práctico pilas de combustible de electrolito polimérico que usan grafito como separadores. Los separadores elaborados de grafito son ventajosos porque la resistencia de contacto es relativamente baja y además no se produce corrosión. Sin embargo, los separadores elaborados de grafito se rompen fácilmente con el impacto, y por tanto son desventajosos porque la reducción de tamaño es difícil y el coste de procesamiento para formar conductos de flujo de gases es alto. Estos inconvenientes de los separadores elaborados de grafito dificultan el uso generalizado de pilas de combustible de electrolito polimérico.

20 Se han realizado intentos para usar un material metálico como material separador en lugar de grafito. En particular, se han llevado a cabo diversos estudios para comercializar separadores elaborados de acero inoxidable, titanio, una aleación de titanio, o similares para potenciar la durabilidad y disminuir la resistencia de contacto.

25 Por ejemplo, el documento JP H8-180883 A (PTL 1) divulga una técnica de uso, como separadores, de un metal tal como acero inoxidable o una aleación de titanio que forma fácilmente una película pasiva. Sin embargo, con la técnica divulgada en el documento PTL 1, la formación de la película pasiva provoca un aumento de la resistencia de contacto, y conduce a una menor eficiencia de generación. Por tanto, el material metálico divulgado en el documento PTL 1 tiene problemas tales como alta resistencia de contacto en comparación con el material de grafito.

30 El documento JP H10-228914 A (PTL 2) divulga una técnica de chapar la superficie de un separador metálico tal como una lámina de acero inoxidable austenítico (SUS304) con oro para reducir la resistencia de contacto y garantizar un alto rendimiento. Sin embargo, el enchapado con oro ocasiona costes más elevados.

35 Los documentos JP 2000-328200 A (PTL 3) y JP 2007-12634 A (PTL 4) divulgan técnicas para exponer un boruro metálico en la superficie de acero inoxidable para reducir la resistencia de contacto. Sin embargo, estas técnicas requieren la adición de una gran cantidad de B, C, y similares como componente del acero, de modo que disminuye la trabajabilidad. Además, dado que se expone un gran precipitado en la superficie del acero, tiende a originarse agrietamiento, superficie rugosa, y similares a partir del precipitado grueso cuando se trabaja el acero para dar una forma de separador.

40 Además, la reducción en la resistencia de contacto es insuficiente.

45 Los documentos EP 2826878, EP 2787096, WO 2014/050011, JP 2012067391, JP 2012177157, JP 2008091225 y JP 2000294255 divulgan láminas de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

## 50 **Lista de referencias**

### **Bibliografía de patentes**

55 PTL 1: Documento JP H8-180883 A

PTL 2: Documento JP H10-228914 A

PTL 3: Documento JP 2000-328200 A

60 PTL 4: Documento JP 2007-12634 A

### **Sumario**

#### **(Problema técnico)**

65 Por tanto, podría ser útil proporcionar una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que

tenga resistencia de contacto y resistencia a la corrosión excelentes y también que tenga trabajabilidad suficiente a bajo coste.

5 También podría ser útil proporcionar un método de producción para la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

**(Solución al problema)**

10 Se realizó un examen exhaustivo para mejorar la resistencia de contacto a la vez que se garantizan diversas propiedades de una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible, en particular la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad.

15 El acero inoxidable tiene una película pasiva en su superficie. Esta película pasiva produce un aumento de la resistencia de contacto cuando se usa la lámina de acero inoxidable como separador de pila de combustible.

20 Por tanto, en primer lugar se intentó reducir la resistencia de contacto de la siguiente manera: Se forman diversos precipitados en la capa superficial de acero, y tales precipitados se exponen en la superficie de acero para poner la lámina de acero inoxidable que constituye un separador y un elemento componente de la pila de combustible tal como una capa de difusión de gases en contacto entre sí sin la película pasiva entre ellos.

Por consiguiente, se descubrió que un modo eficaz de reducir la resistencia de contacto a la vez que se garantiza la trabajabilidad y la resistencia a la corrosión es incluir Ti en la composición química de la lámina de acero y usar un precipitado que contiene Ti y Cr.

25 Sin embargo, incluso con el uso de un precipitado de este tipo (también denominado a continuación en el presente documento "precipitado de Cr y Ti"), en algunos casos no puede reducirse satisfactoriamente la resistencia de contacto.

30 Por consiguiente, se realizó un examen adicional basándose en los descubrimientos mencionados anteriormente, y se descubrió lo siguiente:

35 - Al dispersar de manera fina y densa los precipitados de Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero, es decir, al limitar el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados de Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero a 20 nm o más y 500 nm o menos y el número de los precipitados existentes por  $1 \mu\text{m}^2$  en la superficie a tres o más, la resistencia de contacto puede reducirse adicionalmente a la vez que se garantiza la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad.

40 - Para controlar la forma de precipitación de los precipitados tal como se indicó anteriormente, es importante controlar la composición química y las condiciones de producción. En particular, es importante incluir Ti en la composición química y optimizar la atmósfera de recocido.

45 - Para hacer que existan precipitados en la superficie de la lámina de acero, es importante someter a ataque químico, mediante electrólisis anódica, la superficie de una lámina recocida obtenida como resultado del recocido. Especialmente, al limitar la cantidad de ataque químico a un intervalo predeterminado a través de la carga eléctrica total aplicada, los precipitados pueden exponerse suficientemente en la superficie de la lámina de acero, siendo posible reducir la resistencia de contacto más ventajosamente.

50 Se considera que el motivo por el que dispersar de manera fina y densa los precipitados de Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero de la manera mencionada anteriormente permite la reducción adicional de la resistencia de contacto es el siguiente.

55 Al dispersar de manera fina y densa los precipitados de Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero, puede obtenerse una trayectoria de corriente que no implica a la película pasiva de manera uniforme y abundante a lo largo de toda la superficie de la lámina de acero inoxidable que constituye un separador, como resultado de lo cual la resistencia de contacto puede reducirse considerablemente.

60 Cuando la lámina de acero inoxidable se coloca en un entorno corrosivo especialmente intenso en el uso práctico o se somete a tratamiento térmico en un procedimiento de producción de apilamientos de pilas de combustible, la película pasiva en la superficie de la lámina de acero inoxidable crece en grosor y, en algunos casos, la película pasiva crece hasta un grosor tal que puede considerarse sustancialmente como una capa de óxido, y la resistencia de contacto aumenta. Se realizó un examen adicional para mantener una baja resistencia de contacto incluso en tales casos.

65 Por consiguiente, se descubrió que al aumentar la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la película pasiva en la superficie de la lámina de acero a la vez que se mantienen los precipitados finos expuestos en la superficie de la lámina de acero, es decir, al establecer la razón de la concentración atómica de

Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero a 2,0 o más, puede mantenerse una baja resistencia de contacto más ventajosamente incluso en el caso en que la lámina de acero se coloque en un entorno corrosivo intenso o se someta a tratamiento térmico en un procedimiento de producción de apilamientos de pilas de combustible.

Se considera que el motivo para esto es el siguiente. Al aumentar la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la película pasiva en la superficie de la lámina de acero, se inhibe el crecimiento (engrosamiento) de la película pasiva en la superficie de la lámina de acero incluso cuando el acero inoxidable se expone al entorno de tratamiento térmico mencionado anteriormente y, como resultado, el estado de exposición de los precipitados de Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero se mantiene favorablemente.

La presente divulgación se basa en estos descubrimientos y en estudios adicionales.

Por tanto, se proporciona una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible tal como se define en la reivindicación 1 y un método de producción para una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible tal como se define en la reivindicación 2.

### **(Efectos ventajosos)**

Es posible obtener una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible que tiene excelente resistencia de contacto a la vez que se garantiza la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad a bajo coste.

En particular, puede mantenerse una propiedad de resistencia de contacto favorable incluso en el caso en que el acero inoxidable se coloque en un entorno corrosivo especialmente intenso en el uso práctico o se someta a tratamiento térmico en un procedimiento de producción de apilamientos de pilas de combustible.

### **Breve descripción de los dibujos**

En los dibujos adjuntos:

la figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra la estructura básica de una pila de combustible

la figura 2 es un diagrama que ilustra un ejemplo de una imagen electrónica secundaria obtenida observando una superficie de la lámina de acero después del recocido mediante un microscopio electrónico de barrido en la muestra n.º 2 en los ejemplos;

la figura 3 es un diagrama que ilustra un ejemplo de una imagen electrónica secundaria obtenida observando una superficie de la lámina de acero después de electrólisis anódica mediante un microscopio electrónico de barrido en la muestra n.º 2 en los ejemplos; y

la figura 4 es un diagrama que ilustra un ejemplo de un espectro de EDX de precipitados finos formados en la superficie de la lámina de acero después de electrólisis anódica en la muestra n.º 2 en los ejemplos.

### **Descripción detallada**

A continuación se describe en detalle una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente.

#### **(1) Composición química**

A continuación se facilitan los motivos para limitar la composición química de la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente al intervalo descrito anteriormente. Aunque la unidad del contenido en cada elemento en la composición química es "% en masa," la unidad a continuación en el presente documento se expresa simplemente mediante "%" a menos que se especifique de otro modo.

C: del 0,003% al 0,030%

Un mayor contenido en C mejora la resistencia mecánica y un menor contenido en C mejora la trabajabilidad y la resistencia a la corrosión. Para lograr una resistencia mecánica suficiente, es necesario que el contenido en C sea del 0,003% o más. Si el contenido en C es de más del 0,030%, la trabajabilidad y la resistencia a la corrosión disminuyen notablemente. Por tanto, el contenido en C está en un intervalo del 0,003% al 0,030%. El contenido en C es preferiblemente del 0,005% o más. El contenido en C es preferiblemente del 0,020% o menos, más preferiblemente del 0,015% o menos, y aún más preferiblemente del 0,010% o menos.

Si: del 0,01% al 1,00%

## ES 2 807 196 T3

5 El Si es un elemento útil como desoxidante. Este efecto se logra con un contenido en Si del 0,01% o más. Si el contenido en Si es de más del 1,00%, la trabajabilidad disminuye notablemente, y es difícil trabajar el acero inoxidable para dar un separador. Por tanto, el contenido en Si está en un intervalo del 0,01% al 1,00%. El contenido en Si es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en Si es preferiblemente del 0,50% o menos, y más preferiblemente del 0,20% o menos.

Mn: del 0,01% al 1,00%

10 El Mn tiene una acción de desoxidación. Este efecto se logra con un contenido en Mn del 0,01% o más. Si el contenido en Mn es de más del 1,00%, la trabajabilidad y la resistencia a la corrosión disminuyen. Por tanto, el contenido en Mn está en un intervalo del 0,01% al 1,00%. El contenido en Mn es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en Mn es preferiblemente del 0,25% o menos, y más preferiblemente del 0,20% o menos.

15 P: el 0,050% o menos

20 El P es un elemento que disminuye la resistencia a la corrosión. Además, el P se segrega a los límites de grano cristalino y, por tanto, disminuye la trabajabilidad en caliente. Por consiguiente, el contenido en P es de manera deseable lo más bajo posible, y se limita al 0,050% o menos. El contenido en P es preferiblemente del 0,040% o menos. El contenido en P es aún más preferiblemente del 0,030% o menos. No se fija ningún límite inferior en el contenido en P, sin embargo el contenido en P es preferiblemente del 0,005% o más porque la desfosforización excesiva ocasiona un mayor coste.

25 S: el 0,030% o menos

30 El S acelera la precipitación de MnS y disminuye la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, el contenido en S es de manera deseable bajo, y se limita al 0,030% o menos. El contenido en S es preferiblemente del 0,010% o menos. El contenido en S es aún más preferiblemente del 0,004% o menos. No se fija ningún límite inferior en el contenido en S, sin embargo el contenido en S es preferiblemente del 0,001% o más porque la desulfurización excesiva ocasiona un mayor coste.

Cr: del 16,0% al 32,0%

35 El Cr es un elemento importante para garantizar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable. El Cr es también un elemento importante que forma un nitruro, un carburo, un carbonitruro, un óxido o una mezcla de los mismos durante el recocido para existir en la superficie como un precipitado junto con Ti, mejorando así la conductividad eléctrica y reduciendo la resistencia de contacto. Si el contenido en Cr es de menos del 16,0%, no puede obtenerse la resistencia a la corrosión requerida de los separadores de pila de combustible. Si el contenido en Cr es del 16,0% o más, mientras se controla de manera apropiada el contenido en Ti tal como se describe a continuación, puede formarse una cantidad suficiente de precipitados finos que contienen Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero y, como resultado, puede obtenerse la conductividad eléctrica requerida de los separadores de pila de combustible. Si el contenido en Cr es de más del 32,0%, la trabajabilidad disminuye. Por tanto, el contenido en Cr está en un intervalo del 16,0% al 32,0%. El contenido en Cr es preferiblemente del 18,0% o más, y más preferiblemente del 20,0% o más. El contenido en Cr es preferiblemente del 26,0% o menos, y más preferiblemente del 24,0% o menos.

45 Ni: del 0,01% al 1,00%

50 El Ni es un elemento que contribuye eficazmente a una tenacidad y resistencia a la corrosión en grietas mejoradas. Este efecto se logra con un contenido en Ni del 0,01% o más. Si el contenido en Ni es de más del 1,00%, aumenta la sensibilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión. Además, se ocasiona un mayor coste porque el Ni es un elemento caro. Por tanto, el contenido en Ni está en un intervalo del 0,01% al 1,00%. El contenido en Ni es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en Ni es preferiblemente del 0,50% o menos, y más preferiblemente del 0,30% o menos.

55 Ti: del 0,05% al 0,45%

60 El Ti es un elemento importante que forma un nitruro, un carburo, un carbonitruro, un óxido o una mezcla de los mismos durante el recocido para existir en la superficie como un precipitado junto con Cr, mejorando así la conductividad eléctrica y reduciendo la resistencia de contacto. En particular, dado que el nitruro de Ti tiene alta conductividad eléctrica, la resistencia de contacto puede reducirse eficazmente sin hacer que tal nitruro de Ti exista en la superficie del acero como un precipitado fino que contiene Cr y Ti. Este efecto se logra con un contenido en Ti del 0,05% o más. Si el contenido en Ti es de más del 0,45%, la trabajabilidad disminuye. Por tanto, el contenido en Ti está en un intervalo del 0,05% al 0,45%. El contenido en Ti es preferiblemente del 0,10% o más, más preferiblemente del 0,15% o más, y aún más preferiblemente del 0,20% o más. El contenido en Ti es preferiblemente del 0,40% o menos, más preferiblemente del 0,35% o menos, y aún más preferiblemente del 0,30% o menos.

65 Al: del 0,001% al 0,200%

5 El Al es un elemento útil para la desoxidación. Este efecto se logra con un contenido en Al del 0,001% o más. Si el contenido en Al es de más del 0,200%, el Al experimenta oxidación o nitruración, preferentemente durante el recocido, y tiende a formarse una capa compuesta principalmente por Al en la superficie de acero. Esto suprime la formación de precipitados finos que contienen Cr y Ti. Por tanto, el contenido en Al está en un intervalo del 0,001% al 0,200%. El contenido en Al es preferiblemente del 0,010% o más, más preferiblemente del 0,020% o más, y aún más preferiblemente del 0,030% o más. El contenido en Al es preferiblemente del 0,150% o menos, más preferiblemente del 0,100% o menos, y aún más preferiblemente del 0,050% o menos.

10 N: el 0,030% o menos

15 Si el contenido en N es de más del 0,030%, la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad disminuyen notablemente. Por tanto, el contenido en N es del 0,030% o menos. El contenido en N es preferiblemente del 0,020% o menos. El contenido en N es más preferiblemente del 0,015% o menos. No se fija ningún límite inferior en el contenido en N, sin embargo el contenido en N es preferiblemente del 0,003% o más porque la desnitruración excesiva ocasiona un mayor coste.

20 Aunque anteriormente se han descrito los componentes básicos, la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente puede contener opcionalmente los siguientes elementos según sea apropiado.

Mo: del 0,01% al 2,50%

25 El Mo estabiliza la película pasiva del acero inoxidable y mejora la resistencia a la corrosión. Este efecto se logra con un contenido en Mo del 0,01% o más. Si el contenido en Mo es de más del 2,50%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Mo, el contenido en Mo está en un intervalo del 0,01% al 2,50%. El contenido en Mo es preferiblemente del 0,50% o más, y más preferiblemente del 1,00% o más. El contenido en Mo es preferiblemente del 2,00% o menos.

30 Cu: del 0,01% al 0,80%

35 El Cu es un elemento que potencia la resistencia a la corrosión. Este efecto se logra con un contenido en Cu del 0,01% o más. Si el contenido en Cu es de más del 0,80%, la trabajabilidad en caliente disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Cu, el contenido en Cu está en un intervalo del 0,01% al 0,80%. El contenido en Cu es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en Cu es preferiblemente del 0,60% o menos. El contenido en Cu es más preferiblemente del 0,45% o menos.

Co: del 0,01% al 0,50%

40 El Co es un elemento que potencia la resistencia a la corrosión. Este efecto se logra con un contenido en Co del 0,01% o más. Si el contenido en Co es de más del 0,50%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Co, el contenido en Co está en un intervalo del 0,01% al 0,50%. El contenido en Co es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en Co es preferiblemente del 0,30% o menos.

45 W: del 0,01% al 3,00%

50 El W es un elemento que potencia la resistencia a la corrosión. Este efecto se logra con un contenido en W del 0,01% o más. Si el contenido en W es de más del 3,00%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener W, el contenido en W está en un intervalo del 0,01% al 3,00%. El contenido en W es preferiblemente del 0,10% o más. El contenido en W es preferiblemente del 0,80% o menos, y más preferiblemente del 0,60% o menos.

Nb: del 0,01% al 0,60%

55 El Nb es un elemento que se combina con el C y el N para impedir la precipitación excesiva de carbonitruro de Cr en el acero y suprime una disminución en la resistencia a la corrosión (sensibilización). Estos efectos se logran con un contenido en Nb del 0,01% o más. Si el contenido en Nb es de más del 0,60%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Nb, el contenido en Nb está en un intervalo del 0,01% al 0,60%. El contenido en Nb es preferiblemente del 0,40% o menos, y más preferiblemente de menos del 0,20%.

60 Zr: del 0,01% al 0,30%

65 El Zr es un elemento que se combina con el C y el N contenidos en el acero para suprimir la sensibilización, como con el Nb. Este efecto se logra con un contenido en Zr del 0,01% o más. Si el contenido en Zr es de más del 0,30%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Zr, el contenido en Zr está en un intervalo del 0,01% al 0,30%. El contenido en Zr es preferiblemente del 0,20% o menos, más preferiblemente del 0,15% o menos, y aún más preferiblemente del 0,10% o menos.

## ES 2 807 196 T3

V: del 0,01% al 0,30%

5 El V es un elemento que se combina con el C y el N contenidos en el acero y suprime una disminución en la resistencia a la corrosión (sensibilización), como con el Nb y el Zr. Este efecto se logra con un contenido en V del 0,01% o más. Si el contenido en V es de más del 0,30%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener V, el contenido en V está en un intervalo del 0,01% al 0,30%. El contenido en V es preferiblemente del 0,20% o menos, más preferiblemente del 0,15% o menos, y aún más preferiblemente del 0,10% o menos.

10 Ca: del 0,0003% al 0,0030%

15 El Ca mejora la colabilidad y potencia la capacidad de fabricación. Este efecto se logra con un contenido en Ca del 0,0003% o más. Si el contenido en Ca es de más del 0,0030%, el Ca se combina con el S para formar CaS, lo que produce una disminución en la resistencia a la corrosión. Por consiguiente, en el caso de contener Ca, el contenido en Ca está en un intervalo del 0,0003% al 0,0030%. El contenido en Ca es preferiblemente del 0,0005% o más. El contenido en Ca es preferiblemente del 0,0020% o menos.

Mg: del 0,0005% al 0,0050%

20 El Mg actúa como desoxidante. Este efecto se logra con un contenido en Mg del 0,0005% o más. Si el contenido en Mg es de más del 0,0050%, la tenacidad del acero disminuye, lo que puede conducir a una disminución en la capacidad de fabricación. Por consiguiente, en el caso de contener Mg, el contenido en Mg está en un intervalo del 0,0005% al 0,0050%. El contenido en Mg es preferiblemente del 0,0020% o menos.

25 B: del 0,0003% al 0,0050%

30 El B es un elemento que mejora la fragilidad por trabajo secundario. Este efecto se logra con un contenido en B del 0,0003% o más. Si el contenido en B es de más del 0,0050%, se forma un precipitado que contiene B y la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener B, el contenido en B está en un intervalo del 0,0003% al 0,0050%. El contenido en B es preferiblemente del 0,0005% o más. El contenido en B es preferiblemente del 0,0030% o menos.

REM (metal de tierras raras): del 0,001% al 0,100%

35 El REM (metal de tierras raras: elementos de números atómicos 57 a 71 tales como La, Ce y Nd) es un elemento eficaz para la desoxidación. Este efecto se logra con un contenido en REM del 0,001% o más. Si el contenido en REM es de más del 0,100%, la trabajabilidad en caliente disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener REM, el contenido en REM está en un intervalo del 0,001% al 0,100%. El contenido en REM es preferiblemente del 0,010% o más. El contenido en REM es preferiblemente del 0,050% o menos.

40 Sn: del 0,001% al 0,500%

45 El Sn es un elemento eficaz para prevenir la aparición de una superficie rugosa producida por el trabajo. Este efecto se logra con un contenido en Sn del 0,001% o más. Si el contenido en Sn es de más del 0,500%, la trabajabilidad en caliente disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Sn, el contenido en Sn está en un intervalo del 0,001% al 0,500%. El contenido en Sn es preferiblemente del 0,010% o más. El contenido en Sn es preferiblemente del 0,200% o menos.

Sb: del 0,001% al 0,500%

50 El Sb es un elemento eficaz para prevenir la aparición de una superficie rugosa producida por el trabajo, como con el Sn. Este efecto se logra con un contenido en Sb del 0,001% o más. Si el contenido en Sb es de más del 0,500%, la trabajabilidad disminuye. Por consiguiente, en el caso de contener Sb, el contenido en Sb está en un intervalo del 0,001% al 0,500%. El contenido en Sb es preferiblemente del 0,010% o más. El contenido en Sb es preferiblemente del 0,200% o menos.

55 Los componentes distintos a los descritos anteriormente son Fe e impurezas inevitables.

Tal como se describió anteriormente, la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente tiene preferiblemente una composición química que, en % en masa,

60 contiene C: del 0,003% al 0,030%, Si: del 0,01% al 1,00%, Mn: del 0,01% al 1,00%, P: el 0,050% o menos, S: el 0,030% o menos, Cr: del 16,0% al 32,0%, Ni: del 0,01% al 1,00%, Ti: del 0,05% al 0,45%, Al: del 0,001% al 0,200% y N: el 0,030% o menos,

65 contiene opcionalmente uno o más seleccionados de Mo: del 0,01% al 2,50%, Cu: del 0,01% al 0,80%, Co: del 0,01% al 0,50% y W: del 0,01% al 3,00%, y

contiene opcionalmente uno o más seleccionados de Nb: del 0,01% al 0,60%, Zr: del 0,01% al 0,30%, V: del 0,01% al 0,30%, Ca: del 0,0003% al 0,0030%, Mg: del 0,0005% al 0,0050%, B: del 0,0003% al 0,0050%, REM (metal de tierras raras): del 0,001% al 0,100%, Sn: del 0,001% al 0,500% y Sb: del 0,001% al 0,500%,

5 siendo el resto Fe e impurezas inevitables.

## (2) Precipitado fino

10 Es muy importante que la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente tenga precipitados finos que contengan Cr y Ti en su superficie de la lámina de acero, que el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos sea de 20 nm o más y 500 nm o menos, y que el número de los precipitados finos existentes por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero sea de tres o más.

15 Precipitado fino en la superficie de la lámina de acero: precipitado fino que contiene Cr y Ti

El precipitado fino en la superficie de la lámina de acero es un precipitado fino que contiene Cr y Ti. Al exponer suficientemente los precipitados finos que contienen Cr y Ti en la superficie de la lámina de acero, la resistencia de contacto puede reducirse más ventajosamente.

20 Los ejemplos del precipitado fino que contiene Cr y Ti incluyen nitruro, carburo, carbonitruro y óxido de Cr y Ti, y mezclas de los mismos.

25 Los componentes del precipitado fino pueden determinarse a partir de un espectro de EDX obtenido desprendiendo el precipitado fino de la superficie de la lámina de acero y analizando el precipitado fino desprendido usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) unido a un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Diámetro circular equivalente promedio de precipitados finos: 20 nm o más y 500 nm o menos

30 Es esencial que los precipitados de Cr y Ti se dispersen de manera fina y densa en la superficie de la lámina de acero de la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente con el fin de reducir la resistencia de contacto, tal como se mencionó anteriormente. En detalle, es importante que el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos sea de 20 nm o más y 500 nm o menos.

35 Si el diámetro circular equivalente promedio es de menos de 20 nm, los precipitados se refinan excesivamente, de modo que los precipitados no se exponen suficientemente en la superficie de la lámina de acero de la película pasiva. En tal caso, no puede obtenerse un contacto suficiente entre el precipitado y un elemento componente de la pila de combustible tal como una capa de difusión de gases, y no puede obtenerse la resistencia de contacto deseada. Si el diámetro circular equivalente promedio es de más de 500 nm, los precipitados no pueden dispersarse de manera fina y densa en la superficie de la lámina de acero, y no puede obtenerse la resistencia de contacto deseada. Además, tienden a originarse grietas, superficie rugosa, y similares a partir del precipitado cuando se trabaja el acero inoxidable para dar una forma de separador deseada.

45 Por consiguiente, el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos es de 20 nm o más y 500 nm o menos. El diámetro circular equivalente promedio es preferiblemente de 30 nm o más, y más preferiblemente de 50 nm o más. El diámetro circular equivalente promedio es preferiblemente de 200 nm o menos, y más preferiblemente de 150 nm o menos.

Número de precipitados finos por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero: tres o más

50 También es importante que el número de los precipitados finos existentes por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero de la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible divulgada actualmente sea de tres o más.

55 Si el número de los precipitados finos por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero es de menos de tres, el punto de contacto eléctrico entre la lámina de acero inoxidable para los separadores y una parte componente de la pila de combustible tal como una capa de difusión de gases es insuficiente, y no puede obtenerse la resistencia de contacto deseada. Por tanto, el número de los precipitados finos por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero es de tres o más. El número es preferiblemente de cinco o más. El número es más preferiblemente de diez o más.

60 El diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos y el número de los precipitados finos por 1  $\mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero puede determinarse de la siguiente manera.

65 Se observa la superficie de la lámina de acero para 10 campos de observación con una tensión de aceleración de 3 kV y una ampliación de 30000 veces, usando un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) equipado con un

cañón de electrones de emisión de campo de cátodo frío. Se mide el diámetro circular equivalente de cada precipitado observado en la fotografía de imagen electrónica secundaria resultante (fotografía SEM), y se calcula su promedio para encontrar el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos. Se fija un límite inferior de 10 nm en el tamaño de partícula (diámetro circular equivalente) de los precipitados medidos en este caso.

5 Además, se cuenta el número de los precipitados cuyos tamaños de partícula se han medido tal como se mencionó anteriormente y se calcula el número de los precipitados por  $1 \mu\text{m}^2$  para cada campo de observación, y se calcula su promedio para encontrar el número de los precipitados finos por  $1 \mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero.

10 Razón de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero: 2,0 o más.

15 Al establecer la razón (también denominada a continuación en el presente documento “[Cr]/[Fe]”) de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero inoxidable a 2,0 o más, se inhibe el crecimiento de la película pasiva en la superficie de la lámina de acero incluso en el caso en que el acero inoxidable se coloque en un entorno corrosivo intenso o se someta a tratamiento térmico en un procedimiento de producción de apilamientos de pilas de combustible. Por consiguiente, se mantiene el estado de exposición de los precipitados de Cr en la superficie de la lámina de acero, siendo posible mantener una baja resistencia de contacto. [Cr]/[Fe] es preferiblemente de 2,5 o más.

25 Es más ventajoso que [Cr]/[Fe] sea mayor en lo que se refiere a inhibir el crecimiento de la película pasiva en la superficie de la lámina de acero y, por tanto, no se fija un límite superior en [Cr]/[Fe].

La “forma química distinta de la metálica” indica óxido e hidróxido. En detalle, para el Cr, los ejemplos incluyen  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrOOH}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $\text{CrO}_3$ . Para el Fe, los ejemplos incluyen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeOOH}$ .

30 [Cr]/[Fe] puede determinarse de la siguiente manera.

Se mide la superficie de la lámina de acero inoxidable mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (también denominada a continuación en el presente documento “XPS”), y los picos obtenidos de Cr y Fe se separan en los picos de Cr y Fe existentes en forma química metálica y los picos de Cr y Fe existentes en una forma química distinta de la metálica. Al dividir la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica entre la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica, calculadas a partir de los picos separados, se obtiene [Cr]/[Fe].

40 En detalle, se cortó una muestra de 10 mm cuadrados de la lámina de acero, y se midió mediante un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (AXIS-HS producido por Shimadzu/Kratos Co.) con un ángulo de extracción de 45 grados usando una fuente de rayos X monocromática de Al-K $\alpha$ . Los picos de Cr y Fe se separan en los picos de Cr y Fe existentes en forma química metálica y los picos de Cr y Fe existentes en una forma química distinta de la metálica. Al dividir la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica entre la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica, calculadas a partir de los picos separados, se obtiene [Cr]/[Fe].

45 La separación de picos se realiza eliminando el fondo del espectro mediante el método de Shirley y usando una función compleja de Gauss-Lorentz (proporción de la función de Lorentz: 30%).

50 En esta medición, los átomos de Cr existentes como precipitados en la superficie de la lámina de acero podrían medirse simultáneamente. Sin embargo, la inclusión de tales átomos de Cr existentes como precipitados no plantea ningún problema para el cálculo de [Cr]/[Fe].

55 En lo que se refiere al peso del contenido y el espacio de instalación del apilamiento de pilas de combustible, el grosor de lámina de la lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible está preferiblemente en un intervalo de 0,03 mm a 0,30 mm. Si el grosor de lámina es de menos de 0,03 mm, la eficacia de producción de la lámina de acero inoxidable disminuye. Si el grosor de lámina es de más de 0,30 mm, el peso y el espacio de instalación del apilamiento aumentan. El grosor de lámina es más preferiblemente de 0,10 mm o menos.

### 60 (3) Método de producción

A continuación se describe un método de producción divulgado actualmente para una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible.

65 El método de producción divulgado actualmente para una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible incluye: preparar una lámina de acero inoxidable que tiene la composición química descrita anteriormente como material; someter la lámina de acero inoxidable a recocido, para obtener una lámina recocida; y someter la

lámina recocida a electrólisis anódica.

A continuación se describe cada procedimiento.

5 - Preparación

La preparación implica preparar una lámina de acero inoxidable como material. La lámina de acero inoxidable como material no está limitada siempre que tenga la composición química descrita anteriormente.

10 Por ejemplo, una lámina de acero inoxidable que tiene la composición química descrita anteriormente puede prepararse mediante laminación en caliente de un desbaste plano de acero que tiene la composición química descrita anteriormente para obtener una lámina laminada en caliente, opcionalmente mediante el recocido de banda en caliente de la lámina laminada en caliente, laminando en frío después la lámina laminada en caliente para obtener una lámina laminada en frío con un grosor de lámina deseado, y sometiendo opcionalmente además la lámina laminada en frío a recocido intermedio.

15 Las condiciones de la laminación en caliente, la laminación en frío, el recocido de banda en caliente, el recocido intermedio, y similares no están limitadas, y pueden cumplir con los métodos convencionales.

20 - Recocido

El recocido implica recocer la lámina de acero inoxidable como material preparado en la preparación para obtener una lámina recocida. Es importante usar una atmósfera de un punto de rocío de  $-40^{\circ}\text{C}$  o menos y una concentración de nitrógeno del 1% en volumen o más, con el fin de formar precipitados finos deseados cerca de la superficie de la lámina de acero.

Punto de rocío:  $-35^{\circ}\text{C}$  o menos

30 Es necesario que el punto de rocío en el recocido sea de  $-35^{\circ}\text{C}$  o menos. Un punto de rocío mayor facilita una reacción de oxidación. En particular, si el punto de rocío es de más de  $-35^{\circ}\text{C}$ , la capa de óxido en la superficie de la lámina de acero inoxidable crece en grosor. Esto dificulta la formación de los precipitados finos que contienen Cr y Ti, e imposibilita obtener la resistencia de contacto deseada. Por tanto, es necesario que el punto de rocío en el recocido sea de  $-35^{\circ}\text{C}$  o menos. El punto de rocío es preferiblemente de  $-40^{\circ}\text{C}$  o menos, y más preferiblemente de  $-45^{\circ}\text{C}$  o menos.

35 Concentración de nitrógeno: el 1% en volumen o más

40 Para formar los precipitados finos que contienen Cr y Ti descritos anteriormente, es necesario que la concentración de nitrógeno del gas atmosférico sea del 1% en volumen o más. Si la concentración de nitrógeno es de menos del 1% en volumen, no puede formarse la cantidad necesaria de precipitados finos que contienen Cr y Ti, y no puede obtenerse la resistencia de contacto deseada. La concentración de nitrógeno es preferiblemente del 5% en volumen o más, y más preferiblemente del 20% en volumen o más.

45 Los ejemplos del gas atmosférico que puede usarse además del nitrógeno incluyen gas hidrógeno, gas argón, gas helio, gas monóxido de carbono, gas dióxido de carbono y gas amoníaco.

El gas mixto de gas nitrógeno y gas hidrógeno es adecuado, y el gas de descomposición de amoníaco (el 75% en volumen de gas hidrógeno + el 25% en volumen de gas nitrógeno) es particularmente adecuado.

50 Al aumentar la temperatura de recocido, puede aumentarse el número de los precipitados finos que contienen Cr y Ti. Además, puede mejorarse la trabajabilidad para facilitar el trabajo para dar una forma de separador. Sin embargo, si la temperatura de recocido es excesivamente alta, el diámetro circular equivalente de los precipitados finos se engrosa, y puede que no sea posible obtener la resistencia de contacto deseada. La temperatura de recocido es de  $850^{\circ}\text{C}$  o más. La temperatura de recocido es de  $1050^{\circ}\text{C}$  o menos.

55 - Electrólisis anódica

Carga eléctrica total aplicada: de  $5\text{ C/dm}^2$  a  $60\text{ C/dm}^2$

60 La electrólisis anódica implica someter la lámina recocida obtenida en el recocido a electrólisis anódica. En la electrólisis anódica, es importante controlar de manera apropiada la cantidad de ataque químico, de modo que los precipitados finos cerca de la superficie de la lámina de acero formados mediante el recocido se espongan en la superficie de la lámina de acero sin caerse. La cantidad de ataque químico (la cantidad de la lámina de acero inoxidable disuelta) se controla por la carga eléctrica total aplicada.

65 Si la carga eléctrica total aplicada es de menos de  $5\text{ C/dm}^2$ , los precipitados finos no se exponen suficientemente en

la superficie de la lámina de acero, lo que dificulta obtener la resistencia de contacto deseada. Si la carga eléctrica total aplicada es de más de 60 C/dm<sup>2</sup>, la cantidad de ataque químico es excesivamente alta, y los precipitados finos formados cerca de la capa superficial se caen, lo que dificulta obtener la resistencia de contacto deseada. Por tanto, la carga eléctrica total aplicada en la electrólisis anódica está en un intervalo de 5 C/dm<sup>2</sup> a 60 C/dm<sup>2</sup>. La carga eléctrica total aplicada es preferiblemente de 10 C/dm<sup>2</sup> o más, y más preferiblemente de 15 C/dm<sup>2</sup> o más. La carga eléctrica total aplicada es preferiblemente de 40 C/dm<sup>2</sup> o menos, y más preferiblemente de 25 C/dm<sup>2</sup> o menos.

Como disolución electrolítica, se usa de manera adecuada una disolución acuosa de ácido sulfúrico, una disolución acuosa de ácido nítrico, una disolución acuosa de ácido fosfórico, una disolución acuosa de sulfato de sodio, o similar. Las condiciones de electrólisis anódica distintas de las anteriores no están limitadas siempre que la carga eléctrica total aplicada pueda ajustarse tal como se describió anteriormente, y pueda cumplir con los métodos convencionales.

- Tratamiento de condensación para el Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero

Después de la electrólisis anódica, se realiza adicionalmente el tratamiento (también denominado a continuación en el presente documento "tratamiento de condensación de Cr") de condensar el Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero, es decir el Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la película pasiva. El tratamiento de condensación de Cr puede aumentar la razón ([Cr]/[Fe]) de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero.

Los ejemplos del tratamiento de condensación de Cr incluyen la inmersión en una disolución oxidante y la electrólisis en un intervalo de potencial en el que se pasiva la lámina de acero inoxidable.

Los ejemplos de la disolución oxidante incluyen una disolución acuosa de ácido nítrico y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. Un tiempo de inmersión más prolongado facilita la condensación de Cr en la película pasiva. Sin embargo, si el tiempo de inmersión es excesivamente prolongado, el efecto se satura y la productividad disminuye. Por consiguiente, el tiempo de inmersión es preferiblemente de 1 min o más y 2 h (120 min) o menos.

En el caso de usar una disolución acuosa de ácido nítrico, la concentración de ácido nítrico es preferiblemente de 10 g/l a 400 g/l. La temperatura de tratamiento no está limitada, pero es preferiblemente de 30°C a 60°C.

En la electrólisis, el potencial se ajusta a un intervalo de potencial en el que se pasiva la lámina de acero inoxidable. En particular, es preferible ajustar el potencial a un intervalo de potencial en el que se disuelven componentes tales como el Fe y el Ni distintos del Cr en el acero y no se disuelve el Cr.

El intervalo de potencial (área de pasivación) en el que se pasiva la lámina de acero inoxidable varía dependiendo de la disolución electrolítica usada y de la composición química de la lámina de acero inoxidable. Por tanto, es preferible ajustar el potencial en cada caso. Por ejemplo, en el caso de usar una disolución acuosa de ácido nítrico 50 g/l, la electrólisis se realiza preferiblemente en un intervalo de potencial de 0,4 V a 0,8 V (frente a Ag/AgCl). Un tiempo de electrólisis más prolongado facilita la condensación de Cr existente en una forma química distinta de la metálica en la película pasiva. Sin embargo, si el tiempo de electrólisis es excesivamente prolongado, el efecto se satura y la productividad disminuye. Por consiguiente, el tiempo de electrólisis es preferiblemente de 1 min o más y 2 h (120 min) o menos.

- Otros tratamientos

Puede realizarse un tratamiento de rugosidad de la superficie de la lámina de acero antes del recocido. Al hacer que la superficie de la lámina de acero sea rugosa de antemano, puede potenciarse adicionalmente el efecto de reducción de la resistencia de contacto. Por ejemplo, es adecuado la inmersión en disolución acuosa de ácido fluorhídrico, el granallado o el pulido mecánico.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se prepararon láminas laminadas en frío de aceros inoxidables de 0,08 mm de grosor de lámina que tenían las composiciones respectivas enumeradas en la tabla 1, y se sometieron a recocido en las condiciones enumeradas en la tabla 2. En la tabla 2, la temperatura de recocido es la temperatura medida en la superficie de la lámina de acero, y el tiempo de recocido es el tiempo de residencia en un intervalo de temperatura de "temperatura de recocido - 10°C" a "temperatura de recocido".

Tras esto, se realizó electrólisis anódica en una disolución acuosa de ácido sulfúrico 30 g/l a una temperatura de 40°C para tener la carga eléctrica total aplicada enumerada en la tabla 2, obteniendo de ese modo una lámina de acero inoxidable para los separadores. En este caso, la muestra n.º 15 no se sometió a electrólisis anódica.

Se evaluaron la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión de cada lámina de acero inoxidable resultante para los separadores de la siguiente manera.

5 (1) Evaluación de la resistencia de contacto

10 En cuanto a la resistencia de contacto, se intercaló una muestra entre láminas de papel carbón (TGP-H-120 producido por Toray Industries, Inc.), y se puso en contacto adicionalmente desde ambos lados mediante electrodos de Cu enchapados con Au. Se aplicó una presión de 0,98 MPa (= 10 kg/cm<sup>2</sup>) por área unitaria para hacer que fluyera la corriente y se midió la diferencia de tensión entre los electrodos para calcular la resistencia eléctrica. El valor obtenido al multiplicar la resistencia eléctrica medida por el área de la superficie de contacto se consideró como el valor de la resistencia de contacto, y se evaluó la resistencia de contacto basándose en los siguientes criterios. Los resultados se muestran en la tabla 2.

15 Buena: 30 mΩ·cm<sup>2</sup> o menos

Mala: más de 30 mΩ·cm<sup>2</sup>.

20 (2) Evaluación de la resistencia a la corrosión

Normalmente, el acero inoxidable es más propenso a la disolución transpasiva y adolece de una mayor degradación en la resistencia a la corrosión cuando el potencial aplicado es mayor. Para evaluar la estabilidad en el caso de exposición prolongada a alto potencial en un entorno de uso de separador, se sumergió cada muestra en una disolución acuosa de ácido sulfúrico de una temperatura de 80°C y un pH de 3 y se sometió a la aplicación de un potencial constante de 0,9 V (frente a SHE) durante 20 horas usando Ag/AgCl (disolución acuosa saturada de KCl) como electrodo de referencia, y se midió la densidad de corriente después de 20 horas. Basándose en la densidad de corriente después de 20 horas, se evaluó la resistencia a la corrosión basándose en los siguientes criterios. Los resultados se muestran en la tabla 2.

30 Buena: 1 μA/cm<sup>2</sup> o menos

Mala: más de 1 μA/cm<sup>2</sup>.

35 Se midieron el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos y el número de los precipitados finos por 1 μm<sup>2</sup> en la superficie de la lámina de acero mediante los métodos mencionados anteriormente. Se usó S-4100 producido por Hitachi, Ltd. como microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) equipado con un cañón de electrones de emisión de campo de cátodo frío. Los resultados se muestran en la tabla 2.

40 Como referencia, la figura 2 ilustra un ejemplo de una imagen electrónica secundaria obtenida observando, mediante un microscopio electrónico de barrido equipado con un cañón de electrones de emisión de campo de cátodo frío, la superficie de la lámina de acero después del recocido con una tensión de aceleración de 3 kV y una ampliación de 30000 veces en la muestra n.º 2, y la figura 3 ilustra un ejemplo de una imagen electrónica secundaria obtenida observando la superficie de la lámina de acero después de electrólisis anódica en la misma muestra n.º 2. Tal como se ilustra en las figuras 2 y 3, los contornos (regiones de color blanco) de los precipitados finos no eran claros y los precipitados finos no se expusieron suficientemente desde la superficie de la película pasiva después del recocido (antes de la electrólisis anódica), sino que los precipitados finos se expusieron después de la electrólisis anódica.

45 Además, los precipitados finos expuestos se desprendieron de la superficie de la muestra. Los precipitados finos desprendidos se fijaron a una malla de Cu mediante deposición de vapor de carbono, y se analizaron usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDX) unido a un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEM2010 producido por JEOL Ltd.). A partir del espectro de EDX resultante, se determinaron los componentes de los precipitados finos expuestos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

55 Como referencia, la figura 4 ilustra un ejemplo de un espectro de EDX de los precipitados finos formados en la superficie de la lámina de acero después de electrólisis anódica en la muestra n.º 2. Tal como se ilustra en la figura 4, los precipitados finos en la superficie de la lámina de acero contenían Cr y Ti.

Tabla 1

ID de muestra de acero	Composición química (%) en masa														Observaciones
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	N	Mo	Cu	Nb	Otros componentes	
A	0,007	0,18	0,15	0,028	0,002	20,9	0,19	0,31	0,032	0,011	-	0,44	-	-	Acero de conformación
B	0,006	0,08	0,11	0,033	0,001	20,9	0,15	0,26	0,039	0,009	-	-	-	-	Acero de conformación
C	0,012	0,12	0,17	0,021	0,003	21,0	0,13	0,33	0,033	0,011	0,53	-	-	Co: 0,02, V: 0,04, Ca: 0,0004, B: 0,0005	Acero de conformación
D	0,007	0,09	0,15	0,024	0,002	23,9	0,13	0,35	0,107	0,016	1,07	-	0,09	-	Acero de conformación
E	0,004	0,20	0,16	0,027	0,009	25,8	0,27	0,10	0,072	0,013	-	-	0,14	-	Acero de conformación
F	0,005	0,11	0,13	0,024	0,001	23,4	0,29	0,32	0,092	0,011	1,01	0,06	0,11	W: 0,02, Zr: 0,03, Mg: 0,0009, REM: 0,003, Sn: 0,012, Sb: 0,025	Acero de conformación
G	0,005	0,18	0,16	0,026	0,007	30,3	0,22	0,01	0,079	0,012	1,80	-	0,14	-	Acero comparativo
H	0,007	0,13	0,12	0,029	0,002	20,6	0,24	0,28	0,174	0,010	-	-	-	-	Acero de conformación
I	0,004	0,08	0,18	0,018	0,001	28,5	0,18	0,21	0,014	0,006	-	-	-	-	Acero de conformación
J	0,008	0,07	0,10	0,029	0,003	17,8	0,32	0,26	0,039	0,009	1,12	-	-	-	Acero de conformación
K	0,009	0,14	0,18	0,027	0,002	20,8	0,21	0,29	0,033	0,009	0,06	0,43	-	V: 0,03, Ca: 0,0006, B: 0,0004	Acero de conformación
L	0,008	0,11	0,19	0,031	0,001	20,6	0,14	0,28	0,028	0,008	-	-	-	Co: 0,04, V: 0,05, Ca: 0,0008, B: 0,0008	Acero de conformación
M	0,003	0,10	0,08	0,026	0,001	28,4	0,28	0,03	0,098	0,005	-	-	-	-	Acero comparativo
N	0,021	0,58	0,55	0,025	0,001	20,8	0,52	0,32	0,031	0,011	-	-	-	-	Acero de conformación

Tabla 2

N.º de muestra	Condiciones de producción de la muestra					Precipitados finos en la superficie de la lámina de acero				Resultados de la evaluación				Observaciones	
	ID de muestra de acero	Recocido			Electrólisis anódica Carga eléctrica total aplicada (C/dm <sup>2</sup> )	Componentes del precipitado	Diámetro circular equivalente promedio (nm)	Número de precipitados finos por 1 µm <sup>2</sup>	Resistencia de contacto (mΩ·cm <sup>2</sup> )	Determinación	Resistencia a la corrosión (µA/cm <sup>2</sup> )	Determinación			
Composición de gas atmosférico	Punto de rocío (°C)	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (s)	Resistencia de contacto (mΩ·cm <sup>2</sup> )									Determinación	Resistencia a la corrosión (µA/cm <sup>2</sup> )	Determinación
1	A	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	10	Cr, Ti	80	13	19,7	Buena	0,17	Buena	Ejemplo	
2		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	20	Cr, Ti	85	27	14,5	Buena	0,17	Buena	Ejemplo	
3		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	30	Cr, Ti	95	24	15,7	Buena	0,17	Buena	Ejemplo	
4		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	40	Cr, Ti	90	11	16,1	Buena	0,17	Buena	Ejemplo	
5		B	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-60	950	5	20	Cr, Ti	90	24	16,8	Buena	0,19	Buena	Ejemplo
6		C	el 90% en volumen de hidrógeno + el 10% en volumen de nitrógeno	-62	970	10	20	Cr, Ti	85	22	17,3	Buena	0,16	Buena	Ejemplo

ES 2 807 196 T3

7	D	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-58	980	10	20	Cr, Ti	100	28	14,4	Buena	0,15	Buena	Ejemplo
8	E	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-55	980	30	20	Cr, Ti	150	5	28,6	Buena	0,13	Buena	Ejemplo
9	F	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-55	980	10	20	Cr, Ti	95	25	15,2	Buena	0,15	Buena	Ejemplo
10	G	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-45	980	10	20	Cr	40	2	35,4	Mala	0,13	Buena	Ejemplo comparativo
11	N	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-48	950	5	30	Cr, Ti	90	25	15,6	Buena	0,17	Buena	Ejemplo
12	A	el 100% en volumen de hidrógeno	-60	950	5	20	=	=	0	36,7	Mala	0,17	Buena	Ejemplo comparativo
13		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	2,5	Cr, Ti	60	1	141,8	Mala	0,17	Buena	Ejemplo comparativo
14		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	80	=	=	0	36,7	Mala	0,17	Buena	Ejemplo comparativo

15		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	<u>No</u>	Cr, Ti	70	1	485,0	Mala	0,17	Buena	Ejemplo comparativo
16	H	el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-53	930	5	20	Cr, Ti	60	21	18,4	Buena	0,17	Buena	Ejemplo
17	I	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-61	980	5	30	Cr, Ti	75	23	16,4	Buena	0,13	Buena	Ejemplo
18	J	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-38	980	5	15	Cr, Ti	80	21	17,5	Buena	0,25	Buena	Ejemplo
19	K	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-51	950	5	20	Cr, Ti	80	25	16,3	Buena	0,17	Buena	Ejemplo
20	L	el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-46	950	5	20	Cr, Ti	65	20	18,5	Buena	0,17	Buena	Ejemplo
21	<u>M</u>	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-51	950	5	20	<u>Cr</u>	30	1	36,8	Mala	0,13	Buena	Ejemplo comparativo
22	B	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-33	920	5	10	Cr, Ti	70	2	31,1	Mala	0,17	Buena	Ejemplo comparativo

Los ejemplos 1 a 9, 11 y 16 a 20 son ejemplos de referencia (no según la presente invención)

La tabla revela los siguientes puntos.

- 5 (a) Todos los ejemplos de referencia tenían la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión deseadas.
- (b) En las muestras de los ejemplos comparativos n.º 10 y 21, el contenido en Ti fue bajo. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti no se formaron suficientemente en la superficie de la lámina de acero, y no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.
- 10 (c) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 12, la atmósfera en el recocido no contenía nitrógeno. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti no se formaron suficientemente, y no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.
- 15 (d) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 13, la carga eléctrica total aplicada en la electrólisis anódica fue insuficiente. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti no se expusieron suficientemente en la superficie de la lámina de acero, y el número de los precipitados finos en la superficie de la lámina de acero fue insuficiente, de modo que no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.
- 20 (e) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 14, la carga eléctrica total aplicada en la electrólisis anódica fue excesivamente alta. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti se cayeron de la superficie de la lámina de acero, y no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.
- 25 (f) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 15, no se realizó electrólisis anódica. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti no se expusieron en la superficie de la lámina de acero, y el número de los precipitados finos en la superficie de la lámina de acero fue insuficiente, de modo que no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.
- 30 (g) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 22, el punto de rocío en el recocido fue alto. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr y Ti no se formaron suficientemente, y no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.

### Ejemplo 2

- 35 Se prepararon láminas laminadas en frío de aceros inoxidables de 0,08 mm de grosor de lámina que tenían las composiciones respectivas enumeradas en la tabla 1, y se sometieron a recocido en las condiciones enumeradas en la tabla 3. En la tabla 3, la temperatura de recocido es la temperatura medida en la superficie de la lámina de acero, y el tiempo de recocido es el tiempo de residencia en un intervalo de temperatura de “temperatura de recocido - 10°C” a “temperatura de recocido”.
- 40 Tras esto, se realizó electrólisis anódica en una disolución acuosa de ácido sulfúrico 30 g/l a una temperatura de 40°C para tener la carga eléctrica total aplicada enumerada en la tabla 3. En este caso, la muestra n.º 45 no se sometió a electrólisis anódica.
- 45 Posteriormente, se sometió cada una de las muestras n.º 24, 25, 28, 29, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 45 y 46 a tratamiento de condensación de Cr en la película pasiva que implica inmersión en disolución acuosa de ácido nítrico 300 g/l a una temperatura de 60°C durante 6 min o 15 min, para obtener una lámina de acero inoxidable para los separadores.
- 50 Se sometió cada una de las muestras n.º 26 y 30 a tratamiento de condensación de Cr en la película pasiva que implica electrólisis en las condiciones de temperatura: 40°C, potencial: 0,5 V (frente a Ag/AgCl) y tiempo de electrólisis: 1 min o 5 min, usando una disolución acuosa de ácido nítrico 50 g/l, para obtener una lámina de acero inoxidable para los separadores. Para cada ID de muestra de acero, se midió una curva de polarización anódica en la disolución electrolítica, y se consideró el intervalo de potencial en el que la densidad de corriente era de 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  o menos como un intervalo de potencial (área de pasivación) en el que se pasivó la lámina de acero inoxidable correspondiente.
- 55 Para todas las láminas de acero inoxidable que tenían las composiciones químicas de las ID de muestra de acero A y B (muestras n.º 26 y 30), un potencial de 0,5 V (frente a Ag/AgCl) estaba en el área de pasivación.
- 60 Cada lámina de acero inoxidable resultante para los separadores se sometió a la evaluación de la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión (evaluación de la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión antes del tratamiento térmico) del mismo modo que en el ejemplo 1. Además, se sometió cada lámina de acero inoxidable para los separadores a tratamiento térmico de mantenimiento en una atmósfera de aire a 200°C durante 2 h, suponiendo tratamiento térmico en un procedimiento de producción de apilamientos de pilas de combustible. Cada lámina de acero inoxidable resultante para los separadores se sometió entonces a la evaluación de la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión (evaluación de la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión después del tratamiento térmico) del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 3.
- 65 Los criterios de evaluación de la resistencia de contacto antes del tratamiento térmico y la resistencia de contacto

## ES 2 807 196 T3

después del tratamiento térmico son los siguientes. Los criterios de evaluación de la resistencia a la corrosión tanto antes como después del tratamiento térmico son los mismos que los criterios de evaluación de la resistencia a la corrosión en el ejemplo 1.

5 - Antes del tratamiento térmico

Buena:  $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  o menos

Mala: más de  $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

10

- Después del tratamiento térmico

Excelente:  $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  o menos

15 Buena: más de  $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  o menos

Mala: más de  $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

20 Además, el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos, el número de los precipitados finos por  $1 \mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero y los componentes de los precipitados finos se midieron del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25 Además, se midió la razón  $[\text{Cr}]/[\text{Fe}]$  de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la película pasiva mediante el método mencionado anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

N.º de muestra	Condiciones de producción de la muestra										Observaciones
	ID de muestra de acero	Recocido			Electrólisis anódica			Tratamiento de condensación de Cr en película pasiva			
		Composición de gas atmosférico	Punto de rocío (°C)	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (s)	Carga eléctrica total aplicada (C/dm <sup>2</sup> )	Método de tratamiento	Tiempo de inmersión o tiempo de electrólisis (min)			
23	A	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	20	-	-	Ejemplo		
24		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	20	Inmersión	6	Ejemplo		
25		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	20	Inmersión	15	Ejemplo		
26		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	20	Electrólisis	1	Ejemplo		
27	B	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-60	950	5	20	-	-	Ejemplo		
28		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-60	950	5	20	Inmersión	6	Ejemplo		
29		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-60	950	5	20	Inmersión	15	Ejemplo		
30		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-60	950	5	20	Electrólisis	5	Ejemplo		
31	C	el 90% en volumen de hidrógeno + el 10% en volumen de nitrógeno	-62	970	10	20	-	-	Ejemplo		
32		el 90% en volumen de hidrógeno + el 10% en volumen de nitrógeno	-62	970	10	20	Inmersión	15	Ejemplo		
33	D	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-58	980	10	20	-	-	Ejemplo		

34		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-58	980	10	20	Inmersión	15	Ejemplo
35	F	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-55	980	10	20	-	-	Ejemplo
36		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-55	980	10	20	Inmersión	15	Ejemplo
37	H	el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-53	930	5	20	-	-	Ejemplo
38		el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-53	930	5	20	Inmersión	15	Ejemplo
39	J	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-38	980	5	20	-	-	Ejemplo
40		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-38	980	5	20	Inmersión	15	Ejemplo
41	K	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-51	950	5	20	-	-	Ejemplo
42		el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-51	950	5	20	Inmersión	15	Ejemplo
43	L	el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-46	950	5	20	-	-	Ejemplo
44		el 95% en volumen de hidrógeno + el 5% en volumen de nitrógeno	-46	950	5	20	Inmersión	15	Ejemplo
45	A	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-52	950	5	<u>Sin electrólisis</u>	Inmersión	6	Ejemplo comparativo
46	N	el 75% en volumen de hidrógeno + el 25% en volumen de nitrógeno	-48	950	5	30	Inmersión	15	Ejemplo

Los ejemplos 23, 27, 31, 33, 35, 37, 39, 41 y 43 son ejemplos de referencia (no según la presente invención)

Tabla 3 (continuación)

N.º de muestra	Precipitados finos en la superficie de la lámina de acero			Película pasiva [Cr]/[Fe]	Resultados de la evaluación						Observaciones		
	Componentes del precipitado	Diámetro circular equivalente promedio (nm)	Número de precipitados finos por 1 µm²		Antes del tratamiento térmico		Resistencia a corrosión		Después del tratamiento térmico			Resistencia a corrosión	
					Valor de resistencia de contacto (mΩ·cm²)	Determinación	Densidad de corriente (µA/cm²)	Determinación	Valor de resistencia de contacto (mΩ·cm²)	Determinación			Densidad de corriente (µA/cm²)
23	Cr, Ti	85	27	1,8	14,5	Buena	0,17	Buena	22,9	Buena	0,15	Buena	Ejemplo
24	Cr, Ti	85	26	2,7	15,3	Buena	0,16	Buena	19,5	Excelente	0,15	Buena	Ejemplo
25	Cr, Ti	90	25	2,8	15,4	Buena	0,15	Buena	19,1	Excelente	0,14	Buena	Ejemplo
26	Cr, Ti	80	26	2,1	15,0	Buena	0,16	Buena	19,7	Excelente	0,14	Buena	Ejemplo
27	Cr, Ti	90	24	1,8	16,8	Buena	0,19	Buena	23,1	Buena	0,18	Buena	Ejemplo
28	Cr, Ti	95	24	2,5	17,2	Buena	0,18	Buena	19,6	Excelente	0,17	Buena	Ejemplo
29	Cr, Ti	90	24	2,7	17,4	Buena	0,17	Buena	19,4	Excelente	0,16	Buena	Ejemplo
30	Cr, Ti	90	25	2,3	17,0	Buena	0,17	Buena	19,7	Excelente	0,17	Buena	Ejemplo
31	Cr, Ti	85	22	1,8	17,3	Buena	0,16	Buena	23,3	Buena	0,14	Buena	Ejemplo
32	Cr, Ti	80	20	2,8	17,9	Buena	0,15	Buena	19,8	Excelente	0,14	Buena	Ejemplo
33	Cr, Ti	100	28	1,9	14,4	Buena	0,15	Buena	22,7	Buena	0,13	Buena	Ejemplo
34	Cr, Ti	95	26	3,3	15,3	Buena	0,14	Buena	18,0	Excelente	0,13	Buena	Ejemplo
35	Cr, Ti	95	25	1,9	15,2	Buena	0,15	Buena	22,9	Buena	0,14	Buena	Ejemplo
36	Cr, Ti	90	23	3,2	16,1	Buena	0,14	Buena	18,8	Excelente	0,13	Buena	Ejemplo
37	Cr, Ti	60	21	1,8	18,4	Buena	0,17	Buena	23,6	Buena	0,15	Buena	Ejemplo
38	Cr, Ti	65	22	2,7	18,9	Buena	0,16	Buena	19,7	Excelente	0,15	Buena	Ejemplo
39	Cr, Ti	80	21	1,6	17,5	Buena	0,25	Buena	23,5	Buena	0,21	Buena	Ejemplo
40	Cr, Ti	85	23	2,2	17,9	Buena	0,23	Buena	19,7	Excelente	0,19	Buena	Ejemplo
41	Cr, Ti	80	25	1,8	16,3	Buena	0,17	Buena	23,0	Buena	0,16	Buena	Ejemplo
42	Cr, Ti	80	24	2,8	16,9	Buena	0,15	Buena	19,4	Excelente	0,14	Buena	Ejemplo
43	Cr, Ti	65	20	1,7	18,3	Buena	0,17	Buena	23,6	Buena	0,16	Buena	Ejemplo
44	Cr, Ti	60	22	2,6	18,7	Buena	0,16	Buena	19,7	Excelente	0,15	Buena	Ejemplo
45	Cr, Ti	70	1	2,3	825,7	Mala	0,16	Buena	884,2	Mala	0,15	Buena	Ejemplo comparativo
46	Cr, Ti	90	25	2,9	15,3	Buena	0,15	Buena	19,2	Excelente	0,14	Buena	Ejemplo

Los ejemplos 23, 27, 31, 33, 35, 37, 39, 41 y 43 son ejemplos de referencia (no según la presente invención)

La tabla revela los siguientes puntos.

5 (a) Todos los ejemplos y ejemplos de referencia tenían la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión deseadas.

10 (b) Particularmente en los ejemplos n.º 24, 25, 26, 28, 29, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44 y 46 sometidos al tratamiento de condensación de Cr en la película pasiva, de modo que la razón  $[Cr]/[Fe]$  de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica en la superficie de la lámina de acero fuera de 2,0 o más, se mostró una resistencia de contacto especialmente excelente incluso después del tratamiento térmico.

15 (c) En la muestra del ejemplo comparativo n.º 45, no se realizó electrólisis anódica. Por consiguiente, los precipitados finos que contienen Cr no se expusieron en la superficie de la lámina de acero, y el número de los precipitados finos en la superficie de la lámina de acero fue insuficiente, de modo que no se obtuvo la resistencia de contacto deseada.

**Lista de signos de referencia**

- |    |      |                                      |
|----|------|--------------------------------------|
| 20 | 1    | cuerpo unido a electrodo de membrana |
|    | 2, 3 | capa de difusión de gases            |
|    | 4, 5 | separador                            |
| 25 | 6    | paso de aire                         |
|    | 7    | paso de hidrógeno                    |

## REIVINDICACIONES

1. Lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible, que comprende:
- 5 una composición química que contiene, en % en masa,
- C: del 0,003% al 0,030%,
- Si: del 0,01% al 1,00%,
- 10 Mn: del 0,01% al 1,00%,
- P: el 0,050% o menos,
- 15 S: el 0,030% o menos,
- Cr: del 16,0% al 32,0%,
- Ni: del 0,01% al 1,00%,
- 20 Ti: del 0,05% al 0,45%,
- Al: del 0,001% al 0,200%, y
- 25 N: el 0,030% o menos,
- opcionalmente uno o más seleccionados de
- Mo: del 0,01% al 2,50%,
- 30 Cu: del 0,01% al 0,80%,
- Co: del 0,01% al 0,50%, y
- 35 W: del 0,01% al 3,00%,
- opcionalmente uno o más seleccionados de
- Nb: del 0,01% al 0,60%,
- 40 Zr: del 0,01% al 0,30%,
- V: del 0,01% al 0,30%,
- 45 Ca: del 0,0003% al 0,0030%,
- Mg: del 0,0005% al 0,0050%,
- B: del 0,0003% al 0,0050%,
- 50 REM: del 0,001% al 0,100%,
- Sn: del 0,001% al 0,500%, y
- 55 Sb: del 0,001% al 0,500%,
- siendo el resto Fe e impurezas inevitables; y
- 60 precipitados finos que contienen Cr y Ti en una superficie de la lámina de acero,
- en la que el diámetro circular equivalente promedio de los precipitados finos es de 20 nm o más y 500 nm o menos, y el número de los precipitados finos existentes por  $1 \mu\text{m}^2$  en la superficie de la lámina de acero es de tres o más medido según la descripción, y
- 65 en la que la razón  $[\text{Cr}]/[\text{Fe}]$  de la concentración atómica de Cr existente en una forma química distinta de la metálica con respecto a la concentración atómica de Fe existente en una forma química distinta de la metálica

en la superficie de la lámina de acero es de 2,0 o más medida según la descripción.

2. Método de producción para una lámina de acero inoxidable para separadores de pila de combustible, que comprende:

5 preparar una lámina de acero inoxidable que tiene la composición química según la reivindicación 1, como material;

10 someter la lámina de acero inoxidable a recocido con una temperatura de 850°C o más y 1050°C o menos, para obtener una lámina recocida;

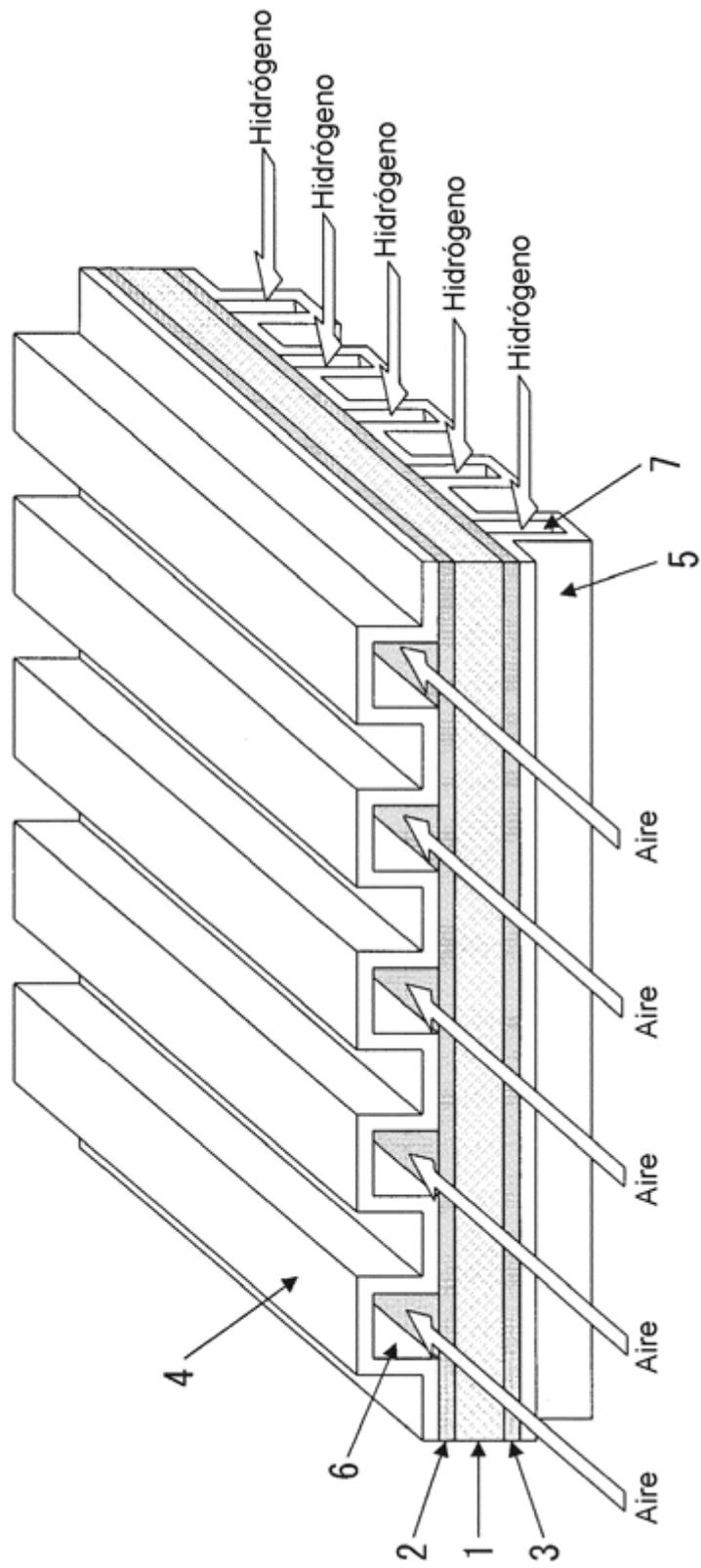
someter la lámina recocida a electrólisis anódica;

15 después de la electrólisis anódica, someter la lámina recocida a tratamiento de condensación de Cr, siendo el tratamiento de condensación de Cr inmersión en una disolución oxidante o electrólisis en un intervalo de potencial en el que se pasiva la lámina de acero inoxidable,

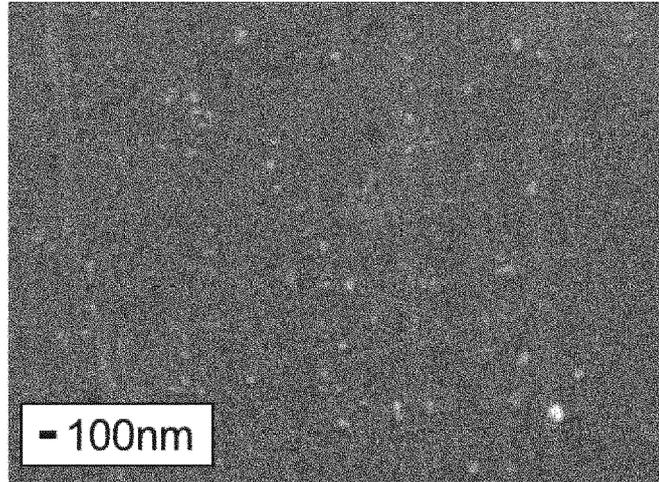
20 en el que la atmósfera en el recocido tiene un punto de rocío de -35°C o menos y una concentración de nitrógeno del 1% en volumen o más, y

la carga eléctrica total aplicada en la electrólisis anódica es de 5 C/dm<sup>2</sup> a 60 C/dm<sup>2</sup>.

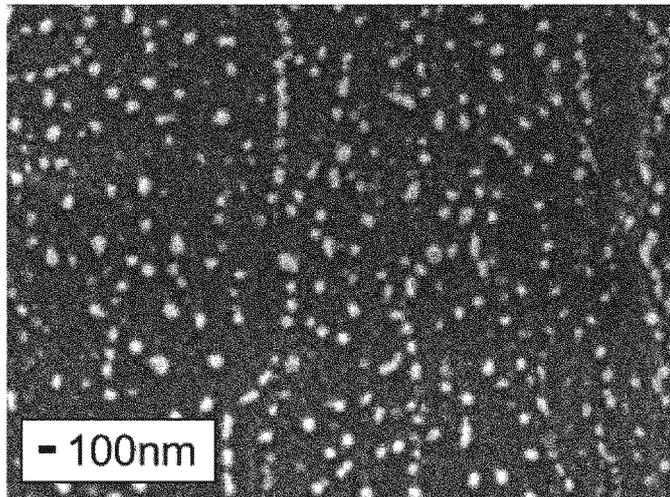
*FIG. 1*



*FIG. 2*



*FIG. 3*



*FIG. 4*

