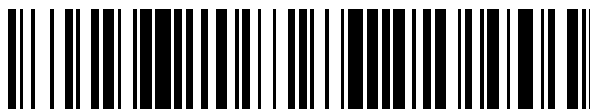


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 395**

51 Int. Cl.:

C22C 38/00	(2006.01) C21D 6/02	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01) C21D 8/02	(2006.01)
C22C 38/28	(2006.01) C22C 38/02	(2006.01)
H01M 8/02	(2006.01) C21D 6/00	(2006.01)
H01M 8/10	(2006.01)	
C22C 38/04	(2006.01)	
C22C 38/06	(2006.01)	
C22C 38/18	(2006.01)	
C22C 38/22	(2006.01)	
C22C 38/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2010** **E 10804578 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015** **EP 2460900**

54 Título: **Acero inoxidable para separadores de celda de combustible que tienen excelente conductividad eléctrica y ductilidad, y proceso para la producción del mismo**

30 Prioridad:

30.07.2009 JP 2009177814

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

11.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IDE, SHINSUKE;
HONDA, ATSUTAKA;
ISHIKAWA, SHIN y
UJIRO, TAKUMI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 535 395 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

Acero inoxidable para separadores de celda de combustible que tienen excelente conductividad eléctrica y ductilidad, y proceso para la producción del mismo.

Campo Técnico

- 5 La presente invención se relaciona con una lámina de acero inoxidable que tiene buena conductividad y ductilidad para uso en una celda de combustible.

Técnica Anterior

- En años recientes, el desarrollo de las celdas de combustible que ofrecen una alta eficiencia de generación de energía y no emiten dióxido de carbono se han promovido desde el punto de vista que preservan el ambiente global.
- 10 Una celda de combustible es un dispositivo que genera energía al hacer que el hidrógeno y el oxígeno reaccionen el uno con el otro. Una estructura básica de una celda de combustible se asemeja a un emparedado y está constituido por una membrana de electrolito (es decir, una membrana de intercambio de ion), dos electrodos (es decir, un electrodo de combustible y un electrodo de aire), una capa de difusión para difundir el hidrógeno y el oxígeno (aire) y dos separadores. Las celdas de combustible de ácido fosfórico, las celdas de combustible de carbonato fundido, las
- 15 celdas de combustible de óxido sólido, las celdas de combustible alcalinas, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, y similares han sido desarrolladas de acuerdo con el tipo de electrolito utilizado.

De estas celdas de combustible, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones en particular tienen las siguientes ventajas sobre las celdas de combustible de carbonato fundido, las celdas de combustible de ácido fosfórico, y similares:

- 20 (a) la temperatura de operaciones significativamente baja, es decir, aproximadamente 80°C.
- (b) es posible la reducción del peso y el tamaño del cuerpo principal de la celda de combustible.
- (c) el tiempo tomado para el inicio es corto y la eficiencia del combustible y la densidad de salida son altas.

- De acuerdo con esto, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones son unas de las celdas de combustible con más potencial para suministros de energía a bordo para vehículos eléctricos y portátiles y sistemas de energía dispersados compactos para uso en el hogar (generadores eléctricos compactos tipo estacionario).
- 25

- La celda de combustible de membrana de intercambio de protones está basada en el principio de extraer energía del hidrógeno y el oxígeno a través de una membrana de polímero que tiene una estructura como se muestra en la Fig. 1, en la cual el montaje de membrana - electrodo 1 está en forma de emparedado por las capas de difusión de gas 2 y 3 tal como paños de carbono y los separadores 4 y 5 para formar un elemento constituyente único (también conocido como una celda única). La fuerza electromotriz se genera entre los separadores 4 y 5.
- 30

- El montaje de membrana-electrodo 1 también es conocido como MEA y se hace al integrar una membrana de polímero y un material de electrodo tal como negro de humo que soporta un catalizador de platino, el material del electrodo se suministra en las superficies frontal y trasera de la membrana de polímero. El grosor del montaje de membrana - electrodo 1 tiene varias decenas a varias centenas de micrómetros. Las capas de difusión de gas 2 y 3 están frecuentemente integradas con el montaje de electrodo membrana1.
- 35

Cuando las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones son aplicadas a los usos descritos anteriormente varias decenas a varias centenas de celdas únicas descritas anteriormente se conectan en serie para formar una pila de celda de combustible, y se utiliza la pila de celda de combustible.

Se requiere que los separadores 4 y 5 tengan las siguientes funciones:

- 40 (A) una función de un separador que separa entre las celdas únicas;
- (B) una función de un conductor que lleva los electrones generados;
- (C) una función de un canal para el oxígeno (aire) y el hidrógeno (canales de aire 6 y canales de hidrógeno 7 en la Fig. 1); y

(D) una función de un canal de descarga para descargar el agua y el gas generado (canales de aire 6 y canales de hidrógeno 7 también sirven como este canal de descarga).

Con el fin de utilizar una celda de combustible de membrana de intercambio de protones en la aplicación práctica, se deben utilizar los separadores que tienen buena durabilidad y conductividad.

- 5 La durabilidad esperada es de aproximadamente 5000 horas para las celdas de combustible para vehículos eléctricos y de aproximadamente 40000 horas para los generadores eléctricos tipo estacionarios utilizados como sistemas de energía dispersados compactos para el uso en el hogar y similares.

10 Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que han sido puestas en práctica utilizan materiales de carbono como separadores. Sin embargo, ya que estos separadores son susceptibles de fracturarse al impacto, no solo es difícil la reducción en tamaño sino que también es alto el costo del proceso para formar los canales. En particular, el problema del costo ha sido el mayor impedimento para propagar las celdas de combustible.

En respuesta, se han hecho intentos de utilizar material metálico, en particular, acero inoxidable, en lugar de materiales de carbono como los materiales para separadores.

- 15 Como se discutió anteriormente los separadores tienen una función de un conductor que lleva los electrones generados y deben tener conductividad. Con respecto a la conductividad en los casos en donde se utiliza el acero inoxidable como separadores, la resistencia al contacto entre los separadores y las capas de difusión se vuelve dominante. Así, se ha buscado una técnica para reducir la resistencia al contacto.

Por ejemplo, el PTL 1 describe acero inoxidable que incluye 10^{11} fases laves que tienen un diámetro de grano de 0,3 μm o más en la superficie por metro cuadrado.

20 Lista de Citas

Literatura de Patentes

PTL 1: Publicación de la Solicitud de Patente Japonesa no examinada No. 2007 – 254794.

Resumen de la Invención

Problema Técnico

- 25 Aunque la técnica descrita en el PTL 1 es efectiva para reducir la resistencia al contacto, ésta requiere un largo tratamiento de envejecimiento y la productividad ha sido baja. Más aún, los precipitados tal como aquellos descritos anteriormente se precipitaron mediante un largo tratamiento de envejecimiento los cuales son gruesos y su efecto en la ductilidad no ha sido abordado. Así mismo no se ha satisfecho la capacidad de procesamiento (o facilidad de trabajo) requerida por los separadores.

- 30 Un objeto de la presente invención es abordar el problema de la técnica relacionada descrita anteriormente y suministrar acero inoxidable que tenga una conductividad y ductilidad para uso en los separadores de celda de combustible. También se suministra un método de producción para el mismo.

Solución al Problema

- 35 Los inventores han estudiado de manera extensa los efectos de los precipitados sobre la conductividad y la ductilidad.

Como resultado, ellos han encontrado que se puede obtener una buena conductividad al permitirle a los precipitados de tamaño particular que contienen, no solo intermetálicos tales como las fases laves (A_2B donde A representa Fe, Cr, Si, o similares y B representa Nb, Mo, W, o similares), las fases sigma, las fases chi, las fases mu, sino también carburos nitruros, carbonitruros, y una mezcla de los mismos a existir en una densidad de distribución particular.

- 40 Ellos también han encontrado que la ductilidad disminuye significativamente cuando la proporción del diámetro máximo del precipitado al grosor es un valor particular o mayor. Esto es contrario a la disminución convencional en ductilidad originada por el endurecimiento de la dispersión de grano y significa que, posiblemente, puede ocurrir una fractura debido a la diferencia en el comportamiento de la deformación plástica entre los precipitados y la fase padre cuando están presentes los precipitados gruesos que no contribuyen al endurecimiento y la proporción de los
- 45 precipitados con respecto al grosor es grande.

Estos hallazgos indican que de acuerdo a una técnica para mantener la conductividad al utilizar los precipitados, es crucial para los separadores que se utilicen frecuentemente láminas de acero inoxidable delgadas que tengan intermetálicos, carburos, nitruros, carbonitruros y mezclas de los mismos precipitadas en una proporción que no disminuya la ductilidad.

5 La presente invención se ha hecho con base en estos hallazgos.

El resumen de la presente invención es como sigue:

(1) Una lámina de acero inoxidable enrollada en frío para uso en un separador de celda de combustible, la lámina de acero inoxidable consiste de, en términos de % en masa, C: entre 0,001% o más y 0,01% o menos, Si: 1,0% o menos, Mn: 1,0% o menos, S: 0,01% o menos, P: 0,05% o menos, Al: 0,20% o menos, N: entre 0,002% o más y 0,02% o menos, Cr: 20 a Mo: opcionalmente entre 0,02% o más y 4,0% o menos, y al menos uno seleccionado de Nb, Ti, y Zr: 0,05 a 0,60% en total, opcionalmente 1% o menos de cada uno de Ni, Cu, V, W, Ta y Co, opcionalmente 0,1% o menos de cada uno de Ca, Mg, metales de tierras raras y B el balance es Fe y las impurezas inevitables, en donde al menos un precipitado que tiene un diámetro de círculo equivalente de 0,1 μm o más está presente por 100 μm^2 , una proporción de un grosor t (μm) a un máximo de lámina de acero inoxidable enrollada en frío al diámetro del círculo equivalente D_{max} (μm) del precipitado más grande satisface la fórmula (1) de adelante.

$$20 \leq t/D_{\text{max}} \quad \dots (1)$$

y el grosor es 200 μm o menos, en donde dichos precipitados se seleccionan de intermetálicos tales como las fases laves, fases sigma, fases chi y fases mu, y también carburos, nitruros, carbonitruros, y mezclas de los mismos.

(2) un método para producir una lámina de acero inoxidable para uso en un separador de celda de combustible, el método comprende enrollado en frío y recosido a un rango de temperatura de 950 a 1100°C seguido por el enfriamiento de la lámina enrollada en frío de acero inoxidable al controlar la tasa de enfriamiento R ($^{\circ}\text{C/s}$) con relación al grosor t (μm) de 950°C al menos por debajo de 500°C después del recosido de tal manera que la tasa de enfriamiento R satisface la fórmula (2) de adelante, lámina enrollada en frío de acero inoxidable que tiene un grosor de 200 μm o menos y que consiste de, en términos de % por masa, C: entre 0,001% o más y 0,01% o menos, Si: 1,0% o menos, Mn: 1,0% o menos, S: 0,01% o menos, P: 0,05% o menos, Al: 0,20% o menos, N: entre 0,002% o más y 0,02% o menos, Cr: 20 a 40%, Mo: opcionalmente entre 0,02% o más y 4,0% o menos, y al menos uno seleccionado de Nb, Ti, y Zr: 0,05 a 0,60%, opcionalmente 1% o menos de cada uno de Ni, Cu, V, W, Ta, y Co, opcionalmente 0,1% o menos de cada uno de Ca, Mg, metales de tierras raras y B en total, siendo el balance Fe y las impurezas inevitables:

$$-17,27 \times \ln(t) + 92 \leq R \leq 70 \quad \dots (2)$$

Efectos Ventajosos de la Invención

De acuerdo con la presente invención se puede obtener establemente una lámina de acero inoxidable que tenga buena conductividad y ductilidad para uso en un separador de celda de combustible.

Breve Descripción de los Dibujos

35 [Fig. 1] La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra una estructura básica de una celda de combustible.

[Fig. 2] La Fig. 2 es una gráfica que muestra un efecto de la tasa de enfriamiento sobre la ductilidad de la lámina de acero inoxidable. Descripción de las realizaciones.

La presente invención se describirá específicamente.

40 De acuerdo con la presente invención, la lámina de acero inoxidable utilizada como un material base de un separador de celda de combustible mantiene la conductividad al utilizar precipitados. Así, es crucial tener intermetálicos, carburos, nitruros, carbonitruros, y una mezcla de los mismos precipitados en una proporción que no disminuyan la ductilidad. Con el fin de lograr esta meta, es preferible una lámina de acero inoxidable ferrítica con la cual la morfología de los precipitados es fácil de controlar.

45 Primero, se describe la razón por la cual la composición de la lámina de acero inoxidable ferrítica, es decir, la materia prima, se limita al rango descrito anteriormente en la presente invención. Nótese que “%” con relación a los componentes indica % por masa a menos que se indique otra cosa.

C: 0,001% o más a 0,01% o menos

- El carbono se une a Cr en el acero y disminuye la resistencia a la corrosión y así el contenido de C es preferiblemente tan bajo como sea posible. La resistencia a la corrosión no se disminuye significativamente en tanto que el contenido de carbono es de 0,01% o menos. De acuerdo con esto, en la presente invención, el contenido de C está limitado a 0,01% o menos. Aunque el carbono se une a al menos uno de Nb, Ti y Zr descrito adelante para formar carburos, carbonitruros, y mezclas de los mismos y mejora la conductividad, tal efecto se exhibe en tanto que el contenido de C sea de 0,001% o más, el cual es el nivel límite de la descarburación para una producción de masa a escala. Así, el límite inferior para el contenido de C es de 0,001%.
- Si: 1,0% o menos
- El silicio es un elemento utilizado para la desoxidación pero disminuye la ductilidad cuando está contenido en una cantidad excesivamente grande. Así, el contenido de Si se limita a 1,0% o menos y preferiblemente 0,5% o menos.
- Mn: 1,0% o menos.
- El manganeso se une a S para formar MnS y disminuye la resistencia a la corrosión. Así, el contenido de Mn está limitado a 1,0% o menos y preferiblemente 0,8% o menos.
- S: 0,01% o menos.
- Como se describió anteriormente, el S se une al Mn para formar MnS y disminuye la resistencia a la corrosión. Así el contenido de S está limitado a 0,01% o menos y preferiblemente 0,008% o menos.
- P: 0,05% o menos
- El fósforo disminuye la ductilidad y el contenido de P es tan bajo como sea posible. La ductilidad no se disminuye significativamente en tanto que el contenido de P sea 0,05% o menos. Así, el contenido de P está limitado 0,05% o menos y preferiblemente 0,04% o menos.
- Al: 0,20% o menos.
- El aluminio es un elemento utilizado para la desoxidación pero disminuye la ductilidad cuando está contenido en una cantidad excesivamente grande. Así, el contenido de Al está limitado a 0,20% o menos y preferiblemente 0,15% o menos.
- N: 0,002% o más a 0,2% o menos
- El nitrógeno se une a Cr en el acero y disminuye la resistencia a la corrosión y así el contenido de N es preferiblemente tan bajo como sea posible. La resistencia a la corrosión no se disminuye significativamente en tanto que el contenido de N sea 0,02% o menos. Así, el contenido de N está limitado a 0,02% o menos y preferiblemente 0,015% o menos. Aunque el nitrógeno se une a al menos uno de Nb, Ti, y Zr descrito adelante para formar nitruros, carbonitruros, o mezclas de los mismos y mejora la conductividad, tal efecto se exhibe en tanto que el contenido de N sea 0,002% o más, el cual es el nivel límite de desnitrificación para la producción en masa a escala. Así, el límite inferior para el contenido de N es 0,002%.
- Cr: 20 a 40%
- El cromo es un elemento esencial para mantener la resistencia a la corrosión de acero inoxidable y suficiente resistencia a la corrosión no se obtiene a un contenido de Cr de menos del 20%. Sin embargo, la ductilidad disminuye cuando el contenido de Cr excede el 40%. Así, el contenido de Cr está limitado en el rango del 20 al 40% y preferiblemente 24 a 35%
- Mo: 0,02% o más a 4,0% o menos.
- El molibdeno es un elemento efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión, en particular, la resistencia a la corrosión local del acero inoxidable. Con el fin de lograr este efecto, se puede agregar, preferiblemente, 0,02% o más de Mo. Sin embargo, en razón a que la ductilidad disminuye cuando el contenido de Mo excede 4,0%, el contenido de Mo cuando está presente se limita a 4,0% o menos y preferiblemente 2% o menos.
- Al menos uno seleccionado de Nb, Ti, y Zr, en total: 0,05 a 0,60%
- Todos Nb, Ti, y Zr son elementos útiles que mejoran la conductividad al formar carburos, nitruros y carbonitruros, y mezclas de los mismos, o intermetálicos. Sin embargo, cuando su contenido es menor del 0,05%, tal efecto no se

exhibe completamente. Al contrario, cuando el contenido excede 0,60%, la ductilidad disminuye. El contenido de estos elementos sean agregados solo o en combinación se limitan así en el rango de 0,05 a 0,60% y preferiblemente 0,10 a 0,50%.

- 5 En la presente invención, 1% o menos de cada uno de Ni, Cu, V, W, Ta, y Co puede estar contenido para mejorar la resistencia a la corrosión y 0,1% o menos de cada uno de Ca, Mg, REM (Metales de Tierra Rara) y B puede estar contenido para mejorar la facilidad de trabajo en caliente.

Elementos diferentes de aquellos descritos anteriormente son el Fe de balance y las impurezas inevitables. De las impurezas inevitables, el oxígeno (O) esta preferiblemente contenido en una cantidad de 0,02% o menos.

- 10 Aunque la composición de los componentes se describió anteriormente, en la presente invención, no es suficiente que la composición satisfaga los rangos descritos anteriormente. El tamaño de la densidad de distribución de los precipitados es crucial.

Tipos de precipitados

- 15 Los precipitados incluyen no solamente las fases laves (A_2B donde A representa Fe, Cr, Si, o similares y B representa Nb, Mo, W o similares) sino también otros intermetálicos tales como las fases sigma, las fases chi, y las fases mu, los carburos, nitruros, carbonitruros, y una mezcla de los mismos.

Al menos un precipitado que tenga un diámetro de círculo equivalente de $0,1 \mu\text{m}$ o más está presente por $100 \mu\text{m}^2$.

- 20 Controlar la densidad y distribución de los precipitados que tenga un tamaño particular o más es una técnica que forma la base de la presente invención para mantener la conductividad. De los precipitados, aquellos que tienen un diámetro de círculo equivalente menor de $0,1 \mu\text{m}$ no contribuyen a mejorar la conductividad y así los precipitados que tienen un diámetro de círculo equivalente de $0,1 \mu\text{m}$ o más se seleccionan como el objeto a ser controlado. Cuando el número de precipitados de este tamaño es menor de 1 por $100 \mu\text{m}^2$, la conductividad es deficiente. Así, el número es 1 o más y preferiblemente 3 o más por $100 \mu\text{m}^2$.

Proporción del grosor t (μm) al diámetro máximo D_{max} (μm) de los precipitados: $20 \leq t/D_{\text{max}}$.

- 25 Controlar el diámetro máximo D_{max} de los precipitados con relación al grosor t para evitar efectos adversos sobre la ductilidad es un punto crucial para la presente invención. Cuando el t/D_{max} es menor de 20, los vacíos creados por la diferencia en el comportamiento de la deformación plástica entre los precipitados y la fase padre fácilmente origina una fractura, disminuyendo de esta manera significativamente la ductilidad. De acuerdo con esto, en la presente invención, el D_{max} está limitado a $20 \leq t/D_{\text{max}}$ y preferiblemente $25 \leq t/D_{\text{max}}$.

Luego, se describe un método para producir acero inoxidable de la presente invención.

- 30 El método de producción hasta la producción de láminas enrolladas en frio de acero inoxidable no está particularmente limitado y se puede emplear cualquier método conocido para el acero inoxidable ferrítico. Las condiciones de producción preferibles son como sigue.

- 35 Una losa que tenga una composición ajustada dentro de los rangos preferibles descrita anteriormente se calienta a una temperatura de 1150°C o más, se enrolla en caliente, se recose a una temperatura de 1000 a 1100°C , y se enrolla en frio.

Como resultado, se forma una lámina de acero inoxidable que tiene un grosor de $200 \mu\text{m}$ o menos.

- 40 En la presente invención, el grosor del acero inoxidable se limita a $200 \mu\text{m}$ o menos por la siguiente razón. A un grosor que excede $200 \mu\text{m}$, la fractura originada por la diferencia en el comportamiento de la deformación plástica entre los precipitados y la fase padre no ocurre fácilmente. El grosor es $200 \mu\text{m}$ o menos en razón a que cuando se utiliza la lámina como parte de una celda de combustible, se puede lograr una reducción en el peso y en el tamaño.

Luego, la lámina enrollada en frio es recocida en un rango de temperatura de 950 a 1100°C y enfriada. En la presente invención, controlar la tasa de enfriamiento R ($^\circ\text{C}/\text{s}$) de 950°C al menos por debajo de 500°C en el rango de $-17,27 \times \ln(t) + 92 \leq R \leq 70$ es crucial para controlar la proporción de t/D_{max} y los precipitados tienen un tamaño particular o mayor.

- 45 El punto de partida para calcular la tasa de enfriamiento es de 950°C . Esto es porque, de acuerdo con el rango de composición de la presente invención, el rango de temperatura en el cual la cantidad de precipitados se incrementa significativamente es menor de 950°C . Cuando la tasa de enfriamiento R es baja, no solamente el D_{max} se

incrementa sino también la densidad de distribución de los precipitados que tienen un tamaño particular o más se disminuye. En otras palabras, cuando el grosor t es mayor, el límite superior del $D_{\max}$ también es grande, lo cual disminuye el límite inferior para R . Lo opuesto ocurrirá cuando t es más pequeño.

La Fig. 2 muestra los resultados de los estudios sobre la influencia de la tasa de enfriamiento sobre la ductilidad de la lámina de acero inoxidable con relación al grosor t (μm).

La gráfica muestra que la buena ductilidad se puede lograr en tanto que la tasa de enfriamiento R sea $(-17,27 \times \ln(t) + 92)$ °C/s o más. Cuando R exceda 70°C/s, no se puede obtener la densidad de distribución del precipitado necesaria para mantener la conductividad.

De acuerdo con esto, en la presente invención, la tasa de enfriamiento R (°C/s) de 950°C a menos de 500°C se limita a $-17,27 \times \ln(t) + 92 \leq R \leq 70$ con respecto al grosor t (μm).

El estado de los precipitados se determina solamente por R porque, en el rango de composición de la presente invención, mientras el rango de temperatura en el cual la cantidad de precipitados se incrementa significativamente es menor de 950°C, el rango preferible para la temperatura de recocido es de 950°C o más, y así la mayoría de los precipitados se presenta en el proceso de enfriamiento.

Adicionalmente, en la presente invención, la resistencia al contacto se disminuye preferiblemente al efectuar un tratamiento electrolítico, un tratamiento de inmersión en ácido, o similar después del proceso de enfriamiento descrito anteriormente. El tratamiento electrolítico, el tratamiento de inmersión en ácido, o similar se puede efectuar antes, después, o en el medio de una etapa de procesamiento parcial.

[Ejemplo 1]

Un acero que tiene la composición química mostrada en la Tabla 1 se fundió en un horno de fundido al vacío y se conformó en lingotes de acero. Los lingotes de acero fueron calentados a 1150°C o más y se enrollaron en caliente para formar láminas enrolladas en caliente que tienen un grosor de 5 mm. Las láminas enrolladas en caliente fueron recocidas entre 1000 a 1100°C y decapadas para remover y retirar la escoria. Posteriormente, el enrollado en frío, recosido, y el decapado fueron repetidos para formar láminas recocidas enrolladas en frío que tienen un grosor de 50 μm o 100 μm . Las láminas enrolladas en frío resultantes fueron retenidas a una temperatura de 1000 a 1050°C durante un minuto y enfriadas a 5°C/s, 20°C/s, 50°C/s, o 100°C/s por debajo de 500°C. Para comparación, algunas de las láminas recocidas enrolladas en frío fueron sometidas a un tratamiento de envejecimiento durante 10 horas a 800°C como en el PTL 1.

Las láminas recocidas enrolladas en frío resultantes se desescorían en una solución de ácido sulfúrico sodio acuoso (1,4 mol/l) a 80°C mediante electrólisis anódica a 6 A/dm² durante 60 segundos y se sometió a una electrólisis anódica a 5 A/dm² durante 60 segundos en un 5% de masa de ácido sulfúrico a 80°C para exponer la superficie de los precipitados. Los resultados de los estudios sobre el $t/D_{\max}$, la densidad de distribución de los precipitados que tiene un diámetro de círculo equivalente de 0,1 μm o más, la resistencia al contacto, y el alargamiento total de las láminas de acero inoxidable obtenidas de esta manera se muestran en las tablas 2 – 1 y 2 – 2.

Los métodos para medir el $D_{\max}$, la densidad de la distribución de los precipitados que tiene un diámetro de círculo equivalente de 0,1 μm o más, la resistencia al contacto, y el alargamiento total son como sigue:

El $D_{\max}$ y la densidad de la distribución de los precipitados tienen un diámetro de círculo equivalente de 0,1 μm o más

Se observó una superficie de acero inoxidable con un microscopio electrónico de exploración y 20 vistas de fotografías x 20,000 fueron tomadas arbitrariamente de cada muestra. Se midió el diámetro del círculo equivalente de cada grano de precipitados (intermetálicos, carburos, nitruros, carbonitruros, y mezclas de estos) fotografiados en la foto, y el número de granos que tiene un diámetro de círculo equivalente de 0,1 μm o más se contó para determinar la densidad de distribución por 100 μm^2 . El diámetro del círculo equivalente del precipitado más grande entre estos se definió como $D_{\max}$. Óxidos tales como los productos de desoxidación no están incluidos en los precipitados. La identificación de los precipitados fue hecha al utilizar una espectroscopía de rayos X con dispersión de energía la cual es un dispositivo auxiliar del microscopio electrónico de exploración.

Resistencia al Contacto

Dos láminas de acero inoxidable (50 mm x 50 mm) producidas bajo las mismas condiciones fueron tomadas de cada muestra y alternativamente puestas en emparedado entre tres láminas de papel de carbón (50 mm x 50 mm TGP - H – 120 producidas por Toray Industries, Inc). La pila resultante fue puesta en contacto con los electrodos formados en láminas de cobre recubiertas con oro a ambos lados de la pila y se suministró una corriente eléctrica bajo una

- 5 presión de 0,98 MPa (10 kgf/cm^2) para medir la diferencia en el potencial entre las dos láminas de acero inoxidable y para calcular de esta manera la resistencia eléctrica. El valor resultante se multiplicó por el área de la superficie de contacto y se dividió por el número de la superficie de contacto (=2) para determinar la resistencia de contacto. Las muestras con la resistencia de contacto de $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ o menos fueron calificadas como buenas y las muestras con una resistencia al contacto que excede los $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ fueron calificadas como fallidas. Aunque la resistencia al contacto se puede mejorar al incrementar la presión durante la medición, la presión se estableció en 0,98 MPa al considerar la presión del ambiente presente.

Alargamiento total

- 10 Dos especímenes JIS 13B estipulados en JIS Z 2201 se tomaron de cada muestra de láminas de acero inoxidable (la dirección de la tensión fue la dirección de enrollamiento), y la prueba de tensión se condujo a una tasa de tensión de 10 mm/min. Se determinó el valor promedio del alargamiento total de las dos muestras. Las muestras con un promedio de alargamiento total del 20% o más fueron calificadas como buenas y aquellas con menos del 20% fueron calificadas como fallidas.

- 15 Las tablas 2-1, 2-2, y 2-3 mostraron que todos los ejemplos que tienen una composición que satisface el rango de la presente invención y satisface los requisitos de la presente invención en términos de la densidad la distribución y el tamaño de los precipitados logran tanto una alta conductividad como una buena ductilidad.

Aplicación industrial

- 20 De acuerdo con la presente invención, el acero inoxidable que tiene una buena conductividad y utilidad para uso en las celdas de combustible se puede obtener y se pueden suministrar separadores de acero inoxidable de bajo costo a las celdas de combustible, que utilizan carbón costoso o separadores recubiertos con oro. Así, la distribución de las celdas de combustible se puede acelerar.

ES 2 535 395 T3

[Tabla 1]

Tipo de acero	Componentes químicos (% en masa)												Referencia
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Nb	Ti	Zr	
A	0.002	0.34	0.19	0.025	0.004	0.11	0.011	25.2	1.81	0.48	-	-	Preferible acero
B	0.004	0.24	0.16	0.026	0.002	0.11	0.006	30.2	1.97	0.17	-	-	Preferible acero
C	0.003	0.22	0.17	0.022	0.003	0.10	0.009	29.4	1.52	-	0.13	-	Preferible acero
D	0.004	0.15	0.23	0.022	0.004	0.08	0.007	30.0	1.89	-	-	0.18	Preferible acero
E	0.007	0.27	0.21	0.023	0.003	0.09	0.010	30.2	-	0.23	-	-	Preferible acero
F	0.004	0.22	0.18	0.022	0.004	0.09	0.009	25.6	1.28	0.28	0.11	-	Preferible acero
G	0.004	0.21	0.20	0.024	0.005	0.09	0.007	30.8	1.18	-	0.15	0.13	Preferible acero
H	0.004	0.18	0.19	0.023	0.004	0.08	0.009	30.1	1.58	<u>0.02</u>	-	-	Acero comparativo
I	0.004	0.20	0.22	0.028	0.003	0.10	0.010	25.1	1.23	-	<u>0.03</u>	-	Acero comparativo
J	0.003	<u>1.12</u>	0.20	0.024	0.003	0.09	0.010	29.8	1.52	0.15	-	-	Acero comparativo
K	0.004	0.22	0.21	<u>0.053</u>	0.003	0.09	0.008	29.4	1.83	0.22	-	-	Acero comparativo
L	0.003	0.24	0.18	0.026	0.004	<u>0.31</u>	0.009	30.1	1.78	0.19	-	-	Acero comparativo
M	0.003	0.23	0.22	0.025	0.004	0.11	0.009	<u>40.7</u>	1.78	0.16	-	-	Acero comparativo
N	0.004	0.25	0.15	0.024	0.005	0.09	0.008	30.3	<u>4.08</u>	0.17	-	-	Acero comparativo
O	0.004	0.23	0.19	0.025	0.004	0.08	0.009	25.5	1.53	<u>0.68</u>	-	-	Acero comparativo
P	0.003	0.21	0.18	0.022	0.004	0.09	0.008	25.1	1.29	-	<u>0.61</u>	-	Acero comparativo
Q	0.004	0.19	0.20	0.023	0.005	0.09	0.008	30.6	1.84	-	-	<u>0.62</u>	Acero comparativo

[Tabla 2-1]

No.	Tipo de acero	T (μm)	-17.27 x ln(t) + 92	R °C/s	D max (μm)	T (Dmax)	Densidad distribución de los precipitados (Precipitados/100 μm ²)	Resistencia al contacto (mQ-cm ²)	Alargamiento total (%)	Referencia
1	A	50	24.4	<u>5</u>	4.8	<u>15.6</u>	4.9	9.7	<u>15</u>	Ejemplo Comparativo
2				<u>20</u>	2.8	<u>17.9</u>	4.5	10.3	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
3				50	2.0	25.0	3.1	12.5	22	Ejemplo
4				<u>100</u>	1.8	27.8	<u>0.8</u>	<u>21.3</u>	24	Ejemplo Comparativo
5				50	3.9	<u>12.8</u>	5.2	8.6	<u>13</u>	Ejemplo Comparativo
6		100	12.5	<u>5</u>	5.2	<u>19.2</u>	4.9	7.8	<u>16</u>	Ejemplo Comparativo
7				20	2.7	37.0	4.4	10.0	23	Ejemplo
8				50	2.1	47.6	3.0	12.7	25	Ejemplo
9				<u>100</u>	1.8	55.6	<u>0.8</u>	<u>21.1</u>	28	Ejemplo Comparativo
10				<u>20</u>	2.6	<u>19.2</u>	4.0	11.8	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
11	B	50	24.4	50	1.9	26.3	2.8	14.2	24	Ejemplo
12				<u>100</u>	1.5	33.3	<u>0.7</u>	<u>22.0</u>	27	Ejemplo Comparativo
13		100	12.5	<u>5</u>	5.1	<u>19.6</u>	4.3	8.5	<u>19</u>	Ejemplo Comparativo

No.	Tipo de acero	T (μm)	-17.27 x ln(t) + 92	R (°C/s)	D max (μm)	T (Dmax)	Densidad distribución de los precipitados (Precipitados/100 (μm ²))	Resistencia al contacto (mQ-cm ²)	Alargamiento total (%)	Referencia
14				20	2.5	40.0	3.8	12.1	24	Ejemplo
15				100	1.5	66.7	0.7	22.3	28	Ejemplo Comparativo

*Muestra (No. 5) con asterisco se sometió a un tratamiento de envejecimiento a 800°C durante 10 horas después del recosido con enrollado en frío.

[Tabla 2-2]

No.	Tipo de acero	t (μm)	-17.27 x ln(t) + 92	R (°C/s)	D max (μm)	t/ Dmax	Densidad distribución de precipitados (precipitados/100 μm ²)	Resistencia al Contacto (m-Ωcm ²)	Alargamiento total (%)	Referencia
16	C	50	24.4	20	2.9	17.2	3.8	11.5	17	Ejemplo Comparativo
17				50	2.3	21.7	2.7	13.4	21	Ejemplo
18				100	2.1	23.8	0.9	20.9	24	Ejemplo Comparativo
19		100	12.5	5	5.2	19.2	4.2	9.4	18	Ejemplo Comparativo
20				20	2.8	35.7	3.8	11.8	23	Ejemplo
21				100	2.2	45.5	0.9	20.7	28	Ejemplo Comparativo
22	D	50	24.4	20	2.8	17.9	3.7	12.1	18	Ejemplo Comparativo
23				50	2.2	22.7	2.5	13.7	22	Ejemplo

No.	Tipo de acero	t (µm)	-17.27 x ln(t) + 92	R (°C/s)	D max (µm)	t/ Dmax	Densidad distribución de precipitados (precipitados/100 µm ²)	Resistencia al Contacto (m-Ωcm ²)	Alargamiento total (%)	Referencia
24		100	12.5	5	5.1	<u>19.6</u>	3.9	9.9	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
25				20	2.7	37.0	3.7	12.8	23	Ejemplo
26	E	50	24.4	<u>20</u>	2.7	<u>18.5</u>	4.2	11.6	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
27				50	2.0	25.0	3.0	12.9	24	Ejemplo
28		100	12.5	5	5.2	<u>19.2</u>	4.5	8.8	<u>19</u>	Ejemplo Comparativo
29				20	2.6	38.5	4.0	11.9	24	Ejemplo
30	F	50	24.4	<u>20</u>	2.8	<u>17.9</u>	3.9	11.3	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
31				50	2.4	20.8	2.7	13.2	22	Ejemplo
32		100	12.5	<u>5</u>	5.2	<u>19.2</u>	4.3	9.1	<u>19</u>	Ejemplo Comparativo
33				20	2.9	34.5	3.8	11.2	22	Ejemplo

[Tabla 2-3]

No.	Tipo de acero	T (μm)	-17.27 x ln(t) + 92	R (°C/s)	D max (μm)	t/ Dmax	Densidad distribución de precipitados/100 (μm ²)	Resistencia al Contacto (mΩ-cm ²)	Alargamiento total (%)	Referencia
34	G	50	24.4	<u>20</u>	2.9	<u>17.2</u>	3.7	11.5	<u>17</u>	Ejemplo
35				50	2.4	20.8	2.8	134	23	Ejemplo Comparativo
36	G	100	12.5	5	5.1	<u>19.6</u>	4.1	9.2	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
37				20	2.7	33.3	3.7	11.8	22	Ejemplo
38	H	50	24.4	50	1.2	41.7	<u>0.6</u>	<u>25.3</u>	24	Ejemplo Comparativo
39				<u>5</u>	1.4	35.7	<u>0.7</u>	<u>24.9</u>	23	Ejemplo Comparativo
40	I	50	24.4	50	1.4	35.7	<u>0.6</u>	<u>25.1</u>	23	Ejemplo Comparativo
41	J	50	24.4	50	2.1	23.8	2.9	13.9	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
42	K	50	24.4	50	2.0	25.0	2.8	14.0	<u>17</u>	Ejemplo Comparativo
43	L	50	24.4	50	1.9	26.3	2.9	14.4	<u>19</u>	Ejemplo Comparativo
44	M	50	24.4	50	1.9	26.3	2.8	14.6	<u>18</u>	Ejemplo Comparativo
45	N	50	24.4	50	2.2	22.7	3.0	13.7	19	Ejemplo Comparativo

No.	Tipo de acero	T (μm)	$-17.27 \times \ln(t) + 92$	R ($^{\circ}\text{C/s}$)	D max (μm)	t/ Dmax	Densidad distribución de precipitados (precipitados/100 μm^2)	Resistencia al Contacto ($\text{m}\Omega\text{-cm}^2$)	Alargamiento total (%)	Referencia
46	<u>Q</u>	50	24.4	50	2.3	21.7	3.3	12.1	<u>17</u>	Ejemplo Comparativo
47	<u>P</u>	50	24.4	50	2.6	<u>19.2</u>	3.2	11.9	<u>16</u>	Ejemplo Comparativo
48	<u>Q</u>	50	24.4	50	2.6	20.8	3.2	12.2	<u>17</u>	Ejemplo Comparativo

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de acero inoxidable enrollada en frío para uso en un separador de celda de combustible, la lámina de acero inoxidable consiste de, en términos de % en masa:

- 5 C: entre 0,001% o más y 0,01% o menos, Si: 1,0% o menos, Mn: 1,0% o menos, S: 0,01% o menos, P: 0,05% o menos, Al: 0,20% o menos, N: entre 0,002% o más y 0,02% o menos, Cr: 20 a 40%, Mo: opcionalmente entre 0,02% o más y 4,0% o menos, y al menos uno seleccionado de Nb, Ti, y Zr: 0,05 a 0,60% en total, opcionalmente 1% o menos de cada uno de Ni, Cu, V, W, Ta y Cu, opcionalmente 0,1% o menos de cada uno de Ca, Mg, metales de tierras raras y B, siendo el balance Fe y las impurezas inevitables, en donde al menos un precipitado que tenga un diámetro de círculo equivalente de $0,1 \mu\text{m}$ o más está presente por $100 \mu\text{m}^2$, una proporción de un grosor de $t (\mu\text{m})$ de lámina de acero inoxidable enrollada en frío al diámetro de círculo equivalente $D_{\text{max}} (\mu\text{m})$ del precipitado más grande satisface la fórmula (1) de adelante.

$$20 \leq t/D_{\text{max}} \dots(1)$$

y el grosor es $200 \mu\text{m}$ o menos

- 15 en donde dichos precipitados se seleccionan de intermetálicos tales como fases Laves, fases sigma, fases chi, y fases mu, y también carburos, nitruros, carbonitruros y mezclas de los mismos.

2. Método para producir una lámina de acero inoxidable para uso en un separador de celda de combustible, el método comprende enrollar en frío y recocer en un rango de temperatura de 950 a 1100°C seguido por enfriamiento de la lámina enrollada en frío de acero inoxidable al controlar la tasa de enfriamiento $R (^\circ\text{C/s})$ con relación a un grosor $t (\mu\text{m})$ de 950°C al menos por debajo de 500°C después de recocer de tal manera que la tasa de enfriamiento R satisface la fórmula (2) de adelante, la lámina enrollada en frío de acero inoxidable que tiene un grosor de $200 \mu\text{m}$ o menos y que consiste de, en términos de % en masa, C: entre 0,001% o más y 0,01% o menos, Si: 1,0% o menos, Mn: 1,0% o menos, S: 0,01% o menos, P: 0,05% o menos, Al: 0,20% o menos, N: entre 0,002% o más y 0,02% o menos, Cr: 20 a 40%, Mo: opcionalmente entre 0,02% o más y 4,0% o menos y al menos uno seleccionado de Nb, Ti, y Zr: 0,05 a 0,60% en total, opcionalmente 1% o menos de cada uno de Ni, Cu, V, W, Ta y Co, opcionalmente 0,1% o menos de cada uno de Ca, Mg, metales de tierras raras y B, siendo el balance Fe y las impurezas inevitables:

$$-17, 27 \times \ln(t) + 92 \leq R \leq 70 \dots(2)$$

FIG. 1

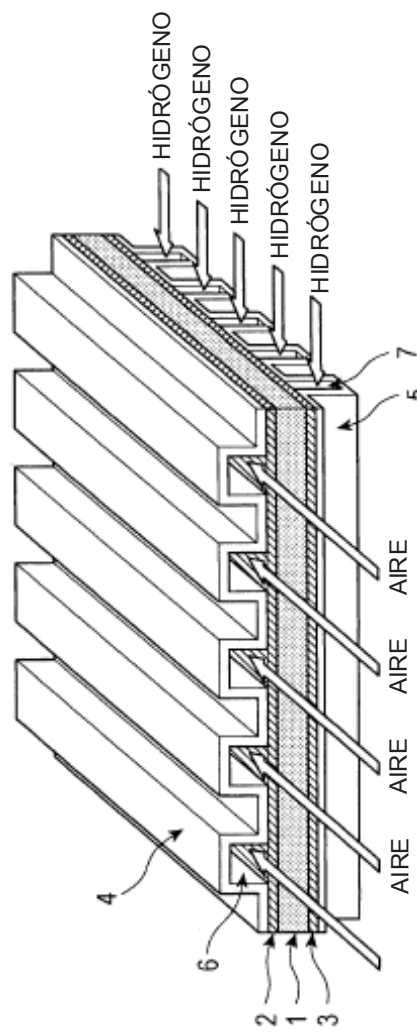


FIG. 2

