

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 469**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0208 (2006.01)

H01M 8/0228 (2006.01)

H01M 8/1018 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/JP2011/060338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2011 WO11132797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11772128 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2560225**

54 Título: **Plancha metálica para su uso como separador de pila de combustible de polímero sólido**

30 Prioridad:

02.02.2011 JP 2011021090

23.04.2010 JP 2010099922

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

20.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIYAMA, NAOKI;
ISHIKAWA, SHIN;
UJIRO, TAKUMI y
KATO, YASUSHI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 749 469 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

Plancha metálica para su uso como separador de pila de combustible de polímero sólido

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a una chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones que tiene no sólo baja resistencia de contacto sino también excelente resistencia a la corrosión.

10

[Técnica anterior]

Recientemente, se han desarrollado pilas de combustible que tienen excelente eficiencia de generación de energía y que no emiten CO₂ desde el punto de vista de la conservación del medioambiente general. Una pila de combustible, que genera electricidad mediante la reacción electroquímica de H₂ y O₂, y que tiene una estructura básica similar a un sándwich, consta de membrana de electrolito (es decir, membrana de intercambio iónico), dos electrodos (es decir, un electrodo de combustible y un electrodo de aire), capas de difusión de O₂ (es decir, aire) y H₂ y dos separadores. Se han desarrollado varios tipos de pilas de combustible incluyendo una pila de combustible de ácido fosfórico, una pila de combustible de carbonato fundido, una pila de combustible de óxido sólido, una pila de combustible alcalina y una PEFC (pila de combustible de membrana de intercambio de protones o pila de combustible de electrolito de polímero) dependiendo del tipo de membrana de electrolito.

15

20

Entre estas pilas de combustible, una pila de combustible de membrana de intercambio de protones es ventajosa en comparación con los otros tipos de pilas de combustible por las siguientes razones:

25

(a) la temperatura de generación de electricidad de la pila de combustible es de aproximadamente 80°C, lo que significa que la pila de combustible puede generar electricidad a una temperatura significativamente baja,

30

(b) es posible ahorrar peso y reducir el tamaño del cuerpo principal de la pila de combustible, y

(c) la pila de combustible puede empezar a funcionar en poco tiempo y tiene una alta eficiencia de combustible y una alta densidad de salida.

35

Por tanto, las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones actualmente reciben la mayor atención como fuentes de alimentación a bordo de vehículos eléctricos, generadores eléctricos compactos de tipo estacionario para uso doméstico o uso comercial y sistemas de energía dispersos portátiles y compactos.

40

Una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, que genera electricidad a partir de H₂ y O₂ a través de una membrana de polímero tiene, tal como se ilustra en la figura 1, un solo componente, es decir, una sola pila, en la que un conjunto 1 de membrana-electrodo está situado entre capas 2 y 3 de difusión de gas (por ejemplo, papel carbón) y entre separadores 4 y 5, y genera fuerza electromotriz entre los separadores 4 y 5.

45

Por otro lado, el conjunto 1 de membrana-electrodo se denomina MEA (es decir, conjunto de membrana-electrodo) y está compuesto por una combinación integrada de una membrana de polímero y un material de electrodo que incluye un catalizador de platino que porta negro de carbono, que está unido a ambos lados del conjunto 1 de membrana-electrodo y tiene un grosor de decenas a cientos de micrómetros. Además, también hay muchos casos en los que las capas 2 y 3 de difusión de gas están unidas al conjunto 1 de membrana-electrodo para obtener una combinación integrada.

50

En caso de que se aplique una pila de combustible de membrana de intercambio de protones a los usos descritos anteriormente, de decenas a cientos de las pilas individuales descritas anteriormente se conectan en serie para formar un apilamiento de pilas de combustible.

55

En este caso, se requieren separadores 4 y 5 para desempeñar las funciones siguientes:

(A) separadores que separan las pilas individuales,

(B) conductores eléctricos a través de los cuales se transportan los electrones generados,

60

(C) canales 6 de flujo de aire a través de los cuales se transporta O₂ (es decir, aire) y canales 7 de flujo de hidrógeno a través de los cuales se transporta H₂ y

(D) canales de flujo de escape a través de los cuales se descargan el agua y el gas generados (los canales 6 de flujo de aire y los canales 7 de flujo de hidrógeno también desempeñan estas funciones).

65

Además, es necesario que se usen separadores que tengan durabilidad y conductividad excelentes para la puesta

en práctica de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

En cuanto a la durabilidad, en caso de que se use una pila de combustible de membrana de intercambio de protones como fuente de alimentación a bordo de un vehículo eléctrico, se supone que funcionará durante 5.000 horas. Además, en caso de que se use una pila de combustible de membrana de intercambio de protones como generador eléctrico compacto de tipo estacionario para uso doméstico, se supone que funcionará durante 40.000 horas. Por tanto, se requiere que un separador tenga resistencia a la corrosión de modo que pueda funcionar durante mucho tiempo, porque la elución de iones metálicos que se produce por la corrosión reduce la conductividad de los protones de una membrana de electrolito.

En cuanto a la conductividad, se requiere que la resistencia de contacto entre un separador y una capa de difusión de gas sea lo más baja posible, porque un aumento en la resistencia de contacto entre un separador y una capa de difusión de gas disminuye la eficiencia de generación de energía de una pila combustible de membrana de intercambio de protones. Dicho de otro modo, puede decirse que cuanto menor es la resistencia de contacto entre un separador y una capa de difusión de gas, mejor es la eficiencia de generación de energía.

Hasta ahora, se ha puesto en práctica una pila de combustible de membrana de intercambio de protones que usa grafito como separador. El separador que está compuesto por grafito no sólo tiene una baja resistencia de contacto, sino también la ventaja de que no se corroe. Sin embargo, un separador que está compuesto por grafito tiene la desventaja de que se rompe fácilmente por un impacto, lo que da como resultado no sólo la dificultad de la reducción de tamaño de la pila de combustible, sino también el aumento en el coste de mecanizado para formar un canal de flujo de aire y un canal de flujo de hidrógeno. Estas desventajas del separador que está compuesto por grafito son causas del bloqueo a la expansión de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones.

Por tanto, se ha intentado la aplicación de materiales metálicos en lugar de grafito. En particular, desde el punto de vista de la mejora de la durabilidad, se han llevado a cabo diversas investigaciones para poner en práctica un separador que está compuesto por acero inoxidable, titanio o aleación de titanio.

Por ejemplo, el documento de patente 1 divulga un método para usar metal que tiende a formar una película de estado pasivo tal como acero inoxidable o aleación de titanio como separador. Sin embargo, la formación de una película de estado pasivo aumenta la resistencia de contacto, lo que da como resultado una disminución en la eficiencia de generación de energía. Por tanto, se señaló que hay problemas que deben resolverse porque estos materiales metálicos tienen no sólo una mayor resistencia de contacto sino también una peor resistencia a la corrosión en comparación con el grafito.

Además, el documento de patente 2 divulga un método para disminuir la resistencia de contacto y lograr una alta salida de potencia dorando la superficie de un separador que está compuesto por un metal tal como acero inoxidable austenítico (SUS304). Sin embargo, es difícil que un dorado delgado impida la aparición de poros, y queda por resolver el problema del coste para un dorado grueso.

Además, el documento de patente 3 divulga un método para mejorar la conductividad (es decir, disminuir la resistencia de contacto) de un separador mediante la dispersión de polvo de carbono en un sustrato de acero inoxidable ferrítico. Sin embargo, queda por resolver todavía el problema del coste, incluso en el caso de que se use polvo de carbono, porque se incurre en un coste considerable para el tratamiento en superficie de un separador. Además, se ha señalado que existe el problema de que un separador que se ha sometido a tratamiento en superficie pierda significativamente la resistencia a la corrosión en el caso de que se produzca un defecto en el separador cuando se realiza el montaje.

[Lista de referencias]

[Bibliografía de patentes]

[PTL 1] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 8-180883

[PTL 2] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 10-228914

[PTL 3] Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2000-277133

El documento EP 1 148 566 A2 se refiere a un separador de pila de combustible con una parte de sustrato que tiene una forma cóncava-convexa predeterminada, una capa de recubrimiento subyacente formada sobre la parte de sustrato, una primera capa de recubrimiento que recubre la parte de sustrato y la capa de recubrimiento subyacente, y una segunda capa de recubrimiento formada sobre la misma.

El documento US 2003/0113577 A1 se refiere a un elemento metálico eléctricamente conductor tratado en superficie que comprende un sustrato metálico eléctricamente conductor que tiene una capa de aleación de Ni-Sn que reviste una superficie eléctricamente conductora del sustrato y al menos una capa de Ag o de Ag que contiene Sn que

reviste la aleación de Ni-Sn capa.

[Sumario de la invención]

5 [Problema técnico]

Un objetivo de la presente invención es resolver ventajosamente los problemas descritos anteriormente y proporcionar un método para fabricar a bajo coste una chapa metálica que pueda usarse idealmente como separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones y que no sólo tenga baja resistencia de contacto sino también excelente durabilidad en el entorno en el que se utiliza el separador.

[Solución al Problema]

15 Los presentes inventores realizaron diversas investigaciones con el fin de desarrollar un material que tenga excelente resistencia a la corrosión en el entorno en el que se usa un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (entorno de ácido sulfúrico en el que el valor de pH es 3 y en el que la temperatura es de 80°C).

20 Dicho de otro modo, los presentes inventores realizaron investigaciones sobre la resistencia a la corrosión en el entorno en el que se usa el separador y el coste de los materiales recubiertos con varios tipos de metales y óxidos, y, como resultado, encontraron que puede obtenerse un material recubierto con Sn a bajo coste y con resistencia a la corrosión comparativamente buena, aunque la resistencia a la corrosión no es suficiente para alcanzar el objetivo.

25 Por tanto, los presentes inventores realizaron investigaciones adicionales y, como resultado, tal como se ilustra en la figura 7, encontraron que, aunque una sola sustancia de Sn metálico no tiene suficiente resistencia a la corrosión, una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe tiene excelente resistencia a la corrosión en el entorno en el que se usa el separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones. En particular, es preferible que la aleación de Sn sea un compuesto intermetálico, Ni₃Sn₂. Por otro lado, se encontró el problema de que los compuestos intermetálicos Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄ tienen alta resistencia de contacto.

30 En este caso, la figura 7 ilustra los valores de densidad de corriente observados a un potencial de 1,0 V en el barrido directo del quinto ciclo del voltamograma cíclico con un intervalo de barrido de potencial de -0,2 a 1,2 V (frente a SHE) y con una velocidad de barrido de 200 mV/min, usando KCl-Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia, para las muestras de SUS447J1 que se recubrieron con diversos tipos de películas que tenían un grosor de 10 µm y que se sumergieron en una disolución acuosa de ácido sulfúrico cuya temperatura era de 80°C y cuyo valor de pH era de 3. La densidad de corriente obtenida se usa como indicador de estabilidad en el entorno en el que se usa el separador y se estima que una muestra que tiene menor densidad de corriente tiene más estabilidad.

40 Por otro lado, los presentes inventores estimaron una aleación de Ni-W y una aleación de Ni-Cu de la misma manera y encontraron que estas aleaciones tenían resistencia a la corrosión significativamente escasa, ya que estas aleaciones tenían una densidad de corriente muy grande.

45 Además, los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones con el fin de resolver el problema de que los compuestos intermetálicos Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄ tienen alta resistencia de contacto y, como resultado, encontraron que la resistencia de contacto puede reducirse eficazmente. En caso de que una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, contenga partículas conductoras.

50 Además, se encontró que hay casos en los que se reduce la resistencia a la corrosión en caso de que una chapa metálica se recubra con una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, que contiene partículas conductoras, en comparación con el caso en el que una chapa metálica se recubra con una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, que no contiene partículas conductoras.

55 Se cree que el motivo para esto es que hay casos en el que la chapa metálica de base se corroe por defectos formados en el límite entre la aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, y las partículas conductoras. En caso de que la chapa metálica se recubra con la aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, que contiene las partículas conductoras.

60 Por tanto, los presentes inventores realizaron además investigaciones para resolver este problema y, como resultado, encontraron que es posible lograr, no sólo excelente conductividad, sino también excelente resistencia a la corrosión formando una capa intermedia que está compuesta por Ni₃Sn₂ entre la chapa metálica y la película que contiene las partículas conductoras.

65 Además, se encontró que puede lograrse una mejora adicional de la resistencia a la corrosión formando una capa intermedia multiestratificada. Además, en este caso, el grosor de la capa intermedia puede hacerse más delgado.

Se cree que el motivo para esto es que, aunque hay casos en el que una chapa metálica de base (en el presente documento, dicho de otro modo, un sustrato) se corroe. En caso de que el grosor de la capa intermedia, por ejemplo, de la capa con recubrimiento electrolítico, sea pequeño, debido a que la probabilidad de que un defecto en una capa con recubrimiento electrolítico alcance la chapa metálica de base es alta, la probabilidad de que un defecto en una capa multiestratificada alcance directamente el entorno exterior es baja, porque las posiciones de los defectos en las diferentes capas difieren entre sí, lo que da como resultado una mejora de la resistencia a la corrosión. Además, el grosor de cada capa con recubrimiento electrolítico puede hacerse más delgado debido al hecho de que las posiciones de los defectos en las diferentes capas difieren entre sí, lo que da como resultado el logro de una disminución no sólo en el grosor de la capa intermedia sino también en el grosor total de la película de superficie.

La presente invención se ha completado basándose en el conocimiento descrito anteriormente.

Dicho de otro modo, el contenido de la presente invención es el siguiente:

1. Una chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, teniendo la chapa metálica un sustrato cubierto con una película que está compuesta por una capa de aleación de Sn, la seleccionada de una chapa de acero inoxidable, una chapa de titanio y una chapa de aleación de titanio, una película que cubre el sustrato y está compuesta por una capa de aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, conteniendo la película partículas conductoras, y una capa intermedia multiestratificada compuesta por Ni_3Sn_2 entre la película y el sustrato.

2. La chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según el punto 1, estando compuesta la capa de aleación de Sn por Ni_3Sn_2 .

3. La chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según el punto 1 ó 2, teniendo las partículas conductoras una conductividad eléctrica de $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ o más y teniendo un tamaño de grano medio de $0,1 \mu m$ o más y $6 \mu m$ o menos.

4. La chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, siendo el contenido de las partículas conductoras del 0,1% en masa o más y del 30% en masa o menos.

5. La chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según uno cualquiera de los puntos 1 a 4, estando compuestas las partículas conductoras por uno o más de negro de carbono, TiC, VC, TiN, TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$ y $NbSi_2$.

6. La chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según uno cualquiera de los puntos 1 a 5, consistiendo la capa intermedia en 2 capas o más y en 4 capas o menos y teniendo un grosor total medio de $6 \mu m$ o menos.

[Efectos ventajosos de la invención]

Según la presente invención, es posible obtener a bajo coste una chapa metálica que puede usarse idealmente como separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones y que no sólo tenga baja resistencia de contacto sino también excelente durabilidad en el entorno en el que se usa el separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

Además, puede lograrse la mejora de la resistencia a la corrosión, y puede reducirse el grosor de cada capa intermedia.

[Breve descripción de los dibujos]

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

La figura 2 ilustra un método para medir la resistencia de contacto.

La figura 3 ilustra un ejemplo de un patrón de difracción de rayos X de película delgada de una muestra que no contenía partículas conductoras.

La figura 4 ilustra la relación entre el contenido de partículas conductoras (partículas de TiN) en una película y la resistencia de contacto.

la figura 5 ilustra las estructuras de película según la presente invención de la siguiente manera: (a) ilustra un caso en el que una película que contenía partículas conductoras se formó directamente sobre la superficie de un sustrato, (b) ilustra un caso en el que una película que contenía partículas conductoras se formó sobre la superficie de una capa intermedia única que se formó sobre la superficie de un sustrato, y (c) ilustra un caso en el que una película

que contenía partículas conductoras se formó sobre la superficie de una capa intermedia que consistía en tres capas que se formaron sobre la superficie de un sustrato.

La figura 6 ilustra las relaciones entre el grosor total de una capa intermedia y la densidad de corriente para los tres tipos de capas intermedias que consisten en una, dos y tres capas, respectivamente.

La figura 7 ilustra la comparación de los valores de densidad de corriente observados a un potencial de 1,0 V en el barrido directo del 5º ciclo del voltamograma cíclico en las condiciones especificadas para las muestras de SUS447J1 que se recubrieron con diversos tipos de películas que tenían un grosor de 10 µm.

[Descripción de realizaciones]

La presente invención se describirá específicamente tal como sigue.

(1) Una chapa metálica que va a usarse como sustrato

Se usan chapas metálicas que tienen excelente resistencia a la corrosión incluyendo una chapa de acero inoxidable (una chapa de acero inoxidable ferrítico, una chapa de acero inoxidable austenítico y una chapa de acero inoxidable dúplex), una chapa de titanio y una chapa de aleación de titanio.

(2) Una película

En la presente invención, el sustrato está cubierto con una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, más preferiblemente de un compuesto intermetálico, Ni₃Sn₂. Un compuesto intermetálico, Ni₃Sn₂, es más preferible en el entorno en el que se usa un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (entorno de ácido sulfúrico en el que el valor de pH es de 3 y en el que la temperatura es de 80°C).

Aunque no está claro por qué una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente un compuesto intermetálico, Ni₃Sn₂, tiene excelente estabilidad en el entorno en el que se usa un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, se considera que la razón es la siguiente.

Se considera que la unión de Sn-Ni o la unión de Sn-Fe en una aleación de Sn es más estable que la unión de Sn-Sn en una sola sustancia de Sn, lo que da como resultado una mejor resistencia a la corrosión. En particular, se considera que, cuando se forma Ni₃Sn₂, según el diagrama de fases de aleación binaria de Ni-Sn, a alta temperatura en el intervalo de 790°C o mayor, la unión de Sn-Ni es muy estable, lo que da como resultado excelente resistencia a la corrosión.

(3) Un método para formar una película sobre la superficie de un sustrato

Con el fin de cubrir la superficie del sustrato descrito anteriormente con una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente un compuesto intermetálico, Ni₃Sn₂, en particular se usa idealmente un método de recubrimiento electrolítico y, en este caso, resulta apropiado que se realice electrorrecubrimiento galvánico en un baño de recubrimiento electrolítico que se ajuste a la composición química especificada.

Además, con el fin de cubrir la superficie del sustrato con una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni₃Sn₂, que contiene partículas conductoras (a continuación en el presente documento, una película que contiene partículas de conducción), resulta apropiado que se realice electrorrecubrimiento galvánico en un baño de recubrimiento electrolítico que se ajuste a la composición química especificada, en la que se dispersa la cantidad especificada de las partículas conductoras y que está agitándose. En este caso, se usa idealmente un método de agitación tal como un método de hélice o un método de bomba.

En caso de que la película según la presente invención se forma usando un método de recubrimiento electrolítico, es preferible que el contenido de las partículas conductoras en el baño de recubrimiento electrolítico se fije para que sea de 1 g/cm³ o más y de 6 g/cm³ o menos. En caso de que el contenido de las partículas conductoras sea menor de 1 g/cm³, no puede contenerse una cantidad suficiente de las partículas conductoras en la capa de Ni₃Sn₂. Por otro lado, en caso de que el contenido de las partículas conductoras sea mayor de 6 g/cm³, las partículas tienden a precipitar en el baño de recubrimiento electrolítico, lo que da como resultado dificultad en hacer que las partículas conductoras queden contenidas de manera uniforme en la capa de Ni₃Sn₂.

Aunque hasta ahora se ha descrito un método de formación de una película que contiene partículas conductoras mediante el uso de un método de recubrimiento electrolítico, la película puede formarse mediante el uso de los métodos siguientes.

1) Método de deposición física en fase de vapor (método de PVD)

5 En este método, se usan dos o más tipos de metal como objetivos con el fin de cubrir la superficie del sustrato con una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente un compuesto intermetálico, Ni_3Sn_2 . Además, puede formarse una película que contiene partículas conductoras deteniendo en medio de la formación una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni_3Sn_2 , distribuyendo las partículas conductoras sobre la cara del sustrato, y entonces reiniciando la formación de una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente Ni_3Sn_2 , mediante el uso de un método de deposición física en fase de vapor (anteriormente, un método de evaporación).

2) Método de aleación

15 Además, este método se usa para formar una película que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente un compuesto intermetálico, Ni_3Sn_2 , realizando tratamiento de aleación (tratamiento térmico) tras la formación de una capa que está compuesta por Sn y una capa que está compuesta por uno o ambos de Ni y Fe.

20 Específicamente, puede formarse una capa de Ni_3Sn_2 recubriendo el sustrato con una capa en la que la razón de mezclado de Ni metálico con respecto a Sn metálico es de 3 : 2 en lo que se refiere a la razón atómica, realizando entonces tratamiento de aleación (tratamiento térmico) a una temperatura de 790°C o mayor.

25 Además, puede formarse una capa de Ni_3Sn_4 recubriendo el sustrato con una capa en la que la razón de mezclado de Ni metálico con respecto a Sn metálico es de 3 : 4 en lo que se refiere a la razón atómica, realizando entonces tratamiento de aleación (tratamiento térmico) a una temperatura de 230°C o mayor y de 790°C o menor.

30 Además, puede formarse una capa de FeSn recubriendo el sustrato con una capa en la que la razón de mezclado de Fe metálico con respecto a Sn metálico es de 1 : 1 en lo que se refiere a la razón atómica, realizando entonces tratamiento de aleación (tratamiento térmico) a una temperatura de 510°C o mayor, y puede formarse una capa de $FeSn_2$ recubriendo el sustrato con una capa en la que la razón de mezclado de Sn metálico con respecto a Fe metálico es de 2 : 1 en lo que se refiere a la razón atómica, realizando entonces tratamiento de aleación (tratamiento térmico) a una temperatura de 232°C o mayor y menor de 510°C.

35 Por otro lado, es preferible que el grosor de una película que contiene partículas conductoras sea igual que el tamaño de grano mínimo de las partículas conductoras o más y de 15 μm o menos. No es preferible que el grosor de la película sea menor que el tamaño de grano de las partículas conductoras, porque las partículas conductoras tenderían a desprenderse de la película. Por otro lado, es bastante poco rentable que el grosor de la película sea mayor de 15 μm , porque se satura el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión.

40 (4) Partículas conductoras

45 Además, el contenido de las partículas conductoras en la película, que está compuesta por una aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, en particular, preferiblemente un compuesto intermetálico, Ni_3Sn_2 , y que se forma usando un método de recubrimiento electrolítico, un método de deposición física en fase de vapor o un tratamiento de aleación tal como se describió anteriormente, ha de ser del 0,1% en masa o más y del 30% en masa o menos. En caso de que el contenido de las partículas conductoras en la película que contiene las partículas conductoras sea menor del 0,1% en masa, el efecto de disminuir la resistencia de contacto es insignificamente pequeño. Por otro lado, en caso de que el contenido de las partículas conductoras en la película que contiene las partículas conductoras sea mayor del 30% en masa, existe el problema de que la película tiende a desprenderse debido a la fragilidad de la película.

55 La figura 4 ilustra los resultados de la investigación de la relación entre el contenido de partículas conductoras (partículas de TiN) en una película y la resistencia de contacto.

Tal como se ilustra en esta figura, se entiende que la resistencia de contacto disminuye rápidamente hasta 10 $m\Omega \cdot cm^2$ o menos, en caso de que el contenido de las partículas conductoras sea del 0,1% en masa o más, es decir, la conductividad aumenta significativamente.

60 Además, es preferible que el tamaño de grano medio de las partículas conductoras descritas anteriormente sea de 0,1 μm o más y de 6 μm o menos. El motivo para esto es que, en caso de que el tamaño de grano medio de las partículas conductoras sea menor de 0,1 μm , el efecto de disminuir la resistencia de contacto es insuficiente, y que, por otro lado, en caso de que el tamaño de grano medio de las partículas conductoras sea mayor de 6 μm , la película tiende a desprenderse debido a la fragilidad de la película.

65

Además, desde el punto de vista de disminuir la resistencia de contacto, es preferible que la conductividad eléctrica de las partículas conductoras sea de $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ o más. El motivo para esto es que, en caso de que la conductividad eléctrica sea menor de $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, es difícil disminuir la resistencia de contacto hasta el nivel del objetivo de la presente invención o menos. En este caso, el valor objetivo de la resistencia de contacto de la presente invención es menor de $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Además, se requiere que las partículas conductoras según la presente invención tengan estabilidad excelente en el entorno en el que se usa un separador además de las características descritas anteriormente.

Los ejemplos de las partículas conductoras que satisfacen los requisitos descritos anteriormente incluyen negro de carbono, TiC, VC, TiN, TiB₂, VB₂, CrB₂, TiSi₂, ZrSi₂ y NbSi₂.

(5) Capa intermedia

Aunque hasta ahora se han descrito los casos en que una película que contiene partículas conductoras se forma directamente sobre la superficie de un sustrato, según la presente invención se forma una capa intermedia multiestratificada que está compuesta por Ni₃Sn₂, entre el sustrato y la película que contiene las partículas conductoras. Además, es preferible que la composición química de la capa intermedia sea igual que la de la película descrita anteriormente con el fin de lograr la adhesión entre las capas intermedias y entre la capa intermedia y la película.

La resistencia a la corrosión puede mejorarse adicionalmente de manera significativa mediante la formación de las capas intermedias descritas anteriormente.

Además, el grosor de la capa intermedia puede disminuirse haciendo que la capa intermedia descrita anteriormente sea multiestratificada.

La figura 5 ilustra las estructuras de película según la presente invención.

La figura 5(a) ilustra un caso en que una película 12 que contiene partículas conductoras se forma directamente sobre la superficie del sustrato 11.

En este caso, la chapa metálica de base puede corroerse a través de defectos formados en los límites entre el Ni₃Sn₂ y las partículas conductoras en la película que contiene las partículas conductoras.

La figura 5(b) ilustra un caso en que la película 12 que contiene partículas conductoras se forma sobre la superficie de una sola capa 13 intermedia que se forma sobre la superficie del sustrato 11.

Puede lograrse mejora de la resistencia a la corrosión formando una capa 13 intermedia entre un sustrato 11 y una película 12 que contiene las partículas conductoras, tal como se ilustra en esta figura, porque se debilita la influencia de los defectos formados en los límites entre el Ni₃Sn₂ y las partículas conductoras.

En este caso, es preferible que el grosor de la capa intermedia sea de 5 μm o más con el fin de eliminar completamente la influencia perjudicial de los defectos formados en los límites entre el Ni₃Sn₂ y las partículas conductoras en la película que contiene las partículas conductoras.

La figura 5(c) ilustra un caso en que una película 12 que contiene partículas conductoras se forma sobre la superficie de una capa 13 intermedia, que consiste en tres capas, que se forma sobre la superficie de un sustrato 11.

En caso de que la capa intermedia multiestratificada se forme de este modo, no sólo existe la ventaja de que se logra una mejora adicional de la resistencia a la corrosión, sino también la ventaja de que el grosor de cada capa que compone la capa multiestratificada puede hacerse más delgado, lo que da como resultado una reducción en el grosor total de la capa intermedia.

El motivo para esto es que, aunque una chapa metálica de base puede corroerse en caso de que el grosor de la capa intermedia, por ejemplo, el grosor de la capa con recubrimiento electrolítico, sea pequeño, porque la probabilidad de que un defecto en una capa con recubrimiento electrolítico alcance la chapa metálica de base es alto, la probabilidad de que un defecto en una capa multiestratificada alcance directamente en entorno exterior es baja, porque las posiciones de los defectos en las diferentes capas difieren entre sí.

Por tanto, en caso de que se forme una capa intermedia multiestratificada, el grosor de cada capa que compone la capa intermedia puede hacerse de aproximadamente 1 μm , lo que significa que el grosor total de la capa intermedia puede hacerse de 3 μm , por ejemplo, en caso de que la capa intermedia consista en tres capas, lo que da como resultado que el grosor total de la película sea menor que el de la película que tiene una sola capa intermedia.

Por otro lado, en caso de que se forme una capa intermedia multiestratificada, aunque no hay limitaciones particulares en el número de capas que componen la capa intermedia, es preferible que el número sea aproximadamente de 2 a 4. Además, en este caso, es preferible que el grosor de cada capa que compone la capa intermedia sea aproximadamente de 0,5 a 3 μm .

La figura 6 ilustra los resultados de la investigación para las relaciones entre el grosor total de una capa intermedia y la densidad de corriente para los tres tipos de capas intermedias que consistieron en una capa (el grosor total era de 1, 3, 4, 6, 8 o 10 μm), dos capas (el grosor total era de 1+1=2 μm , 1,5+1,5=3 μm , 2+2=4 μm o 3+3=6 μm) y tres capas (el grosor total es de 0,8+0,8+0,8=2,4 μm , 1+1+1=3 μm , 2+2+2=6 μm), respectivamente.

Se entiende que, tal como se ilustra en esta figura, entre las capas intermedias de igual grosor total, cuando mayor es el número de capas que componen la capa intermedia, menor es la densidad de corriente, es decir, mayor estabilidad se logra en el entorno en el que se usa un separador.

Por otro lado, adicionalmente puede formarse una capa de pretratamiento entre la capa de Ni_3Sn_2 (la película que contiene partículas conductoras o la capa intermedia tal como se describió anteriormente) y el sustrato con el fin de mejorar las características requeridas para un separador (por ejemplo, prevención de elución de Ni en el sustrato o mejora de la adhesión entre el sustrato y la capa de Ni_3Sn_2), según la presente invención. Por ejemplo, puede formarse una capa de ataque de Ni o una capa de ataque de Au con el fin de mejorar la adhesión entre el sustrato y la capa de Ni_3Sn_2 .

(6) A acero inoxidable que va a usarse como sustrato

Puesto que no hay limitaciones particulares en cuanto al tipo u otras características del acero inoxidable que va a usarse como sustrato según la presente invención siempre que el acero inoxidable tenga la resistencia a la corrosión que se requiere en el entorno de trabajo de una pila de combustible, puede usarse cualquiera de acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable austenítico y acero inoxidable dúplex. Sin embargo, es necesario que el contenido de Cr sea del 16% en masa o más con el fin de lograr la resistencia a la corrosión mínima, preferiblemente del 18% en masa o más.

A continuación se describirán las composiciones químicas que pueden usarse idealmente para el acero inoxidable ferrítico, el acero inoxidable austenítico y el acero inoxidable dúplex. En este caso, en lo que se refiere a la composición química, % indica % en masa, a menos que se indique otra cosa.

1) Composición química ideal del acero inoxidable ferrítico

C: El 0,03% o menos

Aunque es preferible que el contenido de C sea lo más pequeño posible, porque el C disminuye la resistencia a la corrosión al combinarse con Cr en el acero, no hay una reducción significativa en la resistencia a la corrosión, en caso de que el contenido de C sea del 0,03% o menos. Por tanto, es preferible que el contenido de C sea del 0,03% o menos, más preferiblemente del 0,015% o menos.

Si: El 1,0% o menos

Aunque el Si es un elemento químico que se usa para desoxidación, es preferible que el contenido de Si sea del 1,0% o menos, más preferiblemente del 0,5% o menos, porque un contenido excesivo de Si disminuye la ductilidad.

Mn: El 1,0% o menos

Es preferible que el contenido de Mn sea del 1,0% o menos, más preferiblemente del 0,8% o menos, porque el Mn disminuye la resistencia a la corrosión al combinarse con S y mediante la formación de MnS .

S: El 0,01% o menos

Es preferible que el contenido de S sea del 0,01% o menos, más preferiblemente del 0,008% o menos, porque el S disminuye la resistencia a la corrosión al combinarse con Mn y mediante la formación de MnS tal como se describió anteriormente.

P: El 0,05% o menos

Aunque es preferible que el contenido de P sea lo más pequeño posible, porque el P disminuye la ductilidad, no hay una reducción significativa en la ductilidad, en caso de que el contenido de P sea del 0,05% o menos. Por tanto, es preferible que el contenido de P sea del 0,05% o menos, más preferiblemente del 0,04% o menos.

Al: El 0,20% o menos

Aunque el Al es un elemento químico que se usa para desoxidación, es preferible que el contenido de Al sea del 0,20% o menos, más preferiblemente del 0,15% o menos, porque un contenido excesivo de Al disminuye la ductilidad.

5 N: El 0,03% o menos

10 Aunque es preferible que el contenido de N sea lo más pequeño posible, porque el N disminuye la resistencia a la corrosión al combinarse con Cr en el acero, no hay una reducción significativa en la resistencia a la corrosión, en caso de que el contenido de N sea del 0,03% o menos. Por tanto, es preferible que el contenido de N sea del 0,03% o menos, más preferiblemente del 0,015% o menos.

Cr: El 16% o más

15 El Cr es un elemento químico que es esencial para lograr la resistencia a la corrosión para el acero inoxidable, y es necesario que contenido de Cr sea del 16% o más con el fin de conseguir este efecto. En caso de que el contenido de Cr sea menor del 16%, no puede usarse un separador durante mucho tiempo. En particular, es preferible que el contenido de Cr sea del 18% o más, más preferiblemente del 20% o más, en caso de que haya un problema de cambio en el entorno en que se usa el separador. Por otro lado, es preferible que el contenido de Cr sea del 40% o menos en caso de que la trabajabilidad sea importante, más preferiblemente del 35% o menos, porque un contenido excesivo de Cr de más del 40% reduce significativamente la trabajabilidad.

Uno, dos o todos de Nb, Ti y Zr: El 1,0% o menos en total

25 El Nb, el Ti y el Zr son todos elementos químicos que son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión para fijar C y N en el acero como carburos y nitruros. Sin embargo, el contenido de uno, dos o todos estos elementos químicos está limitado al 1,0% o menos en total, porque un contenido excesivo de estos elementos químicos de más del 1,0% en total disminuye significativamente la ductilidad. En este caso, es preferible que el contenido de uno, dos o todos estos elementos químicos sea del 0,02% o más en total con el fin de conseguir suficientemente el efecto de estos elementos químicos.

Aunque hasta ahora se han descrito las composiciones esenciales, pueden contenerse otros elementos químicos según sea necesario, según la presente invención.

35 Mo: El 0,02% o más y el 4,0% o menos

40 El Mo es un elemento químico que es eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión, en particular, la resistencia a la corrosión localizada, y es preferible que el contenido de Mo sea del 0,02% o más. Por otro lado, es preferible que el límite superior del contenido de Mn sea del 4,0%, más preferiblemente del 2,0% o menos, porque un contenido excesivo de Mo de más del 4,0% reduce significativamente ductilidad.

Además, puede contenerse Ni, Cu, V y W siendo el contenido de cada elemento químico del 1,0% o menos con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión. Además, puede contenerse Ca, Mg, REM (metales de tierras raras) y B siendo el contenido de cada elemento químico del 0,1% o menos.

45 El resto de la composición química consiste en Fe e impurezas inevitables. Entre las impurezas inevitables, es preferible que el contenido de O (oxígeno) sea del 0,02% o menos.

2) composición química ideal del acero inoxidable austenítico

50 C: El 0,08% o menos

55 El C reduce la resistencia a la corrosión, porque el C reacciona con el Cr en el acero inoxidable austenítico para un separador, formando compuestos químicos, y precipita como carburos de Cr en los límites de grano. Por tanto, es preferible que el contenido de C sea lo más pequeño posible, y que no reduzca significativamente la resistencia a la corrosión, en caso de que el contenido de C sea del 0,08% o menos. Por tanto, es preferible que el contenido de C sea del 0,08% o menos, más preferiblemente del 0,03% o menos.

Cr: El 16% o más

60 El Cr es un elemento químico que es esencial para lograr resistencia a la corrosión que es una característica básica del acero inoxidable austenítico, y no puede usarse un separador durante mucho tiempo, en caso de que el contenido de Cr sea menor del 16%. Por tanto, contenido de Cr se fija para que sea del 16% y más. Por otro lado, es difícil obtener una microestructura austenítica, en caso de que el contenido de Cr sea mayor del 30%. Por tanto es preferible que el contenido de Cr sea del 30% o menos, más preferiblemente del 18% o más y del 26% o menos.

65

ES 2 749 469 T3

Mo: El 0,1% o más y el 10,0% o menos

5 El Mo es un elemento químico que es eficaz para suprimir la corrosión localizada incluyendo corrosión por fisuras del acero inoxidable para un separador. Es necesario que el contenido de Mo sea del 0,1% o más con el fin de conseguir este efecto. Por otro lado, en caso de que el contenido de Mo sea mayor del 10,0%, hay una fragilidad significativa del acero inoxidable para un separador, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, es preferible que el contenido de Mo sea del 0,1% o más y del 10% o menos, más preferiblemente del 0,5% o más y del 7,0% o menos.

10 Ni: El 7% o más y el 40% o menos

15 El Ni es un elemento químico que estabiliza la fase austenítica. En caso de que el contenido de Ni sea menor del %, no puede lograrse el efecto de estabilización de la fase austenítica. Por otro lado, en caso de que el contenido de Ni sea mayor del 40%, se consume Ni excesivamente, lo que da como resultado un aumento en el coste. Por tanto, es preferible que el contenido de Ni sea del 7% o más y del 40% o menos con el fin de mejorar la trabajabilidad en caliente.

20 Además de C, Cr, Mo y Ni descritos anteriormente, pueden estar contenidos los siguientes elementos químicos según sea necesario para el acero inoxidable austenítico para un separador según la presente invención.

N: El 2,0% o menos

25 El N es eficaz para suprimir la corrosión localizada del acero inoxidable austenítico para un separador. Sin embargo, es preferible que el contenido de N sea del 2,0% o menos, porque industrialmente es difícil obtener un contenido de N mayor del 2,0%. Además, lleva mucho tiempo obtener un contenido de N mayor del 0,4% en una fase de fundición del acero inoxidable para un separador mediante un método de fundición común, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, es preferible que el contenido de N sea del 0,4% o menos desde el punto de vista del coste, más preferiblemente del 0,01% o más y del 0,3% o menos.

30 Cu: El 0,01% o más y el 3,0% o menos

35 El Cu es un elemento químico que es eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico para un separador. Es preferible que el contenido de Cu sea del 0,01% o más con el fin de conseguir este efecto. Sin embargo, en caso de que el contenido de Cu sea mayor del 3,0%, hay una disminución en la trabajabilidad en caliente, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, en caso de que esté contenido Cu, es preferible que el contenido de Cu sea del 3,0% o menos, más preferiblemente del 0,01% o más y del 2,5% o menos.

40 Si: El 0,01% o más y el 1,5% o menos

45 El Si es un elemento químico que es eficaz para la desoxidación y se añade en la fase de fundición del acero inoxidable austenítico para un separador. Es preferible que el contenido de Si sea del 0,01% o más con el fin de conseguir este efecto. Sin embargo, el contenido excesivo de Si produce el endurecimiento del acero inoxidable para un separador y una disminución en la ductilidad. Por tanto, en caso de que esté contenido Si, es preferible que el contenido de Si sea del 1,5% o menos, más preferiblemente del 0,01% o más y del 1,0% o menos.

Mn: El 0,001% o más y el 2,5% o menos

50 El Mn es un elemento químico que es eficaz para suprimir la segregación de límite de grano del S y para impedir la fractura cuando se realiza laminación en caliente, porque el Mn es eficaz para reducir la disolución sólida de S al combinarse con S que se mezcla inevitablemente para dar acero inoxidable austenítico para un separador. Este efecto se consigue en el caso de que el contenido de Mn sea del 0,001% o más y del 2,5% o menos. Por tanto, en caso de que esté contenido Mn, es preferible que el contenido de Mn sea del 0,001% o más y del 2,5% o menos, más preferiblemente del 0,001% o más y del 2,0% o menos.

55 Uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr: El 0,01% o más y el 0,5% o menos en total

60 Cualquiera de Ti, Nb, V y Zr forma carburos haciéndolo reaccionar con C en acero inoxidable austenítico. Dado que Ti, Nb, V y Zr fijan C de este modo, estos elementos químicos son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión de límite de grano del acero inoxidable austenítico para un separador. En particular, en caso de que el contenido de C sea del 0,08% o menos, se consigue el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión al contener uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr, en caso de que el contenido de uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr sea del 0,01% o más en total.

65 Por otro lado, el efecto se satura, aunque el contenido de uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr sea mayor del 0,5%. Por tanto, en caso de que esté contenido Ti, Nb, V o Zr, es preferible que el contenido de uno, dos, tres o

todos de Ti, Nb, V y Zr sea del 0,01% o más y del 0,5% o menos.

Además de los elementos químicos descritos anteriormente, pueden estar contenidos Ca, Mg, B, metal de tierras raras (es decir REM) siendo el contenido de cada elemento químico del 0,1% o menos con el fin de mejorar la trabajabilidad en caliente del acero inoxidable austenítico para un separador, según la presente invención. Puede estar contenido Al dentro de un intervalo de contenido del 0,2% o menos con el fin de desoxidación en una fase de fundición.

El resto de la composición química consiste en Fe e impurezas inevitables. Entre las impurezas inevitables, es preferible que el contenido de O (oxígeno) sea del 0,02% o menos.

3) Composición química ideal del acero inoxidable dúplex

C: El 0,08% o menos

El C reduce la resistencia a la corrosión, porque el C reacciona con Cr, formando compuestos químicos, y precipita como carburos de Cr en los límites de grano. Por tanto, es preferible que el contenido de C sea lo más pequeño posible, y que no reduzca significativamente la resistencia a la corrosión, en caso de que el contenido de C sea del 0,08% o menos. Por tanto, es preferible que el contenido de C sea del 0,08% o menos, más preferiblemente del 0,03% o menos.

Cr: El 16% o más

El Cr es un elemento químico que es esencial para lograr la resistencia a la corrosión que es una característica básica del acero inoxidable dúplex, y no puede usarse un separador durante mucho tiempo, en caso de que el contenido de Cr sea menor del 16%. Por tanto, el contenido de Cr se fija para que sea del 16% y más. Por otro lado, es difícil obtener una microestructura dúplex (a continuación en el presente documento, se hace referencia a microestructura dúplex que consiste en fase ferrítica y fase austenítica, a menos que se indique otra cosa), en caso de que el contenido de Cr sea mayor del 30%. Por tanto es preferible que el contenido de Cr sea del 30% o menos, más preferiblemente del 20% o más y del 28% o menos.

Mo: El 0,1% o más y el 10,0% o menos

El Mo es un elemento químico que es eficaz para suprimir la corrosión localizada incluyendo corrosión por fisuras. Es necesario que el contenido de Mo sea del 0,1% o más con el fin de conseguir este efecto. Por otro lado, en caso de que el contenido de Mo sea mayor del 10,0%, hay una fragilidad significativa del acero inoxidable, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, es preferible que el contenido de Mn sea del 0,1% o más y del 10% o menos, más preferiblemente del 0,5% o más y del 7,0% o menos.

Ni: El 1% o más y el 10% o menos

El Ni es un elemento químico que estabiliza la fase austenítica. En caso de que el contenido de Ni sea menor del 1%, es difícil obtener una microestructura dúplex, porque es difícil obtener la fase de austenita. Por otro lado, en caso de que el contenido de Ni sea mayor del 10%, es difícil obtener una microestructura dúplex, porque es difícil obtener la fase ferrítica. Por tanto, es preferible que el contenido de Ni sea del 1% o más y del 10% o menos.

Además de C, Cr, Mo y Ni descritos anteriormente, pueden estar contenidos los siguientes elementos químicos según sea necesario para el acero inoxidable dúplex para un separador según la presente invención.

N: El 2,0% o menos

El N es un elemento químico que es eficaz para suprimir la corrosión localizada del acero inoxidable dúplex para un separador. Sin embargo, es preferible que el límite superior del contenido de N sea del 2,0%, porque industrialmente es difícil obtener un contenido de N mayor del 2,0%. Además, lleva mucho tiempo obtener un contenido de N mayor del 0,4% en una fase de fundición mediante un método de fundición común, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, es preferible que el contenido de N sea del 0,4% o menos desde el punto de vista del coste, más preferiblemente del 0,01% o más y del 0,3% o menos.

Cu: El 3,0% o menos

El Cu es un elemento químico que es eficaz para mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable dúplex para un separador. Es preferible que el contenido de Cu sea del 0,01% o más con el fin de conseguir este efecto. Sin embargo, en caso de que el contenido de Cu sea mayor del 3,0%, hay una disminución en la trabajabilidad en caliente, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Por tanto, en caso de que esté contenido Cu, es preferible que el contenido de Cu sea del 3,0% o menos, más preferiblemente del 0,01% o más y del 2,5% o menos.

Si: El 1,5% o menos

5 El Si es un elemento químico que es eficaz para la desoxidación y se añade en la fase de fundición del acero inoxidable dúplex para un separador. Es preferible que el contenido de Si sea del 0,01% o más con el fin de conseguir este efecto. Sin embargo, el contenido excesivo de Si produce el endurecimiento del acero inoxidable para un separador y una disminución en la ductilidad. Por tanto, en caso de que esté contenido Si, es preferible que el contenido de Si sea del 1,5% o menos, más preferiblemente del 0,01% o más y del 1,0% o menos.

10 Mn: El 0,001% o más y el 2,5% o menos

15 El Mn es un elemento químico que es eficaz para suprimir la segregación de límite de grano de S y para impedir la fractura cuando se realiza laminación en caliente, porque el Mn es eficaz para reducir la disolución sólida de S al combinarse con S que se mezcla inevitablemente para dar acero inoxidable dúplex para un separador. Este efecto se consigue en el caso de que el contenido de Mn sea del 0,001% o más y del 2,5% o menos. Por tanto, en caso de que esté contenido Mn, es preferible que el contenido de Mn sea del 0,001% o más y del 2,5% o menos, más preferiblemente del 0,001% o más y del 2,0% o menos.

20 Uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr: El 0,01% o más y el 0,5% o menos en total

25 Cualquiera de Ti, Nb, V y Zr forma carburos haciéndolo reaccionar con C en acero inoxidable dúplex. Dado que Ti, Nb, V y Zr fijan C de este modo, estos elementos químicos son eficaces para mejorar la resistencia a la corrosión de límite de grano del acero inoxidable dúplex para un separador. En particular, en caso de que el contenido de C sea del 0,08% o menos, se consigue el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión al contener uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr, en caso de que el contenido de uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr sea del 0,01% o más en total.

30 Por otro lado, el efecto se satura, aunque el contenido de uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr sea mayor del 0,5%. Por tanto, en caso de que esté contenido Ti, Nb, V o Zr, es preferible que el contenido de uno, dos, tres o todos de Ti, Nb, V y Zr sea del 0,01% o más y del 0,5% o menos.

35 Además de los elementos químicos descritos anteriormente, pueden estar contenidos Ca, Mg, B, metal de tierras raras (indicado también mediante REM) siendo el contenido de cada elemento químico del 0,1% o menos con el fin de mejorar la trabajabilidad en caliente del acero inoxidable dúplex para un separador, y puede estar contenido Al dentro de un intervalo de contenido del 0,2% o menos con el fin de desoxidación en una fase de fundición, según la presente invención.

40 El resto de la composición química consiste en Fe e impurezas inevitables. Entre las impurezas inevitables, es preferible que el contenido de O (oxígeno) sea del 0,02% o menos.

(7) Método ideal para fabricar acero inoxidable

45 Por otro lado, aunque no hay limitaciones en el método para fabricar acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable austenítico y acero inoxidable dúplex que van a usarse como sustratos y puede usarse un método común convencional, según la presente invención, a continuación se describirán las condiciones de fabricación ideales.

50 Un desbaste plano que tiene una composición química que se ajusta de manera ideal, se somete a laminación en caliente tras calentarse hasta una temperatura de 1100°C o mayor, entonces la chapa de acero laminada en caliente obtenida se somete a recocido a una temperatura en el intervalo de 800°C o mayor y 1100°C o menor, entonces la chapa de acero recocida se somete a laminación en frío y recocido de manera repetida, y entonces se obtiene la chapa de acero inoxidable. Lo ideal es que el grosor de la chapa de acero inoxidable obtenida sea de 0,02 mm o más y de 0,8 mm o menos. En este caso, aunque es eficaz que el recocido y el decapado de acabado se realicen en línea de manera continua, una parte de todos los procedimientos puede realizarse fuera de línea por separado, y aclarando con agua y así sucesivamente entre los procedimientos.

55 (8) Titanio y aleación de titanio que va a usarse como sustrato

60 Aunque no hay limitaciones particulares en la microestructura o la composición química de titanio y aleación de titanio según la presente invención, es preferible que el contenido de Ti sea del 70% en masa o más con el fin de obtener una película de estado pasivo que está compuesta principalmente por óxido de titanio que tiene excelente resistencia a la corrosión. Además, pueden estar contenidos diversos tipos de elementos químicos con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, la resistencia mecánica, la trabajabilidad, etc.

65 A continuación se describirá el motivo para la limitación de una microestructura y composición química específicas de titanio (a continuación en el presente documento, se hace referencia a titanio comercialmente puro) o aleación de titanio.

- Microestructura de titanio o aleación de titanio:

5 No hay limitaciones particulares en las microestructuras de titanio y la aleación de titanio según la presente invención.

10 La microestructura de titanio es fase α (estructura compacta hexagonal (hcp)) a una temperatura de 882°C o menor, y es fase β (estructura cúbica centrada en las caras (bcc)) a una temperatura de 882°C o mayor. Aunque el número de sistemas de deslizamiento en la deformación plástica del titanio es pequeño, el titanio es un material para trabajarse para dar un separador que es uno de los fines de la presente invención, porque el titanio tiene una capacidad de endurecimiento de trabajo pequeña y trabajabilidad plástica relativamente buena entre metales hexagonales, y, generalmente, es menos caro que la aleación de titanio.

15 Por otro lado, la microestructura de aleación de titanio se divide en tres clases tal como sigue: tipo α que consiste principalmente en la fase α , tipo β que consiste principalmente en la fase β , y tipo $(\alpha+\beta)$ que consiste en las fases α y β . Las características de la aleación varían ampliamente dependiendo de los tipos de aleaciones, porque las microestructuras de estas aleaciones de titanio varían dependiendo de los tipos de elementos de la aleación y de los contenidos de los elementos de aleación que se añaden al titanio puro, del método de trabajo y del tratamiento térmico, y porque las características de la fase α y la fase β difieren entre sí. Son preferibles las aleaciones de tipo $(\alpha+\beta)$ y las de tipo β , porque ambas pueden trabajarse para dar lugar a un separador que es uno de los fines de la presente invención de diferentes modos tal como sigue: una aleación de tipo $(\alpha+\beta)$ tiene características superplásticas y puede trabajarse mediante el uso de conformación superplástica, y una aleación de tipo β tiene excelente trabajabilidad plástica en frío y puede trabajarse mediante el uso de conformación en frío tal como conformación por prensado.

25 La limitación de una composición química de titanio se describirá a continuación. En el presente documento, con respecto a la composición química, % indica % en masa, a menos que se indique otra cosa.

30 Titanio:

Es ventajoso que se use titanio comercialmente puro como titanio, y, por consiguiente, los elementos químicos distintos de titanio son impurezas. Los ejemplos de impurezas incluyen Fe, O, C, N y H, y, en particular, hay un caso en que se usan O y Fe con el fin de aumentar la resistencia mecánica, entre estos elementos químicos. Cuanto mayor son los contenidos de O y Fe, mayor es la resistencia mecánica. Sin embargo, este efecto se satura en caso de que el contenido de O y Fe sea mayor del 1% en total. Por tanto, es preferible que el contenido total de O y Fe sea del 1% o menos y que el resto de la composición química sea Ti. La limitación de una composición química de aleación de titanio se describirá a continuación.

40 • Ti: El 70% o más

Es preferible que el contenido de Ti sea del 70% en masa o más con el fin de obtener una película de estado pasivo que está compuesta principalmente por óxido de titanio que tiene excelente resistencia a la corrosión.

45 • Al: El 0,5% o más y el 9% o menos

El Al está contenido en la aleación de titanio como elemento químico que es eficaz para estabilizar la fase α y contribuye a un aumento en la resistencia mecánica sin disminuir la resistencia a la corrosión. Es preferible que el contenido de Al sea del 0,5% o más. Además, en caso de que el contenido de Al sea mayor del 9%, no sólo hay un aumento en la resistencia a la deformación, sino también un aumento significativo en la sensibilidad al agrietamiento, porque las fases de fragilidad precipitan, lo que da como resultado una disminución en la productividad. Es preferible que el contenido de Al sea del 0,5% o más y del 7% o menos.

50 Además de los elementos químicos descritos anteriormente, pueden estar contenidos los siguientes elementos químicos en la aleación de titanio según la presente invención.

55 • Uno, dos, tres o todos de Fe, Ni, Co y Cr: El 0,2% o más y el 3% o menos cada

Fe, Ni, Co y Cr son elementos químicos que son eficaces para estabilizar la fase β de tipo eutectoide, y producen disoluciones sólidas principalmente en la fase β , aumentando la resistencia mecánica. Además, estos elementos químicos reducen la temperatura a la que se observa el fenómeno superplástico reduciendo la temperatura de transformación de β . Además, estos elementos químicos son eficaces para disminuir la resistencia a la deformación cuando se realiza trabajo en caliente, en particular, conformación superplástica, y para suprimir la aparición de defectos incluyendo fractura, porque estos elementos químicos tienen una gran velocidad de difusión en titanio y aumentan la fractura en volumen de la fase β . Es preferible que el contenido de Fe, Ni, Co y Cr sea del 0,2% o más cada uno con el fin de conseguir estos efectos. Por otro lado, en caso de que el contenido de Fe, Ni, Co y Cr sea

mayor del 3% cada uno, se forman compuesto intermetálicos, que son fases de fragilidad, en los límites de grano entre estos elementos químicos y el Ti y fases de segregación, que se denominan cascarilla β , cuando se produce fusión o solidificación, lo que da como resultado el deterioro en las propiedades mecánicas, en particular, en la ductilidad. Por tanto, es preferible que el contenido de uno, dos, tres o todos de Fe, Ni, Co y Cr sea del 0,2% o más y del 3% o menos cada uno.

• Uno o ambos de Mo y V: El 1% o más y el 25% o menos en total

El Mo y el V son elementos químicos que son eficaces para estabilizar la fase β de tipo de disolución sólida completa, y obtener disoluciones sólidas principalmente en la fase β , aumentando la resistencia mecánica. Aunque es preferible que el contenido de uno o ambos de Mo y V sea del 1% o más en total con el fin de conseguir estos efectos, en caso de que el contenido sea mayor del 25%, estos efectos se saturan. Además, no es preferible que el contenido sea mayor del 25%, porque el Mo y el V son elementos químicos pesados y caros. Además, el Mo aumenta la resistencia a la deformación cuando se realiza trabajo en caliente, en particular, cuando se realiza conformación superplástica, porque el Mo tiene una velocidad de difusión pequeña. Por tanto, es preferible que el contenido de Mo y V sea del 1% o más y del 25% o menos en total.

• O: El 0,05% o más y el 0,5% o menos

El O forma fase α de disoluciones sólidas, aumentando la resistencia mecánica. Es preferible que el contenido de O sea del 0,05% o más. Por otro lado, en caso de que el contenido de O sea mayor del 0,5%, hay deterioro en la trabajabilidad en frío y en la ductilidad. Por tanto, es preferible que el contenido de O sea del 0,05% o más y del 0,5% o menos.

• Uno o ambos de Zr y Sn: El 0,2% o más y el 6% o menos en total

El Zr y el Sn están contenidos en la aleación de titanio como elementos químicos neutros, aumentan la resistencia mecánica sin disminuir la ductilidad y no disminuyen la resistencia a la corrosión. Además, estos elementos químicos mejoran la resistencia al desgaste corrosivo. Es preferible que el contenido de Zr y Sn sea del 0,2% o más en total. Por otro lado, en caso de que el contenido de Zr y Sn sea mayor del 6%, no puede lograrse el efecto deseado. Por tanto, es preferible que el contenido de Zr y Sn sea del 0,2% o más y del 6% o menos en total.

Adicionalmente, además de los elementos químicos descritos anteriormente, pueden estar contenidos los siguientes elementos químicos según sea necesario en la aleación de titanio según la presente invención.

• Si: El 0,5% o menos

El Si es un elemento químico que es eficaz para mejorar la resistencia al desgaste corrosivo y se añade en una fase de fundición de la aleación de titanio. Sin embargo, el contenido excesivo de Si forma compuesto intermetálicos en los límites de grano con Ti, lo que da como resultado una disminución en la ductilidad. Por tanto, en caso de que esté contenido Si, es preferible que el contenido de Si sea del 0,5% o menos, más preferiblemente del 0,05% o más y del 0,5% o menos.

• Uno o ambos de Mn y Cu: El 5% o menos en total

El Mn y el Cu son elementos químicos que son eficaces para estabilizar la fase β de tipo eutectoide, y producen disoluciones sólidas principalmente en la fase β , aumentando la resistencia mecánica. Además, estos elementos químicos reducen la temperatura a la que se observa el fenómeno superplástico reduciendo la temperatura de transformación de β . Es preferible que el contenido de uno o ambos de Mn y Cu sea del 0,2% o más en total con el fin de conseguir estos efectos. Por otro lado, en caso de que el contenido de Mn y Cu sea mayor del 5% en total, se forman compuestos intermetálicos, que son fases de fragilidad, entre estos elementos químicos y el Ti y fases de segregación, que se denominan cascarilla β , cuando se produce fusión y solidificación, lo que da como resultado el deterioro en las propiedades mecánicas, en particular, en la ductilidad. Por tanto, es preferible que el contenido de uno o ambos de Mn y Cu sea del 5% o menos en total.

Adicionalmente, además de la composición química descrita anteriormente, pueden estar contenidos Pd o Ru siendo el contenido de cada elemento químico del 0,5% o menos para la aleación de titanio según la presente invención. Estos elementos químicos aumentan la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio. Es preferible que el contenido de cada elemento químico sea del 0,01% o más con el fin de conseguir este efecto. Sin embargo, el contenido excesivo de estos elementos químicos aumenta el coste, porque estos elementos químicos son muy caros. Por tanto, el límite superior del contenido de estos elementos químicos se fija para que sea del 0,5% cada uno.

El resto de la composición química consiste en Ti e impurezas inevitables.

(9) Método ideal para fabricar titanio y aleación de titanio

A continuación se describirá el método ideal para fabricar titanio y aleación de titanio según la presente invención.

5 Un lingote de titanio o aleación de titanio que tiene una composición química descrita anteriormente se somete a forja de desbastes planos o laminación de desbastes planos rompiéndose la estructura de colada para dar una microestructura casi uniforme, y entonces el desbaste plano obtenido se convierte en la forma especificada mediante trabajo en caliente incluyendo forja en caliente, laminación en caliente y extrusión en caliente. En este caso, puesto que hay un intervalo de temperatura adecuado para el trabajo en caliente y la laminación en caliente desde el punto de vista de la trabajabilidad, en caso de que se lamine un lingote de sección grande o un desbaste plano o en caso de que se obtenga un material delgado mediante el uso de laminación (a continuación en el presente documento, denominada laminación de material delgado), es difícil que el lingote o el desbaste plano se convierta en el producto especificado mediante el uso de laminación tras haberse realizado calentamiento sólo una vez. Por tanto, es preferible que se realicen múltiples laminaciones con calentamiento, lo que significa que se repiten la laminación y el calentamiento de nuevo. La lámina laminada en caliente obtenida se somete a laminación en frío mediante el uso de un gran tren de laminación en frío para una chapa de acero o para una chapa de acero inoxidable o mediante el uso de un tren de la laminación Sendzimir. La chapa laminada en frío obtenida se somete a recocido mediante el uso de un horno de vacío o un horno con atmósfera de gas inerte con el fin de obtener propiedades mecánicas y un tamaño de grano uniformes por toda la chapa. En particular, puesto que la laminación en frío de la aleación de titanio de tipo α y tipo ($\alpha+\beta$) tiende a ser más difícil que la del titanio puro, puede darse el caso de que se realice laminación en caliente que se denomina laminación en paquetes, en la que un desbaste plano se cubre con acero al carbono al menos sobre las superficies superior e inferior. Aunque la aleación de titanio del tipo β tiene buena trabajabilidad en frío, puede darse el caso de que se aumente el número de calentamientos intermedios con el fin de impedir la aparición de un agrietamiento de borde y un agrietamiento interno que se produce por laminación en frío excesiva.

25 Es preferible que la chapa de titanio o chapa de aleación de titanio obtenida se use como separador después de que se formen canales de flujo de gas usando conformación por presión, conformación superplástica, etc. También es preferible que la chapa laminada en caliente obtenida que está tal como se lamina o se recuece tras la laminación en caliente se convierta en un separador que tiene canales de flujo de gas que se forman usando mecanizado.

30 [Ejemplos]

Se requiere que un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones tenga baja resistencia de contacto con el fin de suprimir una disminución en la eficacia de generación de energía. Además, también se requiere que el separador tenga excelente resistencia a la corrosión, porque el separador se usa en un entorno riguroso en el que el potencial eléctrico varía en el momento de la puesta en marcha y el apagado y en el que la temperatura es de 80°C y el valor de pH es de aproximadamente 3. Por tanto, se realizaron los dos tipos de pruebas siguientes considerando estas características requeridas.

40 1) Resistencia de contacto

La resistencia de contacto se definió por el valor obtenido a través de los siguientes procedimientos, tal como se ilustra en la figura 2: se colocaron dos probetas 8 para ensayos y tres papeles 9 carbón (TGP-H-120 fabricado por Toray Industries, Inc.) del mismo tamaño en capas alternas, entonces se unieron electrodos que estaban compuestos por chapas de cobre doradas a las superficies exteriores de los papeles carbón, entonces se observó la resistencia entre las dos probetas para ensayos con una presión de 9,8 MPa (=10 kgf/cm²) ejercida sobre las probetas para ensayos, y entonces se multiplicó la resistencia observada por el área de superficie de contacto y luego se dividió entre el número de superficies de contacto (=2). En este caso, la observación se realizó en cuatro puntos diferentes y se obtuvo el valor medio de los valores observados.

50 O: indica que la resistencia de contacto es menor de 10 m Ω ·cm²

x: indica que la resistencia de contacto es de 10 m Ω ·cm² o más

55 2) Estimación de la estabilidad en un entorno para un separador

La estabilidad en un entorno para un separador se estimó haciendo referencia a un valor de densidad de corriente observada a un potencial de 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo del voltamograma cíclico con un intervalo de barrido de potencial de -0,2 a 1,2 V (frente a SHE) y con una velocidad de barrido de 200 mV/min, usando KCl-Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia, para una muestra que se sumergió en disolución acuosa de ácido sulfúrico cuya temperatura era de 80°C y cuyo valor de pH era de 3, y se estimó que una muestra que tenía la menor densidad de corriente tendría más estabilidad.

65 Dicho de otro modo, el valor de densidad de corriente observado en un potencial de 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo se clasificó basándose en los siguientes criterios.

⊙ : indica que la densidad de corriente es menor de $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

○ : indica que la densidad de corriente es de $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o más y $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o menos

5 Δ : indica que la densidad de corriente es de $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o más y de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o menos

x: indica que densidad de corriente es de más de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

EJEMPLO 1 (comparativo - no según invención)

10 Se usaron como sustratos una chapa que estaba compuesta por SUS447J1 que tenía un grosor de 0,1 mm y una composición química que contenía el 0,003% de C, el 0,20% de Si, el 0,10% de Mn, el 30,0% de Cr, el 0,20% de Ni, el 2,0% de Mo, el 0,02% de Cu, el 0,14% de Nb, el 0,007% de N y el resto Fe, una chapa que estaba compuesta por SUS304 que tenía un grosor de 0,1 mm y una composición química que contenía el 0,05% de C, el 0,55% de Si, el 1,0% de Mn, el 18,2% de Cr, el 8,5% de Ni, el 0,02% de Mo, el 0,03% de N y el resto Fe y una chapa que estaba compuesta por titanio (titanio puro JIS 1) que tenía un grosor de 0,2 mm y una composición química que contenía el 0,002% de H, el 0,04% de O (oxígeno), el 0,01% de N, el 0,19% de Fe y el resto Ti, y estas chapas metálicas se sometieron a decapado y se aclararon con agua, y luego se sometieron a electrorrecubrimiento mediante el uso de una composición de baño de recubrimiento electrolítico y partículas conductoras descritas a continuación en las condiciones en que el valor de pH era de 8,1, en que la temperatura era de 60°C , en que la densidad de corriente era de $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ y en que el baño se agitó con el fin de formar películas que estaban compuestas por una aleación de Sn, específicamente películas de compuesto que estaban compuestas por Ni_3Sn_2 que era un tipo de aleación de Sn que contenía Ni o Fe y que contenía partículas conductoras sobre la superficie de los sustratos. El contenido de partículas conductoras en el baño de recubrimiento electrolítico era de 10 g/l o más y de 400 g/l o menos y el grosor de la capa con recubrimiento electrolítico era 10 μm . Además, también se obtuvieron muestras, sobre cuyas superficies se formaron películas que estaban compuestas por Ni_3Sn_2 que no contenían partículas conductoras, para comparación.

<Composición del baño de recubrimiento electrolítico>

30 • $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 0,45 mol/l y glicina: 0,15 mol/l

<Partículas conductoras>

35 • Negro de carbono (Aqua-Black 001 fabricado por Tokai Carbon co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de 140 nm (0,14 μm)

40 • TiC (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 1 μm o más y de 2 μm o menos

• VC (fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de 1,4 μm

• TiN (fabricado por Soekawa Chemical Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de 1,5 μm

45 • TiB_2 (fabricado por Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 3 μm o menos

• VB2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos

50 • CrB_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 3 μm o más y de 6 μm o menos

• TiSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos

55 • ZrSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos

• NbSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos

La figura 3 ilustra el patrón de difracción de rayos X de una muestra que se obtuvo sin contener partículas conductoras observada mediante el uso de un método de difracción de rayos X de película delgada. Tal como se ilustra claramente en la figura 3, una película que está compuesta por Ni_3Sn_2 se forma sobre la superficie de la muestra.

Los valores de resistencia de contacto de las muestras obtenidas tal como se describió anteriormente y los resultados de investigaciones sobre la estabilidad en el entorno para un separador se facilitan en la tabla 1.

65

Tal como se indica en la tabla 1, en caso de que no estuvieran contenidas partículas conductoras, la resistencia de contacto era mayor de $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, y, en cambio, en caso de que estuvieran contenidas partículas conductoras, fue posible reducir la resistencia de contacto hasta $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ o menos.

- 5 Además, independientemente de si estaban contenidas o no partículas conductoras, en caso de que se formara una película que está compuesta por Ni_3Sn_2 sobre la superficie de la muestra, fue posible mejorar la estabilidad en el entorno para un separador.

EJEMPLO 2

- 10 Se usaron como sustratos una chapa que estaba compuesta por SUS447J1 que tenía un grosor de 0,1 mm, una chapa que estaba compuesta por SUS304 que tenía un grosor de 0,1 mm y una chapa que estaba compuesta por titanio que tenía un grosor de 0,2 mm, que eran las mismas chapas que las usadas para el ejemplo 1, y estas chapas metálicas se sometieron a decapado y se aclararon con agua, entonces se formó una capa intermedia, y
15 luego una película que contiene partículas conductoras mediante el uso de una composición de baño de recubrimiento electrolítico y las partículas conductoras descritas anteriormente.

- 20 Se realizó recubrimiento electrolítico en las condiciones en que el valor de pH era de 8,1, en que la temperatura era de 60°C , y en que la densidad de corriente era de 5 A/dm^2 con el fin de formar la capa intermedia que consistía en desde una hasta tres capas sobre la superficie del sustrato.

- 25 En este caso, las capas intermedias y la película que contenían partículas conductoras estaban compuestas por de aleaciones de Sn, específicamente cuatro tipos de aleación de Sn que contenían Ni o Fe, es decir, Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , FeSn y FeSn_2 . Por otro lado, la capa intermedia y la película que contiene partículas conductoras estaban compuestas por el mismo tipo de material.

- 30 Además, se realizó recubrimiento electrolítico mediante el uso de composiciones de baño de recubrimiento electrolítico ajustadas de diferentes formas dependiendo de los tipos de partículas conductoras descritas a continuación en las condiciones en que el valor de pH era de 8,1, en que la temperatura era de 60°C , en que la densidad de corriente era de 5 A/dm^2 y en que el baño se agitó con el fin de formar películas que tenían diversos tipos de grosor y diversos contenidos de partículas conductoras que estaban compuestas por aleaciones de Sn, específicamente cuatro tipos de aleaciones de Sn que contenían Ni o Fe, es decir, Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , FeSn y FeSn_2 sobre las superficies de las capas intermedias. El contenido de partículas conductoras en el baño de recubrimiento electrolítico era de 10 g/l o más y de 400 g/l o menos. Además, también se obtuvieron muestras, sobre cuyas superficies se formaron películas que estaban compuestas por aleaciones de Sn, específicamente cuatro tipos de aleaciones de Sn que contenían Ni o Fe, es decir, Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , FeSn y FeSn_2 que no contenían partículas conductoras, para comparación.

<Composición de baño de recubrimiento electrolítico>

- 40 1) • Ni_3Sn_2
 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 0,45 mol/l y glicina: 0,15 mol/l

- 45 2) • Ni_3Sn_4
 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,30 mol/l, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 0,45 mol/l y glicina: 0,15 mol/l

- 50 3) • FeSn
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,18 mol/l, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 0,45 mol/l y glicina: 0,15 mol/l

- 55 4) • FeSn_2
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 0,15 mol/l, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,36 mol/l, $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 0,45 mol/l y glicina: 0,15 mol/l

<Partículas conductoras>

- 60 • Negro de carbono (Aqua-Black 001 fabricado por Tokai Carbon co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de 140 nm ($0,14 \mu\text{m}$)

• TiC (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que tiene un tamaño de grano de $1 \mu\text{m}$ o más y de $2 \mu\text{m}$ o menos

- 65 • VC (fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de $1,4 \mu\text{m}$

- TiN (fabricado por Soekawa Chemical Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano medio de 1,5 μm
- TiB_2 (fabricado por Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 3 μm o menos
- VB_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos
- CrB_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 3 μm o más y de 6 μm o menos
- TiSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos
- ZrSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos
- NbSi_2 (fabricado por Japan New Metals Co., Ltd.) que tiene un tamaño de grano de 2 μm o más y de 5 μm o menos

Los valores de resistencia de contacto de las muestras obtenidas tal como se describió anteriormente y los resultados de investigaciones sobre estabilidad en el entorno para un separador se facilitan en las tablas 2 a 5.

Tal como se indica en las tablas 2 a 5, en caso de que no estuvieran contenidas partículas conductoras en la película que estaba compuesta por Ni_3Sn_2 o Ni_3Sn_4 , la resistencia de contacto era mayor de $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, y, en cambio, en caso de que estuvieran contenidas partículas conductoras, fue posible reducir la resistencia de contacto a $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ o menos.

Además, fue posible hacer que la resistencia de contacto de las películas, que estaban compuestas por FeSn o FeSn_2 , y que contenían partículas conductoras, fuera menor que en los casos en que no estaban contenidas partículas conductoras.

Además, se entiende que, en caso de que se formaran capas intermedias, en particular, la estabilidad en el entorno en el que se usa un separador es mejor en comparación con el caso en que no se formaran capas intermedias.

En particular, tal como se indica en la tabla 2, se entiende que, en caso de que las películas y las capas intermedias estuvieran compuesta por Ni_3Sn_2 , la estabilidad en el entorno para un separador es mejor, independientemente del grosor de las películas y las capas intermedias, en comparación con el caso en que las películas y las capas intermedias estuvieran compuestas por los otros tres tipos de aleaciones de Sn.

[Aplicabilidad industrial]

Según la presente invención, es posible obtener un separador que tenga no sólo una baja resistencia de contacto que es equivalente a la de un separador convencional que está compuesto por grafito o acero inoxidable dorado, sino también excelente resistencia a la corrosión. Además, según la presente invención, puede obtenerse un separador de una chapa metálica a bajo coste, porque no es necesario usar un separador que esté compuesto por grafito o acero inoxidable dorado caro, lo que da como resultado una disminución en el coste de fabricación de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones.

[Lista de signos de referencia]

1 conjunto de membrana-electrodo

2, 3 capa de difusión de gas

4, 5 separador

6 canal de flujo de aire

7 canal de flujo de hidrógeno

8 probeta para ensayos

9 papel carbón

10 electrodo

11 sustrato

12 película que contiene partículas conductoras

13 capa intermedia

[Tabla 1]

Muestra n.º	Condiciones de la muestra			Resistencia de contacto ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Densidad de corriente a 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Estimación		Nota
	Sustrato	Tipo de película	Partícula conductora			Contenido de partícula conductora (% en masa)	Resistencia de contacto	
1	SUS447J1	Ni_3Sn_2	Negro de carbono	28	5,9	4,6	○	Ej. comp.
2			TiC	6	4,8	2,7	○	Ej. comp.
3			VC	10	4,9	3,2	○	Ej. comp.
4			TiN	3	5,1	2,5	○	Ej. comp.
5			TiB ₂	14	5,0	2,8	○	Ej. comp.
6			VB ₂	21	5,2	3,4	○	Ej. comp.
7			CrB ₂	3	4,8	3,2	○	Ej. comp.
8			TiSi ₂	6	4,9	2,8	○	Ej. comp.
9			ZrSi ₂	26	5,0	2,9	○	Ej. comp.
10			NbSi ₂	0,5	5,1	3,1	○	Ej. comp.
11	Ninguna	-	52	3,4	x	○	Ejemplo comparativo	
12	SUS304	Ni_3Sn_2	Negro de carbono	3	6,1	4,7	○	Ej. comp.
13			TiC	28	5,0	2,8	○	Ej. comp.
14			VC	0,5	5,1	3,3	○	Ej. comp.
15			TiN	21	5,3	2,6	○	Ej. comp.
16			TiB ₂	26	5,2	2,9	○	Ej. comp.
17			VB ₂	6	5,4	3,5	○	Ej. comp.
18			CrB ₂	10	5,0	3,3	○	Ej. comp.
19			TiSi ₂	14	5,1	2,9	○	Ej. comp.
20			ZrSi ₂	6	5,2	3,0	○	Ej. comp.
21			NbSi ₂	3	5,3	3,2	○	Ej. comp.
22	Ninguna	-	58	3,5	x	○	Ejemplo comparativo	
23	Plancha de titanio	Ni_3Sn_2	Negro de carbono	21	5,8	4,5	○	Ej. comp.
24			TiC	3	4,7	2,6	○	Ej. comp.
25			VC	14	4,8	3,1	○	Ej. comp.
26			TiN	28	5,0	2,4	○	Ej. comp.
27			TiB ₂	6	4,9	2,7	○	Ej. comp.
28			VB ₂	6	5,1	3,3	○	Ej. comp.
29			CrB ₂	0,5	4,7	3,1	○	Ej. comp.
30			TiSi ₂	26	4,8	2,7	○	Ej. comp.
31			ZrSi ₂	3	4,9	2,8	○	Ej. comp.
32			NbSi ₂	10	5,0	3,0	○	Ej. comp.
33	Ninguna	-	56	3,3	x	○	Ejemplo comparativo	

[Tabla 2]

Muestra n.º	Condiciones de la muestra						Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)	Densidad de corriente en barrido directo del 5º ciclo (µA/cm ²)	Estimación		Nota		
	Sustrato	Película intermedia			Capa más exterior				Resistencia de contacto	Estabilidad en el entorno para el separador			
		Tipo de película	Número de capas	Grosor (µm)	Tipo de película	Partícula conductora						Contenido de partícula conductora (% en masa)	Grosor (µm)
1	SUS447J1	Ni ₃ Sn ₂	1	5	Ni ₃ Sn ₂	Negro de carbono	8	3	5,6	○	○	Ej. comp.	
2			2	2+2		TiC	28	6	5,1	2,5	○	○	Ejemplo
3			1	8		VC	10	2	5,5	2,5	○	○	Ej. comp.
4			3	1+1+1		TiN	5	2	6,0	2,4	○	○	Ejemplo
5			1	1		TiB ₂	3	8	6,8	4,6	○	△	Ej. comp.
6			1	3		VB ₂	0,5	3	8,2	3,2	○	○	Ej. comp.
7			1	4		CrB ₂	14	2	5,4	2,9	○	○	Ej. comp.
8			1	10		TiSi ₂	23	1	5,2	2,4	○	○	Ej. comp.
9			3	2+2+2		ZrSi ₂	1	4	7,8	1,8	○	○	Ejemplo
10			2	3+3		NbSi ₂	18	5	5,3	2,2	○	○	Ejemplo
11			1	3		Ninguna	-	3	5,7	3,6	×	○	○
12	SUS304	Ni ₃ Sn ₂	1	1	Ni ₃ Sn ₂	Negro de carbono	5	8	6,0	○	△	Ej. comp.	
13			1	3		TiC	10	2	5,5	3,2	○	○	Ej. comp.
14			2	3+3		VC	1	4	7,8	2,2	○	○	Ejemplo
15			1	5		TiN	8	3	5,6	2,7	○	○	Ej. comp.
16			3	2+2+2		TiB ₂	0,5	5	8,2	1,8	○	○	Ejemplo
17			2	2+2		VB ₂	14	3	5,4	2,5	○	○	Ejemplo
18			1	10		CrB ₂	28	3	5,1	2,4	○	○	Ej. comp.
19			3	1+1+1		TiSi ₂	23	3	5,2	2,4	○	○	Ejemplo
20			1	3		ZrSi ₂	18	2	5,3	3,6	○	○	Ej. comp.
21			1	8		NbSi ₂	3	1	6,8	2,5	○	○	Ej. comp.
22			1	4		Ninguna	-	6	5,4	2,9	×	○	○
23	Plancha de titanio	Ni ₃ Sn ₂	2	3+3	Ni ₃ Sn ₂	Negro de carbono	10	6	5,5	○	○	Ejemplo	
24			3	2+2+2		TiC	5	4	6,0	1,8	○	○	Ejemplo
25			1	4		VC	14	1	5,4	2,9	○	○	Ej. comp.
26			2	2+2		TiN	3	2	6,8	2,5	○	○	Ejemplo

[Tabla 3]

Muestra n.º	Condiciones de la muestra										Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)	Densidad de corriente a 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo (µA/cm ²)	Estimación		Nota
	Sustrato	Película intermedia			Capa más exterior			Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)	Densidad de corriente a 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo (µA/cm ²)	Resistencia de contacto			Estabilidad en el entorno para el separador		
		Tipo de película	Número de capas	Grosor (µm)	Tipo de película	Partícula conductora	Contenido de partícula conductora (% en masa)							Grosor (µm)	
1	SUS447J1	Ni ₃ Sn ₂	2	3+3	Ni ₃ Sn ₄	Negro de carbono	18	5	5,2	2,4	○	Ejemplos comparativos			
2			1	5		TiC	8	3	5,5	2,9	○				
3			2	2+2		VC	28	6	5,0	2,7	○				
4			1	8		TiN	10	2	5,4	2,7	○				
5			3	1+1+1		TiB ₂	5	2	5,9	2,6	○				
6			1	1		VB ₂	3	8	6,7	4,7	△				
7			1	3		CrB ₂	0,5	3	8,1	3,4	○				
8			1	4		TiSi ₂	14	2	5,3	3,1	○				
9			1	10		ZrSi ₂	23	1	5,1	2,6	○				
10			3	2+2+2		NbSi ₂	1	4	7,7	2,0	○				
11			1	5		Ninguna	-	2	28	2,9	x		○		
12	SUS304	Ni ₃ Sn ₂	1	8	Ni ₃ Sn ₄	Negro de carbono	3	1	6,7	2,7	○				
13			1	1		TiC	5	8	5,9	4,7	△				
14			1	3		VC	10	2	5,4	3,4	○				
15			2	3+3		TiN	1	4	7,6	2,4	○				
16			1	5		TiB ₂	8	3	5,5	2,9	○				
17			3	2+2+2		VB ₂	0,5	5	8,1	2,0	○				
18			2	2+2		CrB ₂	14	3	5,3	2,7	○				
19			1	10		TiSi ₂	28	3	5,0	2,6	○				
20			3	1+1+1		ZrSi ₂	23	3	5,1	2,6	○				
21			1	3		NbSi ₂	18	2	5,2	3,8	○				
22			1	3		Ninguna	-	3	24	3,1	x	○			
23	Plancha de titanio	Ni ₃ Sn ₂	1	1	Ni ₃ Sn ₄	Negro de carbono	0,5	8	8,1	4,7	△				
24			2	3+3		TiC	10	6	5,3	2,4	○				
25			3	2+2+2		VC	5	4	5,9	2,0	○				
26			1	4		TiN	14	1	5,3	3,1	○				
27			2	2+2		TiB ₂	3	2	6,7	2,7	○				
28			1	10		VB ₂	18	3	5,2	2,6	○				
29			1	3		CrB ₂	23	1	5,1	3,4	○				
30			3	1+1+1		TiSi ₂	8	2	5,5	2,6	○				

[Tabla 4]

Muestra n.º	Condiciones de la muestra						Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)	Densidad de corriente a 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo (µA/cm ²)	Estimación		Nota	
	Sustrato	Película intermedia		Capa más exterior		Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)			Resistencia de contacto de contacto	Estabilidad en el entorno para el separador		
		Tipo de película	Número de capas	Grosor (µm)	Tipo de película							Partícula conductora
1			3	2+2+2		Negro de carbono	7,6	2,2	○	Ejemplos comparativos		
2			2	3+3		TiC	5,1	2,6	○			
3			1	5		VC	5,4	3,1	○			
4			2	2+2		TiN	4,9	2,9	○			
5	SUS447J1	FeSn	1	8		TiB ₂	5,3	2,9	○			
6			3	1+1+1		VB ₂	5,8	2,8	○			
7			1	1		CrB ₂	6,6	4,8	△			
8			1	3		TiSi ₂	8,0	3,6	○			
9			1	4		ZrSi ₂	5,2	3,3	○			
10			1	10		NbSi ₂	5,0	2,8	○			
11			1	4		Ninguna	8,7	3,3	○			
12					1	3		Negro de carbono	5,1		4,0	△
13					1	8		TiC	6,6		2,9	○
14					1	1		VC	5,8		4,8	△
15					1	3		TiN	5,3		3,6	○
16	SUS304	FeSn	2	3+3		TiB ₂	7,6	2,6	○			
17			1	5		VB ₂	5,4	3,1	○			
18			3	2+2+2		CrB ₂	8,0	2,2	○			
19			2	2+2		TiSi ₂	5,2	2,9	○			
20			1	10		ZrSi ₂	4,9	2,8	○			
21			3	1+1+1		NbSi ₂	5,0	2,8	○			
22			1	5		Ninguna	9,1	3,1	○			
23			1	3		Negro de carbono	4,9	4,0	△			
24			1	1		TiC	8,0	4,8	△			
25	Plancha de titanio	FeSn	2	3+3		VC	5,1	2,6	○			
26			3	2+2+2		TiN	5,8	2,2	○			
27			1	4		TiB ₂	5,2	3,3	○			
28			2	2+2		VB ₂	6,6	2,9	○			
29			1	10		CrB ₂	5,1	2,8	○			
30			1	3		TiSi ₂	5,0	3,6	○			

[Tabla 5]

Muestra n.º	Condiciones de la muestra						Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)	Densidad de corriente a 1,0 V en barrido directo del 5º ciclo (µA/cm ²)	Estimación		Nota	
	Sustrato	Película intermedia		Capa más exterior		Resistencia de contacto (mΩ·cm ²)			Resistencia de contacto de contacto	Estabilidad en el entorno para el separador		
		Tipo de película	Número de capas	Grosor (µm)	Tipo de película							Partícula conductora
1	SUS447J1	FeSn ₂	1	10	FeSn ₂	Negro de carbono	23	1	4,9	3,0	○	
2			3	2+2+2		TiC	1	7,5	4	7,5	2,4	○
3			2	3+3		VC	18	5,0	5	5,0	2,8	○
4			1	5		TiN	8	5,3	3	5,3	3,3	○
5			2	2+2		TiB ₂	28	4,8	6	4,8	3,1	○
6			1	8		VB ₂	10	5,2	2	5,2	3,1	○
7			3	1+1+1		CrB ₂	5	5,7	2	5,7	3,0	○
8			1	1		TiSi ₂	3	6,5	8	6,5	4,9	△
9			1	3		ZrSi ₂	0,5	7,9	3	7,9	3,8	○
10			1	4		NbSi ₂	14	5,1	2	5,1	3,5	○
11			1	5		Ninguna	-	8,2	2	8,2	3,3	○
12	SUS304	FeSn ₂	3	1+1+1	FeSn ₂	Negro de carbono	23	3	4,9	3,2	○	
13			1	3		TiC	18	5,0	2	5,0	4,2	△
14			1	8		VC	3	6,5	1	6,5	3,1	○
15			1	1		TiN	5	7,7	8	7,7	4,9	△
16			1	3		TiB ₂	10	5,2	2	5,2	3,8	○
17			2	3+3		VB ₂	1	7,5	4	7,5	2,8	○
18			1	5		CrB ₂	8	5,3	3	5,3	3,3	○
19			3	2+2+2		TiSi ₂	0,5	7,9	5	7,9	2,4	○
20			2	2+2		ZrSi ₂	14	5,1	3	5,1	3,1	○
21			1	10		NbSi ₂	28	4,8	3	4,8	3,0	○
22			1	4		Ninguna	-	8,5	3	8,5	3,1	○
23	Plancha de titanio	FeSn ₂	1	8	FeSn ₂	Negro de carbono	1	2	7,5	3,1	○	
24			1	3		TiC	28	4,8	3	4,8	4,2	△
25			1	1		VC	0,5	8,0	8	8,0	4,9	△
26			2	3+3		TiN	10	4,9	6	4,9	2,8	○
27			3	2+2+2		TiB ₂	5	5,7	4	5,7	2,4	○
28			1	4		VB ₂	14	5,1	1	5,1	3,5	○
29			2	2+2		CrB ₂	3	6,5	2	6,5	3,1	○
30			1	10		TiSi ₂	18	5,1	3	5,1	3,0	○

31				1	3		ZrSi ₂	23	1	4,9		3,8	0	0
32				3	1+1+1		NbSi ₂	8	2	5,3		3,0	0	0
33				1	3		Ninguna	-	2	8,3		3,5	0	0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones, teniendo la chapa metálica

un sustrato (11) seleccionado de una chapa de acero inoxidable, una chapa de titanio y una chapa de aleación de titanio,

10 una película (12) que cubre el sustrato (11) y está compuesta por una capa de aleación de Sn que contiene uno o ambos de Ni y Fe, conteniendo la película (12) partículas conductoras, y

una capa (13) intermedia multiestratificada compuesta por Ni_3Sn_2 entre la película (12) y el sustrato (11).
- 15 2. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según la reivindicación 1, estando compuesta la capa de aleación de Sn por Ni_3Sn_2 .
- 20 3. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según la reivindicación 1 ó 2, teniendo las partículas conductoras una conductividad eléctrica de $1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ o más y teniendo un tamaño de grano medio de $0,1 \mu m$ o más y $6 \mu m$ o menos.
- 25 4. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el contenido de las partículas conductoras en la película (12) del 0,1% en masa o más y del 30% en masa o menos.
- 30 5. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, estando compuestas las partículas conductoras por uno o más de negro de carbono, TiC, VC, TiN, TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , $TiSi_2$, $ZrSi_2$ y $NbSi_2$.
6. Chapa metálica para un separador de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, consistiendo la capa (13) intermedia multiestratificada en 2 capas o más y en 4 capas o menos y teniendo un grosor total medio de $6 \mu m$ o menos.

FIG. 1

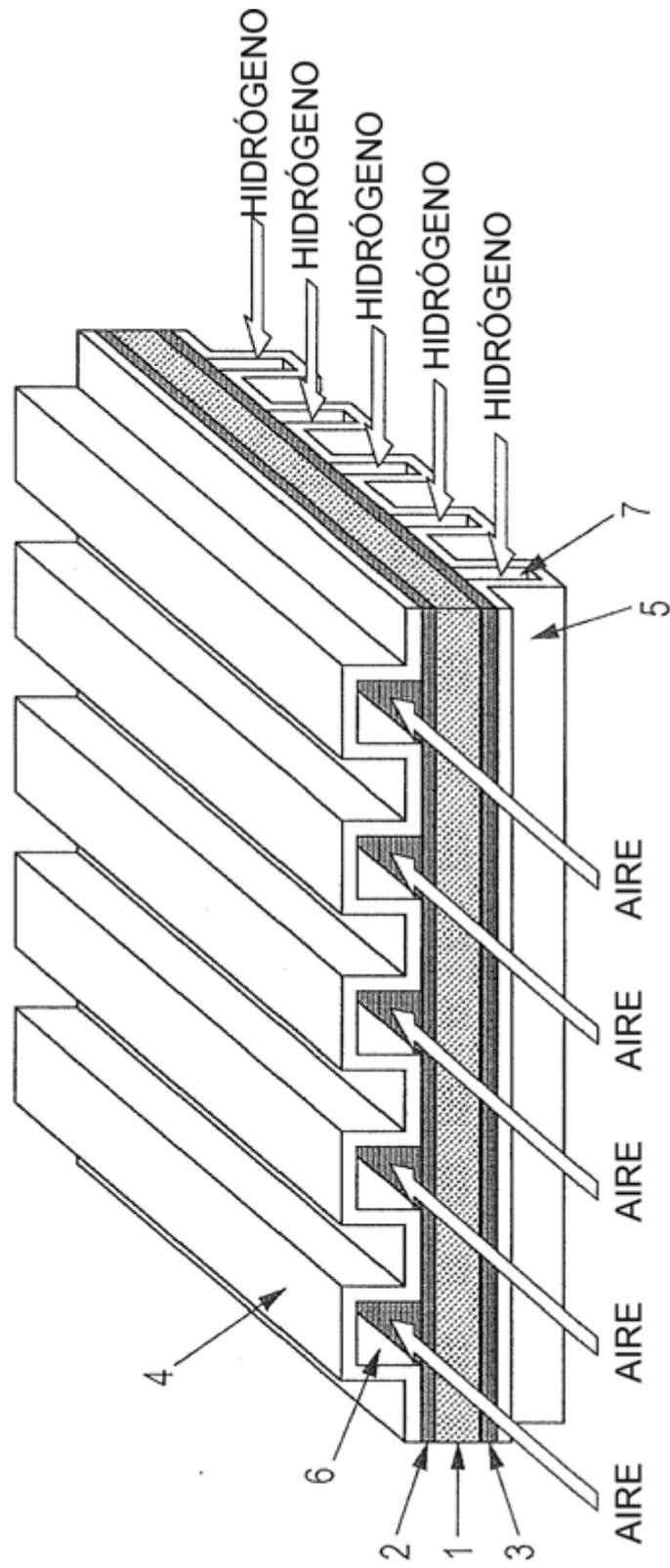
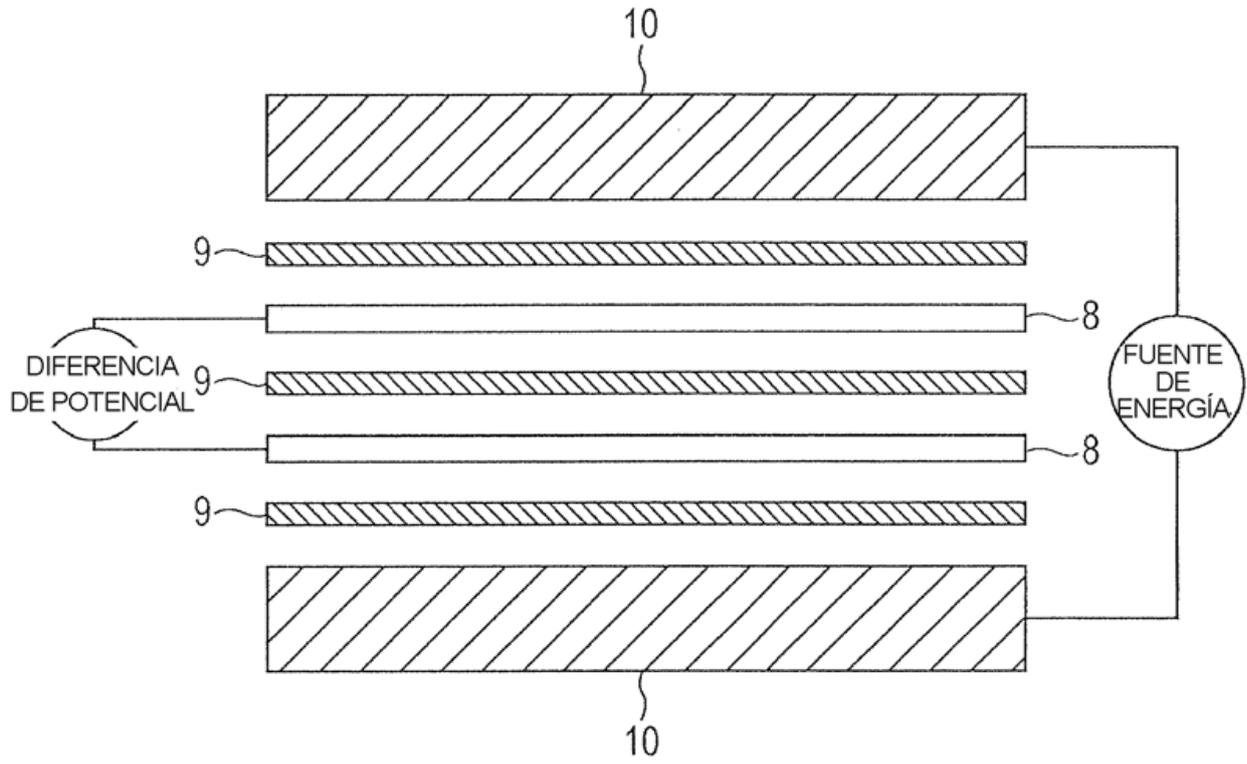


FIG. 2



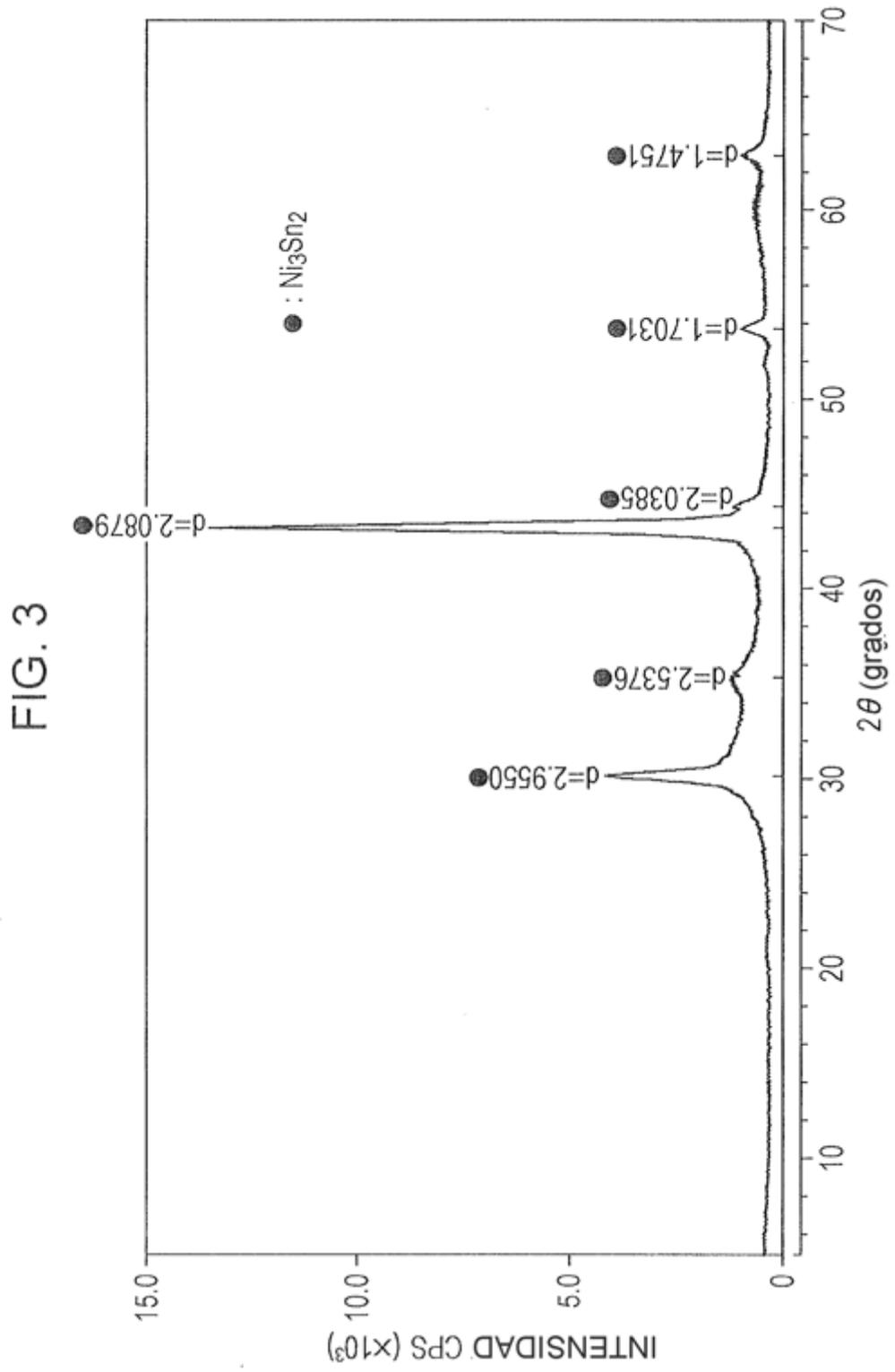


FIG. 4

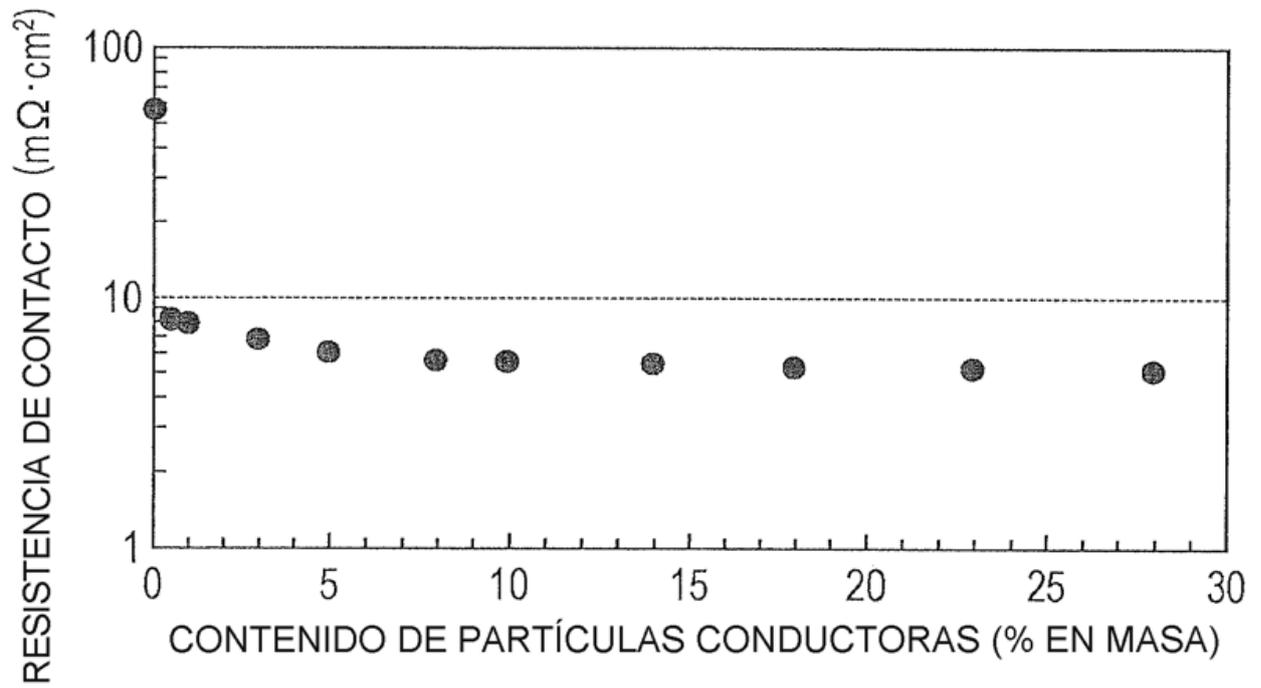
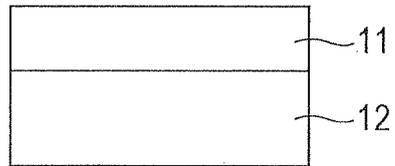
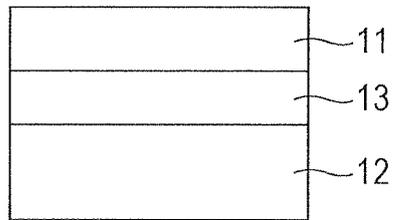


FIG. 5

(a)



(b)



(c)

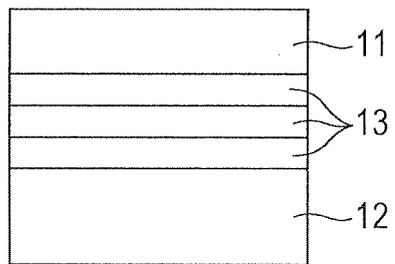


FIG. 6

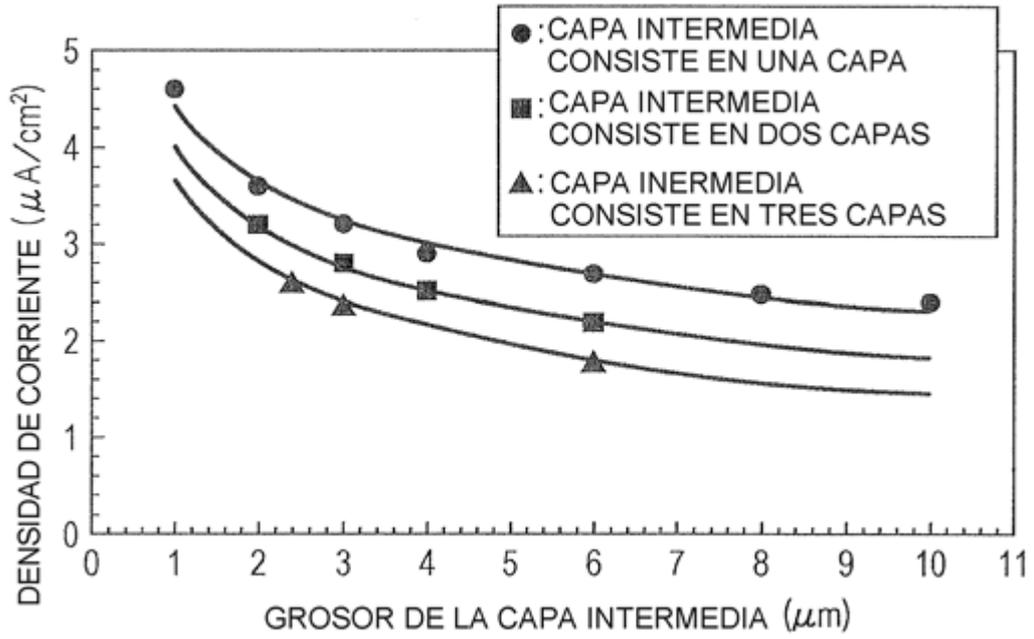


FIG. 7

