### (19) **日本国特許庁(JP)**

# (12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2014-51685 (P2014-51685A)

(43) 公開日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコート	: (参考)
C25D	5/ <b>2</b> 6	(2006.01)	C 2 5 D 5/26	L		4KO24	
HO1B	5/02	(2006.01)	HO1B 5/02	A		4KO44	
C23C	<i>28/00</i>	(2006.01)	C 2 3 C 28/00	В		5G3O7	
HO1M	8/12	(2006.01)	HO1M 8/12			5HO26	
HO1M	8/02	(2006.01)	HO1M 8/02	Y			
			審査請求 未請求	請求項の数 4	OL	(全 10 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2012-194603 (P2012-194603) 平成24年9月4日 (2012.9.4) (71) 出願人 394026367

株式会社ニステック

山梨県甲府市落合町822番地

(74)代理人 100080654

弁理士 土橋 博司

(72) 発明者 花形 保

山梨県甲府市落合町822番地

株式会社ニステック

内

(72) 発明者 渡辺正美

山梨県甲府市落合町822番地

株式会社ニステック

内

F ターム (参考) 4K024 AA03 AA10 AB02 AB03 BA04

BB09 BB10 BC10 DB01 GA16

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属部品

### (57)【要約】

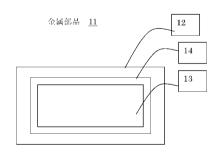
### 【課題】

フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にCoメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより、上記金属母材の表面に銀被膜を形成し、大電流を流す用途にも断面を大きくして容易に対応することができ、しかも高温雰囲気下で使用しても表面の電気伝導度が低下することがなく、それにより相手部材と接触導通を図る場合にも高い電気導通性を維持し、また、クロムの披毒防止と銀の蒸発飛散の防止を計った実用的な金属部品を提供することを目的とする。

### 【解決手段】

高温酸化雰囲気下において使用される金属部品であって、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面に下地 Coメッキを施し、その上で銀メッキを施こし、更に 8 0 0 以上の高温仕様では銀の蒸発防止のために、銀めっきの上にさらに第2のCoメッキを成形してなることを特徴とする金属部品。

### 【選択図】図1



#### 【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

高温酸化雰囲気下において使用される金属部品であって、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にCoメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより、上記金属母材の表面に銀被膜を形成してなることを特徴とする金属部品。

#### 【請求項2】

前記 C ο メッキ層は、その厚さを 0 . 0 3 ~ 2 0 μ m としたことを特徴とする請求項 1 記載の金属部品。

### 【請求項3】

(旧請求項3は削除)

10

前記銀被膜は、さらにその表面に第2のCoメッキが施されていることを特徴とする請求項1記載の金属部品。

#### 【請求項4】

前記銀被膜上の第2のCoメッキ層は、高温酸化雰囲気中で四酸化三コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を形成し、スピネル型構造となって導電性が付与されていることを特徴とする請求項3記載の金属部品。

【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### [0001]

この発明は、高温雰囲気下で使用することのできる高温電気伝導性を備えた金属部品に係り、特に燃料電池の電流取り出し端子や高温用の電気伝導ワイヤとして使用するのに有効な金属部品に関する。

20

### 【背景技術】

#### [00002]

高温雰囲気下で使用する電気伝導体として、従来では、主に白金やパラジウムが用いられてきた。白金やパラジウムは、融点が高く、耐酸化性があり、電気伝導度も高いからである。

### [0003]

しかし、白金やパラジウムは高価であり、特に大電流を流す場合にはジュール熱による溶融のおそれを排除するためにワイヤ(リード線)の断面を大きくしなくてはならないから、使用するのが困難なことが多かった。

30

また、Ni基合金やCo基合金は、600 以上の高温酸化雰囲気下で表面に酸化被膜(錆)が生成し表面の電気伝導性が低下するため、2つの部材の表面を接触させて導通をとる場合に導通性能が悪化するという問題があった。

## [0004]

そこで、特開2003-293170号公報(特許文献1参照)において、500 ~960 の範囲の高温酸化雰囲気下において使用される高温電気伝導体であって、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にNiメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより、上記金属母材の表面に銀被膜を形成してなる高温電気伝導体が提案されている。それによって大電流を流す用途にも、断面を大きくして容易に対応することができ、しかも、高温雰囲気下で使用しても表面の電気伝導度が低下することがなく、それにより相手部材と接触導通を図る場合にも高い電気導通度を維持することの可能な実用的な高温電気伝導体の提供を可能としている。

40

### 【先行技術文献】

### 【特許文献】

### [0005]

【特許文献1】特開2003-293170号公報

#### 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

しかしながら上記従来の発明においては、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にNiメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより、上記金属母材の表面に銀被膜を形成しているため、SOFCタイプの燃料電池のように700~900 で10年間にも及ぶ長期間の雰囲気に暴露される場合には、以下のような課題が存在していた。

- 1)酸素原子が熱拡散により Agめっき層を透過し、下地の Ni めっき層を酸化させることで絶縁性の酸化ニッケルが生成され電気抵抗が増加する欠点があった。
- 2 ) 母材のSUS部材の成分であるCrが銀めっき層を熱拡散により通過してCr酸化物が蒸発しセル内を汚染することで特性が劣化するという、所謂Crによる被毒問題があった。
- 3)高温下 8 0 0 以上の使用では、銀の蒸発による電池内部の銀汚染による絶縁性低下や短絡事故のおそれがあった。

[0007]

そこでこの発明は、前記従来技術の課題を解決しようとするものであり、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にCoメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより

上記金属母材の表面に銀被膜を形成し、大電流を流す用途にも断面を大きくして容易に対応することができ、しかも高温雰囲気下で使用しても表面の(1)電気伝導度が低下することがなく、それにより相手部材と接触導通を図る場合にも高い電気導通性を維持することが可能でかつ(2)Crによる燃料電池の被毒を解消した。(3)更に銀の蒸発防止により短絡事故防止を計り実用的な金属部品を提供することをその目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0008]

すなわちこの発明の金属部品は、高温酸化雰囲気下において使用される金属部品であって、フェライト系ステンレス鋼製の金属母材の表面にCoメッキを施し、その上で銀メッキを施すことにより、上記金属母材の表面に銀被膜を形成してなることを特徴とするものである。

[0009]

この発明の金属部品において、前記の C ο メッキ層は、その厚さを 0 . 0 3 ~ 2 0 μ m と したことをも特徴とするものである。

[0010]

この発明の金属部品において、前記銀被膜は、さらにその表面に第 2 の C o メッキが施されていることをも特徴とするものである。

[0011]

この発明の金属部品において、前記銀被膜上の第2のCoメッキ層は、高温酸化雰囲気中で四酸化三コバルト(Co₃О₄)を形成し、スピネル型構造となって導電性が付与されていることをも特徴とするものである。

【発明の効果】

[0012]

この発明の金属部品は、表面が銀の被膜で覆われているため、高温酸化雰囲気下(ただし、銀の融点960 以下)で使用しても、表面が酸化されることがなく、表面の電気伝導性が落ちることもない。したがって、高温酸化雰囲気下において2つの部材の表面を接触させても電気的導通性能が落ちる心配がなく、そのような用途に使用することができる。

[0013]

また、下地めっきのコバルト及び銀メッキ上トップコートのコバルトめっき層が酸化することにより導電性のあるスピネル構造になるため、電気抵抗の増加を抑制するとともに、酸化したコバルトめっき層がCr拡散のバリヤー層の役目を果たし、さらに800 以上の高温環境で使用する場合は、銀の蒸発防止を図るための銀の飛散防止のバリヤー層として機能することになり、長期にわたって安定しためっき皮膜を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

10

20

40

30

#### [0014]

【図1】この発明の金属部品の1実施例を示す概略断面図である。

【図2】他の実施例の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

### [0015]

以下、この発明の実施形態を図面に基いて説明する。

図1に示すように、本実施形態の金属部品11は、Fe(鉄)基合金、Ni(ニッケル)基合金、Co(コバルト)基合金等の高融点の金属母材(例えばステンレス鋼等)12の表面に、銀メッキにより銀被膜13を形成してなるものである。この場合、銀メッキを施す前に予めCoメッキを施してCoメッキ層14を下地層として形成しておき、その上で銀メッキを施すことにより銀被膜13が形成されている。

#### [0016]

このように本実施形態の金属部品11は、部材の表面が銀被膜13で覆われているため、例えば500 ~960 (銀の融点)の範囲の高温酸化雰囲気下で使用しても、表面が酸化されることがなく、表面の電気伝導性が落ちることがない。

したがって、高温酸化雰囲気下において 2 つの金属部品 1 1 同士の表面を接触させて相互の導通を図った場合も、電気的導通性能が落ちる心配がなく、そのような用途に使用することができる。

また、金属母材12として、安価に入手可能なFe基、Ni基、Co基合金等を使用しているため、大電流を流すために伝導体の断面積を大きくする場合でも、コストの上昇を抑えることができる。

#### [ 0 0 1 7 ]

図2は、この金属部品の他の実施例を示している。

本実施形態の金属部品 2 1 は、高融点の金属母材(例えばステンレス鋼等) 2 2 の表面に、銀メッキにより銀被膜 2 3 を形成してなるものである。この場合、銀メッキを施す前に予め C o メッキを施して C o メッキ層 2 4 を下地層として形成しておき、その上で銀メッキを施すことにより銀被膜 2 3 が形成されている。

さらに、その表面には C o メッキを施して第 2 の C o メッキ層 2 5 が施されている。この銀被膜 2 3 上の第 2 の C o メッキ層 2 5 は、高温酸化雰囲気中で四酸化三コバルト( C o 3 O 4 )を形成し、スピネル型構造となって導電性が付与されている。

したがって、金属部品 2 1 の下地母材からのクロム汚染の拡散防止バリヤー層として機能するとともに、 8 0 0 以上の高温で使う場合の銀の蒸発防止バリヤー膜としても機能させるこができる。また、酸化コバルトのスピネル構造により表面コンタクトにおいて導通確保を保ことが可能になっている。

### [0018]

本実施形態の金属部品 2 1 は、前記銀被膜 2 3 がさらに第 2 の C o メッキ層 2 5 で覆われているため、銀被膜 2 3 中の銀成分が銀蒸発高温酸化雰囲気下で蒸発しようとしてもその蒸発を防止することができ、セル内部の銀汚染による短絡防止が出来る。

### [0019]

本発明の用途としては燃料電池があり、その発電部からの電流取り出し端子として、前記の金属部品 1 1 , 2 1 が使用されている。燃料電池の電流取り出し端子は、その使用条件が、高温酸化雰囲気で大電流が流れるという条件であるから、比較的大径断面に形成されている。しかし、大径断面であるものの、白金のような高価な材料で製作しているものではないから、コスト増加を抑えることができる。また、電流取り出し端子には接続部材が接続されており、接続部材を介して外部に電流が取り出されるようになっている。

### [0020]

上記金属部品1の他の用途としては、高温下で使用可能なリード線(耐熱電気伝導ワイヤ)としての用途や、電気炉ヒータ線を接続するための接続ワイヤ(耐熱電気伝導ワイヤ)としての用途等が挙げられる。

### [0021]

40

10

20

30

なお、前述の銀被膜 1 3 、 2 3 は、メッキによって形成するのが一番好ましいが、その他の薄膜形成技術によって形成してもよい。

## [ 0 0 2 2 ]

(実施例1~4)

次に、この発明の実施例を説明する。表1は、この発明の実施例1~4と、比較例1~6について耐熱性等の実験を行った結果を示している。

[0023]

【表1】 900℃/500時間 耐熱テスト 結果

	母材材質	めっき構成	900℃/5 00時間の 外観	密着性フクレ有無	密着性折曲	比電気 抵抗 mΩ. c ㎡	Cr汚染	Ag蒸発
実施例 1	SUS4 30	Co下地めっき + Agメッキ	光沢銀色	無し ⑤ 密着強	剥離無し ◎ 密着強	1. 5	不検出	検出 ×
実施例 2	SUS4 30	Co下地めっき + Agメッキ + Coめっき	酸化コバルト黒色	無し ⑤ 密着強	剥離無し ◎ 密着強	1. 8	0	不検出
実施例 3	SUS3 04	Co下地めっき + Agメッキ + Coめっき	酸化コバルト黒色	0	0	3. 5	0	0
実施例 4	SUS3	Co下地めっき + Agメッキ + Coめっき	酸化コバルト黒色	0	0	5. 7	0	0
比較例 1	SUS4 30	Ni下地めっき + Agメッキ	光沢銀色	無し © 密着強	剥離無し ⑤ 密着強	5. 3	検出 ×	検出 ×
比較例 2	SUS3 04	Ni下地めっき + Agメッキ	光沢銀色	無し	剥離	11. 5	×	×
比較例 3	SUS3 16	Ni下地めっき + Agメッキ	光沢銀色	無し	剥離	13	×	×
比較例 4	SUS4 30	めっき無し	酸化黑色	スケー ル 脱落小 <sub>△</sub>	スケー ル 脱 落 ×	∞ ×	×	_
比較例 5	SUS3 04	めっき無し	酸化黒色	スケー ル 脱落大 ×	×	∞ ×	×	_
比較例 6	SUS3 16	めっき無し	酸化黑色	×	×	∞ ×	×	_

900 /500時間 耐熱テスト 結果

10

20

30

### [0024]

### (1) 実験内容

### 1)実施例1

実施例1は、SUS430製の金属母材の表面にCoメッキによる下地層を形成し、その上に銀メッキによる銀被覆を形成したものである。

また、実施例2~4は、SUS430製、SUS304製、SUS316製、のそれぞれの金属母材の表面に、実施例1と同様に、下地Coメッキ上に銀メッキを行い 次に、銀の蒸発防止バリヤー膜として銀メッキ皮膜上にCoメッキしたものである。

### [0025]

### 2)比較例1~3

比較例1~3は、SUS430製、SUS304、SUS316製のそれぞれの金属母材の表面にNiメッキによる下地めっきを形成し、さらにその上にそれぞれ銀メッキによる銀被覆を形成したものである。

また、比較例4~6は、SUS430製、SUS304製、SUS316製、母材をメッキを施すことなくそのまま使用したものである、

#### [0026]

3)上記金属母材の形状等

金属母材としては、縦×横×厚さが50×20×0.4mmの板状の試験片を用いた。 また、メッキは、金属母材の全表面に施した。

### [0027]

4 ) 上記各金属母材の成分組成

SUS430=Cr:16~18wt%、C:0.12wt%以下、Si:1.0wt%以下、Mn:2.0wt%以下、P(リン):0.045wt%以下、S(硫黄):0.03wt%以下、残Feおよび不可避不純物

SUS304 = Cr:18~20wt%、Ni:8~10.5wt%、C:0.08wt%以下、Si:1.0wt%以下、Mn:2.0wt%以下、P:0.045wt%以下、S:0.03wt%以下、残Feおよび不可避不純物

SUS316=Cr:16~18wt%、Ni:10~14wt%、Mo(モリブデン):2~3wt%、C:0.08wt%以下、Si:1.0wt%以下、Mn:2.0wt%以下、P:0.045wt%以下、S:0.03wt%以下、残Feおよび不可避不純物

## [0028]

5 ) 加熱条件、実験結果の評価方法等

900 の空気雰囲気下において、500時間保持した後に、表面状態の目視検査、表面の電気抵抗の検査、メッキの密着を見るためのフクレ有無の観察と 折り曲げテストによるめっき密着力の検査をした。尚、電気抵抗は、ミリオームメータにより、比電気抵抗(単位:m ・cm²)として測定した。

母材SUSからのクロム酸化物の汚染の有無は蛍光エックス線分析XRFおよびEDSでメッキ皮膜の最表面の分析を行いクロムの汚染検出を行った。

銀の蒸発については 試験サンプルの表面上にアルミナの板を隙間1mmの空間を空けて載せた状態で耐熱900 で500時間放置し アルミナ側に蒸発析出した銀を蛍光エックス線分析XRFで蒸発飛散の状態を調査した。

### [0029]

## (2) 考察

表1に示した実験結果の通り、各金属母材にCoメッキを施した後、銀メッキを施した実施例1のものは、加熱試験後においても金属光沢性にすぐれ、電気抵抗が小さく、かつ銀メッキの密着力に優れたものであった。また、母材SUS由来のクロムの熱拡散に対しては下地コバルトメッキが四酸化三コバルトに変化し導電性のあるスピネル構造となり、このスピネル層がクロムの固溶を阻むためにクロムの銀表面への拡散は抑制されて銀めっき表面に到達するがことなく、Crは不検出の結果であった。これにより、セルのCr被毒

10

20

30

40

が防止されることが確認された。また、比電気抵抗値も低く抑えられており高温耐酸化性において極めて優れた特性を有するものであることが確認できた。特にフェライト系のステンレス鋼であるSUS430を金属母材とする実施例1のものは、メッキの密着性、Cr(クロム)の汚染、および銀の蒸発防止性能効果において、他の実施例のものよりさらに優れたものとなった。

### [0030]

これに対して、SUS430の金属母材にNiメッキおよび銀メッキを施した比較例1のものや、SUS304、SUS316の金属母材にNiメッキおよび銀メッキを施した比較例2~3のものは、加熱試験後においてはクロム汚染と銀の蒸発の問題があることが確認された。

[0031]

また、メッキを施していないステンレス合金の比較例 4 ~ 6 のものは、当該ステンレス合金の酸化が著しく、黒く焼けこげて酸化スケールが表面に多く付着した状態になっており、電気的導通は無かった。

#### [0032]

以上のように、各種ステンレス、の金属母材にCoメッキを施した後、銀メッキを施すことによって、高温酸化雰囲気下において銀めっきの下地メッキとしてコバルトめっきを施すことで母材成分のクロムの拡散を防止することが可能であり、当該表面における電気的導通性を高く維持することができることが確認できた。過熱後におけるメッキの金属母材への密着性は中でもフェライト系のステンレス鋼であるSUS430を金属母材とする実施例1のものは、銀メッキが最も強固に密着し電気抵抗も低いもので有った。

したがって、フェライト系のステンレス鋼であるSUS430製の金属母材は、Coメッキおよび銀メッキを施して高温における電気伝導性を良好に維持する金属部品を構成するのに最も適した金属母材であるといえる。

また、フェライト系のステンレス鋼であれば、上記SUS430以外であっても、Crを 11~32wt%有し、残部がFeおよび不可避不純物となるような成分組成を有するものであれば、フェライト相をもつものとなるので、上記金属母材として用い、Coメッキおよび銀メッキを施すことにより、上述した実施例1と同様の高温耐酸化性を有し、表面の金属光沢性、電気導通性、メッキの密着性の優れたものを得ることができる。

[ 0 0 3 3 ]

(実施例5)

次に、この発明の別の実施例を説明する。

実施例 5 は銀メッキ層の蒸発防止対策を狙ったもので、 7 0 0 程度の比較的低温度では長期の耐久テストでも銀の飛散は問題にならないレベルにあるが、銀被膜中の銀蒸発が著しくなる温度の 8 0 0 以上~ 9 6 0 (銀の融点)の高温タイプの S O F C の使用に耐える仕様として、前記金属部品上の銀皮膜表面に第 2 の C o メッキを施こしたものである

これにより 銀の蒸発を防止することができ、SOFCセル内部の絶縁抵抗の劣化や短絡 も防止できることが確認された。

#### [0034]

また、前記銀被膜上の第2のCoメッキ層は、また高温酸化雰囲気中で四酸化三コバルト(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を形成し、スピネル型構造となって導電性が付与されている。

したがって、銀被膜とあいまって金属部品の導電性が大幅に向上し、金属部品の高い導電性にともなって金属部品の高付加価値化、低コスト化を促進させ、またその用途を大きく 広げることができる。

### 【産業上の利用可能性】

#### [0035]

以上説明したように、この発明によれば、金属母材の表面に銀被膜(銀メッキ等)を形成しているので、母材にステンレス合金等の安価な金属材料を使用しながら、高温酸化雰囲気下での耐熱性・耐酸化性を有する金属部品を提供することができる。例えば、高温酸化

10

20

30

40

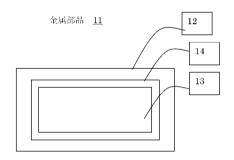
雰囲気下で使用しても、表面が絶縁されることがないため、2つの部材の表面を接触させて導通を図る場合にも全く問題なく使用することができる。

## 【符号の説明】

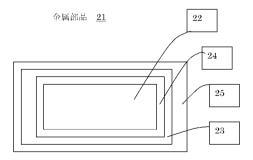
## [ 0 0 3 6 ]

- 1 1 金属部品
- 1 2 金属母材
- 1 3 銀被膜
- 14 С o メッキ層
- 2 1 金属部品
- 2 2 金属母材
- 2 3 銀被膜
- 24 С o メッキ層
- 25 第2のСοメッキ層

## 【図1】



### 【図2】



# フロントページの続き

(51) Int.CI.			FΙ			テーマコード(参考)
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	H 0 1 M	8/02	Z	
C 2 2 C	38/38	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z	
C22C	38/58	(2006.01)	C 2 2 C	38/38		
			C 2 2 C	38/58		

F ターム(参考) 4K044 AA03 BA06 BA08 BB03 BB04 BC14

5G307 BA04 BB07 BC02

5H026 AA06 BB04 CX09 EE02 EE08 HH03