



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I456068 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：100128669

(22)申請日：中華民國 93 (2004) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C21D6/00 (2006.01)

C21D9/46 (2006.01)

C22C38/00 (2006.01)

C22C38/44 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

(30)優先權：2003/12/26 日本

2003-432492

(71)申請人：松下電器產業股份有限公司(日本) PANASONIC CORPORATION (JP)

日本

日本冶金工業股份有限公司(日本) NIPPON YAKIN KOGYO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：森川幸一 MORIKAWA, KOICHI (JP)；芦崎政重 ASHIZAKI, MASASHIGE (JP)；

廣瀨惠理 HIROSE, ERI (JP)；小林裕 KOBAYASHI, YUTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 03/044237A1

審查人員：呂振榮

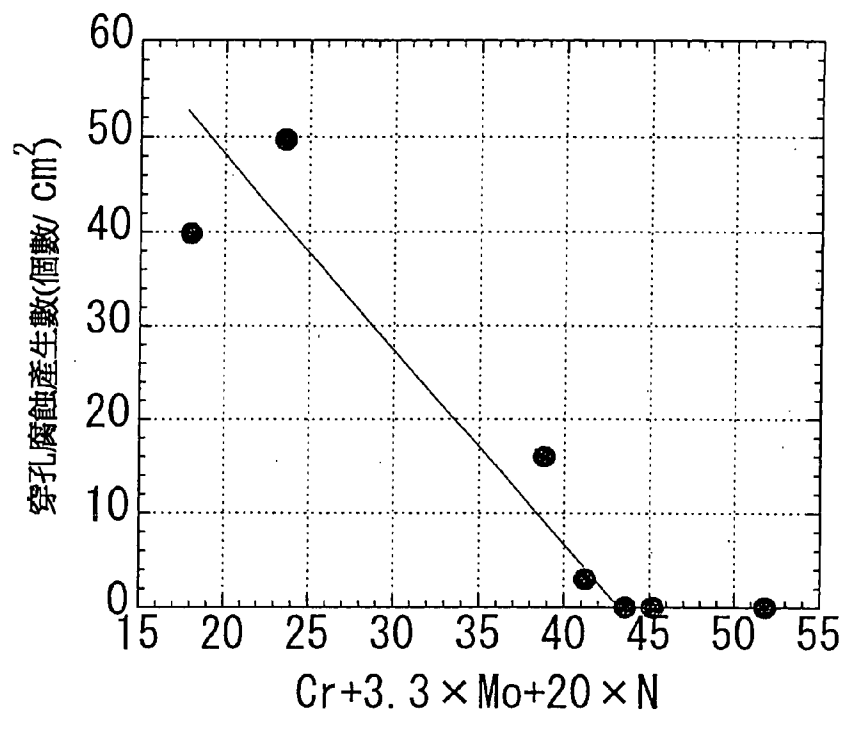
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

蓄電池用容器材料

(57)摘要

提供即使在如超過 2.8V 的高電壓充電環境下也具有足夠的耐腐蝕性的蓄電池用容器材料。該蓄電池用容器材料是含有 C：0.03mass%以下，Si：0.01～0.50mass%，Mn：0.20mass%以下，P：0.04mass%以下，S：0.0005mass%以下，Ni：20.0～40.0mass%，Cr：20.0～30.0mass%，Mo：5.0～10.0mass%，Al：0.001～0.10mass%，N：0.10～0.50mass%，Ca：0.001mass%以下，Mg：0.0001～0.0050mass%，O：0.005mass%以下且 0.003mass%以下較佳，且 Cr、Mo 及 N，是含有以滿足 $Cr+3.3\times Mo+20\times N\geq 43$ 的條件，剩餘部份實質性地具有由 Fe 及不可避免性不純物所構成的組成，且鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量是由 20mass%以下且較佳為 12.4mass%以下的沃斯田鐵系不銹鋼所構成。



第1圖

公告本

755502-1

分割案

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100128669

※申請日期：093年12月20日 ※IPC分類：C21B 6/00

C21B 9/46

原申請案號：093139671

C77C 38/00

一、發明名稱：(中文/英文)

C77C 33/44

蓄電池用容器材料

H01M 2/02

二、中文發明摘要：

提供即使在如超過2.8V的高電壓充電環境下也具有足夠的耐腐蝕性的蓄電池用容器材料。該蓄電池用容器材料是含有C：0.03mass%以下，Si：0.01～0.50mass%，Mn：0.20mass%以下，P：0.04mass%以下，S：0.0005mass%以下，Ni：20.0～40.0mass%，Cr：20.0～30.0mass%，Mo：5.0～10.0mass%，Al：0.001～0.10mass%，N：0.10～0.50mass%，Ca：0.001mass%以下，Mg：0.0001～0.0050mass%，O：0.005mass%以下且0.003mass%以下較佳，且Cr、Mo及N，是含有以滿足 $Cr+3.3\times Mo+20\times N\geq 43$ 的條件，剩餘部份實質性地具有由Fe及不可避免性不純物所構成的組成，且鋼中氧化物系夾雜物中的CaO含有量是由20mass%以下且較佳為12.4mass%以下的沃斯田鐵系不銹鋼所構成。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於使用於小型大容量的雙電荷層電容器等的錢幣型蓄電池的容器材料，特別是提供關於高耐腐蝕性的正極用容器材料。

【先前技術】

一般，錢幣型蓄電池，例如，作為使用於雙電荷層電容器的正極容器的材料，在使用非水系電解液的情況雖然主要為金屬，但是另外在使用水系電解液的情況是主要使用有導電性合成樹脂。作為前述非水系電解液，通常，在丙烯碳酸鹽、氰甲烷等之對熱安定的極性有機溶媒，使用有使四氟化硼酸四乙銨等的溶質溶解者。如此將使用電解液的雙電荷層電容器充電時，正極容器是電化學性地氧化性的環境，亦即構成促進有金屬的溶出反應的環境。因為在如此環境下的正極容器是伴隨金屬的氧化物或氫氧化物的內部阻抗的上昇、或顯著的溶出反應，產生穿孔腐蝕或全面腐蝕，所以擁有所謂導致損傷或內部電解液的漏出之問題。

在上述的背景之下，以往，作為金屬製正極容器是使用了鋁或不銹鋼（日本特公昭62-62449號公報），在內面具有鋁層的沃斯田鐵·肥粒鐵二相不銹鋼（日本特開昭62-94908號公報）等。可是，由此等的材料所構成的金屬製正極容器是當實施2.8V左右的高電壓充電時，變成容

易產生穿孔腐蝕等的腐蝕，具有所謂難以構成可靠性之高的雙電荷層電容器之問題點。

相對於如此問題點，作為容器用素材而以往，提供有含有 0.1~2.0mass% 的 N 的合金鋼或高耐蝕沃斯田鐵·肥粒鐵二相不銹鋼、高耐蝕沃斯田鐵系不銹鋼（日本特開昭 63-81914 號公報參照）等。然而，此等的正極容器用材料作為實施 2.8V 之充電的正極容器的材料是在耐腐蝕性上是不足夠的。可是，近年，確知使用有雙電荷層電容器的機器是雖然由於高性能化，而雙電荷層電容器的耐電壓有超過 2.8V 的情況，但是如此情況，在前述不銹鋼或合金鋼製的正極容器是謀求有更具優異的耐腐蝕性。

【發明內容】

因此，在本發明，即使在如超過 2.8V 的高電壓充電環境下也具有足夠的耐腐蝕性，且可使之薄肉化的雙電荷層電容器正極容器用材料，亦即蓄電池用容器材料，特別是以提供錢幣型蓄電池用容器材料作為目的。

相對於擁有以往技術之上述的課題，發明者是在對其解決的研究之中得到如下的發明。此為，在非水系電解液中的充電狀態，亦即正極容器表面在氧化性環境時，該正極容器材是所謂 MnS 或 CaO 的鋼中夾雜物或氧化物系夾雜物，構成腐蝕的起點，具有所謂此等的夾雜物存在比率越高，耐腐蝕性就越劣化。然後，在上述環境中，為了使正極容器材的耐腐蝕性提高，使之極力減低對耐腐蝕性有害

的夾雜物之構成元素的 Mn、S、Ca、O，然後降低包含在氧化物系夾雜物中的 CaO 之比率，確知製作成將其組成對耐腐蝕性不使受到不良影響的 SiO₂、MgO 或 Al₂O₃ 主體者為有效。更確知將材料作成預定的成分組成，且關於下述特定成分是作成滿足 (1) 式者，藉由此，而使耐腐蝕性提高為必要。

$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

(式中的 Cr、Mo 及 N 的含有量是顯示以各成分的 mass%)

亦即，本發明是含有 C：0.03 mass% 以下，Si：0.01～0.50 mass%，Mn：0.20 mass% 以下，P：0.04 mass% 以下，S：0.0005 mass% 以下，Ni：20.0～40.0 mass%，Cr：20.0～30.0 mass%，Mo：5.0～10.0 mass%，Al：0.001～0.10 mass%，N：0.10～0.50 mass%，Ca：0.001 mass% 以下，Mg：0.0001～0.0050 mass%，O：0.005 mass% 以下且較佳為 0.003 mass% 以下，且 Cr、Mo 及 N，是含有以滿足下述 (1) 式的關係之條件，剩餘部份實質性地具有由 Fe 及不可避免性不純物所構成的組成，且鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量是由 20 mass% 以下且較佳為 12.4 mass% 以下的沃斯田鐵系不銹鋼所構成之為其特徵的蓄電池用容器材料。

$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

(式中 Cr、Mo、N 是顯示以各成分的 mass% 之含有量)

另外，本發明是除了上述成分之外，更使之含有Cu：0.01 ~ 1.00mass%，W：0.01 ~ 1.00mass%，Co：0.01 ~ 1.00mass%，V：0.01 ~ 1.00mass%，Nb：0.01 ~ 1.00mass%，Ti：0.01 ~ 1.00mass%，B：0.0001 ~ 0.0100mass%之中的1種或2種以上為有效。

根據如以上說明所構成的本發明，在考慮Cr、Mo及N的相互關係之上進行此等的總量限制，並且極力使Mn或S的含有量減低，更因為控制了鋼中氧化物系夾雜物中的CaO比率，所以在蓄電池、特別是錢幣型蓄電池、雙電荷層電容器之在如超過2.8V的高電壓之充電環境也具有足夠的耐腐蝕性，而且可提供容器用材料。

【實施方式】

本發明的容器材料是如上述，具有

(i) 限制鋼中MnS夾雜物構成元素及氧化物系夾雜物組成，

(ii) 限制預定的成分及此等的適合含有量之範圍，等之點為主要的特徵。在以下，說明關於構成至於開發該發明之發現的基本條件之實驗。

實驗1

發明者首先，在雙電荷層電容器的充電狀態，調查了關於在涉及耐蝕性的不銹鋼中之MnS夾雜物、及氧化物系夾雜物的影響。在該實驗，作為錢幣型容器材料，使用了

如下的材料。亦即，將以 23mass%Cr - 35mass%Ni - 7.5mass%Mo - 0.2mass%N 作為主成分的沃斯田鐵系不銹鋼當作基準，如表 1 所示，使用了鋼中的 Mn 及 S 的含有量、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 等的氧化物系夾雜物的重量比率為不同的沃斯田鐵系不銹鋼。

該不銹鋼是適用在以下說明的方法而得到者。亦即，藉由大氣熔解爐而熔製上述的成分組成之不銹鋼，作為鋼錠，將其鋼錠加熱到 1250℃，施以 8 小時的鋼塊熱處理後加以鍛造，接著冷軋後，以 1150℃，加熱 30 秒後，施以水冷的固熔熱處理，作成厚度 2mm 的冷延板。而且，包含在所得到的各冷延板中之氧化物系夾雜物的組成是藉由能量分散型 X 線分光分析裝置而加以辨識。

接著，調整了將四氟化硼酸四乙銨溶解於丙烯碳酸鹽的電解液。然後，將其電解液收納在 Ar 置換後的套手工作箱 (glove box) 內，在該電解液中，以上述冷延板當作正極，以 SUS304 不銹鋼的冷延板當作負極而插入，其後，對兩極施加了 24 小時 3.3V 的電壓。

此時的電解液的溫度是保持在 60℃，正極冷延板是在電壓施加前施以 SiC800 研磨紙的濕式研磨。

將施加 24 小時電壓後之正極的表面以掃描式電子顯微鏡來觀察，調查腐蝕損傷的有無，產生穿孔腐蝕形態的腐蝕損傷者是評價為 x，將完全不產生腐蝕者評價為 ○。將其結果顯示於表 1。如表所示，Mn 及 S 含有量是分別 0.20mass% 以下、0.0005mass% 以下的情況、或包含在鋼中

氧化物系夾雜物中的 CaO 為 $20\text{mass}\%$ 以下，較佳為 $12.4\text{mass}\%$ 以下的情況，實驗材是即使施加 24 小時 3.3V 的電壓也沒有腐蝕損傷，確知顯示良好的耐腐蝕性。另外如果 CaO 為 $20\text{mass}\%$ 以下，氧化物系夾雜物中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 之個別的重量比率不管為何，確知對實驗材的耐腐蝕性是不影響。

從以上的實驗結果，在電解液中實施高電壓施加的情況之正極金屬板的耐腐蝕性是因為在 Mn 及 S 、更對氧化物系夾雜物中之 CaO 的重量比率大幅左右，所以確知具有限定如上述此等的範圍之必要。

而且，當 Mn 及 S 含有量增加時，耐腐蝕性劣化的理由是當此等的成分為多時，非金屬夾雜物 (MnS) 生成，推測此為構成腐蝕的起點之因。但是，由於 MnS 是極為微小，所以在掃描式電子顯微鏡也隨之難以確定其存在及存在比率。於是，在本發明，製作成取代特定 MnS 之比率，有鑒於如上述的 Mn 及 S 含有量之比例關係，而利用限定 Mn 及 S 的含有量來加以應對。

[表 1]

NO.	化學組成 (mass%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	Ca	Mg	O
1*	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
2*	0.019	0.08	0.18	0.013	0.0004	34.92	23.11	7.50	0.011	0.217	0.0004	0.0001	0.0015
3	0.011	0.07	0.26	0.011	0.0007	34.79	23.24	7.44	0.020	0.208	0.0003	0.0012	0.0032
4	0.016	0.07	0.14	0.015	0.0013	35.32	23.18	7.37	0.010	0.223	0.0002	0.0007	0.0020
5	0.009	0.05	0.35	0.013	0.0017	35.28	23.20	7.52	0.008	0.214	0.0005	0.0002	0.0018
6*	0.007	0.09	0.11	0.011	0.0005	34.90	23.16	7.50	0.034	0.218	0.0008	0.0003	0.0025
7	0.014	0.10	0.12	0.014	0.0005	35.02	22.97	7.46	0.023	0.221	0.0014	0.0002	0.0022
8	0.011	0.08	0.08	0.014	0.0006	35.09	23.21	7.55	0.018	0.205	0.0022	0.0011	0.0019

NO.	滿足Mn: 0.20mass%以下且 S:0.0005mass% 以下者	在鋼中氧化物 系夾雜物中 之CaO的mass%	在鋼中氧化物 系夾雜物中之 其他的組成	在60°C電解液中 之24小時3.3V電 壓施加結果
1*	○	0.1	SiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,MgO	○
2*	○	0.6	Al ₂ O ₃ ,MgO	○
3	×	1.4	Al ₂ O ₃ ,MgO	×(穿孔腐蝕產生)
4	×	0.2	Al ₂ O ₃ ,MgO	×(穿孔腐蝕產生)
5	×	1.1	SiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,MgO	×(穿孔腐蝕產生)
6*	○	12.4	Al ₂ O ₃ ,MgO	○
7	○	24.8	Al ₂ O ₃ ,MgO	×(穿孔腐蝕產生)
8	×	43.9	Al ₂ O ₃ ,MgO	×(穿孔腐蝕產生)

*是顯示本發明材料。

實驗 2

接著，發明者是在雙電荷層電容器的充電狀態，實驗了關於涉及耐腐蝕性的不銹鋼之含有成分（Cr、Mo、N）的影響。在該實驗，是以顯示於表 2 的組成，而且使用了將鋼中氧化物系夾雜物中之CaO抑制在20mass%以下的沃

斯田鐵系及沃斯田鐵·肥粒鐵系不銹鋼。此等的不銹鋼是與上述的實驗1同樣地，藉由大氣熔解爐熔製材料，在最後作成厚度2mm的冷延板。而且，該冷延板，是在以下的電壓施加實驗前施以SiC800研磨紙的濕式研磨。

接下來，與實驗1同樣地，調整將四氟化硼酸四乙銨溶解於丙烯碳酸鹽的電解液，將其電解液收納在Ar置換後的套手工作箱內，在該電解液中以上述冷延板當作正極，以SUS304不銹鋼冷延板當作負極而插入後，對兩極施加了24小時3.3V的電壓。此時的電解液的溫度是保持在60℃。24小時施加後，以金屬顯微鏡來觀察正極的表面，計測了腐蝕損傷的有無、及在腐蝕之情況下其腐蝕深度。將其結果顯示於第1圖。

[表 2]

NO.	化學組成(mass%)													
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N	Ca	Mg	O
1	0.053	0.56	0.11	0.034	0.0009	8.29	18.12	0.19	0.30	0.007	0.050	0.0002	0.0003	0.0028
2	0.039	0.66	0.18	0.031	0.0010	10.79	16.84	2.13	0.16	0.011	0.030	0.0004	0.0001	0.0015
3	0.009	0.35	0.19	0.026	0.0007	6.67	24.73	3.32	0.11	0.020	0.160	0.0003	0.0012	0.0032
4	0.011	0.15	0.19	0.021	0.0005	22.51	21.37	5.13	0.02	0.010	0.145	0.0003	0.0008	0.0024
5*	0.009	0.38	0.16	0.025	0.0005	17.73	20.01	6.07	0.78	0.010	0.148	0.0002	0.0007	0.0020
6*	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028

NO.	$Cr+3.3\times Mo+20\times N(\text{mass}\%)$	滿足Mn:0.20mass% 以下且S:0.0005mass% 以下者	在鋼中氧化物系 夾雜物中之CaO 的mass%	在60°C電解液中 之24小時3.3V電 壓施加結果
1	19.7	○	0.3	x(穿孔腐蝕產生)
2	24.5	○	3.7	x(穿孔腐蝕產生)
3	38.9	○	2.5	x(穿孔腐蝕產生)
4	41.2	○	1.8	x(穿孔腐蝕產生)
5*	43.0	○	2.9	○
6*	52.4	○	0	○

*是顯示本發明材料。

而且，第1圖的橫軸是關於含有成分之中，對耐腐蝕性的貢獻為大的Cr、Mo、N，對應於其貢獻的程度，各元素大體使用如構成等價之依份量的「 $Cr+3.3\times Mo+20\times N$ 」。由該第1圖，將Mn及S的含有量分別設成0.20mass%以下、0.0005mass%以下，而且即使將鋼中氧化物系夾雜物中的CaO抑制在20mass%以下，Cr、Mo及N的關係是下式：

$$Cr+3.3\times Mo+20\times N \quad (1)$$

(但是，Cr、Mo及N的含有量是以各成分元素的mass%來表示)

是以如低於43的不銹鋼作為正極側而施加了3.3V的電壓情況，產生穿孔腐蝕形態的腐蝕損傷，確認了耐腐蝕性是不足夠。因此，作為使用在所謂3.3V的高電壓充電環境下之雙電荷層電容器的正極容器，確知至少關於Cr、Mo、N，有必要製作成可維持 $Cr+3.3\times Mo+20\times N \geq 43$ 之關係左右的含有量。

接著，說明關於在本發明可作為容器材料而適合採用的沃斯田鐵系不銹鋼之成分組成的限定之理由。

C：0.03mass%以下；

C雖然因為特別在熔接時引起敏銳化且使耐腐蝕性降低的元素，所以冀望越少越好，但是因為使之極度地減低將導致強度的降低並伴隨製造成本增加，所以該C的含有量是因為可允許到0.030mass%，所以設定該值為上限值。

Si：0.01～0.50mass%；

Si是用來脫氧之必要的元素，特別是因為為了將鋼中氧化物系夾雜物中的CaO比率降低，並使之構成Al或Mg的氧化物伴隨氧化物系夾雜物的主體之必須的元素，所以添加0.01mass%以上。但是，過量的添加因為使其效果飽和，並且導致延性的降低，更助長 σ 相或 χ 相等的金屬間化合物的析出並使耐腐蝕性劣化，所以將其上限設定在0.50mass%。較佳為0.30mass%以下，更佳為0.20mass%以下。

Mn：0.20mass%以下；

Mn是與S形成鋼中夾雜物（MnS），特別是在雙電荷層電容器的非水電解液中如從實驗1的結果可確知，成為腐蝕的起點，因為使耐腐蝕性劣化，所以在本發明是有必要使之極力減低的元素。另外，因為促進同樣地使耐腐蝕性劣化的 σ 相或 χ 相等的金屬間化合物之析出，所以設定在0.20mass%以下。較佳為0.15mass%以下。

P : 0.04mass%以下 ;

P是作為不純物而不可避免性地混入的元素，在晶界容易偏析且從耐蝕性及熱間加工性的觀點是冀望越少越好。然而，使P的含有量極度地減低是導致製造成本的增加。P是因為可允許到0.04mass%，所以將該值設定成上限值。但是，0.03mass%以下較佳。

S : 0.0005mass%以下 ;

S是與Mn形成鋼中夾雜物(MnS)，特別是在雙電荷層電容器的非水電解液中，構成腐蝕的起點且使耐腐蝕性劣化。而且，因為與P同樣地在晶界容易偏析，使熱間加工性劣化，所以在本發明是極力減低之必要的元素。如從實驗1的結果可確知，S是0.0005mass%以下較佳。

Ni : 20.00 ~ 40.00mass% ;

Ni是在抑制 σ 相或 χ 相等的金屬間化合物的析出之上有效，另外因為在將組織製作成沃斯田鐵的情況是必須的元素，至少20.0mass%以上的含有量為必要。然而，因為當超過40.0mass%時熱間加工性的劣化或熱間變形阻力增大，製造性劣化，所以將其上限設定在40.0mass%。

而且，Ni的含有量是24.00 ~ 37.00mass%較佳，如果為30.00 ~ 36.00mass%更佳。

Cr : 20.00 ~ 30.00mass% ;

Cr是使耐腐蝕性提高的元素，為了得到其效果雖然具有含有20.00mass%以上的必要，但是當含有超過30.00mass%時，因為助長 σ 相或 χ 相等的金屬間化合物的形

成，反而使耐腐蝕性劣化，所以Cr的含有量設定成20.00～30.00mass。

而且，Cr的含有量是22.00mass%以上較佳。

Mo：5.00～10.00mass%；

Mo是因爲使耐腐蝕性提高之有效的元素，所以爲了得到其效果是有必要含有5.00mass%以上。

然而，因爲當含有超過10.00mass%時，助長金屬間化合物的析出，導致反而使耐腐蝕性劣化，所以將其範圍設定成5.00～10.00mass%。而且，Mo的含有量是6.00mass%以上較佳，7.00mass%以上更佳。

Al：0.001～0.100mass%；

Al是強力的脫氧材，特別是降低鋼中氧化物系夾雜物中的CaO比率，爲了使之構成Si或Mg的氧化物伴隨氧化物系夾雜物的主體雖然具有積極性地添加的必要，但是在0.001mass%以下是不具其效果，另外因爲當使之含有超過0.100mass%時，其效果飽和，並且助長涉及對鋼板的美觀或耐腐蝕性影響的巨大夾雜物之形成，而且與N的化合物之AlN的析出變顯著，在耐腐蝕性使有效的N之效果減低，所以將其範圍是設定成0.001～0.100mass%。

N：0.10～0.50mass%；

N是強力的沃斯田鐵生成元素，與Cr或Mo同樣地使耐腐蝕性提高，並且對抑制金屬間化合物的析出爲有效的元素，爲了得到其效果是有使之含有0.10mass%以上的必要。然而，因爲當含有超過0.50mass%時，熱間變形阻力極

度上昇而阻礙熱間加工性，所以將其範圍設定成 0.10 ~ 0.50 mass%。而且，N 的含有量是 0.15 mass% 以上較佳，如果 0.20 mass% 以上更佳。

Ca：0.001 mass% 以下；

Ca 是雖然在鋼中氧化物系夾雜物中作為不可避免性地含有 CaO，但是特別是在雙電荷層電容器的非水電解液中，CaO 因為構成腐蝕的起點而使耐蝕性劣化，所以在本發明是有必要極力減低的元素。如從實驗 1 的結果可確知，Ca 是因為當含有超過 0.0010 mass% 時其有害性顯著地顯現，所以將其含有量設定成 0.0010 mass% 以下。較佳為 0.0005 mass% 以下。

Mg：0.0001 ~ 0.0050 mass%；

Mg 雖然是脫氧劑，但是個別在 0.0001 mass% 以下是因為不具其效果，另外當含有超過 0.0050 mass% 時其效果飽和，並且助長涉及對鋼板的美觀或耐腐蝕性影響之巨大夾雜物的形成，所以將其含有量設定成 0.0001 ~ 0.0050 mass%。

O：0.005 mass% 以下；

O 是因為與 Ca 形成鋼中氧化物系夾雜物，特別是在雙電荷層電容器的非水電解液中構成腐蝕的起點並使耐腐蝕性劣化，所以在本發明是有必要使之極力減低的元素。該 O 是因為當含有超過 0.005 mass% 時其有害性顯著地顯現，所以將其含有量設定成 0.005 mass% 以下。較佳為 0.003 mass% 以下。

Cu : 0.01 ~ 1.00mass%

W : 0.01 ~ 1.00mass%

Co : 0.01 ~ 1.00mass%

V : 0.01 ~ 1.00mass%

Nb : 0.01 ~ 1.00mass%

Ti : 0.01 ~ 1.00mass% ;

在本發明是除了上述成分以外，可含有Cu : 0.01 ~ 1.00mass%，W : 0.01 ~ 1.00mass%，Co : 0.01 ~ 1.00mass%，V : 0.01 ~ 1.00mass%，Nb : 0.01 ~ 1.00mass%，Ti : 0.01 ~ 1.00mass%之1種或2種以上。

此等元素雖然都是對一般性地耐腐蝕性的提高為有效的成分，但是為了得到其效果是有分別使之含有0.01mass%以上的必要。另一方面，因為當含有超過1.00mass%時，助長 σ 相或 χ 相等的金屬間化合物的析出並使耐腐蝕性劣化，另外阻礙熱間加工性，所以將個別的含有量設定成0.01 ~ 1.00mass%。

B : 0.0001 ~ 0.0100mass% ;

在本發明是除了上述成分以外，更可使之含有B : 0.0001 ~ 0.0100mass%。該B雖然對熱間加工性的提高極為有效，但是在0.0001mass%以下是少有其效果，當超過0.0100mass%時反而使熱間加工性劣化。因此，B的含有量是設定成0.0001 ~ 0.0100mass%。

$Cr + 3.3 \times Mo + 20 \times N \geq 43$;

在本發明，Cr、Mo及N相互的關係是如下的關係式

添加如滿足 $Cr+3.3\times Mo+20\times N\geq 43$ (1)

(式中 Cr、Mo、N 是顯示以各成分的 mass% 之含有量)。

其理由是如從實驗 2 的結果可確知，當 $Cr+3.3\times Mo+20\times N$ 為低於 43 時，即使將本發明之主要的構成要素之鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 之重量比率最佳化，特別是在以超過 2.8V 的高電壓來充電雙電荷層電容器的環境是顯示不具足夠的耐腐蝕性。

鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量：20mass% 以下

；
在本發明將鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 限定在 20mass% 以下。

其理由是如從實驗 1 的結果可確知，當為滿足此時，在以高電壓來充電雙電荷層電容器的環境是顯示不具足夠的耐腐蝕性。

而且，在本發明是沒有必要鋼中之全部的氧化物系夾雜物為 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO、MgO 之單獨；或複合氧化物，即使什麼樣的氧化物系夾雜物，如果僅 CaO 為 20mass% 以下，較佳為 12.4mass% 以下也可。另外，在其他的氧化物為單獨、或形成上述氧化物伴隨複合氧化物的情況也可。作為其他的氧化物是可考慮有 MnO、FeO、 TiO_2 等。

實施例

以下，說明關於本發明的實施例。

首先，藉由與上述的實驗 1~2 同樣的製造方法，製作了關於由具有表 3 所示的成分組成之沃斯田鐵系不銹鋼所構成之本發明的容器材料及比較材料之厚度 0.15mm 的供試材。鋼中的氧化物系夾雜物組成是藉由能量分散型 X 線分光分析裝置加以辨識。供試材是雖然在第 1 次的冷軋後，作為最後退火而施行輝面熱處理 (bright heat treatment)。

此等供試材是其後威氏硬度測定，直徑 6mm 錢幣型雙電荷層電容器之正極容器的加壓測試，而且組裝直徑 6mm 錢幣型雙電荷層電容器，並保持在 60°C、濕度 95mass% 而對兩極施加 3.3V 的電壓 500 小時，評價了正極容器表面之腐蝕損傷的有無。

而且，本雙電荷層電容器是作為有機電解液而將相當於預定濃度的四氟化硼酸四乙銨的電解質溶入丙烯碳酸鹽，作為可極化電極 (polarizable electrode) 而在電極糊 (carbon paste) 上使活性炭及膠合劑 (binder) 保持，而且隔離物及封口材是由正負極容器所構成。

在表 3 顯示此等的測試結果。

[表 3]

	NO.	化學組成 (mass%)													
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N	Ca	Mg	O
本發明材	1	0.007	0.05	0.10	0.012	0.0005	35.47	23.27	7.48	0.02	0.007	0.220	0.0002	0.0003	0.0028
	2	0.009	0.10	0.16	0.025	0.0004	34.94	23.05	7.53	0.26	0.010	0.219	0.0003	0.0007	0.0020
比較材	3	0.011	0.07	0.26	0.011	0.0007	34.79	23.24	7.44	0.01	0.020	0.208	0.0003	0.0012	0.0032
	4	0.011	0.08	0.08	0.014	0.0006	35.09	23.21	7.55	0.02	0.018	0.205	0.0022	0.0011	0.0019
	5	0.009	0.35	0.19	0.026	0.0007	6.67	24.73	3.32	0.11	0.020	0.160	0.0003	0.0012	0.0032

	NO.	化學組成(mass%)						Cr+ 3.3× Mo+ 20×N	滿足Mn: 0.20mass% 以下且S: 0.0005mass% 以下者	在鋼中氧化物 系夾雜物中之 CaO的mass%
		W	Co	O	Nb	Ti	B			
本發明鋼	1	0.01	0.02	-	-	-	0.0009	52.4	○	0.1
	2	0.08	0.38	0.16	0.11	0.10	0.0021	52.3	○	0.7
比較鋼	3	0.02	0.03	-	-	-	0.0006	53.0	×	2.2
	4	0.01	0.02	-	-	-	0.0027	52.2	×	43.9
	5	0.12	0.04	-	-	-	0.0033	38.9	×	5.4

	NO.	威氏 硬度	徑6mm錢幣型雙電 荷層電容器正極容 器的加壓測試結果	在60°C、濕度95%環境的雙 電荷層電容器之500小時 3.3V電壓施加實驗結果(正 極容器表面狀態)
本 發 明 材	1	213HV	○	○
	2	227HV	○	○
比 較 材	3	209HV	○	×(穿孔腐蝕產生)
	4	221HV	○	×(穿孔腐蝕產生)
	5	283HV	○	×(穿孔腐蝕產生)

如從表3所示的結果可確知，本發明的容器材料都是可用來成形成正極容器的加壓加工，而且模擬了充電環境之在500小時的3.3V電壓施加並沒有顯示腐蝕損傷，與比較鋼比較而確知為具有優異的耐腐蝕性的材料。

〔產業上的可利用性〕

本發明是以如雙電荷層電容器的錢幣型蓄電池之正極容器用材料作為主要用途，特別是適用在使用非水系電解液，可作為電力應用機器、電氣汽車（燃料電池）、電子機器用備份電源、電池、可移動電源或瞬時停電對應電源用的材料而使用。

【圖式簡單說明】

第1圖是顯示在60°C的雙電荷層電容器電解液中確認於施加24小時3.3V的電壓後之供試材表面的穿孔腐蝕的產生數與 $C_r + 3.3 \times M_o + 20 \times N$ 的關係之圖表。

七、申請專利範圍：

1. 一種蓄電池用容器材料，其特徵為：

含有 C：0.03mass% 以下，Si：0.01～0.50mass%，Mn：0.20mass% 以下，P：0.04mass% 以下，S：0.0005mass% 以下，Ni：30.0～40.0mass%，Cr：20.0～30.0mass%，Mo：5.0～10.0mass%，Al：0.001～0.10mass%，N：0.10～0.50mass%，Ca：0.001mass% 以下，Mg：0.0001～0.0050mass%，O：0.005mass% 以下，且 Cr、Mo 及 N，是含有以滿足下述 (1) 式的關係之條件，剩餘部份實質性地具有由 Fe 及不可避免性不純物所構成的組成，且鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量是由 20mass% 以下的沃斯田鐵系不銹鋼所構成，

$$\text{Cr} + 3.3 \times \text{Mo} + 20 \times \text{N} \geq 43 \quad (1)$$

(式中 Cr，Mo，N 是顯示以各成分的 mass% 之含有量)。

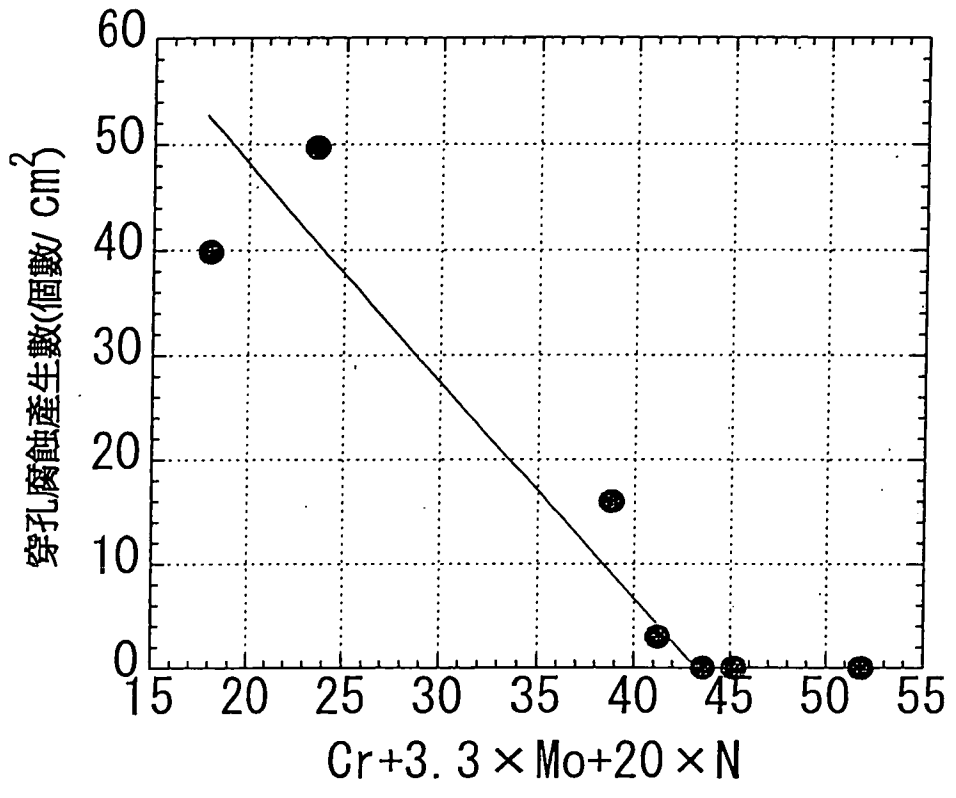
2. 如申請專利範圍第 1 項所記載的蓄電池用容器材料，其中，更含有 Cu：0.01～1.00mass%，W：0.01～1.00mass%，Co：0.01～1.00mass%，V：0.01～1.00mass%，Nb：0.01～1.00mass%，Ti：0.01～1.00mass%，B：0.0001～0.0100mass% 之中的 1 種或 2 種以上。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的蓄電池用容器材料，其中，上述成分組成之中的 O 為 0.003mass% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的蓄電池用容器材料，其中，上述鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量為

12.4 mass% 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 項所記載的蓄電池用容器材料，其中，上述鋼中氧化物系夾雜物中的 CaO 含有量為 12.4 mass% 以下。



第1圖