

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/015828 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/00 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) *B22D 11/06* (2006.01)
C22F 1/04 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057368
- (22) 国際出願日: 2014年3月18日(18.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-161248 2013年8月2日(02.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川2丁目2番20号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 健太 (SUZUKI, Kenta); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 大和田 安志 (OWADA, Yasuyuki); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 穴見 敏也 (ANAMI, Toshiya); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ

技術センター内 Shizuoka (JP). 水嶋 一光 (MIZUSHIMA, Kazumitsu); 〒4928144 愛知県稲沢市小池1丁目11番1号 日本軽金属株式会社 名古屋工場内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

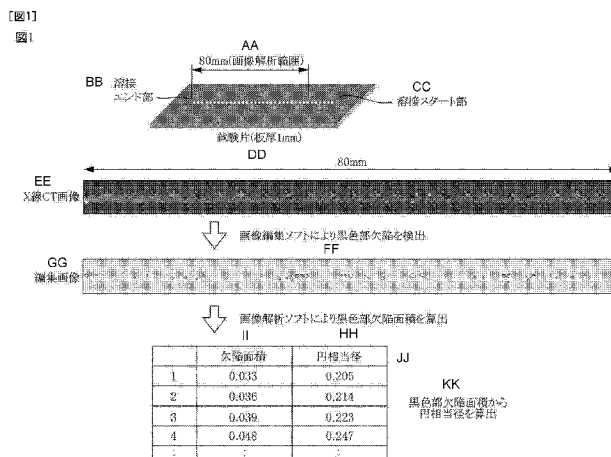
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: BATTERY-CASE ALUMINIUM ALLOY PLATE EXHIBITING EXCELLENT MOULDING PROPERTIES, HEAT-DISSIPATION PROPERTIES, AND WELDING PROPERTIES

(54) 発明の名称: 成形性、放熱性及び溶接性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板



AA 80mm (image analysis range)
BB Welding end part
CC Welding start part
DD Sample piece (plate thickness 1mm)
EE X-ray CT image
FF Detect black-part defects using image editing software
GG Edited image
HH Detect black-part defect area using image analysis software
II Defect area
JJ Equivalent circular diameter
KK Equivalent circular diameter is calculated from black-part defect area

(57) Abstract: Provided is a 3000 series aluminium alloy plate which exhibits heat-dissipation characteristics applicable to large lithium ion battery containers, and which also exhibits excellent moulding properties, shape fixability, and laser welding properties. This aluminium alloy plate is a cold-rolled annealed material which has: a component composition including over 0.2 mass% but less than 1.4 mass% of Fe, 0.5-2.0 mass% of Mn, over 0.2 mass% but not more than 1.1 mass% of Si, 0.05-1.0 mass% of Cu, and less than 0.05 mass% of Mg, the remainder comprising Al and impurities; a conductivity of over 45% IACS; a metallographic structure in which the number of second phase particles having an equivalent circular diameter of at least 2 μm is less than 1800/mm²; a 0.2% proof stress of at least 30 MPa but less than 85 MPa; and an elongation value of at least 10%. Otherwise, this aluminium alloy plate is a cold-rolled material which has: a conductivity of over 45% IACS; a metallographic structure in which the number of second phase particles having an equivalent circular diameter of at least 2 μm is less than 1800/mm²; a 0.2% proof stress of at least 90 MPa but less than 180 MPa; and an elongation value of at least 3%.

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,

MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

大型リチウムイオン電池容器に適用可能な放熱特性を有しており、しかも成形性、形状凍結性にも優れ、さらにレーザー溶接性にも優れた 3000 系アルミニウム合金板を提供する。Fe: 0.2 超～1.4 質量%未満、Mn: 0.5～2.0 質量%、Si: 0.2 超～1.1 質量%、Cu: 0.05～1.0 質量%を含有し、残部 Al および不純物からなり、Mg が 0.05 質量%未満である成分組成を有し、導電率 45% IACS を超え、金属組織における円相当径 2 μm 以上の第二相粒子数が 1800 個/ mm^2 未満であり、0.2%耐力が 30～85 MPa 未満であり、10%以上の伸びの値を呈する冷延焼鈍材であるアルミニウム合金板。または導電率 45% IACS を超え、金属組織における円相当径 2 μm 以上の第二相粒子数が 1800 個/ mm^2 未満であり、0.2%耐力が 90～180 MPa 未満であり、3%以上の伸びの値を呈する冷延まま材であるアルミニウム合金板。

明 細 書

発明の名称：

成形性、放熱性及び溶接性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池などの二次電池用容器に用いられる、成形性、放熱性及び溶接性に優れたアルミニウム合金板に関するものである。

背景技術

[0002] Al-Mn系の3000系合金は、強度、成形性及びレーザー溶接性が比較的優れているため、リチウムイオン電池などの二次電池用容器を製造する際の素材として使用されるようになっている。所望形状に成形後にレーザー溶接によって封止密封して二次電池用容器と使用とするものである。前記3000系合金とともに既存の3000系合金をベースとして、さらに強度及び成形性を高めた二次電池容器用アルミニウム合金板に関する開発もなされてきた。

[0003] 例えば特許文献1では、アルミニウム合金板の組成として、JIS A3003により規定される組成を有し、耳率が8%以下であり、再結晶粒の平均粒径が50 μ m以下であると共に、導電率が45IACS%以下であることを特徴とする角形電池ケース用アルミニウム合金板が記載されている。

[0004] 一方、電池ケースとして、高温内圧負荷時における耐フクレ性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板も開発されている。特許文献2では、Mn 0.8~2.0% (mass%、以下同じ) を含有し、かつ不純物としてのFe量が0.6%以下、Si量が0.3%以下に規制され、残部がAlおよび不可避免的不純物よりなり、しかもMn固溶量が0.75%以上でかつMn添加量に対するMn固溶量の比が0.6以上であり、さらに耐力値が185~260N/mm²の範囲内にあることを特徴とする、耐高温フクレ性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板が記載されている。

[0005] さらに、特許文献3では、Mnを0.5~1.5%、Siを0.1~0.

5%、Feを0.3～1.0%含有し、残部がAlと不可避免の不純物からなるアルミニウム合金鋳塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、前記冷間圧延後に、450℃以上の温度で保持し、その後200℃まで1℃/sec以上の冷却速度で冷却する焼鈍処理を施すことを特徴とする成形性と耐クリープ性に優れた密閉型角型電池用アルミニウム合金製ケース材料の製造方法が記載されている。

[0006] しかしながら、3000系合金をベースとしてその組成を改良したアルミニウム合金板では、異常ビードが発生する場合があります、レーザー溶接性に問題があることが知られている。そこで、1000系をベースとしたレーザー溶接性に優れる二次電池容器用アルミニウム合金板も開発されている。特許文献4では、A1000系アルミニウム材をレーザー溶接する際、とくに不揃いビードが発生しない、レーザー溶接性に優れたアルミニウム合金板が記載されている。これによると、アルミニウム合金板においてSi:0.02～0.10質量%を含有し、Fe含有量を0.30質量%以下に制限し、残部Alおよび不可避免の不純物からなり、円相当直径1.5～6.5μmの金属間化合物粒子の個数を1000～2400個/mm²に規制すればよいとのことである。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3620955号公報

特許文献2：特許第3843368号公報

特許文献3：特許第4244252号公報

特許文献4：特開2009-256754号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 確かに、1000系では溶接性が安定し、成形性に優れるものの強度が低いという問題がある。したがって、リチウムイオン電池の大型化が進む中で

、高強度特性も要求されることが予想され、１０００系のアルミニウム材をそのまま適用することには問題がある。

前述のように、３０００系の合金板では強度や高温内圧負荷時における耐フクレ性が得られるものの、１０００系の合金板にくらべ成形性が劣り、異常ビード数が多い傾向がある。また、リチウムイオン電池の大型化が進む中で、充放電時におけるリチウムイオン電池からの発熱量が増加することが予想され、放熱特性に優れたものも要求されている。しかも、３０００系アルミニウム合金板は、一般的にＭｎ固溶量が高く、大型リチウムイオン電池容器としてその成分組成にもよるが耐力が高すぎる場合もあり、プレス成形後にスプリングバックが発生しやすく、所定の設計形状に収まらないという、いわゆる形状凍結性の問題もある。

本発明は、このような課題を解決するために案出されたものであり、大型リチウムイオン電池容器に適用可能な放熱特性を有しており、しかも成形性、形状凍結性にも優れ、さらにレーザー溶接性にも優れた３０００系のアルミニウム合金板を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の成形性、溶接性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板は、その目的を達成するために、Ｆｅ：０．２超～１．４質量％未満、Ｍｎ：０．５～２．０質量％、Ｓｉ：０．２超～１．１質量％、Ｃｕ：０．０５～１．０質量％を含有し、残部Ａｌおよび不純物からなり、Ｍｇが０．０５質量％未満である成分組成を有し、導電率が４５％ＩＡＣＳを超えるものとする。

冷延焼鈍材とした場合、０．２％耐力が３０～８５ＭＰａ未満であり、金属組織における円相当径２μｍ以上の第二相粒子数が１８００個／ｍｍ^２未満であるものとする。また、冷延まま材である場合、０．２％耐力が９０～１８０ＭＰａ未満であり、金属組織における円相当径２μｍ以上の第二相粒子数が１８００個／ｍｍ^２未満であるものとする。

上記冷延焼鈍材の製造方法としては、上記化学組成を有するアルミニウム合金溶湯を、双ベルト式連続鋳造機によって、５～１０ｍｍの薄スラブに鋳

造し、熱間圧延を施すことなく、直接ロールに巻き取り、最終板厚まで冷間圧延を施して、最終焼鈍処理を施すことが好ましい。

また、上記冷延まま材の製造方法としては、上記化学組成を有するアルミニウム合金溶湯を、双ベルト式連続鑄造機によって、5～10mmの薄スラブに鑄造し、熱間圧延を施すことなく、直接ロールに巻き取り、これに冷間圧延を施して、適切な板厚において中間焼鈍を施し、さらに最終冷延率5～20%の最終冷間圧延を施すことが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明のアルミニウム合金板は、高い熱伝導性を有するとともに成形性にも優れ、しかも優れたレーザー溶接性を備えているので、密閉性能に優れるとともに放熱特性が向上する二次電池用容器を低コストで製造することができる。

特に冷延焼鈍材の場合には、10%以上の伸びを呈し、優れた溶接性を発現するとともに、耐力が30～85MPa未満と低いので、プレス成形時のスプリングバックが抑制され、その結果、形状凍結性にも優れている。

また冷延まま材の場合には、3%以上の伸び値を呈し、優れた成形性を発現するとともに、耐力が90～180MPa未満と低いので、プレス成形時のスプリングバックが抑制され、その結果、形状凍結性にも優れている。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]溶接欠陥数の測定／評価方法を説明する概念図

発明を実施するための形態

[0012] 二次電池は、容器に電極体を入れた後に、溶接等により蓋を付けて密封することによって製造されている。このような二次電池を携帯電話などに使用すると、充電する際、容器内部の温度が上昇することがある。このため、容器を形作っている材料の熱伝導性が低いと放熱特性に劣ることとなり、ひいてはリチウムイオン電池の短寿命化に繋がるという問題がある。したがって、用いる材料として高い熱伝導性を有するものが求められる。

また、容器を形作る方法としてプレス法が用いられるのが一般的であるか

ら、用いる材料自身に優れたプレス成形性を有することが要求される。さらに、大型リチウムイオン電池容器においても、今後は素材の薄肉化に拍車がかかることが予想される。もちろん、素材が薄肉化すれば、プレス成形後にスプリングバックが発生しやすくなり、所定の設計形状に収まらないという問題が顕在化する可能性もある。したがって、用いる材料自身に優れた形状凍結性を有することが要求される。

[0013] しかも、蓋を付けて密封する方法として溶接法が用いられるので、溶接性に優れることも要求される。そして、二次電池用容器等を製造の際の溶接法としてレーザー溶接法が用いられる場合が多い。本発明に係る3000系のアルミニウム合金板は高い熱伝導性を有するため、プレス成形して得られた容器と蓋とをパルスレーザー接合する場合、1パルス当たりのエネルギーを高くする等して、より過酷な条件で接合を行う必要がある。しかしながら、このように比較的過酷な条件下でレーザー溶接を行うと、溶接ビードにアンダーカット、ブローホールと呼ばれる溶接欠陥が発生することが問題となる。

[0014] このようなパルスレーザーの照射によって、接合中の溶接ビードの表面温度は、局部的に2000℃以上の高温に達すると推測されている。アルミニウムは、高反射材料とされ、レーザービームの約7割を反射するとされている。一方、アルミニウム合金板の表面近傍に存在していた第二相粒子、例えば、 $Al-(Fe \cdot Mn)-Si$ 等の金属間化合物は、母相のアルミニウムに比べ、室温においても比熱、熱伝導率が小さく、優先的に温度が上昇する。これら金属間化合物の熱伝導率は温度上昇とともにさらに低くなり、その光吸収率は加速度的に上昇して、金属間化合物のみが急激に加熱溶解される。パルスレーザーの1回のパルスの照射時間は、ナノ秒、フェムト秒という非常に短い時間である。したがって、マトリックスの $\alpha-Al$ が溶解して液相に相転移する頃には、 $Al-(Fe \cdot Mn)-Si$ 等の金属間化合物は、先に沸点に達して蒸発することにより、急激に体積を膨張させる。

[0015] そこで本発明では、冷延焼鈍材にあっては、特定の化学組成を有するアル

ミニウム合金溶湯を、双ベルト式連続鋳造機によって、5～10mmの薄スラブに鋳造し、熱間圧延を施すことなく、直接ロールに巻き取るという製造方法を採用した。双ベルト式連続鋳造機によって、5～10mmの薄スラブに鋳造する際の鋳塊厚み1/4付近における冷却速度は、40～200℃/sec程度であるため、Al-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物が細かく分散した金属組織を有する薄スラブが得られる。その結果、最終板の金属組織における円相当径2μmの第二相粒子数を1800個/mm²未満に規制することができ、レーザー溶接部に発生する溶接欠陥数を低減することができる。

しかしながら、このままではマトリックスにおけるMn、Si等の固容量が高すぎるため、高温内圧負荷時における耐フクレ性は十分に確保できるものの、成形性、熱伝導性に劣った最終板となる。そこで、(1)巻き取ったロールに、最終板厚まで冷間圧延を施して、最終焼鈍処理を施すという製造方法、または(2)巻き取ったロールに冷間圧延を施して、適切な板厚において中間焼鈍を施し、さらに最終冷延率5～20%の最終冷間圧延を施すという製造方法を採用した。このように冷延コイルに、中間焼鈍処理または最終焼鈍処理を施すことで、マトリックスに固溶しているMn、Si等を積極的に金属間化合物中に拡散吸収させて、Mn、Si等の固容量を低減し、最終板の熱伝導性を高めると同時に、伸び値を高くし耐力を低く抑えている。この結果、高い放熱特性を有しており、しかも成形性、形状凍結性にも優れたアルミニウム合金板とすることができる。

[0016] 本発明では、Fe、Mn、Si、Cuの含有量を規定し、薄スラブにおける金属間化合物を細かく分散析出(晶出)させ、不純物としてのMgの含有量を低く抑えることで、レーザー溶接部に発生する溶接欠陥数を低減するとともに、冷延コイルに、中間焼鈍処理または最終焼鈍処理を施すことにより、Mn、Si等の固容量を低減することで、耐力を低く抑えつつ、熱伝導性を高めて、成形性、放熱性および溶接性に優れたアルミニウム合金板とした。本発明者等は、熱伝導性(導電率)、プレス成形性に関する特性の調査や

、溶接部に発生した溶接欠陥数の調査を通じてレーザー溶接性にも優れたアルミニウム合金板を得るべく鋭意検討を重ね、本発明に到達した。

以下にその内容を説明する。

[0017] まず、本発明の二次電池容器用アルミニウム合金板に含まれる各元素の作用、適切な含有量等について説明する。

Fe : 0.2超～1.4質量%未満

Feは、アルミニウム合金板の強度を増加させるため、必須の元素である。Fe含有量が0.2質量%以下であると、アルミニウム合金板の強度が低下するため、好ましくない。Feの含有量が1.4質量%を超えると、薄スラブ casting 時にAl-(Fe・Mn)-Si系、Al₆(Fe・Mn)等の粗大な金属間化合物が析出し、これら金属間化合物はレーザー溶接時に α -Alマトリックスに比べ蒸発しやすく、溶接欠陥数が増加して溶接性を低下させるため、好ましくない。

したがって、Fe含有量は、0.2超～1.4質量%未満の範囲とする。より好ましいFe含有量は、0.25～1.3質量%未満の範囲である。さらに好ましいFe含有量は、0.3～1.2質量%未満の範囲である。

[0018] Mn : 0.5～2.0質量%

Mnは、アルミニウム合金板の強度を増加させるため、必須の元素である。Mn含有量が0.5質量%未満であると、アルミニウム合金板の強度が低下するため、好ましくない。Mnの含有量が2.0質量%を超えると、マトリックスにおけるMn固溶量が高くなりすぎて、最終板の熱伝導性が低下するばかりでなく、耐力が高くなりすぎて形状凍結性も低下する。さらに、薄スラブ casting 時にAl-(Fe・Mn)-Si系、Al₆(Fe・Mn)等の粗大な金属間化合物が晶出し、これら金属間化合物はレーザー溶接時に α -Alマトリックスに比べ蒸発しやすく、溶接欠陥数が増加して溶接性を低下させるため、好ましくない。

したがって、Mn含有量は、0.5～2.0質量%の範囲とする。より好ましいMn含有量は、0.5～1.9質量%の範囲である。さらに好ましい

Mn含有量は、0.6～1.8質量%の範囲である。

[0019] Si : 0.2超～1.1質量%

Siは、アルミニウム合金板の強度を増加させ、鋳造時の湯流れ性を改善する必須元素である。Si含有量が0.2質量%以下であると、アルミニウム合金板の強度が低下するとともに、湯流れ性が低下するため好ましくない。Si含有量が1.1質量%を超えると、薄スラブ鋳造時の最終凝固部に比較的粗大なAl-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物が晶出し、これら金属間化合物はレーザー溶接時に α -Alマトリックスに比べ蒸発しやすく、溶接欠陥数が増加して溶接性を低下させるため、好ましくない。

したがって、Si含有量は、0.2超～1.1質量%の範囲とする。より好ましいSi含有量は、0.25～1.0質量%の範囲である。さらに好ましいSi含有量は、0.3～1.0質量%の範囲である。

[0020] Cu : 0.05～1.0質量%

Cuは、アルミニウム合金板の強度を増加させるため、必須の元素である。Cu含有量が0.05質量%未満であると、アルミニウム合金板の強度が低下するため好ましくない。Cu含有量が1.0質量%を超えると、熱伝導性および溶接性が低下するため好ましくない。

したがって、Cu含有量は、0.05～1.0質量%の範囲とする。より好ましいCu含有量は、0.05～0.9質量%の範囲である。さらに好ましいCu含有量は、0.05～0.8質量%の範囲である。

不可避的不純物としてのMg : 0.05質量%未満

不可避的不純物としてのMgは0.05質量%未満含有していてもよい。本発明において、Mg含有量が0.05質量%未満であれば、熱伝導性、成形性及び溶接性等の特性について低下することはない。

[0021] その他の不可避的不純物

不可避的不純物は原料地金、返り材等から不可避的に混入するもので、それらの許容できる含有量は、例えば、Znの0.05質量%未満、Niの0.10質量%未満、Pb、Bi、Sn、Na、Ca、Srについては、それ

ぞれ0.02質量%未満、Ga及びTiの0.01質量%未満、Nb及びVの0.1質量%未満、Coの0.3質量%未満、その他各0.05質量%未満であって、この範囲で管理外元素を含有しても本発明の効果を妨げるものではない。

[0022] 伸び値および0.2%耐力

冷延焼鈍材：伸びの値が10%以上、且つ0.2%耐力が30～85MPa未満

冷延まま材：伸びの値が3%以上、且つ0.2%耐力が90～180MPa未満

ところで、3000系アルミニウム合金板を大型リチウムイオン電池容器等に適用するに当たっては、高い放熱特性と優れたレーザー溶接性を有するだけでなく、適度な強度を保ちつつ、成形性、形状凍結性にも優れることが必要である。材料の形状凍結性及び強度は引張り試験を行った時の0.2%耐力で、また成形性は引張り試験時の伸びの値で知ることができる。

詳細は後記の実施例の記載に譲るとして、大型リチウムイオン電池容器等に適用する本発明の3000系アルミニウム合金板としては、冷延焼鈍材にあっては伸びの値が10%以上、且つ0.2%耐力が30～85MPa未満なる特性を有するものが、冷延まま材にあっては伸びの値が3%以上、且つ0.2%耐力が90～180MPa未満なる特性を有するものが好適である。

[0023] 導電率が45%IACSを超え

上記のような特性は、前記特定の成分組成を有する3000系アルミニウム合金板を製造する際に、冷延コイルに、中間焼鈍処理または最終焼鈍処理を施すことにより、マトリックス中のMn、Si等の固溶量を低減させることにより発現される。

具体的には、例えば、冷延されたコイルをバッチ焼鈍炉内に挿入して、加熱し330～470℃×1～8時間保持する中間焼鈍処理または最終焼鈍処理を施すことが好ましい。

[0024] このように、冷延コイルの中間焼鈍処理または最終焼鈍処理を、例えば、バッチ焼鈍炉内において、 $330\sim 470^{\circ}\text{C}$ の保持温度、 $1\sim 8$ 時間の保持時間で行うことで、マトリックスに固溶しているMn、Si等を、すでに薄スラブ casting時に細かく分散析出しているAl-(Fe・Mn)-Siなどの金属間化合物に拡散吸収させることで、Mn、Si等の固溶量を効率良く低減させることが可能となる。

[0025] 中間焼鈍工程または最終焼鈍工程、およびその加熱・冷却工程において、Al-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物がマトリックスに固溶しているMn、Si等を吸収して、そのサイズを大きくし、マトリックスのMn、Si等の固溶量は低減する。

本発明者らは、本発明の合金組成範囲において、双ベルト式連続 casting機によって、 $5\sim 10\text{ mm}$ の薄スラブに castingし、熱間圧延を施すことなく、直接ロールに巻き取るという製造方法を採用することにより、Al-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物を均一微細に析出させて、その後の中間焼鈍工程または最終焼鈍工程において、効率的にマトリックス中のMn、Si等の固溶量を低下せしめ、導電率を高めることを可能にした。

[0026] 一方、 3000 系合金の半連続 castingスラブ(DC castingスラブ)において、特に最終凝固部のような箇所においては、その成分組成にもよるが、比較的粗大なAl₆(Fe・Mn)、Al-(Fe・Mn)-Siなどの金属間化合物が晶出している。これら比較的粗大な金属間化合物は、最終板のレーザー溶接時に α -Alマトリックスに比べ蒸発しやすく、溶接欠陥数が増加する原因となっていると考えられる。本発明者らは、本発明の組成範囲の溶湯を、双ベルト式連続 casting機によって、 $5\sim 10\text{ mm}$ の薄スラブに castingし、熱間圧延を施すことなく、直接ロールに巻き取るという製造方法を採用することにより、Al-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物を均一微細に析出させて、最終板の金属組織における円相当径 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の第二相粒子数を 1800 個/ mm^2 未満とすることにより、レーザー溶接部における溶接欠陥数を著しく低減させることに成功した。

[0027] 次に、上記のような二次電池容器用アルミニウム合金板を製造する方法について簡単に紹介する。

溶解・溶製

溶解炉に原料を投入し、所定の溶解温度に到達したら、フラックスを適宜投入して攪拌を行い、さらに必要に応じてランス等を使用して炉内脱ガスを行った後、鎮静保持して溶湯の表面から滓を分離する。

この溶解・溶製では、所定の合金成分とするため、母合金等再度の原料投入も重要ではあるが、前記フラックス及び滓がアルミニウム合金溶湯中から湯面に浮上分離するまで、鎮静時間を十分に取ることが極めて重要である。鎮静時間は、通常30分以上取ることが望ましい。

[0028] 溶解炉で溶製されたアルミニウム合金溶湯は、場合によって保持炉に一端移湯後、鑄造を行なうこともあるが、直接溶解炉から出湯し、鑄造する場合もある。より望ましい鎮静時間は45分以上である。

必要に応じて、インライン脱ガス、フィルターを通してよい。

インライン脱ガスは、回転ローターからアルミニウム溶湯中に不活性ガス等を吹き込み、溶湯中の水素ガスを不活性ガスの泡中に拡散させ除去するタイプのものが主流である。不活性ガスとして窒素ガスを使用する場合には、露点を例えば -60°C 以下に管理することが重要である。鑄塊の水素ガス量は、 $0.20\text{cc}/100\text{g}$ 以下に低減することが好ましい。

また、鑄塊に過飽和に固溶している水素ガスは、最終板の成形後のレーザー溶接時に析出して、ビードに多数のブローホールを発生させる場合もある。このため、より好ましい鑄塊の水素ガス量は、 $0.15\text{cc}/100\text{g}$ 以下である。

[0029] 鑄造

鑄塊は、双ベルト式連続鑄造機によって、5～10mm厚さの薄スラブを連続的に鑄造する。双ベルト鑄造機は、エンドレスベルトを備え上下に対峙する一对の回転ベルト部と、当該一对の回転ベルト部の間に形成されるキャビティーと、前記回転ベルト部の内部に設けられた冷却手段とを備え、耐火

物からなるノズルを通して前記キャビティー内に金属溶湯が供給されて連続的に薄スラブを鋳造するものである。

双ベルト式連続鋳造機によって、5～10mmの薄スラブに鋳造する際の鋳塊厚み1/4付近における冷却速度は、40～200℃/sec程度であるため、Al-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物が細かく分散した金属組織を有する薄スラブが得られる。

本発明の組成範囲内の合金スラブでは、スラブ厚さ10mmを超えるとロールに巻き取ることが困難となる。また、スラブ厚さ5mm未満であると、溶湯をキャビティー内に均一に流すことが困難となる。したがって、スラブ厚さは5～10mmに限定した。次に、この薄スラブに熱間圧延処理、均質化処理を施すことなく、直接ロールに巻き取って、冷間圧延を施す。

[0030] 冷間圧延工程

巻き取ったコイルは、冷延機に通され、通常何パスかの冷間圧延が施される。この際、冷間圧延によって導入される塑性歪により加工硬化が起こるため、通常は必要に応じて、最終板における調質を踏まえた上で、中間焼鈍処理が行なわれる。

本願発明では、後述する最終焼鈍を行わない場合には、冷間圧延工程間の中間焼鈍処理が必須であり、例えば、冷延されたコイルをバッチ焼鈍炉内に挿入して、加熱し温度330～470℃で1～8時間保持する中間焼鈍処理を施すことが好ましい。

このように、冷延されたコイルの中間焼鈍処理を、バッチ焼鈍炉によって330～470℃の保持温度、1～8時間の保持時間で行うことで、マトリックスに固溶しているMn、Si等を、すでに薄スラブ鋳造時に細かく分散析出しているAl-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物に拡散吸収させて、Mn、Si等の固溶量を効率良く低減させることが可能となる。保持温度が330℃未満であると、マトリックスに固溶しているMn、Si等が十分に金属間化合物に拡散吸収されないため、Mn、Si等の固溶量を十分に低減させることができない。保持温度が470℃を超えると、コイルの冷却

に時間が掛りすぎて、生産性が低下するため、好ましくない。

また、所定の保持温度におけるコイルの保持時間が1時間未満であると、コイルの実体温度が不均一となる可能性があるので、好ましくない。所定の保持温度におけるコイルの保持時間が8時間を超えると、生産性が低下するため、好ましくない。したがって、好ましい中間焼鈍条件は、保持温度330～470℃、保持時間1～8時間の範囲である。

[0031] 最終焼鈍

冷間圧延工程を経て、最終板厚まで冷延されたコイルは、金型成形工程における成形性も考慮すると、できるだけ軟化させておくことが好ましいため、最終焼鈍を行うことが望ましい。本発明において、特に冷間圧延工程間において中間焼鈍を行わない場合には、最終焼鈍は必須であり、最終板を焼鈍材としておく必要がある。

本発明において、最終冷間圧延の後に行なわれる最終焼鈍は、例えば、最終板厚まで冷延されたコイルをバッチ焼鈍炉内に挿入して、加熱し温度330～470℃で1～8時間保持する最終焼鈍処理を施すことが好ましい。

このように、冷延されたコイルの最終焼鈍処理を、バッチ焼鈍炉によって330～470℃の保持温度、1～8時間の保持時間で行うことで、マトリックスに固溶しているMn、Si等を、すでに薄スラブ鑄造時に細かく分散析出しているAl-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物に拡散吸収させて、Mn、Si等の固容量を効率良く低減させることが可能となる。保持温度が330℃未満であると、マトリックスに固溶しているMn、Si等が十分に金属間化合物に拡散吸収されないため、Mn、Si等の固容量を十分に低減させることができない。保持温度が470℃を超えると、コイルの冷却に時間が掛りすぎて、生産性が低下するため、好ましくない。

また、所定の保持温度におけるコイルの保持時間が1時間未満であると、コイルの実体温度が不均一となる可能性があるので、好ましくない。所定の保持温度におけるコイルの保持時間が8時間を超えると、生産性が低下するため、好ましくない。したがって、好ましい最終焼鈍条件は、保持温度33

0～470℃、保持時間1～8時間の範囲である。

本発明において、最終焼鈍は、このようにバッチ焼鈍炉によって温度330～470℃で1～8時間保持するバッチ焼鈍処理であってもよいが、連続焼鈍炉によって例えば、400℃～550℃の温度で15秒以内保持し、その後急速に冷却すれば、溶体化処理を兼ねることもできる。

いずれにしても、本発明において最終焼鈍は必ずしも必須ということではないが、金型成形工程における成形性も考慮すると、焼鈍材としておくことが望ましい。成形性よりも機械的強度を優先する場合には、冷間圧延工程間において中間焼鈍を行った上で、最終板厚まで冷間圧延して冷延まま材で提供する。

[0032] 最終冷延率

最終焼鈍を施す場合の最終冷延率は、50～90%の範囲であることが好ましい。最終冷延率がこの範囲であれば、焼鈍後の最終板における再結晶粒の平均粒径を10～20 μ m程度にして、伸びの値を10%以上にすることができ、成形後の外観肌を綺麗に仕上げることができる。さらに好ましい最終冷延率は、60～90%の範囲である。

一方、最終焼鈍を施さずに冷延まま材とするときの最終冷延率は、5～20%の範囲とすることが好ましい。D1成形時にしごき加工が多くなる場合には、焼鈍材よりも若干硬い最終板を提供する必要がある。最終冷延率が5%未満であると、組成にもよるが最終板における耐力を90MPa以上とすることが困難となり、最終冷延率が20%を超えると、組成にもよるが最終板における伸びの値を3%以上とすることが困難となる。

最終冷延率がこの範囲であれば、冷延まま最終板における伸びの値を3%以上、且つ耐力を90～180MPa未満とすることができる。さらに好ましい最終冷延率は、5～15%の範囲である。

以上のような通常の工程を経ることにより、二次電池容器用アルミニウム合金板を得ることができる。

実施例

[0033] 最終板の作成

所定の各種インゴットを計量、配合して、離型材を塗布した#20坩堝に6kgずつ（合計8つの供試材）のインゴットを挿入装填した。これら坩堝を電気炉内に挿入して、780℃で溶解して滓を除去し、その後、溶湯温度を740℃に保持し、次いで、溶湯中に小型ランスを挿入して、N₂ガスを流量1.0L/minで10分間吹き込んで脱ガス処理を行なった。その後30分間の鎮静を行なって溶湯表面に浮上した滓を攪拌棒にて除去し、さらにスプーンで成分分析用鑄型にディスクサンプルを採取した。

次いで、治具を用いて順次坩堝を電気炉内から取り出し、内寸法200mm×200mm×16mmの水冷金型にアルミニウム溶湯を鑄込み、薄スラブを作製した。各供試材のディスクサンプルは、発光分光分析によって、組成分析を行なった。その結果を表1, 2に示す。

[0034]

[表1]

表 1 : 供試材の成分組成 (実施例)

	成分組成 (質量%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
実施例 1	0.52	0.40	0.06	1.20	<0.01	<0.01
実施例 2	0.50	0.22	0.05	1.22	<0.01	<0.01
実施例 3	1.01	0.60	0.05	1.20	<0.01	<0.01
実施例 4	0.51	1.31	0.05	1.20	<0.01	<0.01
実施例 5	0.70	0.59	0.82	1.60	<0.01	<0.01
実施例 6	0.51	0.60	0.96	1.22	<0.01	<0.01
実施例 7	0.53	0.60	0.06	0.51	<0.01	<0.01
実施例 8	0.52	0.59	0.05	0.91	<0.01	<0.01
実施例 9	0.23	0.59	0.05	1.91	<0.01	<0.01
実施例 10	0.52	0.40	0.06	1.20	<0.01	<0.01
実施例 11	0.50	0.22	0.05	1.22	<0.01	<0.01
実施例 12	0.53	0.60	0.06	0.51	<0.01	<0.01
実施例 13	0.52	0.40	0.06	1.20	<0.01	<0.01
実施例 14	0.50	0.22	0.05	1.22	<0.01	<0.01
実施例 15	1.01	0.60	0.05	1.20	<0.01	<0.01
実施例 16	0.51	1.31	0.05	1.20	<0.01	<0.01
実施例 17	0.70	0.59	0.82	1.60	<0.01	<0.01
実施例 18	0.51	0.60	0.96	1.22	<0.01	<0.01
実施例 19	0.53	0.60	0.06	0.51	<0.01	<0.01
実施例 20	0.52	0.59	0.05	0.91	<0.01	<0.01
実施例 21	0.23	0.59	0.05	1.91	<0.01	<0.01
実施例 22	0.52	0.40	0.06	1.20	<0.01	<0.01
実施例 23	0.50	0.22	0.05	1.22	<0.01	<0.01
実施例 24	0.53	0.60	0.06	0.51	<0.01	<0.01

[0035]

[表2]

表 2 : 供試材の成分組成 (比較例)

	成分組成 (質量%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
比較例 1	0.05	0.59	0.05	1.21	<0.01	<0.01
比較例 2	<u>1.18</u>	0.59	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 3	0.21	<u>0.06</u>	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 4	0.50	<u>1.50</u>	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 5	0.51	0.60	<u>1.2</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 6	0.92	0.60	<u>1.5</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 7	0.50	0.60	0.05	<u>0.30</u>	<0.01	<0.01
比較例 8	0.50	0.59	0.05	<u>2.20</u>	<0.01	<0.01
比較例 9	0.51	0.60	<u>1.2</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 10	0.92	0.60	<u>1.5</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 11	<u>0.05</u>	0.59	0.05	1.21	<0.01	<0.01
比較例 12	<u>1.18</u>	0.59	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 13	0.21	<u>0.06</u>	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 14	0.50	<u>1.50</u>	0.05	1.20	<0.01	<0.01
比較例 15	0.51	0.60	<u>1.2</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 16	0.92	0.60	<u>1.5</u>	1.20	<0.01	<0.01
比較例 17	0.50	0.60	0.05	<u>0.30</u>	<0.01	<0.01
比較例 18	0.50	0.59	0.05	<u>2.20</u>	<0.01	<0.01

注) 下線を付した値は、その元素について規定範囲外の値であることを意味する。

[0036] この薄スラブの押し湯を切断後、両面に各 3 mm の面削を施して、厚み 10 mm として、この薄スラブに均質化処理、熱間圧延を施すことなく、冷間圧延を施した。

冷延焼鈍材については、まず最終板厚である 1.0 mm まで冷間圧延を施した。この場合の最終冷延率は 90% であった。最終焼鈍は、この冷延板をアニーラーに挿入して、50℃/h r の昇温速度で 430℃ まで加熱し、430℃×2 時間の焼鈍処理を行った後、50℃/h r の降温速度で室温まで炉冷した。これを冷延焼鈍材（調質記号：O）とした。なお、一部の供試材（実施例 10～12、比較例 9～10）については、最終板厚である 1.0 mm まで冷間圧延を施した後、最終焼鈍として、この冷延板をアニーラーに挿入して、50℃/h r の昇温速度で 330℃ まで加熱し、330℃×2 時間の焼鈍処理を行った後、50℃/h r の降温速度で室温まで炉冷した。こ

れを冷延焼鈍材（調質記号：O）とした。

また、冷延まま材については、まず板厚1.18mmまで冷間圧延を施した。中間焼鈍は、この冷延板をアニーラーに挿入して、50℃/hrの昇温速度で430℃まで加熱し、430℃×2時間の焼鈍処理を行った後、50℃/hrの降温速度で室温まで炉冷した。次に最終板厚1.0mmまで冷間圧延を施して、これを冷延まま材（調質記号：H₁₂）とした。この場合の最終冷延率は15%であった。なお、一部の供試材（実施例22～24）については、まず板厚1.05mmまで冷間圧延を施し、上記焼鈍条件と同じ条件下で中間焼鈍を施した後、最終板厚1.0mmまで冷間圧延を施して、これを冷延まま材（調質記号：H₁₂）とした。この場合の最終冷延率は5%であった。

[0037] 次に、このようにして得られた最終板（各供試材）について、成形性、形状凍結性及び強度、レーザー溶接性、熱伝導性の評価を行なった。

成形性の評価

得られた最終板の成形性評価は、引張り試験の伸び（%）によって行った。

具体的には、引張り方向が圧延方向と平行になるようにJIS5号試験片を採取し、JISZ2241に準じて引張り試験を行って、0.2%耐力、伸び（破断伸び）を求めた。

冷延後に焼鈍を施した最終板において、伸びの値が10%以上であった供試材を成形性良好（O）とし、10%未満であった供試材を成形性不良（×）とした。評価結果を表3，4に示す。

冷延ままの最終板において、伸びの値が3%以上であった供試材を成形性良好（O）とし、3%未満であった供試材を成形性不良（×）とした。評価結果を表3，4に示す。

[0038] 形状凍結性及び強度の評価

得られた最終板の形状凍結性及び強度の評価は、引張り試験の0.2%耐力（MPa）によって行った。

冷延後に焼鈍を施した最終板（冷延焼鈍材）において、0.2%耐力が30～85MPa未満であった供試材を形状凍結性及び強度良好（○）とし、85MPa以上であった供試材を形状凍結性不良（×）とした。また、0.2%耐力が30MPa未満であった供試材を強度不足（×）とした。

冷延ままの最終板（冷延まま材）において、0.2%耐力が90～180MPa未満であった供試材を形状凍結性及び強度良好（○）とし、180MPa以上であった供試材を形状凍結性不良（×）とした。また、0.2%耐力が90MPa未満であった供試材を強度不足（×）とした。評価結果を表3, 4に示す。

[0039] レーザー溶接条件

得られた最終板について、パルスレーザー照射を行なって、レーザー溶接性の評価を行なった。LUMONICS社製YAGレーザー溶接機JK701を用いて、周波数33.0Hz、溶接速度400mm/min、パルス当たりのエネルギー6.5J/p、パルス幅1.5msec.、シールドガス（窒素）流量15（L/min）の条件にて、同供試材の2枚の板を端部同士隙間なく、突き合わせて当該部分に沿って全長100mm長さのパルスレーザー溶接を行なった。

[0040] レーザー溶接性の評価

黒色部欠陥の測定／評価

次に、レーザー溶接性の評価として、溶接部に発生した溶接欠陥数を測定した。まず、上記100mm長さの溶接線のうち、溶接スタート部の20mm長さの溶接線を除く、残りの80mm長さの領域を測定領域として決めた。溶接スタート近傍部は不安定なため除いたのである。

そして、図1に示すように80mm長さの溶接線に沿って形成された溶接ビード断面をX線CT検査によって、溶接線に平行な板厚断面におけるX線CT画像を得た。さらにこのX線CT画像を基にして画像編集ソフトによって黒色欠陥部を検出し、画像解析ソフトにより黒色部欠陥の面積を算出した。この黒色部欠陥面積から各円相当径に対応する粒子数を算出した。

本明細書において、円相当径 0.1 mm 以上である黒色部欠陥の個数が 5 未満であった供試材を溶接欠陥数評価良好 (○) とし、円相当径 0.1 mm 以上である黒色部欠陥の個数が 5 以上であった供試材を溶接欠陥数評価不良 (×) とした。評価結果を、併せて表 3, 4 に示す。

[0041] 熱伝導性の評価

導電率の測定/評価

導電率 (IACS%) は、導電率計 (AUTOSIGMA 2000 日本ホッキング株式会社製) にて、測定を実施した。導電率が 45 (IACS%) を超えた供試材を導電率良好 (○) とし、導電率が 45 (IACS%) 以下であった供試材を導電率不良 (×) とした。評価結果を、併せて表 3, 4 に示す。

[0042] 表 3 に示す実施例 3, 5, 15, 17 および表 4 に示す比較例 4, 8, 14, 18 の最終板について、圧延方向に平行な縦断面 (LT 方向に垂直な断面) を切り出して、熱可塑性樹脂に埋め込んで鏡面研磨し、フッ化水素酸水溶液にてエッチングを施して、金属組織観察を行った。ミクロ金属組織を光学顕微鏡にて写真撮影し (1 視野当たりの面積; 0.0334 mm²、各試料 15 視野撮影)、写真の画像解析を行い、単位面積 (1 mm²) 当たりの円相当径 3 μm 以上の第 2 相粒子数を測定した。測定結果を、表 5 に示す。

[0043]

[表3]

	調質	最終 冷延率 (%)	バッチ焼鈍 保持温度 (°C)	導電率 (% IACS)	0.2% 耐力 (MPa)	伸び (%)	黒色部 欠陥数	熱 伝導性	強度/ 形状凍結性	成形性	溶接性	総合 評価
実施例 1	O	90	430	51	36	28	3	O	O	O	O	O
実施例 2	O	90	430	47	43	24	2	O	O	O	O	O
実施例 3	O	90	430	54	41	22	4	O	O	O	O	O
実施例 4	O	90	430	49	34	28	4	O	O	O	O	O
実施例 5	O	90	430	47	60	14	3	O	O	O	O	O
実施例 6	O	90	430	47	48	18	3	O	O	O	O	O
実施例 7	O	90	430	55	31	31	0	O	O	O	O	O
実施例 8	O	90	430	53	36	26	2	O	O	O	O	O
実施例 9	O	90	430	46	48	18	3	O	O	O	O	O
実施例 10	O	90	330	53	74	13	2	O	O	O	O	O
実施例 11	O	90	330	48	81	11	1	O	O	O	O	O
実施例 12	O	90	330	56	61	14	0	O	O	O	O	O
実施例 13	H ₁₂	15	430	50	120	5	2	O	O	O	O	O
実施例 14	H ₁₂	15	430	46	127	4	1	O	O	O	O	O
実施例 15	H ₁₂	15	430	54	147	3	4	O	O	O	O	O
実施例 16	H ₁₂	15	430	48	125	5	2	O	O	O	O	O
実施例 17	H ₁₂	15	430	46	179	3	4	O	O	O	O	O
実施例 18	H ₁₂	15	430	46	164	3	3	O	O	O	O	O
実施例 19	H ₁₂	15	430	54	114	5	1	O	O	O	O	O
実施例 20	H ₁₂	15	430	53	126	5	1	O	O	O	O	O
実施例 21	H ₁₂	15	430	46	138	4	1	O	O	O	O	O
実施例 22	H ₁₂	5	430	51	104	6	3	O	O	O	O	O
実施例 23	H ₁₂	5	430	46	109	6	2	O	O	O	O	O
実施例 24	H ₁₂	5	430	55	93	8	0	O	O	O	O	O

[0044]

[表4]

	調質	最終 冷延率 (%)	バッチ焼鈍 保持温度 (°C)	導電率 (% IACS)	0.2% 耐力 (MPa)	伸び (%)	黒色部 欠陥数	熱 伝導性	強度/ 形状凍結性	成形性	溶接性	総合 評価
比較例 1	O	90	430	44	34	28	2	×	○	○	○	×
比較例 2	O	90	430	54	41	22	8	○	○	○	×	×
比較例 3	O	90	430	42	61	14	4	×	○	○	○	×
比較例 4	O	90	430	49	33	29	13	○	○	○	×	×
比較例 5	O	90	430	44	50	17	7	×	○	○	×	×
比較例 6	O	90	430	41	68	12	13	×	○	○	×	×
比較例 7	O	90	430	57	29	33	2	○	×	○	○	×
比較例 8	O	90	430	42	39	24	12	×	○	○	×	×
比較例 9	O	90	330	45	93	8	8	×	×	×	×	×
比較例 10	O	90	330	41	107	6	11	×	×	×	×	×
比較例 11	H ₁₂	15	430	43	133	4	1	×	○	○	○	×
比較例 12	H ₁₂	15	430	54	135	4	8	○	○	○	×	×
比較例 13	H ₁₂	15	430	41	149	3	2	×	○	○	○	×
比較例 14	H ₁₂	15	430	48	121	5	12	○	○	○	×	×
比較例 15	H ₁₂	15	430	43	167	2	8	×	○	×	×	×
比較例 16	H ₁₂	15	430	40	190	1	11	×	×	×	×	×
比較例 17	H ₁₂	15	430	56	88	5	0	○	×	○	○	×
比較例 18	H ₁₂	15	430	41	129	4	12	×	○	○	×	×

[0045] 各供試材の評価

最終板についての評価結果を示す表3における実施例1～24は、本発明

の組成範囲内の最終板（冷延焼鈍材、冷延まま材）であり、レーザー溶接性評価（黒色部欠陥）、形状凍結性及び強度の評価（0.2%耐力）、成形性評価（伸び）、熱伝導性評価（導電率）とも全て良好（○）であった。したがって、実施例1～24についての総合評価は、良好（○）であった。

最終板についての評価結果を示す表4における比較例1～18は、本発明の組成範囲外の最終板（冷延焼鈍材、冷延まま材）であり、レーザー溶接性評価（黒色部欠陥）、形状凍結性及び強度の評価（0.2%耐力）、成形性評価（伸び）、熱伝導性評価（導電率）のうち、少なくとも一つの評価が不良（×）であった。したがって、比較例1～18についての総合評価は、不良（×）であった。

[0046] 比較例1は、冷延焼鈍材であり、Si含有量が0.05質量%と低すぎたため、熱伝導性評価不良（×）であった。

比較例2は、冷延焼鈍材であり、Si含有量が1.18質量%と高すぎたため、溶接性評価不良（×）であった。

比較例3は、冷延焼鈍材であり、Fe含有量が0.06質量%と低すぎたため、熱伝導性評価不良（×）であった。

比較例4は、冷延焼鈍材であり、Fe含有量が1.50質量%と高すぎたため、溶接性評価不良（×）であった。

比較例5は、冷延焼鈍材であり、Cu含有量が1.2質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

比較例6は、冷延焼鈍材であり、Cu含有量が1.5質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

比較例7は、冷延焼鈍材であり、Mn含有量が0.30質量%と低すぎたため、形状凍結性及び強度の評価不良（×）であった。

比較例8は、冷延焼鈍材であり、Mn含有量が2.20質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

[0047] 比較例9は、冷延焼鈍材（最終焼鈍温度：330℃）であり、Cu含有量が1.2質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、形状凍結性及び

強度の評価不良（×）、成形性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

比較例 10 は、冷延焼鈍材（最終焼鈍温度：330℃）であり、Cu 含有量が 1.5 質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、形状凍結性及び強度の評価不良（×）、成形性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

[0048] 比較例 11 は、冷延まま材であり、Si 含有量が 0.05 質量%と低すぎたため、熱伝導性評価不良（×）であった。

比較例 12 は、冷延まま材であり、Si 含有量が 1.18 質量%と高すぎたため、溶接性評価不良（×）であった。

比較例 13 は、冷延まま材であり、Fe 含有量が 0.06 質量%と低すぎたため、熱伝導性評価不良（×）であった。

比較例 14 は、冷延まま材であり、Fe 含有量が 1.50 質量%と高すぎたため、溶接性評価不良（×）であった。

比較例 15 は、冷延まま材であり、Cu 含有量が 1.2 質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、成形性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

比較例 16 は、冷延まま材であり、Cu 含有量が 1.5 質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、形状凍結性及び強度の評価不良（×）、成形性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

比較例 17 は、冷延まま材であり、Mn 含有量が 0.30 質量%と低すぎたため、形状凍結性及び強度の評価不良（×）であった。

比較例 18 は、冷延まま材であり、Mn 含有量が 2.20 質量%と高すぎたため、熱伝導性評価不良（×）、溶接性評価不良（×）であった。

[0049]

[表5]

	調質	最終 冷延率 (%)	バッチ焼鈍 保持温度 (°C)	黒色部 欠陥数	溶接性	円相当径 2 μm 以上の 第二相粒子数 (/mm ²)
実施例 3	○	90	430	4	○	927
実施例 5	○	90	430	3	○	1398
実施例 15	H ₁₂	15	430	4	○	1287
実施例 17	H ₁₂	15	430	4	○	1509
比較例 4	○	90	430	13	×	2190
比較例 8	○	90	430	12	×	1892
比較例 14	H ₁₂	15	430	12	×	2097
比較例 18	H ₁₂	15	430	12	×	2072

[0050] 画像解析の結果

画像解析の結果を示す表5における実施例3, 5, 15, 17は、本発明の組成範囲内の最終板（冷延焼鈍材、冷延まま材）であり、金属組織における第2相粒子の画像解析の結果、円相当径 2 μm 以上の第二相粒子数は1800個/mm²未満であり、比較的粗いAl-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物の存在密度が低いと考えられた。また、比較例4, 8, 14, 18は、本発明の組成範囲外最終板（冷延焼鈍材、冷延まま材）であり、かつ、レーザー溶接性の評価における黒色部欠陥の個数が多く、円相当径 2 μm 以上の第二相粒子数は1800個/mm²以上であり、比較的粗いAl-(Fe・Mn)-Si等の金属間化合物の存在密度が高いと考えられた。これら金属組織における第二相粒子の画像解析の評価結果は、前述のレーザー溶接性の評価結果と必ずしも完全に一致するものではないが、少なくともレーザー溶接の際に発生する溶接欠陥の直接的な生成原因は、金属組織中に存在する金属間化合物であり、その粒径分布や種類が重要であると考えられた。

産業上の利用可能性

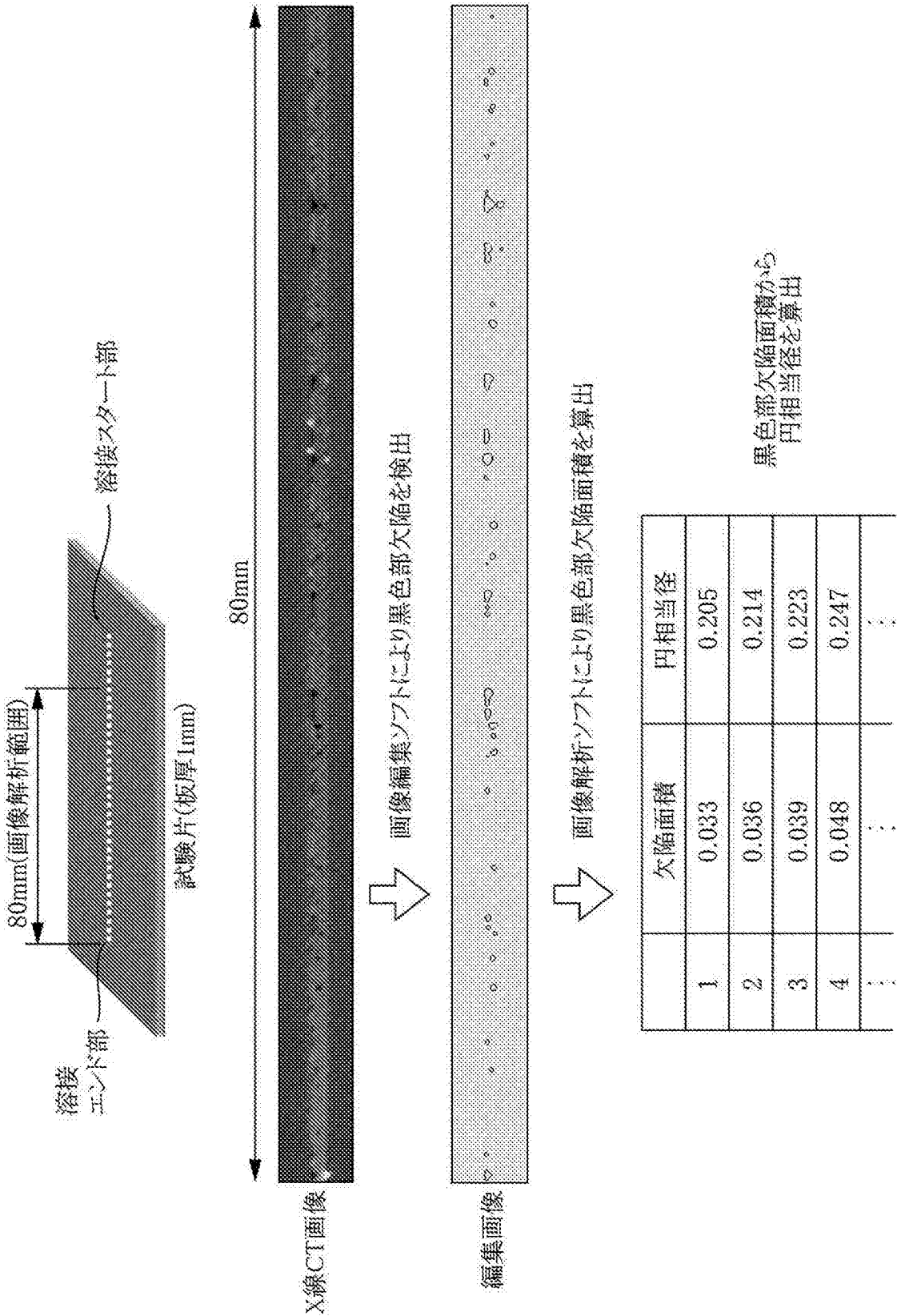
[0051] 以上のように本発明によれば、大型リチウムイオン電池容器に適用可能な放熱特性を有しており、しかも成形性、形状凍結性にも優れ、さらにレーザー溶接性にも優れた3000系アルミニウム合金板が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] Fe : 0.2超～1.4質量%未満、 Mn : 0.5～2.0質量%、 Si : 0.2超～1.1質量%、 Cu : 0.05～1.0質量%を含有し、残部 Al および不純物からなり、 Mg が0.05質量%未満である成分組成を有し、
導電率45% IACSを超え、金属組織における円相当径 $2\mu\text{m}$ 以上の第二相粒子数が1800個/ mm^2 未満であり、0.2%耐力が30～85MPa未満であり、10%以上の伸びの値を呈する冷延焼鈍材であることを特徴とする成形性、放熱性及び溶接性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板。
- [請求項2] Fe : 0.2超～1.4質量%未満、 Mn : 0.5～2.0質量%、 Si : 0.2超～1.1質量%、 Cu : 0.05～1.0質量%を含有し、残部 Al および不純物からなり、 Mg が0.05質量%未満である成分組成を有し、
導電率45% IACSを超え、金属組織における円相当径 $2\mu\text{m}$ 以上の第二相粒子数が1800個/ mm^2 未満であり、0.2%耐力が90～180MPa未満であり、3%以上の伸びの値を呈する冷延まま材であることを特徴とする成形性、放熱性及び溶接性に優れた電池ケース用アルミニウム合金板。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/00(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/00-21/18, B21B3/00, C22F1/04-1/057, H01M2/02, B22D11/06, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-19223 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0003], [0019] to [0037], [0040] to [0045] (Family: none)	1 2
E,X	WO 2014/057707 A1 (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), paragraphs [0016] to [0027], [0040], [0048] & JP 2014-77189 A	1,2
A	JP 2002-134069 A (Sky Aluminium Co., Ltd.), 10 May 2002 (10.05.2002), paragraphs [0021] to [0038] (Family: none)	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2014 (04.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/00(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22F1/04(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, B22D11/06(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/00-21/18, B21B3/00, C22F1/04-1/057, H01M2/02, B22D11/06, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-19223 A（日本軽金属株式会社）2009.01.29, 【0003】、【0019】 － 【0037】、【0040】－ 【0045】（ファミリーなし）	1 2
E, X	WO 2014/057707 A1（日本軽金属株式会社）2014.04.17, 【0016】－ 【0027】、【0040】、【0048】 & JP 2014-77189 A	1, 2
A	JP 2002-134069 A（スカイアルミニウム株式会社）2002.05.10, 【0021】－ 【0038】（ファミリーなし）	1, 2

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤代 佳

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 8 3 7