

(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
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/046879 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073596
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)
- (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 2010-228344 2010 年 10 月 8 日(08.10.2010) JP
特願 2011-219755 2011 年 10 月 4 日(04.10.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JFE
スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目
2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石井 知洋
(ISHII, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田
区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社

知的財産部内 Tokyo (JP). 石川 伸(ISHIKAWA, Shin) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 宇城 工(UJIRO, Takumi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

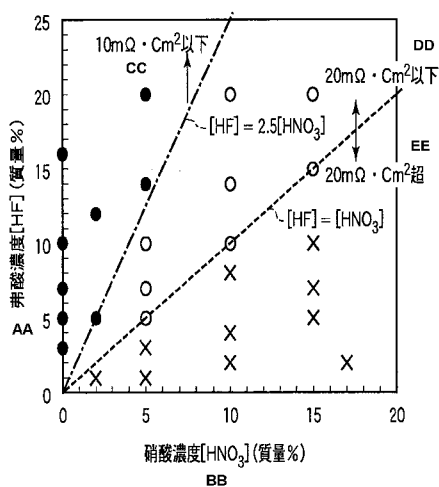
- (74) 代理人: 落合 憲一郎(OCHIAI, Kenichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目 1 番 10 号 柳屋ビルディング 7 階 JFE テクノリサーチ株式会社特許出願部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY, METHOD FOR PRODUCING SAME, SOLID POLYMER FUEL CELL SEPARATOR, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼とその製造方法、固体高分子型燃料電池セパレータおよび固体高分子型燃料電池

図 1



AA Hydrofluoric acid concentration [HF] (mass%)
BB Nitric acid concentration [HNO₃] (mass%)

CC 10mΩ・cm² or less
DD 20mΩ・cm² or less
EE More than 20mΩ・cm²

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a stainless steel that has low contact resistance, is capable of maintaining corrosion resistance in the potential region of transpassive dissolution of Cr, is suitable as a solid polymer fuel cell separator, and has excellent corrosion resistance and electrical conductivity, and to provide a method for producing the same. The present invention specifically provides a ferritic stainless steel having excellent corrosion resistance and electrical conductivity and containing, in mass%, 0.001–0.05% C, 0.001–0.5% Si, 0.001–1.0% Mn, 0.001–0.5% Al, 0.001–0.05% N, 17–23% Cr, and 0.1% or less Mo, the balance being Fe and unavoidable impurities; the ferritic stainless steel having, on the surface thereof, a coating obtained by dipping in a dipping treatment solution having hydrofluoric acid or a mixed solution of hydrofluoric acid and nitric acid as the primary component thereof; and the dipping treatment solution satisfying the relationship $[HF] \geq [HNO_3]$, where [HF] represents the concentration of hydrofluoric acid (mass%) and [HNO₃] represents the concentration of nitric acid (mass%); and provides a method for producing the same.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/046879 A1



(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, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

接触抵抗が低く、かつ Cr が過不動態溶解する電位域における耐食性を確保することが可能であり、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適な耐食性および電気伝導性に優れたステンレス鋼およびその製造方法を提供すること。具体的には、質量%で、C : 0.001~0.05%、Si : 0.001~0.5%、Mn : 0.001~1.0%、Al : 0.001~0.5%、N : 0.001~0.05%、Cr : 17~23%、Mo : 0.1%以下を含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなり、その表面に、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度 (質量%) を [HF]、硝酸濃度 (質量%) を [HNO₃] と表した場合に、[HF] ≥ [HNO₃] の関係を有する浸漬処理溶液に浸漬することで得られた皮膜を有する耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼およびその製造方法。

明細書

[発明の名称]

耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼とその製造方法、固体高分子型燃料電池セパレータおよび固体高分子型燃料電池

[技術分野]

[0001]

本発明は、めっき (plating) などの表面処理 (surface treatment) を施さずに鋼表面そのまま耐食性 (corrosion resistance)、電気伝導性 (conductivity) に優れたフェライト系ステンレス鋼 (ferritic stainless steel) およびフェライト系ステンレス鋼の製造方法、それを用いた固体高分子型燃料電池 (proton-exchange membrane fuel cell) セパレータ (separator)、およびそのようなセパレータを使用した固体高分子型燃料電池に関する。

[背景技術]

[0002]

近年、地球環境 (global environment) 保全の観点から、発電効率 (power generation efficiency) に優れ、CO₂を排出しない燃料電池の開発が進められている。燃料電池には使用される電解質 (electrolyte) の種類により、りん酸型燃料電池 (phosphoric-acid fuel cell)、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池などがある。その中でも、固体高分子型燃料電池は100℃以下の低温で動作可能であり、短時間で起動でき、小型化に適しているため、家庭用 (household use) の定置型発電機 (stationary type electric generator)、燃料電池車 (fuel-cell electric vehicle) の搭載用電源 (onboard power supply) などに利用されている。

[0003]

固体高分子型燃料電池では、固体高分子膜をセパレータで挟んだセル (cell) を多数直列に重ねることで必要な電力を得ている。このセパレータには、良好な電気伝導性と高電位での耐食性が必要であるため、従来、黒鉛 (graphite) が使用されているが、黒鉛は衝撃に弱く、水素などを流す流路の加工に手間がかかるという問題がある。そのため、衝撃に強く、加工も容易なステンレス鋼のセパレータへの適用が検討されている。

[0004]

しかし、ステンレス鋼は、その表面に不動態皮膜 (passivation film) が形成されているため、接触抵抗 (contact resistance) が高く、そのままでは燃料電池のセパレータとしては使用することは難しい。

[0005]

その問題を解決するため、ステンレス鋼の不動態皮膜に着目し、その改質 (reforming) によって接触抵抗を低減することが検討されている (例えば特許文献1～3)。

[0006]

特許文献1には、鋼の組成が質量%で $C \leq 0.03\%$ 、 $N \leq 0.03\%$ 、 $20\% \leq Cr \leq 45\%$ 、 $0.1\% \leq Mo \leq 5.0\%$ であり、不動態皮膜に含有されるCrとFeの原子数比(atomic ratio) Cr/Fe が1以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼が開示されている。

[0007]

特許文献2には、鋼の組成が質量%で $15\% \leq Cr \leq 40\%$ 、 $1\% \leq Mo \leq 5\%$ であり、不動態皮膜に含まれるMo、Cr、Feの原子数比 $Mo/(Mo+Cr+Fe)$ が0.3以下で、かつ、基材の $Mo/(Mo+Cr+Fe)$ の1.5倍以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用ステンレス鋼製セパレータが開示されている。

[0008]

特許文献3には、鋼の組成が質量%で $16\% \leq Cr \leq 40\%$ 、 $1\% \leq Mo \leq 5\%$ であり、 $0.01 \sim 1 \mu m$ のマイクロピット (micro pit) が表面全域に形成されており、不動態皮膜に含まれるCr、Feの原子数比 Cr/Fe が4以上である固体高分子型燃料電池用セパレータが開示されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0009]

[特許文献1]特開2004-149920号公報

(国際公開 W02005-035816A1)

[特許文献2]特開2006-253107号公報

[特許文献3]特開2008-91225号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0010]

しかし、これらの方法を用いても、燃料電池が発電中に到達する可能性がある、Crが過不動態溶解(transpassive dissolution)する電位域(potential range)における耐食性は必ずしも確保できないという問題がある。

[0011]

具体的には、特許文献1の技術では、Crの含有量、Moの含有量が多いためCrが過不動態溶解する電位域(例えば、pH3の硫酸溶液中で、電位が $1.0V$ (vs. SHE) の環境)でのイオン溶出(ion solve out)が激しく、燃料電池が発電中にその電位域まで到達した場合に電解質膜(electrolyte membrane)の性能低下を引き起こすという問題が残る。また特許文献2の技術では、不動態皮膜にMoを含有させることで不動態皮膜を薄い状態のまま維持し、接触抵抗を長期間にわたって低位に維持しているが、燃料電池の起動時には高電位(high potential)の酸化

性環境(oxidizing environment)となるため不動態皮膜中のMoが溶解し、頻繁に起動・停止が行われる自動車用途(automotive application)などの燃料電池の環境では薄い不動態皮膜を維持できなくなるという問題が残る。さらに特許文献3の技術では、マイクロピットの形成(creation)によりカーボンペーパー(carbon paper)との接触面を増加させているが、不動態皮膜中にCrが濃化しており、かつ、マイクロピットの形成により表面積が増加しているため、Crが過不動態溶解する電位域では不動態皮膜からのイオン溶出が多いという問題が残る。

[0012]

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、接触抵抗が低く、かつCrが過不動態溶解する電位域における耐食性を確保することが可能であり、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適な耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼、それを用いた固体高分子型燃料電池セパレータ、およびそのようなセパレータを使用した固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

[0013]

本発明者らは、上記課題を解決すべく、フェライト系ステンレス鋼の組成や酸への浸漬が接触抵抗や過不動態溶解に対して及ぼす影響について検討した。その結果、組成を特定組成とした上で、特定の酸を主体とする浸漬処理(immersion treatment)の溶液に浸漬して不動態皮膜を改質することにより、低い接触抵抗を確保しつつ、Crが過不動態溶解する電位域における耐食性を確保することができることを見出した。

[0014]

本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、以下の(1)～(13)を提供する。

[0015]

(1) 質量%で、C:0.001～0.05%、Si:0.001～0.5%、Mn:0.001～1.0%、Al:0.001～0.5%、N:0.001～0.05%、Cr:17～23%、Mo:0.1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、その表面に、弗酸(hydrofluoric acid)またはフッ酸と硝酸(nitric acid)の混合液(compound liquid)を主体とし、弗酸濃度(質量%)を[HF]、硝酸濃度(質量%)を[HNO₃]と表した場合に、以下の(1)式の関係の有する浸漬処理溶液に浸漬することで得られた皮膜を有することを特徴とする、耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[HF] ≥ [HNO₃] … (1) ([HNO₃] は、0を含む)

[0016]

(2) 前記浸漬処理溶液中の弗酸濃度(質量%) [HF] と硝酸濃度(質量%) [HNO₃] とが、下記の式(2)の関係を満たすことを特徴とする、(1)に記

載の耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

$[HF] \geq 2.5 [HNO_3]$... (2) ($[HNO_3]$ は、0を含む)

[0017]

(3) 前記皮膜に含まれるFeに対するMnの原子数の比Mn/Feが0.01以下であることを特徴とする、(1)または(2)に記載の耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[0018]

(4) さらに質量%で、Ti:0.6%以下、Nb:0.6%以下、Zr:0.6%以下、Cu:1.00%以下、Ni:1.00%以下のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[0019]

(5) さらに質量%で、V:1.0%以下、W:1.0%以下、Ca:0.1%以下、Mg:0.1%以下、REM (Rare Earth Metals):0.1%以下、B:0.1%以下のうち、1種または2種以上を含有することを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載の耐食性および電気伝導性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[0020]

(6) (1)～(5)のいずれかのフェライト系ステンレス鋼で形成された固体高分子型燃料電池セパレータ。

[0021]

(7) (1)～(5)のいずれかのフェライト系ステンレス鋼をセパレータとして用いた固体高分子型燃料電池。

(8) (1)、(4)または、(5)のいずれかに記載の化学組成のステンレス鋼の冷延板または冷延焼鈍板を、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度(質量%) $[HF]$ および硝酸濃度(質量%) $[HNO_3]$ の関係が $[HF] \geq [HNO_3]$ ($[HNO_3]$ は、0を含む)となるように調整した浸漬処理溶液を用いて浸漬処理を行うことを特徴とするフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

(9) (8)の浸漬処理溶液中の弗酸濃度(質量%) $[HF]$ と硝酸濃度(質量%) $[HNO_3]$ とが、下記の式(2)の関係を満たすフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

$[HF] \geq 2.5 [HNO_3]$... (2) ($[HNO_3]$ は、0を含む)

(10) 質量%で、C:0.001～0.05%、Si:0.001～0.5%、Mn:0.001～1.0%、Al:0.001～0.5%、N:0.001～0.05%、Cr:17～23%、Mo:0.1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるフェライト系ステンレス鋼であって、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度(質量%) $[HF]$ と硝酸濃度(質量%) $[HNO_3]$

が $[HF] \geq [HNO_3]$ の関係を満たす浸漬処理溶液に浸漬するためのフェライト系ステンレス鋼。

(11) (10) に記載の前記浸漬処理溶液中の弗酸濃度(質量%) $[HF]$ と硝酸濃度(質量%) $[HNO_3]$ とが、下記の式(2) の関係を満たすフェライト系ステンレス鋼。

$$[HF] \geq 2.5 [HNO_3] \quad \cdots (2) \quad ([HNO_3] \text{ は、0を含む})$$

(12) さらに質量%で、 $Ti: 0.6\%$ 以下、 $Nb: 0.6\%$ 以下、 $Zr: 0.6\%$ 以下、 $Cu: 1.00\%$ 以下、 $Ni: 1.00\%$ 以下のうち1種または2種以上を含有する(10) または(11) に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(13) さらに質量%で、 $V: 1.0\%$ 以下、 $W: 1.0\%$ 以下、 $Ca: 0.1\%$ 以下、 $Mg: 0.1\%$ 以下、 REM (Rare Earth Metals) : 0.1% 以下、 $B: 0.1\%$ 以下のうち、1種または2種以上を含有する(10) から(12) のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

[発明の効果]

[0022]

本発明によれば、めっき等の表面処理を行わずに、長時間の発電の間も接触抵抗の増加を抑制し、かつ、 Cr が過不動態溶解する電位域における耐食性を確保することが可能である、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適なステンレス鋼およびその製造方法、そのステンレス鋼を用いた固体高分子型燃料電池セパレータ、およびそのようなセパレータを使用した固体高分子型燃料電池が得られる。

[図面の簡単な説明]

[0023]

[図1] フッ酸と硝酸の混合液への浸漬後の接触抵抗におよぼす弗酸濃度および硝酸濃度の影響を示す図である。

[図2] 過不動態溶解をおこす電位域における耐久試験後の接触抵抗におよぼす鋼の Cr 含有量と Mo 含有量の影響を示す図である。

[発明を実施するための形態]

[0024]

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に係るフェライト系ステンレス鋼は、特定組成を有し、その表面に、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度を $[HF]$ 、硝酸濃度を $[HNO_3]$ と表した場合に、以下の(1) 式 of 関係を有する浸漬処理溶液に浸漬することで得られた皮膜を有する。

$$[HF] \geq [HNO_3] \quad \cdots (1)$$

さらに、下記の(2) 式 of 関係を満たすことがより好ましい。

$$[HF] \geq 2.5 [HNO_3] \quad \cdots (2)$$

また、本発明における弗酸濃度を $[HF]$ 、硝酸濃度を $[HNO_3]$ は、質量%

で規定するものである。

[0025]

本発明者らは、種々の組成をもつフェライト系ステンレス鋼を塩酸、硫酸、フッ酸と硝酸の混合液などの各種酸に浸漬し、接触抵抗の低下が起こる条件を検討した。その結果、所定の組成のフェライト系ステンレス鋼を、上述のように弗酸濃度 $[HF]$ $\geq$ 硝酸濃度 $[HNO_3]$ を満たす浸漬処理溶液へ浸漬することにより不動態皮膜を改質して得られた皮膜が、接触抵抗を低下させ、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適な値となることが明らかとなった。

[0026]

このような知見は、後述する実施例1から導かれたものである。すなわち、実施例1をまとめた図1から、

1) 弗酸濃度 $[HF]$ と硝酸濃度 $[HNO_3]$ とが、上記(1)式の関係、すなわち $[HF] \geq [HNO_3]$ を満たす浸漬処理溶液に浸漬することで接触抵抗が目標値である $20\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を下回る。

2) さらに上記(2)式の関係、すなわち $[HF] \geq 2.5 [HNO_3]$ を満たす浸漬処理溶液に浸漬することで、より一層接触抵抗が低下し、 $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を下回る値となる。

といった点が導かれ、この結果に基づいて本発明では、固体高分子型燃料電池セパレータとして適用可能な接触抵抗を得るために、上記(1)式を満たす浸漬処理溶液に浸漬することで形成された皮膜を有することを要件とし、より好ましい条件として、上記(2)式を満たす浸漬処理溶液に浸漬することで得られた皮膜を有することとする。

[0027]

また、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とする意味は、浸漬処理溶液には、弗酸と硝酸のほか、塩酸(hydrochloric acid)、硫酸(sulfuric acid)、有機酸(organic acid)、酸洗促進剤(accelerator)、酸洗抑制剤(inhibitor)などを含有させてもよいということである。それらを含有する場合の含有量は、塩酸、硫酸、有機酸(organic acid)はそれぞれ20質量%以下、合計で、50質量%以下とすることが好ましい。酸洗促進剤、酸洗抑制剤の場合は、それぞれ3.0体積%以下とすることが好ましい。

[0028]

次に、本発明に係る固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼の成分組成について説明する。本発明に係るステンレス鋼は、各成分が以下の範囲であるフェライト系ステンレス鋼である。なお、成分に関する「%」表示は特にことわらない限り質量%を意味するものとする。

[0029]

・Cr : 17~23%

Cr はステンレス鋼の耐食性を決定付ける重要な元素であり、電位が不動態域 (passive state) にある場合には Cr 含有量が多いほど耐食性は良好である。燃料電池セパレータの使用環境は通常は不動態域にあり、そこでの高い耐食性が求められるが、Cr 含有量が 17% 未満では十分な耐食性が確保できず、長時間の発電により接触抵抗が増加する。一方、発明者らが、過不動態域 (例えば、pH 3 の硫酸溶液中で、電位が 1.0 V (vs. SHE) の環境) における定電位保持試験 (constant potential captive test) を行い、定電位保持試験後の接触抵抗を評価した結果、鋼中の Cr 含有量が増加すると過不動態溶解が促進される傾向が確認された。すなわち、電位が過不動態域 (transpassive state) にまで上昇した場合、Cr が 6 価のイオンとなって溶出するため、Cr 含有量が多いほど過不動態溶解が促進されるのである。過不動態溶解が促進されることで、不動態皮膜の成長、あるいは、腐食生成物 (corrosion product) の形成が助長され、接触抵抗が増加する。また、Cr イオン溶出は燃料電池の電解質膜の性能を低下させる。このような過不動態溶解の促進は、Cr 含有量が 23% 超えとなると顕著となる。以上から、鋼中の Cr 含有量を 17~23% とする。より好ましくは 20~22% 未満である。

[0030]

・Mo : 0.1% 以下

Mo は一般的にはステンレス鋼の耐食性を向上させる元素である。その効果を得るためには、0.005% 以上が好ましい。しかし、同一 Cr 含有量では、鋼中に Mo を 0.1% 超えて含有するステンレス鋼は含有しないステンレス鋼と比較して過不動態域における定電位保持試験を行った後の接触抵抗の増加がより顕著となることが明らかとなった。16~21% の Cr を含有するステンレス鋼を用いて、60℃ の 12% HF + 4% HNO₃ 溶液に 60 sec 浸漬し、耐久試験 (proof test) として pH 3 の硫酸溶液中で、1.0 V (vs. SHE) にて、1 h の定電位保持試験を行い接触抵抗を測定した。その結果を図 2 に示す。Cr 含有量が 17% 以上のステンレス鋼では Mo が 0.1% 以下においては、接触抵抗が目標値の 20 mΩ・cm² 以下となったが、鋼中に Mo を 0.1% 超えて含有することで、接触抵抗の増加が顕著となることが明らかとなった。これは 0.1% を超える Mo を含有したことで過不動態溶解が促進されたために、接触抵抗の増加が顕著になったと考えられる。よって Mo 含有量は少ないほうが望ましく、その含有量を 0.1% 以下とする。より好ましくは 0.08% 以下である。さらにより好ましくは 0.02% 未満である。

[0031]

・C : 0.001~0.05%

C はステンレス鋼に不可避免的に含まれる元素であり、固溶強化により鋼の強度を上昇させる効果がある。その効果は 0.001% 未満では得られない。一方で、含有量が多くなると Cr 炭化物の析出を促進して Cr 炭化物周囲の地鉄の Cr 含有

量を局所的に減少させ、ステンレス鋼の耐食性を低下させる。そしてその傾向は0.05%を超えると顕著になる。よってC含有量を0.001~0.05%とする。より好ましくは0.002~0.04%である。

[0032]

・Si: 0.001~0.5%

Siは脱酸に有用な元素であり、その効果は0.001%以上で得られる。しかし、過剰に含有させると加工性が低下し、セパレータの成型加工 (fabrication) を困難にする。その傾向は0.5%を超えると顕著となる。よってSi含有量を0.001~0.5%とする。より好ましくは、0.002~0.4%である。

[0033]

・Mn: 0.001~1.0%

Mnは鋼中に不可避免的に混入する元素であり、鋼の強度を高める効果がある。その効果は0.001%未満では得られない。しかし、MnSを析出し腐食の起点となるため、過剰に含有させると耐食性が低下する。また、不動態皮膜中に存在することによって接触抵抗を増加させる傾向が確認された。これらの悪影響は1.0%を超えると顕著となる。よって、Mn含有量を0.001~1.0%とする。より好ましくは、0.002~0.8%である。

[0034]

・Al: 0.001~0.5%

Alは脱酸(deoxidation)に有用な元素であり、その効果は0.001%以上で得られる。しかし、0.5%を超えて過剰に含有させると加工性が低下しセパレータの成型加工を困難にするうえ、酸化被膜を形成した場合に酸洗(pickling)による脱スケール(descale)が困難となるため、製造性が低下する。よって、Al含有量を0.001~0.5%とする。より好ましくは、0.002~0.4%である。

[0035]

・N: 0.001~0.05%

NはCと同様にステンレス鋼に不可避免的に含まれる元素であり、固溶強化(solute strengthening)により鋼の強度を上昇させる効果がある。さらに、鋼中に固溶することで耐食性を向上する効果もある。それらの効果は0.001%未満では得られない。一方で、含有量が0.05%を超えるとCr窒化物(Cr nitride)を析出してステンレス鋼の耐食性を低下させる。よって、N含有量を0.001から0.05%とする。より好ましくは0.002~0.04%である。

[0036]

以上の必須成分に加え、以下の元素を適宜含有させることができる。

・Ti: 0.6%以下

TiはC, Nと優先的に結合してCr炭窒化物(Cr carbonitride)の析出による耐食性の低下を抑制する元素である。しかし、0.6%を超えると加工性が低下す

るとともに、Ti炭窒化物が粗大化し、表面欠陥(surface defect)を引き起こす。よってTiを含有させる場合には、その含有量を0.6%以下とする。上記効果は0.01%以上でより有効に発揮されるため、好ましくは0.01~0.6%である。より好ましくは0.05~0.4%である。

[0037]

・Nb: 0.6%以下

NbはC、Nと優先的に結合してCr炭窒化物の析出による耐食性の低下を抑制する元素である。しかし、0.6%を超えると熱間強度(warm strength)が増加して熱間圧延の負荷が増大するため、製造が困難となる。よってNbを含有させる場合には、その含有量を0.6%以下とする。上記効果は0.01%以上でより有効に発揮されるため、好ましくは0.01~0.6%である。より好ましくは0.05~0.4%である。

[0038]

・Zr: 0.6%以下

ZrはC、Nと優先的に結合してCr炭窒化物の析出による耐食性の低下を抑制する元素である。しかし、0.6%を超えると加工性が低下する。よってZrを含有させる場合には、その含有量を0.6%以下とする。上記効果は0.01%以上でより有効に発揮されるため、好ましくは0.01~0.6%である。より好ましくは0.05~0.4%である。

[0039]

・Cu: 1.00%以下

Cuはステンレス鋼の耐食性を向上させる元素である。しかし、過剰の含有は、金属イオンの溶出を増加させ燃料電池の電解質膜の性能を低下させるため好ましくなく、その傾向は1.00%を超えることで顕著となる。よって、Cuを含有させる場合には、その含有量を1.00%以下とする。上記効果は0.05%以上でより有効に発揮されるため、好ましくは0.05~1.00%である。より好ましくは、0.2~0.8%である。

[0040]

・Ni: 1.00%以下

Niはステンレス鋼の耐食性を向上させる元素である。しかし、1.00%を超えて含有させると過不動態溶解を促進し、過不動態域での耐食性を低下させる。よって、Niを含有させる場合には、その含有量を1.00%以下とする。上記効果は0.05%以上でより有効に発揮されるため、好ましくは0.05~1.00%である。より好ましくは、0.2~0.8%である。

[0041]

また、その他にも、耐食性の改善を目的として、V、Wをそれぞれ1.0%以下

で含有させることができる。その効果を得るためには、それぞれ0.01%以上、0.01%以上の含有が好ましい。

さらに熱間加工性の向上を目的として、Ca、Mg、REM(Rare Earth Metals)、Bをそれぞれ0.1%以下で含有させることもできる。その効果を得るためには、それぞれ0.0005%以上、0.0005%以上、0.0005%以上、0.0001%以上の含有が好ましい。

[0042]

残部は、Feおよび不可避免の不純物である。不可避免の不純物のうちOは0.02%以下、Pは、0.05%以下、Sは、0.01%以下、Snは、0.5%以下とすることが好ましい。より好ましくは、Oは0.01%以下、Pは、0.03%以下、Sは、0.008%以下、Snは、0.3%以下である。

[0043]

次に、上述した浸漬処理溶液に浸漬して得られた皮膜の組成について説明する。

最終焼鈍工程で光輝焼鈍処理(bright annealing treatment)を行い、その後、酸浸漬を行わないフェライト系ステンレス鋼の不動態皮膜にはMnが検出されることが多いが、不動態皮膜中のMnの存在と接触抵抗の相関について調査を行った結果、Mnが不動態皮膜中に観察された場合、接触抵抗が高くなる傾向が確認された。したがって、上述した浸漬処理溶液に浸漬することによって不動態皮膜を改質して得られた皮膜中のMn量は少なくなる。このため、不動態皮膜中のMn/Feの好ましい範囲を原子数比で0.01%以下とすることが好ましい。

[0044]

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼の好適な製造方法について説明する。

本発明において、基材であるステンレス鋼の製造方法については、特に制限はなく、従来公知の方法に従えばよいが、好適な製造条件を述べると次のとおりである。

上記化学組成のステンレス鋼を溶製し、鑄造した後、1100～1300℃に加熱し、仕上温度(finishing temperature)を700～1000℃、巻取温度(coiling temperature)を400～700℃として熱間圧延(hot rolling)を施し、板厚2.0～5.0mmの熱間圧延鋼帯(hot-rolled steel strip)とする。こうして作製した熱間圧延鋼帯を800～1200℃の温度で焼鈍(annealing)し酸洗(pickling)を行い、次に、冷間圧延(cold rolling)、冷延板焼鈍を1回または複数回繰り返し、所定厚さの冷延鋼帯とする。冷延板焼鈍後には酸洗を行ってもよい。その後、最終焼鈍として水素を含む雰囲気中において700～1000℃の温度で光輝焼鈍(bright annealing)を行い、次いで酸洗を行う。

[0045]

最終焼鈍後の酸洗は、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度[HF]および硝酸濃度[HNO₃]の関係が[HF] ≥ [HNO₃]、より好ましくは[HF] ≥ 2.5 [HNO₃]となるように調整した上述の浸漬処理溶液を用い、

50～70℃の温度とした酸洗浴に10～300秒浸漬することにより行う。このときの弗酸濃度〔HF〕は3.0%以上が望ましい。浸漬処理とあわせて、電解処理 (electrolytic treatment) を行ってもよい。これにより本発明のステンレス鋼が得られる。

[0046]

本発明のステンレス鋼を固体高分子型燃料電池セパレータとして用いる場合には、上記冷間圧延、冷間焼鈍を複数回繰り返して厚さ0.003～0.3mmの箔状の冷延鋼帯とした後、最終焼鈍として上述した光輝焼鈍を行い、さらに上述した浸漬処理溶液による酸洗を行って固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼とし、これを所定形状に仕上げて固体高分子型燃料電池セパレータとする。

[0047]

このようにして得られたセパレータを、固体高分子電解質膜 (solid polymer electrolyte membrane) を挟むようにして設けることによりセルが構成され、このセルを多数直列に重ねることにより固体高分子型燃料電池が得られる。

[実施例]

[0048]

以下、本発明の実施例について説明する。

[実施例1]

以下の表1の記号3に示すステンレス鋼を真空溶製 (vacuum melting) し、鑄造 (casting) した後、1250℃に加熱し、次いで熱間圧延、熱延板焼鈍 (850～1050℃)、酸洗を行った。さらに、冷間圧延、冷延板焼鈍 (800～900℃)、酸洗を行い、光輝焼鈍を行って、板厚0.3mmのステンレス鋼箔とした。

[0049]

まず、光輝焼鈍を行ったままの記号3のステンレス鋼について、カーボンペーパーとの接触抵抗を測定した。押し付け圧力は1MPaとした。その結果、接触抵抗は289mΩ・cm²であり、目標値である20mΩ・cm²を大きく上回った。次に記号3のステンレス鋼を種々の濃度に調整したフッ酸と硝酸の混合溶液に浸漬したのち接触抵抗を測定した。浸漬条件は、液温度60℃、浸漬時間60secとした。浸漬後の接触抵抗測定の結果を図1に示す。図1は横軸にフッ酸と硝酸の混合溶液の硝酸濃度を取り縦軸にフッ酸と硝酸の混合溶液の弗酸濃度をとって、液組成と接触抵抗との関係を示すものであり、接触抵抗が10mΩ・cm²以下となった溶液を●、20mΩ・cm²以下となった溶液を○、20mΩ・cm²を超えた溶液を×と表記した。

[0050]

この図1から、弗酸濃度〔HF〕≥硝酸濃度〔HNO₃〕(図1中の点線から上の領域)となる浸漬処理溶液に浸漬することで接触抵抗が目標値である20mΩ・cm²以下となることがわかる。さらに、〔HF〕≥2.5〔HNO₃〕(図1中の一点鎖

線から上の領域)となる混合液に浸漬することで $10\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下となりより一層接触抵抗が低下することがわかる。

[0051]

[実施例2]

表1の鋼種No. 1～15に示す組成のステンレス鋼を真空溶製し、鑄造した後、 1250°C に加熱し、次いで熱間圧延、熱延板焼鈍($850\sim1050^\circ\text{C}$)、酸洗を行った。さらに、冷間圧延、冷延板焼鈍($800\sim900^\circ\text{C}$)、酸洗を行い、光輝焼鈍を行って、板厚 0.3 mm のステンレス鋼箔とした。その後、 $7\text{ mass}\%\text{HF}+5\text{ mass}\%\text{HNO}_3$ 溶液(A液、 $[\text{HF}]=1.4\times[\text{HNO}_3]$)、および、 $12\text{ mass}\%\text{HF}+4\text{ mass}\%\text{HNO}_3$ 溶液(B液、 $[\text{HF}]=3\times[\text{HNO}_3]$)のそれぞれの溶液に浸漬して供試材を作成し、接触抵抗を測定した。浸漬条件は、液温度 60°C 、浸漬時間 60 sec とした。接触抵抗の測定結果をA液の場合を表2に、B液の場合を表3に示す。なお、鋼種No. 1～15のうちNo. 2～4、6～8、11～13は本発明の組成範囲内のものであり、No. 1、5、9、10、14、15は本発明の組成範囲から外れるものである。No. 1～14の組成ではA液およびB液のいずれの溶液への浸漬によっても接触抵抗が目標値である $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下となったが、No. 15の組成ではA液およびB液のいずれの溶液への浸漬によっても接触抵抗が目標値である $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ を超えた値となった。

[0052]

その後、作成した供試材に、耐久試験として、燃料電池環境を模擬した $\text{pH}3$ の硫酸溶液中で、Crの過不動態溶解が起こる 1.0 V (vs. SHE) において、 1 h の定電位保持試験を行い接触抵抗を測定した。押し付け圧力は 1 MPa とした。耐久試験後の接触抵抗も、耐久試験前と同様に $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下を合格とした。また、A液とB液への浸漬の後において、皮膜の組成をX線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy)により分析した。特に結合エネルギー(binding energy)で $638\sim645\text{ eV}$ に得られるMnの電子軌道(electron orbit) $2\text{ p }3/2$ のピーク(peak)と $709\sim713\text{ eV}$ に得られるFeの電子軌道 $2\text{ p }3/2$ のピークから金属状態のピークを除いたピーク面積(peak area)を測定し、それぞれの相対感度係数(relative sensitivity factor)で除して、原子数比 Mn/Fe を算出した。これらの結果についても表2、3に示す。なお、表2、3において、 Mn/Fe が 0.000 のものはMnが検出されなかったことを示す。

[0053]

No. 2～4、6～8、11～13の組成のものをA液、B液への浸漬した本発明例においては、耐久試験を行った後も、接触抵抗が $20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下を維持した。さらに、これらの中でも、B液へ浸漬したものは、A液へ浸漬したものと比較して接触抵抗がより低下し、耐久試験前後の接触抵抗の増加幅が減少した。このことから、耐久試験前の接触抵抗が低いほど、耐久試験による接触抵抗の増加幅が

小さくなるものと考えられる。B液へ浸漬した本発明例の耐久試験前の接触抵抗はいずれも $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となった。これより、耐久試験後の接触抵抗の増加を考慮に入れると、B液へ浸漬することにより耐久試験前の接触抵抗がより好ましい値となることが確認された。

[0054]

耐久試験後のサンプルを観察すると、接触抵抗の高いものでは表面の色が黄色がかったおり、高電位で保持したことによって、不動態皮膜の成長、あるいは、腐食生成物が形成されたものと思われる。

[0055]

さらに、A液、B液への浸漬後の皮膜において、原子数比で Mn/Fe が0.01以上となったサンプルでは、耐久試験による接触抵抗の増加が顕著であった。弗硝酸浸漬および耐久試験による接触抵抗の増減については、そのメカニズム(mechanism)は十分に明らかになっていないが、皮膜中の Mn/Fe が原子数比で0.01以上となる量のMnが含まれることで、皮膜の保護性(protective performance)が低下し、皮膜の成長や腐食性生物の形成が容易になり、接触抵抗増加に影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

[産業上の利用可能性]

[0056]

本発明のフェライト系ステンレス鋼は、めっき等の表面処理を行わずに、長時間の発電の間も接触抵抗の増加を抑制し、かつ、Crが過不動態溶解する電位域における耐食性を確保することが可能であるため、固体高分子型燃料電池セパレータとして好適である。また、本発明のステンレス鋼は固体高分子型燃料電池セパレータに限らず、電気伝導性を有するステンレス鋼製電気部品(electric part)としても広く利用することができる。

[0057] [表1]

鋼種 No.	成分組成(質量%)											
	C	Si	Mn	Al	N	Cr	Mo	Ti	Nb	Zr	Cu	Ni
1	0.003	0.22	0.14	0.020	0.005	15.2	-	-	0.25	-	-	-
2	0.003	0.24	0.14	0.019	0.005	17.6	-	-	0.25	-	-	-
3	0.003	0.24	0.14	0.019	0.004	19.9	-	-	0.26	-	-	-
4	0.003	0.23	0.15	0.020	0.004	21.8	-	-	0.25	-	-	-
5	0.003	0.24	0.15	0.020	0.004	24.1	-	-	0.25	-	-	-
6	0.009	0.09	0.10	0.042	0.011	20.6	0.02	0.31	-	-	-	0.28
7	0.008	0.10	0.11	0.042	0.011	20.8	0.05	0.31	-	-	-	0.27
8	0.008	0.10	0.11	0.041	0.012	20.8	0.08	0.31	-	-	-	0.27
9	0.007	0.10	0.10	0.042	0.011	20.8	0.14	0.32	-	-	-	0.28
10	0.008	0.11	0.12	0.042	0.011	20.6	1.01	0.32	-	-	-	0.27
11	0.009	0.09	0.10	0.042	0.010	20.8	-	0.26	-	-	0.39	0.28
12	0.010	0.25	0.26	0.101	0.014	22.5	-	-	0.31	-	0.44	0.32
13	0.004	0.11	0.15	0.038	0.008	18.4	0.03	-	-	0.18	-	0.19
14	0.008	0.26	0.18	0.080	0.011	21.6	1.02	-	0.29	-	-	0.20
15	0.002	0.19	0.22	0.013	0.005	30.1	1.99	-	0.19	-	-	-

下線は、本発明の範囲から外れることを示す。

[0058] [表2]

試験 No.	鋼種 No.	A液への浸漬の結果			備考
		接触抵抗 (mΩ・cm ²)		皮膜中のFeに 対するMnの原 子比 Mn/Fe	
		耐久試験前	1.0V 耐久試験後		
A1	1	12.5	50.1	0.015	比較例
A2	2	11.4	19.2	0.006	本発明例
A3	3	10.2	18.4	0.000	本発明例
A4	4	11.7	19.8	0.007	本発明例
A5	5	12.2	22.1	0.011	比較例
A6	6	10.1	17.2	0.000	本発明例
A7	7	11.3	17.3	0.007	本発明例
A8	8	11.8	18.6	0.008	本発明例
A9	9	11.9	24.7	0.010	比較例
A10	10	12.6	31.5	0.012	比較例
A11	11	12.3	16.6	0.008	本発明例
A12	12	12.6	16.5	0.007	本発明例
A13	13	13.2	17.4	0.008	本発明例
A14	14	12.4	30.8	0.016	比較例
A15	15	44.6	126.4	0.032	比較例
本発明例で の平均値		11.6	17.9	0.006	

A液: 7質量%HF+5質量% HNO_3

下線は設定値から外れることを示す

[0059] [表3]

試験 No.	鋼種 No.	B液への浸漬の結果			備考
		接触抵抗(mΩ・cm ²)		皮膜中のFeに 対するMnの原 子比 Mn/Fe	
		耐久試験前	1.0V 耐久試験後		
B1	1	9.3	45.1	0.012	比較例
B2	2	8.4	12.1	0.005	本発明例
B3	3	7.4	11.6	0.000	本発明例
B4	4	8.2	12.4	0.005	本発明例
B5	5	8.6	20.2	0.010	比較例
B6	6	7.9	9.9	0.000	本発明例
B7	7	8.2	10.5	0.000	本発明例
B8	8	8.5	11.8	0.006	本発明例
B9	9	8.6	23.1	0.011	比較例
B10	10	8.8	29.7	0.010	比較例
B11	11	9.2	11.2	0.006	本発明例
B12	12	9.7	11.2	0.006	本発明例
B13	13	9.8	11.8	0.006	本発明例
B14	14	8.8	28.6	0.013	比較例
B15	15	37.1	124.8	0.027	比較例
本発明例で の平均値		8.6	11.4	0.004	

B液: 12質量%HF+4質量% HNO_3

下線は設定値から外れることを示す

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、C：0.001～0.05%、Si：0.001～0.5%、Mn：0.001～1.0%、Al：0.001～0.5%、N：0.001～0.05%、Cr：17～23%、Mo：0.1%以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、その表面に、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度（質量%）を[Hf]、硝酸濃度（質量%）を[HNO₃]と表した場合に、以下の（1）式の関係の有する浸漬処理溶液に浸漬することで得られた皮膜を有するフェライト系ステンレス鋼。

$$[Hf] \geq [HNO_3] \quad \cdots (1) \quad ([HNO_3] \text{ は、0を含む})$$

[請求項2]

前記浸漬処理溶液中の弗酸濃度（質量%）[Hf]と硝酸濃度（質量%）[HNO₃]とが、下記の式（2）の関係を満たす請求項1に記載のフェライト系ステンレス鋼。

$$[Hf] \geq 2.5 [HNO_3] \quad \cdots (2) \quad ([HNO_3] \text{ は、0を含む})$$

[請求項3]

前記皮膜に含まれるFeに対するMnの原子数の比Mn/Feが0.01以下である請求項1または請求項2に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項4]

さらに質量%で、Ti：0.6%以下、Nb：0.6%以下、Zr：0.6%以下、Cu：1.00%以下、Ni：1.00%以下のうち1種または2種以上を含有する請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項5]

さらに質量%で、V：1.0%以下、W：1.0%以下、Ca：0.1%以下、Mg：0.1%以下、REM（Rare Earth Metals）：0.1%以下、B：0.1%以下のう

ち、1種または2種以上を含有する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項6]

請求項1から請求項5のいずれかのフェライト系ステンレス鋼で形成された固体高分子型燃料電池セパレータ。

[請求項7]

請求項1から請求項5のいずれかのフェライト系ステンレス鋼をセパレータとして用いた固体高分子型燃料電池。

[請求項8]

請求項1、4または、5に記載の化学組成のステンレス鋼の冷延板または冷延焼鈍板を、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度（質量%）[Hf]

および硝酸濃度（質量％） $[\text{HNO}_3]$ の関係が $[\text{HF}] \geq [\text{HNO}_3]$ （ $[\text{HNO}_3]$ は、0を含む）となるように調整した浸漬処理溶液を用いて浸漬処理を行うフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

[請求項 9]

請求項 8 に記載の前記浸漬処理溶液中の弗酸濃度（質量％） $[\text{HF}]$ と硝酸濃度（質量％） $[\text{HNO}_3]$ とが、下記の式（2）の関係を満たすフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

$$[\text{HF}] \geq 2.5 [\text{HNO}_3] \quad \cdots (2) \quad ([\text{HNO}_3] \text{ は、0 を含む})$$

[請求項 10]

質量％で、C：0.001～0.05％、Si：0.001～0.5％、Mn：0.001～1.0％、Al：0.001～0.5％、N：0.001～0.05％、Cr：17～23％、Mo：0.1％以下を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるフェライト系ステンレス鋼であって、弗酸またはフッ酸と硝酸の混合液を主体とし、弗酸濃度（質量％） $[\text{HF}]$ と硝酸濃度（質量％） $[\text{HNO}_3]$ が $[\text{HF}] \geq [\text{HNO}_3]$ の関係を満たす浸漬処理溶液に浸漬するためのフェライト系ステンレス鋼。

[請求項 11]

請求項 10 に記載の前記浸漬処理溶液中の弗酸濃度（質量％） $[\text{HF}]$ と硝酸濃度（質量％） $[\text{HNO}_3]$ とが、下記の式（2）の関係を満たすフェライト系ステンレス鋼。

$$[\text{HF}] \geq 2.5 [\text{HNO}_3] \quad \cdots (2) \quad ([\text{HNO}_3] \text{ は、0 を含む})$$

[請求項 12]

さらに質量％で、Ti：0.6％以下、Nb：0.6％以下、Zr：0.6％以下、Cu：1.00％以下、Ni：1.00％以下のうち1種または2種以上を含有する請求項 10 または 11 に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項 13]

さらに質量％で、V：1.0％以下、W：1.0％以下、Ca：0.1％以下、Mg：0.1％以下、REM (Rare Earth Metals)：0.1％以下、B：0.1％以下のうち、1種または2種以上を含有する請求項 10 から請求項 12 のいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼。

図 1

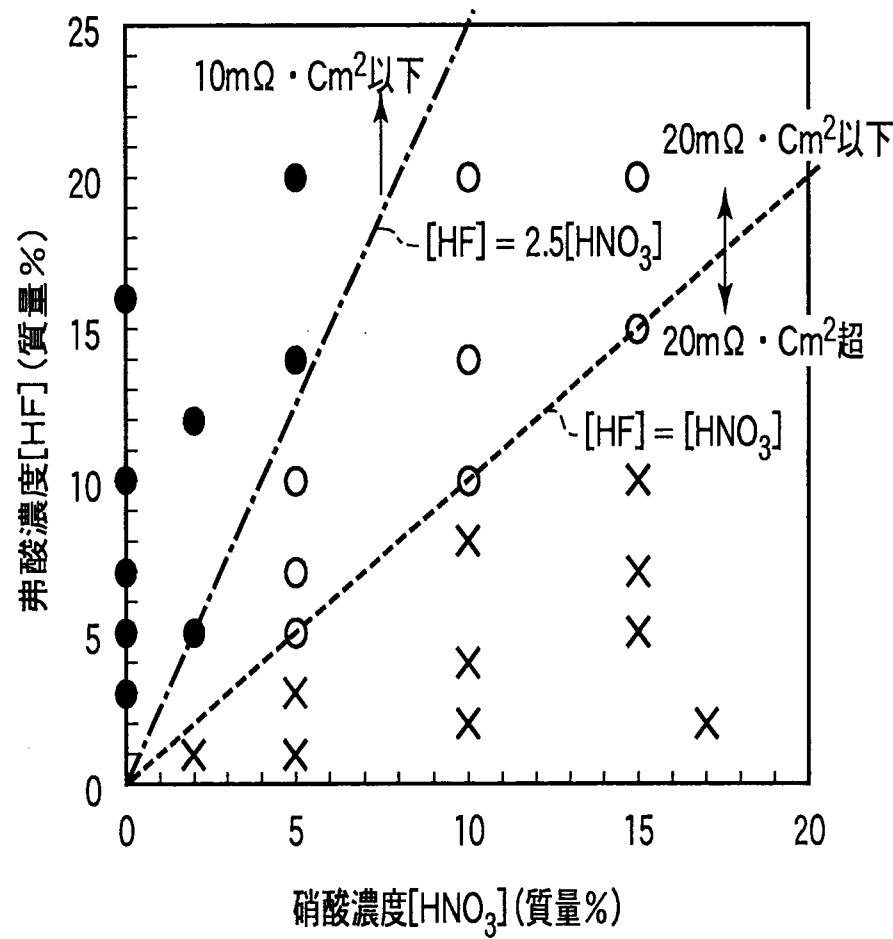
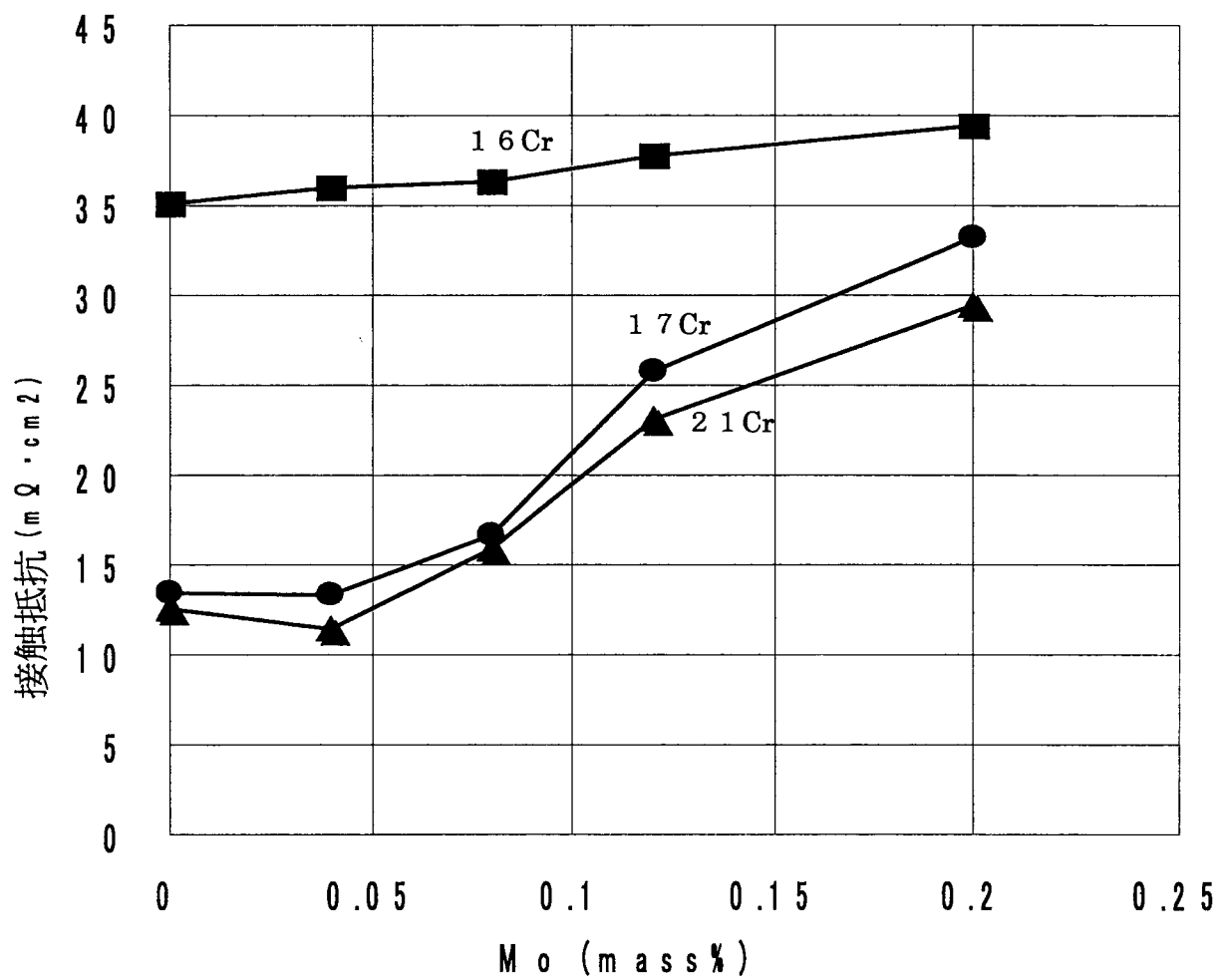


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/22(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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)

C22C1/00-49/14, C23C22/34, H01M8/02, H01M8/10

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2005-302713 A (JFE Steel Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), & US 2008/0233456 A1 & US 2011/0024002 A1 & EP 1726674 A1 & WO 2005/090626 A1 & CA 2559589 A & KR 10-2006-0123779 A & CA 2714829 A	1-13
A	JP 2005-89800 A (JFE Steel Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), (Family: none)	1-13
A	JP 2004-149920 A (JFE Steel Corp.), 27 May 2004 (27.05.2004), & US 2006/0105218 A1 & WO 2005/035816 A1 & CA 2503030 A	1-13

☒ 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
14 December, 2011 (14.12.11)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-285693 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), (Family: none)	1-13
A	JP 2001-3143 A (Nippon Steel Corp.), 09 January 2001 (09.01.2001), (Family: none)	1-13
A	JP 9-157797 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 17 June 1997 (17.06.1997), (Family: none)	1-13
A	JP 6-49599 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 22 February 1994 (22.02.1994), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/22(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i,
H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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. C22C1/00-49/14, C23C22/34, H01M8/02, H01M8/10

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 2005-302713 A (J F E スチール株式会社) 2005. 10. 27, & US 2008/0233456 A1 & US 2011/0024002 A1 & EP 1726674 A1 & WO 2005/090626 A1 & CA 2559589 A & KR 10-2006-0123779 A & CA 2714829 A	1 - 1 3
A	JP 2005-89800 A (J F E スチール株式会社) 2005. 04. 07, (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2004-149920 A (J F E スチール株式会社) 2004. 05. 27,	1 - 1 3

☒ 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

1 4 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

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)

河野 一夫

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

4 K

9 8 3 3

C (続き) . 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
	& US 2006/0105218 A1 & WO 2005/035816 A1 & CA 2503030 A	
A	JP 2008-285693 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2008.11.27, (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 2001-3143 A (新日本製鐵株式会社) 2001.01.09, (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 9-157797 A (日新製鋼株式会社) 1997.06.17, (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 6-49599 A (日新製鋼株式会社) 1994.02.22, (ファミリーなし)	1 - 13