

(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
2017年12月14日(14.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/212656 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) *H01M 8/0202* (2016.01)
C22C 38/50 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
C22C 38/60 (2006.01)

京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068020

(22) 国際出願日: 2016年6月10日(10.06.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: J F E 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: 矢野 孝宜 (YANO, Takayoshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 石川 伸(ISHIKAWA, Shin); 〒1000011 東

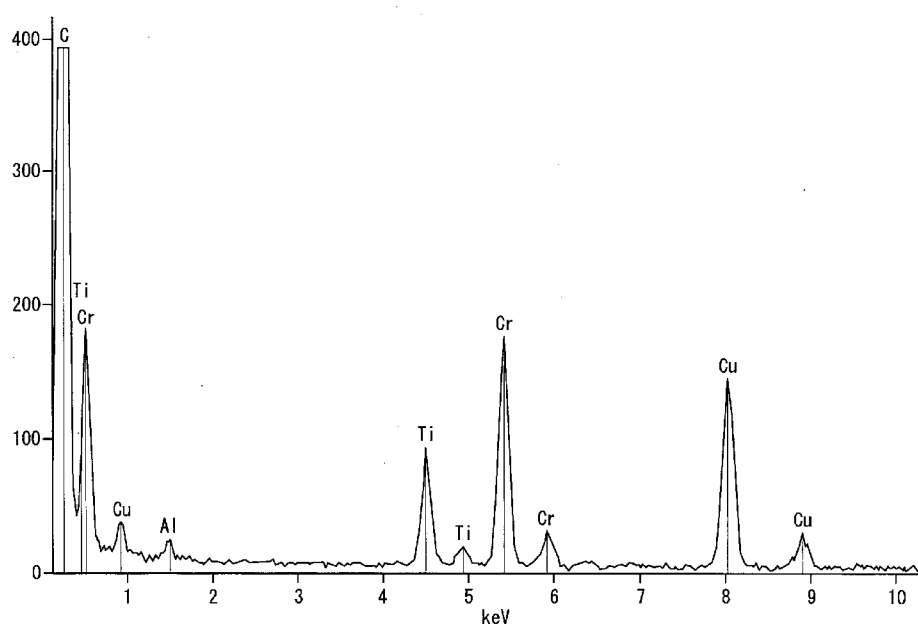
(74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).

(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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: STAINLESS STEEL SHEET FOR FUEL CELL SEPARATORS, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板およびその製造方法

[図4]



(57) Abstract: This stainless steel sheet for fuel cell separators is provided with a prescribed component composition, and has, on the surface, fine precipitates including Cr and Ti. The average value of the circle-equivalent diameters of the fine precipitates is at least 20 nm but not more than 500 nm. Three or more of the fine precipitates are present in the surface of the steel sheet per 1 μm^2 .

[続葉有]



WO 2017/212656 A1

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, ST, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板であって、所定の成分組成を有するとともに、鋼板表面にCrおよびTiを含有する微細析出物を有し、微細析出物の円相当直径の平均値が20nm以上500nm以下で、かつ微細析出物が鋼板表面において1 μm^2 当たり3個以上存在する。

明 細 書

発明の名称：

燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接触電気抵抗（以下、接触抵抗と称することもある）と耐食性に優れた燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、地球環境保全の観点から、発電効率に優れ、二酸化炭素を排出しない燃料電池の開発が進められている。この燃料電池は水素と酸素から電気化学反応によって電気を発生させるもので、その基本構造はサンドイッチのような構造を有しており、電解質膜（イオン交換膜）、2つの電極（燃料極および空気極）、酸素（空気）と水素の拡散層および2つのセパレータから構成されている。

そして、使用される電解質膜の種類に応じて、リン酸形燃料電池、熔融炭酸塩形燃料電池、固体酸化物形燃料電池、アルカリ形燃料電池および固体高分子形燃料電池（PEFC；proton-exchange membrane fuel cellまたはpolymer electrolyte fuel cell）に分類され、それぞれ開発が進められている。

[0003] これらの燃料電池のうち、固体高分子形燃料電池は、他の燃料電池に比べて、

(a) 発電温度が80℃程度であり、格段に低い温度で発電ができる、

(b) 燃料電池本体の軽量化、小型化が可能である、

(c) 短時間で立上げができ、燃料効率、出力密度が高い

等の利点を有している。

このため、固体高分子形燃料電池は、電気自動車の搭載用電源、家庭用または業務用の定置型発電機、携帯用の小型発電機としての利用が期待されている。

[0004] 固体高分子形燃料電池は、高分子膜を介して水素と酸素から電気を取り出すものであり、図1に示すように、膜－電極接合体1を、ガス拡散層2, 3（たとえばカーボンペーパー等）およびセパレータ4, 5によって挟み込み、これを単一の構成要素（いわゆる単セル）とする。そして、セパレータ4とセパレータ5との間に起電力を生じさせる。

なお、上記の膜－電極接合体1は、MEA（Membrane-Electrode Assembly）と呼ばれていて、高分子膜とその膜の表裏面に白金系触媒を担持したカーボンプラック等の電極材料を一体化したものであり、厚さは数10 μ m～数100 μ mである。また、ガス拡散層2, 3は、膜－電極接合体1と一体化される場合も多い。

[0005] また、固体高分子形燃料電池を実用に供する場合には、上記のような単セルを直列に数十～数百個つないで燃料電池スタックを構成し、使用するのが一般的である。

ここに、セパレータ4, 5には、

(a) 単セル間を隔てる隔壁

としての役割に加え、

(b) 発生した電子を運ぶ導電体、

(c) 酸素（空気）と水素が流れる空気流路6、水素流路7、

(d) 生成した水やガスを排出する排出路（空気流路6、水素流路7が兼備）としての機能が求められるので、優れた耐久性や電気伝導性が必要となる。

[0006] ここで、耐久性に関しては、電気自動車の搭載用電源として使用される場合は、約5000時間と想定されている。また、家庭用の定置型発電機等として使用される場合は、約40000時間と想定されている。したがって、セパレータには、長時間の発電に耐え得る耐食性が要求される。その理由は、腐食によって金属イオンが溶出すると高分子膜（電解質膜）のプロトン伝導性が低下するからである。

[0007] また、電気伝導性に関しては、セパレータとガス拡散層との接触抵抗が極力低いことが望まれる。その理由は、セパレータとガス拡散層との接触抵抗

が増大すると、固体高分子形燃料電池の発電効率が低下するからである。つまり、セパレータとガス拡散層との接触抵抗が小さいほど、発電特性に優れていると言える。

[0008] 現在までに、セパレータとしてグラファイトを用いた固体高分子形燃料電池が実用化されている。このグラファイトからなるセパレータは、接触抵抗が比較的 low、しかも腐食しないという利点がある。しかしながら、グラファイト製のセパレータは、衝撃によって破損しやすいので、小型化が困難だけでなく、空気流路、水素流路を形成するための加工コストが高いという欠点がある。グラファイトからなるセパレータが有するこれらの欠点は、固体高分子形燃料電池の普及を妨げる原因になっている。

[0009] そこで、セパレータの素材として、グラファイトに替えて金属素材を適用する試みがなされている。特に、耐久性向上と接触抵抗低減の観点から、ステンレス鋼やチタン、チタン合金等を素材としたセパレータの実用化に向けて、種々の検討がなされている。

[0010] たとえば、特許文献 1 には、ステンレス鋼またはチタン合金等の不動態皮膜を形成しやすい金属をセパレータとして用いる技術が開示されている。しかしながら、特許文献 1 に開示の技術では、不動態皮膜の形成に伴い、接触抵抗の上昇を招くことになり、発電効率の低下を招く。このように、特許文献 1 に開示される金属素材は、グラファイト素材と比べて接触抵抗が大きい等の問題がある。

[0011] また、特許文献 2 には、オーステナイト系ステンレス鋼板 (SUS304) 等の金属セパレータの表面に金めっきを施すことにより、接触抵抗を低減し、高出力を確保する技術が開示されている。しかしながら、金めっきはコストが増加するという問題がある。

[0012] また、特許文献 3 および 4 には、金属硼化物をステンレス鋼の表面に露出させることにより、接触抵抗を低減する技術が開示されている。しかし、これらの技術では、鋼成分として多量の B や C 等を含有させる必要があるため、加工性が低下するという問題が生じる。また、鋼の表面に露出した析出物

が大きいため、セパレータ形状に成形加工する際、粗大な析出物を起点とした割れや肌荒れ等が発生しやすくなるという問題も生じる。さらに、接触抵抗の低減についても、十分なものとは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平8-180883号公報

特許文献2：特開平10-228914号公報

特許文献3：特開2000-328200号公報

特許文献4：特開2007-12634号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、上記の現状に鑑み開発されたもので、接触抵抗および耐食性に優れるとともに、低コストで十分な加工性を有する燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板の製造方法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

[0015] さて、発明者らは、上記の課題を解決すべく、燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板における諸特性、特に耐食性や加工性を確保しつつ、接触抵抗を向上させるために鋭意検討を行った。

ここで、ステンレス鋼は、その表面に不動態皮膜を有しており、この不動態皮膜によって、燃料電池のセパレータとして使用する際の接触抵抗が増大する。

そこで、まず発明者らは、鋼の表層に種々の析出物を形成し、かような析出物を鋼の表面に露出させることによって、セパレータを構成するステンレス鋼板と、ガス拡散層等の燃料電池を構成する部材とを、不動態皮膜を介さずに接触させ、これにより、接触抵抗を低減することを試みた。

その結果、加工性や耐食性を確保しつつ、接触抵抗を低減させる観点からは、鋼板の成分組成にTiを含有させるとともに、このTi、さらにはCrを含有する析出物を活用することが有効であるとの知見を得た。

しかし、かような析出物（以下、CrおよびTi析出物ともいう）を活用する場合であっても、必ずしも満足のいくのほどの接触抵抗の低減が図れない場合があった。

[0016] そこで発明者らが、上記の知見を基にさらに検討を進めたところ、

- ・鋼板表面においてCrおよびTi析出物を微細かつ密に分散させる、具体的には、CrおよびTi析出物の円相当直径の平均値を20nm以上500nm以下とし、かつ上記析出物を表面において1 μm^2 当たり3個以上存在させることにより、耐食性や加工性を確保しつつ、一層の接触抵抗の低減を図ることができる、

- ・上記のように析出物の析出形態を制御するには、成分組成および製造条件の制御が重要であり、特に、成分組成にTiを含有させ、その上で焼鈍における雰囲気を選定することが重要である、

- ・また、上記の析出物を鋼板の表面に存在させるには、焼鈍後に得られる焼鈍板の表面を陽極電解処理によりエッチングすることが重要であり、特に、エッチング量を通電電流量によって所定の範囲に制御することで、析出物を鋼板表面に露出させて、接触抵抗をより有利に低減することが可能となる、との知見を得た。

[0017] ここで、鋼板表面においてCrおよびTi析出物を上記のように微細かつ密に分散させることにより、接触抵抗の一層の低減を図ることが可能となる理由について、発明者らは次のように考えている。

すなわち、鋼板表面にCrおよびTi析出物を微細かつ密に分散させることにより、セパレータを構成するステンレス鋼板の表面全体に、不動態被膜を介さない通電経路を一様かつ多量に確保することが可能となり、その結果、接触抵抗が大幅に低減される、と発明者らは考えている。

本発明は上記の知見に基づき、さらに検討を加えた末に完成されたもので

ある。

[0018] すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 質量%で、

C : 0.003~0.030%、

Si : 0.01~1.00%、

Mn : 0.01~1.00%、

P : 0.050%以下、

S : 0.030%以下、

Cr : 16.0~32.0%、

Ni : 0.01~1.00%、

Ti : 0.05~0.45%、

Al : 0.001~0.150%および

N : 0.030%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成分組成を有するとともに、

鋼板表面にCrおよびTiを含有する微細析出物を有し、該微細析出物の円相当直径の平均値が20nm以上500nm以下で、かつ該微細析出物が該鋼板表面において1 μm^2 当たり3個以上存在する、燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[0019] 2. 前記成分組成が、さらに質量%で、

Mo : 0.01~2.50%、

Cu : 0.01~0.80%、

Co : 0.01~0.50%および

W : 0.01~3.00%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する、前記1に記載の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[0020] 3. 前記成分組成が、さらに質量%で、

Nb : 0.01~0.60%、

Zr : 0.01~0.30%、
V : 0.01~0.30%、
Ca : 0.0003~0.0030%、
Mg : 0.0005~0.0050%、
B : 0.0003~0.0050%、
REM (希土類金属) : 0.001~0.100%、
Sn : 0.001~0.500%および
Sb : 0.001~0.500%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する、前記1または2に記載の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[0021] 4. 素材として、前記1~3のいずれかに記載の成分組成を有するステンレス鋼板を準備する工程と、

該ステンレス鋼板に焼鈍を施し、焼鈍板とする工程と、

該焼鈍板に陽極電解処理を施す工程と、をそなえ、

前記焼鈍では、露点：-40℃以下、窒素濃度：1 vol%以上の雰囲気とし、かつ

前記陽極電解処理では、通電電流量を5~60 C/dm²とする、燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、耐食性や加工性を確保しつつ、優れた接触抵抗を有する燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板を低コストに得ることができる。

また、特に、実使用環境中において腐食が生じる場合や、燃料電池スタック製造工程で熱処理を施される場合等、ステンレス鋼表面に厚い酸化皮膜が形成され得る過程を経た場合においても、不動態皮膜から露出した微細析出物を介して導通を確保するため、良好な接触抵抗特性を維持できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]燃料電池の基本構造を示す模式図である。

[図2]実施例の試料No.2において、焼鈍後の鋼板表面を走査型電子顕微鏡によ

り観察して得られた二次電子像の一例である。

[図3]実施例の試料No. 2において、陽極電解処理後の鋼板表面を走査型電子顕微鏡により観察して得られた二次電子像の一例である。

[図4]実施例の試料No. 2における陽極電解処理後の鋼板表面に形成された微細析出物のEDXスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板を具体的に説明する。

(1) 成分組成

まず、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板において、成分組成を上記の範囲に限定した理由について説明する。なお、成分組成における元素の含有量の単位はいずれも「質量%」であるが、以下、特に断らない限り単に「%」で示す。

C : 0.003~0.030%

Cは、多くなると強度が向上する一方、少なくなると加工性と耐食性が向上する。ここで、Cは、十分な強度を得るために0.003%以上の含有が必要である。しかし、C含有量が0.030%を超えると、加工性と耐食性が著しく低下する。そのため、C含有量は0.003~0.030%の範囲とする。好ましくは0.005%以上、0.020%以下である。さらに好ましくは0.015%以下である。

[0025] Si : 0.01~1.00%

Siは、脱酸剤として有用な元素である。その効果はSi含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Si含有量が1.00%を超えると、加工性の低下が顕著となって、セパレータへの加工が困難となる。そのため、Si含有量は0.01~1.00%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.50%以下である。さらに好ましくは0.20%以下である。

[0026] Mn : 0.01~1.00%

Mnは脱酸作用があり、その効果はMn含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Mn含有量が1.00%を超えると、加工性と耐食性が低下する。そのため、M

n含有量は0.01~1.00%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.25%以下である。

[0027] P : 0.050%以下

Pは、耐食性を低下させる元素である。また、結晶粒界に偏析することで熱間加工性を低下させる。そのため、P含有量は可能な限り低いほうが望ましく、0.050%以下とする。好ましくは0.040%以下である。さらに好ましくは0.030%以下である。なお、P含有量の下限については特に限定されるものではないが、過度の脱Pはコストの増加を招くため、0.005%以上とすることが好ましい。

[0028] S : 0.030%以下

Sは、MnSの析出を促進し、耐食性を低下させる。そのため、S含有量は低いほうが望ましく、0.030%以下とする。好ましくは0.010%以下である。さらに好ましくは0.004%以下である。

[0029] Cr : 16.0~32.0%

Crは、ステンレス鋼の耐食性を確保するために重要な元素である。また、Crは、焼鈍時に、窒化物、炭化物、炭窒化物もしくは酸化物、またはこれらの混合物を形成することにより、Tiとともに析出物として表面に存在して、導電性を向上させ、接触抵抗を低減する重要な元素である。ここで、Cr含有量が16.0%未満では、燃料電池セパレータとして必要な耐食性が得られない。また、後述するように、Ti含有量を適正に制御したうえで、Cr含有量を16.0%以上とすることにより、鋼板表面に十分な量のCrおよびTiを含有する微細析出物を形成することが可能となり、その結果、燃料電池セパレータとしての必要な導電性を得ることができる。しかし、Cr含有量が32.0%を超えると、加工性が劣化する。そのため、Cr含有量は16.0~32.0%の範囲とする。好ましくは18.0%以上、26.0%以下である。さらに好ましくは20.0%以上、24.0%以下である。

[0030] Ni : 0.01~1.00%

Niは、靱性およびすき間部の耐食性の向上に有効に寄与する元素である。

その効果は、Ni含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Ni含有量が1.00%を超えると、応力腐食割れ感受性が高くなる。さらに、Niは高価な元素であるので、コストの増大を招く。そのため、Ni含有量は0.01~1.00%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.50%以下である。

[0031] Ti : 0.05~0.45%

Tiは、焼鈍時に、窒化物、炭化物、炭窒化物もしくは酸化物、またはこれらの混合物を形成することにより、Crとともに析出物として表面に存在して、導電性を向上させ、接触抵抗を低減する重要な元素である。また、特に、Ti窒化物は高い導電性を有するため、かようなTi窒化物をCrとTiを含有する微細析出物として鋼の表面に存在させることで、有効に接触抵抗を低減することが可能となる。その効果は、Ti含有量が0.05%以上で得られる。しかし、Ti含有量が0.45%を超えると、加工性が低下する。そのため、Ti含有量は、0.05~0.45%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.40%以下である。より好ましくは0.15%以上、0.35%以下である。さらに好ましくは0.20%以上、0.30%以下である。

[0032] Al : 0.001~0.150%

Alは、脱酸に有用な元素である。その効果はAl含有量が0.001%以上で得られる。しかし、Al含有量が0.150%を超えると、焼鈍時にAlが優先的に酸化または窒化して、Alを主体とする皮膜が鋼の表面に生成し易くなり、そのため、CrとTiを含有した微細析出物の生成が抑制される。そのため、Al含有量は0.001~0.150%の範囲とする。好ましくは、0.010%以上、0.100%以下である。さらに好ましくは、0.020%以上、0.050%以下である。

[0033] N : 0.030%以下

N含有量が0.030%を超えると、耐食性と加工性が著しく低下する。従って、N含有量は0.030%以下とする。好ましくは0.020%以下である。より好ましくは0.015%以下である。なお、N含有量の下限については特に限定されるものではないが、過度の脱Nはコストの増加を招くため、0.003%以上とすることが好ましい。

[0034] 以上、基本成分について説明したが、本発明では、必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有させることができる。

Mo : 0.01~2.50%

Moは、ステンレス鋼の不動態化皮膜を安定化させて耐食性を向上させる。この効果はMo含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Mo含有量が2.50%を超えると、加工性が低下する。そのため、Moを含有する場合は0.01~2.50%の範囲とする。好ましくは0.50%以上である。より好ましくは1.00%以上、2.00%以下である。

[0035] Cu : 0.01~0.80%

Cuは、耐食性を高める元素である。この効果は、Cu含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Cu含有量が0.80%を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、Cuを含有する場合は、0.01~0.80%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.60%以下である。

[0036] Co : 0.01~0.50%

Coは、耐食性を高める元素である。この効果は、Co含有量が0.01%以上で得られる。しかし、Co含有量が0.50%を超えると、加工性が低下する。そのため、Coを含有する場合は、0.01~0.50%の範囲とする。好ましくは0.10%以上、0.30%以下である。

[0037] W : 0.01~3.00%

Wは、耐食性を高める元素である。この効果は、W含有量が0.01%以上で得られる。しかし、W含有量が3.00%を超えると、加工性が低下する。そのため、Wを含有する場合は、0.01~3.00%の範囲とする。好ましくは0.80%以下である。より好ましくは0.10%以上、0.60%以下である。

[0038] Nb : 0.01~0.60%

Nbは、CおよびNと結合することにより、Cr炭窒化物の鋼中での過度の析出を防止して、耐食性の低下（鋭敏化）を抑制する元素である。これらの効果は、Nb含有量が0.01%以上で得られる。一方、Nb含有量が0.60%を超えると、加工性が低下する。そのため、Nbを含有する場合は、0.01~0.60%の範

囲とする。好ましくは0.40%以下である。

[0039] Zr : 0.01~0.30%

Zrは、Nb同様に、鋼中に含まれるCおよびNと結合し、鋭敏化を抑制する元素である。この効果は、Zr含有量が0.01%以上で得られる。一方、Zr含有量が0.30%を超えると、加工性が低下する。そのため、Zrを含有する場合は、0.01~0.30%の範囲とする。好ましくは0.20%以下である。より好ましくは0.15%以下である。さらに好ましくは0.10%以下である。

[0040] V : 0.01~0.30%

Vは、NbやZrと同様に、鋼中に含まれるCおよびNと結合し、耐食性の低下（鋭敏化）を抑制する元素である。この効果は、V含有量が0.01%以上で得られる。一方、V含有量が0.30%を超えると、加工性が低下する。そのため、Vを含有する場合は、0.01~0.30%の範囲とする。好ましくは0.20%以下である。より好ましくは0.15%以下である。さらに好ましくは0.10%以下である。

[0041] Ca : 0.0003~0.0030%

Caは、鑄造性を改善して製造性を向上させる。その効果は、Ca含有量が0.0003%以上で得られる。しかし、Ca含有量が0.0030%を超えると、Sと結合してCaSを生成し、耐食性を低下させる。そのため、Caを含有する場合は、0.0003~0.0030%の範囲とする。好ましくは0.0005%以上、0.0020%以下である。

[0042] Mg : 0.0005~0.0050%

Mgは、脱酸剤として作用する。この効果はMg含有量が0.0005%以上で得られる。しかし、Mg含有量が0.0050%を超えると、鋼の靱性が低下して製造性が低下するおそれがある。そのため、Mgを含有する場合は、0.0005~0.0050%の範囲とする。好ましくは0.0020%以下である。

[0043] B : 0.0003~0.0050%

Bは、二次加工脆性を改善する元素である。その効果は、B含有量が0.0003%以上で得られる。しかし、B含有量が0.0050%を超えると、Bを含有する

析出物が生成して加工性が低下する。そのため、Bを含有する場合は、0.0003～0.0050%の範囲とする。好ましくは、0.0005%以上、0.0030%以下である。

[0044] REM（希土類金属）：0.001～0.100%

REM（希土類金属：La、Ce、Ndなどの原子番号57～71の元素）は、脱酸に有効な元素である。その効果は、REM含有量が0.001%以上で得られる。しかし、REM含有量が0.100%を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、REMを含有する場合は、0.001～0.100%の範囲とする。好ましくは、0.010%以上、0.050%以下である。

[0045] Sn：0.001～0.500%

Snは、加工肌荒れ抑制に有効な元素である。その効果は、Sn含有量が0.001%以上で得られる。しかし、Sn含有量が0.500%を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、Snを含有する場合は0.001～0.500%の範囲とする。好ましくは、0.010%以上、0.200%以下である。

[0046] Sb：0.001～0.500%

Sbは、Snと同様に、加工肌荒れ抑制に有効な元素である。その効果は、Sb含有量が0.001%以上で得られる。しかし、Sb含有量が0.500%を超えると、加工性が低下する。そのため、Sbを含有する場合は0.001～0.500%の範囲とする。好ましくは、0.010%以上、0.200%以下である。

[0047] なお、上記以外の成分はFeおよび不可避免的不純物である。

以上述べたとおり、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板における成分組成は、質量%で、C：0.003～0.030%、Si：0.01～1.00%、Mn：0.01～1.00%、P：0.050%以下、S：0.030%以下、Cr：16.0～32.0%、Ni：0.01～1.00%、Ti：0.05～0.45%、Al：0.001～0.150%およびN：0.030%以下を含有し、必要に応じて、

Mo：0.01～2.50%、Cu：0.01～0.80%、Co：0.01～0.50%およびW：0.01～3.00%のうちから選んだ1種または2種以上を含有し、さらに必要に応じて

Nb：0.01～0.60%、Zr：0.01～0.30%、V：0.01～0.30%、Ca：0.0003～0

.0030%、Mg : 0.0005~0.0050%、B : 0.0003~0.0050%、REM (希土類金属) : 0.001~0.100%、Sn : 0.001~0.500%およびSb : 0.001~0.500%のうちから選んだ1種または2種以上を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成とすることが好ましい。

[0048] (2) 微細析出物

また、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板では、鋼板表面にCrおよびTiを含有する微細析出物を有し、該微細析出物の円相当直径の平均値が20nm以上500nm以下で、かつ該微細析出物が該鋼板表面において1 μm^2 当たり3個以上存在すること極めて重要である。

[0049] 鋼板表面の微細析出物 : CrおよびTiを含有する微細析出物

鋼板表面における微細析出物は、CrおよびTiを含有する微細析出物とする。かようなCrおよびTiを含有する微細析出物を鋼板表面に露出させることで、より有利に接触抵抗の低減を図ることが可能となる。

なお、CrおよびTiを含有する微細析出物としては、CrおよびTiの窒化物、炭化物もしくは炭窒化物もしくは酸化物、またはこれらの混合物などが挙げられる。

また、微細析出物の含有成分は、鋼板表面から微細析出物を剥離し、この剥離した微細析出物を、透過型電子顕微鏡 (TEM) に付属のエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) で分析し、得られたEDXスペクトルから、求めることができる。

[0050] 微細析出物の円相当直径の平均値 : 20nm以上500nm以下

上述したように、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板では、接触抵抗の低減を図るために、鋼板表面においてCrおよびTi析出物を微細かつ密に分散させることが不可欠であり、具体的には、微細析出物の円相当直径の平均値を20nm以上500nm以下とすることが重要である。

ここに、円相当直径の平均値が20nm未満であると、析出物が過度に微細化するため、鋼板表面において析出物が不動態皮膜から十分に露出されない。このため、析出物とガス拡散層等の燃料電池構成部材とが十分に接触で

きず、所望の接触抵抗が得られない。一方、円相当直径の平均値が500 nmを超えると、銅板表面に析出物を微細かつ密に分散させることができず、やはり所望の接触抵抗が得られない。また、所望形状のセパレータ形状に加工する際、析出物が起点となって、割れや肌荒れ等が発生しやすくなる。

従って、微細析出物の円相当直径の平均値は、20 nm以上500 nm以下とする。好ましくは30 nm以上、200 nm以下である。より好ましくは50 nm以上、150 nm以下である。

[0051] 銅板表面における1 μm^2 当たりの微細析出物の数：3個以上

また、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス銅板では、微細析出物が銅板表面において1 μm^2 当たり3個以上存在することも重要である。

ここに、銅板表面における1 μm^2 当たりの微細析出物の数が3個未満であると、セパレータ用ステンレス銅板と、ガス拡散層等の燃料電池構成部品との電氣的接触点が不足して、所望の接触抵抗が得られない。従って、銅板表面における1 μm^2 当たりの微細析出物の数：3個以上とする。好ましくは5個以上である。より好ましくは10個以上である。

[0052] ここで、上記した微細析出物の円相当直径の平均値および銅板表面における1 μm^2 当たりの微細析出物の数は、以下のようにして求めることができる。

すなわち、銅板表面を、冷陰極電界放出型の電子銃をそなえた走査型電子顕微鏡（FE-SEM）により、加速電圧：3 kV、倍率：30000倍で10視野観察し、その二次電子像の写真（SEM写真）で観察された各析出物の円相当直径を測定し、これらを平均することで、微細析出物の円相当直径の平均値を求める。ただし、ここで測定する析出物の粒径（円相当直径）の下限は10 nmとする。

また、視野毎に、上記のように粒径を測定した析出物の個数をカウントして1 μm^2 当たりの析出物の数を算出し、これらを平均することで、銅板表面における1 μm^2 当たりの微細析出物の数を求める。

[0053] なお、燃料電池スタック時の搭載スペースや含有量重量を鑑みると、燃料

電池のセパレータ用ステンレス鋼板の板厚は、0.03～0.30mmの範囲とすることが好ましい。板厚が0.03mm未満であると、ステンレス鋼板の生産効率が低下する。一方、0.30mmを超えるとスタック時の搭載スペースや重量が増加する。より好ましくは0.03～0.10mmの範囲である。

[0054] (3) 製造方法

次に、本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板の製造方法を説明する。

本発明の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板の製造方法は、素材として、上記の成分組成を有するステンレス鋼板を準備する工程と、

該ステンレス鋼板に焼鈍を施し、焼鈍板とする工程と、

該焼鈍板に陽極電解処理を施す工程と、をそなえるものである。

以下、各工程について説明する。

[0055] ・準備工程

準備工程は、素材とするステンレス鋼板を準備する工程である。素材とするステンレス鋼板としては、上記の成分組成を有するステンレス鋼板であれば特に限定されない。

例えば、上記の成分組成を有する鋼スラブを、熱間圧延して熱延板とし、該熱延板に必要な応じて熱延板焼鈍を施し、その後、該熱延板に冷間圧延を施して所望板厚の冷延板とし、さらに必要な応じて該冷延板に冷延板焼鈍を施すことにより、上記の成分組成を有するステンレス鋼板を準備することができる。

なお、熱間圧延や冷間圧延、熱延板焼鈍、冷延板焼鈍などの条件は特に限定されず、常法に従えばよい。

[0056] ・焼鈍工程

焼鈍工程は、上記準備工程で準備した素材とするステンレス鋼板に焼鈍を施し、焼鈍板とする工程であり、鋼板の表面近傍において所望の微細析出物を形成するため、露点：-40℃以下、窒素濃度：1vol%以上の雰囲気とす

ることが重要である。

[0057] 露点：−40℃以下

焼鈍における露点は−40℃以下とする必要がある。露点が高くなると、酸化反応が生じ易くなる。このため、特に露点が−40℃を超えると、ステンレス鋼板の表面に酸化皮膜が形成され、CrおよびTiを含有する微細析出物の形成が阻害され、所望の接触抵抗が得られなくなる。従って、焼鈍における露点は−40℃以下とする必要がある。好ましくは−45℃以下、より好ましくは−50℃以下である。

[0058] 窒素濃度：1 vol%以上

上記したCrおよびTiを含有する微細析出物を形成するには、雰囲気ガスの窒素濃度を1 vol%以上とすることが必要である。窒素濃度が1 vol%未満では必要量のCrおよびTiを含有する微細析出物を形成することができず、所望の接触抵抗が得られない。窒素濃度は5 vol%以上が好ましく、より好ましくは20 vol%以上である。

なお、窒素以外の雰囲気ガスとしては、水素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスおよびアンモニアガスなどを用いることができる。

また、窒素ガスと水素ガスの混合ガスを用いるのが好適であり、特にアンモニア分解ガス（水素ガス75 vol%＋窒素ガス25 vol%）が好適である。

[0059] なお、焼鈍温度を高くすると、CrおよびTiを含有する微細析出物の数を増加させることができる。また、加工性が向上してセパレータ形状に加工しやすくなる。しかし、焼鈍温度が過度に高くなると、微細析出物の円相当直径が粗大化して、所望の接触抵抗が得られなくなる場合がある。従って、焼鈍温度は800～1100℃とすることが好ましい。より好ましくは850℃以上、1050℃以下である。

[0060] 上記以外の焼鈍条件については、常法に従えばよい。

[0061] ・陽極電解処理工程

通電電気量：5～60 C/dm²

陽極電解処理工程は、上記焼鈍工程で得た焼鈍板に陽極電解処理を施す工程である。この陽極電解処理工程では、エッチング量を適正に制御して、焼鈍により形成した鋼板表面近傍の微細析出物を、脱落させることなく、鋼板表面に露出させることが重要であり、エッチング量（スレンレス鋼板の溶解量）を通電電気量により制御する。

ここで、通電電気量が 5 C/dm^2 未満になると、微細析出物が鋼板表面に十分露出せず、所望の接触抵抗を得ることが困難となる。一方、通電電気量が 60 C/dm^2 を超えると、エッチング量が過大となり、表層近傍に形成された微細析出物が脱落して、やはり所望の接触抵抗を得ることが困難となる。従って、陽極電解処理における通電電気量は、 $5 \sim 60 \text{ C/dm}^2$ の範囲とする。好ましくは、 10 C/dm^2 以上、 40 C/dm^2 以下である。より好ましくは、 15 C/dm^2 以上、 25 C/dm^2 以下である。

[0062] また、電解液としては、硫酸水溶液や硝酸水溶液、リン酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液などを好適に使用することができる。なお、上記以外の陽極電解処理条件については、常法に従えばよい。

[0063] ・その他

焼鈍前に、鋼板表面を粗面化する処理を実施しても良い。鋼板表面に予め凹凸を形成することで、さらなる接触抵抗の低減効果を得ることができる。例えば、フッ酸水溶液浸漬、ショットブラスト、機械研磨を実施することが好適である。

さらに、陽極電解処理によって微細析出物を鋼板表面に露出させた後、不動態化皮膜を強化する処理を実施しても良い。これによって、耐食性向上効果が得られる。さらに、不動態皮膜を強化することで、析出物が脱落しにくくなる効果も得ることができる。かような処理としては、例えば、硝酸水溶液浸漬、硝酸水溶液中での電解処理を実施することなどが好適である。

実施例

[0064] 実施例 1

表 1 に記載の成分を有する板厚 0.08 mm の各種ステンレス鋼の冷延板

を準備し、準備した冷延板に表2に示す条件で焼鈍を施した。なお、表2中の焼鈍温度は、銅板表面で測定した温度である。また、焼鈍時間は焼鈍温度 -10°C ～焼鈍温度の温度域における滞留時間である。

その後、3%硫酸水溶液中において、温度： 40°C の条件で、表2に示す通電電気量となるように陽極電解処理を実施し、セパレータ用ステンレス銅板を得た。ただし、試料No.15では、陽極電解処理を行わなかった。

かくして得られたセパレータ用ステンレス銅板を用いて、以下の要領で接触抵抗と耐食性の評価を行った。

[0065] (1) 接触抵抗の評価

接触抵抗は、所定の試料をカーボンペーパー（東レ（株）TGP-H-120）で挟み、さらに、その両側から銅板に金めっきを施した電極を接触させ、単位面積あたり 0.98MPa （ $=10\text{kg}/\text{cm}^2$ ）の圧力をかけて電流を流し、電極間の電圧差を測定し、電気抵抗を算出した。この電気抵抗の測定値に接触面の面積を乗じた値を接触抵抗値とし、以下の基準で接触抵抗を評価した。結果を表2に示す。

○（合格）： $30\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下

×（不合格）： $30\Omega \cdot \text{cm}^2$ 超

[0066] (2) 耐食性の評価

ステンレス鋼は一般的に、印加される電位が高くなるほど過不動態溶解しやすく、耐食性が劣化しやすい。そこで、セパレータ使用環境において高電位環境に長時間さらされた場合の安定性を評価するため、試料を温度： 80°C 、pH：3の硫酸水溶液中に浸漬し、参照電極にAg/AgCl（飽和KCl）を用いて、 0.9V （vs. SHE）の電位に20時間保持し、20時間経過時の電流密度の値を測定した。この20時間経過時の電流密度の値により、以下の基準で耐食性を評価した。結果を表2に示す。

○（合格）： $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下

×（不合格）： $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 超

[0067] また、微細析出物の円相当直径の平均値および銅板表面における $1\mu\text{m}^2$ 当

たりの微細析出物の数は、前述した手法により測定した。なお、冷陰極電界放出型の電子銃をそなえた走査型電子顕微鏡（FE-SEM）としては、日立製S-4100を用いた。これらの結果を表2に示す。

なお、参考のために、図2に、試料No.2において、冷陰極電界放出型の電子銃をそなえた走査型電子顕微鏡により、加速電圧：3 kV、倍率：30000倍で焼鈍後の鋼板表面を観察して得られた二次電子像の一例を、また、図3に、同試料No.2において、陽極電解処理後の鋼板表面を観察して得られた二次電子像の一例をそれぞれ示す。図2および図3より、焼鈍後（陽極電解処理前）の段階では、微細析出物の輪郭（白色領域）が明確ではなく、微細析出物が不動態皮膜表面から露出していない一方、陽極電解処理後には、微細析出物が露出していることがわかる。

[0068] さらに、試料表面から露出した微細析出物を剥離し、この剥離した微細析出物をCuメッシュにカーボン蒸着で固定して、透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子製JEM2010）に付属のエネルギー分散型X線分析装置（EDX）で分析した。得られたEDXスペクトルから、露出した微細析出物の含有成分を求めた。これらの結果を表2に併記する。

また、参考のために、図4に、試料No.2における陽極電解処理後の鋼板表面に形成された微細析出物のEDXスペクトルを示す。図4より、鋼板表面の微細析出物が、CrおよびTiを含有していることがわかる。

[0069]

[表1]

鋼No.	成分組成(質量%)														備考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	N	Mo	Cu	Nb	その他の成分	
A	0.007	0.18	0.15	0.028	0.002	20.9	0.19	0.31	0.032	0.011	-	0.44	-	-	適合鋼
B	0.006	0.08	0.11	0.033	0.001	20.9	0.15	0.26	0.039	0.009	-	-	-	-	適合鋼
C	0.012	0.12	0.17	0.021	0.003	21.0	0.13	0.33	0.033	0.011	0.53	-	-	Co:0.02、V:0.04、Ca:0.0004、B:0.0005	適合鋼
D	0.007	0.09	0.15	0.024	0.002	23.9	0.13	0.35	0.107	0.016	1.07	-	0.09	-	適合鋼
E	0.004	0.20	0.16	0.027	0.009	25.8	0.27	0.10	0.072	0.013	-	-	0.14	-	適合鋼
F	0.005	0.11	0.13	0.024	0.001	23.4	0.29	0.32	0.092	0.011	1.01	0.06	0.11	W:0.02、Zr:0.03、Mg:0.0009、REM:0.003、Sn:0.012、Sb:0.025	適合鋼
G	0.005	0.18	0.16	0.026	0.007	30.3	0.22	0.01	0.079	0.012	1.80	-	0.14	-	比較鋼

表1

[0070] [表2]

試料 No.		試料作製条件					鋼板表面の微細析出物				評価結果			備考	
		鋼No.	焼鈍工程				陽極電解 処理工程	析出物 含有成分	円相当直 径の平均 値 (nm)	1 μm^2 当たりの 個数	接触抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	判定	耐食性 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		判定
			雰囲気ガス組成	露点 ($^{\circ}\text{C}$)	焼鈍 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼鈍 時間 (秒)									
1	A		水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	10	Cr, Ti	80	13	19.7	○	0.17	○	発明例
2			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	20	Cr, Ti	85	27	14.5	○	0.17	○	発明例
3			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	30	Cr, Ti	95	24	15.7	○	0.17	○	発明例
4			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	40	Cr, Ti	90	11	16.1	○	0.17	○	発明例
5	B		水素75vol%+窒素25vol%	-60	950	5	20	Cr, Ti	90	24	16.8	○	0.19	○	発明例
6	C		水素90vol%+窒素10vol%	-62	970	10	20	Cr, Ti	85	22	17.3	○	0.16	○	発明例
7	D		水素75vol%+窒素25vol%	-58	980	10	20	Cr, Ti	100	28	14.4	○	0.15	○	発明例
8	E		水素75vol%+窒素25vol%	-55	980	30	20	Cr, Ti	150	5	28.6	○	0.13	○	発明例
9	F		水素75vol%+窒素25vol%	-55	980	10	20	Cr, Ti	95	25	15.2	○	0.15	○	発明例
10	G		水素75vol%+窒素25vol%	-45	980	10	20	Cr	40	2	35.4	×	0.13	○	比較例
11	A		水素75vol%+窒素25vol%	-35	950	5	20	=	=	0	38.1	×	0.17	○	比較例
12			水素100vol%	-60	950	5	20	=	=	0	36.7	×	0.17	○	比較例
13			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	2.5	Cr, Ti	60	1	141.8	×	0.17	○	比較例
14			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	80	=	=	0	36.7	×	0.17	○	比較例
15			水素75vol%+窒素25vol%	-52	950	5	電解なし	Cr, Ti	70	1	485.0	×	0.17	○	比較例

[0071] 同表より、次の事項が明らかである。

- (a) 発明例ではいずれも、所望の接触抵抗および耐食性が得られている。
- (b) 一方、比較例No. 10の試料は、Ti含有量が少ないため、鋼板表面にCrおよびTiを含有する微細析出物が十分に形成されず、所望の接触抵抗が得られていない。
- (c) 比較例No. 11の試料は、焼鈍時の露点が高いため、CrおよびTiを含有する微細析出物が十分に形成されず、所望の接触抵抗が得られていない。
- (d) 比較例No. 12の試料は、焼鈍時の雰囲気中に窒素を含まないため、CrおよびTiを含有する微細析出物が十分に形成されず、所望の接触抵抗が得られていない。
- (e) 比較例No. 13の試料は、陽極電解処理時の通電電流量が不足しているため、CrおよびTiを含有する微細析出物が鋼板表面に十分に露出されず、鋼板表面における該微細析出物の数が不足しているため、所望の接触抵抗が得られていない。
- (f) 比較例No. 14の試料は、陽極電解処理時の通電電流量が過大であるため、CrおよびTiを含有する微細析出物が鋼板表面から脱落してしまい、所望の接触抵抗が得られていない。
- (g) 比較例No. 15の試料は、陽極電解処理を施していないため、CrおよびTiを含有する微細析出物が鋼板表面に露出されず、鋼板表面における該微細析出物の数が不足しているため、所望の接触抵抗が得られていない。

符号の説明

- [0072]
- 1 膜－電極接合体
 - 2, 3 ガス拡散層
 - 4, 5 セパレータ
 - 6 空気流路
 - 7 水素流路

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、

C : 0.003~0.030%、

Si : 0.01~1.00%、

Mn : 0.01~1.00%、

P : 0.050%以下、

S : 0.030%以下、

Cr : 16.0~32.0%、

Ni : 0.01~1.00%、

Ti : 0.05~0.45%、

Al : 0.001~0.150%および

N : 0.030%以下

を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる成分組成を有するとともに、

鋼板表面にCrおよびTiを含有する微細析出物を有し、該微細析出物の円相当直径の平均値が20nm以上500nm以下で、かつ該微細析出物が該鋼板表面において1 μm^2 当たり3個以上存在する、燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[請求項2] 前記成分組成が、さらに質量%で、

Mo : 0.01~2.50%、

Cu : 0.01~0.80%、

Co : 0.01~0.50%および

W : 0.01~3.00%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する、請求項1に記載の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[請求項3] 前記成分組成が、さらに質量%で、

Nb : 0.01~0.60%、

Zr : 0.01~0.30%、

V : 0.01~0.30%、

Ca : 0.0003~0.0030%、

Mg : 0.0005~0.0050%、

B : 0.0003~0.0050%、

REM (希土類金属) : 0.001~0.100%、

Sn : 0.001~0.500%および

Sb : 0.001~0.500%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する、請求項1または2に記載の燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板。

[請求項4]

素材として、請求項1~3のいずれかに記載の成分組成を有するステンレス鋼板を準備する工程と、

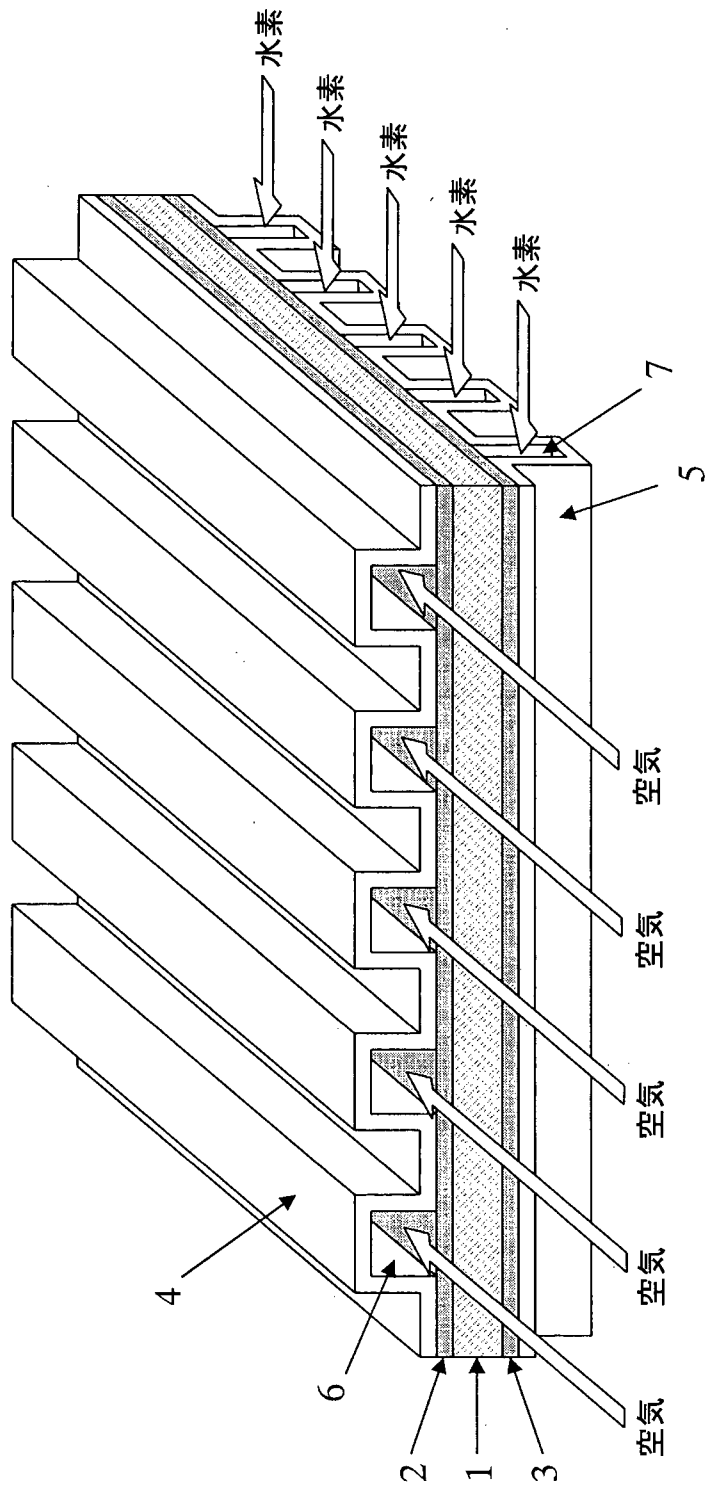
該ステンレス鋼板に焼鈍を施し、焼鈍板とする工程と、

該焼鈍板に陽極電解処理を施す工程と、をそなえ、

前記焼鈍では、露点：-40℃以下、窒素濃度：1vol%以上の雰囲気とし、かつ

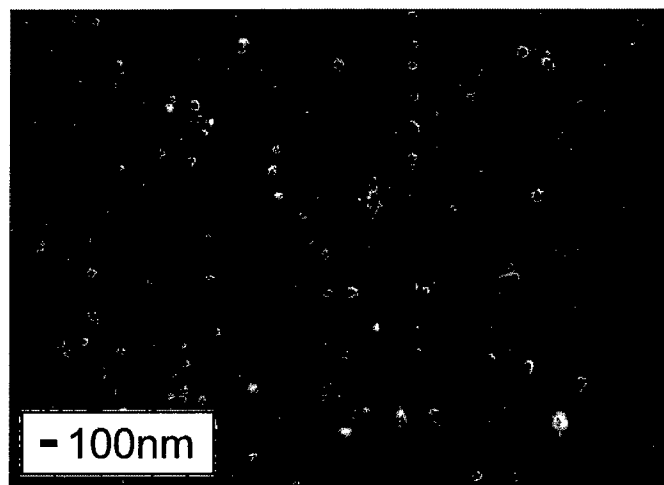
前記陽極電解処理では、通電電気量を5~60C/dm²とする、燃料電池のセパレータ用ステンレス鋼板の製造方法。

[図1]

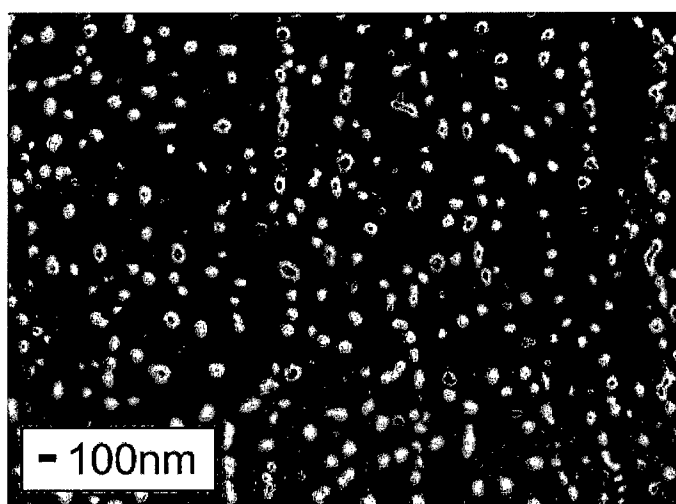


2/3

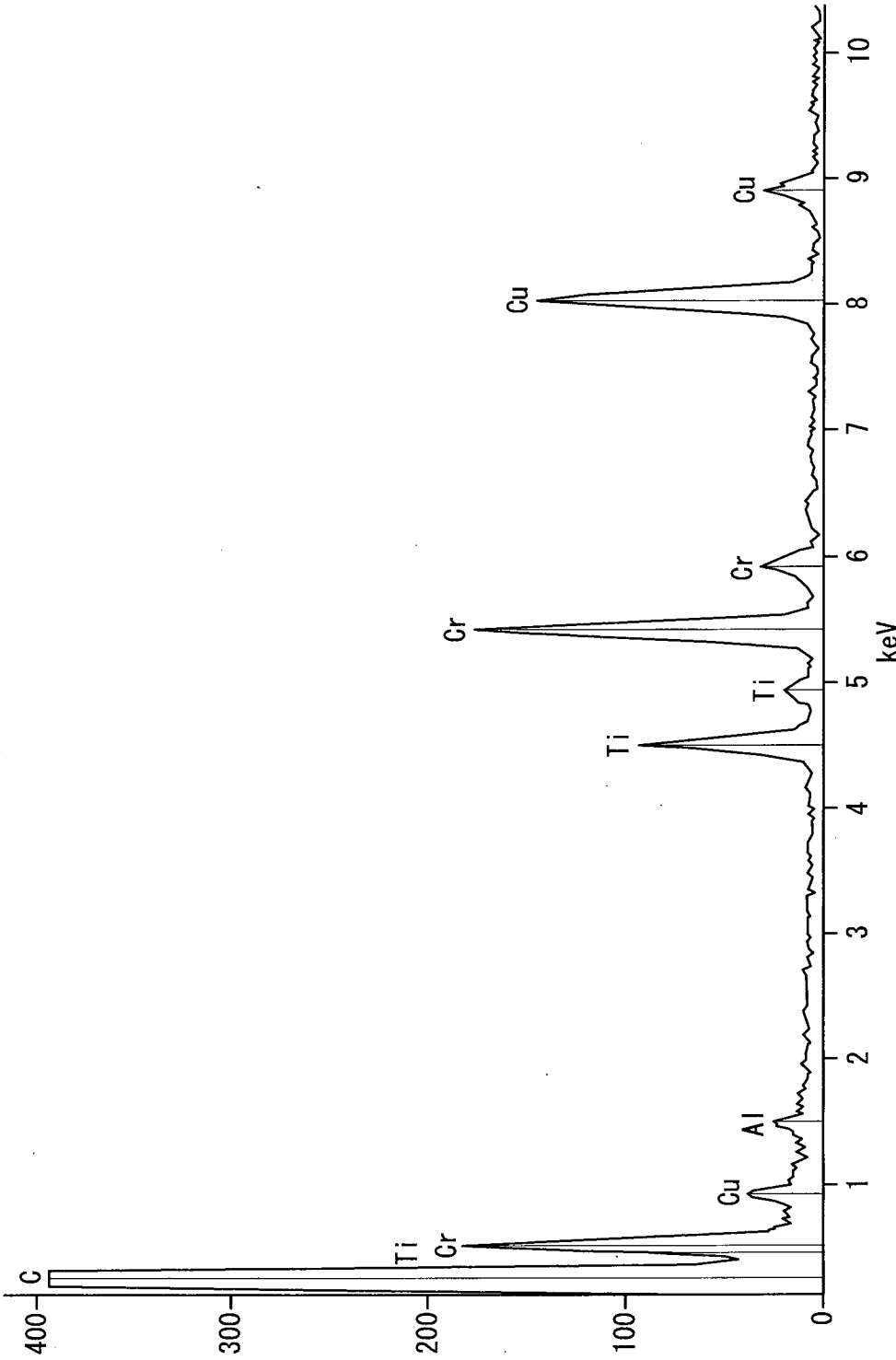
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01M8/0202(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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)

C22C38/00, C22C38/50, C22C38/60, H01M8/0202, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2010-514930 A (Posco), 06 May 2010 (06.05.2010), & WO 2008/082162 A1 & US 2010/0132842 A1 & DE 112007003189 T5 & CN 101601158 A	1-4
A	JP 2012-177157 A (JFE Steel Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), (Family: none)	1-4
A	JP 2001-32056 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 06 February 2001 (06.02.2001), & US 6379476 B1 & EP 1046723 A1 & CN 1271027 A	1-4

☒ 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
10 August 2016 (10.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068020

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 2010-49980 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), (Family: none)	1-4
A	WO 2014/064920 A1 (JFE Steel Corp.), 01 May 2014 (01.05.2014), & US 2015/0275342 A1 & EP 2910659 A1 & CN 104736734 A & KR 10-2015-0064136 A & TW 201432065 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01M8/0202(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00, C22C38/50, C22C38/60, H01M8/0202, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2010-514930 A (ポスコ) 2010.05.06 & WO 2008/082162 A1 & US 2010/0132842 A1 & DE 112007003189 T5 & CN 101601158 A	1-4
A	JP 2012-177157 A (JFEスチール株式会社) 2012.09.13 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2001-32056 A (住友金属工業株式会社) 2001.02.06 & US 6379476 B1 & EP 1046723 A1 & CN 1271027 A	1-4

☑ 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

10.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

相澤 啓祐

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

6218

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
A	JP 2010-49980 A (日産自動車株式会社) 2010. 03. 04 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2014/064920 A1 (J F E スチール株式会社) 2014. 05. 01 & US 2015/0275342 A1 & EP 2910659 A1 & CN 104736734 A & KR 10-2015-0064136 A & TW 201432065 A	1-4