



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

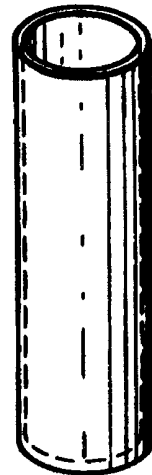
<p>(51) 国際特許分類6 B32B 15/01</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/06208</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月11日(11.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01760</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月17日(17.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/220826 1997年7月31日(31.07.97) JP 特願平10/82667 1998年3月13日(13.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石尾雅昭(ISHIO, Masaaki)[JP/JP] 〒564-0043 大阪府吹田市南吹田2丁目19番1号 住友特殊金属株式会社 吹田製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 押田良久(OSHIDA, Yoshihisa) 〒104-0061 東京都中央区銀座三丁目3番12号 銀座ビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: HIGH STRENGTH CLAD MATERIAL HAVING EXCELLENT MOLDABILITY

(54)発明の名称 成形性に優れた高強度クラッド材

(57) Abstract

A high strength clad material having excellent moldability, specifically a three-layered clad material produced by using a stainless steel as a substrate and integrating a sheet of nickel or its alloy with one principal plane of the substrate and a sheet of copper with the other principal plane of the substrate both by pressure welding or a two- or three-layered clad material produced by integrating a sheet of nickel or its alloy with at least one principal plane of the substrate by pressure welding. The clad material makes it possible to further increase the relative thickness of the stainless steel, while reducing the total thickness of the clad material, thus realizing a mechanical strength (tensile strength) at least equivalent to that of the conventional two- or three-layered clad material. A tension bridle roll having a predetermined size and shape is disposed on the feed side of a pressure welding roll and a sheet of nickel, copper, etc., is fed to the pressure welding roll through the tension bridle roll, thus making it possible to apply a uniform tension to each sheet as a whole, to prevent the occurrence of breakage and wrinkles during the pressure welding, to reduce the thicknesses of both nickel and copper sheets before pressure welding to about 5 μm, and to reduce the relative thickness of each sheet in the three-layered clad material for a battery case to about 0.5 % of the total thickness.



(57)要約

この発明は、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなる3層クラッド材、あるいは該基材の少なくとも一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなる2層又は3層クラッド材において、ステンレス鋼の厚み比を一層増大し、従来の2層又は3層クラッド材と同等以上の機械的な強度(引張強さ)を有し、クラッド材全体の厚みを減少することを可能とする成形に優れた高強度クラッド材の提供を目的とし、圧接ロールの手前側に所定の寸法・形状からなるテンションブライドルロールを配置し、該テンションブライドルロールを介してNi、Cu等の薄板を圧接ロールに供給することによって、各々薄板全体に均一な張力を作用させ、圧接する際の折れや皺の発生防止を可能とし、Ni及びCu薄板ともに、圧接前の厚みを5 μ m程度までとすることができ、電池ケース用の3層クラッド材では各々薄板の厚み比を全体の0.5%程度まで薄くすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

成形性に優れた高強度クラッド材

技術分野

この発明は、70kgf/mm²以上の引張強さを有し、プレス成形性に優れ、さらに所定のめっきを施すことにより深絞り成形が可能な、薄肉の高強度クラッド材に係り、特にボタン電池等のアノードケースを構成するクラッド材として有効な、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなる3層クラッド材、及びカソードケースを構成するクラッド材として有効なステンレス鋼を基材とし、該基材の少なくとも一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなる2層又は3層クラッド材の改良に関する。

背景技術

最近では、各種電気機器の分野で小型軽量化が急速に進み、これらの機器に使用される電池も小型化、薄型化が強く要望され、例えば、コイン型、ボタン型等の電池が多用されている。

このような電池のケース材としては、耐食性、導電性ととも強度と絞り加工性が要求され、例えば、アノードケースにはステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNiを、他方主面にCuを一体化してなる、所謂3層クラッド材が使用されている。また、カソードケースにはステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面又は両主面にNiを一体化してなる、所謂2層又は3層クラッド材が使用されている。

これらボタン型電池等では、ケース内に収容されている電気化学的反應物質の量によって電池寿命が決定されることから、電池寿命を延ばすためにはケースの内容積を増加することが必要となる。

しかし、用途に応じて電池の外形寸法も制限されていることから、必然的にケースの厚みを薄くして実質的なケースの内容積を増加することが試みられて

いるが、ケース自体の機械的な強度を確保するとともに電気化学的反応物質の漏洩防止等の観点からも、要求を満足するケース材料が得られず、目的を達成することができなかった。

このような問題点を解決する構成として、特に、アノードケースをステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNiを、他方主面にCuを一体化してなる3層クラッド材とし、その3層クラッド材のステンレス鋼の重量比をクラッド材全体の77%~91%(厚み比79%~92%に相当)とすること、及びカソードケースをステンレス鋼を基材とし、該基材の両主面にNiを一体化してなる3層クラッド材とし、その3層クラッド材のテンパーナンバーを所定値(3.5)とすることによって、実質的に電気化学的反応物質を収納するケースの内容積を増加したボタン電池が提案されている(特開平8-315869号、US Pat. No.5567538、No.5582930、No.5591541)。

上記のボタン電池では、特に、アノードケースを構成する3層クラッド材の基材となるステンレス鋼の割合を増大させることにより、プレス加工等によるアノードケースを形成するための成形性を維持した状態にてクラッド材の単位厚み当たりの強度を大きくし、厚みを減少させることが可能となり、アノードケースに要求される強度、剛性、耐圧潰性を維持した状態にてアノードケースの内容積の増加を実現したのである。

上記の3層クラッド材からなるアノードケース及びカソードケースを用いた構成からなるボタン電池は、従来のボタン電池に比べ、大幅に電池寿命を延ばすことが実現できたが、一層の小型軽量化とともに電池寿命を延ばすことが要求され、3層クラッド材のさらなる改良が望まれている。しかし、現在では、上記の基材となるステンレス鋼の重量比(厚み比)をこれ以上増加させるのは困難とされている。

上記に提案されたアノードケース及びカソードケースにおいては、基材となるステンレス鋼の各々主面に一体化されるNi、Cu等がめっきにより形成される構成が示されている。

しかし、工業的規模の生産においては、生産性の他、めっき装置やめっき液の管理に要する諸経費等の観点から、通常、冷間圧接により製造されている。すなわち、基材となるステンレス鋼の各々主面に所定厚みのNi又はCuの薄板を配置し、圧接ロールにて同時に圧接一体化して所定厚みの3層クラッド材を得ている。

Ni又はCuの薄板には、これら薄板の供給ロール等によって圧接ロールの手前側の方向に所定の張力を与え圧接時のしわ発生等を防止する工夫をしているものの、工業規模の生産においては、これらの薄板は通常、100mm~600mm程度の幅で、0.1mm~1.0mm程度の厚みを有しており、これ以下の板厚では、薄板全体に均一な張力を作用させることは困難であった。

そのため、各々Ni及びCuの薄板が基材となるステンレス鋼に圧接する際に折れたり、しわを発生したりすることとなり、最終的に表面不良や基材との接合不良となることから、Ni又はCuの薄板の厚みを所定以下にすることができず、結果として、クラッド材全体に占めるステンレス鋼の重量比(厚み比)を所定値以上とすることが困難であった。

例えば、アノードケースの場合、通常、クラッド材全体の厚みとして少なくとも0.30mm以下を要求されることから、従来法によれば、Niはクラッド材全体の重量比の2%(厚み比の2%)程度までとすることが可能であったが、特にCuをクラッド材全体の重量比の7%(厚み比の6%)未満とすることが困難であり、結果としてNi及びCuの合計量をクラッド材全体の重量比の9%(厚み比の8%)未満とすることは困難であった。

従って、必然的に基材となるステンレス鋼の重量比(厚み比)が決定され、上記に提案された構成、すなわち、ステンレス鋼の重量比がクラッド材全体の

77%~91%(厚み比79%~92%に相当)からなるボタン電池以上に電池寿命を延ばすことは困難とされていた。

発明の開示

この発明は、上記の問題点を解決し、特にボタン電池等のアノードケースを構成するクラッド材として有効な、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなる3層クラッド材において、ステンレス鋼の厚み比を一層増大し、従来の3層クラッド材と同等以上の機械的な強度(引張強さ)を有し、クラッド材全体の厚みを減少することを可能とする成形性に優れた高強度クラッド材の提供を目的とするものである。

また、ボタン電池等のカソードケースを構成するクラッド材として有効な、ステンレス鋼を基材とし、該基材の少なくとも一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなる2層又は3層クラッド材において、ステンレス鋼の厚み比を一層増大し、従来の2層又は3層クラッド材と同等以上の機械的な強度(引張強さ)を有し、クラッド材全体の厚みを減少することを可能とする成形性に優れた高強度クラッド材の提供を目的とするものである。

上記の目的を達成するために、この発明者は、ステンレス鋼からなる基材にNi、Cu等の薄板が圧接する際の折れやしわの発生防止手段を種々検討した。例えば、圧接ロールの手前側に所定の寸法・形状からなるテンションブライドルロールを配置し、該テンションブライドルロールを介してNi、Cu等の薄板を圧接ロールに供給することによって、各々薄板全体に均一な張力を作用させ、圧接する際の折れやしわの発生防止を可能とした。

この結果、Ni及びCu薄板ともに、圧接前の厚みを5 μ m程度までとすることが可能となり、電池ケース用の3層クラッド材では各々薄板の厚み比を全体の0.5%程度まで薄くすることが可能となった。すなわち、アノードケースの場合、ステンレス鋼の厚み比を最大99%とすることが実現できたのである。な

お、上記のNi、Cu等の薄板の圧接ロールへの供給方法以外は、基本的に従来から知られる3層クラッド材の製造方法を採用することができる。

さらに、上記の手段を採用することによって、3層クラッド材におけるステンレス鋼の厚み比を増大するとともに、所定温度での焼鈍処理と調質圧延を繰り返す所謂スキンプラス調質圧延等を施すことによって、3層クラッド材の機械的な強度(引張強さ)を従来の3層クラッド材と同等以上とし、好ましい構成では従来の3層クラッド材よりも10%~50%も向上させることが可能となった。

すなわち、この発明は、特に電池用アノードケースを構成する好ましい材料として、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの92%を超え99%以下であり、かつ、引張強さが70kgf/mm²以上であることを特徴とする成形性に優れた高強度クラッド材を提供するものである。

また、上記構成の高強度クラッド材において、Cuの表面に、Sn,Sn-Pb,Inのうち、いずれかからなるめっき膜を形成することにより、成形性が一段と向上して深絞り成形が可能な成形性に優れた高強度クラッド材を提供できる。

また、特に電池用カソードケースを構成する好ましい材料として、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの98%を超え99.5%以下であることを特徴とする成形性に優れた高強度クラッド材、及びステンレス鋼を基材とし、該基材の両主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの96%を超え99%以下であることを特徴とする成形性に優れた高強度クラッド材を提供するものである。

さらに、上記の構成において、全体の厚みが0.05mm~0.100mmであることを特徴とする成形性に優れた高強度クラッド材を併せて提案する。

図面の説明

図1は、a,bはプレス成形性の評価のためのモデルを示す斜視説明図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明の高強度クラッド材の基材を構成するステンレス鋼としては公知のすべての材質のものが適用可能であるが、特に電池用ケースとして用いる場合は、耐食性、成形性、機械的強度、シール強度等の観点からオーステナイト系ステンレス、フェライト系ステンレス、2相ステンレス、析出硬化型ステンレス等が好ましい。

また、ステンレス鋼からなる基材に圧接一体化するNi又はNi合金は、用途に応じて材質を選定するが、特に電池用アノードケース及びカソードケースとして用いる場合は、接触抵抗、電気抵抗、耐食性、溶接性等の観点から純Niが好ましいが、表面の疵防止、美観性(光沢)等の観点から、通常、2~3wt%程度までの範囲でCr,Cu,Be,Nb,C,W等の一種以上を所定量添加したNi合金を使用することも可能である。

さらに、ステンレス鋼からなる基材に圧接一体化するCuは、用途に応じて材質を選定するが、特に電池用アノードケースとして用いる場合は、耐食性、電解液との反応性、ガス発生防止等の観点から出来るだけ高純度の純Cuが好ましいが、若干の不純物を含む公知の材質のものを使用してもこの発明の効果を実現できる。また、水銀レス化等の観点から、Cuの表面にSn,Sn-Pb,In等をめっき又はコーティングした材料を使用することも可能である。

また、この発明のクラッド材において、Cuの表面にSn,Sn-Pb,In等のめっきを施すことによって、プレス成形性を向上させることが可能で、実施例に示すごとく、口径より深い形状のアノードケースを容易に成形できる。

この発明のクラッド材においては、先に説明したように、Ni、Ni合金、Cu等の圧接一体化の厚みを大幅に減少できることから、クラッド材全体に占める基材となるステンレス鋼の厚みを大幅に向上することが可能となる。

例えば、アノードケースを構成するクラッド材として好ましいNi及びCuを圧接一体化したクラッド材では、ステンレス鋼の量を全体の厚みの92~99%とすることが可能である。

この発明者の実験では、該厚み比が92%未満では、従来の構成と同様な効果しか得られず、99%を超えるとNi、Cu等の層に微細な穴、亀裂が発生することとなり、特に、電池用アノードケースに使用した場合、内容液との反応で水素ガスが発生したり、漏液を生じ、目的が達成できないことから、厚み比を92%~99%とした。

また、従来と同等以上の加工性を維持するためには、引張強さを70kgf/mm²以上とし、好ましい構成では75kgf/mm²以上、さらに、要求に応じて所定のスキンプラス調質圧延を施すことによって90kgf/mm²以上、95kgf/mm²以上のクラッド材を提供する。

上記のステンレス鋼の厚み比を維持した状態にて、全体の厚みが0.05mm~0.3mmのクラッド材の提供が可能であり、さらに、この発明の効果を有効的に活用する好ましい範囲は0.05mm~0.100mmであり、特に電池用アノードケースとしては薄型化とともにプレス成形性等を考慮すると0.07mm~0.100mmのクラッド材が好ましい。

また、先に説明したように圧接前のNi薄板を5 μ m程度としても良好な圧接一体化が可能となったため、上記の構成と同様にステンレス鋼の少なくとも一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材の構成においても同様な効果を得ることができる。

ステンレス鋼基材の一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材においては、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの98%を超え

99.5%以下とすることが可能であり、また、ステンレス鋼基材の両主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材においては、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの96%を超え99%以下とすることが可能であり、従来の構成と同等以上の引張強さを有する高強度クラッド材を提供することができる。

これらのクラッド材においてもステンレス鋼の厚み比を維持した状態にて、全体の厚みが0.05mm~0.3mmのクラッド材の提供が可能であり、さらに、この発明の効果を有効的に活用する好ましい範囲は0.05mm~0.100mmであり、特に電池用カソードケースとしては薄型化とともにプレス成形性等を考慮すると0.07mm~0.100mmのクラッド材が好ましい。

上記のいずれのクラッド材においても、各々材料の厚み比、全体の厚み、引張強さ等の他、用途に応じて硬度、エリクセン値等の調整も可能であり、特に電池用ケースにおいて電池寿命の要因となるケース内容積を決定する形状・寸法、加工性等に応じて、上記特許請求の範囲に記載した範囲内で、最適条件を選定することによって、目的とする種々のクラッド材を得ることができる。

実施例

実施例1

この発明の効果を確認するために、基材となるステンレス鋼基材の一方主面にNi、他方主面にCuを圧接一体化した構成において、先に説明した手段を採用した製造方法(テンションブライドルロールの使用有り)に従って作成したこの発明のクラッド材と、従来の製造方法(テンションブライドルロールの使用無し)に従って作成した従来のクラッド材との引張強さを比較し、その結果を表1に示した。この発明のクラッド材も従来のクラッド材もともに、全体厚みを0.09mmとした。

また、基材となるステンレス鋼としてはSUS304相当(JIS G4307)を使用し、NiとしてはVNiR相当(JIS H4501)、CuとしてはC1020相当(JIS H3100)を使用した。引張強さはJIS Z2241、硬さはJIS Z2251、エリクセン値はJIS Z2247に基づき実施した。

表1

	試料 No.	厚さ比 Ni : SUS : Cu	SUSの 増加量 (%)	引張強さ (kgf/mm ²)	SUS硬さ Hv	エリクセン値 (mm)
従来 材	1	8 : 76 : 16	100	65	170	12
	2	8 : 84 : 8	110	68	170	12
	3	2 : 91 : 7	120	71	170	12
本発 明材	4	2 : 92.5 : 5.5	121	72	170	12
	5	2 : 94 : 4	124	73	170	12
	6	2 : 96 : 2	126	74	170	12
	7	1 : 98 : 1	129	75	170	12
	8	0.5 : 99 : 0.5	130	76	170	12
本発 明材	9	2 : 92.5 : 5.5	121	94	330	8
	10	0.5 : 99 : 0.5	130	98	330	9

備考1 SUSの増加量は従来のクラッド材である、試料No.1のSUSの厚みを100とした場合の各々試料のSUSの厚みにて示す。

備考2 試料No.9,10はそれぞれ試料No.4,8のクラッド材にスキンパス調質圧延を施したものである。

表1から、この発明のクラッド材が従来のクラッド材に比べ、優れた引張強さを有していることが分かる。また、エリクセン値が従来のクラッド材と同程

度であり、絞り加工性が従来のクラッド材に比べ劣化していないことも分かる。

実施例2

この発明の効果を確認するために、この発明のクラッド材の厚みを変化させ、従来のクラッド材との引張強さを比較し、その結果を表2に示した。また、基材となるステンレス鋼、Ni、Cuは実施例1の場合と同じ材質とした。

表2

	試料 No.	クラッド 材の厚み (mm)	厚さ比 Ni:SUS:Cu	SUSの増加量 (%)	引張強さ (kgf/mm ²)	エリクセン 値 (mm)
従来の クラッド材	11	0.15	8:76:16	100	65	12
	12	0.15	2:91:7	120	71	12
本発明の クラッド材	13	0.30	0.5:99:0.5	130	76	12
	14	0.20	0.5:99:0.5	130	76	12
	15	0.15	0.5:99:0.5	130	76	12
	16	0.13	0.5:99:0.5	130	76	12
	17	0.10	0.5:99:0.5	130	76	12
	18	0.08	0.5:99:0.5	130	76	12
	19	0.07	0.5:99:0.5	130	76	12
	20	0.05	0.5:99:0.5	130	76	10
	21	0.10	2:92.5:5.5	121	72	12
	22	0.10	2:94:4	124	73	12
	23	0.10	2:96:2	126	74	12
24	0.10	1:98:1	129	75	12	
本発明の クラッド材	25	0.10	2:92.5:5.5	121	94	8
	26	0.10	0.5:99:0.5	130	98	9

備考1 SUSの増加量は従来のクラッド材である、試料No.11のSUSの厚みを100とした場合の各々試料のSUSの厚みにて示す。

備考2 試料No.25,26はそれぞれ試料No.21,17のクラッド材にスキンプラス調質圧延を施したものである。

上記表2から、この発明のクラッド材が従来のクラッド材に比べ、優れた引張強さを有しており、従来のクラッド材と同程度の引張強さの場合、クラッド材の厚みを5%~50%程度減少できることが分かる。例えば、電池用アノードケースに使用した場合、同外径寸法のケースであれば、厚みを減少しただけケース内容積を増加することができ、結果として、電池寿命の向上を実現することができる。

実施例3

この発明の効果を確認するために、基材となるステンレス鋼基材の一方主面または両主面にNiを圧接一体化した構成において、先に説明した手段を採用した製造方法(テンションブライドルロールの使用有り)に従って作成したこの発明のクラッド材と、従来の製造方法(テンションブライドルロールの使用無し)に従って作成した従来のクラッド材との引張強さを比較し、その結果を表3に示した。

この発明のクラッド材も従来のクラッド材もともに、全体厚みを0.09mmとした。また、基材となるステンレス鋼としてはSUS304相当(JIS G4307)を使用し、NiとしてはVNiR相当(JIS H4501)を使用した。引張強さはJIS Z2241に基づき実施した。

表3

	試料 No.	厚さ比 Ni:SUS:Ni	SUSの増加量 (%)	引張強さ (kgf/mm ²)
従来の クラッド材	27	2:98:0	100	75
本発明の クラッド材	28	1.5:98.5:0	101	85
	29	1.0:99.0:0	101	86
	30	0.5:99.5:0	102	87
従来の クラッド材	31	2:96:2	100	74
本発明の クラッド材	32	1.75:96.5:1.75	101	80
	33	1.0:98.0:1.0	102	81
	34	0.5:99.0:0.5	103	82

備考1 SUSの増加量は従来のクラッド材である、試料No27及び31のSUSの厚みを100とした場合の各々試料No.28~30及び試料No.32~34のSUSの厚みにて示す。

表3のこの発明のクラッド材はスキンプラス調質圧延を施した結果を示すものであり、この発明のクラッド材が従来のクラッド材に比べ、優れた引張強さを有していることが分かる。また、スキンプラス調質圧延を施さない場合も、従来のクラッド材と同等以上の引張強さを有していることを確認した。

実施例4

この発明のクラッド材が電池用アノードケースとして実用可能であることを確認するために、実施例1の試料No.4~10(Ni/SUS/Cu)からなる本願発明クラッド材(全体厚み0.09mm)を内周面がCuになるようにして、図1aに示す外径7mm、高さ6mmの有底円筒状にプレス加工にて絞り成形した。その結果を表4に示す。いずれも、ひび割れ、破断等を招くことなく、真円度の高い形状良好なケースが得られた。

表4

	全体厚み (mm)	試料 No.	厚さ比	プレス成形時 内層材料	プレス成形性
			Ni:SUS:Cu		
本 発 明 ク ラ ッ ド 材	0.09	4	2:92.5:5.5	Cu	良
	0.09	5	2:94:4	Cu	良
	0.09	6	2:96:2	Cu	良
	0.09	7	1:98:1	Cu	良
	0.09	8	0.5:99:0.5	Cu	良
	0.09	9	2:92.5:5.5	Cu	良
	0.09	10	0.5:99:0.5	Cu	良

実施例5

この発明のクラッド材が電池用カソードケースとして実用可能であることを確認するために、実施例3の試料No.28~30(Ni/SUS)及び32~34(Ni/SUS/Ni)からなる本願発明のクラッド材(全体厚み0.09mm)を、図1aに示す外径7mm、高さ6mmの有底円筒状にプレス加工にて絞り成形した。その結果を表5に示す。なお、試料No.28~30は内周面がSUSになるように成形した。いずれも、ひび割れ、破断等を招くことなく真円度の高い形状良好なケースが得られた。

表5

	全体厚み (mm)	試料 No.	厚さ比	プレス成形時 内層材料	プレス成形性
			Ni:SUS:Ni		
本 発 明 ク ラ ッ ド 材	0.09	28	1.5:98.5:0	SUS	良
	0.09	29	1.0:99.0:0	SUS	良
	0.09	30	0.5:99.5:0	SUS	良
	0.09	32	1.75:96.5:1.75	Ni	良
	0.09	33	1.0:98.0:1.0	Ni	良
	0.09	34	0.5:99.0:0.5	Ni	良

実施例6

この発明のクラッド材におけるめっきを施すことによるプレス成形性向上効果を確認するために、実施例4,5よりも一層厳しい条件での絞り成形を行った。すなわち、実施例1の試料No.4~10(Ni/SUS/Cu)からなる本願発明クラッド材(全体厚み0.09mm)及び該クラッド材Cu面にSn,Sn-Pb,Inをめっきした(厚さ:2 μ m)各々クラッド材を内周面がCu側になるようにして、図1bに示す外径3mm、高さ10mmの有底円筒状にプレス加工にて絞り成形した。その結果を表6に示す。表6のプレス成形性の評価で、◎は成形性が良好な場合、○は僅かに形状不良が発生した場合、×は破断、プレス成形不能の場合を示す。

表6

	試料 No.	クラッド全体 厚み(mm)	めっき及び 厚み	クラッド厚さ比 Ni:SUS:Cu	プレス成形性
本発明のクラッド材	4	0.09	無	2:92.5:5.5	○
	5	0.09	無	2:94:4	○
	6	0.09	無	2:96:2	○
	7	0.09	無	1:98:1	○
	8	0.09	無	0.5:99:0.5	○
	9	0.09	無	2:92.5:5.5	×
	10	0.09	無	0.5:99:0.5	×
本発明のクラッド材	35	0.09	Sn 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	36	0.09	Sn 2 μ m	2:94:4	◎
	37	0.09	Sn 2 μ m	2:96:2	◎
	38	0.09	Sn 2 μ m	1:98:1	◎
	39	0.09	Sn 2 μ m	0.5:99:0.5	◎
	40	0.09	Sn 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	41	0.09	Sn 2 μ m	0.5:99:0.5	◎
本発明のクラッド材	42	0.09	Sn-Pb 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	43	0.09	Sn-Pb 2 μ m	2:94:4	◎
	44	0.09	Sn-Pb 2 μ m	2:96:2	◎
	45	0.09	Sn-Pb 2 μ m	1:98:1	◎
	46	0.09	Sn-Pb 2 μ m	0.5:99:0.5	◎
	47	0.09	Sn-Pb 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	48	0.09	Sn-Pb 2 μ m	0.5:99:0.5	◎
本発明のクラッド材	49	0.09	In 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	50	0.09	In 2 μ m	2:94:4	◎
	51	0.09	In 2 μ m	2:96:2	◎
	52	0.09	In 2 μ m	1:98:1	◎
	53	0.09	In 2 μ m	0.5:99:0.5	◎
	54	0.09	In 2 μ m	2:92.5:5.5	◎
	55	0.09	In 2 μ m	0.5:99:0.5	◎

めっきを施していない試料No.4~8は、ひび割れ、破断等は発生しなかったものの真円度等の形状不良が発生し、必ずしもプレス成形性が良好と言えるものではなかった。また、めっきを施していない試料試料No.9~10は、ひび割れ、破断等が発生し、プレス加工自体が困難であることが確認できた。

一方、試料No.4~10の各々Cu面にSn,Sn-Pb,Inのめっきを施したクラッド材においては、いずれもひび割れ、破断等を招くことなく、真円度の高い形状良好なケースが得られた。特に引張強さが強く、絞り加工が不向きである試料No.9~10においても、良好なるプレス成形性が得られたことによって、この発明のクラッド材の用途が一層拡大されることを確認した。

産業上の利用可能性

上記の実施例からも明らかなように、この発明のクラッド材は、ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなる3層クラッド材、又はステンレス鋼を基材とし、該基材の少なくとも一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなる2層又は3層クラッド材において、ステンレス鋼の厚み比を一層増大し、従来のクラッド材と同等以上の機械的な強度(引張強さ)を有し、クラッド材全体の厚みを減少することを可能とすることから、特にボタン電池等のアノードケース、カソードケース等に用いた場合、これらのケースに要求される強度、剛性、耐圧潰性を維持した状態にてケース内容積の増加が可能となり、実質的に電気化学的反応物質の収納容量を増加し、小型軽量化とともに、電池寿命の向上を実現することができる。

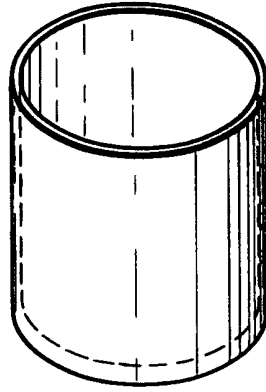
特に、Cu層を有する3層クラッド材においては、該Cu面にSn,Sn-Pb,In等のめっきを施すことによって、プレス成形性を向上することが可能となり、上記効果との相乗効果によりこの発明のクラッド材の用途を一層拡大することができる。

請求の範囲

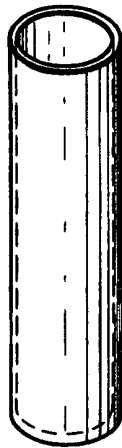
1. ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を、他方主面にCuを圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの92%を超え99%以下であり、かつ引張強さが70kgf/mm²以上である成形性に優れた高強度クラッド材。
2. 請求項1において、Cuの表面に、Sn,Sn-Pb,Inのうち、いずれかからなるめっき膜を有する成形性に優れた高強度クラッド材。
3. 請求項1又は請求項2において、全体の厚みが0.05mm~0.100mmである成形性に優れた高強度クラッド材。
4. 請求項1、請求項2又は請求項3において、電池用アノードケースを構成するための成形性に優れた高強度クラッド材。
5. ステンレス鋼を基材とし、該基材の一方主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの98%を超え99.5%以下である成形性に優れた高強度クラッド材。
6. ステンレス鋼を基材とし、該基材の両主面にNi又はNi合金を圧接一体化してなるクラッド材において、ステンレス鋼の厚みがクラッド材全体の厚みの96%を超え99%以下である成形性に優れた高強度クラッド材。
7. 請求項5又は請求項6において、全体の厚みが0.05mm~0.100mmである成形性に優れた高強度クラッド材。
8. 請求項5、請求項6又は請求項7において、電池用カソードケースを構成するための成形性に優れた高強度クラッド材。

1/1

Fig, 1a



Fig, 1b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP98/01760
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B32B15/01								
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) Int.Cl ⁶ B32B15/01								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998</td> <td style="width: 33%;">Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998</td> <td style="width: 33%;"></td> </tr> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998</td> <td></td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998	Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998		Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998	
Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998	Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998							
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998							
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, 6-275770, A (Nippon Metal Industry Co., Ltd.), September 30, 1994 (30. 09. 94), Claims (Family: none)	1-8						
A	JP, 1-172579, A (Japan Energy Corp.), July 7, 1989 (07. 07. 89), Claims (Family: none)	1-8						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.								
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&" 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 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 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 June 16, 1998 (16. 06. 98)	Date of mailing of the international search report June 30, 1998 (30. 06. 98)							
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 (IPC))
 Int. Cl⁶ B32B15/01

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. Cl⁶ B32B15/01

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
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-275770, A (日本金属工業株式会社), 30. 9月. 1994 (30. 09. 94), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 1-172579, A (日本鋳業株式会社), 07. 7月. 1989 (07. 07. 89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-8

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」 先行文献ではあるが、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 16. 06. 98	国際調査報告の発送日 30.06.98
--------------------------	------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 鴨野 研一 印	4F 7148
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		