

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/094919

発行日 平成30年9月20日 (2018. 9. 20)

(43) 国際公開日 平成29年6月8日 (2017. 6. 8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/50</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 5 D 5/50	4 K O 2 4
<b>C 2 5 D</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 5 D 7/00	W 5 H O 1 1
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/26</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 5 D 5/26	A
<b>H O 1 M</b>	<b>2/02</b>	<b>(2006. 01)</b>	H O 1 M 2/02	C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

出願番号	特願2017-554215 (P2017-554215)	(71) 出願人	390003193 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区四番町2番地12
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/086119	(74) 代理人	110000486 とこしえ特許業務法人
(22) 国際出願日	平成28年12月5日 (2016. 12. 5)	(72) 発明者	淺田 健悟 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2015-236710 (P2015-236710)	(72) 発明者	周田 正男 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内
(32) 優先日	平成27年12月3日 (2015. 12. 3)	(72) 発明者	貞木 功太 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池容器用表面処理鋼板

(57) 【要約】

鋼板(11)と、前記鋼板(11)上に形成された鉄-ニッケル拡散層(12)と、前記鉄-ニッケル拡散層(12)上に形成され、最表層を構成するニッケル層(14)と、を備える電池容器用表面処理鋼板(1)であって、高周波グロー放電発光分光分析装置によって前記電池容器用表面処理鋼板(1)の表面から深さ方向に向かってFe強度およびNi強度を連続的に測定した際において、Fe強度が第1所定値を示す深さ(D1)と、Ni強度が第2所定値を示す深さ(D2)との差分(D2-D1)である前記鉄-ニッケル拡散層(12)の厚みが0.04~0.31μmであり、前記鉄-ニッケル拡散層(12)および前記ニッケル層(14)に含まれるニッケルの合計量が、4.4g/m<sup>2</sup>以上、10.8g/m<sup>2</sup>未満である電池容器用表面処理鋼板(1)を提供する。

図 3

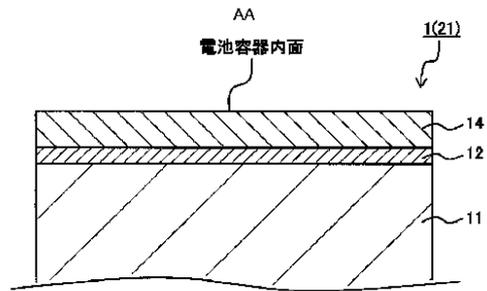


FIG. 3:  
AA Inner surface of cell container

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鋼板と、  
前記鋼板上に形成された鉄 - ニッケル拡散層と、  
前記鉄 - ニッケル拡散層上に形成され、最表層を構成するニッケル層と、を備える電池容器用表面処理鋼板であって、

高周波グロー放電発光分光分析装置によって前記電池容器用表面処理鋼板の表面から深さ方向に向かって Fe 強度および Ni 強度を連続的に測定した際において、Fe 強度が第 1 所定値を示す深さ (D1) と、Ni 強度が第 2 所定値を示す深さ (D2) との差分 (D2 - D1) である前記鉄 - ニッケル拡散層の厚みが、0.04 ~ 0.31 μm であり、

前記鉄 - ニッケル拡散層および前記ニッケル層に含まれるニッケルの合計量が、4.4 g/m<sup>2</sup> 以上、10.8 g/m<sup>2</sup> 未満である電池容器用表面処理鋼板。

(前記第 1 所定値を示す深さ (D1) は、前記測定により測定された Fe 強度の飽和値に対して、10% の強度を示す深さであり、

前記第 2 所定値を示す深さ (D2) は、前記測定により Ni 強度が極大値を示した後、さらに深さ方向に向かって測定を行った際に、該極大値に対して 10% の強度を示す深さである。)

## 【請求項 2】

前記ニッケル層の表面部分の平均結晶粒径が 0.2 ~ 0.6 μm である請求項 1 に記載の電池容器用表面処理鋼板。

## 【請求項 3】

前記ニッケル層の厚みが 0.4 ~ 1.2 μm である請求項 1 または 2 に記載の電池容器用表面処理鋼板。

## 【請求項 4】

前記ニッケル層における 10 gf の荷重で測定されるビッカース硬度 (HV) が 200 ~ 280 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電池容器用表面処理鋼板。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電池容器用表面処理鋼板からなる電池容器。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載の電池容器を備える電池。

## 【請求項 7】

鋼板上に、ニッケル量で 4.4 g/m<sup>2</sup> 以上、10.8 g/m<sup>2</sup> 未満のニッケルめっき層を形成するニッケルめっき工程と、

前記ニッケルめっき層を形成した鋼板に対して、450 ~ 600 の温度で 30 秒 ~ 2 分の間保持することにより熱処理を施すことで、厚さ 0.04 ~ 0.31 μm の鉄 - ニッケル拡散層を形成する熱処理工程と、を有する電池容器用表面処理鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電池容器用表面処理鋼板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、オーディオ機器や携帯電話など、多方面において携帯用機器が用いられ、その動作電源として一次電池であるアルカリ電池、二次電池であるニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが多用されている。このような電池は、搭載される機器の高性能化に伴い、長寿命化および高性能化などが求められており、正極活物質や負極活物質などからなる発電要素を充填する電池容器も電池の重要な構成要素としての性能の向上が求められている。

## 【0003】

このような電池容器を形成するための表面処理鋼板として、たとえば、特許文献 1, 2

10

20

30

40

50

では、鋼板上にニッケルめっき層を形成した後、熱処理を施すことにより鉄 - ニッケル拡散層を形成してなる表面処理鋼板が開示されている。

一方で、電池の高容量化および軽量化の要求に伴って、電池容器には容積率向上のための缶壁の薄い電池容器が求められている。たとえば、特許文献3, 4のように、加工前の表面処理鋼板の厚みに対し加工後の電池容器の缶壁の厚みが薄くなるような加工を施すことが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014 - 009401号公報

10

【特許文献2】特開平6 - 2104号公報

【特許文献3】国際公開第2009 / 107318号

【特許文献4】国際公開第2014 / 156002号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献1, 2では、鉄 - ニッケル拡散層を形成する際の熱処理の条件が、高温または長時間であるため、得られる表面処理鋼板は、基材である鋼板の鉄とニッケルめっき層のニッケルとの相互拡散が進みやすい。本発明者らは、従来の熱処理条件下で熱処理を施した場合、電池容器への加工後に電池として用いた場合に、電池容器内面からの鉄の溶出量が多くなる場合があり、より耐食性が低下しやすいおそれがあるとの知見を得た。電池容器形成時に露出した鉄は電池特性を向上させるため好ましいとされていたが、本発明者らの研究により熱処理前に形成するニッケルめっき層が薄い場合、鉄の露出が局所的に増えることが明らかになった。溶出量が多くなった場合には、より耐食性が低下しやすいおそれがある。

20

【0006】

また、上記特許文献3, 4では、電池容器の缶壁の厚みを薄くすることによって、電池容器内面における鉄の溶出量が多くなる場合があり、電池容器内面の耐食性が低下してしまうという問題があった。

【0007】

30

本発明の目的は、電池容器とした際に缶壁の厚みを薄くして容積率を向上させた場合においても、耐食性に優れた電池容器用表面処理鋼板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、鋼板と、前記鋼板上に形成された鉄 - ニッケル拡散層と、前記鉄 - ニッケル拡散層上に形成され、最表層を構成するニッケル層と、を備える電池容器用表面処理鋼板であって、高周波グロー放電発光分光分析装置によって前記電池容器用表面処理鋼板の表面から深さ方向に向かってFe強度およびNi強度を連続的に測定した際において、Fe強度が第1所定値を示す深さ(D1)と、Ni強度が第2所定値を示す深さ(D2)との差分(D2 - D1)である前記鉄 - ニッケル拡散層の厚みが、0.04 ~ 0.31  $\mu\text{m}$ であり、前記鉄 - ニッケル拡散層および前記ニッケル層に含まれるニッケルの合計量が、4.4  $\text{g}/\text{m}^2$ 以上、10.8  $\text{g}/\text{m}^2$ 未満である電池容器用表面処理鋼板が提供される。なお、前記第1所定値を示す深さ(D1)は、前記測定により測定されたFe強度の飽和値に対して、10%の強度を示す深さであり、前記第2所定値を示す深さ(D2)は、前記測定によりNi強度が極大値を示した後、さらに深さ方向に向かって測定を行った際に、該極大値に対して10%の強度を示す深さである。

40

【0009】

本発明の電池容器用表面処理鋼板において、前記ニッケル層の表面部分の平均結晶粒径が0.2 ~ 0.6  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の電池容器用表面処理鋼板において、前記ニッケル層の厚みが0.4 ~ 1.2  $\mu$

50

mであることが好ましい。

本発明の電池容器用表面処理鋼板において、前記ニッケル層における10gfの荷重で測定されるビッカース硬度(HV)が200~280であることが好ましい。

【0010】

本発明によれば、上述した電池容器用表面処理鋼板からなる電池容器が提供される。

また、本発明によれば、上述した電池容器を備える電池が提供される。

【0011】

さらに、本発明によれば、鋼板上に、ニッケル量で4.4g/m<sup>2</sup>以上、10.8g/m<sup>2</sup>未満のニッケルめっき層を形成するニッケルめっき工程と、

前記ニッケルめっき層を形成した鋼板に対して、450~600の温度で30秒~2分の間保持することにより熱処理を施すことで、厚さ0.04~0.31μmの鉄-ニッケル拡散層を形成する熱処理工程と、を有する電池容器用表面処理鋼板の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、電池容器とした際に缶壁の厚みを薄くして容積率を向上させた場合においても、耐食性に優れた電池容器用表面処理鋼板を提供することができる。また、本発明によれば、このような電池容器用表面処理鋼板を用いて得られる電池容器および電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を適用した電池の一実施形態を示す斜視図である。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図である。

【図3】本発明に係る電池容器用表面処理鋼板の一実施形態であって図2のIII部の拡大断面図である。

【図4】図3に示す電池容器用表面処理鋼板を製造する方法を説明するための図である。

【図5】実施例および比較例の電池容器用表面処理鋼板について、高周波グロー放電発光分光分析装置によってFe強度およびNi強度を測定した結果を示すグラフである。

【図6】実施例および比較例の電池容器用表面処理鋼板について、表面の硬度を測定した結果を示すグラフである。

【図7】実施例および比較例の電池容器用表面処理鋼板の反射電子像を示す写真である。

【図8】実施例1の電池容器用表面処理鋼板から形成した電池容器内面について、反射電子像、鉄の元素マップおよびニッケルの元素マップを示す写真である。

【図9】実施例2の電池容器用表面処理鋼板から形成した電池容器内面について、反射電子像、鉄の元素マップおよびニッケルの元素マップを示す写真である。

【図10】比較例1の電池容器用表面処理鋼板から形成した電池容器内面について、反射電子像、鉄の元素マップおよびニッケルの元素マップを示す写真である。

【図11】比較例2の電池容器用表面処理鋼板から形成した電池容器内面について、反射電子像、鉄の元素マップおよびニッケルの元素マップを示す写真である。

【図12】参考例の電池容器用表面処理鋼板の反射電子像を示す写真である。

【図13】図12に示す反射電子像を拡大した写真である。

【図14】実施例および比較例の電池容器用表面処理鋼板から形成した電池容器内面について、鉄の露出面積割合を測定した結果を示すグラフである。

【図15】ニッケルめっき層を形成した鋼板について、熱処理を施した後の表面硬度を測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面に基づいて本発明の一実施形態について説明する。本発明に係る電池容器用表面処理鋼板は、所望の電池の形状に応じた外形形状に加工される。電池としては、特に

限定されないが、一次電池であるアルカリ電池、二次電池であるニッケル水素電池、リチウムイオン電池などを例示することができ、これらの電池の電池容器の部材として、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を用いることができる。以下においては、アルカリ電池の電池容器を構成する正極缶に、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を用いた実施形態にて、本発明を説明する。

#### 【0015】

図1は、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を適用したアルカリ電池2の一実施形態を示す斜視図、図2は、図1のII-II線に沿う断面図である。本例のアルカリ電池2は、有底円筒状の正極缶21の内部に、セパレータ25を介して正極合剤23および負極合剤24が充填され、正極缶21の開口部内面側には、負極端子22、集電体26およびガスケット27から構成される封口体がカシメ付けられてなる。なお、正極缶21の底部中央には凸状の正極端子211が形成されている。そして、正極缶21には、絶縁性の付与および意匠性の向上等のために、絶縁リング28を介して外装29が装着されている。

10

#### 【0016】

図1に示すアルカリ電池2の正極缶21は、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を、深絞り加工法、絞りしごき加工法(DI加工法)、絞りストレッチ加工法(DTR加工法)、または絞り加工後ストレッチ加工としごき加工を併用する加工法などにより成形加工することで得られる。以下、図3を参照して、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板(表面処理鋼板1)の構成について説明する。

#### 【0017】

図3は、図2に示す正極缶21のIII部を拡大して示す断面図であり、同図において上側が図1のアルカリ電池2の内面(アルカリ電池2の正極合剤23と接触する面)に相当する。本実施形態の表面処理鋼板1は、図3に示すように、表面処理鋼板1の基材を構成する鋼板11上に、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14が形成されてなる。

20

#### 【0018】

本実施形態の表面処理鋼板1は、高周波グロー放電発光分光分析装置によって測定される鉄-ニッケル拡散層12の厚みが、 $0.04 \sim 0.31 \mu\text{m}$ であり、かつ、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14に含まれるニッケルの合計量が、 $4.4 \text{ g/m}^2$ 以上、 $10.8 \text{ g/m}^2$ 未満である。これにより、本実施形態の表面処理鋼板1は、電池容器とした際に缶壁の厚みを薄くして容積率を向上させた場合においても、耐食性に優れたものとなる。

30

また、本実施形態においては、ニッケル層14は、表面部分の平均結晶粒径が $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、本実施形態の表面処理鋼板1は、電池容器として用いた際の耐食性により優れたものとなる。

#### 【0019】

##### <鋼板11>

本実施形態の鋼板11としては、成形加工性に優れているものであればよく特に限定されないが、たとえば、低炭素アルミキルド鋼(炭素量 $0.01 \sim 0.15$ 重量%)、炭素量が $0.003$ 重量%以下の極低炭素鋼、または極低炭素鋼にTiやNbなどを添加してなる非時効性極低炭素鋼を用いることができる。鋼板の厚みは特に限定されないが、好ましくは $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ である。厚すぎる場合、拡散に必要な熱量が不足し拡散層が十分に形成されない恐れがある。薄すぎる場合、後の電池缶として必要な厚みが確保できない場合や熱の伝わりが早く拡散層の厚みの制御が困難となる恐れがある。

40

#### 【0020】

本実施形態においては、これらの鋼の熱間圧延板を酸洗して表面のスケール(酸化膜)を除去した後、冷間圧延し、次いで電解洗浄後に、焼鈍、調質圧延したもの、または前記冷間圧延、電解洗浄後、焼鈍をせずに調質圧延を施したものを鋼板11として用いる。

#### 【0021】

##### <鉄-ニッケル拡散層12、ニッケル層14>

本実施形態の表面処理鋼板1では、鉄-ニッケル拡散層12は、鋼板11上にニッケル

50

めっき層 13 を形成した後、熱拡散処理を行うことにより、鋼板 11 を構成する鉄と、ニッケルめっき層 13 を構成するニッケルとを熱拡散させることにより形成される鉄とニッケルが相互に拡散している層である。ニッケル層 14 は、前記熱拡散処理を行った際、ニッケルめっき層 13 のうち鉄が拡散しなかった表層に近い部分が、熱により再結晶し軟質化した層である。

#### 【0022】

このような熱拡散処理により得られる鉄 - ニッケル拡散層 12 を形成することで、表面処理鋼板 1 を電池容器として用いた場合に、電池を構成する電解液等に、鋼板が広い面積で直接接触することを防止することができ、さらに、ニッケル層 14 のニッケルと鋼板 11 の鉄との電位差を緩和する鉄 - ニッケル拡散層 12 を有することにより、耐食性および電池特性を良好なものとすることができる。また、鉄 - ニッケル拡散層 12 を形成することで、鋼板 11 とニッケル層 14 との密着性を向上させることができる。

10

#### 【0023】

鉄 - ニッケル拡散層 12 を形成するためのニッケルめっき層 13 は、たとえば、ニッケルめっき浴を用いることで、鋼板 11 上に形成することができる。ニッケルめっき浴としては、ニッケルめっきで通常用いられているめっき浴、すなわち、ワット浴や、スルファミン酸浴、ほうフッ化物浴、塩化物浴などを用いることができる。たとえば、ニッケルめっき層 13 は、ワット浴として、硫酸ニッケル 200 ~ 350 g / L、塩化ニッケル 20 ~ 60 g / L、ほう酸 10 ~ 50 g / L の浴組成のものを用い、pH 3.0 ~ 4.8 (好ましくは pH 3.6 ~ 4.6)、浴温 50 ~ 70 にて、電流密度 10 ~ 40 A / dm<sup>2</sup> (好ましくは 20 ~ 30 A / dm<sup>2</sup>) の条件で形成することができる。

20

#### 【0024】

なお、ニッケルめっき層としては、硫黄を含む光沢めっきは電池特性の低下のおそれがあるため好ましくないが、硫黄を不可避的不純物量以上含まない無光沢めっきはもちろん、半光沢めっきも本発明においては適用可能である。めっきにより得られる層の硬度は、半光沢めっきは無光沢めっきより硬いものの、本発明における拡散層を形成するための熱処理によって、半光沢めっきの硬度は無光沢めっきと同程度かやや高い程度となるためである。ニッケルめっき層として半光沢めっきを形成する場合には、上記めっき浴に半光沢剤を添加すればよい。半光沢剤としてはめっき後のニッケルめっき層の硫黄が含有されない (例えば蛍光 X 線での測定において含有率 0.05 % 以下) となる半光沢剤であれば特に限定されないが、例えば、不飽和アルコールのポリオキシ - エチレン付加物等の脂肪族不飽和アルコール、不飽和カルボン酸、ホルムアルデヒド、クマリンなどを用いることが可能である。

30

#### 【0025】

本実施形態では、図 4 に示すように、上述したニッケルめっき層 13 を鋼板 11 上に形成し、その後、熱拡散処理を行うことで鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 を形成し、図 3 に示すような表面処理鋼板 1 を得ることができる。

#### 【0026】

本実施形態においては、熱拡散処理を行う前のニッケルめっき層 13 のニッケル量は、熱拡散処理によって得られる鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 に含まれるニッケルの合計量に相当する。

40

#### 【0027】

熱拡散処理によって得られる鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 に含まれるニッケルの合計量 (熱拡散処理を行う前のニッケルめっき層 13 のニッケル量) は、4.4 g / m<sup>2</sup> 以上、10.8 g / m<sup>2</sup> 未満であればよいが、好ましくは 5.5 g / m<sup>2</sup> 以上、10.8 g / m<sup>2</sup> 未満、より好ましくは 6.5 g / m<sup>2</sup> 以上、10.8 g / m<sup>2</sup> 未満である。鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 に含まれるニッケルの合計量が少なすぎると、ニッケルによる耐食性の向上効果が不十分となり、得られる表面処理鋼板 1 を電池容器とした際に、耐食性が低下してしまう。一方、鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 に含まれるニッケルの合計量が多すぎると、得られる表面処理鋼板 1 を電池

50

容器とした際に、缶壁の厚みが厚くなってしまい、電池容器内部の容積が小さくなってしまふ（容積率が低下してしまう。）。鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 に含まれるニッケルの合計量は、たとえば、ICP分析法にて測定することができる鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 に含まれるニッケルの合計量（総重量）に基づいて算出する方法により求めることができる。あるいは、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 に含まれるニッケルの合計量は、ニッケルめっき層 1 3 を形成した後で、熱拡散処理を行う前に、蛍光 X 線測定を行うことで、ニッケルめっき層 1 3 を構成するニッケル原子の付着量を測定し、測定した付着量に基づいて算出する方法によっても求めることができる。

#### 【0028】

熱拡散処理の条件は、ニッケルめっき層 1 3 の厚みに応じて、適宜、選択すればよいが、熱処理温度が、450 ~ 600、より好ましくは 480 ~ 590、さらに好ましくは 500 ~ 550 であり、熱処理における均熱時間が、好ましくは 30 秒 ~ 2 分、より好ましくは 30 ~ 100 秒、さらに好ましくは 45 ~ 90 秒である。また、熱処理において、均熱時間に加えて昇温・冷却時間含めた時間は 2 ~ 7 分が好ましく、より好ましくは 3 ~ 5 分である。熱拡散処理の方法としては、熱処理温度および熱処理時間を上記範囲に調整しやすいという観点より、連続焼鈍法が好ましい。

#### 【0029】

本発明においては、上述したように熱拡散処理を行うことにより、鋼板 1 1 と、ニッケル層 1 4 との間に、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 を形成することができ、その結果として、表面処理鋼板 1 を、鋼板 1 1 上に、下から順に、鉄 - ニッケル拡散層 1 2、ニッケル層 1 4 を有するような構成 (Ni / Fe - Ni / Fe) とすることができる。

#### 【0030】

本実施形態では、このようにして形成される鉄 - ニッケル拡散層 1 2 は、高周波グロー放電発光分光分析装置によって測定される厚みが 0.04 ~ 0.31  $\mu\text{m}$  であればよく、好ましくは 0.05 ~ 0.27  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.08 ~ 0.25  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 0.09 ~ 0.20  $\mu\text{m}$  である。鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが薄すぎると、得られる表面処理鋼板 1 において、ニッケル層 1 4 の密着性が低下してしまう恐れがある。一方、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが厚すぎると、得られる表面処理鋼板 1 のニッケル層 1 4 において、鉄の露出量が多くなってしまい、これにより、電池として用いた場合に、電池容器内面からの鉄の溶出量が多くなり、耐食性が低下してしまう。

#### 【0031】

なお、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みは、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、表面処理鋼板 1 について、最表面から鋼板 1 1 へ深さ方向に Fe 強度および Ni 強度の変化を連続的に測定することにより求めることができる。

#### 【0032】

具体的には、まず、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、表面処理鋼板 1 中の Fe 強度を、Fe 強度が飽和するまで測定し、Fe 強度の飽和値を基準として、Fe 強度がその飽和値の 10% となる深さを、ニッケル層 1 4 と鉄 - ニッケル拡散層 1 2 との境界とする。たとえば、後述する実施例の表面処理鋼板 1 の測定結果である図 5 (A) を参照して説明する。なお、図 5 (A) では、縦軸が Fe 強度および Ni 強度を示しており、横軸が高周波グロー放電発光分光分析装置により表面処理鋼板 1 の表面から深さ方向に測定した際の測定時間を示す。

#### 【0033】

本実施形態では、まず、Fe 強度の測定結果に基づいて、Fe 強度の飽和値を求める。Fe 強度の飽和値は、Fe 強度の時間変化率 (Fe 強度変化 / 秒) からもとめる。Fe 強度の時間変化率は、測定開始後に Fe が検出されると急激に大きくなり極大値を過ぎると減少しほぼゼロ付近で安定する。ほぼゼロ付近で安定した時が飽和値であり、Fe 強度の時間変化率は具体的には、0.02 (Fe 強度 / 秒) 以下の値となった深さ方向の測定時間を Fe の強度が飽和したと見なせる。

10

20

30

40

50

図5(A)に示す例では、Fe強度の飽和値は、測定時間20秒付近の70程度の値となり、Fe強度がその飽和値の10%である7程度になった深さを、ニッケル層14と鉄-ニッケル拡散層12との境界として検知することができる。

【0034】

一方、鉄-ニッケル拡散層12と鋼板11との境界は、次のようにして検知することができる。すなわち、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて表面処理鋼板1のNi強度を測定した際に、得られたNi強度の変化のグラフから極大値を抽出し、Ni強度が、その極大値を示した後に、その極大値の10%の値となる深さを、鉄-ニッケル拡散層12と鋼板11との境界と判断する。たとえば、図5(A)を参照すると、Ni強度の極大値が、測定時間9秒付近の70程度の値であるため、Ni強度がその極大値の10%である7程度になった深さを、ニッケルめっき層13と鋼板11との境界として検知することができる。

10

【0035】

そして、本実施形態では、上述したようにして判断した各層の境界に基づいて、鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めることができる。具体的には、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて測定した際に、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点を中心として、Ni強度が、その極大値を示した後に、極大値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて、鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めることができる。

なお、測定時間に基づき表面処理鋼板1の鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めるには、既知のめっき厚を有する熱拡散処理をしていないニッケルめっき鋼板の高周波グロー放電発光分光分析を行い、測定した図(たとえば、後述する比較例1の測定結果を示す図5(C))に見える、鉄-ニッケル拡散層として算出される深さ厚み分は、実際の測定対象である表面処理鋼板1の鉄-ニッケル拡散層12の算出時に差し引く必要がある。すなわち、図5(A)のグラフから算出される鉄-ニッケル拡散層12部分の厚み(図5(A)において、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点を中心として、Ni強度が、その極大値を示した後に、極大値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を厚みに換算した値)から、同様にして図5(B)のグラフから算出される厚みを差し引くことで、図5(A)のグラフにおける実際の鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めることができる。

20

本発明においては上記のように既知のめっき厚を有する熱処理をしていないニッケルめっき鋼板について高周波グロー放電発光分光分析を行い鉄-ニッケル拡散層として算出される厚み分を「基準の厚み」とし、D1とD2との差分(D2-D1)は前述のように基準の厚みを差し引いたものを指す。

30

なお、高周波グロー放電発光分光分析装置における測定上、ニッケルめっき層の厚みの増加に伴い、ニッケルめっき層の測定から算出される基準の厚みが厚くなるため、鉄-ニッケル拡散層を求める際には各々のめっき付着量において基準の厚みを確認するか、めっき付着量の異なる2種類以上の熱処理を行う前のサンプルにて基準の厚みの測定を行い、めっき付着量と基準の厚みとの関係式を求めて算出することが望ましい。

【0036】

また、熱拡散処理をしていないニッケルめっき鋼板を測定することで、深さ時間(高周波グロー放電発光分光分析装置による測定時間)と実際の厚みの関係を求めることが出来ることから、この数値(深さ時間と実際の厚みとの関係を示す数値)を利用して、実際の測定対象となる表面処理鋼板1の鉄-ニッケル拡散層12の厚みおよびニッケル層14の厚みに換算することができる。

40

【0037】

なお、このように高周波グロー放電発光分光分析装置により鉄-ニッケル拡散層12の厚みを測定する際には、高周波グロー放電発光分光分析装置の性能や測定条件等に起因して、鉄-ニッケル拡散層12の厚みの検出限界値がある場合がある。たとえば、鋼板11として触針式粗度計にて計測される表面粗度Raが0.05~3μmである鋼板を用いて作

50

成したニッケルめっき熱処理鋼板 1 を高周波グロー放電発光分光分析装置の測定径 5 mm で測定した場合、高周波グロー放電発光分光分析装置による厚みの検出可能領域（形状上の検出限界値）は 0.04  $\mu\text{m}$  程度であり、高周波グロー放電発光分光分析装置により測定した鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが検出限界値以下である場合には、該鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みは、0  $\mu\text{m}$  超、0.04  $\mu\text{m}$  未満であるとみなすことができる。すなわち、ニッケルめっき層 1 3 を鋼板 1 1 上に形成し、その後、熱拡散処理を行うことで鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 を形成した場合には、高周波グロー放電発光分光分析装置により鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みを測定した際に、検出限界値以下であったとしても、該鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みは、0  $\mu\text{m}$  超、0.04  $\mu\text{m}$  未満であるとみなすことができる。なお、ニッケルめっき層 1 3 を鋼板 1 1 上に形成した後、熱拡散処理を施さないでニッケルめっき鋼板を得た場合については、該ニッケルめっき鋼板には、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 が形成されていない（鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが 0 である）とみなすことができる。

10

20

30

40

50

**【0038】**

鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みは、熱処理温度が高いほど、または熱処理時間が長いほど鉄とニッケルの相互拡散が進みやすくなるため、厚みが大きくなる。鉄とニッケルは相互に拡散するため、形成される鉄 - ニッケル拡散層 1 2 は、拡散前の鋼板 1 1 とニッケルめっき層 1 3 の界面に対し、鋼板 1 1 側にも広がるが、ニッケルめっき層 1 3 側にも拡散する。熱処理温度を高くしすぎると、または熱処理時間を長くしすぎると、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 が厚くなり、ニッケル層 1 4 が薄くなる。たとえば、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが 0.3  $\mu\text{m}$  超となる。本発明者等はこのような表面処理鋼板を電池容器に成形した場合に、鉄の露出が増えることが原因と考えられる溶出量の増加があることを見出した。電池容器内面における鉄の露出は、表面処理鋼板 1 においてニッケル層 1 4 の厚みがほぼなくなり、鉄が表層に達した場合だけでなく、表面処理鋼板 1 の状態で鉄が表層に達していない場合においても、電池容器内面において鉄が多く露出し、かつ、局所的に露出する部分が現れることが原因と考えられる。この場合には、表面処理鋼板 1 を、電池容器として長期間にわたって保管ないし使用した場合に、局所的に鉄が露出した部分から鉄が電解液に溶出してしまい、鉄の溶出に伴って発生するガスにより電池内部の内圧が上昇してしまうおそれがある。

特に本発明者等は、電池の高容量化のために、ニッケルめっき層を薄くした場合または、電池缶形成後の缶壁の厚みを形成前の表面処理鋼板の厚みより薄くするような加工を行った場合、より耐食性が低下しやすいおそれがあることを見出し、このような厳しい加工条件においても、本実施形態の表面処理鋼板 1 は格段の耐食性を発揮することを突き止めた。さらに、電池の高容量化のためにはニッケルめっき層の厚みを薄くし、かつ、缶壁の厚みを薄くすることが考えられるが、これらの手段はいずれも電池容器の耐食性を低下させる要因となる。本発明者らは、従来の表面処理鋼板では高容量化のためのこれらの手段と耐食性向上との両立という新たな課題を見出し、高容量化にも対応可能な新たな構成を見出したものである。

**【0039】**

本実施形態においては、上述したように、表面処理鋼板 1 について、鉄 - ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量を 4.4  $\text{g}/\text{m}^2$  以上、10.8  $\text{g}/\text{m}^2$  未満という比較的少ない範囲に制御することにより、電池容器とした際に缶壁の厚みを薄くすることができ、これにより、得られる電池の容積率を顕著に向上させることができる。しかも、本実施形態の表面処理鋼板 1 によれば、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みを 0.04 ~ 0.31  $\mu\text{m}$  以下とすることにより、上述したように電池容器とした際に缶壁の厚みを薄くして容積率を向上させた場合においても、電池容器を、耐食性に優れたものとするのが可能となる。なお、従来、電池容器の缶壁の厚みを薄くした場合には、電池容器内面における鉄の溶出量が多くなる場合があり、これにより、電池容器内面の耐食性が低下してしまう場合があった。一方、電池容器とした際の耐食性を向上させる方法としては、電池容器内面に形成する鉄 - ニッケル拡散層やニッケル層の厚みを厚くする方法があ

るが、この場合には、電池容器とした際に缶壁の厚みが厚くなり、容積率が低下してしまうという問題があった。そのため、電池容器用表面処理鋼板の技術においては、電池容器とした際の容積率と、耐食性とを、両立させることが困難であった。これに対して、本実施形態によれば、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みと、上述した鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 に含まれるニッケルの合計量とを、それぞれ上記範囲に制御することにより、電池容器とした際の容積率と、耐食性とを、高度にバランスさせた表面処理鋼板 1 を提供することが可能となるものである。

#### 【 0 0 4 0 】

また、従来、ニッケルめっき層および鉄 - ニッケル拡散層を備える表面処理鋼板において、電池容器として成形する際の加工性を向上させる観点、電池容器の耐食性を向上させる観点、鉄 - ニッケル拡散層の密着性を確保する観点などにより、鉄 - ニッケル拡散層の厚みを  $0.5 \mu\text{m}$  以上とする方法が知られていた（たとえば、特開 2 0 0 9 - 2 6 3 7 2 7 号公報の段落 0 0 1 8。）。ここで、このように鉄 - ニッケル拡散層の厚みを  $0.5 \mu\text{m}$  以上とするためには、鋼板にニッケルめっき層を形成した後の熱拡散処理の条件を、長時間あるいは高温とする必要がある。たとえば、熱拡散処理の条件を長時間とする場合には、熱処理温度： $400 \sim 600$ 、熱処理時間： $1 \sim 8$  時間とする条件が知られている。また、熱拡散処理の条件を高温とする場合には、熱処理温度： $700 \sim 800$ 、熱処理時間： $30$  秒  $\sim$   $2$  分とする条件が知られている。このような状況において、本発明者等は、熱拡散処理を上述した長時間または高温の条件で行うと、表面処理鋼板を構成する鋼板の鉄が熱拡散しすぎてしまい、得られた表面処理鋼板を電池容器に成形した際に、鉄の溶出量が増えてしまうとの知見を得て、これにより、上述したように、電池内部でガスが発生し、ガスの発生に起因して電池内部の内圧が上昇してしまうおそれがあることを見出した。加えて、熱処理温度が  $700 \sim 800$ 、 $30$  秒  $\sim$   $2$  分で行った場合は、ニッケル層 1 4 の硬度が低下しすぎることにより、金型への焼き付きが多くなる問題がある。

#### 【 0 0 4 1 】

これに対し、本実施形態によれば、表面処理鋼板 1 について、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みを  $0.04 \sim 0.31 \mu\text{m}$  とし、かつ、鉄 - ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量を  $4.4 \text{ g/m}^2$  以上、 $10.8 \text{ g/m}^2$  未満の範囲に制御することにより、表面処理鋼板 1 を電池容器へ成形したときの内面側に、鋼板の鉄が露出する面積を減少させ、表面処理鋼板 1 を電池容器として用いた場合の耐食性を向上させることが可能となり、加えて、表面処理鋼板 1 を電池容器に加工する際の加工性をより向上させることも可能となった。

#### 【 0 0 4 2 】

また、本実施形態では、熱拡散処理後のニッケル層 1 4 の厚みは、好ましくは  $0.5 \sim 1.20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.60 \sim 1.20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.70 \sim 1.17 \mu\text{m}$  である。熱拡散処理後のニッケル層 1 4 の厚みを上記のような比較的薄い範囲に制御することにより、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 による耐食性を向上させる効果を十分に確保しながら、電池容器とした場合の壁厚を薄くすることができ、電池容器内の容積を増大させることができる。これにより、電池容器に充填する正極合剤 2 3 および負極合剤 2 4 などの内容物の量を増加させることができ、得られる電池の電池特性を向上させることができる。熱拡散処理後のニッケル層 1 4 の厚みは、上述した高周波グロー放電発光分光分析装置を用いた測定により、ニッケル層 1 4 と鉄 - ニッケル拡散層 1 2 との境界を検知することで求めることができる。すなわち、高周波グロー放電発光分光分析装置により表面処理鋼板 1 の表面の測定を開始した時点を開始点として、Fe 強度がその飽和値に対して  $10\%$  の強度となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて、ニッケル層 1 4 の厚みを求めることができる。

#### 【 0 0 4 3 】

また、本実施形態では、熱拡散処理後のニッケル層 1 4 は、表面部分の平均結晶粒径が、好ましくは  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$  である。本実施形態では、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒

径は特に限定されるものではないが、平均結晶粒径が小さすぎると、めっき応力が内在したままとなってしまう、この際には、電池容器として成形加工する際に、表面処理鋼板 1 に、鋼板 1 1 まで達する深いひび割れが生じ、鋼板 1 1 の鉄が露出してしまう場合がある。この場合には、鋼板 1 1 の露出した部分から鉄が溶出し、鉄の溶出に伴って発生するガスにより電池内部の内圧が上昇してしまうおそれがある。一方、上述したように、表面処理鋼板 1 に鋼板 1 1 まで達するひび割れが発生してしまうと不具合が発生してしまうが、電池容器の電池特性を向上させるという観点より、表面処理鋼板 1 の電池容器の内面側には、微細なひび割れが発生していた方が好ましい。この点について、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒径が大きすぎると、ニッケル層 1 4 の硬度が低くなりすぎてしまう場合があり（ニッケル層 1 4 が軟化しすぎてしまい）、この場合には、表面処理鋼板 1 を電池容器として成形加工する際に、電池容器内面に微細なひび割れを発生させることができないため、電池特性を向上させる効果、すなわち、ひび割れによって電池容器と正極合剤との接触面積を増大させ、電池の内部抵抗を低下させて電池特性を向上させる効果が、十分に得られなくなってしまうおそれがある。

10

20

30

40

50

#### 【0044】

本実施形態によれば、表面処理鋼板 1 について、ニッケルめっき層 1 3 の厚みを比較的薄いものとした場合においても、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みを  $0.04 \sim 0.31 \mu\text{m}$  と比較的薄いものとするにより、表面処理鋼板 1 を電池容器へ成形したときの内面側に、鋼板の鉄が露出する面積を抑制し、表面処理鋼板 1 を電池容器として用いた場合の耐食性を向上させることが可能となった。加えて、本実施形態によれば、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒径を  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$  に制御することにより、表面処理鋼板 1 を電池容器に加工する際の加工性をより向上させることも可能となった。さらに、本実施形態によれば、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 およびニッケル層 1 4 の厚みを比較的薄いものとしているため、表面処理鋼板 1 を製造する際において、コスト的に有利になり、また、電池容器に成形して電池を組み立てた際に電池容器の容量を増やすことが可能となり、電池特性の向上につながる。

#### 【0045】

なお、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒径は、熱拡散処理における熱処理温度が高いほど、大きくなる傾向にあるが、本発明者等は、平均結晶粒径の大きさは温度範囲によって段階的に大きくなることを見出した。熱処理を施さないものに対し、低温、例えば  $300$  であっても熱処理を施したものは結晶粒が大きくなる。熱処理温度を  $400 \sim 600$  の間とした場合には、温度が高くなるほど結晶粒径が少し大きくなるが、温度による結晶粒径の大きさの差はあまり大きくない。熱処理温度が  $700$  を超えると急激に平均結晶粒径が大きくなる。そのため、熱拡散処理の熱処理温度を制御することにより、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒径を調整することができる。特に、平均結晶粒径の粗大化を抑制し、ニッケル層 1 4 の表面硬度を硬めにするにより、電池特性の向上および電池容器への加工の際の金型へのニッケル層 1 4 の焼き付き抑制効果が狙えることから、熱処理温度は  $430 \sim 550$  が特に好ましい。すなわち、熱処理温度を上記範囲としてニッケル層 1 4 の表面硬度を硬めにするにより、電池容器として成形加工する際に、表面処理鋼板 1 の電池容器の内面側に、鋼板 1 1 まで達しない程度の微細なひび割れを発生させることができ、このひび割れによって電池容器と正極合剤との接触面積を増大させ、電池の内部抵抗を低下させて、電池特性をより向上させることができるようになる。

#### 【0046】

本実施形態では、ニッケル層 1 4 の表面部分の平均結晶粒径は、たとえば、表面処理鋼板 1 の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で測定し、得られた反射電子像を用いて求めることができる。

#### 【0047】

具体的には、まず、表面処理鋼板 1 の表面を必要に応じてエッチングした後、たとえば図 7 (A) に示すように、表面処理鋼板 1 の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で測定す

る。なお、図7(A)は、後述する実施例の表面処理鋼板1を、倍率10,000倍で測定して得られた反射電子像を示す画像である。そして、得られた反射電子像に、長さ10 $\mu$ mの長さの直線を任意の本数(たとえば四本)引く。そして、直線毎に、直線上に位置する結晶粒の数nに基づいて、結晶粒径dを、 $d = 10 / (n + 1)$ の式により求め、それぞれの直線について求めた結晶粒径dの平均値を、ニッケルめっき層13の表面部分の平均結晶粒径とすることができる。

#### 【0048】

また、本実施形態では、熱拡散処理後のニッケル層14の表面硬度は、10gfの荷重で測定されるピッカース硬度(HV)で、好ましくは200~280、より好ましくは210~250である。熱拡散処理後のニッケル層14の表面硬度を上記範囲とすることにより、得られる表面処理鋼板1を電池容器に加工する際の加工性が向上するとともに、表面処理鋼板1を電池容器に用いた際の耐食性が向上する。

10

#### 【0049】

本実施形態においては、表面処理鋼板1について、鉄-ニッケル拡散層12の厚みと、鉄-ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量とを、それぞれ上記範囲に制御する方法としては、上述した条件で熱拡散処理を行う方法が挙げられる。すなわち、鋼板11にニッケルめっき層13を形成した後、熱処理温度450~600、熱処理時間30秒~2分の条件で、熱拡散処理を行う方法が挙げられる。

また、本実施形態において、得られる表面処理鋼板1について、ニッケル層14の表面部分の平均結晶粒径を上記範囲に制御する方法としても、同様の条件で熱拡散処理を行う方法が挙げられる。すなわち、鋼板11にニッケルめっき層13を形成した後、熱処理温度450~600、熱処理時間30秒~2分の条件で、熱拡散処理を行う方法が挙げられる。

20

#### 【0050】

なお、鉄-ニッケル拡散層12の厚みは、熱拡散処理における熱処理温度が高いほど、および熱処理時間が長いほど、厚くなる傾向にある。そのため、熱拡散処理の熱処理温度および熱処理時間を制御することにより、鉄-ニッケル拡散層12の厚み、および(鉄-ニッケル拡散層12の厚み/ニッケル層14の厚み)の比を調整することができる。ただし300では鉄-ニッケル拡散層は形成され難いため、鉄-ニッケル拡散層12の厚み、および(鉄-ニッケル拡散層12の厚み/ニッケル層14の厚み)の比を上記範囲に制御する観点より、480以上で熱拡散処理を行うことが好ましい。

30

#### 【0051】

本実施形態の表面処理鋼板1は、以上のようにして構成される。

#### 【0052】

本実施形態の表面処理鋼板1は、深絞り加工法、絞りしごき加工法(DI加工法)、絞りストレッチ加工法(DTR加工法)、または絞り加工後ストレッチ加工としごき加工を併用する加工法などにより、図1,2に示すアルカリ電池2の正極缶21や、その他の電池の電池容器などに成形加工されて用いられる。

#### 【0053】

<表面処理鋼板1の製造方法>

40

次いで、本実施形態の表面処理鋼板1の製造方法について、説明する。

#### 【0054】

まず、鋼板11を準備し、上述したように、鋼板11に対してニッケルめっきを施すことにより、鋼板11の電池容器内面となる面にニッケルめっき層13を形成する。なお、ニッケルめっき層13は、鋼板11の電池容器内面となる面だけでなく、反対の面にも形成されることが好ましい。ニッケルめっき層13を鋼板11の両面に形成する際には、鋼板11における電池容器の内面となる面と、電池容器の外表面となる面とに、別々の組成のめっき浴を用いて、組成や表面粗度などが異なるニッケルめっき層13をそれぞれ形成してもよいが、製造効率を向上させる観点より、鋼板11の両面に、同じめっき浴を用いて1工程でニッケルめっき層13を形成することが好ましい。

50

## 【0055】

次いで、ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して、上述した条件で熱拡散処理を行うことにより、鋼板11を構成する鉄と、ニッケルめっき層13を構成するニッケルとを熱拡散させ、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14を形成する。これにより、図3に示すような表面処理鋼板1が得られる。

## 【0056】

なお、本実施形態では、得られた表面処理鋼板1に対して、調質圧延を行ってもよい。これにより、表面処理鋼板1の電池容器の内面となる面の表面粗度を調整することができ、表面処理鋼板1を電池容器として用いた際に、電池容器と正極合剤との接触面積を増大させ、電池の内部抵抗を低下させることができ、電池特性を向上させることができる。

10

## 【0057】

以上のようにして、本実施形態の表面処理鋼板1は製造される。

## 【0058】

本実施形態の表面処理鋼板1では、上述したように、鉄-ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量を $4.4\text{ g/m}^2$ 以上、 $10.8\text{ g/m}^2$ 未満という比較的少ない範囲に制御し、かつ、高周波グロー放電発光分光分析装置によって測定される鉄-ニッケル拡散層12の厚みを $0.04\sim 0.31\text{ }\mu\text{m}$ 以下という比較的薄い範囲とすることにより、得られるアルカリ電池2について、電池容器の缶壁の厚みを薄くして容積率を顕著に向上させたものとしながら、さらに、電池容器の内面側に鋼板の鉄が露出する面積を抑制し、電池容器の耐食性を向上させることができる。また、上述したように、ニッケル層14の表面部分の平均結晶粒径を好ましくは $0.2\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ とすることにより、ニッケル層14の硬度を適度なものとすることができ、これにより、電池容器として成形加工する際に、表面処理鋼板1に深いひび割れが生じて鉄が露出してしまふことをより有効に抑制しながら、電池容器内面に微細なひび割れを発生させて、電池特性をより有効に向上させるという優れた効果が得られる。さらには、上述したように、ニッケル層14の厚みを好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることにより、表面処理鋼板1を電池容器に用いた際の耐食性がより向上し、このような電池内部のガス発生およびこれに起因する電池内部の内圧の上昇を、より有効に防止することができる。したがって、本実施形態の表面処理鋼板1は、たとえば、アルカリ電池、ニッケル水素電池などのアルカリ性の電解液を用いる電池や、リチウムイオン電池などの電池容器として好適に用いることができる。

20

30

## 【実施例】

## 【0059】

以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

## 【0060】

## 《参考例A》

原板として、下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板(厚さ $0.25\text{ mm}$ )を焼鈍して得られた鋼板11を準備した。

C:  $0.045$ 重量%、Mn:  $0.23$ 重量%、Si:  $0.02$ 重量%、P:  $0.012$ 重量%、S:  $0.009$ 重量%、Al:  $0.063$ 重量%、N:  $0.0036$ 重量%、  
残部: Feおよび不可避免的不純物

40

## 【0061】

そして、準備した鋼板11について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にて電解めっきを行い、鋼板11上に、付着量が $10.7\text{ g/m}^2$ となるようにニッケルめっき層13を形成した。その後、ニッケルめっき層13の厚みは、蛍光X線測定により、その付着量を求めた。結果を表1に示す。

浴組成: 硫酸ニッケル  $250\text{ g/L}$ 、塩化ニッケル  $45\text{ g/L}$ 、ホウ酸  $45\text{ g/L}$

pH:  $3.5\sim 4.5$

浴温:  $60$

電流密度:  $20\text{ A/dm}^2$

50

通電時間：18秒

【0062】

次いで、ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して、連続焼鈍により、熱処理温度430、熱処理時間1分、還元雰囲気の中で熱拡散処理を行なうことにより、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14を形成し、表面処理鋼板1を得た。

【0063】

次いで、得られた表面処理鋼板1に対して、伸び率1%の条件下にて調質圧延を行った。

【0064】

そして、調質圧延後の表面処理鋼板1を用いて、下記の方法に従い、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14の厚みの測定、ニッケル層14の表面硬度の測定、ニッケル層14の平均結晶粒径の測定、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面の観察を行った。

【0065】

<鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14の厚みの測定>

表面処理鋼板1について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、最表面から鋼板11へ深さ方向にFe強度およびNi強度の変化を連続的に測定し、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点を開始点として、Ni強度が、その極大値を示した後に、極大値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて、鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めた。なお、鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求める際には、まず、後述する熱拡散処理をしていないニッケルめっき鋼板(比較例1)の高周波グロー放電発光分光分析を行った結果(図5(C))について、鉄-ニッケル拡散層として測定される厚み分(図5(C)において、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点を開始点として、Ni強度が、その極大値を示した後に、極大値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を厚みに換算した値)を、基準の厚みとして測定した。なお、基準の厚みは0.30μmであった。そして、この基準の厚み分を、実施例1の表面処理鋼板1の鉄-ニッケル拡散層12の厚みの測定結果から差し引くことで、実施例1における、実際の鉄-ニッケル拡散層12の厚みを求めた。また、ニッケル層14については、高周波グロー放電発光分光分析装置により表面処理鋼板1の表面の測定を開始した時点を開始点として、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて、ニッケル層14の厚みを求めた。そして、測定した結果に基づいて、ニッケル層14の厚みに対する、鉄-ニッケル拡散層12の厚みの比(鉄-ニッケル拡散層12の厚み/ニッケル層14の厚み)を求めた。結果を図5(A)および表1に示す。なお、表1中においては、(鉄-ニッケル拡散層12の厚み/ニッケル層14の厚み)の比を、「厚み比率Fe-Ni/Ni」と記載した。

なお、高周波グロー放電発光分光分析装置における測定上、ニッケルめっき層の厚みの増加に伴い、ニッケルめっき層の測定から算出される基準の厚みが厚くなるため、鉄-ニッケル拡散層を求める際には各々のめっき量において基準の厚みを確認するか、めっき量の異なる2種類以上の熱処理を行う前のサンプルにて基準の厚みの測定を行い、めっき量と基準の厚みとの関係式を求めて算出することが望ましい。

【0066】

<ニッケル層14の表面硬度の測定>

表面処理鋼板1のニッケル層14について、微小硬度計(株式会社明石製作所製、型番：MVK-G2)により、ダイヤモンド圧子を用いて、荷重：10gf、保持時間：10秒の条件でピッカース硬度(HV)を測定することにより、表面硬度の測定を行った。結果を図6に示す。

【0067】

<ニッケル層14の平均結晶粒径の測定>

まず、表面処理鋼板1の表面をエッチングした。具体的には、表面処理鋼板1の表面に、硫酸銅水和物を濃度200g/Lで溶解させた水溶液を0.1ml滴下し、その直後に

10

20

30

40

50

塩酸を0.1ml滴下し、30秒間保持することでエッチングし、その後、水洗して乾燥させた。次いで、表面処理鋼板1について、走査型電子顕微鏡(SEM)により表面の反射電子像を得て、得られた反射電子像上に、図7(A)に示すように四本の直線を引き、上述した方法にしたがって、各直線上に位置する結晶粒の数から、ニッケル層14の平均結晶粒径を算出した。結果を図7(A)および表1に示す。

#### 【0068】

<走査型電子顕微鏡(SEM)による表面の観察>

表面処理鋼板1を用いて、ニッケル層14を電池容器の内面側とし、缶壁の厚みが0.15mmとなるように、LR6(JIS規格)の電池容器を作製した。そして、得られた電池容器について、底から10mm、25mm、および40mmの部分を、走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分析により測定することで、反射電子像、鉄の元素マップ、およびニッケルの元素マップを得た。結果を図8(A)~8(C)に示す。なお、図8(A)~8(C)においては、「Image」と記載された画像が反射電子像であり、「Feka」と記載された画像が鉄の元素マップであり、「Nika」と記載された画像がニッケルの元素マップである。なお、鉄の元素マップでは、鉄によるk線が観測された部分が白く写っている。ニッケルの元素マップでも、同様に、ニッケルによるk線が観測された部分が白く写っている。鉄の元素マップの画像については、画像処理ソフトにて2値化して、得られた画像全体に対する白く写っている部分の面積割合(すなわち、鉄の露出面積割合)を測定した。結果を図14および表2に示す。

10

#### 【0069】

20

##### 《実施例1》

ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して熱拡散処理を行う際の熱処理温度を600とした以外は、参考例Aと同様にして表面処理鋼板1を作製し、同様に測定および観察を行った。結果を図5(B), 6, 7(B), 9, 14および表1, 2に示す。

#### 【0070】

##### 《比較例1》

ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して、熱拡散処理および調質圧延をいづれも行わなかった以外は、実施例1と同様の条件にて、ニッケルめっき鋼板を作製した。そして、作製したニッケルめっき鋼板について、上述したように、高周波グロー放電発光分光分析により測定を行い、図5(C)に示す測定結果を得て、鉄-ニッケル拡散層として測定される厚み分(図5(C)において、Fe強度がその飽和値に対して10%の強度となった時点とNi強度が、その極大値を示した後に、極大値に対して10%の強度となった時点までの測定時間を厚みに換算した値)を、基準の厚みとして測定した。また、なお、比較例1では、ニッケル層14に代えて、ニッケルめっき層13の表面硬度および平均結晶粒径を測定した。なお、比較例1では、ニッケルめっき層13の平均結晶粒径を測定する際には、表面のエッチングは行わなかった。結果を図5(C), 6, 7(C), 10, 14および表1, 2に示す。

30

#### 【0071】

##### 《比較例2》

ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して熱拡散処理を行う際の熱処理温度を700とし、調質圧延を行わなかった以外は、実施例1と同様にして表面処理鋼板1を作製し、同様に測定および観察を行った。なお、比較例2では、ニッケル層14の平均結晶粒径を測定する際には、表面のエッチングは行わなかった。結果を図5(D), 6, 7(D), 11, 14および表1, 2に示す。

40

#### 【0072】

【表 1】

表 1

	熱処理前			熱処理後			
	めっき量 (g/m <sup>2</sup> )	温度 [°C]	時間 [分]	ニッケル層14 厚み[μm]	鉄-ニッケル拡散層12 厚み[μm]	厚み比率 Fe-Ni/Ni	ニッケル層14 平均結晶粒径[μm]
参考例A	10.7	430	1	1.12	0μm超、0.04μm未満	0 <	0.21
実施例1	10.7	600	1	1.17	0.24	0.205	0.45
比較例1	10.7	-	-	基準の厚み	基準の厚み	-	0.05*
比較例2	10.7	700	1	0.65	0.5	0.769	0.93

\*ニッケルめっき層13の平均結晶粒径を測定した。

10

【0073】

【表 2】

表 2

	熱処理条件		測定位置	鉄の露出面積割合 [%]
	温度 [°C]	時間 [分]		
参考例A	430	1	底から10mm	8.46
			底から25mm	7.12
			底から40mm	5.52
実施例1	600	1	底から10mm	10.08
			底から25mm	9.63
			底から40mm	7.84
比較例1	-	-	底から10mm	6.85
			底から25mm	5.15
			底から40mm	6.15
比較例2	700	1	底から10mm	12.74
			底から25mm	17.63
			底から40mm	18.50

20

30

【0074】

《参考例1》

原板として、実施例1と同様の鋼板11を準備した。そして、準備した鋼板11について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にて電解めっきを行い、鋼板11上に、厚さが20μmとなるようにニッケルめっき層13を形成した。なお、ニッケルめっき層13の厚みは、蛍光X線測定により、その付着量を求めた。

40

浴組成：硫酸ニッケル250g/L、塩化ニッケル45g/L、ホウ酸45g/L

pH：3.5～4.5

浴温：60

【0075】

そして、ニッケルめっき層13を形成した鋼板11について、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定することで、表面の反射電子像を得た。結果を図12(A)、13(A)に示す。なお、図13(A)は、図12(A)を拡大した画像である。

【0076】

次いで、ニッケルめっき層13を形成した鋼板11について、上述したニッケル層14の表面硬度の測定と同じ方法により、ニッケルめっき層13の表面硬度の測定を行った。

50

結果を図 15 に示す。

【0077】

《参考例 2》

参考例 1 と同様に、鋼板 11 を準備して、鋼板 11 上にニッケルめっき層 13 を形成した。次いで、ニッケルめっき層 13 を形成した鋼板 11 に対して、連続焼鈍により、熱処理温度 300、熱処理時間 41 秒、還元雰囲気の中で熱拡散処理を行なうことにより、鉄 - ニッケル拡散層 12 およびニッケル層 14 を形成し、表面処理鋼板 1 を得た。

【0078】

そして、得られた表面処理鋼板 1 について、参考例 1 と同様に、表面の反射電子像を得て、ニッケル層 14 の表面硬度の測定を行った。結果を図 15 に示す。

10

【0079】

《参考例 3 ~ 8》

ニッケルめっき層 13 を形成した鋼板 11 に対して熱拡散処理を行う際の熱処理温度を、400 (参考例 3)、500 (参考例 4)、600 (参考例 5)、700 (参考例 6)、800 (参考例 7)、900 (参考例 8) とした以外は、参考例 2 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、参考例 1 と同様に測定を行った。結果を図 12 (B) ~ 12 (E), 13 (B) ~ 13 (E), 15 に示す。

【0080】

表 1 に示すように、鉄 - ニッケル拡散層 12 の厚みが  $0.04 \sim 0.31 \mu\text{m}$  であり、かつ、鉄 - ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量が  $4.4 \text{ g/m}^2$  以上、 $10.8 \text{ g/m}^2$  未満である参考例 A, 実施例 1 では、図 8, 9 における鉄の元素マップで示されるように、鋼板 11 が表面処理鋼板 1 の表面まで拡散したことに由来する鉄の k 線は観測されなかった。具体的には、図 14 および表 2 に示すように、参考例 A, 実施例 1 では、鉄の元素マップ全体に対する白い部分の面積割合 (鉄の露出面積割合) が 11% 以下と小さく、鋼板 11 が表面処理鋼板 1 の表面まで拡散したことに由来する鉄の k 線は観測されなかった。なお、図 8, 9 における鉄の元素マップでは、鉄の k 線が観測された白い部分がまばらに存在しているが、これは、表面処理鋼板 1 の表面の微細な疵によって、ごくわずかに鋼板 11 が露出していることに起因するものであると考えられ、熱拡散処理によって鋼板 11 が表面処理鋼板 1 の表面まで拡散したことに起因するものではないと判断できる。

20

30

【0081】

また、図 7 に示すように、熱拡散処理を行った参考例 A, 実施例 1 は、熱拡散処理を行わなかった比較例 1 と比較して、熱拡散処理の熱処理温度が高くなるほど、結晶の粒子が大きくなっている (すなわち、結晶粒径が大きくなっている) ことが分かる。これは、熱処理温度が高いほど、ニッケル層 14 を構成する粒子の再結晶が進み、結晶粒径が大きくなることに起因すると考えられる。

【0082】

また、図 15 に示すように、参考例 1 ~ 8 における表面硬度の測定結果から、熱拡散処理の熱処理温度を 300 より大きくすることにより、ニッケル層 14 の表面硬度が低くなっている (ニッケルめっき層 13 が軟化している) ことが確認できる。このことから、ニッケル層 14 を構成する粒子の再結晶が進んでいると考えられる。なお、参考例 1 ~ 8 では、ニッケルめっき層 13 の厚みを  $20 \mu\text{m}$  と厚くしているため、表面硬度を測定する際に、下地である鋼板 11 の影響を受けずに、適切にニッケル層 14 の硬度を測定することができた。したがって、熱拡散処理の熱処理温度を 400 または 630 とした参考例 A, 実施例 1 では、ニッケル層 14 を構成する粒子の再結晶が進み、ニッケル層 14 の表面硬度が適度なものとなっていると考えられる。

40

【0083】

一方、表 1 に示すように、熱拡散処理を行わなかった比較例 1 では、ニッケル層 14 の平均結晶粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  未満となってしまった。これにより、比較例 1 では、ニッケル層 14 の表面硬度が高くなりすぎてしまい、電池容器として成形加工する際に、表面処理

50

鋼板 1 に、鋼板 1 1 まで達する深いひび割れが生じ、鋼板 1 1 の鉄が露出して、電池容器の耐食性が低下してしまうと考えられる。

また、表 1 に示すように、および熱拡散処理の熱処理温度を 700 とした比較例 2 では、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  以上となってしまう、また、ニッケル層 1 4 の厚みが 0.85  $\mu\text{m}$  未満となり、これにより、図 1 1 における鉄の元素マップで示されるように、鋼板 1 1 の鉄が表面処理鋼板 1 の表面付近まで拡散したことに由来する鉄の k 線が観測された。すなわち、上述した図 8, 9 と比較して、図 1 1 における鉄の元素マップでは、鉄の k 線に由来する白い点が多く、さらに固まって存在している（実際に、図 1 4 および表 2 を参照すると、図 8, 9（参考例 A、実施例 1）の鉄の元素マップでは、画像全体に対する白い部分の面積割合（鉄の露出面積割合）が 11% 以下である一方、図 1 1（比較例 2）の鉄の元素マップでは、電池容器の底から 25 mm および 40 mm において 15% 以上と高くなっている。）。

10

20

30

40

50

#### 【0084】

特に、熱処理温度が 700 である比較例 2 では、熱処理温度が 430 および 600 である参考例 A、実施例 1 と比較して、電池容器の底から 10 mm、25 mm および 40 mm のいずれの箇所においても、鉄の露出面積割合が増加している。このような比較例 2 における鉄の露出面積割合の増加は、特に、電池容器の底から 25 mm および 40 mm において顕著である。これは、表面処理鋼板 1 を用いて電池容器を形成する際、電池容器の底から遠いほど、つまり電池容器の口部分に近いほど、表面処理鋼板 1 は、延伸方向（電池容器に成形する際のプレス方向）と円周方向に絞られる力が加わり、より高負荷の加工が施されることとなる。

#### 【0085】

熱処理温度を 700 とした比較例 2 においては、熱拡散処理が過度に進んでニッケル層 1 4 の厚みが薄くなりすぎたことにより、上述した高負荷の加工が施された部分（電池容器の底から遠い部分）において、特に鋼板 1 1 の鉄の露出が増加してしまったと考えられる。このことは、図 1 1 に示す鉄の元素マップおよびニッケルの元素マップからも確認することができる。すなわち、図 1 1 を参照すると、鉄の元素マップでは、電池容器の底から遠いほど鉄の露出面積割合が増加しているとともに、鉄がまとまって露出している部分が多くなっている。このような鉄の元素マップを、対応するニッケルの元素マップと対照すると、鉄の元素マップ中における鉄がまとまって露出している部分の位置は、ニッケルの元素マップ中のニッケルの検出量が少なくなっている部分の位置と対応している。これにより、比較例 2 では、ニッケル層 1 4 の厚みが薄くなっている部分において、鉄の露出が増加していることが確認できる。

#### 【0086】

このことから、鋼板 1 1 の鉄が表面処理鋼板 1 の表面付近まで拡散したことにより、鉄 - ニッケルの拡散が進み過ぎ、表層のニッケル層が薄くなりすぎたために、表面処理鋼板 1 をプレス成型する際に、電池缶内面におけるニッケルによる被覆が不完全になってしまうと考えられる。さらに、表 1 に示すように、比較例 2 では、ニッケル層 1 4 の平均結晶粒径が 0.6  $\mu\text{m}$  超であり、図 6 よりピッカース硬度が参考例 A、実施例 1 に対し低くなっていた。

#### 【0087】

なお、熱拡散処理を行わなかった比較例 1 は、図 1 4 および表 2 に示す鉄の露出面積割合の数値のみに関していえば、430 および 600 で熱拡散処理を行った参考例 A、実施例 1 と比較して低い値となる傾向にある。しかしながら、比較例 1 では、図 1 0 に示す元素マップを参照すると、図 8, 9 に示す参考例 A、実施例 1 の元素マップと比較して、鉄の露出が特定の位置でまとまって発生している傾向にあり、この傾向は、特に、電池容器の底から 10 mm の箇所における元素マップで顕著である。これは、熱拡散処理を行わなかった比較例 1 において、表面のニッケルめっき層 1 3 が硬すぎることに起因すると考えられる。すなわち、表面処理鋼板 1 を電池容器に成形する際には、電池容器の底面部分がプレスに用いるパンチの円周部と接触し、曲げ加工が施されることとなるが、比較例

1の表面処理鋼板1は、表面のニッケルめっき層13が硬すぎるため、この曲げ加工時に、表面に深い割れが発生しやすくなってしまう。したがって、比較例1の表面処理鋼板1は、電池容器として用いた際に、表面に深い割れが発生した場合には、局所的に鉄が露出して、鉄が電解液に溶出してしまい、鉄の溶出に伴って電池内部にガスが発生するおそれがある。このようなガスが発生すると、電池内部の内圧が上昇してしまうおそれがある。

【0088】

《実施例2》

原板として、下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板（厚さ0.25mm）を焼鈍して得られた鋼板11を準備した。

C：0.045重量%、Mn：0.23重量%、Si：0.02重量%、P：0.012重量%、S：0.009重量%、Al：0.063重量%、N：0.0036重量%、残部：Feおよび不可避免的不純物

10

【0089】

そして、準備した鋼板11について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にて電解めっきを行い、鋼板11上に、付着量が $8.9\text{ g/m}^2$ となるようにニッケルめっき層13を形成した。その後、ニッケルめっき層13の厚みは、蛍光X線測定により、その付着量を求めた。

浴組成：硫酸ニッケル250g/L、塩化ニッケル45g/L、ホウ酸45g/L

pH：3.5～4.5

浴温：60

電流密度：20A/dm<sup>2</sup>

通電時間：16秒

20

【0090】

次いで、ニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対して、連続焼鈍により、熱処理温度480、熱処理時間30秒、還元雰囲気の中で熱拡散処理を行なうことにより、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14を形成し、表面処理鋼板1を得た。

【0091】

次いで、得られた表面処理鋼板1に対して、伸び率1%の条件下にて調質圧延を行った。調質圧延後の表面処理鋼板1の厚みは、0.250mmであった。

【0092】

そして、表面処理鋼板1を用いて、上述した方法に従い、鉄-ニッケル拡散層12およびニッケル層14の厚みの測定を行った。また、測定した結果に基づいて、ニッケル層14の厚みに対する、鉄-ニッケル拡散層12の厚みの比（鉄-ニッケル拡散層12の厚み/ニッケル層14の厚み）を求めた。結果を表3に示す。

30

【0093】

《実施例3～9》

ニッケルめっき層13の厚み、およびニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対する連続焼鈍の条件（熱処理条件）を、表3に示すように変更した以外は、実施例3と同様に、表面処理鋼板1を得て、同様に測定を行った。結果を表3に示す。

【0094】

《比較例3》

ニッケルめっき層13を形成した後に連続焼鈍および調質圧延をいずれも行わなかった以外は、実施例3と同様の条件にて、ニッケルめっき鋼板を作製した。結果を表3に示す。

40

【0095】

《比較例4～6》

ニッケルめっき層13の厚み、およびニッケルめっき層13を形成した鋼板11に対する連続焼鈍の条件（熱処理条件）を、表3に示すように変更した以外は、実施例3と同様に、表面処理鋼板1を得て、同様に測定を行った。結果を表3に示す。

【0096】

50

【表 3】

表 3

	熱処理前	熱処理条件		熱処理後		
	めっき量 (g/m <sup>2</sup> )	温度 [°C]	時間	ニッケル層14 厚み[μm]	鉄-ニッケル拡散層12 厚み[μm]	厚み比率 Fe-Ni/Ni
実施例2	10.1	480	30秒	1.09	0.10	0.092
実施例3	4.5	500	30秒	0.47	0.07	0.159
実施例4	9.2	500	30秒	0.97	0.13	0.13
実施例5	9.9	500	30秒	1.04	0.14	0.135
実施例6	10.0	500	60秒	1.05	0.14	0.133
実施例7	10.1	550	30秒	1.06	0.15	0.142
実施例8	9.8	580	60秒	1.00	0.20	0.200
実施例9	10.7	600	30秒	1.07	0.26	0.243
比較例3	9.0	-	-	1.00	なし	-
比較例4	9.7	500	60分	0.91	0.35	0.39
比較例5	9.9	700	30秒	0.89	0.44	0.494
比較例6	18.6	700	30秒	1.87	0.45	0.241

10

20

## 【0097】

次いで、実施例3、4および比較例4～6の表面処理鋼板1、ならびに比較例3のニッケルめっき鋼板について、下記の方法にしたがい、電池容器に成形した場合における、電池容器の耐食性の評価を行った。

## 【0098】

<耐食性評価(その1)>

表面処理鋼板1をプレス機で所定形状に打ち抜くことでブランクを作製し、ニッケル層14が内面側となるように、下記条件にて絞り加工を行うことで、電池容器を作製した(なお、ニッケルめっき鋼板を用いた場合には、ニッケルめっき層13が内面側となるように電池容器を作製した)。すなわち、絞りダイス(または、しごきダイス)を6段配置してなる絞り兼しごき機と、パンチとを用いて、ブランクに対して絞りしごき加工を行うことで筒状体を得て、得られた筒状体の開口部付近の耳部を切断することにより、電池容器を得た。絞り加工は、加工後の缶底から10mmの位置における缶壁の厚みが±5%となるようにクリアランスを設定したダイスを用いた。

30

次いで、得られた電池容器について、10mol/Lの水酸化カリウムの溶液を充填して密封し、60、480時間の条件で保持した後、電池容器の内面から溶液中に溶出したFeイオンの溶出量を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)(島津製作所製ICPE-9000)により測定し、以下の基準で評価した。以下の基準においては、評価がAまたはBであれば、電池容器の内面からの鉄の溶出が十分に抑制されていると判断した。結果を表4に示す。

40

A: Feイオンの溶出量が33mg/L未満

B: Feイオンの溶出量が33～35mg/L

C: Feイオンの溶出量が35mg/L超

## 【0099】

【表 4】

表 4

	熱処理前	熱処理条件		熱処理後			耐食性評価(その1)
	めっき量 (g/m <sup>2</sup> )	温度 [°C]	時間	ニッケル層14 厚み[μm]	鉄-ニッケル拡散層12 厚み[μm]	厚み比率 Fe-Ni/Ni	判定*1
実施例3	4.5	500	30秒	0.47	0.07	0.159	A
実施例4	9.2	500	30秒	0.97	0.13	0.13	A
比較例3	9.0	-	-	1.0	なし	-	B
比較例4	9.7	500	60分	0.91	0.35	0.39	B
比較例5	9.9	700	30秒	0.89	0.44	0.494	C
比較例6	18.6	700	30秒	1.87	0.45	0.241	B

\*1 判定基準  
A:33未満  
B:33~35  
C:35超

## 【0100】

表4に示すように、鉄-ニッケル拡散層12の厚みが0.04~0.31μmであり、かつ、鉄-ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量が4.4g/m<sup>2</sup>以上、10.8g/m<sup>2</sup>未満である実施例3,4は、いずれも、耐食性に優れるという結果であった。すなわち、実施例3,4は、従来の表面処理鋼板と同等の耐食性を有する比較例5,6を基準とした場合に、この比較例5,6に対して同等以上の耐食性を有することが確認された。

## 【0101】

一方、表4に示すように、熱拡散処理を行わなかった比較例3は、耐食性の評価結果が良好であったものの、熱拡散処理を行わなかったことで鉄-ニッケル拡散層12が形成されておらず、これにより、ニッケルめっき層13の密着性に劣るものと考えられる。

さらに、熱拡散処理を行った場合であっても、過剰な熱拡散処理により、鉄-ニッケル拡散層12の厚みが厚くなりすぎた場合には、ニッケル層14の表面に鉄が露出してしまったと考えられ、比較例5のように、従来の表面処理鋼板と同等の耐食性を有する比較例6を基準とした場合に、この比較例6に対して、耐食性が同等以下であるという結果であった。

また、比較例6の表面処理鋼板は、鉄-ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量が多すぎる(ニッケルめっき層13の厚みが厚すぎる)ため、電池容器として用いた場合に、缶壁が厚くなってしまい、容積率が低下してしまうと考えられる。

## 【0102】

次いで、実施例3,4および比較例4の表面処理鋼板1について、下記の方法にしたがい、

耐食性評価(その1)よりも高負荷の絞りしごき加工を行うことで電池容器を作製し、より厳しい条件で電池容器の耐食性の評価を行った。

## 【0103】

<耐食性評価(その2)>

絞り兼しごき機における6段の絞りダイス(または、しごきダイス)として、以下のようにより、耐食性評価(その1)よりも高負荷の絞りしごき加工を行うことで電池容器を作製した以外は、耐食性評価(その1)と同様に電池容器の作製およびFeイオンの溶出量の測定を行い、以下の基準で評価を行った。結果を表5に示す。

絞りしごき加工は、加工後の缶底から10mmの位置における缶壁の厚みが0.15mmになるようにクリアランスを設定したダイスを用いた。

また、電池容器の内面から溶液中に溶出したFeイオンの溶出量については、以下の基準で評価した。以下の基準においては、評価がAまたはBであれば、電池容器の内面から

の鉄の溶出が十分に抑制されていると判断した。

A : F e イオンの溶出量が 3 5 m g / L 未 満

B : F e イオンの溶出量が 3 5 ~ 3 8 m g / L

C : F e イオンの溶出量が 3 8 m g / L 超

【 0 1 0 4 】

【 表 5 】

表 5

	熱処理前	熱処理条件		熱処理後			耐食性評価(その2)
	めっき量 (g/m <sup>2</sup> )	温度 [°C]	時間	ニッケル層14 厚み[μm]	鉄-ニッケル拡散層12 厚み[μm]	厚み比率 Fe-Ni/Ni	判定*2
実施例3	4.5	500	30秒	0.47	0.07	0.159	B
実施例4	9.2	500	30秒	0.97	0.13	0.13	A
比較例4	9.1	500	60分	0.91	0.35	0.39	C

\*2 判定基準

A:35未満

B:35~38

C:38超

10

【 0 1 0 5 】

表 5 に示すように、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが 0 . 0 4 ~ 0 . 3 1 μ m であり、かつ、鉄 - ニッケル拡散層およびニッケル層に含まれるニッケルの合計量が 4 . 4 g / m<sup>2</sup> 以上、1 0 . 8 g / m<sup>2</sup> 未満である実施例 3 , 4 は、上述した耐食性評価 ( その 1 ) よりも高負荷の絞りしごき加工を行うことで電池容器を作製した場合においても、耐食性に優れるという結果であった。

20

【 0 1 0 6 】

一方、表 5 に示すように、過剰な熱拡散処理により、鉄 - ニッケル拡散層 1 2 の厚みが厚くなりすぎた比較例 4 は、ニッケル層 1 4 の表面に鉄が露出してしまったと考えられ、高負荷の絞りしごき加工を行うことで電池容器を作製した際に、耐食性に劣るという結果であった。

30

【 符号の説明 】

【 0 1 0 7 】

1 ... 表面処理鋼板

1 1 ... 鋼板

1 2 ... 鉄 - ニッケル拡散層

1 3 ... ニッケルめっき層

1 4 ... ニッケル層

2 ... アルカリ電池

2 1 ... 正極缶

2 1 1 ... 正極端子

2 2 ... 負極端子

2 3 ... 正極合剤

2 4 ... 負極合剤

2 5 ... セパレータ

2 6 ... 集電体

2 7 ... ガスケット

2 8 ... 絶縁リング

2 9 ... 外装

40

【 図 1 】

【 図 2 】

図 1

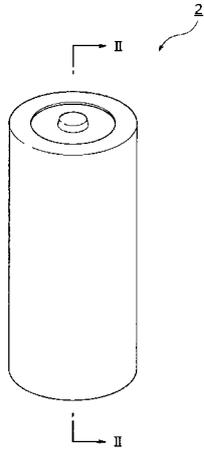
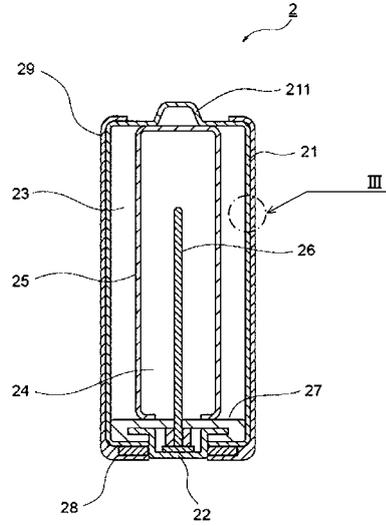


図 2



【 図 3 】

【 図 4 】

図 3

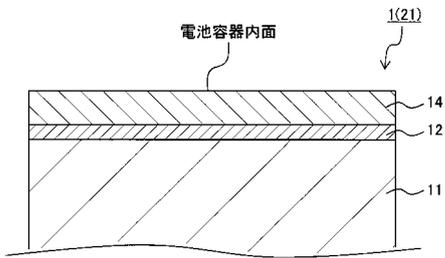
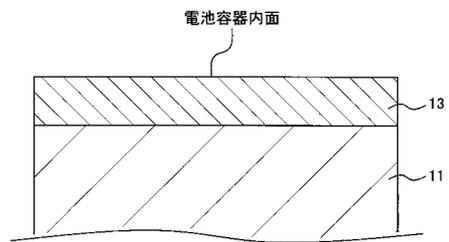


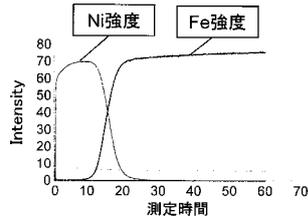
図 4



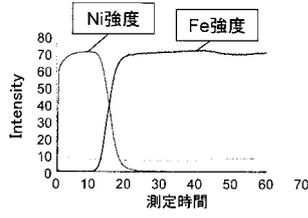
【 図 5 】

図 5

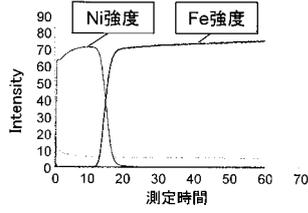
(A) 参考例A (430°C)



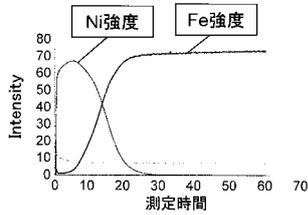
(B) 実施例1 (600°C)



(C) 比較例1 (熱処理なし)



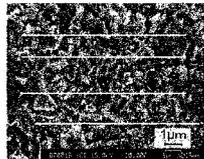
(D) 比較例2 (700°C)



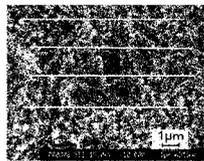
【 図 7 】

図 7

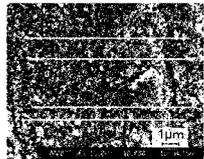
(A) 参考例A (430°C)



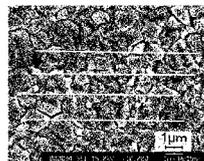
(B) 実施例1 (600°C)



(C) 比較例1 (熱処理なし)

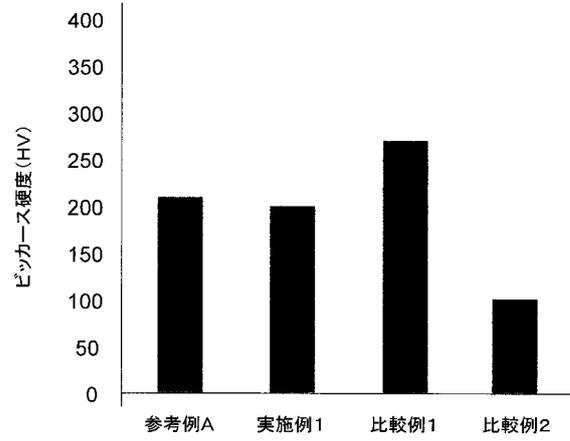


(D) 比較例2 (700°C)



【 図 6 】

図 6



【 図 8 】

図 8

(A) 参考例A (430°C) 底から10mm



(B) 参考例A (430°C) 底から25mm

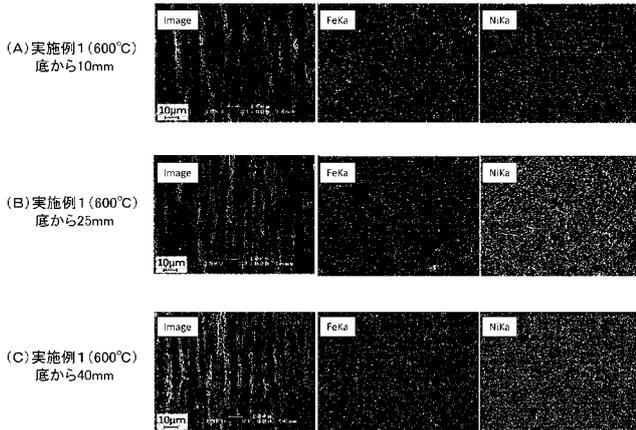


(C) 参考例A (430°C) 底から40mm



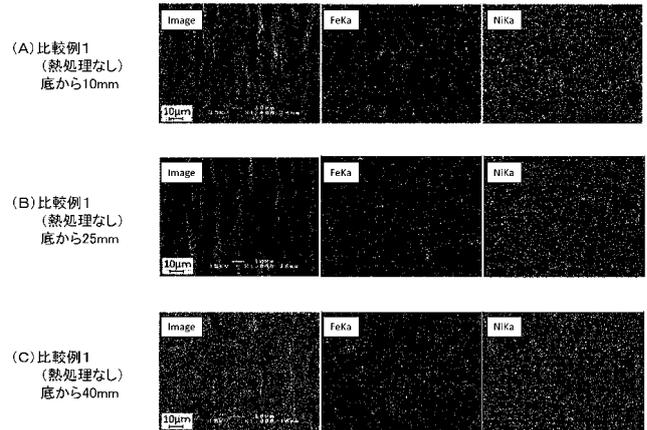
【 図 9 】

図 9



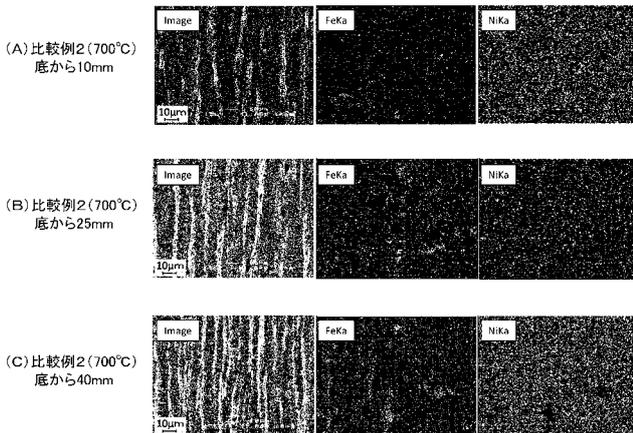
【 図 1 0 】

図 10



【 図 1 1 】

図 11



【 図 1 2 】

図 12

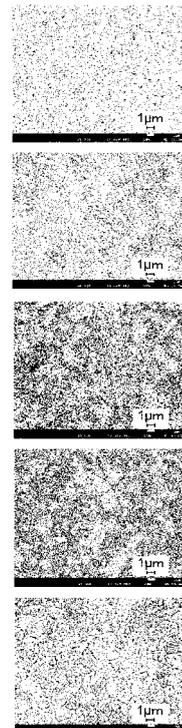
(A) 参考例1 (熱処理なし)

(B) 参考例3 (400°C)

(C) 参考例5 (600°C)

(D) 参考例6 (700°C)

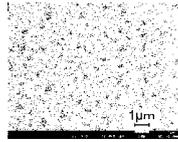
(E) 参考例7 (800°C)



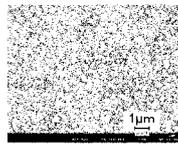
【 図 1 3 】

図 13

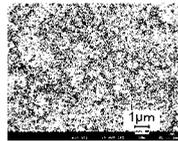
(A) 参考例1 (熱処理なし)



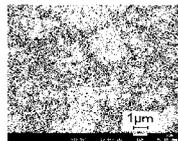
(B) 参考例3 (400°C)



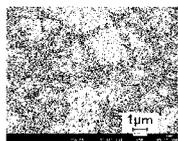
(C) 参考例5 (600°C)



(D) 参考例6 (700°C)

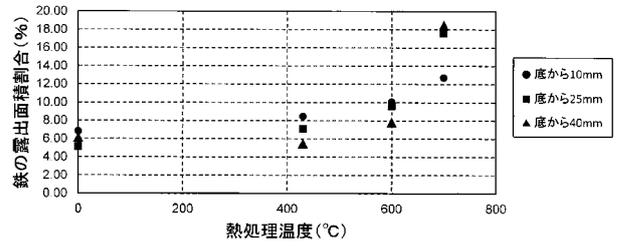


(E) 参考例7 (800°C)



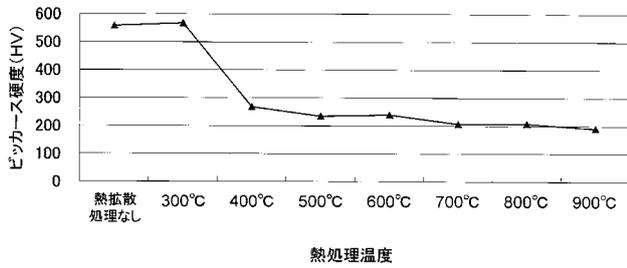
【 図 1 4 】

図 14



【 図 1 5 】

図 15



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/086119
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C25D5/50(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D5/50, C25D5/26, C25D7/00, H01M2/02  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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/098718 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 27 November 2003 (27.11.2003), entire text & JP 4159051 B2 & US 2005/0089752 A1 & US 2008/0305392 A1 & US 2011/0159355 A1 & US 2012/0231329 A1 & US 2014/0147735 A1 & EP 1498963 A1 & KR 10-2004-0097285 A & AU 2003227401 A & CN 1647293 A	1-7
A	JP 2006-93095 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), entire text (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 09 February 2017 (09.02.17)		Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)
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/JP2016/086119

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 2013-170308 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 02 September 2013 (02.09.2013), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-9401 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), entire text & WO 2014/007025 A1	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 8 6 1 1 9													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D5/50(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(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 (IPC)) Int.Cl. C25D5/50, C25D5/26, C25D7/00, H01M2/02															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 03/098718 A1 (東洋鋼板株式会社) 2003. 11. 27, 全文 & JP 4159051 B2 & US 2005/0089752 A1 & US 2008/0305392 A1 & US 2011/0159355 A1 & US 2012/0231329 A1 & US 2014/0147735 A1 & EP 1498963 A1 & KR 10-2004-0097285 A & AU 2003227401 A & CN 1647293 A	1-7													
A	JP 2006-93095 A (東洋鋼板株式会社) 2006. 04. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-7													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 09. 02. 2017		国際調査報告の発送日 21. 02. 2017													
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) 國方 康伸	4E 9442												
		電話番号 03-3581-1101	内線 3425												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/086119
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 2013-170308 A (新日鐵住金株式会社) 2013.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-9401 A (東洋鋼板株式会社) 2014.01.20, 全文 & WO 2014/007025 A1	1-7

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, 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, KW, 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 三奈木 秀幸

山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内

Fターム(参考) 4K024 AA03 AB01 BA03 BB25 CA01 CA06 DB01 GA04

5H011 AA02 AA03 CC06 DD18 KK00 KK01 KK04 KK07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。