

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/015847 A1

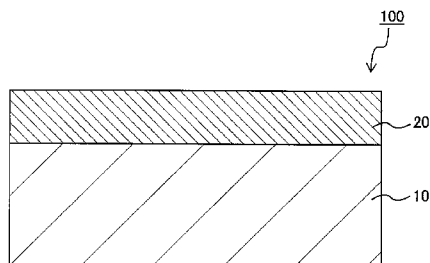
- (51) 国際特許分類:
H01M 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061021
- (22) 国際出願日: 2014年4月18日(18.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-158574 2013年7月31日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼鋳株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀江 慎一郎(HORIE, Shinichirou); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉岡 興(YOSHIOKA, Koh); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 石原 和彦(ISHIHARA, Kazuhiko); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED STEEL SHEET FOR BATTERY CONTAINERS

(54) 発明の名称: 電池容器用表面処理鋼板の製造方法

図 1



(57) Abstract: Provided is a method for producing a surface-treated steel sheet (100) for battery containers, which is characterized by comprising: a first step wherein an iron-nickel alloy plating layer is formed on at least one surface of a steel sheet (10); a second step wherein a nickel plating layer is formed on the iron-nickel alloy plating layer; and a third step wherein the steel sheet is subjected to a heat treatment after the formation of the nickel plating layer so that an iron-nickel alloy layer (20) that has an Fe atom content ratio of 12-55 at% in the outermost surface thereof is formed as the outermost layer by means of thermal diffusion. According to the present invention, the surface-treated steel sheet (100) for battery containers is capable of suppressing dissolution of iron within a battery if used for a battery container thereof, thereby enabling elongation of the service life of the battery. In addition, this method for producing a surface-treated steel sheet for battery containers enables improvement of battery characteristics such as discharge characteristics.

(57) 要約: 鋼板(10)の少なくとも一方の面に、鉄-ニッケル合金めっき層を形成する第1工程と、前記鉄-ニッケル合金めっき層上に、ニッケルめっき層を形成する第2工程と、前記ニッケルめっき層を形成した後に熱処理を施すことで、熱拡散により、最表面におけるFe原子の含有割合が12~55原子%である鉄-ニッケル合金層(20)を、最表層に形成する第3工程と、を有

することを特徴とする電池容器用表面処理鋼板(100)の製造方法を提供する。本発明によれば、電池容器として用いた際に、電池内部における鉄の溶出を抑制することができ、これにより、電池の長寿命化が可能であり、しかも、放電特性などの電池特性が向上された電池容器用表面処理鋼板の製造方法を提供することができる。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電池容器用表面処理鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電池容器用表面処理鋼板の製造方法に関する。

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、その作動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として、たとえば、特許文献1では、鋼板上にニッケルめっき層を形成した後、鉄－ニッケル合金めっき層を形成し、該鉄－ニッケル合金層が電池容器内面となるように加工成形してなる電池容器が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-123797号公報

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に開示されている電池容器では、鋼板上に形成される鉄－ニッケル合金めっき層について、Fe原子の含有割合が高すぎる場合には、電池内部における鉄の溶出を有効に抑制することができないという問題があった。また、鉄－ニッケル合金めっき層について、Fe原子の含有割合が低すぎる場合には、鋼板中の鉄と標準電極電位の差があるニッケルの含有割合が高くなるため、電池容器として成形する際に電池容器内面が深くひび割れて鋼板が露出してしまった場合に、このような標準電極電位

の差に起因して、鋼板から鉄が溶出し易くなってしまうという問題があった。

[0006] 本発明の目的は、電池容器として用いた際に、電池内部における鉄の溶出を抑制することができ、これにより、電池の長寿命化が可能であり、しかも、放電特性などの電池特性が向上された電池容器用表面処理鋼板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、鋼板の少なくとも一方の面に、鉄－ニッケル合金めっき層およびニッケルめっき層をこの順で形成した後、熱処理によって最表層に形成した鉄－ニッケル合金層について、最表面におけるFe原子の含有割合を12～55原子%とすることにより、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、鋼板の少なくとも一方の面に、鉄－ニッケル合金めっき層を形成する第1工程と、前記鉄－ニッケル合金めっき層上に、ニッケルめっき層を形成する第2工程と、前記ニッケルめっき層を形成した後に熱処理を施すことで、熱拡散により、最表面におけるFe原子の含有割合が12～55原子%である鉄－ニッケル合金層を、最表層に形成する第3工程と、を有することを特徴とする電池容器用表面処理鋼板の製造方法が提供される。

[0009] 本発明の製造方法において、前記第1工程で前記鉄－ニッケル合金めっき層を形成する際に、Fe原子の含有割合が15～65原子%である鉄－ニッケル合金めっき層を形成することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第2工程で前記ニッケルめっき層を形成する際に、厚みが0.1～0.5 μm であるニッケルめっき層を形成することが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電池容器として用いた際に、電池内部における鉄の溶出を抑制することができ、これにより、電池の長寿命化が可能であり、しかも

、放電特性などの電池特性が向上された電池容器用表面処理鋼板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、第1実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板の構成図である。

[図2]図2は、第1実施形態に係る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3]図3は、第1実施形態に係る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Ni強度およびFe強度を測定した結果を示す図である。

[図4]図4は、第2実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板の構成図である。

[図5]図5は、第2実施形態に係る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6]図6は、第2実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板の別の例を示す構成図である。

[図7]図7は、実施例および比較例で得られた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図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、図面に基づいて、本発明の実施形態について説明する。

[0013] <<第1実施形態>>

図1は、本実施形態に係る製造方法により製造される電池容器用表面処理鋼板100の構成を示す図である。本実施形態においては、鋼板10の少なくとも片面に鉄-ニッケル合金めっきを施した後、ニッケルめっきを施し、その後さらに連続焼鈍や箱型焼鈍などの熱処理を施すことで、図1に示すように、鋼板10上に鉄-ニッケル合金層20が形成された電池容器用表面処理鋼板100が製造される。

[0014] <鋼板10>

本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100の基板となる鋼板10として

は、絞り加工性、絞りしごき加工性、絞り加工と曲げ戻し加工による加工（DTR）の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0.01～0.15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。

[0015] 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、次いで圧延油を電解洗浄したもの、あるいは前記電解洗浄後に、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いる。この場合における、焼鈍は、連続焼鈍あるいは箱型焼鈍のいずれでもよく、特に限定されない。

[0016] <鉄-ニッケル合金層20>

鉄-ニッケル合金層20は、図1に示すように、電池容器用表面処理鋼板100の最表層となる層であり、鋼板10上に鉄-ニッケル合金めっきを施した後、ニッケルめっきを施し、その後さらに連続焼鈍や箱型焼鈍などの熱処理を施すことにより形成される。

[0017] 具体的には、図2に示すように、まず、鋼板10上に、鉄-ニッケル合金めっきを施すことにより鉄-ニッケル合金めっき層30を形成し、その後、形成した鉄-ニッケル合金めっき層30上にニッケルめっきを施すことによりニッケルめっき層40を形成することで、表面処理鋼板を得る。次いで、図2に示す表面処理鋼板に熱処理を施し、各層を熱拡散させることで、最表面まで鉄を拡散させ、これにより、鉄-ニッケル合金層20形成し、図1に示す電池容器用表面処理鋼板100が得られる。

[0018] そして、本実施形態においては、このように形成される鉄-ニッケル合金層20は、最表面におけるFe原子の含有割合が、12～55原子%の範囲に制御されたものである。

[0019] 本実施形態においては、形成した鉄-ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を上記範囲に制御することにより、得られる電池容器用表面処理鋼板100を電池容器として用いた際に、鉄-ニッケル合金層20

0の表面に存在するニッケルの作用により、電解液への鉄の溶出を抑制することができる。そのため、本実施形態においては、電池容器として用いた際に、電解液への鉄の溶出を抑制できることにより、鉄の溶出に伴って発生するガスによる電池容器の破損を防止することができ、さらには、電池容器の耐漏液性を向上させることで電池の長寿命化を図ることができる。

[0020] 加えて、本実施形態においては、鉄－ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を上記範囲に制御することにより、鉄－ニッケル合金層20の表面の硬度を適度なものとすることができる。これにより、得られる電池容器用表面処理鋼板100を電池容器として成形する際において、鉄－ニッケル合金層20が電池容器内面となるようにして、絞り、しごき、D1またはDTR成形などの加工を施した場合に、鉄－ニッケル合金層20の表面に微細で深さの浅いひび割れを生じさせることができる。そして、このような微細で深さの浅いひび割れにより、鉄－ニッケル合金層20と電池に用いる正極合剤との接触面積を増大させることができ、これにより、電池の内部抵抗が低下し、放電特性などの電池特性を向上させることができる。

[0021] なお、鉄－ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合が低すぎると、鉄－ニッケル合金層20の硬度が低くなりすぎてしまい、電池容器として成形加工する際に、電池容器内面を適切にひび割れさせることができないため、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。あるいは、鉄－ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合が大きすぎると、鉄－ニッケル合金層20について、最表面のニッケルの含有割合が低下することで耐食性が低下し、得られる電池容器用表面処理鋼板100を電池容器として用いた際に、電解液に鉄が溶出し易くなってしまう。

[0022] 本実施形態においては、鉄－ニッケル合金層20は、その最表面におけるFe原子の含有割合が、12～55原子%であり、好ましくは12～53原子%、より好ましくは15～50原子%である。鉄－ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を上記範囲に制御することにより、上述

したように、得られる電池容器用表面処理鋼板 100 を電池容器として用いた際に、耐漏液性および電池特性を向上させることができる。なお、鉄－ニッケル合金層 20 の最表面における Fe 原子の含有割合を測定する方法としては、たとえば、走査型オージェ電子分光分析装置により、鉄－ニッケル合金層 20 の表面を測定する方法を用いることができる。

[0023] また、本実施形態においては、鉄－ニッケル合金層 20 の表面の硬度としては、ビッカース硬度（HV）で、好ましくは 210～250 である。鉄－ニッケル合金層 20 の表面のビッカース硬度が高すぎると、電池容器として成形加工する際に、鉄－ニッケル合金層 20 に深いひび割れが生じて鋼板 100 が露出してしまい、これにより、電池容器として用いた場合に、鋼板 100 の露出した部分から鉄が溶出し、耐漏液性が低下してしまう。一方、鉄－ニッケル合金層 20 の表面のビッカース硬度が低すぎると、電池容器として成形加工する際に、電池容器内面を適切にひび割れさせることができないため、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。

[0024] 鉄－ニッケル合金層 20 の厚みは、特に限定されないが、好ましくは 0.6～3.0 μm である。鉄－ニッケル合金層 20 の厚みを上記範囲とすることにより、得られる電池容器用表面処理鋼板 100 を電池容器として用いた際における、電池容器の耐漏液性および電池特性がより向上する。

[0025] なお、鉄－ニッケル合金層 20 の厚みは、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、電池容器用表面処理鋼板 100 について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、鉄－ニッケル合金層 20 の深さ方向に向かって Ni 強度の推移を測定し、測定開始から、ニッケルが存在しなくなるまでの深さを検出することにより、鉄－ニッケル合金層 20 の厚みを求めることができる。

[0026] この際においては、本実施形態では、電池容器用表面処理鋼板 100 について Ni 強度を測定した際における、Ni 強度の最大値を基準として、Ni 強度が最大値の 1/10 以上である領域をニッケルが存在する領域とするこ

とができる。そのため、本実施形態においては、電池容器用表面処理鋼板 100 について深さ方向に Ni 強度を測定していき、測定開始の時点を経験として、Ni 強度が、Ni 強度の最大値の $1/10$ 未満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-ニッケル合金層 20 の厚みを求めることができる。

[0027] ここで、図 3 は、電池容器用表面処理鋼板 100 について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、鉄-ニッケル合金層 20 の深さ方向に向かって Ni 強度および Fe 強度の推移を測定した結果を示すグラフである。なお、図 3 においては、横軸が高周波グロー放電発光分光分析装置による測定時間を示しており、縦軸が測定された Ni 強度または Fe 強度を示している。たとえば、図 3 に示すグラフにおいては、Ni 強度の最大値は約 3 sec の時点での値となっており、Ni 強度が、このような最大値の $1/10$ 未満となった時点（図 3 において、「Ni 強度 $1/10$ 」で示した時点）を、測定開始から約 46 sec の時点と算出することができ、これにより、算出された約 46 sec の測定時間に基づいて、鉄-ニッケル合金層 20 の厚みを求めることができる。

[0028] <電池容器用表面処理鋼板 100 の製造方法>

次いで、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100 の製造方法について、説明する。

本実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 は、図 2 に示すように、鋼板 10 上に鉄-ニッケル合金めっき層 30 およびニッケルめっき層 40 をこの順で形成した後、熱処理を施し、各層を熱拡散させることで、最表面まで鉄を拡散させ、これにより、最表層として鉄-ニッケル合金層 20 を形成することにより製造される。

[0029] 具体的には、まず、鋼板 10 を構成するための鋼板を準備し、鋼板 10 に対して鉄-ニッケル合金めっきを施すことにより、鋼板 10 上に鉄-ニッケル合金めっき層 30 を形成する。鉄-ニッケル合金めっきは、たとえば、電解めっき、無電解めっきなどの方法により行うことができるが、得られる鉄

ーニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を制御し易いという点より、電解めっきにより行うことが好ましい。

[0030] たとえば、鉄ーニッケル合金めっきを電解めっきにより行う場合には、鉄ーニッケル合金層20を構成することとなる鉄塩およびニッケル塩に加え、緩衝剤などを含有させためっき浴（鉄ーニッケルめっき浴）を用いて、鋼板10上にめっきを施すことにより行われる。鉄ーニッケルめっき浴の具体例としては、ワット浴やスルファミン酸浴などをベースとし、硫酸鉄などの鉄塩と、硫酸ニッケル、塩化ニッケルなどのニッケル塩と、ホウ酸、クエン酸などの緩衝剤を加えためっき浴などが挙げられる。

[0031] なお、鉄ーニッケルめっき浴に含有させる鉄塩およびニッケル塩としては、特に限定されないが、鉄塩としては、硫酸鉄、塩化鉄、スルファミン酸鉄、クエン酸鉄が好ましく、また、ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケルが好ましい。

[0032] 本実施形態においては、鉄ーニッケル合金めっきによって形成される鉄ーニッケル合金めっき層30について、Fe原子およびNi原子の含有割合は、特に限定されるものではないが、Fe原子の含有割合が、好ましくは15～65原子%、より好ましくは20～60原子%である。また、Ni原子の含有割合は、好ましくは35～85原子%、より好ましくは40～80原子%である。Fe原子およびNi原子の含有割合を上記範囲とすることにより、得られる鉄ーニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を上述した範囲に制御することができる。なお、このようなFe原子およびNi原子の含有割合の制御は、鉄ーニッケルめっき浴の組成を適宜調整することによって行うことができる。

[0033] また、鉄ーニッケル合金めっきによって形成される鉄ーニッケル合金めっき層30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.5～1.5 μm 、より好ましくは0.5～1.0 μm である。鉄ーニッケル合金めっき層30の厚みを上記範囲とすることにより、この鉄ーニッケル合金めっき層30上

にニッケルめっき層40を形成した後に熱処理を施す際において、鉄-ニッケル合金めっき層30を良好に熱拡散させることができ、得られる鉄-ニッケル合金層20の最表面におけるFe原子の含有割合を上述した範囲に制御することができる。

[0034] また、鉄-ニッケルめっき浴のpHは、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.5～2.9である。鉄-ニッケルめっき浴のpHを上記範囲とすることにより、鉄-ニッケルめっき浴中における鉄系のスラッジ（沈殿物）の発生を防止することができ、これにより、鋼板10上へのスラッジの付着を防ぐことができ、加えて、鉄-ニッケルめっき浴中の鉄イオンの濃度を適切に管理できるため、鉄-ニッケル合金めっきを良好に行うことができる。

[0035] さらに、鉄-ニッケルめっき浴の浴温は、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃である。また、鉄-ニッケルめっき浴により電解めっきを施す際における電流密度は、好ましくは5～40 A/dm²、より好ましくは5～30 A/dm²である。電解めっきを行う際における鉄-ニッケルめっき浴の浴温および電流密度を上記範囲とすることにより、鉄-ニッケル合金めっきを良好に行うことができる。

[0036] 次いで、本実施形態においては、鉄-ニッケル合金めっきによって形成した鉄-ニッケル合金めっき層30に対してニッケルめっきを施すことにより、鉄-ニッケル合金めっき層30上にニッケルめっき層40を形成し、図2に示す表面処理鋼板を得る。なお、ニッケルめっき層40を形成するためのニッケルめっきとしては、ワット浴やスルファミン酸浴などの公知の方法を用いることができる。

[0037] ここで、ニッケルめっきによって形成されるニッケルめっき層40の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.1～0.5 μmである。ニッケルめっき層40の厚みを上記範囲とすることにより、ニッケルめっき層40を形成した後に熱処理を施す際において、ニッケルめっき層40が、鉄-ニッケル合金めっき層30や鋼板10と十分に熱拡散し、得られる鉄-ニッケル

合金層 20 の最表面における Fe 原子の含有割合を上述した範囲に制御することができる。また、ニッケルめっき層 40 の厚みを上述した範囲とすることにより、熱処理によってニッケルめっき層 40 を十分に熱拡散させる際の熱処理温度を低温とすることができ、あるいは熱処理時間を短時間とすることができるため、熱による鋼板 10 の変質を防止することができる。

[0038] 次いで、本実施形態においては、ニッケルめっき層 40 を形成した後、得られた表面処理鋼板に対して熱処理を施す。この際においては、熱処理により、表面処理鋼板を構成する各層を熱拡散させることで、最表面まで鉄を拡散させ、これにより、図 1 に示すように、最表層に鉄－ニッケル合金層 20 を形成する。

[0039] なお、熱処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば、連続焼鈍や箱型焼鈍などの方法を用いることができる。熱処理を連続焼鈍により行う場合には、熱処理温度：700～800℃、熱処理時間：10秒～300秒とすることが好ましく、また、熱処理を箱型焼鈍により行う場合には、熱処理温度：450～650℃、熱処理時間：1時間～10時間、熱処理雰囲気：非酸化性雰囲気または還元性保護ガス雰囲気とすることが好ましい。なお、熱処理雰囲気を、還元性保護ガス雰囲気とする場合には、保護ガスとして、熱伝達のよい水素富化焼鈍と呼ばれるアンモニアクラック法により生成される 75%水素－25%窒素からなる保護ガスを用いることが好ましい。

[0040] 本実施形態においては、熱処理により形成される鉄－ニッケル合金層 20 は、上述したように、その最表面における Fe 原子の含有割合が、12～55原子%であり、好ましくは12～53原子%、より好ましくは15～50原子%である。Fe 原子の含有割合を上記範囲とすることにより、得られる電池容器用表面処理鋼板 100 を電池容器として用いた際に、耐漏液性および電池特性を向上させることができる。ここで、鉄－ニッケル合金層 20 の最表面における Fe 原子の含有割合を上記範囲とする方法としては、たとえば、上述した鉄－ニッケルめっき浴中の鉄塩およびニッケル塩の含有割合を調整する方法や、鉄－ニッケル合金めっき層 30 およびニッケルめっき層 4

0の厚みを調整する方法が挙げられる。

[0041] 以上のようにして、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は製造される。

[0042] 本実施形態によれば、上述したように、鋼板10上に鉄－ニッケル合金めっき層30およびニッケルめっき層40をこの順で形成した後、熱処理を施すことで、最表面におけるFe原子の含有割合が上記範囲である鉄－ニッケル合金層20を、最表層に形成することにより、得られる電池容器用表面処理鋼板100を電池容器として用いた際に、耐漏液性および電池特性を向上させることができる。

[0043] なお、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100においては、鉄－ニッケル合金層20中におけるFe原子の含有割合は、最表面で最も小さくなり、最表面から鋼板10に向かうほど徐々に大きくなる。これは、上述した熱処理により、図2に示す表面処理鋼板の鉄－ニッケル合金めっき層30および鋼板10に含まれる鉄が、ニッケルめっき層40に熱拡散する際において、熱拡散する鉄の量は、ニッケルめっき層40の最表面に向かうほど少なくなるため、形成される鉄－ニッケル合金層20の最表面に近いほどFe原子の含有割合が低くなることによるものである。

[0044] そのため、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は、このようにFe原子の含有割合が、最表面から鋼板10に向かうほど徐々に大きくなるように制御されていることにより、結果として、鉄－ニッケル合金層20に含有されるNi原子の割合が、最表面付近で最も大きくなるとともに、最表面から鋼板10に向かうほど徐々に小さくなり、これにより、次のような効果を奏することができる。

[0045] すなわち、まず、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は、鉄－ニッケル合金層20の最表面付近においてNi原子の割合が最も大きくなることから、電池容器として用いた際に、最表面からの鉄の溶出を有効に抑制することができる。さらに、この際においては、最表面からの鉄の溶出を有効に抑制しながら、鉄－ニッケル合金層20の内部におけるFe原子の含有割

合を大きくすることができ、これにより、鉄－ニッケル合金層 20 全体の硬度を適度なものとすることができる。そのため、電池容器用表面処理鋼板 100 を電池容器として成形する際において、表面に微細で深さの浅いひび割れを生じさせることができ、上述したように放電特性などの電池特性を向上させることができる。

[0046] 加えて、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100 は、鉄－ニッケル合金層 20 に含有される Ni 原子の割合が、最表面から鋼板 10 に向かうほど徐々に小さくなっていることで、電池容器用表面処理鋼板 100 を電池容器として成形する際に、仮に電池容器内面が深くひび割れて鋼板 10 が露出してしまった場合においても、耐食性を向上させることができる。すなわち、まず、鉄－ニッケル合金層 20 に含有される Ni 原子の割合が、最表面から鋼板 10 に向かうほど徐々に小さくなっていることで、鉄－ニッケル合金層 20 の鋼板 10 に近い側では、ニッケルの量が少なくなる。ここで、ニッケルは、鋼板 10 中の鉄と比較すると、標準電極電位が大きく、電池の電解液に溶出し難いものである。そのため、鋼板 10 の近傍において、鉄－ニッケル合金層 20 は、ニッケルの量が少ないことにより電解液に溶出し易くなり、結果として、電池内部において、鋼板 10 から優先的に鉄が溶出してしまうという事態を防止し、鋼板 10 からの鉄の溶出を抑制することができる。これにより、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100 は、電池内部における耐食性をより向上させることができ、電池内部で鉄の溶出に伴うガス発生を抑制し、このようなガスに起因する電池容器の破損や漏液を防止することができる。

[0047] 以上のように、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100 は、鉄－ニッケル合金層 20 に含有される Ni 原子の割合が、最表面から鋼板 10 に向かうほど徐々に小さくなることで、電池容器として用いた際に、放電特性および耐食性に優れたものである。

[0048] これにより、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100 は、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池、特に、震災時などの非常時に用いる

ための備蓄用電池や、電気製品のリモコン、懐中電灯などに用いられる電池の電池容器として好適に用いることができる。

[0049] すなわち、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池の電池容器には、電池内部のガス発生量に基づく保存特性が特に高いこと、たとえば、LR6型（単3型）のアルカリマンガン電池とした場合に、毎日短時間ずつ放電させることで、数日かけて端子電圧を終止電圧以下の0.4Vまで低下させ、その後、温度60℃の環境で20日間保管した条件下における電池内部のガス発生量が2cc未満であることが求められるが、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は、このような特性を十分に満足できるものである。

[0050] さらに、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は、上述したように放電特性および耐食性に優れたものであるため、電池の電池容器として用いた際に、長期保管後も高い出力特性を発揮することができる。そのため、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板100は、例えばスマートフォンなどを緊急充電するために用いられる電池などに求められる高い出力特性、たとえば、LR6型（単3型）のアルカリマンガン電池とした場合に、温度80℃の環境で3日間保管した条件下における短絡電流が9A以上という特性を十分に満足できるものである。

[0051] なお、電池容器用表面処理鋼板100において、最表面から鋼板10に向かう厚み方向におけるNi原子の含有割合の推移を測定する方法としては、たとえば、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、最表面の鉄－ニッケル合金層から鋼板10に向かってNi強度の推移を測定する方法が挙げられる。

[0052] <電池容器>

本実施形態の電池容器は、上述した電池容器用表面処理鋼板100を加工成形することにより得られる。具体的には、電池容器は、上述した電池容器用表面処理鋼板100を、絞り、しごき、DIまたはDTR成形にて、電池容器形状に成形することにより得ることができる。なお、この際には

、電池容器用表面処理鋼板 100 の鉄－ニッケル合金層 20 が電池容器内面側となるように成形する。

[0053] このようにして得られる電池容器は、上述した電池容器用表面処理鋼板 100 を用いてなるものであるため、耐漏液性および放電特性などの電池特性が向上し、これにより、電池寿命が長いことに加えて、放電特性などの電池特性に優れたものである。そのため、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。

[0054] <<第 2 実施形態>>

次いで、本発明の第 2 実施形態について説明する。

第 2 実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 a は、図 4 に示すような構成を有しており、鉄－ニッケル合金層 20 a と鋼板 10 との間に、鉄－ニッケル拡散層 50 を設けたという点において異なる以外は、第 1 実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 と同様の構成を有する。

[0055] 第 2 実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 a は、上述した第 1 実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 とは異なり、次のような方法により製造される。すなわち、まず、図 5 に示すように、鋼板 10 上にニッケルめっき層 40 a および鉄－ニッケル合金めっき層 30 をこの順で形成し、その後、鉄－ニッケル合金めっき層 30 上に、さらにニッケルめっき層 40 b を形成することにより表面処理鋼板を得る。次いで、図 5 に示す表面処理鋼板に熱処理を施し、これにより、各層を熱拡散させて鉄－ニッケル合金層 20 a および鉄－ニッケル拡散層 50 を形成することによって電池容器用表面処理鋼板 100 a が製造される。

[0056] ここで、鋼板 10 上に形成されるニッケルめっき層 40 a、および鉄－ニッケル合金めっき層 30 上に形成されるニッケルめっき層 40 b は、それぞれ、ワット浴やスルファミン酸浴などを用いた公知の方法により形成することができる。また、鉄－ニッケル合金めっき層 30 は、上述した第 1 実施形態における鉄－ニッケル合金めっきと同様の条件でめっきを行うことで形成

することができる。

[0057] 本実施形態においては、図5に示す表面処理鋼板に熱処理を施すことにより、各層を熱拡散させて鉄－ニッケル合金層20aおよび鉄－ニッケル拡散層50を形成する。この際においては、鉄－ニッケル合金層20aは、鉄－ニッケル合金めっき層30が、ニッケルめっき層40aおよびニッケルめっき層40bと熱拡散することで形成され、また、鉄－ニッケル拡散層50は、鋼板10とニッケルめっき層40aとが熱拡散することで形成される。ここで、鉄－ニッケル合金層20aおよび鉄－ニッケル拡散層50を形成する際には、熱処理によりニッケルめっき層40aを完全に拡散させ、図4に示すように、得られる電池容器用表面処理鋼板100a中に、単独のニッケルめっき層40aを残存させないようにする。

[0058] 本実施形態においては、このように熱処理により形成される鉄－ニッケル合金層20aは、最表面におけるFe原子の含有割合が、上述した第1実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板100の鉄－ニッケル合金層20と同様である。なお、鉄－ニッケル合金層20aの最表面におけるFe原子の含有割合を制御する方法としては、特に限定されないが、たとえば、上述した第1実施形態と同様の条件にて、鉄－ニッケル合金めっきを施す方法や、熱処理を施す方法が挙げられる。

[0059] なお、熱処理の条件としては、特に限定されず、上述した第1実施形態における熱処理の条件と同様とすることができるが、熱処理温度および熱処理時間を調整し、単独のニッケルめっき層40aが残存しなくなるような条件とする。

[0060] 本実施形態においては、熱処理前のニッケルめっき層40aの厚みは、好ましくは1.5 μ m以下、より好ましくは1.0 μ m以下である。熱処理前のニッケルめっき層40aの厚みが1.5 μ mを超えた場合は、ニッケルめっき層を完全に拡散させるために高温での熱処理温度が必要、または長時間の熱処理が必要となるおそれがあり、熱による鋼板の変質が生じる場合がある。熱処理前のニッケルめっき層40aの厚みを1.5 μ m以下とすること

により、熱による鋼板の変質を抑制することが可能であり、さらに $1.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、熱処理によってニッケルめっき層 40a を完全に拡散させる際の熱処理温度をより低温とすることができ、あるいは熱処理時間をより短時間とすることができるため、熱による鋼板 10 の変質を防止することができる。

[0061] また、熱処理前のニッケルめっき層 40b の厚みは、上述した第 1 実施形態におけるニッケルめっき層 40 と同様に、好ましくは $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。ニッケルめっき層 40b の厚みを上記範囲とすることにより、ニッケルめっき層 40b を形成した後に熱処理を施す際において、過剰な熱による鋼板 10 の変質を防止しながら、得られる鉄－ニッケル合金層 20 の最表面における Fe 原子の含有割合を上述した範囲に制御することができる。

[0062] さらに、本実施形態においては、熱処理により形成される鉄－ニッケル合金層 20a の硬度については、上述した第 1 実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板 100 の鉄－ニッケル合金層 20 と同様である。

[0063] 熱処理により形成される鉄－ニッケル合金層 20a の厚みは、特に限定されないが、好ましくは $0.6\sim 3.0\ \mu\text{m}$ である。鉄－ニッケル合金層 20a の厚みを上記範囲とすることにより、得られる電池容器用表面処理鋼板 100a を電池容器として用いた際に、耐漏液性および電池特性がより向上する。

[0064] 本実施形態においては、電池容器用表面処理鋼板 100a における鉄－ニッケル合金層 20a の厚みは、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、電池容器用表面処理鋼板 100a について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、鉄－ニッケル合金層 20a の深さ方向に向かって Ni 強度の推移を測定した際において、測定開始から、Ni 強度のピークが現れるまでの深さを、鉄－ニッケル合金層 20a の厚みとして検出することができる。

[0065] なお、本実施形態の電池容器用表面処理鋼板 100a においては、高周波グロー放電発光分光分析装置により測定される Ni 強度は、電池容器用表面

処理鋼板 100a の最表面から深さ方向に向かって徐々に低下していき、その後、ある程度の深さから上昇に転じてピークが現れるという傾向を示す。

[0066] これは、電池容器用表面処理鋼板 100a の鉄－ニッケル合金層 20a が、図 5 に示すように、ニッケルめっき層 40a およびニッケルめっき層 40b を熱拡散させて形成されるものであることに起因している。すなわち、鉄－ニッケル合金層 20a においては、ニッケルめっき層 40b に由来する Ni により、最表面から深さ方向に向かって Ni 強度が徐々に低下していく傾向を示し、加えて、ニッケルめっき層 40a に由来する Ni により、低下していた Ni 強度が上昇に転じてピークが現れることとなる。

[0067] 本実施形態においては、このような電池容器用表面処理鋼板 100a 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装置を用いて、鉄－ニッケル合金層 20a の深さ方向に向かって Ni 強度の推移を測定していき、測定開始の時点を経験として、Ni 強度が低下した後で、Ni 強度が上昇してピークが現れる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－ニッケル合金層 20a の厚みを求めることができる。

[0068] なお、本実施形態においては、鉄－ニッケル合金層 20a は、鉄－ニッケル合金めっき層 30 が、ニッケルめっき層 40a およびニッケルめっき層 40b と熱拡散することで形成されるものであるため、その厚みは、通常、鉄－ニッケル合金めっき層 30 より厚くなる。

[0069] また、本実施形態においては、鉄－ニッケル拡散層 50 の厚みは、特に限定されないが、鉄－ニッケル拡散層 50 の厚みについても、上述した鉄－ニッケル合金層 20a の厚みと同様に、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて測定することができる。具体的には、電池容器用表面処理鋼板 100a について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、最表面から深さ方向に向かって Ni 強度の推移を測定し、Ni 強度が低下した後で、Ni 強度が上昇してピークが現れた時点から、Ni 強度が最大値の $1/10$ 未満となるまでの深さを、鉄－ニッケル拡散層 50 の厚みとして検出することができる。

[0070] 本実施形態においては、鋼板 10 上に、ニッケルめっき層 40 a、鉄－ニッケル合金めっき層 30、およびニッケルめっき層 40 b この順で形成した後に熱拡散を行い、形成される鉄－ニッケル合金層 20 a の最表面における Fe 原子の含有割合を上述した第 1 実施形態と同様とすることにより、得られる電池容器用表面処理鋼板 100 a を電池容器として用いた際に、耐漏液性および電池特性を向上させることができる。

[0071] なお、本実施形態においては、熱処理前のニッケルめっき層 40 a の厚みや、熱処理の条件を適宜調整することによって、図 6 に示す電池容器用表面処理鋼板 100 b のように、鉄－ニッケル合金層 20 a と鉄－ニッケル拡散層 50 との間に、単独のニッケルめっき層 40 a を残存させた構成としてもよい。

[0072] このような電池容器用表面処理鋼板 100 b においては、鉄－ニッケル合金層 20 a の厚みは、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、電池容器用表面処理鋼板 100 b について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、鉄－ニッケル合金層 20 a の深さ方向に向かって Fe 強度の推移を測定し、測定開始から、鉄が存在しなくなるまでの深さを検出することにより、鉄－ニッケル合金層 20 a の厚みを求めることができる。

[0073] この際においては、本実施形態では、電池容器用表面処理鋼板 100 b について Fe 強度を測定した際における、Fe 強度の最大値を基準として、Fe 強度が最大値の $1/10$ 以上である領域を鉄が存在する領域とすることができる。そのため、本実施形態においては、電池容器用表面処理鋼板 100 b について深さ方向に Fe 強度を測定していき、測定開始の時点を経験として、はじめて、Fe 強度が最大値の $1/10$ 未満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－ニッケル合金層 20 a の厚みを求めることができる。なお、Fe 強度の最大値は、高周波グロー放電発光分光分析装置により、電池容器用表面処理鋼板 100 b の深さ方向に向かって、鋼板 10 に到達するまで測定していき、Fe 強度および Ni 強度の変動

がなくなった際におけるF e強度を示している。

[0074] また、電池容器用表面処理鋼板100bにおいては、ニッケルめっき層40aの厚みについても、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて測定することができる。すなわち、電池容器用表面処理鋼板100bについて、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、深さ方向に向かってF e強度の推移を測定し、F e強度が最大値の1/10未満となっている領域を、ニッケルめっき層40aの厚みとして検出することができる。

[0075] ただし、ニッケルめっき層40aを残存させた電池容器用表面処理鋼板100bは、電池容器として成形した際に、仮に電池容器内面が深くひび割れて、ひびが鋼板10まで到達し、鋼板10、ニッケルめっき層40a、および鉄－ニッケル拡散層50が露出するような状態となると、鋼板10が電解液に溶出しやすくなるおそれがある。すなわち、ニッケルめっき層40aを残存させた場合には、鋼板10中の鉄と、ニッケルめっき層40a中のニッケルとに標準電極電位の差があることに起因して、電解液中において鋼板10およびニッケルめっき層40aによって電池が形成され、鋼板10から鉄が溶出し、これが電解液中に拡散することで、次々と鋼板10の溶出が進行してしまうおそれがある。

[0076] これに対し、図4に示す電池容器用表面処理鋼板100aでは、ニッケルめっき層40aを残存させない構成とすることにより、上述した図6に示す構成と比較して、鋼板10の溶出をより有効に防止することができる。そのため、本実施形態においては、図4に示すように、ニッケルめっき層40aを残存させない構成とすることが好ましい。

[0077] ここで、電池容器用表面処理鋼板100aにニッケルめっき層40aが残存しているか否かを確認する方法としては、たとえば、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いてF e強度を測定する方法が挙げられる。すなわち、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、最表面の鉄－ニッケル合金層20aから鋼板10に向かって厚さ方向にF e強度の推移を測定した際における、F e強度が、F e強度の最大値の1/10未満となっている領域が存

在する場合には、ニッケルめっき層40aが残存していると判断し、一方、Fe強度が最大値の1/10未満となっている領域が存在しない場合には、ニッケルめっき層40aが残存していないと判断することができる。

[0078] 以上、本発明の実施形態について説明したが、これらの実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

実施例

[0079] 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。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

[0080] <熱処理後の最表面のFe原子の含有割合の測定>

走査型オージェ電子分光分析装置（日本電子社製、型番：JAMP-9500F）を用いて、電池容器用表面処理鋼板の表面を測定することによりFe原子の含有割合（原子%）を得た。なお、熱処理後の最表面のFe原子の含有割合の測定は、後述する実施例および比較例のうち、実施例1、2および比較例1～7について行った。

について行った。

[0081] <表面硬度の測定>

電池容器用表面処理鋼板について、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秒の条件でビッカース硬度（HV）を測定することにより、表面硬度の測定を行った。なお、表面硬度の測定は、後述する実施例および比較例のうち、実施例1、2および比較例1～7について行った。

[0082] <Fe強度およびNi強度の測定>

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（Rigaku社製、型番：GDS-3860）を用いて、最表面から鋼板に

向かう厚み方向における F_e 強度および N_i 強度の推移を測定した。なお、 F_e 強度および N_i 強度の測定は、後述する実施例および比較例のうち、実施例 2 および比較例 1, 6, 8 についてのみ行った。

[0083] <電池特性の評価>

電池容器用表面処理鋼板を用いて製造したアルカリマンガン電池を、温度 80°C の環境で 3 日間保管した後、電池に電流計を接続して閉回路を設け、この際に両端子間に流れる電流（短絡電流）を測定し、得られた電流値に基づいて、以下の基準にて電池特性の評価を行った。なお、電池特性の評価は、後述する実施例および比較例のうち、実施例 1, 2 および比較例 1～7 について行った。

A：短絡電流が 9 A 以上

B：短絡電流が 8 A 以上、9 A 未満

C：短絡電流が 7 A 以上、8 A 未満

D：短絡電流が 7 A 未満

なお、電池特性の評価においては、電池容器用表面処理鋼板を電池容器として用いた際の放電特性の優劣を評価することができ、短絡電流が 9 A 以上（評価 A）を合格とし、短絡電流が 9 A 未満（評価 B～D）を不合格とした。

[0084] <ガス発生量の評価>

まず、電池容器用表面処理鋼板を用いて製造したアルカリマンガン電池に対して、電気抵抗値が $3.9\ \Omega$ である外部負荷を接続し、1 日に 1 時間放電するという操作を数日間繰り返すことによって、アルカリマンガン電池の電圧を 0.4 V まで低下させた。その後、該アルカリマンガン電池を温度 60°C の環境で 20 日間保管した後、水中で破壊し、その際に水中で発生したガスの量を測定し、以下の基準にて評価を行った。なお、ガス発生量の評価は、後述する実施例および比較例のうち、実施例 1, 2 および比較例 1～7 について行った。

A：発生したガスの量が 2 c c 未満

B : 発生したガスの量が 2 c c 以上、2. 5 c c 未満

C : 発生したガスの量が 2. 5 c c 以上、3 c c 未満

D : 発生したガスの量が 3 c c 以上

なお、ガス発生量の評価においては、電池容器用表面処理鋼板を電池容器として用いた際の耐食性の優劣（すなわち、電池容器の耐食性に基づく電池寿命の長短）を評価することができ、電池容器用表面処理鋼板を、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池の電池容器として用いる場合を想定し、発生したガスの量が 2 c c 未満（評価 A）を合格とし、発生したガスの量が 2 c c 以上（評価 B～D）を不合格とした。

[0085] 《実施例 1》

基体として、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 mm）を焼鈍して得られた鋼板を準備した。

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%、残部 : Fe および不可避免的不純物

[0086] そして、準備した鋼板について、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、鋼板上に形成する下層めっき層として、厚さ 0. 9 μ m の鉄－ニッケル合金めっき層を形成した。なお、下記浴組成は、形成される鉄－ニッケル合金めっき層の組成が、Fe 原子の含有割合 30 原子%、および Ni 原子の含有割合 70 % となるように調整されたものである。

浴組成 : 硫酸ニッケル 220 g / L、塩化ニッケル 45 g / L、硫酸鉄 30 g / L、ホウ酸 30 g / L

pH : 3. 0

浴温 : 60 °C

電流密度 : 10 A / dm²

[0087] 次に、形成した鉄－ニッケル合金めっき層上に、下記条件にて電解めっきを行うことで、上層めっき層として、厚さ 0. 1 μ m のニッケルめっき層

を形成した。

浴組成：硫酸ニッケル 250 g / L、塩化ニッケル 45 g / L、ホウ酸 30 g / L

pH : 4.2

浴温 : 60 °C

電流密度 : 10 A / dm²

[0088] そして、鉄-ニッケル合金めっき層およびニッケルめっき層を形成した鋼板について、連続焼鈍により、温度 700 °C、1 分、還元雰囲気の中で熱処理を行なうことにより、鉄-ニッケル合金めっき層を熱拡散させて鉄-ニッケル合金層を形成し、図 1 に示す構成の電池容器用表面処理鋼板を得た。

そして、このようにして得られた電池容器用表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、熱処理後の最表面の Fe 原子の含有割合の測定、表面硬度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0089] さらに、上記にて得られた電池容器用表面処理鋼板を、ブランク径 57 mm に打ち抜き、鉄-ニッケル合金層が電池容器内面側となるように数回の絞り加工を施し、さらに再絞り成形によって外径 13.8 mm、高さ 49.3 mm の円筒形の LR6 型電池（単 3 型電池）容器に成形加工することで電池容器を作製した。

[0090] 次に、得られた電池容器を用いて、以下のようにしてアルカリマンガン電池を作製した。すなわち、二酸化マンガンを黒鉛とを 10 : 1 の比率で採取し、水酸化カリウム（10 mol / L）を添加混合して正極合剤を作成した。次に、この正極合剤を金型中で加圧して所定寸法のドーナツ形状の正極合剤ペレットに成形し、上記にて得られた電池容器に圧挿入した。次に、電池容器に圧挿入した正極合剤ペレットの内周に沿うようにしてビニロン製織布からなるセパレータを挿入し、酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムと亜鉛粒とからなる負極ゲルを電池容器内に充填した。そして、負極集電棒をスポット溶接した負極板に絶縁体のガスケットを装着して電池容器内に挿入した後、カシメ加工することでアルカリマンガン電池を作製した。

そして、このようにして得られたアルカリマンガン電池について、上述した方法にしたがって、電池特性の評価、ガス発生量の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0091] 《実施例 2》

電解めっきにより形成した鉄－ニッケル合金めっき層（下層めっき層）の組成が表 1 に示すものとなるようにめっき条件を変更した以外は、実施例 1 と同様にして電池容器用表面処理鋼板を作製し、熱処理後の最表面の Fe 原子の含有割合の測定、表面硬度の測定、Fe 強度および Ni 強度の測定を行った。その後、実施例 1 と同様にしてアルカリマンガン電池を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 および図 7（A）に示す。

[0092] なお、図 7（A）は、Fe 強度および Ni 強度の測定結果を示すグラフであり、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、0 sec に電池容器用表面処理鋼板の表面の測定を開始し、時間の経過とともに、鉄－ニッケル合金層から鋼板に向かって厚さ方向に測定を行った結果を示している。

[0093] 《比較例 1》

下層めっき層を形成することなく、上層めっき層として、適宜調整しためっき条件にて電解めっきを行うことで、厚さ 1.0 μm のニッケルめっき層（上層めっき層）を形成した以外は、実施例 2 と同様にして電池容器用表面処理鋼板およびアルカリマンガン電池を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1 および図 7（B）に示す。

[0094] 《比較例 2，3》

電解めっきにより形成した鉄－ニッケル合金めっき層（下層めっき層）の組成が表 1 に示すものとなるようにめっき条件を変更した以外は、実施例 1 と同様にして電池容器用表面処理鋼板およびアルカリマンガン電池を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0095] 《比較例 4～6》

下層めっき層を形成することなく、上層めっき層として、適宜調整しためっき条件にて電解めっきを行うことで、組成および厚みを表 1 に示すものと

した鉄－ニッケル合金めっき層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして電池容器用表面処理鋼板およびアルカリマンガン電池を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1 および図 7（C）に示す。

[0096] 《比較例 7，8》

適宜調整しためっき条件にて電解めっきを行うことで、鋼板上に、組成および厚みを表 1 に示すものとしたニッケルめっき層（下層めっき層）および鉄－ニッケル合金めっき層（上層めっき層）を形成した以外は、実施例 2 と同様にして電池容器用表面処理鋼板およびアルカリマンガン電池を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1 および図 7（D）に示す。

[0097] [表1]

表 1

	熱処理前のめっき層構成						熱処理後の 最表面の Fe原子割合 [原子%]	表面硬度 [HV]	電池特性*	ガス 発生量**
	上層めっき層			下層めっき層						
	Fe [原子%]	Ni [原子%]	厚み [μm]	Fe [原子%]	Ni [原子%]	厚み [μm]				
実施例1	0	100	0.1	30	70	0.9	27	222	A	A
実施例2	0	100	0.1	50	50	0.9	48	248	A	A
比較例1	0	100	1.0	なし			0	195	C	B
比較例2	0	100	0.1	10	90	0.9	7	215	B	A
比較例3	0	100	0.1	70	30	0.9	60	266	B	C
比較例4	40	60	2.0	なし			44	245	A	B
比較例5	45	55	2.0	なし			45	250	A	B
比較例6	50	50	2.0	なし			54	264	A	C
比較例7	50	50	0.5	0	100	1.5	46	235	A	B
比較例8	50	50	1.0	0	100	1.0	未実施	未実施	未実施	未実施

*Aを合格とした。

**Aを合格とした。

[0098] 表 1 に示すように、下層めっき層として鉄－ニッケル合金めっき層を形成し、上層めっき層としてニッケルめっき層をそれぞれ形成した後、熱処理により、最表面における Fe 原子の含有割合が 12～55 原子%である鉄－ニッケル合金層を形成した実施例 1，2 は、電池特性およびガス発生量の評価結果がいずれも良好であり、これにより、放電特性などの電池特性に優れ、さらに電池寿命が長いものであり、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池の電池容器として好適に用いることができることを確認した。特に、実施例 2 は、最表面の Fe 原子の含有割合が 48%と高い値であっても、ガス発生量の評価結果が良好なものとなっており、これにより、上述したように鉄－ニッケル合金層の Fe 原子の含有割合を大きくすることで放電特性

などの電池特性を向上させながら、電池寿命を長くすることができるという結果となった。

[0099] さらに、実施例2の電池容器用表面処理鋼板は、図7(A)の結果より、最表面(0sec付近)から基体である鋼板に向かって、Ni強度が徐々に低下し、かつ、Fe強度が徐々に増加していく構成であることを確認した。特に、実施例2の電池容器用表面処理鋼板は、図7(A)に示すように、最表面近傍(0~15sec付近)において、明らかに、Ni強度が低下し、かつ、Fe強度が増加していくことを確認した。そのため、実施例2の電池容器用表面処理鋼板は、最表面ではNi原子の含有割合が特に高いことから耐食性に優れ、また、鉄-ニッケル合金層の内部ではFe原子の含有割合が高いことから、上述したように、鉄-ニッケル合金層全体の硬度を適度なものとすることができ、電池容器として成形する際において、表面に微細で深さの浅いひび割れを生じさせることで放電特性などの電池特性を向上させることができることを確認した。

[0100] 一方、表1に示すように、熱処理前のめっき層構成が、鉄-ニッケル合金めっき層(下層めっき層)、かつニッケルめっき層(上層めっき層)となっていない比較例1, 4~7は、電池特性およびガス発生量の評価結果の少なくとも一方が悪く、そのため、放電特性などの電池特性に劣るか、あるいは電池寿命が短くなる傾向にあるという結果となった。また、鉄-ニッケル合金層の最表面におけるFe原子の含有割合が12原子%未満または55原子%超である比較例2, 3についても、同様に、電池特性およびガス発生量の評価結果の少なくとも一方が悪く、放電特性などの電池特性に劣るか、あるいは電池寿命が短くなる傾向にあるという結果となった。

[0101] なお、これらの比較例のうち、比較例4, 5, 7については、表1に示すように、ガス発生量の評価結果が評価Bであり、電池寿命が比較的長いものであることが確認されたが、上述した評価基準では不合格となった。そのため、比較例4, 5, 7は、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池、特に、震災時などの非常時に用いるための備蓄用電池や、電気製品のリモ

コン、懐中電灯などに用いられる電池の電池容器としては電池寿命が確実に十分な程度までは達していないという結果となった。

[0102] さらに、図7（B）の結果より、比較例1の電池容器用表面処理鋼板は、最表面（0 sec付近）において、Fe強度がほぼゼロとなっていることから、Fe原子が最表面まで熱拡散していないことを確認した。さらに、図7（C）、図7（D）の結果より、比較例6，8の電池容器用表面処理鋼板は、上述した図7（A）に示すような構成（すなわち、最表面から基体である鋼板に向かって、Ni強度が低下し、かつ、Fe強度が増加していく構成）とは異なることを確認した。特に、比較例6，8の電池容器用表面処理鋼板は、図7（C）、図7（D）に示すように、最表面近傍（0～15 sec付近）において、上述した図7（A）に示す構成（Ni強度が低下し、かつ、Fe強度が増加していく構成）とは明らかに異なるものであることを確認した。

符号の説明

[0103] 100，100a，100b…電池容器用表面処理鋼板

10…鋼板

20，20a…鉄－ニッケル合金層

30…鉄－ニッケル合金めっき層

40，40a，40b…ニッケルめっき層

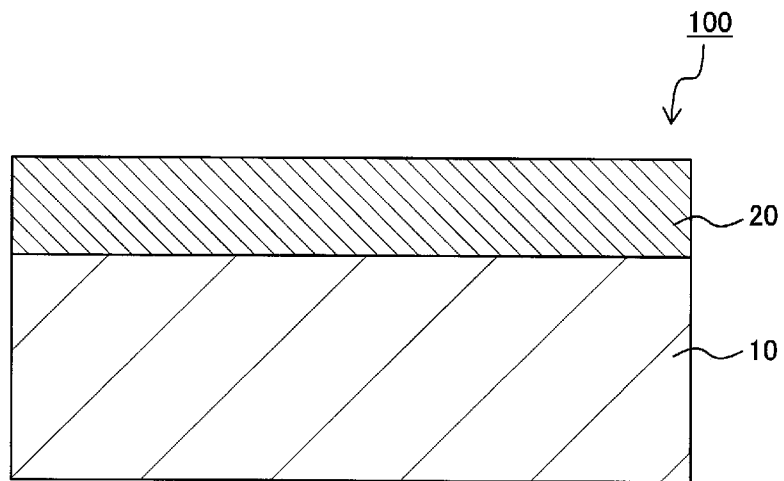
50…鉄－ニッケル拡散層

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板の少なくとも一方の面に、鉄－ニッケル合金めっき層を形成する第1工程と、
- 前記鉄－ニッケル合金めっき層上に、ニッケルめっき層を形成する第2工程と、
- 前記ニッケルめっき層を形成した後に熱処理を施すことで、熱拡散により、最表面におけるF e 原子の含有割合が1 2～5 5 原子%である鉄－ニッケル合金層を、最表層に形成する第3工程と、を有することを特徴とする電池容器用表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項2] 前記第1工程において、前記鉄－ニッケル合金めっき層を形成する際に、F e 原子の含有割合が1 5～6 5 原子%である鉄－ニッケル合金めっき層を形成することを特徴とする請求項1に記載の電池容器用表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項3] 前記第2工程において、前記ニッケルめっき層を形成する際に、厚みが0. 1～0. 5 μ mであるニッケルめっき層を形成することを特徴とする請求項1または2に記載の電池容器用表面処理鋼板の製造方法。

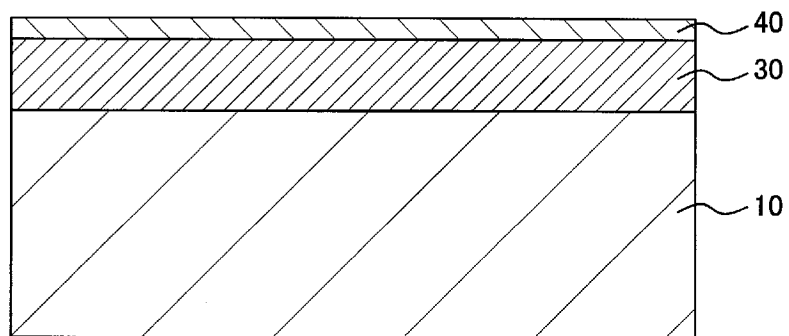
[図1]

図 1



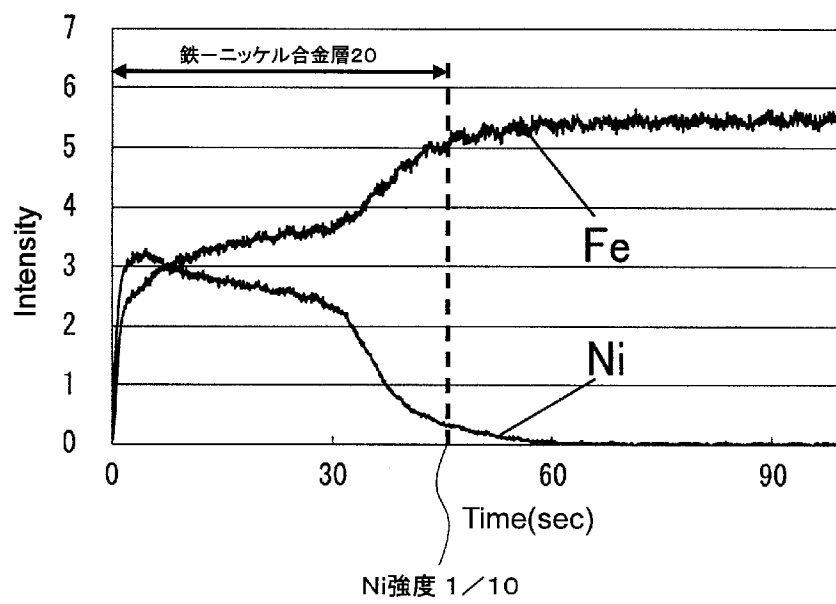
[図2]

図 2



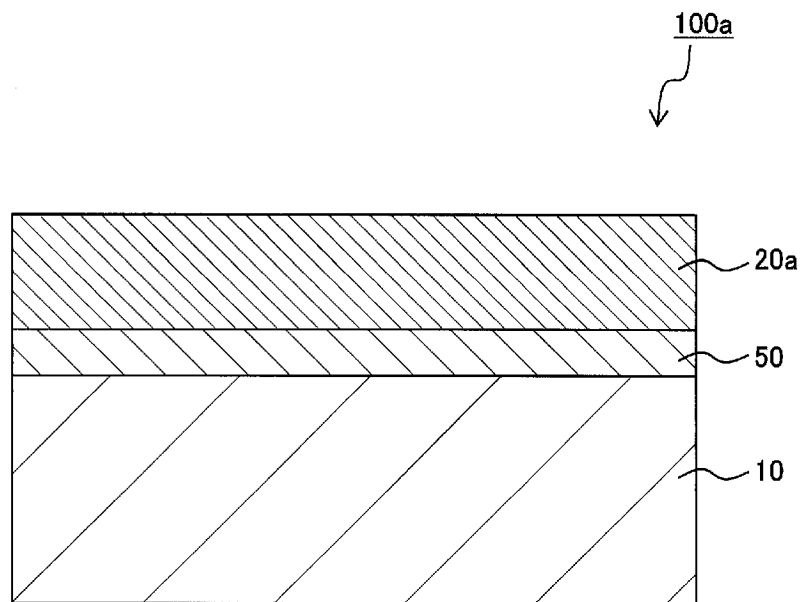
[図3]

図 3



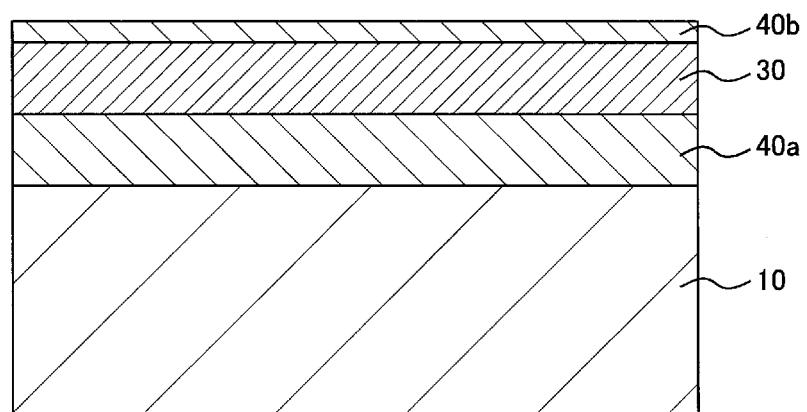
[図4]

図 4



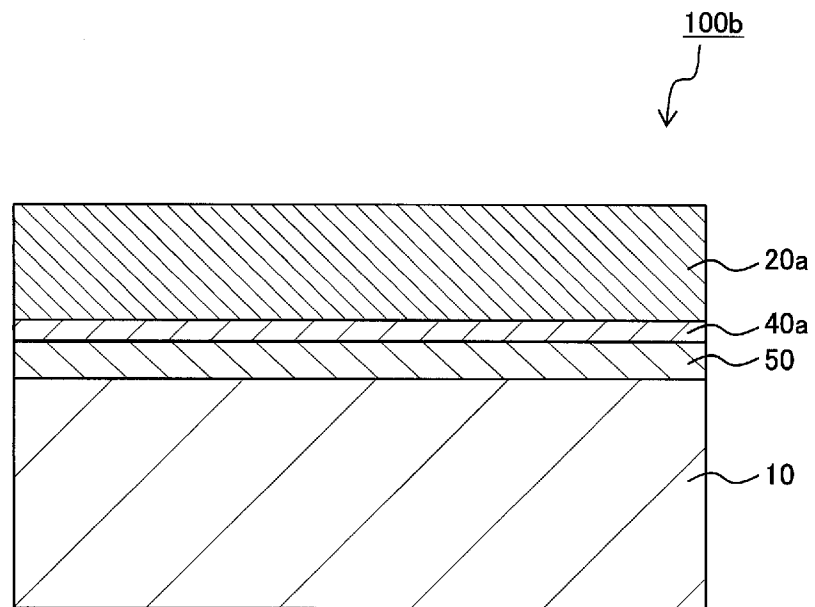
[図5]

図 5



[図6]

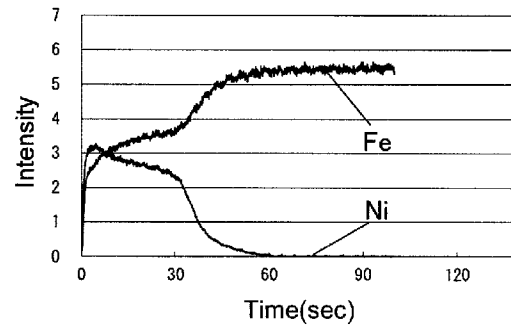
図 6



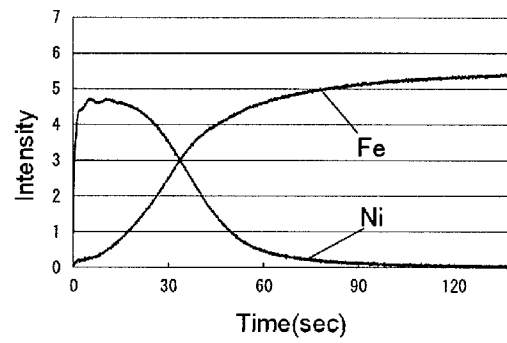
[図7]

図 7

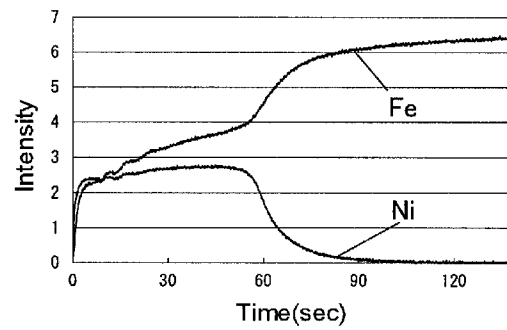
(A) 実施例2



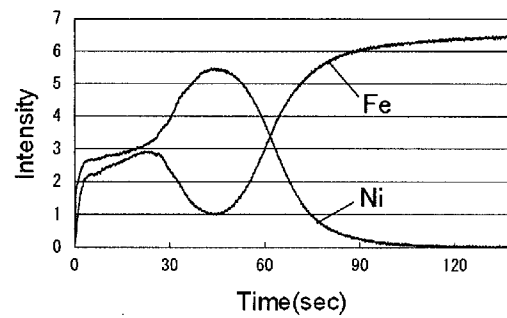
(B) 比較例1



(C) 比較例6



(D) 比較例8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/02, C25D5/26, C22C38/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-2104 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 11 January 1994 (11.01.1994), claims; paragraphs [0011] to [0012] & US 5587248 A & US 5679181 A & AU 4128293 A & CN 1082988 A	1-3
A	JP 2002-208382 A (Nippon Steel Corp.), 26 July 2002 (26.07.2002), claims; paragraphs [0008] to [0011]; table 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2002-298793 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 11 October 2002 (11.10.2002), claims; paragraph [0047]; table 1 (Family: none)	1-3

☒ 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
27 June, 2014 (27.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061021

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 2007-335205 A (JFE Steel Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0028], [0038] to [0049] (Family: none)	1-3
A	JP 2008-41527 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), paragraphs [0021] to [0027], [0041] to [0043] & US 2009/0311595 A1 & EP 2051313 A1 & WO 2008/018532 A1 & CN 101501884 A & KR 10-2009-0064360 A	1-3
A	WO 2010/143374 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0008] to [0014] & US 2012/0171518 A1 & EP 2441532 A1 & SG 176768 A & CN 102458701 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. 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（I P C）） Int.Cl. H01M2/02, C25D5/26, C22C38/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 6-2104 A（東洋鋼板株式会社）1994.01.11, 【特許請求の範囲】，【0011】－【0012】 & US 5587248 A & US 5679181 A & AU 4128293 A & CN 1082988 A	1-3	
A	JP 2002-208382 A（新日本製鐵株式会社）2002.07.26, 【特許請求の範囲】，【0008】－【0011】，【表1】（ファミリーなし）	1-3	
A	JP 2002-298793 A（東芝電池株式会社）2002.10.11, 【特許請求の範囲】，【0047】，【表1】（ファミリーなし）	1-3	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 27.06.2014		国際調査報告の発送日 08.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A/J P） 郵便番号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） 井原 純 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9354

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2007-335205 A (J F E スチール株式会社) 2007.12.27, 【特許請求の範囲】 , 【0028】 , 【0038】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-41527 A (松下電器産業株式会社) 2008.02.21, 【0021】 - 【0027】 , 【0041】 - 【0043】 & US 2009/0311595 A1 & EP 2051313 A1 & WO 2008/018532 A1 & CN 101501884 A & KR 10-2009-0064360 A	1-3
A	WO 2010/143374 A1 (東洋鋼板株式会社) 2010.12.16, [0008]-[0014] & US 2012/0171518 A1 & EP 2441532 A1 & SG 176768 A & CN 102458701 A	1-3