

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0097855  
(43) 공개일자 2025년06월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
     C25D 5/00 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)  
     C25D 3/12 (2006.01) C25D 5/36 (2006.01)  
     C25D 5/50 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)  
     H01M 50/119 (2021.01) H01M 50/124 (2021.01)  
     H01M 50/133 (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
     C25D 5/615 (2022.05)  
     C25D 21/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7016160  
 (22) 출원일자(국제) 2023년10월27일  
     심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2025년05월16일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/038957  
 (87) 국제공개번호 WO 2024/090569  
     국제공개일자 2024년05월02일
- (30) 우선권주장  
     JP-P-2022-173719 2022년10월28일 일본(JP)
- (71) 출원인  
     도요 고한 가부시기가이샤  
     일본국 도쿄도 시나가와구 히가시고탄다 2초메 1  
     8반 1고
- (72) 발명자  
     와타나베 타카히로  
     일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
     1296-1 도요 고한 가부시기가이샤 테크니칼 리서  
     치 래버러토리 나이  
     우에하라 카오리  
     일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
     1296-1 도요 고한 가부시기가이샤 테크니칼 리서  
     치 래버러토리 나이  
     (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
     특허법인필앤은지

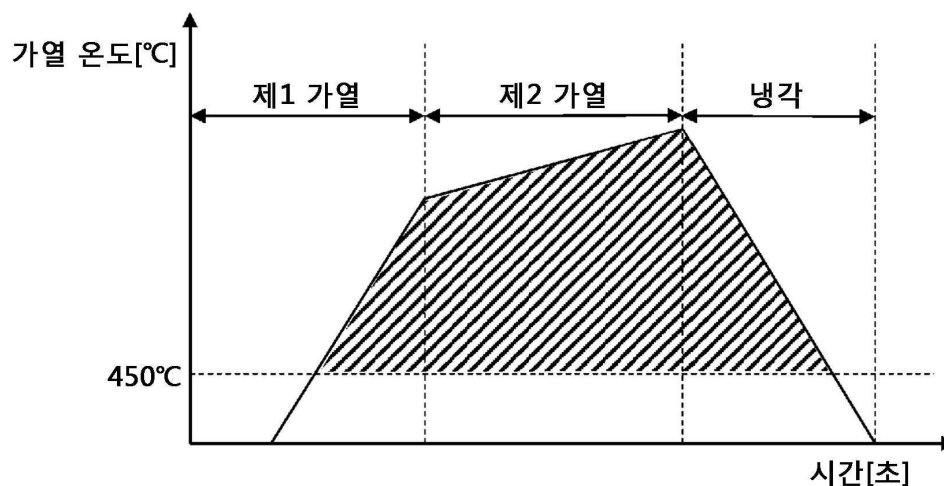
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리 강판 및 전지 용기

## (57) 요약

강판, 및 상기 강판의 적어도 일방의 면의 최표면에 형성된 Fe-Ni 확산층을 구비한 표면 처리 강판으로서, 상기 Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와, 회절각( $2\theta$ )이  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 인 표면 처리 강판을 제공한다.

## 대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

*C25D 3/12* (2020.08)  
*C25D 5/36* (2013.01)  
*C25D 5/50* (2013.01)  
*C25D 7/0614* (2013.01)  
*H01M 50/119* (2021.01)  
*H01M 50/124* (2023.08)  
*H01M 50/133* (2021.01)  
*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**하시모토 유스케**

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
1296-1 도요 고향 가부시키키가이샤 테크니칼 리서치  
래버러토리 나이

**츠츠미 에츠로**

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
1296-1 도요 고향 가부시키키가이샤 테크니칼 리서치  
래버러토리 나이

**호리에 신이치로우**

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
1296-1 도요 고향 가부시키키가이샤 테크니칼 리서치  
래버러토리 나이

**마츠시게 다이스케**

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이  
1296-1 도요 고향 가부시키키가이샤 테크니칼 리서치  
래버러토리 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

강판; 및

상기 강판 중 적어도 일방의 면의 최표면에 형성된 Fe-Ni 확산층;을 구비한 표면 처리 강판으로서,

상기 Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와, 회절각( $2\theta$ )이  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 인 표면 처리 강판.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)이 0.35 이상인 표면 처리 강판.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Fe-Ni 확산층의 두께가  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 인 표면 처리 강판.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강판에 대한 Ni의 부착량이  $1.78 \sim 8.9 \text{g/m}^2$ 인 표면 처리 강판.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강판의 두께가  $0.03 \sim 0.9 \text{mm}$ 인 표면 처리 강판.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판을, 상기 Fe-Ni 확산층이 최표면에 형성되어 있는 면이 전지 용기의 내측이 되도록 성형 가공하여 이루어지는 전지 용기.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 처리 강판 및 전지 용기에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 종래, 전지 용기의 소재로서 Ni 도금 강판이 널리 이용되고 있다. 특허문헌 1에는, 공식(Pitting Corrosion)이나 누액의 발생을 방지하기 위해 강판에 니켈 도금층을 형성한 후에 열확산 처리를 행함에 따라 형성된 철-니켈 확산층을 가지며, 최표층의 Ni와 Fe의 비율을 제어한 전지 용기용 표면 처리 강판이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-47359호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 그러나, 전지의 고용량화에 수반하여, 특허문헌 1에 개시되어 있는 표면 처리 강판을 이용한 전지 용기에서는, 배터리 매니지먼트 시스템의 이상이나 전지 제조의 에이징 공정에서 과방전이 발생한 경우에, Fe-Ni 확산층의 전위가 양극 전위에 가까워짐으로써 Fe-Ni 확산층으로부터 전해액에 철이 용출되어, 전지 용기의 내벽이 부식되는 경우가 있다는 문제가 있었다. 전지의 고용량화에 수반하여 양극 전위는 더 높아지는 경향이 있으며, 과방전 시 Fe-Ni 확산층의 내전해액성이 더욱 우수한 표면 처리 강판이 요구되고 있다.

[0005] 본 발명의 목적은, 과방전시의 Fe-Ni 확산층의 내전해액성이 우수한 표면 처리 강판을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 강판의 적어도 일방의 면의 최표면에 Fe-Ni 확산층이 형성된 표면 처리 강판에서, 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 소정 범위의 회절각에서의 최대 회절 강도의 비를 적절히 제어함으로써 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] [1] 즉, 본 발명의 제1 양태에 의하면, 강판; 및 상기 강판 중 적어도 일방의 면의 최표면에 형성된 Fe-Ni 확산층;을 구비한 표면 처리 강판으로서, 상기 Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와, 회절각( $2\theta$ )이  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 인 표면 처리 강판이 제공된다.

[0008] [2] 본 발명의 제2 양태에 의하면, 상기 Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)이 0.35 이상인 양태 1에 기재된 표면 처리 강판이 제공된다.

[0009] [3] 본 발명의 제3 양태에 의하면, 상기 Fe-Ni 확산층의 두께가  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 인 양태 1 또는 2에 기재된 표면 처리 강판이 제공된다.

[0010] [4] 본 발명의 제4 양태에 의하면, 상기 강판에 대한 Ni의 부착량이  $1.78 \sim 8.9 \text{g/m}^2$ 인 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 표면 처리 강판이 제공된다.

[0011] [5] 본 발명의 제5 양태에 의하면, 상기 강판의 두께가  $0.03 \sim 0.9 \text{mm}$ 인 양태 1 내지 4의 어느 하나에 기재된 표면 처리 강판이 제공된다.

[0012] [6] 본 발명의 제6 양태에 의하면, 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 표면 처리 강판을, 상기 Fe-Ni 확산층이 최표면에 형성되어 있는 면이 전지 용기의 내측이 되도록 성형 가공하여 이루어지는 전지 용기가 제공된다.

## 발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 과방전시 전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있어, 내전해액성이 우수한 표면 처리 강판을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시 형태에서의 표면 처리 강판의 구성을 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 실시예 1에서의 표면 처리 강판에 박막 X선 회절 측정을 하여 얻어진 회절 피크를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 3에서의 표면 처리 강판에 박막 X선 회절 측정을 하여 얻어진 회절 피크를 나타내는 그래프이다.

도 4는 표준 시료의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도이다.

도 5는 표준 시료의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도의 다른 예이다.

도 6은 실시예 4의 표면 처리 강판의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도이다.

도 7은 본 발명의 실시 형태에서 Ni 도금층이 형성된 강판의 열확산 처리에서의 열이력(Y)의 산출 방법을 나타내는 도면이다.

도 8은 LSV법에 의한 표면 처리 강판의 내전해액성 평가에 사용하는 측정 지그의 모식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 도 1은 본 실시 형태에서의 표면 처리 강판의 구성을 나타내는 모식 단면도이다. 본 실시 형태에서의 표면 처리 강판은, 도 1에 도시한 바와 같이 강판, 및 강판 중 일방의 면에 형성된 Fe-Ni 확산층을 구비하는 것이다.
- [0016] <강판>
- [0017] 본 실시 형태의 강판으로는, 성형 가공성이 우수한 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 저탄소 알루미늄 킬드강(탄소량 0.01~0.15중량%), 탄소량이 0.01중량% 미만인 극저탄소강, 또는 극저탄소강에 Ti나 Nb 등을 첨가하여 이루어지는 비시효성 극저 탄소강을 이용할 수 있다. 본 실시 형태에서는, 이들 강철의 열간 압연판을 산 세정하여 표면의 스케일(산화막)을 제거한 후 냉간 압연하고, 이어서 전해 세정 후에 소둔, 조질 압연한 것, 또는 상기 냉간 압연, 전해 세정 후 소둔을 하지 않고 조질 압연을 실시한 것 등을 이용할 수도 있다. 또한, 생산성의 관점에서, 강판으로는 연속 강대를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0018] 강판의 두께는 표면 처리 강판의 용도에 따라 적절히 선택하면 되며 특별히 한정되지 않지만, 제조 비용을 저감하는 관점에서, 바람직하게는 1.5mm 이하가 바람직하고, 1.25mm 이하가 보다 바람직하고, 0.9mm 이하가 더 바람직하다. 또한, 강판의 두께는, 표면 처리 강판의 기계 특성을 향상시키는 관점에서, 0.03mm 이상이 바람직하고, 0.1mm 이상이 보다 바람직하고, 0.15mm 이상이 더 바람직하고, 0.2mm 이상이 특히 바람직하다. 강판의 두께의 측정에는 마이크로미터가 적합하게 이용된다. 또한, 강판의 두께를 광학 현미경이나 주사 전자 현미경(SEM)을 이용한 단면 관찰에 의해 측정할 수도 있다.
- [0019] <Fe-Ni 확산층>
- [0020] 본 실시 형태의 표면 처리 강판은, 강판 상에 Fe-Ni 확산층을 구비한다. Fe-Ni 확산층은 강판 상에 Ni 도금층을 형성하고, 이어서 Ni 도금층을 형성한 강판에 대하여 열확산 처리를 행함에 따라, 강판을 구성하는 철(Fe)과 Ni 도금층을 구성하는 니켈(Ni)을 열확산시킴으로써 형성되는 층이다.
- [0021] 본 실시 형태에서의 표면 처리 강판은, Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와 회절각( $2\theta$ )이  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 이다.
- [0022] 박막 X선 회절 측정에서, 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 회절 강도에는,  $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ , FeNi, 및  $FeNi_3$ 의 피크가 포함된다. 회절각( $2\theta$ )이  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 회절 강도에는,  $Fe_{0.95}Ni_{0.05}$ 의 피크가 포함된다. 따라서, 최대 회절 강도( $I_A$ )와 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )는, Fe-Ni 확산층에서의  $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ , FeNi, 및  $FeNi_3$ 에 유래하는 회절 강도와  $Fe_{0.95}Ni_{0.05}$ 에 유래하는 회절 강도의 비가 되고, 상대적인 존재 비율의 지표가 된다. 한편, 각각의 결정 구조 및 회절 피크에 대해서는 다음의 데이터 베이스에 근거한다.
- [0023]  $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ : ICDD PDF 카드 00-047-1405
- [0024] FeNi: ICDD PDF 카드 01-071-8322
- [0025]  $FeNi_3$ : ICDD PDF 카드 01-071-8323
- [0026]  $Fe_{0.95}Ni_{0.05}$ : ICDD PDF 카드 01-071-8328
- [0027] 최대 회절 강도의 비( $I_B/I_A$ )는, 과방전시의 내전해액성의 관점에서  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 이며, 바람직하게는  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.3$ 이고, 보다 바람직하게는  $0.02 \leq I_B/I_A \leq 0.15$ , 더 바람직하게는  $0.036 \leq I_B/I_A \leq 0.15$ 이며, 특히 바람직하게는  $0.036 \leq I_B/I_A \leq 0.094$ 이다.
- [0028] 박막법(평행빔 법)에 의한 X선 회절(이하, 박막 X선 회절이라고도 기재한다.)에서는, 시료에 대한 X선의 침입

깊이가 이론상  $0.11\mu\text{m}$  이하이며, 침입 깊이가 수  $\mu\text{m}$ 에서 수십  $\mu\text{m}$ 인 집중법에 의한 X선 회절에 비해, 시료의 보다 표면에 가까운 부분의 결정 상태를 측정할 수 있다. 본 실시 형태에서의 표면 처리 강판은, 최대 회절 강도의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 인 것으로 인해 최표면의 Fe-Ni 합금 상태가 적절히 제어된 것이 되며, 과방전시의 내전해액성이 높고, 철의 용출에 의한 부식의 발생을 억제할 수 있다. 과방전시의 내전해액성이 높아지는 이유로는 분명하지 않지만, 본원 발명자들은 다음과 같이 추측한다. 본 발명자들은 전지용 니켈 도금 강판의 개발 중에, 리튬 이온 배터리의 통상의 충방전에서의 전위에서는 내전해액성에 문제가 없는 한편, 과방전시 내전해액성이 저하되는 경우가 있다는 과제를 발견하였다. 그리고, 니켈 도금 강판의 표면에 주목하여, 종래 Fe-Ni 확산층이 최표면에 있는 경우, 그 내식성은 표면의 철과 니켈의 조성비에 의존하는 것으로 여겨지고 있었으나, 표면 처리 강판의 표층은, 후술하는 GDS 등으로부터 얻어지는 표면의 철의 조성비가 90% 미만임에도 불구하고, 표층의 결정립의 일부가  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ 가 될 수 있는 경우가 있음을 확인하였다. 그리고, 더욱 예의 검토한 결과, 박막 X선 회절에 의한 분석으로 얻어지는  $I_B/I_A$ 가 너무 큰 상태, 즉, GDS 등으로는 인식할 수 없는  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ 에 대해  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ , FeNi 및  $\text{FeNi}_3$ 이 너무 적은 상태에서 과방전시의 내전해액성이 저하하는 것을 밝혀내고,  $I_B/I_A$ 를 적절한 범위로 제어함으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하였다. 즉,  $I_B/I_A$ 를 적절한 범위로 제어함으로써, 표층에서의  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$  형성을 억제할 수 있고, 또는 형성되었다고 해도 과방전시의 내전해액성이 우수한  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ , FeNi, 또는/및  $\text{FeNi}_3$ 의 합금 상태의 결정 조직을 충분히 형성할 수 있기 때문에, 과방전시에 높은 내전해액성을 가질 수 있는 것으로 생각된다.

[0029] 최대 회절 강도( $I_A$ ) 및 최대 회절 강도( $I_B$ )는, 다음의 방법에 의해 얻을 수 있다. 먼저, 표면 처리 강판의 Fe-Ni 확산층의 표면에 대하여, X선 회절 장치에 의해 박막 X선 회절법으로 회절 패턴을 얻는다. 얻어진 회절 패턴으로부터 백그라운드를 제거하고,  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 회절 강도의 극대값(피크 탑)을 최대 회절 강도( $I_A$ )로 한다. 마찬가지로,  $2\theta=44.51^\circ$ 로부터  $45.00^\circ$ 에서의 회절 강도의 극대값(피크 탑)을 최대 회절 강도( $I_B$ )로 한다.

[0030] 또한, 본 실시 형태에서,  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)( $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 회절 강도의 값이  $I_A/2$ 가 되는 2개의 회절각( $2\theta$ )의 값의 차의 절대값)을 0.35 이상으로 함으로써 과방전시의 내전해액성을 특히 양호하게 할 수 있다. 반치폭(B)은, 바람직하게는 0.35 이상이고, 보다 바람직하게는 0.40 이상이며, 더 바람직하게는 0.43 이상이다. 반치폭(B)의 상한은 특별히 한정되지 않지만 1.3 이하이다. 반치폭(B)을 상기 범위 내로 함으로써 내전해액성을 양호하게 할 수 있는 이유는 분명하지 않지만, 다음과 같이 추측된다. 본 실시 형태에서,  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에 나타나는 회절 강도는  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ , FeNi, 또는/및  $\text{FeNi}_3$ 의 결정 구조의 (111)면의 회절 피크를 포함한다. 이들 합금 중 어느 하나의 합금만으로 형성되는 경우, 또는 어느 합금이 우선적인 경우에는 회절 피크가 뾰족해져, 반치폭(B)이 좁아진다(도 2 참조). 한편, 복수의 합금이 포함되는 경우, 이들 합금은 격자면 간격이 가깝고 유사한 결정 구조이기 때문에 회절 피크가 복합적인 회절 피크로 나타나고, 그 결과,  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)이 커지는 것으로 생각된다(도 3 참조). 그리고, 복수의 합금을 포함하며  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)이 0.35 이상이 되는 양태로 Fe-Ni 확산층을 형성함으로써, 과방전시에 표면을 혼성 전위로 할 수 있고, 표면에서의 전위차를 완화시킬 수 있기 때문에, 과방전시의 내전해액성을 특히 양호한 것으로 할 수 있는 것으로 생각된다. 반치폭(B)의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 1.3 미만인 것이 바람직하다. 도 2는 실시예 1에서의 표면 처리 강판에 박막 X선 회절 측정을 하여 얻어진 회절 피크를 나타내는 그래프이며, 도 3은 실시예 3에서의 표면 처리 강판에 박막 X선 회절 측정을 하여 얻어진 회절 피크를 나타내는 그래프이다.

[0031] Fe-Ni 확산층의 두께는, 제조 비용의 관점에서  $4\mu\text{m}$  이하가 바람직하고,  $3\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고,  $2.5\mu\text{m}$  이하가 더 바람직하고,  $2.0\mu\text{m}$  이하가 특히 바람직하다. 또한, Fe-Ni 확산층의 두께는, 표면 처리 강판의 과방전시의 내전해액성을 향상시키는 관점에서,  $0.5\mu\text{m}$  이상이 바람직하고,  $1\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하고,  $1.2\mu\text{m}$  이상이 더 바람직하다.

[0032] Fe-Ni 확산층의 두께는, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석(GDS) 장치를 이용하여, 표면 처리 강판에 대해서 최표면으로부터 강판에 깊이 방향으로 Fe 강도 및 Ni 강도의 변화를 연속적으로 측정함으로써 구할 수 있다. 또한, Fe-Ni 확산층의 표면의 Fe 비율에 대해서도 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용하여 구할 수 있다.

- [0033] Fe-Ni 확산층의 두께 및 Fe-Ni 확산층의 표면의 Fe 비율은, 구체적으로는 다음의 단계에 의해 구할 수 있다.
- [0034] 측정 단계 1: 표준 시료에 대해 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석을 행하여, 에칭 시간별 강도 데이터를 얻고, Fe 강도의 포화값, Ni 강도의 최대값 및 Ni의 에칭 속도를 확인한다. 이와 같이 하여 얻어진 표준 시료의 측정 데이터에서, Fe 강도의 포화값 및 Ni 강도의 최대값이 동일한 수치가 아닌 경우는, Fe 강도의 포화값 및 Ni 강도의 최대값이 동일한 수치(예를 들면, 10)가 되는 보정 계수를 Fe 및 Ni의 각각에서 구하고, 모든 강도 데이터를 보정한다.
- [0035] 측정 단계 2: 표면 처리 강판의 대상 시험편을 측정 단계 1과 동일한 분석 조건으로 분석하여 에칭 시간별 강도 데이터를 얻는다. 측정 단계 1에서 보정 계수를 곱한 경우는, 대상 시험편의 데이터에 대해서도 똑같이 보정 계수를 곱하여 얻어지는 강도 데이터로, 이후의 단계로 진행한다.
- [0036] 측정 단계 3: 측정 단계 2에서 얻은 데이터에서, 하기 식에서 구해지는 Fe 비율과 Ni 비율을 측정점마다 구한다.
- [0037] 
$$\text{Fe 비율} = \text{Fe 강도} / (\text{Fe 강도} + \text{Ni 강도})$$
- [0038] 
$$\text{Ni 비율} = \text{Ni 강도} / (\text{Fe 강도} + \text{Ni 강도})$$
- [0039] 측정 단계 4: 측정 단계 3에서 얻어지는 데이터로부터 얻어지는 차트도에서, Ni 비율이 최초로 극소값이 되는 점을 최표면으로 정한다.
- [0040] 측정 단계 5: 측정 단계 4에서 정한 최표면을 개시 지점으로 하고, 데이터의 Ni 강도가 Ni 강도의 최대값의 10%가 되는 점을 계면 지점으로 하여, 개시 지점과 계면 지점의 에칭 시간의 차를 구하고, 에칭 시간의 차와 에칭 속도를 곱함으로써 구해지는 에칭 깊이가 Fe-Ni 확산층의 두께이다. 계면 지점이란, Fe-Ni 확산층과 강판의 계면을 가리킨다.
- [0041] 측정 단계 6: 측정 단계 4에서 정한 최표면에서의 Fe 비율이 Fe-Ni 확산층 표면의 Fe 비율이다.
- [0042] 측정 단계 1에 대해 설명한다. 측정 단계 1에서는, 표준 시료에 대해 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석을 행하여, 에칭 시간별 강도 데이터를 얻고, Fe 강도의 포화값, Ni 강도의 최대값 및 Ni의 에칭 속도를 확인한다. 먼저, 도금층의 두께(또는 부착량)를 알고 있는 열처리를 실시하지 않은 Ni 도금 강판으로 이루어지는 표준 시료를 준비한다. 예를 들어 두께 0.3mm의 저탄소강판에 두께 1.1 $\mu\text{m}$ 의 무광택 Ni 도금을 실시한 Ni 도금 강판을 준비한다. 이 표준 시료에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용하여, Ni 도금 강판 중의 Fe 강도 및 Ni 강도를 Fe 강도가 포화할 때까지 측정한다. Fe 강도와 Ni 강도를 얻음으로써 도 4와 같은 차트도를 얻을 수 있다. 도 4는 표준 시료의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도이다. 도 4에서는 세로축이 Fe 강도 및 Ni 강도를 나타내며, 가로축이 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Ni 도금 강판의 표면(Ni 도금이 형성된 면의 표면)으로부터 깊이 방향으로 측정했을 때의 측정 시간을 나타낸다.
- [0043] 얻어진 차트도로부터 Fe 강도의 포화값을 구한다. Fe 강도의 포화값은, 1초당 Fe 강도의 변화, 즉 Fe 강도의 시간 변화율(Fe 강도 변화/초)로부터 구할 수 있다. Fe 강도의 시간 변화율은, 측정 개시 후에 Fe가 검출되면 급격하게 커지고 극대값을 지나면 감소하여 거의 제로 부근에서 안정된다. Fe 강도의 시간 변화율이 거의 제로 부근에서 안정되었을 때의 Fe 강도의 값이 Fe 강도의 포화값이다. 구체적으로는, Fe 강도의 시간 변화율이 0.02 이하의 값이 되었을 때의 Fe 강도를 Fe강도의 포화값으로 한다.
- [0044] 다음으로 Ni 강도의 최대값을 구한다. 예를 들면, 도 4에서 측정 시간 9.9초에서의 Ni 강도(10)가 Ni 강도의 최대값이 된다. 한편, Fe 강도의 포화값과 Ni 강도의 최대값은, GDS의 측정 조건에 따라서는, 도 5와 같이 동일한 값이 되지 않을 수 있다. 이때는, Fe 강도의 포화값과 Ni 강도의 최대값이 동일한 값이 되도록, Fe 강도 또는 Ni 강도에 곱하는 보정 계수를 구하고, 이후의 단계로 진행한다. 예를 들면, 도 4의 경우에는, Fe 강도의 포화값 10을 기준으로 하여, 보정 후의 Ni 강도의 최대값이 10이 되도록 Ni 강도에 곱하는 보정 계수를 구한다. 도 5는 표준 시료의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도의 다른 예이다.
- [0045] 다음으로, Ni의 에칭 속도를 구한다. 에칭 속도는, Ni 도금의 두께와 에칭 시간에 기초하여 구할 수 있다. 에칭 시간에 대해서는, GDS 분석에서 Ni 강도가 Ni 강도의 최대값의 10%가 되는 점까지 Ni가 존재한다고 간주할 수 있는 것으로부터, 표준 시료에서, 측정 개시로부터 Ni 강도가 Ni 강도의 최대값의 10%가 되는 점까지의 시간을 에칭 시간으로 한다. 예를 들면, 도 4의 경우는, Ni 도금의 두께 1.1 $\mu\text{m}$ 를, 측정 개시로부터 Ni 강도가 Ni 강도의 최대값의 10%가 될 때까지의 시간으로 나눔으로써 에칭 속도를 구할 수 있다. 한편, Ni 및 Fe의 에칭 속도는 동등한 정도이기 때문에, 본 발명에서 상술한 바와 같이 구해지는 Ni의 에칭 속도를 이용하여 Fe-Ni 확산층의

두께를 결정한다.

- [0046] 측정 단계 2에 대해 설명한다. 측정 단계 2에서는, 본 실시 형태의 표면 처리 강판에 대해 GDS 분석을 행한다. 본 실시 형태의 표면 처리 강판을 대상 시험편으로 하고, GDS를 이용하여 상기 단계 1에서 동일 조건으로 측정하여, 표면 처리 강판 중의 Fe 강도, Ni 강도를 얻는다. 측정 단계 1에서 보정 계수를 곱한 경우는, 대상 시험편의 데이터에서도 표준 시료에서 이용한 보정 계수와 동일한 값으로 보정하여 얻어지는 강도 데이터로, 이후의 단계를 진행한다. 본 실시 형태에서는 Fe가 표면까지 확산되어 있기 때문에, 도 6과 같이, 표면의 Fe 강도가 0이 되지 않는 강도 데이터가 얻어진다. 도 6은 실시예 4의 표면 처리 강판의 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석에 의해 얻어지는 차트도이다. 도 6에서는 세로축이 Fe 강도 및 Ni 강도를 나타내며, 횡축이 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 표면 처리 강판의 표면(Fe-Ni 확산층이 형성된 면의 표면)으로부터 깊이 방향으로 측정했을 때의 측정 시간을 나타낸다.
- [0047] 한편, 본 실시 형태에서, 표면 처리 강판의 표면이 Fe-Ni 확산층인지는, 상기 표면 처리 강판 중의 표면의 Fe 강도가 Fe 강도의 포화값의 10%를 넘었는지로 판단할 수 있다. 최표면의 Fe 강도가 10%를 넘은 경우는 표면이 Fe-Ni 확산층인 것으로 판단할 수 있으며, 반대로 10%를 넘지 않는 경우는 Fe-Ni 확산층 상에 Ni층이 존재하는 것으로 판단한다.
- [0048] 측정 단계 3에 대해 설명한다. 측정 단계 3에서는, Fe-Ni 확산층의 각 깊이 위치에서의 Fe 비율 및 Ni 비율을 구한다. 상기 측정 단계 2에서 얻은 데이터에서, 각 시간에서의 Fe 및 Ni의 강도 수치(보정 계수를 이용한 경우에는 보정 후의 강도 수치)의 백분율을 계산함으로써, 각 시간, 즉, 각 깊이 위치에서의 Fe 비율을 구할 수 있다. 즉, Fe 비율과 Ni 비율은 하기 식으로 구해진다.
- [0049] 
$$\text{Fe 비율} = \text{Fe 강도} / (\text{Fe 강도} + \text{Ni 강도}) \times 100$$
- [0050] 
$$\text{Ni 비율} = \text{Ni 강도} / (\text{Fe 강도} + \text{Ni 강도}) \times 100$$
- [0051] 측정 단계 4에 대해 설명한다. 측정 단계 4에서는, Fe-Ni 확산층의 최표면의 깊이 위치를 정의한다. 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에서, 예칭 개시시에 표면의 오염 등의 영향을 받아 노이즈를 포함하는 신호가 나타날 수 있기 때문에, 최표면의 Fe 비율을 올바르게 구하기 위해, Fe 비율이 극소값이 되는 점(깊이 위치)을 Fe-Ni 확산층의 최표면으로 정의한다. 이 Fe비율의 극소값은, 통상의 측정 조건인 경우, 측정 시간 0초에서 5초까지 나타난다.
- [0052] 측정 단계 5에 대해 설명한다. 측정 단계 5에서는, 최표면으로부터 Fe-Ni 확산층과 강판의 경계까지의 예칭 깊이를 구함으로써 Fe-Ni 확산층의 두께를 구한다. 최표면의 위치는, 측정 단계 4에서 정의한 위치를 이용한다. Fe-Ni 확산층과 강판의 경계는, 대상 시료의 Ni 강도가, 표준 시료의 Ni 강도의 최대값의 10%가 되는 점(깊이 위치)이다. 즉, 단계 1에서 표준 시료의 Ni 강도의 최대값이 10인 경우, 단계 2에서 구해지는 대상 시료의 Ni 강도가 1이 되는 점이 Fe-Ni 확산층과 강판의 경계가 된다. 한편, Ni 강도가 1이 되는 점은, 당연히 최표면보다 깊은 위치가 되기 때문에 측정 초기의 상승(Ni 강도의 최대값에서의 깊이 위치보다 작은 깊이 위치)에서 Ni 강도가 1이 되는 점은 제외된다. 이어서, 깊이 위치 0(즉, 측정 시간 0)에서부터 최표면까지의 예칭 시간과, 깊이 위치 0에서부터 Fe-Ni 확산층과 강판의 경계까지의 예칭 시간의 차분을 구하고, 이 차분과 측정 단계 1에서 구한 예칭 속도를 곱함으로써 Fe-Ni 확산층의 두께를 구한다.
- [0053] 이와 같이, Ni 도금 두께가 기지(既知)의 열확산 처리를 하지 않은 Ni 도금 강판을 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 측정하여 구한 깊이 시간(고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의한 측정 시간)과 실제 두께의 관계를 나타내는 수치를 이용하여, 본 실시 형태의 표면 처리 강판의 Fe-Ni 확산층의 두께 및 열처리 전의 Ni 도금의 두께로 환산할 수 있다. 실제 열처리 전의 Ni 도금 두께에 대해서는, 표면 처리 강판의 SEM에 의한 단면 관찰이나 형광 X선 분석에 의해 구한 Ni 부착량을 Ni의 비중을 이용하여 두께로 환산함으로써 구할 수 있다.
- [0054] 측정 단계 6에 대해 설명한다. 측정 단계 6에서는, Fe-Ni 확산층의 최표면에서의 Fe 비율을 구한다. Fe-Ni 확산층의 최표면에서의 Fe 비율은, 측정 단계 4에서 정한 최표면의 깊이 위치에서의 Fe 비율로서 구할 수 있다.
- [0055] Fe-Ni 확산층의 최표면에서의 Fe의 비율(원자%)은, 용접성을 양호하게 하는 관점에서, 10% 이상이 바람직하고, 20% 이상이 보다 바람직하고, 25% 이상이 더 바람직하고, 30% 이상이 특히 바람직하다. 또한, Fe-Ni 확산층의 최표면에서의 Fe의 비율은, 표면 처리 강판을 이용한 전지 조립전까지의 보관시의 녹저항성의 관점에서, 70% 이하가 바람직하고, 60% 이하가 보다 바람직하고, 55% 이하가 더 바람직하다.

- [0056] Fe-Ni 확산층 중의 Ni 부착량은,  $I_B/I_A$ 를 적절한 범위로 제어하는 관점에서,  $8.90\text{g/m}^2$  이하가 바람직하고,  $6.23\text{g/m}^2$  이하가 보다 바람직하고,  $5.00\text{g/m}^2$  이하가 더 바람직하다. 또한, Fe-Ni 확산층 중의 부착량이 너무 적으면  $I_B/I_A$ 가 커지기 쉽고, 과방전시의 내전해액성이 저하할 가능성이 있기 때문에, Fe-Ni 확산층 중의 Ni 부착량은  $1.78\text{g/m}^2$  이상이 바람직하고,  $2.67\text{g/m}^2$  이상이 보다 바람직하다. 한편, Ni의 부착량은 형광 X선 측정에 의해 구할 수 있다. 형광 X선 측정에서는, 표면 처리 강판의 표면 처리층에 포함되는 금속 원소의 검량선법에 따른 정량이 가능하다.
- [0057] 한편, 본 실시 형태에서는, 도 1에 도시한 바와 같이 Fe-Ni 확산층이 강판의 일방의 면에만 형성되어 있지만, 표면 처리 강판의 구성은 특별히 이에 한정되지 않으며, Fe-Ni 확산층이 표면 처리 강판의 적어도 한 쪽의 최표면에 형성되어 있으면 된다. 예를 들면, 강판의 양면의 최표면에 Fe-Ni 확산층이 형성되어 있을 수 있다. 혹은, 강판의 양면에 Fe-Ni 확산층이 형성되고, 그 중 일방의 면에서, Fe-Ni 확산층 상에 Ni층이 형성되어 있을 수 있다. 특히, 본 실시 형태의 표면 처리 강판을 캔 형상의 전지 용기에 이용하는 경우에는, 전지 용기의 내면이 되는 면의 최표면으로서 Fe-Ni 확산층이 형성되어 있는 한편, 전지 용기의 외면이 되는 면에는 Fe-Ni 확산층이 형성되며, Fe-Ni 확산층 상에 Ni층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, Fe-Ni 확산층과 Ni층에 포함되는 Ni 부착량의 합계는  $9.0\sim 90\text{g/m}^2$ 가 바람직하다.
- [0058] 본 실시 형태에서의 표면 처리 강판은, 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0059] 먼저, 강판 상에 Ni 도금층을 형성한다. Ni 도금층의 형성에 이용하는 Ni 도금욕으로는, 통상 이용되는 도금욕, 즉, 와트욕이나, 설파민산욕, 붕불화물욕, 염화물욕 등을 이용할 수 있다. 예를 들어, Ni 도금층은, 와트욕으로서 황산 니켈·옥수화물  $200\sim 350\text{g/L}$ , 염화 니켈·옥수화물  $20\sim 60\text{g/L}$ , 붕산  $10\sim 50\text{g/L}$ 의 욕 조성의 것을 이용하여 pH3.0~5.0, 욕온  $40\sim 70^\circ\text{C}$ 에서, 전류 밀도  $10\sim 40\text{A/dm}^2$ 의 조건으로 형성할 수 있다. 한편, Ni 도금층은 강판 중 적어도 한쪽 면에 형성하면 된다.
- [0060] Ni 도금층의 형성에 의한 강판에 대한 Ni의 부착량(W)은, 표면 처리 강판의 최표면으로서 Fe-Ni 확산층을 형성할 수 있으며, 그 구성을 제어할 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 부착량이 너무 많으면 최표면까지 Fe의 확산이 어려운데다, Fe를 충분히 확산시키기 위해 열처리 온도를 높게 하거나 열처리 시간을 길게 할 필요가 있어  $I_B/I_A$ 를 적절한 범위로 하는 것이 곤란해질 우려가 있기 때문에,  $8.9\text{g/m}^2$  이하가 바람직하고,  $6.23\text{g/m}^2$  이하가 보다 바람직하고,  $4.45\text{g/m}^2$  이하가 더 바람직하다. 한편, Ni의 부착량(W)이 너무 적으면,  $I_B/I_A$ 가 커지기 쉽고 과방전시의 내전해액성이 저하될 우려가 있기 때문에, Ni의 부착량(W)은  $1.78\text{g/m}^2$  이상이 바람직하고,  $2.67\text{g/m}^2$  이상이 보다 바람직하다. 한편, Fe-Ni 확산층을 강판의 양면에 형성하는 경우는, 각 면에서의 Ni 부착량(W)을 각각 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0061] 이어서, Ni 도금층이 형성된 강판(이하, Ni 도금 강판으로 칭한다.)에 열확산 처리를 행하여, Fe-Ni 확산층을 형성한다.
- [0062] 열확산 처리는, 연속 소둔법 또는 상자형 소둔법 중 어느 것일 수 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 열처리 분위기를 비산화성 분위기 또는 환원성 보호 가스 분위기로 하는 것이 바람직하고, 환원성 보호 가스 분위기로 하는 경우에는, 예를 들면 HNX 가스로 불리는  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 혼합 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에서, 열확산 처리는, 제1 가열 공정과 제2 가열 공정 및 냉각 공정을 포함한다.
- [0063] 제1 가열 공정은, 상온에서부터, 후술하는 제2 가열 공정의 개시 온도(제2 가열 개시 온도)까지 Ni 도금 강판을 가열하는 공정이다. 제1 가열 공정에서의 가열 속도는 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 제2 가열 공정에서의 가열 속도보다 큰 가열 속도로 하는 것이 바람직하다.
- [0064] 제2 가열 공정은, 제2 가열 개시 온도에서부터 가열 공정에서의 최고 온도(이하, 도달 온도라고 기재한다.)까지 가열하는 공정이다. 제2 가열 개시 온도는 Ni 도금층의 Ni와 강판의 Fe가 활발하게 확산하기 시작하는  $550^\circ\text{C}$  이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 더 활발하게 상호 확산하기 시작하는  $600^\circ\text{C}$  이상, 더 바람직하게는  $650^\circ\text{C}$  이상, 특히 바람직하게는  $700^\circ\text{C}$  이상이다. 도달 온도는 Fe-Ni 확산층 형성의 관점에서  $900^\circ\text{C}$  미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $850^\circ\text{C}$  이하, 더 바람직하게는  $820^\circ\text{C}$  이하이다.
- [0065] 본 실시 형태에서, 후술하는 바와 같이 표면 처리 강판의 과방전시의 내전해액성을 향상시키는 관점에서, 제2

가열 공정에서의 가열 속도(이하, 제2 가열 속도라고도 기재한다.)는, 바람직하게는 4℃/초 이하이며, 보다 바람직하게는 3℃/초 이하이고, 더 바람직하게는 1℃/초 이하이다. 표층을  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ ,  $\text{FeNi}$  또는/및  $\text{FeNi}_3$  중 2개 이상의 합금의 혼합상으로 하는 목적에서 제2 가열 공정에서의 가열 속도는, 바람직하게는 0.1℃/초 이상이며, 보다 바람직하게는 0.2℃/초 이상이다.

[0066] 한편, 도달 온도와 제2 가열 개시 온도의 온도차는 10℃ 이상이면 되지만, 바람직하게는 30℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상이다. 온도차가 너무 작으면 제2 가열 공정에서의 가열 시간(제2 가열 시간)이 부족하여 목적하는 Fe-Ni 확산층 표층의 합금 상태가 얻어지지 않을 우려가 있다. 특히, Ni 부착량이  $3.5\text{g/m}^2$  이상인 경우는 30℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 더 바람직하게는 60℃ 이상의 온도차인 것에 의해, 목적하는 표면의 합금 상태가 얻어짐으로써 과방전시의 내전해액성이 보다 높은 것을 안정적으로 얻을 수 있다. 상기 온도차의 상한은 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120℃ 이하, 더 바람직하게는 100℃ 이하이다. 본 실시 형태에서는 제2 가열 속도를 4℃/초 이하로 하는 것이 바람직하기 때문에, 온도차가 너무 크면 고온 지역에서의 시간이 너무 길어져  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ 가 과잉 형성되어, 목적하는 표면의 합금 상태가 얻어지지 않을 우려가 있다.

[0067] 냉각 공정에서는, 도달 온도까지 가열된 Ni 도금 강판을 120℃ 이하까지 냉각한다. 냉각 속도는 특별히 제한되지 않으나, 형상 불량이나 주름 발생 억제에 관점에서 1℃/초에서 20℃/초가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1℃/초에서 10℃/초이다.

[0068] 도 7은 본 실시 형태에서의 Ni 도금층이 형성된 강판의 열확산 처리에서의 열이력(Y)의 산출 방법을 나타내는 도면이다.

[0069] 한편, 표면 처리 강판의 과방전시의 내전해액성을 향상시키는 관점에서, 열확산 처리에서, 제1 가열 공정, 제2 가열 공정 및 냉각 공정을 통해 Ni 도금 강판에 가해지는 열이력(Y)을 150,000℃·초 이하로 하는 것이 바람직하고, 120,000℃·초 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 100,000℃·초 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 또한, 열확산 불량을 억제하는 관점에서, 열이력(Y)의 합계를 15,000℃·초 이상으로 하는 것이 바람직하고, 35,000℃·초 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 45,000℃·초 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 열이력(Y)은, 450℃ 이상에서의 가열 온도 및 냉각 온도의 시간에 대한 변화량의 적분에 의해 구할 수 있다. 즉, 도 7에서의 사선 부분의 면적이 열확산 처리에서의 열이력(Y)에 상당한다. Ni 도금 강판에 가해지는 열이력(Y)을 상기 범위 내로 하려면, 제1 가열 공정, 제2 가열 공정 및 냉각 공정에서의 가열 속도 및 가열 시간을 적절히 조절하면 된다.

[0070] 열확산 처리에서의 열이력(Y)이 너무 크면  $I_B/I_A$ 가 커지기 쉽고, 과방전시의 내전해액성이 열화되는 경향이 있다. 한편, 열확산 처리에서의 열이력(Y)이 너무 작으면 Fe의 확산이 불충분해져 Fe-Ni 확산층의 두께가 너무 얇아짐으로써, 과방전시의 내전해액성이 열화될 우려나, 표면 처리 강판의 최표면에 Ni 단독층이 잔존하여, 전지 용기를 전극 리드 등과 용접할 때 용접성이 악화될 우려가 있다.

[0071] Ni 부착량(W)( $\text{g/m}^2$ )과 열이력(Y)의 비( $W/Y \times 10^5$ )는, 바람직하게는 1.0 이상이며, 보다 바람직하게는 3.0 이상이다. Fe-Ni 확산층의 표층을  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ ,  $\text{FeNi}$ , 또는/및  $\text{FeNi}_3$  중 2개 이상의 합금의 혼합상으로 하고,  $2\theta=43.00^\circ$ 로부터  $44.30^\circ$ 에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)을 0.35 이상으로 하는 관점에서,  $W/Y \times 10^5$ 가 4.5 이상인 것이 특히 바람직하다.  $W/Y \times 10^5$ 가 1.0 미만인 경우,  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ 가 너무 많아 지는 등, 목적하는 표면 합금 상태가 얻어지지 않기 때문에 과방전시의 내전해액성이 열화될 가능성이 있다. 또한, Ni 부착량(W)( $\text{g/m}^2$ )과 열이력(Y)의 비( $W/Y \times 10^5$ )는, 바람직하게는 20.0 이하이며, 보다 바람직하게는 10.0 이하이다.  $W/Y \times 10^5$ 가 20.0을 넘는 경우, Fe의 확산이 불충분해져 표면을 Fe-Ni 확산층으로 만들 수 없을 가능성이 있다. 한편, 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)을 0.35 이상으로 하기 위해서는,  $W/Y \times 10^5$ 가 4.5~10이며, 도달 온도가 850℃ 미만 또는 열이력(Y)이 10만 미만인 것이 바람직하다.

[0072] Ni 도금 강판의 열확산 처리를 상기의 조건으로 행함으로써, Ni 도금층의 Ni와 강판의 Fe가 상호 확산하여,  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 이 되도록 최표면의 결정 상태가 적절히 제어된 Fe-Ni 확산층을 형성할 수 있다. 상기의 조건으로 가열을 함으로써  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$  합금상의 형성을 억제할 수 있는 이유는 확실하지 않지만, Ni 부착량(W)에 대

해, 450℃ 이상의 온도역에서의 열이력(Y)을 적절한 범위로 함으로써, Fe의 최표면으로의 이동을 억제하여, 과잉한 Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>의 형성을 억제하는 것이 가능해지는 것으로 추측된다. 또한, 최고 온도 부근에서의 가열, 즉 제2 가열 공정에서 비교적 느린 속도로 Ni 도금 강판을 계속 가열함으로써, 급격한 결정 구조의 변화를 억제하고, 철의 확산 경로를 제어하고 골고루 확산시킬 수 있는 결과, Fe-Ni 확산층 중의 I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>를 적절한 범위로 제어할 수 있는 것으로 추측된다.

[0073] 특히, 종래의 일반적인 Ni 도금 강판의 열확산 처리 방법에서는, 강판을 가열한 후, 최고 온도에서 소정 시간 유지하는 균열(均熱)을 행한 후 냉각을 실시하고, 균열 공정에서 상호 확산에 의해 철을 최표면까지 확산시킨다. 이에 대하여, 본 실시 형태에서의 열확산 처리 방법에서는, 제1 가열을 행한 후 제1 가열에서는 최고 온도까지 도달시키지 않고, 제2 가열 공정에서 비교적 완만한 가열 속도로 가열을 계속하고, 동일 온도에서 유지하는 균열을 행하지 않고, 그 후 냉각한다. 즉, 철이 상호 확산하는 상태에 있는 후에, 확산의 용이성이 계속 변화하기 때문에, 일정한 온도를 유지하여 철을 확산시키는 종래의 제조 방법과 비교하여 Fe<sub>0.64</sub>Ni<sub>0.36</sub>, FeNi, 또는/및 FeNi<sub>3</sub>를 형성하기 쉽게 하면서, 결정 구조를 다양화하여 이들 합금의 혼합상으로 할 수 있는 것으로 추측된다. 이에 따라, 본 실시 형태에서의 열확산 처리 방법에서는, 균열을 행하는 열확산 처리 방법에 비해 Fe-Ni 확산층의 최표면의 합금 상태를 보다 적절히 제어할 수 있다.

[0074] 이상과 같이 하여, 도 1에 도시한 바와 같은 Fe-Ni 확산층을 구비한 표면 처리 강판이 제조된다.

[0075] <전지 용기>

[0076] 본 실시 형태에서의 전지 용기는, 상기 표면 처리 강판의 Fe-Ni 확산층이 형성된 면이 전지 용기의 내측이 되도록 성형 가공하여 얻어진다. 구체적으로는, 표면 처리 강판을, 드로잉, 아이어닝, DI(Drawing and Ironing) 또는 DTR(Draw and Thin Redraw) 성형에서, 전지 용기 형상으로 성형함으로써 얻을 수 있다.

[0077] 본 실시 형태에서의 전지 용기는, 상기 표면 처리 강판을 구비하고 있기 때문에, 과방전시의 내전해액성이 높고, Fe의 용출에 의한 부식의 발생을 억제할 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

[0080] 한편, 각 특성의 평가 방법은, 이하와 같다.

[0081] <강판의 두께>

[0082] 각 실시예 및 비교예에 사용한 강판의 두께는, 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

[0083] <Ni 부착량, Ni 도금층 두께>

[0084] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 표면 처리 강판에 대해, 형광 X선 장치에 의해 측정함으로써 Fe-Ni 확산층에서의 Ni 부착량을 구하였다. 형광 X선 장치로는 ZSX100e(가부시기가이샤 리가쿠)를 이용하였다. 형광 X선 측정에서는, 표면 처리 강판의 표면 처리층에 포함되는 금속 원소의 검량선법에 따른 정량이 가능함을 확인하였다. Ni 부착량을 Ni의 밀도(8.9g/cm<sup>3</sup>)를 이용하여 두께로 환산함으로써, 열처리 전의 Ni 도금층의 두께를 구하였다.

[0085] <Fe-Ni 확산층의 두께 및 Fe의 비율>

[0086] 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치(가부시기가이샤 호리바 세이사쿠쇼, 제품 번호: GD-PROFILER2)를 이용하여, Fe-Ni 확산층의 두께 및 Fe의 비율을 구하였다.

[0087] Fe-Ni 확산층의 두께 및 Fe의 비율은, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용하여, 상술한 측정 단계 1~5의 순서로 구할 수 있다. 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치의 구체적인 측정 조건은, 다음의 사양으로 하였다.

[0088] · 측정 모드: HDD 모드

[0089] · 여기 모드: RF(노멀)

[0090] · 출력: 35W

[0091] · 압력: 600Pa

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [0092] | · 모듈: 7V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| [0093] | · 퓨즈: 7V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| [0094] | · 애노드 지름: 4mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| [0095] | · 가스 치환 시간: 30초                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| [0096] | · 예비 스퍼터링 시간: 30초                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| [0097] | · 백그라운드 측정 시간: 10초                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| [0098] | · 측정 시간: 80초                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| [0099] | · 투입 간격: 0.1초                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| [0100] | <최표면에서의 최대 회절 강도의 비>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| [0101] | 표면 처리 강판의 Fe-Ni 확산층이 형성된 면에 대해, X선 회절 장치(전자동 다목적 X선 회절 장치 Smart Lab, 가부시키가이샤 리가쿠)를 이용하였다. X선 회절의 구체적인 측정 조건은, 다음의 사양으로 하였다.                                                                                                                                                                                                                                                     |
| [0102] | (장치 구성)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| [0103] | · X선원: CuK $\alpha$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| [0104] | · 광학계: 박막법(평행 빔법)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| [0105] | (입사측 슬릿계)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| [0106] | · 선택 슬릿: PB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| [0107] | · 솔라 슬릿: 5°                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| [0108] | · 길이 제한 슬릿: 10mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| [0109] | · 입사 슬릿: 0.2mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| [0110] | (수광측 슬릿계)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| [0111] | · 수광 슬릿 1: 20mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| [0112] | · 수광 슬릿 2: 20mm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| [0113] | · 수광 광학 소자 어댑터: PSA 0.114°                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| [0114] | · 수광 평행 슬릿 어댑터: 없음                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| [0115] | · 검출기: 신틸레이션 카운터                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| [0116] | (측정 파라미터)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| [0117] | · 입사각: 0.4°                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| [0118] | · 관전압: 45V                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| [0119] | · 관전류: 200mA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| [0120] | · 측정 범위: $40^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| [0121] | · 스캔 속도: 0.5° /분                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| [0122] | · 스캔축: $2\theta$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| [0123] | · 스캔 모드: 연속                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| [0124] | X선 회절 측정 결과 얻어진 회절 패턴에 대해, 박막 데이터 처리 소프트웨어(가부시키가이샤 리가쿠)를 이용하여, Sonneveld-Visser법에 의해 회절 패턴의 백그라운드 제거를 행한 후, 회절각( $2\theta$ )이 $43.00^{\circ}$ 이상 $44.30^{\circ}$ 이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와 회절각( $2\theta$ )이 $44.51^{\circ}$ 이상 $45.00^{\circ}$ 이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )를 구하고, 이들의 비( $I_B/I_A$ )를 산출하였다. 또한, 얻어진 회절 패턴에 대해, 회절각( $2\theta$ )이 $43.00^{\circ}$ 이상 $44.30^{\circ}$ |

이하에서의 회절 피크의 반치폭(B)을 구하였다. 구체적으로는, 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 회절 피크에서, 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반 값이 되는 2개의 회절각( $2\theta$ )의 값의 차이가 반치폭(B)이 된다.

[0125] <과방전시의 내전해액성 평가>

[0126] 표면 처리 강판에 대해, 멀티 전기 화학 계측 시스템 HZ-Pro(제품 번호: HAG-PROM12, 호쿠토 덴코 가부시기가이샤)를 이용하여, LSV(Linear Sweep Voltammetry) 법에 의해 과방전시의 내전해액성의 평가를 행하였다. 측정 시에는, 도 8에 도시하는 측정 지그를 이용하였다. 도 8은 LSV법에 따른 표면 처리 강판의 내전해액성 평가에 이용하는 측정 지그의 모식도이다. 도 8에 도시한 바와 같이, 측정 지그의 바닥부에 표면 처리 강판 샘플을 장착하고, 지그 내에 전해액(1mol/L  $\text{LiPF}_6$ , EC: DEC(1:1v/v%), 기시다 카가쿠 가부시기가이샤)을 가하고, 지구 상부 전극에 대극 및 참조극으로서 금속 리튬(혼조 긴조쿠 가부시기가이샤)을 장착하였다. 대극 및 참조극의 표면적은  $1\text{cm}^2$  이상으로 하였다. 참조극과 작용극 사이의 거리를 2mm로 하고, 대극과 작용극 사이의 거리를 2mm로 하고, 대극과 참조극 사이의 거리를 12mm로 하였다. 측정은, 이슬점  $-40^\circ\text{C}$  이하, 실온  $25^\circ\text{C}$ 의 드라이 룸 내에서 행하였다. 자연 전위로부터 주사 속도 2mV/초로 과방전시 상당의 +4.0V(vsLi/Li+)로 분극시키고, 4.0V에서의 전류 밀도( $\text{nA}/\text{cm}^2$ )를 측정하여 표면 처리 강판의 과방전시의 내전해액성을 평가하였다. 전류 밀도가 작을수록 Fe의 용출이 적고, 과방전시의 내전해액성이 우수함을 나타낸다.

[0127] <<실시예 1>>

[0128] 기체로서 저탄소 알루미늄킬드강의 냉간 압연판 두께 0.3mm를 소둔하여 얻어진 강판을 준비하였다.

[0129] 그리고, 준비한 강판에 대해, 알칼리 전해 탈지, 황산 침지의 산세정을 행한 후, 하기의 욕 조성의 Ni 도금욕을 이용하여 하기 조건으로 전해 도금(Ni 도금)을 행하여, 강판의 표면에 두께  $0.5\mu\text{m}$ , Ni 부착량(W)이  $4.45\text{g}/\text{m}^2$ 인 Ni 도금층을 형성하였다.

[0130] <Ni 도금 조건>

[0131] 욕 조성: 황산 니켈·옥수화물 250g/L, 염화 니켈·옥수화물 45g/L, 붕산 30g/L

[0132] pH: 4.0~5.0

[0133] 욕온:  $60^\circ\text{C}$

[0134] 전류 밀도:  $1\text{OA}/\text{dm}^2$

[0135] 이어서, Ni 도금층을 형성한 강판에 대해, 연속 소둔에 의해 열확산 처리를 행하여 Fe-Ni 확산층을 형성하여, 표면 처리 강판을 얻었다. 연속 소둔에서, 제1 가열 공정에서는, 상온으로부터 제2 가열 개시 온도( $830\sim 859^\circ\text{C}$ 의 온도 범위)까지 표면 처리 강판을 가열하였다. 이어서, 제2 가열 공정에서는, 제2 가열 온도와 도달 온도의 차(제2 가열 온도차)가  $50^\circ\text{C}$ 이 되도록 도달 온도를  $890\sim 919^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 설정하고, 가열 속도  $0.53^\circ\text{C}/\text{초}$ 로 표면 처리 강판을 가열하였다. 이어서, 냉각 공정으로서 HNX 가스 등의 냉각 가스를 분사하여, 표면 처리 강판의 온도가  $120^\circ\text{C}$  이하가 될 때까지 냉각하였다. 제1 가열 공정, 제2 가열 공정 및 냉각 공정을 통해서 표면 처리 강판에 가해진 열이력(Y)은  $115,867^\circ\text{C}\cdot\text{초}$ 였다.

[0136] 얻어진 표면 처리 강판에 대해, 상술한 방법에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. Fe-Ni 확산층 두께는  $2.02\mu\text{m}$ 였다.

[0137] <<실시예 2, 비교예 1~4>>

[0138] Ni 도금층의 두께, 열확산 처리에서의 열이력(Y), 및 제2 가열 공정에서의 열처리 조건, 즉 제2 가열 개시 온도, 제2 가열 속도, 도달 온도 및 제2 가열 온도차를 표 1에 나타내는 조건으로 변경하여 표면 처리 강판을 얻고, 동일하게 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. Fe-Ni 확산층 두께는 각각, 실시예 2는  $1.10\mu\text{m}$ , 비교예 1은  $0.33\mu\text{m}$ , 비교예 2는  $1.00\mu\text{m}$ , 비교예 3은  $0.47\mu\text{m}$ , 비교예 4는  $2.61\mu\text{m}$ 이었다.

표 1

| 열처리 조건 |  |         |      |         |    |       |         |       |     | 열처리 전의    |       | Fe-Ni 확산층                                    |        |                                              |        |
|--------|--|---------|------|---------|----|-------|---------|-------|-----|-----------|-------|----------------------------------------------|--------|----------------------------------------------|--------|
| 제1 가열  |  | 제2 가열   |      | 가열 도일   |    | 제2 가열 |         | 제2 가열 |     | Ni 부착량    |       | Fe-Ni 확산층                                    |        | 평가                                           |        |
| 개시 온도  |  | 온도      |      | 온도      |    | 온도차   |         | 시간    |     | Ni 도금층 두께 |       | (W)                                          |        | 내전해역성                                        |        |
| (°C)   |  | (°C/초)  |      | (°C)    |    | (°C)  |         | (초)   |     | (μm)      |       | (g/m <sup>2</sup> )                          |        | 전류밀도(A/cm <sup>2</sup> )                     |        |
|        |  |         |      |         |    |       |         |       |     |           |       | 2θ: 43.00°~44.30°<br>최대회절강도(I <sub>0</sub> ) |        | 2θ: 44.51°~45.00°<br>최대회절강도(I <sub>0</sub> ) |        |
|        |  |         |      |         |    |       |         |       |     |           |       | 회절 강도(B)                                     |        | Fe 비율                                        |        |
|        |  |         |      |         |    |       |         |       |     |           |       | (μg/μm)                                      |        | (원자%)                                        |        |
| 실시예    |  |         |      |         |    |       |         |       |     |           |       |                                              |        |                                              |        |
| 1      |  | 830-859 | 0.53 | 890-919 | 50 | 93.8  | 115.867 | 3.84  | 0.5 | 4.45      | 3.728 | 130                                          | 0.035  | 61.5                                         | 246    |
| 2      |  | 710-739 | 0.81 | 800-829 | 90 | 110.7 | 87.902  | 3.04  | 0.3 | 2.67      | 8.539 | 164                                          | 0.019  | 58.4                                         | 274    |
| 1      |  | 800-829 | 0.53 | 830-859 | 50 | 93.8  | 100.475 | 0.89  | 0.1 | 0.89      | 1.141 | 3.375                                        | 2.958  | 76.8                                         | 19.002 |
| 2      |  | 830-859 | 0.53 | 890-919 | 50 | 93.8  | 115.867 | 0.77  | 0.1 | 0.89      | 3.13  | 4.698                                        | 15.010 | 75.1                                         | 40.323 |
| 비교예    |  |         |      |         |    |       |         |       |     |           |       |                                              |        |                                              |        |
| 3      |  | 750     | 0.00 | 750     | 0  | 20.0  | 12.921  | 6.89  | 0.1 | 0.89      | 8.774 | 3.424                                        | 0.390  | 60.7                                         | 369    |
| 4      |  | 710     | 0.00 | 710     | 0  | 93.8  | 58.779  | 10.60 | 0.7 | 6.23      | 9.608 | 5.363                                        | 0.558  | 13.6                                         | 455    |

[0139]

[0140]

표 1에 나타낸 바와 같이, Fe-Ni 확산층의 표면에 대한 박막 X선 회절 측정으로부터 얻어지는 회절각( $2\theta$ )이  $43.00^\circ$  이상  $44.30^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_A$ )와, 회절각( $2\theta$ )가  $44.51^\circ$  이상  $45.00^\circ$  이하에서의 최대 회절 강도( $I_B$ )의 비( $I_B/I_A$ )가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 인 표면 처리 강판은, 과방전시 상당의 4.0V에서의 Fe의 용출을 기인으로 하는 전류 밀도가 작고, 과방전시의 내전해액성이 우수한 것이었다(실시예 1~10).

[0141]

한편, 최대 회절 강도의 비( $I_B/I_A$ )가 0.37을 넘는 표면 처리 강판은, 과방전시의 내전해액성이 떨어졌다(비교예 1~4).

[0142]

실시예 1과 비교예 3을 비교한 경우, Fe 비율이 실시예 1이 많음에도 불구하고, LSV법에 따른 과방전시의 내전해액성 평가에서 전류 밀도를  $123\text{nA}/\text{cm}^2$ 로 33%나 저감시킬 수 있어,  $I_B/I_A$ 를 제어한 표면 처리 강판의 우위성을

인정할 수 있다.

[0143] 실시예 1 및 실시예 2에서, 반치폭(B)의 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0144] <<실시예 3~8>>

[0145] Ni 도금층의 두께, 및 열확산 처리에서의 열이력(Y), 및 제2 가열 공정에서의 열처리 조건, 즉 제2 가열 개시 온도, 제2 가열 속도, 도달 온도 및 제2 가열 온도차를 표 2에 나타내는 조건으로 변경하여 표면 처리 강판을 얻고, 회절 강도비, 반치폭(B), 과방전에서의 내전해액성의 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

| 열처리 조건                |         |                      |  |                    |    |                     |  |                    |      | 열처리 전의          |      | Fe-Ni 확산층           |     |                      |       | 평가                                   |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
|-----------------------|---------|----------------------|--|--------------------|----|---------------------|--|--------------------|------|-----------------|------|---------------------|-----|----------------------|-------|--------------------------------------|--|---------|--|---------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|--|
| 제2 가열<br>개시 온도<br>(℃) |         | 제2 가열<br>온도<br>(℃/초) |  | 가열 도달<br>온도<br>(℃) |    | 제2 가열<br>온도차<br>(℃) |  | 제2 가열<br>시간<br>(초) |      | 열이력(Y)<br>(℃·초) |      | W/Y×10 <sup>5</sup> |     | Ni 도금층<br>두께<br>(μm) |       | Ni 부착량<br>(W)<br>(g/m <sup>2</sup> ) |  | 반향(XRD) |  | 회절 강도비<br>(I <sub>B</sub> /I <sub>A</sub> ) | 반치폭(B)<br>(degree) | 내전해액성<br>전류밀도(ISV값)<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) |  |
|                       |         |                      |  |                    |    |                     |  |                    |      |                 |      | 2θ: 43.00°~44.30°   |     | 2θ: 44.51°~45.00°    |       |                                      |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 1                     | 830-859 | 0.53                 |  | 890-919            | 50 | 94                  |  | 115.867            | 3.84 | 0.5             | 4.45 | 3.728               | 130 | 0.035                | 0.328 | 246                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 2                     | 710-739 | 0.81                 |  | 800-829            | 90 | 111                 |  | 87.902             | 3.04 | 0.3             | 2.67 | 8.539               | 164 | 0.019                | 0.278 | 274                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 3                     | 680-709 | 0.32                 |  | 710-739            | 30 | 94                  |  | 58.795             | 7.57 | 0.5             | 4.45 | 5.592               | 707 | 0.126                | 0.644 | 132                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 4                     | 710-739 | 0.81                 |  | 800-829            | 90 | 111                 |  | 87.902             | 5.06 | 0.5             | 4.45 | 8.020               | 380 | 0.047                | 0.466 | 114                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 5                     | 680-709 | 2.36                 |  | 770-779            | 95 | 40                  |  | 30.079             | 8.88 | 0.3             | 2.67 | 6.598               | 252 | 0.038                | 0.435 | 170                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 6                     | 710-739 | 0.86                 |  | 800-829            | 75 | 88                  |  | 75.698             | 5.88 | 0.5             | 4.45 | 6.322               | 580 | 0.092                | 0.487 | 171                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 7                     | 830-859 | 0.53                 |  | 890-919            | 50 | 94                  |  | 115.867            | 5.38 | 0.7             | 6.23 | 10.361              | 132 | 0.013                | 0.347 | 298                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |
| 8                     | 800-829 | 0.53                 |  | 830-859            | 50 | 94                  |  | 100.475            | 4.43 | 0.5             | 4.45 | 6.489               | 95  | 0.015                | 0.337 | 242                                  |  |         |  |                                             |                    |                                              |  |

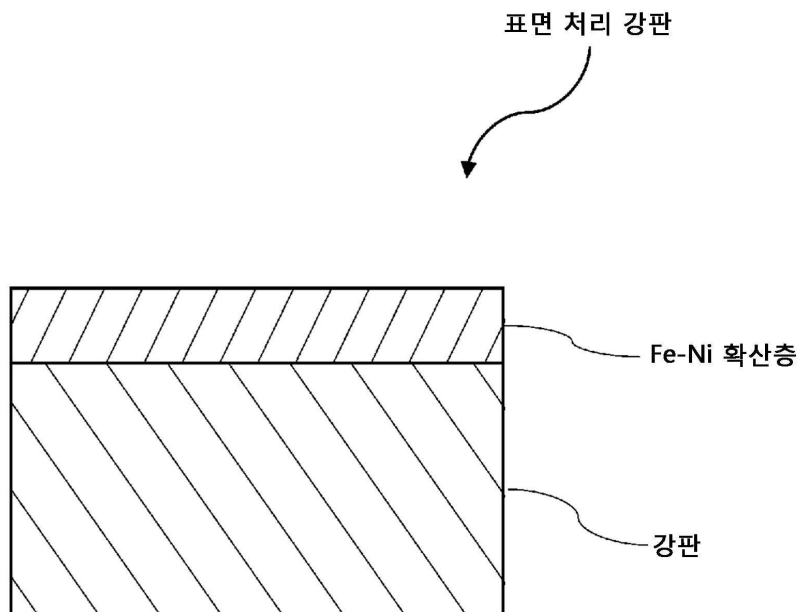
[0146]

[0147] 실시예 3~8에서도 회절 강도비는  $I_B/I_A$ 가  $0.01 \leq I_B/I_A \leq 0.37$ 이며, 과방전시의 내전해액성이 우수한 것이었다. 그 중에서, 최대 회절 강도( $I_A$ )의 반치폭(B)이 0.35 이상인 표면 처리 강판은, 과방전시의 내전해액성이 특히 우수

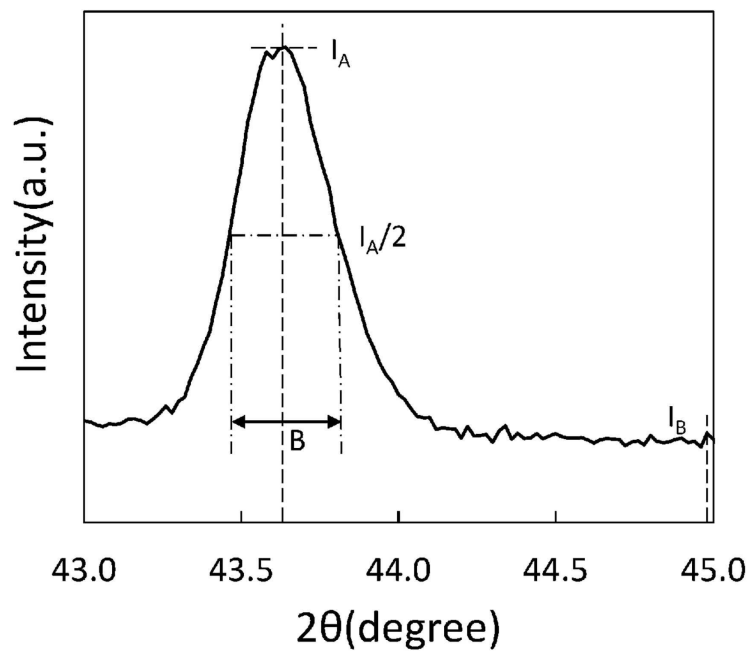
하였다(실시예 3~6).

도면

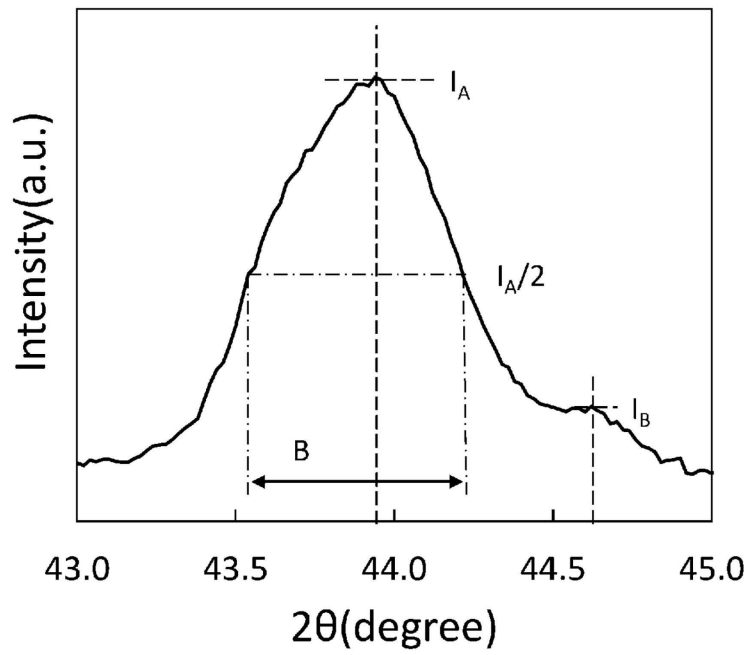
도면1



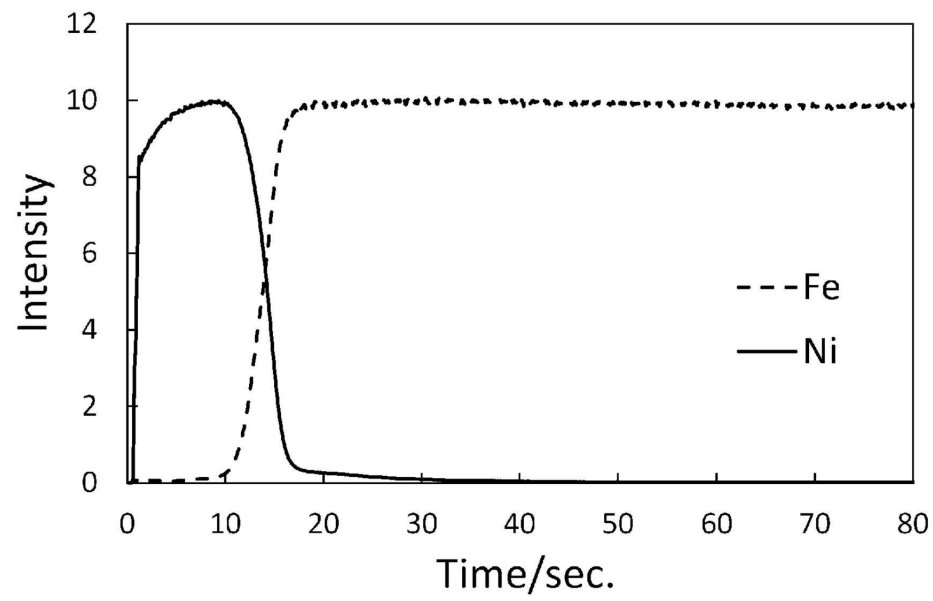
도면2



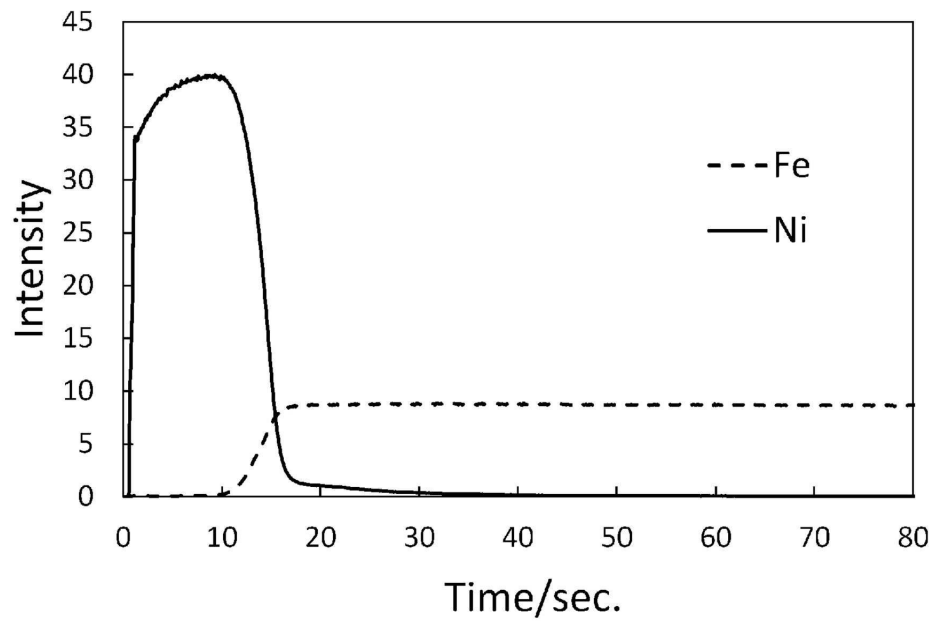
도면3



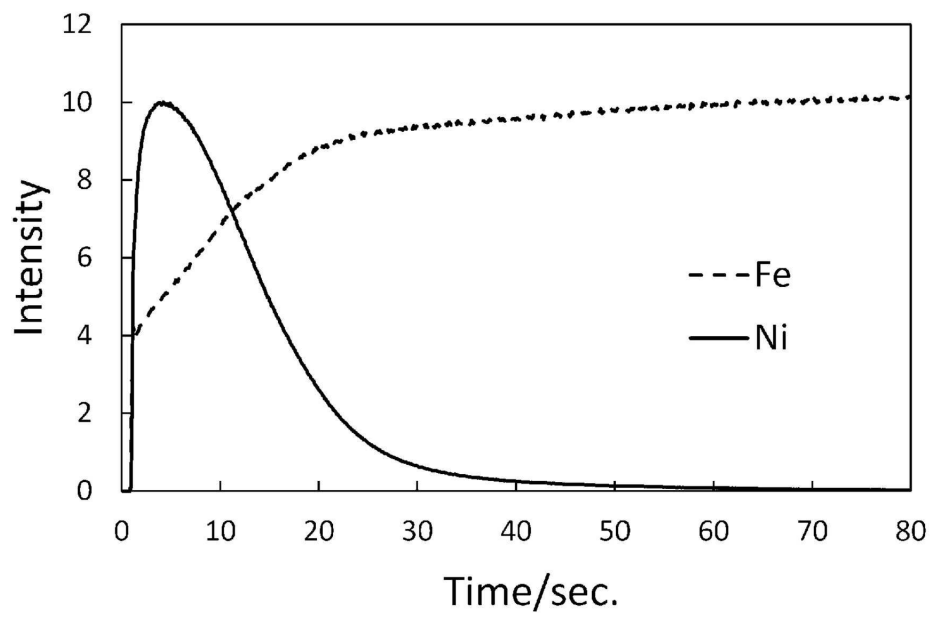
도면4



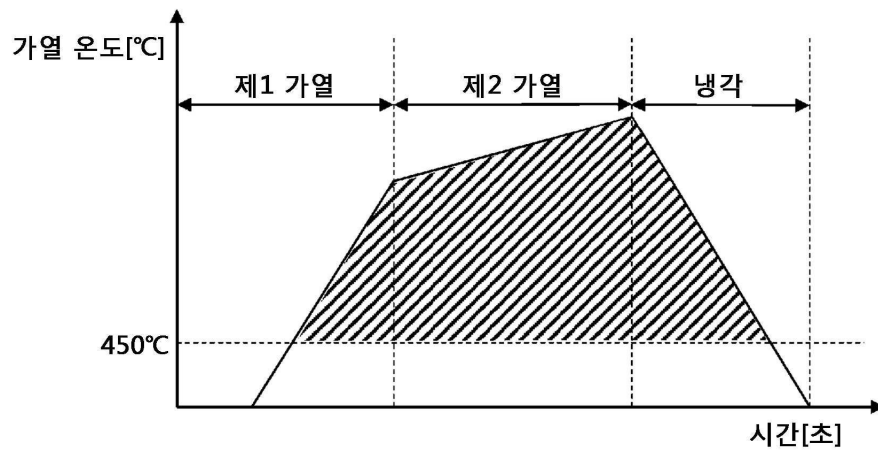
도면5



도면6



도면7



도면8

