[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 2/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807024.3

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124656C

[22] 申请日 1998.7.7 [21] 申请号 98807024.3
[30] 优先权
[32] 1997. 7. 8 [33] JP [31] 196370/1997
[86] 国际申请 PCT/JP98/03056 1998.7.7
[87] 国际公布 WO99/03161 日 1999.1.21
[85] 进入国家阶段日期 2000.1.7
[71] 专利权人 东洋钢板株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 大村等 友森龙夫 大村英雄
山根启二
审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王以平

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 电池容器、电池容器用的表面处理钢板及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种内表面具有低内阻的表面处理层、外表面具有高质量的连续成形性优良的表面处理层的电池容器。 还提供一种适于制作电池容器的表面处理钢板。 该电池容器的内表面具有镍磷合金层，或者在该镍磷合金层的下面还具有镍钴合金层。 电池容器的外表面最好采用镍钴合金层。采用这种电池容器的电池具有优良的电池性能。

ISSN1008-4274

1.一种电池容器，是由表面处理钢板加工而成的，其特征在于：在所述表面处理钢板的内表面上电镀有镍磷合金层。

2.如权利要求 1 所述电池容器，其特征在于：在所述表面处理钢板的外表面上电镀有镍钴合金层。

3.如权利要求 2 所述的电池容器，其特征在于：在所述表面处理钢板的外表面上电镀有两层，外层是所述镍钴合金层，内层是镍磷合金层。

4.如权利要求 2 所述的电池容器，其特征在于：在所述表面处理钢板的内表面上电镀有两层，外层是镍磷合金层而内层是镍钴合金层，且在所述表面处理钢板的外表面上也电镀有两层，外层是镍钴合金层，内层也是镍钴合金层。

5.如权利要求 1 至 4 中任何一项中的电池容器，其特征在于：所述镍磷合金层中的磷的含量在 0.1～1.0wt%之间。

6.如权利要求 2 或 3 的电池容器，其特征在于：所述外表面的镍钴合金层中的钴的含量在 0.1～1.0wt%之间。

7.如权利要求 4 的电池容器，其特征在于：形成电池容器的所述外表面的内层的镍钴合金层中的钴含量在 1.0～1.0wt%之间，且电池容器的所述内表面的镍钴合金层中的钴含量在 1.0～2.0wt%之间。

8.如权利要求 1 的电池容器，其特征在于：所述镍磷合金层的厚度在 0.1～4.0μm 之间。

9.如权利要求 2 的电池容器，其特征在于：所述镍钴合金层的厚度在 0.1～2.0μm 之间。

10.一种电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：在该表面处理钢板的用作电池容器内表面的侧面上电镀有镍磷合金层。

11.如权利要求 10 所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：在所述表面处理钢板的用作电池容器外表面的侧面上电镀

有镍钴合金层。

12.如权利要求 11 所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：在所述表面处理钢板的用作电池容器外表面的侧面上电镀有两层，外层是镍钴合金层，内层是镍磷合金层。

13.如权利要求 11 所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：在所述表面处理钢板的用作电池容器内表面的表面上电镀有两层，外层是镍磷合金层而内层是镍钴合金层，且在所述表面处理钢板的用作电池容器的外表面的表面上电镀有两层，外层是镍钴合金层而内层也是镍钴合金层。

14.如权利要求 10 至 13 中任何一项中所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：所述镍磷合金层中的磷含量在 0.1～1.0wt%之间。

15.如权利要求 11 或 12 所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：用作电池容器外表面的侧面的镍钴合金层中的钴含量在 0.1～1.0wt%之间。

16. 如权利要求 13 中所述的电池容器或电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：形成所述外表面内层的镍钴合金层中的钴含量在 0.1～1.0wt%之间，而形成所述内表面内层的镍钴合金层中的钴含量在 1.0～2.0wt%之间。

17.如权利要求 10 至 13 中任何一项中所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：所述镍磷合金层的厚度在 0.1～4.0μm 之间。

18.如权利要求 11 至 13 中任何一项中所述的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：所述镍钴合金层的厚度在 0.1～2.0μm 之间。

19.一种电池容器使用的表面处理钢板的制造方法，其特征在于：对用作电池容器内表面的钢板表面电镀以镍磷合金。

20.如权利要求 19 所述的电池容器使用的表面处理钢板的制造方法，其特征在于：对用作电池容器外表面的钢板的另一表面电镀

以镍钴合金。

21.如权利要求 20 所述的电池容器使用的表面处理钢板的制造方法，其特征在于：对用作电池容器外表面的钢板的另一表面再电镀一层镍钴合金。

22.如权利要求 20 所述的电池容器使用的表面处理钢板的制造方法，其特征在于：首先对钢板的两表面镀以镍钴合金，之后对用作电池容器内表面的电镀钢板表面镀以镍磷合金，然后对用作电池容器外表面的电镀钢板表面镀以镍钴合金。

电池容器、电池容器用的表面处理钢板及其制造方法

技术领域

本发明涉及电池容器、电池容器用的表面处理钢板及其制造方法。

背景技术

电池，比如像碱性锰电池的一次电池，像镍镉电池和作为新型二次电池预期其需要量将日益增加的镍氢电池的二次电池，所使用的电池容器中应该盛装强碱溶液。这些容器通常是采用所谓的后电镀法制造，这种方法是将冷轧钢板压制成形并经筒式电镀；或采用所谓的前电镀法，这种方法是将镀镍钢板经压制成形而形成电池容器。曾经提出多种改进这些方法的建议，其中本发明的发明人曾经提出一种用于具有低内阻电池的优等钢板(国际出版物 No. WO95/11527)。

另外，近年来，作为制造电池容器的压制成形法，DI (挤拉，drawing and ironing)成形法取代了多步深拉法，因为 DI 成形法制造的容器薄得多，从而可使电池容量增加(专利申请书 No. 平－7－99686)。这种 DI 成形法及 DTR (拉薄及重拉，drawing thin and redrawing)成形法是具有优点的，因为可使成形后的电池容器的侧面厚度较底部的厚度薄。因此，可在容器内装填更多的阳极及阴极活性材料而得到更大的电池容量，并且由于容器底部的厚度相当厚

也可以使电池的抗压强度得到提高。

如上所述，DI 成形法及 DTR 成形法在提高电池容量方面很有效。但是，在容器成形性方面，这两种方法在连续成形性有不足之处，因为由这两种方法成形的材料的变形阻力比采用通常的多步深拉法的更大。

更具体说来，在 DI 成形法及 DTR 成形法中当材料受到深拉作用时材料的抗碎粉性能(电镀层抵抗以粉末状态剥离的性能)差的场合，在冲薄工序中剥离的粉末将粘附在冲模和冲头上，结果容器的侧面出现瑕疵。在深拉成形中发生的情况与此相同。可是，在 DI 成形法及 DTR 成形法中所得到的容器的侧面具有很小的表面粗糙度及比较光滑的外表，所以上述的瑕疵就更为刺眼。于是，材料的抗碎粉性能在 DI 成形法及 DTR 成形法中就更为重要。此外，在 DI 成形法及 DTR 成形法的场合，与深拉法相比材料及工具是在高压力下互相接触。因此，从工具的寿命考虑就要求材料具有优良的平滑度。于是，就要求使用具有优良抗碎粉性能的材料制造电池容器。

然而，通常所使用的板材的用作电池容器外表面的表面是光亮镀镍表面。光亮镀镍层的问题是在压力成形时抗碎粉性能差。另外一个问题是光亮镀镍层包含用来使电淀积晶粒微型化的含硫有机添加剂(比如，具有 a=C－SO_2－基团的磺酸)，而硫在电淀积时会吸附在电镀层上。当板材在 DI 成形过程或 DTR 成形过程中受到冲薄和拉伸时，材料的温度上升，因硫造成的电镀层的脆性增加。结果，材料的抗碎粉性能会进一步恶化。

本发明的目的就是旨在解决上述的问题而提供一种内表面为具有低内阻的表面处理层，而外表面为高质量的连续成形性优良的表面处理层的电池容器。

本发明的工艺目的还包括提供一种适于电池容器成形使用的表面处理钢板。

本发明的另外一个工艺目的是改进在经过DI成形或DTR成形之后从冲头上剥取所形成的容器的能力(剥离性)。之所以考虑这一点是因为除了上述的抗碎粉性能之外，在压力成形过程的最后工序中从冲头取下所形成的容器的难度(剥离性)是很重要的。当从冲头剥取时，所形成的容器的勾挂端部需要从冲头上取下。而在容器的剥离性差时，时常会出现其端部断裂或破裂的情况，这将降低容器的生产率。

发明内容

根据本发明的电池容器，是由表面处理钢板加工而成的，其特征在于：在所述表面处理钢板的内表面上电镀有镍磷合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的外表面上电镀有镍钴合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的外表面上电镀有两层，外层是所述镍钴合金层，内层是镍磷合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的内表面上电镀有两层，外层是镍磷合金层而内层是镍钴合金层，且在所述表面处理钢板的外表面上也电镀有两层，外层是镍钴合金层，内层也是镍钴合金层。

优选地，所述镍磷合金层中的磷的含量在0.1～1.0wt%之间。

优选地，所述外表面的镍钴合金层中的钴的含量在0.1～1.0wt%之间。

优选地，形成电池容器的所述外表面的内层的镍钴合金层中的钴含量在1.0～1.0wt%之间，且电池容器的所述内表面的镍钴合金层中的钴含量在1.0～2.0wt%之间。

优选地，所述镍磷合金层的厚度在0.1～4.0μm之间。

优选地，所述镍钴合金层的厚度在 0.1～2.0μm 之间。

根据本发明的电池容器使用的表面处理钢板，其特征在于：在该表面处理钢板的用作电池容器内表面的侧面上电镀有镍磷合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的用作电池容器外表面的侧面上电镀有镍钴合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的用作电池容器外表面的侧面上电镀有两层，外层是镍钴合金层，内层是镍磷合金层。

优选地，在所述表面处理钢板的用作电池容器内表面的表面上电镀有两层，外层是镍磷合金层而内层是镍钴合金层，且在所述表面处理钢板的用作电池容器的外表面的表面上电镀有两层，外层是镍钴合金层而内层也是镍钴合金层。

优选地，所述镍磷合金层中的磷含量在 0.1～1.0wt%之间。

优选地，用作电池容器外表面的侧面的镍钴合金层中的钴含量在 0.1～1.0wt%之间。

优选地，形成所述外表面内层的镍钴合金层中的钴含量在 0.1～1.0wt%之间，而形成所述内表面内层的镍钴合金层中的钴含量在 1.0～2.0wt%之间。

优选地，所述镍磷合金层的厚度在 0.1～4.0μm 之间。

优选地，所述镍钴合金层的厚度在 0.1～2.0μm 之间。

根据本发明的电池容器使用的表面处理钢板的制造方法，其特征在于：对用作电池容器内表面的钢板表面电镀以镍磷合金。

优选地，对用作电池容器外表面的钢板的另一表面电镀以镍钴合金。

优选地，对用作电池容器外表面的钢板的另一表面再电镀一层镍钴合金。

优选地，首先对钢板的两表面镀以镍钴合金，之后对用作电池容器内表面的电镀钢板表面镀以镍磷合金，然后对用作电池容器外表面的电镀钢板表面镀以镍钴合金。

具体实施方式

下面说明根据本发明的表面处理钢板。本发明的表面处理钢板的构成包括对于用作电池容器的内表面的表面和用作电池容器的外表面的表面而各具有不同结构的表面处理层。首先详细说明用作电池容器内表面的钢板的表面处理层的第一种结构。

在第一种结构中，在要用作电池容器内表面的钢板表面上形成一镍磷合金层。电池容器内表面上的这一合金层生成较低的电池内阻而使电池的性能，比如电池的寿命，可以得到提高。在电池容器的内表面上设置一个镍磷合金层的另外一个原因将在下面叙述。最近，开发的罐型容器的成形方法，如 DI 成形法或 DTR 成形法，可以减小罐体的厚度。同时，采用这种薄壁罐体容器的电池使用强碱内溶液，如氢氧化钾。因此，暴露于强碱溶液中的电池内表面必须具有比金属镍层更高的抗蚀性能的表面处理层。

当通过电镀在钢板上形成镍磷合金层时，所形成的镍磷合金层成为非晶态并且其抗蚀性与磷含量成正比而增加。但同时电镀层的硬度与磷含量成正比而增加。当电镀层的硬度过度增加时，容器的镍磷电镀内表面在压力成形时将会产生裂纹而使容器的钢基体暴露，这会使容器的抗蚀性恶化。因此，必须将磷的含量限制在 0.1～1.0wt%(重量百分比)之间以防止在压力成形时出现裂纹。另外，镍磷合金层的厚度必须是厚度在 0.1～4.0μm 之间。当镍磷合金层的厚度小于 0.1μm 时，不能得到减小电池内阻的效果。另一方面，当镍

磷合金层的厚度大于 4.0μm 时，提高此合金层与正极化合物的粘附性的作用达到饱和，这很不经济。所以，当在钢板上另外再形成一个镍钴合金层作为镍磷合金层的内层，不是只形成单一镍磷合金层时，用作外层的镍磷合金层可具有比上述厚度更小的厚度。

镍磷合金层最好是利用瓦特电镀槽（Watt bath）通过电镀形成。电镀是通过使用瓦特电镀槽而实现，电镀槽中包括含有 100～350g/l(克/升)的硫酸镍，10 至 50g/l 的氯化镍及 5 至 40g/l 的磷酸的水溶液，电镀槽中的设定条件为温度 50～70℃，pH 值 0.5 至 1.5 及电流密度 3～15A/dm^2(安培/平方分米)。

其次，因为钢板的表面处理层的外层是用作电池容器的外表面，所以根据下面原因设置一层镍钴合金层。即镍钴合金层与通常的单层镀镍层相比其抗碎粉性能优良并且其 DI 成形操作及 DTR 成形操作中的成形性能优良。附带指出，在钢板表面上形成的要用作电池容器外表面的镍钴合金层最好是光亮电镀槽。这是因为镍钴合金层具有优良的金属光泽，这可为电池提供更高的商业价值。

在进行光亮电镀时在镍钴合金电镀的电镀液组分中添加一定量的增亮剂，如市售的光亮剂或邻磺酰苯甲酰亚胺(糖精)。

具体说来，在进行镍钴合金层电镀时在氨基磺酸镍电镀槽液中添加硫酸钴以便在镍电镀层中掺入钴。更具体说，比如，镍钴合金层电镀是在使用由 400～800g/l 的硫酸镍、5～10g/l 的氯化镍及 20～60g/l 的硼酸组成的电镀槽液在 pH 值 4.0、温度 60℃(采用空气搅动)及电流密度 10A/dm^2(安培/平方分米) 的设定条件下进行。用作阴极的是将镍球装于钛篮中再搭接一个聚丙烯袋。

根据本发明的第二种电镀结构的构成包括要用作电池容器的内表面的钢板表面，该表面具有两个合金层，一个是镍磷合金层，一个是镍钴合金层；以及要用作电池容器的外表面的钢板表面，该表面具有两个合金层，内层是无光亮镍钴合金层，外层是光亮镍钴合金层。

在电池容器上形成此种无光亮镍钴合金层(内层)的原因如下。即

必须防止容器的钢基体直接暴露于电池的强碱溶液中并防止出现严重的麻烦，如电池溶液泄漏，即使在内层上形成的镍磷合金层或镍钴合金层的外层在压力成形时出现裂纹时也应该能够防止。合金组分中饱和镍及钴的原因是镍钴合金具有优良的抗碱腐蚀性，其延展性优良，所以在压力成形时几乎不会形成裂纹，它的外层是同样的镍组分，所以它对钢基体及外部的镍磷合金层两者都具有优良的粘附性，等等。

作为钢板和外层之间的中介层的镍钴合金层可能最好是由镍钴合金电镀而形成。进行镍钴合金电镀时将硫酸钴添加到氨基磺酸电镀液中以使钴掺入到镍电镀层中。更具体地说，比如，镍钴合金层电镀是在使用由 400～800g/l 的硫酸镍、5～10g/l 的氯化镍、1～30g/l 的硫酸钴及 20～60g/l 的硼酸组成的电镀槽液在 pH 值 4.0、温度 60℃(采用空气搅动)及电流密度 10A/dm^2(安培/平方分米) 的设定条件下进行。用作阴极的是将镍球装于钛篮中再搭接一个聚丙烯袋。

至于根据本发明的电池容器的内表面层，镍钴合金层中的钴含量可能最好是在在 0.1～4.0%之间。当小于 0.1%时，由于钴的存在而得到的抗腐蚀效果会失掉，而当钴的含量大于 4.0%时，在经济上不合算。这第二种结构的镍磷合金层是在镍钴合金层上形成，其形成方式与前述相同，与第一种结构中的条件相同。上述的镍磷合金层或镍钴合金层可能最好是分别具有 0.1～4.0μm 的厚度，更优选为 1.5～2.0μm。

下面参考图 1 对根据本发明的表面处理钢板的制造过程予以说明。

（钢板）

作为电镀基板，一般讲采用低碳铝镇静钢是合适的。另外，也可以使用由低碳铝镇静钢添加铌、硼或钛而制成的未时效的超低碳钢。即此种基板可通过使钢带经过下列步骤而制得：电脱脂、退火以及在冷轧之后进行表皮光轧。

（镍磷合金电镀）

上述的基板系经过予处理，预处理步骤包括碱电解脱脂、漂洗、用硫酸或盐酸进行酸洗(电解或浸泡)并漂洗。之后，对经过此种预处理的基体钢板的一面或两面实施镍磷合金电镀。在本发明中，镍磷合金电镀槽可以是任何公知的电镀槽，如瓦特电镀槽、氨基磺酸盐电镀槽及氯化物电镀槽。当电池容器内表面的上述镍磷合金电镀层具有小于 0.1μm 的厚度时，镍磷合金电镀层中具有大量针孔。所以，(基体钢板中的)铁越来越多地溶解到电池电解液的碱性溶液中，结果加速形成氧化铁，这种情况很不利。当电池容器的外表面对镍磷合金电镀层具有小于 0.1μm 的厚度时，电池的此种外表面抗蚀性能很差，这一点也很不利，

其次，对如上所述的在电池容器上或表面处理钢板上镍磷合金电镀层及镍钴合金电镀层的形成予以说明。镍磷合金电镀利用瓦特电镀槽实施，在镍电镀槽中添加磷酸。这种镍磷合金电镀槽的具体示例为在组分为 300g/l 的硫酸镍(6 个水合物)、45g/l 的氯化镍及 40g/l 的硼酸中添加数量不同的 0.3～2.0g/l 的磷酸 H_3PO_3，以使磷在镍层中的淀积量可以调节。

镍磷合金电镀槽最好是具有 55～60℃ 的温度，而 pH 值最大为 2.0。在这种场合，电镀层的厚度可能最好是 0.5～4.0μm。

另外，镍钴电镀也利用瓦特电镀槽实施，在镍电镀槽中添加硫酸钴以使钴及镍共同淀积而形成表面处理层。

（电池容器的描述）

下面，对采用上述表面处理钢板的电池容器的制造予以说明。

根据本发明的电池容器是通过使利用上述方法生产的表面处理钢板借助压力机成形为圆柱形而制造。

本发明的发明人发现在使用上述表面处理钢板制造碱性干电池的电池容器的场合，使用这种容器的电池可比使用通常的电池容器

的电池具有更优良的电池性能。

（电池容器外表面的结构）

根据本发明，最好在电池容器外侧上形成的表面处理层的最外层是光亮镍钴合金层。这是因为在电池容器的最外面表面上形成的此种光亮镍钴合金层可有效地将表面处理钢板在压力成形时的粉末化抑制到比通常的表面处理钢板的单一镍镀层为低的水平。此外，也因为镍钴合金层具有优良的抗蚀性能。

应当指出，根据本发明在光亮镍钴合金层的下面可设置一个无光亮镍钴合金层或镍磷合金层或类似的合金层作为中间层。此种中间层用来进一步提高表面处理钢板的抗蚀性能，从而也可进一步提高电池容器整个外表面的抗蚀性能。

（电池容器内表面的结构）

根据本发明的第一实施例，电池容器的内表面的表面处理层是由镍磷合金层构成。

根据本发明的第二实施例，电池容器的内表面的表面处理层是由镍磷合金层形成的外层(最外层)及由镍钴合金层形成的内层构成。

下面根据示例对本发明进行更详细的说明。

（示例 1～6）

用来进行电镀的基体钢板采用的是经过冷轧及退火的厚度为0.25mm的低碳铝镇静钢板。基体钢板的化学组成如下。

C: 0.04%(%表示重量百分比，下同)，Mn: 0.19%，Si: 0.01%，P: 0.012%，S: 0.01%，Al: 0.064%及N: 0.0028%。

上述的钢板在如下的条件下进行碱电解脱脂。

（碱电解脱脂）

电解条件

电解液组成：30g/l 苛性苏打

电流密度：5A/dm^2(阳极处理)×10 秒

5A/dm^2(阴极处理)×10 秒

电解槽温度：70℃

之后，对基体钢板进行硫酸酸洗(50g/l 硫酸，浴槽温度 30℃，浸泡 20 秒钟)。其后对进行过这种预处理的基体钢板的两面都实施镍磷合金电镀，条件如下。

（镍磷合金层电镀）

电镀液组成：300g/l 硫酸镍

40g/l 硼酸

45g/l 氯化镍

0.5g/l 十二烷基硫酸钠

10g/l 磷酸

电镀槽温度：55±2℃

pH：1.5~2.0

搅动：空气搅动

电流密度：10A/dm^2

阳极：镍球(镍球装于钛篮中再搭接一个聚丙烯袋)

钢板两面上的镍磷合金层电镀是在上述条件下实施，并且电解时间是变化的以便得到不同厚度的电镀层。顺便指出，还制得了钢板两面上电镀层厚度不同的试样。

（镍钴合金层电镀）

在镍磷合金层电镀之后只对要用作电池容器的外表面的钢板表面进行光亮镍钴合金层电镀。在此场合，镍钴合金层电镀在瓦特电镀槽中进行。即在如下的瓦特电镀槽液中添加硫酸钴以使镍电镀层可具有钴含量。

电镀槽液组成：600g/l 氨基磺酸镍 $Ni(NH_2SO_3)\cdot 4H_2O$

10g/l 氯化镍 $NiCl_2\cdot 6H_2O$

5~20g/l 硫酸钴 $CoSO_4\cdot 6H_2O$

40g/l 硼酸

pH: 4(由氨基磺酸调节)

搅动: 空气搅动

电镀槽温度: 60℃

阴极电流密度: $10A/dm^2$

阳极: S 球(球形, INCO 公司生产), 装于钛篮中再搭接一个聚丙烯袋

镍钴合金层电镀是在上述条件下实施, 并且所添加的硫酸钴数量是变化的, 电解时间也是变化的以便得到不同的钴含量及不同的厚度。

电镀层的厚度借助 ICP 方法测定。

(示例 7 - 10)

采用与示例 1 相同的钢板作为基板并在其两面上进行上述的镍钴合金层电镀。之后, 在与示例 1 相同的条件下对要用作电池容器的外表面的钢板的一个表面实施镍钴合金层电镀并在其后在与示例 1 相同的条件下对要用作电池容器的内表面的钢板的另外一个表面实施镍磷合金层电镀而产生表面处理钢板。

(比较例)

对要用作电池容器的内表面的基体钢板的表面实施电镀镍(不是镍磷合金层电镀), 条件如下。

电镀镍

电镀液组成: 300g/l 硫酸镍

30g/l 硼酸

45g/l 氯化镍

0.5g/l 十二烷基硫酸钠

电镀槽温度: 55 ± 2℃

pH: 4.0 ~ 4.5

搅动：空气搅动

电流密度： $15A/dm^2$

由上述示例及比较例获得的参考材料示于表 1。

（电池容器的制造）

根据 DI 成形法，电池容器是利用上述的厚度为 0.38mm 的表面处理钢板制造。即将毛坯直径为 41mm 的表面处理钢板成形为直径 20.5mm 的杯形，之后重复拉伸并利用 DI 成形机进行两步拉薄以形成外径为 13.8mm、壁厚为 0.20mm 及高度为 56mm 的容器本体。最后，对容器本体的上端部进行修整以形成一个具有 49.3mm 高度的 LR6 型的电池容器。

根据 DTR 成形法，电池容器是利用厚度为 0.25mm 的表面处理钢板制造。即将毛坯直径为 58mm 的表面处理钢板通过数次拉伸及重复拉伸成形为外径为 13.8mm、壁厚为 0.20mm 及高度为 49.3mm 的 LR6 型的电池容器。

（电池的制造）

在按上述方法制造了电池容器之后，按下述方式制造 LR6 型碱性锰电池。

首先，将二氧化锰及石墨以二氧化锰为 10 石墨为 1 的比率混合，再添加 8 摩尔的氢氧化钾而制成正电极混合物。之后，将正电极混合物在压模中加压形成具有固定形状的环形柱体。此柱体压入电池容器中。之后，将点焊有负电极集电条的负电极板固定到电池容器上。

然后，将由无纺维尼纶布制作的隔板沿着压入到电池容器内柱体的内缘插入到电池容器之中。之后，将利用锌颗粒及二氧化锌饱和的氢氧化钾阴极浆液填充到电池容器中。然后，将绝缘垫片固定于阴极极板上，该阴极极板插入电池容器中。之后将电池容器填密，从而就制成了碱性锰电池的成品。

(表 1)

示例/比较例		示例 1	示例 2	示例 3	示例 4	示例 5	示例 6	示例 7	示例 8	示例 9	示例 10	比较例
	电镀种类	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni
	镀层厚度(μm)	1.5	1.5	1.8	1.8	2.0	2.0	0.1	1.5	2.5	4.0	2.0
	P含量(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	电镀种类	-	-	-	-	-	-	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	-
	镀层厚度(μm)	-	-	-	-	-	-	1.8	1.5	2.0	1.5	-
	成份含量(%)	-	-	-	-	-	-	Co=1.5	Co=1.0	Co=1.5	Co=2.0	-
	电镀种类	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co
	镀层厚度(μm)	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	0.5	0.8	1.0	0.5
	成份含量(%)	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.5	Co=1.2	Co=1.6	Co=1.5
	电镀种类	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co	Ni-Co
	镀层厚度(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.8	1.5
	成份含量(%)	P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	P=0.5	Co=0.5	Co=0.5	Co=0.2	Co=0.8	Co=1.5
电池容器内表面的内阻(mΩ)		86	88	89	88	88	87	88	87	86	87	90
连续放电至0.9V时的时间(分)		120	118	119	123	118	117	119	120	121	119	111

顺便指出，最好是将石墨施加于电池容器的内表面上来提高电池的性能。在此种场合，将 80 份重量的石墨及 20 份重量的热固化树脂稀释于甲乙酮中，用空气喷射到电池容器的内表面上并在 150℃下干燥 15 分钟。

对这样制造的电池的每一个都进行电池性能测评。测评结果见表 1。应该指出，在每次试验中一个单元测试是对 30 个容器重复 3 次，因为对每个单个容器的测试可能导致很大的差异。

在表 1 中，比较例是电池容器利用表面处理钢板制造的场合，其中要用作电池容器的内表面的表面上具有单层镍电镀层并经压力成形。与此相对，示例 1－6 是电池容器利用表面处理钢板制造的场合，其中要用作电池容器的内表面的表面上具有单层镍磷合金电镀层并经压力成形。另外，示例 7－10 是电池容器利用表面处理钢板制造的场合，其中表面处理层的构成包括镍磷合金电镀层组成的外层和镍钴合金电镀层组成的内层并经压力成形。

这些电池容器中填充以活性材料，从而制成 LR-6 型电池。每个电池试件在 20℃温度下保存 20 天，然后确定其在 2 欧姆下连续放电直到电压降低到最后电压达 0.9V 的时间(分钟)。结果，根据本发明的示例的电池的放电时间比比较示例的放电时间长。因此，很清楚，采用本发明的表面处理钢板制造的碱性电池具有优良的性能。

本发明的表面处理钢板适合在通常的多步深拉法中使用以提高电池的性能、抗碎粉化性能及抗划伤性能，以及用于 DI 成形法或 DTR 成形法以使电池容器的壁厚减薄。

工业上的可应用性

在使用本发明的表面处理钢板来形成电池容器，使具有单层镍磷合金电镀层或镍磷合金电镀层及镍钴合金层的组合的表面作为暴露于电池的活性材料之中的电池容器表面的场合，与采用通常的具有单层镍电镀层的表面处理钢板的场合相比较，表现出更优良的电池性能。