



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105463540 B

(45)授权公告日 2017.12.15

(21)申请号 201510837249.2

(22)申请日 2015.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105463540 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 湖南永盛新材料股份有限公司

地址 412007 湖南省株洲市天元区长江北
路中小企业促进园A4栋3楼

(72)发明人 刘小钊 尹业文 窦坤鹏 崔俊葳

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

G25D 5/14(2006.01)

G25D 7/06(2006.01)

H01M 2/02(2006.01)

H01M 2/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102148339 A,2011.08.10,

JP 2006222069 A,2006.08.24,

CN 1311829 A,2001.09.05,

CN 101824636 A,2010.09.08,

CN 101826675 A,2010.09.08,

CN 1647293 A,2005.07.27,

CN 1262789 A,2000.08.09,

CN 1312787 C,2007.04.25,

CN 201619267 U,2010.11.03,

CN 201613679 U,2010.10.27,

EP 1311010 A4,2009.04.01,

EP 1544327 A4,2006.07.05,

WO 2005018021 A1,2005.02.24,

EP 1498963 A4,2008.07.02,

WO 2005104267 A1,2005.11.03,

CN 1681971 A,2005.10.12,

审查员 贺春兰

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

一种用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多
层膜不锈钢带及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带及其制备方法,该不锈钢带由不锈钢带基底及其一表面镀覆的镍钴/镍/镍磷多层膜构成;在不锈钢带基底一表面依次通过脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层、脉冲电镀纳米晶镍镀层、脉冲喷射纳米晶镍磷合金镀层后,进行热扩散处理及平整处理,即得;该制备方法简单、成本低,制得的不锈钢带具有很好的耐腐蚀性能和冲压性能。

1. 一种用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带,其特征在于:由不锈钢带基底及其一表面镀覆的镍钴/镍/镍磷多层膜构成;所述的镍钴/镍/镍磷多层膜中底层为纳米晶镍钴合金镀层,镍钴合金镀层中晶粒尺寸为50~100nm,中间层为纳米晶镍镀层,镍镀层的晶粒尺寸为50~80nm,表层为纳米晶镍磷合金镀层,镍磷合金镀层的晶粒尺寸为20~50nm;

镍钴合金镀层的厚度为0.5~2 μ m;镍镀层的厚度为0.5~1 μ m;镍磷合金镀层厚度为0.1~0.5 μ m;

所述的镍钴合金镀层中钴含量为0.5wt%~5wt%;所述的镍磷合金镀层中磷含量为2wt%~5wt%。

2. 根据权利要求1所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带,其特征在于:所述镍钴合金镀层中钴含量为2wt%。

3. 根据权利要求1所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带,其特征在于:所述的不锈钢带为430不锈钢带。

4. 制备权利要求1~3任一项所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的方法,其特征在于:在不锈钢带基底一表面依次通过脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层、脉冲电镀纳米晶镍镀层、脉冲喷射纳米晶镍磷合金镀层后,进行热扩散处理及平整处理,即得;

所述的热扩散处理过程为在氮气和/或氢气气氛中,通过850℃~950℃处理30s~120s;

所述平整处理过程中压下量采用1%~4%。

5. 根据权利要求4所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 对不锈钢带预镀表面进行化学除油、活化处理;

(2) 在不锈钢带的活化表面镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜;

a) 先通过脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层;

脉冲电镀工艺条件为:

镀液成分:每升镀液中包括以下组分: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g, H_3BO_3 30~50g, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1~15g, 香豆素0.05~0.15g, 甲醛0.2~0.3mL;

脉冲电镀工艺参数:平均电流密度:3~6A/dm², pH值:3.5~4.5, ion:5~50ms, ioff:5~250ms, 温度:40~60℃, 阳极:镍钴合金板;

b) 再通过脉冲电镀纳米晶镍镀层:

镀液成分:每升镀液中包括以下组分: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g, H_3BO_3 30~50g, 烯丙基磺酸钠0.4~2g, 丁炔二醇0.4~0.5mL, 糖精0.8~1g;

脉冲电镀工艺参数:平均电流密度:3~6A/dm², pH值:3.5~4.5, ion:5~50ms, ioff:5~250ms, 温度:40~60℃, 阳极:镍板;

c) 再通过脉冲喷射电镀纳米晶镍磷合金镀层:

镀液成分:每升镀液中包括以下组分: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g/L, H_3BO_3 30~50g/L, 香豆素0.05~0.15g/L, H_3PO_3 20~70g/L;

脉冲喷射电镀工艺参数:峰值电流密度:47~82A/dm², 占空比:15%~25%, 镀液喷速

1000~1500L/h,温度:55~65℃,pH值0.5~1.0,阳极:镍板;

(3) 冲洗、烘干;

(4) 进行热扩散处理及平整处理。

6. 根据权利要求4所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的方法,其特征在于:对不锈钢带预镀表面先通过除油液除油,再在含活化剂中电解活化:

每升除油液中包括以下组分:NaOH 60~80g,Na₂CO₃ 30~50g,Na₃PO₄ 20~30g,Na₂SiO₃ 5~15g;

除油条件:除油液温度:80~90℃;时间:3~5min;

每升活化剂中包含浓硫酸H₂SO₄:40~300mL;

电解活化电流密度:0.3~0.5A/dm²;时间:1~5min。

一种用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种用于电池壳体镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜的不锈钢带及其制备方法,属于扣式锂电池材料领域。

背景技术

[0002] 随着科学的日益发展,电器的优化设计,便携式的电器越来越多,因此对电池的要求越来越高,扣式锂电池以其体积小、容量大、无污染等优点得到越来越广泛的运用。扣式电池也称纽扣电池,从外形上来说,纽扣电池是指外形尺寸像一颗小纽扣的电池,纽扣锂电池主要作为各类电子产品的后备电源。随着相关应用行业的高速发展,扣式锂电池已逐渐发展成为一种绿色环保、轻捷小巧生活必须品之一,如电脑主板电池,玩具电池等。

[0003] 扣式锂电池主要由正极材料、负极材料、隔膜纸、电解液、外壳材料五个部分构成。通过对比国外高端产品分析发现,我国扣式锂电池正极材料、负极材料,隔膜纸与电解液情况基本与国外相当,但是外壳材料与国外产品相距甚远,无论是耐蚀性、导电性、可冲压性还是外观形貌,国外扣式电池外壳材料均优于国内同类产品。因此,高品质的外壳材料生产空白成为了制约我国扣式锂电池行业向国际领先水平发展瓶颈之一。

[0004] 目前,用于扣式锂电池壳体的不锈钢带存在着很多问题:中国专利(公开号CN201289867Y)中提到,现有扣式锂电池壳体通常采用430不锈钢带或304不锈钢带冲压而成,采用430不锈钢带冲压而成的壳体材料导电性能、焊接性能及抗划伤性能较差;采用304不锈钢带冲压而成的壳体材料除具有上述不足外还有生产成本较高的不足之处。

[0005] 为解决上述问题,中国专利(公开号CN1600904A)公开了一种覆镍深冲钢带及其生产方法,在低碳钢带上连续电镀2~3 μ m镍薄膜,通过热处理和激光冲击处理,使镍镀层和基底材料通过热扩散形成镍/铁扩散层,然后通过精整工序得到所需厚度的耐腐蚀钢带。镀层延伸率不小于8%,耐腐蚀性能达8级,具有优良的延伸率和耐腐蚀性能,主要用于高性能电池外壳。

[0006] 美国专利(公开号US4760002)公开了一种电池钢带及其生产方法,先在低碳钢带上镀覆一层镍薄膜,然后再镀一层钴薄膜,最后经过热扩散处理形成含镍-钴或镍钴铁扩散层的合金钢带。在同等条件下,用该钢带深冲的电池壳,与镀镍电池壳相比,碱锰电池的存储性能提高了30%,同时电池的放电性能也有较大幅度的提高。其原因在于含有钴的电池钢壳能有效降低电池的内阻,而且耐腐蚀性能更加优良。

[0007] 中国专利(公开号CN201289867Y)中提出了在430不锈钢带上单面镀单层镍,该镀镍面用于扣式锂电池壳体外侧,以提高用于扣式锂壳体的不锈钢带的导电性、焊接性能以及抗划伤性。

[0008] 中国专利(申请号201010109804.7)公开了在430不锈钢带上电镀多层镍薄膜以提高钢带的性能,430镜面不锈钢镀镍材料在冲壳的过程中存在镍层开裂现象,这是由于430镜面不锈钢镀镍材料的多层膜存在腐蚀电位的差异,在表层遭腐蚀的同时,内外镀层形成

微电池,从而对底层膜造成电化学腐蚀。不仅如此,在装配完电池后,由于工作环境中水气或酸性、碱性介质的存在,会导致电池“R角”(电池壳的封口90°弯曲处)产生镍的化合物,在扣式锂电行业上俗称“绿霉”,“绿霉”现象,极大的损害了电池的性能,大大降低了电池的使用寿命,这一系列不良现象说明了该工艺还有待进一步改进。因此,亟需生产出一种镀层与基底结合力良好、表面粗糙度小、冲压性能和耐腐蚀性能良好的扣式电池。

发明内容

[0009] 针对现有的用于扣子电池的不锈钢带存在的缺陷,本发明提供了一种能有效地降低使用过程中电池“R角”(电池壳的封口90°弯曲处)“绿霉”产生的现象,耐腐蚀性能和冲压性能得到提高的不锈钢带。

[0010] 本发明的另一个目的是在于提供一种镀层与不锈钢基底结合力好、表面粗糙度小,不锈钢带冲压性能和耐腐蚀性能良好的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的制备方法。

[0011] 本发明提供了一种用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带,该多层膜不锈钢带由不锈钢带基底及其一表面镀覆的镍钴/镍/镍磷多层膜构成;所述的镍钴/镍/镍磷多层膜中底层为纳米晶镍钴合金镀层,镍钴合金镀层中晶粒尺寸为50~100nm,中间层为纳米晶镍镀层,镍镀层的晶粒尺寸为50~80nm,表层为纳米晶镍磷合金镀层,镍磷合金镀层的晶粒尺寸为20~50nm。

[0012] 本发明的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带采用纳米晶多层薄膜,有助于减少应力集中的状态,可以使每层薄膜之间的应力分布更加均匀,从而使材料整体具有较高的强度,表现出优秀的抗塑性变形的能力。同时钴元素和磷元素的导入,有效地调整了多层材料的电位差异,使得外部镀层成为保护阳极,从而提高了材料的耐腐蚀能力。

[0013] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,镍钴合金镀层的厚度为0.5~2μm。

[0014] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,镍镀层的厚度为0.5~1μm。

[0015] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,镍磷合金镀层厚度为0.1~0.5μm。

[0016] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,镍钴合金镀层中钴含量为0.5wt%~5wt%;最优选为2wt%。

[0017] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,镍磷合金镀层中磷含量为2wt%~5wt%。

[0018] 优选的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带中,不锈钢带为430不锈钢带。本发明优先采用430不锈钢带作为基底,430不锈钢带与304不锈钢带相比,具有较好的导电性、焊接性、抗划伤性以及比较小的回弹性等优点。

[0019] 本发明还提供了一种制备所述的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的方法,该方法是在不锈钢带基底一表面依次通过脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层、脉冲电镀纳米晶镍镀层、脉冲喷射纳米晶镍磷合金镀层后,进行热扩散处理及平整处理,即得。

[0020] 本发明的用于电池壳体的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带的方法还包括以下优选方案。

[0021] 优选的方案包括以下步骤:

- [0022] (1) 对不锈钢带预镀表面进行化学除油、活化处理；
- [0023] (2) 在不锈钢带的活化表面镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜；
- [0024] a) 先通过脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层；
- [0025] 脉冲电镀工艺条件为：
- [0026] 镀液成分：每升镀液中包括以下组分： $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g, H_3BO_3 30~50g, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1~15g, 香豆素0.05~0.15g, 甲醛0.2~0.3mL；
- [0027] 脉冲电镀工艺参数：平均电流密度：3~6A/dm², pH值：3.5~4.5, ion: 5~50ms, ioff: 5~250ms, 温度：40~60℃, 阳极：镍钴合金板；
- [0028] b) 再通过脉冲电镀纳米晶镍镀层：
- [0029] 镀液成分：每升镀液中包括以下组分： $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g, H_3BO_3 30~50g, 烯丙基磺酸钠0.4~2g, 丁炔二醇0.4~0.5mL, 糖精0.8~1g；
- [0030] 脉冲电镀工艺参数：平均电流密度：3~6A/dm², pH值：3.5~4.5, ion: 5~50ms, ioff: 5~250ms, 温度：40~60℃, 阳极：镍板；
- [0031] c) 再通过脉冲喷射电镀纳米晶镍磷合金镀层：
- [0032] 镀液成分：每升镀液中包括以下组分： $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~300g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30~50g/L, H_3BO_3 30~50g/L, 香豆素0.05~0.15g/L, H_3PO_3 20~70g/L；
- [0033] 脉冲喷射电镀工艺参数：峰值电流密度：47~82A/dm², 占空比：15%~25%, 镀液喷速1000~1500L/h, 温度：55~65℃, pH值0.5~1.0, 阳极：镍板；
- [0034] (3) 冲洗、烘干；
- [0035] (4) 进行热扩散处理及平整处理。
- [0036] 较优选的方案中：对不锈钢带预镀表面先通过除油液除油，再在含活化剂中电解活化：
- [0037] 每升除油液中包括以下组分： NaOH 60~80g, Na_2CO_3 30~50g, Na_3PO_4 20~30g, Na_2SiO_3 5~15g；
- [0038] 除油条件：除油液温度：80~90℃；时间：3~5min；
- [0039] 每升活化剂中包含浓硫酸 H_2SO_4 ：40~300mL；
- [0040] 电解活化电流密度：0.3~0.5A/dm²；时间：1~5min。
- [0041] 优选的方案中，所述的热扩散处理过程为在氮气和/或氢气气氛中，通过850℃~950℃处理30s~120s。本发明在对不锈钢带镀覆了纳米晶多层薄膜后，进一步对钢带进行了热扩散处理，使多层结构在较短时间内发生互扩散，形成一定厚度的合金扩散层，使原来的基材与镀层成为一体，提高了材料的耐腐蚀性能；同时，减小界面缺陷，提高镀层之间的结合力。
- [0042] 优选的方案中，平整处理过程中压下量采用1%~4%。本发明在进行热扩散处理后，进一步对钢带进行了平整处理，使钢带的表层晶粒进一步细化，减小了钢带的表面粗糙度，增加亮度，减小接触电阻；增加材料的屈强比，利于冲压制备电池壳盖；增加了材料的硬度，提升钢带表面抗划伤的能力。
- [0043] 本发明底层的纳米晶镍钴合金镀层通过脉冲电镀的工艺制备而成，其晶粒尺寸为50~100nm。底层镍钴合金颗粒填充了基底材料微米级的晶粒之间的缝隙，并与基底材料的微米晶颗粒形成良好的啮合，所以提高了镀层与基底之间的结合力。本发明底层的纳米晶

镍钴合金镀层的厚度特选在 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 的范围内,是因为当镀层厚度小于 $0.5\mu\text{m}$ 时,纳米晶镍钴合金晶粒不能很好填充基底材料微米级的晶粒之间的缝隙,不能形成有效的啮合,导致镀层与基底的结合力下降,还将会导致漏铁率增加。

[0044] 本发明中间层的纳米晶镍镀层采用脉冲电镀工艺制备而成,其晶粒尺寸是在 $50\sim 80\text{nm}$ 之间,中间层纳米晶镍镀层一方面增强了镀层的硬度,减少了冲压过程中的表面划伤;另一方面,中间层纳米晶镍镀层还减少了镀层的孔隙率,提高了镀层的抗腐蚀能力,同时,低孔隙率也增强了镀层的导电性。

[0045] 本发明表层的纳米晶镍磷合金镀层采用脉冲喷射电镀工艺制备而成,其晶粒尺寸是在 $20\sim 50\text{nm}$ 之间,表层的纳米晶粒更细,这进一步增加了镀层的硬度,减少了冲压过程的表面损伤,同时再次减小了镀层的孔隙率,镍磷合金本身就具有高耐蚀,高硬度,导电性良好以及可焊接的优点,将该镀层镀覆到钢带表面,钢带的以上性能将得到明显提升。

[0046] 本发明所述的一种镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜的电池壳体不锈钢带的制备方法,其具体工艺流程如下:

[0047] 1、电镀处理:对430不锈钢基底一表面依次镀覆有底层的纳米晶镍钴合金镀层、中间层的纳米晶镍镀层和外层的纳米晶镍磷合金镀层;

[0048] (1) 镀前表面预处理:对基底430不锈钢进行化学除油、活化处理;除油液为: NaOH $60\sim 80\text{g/L}$, Na_2CO_3 $30\sim 50\text{g/L}$, Na_3PO_4 $20\sim 30\text{g/L}$, Na_2SiO_3 $5\sim 15\text{g/L}$,除油液温度: $80\sim 90^\circ\text{C}$;除油时间: $3\sim 5\text{min}$;

[0049] 除油完全后,放入活化剂中活化;

[0050] 活化剂为: H_2SO_4 : $40\sim 300\text{mL/L}$,活化温度:室温,电解活化电流密度: $0.3\sim 0.5\text{A/dm}^2$,活化时间: $1\sim 5\text{min}$;

[0051] (2) 脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层即底层工序:镀液包括: $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $250\sim 300\text{g/L}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $30\sim 50\text{g/L}$, H_3BO_3 $30\sim 50\text{g/L}$, $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $1\sim 15\text{g/L}$, 香豆素 $0.05\sim 0.15\text{g/L}$, 甲醛 $0.2\sim 0.3\text{mL/L}$;

[0052] 脉冲电镀工艺参数:平均电流密度: $3\sim 6\text{A/dm}^2$, pH值: $3.5\sim 4.5$, ion: $5\sim 50\text{ms}$, ioff: $5\sim 250\text{ms}$, 温度: $40\sim 60^\circ\text{C}$, 阳极:镍钴合金板;

[0053] (3) 脉冲电镀纳米晶镍镀层即中间层工序:镀液包括: $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $250\sim 300\text{g/L}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $30\sim 50\text{g/L}$, H_3BO_3 $30\sim 50\text{g/L}$, 烯丙基磺酸钠 $0.4\sim 2\text{g/L}$, 丁炔二醇 $0.4\sim 0.5\text{mL/L}$, 糖精, $0.8\sim 1\text{g/L}$;

[0054] 脉冲电镀工艺参数:平均电流密度: $3\sim 6\text{A/dm}^2$, pH值: $3.5\sim 4.5$, ion: $5\sim 50\text{ms}$, ioff: $5\sim 250\text{ms}$, 温度: $40\sim 60^\circ\text{C}$, 阳极镍板;

[0055] (4) 脉冲喷射电镀纳米晶镍磷合金镀层即外层工序:镀液包括: $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $250\sim 300\text{g/L}$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $30\sim 50\text{g/L}$, H_3BO_3 $30\sim 50\text{g/L}$, 香豆素 $0.05\sim 0.15\text{g/L}$, H_3PO_3 $20\sim 70\text{g/L}$;

[0056] 脉冲喷射电镀工艺参数:峰值电流密度: $47\sim 82\text{A/dm}^2$, 占空比: $15\%\sim 25\%$, 镀液喷速 $1000\sim 1500\text{L/h}$, 温度: $55\sim 65^\circ\text{C}$, pH值 $0.5\sim 1.0$, 阳极:镍板;

[0057] (5) 冲洗、烘干:用纯净水将电镀后的钢带冲洗干净,然后烘干;

[0058] 2、热扩散处理:对烘干后的钢带进行高温快速连续热扩散处理;

[0059] 采用热扩散处理的温度为 $850^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$, 时间为 $30\text{s}\sim 120\text{s}$, 采用的保护气氛为氮

气或氢气中的一种或两种的混合气体；

[0060] 3、平整处理：对热扩散处理后的钢带进行表面平整处理；采用平整处理的压下量为1%~4%。

[0061] 相对现有技术，本发明的技术方案带来的有益效果：

[0062] 1、本发明的镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜不锈钢带具有较高的强度，表现出优秀的抗塑性变形的能力，同时耐腐蚀能力提高；解决了现有技术中不锈钢带材料耐腐蚀性能和冲压性能，使用过程中电池“R角”（电池壳的封口90°弯曲处）“绿霉”产生的现象的缺陷。

[0063] 2、本发明的制备方法能增强镀层与不锈钢基底结合力、减少表面粗糙度，提高不锈钢带冲压性能和耐腐蚀性能的方法；该方法简单、成本低，满足工业生产要求。

附图说明

[0064] 【图1】是本发明的制备镀覆镍钴/镍/镍磷多层膜的不锈钢带的工艺流程图；

[0065] 【图2】是对比例1制备的样品表面原子力显微镜二维形貌图；

[0066] 【图3】是对比例2制备的样品表面原子力显微镜二维形貌图；

[0067] 【图4】是实施例1制备的样品表面原子力显微镜二维形貌图。

具体实施方式

[0068] 以下实施例旨在说明本发明内容，而不是对本发明权利要求保护的范围的进一步限定。

[0069] 实施例1

[0070] 选用厚度为0.25mm的430不锈钢带作为电镀基底。

[0071] 一、镀前表面预处理：对基底430不锈钢进行化学除油、活化处理；

除油液为： NaOH 70g/L；

Na₂CO₃ 40g/L；

[0072]

Na₃PO₄ 30g/L；

Na₂SiO₃ 10g/L；

[0073] 除油液温度：80℃；

[0074] 除油时间：5min；

[0075] 除油完全后，放入活化剂中活化；

[0076] 活化剂为：H₂SO₄：100mL/L；

[0077] 活化温度：室温；

[0078] 电解活化电流密度：0.4A/dm²；

[0079] 活化时间：2min。

[0080] 二、脉冲电镀晶粒尺寸为50~100nm的纳米晶镍钴合金镀层：

- [0081] 镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 280g/L;
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40g/L;
 H_3BO_3 40g/L;
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8g/L;
香豆素 0.1g/L;
甲醛 0.25mL/L;
- [0082] 直流电镀工艺参数:
平均电流密度: $5\text{A}/\text{dm}^2$;
- [0083] pH 值: 4;
ion : 25ms;
ioff : 50ms;
温度: 50°C ;
- [0084] 阳极: 镍钴合金板;
电镀时间: 100s。
- [0085] 三、脉冲电镀晶粒尺寸为50~80nm的纳米晶镍镀层:
镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 280g/L;
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40g/L;
 H_3BO_3 40g/L;
烯丙基磺酸钠 2g/L;
丁炔二醇 0.45mL/L;
糖精 0.9g/L;
- [0087] 脉冲电镀工艺参数: 平均电流密度: $5\text{A}/\text{dm}^2$;

pH值: 4;
ion: 10ms;
ioff: 40ms;
[0088] 温度: 50℃;
阳极: 镍板;
时间: 180s。

[0089] 四、脉冲喷射电镀晶粒尺寸为20~50nm的纳米晶镍磷合金镀层:

镀液包括: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 280g/L;
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40g/L;
[0090] H_3BO_3 40g/L;
香豆素 0.1g/L;
 H_3PO_3 50g/L;

脉冲喷射电镀工艺参数: 峰值电流密度: $75\text{A}/\text{dm}^2$;
占空比: 20%;
镀液喷速 1200L/h;
[0091] 温度: 60℃;
pH值 0.6;
阳极: 镍板;
电镀时间: 8s。

[0092] 五、冲洗、烘干:用纯净水将电镀后的钢带冲洗干净,然后烘干。

[0093] 六、热扩散处理:对烘干后的钢带进行高温快速连续热扩散处理;采用热扩散处理的温度为950℃,时间为30s,采用的保护气氛为氢气。

[0094] 七、平整处理:对热扩散处理后的钢带进行表面平整处理;采用平整处理的压下量为3%。

[0095] 本发明中所涉及的镀层晶粒尺寸,通过用日本理学D/MAX-RB X-ray衍射仪测定,再根据谢乐公式计算得到。

[0096] 本发明中提到的镀层厚度通过美国KLA Tencor公司生产的Alpha-Step IQ台阶仪测量得到。

[0097] 按照下述方法制作出样品,作为对比例。

[0098] 对比例1

[0099] 选用实施例1中相同条件,以430不锈钢带为基材,先除油、活化,再脉冲电镀纳米

晶镍钴合金镀层,接着脉冲电镀纳米晶镍镀层,最后脉冲喷射电镀纳米晶镍磷合金镀层,不对制备的样品进行热扩散处理和平整处理,得到对比例1。

[0100] 对比例2

[0101] 选用实施例1中相同条件,以430不锈钢带为基材,先除油、活化,再脉冲电镀纳米晶镍钴合金镀层,接着脉冲电镀纳米晶镍镀层,最后脉冲喷射电镀纳米晶镍磷合金镀层,最后对制备的样品进行进行热扩散处理,不对样品进行平整处理,得到对比例2。

[0102] 耐腐蚀性评价

[0103] 将实施例和对比例1、2三种工艺的材料冲压成电池壳盖,然后在某国内大型锂电池生产厂家锂锰电池生产线上组装成电池,每种电池抽样100支,进行高温高湿实验,(本实验设置的高温高湿环境为温度60℃,相对湿度90%)观察三种样品表面“绿霉”产生情况,结果如表1所示:

[0104] 表1高温高湿实验数据表

[0105]

样品产生“绿霉”个数时间	42小时	84小时	126小时	168小时
实施例1	0	0	1	2
对比例1	0	32	54	90
对比例2	0	12	30	55

[0106] 通过上述评定可以看出,本发明实施例制得的扣式锂电池壳体的“绿霉”产生的现象明显优于不采用或仅采用单一表面处理的扣式锂电池壳体,经过电镀处理、热扩散处理和平整处理后的不锈钢带在防止“绿霉”现象产生上有了显著的提高,这对于提高电池的使用寿命有极为重要的意义。

[0107] 对实施例和比较例1、2制得的材料取10份样品采用全一检测设备有限公司生产的HL-60-SS型盐雾试验机进行中性盐雾实验,采用观察试样表面的定性评定方法;结果如表2所示:

[0108] 表2中性盐雾试验数据表

[0109]

样品 产生锈蚀点个数 时间	24 小时
实施例 1	1
对比例 1	3
对比例 2	7

[0110] 通过上述评定可以看出,本发明的实施例制得的扣式锂电池壳体的耐腐蚀性能要明显优于直接用430不锈钢表面覆多层镍材料和经过热扩散处理的430不锈钢表面覆多层镍材料,电镀处理、热扩散处理和平整处理相结合的表面处理工艺对于材料的耐腐蚀性能

有显著的提升。

[0111] 表面粗糙度测试

[0112] 对实施例和比较例1、2制得的材料采用北京时代公司生产的TR200型粗糙度仪进行表面粗糙度的测定,结果如表3所示:

[0113] 表3粗糙度测定数据表

[0114]

样品	左部粗糙 度(Ra: μm)	中部粗糙 度(Ra: μm)	右部粗糙 度(Ra: μm)	平均粗糙 度(Ra: μm)
实施例	0.004	0.005	0.007	0.0053
对比例 1	0.037	0.038	0.046	0.0403
对比例 2	0.024	0.028	0.029	0.0270

[0115] 通过上述评定可以看出,本发明的实施例制得的扣式锂电池壳体的表面粗糙度要明显优于对比例1、2,表面越粗糙,其越容易产生划伤,故其耐磨性能就越差,减小表面粗糙度可以提高材料的耐磨性、耐蚀性和密封性,因此,减少材料表面粗糙度对于提高电池性能十分必要。

[0116] 孔隙率评价

[0117] 图2、图3和图4分别为对比例1、对比例2和实施例的样品表面原子力显微镜二维形貌图,从图2可以看出,430不锈钢带单面电沉积多层膜后表面存在大量孔隙,这给材料留下了缝隙腐蚀的隐患。从图3可以看出,经过热扩散处理后的430不锈钢带单面电沉积材料,由于高温快速连续热扩散处理调整了430不锈钢带表面的镀层的结晶组织,使得镀层的晶粒变的更加粗大,晶粒间的缝隙更加致密,从而有效的降低了材料表面的孔隙率。从图4可以看出样品经过平整处理后的孔隙率更低,说明对材料进行表面平整处理之后,进一步有效降低了430不锈钢带表面镀层的孔隙率,提高了材料的耐腐蚀性能。

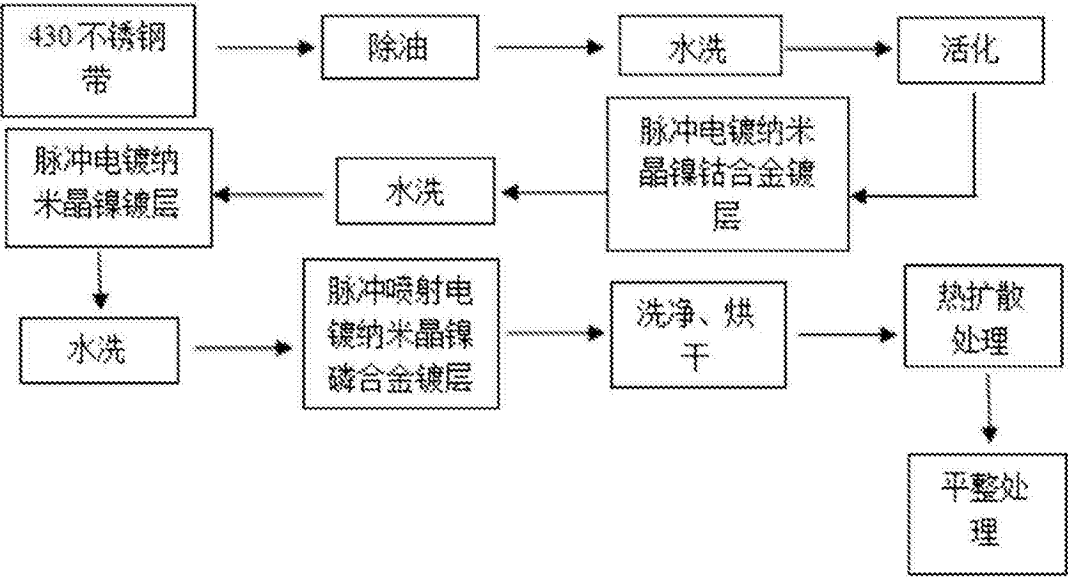


图1

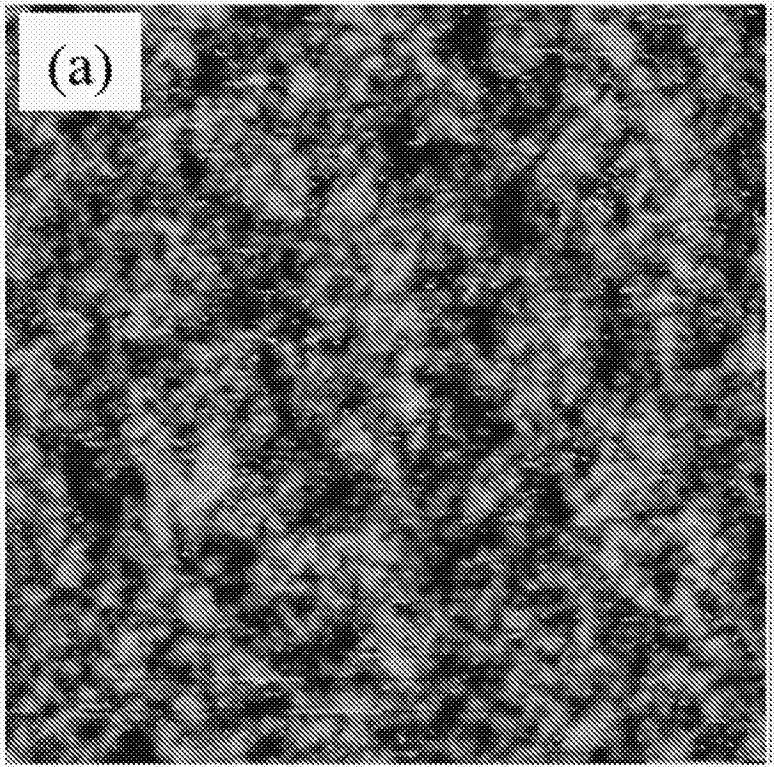


图2

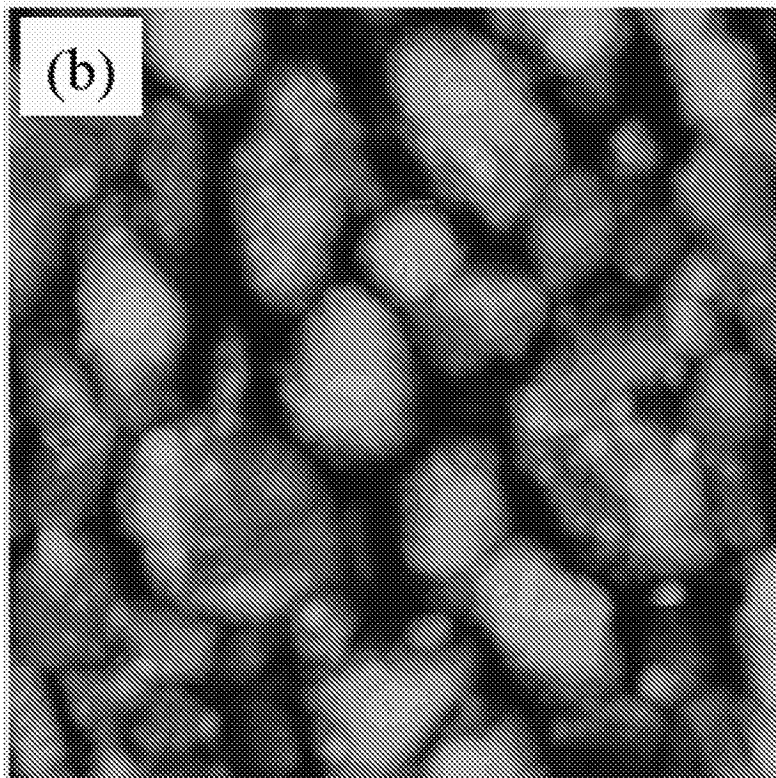


图3

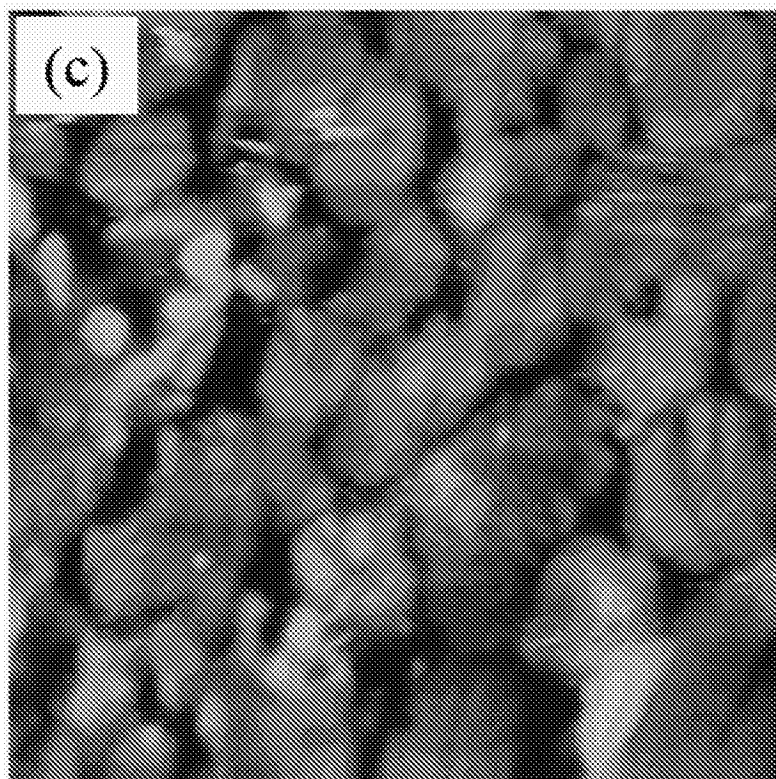


图4