

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3678347号  
(P3678347)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H 0 1 M 2/02  
C 2 5 D 7/00H 0 1 M 2/02  
C 2 5 D 7/00E  
W

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-614520 (P2000-614520)	(73) 特許権者	390003193 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区四番町2番地12
(86) (22) 出願日	平成12年4月20日(2000.4.20)	(74) 代理人	100100103 弁理士 太田 明男
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/002602	(72) 発明者	大村 等 744-8611 日本国山口県下松市東 豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下 松工場内
(87) 国際公開番号	W02000/065672	(72) 発明者	友森 龍夫 744-8611 日本国山口県下松市東 豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下 松工場内
(87) 国際公開日	平成12年11月2日(2000.11.2)		
審査請求日	平成13年9月3日(2001.9.3)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-116672		
(32) 優先日	平成11年4月23日(1999.4.23)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池ケース及び電池ケース用表面処理鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電池ケース内面には半光沢ニッケルめっき層が形成され、電池ケース外面は、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース。

【請求項2】

電池ケース内面には無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面は、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース。

【請求項3】

電池ケース内面には無光沢ニッケルめっき層が形成され、電池ケース外面には半光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース。

【請求項4】

電池ケース内面になる側には半光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側には、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項5】

電池ケース内面になる側に、無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側には、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

10

20

## 【請求項6】

電池ケース内面になる側に、無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側に、半光沢ニッケルめっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。

## 【0001】

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

本発明は、アルカリ液を封入する容器、より詳しくはアルカリマンガン電池やニッケルカドミウム電池などの電池ケース、及び同ケースの作製に好適に用いることができる電池ケース用表面処理鋼板に関する。

## 【0002】

## 【背景技術】

従来、アルカリマンガン電池やニッケルカドミウム電池などの強アルカリ液を封入する電池ケースには、冷延鋼帯を電池ケースにプレス成形後、バレルめっきする方法またはニッケルめっき鋼帯を電池ケースにプレス成形する方法が採用されてきた。このように、アルカリマンガン電池やニッケルカドミウム電池などの電池用途に、ニッケルめっきが使用される理由は、これら電池は主として強アルカリ性の水酸化カリウムを電解液としているため、耐アルカリ腐食性にニッケルが強いこと、さらに電池を外部端子に接続する場合、安定した接触抵抗をニッケルは有していること、更には電池製造時、各構成部品を溶接し、電池に組み立てられる際、スポット溶接が行われるが、ニッケルはスポット溶接性にも優れるという利点があるからである。

## 【0003】

ところで、近年、バレルめっき法は、特にケース内面側にはニッケルめっきを均一に付着させることが困難で、めっき厚のバラツキが大きく、品質の不安定性から、鋼帯に予めニッケルめっきが施されたプレめっき法が主流を占めてきた。なお、プレめっき法についても主として耐食性を向上させるため、ニッケルめっき後、熱拡散処理を施す方法が適用されるようになってきた。

## 【0004】

一方、アルカリマンガン電池の電池性能と正極ケース（電池ケース）の関係については、該電池性能と正極ケースの内面の性状とは関係があり、アルカリマンガン電池の正極合剤（正極活物質である二酸化マンガンを導電剤である黒鉛、及び電解質の水酸化カリウムからなる）との接触抵抗が低い方が電池性能に優れると言われている。アルカリマンガン電池の場合、正極合剤と正極ケースが接触しており、正極ケースは電池の収納容器とともに、電子の授受を担う導電体でもある。従って正極合剤と正極ケースの内面の接触抵抗が高い場合、電池の内部抵抗が高くなる結果、作動電圧が低下したり、放電持続時間が減少し電池性能を阻害することになる。従って正極合剤と正極ケースの内面の接触抵抗を低くすることが望まれる。このため正極合剤と正極ケースとの接触抵抗の低減する目的で正極ケース内面の表面粗さを粗くしたり、正極ケースの縦方向に溝を付ける方法や、導電性塗料や黒鉛にバインダを加えた導電剤を塗布する方法が提案されている。

## 【0005】

さらに、近年、電池ケースのプレス成形法として、電池容量の増大を図るため、多段深絞り法に替わって、薄肉化する方法としてDI (drawing and ironing) 成形法も用いられるようになった（特公平7-99686号公報参照）。このDI成形法やDTR (drawing thin and redraw) 成形法は、底面厚よりケース側壁厚が薄くなる分だけ、正極、負極活物質が多く内填でき、電池の容量増加が図れるとともに、ケース底が厚いため、電池の耐圧強度の向上をも得られる利点がある。

## 【0006】

ところで、DI成形法やDTR成形法は前述のように、電池容量の増大には有効な成形法であるが、一方成形性においては、従来法である多段深絞り成形法に比較して、材料の変形抵抗は大きいため、連続成形性において不利な側面を有する。

具体的には、DI成形法やDTR成形法のカップング工程でのパウダリング性（めっき層

10

20

30

40

50

の粉状脱落)が劣る場合、しごき工程でダイならびにパンチに付着し、その結果としてケース側壁に疵を生じることになる。この現象は深絞り成形でも同様のことが起こるが、D I 成形法やD T R 成形法は、ケース壁面の表面粗さが小さく、より光沢のある外観になることから、上記の疵が目立ちやすくなり、パウダリング性の良否は、D I 成形法やD T R 成形法のほうがより重要になる。また、D I 成形法やD T R 成形法は絞り成形に比べて材料と工具の接触面圧が高いため、工具寿命の点から潤滑性の良好なことが求められる。従って、材料面からはパウダリング性が良く、かつプレス潤滑剤の保持性の良好な材料が求められる。

#### 【0007】

まず、ニッケルめっき鋼板を用いて潤滑剤の保持性を良好ならしめる手段としては、プレス成形時にめっき層にクラックを生じせしめ、該クラック部に潤滑を保持させることが考えられる。このための手段として、一般にはめっき層の硬度が高い光沢ニッケルめっきを思いつく。しかし、光沢ニッケルめっき単層は、光沢めっき層は硬いけれども、脆い性質があり、プレス成形時のパウダリング性に劣るという欠点を有する。また、電池ケース外面では、光沢ニッケルめっき単層では加工によりクラックが発生し、クラック部での鉄露出により耐食性が劣る。この耐食性を改善する方法として、無光沢ニッケルめっきの上に光沢ニッケルめっきを行う方法が考えられる。しかし、有効な光沢度(平滑度)を得るためには、光沢ニッケルめっき層を厚くするか、または、高価な光沢剤を多量に添加して光沢度を上げることになるが、コストアップになる。さらに、電析の結晶粒を微細化するための硫黄含有有機添加物(例えば=C-SO<sub>2</sub>-基をもつスルホン酸など)を含むため、D I 成形、D T R 成形のしごき、および、ストレッチ工程での材料温度の上昇により、硫黄による脆化が助長されて、より耐パウダリング性を劣化させる。

#### 【0008】

そこで、本発明者等は、このような観点から、D I 成形法ならびにD T R 成形法における成形性及び電池性能に優れた電池ケース用材料を種々検討した結果、硫黄含有有機添加剤を含まない半光沢ニッケルめっき層が耐パウダリング性に優れた特性を示すことを見いだしたものである。

また、ニッケルめっき後、調質圧延してもよい。調質圧延を行うと、光沢度が上がり、外観が良くなる。例えば、半光沢ニッケルめっき後の光沢度(J I S Z 8741、鏡面光沢度-測定方法)が900であった試料は、圧延率0.5%で調質圧延を行うと、光沢度は960と向上する。しかも、加工部の耐食性は調質圧延により悪化せず同程度である。本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、高品質でしかも連続成形性にも優れた電池ケース及び該電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを技術的課題とする。

#### 【0009】

##### 【発明の開示】

本発明の電池ケースは、電池ケース内面には半光沢ニッケルめっき層が形成され、電池ケース外面は、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

本発明の電池ケースは、電池ケース内面には無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面は、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

本発明の電池ケースは、電池ケース内面には無光沢ニッケルめっき層が形成され、電池ケース外面には半光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

本発明の電池ケース用表面処理鋼板は、電池ケース内面になる側には半光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側には、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

本発明の電池ケース用表面処理鋼板は、電池ケース内面になる側に、無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側には、下層に半光沢ニッケルめっき層が形成されており、上層に光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

10

20

30

40

50

本発明の電池ケース用表面処理鋼板は、電池ケース内面になる側に、無光沢ニッケルめっき層が形成されており、電池ケース外面になる側に、半光沢ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

#### 【0010】

##### 【発明を実施するための最良の形態】

上記した電池ケース及び表面処理鋼板における半光沢ニッケルめっきの生成について述べると、ワット浴、スルファミン酸浴に硫黄含有有機添加剤を含まない半光沢剤を添加した場合、半光沢剤がニッケルと共析し、その結果、共析めっき層はめっき被膜中の半光沢剤含有量の増加と共に、めっき被膜層の硬さが高くなる。具体的には、硫酸ニッケル浴のめっき表面硬度は、半光沢剤無添加の場合、340～370程度（ピッカーズ硬度）であるのに対し、半光沢剤を2～3cc/l添加した場合、350～420程度（ピッカーズ硬度）に高くなる。

10

このように半光沢ニッケルめっき鋼板を作製し、さらに、この半光沢ニッケルめっき鋼板を、DI成形法およびDTR成形法によって成形して、電池ケース（アルカリマンガン電池LR6型）を作製した。

#### 【0011】

また、パウダリング性をみるため、作製した電池ケースを有機溶剤にてケース内外面の潤滑剤を除去してセロハンテープにめっき層の脱落したパウダを付着させ、その量の大小を拡大鏡（倍率2.5倍）で観察した結果、パウダリング性が著しく低減していることを確認した。

20

さらに、電池ケースの連続成形性をみるため、深絞り成形法とDI成形法、DTR成形法の3通りの成形法でのパウダリング性を測定した。その結果、光沢ニッケルめっき単層鋼板に比較して、本発明に係る半光沢ニッケルめっき層を有する表面処理鋼板はパンチ荷重が低いことを見出した。

#### 【0012】

このように、本発明に係る表面処理鋼板を成形した場合のパンチ荷重が、光沢ニッケルめっき単層と比べて低いのは、硫黄含有半光沢剤を含まないため、カップング工程、次工程でのDI成形のしごき工程、DTR成形のストレッチ工程において、摩擦抵抗が下がり、パンチ荷重が低減することによると考えられる。

そして、パンチ荷重が下がる結果、金属接触によるダイおよびパンチの疵の発生が抑えられるため、金型寿命が伸び、電池ケースの連続生産性が向上することは大きな利点となる。次いで摩擦抵抗が低いことは、DI成形性やDTR成形性において重要な要素である電池ケースの抜け性（ストリップ性）にとっても好都合となる。

30

なお、本発明は、電池ケースのケース壁を薄肉化する手段としてのDI成形法やDTR成形法に限らず、従来法の多段深絞り成形法においても、パウダリング性の改善が得られ、好適に用いることができる。

#### 【0013】

硫黄を含まない半光沢ニッケルめっき浴への半光沢剤は含窒素複素還元化合物と含窒素脂肪族化合物の混合物、不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物あるいは不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドの単独あるいは2種以上の混合物が良い。半光沢剤の添加量は合計で0.3～10cc/lの範囲が好適である。半光沢剤の添加量が0.3cc/l未満では、半光沢剤のめっき層へ耐パウダリング性に効果がなく、一方、半光沢剤の添加量が10cc/lを超えると、表面処理鋼板の光沢度の一つの尺度である平滑性の効果が飽和に達しかつ半光沢剤が高価であることから不経済である。

40

#### 【0014】

本発明の表面処理鋼板のめっき厚みは、ケース内面相当側の半光沢ニッケルめっきでは0.5～3.0μmの範囲が、そして、ケース外面相当側のニッケルめっき厚みの合計では1.0～4.0μmの範囲が望ましい。ケース内面側のめっき厚が0.5μm未満では、アルカリマンガン電池などの電池において、鋼素地の鉄露出が多く、腐食性が劣り電解液中への鉄イオン溶出による電池性能の劣化を起こすからである。一方、ケース外面のめ

50

き厚が1.0 μm未満では、耐食性が十分ではなく、電池ケースのプレス工程、電池作製工程ならびに長期保存中での錆び発生により、1.0 μm以上が必要だからである。ケース内外面のめっき厚の上限(3.0 μm、4.0 μm)は、それぞれ、めっき厚がこれらの値より大きい場合は、効果が飽和に達しており、それ以上厚くすることは不経済であるからである。

#### 【0015】

表面処理鋼板の母材となる鋼板、即ち、めっき原板としては、通常、低炭素アルミキルド鋼が好適に用いられる。さらに、ニオブ、チタンを添加し、非時効性極低炭素鋼(炭素0.01%未満)から製造された冷延鋼帯も用いられる。

そして、通常法により、冷延後、電解清浄、焼鈍、調質圧延した鋼帯をめっき原板とする。その後、このめっき原板を用い、半光沢ニッケルめっきを行い、表面処理鋼板を作製する。めっき後、調質圧延を行っても良い。

めっき浴は公知の硫酸浴、スルファミン酸浴のいずれでもかまわないが、浴管理が比較的容易な硫酸浴が好適である。

#### 【0016】

##### 【実施例】

本発明について、さらに、以下の実施例を参照して具体的に説明する。

板厚0.25 mmならびに0.4 mmの冷延、焼鈍、調質圧延済の低炭素アルミキルド鋼板を、それぞれ、めっき原板とした。両めっき原板の鋼化学組成は、共に、下記の通りである。

C: 0.04% ( %は重量%、以下同じ)、Mn: 0.22%、Si: 0.01%、P: 0.012%、S: 0.006%、Al: 0.048%、N: 0.0025%、上記めっき原板を、常法により、アルカリ電解脱脂、水洗、硫酸浸漬、水洗後の前処理を行った後、下記の条件で半光沢ニッケルめっきを行ない、表面処理鋼板を作製した。

#### 【0017】

1) 半光沢ニッケルめっき 下記の硫酸ニッケル浴に半光沢剤を添加して作製した。

浴組成

硫酸ニッケル  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  320 g/l

塩化ニッケル  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  10 g/l

硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  40 g/l

浴pH: 4 (硫酸で調整)

攪拌: 空気攪拌

浴温度: 60

陰極電流密度:  $10 \text{ A} / \text{dm}^2$

アノード: Sペレット( INCO社製商品名、球状)をチタンバスケットに装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

半光沢剤として、不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドあるいはポリオキシエチレン付加物を用いた。上記の条件で、半光沢剤の添加量および電解時間を変えて、光沢度、めっき厚を変化させた。

#### 【0018】

2) 光沢ニッケルめっき 硫酸ニッケル浴に光沢剤を添加して光沢ニッケルめっきを行った。硫黄を含む光沢剤としてベンゼンスルホン酸誘導体を用い、硫黄を含まない光沢剤として含窒素複素還元化合物と含窒素脂肪族化合物の混合物を使った。

浴組成

硫酸ニッケル  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  300 g/l

硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  45 g/l

浴温度: 50

陰極電流密度:  $10 \text{ A} / \text{dm}^2$

アノード: Sペレット( INCO社製商品名、球状)をチタンバスケットに装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

上記の条件で、光沢剤の添加量および電解時間を変えて、めっき厚を変化させた。上記の半光沢ニッケルめっきおよび光沢ニッケルめっきを行った後、めっき厚とめっき被膜合金組成はめっき層を3%硝酸に溶解し、ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析）法によって分析した。めっき厚は溶解した各元素の量をめっき面積で除して各元素の比重を勘案してめっき厚（ $\mu\text{m}$ ）とした。それらの結果を表1に示す。なお、表1において、光沢剤または半光沢剤として不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドはAで、ポリオキシエチレン付加物はBで、含窒素複素還化合物と含窒素脂肪族化合物の混合物はCで、ベンゼンスルホン酸誘導体はDでそれぞれ示した。また、実施例8と実施例11についてはめっき後、圧延率0.5%の調質圧延を行った。

#### 【0019】

10

（電池ケース作製）

DI成形法による電池ケースの成形は、板厚0.4mmの上記めっき鋼板を用い直径41mmのブランク径から直径20.5mmのカッピングの後、DI成形機でリドロ - および2段階のしごき成形を行って外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ56mmに成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ49.3mmのLR6型電池ケースを作製した。

一方：DTR成形法の電池ケースの作製は、板厚0.25mmのめっき鋼板を用い、ブランク径58mmに打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ49.3mmのLR6型電池ケースを作製した。

#### 【0020】

20

（パウダリング性評価）

パウダリング性の評価は、上記電池ケースの作製過程における、成形前後、すなわち、ブランク打ち抜き カッピング 脱脂 重量測定(1) 成形 脱脂 重量測定(2)の重量減によりパウダリング性を評価した。なお、脱脂は、アルカリ浸漬脱脂に引き続き、アセトンによる超音波洗浄を行った。この重量減は1ケースずつの測定では誤差が大きいため、30ケースを1測定単位として3回繰り返し、測定を行った。その結果を表1に示す。

表1から明らかなように、比較例は、脱落したパウダー量が170~180mg/30ケースと大きな値をとっているのに対し、本発明の実施例1~12は、いずれも、脱落したパウダー量が20~31mg/30ケースと小さな値となっている。このことは、本発明に係る電池ケースがパウダリング性に優れていることを示している。

30

#### 【0021】

【表1】

実施例 または 比較例	板厚 (mm)	ニッケルめっきの種類			電池缶 成形法	パウダ リング (mg/30缶)	
		内面 または 外面	ニッケルめっき の 種 類	光沢剤または半光 沢剤の濃度 (cc/L)			めっき 厚 み ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	0.40	内 面	半光沢めっき	A 0.5cc/LとB 0.5 cc/Lの混合	0.5	DI成形	30
		外 面	上層：光沢めっき	C 0.5			
				下層：半光沢めっき	A 0.5cc/LとB 0.5 cc/Lの混合	0.5	
		内 面		半光沢めっき	A 0.6	1.0	
実施例 2	0.25	外 面	上層：光沢めっき	A 2cc/LとC 3cc/L の混合	0.6		
			下層：半光沢めっき	A 0.6	1.0		
実施例 3	0.40	内 面	半光沢めっき	B 0.3	2.0	DI成形	22
		外 面	上層：光沢めっき	B 1cc/LとC 2cc/L の混合	1.5		
				下層：半光沢めっき	B 0.3	1.5	
		実施例 4		0.25	外 面	上層：光沢めっき	
下層：半光沢めっき	B 0.6		2.0				
実施例 5	0.40	内 面	半光沢めっき	A 5	3.0	DI成形	30
		外 面	上層：光沢めっき	A 1cc/L, B 2cc/L とC 1cc/Lの混合	0.5		
				下層：半光沢めっき	A 5	3.0	
		実施例 6		0.40	内 面	半光沢めっき	
外 面	半光沢めっき		A 2		1.0		
実施例 7	0.25	内 面	半光沢めっき	B 0.3	1.0	DTR 成形	21
		外 面	半光沢めっき	B 0.3	2.0		
実施例 8	0.40	内 面	半光沢めっき	A 5cc/LとB 5cc/L の混合	2.0	DI成形	22
		外 面	半光沢めっき		3.0		
実施例 9	0.25	内 面	半光沢めっき	A 1.5	2.5	DTR 成形	20
		外 面	半光沢めっき		3.5		
実施例 10	0.40	内 面	半光沢めっき	B 5	3.0	DI成形	31
		外 面	半光沢めっき		4.0		
実施例 11	0.40	内 面	無光沢めっき	—	3.0	DI成形	25
		外 面	半光沢めっき	B 5	4.0		
実施例 12	0.40	内 面	無光沢めっき	—	2.0	DI成形	28
		外 面	上層：光沢めっき	A 1cc/L, B 2cc/L とC 1cc/Lの混合	4.0		
				下層：半光沢めっき	B 5	3.0	
		比較例 1		0.40	内 面	光沢めっき	
外 面	光沢めっき		D 5		1.9		
比較例 2	0.40	内 面	無光沢めっき	—	2.0	DI成形	180
		外 面	上層：光沢めっき	D 5	4.0		
				下層：無光沢めっき	—	1.0	

【 0 0 2 2 】

【 産業上の利用可能性 】

本発明の電池ケースは、前記半光沢ニッケルめっき層が硫黄含有半光沢剤を含まないことを特徴とする。ここに、半光沢ニッケルめっきはパウダリング性が著しく低減できるので、カップング工程でパンチ荷重を低くすることができ、金属接触によるダイおよびパンチ

10

20

30

40

50

の疵の発生が抑えられるため、金型寿命が伸び、電池ケースの連続生産性を向上することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大村 英雄

744 - 8611 日本国山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼鋳株式会社 下松工場内

(72)発明者 大嶋 達也

744 - 8611 日本国山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼鋳株式会社 下松工場内

審査官 高木 正博

(56)参考文献 国際公開第97/044835(WO, A1)

国際公開第97/042668(WO, A1)

特公昭53-025538(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H01M 2/02

C25D 3/00 - 3/64

C25D 5/00 - 7/12