



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119452122 A

(43) 申请公布日 2025.02.14

(21) 申请号 202380049697.9

(22) 申请日 2023.04.28

(30) 优先权数据

2022-075592 2022.04.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016948 2023.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210822 JA 2023.11.02

(71) 申请人 东洋钢板株式会社

地址 日本

(72) 发明人 入江毅 吉冈兴 竹内鹰树

外山润哉 上野美里

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(51) Int.Cl.

G25D 5/26 (2006.01)

G25D 3/12 (2006.01)

G25D 5/50 (2006.01)

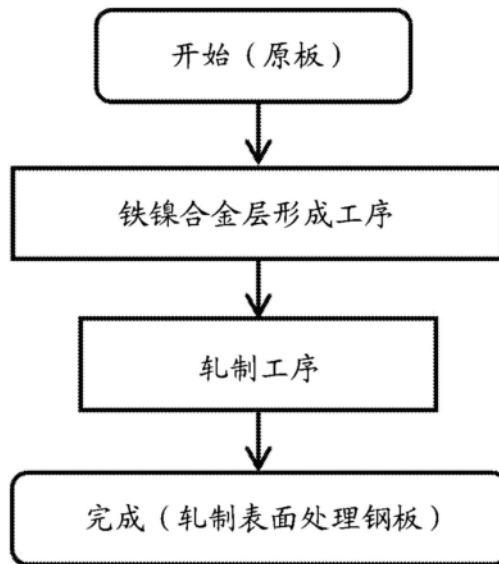
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

轧制表面处理钢板的制造方法及轧制表面处理钢板

(57) 摘要

本发明的课题在于维持轧制表面处理钢板的表面的硬度、且即使在赋予了伸长率的状态下也抑制开裂的产生及提高在拉深辊、通板辊之间通过时的通板性。轧制表面处理钢板的制造方法,其具有:在作为基材的钢板上形成铁镍合金层的铁镍合金层形成工序;和在上述铁镍合金层形成工序后将具有上述铁镍合金层的钢板以压下率5~25%进行轧制的轧制工序。



1. 一种轧制表面处理钢板的制造方法,其具有:
在作为基材的钢板上形成铁镍合金层的铁镍合金层形成工序;和
在所述铁镍合金层形成工序后将具有所述铁镍合金层的钢板以压下率5~25%进行轧制的轧制工序。
2. 根据权利要求1所述的轧制表面处理钢板的制造方法,其中,所述铁镍合金层形成工序包含:
在所述作为基材的钢板上形成镀镍层的镀镍工序;和
对在所述镀镍工序中得到的镀镍材料实施热处理而形成由扩散产生的所述铁镍合金层的热处理工序。
3. 一种轧制表面处理钢板,其特征在于,其具有:由钢构成的基材、和在所述基材上设置的铁镍合金层,
在所述铁镍合金层中含有 Fe_1Ni_1 ,而且 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上,且 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上且不到2.5。
4. 根据权利要求3所述的轧制表面处理钢板,其中,轧制表面处理钢板的表面处的通过EBSD测定所得到的镍的平均晶粒直径为 $0.4\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求3所述的轧制表面处理钢板,其中,所述 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数与所述 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数之差(绝对值)为1.0以下。
6. 根据权利要求3所述的轧制表面处理钢板,其中,所述 Fe_1Ni_1 的(111)面的X射线衍射中的取向指数为0.3~2.0。

轧制表面处理钢板的制造方法及轧制表面处理钢板

技术领域

[0001] 本发明涉及轧制表面处理钢板的制造方法及轧制表面处理钢板。

背景技术

[0002] 以往,作为构成电池的构件、构成电子关联设备的构件的原料,已知镀镍钢箔。在这样的镀镍钢箔中,出于用少的镍量来提高耐腐蚀性等的原因,采用了如下方法等:在钢板上形成包含镍和铁的扩散合金层,进而出于控制扩散合金层的集合组织等目的来对镀镍钢板以高压下率实施冷轧而得到镀镍钢箔。

[0003] 专利文献1公开了如下的钢箔的制造方法:对于具有镍镀层的钢板实施退火,使镀层中的Ni和钢板的Fe相互扩散,其次,在累积压下率70%以上的条件下进行冷轧,由此在使厚度成为100 μm 以下的同时在表层形成了特定的集合组织。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2013/157600号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 不限于上述制造方法,在通过以往的制造方法所得到的钢箔中,具有以下的问题。即,在对于二次电池的集电体的充放电等的反复的给予伸长率的状况下,镀层部分由于伸长率而开裂,作为基材的铁露出,担心在腐蚀性高、例如碱性的电解液中溶出。进而,在将二次电池、电子关联设备组装的情况下,在生产线上使箔在通板辊(通板ロール)间通过多次,但希求在此时可制箔表面的划伤的钢箔。

[0009] 本发明鉴于解决这样的课题而完成,目的在于提供维持表面的硬度、且即使在赋予了伸长率的状态下也抑制开裂的产生以及提高在拉深辊、通板辊之间通过时的通板性的轧制表面处理钢板的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 为了解决上述课题,本实施方式中的轧制表面处理钢板的制造方法,(1)具有:在作为基材的钢板上形成铁镍合金层的铁镍合金层形成工序;和在所述铁镍合金层形成工序后将具有上述铁镍合金层的钢板以压下率5~25%进行轧制的轧制工序。

[0012] 上述(1)中,优选(2)上述铁镍合金层形成工序包含:在上述作为基材的钢板上形成镀镍层的镀镍工序;和对上述镀镍工序中得到的镀镍材料实施热处理而形成由扩散产生的上述铁镍合金层的热处理工序。

[0013] 进而,为了解决上述课题,本实施方式中的轧制表面处理钢板,其特征在于,(3)具有由钢构成的基材、和在上述基材上设置的铁镍合金层,在上述铁镍合金层中含有 Fe_1Ni_1 ,同时 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上,且上述 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上且不到2.5。

[0014] 上述(3)中,优选(4)上述铁镍合金层的表面处的采用EBSD测定得到的镍的平均晶粒直径为 $0.4\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 。

[0015] 上述(3)中,优选(5)上述 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数与上述 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数之差(绝对值)为1.0以下。

[0016] 上述(3)中,优选(6)上述 Fe_1Ni_1 的(111)面的X射线衍射中的取向指数为 $0.3 \sim 2.0$ 。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明,能够提供在维持硬度的同时即使在赋予了伸长率的状态下也抑制开裂的产生、且提高了通板性的轧制表面处理钢板的制造方法。

附图说明

[0019] 图1为表示本实施方式的轧制表面处理钢板的制造方法的流程图。

[0020] 图2(a)为表示本实施方式的轧制表面处理钢板的氢透过电流密度的测定方法的示意图。

[0021] 图2(b)为表示本实施方式的轧制表面处理钢板的氢透过电流密度的测定方法的示意图。

[0022] 图2(c)为表示本实施方式的轧制表面处理钢板的氢透过电流密度的测定方法的示意图。

[0023] 图3为表示本实施方式的轧制表面处理钢板的截面的示意图。

[0024] 图4为表示本实施方式的轧制表面处理钢板中所含的铁镍合金层的厚度的求法的示意图。

[0025] 图5为表示本实施方式的变形例中的轧制表面处理钢板的截面的示意图。

具体实施方式

[0026] 《轧制表面处理钢板的制造方法》>>

[0027] 以下,对于用于实施本发明的轧制表面处理钢板的制造方法的实施方式进行说明。予以说明,通过本实施方式的制造方法所制造的轧制表面处理钢板应用于二次电池等的正极或负极的集电体、电子关联设备等。

[0028] 如图1中所示,本实施方式的轧制表面处理钢板的制造方法,其特征在于,具有:在作为基材的钢板(原板)上形成铁镍合金层的铁镍合金层形成工序;和在上述铁镍合金层形成工序后将具有上述铁镍合金层的钢板以压下率 $5 \sim 25\%$ 进行轧制的轧制工序。

[0029] <前期工序>

[0030] 首先,准备原板。这里所说的原板,是成为通过后述的铁镍合金层形成工序而形成铁镍合金层的基材的钢的部分。原板优选为低碳钢或极低碳钢。

[0031] 作为前期工序的具体例,对于 $2.0\text{mm} \sim 3.0\text{mm}$ 左右的低碳钢热轧钢板(热卷),通过公知的酸洗方法来进行脱垢。其次,通过公知的冷轧方法,以压下率 60% 以上进行轧制,得到 $0.16\text{mm} \sim 1.2\text{mm}$ 左右的冷轧钢板后,实施公知的连续退火而将加工硬化除去,进行软质化。进而,通过中间轧制,可得到所期望的厚度的原板。予以说明,用于得到原板的前期工序并不限于上述。

[0032] 原板的厚度为 $0.03\text{mm} \sim 0.8\text{mm}$ 的范围,并无特别限定。在后述的轧制工序后得到被

称为“箔”的程度的厚度的产物的情况下,优选为 $30\mu\text{m} \sim 190\mu\text{m}$ 。

[0033] 使用如上所述得到的原板,如图1中所示,在原板上形成铁镍合金层(铁镍合金层形成工序),其次,将具有铁镍合金层的钢板以压下率 $5 \sim 25\%$ 进行轧制(轧制工序),由此可制造本实施方式的轧制表面处理钢板。

[0034] <铁镍合金层形成工序>

[0035] 作为本实施方式的铁镍合金层形成工序,能够列举出:在作为基材的钢板上形成镀镍层(镀镍工序)、然后对上述镀镍工序中得到的镀镍材料实施热处理而形成由扩散产生的铁镍合金层(热处理工序)的方法。

[0036] [镀镍浴(瓦特浴)及镀敷条件的一例]

[0037] • 浴组成:

[0038] 硫酸镍六水合物: $200 \sim 300\text{g/L}$

[0039] 氯化镍六水合物: $20 \sim 60\text{g/L}$

[0040] 硼酸: $10 \sim 50\text{g/L}$

[0041] 浴温: $40 \sim 70^\circ\text{C}$

[0042] pH: $3.0 \sim 5.0$

[0043] 搅拌:空气搅拌或喷流搅拌

[0044] 电流密度: $5 \sim 30\text{A/dm}^2$

[0045] 予以说明,对于浴组成,除了上述的瓦特浴以外,还可使用公知的氨基磺酸镍浴、柠檬酸浴。进而,可将公知的光泽剂等添加物添加于镀浴,成为光泽镀镍或半光泽镀镍,为了避免镍被膜的硬质化,优选不含含有硫的光泽剂的无光泽镀镍或半光泽镀镍。

[0046] 在本实施方式的制造方法中,就在钢板上形成的镀镍层或镀铁镍合金层中的镍的附着量而言,从成本的观点、得到的轧制表面处理钢板的耐电解液性的观点等考虑,每单面优选为 $0.89\text{g/m}^2 \sim 28.1\text{g/m}^2$,更优选为 $0.93\text{g/m}^2 \sim 26.7\text{g/m}^2$ 。

[0047] [热处理工序]

[0048] 对于本实施方式中的热处理工序,是通过对于在原板形成的镍层加热而使原板的铁与镍层的镍相互扩散、为了形成由热扩散产生的铁镍合金层而进行的工序。本实施方式的热处理工序可为连续退火,也可为间歇退火(箱式退火)。

[0049] 就连续退火处理时的温度和时间的一例而言,优选在 $650^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 下在均热时间15秒 \sim 150秒的范围内进行。在与其相比低温或短时间的情况下,有可能得不到充分的铁镍合金层30,不优选。另一方面,在与上述热处理范围相比高温或长时间的情况下,作为基材的钢箔等的机械性质的变化大,强度显著降低,或者从成本的观点考虑,不优选。

[0050] 就间歇退火(箱式退火)处理时的温度与时间的一例而言,优选在 $450^\circ\text{C} \sim 690^\circ\text{C}$ 下均热时间为1.5小时 \sim 20小时、将升温、均热和冷却时间合起来的合计时间为4小时 \sim 80小时的范围内进行。在与其相比低温或短时间的情况下,有可能得不到充分的铁镍合金层30,不优选。另一方面,在与上述热处理范围相比高温或长时间的情况下,作为基材的钢箔等的机械性质的变化大,强度有可能显著降低,或者从成本的观点考虑,不优选。

[0051] <轧制工序>

[0052] 其次,对于本实施方式中的轧制工序进行说明。本实施方式中的轧制工序是在经过上述铁镍合金层形成工序后将形成了铁镍合金层的钢板进行冷轧的工序。该轧制工序以

得到所需的轧制表面处理钢板的厚度、将铁镍合金层中所含的金属结晶控制为优选的状态、使得到的轧制表面处理钢板的耐开裂性、通板性提高等为目的。

[0053] 其特征在于,作为本实施方式的轧制工序中的压下率,为5~25%。认为:通过使压下率为5%以上,能够制成相对于铁镍合金层中所含的铁镍合金(Fe_1Ni_1)的晶粒,使(200)面及(220)面的两者的取向适度地混杂的状态。具体地,通过本实施方式的轧制工序,就X射线衍射(XRD)中的取向指数而言,优选使 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数(以下也记为(200)面的取向指数)为0.7以上并且使 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数(以下也记为(220)面的取向指数)为0.7以上且不到2.5。进而,优选使 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数与 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数之差(绝对值)为1.0以下。认为:就本实施工序的轧制工序而言,通过如上所述控制铁镍合金的结晶状态,能够在维持得到的轧制表面处理钢板的表面的适当的硬度的状态下提高耐开裂性。

[0054] 另一方面,从对于得到的轧制表面处理钢板赋予伸长率时的耐开裂性的观点考虑,优选使轧制工序的压下率的上限为25%。

[0055] 予以说明,对于本实施方式中的 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数、及 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数,将后述。

[0056] 进而,优选通过本实施方式的轧制工序,使基于电子束背散射衍射法(EBSD)测定数据的镍的平均晶粒直径为 $0.4\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 。予以说明,采用电子束背散射衍射法(EBSD)得到的平均晶粒直径能够采用公知的测定设备及测定程序来得到。具体地,通过在下述条件下得到被称为菊池图案的衍射图案的信息而解析,能够得到平均晶粒直径。测定时,虽然指定镍的衍射图案,但由具有与镍接近的面心立方的晶体结构的铁镍合金,在相同的衍射图案中得到信息,因此本发明中的采用EBSD测定数据的镍的平均晶粒直径成为镍的结晶、铁镍合金的结晶、或镍的结晶及铁镍合金的结晶的平均晶粒直径。

[0057] <EBSD测定条件、解析条件>

[0058] • SEM:日立高新技术制SU8020

[0059] • 测定程序:OIM Data Collection

[0060] • 数据解析程序:OIM Analysis(Ver.6.2.0)

[0061] • 测定范围 $100\mu\text{m}\times 120\mu\text{m}$

[0062] • Grain Tolerance Angle: 5°

[0063] • 步阶宽度: $0.20\mu\text{m}$

[0064] • 平均数(直径)

[0065] 认为:本实施方式的轧制工序通过在铁镍合金层形成后进行以5~25%的压下率的轧制,对于镍合金的晶体取向,使(200)面及(220)面的两者的取向适度地存在,同时施加加工应变,能够如上所述将利用EBSD测定数据的镍的平均晶粒直径控制在 $0.4\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 的范围。认为:通过使平均晶粒直径为该范围,可抑制得到的轧制表面处理钢板表面的摩擦系数的增加。另外,认为:可使得到的轧制表面处理钢板的最表面及基材与最表面的中间层的硬度为适当的范围。

[0066] 本实施方式的轧制工序中发挥作用的轧辊可为1组,也可为多组。通常轧机将以使板变薄而直接作用的上下的辊、即轧辊和用于通板的辊多个组合而构成。轧制时,有时对轧制发挥作用的轧辊为1组,有时多个轧辊发挥作用。在本实施方式中,在轧制工序中发挥作

用的轧辊可为1组或多组,另外,例如可对3组轧辊通板2次而用合计6组的轧辊进行轧制等。一般地,如果通过轧辊的次数增加,则轧制时容易产生加工硬化导致的不利情形。因此,对轧制发挥作用的轧辊优选6组以下,更优选为3组以下,可为2组或1组。应予说明,在此,所谓1组轧辊,以直接与板接触且在该辊的前后厚度变化的上下的辊为对象来计数。

[0067] 另外,所谓上述的压下率,是指由轧制工序的前后的板的厚度所得到的压下率。即,在对3组轧辊通板2次时,是指由第一次的通板前的厚度与第二次的通板后的厚度所求出的压下率。

[0068] 在轧制工序中,从提高轧制表面处理钢箔的耐开裂性、通板性的观点考虑,更优选为10~20%的压下率。予以说明,对第一组的轧辊产生的压下率并无特别限制。

[0069] 在轧制工序后,能够得到轧制表面处理钢板。得到的轧制表面处理钢板的镍附着量优选为每单面 $0.89\text{g}/\text{m}^2 \sim 26.7\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0070] 《轧制表面处理钢板》

[0071] 以下,对于本实施方式中的轧制表面处理钢板进行说明。予以说明,本实施方式中的轧制表面处理钢板通过上述的制造方法制造。

[0072] 本实施方式的轧制表面处理钢板1包含:由钢构成的基材20、及在上述基材20上设置的铁镍合金层30。

[0073] <基材20>

[0074] 作为构成本实施方式的轧制表面处理钢板1的基材20,优选以Cr及其他添加金属元素为不到1.0重量%的铁为基础的钢板。具体地,优选使用以低碳铝镇静钢为代表的低碳钢(碳量0.01~0.15重量%)、碳量不到0.01重量%的极低碳钢、或在极低碳钢中添加了Ti、Nb等而成的非时效性极低碳钢。

[0075] 作为构成本实施方式的轧制表面处理钢板1的基材20的厚度,优选0.03mm~0.8mm的范围,更优选为0.03mm~0.15mm。就基材20的厚度而言,优选应用利用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)的截面观察的厚度测定。

[0076] <铁镍合金层30>

[0077] 本实施方式的轧制表面处理钢板1中所含的铁镍合金层30为含有铁(Fe)和镍(Ni)的合金层,是包含由铁和镍构成的合金(也称为“铁-镍合金”、“Fe-Ni合金”)的金属层。予以说明,作为该由铁和镍构成的合金状态,可为固溶体、共析·共晶、化合物(金属间化合物)的任一个,它们也可共存。

[0078] 就本实施方式的轧制表面处理钢板1中所含的铁镍合金层30而言,只要可解决本发明的课题,则也可包含其他的金属元素、不可避免的杂质。例如,在铁镍合金层30中,可包含钴(Co)、钼(Mo)等金属元素、硼(B)等添加元素。予以说明,铁镍合金层30中的铁(Fe)和镍(Ni)以外的金属元素的比例优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为1重量%以下。铁镍合金层30可为基本上只由铁和镍构成的二元合金,因此除不可避免的杂质以外的其他金属元素的含有比例的下限为0%。

[0079] 所含有的其他金属元素的种类及量能够通过荧光X射线(XRF)测定装置、GDS(辉光放电发光表面分析法)等公知的手段来测定。

[0080] 在本实施方式中的轧制表面处理钢板1中,其特征在于,在上述的铁镍合金层30中,在包含 Fe_1Ni_1 的同时, Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上,并且

Fe₁Ni₁的(220)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上且不到2.5。进而,优选Fe₁Ni₁的(200)面的X射线衍射中的取向指数与Fe₁Ni₁的(220)面的X射线衍射中的取向指数之差(绝对值)为1.0以下。予以说明,上述取向指数可通过对于铁镍合金层30赋予轧制而实现。认为:通过上述取向指数,可在维持轧制表面处理钢板1的表面的适当的硬度的状态下提高耐开裂性及通板性。另外,认为:通过形成为(200)面与(220)面适度地混杂的无规取向,能够延长晶体间的氢的通道(路径),氢阻隔性也优异。从适当的硬度的维持、耐开裂性及通板性提高的观点考虑,优选(220)面的取向指数为0.7以上且不到2.0,更优选为0.7以上且不到1.9。从适当的硬度的维持、耐开裂性及通板性提高的观点考虑,优选(200)面的上限值为2.0以下,更优选为1.7以下。另外,从获得更稳定的通板性的观点考虑,更优选(200)面的取向指数与(220)面的取向指数之差(绝对值)为0.8以下,进一步优选为0.7以下。(200)面的取向指数与(220)面的取向指数可为相同的值,因此它们的差的下限值为0。

[0081] Fe₁Ni₁的(200)面的X射线衍射的晶体取向指数I_{co_Fe₁Ni₁(200)}及Fe₁Ni₁的(220)面的X射线衍射的晶体取向指数I_{co_Fe₁Ni₁(220)}用下式定义算出。下标的co意指crys tal orientat ion。

[0082] I_{co_Fe₁Ni₁(200)} =

[0083] [I_{Fe₁Ni₁(200)} / [I_{Fe₁Ni₁(111)} + I_{Fe₁Ni₁(200)} + I_{Fe₁Ni₁(220)} + I_{Fe₁Ni₁(311)} + I_{Fe₁Ni₁(222)}]]

[0084] / [I_{s_Fe₁Ni₁(200)} / [I_{s_Fe₁Ni₁(111)} + I_{s_Fe₁Ni₁(200)} + I_{s_Fe₁Ni₁(220)} + I_{s_Fe₁Ni₁(311)} + I_{s_Fe₁Ni₁(222)}]]

[0085] I_{co_Fe₁Ni₁(220)} =

[0086] [I_{Fe₁Ni₁(220)} / [I_{Fe₁Ni₁(111)} + I_{Fe₁Ni₁(200)} + I_{Fe₁Ni₁(220)} + I_{Fe₁Ni₁(311)} + I_{Fe₁Ni₁(222)}]]

[0087] / [I_{s_Fe₁Ni₁(220)} / [I_{s_Fe₁Ni₁(111)} + I_{s_Fe₁Ni₁(200)} + I_{s_Fe₁Ni₁(220)} + I_{s_Fe₁Ni₁(311)} + I_{s_Fe₁Ni₁(222)}]]

[0088] 其中,通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁的各晶面的衍射强度如下所述表达。

[0089] I_{Fe₁Ni₁(111)}:通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁(111)晶面的衍射强度

[0090] I_{Fe₁Ni₁(200)}:通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁(200)晶面的衍射强度

[0091] I_{Fe₁Ni₁(220)}:通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁(220)晶面的衍射强度

[0092] I_{Fe₁Ni₁(311)}:通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁(311)晶面的衍射强度

[0093] I_{Fe₁Ni₁(222)}:通过X射线衍射所测定的Fe₁Ni₁(222)晶面的衍射强度

[0094] 这里所说的衍射强度,是在JCPDS(Joint Commi t tee on Powder Diffract ion Standards、PDF卡片序号:01-071-8322)中记载的各衍射角度(2θ) ± 0.11°的范围所测定的、衍射强度(cps)的最大值。

[0095] 具体地,(111)面为43.83° ± 0.11°、(200)面为51.05° ± 0.11°、(220)面为75.10 ± 0.11、(311)面为91.23 ± 0.11、(222)面为96.56 ± 0.11的范围中的最大值。

[0096] 进而,从进一步提高耐开裂性、通板性的观点考虑,本实施方式中的轧制表面处理钢板1的铁镍合金层30中的铁镍合金优选与上述同样地算出的Fe₁Ni₁(111)面的取向指数为0.3 ~ 2.0。虽然详细情况不清楚,但认为通过为除了(200)面、(220)面以外也不偏向(111)面的晶体取向,能够进一步提高特性。更优选地,Fe₁Ni₁(111)面的取向指数为0.3 ~ 1.3。进

而,优选 Fe_1Ni_1 (111) 面的取向指数为0.3~1.0或(111)面的取向指数比(200)面及(220)面小。

[0097] 其次,对于氢阻隔性的评价方法进行说明。在氢在轧制表面处理钢板中透过·移动的情况下,从氢侵入侧到达氢检测侧的氢原子被氧化而成为氢离子。此时的氧化电流的值根据到达氢检测面的氢量而增减,因此能够利用检测的电流值来将轧制表面处理钢板的氢阻隔性数值化·评价。(水流徹,东京工业大学,材料和环境,63,3-9(2014),利用电化学法的向钢铁的氢侵入·透过的计量)

[0098] 上述预想的结果,发明人进行测定·评价,在本实施方式中,归结出如下结论:为了抑制上述的电压降低(自放电)的发生,就本实施方式的轧制表面处理钢板而言,优选由电化学测定的氧化电流值所得到的氢透过电流密度为 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。予以说明,本实施方式中的氢透过电流密度的测定条件设为电解液的液温: 45°C ,对于测定直径 $\phi 60\text{mm}$ 的测定面积(28.26cm^2),氢侵入侧施加电流2.25A,氢检测侧无电流施加。其中,使氢产生侧的电流值为2.25A是为了充分地产生为了在轧制表面处理钢板中透过·移动所需的氢量。

[0099] 作为本实施方式中的氢透过电流密度的测定方法的具体例,通过使用图2(a)中所示的构成的测定装置来检测电流值(电流密度),能够将轧制表面处理钢板的氢阻隔性数值化和评价。以下,对于图2(a)所示的测定装置进行说明。在以下的说明中,氢侵入侧也记为氢产生侧,为双极电极结构的配置氢吸储合金的一侧。另外,氢检测侧为氢侵入侧的相反面,是双极电极结构的正极侧。

[0100] 准备氢产生用的池X及透过氢的检测用池Y这两个池,在这两个测定池之间设置轧制表面处理钢板的试验片(样品)。在各测定池中,填充电解液(包含 6mol/L 的KOH作为主成分,KOH、NaOH、LiOH的合计浓度为浓度: 7mol/L 的碱水溶液),浸渍对电极(CE1及CE2)。对于对电极,使用铂(Pt)。另外,电解液的温度设为 45°C 。另外,如图2(b)中所示,轧制表面处理钢板中的测定直径设为 $\phi 60\text{mm}$ (测定面积 28.26cm^2)。

[0101] 就氢侵入侧的电流控制而言,如图2(a)中所示,使用整流器。作为整流器,例如能够使用菊水电子工业株式会社制的“小型直流稳定化电源PMX18-5A”。另外,就氢检测侧的电流测定而言,如图2(a)中所示,使用电流计。作为电流计,例如能够使用日置电机株式会社制的“デジタルマルチメータDT4282”。予以说明,就评价的轧制表面处理钢板的样品及各装置的连接而言,能够如图2(a)中所示进行。

[0102] 在氢产生侧X,对样品施加30分钟2.25mA,在样品表面产生氢,使氢侵入。予以说明,在氢检测侧Y,没有施加电位,只连接电流计。在氢原子从氢产生侧透过的情况下,如果透过来的氢原子在氢检测侧被氧化,则采用氢检测侧的电流计所测定的氧化电流变化(增大)。因此,由于该氧化电流变化,轧制表面处理钢板的氢透过性的数值化·评价成为可能。

[0103] 予以说明,在氢产生侧的电流施加前,为了使轧制表面处理钢板的表面稳定,在电解液中浸渍保持20分钟以上,确认氢检测侧的电流计的电流值为 $10\mu\text{A}$ 以下、变得稳定。通过上述工序,可得到后述的氧化电流的最小值。予以说明,氧化电流值的测定绘图设为每10秒一次。

[0104] 由采用上述方法所得到的氢检测侧的氧化电流变化,可算出氢透过电流密度 $I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 。具体地,施加电流30分钟时的上述氧化电流与电流施加前即刻(0秒)的电流值之差除以测定面积 28.26cm^2 所得的值成为氢透过电流密度。将绘图及氢透过电流密度 $I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$

的数值化图像示于图2(c)。

[0105] 本实施方式中,得到如下结论:使用图2中记载的装置,在45°C的上述电解液中,在氢侵入侧的电流值为2.25A的条件下测定时的氢检测侧的氢透过电流密度为 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下的情况下,从轧制表面处理钢板中的氢阻隔性的观点考虑,优选双极电极。从进一步抑制电压降低的观点考虑,更优选为 $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $2.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下,特别优选为不到 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0106] 进而,在本实施方式中的轧制表面处理钢板1的铁镍合金层30表面,优选使采用电子束背散射衍射法(EBSD)测定数据的镍的平均晶粒直径为 $0.4\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 。予以说明,上述平均晶粒直径可通过对于铁镍合金层30赋予轧制而实现。予以说明,采用电子束背散射衍射法(EBSD)得到的平均晶粒直径能够如上所述采用公知的测定设备及测定程序而得到。认为:通过上述平均晶粒直径的控制,可抑制轧制表面处理钢板1表面的摩擦系数的增加。另外,认为:可使轧制表面处理钢板1的最表面及基材与最表面的中间层的硬度成为适当的范围。

[0107] 就本实施方式中的轧制表面处理钢板1的表面硬度而言,从耐开裂性、耐划伤性的观点考虑,优选使用微型维氏硬度试验机以载荷10g来测定时的、距表面 $0 \sim 2.2\mu\text{m}$ 的深度处的硬度为120~230。更优选为126~230,进一步优选为136~230。进而,从耐开裂性的观点考虑,优选以载荷50g来测定时的、距表面 $2.2 \sim 4.4\mu\text{m}$ 的深度处的硬度为110~200,更优选为120~200。

[0108] 在本实施方式中的轧制表面处理钢板1中,从耐划伤性的观点考虑,优选球盘式的摩擦试验中的4周处的摩擦系数为0.4以下。另一方面,对摩擦系数的下限并无特别限制,通常为0.05以上。

[0109] 另外,从辊通板时与辊反复接触时的磨损所导致的划伤性的抑制的观点考虑,优选从0周到5周的0.5周间距处的摩擦系数的总和(以下也记为直至5周的摩擦系数的总和)为不到4.0,更优选为不到3.5,进一步优选为3.1以下。予以说明,对直至5周的摩擦系数的总和的下限并无特别限制,通常为0.3以上。

[0110] 球盘式的摩擦试验按照JIS R 1613:2010,使用球直径6mm的铬钢球(SUJ2)作为触头,在旋转半径10mm、载荷1.0N、马达速度10rpm的条件下进行,以转数10进行了试验后,能够求出4周处的摩擦系数和直至5周的摩擦系数的总和。

[0111] 其次,对铁镍合金层30的厚度进行说明。作为本实施方式的轧制表面处理钢板1中所含的铁镍合金层30的厚度,优选 $0.4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以上。对上限并无特别限制,如果过度变厚,则轧制表面处理钢板1中所占的硬质的层的比例增多,有可能容易开裂,另外,电阻升高,因此优选每单面 $6\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。特别地,在作为基材20使用连续钢带的情况下,即,在对连续钢带实施表面处理、得到本实施方式的具有铁镍合金层的轧制表面处理钢板的情况下,从镀敷附着量控制、热处理中的不均匀的避免的观点考虑,铁镍合金层30的厚度优选为 $3.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

[0112] 对于本实施方式中铁镍合金层30的厚度的计算方法进行说明。作为本实施方式的铁镍合金层30的厚度计算方法,能够通过轧制表面处理钢板1的截面处的采用SEM-EDX(能量分散型X射线分光法)的分析,进行从表层侧在厚度方向上直至至少 $10\mu\text{m}$ 的深度处的镍及铁的定量分析。在铁镍合金层厚度超过 $10\mu\text{m}$ 的情况下,进行直至必要的深度的定量分析。

[0113] 示出由通过SEM-EDX所得到的坐标图而得到铁镍合金层30的厚度的方法的一例。在图4的坐标图中,横轴表示从表层侧的深度方向的距离(μm),纵轴表示Ni及Fe的X射线强度。在图4的坐标图中,向着厚度方向,浅的部分表示镍含量多、铁含量少。另一方面,随着在厚度方向上前进,铁的含量逐渐增加。

[0114] 在镍的曲线与铁的曲线交叉前后的部分,在本实施方式中将镍和铁各自的最大值的2/10之间的距离设为铁镍合金层30,可由坐标图读取其厚度。

[0115] 予以说明,就在本实施方式中将镍和铁各自的最大值的2/10之间的距离设为铁镍合金层30的厚度的原因而言,如下所述。

[0116] 即,在本发明中,优选使铁镍合金层30的厚度为规定以上,结果,判明:在采用SEM-EDX测定了铁镍合金层30的厚度的情况下,在没有实施热处理的样品、即、在镍中没有铁的扩散的样品中,镍强度成为峰的位置处的铁强度相对于镍强度,以10%~20%左右的数值也被检测出。另外,在镍强度衰减后,即,在基材20部分的测定中,就镍强度而言,持续检测出最大镍强度的3~8%左右的数值。此时的镍强度相对于铁强度,也为2%左右,衰减后,即使持续测定 $2\mu\text{m}$ 以上,也不会低于1%。即,可知:在采用SEM-EDX的测定中,镍强度及铁强度在微量范围内受到相互的影响。因此,在本说明书中,作为更可靠地成为了合金的合金层的厚度,规定检测出各最大强度的2/10以上的强度的范围。

[0117] 予以说明,在图1中,将铁镍合金层30设置于基材20的单面,但并不限于此,虽未图示,优选设置在基材20的两面。另外,在两面设置铁镍合金层30时的一者的铁镍合金层30的厚度可为与另一者的铁镍合金层30相同的厚度,也可为不同的厚度。

[0118] 作为铁镍合金层30的形成方法,优选利用镀敷或镀敷及热处理的方法,作为镀敷,例如可列举出电镀、化学镀敷、熔融镀敷、干式镀敷等方法。其中,从成本、膜厚控制等观点考虑,特别优选利用电镀的方法。

[0119] 例如,可列举出在基材20的至少单面通过电镀等方法形成镀镍层、然后通过热扩散处理等使基材20中的铁(Fe)及镀镍层中的镍(Ni)扩散而合金化的方法;通过铁镍合金镀敷形成合金层的方法等。特别地,为了控制上述晶体取向、粒径,得到耐开裂性、通板性优异的轧制表面处理钢板,优选实施镀镍,通过热处理使铁及镍相互扩散而合金化,形成铁镍合金层。

[0120] 在本实施方式的轧制表面处理钢板1中,铁镍合金层30中的镍的附着量优选为 $0.89\text{g}/\text{m}^2 \sim 26.7\text{g}/\text{m}^2$ 。予以说明,铁镍合金层30中的镍的附着量可通过荧光X射线分析(XRF)等来测定。

[0121] 作为本实施方式中的镍附着量测定方法,能够适当地采用例如W02020/017655号国际公开公报、W02021/020338号国际公开公报中记载的方法等。即,对于轧制表面处理钢板1,能够使用荧光X射线分析(XRF)等来测定总镍量而由此求出。

[0122] 对于本实施方式中的轧制表面处理钢板1整体的厚度进行说明。应予说明,所谓本实施方式中的“轧制表面处理钢板1的厚度”,也可应用利用扫描电子显微镜(SEM)的截面观察的厚度测定、或采用千分尺的厚度测定。

[0123] 本实施方式中的轧制表面处理钢板1的整体的厚度优选 $0.03\text{mm} \sim 0.8\text{mm}$ 的范围。另外,从强度的观点及期望的电池容量的观点等考虑,更优选为 $0.03\text{mm} \sim 0.3\text{mm}$,在用作进一步需要耐开裂性、通板性的箔的情况下,进一步优选使用 $0.03\text{mm} \sim 0.15\text{mm}$ 。

[0124] 在超过上述厚度范围的上限的情形、板厚厚的情形下,对于通板时的变形的表面负荷(伸长率等)变得更大,成为表面变形进一步增加的形状,因此不优选。另一方面,如果是不到上述厚度范围的下限的厚度,处理时等发生破裂、破碎・褶皱等的可能性升高,另外,在用作电池构件用的情况下,有时对于与电池的充放电相伴的影响难以具有充分的强度。

[0125] 《变形例》

[0126] 予以说明,如图5中所示,本实施方式可为在铁镍合金层30上形成金属层40的轧制表面处理钢板2。予以说明,金属层40可为镍层,也可为由镍以外的其他金属构成的层,例如可列举出由锌、锡、铬构成的层等。锌、锡可为以它们为基础的合金层。由铬构成的层也包含铬酸盐层。本实施方式的铁镍合金层30具有追随基材的伸长、不易开裂的特性。而且,在上层形成了金属层40的情况下,成为中间层的铁镍合金层不易开裂,因此表层的金属层40(例如镍层)的耐开裂性也变得良好。作为金属层40的厚度,优选 $0.05 \sim 3.0\mu\text{m}$ 。在作为金属层40形成镍层的情况下,特别是从能够成为继承下层的铁镍合金层30的晶体结构的晶体结构、具有良好的耐开裂性的观点考虑,优选上层的镍层的厚度为 $0.05 \sim 0.8\mu\text{m}$,更优选为 $0.1 \sim 0.8\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.15 \sim 0.7\mu\text{m}$ 。上层的镍层在轧制了铁镍合金层后的钢板中,可用镀镍来形成。

[0127] 在轧制表面处理钢板2中,就晶体取向、镍的平均晶粒直径而言,在金属层40为镍层或由铬构成的层的情况下在形成了的状态下测定。即,其特征在于,在轧制表面处理钢板2中的铁镍合金层30中包含 Fe_1Ni_1 的同时, Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上且 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数为0.7以上且不到2.5。进而,优选 Fe_1Ni_1 的(200)面的X射线衍射中的取向指数与 Fe_1Ni_1 的(220)面的X射线衍射中的取向指数之差(绝对值)为1.0以下。另外,更优选 Fe_1Ni_1 的(111)面的X射线衍射中的取向指数为0.3~2.0。予以说明,在金属层40为由锌或锡构成的层的情况下,优选只将金属层40溶解后测定。

[0128] 就本实施方式中的轧制表面处理钢板2而言,在金属层40为镍层的情况下,优选在金属层40的表面,利用电子束背散射衍射法(EBSD)测定数据的镍的平均晶粒直径为 $0.4\mu\text{m} \sim 1.1\mu\text{m}$ 。予以说明,与上述的实施方式同样地,本公开的镍的平均晶粒直径成为镍的结晶、铁镍合金的结晶、或镍的结晶及铁镍合金的结晶的平均晶粒直径。即,在本变形例中,有时根据金属层40的厚度、凹凸,在轧制表面处理钢板2的表面,铁镍合金层30部分地露出,但轧制表面处理钢板2的表面的镍的平均晶粒直径的值成为反映铁镍合金层30及金属层40的两者的粒径的值。予以说明,在金属层40为由锌或锡构成的层的情况下,优选只将金属层40溶解后测定。

[0129] 在本实施方式的轧制表面处理钢板1中,优选其表面为铁镍合金层30,至少最表面的铁的比例为0~65%以下。予以说明,上述轧制表面处理钢箔的表面的铁的比例可通过GDS(辉光放电发光表面分析法)测定。另外,就上述的变形例中的轧制表面处理钢板2而言,其表面为金属层40(例如镍层)。即使在金属层40为镍层时的变形例中,也优选至少最表面的铁的比例为0~65%以下。予以说明,即使在变形例中,上述的铁的比例也可通过GDS测定。

[0130] 《实施例》

[0131] 以下,列举实施例,对本发明更具体地说明。首先,对于实施例中的测定方法进行

记载。

[0132] [对于开裂(维氏硬度)的测定及评价]

[0133] 通过硬度计测定轧制表面处理钢板的表层的维氏硬度来评价。使用微型维氏硬度试验机(ミットヨ制HM-103),按照JIS Z 2244(维氏硬度试验-试验方法)测定。作为压头,使用了载荷10g及载荷50g的2种。用载荷10g测定的结果,在所有的实施例、比较例中都能够得到在0~2.2 μm 的深度测定的硬度。另外,用载荷50g测定的结果,在所有的实施例、比较例中都能够得到在2.2 μm ~4.4 μm 的深度测定的硬度。

[0134] [对于开裂(应力附加后的铁(Fe)的露出容易性)的测定及评价]

[0135] 对于轧制表面处理钢板的开裂特性,通过拉伸试验(JIS Z 2241)赋予3%的伸长率后,进行使用扫描型电子显微镜(SEM)的SEM观察及能量分散型X射线分析(EDS),观察从表面的铁(Fe)的露出。测定条件如下所述。

[0136] • 拉伸试验条件

[0137] • 样品尺寸:JIS K 6251规格试验片6号

[0138] • 拉伸装置:岛津公司制AGX-V

[0139] • 伸长率计:岛津公司制TRViewX

[0140] • 拉伸速度:1.0(mm/min)

[0141] • 伸长率:1.0%、3.0%

[0142] • SEM条件

[0143] • 装置:KEYENCE公司制VE-8800

[0144] • 射束条件:加速电压15kV、照射电流量 $5 \times 10^{-8}\text{A}$

[0145] • 工作距离:35mm

[0146] • 观察视野:150 μm \times 150 μm

[0147] • 观察面:轧制面

[0148] • 观察倍率:1000倍、3000倍

[0149] • EDS条件

[0150] 装置:OXFORD公司制X-act

[0151] 分析方法:10点(N=10)

[0152] 对于通过拉伸试验给予了伸长率3.0%的样品,在SEM图像中任意地观察10点表面成为了凹部的部位,在各观察部位进行了EDS点分析。对于其他测定点,确认明显的铁的峰高(富含Fe)部分的有无,计数其个数,作为确认数。如果具有富含Fe的部分,则判断为在赋予伸长率3.0%时产生开裂,成为了铁容易露出的状态。优选富含Fe的部分的确认部位为6点以下,更优选为3点以下。进而,在各EDS点分析中,以比来算出相对于Fe的 $K\alpha$ 的计数数量的Ni的 $K\alpha$ 的计数数量。将该比作为 $K\alpha$ 计数比。将该 $K\alpha$ 计数比不到3.0的部分设为富含Fe的部位以外的部分,将 $K\alpha$ 计数比成为最大的部位设为最富含Fe的部位。然后,算出富含Fe的部位以外的 $K\alpha$ 计数比与最富含Fe的部位的 $K\alpha$ 计数比之比(计数数量比),评价铁成分的露出程度。

[0153] 即,表2中的计数数量比用下式算出。

[0154] $K\alpha$ 计数比=测定点的Fe的 $K\alpha$ 的计数数量/测定点的Ni的 $K\alpha$ 的计数数量

[0155] 计数数量比=最富含Fe的部位的 $K\alpha$ 计数比/富含Fe的部位以外的部分的 $K\alpha$ 计数比

[0156] 上述计数数量比越高,表示铁越露出。如果计数数量比超过100,则判断为基材的铁露出,如果为20以上且100以下,则判断为基材或铁镍合金层中的铁露出,如果为5以上且不到20,则判断为至少有铁成分的露出,如果为不到5,则能够判断铁露出充分地得到抑制。

[0157] [对于通板性(球盘试验)的测定及评价]

[0158] 就轧制表面处理钢板的摩擦特性而言,通过球盘式的摩擦试验(Anton Paar公司制摩擦磨耗试验机Tribometer TRB3)来测定,进行通板性的评价。使用球直径6mm的铬钢球(SUJ2)作为触头,设为旋转半径10mm、载荷1.0N、马达速度10rpm、转数10。另外,摩擦试验在无润滑剂(干燥条件)的条件下、按照JIS R 1613:2010进行。

[0159] 摩擦系数使用由试验机的软件所提供的值。而且,将摩擦系数明确地产生差异的4周处的摩擦系数及从0周至5周的0.5周间距处的摩擦系数的总和分别比较,评价通板性。鉴于通过摩擦系数更低从而减轻加工、连续涂布中的模具、辊损伤、导致材料的品质提高;及对设备(模具、辊)的损伤少,导致设备的长寿命化,评价为通板性高。

[0160] [氢阻隔性的测定(氢透过电流密度测定)及评价]

[0161] 使用图2中记载的装置,进行氢透过电流密度的测定。作为具体的样品的设置方法,如图2(a)中所示,准备氢产生用的池X及透过氢的检测用池Y这两个池,在这两个测定池之间设置轧制表面处理钢板的试验片(样品)。然后,在各测定池中,填充45°C的电解液(包含6mol/L的KOH作为主成分,KOH、NaOH、LiOH的合计浓度为浓度:7mol/L的碱水溶液),浸渍对电极(CE1及CE2)。另外,对电极使用铂(Pt)。予以说明,如图2(b)中所示,轧制表面处理钢板中的测定直径设为 ϕ 60mm(测定面积28.26cm²)。氢侵入侧的电流控制使用整流器(菊水电子工业株式会社制、小型直流稳定化电源PMX18-5A),氢检测侧的电流测定使用电流计(日置电机株式会社制、デジタルマルチメータDT4282)。

[0162] 就具体的测定条件而言,在氢产生侧对样品施加30分钟的2.25A,在样品表面产生氢,每10秒测定在氢检测侧氢原子透过时产生的氧化电流的变化。予以说明,氢检测侧无电流施加。另外,在氢产生侧的电流施加前,为了使轧制表面处理钢板的表面稳定,在电解液中浸渍保持20分钟以上,确认氢检测侧的电流计的电流值为10 μ A以下,变得稳定。

[0163] 由采用上述方法得到的氢检测侧的氧化电流的变化,算出氢透过电流密度I(μ A/cm²)。具体地,将电流施加30分钟时的氧化电流值与电流施加前即刻(0秒)的电流值之差除以测定面积28.26cm²所得的值作为氢透过电流密度。将结果示于表4。

[0164] 就氢阻隔性评价而言,如下所述评价,将判定C以上判断为实用上适合。

[0165] A: 氢透过电流密度为不到1.0 μ A/cm²

[0166] B: 氢透过电流密度为1.0 μ A/cm²以上且不到2.5 μ A/cm²

[0167] C: 氢透过电流密度为2.5 μ A/cm²以上且不到10 μ A/cm²

[0168] D: 氢透过电流密度为10 μ A/cm²以上且不到30 μ A/cm²

[0169] E: 氢透过电流密度为30 μ A/cm²以上

[0170] [X射线衍射(XRD)测定]

[0171] 为了评价轧制表面处理钢板中所含的、由铁和镍构成的合金的状态,进行X射线衍射(XRD)测定。作为X射线衍射测定装置,使用Rigaku制SmartLab)。试样切割为20mm \times 20mm而使用。作为X射线衍射的具体的测定条件,设为以下的规格。分别算出Fe₁Ni₁的(200)面的X射线衍射的晶体取向指数、Fe₁Ni₁的(220)面的X射线衍射的晶体取向指数、Fe₁Ni₁的(111)

面的X射线衍射的晶体取向指数,另外,求出(200)面与(220)面的晶体取向指数之差。将结果记载于表5。

[0172] <装置构成>

[0173] • X射线源:CuK α

[0174] • 测角仪半径:300mm

[0175] • 光学系:集中法

[0176] (入射侧狭缝系)

[0177] • 太阳光狭缝:5°

[0178] • 纵向限制狭缝:5mm

[0179] • 发散狭缝:2/3°

[0180] (受光侧狭缝系)

[0181] • 散射狭缝:2/3°

[0182] • 太阳光狭缝:5°

[0183] • 受光狭缝:0.3mm

[0184] • 单色化法:计数器单色仪法

[0185] • 检测器:闪烁计数器<测定参数>

[0186] • 靶:Cu

[0187] • 管电压-管电流:45kV 200mA

[0188] • 扫描轴:2 θ / θ (集中法)

[0189] • 扫描模式:连续

[0190] • 测定范围:2 θ 40 ~ 100°

[0191] • 扫描速度:10°/分钟

[0192] • 步阶:0.02°

[0193] [利用电子束背散射衍射法(EBSD)测定数据的平均粒径的求法]

[0194] 在得到的轧制表面处理钢板中,使用扫描电子显微镜(SEM),进行利用EBSD(electron back scattering diffraction)测定的结晶方位解析,由此求得镍粒径。具体地,在下述条件下得到被称为菊池图案的衍射图案的信息而解析,由此得到平均晶粒直径。具体地,得到作为Average Number(Diameter)所算出的数值作为平均晶粒直径。

[0195] 予以说明,测定时,指定镍的衍射图案,但由具有与镍接近的面心立方的晶体结构的铁镍合金,在相同的衍射图案中得到信息,因此本发明中的利用EBSD测定数据的镍的平均晶粒直径成为镍的结晶、铁镍合金的结晶、或镍的结晶及铁镍合金的结晶的平均晶粒直径。将得到的平均晶粒直径示于表6。

[0196] <EBSD测定条件、解析条件>

[0197] • SEM:日立高新技术制SU8020

[0198] • 测定程序:OIMDataCollection

[0199] • 数据解析程序:OIMAnalysis(Ver.6.2.0)

[0200] • 测定范围100 μ m \times 120 μ m

[0201] • Grain Tolerance Angle:5°

[0202] • 步阶宽度:0.20 μ m

[0203] • 平均数(直径)

[0204] <实施例1>

[0205] 首先,作为基材,准备具有下述所示的化学组成的低碳铝镇静钢的冷轧箔(厚度55 μm)。

[0206] C:0.04重量%、Mn:0.32重量%、Si:0.01重量%、P:0.012重量%、S:0.014重量%、余量:Fe及不可避免的杂质

[0207] 其次,对于准备的基材,进行电解脱脂、硫酸浸渍的酸洗后,在下述条件下对钢箔的两面进行镀镍,在两面形成厚度0.5 μm 的镀镍层。予以说明,镀镍的条件如以下所述。

[0208] (镀镍的条件)

[0209] 浴组成:

[0210] 硫酸镍六水合物:250g/L

[0211] 氯化镍六水合物:45g/L

[0212] 硼酸:30g/L

[0213] 浴温:60 $^{\circ}\text{C}$

[0214] pH:4.0~5.0

[0215] 搅拌:空气搅拌或喷流搅拌

[0216] 电流密度:10A/dm²

[0217] 其次,对于具有上述形成的镀镍层的钢箔,通过箱形退火,在均热温度560 $^{\circ}\text{C}$ 、均热时间6小时、还原气氛的条件下进行热处理(热处理工序)。通过该热处理,得到在两面具有铁镍合金层的镀镍表面处理钢板。其次,对于该镀镍表面处理钢板,进行轧制(轧制工序)。作为轧制条件,设为压下率11%的冷轧。予以说明,压下率为通过轧制使轧制前的镀镍钢板的厚度(基材厚度及两面镀镍层的厚度)为50 μm 时的计算值。对于这样得到的轧制表面处理钢板(轧制工序后的镀镍表面处理钢板),进行开裂(硬度及利用拉伸的伸长率赋予后的Fe露出)评价、通板性(摩擦系数)的评价、氢阻隔性评价、X射线衍射测定、平均粒径的算出。

[0218] <实施例2>

[0219] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为1.0 μm 这点、使轧制工序中的压下率为12%这点以外,与实施例1同样地进行。

[0220] <实施例3>

[0221] 除了使热处理工序中的均热温度为590 $^{\circ}\text{C}$ 以外,与实施例1同样地进行。

[0222] <实施例4>

[0223] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为1.0 μm 这点、使热处理工序中的均热温度为590 $^{\circ}\text{C}$ 这点、使轧制工序中的压下率为12%这点以外,与实施例2同样地进行。

[0224] <实施例5>

[0225] 除了使基材的厚度为60 μm 这点、使热处理工序中的均热温度为590 $^{\circ}\text{C}$ 这点、使轧制工序中的压下率为18%这点以外,与实施例3同样地进行。

[0226] <实施例6>

[0227] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为0.4 μm 这点、使热处理工序中的均热温度为560 $^{\circ}\text{C}$ 这点、使轧制工序中的压下率为18%这点以外,与实施例5同样地进行。

[0228] <实施例7>

[0229] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $0.2\mu\text{m}$ 这点以外,与实施例6同样地进行。

[0230] <实施例8>

[0231] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $0.18\mu\text{m}$ 这点以外,与实施例6同样地进行。

[0232] <实施例9>

[0233] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $0.2\mu\text{m}$ 这点以外,与实施例5同样地进行。

[0234] <实施例10>

[0235] 除了使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $0.1\mu\text{m}$ 这点以外,与实施例6同样地进行。

[0236] <实施例11>

[0237] 在轧制工序后,进一步实施冲击镀镍处理及第二镀镍处理,在铁镍合金层上形成镍层。除此以外,与实施例8同样地进行。第二镀镍处理在与对基材实施镀镍处理时相同的镀敷条件下进行。第二镀镍处理后的铁镍合金层上的镍层的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 。各评价使用镍层形成后的轧制表面处理钢板来进行。

[0238] <比较例1>

[0239] 使基材的厚度为 $50\mu\text{m}$,使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $0.35\mu\text{m}$,没有进行热处理及轧制。

[0240] <比较例2>

[0241] 使基材的厚度为 $200\mu\text{m}$,使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度为单面 $0.4\mu\text{m}$ /另一面 $1.0\mu\text{m}$ 。另外,使热处理工序中的热处理温度为 800°C ,成为热处理时间1分钟的连续退火,没有进行轧制。除此以外,与实施例1同样地进行。

[0242] <比较例3>

[0243] 使基材的厚度为 $200\mu\text{m}$,使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度为单面 $3.0\mu\text{m}$ /另一面 $1.0\mu\text{m}$ 。另外,使热处理工序中的热处理温度为 800°C ,成为热处理时间1分的连续退火,没有进行轧制。除此以外,与实施例1同样地进行。

[0244] <比较例4>

[0245] 使基材的厚度为 $200\mu\text{m}$,使镀镍产生的两面的镀镍层的厚度分别为 $5.0\mu\text{m}$ 。另外,使热处理工序中的热处理温度为 670°C ,成为40秒的连续热处理。轧制工序中的压下率为镀镍工序后的最初的压下率,为65-75%。除此以外,与实施例1同样地进行。

[0246] <比较例5>

[0247] 除了以65~75%的压下率轧制后,用箱式退火实施 590°C 、6小时的热处理,进而,然后,以15~20%的压下率实施冷轧以外,与比较例4同样地进行。

[0248] 以下,在表1中示出基材的厚度和各工序的条件等。另外,在表2以后示出各测定值及评价结果。

[0249] [表1]

	基材厚度 (μm)	Ni 镀层厚度 (μm) 单面/另一面	热处理工序		压下率 (%)
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间	
实施例 1	55	0.5/0.5	560	6 小时	11
实施例 2	55	1.0/1.0	560	6 小时	12
实施例 3	55	0.5/0.5	590	6 小时	11
实施例 4	55	1.0/1.0	590	6 小时	12
实施例 5	60	0.5/0.5	590	6 小时	18
实施例 6	60	0.4/0.4	560	6 小时	18
实施例 7	60	0.2/0.2	560	6 小时	17
实施例 8	60	0.18/0.18	560	6 小时	17
实施例 9	60	0.2/0.2	590	6 小时	17
实施例 10	60	0.1/0.1	560	6 小时	17
实施例 11	60	0.18/0.18	560	6 小时	17
比较例 1	50	0.35/0.35	-	-	-
比较例 2	200	0.4/1.0	800	1 分钟	-
比较例 3	200	3.0/1.0	800	1 分钟	-
比较例 4	200	5.0/5.0	670	40 秒	70
比较例 5	200	5.0/5.0	670	40 秒	70

[0250]

[0251] [表2]

	维氏硬度 (Hv)		拉伸 3%后的 Fe 露出	
	载荷 10g	载荷 50g	确认数/测定数	计数数量比
实施例 1	172	165	0 点/10 点	0~2
实施例 2	195	172	0 点/10 点	0~2
实施例 3	183	176	0 点/10 点	0~2
实施例 4	199	186	0 点/10 点	0~2
实施例 5	199	179	0 点/10 点	0~2
实施例 6	175	158	0 点/10 点	0~2
实施例 7	136	154	0 点/10 点	0~2
实施例 8	144	154	0 点/10 点	0~2
实施例 9	175	156	0 点/10 点	0~2
实施例 10	164	151	0 点/10 点	0~2
实施例 11	139	159	0 点/10 点	0~2
比较例 1	191	158	9 点/10 点	60
比较例 2	113	101	0 点/10 点	0~2
比较例 3	152	135	0 点/10 点	0~2
比较例 4	245	235	(不到 3%断裂)	122*
比较例 5	171	139	4 点/10 点	10

[0252]

[0253] ※拉伸1%后的值

[0254] [表3]

	摩擦系数	
	①第4周	②总和
实施例1	0.16	1.76
实施例5	0.18	1.71
实施例6	0.15	1.63
实施例8	0.19	1.83
实施例9	0.20	1.89
实施例10	0.19	1.81
实施例11	0.24	3.08
比较例1	0.52	4.58
比较例2	0.67	7.96
比较例3	1.04	10.6
比较例5	0.73	5.78

[0255] [表4]

	氢阻隔性	
	氢透过 电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	评价
实施例1	1.16	B
实施例2	0.91	A
实施例3	0.92	A
实施例4	0.67	A
实施例5	1.21	B
实施例6	1.01	B
实施例7	1.87	B
实施例8	2.30	B
实施例9	2.00	B
实施例10	9.50	C
实施例11	2.20	B
比较例1	49.19	E
比较例2	1.05	A
比较例4	29.21	D
比较例5	2.50	C

[0257] [表5]

[0258] [表5]

	XRD 取向指数			
	FeNi (200)	FeNi (220)	(200) - (220)	FeNi (111)
实施例 1	1.33	1.33	0.00	0.85
实施例 5	1.34	1.42	0.08	0.82
实施例 6	1.37	1.29	0.08	0.85
实施例 8	1.36	1.95	0.59	0.62
实施例 9	1.10	1.88	0.78	0.80
实施例 10	1.22	1.62	0.40	0.80
实施例 11	1.20	1.59	0.39	0.78
比较例 1	无 FeNi	无 FeNi	-	无 FeNi
比较例 2	1.11	0.38	0.73	1.18
比较例 3	1.21	0.46	0.75	1.07
比较例 4	1.27	2.73	1.46	0.27
比较例 5	1.77	3.56	1.79	0.25

[0259] [表6]

	平均晶粒直径 (EBSD)
实施例 1	0.68
实施例 2	1.03
实施例 3	0.78
实施例 4	1.27
实施例 5	0.75
实施例 6	1.03
实施例 7	0.59
实施例 8	0.45
实施例 9	0.52
实施例 10	0.63
实施例 11	0.45
比较例 1	0.36
比较例 3	1.50
比较例 5	1.50

[0262] 根据实施例和比较例,能够如下所述评价本实施方式中的轧制表面处理钢板。

[0263] 关于开裂性,一般地,能够说镍这样的硬的被膜容易开裂。另一方面,将实施例1~11及比较例1对比的结果,就实施例的轧制表面处理钢板而言,能够评价为:在将硬度维持在与比较例1的镀镍钢板相同的程度的同时,即使附加拉伸等的应力,也难以发生铁的露出,具有难以开裂的良好特性。

[0264] 另外,将实施例1~11及比较例2~3对比的结果,就实施例的轧制表面处理钢板而言,能够评价为:将硬度维持得比比较例的镀镍钢板高,同时即使附加拉伸等的应力,也难以发生铁的露出,具有难以开裂的良好特性。

[0265] 进而,将实施例1~11及比较例4对比的结果,能够评价为:就以高压下率进行了轧制的比较例4而言,在赋予3%的拉伸之前断裂,另外,即使是1%伸长率时刻,铁露出的部位也多,但就实施例的轧制表面处理钢板而言,即使附加3%的拉伸,也难以发生铁的露出,具有难以开裂的良好特性。

[0266] 进而,将实施例1~11及比较例5对比的结果,能够评价为:就以高压下率进行了轧

制后实施了再次的热处理及再次的轧制的比较例5而言,硬度成为与比较例1同等的程度,3%的拉伸后的铁露出也得以改善,另一方面,就实施例的轧制表面处理钢板而言,关于开裂性,具有比其更良好的特性。

[0267] 关于通板性,将实施例及比较例对比的结果,示出实施例的轧制表面处理钢板与比较例的镀镍钢板相比,具有显著低的摩擦系数。具体地,示出4周的摩擦系数优异,为0.4以下,另外,从0到5周的总和也相对于比较例,显著地低。其结果,可制成磨损导致的划伤少的良好的表面,能够抑制辊通板时的磨损导致的划伤。特别地,在拉深辊通板时、顺序送料辊通板时、将活性物质等另外的层赋予上层时的涂布时等的耐划伤性优异。

[0268] 关于氢阻隔性,将实施例及比较例对比的结果,示出实施例的轧制表面处理钢板具有与比较例的镀镍钢板、表面处理钢板同等以上的氢阻隔性。

[0269] 关于取向指数,将实施例及比较例对比的结果,认为:实施例的轧制表面处理钢板通过使铁镍合金层中的 Fe_1Ni_1 的晶粒成为在(200)和(220)这两者适度地混杂的状态下取向,可在维持适当的硬度的状态下成为难以开裂的层。另外,认为氢阻隔性优异,可抑制摩擦系数的增加。另一方面,就比较例4及比较例5而言,由于经过高压下率下的轧制工序,因此(220)占优地取向。

[0270] 关于平均晶粒直径,将实施例及比较例对比的结果,确认了实施例的轧制表面处理钢板与镀镍板的比较例1相比,Ni系的fcc晶粒直径变大。基于本发明的实施例,认为:通过使平均晶粒直径为 $0.4\mu m$ 以上,可抑制摩擦系数的增加。

[0271] 另外,将镀镍后进行了热处理的比较例3与实施例1~11比较时,确认:比较例3通过热处理,晶粒粗大化,平均晶粒直径变大。另外,能够理解:就比较例3而言,由于平均晶粒直径大且柔软,因此由于摩擦时的剪切应力而剪切变形,因此摩擦系数升高。另一方面,认为:就实施例而言,通过使平均晶粒直径为 $0.4\mu m \sim 1.1\mu m$,可抑制摩擦系数的增加。另外,认为:可使轧制表面处理钢板的最表面及基材与最表面的中间层的硬度为适当的范围。

[0272] 另外,如果将形成了铁镍合金层后以高压下率轧制的比较例5与实施例1~11比较,确认:就比较例5而言,通过实施高压下率的轧制和热处理,晶粒粗大化,变大。另一方面,认为:就实施例而言,通过使平均晶粒直径为 $0.4\mu m \sim 1.1\mu m$,可抑制摩擦系数的增加。另外,认为:可使轧制表面处理钢板的最表面和基材与最表面的中间层的硬度为适当的范围。

[0273] 上述的实施方式和各实施例可在不脱离本发明的主旨的范围进行各种变形。另外,上述的实施方式和实施例中的轧制表面处理钢板主要作为用于二次电池用集电体的轧制表面处理钢板来进行了说明,但并不限于此,也能够适合用于小型电子设备等。

[0274] 产业上的可利用性

[0275] 如以上说明那样,本发明的轧制表面处理钢板可对于各种的电池的集电体、电池容器、端子等电池构件、电子关联设备等来应用。

[0276] 附图标记的说明

[0277] 1:轧制表面处理钢板

[0278] 20:基材

[0279] 30:铁镍合金层

[0280] 2:轧制表面处理钢板

[0281] 40:金属层

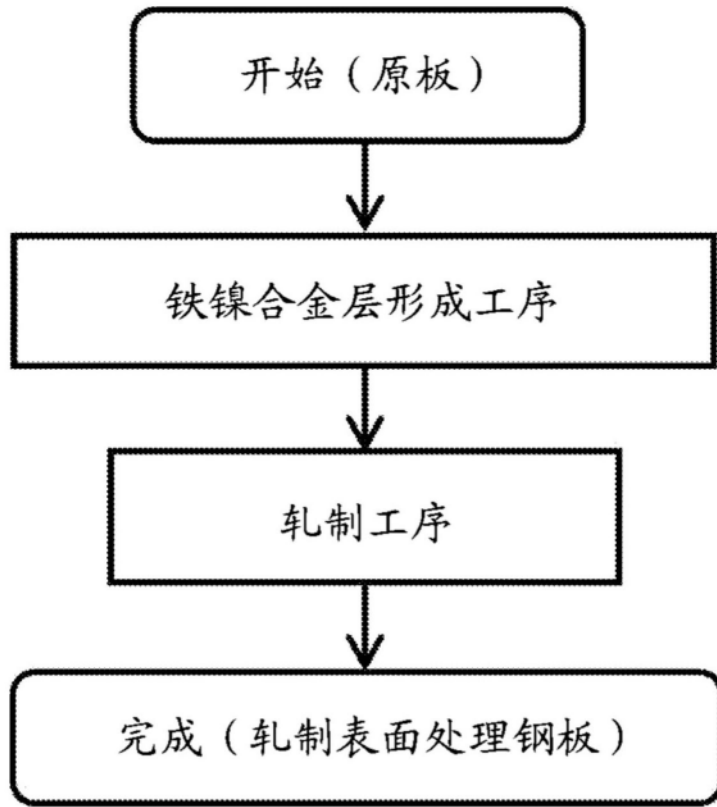


图1

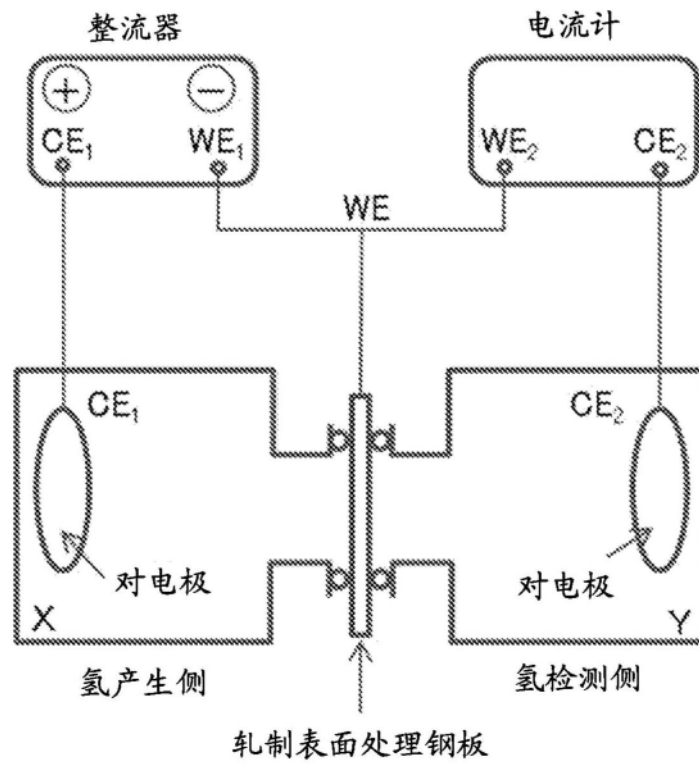


图2(a)

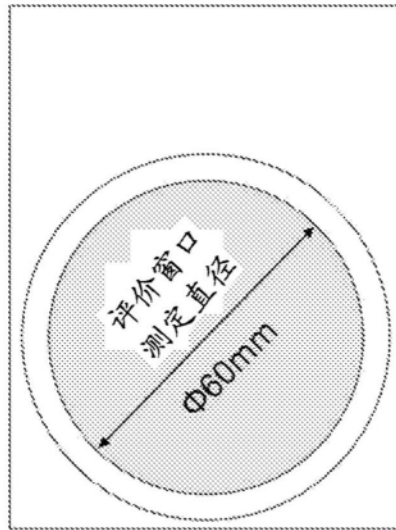


图2(b)

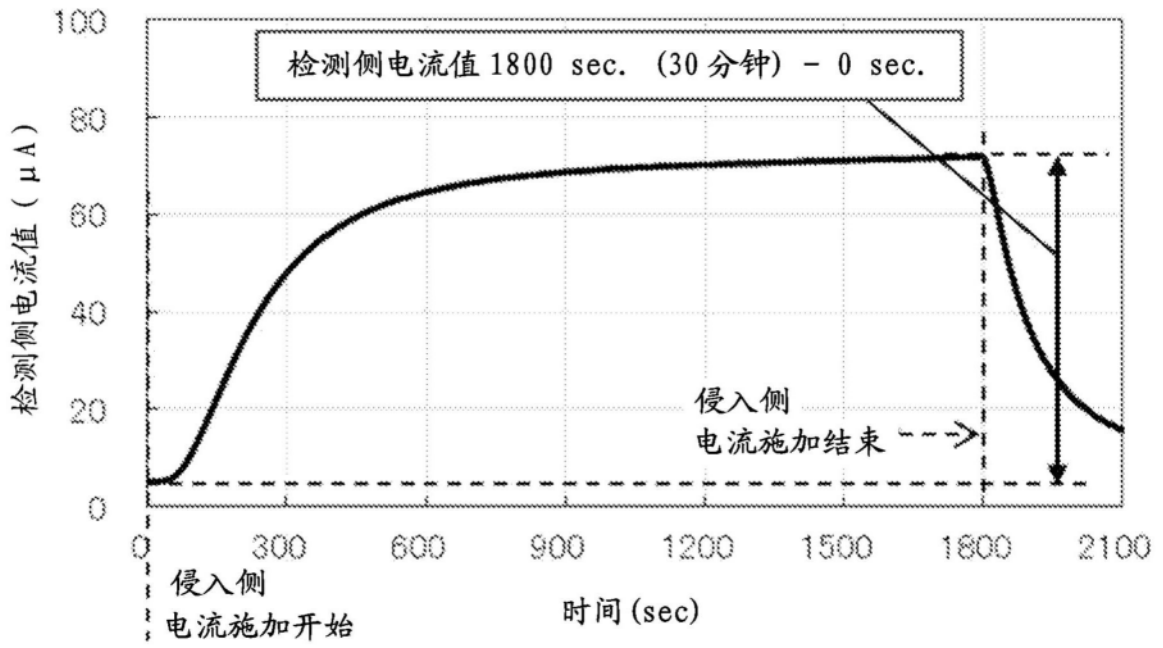


图2(c)

1

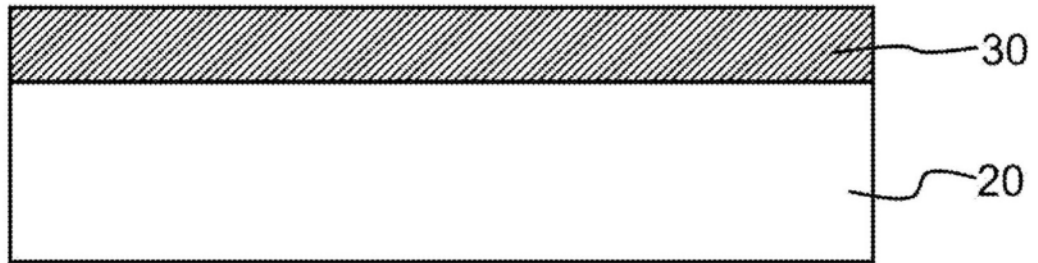


图3

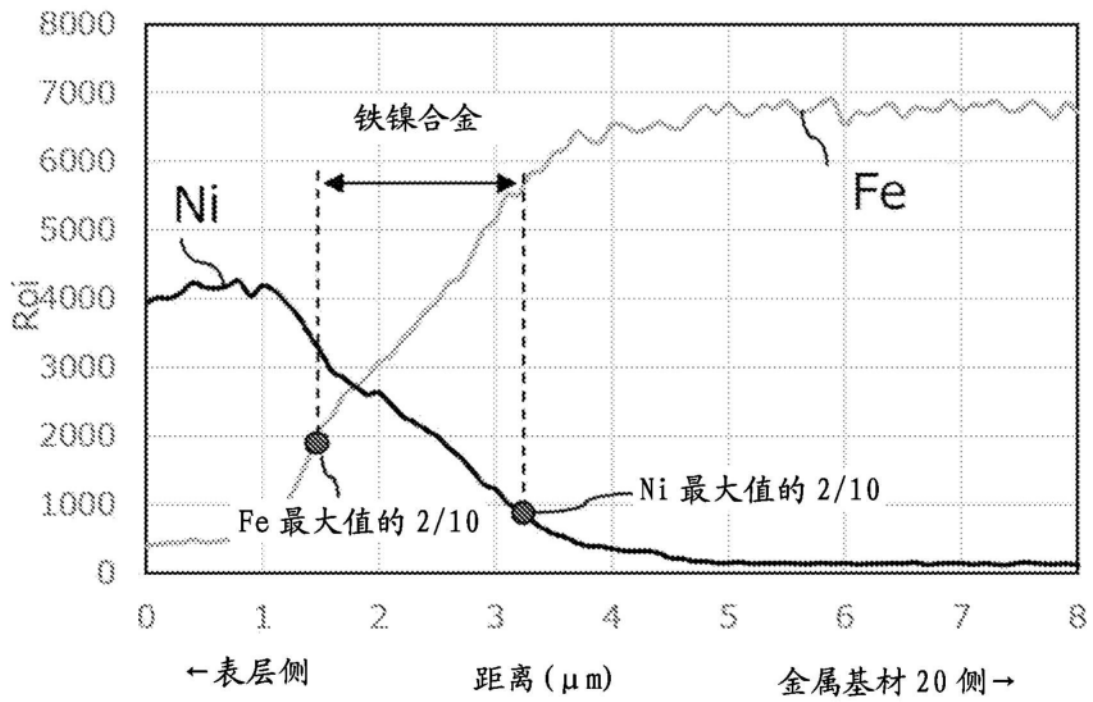


图4

2

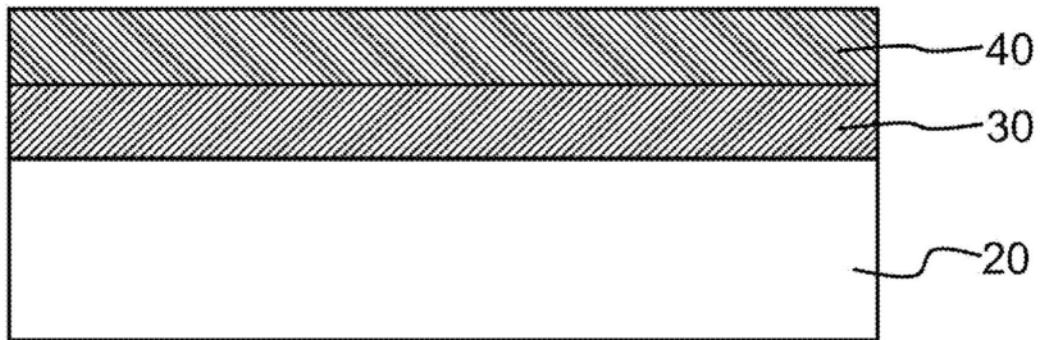


图5