



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201610177 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104123704

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C22C38/06 (2006.01)

C22C38/14 (2006.01)

B32B15/00 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

H01M10/02 (2006.01)

C23C28/00 (2006.01)

C21D9/46 (2006.01)

C21D8/02 (2006.01)

C22F1/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/07/22 日本

2014-149248

(71)申請人：新日鐵住金股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (JP)

日本

新日鐵住金高新材料股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：茨木雅晴 IBARAGI, MASAHARU (JP)；能勢幸一 NOSE, KOICHI (JP)；石塚清和 ISHIZUKA, KIYOKAZU (JP)；後藤靖人 GOTO, YASUTO (JP)；長崎修司 NAGASAKI, SHUJI (JP)；海野裕人 UNNO, HIROTO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 48 頁

(54)名稱

蓄電裝置容器用鋼箔、蓄電裝置用容器及蓄電裝置、以及蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法
 STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE CONTAINER, CONTAINER FOR
 ELECTRICITY STORAGE DEVICE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE, AND MANUFACTURING
 METHOD OF STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE CONTAINER

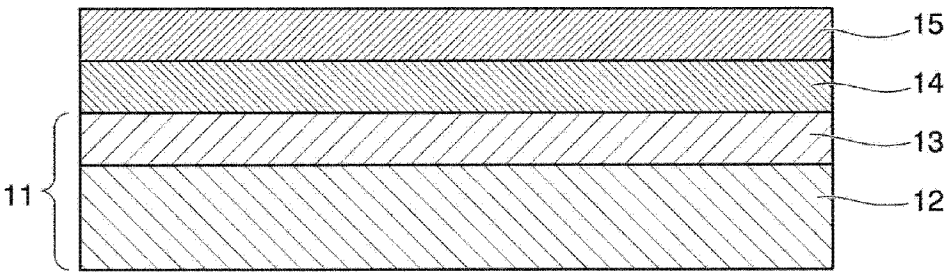
(57)摘要

一種蓄電裝置容器用鋼箔，具備：軋軋鋼箔；形成在前述軋軋鋼箔表面之鎳層；及形成在前述鎳層表面之鉻系表面處理層；其中，前述鎳層具備：上層部，其與前述鉻系表面處理層連接且金屬元素中含有 90 質量%以上的 Ni；及下層部，其與前述軋軋鋼箔連接且金屬元素中含有小於 90 質量%的 Ni、以及 Fe；前述鎳層之軋軋方向的反極點圖之<111>極密度為 3.0 以上且 6.0 以下；前述鎳層具有相對方位差在 2°以上且 5°以下之 2 個結晶的晶界即亞晶界，及相對方位差在 15°以上之 2 個結晶的晶界即大角晶界；且前述亞晶界的長度即晶界長 L5、與前述大角晶界的長度即晶界長 L15 之比 L5/L15 的平均值為 1.0 以上。

This steel foil for electricity storage device container includes a rolled steel foil, a nickel layer formed on the rolled steel foil, and a chromium based surface treated layer, wherein the nickel layer includes an upper layer which is adjacent to the chromium based surface treated layer and includes Ni of 90 mass% or higher in metallic elements, and lower layer which is adjacent to the rolled steel foil and includes Ni of less than 90 mass% and Fe in metallic elements, a 〈111〉 pole density in a reverse pole figure of a rolling

direction in the nickel layer is 3.0 to 6.0, the nickel layer has a sub-boundary which is a grain boundary of two crystal grains having a misorientation of 2 to 5 degrees and high-angle grain boundary which is a grain boundary of two crystal grains having a misorientation of 15 degrees or higher, and a ratio of a grain boundary length L5 which is a length of the sub-boundary to a grain boundary length L15 which is a length of the high-angle boundary is 1.0 or higher.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 11 . . . 基材
 - 12 . . . 軋軋鋼箔
 - 13 . . . 鍍鎳層
 - 14 . . . 鉻系表面處理層
 - 15 . . . 聚烯烴系樹脂層

圖5

發明摘要

※ 申請案號：104123704

※ 申請日：104.7.22.

※ IPC 分類：

C22C38/06(2006.01)
C22C38/14(2006.01)
B32B15/00(2006.01)
H01M2/02(2006.01)
H01M10/02(2006.01)
C23C28/00(2006.01)
C21D9/46(2006.01)
C21D8/02(2006.01)
C22F1/10(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

蓄電裝置容器用鋼箔、蓄電裝置用容器及蓄電裝置、以及蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法/STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE CONTAINER, CONTAINER FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD OF STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE CONTAINER

【中文】

一種蓄電裝置容器用鋼箔，具備：軋軋鋼箔；形成在前述軋軋鋼箔表面之鎳層；及形成在前述鎳層表面之鉻系表面處理層；其中，前述鎳層具備：上層部，其與前述鉻系表面處理層連接且金屬元素中含有90質量%以上的Ni；及下層部，其與前述軋軋鋼箔連接且金屬元素中含有小於90質量%的Ni、以及Fe；前述鎳層之軋軋方向的反極點圖之<111>極密度為3.0以上且6.0以下；前述鎳層具有相對方位差在2°以上且5°以下之2個結晶的晶界即亞晶界，及相對方位差在15°以上之2個結晶的晶界即大角晶界；且前述亞晶界的長度即晶界長L5、與前述大角晶界的長度即晶界長L15之比L5/L15的平均值為1.0以上。

【英文】

This steel foil for electricity storage device container includes a rolled steel foil, a nickel layer formed on the rolled steel foil, and a chromium based surface treated layer, wherein the nickel layer includes an upper layer which is adjacent to the chromium based surface treated layer and includes Ni of 90 mass% or higher in metallic elements, and lower layer which is adjacent to the rolled steel foil and includes Ni of less than 90 mass% and Fe in metallic elements, a $\langle 111 \rangle$ pole density in a reverse pole figure of a rolling direction in the nickel layer is 3.0 to 6.0, the nickel layer has a sub-boundary which is a grain boundary of two crystal grains having a misorientation of 2 to 5 degrees and high-angle grain boundary which is a grain boundary of two crystal grains having a misorientation of 15 degrees or higher, and a ratio of a grain boundary length L5 which is a length of the sub-boundary to a grain boundary length L15 which is a length of the high-angle boundary is 1.0 or higher.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 5 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11...基材

14...鉻系表面處理層

12...軋軋鋼箔

15...聚烯烴系樹脂層

13...鍍鎳層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

蓄電裝置容器用鋼箔、蓄電裝置用容器及蓄電裝置、以及蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法

STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE
CONTAINER, CONTAINER FOR ELECTRICITY
STORAGE DEVICE, ELECTRICITY STORAGE
DEVICE, AND MANUFACTURING METHOD OF
STEEL FOIL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE
CONTAINER

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一種蓄電裝置容器用鋼箔、蓄電裝置用容器及蓄電裝置、以及蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法。本申請案係基於2014年07月22日在日本提出申請之特願2014-149248號而主張優先權，而且將其內容引用於此。

【先前技術】

發明背景

[0002]在電子機器及電子零件、特別是行動電話、筆記型個人電腦、攝錄影機、人工衛星、油電混合動力汽車，係廣泛地使用被鎳-鎘電池、鎳-氫電池、鋰離子電池等的二次電池。先前，在鎳-鎘電池、鎳-氫電池等使用強鹼電解質之二次電池，係使用由鍍鎳的冷軋鋼板所構成之殼體和塑膠殼體作為其殼體。又，如鋰離子電池之使用非水電解質

之電池，亦使用鍍鎳鋼板和不鏽鋼板作為其殼體。而且，在鋰離子電池，亦有使用塑膠殼體將在內部裝有非水電解質的鋁袋包住之情形。

[0003]近年來，隨著電子·電機零件的小型化，二次電池亦被逐漸地要求小型化·輕量化。在此種動向之中，作為藉由在限定的容積搭載較多的電解液和活性物質而能夠增大電池容量之方法，二次電池容器的薄壁化係受到關注。但是，薄壁化引起容器的強度低落時，在施加外力和扎刺時，有因變形、或破壞致使內容物之電解液產生漏液的危險性。電解液的漏液，對內部裝有二次電池之裝置造成極大的障礙之可能性高。通常，容器的構件為塑膠和鋁之情況，厚度為200 μm 以下時，強度不充分。因此，容器的進一步薄壁化必須使用強度較高的材料，考慮量產時，其材料係以廉價的泛用材料為佳。亦即，為了二次電池容器的薄壁化，係要求高強度且對電解液(非水電解液)的耐腐蝕性之泛用性高材料。又，針對具備電解液之電容器等二次電池以外的蓄電裝置的容器亦是同樣的要求。

[0004]例如專利文獻1，係提案揭示一種金屬箔，其係在經三價鉻處理、鉻酸鹽處理等的鉻系表面處理過之鋁箔上，層積具有腐蝕原因物質阻障性之酸改性聚烯烴樹脂層而成。藉由該技術，能夠將加工性和耐腐蝕性改善至某種程度為止。但是，鋁係如上述，其強度不充分。

[0005]作為強度較高的材料，可考慮使用不鏽鋼箔等的鋼箔。所謂鋼箔，係將鋼薄壁化至200 μm 以下的厚度為止

之鋼箔。鋼箔的拉伸強度，因為其維氏硬度通常是塑膠和鋁的2~10倍，所以作為二次電池容器的薄壁材料係有希望的。但是，因為鋼箔在電解液中之耐腐蝕性差，所以使用在電池的殼體和導線時，有因電解液而引起腐蝕之情形。

對此，專利文獻2係提案揭示一種金屬箔，其係在經鉻系表面處理之不鏽鋼箔等層積聚烯烴樹脂層等的樹脂層而成。在該例子，雖然能夠兼具一定的強度及耐腐蝕性，但是使用不鏽鋼箔時，除了材料成本昂貴以外，因為加工硬化為較大，而有用以輥軋而成為鋼箔的成本亦變高之問題。

[0006]專利文獻3係揭示將進行鍍敷後的輥軋鋼箔，使用在非水系電解液二次電池之負極集電箔。但是負極集電箔係與蓄電裝置用容器不同，因為在使用時能夠保持負極電位，所以在電化學上能夠進行陰極防蝕。相對於此，針對以中立電位被使用之容器材料，因為在電化學上不產生防蝕作用，所以被要求較高的耐腐蝕性。

又，因為負極集電箔之表面積的大小係使電池容量·輸出功率等電池的主要性能提升之構件，所以作為電池的構件，係具有比容器材料更大很多的面積。因此，來自電池廠商之降低成本的要求亦較嚴格，為了削減製造成本，通常係藉由高軋縮率之最低次數的輥軋道次而高效率地進行輥軋，專利文獻3亦記載能夠是50%之高軋縮率的輥軋。

[0007]但是，如後述，高軋縮率的輥軋對於控制鋼箔的集合組織係有利的，另一方面，亦成為使耐腐蝕性劣化之

原因。因此，認為專利文獻3的鋼箔，作為被要求更高的耐腐蝕性之二次電池的容器，其耐腐蝕性係不充分。

先前技術文獻

專利文獻

[0008] 專利文獻1：日本特開2000-357494號公報

專利文獻2：國際公開WO2007/072604號公報

專利文獻3：國際公開WO2013/157600號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0009] 本發明係鑒於上述情形而進行。本發明之課題，係低價提供一種蓄電裝置容器用鋼箔，其係能夠得到高強度之軋軋鋼箔，製成在表面形成有聚烯烴樹脂層之蓄電裝置用容器時，即便在電解液(非水電解液)中，基材與樹脂層具有優異的密著性。又，本發明之課題係提供一種由該蓄電裝置容器用鋼箔所構成之蓄電裝置用容器、及具備該蓄電裝置用容器之蓄電裝置。而且，本發明之課題係提供一種蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法。在本發明，係將在電解液中之基材與樹脂層的密著性稱為耐電解液性。

用以解決課題之手段

[0010] 本發明係基於上述的見解而進行。本發明的要旨係如以下。

(1) 本發明的一態樣之蓄電裝置容器用鋼箔，具備：軋軋鋼箔；形成在前述軋軋鋼箔表面之鍍層；及形成在前述鍍層

表面之鉻系表面處理層；其中，前述鍍層具備：上層部，其與前述鉻系表面處理層連接且金屬元素中含有90質量%以上的Ni；及下層部，其與前述軋軋鋼箔連接且金屬元素中含有小於90質量%的Ni、以及Fe；前述鍍層之軋軋方向的反極點圖之<111>極密度為3.0以上且6.0以下；前述鍍層具有相對方位差在2°以上且5°以下之2個結晶的晶界即亞晶界，及相對方位差在15°以上之2個結晶的晶界即大角晶界；且前述亞晶界的長度即晶界長L5、與前述大角晶界的長度即晶界長L15之比L5/L15的平均值為1.0以上。

(2)如上述(1)之蓄電裝置容器用鋼箔，其中前述鍍層的附著量可為0.3g/m²以上。

(3)如上述(1)或(2)之蓄電裝置容器用鋼箔，其亦可具有形成於前述鉻系表面處理層表面形成之聚烯烴系樹脂層。

(4)本發明之另外態樣之蓄電裝置用容器，係由如上述(3)之蓄電裝置容器用鋼箔構成。

(5)本發明之另外的態樣之蓄電裝置，具備如上述(4)之蓄電裝置用容器。

(6)本發明之另外態樣之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，具有以下步驟：鍍鍍步驟，係對鋼板進行鍍鍍以在前述鋼板上形成鍍鍍層而製得鍍鍍鋼板；再結晶退火步驟，係對前述鍍鍍鋼板進行退火，以使前述鍍鍍層再結晶；冷軋步驟，係對前述鍍鍍鋼板施行冷軋而製得鋼箔；及鉻系表面處理步驟，係對前述鋼箔進行鉻系表面處理；其中，前述冷軋步驟中，係將軋軋道次的次數設為至少7道次以上，將

第1次輥軋道次之軋縮率設為30%以下，將至第4次輥軋道次為止之累積輥軋率設為70%以下，將至最後道次的前二個輥軋道次為止之累積輥軋率與至最後道次為止之累積輥軋率之差設為5%以下，且將至前述最後道次為止之累積輥軋率設為70%以上。

(7)如上述(6)之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，其中前述鍍鎳步驟中，亦可將鍍鎳層的附著量設為 1g/m^2 以上。

(8)如上述(6)或(7)之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，其亦可更包含聚烯烴樹脂層的形成步驟，該步驟係在前述銻系表面處理步驟後的前述鋼箔表面形成聚烯烴樹脂層。

發明效果

[0011]依照本發明的上述態樣，能夠低價提供一種蓄電裝置容器用鋼箔，其係具有高強度之輥軋鋼箔，製成在表面形成有聚烯烴樹脂層之蓄電裝置用容器時，即便在電解液中，基材與樹脂層具有優異的密著性。又，能夠提供一種由該蓄電裝置容器用鋼箔所構成之蓄電裝置用容器、及具備該蓄電裝置用容器之蓄電裝置。

【圖式簡單說明】

[0012]圖1A係顯示藉由EBSD法計量出本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之Ni集合組織(反極點圖)的一個例子之圖，具體而言係ND亦即板面法線方向的反極點圖。

圖1B係顯示藉由EBSD法計量出本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之Ni集合組織(反極點圖)的一個例子之圖，具體而言係RD亦即輥軋方向的反極點圖。

圖1C係顯示藉由EBSD法計量出本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之Ni集合組織(反極點圖)的一個例子之圖，具體而言係TD亦即與軋軋方向正交的方向之反極點圖。

圖2A係顯示藉由EBSD法計量出本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之Ni晶界中，角度差(相對方位差)在 15° 以上之2個結晶的晶界即大角晶界的一個例子之圖(紙面縱向為RD、橫向為TD，視野係RD為 $120\ \mu\text{m}$ 、TD為 $100\ \mu\text{m}$)。

圖2B係顯示藉由EBSD法計量出本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之Ni晶界中，角度差(相對方位差)在 2° 以上且 5° 以下之2個結晶的晶界即亞晶界的一個例子之圖(紙面縱向為RD、橫向為TD，視野係RD為 $120\ \mu\text{m}$ 、TD為 $100\ \mu\text{m}$)。

圖3A係顯示將鎳層的構成金屬元素沿著深度方向進行分析之結果之圖表。

圖3B係顯示將鎳層的構成金屬元素沿著深度方向進行分析之結果之圖表。

圖4係顯示本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法之流程圖。

圖5係顯示本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔的剖面之示意圖。

圖6係顯示具備本實施形態的蓄電裝置容器之蓄電裝置之一個例子。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0013]使用蓄電裝置容器用鋼箔而製造之蓄電裝置用

容器，通常係使用在已形成有鉻系表面處理層之金屬基材上進一步形成有聚烯烴樹脂層者。在本實施形態中，係將藉由三價鉻處理、鉻酸鹽處理等的鉻系表面處理而形成之表面處理層稱為鉻系表面處理層。

[0014]本發明者等，係在如上述的蓄電裝置用容器，針對樹脂層在電解液中產生剝離的原因，專心地進行研討。

此種蓄電裝置用容器，係經常處在蓄電裝置所具備之非水電解液。非水電解液係含有有機溶劑及鋰鹽，而有因長期間使用致使有機溶劑或鋰鹽分解而生成酸等腐蝕原因物質之情形。例如使用六氟化磷酸鋰作為鋰鹽時，有生成成為腐蝕原因物質之氫氟酸之情形。

本發明者等發現以下的情形：有機溶劑中生成腐蝕原因物質時，有攻擊金屬基材、鉻系表面處理層或聚烯烴樹脂層致使聚烯烴樹脂層產剝離之情形。認為聚烯烴樹脂層的剝離係金屬基材腐蝕或聚烯烴樹脂層劣化所造成。因而，認為為了防止聚烯烴樹脂層剝離，提升金屬基材的耐腐蝕性係有效的。

[0015]本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔(以下，有稱為本實施形態之鋼箔之情形)，係具備軋軋鋼箔，其係由基材的表面形成有由特定集合組織所構成之鎳層；及鉻系表面處理層，其係形成在軋軋鋼箔的鎳層之表面。而且，本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔，係如圖5所顯示，亦可在鉻系表面處理層形成聚烯烴樹脂層。在本實施形態的蓄電裝置容器用鋼箔之軋軋鋼箔的表面所附著的鎳層，係由特

定集合組織所構成，而且在鎳層的表層，具有金屬元素中含有90質量%以上的鎳之部分。因此，能夠期待提升對非水電解液之耐腐蝕性。以下，詳細地說明本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔。

[0016] <基材>

本實施形態之鋼箔，係將在表面形成有由特定集合組織所構成的鎳層之軋軋鋼箔設作基材。

相較於電解箔，使用軋軋鋼箔，係除了就成本及強度而言為有利以外，如後述，為了控制在表面所形成的鎳層之集合組織，軋軋亦是有效之緣故。

[0017] <軋軋鋼箔>

在本實施形態之鋼箔的基材所使用的軋軋鋼箔，係藉由將鋼板軋軋而得到。鋼板係沒有特別限定，熱軋鋼板、冷軋鋼板、及冷軋退火鋼板的任一種均能夠使用。但是，藉由後述的冷軋使熱軋鋼板成為 $100\ \mu\text{m}$ 以下的鋼箔，在軋軋能力上，多半的情況係困難的。又，即便可能，亦是效率、非經濟的。因而，在本實施形態之鋼箔的基材，係以使用冷軋鋼板、或冷軋退火鋼板為佳。

[0018]在本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔的基材所使用之鋼板，針對其成分組成(化學成分)係沒有特別限定。在鋼板大量地含有特定元素用以高強度化、或用以提升耐腐蝕性，不是必要條件下。雖然亦能夠應用所謂的高強度鋼，但是就確保後述的軋軋性而言，以使用通常的成分組成之鋼板為佳。成分組成的一個例子係如以下。有關於成

分組成之%係質量%。

[0019] C：0.0001~0.1%、

Si：0.001~0.5%、

Mn：0.01~1.0%、

P：0.001~0.05%、

S：0.0001~0.02%、

Al：0.0005~0.20%、

N：0.0001~0.0040%、及

剩餘部分：Fe及不純物。

說明將各元素的含量設為上述範圍為佳之理由。

[0020] (C：0.0001~0.1%)

C係提高鋼的強度之元素。C含量過剩時，鋼的強度過度上升而軋軋性低落。本實施形態之鋼箔係如後述，藉由較大的累積軋軋率之加工硬化而高強度化。因此，考慮軋軋的容易性時，當作素材之鋼板係以軟質為佳。因而，以將C含量的上限設為0.1%為佳。沒有必要特別規定C含量的下限，但是考慮精煉成本，C含量之下限係以設為0.0001%為佳。C含量係較佳為0.001%~0.01%。

[0021] (Si：0.001~0.5%)

Si係提高鋼的強度之元素。Si含量過剩時，鋼的強度過度上升而鋼的軋軋性低落。因而，以將Si含量的上限設為0.5%為佳。沒有必要特別規定Si含量的下限，但是考慮精煉成本，以將Si含量的下限設為0.001%為佳。為了確保更高的軋軋性，Si含量係以0.001~0.02%為較佳。

[0022] (Mn : 0.01~1.0%)

Mn係提高鋼的強度之元素。Mn含量過剩時，鋼的強度過度上升而鋼的軋軋性低落。因而，以將Mn含量之上限設為1.0%為佳。沒有必要特別規定Mn含量之下限，但是考慮精煉成本，以將Mn含量之下限設為0.01%為佳。為了確保更高的軋軋性，Mn含量係以設為0.01~0.5%為較佳。

[0023] (P : 0.001~0.05%)

P係提高鋼的強度之元素。P含量過剩時，鋼的強度過度上升而鋼的軋軋性低落。因而，以將P含量之上限設為0.05%為佳。沒有必要特別規定P含量之下限，但是考慮精煉成本，以將P含量之下限設為0.001%為佳。為了確保更高的軋軋性，P含量係以設為0.001~0.02%為較佳。

[0024] (S : 0.0001~0.02%)

S係使鋼的熱加工性及耐腐蝕性低落之元素。因此，S含量係以較少為佳。特別是S含量為大於0.02%，熱加工性及耐腐蝕性的低落係變為顯著，所以將S含量之上限設為0.02%為佳。沒有必要特別規定S含量之下限，但是考慮精煉成本，以將S含量之下限設為0.0001%為佳。為了確保更高的軋軋性，而且，為了在成本方面得到優越性，係以將S含量設為0.001~0.01%為較佳。

[0025] (Al : 0.0005~0.20%)

Al係添加作為鋼的脫氧元素。為得到藉由脫氧所產生的效果，係以將Al含量設為0.0005%以上為佳。但是，因為Al含量過剩時，鋼的軋軋性低落，所以將Al含量之上限設

爲0.20%爲佳。爲了確保更高的軋軋性，以將Al含量設爲0.001~0.10%爲較佳。

[0026] (N：0.0001~0.0040%)

N係使鋼的熱加工性及加工性低落之元素。因此，N含量係以較少爲佳。特別是N含量大於0.0040%時，因爲熱加工性及加工性低落係變爲顯著，所以將N含量之上限設爲0.0040%爲佳。沒有必要特別規定N含量之下限，但是考慮精煉成本，以將N含量之下限設爲0.0001%爲佳。又，爲了在成本方面得到優越性，以將N含量設爲0.001~0.0040%爲較佳。

[0027] (剩餘部分：Fe及不純物)

鋼板的剩餘部分係Fe及不純物。

[0028]用以製造本實施形態的鋼箔之鋼材，亦可在不損害本實施形態的效果之範圍，進一步含有Ti、Nb、B、Cu、Ni、Sn、及Cr等代替Fe的一部分作爲附加成分。特別是Ti及Nb，因爲具有將鋼中的C及N固定成爲碳化物及氮化物而具有提升鋼的加工性之效果，亦可在Ti：0.01~0.8%、Nb：0.005~0.05%的範圍含有1種或2種。

[0029] <鎳層>

本實施形態之鋼箔所具備的鎳層，係由<111>方位與軋軋方向(鋼箔的軋軋方向)平行之集合組織所構成。在此，所謂<111>方位與軋軋方向平行，係意味著fcc(面心立方晶格)構造的Ni(鎳)之<111>方位與軋軋方向平行。

具體而言，就其集合組織而言，軋軋方向之<111>方位

的極密度為3.0以上。軋軋方向之<111>方位的極密度為3.0以上時，能夠得到良好的特性。所謂在本發明之<111>方位的極密度，係定義作為在從<111>起算5°以內的結晶方位的範圍之最大極密度之值。軋軋方向之<111>方位的極密度之最大值，係沒有特別限定，通常為不大於6.0水準。因而，軋軋方向之<111>方位的極密度之實質的上限為6.0。

[0030]藉由將鎳的集合組織設為上述的範圍，能夠以較少的鎳量而提升耐腐蝕性。換言之，能夠將用以滿足對有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性所必要的鎳量，僅止於最小限度。因此在成本上亦是有利的。亦即，藉由設為上述的構成，成本及性能之雙方在產業利用上，均成為優異的水準。

[0031]藉由較少的鎳量而能夠得到此種效果之理由尚不明瞭。但是，推斷鎳的均勻性及被覆性提升係產生影響。具體而言，推斷因為Ni為fcc構造，藉由使在原子成為最密的面為{111}面之鎳層之<111>方位與軋軋方向平行，而能夠形成緻密的鎳層之緣故。

[0032]在fcc構造之Ni，{111}面係被稱為「滑動面」。{111}面係藉由以冷軋為首之塑性加工，而能夠使其優先地配向。因此，藉由軋軋步驟而能夠控制前述的集合組織。

[0033]特定本實施形態之鋼箔的鎳層的集合組織，係使用EBSD(電子射線反射繞射：Electron BackScatter Diffraction)法。具體而言，係在SEM(掃描電子顯微鏡)中，利用從較大地傾斜(70°)之試料表面所得到的EBSD圖案，連

續地測定繞射圖案的產生點之結晶方位。

[0034]EBSD圖案的特徵，係所得到的資訊之深度為非常淺。其深度亦取決於條件，但只不過是數十nm而已。因而，藉由從板面方向進行EBSD測定，能夠只有特定鎳層表面的Ni之結晶方位。而且，能夠從EBSD圖案求取反極點圖且得到極密度。

[0035]在圖1A至圖1C，係顯示藉由EBSD法而得到之本實施形態之鋼箔的鎳層的集合組織(反極點圖)的一個例子。圖1A至圖1C係針對ND(板面的法線方向)、RD(軋軋方向)、及TD(軋軋方向的正交方向)之各自，將在結晶方位沒有統計上的偏差之狀態(所謂無規狀態)的極密度設作1，將集合組織的程度以極密度的等高線表示之圖。在圖1A中係顯示ND的反極點圖，在圖1B中係顯示RD的反極點圖，而在圖1C中係顯示TD的反極點圖。

[0036]依照圖1A至圖1C，得知本實施形態之鋼箔所具備之鎳層，係具有特定集合組織，且RD之 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 001 \rangle$ 方位的集積度為較高。參照在圖1A至圖1C中同時顯示之等高線的等級時，RD之 $\langle 111 \rangle$ 方位的極密度係3.201~4.040的等級，RD之 $\langle 001 \rangle$ 方位的極密度係2.01~2.537的等級。因此得知本實施形態之鋼箔的鎳層，係藉由RD之 $\langle 111 \rangle$ 方位的集積而被賦予特徵。針對ND，係能夠觀察到從 $\langle 101 \rangle$ 至將 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 連結而成之邊上(亦即，從 $\langle 101 \rangle$ 至 $\langle 112 \rangle$)的集積，針對TD，係能夠觀察到 $\langle 101 \rangle$ 方位的集積，參照等高線的等級時，極密度係各自小於2.6。因而，在ND及TD

係難以說是形成特徵的集合組織。

[0037]又，本實施形態之鋼箔的鎳層通常在晶界以外具有亞晶界。通常，係將相對方位差(角度差)為 15° 以上之2個結晶粒的境界(大角晶界)視為晶界，所謂亞晶界，係表示相對方位差(角度差)小於 15° 之2個結晶粒的境界。此種亞晶界係能夠藉由鎳層的塑性加工而導入。

[0038]藉由使 15° 以下的亞晶界之中、特別是使角度差為 5° 以下之亞晶界對角度差為 15° 以上之大角晶界成為一定以上的比例，對有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性係提升。具體而言，鎳層具有相對方位差在 2° 以上且 5° 以下之2個結晶的晶界即亞晶界，及相對方位差在 15° 以上之2個結晶的晶界即大角晶界；且亞晶界的長度即晶界長 L_5 、與大角晶界的長度即晶界長 L_{15} 之比 L_5/L_{15} 的平均值為1.0以上時，耐腐蝕性會提升。特定角度差在 5° 以下的亞晶界及角度差在 15° 以上的晶界，亦能夠藉由EBSD法來特定。但是，通常角度差小於 2° 的亞晶界之測定，因為誤差變大，所以在本實施形態中係使用角度差在 2° 以上且 5° 以下的亞晶界之比例。以下，在本實施形態中，所謂亞晶界係表示相對方位差在 2° 以上且 5° 以下之2個結晶的晶界。

[0039]在圖2A及圖2B，係顯示在藉由EBSD法而得到之本實施形態的鋼箔的鎳層之大角晶界或亞晶界的一個例子。在圖2A、圖2B，紙面縱向為RD、橫向為TD。又，視野係RD為 $120\mu\text{m}$ 、TD為 $100\mu\text{m}$ 。在圖2A，係顯示被認識作為角度差在 15° 以上的晶界之大角晶界，在圖2B，係顯示角度

差在 2° 以上且 5° 以下之亞晶界。

[0040]如上述，因為通常角度差小於 2° 的亞晶界之測定係誤差變大，所以 5° 以下的亞晶界之測定，係藉由測定角度差在 2° 以上且 5° 以下的亞晶界來進行。在雙晶關係之晶界亦未除去而直接顯示。藉由此種手法，在任意5個以上的視野內，使用EBSD裝置內的影像處理軟體而計量角度差為 5° 以下的亞晶界長(L5)、及角度差為 15° 以上的晶界長(L15)而算出“L5/L15”且將各視野的值平均。L5/L15的上限係沒有特別限定，通常難以得到5.0水準以上。因而，5.0為L5/L15之實質上的上限。

[0041]本實施形態之鋼箔的鎳層，係具有fcc構造者即可，亦可以是例如一部分有Fe固溶而成者。Fe固溶而成之鎳層，亦能夠藉由上述的手法及定義而特定極密度、晶界及亞晶界。

[0042]本實施形態之鋼箔的鎳層不僅具有上述的集合組織及預定比例以上的亞晶界，還必須具備：上層部，其金屬元素中含有90質量%以上的Ni；下層部，其含有小於90質量%的Ni、以及Fe。上層部的表面係連接鉻系表面處理層，下層部的下面係連接軋軋鋼箔。

[0043]藉由上層部的Ni含量為金屬元素中的90質量%以上，耐腐蝕性會提升。認為這是因為能夠抑制在有機電解液所含有的腐蝕原因物質引起鎳層腐蝕。上層部的Ni含量小於90%時，鎳層表面之Fe含量會相對地增加。認為此時耐腐蝕性低落，其結果，基材與樹脂層的密著性低落。

上層部的Ni含量係以95質量%以上為佳，較佳為98質量%以上。Ni含量亦可為100%。

[0044]上層部係能夠藉由在對再結晶退火後的鍍鎳層進行軋軋時，調整軋縮率而形成。軋縮率的調整為不正常時，Fe擴散至鎳層全體，致使鎳層的最表面之鎳濃度成為小於金屬元素中的90%。

[0045]圖3A，係顯示具備金屬元素中具有90質量%以上的Ni之上層部的鎳層於深度方向的金屬元素分析結果。又，圖3B，係顯示不具備金屬元素中具有90質量%以上的Ni之上層部的鎳層於深度方向的金屬元素分析結果。圖3A及圖3B，係顯示藉由氬電漿將鎳層蝕刻至1 μm 的深度為止，同時藉由輝光放電發光分析進行元素分析之結果。得知圖3A所顯示之鎳層在距離表面深度0.1 μm 為止之範圍，Ni含量在金屬元素中為大於90質量%，Fe含量為小於10質量%。另一方面，得知圖3B所顯示之鎳層其Ni含量最多亦小於80質量%。圖3A及圖3B均是從深度大於0.4 μm 附近起Ni含量幾乎為0%，這是因為比該0.4 μm 更深的部分係軋軋鋼板。因而，圖3A所顯示之鎳層，其至深度0.1 μm 為止之Ni含量為90%以上的區域係上層部，且深度0.1~0.4 μm 的範圍係Ni含量小於90%的下層部。圖3B所顯示之鎳層，Ni的最高濃度為小於80%，而不存在成為上層部之區域。

[0046]又，鎳層必須具備下層部，其金屬元素中含有小於90質量%的Ni、以及Fe。下層部所含有之Fe，係主要是從軋軋鋼箔擴散而成。藉由存在下層部，鎳層與軋軋鋼箔

的密著強度會提升，且能夠抑制在有機電解液所含有的腐蝕原因物質引起輥軋鋼箔與鎳層剝離。

[0047]上層部的厚度係以 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上為佳。上層部的厚度小於 $0.005\ \mu\text{m}$ 時，無法得到充分的耐腐蝕性。較佳是上層部的厚度為 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上。從耐電解液性的觀點而言，厚度的上限係沒有特別是限制之理由。但是為了增厚，必須增加鍍敷時的Ni附著量、或是必須非常多道次數之輥軋。因而，從經濟上的觀點而言亦是以 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下為佳。

又，下層部的厚度以 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上為佳。因為下層部係有助於鎳層與輥軋鋼箔之密著性，太薄時無法確保密著性。較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上。上限係與上層部同樣地從經濟觀點而言，以 $5\ \mu\text{m}$ 以下為佳。

[0048]本實施形態之鋼箔的鎳層之附著量，係以 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上為佳。藉由使附著量成為 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上，能夠提升對在有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性。附著量小於 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 時，無法充分地得到對在有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性。又，藉由EBSD法來特定集合組織亦變難。在此，所謂在本實施形態之鎳層的附著量，係藉由在JIS H8501所規定之螢光X射線式試驗方法所測定之值，更詳細地，係意味著藉由從鎳層表面之螢光X射線式試驗方法，來測定Ni的 $K\alpha$ 螢光X射線強度且換算作為Ni的附著量之值。

用以將螢光X射線強度換算成為附著量之校正曲線，係使用將不形成Ni層之基材及同種的鋼板設作Ni附著量0之

標準試驗材，且測定使純Ni以預定量附著在相同鋼材而成之Ni鍍敷鋼板而製成之校正曲線。嚴密地，藉由已使附著純Ni之標準試驗材的校正曲線，來測定含有基鐵的Fe與合金化的Ni之材料的Ni附著量時，所測得的附著量係比實際的Ni附著量低。但是，在本實施形態之鋼箔，因為藉由箔軋軋，而Ni只有分布在比通常的鋼材之鍍敷更薄的表面層，所以合金化的影響極少。又，為了目標耐腐蝕性，係以一定量以上的附著量為佳，而且因為期望最表面的Ni濃度為較高，藉由將如此進行所測得的Ni附著量而規定鍍層的附著量，因為能夠更確實地確保耐腐蝕性，所以在本實施形態，係如上述規定。

[0049]鍍層的附著量之上限係沒有特別限制，考慮成本時，係以 5g/m^2 以下為佳。即便此種少量的鍍層，亦能夠得到有意義的效果。

[0050]在先前技術，應用集合組織未被控制之鍍鍍層時，若未將其附著量設為最低 9g/m^2 左右以上時，係無法期望對有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性的改善效果。而且，相較於藉由本申請發明之改善效果，藉由先前技術之改善效果係較小。在先前技術，係在鍍層的附著量增加之同時，只得到極小改善效果，即便使其增加至 90g/m^2 左右為止時，亦無法得到與本實施形態的鋼箔同等之顯著的改善效果。在本實施形態，鍍層係由特定集合組織所構成，而且因為在鍍層表層，具有金屬元素中含有90質量%以上的鍍之部分，所以對非水電解液之耐腐蝕性係飛躍地提升

且耐電解液性提升。

[0051] <鉻系表面處理層>

本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔，係在鎳層表面具備鉻系表面處理層。鉻系表面處理層之厚度，係以設為2nm以上且200nm以下為佳，以設為5nm以上且60nm以下為較佳，以設為8nm以上且40nm以下為更佳。鉻系表面處理層係形成在至少一面即可，但是形成在兩面亦無妨。

[0052]當鉻系表面處理層的厚度係均勻地小於2nm、或厚度不均勻而部分小於2nm，或是具有針孔時，為了使用作為蓄電裝置用容器的素材，而在本實施形態之鋼箔的鉻系表面處理層表面形成有聚烯烴系樹脂層時，在非水電解液中之聚烯烴系樹脂層與基材的密著力會不充分，而有造成剝離的原因之情形。又，鉻系表面處理層的厚度比200nm更厚時，將蓄電裝置容器用鋼箔加工後，在鉻系表面處理層產生裂紋且在電解液中之聚烯烴系樹脂層與基材的密著力變為不充分，而有成為剝離的原因之可能性。又，鉻系表面處理層係較厚而為必要以上時，亦有環境負荷為較大之鉻酸鹽和鉻系化合物的使用量變多之缺點。

[0053]鉻系表面處理層的厚度，係能夠藉由從鉻系表面處理層的表層邊照射Ar離子等而濺鍍，邊在每一定時間藉由XPS分析(X射線光電子光譜分析)調查元素的存在狀態而測定。具體而言，XPS分析的結果，係將至能夠檢測出Ni元素為止之距離表層之濺鍍深度，設為鉻系表面處理層的厚度。濺鍍深度係使用以氧化矽的濺鍍速度換算而成之深

度。在表面具有聚烯烴系樹脂層時，係使用銳利的切削工具將表面切斷成爲傾斜且將該剖面進行XPS分析。

[0054] <聚烯烴系樹脂層>

本實施形態之鋼箔，亦可在鉻系表面處理層的表面，進一步具備聚烯烴系樹脂層。

[0055]作爲聚烯烴系樹脂層，能夠例示低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、交聯型聚乙烯、聚丙烯或該等2種類以上的混合物。

[0056]聚烯烴系樹脂層係單層或複層均無妨。又，亦可在聚烯烴系樹脂層上，被覆聚烯烴、聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺等的樹脂而成爲多數層。

[0057]聚烯烴系樹脂層的較佳厚度之範圍爲 $0.5\sim 200\mu\text{m}$ ，較佳爲 $15\sim 100\mu\text{m}$ 。又，即便在聚烯烴系樹脂層的上層層積聚烯烴、聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺時，所層積的全層厚度之範圍係以 $0.5\sim 200\mu\text{m}$ 爲佳，較佳爲 $15\sim 100\mu\text{m}$ 。全層厚度小於 $0.5\mu\text{m}$ 時，係有無法充分地防止在非水電解液所含有的腐蝕原因物質透過之情形。又，全層厚度比 $200\mu\text{m}$ 更厚時，有加工性變差之情形等，不適合作爲二次電池容器用構件且在經濟上亦難以顯現優點(成本變成比較貴)。

[0058]本實施形態之鋼箔的拉伸強度，係以 $600\sim 1200\text{MPa}$ 爲佳。蓄電裝置容器用鋼箔的拉伸強度小於 600MPa 時，由於在充放電時伴隨著活性物質之膨脹收縮，在使用作爲蓄電裝置用容器時，鋼箔有變形之情形。蓄電裝置容器用鋼箔的拉伸強度大於 1200MPa 時，鋼箔的操作

變難。

在此，拉伸強度係在常溫依據在JIS Z2241所規定之金屬材料的拉伸試驗方法之中，在薄板材料的評價所使用的方法進行測定。但是為鋼箔時，因為端面的粗糙度之影響係非常大，所以製造試片時，必須盡可能減小端面的表面精加工之粗糙度。因此，在鋼箔的拉伸試驗中，係將依據JIS 13B號之試片加工，以使端面的粗糙度Ra成為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下之後，供於拉伸試驗。調整粗糙度之方法係不被限定，在本實施形態中，係使用以下的方法製造試片：藉由 1mm 左右的厚度之薄鋼板將對象鋼箔從兩側夾住且固定，而將端面進行研磨精加工之方法。

[0059]本實施形態之鋼箔的基材的厚度，係以 $100\ \mu\text{m}$ 以下為較佳。這是因為在將電池逐漸小型化、及輕量化時，亦期望容器為較薄者。下限係沒有特別限定，考慮成本、或厚度均勻性時，以將鋼箔的厚度設為 $5\ \mu\text{m}$ 以上為佳。

[0060]其次，說明本實施形態之蓄電裝置用容器。

本實施形態之蓄電裝置用容器，係由進一步在鉻系表面處理層表面具有聚烯烴系樹脂層之本實施形態之蓄電裝置用鋼箔所構成。具體而言，係將具有聚烯烴系樹脂層之本實施形態之蓄電裝置用鋼箔，例如藉由使用眾所周知的方法，成形為如圖6的符號21所顯示的形狀而得到。因為化學成分和組織不會因成形而變化，所以本實施形態之蓄電裝置用容器的化學成分和組織係與本實施形態之蓄電裝置用鋼箔同等。

[0061] 其次，說明本實施形態之蓄電裝置。

本實施形態之蓄電裝置係具備蓄電裝置用容器。例如圖6所顯示，藉由在蓄電裝置用容器21的內部，至少收納浸泡在電解液之正極及負極、及構成電池之構件，而且進一步設置與正極連接之正極導線22、及與負極連接之負極導線23等而得到。

[0062] 其次，說明本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法。本實施形態之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法係如圖4所顯示，具備以下步驟：鍍鎳步驟，係對鋼板施行鍍鎳；再結晶退火步驟，係於鍍鎳步驟之後，進行鎳的再結晶退火；冷軋步驟，係對鋼板施行冷軋而製成鋼箔；及鉻系表面處理步驟。藉由經過此種步驟，能夠製造具有本實施形態的特定集合組織的鎳層之鋼箔。又，冷軋步驟之後，藉由再退火步驟進行再次的退火，能夠調整鋼箔強度(鋼箔的拉伸強度)。而且，在鉻系表面處理步驟後，亦可具備聚烯烴樹脂層的形成步驟。

說明各步驟的較佳條件。

[0063] (鍍鎳步驟)

首先，爲了得到具備鎳層之本實施形態之鋼箔，係在藉由眾所周知的方法而得到的鋼板施行鍍鎳。此時的鋼板可爲冷軋狀態的冷軋鋼板，亦可爲退火後的冷軋鋼板。鍍鎳的形成方法係沒有特別限定，就成本而言，係以電鍍法爲佳。在電鍍所使用的鍍敷浴係沒有特別限定，從製造成本或附著量控制性的觀點而言，係以由硫酸鎳、氯化鎳、

硼酸所構成之 Watt(瓦特)浴為佳。作為 Watt 浴，例如能夠使用含有硫酸鎳：200~400g/l、氯化鎳：20~100g/l、硼酸：5~50g/l 之 Watt 浴。

[0064] 在鍍鎳步驟對鋼板所施行的鍍鎳層之附著量，係以 1g/m^2 以上為佳。小於 1g/m^2 時，由於以後的冷軋致使被覆率低落，對在有機電解液所含有的腐蝕原因物質之耐腐蝕性有低落之情形。又，由於以後的冷軋，致使在鋼箔之鎳層的附著量有低於 0.3g/m^2 之情形。上限係沒有必要特別限定，從成本的觀點而言，通常係以 40g/m^2 以下為佳。冷軋前的鍍鎳層之附著量，係較佳為 $10\sim 30\text{g/m}^2$ 。但是，即便冷軋前的鍍鎳層的附著量大於 40g/m^2 ，針對金屬組織及特性，亦能夠得到較佳的鋼箔。

[0065] (再結晶退火步驟)

對已在鍍鎳步驟形成有鍍鎳層之鋼板(鍍鎳鋼板)進行退火，以使再結晶。在此，所謂再結晶，於(1)鍍鎳前的原板係未退火板時，係意味著鋼板及鍍鎳層雙方的再結晶，於(2)鍍鎳前的原板係退火板時，係意味著鍍鎳層的再結晶。亦即，係以使至少鍍鎳層再結晶之方式進行退火。比較鍍鎳層及鋼板的再結晶溫度時，通常是鍍鎳層的再結晶溫度為較低。這是因為在鍍鎳步驟被導入鍍鎳層之應變係成為再結晶的驅動力。

[0066] 是否已再結晶，係能夠藉由組織觀察、或硬度變化的測定來確認。例如鍍鎳層，在藉由電鍍而生成之原狀態下，其維氏硬度(HV)為250~300左右，但是藉由退火而產

生再結晶時，維氏硬度(HV)係降低至200以下。適當的退火條件係能夠藉由溫度與時間的乘積來決定。亦即高溫時，相對地退火需要較短的時間，低溫時相對地退火需要較長的時間。作為具體的退火方法，有箱型退火及連續退火。

[0067]箱型退火係在設備特性上，短時間的處理係不可能。因而，箱型退火時，通常進行數小時至數天之長時間處理。箱型退火時之板溫度較低，具體而言多半是設定在500~700℃。為了提升生產性，連續退火係以短時間進行處理為佳。因而連續退火時，多半是進行數秒鐘~數分鐘的短時間處理。連續退火時之板溫度較高，具體而言多半是設定在700~900℃。在再結晶退火步驟，只要能夠以產生再結晶的方式控制適當溫度及時間，即可以採用箱型退火、連續退火的任一種來進行。未在適當的條件下進行再結晶退火時，在緊接著之冷軋步驟中會容易發生鍍鎳剝離，而且無法得到<111>方位與軋軋方向平行之集合組織。並且，L5/L15的平均值有低於1.0之情形。

[0068] (冷軋步驟)

對再結晶退火步驟後的鍍鎳鋼板施行冷軋而製造鋼箔。此時，鋼箔的厚度係以100μm以下為佳，以20μm以下為較佳。在退火後的冷軋，如後述，藉由控制在各道次的軋軋率，能夠得到具有<111>方位與軋軋方向平行之集合組織，且L5/L15的平均值為1.0以上的鎳層之軋軋鋼箔，其中該鎳層具備：金屬元素中具有90%以上的鎳之上層部；以及具有Fe、及小於90%的鎳之下層部。

[0069]至冷軋的最後道次為止之累積軋軋率(總累積軋軋率)為70%以上，較佳為90%以上。在此，所謂累積軋軋率，係相對於最初軋軋道次之入口板厚之至該道次為止之累積軋縮量(最初道次前之入口板厚與該當道次後的出口板厚之差)的百分率。至最後道次為止之累積軋軋率較小時，無法得到所需要的Ni集合組織。又，鋼箔強度有低於600MPa之情況。而且，L5/L15的平均值有低於1.0之情況。至最後道次為止之累積軋軋率的上限，係沒有特別限定，通常的軋軋能力時，98%左右為界限。

[0070]又，冷軋係採用多數次的道次而進行。為了在鎳層形成上層部及下層部，除了至最後道次為止之累積軋軋率以外，亦必須控制在各軋軋道次之軋縮率。具體而言，係將軋軋道次的次數設為至少7道次以上，將第1次軋軋道次之軋軋率設為30%以下，將至第4次軋軋道次為止之(亦包含第4次軋軋道次)累積軋軋率設為70%以下，且將至最後道次的前二個軋軋道次為止之累積軋軋率與至最後道次為止之累積軋軋率之差設為5%以下。

[0071]又，以藉由將軋軋道次的次數設為至少7道次以上，使平均1次軋軋道次的軋縮率減小為佳。又，藉由將第1次軋軋道次之軋縮率設為30%以下，且將至第4次軋軋道次為止之累積軋軋率設為70%以下，來使在軋軋道次之前半的累積軋軋率不變為太大。而且，藉由使至最後道次的前二個軋軋道次為止之累積軋軋率與至最後道次為止之累積軋軋率之差成為5%以下，後半係比前半更抑制軋縮率而

進行輥軋。藉由如此地控制在各輥軋道次之軋縮率，能夠使純Ni殘留在鎳層的最表面，同時在鎳層形成上層部及下層部。脫離上述條件時，在前半的輥軋道次係一口氣地將鎳層壓碎，而無法在鎳層形成上層部及下層部。

本實施形態的製造方法之冷軋，係與減少輥軋道次數用以減低製造成本之集電箔之製造方法，基於相反的想法。

[0072] (再退火步驟)

上述輥軋之後，亦能夠再次進行退火而調整鋼箔強度(再退火步驟)。但是，在再退火步驟之退火溫度太高時，鎳層的集合組織有崩潰之情形。因而，進行再退火時，退火溫度亦必須設為600℃以下。進行再退火時，鋼箔強度有低於上述較佳範圍(600~1200MPa)之情況，但是不會因此而損害對電解液之耐腐蝕性。

[0073] (鉻系表面處理步驟)

對冷軋後的鋼箔進行鉻系表面處理而在鎳層表面形成鉻系表面處理層。鉻系表面處理係包含三價鉻處理、鉻酸鹽處理等。

作為具體的鉻系表面處理方法，能夠例示將以氧化鉻作為主成分之水溶液和以氧化鉻及磷酸作為主成分之水溶液等進行塗佈之方法，或進行電解鉻酸鹽處理之方法。此外，亦能夠例示將以氧化鉻及聚丙烯酸作為主成分之水溶液進行塗佈且加熱及乾燥之方法等作為先前眾所周知的鉻系表面處理方法。但是，不被該等限定。

[0074] (聚烯烴樹脂層的形成步驟)

亦可在鉻系表面處理步驟後之鋼箔，形成聚烯烴樹脂層。聚烯烴樹脂層係藉由熱層疊法進行層積即可。

[0075]如此進行而製成之蓄電裝置容器用鋼箔，係經過進一步壓製成形等而被加工成為蓄電裝置用容器。而且，藉由在蓄電裝置用容器插入電極且注入有機電解液等的非水電解液，而製造蓄電裝置。例如藉由使用能夠將鋰離子吸留放出之正極及負極作為電極，且使用含有鋰鹽的有機電解液作為電解液，而能夠製造鋰離子二次電池。又，藉由組合由活性碳所構成之電極與有機電解液而能夠製造電容器。

實施例

[0076]其次，說明本發明的實施例，但是實施例的條件，係用以確認本發明的實施可能性及效果而採用之一條件例，本發明係不被該一條件例限定。本發明係只要不脫離本發明的要旨而能夠達成本發明之目的，能夠採用各種的條件。

[0077](實施例1~24、26、27及比較例3、比較例6~10)

對表1所顯示的成分組成之冷軋鋼板(未退火材)進行脫脂及酸洗之後，藉由電鍍法進行鍍鎳。

[0078]鍍鎳時，係使用含有硫酸鎳：320g/l、氯化鎳：70g/l、硼酸：40g/l之鍍敷浴，在鍍敷浴溫度：65℃、電流密度：20A/dm²形成各種的附著量之鍍鎳層。其次，在5%H₂(剩餘部分N₂)環境、預定溫度及時間的條件下進行連

續退火處理。隨後，以預定累積軋軋率進行冷軋而製成鋼箔。將原板的厚度、使用螢光X射線分析裝置而測得之鍍鎳層的附著量(鍍Ni量)、退火條件、及總累積軋軋率、所得到的鋼箔之厚度顯示在表2。

表3係顯示總累積軋軋率(至最後道次為止之累積軋軋率)為各自時，表示至各軋軋道次為止之累積軋軋率之軋縮型式之表。例如，因為實施例1係累積軋軋率為98%且軋縮型式A9，所以如在表3的軋縮型式A9所顯示，顯示合計進行17道次。

[0079] [表1]

	鋼成分 (質量%) 剩餘部分Fe及不純物								
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Nb
Al-k	0.01	0.007	0.11	0.012	0.009	0.09	0.002	—	—
IF	0.0019	0.009	0.09	0.012	0.0042	0.045	0.002	0.02	0.019

[0080][表2]

		鋼種	原板 板厚	鍍鋁層的 附著量	鍍敷後 退火條件		總累積 軋縮率	軋縮 型式	鋼箔 厚度
			(mm)	g/m ²	溫度(℃)	時間(s)	%		μm
實施例	1	Al-k	0.3	15	750	60	98	A9	6
	2	Al-k	0.3	27	750	60	90	A4	30
	3	Al-k	0.3	27	750	60	94	A6	18
	4	Al-k	0.3	11	750	60	94	A6	18
	5	Al-k	0.3	13	750	60	94	A6	18
	6	Al-k	0.3	13	750	60	92	A5	24
	7	Al-k	0.3	15	750	60	92	A5	24
	8	Al-k	0.3	27	750	60	95	A7	15
	9	Al-k	0.3	27	750	60	97	A8	9
	10	Al-k	0.3	10	750	60	97	A8	9
	11	Al-k	0.3	35	750	60	97	A8	9
	12	Al-k	0.2	50	750	60	90	A4	20
	13	Al-k	0.2	10	750	60	95	A7	10
	14	Al-k	0.2	12	750	60	95	A7	10
	15	Al-k	0.4	18	750	60	95	A7	20
	16	Al-k	0.15	18	750	60	90	A4	15
	17	Al-k	0.3	18	750	60	85	A3	45
	18	IF	0.1	15	820	40	70	A1	30
	19	IF	0.1	10	820	40	70	A1	30
	20	IF	0.2	18	820	40	80	A2	40
	21	IF	0.2	10	820	40	80	A2	40
	22	IF	0.2	15	820	40	90	A4	20
	23	IF	0.2	15	820	40	95	A7	10
	24	Al-k	2.0	27	750	60	95	A7	100
	25	Al-k ^{※1}	0.2	16	600	60	90	A4	20
	26	Al-k	0.3	7	750	60	97	A8	9
	27	IF	0.2	4	820	40	95	A7	10
比較例	1	Al-k	0.3	0	750	60	95	B4	15
	2	Al-k	0.1	5	750	60	0	—	100
	3	Al-k	0.1	5	750	60	60	B1	40
	4	Al-k ^{※1}	0.2	9	—	—	90	B3	20
	5	Al-k	0.02	9	—	—	—	—	20
	6	Al-k	0.3	1	750	60	95	B4	15
	7	Al-k	0.3	10	750	60	97	B5	9
	8	Al-k	0.15	10	750	60	60	B2	60
	9	Al-k	0.15	10	750	60	60	B6	60
	10	Al-k	0.3	10	750	60	90	B7	30

※1 在冷軋後進行退火

[0081] [表3]



		軋軋道次數(%)																	
軋縮 型式	總累積 軋軋率	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A1	70	0	30	50	60	65	67	69	70										
A2	80	0	30	50	60	70	75	77	79	80									
A3	85	0	30	50	60	70	75	80	83	84	85								
A4	90	0	30	50	60	70	75	80	83	86	89	90							
A5	92	0	30	50	60	70	75	80	83	86	90	91	92						
A6	94	0	30	50	60	70	75	80	83	86	90	91	92	93	94				
A7	95	0	30	50	60	70	75	80	83	86	90	91	92	93	94	95			
A8	97	0	30	50	60	70	75	80	83	86	90	91	92	93	94	95	96	97	
A9	98	0	30	50	60	70	75	80	83	86	90	91	92	93	94	95	96	97	98
B1	60	0	50	55	60														
B2	60	0	35	40	50	55	57	59	60										
B3	90	0	50	70	85	87	90												
B4	95	0	50	70	85	90	92	95											
B5	97	0	50	70	85	90	92	95	97										
B6	60	0	20	30	40	50	60												
B7	90	0	30	55	65	75	80	85	88	90									

[0082](實施例25)

對表1所顯示的成分組成Al-k之冷軋鋼板，在5%H₂(剩餘部分N₂)環境、保持溫度750℃且保持時間60sec的條件下施行連續退火，其次，進行鍍鎳、加熱處理、及冷軋而製成鋼箔。鍍鎳的條件係與實施例1~24、26及27的鍍敷條件相同。鍍敷後的加熱處理(退火)，係在5%H₂(剩餘部分N₂)環境、保持溫度600℃且保持時間60sec的條件下進行。將原板的厚度、使用螢光X射線分析裝置而測得之鍍鎳層的附著量、退火條件、及總累積軋軋率、所得到的鋼箔之厚度顯示在表2。

[0083](比較例1)

使用表1所顯示的成分組成Al-k之冷軋鋼板，在

5% H_2 (剩餘部分 N_2)環境、預定溫度及時間的條件下進行連續退火處理。隨後，以預定累積軋軋率進行冷軋而製成鋼箔。鍍鎳係未進行。

[0084](比較例2)

使用表1所顯示的成分組成Al-k之冷軋鋼板(未退火材)，在與前述的例子同條件下，進行鍍鎳，隨後，在5% H_2 (剩餘部分 N_2)環境、預定溫度及時間的條件下進行連續退火處理。退火後的冷軋係未進行。

[0085](比較例4)

將表1所顯示的成分組成Al-k之冷軋鋼板，在5% H_2 (剩餘部分 N_2)環境、保持溫度 $750^{\circ}C$ 且保持時間60sec的條件下進行連續退火處理，其次，進行鍍鎳及累積軋軋率為60%的冷軋而製成鋼箔。鍍敷浴係使用在所述條件的鍍敷浴，添加糖精：2g/l、及2丁炔1,4二醇：0.2g/l作為光澤添加劑成者。其他鍍敷條件係與前述的鍍敷條件相同。比較例4，一部分的鍍Ni係在冷軋中剝離。因此，無法測定鎳層的Ni濃度和Ni狀態。

[0086](比較例5)

使用表1所顯示的成分組成Al-k之 $20\mu m$ 鋼箔，在鋼箔進行鍍鎳。亦即，比較例5的鍍鎳，係再結晶退火及冷軋的任一者均未進行。鍍鎳的條件係與前述的鍍敷條件相同。

[0087]針對該等鋼箔，進行評價鎳(Ni)層的附著量、從表面至預定深度為止之Ni濃度、RD方向之 $\langle 111 \rangle$ 方位的極密度、亞晶界長度 L_5 對大角晶界長度 L_{15} 之比例、及耐電解

液性。各自的評價方法係如以下。

[0088](評價方法)

鎳層的附著量：

藉由與測定鋼板的鍍Ni附著量同樣的方法，使用螢光X射線分析裝置而測定鎳層的附著量。具體而言，係切取1邊為35mm的正方形試樣，使用股份公司Rigaku的螢光X射線分析裝置ZSX-100e，以光罩直徑30mm Φ 測定來自鎳層表面之Ni的K α 螢光X射線強度。將其測定相同鋼材及使純Ni鍍層附著在該鋼材而成之標準材且製成校正曲線，從該校正曲線換算成為Ni的附著量且設作鎳層的附著量。

[0089] Ni濃度：

藉由氬電漿將鎳層蝕刻至1 μ m的深度為止，藉由輝光放電發光分析而分析Ni濃度。在深度方向所測定的範圍之中，將在鎳層表面側之Ni濃度為90%以上的區域設作上層。又，將鎳層之中，比上層更靠近鋼箔側且Ni濃度小於90%之區域設作下層。將結果顯示在表4。在鎳層表面側之Ni濃度為小於90%時，係在上層的欄記載為「小於90」。此時，係意味著本發明的鎳層係不具有上層部。

[0090] 極密度及亞晶界的比例：

藉由EBSD法而測定極密度及亞晶界之比例。具體而言，係對供試材施行前處理(丙酮超音波脫脂)後，安裝在SEM/EBSD試料台，對RD方向：120 μ m且TD方向：100 μ m之區域，以0.2 μ m間隔進行方位測定。測定係使用搭載有肖特基(Schottky)型熱電子槍之FE-SEM(日立製SU-70)，加速

電壓係設定在25kV。作為用以藉由EBSD法進行分析之軟體，係使用TSL SOLUTIONS製OIM系統v5.31。

[0091]從RD的反極點圖，係將無規狀態的極密度設作1，而求取<111>方位的極密度。在此，所謂<111>方位的極密度，係從<111>在5°以內的範圍之最大的極密度之值。

[0092]藉由與上述同樣的方法，計量角度差(相對方位差)為2°以上且5°以下之2個結晶粒的晶界亦即亞晶界長度(亞晶界長(L5))、及角度差為15°以上之2個結晶粒的晶界亦即大角晶界長度(晶界長(L15))，且求取其比L5/L15。

[0093] 耐電解液性：

在實施例1~27及比較例1~7之鋼箔形成鉻系表面處理層。鉻系表面處理係在由鉻酸酐25g/L、硫酸3g/L、硝酸4g/L所構成之常溫的鍍敷液，適當地添加磷酸、鹽酸、氟化鉍等而使用，在陰極電流密度25A/dm²形成電解鉻酸鹽處理層。該鉻酸鹽處理層的厚度係調整處理時間而成為10nm。因為膜厚與處理時間不是正比例，且無法藉由通電量、推斷反應量等來控制膜厚，所以藉由XPS分析(PHI公司製Quantum2000型、X射線源為AlK α (1486.7eV)單色化、X射線輸出功率為15kV 1.6mA)而直接測定且進行控制鉻酸鹽處理層的厚度。在本實施例、及比較例，鉻酸鹽處理係只有在一面進行。

其次，在鉻酸鹽處理層上層疊厚度30 μ m的聚丙烯膜。

然後，將層疊有聚丙烯膜之鋼箔切取成為5mm×40mm而成之試片，針對各例製造各10支，針對一半的5支試片，

在能夠使用蓋子密閉之聚丙烯製的瓶中，完全浸漬在電解液中且於80℃保持7天。對不進行電解液浸漬之5支試片、及經電解液浸漬之5支試片的全部數量，實施依據JIS K 6854-2之180°剝離試驗，來測定聚丙烯膜的密著強度。將經浸漬的試片之平均密著強度，除以不浸漬的試片之平均密著強度且使其成為百分率者設為降低率，而作為耐電解液性之指標。降低率越低，係表示耐電解液性越高。

[0094]在本試驗之比較例2(鍍鎳原樣)的降低率為大致50%。在本實施例，係將比較例2設作基準，將降低率為小於30%者，設作相較於比較例2為大幅度地較佳且評定為S(Superior；特優)，將小於30至45%者，設作相較於比較例2為較佳且評定為Ex(Excellent；優良)，將45至小於50%者，設作相較於比較例2為較佳但是比「Ex」差且評定為G(GOOD；良好)，將50至小於60%者，設作相較於比較例2為同等且評定為P(POOR；差)，將60%以上者，設作相較於比較例2為較差且評定為B(BAD；劣)。電解液係使用將六氟化磷酸鋰(LiPF₆)以溶劑釋成為1mol/L的濃度而成者，其中該溶劑係將碳酸仲乙酯與二乙基碳酸酯以1:1混合而成。將結果顯示在表4。

[0095] [表4]

		Ni濃度(%)		Ni狀態 (EBSD)		鍍層的 附著量	耐 電解液性
		上層	下層	<111> 極密度	L5/L15	g/m ²	
實施例	1	>90	小於90	4.4	2.6	0.3	Ex
	2	>90	小於90	3.9	1.6	2.7	S
	3	>90	小於90	4.0	2.0	1.62	S
	4	>90	小於90	4.0	2.0	0.66	S
	5	>90	小於90	4.1	2.0	0.78	S
	6	>90	小於90	4.0	2.0	1.04	S
	7	>90	小於90	3.9	1.9	1.2	S
	8	>90	小於90	4.1	2.0	1.35	S
	9	>90	小於90	4.3	2.2	0.81	S
	10	>90	小於90	4.3	2.2	0.3	Ex
	11	>90	小於90	4.3	2.3	1.05	S
	12	>90	小於90	3.8	1.7	5.0	S
	13	>90	小於90	4.0	1.8	0.5	S
	14	>90	小於90	4.1	1.9	0.6	S
	15	>90	小於90	4.1	2.1	0.9	S
	16	>90	小於90	3.9	1.6	1.8	S
	17	>90	小於90	3.7	1.4	2.7	S
	18	>90	小於90	3.0	1.0	4.5	Ex
	19	>90	小於90	3.0	1.0	3.0	Ex
	20	>90	小於90	3.5	1.2	3.6	S
	21	>90	小於90	3.4	1.3	2.0	S
	22	>90	小於90	4.0	2.0	1.5	S
	23	>90	小於90	4.2	2.2	0.75	S
	24	>90	小於90	4.1	2.0	1.35	S
	25	>90	小於90	3.9	1.6	1.6	S
	26	>90	小於90	4.4	2.2	0.2	G
	27	>90	小於90	3.4	1.3	0.2	G
比較例	1	—	—	—	—	0	B
	2	>90	小於90	0.7	0.04	5.0	P
	3	>90	小於90	2.0	0.4	2.0	P
	4	—	—	—	—	0.5 ※2	B
	5	>90	小於90	0.7	0.9	9.0	P
	6	小於90	小於90	4.1	2.1	0.05	P
	7	小於90	小於90	4.3	2.2	0.3	P
	8	>90	小於90	3.1	0.8	4.0	P
	9	>90	小於90	2.8	1.0	4.0	P
	10	小於90	小於90	3.5	1.5	1.0	P

※2 在冷軋時一部分的鍍層剝離



[0096]如表4所顯示，本發明的實施例係顯示良好的耐電解液性。另一方面，比較例係成為耐電解液性較差之結果。

[0097]表4所顯示之實施例1~27及比較例6、7之鎳層的集合組織，係RD之<111>及<001>方位的集積度為較高，RD之<111>方位的極密度為3.0以上。又，針對ND，係能夠從<101>至<112>觀察到集積，針對TD，係能夠觀察到<101>方位的集積，極密度係各自小於2。因此，在該等實施例及比較例，係由<111>方位與軋軋方向平行之集合組織所構成之鎳層。而且，在實施例1~27，在鎳層係具有：Ni濃度為90%以上之上層；及Ni濃度為小於90%之下層。因此，認為實施例1~27係顯示良好的耐電解液性者。在比較例6、7，在鎳層表面之Ni濃度為小於90%，因為不存在Ni濃度為90%以上的區域，所以認為耐電解液性較低。

[0098]比較例2~5係RD之<111>及<001>方位的集積度為較低，RD之<111>方位的極密度為小於3.0，<111>方位無法說是與軋軋方向平行者。因此，認為係耐電解液性較低者。

產業上之可利用性

[0099] 依照本發明，在具有高強度之軋軋鋼箔，能夠低價提供一種蓄電裝置容器用鋼箔，使其成為在表面形成有聚烯烴樹脂層之蓄電裝置用容器時，即便在電解液中，亦能夠維持基材與樹脂層之密著力且具有良好的耐腐蝕性。又，能夠提供一種由該蓄電裝置容器用鋼箔所構成之蓄電

裝置用容器及具備該蓄電裝置用容器之蓄電裝置。因此，
產業上的利用性高。

【符號說明】

- [0100]1...鍍鎳步驟
- 2...再結晶退火步驟
- 3...冷軋步驟
- 4...鉻系表面處理步驟
- 5...再退火步驟
- 6...聚烯烴系樹脂層的形成步驟
- 11...基材
- 12...軋軋鋼箔
- 13...鍍鎳層
- 14...鉻系表面處理層
- 15...聚烯烴系樹脂層
- 20...蓄電裝置
- 21...蓄電裝置用容器
- 22...正極導線
- 23...負極導線



申請專利範圍

1. 一種蓄電裝置容器用鋼箔，特徵在於具備：
 輥軋鋼箔；
 形成在前述輥軋鋼箔表面之鎳層；及
 形成在前述鎳層表面之鉻系表面處理層；
 其中，前述鎳層具備：上層部，其與前述鉻系表面處理層連接且金屬元素中含有90質量%以上的Ni；及下層部，其與前述輥軋鋼箔連接且金屬元素中含有小於90質量%的Ni、以及Fe；
 前述鎳層之輥軋方向的反極點圖之<111>極密度為3.0以上且6.0以下；
 前述鎳層具有相對方位差在2°以上且5°以下之2個結晶的晶界即亞晶界，及相對方位差在15°以上之2個結晶的晶界即大角晶界；且前述亞晶界的長度即晶界長L5、與前述大角晶界的長度即晶界長L15之比L5/L15的平均值為1.0以上。
2. 如請求項1之蓄電裝置容器用鋼箔，其中前述鎳層的附著量為0.3g/m²以上。
3. 如請求項1或2之蓄電裝置容器用鋼箔，其更具有形成於前述鉻系表面處理層表面之聚烯烴系樹脂層。
4. 一種蓄電裝置用容器，係由如請求項3之蓄電裝置容器用鋼箔構成。
5. 一種蓄電裝置，具備如請求項4之蓄電裝置用容器。

6. 一種蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，特徵在於具有以下步驟：

鍍鎳步驟，係對鋼板進行鍍鎳以在前述鋼板上形成鍍鎳層而製得鍍鎳鋼板；

再結晶退火步驟，係對前述鍍鎳鋼板進行退火，以使前述鍍鎳層再結晶；

冷軋步驟，係對前述鍍鎳鋼板施行冷軋而製得鋼箔；
及

鉻系表面處理步驟，係對前述鋼箔進行鉻系表面處理；

其中，前述冷軋步驟中，係將輥軋道次的次數設為至少7道次以上，將第1次輥軋道次之軋縮率設為30%以下，將至第4次輥軋道次為止之累積輥軋率設為70%以下，將至最後道次的前二個輥軋道次為止之累積輥軋率與至最後道次為止之累積輥軋率之差設為5%以下，且將至前述最後道次為止之累積輥軋率設為70%以上。

7. 如請求項6之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，其中前述鍍鎳步驟中，係將鍍鎳層的附著量設為 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上。
8. 如請求項6或7之蓄電裝置容器用鋼箔之製造方法，其更包含聚烯烴樹脂層的形成步驟，該步驟係在前述鉻系表面處理步驟後的前述鋼箔表面形成聚烯烴樹脂層。

圖式
1/6

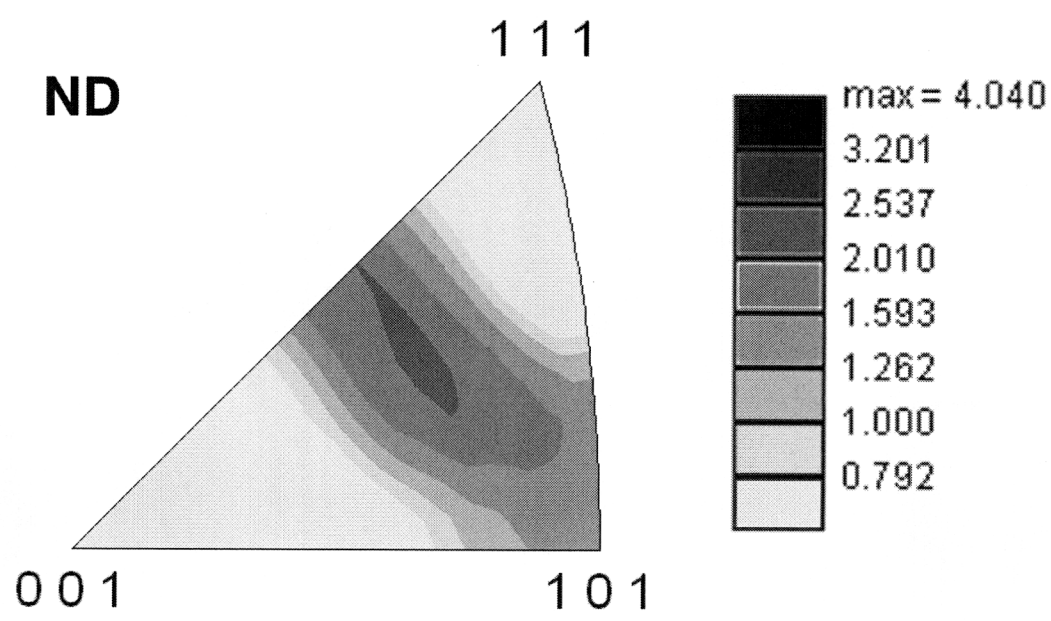


圖1A

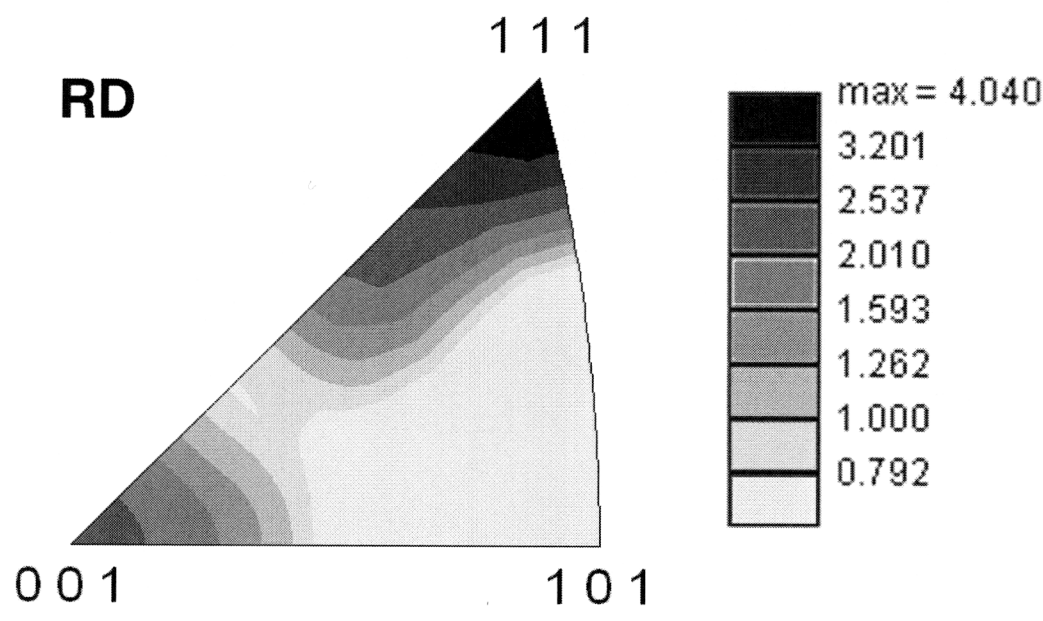


圖1B

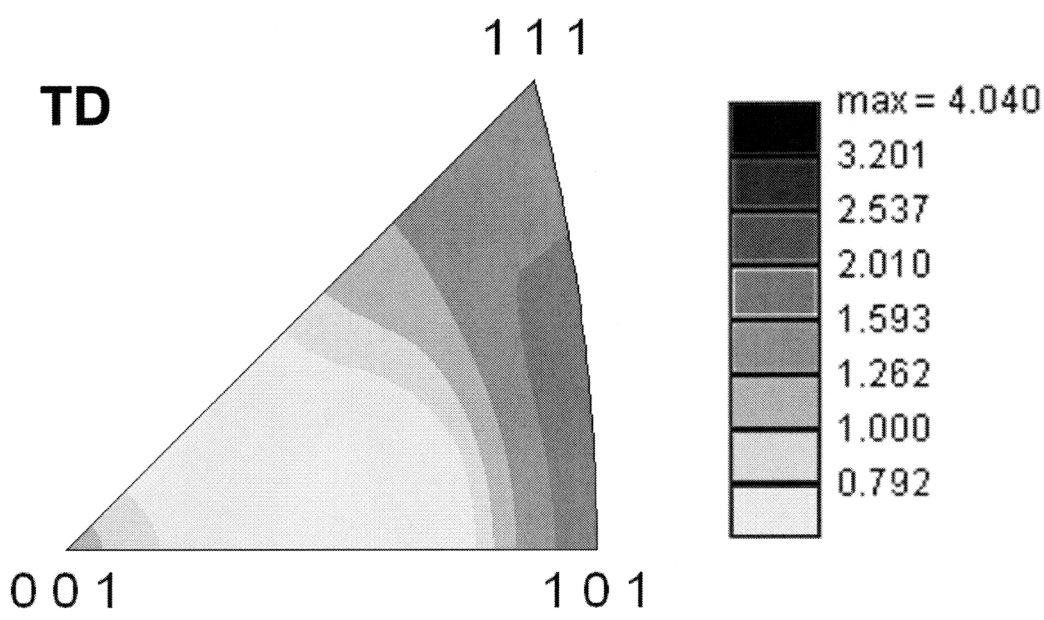


圖1C

(角度差在 15° 以上)

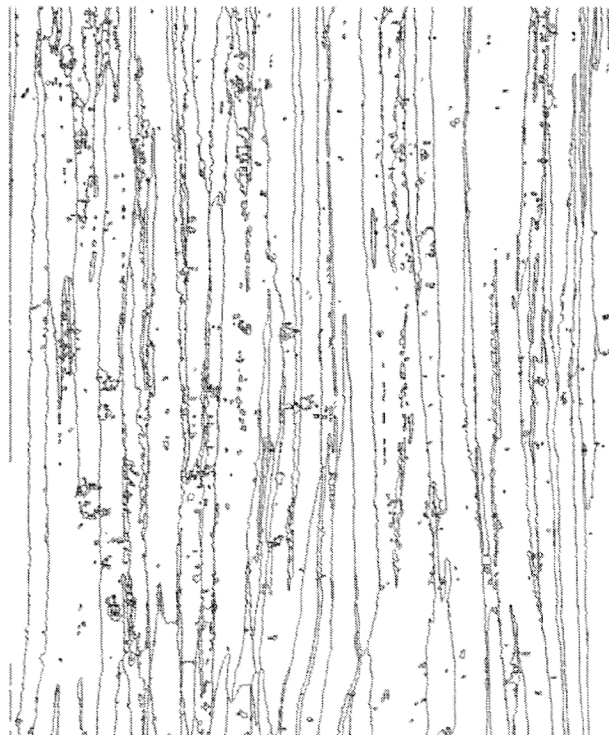


圖2A

(角度差在 2° 以上且在 5° 以下)

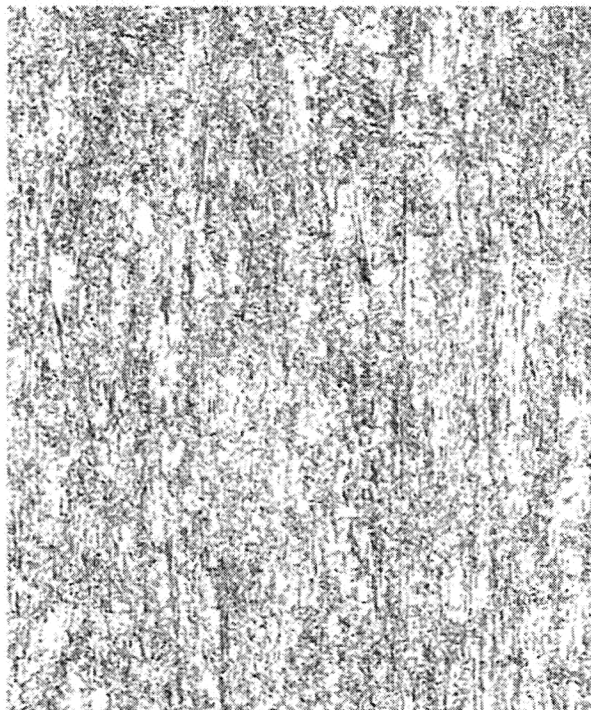


圖2B

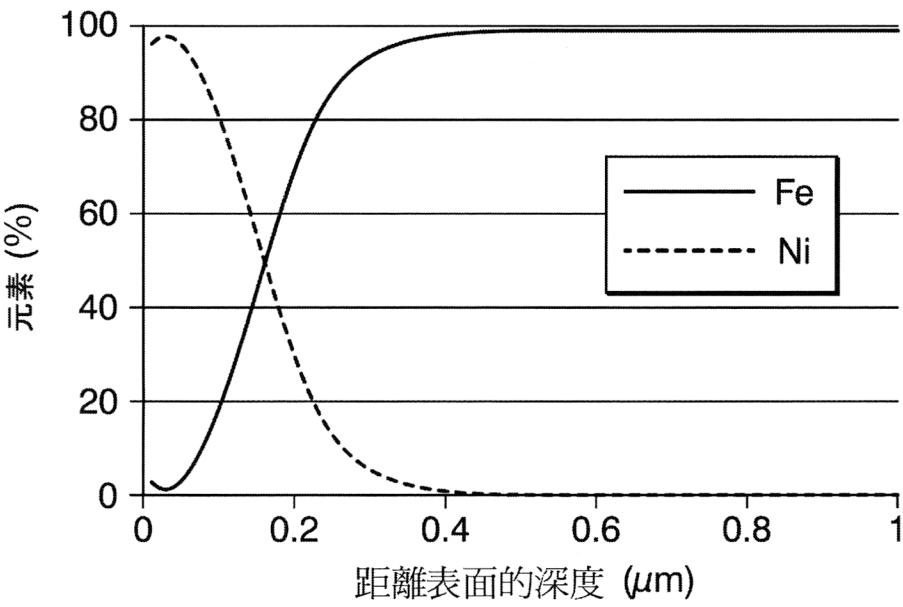


圖3A

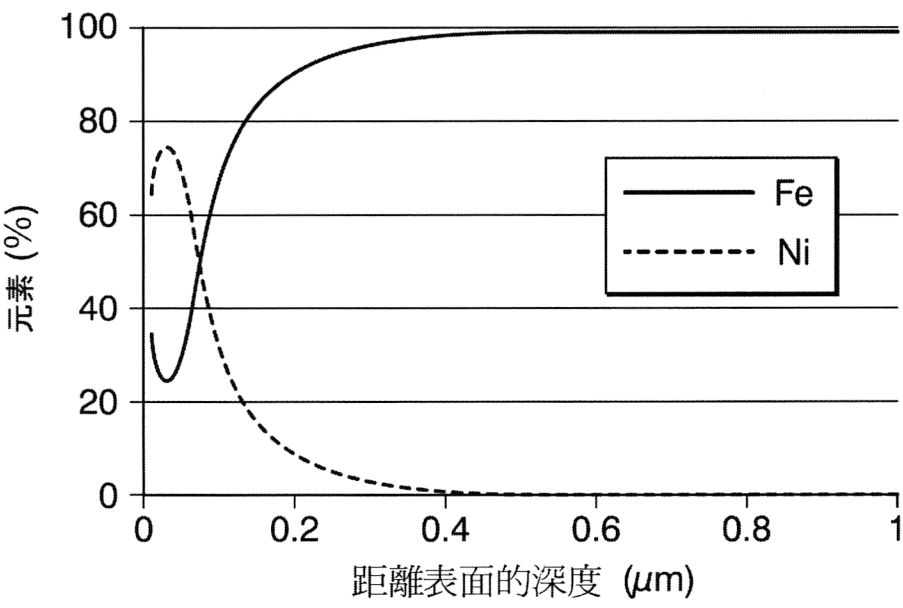


圖3B

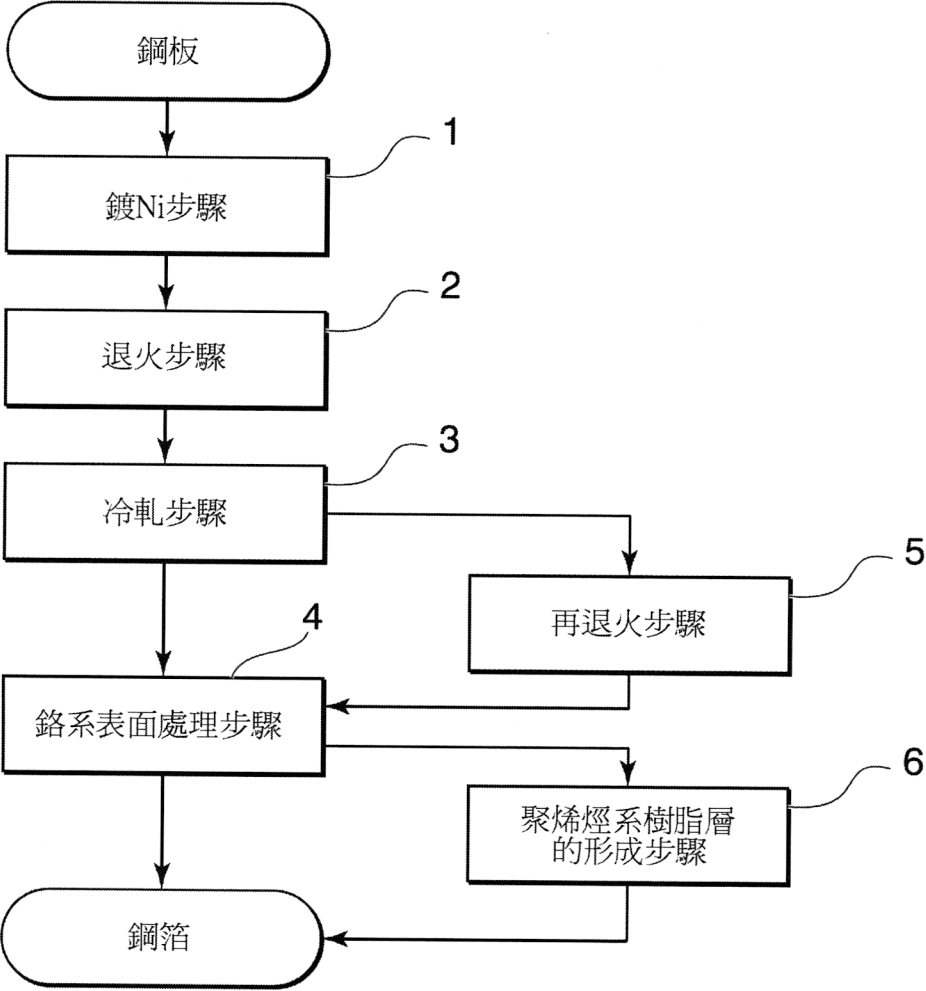


圖4

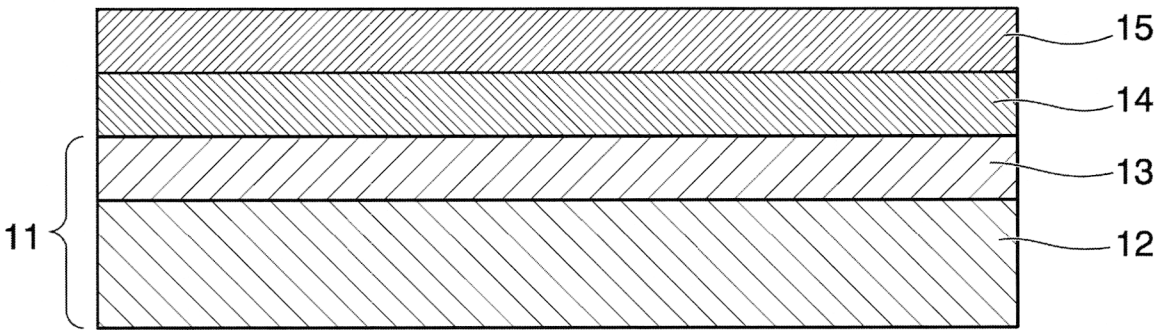


圖5

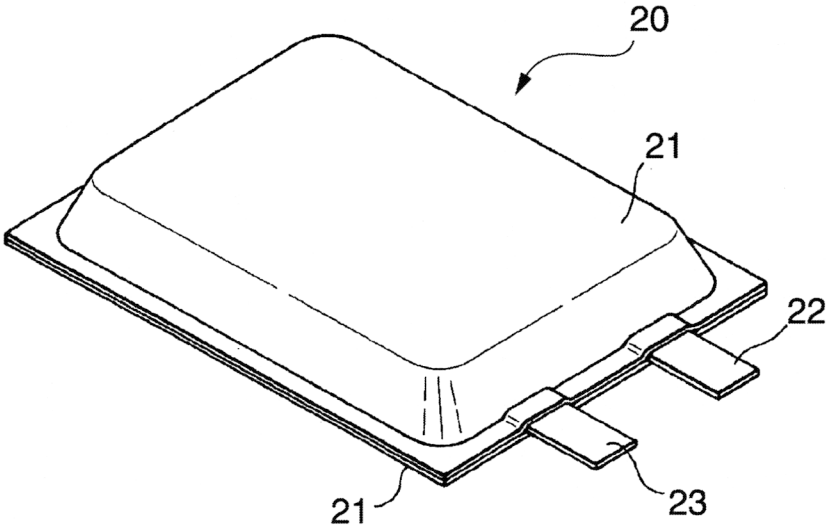


圖6