

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月22日(22.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/052009 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/14 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033003
- (22) 国際出願日: 2017年9月13日(13.09.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-178887 2016年9月13日(13.09.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中野 雄二(NAKANO, Yuji); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地の1 東洋鋼板株式会社 下松事業所内 Yamaguchi (JP). 松重大輔(MATSUSHIGE, Daisuke); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地の1 東洋鋼板株式会社 下松事業所内 Yamaguchi (JP). 三奈木 秀幸(MINAGI, Hideyuki); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SURFACE TREATMENT STEEL SHEET FOR BATTERY CASE

(54) 発明の名称: 電池容器用表面処理鋼板の製造方法

図 3

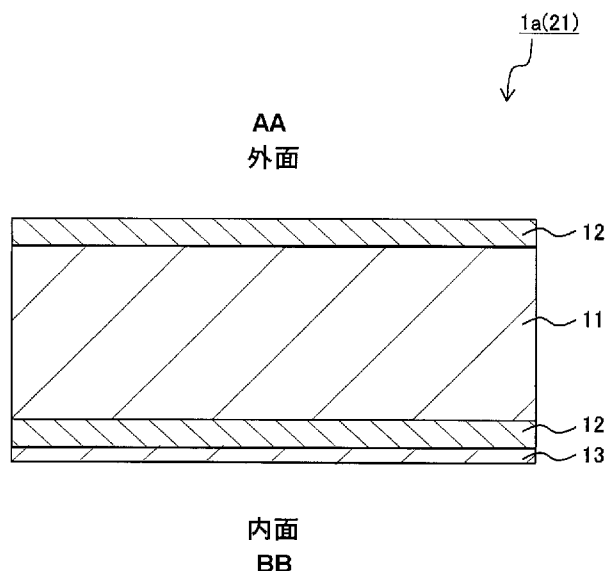


FIG. 3:
AA Outer surface
BB Inner surface

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a surface treatment steel sheet for a battery case, comprising forming a semi-gloss nickel plating layer by electroplating on at least the surface of a steel sheet that constitutes the outer surface of a battery case, wherein the nickel plating layer is formed by performing a plating treatment under conditions satisfying expression (1) and expression (2). (1): $T/D \geq 6.0$. (2): $X \geq -0.5 \times T/D + 4.5$. (In expressions (1) and (2), T is the bath temperature (°C) of a plating bath used in the plating treatment

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

($60 \leq T \leq 80$), D is the electric current density (A/dm^2) during the plating treatment ($1 \leq D \leq 10$), and X is the thickness (μm) of the nickel plating layer to be formed ($1.0 \leq X$).

(57) 要約: 鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に、電解めっきにより、半光沢のニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法において、下記式(1)および下記式(2)を満たす条件でめっき処理を行うことで、前記ニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法を提供する。 $T/D \geq 6.0 \cdots (1) \quad X \geq -0.5 \times T/D + 4.5 \cdots (2)$ (上記式(1)および上記式(2)中、 T は前記めっき処理に用いるめっき浴の浴温($^{\circ}C$) (ただし、 $60 \leq T \leq 80$)、 D は前記めっき処理を行う際の電流密度(A/dm^2) (ただし、 $1 \leq D \leq 10$)、 X は形成する前記ニッケルめっき層の厚み(μm) (ただし、 $1.0 \leq X$))

明 細 書

発明の名称：電池容器用表面処理鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電池容器用表面処理鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、オーディオ機器や携帯電話など、多方面において携帯用機器が用いられ、その作動電源として一次電池であるアルカリ電池、二次電池であるニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが多用されている。このような電池は、搭載される機器の高性能化に伴い、長寿命化及び高性能化などが求められており、正極活物質や負極活物質などからなる発電要素を充填する電池容器も電池の重要な構成要素としての性能の向上が求められている。

[0003] このような電池容器として、例えば、特許文献1では、鋼板上にニッケルめっき層及び鉄－ニッケル合金めっき層を形成してなる表面処理鋼板をプレス成形して得られる電池容器が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-123797号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に開示されている電池容器では、表面処理鋼板における電池容器外面となる面（プレス加工時にプレス金型と接触する面）が無光沢又は半光沢である場合には、当該面の滑り性が悪いことから、表面処理鋼板をプレス加工する際の摩擦により過度に発熱する。これにより、局部的に加熱された成形中の表面処理鋼板がプレス金型に焼き付いて成形後の電池容器がプレス金型から外れにくくなるという問題、この表面処理鋼板の焼き付きに起因して金型が消耗し、金型の寿命が低下してしまうという問題、電池容器外面側に疵付きが発生するという問題、およびプレス金型の

熱膨張により電池容器の側壁厚み寸法精度が低下するという問題がある。

[0006] 本発明の目的は、プレス金型と接触する面に半光沢のニッケルめっき層を形成した場合においてもプレス加工性に優れた電池容器用表面処理鋼板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に、半光沢のニッケルめっき層を形成してなる電池容器用表面処理鋼板について、該ニッケルめっき層を特定の条件で形成することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に、電解めっきにより、半光沢のニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法において、下記式（１）および下記式（２）を満たす条件でめっき処理を行うことで、前記ニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法が提供される。

$$T/D \geq 6.0 \quad \cdots (1)$$

$$X \geq -0.5 \times T/D + 4.5 \quad \cdots (2)$$

（上記式（１）および上記式（２）中、 T は前記めっき処理に用いるめっき浴の浴温（℃）（ただし、 $60 \leq T \leq 80$ ）、 D は前記めっき処理を行う際の電流密度（ A/dm^2 ）（ただし、 $1 \leq D \leq 10$ ）、 X は形成する前記ニッケルめっき層の厚み（ μm ）（ただし、 $1.0 \leq X$ ））

[0009] 本発明の製造方法において、前記ニッケルめっき層を形成した後は、前記ニッケルめっき層の熱拡散処理を行わないことが好ましい。

本発明の製造方法において、前記ニッケルめっき層を形成する前に、前記鋼板上に鉄－ニッケル拡散層を形成し、前記ニッケルめっき層を、前記鉄－ニッケル拡散層を介して、前記鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に形成することが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面の最表面に、半光沢のニッケルめっき層を有する電池容器用表面処理鋼板

であって、原子間力顕微鏡（A F M）により $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ の領域で測定した場合における前記ニッケルめっき層の表面の算術平均粗さ（R a）が、 10 nm 以下である電池容器用表面処理鋼板が提供される。

[0011] 本発明の電池容器用表面処理鋼板において、前記ニッケルめっき層の厚みが $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明の電池容器用表面処理鋼板において、接触子 6 mm 直径のクロムスチール球、 100 gf 荷重、回転半径 10 mm 、 10 回転の条件で測定した場合における前記ニッケルめっき層の表面の動摩擦係数が 0.45 以下であることが好ましい。

本発明の電池容器用表面処理鋼板において、前記ニッケルめっき層は、結晶面方位の 111 面、 200 面、 220 面および 311 面の中での 200 面の存在割合が 40% 超であることが好ましい。

[0012] また、本発明によれば、上述した電池容器用表面処理鋼板を備える電池容器が提供される。

また、本発明によれば、上述した電池容器を備える電池が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ニッケルめっき層を形成するためのめっき処理の条件を、特定の条件とすることにより、形成されるニッケルめっき層の硬度が高くなって、ニッケルめっき層表面の動摩擦係数が低下する。その結果、プレス金型との接触時に発生する摩擦熱が抑制され、プレス加工性に優れた電池容器用表面処理鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を適用した電池の一実施の形態を示す斜視図である。

[図2]図1のII-II線に沿う断面図である。

[図3]本発明に係る電池容器用表面処理鋼板の一実施の形態であって図2のII I部の拡大断面図である。

[図4]本発明に係る電池容器用表面処理鋼板の他の実施の形態である。

[図5]実施例および比較例で得られた電池容器用表面処理鋼板の表面を、原子間力顕微鏡（A F M）で測定して得られた画像である。

[図6]実施例および比較例で得られた電池容器用表面処理鋼板の表面を、走査型電子顕微鏡（S E M）で測定して得られた画像である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面に基づいて本発明の一実施の形態について説明する。本発明に係る電池容器用表面処理鋼板は、所望の電池の形状に応じた外形形状に加工される。電池としては、特に限定されないが、一次電池であるアルカリ電池、二次電池であるニッケル水素電池、リチウムイオン電池などを例示することができ、これらの電池の電池容器の部材として、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を用いることができる。以下においては、アルカリ電池の電池容器を構成する正極缶に本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を用いた実施形態にて本発明を説明する。

[0016] 図1は、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を適用したアルカリ電池2の一実施の形態を示す斜視図、図2は、図1のII-II線に沿う断面図である。本例のアルカリ電池2は、有底円筒状の正極缶21の内部に、セパレータ25を介して正極合剤23及び負極合剤24が充填され、正極缶21の開口部内面側には、負極端子22、集電体26及びガスケット27から構成される封口体がカシメ付けられてなる。なお、正極缶21の底部中央には凸状の正極端子211が形成されている。そして、正極缶21には、絶縁性の付与及び意匠性の向上等のために、絶縁リング28を介して外装29が装着されている。

[0017] 図1に示すアルカリ電池2の正極缶21は、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板を、深絞り加工法、絞りしごき加工法（D I加工法）、絞りストレッチ加工法（D T R加工法）、又は絞り加工後ストレッチ加工としごき加工を併用する加工法などにより成形加工することで得られる。以下、図3を参照して、本発明に係る電池容器用表面処理鋼板（表面処理鋼板1）の構成について説明する。

[0018] 図3は、図2のIII部を拡大して示す断面図であり、同図において下側が図1のアルカリ電池2の内面（アルカリ電池2の正極合剤23と接触する面）、上側がアルカリ電池2の外面に相当する。図3に示す本例の表面処理鋼板1（表面処理鋼板1a）は、表面処理鋼板1の基材を構成する鋼板11に対して、鋼板11の両主面に半光沢のニッケルめっき層12が形成され、さらに、アルカリ電池2の内面となる面のニッケルめっき層12上にニッケルコバルト合金めっき層13が形成されてなる。なお、アルカリ電池2の内面におけるニッケルめっき層12及びニッケルコバルト合金めっき層13は、表面処理鋼板1の用途に応じて任意に形成すればよく、ニッケルめっき層12及びニッケルコバルト合金めっき層13をどちらも形成しない構成としてもよく、ニッケルめっき層12及びニッケルコバルト合金めっき層13のうちいずれか一方を省略する構成としてもよい。

[0019] <鋼板11>

本実施形態の鋼板11としては、成形加工性に優れているものであればよく特に限定されないが、例えば、低炭素アルミキルド鋼（炭素量0.01～0.15重量%）、炭素量が0.003重量%以下の極低炭素鋼、又は極低炭素鋼にTiやNbなどを添加してなる非時効性極低炭素鋼を用いることができる。

[0020] 本実施形態においては、これらの鋼の熱間圧延板を酸洗して表面のスケール（酸化膜）を除去した後、冷間圧延し、次いで電解洗浄後に、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いる。この場合における、焼鈍は、連続焼鈍あるいは箱型焼鈍のいずれでもよく、特に限定されない。

[0021] <ニッケルめっき層12>

ニッケルめっき層12は、上述した鋼板11にニッケルめっきを施すことにより鋼板11の少なくとも外面側となる面、または両主面に形成される、半光沢のニッケルめっき層である。

[0022] ニッケルめっき層12を形成するためのニッケルめっき浴としては、特に限定されないが、ニッケルめっきで通常用いられているめっき浴、すなわち

、ワット浴や、スルファミン酸浴、ほうフッ化物浴、塩化物浴などを用いることができる。例えば、ニッケルめっき層12は、ワット浴として、硫酸ニッケル200～350g/L、塩化ニッケル20～60g/L、ホウ酸10～50g/Lの浴組成のものを用いて、電解めっきにより形成することができる。

[0023] また、ニッケルめっき層12を半光沢とする方法としては、特に限定されないが、たとえば、ニッケルめっき浴に半光沢剤を添加し、この半光沢剤が添加されたニッケルめっき浴を用いて、ニッケルめっき層を形成する方法が挙げられる。このように半光沢剤を用いて半光沢のニッケルめっき層12を形成した場合には、半光沢剤を用いずに無光沢ニッケルめっき層を形成した場合と比べて、表面の光沢度が高くなる。例えば、半光沢剤の添加有無以外は同じニッケルめっき浴を用いて、同程度の表面粗度を有する鋼板にめっき厚が同じ厚みとなるように、鋼板上にニッケルめっき層を形成した半光沢のニッケルめっき層12（なお、めっき条件は、電流密度20A/dm²、浴温70℃とした）と、無光沢のニッケルめっき層12（なお、めっき条件は、電流密度20A/dm²、浴温60℃とした）とについて、光沢度として、光沢計（日本電色工業株式会社製、VG-2000）を用いて60度鏡面光沢を測定すると、それぞれ、半光沢のニッケルめっき層12を形成したサンプルの光沢度は223.2、無光沢のニッケルめっき層12を形成したサンプルの光沢度は96.0であり、両者には明らかな差が出る。光沢度の値はニッケルめっき層12の厚み、表面粗度によって変わるが、本実施形態における半光沢のニッケルめっき層12は、触針式粗度計（株式会社東京精密社製、SURFCOM1400D）を用いて測定した算術平均粗さ（Ra）が0.1～0.8μmとなるようにしたとき、光沢計によって測定される光沢度が、通常、150以上であり、300以下となる。

[0024] 半光沢剤としては、特に限定されないが、たとえば、不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物等の脂肪族不飽和アルコール、不飽和カルボン酸、ホルムアルデヒド、クマリンなど硫黄を含有しない化合物が好ましい。

[0025] また、本実施形態においては、半光沢剤として硫黄を含有しない化合物を用いることが好ましいことに加えて、ニッケルめっき浴に、実質的に硫黄を含むその他の添加剤を使用しないことが好ましい。本実施形態においては、このようなニッケルめっき浴を用いて形成されたニッケルめっき層12をグロー放電発光分光分析装置により測定した場合、観測される硫黄の強度はノイズレベル（または不純物量程度の強度）以下であることが好ましく、この場合には、ニッケルめっき層12には、実質的に硫黄が含まれないとみなすことができる。たとえば、半光沢剤として硫黄を含有しない化合物を使用し、かつ、その他の硫黄を含む添加剤を使用しなかっためっき浴を用いて形成されたニッケルめっき層12は、実質的に硫黄が含まれないとみなすことができる。具体的には、グロー放電発光分光分析装置（株式会社堀場製作所製、H O R I B A G D - O E S）にて、圧力を600Pa、出力を35Wと設定し、HV（フォトマル電圧）を各々下記のように設定した際に、ニッケルめっき層12内で得られるS強度（硫黄に由来する強度）のNi強度（ニッケルに由来する強度）に対する比（S強度／Ni強度）は、硫黄を含有しない半光沢剤を用いた際には、たとえば0.00057程度と0.001未満であり、一方で硫黄を含む光沢剤を用いた際には、たとえば0.00723程度と0.001を大きく超えることから、硫黄を含有しない半光沢剤を用いて形成された半光沢のニッケルめっき層12は、通常、上記比（S強度／Ni強度）が0.001未満であり、ニッケルめっき層12には実質的に硫黄は含まれないとみなすことができ、ニッケルめっき層12が光沢である場合には、上記比（S強度／Ni強度）が0.001以上であり、硫黄を含むものと判断することが可能である。各元素のHVはニッケル700、鉄850、炭素900、酸素700、硫黄999にて行った。

[0026] 本実施形態では、ニッケルめっきに用いるめっき浴には、光沢剤（ニッケルめっき層12を構成する結晶を微細化し、その結果として表面硬度を高める作用を有するもの）、特に、有機硫黄化合物からなる添加剤（例えば、サッカリン、ナフタレンスルホン酸ナトリウムなどの光沢剤）を添加しない

ようにすることが好ましい。

[0027] 特に、本実施形態では、有機硫黄化合物からなる添加剤をめっき浴に添加させないようにすることにより、ニッケルめっき層 1 2 中に硫黄が過度に存在することによる不具合、すなわち、得られるアルカリ電池 2 を長期保存した際に、電池容器を構成するニッケルめっき層 1 2 の接触抵抗値が上昇してしまい、アルカリ電池 2 の電池性能が低下してしまうという不具合を防止することができる。

[0028] なお、本実施形態では、ニッケルめっき層 1 2 の表面硬度を高める作用が小さい添加剤（例えば、ピット抑制剤など）は、上記めっき浴に適宜添加してもよい。

[0029] 本実施形態においては、ニッケルめっき層 1 2 を形成する際のめっき条件は、下記式（1）および下記式（2）を満たすものとすればよい。

$$T/D \geq 6.0 \quad \cdots (1)$$

$$X \geq -0.5 \times T/D + 4.5 \quad \cdots (2)$$

（上記式（1）および上記式（2）中、Tは前記めっき処理に用いるめっき浴の浴温（℃）（ただし、 $60 \leq T \leq 80$ ）、Dは前記めっき処理を行う際の電流密度（ A/dm^2 ）（ただし、 $1 \leq D \leq 10$ ）、Xは形成する前記ニッケルめっき層の厚み（ μm ）（ただし、 $1.0 \leq X$ ））

[0030] 本実施形態によれば、上記のめっき条件にてニッケルめっき層 1 2 を形成することにより、ニッケルめっき層の硬度を向上させることができ、これにより、ニッケルめっき層表面の動摩擦係数を低下させることができる。その結果、プレス金型との接触時に発生する摩擦熱が抑制され、プレス加工性に優れた電池容器用表面処理鋼板を提供することができるようになる。

[0031] すなわち、従来においては、表面処理鋼板 1 における電池容器の外面となる面（プレス加工時にプレス金型と接触する面）が無光沢又は半光沢であり滑り性が悪い場合には、表面処理鋼板 1 をプレス加工する際におけるプレス金型との摩擦により過度に発熱し、これにより、局部的に加熱された成形中の表面処理鋼板がプレス金型に焼き付いて成形後の電池容器がプレス金型か

ら外れにくくなるという問題、この表面処理鋼板の焼き付きに起因して金型が消耗し、金型の寿命が低下してしまうという問題、電池容器外面側に疵付きが発生するという問題、およびプレス金型の熱膨張により電池容器の側壁厚み寸法精度が低下するという問題があった。

[0032] また、このような表面処理鋼板 1 のカブリや、プレス金型の焼き付き及び疵付きを防止するために、ニッケルめっき層 12 を形成するためのめっき浴に、ニッケルめっき層 12 の硬度を高くするために、硫黄を含む添加剤を添加し、このめっき浴を用いて鋼板 11 の両主面にニッケルめっき層 12 を形成する方法もあるが、この方法では、添加剤に含まれる硫黄などの影響により、形成されるニッケルめっき層 12 は長期保存後の接触抵抗値が上昇するものとなってしまい、これを用いて得られる電池は電池性能が低下してしまうという問題があった。

[0033] あるいは、表面処理鋼板 1 のカブリや、プレス金型の焼き付き及び疵付きを防止するために、鋼板 11 における電池容器の外面となる面（プレス加工時にプレス金型と接触する面）についてのみ、ニッケルめっき層 12 の硬度を高くするために、硫黄を含む添加剤を添加しためっき浴を用いてニッケルめっき層 12 を形成する方法もあるが、この方法では、鋼板 11 の外面側及び内面側に、それぞれ別のめっき浴を用いる必要があるため、めっき浴を管理する浴槽を増設し、鋼板 11 の外面側及び内面側に個別にニッケルめっき層 12 を形成しなければならず、表面処理鋼板 1 の生産効率が著しく低下し、コスト的にも不利であるという問題があった。

[0034] 加えて、ニッケルめっき層 12 の硬度を高くするために、硫黄を含む添加剤を添加しためっき浴を用いる場合には、高い硬度を必要としない別のニッケルめっき製品（すなわち、上記添加剤を用いることなく製造されるニッケルめっき製品）の製造ラインを流用することができず、当該製造ラインとは別の製造ラインを設置するか、当該製造ラインの浴槽をフラッシングしてめっき浴を入れ替える必要があり、この点によっても、表面処理鋼板 1 の生産効率が著しく低下し、コスト的にも不利であるという問題があった。

[0035] これに対し、本実施形態では、電池容器の外面となる面に、上記条件にてニッケルめっき層 1 2 を形成することで、上述したように、ニッケルめっき層 1 2 の表面硬度が高くなり、これにより、ニッケルめっき層 1 2 とプレス金型との動摩擦係数が低下することとなり、その結果、表面処理鋼板 1 をプレス加工する際の摩擦熱が低下し、表面処理鋼板 1 のカブリや、プレス金型の焼き付き及び疵付きが有効に防止され、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上する。しかも、プレス金型の焼き付き及び疵付きが有効に防止されることにより、金型の消耗を抑制することができるため、金型を長寿命化させることができ、コスト的に有利になる。

[0036] さらに、本実施形態によれば、上記条件にてニッケルめっき層 1 2 を形成することで、ニッケルめっき層 1 2 の厚みを比較的薄いものとした場合においても、ニッケルめっき層 1 2 の表面硬度を高くすることができる。そのため、ニッケルめっき層 1 2 を薄く形成することが可能となり、これにより、得られる表面処理鋼板 1 を電池容器に成形した場合に、ニッケルめっき層 1 2 を薄くしたことによって電池容器の側壁も薄くなり、その結果、電池容器の内部の容積が大きくなり、電池容器に充填する発電要素の量を増加させることができ、得られる電池の電池性能を向上させることができる。

[0037] 加えて、本実施形態によれば、鋼板 1 1 におけるアルカリ電池 2 の外面となる面と、アルカリ電池 2 の内面となる面とに、同じ組成のめっき浴を用いて、1 工程（1 パス）でニッケルめっき層 1 2 を形成可能であるため、表面処理鋼板 1 の生産効率が向上し、コスト的に有利となる。なお、このとき、外面となる面と内面となる面のニッケルめっき層 1 2 の厚みは同じでもよく、電流密度を変えることにより異なる厚みとしてもよく、少なくとも外面となる面が本実施形態のニッケルめっき層 1 2 であればよい。また、ニッケルめっき層 1 2 の形成に用いるめっき浴には、有機硫黄化合物からなる添加剤（光沢剤など）を添加する必要がないため、ニッケルめっき層 1 2 に硫黄が取り込まれることによる表面処理鋼板 1 の接触抵抗値の上昇を防止できる。さらには、めっき浴に、硫黄を含む光沢剤などの添加剤を添加する必要がな

いことから、他のニッケルめっき製品（表面の面質を光沢にする必要がないニッケルめっき製品）のめっき浴と浴槽を共通化することができ、表面処理鋼板 1 及び他のニッケルめっき製品の生産効率が向上する。

[0038] なお、本実施形態においては、ニッケルめっき層 1 2 を形成する際のめっき条件のうち、めっき浴の浴温 T は、 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ であればよいが、好ましくは $65 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。めっき浴の浴温 T を上記範囲とすることにより、得られるニッケルめっき層 1 2 は、結晶粒径が小さくなることで表面硬度が高くなり、これにより、表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数が低下して、その結果、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上する。

[0039] また、ニッケルめっき層 1 2 を形成する際のめっき条件のうち、電流密度 D は、 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ であればよいが、好ましくは $1 \sim 8 \text{ A/dm}^2$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \text{ A/dm}^2$ である。さらに、電流密度 D は、形成されるニッケルめっき層 1 2 の硬度をより向上させるという観点からは、 $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ が特に好ましく、表面処理鋼板 1 の製造効率をより向上させるという観点からは、 $5 \sim 8 \text{ A/dm}^2$ が特に好ましい。電流密度 D が高すぎると、得られるニッケルめっき層 1 2 の硬度が低下し、これにより、表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数が増加して、その結果、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が低下する傾向にある。一方、電流密度 D が低すぎると、ニッケルめっき層 1 2 の形成速度が低下し、表面処理鋼板 1 の製造効率が低下してしまう。

[0040] ニッケルめっき層 1 2 を形成する際のめっき条件のうち、電流密度 D に対する、めっき浴の浴温 T の比 (T/D) は、上記式 (1) を満たす範囲であればよいが（すなわち、 6.0 以上であればよいが）、下限は好ましくは 7.0 以上、より好ましくは 12.0 以上、さらに好ましくは 14.0 以上であり、上限は好ましくは 80.0 以下、より好ましくは 30 以下である。上記比 (T/D) が低すぎると、形成されるニッケルめっき層 1 2 の硬度が低下し、これにより、表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数が増加して

、その結果、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が低下する傾向にある。

[0041] 形成するニッケルめっき層 1 2 の厚み X は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であり、かつ、上記式 (2) を満たす範囲であればよいが、好ましくは $1.2\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以上である。上限は特にはないが、本発明においては $3.0\ \mu\text{m}$ 以下で十分な効果を発揮するものであり、特に $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の薄いニッケルめっき層においても膜厚に対してプレス加工性が向上するという効果を有するものである。また、形成するニッケルめっき層 1 2 の厚み X は、下記式 (3) を満たすものであればより好ましい。

$$X \geq -0.5 \times T / D + 5.0 \quad \cdots (3)$$

形成するニッケルめっき層 1 2 の厚み X を上記範囲とすることにより、形成されるニッケルめっき層 1 2 の硬度が高くなり、これにより、表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数が低下して、その結果、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上する。

[0042] ニッケルめっき層 1 2 を形成する際のめっき浴の pH は、好ましくは $2.0 \sim 5.3$ 、より好ましくは $3.3 \sim 5.0$ 、さらに好ましくは $3.8 \sim 4.9$ である。めっき浴の pH を上記範囲とすることにより、形成されるニッケルめっき層 1 2 の硬度が高くなり、これにより、表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数が低下して、その結果、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上する。

[0043] なお、表面処理鋼板 1 におけるアルカリ電池 2 の外面となる面のニッケルめっき層 1 2 の硬度は、荷重 $10\ \text{g f}$ で測定したビッカース硬度 (HV) が、好ましくは 240 以上、より好ましくは 280 以上である。

[0044] また、表面処理鋼板 1 におけるアルカリ電池 2 の外面となる面のニッケルめっき層 1 2 は、接触子 $6\ \text{mm}$ 直径のクロムスチール球、 $100\ \text{g f}$ 荷重、回転半径 $10\ \text{mm}$ 、 10 回転の条件で測定した動摩擦係数が、好ましくは 0.45 以下、より好ましくは 0.40 以下である。

[0045] ニッケルめっき層 1 2 の表面の算術平均粗さ (R_a) は、原子間力顕微鏡 (AFM) で $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ の領域を測定した場合には、 $10\ \text{nm}$

以下であり、好ましくは7 nm以下である。なお、 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ の領域を測定して得られる算術平均粗さ(Ra)は、ニッケルめっき層12の表面におけるミクロな表面粗さを示すものであり、ニッケルめっき層12を構成するニッケルの粒子の特性に依存する。 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ の領域における算術平均粗さ(Ra)を上記範囲とすることにより、形成されるニッケルめっき層12の硬度が高くなり、これにより、表面処理鋼板1とプレス金型との動摩擦係数が低下して、その結果、表面処理鋼板1のプレス加工性が向上する。

[0046] また、ニッケルめっき層12の表面の算術平均粗さ(Ra)は、原子間力顕微鏡(AFM)で $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の領域を測定した場合には、好ましくは120 nm以下、より好ましくは110 nm以下、さらに好ましくは100 nm以下である。なお、 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の領域を測定して得られる算術平均粗さ(Ra)は、ニッケルめっき層12の表面におけるマクロな表面粗さを示すものである。 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ の領域における算術平均粗さ(Ra)は原板である鋼板の粗度にも影響されるが、上記範囲とすることにより、形成されるニッケルめっき層12の硬度が高くなりやすく、これにより、表面処理鋼板1とプレス金型との動摩擦係数が低下して、その結果、表面処理鋼板1のプレス加工性が向上する。

[0047] 本実施形態のニッケルめっき層12は、ニッケルめっき層12の表面の結晶方位について、111面、200面、220面、及び311面の中での200面の存在割合が、好ましくは40%超、より好ましくは50%以上である。

[0048] 上述した200面の存在割合は、例えば、ニッケルめっき層12の表面を、X線回折分析することにより測定することができる。具体的には、X線回折装置(株式会社リガク製、SmartLab)を使用し、X線: Cu-45 kV-200 mA、測定範囲: $40^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の条件にて測定する方法が挙げられる。このX線回折分析において、各結晶面に基づくピークは、111面が $2\theta = 44.5^\circ$ 、200面が $2\theta = 51.8^\circ$ 、220面が

$2\theta = 76.3^\circ$ 、 311 面が $2\theta = 92.9^\circ$ にそれぞれ現れるため、各結晶面に基づくピークの積分強度を求め各積分強度を公知の補正值（ 111 面は 1 、 200 面は 0.42 、 220 面は 0.21 、 311 面は 0.2 ）で補正した後、（ 200 面の積分強度／ 111 面、 200 面、 220 面及び 311 面の積分強度の合計）を計算することにより、ニッケルめっき層 12 の表面における 200 面の存在割合を求めることができる。

[0049] なお、本発明者等は、上述しためっき条件にてニッケルめっき層 12 を形成した場合には、形成されるニッケルめっき層 12 の 200 面の存在割合を上記範囲となり、ニッケルめっき層 12 の表面硬度がより高くなり、これにより、得られる表面処理鋼板 1 とプレス金型との動摩擦係数がより低下するとの知見を得た。そのため、本発明者等は、このような知見に基づき、電池容器の外面側となる面に形成されるニッケルめっき層 12 については、耐食性等の特性よりも、表面硬度を高くしてプレス加工性を向上させることに着目し、ニッケルめっき層 12 の表面硬度を高くする方法の一例として、ニッケルめっき層 12 の表面の 200 面の存在割合を上記範囲とすることが好ましいことを見出したものである。

[0050] ニッケルめっき層 12 における 200 面の存在割合を上記範囲とする方法としては、特に限定されないが、例えば、ニッケルめっき層 12 を形成する際のめっき浴の浴温 T および電流密度 D をそれぞれ上記範囲とし、かつ、ニッケルめっき層 12 を半光沢とする方法が挙げられる。たとえば、後述する実施例 17 （めっき浴の浴温 T を 70°C 、電流密度 D を 5 A/dm^2 として半光沢のニッケルめっき層 12 を形成した例）では、ニッケルめっき層 12 における 200 面の存在割合は 65% であり、後述する実施例 20 （めっき浴の浴温 T を 60°C 、電流密度 D を 5 A/dm^2 として半光沢のニッケルめっき層 12 を形成した例）では、ニッケルめっき層 12 における 200 面の存在割合は 72% であった。

[0051] 本実施形態においては、以上のようにして、鋼板 11 上にニッケルめっき層 12 が形成される。なお、ニッケルめっき層 12 は、鋼板 11 上に直接形

成されたものであってもよいし、鋼板 1 1 上に予め下地層を形成しておき、この下地層上に、ニッケルめっき層 1 2 を形成するようにしてもよい。

[0052] 下地層としては、特に限定されないが、例えば、図 4 に示すような表面処理鋼板 1 b の鉄－ニッケル拡散層 1 4 が挙げられる。鉄－ニッケル拡散層 1 4 は、予め下地層用ニッケルめっき層を形成した鋼板 1 1 を熱処理することで形成することができる。すなわち、鋼板 1 1 上に上述したニッケルめっき層 1 2 を形成する前に、鋼板 1 1 上に、下地層用ニッケルめっき層を形成しておき、この下地層用ニッケルめっき層を形成した鋼板 1 1 を熱処理することで、下地層用ニッケルめっき層を熱拡散させ、これにより鉄－ニッケル拡散層 1 4 を形成することができる。このとき、下地層用ニッケルめっき層のニッケルめっき付着量は例えば $1 \sim 9 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であり、また、鉄－ニッケル拡散層 1 4 は、下地層用ニッケルめっきの鉄が表層まで拡散したものであってもよく、下地層用ニッケルめっきの鉄が表層まで拡散せずに、表層に下地層用ニッケルめっき層の一部が熱処理により軟化した状態が残ったものであってもよい。本実施形態においては、下地層として、このような鉄－ニッケル拡散層 1 4 を形成することにより、ニッケルめっき層 1 2 が、鉄－ニッケル拡散層 1 4 を介して鋼板 1 1 上に形成されることとなり、ニッケルめっき層 1 2 の鋼板 1 1 に対する密着性がより向上する。また、ニッケルめっき層 1 2 の下地として鉄－ニッケル拡散層 1 4 を形成することで、ニッケルめっき層 1 2 の厚みを薄くした場合でも、ニッケルめっき層 1 2 の硬度をより高いものとすることができる。

[0053] <ニッケルーコバルト合金めっき層 1 3>

ニッケルーコバルト合金めっき層 1 3 は、ニッケルーコバルト合金めっき浴を用いた電解めっきにより、アルカリ電池 2 の内面となる面のニッケルめっき層 1 2 に形成されるめっき層である。本実施形態では、アルカリ電池 2 の内面となる面にニッケルーコバルト合金めっき層 1 3 を形成することにより、得られる表面処理鋼板 1 の導電性がより向上し、これを加工して得られるアルカリ電池 2 の電池性能がより向上する。

- [0054] ニッケル－コバルト合金めっき層 13 を形成するためのニッケル－コバルト合金めっき浴としては、特に限定されないが、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸コバルト及びホウ酸を含有してなるワット浴をベースとしためっき浴を用いることができる。なお、めっき浴中における、コバルト／ニッケル比は、コバルト／ニッケルのモル比で、好ましくは 0.10～0.29、より好ましくは 0.10～0.24 である。
- [0055] ニッケル－コバルト合金めっき層 13 を形成する際の条件としては、浴温 40～80℃、pH 2.0～5.0、電流密度 1～40 A/dm² の条件とすることが好ましい。なお、ニッケル－コバルト合金めっき層 13 を形成するためのめっきを行う際には、鋼板 11 にエッジマスクを施し、アルカリ電池 2 の外面となる面のニッケルめっき層 12 上にニッケル－コバルト合金めっき層 13 が形成されないようにすることが好ましい。
- [0056] アルカリ電池 2 の内面となる面に形成されるニッケル－コバルト合金めっき層 13 の厚みは、好ましくは 0.1～0.4 μm であり、より好ましくは 0.15～0.2 μm である。アルカリ電池 2 の外面となる面にニッケル－コバルト合金めっき層 13 が形成される場合、該ニッケル－コバルト合金めっき層 13 は、本発明の効果を阻害しないようにするという観点より、好ましくは厚み 0.03 μm 以下、より好ましくは厚み 0.01 μm 以下であり、形成されないのが最も好ましい。
- [0057] 本実施形態の表面処理鋼板 1 は、以上のようにして構成される。
- [0058] 本実施形態の表面処理鋼板 1 は、深絞り加工法、絞りしごき加工法（D I 加工法）、絞りストレッチ加工法（D T R 加工法）、又は絞り加工後ストレッチ加工としごき加工を併用する加工法などにより、図 1，2 に示すアルカリ電池 2 の正極缶 21 や、その他の電池の電池容器などに成形加工されて用いられる。
- [0059] 本実施形態の表面処理鋼板 1 は、上述したようにプレス加工性に優れたものであるため、電池容器に成形加工する際において、脱脂性に優れた低粘度のプレス油を使用可能であり、成形加工後のプレス油の脱脂を容易に行うこ

とができる。すなわち、プレス油が高粘度であると、プレス金型の疵付き等を防止し易くなる傾向がある一方で、プレス加工後にプレス油の脱脂がし難くなってしまうが、本実施形態の表面処理鋼板 1 では、低粘度のプレス油を用いた場合でもプレス金型の疵付き等を防止できるため、プレス加工後のプレス油の脱脂洗浄が容易になる。

[0060] <表面処理鋼板 1 の製造方法>

次いで、本実施形態の表面処理鋼板 1 の製造方法について、説明する。

[0061] まず、鋼板 1 1 を構成するための鋼板を準備し、上述したように、鋼板 1 1 に対してニッケルめっきを施すことにより、鋼板 1 1 の少なくとも外面側にニッケルめっき層 1 2 を形成する。なお、内面にも同時にニッケルめっき層を形成してもよく、その場合、鋼板 1 1 におけるアルカリ電池 2 の外面となる面と、アルカリ電池 2 の内面となる面とに、別々の組成のめっき浴を用いて、組成や表面粗度などが異なるニッケルめっき層 1 2 をそれぞれ形成してもよいが、製造効率を向上させる観点より、鋼板 1 1 の両面に、同じめっき浴を用いて 1 工程（1 パス）でニッケルめっき層 1 2 を形成してもよい。なお、ニッケルめっき層 1 2 を形成するためのめっき処理の条件は、上記式（1）および上記式（2）を満たす条件とする。

[0062] 本実施形態では、ニッケルめっき層 1 2 を形成した後は、鋼板 1 1 とニッケルめっき層 1 2 とが熱拡散しないようにすることが好ましい。すなわち、鋼板 1 1 を構成する鉄はニッケルより硬度が低いため、鋼板 1 1 の鉄がニッケルめっき層 1 2 に熱拡散すると、ニッケルめっき層 1 2 の硬度が低下し、得られる表面処理鋼板 1 のプレス加工性が低下するおそれがある。そのため、本実施形態では、ニッケルめっき層 1 2 を形成した後は、鋼板 1 1 やニッケルめっき層 1 2 の熱拡散処理を行わないようにすることにより、ニッケルめっき層 1 2 の硬度を高いものとすることができ、これにより、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上する。

[0063] 次いで、本実施形態においては、アルカリ電池 2 の内面となる面のニッケルめっき層 1 2 に、ニッケル-コバルト合金めっき浴を用いて、電解めっき

によりニッケル－コバルト合金めっき層 13 を形成することで、図 3 に示す表面処理鋼板 1 を得る。

[0064] 以上のようにして、本実施形態の表面処理鋼板 1 は製造される。

[0065] 本実施形態によれば、上述したように、電池容器の外面となる面に、上記式 (1) および上記式 (2) を満たす条件でめっき処理を行うことでニッケルめっき層 12 を形成することにより、ニッケルめっき層 12 の表面硬度が高くなり、これにより、ニッケルめっき層 12 とプレス金型との動摩擦係数が低下することとなる。その結果、表面処理鋼板 1 をプレス加工する際に発生する摩擦熱が抑制され、表面処理鋼板 1 のカブリや、プレス金型の焼き付き及び疵付きが有効に防止されるようになり、表面処理鋼板 1 のプレス加工性が向上するとともに、プレス金型の消耗を抑制することが可能となり、プレス金型の長寿命化を図ることができる。したがって、本実施形態の表面処理鋼板 1 は、プレス加工により成形される電池容器、たとえば、アルカリ電池、ニッケル水素電池などのアルカリ性の電解液を用いる電池や、リチウムイオン電池などの電池容器として好適に用いることができる。

[0066] また、本実施形態によれば、ニッケルめっき層 12 の形成に用いるめっき浴に、ニッケルめっき層 12 の硬度を高くすることを目的とする添加剤（例えば、有機硫黄化合物などが用いられる）を使用しない場合においても、ニッケルめっき層の硬度を高くすることが可能である。これにより、得られる電池容器は、長期保存後の接触抵抗値の上昇を防止できる。そのため、本実施形態の表面処理鋼板 1 は、長期間にわたる保管や搭載が予定されている電池、特に、震災時などの非常時に用いるための備蓄用電池や、電気製品のリモコン、懐中電灯などに用いられる電池の電池容器として好適に用いることができる。

実施例

[0067] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

[0068] ＜表面硬度＞

表面処理鋼板 1 について、微小硬度計（株式会社明石製作所製、MVK-G2）により、ダイヤモンド圧子を用いて、荷重：10gf、保持時間：10秒の条件でビッカース硬度（HV）を測定することにより、ニッケルめっき層 12 の表面硬度の測定を行った。

[0069] ＜動摩擦係数＞

表面処理鋼板 1 について、トライボメータ（CSEM社製、接触子：SUJ-2（クロムスチール鋼）、接触子の直径6mm）を用いて、負荷荷重：100gf、回転半径10mm、回転速度10rpmの条件で試験を行い、10回転後の記録チャートからニッケルめっき層 12 の動摩擦係数を読み取った。10回転後の接触面積から換算した垂直荷重は1N/mm²の条件であった。

[0070] ＜光沢度＞

表面処理鋼板 1 について、光沢計（日本電色工業株式会社製、VG-2000）を用いて測定することにより、ニッケルめっき層 12 の光沢度の測定を行った。

[0071] 《実施例 1》

基体として、低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板（厚さ0.25mm）を焼鈍して得られた鋼板 11 を準備した。

[0072] そして、準備した鋼板 11 について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記ベース浴組成と同じ組成の無光沢ニッケルめっき浴にて、浴温60℃、電流密度27A/dm²の条件にて下地層用ニッケルめっき層を電解めっきにて形成した後、700℃、1分間の熱処理を行い鉄-ニッケル拡散層 14 を形成した。その後、さらに下記ベース組成浴に対して0.16ml/Lの脂肪族不飽和アルコール、0.38ml/Lの不飽和カルボン酸、0.3ml/Lのホルムアルデヒド、0.064ml/Lのメタノールを含む半光沢剤を、下記ベース組成浴に添加してなるめっき浴にて、下記条件で電解めっきを行い、鋼板 11 の鉄-ニッケル拡散層 14 上の表面に厚さ1

． $0\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルめっき層 12 を形成することで、鋼板 11 上にニッケルめっき層 12 が形成されてなる表面処理鋼板 1 を得た。

ベース浴組成：硫酸ニッケル 250 g/L 、塩化ニッケル 45 g/L 、ホウ酸 45 g/L

pH：4.3

浴温： 60°C

電流密度： 5 A/dm^2

[0073] そして、得られた表面処理鋼板 1 について、上述した方法にしたがって表面硬度および動摩擦係数の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0074] さらに、実施例 1 で得られた表面処理鋼板 1 について、原子間力顕微鏡（ブルカー・エイエックスエス株式会社製、Dimension icon）を用いて、 $1.0\text{ }\mu\text{m} \times 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の領域でニッケルめっき層 12 の表面の算術平均粗さ（Ra）を測定したところ、 4.54 nm であった。

[0075] 《実施例 2，3》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0076] 《比較例 1～3》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0077] [表1]

表_1

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温 T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times T/D + 4.5$	表面硬度 (HV)	動摩擦係数
実施例 1	有り	1.0	60	5	12.00	-1.50	257.07	0.40
実施例 2	有り	1.0	70	5	14.00	-2.50	256.03	0.39
実施例 3	有り	1.0	70	10	7.00	1.00	250.33	0.45
比較例 1	有り	1.0	60	15	4.00	2.50	235.00	0.48
比較例 2	有り	1.0	70	15	4.67	2.17	241.13	0.48
比較例 3	有り	1.0	70	20	3.50	2.75	239.10	0.47

[0078] なお、表 1 に記載の実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 3 について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板 1 の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも 150 ～ 200 であった。

[0079] 《実施例 4 ～ 7》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 2 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 12 の厚みが 1.5 μm となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0080] さらに、実施例 4 ～ 7 で得られた表面処理鋼板 1 について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、1.0 μm $\times$ 1.0 μm の領域でニッケルめっき層 12 の表面の算術平均粗さ (Ra) を測定したところ、それぞれ、5.65 nm (実施例 4)、6.90 nm (実施例 5)、10.00 nm (実施例 6) および 7.79 nm (実施例 7) であった。

[0081] 《比較例 4 ～ 6》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 2 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 12 の厚みが 1.5 μm となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0082] [表 2]

表 2

	鉄－ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温 T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times T/D + 4.5$	表面硬度 (HV)	動摩擦係数
実施例 4	有り	1.5	60	5	12.00	-1.50	311.13	0.27
実施例 5	有り	1.5	70	5	14.00	-2.50	320.83	0.23
実施例 6	有り	1.5	60	10	6.00	1.50	258.70	0.42
実施例 7	有り	1.5	70	10	7.00	1.00	296.63	0.41
比較例 4	有り	1.5	60	15	4.00	2.50	234.80	0.46
比較例 5	有り	1.5	60	20	3.00	3.00	250.43	0.48
比較例 6	有り	1.5	70	20	3.50	2.75	249.50	0.49

[0083] なお、表2に記載の実施例4～7および比較例4～6について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板1の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも150～220であった。

[0084] 《実施例8～11》

ニッケルめっき層12を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表3に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層12の厚みが2.0 μ mとなるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例1と同様にして表面処理鋼板1を作製し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0085] さらに、実施例8, 9で得られた表面処理鋼板1について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、50 μ m $\times$ 50 μ mの領域でニッケルめっき層12の表面の算術平均粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、93.20nm(実施例8)および80.40nm(実施例9)であった。50 μ m $\times$ 50 μ mの領域を測定して得られた画像を、図5Aおよび図5Bに示す。また、実施例8～10で得られた表面処理鋼板1について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、1.0 μ m $\times$ 1.0 μ mの領域でニッケルめっき層12の表面の算術平均粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、8.85nm(実施例8)、4.95nm(実施例9)および8.56nm(実施例10)であった。

[0086] 加えて、実施例8, 9で得られた表面処理鋼板1のニッケルめっき層12の表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子株式会社製、JSM-7100F)を用いて測定した。測定して得られた画像を、図6Aおよび図6Bに示す。図6Aおよび図6Bにおいては、灰色部分がニッケルめっき層12を構成するニッケルの粒子を示し、黒い部分がニッケルの粒子間の隙間を示す。

[0087] 《比較例7～10》

ニッケルめっき層12を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表3に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層12の厚

みが $2.0\mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例1と同様にして表面処理鋼板1を作製し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

[0088] さらに、比較例9，10で得られた表面処理鋼板1について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の領域でニッケルめっき層12の表面の算術平均粗さ（Ra）を測定したところ、それぞれ、 115.00nm （比較例9）および 124.00nm （比較例10）であった。 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の領域を測定して得られた画像を、図5Cおよび図5Dに示す。また、比較例9，10で得られた表面処理鋼板1について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、 $1.0\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$ の領域でニッケルめっき層12の表面の算術平均粗さ（Ra）を測定したところ、それぞれ、 11.70nm （比較例9）および 11.00nm （比較例10）であった。

[0089] 加えて、比較例9，10で得られた表面処理鋼板1のニッケルめっき層12の表面を、上記の走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定した。測定して得られた画像を、図6Cおよび図6Dに示す。図6Cおよび図6Dにおいては、灰色部分がニッケルめっき層12を構成するニッケルの粒子を示し、黒い部分がニッケルの粒子間の隙間を示す。

[0090] [表3]

表 3

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み（ μm ）	浴温T（ $^{\circ}\text{C}$ ）	電流密度D（ A/dm^2 ）	T/D（ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{dm}^2/\text{A}$ ）	$-0.5\times\text{T}/\text{D}+4.5$	表面硬度（HV）	動摩擦係数
実施例8	有り	2.0	60	5	12.00	-1.50	337.30	0.26
実施例9	有り	2.0	70	5	14.00	-2.50	371.57	0.24
実施例10	有り	2.0	60	10	6.00	1.50	307.70	0.41
実施例11	有り	2.0	70	10	7.00	1.00	332.97	0.36
比較例7	有り	2.0	60	15	4.00	2.50	282.00	0.46
比較例8	有り	2.0	70	15	4.67	2.17	285.00	0.47
比較例9	有り	2.0	60	20	3.00	3.00	296.90	0.48
比較例10	有り	2.0	70	20	3.50	2.75	281.57	0.48

[0091] なお、表3に記載の実施例8～11および比較例7～10について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板1の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも170～240であった。

[0092] 《実施例 1 2 ～ 1 5》

ニッケルめっき層 1 2 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 4 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 1 2 の厚みが $2.5 \mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0093] 《比較例 1 1 ～ 1 4》

ニッケルめっき層 1 2 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 4 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 1 2 の厚みが $2.5 \mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0094] [表4]

表 4

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温 T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times \text{T}/\text{D} + 4.5$	表面硬度 (HV)	動摩擦係数
実施例 12	有り	2.5	60	5	12.00	-1.50	389.03	0.26
実施例 13	有り	2.5	70	5	14.00	-2.50	411.00	0.20
実施例 14	有り	2.5	60	10	6.00	1.50	346.57	0.38
実施例 15	有り	2.5	70	10	7.00	1.00	371.20	0.35
比較例 11	有り	2.5	60	15	4.00	2.50	296.63	0.48
比較例 12	有り	2.5	70	15	4.67	2.17	305.67	0.46
比較例 13	有り	2.5	60	20	3.00	3.00	293.73	0.46
比較例 14	有り	2.5	70	20	3.50	2.75	303.93	0.47

[0095] なお、表 4 に記載の実施例 1 2 ～ 1 5 および比較例 1 1 ～ 1 4 について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板 1 の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも 1 8 0 ～ 2 6 0 であった。

[0096] 《実施例 1 6 ～ 1 9》

ニッケルめっき層 1 2 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 5 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 1 2 の厚みが $3.0 \mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を

表 5 に示す。

[0097] さらに、実施例 17, 18 で得られた表面処理鋼板 1 について、上記の原子間力顕微鏡を用いて、 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ の領域でニッケルめっき層 12 の表面の算術平均粗さ (R_a) を測定したところ、それぞれ、 $2.16\ \text{nm}$ (実施例 17) および $6.83\ \text{nm}$ (実施例 18) であった。

[0098] 《比較例 15～17》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 5 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 12 の厚みが $3.0\ \mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0099] [表 5]

表 5

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温 T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times T/D + 4.5$	表面硬度 (HV)	動摩擦係数
実施例 16	有り	3.0	60	5	12.00	-1.50	435.17	0.25
実施例 17	有り	3.0	70	5	14.00	-2.50	450.90	0.13
実施例 18	有り	3.0	60	10	6.00	1.50	361.77	0.42
実施例 19	有り	3.0	70	10	7.00	1.00	399.83	0.36
比較例 15	有り	3.0	60	15	4.00	2.50	327.23	0.45
比較例 16	有り	3.0	60	20	3.00	3.00	318.80	0.45
比較例 17	有り	3.0	70	20	3.50	2.75	324.73	0.43

[0100] なお、表 5 に記載の実施例 16～19 および比較例 15～17 について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板 1 の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも 200～280 であった。

[0101] 《比較例 18～25》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 6 に示すように変更するとともに、形成されるニッケルめっき層 12 の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ となるように、電解めっきの通電時間を調整した以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 6 に示す。

[0102] [表6]

表 6

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価	
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times T/D + 4.5$	表面硬度 (HV)	動摩擦係数
比較例18	有り	0.5	60	5	12.00	-1.50	217.40	0.43
比較例19	有り	0.5	70	5	14.00	-2.50	223.20	0.49
比較例20	有り	0.5	60	10	6.00	1.50	228.63	0.46
比較例21	有り	0.5	70	10	7.00	1.00	224.20	0.47
比較例22	有り	0.5	60	15	4.00	2.50	221.97	0.49
比較例23	有り	0.5	70	15	4.67	2.17	231.37	0.49
比較例24	有り	0.5	60	20	3.00	3.00	220.80	0.51
比較例25	有り	0.5	70	20	3.50	2.75	221.00	0.50

[0103] なお、表6に記載の比較例18～25について、上述した方法にしたがって表面処理鋼板1の光沢度の測定を行ったところ、光沢度はいずれも130～180であった。

[0104] 表1～5に示すように、電池容器の外面となる面に、上記式(1)および上記式(2)を満たす条件でめっき処理を行うことでニッケルめっき層12を形成した実施例1～19の表面処理鋼板1は、ニッケルめっき層12の厚みが同じである比較例1～17の表面処理鋼板1と比較して、表面硬度が高く、動摩擦係数は同等以下であった。すなわち、ニッケルめっき層12の厚みが1.0 μm である表1の実施例1～3と比較例1～3とを比較した場合に、実施例1～3は、比較例1～3より表面硬度が高く、動摩擦係数が低かった。同様に、ニッケルめっき層12の厚みが1.5 μm である表2の実施例4～7および比較例4～6、厚みが2.0 μm である表3の実施例8～11および比較例7～10、厚みが2.5 μm である表4の実施例12～15および比較例11～14、厚みが3.0 μm である実施例16～19および比較例15～17についても、それぞれ、実施例は、比較例より、表面硬度が高く、動摩擦係数が低かった。

なお、実施例1～19の表面処理鋼板1のニッケルめっき層12は、いずれも光沢度が150以上、かつ300以下であったため、半光沢であることが確認された。

また、図6A～図6Dに示すように、実施例8、9の表面処理鋼板1のニ

ッケルめっき層 12 は、比較例 9, 10 と比較して、ニッケルの粒子間の隙間（画像中の黒い部分）が、ニッケルの粒子（画像中の灰色部分）によって埋められており、すなわち、ニッケルの粒子間の隙間の溝が平滑化されており、これにより、ニッケルめっき層 12 の表面硬度が高くなっていると考えられる。

[0105] 一方、表 1～5 に示すように、ニッケルめっき層 12 を形成する際に、上記式（1）および上記式（2）のうち少なくとも一方の条件を満たさなかった比較例 1～17 の表面処理鋼板 1 は、ニッケルめっき層 12 の厚みが同じである実施例 1～19 と比較して、表面硬度が低く、動摩擦係数が高かった。

また、表 6 に示すように、ニッケルめっき層 12 の厚みを 1.0 μm 未満とした比較例 18～25 の表面処理鋼板 1 は、いずれも表面硬度が比較的低く、動摩擦係数が比較的高かった。

[0106] 《実施例 20》

基体として、低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板（厚さ 0.25 mm）を焼鈍して得られた鋼板 11 を準備した。

[0107] そして、準備した鋼板 11 について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記ベース組成浴に対して 0.16 ml/L の脂肪族不飽和アルコール、0.38 ml/L の不飽和カルボン酸、0.3 ml/L のホルムアルデヒド、0.064 ml/L のメタノールを含む半光沢剤を、下記ベース組成浴に添加してなるめっき浴にて、下記条件で電解めっきを行い、鋼板 11 の表面に厚さ 2.0 μm のニッケルめっき層 12 を形成することで、鋼板 11 上にニッケルめっき層 12 が形成されてなる表面処理鋼板 1 を得た。

ベース浴組成：硫酸ニッケル 250 g/L、塩化ニッケル 45 g/L、ホウ酸 45 g/L

pH：4.3

浴温：60℃

電流密度：5 A/dm²

[0108] そして、得られた表面処理鋼板 1 について、上述した方法にしたがって表面硬度の評価を行った。結果を表 7 に示す。

[0109] さらに、実施例 20 で得られた表面処理鋼板 1 について、上述した方法にしたがって動摩擦係数の評価を行ったところ、0.11 であった。

[0110] 《実施例 21～25》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 7 に示すように変更した以外は、実施例 20 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 7 に示す。

[0111] 《比較例 26～28》

ニッケルめっき層 12 を形成する際の電解めっきの浴温および電流密度を表 7 に示すように変更した以外は、実施例 20 と同様にして表面処理鋼板 1 を作製し、同様に評価を行った。結果を表 7 に示す。

[0112] [表7]

表 7

	鉄-ニッケル拡散層の有無	ニッケルめっき層の形成					評価
		ニッケルめっき層厚み (μm)	浴温 T ($^{\circ}\text{C}$)	電流密度 D (A/dm^2)	T/D ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{dm}^2/\text{A}$)	$-0.5 \times T/D + 4.5$	
実施例 20	無し	2.0	60	5	12.00	-1.50	354.83
実施例 21	無し	2.0	60	10	6.00	1.50	298.47
実施例 22	無し	2.0	70	5	14.00	-2.50	371.30
実施例 23	無し	2.0	70	10	7.00	1.00	361.67
実施例 24	無し	2.0	80	5	16.00	-3.50	411.27
実施例 25	無し	2.0	80	10	8.00	0.50	368.90
比較例 26	無し	2.0	50	10	5.00	2.00	280.00
比較例 27	無し	2.0	60	20	3.00	3.00	283.23
比較例 28	無し	2.0	70	20	3.50	2.75	284.73

[0113] 表 7 に示すように、電池容器の外面となる面に、上記式 (1) および上記式 (2) を満たす条件でめっき処理を行うことでニッケルめっき層 12 を形成した実施例 20～25 の表面処理鋼板 1 は、ニッケルめっき層 12 の厚みが同じである比較例 26～28 の表面処理鋼板 1 と比較して、表面硬度が高いという結果であり、これにより、動摩擦係数が低いものであると考えられる。実際に、実施例 20 の表面処理鋼板 1 は、動摩擦係数が 0.11 と低い

値であった。

なお、実施例 20～25 の表面処理鋼板 1 のニッケルめっき層 12 は、いずれも光沢度が 150 以上、かつ 300 以下であったため、半光沢であることが確認された。

- [0114] 一方、表 7 に示すように、ニッケルめっき層 12 を形成する際に、上記式 (1) および上記式 (2) のうち少なくとも一方の条件を満たさなかった比較例 26～28 の表面処理鋼板 1 は、ニッケルめっき層 12 の厚みが同じである実施例 20～25 と比較して、表面硬度が低いという結果であり、これにより、動摩擦係数が高いものであると考えられる。

符号の説明

- [0115] 1 a、1 b…表面処理鋼板
- 1 1…鋼板
 - 1 2…ニッケルめっき層
 - 1 3…ニッケル－コバルト合金めっき層
 - 1 4…鉄－ニッケル拡散層
- 2…アルカリ電池
- 2 1…正極缶
 - 2 1 1…正極端子
 - 2 2…負極端子
 - 2 3…正極合剤
 - 2 4…負極合剤
 - 2 5…セパレータ
 - 2 6…集電体
 - 2 7…ガスケット
 - 2 8…絶縁リング
 - 2 9…外装

請求の範囲

[請求項1] 鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に、電解めっきにより、半光沢のニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法において、

下記式（１）および下記式（２）を満たす条件でめっき処理を行うことで、前記ニッケルめっき層を形成する電池容器用表面処理鋼板の製造方法。

$$T/D \geq 6.0 \quad \dots (1)$$

$$X \geq -0.5 \times T/D + 4.5 \quad \dots (2)$$

（上記式（１）および上記式（２）中、 T は前記めっき処理に用いるめっき浴の浴温（℃）（ただし、 $60 \leq T \leq 80$ ）、 D は前記めっき処理を行う際の電流密度（ A/dm^2 ）（ただし、 $1 \leq D \leq 10$ ）、 X は形成する前記ニッケルめっき層の厚み（ μm ）（ただし、 $1.0 \leq X$ ））

[請求項2] 前記ニッケルめっき層を形成した後は、前記ニッケルめっき層の熱拡散処理を行わない請求項１に記載の電池容器用表面処理鋼板の製造方法。

[請求項3] 前記ニッケルめっき層を形成する前に、前記鋼板上に鉄－ニッケル拡散層を形成し、

前記ニッケルめっき層を、前記鉄－ニッケル拡散層を介して、前記鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面に形成する請求項１または２に記載の電池容器用表面処理鋼板の製造方法。

[請求項4] 鋼板における少なくとも電池容器の外側となる面の最表面に、半光沢のニッケルめっき層を有する電池容器用表面処理鋼板であって、

原子間力顕微鏡（AFM）により $1.0 \mu m \times 1.0 \mu m$ の領域で測定した場合における前記ニッケルめっき層の表面の算術平均粗さ（ R_a ）が、 $10 nm$ 以下である電池容器用表面処理鋼板。

[請求項5] 前記ニッケルめっき層の厚みが $1.0 \sim 3.0 \mu m$ である請求項４

に記載の電池容器用表面処理鋼板。

[請求項6] 接触子 6 mm 直径のクロムスチール球、100 gf 荷重、回転半径 10 mm、10 回転の条件で測定した場合における前記ニッケルめっき層の表面の動摩擦係数が 0.45 以下である請求項 4 または 5 に記載の電池容器用表面処理鋼板。

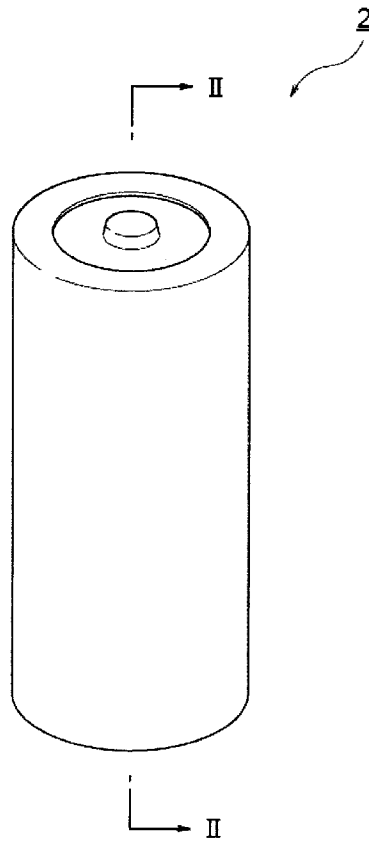
[請求項7] 前記ニッケルめっき層は、結晶面方位の 111 面、200 面、220 面および 311 面の中での 200 面の存在割合が 40% 超である請求項 4～6 の何れか一項に記載の電池容器用表面処理鋼板。

[請求項8] 前記鋼板と前記ニッケルめっき層との間に鉄－ニッケル拡散層をさらに有する請求項 4～7 の何れか一項に記載の電池容器用表面処理鋼板。

[請求項9] 請求項 4～8 の何れか一項に記載の電池容器用表面処理鋼板を備える電池容器。

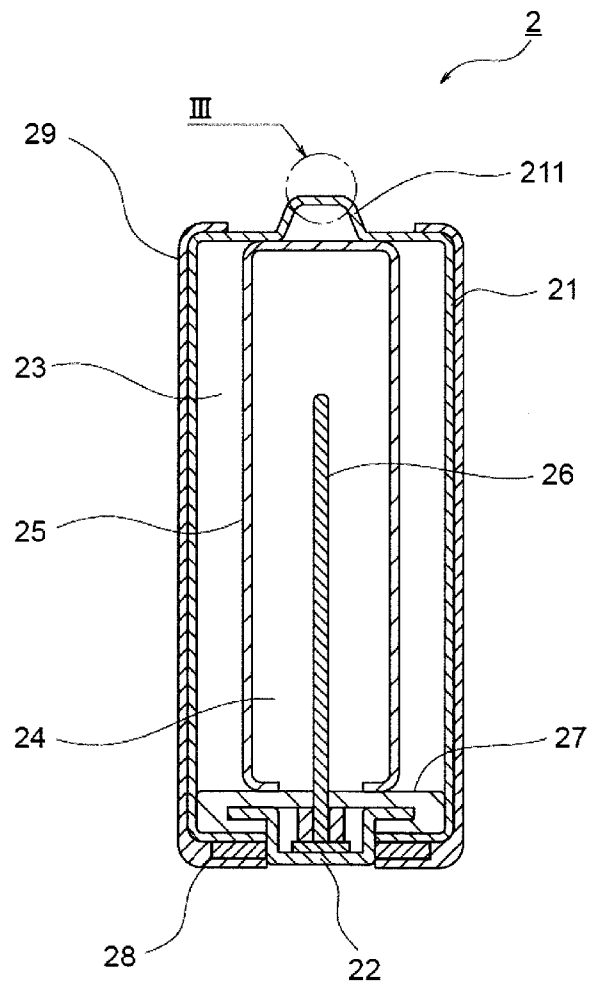
[請求項10] 請求項 9 に記載の電池容器を備える電池。

[図1]

図 1

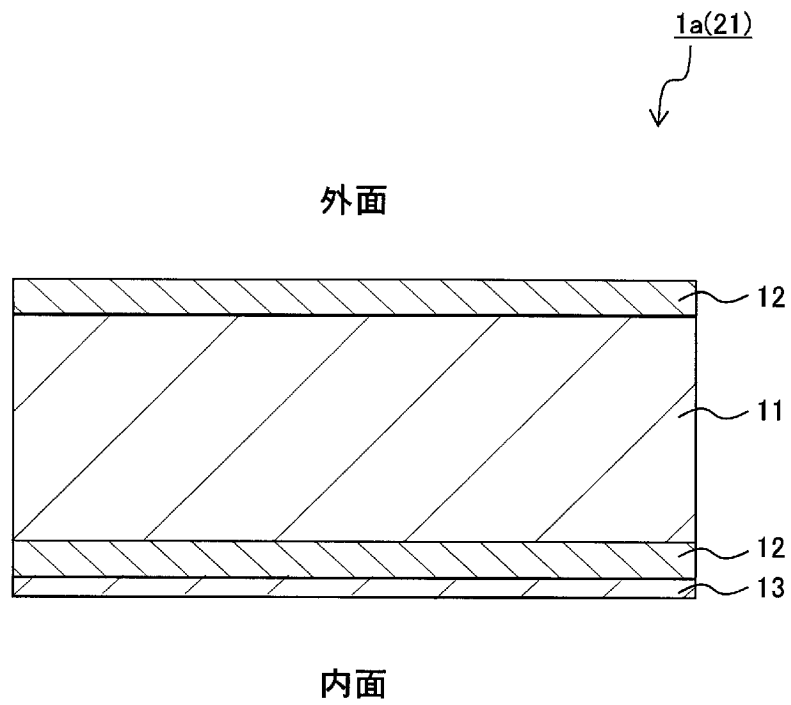
[図2]

図 2



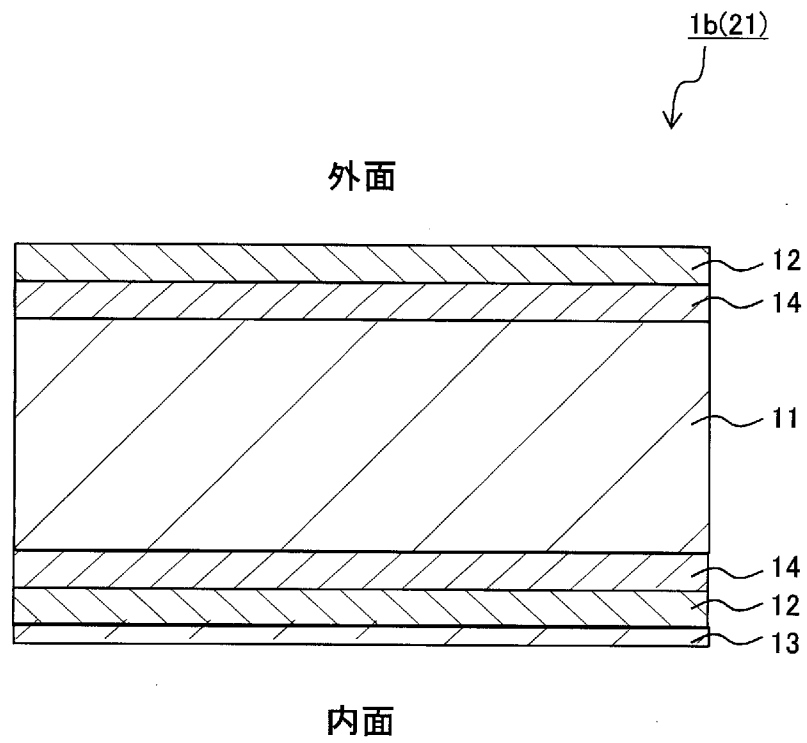
[図3]

図 3



[図4]

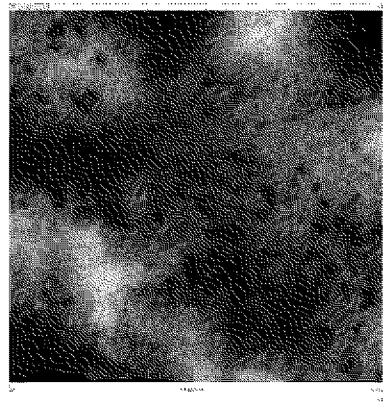
図 4



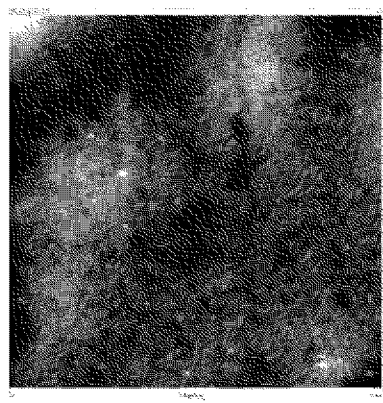
[図5]

図 5

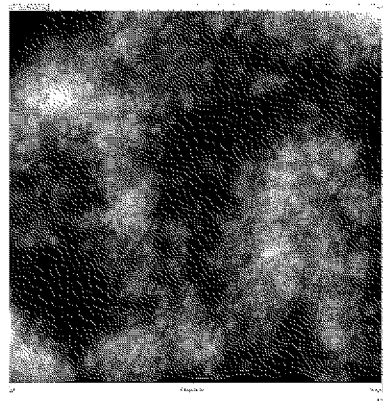
(A) 実施例8



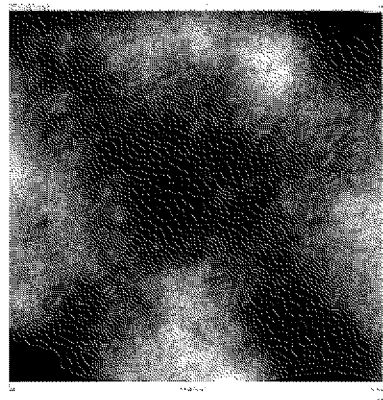
(B) 実施例9



(C) 比較例9



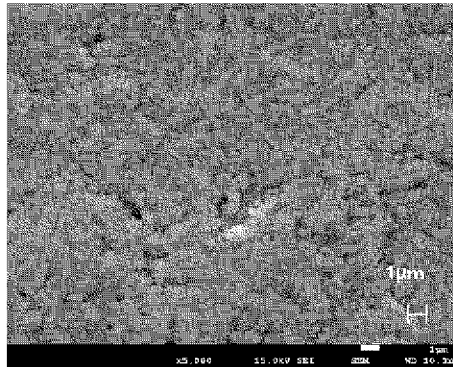
(D) 比較例10



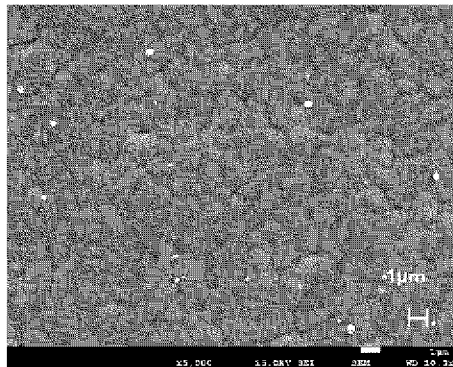
[図6]

図 6

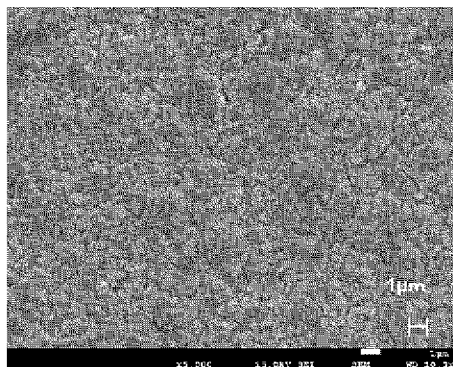
(A) 実施例8



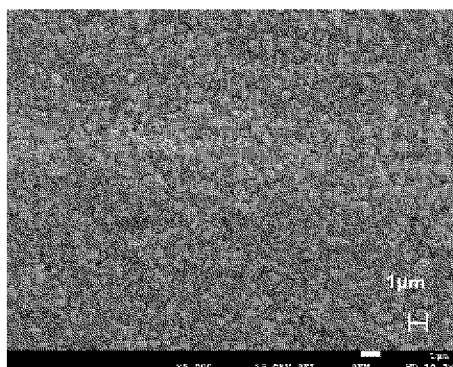
(B) 実施例9



(C) 比較例9



(D) 比較例10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/14(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D5/14, C25D5/26, C25D5/50, C25D7/00, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2000/065672 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 November 2000 (02.11.2000), page 7, line 24 to page 8, line 26; page 9, line 22 to page 11, table 1 & JP 3678347 B2 & AU 3841100 A	1, 2 3, 7-10
X Y	WO 2011/083562 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), claim 1; paragraphs [0025], [0026], [0031] & US 2013/0209867 A1 paragraphs [0114] to [0122]; table 2; claim 1 & EP 2523233 A1 & CN 102763237 A & KR 10-2012-0130076 A	4, 5, 8-10 3, 6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October 2017 (05.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-218043 A (Nippon Steel Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraphs [0032], [0035] (Family: none)	6-10
Y	WO 2011/083559 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0021] to [0024] & US 2013/0086971 A1 paragraphs [0070] to [0075] & EP 2522763 A1 & CN 102782193 A & KR 10-2012-0112613 A	7-10
A	JP 11-61484 A (Nippon Steel Corp.), 05 March 1999 (05.03.1999), claim 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/14(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D5/14, C25D5/26, C25D5/50, C25D7/00, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2000/065672 A1（東洋鋼板株式会社）2000.11.02, 第7頁第24行-第8頁第26行, 第9頁第22行-第11頁表1 & JP 3678347 B2 & AU 3841100 A	1, 2 3, 7-10
X Y	WO 2011/083562 A1（東洋鋼板株式会社）2011.07.14, 請求項1, 段落[0025], [0026], [0031] & US 2013/0209867 A1, [0114]-[0122], TABLE 2, claim 1 & EP 2523233 A1 & CN 102763237 A & KR 10-2012-0130076 A	4, 5, 8-10 3, 6-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

萩原 周治

4E

9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-218043 A (新日本製鐵株式会社) 2004. 08. 05, 段落[0032], [0035] (ファミリーなし)	6-10
Y	WO 2011/083559 A1 (東洋鋼板株式会社) 2011. 07. 14, 段落 [0021]-[0024] & US 2013/0086971 A1, [0070]-[0075] & EP 2522763 A1 & CN 102782193 A & KR 10-2012-0112613 A	7-10
A	JP 11-61484 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 03. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-10