



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

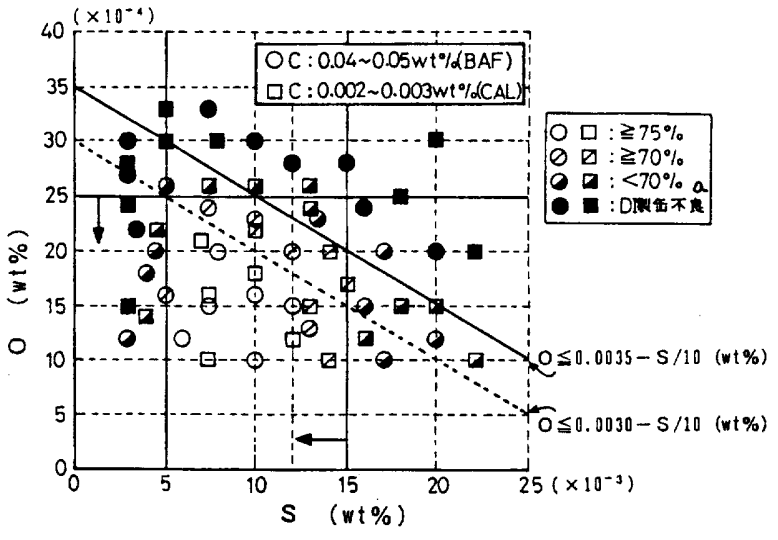
<p>(51) 国際特許分類6 C22C 38/00, 38/06, 38/54, H01M 2/02, C25D 5/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/29217</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月14日(14.08.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00327</p> <p>(22) 国際出願日 1997年2月7日(07.02.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/48147 1996年2月8日(08.02.96) JP 特願平8/48148 1996年2月8日(08.02.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社(NKK CORPORATION)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 細谷佳弘(HOSOYA, Yoshihiro)[JP/JP] 谷川克己(TANIKAWA, Katsumi)[JP/JP] 小島克己(KOJIMA, Katsumi)[JP/JP] 粟屋 敬(AWAYA, Takashi)[JP/JP] 古屋博英(FURUYA, Hirohide)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 苔米地正敏(TOMABECHI, Masatoshi) 〒104 東京都中央区京橋1丁目17番4号 杉江ビル9階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: STEEL SHEET FOR TWO-PIECE BATTERY CAN EXCELLENT IN MOLDABILITY, SECONDARY WORK EMBRITTLEMENT RESISTANCE, AND CORROSION RESISTANCE

(54) 発明の名称 成形加工性、耐二次加工脆性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板

(57) Abstract

A steel sheet for two-piece battery cans which has moldability excellent enough to permit the thickness of the side body of a can to be reduced by drawing and ironing and, when formed into cans, preferably possesses a high can strength and excellent secondary work embrittlement resistance and corrosion resistance. The steel sheet contains S and O (O: total oxygen content) so as to satisfy the requirements of S: 0.005 to 0.015 wt.%, preferably 0.005 to 0.012 wt.%, O: 0 to 0.0025 wt.%, $[S/10+O] \leq 0.0035$ (wt.%), preferably, $[S/10+O] \leq 0.0030$ (wt.%), and preferably further contains B in an amount of 0.0005 to 0.0015 wt.% so as to satisfy the requirement of $0.2 \leq B/N \leq 1.0$, or alternatively, at most 0.10 wt.% in total of at least one member selected among Cr: 0.03 to 0.10 wt.% and Ni: 0.01 to 0.10 wt.%. When it is desirable to ensure particularly excellent corrosion resistance, at least Ni plating or Fe-Ni alloyed plating is formed on both sides of the steel sheet.



a ... Failure to prepare can by drawing and ironing

(57) 要約

この発明は、D I 成形による側胴部の薄肉化が可能な優れた成形加工性を有するとともに、さらに好ましくは、製缶された状態で高い缶体強度と優れた耐二次加工脆性及び耐食性を有する2ピース電池缶用鋼板を得ることを目的とする。このため本発明の2ピース電池缶用鋼板は、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%好ましくは0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ (wt%)好ましくは $[S/10+O] \leq 0.0030$ (wt%)を満足する範囲で含有し、さらに好ましくは、Bを0.0005～0.0015wt%で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有するか、若しくはCr：0.03～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、特に優れた耐食性を確保する場合には、鋼板の両面に少なくともNiめっき層またはFe-Ni合金化めっき層を形成する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	RD	ロンドン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KR	韓国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	韓国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明 細 書

成形加工性、耐二次加工脆性および耐食性の優れた 2 ピース電池缶用鋼板

技術分野

本発明は、D I (“Draw and Ironing” 以下同様) 成形に好適な 2 ピース電池缶用鋼板に関する。

背景技術

最近、電池缶の分野では缶体の軽量化、製造工程の簡略化、素材および製造コスト低減、さらには側胴部の薄肉化による充填剤の容量増加等の観点から、電池のプラス端と側胴部を一体成形した所謂 2 ピース電池缶が開発され（特公平 7-99686 号公報）、既に実用化されている。この 2 ピース電池缶の製缶は、板厚 0.4~0.5 mm 程度の鋼板を円形にブランクした後、円筒状に深絞り成形する工程と、この円筒パーツを複数のしごきダイによってしごき加工する工程とによって、側胴部の胴長を稼ぐと同時に缶壁厚を薄くするもので、側胴部の缶壁は最終的に 0.15 mm 以下の厚さまで薄肉化される。

したがって、この 2 ピース電池缶用鋼板には、しごき加工等における良好な成形加工性ととも、缶体に加工された状態で高い缶体強度と優れた耐二次加工脆性を有すること等が要求される。また、2 ピース電池缶は端子部等が腐食し易いことから素材鋼板には優れた耐食性も要求され、このため 2 ピース電池缶用鋼板には耐食性を確保するために Ni めっきが施されるのが一般的である。

従来、2 ピース電池缶に使用される鋼板に関して次のような提案がなされている。

- ① 電池特性および耐食性を考慮して、D I 成形時に缶体表面に形成される微小な割れが電池性能に有効であるとする技術（特開平 5-21044 号

2

公報)

- ② 鋼板の面内異方性とコイル幅方向の均質性を改善するために、熱延および冷延工程での温度の均質化と伸び率の均一化を図り、最終的な鋼板の r 値と Δr 値を規定した技術 (特開平 6-344003 号公報)
- ③ 2 ピース電池缶用途の鋼板を連続焼鈍で製造するために、鋼中炭素量を 0.009 wt % 以下 (実質的には 0.002 ~ 0.003 wt %) にする技術 (特開平 6-346150 号公報)
- ④ D I 成形時の型寿命を延ばすために鋼板の表面粗さを規定した技術 (特開平 6-346282 号公報)
- ⑤ 電池缶の耐食性の観点から、Ni めっき層の膜厚および形態を制御する技術 (特開平 6-346284 号公報)

これらの従来技術は、先に述べた特公平 7-99686 号公報が開示する 2 ピース電池缶に供される鋼板およびその製造法について規定したものであるが、いずれの提案にも優れた D I 成形性が得られ、且つ缶体に要求される缶体強度と優れた耐二次加工脆性、Ni めっき性や Ni 拡散処理時の均質拡散性、耐食性等が得られるような最適な鋼成分条件について明確な指針は示されておらず、缶側胴部の薄肉化に対応した下地鋼板の製造技術を示すものではない。特に、今後缶体側胴部の更なる薄肉化が進んだ場合、製缶工程での材料起因の割れやしわ発生という問題に加えて、製鋼性介在物に対する管理が益々厳しくなることが予想され、上述した従来技術はこのような課題に十分に対応できるものではない。

したがって、本発明の目的は上記した従来技術の問題を解決し、D I 成形によって 2 ピース電池缶に製缶される際に、缶体側胴部の薄肉化に対応できる良好な成形加工性を有する 2 ピース電池缶用鋼板を提供することにある。

また本発明の他の目的は、D I成形の際の優れた成形加工性を有するとともに、缶体加工された状態で高い缶体強度と優れた耐二次加工脆性を有し、しかも優れた耐食性を兼ね備えた鋼板、とりわけ薄肉比率70%以上という側胴部の薄肉化を伴うD I成形を受けた場合でもフランジ割れやしごき割れを生じることがなく、しかも製缶後において高度の缶体強度と優れた耐二次加工脆性及び端子エンボス加工部等の耐食性を得ることができる2ピース電池缶用鋼板を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上述した諸特性を兼ね備えた2ピース電池缶用鋼板を得るために、板厚0.4mmの電池缶用冷延鋼板について鋼中に分布する微細介在物の構造を解析し、その解析結果と鋼板を2ピース電池缶相当の円筒成形缶にD I成形した時のアイアニング割れ発生状況との関係を調査した。その結果、アイアニング割れを引き起こす主因が、製鋼性の酸化物系非金属介在物と熱延工程以降の固相反応によって鋼中に析出したMnSであること、とりわけ鋼中に存在する僅かな酸化物系または硫化物系非金属介在物が、D I成形時の缶体側胴部やフランジ部の割れを引き起こす原因となっていることが判明した。

本発明はこのような事実に基づき、酸化物系非金属介在物と硫化物系非金属介在物の制御が2ピース電池缶の缶体側胴部の更なる薄肉化に重要であるという観点から、これら介在物の絶対量を支配する鋼中のOとSの含有量の最適範囲を規定した。

また本発明では、OとSが上記の最適範囲に規制された鋼中に適量のBを添加することにより、D I成形した際のマイクロクラックの伝播阻止と高い缶体強度を確保できること、特に、しごき加工による薄肉化の際に地鉄に達するような微小な割れが缶体側胴部に発生することが回避され、これにより優れた耐

二次加工脆性と缶体強度を確保しつつ更なる缶体側胴部の薄肉化が可能になるとともに、端子周辺の曲げ変形部の外面耐食性も向上することを見出し、かかる知見に基づき鋼板中に適量のBを添加するものである。

さらに本発明では、DI成形された2ピース電池缶は製缶時に缶体側胴部や端子部周辺の曲げ加工部に形成される微小な割れが地鉄に伝播することにより外面耐食性が劣化するが、地鉄（下地鋼板）に適量のCr、Niを単独若しくは複合添加することにより、そのような外面耐食性の劣化を抑制できることを見出し、かかる知見に基づき鋼板中に適量のCrおよび/またはNiを添加するものである。

すなわち、本発明の特徴とする構成は以下の通りである。

- (1) SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
- (2) SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
- (3) Bを0.0005～0.0015wt%で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性、耐二次加工脆性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
- (4) 上記(3)の2ピース電池缶用鋼板において、SとO（但し、O：全酸素含

5

有量)をS:0.005~0.012wt%、O:0~0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ (wt%)を満足する範囲で含有する、成形加工性、耐二次加工脆性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

(5) 上記(3)または(4)の2ピース電池缶用鋼板において、Cr:0.03~0.10wt%、Ni:0.01~0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有する、成形加工性、耐二次加工脆性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

(6) Cr:0.03~0.10wt%、Ni:0.01~0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO(但し、O:全酸素含有量)をS:0.005~0.015wt%、O:0~0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ wt%を満足する範囲で含有する、成形加工性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

(7) 上記(6)の2ピース電池缶用鋼板において、SとO(但し、O:全酸素含有量)をS:0.005~0.012wt%、O:0~0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ wt%を満足する範囲で含有する、成形加工性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

(8) 上記(6)または(7)の2ピース電池缶用鋼板において、Cr:0.05~0.10wt%、Ni:0.03~0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有する、成形加工性および耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

(9) 上記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(8)の鋼板の両面に、少なくともNiめっき層またはFe-Ni合金化めっき層を有する2ピース電池缶用鋼板。

6

このような本発明の2ピース電池缶用鋼板によれば、D I成形によって2ピース電池缶に製缶する際に、側胴部の薄肉化に対応できる良好な成形加工性を有するとともに、缶体に加工された状態で高い缶体強度と優れた耐二次加工脆性を有し、しかも優れた耐食性を有している。特に、2ピース電池缶の側胴部が従来水準に較べて更に薄肉化した場合でもフランジ割れやしごき割れを生じることがなく、しかも高度の缶体強度と優れた耐二次加工脆性及び端子エンボス加工部等の耐食性を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、2ピース電池缶用鋼板をD I成形した際の、しごき加工における限界しごき率と鋼板のS量及びO量との関係を示すグラフである。

図2は、2ピース電池缶用鋼板をD I成形して製造された円筒成形缶について、その側胴部を扁平に圧縮し、脆性破壊することなく側胴部が密着可能であったしごき薄肉化率と鋼板のB添加量との関係を示すグラフである。

図3は、2ピース電池缶用鋼板の限界絞り比及び絞り比：1.9でカップ成形したときの耳率と鋼板中のB/Nとの関係を示すグラフである。

図4は、2ピース電池缶用鋼板をD I成形して製造された円筒成形缶について、接触抵抗値の増加の度合いより評価される端子部の耐食性と鋼板中のB添加量との関係を示すグラフである。

図5は、B無添加の2ピース電池缶用鋼板をD I成形して製造された円筒成形缶について、接触抵抗値の増加の度合いより評価される端子部の耐食性と鋼板中のNi, Cr添加量との関係を示すグラフ

図6は、B添加の2ピース電池缶用鋼板をD I成形して製造された円筒成形缶について、接触抵抗値の増加の度合いより評価される端子部の耐食性と鋼板中のNi, Cr添加量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に至った経緯と本発明の詳細及び限定理由について説明する。

まず本発明では、2ピース電池缶用鋼板に求められるしごき加工時の耐しごき割れ性の観点から鋼中のS量とO量（但し、O：全酸素含有量、以下同様）を規定する。図1は、S量とO量が異なる鋼板（BAF：箱焼鈍材、CAL：連続焼鈍材であり、“C”は各焼鈍材のC量を表わす。以下同様）を素材として、DI成形により2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、その際の限界しごき率（しごき加工においてアイアニング割れが発生しないしごき率の上限）に及ぼすS量とO量の影響を示したものである。

図1によれば、 $0.005 \text{ wt} \% \leq S \leq 0.015 \text{ wt} \%$ 、 $O \leq 0.0025 \text{ wt} \%$ 、 $[S/10 + O] \leq 0.0035 \text{ (wt\%)}$ の範囲において70%以上の限界しごき率が、さらに $0.005 \text{ wt} \% \leq S \leq 0.012 \text{ wt} \%$ 、 $O \leq 0.0025 \text{ wt} \%$ 、 $[S/10 + O] \leq 0.0030 \text{ (wt\%)}$ の範囲において75%以上の高い限界しごき率が得られることが判る。なお、S量が $0.005 \text{ wt} \%$ 未満の領域で耐しごき割れ性が劣るのは、熱間圧延時のスケール剥離性の劣化に起因したスケール性表面欠陥がアイアニング時の割れを誘起するためである。

以上の結果から本発明では、鋼板中のS量とO量を $0.005 \text{ wt} \% \leq S \leq 0.015 \text{ wt} \%$ 、 $O \leq 0.0025 \text{ wt} \%$ （0%の場合を含む）、 $[S/10 + O] \leq 0.0035 \text{ (wt\%)}$ の範囲、より好ましくは $0.005 \text{ wt} \% \leq S \leq 0.012 \text{ wt} \%$ 、 $O \leq 0.0025 \text{ wt} \%$ （0%の場合を含む）、 $[S/10 + O] \leq 0.0030 \text{ (wt\%)}$ の範囲に規定する。

次に、B添加による缶体強度の向上と耐二次加工脆性の改善効果について検討した結果について述べる。

S量とO量が上記の本発明範囲（S：0.005～0.010wt%、O：0.0010～0.0015wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ wt%）に調整され且つB添加量が異なる鋼板を素材として、DI成形により種々のしごき薄肉化率（しごき加工による薄肉化率）で2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、この円筒成形缶の側胴部を扁平に圧縮して、脆性破壊することなく側胴部が密着可能であった限界しごき薄肉化率を調べた。図2は、その結果を限界しごき薄肉化率とB添加量との関係で整理して示したものである。

図2によれば、鋼板に0.0003wt%以上のBを添加することにより、高い薄肉化率のしごき成形に伴う加工脆化現象が顕著に改善されることが判る。これは、鋼中に適量のBを添加することによってフェライト結晶粒界や結晶と炭化物等の界面の結合力が上昇し、微細な割れが伝播しにくくなるためであると考えられる。また、C量が50ppm以下でTi、Nb等の炭窒化物形成元素が添加された鋼板ではしごき率が高くなると粒界の割れ感受性が高まるため、微量のB添加はこうした感受性を鈍化させるためにも有効な手段であると考えられる。

一方、B量が0.0015wt%を超えると下地鋼板の強度が上昇し、成形荷重の増大によりDI成形時に型かじり等の製缶不良を生じる場合がある。

一方、BはAlとともに鋼中の微量NをBNとして析出させ、時効性を改善するとともにコイル内の材質の均質性を改善するのにも有効な元素であるが、N量との関係でBを過剰に添加すると深絞り性の劣化や面内異方性の顕在化という問題を生じる。図3は、S量とO量が上記の本発明範囲（S：0.008～0.012wt%、O：0.0010～0.0018wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ wt%）に調整され且つB/Nが異なる鋼板について、限界絞り比と絞り比：1.9でカップ成形したときの耳率に及ぼすB/Nの影響

を示したものである。同図によれば、 B/N が0.2以上で耳率の改善が認められ、一方、 B/N が1.0を超えると再び耳率の劣化が認められる。

一般に2ピース電池缶用鋼板はNiめっきが施され、めっきままの状態または熱拡散処理によりめっき層の一部または全部をFe-Ni合金層とした状態でDI成形に供される。このようなDI成形においてしごき率：70%以上、或いはさらに厳しいしごき率：75%以上というようなしごき加工が行われた場合、鋼板表層のNiめっき層やFe-Ni合金層が破壊されるとともに、缶体としごきダイとの潤滑状態が劣化してめっき層に微小な毛割れが生じるようになる。このような状態に至ってはNiめっき層またはFe-Ni合金層による耐食性の向上効果が十分に発揮できなくなる。

本発明では、このように高いしごき率でしごき加工を行う際に不可避免的に発生していた微小な毛割れ、すなわち地鉄の結晶粒界または結晶粒と炭化物等の第二相との界面を起点として発生する微小な毛割れを防止するのにもBの添加が有効であり、耐食性を効果的に改善できることを見出した。したがって、このような観点からも、Bの適量添加によって2ピース電池缶の限界しごき率を高めることができる。

2ピース電池缶用鋼板におけるBの添加が耐食性に及ぼす影響を調べるため、S量とO量が上記の本発明範囲（S：0.008～0.012wt%、O：0.0010～0.0018wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ wt%）に調整され且つB添加量が異なる鋼板にめっき厚が1 μ m、2 μ m、4 μ mのNiめっきを施し、これらの鋼板を素材としてDI成形により2ピース電池缶相当の円筒缶を製缶し、この円筒缶を32℃、85%RHの環境に100時間保持したときの端子部の接触抵抗の増加の度合いを調べ、端子部の耐食性を評価した。図4は、端子部の接触抵抗値の増加の度合いと鋼板のB添加量との関係

を示したもので、B量が0.0005wt%以下において端子部の接触抵抗の増加の度合いが急激に上昇している。このことは図2に示したB添加による下地鋼板の靱性（耐二次加工脆性）の改善が、DI成形時に電池缶の端子部や側胴部に形成される微小な毛割れを防止することにも有効に作用していることを示唆しており、Bの適量添加によって高温多湿環境下での接触抵抗の増大抑止効果が得られ、耐食性が効果的に向上するものである。

ここで、図2に示したように耐二次加工脆性はB：0.0003wt%以上において改善効果が認められるが、図4によればB添加により耐食性の改善効果が顕著に現れるのはB：0.0005wt%以上であり、したがって、本発明では2ピース電池缶では耐食性が極めて重要な要求性能であることを考慮し、Bの下限を0.0005wt%と規定する。一方、図2に示されるようにB量が0.0015%を超えると製缶上の問題が顕在化するため、B量の上限を0.0015wt%と規定する。さらに本発明では、図3の結果に基づきB量（wt%）をN量（wt%）との関係で B/N ：0.2～1.0の範囲に規定する。

次に、Ni、Cr添加による耐食性の改善効果を検討した結果について述べる。

本発明では、高いしごき率（例えば、しごき率：75%以上）でしごき加工を行う際に不可避免的に発生していた微小な毛割れ、すなわち地鉄の結晶粒界または結晶粒と炭化物等の第二相との界面を起点として発生する微小な毛割れと上述しためっき層の破壊とが、単に缶体の外面腐食を促進させるだけでなく、端子部の接触抵抗の増加を促進させることによって缶体の耐食性を劣化させていることに着目し、このようなDI成形時の鋼板表層部のダメージに起因する耐食性の劣化を下地鋼板に適量のCrおよび/またはNiを添加によって抑止するものである。

11

2ピース電池缶用鋼板（B無添加の2ピース電池缶用鋼板）におけるNi、Crの添加が耐食性に及ぼす影響を調べるため、S量、O量が本発明範囲（S：0.008～0.012wt%、O：0.0010～0.0018wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035 \text{ wt\%}$ ）に調整された鋼（B無添加鋼）にNi、Crをそれぞれ単独で且つ添加量を種々変化させて添加した鋼板を下地鋼板として、これにめっき厚が2 μm 、4 μm のNiめっきを施し、この鋼板を素材としてDI成形により2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、この円筒成形缶を32℃、85%RHの環境に100時間保持したときの端子部の接触抵抗の増加の度合いを調べ、端子部の耐食性を評価した。図5は、端子部の接触抵抗値の増加の度合いと鋼板のNi、Crの各添加量との関係を示したもので、0.03wt%以上（より好ましくは0.05wt%以上）のCrまたは0.01wt%以上（より好ましくは0.03wt%以上）のNiを添加することにより、端子部の外面耐食性が効果的に改善されることが判る。

しかし、Crを0.10wt%を超えて添加すると下地鋼板の極表層部にCrの緻密な酸化皮膜が形成され、これがNiめっき等のめっき性を劣化させて耐食性の劣化を招く。また、Niを0.10wt%を超えて添加すると地鉄の強度が上昇し、しごき加工時の面圧が上昇して型かじりを起こしやすくなる。

以上の理由から、Cr、Niの添加量は、それぞれCr：0.03～0.10wt%好ましくは0.05～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%好ましくは0.03～0.10wt%とする。

さらに、NiとCrの合計添加量が0.10wt%を超えると下地鋼板の強度が上昇し、しごき成形時の面圧が上昇して型かじり等の製缶不良が発生する場合があります、このためNi+Cr量は0.10wt%を上限とする。

また、上述したB添加の2ピース電池缶用鋼板においても、Cr、Niを単

12

独または複合して添加することができる。このようにB添加の本発明鋼板においてCr、Niを単独または複合して添加する目的は、Bを適量添加した場合でも工具や加工条件によっては上述したような微小な毛割れが下地鋼板内に伝播するおそれがあり、このような場合を想定してCr、Niの添加により鋼板に耐食性を付与することにある。

B添加の2ピース電池缶用鋼板におけるNi、Crの添加が耐食性に及ぼす影響を調べるため、S量、O量及びB量が本発明範囲（S：0.008～0.012wt%、O：0.0010～0.0018wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ wt%、B：0.0005wt%）に調整された鋼にNi、Crをそれぞれ単独で且つ添加量を種々変化させて添加した鋼板を下地鋼板として、これにめっき厚が2 μ mのNiめっきを施し、この鋼板を素材としてDI成形により2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、この円筒缶の端子部の耐食性を図4と同一の条件で評価した。図6は、端子部の接触抵抗値の増加の度合いと鋼板のNi、Crの各添加量との関係を示したもので、0.03wt%以上のCrまたは0.01wt%以上のNiを添加することにより、Bを単独添加した場合に較べて耐食性がより一層向上することが判る。

しかし、上述したB無添加の本発明鋼板の場合と同様にCrを0.10wt%を超えて添加すると下地鋼板の極表層部にCrの緻密な酸化皮膜が形成され、これがNiめっき等のめっき性を劣化させて耐食性の劣化を招く。また、Niを0.10wt%を超えて添加すると地鉄の強度が上昇し、しごき加工時の面圧が上昇して型かじりを起こしやすくなる。

以上の理由から、B添加の2ピース電池缶用鋼板におけるCr、Niの添加量も、それぞれCr：0.03～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%とする。

13

さらに、NiとCrの合計添加量が0.10wt%を超えると下地鋼板の強度が上昇し、しごき成形時の面圧が上昇して型かじり等の製缶不良が発生する場合があります、このためNi+Cr量は0.10wt%を上限とする。

本発明鋼板は、上記した成分元素以外の成分元素については特段の限定を行わなくても所望の効果が得られるが、DI成形性等の観点からは必要以上に強度レベルが高かったり或いは固溶Cが過剰に残留しているような状態は好ましくなく、良好な2ピース電池缶の製造に支障をきたすおそれがある。このため、鋼中の主要元素に関しては以下ような範囲とすることが好ましい。

C： Cは2ピース電池缶に要求される、耐圧強度、パネル強度、座屈強度等の強度レベルを確保する上で極めて重要な元素である。しかし、Cは0.02wt%を超える分については圧延方向に展伸した群落状のセメンタイトとして析出し、また0.02wt%以下の分については、焼鈍中にフェライト粒界或いはフェライト粒内にセメンタイト(Fe_3C)として析出するため、これらの炭化物と母相の界面が割れの起点となり易い。特に連続焼鈍法で製造される鋼板は、通常の下炭素鋼では固溶Cが残留し易く、歪時効性が問題となる。また、箱焼鈍法によって鋼中の固溶Cを完全に析出させた場合でも、過剰なCはセメンタイトやパーライトの体積率の増加をもたらす、素材の強度レベルを上昇させる。したがって、本発明の効果を最大限に発揮するためには上記の観点からC量の上限を定めることが好しく、C量の上限は下地鋼板が連続焼鈍材の場合には0.03wt% (0%の場合を含む)、また、下地鋼板が箱焼鈍材の場合には0.06wt% (0%の場合を含む) とすることが好ましい。

Si： Siが鋼板中に過剰に添加されるとNiめっき性が阻害されるため、Siは0.03wt%以下 (0%の場合を含む) とすることが好ましい。

Mn： Mnは、鋼中のSをMnSとして析出させることによってスラブの

14

熱間割れを防止する効果があり、このような観点からは鋼中に不可欠な元素である。しかし、Mnは鋼の耐食性には必ずしも好ましい元素ではなく、特に電池缶の耐食性を確保するという観点からは極力少ない方が好ましい。このためMnは、Sを析出固定するために最低限必要な0.1wt%を下限とし、一方、耐食性およびNiめっき等のめっき性を確保するという観点から0.3wt%を上限とすることが好ましい。

P: PはNiめっき等のめっき性の観点からは極力少ない方が好ましいが、0.02wt%以下の範囲であれば実用上の影響はなく、このためPは0.02wt%以下(0%の場合を含む)とすることが好ましい。

S, O: 先に述べたようにS及びOは2ピース電池缶用鋼板の組成において規制が必要とされる特に重要な元素である。これらのうちSはMnSとして鋼中に存在し、2ピース電池缶の製缶時におけるしごき割れの起点になり易い。また、Oは鋼中で主としてAl₂O₃系介在物として存在し(稀にCaO, MnO系介在物として残留することがある)、こうした酸化物系介在物はMnSとともにDI製缶時の割れを助長する。このため本発明では、図1の結果に基づきS量及びO量(全酸素含有量)を先に述べた範囲に規定する。

sol. Al: sol. Alは鋼中NをAlNとして析出させることで、固溶Cと同じく動的歪時効現象によって鋼板の局部延性を低下させる固溶Nによる弊害を軽減する。しかし、sol. Al量を高めるために多量のAl添加を行うと微小なAl₂O₃介在物が残留し易くなり、この介在物の存在によりDI製缶時の割れが助長される結果となる。このためsol. Al量は、鋼中NをAlNとして析出させるために最低限必要な0.01wt%を下限とし、一方、2ピース電池缶の製缶性を阻害しないため0.10wt%を上限とすることが好ましい。

15

N: NはAIN、BNとして析出して無害化される傾向にあるが、その含有量は製鋼技術上可能な限り少ない方が好ましく、通常、0.004wt%以下(0%の場合を含む)とすることが好ましい。

本発明鋼板は2ピース電池缶に製缶した後の耐食性を確保するため、通常、鋼板の両面にめっき層および/または合金化めっき層等の耐食被覆層を形成して使用される。適用されるめっき層、合金化めっき層としては、耐食性を確保できるものであればその種類に特別な制約はなく、単層または複層のめっき層および/またはこのめっき層を熱拡散処理して得られた合金化めっき層を鋼板の両面に形成すればよい。

但し、特に優れた耐食性を得るためには、少なくともNiめっき層またはFe-Ni合金化めっき層を設けることが好ましい。Fe-Ni合金化めっき層はNiめっき層を熱拡散処理して得られるもので、Niめっき層の全部を合金化(Fe-Ni)させたものでもよいし、Niめっき層の下層側のみを合金化させたものでもよい。また、Fe-Ni合金化めっき層の上層にさらにNiめっき層を形成した複層構造としてもよい。いずれにしても、本発明の鋼板(下地鋼板)により付与される耐食性と複合化させることで特に優れた耐食性を確保するためには、鋼板両面にそれぞれ、少なくとも1層のNiめっき層および/またはFe-Ni合金化めっき層を設けることが好ましい。また、Niめっき層および/またはFe-Ni合金化めっき層の上層にSnめっき層を設け、さらに耐食性を高めることもできる。

また、2ピース電池缶用鋼板である本発明鋼板はDI成形用途に限定されるものではなく、絞り成形用途にも適用することができる。

実施例

〔実施例1〕

16

表1及び表2に示すNo. 1～No. 20の鋼を溶製後、連続铸造し、得られた铸片を1200℃に加熱後、仕上温度：870℃、巻取温度：560℃で熱間圧延して2.3mm厚の熱延鋼板とした。この熱延鋼板を酸洗後、板厚0.5mmまたは0.4mmまで冷間圧延し、引き続き箱焼鈍炉にて650℃で再結晶焼鈍を行なった。焼鈍後の鋼板に調質圧延を行った後、Niめっき処理を施し、次いで650℃で熱拡散処理を行った。これらの鋼板から円形ブランクを採取して円筒状に深絞り成形した後、しごき加工によって側胴部の肉厚が0.18～0.08mmである2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、これら円筒成形缶について限界しごき率、缶体の耐二次加工脆性、耳率、端子部の耐食性を調べた。その結果を表3及び表4に示す。

なお、耐二次加工脆性は円筒成形缶の側胴部を扁平に圧縮し、側胴部が脆性破壊することなく密着可能であった限界しごき薄肉化率により評価した。また、端子部の耐食性は、円筒成形缶を32℃、85%RHの環境に100時間保持したときの端子部の接触抵抗値の増加の度合いにより評価した。

表3及び表4によれば、S、Oを本発明範囲に規制した鋼板No. 1～No. 5、No. 8、No. 10～No. 15、No. 17～No. 20は高い限界しごき率が得られていることが判る。また、S、Oを本発明範囲に規制し、且つBを本発明範囲で添加した鋼板No. 3～No. 5、No. 8、No. 10、No. 11、No. 15、No. 18、No. 19は、限界しごき率が高く、耐二次加工脆性も効果的に改善されているとともに、端子部の接触抵抗値の増加の度合いが小さく、耐食性も効果的に改善されていることが判る。

〔実施例2〕

表5に示すNo. 21～No. 30の鋼を溶製後、連続铸造し、得られた铸片を1200℃に加熱後、仕上温度：890℃、巻取温度：640℃で熱間圧

17

延して2.3mm厚の熱延鋼板とした。この熱延鋼板を酸洗後、板厚0.5mmまたは0.4mmまで冷間圧延し、引き続き連続焼鈍炉にて720℃で再結晶焼鈍を行なった。焼鈍後の鋼板に調質圧延を行った後、Niめっき処理を施し、次いで650℃で熱拡散処理を行った。これらの鋼板から円形ブランクを採取して円筒状に深絞り成形した後、しごき加工によって側胴部の肉厚が0.18~0.08mmの2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、これら円筒成形缶について限界しごき率、缶体の耐二次加工脆性、耳率、端子部の耐食性を調べた。その結果を表6に示す。

なお、耐二次加工脆性及び端子部の耐食性は実施例1と同様に評価した。

表6によれば、S、Oを本発明範囲に規制した鋼板No.21~No.23、No.26~No.30は高い限界しごき率が得られていることが判る。また、S、Oを本発明範囲に規制し、且つBを本発明範囲で添加した鋼板No.23、No.26、No.27、No.29、No.30は、限界しごき率が高く、耐二次加工脆性も効果的に改善されているとともに、端子部の接触抵抗値の増加の度合いが小さく、耐食性も効果的に改善されていることが判る。

〔実施例3〕

表7に示すNo.31~No.40の鋼を溶製後、連続鋳造し、得られた鋳片を1200℃に加熱後、仕上温度：870~900℃、巻取温度：560~680℃で熱間圧延して2.0mm厚の熱延鋼板とした。この熱延鋼板を酸洗後、板厚0.5mmまで冷間圧延し、引き続き箱焼鈍炉の場合には650℃で、また連続焼鈍炉の場合には720℃でそれぞれ再結晶焼鈍を行なった。焼鈍後の鋼板に調質圧延を行った後、Niめっき処理を施した。これらの鋼板から円形ブランクを採取して円筒状に深絞り成形した後、しごき加工によって側胴部の肉厚が0.18~0.08mmの2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、

18

これら円筒成形缶について限界しごき率、缶体の耐二次加工脆性、耳率、端子部の耐食性を調べた。その結果を表8に示す。

なお、耐二次加工脆性及び端子部の耐食性は実施例1と同様に評価した。

表8によれば、S、Oを本発明範囲に規制し、且つBとNiおよび/またはCrを本発明範囲で添加した鋼板No. 31、No. 33、No. 34、No. 37、No. 38～No. 40は、限界しごき率が高く、耐二次加工脆性も効果的に改善されているとともに、端子部の接触抵抗値の増加の度合いが小さく、耐食性も効果的に改善されていることが判る。

〔実施例4〕

表9に示すNo. 41～No. 54の鋼を溶製後、連続铸造し、得られた鋳片を1200℃に加熱後、仕上温度：870℃、巻取温度：560℃で熱間圧延して2.3mm厚の熱延鋼板とした。この熱延鋼板を酸洗後、板厚0.5mmまで冷間圧延し、引き続き箱焼鈍炉にて650℃で再結晶焼鈍を行なった。焼鈍後の鋼板に調質圧延を行った後、Niめっき処理を施し、次いで650℃で熱拡散処理を行った。これらの鋼板から円形ブランクを採取して円筒状に深絞り成形した後、しごき加工によって側胴部の肉厚が0.18～0.08mmである2ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、これら円筒成形缶について限界しごき率と端子部の耐食性を調べた。その結果を表10に示す。

なお、端子部の耐食性は、実施例1と同様に評価した。

表10によれば、S、Oを本発明範囲に規制し、且つCrおよび/またはNiを本発明範囲で添加した鋼板No. 43、No. 44、No. 47、No. 49～No. 51、No. 53は、限界しごき率が高く、しかも端子部の接触抵抗値の増加の度合いが小さく、耐食性の劣化が効果的に抑えられていることが判る。

19

〔実施例 5〕

表 1 1 に示す No. 55 ~ No. 63 の鋼を溶製後、連続鋳造し、得られた鋳片を 1200℃ に加熱後、仕上温度：890℃、巻取温度：640℃ で熱間圧延して 2.3 mm 厚の熱延鋼板とした。この熱延鋼板を酸洗後、板厚 0.4 mm まで冷間圧延し、引き続き連続焼鈍炉にて 720℃ で再結晶焼鈍を行なった。焼鈍後の鋼板に調質圧延を行った後、Ni めっき処理を施し、次いで 650℃ で熱拡散処理を行った。これらの鋼板から円形ブランクを採取して円筒状に深絞り成形した後、しごき加工によって側胴部の肉厚が 0.18 ~ 0.08 mm の 2 ピース電池缶相当の円筒成形缶を製缶し、これら円筒成形缶について限界しごき率と端子部の耐食性を調べた。その結果を表 1 2 に示す。

なお、端子部の耐食性は実施例 1 と同様に評価した。

表 1 2 によれば、S、O を本発明範囲に規制し、且つ Cr および / または Ni を本発明範囲で添加した鋼板 No. 56、No. 58、No. 60 ~ No. 62 は、限界しごき率が高く、しかも端子部の接触抵抗値の増加の度合いが小さく、耐食性の劣化が効果的に抑えられていることが判る。

産業上の利用可能性

本発明は 2 ピース電池缶用の素材、特に DI 成形により製造される 2 ピース電池缶の側胴部用素材として好適な鋼板である。

第 1 表

鋼 №	成 分 組 成 (B/Nを除きwt%)										
	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	N	B	B/N	O	S/10+O
1	0.058	0.02	0.25	0.018	0.012	0.033	0.0023	— *	—	0.0021	0.0033
2	0.055	0.01	0.22	0.015	0.013	0.041	0.0021	0.0002	0.10	0.0021	0.0034
3	0.054	0.02	0.21	0.014	0.011	0.054	0.0022	0.0006	0.27	0.0018	0.0029
4	0.051	0.02	0.23	0.016	0.012	0.051	0.0019	0.0012	0.63	0.0021	0.0033
5	0.052	0.01	0.35	0.014	0.013	0.048	0.0022	0.0006	0.27	0.0019	0.0032
6	0.053	0.02	0.22	0.016	0.011	0.035	0.0018	0.0008	0.44	0.0031	0.0042
7	0.044	0.01	0.21	0.011	0.017	0.044	0.0025	0.0011	0.44	0.0018	0.0035
8	0.042	0.02	0.17	0.014	0.012	0.054	0.0028	0.0011	0.39	0.0021	0.0033
9	0.044	0.01	0.15	0.013	0.013	0.077	0.0029	— *	—	0.0024	0.0037
10	0.041	0.01	0.17	0.011	0.009	0.074	0.0031	0.0008	0.26	0.0019	0.0028

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 2 表

鋼 No.	成 分 組 成 (B/Nを除きwt%)										
	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	B	B/N	O	S/10+O
11	0.043	0.01	0.06	0.011	0.005	0.082	0.0021	0.0005	0.24	0.0015	0.0020
12	0.042	0.01	0.16	0.012	0.008	0.069	0.0028	0.0019	0.68	0.0021	0.0029
13	0.036	0.01	0.16	0.014	0.011	0.075	0.0028	— *	—	0.0019	0.0030
14	0.035	0.02	0.28	0.015	0.009	0.033	0.0028	0.0002	0.07	0.0023	0.0032
15	0.031	0.02	0.22	0.018	0.008	0.038	0.0024	0.0006	0.25	0.0017	0.0025
16	0.025	0.01	0.21	0.009	0.003	0.041	0.0026	0.0006	0.23	0.0024	0.0027
17	0.025	0.02	0.26	0.008	0.012	0.042	0.0018	0.0001	0.06	0.0021	0.0033
18	0.022	0.01	0.25	0.007	0.012	0.044	0.0019	0.0006	0.32	0.0018	0.0030
19	0.017	0.01	0.21	0.011	0.009	0.047	0.0022	0.0013	0.59	0.0013	0.0022
20	0.015	0.01	0.24	0.015	0.010	0.046	0.0023	0.0021	0.91	0.0017	0.0027

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 3 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	側胴部を扁平圧縮した際に脆性破壊を生じない しごき加工による限界薄肉化率 (%) *1	耳 率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ) *2
1	72	65	5.7	140
2	70	65	5.4	110
3	78	75	4.3	30
4	76	75	3.5	20
5	72	70	4.0	50
6	DI製缶不良	—	3.7	40
7	64	50	3.6	30
8	76	75	3.2	20
9	66	60	5.8	100
10	80	75	3.8	40

*1 耐二次加工脆性の評価

*2 耐食性の評価

第 4 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	側胴部を扁平圧縮した際に脆性破壊を生じない しごき加工による限界薄肉化率 (%)	*1	耳 率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ) *2
11	85	85		3.9	8
12	72	65		3.6	8
13	72	60		5.7	130
14	70	65		5.0	90
15	82	80		3.5	40
16	DI製缶不良	—		3.6	30
17	72	65		5.2	80
18	76	75		4.0	40
19	84	80		3.8	20
20	74	65		4.1	10

*1 耐二次加工脆性の評価 *2 耐食性の評価

第 5 表

鋼 No.	成 分 組 成 (B/Nを除きwt%)													
	C	Si	Mn	P	S	SoI.AI	N	B	B/N	O	S/10+0	Cr	Ni	その他
21	0.005	0.02	0.23	0.018	0.011	0.038	0.0017	- *	-	0.0016	0.0027	-	-	-
22	0.004	0.02	0.15	0.014	0.012	0.065	0.0019	0.0004	0.21	0.0021	0.0033	-	-	-
23	0.003	0.01	0.19	0.016	0.013	0.066	0.0018	0.0009	0.50	0.0020	0.0033	-	-	-
24	0.003	0.02	0.18	0.009	0.014	0.067	0.0017	0.0006	0.35	0.0024	0.0038	-	-	-
25	0.002	0.01	0.21	0.008	0.003	0.062	0.0022	0.0007	0.32	0.0023	0.0026	-	-	-
26	0.002	0.02	0.28	0.016	0.009	0.055	0.0021	0.0008	0.38	0.0022	0.0031	-	-	-
27	0.002	0.01	0.26	0.016	0.008	0.054	0.0019	0.0012	0.63	0.0021	0.0029	-	-	-
28	0.003	0.01	0.25	0.017	0.006	0.056	0.0018	0.0021	1.17	0.0018	0.0024	-	-	-
29	0.003	0.02	0.23	0.018	0.015	0.052	0.0021	0.0006	0.29	0.0019	0.0034	-	-	Ti:0.025%
30	0.002	0.02	0.22	0.017	0.014	0.063	0.0018	0.0008	0.44	0.0018	0.0032	-	-	Nb:0.005%

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 6 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	側胴部を扁平圧縮した際に脆性破壊を生じないしごき加工による限界薄肉化率 (%)	*1	耳率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ) *2
21	80	75		6.1	90
22	72	70		4.5	60
23	72	70		4.1	30
24	68	65		4.2	50
25	DI製缶不良	—		4.2	30
26	74	70		3.8	30
27	76	75		3.9	20
28	80	60		5.0	10
29	72	70		4.2	40
30	72	70		4.3	40

*1 耐二次加工脆性の評価 *2 耐食性の評価

第 7 表

鋼 No.	成 分 組 成 (B/Nを除きwt%)													
	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	N	B	B/N	O	S/10+0	Cr	Ni	その他
31	0.042	0.01	0.21	0.011	0.015	0.062	0.0021	0.0005	0.24	0.0017	0.0032	0.04	-	-
32	0.041	0.01	0.25	0.014	0.016	0.061	0.0025	0.0006	0.24	0.0021	0.0037	0.07	-	-
33	0.038	0.02	0.17	0.018	0.014	0.055	0.0029	0.0007	0.24	0.0020	0.0034	0.01	-	-
34	0.039	0.01	0.09	0.015	0.011	0.058	0.0027	0.0006	0.22	0.0023	0.0034	0.08	-	-
35	0.035	0.01	0.18	0.011	0.014	0.045	0.0022	0.0008	0.36	0.0035	0.0049	0.09	-	-
36	0.041	0.01	0.07	0.013	0.012	0.046	0.0018	0.0002	0.11	0.0022	0.0034	0.16	-	-
37	0.042	0.02	0.28	0.012	0.008	0.046	0.0019	0.0012	0.63	0.0022	0.0030	-	0.03	-
38	0.028	0.01	0.22	0.012	0.009	0.055	0.0017	0.0013	0.76	0.0019	0.0028	-	0.08	-
39	0.028	0.01	0.25	0.015	0.013	0.056	0.0025	0.0012	0.48	0.0018	0.0031	0.05	0.04	-
40	0.027	0.01	0.23	0.014	0.012	0.038	0.0022	0.0011	0.50	0.0018	0.0030	0.07	0.08	-

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 8 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	側胴部を扁平圧縮した際に脆性破壊を生じない しごき加工による限界薄肉化率 (%)	*1	耳率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ)	*2
31	70	65		4.1	20	
32	66	55		3.9	50	
33	70	65		4.2	40	
34	74	70		3.8	20	
35	DI製造不良	—		3.8	20	
36	70	65		4.9	60	
37	74	70		3.7	20	
38	80	75		3.7	10	
39	78	75		3.6	20	
40	76	70		5.2	5	

*1 耐二次加工脆性の評価 *2 耐食性の評価

第 9 表

鋼 No.	成分組成 (wt%)												
	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	N	O	S/10+0	Cr	Ni	Cr+Ni	
41	0.057	0.02	0.23	0.015	0.012	0.038	0.0028	0.0027	0.0039	—*	—*	—	
42	0.052	0.01	0.18	0.009	0.012	0.049	0.0021	0.0021	0.0033	0.01	—	0.01	
43	0.054	0.01	0.19	0.012	0.013	0.054	0.0019	0.0019	0.0032	0.04	—	0.04	
44	0.052	0.01	0.25	0.012	0.008	0.051	0.0022	0.0019	0.0027	0.08	—	0.08	
45	0.051	0.01	0.22	0.015	0.009	0.042	0.0016	0.0032	0.0041	0.07	—	0.07	
46	0.045	0.01	0.25	0.012	0.021	0.043	0.0024	0.0012	0.0033	0.05	—	0.05	
47	0.044	0.02	0.21	0.014	0.013	0.044	0.0021	0.0021	0.0034	0.08	—	0.08	
48	0.044	0.01	0.15	0.013	0.013	0.077	0.0029	0.0018	0.0031	0.15	—	0.15	
49	0.042	0.01	0.19	0.012	0.009	0.072	0.0029	0.0019	0.0028	—	0.02	0.02	
50	0.044	0.01	0.08	0.012	0.006	0.078	0.0019	0.0018	0.0024	0.02	0.04	0.06	
51	0.043	0.02	0.16	0.012	0.008	0.069	0.0028	0.0021	0.0029	—	0.08	0.08	
52	0.036	0.01	0.16	0.014	0.011	0.075	0.0028	0.0019	0.0030	—*	—*	—	
53	0.033	0.02	0.17	0.011	0.009	0.042	0.0023	0.0019	0.0028	0.03	0.05	0.08	
54	0.031	0.01	0.18	0.012	0.008	0.044	0.0021	0.0020	0.0028	0.08	0.12	0.20	

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 1 0 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ) *1
41	64	160
42	72	80
43	74	40
44	80	30
45	DI製缶不良	30
46	62	40
47	72	30
48	72	60
49	78	50
50	82	20
51	76	40
52	72	130
53	76	30
54	64	20

*1 耐食性の評価

第 1 1 表

鋼 No.	成分組成 (wt%)											
	C	Si	Mn	P	S	So1.A1	N	O	S/10+0	Cr	Ni	Cr+Ni
55	0.004	0.01	0.22	0.017	0.012	0.041	0.0019	0.0017	0.0029	0.01	—	0.01
56	0.003	0.01	0.21	0.016	0.012	0.045	0.0018	0.0018	0.0030	0.04	—	0.04
57	0.003	0.01	0.21	0.009	0.024	0.044	0.0017	0.0019	0.0043	0.06	—	0.06
58	0.002	0.01	0.22	0.008	0.005	0.048	0.0021	0.0021	0.0026	0.08	—	0.08
59	0.002	0.02	0.25	0.016	0.009	0.051	0.0022	0.0019	0.0028	0.14	—	0.14
60	0.002	0.01	0.27	0.018	0.009	0.054	0.0018	0.0022	0.0031	—	0.03	0.03
61	0.003	0.02	0.24	0.011	0.012	0.056	0.0018	0.0019	0.0031	—	0.09	0.09
62	0.003	0.01	0.26	0.015	0.012	0.055	0.0020	0.0018	0.0030	0.04	0.04	0.08
63	0.002	0.02	0.27	0.017	0.013	0.058	0.0015	0.0017	0.0030	0.08	0.08	0.16

注) 下線または*を付した数値が本発明範囲外

第 1 2 表

鋼 No.	限界しごき率 (%)	端子部の接触抵抗増加 (mΩ) *1
55	76	70
56	76	40
57	62	30
58	70	30
59	76	50
60	74	40
61	76	20
62	76	20
63	66	20

*1 耐食性の評価

32

請求の範囲

1. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
2. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
3. C：0～0.06wt%、Si：0～0.03wt%、Mn：0.1～0.3wt%、P：0～0.02wt%、sol. Al：0.01～0.10wt%、N：0～0.004wt%を含有し、且つSとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる、成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
4. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲3に記載の成形加工性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
5. Bを0.0005～0.0015wt%で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性、

耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

6. SとO（但し、O：全酸素含有量）を $S : 0.005 \sim 0.012 \text{ wt } \%$ 、 $O : 0 \sim 0.0025 \text{ wt } \%$ 、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲5に記載の成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
7. C： $0 \sim 0.06 \text{ wt } \%$ 、Si： $0 \sim 0.03 \text{ wt } \%$ 、Mn： $0.1 \sim 0.3 \text{ wt } \%$ 、P： $0 \sim 0.02 \text{ wt } \%$ 、sol. Al： $0.01 \sim 0.10 \text{ wt } \%$ 、N： $0 \sim 0.004 \text{ wt } \%$ を含有し、Bを $0.0005 \sim 0.0015 \text{ wt } \%$ で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）を $S : 0.005 \sim 0.015 \text{ wt } \%$ 、 $O : 0 \sim 0.0025 \text{ wt } \%$ 、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる、成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
8. SとO（但し、O：全酸素含有量）を $S : 0.005 \sim 0.012 \text{ wt } \%$ 、 $O : 0 \sim 0.0025 \text{ wt } \%$ 、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲7に記載の成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
9. Bを $0.0005 \sim 0.0015 \text{ wt } \%$ で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有し、Cr： $0.03 \sim 0.10 \text{ wt } \%$ 、Ni： $0.01 \sim 0.10 \text{ wt } \%$ の1種または2種を合計で $0.10 \text{ wt } \%$ 以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）を $S : 0.005 \sim 0.015 \text{ wt } \%$ 、 $O : 0 \sim 0.0025 \text{ wt } \%$ 、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

10. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲9に記載の成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
11. C：0～0.06wt%、Si：0～0.03wt%、Mn：0.1～0.3wt%、P：0～0.02wt%、sol. Al：0.01～0.10wt%、N：0～0.004wt%を含有し、Bを0.0005～0.0015wt%で且つ $0.2 \leq B/N \leq 1.0$ を満足する範囲で含有し、Cr：0.03～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる、成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
12. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲11に記載の成形加工性、耐二次加工脆性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
13. Cr：0.03～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

35

14. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲13に記載の成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
15. C：0～0.06wt%、Si：0～0.03wt%、Mn：0.1～0.3wt%、P：0～0.02wt%、sol. Al：0.01～0.10wt%、N：0～0.004wt%を含有し、Cr：0.03～0.10wt%、Ni：0.01～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる、成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
16. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ （wt%）を満足する範囲で含有する、請求の範囲15に記載の成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
17. Cr：0.05～0.10wt%、Ni：0.03～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ （wt%）を満足する範囲で含有する、成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。
18. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt

36

%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ (wt%) を満足する範囲で含有する、請求の範囲17に記載の成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

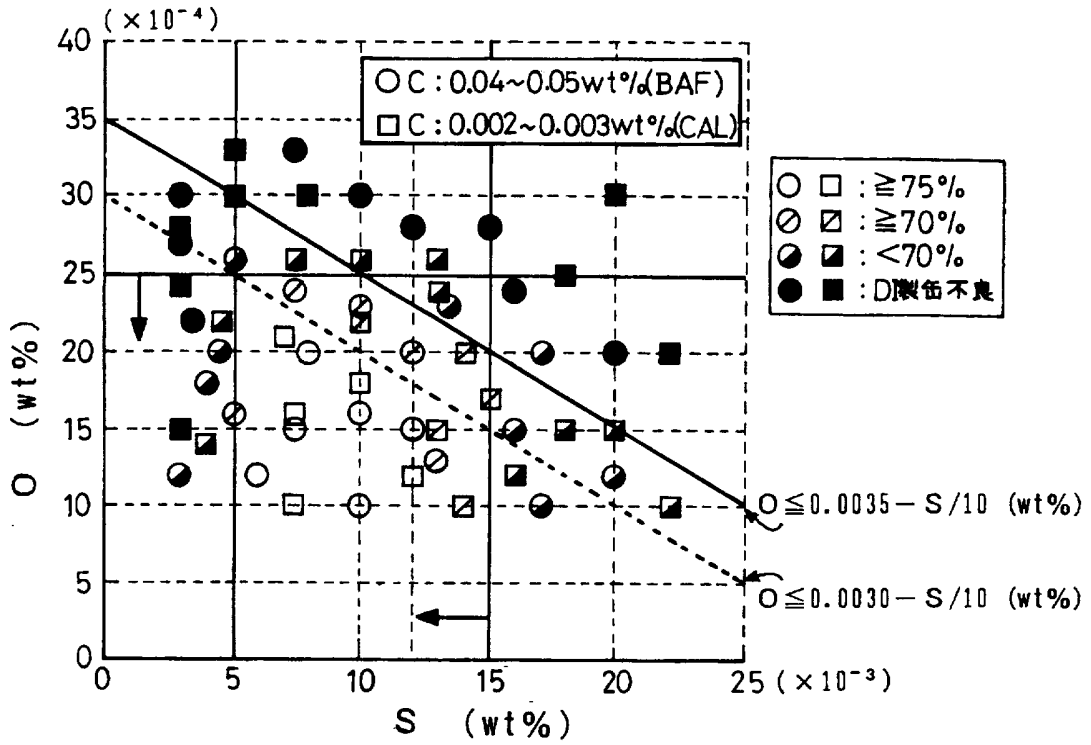
19. C：0～0.06wt%、Si：0～0.03wt%、Mn：0.1～0.3wt%、P：0～0.02wt%、sol. Al：0.01～0.10wt%、N：0～0.004wt%を含有し、Cr：0.05～0.10wt%、Ni：0.03～0.10wt%の1種または2種を合計で0.10wt%以下の範囲で含有し、SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.015wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0035$ (wt%) を満足する範囲で含有し、残部Fe及び不可避不純物からなる、成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

20. SとO（但し、O：全酸素含有量）をS：0.005～0.012wt%、O：0～0.0025wt%、 $[S/10+O] \leq 0.0030$ (wt%) を満足する範囲で含有する、請求の範囲19に記載の成形加工性及び耐食性の優れた2ピース電池缶用鋼板。

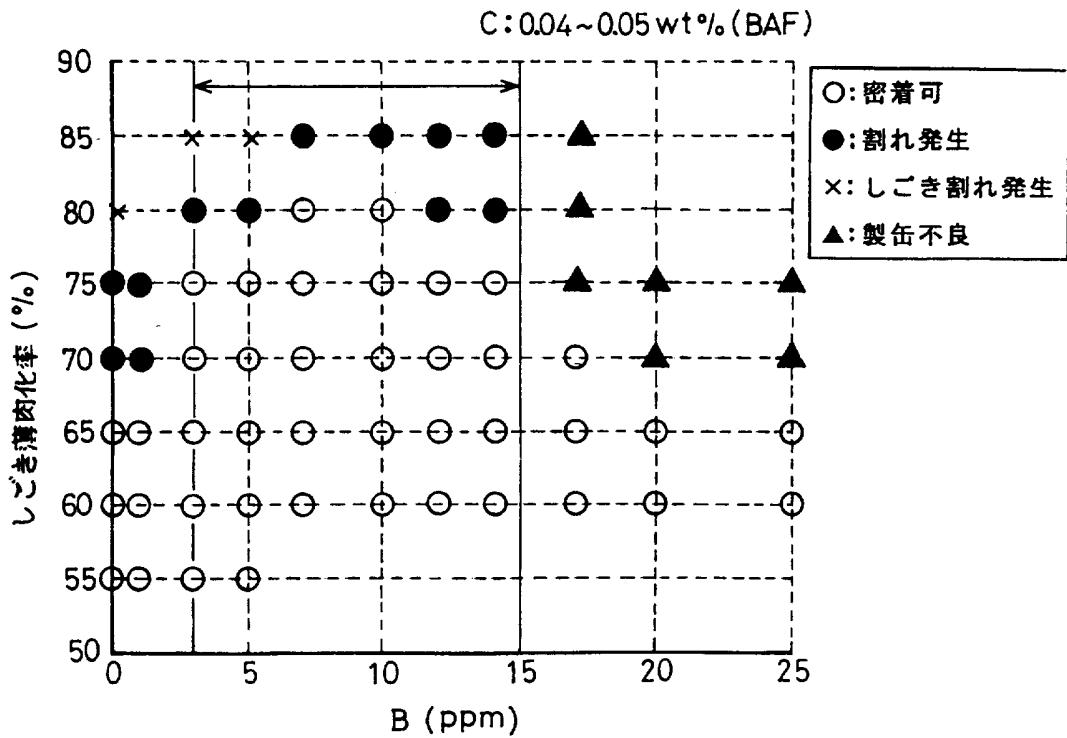
21. 請求の範囲1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20に記載の鋼板の両面に、少なくともNiめっき層またはFe-Ni合金化めっき層を有する2ピース電池缶用鋼板。

1 / 4

第 1 図

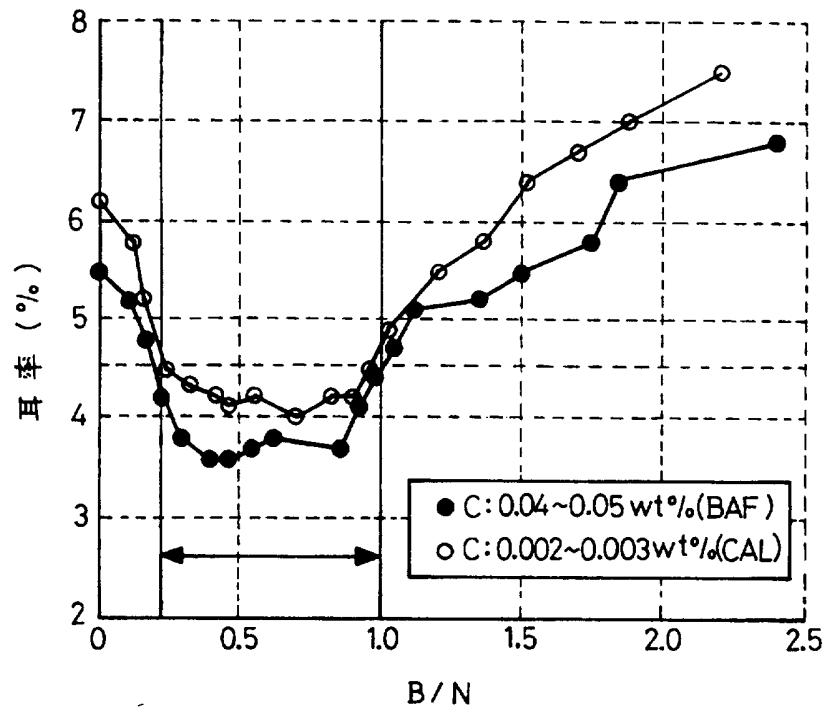


第 2 図

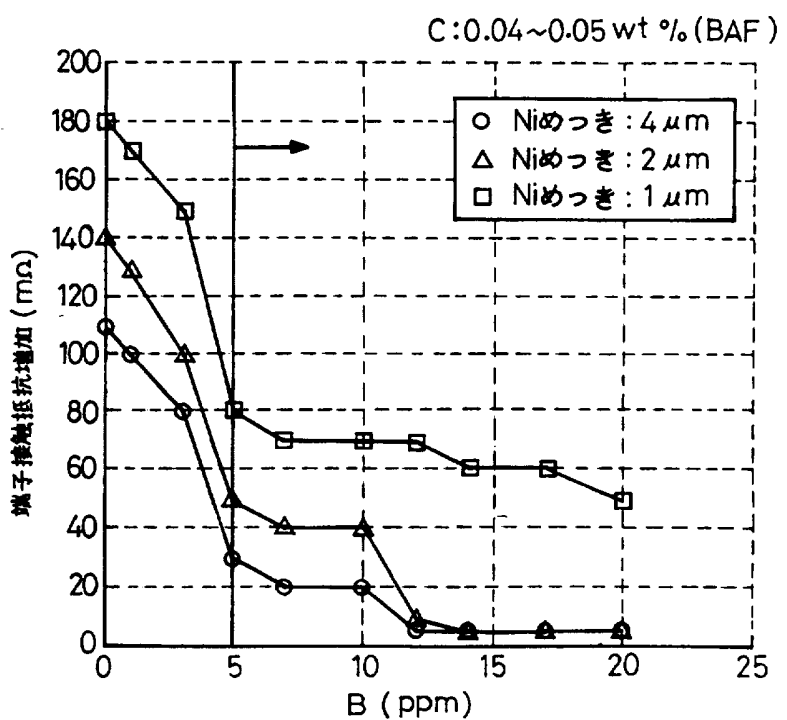


2 / 4

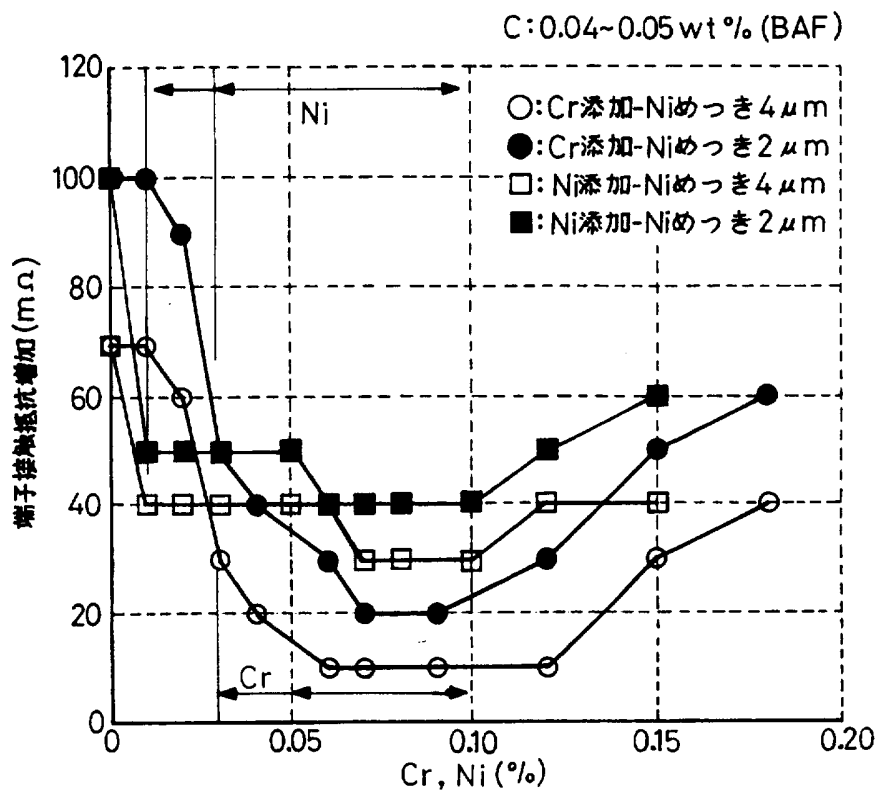
第 3 图



第 4 图

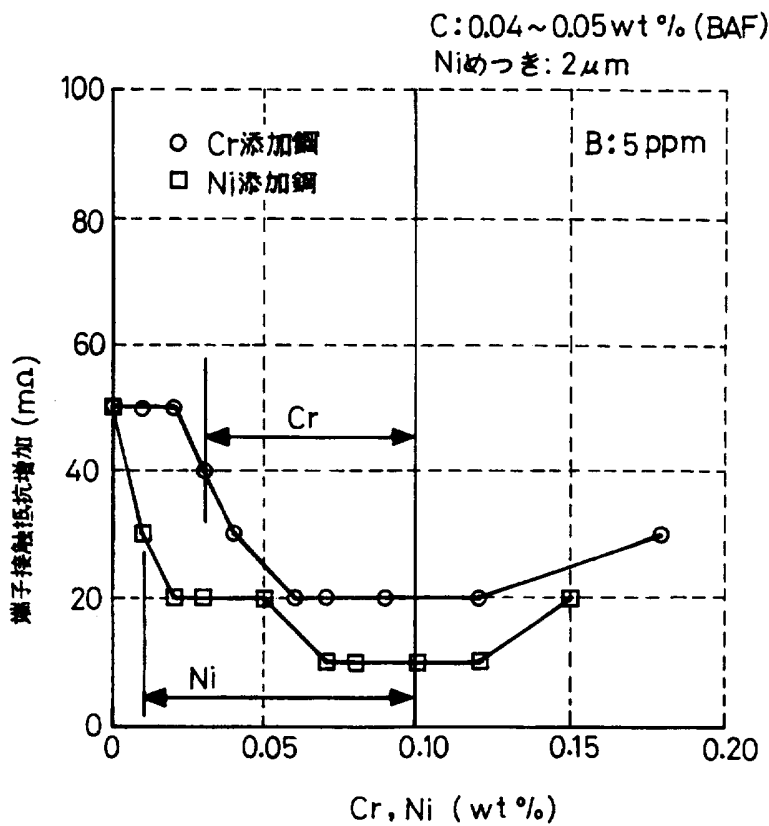


第 5 図



4 / 4

第 6 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C22C38/00, 38/06, 38/54, H01M2/02, C25D5/26

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)

Int. Cl⁶ C22C38/00-60, H01M2/02, C25D5/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

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.
Y	JP, 7-3395, A (Toyo Kohan Co., Ltd.), January 6, 1995 (06. 01. 95), Page 2, column 1, lines 2 to 8, 36 to 40 (Family: none)	1, 2
Y	JP, 6-41683, A (Kawasaki Steel Corp), February 15, 1994 (15. 02. 94), Page 2, column 1, lines 2 to 8, 14 to 19, 34 to 39; page 4, column 5, lines 33 to 36, column 6, lines 15 to 26; page 5, column 7, lines 6 to 10 & EP, 565066, A1 & US, 5360676	1, 2
Y A	JP, 5-287449, A (Kawasaki Steel Corp.), November 2, 1993 (02. 11. 93), Page 2, column 1, lines 2 to 32, column 2, lines 6 to 15; page 3, lines 12 to 14; page 5, column 7, lines 21 to 23, 30 to 32, column 8, lines 5 to 8; page 6, column 10, lines 36 to 43 & EP, 565066, A1 & US, 5360676	1, 2, 21 3 - 12
A	JP, 03-199342, A (Kawasaki Steel Corp.),	1, 2, 13-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

May 6, 1997 (06. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 20, 1997 (20. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	August 30, 1991 (30. 08. 91), Page 1, lower left column, line 5 to lower right column, line 4; page 2, upper left column, lines 10 to 14; page 4, lower left column, lines 5 to 18 (Family: none) Microfilm of the specification and drawings annexed to the written application of Japanese Utility Model Application No. 180730/1986 (Laid-open No. 84874/1988) (Fuji Electrochemical Co., Ltd.), June 3, 1988 (03. 06. 88), Page 1, lines 5 to 11 (Family: none)	21
Y	JP, 61-23786, A (Nippon Steel Corp.), February 1, 1986 (01. 02. 86), Page 1, lower right column, line 4 to page 2, lower left column, line 11 (Family: none)	21

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl¹ C22C38/00, 38/06, 38/54 H01M2/02, C25D5/26</p>														
<p>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. Cl¹ C22C38/00-60 H01M2/02, C25D5/26</p>														
<p>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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年 日本国実用新案登録公報 1996-1997年</p>														
<p>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) WPI</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>J P, 7-3395, A (東洋鋼板株式会社), 6. 1月. 1995 (06. 01. 95), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 36-40行 (ファミリーなし)</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>J P, 6-41683, A (川崎製鉄株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 14-19, 34-39行, 第4頁, 第5欄, 第33-36行, 第6欄, 第15-26行, 第5頁, 第7欄, 第6-10行 & EP, 565066, A1&US, 5360676</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>J P, 5-287449, A (川崎製鉄株式会社), 2. 11月. 1993 (02. 11. 93), 第2頁, 第1欄, 第2-32行, 第2欄, 第6-15行, 第3頁, 第12-14行, 第5頁, 第7欄, 第21-23, 30-32行, 第8欄, 第5-8行, 第6頁, 第10欄, 第36-43行 & EP, 565066, A1&US, 5360676</td> <td>1, 2, 21 3-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求の範囲の番号	Y	J P, 7-3395, A (東洋鋼板株式会社), 6. 1月. 1995 (06. 01. 95), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 36-40行 (ファミリーなし)	1, 2	Y	J P, 6-41683, A (川崎製鉄株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 14-19, 34-39行, 第4頁, 第5欄, 第33-36行, 第6欄, 第15-26行, 第5頁, 第7欄, 第6-10行 & EP, 565066, A1&US, 5360676	1, 2	Y A	J P, 5-287449, A (川崎製鉄株式会社), 2. 11月. 1993 (02. 11. 93), 第2頁, 第1欄, 第2-32行, 第2欄, 第6-15行, 第3頁, 第12-14行, 第5頁, 第7欄, 第21-23, 30-32行, 第8欄, 第5-8行, 第6頁, 第10欄, 第36-43行 & EP, 565066, A1&US, 5360676	1, 2, 21 3-12
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 請求の範囲の番号												
Y	J P, 7-3395, A (東洋鋼板株式会社), 6. 1月. 1995 (06. 01. 95), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 36-40行 (ファミリーなし)	1, 2												
Y	J P, 6-41683, A (川崎製鉄株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 02. 94), 第2頁, 第1欄, 第2-8, 14-19, 34-39行, 第4頁, 第5欄, 第33-36行, 第6欄, 第15-26行, 第5頁, 第7欄, 第6-10行 & EP, 565066, A1&US, 5360676	1, 2												
Y A	J P, 5-287449, A (川崎製鉄株式会社), 2. 11月. 1993 (02. 11. 93), 第2頁, 第1欄, 第2-32行, 第2欄, 第6-15行, 第3頁, 第12-14行, 第5頁, 第7欄, 第21-23, 30-32行, 第8欄, 第5-8行, 第6頁, 第10欄, 第36-43行 & EP, 565066, A1&US, 5360676	1, 2, 21 3-12												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 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」先行文献ではあるが、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</p>														
<p>国際調査を完了した日 06. 05. 97</p>	<p>国際調査報告の発送日 20.05.97</p>													
<p>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 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 瀬良 聡機 印</p>	<p>4 K 9046</p>												
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>														

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 請求の範囲の番号
A	JP, 03-199342, A (川崎製鉄株式会社) 30. 8月. 1991 (30. 08. 91), 第1頁, 左下欄, 第5行-右下欄, 第4行, 第2頁, 左上欄, 第10-14, 第4頁, 左下欄, 第5-18行 (ファミリーなし)	1、2、 13-20
Y	日本国実用新案登録出願61-180730号 (日本国実用新案登録出願公開63-3-84874号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (富士電気化学株式会社), 3. 6月. 1988 (03. 06. 88), 明細書第1頁, 第5-11行 (ファミリーなし)	21
Y	JP, 61-23786, A (新日本製鐵株式会社) 1. 2月. 1986 (01. 02. 86), 第1頁, 右下欄, 第4行-第2頁, 左下欄, 第11行 (ファミリーなし)	21