

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009212 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 5/12 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01) *C21D 9/46* (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026779

(22) 国際出願日: 2019年7月5日(05.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

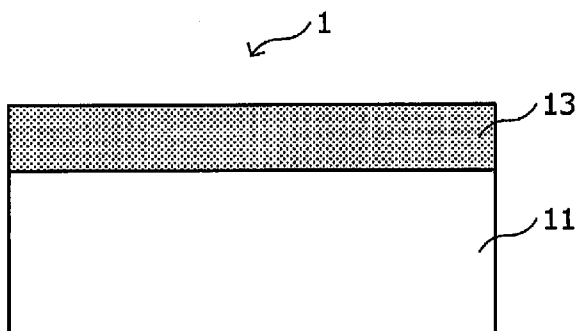
(30) 優先権データ:
特願 2018-128847 2018年7月6日(06.07.2018) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (**NIPPON STEEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 武寛 (**TAKAHASHI Takehiro**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤 完 (**SAITO Mamoru**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 石塚 清和 (**ISHIZUKA Kiyokazu**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 靖人 (**GOTO Yasuto**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SURFACE-TREATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板および表面処理鋼板の製造方法



(57) **Abstract:** A surface-treated steel sheet according to the present invention comprises a base material steel sheet and a Ni-Co-Fe alloy plating layer formed on at least one surface of the base material steel sheet, wherein the alloy plating layer has a Ni deposition amount of 7.1 to 32.5 g/m² and a Co deposition amount of 0.65 to 5.2 g/m², and the sum total of the Ni deposition amount and the Co deposition amount is 9.0 to 35.0 g/m². In an outermost layer of the alloy plating layer, the Co concentration is 20 to 60 at.% and the Fe concentration is 5 to 30 at.%. In the alloy plating layer, the sum total of the Ni concentration and the Co concentration is 10 at.% or more, an area having a Fe concentration of 5 at.% or more is formed at a thickness of 2 μm or larger, the base material steel sheet has a specified chemical composition, and the ferrite grain size number is 9.0 or

(74) 代理人: 棚 井 澄 雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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))

higher.

(57) 要約: 本発明の表面処理鋼板は、母材鋼板の少なくとも片面上にNi-Co-Fe合金めっき層を備え、合金めっき層は、Ni付着量が $7.1 \sim 32.5 \text{ g/m}^2$ 、Co付着量が $0.65 \sim 5.2 \text{ g/m}^2$ 、Ni付着量とCo付着量の合計が $9.0 \sim 35.0 \text{ g/m}^2$ の範囲内にある。合金めっき層の最表層において、Co濃度が20~60原子%、Fe濃度が5~30原子%の範囲内である。合金めっき層において、Ni濃度とCo濃度の合計が10原子%以上であり、Fe濃度が5原子%以上の領域が2 μm 以上の厚みで存在し、母材鋼板は所定の化学組成を有し、フェライト粒度番号が9.0以上である。

明 細 書

発明の名称：表面処理鋼板および表面処理鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理鋼板および表面処理鋼板の製造方法に関する。

本願は、2018年7月6日に、日本に出願された特願2018-128847号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、電池容器用の表面処理鋼板として、Niめっき鋼板が使用されている。Niめっき鋼板は、Niの優れた化学的安定性から、アルカリマンガン乾電池、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池の電池缶等といった、各種の電池容器に用いられる。この電池容器用表面処理鋼板であるNiめっき鋼板の製造に際しては、製造コストやめっきの均一性の点で、製缶前の鋼帯に予め連続的にめっきする方法が有利である。このため、Niめっき鋼板を深絞りプレス加工して、正極物質、負極物質、電解液等を内填し、かつ、自身が正極の端子を兼ねる容器である正極缶等に用いられるケースが増加している。

[0003] Niめっき鋼板を、例えば一般的なアルカリ電池の正極缶として用いる場合、放電特性を高めるために、正極缶の内面に黒鉛を含む導電塗料を塗布することで正極合剤との接触を維持している。しかしながら、有機溶剤系の塗料を使用した場合には、環境汚染の問題があり、水系塗料を用いた場合には、乾燥のためのエネルギー消費が問題となる。また、Niめっき鋼板を正極缶として用いた場合には、経時的にNiの酸化が生じ、接触抵抗が増加して放電特性が低下すると言われている他、耐アルカリ性（耐漏液性）の点でも必ずしも満足でない場合がある。

[0004] Niめっき層の上に更にCoめっき層を被覆した表面処理鋼板を、アルカリ電池の正極缶内面に使用することで、上記のNiめっき鋼板の問題点は、解決又は改善されると言われている（例えば、以下の非特許文献1を参照。

）。

[0005] かかる知見に基づき、例えば、以下の特許文献1では、Niめっき層上にCoめっきを施しただけのめっき鋼板では、強アルカリ性の電解液を用いる電池の容器として用いた場合には、時間の経過とともにCoが溶出して電池特性を保持しにくくなる点が指摘され、めっき層の最表層部をNi-Coの合金層とし、当該Ni-Co合金層の表面におけるAuger電子分光分析によるCo/Ni値を、0.1～1.5の範囲に制御することが適当であるとしている。同様に、以下の特許文献2では、めっき層の最表層部をNi-Coの合金層とし、当該Ni-Co合金層の表面におけるAuger電子分光分析によるCo/Ni値を、0.1～1.5の範囲に制御することが適当であるとしている。

[0006] また、特許文献1及び特許文献2では、めっき層の最表層にNi-Coの合金層を形成する手法は特に限定されておらず、以下の(i)～(iii)に示した手法が例示されている。

(i) Co/Niが所定範囲にある合金めっき浴を用いて、鋼板の表面にNi-Co合金めっき層を形成する方法

(ii) Ni-Co合金めっき浴を用いて、鋼板の表面にNi-Co合金めっき層を形成し、次いで、これに熱処理を施して、加熱拡散させる方法

(iii) 鋼板の表面にNiめっき層、Coめっき層をこの順で形成し、次いで、これに熱処理を施して、加熱拡散させる方法

[0007] また、以下の特許文献3では、基材となる鋼板の電池缶の内面となる側の面に0.5～2.0μmの厚さで、ニッケルめっき層又はニッケル・コバルト合金めっき層を形成した後、かかるニッケルめっき層又はニッケル・コバルト合金めっき層について熱拡散処理を行うことで、鉄-ニッケル拡散層又は鉄-ニッケル・コバルト合金拡散層を有し、基材となる鋼板の単位面積（0.25mm角）あたりの結晶の平均個数が12.3以上である電池缶形成用鋼板が開示されている。

[0008] ここで、上記のような電池缶用の表面処理鋼板を含む缶用鋼板として要求

される、加工性に関する主な特性は、（１）プレス成形性（加工時に割れ等の欠陥が発生することなく成形可能なこと）、（２）耐肌荒れ性（プレス加工後の表面肌荒れが小さいこと）、（３）低イヤリング率（素材の異方性が小さく深絞り加工後の耳発生が小さいこと）、（４）非時効性（絞り加工時にストレッチャーストレインが発生しないこと）、である。

[0009] 従来、缶用鋼板（特に、電池缶用鋼板）の母材鋼板として、主に A l - k i l l e d 鋼板又は I F 鋼系鋼板（I F : I n t e r s t i t i a l F r e e）が使用されている。A l - k i l l e d 鋼板は、I F 系鋼板と比較すると、高いレベルの平均塑性歪比 r_m を確保することが幾分困難ではあるが、フェライト結晶粒の微細化が I F 系鋼板に比べて容易であり、結果として、耐肌荒れ性に優れた鋼板を実現できる。また、再結晶のための連続焼鈍も比較的低い温度で可能である。I F 系鋼板は A l - k i l l e d 鋼板と比較すると、フェライト結晶粒の微細化が A l - k i l l e d 鋼板に比べて幾分困難であり、また再結晶温度が高いため、高温焼鈍が必要になるが、高いレベルの平均塑性歪比 r_m を確保しやすいので、優れた成形性を確保しやすい。

[0010] なお、上記の平均塑性歪比 r_m とは、下記式（１）で定義される値を言う。

$$r_m = (r_0 + 2 \times r_{45} + r_{90}) / 4 \quad \dots \dots (1)$$

ただし、上記式（１）において、 r_0 : 圧延方向 r 値、 r_{90} : 圧延直交方向 r 値、 r_{45} : 45° 方向 r 値であり、 r 値は、塑性歪比（Lankford 値）である。

[0011] 従って、上述の N i めっき層の上に更に C o めっき層を被覆した表面処理鋼板、あるいはかかる鋼板を加熱拡散処理した表面処理鋼板の製造においても、その加工性を確保する観点から、通常、母材鋼板として、A l - k i l l e d 鋼板又は I F 鋼系鋼板が使用される。

[0012] このように、最近では、表層部に N i - C o 合金めっき層を有する表面処理鋼板を、特に電池缶用の素材として活用しようとする動向があるが、以下

(A) 及び (B) に示した課題がある。

[0013] (A) 正極集電体を電池缶そのものとしたアルカリマンガン電池では、正極活物質である MnO_2 を電池缶に装入する際に電池缶に傷が入りやすいため、硬いめっきを密着性を保持しつつ、厚く設けることが求められる場合がある。

(B) $Ni-Co$ 合金を形成するための Co は、 Ni よりも希少な金属であるために高価であり、 Co の使用量をなるべく削減することが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2012/147843号

特許文献2：日本国特開2016-186950号公報

特許文献3：国際公開第2016/158004号

特許文献4：日本国特開2014-47359号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：I. Serebrennikova, "Can-Cathode Interface in Alkaline Zn/MnO_2 Batteries: Optimization of Can Plating Composition", J. Electrochem. Soc., 2007, 154 (9), C487-C493.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、従来の $Ni-Co$ 合金めっきと、めっき層の表層部のほぼ同等以上の化学的、機械的な特性を確保しながら、少なくとも、 Ni と Co の合計量で $9.0 g/m^2$ 以上の付着量で有し、かつ、めっき層が硬質であり、しかも電池缶用として要求される母材特性を有する表面処理鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決する方策を検討した結果、以下の（a）～（e）に示した知見を得るに至った。

[0018] （a）Niめっきした鋼板の上層に、Coめっきを施し、かかるCoめっきを加熱拡散して（前述の（i i i）に相当）、めっき層の最表層のFe濃度を5原子%以上確保すること、（すなわち、従来のNi-Coめっき（少なくともめっき層の表層部はNi-Co合金）におけるCoの一部をFeに置き換えること）で、めっき層の耐傷付き性を改善でき、正極集電体としての導電性や、耐電解液性を確保できるとの知見を得た。すなわち、Ni-Coめっき層にFeが含有されることで、アルカリ水溶液を電解液とした電池の集電体として表面処理鋼板が用いられた場合であっても、Ni-Coめっき層と同様に表面抵抗の上昇を抑制可能であるとの知見を得た。ただし、Feの濃度が高すぎる場合には、電解液にFeが溶解してしまい、特にアルカリマンガン電池では、液漏れにつながる負極のZnの溶解を引き起こす可能性が高くなることも明らかとなった。なお、本明細書において、めっき層の最表層の組成とは、特段の断りがない限り、アルゴンイオンエッチングでめっき層の表面に存在しうる汚染層や酸化物層を除去した後に、オージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy: AES）により観測される表面の組成のことをいう。

[0019] （b）硬質の厚いめっき層を設けるには、上記（a）において、付着量の大きいNiめっきの上層に、Coのめっきを施し、熱処理によって合金化させることにより、実現可能である。そして、上記（a）の考え方にに基づき、めっき層の最表層までFeを拡散させれば、下層に存在した軟質のNiめっき層は、硬質のFe-Ni合金層に変化するため、硬質のめっき層を厚く設けるという目的を達成することができる。また、熱処理過程で鋼板側からFe-Ni合金層が形成される結果として、めっき層の密着性が高まる。

[0020] （c）上記（b）に関して、NiめっきやCoめっきの付着量が増加すれば、そのめっき層の最表層までFeを拡散させるためには、必然的に、より

高い加熱温度や、より長い加熱時間が必要になる。その結果、母材鋼板の結晶粒が過剰に粒成長し、所望の特性（特に、耐肌荒れ性）を確保することができなくなる。また、母材鋼板の結晶粒が粗大化すると、特にFe-Ni合金層が厚く形成された場合、加工時のめっき層の割れが鋼板内部に及ぶ場合がある。なお、特許文献4では、Niめっき鋼板に関して、加熱拡散処理を行うにあたり、拡散処理前におけるNiめっき層の厚みは、好ましくは1.0 μm 以下（Ni付着量としては、Ni換算で概ね8.9 g/m^2 以下に対応する。）であるとしている。Niめっき層の厚みが上記範囲を逸脱すると、めっきの表層部分に、Feと合金化していないNiが残存するとされている。すなわち、従来技術では、Niめっきの付着量が8.9 g/m^2 を超える場合、又は、Ni-Co二層めっきでは、NiとCoの合計付着量が8.9 g/m^2 を超える場合には、母材鋼板の特性を損なうことなく、Niめっき層、あるいはNi-Coめっき層の最表層までFeを拡散させることは困難である。

[0021] (d) 上記(c)のように、Niめっき層単独では、Ni付着量が8.9 g/m^2 を超える場合、従来行われていた手法では、母材の鋼板の特性を維持したまま、めっき層の表面までFeを拡散させることは困難であり、母材結晶粒の粗粒化の結果、缶用鋼板として、耐肌荒れ性が低下する。Niめっきを施した後、Coめっき層を形成した二層めっきの場合も、ほぼ同様に考えられ、NiとCoの合計付着量が8.9 g/m^2 を超える場合、従来行われていた手法では、母材の鋼板の粗粒化を招くことなく、めっき層の最表層までFeを拡散させることは困難と考えられる。しかしながら、鋼板上にNi電気めっきを施すに当たり、35 g/L 以上の塩化物イオン濃度を含有するNi電気めっき浴を採用することにより、熱拡散処理におけるNi-Co-Fe合金化が、Watts浴等を用いる場合に比較して、著しく促進される。

[0022] (e) 母材鋼板として、IF鋼系鋼板を用いれば、その再結晶温度が高いため、連続焼鈍で鋼板の焼鈍とめっき層のNi-Co-Fe合金化を同時に行う場合、高温での合金化処理が可能となるので、NiとCoの合計付着量

が大きい場合にも適用しやすい。

[0023] 以上の知見に基づき、本発明者らは、C oの使用量を抑制しながら、硬質の厚いめっき層を有し、めっき層の密着性や、耐肌荒れ性に優れたN i－C o－F e系のめっき層を有する本発明の表面処理鋼板を完成した。

かかる知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

[0024] [1] 母材鋼板の少なくとも片面上に位置するN i－C o－F e合金めっき層を備え、前記N i－C o－F e合金めっき層は、N i付着量が、7.1～32.5 g/m²の範囲内であり、かつ、C o付着量が、0.65～5.2 g/m²の範囲内であり、更に、N i付着量とC o付着量の合計が、9.0～35.0 g/m²の範囲内にあり、前記N i－C o－F e合金めっき層の最表層において、C o濃度が、20～60原子%の範囲内であり、かつ、F e濃度が、5～30原子%の範囲内であり、前記N i－C o－F e合金めっき層において、N i濃度とC o濃度の合計が10原子%以上であり、かつ、F e濃度が5原子%以上である領域が、2 μm以上の厚みで存在し、前記母材鋼板の化学組成は、質量%で、C：0.001～0.020%、S i：0.1%以下、M n：0.05～0.90%、P：0.025%以下、S：0.025%以下、s o l. A l：0.003～0.100%、N：0.007%以下、B：0～0.0050%を含み、更に、0.1%以下のT i、及び、0.12%以下のN bの少なくとも何れか一方を、下記式（1）で表される関係を満足するように含有し、残部がF e及び不純物からなり、前記母材鋼板のJ I S G 0551（2013）で規定されるフェライト粒度番号が、9.0以上である、表面処理鋼板。

$$(C/12 + N/14) < (Ti/48 + Nb/93) + 0.001 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

ここで、上記式（1）において、C、N、T i、N bは、それぞれ各元素の含有量（単位：質量%）である。

[2] 前記N i－C o－F e合金めっき層の最表層において、前記F e濃度と前記C o濃度の合計が65原子%以下であり、かつ、前記C o濃度は、前

記Fe濃度よりも大きい、〔1〕に記載の表面処理鋼板。

〔3〕前記母材鋼板の前記フェライト粒度番号が、10以上である、〔1〕又は〔2〕に記載の表面処理鋼板。

〔4〕前記Ni-C-Co-Fe合金めっき層において、前記Ni付着量に対する前記Co付着量の比率が、0.05～0.27の範囲内である、〔1〕～〔3〕の何れか1つに記載の表面処理鋼板。

〔5〕電池缶に用いられる、〔1〕～〔4〕の何れか1つに記載の表面処理鋼板。

〔6〕アルカリ水溶液を電解液とした電池の正極集電体に用いられる、〔1〕～〔4〕の何れか1つに記載の表面処理鋼板。

〔7〕前記Co付着量が、0.9～5.2g/m²の範囲内である、〔1〕～〔6〕の何れか1つに記載の表面処理鋼板。

〔8〕〔1〕に記載の母材鋼板の化学組成を有する鋼板に、塩化物イオン濃度が35g/L以上であるNiめっき浴を用いてNiめっきする工程と、前記鋼板にCoめっきする工程と、前記鋼板を合金化処理する工程と、を備える表面処理鋼板の製造方法。

発明の効果

[0025] 以上説明したように本発明によれば、めっき層の表層部において、従来のNi-C合金めっきとほぼ同等以上の化学的、機械的な特性を確保しながら、少なくとも、NiとCoの合計量で9.0g/m²以上の付着量で有し、かつ、めっき層が硬質であり、しかも電池缶用として要求される母材特性を有する表面処理鋼板を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1A]本発明の実施形態に係る表面処理鋼板の構成を模式的に示した説明図である。

[図1B]同実施形態に係る表面処理鋼板の構成を模式的に示した説明図である。

[図2]同実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法の流れの一例を示した流れ図

である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0028] (表面処理鋼板の全体構成)

まず、図1A及び図1Bを参照しながら、本発明の実施形態に係る表面処理鋼板の全体構成について説明する。図1A及び図1Bは、本実施形態に係る表面処理鋼板の構造の一例を模式的に示した説明図である。

[0029] 本実施形態に係る表面処理鋼板1は、図1Aに模式的に示したように、母材鋼板11と、かかる母材鋼板11上に位置するNi-Co-Fe合金めっき層13と、を少なくとも備える。ここで、本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13は、図1Aに模式的に示したように、母材鋼板11の片面上に設けられていてもよいし、図1Bに模式的に示したように、母材鋼板11の両面上に設けられていてもよい。

[0030] 本実施形態に係る表面処理鋼板1は、アルカリマンガン乾電池、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池等といった各種電池の容器(電池容器)の素材として用いることが可能であり、各種のプレス成形により、所望の電池容器の形状へと加工される。また、本実施形態に係る表面処理鋼板1は、アルカリ水溶液を電解液とした電池の正極集電体の素材として用いることも可能であり、各種のプレス成形により、所望の正極集電体の形状へと加工される。ここで、図1Aに示したように、Ni-Co-Fe合金めっき層13を、母材鋼板11の片面上に設ける場合には、母材鋼板11においてプレス成形により電池容器の内面となる側やアルカリ水溶液と接する側に、Ni-Co-Fe合金めっき層13が設けられることが好ましい。

[0031] ここで、本実施形態では、以下で詳述するように、母材鋼板101に対し、Niめっき、及び、Coめっきを順次施した後、加熱により合金化させる

ことで、Ni-Co-Fe合金めっき層13を形成させる。このような処理を経ることで、Ni-Co-Fe合金めっき層13の内部では、Fe濃度は母材鋼板101側からNi-Co-Fe合金めっき層13の表面に向かって低減していき、逆に、Co濃度は、Ni-Co-Fe合金めっき層13の表面からNi-Co-Fe合金めっき層13の内部方向に向かって低減してくような濃度勾配を有するようになる。

[0032] 従って、本実施形態において、「Ni-Co-Fe系の合金めっき層13」とは、必ずしも、Ni-Co-Fe合金めっき層13の全体がNi-Co-Feの3元系の合金であることを意味するものではない。

[0033] (母材鋼板11について)

続いて、本実施形態に係る表面処理鋼板1における母材鋼板11について、詳細に説明する。

[0034] <母材鋼板11の化学組成について>

以下では、本実施形態に係る母材鋼板11の化学組成について、詳細に説明する。

なお、以下の化学組成に関する説明において、「%」の表記は、断わりのない限りは、「質量%」を意味するものとする。

[0035] 本実施形態に係る表面処理鋼板1の母材鋼板11は、IF鋼系の母材鋼板である。プレス成形性に優れた鋼板の中でも、以下で着目するようなIF鋼系の鋼板は、熱処理後にBAFによる過時効処理を施さなくとも、鋼中に存在するC(炭素)を無害化することが可能であり、本実施形態に係る表面処理鋼板1の母材鋼板として好適なものである。また、IF鋼は、C含有量が低いためにFeの拡散が進みやすく、更に、以下で詳述するように再結晶化のための焼鈍温度が高いため、焼鈍前にNiめっき及びCoめっきを行った場合においては、Feがめっき層の最表層まで拡散しやすく、かかる観点においても、本実施形態に係る表面処理鋼板1の母材鋼板として好適なものである。

[0036] 本実施形態に係る母材鋼板11は、質量%で、C:0.001~0.02

0%、Si : 0.1%以下、Mn : 0.05~0.90%、P : 0.025%以下、S : 0.025%以下、sol. Al : 0.003~0.100%、N : 0.007%以下、B : 0~0.005%を含み、更に、0.1%以下のTi、及び、0.12%以下のNbの少なくとも何れか一方を、下記式(101)で表される関係を満足するように含有し、残部がFe及び不純物からなる。

[0037]
$$(C/12 + N/14) < (Ti/48 + Nb/93) + 0.001 \cdots$$

 ・式(101)

ここで、上記式(101)において、C、N、Ti、Nbは、それぞれ各元素の含有量(単位:質量%)である。

[0038] [C : 0.001~0.020%]

C(炭素)は、成形性と結晶粒微細化に大きな影響を及ぼす元素である。一般に、Cの含有量が少ないほど鋼板は軟質となり、成形性の観点では有利であるが、反面、フェライト結晶粒を微細化することが困難となる。一方、Cの含有量が増加すると、鋼中に固溶Cが残存しやすくなる。固溶Cは、ストレッチャーストレインの原因にもなる。Cの含有量が多い場合においても、過度でない限りは、NbやTi等の元素と炭化物又は炭窒化物を形成させれば、固溶Cの悪影響を防止することができる。

[0039] 本実施形態に係る母材鋼板11では、以下で詳述するように、「JIS G 0551(2013):鋼—結晶粒度の顕微鏡試験方法」で規定されるフェライト粒度番号を、9.0以上とする。このようなフェライト粒度番号を実現するために、本実施形態に係る母材鋼板11では、Cの含有量を、0.001%以上とする。Cの含有量は、好ましくは、0.0020%以上である。また、フェライト結晶粒の更なる細粒化を意図する場合には、Cの含有量を0.0050%以上とすることが、更に好ましい。

[0040] 本実施形態では、上記のように、鋼中にTi又はNbを含有させることで、固溶Cの大部分又は全部を、炭化物又は炭窒化物の少なくとも何れかとして固定する。この際、Cの含有量が0.020%を超えると、固溶Cの発生

を抑制することが困難となる。そこで、本実施形態に係る母材鋼板 11 では、C の含有量を、0.020%以下とする。C の含有量は、好ましくは 0.012%以下であり、より好ましくは 0.010%以下である。

[0041] [Si : 0.1%以下]

本実施形態に係る母材鋼板 11 において、Si（ケイ素）は、鋼中に不純物として含有される。Si の含有量が 0.1%を超える場合には、鋼を硬質化させて、表面処理性を低下させる。従って、本実施形態に係る母材鋼板 11 において、Si の含有量は、0.1%以下とする。Si の含有量は、好ましくは 0.08%以下であり、より好ましくは 0.05%以下である。なお、Si の含有量の下限值は特に限定されず、0%としてもよい。一方、精錬コストの低減のために、Si 含有量の下限値を 0.002%、0.005%、又は 0.01%としてもよい。

[0042] [Mn : 0.05~0.90%]

Mn（マンガン）は、母材鋼板 11 中に含まれる不純物である S（硫黄）に起因する熱間延性の低下を防止する元素である。かかる熱間延性の低下抑制効果は、Mn の含有量を 0.05%以上とすることで発現させることができる。従って、本実施形態に係る母材鋼板 11 では、Mn の含有量を、0.05%以上とする。Mn の含有量は、好ましくは、0.08%以上である。また、Mn は、オーステナイト相を安定化させて、Ar3 変態点を低下させるため、熱間圧延時にオーステナイト結晶粒の再結晶を抑制して微細化させることができる。更に、Mn は、鋼板の強度を高める元素でもある。Mn の含有量を 0.05%以上とすることで、上記のようなオーステナイト相の微細化効果や、強度向上効果についても、発現させることが可能となる。一方、Mn の含有量が過大になると、鋼板が硬質化して、成形性が著しく低下する。かかる成形性の著しい低下は、Mn の含有量が 0.90%を超える場合に顕著となる。従って、本実施形態に係る母材鋼板 11 では、Mn の含有量を 0.90%以下とする。Mn の含有量は、好ましくは 0.60%以下であり、より好ましくは、0.30%以下である。

[0043] [P : 0.025%以下]

P（リン）は、母材鋼板11中に不純物として含有される。Pは、強度に寄与する元素であるため、母材鋼板11中に、0.025%を上限に含有させてもよい。ただし、Pは、鋼を脆化させて、加工性を損なう元素でもあるため、Pによる強度確保を意図しない場合は、Pの含有量は、0.020%以下とすることが好ましく、0.012%以下とすることがより好ましい。靱性及び加工性の観点からは、Pの含有量は、より低い値となることが好ましい。なお、Pの含有量の下限値は特に限定されず、0%としてもよい。一方、精錬コストの低減のために、P含有量の下限値を0.001%、0.002%、又は0.005%としてもよい。

[0044] [S : 0.025%以下]

S（硫黄）は、母材鋼板11中に不純物として含有される。Sは、熱間延性の低下を招き、熱延鋼帯に耳荒れ（edge roughening defect、又はedge crack）を生じさせる元素である。かかる熱間延性の低下は、Sの含有量が0.025%を超えた場合に顕著となる。従って、本実施形態に係る母材鋼板11では、Sの含有量を、0.025%以下とする。Sの含有量は、好ましくは、0.015%以下であり、より好ましくは、0.008%以下である。特に、固溶Nや固溶Cの固定のために主にTiを用いる場合、SがTiと結合して、Tiの有効な作用を阻害する場合がある。そこで、固溶N及び固溶Cの固定のためにTiを用いる場合には、Sの含有量は、0.0035%以下とすることが好ましい。いずれにしても、Sの含有量は、少なければ少ないほど好ましく、その含有量の下限値を0%としてもよい。ただし、脱硫コストの観点からは、Sの下限値は、0.0003%程度とすることが好ましい。精錬コストの低減のために、S含有量の下限値を0.0005%、0.001%、0.002%、又は0.005%としてもよい。

[0045] [sol. Al : 0.003~0.100%]

Al（アルミニウム）は、鋼の脱酸に必要な元素であり、また、AlNと

して鋼中の固溶Nを固定して、時効硬化を抑制する元素でもある。これらの効果を得るためには、Alの含有量を0.003%以上とする必要がある。Alの含有量は、好ましくは、0.010%以上であり、より好ましくは、0.020%以上である。一方、Alの含有量が多すぎると、アルミナクラスタなどに起因する表面欠陥の発生頻度が急増する。かかる表面欠陥の発生頻度は、Alの含有量が0.100%を超えた場合に急増するため、本実施形態に係る母材鋼板11では、Alの含有量を、0.100%以下とする。Alの含有量は、好ましくは、0.080%以下であり、より好ましくは、0.070%以下である。なお、本実施形態において、Alとは、soluble Al（酸可溶Al）を意味する。

[0046] [N : 0.007%以下]

N（窒素）は、母材鋼板11中に不純物として含有される。Nは、AlやNb等と結合して窒化物や炭窒化物を形成し、熱間延性を害する場合がある。そのため、Nの含有量は、少なければ少ないほど好ましいので、N含有量の下限値は特に限定されず、0%としてもよい。また、Nは、固溶強化元素の一つであり、時効硬化の原因となるとともに、多量に含有させると鋼の硬質化につながり、伸びが著しく低下して成形性を悪化させる。このような観点から、本実施形態に係る母材鋼板11では、Nの含有量を0.007%以下とする。Nの含有量は、好ましくは、0.006%以下である。なお、Nの含有量を、0.0005%未満に低減しても、脱窒コストが嵩むため、Nの含有量の下限値は、好ましくは、0.0005%である。

[0047] 先だって簡単に言及したように、本実施形態では、Nb（ニオブ）又はTi（チタン）を用いて、特に固溶Cを抑制し、成形性を確保するとともに、ピン止め（pinning）効果によりフェライト粒の粗大化を抑制する。そのため、本実施形態に係る母材鋼板11では、0.12%以下のNb、及び、0.1%以下のTiの少なくとも何れか一方を、所定の条件を満たすように含有させる。

[0048] [Nb : 0~0.12%]

Nb（ニオブ）は、炭化物や炭窒化物を形成して、鋼中の固溶Cを減少させるのに有効な元素であり、伸びやr値を向上させる効果を奏する。更に、Nbの炭窒化物や炭化物は、ピン止め効果により、結晶粒を微細化させる。一方、Nbの含有量が0.12%を超える場合には、上記の結晶粒微細化作用が飽和状態となり、再結晶温度が徒に上昇し、連続焼鈍での再結晶化が困難となる。従って、本実施形態に係る母材鋼板11では、Nbの含有量を、0.12%以下とする。Nb含有量を、0.11%以下、0.10%以下、又は0.08%以下としてもよい。

[0049] [Ti : 0~0.1%]

Ti（チタン）は、Nbと同様に、鋼中の固溶Cを炭化物や炭窒化物として固定し、固溶Cによる深絞り性の劣化を抑制する元素である。また、Tiは、高温でTiNとして析出するため、鋼にBを含有させる場合には、窒化ホウ素（BN）の生成が抑制されて、free-B（後述するB*）を確保しやすくする。一方、Tiを過度に含有させると、再結晶温度が上昇したり、TiNの粗大化による靱性の低下を招いたりする場合がある。従って、本実施形態に係る母材鋼板11では、Tiの含有量を、0.1%以下とする。Tiの含有量を、0.08%以下、0.07%以下、又は0.06%以下としてもよい。

[0050] 上記のように、NbとTiは、固溶C、Nの固定という観点では、類似した効果を有する元素である。そこで、本実施形態では、Nb及びTiの少なくとも何れか一方を、上記式（101）を満足する範囲で含有させる。以下に、式（101）を再掲する。

[0051]
$$(C/12 + N/14) < (Ti/48 + Nb/93) + 0.001 \dots$$

・式（101）

[0052] ここで、上記式（101）における右辺の0.001は、固溶Cや固溶Nが完全に固定される必要はなく、ごく微量の固溶NやCが残存していても、成形性（特に、ストレッチャーストレインの発生）に致命的な影響を与えないことを意味する。Nb及びTiの含有量は、以下の式（103）で表され

る関係を満足することが好ましい。

[0053] $(C/12 + N/14) < (Ti/48 + Nb/93) + 0.0005$. . . 式 (103)

[0054] なお、Nb及びTiの合計含有量は、上記式(101)又は式(103)を満足する範囲内で、0.015質量%以上となることが好ましく、0.020質量%以上となることが、より好ましい。また、上述の式(101)が満たされる限り、Ti及びNbの一方が母材鋼板11に含まれなくてもよい。即ち、Ti含有量又はNb含有量が0%であってもよい。

[0055] [B: 0~0.005%]

B(ホウ素)は、本実施形態においては、任意添加元素である。Bは、二次加工脆性を改善する効果があり、また、Nに起因する時効硬化を抑制する作用を有する元素でもある。従って、本実施形態に係る母材鋼板11に対して、必要に応じて含有させることができる。上記のような効果を得るためには、下記の式(105)式で定義される $B^*(free-B)$ が0.0003質量%以上となるように、Bを含有させることが好ましい。

[0056] $B^* = B - (11/14) \times [N - (14/48) \times Ti]$. . . 式 (105)

ここで、上記式(105)において、B、N、Tiは、各元素の含有量(単位: 質量%)を意味し、 $[N - (14/48) \times Ti]$ が負値である場合には、 $B^* = B$ とする。

[0057] Bの含有量が過剰となると、鋼板が硬質化して、冷間圧延率を高めることが困難になるとともに、再結晶化温度が上昇し、イヤリング率(earring rate)が上昇する。このような観点から、本実施形態に係る母材鋼板11では、Bの含有量を0.005%以下とする。Bの含有量は、好ましくは、0.0030%以下であり、より好ましくは、0.0025%以下である。また、本実施形態に係る母材鋼板11において、 B^* は、好ましくは、0.0010%以下である。

[0058] [残部]

本実施形態に係る母材鋼板 11 において、化学組成の残部は、Fe 及び不純物からなる。ここで、本実施形態において、不純物とは、鉄鋼材料を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、又は、製造環境などから混入するもの等が想定される。上記不純物として、例えば、Cu、Ni、Cr 及び Sn 等を挙げることができる。これらの元素の好ましい含有量は、Cu : 0.5% 以下、Ni : 0.5% 以下、Cr : 0.3% 以下、及び Sn : 0.05% 以下である。

[0059] なお、本実施形態に係る表面処理鋼板 1 について、電池缶用としての用途を想定した場合、母材鋼板 11 は、冷延鋼板であることが好ましい。

[0060] <母材鋼板 11 の結晶粒度について>

本実施形態に係る母材鋼板 11 において、フェライト粒の結晶粒度番号（すなわち、フェライト粒度番号）は、9.0 以上である。結晶粒度番号が 9.0 未満である場合、缶形状に成形する際に、缶胴壁表面に肌荒れが発生しやすく、好ましくない。母材鋼板 11 におけるフェライト粒の結晶粒度番号は、好ましくは、10.0 以上、10.5 以上、又は 11.0 以上である。一方、母材鋼板 11 におけるフェライト粒の結晶粒度番号の上限は、特に規定するものではないが、結晶粒度番号 12.5 超とすることは困難な場合が多い。母材鋼板 11 におけるフェライト粒の結晶粒度番号の上限を、12.0 以下、11.5 以下、又は 11.0 以下としてもよい。

[0061] なお、本実施形態におけるフェライト粒の結晶粒度番号は、JIS G 0551 (2013) に準拠したフェライト粒の結晶粒度番号を意味する。JIS G 0551 (2013) において、粒度番号は、試験片断面 1 mm² 当たりの平均結晶粒数 m を用いて、以下の式 (151) で計算される G の値であると定義されており、 G の値は、正数、ゼロ、又は、負数の場合が生じうる。

[0062]
$$m = 8 \times 2^G \quad \dots \text{(式 151)}$$

[0063] 従って、フェライト粒の結晶粒度番号は、試験片断面 1 mm² 当たりのフェライトの平均結晶粒数 m を用いて、上記式 (151) で計算される G の値と

なる。上記式（151）から明らかなように、結晶粒度番号が大きいということは、試験片断面1mm²当たりの平均結晶粒数 m が多いということの意味し、フェライト粒が微細化されていることを意味する。

[0064] 上記のようなフェライト粒の結晶粒度番号は、JIS G 0551（2013）に規定された方法に則して測定することが可能であり、例えば、JIS G 0551（2013）の項目7.2に記載された比較法により、測定することが可能である。より詳細には、母材鋼板11の圧延方向（L方向）に平行な断面について、上記の比較法により全厚観察を行うことで、フェライト粒の結晶粒度番号を測定することができる。

[0065] 以上、本実施形態に係る表面処理鋼板1における母材鋼板11について、詳細に説明した。

[0066] （Ni-Co-Fe合金めっき層13について）

続いて、本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13について、詳細に説明する。

[0067] 本実施形態に係る表面処理鋼板1が備えるNi-Co-Fe合金めっき層13は、全めっき層が、Ni-Co-Fe系の拡散合金めっき層で形成されている（換言すれば、Ni-Co-Fe合金めっき層13の表面までFeが拡散している。）。ただし、めっき層13の全体が、Ni-Co-Fe合金からなることを、必ずしも意味するものではなく、少なくともめっき層の最表層、即ちめっき層の表面とその近傍は、Ni-Co-Feの3元合金の組成を有する。めっき層の鋼板11近傍は、Co濃度が相対的に少なく、場合によっては、Ni-Feの2元合金の組成を有する。なお、母材鋼板11の表面側には、Niが拡散してNiを固溶した、Fe-Ni状態図における α -Feに相当する組成を有する部分が観測される場合がある（この場合、当該部分に存在するNiは、後述の酸溶解法を用いたNi付着量の測定においては、Ni付着量に含まれる。）。本実施形態に係るNi-Co-Fe拡散合金めっきは、純Niより卑なため、めっき層に母材鋼板11に到達するような割れ（欠陥部）が存在したとしても、めっき層と母材鋼板11のFeと

の間で腐食電池を形成し難く、欠陥部からの腐食が進行し難いという特徴を有する。

[0068] 本実施形態に係る表面処理鋼板 1 は、少なくとも、Ni 付着量が 9.0 g/m^2 以上の Ni 拡散めっき鋼板と、同等以上の厚いめっき層を目的とするため、めっき層における Ni 付着量と Co 付着量の合計を 9.0 g/m^2 以上とする。なお、Ni 付着量と Co 付着量の合計が 9.0 g/m^2 未満である場合には、十分な耐食性を表面処理鋼板に付与することが困難となる。一方、本実施形態に係る表面処理鋼板の Ni 付着量と Co 付着量の合計は、 35 g/m^2 以下とする。Ni 付着量と Co 付着量の合計が 35 g/m^2 を上回ると、本発明の手段によっても、母材鋼板の結晶粒の粗大化を招くことなく、めっき層の最表層まで十分に Fe を拡散させることが困難になるからである。Ni 付着量と Co 付着量の合計は、好ましくは 10 g/m^2 以上、又は 11 g/m^2 以上である。Ni 付着量と Co 付着量の合計は、好ましくは 30 g/m^2 以下であり、より好ましくは 25 g/m^2 以下である。

[0069] <Ni 付着量について>

本実施形態に係る Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 において、Ni 付着量は、 $7.1 \sim 32.5 \text{ g/m}^2$ の範囲内である。Ni 付着量が 7.1 g/m^2 未満であるもの（換言すれば、以下で詳述する Co 付着量を考慮し、Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 の厚みが概ね $1.0 \mu\text{m}$ 未満であるもの）は、多くの場合、従来の技術においても実現可能であり、本発明の範囲外とする。従って、本実施形態において、Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 の Ni 付着量は、 7.1 g/m^2 以上とする。一方、Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 における Ni 付着量が 32.5 g/m^2 を超える場合には、Co の付着量が 2.5 g/m^2 以下となり、合金化処理後のめっき層の最表層の Co 濃度を確保することが困難になる。本実施形態において、Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 の Ni 付着量は、好ましくは、 8.0 g/m^2 以上であり、より好ましくは 8.5 g/m^2 以上である。Ni-Co-Fe 合金めっき層 13 の Ni 付着量は、好ましくは、 27 g/m^2 以下であり、より好ましくは 22 g/m^2

m^2 以下である。

[0070] <Co付着量について>

本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13において、Co付着量は、 $0.65 \sim 5.2 \text{ g/m}^2$ の範囲内である。Co付着量が 0.65 g/m^2 未満である場合には、合金化処理後のめっき鋼板の表面抵抗抑制効果を得ることが困難となる。一方、Co付着量が 5.2 g/m^2 を超える場合には、本実施形態に係る表面処理鋼板1の製造コストが増加して本発明の狙いに反するため、本発明の範囲外とする。本実施形態において、Ni-Co-Fe合金めっき層13のCo付着量は、好ましくは、 0.9 g/m^2 以上、 1.0 g/m^2 以上、又は 1.2 g/m^2 以上である。Ni-Co-Fe合金めっき層13のCo付着量は、好ましくは、 3.2 g/m^2 以下、又は 2.5 g/m^2 以下である。

[0071] <Ni付着量とCo付着量の比率>

本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13において、上記のNi付着量とCo付着量の比率（より詳細には、Ni付着量に対するCo付着量の比率）は、 0.05 以上 0.27 以下の範囲内であることが好ましい。Ni付着量とCo付着量の比率を上記の範囲内とすることで、より優れた電荷移動抵抗の低減、耐漏液性（例えば、耐アルカリ溶解性）、及び、摺動性を実現しつつ、より優れためっき密着性（すなわち、Ni-Co-Fe合金めっき層13の密着性）を実現することができる。Ni付着量とCo付着量の比率は、より好ましくは、 0.06 以上、又は 0.08 以上である。Ni付着量とCo付着量の比率は、より好ましくは 0.22 以下、又は 0.20 以下である。

[0072] ここで、Ni-Co-Fe合金めっき層13のNi付着量及びCo付着量は、Ni-Co-Fe合金めっき層13のみを酸を用いた公知の方法（例えば濃塩酸と濃硝酸の混酸〔体積比1：1〕）により溶解させた後、得られた溶解液をICP（Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ）発光分光分析法により分析することで、特定すること

が可能である。また、特定したNi付着量及びCo付着量に基づき、上記の比率を算出することができる。

[0073] <Ni-Co-Fe合金めっき層最表層のCo、Fe、Ni濃度について>

上記のように、本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13では、めっき層の最表層までFeが拡散している。そのため、Ni-Co-Fe合金めっき層13の最表層において、Co濃度、Fe濃度及びNi濃度を規定することができる。

[0074] 本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13の最表層において、Co濃度は、20～60原子%の範囲内であり、かつ、Fe濃度が、5～30原子%の範囲内である。なお、かかる組成は、Ni濃度+Co濃度+Fe濃度を100原子%としたときの原子%である。

[0075] めっき層最表層のCo濃度が20原子%未満である場合には、表面処理鋼板1の表面における電荷移動抵抗を十分に低減することができず、また、耐アルカリ性を確保することができない。Co濃度は、好ましくは25原子%以上であり、より好ましくは30原子%以上である。一方、めっき層最表層のCo濃度が60原子%を超える場合には、耐漏液性が低下する。また、本実施形態に係る表面処理鋼板1では、Ni-Co-Fe合金めっき層13の表面までFeを拡散させることにより、Feに、電荷移動抵抗の低減、並びに、耐漏液性（例えば、耐アルカリ溶解性）及び摺動性の付与に寄与するCoの作用を代替又は補助させて、Coの付着量を低減させることができる。その結果、本実施形態に係る表面処理鋼板1では、めっき層13の最表層のCo濃度を60原子%以下とすることができ、製造コストを低減することができる。めっき層13の最表層のCo濃度は、好ましくは55原子%以下であり、より好ましくは52原子%以下である。

[0076] めっき層最表層のFe濃度が5原子%未満となる場合には、Ni-Co-Fe合金めっき層13の摺動性が不十分であり、プレス加工時に金型との凝着等が発生しやすくなるため、好ましくない。また、FeにはCo同様に表面処理鋼板1のめっき層13の表面における電荷移動抵抗を低減する作用も

あり、Feをめっき層の最表層に含むことで、高価なCoを削減できる効果がある。めっき層最表層のFe濃度は、好ましくは8原子%以上であり、より好ましくは12原子%以上である。一方、めっき層最表層のFe濃度が30原子%を超える場合には、Ni-Co-Fe合金めっき層13そのものから錆が発生し易くなるため、好ましくない。めっき層最表層のFe濃度は、好ましくは24原子%以下であり、より好ましくは20原子%以下である。

[0077] また、本実施形態に係るNi-Co-Fe合金めっき層13の最表層において、Co濃度とFe濃度の合計は65原子%以下であることが好ましく、かつ、最表層のCo濃度は、最表層のFe濃度よりも大きいことが好ましい。Co濃度とFe濃度の合計が65原子%以下となることで、耐漏液性（例えば、耐アルカリ溶解性）をより確実に向上させることが可能となる。めっき層最表層におけるCo濃度とFe濃度の合計は、より好ましくは、32～60原子%の範囲内である。

[0078] なお、Ni-Co-Fe合金めっき層13の最表層における、Co濃度、Fe濃度及びNi濃度は、オージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy：AES）により測定することが可能である。この場合、表面処理鋼板1の表面に形成されている可能性のある汚染層（例えば、酸化物層等）を除去するために、AES装置内でのアルゴンイオンエッチングにより、SiO₂換算で、表面処理鋼板1の表層から、例えば厚み10nm分に相当する部分を除去する。なお、SiO₂換算でのエッチング量とは、被エッチング材がSiO₂であった場合のエッチング深さを意味する。アルゴンイオンエッチングによるエッチング量は、エッチング条件が同一であっても被エッチング材の種類によって相違する。そのため、標準物質（SiO₂）でのエッチング条件とエッチング量との関係に基づき、エッチング量を推定することが通常である。

その後、測定位置に起因する測定値のばらつきを考慮して、任意の9か所について、AES装置によるNi、Co、Fe濃度の測定を行い、測定上限値から2か所、測定下限値から2か所を除外した残り5か所について、測定

値の平均値を算出する。この際得られた平均値を、表面処理鋼板 1 の最表層の組成とすることができる。

[0079] <Fe 濃度が 5 原子%以上である領域の厚み>

本実施形態に係る Ni-C-Fe 合金めっき層 13 において、Fe 濃度が 5 原子%以上である領域（より詳細には、Ni 濃度と C 濃度の合計が 10 原子%以上であり、かつ、Fe 濃度が 5 原子%以上である領域）が、2 μ m 以上の厚みで存在する。以下、上記のような Ni 濃度と C 濃度の合計が 10 原子%以上であり、かつ、Fe 濃度が 5 原子%以上である領域のことを、「Fe 拡散領域」と称することとする。Fe 拡散領域の厚みが 2 μ m 未満である場合には、Ni-C-Fe 合金めっき層 13 の最表層の Fe 濃度を 5 原子%以上とすることができない。なお、本実施形態に係る表面処理鋼板 1 では、上記 Fe 拡散領域が 2 μ m 以上存在することで、電池の活物質挿入時の摺動に際しても、下地の広範囲まで到達するような疵が生じにくいと考えられる。Fe 濃度が 5 原子%以上である領域の厚みを 2.1 μ m 以上、2.2 μ m 以上、または 2.5 μ m 以上としてもよい。Fe 濃度が 5 原子%以上である領域の厚みの上限は特に限定されない。

[0080] なお、上記のような Fe 拡散領域の厚みは、本実施形態に係る Ni-C-Fe 合金めっき層 13 の断面を、AES を用いて線分析して、Ni-C-Fe 合金めっき層 13 における Ni 元素、C 元素及び Fe 元素の分布状態を測定することで、特定することができる。

[0081] まず、着目するサンプルについて、L 断面（圧延方向及び板厚方向に平行な断面）を研磨処理した後、AES 装置内でのアルゴンイオンエッチングにより、SiO₂ 換算で、試料断面の表層から、厚み 50 nm 分に相当する部分をアルゴンイオンエッチングして、研磨処理によって生じた加工層を除去する。その後、AES 装置を用いためっき層の厚み方向の線分析を実施する。得られた分析結果を解析して、Ni 濃度と C 濃度の合計が 10 原子%以上となっており、かつ、Fe 濃度が 5 原子%以上となっている領域を抽出して、かかる領域の厚みを特定すればよい。この際、測定位置に起因する測定値

のバラつきを考慮して、任意の9か所についてA E S装置による線分析を行い、厚みの測定上限値から2か所、測定下限値から2か所を除外した残り5か所について、厚みの測定値の平均値を算出することが好ましい。

[0082] 以上、本実施形態に係るN i - C o - F e合金めっき層13について、詳細に説明した。

[0083] 以上説明したような、本実施形態に係る表面処理鋼板は、C oの含有量の低減を実現しながら、表面の抵抗上昇を抑制することができる。また、本実施形態に係る表面処理鋼板は、F eがめっき層の最表層まで拡散したN i - C o - F e合金めっき層を有することで、めっき層の剥離が生じにくく、N i - C o - F e合金めっき層が硬く厚いめっき層であるために、活物質挿入の際に、母材の鋼板まで到達するような傷が入りにくい。更に、本実施形態に係る表面処理鋼板は、母材鋼板の組織が微細なフェライト結晶粒で構成されているために、N i - C o - F e合金めっき層が硬く厚い層であるにも関わらず、母材鋼板まで到達する割れが生じにくい。このように、本実施形態に係る表面処理鋼板は、C o付着量を抑制しながら、所定の厚みを有する合金めっきの密着性と、加工性とを向上させることができる。

[0084] (表面処理鋼板の製造方法について)

続いて、図2を参照しながら、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法について、詳細に説明する。本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法は、上述の母材鋼板11の化学組成を有する鋼板に、塩化物イオン濃度が35 g / L以上かつN iイオン濃度が40 g / L以上であるN iめっき浴を用いて、N i付着量が7.1 ~ 18.5 g / m²の範囲内となるようにN iをめっきする工程S101と、鋼板にC oをめっきする工程S103と、鋼板を合金化処理する工程S105と、を備える。図2は、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法の流れの一例を示した流れ図である。

[0085] 本実施形態で着目するような、表面処理鋼板（特に鋼帯）の製造に当たっては、冷延鋼板の連続焼鈍工程に先立ち、I F鋼系の冷延鋼板を前洗浄処理して、N iめっき及びC oめっきを行い、その後連続焼鈍を行うことが好ま

しい。これにより、連続焼鈍の工程において、素材鋼板の再結晶とNi-C
o-F eの合金化を同時に行うことができるため、合理的だからである。か
かる着想に基づき、以下で詳述する表面処理鋼板の製造方法は、図2に示し
たような工程を有する。

[0086] すなわち、本実施形態に係る電池容器用表面処理鋼板の製造方法は、図2
に示したように、母材鋼板に対してNiをめっきする工程（ステップS10
1）と、Niめっきされた母材鋼板に対してCoをめっきする工程（ステッ
プS103）と、Ni及びCoがめっきされた母材鋼板に対して合金化処理
を実施する工程（ステップS105）という3段階からなる。

[0087] ここで、Niめっき工程に供される母材鋼板を得るための製鋼条件につい
ては、特に限定されるものではなく、先だって説明したような化学成分を有
する鋼を溶製して鋳片（IF鋼系の鋳片）にし、熱間圧延及び冷間圧延とい
った公知の工程を施すことで、母材鋼板を得ることができる。

[0088] <Niめっき工程>

Niめっき工程（ステップS101）は、得られた母材鋼板（冷延鋼板）
に対して、高塩化物浴を用いて電気めっきにより、母材鋼板の表面にNiめ
っき層を形成する工程である。

[0089] 本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法では、冷延鋼板に対してNiめ
っきを施すにあたり、特定の塩化物浴（すなわち、高塩化物浴）を用いた電
気めっき方法を採用することが好ましい。これにより、後段の合金化工程に
おいて、Niめっきの合金化を促進させることが可能となり、Coめっきの
めっき厚が約0.6 μm 以下（すなわち、Co付着量が5.2 g/m^2 以下）
であれば、NiとCoの合計付着量が9.0 g/m^2 以上であっても、母材鋼
板の結晶粒の粗大化を招くことなく、めっき層の最表層におけるFe濃度を
5質量%以上とすることができる（すなわち、NiとCoの合計付着量が9
.0 g/m^2 以上であっても、母材鋼板の結晶粒が微細化されている状態を維
持しながら、めっき層の最表層までFeを拡散させることができる。）。

[0090] ここで、Ni電気めっきに用いるめっき浴は、塩化物イオン濃度が35 g

／L以上であり、かつ、Niイオン濃度が40 g／L以上の電解液を用いた、高塩化物浴であることが好ましい。このような高塩化物浴を用いてNiめっきを行うことで、後段の合金化処理工程（ステップS105）において、Ni－Co－Feの合金化が顕著に促進される。その理由は必ずしも明確ではないが、電析皮膜に発生する内部応力が影響しているのではないかと推察される。

[0091] 電気めっきに用いる、高塩化物浴の具体的な組成であるが、Niめっき浴中における塩化物イオン濃度は、35 g／L以上であることが好ましい。Niめっきで広く用いられているWatts（ワット）浴では、塩化物イオン濃度が8.9～17.9 g／L（塩化ニッケル・6水和物換算で、30～60 g／L）程度である。Watts浴から電析したNiと比較して、塩化物イオン濃度が35 g／L以上のNiめっき浴から電析したNiは、内部応力が大きく、めっき層内のFeの拡散が早い。塩化物イオン濃度の上限は、特に限定するものではないが、塩化ニッケルの溶解度の観点から、塩化物イオン濃度は150 g／L以下とすることが好ましい。Niめっき浴中における塩化物イオン濃度は、好ましくは、45 g／L以上、又は50 g／L以上である。Niめっき浴中における塩化物イオン濃度は、好ましくは、120 g／L以下、又は110 g／L以下である。

[0092] Niめっき浴中におけるNiイオン濃度は、低すぎると電流効率が低下し、十分な生産性が得られないことがあるため、40 g／L以上とすることが好ましい。ただし、生産性を犠牲にして長時間のめっき形成を行えば、Niイオン濃度が40 g／L未満であっても良好な表面処理鋼板を得ることは可能である。Niイオン濃度の上限については、特に限定するものではないが、塩化ニッケルの溶解度の観点から、Niイオン濃度は125 g／L以下とすることが好ましい。Niめっき浴中におけるNiイオン濃度は、好ましくは、45 g／L以上、又は60 g／L以上である。Niめっき浴中におけるNiイオン濃度は、好ましくは、110 g／L以下、又は100 g／L以下である。

[0093] ここで、N i めっき浴中の硫酸イオンについては、特に限定されるものではなく、硫酸イオンを全く含まない全塩化物浴であってもよく、W a t t s 浴のように、硫酸イオン濃度の方が塩化物イオン濃度より高い浴であってもよい。W a t t 浴に含まれるホウ酸についても、特に限定するものではないが、W a t t 浴同様に 15～60 g/L の範囲内でホウ酸を含有させることで、めっき浴の pH を安定させることが可能となり、好ましい。また、陽イオンとして、N i イオン以外にも、水溶液中からは電析しない N a イオンなどを例えば支持電解質等のカチオンとして、含んでいてもよい。

[0094] N i めっき浴の pH についても、弱酸性領域であれば特に限定するものではないが、pH が低すぎると鋼板の溶解が生じやすく、pH が高すぎるとめっき焼けが生じやすいことから、N i めっき浴の pH は、2.5 以上 5.0 以下であることが好ましい。

[0095] W a t t s 浴に添加されることが多い光沢添加剤に関し、サッカリンナトリウムに代表される一次光沢添加剤は、N i めっきの内部応力を緩和する作用があるため、積極的に添加しないことが好ましい。また、1,4-ブチンジオールに代表される二次光沢添加剤は、N i めっきの内部応力を高める効果があるが、共析する C により拡散が阻害されることがあるため、積極的に添加しないことが好ましい。

[0096] N i めっき浴の温度（浴温）については、特に限定されるものではなく、公知の温度範囲とすることで、上記めっき浴による効果を得ることができる。ただし、浴温が低すぎる場合には、電流効率が低下したり、応力が相対的に低くなったりする可能性があり、浴温が高すぎる場合には、陽極の N i チップを詰めた T i バスケットや、不溶性陽極（例えば、T i 基材を IrO_2 等で被覆した電極）の基材の T i 板が溶解し易くなる可能性がある。従って、より確実に操業を行うために、N i めっき浴の浴温は、40℃以上 60℃以下とすることが好ましい。

[0097] N i 電気めっきを実施する際の電流密度は、特に限定されるものではなく、公知の電流密度の範囲とすることで、上記めっき浴による効果を得ること

ができる。ただし、電流密度が低すぎる場合には、生産性が低下する可能性があり、電流密度が高すぎる場合には、電流効率の低下が起きたり、めっき焼けが発生したりする可能性がある。従って、より確実に作業を行うために、Ni電気めっきを実施する際の電流密度は、 5 A/dm^2 以上 50 A/dm^2 以下であることが好ましい。なお、高速な流れによりイオン供給をスムーズに行うことができる、LCC-H (Liquid Cushion Cell Horizontal) 型のめっきセル〔横型流体支持電解槽、例えば、鐵と鋼：日本鐵鋼協會々誌、71 (13)、S1276、1985-09-05を参照。〕を使用する場合には、より高い電流密度でNi電気めっきを実施してもよい。

[0098] 上記のようなNi電気めっきのめっき原板には、冷間圧延後、焼鈍済みの冷延鋼板を用いても、上記めっき浴による効果を得ることができる。しかしながら、Feの拡散をより促進するためには、先だって言及したように、冷間圧延後、未焼鈍の冷延鋼板を用いた方がよい。これは、冷間圧延後、未焼鈍の冷延鋼板の方が、鋼板内の歪みエネルギーが大きいために、冷間圧延後、未焼鈍の冷延鋼板の方が、Feがより拡散し易いためである。

[0099] <Coめっき工程>

Coめっき工程（ステップS103）では、Niめっき層の形成された母材鋼板に対してCoめっきを施して、Niめっき層上にCoめっき層を形成する。Coめっき層についても、Coめっきで通常用いられている各種のめっき浴を用いて、電気めっきにより形成することができる。このようなCoめっき浴として、例えば、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ： $240 \sim 330\text{ g/L}$ 、 H_3BO_3 ： $20 \sim 55\text{ g/L}$ 、 HCOOH ： $15 \sim 30\text{ g/L}$ 、 H_2SO_4 ： $0.5 \sim 3\text{ g/L}$ の浴組成のCoめっき浴を挙げることができる。かかるめっき浴を用い、めっき浴のpH： $2 \sim 3$ 、浴温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ にて、電流密度 $1 \sim 40\text{ A/dm}^2$ の条件で電気めっきを行うことで、Coめっき層を形成することができる。

[0100] 上記のようなNiめっき工程及びCoめっき工程において、先だって説明

したような付着量の範囲内となるように、通電時間等を含む上記のような各種の電気めっき条件を適切に調整して、所望の付着量のNiめっき層及びCoめっき層を形成する。

[0101] <合金化処理工程>

合金化処理工程（ステップS105）は、Niめっき層及びCoめっき層の形成された母材鋼板に対して合金化処理を施すことで、母材鋼板を再結晶させるとともに、母材鋼板中のFeとNiめっき層及びCoめっき層とを加熱拡散させて、Ni-Co-Fe合金めっき層13を形成させる工程である。本実施形態に係る合金化処理工程は、所定の熱処理条件に則して実施される熱処理工程であるが、母材鋼板の観点から鑑みれば焼鈍工程であり、めっき層の観点から鑑みれば合金化処理工程となっている。

[0102] ここで、焼鈍・合金化のための熱処理は、箱焼鈍よりも連続焼鈍により実施することが好ましい。箱焼鈍の場合には、コイル内での温度分布の不均一性に起因する結晶粒度や特性のバラツキが生じる可能性がある。また、箱焼鈍では、コイル状に巻取られた鋼板が熱処理されるため、片面めっきの場合はめっき面と鋼板面が、両面めっきの場合はめっき面同士が凝着して、表面の欠陥を生じる可能性がある。

[0103] 連続焼鈍による熱処理（合金化処理）において、焼鈍雰囲気は、 $N_2 + H_2$ 等の非酸化性雰囲気（例えば $N_2 + 2 \sim 4 \% H_2$ ）とすることが好ましい。また、均熱温度は、 $740 \sim 850^{\circ}C$ の範囲内が好ましく、より好ましくは、 $750 \sim 820^{\circ}C$ の範囲内である。また、均熱時間は、 $5 \sim 180$ 秒の範囲内が好ましく、より好ましくは、 $10 \sim 60$ 秒の範囲内である。このような均熱温度及び均熱時間で熱処理を行うことで、母材鋼板を再結晶させて所望のフェライト粒度番号を実現させることが可能となるとともに、鋼板中のFeをめっき層の最表層まで拡散させて、めっき層の最表層のFe濃度が $5 \sim 30$ 原子%以上であるNi-Co-Fe合金めっき層13とすることが可能となる。なお、上述の均熱温度及び均熱時間は、通常の合金化処理におけるそれらよりもはるかに小さいものである。従って、技術常識によれば、Ni

付着量とC o付着量の合計が 9.0 g/m^2 以上であり、且つ最表層におけるF e濃度が5原子%以上となるN i-C o-F e合金めっき層を、上述の合金化処理条件で得ることは困難であるとされる。しかし本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法では、N iめっき浴の成分に所定量の塩化物イオン濃度が含まれているので、上述の合金化処理条件によってもF eを十分にN i-C o-F e合金めっき層の表面まで拡散させることができる。

[0104] 均熱温度が 740°C 未満である場合には、均熱時間を180秒としたとしても、めっき層の最表層におけるF e濃度を5原子%以上とすることが困難となり、また、母材鋼板の再結晶が不十分となって、平均塑性歪比 r_m が低下する可能性がある。一方、均熱温度が 850°C を超える場合には、均熱時間を5秒としたとしても、結晶粒が粗大化して、目標とする結晶粒度番号を確保することができないおそれが大きくなる。本実施形態に係る合金化処理工程において、均熱温度は、より好ましくは $760\sim 820^\circ\text{C}$ の範囲内であり、均熱時間は、より好ましくは15～60秒の範囲内である。

[0105] なお、本実施形態に係る母材鋼板の成分範囲の中で、 $C: 0.0060\sim 0.0110\%$ 、かつ、 $500 \times [C] \leq [Nb] / [C] \leq 8.0$ 、かつ、 $N: 0.0025\%$ 未満の成分範囲を除いては、均熱温度は、 820°C 以下とすることが望ましい。均熱温度が 820°C を超える場合、母材鋼板の結晶粒が粗大化するおそれが大きくなる。

[0106] 以上、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法について、詳細に説明した。

[0107] なお、本実施形態に係る表面処理鋼板の製造方法においては、基本的に、T i又はN bにより過剰な固溶Cが鋼板中に残存しない成分設計としている関係上、過時効処理を行わなくともよい。ただし、例えば、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲での過時効処理の実施を妨げるものではない。

[0108] また、上記の合金化処理工程（更には、必要に応じて実施される過時効処理）を終えた鋼板に対して、調質圧延（スキンプス圧延）を実施してもよい。調質圧延での圧下率は、例えば、 $0.5\sim 10.0\%$ とすることが好まし

い。圧下率が0.5%未満である場合には、常温での時効により、降伏点伸びが発生する可能性がある。一方、圧下率が10.0%を超える場合には、全伸び（Elongation: EL）が低下して、プレス成形性（絞り加工性）が低下する可能性がある。圧下率が0.5～10.0%の範囲内である調質圧延を施すことで、ストレッチャーストレインの発生がほぼ抑制でき、かつ、優れたプレス成形性が確保できるため、好ましい。また、圧下率3.5%以下の範囲内で調質圧延を実施することで、形状により優れたものを製造することができ、調質度を適宜選択することで、降伏強度を調整することが可能となる。

[0109] 以上説明したような製造工程により、本実施形態に係る表面処理鋼板が製造される。ここで、本実施形態に係る表面処理鋼板の板厚（最終板厚）は、好ましくは0.08～1.2mm、より好ましくは0.15～0.80mm、さらに好ましくは0.15～0.50mmの範囲内である。最終板厚が1.2mmを超える場合には、優れた絞り加工性が得られにくくなる場合がある。一方、最終板厚が0.08mm未満である場合には、熱延鋼板の板厚を薄くしなければならず、熱延工程の操業が困難となることがある。

実施例

[0110] 続いて、実施例及び比較例を示しながら、本発明に係る表面処理鋼板について具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明に係る表面処理鋼板の一例にすぎず、本発明に係る表面処理鋼板が下記に示す例に限定されるものではない。

[0111] 以下に示す全ての実施例及び比較例においては、0.25mmに冷間圧延された未焼鈍のIF鋼及び比較鋼（いずれも長さ300mm×幅200mm）に対し、電気めっきによりNiめっき及びCoめっきを施し、その後、連続焼鈍ラインをシミュレートした熱処理を施した。

[0112] 本実験例で使用した冷延鋼板の化学成分を、表1にまとめて示した。ここで、表1のB（ホウ素）、Ti（チタン）又はNb（ニオブ）の欄が空欄となっている鋼種は、不純物レベル以下である（Bについては、含有量が0.

0.001 質量%未満である) ことを示す。

[0113] [表1]

母材成分(質量%、残部はFe及び不純物である。)

母材	C	Si	Mn	P	S	solAl	N	B	Ti	Nb	式101 右辺-左辺
1	0.0095	0.01	0.10	0.007	0.013	0.051	0.0022			0.045	0.00054
2	0.0190	0.01	0.20	0.010	0.010	0.049	0.0017		0.032	0.013	0.00010
3	0.0050	0.01	0.15	0.012	0.010	0.030	0.0018			0.020	0.00067
4	0.0048	0.01	0.15	0.010	0.010	0.020	0.0035		0.008	0.020	0.00073
5	0.0019	tr.	0.21	0.008	0.010	0.041	0.0012	0.0006	0.017	0.027	0.00140
6	0.0010	0.01	0.19	0.010	0.011	0.051	0.0017	0.0002	0.032	0.013	0.00160
7	0.0115	0.01	0.10	0.008	0.015	0.045	0.0022				-0.00012
8	0.0190	0.01	0.20	0.010	0.010	0.049	0.0017		0.032	0.013	0.00010

[0114] 冷間圧延後、定法に従い、アルカリ脱脂、及び、酸洗により、鋼板を清浄

化した。その後、電気めっきにより、Niめっきを施した。使用したNiめっき浴を、以下の表2にまとめて示した。表2に示した各めっき浴について、めっき浴のpHは、塩基性炭酸ニッケル $[\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ を用いて調整し、めっき浴温度は、60℃で共通とした。また、陽極には、それぞれ、純度99.9%以上のNi板を使用し、陰極電流密度を20A/dm²で共通とした。なお、以下の表2において、「高Cl浴」との表記は、「高塩化物浴」を意味する。また、Ni-Co浴を用いた場合には、別途Coめっきは実施しなかった。

[0115] [表2]

表2

めっき浴	成分濃度[g/L]						pH
	硫酸Ni ・6H ₂ O	塩化Ni ・6H ₂ O	硫酸Co ・6H ₂ O	ホウ酸	塩化物 イオン濃度	ニッケル イオン濃度	
硫酸浴	350	0	—	40.0	0.0	78.1	4.0
Watts浴	300	40	—	40.0	11.9	76.9	4.0
高Cl浴1	200	150	—	40.0	44.7	81.7	4.0
高Cl浴2	0	150	—	40.0	44.7	37.0	4.0
高Cl浴3	0	250	—	40.0	74.6	61.7	4.0
高Cl浴4	0	350	—	40.0	104.4	86.4	4.0
Ni-Co浴	300	40	120	40.0	11.9	76.9	4.0

[0116] Niめっき後に、CoSO₄・7H₂O：300g/L、H₃BO₃：45g/L、HCOOH：23g/L、H₂SO₄：1.3g/Lを含有し、pHが2.6であるCoめっき浴を用いて、Coめっきを実施した。めっき浴温度は、55℃で共通とした。また、陽極には、それぞれ、純度99.9%以上のCo板を使用し、陰極電流密度を20A/dm²で共通とした。

[0117] なお、本実験例における評価の基準として、Watts浴を用いたNiめっきの後にCoめっきを施さない試料を、別途準備した。

[0118] 上記のようなめっき処理を施した鋼板に対し、H₂：4体積%、残部N₂からなる雰囲気下で、連続焼鈍ラインをシミュレートした熱処理（すなわち、合金化処理）を施した。かかる熱処理工程を経ためっき鋼板に対して、圧下率1.8%の調質圧延を行った。

[0119] 各試験例のNiめっきに際して用いたNiめっき浴の種別、Niめっき及びCoめっきの付着量、めっき後の合金化条件（均熱温度及び均熱時間）を、以下の表3に併記した。

[0120] 以上の方法で得られた各表面処理鋼板に対して、以下の評価を行った。

[0121] [組織観察及び結晶粒度番号測定]

各表面処理鋼板のL断面（圧延方向及び板厚方向に平行な断面）にて、光学顕微鏡観察を行い、冷延鋼板の組織を特定した。その結果、各表面処理鋼板の組織は、いずれもフェライト単相組織であった。更に、各試験番号の表面処理鋼板のフェライト粒の結晶粒度番号を、JIS G 0551（2013）に準拠して、上述の方法で求めた。得られた結果を表3に併記した。

[0122] [めっき層最表層のCo濃度、Fe濃度、Ni濃度]、

上記のようにして製造した表面処理鋼板の中心部から、10mm×10mmの試料を打ち抜き、測定試料とした。得られた試料のめっき層最表層におけるCo濃度、Fe濃度、Ni濃度のそれぞれを、上述の方法に則してAES（パーキンエルマー社製、PHI-610走査型オージェ電子分光装置）により分析し、Ni、Co及びFeの濃度の和を100原子%とした場合の各元素の濃度を、原子%で算定した。この際、得られた試料の表面を、ArイオンによりSiO₂換算で10nmスパッタして、めっき層の表層に形成されている可能性のある汚染層（例えば、酸化物層等）を除去した後、直径800μmの領域の組成を分析した。得られた結果を、表3に併記した。

[0123] [めっき層断面のFe濃度のプロファイルの測定]

また、めっき層断面におけるめっき層深さ方向のFe濃度のプロファイルについても、上述の方法に則してAESにより分析した。この際、上記のようにして製造した表面処理鋼板の中心部から、C方向（圧延方向に対して直交する方向）10mm幅の試料を切り出した。C方向と平行であり、かつ、L方向（圧延方向）に対して垂直な断面を観察できるように、得られた試料を樹脂に埋め込み、研磨及びナイタールエッチング後、上記AESによりめっき層深さ方向にライン分析を行った。この場合、研磨による加工層の影響

を除くためにA r イオンによりS i O₂換算で5 0 n mスパッタを行った後に測定した。得られた結果を、表3に併記した。なお、上記のA E S測定に際して、一次電子：5 k V－1 0 0 n A、分析領域：約2 0 μ m×3 0 μ m、スパッタリング：A r⁺ 2 k V－2 5 m A、スパッタリング速度：約1 5 n m／m i n（S i O₂換算）とした。

[0124] [めっき層のN i 付着量、C o 付着量]、

めっき層のN i 付着量、C o 付着量は、めっき鋼板を濃塩酸と濃硝酸の混酸（体積比1：1）に溶解し、I C P（I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a：誘導結合プラズマ）発光分光分析法により分析することによって定量した。この場合において、めっき層溶解後の鋼板のN i、C oを蛍光X線分析装置（R i g a k u製走査型蛍光X線分析装置Z S X P r i m u s I I）を用いて測定し、追加溶解してもその強度に変化が認められないことで終点を確認した。

[0125]

[表3]

No.	母材 鋼板	Ni めっき 浴	めっき条件										合金化条件		粒度 番号	表面濃度[at%]		拡散領域 厚み [μm]	備考
			付着量[g/m ²]			めっき厚換算[μm]				均熱 温度	均熱 時間	Ni	Co	Fe					
			Ni	Co	Ni+Co	Co/Ni	Ni	Co	Ni+Co										
1	母材 2	高Cl 4	8.56	0.44	9	0.05	0.96	0.05	1.01	800℃	45秒	10.7	55	15	30	2.8	比較例		
2	母材 2	高Cl 4	8.33	0.67	9	0.08	0.93	0.08	1.01	800℃	45秒	10.7	55	15	30	2.8	実施例		
3	母材 2	高Cl 4	8.11	0.89	9	0.11	0.91	0.10	1.01	800℃	45秒	10.7	50	25	25	2.7	実施例		
4	母材 2	高Cl 4	7.22	1.78	9	0.25	0.81	0.20	1.01	800℃	45秒	10.7	50	30	20	2.7	実施例		
5	母材 2	高Cl 4	6.33	2.67	9	0.42	0.71	0.30	1.01	800℃	45秒	10.7	40	45	15	2.6	参考例		
6	母材 2	高Cl 4	5.44	3.56	9	0.65	0.61	0.40	1.01	800℃	45秒	10.7	40	50	10	2.6	参考例		
7	母材 2	高Cl 4	4.56	4.45	9	0.98	0.51	0.50	1.01	800℃	45秒	10.7	40	55	5	2.5	参考例		
8	母材 2	高Cl 4	10.22	1.78	12	0.17	1.15	0.20	1.35	800℃	45秒	10.7	55	25	20	3.1	実施例		
9	母材 2	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	60	25	15	3.5	実施例		
10	母材 2	高Cl 4	17.22	1.78	19	0.10	1.93	0.20	2.13	800℃	45秒	10.7	65	25	10	3.9	実施例		
11	母材 2	高Cl 4	10.11	0.89	11	0.09	1.13	0.10	1.23	800℃	45秒	10.7	50	30	20	3.0	実施例		
12	母材 2	高Cl 4	13.11	0.89	14	0.07	1.47	0.10	1.57	800℃	45秒	10.7	55	30	15	3.4	実施例		
13	母材 2	高Cl 4	17.11	0.89	18	0.05	1.92	0.10	2.02	800℃	45秒	10.7	60	30	10	3.8	実施例		
14	母材 2	高Cl 4	18.50	0.67	18	0.04	2.08	0.08	2.15	721℃	121秒	13.0	65	25	10	3.8	実施例		
15	母材 3	高Cl 4	20.44	3.56	24	0.17	2.29	0.40	2.69	820℃	45秒	10.2	60	25	15	6.2	実施例		
16	母材 1	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	790℃	60秒	10.3	50	30	20	4.1	実施例		
17	母材 3	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	790℃	40秒	12.0	50	40	10	3.3	実施例		
18	母材 4	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	790℃	40秒	12.0	50	40	10	3.3	実施例		
19	母材 5	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	780℃	45秒	10.3	50	40	10	3.4	実施例		
20	母材 6	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	780℃	45秒	9.1	60	25	15	3.4	実施例		
21	母材 7	高Cl 4	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	790℃	60秒	8.0	60	25	15	4.1	比較例		
22	母材 2	高Cl 1	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	60	30	10	3.2	実施例		
23	母材 2	高Cl 2	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	60	25	15	3.5	実施例		
24	母材 2	高Cl 3	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	60	25	15	3.5	実施例		
25	母材 2	硫酸浴	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	50	50	0	1.0	比較例		
26	母材 2	Watts浴	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	50	50	0	1.0	比較例		
27	母材 2	Ni-Co浴	4.56	4.45	9	0.98	0.51	0.50	1.01	800℃	45秒	10.7	55	45	0	0.2	比較例		
28	母材 2	Ni-Co浴	9.11	8.89	18	0.98	1.02	1.00	2.02	800℃	45秒	10.7	55	45	0	0.2	比較例		
29	母材 2	Watts浴	13.22	1.78	15	0.13	1.48	0.20	1.68	800℃	45秒	10.7	55	45	0	1.0	比較例		
30	母材 8	Watts浴	7.22	1.78	9	0.25	0.81	0.20	1.01	900℃	60秒	3.0	55	25	20	3.7	比較例		
基準	母材 2	Watts浴	20.00	0.00	20	0.00	2.24	0.00	2.24	800℃	45秒	10.7	100	0	0	-	基準		

[0126] <表面の電荷移動抵抗測定>

上記のようにして製造した表面処理鋼板の導電性について、表面の電荷移

動抵抗に着目して評価を行った。この際、製造した表面処理鋼板について、 60°C 、 35% KOH 水溶液中で、正極の二酸化マンガンの電位 (0.3 V vs. Hg/HgO) に 10 日間定電位保持した後、電気化学インピーダンス法により周波数 0.1 Hz 時のインピーダンス値を評価した。この時、インピーダンスの値が $50\ \Omega$ 未満であれば「評点 A」（合格）とし、 $50\ \Omega$ 以上であれば「評点 B」（不合格）とした。得られた結果を、以下の表 4 に示した。

[0127] <耐電解液性評価>

上記のようにして製造した表面処理鋼板について、耐電解液性を評価した。得られた表面処理鋼板を、円筒缶にプレス加工後、缶側面部を切り出した。切り出した試料の端面をシールして露出した面積を 1 cm^2 とし、 40°C 、 100 ml の 7 M-KOH 水溶液中で正極の二酸化マンガンの電位 (0.3 V vs. Hg/HgO) に 20 日間定電位保持し、水溶液中の Ni、Co、Fe の量を、誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) 発光分光分析法により評価した。このとき、Ni、Co、Fe の溶出量の合計が、基準となる表面処理鋼板（上記表 3 において「基準」と表記した表面処理鋼板）における Ni、Co、Fe の溶出量の合計の 1.5 倍未満である場合を「評点 A」（合格）とし、 1.5 倍以上である場合を「評点 B」（不合格）とした。得られた結果を、以下の表 4 に示した。

[0128] <密着性評価>

上記のようにして製造した表面処理鋼板の中心部から、 $20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ の試料を打ち抜き、測定試料とした。得られた試料に対して OT 曲げを施した後曲げ戻し、続いて、伸び率が 2% となるように引張試験を施した。引張試験後の試料の両面に、粘着テープを張り付け、テープ剥離試験を行った。めっき層の剥離が生じなかった場合を「評点 A」（合格）とし、めっき層の剥離が生じた場合を「評点 B」（不合格）とした。得られた結果を、以下の表 4 に示した。

[0129] <耐傷付き性評価>

上記のようにして製造した表面処理鋼板について、耐傷付き性を評価した。得られた表面処理鋼板の表面に、 MnO_2 のペーストを、乾燥状態での付着量が 5 g/m^2 となるように塗布し、乾燥させた。乾燥後、 MnO_2 層上に鉄球を乗せ、荷重を 1 kg 付与しながら 10 往復分鉄球を摺動させた。生じた傷の最深部をAES（前述のパークンエルマー社製、PHI-610走査型オージェ電子分光装置）により分析し、Ni濃度及びCo濃度がそれぞれ5原子%以上であった場合を「評点A」（合格）とし、Ni濃度とCo濃度の少なくとも何れか一方が5原子%未満であった場合を「評点B」（不合格）とした。得られた結果を、以下の表4に示した。

[0130]

[表4]

表4

No.	評価結果				備考
	導電性	耐電解液性	密着性	耐傷付性	
1	B	A	A	A	比較例
2	A	A	A	A	実施例
3	A	A	A	A	実施例
4	A	A	A	A	実施例
5	A	A	A	A	参考例
6	A	A	A	A	参考例
7	A	A	A	A	参考例
8	A	A	A	A	実施例
9	A	A	A	A	実施例
10	A	A	A	A	実施例
11	A	A	A	A	実施例
12	A	A	A	A	実施例
13	A	A	A	A	実施例
14	A	A	A	A	実施例
15	A	A	A	A	実施例
16	A	A	A	A	実施例
17	A	A	A	A	実施例
18	A	A	A	A	実施例
19	A	A	A	A	実施例
20	A	A	A	A	実施例
21	A	B	A	A	比較例
22	A	A	A	A	実施例
23	A	A	A	A	実施例
24	A	A	A	A	実施例
25	A	A	A	B	比較例
26	A	A	A	B	比較例
27	A	A	B	B	比較例
28	A	A	B	A	比較例
29	A	A	B	B	比較例
30	A	B	A	A	比較例
基準	-	基準	-	-	基準

[0131] 上記表4から明らかなように、本発明の実施例に該当する表面処理鋼板は、導電性、耐電解液性、密着性、及び、耐傷付き性の全てで、優れた評価結果を示した。一方、本発明の比較例に該当する表面処理鋼板は、導電性、耐電解液性、密着性、又は、耐傷付き性の少なくとも何れかが劣っていることが明らかとなった。なお、表には参考例として、Ni付着量が少なくCo付着量が多い例のデータも記載した。これらは、Ni付着量の不足を多量のCoによって補っているので、良好な評価結果が得られている。しかしながら、必要とされるCoの付着量が増加し、Coの使用量を節減するという本発

明の狙いに反するため、これらは本発明の範囲外である参考例として表に示した。

[0132] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

[0133] 1 表面処理鋼板
 1 1 母材鋼板
 1 3 N i - C o - F e 合金めっき層

請求の範囲

[請求項1] 母材鋼板の少なくとも片面上に位置するNi-Co-Fe合金めっき層を備え、

前記Ni-Co-Fe合金めっき層は、Ni付着量が、7.1～32.5 g/m²の範囲内であり、かつ、Co付着量が、0.65～5.2 g/m²の範囲内であり、更に、Ni付着量とCo付着量の合計が、9.0～35.0 g/m²の範囲内にあり、

前記Ni-Co-Fe合金めっき層の最表層において、Co濃度が、20～60原子%の範囲内であり、かつ、Fe濃度が、5～30原子%の範囲内であり、

前記Ni-Co-Fe合金めっき層において、Ni濃度とCo濃度の合計が10原子%以上であり、かつ、Fe濃度が5原子%以上である領域が、2 μm以上の厚みで存在し、

前記母材鋼板の化学組成は、質量%で、

C : 0.001～0.020%

Si : 0.1%以下

Mn : 0.05～0.90%

P : 0.025%以下

S : 0.025%以下

sol. Al : 0.003～0.100%

N : 0.007%以下

B : 0～0.0050%

を含み、更に、

0.1%以下のTi、及び、0.12%以下のNbの少なくとも何れか一方を、下記式(1)で表される関係を満足するように含有し、残部がFe及び不純物からなり、

前記母材鋼板のJIS G 0551(2013)で規定されるフェライト粒度番号が、9.0以上である、表面処理鋼板。

$$(C/12 + N/14) < (Ti/48 + Nb/93) + 0.001 \quad \cdots \text{式(1)}$$

ここで、上記式(1)において、C、N、Ti、Nbは、それぞれ各元素の含有量(単位:質量%)である。

[請求項2] 前記Ni-Co-Fe合金めっき層の最表層において、前記Fe濃度と前記Co濃度の合計が65原子%以下であり、かつ、前記Co濃度は、前記Fe濃度よりも大きい、請求項1に記載の表面処理鋼板。

[請求項3] 前記母材鋼板の前記フェライト粒度番号が、10以上である、請求項1又は2に記載の表面処理鋼板。

[請求項4] 前記Ni-Co-Fe合金めっき層において、前記Ni付着量に対する前記Co付着量の比率が、0.05～0.27の範囲内である、請求項1～3の何れか1項に記載の表面処理鋼板。

[請求項5] 電池缶に用いられる、請求項1～4の何れか1項に記載の表面処理鋼板。

[請求項6] アルカリ水溶液を電解液とした電池の正極集電体に用いられる、請求項1～4の何れか1項に記載の表面処理鋼板。

[請求項7] 前記Co付着量が、0.9～5.2 g/m²の範囲内である、請求項1～6の何れか1項に記載の表面処理鋼板。

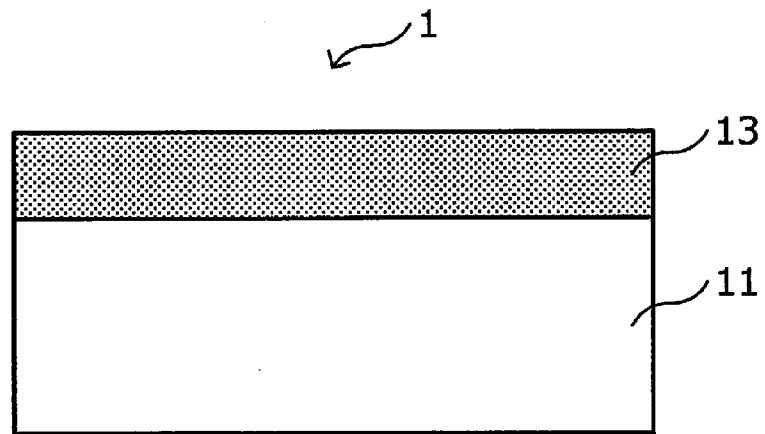
[請求項8] 請求項1に記載の母材鋼板の化学組成を有する鋼板に、塩化物イオン濃度が35 g/L以上であるNiめっき浴を用いてNiめっきする工程と、

前記鋼板にCoめっきする工程と、

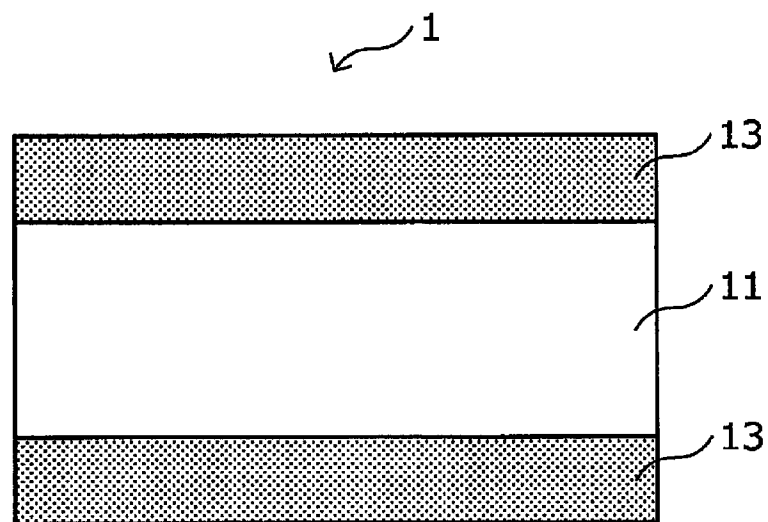
前記鋼板を合金化処理する工程と、

を備える表面処理鋼板の製造方法。

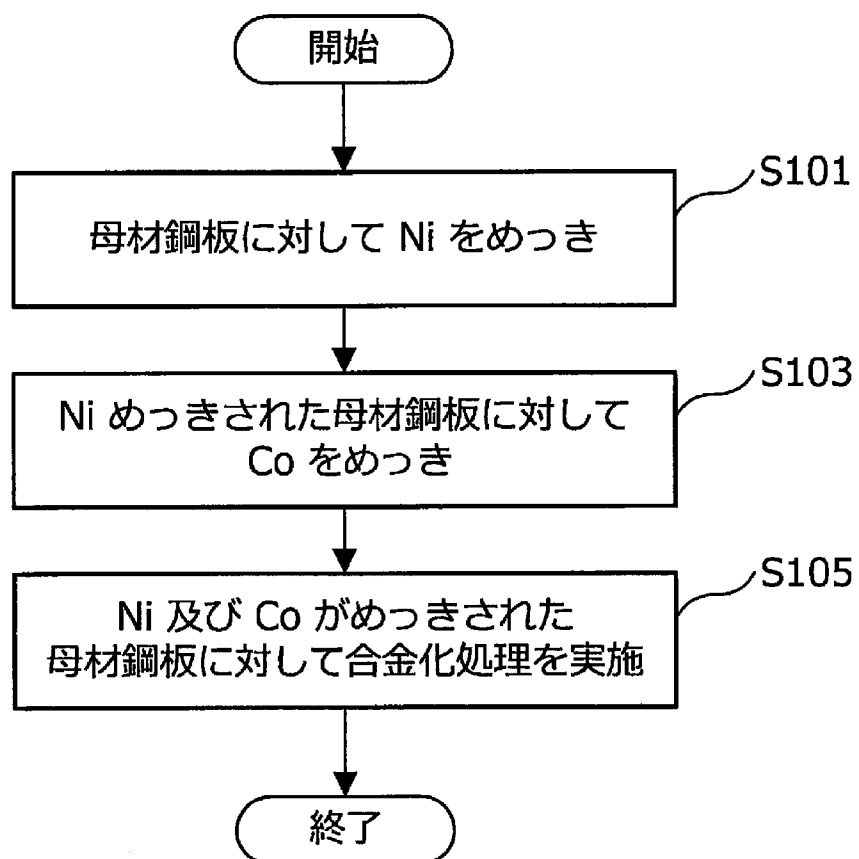
[図1A]



[図1B]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D5/12(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)n

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.Cl. C25D5/12, C22C38/00, C22C38/14, C25D5/26, C25D5/50, C25D7/00, H01M2/02, H01M4/66, C21D9/46

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 2007-122940 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 17 May 2007, paragraphs [0017]-[0021] (Family: none)	1-8
A	JP 2002-212673 A (TOYO KOHAN CO., LTD.) 31 July 2002, paragraphs [0016]-[0020] (Family: none)	1-8

☒ 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 application or patent 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 02.08.2019	Date of mailing of the international search report 13.08.2019
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/JP2019/026779

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-179877 A (JFE STEEL CORPORATION) 07 August 2008, paragraphs [0045]-[0054] & JP 2013-76169 A & US 2009/0025838 A1, paragraphs [0075]-[0082] & WO 2007/111188 A1 & EP 1995340 A1 & EP 2806046 A1 & KR 10-2008-0091292 A & CN 101400817 A & KR 10-1030207 B1	1-8
A	WO 2012/147843 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 01 November 2012, paragraphs [0028]-[0031], [0040]-[0057] & JP 2016-186950 A & US 2014/0050971 A1, paragraphs [0033]-[0036], [0046]-[0075] & EP 2704228 A1 & CN 103597626 A & KR 10-2014-0033058 A	1-8
A	WO 03/098718 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 27 November 2003, page 4, line 20 to page 8, last line, claims & US 2005/0089752 A1, paragraphs [0024]-[0064], claims & US 2008/0305392 A1 & US 2011/0159355 A1 & US 2012/0231329 A1 & US 2014/0147735 A1 & EP 1498963 A1 & KR 10-2004-0097285 A & AU 2003227401 A & CN 1647293 A	1-8
A	WO 2013/005774 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 10 January 2013, paragraphs [0033]-[0057], claims & US 9017862 B2, column 6, line 48 to column 12, line 31 & EP 2731161 A1 & CN 103650198 A & KR 10-2014-0051937	1-8
A	CN 101954762 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 26 January 2011, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2015-76151 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 20 April 2015, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2012-48958 A (FDK ENERGY CO., LTD.) 08 March 2012, entire text & US 2013/0209864 A1, entire text & WO 2012/026269 A1 & CN 103119747 A	1-8
P, A	WO 2018/181950 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 04 October 2018, entire text (Family: none)	1-8
P, A	WO 2018/159760 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 07 September 2018, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D5/12(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)n

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. C25D5/12, C22C38/00, C22C38/14, C25D5/26, C25D5/50, C25D7/00, H01M2/02, H01M4/66, C21D9/46

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2007-122940 A (東洋鋼板株式会社) 2007.05.17, [0017]～[0021] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-212673 A (東洋鋼板株式会社) 2002.07.31, [0016]～[0020] (ファミリーなし)	1-8

☒ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

02.08.2019

国際調査報告の発送日

13.08.2019

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)

松本 要

4 E

3 1 3 4

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
A	JP 2008-179877 A (J F E スチール株式会社) 2008. 08. 07, [0045] ~ [0054] & JP 2013-76169 A & US 2009/0025838 A1, [0075] ~ [0082] & WO 2007/111188 A1 & EP 1995340 A1 & EP 2806046 A1 & KR 10-2008-0091292 A & CN 101400817 A & KR 10-1030207 B1	1-8
A	WO 2012/147843 A1 (東洋鋼板株式会社) 2012. 11. 01, [0028] ~ [0031], [0040] ~ [0057] & JP 2016-186950 A & US 2014/0050971 A1, [0033] ~ [0036], [0046] ~ [0075] & EP 2704228 A1 & CN 103597626 A & KR 10-2014-0033058 A	1-8
A	WO 03/098718 A1 (東洋鋼板株式会社) 2003. 11. 27, 第 4 頁 2 0 行 ~ 第 8 頁最終行、請求の範囲 & US 2005/0089752 A1, [0024] ~ [0064] , claims & US 2008/0305392 A1 & US 2011/0159355 A1 & US 2012/0231329 A1 & US 2014/0147735 A1 & EP 1498963 A1 & KR 10-2004-0097285 A & AU 2003227401 A & CN 1647293 A	1-8
A	WO 2013/005774 A1 (東洋鋼板株式会社) 2013. 01. 10, [0033] ~ [0057], 請求の範囲 & US 9017862 B2, 第 6 欄第 4 8 行 ~ 第 1 2 欄第 3 1 行 & EP 2731161 A1 & CN 103650198 A & KR 10-2014-0051937	1-8
A	CN 101954762 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 2011. 01. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-76151 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2015. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-48958 A (F D K エナジー株式会社) 2012. 03. 08, 全文 & US 2013/0209864 A1, 全文 & WO 2012/026269 A1 & CN 103119747 A	1-8
P, A	WO 2018/181950 A1 (東洋鋼板株式会社) 2018. 10. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2018/159760 A1 (新日鐵住金株式会社) 2018. 09. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-8