



등록특허 10-2216706



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월16일
(11) 등록번호 10-2216706
(24) 등록일자 2021년02월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/10 (2021.01) *C21D 6/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/124 (2021.01)
C21D 6/001 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7036497
- (22) 출원일자(국제) 2014년04월18일
심사청구일자 2019년03월06일
- (85) 번역문제출일자 2015년12월23일
- (65) 공개번호 10-2016-0037845
- (43) 공개일자 2016년04월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/061020
- (87) 국제공개번호 WO 2015/015846
국제공개일자 2015년02월05일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-158573 2013년07월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현
KR100946479 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
도요 고한 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 시나가와구 히가시고탄다 2초메 1
8반 1고

(72) 발명자
요시오카, 고
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이
1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니컬 리서
치 래버러토리 나이
호리에, 신이치로우

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이
1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니컬 리서

치 래버러토리 나이
이시하라, 카즈히코

일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이
1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니컬 리서

치 래버러토리 나이
이시하라, 카즈히코

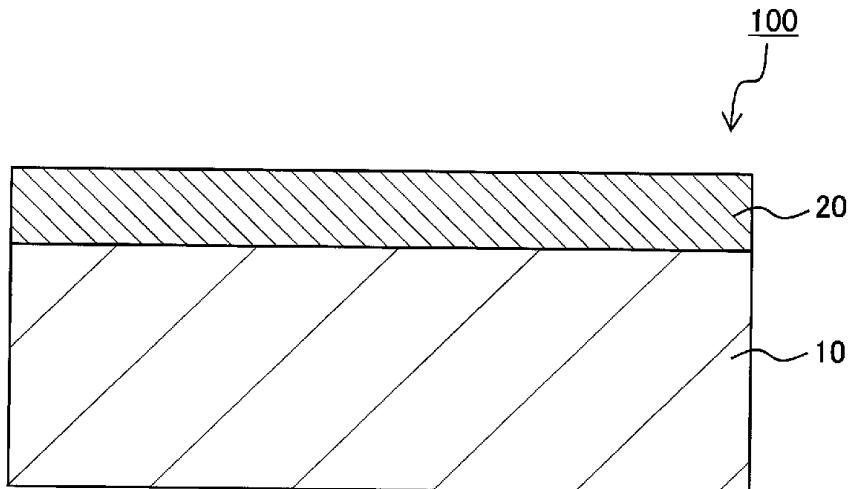
(74) 대리인
특허법인필엔온지

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 전지 용기용 표면 처리 강판, 전지 용기 및 전지

(57) 요 약

강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 열처리를 실시해 이루어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)으로서, 최표층이 철-니켈 합금층(20)이고, 상기 철-니켈 합금층(20)은 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 $8\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 제공한다. 본 발명에 의하면, 전지 용기로서 이용했을 때, 전지 내부에서의 철의 용출을 억제할 수 있어 전지의 장수명화가 가능하고, 또한, 방전 특성 등의 전지 특성이 향상된 전지 용기용 표면 처리 강판, 및 그 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 전지 용기 및 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 50/116 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(56) 선행기술조사문현

JP2006190648 A*

US4200515 A*

JP4983095 B2

KR1020010021594 A

US04200515 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

강판 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 열처리를 실시해 이루어지는 전지 용기용 표면 처리 강판으로서, 최표층이 철-니켈 합금층이고,

상기 철-니켈 합금층은, 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 $8\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전지 용기용 표면 처리 강판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철-니켈 합금층 최표면에서의 Fe 원자의 함유 비율이 12 내지 50 원자%인 것을 특징으로 하는 전지 용기용 표면 처리 강판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 철-니켈 합금층의 비커스 경도(HV)가 210 내지 250인 것을 특징으로 하는 전지 용기용 표면 처리 강판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 전지 용기용 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 전지 용기.

청구항 5

제4항에 기재된 전지 용기를 이용하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 용기용 표면 처리 강판, 그 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용한 전지 용기, 및 그 전지 용기를 이용한 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 오디오 기기나 휴대 전화 등 다방면으로 휴대용 기기가 이용되어, 그 작동 전원으로서 일차 전지인 알칼리 전지, 이차 전지인 니켈 수소 전지, 리튬이온 전지 등이 널리 이용되고 있다. 이와 같은 전지는 탑재되는 기기의 고성능화에 수반해 장수명화 및 고성능화 등이 요구되고 있어, 양극 활물질이나 음극 활물질 등으로 이루어지는 발전 요소를 담는 전지 용기도 전지의 중요한 구성 요소로서의 성능 향상이 요구되고 있다.

[0003] 이와 같은 전지 용기로서, 예를 들어, 특히 문헌 1에는, 강판 상에 니켈 도금층을 형성한 후, 철-니켈 합금 도금층을 형성해, 이 철-니켈 합금층이 전지 용기 내면이 되도록 가공 성형한 전지 용기가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허공개 2000-123797호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 그러나, 상기 특허 문헌 1에 개시되어 있는 전지 용기에서는, 철-니켈 합금 도금을 실시함으로써 형성되는 철-니켈 합금 도금층의 표면이, 철이 용출되기 쉬운 비정질로 되어 있는 부분이 많아, 이것을 전지 용기로서 이용하는 경우에는, 전해액 내에서 비정질 부분으로부터 철이 용출됨으로써, 철의 용출에 수반해 전지 내부에서 발생하는 가스에 의해 전지 용기가 파손되어 누액이 발생해, 전지의 수명이 짧아지는 문제가 있다.
- [0006] 본 발명의 목적은, 전지 용기로서 이용할 때, 전지 내부에서의 철의 용출을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지의 장수명화가 가능하고, 또한 방전 특성 등의 전지 특성이 향상된 전지 용기용 표면 처리 강판을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 이와 같은 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 전지 용기 및 전지를 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 강판 상에 철-니켈 도금을 실시한 후에 열처리를 실시해, 최표면에 형성된 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경을 1 내지 $8\mu\text{m}$ 로 함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0008] 즉, 본 발명에 의하면, 강판 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 열처리를 실시해 이루어지는 전지 용기용 표면 처리 강판으로서, 최표층이 철-니켈 합금층이고, 상기 철-니켈 합금층은 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 $8\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전지 용기용 표면 처리 강판이 제공된다.
- [0009] 본 발명의 전지 용기용 표면 처리 강판은, 상기 철-니켈 합금층 최표면에서의 Fe 원자의 함유 비율이 12 내지 50 원자%인 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명의 전지 용기용 표면 처리 강판은, 상기 철-니켈 합금층의 비커스 경도(HV)가 210 내지 250인 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명에 의하면, 전술한 어느 하나의 전지 용기용 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 전지 용기가 제공된다.
- [0012] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 전지 용기를 이용하는 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따르면, 전지 용기로서 이용했을 때, 전지 내부에서의 철의 용출을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지의 장수명화가 가능하고, 또한, 방전 특성 등의 전지 특성이 향상된 전지 용기용 표면 처리 강판, 및 그 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 전지 용기 및 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판의 구성도이다.
 도 2는 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Ni 강도 및 Fe 강도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.
 도 3은 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판의 구성도이다.
 도 4는 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
 도 5는 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Ni 강도 및 Fe 강도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.
 도 6은 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판의 다른 예를 나타낸 구성도이다.
 도 7은 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판의 다른 예에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Ni 강도 및 Fe 강도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.
 도 8은 제3 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
 도 9는 실시예의 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Ni 강도

및 Fe 강도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 도면에 기초해 본 발명의 실시 형태에 대해 설명한다.

[0016] 《제1 실시 형태》

[0017] 도 1은 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 구성을 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)은, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 연속 소둔이나 상자형 소둔 등의 열처리를 실시함으로써 철-니켈 합금층(20)을 형성해 이루어지는 전지 용기용 표면 처리 강판이다.

[0018] <강판(10)>

[0019] 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 기판이 되는 강판(10)으로는, 드로잉(drawing) 가공성, 드로잉 아이어닝(DI) 가공성, 드로잉 가공과 벤딩(bending) 가공에 의한 가공(DTR)의 가공성이 뛰어난 것이면 되며 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 저탄소 알루미늄킬드강(aluminum-killed steel)(탄소량 0.01 내지 0.15 중량%), 탄소량이 0.003 중량% 이하인 극저탄소강, 또는 극저탄소강에 Ti나 Nb 등을 첨가한 비시효성 극저탄소강을 이용할 수 있다.

[0020] 본 실시 형태에서는, 이들 강의 열간 압연판을 산세(酸洗)해 표면의 스케일(산화막)을 제거한 후 냉간 압연하고, 계속해서 압연유를 전해 세정한 것, 혹은 상기 전해 세정 후에 소둔(annealing), 조질 압연(skin pass rolling)한 것을 기판으로 이용한다. 이 경우에서 소둔은 연속 소둔 혹은 상자형 소둔의 어느 것이라도 무방하며, 특별히 한정되지 않는다.

[0021] <철-니켈 합금층(20)>

[0022] 철-니켈 합금층(20)은, 도 1에 나타낸 바와 같이, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 최표층이 되는 층으로, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 연속 소둔이나 상자형 소둔 등의 열처리를 실시함으로써 형성되고, 그 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 8 μm 의 범위로 제어된 것이다.

[0023] 본 실시 형태에서는, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후에 열처리를 실시함으로써, 철-니켈 합금층(20)을 적절히 결정화할 수 있고, 게다가 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 상기 범위로 제어 함으로써, 철-니켈 합금층(20) 표면의 경도를 적절한 것으로 하면서, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 전지 용기로서 이용했을 때, 전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있다. 이 때문에, 본 실시 형태에서는, 전지 용기로서 이용했을 때, 전해액으로의 철의 용출을 억제할 수 있어, 이에 따라 철의 용출에 수반해 발생하는 가스에 의한 전지 용기의 파손을 방지할 수 있고, 나아가서, 전지 용기의 내누액성을 향상시킴으로써 전지의 장수명화를 도모할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층(20)의 표면 경도를 적절한 것으로 함으로써, 전지 용기로서 성형할 때, 철-니켈 합금층(20)이 전지 용기 내면이 되도록 하여 드로잉, 아이어닝, DI 또는 DTR 성형 등의 가공을 하는 경우에, 철-니켈 합금층(20)의 표면에 미세하고 얇은 균열을 일으키게 할 수 있다. 그리고, 이와 같은 미세하고 얇은 균열에 의해 철-니켈 합금층(20)과 전지에 이용하는 양극 합제의 접촉 면적을 증대시킬 수 있어, 이에 따라 전지의 내부 저항이 저하되어, 방전 특성 등의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0024] 한편, 상기 열처리를 실시하지 않는 경우에는, 다음과 같은 문제가 있다. 즉, 철-니켈 합금 도금을 실시한 후, 열처리를 실시하지 않은 강판을 성형 가공해 얻어지는 전지 용기는, 전해액에 철이 용출되어 전지의 수명이 짧아지는 문제가 있다. 한편, 이와 같이 철이 용출되는 이유로는, 예를 들어, 열처리를 실시하지 않은 상태에서는, 철-니켈 합금 도금에 의해 형성되는 층의 표면에 왜곡이 잔존해, 이와 같은 왜곡에 기인해 철이 용출되기 쉬운 비정질로 되어 있는 부분이 많이 존재하기 때문이라고 생각된다.

[0025] 또한, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경이 너무 작으면, 철-니켈 합금층(20)의 경도가 너무 높아져, 전지 용기로서 성형 가공할 때, 철-니켈 합금층(20)에 강판(10)까지 도달하는 깊은 균열이 생겨 강판(10)이 노출되어 버린다. 이 경우에는, 강판(10)의 노출된 부분에서 철이 용출되어, 철의 용출에 수반해 발생하는 가스에 의해 전지 용기가 파손되어 전지 용기의 내누액성이 저하된다. 혹은, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경이 너무 크면, 철-니켈 합금층(20)의 경도가 너무 낮아져, 전지 용기로서 성형 가공할 때, 전지 용기 내면에 적절한 균열이 생기게 할 수 없기 때문에, 전지의 내부 저항을 저하시켜 전지 특성을 향상시키는

효과를 충분히 얻을 수 없게 된다.

- [0026] 한편, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경은, 예를 들어, 다음과 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용해 철-니켈 합금층(20)에 전자선을 조사했을 때, 철-니켈 합금층(20)의 표면에서 반사된 전자선을 스크린에 투영해 얻어지는 전자 후방 산란 패턴(Electron Backscatter Diffraction)을 해석함으로써, 철-니켈 합금층(20)을 구성하는 결정립별로 결정 입경의 정보를 얻어, 이에 따라 평균 결정 입경을 산출할 수 있다. 구체적으로는, 철-니켈 합금층(20)의 표면에서 반사된 전자선에 대해, 인접하는 조사점간의 반사 각도차가 소정 범위(예를 들어, 2 내지 15°) 이내가 되는 영역을 하나의 결정립으로서 취급함으로써, 결정립별 결정 입경을 측정할 수 있고, 이를 평균해 평균 결정 입경을 산출할 수 있다.
- [0027] 본 실시 형태에서 철-니켈 합금층(20)은, 그 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 $8\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 2 내지 $8\mu\text{m}$ 이다. 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 상기 범위로 제어함으로써, 전술한 바와 같이, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 전지 용기로서 이용했을 때, 내누액성 및 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 한편, 평균 결정 입경을 측정할 때, 전술한 전자 후방 산란 패턴(EBSD)을 해석하는 방법을 이용하는 경우에는, 얻어지는 측정치가 철-니켈 합금층(20)에 대해 최표면에서의 평균 결정 입경을 나타내는 것이 된다. 이에 대해, 본 실시 형태에서는, 전술한 열처리에 의해 철-니켈 합금층(20)의 내부에도 열이 전달되는 것으로부터, 내부까지 적절히 결정화되고 있는 것으로 생각되어, 철-니켈 합금층(20)의 최표면 뿐만이 아니라 최표면 근방에 대해서도 평균 결정 입경은 상기 범위가 되고 있다고 생각된다.
- [0029] 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층(20)의 표면 경도로는, 비커스 경도(HV)로 바람직하게는 210 내지 250, 보다 바람직하게는 220 내지 240이다. 철-니켈 합금층(20) 표면의 비커스 경도가 너무 높으면, 전지 용기로서 성형 가공할 때, 철-니켈 합금층(20)에 깊은 균열이 생겨 강판(10)이 노출되어, 이에 따라, 전지 용기로서 이용하는 경우에, 강판(10)이 노출된 부분에서 철이 용출되어 내누액성이 저하된다. 한편, 철-니켈 합금층(20) 표면의 비커스 경도가 너무 낮으면, 전지 용기로서 성형 가공할 때, 전지 용기 내면에 적절한 균열이 생기게 할 수 있기 때문에, 전지의 내부 저항을 저하시켜 전지 특성을 향상시키는 효과를 충분히 얻을 수 없게 된다.
- [0030] 철-니켈 합금층(20)의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.5 내지 $3.0\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 1.0 내지 $2.0\mu\text{m}$ 이다. 철-니켈 합금층(20)의 두께를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 전지 용기로서 이용했을 때, 전지 용기의 내누액성 및 전지 특성이 보다 향상된다.
- [0031] 한편, 철-니켈 합금층(20)의 두께는, 예를 들어, 다음과 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해 철-니켈 합금층(20)의 깊이 방향을 향해 Ni 강도의 추이를 측정하고, 측정 개시로부터 니켈이 존재하지 않게 될 때까지의 깊이를 검출함으로써, 철-니켈 합금층(20)의 두께를 구할 수 있다.
- [0032] 이때, 본 실시 형태에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)에 대해 Ni 강도를 측정했을 때의 Ni 강도의 최대치를 기준으로 하여, Ni 강도가 최대치의 1/10 이상인 영역을 니켈이 존재하는 영역으로 할 수 있다. 이 때문에, 본 실시 형태에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)에 대해 깊이 방향으로 Ni 강도를 측정해 나가, 측정 개시 시점을 기점으로 하여 Ni 강도가 Ni 강도의 최대치의 1/10 미만이 된 시점까지의 측정 시간을 산출하고, 산출한 측정 시간에 기초해 철-니켈 합금층(20)의 두께를 구할 수 있다.
- [0033] 여기에서, 도 2는 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)에 대해 철-니켈 합금층(20)의 깊이 방향을 향해 Ni 강도 및 Fe 강도의 추이를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 한편, 도 2에서는, 횡축이 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의한 측정 시간을 나타내고, 종축이 측정된 Ni 강도 또는 Fe 강도를 나타낸다. 예를 들어, 도 2에 나타내는 그래프에서는, Ni 강도의 최대치는 약 70 sec 시점에서의 값이 되고, Ni 강도가 이와 같은 최대치의 1/10 미만이 된 시점(도 2에서 'Ni 강도 1/10'이라고 나타낸 시점)을 측정 개시로부터 약 105 sec의 시점으로 산출할 수 있어, 이에 따라, 산출된 약 105 sec의 측정 시간에 기초해 철-니켈 합금층(20)의 두께를 구할 수 있다.
- [0034] <전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 제조 방법>
- [0035] 계속해서, 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0036] 우선, 강판(10)을 구성하기 위한 강판을 준비하고, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한다. 철-니켈 합금

도금은, 예를 들어, 전해 도금, 무전해 도금 등의 방법에 의해 실시할 수 있지만, 얻어지는 철-니켈 합금층(20)의 평균 결정 입경을 제어하기 쉽다는 점에서 전해 도금에 의해 실시하는 것이 바람직하다.

[0037] 예를 들어, 철-니켈 합금 도금을 전해 도금에 의해 실시하는 경우에는, 철-니켈 합금층(20)을 구성하게 되는 철염 및 니켈염 외에 완충제 등을 함유시킨 도금욕(철-니켈 도금욕)을 이용해 강판(10) 상에 도금을 실시함으로써 행해진다. 철-니켈 도금욕의 구체적인 예로는, 와트욕이나 술팜산욕(sulfamic acid bath) 등을 베이스로 하고, 황산철 등의 철염과 황산 니켈, 염화 니켈 등의 니켈염과 붕산, 구연산 등의 완충제를 첨가한 도금욕 등을 들 수 있다.

[0038] 한편, 철-니켈 도금욕에 함유시키는 철염 및 니켈염으로는, 특별히 한정되지 않지만, 철염으로는 황산철, 염화 철, 술팜산철, 구연산철이 바람직하고, 또한, 니켈염으로는 황산 니켈, 염화 니켈, 탄산 니켈, 아세트산 니켈, 술팜산 니켈, 메탄 술팜산 니켈이 바람직하다. 한편, 본 실시 형태에서는 형성되는 철-니켈 합금층(20) 표면의 비커스 경도를 전술한 범위로 하기 위해, 철염 및 니켈염으로는 실질적으로 철 및 니켈 이외의 다른 금속을 함유하지 않은 것을 이용하는 것이 바람직하다. 단, 철염 및 니켈염은 불순물 정도라면 다른 금속을 함유하고 있어도 무방하다.

[0039] 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금 도금에 의해 형성되는 층에 대해, Fe 원자 및 Ni 원자의 함유 비율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, Fe 원자의 함유 비율이 바람직하게는 15 내지 45 원자%, 보다 바람직하게는 20 내지 40 원자%이다. 또한, Ni 원자의 함유 비율은 바람직하게는 55 내지 85 원자%, 보다 바람직하게는 60 내지 80 원자%이다. Fe 원자 및 Ni 원자의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 전술한 범위로 제어할 수 있다. 한편, 이와 같은 Fe 원자 및 Ni 원자의 함유 비율의 제어는, 철-니켈 도금욕의 조성을 적절하게 조정함으로써 행할 수 있다. Fe 원자의 함유 비율이 너무 많으면(즉, Ni 원자의 함유 비율이 너무 적으면) 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경이 너무 작아지고, Fe 원자의 함유 비율이 너무 적으면(즉, Ni 원자의 함유 비율이 너무 많으면) 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경이 너무 커진다.

[0040] 또한, 철-니켈 도금욕의 pH는 바람직하게는 1.0 내지 3.0, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.9이다. 철-니켈 도금 욕의 pH를 상기 범위로 함으로써, 철-니켈 도금욕 중에서의 철계 슬러지(침전물)의 발생을 방지할 수 있어, 이에 따라 강판(10) 상에 슬러지가 부착되는 것을 방지할 수 있고, 또한 철-니켈 도금욕 중의 철이온의 농도를 적절히 관리할 수 있기 때문에, 철-니켈 합금 도금을 양호하게 실시할 수 있다.

[0041] 또한, 철-니켈 도금욕의 옥온은 바람직하게는 40 내지 80°C, 보다 바람직하게는 50 내지 70°C이다. 또한, 철-니켈 도금욕에 의해 전해 도금을 실시할 때의 전류 밀도는 바람직하게는 5 내지 40 A/dm², 보다 바람직하게는 5 내지 30 A/dm²이다. 전해 도금을 실시할 때에서의 철-니켈 도금욕의 옥온 및 전류 밀도를 상기 범위로 함으로써, 철-니켈 합금 도금을 양호하게 실시할 수 있다.

[0042] 계속해서, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금 도금을 실시한 강판(10)에 대해 열처리를 실시한다. 이에 따라, 강판(10) 상에서 철-니켈 합금 도금에 의해 형성된 층이 열화산함으로써 철-니켈 합금층(20)이 형성된다. 한편, 열처리 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 연속 소둔이나 상자형 소둔 등의 방법을 이용할 수 있다. 열처리를 연속 소둔에 의해 실시하는 경우에는, 열처리 온도: 700 내지 800°C, 열처리 시간: 10초 내지 300 초로 하는 것이 바람직하고, 또한, 열처리를 상자형 소둔에 의해 실시하는 경우에는, 열처리 온도: 450 내지 650°C, 열처리 시간: 1시간 내지 10시간, 열처리 분위기: 비산화성 분위기 또는 환원성 보호 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 한편, 열처리 분위기를 환원성 보호 가스 분위기로 하는 경우에는, 보호 가스로서 열전달이 좋은 수소 부화(富化) 소둔이라고 불리는 암모니아 크랙법에 의해 생성되는 75% 수소-25% 질소로 이루어지는 보호 가스를 이용하는 것이 바람직하다.

[0043] 여기에서, 열처리를 실시할 때의 열처리 온도나 열처리 시간의 조건을 적절하게 조정함으로써, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 제어할 수 있다. 구체적으로는, 열처리 온도를 고온으로 할수록, 혹은 열처리 시간을 장시간으로 할수록, 평균 결정 입경을 크게 할 수 있는 한편, 열처리 온도를 저온으로 할수록, 혹은 열처리 시간을 단시간으로 할수록, 평균 결정 입경을 작게 할 수 있다.

[0044] 본 실시 형태에서는, 열처리를 실시함으로써, 전술한 바와 같이, 철-니켈 합금층(20)을 적절히 결정화시킬 수 있어, 이에 따라, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 성형 가공해 얻어지는 전지 용기는, 전해액으로의 철의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다. 이에 대해, 열처리를 실시하지 않은 경우에 얻어지는 표면 처리 강판은, 최표면에 비정질 부분이 많아져, 전지 용기로서 이용할 때, 이와 같은 비정질 부분으로부터 철이 전해액

으로 용출되기 쉬워진다. 특히, 열처리를 실시하지 않은 경우에는, 표면에서의 결정립의 방위가 왜곡되기 때문에, 전자 후방 산란 패턴(EBSD) 등에 의해 평균 결정 입경을 측정할 때에도, 표면에 조사하는 전자선의 반사 각도가 어긋나 전자 후방 산란 패턴(EBSD)을 얻지 못해, 평균 결정 입경을 산출할 수 없는 것이 된다. 이에 대해, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금 도금을 실시한 후 열처리를 실시함으로써, 이와 같은 왜곡을 해소해 형성되는 철-니켈 합금층(20)의 표면을 적절히 결정화시킬 수 있어, 철의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0045] 한편, 철-니켈 합금층(20) 내에서 Fe 원자와 Ni 원자의 함유 비율은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 최표면에서의 Fe 원자의 함유 비율이 바람직하게는 12 내지 50 원자%, 보다 바람직하게는 15 내지 45 원자%, 한층 더 바람직하게는 20 내지 40 원자%이다. Fe 원자의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 전술한 범위로 제어할 수 있다. 여기에서, 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 Fe 원자의 함유 비율을 상기 범위로 하는 방법으로는, 예를 들어, 전술한 철-니켈 도금층 중의 철염 및 니켈염의 함유 비율을 조정하는 방법을 들 수 있다. 또한, 철-니켈 합금층(20)에 포함되는 Fe 원자의 비율을 측정하는 방법으로는, 예를 들어, 주사형 오제 전자 분광 분석(Auger Electron Spectroscopy) 장치를 이용해 최표면에서의 Fe 원자의 비율을 측정하는 방법을 들 수 있다.

[0046] 이상과 같이 하여, 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 제조한다.

[0047] 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판(100)에 의하면, 전술한 바와 같이 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금을 실시한 후에 열처리를 실시함으로써, 철-니켈 합금층(20)을 적절히 결정화할 수 있고, 게다가 철-니켈 합금층(20) 최표면에서의 평균 결정 입경을 상기 범위로 제어함으로써, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 전지 용기로서 이용했을 때, 내누액성 및 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0048] <전지 용기>

[0049] 본 실시 형태의 전지 용기는, 전술한 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 가공 성형함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로 전지 용기는, 전술한 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 드로잉, 아이어닝, DI 또는 DTR 성형으로 전지 용기 형상으로 성형함으로써 얻을 수 있다. 한편, 이때, 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 철-니켈 합금층(20)이 전지 용기 내면측이 되도록 성형한다.

[0050] 이와 같이 하여 얻어지는 전지 용기는, 전술한 전지 용기용 표면 처리 강판(100)을 이용하는 것이기 때문에, 내누액성 및 방전 특성 등의 전지 특성이 향상되고, 이에 따라, 전지 수명이 길뿐만 아니라 방전 특성 등의 전지 특성이 뛰어난 것이다. 이 때문에, 예를 들어, 알칼리 전지, 니켈 수소 전지 등의 알칼리성 전해액을 이용하는 전지나, 리튬이온 전지 등의 전지 용기로서 적합하게 이용할 수 있다.

《제2 실시 형태》

[0052] 계속해서, 본 발명의 제2 실시 형태에 대해 설명한다.

[0053] 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)은, 도 3에 나타낸 바와 같은 구성을 갖고, 철-니켈 합금층(20a)과 강판(10) 사이에 철-니켈 확산층(50)을 마련한 점이 다른 것 외에는, 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)과 같은 구성을 갖는다.

[0054] 제2 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)은, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)과는 달리, 다음과 같은 방법에 의해 제조된다. 즉, 우선, 강판(10) 상에 니켈 도금층(40) 및 철-니켈 합금 도금층(30)을 이 순서대로 형성함으로써 도 4에 나타내는 표면 처리 강판을 얻는다. 계속해서, 도 4에 나타내는 표면 처리 강판에 열처리를 실시함으로써 각 층을 열확산시켜, 철-니켈 합금층(20a) 및 철-니켈 확산층(50)을 형성하는 것에 의해 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)이 제조된다.

[0055] 여기에서, 강판(10) 상에 형성되는 철-니켈 합금 도금층(30)은, 전술한 제1 실시 형태에서의 철-니켈 합금 도금과 같은 조건으로 도금을 실시함으로써 형성할 수 있고, 또한, 강판(10) 상에 형성되는 니켈 도금층(40)은 와트 욕이나 슬팜산욕 등을 이용한 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0056] 본 실시 형태에서는, 도 4에 나타내는 표면 처리 강판에 열처리를 실시함으로써 각 층을 열확산시켜 철-니켈 합금층(20a) 및 철-니켈 확산층(50)을 형성하는데, 이때, 철-니켈 합금층(20a)은 니켈 도금층(40) 및 철-니켈 합금 도금층(30)이 열확산함으로써 형성되고, 철-니켈 확산층(50)은 강판(10) 및 니켈 도금층(40)이 열확산함으로써 형성된다. 여기에서, 철-니켈 합금층(20a) 및 철-니켈 확산층(50)을 형성할 때에는, 열처리에 의해 니켈 도금층(40)을 완전히 확산시켜, 도 3에 나타낸 바와 같이, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100a) 중에 단독

의 니켈 도금층(40)이 잔존하지 않도록 한다.

[0057] 한편, 열처리 조건으로는, 특별히 한정되지 않고, 전술한 제1 실시 형태에서의 열처리 조건과 마찬가지로 할 수 있지만, 열처리 온도 및 열처리 시간을 조정해 단독의 니켈 도금층(40)이 잔존하지 않도록 하는 조건으로 한다.

[0058] 본 실시 형태에서는, 열처리 전의 니켈 도금층(40)의 두께는 바람직하게는 $1.5\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이하이다. 열처리 전의 니켈 도금층(40)의 두께가 $1.5\mu\text{m}$ 를 넘는 경우는, 니켈 도금층을 완전히 확산시키기 위해 고온에서의 열처리 온도가 필요하거나 또는 장시간의 열처리가 필요할 우려가 있어, 열에 의한 강판의 변질이 생기는 경우가 있다. 열처리 전의 니켈 도금층(40)의 두께를 $1.5\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 열에 의한 강판의 변질을 억제하는 것이 가능하고, 또한 $1.0\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 열처리에 의해 니켈 도금층(40)을 완전히 확산시킬 때의 열처리 온도를 보다 저온으로 할 수 있거나 또는 열처리 시간을 보다 단시간으로 할 수 있기 때문에, 열에 의한 강판(10)의 변질을 방지할 수 있다.

[0059] 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층(20a) 최표면에서의 평균 결정 입경의 크기는, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 철-니켈 합금층(20)과 같다. 한편, 철-니켈 합금층(20a) 최표면에서의 평균 결정 입경을 제어하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 전술한 제1 실시 형태와 같은 조건에서 철-니켈 합금 도금을 실시하는 방법이나, 열처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0060] 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층(20a)의 경도에 대해서도 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 철-니켈 합금층(20)과 같다.

[0061] 철-니켈 합금층(20a)의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.1 내지 $1.0\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 0.1 내지 $0.5\mu\text{m}$ 이다. 철-니켈 합금층(20a)의 두께를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)을 전지 용기로서 이용했을 때, 내누액성 및 전지 특성이 보다 향상된다.

[0062] 한편, 본 실시 형태에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에서의 철-니켈 합금층(20a)의 두께는, 예를 들어, 다음과 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분석 장치를 이용해 철-니켈 합금층(20a)의 깊이 방향을 향해 Ni 강도의 추이를 측정했을 때, 측정 개시로부터 Ni 강도가 최대치가 될 때까지의 깊이를 철-니켈 합금층(20a)의 두께로서 검출할 수 있다.

[0063] 여기에서, 도 5는 고주파 글로우 방전 발광 분석 장치를 이용해, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에 대해 철-니켈 합금층(20a)의 깊이 방향을 향해 Ni 강도 및 Fe 강도의 추이를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 한편, 도 5에서는, 횡축이 고주파 글로우 방전 발광 분석 장치에 의한 측정 시간을 나타내고, 종축이 측정된 Ni 강도 또는 Fe 강도를 나타낸다. 예를 들어, 도 5에 나타내는 그래프에서는, Ni 강도가 최대치가 된 시점(도 5에서 'Ni 강도 최대치'라고 나타낸 시점)을 측정 개시로부터 약 45 sec의 시점으로 산출할 수 있어, 이에 따라 산출된 약 45 sec의 측정 시간에 기초해 철-니켈 합금층(20a)의 두께를 구할 수 있다.

[0064] 한편, 본 실시 형태에서 철-니켈 합금층(20a)은 철-니켈 합금 도금층(30)으로 니켈 도금층(40)이 열확산함으로써 형성되는 것이기 때문에, 그 두께는 통상적으로 철-니켈 합금 도금층(30)보다 두꺼워진다.

[0065] 또한, 본 실시 형태에서 철-니켈 확산층(50)의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 철-니켈 확산층(50)의 두께에 대해서도 전술한 철-니켈 합금층(20a)의 두께와 마찬가지로, 고주파 글로우 방전 발광 분석 장치를 이용해 측정할 수 있다. 즉, 고주파 글로우 방전 발광 분석 장치를 이용해, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에 대해 깊이 방향을 향해 Ni 강도의 추이를 측정해, Ni 강도가 최대치가 된 시점으로부터 Ni 강도가 최대치의 $1/10$ 미만이 될 때까지의 깊이를 철-니켈 확산층(50)의 두께로서 검출할 수 있다.

[0066] 예를 들어, 도 5에 나타내는 그래프에서는, 전술한 바와 같이, 측정 개시로부터 Ni 강도가 최대치가 된 약 45 sec의 시점까지의 깊이를 철-니켈 합금층(20a)의 두께로 하고, 또한 Ni 강도가 최대치가 된 약 45 sec의 시점으로부터 Ni 강도가 최대치의 $1/10$ 미만이 된 약 85 sec의 시점(도 5에서 'Ni 강도 $1/10$ '이라고 나타낸 시점)까지의 깊이를 철-니켈 확산층(50)의 두께로 한다. 이때, 약 45 sec의 시점으로부터 약 85 sec 시점 사이에서의 약 40 sec의 측정 시간에 기초해 철-니켈 확산층(50)의 두께를 구할 수 있다.

[0067] 본 실시 형태에서는, 도 3에 나타낸 바와 같이, 강판(10) 상에 니켈 도금층(40) 및 철-니켈 합금 도금층(30)을 형성한 후에 열확산을 실시하고, 또한, 형성되는 철-니켈 합금층(20a) 최표면에서의 평균 결정 입경의 크기를 전술한 제1 실시 형태와 같게 함으로써, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)을 전지 용기로서 이용했을 때, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)과 마찬가지로, 내누액성 및 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0068] 한편, 본 실시 형태에서는, 열처리 전의 니켈 도금층(40)의 두께나 열처리 조건을 적절하게 조정함으로써, 도 6에 나타내는 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)과 같이, 철-니켈 합금층(20a)과 철-니켈 확산층(50) 사이에 단독의 니켈 도금층(40)을 잔존시킨 구성으로 해도 된다.
- [0069] 이와 같은 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에서는, 철-니켈 합금층(20a)의 두께는, 예를 들어, 다음과 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해 철-니켈 합금층(20a)의 깊이 방향을 향해 Fe 강도의 추이를 측정해, 측정 개시로부터 철이 존재하지 않게 될 때까지의 깊이를 검출함으로써 철-니켈 합금층(20a)의 두께를 구할 수 있다.
- [0070] 이때, 본 실시 형태에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에 대해 Fe 강도를 측정했을 때의, Fe 강도의 최대치를 기준으로 하여 Fe 강도가 최대치의 1/10 이상인 영역을 철이 존재하는 영역으로 할 수 있다. 이 때문에, 본 실시 형태에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에 대해 깊이 방향으로 Fe 강도를 측정해 나가, 측정 개시 시점을 기점으로 하여, 처음으로 Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 시점까지의 측정 시간을 산출해, 산출한 측정 시간에 기초해 철-니켈 합금층(20a)의 두께를 구할 수 있다. 한편, Fe 강도의 최대치는, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)의 깊이 방향을 향해 강판(10)에 도달할 때까지 측정해 나가, Fe 강도 및 Ni 강도의 변동이 없어졌을 때의 Fe 강도를 나타내고 있다.
- [0071] 여기에서, 도 7은 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에 대해 철-니켈 합금층(20a)의 깊이 방향을 향해 Fe 강도 및 Ni 강도의 추이를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 한편, 도 7에서는, 횡축이 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의한 측정 시간을 나타내고, 종축이 측정된 Fe 강도 또는 Ni 강도를 나타낸다. 예를 들어, 도 7에 나타내는 그래프에서는, 측정 개시 시점을 기점으로 하여, 처음으로 Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 시점(도 7에서 'Fe 강도 1/10'이라고 나타낸 시점)을 약 28 sec의 시점으로 산출할 수 있어, 이에 따라 산출된 약 28 sec의 측정 시간에 기초해 철-니켈 합금층(20a)의 두께를 구할 수 있다.
- [0072] 또한, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에서는, 니켈 도금층(40)의 두께에 대해서도 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해 측정할 수 있다. 즉, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에 대해, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해 깊이 방향을 향해 Fe 강도의 추이를 측정해, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역을 니켈 도금층(40)의 두께로서 검출할 수 있다.
- [0073] 예를 들어, 도 7에 나타내는 그래프에서는, 전술한 바와 같이, 측정 개시로부터 처음으로 Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 약 28 sec의 시점까지의 깊이를 철-니켈 합금층(20a)의 두께로 하고, 또한 Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 된 약 28 sec의 시점부터 Fe 강도가 낮아진 다음 Fe 강도가 최대치의 1/10 이상이 될 때까지 증가한 약 50 sec의 시점(도 7에서 'Fe 강도 1/10'이라고 나타낸 시점)까지의 깊이를 니켈 도금층(40)의 두께로 한다. 이때, 약 28 sec의 시점으로부터 약 50 sec 시점 사이에서의 약 22 sec의 측정 시간에 기초해, 니켈 도금층(40)의 두께를 구할 수 있다. 또한, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에서는, 도 7에 나타낸 바와 같이, Fe 강도가 최대치의 1/10 이상이 되는 약 50 sec의 시점으로부터 더 깊은 부분에는 철-니켈 확산층(50)이 존재하고 있다.
- [0074] 단, 니켈 도금층(40)을 잔존시킨 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)은, 전지 용기로서 성형했을 때, 만일 전지 용기 내면이 깊게 균열이 생겨, 균열이 강판(10)까지 도달해, 강판(10), 니켈 도금층(40) 및 철-니켈 확산층(50)이 노출되는 상태가 되면, 강판(10)으로부터 철이 전해액에 용출되기 쉬워질 우려가 있다. 즉, 니켈 도금층(40)을 잔존시킨 경우에는, 강판(10)과 니켈 도금층(40)에 표준 전극 전위의 차가 있는 것에 기인해, 전해액 중에서 강판(10) 및 니켈 도금층(40)에 의해 전자가 형성되고, 강판(10)으로부터 철이 용출되어, 이것이 전해액 중에 확산함으로써 차례로 강판(10)의 용출이 진행될 우려가 있다.
- [0075] 이에 대해, 도 3에 나타낸 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에서는, 니켈 도금층(40)을 잔존시키지 않는 구성으로 함으로써, 전술한 도 6에 나타낸 구성과 비교해, 강판(10)의 용출을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 이 때문에, 본 실시 형태에서는, 도 3에 나타낸 바와 같이, 니켈 도금층(40)을 잔존시키지 않는 구성으로 하는 것이 바람직하다.
- [0076] 여기에서, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에 니켈 도금층(40)이 잔존하고 있는지 여부를 확인하는 방법으로는, 예를 들어, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해 Fe 강도를 측정하는 방법을 들 수 있다. 즉, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해, 최표면의 철-니켈 합금층(20a)으로부터 강판(10)을 향해 두께 방향으로 Fe 강도의 추이를 측정했을 때, Fe 강도가 Fe 강도 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하는 경

우에는, 니켈 도금층(40)이 잔존하고 있다고 판단하고, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하지 않는 경우에는, 니켈 도금층(40)이 잔존하고 있지 않다고 판단할 수 있다.

[0077] 구체적으로는, 도 6, 7에 나타낸 바와 같이, 전지 용기용 표면 처리 강판(100b)에서는, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역(도 7에서의 약 28 sec에서 약 50 sec까지의 영역)이 존재하고 있기 때문에, 니켈 도금층(40)이 잔존하고 있다고 판단할 수 있다. 또한, 도 3, 5에 나타낸 바와 같이, 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)에서는, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하고 있지 않아, 니켈 도금층(40)이 잔존하고 있지 않다고 판단할 수 있다.

【0078】 《제3 실시 형태》

[0079] 계속해서, 본 발명의 제3 실시 형태에 대해 설명한다.

[0080] 제3 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판은, 도 8에 나타낸 바와 같이 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금층(30a) 및 니켈 도금층(40a)을 이 순서대로 형성한 후, 열처리를 실시함으로써 각 층을 열화산시켜, 최표층을 철-니켈 합금층으로 함으로써 제조된다는 점이 다른 것 외에는, 도 1에 나타내는 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판과 같은 방법에 의해 제조되어 같은 구성을 갖는다.

[0081] 여기에서, 강판(10) 상에 형성되는 철-니켈 합금 도금층(30a)은, 전술한 제1 실시 형태에서의 철-니켈 합금 도금과 같은 조건으로 도금을 실시함으로써 형성할 수 있고, 또한, 강판(10) 상에 형성되는 니켈 도금층(40a)은 와트욕이나 술팜산욕 등을 이용한 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0082] 본 실시 형태에서는, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금층(30a) 및 니켈 도금층(40a)을 형성한 후, 열처리를 실시함으로써 철-니켈 합금층을 형성하는데, 이때, 철-니켈 합금 도금층(30a) 및 니켈 도금층(40a)을 충분히 확산시켜 최표면까지 철-니켈 합금층이 형성되도록 한다.

[0083] 한편, 열처리 조건으로는, 특별히 한정되지 않고, 전술한 제1 실시 형태에서의 열처리 조건과 마찬가지로 할 수 있지만, 열처리 온도 및 열처리 시간을 적절하게 조정해 철-니켈 합금 도금층(30a) 및 니켈 도금층(40a)을 완전히 확산시켜 최표면까지 철-니켈 합금층이 형성되도록 하는 조건으로 한다.

[0084] 본 실시 형태에서는, 열처리 전의 니켈 도금층(40a)의 두께는 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하이다. 열처리 전의 니켈 도금층(40a)의 두께를 상기 범위로 함으로써, 열처리에 의해 니켈 도금층(40a)을 충분히 확산시킬 때의 열처리 온도를 저온으로 할 수 있거나 또는 열처리 시간을 단시간으로 할 수 있기 때문에, 열에 의한 강판(10)의 변질을 방지할 수 있다.

[0085] 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경의 크기는, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 철-니켈 합금층(20)과 같다. 한편, 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경을 제어하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 전술한 제1 실시 형태와 같은 조건으로 철-니켈 합금 도금을 실시하는 방법이나, 열처리를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0086] 또한, 본 실시 형태에서는, 철-니켈 합금층의 경도에 대해서도, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)의 철-니켈 합금층(20)과 마찬가지이다.

[0087] 철-니켈 합금층의 두께는, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 열처리 전의 철-니켈 합금 도금층(30a)의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.5 내지 $2.0\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 0.5 내지 $1.5\mu\text{m}$ 이다. 열처리 전의 철-니켈 합금 도금층(30a)의 두께를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판을 전지 용기로서 이용했을 때의 전지 용기의 내누액성 및 전지 특성이 보다 향상된다.

[0088] 본 실시 형태에서는, 강판(10) 상에 철-니켈 합금 도금층(30a) 및 니켈 도금층(40a)을 형성한 후에 열화산을 실시하고, 또한, 형성되는 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경의 크기를 전술한 제1 실시 형태와 같게 함으로써, 다음과 같은 효과를 나타낸다. 즉, 우선, 얻어지는 전지 용기용 표면 처리 강판을 전지 용기로서 이용했을 때, 전술한 제1 실시 형태에 따른 전지 용기용 표면 처리 강판(100)과 마찬가지로, 내누액성 및 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

[0089] 또한, 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판에서는, 철-니켈 합금층에 함유되는 Ni 원자의 비율이 최표면 부근에서 가장 높고, 강판(10)에 가까워질수록 서서히 낮아지는 구성으로 되어 있어, 이에 따라 강판(10)에서의 철의 용출을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 구체적으로는, 우선, 본 실시 형태의 전지 용기용 표면 처리 강판을 전지 용기로서 이용했을 때, 철-니켈 합금층 최표면의 Ni 원자의 함유 비율이 높기 때문에 철의 용출을 효

과적으로 억제할 수 있다. 또한, 전지 용기로 성형할 때, 만일 전지 용기 내면에 깊게 균열에 생겨 강판(10)이 노출된 경우에도, 철-니켈 합금층에 대해 강판(10)에 가까운 쪽의 Ni 원자의 함유 비율이 낮기 때문에, 강판(10)과 강판(10) 근방의 철-니켈 합금층의 표준 전극 전위의 차를 작게 할 수 있어, 전술한 도 6에 나타낸 전지 용기용 표면 처리 강판(100a)과 같이 니켈 도금층(40)을 잔존시킨 구성과 비교해, 강판(10)에서의 철의 용출을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0090] 한편, 전지 용기용 표면 처리 강판에서의 Ni 원자의 함유 비율을 측정하는 방법으로는, 예를 들어, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치를 이용해, 최표면의 철-니켈 합금층으로부터 강판(10)을 향해 Ni 강도의 추이를 측정하는 방법을 들 수 있다.

[0091] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대해 설명했지만, 이들 실시 형태는 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해 기재된 것으로, 본 발명을 한정하기 위해 기재된 것은 아니다. 따라서, 상기 실시 형태에 개시된 각 요소는 본 발명의 기술적 범위에 속하는 모든 설계 변경이나 균등물도 포함한다.

실시예

[0093] 이하, 실시예를 들어, 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0094] 한편, 각 특성의 평가 방법은 이하와 같다.

<평균 결정 입경의 측정>

[0096] 주사형 전자현미경(SEM)을 이용해 전지 용기용 표면 처리 강판에 전자선을 조사했을 때, 전지 용기용 표면 처리 강판의 표면에서 반사된 전자선을 스크린에 투영해 얻어지는 전자 후방 산란 패턴(EBSD)을 해석함으로써, 인접하는 조사점 간의 반사 각도차가 2° 이내가 되는 영역을 하나의 결정립으로서 취급해, 결정립별 결정 입경을 산출하고, 이를 평균함으로써 전지 용기용 표면 처리 강판의 최표면에서의 평균 결정 입경을 얻었다.

<열처리 후 최표층의 Fe 원자 함유 비율의 측정>

[0098] 주사형 오제 전자 분광 분석 장치(JEOL Ltd 제품, 제품 번호: JAMP-9500F)를 이용해, 전지 용기용 표면 처리 강판의 표면을 측정함으로써 Fe 원자의 함유 비율(원자%)을 얻었다.

<표면 경도의 측정>

[0100] 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 미소 경도계(주식회사 아카시제작소 제품, 제품 번호: MVK-G2)에 의해 다이아몬드 압자를 이용해, 하중: 10 gf, 유지 시간: 10초의 조건으로 비커스 경도(HV)를 측정함으로써 표면 경도를 측정했다.

<전지 특성의 평가>

[0102] 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용해 제조한 알칼리 망간 전지를, 온도 80°C 의 환경에서 3일간 보관한 후, 전지에 전류계를 접속해 폐회로를 형성하고, 이때 양단자 사이에 흐르는 전류(단락 전류)를 측정해, 얻어진 전류치에 기초해 다음과 같은 기준으로 전지 특성의 평가를 실시했다.

[0103] A: 단락 전류가 9A 이상

[0104] B: 단락 전류가 8A 이상, 9A 미만

[0105] C: 단락 전류가 7A 이상, 8A 미만

[0106] D: 단락 전류가 7A 미만

[0107] 한편, 전지 특성의 평가 결과에서는, 단락 전류가 9A 이상(평가 A)인 전지 용기용 표면 처리 강판은 전지 특성이 뛰어난 것으로 판단해 합격으로 하고, 단락 전류가 9A 미만(평가 B 내지 D)인 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해서는, 전지 용기로서 이용하는 경우에 전지 특성이 뒤떨어지는 것으로 판단해 불합격으로 했다.

<가스 발생량의 평가>

[0109] 우선, 전지 용기용 표면 처리 강판을 이용해 제조한 알칼리 망간 전지에 대해, 전기 저항값이 3.9Ω인 외부 부하를 접속하고, 1일에 1시간 방전하는 조작을 수일 반복함으로써 알칼리 망간 전지의 전압을 0.4V까지 저하시켰다. 그 후, 그 알칼리 망간 전지를 온도 60°C 의 환경에서 20일간 보관한 후 수중에서 파괴해, 그때 수중에서 발

생한 가스의 양을 측정했다. 측정 결과에 대해서는 다음과 같은 기준으로 평가를 실시했다.

[0110] A: 발생한 가스의 양이 2cc 미만

[0111] B: 발생한 가스의 양이 2cc 이상, 2.5cc 미만

[0112] C: 발생한 가스의 양이 2.5cc 이상, 3cc 미만

[0113] D: 발생한 가스의 양이 3cc 이상

[0114] 한편, 가스 발생량의 평가 결과에서는, 발생한 가스의 양이 3cc 미만(평가 A, B)인 전지 용기용 표면 처리 강판은, 전지 용기로서 이용했을 때 전지 수명이 긴 것이라고 판단해 합격으로 하고, 발생한 가스의 양이 2.5cc 이상(평가 C, D)인 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해서는, 전지 용기로서 이용했을 때 전지 수명이 짧은 것이라고 판단해 불합격으로 했다.

《실시예 1》

[0116] 기판으로서 다음과 같은 화학 조성을 갖는 저탄소 알루미늄킬드강의 냉간 압연판(두께 0.25mm)을 소둔해 얻어진 강판을 준비했다.

[0117] C: 0.045 중량%, Mn: 0.23 중량%, Si: 0.02 중량%, P: 0.012 중량%, S: 0.009 중량%, Al: 0.063 중량%, 잔부: Fe 및 불가피한 불순물

[0118] 그리고, 준비한 강판에 대해 알칼리 전해 탈지, 황산 침지의 산세를 실시한 후, 하기 조건으로 전해 도금을 실시해 두께 2μm의 철-니켈 합금 도금층을 형성했다. 한편, 하기 용 조성은 형성되는 철-니켈 합금 도금층의 조성이 Fe 원자의 함유 비율 15 원자% 및 Ni 원자의 함유 비율 85%가 되도록 조정된 것이다. 또한, 실시예 1에서는, 도금층으로 상층 도금층으로서의 철-니켈 합금 도금층만을 형성했다.

[0119] 용 조성: 황산 니켈 240 g/L, 염화 니켈 45 g/L, 황산철 10 g/L, 봉산 30 g/L

[0120] pH: 3.0

[0121] 옥온: 60°C

[0122] 전류 밀도: 10 A/dm²

[0123] 계속해서, 철-니켈 합금 도금층을 형성한 강판에 대해, 연속 소둔에 의해 온도 700°C, 1분, 환원 분위기의 조건으로 열처리를 행함으로써 철-니켈 합금 도금층을 열화산시켜 철-니켈 합금층을 형성해, 도 1에 나타내는 구성의 전지 용기용 표면 처리 강판을 얻었다.

[0124] 그리고, 이와 같이 하여 얻어진 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 전술한 방법에 따라 평균 결정 입경의 측정, 열처리 후 최표층의 Fe 원자 함유 비율의 측정, 표면 경도의 측정을 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0125] 또한, 상기에서 얻어진 전지 용기용 표면 처리 강판을 블랭크 직경 57mm로 편침하고, 철-니켈 합금층이 전지 용기 내면측이 되도록 수차례 드로잉 가공을 실시하고, 다시 재드로잉 성형에 의해 외경 13.8mm, 높이 49.3mm의 원통형 LR6형 전지(단3형 전지) 용기로 성형 가공함으로써 전지 용기를 제작했다.

[0126] 계속해서, 얻어진 전지 용기를 이용해, 이하와 같이 하여 알칼리 망간 전지를 제작했다. 즉, 이산화망간과 흑연을 10:1의 비율로 채취하고, 수산화칼륨(10 mol/L)을 첨가 혼합해 양극 합제를 제작했다. 계속해서, 이 양극 합제를 금형 중에서 가압해 소정 치수의 도넛 형상의 양극 합제 펠렛으로 성형해, 상기에서 얻어진 전지 용기에 압입했다. 계속해서, 전지 용기에 압입한 양극 합제 펠렛의 내주를 따라 비닐론제 직포로 이루어지는 세퍼레이터를 삽입하고, 산화아연을 포화시킨 수산화 칼륨과 아연 입자로 이루어지는 음극 젤을 전지 용기 내에 충전했다. 그리고, 음극 집전봉을 점 용접한 음극판에 절연체의 가스킷을 장착해 전지 용기 내에 삽입한 후, 클램핑 가공함으로써 알칼리 망간 전지를 제작했다.

[0127] 그리고, 이와 같이 하여 얻어진 알칼리 망간 전지에 대해, 전술한 방법에 따라 전지 특성의 평가, 가스 발생량의 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

《실시예 2 내지 5》

[0129] 전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(상층 도금층)의 조성이 표 1에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마

마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0130] 《비교예 1, 2》

[0131] 전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(상층 도금층)의 조성이 표 1에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] 《비교예 3》

[0133] 상층 도금층으로 전술한 철-니켈 합금 도금층을 대신해, 하기 조건으로 전해 도금을 실시함으로써 두께 $2\mu\text{m}$ 의 니켈 도금층을 형성한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0134] 욕 조성: 황산 니켈 250 g/L, 염화 니켈 45 g/L, 봉산 30 g/L

[0135] pH: 4.2

[0136] 욕온: 60°C

[0137] 전류 밀도: 10 A/dm²

[0138] 《비교예 4, 5》

[0139] 전해 도금에 의해 형성한 니켈 도금층(상층 도금층)의 두께를 표 1에 나타내는 것으로 하고, 또한 전술한 연속 소둔에 의한 열처리를 대신해, 표 1에 나타내는 조건으로 상자형 소둔을 실시한 것 외에는, 비교예 3과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

열처리전 도금층 구성						열처리조건			평균 결정 입경 [μm]	열처리후 표면 경도 [HV]	전지 특성 *	가스 분사량 **
상층 도금층	하층 도금층	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	열처리온도 · 시간	소둔 방법			
실시예1	15	85	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	8	15	220	A	A	
실시예2	20	80	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	6	25	230	A	A	
실시예3	30	70	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	2	32	238	A	A	
실시예4	40	60	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	1.5	44	245	A	B	
실시예5	45	55	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	1	45	250	A	B	
비교예1	10	90	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	10	10	215	B	A	
비교예2	50	50	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	0.5	54	264	A	C	
비교예3	0	100	2	없음	700°C × 1분	연속소둔	15	0	199	D	A	
비교예4	0	100	0.5	없음	650°C × 2시간	상자형소둔	10	31	275	C	C	
비교예5	0	100	1	없음	650°C × 8시간	상자형소둔	11	30	245	B	B	

* A를 험액으로 했다.
** A와 B를 혼합액으로 했다.

[0140]

[0141]

《실시예 6》

[0142]

미리 강판 상에 하기 조건으로 두께 0.8μm의 니켈 도금층(하층 도금층)을 형성한 다음, 그 니켈 도금층 상에 전해 도금에 의해 철-니켈 합금 도금층(상층 도금층)을 형성하고, 형성되는 철-니켈 합금 도금층의 조성 및 두께가 표 2에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경함으로써, 도 3에 나타낸 바와 같은 니켈 도금층이 잔존하지 않는 구조의 전지 용기용 표면 처리 강판을 제작한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 실시예 6에서는, 도금층으로는 상층 도금층으로서 철-니켈 합금 도금층을 형성하고, 하층 도금층으로서 니켈 도금층을 형성했다.

[0143]

욕 조성: 황산 니켈 250 g/L, 염화 니켈 45 g/L, 봉산 30 g/L

[0144]

pH: 4.2

[0145]

욕온: 60°C

[0146] 전류 밀도: 10 A/dm²

[0147] 《실시예 7》

[0148] 전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(상층 도금층)의 조성이 표 2에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경한 것 외에는, 실시예 6과 같이 하여 도 3에 나타낸 구성의 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 땅간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0149] 한편, 실시예 6, 7에서는, 전술한 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의한 니켈 도금층의 잔존 확인을 실시하지 않았지만, 하층 도금층으로서 형성한 니켈 도금층의 두께가 비교적 얇기 때문에, 얻어진 전지 용기용 표면 처리 강판은 도 3에 나타낸 바와 같은 니켈 도금층이 잔존하지 않는 구성이라고 생각된다.

[0150] 여기에서, 전술한 도 5에 나타낸 그래프는 하층 도금층의 두께를 1.0 μm 로 하고, 상층 도금층의 두께를 1.0 μm 로 한 것 외에는, 실시예 6과 같이 하여 얻은 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치에 의해 Fe 강도 및 Ni 강도를 측정한 결과를 나타내고 있다. 이와 같은 도 5에 나타낸 그래프에서는, 전술한 바와 같이, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하지 않아, 전지 용기용 표면 처리 강판에는 니켈 도금층이 잔존하고 있지 않은 것으로 판단할 수 있다. 이 때문에, 도 5의 그래프에서의 전지 용기용 표면 처리 강판과 비교해, 하층 도금층의 두께를 0.8 μm 로 얇게 한 실시예 6, 7에 대해서는, 니켈 도금층이 보다 확산되기 쉬워지기 때문에, 도 3에 나타낸 바와 같은 니켈 도금층이 잔존하지 않는 구성의 전지 용기용 표면 처리 강판이 되었다고 생각된다.

[0151] 《실시예 8, 9》

[0152] 강판 상에 형성한 니켈 도금층(하층 도금층)의 두께가 표 2에 나타내는 것이 되도록 하고, 또한, 그 니켈 도금층 상에 형성한 철-니켈 합금 도금층(상층 도금층)의 조성 및 두께가 표 2에 나타내는 것이 되도록 각 도금 조건을 변경함으로써, 도 6에 나타낸 바와 같은 니켈 도금층이 잔존한 구성의 전지 용기용 표면 처리 강판을 제작한 것 외에는, 실시예 6과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 땅간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0153] 또한, 실시예 8, 9에서는, 전지 용기용 표면 처리 강판에 대해, 다음과 같은 방법에 의해 실제로 니켈 도금층의 잔존 확인 평가를 실시했다. 즉, 고주파 글로우 방전 발광 분광 분석 장치(Rigaku사 제품, 제품번호: GDS-3860)를 이용해, 최표면의 철-니켈 합금층으로부터 강판을 향해 두께 방향으로 Ni 강도 및 Fe 강도의 추이를 측정했을 때, Fe 강도가 Fe 강도 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하는 경우에는 니켈 도금층이 잔존하고 있다고 판단하는 한편, Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되는 영역이 존재하지 않는 경우에는 니켈 도금층이 잔존하고 있지 않다고 판단하는 평가를 실시했다. 실시예 8의 결과를 도 9의 (a)에, 실시예 9의 결과를 도 9의 (b)에 각각 나타낸다.

[0154] 도 9의 (a), (b)에 있어서는, 일점 쇄선으로 나타낸 영역에서 Fe 강도가 최대치의 1/10 미만이 되고 있어, 니켈이 단독으로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 실시예 8, 9의 전지 용기용 표면 처리 강판의 구성은, 도 6에 나타낸 바와 같은 니켈 도금층이 잔존하는 구성인 것을 확인했다.

표 2

열처리전 도금층 구성				열처리조건		평균 결정 크기 [μm]	열처리후 Fe원자비율 [%]	표면 경도 [HV]	전지 특성 *	기스 발생량 **			
상층 도금층	하층 도금층	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	열처리온도 .시간	소둔 방법				
실시예6	30	70	0.2	0	100	0.8	700°C × 1분	연속소둔	4	20	212	A	A
실시예7	50	50	0.2	0	100	0.8	700°C × 1분	연속소둔	3	38	214	A	A
실시예8	30	70	0.5	0	100	1.5	700°C × 1분	연속소둔	3	25	219	A	A
실시예9	50	50	0.5	0	100	1.5	700°C × 1분	연속소둔	1	46	235	A	B

* A를 험액으로 했다.
** A와 B를 험액으로 했다.

[0155]

[0156]

《실시예 10》

[0157]

전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(하층 도금층)의 조성 및 두께가 표 3에 나타내는 것이 되도록 강판 상에 철-니켈 합금 도금층을 형성한 후, 그 철-니켈 합금 도금층 상에 두께 $0.1\mu\text{m}$ 의 니켈 도금층(상층 도금층)을 더 형성하고, 열처리를 행함으로써 철-니켈 합금 도금층 및 니켈 도금층을 열화산시켜 철-니켈 합금층을 형성해, 도 1에 나타낸 구성의 전지 용기용 표면 처리 강판을 제작한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 실시예 10에서, 도금층으로는 상층 도금층으로서 니켈 도금층을 형성하고, 하층 도금층으로서 철-니켈 합금 도금층을 형성했다.

[0158]

《실시예 11》

[0159]

전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(하층 도금층)의 조성이 표 3에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경한 것 외에는, 실시예 10과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0160] 《비교예 6》

최표층에 형성되는 니켈 도금층(상층 도금층)의 두께를 표 3에 나타내는 것으로 한 것 외에는, 비교예 3과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0162] 《비교예 7》

전해 도금에 의해 형성한 철-니켈 합금 도금층(하층 도금층)의 조성이 표 3에 나타내는 것이 되도록 도금 조건을 변경한 것 외에는, 실시예 10과 같이 하여 전지 용기용 표면 처리 강판 및 알칼리 망간 전지를 제작하고, 마찬가지로 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	열처리전 도금층 구성						열처리조건	평균 결정 입경	열처리후 최표층의 Fe원자비율 [원자%]	표면 경도 [HV]	전지 특성 *	가스 발생량 **
	상층 도금층			하층 도금층								
	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	Fe [원자%]	Ni [원자%]	두께 [μm]	열처리온도 ·시간	소둔 방법	[μm]			
실시예 10	0	100	0.1	30	70	0.9	700°C × 1분	연속소둔	3	27	222	A A
실시예 11	0	100	0.1	50	50	0.9	700°C × 1분	연속소둔	1	48	248	A A
비교예 6	0	100	1.0	없음	700°C × 1분	연속소둔	14	0	195	C B		
비교예 7	0	100	0.1	70	30	0.9	700°C × 1분	연속소둔	0.4	60	266	B C

* A를 험적으로 했다.
** A와 B를 혼용으로 했다.

[0164]

표 1 내지 3에 나타낸 바와 같이, 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경이 1 내지 8μm인 실시예 1 내지 11은, 전지 특성의 평가 결과가 모두 양호해, 방전 특성 등의 전지 특성이 뛰어나다는 결과가 되었다. 또한, 실시예 1 내지 11은 가스 발생량의 평가 결과가 모두 양호해, 전지 수명이 긴 것이라는 결과가 되었다.

이에 대해, 표 1, 3에 나타낸 바와 같이, 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경이 $1\text{ }\mu\text{m}$ 미만 또는 $8\text{ }\mu\text{m}$ 초과인 비교예 1, 3 내지 7은 전지 특성의 평가 결과가 모두 나빠, 방전 특성 등의 전지 특성이 뒤떨어진다는 결과가 되었다. 또한, 철-니켈 합금층 최표면에서의 평균 결정 입경이 $1\text{ }\mu\text{m}$ 미만 또는 $8\text{ }\mu\text{m}$ 초과인 비교예 2, 4, 7은 가스 발생량의 평가 결과가 모두 나빠, 전지 수명이 짧은 것이라는 결과가 되었다.

부호의 설명

100, 100a, 100b…전지 용기용 표면 처리 강판

10...강판

20, 20a…철-니켈 합금총

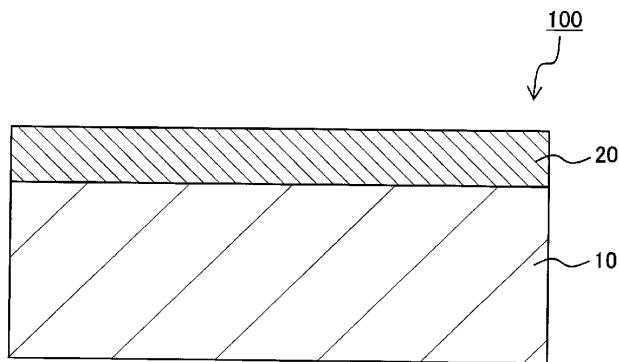
30, 30a…철-니켈 합금 도금층

40, 40a...니켈 도금층

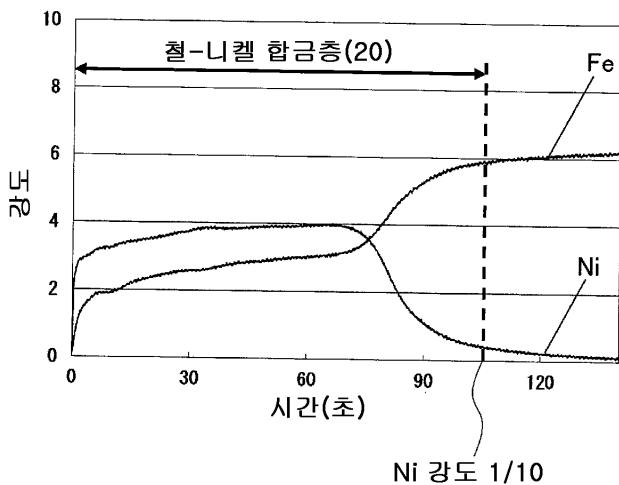
50…철-니켈 확산층

도면

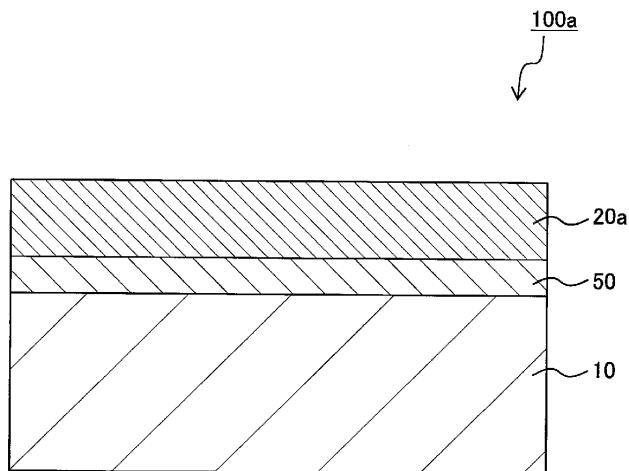
도면1



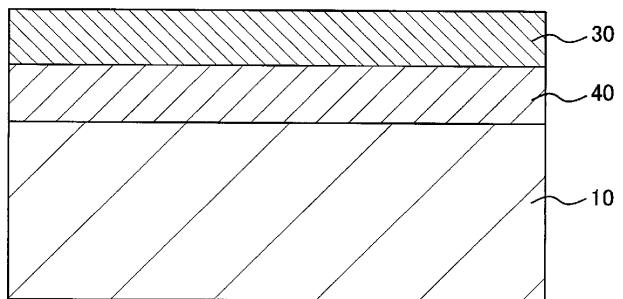
도면2



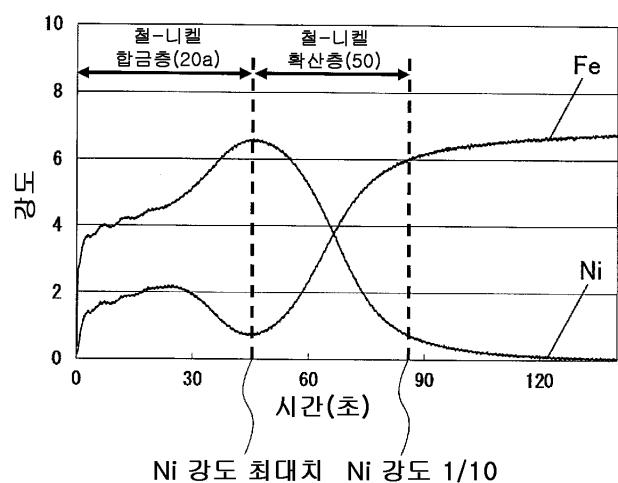
도면3



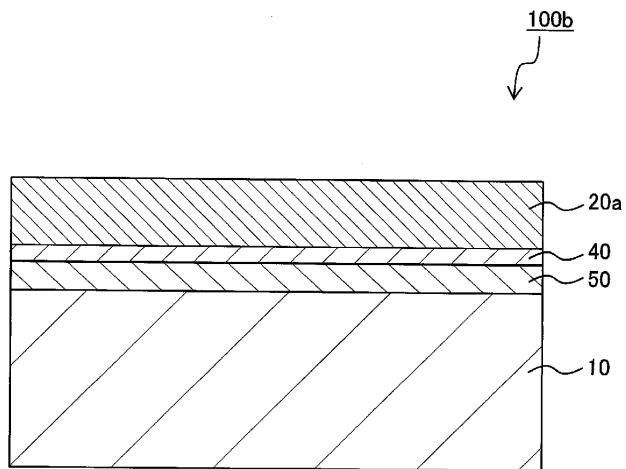
도면4



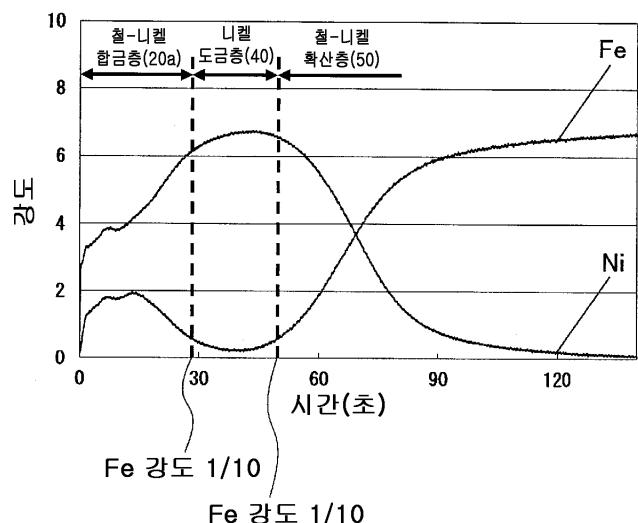
도면5



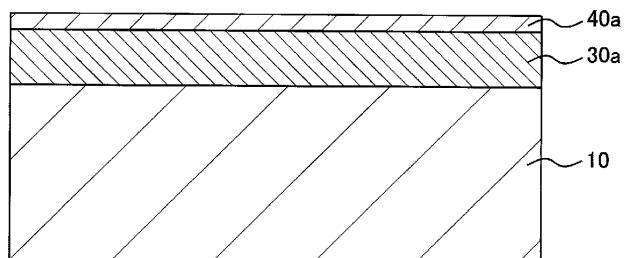
도면6



도면7



도면8



도면9

