

(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
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221763 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 28/02 (2006.01) **C25D 5/50** (2006.01)
B21D 22/20 (2006.01) **H01M 2/02** (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/021760

(22) 国際出願日: 2017年6月13日(13.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-125251 2016年6月24日(24.06.2016) JP

(71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 須藤 幹人(SUTO Mikito); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 鈴木 威(SUZUKI Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 中川 祐介(NAKAGAWA Yusuke); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 小幡 由紀夫(KOBATA Yukio); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** STEEL SHEET FOR BATTERY OUTER CYLINDRICAL CANISTER, BATTERY OUTER CYLINDRICAL CANISTER, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電池外筒缶用鋼板、電池外筒缶および電池

(57) **Abstract:** Provided are: a steel sheet for a battery outer cylindrical canister, the steel sheet being subjected to post-plating, able to suppress damage even if press molding is repeated using a mold made of quenched steel, and providing a battery outer cylindrical canister with good corrosion resistance; a battery outer cylindrical canister; and a battery using the battery outer cylindrical canister. The steel sheet for the battery outer cylindrical canister comprises Fe-Ni diffusion layers on surface layers on both sides of the steel sheet. The amount of deposition of the Fe-Ni diffusion layers in terms of Ni is 50-500 mg/m² on each surface of the steel sheet.

(57) 要約: 後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板であって、焼入れ鋼で作られた成形型を使用してプレス成形を繰り返し行なう場合にも傷付きの発生が抑制され、かつ、得られる電池外筒缶の耐食性にも優れる電池外筒缶用鋼板、ならびに、これを用いた電池外筒缶および電池を提供する。上記電池外筒缶用鋼板は、鋼板の両面の表層に Fe-Ni 拡散層を有し、上記 Fe-Ni 拡散層は、上記鋼板の片面あたりの Ni 換算の付着量が、50 mg/m²以上500 mg/m²以下である。

WO 2017/221763 A1

明 細 書

発明の名称：電池外筒缶用鋼板、電池外筒缶および電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池外筒缶用鋼板、電池外筒缶および電池に関する。

背景技術

[0002] 電池として、例えば、アルカリマンガン電池などの一次電池；ノート型パソコンまたはハイブリッド型自動車などに搭載されているリチウムイオン電池などの二次電池；等が知られている。

[0003] これらの電池に使用される外筒缶（電池外筒缶）を構成する鋼板の表面には、耐食性の観点から、Niめっきが付与されて、Ni層が形成されている。

Niめっきを付与する工程の違いから、電池外筒缶には、2種類の製造方法がある。

1つは、Niめっきが付与された鋼板を電池外筒缶にプレス成形して、その後めっき処理を行わない先めっき法である。もう1つは、プレス成形後の電池外筒缶の表面に、バレルめっき等の手法を用いて、Niめっきを付与する後めっき法である。

[0004] 後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板として、例えば、特許文献1には、「プレス成型により容器内面となる面に厚さ0.5 μm 以上、4 μm 以下のFe-Ni拡散層を有し、さらにその上に厚さ0.25 μm 以上、4 μm 以下のNi層を有し、容器外面となる面に付着量0.05 g/m²以上、1.5 g/m²未満のNiを有し、そのNiが内部に拡散しており、表層のNi / (Fe + Ni) 質量比が0.1以上、0.9以下であることを特徴とする容器用Niめっき鋼板」が開示されている（請求項1）。

特許文献1においては、このような電池外筒缶用鋼板（容器用Niめっき鋼板）をプレス成形して電池外筒缶にした後、バレルめっき等の手法を用いて、外面にNiめっきを付与する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4 9 9 5 1 4 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 後めっき法のプレス成形に使用する成型型（金型）の材料としては、超硬合金が用いられることが多いが、比較的もろい焼入れ鋼が使用される場合もある。

[0007] 焼入れ鋼で作られた成型型を使用して、特許文献1の電池外筒缶用鋼板（容器用Niめっき鋼板）のプレス成形を繰り返し行なうと、次第に成型型に傷が付き、その結果、成形される電池外筒缶用鋼板に傷を与えてしまう場合がある。この場合、得られる電池外筒缶は、傷を有するため、耐食性に劣るおそれがある。

[0008] そこで、本発明は、後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板であって、焼入れ鋼で作られた成型型を使用してプレス成形を繰り返し行なう場合にも傷付きの発生が抑制され、かつ、得られる電池外筒缶の耐食性にも優れる電池外筒缶用鋼板、ならびに、これを用いた電池外筒缶および電池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

[0009] 本発明者らが、鋭意検討した結果、鋼板の両面の表層に特定のFe-Ni拡散層を有する電池外筒缶用鋼板を用いることによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]を提供する。

[1] 鋼板の両面の表層にFe-Ni拡散層を有し、上記Fe-Ni拡散層は、上記鋼板の片面あたりのNi換算の付着量が、 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である、電池外筒缶用鋼板。

[2] 上記Fe-Ni拡散層の最表面におけるNi比率が、1.0%以上

20.0%未満である、上記〔1〕に記載の電池外筒缶用鋼板。ただし、上記Ni比率は、上記Fe-Ni拡散層の最表面における、Fe量とNi量との合計に対する上記Ni量の割合であり、上記Fe量および上記Ni量の単位は、原子%である。

〔3〕上記Fe-Ni拡散層の厚さが、0.01 μ m以上0.5 μ m未満である、上記〔1〕または〔2〕に記載の電池外筒缶用鋼板。

〔4〕電池外筒缶形状の鋼板の内面および外面の表層にFe-Ni拡散層を有し、上記鋼板の外面側の上記Fe-Ni拡散層上に、更に、Ni層を有し、上記鋼板の外面側の上記Fe-Ni拡散層の一部が、上記鋼板の片面あたりのNi換算の付着量が50mg/m²以上500mg/m²以下のFe-Ni拡散層Aである、電池外筒缶。

〔5〕上記Fe-Ni拡散層Aの最表面におけるNi比率が、1.0%以上20.0%未満である、上記〔4〕に記載の電池外筒缶。ただし、上記Ni比率は、上記Fe-Ni拡散層の最表面における、Fe量とNi量との合計に対する上記Ni量の割合であり、上記Fe量および上記Ni量の単位は、原子%である。

〔6〕上記Fe-Ni拡散層Aの厚さが、0.01 μ m以上0.5 μ m未満である、上記〔4〕または〔5〕に記載の電池外筒缶。

〔7〕上記Ni層の厚さが、1 μ m以上である、上記〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の電池外筒缶。

〔8〕上記〔4〕～〔7〕のいずれかに記載の電池外筒缶と、上記電池外筒缶の内部に配置された電解液、電極およびセパレータと、を備える電池。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板であって、焼入れ鋼で作られた成型型を使用してプレス成形を繰り返し行なう場合にも傷付きの発生が抑制され、かつ、得られる電池外筒缶の耐食性にも優れる電池外筒缶用鋼板、ならびに、これを用いた電池外筒缶および電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] [電池外筒缶用鋼板]

本発明の電池外筒缶用鋼板（以下、単に「本発明の缶用鋼板」ともいう）は、鋼板の両面の表層にFe-Ni拡散層を有し、上記Fe-Ni拡散層は、上記鋼板の片面あたりのNi換算の付着量（以下、「Ni付着量」ともいう）が、 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である、電池外筒缶用鋼板である。

[0013] 本発明の缶用鋼板は、後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板であって、焼入れ鋼で作られた成型型を使用してプレス成形を繰り返し行なう場合にも傷付きの発生が抑制され、かつ、得られる電池外筒缶の耐食性にも優れる。

その理由は、以下のように推測される。

[0014] まず、特許文献1に記載された、後めっき法に用いる電池外筒缶用鋼板は、「プレス成型により容器内面となる面に厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上…のFe-Ni拡散層」を有する。このFe-Ni拡散層のNi付着量は、換算すると、 4500 mg/m^2 以上となる。

このような特許文献1の電池外筒缶用鋼板は、Fe-Ni拡散層のNi付着量が多すぎて硬くなり、比較的もろい焼入れ鋼で作られた成型型を、プレス成形を繰り返し行なう過程で、次第に傷付けてしまうと考えられる。そして、傷の付いた成型型が使用されるので、成形される電池外筒缶用鋼板に傷を与えてしまうと考えられる。

[0015] しかしながら、本発明の缶用鋼板のFe-Ni拡散層は、そのNi付着量が 500 mg/m^2 以下と適度に少なく、焼入れ鋼で作られた成型型を傷付けない程度に軟らかいと考えられる。このため、成形される電池外筒缶用鋼板の傷発生が抑制される（以下、「耐傷性に優れる」ともいう）。そして、本発明の缶用鋼板は、このように耐傷性に優れるから、得られる電池外筒缶の耐食性も優れる。

[0016] 本発明の缶用鋼板のFe-Ni拡散層のNi付着量が少なすぎる場合、得られる電池外筒缶の耐食性に劣ることが懸念される。しかし、本発明の缶用

鋼板は、Fe-Ni 拡散層のNi 付着量が50mg/m²以上と適度に多いため、電池外筒缶にしたときの耐食性（以下、単に「耐食性」ともいう）が良好となる。

より詳細には、電池外筒缶にしたとき、その内面においては、Fe-Ni 拡散層は電気化学的に安定なため、Fe-Ni 拡散層が無い場合または少なすぎる場合と比べて、内容物に対する耐食性が向上する。

一方、外面においては、成形後にバレルめっき等によってNiめっきが付与されてNi層が形成されるが、このNi層には、ピンホールが多少なりとも存在し、ここから腐食が進行する。しかし、Ni層の下地層として適度にFe-Ni 拡散層があることで、Ni層と下地層との電位差を、Fe-Ni 拡散層が無い場合または少なすぎる場合と比べて、縮小でき、耐食性が向上する。

[0017] 以下、本発明の缶用鋼板が備える各部について、より詳細に説明する。

[0018] 〈鋼板〉

鋼板の種類は特に限定されない。通常、電池容器材料として使用される鋼板（例えば、低炭素鋼板または極低炭素鋼板）を用いることができる。ただし、鋼板中のCrの含有は、鋼を硬化させて成形性を低下させたり、焼鈍時に鋼板の表面にCr酸化物を形成して、所望の表面状態を得られなくさせたりする恐れがある。このため、鋼板のCr含有量は、3質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましい。

鋼板の製造方法も特に限定されない。例えば、通常の鋼片製造工程から熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、調質圧延等の工程を経て製造される。

[0019] 本発明においては、Fe-Ni 拡散層の形成が必須となるから、冷間圧延後の未焼鈍の鋼板にNiめっきを施し、鋼板の焼鈍処理と共にNiめっきを鋼板内部に拡散させることが、生産上、最も効率が良い。このため、鋼板としては、冷間圧延後の未焼鈍の鋼板を用いることが好ましい。

[0020] 〈Fe-Ni 拡散層〉

本発明の缶用鋼板は、鋼板の両面の表層に、Fe-Ni 拡散層を有する。

[0021] 《N i 付着量》

F e - N i 拡散層は、鋼板の片面あたりのN i 換算の付着量（N i 付着量）が、 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である。これにより、本発明の缶用鋼板は、上述したように、耐傷性および耐食性が共に優れる。耐傷性がより優れるという理由から、F e - N i 拡散層のN i 付着量は、 350 mg/m^2 以下が好ましく、 300 mg/m^2 以下がより好ましい。

[0022] F e - N i 拡散層のN i 付着量は、蛍光X線分析により表面分析して測定できる。この場合、N i 付着量既知のN i 付着サンプルを用いて、N i 付着量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的にN i 付着量を特定する。蛍光X線分析は、例えば、下記条件により実施される。

- ・装置：リガク社製蛍光X線分析装置S y s t e m 3 2 7 0
- ・測定径：30mm
- ・測定雰囲気：真空
- ・スペクトル：N i - K α
- ・スリット：C O A R S E
- ・分光結晶：T A P

上記条件により測定したF e - N i 拡散層の蛍光X線分析のN i - K α のピークカウント数を用いる。重量法で付着量を測定した付着量既知の標準サンプルを用いて、N i 付着量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的にN i 付着量を求める。

[0023] 《厚さ》

本発明の缶用鋼板において、F e - N i 拡散層の厚さは、成形後においてもF e - N i 拡散層を維持しやすく、かつ、耐傷性および耐食性がより優れるという理由から、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好ましく、耐傷性が更に優れるという理由から、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.38\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0024] F e - N i 拡散層の厚さは、G D S（グロー放電発光分析）によって測定

できる。具体的には、まず、Fe-Ni 拡散層の表面から鋼板の内部に向かって、スパッタリングし、深さ方向の分析を行ない、Ni の強度が最大値の $1/10$ となるスパッタリング時間を求める。次いで、純鉄を用いてGDS によるスパッタリング深さとスパッタリング時間との関係を求める。この関係を用いて、先に求めたNi の強度が最大値の $1/10$ となるスパッタリング時間から純鉄換算でスパッタリング深さを算出し、算出した値をFe-Ni 拡散層の厚さとする。GDSは、下記に条件において実施したものである。

- ・装置：リガク社製GDA750
- ・陽極内径：4 mm
- ・分析モード：高周波低電圧モード
- ・放電電力：40 W
- ・制御圧力：2.9 hPa
- ・検出器：フォトマル
- ・検出波長：Ni = 341.4 nm

[0025] 《Ni 比率》

本発明の缶用鋼板において、Fe-Ni 拡散層の最表面におけるNi 比率（以下、単に「Ni 比率」ともいう）は、耐傷性および耐食性がより優れるという理由から、1.0%以上20.0%未満であることが好ましい。

Fe-Ni 拡散層の最表面のNi 比率が重要なのは、Fe-Ni 拡散層の最表面のNi は耐食性に直接効果があるが、鋼中に拡散したNi は耐食性向上の効果が小さいからである。一方、Ni 比率が高すぎると最表面が硬くなり耐傷性が不十分となる場合がある。このため、Ni 比率の好適範囲は、上述した1.0%以上20.0%未満である。

耐傷性が更に優れるという理由から、Ni 比率の下限は、3.0%がより好ましい。同様の理由から、Ni 比率の上限は、15.0%がより好ましく、13.0%が更に好ましい。

[0026] Fe-Ni 拡散層の最表面におけるNi 比率（単位：%）は、Fe-Ni

拡散層の最表面における、F e 量とN i 量との合計に対するN i 量の割合であり、すなわち式「 $N i \text{ 量} / (F e \text{ 量} + N i \text{ 量}) \times 100$ 」で算出される。

F e 量およびN i 量の単位は、原子%である。

F e - N i 拡散層の最表面におけるF e 量（単位：原子%）およびN i 量（単位：原子%）は、F e - N i 拡散層が形成された鋼板を、アセトン中で10分間超音波洗浄した後、スパッタを行なうことなく、オージェ電子分光測定を行なうことにより測定できる。オージェ電子分光測定は同一試料中の別視野で10箇所測定を行ない、F e 量およびN i 量はそれぞれ10箇所測定結果の平均値を用いる。オージェ電子分光測定は下記条件において実施したものである。

・装置：ULVAC-PHI社製PHI660

・観察および分析条件：加速電圧10.0kV、電流値0.5 μ A

観察倍率1,000倍、測定範囲540~900

eV

[0027] 《F e - N i 拡散層の形成方法》

鋼板の両面の表層にF e - N i 拡散層を形成する方法は、特に限定されないが、一例として、次の方法が挙げられる。

[0028] まず、冷間圧延後の未焼鈍の鋼板に対して、必要に応じて前処理（脱脂および酸洗など）を行なった後、N i めっき浴を用いて、電流密度等の条件を適宜調整して、N i めっきを施す。N i めっき浴としては、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、ほうフッ化物浴および塩化物浴などが挙げられる。

このとき、N i めっきの付着量は、鋼板の片面あたり、50mg/m²以上500mg/m²以下とする。これにより、形成されるF e - N i 拡散層のN i 付着量を、50mg/m²以上500mg/m²以下にすることができる。

[0029] 次に、N i めっきを施した鋼板に対して、鋼板の再結晶処理を目的とした焼鈍（好ましくは連続焼鈍）を行なう。これにより、鋼板の焼鈍に伴って、N i めっきが鋼板内部に拡散し、F e - N i 拡散層が形成される。

焼鈍条件としては、均熱温度は600℃以上800℃以下が好ましく、こ

の均熱温度での保持時間は10秒以上60秒以下が好ましい。均熱温度での保持時間が短いほど鋼中にNiが拡散しにくくなり、最表面のNi比率が大きくなることから、耐食性の観点から、均熱温度での保持時間は30秒未満がより好ましい。

この焼鈍条件であれば、形成されるFe-Ni拡散層について、その厚さを0.01 μ m以上0.5 μ m未満にし、かつ、最表面におけるNi比率を1.0%以上20.0%未満にすることができるため、好ましい。

[0030] Fe-Ni拡散層を形成した後、必要に応じて、調質圧延することによって、形状矯正および表面粗度調整などを行なってもよい。

[0031] [電池外筒缶の製造方法]

次に、本発明の缶用鋼板を用いた電池外筒缶の製造方法（以下、便宜的に「本発明の製造方法」ともいう）について説明する。

本発明の製造方法は、例えば、本発明の缶用鋼板を、成型型を用いたプレス成形によって電池外筒缶形状（例えば、円筒状）に成形する工程と、その後、電池外筒缶形状に成形された本発明の缶用鋼板の外面に、Niめっきを施すことによってNi層を形成する工程と、を備える方法が挙げられる。

[0032] 〈成形（プレス成形）〉

成形（プレス成形）の方法は、特に限定されず、電池外筒缶の成形に用いられている一般的な方法で行なうことができる。例えば、本発明の缶用鋼板を円形に打ち抜くと共に、カップ状に絞り、再絞りおよびD I (Drawing and Ironing) 工程によって、円筒状等の形状に成形する。

[0033] このとき、使用される成型型の材料としては、超硬合金が用いられることが多いが、比較的もろい焼入れ鋼が使用されてもよい。上述したように、本発明の缶用鋼板のFe-Ni拡散層は、焼入れ鋼で作られた成型型を傷付けないと考えられるため、成形される電池外筒缶用鋼板の傷発生が抑制される。

[0034] プレス成形を受けたFe-Ni拡散層のNi付着量、厚さおよびNi比率は、プレス成形前の状態は維持されず、変更され得る。

しかしながら、本発明の缶用鋼板において、電池外筒缶の外面側となる部分の少なくとも一部（例えば、電池外筒缶のプラス側の突起の端面となる部分）は、プレス成形されず、無加工のままである。

したがって、本発明の缶用鋼板を用いて得られる電池外筒缶（本発明の電池外筒缶）の外面側の少なくとも一部は、プレス成形前の本発明の缶用鋼板における $\text{Fe}-\text{Ni}$ 拡散層の Ni 付着量、厚さおよび Ni 比率が、そのまま維持されている。

[0035] 〈電池外筒缶形状に成形した後の Ni めっき〉

Ni めっきを施す方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、電池外筒缶形状に成形された本発明の缶用鋼板に対して、 Ni めっき浴を用いて、電流密度等の条件を適宜調整して、バレルめっき法によって、 Ni めっきを施す。 Ni めっき浴としては、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、ほうフッ化物浴および塩化物浴などが挙げられる。

[0036] これにより、電池外筒缶形状に成形された本発明の缶用鋼板の少なくとも外面側の $\text{Fe}-\text{Ni}$ 拡散層上に、 Ni めっきが施されて、 Ni 層が形成される。

[0037] このとき、本発明の缶用鋼板は、電池外筒缶形状に成形されているため、その内部に Ni めっきが侵入しにくく、電池外筒缶形状の本発明の缶用鋼板の内面には Ni めっきは施されにくい。もっとも、電池外筒缶形状の本発明の缶用鋼板の内面にも、外面と同様に、 Ni めっきが施されて Ni 層が形成されてもよい。

[0038] $\text{Fe}-\text{Ni}$ 拡散層上に形成される Ni めっき（ Ni 層）の厚さは、耐食性の観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。 Ni 層の厚さの上限は特に限定されないが、例えば、経済性の観点から、 $7\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0039] [電池外筒缶]

本発明の電池外筒缶は、本発明の缶用鋼板を用いて得られる電池外筒缶である。

より詳細には、本発明の電池外筒缶は、電池外筒缶形状の鋼板の内面および外面の表層にFe-Ni拡散層を有し、上記鋼板の外面側の上記Fe-Ni拡散層上に、更に、Ni層を有し、上記鋼板の外面側の上記Fe-Ni拡散層の一部が、上記鋼板の片面あたりのNi換算の付着量が 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下のFe-Ni拡散層Aである、電池外筒缶である。

[0040] 本発明の電池外筒缶は、まず、プレス成形によって鋼板が電池外筒缶形状に成形されており、この鋼板の両面（内面および外面）の表層に、本発明の缶用鋼板と同様に、Fe-Ni拡散層が形成されている。そして、鋼板の少なくとも外面側のFe-Ni拡散層上に、Niめっきが施されて、Ni層が形成されている。

[0041] ここで、上述したように、本発明の電池外筒缶の外面側の少なくとも一部のFe-Ni拡散層は、プレス成形前の本発明の缶用鋼板におけるFe-Ni拡散層（Ni付着量： 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下）が、そのまま維持されている。

すなわち、本発明の電池外筒缶においては、電池外筒缶形状の鋼板の外面側のFe-Ni拡散層の少なくとも一部が、Ni付着量が 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下のFe-Ni拡散層Aである。

[0042] 本発明の電池外筒缶におけるFe-Ni拡散層AのNi付着量、厚さおよびNi比率の好適範囲は、本発明の缶用鋼板におけるFe-Ni拡散層のNi付着量、厚さおよびNi比率と同様である。

[0043] 本発明の電池外筒缶において、Fe-Ni拡散層上のNi層の厚さは、上述したとおりであり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0044] [電池]

本発明の電池は、本発明の電池外筒缶と、本発明の電池外筒缶の内部に配置された電解液、電極およびセパレータと、を備える電池である。

すなわち、本発明の電池は、本発明の電池外筒缶の内部に、電池として必要な構成である電解液、電極およびセパレータが少なくとも充填されており

、更に、必要に応じて、その他の構成が充填されていてもよい。

本発明の電池は、本発明の電池外筒缶を使用しているため、耐食性に優れる。

実施例

[0045] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0046] 〈電池外筒缶用鋼板の製造〉

鋼板として、板厚 0.25 mm の冷間圧延後の未焼鈍状態の Nb 添加極低碳素鋼（鋼成分は、質量％で、C : 0.002%, Si : 0.02%, Mn : 0.15%, P : 0.01%, S : 0.008%, Ni : 0.02%, Nb : 0.01%）を用いた。この鋼板に、脱脂および酸洗を含む前処理を行った。

前処理後の鋼板に対して、ワット浴を用いて、Niめっきを施した。このとき、下記表 1 に記載の Ni 付着量（単位：mg/m²）となるように、電流密度などの条件を適宜調整した。

次いで、Niめっきを施した鋼板を、連続焼鈍ラインに導入して、鋼板を焼鈍すると共に、鋼板内部に Ni を拡散させて、鋼板の両面の表層に Fe-Ni 拡散層を形成した。このとき、下記表 1 に記載の焼鈍条件（均熱温度および保持時間）にすることによって、Fe-Ni 拡散層の厚さ（単位：μm）および Ni 比率（単位：%）が、下記表 1 に記載の数値になるようにした。

Fe-Ni 拡散層を形成した後、調質圧延を施して、試験材 No. 1～27 の電池外筒缶用鋼板を得た。

[0047] 〈電池外筒缶の製造〉

《成形》

得られた電池外筒缶用鋼板を、円形に打ち抜くと共に、カップ状に絞り、再絞りおよび DI 工程によって、円筒状である 18650 型の電池外筒缶形状に成形した。側壁部分の板厚は、DI 工程により薄肉化を行ない、0.1

5 mmとした。

《Niめっき》

その後、電池外筒缶形状に成形された電池外筒缶用鋼板の少なくとも外面に、バレルめっき法によって、Niめっきを施し、厚さ4 μ mのNi層を形成した。こうして、電池外筒缶を得た。

[0048] 〈評価〉

《耐食性》

塩化ナトリウム5 gおよび30%過酸化水素水1.5 ccを純水100 gに混合して得られた水溶液を準備した。この水溶液に、得られた電池外筒缶を、室温下で16時間浸漬した。浸漬後、電池外筒缶を引き上げて、穴あきの有無を目視で確認し、穴あきが確認された場合には「B」を、穴あきが確認されなかった場合には「A」を、下記表1に記載した。「A」であれば耐食性に優れる。

[0049] 《耐傷性》

焼入れ鋼で作られた成形型を用いて、上述した成形を繰り返し行ない、電池外筒缶形状に成形された電池外筒缶用鋼板の表面に目視で傷が確認されるまでの回数（製缶数）をカウントした。

傷が確認されるまでの製缶数が50,000缶以下であった場合には「D」を、50,000缶超70,000缶以下であった場合には「C」を、70,000缶超100,000缶以下であった場合には「B」を、製缶数が100,000缶を超えても傷が確認されなかった場合は「A」を、下記表1に記載した。

「A」、「B」または「C」であれば耐傷性に優れる。実用上、「A」または「B」が好ましく、「A」がより好ましい。

[0050]

[表1]

表1

試験材 No.	焼鈍条件		Fe-Ni拡散層			評価		備考
	均熱 温度 [°C]	保持 時間 [秒]	Ni付着量 [mg/m ²]	厚さ [μm]	Ni比率 [%]	耐食性	耐傷性	
1	700	30	50	0.071	1.1	A	A	発明例
2	700	30	100	0.131	3.5	A	A	発明例
3	700	30	200	0.250	7.1	A	A	発明例
4	700	30	300	0.360	10.5	A	A	発明例
5	700	30	400	0.450	15.2	A	B	発明例
6	700	30	500	0.499	18.1	A	B	発明例
7	500	30	200	0.105	13.2	A	B	発明例
8	600	30	200	0.121	8.5	A	A	発明例
9	800	30	200	0.161	3.0	A	A	発明例
10	700	30	600	0.600	22.4	A	D	比較例
11	700	30	1000	1.150	50.0	A	D	比較例
12	700	30	10	0.005	0.5	B	A	比較例
13	700	20	50	0.064	1.2	A	A	発明例
14	700	20	100	0.118	3.9	A	A	発明例
15	700	20	200	0.225	7.8	A	A	発明例
16	700	20	300	0.324	11.6	A	A	発明例
17	700	20	400	0.405	16.7	A	B	発明例
18	700	20	500	0.449	19.9	A	B	発明例
19	500	20	200	0.095	14.5	A	B	発明例
20	600	20	200	0.109	9.4	A	A	発明例
21	800	20	200	0.145	3.3	A	A	発明例
22	700	20	600	0.540	25.0	A	D	比較例
23	700	20	1000	1.000	50.0	A	D	比較例
24	700	20	10	0.005	0.5	B	A	比較例
25	700	5	200	0.053	25.0	A	C	発明例
26	700	28	200	0.245	7.3	A	A	発明例
27	700	60	200	0.300	4.5	A	A	発明例

[0051] 上記表1に示すように、Fe-Ni拡散層のNi付着量が500mg/m²を超える試験材No. 10～11および22～23は、耐傷性が劣っていた。Fe-Ni拡散層のNi付着量が50mg/m²未満である試験材No. 1

2 および 24 は、耐食性が劣っていた。

[0052] これに対して、Fe-Ni 拡散層のNi 付着量が 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である試験材No. 1～9、13～21 および25～27 は、耐傷性および耐傷性が共に良好であった。

[0053] 試験材No. 1～9、13～21 および25～27 を対比すると、Fe-Ni 拡散層の最表面におけるNi 比率が1.0%以上20.0%未満である試験材No. 1～9、13～21 および26～27 は、Ni 比率が20.0%以上である試験材No. 25 よりも、耐傷性がより良好であった。

[0054] 試験材No. 1～9 を対比すると、試験材No. 5～7 よりも、Ni 比率がより低い試験材No. 1～4 および8～9 の方が、耐傷性が更に良好であった。

同様に、試験材No. 13～21 を対比すると、試験材No. 17～19 よりも、Ni 比率がより低い試験材No. 13～16 および20～21 の方が、耐傷性が更に良好であった。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板の両面の表層に F e - N i 拡散層を有し、
前記 F e - N i 拡散層は、前記鋼板の片面あたりの N i 換算の付着量が、 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下である、電池外筒缶用鋼板。
- [請求項2] 前記 F e - N i 拡散層の最表面における N i 比率が、1.0%以上20.0%未満である、請求項1に記載の電池外筒缶用鋼板。
ただし、前記 N i 比率は、前記 F e - N i 拡散層の最表面における、F e 量と N i 量との合計に対する前記 N i 量の割合であり、前記 F e 量および前記 N i 量の単位は、原子%である。
- [請求項3] 前記 F e - N i 拡散層の厚さが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、請求項1または2に記載の電池外筒缶用鋼板。
- [請求項4] 電池外筒缶形状の鋼板の内面および外面の表層に F e - N i 拡散層を有し、
前記鋼板の外面側の前記 F e - N i 拡散層上に、更に、N i 層を有し、
前記鋼板の外面側の前記 F e - N i 拡散層の一部が、前記鋼板の片面あたりの N i 換算の付着量が 50 mg/m^2 以上 500 mg/m^2 以下の F e - N i 拡散層 A である、電池外筒缶。
- [請求項5] 前記 F e - N i 拡散層 A の最表面における N i 比率が、1.0%以上20.0%未満である、請求項4に記載の電池外筒缶。
ただし、前記 N i 比率は、前記 F e - N i 拡散層の最表面における、F e 量と N i 量との合計に対する前記 N i 量の割合であり、前記 F e 量および前記 N i 量の単位は、原子%である。
- [請求項6] 前記 F e - N i 拡散層 A の厚さが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、請求項4または5に記載の電池外筒缶。
- [請求項7] 前記 N i 層の厚さが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項4～6のいずれか1項に記載の電池外筒缶。

[請求項8] 請求項4～7のいずれか1項に記載の電池外筒缶と、
前記電池外筒缶の内部に配置された電解液、電極およびセパレータ
と、を備える電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/02(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C28/02, B21D22/20, B32B15/01, C25D5/50, H01M2/02

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4995140 B2 (Nippon Steel Corp.), 08 August 2012 (08.08.2012), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-212778 A (Nippon Steel Corp.), 31 July 2002 (31.07.2002), (Family: none)	1-8
A	JP 2008-41527 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), & US 2009/0311595 A1 & WO 2008/018532 A1 & EP 2051313 A1 & CN 101501884 A	1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2017 (30.06.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/021760

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 2014-205884 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), paragraph [0018] (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. C23C28/02(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C28/02, B21D22/20, B32B15/01, C25D5/50, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4995140 B2 (新日本製鐵株式会社) 2012.08.08, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-212778 A (新日本製鐵株式会社) 2002.07.31, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-41527 A (松下電器産業株式会社) 2008.02.21, & US 2009/0311595 A1 & WO 2008/018532 A1 & EP 2051313 A1 & CN 101501884 A	1-8
A	JP 2014-205884 A (東洋鋼板株式会社) 2014.10.30, [0018] (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

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.06.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425