

## 電池ケース用Niめっき鋼板の諸特性

## Properties of Nickel Coated Steel Sheets for Battery Case

高橋 武寛\*      石塚 清和      川西 孝二  
Takehiro TAKAHASHI      Kiyokazu ISHIZUKA      Koji KAWANISHI

## 抄 録

Niめっき鋼板はNiの耐薬品性の高さから各種電池ケースに採用されている。Niめっきはバリア型防錆めっきであり、Znめっきのような鋼板に対する犠牲防食効果が無いため、めっき層にピンホールやクラックがあると、耐食性が著しく低下する。そのため、ピンホールの無害化、加工によるクラック形成を低減可能な高性能なNiめっき鋼板として、スーパーニッケル™を開発した。スーパーニッケル™は、鋼板とNiめっき層との界面にFe-Ni合金層を有することで、高いめっき密着性を示すとともに、通常の電解によるNiめっき層より軟質なNiめっき層を有するため、特に成型後に、通常のNiめっき鋼板より優れた耐食性を示す。

## Abstract

Ni coated steel sheets were used for several battery cases, as Ni has an excellent chemical resistance. As Ni coating provides barrier corrosion protection and doesn't provide galvanic corrosion protection for steel sheet like Zn coating, corrosion resistance of Ni coating for steel sheet gets worth when Ni coating contains some pin holes and cracks. Therefore, we developed SUPERNICKEL™ as a high performance Ni coated steel sheet to avoid adverse effects of pin holes and prevent the occurrence of cracks at forming. Corrosion resistance of SUPERNICKEL™ is better than ordinary Ni coated steel sheets, especially after forming, as SUPERNICKEL™ has higher flexibility Ni layer than ordinary electrodeposited Ni layer and has good adhesion by Fe-Ni alloy layer which is formed by diffusion between Ni layer and steel sheet.

## 1. 緒 言

Niめっき鋼板は、Niの優れた化学的安定性から、主にアルカリマンガン乾電池、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池などの電池ケース用材料として広く使用されている(図1)。また、Niの耐熱性を生かし、調理器具などの加熱部材にも使用されている。新日鉄住金(株)のNiめっき鋼板“スーパーニッケル™”も同用途に広く採用されている。

電池缶用のNiめっき方法として、製缶後にバレルめっきする方法と製缶前にコイルめっきする方法がある。製缶後にNiめっきすると、缶内面に均一にNiめっきするのは難しいが、製缶前にNiめっきすれば、缶内面にも均一にNiめっきを形成することができ、製品の品質安定化につながる。一方、製缶前にNiめっきすると、製缶時の加工によりNiめっき層にクラックが入ってしまうことが有る。Niめっきはバリア型防錆めっきであり、Znめっきのような犠



図1 スーパーニッケル™ 使用例  
Examples of the use of SUPERNICKEL™

牲防食効果が無いため、めっき層にピンホールやクラックがあると、耐食性が著しく低下することが有る。そのため、ピンホールの無害化、クラックの抑制を目的としたスーパーニッケル™を開発した。

通常、電気めっき鋼板は図2下段のように冷間圧延後焼

\* 広畑技術研究部 主幹研究員 兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1188

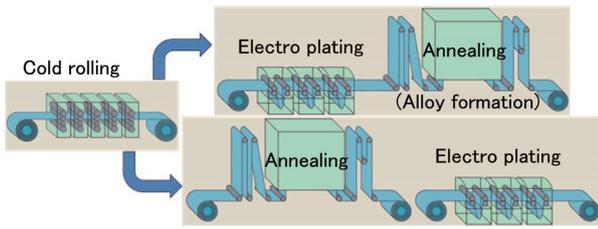


図2 Ni めっき鋼板製造工程  
(上図：スーパーニッケル™，下図：通常 Ni めっき鋼板)  
Production process of nickel coated steel sheets  
(above: SUPERNICKEL™, below: ordinary Ni coated steel sheet)

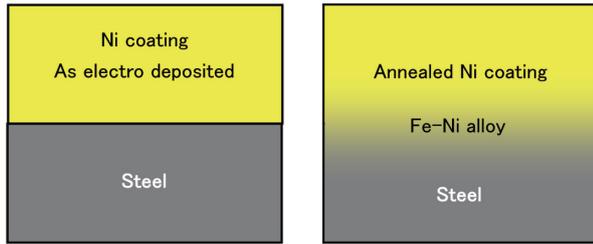


図3 Ni めっき鋼板の断面構造模式図  
(左図：焼鈍後 Ni めっき，右図：焼鈍前 Ni めっき)  
Schematic diagrams of cross section of Ni coated steel sheets  
(left: nickel coating after annealing, right: nickel coating before annealing)

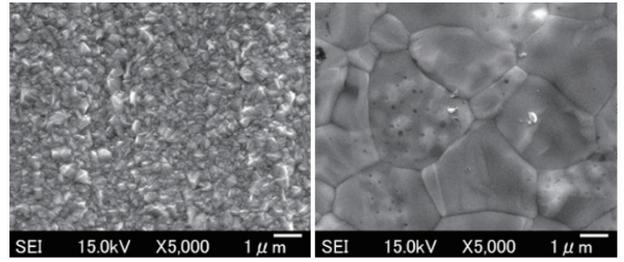


図4 Ni めっき表面の SEM 写真  
(左図：焼鈍前，右図：焼鈍後)  
Photo of nickel coating surfaces  
(left: before annealing, right: after annealing)

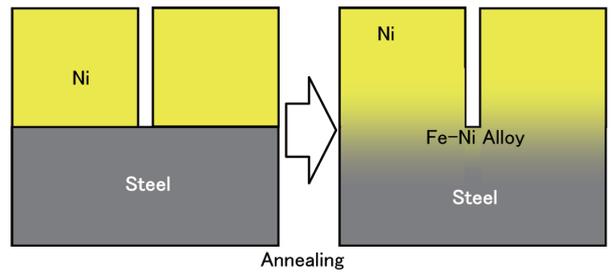


図5 めっきピンホールの様式図  
(左図：焼鈍後，右図：焼鈍前)  
Schematic diagrams of coating pin hole  
(left: before annealing, right: after annealing)

表1 サンプル  
Test piece

No.	Coating amount		Process		Note
	17.8 g/m <sup>2</sup>	900 g/m <sup>2</sup>	1st	2nd	
1	○	○	Annealing (20s)	Ni coating	Common Ni coated steel sheet
2	○	○	Ni coating	Annealing (20s)	Equivalent to SUPERNICKEL™
3	—	○	Ni coating	Annealing (9h)	For interface analysis

鈍したコイルにめっきすることが多い。それに対してスーパーニッケル™は、図2上段のように冷間圧延後未焼鈍のコイルにNiめっきし、焼鈍する。図3に2つの製造プロセスによるNiめっき鋼板の断面模式図を示す。このように鋼板とNiめっき層界面にFe-Ni拡散合金層が形成されることにより<sup>3)</sup>、鋼板とめっき層の密着性が向上する。さらに、焼鈍の際に図4のようにNiめっき層が電析組織から再結晶状組織に粒成長することで軟質化する<sup>4)</sup>。また、図5のように、Niめっきのピンホールを無害化する効果もある。Niめっきのままでは、ピンホールの最深部は母材の鋼板そのものだが、スーパーニッケル™のようにNiめっき後に焼鈍すると、ピンホールの最深部がFe-Ni合金相になる。スーパーニッケル™はこれらの基本特性により、優れた加工後耐食性を示す。

本報では、通常のNiめっき鋼板に対するスーパーニッケル™の加工後耐食性改善機構について、試験結果を交えてより詳細に説明する。

表2 めっき浴組成  
Electro deposition bath composition

	Concentration (g/dm <sup>3</sup> )
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	240
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	45
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	35

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

表1のサンプルを作成した。No. 2がスーパーニッケル™相当のサンプルである。Niめっき目付量は、17.8g/m<sup>2</sup>と900g/m<sup>2</sup>の二種類とし、硬度測定のみNi目付量900g/m<sup>2</sup>のものを用いた。また、No. 3は、焼鈍によりNiめっき層と鋼板の界面に形成される合金層をより詳細に調べるためのもので、Ni目付量は900g/m<sup>2</sup>のみとし、焼鈍時間を9時間として合金層を厚く形成した。めっき浴は表2のWatt浴を用いた。陽極にはNi板を用い、カソード電流密度を20A/dm<sup>2</sup>とした。原板には板厚0.25mmの極低炭素鋼を用

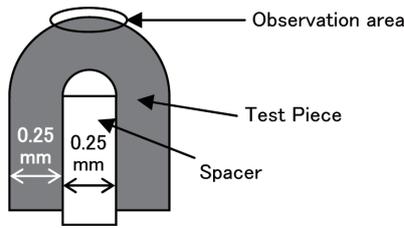


図6 曲げ試験模式図  
Schematic diagram of bending test

い、焼鈍は 800℃×20s とした。

### 2.2 試験方法

Ni めっき層の相構造を確認するため、Ni めっき銅板を垂直に樹脂に埋め込み、断面から電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) (JEOL JSM-7000F) で反射電子像 (COMPO 像) を撮影した。Ni めっき層の硬度は、Ni めっき銅板を垂直に樹脂に埋め込み、めっき断面からビッカース硬度計で荷重を 49mN として測定した。

Ni めっき層の加工性を確認するため、図6のようにめっき板と同じ板厚 0.25mm の板を挟んで 90° 曲げ (1T 曲げ) した際のめっき層の割れを断面から FE-SEM (JEOL JSM-7000F) で二次電子像 (SEI 像) を撮影した。また、5 段階プレスで径 15mm×高さ 40mm の缶を作成し、その耐食性を評価した。耐食性は JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験 (SST) で評価した。また、その缶の Ni 被覆状態を確認するため、缶外面を Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) (JEOL JXA-8230) で面分析した。

## 3. 実験結果

### 3.1 めっき層構造

図7にめっき層断面の FE-SEM COMPO 像を示す。No. 1 は母材の焼鈍後に Ni めっきしたものであり、Ni めっき層：a と銅板：b との界面が明確に分かれていた。一方、No. 2 ではめっき後に母材を焼鈍したことで、界面に新たな層：e が認められた。No. 3 の分析から、この部分は Ni 濃度が約 5mass% で一定となっており、拡散による傾斜組成を示すのは、d の部分で、表層：c のみが純 Ni 層である。表3に焼鈍前後の Ni めっきの硬度測定結果を示す。Ni は母材の焼鈍に伴い、大幅に軟化した。すなわち、a と c は共に純 Ni 層であるが、母材と共に焼鈍された c の方が軟らかい。

### 3.2 加工性評価結果

図8に 1T 曲げ後のめっき層断面観察結果を示す。No. 1 では加工部にクラックが認められたが、No. 2 ではクラックは認められなかった。

図9に製缶材の腐食試験後の写真を示す。No. 2 は No. 1 と比較して、赤錆の発生が明確に少なかった。

図10に缶側面の EPMA 面分析結果を示す。No. 1 では

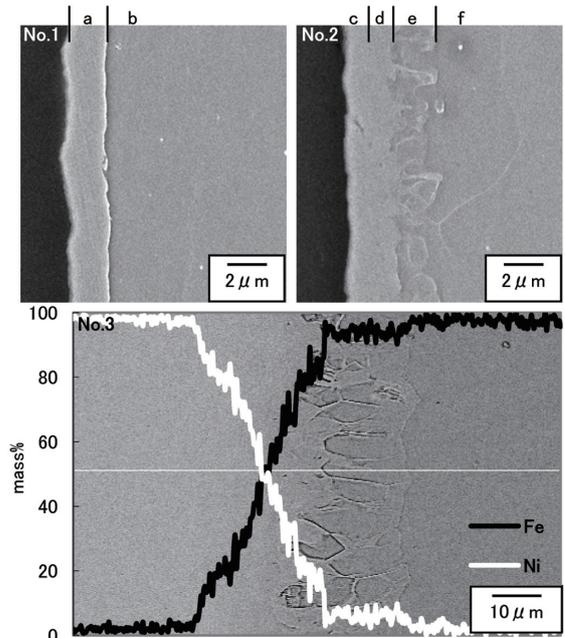


図7 Ni めっき層断面 SEM 写真  
Cross section SEM image of Ni coatings

表3 めっき層の硬度 (10 点平均)  
Hardness of Ni coatings (10-points average)

	Hardness (HV 49mN)
Before annealing	231
After annealing	120

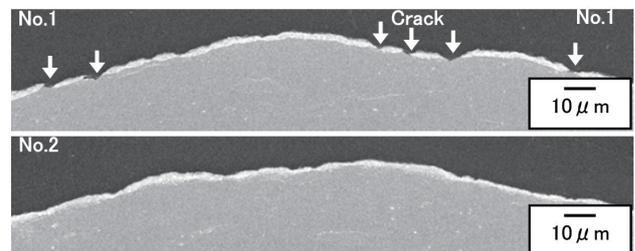


図8 曲げ試験結果  
Results of bending

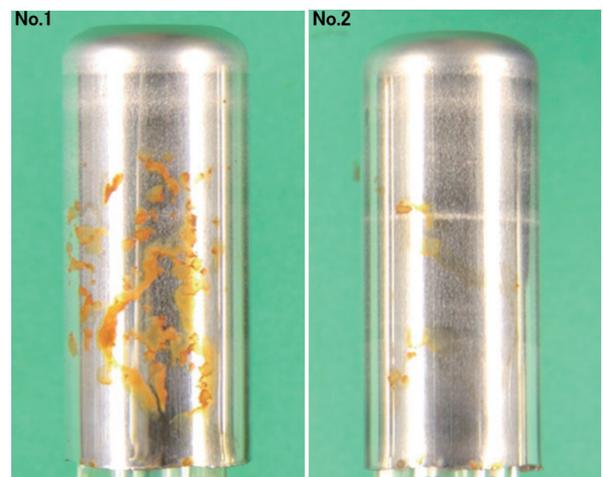


図9 缶の耐食性評価結果 (SST : 3h)  
Corrosion test results of Ni coated steel cans

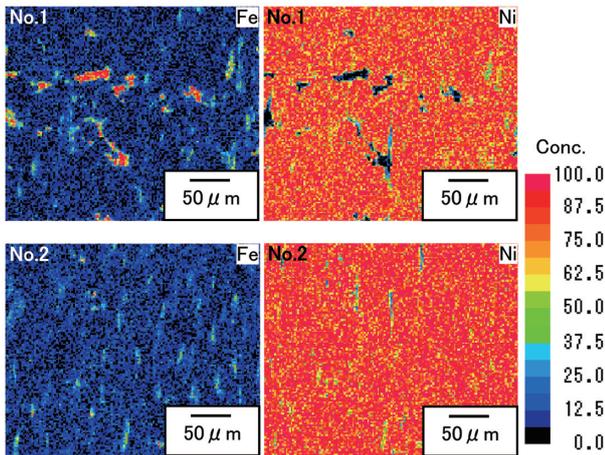


図 10 缶側面の面分析結果 (EPMA)

Element mapping results of formed Nickel coated steel sheet

Fe の露出が認められたが、No. 2 ではほぼ全面を Ni が覆っており、ほとんど Fe の露出は認められなかった。

#### 4. 考 察

焼鈍により Ni めっき層が軟化したのは、図4のように電析組織から焼鈍状組織に Ni 結晶粒径が粗大化したことと、Watt 浴による Ni めっきには引張応力が残留しているため<sup>9)</sup>、その応力が開放されたことによると考えられる。

加工後の耐食性が向上したのは、一つは写真のようにピンホールが無害化されたこともあるが、主因は Ni めっき層が焼鈍により軟化し、加工追従性が向上したためと考えられる。そのことは、図8の曲げ試験結果、図10の缶側面の面分析結果からも読み取ることができる。また、Ni めっき層と鋼板の界面に拡散による合金層が形成されていることも、めっき層の密着性向上に寄与し、Fe の露出低減に貢献していると考えられる。

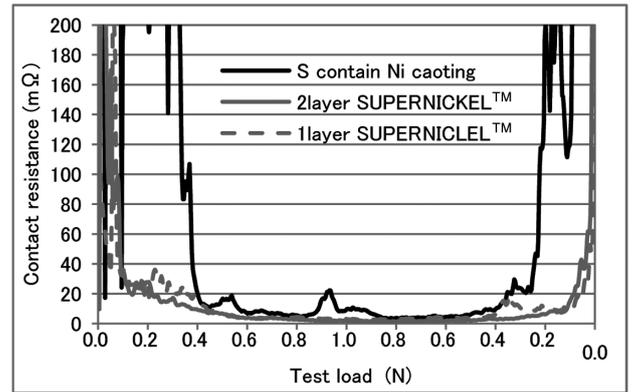
#### 5. まとめ

スーパーニッケル™の基礎特性を説明するため、通常の Ni めっき鋼板 No. 1 と、スーパーニッケル™を模擬した No. 2 を実験室で作成し、性能および物性を調査した。

スーパーニッケル™は通常の Ni めっき鋼板よりめっき層が軟らかく、且つ高い密着性を有するため、加工後耐食性に優れることが明確となった。

#### 6. その他のスーパーニッケル™

ここまでスーパーニッケル™の優れた特性のみを説明したが、スーパーニッケル™は表層に軟質な Ni めっき層を有するため、プレスの潤滑条件によっては、Ni めっき層が金型に凝着し易いことが有る。軟らかい金属表面は、プレス成型のような高面圧の摺動を受けると、新生面が露出し易いためである<sup>9)</sup>。金型に Ni めっき層が凝着すると、連続プレス性に影響を及ぼす。このような場合もスーパーニッ

図 11 各種 Ni めっき鋼板の接触抵抗  
(60°C, 90%RH, 10日後)Contact resistances of various Ni coated steel sheets  
(after 10 days at 60°C, 90%RH)

ケル™の基礎特性を失わず、更に連続プレス性も向上できる商品として、通常のスーパーニッケル™の上層に硬質な Ni めっき層を形成した二層型スーパーニッケル™もラインナップしている。

硬質 Ni めっきには一般に S を含有したものが多いが、S を含有した Ni めっきは、保管により表面接触抵抗が高くなってしまふことが有る。Ni めっき鋼板による電池缶は、アルカリマンガン乾電池であれば正極端子、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池では負極端子を兼ねている場合が多い。このような場合、表面接触抵抗の上昇は、接触不良の原因となってしまふ。図11に各種 Ni めっき鋼板を60°C, 90%RHで10日間保管した後の接触抵抗を示す。接触抵抗は(株)山崎精機研究所製電気接点シミュレーター CRS-1で測定した。S を含有した硬質 Ni めっきは、特に軽荷重で高い接触抵抗を示したが、二層型スーパーニッケル™は、通常の一層型スーパーニッケル™と同等の接触抵抗を示した。このように二層型スーパーニッケル™には、接触抵抗が一層型スーパーニッケル™と同等レベルのものもあり、用途に応じて選択されるものと思われる。

#### 7. 結 言

スーパーニッケル™はここまで示した特性と共に、表面仕上げにより鏡面、マットなど優れた美麗性を付与でき、それらの特性を表裏で作り分けすることも可能である。更に、新日鐵住金は製鋼から Ni めっきまでを一貫して実施可能な世界唯一の鉄鋼メーカーであり、本報でここまで示しためっきの特性だけでなく、母材の特性もいかようにも調整可能である。その優位性を生かし、今後も、顧客のニーズに合わせたスーパーニッケル™を提供していく。

#### 参考文献

- 1) 新日鐵住金(株)スーパーニッケル™カタログ
- 2) 鶴飼義一 ほか: 表面技術総覧. 東京, 広信社, 1983, p. 305

- 3) 岡田健 ほか：金属表面技術. 26 (8), 12 (1975)
- 4) 西川精一 ほか：生産研究（東京大学生産技術研究所紀要）.  
18 (1), 16 (1966)
- 5) 岩城泰彦：表面技術. 53 (2), 124 (2002)
- 6) 山本雄二：日本塑性加工学会誌. 24 (265), 108 (1983)



高橋武寛 Takehiro TAKAHASHI  
広畑技術研究部 主幹研究員  
兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1188



川西孝二 Koji KAWANISHI  
広畑製鉄所 生産技術部 ブリキ管理室長



石塚清和 Kiyokazu ISHIZUKA  
広畑技術研究部 主幹研究員