



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월23일
(11) 등록번호 10-1699112
(24) 등록일자 2017년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/02 (2015.01) C25D 3/12 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01) C25D 5/36 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7012523
(22) 출원일자(국제) 2010년12월28일
심사청구일자 2015년07월09일
(85) 번역문제출일자 2012년05월15일
(65) 공개번호 10-2012-0130076
(43) 공개일자 2012년11월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/007609
(87) 국제공개번호 WO 2011/083562
국제공개일자 2011년07월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-003410 2010년01월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005149735 A
JP2004218043 A
JP2007302934 A
JP2006137988 A

(73) 특허권자
도요 고한 가부시카가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 윤방쵸 2-12
(72) 발명자
미나기 히데유키
일본국 744-8611 야마구치쵸 구다마쓰시 히가시토
요이 1302번지 도요 고한 가부시카가이샤 구다마
쓰 공장 내
오카마쓰 에이지
일본국 744-8611 야마구치쵸 구다마쓰시 히가시토
요이 1302번지 도요 고한 가부시카가이샤 구다마
쓰 공장 내
(74) 대리인
특허법인유아이피

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판

(57) 요약

본 발명은 프레스성 및 금형의 마모 억제가 뛰어나고, 시간 경과 후에도 우수한 알칼리 전지특성을 유지할 수 있는 Ni 도금 강판을 제공하는 것을 과제로 하며, 전지 캔 외면에 상당하는 면에 Fe-Ni 확산층 및 그 위에 Ni층을 가지며, 또한 그 위에 반광택 Ni 도금층을 가지고, 상기 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 상기 반광택 Ni 도금층의 부착량 이하로 하며, 상기 반광택 Ni 도금층의 부착량은 2.25g/m^2 이상이고, 상기 반광택 Ni 도금층의 표면을 원자간력 현미경에 의해 구한 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm 사이에 있으며, 또한 상기 반광택 Ni 도금층의 표면 조도(Ra)는 촉침식 거칠기 측정기에 의해 구한 표면 조도(Ra2)가 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판이다.

명세서

청구범위

청구항 1

전지 캔 외면에 상당하는 면에 Fe-Ni 확산층 및 그 위에 Ni층을 가지며, 또한 그 위에 반광택 Ni 도금층을 가지고,

상기 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 상기 반광택 Ni 도금층의 부착량 이하로 하며,

상기 반광택 Ni 도금층의 부착량은 2.25g/m^2 이상이고,

상기 반광택 Ni 도금층의 표면에서 원자간력 현미경에 의해 구한 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm의 사이에 있으며, 또한

촉침식 거칠기 측정기에 의해 구한 표면 조도(Ra2)가 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 $1\sim 5\text{g/m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 종래, 전지 캔 용도로서 Ni 도금 강판이 널리 사용되고 있으며, 알칼리 전지 캔용 Ni 도금 강판에 요구되는 특성으로서는 뛰어난 전지특성이나 내식성 뿐만 아니라 안정된 프레스성이 요구된다. 안정된 프레스성이란 캔 제조시에 캔에 흠집을 발생시키지 않을 것, 금형에 들러붙는 현상이 없을 것 등을 들 수 있다.
- [0002] 따라서, 캔용 소재의 특성으로서, 프레스성은 금형 유지보수(maintenance)에 따른 프레스기 정지를 방지하며, 생산성 향상의 측면에서 중요한 요소이다.
- [0003] 또한, 알칼리 전지 캔의 프레스 성형에서는 통상 70~100만 캔(shot)은 금형이 견디지 못하면 채산이 맞지 않는다고 말해지고 있으며, 안정된 프레스성의 관점에서 금형의 마모나 금형의 교환빈도가 중요시되고 있다.
- [0004] 또한, 환경의 관점에서는 프레스 성형 후의 프레스품의 탈지를 비유기 용매화나 비알칼리 탈지화를 추진하여 수용액에 의해 수행함으로써 환경 부하의 저감을 도모하는 것이 요구되고 있으며, 수계의 에멀전이나 저점도 프레스액으로 안정된 프레스 성형이 가능한 Ni 도금 강판이 요구되고 있다.
- [0005] 예를 들면, 다음과 같은 선행기술문헌을 들 수 있다.
- [0006] 특허문헌 1(일본특허 제4051012호 공보)에는 전지 캔 외면에 상당하는 면에 Fe-Ni 확산층 또는 Fe-Ni 확산층과 Ni 도금층을 가지고, 또한 그 상층에 Ni 도금층을 가지며, 그 표면 조도(Ra)가 $0.3\mu\text{m}$ 이상인 전지 캔용 Ni 도금 강판이 기재되어 있다.
- [0007] 특허문헌 2(일본특허 제4051021호 공보)에는 전지 캔 외면에 상당하는 면에 Fe-Ni 확산층을 가지고, 상층에 Ni 도금층을 가지며, 그 표면 조도(Ra)가 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 이하이고 또한 Rmax가 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 Ni 도금 강판이 기재되어 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 3(일본특허 제3631143호 공보)에는 전지 캔 외면측에 광택 Ni-Co 합금 도금을 실시함으로써 전지 캔의 흐름성이 우수하다고 기재되어 있으며, 또한 프레스 금형의 교환빈도도 적어지는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허 제4051012호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본특허 제4051021호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본특허 제3631143호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 특허문헌 1이나 특허문헌 2에는 프레스 금형의 교환빈도에 관한 기재가 없고, 즉 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 기재된 Ni 도금 강판에서는 안정된 프레스성이 얻어지지 않으며, 또한 캔 제조로 인해 전지 캔에 흠집을 발생시키고, 금형에 들러붙는 현상이나 금형의 마모가 심하며, 금형 교환을 빈번하게 수행해야만 하는 과제가 있었다.
- [0011] 특허문헌 3에 기재된 Ni-Co 합금 도금 강판을 이용하여 작성한 성형 캔은 프레스성이나 전지 캔의 흐름성은 개선되지만, Ni-Co 합금 도금층의 산화로 인해 접촉저항이 상승하여 시간 경과 후의 전지특성으로서의 문제가 남아 있었다.
- [0012] 본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위해, 프레스성 및 금형의 마모 억제가 뛰어난 전지 캔용 Ni 도금 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 시간 경과 후에도 뛰어난 알칼리 전지특성을 유지할 수 있는 전지 캔용 Ni 도금 강판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] (1) 본 발명의 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판은, 전지 캔 외면에 상당하는 면에 Fe-Ni 확산층 및 그 위에 Ni층을 가지며, 또한 그 위에 반광택 Ni 도금층을 가지고, 상기 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 상기 반광택 Ni 도금층의 부착량 이하로 하며, 상기 반광택 Ni 도금층의 부착량은 2.25g/m^2 이상이고, 상기 반광택 Ni 도금층의 표면에서 원자간력 현미경에 의해 구한 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra)가 3~11nm의 사이에 있으며, 또한 축침식 거칠기 측정기에 의해 구한 표면 조도(Ra2)가 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0015] (2) 본 발명의 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판은, 상기 (1)에 있어서, 상기 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 $1\sim 5\text{g/m}^2$ 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 전지 캔용 Ni 도금 강판은 금형의 마모 억제가 우수하며, 전지 캔 성형시에, 성형 캔의 흠집 발생을 억제함과 아울러, 금형에 들러붙는 현상을 일으키기 어렵고 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 실시형태를 상세히 설명한다.
- [0018] <정의>
- [0019] 여기서, Ra의 정의는 JIS B0601-1994에 기재되어 있다. Ra는 거칠기 곡선의 산술 평균 높이이며, 평균선으로부터의 절대값 편차의 평균값이고, Ry는 최대 높이이며, 기준 길이별 최저 골짜기의 밑바닥에서 최대 산 꼭대기까지의 높이를 나타낸다.
- [0020] 본 발명에서는 원자간력 현미경에 의해 구하는 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 Ra를 면 조도(Ra1)로 표기하고, 축침식 거칠기 측정기에 의해 구하는 Ra를 표면 조도(Ra2)로 표기한다.
- [0021] <강판>
- [0022] 전지 캔용 Ni 도금 강판인 기판으로서 통상 저탄소 알루미늄킬드 열연코일이 사용된다.

- [0023] 또한, 탄소 0.003 중량% 이하의 극저탄소강, 또는 추가로 이에 니오브, 티탄을 첨가하여 비시효 연속 주조강으로 제조된 코일도 사용된다.
- [0024] <도금 전처리>
- [0025] 표면처리의 전처리로서는 통상 가성소다를 주제로 한 알칼리액에 전해, 또는 침지에 의한 탈지를 실시하여, 냉연강판 표면의 스케일(산화막)을 제거한다. 제거 후, 냉간 압연 공정으로 제품 두께까지 압연한다.
- [0026] <소둔>
- [0027] 압연으로 부착된 압연유를 전해 세정한 후, 소둔한다. 소둔은 연속 소둔 혹은 박스형 소둔 중 어느 쪽이든 좋으며 특별히 구애받지 않는다. 소둔한 후, 형상수정을 한다.
- [0028] <Ni 도금>
- [0029] 이어서, 강판 상에 Ni 도금을 실시한다. 일반적으로, Ni 도금욕으로서의 와트욕이라 불리는 황산 니켈욕이 주로 사용되는데, 기타, 설파민산욕, 붕불화물욕, 염화물욕 등을 사용할 수 있다. 이들 욕을 사용하여 도금할 경우의 Ni 도금의 Ni부착량은 $1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0030] Ni 부착량이 $1\text{g}/\text{m}^2$ 미만이면, 열확산처리했을 때, 연질화된 Ni층(연질화 Ni층)이 형성되지 않고, 모두가 Fe-Ni 확산층이 되어 내식성에서 불리하게 된다.
- [0031] 한편, Ni 부착량을 $5\text{g}/\text{m}^2$ 이하로 하는 이유는 소둔 공정에서 Fe-Ni 확산층의 두께를 필요 이상으로 두껍게 하지 않기 위함이다.
- [0032] 즉, Fe-Ni 확산층은 통상 Ni 부착량이 많으면 두꺼워지는 경향에 있으며, 또한, 상기 Fe-Ni 확산층은 소둔에 의해 연질화된 Ni층이나 지철(ferrite)보다 딱딱하다. 그 때문에, 필요 이상으로 두꺼운 Fe-Ni 확산층이 형성되면, 전지 캔 성형시에 Fe-Ni 확산층에 크랙이 생기며, 그 결과 지철의 노출로 연결되어, 내식성에 악영향을 미칠 가능성이 있다. 따라서, Fe-Ni 확산층 형성에 필요한 Ni 부착량은 $1\sim 2.25\text{g}/\text{m}^2$ 로 한다.
- [0033] 또한, Fe-Ni 확산층이 두꺼운 것은, 전지 캔의 프레스 성형에서, 두껍고 단단한 도금 피막을 가공하기 위해 높은 하중을 부여하게 되며, 금형에 대한 부하로 연결되어 금형의 마모를 유발할 가능성이 있다.
- [0034] <Ni 도금욕>
- [0035] 해당 Ni 도금 두께를 얻는 전해 조건으로서, 대표적인 와트욕을 사용한 경우에는 황산니켈 200~350g/L, 염화니켈 20~50g/L, 붕산 20~50g/L의 욕 조성으로 pH 3.6~4.6, 욕(浴) 온도 50~65℃의 욕에서, 전류밀도 $5\sim 50\text{A}/\text{dm}^2$, 쿨롱 수 약 $300\sim 1500\text{C}/\text{dm}^2$ 의 전해 조건에 의해 얻어진다.
- [0036] 여기서, 이들 도금욕에 피트 억제제 이외에 유기화합물을 첨가하지 않는 무광택 니켈 도금 외에, 도금층의 석출 결정면을 평활화시킨 레벨링제라 칭하는 유기화합물을 첨가한 반광택 도금, 또한 레벨링제에 첨가하여 Ni 도금 결정조직을 미세화함으로써 광택을 내기 위한 유황성분을 함유한 유기화합물을 첨가한 광택 Ni 도금이 있는데, 본 발명에서의 Ni 도금은 유황성분을 포함하는 유기화합물을 첨가한 욕에 의한 Ni 도금은 바람직하지 않다.
- [0037] 그 이유로서는 Ni 도금의 다음 공정의 열확산 처리에 있어, 해당 유황을 함유하는 화합물이 존재하고 있다면 취화(脆化)가 야기되고, 내식성 등 모든 특성의 열화를 초래하기 때문이다.
- [0038] <확산층의 형성>
- [0039] 이어, Ni 도금 후, Fe-Ni 확산층을 형성하기 위한 열처리를 실시한다. 이 열처리에 의해, 강소지(鋼素地)-도금층 간의 밀착성을 높이고, Fe-Ni 확산층을 형성함과 아울러, Fe-Ni 확산층 위에 연질화시킨 Ni층을 남기도록 형성한다.
- [0040] 열확산 방법은 연속 소둔로를 사용하는 방법이나 박스형 소둔로를 사용하는 방법이 있는데, 연속 소둔로를 사용하는 경우에는 열확산 온도는 600℃~700℃의 범위로, 시간은 30초~120초의 범위가 통상 열확산에 사용된다. 소둔 분위기는 비산화성 혹은 환원성 보호가스 분위기이다.
- [0041] 600℃ 미만의 온도 또는 30초 미만의 처리이면, 강판 상에 실시한 Ni 도금이 Fe-Ni 확산층을 형성하지 않고, 한편, 700℃를 초과하는 온도 또는 120초를 초과하는 처리이면, 강판 상에 실시한 Ni 도금의 Ni가 모두 강소지로서

확산되어 Fe-Ni 확산층이 되기 때문에, 확산층 위에 연질화시킨 Ni층으로서 남길 수 없다. 또한, 본 발명에서는 박스형 소둔에 의한 열처리방법으로서, 열전달이 좋은 수소 부화 소둔이라 불리는 암모니아 크랙법에 의해 생성되는 75% 수소-25% 질소로 이루어진 보호가스에 의한 열처리를 적용할 수도 있다. 이 방법은 강대(鋼帶)의 길이방향 및 폭방향의 강대 내의 온도분포 균일성이 좋기 때문에, Fe-Ni 확산층의 강대 내, 강대 간의 편차가 작다는 이점이 있다.

- [0042] <조질 압연>
- [0043] 확산 처리 후, 조질 압연(調質壓延)하여 기계적 특성을 부여함과 아울러, 캔 외면이 되는 면의 표면 조도를 소정의 거칠기로 조정한다.
- [0044] 즉, 조질 압연에 있어, 촉침식 거칠기 측정기에 의해 구하는 표면 조도(Ra2)를 0.3 μm 이상 2.0 μm 이하로 하도록 수행한다.
- [0045] 이 범위로 조정함으로써, 후공정의 반광택 Ni 도금(재도금) 후의 표면 조도(Ra2)를 소정 범위로 할 수 있기 때문이다.
- [0046] <반광택 Ni 도금(재도금)>
- [0047] 조질 압연에 의해 표면 조도를 소정의 거칠기로 조정한 후, 캔 외면이 되는 면의 연질 Ni층 위에 반광택 Ni 도금을 2.25g/m² 이상 실시한다.
- [0048] 반광택 도금의 부착량이 2.25g/m² 이상이 아니면, 반광택 도금의 효과가 나타나지 않으며, 충분한 프레스성이 얻어지지 않고, 또한 성형 캔 벽의 흠집이나 금형에 들러붙는 현상을 발생시킬 우려가 있다.
- [0049] 반광택 Ni 도금은 무광택 Ni 도금보다 피막이 단단한 것이 특징이며, 또한 광택 Ni 도금에 비해 산화가 진행되기 어렵기 때문에, 접촉저항이 올라가지 않고 전지 특성에 악영향을 미치지 않는 특징을 갖기 때문에, 캔 외면이 되는 면의 연질 Ni층 위에 형성함으로써, 프레스성과 전지특성을 양립하는 도금으로서 적합하다.
- [0050] 또한, Fe-Ni 확산층 및 그 위의 연질화 Ni층의 Ni 부착량을 반광택 Ni 도금층의 부착량 이하로 하는 이유는 반광택 Ni 도금층보다 부드러운 Fe-Ni 확산층 및 그 위의 연질화 Ni층의 Ni 부착량이 반광택 Ni 도금층의 부착량을 초과하면, 충분한 표면경도가 얻어지지 않아, 금형에 대한 내마모성 효과가 얻어지지 않기 때문이다.
- [0051] <반광택 Ni 도금욕>
- [0052] 반광택 Ni 도금욕 조성으로서, 다음과 같은 와트욕을 들 수 있다.
- [0053] 욕 조성
- [0054] 황산니켈 6수화물 : 300 $\pm$ 50g/L
- [0055] 염화니켈 6수화물 : 45 $\pm$ 5g/L
- [0056] 붕산 : 30 $\pm$ 5g/L
- [0057] 피트방지제 : 2mL/L
- [0058] 반광택제 1(불포화알콜의 폴리옥시-에틸렌 부가물): 3.0~6.0g/L
- [0059] 반광택제 2(불포화 카르본산 포름알데히드): 3.0~6.0g/L
- [0060] pH : 4.5~5.0
- [0061] 욕 온도 : 65℃ 이상
- [0062] 공기 교반
- [0063] 또한, 면 조도에 대해서는 후술하겠지만, 원자간력 현미경에 의해 구한 2.5 μm ×2.5 μm 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm 사이에 들어가는 반광택 도금을 실현하기 위해서는 반광택제의 농도 관리와 pH를 나타낸 범위로 하는 것이 중요하다.
- [0064] 특히, 반광택제의 농도는 도금 피막에서의 원자간력 현미경에 의해 구한 면조도(Ra1)와, 반광택 Ni 도금 피막의 접촉저항에 크게 영향을 미친다.

- [0065] 반광택제 1과 2의 합계량이 6.0g/L 미만이면, 면 조도(Ra1)가 규정 범위 밖이 된다.
- [0066] 또한, 반광택제 1과 2의 합계량이 12.0g/L을 초과하면, 반광택 Ni 도금 피막이 산화되기 쉽고, 접촉저항의 증대로 인한 전지특성의 저하로 연결된다.
- [0067] 또한, 반광택 도금층의 표면에서 원자간력 현미경에 의해 구한 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm 사이에 들어가는 반광택 Ni 도금을 실현하기 위해서는 다음과 같은 구연산 욕을 사용할 수도 있다.
- [0068] 욕 조성
- [0069] 황산니켈 6수화물 : $300 \pm 50\text{g/L}$
- [0070] 염화니켈 6수화물 : $45 \pm 5\text{g/L}$
- [0071] 구연산 : $30 \pm 5\text{g/L}$
- [0072] 피트방지제 : 2mL/L
- [0073] pH : 4.5~5.0
- [0074] 욕 온도 : 65°C 이상
- [0075] 공기 교반
- [0076] 구연산 욕에서도, 단단하며 시간경과 후의 접촉저항이 상승하지 않는 반광택 Ni 도금 피막을 얻을 수 있다.
- [0077] <반광택 Ni 도금 표면의 면 조도(Ra1)>
- [0078] 반광택 Ni 도금의 표면을 원자간력 현미경에 의해 구한, $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 의 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm 사이에 있게 한다.
- [0079] 원자간력 현미경의 분해능은 표면 1층째의 원자 레벨이며, 원자간력 현미경에 의해 구해지는 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)는 반광택 Ni 도금시에 형성되는 결정의 입경에 따른다. 즉, 반광택 Ni 도금의 결정 환경이 작을수록, 면 조도(Ra1)도 작아진다. 반광택 Ni 도금의 결정 입경이 작으면, 반광택 Ni 도금막이 단단해지기 때문에, 프레스시에 금형과의 마찰을 작게 할 수 있으며, 금형 마모가 발생하기 어려워져서 금형의 교환빈도를 줄일 수 있다. 결국, 면 조도(Ra1)를 작게 함으로써, 프레스성 및 금형 마모의 억제효과를 향상시킬 수 있다.
- [0080] 본 발명에서는 반광택 Ni 도금의 표면에서 원자간력 현미경에 의해 구한 $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)가 3~11nm 사이에 있음으로 인해, 프레스성, 금형 마모의 억제효과가 얻어진다.
- [0081] <반광택 Ni 도금면의 표면 조도(Ra2)>
- [0082] 촉침식 거칠기 측정기에 의한 분해능은 통상 수 μm 오더이며, 촉침식 거칠기 측정기에서 구하는 표면 조도(Ra2)는 조질 압연 공정에서의 롤 조도와 압연 하중에 따른다. 또한, 본 발명의 실시형태에서는 조질 압연 후에 반광택 Ni 도금을 실시하는데, 이 때 형성되는 도금막의 결정 입경은 nm 오더이기 때문에 표면 조도(Ra2)에는 영향을 미치지 않는 것을, 표면 조도(Ra2)를 조질 압연 후 및 반광택 Ni 도금 후에 각각 측정하여 비교함으로써 확인하고 있다.
- [0083] 조질 압연 공정에서, 롤 조도를 크게 하면 조질 압연되는 도금 강판의 조도는 커지게 되며, 압연 하중을 크게 하면 도금 강판의 가장 표면의 조도가 커진다. 이 롤 조도와 압연 하중을 조정하여 도금 강판의 가장 표면의 조도를 조정하는 것이 가능하다.
- [0084] 또한, 조질 압연의 롤에 대해, 특별히 한정하는 것은 없으며, shot dull 방식 외에 EDT 롤도 사용하는 것이 가능하고, 청구하는 범위에 조도가 들어가는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 조질 압연 설비에 대해서도 통상의 것으로 특별히 한정되지 않는다.
- [0085] 본 발명에서는 표면 조도(Ra2)를 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하로 한다.
- [0086] 그 이유로서는 표면 조도(Ra2)가 $0.3\mu\text{m}$ 미만에서는 프레스시에 금형과 캔 바닥 표면이 접촉할 때에, 캔 바닥 표면에 최저한도의 양의 윤활유를 포함시킬 수 없어, 흠집이나 들러붙음 현상이 발생하기 쉬워지기 때문이다.
- [0087] 한편, 표면 조도(Ra2)가 $2.0\mu\text{m}$ 을 초과하면, 조압 공정에서 조압 물로부터의 가루 발생이 대폭 증가하여 가루가

흠집 등의 품질 결함을 유발하기 때문에, 제조상의 관점에서 바람직하지 않다.

[0088] 흠집이나 들러붙음 현상을 방지하기 위해서는 금형의 다이스와 강판 사이에 많은 윤활제를 포함시키는 것이 필요하다. 즉, 최초로 접촉하는 것은 전지 캔의 바닥 부분이며, 바닥 부분은 가공이 거의 이루어져 있지 않아, 강판이 갖는 조도가 남아 있다. 그 때문에, 재도금 후의 표면 조도(Ra2)는 $0.3\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 전지 캔 벽의 흠집, 들러붙음 현상을 방지할 수 있는 양의 윤활제를 강판 표면에 갖게 할 수 있는 것이다.

[0089] <표면 조도(Ra2)의 측정>

[0090] 측정방법은 촉침식 표면거칠기 측정법을 채용한 조도계이면 특별히 한정되지 않는다. 측정기기에 대해서는 JIS-B0651-2001의 기재에 기초하였다.

[0091] 측정방법에서는 기준판으로 교정된 촉침식 거칠기 측정기 측정을 사용하는 것 외에는 조건에 특별한 지정은 없지만, 본 발명에서는 다음과 같이 하여 측정하였다.

[0092] 측정방법의 일 예를 이하에 나타내었다.

[0093] 측정장치에는 도쿄정밀제의 촉침식 거칠기 측정기(surfcom 시리즈)를 사용하였다. 측정조건은 JIS' 94를 채용하며, 평가 길이: 5mm, 측정 속도: 0.4mm/sec, 컷오프값: 1.0mm, 필터 중별: 가우시안, 측정 레인지: $\pm 50\mu\text{m}$, 경사 보정: 직선, 컷오프비: 40로 실시하였다.

[0094] <프레스 성형>

[0095] Ni 도금 강판을 프레스 성형하여 전지 캔으로 한다. 전지 캔의 사이즈는 특별히 상관없지만, 주로 디지털 카메라 등에 용도가 있는 AA나 AAA가 주된 사이즈이다.

[0096] 성형방법으로서에는 프레스에 의한 아이어닝 드로잉(Drawing with Ironing) 가공법을 사용하며, 성형 캔의 바닥(전지 캔으로 한 경우에는 양극 단자부)으로부터 코킹부분을 제외한 개구부를 향한 캔 벽의 두께가 동일해지도록 한다.

[0097] 성형공정은 드로잉(drawing) 가공으로 1st Cup을 성형하고, 총 6공정의 아이어닝 드로잉 가공을 거치며, 그 후 4공정의 마무리(finishing) 공정으로 수행한다.

[0098] 프레스 성형시의 금형 재질로서는 초경합금이 사용되며, 그 종류는 특별히 상관없다. 프레스 성형시의 윤활제(프레스유)로서는 주로 저점도 광물유계의 프레스유와 수용성 에멀전의 2종류를 들 수 있다.

[0099] 저점도 프레스유에 대해서는 동점도(40°C)가 $40\text{mm}^2/\text{S}$ 이하인 프레스유를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 프레스유에 몰리브덴 등의 약간의 첨가제를 첨가할 수도 있다.

[0100] 저점도 프레스유에서는 캔 제조 후의 탈지시, 유기용매나 알칼리 탈지를 필요로 하지 않고, 중성 계면활성제에 의한 세정이 가능하여, 환경 부하가 적으며, 비용면에서도 매우 유의하게 작용하기 때문에, 이 프레스유의 사용은 의의가 있다.

[0101] 저점도 프레스유로서는 표 1에 나타난 것을 바람직하게 들 수 있다.

표 1

품명	광물유 프레스유
밀도(15°C) g/cm^3	0.89
인화점(COC) $^{\circ}\text{C}$	190
동점도(40°C) mm^2/s	30
산가 mgKOH/g	1.9
색 ASTM	L2.5
동판 부식 $100^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$	1a
유동점 $^{\circ}\text{C}$	-15

[0102]

[0103] 수용성 에멀전으로서는 일반적인 들러붙음 방지용 윤활제를 사용할 수 있다. 프레스유에 수용성 에멀전을 사용하는 이유로서는 수용성이므로 캔 제조 후의 세정에 유기용매를 사용할 필요가 없어 친환경적인 세정을 용이하게 할 수 있다.

게 할 수 있기 때문에, 수용성 에멀전은 향후 보급될 가능성이 있다.

[0104] 수용성 에멀전의 조성예를 들면 다음과 같다.

성분	비율	구체적 성분명
광유	40~50%	광물유 or 지방산에스테르
고급알콜	10%	t-부틸알콜
계면활성제	5%	음이온계, 비이온계 계면활성제
알카노일아민	5~10%	트리에탄올아민
방청제	1%	벤조트리아졸
물	나머지	

[0105]

[0106] 상기 성분을 상기의 비율로 혼합하고, 추가로 물로 2~10%로 희석한 것을 수용성 에멀전으로 하였다.

실시예 1

[0107] <실시예 1>

[0108] 저탄소 알루미늄이트 열연코일을 사용하여 냉연, 소둔 후의 관두께가 0.25mm인 강판을 사용하였다. 강판 상에, 전지 캔 외면이 되는 면에 도금 두께 1.5g/m^2 의 무광택 Ni 도금을 실시하였다.

[0109] 또한, 전지 캔 내면이 되는 면에 10g/m^2 의 무광택 Ni 도금을 실시하였다. Ni 도금 후 700°C 에서 30초간의 연속 소둔을 실시하고, Ni 도금을 확산하여, Fe-Ni 확산층 및 그 위에 연질 Ni층을 형성하였다.

[0110] 또한, Fe-Ni 확산층 및 그 위의 Ni층의 Ni 부착량은 확산처리 전의 무광택 Ni 도금층의 부착량과 거의 동일한 값으로 간주할 수 있다.

[0111] 확산처리 후에, 캔 외면이 되는 면의 조도를 촉침식 거칠기 측정기로 구한 표면 조도(Ra2)가 $0.3\mu\text{m}$ 이 되도록 조질 압연을 실시하였다.

[0112] 그리고, 연질 Ni층 위에, 재도금으로 반광택 Ni 도금을 2.3g/m^2 로 실시하여 전지 캔용 Ni 도금 강판으로 제조하였다.

[0113] 반광택 Ni 도금 후에, 원자간력 현미경(AFM)으로 구한 가로 $10\mu\text{m}$ ×세로 $10\mu\text{m}$ 측정범위 중의 $2.5\mu\text{m}$ × $2.5\mu\text{m}$ 범위에서의 면 조도(Ra1)는 3nm이었다.

[0114] 또한, 촉침식 거칠기 측정기로 재차 강판 표면의 조도를 측정하였더니, 표면 조도(Ra2)는 $0.3\mu\text{m}$ 인 것을 확인하였다.

[0115] <실시예 2~12>

[0116] 실시예 1과 동일한 방법으로, 실시예 2~12의 전지 캔용 Ni 도금 강판으로 제조하였다.

[0117] 단, 실시예 2~12에서는 전지 캔 외면이 되는 면에 실시한 무광택 Ni 도금, 조질 압연에 의해 형성하는 캔 외면이 되는 면의 촉침식 거칠기 측정기로 구한 표면 조도(Ra2), 연질 Ni층 위에 실시하는 재도금의 두께, 반광택

Ni 도금 후에, 원자간력 현미경(AFM)으로 구한 면 조도(Ra1)를 각각 표 2에 나타낸 바와 같이 변화시켰다.

- [0118] <비교예 1~6>
- [0119] 강판은 실시예와 동일한 것을 사용하며, 촉침식 거칠기 측정기로 구한 표면조도(Ra2)에는 재도금의 반광택 Ni 도금 조건을 본 발명의 범위 밖으로 함으로써, 비교예 1~6의 Ni 도금 강판을 작성하였다.
- [0120] <평가>
- [0121] 표 2에는 실시예 및 비교예의 Ni 도금 강판을 사용하여 캔을 제조한 결과를 나타내었다. 실시예 및 비교예의 Ni 도금 강판을 저농도 광물유 프레스유와 수용성 에멀전의 2종류의 윤활제를 사용하여, 아이어닝 드로잉 성형 방법으로 알칼리 건전지 AA 사이즈의 전지 캔을 성형하였다.
- [0122] 알칼리 건전지 AA 사이즈의 전지 캔 성형은 10개의 공정으로 하고, 금형에서, 도금 강판과 접촉하는 부위의 재질은 Ni 바인더를 사용한 WC-Ni재(NR-8)를 사용하여, 다음과 같은 공정에 의해, 캔 벽의 관두께가 0.16mm가 되는 AA 사이즈의 전지 캔이 되는 성형 캔을 얻었다.
- [0123] 1공정
- [0124] 컵평 : 컵 지름 $\phi 31.42\text{mm}$
- [0125] 드로잉비: 1.85
- [0126] 블랭크 지름 : $\phi 52\text{mm}$
- [0127] 2, 3공정
- [0128] 드로잉 가공
- [0129] 4, 5, 6공정
- [0130] 아이어닝 드로잉 가공
- [0131] 7~10공정
- [0132] 단차 가공, 단차 결정, 스텝 형성, 트림
- [0133] 실시예 및 비교예의 Ni 도금 강판의 평가로서, 금형에 들러붙는 현상, 성형 캔의 흠집 유무, 금형의 교환빈도를 조사하였다. 또한, 얻은 전지 캔 중에서 20캔을 추출하여, 알칼리 전지를 제조한 후, 전지특성을 평가하였다.
- [0134] 60℃에서 20일간 보존 경과한 후의 전지특성을 구하였다.
- [0135] 전지 특성은 ANSI C18.1M, part1-2002 LR6 전지용 평가항목의 Typical use의 Photo Flash 모드로 실시하였다.
- [0136] ANSI에 기재된 최소 플래시 회수 210 이상을 ○(양호)로, 210 미만을 ×(불량)으로 기재하였다.
- [0137] 구체적인 방전 조건은 1000mA 10sec./min 1hr/day의 빈도로 실시하였다.
- [0138] 본 발명의 범위 내의 실시예 1~12의 Ni 도금 강판은 표 2에서 명확히 알 수 있는 바와 같이, '캔의 흠집', '금형에 들러붙는 현상'이 없고, 프레스 성형시에 금형 마모로 인한 금형 교환까지 70만 캔 이상의 프레스가 가능하며, 전지 캔 성형용 Ni 도금 강판으로서 뛰어났다.
- [0139] 또한, 실시예의 Ni 도금 강판을 사용하여 성형한 전지 캔도 우수한 전지특성을 나타내었다.
- [0140] 한편, 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 1~6의 Ni 도금 강판은 '캔의 흠집', '금형에 들러붙는 현상'이 발생하고, 성형가능한 캔의 개수가 적어지게 되어 금형의 교환빈도가 증가하는데, 전지특성이 떨어졌다.

표 2

No	프레스유 종류	무광택 Ni 도금 두께 (μm^2)	측침식 조도계로 구한 조도 Ra2 (μm)	재도금 두께 (μm^2)	도금 종류	AFM 으로 구한 Ra1 (μm)	캔의 흠집	금형 교환 빈도 (만 캔)	전지 특성
실시예1	저점도 광포유	15	0.3	23	반광택	3	없음	110	○
실시예2	저점도 광포유	15	0.5	3	반광택	5	없음	95	○
실시예3	저점도 광포유	1.8	1.0	5	반광택	8	없음	90	○
실시예4	저점도 광포유	1.5	1.1	8.9	반광택	10	없음	90	○
실시예5	저점도 광포유	2.2	1.5	10	반광택	4	없음	100	○
실시예6	저점도 광포유	2	0.7	5	반광택	9	없음	90	○
실시예7	저점도 광포유	1.5	0.6	6	반광택	7	없음	80	○
실시예8	저점도 광포유	2.2	0.8	8	반광택	5	없음	90	○
실시예9	저점도 광포유	1.2	0.5	9	반광택	6	없음	95	○
실시예10	저점도 광포유	1.3	1.8	11	반광택	8	없음	90	○
실시예11	수용성 에멀전	1.6	1.2	4	반광택	11	없음	70	○
실시예12	수용성 에멀전	1.8	1.3	12	반광택	5	없음	75	○
비교예1	저점도 광포유	1.58	0.2	8	반광택	5	있음	40	○
비교예2	저점도 광포유	1.5	0.4	9	반광택	16	있음	30	○
비교예3	저점도 광포유	1.5	1.8	1.9	반광택	6	없음	35	○
비교예4	저점도 광포유	6	1.2	1.1	반광택	20	없음	25	○
비교예5	저점도 광포유	1.5	1.1	2.4	Ni-Co 합금도금	4	없음	90	×
비교예6	저점도 광포유	2.2	1.1	5	S합유 광택도금	5	없음	90	×

[0141]

산업상 이용가능성

[0142]

본 발명의 프레스성이 우수한 전지 캔용 Ni 도금 강판은 프레스 성형시에, 전지 캔 성형시의 흠집 발생을 억제하고, 금형에 들러붙는 현상을 잘 발생시키지 않는 Ni 도금 강판을 제공할 수 있어, 산업상의 이용가능성이 매우 높다.