

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5083802号
(P5083802)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 2 C 21/00 (2006.01)	C 2 2 C 21/00 L
C 2 2 F 1/04 (2006.01)	C 2 2 F 1/04 A
H O 1 M 2/02 (2006.01)	H O 1 M 2/02 Z
C 2 2 C 21/12 (2006.01)	C 2 2 C 21/12
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 3 0 A
請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-62826 (P2007-62826)	(73) 特許権者	000176707
(22) 出願日	平成19年3月13日(2007.3.13)		三菱アルミニウム株式会社
(65) 公開番号	特開2008-223087 (P2008-223087A)		東京都港区芝2丁目3番3号
(43) 公開日	平成20年9月25日(2008.9.25)	(74) 代理人	100091926
審査請求日	平成22年2月24日(2010.2.24)		弁理士 横井 幸喜
		(72) 発明者	崔 祺
			静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 技術開発センター内
		審査官	河口 展明
		(56) 参考文献	特開2007-031825(JP, A)
)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池ケース用アルミニウム合金板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、Cu：1.0超～1.8%、Mn：1.0超～1.7%、Mg：0.1～0.6%を含有し、残部がAlと不可避免的不純物からなる組成を有し、引張強度が260～350MPaの範囲にあって、導電率がIACS39%以上、且つ円相当直径0.5μm以上、10μm以下の金属間化合物粒子が面方向平均で11000～30000個/mm²分散していることを特徴とする二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板。

【請求項2】

前記組成において前記不可避不純物中のFe、Si含有量と前記Mn含有量の総量が、質量%で1.5～2.0%であることを特徴とする請求項1記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板。

【請求項3】

前記組成において、質量%で、前記不可避不純物中のFe含有量が0.6%以下、Si含有量が0.3%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板。

【請求項4】

前記組成において、さらに、ZrとCrの一種または二種を、質量%の総量で、0.05～0.2%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板。

【請求項5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成を有するアルミニウム合金材に、昇温速度 30 ~ 90 / 時間、保持温度 420 ~ 520 、保持時間 4 ~ 12 時間の条件で均質化処理を施し、

前記均質化処理を施したアルミニウム合金材を冷間加工する際に、加熱温度 460 ~ 530 、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒の中間焼鈍を施し、

前記焼鈍後に、140 ~ 250 で 2 ~ 12 時間の時効処理、または 4 日以上放置の自然時効を施すことを特徴とする二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成を有するアルミニウム合金材に、保持温度 200 ~ 300 、保持時間 1 ~ 3 時間の条件で一段目の均質化処理を行い、保持温度 420 ~ 520 、保持時間 4 ~ 12 時間の条件で二段目の均質化処理を施し、

前記二段目の均質化処理を施したアルミニウム合金材を冷間加工する際に、加熱温度 460 ~ 530 、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒の中間焼鈍を施し、

前記焼鈍後に、140 ~ 250 で 2 ~ 12 時間の時効処理、または 4 日以上放置の自然時効を施すことを特徴とする二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法。

【請求項 7】

前記焼鈍後に、圧下率 65 % 以下の最終冷間圧延を行うことを特徴とする請求項 5 または 6 記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話などの動力源となる二次電池ケース用アルミニウム合金板に関し、特にリチウムイオン二次電池ケース用アルミニウム合金板に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話などの携帯機器の電源として使用されるため、小型且つ軽量であることが要求される。こうした要求に対するものの一つとして、二次電池ケースの薄肉化が検討されている。

二次電池ケース成形は、通常多段プレスによって成形されるために、ケース材料には良好な成形性が求められる。このために、従来では純アルミニウム系 (JIS - 1000 系) または Al - Mn 系の JIS - 3003 合金などのような比較的軟質のものが用いられることが多い。二次電池は、上述材料からなるケースに電極体を入れた後に、レーザ溶接により蓋を付けて密封することで製造される。こうして製造された二次電池を携帯電話などに使用するが、放電後に充電する際、ケース内部の温度が上昇して、ケース内部の圧力が上昇する。また、携帯電話などの携帯電子機器を乗用車中に放置する場合がある。夏るとき、車内の温度 70 以上にも高くなり、電池ケース内部の圧力が大幅に上昇する。このような場合、上述した比較的軟質のケース材料で製造されたケースに大きな膨れが生じるという問題がある。この膨れの生成を抑制するために、高強度のケース材料が要求される。最近、JIS - 3003 合金に少量の Cu と Mg を添加し、強度の向上を図れた材料が用いられるようになっている。

【0003】

ところで、最近携帯電子機器の多機能化と液晶表示ウィンドの大型化により、大容量且つ長時間で使用可能な二次電池が求められている。ケース底の肉厚を減らして、より多くの電解液を充填するような努力がなされてきている。その結果、電池の内圧が上昇する一途のために、強度の更なる高いケース用材料が求められるようになっている。二次電池ケース用の材料としては既にいくつかのものが提案されている (特許文献 1 ~ 6)。

【0004】

上記特許文献 1 ~ 5 では、適量の Mn、Cu の含有、一部でさらに適量の Mg を含有す

10

20

30

40

50

ることで、 $221\text{MPa} \sim 258\text{MPa}$ という強度を得ている。また、特許文献6では、さらに成分の適量化によって 381MPa という高強度を得ている。

特許文献7では合金元素の固溶量を増加させることにより、成形後の電池ケースの強度向上を図り、導電率を $45\text{IACS}\%$ 以下としたアルミニウム合金板を得ている。

【特許文献1】特開2005-336540号公報

【特許文献2】特開2006-188744号公報

【特許文献3】特開2006-104580号公報

【特許文献4】特開2005-200729号公報

【特許文献5】特開2004-197172号公報

【特許文献6】特開2006-169574号公報

【特許文献7】特開平11-176392号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、前記特許文献1～5に示されたアルミニウム合金板は、強度が十分ではなく、前記した課題を解決することは困難である。この中で、前記特許文献5に示されたアルミニウム合金板は、さらにレーザ溶接性が顕著に劣り、溶接時の不良率がかなり高くなる問題がある。

一方、前記特許文献6に示された高強度アルミニウム合金板は十分に高い強度が得られているが、ケース成形性が劣り、成形時の不良率が高い問題がある。また、前記特許文献7に示されたアルミニウム合金板は合金元素の固溶量が増加すると、レーザ溶接性が劣り、溶接不良率が増加するという問題がある。

【0006】

本発明は、上記の問題点に鑑みて成し遂げられたものであり、その目的は、高強度且つプレス成形性、溶接性および耐膨れ性に優れた二次電池ケース用のアルミニウム合金板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板のうち、請求項1記載の発明は、質量%で、 $\text{Cu} : 1.0 \text{超} \sim 1.8\%$ 、 $\text{Mn} : 1.0 \text{超} \sim 1.7\%$ 、 $\text{Mg} : 0.1 \sim 0.6\%$ を含有し、残部がAlと不可避免的不純物からなる組成を有し、引張強度が $260 \sim 350\text{MPa}$ の範囲にあって、導電率が $\text{IACS} 39\%$ 以上、且つ円相当直径 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下の金属間化合物粒子が面方向平均で $11000 \sim 30000$ 個/ mm^2 分散していることを特徴とする。

【0008】

請求項2記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の発明は、請求項1記載の発明において、前記組成において前記不可避不純物中のFe、Si含有量と前記Mn含有量の総量が、質量%で $1.5 \sim 2.0\%$ であることを特徴とする。

【0009】

請求項3記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の発明は、請求項1または2に記載の発明において、前記組成において、質量%で、前記不可避不純物中のFe含有量が 0.6% 以下、Si含有量が 0.3% 以下であることを特徴とする。

【0010】

請求項4記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の発明は、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、前記組成において、さらに、ZrとCrの一種または二種を、質量%の総量で、 $0.05 \sim 0.2\%$ 含有することを特徴とする。

【0012】

請求項5記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法の発明は、請求項1～4のいずれかに記載の組成を有するアルミニウム合金材に、昇温速度 $30 \sim 90$ /時間、保持温度 $420 \sim 520$ 、保持時間 $4 \sim 12$ 時間の条件で均質化処理を施し、

10

20

30

40

50

前記均質化処理を施したアルミニウム合金材を冷間加工する際に、加熱温度 460 ~ 530、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒の中間焼鈍を施し、前記焼鈍後に、140 ~ 250 で 2 ~ 12 時間の時効処理、または 4 日以上放置の自然時効を施すことを特徴とする。

【0013】

請求項 6 記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成を有するアルミニウム合金材に、保持温度 200 ~ 300、保持時間 1 ~ 3 時間の条件で一段目の均質化処理を行い、保持温度 420 ~ 520、保持時間 4 ~ 12 時間の条件で二段目の均質化処理を施し、前記二段目の均質化処理を施したアルミニウム合金材を冷間加工する際に、加熱温度 460 ~ 530、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒の中間焼鈍を施し、前記焼鈍後に、140 ~ 250 で 2 ~ 12 時間の時効処理、または 4 日以上放置の自然時効を施すことを特徴とする。

10

【0016】

請求項 7 記載の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法の発明は、請求項 5 または 6 に記載の発明において、前記焼鈍後に、圧下率 65 % 以下の最終冷間圧延を行うことを特徴とする。

【0017】

以下に、本発明で規定する組成等の条件について説明する。

まず、二次電池ケース用アルミニウム合金板の構成部分について説明する。なお、以下で説明する各成分の含有量はいずれも質量 % で示される。

20

【0018】

Cu : 1.0 超 ~ 1.8 %

Cu は、固溶硬化と析出硬化に寄与する元素であり、強度とクリープ性を高めて、耐膨れ性の向上に寄与する効果があるので含有させる。ただし、Cu 含有量が 1.0 % 以下では、その効果は不十分となる。逆に Cu 含有量が 1.8 % を超えると、多段絞り成形時に割れが発生してケース成形ができなくなる。このために、Cu 含有量を 1.0 % 超 ~ 1.8 % に制限する。なお、同様の理由で下限を 1.05 %、上限を 1.70 % とするのが望ましい。

【0019】

30

Mn : 1.0 超 ~ 1.7 %

Mn は、Al - Mn 系の金属間化合物粒子を形成する元素である。適切なサイズのこの金属間化合物粒子があれば、ケース成形時に金型とアルミニウム合金板との摩擦が低下し、プレス成形性が向上する。これにより、260 MPa 以上の高強度と良好な成形性との両立ができるアルミニウム合金板の製造が可能となる。Mn 量が 1.0 % 以下では、十分な Al - Mn 系の金属間化合物粒子の形成ができないために、前記の効果が不十分となり、プレス成形性が低下する。なお、同様の理由で下限を 1.05 %、上限を 1.65 % とするのが望ましい。

【0020】

Mg : 0.1 ~ 0.6 %

40

Mg は、固溶硬化に寄与する元素であり、強度とクリープ性を高めて、耐膨れ性を向上させる効果がある。Mg 含有量が 0.1 % 未満では、その効果は不十分となり、Mg 含有量が 0.6 % を超えると、強度は更に向上するが、レーザ溶接性とプレス成形性が低下する。Mg 含有量の更に好ましい範囲は 0.25 ~ 0.45 % である。

【0021】

Mn + Fe + Si : 1.5 ~ 2.0 %

Fe と Si は、不可避不純物として存在し、強度を若干高める効果がある。また、Al - Mn 系金属間化合物粒子中に固溶して、この金属間化合物粒子の数を増やす効果がある。したがって、Fe と Si の添加量も金属間化合物粒子の数とサイズに影響を及ぼす。上記の金属間化合物粒子の制限を維持するために、Mn + Fe + Si の量を 1.5 ~ 2.0

50

%範囲に制限することが好ましい。

【0022】

Si: 0.3%以下

Siはレーザ溶接性を若干劣化させる。レーザ溶接性を満足できる場合、Si含有量を制限する必要はないが、高いレーザ溶接性を要求される場合、Si含有量を0.3%以下に制限する必要がある。さらに、0.1%以下に制限することが好ましい。

【0023】

Fe: 0.6%以下

Fe含有量は、上記のMn + Fe + Siの合計制限条件を満足したとしても、その単体添加量が高くなると、 casting時に10 μ m以上の粗大な晶出物が生成しやすくなり、プレス成形時の不良率が上昇する。このために、高いプレス成形性が要求される場合、Fe含有量を0.6%以下に制限することが好ましい。

【0024】

Zr、Crの一種又は2種: 0.05 ~ 0.2%

アルミニウム合金の場合、結晶粒微細化のために、ZrとCrを添加することが多い。本発明は、ZrとCrを必須としていないが、結晶粒微細化の効果を高め、プレス成形性を向上させるために、Zr、Crの単独添加または複合添加をすることも可能である。これらの総量は、0.05 ~ 0.2%が好ましい。0.05%未満では、結晶粒微細化の効果が不十分となり、含有量が0.2%を超えると、 casting時に粗大な晶出物が生成しやすくなって、プレス成形性を低下する。

【0025】

円相当直径0.5 μ m以上、10 μ m以下の金属間化合物粒子: 11000 ~ 30000個/mm² (面方向平均)

Al-Mn系の金属間化合物粒子のサイズと数によっても、摩擦低減の効果と成形時の割れ感受性が変化する。したがって、二次電池ケース用として製造された高強度アルミニウム合金板では、金属間化合物粒子のサイズと数が適切な範囲にあるのが望ましい。

円相当直径0.5 μ m以上の金属間化合物粒子はケース成形時の金型との間の摩擦を下げる作用がある。一方、10 μ mより大きい金属間化合物粒子は、成形時の亀裂の起点となりやすく、プレス成形時の不良率が上昇する。このために、円相当直径を0.5 ~ 10 μ mに着目する。また、10 μ m以下の粒子でもその数が多いとやはりプレス成形時の不良率が高くなる。したがって、5 μ m以上、10 μ m以下の金属間化合物の数を平均で2500個/mm²以下に制限することが好ましい。さらに、円相当直径0.5 ~ 10 μ mの金属間化合物粒子の数は11000個/mm²未満の場合、成形時の摩擦を下げる前記の作用は不十分となる。逆に30000個/mm²を超えた場合、10 μ mを超える大きな金属間化合物粒子の発生確率が高くなり、5 μ m以上、10 μ m以下の金属間化合物の数を2500個/mm²以下に制限することが難しくなる。また、Mn含有量が1.7%を超えると、10 μ mを超える粗大な金属間化合物粒子が生成しやすくなり、プレス成形性が低下する。上記金属間化合物は、Al-Mn系、Al-Mn-Fe系またはこれらを主として構成されている。

【0026】

引張強度: 280 ~ 350 MPa

また、上記の組成からなるアルミニウム合金板は、引張試験で求めた引張強度が260 MPa以上であることが好ましい。引張強度がこの範囲内であれば、本発明のアルミニウム合金板を成形した二次電池ケースに、充放電サイクル時への十分な耐膨れ性を与えることができる。しかし、引張強度は350 MPaを超えると、ケース成形時に亀裂が発生しやすくなる。同様の理由で引張強度を280 ~ 330 MPaに制限することが好ましい。

【0027】

導電率: IACS 39%以上

また、上記の組成からなるアルミニウム合金板の導電率はIACS 39%以上であることが好ましい。この範囲であれば、固溶合金元素量が十分低いために、良好なレーザ溶接

10

20

30

40

50

性が得られる。さらに、合金元素の添加量が多い場合、最終圧延後に時効処理を行うことにより、固溶合金元素が一層析出して、更なる良好なレーザ溶接性を得ることができる。この場合、IACS 43%以上の導電率が好ましい。本発明は、導電率の上限を特に規制しないが、時効処理などを十分実施してもIACS 50%以上のものが得られにくい。

以上の組成からなる本発明のアルミニウム合金板は強度が高く、耐膨れ性、プレス成形性、及び溶接性（特にレーザ溶接性）に優れたものである。

【0028】

ここで、強度とは、引張試験によって得られる引張強さという。耐膨れ性とは、二次電池の充放電サイクルを実施する際に、または二次電池を70～100の高温環境中（例えば、夏のパーキングエリアにある自動車内）に放置する際に、二次電池ケースの内部で圧力が増加したときのケースの膨れを防止できるかどうかをいう。強度が十分高くなると、充放電サイクルときのケースの膨れを防止できる。高温環境中での二次電池ケースの膨れを防止するには、高温と圧力が同時に作用するために、70～100での良好なクリープ特性が要求される。本発明のアルミニウム合金板は、高強度と高クリープ特性を備え、従来のケースの膨れを解決したものである。

【0029】

また、プレス成形性とは、形付けをプレスによって行う場合の形付けができるかどうかである。本発明のアルミニウム合金板は、プレス成形性に優れているため、二次電池ケースを良好に成形することができる。

【0030】

また、溶接性とは、二次電池ケース胴体に蓋を接合する際の溶接ができるかどうかをいい、レーザ溶接性とは、溶接をレーザによって行う場合の溶接ができるかどうかをいう。本発明のアルミニウム合金板は、溶接性に優れているため、二次電池ケースを良好に作製することができる。

【0031】

また、上記本発明のアルミニウム合金板は、負荷荷重180MPa、温度100のクリープ試験で求めた定常クリープ速度が0.000003(1/hr)以下であること、および減速クリープ段階の歪み量が0.015以下であることが好ましい。定常クリープ速度と減速クリープ段階の歪み量が前記の範囲内であれば、本発明のアルミニウム合金板を成形した二次電池ケースには、70～100の高温環境中に放置したときの十分な耐膨れ性を与えることができる。定常クリープ速度と減速クリープ段階の歪み量の下限值は、特に規定しないが、アルミニウム合金板の成分、製造方法に依存するために、本発明の成分範囲の規定値、製造条件を満足するなら、それぞれ0.00000001(1/hr)と0.001を示すことができる。

【発明の効果】

【0033】

本発明の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板は、上記本発明のアルミニウム合金組成を有し、引張強度が260～350MPaの範囲にあって、導電率がIACS 39%以上、且つ円相当直径0.5μm以上、10μm以下の金属間化合物粒子が平均で11000～30000個/mm²分散しているので、高強度且つプレス成形性、溶接性（特にレーザ溶接性）および耐膨れ性に優れた特性を示すことができる。

【0034】

さらに、本発明の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法は、上記本発明の組成を有するアルミニウム合金材に、昇温速度30～90/時間、保持温度420～520、保持時間4～12時間の条件、または、一段目を保持温度200～300、保持時間1～3時間、二段目を保持温度420～520、保持時間4～12時間とする条件で均質化処理を施すので、前記金属間化合物粒子が、上記の分布密度とサイズで析出をして、成形性を向上させる。

【0035】

さらに、本発明の二次電池ケース用高強度アルミニウム合金板の製造方法では、上記均

10

20

30

40

50

質化処理を施したアルミニウム合金材を冷間加工する際に、加熱温度 460 ~ 530 、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒の中間焼鈍を施すので、前記成分による時効硬化性を確実にもたらし、その後の時効によって優れた強度特性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明のアルミニウム合金板は以下の方法により製造することができる。

上記本発明の組成からなるアルミニウム合金は、通常は、溶解、鑄造、均質化処理、熱間圧延、冷間圧延、中間焼鈍、最終冷間圧延の各工程を経て板材とする。また、強度をさらに高めるために、最終冷延後に時効処理を施すことも可能である。

10

【0037】

上記の均質化処理においては、昇温速度 30 ~ 90 / 時間以下、保持温度 420 ~ 520 、保持時間 4 ~ 12 時間の条件で行うことが好ましい。昇温途中に Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子を析出させる。続いての 420 ~ 520 、4 ~ 12 時間の加熱保持により、 $Al-Mn$ 系の金属間化合物粒子が Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子を核生成サイトとして微細に析出して、上記の分布密度とサイズの制限条件を満足することができる。昇温速度が 30 / 時間より遅いと、析出してきた Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子は、 $Al-Mn$ 系の金属間化合物粒子が析出しはじめる前に再固溶してしまう。逆に 90 / 時間より速いと、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子が十分析出できなくなる。保持温度が 420 より低く、または保持時間が 4 時間より短いと、 $Al-Mn$ 系の金属間化合物粒子の析出が不十分となって、分布密度は低すぎることになる。逆に保持温度が 520 より高く、または保持時間が 12 時間より長くと、 $Al-Mn$ 系の金属間化合物粒子が大きくなりすぎる恐れがある。

20

【0038】

前記のような均質化処理以外に、二段均質化処理の実施も好ましい。まず、一段目の処理として、200 ~ 300 の範囲で 1 ~ 3 時間に保持して、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子を析出させる。次いで、二段目の処理として、420 ~ 520 の範囲に加熱して、一段目の処理で析出した Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子を核生成サイトとして、 $Al-Mn$ 系の金属化合物が微細に分散して析出する。こうした二段均質化処理によって、上記の分布密度とサイズの制限条件を満足することができる $Al-Mn$ 系の金属化合物粒子が得られる。一段目の処理温度が 200 より低く、または保持時間が 1 時間未満では、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子が十分析出できなくなる。逆に 300 より高く、または保持時間が 3 時間より長くと、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子が大きく成長しすぎて、分布密度が低下してしまう。二段目の処理温度と時間の制限理由は前記の一段均質化処理と同じである。

30

【0039】

上記した冷間圧延工程では中間焼鈍を行うことができる。該中間焼鈍工程においては、焼鈍温度 460 ~ 530 、保持時間 20 ~ 180 秒、冷却速度 20 ~ 200 / 秒とするのが好ましい。本発明のアルミニウム合金板は、時効硬化特性を有するものである。この時効硬化特性を生かせるようにするために、中間焼鈍時に時効硬化元素である Cu 、 Mg 等をマトリックス中に固溶させておかなければならない。焼鈍温度が 460 より低く、または保持時間が 20 秒より短くと、 Cu 、 Mg 等の固溶が不十分となるために、時効硬化特性が得られにくくなって、強度が低下する。一方、焼鈍温度が 530 より高いと局部溶融が発生する恐れがあり、プレス成形性が顕著に劣る。同様の理由のために焼鈍温度を 480 ~ 510 に制限することが一層好ましい。また、保持時間が 180 秒より長くなると、結晶粒の成長が生じるために結晶粒が大きくなって、プレス成形性が劣る。冷却速度が 20 / 秒より遅いと、冷却中に Cu と Mg が析出してしまい、強度の低下をもたらすために好ましくない。冷却速度が 200 / 秒を超えると、冷却用の設備投資が増し、生産コストが増加する。

40

【0040】

50

本発明のアルミニウム合金板の最終強度は、２種類の手法によって達成することができる。その１つは、中間焼鈍後に時効処理を施すことによって所定の強度を達成することである。この場合、時効温度と保持時間の選択では、前記引張強度が２６０ＭＰａ以上、導電率がＩＡＣＳ３９％以上の要求を満足する必要がある。このために、時効処理を１４０～２５０℃で２～１２時間の条件で実施することが好ましい。時効温度が１４０℃より低く、または保持時間が２時間より短いと、強化相 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子の析出が不十分となって、所定の強度が得られずに、導電率がＩＡＣＳ３９％よりも低くなる恐れがある。逆に時効温度が２５０℃より高く、または保持時間が１２時間より長いと、 Al_2Cu 、 Al_2CuMg 金属間化合物粒子が粗大になって、分布密度が下がって強化相として働かなくなる。

10

【００４１】

もう１つの手法は、上記中間焼鈍後に最終冷間圧延を施すことによって所定の強度を達成することである。この場合、最終冷間圧延時の圧下率を６５％以下に制御することが好ましい。圧下率が６５％を超えると、プレス成形性が劣化する。最終冷間圧延時の圧下率の下限値は特に規定しないが、但し、前記引張強度が２６０ＭＰａ以上の要求を満足する必要がある。また、この製造方法を採用するときも、導電率をＩＡＣＳ３９％以上に満足する必要がある。さらに、引張強度が２６０～３５０ＭＰａ、導電率がＩＡＣＳ３９％以上の制限条件を満足するために、時効処理と最終冷間圧延の２つの手法とを複合使用することもできる。例えば、上記最終冷間圧延後に前記時効処理を行うこと、または室温で４日以上放置の自然時効後に上記最終圧延を行うことである。

20

【００４２】

本発明のアルミニウム合金板は、プレス成形、レーザ溶接などによって二次電池ケースに成形されて使用される。この際には、優れたプレス成形性およびレーザ溶接性を示す。得られた二次電池ケースは、高い強度を有し、耐膨れ性に優れた特性を示す。

【実施例１】

【００４３】

以下に実施例および比較例によって本発明を説明する。

（実施例１）

表１は、製造された発明材１～３のアルミニウム合金板の成分組成である（残部にはその他の不純物を含む）。なお、表１中の単位は質量％である。製造されたアルミニウム合金板が表１に示す組成成分となるように配合されたアルミニウム合金の鋳塊を半連続鋳造により鋳造し、得られた鋳塊を面削して表面の不均一層を除去した。その後、６０℃/hの昇温速度で５００℃まで加熱し、８時間保持する均質化処理を行い、４００℃まで冷却して、速やかに熱間圧延を施して、厚さ７mmまたは２mmの板材とした。続いて、厚さ０.８８mmまで冷間圧延し、昇温速度１００℃/秒、保持温度５００℃、保持時間３０秒、冷却速度１５０℃/秒という条件で中間焼鈍を行った。その後、室温で１００時間放置の自然時効を施して、厚さ０.５２mmまで最終冷間圧延した。最終冷間圧延の際の圧下率は４０.９％であった。

30

また、比較例のアルミニウム合金板が表１に示す成分組成となるようにした他は、上記実施例と同様の方法により製造した。

40

【００４４】

【表 1】

No.		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zr	Cr	残部
本 発 明	1	0.07	0.37	1.04	1.17	0.38	0.00	0.01	Al
	2	0.06	0.45	1.45	1.08	0.24	0.00	0.01	Al
	3	0.06	0.42	1.22	1.39	0.32	0.01	0.01	Al
比 較 材	1	0.08	0.43	1.91	1.14	0.34	0.00	0.00	Al
	2	0.04	0.28	1.09	1.13	0.71	0.00	0.00	Al
	3	0.36	0.32	1.15	1.28	0.36	0.00	0.00	Al
	4	0.07	0.41	0.69	1.17	0.40	0.00	0.01	Al
	5	0.03	0.36	1.07	1.35	0.01	0.00	0.01	Al
	6	0.06	0.38	1.11	0.39	0.40	0.00	0.01	Al
	7	0.02	0.24	1.35	1.97	0.35	0.01	0.00	Al

10

【 0 0 4 5 】

表 2 に発明材 1 ～ 3 および比較材 1 ～ 7 の引張強度（機械的性質）、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 金属間化合物粒子の分布密度、プレス成形性、 100°C で 180 MPa 初期荷重を負荷したときの定常クリープ速度と減速クリープ段階の歪み量、導電率およびレーザ溶接性の評価結果を示した。

20

なお、金属間化合物粒子の分布密度、プレス成形性、レーザ溶接性は、以下に示す方法により求めた（以下同様である）。

【 0 0 4 6 】

（評価試験方法）

引張強度は、得られた板材から J I S 5 号試験片を採取し、J I S Z 2241 に定めた方法による引張試験を行った。

【 0 0 4 7 】

プレス成形性については、径 69.3 mm のブランク、径 40 mm 、 33 mm および 27 mm のポンチを用いて三段深絞りを行って、割れの発生がなく成形できたものを○、割れが発生したものを×とした。

30

【 0 0 4 8 】

クリープ試験は、平行部長さ 32 mm 、幅 7 mm の試験片を用い、 100°C 雰囲気中で 180 MPa 初期荷重を負荷して行った。

【 0 0 4 9 】

レーザ溶接性については、Y A G、パルスレーザ溶接機を用いて、突合せ法によって本発明のアルミニウム合金板を溶接して、割れ、溶け込み不良などの溶接欠陥がないものを○、あるものを×とした。

【 0 0 5 0 】

金属間化合物粒子の円相当径および分布密度は、圧延後の各板材からサンプルを切出して、軽く電解研磨を施した後に、板面において K E Y E N C E 社製 V K - 8500 レーザ顕微鏡によって $150 \mu\text{m} \times 117 \mu\text{m}$ のデジタル画像 10 枚を 1000 倍で撮影して、画像解析ソフト Image - Pro Plus 4.5（商標名）で解析して求めた。

40

導電率は、所定の製造工程で製造された最終板を用いて、シグマテスター S I G M A T E S T 2.067 によって 23°C の環境で測定した。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

No.		強度 (MPa)	0.5~10 μ m 金属間化合物粒子 (個/mm ²)	成形性	定常ｸﾘｰﾌﾞ 速度 (1/hr)	減速ｸﾘｰﾌﾞ 段階歪み量	導電率 IACS%	ﾚｰｻﾞｰ 溶接性
本 発 明	1	265	11053	○	0.0000004	0.0114	40.7	○
	2	342	14596	○	0.0000004	0.0076	39.7	○
	3	319	26632	○	0.0000005	0.0093	40.1	○
比 較 材	1	382	10069	×	0.0000002	0.0068	35.8	×
	2	374	9361	×	0.0000003	0.0070	37.6	×
	3	268	15239	○	0.0000006	0.0107	38.2	×
	4	235	12006	○	0.0000042	0.0161	39.8	○
	5	243	21236	○	0.0000046	0.0173	40.2	○
	6	255	5023	×	0.0000008	0.0101	41.1	○
	7	348	32054	×	0.0000002	0.0073	37.1	×

10

【0052】

(実施例2)

20

表1に示した発明材3および比較材3と同成分の鋳塊を面削して表面の不均一層を除去し、表3に示すような条件で均質化処理を行い、400℃まで冷却して、速やかに熱間圧延を施して、厚さ7mmまたは2mmの板材とした。その後の製造工程は実施例1と同じであった。即ち、厚さ0.88mmまで冷間圧延し、昇温速度100℃/秒、保持温度500℃、保持時間30秒、冷却速度150℃/秒という条件で中間焼鈍を行った。その後、室温で100時間放置の自然時効を施して、厚さ0.52mmまで最終冷間圧延した。最終冷間圧延の際の圧下率は40.9%であった。

【0053】

【表 3】

No.		合金	昇温速度 (℃/hr)	一段保持 温度 (℃)	一段保持 時間 (hr)	二段保持 温度 (℃)	二段保持 時間 (hr)
本発明	4	発明材 3 と同じ	80	220	2	450	10
比較材	8	比較材 3 と同じ	120	未実施	未実施	500	8
	9	比較材 3 と同じ	60	未実施	未実施	400	12
	10	比較材 3 と同じ	80	250	2	560	6
	11	比較材 3 と同じ	80	150	2	500	8

30

40

【0054】

表4に発明材4および比較材8~11の引張強度(機械的性質)、0.5~10 μ m金属間化合物粒子の分布密度、プレス成形性、100℃で180MPa初期荷重を負荷したときの定常クリープ速度と減速クリープ段階の歪み量、導電率およびレーザー溶接性の評価結果を示した。

【0055】

【表 4】

No.		強度 (MPa)	0.5～10 μ m 金属間化合物粒子 (個/mm ²)	成形性	定常ｸﾘｰﾌﾟ 速度 (1/hr)	減速ｸﾘｰﾌﾟ 段階歪み量	導電率 IACS%	ﾚｰｻﾞｰ 溶接性
本発明	4	324	28738	○	0.0000004	0.0087	40.9	○
比較材	8	271	9725	×	0.0000007	0.0101	38.1	×
	9	285	7108	×	0.0000006	0.0092	39.2	×
	10	267	13857	×	0.0000009	0.0105	38.6	×
	11	274	9928	×	0.0000007	0.0103	38.3	×

10

【0056】

(実施例3)

表1に示した発明材2と同成分の鋳塊を面削して表面の不均一層を除去し、昇温速度80 / hr、一段保持温度250、保持時間2時間、二段保持温度480、保持時間6時間の条件で均質化処理を施して、420まで冷却して、速やかに熱間圧延を施して、厚さ7mmまたは2mmの板材とした。さらに表5に示す条件に従って中間焼鈍、最終冷延または時効処理を施した。いずれの材料も最終板厚は0.52mmである。これに合わせるために、発明材5および比較材12~14の中間焼鈍は0.88mm厚さ、発明材6と比較材15の中間焼鈍は0.52mm最終厚さ、発明材7の中間焼鈍は0.61mm厚さで行った。

20

表6に発明材5~7および比較材12~15の引張強度、0.5~10 μ m金属間化合物粒子の分布密度、プレス成形性、100で180MPa初期荷重を負荷したときの定常クリープ速度と減速クリープ段階の歪み量、導電率およびレーザ溶接性の評価結果を示した。

【0057】

【表 5】

No.		保持温度 (℃)	保持時間 (秒)	冷却速度 (℃/秒)	最終冷間圧下率 (%)	時効温度 (℃)	時効保持時間 (hr)
本 発 明	5	520	25	180	40.9	190	4
	6	520	25	180	0	190	4
	7	520	25	150	14.8	160	8
比 較 材	12	420	25	150	40.9	190	4
	13	350	14400	0.027	40.9	未実施	未実施
	14	560	25	150	40.9	未実施	未実施
	15	420	60	150	0	190	4

30

40

【0058】

【表 6】

No.		強度 (MPa)	0.5～10 μ m 金属間化合物粒子 (個/mm ²)	成形性	定常ｸﾘｰﾌ 速度 (1/hr)	減速ｸﾘｰﾌ 段階歪み量	導電率 IACS%	ﾚｰｻﾞ 溶接性
本 発 明	5	330	25782	○	0.0000004	0.0072	44.8	○
	6	322	25361	○	0.0000005	0.0078	45.4	○
	7	326	25582	○	0.0000004	0.0068	46.2	○
比 較 材	12	273	25248	○	0.0000036	0.0167	43.7	○
	13	275	25308	○	0.0000042	0.0168	39.4	○
	14	338	25574	×	0.0000009	0.0105	38.2	×
	15	282	25325	○	0.0000035	0.0163	43.1	○

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 6 1 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
C 2 2 F	1/00	6 0 2
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 3 0 M
C 2 2 F	1/00	6 5 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 1 Z
C 2 2 F	1/00	6 2 3

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 2 C	2 1 / 0 0 - 2 1 / 1 8
C 2 2 F	1 / 0 4 - 1 / 0 5 7
H 0 1 M	2 / 0 2
C 2 2 F	1 / 0 0