

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ H01M 2/02		(45) 공고일자	2001년06월01일
		(11) 등록번호	10-0292173
		(24) 등록일자	2001년03월21일
(21) 출원번호	10-1996-0702034	(65) 공개번호	특1996-0706200
(22) 출원일자	1996년04월20일	(43) 공개일자	1996년11월08일
번역문제출일자	1996년04월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 94/01656	(87) 국제공개번호	WO 95/11527
(86) 국제출원일자	1994년10월03일	(87) 국제공개일자	1995년04월27일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 중국 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권 주장	93-287787	1993년10월22일	일본(JP)
(73) 특허권자	도요고한 가부시기가이샤 다나베 히로카즈 일본국 도쿄도 치요다구 윤방초 2-12		
(72) 발명자	오오무라 히토시 일본국 야마구찌켄 구마게군 구마게쵸 오오아자 오오꼬쵸 700-316 모리야마 히로카즈 일본국 야마구찌켄 구다마쓰시 호구또쵸 10-18 도모모리 다쓰오 일본국 야마구찌켄 히카리시 오오아자 시마따 896-1 이께따까 사토오시 일본국 야마구찌켄 구다마쓰시 니시또요이 1720-13		
(74) 대리인	박해선, 윤여범		

심사관 : 양인수

(54) 전지용 표면 처리 강판과 그 제조방법, 전지 케이스, 및 그 전지 케이스를 이용한 전지

요약

전지 케이스와 정극 합제와의 접촉 내부저항을 현저하게 감소시켜, 내알칼리 부식성이 우수하며, 전지 성능의 향상을 도모한 전지 케이스용 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 그 재료를 사용한 전지 케이스 및 그의 전지 케이스를 사용하여 제조한 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 전지 케이스 표면 처리 강판의 구성으로서, 강판을 기판으로서 전지 케이스 내면측을 이루는 면에, 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있다.

또 디프드로잉 성형등으로 제조한 전지 케이스의 내면측에는 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있다. 또한 이 전지 케이스의 내부에, 정극 합제로서 이산화 망간, 흑연, 수산화칼륨을 충전하고, 부극측 활물질로서 아연, 수산화칼륨을 충전하여 전지를 제공한다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

전지용 표면 처리 강판과 그 제조방법, 전지 케이스, 및 그 전지 케이스를 이용한 전지

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은, 전지 케이스용 표면 처리 강판, 전지 케이스 및 그것을 사용한 전지에 관한 것이다.

특히, 본 발명은 알칼리 망간 전지용의 전지 케이스에 적합한 표면처리 강판과, 그 표면 처리 강판을 사용한 전지 케이스 및 그 전지 케이스를 사용한 전지에 관한 것이다.

[배경기술]

종래, 1차 전지의 알칼리 망간 전지나 2차 전지의 니켈 카드뮴, 전지, 더욱이 최근에, 새로운 2 차 전지

로서 수요의 신장이 기대되고 있는 니켈 수소전지등 강알칼리액이 봉입된 전지 케이스에, 냉연 강대를 프레스 가공한후 바렐(barrel)도금하는 제조방법인 소위 후도금법, 혹은 니켈 도금 강대를 프레스 가공하여 전지 케이스를 제조하는 방법인 소위 선도금법이 사용되어 왔다. 그런데 알칼리 망간 전지나 니켈 카드늄 전지등의 전지케이스에, 니켈도금이 사용되는 이유는 하기와 같다.

즉, ① 이들 전지는 주로 강알칼리성의 수산화칼륨을 전해액으로 사용하기 때문에, 알칼리성에의 내부식성에 니켈이 강하다는 것, ②전지를 외부단자에 접속하는 경우, 니켈이 안정한 접촉저항을 가지고 있다는 것, ③더욱이 전지 제조시, 각 구성 부품을 용접하여 전지에 조립하는 경우나, 전압을 올리기위해 직렬로 전지를 접속하거나, 또는 많은 전류를 꺼내기위해 병렬로 접속하는 경우에 스폿트용접이 행하여 지는데, 니켈은 스폿트 용접성에도 우수하다는 이유등에 의한다.

그러나, 바렐도금법은, 가늘고 긴 원통형 전지 케이스등의 내면측에 도금하는 경우에는 케이스안에까지 도금액의 순환공급이 충분하지 않고, 도금두께가 얇고, 또한 균일하게 부착시키기 곤란한 등의 이유에서 품질의 불안정성 문제가 있었다. 한편 선도금법은 상기의 문제는 없으며, 열확산 처리된 니켈도금 강판으로 제조된 전지는 열처리에 의해 니켈도금층이 연화 및 재결정되기 때문에, 전연성이 풍부해서 내식성은 향상되지만 프레스 성형후의 정극(正極)케이스내면은 크랙이 적고 평활하기 때문에, 알칼리 망간 전지의 정극혼합제(正極混合劑)와의 밀착성 향상의 효과는 얻지 못한다는 문제가 있었다.

여기서, 알칼리 망간전지 (제2도 참조)에 있어서는, 전지 성능과 정극 케이스 (본 발명의 전지 케이스) 내면의 성질과는 큰 관계가 있다.

즉, 알칼리 망간 전지의 정극혼합제 (정극활성물질인 이산화 망간과 도전제인 흑연 및 전해질의 수산화칼륨으로 이루어 진다.)와 전지 케이스 내면과의 밀착상태가 양호할수록 전지 성능은 우수하다. 알칼리 망간 전지의 경우, 정극혼합제와 전지 케이스가 접촉하고 있음으로, 전지 케이스는 전지의 수납 용기와 동시에, 전자의 수용을 담당하는 도전체 이기도 하다.

따라서, 정극혼합제와 전지 케이스의 내면의 접촉저항이 높게되면, 전지의 내부저항이 높게 되어, 이 결과 전류가 저하하거나, 방전 지속시간이 감소하여 전지성능을 저해하게 된다. 따라서 고성능의 전지를 얻고자 하면, 정극혼합제와 전지 케이스의 내면 접촉저항을 낮게하는 것이 바람직하다.

알칼리 망간 전지는 특히 큰 전류의 발생이 요구되는 고부하 방전 성능에 있어서, 망간 전지보다 우수하나, 이 알칼리 망간 전지는 전지의 내부저항을 감소시킴으로써 보다 그의 성능을 발휘할 수 있다.

큰 전류를 발생시키기 위해 정극혼합제와 전지 케이스와의 접촉 저항을 감소시킬 목적으로 전지 케이스 내면의 표면 조도를 거칠게 하는 방법, 전지 케이스의 세로방향으로 홈을 형성하는 방법, 흑연에 바인더를 첨가한 도전제를 도포하는 방법등이 제안되어 있다 (전지 편람, 마루젠 헤이세이 2 년 발행, 84 면 참조).

정극혼합제와 전지 케이스와의 접촉 상태를 양호하게 함으로써 내부저항이 감소되며, 정극혼합제중의 흑연성분을 감하여, 정극활물질인 이산화 망간량을 증가시킴으로써 전지 용량을 보다 크게할 수도 있다.

이와 같은 전지 내부저항, 특히 전지 케이스와 정극혼합제와의 접촉상태를 양호하게 하는 것은 전지 성능상, 중요한 요소로 되어 있다.

그러나, 전지 케이스의 내면을 거칠게 하는 방법으로서 드로잉 성형의 펀치의 조도(粗度)를 거칠게 하는 방법을 사용하는 경우, 펀치의 조도를 거칠게 할 수록 성형성능이 불량화하기 때문에 어느 정도 이상은 거칠게 할 수 없다는 문제가 있다.

또 강소지의 강결정조직의 결정립을 크게 함으로써, 성형 가공후의 전지 케이스의 내면을 거칠게 하는 방법을 사용하는 경우, 근년에 주류로 되어 있는 펌프(pip) 관형 (전지 케이스의 정극 단자 부가 볼록상으로 형성되어 있다. 제2도 참조) 에서는 결정립이 크게되면, 전지 케이스의 정극 단자부가 거칠게되어 제품외관이 나쁘게 된다는 문제가 있다.

한편, 도전도료나 도전제를 전지 케이스 내면에 도포하는 경우, 내부 저항의 감소 효과는 얻으나, 전지 제조의 공정이 증가하여 비용이 높게 드는 등의 단점이 생긴다.

따라서 알칼리 망간 전지의 고성능화를 위해서는, 제조비용이 낮고, 내부저항이 낮은 전지용 재료가 요구되고 있다.

본 발명의 전지용 표면처리 강판은 이하의 어느 것인가의 구성을 가지고 있다.

- ① 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 최상면에는 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있다.
- ② 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 최상면에는 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있으며, 그의 하층에는 니켈층이 형성되어 있다.
- ③ 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 최상면에는 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되고, 그 하층에는 니켈층이 형성되어 있으며, 그의 하층에는 니켈 - 철 합금층이 형성되어 있다.
- ④ 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 최상면에는, 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있으며, 그의 하층에는 니켈 - 철합금층이 형성되어 있다.
- ⑤ 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 최상면에는, 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있으며, 그의 하층에는 철 - 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 더욱이 그의 하층에는 니켈 - 철합금층이 형성이 되어 있다.
- ⑥ 전지 케이스의 외면측을 이룬 면의 최상면에는, 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있으며, 그의 하층에는 니켈층이 형성되어 있고, 더욱이 그의 하층에는 니켈 - 철합금층이 형성되어 있다.
- ⑦ 전지케이스의 외면측을 이룬면의 최상면에는, 니켈층이 형성되어 있으며, 그의 하층에는 철-니켈 합금

층이 형성이 되어 있다.

⑧전지케이스의 외면측을 이룬면에는 니켈층이 형성이 되어 있다.

본 발명의 전지용 케이스는 상기 ① 내지 ⑧ 의 어느 것인가의 표면처리 강판을 딥 드로잉 가공하여 제조된 것이다.

본 발명의 전지는 상기의 전지 케이스를 사용하여 제조된 것이며, 이 전지 케이스내부의 정극측에, 정극혼합제 (이산화 망간 + 도전제인 흑연 + 전해액인 수산화 칼륨 용액)를 충전하고, 부극(負極)측에 부극겔 (아연입 + 전해액인 수산화칼륨용액) 을 충전한다.

이와 같은 구성에 의해, 전지의 내부저항이 낮고 단락전류가 크게 수득되며, 또한 방전지속시간도 장시간으로 수득되는 전지 성능상 우수한 특성을 얻는 효과가 있다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 표면 처리 강판의 제조 공정을 도시한 공정도이다.

제2도는 전지의 내부구조를 도시한 단면도이다.

제3도는 전지 케이스의 내면 관찰사진이다.

이하에, 본 발명을 보다 상세하게 설명기술한다.

본 발명의 표면처리 강판에 있어서, 전지 케이스의 내면측을 이룬면과 외면측을 이룬 면의 표면처리층의 구성은 상기과 같이 다른 구성으로 되어 있다. 우선, 전지 케이스의 내면측을 이룬 면의 표면처리층의 구성을 상세하게 설명한다. 내면측을 이룬 면에 있어서는 니켈 - 주석 합금층 또는 철 - 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있다. 이들의 합금층이 전지 케이스 내면에 설치되어 있는 이유는 프레스 가공시에 미소 크랙을 다수 형성시키기 위함이다.

또, 이들의합금층이 전지 케이스 내면에 설치되어 있는 다른 이유는 알칼리 망간 전지에 있어서는, 전지 케이스를 구성하는 철이 전지 케이스 표면에 노출되면, 정극혼합제와 반응하여 철산화물을 생성시켜, 전지 내부저항을 높여 전지 성능이 불량화되기 때문이다.

상기, 니켈 - 주석 합금층 또는 철 - 니켈 - 주석 합금층의 두께는 0.15 내지 3.0 μm 인 것이 바람직하다. 더욱이 바람직하게는 0.2 내지 2.0 μm 인 것이 바람직하다. 두께가 0.15 μm 미만이면, 프레스 가공시에 형성되는 미소크랙의 크기가 작고 정극혼합제와의 밀착성 향상 효과가 바람직하지 못하며, 전지 내부저항의 감소효과를 얻지 못한다. 한편 두께가 3 μm 을 초과하면, 정극혼합제와의 밀착성 향상 효과가 포화에 달하여 비경제적이다.

니켈 - 주석 합금층을 형성하는 방법은 니켈 - 주석 합금을 도금하는 방법이나 니켈 도금을 한 후에 계속하여 주석 도금을 행하여, 열처리에 의해 니켈층과 주석층을 확산시켜서, 니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 방법중 어느 방법을 사용하여도 좋다.

더욱이, 니켈 - 주석 합금층과 하지(下地) 강판과의 밀착성을 향상시켜, 표면 처리 강판 전체의 내식성을 향상시킬 목적으로, 니켈 - 주석 합금층의 하층에 니켈층 또는 / 및 철 - 니켈 합금층을 존재시키는 것도 바람직하다. 이들의 두께는 특히 지정되는 것은 아니나, 경제적 고려에서 3 μm 이하가 바람직하다.

다음에, 전지 케이스의 외면측을 이루는 면의 표면 처리층의 구성을 상세하게 설명한다. 우선 니켈층을 설치하는 이유는 하기와 같다. 즉, 전지 케이스 외면측에 필요로하게 되는 특성으로서, 외면측은 외부단자와의 접촉점점을 이루고 있으므로, 낮게 안정이된 접촉전기 저항 및 우수한 내식성을 가지고 있을 것이 요구된다.

다음에 본 발명의 표면 처리 강판의 제조공정을 제1도에 의거하여 설명한다.

[강 판]

도금원판으로서, 통상 저탄소 알루미늄 쿨드강이 적합하게 쓰인다. 또한 니오브, 보론, 티탄이 첨가된 비시효성 극저탄소강도 쓰인다. 통상, 냉간 압연후, 전해정정, 소둔, 조질압연한 강대를 도금원판으로 한다.

[니켈 도금]

상기 도금 원판을 알칼리 전해 탈지, 수세척, 황산 또는 염산의 산세척 (전해 또는 침지) 및 수세척의 전처리를 행한 후, 니켈 도금을 행한다.

니켈 도금의 욕은 본 발명에서는, 와트욕(Watt bath), 슬퍼민산욕, 염화욕등 공지의 도금욕이 어느 것이라도 상관없다.

더욱이 니켈 도금의 종류에는 무광택 도금법, 반광택도금법, 광택도금법등이 있으나 어느 것이라도 상관 없다.

이들중 광택 도금법을 사용하는 경우는, 전지 특성의 향상이 특히 기대된다. 광택도금법은, 니켈 도금욕에 황을 함유하는 유기 화합물 (벤젠술폰산나트륨, 파라톨루엔술폰아미드등의 벤젠술폰산 유도체 또는 사카린) 을 첨가하여 도금층의 미세결정화와 평활화 작용에 의하여 광택을 부여시키는 것이며, 동시에 도금층은 현저하게 경질화 한다.

여기서 말하는 광택 도금법이란, 강판 소지상에, 1) 직접 광택 도금을 시행하는 경우, 2) 우선, 무광택 도금을 시행하고, 그 위에 광택 도금을 시행하는 경우, 3) 우선, 반광택 도금을 시행하고, 그 위에 광택 도금을 시행하는 경우, 의 어느 것을 사용하여도 좋다.

광택니켈 도금 위에 주석 도금을 시행한 후 열 처리하면, 프레스 가공시에 광택 니켈 도금층에도 인편

(鱗片 ; scaly) 형의 크랙이 형성되어, 니켈 - 주석 합금층에 형성되는 미소크랙과 아울러 크랙이 많이 발생함으로써 바람직하다. 즉 크랙 밀도가 증가하므로 바람직하다.

본 발명에서는 강판의 양면 또는 편면에 상기 1) 내지 3) 중 하나의 니켈 도금을 행한다.

전지 케이스 외면측을 이루는 면에 니켈 도금 두께는 0.5 내지 5 μm 의 범위로 하며, 1 내지 4 μm 이 바람직하게 사용된다. 강판의 편면측에만 도금하는 경우에는 전지 케이스의 외면측을 이루는 면에 시행한다.

전지 케이스 내면측을 이루는 면에 니켈 도금 두께는 0.5 내지 4 μm 의 범위가 바람직하고 1 내지 3 μm 의 범위가 전지 성능 효율 효과와 경제성과의 조화의 관점에서 적합하게 쓰인다.

상기 니켈 도금 두께가, 전지 케이스 내면에 있어서 0.5 μm 미만의 경우는 니켈 도금층중에 존재하는 핀홀이 많아지고, 전지의 내부액인 알칼리 액중에서의 철 (강판) 의 용출과 철산화물 형성이 많게 되어 바람직하지 않다. 또 전지 케이스의 외면에 있어서는, 내식성을 불량화시키는 경향이 강하게 되어, 바람직하지 않다.

[주석도금]

상기 니켈 도금에 이어서, 전지 케이스의 내면측 또는 양면에 주석 도금을 시행함.

주석 도금의 욕 조성은 통상 사용되고 있는 산성욕, 알칼리욕의 어느 것을 사용하여도 좋으나, 본 발명에서는 황산 제 1 주석욕 혹은 페놀술폰산욕이 바람직하게 쓰인다.

이 주석 도금층의 형성에 있어서는 다음의 관점에서 주석 도금량이 결정이 된다.

즉, 본 발명에 있어서는, 니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 열처리에 있어서, 주석 도금층 모드를 니켈 - 주석 합금층으로 변화시킬 필요가 있다.

주석 도금층이 잔존하면, 주석이 알칼리 전지의 전해액인 수산화칼륨에 용해되어 수소가 발생하여, 전지 성능이 손실되기 때문이다.

그 때문에 열처리 주석 도금층을 모두 니켈 - 주석 합금화시키기는 것이 필요하다.

즉, 열처리공정에 있어서 온도 700 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 가열하면, 니켈과 주석과의 합금조성은 주로 Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 로 구성이 된다. 이들의 조성중, 니켈에 대하여 가장 주석의 비율의 적은 것은 Ni_3Sn 이므로 Ni_3Sn 의 주석의 비율 (Ni : Sn 의 원자량비는 3 : 1)보다 적은량의 주석을 도금하면, 주석은 모두 니켈과 합금화하게 된다. 즉 주석 도금량은 니켈 도금량에 대하여 적어도 3 배의 원자량비 이하로 하면 좋다.

여기서, 주석의 원자량은 118.6 이고, 니켈의 원자량은 58.7 이므로, 니켈의 도금량에 대하여, 주석의 도금량의 비율을 다음의 계산식에 표시한 바와 같이 약 0.67 로 하면, Ni : Sn 의 원자량비는 3 : 1 로 된다.

즉, 주석의 도금량 / 니켈의 도금량의 비율 = $118.6 \div (58.7 \times 3) = \text{약 } 0.67$ 값 (= 약 0.67) 이상의 비율로 주석 도금층이 형성되어 있으면, 합금화 처리 (열처리)에 있어 합금층을 형성하는 니켈이 부족하기 때문에, 주석 도금층은 금속 주석의 그대로 잔존함으로써 본 발명에서는 바람직하지 않다.

다시말하면, 니켈의 도금량을 주석의 도금량의 약 1.48 배 (= 1 / 약 0.67 : 상기 값 0.67 의 역수) 이상으로 하면, 열처리 공정에서 주석은 모두 니켈 - 주석 합금으로 합금화되어, 주석 단독으로 존재하지 않게 되어, 전지 성능상 바람직하다 (니켈 - 주석 합금 도금 . . . 니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 제 2 의 방법).

상기에 기술한 것은, 니켈 - 주석 합금을 형성시키는 방법으로서, 니켈 도금층 형성후에 주석 도금층을 형성시켜, 그 후에 열처리하여 니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 제 1 의 방법이다.

다음에 또 하나의 형성 방법으로서, 강판상에 직접 니켈 - 주석 합금 도금을 시행하는 방법도 있다.

이 방법을 사용하여 추가로 열처리를 행하면, 전지 성능상, 단락전류가 향상한다.

다음에, 상기 니켈 - 주석 합금을 시행하는 경우에 기판으로 사용되는 강판은 다음의 2 종류의 것으로 부터 적절히 선택된다.

① 냉연 강판

② 미리 니켈 도금을 시행한 강판

상기한 바와 같이, 니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 방법을 2 가지 기술하였으나, 본 발명에서는, 제 1 의 방법, 제 2 의 방법의 어느 것의 방법을 사용하는 경우에도, 도금 후 열처리를 한다.

그 이유는, 전지 케이스의 외면에 상당하는 면에 형성된 니켈 도금층의 재결정화 및 연질화 (전지 케이스의 내식성 향상에 기여한다) 를 도모할 수가 있기 때문이다.

다음에 후술한 니켈 - 주석 합금 도금법 (니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 제 2 의 방법)을 상세하게 설명한다.

니켈 - 주석 합금 도금욕에는, 염화물 - 플루오르화물욕이나 피로인산욕이 사용된다.

또한, 이 니켈 - 주석 합금층을 냉연 강판의 편면에만 형성하여도 좋고, 양면에 형성할 수도 있다.

표면 처리 강판의 일측면에 형성되는 니켈 - 주석 합금 도금의 두께는 타측면에 형성되는 두께와 다르다. 즉, 전지 케이스의 내면측으로 되는 면에는 0.15 내지 3.0 μm 이 바람직하고, 전지 케이스의 외면측으로 되는 면에는 내식성과 접촉전기 저항의 관점에서 0.15 내지 1.5 μm 의 범위인 것이 바람직하다.

[열처리]

니켈 - 주석 합금층을 형성시키는 제 1 의 방법에서는, 양면에 니켈 도금 처리를 행하고 계속하여 적어도 편면에 주석 도금을 시행한 후 니켈 - 주석 합금화의 열처리를 행한다. 또한 양면에 니켈 도금을 행하여 열처리를 시행한 후에, 적어도 편면에 주석 도금을 행하고, 그후, 추가로 니켈 - 주석 합금화의 열처리를 행한다. 혹은 냉연 강판 또는 미리 니켈 도금을 시행한 위에, 니켈 - 주석 합금을 시행하여(제 2 의 방법), 열처리를 한다.

이 열처리는, 비산화성 또는 환원성 보호 가스 분위기하에서 행하는 것이 표면의 산화 막 - 형성을 방지하기 때문에 바람직하다. 열처리 온도는 니켈 - 주석 합금화 처리의 경우, 200 ℃ 정도로 합금화 한다.

니켈 - 주석 합금화 처리와 동시에 니켈 도금층과 철소지(강판)와의 사이에, 니켈 - 철 확산층을 형성시켜, 도금 층 특히 전지 케이스 외면의 내식성을 향상시키려 하는 경우에는 확산층의 형성에 450 ℃ 이상이 필요하게 된다.

구체적으로는, 가열온도는 450 내지 850 ℃, 가열 시간은 30 초 내지 15 시간의 범위에서 처리된다.

강판을 열처리 하는 방법으로서, 박스형 소둔법과 연속 소둔법이 있으나, 본 발명에서는 그의 어느 것의 방법에 의하여도 좋고, 연속소둔법에서는 600 내지 850 ℃ × 30 초 내지 5 분, 박스형 소둔법에서는 450 내지 650 × 5 내지 15 시간의 열처리 조건이 바람직하다.

더욱이, 본 발명에서는, 하지(下地)의 강판과 니켈 도금층과, 주석 도금층과의 사이에서 철 - 니켈 - 주석 합금층(3 원소 성분)을 형성시킬 수도 있으나, 이 경우는 니켈 도금 후, 주석 도금을 시행하여, 비교적 고온도에서 장시간 열처리 함으로써, 3 원소 성분을 상호 확산시킨다.

[조질압연]

조질압연을 행하는 목적은 니켈 도금후의 열처리에 기인하여 발생하는 스트레처 스트레인(stretcher strain)을 방지하기 위한 것이다.

또 조질 압연을 행하는 다른 목적은 최종 마무리 압연으로써, 조질압연에서 사용하는 워킹롤러의 표면 거칠음을 변경함으로써, 광택 마무리나 무광택(dull) 마무리 등의 목적하는 표면 거칠음 또는 표면 외관을 얻을 수가 있다.

이하에 실시예에 의하여 본 발명을 더욱이 상세하게 설명한다.

[표면처리 강판의 제조]

[실시예 1]

판두께 0.25 mm 의 냉연·소둔 작업을 거친 저탄소 알루미늄 킬드강판을 도금원판으로서 사용하였다. 도금 원판의 강의 화학 조성은 하기와 같다.

C : 0.04 % (% 는 중량 % 를 표시함, 이하 모두 같다). Mn : 0.19 %, Si : 0.01 %, P : 0.012 %, S : 0.009 %, Al 0.064 %, N : 0.0028 %

상기 강판을 하기의 조건에서 알칼리 전해 탈지(脫脂)하였다.

[알칼리 전해 탈지]

전해조건 ;

욕조성 : 가성소다 30 g / l,

전류밀도 : 5A / dm² (정극처리) × 10 초

5A / dm² (부극처리) × 10 초

욕온 : 70 ℃

그후, 황산 산세척(황산 50 g / l, 욕온 30 ℃, 20 초 침지)을 행한후, 하기의 조건에서 니켈 도금을 행하였다.

[니켈 도금]

욕조성 : 황산니켈 320 g / l

붕산 30 g / l

염화니켈 40 g / l

라우릴 황산 소다 0.5 g / l

욕온 : 55 ± 2 ℃

pH : 4.1 내지 4.6

교반 : 공기교반

전류밀도 : 10 A / dm²

애노드 : 니켈 펠렛(티탄 바스켓(basket)에 니켈 펠렛(pellet)을 충전하고, 그 바스켓을 폴리프로필렌 백(bag)으로 덮는다).

상기의 조건에서 편면 및 양면에 무광택 니켈 도금을 행하며, 상기 조건에서 전해 시간을 변화시켜 니켈

도금 두께를 변화시켰다.

계속하여, 니켈 도금의 편면 및 양면에 하기 조건에서 황산 제 1 주석 도금욕으로 주석 도금을 행하였다.

[주석도금]

욕조성 : 황산 제 1 주석 30 g / l

페놀술폰산 60 g / l

에톡시화 α 나트륨 5 g / l

욕온 : 55 ± 2 °C

전류밀도 : 10 A / dm²

애노드 : 주석판

상기 조건에서 전해시간을 바꾸어서 니켈 도금 및 주석도금의 도금두께가 다른 샘플을 몇 종류 제작하였다.

다음에 니켈 도금, 주석도금에 인가하여, 니켈 - 주석 합금화의 열처리를 하기의 조건에서 행하였다. 분위기는 하기와 같았다.

수소 6.5 %, 잔부질소가스, 노점 -55 °C 의 보호가스를 사용하였다.

균열온도, 균열시간을 변화시켜서, 몇가지의 표면 처리강판의 샘플을 제작하였다. 이와 같이하여 제작한 샘플을 표 1 중에 샘플 1 내지 10 에 표시함.

표 1 중에 있어서, 니켈 도금층, 니켈 - 철합금층 및 니켈 - 주석 합금층의 두께의 측정은, GDS (글로 (Glow)방전발광분광분석)에 의하여 측정하였다.

니켈 도금층의 위에 주석 도금을 시행한 후, 열처리한 샘플을 X 선 회절 분석 및 GDS (글로방전발광분광 분석)에 의해 표면 분석을 실시한 결과, 니켈 주석 합금이 생성하는 것을 알았다. 즉 니켈 도금 두께 2 μ m 를 시행한 후, 그위에 주석도금 0.75 μ m 의 도금을 행하고, 계속 500 °C \times 6 시간의 열처리를 행하였다.

X 선 회절 결과, 니켈 - 주석의 2 층 도금에 의해, 니켈 - 주석 합금이 생성하여, 그 조성은 주로 Ni₃Sn 으로 이루어진 것이 발견되었다.

열처리에 의해 도금층이 경화하는 원인은 이들의 금속간 화합물이 석출하는 것에 의한 것이라고 생각된다.

300 °C \times 6 시간의 열처리 경우에는, 주로 Ni₃Sn₂ 이 형성되며, 열처리 온도가 고온일수록 합금 조성중의 니켈 성분이 많고, 저온도에서는 주석성분이 많은 합금층이 형성되는 것을 알았다. 또한 200 °C \times 1 시간의 열처리에 의하여도 니켈 - 주석 합금층이 생성되는 것을 GDS (글로방전발광분광분석)에 의하여 확인하였다.

[실시에 2]

실시에 1 과 같은 도금원판을 사용하여, 반광택 니켈 도금을 시행하고, 그후 광택 니켈도금을 시행한 후, 더욱이 실시예 1 과 같은 주석도금의 조건에서 주석 도금을 한 다음, 계속 열처리와 조질 압연을 행하여 표면 처리 강판을 제작하였다.

표면 처리 강판의 제작은, 실시예 1에 표시한 바와 같은 조건에서 알칼리 전해 탈지 및 황산 산세척을 행한 후, 하기 조건에서 양면에 반광택을 시행하고, 그후 광택 니켈 도금을 편면에 시행하였다.

1) 반광택 니켈 도금

욕조성 : 황산니켈 300 g / l

붕산 30 g / l

염화니켈 45 g / l

라우릴황산소다 0.5 g / l

시판반광택제 1.5 ml / l

(불포화 알코올 불포화 카르복시산계)

욕온 : 50 ± 2 °C

pH : 4.0 - 4.5

교반 : 공기교반

전류밀도 : 15A / dm²

2) 광택니켈 도금

1) 의 반광택 니켈 도금에 계속하여 하기의 조건에서 광택도금을 행하였다.

욕조성 : 황산니켈 300 g / l

붕산 30 g / l
 염화니켈 45 g / l
 라우릴황산소다 0.5 g / l
 시판광택제 1.0 ml / l

(벤젠 술폰산 유도체)

욕온 : 60 ± 2 °C

pH : 4.3 - 4.6

교반 : 공기교반

전류밀도 : 10A / dm²

상기의 조건에서, 편면에는 반광택 니켈 도금만을 시행하고, 타면에는 반광택 니켈 도금의 위에 광택니켈 도금을 시행하였다.

전해시간을 변화시켜서, 니켈 도금 두께를 변경한 샘플 몇 종류를 제작하였다.

이와 같이하여 샘플을 표 2 중에 샘플 11 내지 14 로 표시함.

[실시에 3]

[니켈 - 주석 합금 도금]

실시에 1 과 같은 도금원판을 사용하여, 실시에 1 과 같은 조건으로 무광택 니켈 도금을 시행하고, 그후, 염화물 - 플루오로화물을 사용하여 니켈 - 주석 합금 도금을 시행하였다. 니켈 - 주석 합금의 도금 조건은 하기와 같다.

욕조성 : 염화 제 1 주석 50 g / l
 염화니켈 300 g / l
 플루오르화나트륨 30 g / l
 산성플루오르화암모늄 35 g / l

욕온 : 65 °C

pH : 4.5

전류밀도 : 4A / dm²

정극은, 주석을 28% 함유한 니켈 - 주석 합금 애노드 를 사용하였다. 전해시간을 변화시켜서, 니켈 - 주석 합금 도금 두께를 변화시킨 샘플을 몇 종류를 제작하였다. 이와 같이하여 제작한 샘플을 표 3 중에 샘플 15 내지 18 에 표시함.

[전지 케이스의 설명]

다음에, 상기 표면 처리 강판을 사용한 전지 케이스의 제작에 대하여 설명한다.

본 발명의 전지 케이스는, 상기와 같이하여 제작한 표면 처리 강판을 프레스를 사용하여 딥 드로잉 성형하여, 전지 케이스를 제작한다.

본 발명자들은, 상기의 표면 처리 강판을 사용하여 알칼리 건전지용의 전지 케이스에 적용하면, 전지 성능은 종래의 전지 케이스 보다도 우수한 것을 발견하였다.

[전지 케이스 내면의 구성]

알칼리 망간 전지의 내부 저항의 대소는 도전제인 정극혼합제중의 흑연과 전지 케이스 내면의 접촉을 여하히 높이는 가에 좌우된다. 즉 요철의 마이크로 크랙이 있는 쪽이, 정극혼합제와 전지 케이스내면의 접촉 면적이 넓게 되기 때문에, 접촉 저항이 낮고, 또한 밀착력도 높아져 전지의 내부 저항이 내려가는 것이라고 생각이 된다.

그런데 이 내부 저항이 낮아지는 이유는 니켈 - 주석 합금층이 대단히 경질이며, 프레스 성형에 의해, 크랙을 생기게 하는 결과, 정극혼합제와의 밀착성이 대단히 향상되기 때문이라고 생각이 된다. 이것을 확인하기 위해 종래 및 본 발명의 전지 케이스 내면을 현미경으로 비교 관찰하였다.

그 결과를 제3도의 사진 (a)도 및 (b)도에 도시하였다. 사진 (a)도는, 통상의 니켈 도금 강판을 전지 케이스에 프레스한 종래의 케이스 내면이며, 케이스의 세로 방향에만 요철이 관찰이 된다.

사진 (b)도는 냉연 강판에 순서대로 2 μm 의 니켈, 0.4 μm 의 주석을 도금하여, 500 °C × 6 시간의 열처리를 행하여 니켈 - 주석 합금층을 형성시켜서, 이것을 프레스 성형한 본 발명의 전지 케이스의 내면이며, 세로 및 가로로 수미크론의 미소한 크랙이 다수형성되어 있는 것이 관찰이 된다. 이 세로 및 가로에 형성된 미소크랙내에, 흑연 입자를 함유한 정극혼합제가 들어가, 전지 내부 저항을 감소시킨 것이라고 생각이 된다.

프레스 성형한 케이스의 내면에 미소크랙이 다수 발생하는 이유는, 니켈 - 주석 합금층은 단단하고 취성을 가지기 때문이라고 생각이 된다.

이 단단하고 취성을 가지기 때문이라는 사실은 다음의 실험에서 확인하였다.

즉, 냉연강판에, 니켈을 2 μm 의 두께로 도금하고 더욱이 그위에 주석을 1.6 μm 이 두께로 도금하여 500 $^{\circ}\text{C} \times 6$ 시간의 열처리를 하였다.

표층의 경도를 마이크로 픽커스 경도 측정기 (하중 10 g) 를 사용하여 측정한 바 860 의 값을 표시하였다.

이것에 대하여, 반광택 니켈을 2 μm 의 두께의 도금한 것의 표층 경도는 355 이며, 니켈을 2 μm 의 두께에 도금한 후, 상기와 동일하게 500 $^{\circ}\text{C} \times 6$ 시간의 열처리를 한 경우는 195 의 값을 표시하였다.

이 사실에서, 전 2 자 (반광택 니켈 도금을 한 것 뿐인 것 및 더욱이 그후 열처리를 시행한 것) 보다도, 니켈의 위에 주석을 도금하여 열처리를 한 것의 것이 현저하게 단단하게 된 것을 알 수 있다.

[전지 케이스 외면의 구성]

본 발명은 전지 케이스 외면의 표면 처리층의 종류를 특별히 한정하는 것은 아니나, 전지 케이스 외면은 접촉 전기저항이 낮고, 장시간에 걸쳐 변화하지 않아야 하기 때문에, 니켈 도금층을 형성시키는 것이 바람직하다.

더욱이 본 발명에서는, 니켈 도금층의 위에, 니켈 - 주석 합금층을 설치하는 것도 적합하게 사용이 된다. 이 합금층은 상기와 같이, 대단히 단단하여 굽힘에 대한 내성이 개선되기 때문이며, 특히 니켈 도금후 열처리 하여 내식성을 향상시키는 경우, 니켈 도금층의 연질화에 의해 프레스 공정이나 전지 제조 공정중에 흠이 생기기 쉽다는 결점을 보충할 수가 있다. 전지 케이스 외면측은, 접촉 전기 저항이 낮을 것이 필요하며, 니켈 - 주석 합금을 도금함으로써 접촉 전기저항을 낮게 할 수가 있다. 즉, 니켈 도금 두께 2 μm 를 시행한 후, 그위에 주석 도금 0.75 μm 의 도금을 행하고, 계속하여 500 $^{\circ}\text{C} \times 6$ 시간의 열처리를 행한 경우의 4 단자법에 의한 전지 접촉 저항치는 1.8 m Ω 를 표시하였다. 한편, 니켈 도금 두께 2 μm 를 시행한 그대로의 경우의 전기접촉 저항치는 3.5 m Ω 이며, 이 니켈 - 주석 합금층은 전기 접촉 저항치가 낮은 표면 처리층인 것을 알 수 있다.

전기 케이스의 외면에 형성이 되는 니켈 도금층의 두께는 0.5 내지 5 μm 이며, 바람직하게는 1 내지 4 μm 이 적합하다. 이 니켈 도금층은 내식성을 향상시키기 위해서 열처리에 의해 철 - 니켈 확산층으로 하는 것이 바람직하다.

한편, 니켈 - 주석 합금층을 내면측으로 설치하는 경우에는, 이 합금층의 두께는 0.15 내지 3 μm 이 적당하다. 바람직하게는 0.2 내지 2 μm 이다.

또, 니켈 - 주석 합금층을 외면측으로 설치하는 경우에는 이 합금층의 두께는 0.15 내지 1.5 μm 이 적당하다.

[전지 케이스 제작 방법의 설명]

상기의 표면 처리 강판을 사용하여, 단 3 형 (JIS 의 LR - 6) 알칼리 망간 전지의 전지 케이스를 드로잉 성형 가공에 의하여 제작하였다.

상기 표면 처리 강판을 블랭크에 천공 가공하고, 이어서 전지 케이스 개구단위 트리밍을 하여, 8 공정의 드로잉 프레스 가공으로, 케이스 길이 49.3 mm, 케이스 외경 13.8 mm 의 통형 케이스를 제작하였다.

[전지의 제조]

상기와 같이하여 전지 케이스를 제작한 후 다음과 같이하여 단 3 형 (LR 6) 알칼리 망간 전지를 제조하였다.

우선 이산화 망간과 흑연을 중량비로 10 : 1 의 비율로 채취하여, 이것에 수산화칼륨 (8 mol) 를 첨가 혼합하여 정극혼합제를 제작하였다. 이어서, 이 정극 혼합제를 금형중에서 가압 프레스하여, 소정 치수의 도넛 형상의 정극혼합제 필렛을 제작하여 전지 케이스내에 삽입 압착하였다.

다음에, 부극 집전 봉을 스폿용접한 부극판을 전지 케이스내에 장착하기 위해서 전지 케이스 개구단의 하부의 소정위치를 넥인(necked-in) 가공하였다.

이어서 비닐론제 부직포로 이루어진 세퍼레이터를 전지케이스에 압착한 필렛의 내주를 따라서 삽입하여, 입상 (granular) 아연과 산화아연을 포화시킨 수산화칼륨으로 이룬 부극 겔을 전지 케이스내에 삽입하였다.

더욱이 부극판에 절연체의 가스켓트를 장착하여, 이것을 전지 케이스내에 삽입한 후 코오킹 가공을 행하여 알칼리망간 전지의 완성품을 제작하였다. 흑연을 전지 케이스의 내면에 도포하는 경우는 흑연 80 부 (중량) 로 열경화성 에폭시 수지 20 부 (중량) 을 메틸에틸게톤으로 희석하여, 전지 케이스 내면에 에어스프레이한 후 150 $^{\circ}\text{C} \times 15$ 분 건조시킨다.

상기의 방법에 의해 제작한 3 형 알칼리 망간 전지를 실온에서 24시간 방치하여, 전지 성능을 측정하였다. 더욱이 시간경과에 따른 변화를 보기 위해 온도 60 $^{\circ}\text{C}$, 습도 90 % 의 항온 항습 챔내에 1 개월 (30일) 보존후, 전지 성능을 측정하였다.

전지 성능은 교류 인피던스 (주파수 1 KHz) 에 의한 내부 저항치 (m Ω), 1 m Ω 부하시의 단락 전류치 (A) 의 2 항목으로 평가하였다. 측정온도는 모두 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 행하였다.

이 평가 결과를 표 5 에 표시함.

[비교예]

실시에 1 에 기재한 것과 같은 조건에서, 니켈 도금을 하고, 그후 열처리를 행하여 비교예의 시료를 제작하였다. 이 시료로 실시에 1 에 기재한 것과 같은 방법에 의해 알칼리 건전지를 제작하였다. 그리고 실시

에 1 과 같은 방법으로 전지 성능 평가를 행하였다. 이 거로가를 표 4 의 샘플 19 내지 26 에 표시함.

샘플 19 내지 21 은 실시예 1 에 대응한다. 이중 19 내지 20 은 전지 성능 시험에 있어서 어느 것도 실시예 1 에 표시한 결과보다도 초기의 내부 저항치가 크다. 또 본 발명 실시예에 비해, 단락 전류치도 2 또는 3A 정도 낮은 값을 나타낸다. 또한 샘플 21 은 케이스 내면에 흑연을 도포한 예를 표시한 것이며, 실시예 1 의 샘플 9, 10 에 대응하는 것이다. 그러나, 본 발명의 실시예보다도 내부 저항치는 높고 단락전류치도 낮은 값을 나타낸다.

다음에, 샘플 22 내지 24 는 실시예 2 에 대응한다. 이중, 22, 23 은 샘플 11, 13 에 비해 내부 저항의 값이 크고, 단락 전류의 값이 낮다.

흑연을 도포한 샘플 24 는 대응하는 샘플 12, 14 에 비해 내부 저항의 값이 크고, 단락 전류의 값이 낮다.

또한, 샘플 25 또는 26 은 실시예 3 에 대응한다. 이중 샘플 25 는 샘플 15 에 비해 내부 저항의 값이 크고, 단락 전류의 값이 낮다. 또 샘플 26 은 샘플 16에 비해 내부저항의 값이 크고, 단락 전류의 값이 낮다.

[산업상의 이용 가능성]

이상과 같이, 본 발명의 전지 케이스용 표면 처리 강판은, 강판을 기판으로 하여 전지 케이스 내면측을 이루는 면에 니켈 - 주석 합금층이 형성이 되어 있으므로, 전지 케이스로서 사용한 경우에, 정극혼합제와의 접촉 내부 저항을 현저하게 감소시켜, 내 알칼리 부식성에 우수하다는 효과를 가져온다.

또 본 발명의 딥 드로잉 성형등으로 제조된 전지 케이스는, 상기 표면 처리 강판을 사용한 것이므로, 전지 케이스 내면측에 있어서는 내부 저항이 낮고, 단락 전류의 값이 크게 되어, 전지 케이스 외면측에 있어서는 접촉저항이 낮다는 우수한 특성을 가진다.

더욱이 그것을 사용한 본 발명의 전지는 내부저항이 낮고 단락 전류가 큰 우수한 전지 성능이 얻어진다.

[표 1]

샘플 No	도금의 종류		도금 두께		도금후의 열처리조건		단 면 구 성			
			Ni μm	Sn μm	가열온도 $^{\circ}\text{C}$	가열시간 분	Fe-Ni 확산층 μm	Ni 층 μm	Ni-Sn 합금층 두께 μm	Fe-Ni-Sn 합금층 두께 μm
실시예 1	1	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.8	0.09	500	360	1.86	0.43	0.16	-
		외면측 Ni-Sn 합금화처리	1.9	0.10			1.75	0.40	0.17	-
	2	내면측 Ni-Sn 합금화처리	2.0	0.15	500	360	2.25	0.28	0.32	-
		외면측 Ni-Sn 합금화처리	2.0	0.74			1.96	0.15	0.60	-
	3	내면측 Ni-Sn 합금화처리	0.5	0.36	500	360	0.53	-	0.61	-
		외면측 Ni 도금	2.0	-			1.96	0.95	-	-
	4	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.1	0.73	500	360	0.93	-	1.09	0.1
		외면측 Ni 도금	1.8	-			1.9	0.8	-	-
	5	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.9	0.74	300	360	-	1.7	0.73	-
		외면측 Ni 도금	2.0	-			-	1.8	-	-
예 1	6	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.9	0.76	600	360	4.41	0.28	0.81	0.40
		외면측 Ni-Sn 합금화처리	4.8	0.75			5.40	0.15	0.60	-
	7	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.9	1.52	500	360	1.25	-	0.70	-
		외면측 Ni 도금	2.0	-			2.02	0.9	-	-
	8	내면측 Ni-Sn 합금화처리	3.9	2.53	500	360	2.35	-	2.98	-
		외면측 Ni-Sn 합금화처리	4.0	1.49			1.03	2.83	1.80	-
	9	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.0	0.38	500	360	1.34	-	0.65	-
		외면측 Ni 도금	3.0	-			2.43	1.63	-	-
	10	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.9	0.35	500	360	1.58	-	0.61	-
		외면측 Ni 도금	2.2	-			2.13	0.90	-	-

[표 2]

샘플 No	도금의 종류		도금 두께			도금후의 열처리조건		단 면 구 성			
			반광택 Ni μm	광택 Ni μm	Sn μm	가열온도 $^{\circ}\text{C}$	가열시간 분	Fe-Ni 확산층 μm	Ni 층 μm	Ni-Sn 합금층 두께 μm	Fe-Ni-Sn 합금층 두께 μm
실시예 2	11	내면측 Ni-Sn 합금화처리	0.9	1.2	0.09	500	360	1.85	0.42	0.15	-
		외면측 Ni 도금	2.2	-	-			1.72	0.38	-	-
	12	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.0	1.1	0.35	500	360	1.84	0.43	0.60	-
		외면측 Ni 도금	2.2	-	-			1.73	0.39	-	-
예 2	13	내면측 Ni-Sn 합금화처리	0.5	1.5	0.70	500	360	1.78	0.40	1.08	-
		외면측 Ni 도금	2.3	-	-			1.72	0.38	-	-
	14	내면측 Ni-Sn 합금화처리	1.0	1.9	2.6	400	300	0.00	2.90	2.94	-
		외면측 Ni 도금	2.3	-	0.72			-	-	1.28	-

[표 3]

샘플 No	도금의 종류		Ni	Ni-Sn 합금	열 처 리		단면구성 및 그의 두께			
			도금두께 μm	도금두께 μm	가열온도 ℃	가열시간 분	Fe-Ni 확산층 μm	Ni 층 μm	Ni-Sn 합금 층두께 μm	
실	15	내면측	Ni-Sn 합금도금	1.0	0.17	550	300	-	-	0.20
		외면측	Ni 도금	2.5	-			2.3	1.4	-
시	16	내면측	Ni-Sn 합금도금	2.1	1.10	500	480	2.0	0.9	1.10
		외면측	Ni 도금	2.0	-			2.3	0.8	-
예	17	내면측	Ni-Sn 합금도금	1.9	2.03	500	480	2.03	1.89	2.43
		외면측	Ni 도금	3.2	-			2.5	1.8	-
3	18	내면측	Ni-Sn 합금도금	1.5	2.93	550	300	-	-	3.30
		외면측	Ni 도금	2.3	-			2.4	0.8	-

[표 4]

샘플 No	도금의 종류		도금 두께		도금후의 열처리조건			단 면 구 성			
			Ni μm	Sn μm	유무	가열온도 $^{\circ}\text{C}$	가열시간 분	Fe-Ni 확산층 μm	Ni 층 μm	Ni-Sn 합금층두께 μm	Fe-Ni-Sn 합금층두께 μm
비 교 예	19	내면측	Ni 도금	1.1	-	무	-	-	1.1	-	-
		외면측	Ni 도금	1.9	-			-	1.9	-	-
	20	내면측	Ni 도금	1.9	-	무	-	-	1.9	-	-
		외면측	Ni 도금	2.2	-			-	2.2	-	-
	21	내면측	Ni 도금	1.0	-	무	-	-	1.0	-	-
		외면측	Ni 도금	2.3	-			-	2.3	-	-
	22	내면측	Ni 도금후 열처리	1.0	-	유	500	1.7	0.3	-	-
		외면측	Ni 도금후 열처리	1.9	-			2.1	0.9	-	-
	23	내면측	Ni 도금후 열처리	2.0	-	유	600	-	4.8	-	-
		외면측	Ni 도금후 열처리	1.0	-			-	4.7	-	-
	24	내면측	Ni 도금후 열처리	1.2	-	유	500	1.6	1.0	-	-
		외면측	Ni 도금후 열처리	1.9	-			2.3	0.2	-	-
예	25	내면측	Ni-Sn 합금도금	2.1	0.05	유	500	1.9	-	0.09	-
		외면측	Ni 도금	2.2	-			2.0	0.95	-	-
26	내면측	Ni-Sn 합금도금	2.0	Ni-Sn 합금도금 1.05	무	-	-	-	2.0	1.05	-
								-	1.9	-	-

[표 5]

실 시 예	샘플 No.	케이스내면 흑연도포의 유무	전지성능시험				종합 평가
			내부저항 mΩ		단락전류 A		
			초기	보존후	초기	보존후	
1	1	무	101	125	8.3	6.7	○
	2	무	98	115	8.0	7.2	○
	3	무	99	113	8.4	7.5	○
	4	무	100	117	8.2	7.6	○
	5	무	101	119	8.2	7.4	○
	6	무	97	120	8.1	7.3	○
	7	무	95	118	8.4	7.5	○
	8	무	96	105	8.6	7.6	○
	9	유	83	106	11.5	9.5	○
	10	유	79	105	11.8	9.8	○
2	11	무	85	110	10.7	9.0	○
	12	유	72	101	12.3	10.3	○
	13	무	83	109	10.3	9.1	○
	14	유	70	99	12.5	10.1	○
3	15	무	102	120	8.2	7.2	○
	16	무	98	115	8.7	7.1	○
	17	유	79	98	11.8	9.5	○
	18	무	85	105	8.6	7.5	○
비 교 예	19	무	125	143	5.6	4.0	×
	20	무	122	139	5.7	4.4	×
	21	유	109	119	9.3	7.8	×
	22	무	128	139	5.5	4.2	×
	23	무	125	142	5.6	4.3	×
	24	유	103	112	9.4	7.7	×
	25	무	128	140	5.3	4.5	×
	26	무	101	137	8.6	4.1	×

(57) 청구의 범위**청구항 1**

전지 케이스용의 표면 처리 강판으로서, 전지 케이스의 내면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 2

전지 케이스용의 표면처리 강판으로서, 전지 케이스의 내면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 그 하층에는 니켈층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 3

전지 케이스용의 표면 처리 강판으로서, 전지 케이스의 내면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 그 하층에는 니켈층이 형성되어 있으며, 또한 그의 하층에는 니켈 - 철 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 4

전지 케이스용의 표면 처리 강판으로서, 전지 케이스의 내면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 그 하층에는 니켈 - 철 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 5

전지 케이스용의 표면 처리 강판으로서, 전지 케이스의 내면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 그의 하층에는 철 - 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있으며, 또한 그의 하층에는 니켈 - 철 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 6

전지 케이스용의 표면 처리 강판으로서, 전지 케이스의 외면측을 이루는 면의 최상면에 니켈 - 주석 합금층이 형성되어 있고, 그 하층에는 니켈층이 형성되어 있으며, 또한 그의 하층에는 니켈 - 철 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 전지 케이스의 외면층을 이루는 면의 최상면에 니켈층이 형성되어 있고, 그의 하층에는 철 - 니켈 합금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 전지 케이스의 외면층을 이루는 면에 니켈층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 표면 처리 강판을 딥 드로잉 가공하여 제조된 것을 특징으로 하는 전지 케이스.

청구항 10

제9항에 따른 전지 케이스를 사용하며, 이 전지 케이스 내부에, 정극혼합제로서 이산화 망간, 흑연, 수산화칼륨을 충전하고, 부극활물질로서 아연, 수산화 칼륨을 충전한 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 11

전지 케이스용의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 양면에 니켈 도금을 시행하고, 다음에 전지 케이스의 내면층을 이루는 면에 주석도금을 시행한 후, 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 12

전지 케이스용의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 양면에 니켈 도금을 시행하고, 다음에 그의 양면에 주석 도금을 시행한 후, 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 13

전지 케이스용의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 전지 케이스의 외면층을 이루는 면에 니켈 도금을 시행하고, 다음에 전지 케이스의 내면층을 이루는 면에 니켈 - 주석 합금 도금을 시행한 후, 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 14

전지 케이스용의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 양면에 니켈 도금을 시행하고, 다음에 전지 케이스의 내면층을 이루는 면에 니켈 - 주석 합금 도금을 시행한 후, 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 15

전지용 케이스의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 양면에 니켈 - 주석 합금 도금을 시행하고, 그후 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 16

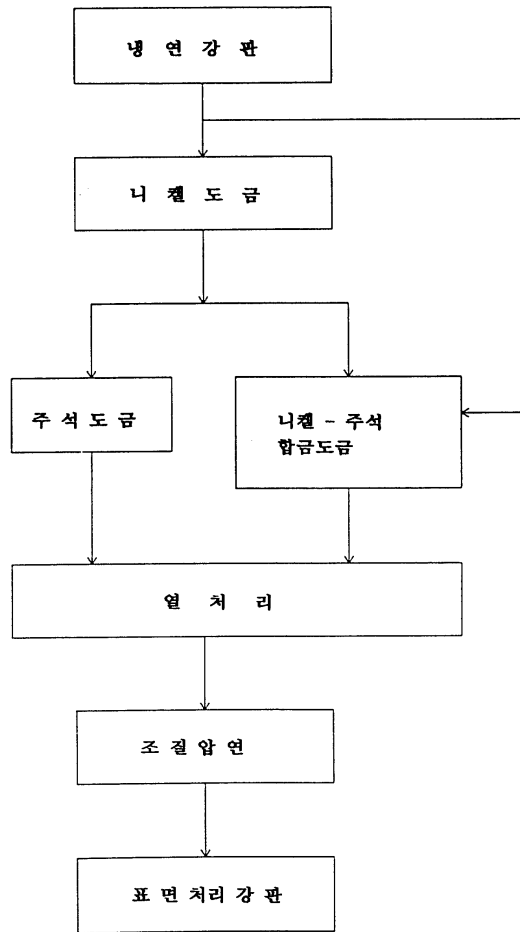
전지용 케이스의 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로서, 냉연 강판의 양면에 니켈 도금을 시행하고, 다음에 그의 양면에 니켈 - 주석 합금 도금을 시행한 후, 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 전지용 표면 처리 강판의 제조방법.

청구항 17

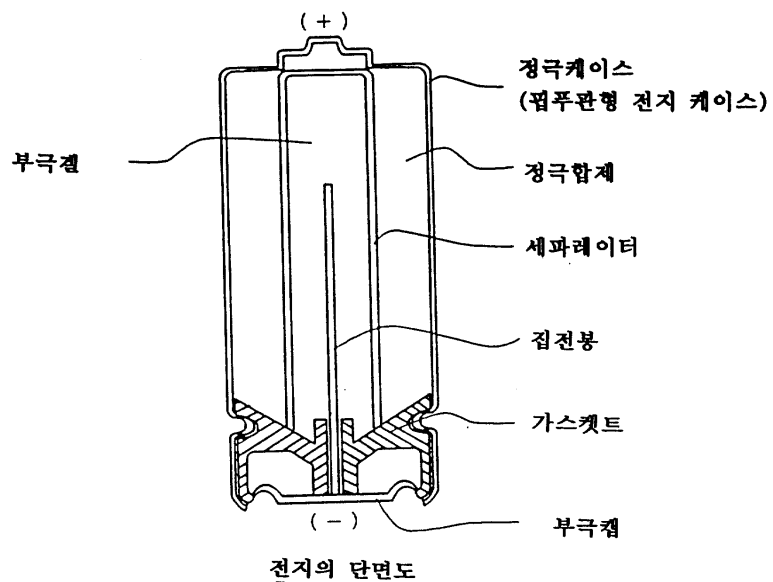
전지용 케이스의 내면에 그래파이트 층(graphite layer)이 추가로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 표면 처리 강판을 사용하여 제조된 전지 케이스.

도면

도면1

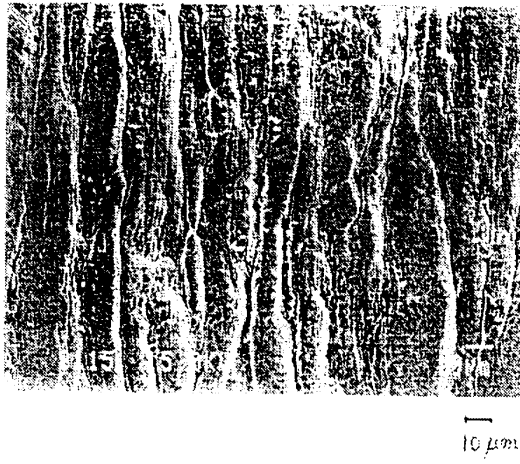


도면2



도면3a

사진



도면3b

사진

