(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035995
(43) 공개일자 2020년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 21/00 (2006.01) *B21B 1/24* (2006.01)
B21B 37/74 (2006.01) *C22F 1/04* (2006.01)
H01M 2/04 (2006.01) *H01M 2/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 21/00 (2013.01)
B21B 1/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7005767
(22) 출원일자(국제) 2019년07월12일
심사청구일자 2020년02월27일
(85) 번역문제출일자 2020년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/027793
(87) 국제공개번호 WO 2020/039793
국제공개일자 2020년02월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-156518 2018년08월23일 일본(JP)

(71) 출원인
니폰게이긴조쿠가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 심바시 1쵸메 1방 13고
(72) 발명자
다마키 유이치
일본 4928144 아이치켄 이나자와시 고이케 1초메 11반 1고 니폰게이긴조쿠가부시키가이샤 나고야 고죠 내
가나모리 게이지
일본 4928144 아이치켄 이나자와시 고이케 1초메 11반 1고 니폰게이긴조쿠가부시키가이샤 나고야 고죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

적당한 강도를 갖고 성형성, 가공 연화성이 우수한 전지 덮개용 알루미늄 합금판이며, 작동압 변동이 적고 내반복 피로 특성이 우수한 일체형 방폭 밸브를 성형하는 것이 가능한 전지 덮개용 알루미늄 합금판 및 그 제조 방법을 제공한다.

Fe: 1.05 내지 1.50질량%, Mn: 0.15 내지 0.70질량%, Ti: 0.002 내지 0.15질량%, 및 B: 0.03질량% 미만을 함유하고, 잔부가 Al 및 불순물을 포함하고, Fe/Mn비가 1.8 내지 7.0으로 규제되고, 불순물로서의 Si가 0.40질량% 미만, Cu가 0.03질량% 미만, Mg가 0.05질량% 미만, V가 0.03질량% 미만으로 규제된 성분 조성을 갖고, 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상임을 특징으로 하는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판이다. 또한 재결정 조직의 재결정립의 평균 결정립경이 15 내지 30㎛임이 바람직하다.

(52) CPC특허분류
B21B 37/74 (2013.01)
C22F 1/04 (2013.01)
H01M 2/0486 (2013.01)
H01M 2/1241 (2013.01)
H01M 2200/20 (2013.01)

(72) 발명자
시모사카 다이스케
일본 4213203 시즈오카켄 시즈오카시 시미즈쿠 감바라 1초메 34반 1호 니폰게이긴조쿠가부시키가이샤 그루프 기즈츠 센터 내
아나미 도시야
일본 4213203 시즈오카켄 시즈오카시 시미즈쿠 감바라 1초메 34반 1호 니폰게이긴조쿠가부시키가이샤 그루프 기즈츠 센터 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

Fe: 1.05 내지 1.50질량%, Mn: 0.15 내지 0.70질량%, Ti: 0.002 내지 0.15질량%, 및 B: 0.03질량% 미만을 함유하고, 잔부가 Al 및 불순물을 포함하고, Fe/Mn비가 1.8 내지 7.0으로 규제되고, 불순물로서의 Si가 0.40질량% 미만, Cu가 0.03질량% 미만, Mg가 0.05질량% 미만, V가 0.03질량% 미만으로 규제된 성분 조성을 갖고, 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판.

청구항 2

제1항에 있어서,

재결정 조직의 재결정립의 평균 결정립경이 15 내지 30㎛인 것을 특징으로 하는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판.

청구항 3

제1항에 기재된 성분 조성을 갖는 알루미늄 합금 용탕을 반연속 주조법에 의하여 주괴로 주조하는 슬래브 주조 공정과,

주괴에 520 내지 620℃의 유지 온도, 1시간 이상의 유지 시간으로 균질화 처리를 실시하는 균질화 처리 공정과,

상기 균질화 처리 공정 후, 개시 온도 420 내지 520℃ 미만으로 설정하고, 주괴에 열간 압연을 실시하여 열간 압연판을 얻는 열간 압연 공정과,

상기 열간 압연판에 냉간 압연을 실시하여 냉간 압연판을 얻는 냉간 압연 공정과,

상기 냉간 압연판에 뱃치로에서 최종 어닐링을 실시하는 최종 어닐링 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 냉간 압연 공정에 있어서, 최종 냉연율 50% 내지 95%의 범위인 최종 냉간 압연을 실시하고,

상기 최종 어닐링 공정에 있어서, 유지 온도 300 내지 450℃에서 1시간 이상의 최종 어닐링을 행하는 것을 특징으로 하는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 각형, 원통형 등의 리튬 이온 전지에 이용되는, 작동압 변동이 적은 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 각국에서 자동차의 배기 가스 규제가 엄격해져 환경 대응 차로서의 전기 자동차의 생산이 급속히 늘고 있다. 전기 자동차에 사용되는 이차 전지는 현재, 리튬 이온 전지가 주류로 되어 있다. 리튬 이온 전지의 케이스로서는 각형, 원통형, 라미네이트형 등 다양한 타입의 것이 있는데, 각형, 원통형의 경우, 경량화를 달성할 수 있는 알루미늄 합금판을 드로잉 가공이나 아이어닝 가공(DI 가공이라고도 함)한 것이 사용되고 있다.

[0003] 이와 같이 전지 케이스용의 재료로서, 가공성이 우수하여 DI 가공이 용이하고, 게다가 고강도인 알루미늄 합금

판이 요구되고 있다. 특허문헌 1에는, Mn 0.8 내지 2.0%(mass%, 이하 동일함)를 함유하고, 또한 불순물로서의 Fe양이 0.6% 이하, Si양이 0.3% 이하로 규제되고, 잔부가 실질적으로 Al을 포함하고, 게다가 Mn 고용량이 0.75% 이상이고, 또한 Mn 첨가량에 대한 Mn 고용량의 비가 0.6 이상이고, 또한 내력값이 185 내지 260N/㎟의 범위 내에 있음을 특징으로 하는, 내고온 팽창성이 우수한 케이스용 알루미늄 합금판이 제안되어 있다. 이에 따르면, 특히 70 내지 90℃ 정도의 고온으로 온도 상승하여 내압이 증대되었을 때, 즉, 고온 내압 부하 시에 있어서도 팽창에 의한 변형이 발생하기 어려운, 내고온 팽창성이 우수한 케이스용 알루미늄 합금판이 제공된다는 것이다.

[0004] 또한 특허문헌 2에는, 알루미늄 합금판의 조성으로서, Si: 0.10 내지 0.60wt%, Fe: 0.20 내지 0.60wt%, Cu: 0.10 내지 0.70wt%, Mn: 0.60 내지 1.50wt%, Mg: 0.20 내지 1.20wt%, Zr: 0.12 초과 0.20wt% 미만, Ti: 0.05 내지 0.25wt%, B: 0.0010 내지 0.02wt%를 함유하고, 잔부 Al과 불가피적 불순물을 포함하고, 원통 용기 딥 드로잉 성형법으로 압연 방향에 대한 45° 이율이 4 내지 7%임을 특징으로 하는 직사각형 단면 전지 용기용 알루미늄 합금판이 제안되어 있다. 이에 따르면, 제품 수율이 높고, 박판의 직사각형 DI 성형성이 양호하고, 게다가 펄스 레이저의 용접성이 우수한 알루미늄 합금판이 제공된다는 것이다.

[0005] 또한 특허문헌 3에는, Fe: 0.3 내지 1.5질량%, Mn: 0.3 내지 1.0질량%, Ti: 0.002 내지 0.20질량%를 함유하고, Mn/Fe의 질량비가 0.2 내지 1.0이고, 잔부 Al 및 불순물을 포함하고, 불순물로서의 Si가 0.30질량% 미만, Cu가 0.20질량% 미만, Mg가 0.20질량% 미만인 성분 조성과, 원 상당 직경 5㎛ 이상의 제2 상 입자 수가 500개/㎟ 미만인 금속 조직을 갖고, 5% 이상의 신율, 또한 90MPa 이상의 인장 강도를 띠는 냉연재 그대로임을 특징으로 하는 성형성, 용접성이 우수한 전지 케이스용 알루미늄 합금판이 제안되어 있다. 이에 따르면, 높은 강도를 가짐과 함께, 성형성도 우수하고, 게다가 우수한 레이저 용접성을 구비하고 있으므로, 밀폐 성능이 우수함과 함께, 팽창의 억제가 가능한 이차 전지용 용기를 저비용으로 제조 가능하다는 것이다.

[0006] 자동차용 리튬 이온 전지는 급속한 충방전을 수반하는 것이기 때문에, 그 안전성에 대하여 충분히 고려한 설계가 이루어져 있다. 그러나 예측치 못한 사태에서 파괴 사고가 일어나 전지 용기 내의 내압이 급속히 높아졌을 때는 내압을 해방할 필요성이 있기 때문에, 전지 용기 또는 전지 덮개에는 방폭 밸브가 붙어 있다. 이 방폭 밸브는, 용기의 내압이 소정압을 넘은 경우에 밸브가 자동적으로 파단되거나 하여 확실히 작동할 필요가 있다.

[0007] 예를 들어 특허문헌 4에는, 전지 용기에 전지 덮개가 용접 또는 코킹 등의 방법에 의하여 밀폐되어 있는 밀폐 전지의 전지 덮개 또는 전지 용기에 적어도 1개의 관통 구멍 A를 마련하고, 해당 관통 구멍 A를 금속 박판으로 폐색하여 전지 내압으로 파단되는 안전 기구를 갖게 한 밀폐 전지에 있어서, 크기가 해당 금속 박판보다 크지 않으며, 적어도 1개의 관통 구멍 B를 갖는 금속판을 해당 금속 박판 상에 겹쳐서, 전지 덮개 또는 전지 용기에 심 용접한 것을 특징으로 하는 밀폐 전지가 제안되어 있다.

[0008] 이 방폭 밸브를 전지 덮개에 마련하는 경우, 전지 덮개에 방폭 밸브를 일체적으로 성형한, 소위 일체형 방폭 밸브를 구비한 덮개로 함으로써, 전지 덮개의 제조 비용을 삭감할 수 있다. 특허문헌 5에는, Fe: 1.15 내지 1.35 질량%, Mn: 0.40 내지 0.60질량%, 잔부 Al과 불순물을 포함하고, 불순물로서의 Si가 0.15질량% 이하, Cu가 0.05질량% 이하, Mg가 0.05질량% 이하로 규제된 조성과, 압연면에 있어서, 압연 방향에 직각인 방향에 있어서의 결정립의 최대 폭이 100㎛ 이하, 결정립의 폭의 평균이 25㎛ 이하인 조직을 갖는 것을 특징으로 하는 전지 덮개용 알루미늄 합금판이 기재되어 있다. 이에 따르면, 성분 조성이 규정되어 있음과 함께, 연속 어닐링로를 이용함으로써 최종 어닐링을 급속 가열, 급속 냉각으로 행하기 때문에, 조대 결정립이 없고, 미세한 결정립으로 구성되어 있기 때문에, 원하는 내압 강도를 띰과 함께, 내압 강도의 변동이 작아진다는 것이다.

[0009] 또한 특허문헌 6에는, 질량%로, Mn 0.8% 이상 1.5% 이하, Si 0.6% 이하, Fe 0.7% 이하, Cu 0.20% 이하, Zn 0.20% 이하를 함유하고, 잔부 Al 및 불가피 불순물을 포함하는 조성을 갖고, 원판의 두께를 T0, 프레스 가공 후의 두께를 T1이라 하고, 냉간 가공도 R(%)=[(T0-T1)/T0]×100이라 하였을 때, R이 80%일 때의 인장 강도 TS80(MPa)과 R이 96%일 때의 인장 강도 TS96(MPa)을 비교한 경우, (TS96-TS80)이 15MPa 미만이고 TS80이 200MPa 이상임을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 밀봉재용 알루미늄 합금 판재가 기재되어 있다. 이에 따르면, 가공 경화성이 저감되어 프레스 가공 후의 열처리가 불필요해짐과 함께, 방폭 밸브의 작동압이 높아지는 것을 억제할 수 있다는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-134069호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2004-197172호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2012-177186호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평9-199088호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허 제5004007호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허 제5872256호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 확실히 3000계의 알루미늄 합금판은, 성형성이 우수하고 강도가 높아서 리튬 이온 전지 용기용의 재료로서의 특성을 구비하고 있다. 그러나 Mn, Fe를 필수 원소로서 포함하고, Fe 함유량보다도 Mn 함유량이 높은 알루미늄 합금판에서는, 매트릭스에 있어서의 Mn 고용량이 높으며, 이 때문에 냉간 가공에 의한 가공 경화가 현저해지기 때문에, 프레스 가공에 의하여 박육부를 성형하는 일체형 방폭 밸브 구비 전지 덮개용의 재료로서는 적합하지 않다.

[0012] 일체형 방폭 밸브 구비 전지 덮개는, 방폭 밸브의 박육부를 성형할 때 70% 내지 95% 정도의 가공률로 냉간 프레스 성형되기 때문에, 당연하게도 일체형 방폭 밸브 구비 전지 덮개용의 소재로서, 적당한 강도를 갖고, 성형성이 우수함과 함께, 고가공률에 있어서 가공 경화가 억제된 알루미늄 합금판이 요구되고 있다. 특히 차량 탑재용 리튬 이온 전지는, 충방전 시에 내부에서의 발열량이 크기 때문에, 충방전할 때마다 일체형 방폭 밸브의 박육부에 걸리는 내압이 반복하여 변화한다. 따라서 이용하는 재료로서, 방열성이 우수한 것이 필요하며, 나아가, 성형된 일체형 방폭 밸브의 박육부는, 작동압의 변동이 적고 반복 피로 특성이 우수한 것이 요구된다.

[0013] 그런데, 리튬 이온 전지의 케이스로서는 각형, 원통형, 라미네이트형 등 다양한 타입의 것이 있지만, 원통형은 원형의 단면을 띠기 때문에 제조 비용이 낮고, 충방전 시에 내부의 온도 분포를 균일하게 하는 것이 용이하다. 최근에는, 특히 차량 탑재용 리튬 이온 전지로서, 18650으로 대표되는 원통형의 리튬 이온 전지가 주목을 받고 있다. 그러나 원통형의 리튬 이온 전지를 소정의 차량 탑재용 전지 팩 내에 복수 개 나열하면 간극이 생겨 버려서, 풀 충전하였을 때 차량 탑재용 전지 팩 내에서의 겉보기 에너지 밀도가 저하되어 버린다는 결점이 있다. 각형의 리튬 이온 전지는, 제조 비용은 약간 높아지기는 하지만 소정의 차량 탑재용 전지 팩 내에 복수 개를 밀하게 나열하는 것이 가능하여, 풀 충전하였을 때 차량 탑재용 전지 팩 내에서의 겉보기 에너지 밀도를 높일 수 있다는 이점이 있다.

[0014] 특허문헌 5에 기재된 전지 덮개용 알루미늄 합금판에서는 Mn, Fe를 필수 원소로서 포함하며, Mn 함유량보다도 Fe 함유량이 높기는 하지만, 직사각형의 전지 덮개 및 직사각형의 방폭 밸브가 나타나 있을 뿐 원형의 방폭 밸브는 나타나 있지 않다. 또한 특허문헌 6에 기재된 리튬 이온 전지 밀봉재용 알루미늄 합금 판재에서는, 가공 경화성이 저감되어 프레스 가공 후의 열처리가 불필요해짐과 함께, 방폭 밸브의 작동압이 높아지는 것을 억제할 수 있다는 것이지만, 방폭 밸브의 작동압 변동에 대해서는 특별히 언급되어 있지 않다.

[0015] 본원 발명은 이상과 같은 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로서, 적당한 강도를 갖고 성형성, 가공 연화성이 우수한 전지 덮개용 알루미늄 합금판이며, 작동압 변동이 적고 내반복 피로 특성이 우수한 일체형 방폭 밸브를 성형하는 것이 가능한 전지 덮개용 알루미늄 합금판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본원의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은 리튬 이온 전지의 덮개로서 사용되는데, 전지 용기의 형상을 불문하고 전지 덮개로서 적용 가능하다. 즉, 전지 덮개의 평면으로 본 형상은, 예를 들어 원형, 타원형, 직사각형, 육각형 등 어떠한 형상이어도 되며, 그라운드 형상과 같이 원호와 직선이 조합된 형상이어도 된다. 본원의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은 리튬 이온 전지의 덮개로서 사용되는데, 전지 덮개의 형상을 불문하고 전지 덮개에는 방폭 밸브가 일체적으로 성형된다. 즉, 일체형 방폭 밸브의 평면으로 본 형상은, 예를 들어 원형, 타원형, 직사각형, 육각형 등 어떠한 형상이어도 되며, 그라운드 형상과 같이 원호와 직선이 조합된 형상이어도 된다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 그 목적을 달성하기 위하여, Fe: 1.05 내지 1.50질량%, Mn: 0.15 내지 0.70질량%, Ti: 0.002 내지 0.15질량%, 및 B: 0.03질량% 미만을 함유하고, 잔

부가 Al 및 불순물을 포함하고, Fe/Mn비가 1.8 내지 7.0으로 규제되고, 불순물로서의 Si가 0.40질량% 미만, Cu가 0.03질량% 미만, Mg가 0.05질량% 미만, V가 0.03질량% 미만으로 규제된 성분 조성을 갖고, 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상임을 특징으로 한다. 또한 재결정 조직의 재결정립의 평균 결정립경이 15 내지 30㎛임이 바람직하다.

[0017] 또한 본 발명의 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판의 제조 방법은, 그 목적을 달성하기 위하여, 상기 기재된 성분 조성을 갖는 알루미늄 합금 용탕을 반연속 주조법에 의하여 주괴로 주조하는 슬래브 주조 공정과, 주괴에 520 내지 620℃의 유지 온도, 1시간 이상의 유지 시간으로 균질화 처리를 실시하는 균질화 처리 공정과, 상기 균질화 처리 공정 후, 개시 온도 420 내지 520℃ 미만으로 설정하고, 주괴에 열간 압연을 실시하여 열간 압연판을 얻는 열간 압연 공정과, 상기 열간 압연판에 냉간 압연을 실시하여 냉간 압연판을 얻는 냉간 압연 공정과, 상기 냉간 압연판에 뱃치로에서 최종 어닐링을 실시하는 최종 어닐링 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한 상기 냉간 압연 공정에 있어서, 최종 냉연율 50% 내지 95%의 범위인 최종 냉간 압연을 실시하고, 상기 최종 어닐링 공정에 있어서, 유지 온도 300 내지 450℃에서 1시간 이상의 최종 어닐링을 행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이기 때문에, 적당한 강도를 갖고, 성형성, 가공 연화성이 우수하고, 또한 일체적으로 성형되는 방폭 밸브는, 작동압의 변동이 적고 내반복 피로 특성이 우수하다.

[0019] 소정의 성분 조성의 알루미늄 합금 용탕을 DC 주조기에 의하여 반연속적으로 주조하여 주괴로 하고, 양면 면삭한 후, 균질화 처리 및 열간 압연을 실시하고, 열간 압연판을 롤에 권취한다. 균질화 처리의 온도는 520 내지 620℃로 한다. 열간 압연의 개시 온도를 520℃ 미만으로 설정함에 의해, 고용되어 있는 Mn, Si를 Al-(Fe·Mn)-Si 등의 Fe계 화합물에 흡수시키거나 Al_6Mn 등의 Mn계 석출물을 석출시킴으로써 매트릭스에 있어서의 Mn 고용량, Si 고용량을 저감시킨다. 열간 압연판은 소정의 두께까지 냉간 압연되며, 필요에 따라 뱃치로에서 300 내지 400℃의 중간 어닐링을 실시하여 연화시키고, 최종 냉연율 50% 내지 95%의 냉간 압연을 실시한 후, 뱃치로에서 300 내지 450℃의 최종 어닐링을 실시하여 어닐링재(O재)로 한다. 또한 냉간 압연을 실시하여 냉연재(H재)로 해도 된다.

[0020] 본 발명에 의하여 제조되는 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이기 때문에, 적당한 강도를 갖고, 성형성, 가공 연화성이 우수하고, 또한 일체적으로 성형되는 방폭 밸브는, 작동압의 변동이 적고 내반복 피로 특성이 우수한 것으로 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 종래의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은 고강도이더라도, 전지 덮개로서의 일체형 방폭 밸브의 성형 가공에서는, 미소 균열 등의 불량이 발생하는 사례도 다수 보인다. 이는, 최종판에 있어서의 Mn 고용량이 높기 때문인 것으로 생각된다. 이 때문에, 주괴의 균질화 처리 온도나 열간 압연의 개시 온도를 적절히 제어하여 Mn 고용량을 충분히 조정하여 둘 필요가 있다. 게다가, 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 일체형 방폭 밸브의 성형 가공에 있어서, 가공률 70% 내지 95% 정도의 냉간 가공을 실시하여 박육부를 형성할 필요가 있어서, 성형성이 우수한 것이 바람직하다.

[0022] 특히 차량 탑재용 리튬 이온 전지는, 충방전 시에 내부에서의 발열량이 크기 때문에, 충방전할 때마다 일체형 방폭 밸브의 박육부에 걸리는 내압이 반복하여 변화한다. 따라서 이용하는 재료로서, 방열성이 우수한 것이 필요하며, 나아가, 성형된 일체형 방폭 밸브는, 작동압의 변동이 적고 반복 피로 특성이 우수한 것이 요구된다.

[0023] 전술한 바와 같이 일체형 방폭 밸브의 성형 가공에 있어서, 가공률 70% 내지 95% 정도의 냉간 가공을 실시하여 박육부를 형성한다. 따라서 이 박육부의 반복 피로 특성이 우수한 것으로 하기 위해서는, 소정의 성분 조성을 갖고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 고가공률의 냉간 가공에 있어서의 가공 연화성이 우수하고, 소정의 압하율로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 높은 전지 덮개용 알루미늄 합금판으로 할 필요가 있다.

[0024] 이하에 그 내용을 설명한다.

[0025] 먼저, 본 발명의 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판에 포함되는 각 원소의 작용, 적절한 함유량 등에 대하여 설명한다.

[0026] 〔Fe: 1.05 내지 1.50질량%〕

[0027] Fe는, 본 발명의 범위 내의 조성에 있어서, 주조 시에 주괴에 Al-(Fe·Mn)-Si 등의 Fe계 금속 간 화합물을 석출시키고, 균질화 처리 시에 이들 Fe계 금속 간 화합물이 매트릭스에 고용된 Mn을 흡수한다. 이 때문에 Fe는 필수적인 원소이다.

[0028] Fe 함유량이 1.05질량% 미만이면, 주괴에 있어서의 Fe계 금속 간 화합물의 사이즈와 수가 감소함으로써, 균질화 처리 시에 주괴의 Mn 고용량을 충분히 저하시킬 수 없게 된다. 이 때문에, 최종판에 대하여 고가공률에 있어서의 가공 경화가 현저해질 우려가 있다. Fe 함유량이 1.50질량%를 넘으면, Fe계 금속 간 화합물의 사이즈와 수가 증가함으로써, 최종판에 대하여 성형성이 저하됨과 함께, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0029] 따라서 Fe 함유량은 1.05 내지 1.50질량%의 범위로 한다. 바람직한 Fe 함유량은 1.05 내지 1.45질량%의 범위이다. 더욱 바람직한 Fe 함유량은 1.10 내지 1.45질량%의 범위이다.

[0030] 〔Mn: 0.15 내지 0.70질량%〕

[0031] Mn은, 알루미늄 합금판의 내력을 증가시키는 원소이며, 일부는 매트릭스 중에 고용되어 고용체 강화를 촉진하기 때문에 필수 원소이다.

[0032] Mn 함유량이 0.15질량% 미만이면, Fe/Mn비가 7.0을 넘을 우려가 있으며, 주괴에 있어서의 Fe계 금속 간 화합물의 형상이 바늘 형상으로 되어서, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다. Mn 함유량이 0.70질량%를 넘으면, Fe/Mn비가 1.8 미만으로 될 우려가 있으며, 주괴에 있어서의 Mn 고용량이 지나치게 높아져서, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0033] 따라서 Mn 함유량은 0.15 내지 0.70질량%의 범위로 한다. 바람직한 Mn 함유량은 0.15 내지 0.65질량%의 범위이다. 더욱 바람직한 Mn 함유량은 0.20 내지 0.65질량%의 범위이다.

[0034] 〔Fe/Mn비: 1.8 내지 7.0〕

[0035] Mn은, 주조 시에 주괴에 Al-(Fe·Mn)-Si 등의 Fe계 금속 간 화합물을 석출시키는 원소이기도 하지만, Fe계 금속 간 화합물의 형상을 구상화하는 효과가 있다.

[0036] Fe/Mn비가 1.8 미만이면, 균질화 처리 시에 Fe계 금속 간 화합물이 매트릭스에 고용되어 있는 Mn을 흡수하는 효과가 작아져서, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다. Fe/Mn비가 7.0을 넘으면, Fe계 금속 간 화합물의 형상을 구상화하는 효과가 작아져서, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0037] 따라서 Fe/Mn비는 1.8 내지 7.0으로 규제한다.

[0038] 〔Ti: 0.002 내지 0.15질량%〕

[0039] Ti는, 주괴 주조 시에 결정립 미세화제로서 작용하여 주조 균열을 방지할 수 있으므로 필수적인 원소이다. 물론 Ti는 단독으로 첨가해도 되지만, B와 공존함으로써 더욱 강력한 결정립의 미세화 효과를 기대할 수 있으므로, Al-5% Ti-1% B 등의 로드 하드너로의 첨가여도 된다.

[0040] Ti 함유량이 0.002질량% 미만이면, 주괴 주조 시의 미세화 효과가 불충분하기 때문에 주조 균열을 초래할 우려가 있다. Ti 함유량이 0.15질량%를 넘으면, 주괴 주조 시에 $TiAl_3$ 등의 조대한 금속 간 화합물이 정출되어, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0041] 따라서 Ti 함유량은 0.002 내지 0.15질량%의 범위로 한다. 바람직한 Ti 함유량은 0.002 내지 0.08질량%의 범위이다. 더욱 바람직한 Ti 함유량은 0.005 내지 0.06질량%의 범위이다.

[0042] 또한 Ti 함유량에 대해서는, 더욱 바람직한 범위를, 바람직한 범위에 대하여 하한값 및 상한값 모두를 감축함으로써 규정하고 있지만, 더욱 바람직한 범위는 하한값 및 상한값의 각각에 대하여 단독으로 적용할 수 있으며, 양쪽 동시에만 적용할 필요는 없다.

[0043] 〔B: 0.03질량% 미만〕

[0044] B는, Ti와 공존함으로써 더욱 강력한 결정립의 미세화 효과를 기대할 수 있으므로 필수적인 원소이다. Ti와 마찬가지로 Al-5% Ti-1% B 등의 로드 하드너로의 첨가여도 된다.

[0045] B 함유량이 0.03질량% 이상이면, Ti 함유량에 따라 다르지만, Ti-B 화합물이 안정화되어 TiB_2로 되기 쉬워서 결정립 미세화 효과가 감쇠함과 함께, TiB_2가 노내에서 침강하여 노저에 퇴적할 우려가 있다.

[0046] 따라서 B 함유량은 0.03질량% 미만의 범위로 한다. 바람직한 B 함유량은 0.02질량% 미만의 범위이다. 더욱 바람직한 B 함유량은 0.01질량% 미만의 범위이다.

[0047] 〔V: 0.03질량% 미만〕

[0048] 본원 발명에 있어서, V는 불순물이다. V 함유량이 0.03질량% 이상이면, 주조 시에 비교적 큰 사이즈의 Fe계 금속 간 화합물을 석출시키고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0049] 따라서 V 함유량은 0.03질량% 미만의 범위로 한다. 바람직한 V 함유량은 0.02질량% 미만의 범위이다.

[0050] 〔Si: 0.40질량% 미만〕

[0051] 본원 발명에 있어서, Si는 불순물이다. Si는, 주조 시에 Al-(Fe·Mn)-Si 등의 Fe계 금속 간 화합물을 석출시키고, 일부는 매트릭스 내에 고용되어 알루미늄 합금판의 강도를 높인다.

[0052] Si 함유량이 0.40질량% 이상이면, 최종판에 대하여 Si 고용량이 높아져서, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다.

[0053] 따라서 Si 함유량은 0.40질량% 미만의 범위로 한다. 바람직한 Si 함유량은 0.35질량% 미만의 범위이다. 더욱 바람직한 Si 함유량은 0.30질량% 미만의 범위이다.

[0054] 〔Cu: 0.03질량% 미만〕

[0055] 본원 발명에 있어서, Cu는 불순물이다. 본 발명에 있어서, Cu 함유량이 0.03질량% 이상이면, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다. 따라서 Cu의 함유량은 0.03질량% 미만의 범위로 한다. 바람직한 Cu 함유량은 0.02질량% 미만의 범위이다. 더욱 바람직한 Cu 함유량은 0.01질량% 미만의 범위이다.

[0056] 〔Mg: 0.05질량% 미만〕

[0057] 본원 발명에 있어서, Mg는 불순물이다. 본 발명에 있어서, Mg 함유량이 0.05질량% 이상이면, 최종판에 대하여 성형성이 저하됨과 함께, 고가공률에 있어서의 가공 경화가 현저해져, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만으로 될 우려가 있다. 따라서 Mg의 함유량은 0.05질량% 미만의 범위로 한다. 바람직한 Mg 함유량은 0.03질량% 미만의 범위이다. 더욱 바람직한 Mg 함유량은 0.02질량% 미만의 범위이다.

[0058] 〔기타 불가피적 불순물〕

[0059] 불가피적 불순물은 원료 지금, 회수재 등으로부터 불가피하게 혼입되는 관리 외 원소이며, 그것들의 허용 가능한 함유량은, 예를 들어 Cr의 0.20질량% 미만, Zn의 0.20질량% 미만, Ni의 0.10질량% 미만, Ga의 0.05질량% 미만, Pb, Bi, Sn, Na, Ca, Sr에 대해서는 각각 0.02질량% 미만, 기타(예를 들어 Co, Nb, Mo, W) 각 0.05질량% 미만이며, 이 범위에서 관리 외 원소를 함유하더라도 본 발명의 효과를 방해하는 것은 아니다.

[0060] 〔인장 강도: 95㎫ 이상〕

[0061] 전술한 바와 같이 일체형 방폭 밸브 구비 전지 덮개용의 소재로서, 적당한 강도를 갖는 알루미늄 합금판이 요구되고 있다. 따라서 강도를 평가하는 지표로서 인장 강도(㎫)를 채용하고, 인장 강도를 95㎫ 이상으로 규정하였

다.

[0062] 〔(TS95-TS70)의 값: -1㎫ 미만〕

[0063] 전술한 바와 같이 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 일체형 방폭 밸브의 성형 가공에 있어서, 가공률 70% 내지 95% 정도의 냉간 가공을 실시하여 박육부를 형성하기 때문에, 일체형 방폭 밸브 구비 전지 덮개용의 소재로서, 고가공률에 있어서 가공 연화성이 우수한 것이 필요하다. 따라서 가공 연화성을 평가하는 지표로서, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값(㎫)을 채용하고, (TS95-TS70)의 값을 -1㎫ 미만으로 규정하였다.

[0064] 〔신율: 40% 이상〕

[0065] 전술한 바와 같이 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판은, 일체형 방폭 밸브의 성형 가공에 있어서, 가공률 70% 내지 95% 정도의 냉간 가공을 실시하여 박육부를 형성하기 때문에, 성형성이 우수한 것일 필요가 있다. 따라서 성형성을 평가하는 지표로서, 최종판에 대하여 인장 시험을 행하였을 때의 신율을 채용하고, 신율을 40% 이상으로 규정하였다.

[0066] 〔재결정 조직을 가질 것〕

[0067] 일체형 방폭 밸브의 박육부를 반복 피로 특성이 우수한 것으로 하기 위해서는, 소정의 성분 조성을 갖고, 재결정 조직을 갖는 최종판으로 할 필요가 있다. 최종판의 금속 조직이 미재결정 조직인 경우에는, 어닐링 처리에 의한 연화가 불충분하며, 신율이 낮아서 성형성이 현저히 저하된다. 또한 일체형 방폭 밸브를 설령 성형할 수 있었다고 하더라도, 박육부의 금속 조직의 이방성에 의하여 작동압의 변동 요인으로 될 우려가 있다.

[0068] 최종판의 금속 조직이 재결정 조직인 경우에 재결정립의 평균 결정립경이 30㎛를 넘으면, 방폭 밸브의 작동압의 변동이 커질 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 재결정립의 평균 결정립경이 15㎛ 미만이면, 방열성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 바람직한 재결정 조직의 재결정립의 평균 결정립경은 15 내지 30㎛의 범위이다. 보다 바람직한 재결정 조직의 재결정립의 평균 입경은 15 내지 25㎛의 범위이다.

[0069] 〔압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율: 5.0% 이상〕

[0070] 전술한 바와 같이 차량 탑재용 리튬 이온 전지는, 충방전 시에 내부에서의 발열량이 크기 때문에, 일체형 방폭 밸브의 성형 가공 후의 박육부에 있어서, 신율이 높고 반복 피로 특성이 우수한 것이 요구된다. 따라서 방폭 밸브의 작동압 안정성을 평가하는 지표로서, 최종판에 대하여 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율을 채용하고, 이 신율을 5.0% 이상으로 규정하였다.

[0071] 다음으로, 상기와 같은 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판을 제조하는 방법의 일례에 대하여 간단히 소개한다.

[0072] 〔용해·용제 공정〕

[0073] 용해로에 원료를 투입하고 소정의 용해 온도에 도달하면, 플럭스를 적절히 투입하여 교반을 행하고, 또한 필요에 따라 랜스 등을 사용하여 노내 탈가스를 행한 후, 진정 유지하고 용탕의 표면으로부터 찌꺼기를 분리한다.

[0074] 이 용해·용제에서는, 소정의 합금 성분으로 하기 위하여, 모합금 등 추가 원료 투입도 중요하기는 하지만, 상기 플럭스 및 찌꺼기가 알루미늄 합금 용탕 중으로부터 탕면으로 부상 분리되기까지 진정 시간을 충분히 취하는 것이 극히 중요하다. 진정 시간은, 통상 30분 이상 취하는 것이 바람직하다.

[0075] 용해로에서 용제된 알루미늄 합금 용탕은, 경우에 따라 유지로에 일단 이탕한 후, 주조를 행하는 일도 있지만, 직접 용해로로부터 출탕하여 주조하는 경우도 있다. 보다 바람직한 진정 시간은 45분 이상이다.

[0076] 필요에 따라 인라인 탈가스, 필터에 통과시켜도 된다.

[0077] 인라인 탈가스는, 회전 로터로부터 알루미늄 용탕 중에 불활성 가스 등을 흡입하고, 용탕 중의 수소 가스를 불활성 가스의 기포 중에 확산시켜 제거하는 타입의 것이 주류이다. 불활성 가스로서 질소 가스를 사용하는 경우에는 노점을, 예를 들어 -60℃ 이하로 관리하는 것이 중요하다. 주괴의 수소 가스양은 0.20cc/100g 이하로 저감하는 것이 바람직하다.

[0078] 주괴의 수소 가스양이 많은 경우에는 주괴의 최종 응고부에 포로시티가 발생할 우려가 있기 때문에, 열압연 공정에서의 1패스당 압하율을, 예를 들어 7% 이상으로 규제하여 포로시티를 찌부러뜨려 두는 것이 바람직하다.

또한 주괴에 과포화로 고용되어 있는 수소 가스는, 냉연 코일의 열처리 조건에 따라 다르지만, 최종판의 방폭 밸브의 프레스 성형 후이더라도, 예를 들어 전지 덮개와 전지 용기의 레이저 용접 시에 석출되어 비드에 다수의 블로우 홀을 발생시키는 경우도 있다. 이 때문에, 보다 바람직한 주괴의 수소 가스양은 0.15cc/100g 이하이다.

[0079] 〔슬래브 주조 공정〕

[0080] 주괴는 반연속 주조(DC 주조)에 의하여 제조한다. 통상의 반연속 주조의 경우에는 주괴의 두께가 일반적으로는 400 내지 600㎜ 정도이기 때문에, 주괴 중앙부에 있어서의 응고 냉각 속도가 1℃/sec 정도이다. 이 때문에, 특히 Fe, Mn의 함유량이 높은 알루미늄 합금 용탕을 반연속 주조하는 경우에는, 주괴 중앙부에는 $Al_6(Fe \cdot Mn)$, α-Al-(Fe·Mn)-Si 등의 비교적 성긴 금속 간 화합물이 알루미늄 합금 용탕으로부터 정출되는 경향이 있다.

[0081] 반연속 주조에 있어서의 주조 속도는 주괴의 폭, 두께에 따라 다르지만, 통상은 생산성도 고려하여 50 내지 70㎜/min이다. 그러나 인라인 탈가스를 행하는 경우, 탈가스 처리조 내에 있어서의 실질적인 용탕의 체류 시간을 고려하면, 불활성 가스의 유량 등 탈가스 조건에 따라 다르지만, 알루미늄 용탕의 유량(단위 시간당 용탕 공급량)이 작을수록 조 내에서의 탈가스 효율이 향상되어, 주괴의 수소 가스양을 저감하는 것이 가능하다. 주조의 주입 본 수 등에 따라 다르지만, 주괴의 수소 가스양을 저감하기 위하여 주조 속도를 30 내지 50㎜/min으로 규제하는 것이 바람직하다. 또한 바람직한 주조 속도는 30 내지 40㎜/min이다. 물론 주조 속도가 30㎜/min 미만이면, 생산성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한 주조 속도가 느린 편이, 주괴에 있어서의 섬프(고상/액상의 계면)의 경사가 완만해져 주조 균열을 방지할 수 있음은 물론이다.

[0082] 〔균질화 처리 공정〕

[0083] 반연속 주조법에 의하여 주조하여 얻은 주괴에 균질화 처리를 실시한다.

[0084] 균질화 처리는, 압연을 용이하게 하기 위하여 주괴를 고온으로 유지하여 주조 편석, 주괴 내부의 잔류 응력의 해소를 행하는 처리이다. 본 발명에 있어서, 유지 온도 520 내지 620℃에서 1시간 이상 유지할 필요가 있다. 이 경우, 주조 시에 정 석출된 금속 간 화합물을 구성하는 전이 원소 등을 매트릭스에 어느 정도 고용시키기 위한 처리이기도 하다. 이 유지 온도가 지나치게 낮거나 혹은 유지 온도가 짧은 경우에는, 상기 고용이 진행되지 않아서 성형 후의 외관 표면이 깔끔히 마무리되지 않을 우려가 있다. 또한 유지 온도가 지나치게 높으면, 주괴의 마이크로적인 최종 응고부인 공정 부분이 용융되는, 소위 버닝을 일으킬 우려가 있다. 보다 바람직한 균질화 처리 온도는 520 내지 610℃이다.

[0085] 〔열간 압연 공정〕

[0086] 이와 같이, 주괴의 균질화 처리를 520 내지 620℃의 유지 온도, 1시간 이상의 유지 시간으로 행함과 함께, 열간 압연의 개시 온도를 520℃ 미만으로 설정함으로써, 매트릭스에 고용되어 있는 Mn, Si를 저감시키는 것이 가능해진다. 열간 압연의 개시 온도가 520℃ 이상이면, 매트릭스에 고용되어 있는 Mn, Si를 저감시키는 것이 곤란해진다. 열간 압연의 개시 온도가 420℃ 미만이면, 열간 압연 시의 소성 변형에 필요한 롤 압력이 높아지고 1패스당 압하율이 지나치게 낮아져서 생산성이 저하된다. 따라서 열간 압연의 개시 온도는 420 내지 520℃ 미만의 범위이다. 소킹로 내로부터 취출된 주괴는 그대로 크레인에 매달아서 열간 압연기로 가져와서, 열간 압연기의 기종에 따라 다르지만, 통상 수 회쯤의 압연 패스에 의하여 열간 압연되어 소정의 두께, 예를 들어 4 내지 8㎜ 정도의 열연판으로 하여 코일에 권취한다.

[0087] 〔냉간 압연 공정〕

[0088] 열간 압연판을 권취한 코일은 냉연기에 통과되어, 통상 몇 패스쯤의 냉간 압연이 실시된다. 이때, 냉간 압연에 의하여 도입되는 소성 왜곡에 의하여 가공 경화가 일어나기 때문에, 필요에 따라 중간 어닐링 처리가 행해진다. 통상, 중간 어닐링은 연화 처리이기도 하므로, 재료에 따라 다르지만, 뱃치로에 냉연 코일을 삽입하고 300 내지 400℃의 온도에서 1시간 이상의 유지를 행해도 된다. 유지 온도가 300℃보다도 낮으면 연화가 촉진되지 않고, 유지 온도가 400℃를 넘으면 생산성이 저하될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0089] 〔최종 어닐링 공정〕

[0090] 본 발명에 있어서, 최종 냉간 압연 후에 행해지는 최종 어닐링 공정은, 예를 들어 어닐링로에 의하여 온도 300 내지 450℃에서 1시간 이상 유지하는 뱃치 처리가 바람직하다. 이와 같은 조건에서 최종 어닐링을 행함으로써 어닐링판(최종판)은, 재결정립의 평균 결정립경이 15 내지 30㎛인 재결정 조직을 갖는다. 보다 바람직한 최종 어닐링 공정은, 어닐링로에 의하여 온도 300 내지 400℃에서 1시간 이상 유지하는 뱃치 처리이다. 더욱 바람직

한 최종 어닐링 공정은, 어닐링로에 의하여 온도 300 내지 380℃에서 1시간 이상 유지하는 뱃치 처리이다. 어닐링로에 있어서의 유지 온도가 높을수록 재결정립의 성장 속도가 빨라지기 때문에 재결정립의 평균 결정립경은 커진다. 어찌 되었든 본 발명에 있어서 최종 어닐링은 필수이며, 프레스 성형에 의한 일체형 방폭 밸브의 박육부의 냉간 가공율 70% 내지 95% 정도를 고려하면, 최종판을 연화시켜 둘 필요가 있다. 또한 최종 어닐링 공정을 연속 어닐링으로 행하는 경우에는 어닐링판(최종판)의 방열성, 일체형 방폭 밸브의 작동 안정성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0091] 최종 어닐링을 실시하는 경우의 최종 냉연율은 50% 내지 95%의 범위임이 바람직하다. 보다 바람직한 최종 냉연율은 70% 내지 95%의 범위이다. 최종 냉연율이 이 범위이면, 300 내지 450℃의 온도에서 1시간 이상의 유지를 행하는 최종 어닐링을 실시함으로써 평균 결정립경이 15 내지 30㎛인 재결정 조직으로 된다. 또한 재결정립의 평균 결정립경은, 어닐링로에 있어서의 유지 온도뿐 아니라 최종 냉연율에 따라서도 변화하는 것이다.

[0092] 이상과 같은 통상의 공정을 거침으로써 일체형 방폭 밸브 성형용의 전지 덮개용 알루미늄 합금판을 얻을 수 있다.

[0093] **실시예**

[0094] <랩 시험재에 의한 실시예>

[0095] 〔공시재의 제작〕

[0096] 16수준(실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 10)의 성분 조성의 잉곳 5㎏을 각각 #20 도가니 내에 삽입하고, 이 도가니를 소형 전기로로 가열하여 잉곳을 용해시켰다. 이어서, 용탕 중에 랜스를 삽입하고, N_2 가스를 유량 1.0L/min으로 5분 간 불어 넣어 탈가스 처리를 행하였다. 그 후, 30분 간의 진정을 행하여 용탕 표면에 부상한 찌꺼기를 교반봉으로 제거하였다. 다음으로, 도가니를 소형 전기로로부터 취출하고, 용탕을 안치수 250×200×30㎜의 금형에 흘려넣어 주괴를 제작하고, 각 도가니 내의 용탕으로부터 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 10의 각 공시재를 얻었다. 이들 공시재의 디스크 샘플은 발광 분광 분석에 의하여 조성 분석을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

〔각 공시재의 조성 분석 결과〕

	성분 조성(mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	B	V	Fe/Mn	Al
실시예 1	0.07	1.22	<0.01	0.50	0.01	0.019	0.0028	0.01	2.44	bal.
실시예 2	0.07	1.30	<0.01	0.50	0.01	0.005	<0.0005	0.01	2.60	bal.
실시예 3	0.07	1.31	<0.01	0.44	0.01	0.021	<0.0005	0.01	2.98	bal.
실시예 4	0.07	1.24	<0.01	0.50	0.02	0.018	0.003	0.02	2.48	bal.
실시예 5	0.25	1.25	<0.01	0.51	0.02	0.016	0.003	0.01	2.45	bal.
실시예 6	0.07	1.21	<0.01	0.20	0.02	0.019	0.002	0.01	6.05	bal.
비교예 1	0.07	1.58	<0.01	0.51	0.01	0.014	0.0028	0.01	3.10	bal.
비교예 2	0.07	0.97	<0.01	0.51	0.01	0.014	0.0028	0.01	1.90	bal.
비교예 3	0.07	1.24	0.04	0.50	0.02	0.018	0.002	0.01	2.48	bal.
비교예 4	0.07	1.23	<0.01	0.80	0.02	0.020	0.003	0.01	1.54	bal.
비교예 5	0.03	1.23	<0.01	0.51	0.21	0.019	0.002	0.01	2.41	bal.
비교예 6	0.07	1.24	<0.01	0.51	0.02	0.018	0.003	0.04	2.43	bal.
비교예 7	0.07	1.22	<0.01	0.51	0.02	0.019	0.002	0.11	2.39	bal.
비교예 8	0.07	1.22	<0.01	0.50	0.02	0.019	0.002	0.01	2.44	bal.
비교예 9	0.14	0.19	0.02	0.02	0.02	0.020	0.0027	0.01	9.50	bal.
비교예 10	0.18	0.20	0.14	1.29	0.02	0.019	0.0024	0.01	0.16	bal.

※)표 중의 밑줄을 친 값은 본 발명의 조성 범위 외의 값임을 나타내고 있음.

[0097]

[0098] 이들 주괴의 양면을 5㎜씩 면삭 가공하여 두께 20㎜로 한 후, 590℃×1시간, 480℃×1시간의 균질화 처리를 연속하여 행하고 열간 압연을 실시하여 두께 6.0㎜의 열간 압연판으로 하였다. 그 후, 이 열간 압연판에 냉간 압연을 실시하여 판 두께 1.0㎜의 냉연판으로 하였다. 냉간 압연 공정 사이에 중간 어닐링 처리는 행하지 않았다. 이 경우의 최종 냉연율은 83%였다.

[0099] 다음으로, 이들 냉연판(실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 7, 9, 10)에 대하여, 뱃치 어닐링을 모의하여 어닐러에

삽입하고 340℃×1시간의 어닐링 처리를 실시하여 최종판(O재)으로 하였다. 다른 냉연판(비교예 8)에 대해서는, 425℃×10초 간의 연속 어닐링을 모의하여 425℃×15초 간 솔트 배스에서 가열한 후에 수랭하여 최종판(O재)으로 하였다.

[0100] 또한, 이들 최종판에 대하여 일체형 방폭 밸브의 성형을 모의하여 가공 경화 특성 등을 조사할 목적으로 0.3㎜, 0.1㎜, 0.05㎜까지 냉간 압연하고, 각각의 압하율: 70, 90, 95%에 있어서의 냉연재를 채취하였다.

[0101] 다음으로, 이와 같이 하여 얻어진 각 공시재(최종판: 16수준, 냉연재: 16수준×각 3수준)에 대하여 여러 특성의 측정, 평가를 행하였다.

[0102] 〔인장 시험에 의한 특성의 측정〕

[0103] 얻어진 각 최종판의 강도의 평가는, 최종판(O재)의 인장 강도(㎫)에 따라 행하였다. 얻어진 각 최종판의 성형성의 평가는, 최종판(O재)의 신율(%)에 따라 행하였다. 각 최종판의 가공 연화성의 평가는, 최종판(O재)에 압하율 95%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도 TS95(㎫)에서, 최종판(O재)에 압하율 70%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도 TS70(㎫)을 뺀 값인 (TS95-TS70)(㎫)에 따라 행하였다. 일체형 방폭 밸브의 작동 안정성의 평가는, 최종판(O재)에 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율(%)에 따라 행하였다. 구체적으로는, 얻어진 공시재로부터, 인장 방향이 압연 방향에 대하여 평행 방향으로 되도록 JIS 5호 시험편을 채취하고, JIS Z2241에 준하여 인장 시험을 행하여 인장 강도, 0.2% 내력, 신율(파단 신율)을 구하였다. 또한 이들 인장 시험은 각 공시재당 3회(n=3) 행하여, 그 평균값으로 산출하였다. 각 최종판의 인장 강도, 신율(파단 신율)의 측정 결과, 각 최종판에 압하율 70%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도의 측정 결과, 각 최종판에 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율(파단 신율)의 측정 결과, 및 각 최종판에 압하율 95%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도의 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

[0104] 최종판의 인장 강도가 100㎫ 이상이었던 것을 강도 평가 양호(○)로 하고, 최종판의 인장 강도가 100㎫ 미만이었던 것을 강도 평가 불량(×)으로 하였다.

[0105] 최종판의 신율이 35.0% 이상이었던 것을 성형성 평가 양호(○)로 하고, 최종판의 신율이 35.0% 미만이었던 것을 성형성 평가 불량(×)으로 하였다.

[0106] (TS95-TS70)의 값이 17㎫ 미만이었던 것을 가공 연화성 평가 양호(○)로 하고, (TS95-TS70)의 값이 17㎫ 이상이었던 것을 가공 연화성 평가 불량(×)으로 하였다.

[0107] 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 4.0% 이상이었던 것을 작동 안정성 평가 양호(○)로 하고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 4.0% 미만이었던 것을 작동 안정성 평가 불량(×)으로 하였다. 이들 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[각 공시재의 특성의 평가 결과]

	압연율						평가			
	0%		70%	95%		90%				
	최종판 인장 강도 (MPa)	최종판 신율 (%)	냉연재 인장 강도 (MPa)		TS95-TS70 (MPa)	냉연재 신율 (%)	강도	성형성	가공 연화성	작동 안정성
실시예 1	111	38.7	188	201	13	4.8	○	○	○	○
실시예 2	126	36.7	189	202	13	4.6	○	○	○	○
실시예 3	122	39.0	188	198	10	5.0	○	○	○	○
실시예 4	126	37.0	189	204	15	4.8	○	○	○	○
실시예 5	111	41.4	184	196	12	6.0	○	○	○	○
실시예 6	105	39.9	181	196	15	5.5	○	○	○	○
비교예 1	127	32.6	192	202	10	3.2	○	×	○	×
비교예 2	114	40.4	184	202	18	4.0	○	○	×	○
비교예 3	112	38.9	194	209	15	3.6	○	○	○	×
비교예 4	115	35.8	193	207	14	3.3	○	○	○	×
비교예 5	121	33.3	214	252	38	2.2	○	×	×	×
비교예 6	126	36.4	190	205	15	3.3	○	○	○	×
비교예 7	113	39.6	194	203	9	3.4	○	○	○	×
비교예 8	104	40.2	194	222	28	3.5	○	○	×	×
비교예 9	89	41.5	157	184	27	2.8	×	○	×	×
비교예10	129	35.9	222	259	37	3.0	○	○	×	×

※)표 중의 밑줄을 친 값은 본 발명의 규정 범위 외의 값임을 나타내고 있음.

[0108]

[0109] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 2에 있어서의 실시예 1 내지 6은, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어닐링은 뱃치 어닐링이며, 최종판의 인장 강도, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키고 있다. 구체적으로는, 실시예 1 내지 6은, 최종판의 인장 강도가 100㎫ 이상이고, 최종판의 신율이 35.0% 이상이고, (TS95-TS70)의 값이 17㎫ 미만이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 4.0% 이상이었다. 따라서 실시예 1 내지 6은 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 양호(○), 가공 연화성 평가 양호(○), 작동 안정성 평가 양호(○)였다.

[0110] 표 2에 있어서의 비교예 1 내지 7, 9, 10은, 최종 어닐링은 뱃치 어닐링이기는 하지만 본 발명의 조성 범위 외이며, 최종판의 인장 강도, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 중 적어도 하나가 기준값을 만족시키지 못했다.

[0111] 비교예 1은, Fe 함유량 1.58질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판의 신율, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키지 못하여 성형성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0112] 비교예 2는, Fe 함유량 0.97질량%로 지나치게 낮았기 때문에, (TS95-TS70)의 값이 기준값을 만족시키지 못하여 가공 연화성 평가 불량(×)이었다.

[0113] 비교예 3은, Cu 함유량 0.04질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못하여 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0114] 비교예 4는, Mn 함유량 0.80질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못하여 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0115] 비교예 5는, Mg 함유량이 0.21질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키지 못하여 성형성 평가 불량(×), 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0116] 비교예 6은, V 함유량이 0.04질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못하여 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0117] 비교예 7은, V 함유량이 0.11질량%로 지나치게 높았기 때문에, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시

한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못하여 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0118] 비교예 8은, 본 발명의 조성 범위 내이기는 하지만 최종 어닐링은, 연속 어닐링을 모의한 솔트 배스 어닐링이었기 때문에, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키지 못하여 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0119] 비교예 9는, AA1050 합금 조성이며, Fe 함유량, Mn 함유량이 각각 0.19질량%, 0.02질량%로 지나치게 낮았기 때문에, 최종판의 인장 강도, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키지 못하여 강도 평가 불량(×), 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0120] 비교예 10은, AA3003 합금 조성이며, Fe 함유량이 0.20질량%로 지나치게 낮고 Cu 함유량, Mn 함유량이 각각 0.14질량%, 1.29질량%로 지나치게 높았기 때문에, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키지 못하여 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다.

[0121] <실 기재에 의한 실시예>

[0122] 〔공시재의 제작〕

[0123] 표 3에 나타내는 조성의 용탕을 용해로에서 용제하고, DC 주조기에서 폭 1200㎜×두께 560㎜×길이 3800㎜의 주괴를 주조하였다. 이 주괴의 양면을 면삭하고, 소킹로에 삽입하고 가열하여, 590℃×1시간, 480℃×1시간의 균질화 처리를 연속하여 행하고, 계속해서 열간 압연을 실시하여 두께 7.0㎜의 열간 압연판으로 하여 코일에 권취하였다. 그 후, 이 열간 압연판에 냉간 압연을 실시하여 판 두께 1.0㎜의 냉연판으로 하여 코일에 권취하였다. 이 경우의 최종 냉연율은 86%였다. 이 냉연판으로부터 적절한 치수의 절취판을 채취하였다.

표 3

〔공시재의 조성 분석 결과〕

[0124]

	성분 조성(mass%)									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	B	V	Fe/Mn	Al
실시예 50	0.07	1.20	<0.01	0.48	<0.01	0.011	0.004	0.01	2.50	bal.

[0125] 다음으로, 이 절취판으로부터 채취한 냉연판에 대하여, 뱃치 어닐링을 모의하여 어닐러에 삽입하고 240℃, 340℃, 440℃×각 1시간의 어닐링 처리를 실시하여 최종판(O재)으로 하였다. 다른 냉연판에 대해서는, 425℃×10초 간, 520℃×5초 간의 연속 어닐링을 모의하여 각각 425℃×15초 간, 520℃×10초 간 솔트 배스에서 가열한 후에 수랭하여 최종판(O재)으로 하였다.

[0126] 또한, 이들 최종판에 대하여 일체형 방폭 밸브의 성형을 모의하여 가공 경화 특성 등을 조사할 목적으로 0.3㎜, 0.1㎜, 0.05㎜까지 냉간 압연하고, 압하율: 70%, 90%, 95%에 있어서의 냉연재를 채취하였다.

[0127] 다음으로, 이와 같이 하여 얻어진 각 공시재(최종판: 5수준, 냉연재: 5수준×각 3수준)에 대하여 여러 특성의 측정, 평가를 행하였다.

[0128] 〔인장 시험에 의한 특성의 측정〕

[0129] 얻어진 각 최종판의 강도의 평가는, 최종판(O재)의 인장 강도(㎫)에 따라 행하였다. 얻어진 각 최종판의 성형성의 평가는, 최종판(O재)의 신율(%)에 따라 행하였다. 또한 각 최종판의 가공 연화성의 평가는, 최종판(O재)에 압하율 95%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도 TS95(㎫)에서, 최종판(O재)에 압하율 70%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도 TS70(㎫)을 뺀 값(TS95-TS70)(㎫)에 따라 행하였다. 일체형 방폭 밸브의 작동 안정성의 평가는, 최종판(O재)에 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 시험의 신율(%)에 따라 행하였다. 구체적으로는, 얻어진 공시재로부터, 인장 방향이 압연 방향에 대하여 평행 방향으로 되도록 JIS 5호 시험편을 채취하고, JIS Z2241에 준하여 인장 시험을 행하여 인장 강도, 0.2% 내력, 신율(파단 신율)을 구하였다. 또한 이들 인장 시험은 각 공시재당 3회(n=3) 행하여, 그 평균값으로 산출하였다. 각 최종판의 인장 강도, 신율(파단 신율)의 측정 결과, 각 최종판에 압하율 70%의 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도의 측정 결과, 각 최종판에 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율(파단 신율)의 측정 결과, 및 각 최종판에 압하율 95%의 냉간 압연을

실시한 후의 인장 강도의 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0130] 〔재결정립의 평균 결정립경의 측정〕

[0131] 얻어진 최종판을 잘라내어, 판의 압연 표면(L-LT면)을 연마할 수 있도록 열가소성 수지에 매립하여 경면 연마하고, 붕불화수소산 수용액 중에서 양극 산화 처리를 실시하고, 편광 현미경(배율 50배)에 의한 금속 조직의 관찰을 행하였다. 얻어진 각 최종판의 재결정립의 평균 결정립경의 측정은 절편법(절단법)에 따라 행하였다. 편광 현미경의 시야의 눈금을 순차 어긋나게 하면서 시야 내에서 길이 12.1㎜의 가상선을 그었을 때, 가상선이 가로지르는 결정립계의 수(n)를 측정하고, (1)식에 의하여 평균 결정립경(㎛)을 산출하였다.

[0132] $\{12.1\times10^{3}/(n-1)\}$ … (1)

[0133] 이 측정을 각 최종판에 대하여 2회 행하고, 그 2회의 측정값의 평균값을 채용하였다. 각 최종판의 재결정립의 평균 결정립경의 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

[0134] 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이었던 것을 강도 평가 양호(○)로 하고, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 미만이었던 것을 강도 평가 불량(×)으로 하였다.

[0135] 최종판의 신율이 40.0% 이상이었던 것을 성형성 평가 양호(○)로 하고, 최종판의 신율이 40.0% 미만이었던 것을 성형성 평가 불량(×)으로 하였다.

[0136] (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이었던 것을 가공 연화성 평가 양호(○)로 하고, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 이상이었던 것을 가공 연화성 평가 불량(×)으로 하였다.

[0137] 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이었던 것을 작동 안정성 평가 양호(○)로 하고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만이었던 것을 작동 안정성 평가 불량(×)으로 하였다. 이들 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

〔각 공시재의 특성의 평가 결과〕

	어닐링 조건	압연율						평균 결정립경 (㎛)	평가			
		0%		70%	95%		90%					
		최종판 인장 강도 (MPa)	최종판 신율 (%)	냉연재 인장 강도 (MPa)		TS95-TS70 (MPa)	냉연재 신율 (%)		강도	성형성	가공 연화성	작동 안정성
실시예 51	어닐러 340℃-1hr	114	44.0	187	183	-4	6.1	16.0	○	○	○	○
실시예 52	어닐러 440℃-1hr	110	45.4	183	180	-3	6.4	29.1	○	○	○	○
비교예 53	어닐러 240℃-1hr	135	26.5	185	185	0	6.6	-	○	×	×	○
비교예 54	솔트 배스 425℃-15sec	111	44.3	191	197	6	4.8	13.6	○	○	×	×
비교예 55	솔트 배스 520℃-10sec	115	42.3	191	195	4	4.5	12.0	○	○	×	×

※)표 중의 비교예 53은 미재결정 조직이어서 평균 결정립경을 측정할 수 없었음.

[0138]

[0139] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 4에 있어서의 실시예 51은, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어닐링은, 유지 온도 340℃에서 1시간 유지의 뱃치 어닐링을 모의한 어닐러 어닐링이며, 최종판의 인장 강도, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키고 있다. 구체적으로는, 실시예 51은, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 최종판의 신율이 40.0% 이상이고, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이었다. 따라서 실시예 51은 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 양호(○), 가공 연화성 평가 양호(○), 작동 안정성 평가 양호(○)였다. 또한 실시예 51의 최종판은 재결정 조직을 띠고 있으며, 재결정립의 평균 결정립경은 16.0㎛였다.

[0140] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 4에 있어서의 실시예 52는, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어

닐링은, 유지 온도 440℃에서 1시간 유지의 뱃치 어닐링을 모의한 어닐러 어닐링이며, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율 모두가 기준값을 만족시키고 있다. 구체적으로는, 실시예 52는, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 최종판의 신율이 40.0% 이상이고, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이었다. 따라서 실시예 52는 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 양호(○), 가공 연화성 평가 양호(○), 작동 안정성 평가 양호(○)였다. 또한 실시예 52의 최종판은 재결정 조직을 띠고 있으며 재결정립의 평균 결정립경은 29.1㎛였다.

[0141] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 4에 있어서의 비교예 53은, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어닐링은, 유지 온도 240℃에서 1시간 유지의 뱃치 어닐링을 모의한 어닐러 어닐링이며, 최종판의 인장 강도, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키고 있었기는 하지만, 최종판의 신율, (TS95-TS70)의 값이 기준값을 만족시키지 못했다. 구체적으로는, 비교예 53은, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상이었기는 하지만, 최종판의 신율이 40.0% 미만이고, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 이상이었다. 따라서 비교예 53은 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 불량(×), 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 양호(○)였다. 또한 비교예 53의 최종판은 미결정 조직을 띠고 있으며, 재결정립이 존재하지 않아서 그 평균 결정립경을 측정할 수는 없었다.

[0142] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 4에 있어서의 비교예 54는, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어닐링은 유지 온도 425℃에서 10초 간 유지의 연속 어닐링을 모의한 솔트 배스 어닐링이며, 최종판의 인장 강도, 최종판의 신율이 기준값을 만족시키고 있었기는 하지만, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못했다. 구체적으로는, 비교예 54는, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 최종판의 신율이 40.0% 이상이었기는 하지만, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 이상이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만이었다. 따라서 비교예 54는 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 양호(○), 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다. 또한 비교예 54의 최종판은 재결정 조직을 띠고 있으며, 재결정립의 평균 결정립경은 13.6㎛였다.

[0143] 공시재의 특성 평가 결과를 나타내는 표 4에 있어서의 비교예 55는, 본 발명의 조성 범위 내임과 함께, 최종 어닐링은 유지 온도 520℃에서 5초 간 유지의 연속 어닐링을 모의한 솔트 배스 어닐링이며, 최종판의 인장 강도, 최종판의 신율이 기준값을 만족시키고 있었기는 하지만, (TS95-TS70)의 값, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 기준값을 만족시키지 못했다. 구체적으로는, 비교예 55는, 최종판의 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 최종판의 신율이 40.0% 이상이었기는 하지만, (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 이상이고, 최종판에 대하여 압하율 90%의 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 미만이었다. 따라서 비교예 55는 강도 평가 양호(○), 성형성 평가 양호(○), 가공 연화성 평가 불량(×), 작동 안정성 평가 불량(×)이었다. 또한 비교예 55의 최종판은 재결정 조직을 띠고 있으며, 재결정립의 평균 결정립경은 12.0㎛였다.

[0144] 이상의 관점에서, 상기 특정 성분 조성을 갖고, 또한 인장 강도가 95㎫ 이상이고, 신율이 40% 이상이고, 재결정 조직을 가짐과 함께, 압하율 70%로 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS70이라 정의하고, 압하율 95%에서 냉간 압연을 실시한 후의 인장 강도를 TS95라 정의하였을 때의 (TS95-TS70)의 값이 -1㎫ 미만이고, 압하율 90%로 냉간 압연을 실시한 후의 신율이 5.0% 이상인 값을 띠는 것이, 적당한 강도를 갖고, 성형성, 가공 연화성이 우수하고, 작동압 변동이 적은 일체형 방폭 밸브를 성형 가능한 전지 덮개용 알루미늄 합금판임을 알 수 있다.