

어닐링처리에 따른 니켈 도금한 하이브리드 동판의 집합조직 및 기계적 특성평가

이정일*[†] · 이주호* · 조경원* · 김건남** · 김강범** · 장태순** · 박노진***

*충주대학교 신소재공학과

** (주)우리정도

*** 금오공과대학교 신소재시스템 공학부

Evaluation of Texture and Mechanical Property on Annealing Condition of Ni-Plated Hybrid Cu Sheet

Jung-Il Lee*[†], Joo-Ho Lee*, Kyung-Won Cho*, Kun-Nam Kim**, Gang-Beom Kim**,
Tae-Soon Jang**, No-Jin Park***

*Dept. of Mat. Sci. and Eng./ReSEM, Chungju Nat'l Univ., Chungju, Chungbuk, Korea

**URi Fine Plating Co.,Ltd, Cheongju, Chungbuk, Korea

***Sch. of Adv. Mat. and Sys. Eng., Kumoh Nat'l Inst. of Tech., Gumi, Gyeongbuk, Korea

Abstract It has been reported that copper and copper alloys have a large anisotropy of functional properties such as electrical, thermal and mechanical properties, which means that the texture of polycrystalline alloy should be considered to achieve better properties. In this study, the determination of grain growth orientation and texture formation in the cold-rolled, heat-treated and Ni-plated hybrid copper sheets was investigated. Grain growth direction and texture formation were analyzed by the X-ray pole figure. The influence of texture on the mechanical properties could be quantitatively confirmed by the results from the orientation distribution function and the tensile test. The heat-treated texture in the cold-rolled hybrid copper sheet is also investigated and discussed.

(Received April 18, 2008; accepted May 8, 2008)

Key word: Ni-plated hybrid copper sheet, Texture formation, Mechanical properties, Annealing

1. 서 론

최근 반도체, 디스플레이와 더불어 IT 기기의 핵심 부품으로 2차 전지 산업이 각광을 받고 있다. 2차 전지의 핵심 기술개발 항목은 에너지 밀도 향상과 함께 고수명, 고효율, 저온특성 및 가격절감 등이며, 전지재료의 특성 향상, 새로운 전지구조의 개발, 전극재료 및 극판 제조기술의 향상 그리고 전해액특성 향상 등을 위한 노력들이 진행되고 있다. 2차전지의 부품 중의 하나인 탭(tab)은 내부적으로는 전해액과 반응하거나 부식되지 않아야 하며, 외부적으로는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 수지와 결합력과 공기 중 산화방지를 요구하는 중요한 소재부품 중의 하나이며, 전지 소재 중 약 10%를 차지하고 있다 [1-4].

본 연구에서는 2차전지용 부품 중의 하나인 음극판 소재의 개발과 이의 적용 가능성을 확인하고자 하였으며, 향후 가혹한 조건하에서도 적용이 가능하게 하기 위하여, 기존의 클래드(clad) 방식과는 다른 도금(plating) 방식에 의한 소재를 개발하고자 하였다. 이를 위해 원소재인 Cu판재에 Ni도금표면처리, 압연 및 어닐링(annealing) 열처리를 행하였다. 이렇게 제조된 판재를 2차전지 부품용 음극판 소재로서의 적용가능성을 확인하고자, 압연 후 열처리한 시편에 대하여 열처리 온도의 변화에 따른 집합조직 및 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시편은 Fig. 1과 같이 전기분

[†]E-mail : jilee@cjnu.ac.kr

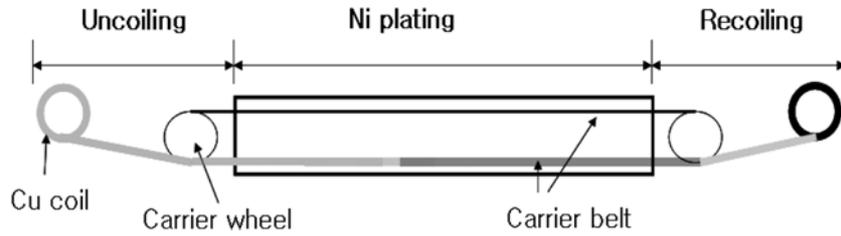


Fig. 1. Schematic diagram of electro-plating method.

해에 의한 금속이온 석출방식으로 200 μm 두께의 Cu판에 2 μm 두께로 Ni을 도금하여 제작하였다.

모재인 Cu판은 상용 정련동(electrolytic tough pitch copper)을 사용하였으며, 도금용으로는 고순도 (4N) Ni을 사용하였다. Ni도금한 Cu판재는 7 m/min의 압연속도로 25%, 50%, 95%로 압하율을 변화시키면서 압연하였다. 압연한 판은 현장조건과 제품용도에 적합한 적정 열처리 조건을 확인하고자 280°C, 480°C 및 680°C에서 1시간 동안 어닐링 열처리를 행하였다. 각각의 시편들에 대해 경도시험(Matsuzawa, Model FM7, 하중 100 gf, 유지시간 5초) 및 5 mm/min의 이송속도로 인장시험(INSTRON 4485)을 행하여 기계적 특성을 확인하였다.

2.1 집합조직 해석

다결정을 구성하는 결정립들의 방위분포가 무질서하지 않고 어떤 특정한 방위로 향하고 있는 경우, 재료는 집합조직(texture, 우선방위)을 가졌다고 하며, 이들이 존재하면 방향에 따른 물리적 및 기계적 특성의 이방성을 갖게 된다[5]. 따라서 이를 분석하여 재료의 신뢰성을 평가할 수 있음은 이미 알려져 있다[5]. 본 실험에서는 극점도 측정에 의한 집합조직을 해석하고자 하였다. 극점도 측정은 특성 X-선을 이용하여 측정하고자 하는 특정 (hkl)-회절면에 Bragg 회절조건이 만족하게 회절각을 고정시킨 후, 4축 회전 고니오메터(goniometer)를 이용하여 가능한 모든 시편 방향으로 회전시켜 결정립들의 회절강도를 측정하였다. 본 실험에서는 Co K α X-ray를 이용하였으며, 도금층인 Ni층은 두께가 얇아 Cu와 Ni을 동시에 측정할 수 밖에 없었다. Ni 및 Cu 각각에서 (111), (200) 및 (220)면의 극점도(pole figure)를 5° 간격으로 시편회전범위 0-360°, 시편기

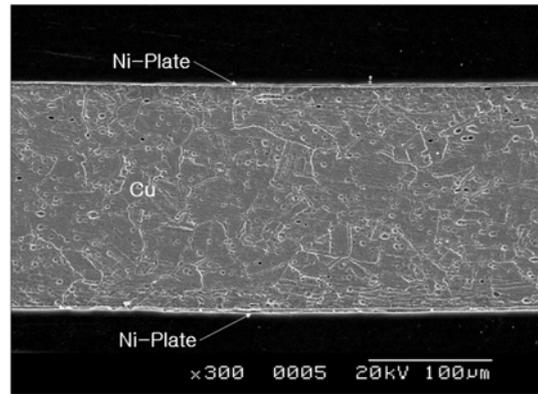


Fig. 2. SEM micrograph of Ni-plated Cu sheet.

울기범위 0-70°에서 측정하였고, 3차원 방위분포함수(orientation distribution function, ODF) 계산은 조화 함수법(harmonic method)을 이용하였다[5, 6]. 집합조직 해석은 압연하기 이전의 시편과 50% 압연 후 각 온도에서 열처리한 시편에서 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에 200 μm 두께의 Cu판재에 2 μm 두께로 Ni 도금한 시편의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 판재 전 범위에서 박리되지 않고 균일한 두께로 도금된 Ni층을 확인할 수 있다.

Ni도금한 Cu판재를 7 m/min의 압연 속도로 25%, 50%, 95% 압연한 후 각각 280°C, 480°C 및 680°C에서 1시간 동안 어닐링 열처리를 행한 시편에서 측정된 비커스 경도시험 결과를 Fig. 3, 인장강도는 Fig. 4에 나타내었다.

경도값은 압연하지 않은 모재에서 HV 92, 압연율이 증가함에 따라 높은 경도값을 가지며 95% 압연 후에는 약 HV 130까지 증가하였다. 모든 시편에서

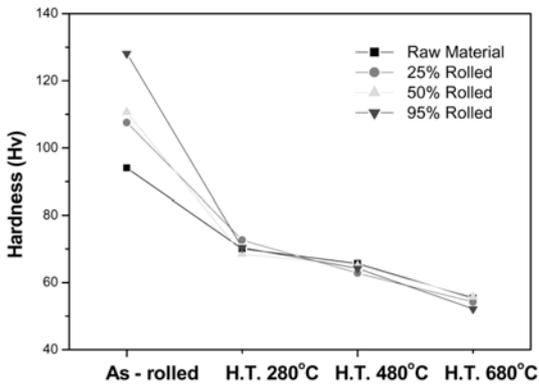


Fig. 3. Variation of Vickers hardness of Ni-plated Cu sheet.

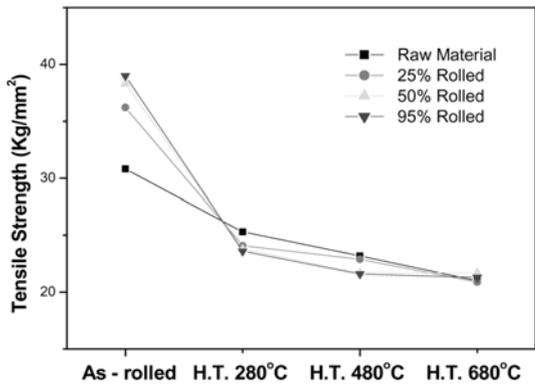


Fig. 4. Variation of tensile strength of Ni-plated Cu sheet.

열처리 후에는 급격하게 경도값이 저하하고 있음을 보여주고 있으며, 열처리 온도가 280°C일 때 약 HV 70, 480°C일 때 약 HV 65로 유지하나, 680°C 일 때에는 HV 50까지 감소하였다. 또한 열처리 후

에는 압연율과 관계없이 유사한 경도값을 나타내고 있음을 보여주는데, 이는 본 연구에서 제조된 시편의 경도값은 압연율을 이용하여 제어할 수 없고 단지 열처리 온도에 따라 변화시킬 수 있음을 나타낸다.

인장강도는 압연율이 증가함에 따라 약 32에서 약 40 kg/mm²까지 증가하였으나, 압연 후 열처리 온도가 증가함에 따라 약 25에서 약 20 kg/mm²까지 감소하였다. 경도값에서 나타나는 현상과 유사하게 열처리 후에는 압연율과 무관하게 즉, 모든 시편에서 비슷한 인장강도를 나타내고 있다.

두 실험의 결과 압연에 의한 경도 및 인장강도의 증가는 280°C에서 1시간 열처리 하면 사라지고 모든 시편에서 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 현장적용시험(본 논문에서는 언급하지 않았음)을 통하여 480°C에서 열처리 한 시편이 적절한 특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 압연하기 전의 도금된 판재에서 측정된 Cu와 Ni의 (111), (200), (220) 극점도 중에서 (111) 극점도를 나타내었으며, Fig. 6에는 측정된 극점도를 이용하여 해석한 방위분포함수(ODF) 중에서 FCC 결정구조를 갖는 금속의 집합조직을 잘 나타내는 phi2 = 0, 46, 65°의 단면을 나타내었다. 압연하기 전의 Cu판재의 집합조직은 강한 cube texture와 beta-fiber로 표현되는 집합조직이 발달하고 있음을 보여주고 있다. beta-fiber 집합조직은 FCC 금속을 압연변형(plane strain deformation)하였을 때 나타나는 집합조직이며, cube texture는 압연변형 후 재결정할 때 나타나는 집합조직이다. 이는 원소재의 미세구조는 압연 및 재결정조직이 공존하고 있음을 의미한다. Ni도금층에서는 매우 약한 (100)-fiber 집합조직

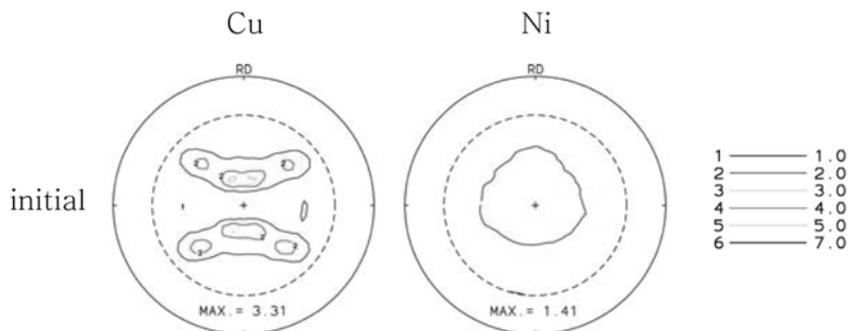


Fig. 5. (111) pole figure of Cu-sheet and Ni-film after the electroplate.

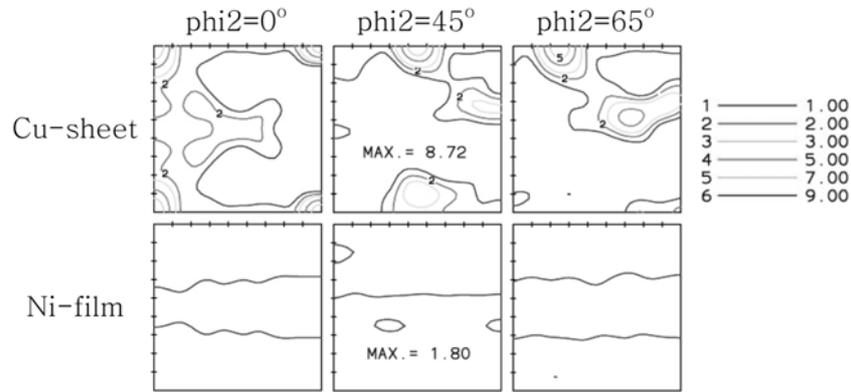


Fig. 6. ODF of Cu-sheet and Ni-film after the electroplate before cold rolling.

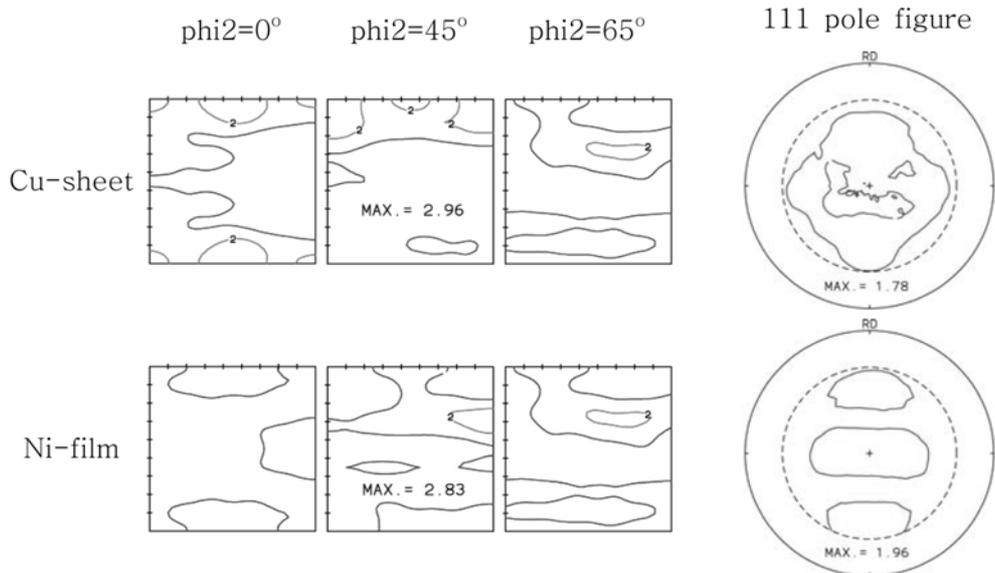


Fig. 7. ODF and 111 pole figure of Cu-sheet and Ni-film, after 50% cold rolling and annealing treatment at 280°C.

이 형성되고 있음을 볼 수 있다. (100)-fiber 집합조직은 도금층 표면에 평행하게 (100) 결정면이 무질서하게 놓여있음을 의미한다.

50% 압연 후 280°C, 480°C, 680°C에서 어닐링 열처리한 시편의 방위분포함수 및 (111) 극점도를 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다. 280°C와 480°C에서 어닐링 열처리한 시편에서는 매우 약한 집합조직, 680°C에서 어닐링 열처리한 시편에서는 비교적 강한 집합조직이 발달하고 있음을 보여주고 있다.

Cu판재의 경우 열처리 온도가 280°C일 때 변형집

합조직인 β -fiber가 약하게 존재하지만 480°C일 때에는 거의 사라지고, 680°C에서는 재결정 집합조직인 cube texture가 형성되었음을 나타내는 반면, Ni 도금층에서는 480°C까지 변형집합조직인 β -fiber가 유지하고 있으며 680°C에서 강하게 cube texture가 형성되었음을 볼 수 있다. 이는 Cu에 비해 Ni의 약 600°C 근처의 높은 재결정온도에 의해, 재결정 집합조직이 늦게 형성되며, 즉, 50% 압연한 시편에서의 재결정현상은 Cu 판재와 Ni 도금층에서 서로 다르게 나타나며, 680°C에서 열처리한 시편에서 강하게

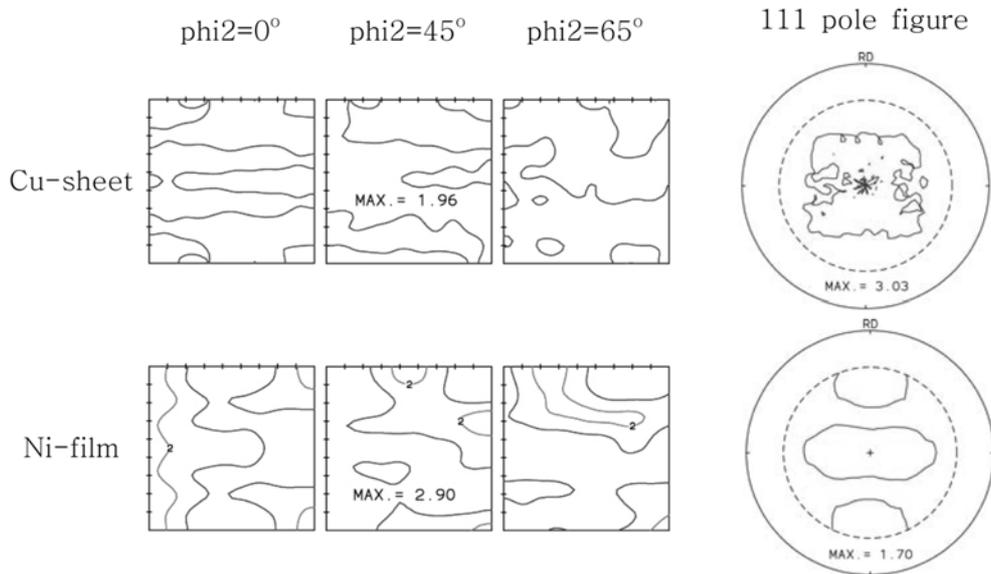


Fig. 8. ODF and 111 pole figure of Cu-sheet and Ni-film, after 50% cold rolling and annealing treatment at 480°C.

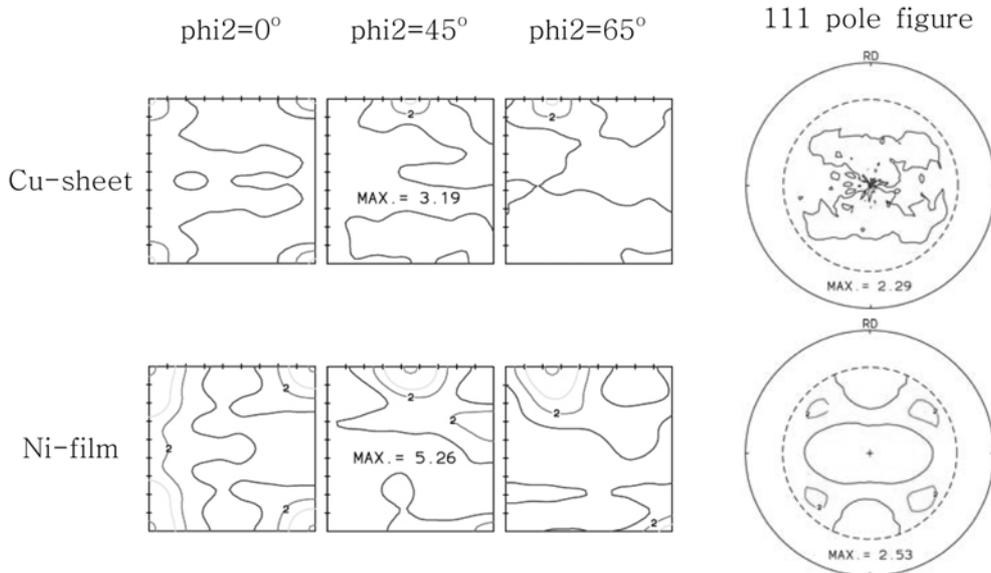


Fig. 9. ODF and 111 pole figure of Cu-sheet and Ni-film, after 50% cold rolling and annealing treatment at 680°C.

집합조직이 형성됨을 알 수 있고, 기계적 및 물리적 특성에도 영향을 줄 수 있으므로 적절한 제조공정 선정이 요구된다.

4. 결 론

2차전지용 부품 중의 하나인 음극 극판 소재의 개

발과 향후 가혹한 조건하에서도 적용이 가능하게 하기 위해, 기존의 클래드(clad) 방식과는 다른 Ni도금(Ni-plating) 방식으로 원소재인 Cu판에 Ni표면처리와 압연 및 열처리를 행하였으며, 제조된 시편들은 압연 후 어닐링 열처리한 시편에 대해 경도, 인장강도 및 집합조직 분석을 행하여, 2차전지 부품용 음극극판 소재로서의 적용가능성을 확인하고자 하였으

며, 다음의 결론은 얻었다.

1. Ni도금한 Cu판재를 7 m/min의 압연속도로 25%, 50%, 95%로 압연한 후, 각각 280°C, 480°C 및 680°C에서 약 1시간 동안 어닐링 열처리를 행한 시편의 경도시험, 인장시험 및 현장에서의 적용 시험 등을 통하여 적정 어닐링 열처리 온도를 480°C로 설정하였다.

2. 압연하기 전의 Cu판재에서는 강한 재결정 cube texture와 변형집합조직인 β -fiber 집합조직이 동시에 발달하고 있으며, Ni도금층에서는 매우 약한 (100)-fiber 집합조직이 발달하고 있다.

3. 50% 압연 후, Cu판재의 경우 열처리 온도가 280°C일 때 β -fiber가 약하게 존재하지만 480°C일 때에는 거의 사라지고, 680°C에서는 재결정 집합조직인 cube texture가 형성되며, Ni 도금층에서는 480°C까지 변형집합조직인 β -fiber가 유지하고 있으며 680°C에서 강하게 cube texture가 형성되고 있다.

거점 신기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 전자-부품소재 로드맵, 산업자원부한국산업기술재단 (2003) 302.
2. B. Lespinasse, Sci. Tech. Aerospace Report, **3** (1965) 2864.
3. K. Mitzushma, P. C. Johes, P. J. Wiseman and J.B. Goodenough : Mat. Res. Bull., **17** (1980) 785.
4. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. W. Mckinnon and S. colson : J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 2859.
5. H. J. Bunge: Texture Anaysis in materials Science, Butterworths Pub., London (1982).
6. E. Dahlem-Klein, H. Klein and N. J. Park : *Program system ODF-Anaysis*, Cuvillier Verlag, Goettingen, Germany (1993).

후 기

본 연구는 2006년도 지역산업기술개발사업과 중기