

이차전지온도퓨즈용 In-Bi-Sn계 가용합금박판 연구

§윤 기 병

인천대학교 나노바이오공학과

In-Bi-Sn Alloy Sheet for Thermal Fuse Element of Secondary Battery Safety System

§Ki-Byoung Youn

Department of Nano Bio-engineering, Incheon University

요 약

이차전지온도퓨즈시스템에 In-Bi-Sn계 저온가용합금 박판이 사용되고 있다. 본 연구에서는 온도퓨즈시스템에 사용될 수 있는 적절한 조성을 갖는 In-Bi-Sn계 합금을 용융하고 테이프캐스팅공정에 의하여 박판으로 제조하여 온도퓨즈용 저온가용합금 박판소재로 활용하는 가능성을 조사하였다. In-Bi-Sn계 용융합금은 기존의 박판제조공정보다 단순하고 생산성이 향상된 테이프캐스팅공정을 사용하여 박판화가 가능하다. 테이프캐스팅공정을 사용하여 얻은 62.5 wt%-In 20.0 wt%-Bi 17.5 wt%-Sn(용점 92.4°C) 합금박판으로 휴대폰용 온도퓨즈시스템을 구성하여 95°C에서 용락되는 기능이 나타남을 확인하였다. 이러한 공정은 폐In-Bi-Sn계 합금스크랩 처리에도 적용하여 합금조성과 박판두께를 적절히 조정하면 온도퓨즈시스템 가용합금 박판소재로 재활용할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : In-Bi-Sn계 합금, 저온가용합금, 온도퓨즈, 테이프캐스팅

Abstract

In-Bi-Sn alloy sheet has been used as a thermal fusible parts of secondary battery safety system. This study offers a simple process to make In-Bi-Sn alloy fusible parts. The process consists of two procedures, melting and sheeting by tape casting. 62.5 wt%-In 20.0 wt%-Bi 17.5 wt%-Sn (M.P. 92.4°C) alloy sheet obtained by tape casting was used as the thermal fusible sheet of thermal fuse system for mobile telephone. The performance test of the system was carried out in oil bath, and the fusible alloy sheet was melted and cut off at 95°C. This results confirmed the possibility that the alloy sheet obtained by tape casting can be usable as a thermal fusible parts of battery safety system. And this process can be applied as a simple process to recycle the In-Bi-Sn alloy scrap separated from the used thermal fuse system.

Key words : In-Bi-Sn alloy, thermal fusible parts, thermal fuse, tape casting

1. 서 론

이차전지는 휴대폰, 노트북, 컴퓨터 등의 모바일 IT

중심의 소형 이차전지 뿐만 아니라 자동차용, 방산용, 항공용, 에너지저장설비 등의 중대형 이차전지 시장의 확대에 따라 국내외적으로 그 사용량이 급격히 증가되

· Received : May 31, 2017 · 1st Revised : July 26, 2017 · 2nd Revised : August 29, 2017 · Accepted : September 14, 2017

§ Corresponding Author : Ki-Byoung Youn (E-mail : kbyoun@inu.ac.kr)

Department of Nano Bio-engineering, Incheon University, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon, 22012, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고 있다. 이차전지의 충전이나 사용 시 과충전 또는 과부하에 의한 온도상승이나 압력증가에 의한 전기폭발의 위험을 방지하기 위하여 일정온도 이상으로 전지가 가열되면 전원이 차단되는 기능을 갖는 온도퓨즈시스템이 사용되고 있다. 온도퓨즈시스템은 한쌍의 금속단자 사이에 저융점가용합금 박판을 접합시키고 그 위에 소량의 용제를 덮은 후 부도체막으로 봉합시킨 구조를 갖는다. 2000년도 중반 이전에는 온도퓨즈용 합금으로 Pb 및 Cd이 함유된 In계 공정합금이 사용되어 왔으나 환경오염 문제 때문에 최근에는 Pb, Cd이 함유되지 않은 저융점합금으로 In-Bi-Sn계 합금이 개발, 사용되고 있다^{1,2)}. 국내에서는 이차전지폭발에 의한 기기 및 인명 손상을 방지하기 위하여 안전·시스템을 부작, 사용하여 왔으나 보다 경제적이고 신뢰성있는 온도퓨즈시스템으로 대체되기 시작하였다. 현재(2010년) 일차적으로 삼성 SDI에서 5백만개/월(휴대폰 이차전지 생산량 3억개/년)의 휴대폰용 온도퓨즈를 수입하여 수출용 휴대폰 이차전지시스템에 사용하고 있고 향후 전량 온도퓨즈시스템으로 대체할 예정이며 이외에도 LG화학에서도 년 간 약 2억개의 이차전지를 생산하고 있어 이차전지용 온도퓨즈 사용량은 계속 증가될 것으로 예상되며 이에 따라 향후 발생, 폐기되는 온도퓨즈량도 증가할 것으로 예측되고 있다. 폐온도퓨즈시스템의 In-Bi-Sn계 저온가용합금을 구성하는 In, Bi, Sn 금속들은 모두 고가의 희소금속이며 국내에서는 전량 수입에 의존하고 있다. 특히 In 및 Bi는 수급급증 또는 공급불안 가능성이 큰 희소금속에 포함될 정도로 국가경제에 큰 영향을 미칠 수 있는 원소이다. 따라서 폐기되는 온도퓨즈시스템으로부터 In, Bi, Sn 등의 고가 희소금속을 회수, 재순환 활용하는 기술이 연구되어 왔다^{3,4)}. 온도퓨즈시스템은 전자기기로 부터 분리가 용이하여 다른 폐기물과 혼합되지 않게 분리, 수거할 수 있으며 가용합금의 크기 및 부피가 적어 처리량이 크지 않아 재활용기술의 적용이 수월할 것으로 기대되나 아직 국내외적으로 이 폐기물을 대상으로 개발된 재활용기술은 보고되고 있지 않다. 현재 국내에서 적용되고 있는 합In 폐기물의 처리 및 재활용기술은 LCD나 PDP 등 FPD(Flat Panel Devices) 생산에 사용된 폐ITO타겟스크래로부터 In을 금속이나 산화물로 회수하는 기술, ITO 스퍼터링 공정에서 발생하는 합In 스크래분말 및 에칭폐수 처리기술, InP 및 InCl₃ 등의 반도체공정 폐수를 처리하는 기술 등으로 구분되고 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 기술들은 주로 산용해, 유기용매추출 및 역추출, 산농도 및 pH조절 등에 의한 공침,

수소환원, 이온교환 전해채취 등의 다양한 분리정제기술들의 적절한 조합으로 공정을 구성하여 대상 폐자원으로부터 In자원을 회수, 재활용 하고 있다. 그러나 이러한 처리기술들은 처리공정이 복잡하고 공해발생 및 경제성 부족 등의 문제점을 가지고 있다. 폐합금스크래의 재활용에 가장 바람직한 방법은 구성원소들을 분리 회수하여 재활용하는 것 보다는 합금의 조성을 재조정하여 그대로 다시 사용하는 것으로 생각할 수 있으며 이러한 재활용 처리기술은 처리공정이 단순하고 경제적이며 공해발생이 없다는 장점이 있다. 현재 온도퓨즈용 저온가용합금 부품소재의 제조에는 용융합금을 잉곳으로 만들어 여러차례의 압출, 인발, 압연공정을 거쳐 판상화하는 공정을 사용하고 있다. 이러한 공정은 냉각, 가열을 반복하고 여러단계의 공정을 거쳐야 하므로 경제성과 생산성이 낮은 단점이 있다. 본 연구에서는 박판화공정의 단순화 및 경제성과 생산성 향상을 위하여 용융합금을 테이프캐스팅하여 직접 박판화하는 공정에 관한 연구를 수행하였고, 이러한 공정은 향후 발생되는 폐온도퓨즈시스템의 In-Bi-Sn계 저온가용합금 스크?의 재활용기술에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

합금용융을 위한 합금용융로도가니는 내부직경 52 mm, 높이 105 mm, 두께 4 mm의 티타늄도가니가 사용되었으며 도가니 상부덮개에는 기계적교반기, Ar가스 및 열전대 주입구, 원료소재 장입구가 설치되었다(Fig. 1). 본 실험에 제작, 사용된 테이프캐스팅장치는 합금용해로, 용융합금저장소, 캐스터 및 캐리어로 구성

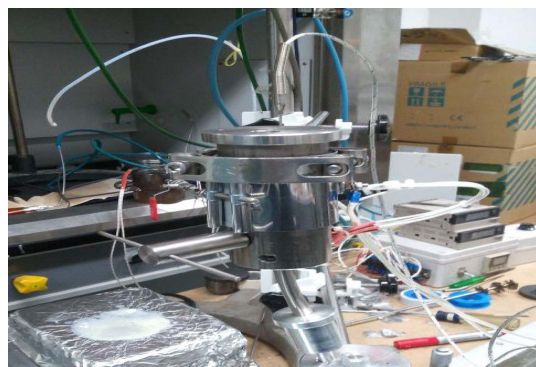


Fig. 1. Melting furnace.

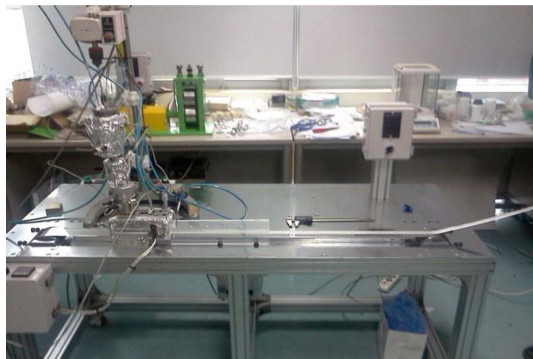


Fig. 2. Tape casting apparatus.

되었다(Fig. 2). 용융로 아래에는 용융로에서 배출된 용융합금을 슬립으로 사용하기에 적절한 온도로 냉각하고, 테이프캐스팅 작업 시 캐스터 내의 슬립높이를 일정하게 유지할 수 있도록 용융합금을 보충, 투입하기 위하여 용융합금저장소를 설치하였다. 캐스터는 내부용량 150 ml의 사각형구조(내부단면은 사다리꼴)의 스테인레스로 제작되었으며, 캐스터 외부벽면에는 슬립의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 가열판이 부착되었다. 캐스터 상부덮개에는 Ar가스 및 열전대 주입구가 설치되었으며 캐스터 배출구에는 블레이드간격을 정밀하게 조절할 수 있는 마이크로미터가 부착된 블레이드를 설치하였다. 테이프캐스팅 캐리어로는 폭 60 mm, 길이 3,000 mm, 두께 0.4 mm의 스테인레스판 양끝을 레이저용접한 벨트를 제작, 사용하였으며 구동모터로 구동시켜 연속적인 캐스팅이 가능하도록 하였다.

2.2. 실험방법

3N 이상의 고순도 원료금속들을 선택된 합금조성으로 혼합하여 티타늄용해로도가니에 장입하고 4 l/min.의 유량속도로 Ar가스를 10분간 취입한 후 600°C까지 교반하면서 가열하고 4시간 유지하여 균질한 용융합금을 제조하고 DSC분석을 통하여 용점을 조사하였다. 용융로배출구를 통하여 용융합금저장소로 배출된 용융합금은 온도를 150°C로 냉각시켜 캐스터 내로 주입하고 캐스팅에 적절한 온도로 유지한 후 닥터 블레이드를 열고 캐리어를 이동시키면서 테이프캐스팅을 시작하여 박판을 제조하였다. 제조된 박판은 온도퓨즈시스템에 사용되는 가용합금박판소재의 적절한 크기로 절단하여 온도퓨즈시스템을 구성하여 용락시험을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 온도퓨즈용 In-Bi-Sn계 저온가용합금 제조

과충전이나 과부하에 의하여 온도가 상승 시 나타날 수 있는 이차전지의 폭발을 방지하기 위하여 사용되는 온도퓨즈에는 일반적으로 80°C ~ 120°C 온도범위에서 용락되어 전류를 차단하는 저온가용합금이 사용되며, 이차전지가 사용되는 전자기기의 종류나 사용환경에 따라 그 기능이 나타나는 요구온도가 결정된다. 본 연구에서는 80°C ~ 120°C 온도범위에서 가용합금으로 사용이 가능할 것으로 기대되는 45 wt% ~ 75 wt% 범위의 In함량을 갖는 몇가지 In-Bi-Sn계 합금조성을 선택하여 합금들을 제조하고 용융점을 조사하였다. Table 1과 Fig. 3은 제조된 합금조성과 용점분석결과를 보이고 있다. 실험결과에서 보는바와 같이 In-Bi-Sn계 합금은 온도퓨즈 사용온도에 따라 적절한 조성을 선택하여 80°C ~ 120°C 온도범위에서 용락되어 전류를 차단하는 저온가용합금으로 사용될 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있다. In-Bi-Sn계 합금스크래를 용융 시는 구성원소들을 적당량 첨가하여 합금조성을 조정함으로써 온도퓨즈용 저온가용합금으로 재활용할 수 있다.

3.2. 테이프캐스팅에 의한 합금 박판화

이차전지온도퓨즈용 저온가용합금 부품소재를 얻기 위해서는 온도퓨즈의 종류에 따라 적절한 합금조성을 선택하고 정확한 두께를 갖는 박판을 제조하여야 한다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 가용합금박판화공정은 Fig. 4(a)에 나타내고 있다. 본 연구에서는 박판화공정을 단순화하고 또한 온도퓨즈시스템 구성공정의 연속성과 생산성 향상을 위하여 용융합금을 테이프캐스팅하여 직접 박판화하는 공정(Fig. 4(b))을 개발, 사용하여 합금박판을 제조하였고 이 박판을 사용하여 온도퓨즈시스템

Table 1. Various compositions of In-Bi-Sn alloys usable as thermal fusible parts and their melting points

Sample No.	Contents (wt%)			Melting Point (°C)
	In	Bi	Sn	
1	56.4	24.8	18.8	78.4
2	62.7	25.3	12.0	82.3
3	62.5	20.0	17.5	92.4
4	72.7	8.5	18.8	119.1

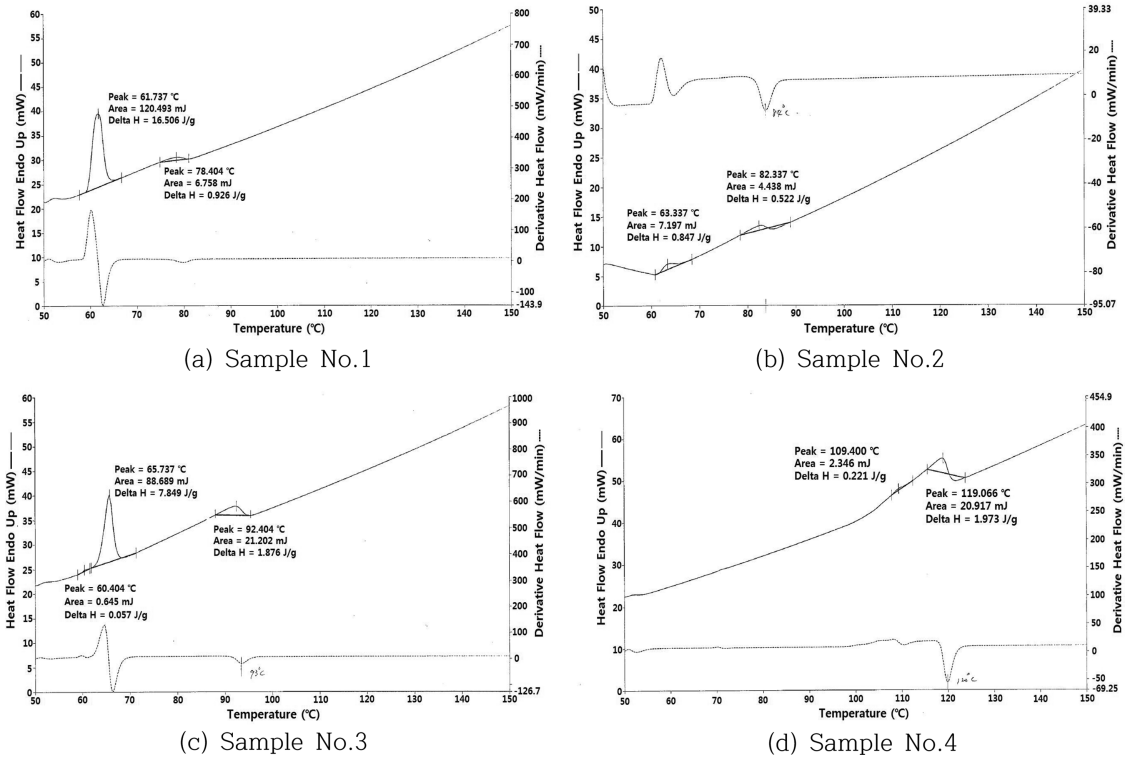


Fig. 3. DSC analysis results of samples.

을 구성하여 그 기능을 확인하고자 하였다. 이미 언급한 바와 같이 온도퓨즈에 사용되는 가용합금은 온도퓨즈의 종류에 따라 합금조성 및 두께가 다르며, 용락의 기능이나 회로의 저항을 고려하여 0.1 mm ~ 0.4 mm 두께의 박판이 주로 사용되고 있다. 테이프캐스팅공정을

통하여 얻어지는 박판의 형상 및 두께에 영향을 미치는 주요인자는 용융합금슬립온도 및 높이, 블레이드간격, 캐리어이동속도 등이다⁸⁾. 테이프캐스팅공정에서 균일한 형상의 박판을 얻기 위해서는 적절한 슬립점도의 선택이 필요하며 슬립점도는 용융합금의 온도에 따라 결정된다.

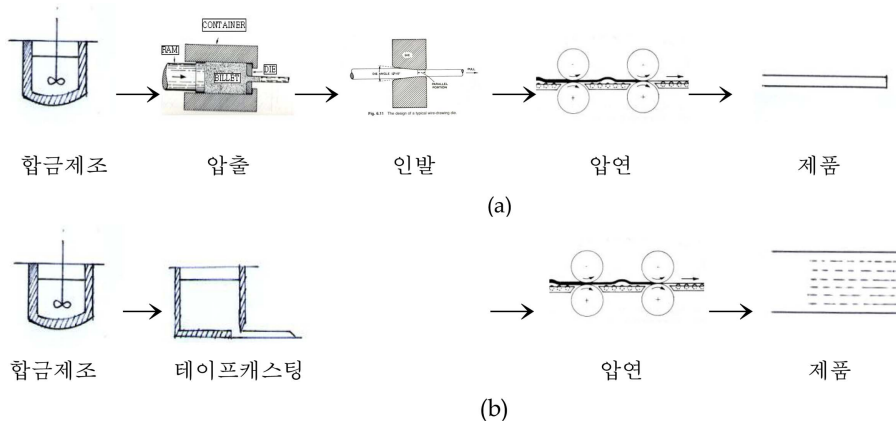


Fig. 4. Fabrication process of thermal fusible sheet for thermal fuse system.

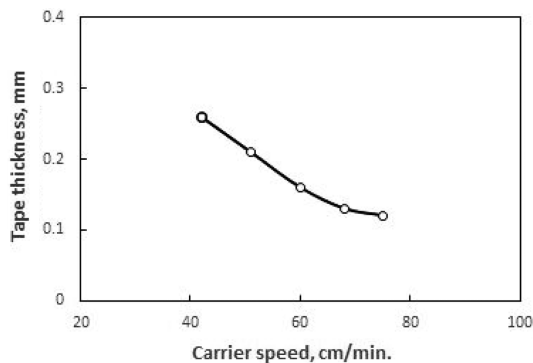


Fig. 5. Tape thicknesses obtained experimentally as a function of carrier speed.

95°C의 용점을 갖는 In계 저융점합금의 온도에 따른 점도측정결과와 슬립온도에 따른 테이프캐스팅에 의하여 얻어진 박판의 형상을 관찰한 결과를 종합하여 120°C 전후의 온도에서 용융합금슬립은 테이프캐스팅에 적절한 유동성을 가지며 균일한 형상의 박판이 형성됨이 보고되었다⁹⁾. 테이프캐스팅 공정 중에 슬립온도, 슬립높이, 블레이드 간격 조건을 고정하면 얻어지는 박판의 두께는 캐리어 이동속도에 따라 결정된다. Fig. 5는 용융합금슬립온도를 120°C, 슬립높이 1.5 cm, 블레이드 간격을 0.05 mm로 고정하였을 때 캐리어 이동속도가 박판 두께에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 캐리어 이동속도가 75 cm/min. 보다 빠르면 슬립흐름량이 적고 박판의 냉각이 빠르게 진행되어 박판표면과 형상이 균질하지 못하고, 42 cm/min. 보다 느린 속도에서는 슬립흐름량이 과다하여 균일한 형상의 박판을 얻지 못하였다. 국내 수출용 핸드폰의 이차전지에 사용되는 온도퓨즈시스템에는 0.15 ± 0.01 mm 두께의 가용합금박막이 사용되고 있으며 온도퓨즈시스템에 요구되는 작동온도는 95 ± 3°C이다. 본 연구에서는 이러한 조건을 만족하는 핸드폰용 온도퓨즈시스템을 구성하기 위하여 위에서 언급한

캐스팅 조건에서 캐리어이동속도를 60 cm/min.로 고정하여 Table 1의 시료3(용점 92.4°C)의 용융합금을 테이프캐스팅하여 두께 0.16 mm의 합금박판을 제조하였다 (Fig. 6).

3.3. 온도퓨즈시스템 구성

핸드폰용 이차전지온도퓨즈시스템에 요구되는 작동온도는 95 ± 3°C이다. 테이프캐스팅에 의하여 제조된 합금박판을 온도퓨즈에 적용 시 기존의 박판공정에 의하여 제조된 박판처럼 기능이 작동되는 지를 확인하기 위하여 시료3의 박판을 사용하여 온도퓨즈시스템을 구성하여 용락시험을 수행하였다. 우선, 0.16 mm 두께의 시료3의 박판을 온도퓨즈용 가용합금박막 크기(1 mm × 2 mm × 0.16 mm)로 절단하여(Fig. 7) 두 개의 Fe-Ni 합금 금속단자(Fig. 8) 선단부에 레이저용접하여 온도퓨즈시스템을 구성하였다(Fig. 9). 이 온도퓨즈시스템은 실



Fig. 7. Thermal fusible parts for thermal fuse system.



Fig. 8. Fe-Ni metal terminals for thermal fuse system.

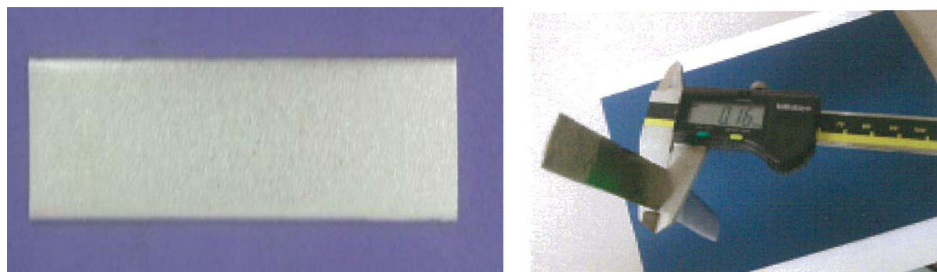


Fig. 6. In-Bi-Sn alloy sheet produced by tape casting.

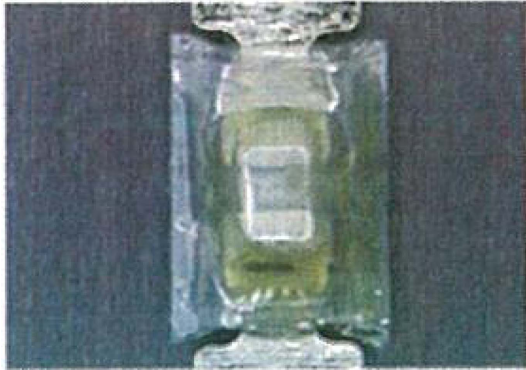


Fig. 9. Thermal fuse system.

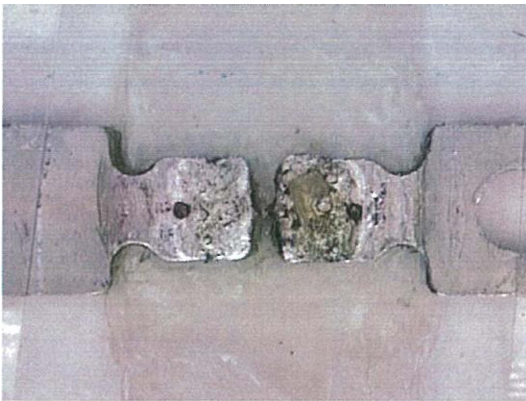


Fig. 10. Thermal fusible parts melted and cut off at 95°C.

리콘오일 안에서 가열승온 시 용락되어 전류가 차단되는 시험을 통하여 95°C에서 용락되는 기능이 나타남을 확인하였다(Fig. 10). 이러한 결과로부터 기존의 박판제조공정보다 단순하고 생산성이 향상된 테이프캐스팅공정에 의하여 제조된 In-Bi-Sn계 합금박판도 온도퓨즈시스템의 가용합금박판소재로 사용될 수 있음을 확인하였다. 이상의 실험결과를 종합하면 In-Bi-Sn계 합금용액을 테이프캐스팅공정을 통하여 적절한 두께로 박판화하여 온도퓨즈시스템의 저온가용합금 박판소재로 활용할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 이러한 공정은 폐In-Bi-Sn계 합금스크랩 처리에도 적용하여 합금조성을 적절히 조정하고 박판화하면 온도퓨즈시스템용 가용합금 박판소재로 재활용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

이차전지온도퓨즈시스템에는 In-Bi-Sn계 저온가용합

금이 사용되고 있어 폐온도퓨즈시스템으로부터 유용하고 회소성이 큰 금속자원들을 재활용할 필요가 있다. 본 연구에서는 테이프캐스팅공정에 의한 In-Bi-Sn계 합금의 박판화와 온도퓨즈용 저온가용합금 박판소재로의 활용에 관한 연구를 수행하였으며 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) In-Bi-Sn계 용융합금은 기존의 박판제조공정보다 단순하고 생산성이 향상된 테이프캐스팅공정을 사용하여 박판화가 가능하다.

2) 테이프캐스팅공정을 사용하여 얻은 62.5 wt% In-20.0 wt% Bi-17.5 wt% Sn(용점 92.4°C) 합금박판으로 휴대폰용 온도퓨즈시스템을 구성하여 95°C에서 용락되는 기능이 나타남을 확인하였다. 이러한 결과로부터 In-Bi-Sn계 합금용액을 테이프캐스팅공정을 통하여 적절한 두께로 박판화하여 온도퓨즈시스템의 저온가용합금 박판소재로 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

3) 폐In-Bi-Sn계 합금스크랩의 합금조성을 적절히 조정하면 80°C ~ 120°C 온도범위에서 사용되는 여러종류 온도퓨즈시스템의 가용합금소재로 재활용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2015년도 교내연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Matsushita, 2003 : *Element for thermal fuse, thermal fuse and battery including the same*, Patent US 20050083166.
2. Uchihashi Estec, 2003 : *Alloy type thermal fuse and fuse element*, Patent US 7038569.
3. Kenneth N. Han, 2001 : *Recovery of Indium from Scrap*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 10(5), pp.3-7.
4. Gi-Wung Shin et al., 2015 : *Recovery of Tin from Waste Tin Plating Solution by Ion Exchange Resin*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 24(3), pp.51-58.
5. Yuhu Li et al., 2011 : *Recovery of Indium from Used Indium-Tin Oxide (ITO) Targets*, Hydrometallurgy, 105, pp.207-212.
6. Hui-Ming Liu et al., 2009 : *Recovery of Indium from Etching Wastewater Using Supercritical Carbon Dioxide Extraction*, J. of Hazardous Materials, 172, pp.744-748.
7. Kye-Sung Park et al., 2009 : *Recovery of Indium from In₂O₃ and Liquid Crystal Display Powder via a Chloride*

- Volatilization Process Using Polyvinyl Chloride*, *Thermo-chimica Acta*, 493, pp.105-108.
8. Richard E. Mistler and E. R. Twiname, 2000 : *Tape Casting Theory and Practice*, American Ceramic Society, Wester Ville, OH, pp.127-158.
9. Youn, K. B. 2015 : *Doctor Blade Tape Casting of In-based Low Melting Point Alloy*, *J. of Korea Foundry Society*, 35(3), pp.62-66.

윤기병

- PARIS XI 대학 재료공학 박사
 - 현재 인천대학교 나노바이오 교수
-

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.