

# 粉末圧延法により作製した鉛蓄電池集電体の耐食性

## Lead Alloy Current-Collectors Manufactured by a Powder Rolling Process and its Corrosion Behavior under Lead-Acid Battery Conditions

町山美昭\* Yoshiaki Machiyama 箕浦 敏\* Satoshi Minoura  
坂本剛生\*\* Takeo Sakamoto 近藤保夫\*\*\* Yasuo Kondo

アトマイズ法で作製したPb-Sn, Pb-Sn-Ca合金粉末を粉末圧延プロセスの原料として使用し、鉛蓄電池集電体用の粉末圧延体鉛合金を作製した。合金の腐食挙動を、短冊状の合金による、75℃硫酸中における腐食試験で調べた。初期厚さ0.2mmのPb-1.5wt%Sn鑄造圧延合金の腐食伸びが25~30%だったのに対し、同じ腐食試験条件で、初期厚さの等しいPb-1.5wt%Sn粉末圧延合金の腐食伸びは5%以下であった。またPb-1.5wt%Sn鑄造圧延合金は、腐食により大きく変形し、貫通腐食部が多く発生したのに対して、同じ合金組成の粉末圧延合金は全面腐食のみで、安定して形状を保持した。これらのことからPb-Sn鑄造圧延合金と比較して、Pb-Sn粉末圧延合金は腐食伸び、粒界腐食を大きく抑制できる新しい合金であることが確認できた。

The corrosion behavior of powder-rolled alloys has been investigated. Gas-atomized lead-tin and lead-tin-calcium alloy powders employed as raw materials for the powder rolling process. A dipping corrosion test of square plain sheets of the alloys was performed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 75°C. The corrosion-elongation of the corroded sheet of a cast-rolled lead alloy containing 1.5wt% tin with ca.0.2mm initial thickness was 25-30%, whereas that of the corroded sheet of powder-rolled lead alloy containing 1.5wt% tin with the same initial thickness was less than 5% under the same corrosion test conditions. The cast-rolled sheet of lead alloy containing 1.5wt% tin was severely distorted and was perforated by the corrosion, but the corroded powder-rolled sheet of the 1.5wt% tin lead alloy had uniform corrosion and enabled to maintain its square plain sheet dimensions without distortion. The intergranular corrosion and corrosion-elongation of the newly developed powder-rolled lead-tin alloys were much suppressed as compared with that of the cast-rolled lead-tin alloys.

### 〔1〕 緒 言

鉛蓄電池の集電体はブックモールド鑄造法、連続鑄造法、そして自動車用として現在主流となっている鑄造圧延/エキスパンド法などを用いて製造されている。

集電体をより薄く、より軽くすることにより、鉛蓄電池をより高出力密度化、高エネルギー密度化できるが、このような鉛蓄電池の特性向上において、鉛蓄電池の集電体である鉛合金の耐食性が大きな技術課題である<sup>1) 2) 3)</sup>。実際の鉛蓄電池の集電体は腐食代を考慮して厚さを決めている。正極集電体の厚さは、例えば当社では自動車用で1mm、いわゆる産業用電池のトリクル充電用では数mm程度の厚さが採用されてきた。様々な可能性を追求した結果、現行の延長線上、す

なわち鑄造、鑄造圧延による合金開発には限界があり、飛躍的な耐食性についての特性向上を得るためには、開発の発想を抜本的に変える必要性が出てきた<sup>4)</sup>。新規な手法の一つの候補として、鑄造や鑄造圧延では添加できないカーボン材料や酸化物等も微細分散可能なメカニカルアロイング技術を適用し、得られた鉛合金の粒界腐食抑制効果及び腐食伸び抑制効果が現行材と比較して明らかに優れていることを確認した。この結果から、より実用性の高い粉末圧延プロセスへの移行を開始した<sup>5) 6)</sup>。メカニカルアロイング、粉末圧延プロセスに着目した当初の理由は、従来の溶湯合金から作製するプロセスより、耐食性及び腐食伸び抑制に効果が期待できる添加物の種類を大幅に広げることができるためである。

本研究においては、粉末圧延プロセスを新たに鉛蓄電池の

集電体の製造法に適用し、得られた粉末圧延合金の腐食特性を、様々なSn含有量の鑄造圧延鉛合金及びPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Snの鑄造圧延合金と比較検討した。その結果、本研究において得られた粉末圧延合金は、従来の合金と比較して、腐食による腐食伸び抑制、粒界腐食抑制及び粒子内腐食抑制に関係する優れた特性を有することが明らかになったので、以下、その詳細について報告する。

## 〔2〕 実験

### 2.1 粉末圧延

図1に鉛蓄電池集電体用の粉末圧延実験装置の模式図を、図2に実際に製作した鉛蓄電池集電体用の粉末圧延実験装置を示す。図1において、Aはアトマイズ鉛合金粉末が入っている第1ホッパーであり、以下同様にBはアトマイズ鉛合金粉末を第2ホッパーに搬送するベルトコンベア、Cはアトマイズ鉛合金粉末、Dは第2ホッパー、Eはアトマイズ鉛合金粉末を圧延するローラー、Fは粉末圧延鉛合金シート、そしてGは粉末圧延合金シートの巻き取りローラーである。図2においてAは第1ホッパー、Bはアトマイズ鉛合金粉末を圧延するローラー、そしてCは巻き取りローラーである。

鉛蓄電池集電体用の粉末圧延鉛合金シートを製造する際のプロセスを以下に記す。

1) ベルトコンベア上に設置された第1ホッパーにアトマイズ鉛合金粉末を投入する。第1ホッパー下部のベルトコンベア

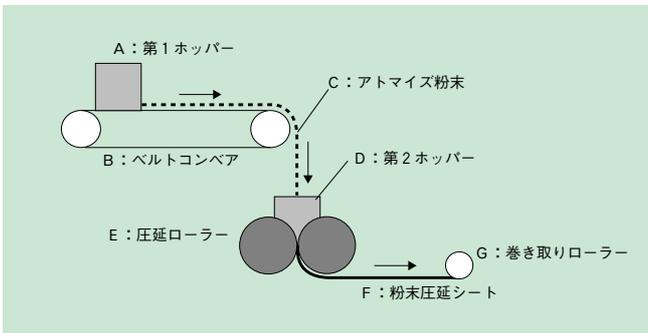


図1 鉛蓄電池集電体用の粉末圧延実験装置の模式図  
Fig.1 Schematic diagram of test powder roll machine for current collectors of lead acid batteries.

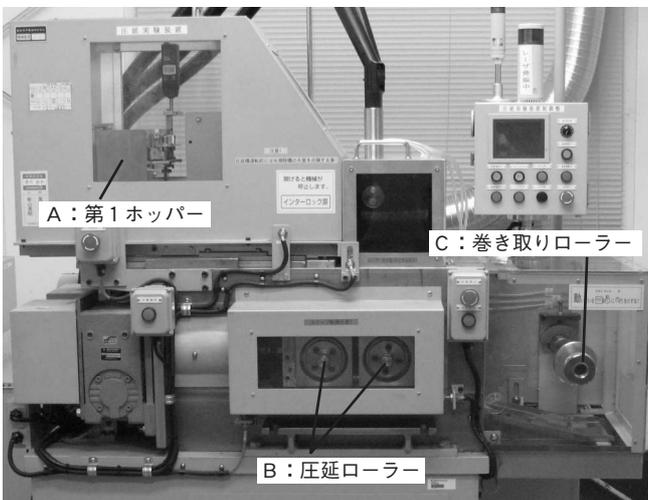


図2 鉛蓄電池集電体用の粉末圧延実験装置  
Fig.2 Test powder roll machine for current collectors of lead acid batteries.

アの搬送方向側には、ベルトコンベアと数mmのクリアランスで間隙が形成されており、この間隙がアトマイズ鉛合金粉末の流出口となる。ベルトコンベアを動作させるとこの間隙により、ベルト上に一定高さでアトマイズ鉛合金粉末が擦り切られるように充填され、アトマイズ鉛合金粉末が搬送される。

2) アトマイズ鉛合金粉末が載ったベルトコンベアを起動し、続いて互いに水平に対向した2本の金属製圧延ローラーを回転させる。

3) ベルトコンベアに載ったアトマイズ鉛合金粉末は、コンベアにより搬送され、図1に示すように、2本の圧延ローラーに近接して設置された第2ホッパーに落下する。

4) 第2ホッパーから落下して圧延ローラー間に供給されたアトマイズ鉛合金粉末は、回転する2本の圧延ローラー間に引き込まれながら圧縮、流動され、シート状に成形される。粉末圧延鉛合金シートは2本の圧延ロールの排出側の間隙から取り出される。

製造された粉末圧延鉛合金シートの厚さは約1mm程度であって、図1及び図2に示す巻き取りローラーによって巻き取られる。

粉末圧延プロセスは室温にて実施可能であり、特別な温度管理は必要ない。また今回の実験において圧延は2回に分けて行った。すなわち最初の粉末圧延プロセスで得られた粉末圧延鉛合金シートは1.1mmの厚さであり、これを再度圧延することによって0.2mmまで厚さを減少させて、試験サンプルとした。

粉末圧延合金の腐食挙動を、鑄造圧延合金のそれと比較するための鑄造圧延合金のサンプルは、0.8mmの厚さに鑄造したものを0.2mmに圧延することにより得た。

### 2.2 粉末圧延の原材料

粉末圧延の原材料としては、圧縮空気によってエアアトマイズすることにより得た鉛合金粉末を使用した。Pb-Sn合金においてSnの含有量は0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75及び2.5wt%である。図3にPb-1.5wt%Sn合金アトマイズ粉末粒子断面の顕微鏡写真を示す。粒子内には粒子を横断する粒界が

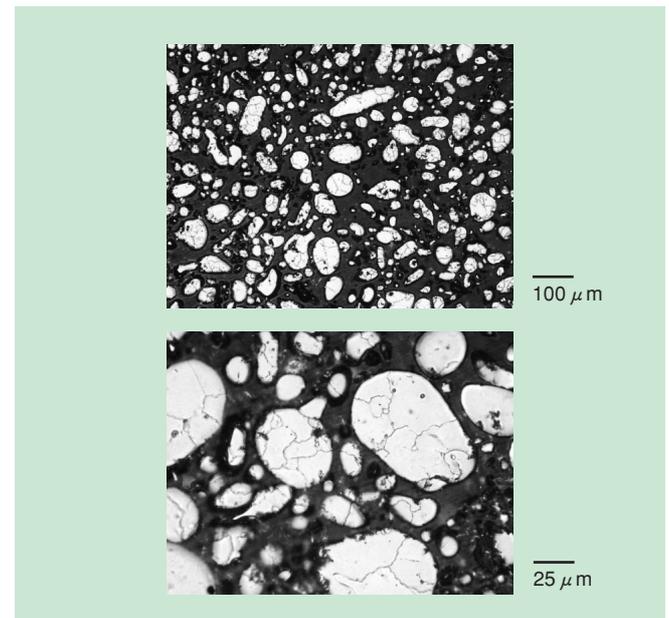


図3 1.5wt%Pb-Sn合金アトマイズ粉末粒子の断面  
Fig.3 Cross sectional views of Pb-1.5wt%Sn alloy atomized powder.

存在している。アトマイズ鉛合金粉末のサイズはふるいにより分級して200メッシュ以下とした。

Pb-Ca-Sn合金のアトマイズ粉末はPb-Sn合金と同様の方法にて製造した。組成としてはPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn合金を使用し、また一部の試験においてはPb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn鉛合金を使用した。アトマイズ粉末の表面の酸化物量は、不活性ガス熔融法により、粉末に含まれる全酸素量を定量することにより評価した。

### 2.3 腐食試験と腐食試験片

図4は粉末圧延試験装置によって得られたロール状粉末圧延シートの一例を示す。このシートの寸法は厚さ1.1mm、幅150mmである。粉末圧延シートは通常の金属と同じように銀白色の光沢を呈する。

図5に本研究で腐食サイクル試験に使用した試験片の模式図を示す。腐食試験片は幅10mm、長さ40mm、厚さ0.2mmである。図6に腐食サイクル試験に用いた円筒形試験セルの断面図を示す。腐食試験片を75℃下、円筒形セル内で400mlの比重1.28の硫酸水溶液中に浸漬した。腐食試験片の一部をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製の絶縁テープで被覆することにより、溶液に接触しないようにし、試験片の面積を規定した。腐食試験片の対極は試験片より十分に大きな面積を持つ、海綿状鉛活物質が充填された化成済み負極を使用した。図7は腐食サイクル試験のパターンを示す。腐食サイクル試験の1サイクルは6時間の充電と6時間の開回路での休止から構成され、実際の使用状態に対し大幅に腐食を加

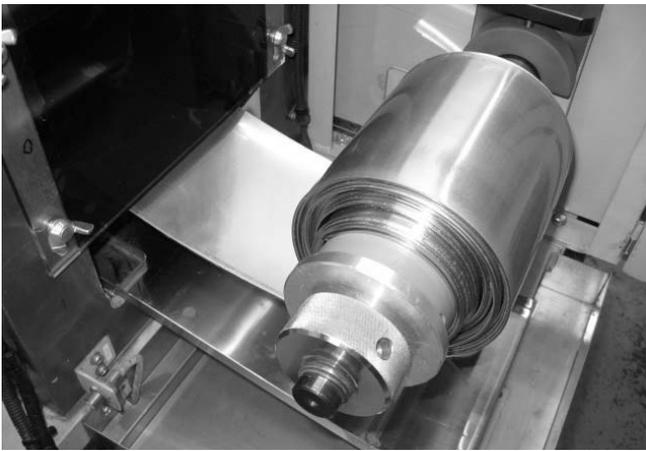


図4 粉末圧延試験機によって得られたPb-1.5wt%Sn合金ロール状シート

Fig.4 Pb-1.5wt%Sn powder alloy sheet wound up by test powder roll.

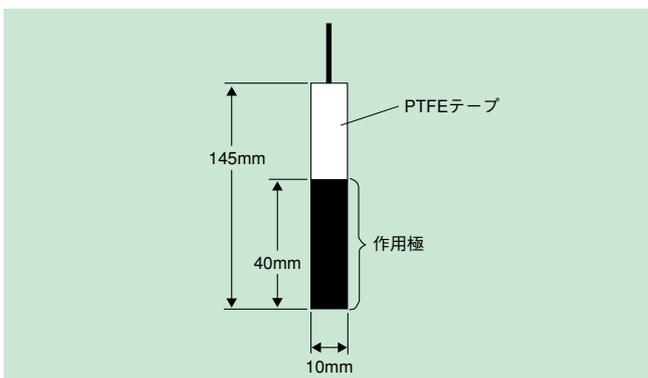


図5 腐食サイクル試験用0.2mm厚さ試験片の模式図

Fig.5 0.2mm thick specimen plane diagram for corrosion cycle test.

速することを目的としたものである。充電電流は10mA/cm<sup>2</sup>とした。腐食サイクル試験は14または20サイクルを行った。腐食サイクル試験後の試験片の金属組織を観察するために、1.5wt%Sn粉末圧延シートと铸造圧延シートは、酢酸/過酸化水素水を体積比で3/1で混合した溶液を使用してエッチングした。

### 2.4 腐食試験の評価

試験片の腐食伸びを測定するために、ノギスを用いて腐食サイクル試験前後の試験片の長さを測定した。腐食サイクル試験後の試験片は湾曲しているために、圧延方向の全長は、試験片の基準面への投影長さによって決定した。腐食サイクル試験後の試験片の厚さは、精度1μm以内のレーザー顕微鏡を使用して測定した。腐食サイクル試験後の試験片の腐食深さの評価及び試験片の残存金属層厚さを測定するために、試験片はエポキシ樹脂に埋め込み、断面を露出させて、断面の金属組織を1μm径のアルミナ粉末で研磨した。腐食深さ、腐食成長による腐食伸び率及び腐食率は以下の関係によって決定した。

$$\text{腐食深さ} (\mu\text{m}) : T_i - T_r \quad (1)$$

$$\text{腐食伸び率} (\%) : 100 (L_i - L_a) \quad (2)$$

$$\text{腐食率} (\%) : 100 (T_i - T_r) / T_i \quad (3)$$

ここで、 $T_i$  は初期厚さ、 $T_r$  は腐食試験後の残存金属層厚さ、 $L_i$  は初期長さ、そして $L_a$  は腐食試験後の長さである。

レーザー顕微鏡による測定は、各々の腐食試験片の4ヶ所の任意に選んだ場所で10回測定した。各試験片の平均腐食深さはレーザー顕微鏡による40箇所の測定の平均により計算した。レーザー顕微鏡は腐食サイクル試験後の表面の凹凸観察にも使用した。

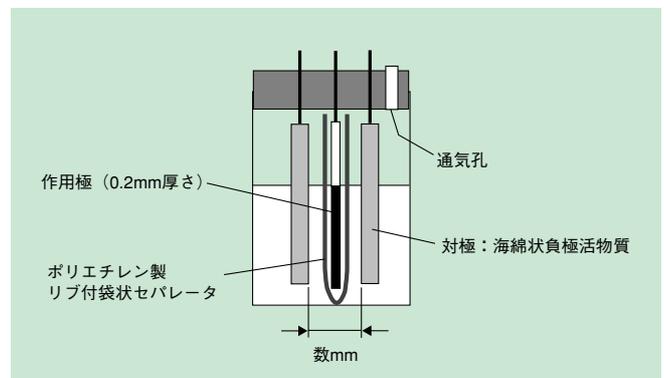


図6 腐食試験用円筒形試験セルの断面図

Fig.6 Cross section of cylindrical test cell for corrosion cycle test.

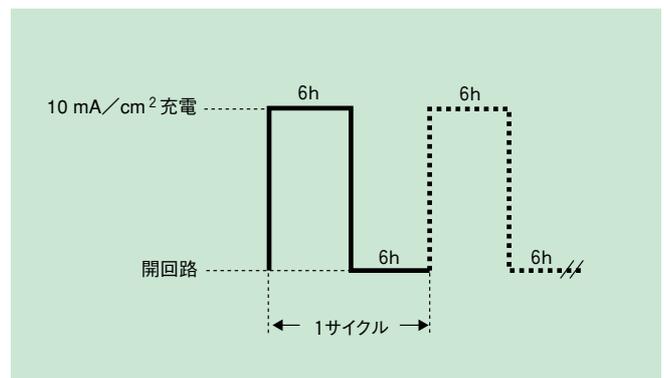


図7 腐食サイクル試験のパターン

Fig.7 Programs of corrosion cycle test.

〔3〕 結果及び考察

3.1 腐食サイクル試験14サイクルにおける粉末圧延合金の耐腐食特性

表1に、腐食サイクル試験後の各種試験片の腐食深さ及び腐食伸び率の測定結果を示す。これは腐食の成長に関するパラメータとしての平均腐食深さ及び平均腐食伸び率を各々の合金組成に対して表に並べたものであり、腐食試験14サイクルと20サイクルに対してそれぞれn数2のデータを示す。

図8は腐食サイクル試験14サイクルにおける試験片の腐食合金の断面観察結果を示す。試験片の初期厚さは0.194から0.206mmであった。図8の各試験片の表面形状は、後述する他の試験片より大きく変形していた鑄造圧延のPb-1.5%Sn合金を除いては、外観上類似している。

図9は腐食サイクル試験14サイクルにおける試験片の外観を示す。鑄造圧延のPb-1.5wt%Sn合金を除いて、各試験片はほぼ初期の長さを保っている。これに対し鑄造圧延のPb-

1.5wt%Sn合金試験片の腐食伸びは、圧延方向と幅方向の両方共に、目視でもはっきり分かるレベルである。

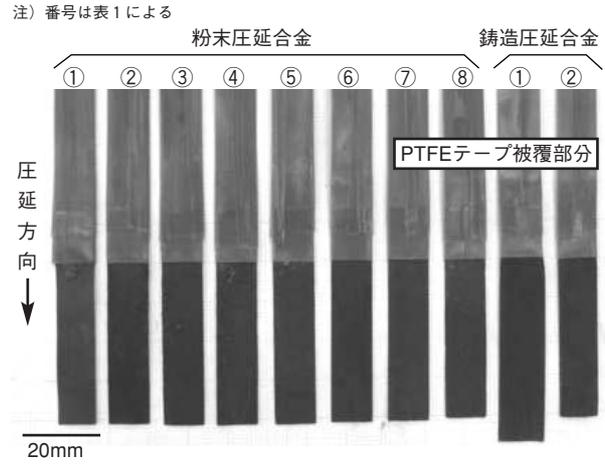


図9 腐食サイクル試験14サイクルにおける試験片の外観  
Fig.9 Overviews of corroded specimens after corrosion test cycle 14.

表1 腐食サイクル試験後の各種試験片の腐食深さ及び腐食伸び率

Table 1 Corrosion depths and elongation rates of various specimens for the corrosion cycle tests.

項目	組成 (wt%)	14サイクル				20サイクル			
		腐食深さ (mm)		腐食伸び率 (%)		腐食深さ (mm)		腐食伸び率 (%)	
粉末圧延合金	① 0.5 Sn	119	116	1.9	2.1	178	176	5.7	5.9
	② 0.75 Sn	109	111	1.8	2.0	159	155	4.6	4.0
	③ 1.0 Sn	107	108	2.2	0.9	149	148	4.3	3.5
	④ 1.25 Sn	102	101	2.4	1.8	147	151	4.1	3.7
	⑤ 1.5 Sn	98	98	1.9	1.5	151	149	3.8	4.3
	⑥ 1.75 Sn	99	97	1.7	2.1	142	137	2.7	3.4
	⑦ 2.5 Sn	93	97	2.0	2.0	133	130	3.0	3.5
	⑧ 0.08 Ca - 1.6 Sn	115	117	2.0	2.0	160	160	3.3	2.3
鑄造圧延合金	① 1.5 Sn	134	138	17.2	15.6	198	199	31.9	38.1
	② 0.08 Ca - 1.6 Sn	113	110	2.2	3.0	200	200	3.3	3.7

図8 腐食サイクル試験14サイクルにおける試験片の腐食合金の断面観察結果  
Fig.8 Cross sectional views of various corroded alloys after corrosion test cycle 14.

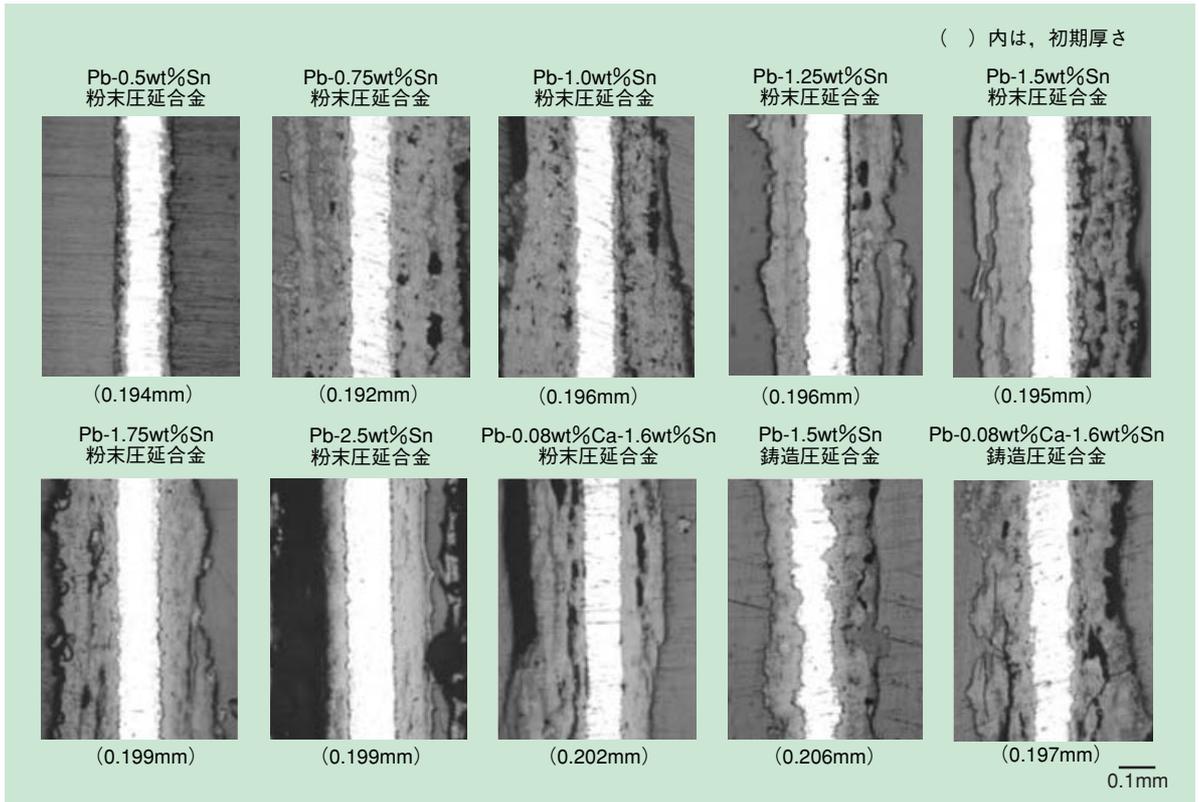


図10は腐食サイクル試験14サイクルにおける、Pb-Sn粉末圧延合金のSnの組成と平均腐食深さとの関係を示す。各試験料片の平均腐食深さはレーザー顕微鏡による40箇所での測定により計算した。図10から分かることは、Pb-Sn粉末圧延合金は、約2wt%のSn量で平均腐食深さが最小となることである。またPb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金の平均腐食深さは、Pb-1.5wt%Snの粉末圧延合金よりも約1.4倍大きくなること分かる。

図11に、腐食サイクル試験14回サイクルにおける、粉末圧延合金と鋳造圧延合金の各試験片における腐食伸び率との関係を示す。図中の2本の棒グラフは各組成の試験片n数2に対応するものである。図11から、Pb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金の腐食伸び率は、同じ組成の粉末圧延合金より1桁近く大きいものになっている。一方、粉末圧延合金の伸び率は全

ての組成で約2%である。

### 3.2 腐食サイクル試験20回目における粉末圧延体の耐腐食特性

図12に、腐食サイクル試験20サイクルにおける試験片の腐食合金の断面観察結果を示す。各試験片の断面形状は、3つの試験片：Pb-1.5wt%Sn及びPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金、Pb-0.5wt%Sn粉末圧延合金を除いては外観上類似している。Pb-1.5wt%Sn及びPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金の2つは腐食により孔が貫通している。Pb-0.5wt%Sn粉末圧延合金は残存金属表面に凹凸が発現しているにもかかわらず、鋳造圧延合金において見られるような貫通腐食は発生していない。腐食サイクル14回目と20回目のそれぞれの試験片の初期厚さは0.194~0.205mmである。

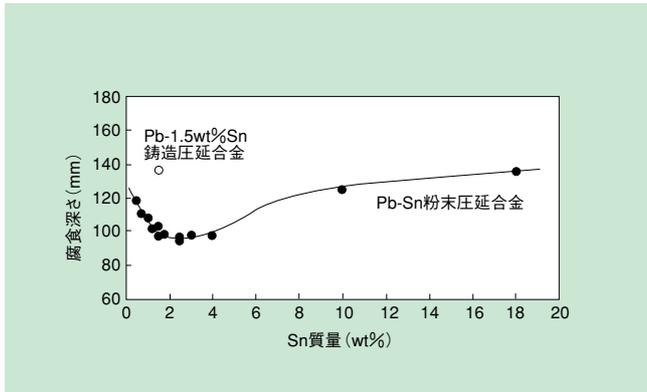


図10 腐食サイクル試験14サイクルにおけるPb-Sn粉末圧延合金のSnの組成と平均腐食深さとの関係

Fig.10 Corrosion depth versus various Sn compositions of powder-rolled Pb-Sn alloys after corrosion test cycle 14.

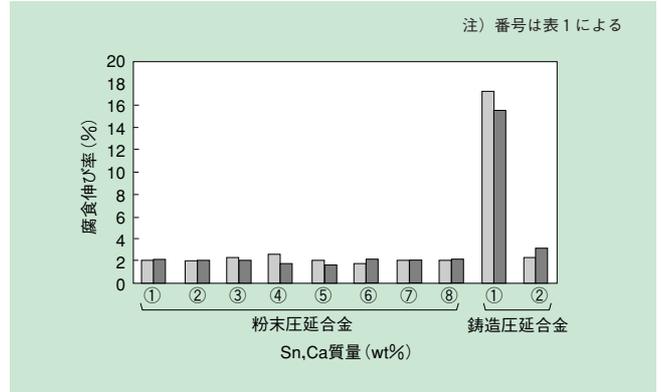


図11 腐食サイクル試験14回サイクルにおける粉末圧延合金及び鋳造圧延合金の各試験片における腐食伸び率との関係

Fig.11 Elongation rate versus various powder-rolled and cast-rolled alloys after corrosion test cycle 14.

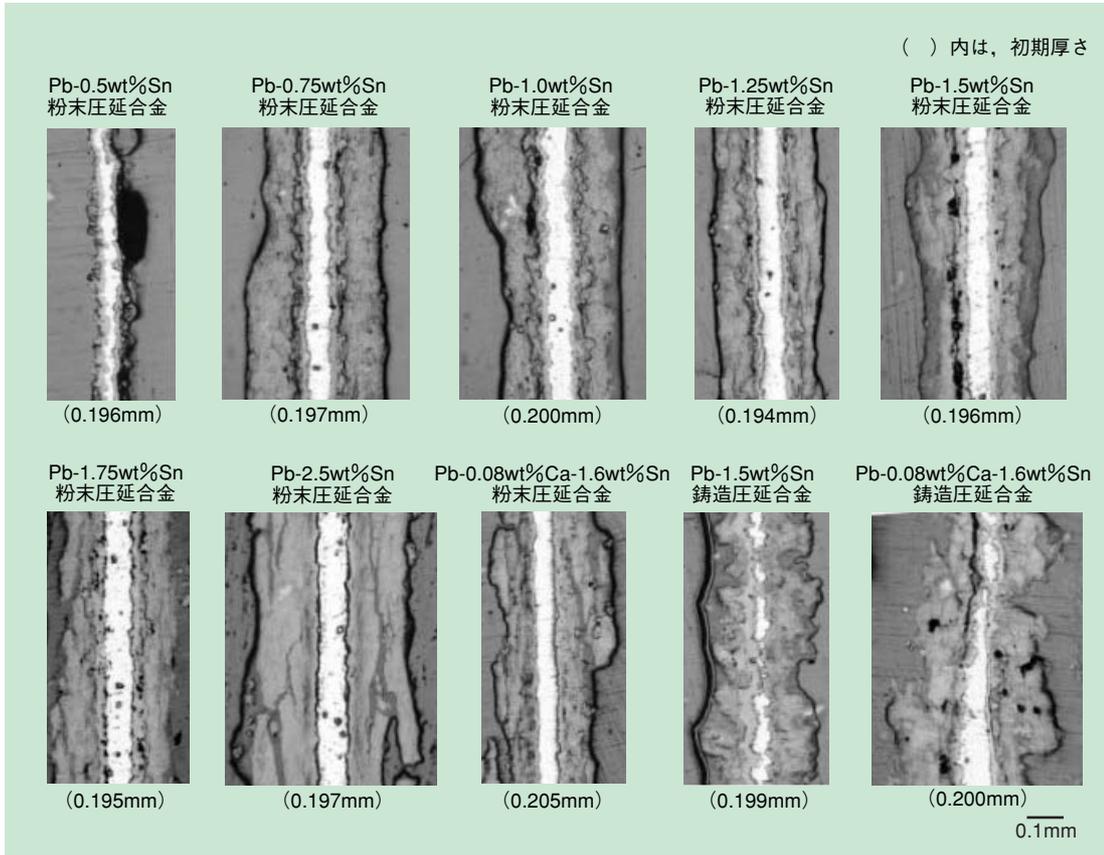


図12 腐食サイクル試験20サイクルにおける試験片の腐食合金の断面観察結果

Fig.12 Cross sectional views of various corroded alloys after corrosion test cycle 20.

図13は腐食サイクル試験20サイクルにおける試験片の外観を示す。腐食伸びは鋳造圧延のPb-1.5%Sn合金において顕著に見られ、この試験片においては粒界腐食により試験片が破断している。図13に示されるPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Snの鋳造圧延合金では、投影長さで測定した腐食伸びは小さい。しかしながら図12で示すように、貫通腐食の発生が見られ、その表面は大きく湾曲している。図13においてPb-0.5wt%Snの粉末圧延合金には表面に凹凸が存在しており、そして試料片の一部分は、腐食試験後の取り扱い中に欠損した部分があるが、図12に示されるように断面観察の結果によれば、残存金属層は鋳造圧延材と異なり、強度的には安定している。

図14に腐食サイクル試験20サイクルにおける、各種Snの含有量の粉末圧延合金及びPb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金と腐食伸び率との関係を示す。粉末圧延合金の全てにおいて腐食伸び率は、Pb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金と比較するとはるかに小さく、粉末圧延合金は鋳造圧延合金と全く異なった特性を示すことが分かる。

3.3 鋳造圧延合金と粉末圧延合金の耐腐食特性の比較

図15はこれまで提示してきた腐食サイクル14及び20のデータによる、各腐食状態における腐食率と腐食伸び率との関係を示したものである。図15から、同じ腐食率でも粉末圧延合金と鋳造圧延合金では腐食伸び率が全く異なり、粉末圧延合金では腐食進行に伴う腐食伸び及び腐食変形が極めて少ないことが分かる。図16はPb-1.5wt%Snの粉末圧延合金とPb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金のエッチング後の断面を示したものである。図16において紙面に垂直な方向は圧延の方向であ

る。Pb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金は再結晶化しているが、粉末圧延合金では再結晶化がほとんど起こっていない。

以上示したとおり、粉末圧延合金の腐食の現象は従来の鋳造圧延合金のそれと本質的に異なっている。そして図11に示したように、Pb-1.5%Sn鋳造圧延合金は、腐食伸び率において、粉末圧延合金のそれよりも約一桁大きい。図8の断面観察及び図9の外観観察において、腐食サイクル試験14サイクルの終了時のPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金は、粉末圧延合金のそれと類似しており、残存した金属部分は凹凸が少なく、安定した耐腐食性を示す。このことから14サイクル終了時Pb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金は粒界腐食及び腐食伸びにロバスト性があるといえる。ところが図12に示すように、腐食サイクル試験20サイクル終了時ではPb-0.8wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金の断面は、粉末圧延合金の断面とは大きく異なったものになる。この時点において、Pb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鋳造圧延合金は貫通腐食を起こしており、そして図13に示すように、表面は腐食成長によって激しく変形している。

一方で0.75から2.5wt%のスズを含む粉末圧延鉛合金は、図9、図10に示すように、腐食サイクル試験14サイクルで粒界腐食及び腐食伸びに対してロバスト性を示す。特に約2wt% Sn組成の粉末圧延鉛合金は優れている。この結果、図12に示すように、腐食サイクル試験20サイクルにおいて、集電体の金属層が0.1mm以下となって、70%以上の金属が腐食により失われたときでさえも、粉末圧延合金は従来の合金と比較し、耐食性において高い安定性を示し、明確な変形及び明確な腐食伸びを示さない。このような粉末圧延体の特性は、鉛蓄電池の集電体に用いた場合、腐食による集電性低下、腐食

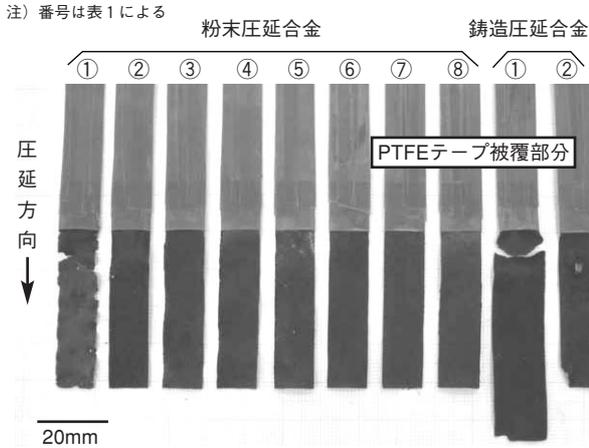


図13 腐食サイクル試験20サイクルにおける試験片の外観  
Fig.13 Overviews of corroded specimens after corrosion test cycle 20.

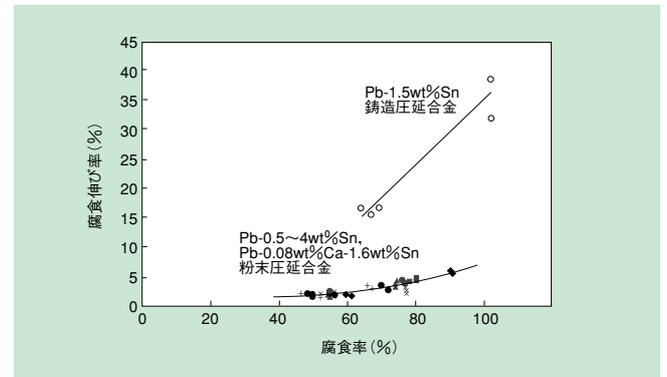


図15 各腐食状態における腐食率と腐食伸び率との関係  
Fig.15 Elongation rate versus corrosion rate under various corrosion rates conditions.

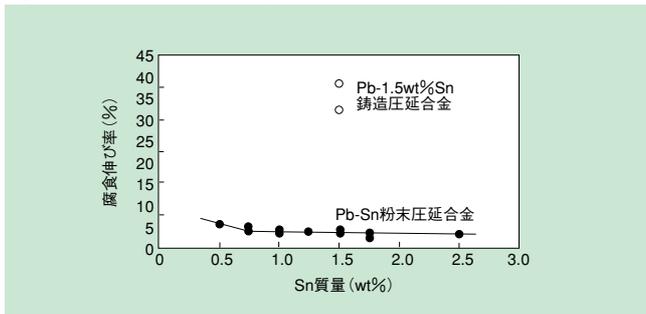


図14 腐食サイクル試験20サイクルにおける各種Snの含有量の粉末圧延合金及びPb-1.5wt%Snの鋳造圧延合金と腐食伸び率との関係  
Fig.14 Elongation rate versus various powder-rolled and cast-rolled Pb-1.5wt%Sn alloys after corrosion test cycle 20.

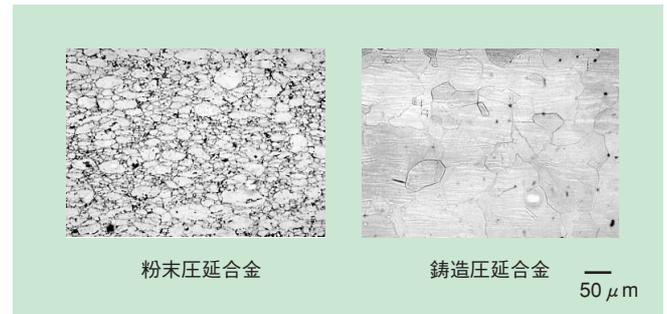


図16 金属組織エッチングによるPb-1.5wt%Sn粉末圧延合金及び鋳造圧延合金の表面形状  
Fig.16 Surface morphologies of metallographically etched alloys of powder-rolled and cast-rolled Pb-1.5wt%Sn.

伸びによる短絡などを防止でき、非常に優れた特性を鉛蓄電池で実現できる可能性がある。

**3.4 粉末圧延体の耐腐食特性メカニズム**

一般に鉛合金の腐食現象はいくつかの要因の影響を受ける。これらの要因としては合金の機械的強度、金属表面の酸化腐食膜、結晶粒サイズ、不純物としてのPb-Sn化合物の粒界及び粒内での析出、などが挙げられる。

今回実施した腐食試験条件下での鉛合金の腐食生成物は本質的に二酸化鉛PbO<sub>2</sub>である。PbからPbO<sub>2</sub>への相変化は体積の増大を伴い、これが腐食伸びを起こさせる本質的な駆動力であると考えられる。

1.5wt%Sn鑄造圧延鉛合金の引っ張り強度は約19N/mm<sup>2</sup>である。そしてPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鑄造圧延合金の引っ張り強度は、1.5wt%Sn鑄造圧延合金及び粉末圧延合金に比べてはるかに高い50N/mm<sup>2</sup>以上の値を示す。このことからPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鑄造圧延合金の腐食成長に対するロバスト性は、素材自身の強度に関係していると推定される。つまり腐食による相変化での体積膨張に対する、合金組織の伸び抵抗力により、粒界腐食及び腐食伸びが抑えられると考えられる。

1.5wt%Sn粉末圧延鉛合金の引っ張り強度は、約28N/mm<sup>2</sup>であるが、1.5wt%Sn粉末圧延合金は、Pb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鑄造圧延合金よりも優れたロバスト性を示した。このことは粉末圧延合金のロバスト性向上のメカニズムが従来と異なっていることを示唆する。図16に示すように、合金の金属組織の観察結果から、粉末圧延合金の結晶粒の再結晶化は、鑄造圧延合金のそれよりも遙かに少ないことが分かる。これは、ピンニング効果と呼ばれる、結晶内の析出物による結晶粒子の再結晶化を防止する効果である。粉末圧延合金のピンニング効果は、粉末圧延鉛合金の本質的な特徴と考えられる。不活性ガス溶融法による分析値によれば、Pb-1.5wt%Sn粉末圧延合金用に用いた原料のアトマイズ粉末に含まれる総酸素量は439ppmであった。このように粉末圧延合金においては、アトマイズ時に鉛合金粉末粒子表面に生成した鉛酸化物が、結晶粒内に取り込まれており、ピンニング効果が発生していると考えられる。図14に示すデータが粉末圧延合金の高耐食性メカニズムの一端を示していると考えられる。すなわち粉末圧延合金のSn量に腐食伸びがほとんど依存していない事実は、メカニズムが従

来のものと明らかに異なっているためであると考えられる。

図17はPb-1.5wt%Sn合金における粉末圧延と鑄造圧延とのオージェ電子顕微鏡による表面分析結果を示したものである。サンプルはアルゴンイオンミリング装置によりエッチングしており、二次電子像では結晶粒界がはっきりと分かる。スズのオージェ像から、粉末圧延と鑄造圧延共にスズの分布は結晶粒界の分布と一致していることが分かる。また酸素のオージェ像から、粉末圧延合金において酸素はスズと同じく結晶粒界に多く存在している。

アトマイズによる急速な凝固の結果、粉末圧延原料の内部は微細な組織であり、また図17から明らかになったように、アトマイズ時に大気中の酸素に鉛合金が暴露される結果、原料粉末の表面にはおそらくはナノスケールレベルの厚さの酸化物が形成されており、この酸化物は圧延後の合金組織内に取り込まれている。このように本合金は粉末圧延プロセスの特長がまさに活かされていることができ、その結果、粉末圧延合金は耐腐食性でロバスト性を示すと考えられる。

**3.5 粉末圧延体金属組織の時効特性**

以上のように粉末圧延合金の本質的な特性は、原料アトマイズ粉末の表面に存在する酸化物のピンニング効果に由来すると考えられた。このピンニング効果は粉末圧延合金の耐腐食性のみならず、これまでにない優れた特異な時効特性としても現れる。

図18はPb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn合金における鑄造圧延と粉末圧延の時効前、時効後の金属組織を示したものである。

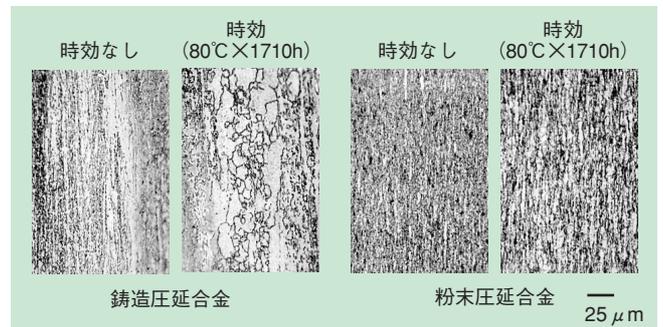


図18 金属組織エッチングした時効後のPb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn粉末圧延合金及び鑄造圧延合金の表面形状

Fig.18 Surface morphologies of metallographically etched alloys of powder-rolled and cast-rolled Pb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn after aging.

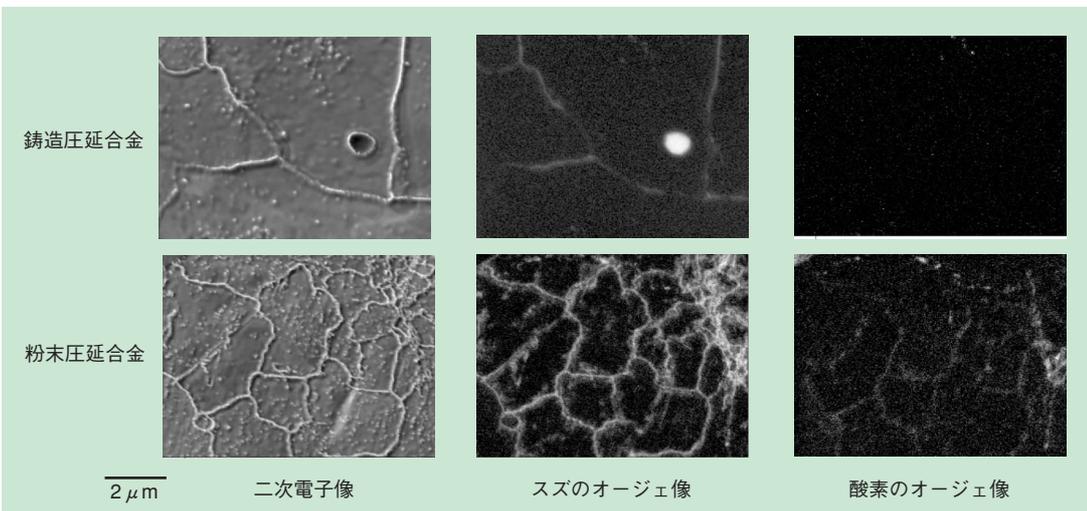


図17 Pb-0.05wt%Sn粉末圧延合金及び鑄造圧延合金のオージェ電子分光分析結果

Fig.17 Auger electron spectroscopy of alloys of powder-rolled and cast-rolled Pb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn.

図18において铸造圧延合金は、時効処理により、組織が再結晶して粗大化し、不均一な混合組織となる。一方粉末圧延合金は、結晶粒内では再結晶するが、アトマイズ鉛合金粉末に由来する、粒界表面に存在する微細析出物のピンニング効果により、結晶成長はほとんど起こらない。すなわち、粉末圧延合金は組織の熱的安定性が高いといえる。ちなみに0.05wt%Ca-1.6wt%Sn铸造圧延鉛合金においては、Pb-1.5wt%Sn铸造圧延鉛合金よりも金属組織はより微細であり、再結晶化が起こりにくく、図16のPb-1.5wt%Sn铸造圧延鉛合金の様相とはかなり異なっている。

図19はPb-0.05 wt%Ca-1.6wt%Snにおける粉末圧延合金と铸造圧延合金の80℃での時効時間と引張り強度との関係を示したものである。铸造圧延合金は短時間で最大強度を示した後、過時効により時間経過と共に強度が低下する。このような铸造圧延合金における強度変化の原因は図18に示すような合金組織の再結晶粗大化であると考えられる。一方粉末圧延合金では明確な時効現象が見られず、铸造圧延合金における過時効領域においても強度低下は認められない。これは図18に示すように、粉末圧延合金においては再結晶成長が抑制され、微細結晶組織が保持されたことによるものと考えられる。

今回示したような粉末圧延合金の腐食伸びを抑制する優れた特性と高い耐腐食性、そして熱的な安定性は鉛蓄電池において薄く軽量の集電体の製造を可能にすると思われる。

#### [ 4 ] 今後の展開

本業界において新規な技術であるため、実用化に関して今後検討を要する課題がある。すなわち、粉末圧延材の特長を生かした高付加価値鉛蓄電池及び軽量鉛蓄電池の市場構築並びに量産装置の開発である。特に前者においては、中々画期的な新製品が出てこない成熟した鉛蓄電池市場にあって、粉末圧延技術を適用することで、鉛蓄電池の根本的な性能向上が見込まれることから、既存の始動用鉛蓄電池への適用はもとより、アイドリングストップ車用及びX-by-wire車用などの新電源システム用電池への適用、さらには産業用電池等への適用を含め、広範な検討を行ってゆく所存である。

#### [ 5 ] 結 言

- (1) Pb-Sn粉末圧延合金の腐食伸びは、従来の铸造圧延Pb-1.5wt%Sn及びPb-0.08wt%Ca-1.6wt%Sn鉛合金の腐食伸びよりも大幅に抑制された。
- (2) 初期厚さ0.2mmの1.5wt%Snを含む粉末圧延合金シートの腐食伸び率は、1.5wt%Snを含む铸造圧延合金の腐食伸び率よりもほぼ一桁小さかった。
- (3) Pb-Sn合金、特に2wt%前後のSn組成の粉末圧延合金は、腐食試験環境下で、明瞭な変形、明確な腐食成長及び貫通腐食がなく、優れたロバスト性を示した。
- (4) 原料アトマイズ鉛合金粉末の表面には酸化物が存在しており、これが粉末圧延合金中に取り込まれてピンニング効果を生じることが、粉末圧延合金の特別な性質の原因であると考えられる。

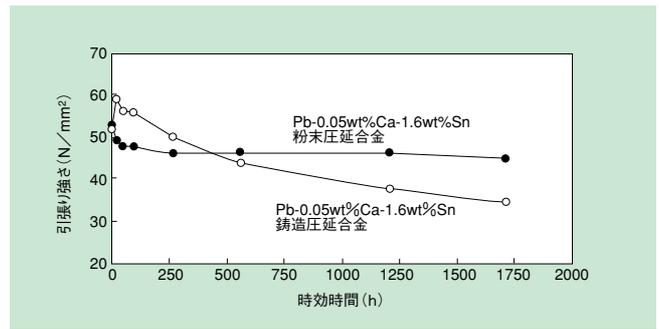


図19 Pb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn粉末圧延合金及び铸造圧延合金の80℃における時効時間と引張り強度との関係

Fig.19 Tensile strength versus time of aging at 80°C for alloys of powder-rolled and cast-rolled Pb-0.05wt%Ca-1.6wt%Sn.

#### [参考文献]

- 1) R.C.Bhardwaj, J.Power Sources, "Constant and pulse power capabilities of lead-acid batteries made with thin metal film (TMF) for different applications", 78, pp130-138(1999).
- 2) R.C. Bhardwaj and John Than, "Lead acid battery with thin metal film (TMF) technology for high power applications", J.Power Sources, 91, pp51-61(2000).
- 3) A.Caballero et al., "Thin electrodes based on rolled Pb-Sn-Ca grids for VRLA batteries", J.Power Sources, 125, pp246-255(2004).
- 4) I.Mukaitani et al., "Positive grid corrosion elongation analysis using CAE with corrosion deformation transformed into thermal phenomenon" ", Journal of Power Sources, 144, pp528-535(2005).
- 5) M.Sakai et al., "A New Lead Alloy Current-Collector Manufactured By Use Of A Powder-Rolling Process and Its Corrosion Behavior under Lead Acid Battery Conditions", 12th Asian Battery Conference, September 4-7, (2007), Shanghai, China.
- 6) M.Sakai et al., "A new lead alloy current-collector manufactured by a powder rolling process and its corrosion behavior under lead-acid battery conditions", J.Power Sources, 185, pp559-565(2008).