

鉛電池正極格子の腐食とグロース

Corrosion and Growth of Positive Grids in Lead-Acid Battery

芝浦工業大学
工学部教授
大塚正久
Masahisa Otsuka



Abstract

With regard to the performance and reliability of the lead-acid battery, one of major intrinsic causes is growth of positive grids that is understood as a type of creep induced by the surface stress due to corrosion of lead and lead alloys. Reviewing literatures, the growth mechanism and factors working therein were scrutinized in the relationship with the phenomenological classification and kinetics of creep in the metallic material. Lastly the remedy for grid growth was delineated from viewpoint of alloy, crystalline structure and grid design.

1. はじめに

鉛蓄電池の寿命は正極格子の性能で決まるといっても過言でない。格子合金に求められる機能を順不同に列挙すれば以下のとおりである¹⁾。

- ①放電 - 充電中の電流コレクタとなる
 - ②活物質を保持し脱落を防止する
 - ③活物質との接合を維持する程度にわずかに腐食する
 - ④外部と活物質との間の電気伝導を確保する
 - ⑤製造が容易である
 - ⑥リサイクルの妨げとなる元素成分を含有しない
 - ⑦格子と活物質の界面の電気伝導度を改善する合金元素 (Sb, Sn など) を含む
 - ⑧腐食や放電 - 充電反応に由来する応力に耐えられるだけの機械的強度をもつ
 - ⑨格子寸法の経年変化が少ない
 - ⑩格子の断面積減少をもたらす腐食を起こしにくい
- このうち⑧~⑩は腐食環境下での格子の低速クリープ変形、すなわちグロース (growth) に関わり、これが多発すると②と③、したがって①の機能が果たせなくなる。このため、グロースの抑制は、電池

の信頼性を確保するための大前提となる。図1にグロースにより水平方向に約12%伸びた正極の実例を示す²⁾。



図1 初期形状と腐食後の正極格子基板形状
Fig.1 Corroded positive plate with original grid overlaid to initial dimensions.

本稿では、まず鉛電池の正極格子のグロースの現象論的特徴を関連文献に基づいて整理する。ついで、

著者略歴： 大塚正久 1971年東京大学大学院工学系研究科博士課程終了、工学博士。83年芝浦工業大学工学部助教授、85年芝浦工業大学工学部教授、現在芝浦工業大学先端工学研究機構長。72年日本金属学会論文賞、2001年エレクトロニクス実装学会MES2000シンポジウムベストペーパー賞などを受賞。主著：「材料の評価技術」東京大学出版会(87)、「セル構造体」内田老鶴圃(93)、「ウッドセラミックス」内田老鶴圃(96)、「鉛フリーはんだ技術」日本工業新聞社(99)、「物質構造」内田老鶴圃(03)など。

グロースを理解するためのバックグラウンドとしてクリープの基礎を述べる。更に、正極格子の性能改善の可能性を2、3の実例に即して紹介する。

2. 腐食による酸化物生成と格子のグロース

電池の正極における腐食は充放電中にも放置中にも起こる。腐食反応生成物は多層構造をなし、格子界面の薄いPbO(正方晶)と厚いPbO_x(x = 1.4 ~ 2)の外、βPbO₂、αPbO₂、PbSO₄などからなる³⁾。各層の厚さは充放電条件にも依存するが、格子への負荷(引張応力)が大きいのは主成分の密着性PbO_x(体積膨張約21%)相と考えられている。

以下では、先ずPb-6%Sb、Pb-0.05%Caまたは99.99%Pb(いずれも casting material)から成る正極格子のグロースの挙動を、Cannoneら²⁾の実験の結果を中心に定量的に述べる。実験は、活物質を充填した(または充填しない)5枚の矩形電極格子(正極2枚、負極3枚)と比重1.21のH₂SO₄浴とで構成される電池を(反応を加速する目的で)所定の高温(49 ~ 93℃)に保持し、正極に80mVの定電圧を印加する方法で行われた。グロース量は水平方向のグロース率で評価した。この論文は、Pb-Ca合金実用化初期のグロースを実務的観点から解析した代表的成果である。

次に、90年代の米国で大量生産される車載用電池の故障モードを調査した結果⁴⁾について紹介する。グロース問題の重大性、並びにグロースと格子製法、即ち結晶組織との関連につき興味ある結果が述べられている。

2.1 グロースの時間依存性

図2²⁾に82℃におけるグロース量と時間の関係を示す。図中の白記号は活物質の充填なし、黒記号は充填ありを意味する。図から以下のことがわかる。

①純PbとPb-Caの格子のグロースは次の放物線則に従う。ただし k_P は材料定数。

$$\text{グロース率} = k_P t^2 \cdots \cdots (1)$$

②Pb-Sb格子のグロースは次の線形則に従う。ただし k_L は材料定数。

$$\text{グロース率} = k_L t \cdots \cdots (2)$$

③活物質充填の影響はほとんどない。

④純PbよりもPb-Ca格子のグロースがはるかに大きい。

純PbとPb-Caにおける放物線則は、時間がたつほどグロース速度が増し、結果的に格子の寿命を縮めるため好ましくない。また、純PbよりPb-Ca合金のグロースが著しいのは次の3要因の効果の総合結果であると考えられる。

i) 結晶粒径(Pb-CaはPbの約1/40): 転位運動の盛んな小粒径はクリープを促進する

ii) 腐食速度(Pb-Ca >> Pb): 腐食層はクリープを起こす応力発生源である

iii) 分散粒子相(Pb-Ca > Pb): 分散相は転位の運動を止めるのでクリープを抑制する

これら要因の作用については、3節で更に説明する。活物質の充填の有無がグロースに影響しないことは、格子表面近傍での酸化物成長(Pb → PbO₂)が引張応力発生の主因であることを示唆する。

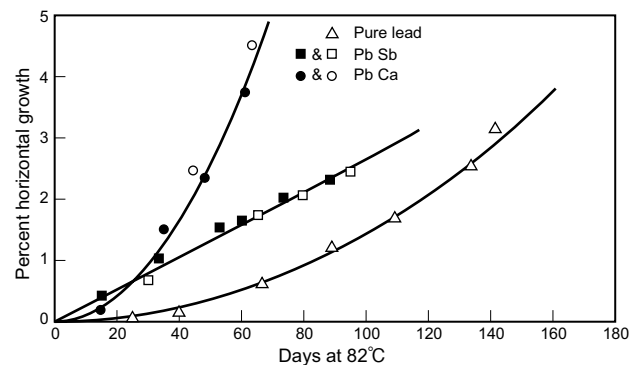


図2 82℃におけるPbCa、PbSb、Pb極板の水平方向グロースの経時変化
Fig. 2 Percent horizontal growth vs days at 82℃ for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick PbCa, PbSb, and pure Pb pasted plates.

表1²⁾は各合金の室温25℃における材料定数 k の値を高温データから外挿したものである(単位は%/day)。これより、 k_P 及び k_L は温度に強く依存することがわかる。純Pb格子とPb-Ca格子のグロース速度(すなわち図2の曲線の接線勾配)は時間とともに急増する。他方、Pb-Sb格子のそれは時間によらず一定だが、60℃での $1.0 \times 10^{-2}\%$ /day (3.65%/year)から93℃での $7.6 \times 10^{-2}\%$ /day (27.7%/year)まで、温度差33℃で8倍に上昇する。なお、

これらを s^{-1} 単位に換算するとそれぞれ $1.2 \times 10^{-9}s^{-1}$ (60°C)、 $8.0 \times 10^{-9}s^{-1}$ (93°C) となる。

表 1 各種温度における純鉛、PbSb、熱処理 PbCa 格子のグロース率定数
Table.1 Growth rate constants at various temperatures for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick pure Pb, PbSb and heat treated PbCa grids

T (°C)	k_p (%/day ²)			k_L (%/day)
	Pure Pb	PbCa	PbCa (heat treated)	PbSb
93	7.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-3}	7.6×10^{-2}
82	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-3}	5.5×10^{-4}	2.7×10^{-2}
71	2.5×10^{-5}	4.2×10^{-4}	9.0×10^{-5}	2.0×10^{-2}
60	4.0×10^{-6}	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-2}
49		1.0×10^{-5}		

図 3²⁾ は、他の温度でのデータも加えて、純 Pb と Pb-Ca 合金のグロース定数 (k_p) の対数と試験温度の逆数 ($1/T$) の関係をアレニウスプロットしたものである。直線近似できるので、 PbO_2 生成が熱活性化過程であり、定数 k_p は次式に従うことがわかる。

$$k_p \propto \exp(-Q/RT) \dots (3)$$

ここに、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数である。Pb-Sb 合金でも同様の関係が成立つ。

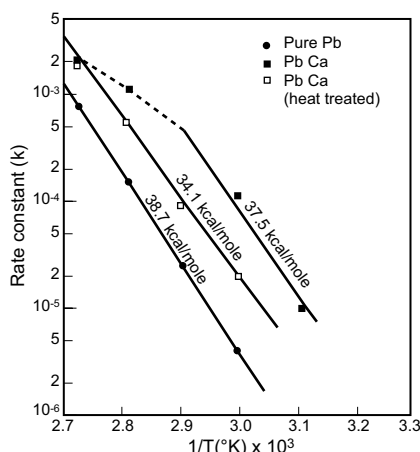


図 3 純鉛、PbCa、熱処理 PbCa、に対する $1/T$ とグロース率定数の関係
Fig.3 Rate constant(k) on log scale vs $1/T$ (°K) for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick pure Pb, PbCa and heat treated PbCa grids.

図の直線勾配から求まる活性化エネルギー Q は、純 Pb : 38.7kcal/mol, Pb-Ca (鑄放し) : 37.5kcal/mol,

Pb-Ca (熱処理) : 34.1kcal/mol となる。いずれも Pb の自己拡散の活性化エネルギー 26.0kcal/mol⁵⁾ よりかなり大きい。この差の原因は不明だが、いずれにせよ正極格子表面における PbO_2 の生成は拡散支配であると思われる。なお、表 1 に記載の k_p 及び k_L 値は図 3 を室温 298K まで外挿して求めたものである。

図 3 で Pb-Ca 合金熱処理材のグロース率が熱処理前の約 1/5 に低下しているが、これは熱処理によって分散相 Pb_3Ca の析出が促進されて強化されたこと (粒子数増加と間隔減少) に起因する (上述 iii の効果)。

2.2 格子の結晶組織

格子は鑄造法の外、圧延条をエキスパンド加工して製造される。後者では厚さ数 10mm の鑄塊が 1mm 前後まで圧延されるので、微細な繊維組織となる。図 4 は、90 年代に米国で行われた車載電池の寿命モードの調査結果である⁴⁾。短絡故障とは、正極格子の伸びによる正極格子と負極ストラップとの接触短絡である。グロースに起因する故障で、圧延条を用いるエキスパンド格子に集中して発生している。鑄造格子では、グロースは全故障の 12% に留まるのに対してエキスパンド格子では 50% に達している。他方、鑄造格子の故障の 30% は腐食による格子の破損・消耗である。エキスパンド格子では 6% 程度に留まっている。

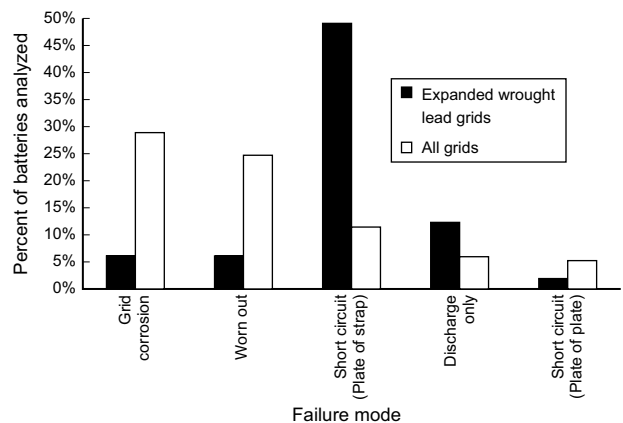


図 4 正極格子基板の各種製法における故障モード
Fig.4 Comparison of failure modes for different positive grid technologies

鑄造格子の粒界腐食に対して、エキスパンド格子は均一腐食を起こす。腐食の差異もあるが、グロース速度の大きな違いは結晶組織（前項 i の効果）によるものである。紙面の都合で図の引用を省略したが、この短絡故障が経年的に増加傾向にあり、車載電池の温度上昇傾向との一致が指摘されている。自動車の電力需要と高密度配置によって電池の搭載されるエンジンコンパートメントの高温化が続いているので、図3の大きな活性化エネルギーからも明らかとなり、グロース問題のますます増大する重要性が示唆されている。

3. クリープ (Creep) の基礎

クリープとは一定の温度、応力、雰囲気（通常は大気圧）のもとで材料が示すきわめて遅い変形をいう。低速ではあっても1年、2年、・・・と長い時間を経て無視できない歪や欠陥を生じ、材料の破損をもたらすことがある。クリープ現象は原子拡散に律速された転位の運動に支配されるのが普通で、金属や合金の場合、拡散の寄与が顕在化する絶対温度融点の約4割の温度より高温側で問題になる⁶⁾。これを電池用Pb格子（融点327°C = 600K）に適用すると、およそ600K × 0.4 = 240K = -33°C以上でクリープが問題になり得る。いい換えれば、応力一定のとき、合金のクリープ速度は絶対温度ではなく相対温度（融点で規格化した温度、 T/T_m ）で決まる。

ヒマラヤや南極の氷河は-50°Cの極寒でも相対温度に換算すると(273-50)K/273K = 223/273 = 0.82の高温にさらされていることになり、クリープ流動が起こって当然といえる。

同様の理由で、室温のPb格子（相対温度 $T/T_m = 300K/600K = 0.5$ ）でも十分クリープが起こり得るのである。極板のグロース機構を検討する場合、クリープの基礎的知識が不可欠となる。そこで以下に金属のクリープ変形について概説する。

3.1 クリープ曲線

図5⁶⁾にクリープ試験の概要（左図）と金属の代表的なクリープ曲線の模式図（右図）を示す。クリープ曲線は逆S字形を呈し、上に凸の第1段階を「遷

移クリープ」、直線的な第2段階を「定常クリープ」、下に凸の第3段階を「3次クリープ」という。

3つのクリープ段階の現れ方は材料やクリープ条件によって異なる。すなわち、定常クリープがほとんど現れない場合や、3次クリープが支配的な場合、などがそれぞれである。ちなみに図2のグロース曲線を見ると、純Pb格子とPb-Ca格子では3次クリープ、Pb-Sb格子では定常クリープが支配的といえる。なお、同じ合金でも前処理によってクリープ形状が劇的に変化することはあり得る。

クリープ特性の定量的解析は、次節で述べるように、定常クリープ速度（ $\dot{\epsilon}_{ss}$ ）と温度・応力との関係式で記述されることが多い。

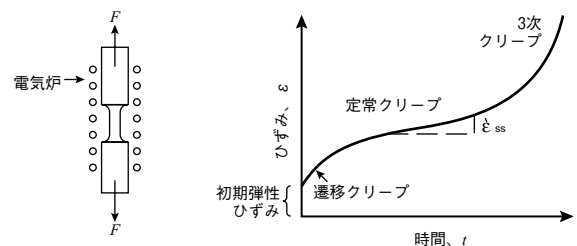


図5 クリープ試験とクリープ曲線
Fig.5 Creep test and creep curve

3.2 定常クリープ速度式

図6⁶⁾に定常クリープ速度（ $\dot{\epsilon}_{ss}$ ）と応力（ σ ）及び温度（ T ）との関係を模式的に示す。まず、一定温度で種々の応力を付加したときの定常クリープ速度と応力の関係を両対数にプロットすると図6-1のような直線が得られる。よって、次式が成立つ。

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto \sigma^n \cdots \cdots (4)$$

ここに、 n は直線の傾き（応力指数）で、クリープの機構によって決まる材料定数である。このような直線を種々の温度について求めてから、一定応力でクロスカットし、定常クリープ速度の対数と温度の逆数とをアーレニウスプロットすれば、図6-2のような直線が得られる。このことは、式(4)の比例係数がボルツマン型の指数関数、すなわち $\dot{\epsilon}_{ss} \propto \exp(-Q/RT)$ で表せることを意味する。以上をまとめれば、定常クリープ速度は次の式(5)で表される。この関係を指数則クリープ（power law creep）ともいう。

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \dots (5)$$

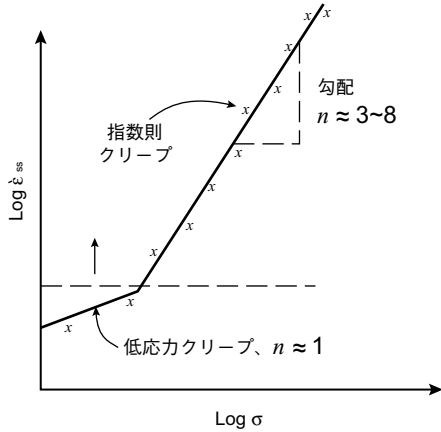


図 6-1 クリープ速度の応力による変化
Fig.6-1 Change of creep rate caused by stress

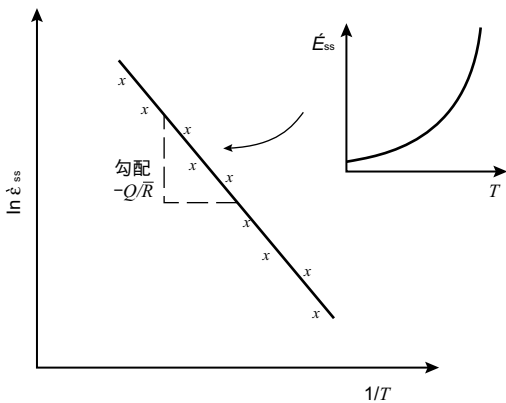


図 6-2 クリープ速度の温度による変化
Fig.6-2 Change of creep rate caused by temperature

ここに、 A は材料定数で結晶粒径、合金組成、弾性率などによって決まる。上述のように、 n や Q の大きさは変形機構と密接に関連する。任意の温度と応力における変形機構を予測できるマップが用意されている。例として粗大結晶粒の純Pb、及び粒径 $50\mu\text{m}$ のPb-Sb合金の変形機構マップをそれぞれ図7⁷⁾及び図8⁷⁾に示す(細い多数の曲線は等歪速度線)。両金属とも室温近傍で前述の指数則クリープに支配されることがわかる。なお $10\mu\text{m}$ 程度以下の微細結晶粒材料では、指数則クリープに代わって粒界すべりや拡散クリープといった粒径と負の相関にある変形機構がマップの低応力側で支配的となる。

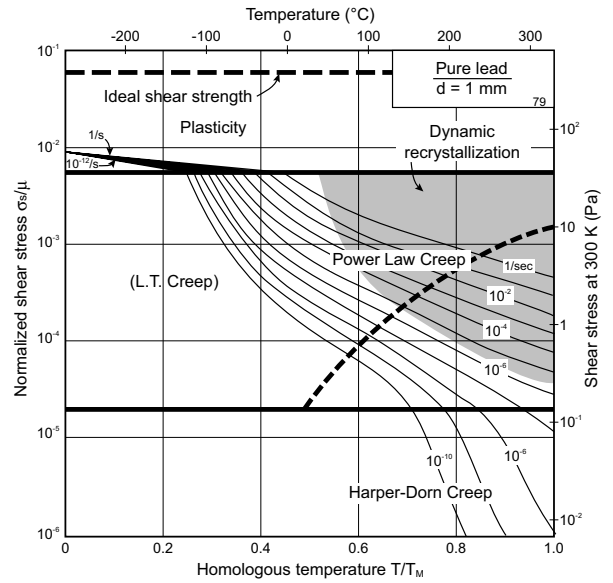


図 7 純鉛 (結晶サイズ 1mm) の変形機構マップ
Fig.7 Pure lead of grain size 1mm. Harper-Dorn creep has displaced diffusional flow. (Courtesy of Prof.H.J. Frost, Dartmouth College, NH.)

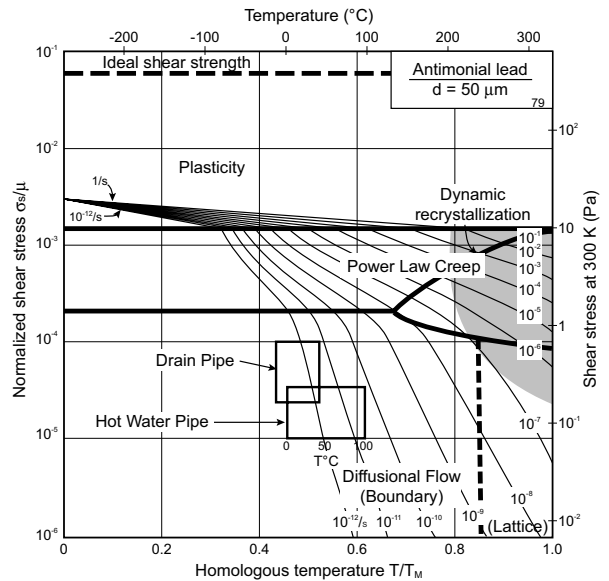


図 8 PbSb (結晶サイズ 50μm) の変形機構マップ
Fig.8 Antimonial lead with a grain size of $50\mu\text{m}$. If the pipes had this grain size, they would deform much more slowly than they do. (Courtesy of H.J. Frost, Dartmouth College, NH.)

材料のクリープ抵抗を改善する一般的な方法は、合金元素を添加するなどして粒子分散強化や時効硬化により定数 A を減らすとともに、応力指数 n を増すことである(次節参照)。この観点から見れば、Pb-0.05%Ca合金中の分散相 Pb_3Ca の体積率は十分でなく、熱的に安定な粒子を形成する第3元素の添加が望まれる。

4. 格子寿命の改善に向けて

最後に主として材料組織学的観点から、正極格子材料の信頼性と寿命を改善するための方途を検討する。

4.1 第3元素の添加

前述 (2.1 節) の Pb-Ca に替わり、今日では安定な $(PbSn)_3Ca$ を析出する Pb-Ca-Sn 系合金が普及している¹⁾が、更に第3元素を用いる合金開発が続いている。これらは Ca の析出を促進する元素と新規な分散相を析出する元素に別けられる⁸⁾。実用化の進んでいる Ag は後者に属するが、リサイクル (1 節⑥) で蓄積するので欧米では問題となっている⁹⁾。

最近、後者に属する Ba 添加合金が開発されたが、グロースを抑制する分散効果に優れ、かつリサイクルの障害とならない点で大きな前進である¹⁰⁾。

4.2 組織制御と粒界性格分布制御

(Grain Boundary Engineering: GBE)

前述のとおり、圧延エキスパンド格子はグロースし易いが、圧延条件と熱処理条件をうまく組み合わせれば原子のマッチングが良好な粒界 (対応粒界) を優先的に配することができる。この種の粒界は一般の大角粒界より界面エネルギーが低く、したがって腐食が遅いため格子の長寿命化に寄与するものと期待される。その実例を以下に示す。図 9¹¹⁾ は 4 種の Pb 基合金 (Pb-1.7Sb、Pb-0.06Ca-1.0Sn、Pb-0.03Ca-0.7Sn-0.06Ag、Pb-0.06Ca-1.7Sn (HiSn)) に特殊な加工熱処理を施す前と後の対応粒界の存在比を比較したものである。どの合金でも加工熱処理により多数の対応粒界が導入されている。図 10¹¹⁾ はグロース率の測定結果で、各合金とも粒界制御の効果が著しい。

以上の GBE は未だ実用化に至っていないが、圧延組織、鑄造組織に関らず結晶組織を最適化することは重要である。

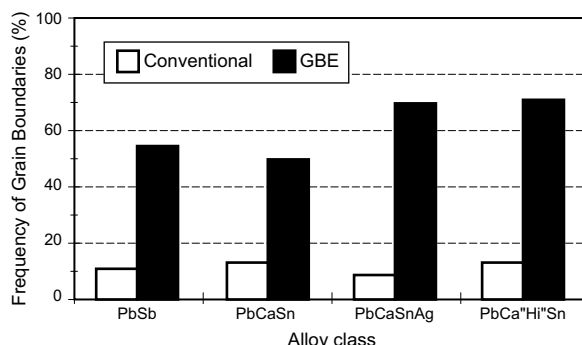


図 9 各種正極合金の特殊加工熱処理前後における対応粒界の存在比較

Fig.9 Increases in special boundary frequency achievable among various commercially significant positive grid alloys by Grain Boundary Engineering.

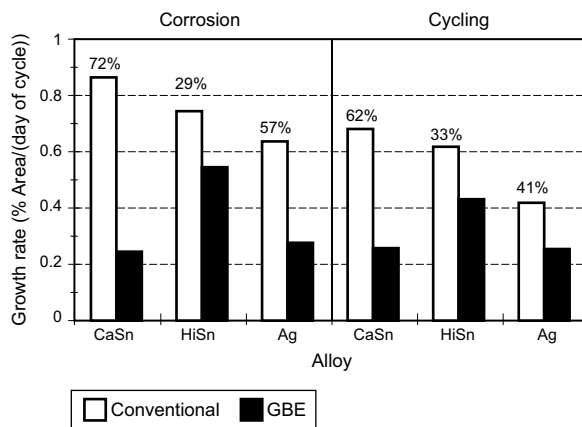


図 10 各種 PbCaSn 合金における対応粒界存在比のグロースへの影響

Fig.10 Effect in increasing the frequency of special boundaries on grid resistance to geometric area growth among the three PbCaSn alloys considered. Grid thicknesses are 0.59mm (0.023"). [Test Conditions : 200mV over-potential, 1.27 s.g. H₂SO₄ at 70°C. Note : Units of growth for satatic and cycling tests are normalized against days and cycles, respectively].

4.3 格子形状因子の影響

グロースは腐食反応生成物の体積変化に起因する力が格子断面に作用して生じる 1 種のクリープ変形である。よって、グロース率は格子の材質のみならず幾何学にも依存する。前出の Cannone ら²⁾によれば、純 Pb 及び Pb-Ca 合金では式 (1) との類推から、幾何学因子の影響は次式で整理できる。

$$\text{グロース率} = k_{PM} (SA/CS) t^2 \cdots \cdots (6)$$

ここに、 k_{PM} は材質のみで決まる定数 (材料定数)、SA は格子の表面積、CS は格子の横断面積、 t は負荷時間である。式 (6) から、「同じ材質でグロース

率を下げるには、格子のSA/CS比を下げればよい」ことになり、実際、彼らも矩形の正極格子でこれを実証している。

格子形状はこれまで矩形が基本であるが、「矩形がベスト」を裏づける科学的な根拠はないように思われる。Cannoneらは式(6)の検討に基づいて、どの部位も同じSA/CS比をもち、したがって局所的なゆがみによる活物質の剥落の少ない格子形状として「円形格子」を考案して実用化した(SA/CS比は410)。

なお、SAは腐食によって生成する酸化物の体積、したがって格子に作用する力に比例し、CSは格子断面積だから、SA/CSは格子に働く応力に相当する無次元量である。いいかえれば、式(6)はグロース率が作用応力そのものに比例することを前提にしている。しかし、3.2で述べたように(図6の変形機構マップ参照)、Pb合金でも広い応力範囲でクリープ速度は応力の n 乗($n > 1$)に比例するはずなので、式(6)の右辺は(SA/CS)から(SA/CS) n に代わる可能性がある。これについては、更なる検証が必要であろう。

格子の縦方向、横方向のいずれかにグロースを制御することは既に普及しているが、今後はコンピュータ・シミュレーション(CAE)を用いて高精度の予測や最小最適に分散させる設計技術に発展するであろう。

5. おわりに

鉛蓄電池の信頼性と寿命を左右する正極格子のグロース現象について、酸化腐食反応及びクリープ変形の観点から解説した。今後の格子設計に活かしていただくため、平易かつ定量的な記述を心がけた。私見では、グロースに代表される腐食環境下での変形現象を「腐食クリープ(corrosion creep)」と位置づけ、材料工学的にしっかり取り組むことが重要と思われる。本稿が鉛電池の寿命改善に少しでも役立てば幸いである。

(参考文献)

- 1) R. D. Prengaman, "The Battery Man," 23 (1997)
- 2) A.G. Cannoe, D.O. Feder and R.V. Biagetti, "The Bell System Tech. J.," 1279 (1970.9)
- 3) 曾我部幸蔵、古川淳、FBテクニカルニュース、No.58、14 (2002)
- 4) D.Barron, SAE Technical Paper 1999-01-1084 (1999)
- 5) N.H. Nachtrieb, H.A. Resing and S.A. Rice, "J. Chem. Phys.," **31**, 135 (1959)
- 6) M.F. Ashby and D.R.H. "Jones, Engineering Materials I," 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 173 (1996) (邦訳：堀内 良、金子純一、大塚正久訳、材料工学入門、内田老鶴圃、185 (1999))
- 7) H.J. Frost and M.F. Ashby, "Deformation Mechanism Maps," Pergamon Press, **28**, 144, (1982)
- 8) N.E.Bagshaw, "J.Power Sources," **85**, 9 (2000)
- 9) M.W.Stevenson, J.E.Manders, S.Eckfeld, R.D.Prengaman, "J.Power Sources," **107**, 146 (2002)
- 10) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、本誌、8 (2003)
- 11) E.M. Lehockey, D. Limoges, G. Palumbo, J. Sklarchuk, K. Tomantschger and A. Vincze, "J. Power Source," **78**, 79 (1999)