

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

Development of C-21 Alloy for Positive Grid and Its Application to High-Performance Automotive Battery “Gold Series”

根兵 靖之^{*1}
Yasuyuki Nehyo尾崎 正則^{*1}
Masanori Ozaki本間 徳則^{*1}
Tokunori Honma古川 淳^{*2}
Jun Furukawa新妻 滋^{*3}
Shigeru Niitsuma**Abstract**

In the current automotive SLI, the mainstream is maintenance-free (MF) battery utilizing Pb-Ca-Sn alloys as a grid material, which can reduce the necessity to replenish battery electrolyte with water. However, MF battery is suffering from shorter cycle life due to its positive grid corrosion under high temperatures, because the engine room temperature tends to rise due to lowered bonnet height and densely mounted engine and devices which are intended to meet today's demands for drivability, fuel economy, safety and so on. The corrosion causes growth or creep in positive grid and both phenomena synergistically bring about a catastrophic effect on battery life. Since 1990s, as reported in the US and Europe, Pb-Ca-Sn-Ag alloys began to be used so rapidly and widely to improve battery's cycle life against rising temperatures. It should be noted that Ag content of recycled lead is rising to as high as 50ppm which is set as the upper limit for Ag in varied industrial standards.

Successfully developed and commercialized for SLI is a new alloy (C-21) for positive grid utilizing an optimized combination of Pb-Ca-Sn and addition of Ba which is easily removable through the existing recycling process of batteries. C-21 alloy has successfully doubled the resistance against both corrosion and growth. Compared to the conventional Pb-Ca-Sn alloy, C-21 alloy realized extending battery life by 150% or more according to hot SAE J240 tests and furthermore reducing corrosion weight and growth of positive grids by as much as 50% or more. These performance was demonstrated by taxi-driving tests in Japan and Thailand, and the tests are still in continuation.

1. はじめに

近年、自動車用鉛電池を取巻く環境は益々厳しくなっている。その要因として、快適装備の増加、車両全体の高度な電子制御化、更には電池の小型・軽量化が挙げられ、自動車用鉛電池に対する負荷は増大の一途を辿っている。また、エンジンの高出力化やエンジンコンパートメントの低背・高密搭載化と外気流入低下、更には都市部での渋滞走行により、これまで以上に高温化する傾向にある。

その結果、自動車用鉛電池はこれまで以上に正極格子の腐食が進み易い状況にある。また、メンテナンスフリー化に伴い、従来使用していた正極用

Pb-Sb 系合金に代わって、Pb-Ca-Sn 系合金への代替が進んできているが、腐食生成物の引張応力に起因するクリープ現象であるグロス問題が起きる¹⁾。鉛電池の格子には充放電反応における集電体としての機能や活物質の保持などの役割がある。しかし、過度の腐食によって通電機能を失なったり、電池反応に伴う腐食層の体積変化によって格子が変形して負極と接して短絡したり、格子と活物質の接触が不十分になるなどして容量低下を招き、最終的には寿命となる。高温化は腐食とグロスを相乗的に加速するので、電池寿命にとって重大である。

この高温対策として、90年代から欧米で Pb-Ca-Sn 系に Ag を 0.01 ~ 0.03 質量% 添加した合金が普及してきた^{2) 3)}。この結果、リサイクル回収される二次鉛の Ag 不純物濃度がそれ以前の

¹ NP チーム² MV チーム³ 自動車電池事業部 技術部

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

約 15ppm から急上昇して 50ppm 前後に達している⁴⁾とされている。新地金が 10% しか占めない米国では、早晚 70ppm レベルに落ち着くと言う試算もある⁵⁾。JIS をはじめ多くの国々の工業規格では 50ppm が上限と制限されているので、電池性能への影響が懸念される。Ag に代わる合金として Ba 合金が検討されてきたが、本格的な実用化に至っていない^{6) 7)}。

弊社では、①高温耐久性には耐食性と機械的強度の両方が不可欠②リサイクルで蓄積しない添加元素 (Ba)、の 2 点に着目して新合金の開発を進め、一群の合金開発を確立し、その一種を昨年から実用化した^{8) 9)}。高い要求性能と環境にやさしいリサイクル性に優れた特徴によって 21 世紀の顧客満足度を担うものとして『C-21』合金と呼称している。

本報告では、C-21 合金の特性とこれを用いた電池の試験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 合金評価

合金評価に当たっては比較材として、従来公知の Pb-Ca-Sn、Ag 添加、Ba 添加合金を使用した。

2.1.1 試料

本検討では表 1 に示した合金を調整した。調整した合金はステンレス製のつぼ中で 500℃ にて大気中で溶解し、150℃ で予熱した 2 種類の鉄製鋳型に鋳込んだ。一方は L200mm × W15mm × T1.5mm の短冊状、他方は JIS に基づいたダンベル状に鋳造した。短冊状試験片は 70mm に切断して定電位腐食試験に使用した。また、ダンベル状試験片は標点間距離 40mm、標点間幅 15mm、厚み 1.5mm で、これは高温下での時効特性試験やクリープ特性試験に用いた。

なお、試料の化学組成は ICP 発光分析装置 (島津製作所製, ICPS-7500) で決定した。

表 1 試料の合金組成 (質量 %)
 Table.1 Compositions of test alloys (mass.%)

	ベース合金	添加元素
従来合金 (a)	高 Sn Pb-Ca 合金	—
C-21 合金 (b)	Pb-Ca-Sn	Ba
Ag 合金 (c)	Pb-0.04Ca-0.60Sn	0.03Ag
Ba 合金 (d)	Pb-0.06Ca-1.60Sn	0.016Ba

2.1.2 試験

(1) 腐食試験

切断加工して得た L70mm × W15mm × T1.5mm の短冊状試験片をエタノール洗浄して試料電極とした。この電極を 60℃ の 4.88kmol/m³ H₂SO₄ 水溶液中に浸漬した状態で 720 時間の定電位腐食試験を実施した。対極には純 Pb 板 (純度 99.99 質量%) を、参照極には Hg/Hg₂SO₄ 電極を、電源にはポテンシヨガルバノスタット (北斗電工製, HA-151) を用い、設定電位は 1350mV vs. ref とした。試験終了後は腐食生成物をアルカリ性マンニット液で溶解・除去して腐食に伴う質量変化を計測した。また、設定電位と腐食減量の関係、及び腐食生成物についても調査した。腐食生成物の同定には XRD (Rigaku 製、Geigerflex) により決定した。

なお、そのときの測定条件は target: Cu-K α 、Voltage:40kV、Current:40mA、Scan speed: 4deg/min である。

(2) 高温特性

JIS Z 2201 に基づいて鋳造したダンベル状試験片は金属材料引張試験片 No.6 に準じる。この試験片について 100℃ で 50、100、200 時間処理後、室温で引張試験を行い、そのときの耐力変化を測定した。試験には引張圧縮試験機 (NMB ニネベア製、TG-20kN) を用い、そのときの測定条件はクロスヘッド速度 1.67 × 10⁻³mm/s、温度 25℃ とした。

(3) クリープ特性

高温試験で使用したものと同様のダンベル状試験片を自作クリープ試験装置に装着して高温下で試験を行った。試験条件は荷重 16.5MPa、温度 100℃ とし、ダンベル状試験片が破断するまでの時間を測定した。

2.2 電池評価

C-21 合金を正極格子に用いた 12V ベント形電池を試作して高温での寿命特性を中心に電池性能を評価した。

なお、正極格子はブックモールドを用いた重力鋳造法によって鋳造し、負極は連続鋳造法の格子を用いた。

(1) 75°C JIS 軽負荷寿命試験

本試験では C-21 及び従来合金からなる正極格子を用いて、55D23 形電池を試作し、75°C 環境下で JIS D 5301 に定められている軽負荷寿命試験を行い、サイクル寿命を評価した。また、試験後に電池を解体して正極格子を調査した。

なお、SEM 観察するサンプルは極板をエポキシ樹脂に埋め込み、硬化後に切断、研磨を行い作製した。

(2) 実車搭載試験

JIS D 5301 に準じる初期性能試験を従来合金 (a) を使用した電池と比較した後に、90D26 形電池を国内とタイのタクシーに搭載し、現在試験継続中である。ここでは途中降車した電池を調査した結果を従来合金と比較して報告する。

3. 結果及び考察

3.1 合金評価

3.1.1 合金の特性比較

C-21 合金の特性を従来合金 (表 1 (a)) と比較して表 2 に示す。

表 2 合金特性の比較
Table.2 Properties of conventional alloy (a) and C-21 alloy (b)

	従来合金 (a)	C-21 合金 (b)
融点 (°C)	327	326
凝固点 (°C)	(322) ※	318
導電率 (%ISCS)	7.5	7.6
密度 (g/cm ³)	11.2	11.2

※推定値

各特性ともに従来合金と同等レベルであり、従来合金から C-21 合金へ変更した場合の製造上の問題は無いものと考えられる。

3.1.2 腐食試験

表 1 の 4 種類の合金について、定電位腐食試験を実施した。図 1 に示すように、C-21 合金は公表されている各種合金より優れた耐食性を示し、電池での高耐食性が期待できる。

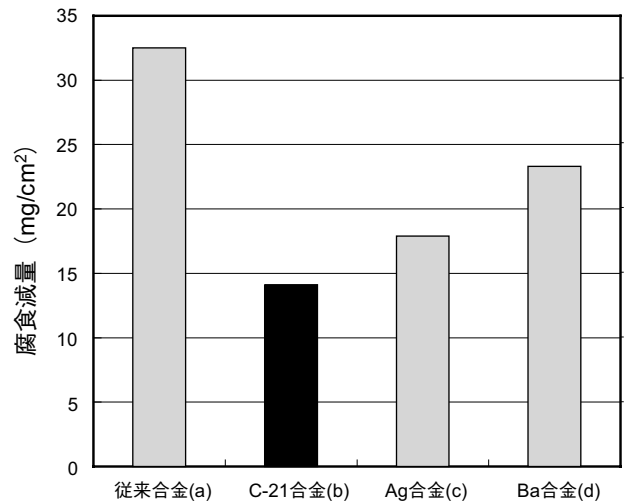


図 1 定電位での各種合金の腐食量比較
Fig.1 Comparison of corrosion weight loss among 4 alloys at constant potential (720 hours, 1350mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 4.9M H₂SO₄, 60°C)

電位—腐食速度の関係を図 2 に、XRD による腐食生成物の調査結果を図 3 に示す。

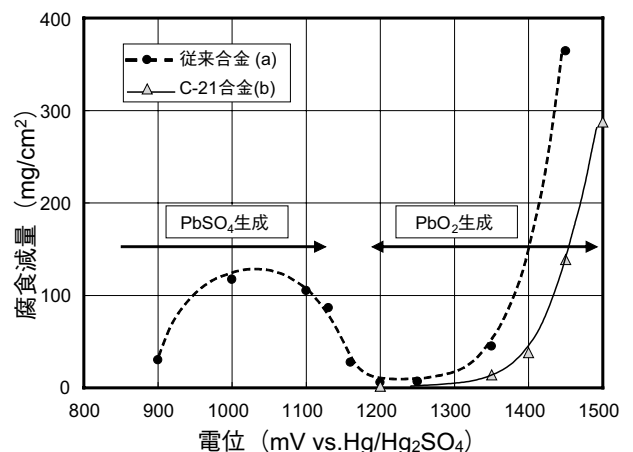


図 2 電位と腐食減量の関係
Fig.2 Relationships between corrosion potential and corrosion weight loss (720 hours, 1350mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 4.9M H₂SO₄, 60°C) for (a) conventional alloy and (b) C-21 alloy

図 3 の XRD の結果から、図 2 の電位—腐食速度の関係は次のようになる。放電側 1000 ~ 1100mV

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

の腐食減量大の領域は全面腐食型の $PbSO_4$ であり、充電側の 1200mV 超では安定な皮膜の $\alpha-PbO_2$ で腐食は極小化するが、より貴な電位で液拡散性の高い $\beta-PbO_2$ となり腐食が増加する。

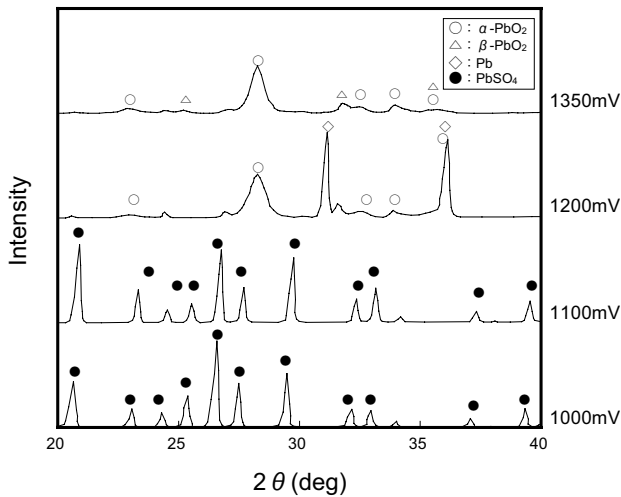


図3 XRDによる腐食生成物の調査結果
Fig.3 X-ray powder diffraction pattern of corrosion products at different constant potentials (720 hours, 4.9M H_2SO_4 , 60°C)

図2に示すように、1350mVにおいてC-21合金は従来合金と比較して1/2~1/3の腐食減量であり、耐食性が著しく向上している。また、腐食電位を高電位側にシフトしてもこの傾向は変化せず、電池の過充電に対し $\alpha-PbO_2$ 皮膜が安定して形成されるため優れた耐食性が期待できる。

3.1.2 高温特性

図4に100°Cで長時間暴露した場合の耐力推移を示す。

従来合金では短時間で過時効を生じるのに対し、C-21合金は長期安定性を示すことがわかった。このことから、高温下での機械的強度の安定性が維持され、集電体と活物質保持機能の安定性が期待できる。

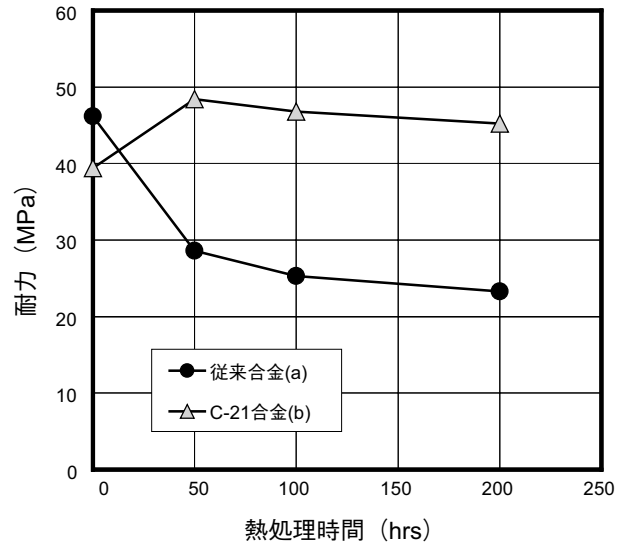


図4 100°Cにおける強度変化の比較
Fig.4 Comparison of yield strength-time relationship at 100°C

3.1.3 クリープ特性

図5に4種類の合金における高温クリープ(100°C、16.5MPa一定荷重)破断時間を示す。

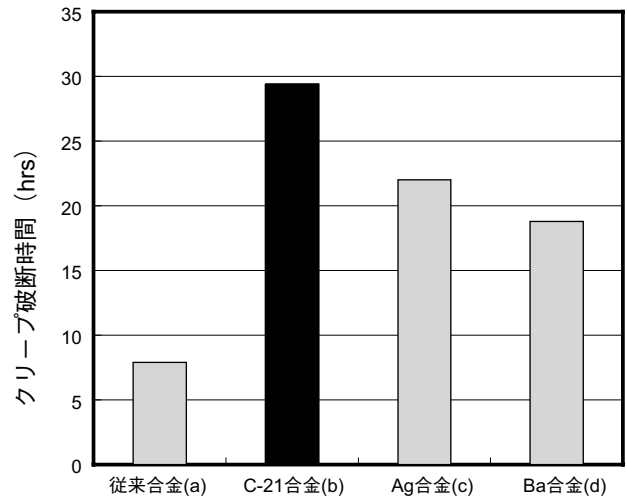


図5 高温クリープ試験の破断時間の比較
Fig.5 Comparison of time-to-rupture among 4 alloys in constant-load creep test at 100°C

C-21合金は優れた長時間耐久性を示しており、電池のグロスに対して優れた抵抗性を期待できる。

以上の結果から、C-21合金は高温環境下で優れた耐食性を有し、電池の正極格子において格子腐食による集電機能の低下、格子変形による活物質保持機能の低下及び負極との短絡が抑制され、電池寿命の大幅な向上を期待できる。

3. 2. 電池評価

3. 2. 1 75°Cにおける JIS 軽負荷寿命試験

図 6 に 75°C における JIS 軽負荷寿命試験の結果を示す。

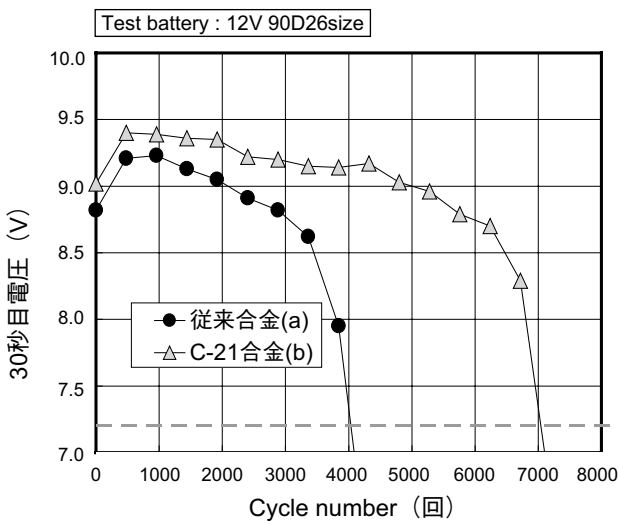


図 6 75°C における JIS 寿命試験結果
Fig.6 Results of JIS shallow cycle endurance test at 75°C

C-21 合金を使用した電池は従来合金を使用したものに比べ大幅に寿命が向上されている。また、図 7 に試験終了後に電池を解体したときの正極格子の外観を示す。

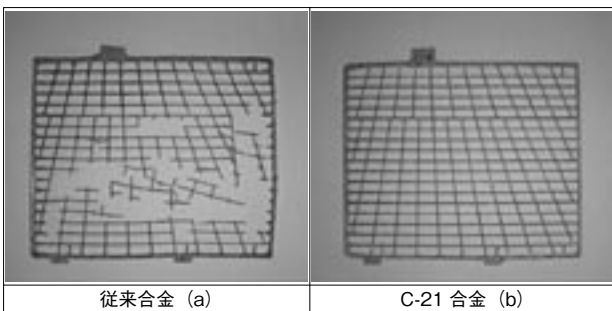


図 7 寿命試験終了後の正極格子外観
Fig.7 Appearance of positive grids after JIS shallow cycle endurance test at 75°C

C-21 合金を使用した正極格子は従来合金を使用した電池より、長期間に亘る寿命試験において、正極格子の著しい腐食や折損、グロスは観察されなかった。このときの寿命原因は正極活物質の軟化及び脱落によるもので、正極格子自体はまだ寿命試験に

耐え得る状態であった。各種合金を使用した電池について 75°C における軽負荷寿命試験を行い、試験後の正極格子における腐食減量とグロスの関係調べた結果を図 8 に示す。

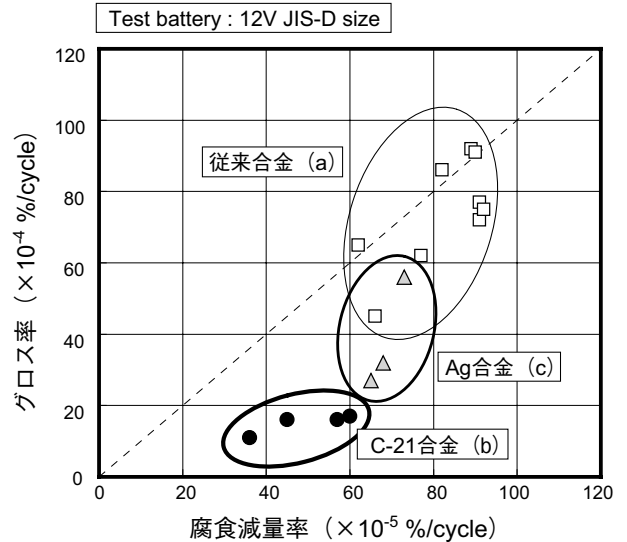


図 8 75°C JIS 軽負荷寿命試験における腐食減量率とグロス率の関係
Fig.8 Relationships between corrosion rate and growth rate of positive grid by JIS shallow cycle endurance test at 75°C

従来合金に比べ Ag 添加合金はグロス低減が認められる。これに対し、C-21 合金ではグロス、腐食減量ともに大幅に低減できることを確認した。

次に、75°C における JIS 軽負荷寿命試験において、2,400 サイクル経過後の正極格子腐食層断面について、SEM 観察を実施した。図 9 に示すように、従来合金では格子の腐食や伸びに起因するクラックや PbSO₄ の縞状構造の発生によって劣化が進行し機械的性質の低下や内部抵抗の増大を招き寿命に至っている¹⁰⁾。

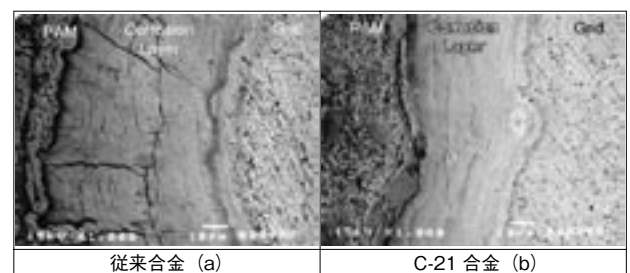


図 9 2400 サイクル経過時の正極格子腐食層断面
Fig.9 SEM micrographs of grid/PAM corrosion interface after 2400 test cycles.

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

これに対し、C-21 合金格子は腐食層が薄く緻密でクラックも僅かであり、正極格子の導電体機能が維持され、かつ正極格子／活物質界面が長期に亘り良好な状態に維持され、電池の長寿命を実現したものと考えられる。

3. 2. 2 実車搭載試験

表 3 に示すように実車搭載前に実施した初期性能試験結果では、従来合金の電池と同等であり、仕様を満足するものであった。

表 3 初期性能試験の結果
Table.3 Results of initial performance tests

90D26 形蓄電池	仕様	従来合金 (a)	C-21 合金 (b)
5 時間率容量 (Ah)	58 以上	66.0	65.4
低温高率放電特性 5 秒目 (V) 持続 (min)	9.6 以上 3.5 以上	9.92 3.99	9.91 4.00
充電受入性 (A)	6.5 以上	19.5	19.4
リザーブキャパシティ (min)	—	124	133

表 4 に国内、タイのタクシー実車搭載試験途中で降車した電池について正極板を評価した結果を示す。

表 4 国内・タイにおけるタクシー実車搭載試験途中で降車した電池の試験結果
Table.4 Results of taxi-driving test in Japan and Thailand: both batteries were sampled before the end of life span

90D26 形蓄電池	従来合金 (a)		C-21 合金 (b)	
	タイ	国内	タイ	国内
搭載期間 (月)	4.5	6.6	4.5	6.6
走行距離 (km)	53,683	48,707	67,960	52,389
腐食減量率 (質量%)	21.3	16.3	11.6	12.9
グロス率 (%)	1.12	0.82	0.57	0.26

国内、タイの何れにおいても C-21 合金は腐食減量率、グロス率が従来合金の 1/2 から 2/3 程度であることが確認された。現在、実車搭載試験は継続しており、最終寿命まで確認する予定としている。

4. まとめ

1)C-21 合金は高温環境下において、高耐食性・機械的特性の長期安定性に優れることがわかった。

2)75℃における JIS 軽負荷寿命試験において、従来合金と比べ寿命を大幅に向上できることがわかった。

3)実車搭載試験 (国内、タイ) 途中降車評価において、高耐食性・低グロス性が確認され、継続評価中である。

以上のとおり、C-21 合金を用いた電池は高温耐久性を大幅に向上できる。欧米で普及している Ag 添加合金より性能に勝るとともに、リサイクルにおいて不純物蓄積を起こさないので地球環境保護の観点にも合致したものである。

なお、今回報告した C-21 合金は『GOLD』シリーズに搭載され、2002 年 10 月から販売を開始している。図 10 に電池外観、表 5 にラインナップを示す。



図 10 『GOLD』シリーズ電池の外観
Fig.10 Outside view of new batteries, "Gold Series"

表 5 『GOLD』シリーズの製品ラインナップ
Table.5 Line up of new batteries, "Gold Series"

形式		電圧 (V)	5 時間率容量 (Ah)	液入質量 (約 kg)	その他
R	L				
44B19R	44B19L	12	34	10.0	・取手 ・インジケータ ・防爆栓 ・端子保護キャップ
60B24R	60B24L		38	12.7	
80D23R	80D23L		54	16.6	
90D26R	90D26L		58	18.9	
115D31R	115D31L		72	22.7	

謝辞

最後に、本開発で合金の試作・評価に協力して頂いた、東邦亜鉛株式会社 生産技術部 技術課の森豊氏、平城智博氏、八杉貴雄氏、並びに合金クリーブ評価についてご指導いただいた芝浦工業大学 工学部 材料工学科 大塚正久教授に深く感謝申し上げます。

(参考文献)

- 1) 大塚正久、FB テクニカルニュース、No.59、1 (2003)
- 2) R.D.Pregaman, J.Power Sources, **78**, 123 (1999)
- 3) 特許登録、GNB 社、US 5, 298, 350、Mar 17 (1992)
- 4) M.W.Stevenson, J.E.Manders, S.eckfeld, R.D.pregaman, J.Power Sources, **107**, 146 (2002)
- 5) R.D.Pregaman, BCI 115th Convention, "Silver in the Lead Recycling Stream", May 18-21, 2003
- 6) 特許登録、メタルヨーロッパ、US 6, 267, 923、EP 956, 370、Feb 16 (1996)
- 7) E.Jullian, L.Albert, J.L.Caillere, J.Power Sources, **116**, 185 (2003)
- 8) FB テクニカルニュース、No.58、58 (2002)
- 9) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, 10th Asian Battery Conf., Sept. 3, 2003, Bangkok
- 10) 曾我部幸藏、古川淳、FB テクニカルニュース、No.58、14 (2002)