

電子顕微鏡を用いた微細組織観察による 正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の強化機構の検討

Observation on the Microstructure and Strengthening Mechanism of Ba-added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids by Electron Microscope

古川 淳^{*1} 安野 拓也^{*2}
Jun Furukawa Takuya Yasuno

Abstract

In the previous papers, reported were the development and application of new lead alloy named as C21 consisting of Pb-Ca-Sn base composition and Ba, which was so much superior to conventional alloys in both mechanical strength and corrosion resistance that the corrosion and growth (or creep) of positive grids were suppressed resulting in battery durability doubled or longer. In this report, by using the latest version of scanning TEM equipped with high-angle annular dark-field (HAADF) detector, the comparative observation on the microstructure of C21 and the base composition were performed to elucidate the mechanism of the enhanced mechanical property. In case of C21, there was a large population of precipitated sub-micron particles which were dispersed uniformly in the grain. The precipitate consisted of Pb, Ca, Sn and Ba by EDS analysis. The observation of tensile-fractured portion showed the precipitates tangled by dislocations which prevented dislocation movement effectively. These results strongly support that new alloy composition so enhances precipitation reactions that the mechanical strength, in particular, creep or growth at high temperature is so much improved along with corrosion resistance.

1. はじめに

近年、自動車用鉛蓄電池の使用環境はエンジンルーム内の機器の高密度搭載化でこれまで以上に高温化する傾向がある。その結果、従来の Pb-Ca-Sn 系合金を用いた正極格子は腐食の進行とともに、腐食生成物の引っ張り応力に起因するクリープ現象であるグロスが顕著となる。格子腐食とグロスによる短絡が電池の寿命原因に占める割合が約 60% に達し、とりわけ高温地域で更に顕著化するとの報告がある¹⁾。鉛電池の軽量化と長寿命・信頼性化の両立が要求されるグローバルモータリゼーションの今日、鉛合金の耐食性改善は益々重要な課題である。

ところで、Pb-Ca 系や Pb-Ca-Sn 系合金の機械的特性の強化機構に関する研究は数多く行われており、Pb-Ca 系合金では不連続析出により Pb₃Ca が、

また Pb-Ca-Sn 系合金では不連続及び／又は連続析出により主に Sn₃Ca が生成し、Pb₃Ca と比較して Pb 格子とのミスフィットが大きい Sn₃Ca では、より高い機械的強度が得られるとしている^{2)~3)}。Ca 以外を添加した系についても広く検討されてきた。広範囲な合金について、元素のイオン半径と電気的陰性度を Pb 元素との対比において整理する試みがある⁴⁾。Ba は Ca より両ファクターが Pb と乖離しており、顕著な合金効果が期待される。

Pb-Ca-Sn-Ba 系の新合金 (C21 と呼称) を開発実用化した^{5)~8)}。本合金は次節に要約するとおり、耐食性と強度、従ってグロスを大幅に改善できるので、正極格子合金として有用性が高い。

本稿では最新の高角度散乱暗視野 (HAADF) STEM 法を用いた電子顕微鏡による C21 合金の微細組織の観察により、優れた機械的特性の発現メカニズムを検討したので結果を報告する。

^{*1} 技術開発部 いわき開発センター

^{*2} いわき明星大学 理工学部 機械工学科

2. C21 合金の特徴と応用

これまでの報告^{5)~8)}並びに C21 合金からバリウムを除いたベース合金 (Pb-Ca-Sn 合金) に関する結果を基に本合金の特徴は下記のとおり要約される。

(1) 合金特性

ベース合金と C21 合金の腐食試験と高温クリープ試験の結果を表 1 に示す。ベース合金と C21 合金の腐食減量の差はわずかであったが、クリープ破断時間には大きな違いがあった。

表 1 腐食減量とクリープ強度の比較
Table 1 Comparison of corrosion weight loss at constant potential (720hr, 1350mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 4.9M H₂SO₄, 60°C) and time-to-rupture at 16.5MPa constant-load creep test at 100°C between C21 and base composition

項目	ベース合金	C21 合金
腐食減量 / mg cm ²	16.3	14.1
クリープ破断時間 / hr	0.3	29.4

(2) 電池における正極格子腐食とグロス

75°C における JIS 軽負荷寿命試験後に調べた正極格子の腐食減量率とグロス率の関係を図 1 に示す。従来合金及び高耐食性の Ag 入り合金に比して、腐食、特にグロスが大幅に改善されている。

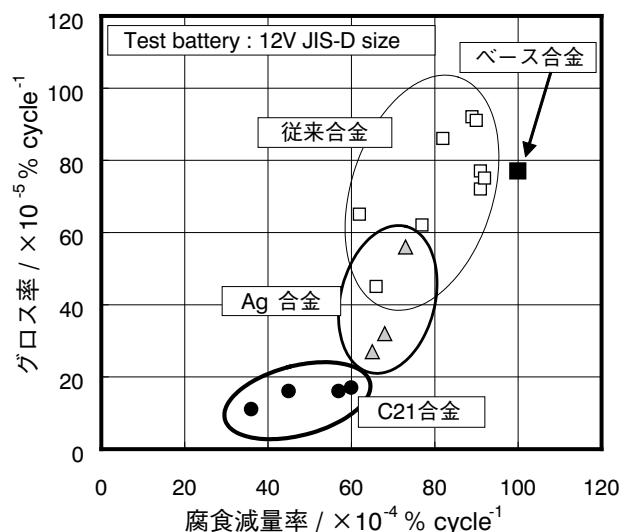


図 1 75°C JIS 軽負荷寿命試験における腐食減量率とグロス率の関係
Fig.1 Relationship between corrosion rate and growth rate of positive grid by JIS shallow cycle endurance test at 75°C

(3) 応用

既に、2002 年より長寿命電池「GOLD」シリーズに実用化が始まり、2003 年には世界初のスマート電池「FGUARD」に導入された。これらの実用化実績や国内外のタクシー実車試験結果に基づき、各種電池への適応を進めている。

格子腐食が寿命支配因子となる場合に、顕著な効果を発揮できることは昇圧 42V の PSOC サイクル試験などでも実証されており、次世代電池を含めて広範囲な応用が期待できる⁶⁾。

3. 実験

3.1 合金試料

本検討では C21 合金 (Pb-Ca-Sn-Ba 合金) と比較のために C21 合金からバリウムを除いたベース合金 (Pb-Ca-Sn 合金) を用いた。これらの合金はステンレス製のつぼを用いて大気中 500°C で溶解後、150°C に加熱した鉄製鋳型を用いて 200mm (長さ) × 15mm (幅) × 1.5mm (厚み) の短冊状に鋳造した。試料を引っ張り試験に供する場合は、短冊状試験片をダンベル状に加工して用いた。

3.2 透過電子顕微鏡観察 (TEM)

3.2.1 薄膜試料調整

試料をエメリー紙による手研磨とバフ研磨により厚みを 0.05mm 以下とした。次いで高エネルギーイオン加工機により 0.01mm 以下の薄膜とし、これにイオンミリングを用いて中心部に穴を開けて薄膜試料とした。

3.2.2 抽出レプリカ試料調整

試料にエメリー紙による手研磨とバフ研磨を行った後、表面を腐食させた。次に腐食した表面にカーボンレプリカ膜を蒸着し、化学研磨により試料からレプリカ膜を剥離させ、溶媒中でシートメッシュ上にすくい取り抽出レプリカ試料とした。

3.2.3 薄膜試料の TEM 観察

電子顕微鏡は PHILIPS 社製 TECNAI30 を用いた。観察時の加速電圧は 200 ~ 300kV とし、観察には主に高角度散乱暗視野 (HAADF) STEM 法を用いた。また、試料ホルダーには冷却ホルダーを用いた。

4. 結果及び考察

4.1 微細組織の観察

ベース合金と C21 合金の微細組織を薄膜法により観察した。ベース合金を図 2、図 3 に、C21 合金を図 4 に示す。

ベース合金の結晶粒内の組織に析出物は認められなかった (図 2)。

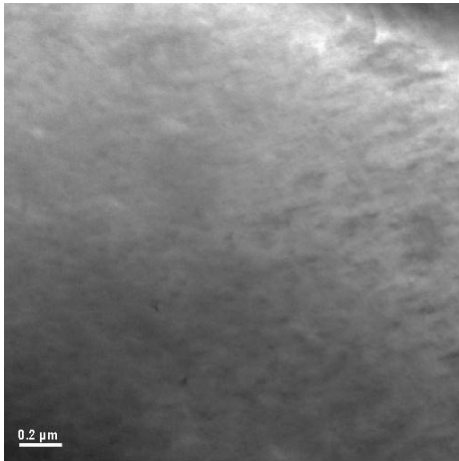


図 2 ベース合金の結晶粒内付近の STEM 像 (薄膜)
Fig.2 STEM with HAADF image of Pb-Ca-Sn alloy at the grain interior by thin film method

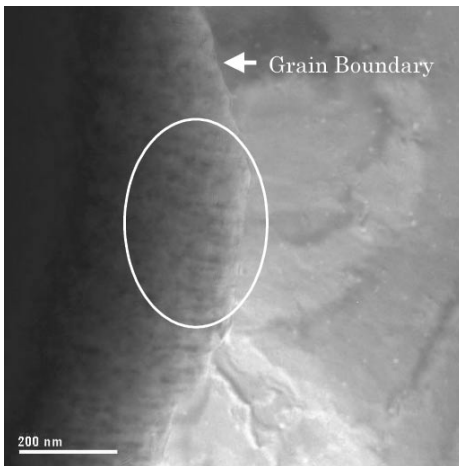


図 3 ベース合金の粒界付近の STEM 像 (薄膜)
Fig.3 STEM with HAADF image of the grain boundary of Pb-Ca-Sn base alloy by thin film method

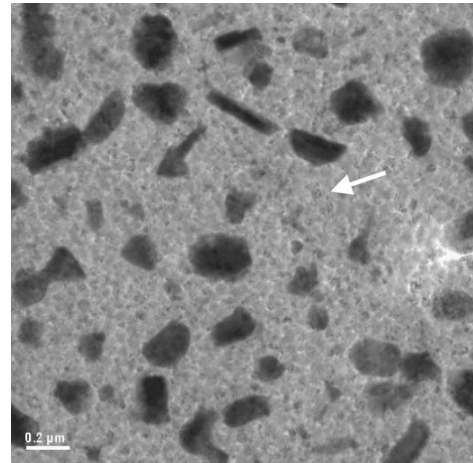


図 4 C21 合金 STEM 像 (薄膜)
Fig.4 STEM with HAADF image of C21 alloy by thin film method

しかし、結晶粒界付近では粒界に沿って梨地状の析出物が見られた (図 3)。これは不連続析出であり、パーライト状のノジュールが形成された粒界反応型析出と考えられる。粒界反応型析出は合金の機械的強度を低下させる場合が多いと言われている⁹⁾。

一方、C21 合金では主に球状で均一に分散した粗大な析出物と微細な析出物が観察された (図 4)。このことから、Ba の添加は析出物の生成を促進するとともに、析出形態にも影響を与えていることが分かった。

4.2 析出物の分析

次に、C21 合金の抽出レプリカ試料を用いて、析出物の EDS 分析を行った。抽出レプリカ試料は薄膜試料と比較して析出物を選択的に抽出できるため、EDS 分析に適當である。分析結果を図 5 に示す。析出物は Pb、Ca、Sn に加え Ba を含んでおり、Ba は析出物の構成元素であった。

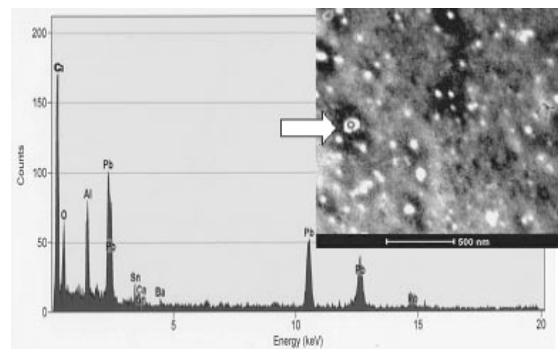


図 5 C21 合金の STEM 像と EDS 分析 (抽出レプリカ)
Fig.5 STEM image and EDS analysis of C21 alloy by extraction replica technique

4.3 引っ張り試験による破断部の観察

格子がグロスした場合に相当する、引っ張り応力の影響を調べるため、引っ張り試験破断部におけるベース合金と C21 合金の微細組織の比較を薄膜法により行った。ベース合金を図 6、図 7 に、C21 合金を図 8、図 9 に示す。

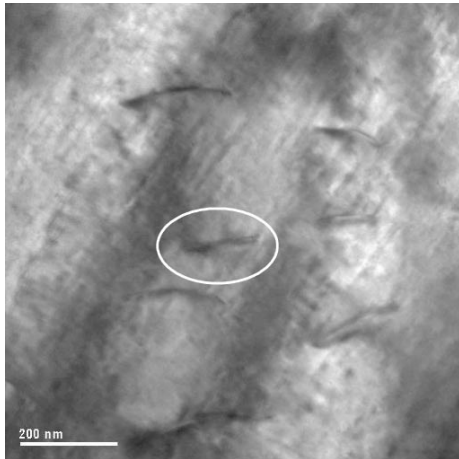


図 6 ベース合金の引っ張り試験破断部 STEM 像 (薄膜)
Fig.6 STEM with HAADF image of tensile-fractured Pb-Ca-Sn base alloy by thin film method

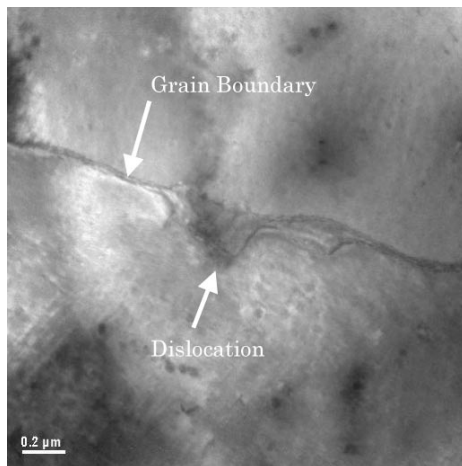


図 7 ベース合金の引っ張り試験破断部粒界付近の STEM 像 (薄膜)
Fig.7 STEM with HAADF image of the grain boundary of tensile-fractured Pb-Ca-Sn base alloy by thin film method

ベース合金ではマトリクス中に転位がほとんど見られず、孤立した転位もわずかであった(図6)。また、図7において粒界の幅が広がって見えるのは、多量の転位が吸い込まれて粒界の方位差が拡大したためと考えられる。この写真は転位が粒界に吸い込まれる瞬間を撮影したものである。このように、ベース合金は転位が移動し易いため高温クリープ特性に劣

ると考えられる。即ち、ベース合金を実際の電池に用いた場合は、活物質や格子表面の腐食層の体積変化による応力で格子のグロスが進行し、本来は安定な格子表面の腐食層を破壊するため、試験片での結果を大きく上回る腐食が進行したものと考えられる。

また、これとは別に結晶粒界が転位の消滅源となった結果、粒界の方位差が増加して大きなミスフィットが生じ、粒界の耐食性も低下していると考えられるため、このことも腐食を増大させた一因と思われる。

一方、C21 合金では刃状転位の移動が粗大化した析出物に妨げられてタングルを形成していることが観察された(図8)。また、マトリクスにらせん転位が均一に分散した組織も見られた(図9)。これはマトリクスに分散した微細な析出物による転位のピン止め効果が有効に機能しているためと考えられる。以上のように、C21 合金は比較的粗大で強固な析出物が転位のすべり運動を抑制することから、いわゆる分散強化型合金であると考えられる。

このように転位の結晶粒内から粒界への移動が析出物粒子に妨げられるため、実際の電池に用いた場合も格子のグロスが起きにくく、格子表面の腐食層が健全な状態に維持されて腐食の進行を抑制、さらにグロスが抑制されると言う良好な循環が起こっているものと考えられる。

これとは別に転位の移動が妨げられた結果、表面や粒界における原子の配列に乱れが生じにくく、このことも耐食性に良い影響を与えていると考えられる¹⁰⁾。

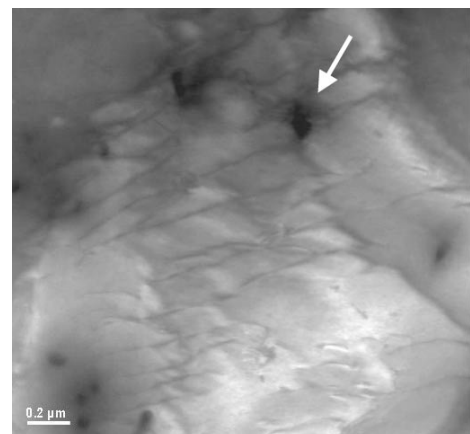


図 8 C21 合金の引っ張り試験破断部 STEM 像 (薄膜)
Fig.8 STEM with HAADF image of tensile-fractured C21 alloy by thin film method

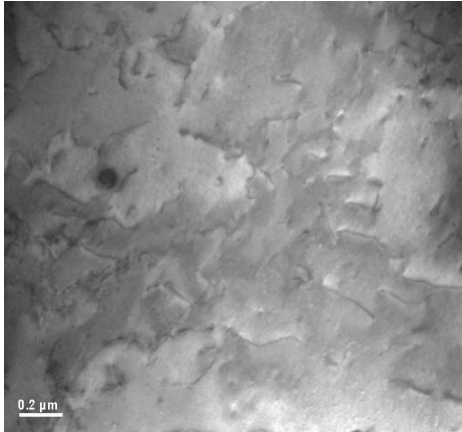


図9 C21 合金の引っ張り試験破断部 STEM 像 (薄膜)
Fig.9 STEM with HAADF image of tensile-fractured
C21 alloy by thin film method

- 6) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
- 7) Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
- 8) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
- 9) 幸田成康監修、合金の析出 第2刷、丸善、237 (1976)
- 10) 小原嗣朗、金属組織学概論、第10刷、朝倉書店、105 (1973)

5. まとめ

- (1) C21 合金では Ba の添加が析出物の生成を促進するとともに、Pb、Ca、Sn、Ba 元素で構成された析出物がマトリクス中に均一に分散していることが分かった。
- (2) C21 合金は比較的粗大で強固な析出物と微細な析出物がともに転位の運動を妨げる分散強化型合金であるため、優れた機械的特性を示し、その結果格子表面の腐食層が健全に維持されてグロスと腐食を相乗的に抑制したと考えられる。
- (3) C21 合金は転位が結晶粒内から移動しにくいために表面や粒界における原子の配列に乱れが生じにくく、このことも耐食性に良い影響を与えていると考えられる。

今後は、析出物の成長過程、組成、結晶構造の解明により C21 合金の更なる改善に努める所存である。

(参考文献)

- 1) John H. Hoover, 112th BCI, Apr. 19, 2000, San Francisco
- 2) Heinz Borchera, Herbert Assmann, Z.Metallkde, 69, 43 (1978)
- 3) R. David Prengaman, 7th Int. Lead Conf., Madrid, May, 1980, 34
- 4) N. E. Bagshaw, J. Power Sources, 85, 9 (2000)
- 5) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、FB テクニカルニュース、No.59、8 (2003)