

鉛蓄電池極板格子耳部の破断メカニズムの解明

Study on Fracture Mechanism of Grid Tab Structure in Lead-Acid Battery for Trucks

桜井 俊明 *

Toshiaki Sakurai

Abstract

Lead-acid batteries of 12V are widely used for vehicles. By improving lead materials of grid structures alloyed with Ca and Sn for corrosion resistance, maintenance-free batteries are developed. In consideration on the serious issues of the earth environment electric vehicles and hybrid cars with gasoline engines and motors will be growingly used. In these circumstances lead-acid batteries are getting more important in the future. On the other hand, some troubles are reported to happen in truck batteries, where grid tabs of negative plates are broken. The causes and affecting factors, however, are not proven.

In this paper the fracture mechanism and relating factors are clarified through inspection of broken portion, CAE analyses on stress-strain and battery charging experiments, results of which are summarized as follows;

1. Finite element method (FEM) anticipates the stress concentration and stress distribution under assigned loadings.
2. Inspecting actual broken specimens taken from on road, causes different from simple mechanical stress level must be considered.
3. Fracture mechanism is clarified to be not only due to stress concentration but also due to corrosion cracking, so to speak, stress corrosion cracking (SCC).
4. Bench tests with charging batteries reproduce SCC at the position of stress concentration.

1. はじめに

現在、自動車用 12V 蓄電池には、鉛合金を基調とした鉛蓄電池が主に使用されている。鉛蓄電池は信頼性も高く、用途も広く、今後も継続的に使用されることが予想される。一方、トラックで使用される鉛蓄電池のその構成部品の一つである極板格子の耳部と呼ばれる部位が破断して不具合が生じることが報告されている。破断の原因はトラックの走行時の振動や繰返し負荷が作用して破損に至るものと考えられてきたが、まだ破断メカニズムについて明確に解明されていない。

そこで本研究では、これまで著者らが古河電池(株)と共同で進めてきた基礎的研究や振動解析^{1)~3)}、さらに有限要素法(FEM)で応力解析を行った結果、従来の単なる応力や疲労による破損説では説明付きにくいことが分かってきた。さらにまた、市場での耳部の破損の調査解析や FEM による再計

算、台上試験や再現試験を行った結果、耳部の破壊メカニズムは応力と腐食による、いわゆる応力腐食割れ(SCC)であると推定されたのでその研究結果を報告する。

2. 鉛蓄電池の極板構造と計算のモデル化

2.1 鉛蓄電池の極板構造

鉛蓄電池は種々構成部品から成り立っている。その一つの正負極板はセパレータで分離され、活物質とともにそれぞれの極板群を形成し、ストラップで溶接結合されて、隣接の電槽のストラップへ接続されている。これが一つのセルを形成していて、合計 6 セルで全体を構成している。図 1 に極板群と格子を示す。6 個の群のうち、一つを図中 (a) に、さらに単体格子を図 (b) に示している。図 (b) で示すように、上部の突起部が耳部と言われ、ストラップ部位と溶接で結合されている。下部の小さな突起は電槽内での位置決めに供する。今回対象として

* いわき明星大学 科学技術学部 教授 工博

いる基板の製造法は重力鋳造法によるものである。

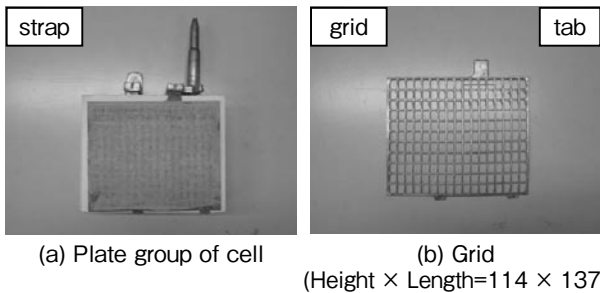


図1 極板群と格子
Fig.1 Configurations of cell and grid

2.2 1セルのFEM計算モデル化

破断メカニズムを解明するため計算による解析を行う。使用した計算手法は有限要素法である。有限要素法のソフトウェアは市販されている MSC/ NASTRAN である。有限要素法を使用するに際して基本的な事項、すなわち、要素の種類や要素数、要素分割法などの基本的なことは事前に検討しておいた（結果は省略）。

対象とする構造には、全体の蓄電池ではなく、先に述べた1セルの極板群構造を選んだ。有限要素法による計算のためのモデル化にあたって種々検討したが、代表的な二例を紹介する。注目の部位は次のストラップ部と極板である。

1. ストラップ部のモデル化
2. ストラップ部と格子の結合のモデル化
3. 格子のモデル化

先の図1 (a) で示したように、実際の一つの極板群は図2に示すように1個のストラップと9枚の耳付き極板から構成されている。



図2 ストラップと極板格子の結合状況
Fig.2 Cell's plate group with a strap and nine (9) plates

実際の構造ではストラップ部と極板は耳部を介して溶接で結合されている。部材同士が結合される結合部はこれまでの報告⁴⁾では、複雑な振る舞いを呈することが知られている。そこで、①ストラップ

部および極板とも固体要素でモデル化する場合と、②ストラップ部を固体要素、結合部に剛体要素、極板を殻要素にした場合の2通りのモデルをここでは取上げる。これらのモデル化の計算精度を、ストラップ部を支持点に、極板部に負荷する簡単な片持ち構造で検討した。この計算結果を材料力学による理論値と比較した結果、②の方、すなわちストラップを固体要素、結合部に剛体要素、格子板を殻要素とした場合の方が計算精度は良好であった。今回このモデルを使用する。ただし、今回対象としている極板には、小さな格子形状を有しているが（板厚は平均0.8mm）、モデル化に際して個々の格子や穴（空間）は無視し、質量を同じくする格子のない一様平板とし、等価剛性を有する構造体とする。寸法形状は図面通りとする。極板の板厚は活物質の質量を考慮して $t=1.0\text{mm}$ とした。

実際のストラップ部を固体要素でモデル化した結果を実際のストラップ部とあわせ図3に示す。要素の種類は固体4面体要素である。要素の分割は自動で行った。要素分割の粗密は剛体要素による結合、応力分布の強弱を考慮して行った。結果的には比較的粗い要素分割で十分であった。

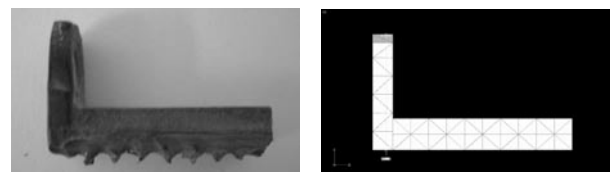


図3 実際のストラップ部と固体要素を用いたFEMモデル
Fig.3 An actual strap and FEM model for it

極板を殻要素でモデル化し、先の図3で示したストラップ部と剛体要素（色付き）を用いて結合したモデルを図4に示す。ストラップ部の要素点、結合の剛体要素点、極板の殻要素点はそれぞれ共有している箇所がある。

図5に1セル全体のFEMモデルを示す。

計算の実行には、モデル化の他に入力条件、境界条件や拘束条件、材料の機械的特性が必要である。

入力条件は実際の自動車の走行条件を考慮して、あるメーカーから入手した悪路条件の上下入力を参考にした。また、蓄電池の設置位置や方向は車種によって異なるので、特にその方向も考慮し、自重の

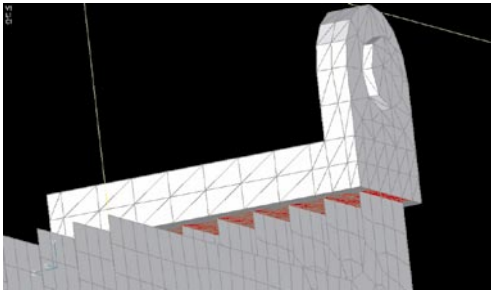


図4 シェル、固体および剛体要素を用いた FEM モデル
Fig.4 FEM model with shell, solid element and rigid bar

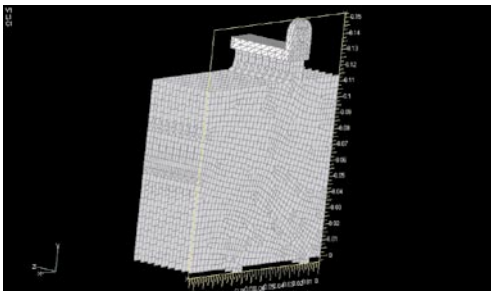


図5 電極群セルの FEM モデル (実際のセル構造は図 2)
Fig.5 Total FEM model with shell, solid element and rigid bar in plate group (compared with actual one of Fig.2)

条件を含め、負荷方向を種々変えた。負荷位置は極板の下端である。

ストラップ部の拘束状態を図 6 に示す。

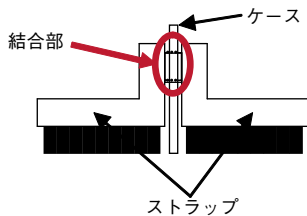


図6 拘束状態
Fig.6 Restraint condition

図から分かるように、2つのストラップフランジ同士がやや中央付近で互いに結合された構造になっている。このことから計算の上でも全体の拘束条件はストラップフランジ結合部を拘束箇所にし、完全拘束とした。

極板の機械的性質は耳部から直接切り出した試験片で引張試験を実施してそれらの結果から得た。

計算時のそれら条件をモデル化における要素や要素数を含め表 1 に示す。

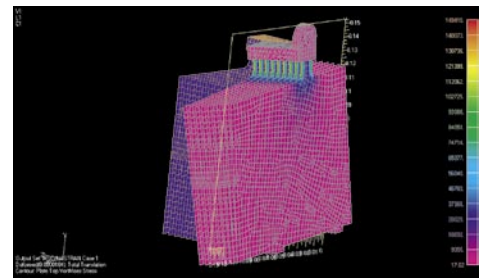
計算結果の一例を図 7 に示す。

いずれの入力に対しても耳部に高応力領域が集中し、その領域はややストラップ部に近い位置であった。

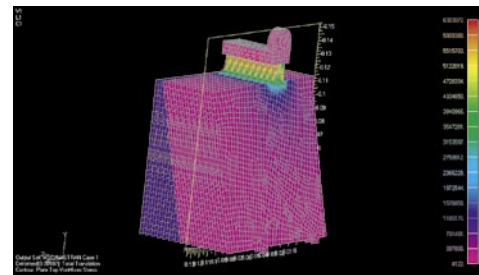
計算結果を考察すると、確かに高応力は耳部に集

表 1 計算上の条件
Table 1 Initial and boundary conditions

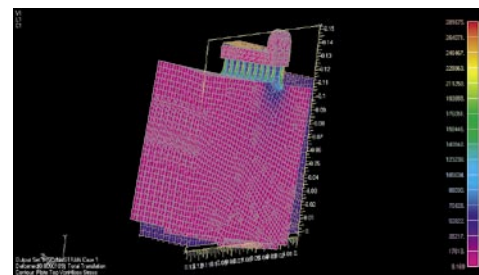
要素	固体 4 面体、剛体、殻	
要素数	約 12,500	
節点数	約 12,500	
	縦弾性係数 (Gpa)	0.84
	ポアソン比	0.3
	引張強さ (MPa)	53
境界条件	ストラップ部フランジを完全拘束	
入力	自重、曲げ、せん断、上下 (突き上げ)	
応力表示	von Mises stress	



(a) 自重による計算結果
(a) FEM calculation result of weight loading



(b) 曲げ負荷による応力分布
(b) FEM calculation result of bending



(c) せん断負荷による応力分布
(c) FEM calculation result of shear loading

図7 各負荷条件による応力分布
Fig.7 Calculation results of each loading by FEM

中している。ただし、応力レベルは降伏応力より低く、耐久強度を考慮しても、振動などのメカニカルな入力だけでは破損に至ることは考えにくい。そこで、実際の破損事例を調査分析した。

3. 実際の破損事例

3.1 実際の耳部の破断状況

実際に破断した耳部破断形状を図 8 に示す。破断位置は耳部の上下方向ではやや上方でストラップ部に近いところであった。これらの破断位置は計算結果ともほぼ一致している。破断状況は耳部上下方向に対してほぼ直角に、あるいは左右で僅かに上下にずれてはいるが、最終的に直角に近い形で破断している。上下方向に対し直角方向から計測した角度を破断角度とすれば、破断角度はほぼゼロに近い。引張試験では、破断角度は約 38 度であり、典型的な延性破壊と比較すれば、破断形態は単純な引張応力によるものではないことが推定される。



図 8 実際の耳部の破断状態
Fig.8 Fractured configuration of grid part taken from actual vehicles

引張試験で破断面を観察したと同じように、実際の耳部の破断面を走査型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-5200、以後 SEM と言う）で行った。

結果を図 9 に示す。引張試験によって破断した破面のように多くのデンプルが存在する形態と比べ、破面は様相がかなり異なっている。すなわち、

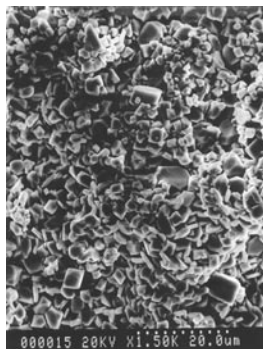


図 9 実際の蓄電池耳部の破面写真 (SEM)
Fig.9 SEM image of fracture surface of actual grid tab.

破断面性状は付着物と見られる物質が存在するような状況である。

極板は Pb-Ca-Sn 系合金でそれ以外の付着物と推定されるのは充放電の化学式（関係式は略）から、硫酸鉛 (PbSO₄) と推定される。次に成分分析で確認する。

3.2 成分分析

この腐食生成物を特定するため蛍光 X 線分析装置（理学電機製 ZSX100e）を用い、使用後の耳部分の成分分析を行った。

使用前の成分分析結果と合わせて表 2 に分析結果を示す。使用後の格子板の成分分析結果から、Pb-Ca-Sn 系合金元素以外に、使用前に観察されなかった Fe や S が検出された。

表 2 成分分析結果

Table 2 Composition of failed grid tab portion before and after broken.

	Element	Pb	Ca	Sn	Fe	S
前	Mass %	99.5	0.08	0.41	—	—
後	Mass %	90.5	0.05	0.36	0.08	8.99

以上のように化学式と分析結果からの硫黄元素の存在で、実際破壊した蓄電池の耳部分破面表面に付着した生成物は PbSO₄（硫酸鉛）であると特定される。

4. FEM 再計算モデル

これまでの計算からは耳部のストラップに近い位置に高応力が生じること、実際の破断箇所の SEM 観察および成分分析と化学式から腐食による影響も推察されることから、再度 FEM 計算をし直すことにした。

先の FEM 計算モデル化の計算結果から注目されることはストラップや極板格子にはほとんど高応力部が見られなかった。このことは Saint-Venant の原理^{5) 6)}からも推察される。

そこで、ストラップ部は考慮せず、耳部だけを計算モデル化の対象とする。さらに腐食をシミュレートする考え方として、耳部の高応力集中箇所に切り欠きを形成し、亀裂先端の応力場を破壊力学の立場から検証するよりも、むしろ力学的な応力場と考え、切り欠き深さをクラックの進展状況として切り欠きの深さをパラメータにとった。耳部側面に切り欠き

を設け、先と同じ解析条件で計算を実行した。拘束条件は耳部上端を固定し、下端部に入力条件を負荷した。切り欠き位置は一定にして、切り欠き深さを種々変えて計算を実行した。耳部の詳細と計算パラメータを図10に示す。切り欠き位置は一定にし、切り欠き深さを変数に取った。

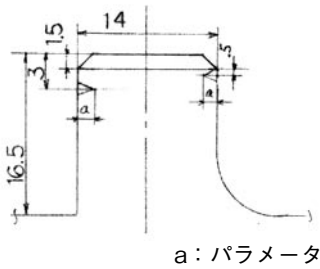


図10 パラメータの表記
Fig.10 Calculation model and parameter

切り欠き深さと応力および変位の関係を種々なる入力形態を変えて計算を行った結果を通常の切り欠きのない場合を含め図11および図12に示す。応力は切り欠き深さ3mmから急に増加する傾向にある。変位量は切り欠き深さが増加してもあまり変化は見られなかった。

図13に耳部せん断方向負荷解析結果の例を示す。

なお、図中、切り欠き深さは次の通りである。

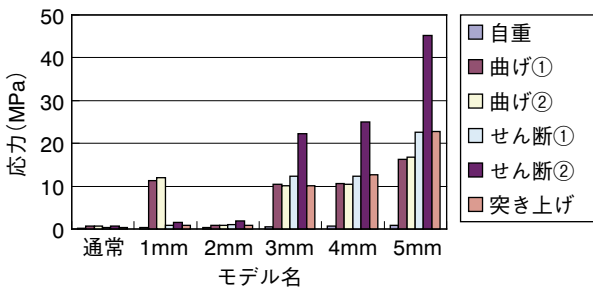


図11 切り欠き深さと最大応力の関係
Fig.11 Relationship between depths of notches and maximum stresses

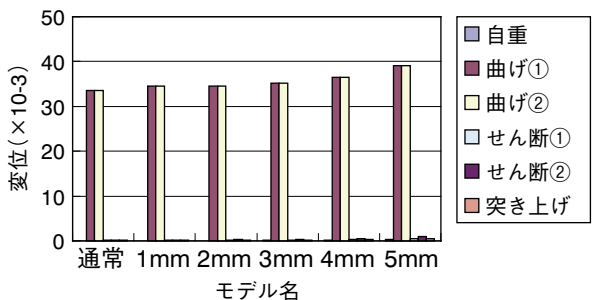


図12 切り欠き深さと変位の関係
Fig.12 Relationship between depths of notches and maximum deformation

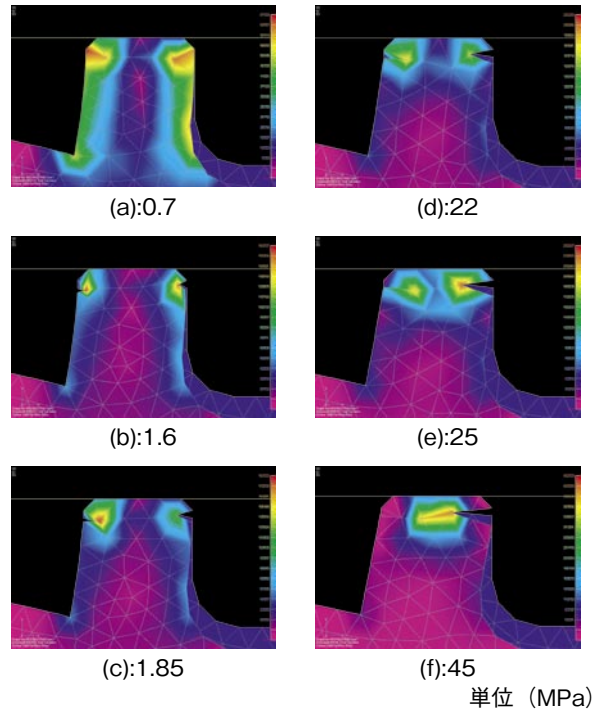


図13 有限要素法による解析結果
Fig.13 Calculation results of grids by FEM

(a) 通常状態で切り欠きを有していない。高応力部は市場の破損状況と同じストラップ部に近接している。

(b) ~ (f) は切り欠き深さを変化させたときの応力分布を示す。

耳部切り欠き深さの違いにより最大の応力や応力分布にも変化が見られた。同様に切り欠き先端で高く、最終的に (f) モデルで左右の応力集中箇所がつながる形となった。特に、せん断方向負荷では、高応力場となった。せん断方向の負荷が耳部分の破断により顕著であることが分かった。降伏応力および引張強さは平均39および43MPaあることを考慮すれば、破損に至る経緯を理解できる。なお、引張試験の結果は一軸の見かけの応力である。

5. 応力腐食割れを確認する再現試験

これまでの観察、調査、成分分析試験などから破断のメカニズムには腐食現象が大いに関与していることが分かった。

そこで応力と腐食を同時に考察できる再現試験装置を製作し、再現試験を実施した。試験法は過充電試験であり、供試品には耳部分への応力集中による応力腐食破壊の再現試験のため切り欠きを入れた供

試品を用意した。

図 14 に先の計算モデルおよび計算結果を考慮して、耳部側面に切り欠きを入れ、応力集中を考慮した耳部の試片形状を示す。左右対称に切り欠きを形成した。

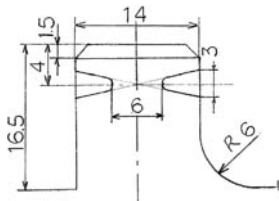


図 14 切り欠きを有する供試品の形状
Fig.14 Configuration of earring with notches

再現試験条件を表 3 に示す。

表 3 再現試験条件
Table 3 Conditions of reproduction bench test

項目	条件
環境温度	75°C水槽中一定

図 15 に切り欠きを入れた供試品による過充電試験の結果を示す。図に示すとおり、抵抗および電圧とも徐々に増加の傾向を示す。このことは導体の断面積の減少を示しており、クラックの成長で断面積を減少させているものと推定される。

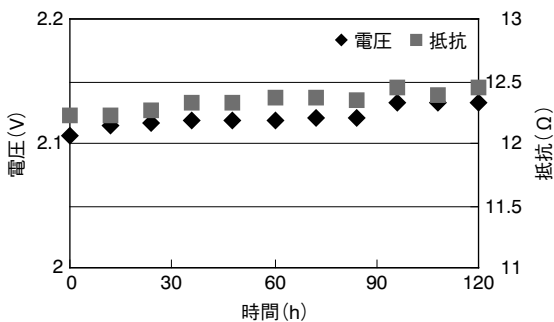


図 15 切り欠きを有する供試品による時間と電圧・抵抗の関係
Fig.15 Test results of specimen with notches on its sides, under overcharge conditions

試験中における切り欠きを有する供試品の切り欠き近傍には表面クラックの存在は目視でも確認できたが、さらに供試品から、金属顕微鏡用試片を切出し、金属顕微鏡で観察した結果を図 16 に示す。大小のクラックが多数観察された。

さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) で破面を観察し、市場で破断した破面と比較した結果を図 17 に示す。

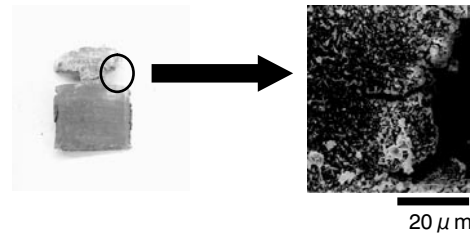
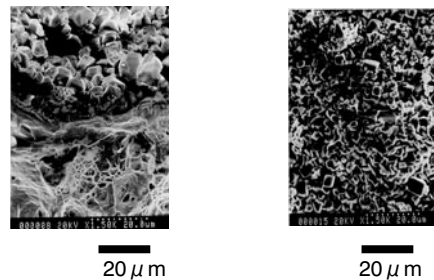


図 16 切り欠き付近の様子
Fig.16 Cracks at the notch area on the surface



(a) The concerned specimen (b) Actual specimen
図 17 SEM による破断表面性状
Fig.17 Photos of parts with cracks by SEM

図中 (a) および (b) には腐食生成物と推定される $PbSO_4$ が多く観察された。なお、(a) は図 15 で示した上部でクラックが生じていた部分である。亀裂部の腐食生成物は実際に破断した耳部分 (b) よりも発達した大きな結晶として析出している。

さらに蛍光 X 線分析装置を用い蓄電池耳部分の組成を分析した。結果を表 4 に示す。実際の破損した耳部の分析の結果を既に表 2 に示していて、Fe や S 元素の存在が知れた。表 4 から同様に S 元素の存在が認められ、やはりこの不純物は硫酸鉛であることが特定される。

表 4 切り欠き部の組成分析結果
Table 4 Composition of cracked grid tab portion

Element	Pb	Ca	Sn	S	Sb
Mass %	93.2	0.062	0.326	5.84	0.498

さらに、Sb (アンチモン) が検出された。Sb は知られているように鉛の腐食を促進する原子である⁷⁾。

金属学的視点からの結果を総合すると破断する要因として腐食割れの可能性が高い。また、Sb の流入経路を解明するために、ストラップ部分を蛍光 X 線分析した結果、Sb が検出され、Pb-Sb 合金からなる正極ストラップの腐食により、負極耳部分に Sb が電析したものと推定される。

6. 結論

- (1) 有限要素法による応力解析のためのモデル化を検討し、1セルの場合には、ストラップ部を固体要素に、極板を殻要素にしてそれらを剛体要素で結合したモデルが有用であることが分かった。
- (2) 計算結果、種々なる入力形態でも、耳部に高応力領域が見られ、それらはストラップ部に近い領域であった。しかし、その応力レベルはかなり低く、耐久強度を考慮しても、単なる応力だけでは破損は考えられないことが分かった。
- (3) 実際の破断した耳部の形状や破面をSEM観察した結果、破断形状は典型的な延性破断ではなく、さらに不純物の付着が観察された。
- (4) 成分を分析した結果、その付着物は硫酸鉛であることが特定できた。従って、応力による破損だけでなく、腐食による破損も推定される。
- (5) 計算で再検討を行うため、耳部だけのモデル化と腐食を故意に進展させるモデル化を、切り欠き付加で検討した。この結果、3mm（板幅方向の20%に当る）の切り欠き深さになると応力レベルが急に増加し、その傾向はせん断方向入力が顕著であった。
- (6) 以上のような計算結果と破面の観察や分析結果から、破断メカニズムは応力と腐食の混在した応力腐食割れであることが推定された。
- (7) そこでこれらを再現できる過充電試験を実施し、その試験結果から本件の破断メカニズムは応力腐食割れであると推定した。
- (8) その際、Sb流入が観察された。この元素はこれまでの研究結果から、腐食促進の因子であることが知られており、このことから腐食を促進し、さらに上記(7)の腐食割れが裏付けられる。

謝辞

共同研究にご協力を頂いた古河電池（株）殿にお礼申し上げます。いわき明星大学理工学部機械工学

科桜井研究室の本研究に卒研や修士論文で熱心に携わった学生諸君^{8)~10)}に感謝する。

(参考文献)

- 1) 桜井俊明, 伊藤佑介, 大内久士, 鉛蓄電池のFEM計算モデル化と格子板の最適形状に関する研究, 日本機械学会東北支部第39期講演会, 218, 2004.3
- 2) 桜井俊明, 八代和也, 小杉山勝博, 鉛蓄電池極板格子の実験的手法による破壊メカニズムの解明, 日本機械学会東北支部第41期秋季講演会, 522, 2005.9
- 3) 金子泰洋, 鉛バッテリー格子形状の最適設計に関する基礎的研究, いわき明星大学修士論文, 2003
- 4) 桜井俊明, 鎌田慶喜, 車体構造の薄肉鋼板結合部剛性について, 自動車技術会論文集, No.39, 1988
- 5) Y. ファン, 固体の力学/理論, 大橋義夫ら訳, 培風館, 1971
- 6) 小山智大, Saint-Venantの原理の定量的解釈およびその原理の構造物への応用に関する研究, いわき明星大学物理工学専攻修士論文, 2005
- 7) 阿部英俊, 竹島修平, 制御弁式蓄電池(VRLA)の負極ストラップ腐食に関する観察, FBテクニカルニュース, 2000, P52~P57
- 8) 伊藤佑介, 柳沼仁志, 鉛バッテリー格子形状の最適設計に関する研究, いわき明星大学卒業論文, 2002
- 9) 斉藤聡, 鉛蓄電池の陰極格子板形状の最適設計に関する研究, いわき明星大学卒業論文, 2004
- 10) 市嶋好明, 鉛蓄電池格子板の応力腐食割れに関する基礎的研究, いわき明星大学卒業論文, 2005