

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動

Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids

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

The authors have previously reported that the C21 alloy --a Ba-added Pb-Ca-Sn alloy that our Company has developed-- has a metallographic structure, in which fine precipitates having the alloy composition disperse in the matrix solid solution, thereby impeding the movement of dislocations as well as exhibiting superior resistance against corrosion and grid growth. In this report, the natural and artificial aging behavior of the Ba-added Pb-Ca-Sn alloy has been studied. It has been found that formation of precursor that is equivalent to the cluster and the GP zone known in the Al-based alloys is indispensable for generation of the precipitates. In addition, the effectiveness of two-step aging treatment consisting of natural and artificial aging has been confirmed. It has also been confirmed that this two-step aging treatment does not affect the corrosion resistance of the alloy.

1. はじめに

1980年代、自動車用鉛蓄電池の格子合金は、それまでのPb-Sb系合金からPb-Ca系合金に変わり、メンテナンスフリー化されて電池が寿命を迎えるまで水を補充することはほとんど不要となった¹⁾。一方、正極格子合金はエンジンルーム内の高温環境下で過充電に曝されるため、高い耐食性が求められた。これに加え、Pb-Ca系合金で特有の格子腐食に起因する格子のグロスを抑制するため、機械的強度を高めることも試みられてきた。このように、耐食性と機械的強度を両立させるため、例えば、Pb-Ca-Sn合金ではCaやSnの添加量の最適化が試みられた²⁾。また、海外ではAg添加Pb-Ca-Sn合金が実用化され、一定の成果を挙げている^{2) 3)}。更に、当社が開発実用化した“C21合金”(Ba添加Pb-Ca-Sn合金)はこれを上回る世界最高レベルの耐食性と耐グロス性を実現、商品化されて好評を博している^{4) ~7)}。また、TEMによる微細組織観察から、C21合金の強化機構の一部を明らかにした⁸⁾。

このような合金改良の取り組みと並行して、

Pb-Ca合金やPb-Ca-Sn合金の時効挙動に関する様々な研究が行われている。ChenらはPb-Ca-Sn合金の時効硬化挙動を、電池製造工程における加熱条件と関係付けて検討した⁹⁾。TsubakinoらはPb-Ca合金及びPb-Ca-Sn合金の析出を微細組織観察や抵抗測定により検討している^{10) 11)}。Maitreらも同様にPb-Ca-Sn合金の時効過程における析出硬化挙動を微細組織観察やその場抵抗測定で検討している^{12) 13)}。これらの研究は、Pb-Ca系合金で伝統的に議論されている連続析出や不連続析出過程と関係付けられている。

一方、わずかではあるが、これらの議論に加えて、Al基合金で知られている析出機構との類似性を示唆する報告がある。Chenらは、時効硬化挙動と析出物の微細組織観察からG.P. (Guinier-Preston) ゾーンの形成を示唆している¹⁴⁾。Tsubakinoらは二段硬化挙動から準安定相析出物の存在を示唆している^{15) 16)}。また、Maitreらは363Kでのプレ時効は、その後の298K又は313Kで時効を行った場合の硬さを改善する効果があるとしている¹⁷⁾。

これらの報告を含め、人工時効は時効硬化を促進することが知られているが、それに先立つ自然時効の影響を報告した例は見当たらない。

そこで、本報では、C21合金の過飽和固溶体の自

*1 技術開発本部 開発第1グループ

*2 いわき明星大学 科学技術学部 システムデザイン工学科

然時効とそれに続く人工時効による時効硬化挙動を調査し、析出硬化には、自然時効中に Al 基合金で知られるクラスターや G.P. ゾーンに相当する前駆体の生成が深く関与することを見出し、二段時効処理の有効性を確認したので報告する。

2. 実験

2.1 合金試料

本検討では、C21 合金 (Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金) を用いた。合金試料はステンレス製のつぼを用いて大気中 773K で溶解後、423K に加熱した鉄製鋳型を用いて L:200mm × W:15mm × T:1.5mm の短冊状に鋳造した。

2.2 溶体化処理

鋳造で得た合金試料は、偏析あるいは析出物が生成していることが予想されるため、溶体化処理を行った。溶体化処理条件は、示差走査熱量測定と光学顕微鏡による微細組織観察から最適化し、保持温度 553K、保持時間 30 分とした。なお、溶体化処理を行った合金試料は、氷水中で急冷し、冷凍保存した。

2.3 時効処理

時効硬化曲線を得るため、合金試料に時効処理を行った。時効処理は、自然時効のみ、人工時効のみ、そして自然時効後に人工時効を行う二段時効の三通りとした。自然時効は一定温度を維持するため 293K の水中で行った。また、人工時効は 373K のオイルバス中で 15 分から 50 時間保持することで行い、特定時間ごとに硬さ測定を行った。

2.4 硬さ測定

合金試料の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて行った。測定条件は、荷重 50gf、保持時間 30 秒とした。

2.5 腐食試験

時効処理を行った合金試料の腐食試験を行い、時効処理が耐食性に及ぼす影響を調べた。合金試料を切断加工して得た L:70mm × W:15mm × T:1.5mm 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 333K、比重 1.28 の硫酸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。対極には純鉛板 (純度 99.99wt.%) を、

参照極には Hg/Hg₂SO₄ 電極を、電源にはポテンシヨガルバナスタット (北斗電工製, HA-151) を用い、設定電位は参照極に対して 1350mV とした。試験終了後に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。

3. 結果及び考察

3.1 試験片の熱分析と微細組織観察

合金試料の示差走査熱量測定結果を図 1 に示す。602K 付近から溶解による吸熱ピークが観察された。また、550K 付近には発熱反応と吸熱反応が見られ、偏析物と析出物の固溶のピークと考えられる。

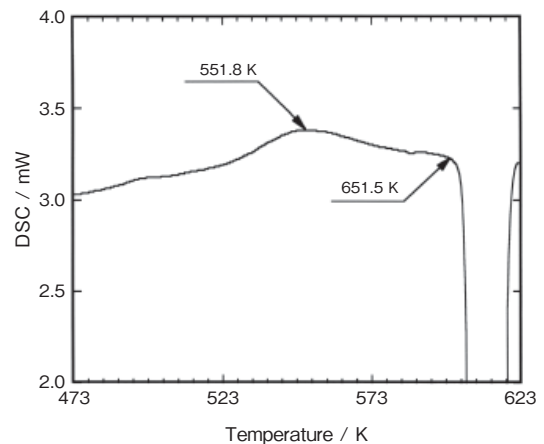


図 1 合金試料の熱分析結果
Fig.1 Result of thermal analysis

次に、鋳造したままの合金試料と溶体化処理を行った合金試料の光学顕微鏡による微細組織観察結果をそれぞれ図 2 と図 3 に示す。図 2 の鋳造したままの試験片は、結晶粒内にデンドライト組織が見られ、典型的な鋳造組織を呈していた。一方、図 3 の溶体化処理を行った試験片は、デンドライト組織が観察できなくなり、示差走査熱量測定からも 550 K 付近で固溶と思われる吸熱反応が見られることから、組織はほぼ均質化されたと考えられる。

3.2 自然時効処理による時効硬化挙動

まず、Pb-Ca-Sn-Ba 合金の自然時効による時効硬化曲線を図 4 に示す。これまでに知られている Pb-Ca や Pb-Ca-Sn 合金と同様、自然時効により機

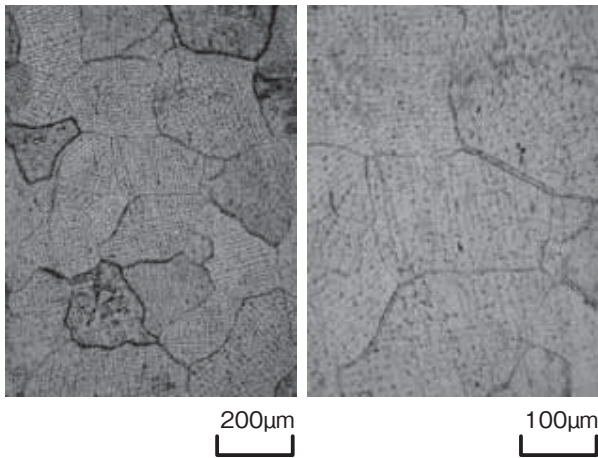


図2 鋳造したままの合金試料の微細組織
Fig.2 Microstructure of as-cast alloy sample

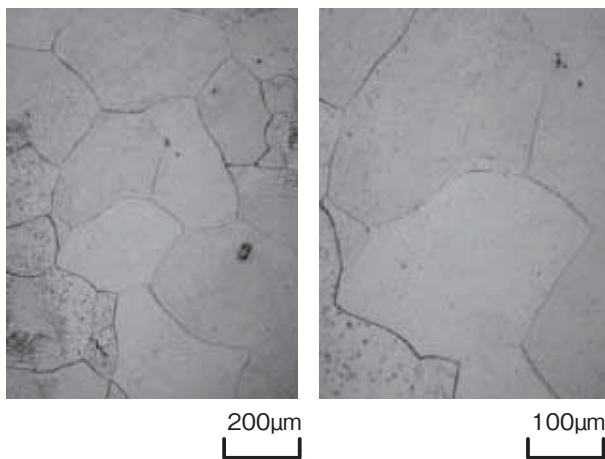


図3 溶体化処理した合金試料の微細組織
Fig.3 Microstructure of solution heat treatment alloy sample

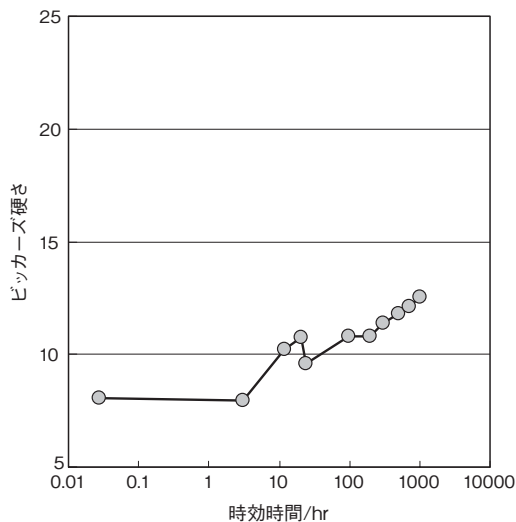


図4 自然時効による時効硬化曲線
Fig.4 Age hardening curve for natural aging at 293K

械的強度が向上し、溶体化処理直後のHV8 から1000 時間でHV13 に上昇した。しかし、硬さはまだ増加の途上であり、平衡状態には至っていない。これは、溶体化処理によって偏析や亜粒界のような析出サイトが消失したため、析出による硬化が遅くなったものと考えられる。

3.3 二段時効による時効硬化挙動

3.3.1 自然時効を施さない人工時効処理による時効硬化挙動

自然時効と人工時効の組み合わせによる、二段時効処理効果を時効硬化挙動から確認するため、ここでは先ず自然時効を経ずに人工時効処理のみを行い、その時の時効硬化挙動を調べた。結果を図5 に示す。この場合の硬さのピークは5 時間目においてHV11.5 と硬さの上昇はわずかであり、自然時効を10 時間から100 時間行った場合に得られた値と同程度であった。このように、自然時効を行わない場合は、人工時効による効果がほとんど見られないことが分かった。

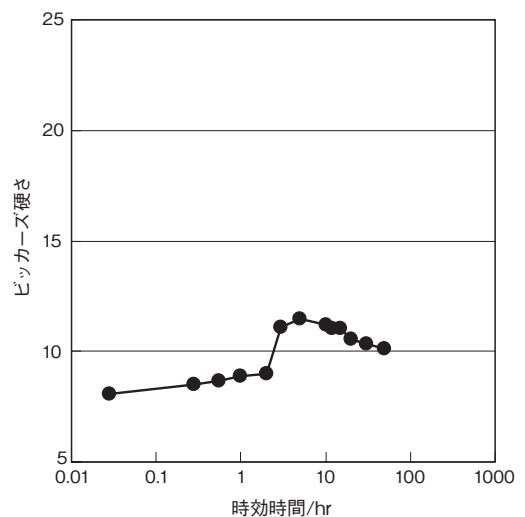


図5 自然時効を施さない373K の人工時効処理による時効硬化曲線
Fig.5 Age hardening curve for artificial aging at 373K without pre-natural aging

3.3.2 自然時効を施した人工時効処理 (二段時効) による時効硬化挙動

次に、自然時効処理を3 時間から48 時間の範囲で変化させ、自然時効の処理時間がその後の人工

時効による時効硬化挙動に及ぼす影響を調べた。結果を図6に示す。また、比較のため自然時効を施さず人工時効のみを行った場合の時効硬化挙動も示した。自然時効の処理時間が3時間から48時間のいずれの場合も、自然時効を行わない場合よりも高い硬さのピークを示した。特に自然時効の処理時間が12時間から48時間の場合は、その後の人工時効処理10時間付近でHV20程度の硬さのピークを示した。しかし、自然時効処理が3時間の場合は、15時間付近でHV16程度の硬さのピークを示し、12時間から48時間の自然時効処理を行った場合と比較して低い値となった。

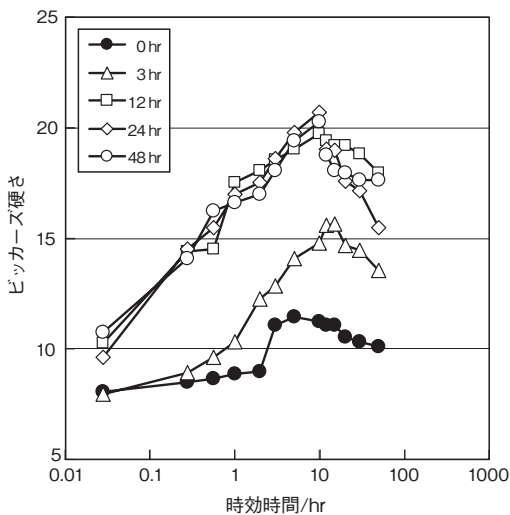


図6 処理時間を変化させて自然時効を施した後の人工時効処理による時効硬化曲線
 Fig.6 Age hardening curves for artificial aging at 373K after natural aging with various treatment times

以上のように、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における時効硬化挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。このような二段時効現象は、Al基合金では良く知られているが、Pb-Ca系合金での報告はわずかである。また、Al基合金における析出過程では、過飽和固溶体中の過飽和溶質原子が、クラスター、G.P.ゾーン、中間相析出物を経て、安定相析出物になるとされ、これらが機械的特性の向上に寄与するとしている。しかし、二段時効では低温での時効処理で形成されたクラスターやG.P.ゾーンがその後の高温時効処

理に対して有効に作用する場合とそうでない場合があるとされる¹⁸⁾。従って、C21合金では、Al基合金と同様に、過飽和固溶体の自然時効でクラスターやG.P.ゾーンが形成されるとともに、これらを核として、その後の人工時効において中間相や安定相である析出物が生成し、二段時効が有効に作用するものと考えられる。

なお、本報ではBa添加Pb-Ca-Sn合金について述べたが、Baを含まないPb-Ca-Sn合金においても同様の結果が得られている。

3.4 時効処理が耐食性に及ぼす影響

人工時効前の自然時効時間を時効なしから48時間の間で変化させた後、人工時効を施した場合の腐食量を測定した。結果を図7に示す。人工時効前の自然時効は時間に関係なく、腐食量はほぼ同等の低い値を示し、二段時効処理が耐食性に影響を与えないことが分かった。

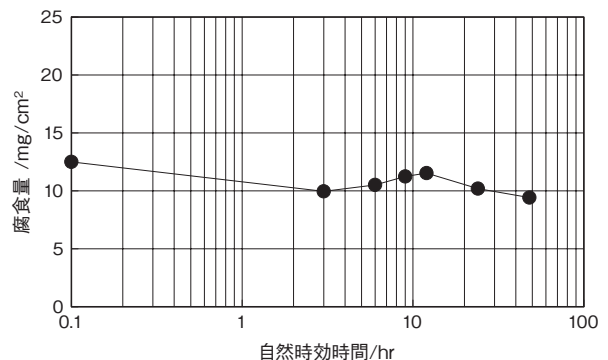


図7 時効処理と耐食性の関係
 Fig.7 Relationship between aging and corrosion resistance

4. まとめ

C21合金の時効硬化挙動を調べ、以下の知見を得た。

- (1) C21合金は、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における時効硬化挙動に影響を及ぼすことを見出した。
- (2) この現象は、Al基合金で知られる二段時効と同様、過飽和固溶体の自然時効でクラスターやG.P.ゾーンが形成され、これらが人工時効にお

ける中間相や安定相である析出物の核として有効に作用したと考えられる。

- (3) 人工時効の前に行う自然時効の時間は耐食性に影響を及ぼさない。

引き続き、C21 合金における析出物の成長過程の解明を行うとともに、C21 合金の更なる改善に努めて行く所存である。

参考文献

- 1) 金村聖志, 坪田正温, 高橋克仁, 大角重治: 鉛蓄電池, 電池便覧, 第3版, 松田好晴, 竹原善一郎編集代表, 丸善, (2001), 151.
- 2) R. David Prengaman, J. Power Sources, **95**, 224 (2001)
- 3) S. Fouache, A. Chabrol, G. Fossati, M. Bassini, M. J. Sainz, L. Atkins, J. Power Sources, **78**, 12 (1999)
- 4) 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)
- 5) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, **133**, 25 (2004)
- 6) Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
- 7) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
- 8) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.60、3 (2004)
- 9) Z.W. Chen, J. B. See, W. F. Gillian, D. M. Rice, J. Power Sources, **42**, 35 (1993)
- 10) H. Tsubakino, A. Yamamoto, R. Nozato, Materials Characterization, **30**, 217 (1993)
- 11) H. Tsubakino, M. Tagami, S. Ioku, A. Yamamoto, Metallurgical and Materials Transactions A, **27A**, 1675 (1996)
- 12) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja, P. Lailier, Materials Science and Engineering A**340**, 103 (2003)
- 13) M. Dehmas, A. Maitre, J. B. Richir, P. Archambault, J. Power Sources, **159**, 721 (2006)
- 14) L. Muras, P. R. Munroe, S. Blairs, P. Krauklis, Z. W. Chen, J. B. See, J. Power Sources, **55**, 119 (1995)
- 15) H. Tsubakino, R. Nozato, Y. Satoh, Z. Metallkde., **81**, 290 (1990)
- 16) H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, Z. Metallkd., **84**, 1 (1993)
- 17) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Ghanbaja, J. Steinmetz, Materials Science and Engineering A**358**, 233 (2003)
- 18) 幸田成康監修、合金の析出 第2刷、丸善、237 (1976)