

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動 (第3報)

Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids -3rd Report-

川口 祐太郎 *¹
Yutaro Kawaguchi

古川 淳 *¹
Jun Furukawa

安野 拓也 *²
Takuya Yasuno

神山 諒 *²
Ryo Kamiyama

Abstract

Ba added Pb-Ca-Sn alloy (C21 alloy) for positive grids have excellent mechanical properties and superior durability for corrosion and growth. In our previous studies, it was clarified that C21 alloy had excellent mechanical properties by two-step aging treatment. However, age hardening behavior when natural aging treatment was performed on this alloy has not become clear sufficiently. In this paper, influence of natural aging treatment on the microstructure of the C21 alloy was investigated by transmission electron microscopy observation. As the result of the investigations, the fine precipitates uniformly distributed inside of the crystal grains were observed. Further more, the presence of metastable phases formed by the natural aging treatment were revealed.

1. はじめに

現在、鉛蓄電池の正極格子体にはメンテナンスフリーの観点から自己放電・減水量の少ないPb-Ca-Sn系合金が広く採用されており、補水の必要がほとんどなくなった¹⁾。しかし、Pb-Ca系合金は結晶粒の界面で腐食が優先的に進行する粒界腐食が起こるうえ、従来の正極基板に使用されていたPb-Sb合金に比べて機械的強度が低いため、高温環境下での充電中にグロスが発生し、電池寿命が低下する傾向にある²⁾。

一方で現在の自動車業界は温室効果ガスの低減や燃費改善を目的として、充電制御車やアイドリングストップ車等の高度な制御システムを持つ環境対応車が次々に市場に投入されており、搭載される鉛蓄電池には更なる長寿命化が求められている。

鉛蓄電池の長寿命化には正極格子の機械的特性と

耐食性の向上が必要不可欠であるため、当社は添加元素としてBaを用いた“C21合金”(Ba添加Pb-Ca-Sn合金)を開発・実用化した。この合金は優れた機械的特性を示し、耐食性、耐クリーブ特性およびリサイクル性の良好な結果が得られている^{3)~6)}。

これまでの研究より、C21合金の機械的特性には、時効処理によって生成される析出物の形態が大きく寄与すると考えられており、人工時効処理のみを施すよりも、自然時効処理後に人工時効処理を施す二段時効処理を施した方が優れた機械的特性を示すことが明らかとなっている⁷⁾⁸⁾。また、前回の報告⁹⁾で、自然時効処理を施したC21合金の透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び超微小硬度計による硬さ測定により、結晶粒内に非常に微細な析出物が生成していることが確認されている。この微細な析出物の生成がC21合金の高い機械的特性に寄与していると考えられるため、自然時効処理による析出物の生成過程を調査することは非常に重要である。

本報では、TEMを用いてC21合金の微細組織観察を行い、微細組織に及ぼす自然時効処理の影響について詳細に調査を行ったので報告する。

*¹ 技術開発本部

*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

2. 実験

2.1 試料作製

本検討ではC21合金(Ba添加Pb-Ca-Sn合金)と比較材として従来合金(Pb-Ca-Sn合金)を使用した。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及び析出物の生成が考えられるため、これらの試料に対しソルトバスを用いて加熱温度533K、553K、保持時間30分という条件で溶体化処理を施した。なお、溶体化処理を施した試料は氷水中で急冷し、冷凍保存した。

2.3 時効処理

自然時効処理による微細組織への影響を調査するため、これらの試料に対し、自然時効処理を行った。自然時効は297Kに設定されたデシケータ内で行い、保持時間は168時間とした。

2.4 硬さ測定

自然時効処理を施した際の時効効果挙動を調査するため、試料の硬さ測定を行った。硬さ測定はマイクロビッカース硬さ試験機を用い、測定条件は、荷重50gf、保持時間30秒とした。

2.5 透過型電子顕微鏡観察

自然時効処理によって生成する析出物の形態を調査するためにTEMを用いて微細組織の観察を行った。

また、TEM観察には薄膜試料を用意した。試料作製方法として、エメリー紙による手研磨とバフ研磨により試料の厚さを0.05mm以下とした後、イオンリング法により薄膜にしたものを観察用試料とした。なお、イオン化に用いるガスはArとし、銅製の試料ホルダーを液体窒素で冷却しながら薄膜加工を行った。使用した電子顕微鏡は、PHILIPS社

TECNAI30sであり、加速電圧は300kVで観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 自然時効処理による時効効果挙動

533K及び553Kの温度で溶体化処理を施したC21合金、従来合金の溶体化処理まま材(NA*0時間)と168時間の自然時効処理を施した試料(NA168時間)のビッカース硬さ測定結果を図1に示す。

※NAはNatural Aging

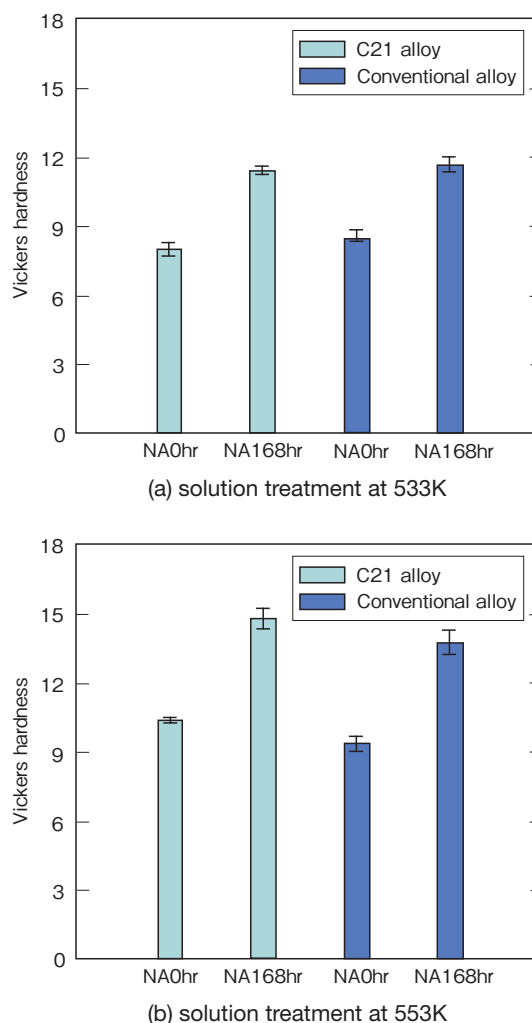


図1 C21合金及び従来合金の自然時効材の硬さ測定結果
Fig.1 Relationship of hardness on natural aging material in C21 alloy and conventional alloy

図1 (a) に示す533Kで溶体化処理を施した試料の硬さ測定結果より、C21合金及び従来合金の溶体化処理まま材はそれぞれHV=8.01、HV=8.60と低い硬さを示した。それに対し、168時間の自然時効処理を施したC21合金及び従来合金はHV=11.45、HV=11.78と高い硬さを示すことが分かった。

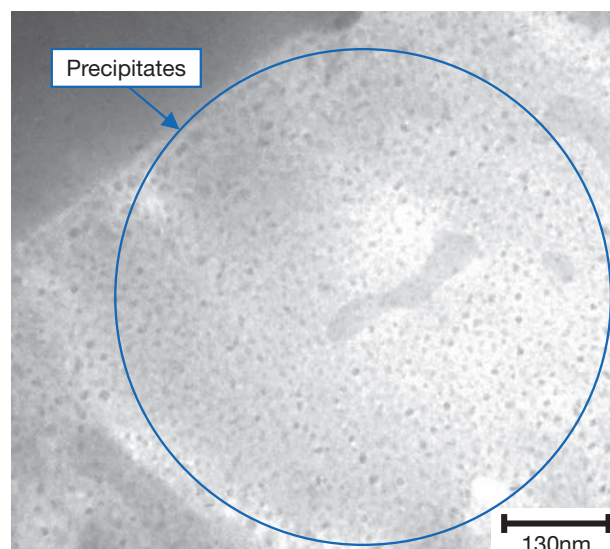
また、図1 (b) に示す553Kで溶体化処理を施した試料の硬さ測定結果より、C21合金及び従来合金の溶体化処理まま材はそれぞれHV=10.35、HV=9.34となり、溶体化処理温度が上昇したことで硬さが増加していることが分かった。なお、この傾向は168時間の自然時効処理を施した試料からも見られ、C21合金及び従来合金はHV=14.75、HV=13.73と高い硬さを示す結果となった。

以上のように、C21合金、従来合金ともに溶体化処理まま材より168時間の自然時効処理材の方が高い硬さを示しており、また、溶体化処理温度に注目すると、533K溶体化処理材より553K溶体化処理材の方が高い硬さを示すことが明らかとなった。これは溶体化処理温度が高い方が完全あるいは完全に近い固溶体になったためだと考えられる。なお、最も高い硬さを示したC21合金の553K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料は、Baの添加により析出物の生成が促進されたことで自然時効処理中に析出が起これ、その結果高い硬度を得たものと推測される。

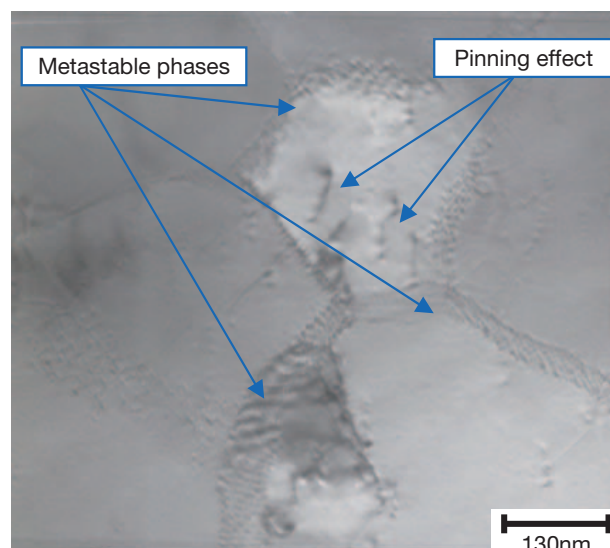
3.2 微細組織に及ぼす自然時効処理の影響

次に微細組織に及ぼす自然時効処理の影響を調査するため、TEMを用いてC21合金の微細組織観察を行った。その結果を図2に示す。図2 (a) は533K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察像であり、図2 (b) は553K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察像である。図2 (a) より、結晶粒内の広い範囲から微細な析出物が均一に分散していることが確認できた。また、図2 (b) からは析出物に転位がトラップされている様子が観察された。これは析出物による転位のピン止め効果が有効に作用している

ことを示している。更に、結晶粒界上に沿って針状の準安定な析出物が存在していることが確認された。この準安定相は自然時効処理により形成したものと考えられる。



(a) solution treatment at 533K

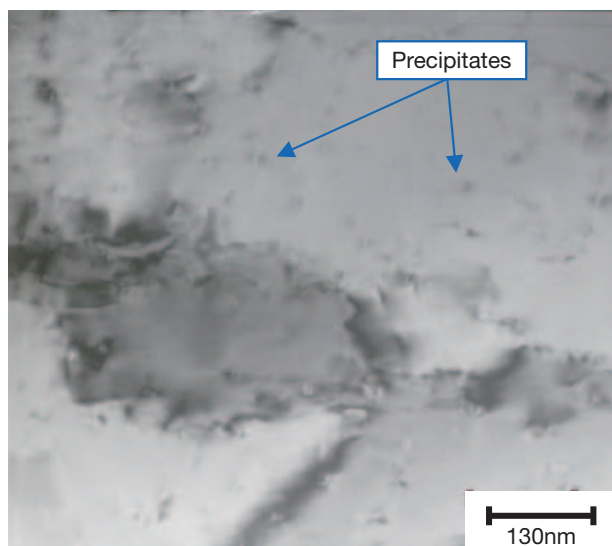


(b) solution treatment at 553K

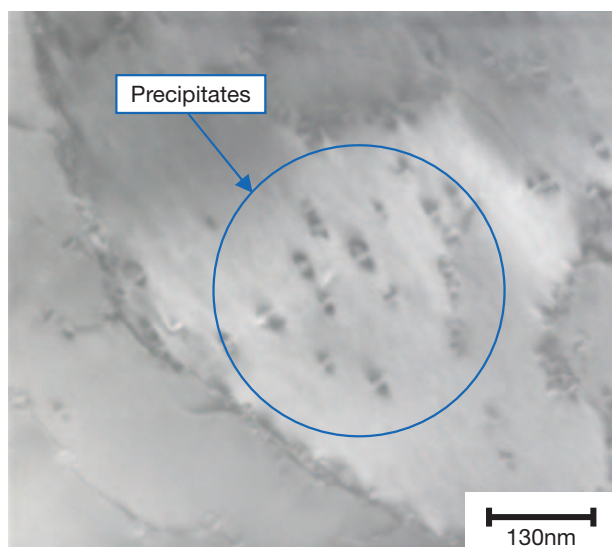
図2 自然時効処理後のC21合金のTEM像
Fig.2 TEM images of C21 alloy subjected natural aging treatment

次に従来合金の微細組織観察結果を図3に示す。図3 (a) は533K溶体化処理まま材、図3 (b) は553K溶体化処理まま材のTEM観察像である。図3

(a) より、結晶粒界、結晶粒内に微細な析出物が観察された。それに対し、図3 (b) からは533 K 溶体化処理のまま材に比べ、粗大な析出物が確認できた。これは、従来合金はC21 合金に対して、Sn の添加量が多いことが原因であると考えられる。(Sn 添加量 C21 合金 : 1.00 %、従来合金 : 1.38 %) これにより鑄造時に生成された Pb-Sn 系の析出物が溶体化処理を施しても固溶せずに残存しているため、粗大化した析出物が観察されたと推察される。



(a) solution treatment at 533K



(b) solution treatment at 533K

図3 溶体化処理後の従来合金のTEM像
Fig.3 TEM images of conventional alloy subjected solution heat treatment

4. まとめ

C21 合金の微細組織に及ぼす自然時効処理による影響について詳細に調査を行い、以下の知見を得た。

- (1) ビッカース硬さ測定の結果、C21 合金の553 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料が最も高い硬さを示すことが明らかとなった。
- (2) C21 合金の533 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察結果から、結晶粒内に微細な析出物が均一に分散して存在していることが判明した。
- (3) 最も高い硬さを示したC21 合金の553 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料からは、析出物による転位のピン止め効果や自然時効処理により析出したと考えられる準安定相の形成が観察された。

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), 151, (2001)
- 2) 中野憲二, 竹島修平, 古川淳, 自動車用鉛蓄電池の技術動向, 古河電工時報, 第120号, 56, (2007)
- 3) 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)
- 4) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
- 5) Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
- 6) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
- 7) 古川淳, 安野拓也, FBテクニカルニュース, No.60, 3 (2004)
- 8) 古川淳, 安野拓也, FBテクニカルニュース, No.63, 14 (2007)
- 9) 川口祐太郎, 古川淳, 安野拓也, 吉田大祐, FBテクニカルニュース, No.67, 21 (2011)