粉末圧延法で作製した鉛蓄電池用 Pb 基合金格子材料のクリープ挙動

田口正美¹ 白井健太^{1,*} 町山美昭² 箕浦 敏² 酒井政則²

¹秋田大学大学院工学資源学研究科材料工学専攻

²新神戸電機株式会社電池研究開発センタ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 5 (2011), pp. 302-309

© 2011 The Japan Institute of Metals

Creep Behavior of Powder-Rolled Pb-Base Alloy as Grid Material in Lead-Acid Battery

Masami Taguchi¹, Kenta Shirai^{1,*}, Yoshiaki Machiyama², Satoshi Minoura² and Masanori Sakai²

¹Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

²Advanced Battery Development Center, Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd., Fukaya 369-0297

For extending the life of a lead-acid battery, the control of the creep of a Pb-base alloy as the grid material is of great importance. In this study, Pb-1.50 mass%Sn alloys were produced by two different processes, namely the cast-rolling process and the powder-rolling one, in order to study the influence of the crystallographic structure on the creep behavior of the Pb-base alloy. The structure produced by the cast-rolling, which is the commonly used process in the lead-acid battery industry, consists of relatively large grains. On the other hand, the powder-rolling is a new process for the preparation of the grid material, which uses air-atomized powders as the raw materials. The mean size of crystal grains of the powder-rolled Pb-base alloy is extremely small in comparison with that of the cast-rolled one. The tensile strength and the Vickers hardness of a Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy are 23 MPa and ca. Hv 9.0, respectively. Although these values are twice larger than those of a Pb-1.50 mass%Sn cast-rolled alloy, they are lower than the values of the Pb-base alloy in common use of the VRLA battery, or a Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn cast-rolled alloy. However, the corrosion creep test showed that the steady creep rate of a Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy was extremely smaller than those of all the Pb-base cast-rolled alloys. This finding suggests that the powder rolling process is very effective to improve the creep resistance of a Pb-base alloy as a grid material in a lead-acid battery. It can be also presumed that fine grain size in the powder-rolled alloy of Pb-1.50 mass%Sn function as an obstacle to the movement of dislocation, resulting in remarkably the suppression of the creep rate.

(Received August 31, 2010; Accepted February 10, 2011)

Keywords: creep, lead-base alloy, grid, lead-acid battery, powder-rolling, cast-rolling

1. 緒 言

鉛蓄電池は、安価で比較的長期間使用できる二次電池であり、自動車用始動電源の他、通信用、非常時バックアップ用などに幅広く利用されている。また、最近では、アイドリングストップ車用、電気自動車用、太陽光や風力による発電用へと、市場を拡大しつつある¹⁾。ところで、鉛蓄電池の極板には、鉛粉を硫酸で練りペースト状にし、集電体である Pb 基合金格子に充填した「ペースト式極板」を用いることが多い。ここで、集電体の Pb 基合金格子は、それ自体は充放電反応に関与するものではないが、活物質の保持や発生した電流の導体としての役割を担っており、鉛蓄電池の性能や寿命に大きな影響を及ぼすことが知られている²⁾。特に自動車用始動電源としての鉛蓄電池の場合には、エンジンの高性能化と部品の高密度配置によってエンジンルームが年々高温化し

ていることから、Pb 基合金格子のグロース、すなわち、低速腐食クリープ^{3,4)}の抑制が性能維持、長寿命化にとって最重要課題となっている⁵⁾。

著者らの一人は、鉛蓄電池の使用環境を模擬できる「電気化学腐食クリープ試験装置」を用いて、高温・高濃度硫酸溶液中における Pb 基合金のクリープ挙動に及ぼす合金元素の影響を調査してきた^{6,7)}。その結果、鉛蓄電池格子材料に多用される Pb-Ca 合金では、0~0.08 mass%Ca の組成範囲において、定常クリープ速度が Ca 含有量の増大に伴って指数関数的に減少することが分かった。また、これには、合金組織の微細化に伴う材料強度の上昇が関連することが明らかになった。さらに、Pb-0.08 mass%Ca-Sn 合金では、0~1.60 mass%Sn の組成範囲において Sn 含有量の増大に従い破断時間が延伸する現象が確認され、固溶硬化が定常クリープ速度はもとより加速クリープの抑制に効果を発揮すると推察できた。そして、このような合金化によるクリープ変形の抑制には、転位クリープ機構と結晶粒界が深く関係することが明らかになった。したがって、同一組成の Pb 基合金であって

* 秋田大学大学院生、現在：矢崎総業株 (Graduate Student, Akita University, Present address: YAZAKI Corporation)

も、製造法等を変更して結晶組織を変化させることができれば、その耐クリープ性を大幅に改善できることが予測された。一方、現行の Pb 基合金格子の製造法を見ると、铸造によって直接格子を成形する方法と、厚さ 1 mm 程度の铸造合金シートをエキスパンド加工によって所定の形状にする方法に大別できるが、いずれも Pb 基铸造合金を出発材料にしている点では共通と考えられる。

そこで、本研究では、現行の铸造圧延法とともに、鉛蓄電池製造ではこれまで採用されることがないアトマイズ粉末を出発材料とした粉末圧延法⁸⁻¹⁰⁾によって微細結晶粒から成る Pb-1.50 mass% Sn 合金を調製し、Pb 基合金のクリープ変形挙動に及ぼす結晶組織の影響を比較検討することにした。すなわち、铸造圧延法ならびに粉末圧延法の両製造法で調製した Pb-1.50 mass% Sn 合金について、引張強さやビッカース硬さを調査するとともに、電気化学腐食クリープ試験装置を用いて大気中および高濃度 H_2SO_4 溶液中での定常クリープ速度を計測した。さらに、これらの計測データを、現行の鉛蓄電池格子材料である Pb-0.08 mass% Ca 铸造圧延合金や Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn 铸造圧延合金などと比較検討したので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

Fig. 1 に粉末圧延合金の製造プロセスの概略を示す^{8,9)}。出発材料には、圧縮空気によるアトマイズ法で調製した Pb-1.50 mass% Sn 合金粉末を用いた。これをふるいにて分級し、200 mesh 以下にしたものを、第一ホッパーに投入した。ベルトコンベヤで搬送されたアトマイズ粉末は、第二ホッパーに近接して設置した圧延ローラーにて圧縮、流動され、シートに成形された。この際の厚さは 1 mm 程度であり、巻き取りローラーによって巻き取られた。また、この粉末圧延合金とクリープ変形挙動を比較検討するために、Pb-1.50 mass% Sn 铸造圧延合金シートを作製した。これは、大気中での溶解・铸造によって調製したものであり、铸肌表面を切削除去した後、圧延により厚さ 1.0 mm のシートに加工した。さらに、純 Pb ならびに鉛蓄電池格子材料として使用される代表的な Pb 基合金のシートも、大気中における溶解・铸造、圧延で用意した。すなわち、①純 Pb (純度 99.99 mass%)、② Pb-0.08 mass% Ca 合金 (Ca 含有量：0.081

mass%)、③ Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn 合金 (Ca 含有量：0.085 mass%, Sn 含有量：1.186 mass%)、④ Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn-0.02 mass% Ag 合金 (Ca 含有量：0.082 mass%, Sn 含有量：1.127 mass%, Ag 含有量：0.017 mass%) 合金である。

Pb 基合金シートからは、ダイスを用いて Fig. 2 に示すような 2 種類の試験片を打ち抜いた。ここで、試験片の長手方向 (引張方向) が Pb 基合金シートの圧延方向であり、試験片 (a) と (b) の断面積はそれぞれ 5.0 mm^2 と 2.0 mm^2 である。

2.2 試験

初めに、試料片 (a) を用いて、大気中、室温 (298 K) で材料強度試験を実施した。すなわち、ビッカース硬さ試験装置 (AKASHI, HV-115) を用い、荷重 1.0 kg、負荷時間 15 s の条件で硬さを測定した。また、精密万能試験装置 (島津製作所, AG-X) を用い、歪み速度 1.0 mm min^{-1} の引張試験を行い、応力-歪み曲線から引張強さを算出した。この際、試料片の評点間距離は 20.0 mm とし、読み取り顕微鏡 (Mitutoyo, NRM-D-2XY) にて破断後の変形量を測定した。その後は、Fig. 3 に示す「電気化学腐食クリープ試験装置」にて、303 K、各腐食環境下でクリープ変形挙動を調査した^{6,7)}。すなわち、(i) 大気中、(ii) $4.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中自然浸漬状態および (iii) $4.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中通電/自然浸漬繰返し状態において、5.0~25.0 MPa の応力下で、クリープ変形に伴う試料片の伸びをデジマチックインジケータ (Mitutoyo, ID-S) にて計測した。なお、後述するように、Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金は他の Pb 基合金に比して格段に優れた耐クリープ性を発現し、試料片 (a) を用いた低応力下のクリープ試験では明瞭な変形を観測することが困難であった。そのため、この Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金に限っては、断面積を 2.0 mm^2 に低減させた試料片 (b) を用い、高応力下でクリープ試験を行うことにした。対極には Pt 電極を、参照極には Ag/AgCl 電極を用いた。また、通電/自然浸漬繰返し状態では、ポテンショガルバナスタット (北斗電工, HZ3000) にて 10 mA cm^{-2} で 3.6 ks 通電した

Fig. 1 Schematic diagram of powder rolling process.

Fig. 2 Specimen coupon for creep test.

Fig. 3 Electrochemical corrosion creep system.

後、自然浸漬状態で 3.6 ks 保持するという操作を繰り返した。この間、印加電流ならびに試料電位を計測するとともに、試料片の伸びをコンピュータに記録した。さらに、クリープ変形機構を解明するため、EPMA (JEOL, JXA-8230)により破断後の試料片の組織観察を行った。

3. 実験結果

3.1 Pb 基合金の結晶組織と材料特性

Fig. 4 は、(a) Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合金ならびに (b) Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の結晶組織を示す。ここで、紙面に垂直な方向が圧延方向であり、上下方向から圧縮応力を受けている。両合金とも、結晶組織は圧延により延伸したはずであるが、(a) Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合金では、再結晶化が進展したためか、粗大な等軸晶となっている。これに対し、(b) 粉末圧延法で製造した Pb-1.50 mass%Sn 合金では、粒径が数 $10\ \mu\text{m}$ の微細な結晶粒で構成されており、圧延での延伸が維持されている。

Fig. 5 には、各種組成 Pb 基合金の (a) 引張強さと (b) ビッカース硬さを示す。(a) 引張強さは、歪み速度 $1.0\ \text{mm min}^{-1}$ で計測した公称応力-公称歪み曲線から求めた値であり、铸造圧延法で製造した Pb-1.50 mass%Sn 合金が 10 MPa 程度であるのに対し、Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金では、23 MPa と倍以上の値を示した。また、(b) ビッカース硬さに関しても、前者の値が Hv5.6 であるのに対し、後者では Hv9.5 に上昇している。しかしながら、現行の鉛蓄電池格子材料である Pb-Ca 系合金と比較して見ると、粉末圧延法で作製した Pb-1.50 mass%Sn 合金の材料特性が必ずしも優れている訳ではない。例えば、シール鉛蓄電池に多用される Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 铸造圧延合金の引張強さは 28.4 MPa、ビッカース硬さは Hv12.3 であり、Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金のそれらよりも高いことが知られている。

3.2 铸造圧延合金と粉末圧延合金のクリープ挙動の相違

Fig. 6 には、303 K の各試験条件下での (a) Pb-1.50

Fig. 4 Microstructures of (a) cast-rolled and (b) powder-rolled Pb-1.50 mass%Sn alloys.

mass%Sn 铸造圧延合金ならびに (b) Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金のクリープ曲線を示す。(a) Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合金では、応力 10.0 MPa でクリープ試験を実施したにもかかわらず、いずれの試験条件でも 30% 以上変形し、72~100 ks の範囲で破断した。Fig. 5 では、Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合金の引張強さとして、歪み速度 $1.0\ \text{mm min}^{-1}$ の公称応力-公称歪み曲線から得た 10 MPa を報告している。しかしながら、Pb 基合金の引張強さには著しい歪み速度依存性があることから、高歪み速度ではより高い引張強さを発現すると考えられる。本研究で試作した「電気化学腐食クリープ試験装置」では試料片に一定加重を印加するが、加重のごく初期に試料片が $1.0\ \text{mm min}^{-1}$ を上回る歪み速度で変形し、その後に定常クリープ状態に移行した可能性がある。そのため、応力 10.0 MPa でも 70 ks 以上にわたりクリープ曲線を観測できたと解釈される。また、クリープ速度に及ぼす試験条件の影響を見ると、(i) 大気中に比較して、(ii) $4.5\ \text{kmol m}^{-3}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中自然浸漬状態のクリープ速度が抑制されている。さらに、 $4.5\ \text{kmol m}^{-3}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における (ii) 自然浸漬状態と (iii) 通電/自然浸漬繰返し状態を比較すると、後者のクリープ速度が増大していることが分かる。これに対し、(b) Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の場合には、応力を 17.5 MPa まで上昇させているにもかかわらず 1% 程度しか変形せず、259.2 ks では破断に至らなかった。また、クリープ速度に及ぼす試験条件の影響も、(a) Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合金の場合に比較して軽微であった。

Fig. 7 には、Fig. 6 のクリープ曲線から算出した定常クリープ速度をまとめて示す。Pb-1.50 mass%Sn 铸造圧延合

Fig. 5 (a) tensile strength and (b) Vickers hardness of various Pb-base alloys.

Fig. 6 Creep curves of (a) Pb-1.50 mass%Sn cast-rolled alloy and (b) Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy, (i) in air, (ii) in 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 solution, and (iii) in 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 solution with the intermittent electrifying of 10.0 mA cm^{-2} at 303 K. Fig. 7 Steady state creep rates of Pb-1.50 mass%Sn cast-rolled alloy at 10.0 MPa and Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy at 17.5 MPa, (i) in air, (ii) in 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 solution, and (iii) in 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 solution with the intermittent electrifying of 10.0 mA cm^{-2} at 303 K.

金の定常クリープ速度は(iii) 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 溶液中通電/自然浸漬繰返し状態において最大であり、続いて(i)大気中、(ii) 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 溶液中自然浸漬状態の順になる。それらの値はそれぞれ 2.32×10^{-4} 、 2.11×10^{-4} および $1.64 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と算出された。しかし、最も注目すべき点は、粉末圧延合金の定常クリープ速度が鋳造圧延合金のそれに比較して劇的に低下することである。すなわち、(i)大気中で $0.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、(ii) 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 溶液中自然浸漬状態で $1.51 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、(iii) 4.5 kmol m^{-3} H_2SO_4 溶液中通電/自然浸漬繰返し状態では $2.87 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ となり、17.5 MPa での Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の定常クリープ速度が、10.0 MPa での Pb-1.50 mass%Sn 鋳造圧延合金のそれに比較して 1/80~1/230 まで抑制された。

3.3 粉末圧延合金と代表的な Pb 基鋳造圧延合金とのクリープ挙動の比較

Fig. 8 には, Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金と, 鉛蓄電池格子材料に使用される代表的な Pb 基鋳造圧延合金の各試験条件下でのクリープ曲線を比較して示す. ここでは, 303 K, 17.5 MPa 一定とした. (i)大気中では, Pb-0.08 mass%Ca 鋳造圧延合金が最初に破断し, その後, Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn, Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn-0.02 mass%Ag 鋳造圧延合金の順で, いずれの試料も 100 ks に達しないうちに破断した. ところが, Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金では, 歪みが 1%程度に抑制され, 259.2 ks でも破断に至らなかった. また, (ii) 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液中自然浸漬状態および(iii) 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液中通電/自然浸漬繰返し状態でも, 同様の傾向が認められた. なお, 鋳造圧延で作製した Pb 基合金の場合, (ii) 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液中自然浸漬状態における電極電位は, すべての試料において試験開始直後から破断に至るまで -0.31 V vs. SHE 付近にあった. この事は, これらの合金では常に新生面が露出していたことを示唆する. これに対し, Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金では, 試験開始直後 -0.31 V vs. SHE 付近にあった電極電位が, 100 ks 過ぎに 0.20 V vs. SHE まで上昇する現象が確認できた. これは, 粉末圧延合金の定常クリープ領域での変形量がきわめて小さく, 表層が PbSO₄ などの腐食生成物によって完全に覆われたためと解釈できる. このように, クリープ曲線のみならず H₂SO₄ 溶液中での電極電位からも, Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の変形量の少なさ, 言い換えれば, 優れた耐クリープ性を認識できた.

Fig. 9 には, Fig. 8 のクリープ曲線から得られる定常クリープ速度をまとめて示す. この図より, Pb-0.08 mass%Ca 鋳造圧延合金に比して Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金の定常クリープが 1/2.8~1/4.0 に低下しており, Sn 合金化の効果が確認できる. 一方, Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金と Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn-0.02 mass%Ag 鋳造圧延合金の定常ク

リープ速度の比較においては, (ii) 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液中自然浸漬状態では Ag 合金化の効果¹¹⁾が認められたが, (i) 大気中や(iii) 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液中通電/自然浸漬繰返し状態では, Ag 含有合金の定常クリープ速度が非含有合金のそれを上回る結果となった. しかし, ここで特筆すべきは, いずれの試験条件においても Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の定常クリープ速度が Pb 基鋳造圧延合金に比して大幅に抑制されている点である. すなわち, Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の定常クリープ速度は $0.91 \sim 2.87 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の範囲にあるが, この値は同様の試験条件における Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金の定常クリープ速度の 1/19~1/45 に相当する驚異的な値である.

Fig. 9 Steady state creep rates of various Pb-base cast-rolled alloys and Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy at stress of 17.5 MPa, (i) in air, (ii) in 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ solution, and (iii) in 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ solution with the intermittent electrifying of 10.0 mA cm⁻² at 303 K.

Fig. 8 Creep curves of various Pb-base cast-rolled alloys and Pb-1.50 mass%Sn powder-rolled alloy at stress of 17.5 MPa, (i) in air, (ii) in 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ solution, and (iii) in 4.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ solution with the intermittent electrifying of 10.0 mA cm⁻² at 303 K.

3.4 各種 Pb 基合金のクリープ変形機構

3.3 において, Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金の耐クリープ性が現行の鉛蓄電池格子材料である Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn 鋳造圧延合金などに比較して大幅に改善できることが示された (Fig. 8, 9 参照). しかしながら, Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金の引張強さやビッカース硬さは, Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn 鋳造圧延合金や Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn-0.02 mass% Ag 鋳造圧延合金よりも低いことが知られている (Fig. 5 参照). したがって, 耐クリープ性の著しい改善が, 単に材料強度の上昇によってもたらされた訳ではないことが分かる. そこで, Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金の耐クリープ性向上の原因を探るべく, 応力を変化させて各種 Pb 基合金のクリープ変形挙動を調査することにした.

Fig. 10 には, 大気中 303 K における (a) Pb-1.50 mass% Sn 鋳造圧延合金ならびに (b) Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金の各応力下でのクリープ曲線を示す. (a) Pb-1.50 mass% Sn 鋳造圧延合金では, 応力 5.0~17.5 MPa の範囲でクリープ曲線が計測された. この合金では, 応力 12.5 MPa の場合, 20 ks 付近において 28% 程度まで変形した後に破断している. これに対し, (b) Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金では, 応力 12.5~25.0 MPa の範囲で計測を行っているが, 12.5 MPa でのクリープ変形量は 0.35% 程度と大幅に抑制され, 破断には至らなかった. しかし, 応力の上昇に伴って変形量も徐々に増大し, 25.0 MPa では 38 ks 付近で破断した. ところが, その際の変形量は 4.3% ときわめて少ないことから, 非延性的な破断であると推察された.

Fig. 11 には, Pb-1.50 mass% Sn 鋳造圧延合金ならびに Pb-1.50 mass% Sn 粉末圧延合金の定常クリープ速度の Norton 則プロットを示す. 図中には, 比較のため Pb-0.08 mass% Ca 鋳造圧延合金と Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn 鋳造圧延合金の結果を併記する. いずれの Pb 基合金でも応力 $\log \sigma$ と定常クリープ速度 $\log \dot{\epsilon}_{ss}$ の間には直線関係が

成立しており, 近似的に次式で表すことができる^{12,13)}.

$$\dot{\epsilon}_{ss} = B\sigma^n \quad (1)$$

ここで, B は材料定数, n は応力指数である. 鋳造圧延法で作製した Pb 基合金では近似直線に対するデータのバラツキが少なく, 傾きすなわち応力指数 n は Pb-1.50 mass% Sn で 5.8, Pb-0.08 mass% Ca で 9.1, Pb-0.08 mass% Ca-1.20 mass% Sn で 9.2 となった. 鉛蓄電池用 Pb 基合金格子材料のクリープ変形挙動については少なからぬ研究がなされており, クリープ変形機構を判定する指標の一つである応力指数 n に関する報告¹³⁻¹⁵⁾も多い. しかし, 一般には n が 1 前後であれば拡散クリープ機構であり, 3~8 程度であれば転位移動が関係するメカニズムすなわち転位クリープ機構でクリープが進行するとされる. そのため, 鋳造圧延法で作製した Pb 基合金はいずれの試料も転位クリープ機構でクリープ変形が進行すると解釈した. また, これらの Pb 基合金のク

Fig. 11 Plot of $\log \dot{\epsilon}_{ss}$ against $\log \sigma$ for various Pb-base cast-rolled alloys and Pb-1.50 mass% Sn powder-rolled alloy. The creep tests were carried out in air at 303 K.

Fig. 10 Creep curves of (a) Pb-1.50 mass% Sn cast-rolled alloy at stress of 5.0~17.5 MPa and (b) Pb-1.50 mass% Sn powder-rolled alloy at stress of 12.5~25.0 MPa, in air at 303 K.

Fig. 12 Microstructures of specimen coupons ruptured by creep test for various Pb-base cast-rolled alloys and Pb-1.5 mass%Sn powder-rolled alloy.

リープ破断後の試料片を SEM により観察すると、破断部近傍に多数のすべり帯が存在することを確認できた (Fig. 12 (a), (c)~(d) 参照)。

一方、粉末圧延法で作製した Pb-1.50 mass%Sn 合金では、Norton 則プロットでの直線近似を行った場合、データのバラツキは大きいことが分かる。これには、定常クリープ速度がきわめて小さいことも原因としてあげられる。さらに、直線の傾きから求められる応力指数 n は 7.6 となり、クリープ変形が鋳造圧延法で作製した Pb 基合金と同様に転位クリープ機構で進行すると判断された。また、Fig. 12 (b) には、応力 25.0 MPa で破断させた Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の破断部近傍の SEM 観察像を示す。この Pb 基合金では、鋳造圧延法で作製した Pb 基合金に見られるすべり帯がほとんど認められない。これは、この Pb 基合金が微細粒であり、転位移動が多数の粒界で阻止されることに関係する。出発材料であるアトマイズ粉末の含まれる総酸素量は、不活性ガス溶解法による分析では 440 ppm 程度であった⁹⁾。しかも、この酸素の多くはアトマイズ粉末表面に生成した酸化物として存在すると考えられる。さらに、本研究では、1 段の圧延ローラーによる圧縮、流動でアトマイズ粉末からシートを直接成形していることから、混練を伴うメカニカルアロイ

イングで想定されるような出発材料の分割や表面酸化物層の結晶粒内への巻き込みはさほど生じなかったと判断される。事実、類似組成の Pb-Sn 系合金のオージェ分光分析では、鋳造圧延合金の結晶粒界付近に酸素濃縮はほとんど認められないが、粉末圧延合金の場合にはアトマイズ粉の表面酸化物に由来すると思われる酸素濃縮を確認できた⁹⁾。さらに、これらの酸化物が Pb 基合金の再結晶化に伴う粒成長を抑制する役割を担うことが、時効材の組織観察等から明白であった。また、金属、合金では、一般に、結晶粒径が小さくなると、巨視的な変形に占める粒界すべりの割合が増大すると考えられる。しかしながら、本研究において粉末圧延法で作製した Pb-1.50 mass%Sn 合金の場合には、結晶粒界に出発原料に由来する酸化物相が存在し、粒界すべりに対しても抵抗になったと推察できる。

したがって、以上の事柄を総合すると、Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金では、(1)結晶粒界に酸化物が存在し、再結晶化に伴う粒成長や粒界すべりを抑制できること、(2)結晶粒界あるいは一部粒内にも存在する酸化物が転位移動を阻害することで、耐クリープ性が著しく向上したと解釈できる。また、(3)高応力下においては、酸化物が濃縮した結晶粒界において亀裂が発生し、その亀裂が成長することで脆性的な破断

に至ったと考察できる。

4. 結 言

本研究では、鉛蓄電池の格子材料である Pb 基合金のグロース挙動に及ぼす結晶組織の影響を明らかにすることを目的として、鋳造圧延法とともに、これまで鉛蓄電池ではほとんど採用されたことがない、アトマイズ粉末を出発材料とした粉末圧延法によって Pb-1.50 mass%Sn 合金を調製した。

両 Pb-1.50 mass%Sn 合金については、引張強さやビッカース硬さを調査するとともに、電気化学腐食クリープ試験装置を用いて大気中および高濃度 H_2SO_4 溶液中での定常クリープ速度を計測し、現行の格子材料である Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金などと比較検討した。得られた結果を要約すると、以下のようになる。

(1) Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の引張強さおよびビッカース硬さはそれぞれ 23 MPa, Hv9.0 程度であった。これらの値は同組成の鋳造圧延合金に比較して約 2 倍の大きさではあったが、Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金など現行の鉛蓄電池格子材料よりも低い値であった。

(2) Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の定常クリープ速度は、Pb-1.50 mass%Sn 鋳造圧延合金はもとより、Pb-0.08 mass%Ca-1.20 mass%Sn 鋳造圧延合金などに較べても著しく抑制されることが判明した。この事実は、粉末圧延法によって Pb 基合金格子を製造することで、鉛蓄電池の耐グロース性を大幅に改善できる可能性を示唆した。

(3) 大気中、303 K における定常クリープ速度は Norton 則に従い、その応力指数 n からは、各種組成 Pb 基鋳造圧延合金のみならず Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金のクリープ変形も、転位クリープ機構で進行することが明らかになった。

(4) 引張強さやビッカース硬さがさほど高くないにもかかわらず、Pb-1.50 mass%Sn 粉末圧延合金の耐クリープ性は Pb 基鋳造合金に比して大幅に改善された。その原因として、出発材料であるアトマイズ粉末由来の酸化物層が、粉末圧延合金の再結晶化に伴う粒成長と粒界すべりを抑制していること、粉末圧延合金では、鋳造圧延合金に比して転位移動の障害となる酸化物が結晶粒界を主として多数存在すること、が考えられた。

文 献

- 1) Y. Matsuda and Z. Takehara: *Denchi Binran Third Edition*, (Maruzen, Tokyo, 2001) p. 151.
- 2) The Electrochemical Society of Japan: *Denchi Handbook*, (Ohmsha, Tokyo, 2010) p. 274.
- 3) R. Roumina, B. Raecisina and R. Mahmudi: *Scr. Mater.* **51** (2004) 497–502.
- 4) R. Mahmudi, A. R. Geranmayeh and A. Rezaee-Bazzaz: *J. Alloy. Compd.* **427** (2007) 124–129.
- 5) M. Otsuka: *Furukawa Battery Technical News* **59** (2003) 1–7.
- 6) M. Taguchi, J. Tanaka, T. Bundo, R. Itou and K. Shirai: *J. Power Sources* **196** (2011) 470–474.
- 7) M. Taguchi, K. Shirai, J. Tanaka and T. Bundo: *J. MMIJ* **127** (2011) 32–38.
- 8) M. Sakai, Y. Kondo, S. Minoura, T. Sakamoto and T. Hirasawa: *J. Power Sources* **185** (2008) 559–565.
- 9) Y. Machiyame, S. Minoura, T. Sakamoto and Y. Kondo: *Shin-Kobe Technical Report* **19** (2009) 3–10.
- 10) S. Minoura, S. Kobayashi and Y. Machiyama: *Shin-Kobe Technical Report* **19** (2009) 11–16.
- 11) S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou and M. Skyllas-Kazacos: *J. Appl. Electrochemistry* **29** (1999) 1–6.
- 12) R. Horiuchi, J. Kaneko and M. Ohtsuka: *Engineering Materials*, (Uchida Rokakuho, Tokyo, 2004) p. 190.
- 13) T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.* **A283** (2000) 266–273.
- 14) B. Walser and O. D. Sherby: *Scr. Metall.* **16** (1982) 213–219.
- 15) G. Sharma, R. V. Ramanujan, T. R. G. Kutty and G. P. Tiwari: *Mater. Sci. Eng.* **A278** (2000) 106–112.