

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ニッケルめっき鋼板を用いた次世代リチウムイオン
二次電池ケースの一体プレス成形技術の開発」
研究開発成果等報告書

平成22年3月

委託者：経済産業省近畿経済産業局

委託先：財団法人奈良県中小企業支援センター

【 目 次 】

第1章 概要	
1-1 背景	2
1-2 研究開発のねらい	
1-3 研究開発の目標	4
1-4 実施計画	5
1-5 研究成果概要	6
第2章 本論	
2-1 リチウムイオン二次電池ケースの安全弁（薄肉部）の形状検討	
2-1-1 スコア法による開裂溝の研究	7
2-1-2 打撃法による安全弁（薄肉部）の形状	8
2-1-3 安全弁（薄肉部）の分割数の検討	9
2-1-4 安全弁（薄肉部）におけるニッケルめっき皮膜の測定	
2-2 安全弁4分割型の検討	
2-2-1 有底円筒体成形後の安全弁の形成技術	10
2-2-2 安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術	11
2-2-3 安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術	12
2-3 安全弁3分割型の検討	
2-3-1 有底円筒体成形後の安全弁の形成技術	13
2-3-2 安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術	15
2-3-3 安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術	16
第3章 まとめ	
3-1 研究成果	18
3-2 今後の課題	19
3-3 今後の展開	20
写真資料	21

第1章 概要

1-1 背景

ハイブリッドカーや電気自動車などのいわゆる「エコカー」の普及は各国政府の施策及び環境意識の高まりからその市場の拡大が確実である。また、近年の原油価格の上昇はその市場拡大を促すエネルギーともなっている。合わせて、自動車燃料の石油からの脱却によりエネルギー安全保障問題を克服する目的で、各国でプラグインハイブリッドの開発が進んでいる。

ところで、エコカーを支える中心技術はモータ・インバータ・電池の開発にある。このうち、特に電池は、エコカーの中で最もコストが高く、技術的に未成熟で競争の余地があるため重要視されている。

現在、車載用リチウムイオン二次電池の生産量は1万セル/月で推移しているが、2010年度より30万セル/月の生産量となる予定である。この生産量の増加に伴い、各種電池部材の生産能力の増強も必要となる。

これらの中で、電池ケース（電池缶）は負極端子の役割を担うと同時に、各種電池部材を格納する容器となっているため、強度と耐久性が要求されるプレス部品である。また、防爆性という電池自体の安全性にも配慮しなければならないので、強度と壊れやすさという相反する性質を共存させなければならない。

本研究開発では、あらかじめニッケルめっきを施した鋼板を用いてプレス成形を行い、同時に電池ケースを完成させることにより、めっき後工程を省略することを可能とする技術を研究する。これにより、電池ケース製造の低コスト化及び短納期化の達成が図れる。

1-2 研究開発のねらい

本研究開発では製造工程の短縮及び製造コスト削減を図り競争力のある製品を開発するために、複雑3次元形状等を創生する金型及び一体成形技術の構築及び複合加工、部品組立て及び工程短縮等を可能とする技術の向上を目標としている。

現在、リチウムイオン二次電池用電池ケースは、冷延鋼板を有底円筒体に深絞り成形し、その底面部に安全弁としての機能を果たす切り込み（スコア）を入れた後にさらにニッケルめっきを施して電池ケースを製造している。耐食性を確保するために、容器の内面と外面の両方に $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ のニッケルめっき皮膜を施しているが、現在は、それを特殊な方法で、 $0.4\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ のニッケルめっき皮膜を有する様に処理している。その特殊な方法とは、有底円筒体の内部に電極を入れ、有底円筒体の中にあるめっき液を出し入れしながらニッケルめっきを施す方法である。

しかし、この製法ではニッケルめっきにかかる作業時間が40分と極めて長くなるため、高コストでかつ長いリードタイムが必要となる。

本研究開発では既存の方法とは発想を変え、あらかじめニッケルめっきを施したニッケルめっき鋼板を使用してプレス成形することにより製造工程短縮をはかる。

従来法（鋼板をプレス+ニッケルめっき）：完成まで55分

新工法（めっき鋼板をプレス）：完成まで5分

当然のことながら、防爆安全弁を備えたリチウムイオン二次電池のケースとしての性能は同等にする必要がある。

従来の製造方法とは異なるプレス成形により防爆安全弁を作る場合、一番問題になるのは、安全弁部の耐食性である。従来工法ではその耐食性を担保するため、スコア成形後にニッケルの後めっき処理を行っている。しかし、本研究開発ではニッケルのプレめっき鋼板を使用するためプレス成形後にニッケルめっき処理は行わない。そのため、プレス成形後に安全弁部に耐食性を保てる量のニッケルめっき層が存在しているような加工法を行う必要がある。その加工法とはニッケルめっき鋼板に鍛造法による圧縮を加える成形方法で、この方法ではニッケルめっき皮膜が破壊されない。

本研究開発では、上記のプレス成形方法を研究して、その問題を解消する以下の技術を開発する。

①ニッケルめっき鋼板を用いた有底円筒体成形後の安全弁の形成技術

②安全弁の内圧に対応する肉厚制御技術

③ニッケルめっき皮膜の確保技術

1-3 研究開発の目標

従来のリチウムイオン二次電池の電池ケースの防爆安全弁の製造法は、「切り込み（スコア）法」であり、一方、本研究は「打撃法」で製作する。すなわち、ニッケルめっき鋼板を金型により打撃して、その部位の肉厚を減少させ、打撃部位を防爆安全弁として供するものである。

そこで、株式会社エスケイケイにおいて、金属プレス成形に関するノウハウを活かし、かつコンピュータによる計算を行いながら、肉厚を精密に維持するための金型を設計・作製し、最適な構造を見出すこととした。また、ニッケルめっき層に関する評価を奈良県工業技術センターと協力しつつ、プレめっき鋼板を用いたプレス成形技術を確立することとした。研究テーマごとの概要と目標を以下に述べる。

①有底円筒体成形後の安全弁の形成技術

従来技術では、安全弁部の肉厚が例えば 0.03mm～0.09mm であるので、本研究もこの数値を狙って開発する。目標は内圧 3MPa 以下では破断しない防爆安全弁の成形技術の確立である。

②安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術の開発

①で成形された防爆安全弁は、理論上、幅広いレンジの内部圧力で動作をさせることが可能である。しかし、実用的な範囲内での動作を保証するためには最適な肉厚を見出す実験が必要不可欠である。また、その肉厚にバラツキがあってはならず、精密な肉厚制御の技術が必要であり、その金型技術の確立を行う。目標数値は $T=0.5\text{mm}$ に対して $D=0.07\text{mm}$ (T : ニッケルめっき鋼板厚み D : 新安全弁部鋼板厚み)

③安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術

②で得られた防爆安全弁には、耐食性を保証するために表面全体にニッケル層が付加されていないなければならない。上記のことを確保するために、①の打撃を与えた後に必要な厚さのニッケル層が表面に付加されていることが必要である。

また、金型面でも出来るだけニッケルめっき皮膜に影響を与えないような技術を確立する。

目標数値は	ニッケルめっき皮膜の厚み；成形前	2.0 μm ；
	成形後	0.4 μm 以上

1-4 実施計画

①ニッケルめっき鋼板の深絞り形状の基本実験

現在、有底円筒体のみの形状については知見があり、技術的には確立している。しかし、有底円筒体の絞り部において薄肉化を行った部位をさらに打撃しても、割れが発生することのないように成形することが今回の研究である。そのために、コンピュータによる計算を行いながら試験金型を設計・作製し、成形試験を行う。

②深絞り形状への打撃工程の研究

ニッケルめっき鋼板のニッケルめっき皮膜と金型の構成部材である工具鋼との間で、成形時において相互に及ぼしあう特性を、数値計算を行いながら実験及び検証し、成形時にニッケルめっき皮膜への影響を最小化する技術を確立する。

③最適な加工条件の研究

上記研究で得られた結果を、より安定的かつ量産性を持たせるために、最適な加工条件の検討を行う。また、一般的に様々なプレス機械の動力機構があるが、どのようなプレス機構で成形するのが安定かつ量産性があるのかも研究する。

③-1 プレス機の選定

本開発の目的に対するプレスの要求事項として、(1)下死点精度があること、(2)加圧力の変動がないこと、(3)スライドモーションが可変できること、(4)剛性が高いこと、(5)偏心荷重の発生がないこと、(6)搬送装置と互換性があること、から最適なプレス機を評

価・検討する。

③-2 潤滑油の研究

有底円筒体の成形には、11工程の加工を要するため、金型で材料に加圧をかけて成形する際、滑り性能（摩擦力の低減）の確保が重要となる。そのため、金型において有底円筒体と金型工具との焼き付き防止の潤滑油膜が必要となる。

潤滑油に添加されている成分（イオウ・塩素等）及び粘度によって加工性及びニッケルめっき層への影響を検討する。液体潤滑油（基油、鉱油、合成油、さらに各種添加剤など）は6種類を用いて最適な潤滑油を選定する。

④内部圧力による破断と肉厚との相関関係の研究

本研究では、ニッケルめっき鋼板を打撃し様々な肉厚にした鋼板を試験機にかけて、内圧力と肉厚との相関関係を探る。

⑤金型による肉厚の精密制御の研究

上記研究④で得られた肉厚を精密に維持するための、金型の構造を研究する。そのために、コンピュータによる計算を行いながら試験金型を設計・作製し、最適な構造を見出す。

⑤-1 金型の工程

本研究に使用する金型の工程は全11工程とした。

⑤-2 金型の構造

金型の構造においては、1工程目の外形抜きから10工程目の縁絞りまでについてはニッケルめっき鋼板の表面ニッケルめっき層の保持を目的とした金型構造となる。

⑥ニッケルめっき鋼板におけるニッケルめっき層厚の研究

防爆安全弁部（薄肉部）におけるニッケルめっき皮膜の厚みを規定値 $0.4\mu\text{m}$ 以上にするため、原板のニッケルめっき鋼板のニッケルめっき皮膜の厚みを算出し、実験を行う。

また、ニッケル層と鋼板との間は鋼板へのニッケルめっきの後、熱処理を加えた結果生成された Ni 層と Fe 層の拡散層の特性にも着目して、最適な鋼板におけるニッケルめ

つき層の状態を見出す。

1-5 研究成果概要

今回の研究開発では、実施計画で設定した以下の3つの目標に対して、以下のような結果を得ることができた。

【1】有底円筒体成形後の安全弁の形成技術の開発

目標値 3MPa では破断しない安全弁の形成

結果 その多くが、3.8MPa±0.2MPa の範囲内で開裂

【2】安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術

目標値 T=0.5mm に対して D=0.07mm

(T: ニッケルめっき鋼板厚み D: 新安全弁部鋼板厚み)

結果 T=0.5mm を可變的に D=0.07mm~0.10mm まで制御可能となった。

【3】安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術

目標値 ニッケルめっき皮膜の厚み

成形前 2.0 μm に対して

成形後最小厚み 0.4 μm

結果 ニッケルめっき皮膜の成形後の最小厚み 0.5 μm

第2章 本論

2-1 リチウムイオン二次電池ケースの安全弁（薄肉部）の形状検討

2-1-1 スコア法による開裂溝の研究

(1) 実施内容

深絞り形状への打撃工程を検討するため、まずは現在のリチウムイオン二次電池の電池ケースにおけるスコア（開裂溝）による安全弁の実態を研究した。

(2) 結果と考察

現在のリチウムイオン二次電池の安全弁部の開裂溝の分割数は2分割型となっており、その中心にスコアを2等分するスコアがあるため、擬似的に4分割型になっている。そのスコアは切り込みであり、ほぼ垂直な状態で成形されているため、仮にプレめっき鋼板を用いるとスコア成形後の表面はめっき皮膜が破壊された状態となる。現在は冷延鋼板を用いて有底円筒体並びに底部スコアを成形し、後工程でニッケルめっきを施している。

2-1-2 打撃法による安全弁（薄肉部）の形状

(1) 実施内容

打撃法によるニッケルめっき鋼板の薄肉化を有効化するための深絞り形状および安全弁（薄肉部）の形状を検討した。

(2) 結果と考察

今回の研究開発では、スコア法による安全弁の成形とは異なり、ニッケルめっき（プレめっき）鋼板を用いる。そのため、表面のニッケルめっき皮膜を保持した状態で安全弁部（薄肉部）を成形する必要がある。合わせて規定の開裂圧力に対応した薄肉部の成形も必要な条件となるため、2種類9案の薄肉化による安全弁の形状を検討した。

(A) 底部逆絞り型： 3案 (B) 底部平面型（逆絞りなし）： 6案

今回の薄肉部の成形方法の特徴としては、有底円筒体に外部より直接的に打撃を加える。

そのために一番弱い薄肉部が外部と接触しやすい構造となるため内部圧力によらず外部からの接触により開裂する恐れがあり、できる限り外部と接触する要素を排除した形でなければならない。

一方、薄肉部は開裂のしやすさを重視するため、電池ケース全体の中で一番脆弱である必要がある。

これらの要件から底部逆絞り型と底部平面型を有力な案であると考えた。

次に、ニッケルめっき皮膜の保持という観点から以下のように考察した。

底部平面型では、スコア法と同様、ニッケルめっき皮膜を破損する。

一方、底部逆絞り型では、底部の一段低い部位が緩やかに形成されているため、ニッケルめっき皮膜に及ぼす影響が少ないものと推察した。

また、金型構造から考察すると、底部平面型よりも底部逆絞り型の方が深絞り成形工程及び薄肉部の成形工程の構造設計が複雑化すると懸念があったが、株式会社エスケイケイの培ってきたノウハウを応用すれば製造可能であると見込まれた。

これらのことから、底部逆絞り型が「薄肉部の外部との接触の可能性の排除」、「ニッケルめっき皮膜の保持」について一番有効性が高いと判断した。

そこで今回の研究開発では、底部逆絞り型で開発する。

2-1-3 安全弁（薄肉部）の分割数の検討

安全弁部の最適な形状を見出すため、現在のスコア法による薄肉部の分割数の基本形（2分割型、4分割型）を考える。事前実験として2分割型の実験金型を用いて試作品を製作して開裂実験を行った結果では爆発的な開裂をした。その分析・検討の結果、爆発的な開裂を防ぐため4分割型と3分割型で開発を進める。

2-1-4 安全弁部におけるニッケルめっき皮膜の測定

（1）研究内容

安全弁部2分割型におけるニッケルめっき層厚を研究するため、ニッケルめっき皮膜

を光学顕微鏡を用いて分析し評価を行った。

(2) 結果と考察

2分割型における安全弁部のニッケルめっき皮膜の低倍率の光学顕微鏡写真からニッケルめっき皮膜が確認できた。また、薄肉部においてニッケルめっき皮膜は確認できたが、鋼板上のニッケルめっき皮膜が一部分断されていることも判明した。その原因としては、当該試作品は簡易な実験金型で作成したものであるため加工時の力の調整がうまくいっていなかったためであるとの分析を行った。この問題は、実証試作金型を製作する際に表面状態を調整することで解決可能な問題である。

したがって、最適な安全弁部の形状を見出すためには、3分割型、4分割型においてはニッケルめっき皮膜の厚み及びニッケルめっき皮膜の一様性について分析・評価することに注力することとした。そのために、分析評価機器として高倍率光学顕微鏡または SEM を用いることとした。これらの結果・考察については後述することとする。

2-2 安全弁4分割型の検討

2-2-1 有底円筒体成形後の安全弁の形成技術

(1) 研究内容

安全弁部4分割型について以下の研究を行った。

- ① ニッケルめっき鋼板の深絞り形状の基本実験
- ② 深絞り形状への打撃工程の研究
- ③ 最適な加工条件の研究

(2) 結果と考察

開裂圧力の安定性および開裂時の非変形性を得るために鍛造法による薄肉部の形成箇所を4分割型として実験金型を作成し、分析を行った。

①薄肉部の外面分析

実験金型による薄肉部4分割タイプの電池ケースの安全弁部の外面について、加工状態(板厚、クラックの有無等)を分析するため、写真撮影によるマクロ観察および電子顕微鏡(SEM)によるミクロ観察を行った結果、薄肉部にいくつかのプレス傷が認められ

た。また薄肉部の SEM 像および薄肉部の両端近傍部を拡大した SEM 像からは、薄肉部の全周に細かな皺状の凹凸が認められ、その凹凸は中央部に比べ左右部のほうが、また右側に比べ左側のほうが大きいことが観察される。このことは実験金型の薄肉部形成の寸法形状が左右で不均一であること、もしくはプレス圧が薄肉部の左右で不均一であることが原因であると推察される。

②薄肉部の断面分析

光学顕微鏡写真ではその断面の形状は屈曲が認められ、滑らかに板厚が変化していないことが観察され屈曲の形状変化の大きい部分には、亀裂の発生も認められる。

さらに、他の断面においても亀裂の発生は認められなかったものの、屈曲の大きな断面形状を呈しているが、前述した現象は、想定内であり本格的な実証試作金型では薄肉部形成の寸法形状やプレス圧のバランスを詳細に設計することで解消できるものであると見込んだ。

③プレス加工による薄肉部の加工硬化

プレス加工をほとんど受けない部分のビッカース硬さは、117HV(0.1)であるが、板厚の変形が示すようにプレス加工による板厚の変形量が大きくなるにつれて、ビッカース硬さは高くなり、加工硬化によってビッカース硬さは 211HV(0.1)まで高くなり、硬化していることがわかる。これらの結果は、当初の想定範囲内であり、この程度の硬化であれば開裂に与える影響はないと言える。

①～③の評価結果から、実験金型を用いたプレ実験として行った安全弁部 4 分割型の試作品においてプレスを用いて薄肉部（安全弁部）を成形するという技術は確立できたと結論付けた。

当該技術により成形した安全弁部の開裂圧力との関係については次項で述べることとする。

2-2-2 安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術

(1) 実施内容

安全弁部4分割型の試作品について、開裂圧力と肉厚の相関関係を探るため、開裂試験装置および光学顕微鏡による分析・評価を行った。

(2) 結果と考察

4分割型による肉厚と開裂圧力との相関関係を分析するために、開裂試験装置を用いて実際に安全弁部を開裂させた実験の結果、 $T=0.5\text{mm}$ の鋼板を 0.07mm に薄肉化した場合、その時の開裂圧力は $4.3\text{MPa}\sim 4.5\text{MPa}$ であり、「 3MPa で開裂しない」という本研究開発の目標値は達成できた。

また、「安全弁部の肉厚制御技術」の開発目標でもある板厚 $T=0.5\text{mm}$ を薄肉化して $T=0.07\text{mm}$ とすることも可能であると結論できる。

2-2-3 安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術

(1) 実施内容

安全弁部4分割型の薄肉部におけるニッケルめっき層厚について検討するため、ニッケルめっき皮膜および薄肉部自体の評価・分析を行った。

(2) 結果と考察

①ニッケルめっき鋼板の分析

顕微鏡にてニッケルめっきと鋼板の界面に拡散層ではないかと考えられる箇所が観察された。その分析には組成分析を行う必要があるが、本研究開発期間には当該分析を行うことはできなかった。

また、加工後のニッケルめっき皮膜厚については、測定機器納入前に4分割型では当該研究開発結果を事業化した際の販売先の要件を満たさないことが判明したため、測定していない。ニッケルめっき皮膜厚については、安全弁部3分割型で述べることとする。

②ニッケルめっき鋼板の硬度試験

まず、電池ケースの硬度試験を実施することが可能であるかを検証するため、ニッケルめっきを施していない鋼板で作成された電池ケースの安全弁部分で板厚が最も薄い部分(薄肉部)を選択し硬度試験を実施した。顕微鏡観察にて測定した鋼板の板厚は約 $60\ \mu$

mであった。硬度試験後に圧子痕を確認したところ、硬度測定が十分に可能であることが確認できたのでニッケルめっきを施した電池ケースから切り出した試料を用いた硬度試験を実施した。

ニッケルめっきが施された鋼板を用いて硬度測定を行った結果として鋼板の厚さが薄くなるにつれて、硬度が上昇する傾向が見られた。これは加工硬化によるものである。鋼板では引張強度と硬度には相関性が存在するため、この関係から引張強度を算出することで、板厚と安全弁の開口状態との関係を明確にできると考えている。

2-3 安全弁3分割型の検討

2-3-1 有底円筒体成形後の安全弁の形成技術

(1) 実施内容

これまでのプレ実験の結果判明したポイントを反映させた実証試作金型を作製し、安全弁部3分割型の試作品について、深絞り形状および安全弁（薄肉部）の成形研究及び成形後の分析評価を行った。

(2) 結果と考察

【実証試作金型の設計・作製】

1 工程目 ブランク

電池缶を成形するために必要な表面積を有した大きさの材料にブランク抜きする。

2 工程目～7 工程目 絞り

表面めっき層にかかる負担を最大限に軽減した絞り率にて絞り成形する。

8 工程目 成形絞り

しごき成形を行い、めっき工程にて発生するピンホールをつぶし、耐食性を向上させる。この時、金型工具には缶側壁を板厚よりマイナスのクリアランスを持たせる。

9 工程目 開裂部鍛造

プレスダイハイトを制御し開裂部位の薄肉加工を行う。その鍛造加工はニッケルめっき

皮膜を保持するために適切な角度を保持する。

1 0 工程目 外形抜き

電池缶の高さを決める。

1 1 工程目 絞り・成形

この3分割型の形状は下記の特徴をもち、リチウムイオン二次電池ケースとしての機能を備えるように設計した。

・形状及び工程の特徴・

- (1) 缶底部の強度を上げるために逆絞りを行う。
- (2) 缶底の材料方向をどの方向で加工しても安定的に開裂させるために、開裂箇所を3箇所とする。
- (3) 開裂部位の肉厚制御とニッケルめっき皮膜保持のために、成形絞りでのR形状で適切な角度を持った金型工具で加圧する。

【安全弁部形状の評価】

①薄肉部の外面分析

実証試作金型による3分割型の電池ケースの安全弁部の外面について、写真撮影によるマクロ観察および電子顕微鏡(SEM)によるミクロ観察をおこなった。

実験金型による4分割型の電池ケースの安全弁部の外面に比べ、薄肉部の外観は平滑であり、細かなプレス傷が認められる程度である。

薄肉部のSEM像および薄肉部の両端近傍部を拡大したSEM像からは薄肉部の両端近傍部には明瞭な筋状のプレス跡が認められるものの、実験金型による4分割型に比べ、薄肉部は全周にわたり極めて平滑な表面を呈している。

②薄肉部の内面分析

内面の薄肉部の外観は外面と同様に平滑であり、細かなプレス傷が認められる程度であ

る。内面は外面と異なり、薄肉部の全体は一様に平滑であり、外面の薄肉部の両端近傍部で認められた筋状のプレス跡も認められない。

③薄肉部の断面分析

電池ケースの安全弁部の光学顕微鏡写真から、その断面の形状は、実験金型による4分割型の電池ケースの安全弁部の断面とは異なり屈曲が認められず、滑らかに板厚が変化していることが観察される。

④プレス加工による薄肉部の加工硬化

試験の結果、電池ケースの安全弁部にてプレス加工をほとんど受けない部分のビッカース硬さは、119HV(0.1)であるが、板厚の変形が示すようにプレス加工による板厚の変化量が大きくなるにつれて、ビッカース硬さは高くなり、加工硬化によってビッカース硬さは218HV(0.1)まで高くなり、硬化していることがわかる。

なお、実験金型の結果と同じく、この程度の加工硬化は予測しており、当該加工硬化が開裂に与える影響は織り込み済みである。

以上のことから、実験金型の問題点は実証試作金型を用いた加工では解決できた。故に、有底円筒体成形後の安全弁の形成技術は確立できたと言える。

2-3-2 安全弁の動 図 6-14：3分割型の安全弁部のA-A断面

(1) 実施内容

実証試作金型を用いて製作した安全弁部3分割型の電池ケースの内部圧力と肉厚の関係について検討するため、開裂試験装置を用いて分析・評価を行った。

(2) 結果と考察

3分割型での開裂試験の結果からは、肉厚と開裂圧力との間には比例関係が見られるが、若干開裂圧力に「ばらつき」が生じていることがわかる。

この「ばらつき」に関して理論的に分析してみたい。安全弁部の開裂の仕組みは後述する有限要素法による応力解析によると、次のように考えられる。

内部圧力が高まると円筒形底部の中心に応力が集中するため、底部を持ち上げようとする力が強く働き、この底部を持ち上げようとする力は引っ張り力となって缶底を膨らませる。その引張力の違いが薄肉部影響し、開裂の「ばらつき」を生んでいる。

このように、肉厚と開裂圧の単純な比例関係を見ているだけでは、開裂圧のコントロールは難しいが、薄肉部の肉厚が 0.07mm~0.1mm 程度であるときは、引張力による影響を受けても、薄肉部は 3.0MPa 以下では開裂しないことが実験の結果、実証できた。

また、開裂圧力は 3.8MPa の上下 0.2MPa の範囲内に収まっており、肉厚制御技術は目標値に達している。

2-3-3 安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術

(1) 実施内容

- ①実証試作金型を用いたプレス加工後の試作品の層厚と比較するため、プレス前のプレめっき鋼板についてニッケルめっき層の評価を実施した。
- ②実証試作金型を用いて製作した、安全弁部 3 分割型の試作品が当初目標を達成する皮膜厚を確保しているかどうかを研究するために、薄肉部の分析・評価を行った。
- ③プレめっき鋼板自体、安全弁部 3 分割型の試作品及び既存の後めっきを施した電池ケース（比較用）に対して塩水噴霧試験による耐食性の評価を行った。

(2) 結果と考察

①ニッケルめっき鋼板の断面のニッケルめっき層の評価

薄肉部の光学顕微鏡による金属組織の拡大写真ではニッケルめっき皮膜が目視で確認でき、エネルギー分散型の元素検出器(EDS)を備えた電子顕微鏡によって線分析をおこなった結果、Ni および Fe のラインプロファイルから表層のニッケルが母材に 2 μ m ~ 3 μ m 拡散していることを示唆していた。これは鋼板にニッケルめっきを施した後に加熱処理をおこなっていることからニッケルの鋼板への熱拡散を示す結果と思われる。

② 3 分割型の薄肉部の断面のめっき層の評価

実証試作金型による 3 分割型の電池ケースの安全弁各部の光学顕微鏡による金属組織写真からは、プレス加工による変形の影響をほとんど受けていない部分では、3 μ m ~ 5 μ m

程度の均一なニッケルめっき層が明瞭に確認できる。またプレス加工による変形にもな
ってニッケルめっき層の欠陥もなく一様に変形を受け、めっき層の厚さが $2\mu\text{m}$ 程度とな
っていることがわかる。

しかしながら、ニッケルめっきの一部欠損箇所やピンホールと思われる欠陥箇所も見受
けられ、プレス加工によって最も肉厚の薄い部分では、一部に $0.5\mu\text{m}$ 程度のニッケルめ
っき層の残存が見られるものの、明瞭で均一なニッケルめっき層は確認できなかった。

③耐食性の評価

<ニッケルめっき鋼板の塩水噴霧試験>

試験条件は JIS Z 2371 に準拠し、試験時間は 4 時間とした。塩水噴霧試験後のニッケ
ルめっき鋼板の 2~3 箇所にめっきのピンホールと推察される部分から発錆が認められた
ものの、ほぼ均一にニッケルめっきが施されていることがわかった。

<3 分割型電池ケースの塩水噴霧試験>

3 分割型の電池ケースの開口端を下向きにケースを立てて設置し、試験時間は 4 時間と
した。結果として電池ケースの円筒部に比べ、明らかに閉口端である薄肉部の多く発錆が
見られた。

このことは、薄肉部の凹部に塩水溜まりが生じたことによるものと考えられる。

そこで、電池ケースを軸方向に半割に切断し、切断により露出した鋼板からの発錆を切
断面に樹脂を塗布して覆うことで抑止し、なおかつ水平面と切断面とのなす角を JIS Z
2371 に規定されている 75 度とほぼ同じ角度になるように設置し、薄肉部の凹部に塩水溜
まりが生じないようにして、塩水噴霧試験を行うことがより有効であると思われる。

<プレス加工後にニッケルめっきした既存の電池ケースの塩水噴霧試験>

電池ケースの開口端を下向きにケースを立てて設置したが、この電池ケースの薄肉部は、
凸の形状をしており、塩水溜まりは生じない。なお、試験時間はこれまでと同様に 4 時間
とした。この電池ケースの閉口端である安全弁部の発錆は、6 個中 3 個に認められた。
また、円筒部では 6 個中 2 個に発錆が認められた。このことから、プレス加工後にニッケ

ルめっきを施しても、電池ケースに全く発錆しないというものではなく、めっきのピンホールが存在すると考えられる。

ニッケルめっき鋼板をプレス加工によって成形したのも、プレス加工による成形後にニッケルめっきを施したものと電池ケースの耐食性には、ほとんどその差が認められないことから、ニッケルめっき鋼板をプレス加工して電池ケースに成形する工程は、耐食性の観点からも十分にその耐食性を確保できる製造方法であると考えられる。しかも、この製造方法による電池ケース製造のリードタイムの短縮や製造コストの低減というおおきなメリットのある製造方法であり、この製造方法は、実用化が十分に期待できる方法であることがわかった。

以上のことは、実証試作金型を用いて製作した安全弁部3分割型のプレめっき鋼板を用いた電池ケースが既存品と同程度のニッケルめっき皮膜が確保されており、かつ耐食性は後めっきケース（既存品）と同等の性能をもつことを示している。

ちなみに、安全弁部3分割型の電池ケースの測定結果では $0.5\mu\text{m}$ のニッケルめっき皮膜が確認でき、当初目標であったプレス成形後の厚み $0.4\mu\text{m}$ 以上という数値を達成できた。しかし、一様なめっき状態は確認できなかったため、今後解決していくべき課題である。

第3章 まとめ

ハイブリッド車（HEV）や電気自動車（EV）の性能を決める上で、最も重要な要素が二次電池である。その二次電池の中でもリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が一番高く効率がよい。また、早晚石油資源が枯渇することもわかっている。合わせて、地球温暖化問題もあり、二次電池の性能を上げること、二次電池のコストを下げることは世界的な急務となっている。

そのような状況の中で、今回の研究開発により日本におけるリチウムイオン二次電池のコストが下がれば、日本の国際競争力の強化につながる。

本研究開発で取り組んだテーマは、一刻も早く実現しなければならない技術の一つである。

3-1 研究成果

本研究開発で取り組んだリチウムイオン二次電池の電池ケースの安全弁部の製法として、ニッケルめっき鋼板の特定の部位を打撃して肉厚を減少させ（打撃法）、規定の内部圧力でその部位が開裂作動するプレス成形技術を確立することにある。

今回の研究開発では、実施計画で当初設定した3つの目標に対して、以下のような結果を得ることができた。また、その研究方法は「1-3 研究開発の技術」で述べた通りである。本成果を得るために行った研究開発内容について、詳細は第2章以下に述べた通りである。

【1】有底円筒体成形後の安全弁の形成技術の開発

目標値 3MPa では破断しない安全弁の形成

結果 3MPa 以上の圧力で開裂することを確認

その多くが、3.8MPa±0.2MPa の範囲内で開裂

【2】安全弁の動作レンジの見極めとその部位の肉厚制御技術

目標値 T=0.5mm に対して D=0.07mm

(T：ニッケルめっき鋼板厚み D：新安全弁部鋼板厚み)

結果 T=0.5mm を可變的に D=0.07mm～0.10mm まで制御可能となった。

【3】安全弁の耐食性とその部位のニッケルめっき皮膜の確保技術

目標値 ニッケルめっき皮膜の厚み

成形前 2.0 μm に対して

成形後最小厚み 0.4 μm 以上

結果 ニッケルめっき皮膜の成形後の最小厚み 0.5 μm

3-2 今後の課題

ニッケルめっき鋼板を用いたリチウムイオン二次電池ケースの開発は概ね成功した。しかし、今回の研究開発の過程で新たな課題も浮かびあがってきた。

従来の金型技術においては、「金型工具は動くモノ」という前提で金型の製作を行ってきた。当然、今回の研究開発における実証試験金型も同様の考え方のもとで製作を行った。しかし、今回の研究開発では $0.1\mu\text{m}$ なるオーダーでの加工精度が要求され、金型工具の動き、例えば 0.05mm や 0.01mm のクリアランスがその精度を著しく損なうことがわかった。すなわち、「金型工具は動くモノ」という考え方自体が、精度追求を阻害する要因となることがわかった。

それを確立するためには、「動かない金型工具」という考え方で金型の製作を行わなければならない。このことは、金型製作において従来の発想をやめ、新たな発想で研究開発を行う必要があるということを示している。

今後、予想されるリチウムイオン二次電池の爆発的需要に対応するには、安定した電池ケースを安定的に供給する必要がある。そのためには、「動かない金型」という新しい発想で製作された金型で安定的に電池ケースを製造することが肝要である。

また、今回の研究開発で新たな課題として金型の座屈の問題がある。鍛造工程では想像以上の加圧力がかかるため、超硬工具をもってしても座屈現象が発生した。いかなる金型にも座屈現象は現れる。しかし、今回の工法は μm のオーダーで成形品をコントロールする必要があるため、今後は座屈現象が現れにくい金型設計を研究する必要がある。

3-3 今後の展開

今回の研究開発は丸型電池缶にターゲットを絞って開発した。しかし、電池メーカー各社の開発は角型電池缶にシフトをしていくと思われる。

今回は丸型電池缶では一応の成果を見た。しかし、今後の動向を考えると、角型電池缶で新技術を開発することが「プレめっき鋼板による電池缶」のメリットをより多く提供でき、また、日本の国際競争力を高めるきっかけとなる。

写真資料

I. 研究開発に用いる主な設備

① 300トンサーボプレス機



② 実証試作金型

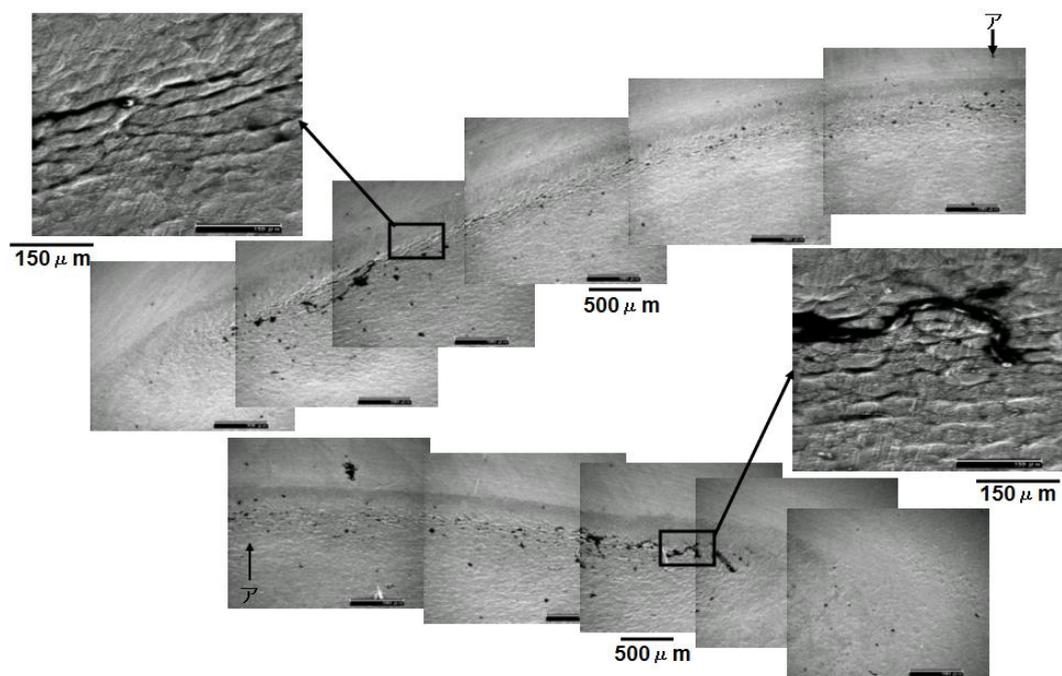


③ 開裂試験装置

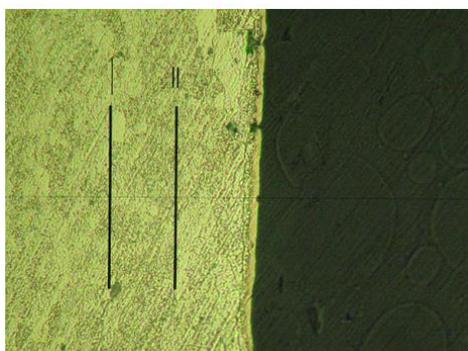


II. 画像

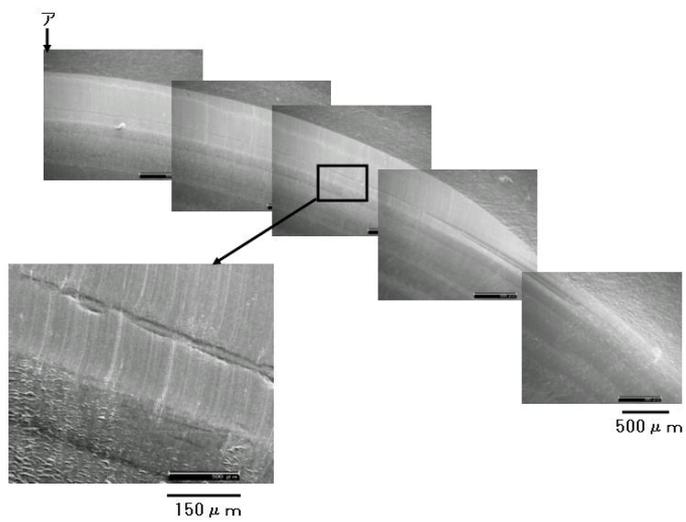
① 4分割型の安全弁部のSEM像（外面）



② ニッケルめっき鋼板のニッケルめっき層の拡大画像



③ 3分割型の安全弁部のSEM像（外面）



④ 3分割型の安全弁部のSEM像（内面）

