

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「高張力鋼板による防爆安全弁付大容量Liイオン2次電池缶の
成形技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成24年12月

委託者 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 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1) 研究開発の背景(自動車に関する事項)	1
(2) 研究の目的及び目標	7
1-2 研究体制	9
・ 研究組織	9
・ 管理体制	9
・ 研究者	10
・ 協力者	10
1-3 当該研究開発の連絡窓口	10
第2章 本論	11
2-1 防爆安全弁成形技術の開発	11
2-2 440MPa 級高張力鋼板を用いた角型電池缶の開発	13
2-3 角型電池缶の溶接技術の開発	16
2-4 Ni めっき法の検討及び評価技術の確立	20
2-5 Li イオン2次電池缶としての評価技術の確立	21
第3章 総括	22
3-1 研究開発成果	22
3-2 今後の研究開発について	23
3-3 研究開発後の事業化展開	23

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景(自動車に関する事項)

ハイブリッドカー (HEV) やプラグインハイブリッド (PHEV) 及び電気自動車 (EV) などの「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、小型で大容量の 2 次電池の搭載が不可欠となってきた。その中でも、Li イオン 2 次電池 (LIB) は軽量かつ高エネルギーが特徴で、同エネルギーでの比較で体積・重量は Ni 水素 2 次電池の約 2 分の 1、鉛蓄電池の約 3 分の 1 である。また、エネルギー出力あたりのコストは Ni 水素 2 次電池に比べ 20% から 80% 低くなる。そのため、Li イオン 2 次電池は次世代エコカーの主流になると期待されている。それに伴い、長距離走行のために 2 次電池としての Li イオン 2 次電池の高性能化と低コスト化の必要性が益々高まっている。

Li イオン 2 次電池缶の形状については、円筒型、角型、ラミネート型の 3 種類が実用化されている。その主な特徴を表 1-1 に示す。

表 1-1 Li イオン 2 次電池の形状による特徴

	利点	欠点
円筒型	一般的な形状・構造で製造が容易 内圧に強い かしめ封止構造が可能	スペース効率が低い 冷却効率が低い 防爆安全弁が必要
角型	スペース効率高い 冷却効率高い 電池システムへの取付が容易	ラミネート型より重い 防爆安全弁が必要
ラミネート型	シンプルな構造で製造容易 部品点数が少ない 軽量	封止構造の長期信頼性に欠ける 膨張・破裂しやすい 支持構造が必要

ノートパソコンなどに用いられる Li イオン 2 次電池は、円筒型が主に採用されている。円筒型は表 1-1 に示すとおり、内部圧力の上昇に対して強度がある。また、端部をカシメによって封止できるため溶接が不要である。しかし、HEV では電池セルを 50 個から 100 個を搭載する必要がある。そのため、多数の電池セルを組み合わせる場合、円筒型セルでは隙間ができ、スペース効率が低く、また、冷却効率も低い。

上記の理由から、現在、車載用の Li イオン 2 次電池は、角型缶が主流になりつつある。しかし、角型電池缶にはその他の課題もある。そのひとつは、外形寸法に比べ内部容積の小さいことである。二つ目は現在の製造方法では電池缶の大型化が図れないことである。車載用のみならず、住宅などに展開される、いわゆるスマートグリッド技術を構成するインフラに適用する上で、Li イオン 2 次電池の大型化はスマートグリッド技術の高度化のひとつの有効な手段となる。

本研究では、現在、Al にて製造されている角型 Li イオン 2 次電池缶を、440MPa 級高張力鋼板を用いて製造することにより強度を担保した上で、電池缶の薄肉化を図り、これらの課題を解決する技術を開発する。

ところで、高張力鋼板は普通鋼板よりも引張強度を向上させた鋼板である。一般に鋼板は強度が高まると延性及び成形性が低下する傾向にある。そのため、プレス成形した際、割れなどの成形不良が発生しやすく、成形加工技術の開発も重要な課題となっている。このため、鋼板メーカーは様々な高張力鋼板の成形方法を開発している。

例えば、JFE スチールはプレス加工技術 JIM-Form を開発している。JIM-Form は、サーボプレスを用いて高張力鋼板の成形過程でのワークと金型間の摺動挙動を適正化することで、過大なプレス荷重がかからないように成形時のストロークを制御しながら加工する方法である。また、住友金属工業は高圧液体によって高張力鋼板を塑性変形させるハイドロフォーミング技術による成形方法を開発している。

高張力鋼板のプレス成形における課題として、スプリングバックの問題もある。鋼板が高強度化すると、弾性回復力も大きくなる。すると、プレス成形後にスプリングバックが起これ、成形品の精度を狂わせる。このため、温間プレス成形法やサーボプレスを用いた決め押しによるスプリングバック低減法が開発されている。

本研究開発では、このように難加工性鋼板である 440MPa 級高張力鋼板を用いて、角型 Li イオン 2 次電池缶を製造する技術を研究開発する。高張力鋼板を成形する技術を開発するポイントは2つある。

一つ目は、成形する工程数を可能な限り削減することである。一般に工程数が多くなると金属ストレスによる加工硬化やクラックが発生しやすくなる。高張力鋼板では、特にこの傾向が顕著になる。

二つ目は、成形時の熱を出来る限り保持できるような工程設計にすることである。成形時の熱を保持することで、温間成形に近い成形法となる。そうすることにより、成形品のクラックの発生を抑え、また、高い精度を得ることができる。

本研究では、上記2点を解決するための技術を開発する。

次に、図 1-1 に角型電池缶による Li イオン 2 次電池を示す。



図 1-1 車載用角型 Li イオン 2 次電池

図 1-2 に車載用円筒型 Li イオン 2 次電池セルを示す。



図 1-2 車載用円筒型リチウムイオン 2 次電池

図 1-2 において円筒缶の Li イオン 2 次電池 1 つが 1 セルである。これを並列並びに直列に配置して、Li イオン 2 次電池モジュールを構成する。Li イオン 2 次電池缶は負極端

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（ただし、角型 Li イオン 2 次電池缶では、電池缶の素材が Al の場合、極性が逆となり電池缶が正極となる）。このため、その電池缶は強度と耐久性が要求されるプレス部品である。また、Li イオン 2 次電池缶には、内圧が急上昇した場合に備えて、内部に発生したガスを薄肉部の開裂により逃がす防爆安全弁が設けられ、電池の安全性を確保している。これは 2 次安全弁と呼ばれ、電池蓋には別に 1 次安全弁が設けられている。

ここで、車載用角型 Li イオン 2 次電池について考えてみる。モデルとして、表 1-2 のような角型電池缶を考える。角型電池缶においての一般的な素材は Al である。Al は強度が低いので、角型電池缶を構成する Al 材の板厚は 2mm 程度となっている。

表 1-2 角型電池缶のモデル

角型電池缶外形寸法			
縦(mm)	横(mm)	高さ(mm)	体積(cm ³)
120	20	90	216

電池缶の Al 材による板厚が 2mm ということを考慮すると、電池缶の内部寸法は表 1-3 のようになる。

表 1-3 Al 材での角型電池缶の内部容積

角型電池缶内部寸法(板厚2.0mm)			
縦(mm)	横(mm)	高さ(mm)	体積(cm ³)
116	16	88	163

ここで、表 1-2 から角型電池缶の外形寸法での体積は 216 cm³であることがわかる。また、板厚 2mm での角型電池缶の内部容積は 163 cm³であることが表 1-3 よりわかる。この表 1-2 と表 1-3 の結果をまとめたものを表 1-4 に示す。

表 1-4 Al 材での角型電池缶の体積減損率

Al材 板厚2mm			
外形体積	内部容積	減損体積	減損率
216cm ³	163cm ³	53cm ³	25%

表 1-4 からわかる通り、角型電池缶の素材として Al 材を用いると、電池缶としての有効容積は電池缶自体の体積の 75%にとどまる。車載用 Li イオン 2 次電池として考えた場合、自動車には搭載場所の制限があるため、今後の車載用 Li イオン 2 次電池の能力向上をはかるためには、その有効容積が 100%に近いことが望ましい。

そこで、引張強度の異なる各種材料につき以下に比較検討した。Al 材には深絞り成形

に適した A3003-O 材を利用するとする。一般に普通鋼の引張強度は 270MPa であり、Al (A3003-O) の引張強度は 110MPa である。それらをまとめたものを表 1-5 に示す。

表 1-5 各種金属の材料特性

	比強度	引張強度	比重
高張力鋼板	5.4	440(MPa)	7.85(g/cm ³)
普通鋼	5.4	270(MPa)	7.85(g/cm ³)
Al (A3003-O)	11.5	110(MPa)	2.72(g/cm ³)

表 1-5 からわかる通り、440MPa 級高張力鋼板は Al の 4 倍の引張強度をもっている。ここで、引張強度は単位面積当たりの強度で表す。すなわち、440MPa 級高張力鋼板を用いると、Al 材と同等の耐荷重を実現しようとする場合、Al 材を用いる場合の 25%の断面積ですむ。断面積での比較で 25%であることから、基本的には板厚は 4 の平方根の逆数である 50%ですむこととなる。ただし、今回のモデルは角型電池缶を想定しているため、一辺の長さは固定と考えることができる。このことから、440MPa 級高張力鋼板を用いた場合、Al と同等の引張強度を実現しようとした場合、図 1-3 に示す通り、Al を使用した場合に比べ 25%の板厚で可能となる。

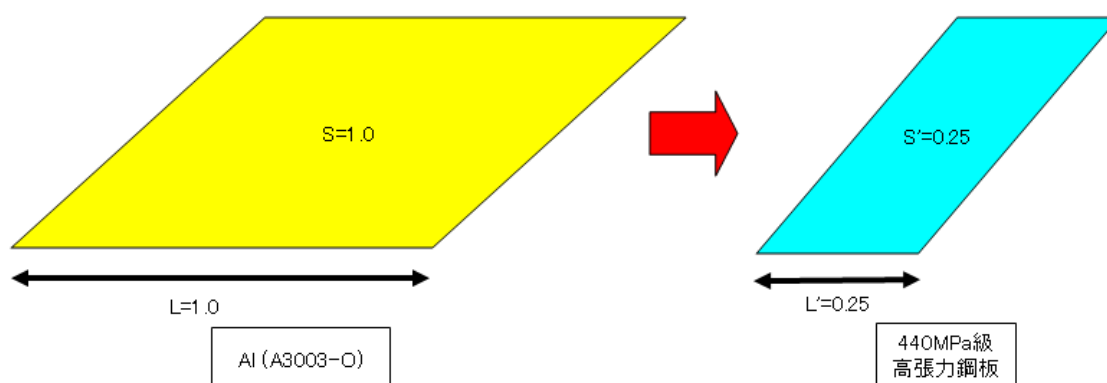


図 1-3 Al 材と高張力鋼板との同引張強度における断面積

このことから、Al 材において 2mm の板厚は、440MPa 級の高張力鋼板を使用すれば 2mm の 25%である 0.5mm で可能であることを表している。すなわち、440MPa 級の高張力鋼板を角型電池缶に適用すれば、板厚 0.5mm で電池缶を製造することができる。その際の内部容積を表 1-6 に示す。

表 1-6 440MPa 級高張力鋼板での角型電池缶の内部容積

角型電池缶内部寸法(板厚0.5mm)			
縦(mm)	横(mm)	高さ(mm)	体積(cm ³)
119	19	90	202

表1-6 より板厚0.5mmの角型電池缶においての内部容積は202 cm³であることがわかる。表1-2 と表1-6 をまとめた結果を表1-7 に示す。

表1-7 440MPa 級高張力鋼板での角型電池缶の体積減損率

440MPa級高張力鋼板 板厚0.5mm			
外形体積	内部容積	減損体積	減損率
216cm ³	202cm ³	14cm ³	6%

高張力鋼板を用いると、角型Li イオン2次電池の有効容積は94%に高まることが表1-7 からわかる。これは角型電池缶の素材に440MPa 級高張力鋼板を用いると、Al 材を用いるのに比べ、電池缶の有効容積が19%も改善することを示している。すなわち、高張力鋼板を用いれば、外形体積は変化せずに電池容量が19%高まる。または、同容量でコンパクトな角型電池ができることを表している。この440MPa 級高張力鋼板を角型Li イオン2次電池缶に使用するためには、角型に深絞り成形を行う必要がある。しかし、鋼板は高強度になると成形性が低下する傾向があり、440MPa 級高張力鋼板は難成形材に分類される。そこで、440MPa 級高張力鋼板を用いて角型電池缶を製造する方法を考える。

まず、角型電池缶を図1-4のように2分割し、それぞれで高張力鋼板を深絞り成形する。

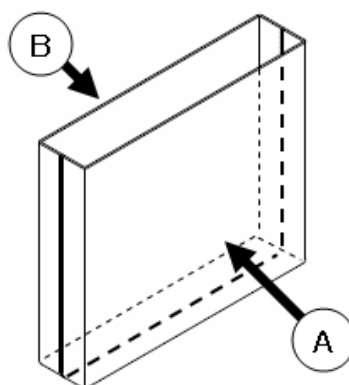


図1-4 角型電池缶の2分割

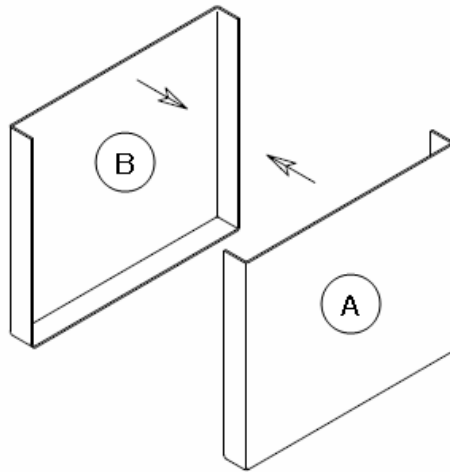


図 1-5 高張力鋼板を用いた角型深絞り成形品の接合方向

図 1-4 の A 部品と B 部品は同形である。また、図 1-4 において太い実線と太い点線はそれぞれの端面となる。その接合方向の概略を図 1-5 に示す。図 1-5 に示すように、A 部品と B 部品をレーザーで溶接し角型電池缶とする。

しかし、この角型電池缶は、高張力鋼板により作られているために極めて低い耐食性しか持たない。そこで、この角型電池缶に、耐酸化性、耐食性に優れた特性を有する Ni めっきを施し、角型 Li イオン 2 次電池缶を完成させる。

一方、440MPa 級高張力鋼板を一気に角型電池缶に深絞りする方法もある。この方法は、レーザーで溶接する必要はない。しかし、角型電池缶の板厚が部位により変化することと合わせて、材料歩留まりが悪いことが欠点である。いずれにしても、440MPa 級高張力鋼板を角型に深絞り成形を行うことは容易なことではないが、レーザー溶接を省略できることは、コスト面で大きなメリットがある。

ところで、Ni めっきについては被めっき物の形状により、めっき皮膜の安定性に問題がでる。特に有底円筒体に代表される電池缶においては、電池缶の内面の Ni めっきが安定しない。そのため、現在は、特開 2007-277634 に示されるような Ni めっき装置を用いて Ni めっきを施している。しかし、Ni めっきに非常に時間すなわちコストがかかるという問題がある。そこで、平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業では、円筒型 Li イオン 2 次電池缶の Ni めっき鋼板を用いた一体プレス形成技術の研究開発を行った。その目的はあらかじめ Ni めっきを施したプレめっき鋼板を円筒型 Li イオン 2 次電池缶として一体成形することにより、後めっき工程を省略し、低コスト化及び短納期化を図ることであった。

今回の角型 Li イオン 2 次電池缶においても、円筒型 Li イオン 2 次電池缶と事情はよく似ている。そこで、3 種類の Ni めっきの方法を研究する。1 つ目は、角型電池缶を成形・溶接した後に、Ni めっきを施す方法である。この方法は角型電池缶の内面の Ni めっきについて課題がある。2 つ目は、図 1-4 に示す A 部品及び B 部品をそれぞれ単独で、Ni めっきを施す方法である。ただし、接合にレーザー溶接を用いるので、接合部の耐食性については課題がある。3 つ目は、Ni めっきをあらかじめ施した 440MPa 級高張力鋼板を用いて角型 Li イオン 2 次電池缶を製造する方法である。この方法も 2 つ目の方法と同様、レーザー溶接を行う製造法であるので、接合部の耐食性については課題がある。本研究で

開発する Li イオン 2 次電池缶の耐食性については、上記 3 点の研究を行う。

また、本研究は Li イオン 2 次電池缶の開発であることから、前段で述べた通り、開発する電池缶には防爆安全弁を備える必要がある。その防爆安全弁の技術は平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業により一定の技術成果を得ている。そのため、本研究開発では、その技術を応用して、角型 Li イオン 2 次電池缶にも適用する技術を開発する。ただし、薄肉部を防爆安全弁として用いる際に以下の課題がある。

円筒型 Li イオン 2 次電池缶の 2 次防爆安全弁機能としては、内部圧力が $4.25\text{MPa} \pm 0.25\text{MPa}$ で防爆安全弁が開裂することが必須条件となっている。言い換えると、 $4.0\text{MPa} \sim 4.5\text{MPa}$ の範囲内(レンジ 0.5MPa)で開裂させるということである。しかし、今後の車載用 Li イオン 2 次電池の安全性を考えると、例えば $\pm 0.2\text{MPa}$ というような、より一層狭い範囲内での開裂精度が求められることが予想される。

今後、予想される狭い範囲内での開裂条件を満たすためには、精密な金型加工技術をいかに構築するかということに関わる。平成 21 年度戦略的基盤技術高度化支援事業により研究開発した円筒型 Li イオン 2 次電池缶の技術開発によれば、 0.5MPa に相当する肉厚は 0.015mm ($15\mu\text{m}$) である。すなわち、今後の技術展開として 0.1MPa 単位でコントロールを行う必要があるとき、上記の条件が比例するとするならば、肉厚のコントロールは $3\mu\text{m}$ 単位で行わなければならない。しかし、一般的に金型のクリアランスは板厚の $5\% \sim 10\%$ といわれている。円筒型 Li イオン 2 次電池缶の開発において使用した Ni めっき鋼板の板厚は 0.5mm である。すなわち、金型のクリアランスは 0.025mm ($25\mu\text{m}$) $\sim 0.05\text{mm}$ ($50\mu\text{m}$) となる。金型の構造上、金型のクリアランスは、金型のガタつきをもたらす。したがって、 $3\mu\text{m}$ 単位の肉厚のコントロールを行う際、 $25\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の金型のガタつきがあつては、到底、肉厚を精密にコントロールできない。また、薄肉化の工程は減肉を伴う鍛造工程であるため、金型工具が座屈しやすい。その座屈現象が、肉厚の精密なコントロールを乱す原因ともなる。しかし、その金型構造におけるクリアランスや座屈などに起因する問題の解消を研究開発すれば、Li イオン 2 次電池缶の防爆安全弁としての薄肉部の機能性の向上に資することができる。

次に耐食性の評価についても考慮しなければならない。すなわち、Li イオン 2 次電池缶の表面に施されている Ni めっき皮膜の評価方法も課題となる。新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が、車載用 Li イオン 2 次電池を実用化するにあたっての 2020 年開発目標として定めた指針には、車載用 Li イオン 2 次電池の寿命は 10 年とある。しかし、現在、実用化している車載用 Li イオン 2 次電池は誕生してから、いまだ 10 年を経過しておらず、その Ni めっき皮膜の耐食性に対する評価方法も技術的に定まっていないのが現状である。そのため、電池缶における Ni めっき皮膜の評価技術を研究開発する。

(2) 研究の目的及び目標

【目的】

本研究開発は、次世代エコカーの主流になると期待される車載用角型 Li イオン 2 次電池缶を対象に、その低コスト化、大容量化を目指すことを目的とする。現角型缶は Al にて製造されており、強度を確保するため板厚が 2mm と厚く、そのため内容積が縮小されている。これを解決するため、高張力鋼板(板厚み 0.5mm)を用いた角型缶の製造技術を確立する。

すなわち、 440MPa 級高張力鋼板に代表される高張力鋼板を精密に深絞り成形する技術を確立し、かつ、精密な薄肉部の形成による防爆安全弁を形成する技術を開発する。これ

には、

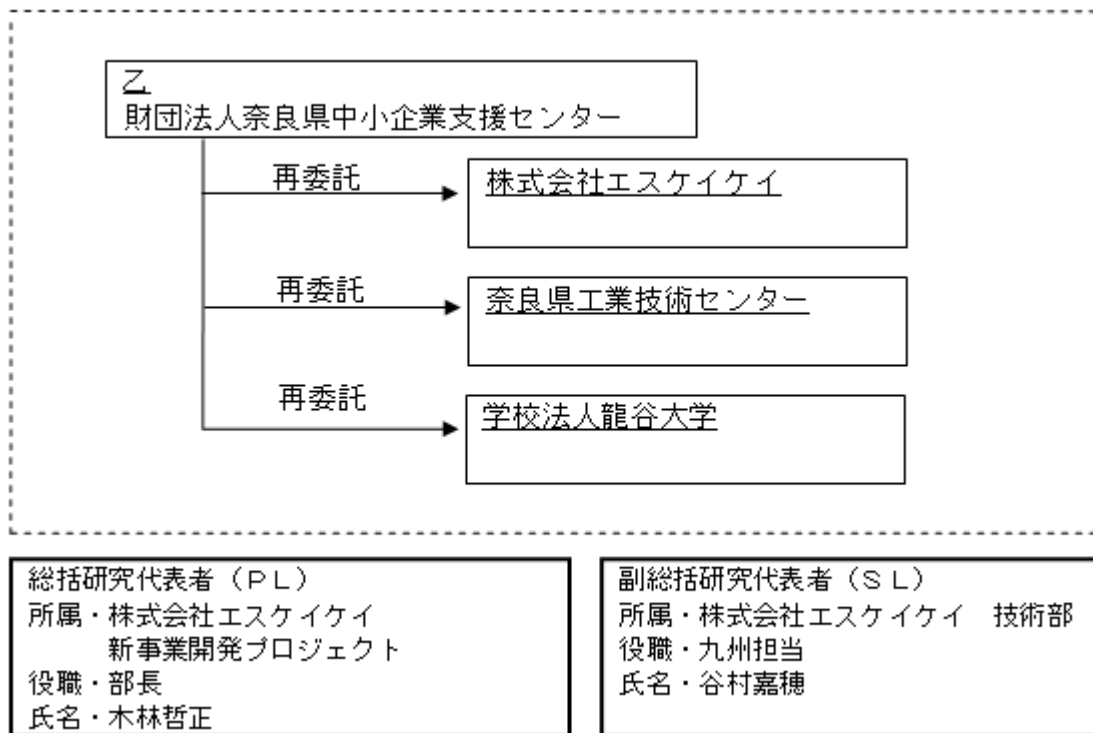
- ・ 絞り成形加工と板鍛造加工とを複合させ、電池缶ないし電池蓋に防爆安全弁を一体成形するプレス加工技術
- ・ サーボプレスの制御機能と金型構造の研究により、板鍛造工程における金型の高耐久性を実現する技術
- ・ 440MPa 級などの高張力鋼板及び Ni めっき付き 440MPa 級などの高張力鋼板の深絞り成形の加工技術
- ・ 安定した量産を行うことの出来る高度トランスファ加工の技術
- ・ 角型電池缶を創成する YAG レーザー溶接技術
- ・ Ni めっき法、及びその評価技術などの技術開発を行う。

【技術的目標】

- 【1】 440MPa 級高張力鋼板の深絞り成形技術の研究開発
(目標) 440MPa 級高張力鋼板の深絞り成形技術の確立
- 【2】 防爆安全弁成形技術の研究開発
(目標) 薄肉部の精度 $\pm 3 \mu\text{m}$
- 【3】 440MPa 級高張力鋼板を用いた角型電池缶の研究開発
(目標) 電池缶の肉厚精度 $\pm 0.05\text{mm}$
- 【4】 角型電池缶を創成する溶接技術の研究開発
(目標) 角型電池缶を創成する YAG レーザー溶接法による溶接技術の確立
- 【5】 Ni めっき法の検討及び評価技術の研究開発
(目標) Ni めっきの精密測定技術の確立
Ni めっきの一様性の評価技術の確立
- 【6】 Li イオン 2 次電池缶としての評価技術の研究開発
(目標) 耐食性 JIS2371 規格に準じて 4 時間の耐食性が確保できる技術の確立
開裂圧力 $4.25\text{MPa} \pm 0.25\text{MPa}$ の範囲内で開裂させることができる技術の確立
評価サンプル N=300 の正規分布において上記の範囲内に収まる技術の確立
電池缶変位量 2mm 以内

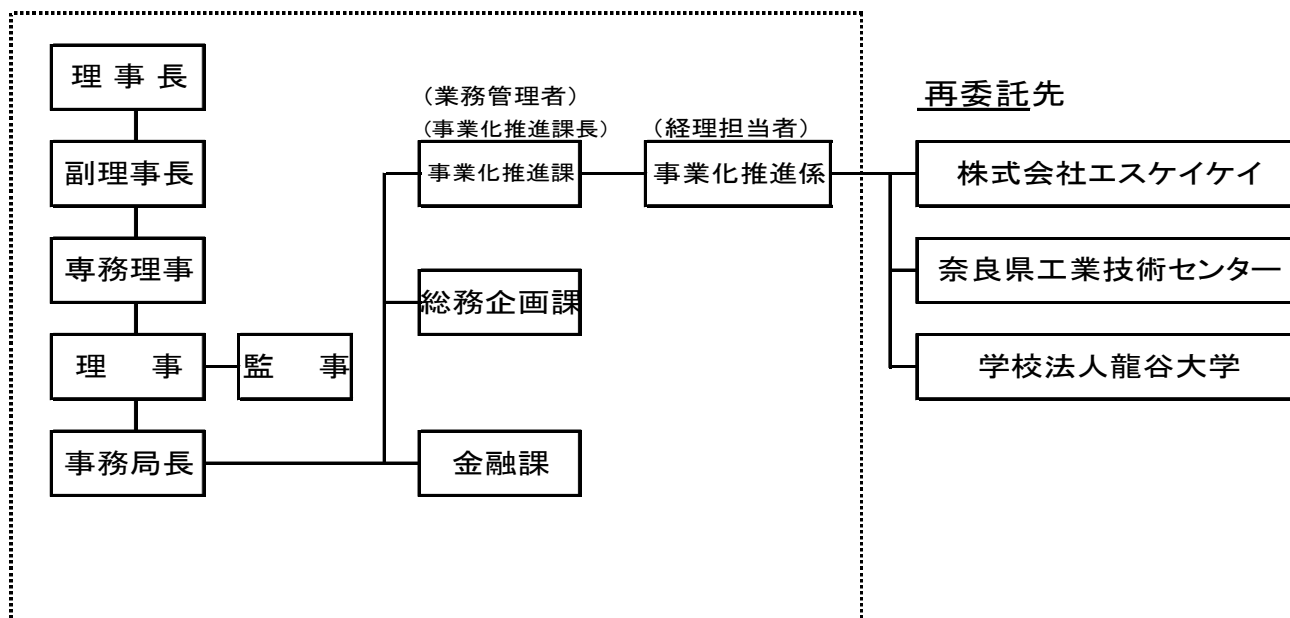
1-2 研究体制

【研究組織】



【管理体制】

① 管理法人 財団法人奈良県中小企業支援センター



②再委託先

【研究者】

株式会社エスケイケイ

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
木林 哲正	新事業開発プロジェクト 部長	②③④⑤⑥
谷村 嘉穂	技術部 九州担当	②③④⑤⑥
川本 達也	技術部 次長	②③④⑤⑥
中南 文良	製造部 担当課長	②③④⑤⑥
山本 賢	品質管理部 部長	②③④⑤⑥
蓮本 賢一	営業開発部 部長	②③④⑤⑥
小早川 貴司	製造部 生産技術課長	②③④⑤⑥

学校法人 龍谷大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
森 正和	理工学部 機械システム工学科講師	②③④⑤⑥

奈良県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
浅野 誠	統括主任研究員	②③④⑤⑥
三木 靖浩	総括研究員	②③④⑤⑥

【協力者】

氏名	所属	備考
鷹屋 毅	中村商事株式会社	アドバイザー

1-3 当該研究開発の連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

財団法人 奈良県中小企業支援センター

〒630-8031 奈良県奈良市柏木町129-1 なら産業活性化プラザ3階

TEL : 0742-36-8312 FAX : 0742-36-4010

担当 : 浅井 保典

【研究開発内容に関すること】

株式会社エスケイケイ

〒630-0142 奈良県生駒市北田原町1786-1

TEL : 0743-79-3033 FAX : 0743-79-2330

担当 : 木林 哲正

E-mail cpj@skknet.co.jp

第2章 本論

2-1 防爆安全弁成形技術の開発

非水電解液二次電池である Li イオン 2 次電池は、過充電や短絡が発生した時に電池内圧が上昇して、極端な場合には、極めて電池内部が高温となり、電池を損傷させるような爆発事故が起きることがある。これを防ぐため、電池内圧が上昇する場合に備えて、Li イオン 2 次電池には内部圧力を解放する内圧開放機構を備える必要がある。この内圧開放機構として従来は、一様な厚さの金属の薄膜等を内圧上昇時に破断させることによって電池内圧を解放する防爆安全弁が使用されていた。

しかしながら、一様な厚さの薄膜では、電池の安全を確保するために必要な破断圧力を確保しようとする、その厚さを非常に薄くしなければならず、組立時等に必要なだけの機械的強度を持たせることが難しくなる問題があった。

このため現在では、比較的厚い金属板に直線状のスコアと呼ばれる彫り込み部を形成し、その上に保護する板を取り付ける二重構造等を採用して、比較的低い開裂圧力と機械的強度とを同時に得ることができる防爆安全弁が実用化されている。

しかしながら、上記の技術では、開裂圧力を極端に低く設定することが難しく、また、構造が非常に複雑になる、という問題がある。特に、比較的大型の角型 Li イオン 2 次電池では、円筒型 Li イオン 2 次電池よりも電池缶の耐圧を高く設定することが困難なので、より低い、一定した開裂圧力を有する防爆安全弁が必要となる。

そこで、本研究開発は上記事案に考慮した上、単純な構造で、低く、一定した開裂圧力で開裂する角型 Li イオン 2 次電池用の防爆安全弁を開発することにした。

上記目的を達成するために本研究開発では、角型の容器形状を有する Li イオン 2 次電池の内圧を開放する防爆安全弁を、Li イオン 2 次電池の封口板となる電池蓋に設けることにした。そして、平成 23 年度はその防爆安全弁の形状について、調査・研究を行い、大形化が用意であり、安定的に開裂し、機械的強度が確保できる形状を決定した。そして、防爆安全弁付電池蓋実証試作金型を製作した。

その特長は、機械的強度を確保するために、スコアと呼ばれる開裂溝を電池蓋に形成している。そして、円盤状の形状を有し、かつ、中心部から 3 方向へ伸びる直線状の彫り込み部を有することを特長とする。

素材は電池缶自体に 620MPa 級 Ni めっき高張力鋼板を用いるため、電池蓋も同素材の鋼鉄系である Ni めっき鋼板を使用している。そして、開裂圧力は、当初 4.25MPa \pm 0.25MPa で開裂することを目標とした。この開裂圧力は、円筒形リチウムイオン電池缶における防爆安全弁（二次安全弁）の開裂圧力である。ただし、角形リチウムイオン電池缶においては、防爆安全弁は電池蓋に設ける一次安全弁のみ使用される。そのため、一次安全弁として作動させるために、開裂圧力は 1.0MPa \sim 2.0MPa 程度に抑えなければならない。

そこで、開裂圧力を安定的に動作させるために何が必要かを調査すること目的に、事前にコンピュータによる有限要素解析によるシミュレーションを行った。有限要素解析ソフト Solid Works を用いた解析モデルの作成方法および解析結果を以下に示す。

まず、防爆安全弁のモデルを作成した。その形状は防爆安全弁の略図を用いた。

次に解析の実施に必要なメッシュ作成を行ったモデルおよび拘束条件および圧力を定義した。

なお、本解析に必要なメッシュは自動作成にて行った。拘束条件は実際の角形電池ケースの耐圧試験と同様とするために、端面を全て完全拘束した。そして、防爆安全弁を導入

した板の下側より圧力を負荷する加圧条件とした。これらの条件下で静解析した。

解析結果より、防爆安全弁を導入した切り欠きの先端部分に降伏応力よりも大きな応力が加わることがわかり、この先端部分から開裂することが予想される。そこで、平成 23 年度に製作した電池蓋実証試作金型を用いた電池蓋の防爆安全弁も外周円と直線の交点から開裂することがわかった。実際の実験結果は後ほど述べる。

次に、防爆安全弁が設計通りに成形されているかどうかを検証するために、防爆安全弁の断面構造の観察および評価を行った。

アイソメット切断機を用いて採取した試料を切断し、圧力弁断面構造を観察するための試料とした。アイソメット切断機は透過型電子顕微鏡用の試料切り出しにも用いられ、低荷重・低速度での試料切断が可能であり、試料に与えるダメージを最小限におさえて切断することができる装置である。

効果的に試料が切断できるよう、アイソメット切断機に取り付けた BN 切断砥石と試料の位置を調整したのち、切断を行った。

切断した試料を簡易研磨し、圧力弁断面構造を実体顕微鏡にて観察した。その結果、観察した領域は、それぞれ他の領域よりも薄板化していることがわかった。

また、観察結果より、圧力弁の平均厚さはそれぞれ 0.11mm、0.13mm、0.11mm であった。よって、圧力弁の中で最も平均厚さが小さい圧力弁がわかった。しかし、最も小さい厚さ部分をさらに拡大して観察すると、極端に薄板化された領域が存在することがわかった。圧力弁断面構造の観察結果より、最も開裂しやすい領域は平均厚さが最も小さい部分であると想定される。

次に、防爆安全弁の断面構造を詳細に観察することを目的として、準備した試料を熱間樹脂埋込および冷間樹脂埋込を行った。

両手法で埋込した試料は、自動研磨装置を用いて鏡面研磨を行った。

上記部分について拡大観察した結果、圧力弁の薄板化している領域が破断している様子が観察された。熱間樹脂埋込は、試料と樹脂を 180℃に加熱しながら、圧力を加えて樹脂埋込を行う手法である。そのため、埋込時に試料に対して圧力が加わり、その圧力によって、薄板化している部分が破断したものと考えられる。

これらの観察結果から、圧力を印加することで破断しやすいのは平均厚さが 0.11mm の領域であることが示唆された。

次に、冷間樹脂埋込による圧力弁断面構造の観察用試料を作成した。

熱間樹脂埋込で作製した試料の観察結果と比較すると、いずれの部分も破断することなく樹脂埋込および研磨が可能であることを確認した。平均厚さが 0.11mm 部分では比較的均一に薄板化がなされていることがわかった。また、一部、比較的均一に薄板化がなされているものの、一部が極端に薄く、また切り欠きが形成されているようにみえる部分があった。切り欠きの形成は応力集中を生じる。切り欠き先端部分の形状によって、印加される応力は大きく異なる。よって、圧力弁においての開裂圧力をなるべく同じにする、もしくはばらつきを小さくするためには、このような極端に薄くなる部分や切り欠きの形成を防ぎ、薄板化する領域では、比較的均一に薄板化がなされる必要がある。

以上から防爆安全弁が設計通りに成形されていることが確認できた。

次に実際に電池蓋実証試作金型を用いて電池蓋の成形を行い、その電池蓋に設けられている防爆安全弁の性能を検証した。

この電池蓋サンプルは 1.78MPa で防爆安全弁が開裂した。そして、先に有限要素解析により計算した結果と防爆安全弁の開裂位置が一致していた。

また、その他のサンプルの開裂試験結果を表 2-1 に示す。

表 2-1 電池蓋の防爆安全弁開裂試験結果

試料No.	開裂圧力(Mpa)	金型ブロック高さ
1	2.19	0.5
2	2.00	0.5
3	2.04	0.5
4	1.89	0.3
5	1.87	0.3
6	1.85	0.3
7	1.99	0.2
8	1.91	0.2
9	1.76	0.2
10	1.78	0.3
11	1.78	0.3
12	1.85	0.3

表 2-1 中の金型ブロックとは金型の上型が下型へ下りる際のストッパーの役割を果しており、この高さが低いほど、防爆安全弁部の薄肉部が薄くなる。ただし、比例的に薄くなるのではなく、様々な係数、例えば鋼板の硬度、靱性や延性などが影響するので、単純にはならない。

しかし、表 2-1 からわかる通り、防爆安全弁の開裂圧力は 2.0MPa±0.25MPa の範囲内にきれいに収まっている。

そのため、防爆安全弁を安定動作させる成形技術の開発に成功したことがわかる。

2-2 440MPa 級高張力鋼板を用いた角型電池缶の開発

角型 Li イオン 2 次電池缶を成形する電池缶実証試作金型を製作して、成形実験を行った。その電池缶実証試作金型の上型組み立て図を図 2-1 に示す。

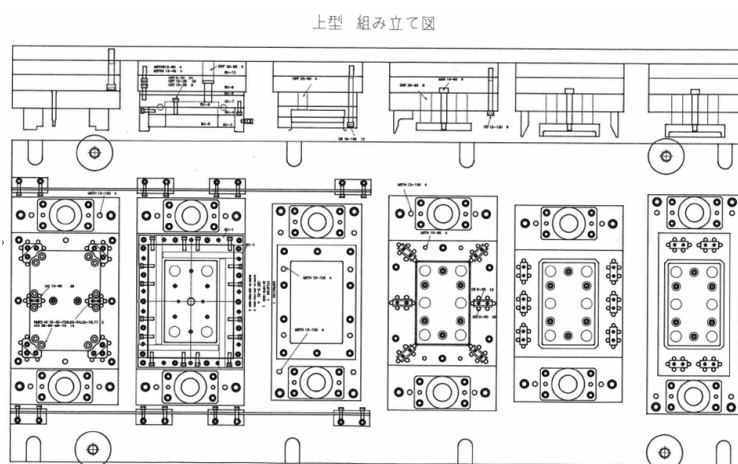


図 2-1 電池缶実証試作金型の上型組み立て図

次に電池缶実証試作金型の下型組み立て図を図 2-2 に示す。

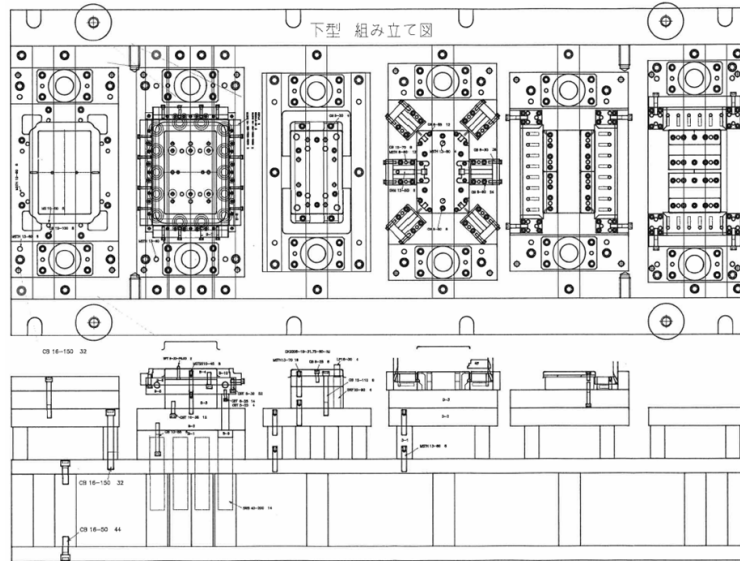


図 2-2 電池缶実証試作金型の下型組み立て図

これらを組み合わせて製作した電池缶実証試作金型の概観を図 2-3 に示す。



図 2-3 電池缶実証試作金型概観写真

また、高張力鋼板を用いた電池缶の成形品に発生した約 1mm 程度のスプリングバック現象を解消するために、金型にスプリングバック矯正機構を設けた。そして、この矯正機構には、カム式の機構を採用した。

カム機構とは、プレス機のスライドの垂直方向の往復運動を、水平方向または斜め方向の往復運動に変化させ、成形品をその方向からも成形しようとする機構のことである。

その結果、スプリングバック量は 0.12mm まで改善された。矯正前の計測では、スプリングバック量が 1.11mm であったので、89%まで改善された。

しかし、電池缶の成形品としては、スプリングバック量は限りなくゼロが理想である。そのため、本年度はスプリングバックの完全解消を目的に、高張力鋼板の直接加熱によるスプリングバック現象の改善に取り組んだ。

その鋼板への直接加熱には通電加熱法を採用した。その概要を説明する。

通電加熱とは鋼板の電気抵抗を利用した加熱方法である。通電加熱では鋼板の両端に電極を設置し電流を流すことで、電気抵抗により生じるジュール熱を利用して加熱すること

ができる。

この原理を用いた装置を導入し、通電加熱装置の出力は DC20V、4000A、80KW で設定を行った。

ただし、通電加熱には大容量の電流を用いるため、少しの抵抗値の違いにより、鋼板が均等に加熱されない課題がある。そのため、矩形の鋼板を通電加熱することが望ましい。例えば、矩形ではなく、断面積が部分によって異なる鋼板の場合、非常に温度分布が偏り、鋼板自体が溶けてしまう場合がある。

また、通電加熱により、ニッケルめっき皮膜の表面が変色してしまう。

鋼板の温度が約 100 度を超えると表面の変色が始まるため、その変色が電池缶としての機能を阻害するかどうかを検証する必要がある。

ニッケルめっき高張力鋼板を温間成形を用いて電池缶に適用するため、様々なニッケルめっき高張力鋼板の温度に対する評価を行った。

通電加熱は、試料に大電流を流すことで試料の抵抗 (R) によるジュール加熱を生じさせることで、従来の加熱方式よりも、より短時間の加熱、冷却が可能になる方法である。本研究開発では、通電加熱を用いることで加工時の形状の凍結性を高め、スプリングバックの抑制に取り組んだ。その結果、上記のようなニッケルめっき高張力鋼板の表面の変色が見られた。そのため、通電加熱が角形電池缶の成形過程に与える影響だけではなく、ニッケルめっきや高張力鋼板の微細組織に与える影響を明らかにする必要がある。そこで、通電加熱前のニッケルめっき高張力鋼板、通電加熱後のニッケルめっき高張力鋼板から試料を採取し、それぞれの断面組織を観察および硬度試験を行った。断面試料の作成方法は、後に述べるような溶接部断面構造の観察用試料の作製と同様の手法を用いた。

熱間樹脂埋込、自動研磨による鏡面研磨および腐食を行った通電加熱前のニッケルめっき高張力鋼板の断面組織を観察した。

金属顕微鏡観察は 50、100、200 倍で実施した。鋼板下部において若干ニッケルめっきの厚さが小さいものの、上部、下部においてもニッケルめっき高張力鋼板の厚みは均一であった。次に通電加熱後 (4000A) のニッケルめっき高張力鋼板の断面組織の観察を行った。金属顕微鏡観察は 50、100、200 倍で実施した。

通電前と比較すると、上部では大きな違いが見られないが、下部ではニッケルめっき層は平滑ではなく、所々に曲率をもった、つまり極小的に変形している様子が観察された。また、通電後は高張力鋼板の組織も変化し、所々微細になっているように見受けられる。上部と下部におけるニッケルめっき層の形状・状態の変化の有無が何に起因しているかは明らかではないが、例えば電流密度の違いによる発熱の違いか、加熱・冷却過程において熱分布が生じたため、熱応力が発生してニッケルめっき層 (もしくは高張力鋼板) が変形して生じたと考えている。通電加熱を用いた熱間成型では、電流密度の制御や冷却過程を詳細に評価するも必要であると考えられる。

また、硬度も測定した。

硬度測定結果より、顕著ではないが、通電加熱による硬度上昇がみられた。また、通電加熱に用いた電流値が高いほど、硬度が上昇する傾向もみられた。これは、通電後の断面組織の変化と対応していると考えている。

次にこの変色が発生している部分に対して EDS による元素分析を行った。

通電加熱試験後の、ニッケルめっき高張力鋼板の上面と下面における組成分析 (EDS) を行った。

本観察領域において、鉄 (Fe) とニッケル (Ni)、酸素 (O) の存在状況を面分析より評

価した。ニッケルめっき高張力鋼板上面では、比較的厚く均一な、ニッケルリッチの領域が存在すること、鉄-ニッケルの拡散層が存在することがわかる。一方で、ニッケルめっき高張力鋼板下面では上面と比較すると、厚みが小さく、不均質なニッケルリッチの領域が存在すること、鉄-ニッケルの拡散層の厚みも不均質になっており、試料の最表面付近まで拡散層が存在するようになっていることがわかった。このようなニッケルめっき層の違いが元々のニッケルめっき鋼板の違いなのか、通電加熱の状態によるものかを明らかにすることで、より精度の高い通電加熱を行うことができると考えている。

また、通電加熱された鋼板表面の評価を行うために、二次電子像 (SEI) と反射電子像 (BEI) を用いて観察を行った。

SEI 観察の結果、変色した鋼板は表面に凹凸がみえることがわかった。また、BEI 観察の結果、変色した鋼板と変色していない鋼板では、組成の違いはほとんどないが、変色している鋼板には若干粒界が見えるような傾向が出ている。

続いて、鋼板表面の酸化物を確認するために EDS 分析を行った。

EDS 分析の結果を見ると、表面組成や EDS レベルでは酸素の量に大きな違いはないということがわかる。すなわち、変色領域は極端な酸化は起こっていないということになる。

これらのことから、通電加熱されたニッケルめっき高張力鋼板の変色した部分は狂句短な酸化反応をしたのではなく、通電加熱により表面粗さが粗くなったことにより生じていることが考えられる。

すなわち、通電過熱により変色している鋼板は変色していない鋼板と比較して、使用上問題はないと考えられる。

次に通電加熱により解消するスプリングバック量の効果検証を行った。

検証の結果、温度が 1000 度近くなると、ほぼスプリングバックがなくなることがわかった。

従って、通電加熱による高張力鋼板の温間成形法は極めて形状凍結性に優れていることが実証でき、ニッケルめっき高張力鋼板を用いた電池缶の成形の技術開発に成功した。

2-3 角型電池缶の溶接技術の開発

(1) YAG レーザー溶接法の検討及び評価

本研究開発は、高張力鋼板を電池缶形状に成形し、その成形品を YAG レーザー溶接法により突き合わせ接合することによって、電池缶を創製するものである。

その YAG レーザー溶接機を図 2-4 に示す。



図 2-4 YAG レーザー溶接ロボット全景

本研究開発の目的のひとつは実際に YAG レーザー溶接により創製したリチウムイオン電池缶の YAG レーザー溶接技術の高度化である。そのために、YAG レーザー溶接を行って製作を行った電池缶の詳細な分析を行った。

まず、YAG レーザー溶接したニッケルめっき高張力鋼板試験片(溶接継手)の強度評価を行った。

そのために、インストロン社製 5565 型機械的強度測定装置を用いて、JIS Z3121(突合せ溶接継手の引張試験方法)に準拠し、引張速度 5mm/min、標線間距離 50mm で、YAG レーザー溶接したニッケルめっき高張力鋼板試験片の引張強度試験を行った。レーザー出力を 1.3kW および 1.4kW とした場合の試験片(5号試験片)の伸びと引張応力との関係を調べた。

また、用いた試験片の最大引張応力値や破断応力値も測定した。

いずれの試験片においても最大引張応力は約 600MPa である。しかしながら、破断応力値は、レーザー出力 1.4kW で突合せ溶接した試験片よりもレーザー出力 1.3kW で突合せ溶接した試験片の方が僅かながら大きくなっていることがわかる。また、いずれの試験片も母材部分で破断しており、破断時の試験片の伸びもいずれも 23% である。したがって、各試験片の破断応力の違いは、高張力鋼板の母材の金属組織の僅かな違いによるものと考えられる。

次にインストロン社製 5565 型機械的強度測定装置を用いて、JIS Z3122(突合せ溶接継手の曲げ試験方法)に準拠し、曲げ半径 7mm で、YAG レーザー溶接したニッケルめっき高張力鋼板試験片の表曲げ試験および裏曲げ試験を行った。レーザー出力を 1.3kW および 1.4kW とした場合の試験片の変位と曲げ荷重との関係を調べた。

いずれの試験片においても最大曲げ荷重は約 145N であり、溶接金属部やその周辺に形成される熱影響部(HAZ)には割れを認めることができなかった。

次に曲げ試験後の溶接金属周辺の X 線透視画像を分析した。

いずれの試験片においても母材よりも溶接端部の方がより多くの X 線を透過しており、溶接端部が母材よりも厚さが小さくなっていることがわかった。また、レーザー出力 1.3kW で突合せ溶接した試験片を裏曲げした場合、溶接端部に白い斑点を確認することができ、溶接金属の溶込みが不十分であることがわかった。しかしながら、いずれの曲げ試験後の試験片においても溶接部の割れを確認することはできなかった。

次に、電池缶の YAG レーザー溶接部近傍のマクロ構造およびミクロ構造の分析を行った。まず、マイクロスコープによるマクロ観察ならびに X 線透視装置による X 線透視である。

プレス成形したニッケルめっき高張力鋼板(板厚 0.5mm)を突合せた後、YAG レーザーを用いて、出力 1.4kW、走査速度 10mm/sec もしくは走査速度 7mm/sec の条件で突合せ溶接し、リチウムイオン 2 次電池缶を作製した。

電池缶における観察位置・透視位置は、電池缶の左右側面の端部、中央部、底面の左右部ならびに左右角部である。マクロ観察にはオムロン(株)製 VC3000 型デジタルファインスコープを用い、X 線透視には株式会社島津製作所製 SMX-160 型 X 線透視装置を用いた。なお、70kV、120 μ A の条件で X 線透視試験を行った。

電池缶の YAG レーザーによる溶接方法は、まず、底面をレーザー溶接した後、左右の角部を二重に肉盛溶接して側面をレーザー溶接している。レーザーの走査速度を 10mm/sec とした場合、溶接部表面のビード状態はいずれの箇所においても良好であるものの、溶接部もしくは溶接端部において母材よりも薄い箇所やブローホールが形成されている箇所がある。一方、レーザーの走査速度を 7mm/sec とした場合、レーザーの走査速度の減少によ

る母材への熱影響部(HAZ)が拡大しているものの、溶接部表面のビード状態はいずれの箇所においても非常に良好であり、ほとんどの箇所の溶接部は母材よりも厚くなっている。また、溶接部においてブローホールの形成を確認することはできない。しかしながら、電池缶の角部においてのみ溶接端部が母材よりも薄くなっていることがわかる。

次に電池缶の各観察位置・透視位置の溶接部裏面におけるマクロ観察画像による分析を行った。

レーザーの走査速度を 10mm/sec とした場合、右側面の溶接部裏面までの溶接金属の溶込みは良好であるものの、左側側面および底面の溶接部における溶接金属の溶込みは、不十分であった。一方、レーザーの走査速度を 7mm/sec とした場合、左右側面、底面部および左側角部の溶接部裏面までの溶接金属の溶込みはすべて良好であった。しかしながら、左右角部においては溶接部裏面までの溶接金属の溶込みは未だ不十分であることを確認することができた。電池缶の角部のレーザー溶接については、今後、二重に肉盛溶接することによって、溶接部裏面まで容易に溶接金属を溶込ませることにより溶け込み不足の解消が可能である。

次に電池缶の溶接部断面のマクロ金属組織ならびにミクロ金属組織の分析を行った。

先に観察した箇所の電池缶試料を用いて、各溶接部断面を研磨した後、3%ナイトール液で腐食し、マクロ金属組織およびミクロ金属組織を観察した。そして、レーザーの走査速度を 10mm/sec および 7mm/sec とした場合の各溶接部断面のミクロ金属組織およびマクロ金属組織を分析した。

その結果、レーザーの走査速度を 10mm/sec とした場合、溶接金属には、ブローホール、未溶着箇所、溶込み不良の箇所があり、電池缶の左右側面において溶込み深さが異なっていた。とくに電池缶の角部における溶込み深さが、他の箇所と比較して浅くなっていた。これは、電池缶の左右側面や底面における溶接ギャップの違いや、突合せ溶接時の接合面からのビーム照射位置・焦点のずれ等が起因しているものと考えられる。また、電池缶の角部の溶接部裏面の殆どは熱影響部(HAZ)であり、HAZ 全体に割れが生じていた。通常、レーザー溶接後の溶接金属部には圧縮残留応力が存在し、HAZ には引張残留応力が存在している。レーザー溶接後に生じる HAZ 部の引張残留応力が加味して、電池缶の角部の溶接部裏面に割れが生じているものと考えられる。一方、レーザーの走査速度を 7mm/sec とした場合、いずれの観察箇所においても電池缶の裏面まで溶接金属は溶込んでいた。レーザーの走査速度を小さくすることによって溶接時の入熱量が増加するため、溶接金属の溶込み量が増加したものと考えられる。

また、溶接部のミクロ金属組織を見てみると、溶接金属には初析フェライトが含まれているが、主としてフェライト、パーライトおよびアシキュラーフェライトの混合組織を呈している。一方、熱影響部(HAZ)は、フェライトと細粒状パーライトの混合組織を呈しており、レーザー照射によるフェライト粒の微細化が生じていた。

今後は、被溶接部の取付け精度を向上させ、溶接ギャップの均一化を図ることによって、より高精度にレーザー溶接した電池缶を作製する必要がある。とくに、電池缶の角部は丸みを帯びており、他の溶接箇所と比較して溶接ギャップが大きくなるため、溶接金属の溶込みが小さくなる。この電池缶の角部において十分な溶込みを行うためには、二層肉盛溶接する必要があるものと考えている。二層肉盛溶接や多層肉盛溶接においては、溶接金属に次なるパスによって熱影響が加味されるため、溶接金属の柱状組織が変化する。肉盛溶接時の入熱量を小さくして溶接した場合、再入熱部における粗粒域の形成が少なくなるが、入熱量が大きくなると粗粒域が形成されるだけでなく、局部的にオーステナイト化した場

所にマルテンサイトの硬化組織が形成されるようになる。なお、溶接金属の中心部においては柱状晶の成長方向が揃い、かつ初析フェライトが多くなるため、注意が必要である。

続いて、電池缶の YAG レーザー溶接部表面の性状観察および組成分析を行った。

(株)日立製作所製 S-2380N 型電子顕微鏡および榊堀場製作所製 EMAX-7000 型エネルギー分散形 X 線分析装置を用いて、電池缶の角部近傍の溶接部表面および溶接部切断面の性状観察および主要な金属元素のマッピング分析を行った。

また、(株)日立ハイテクノロジーズ製 SU8020 TYPE II 型電界放出型電子顕微鏡およびアメテック(株)製 Genesis APEX2 型エネルギー分散形 X 線分析装置を用いて、電池缶の角部近傍の溶接部表面および溶接部裏面の性状観察および炭素(C)、酸素(O)、アルミニウム(Al)ならびにニッケル(Ni)のマッピング分析も行った。

分析の結果、溶接ビード表面や溶接金属中への Ni の溶込みは確認できなかったが、溶接部裏面において溶接金属への Ni の巻込みを確認することができた。溶接ビード表面には、Al-Si-Mn 系の酸化物が偏析し、析出していることがわかった。Al、Si および Mn のいずれも酸素との親和力が強いので、溶接金属においては、Al、Si、Mn の順で酸素と結合して酸化物を生成するものと考えられる。一方、溶接ビード裏面においては、Al-Si-Mn 系の酸化物を認めることはできなかった。

溶接ビード表面および裏面には Fe 系の酸化物が析出しており、前年度に実施した X 線回折試験結果から判断すると、この Fe 系酸化物は、Fe₃O₄ の形態を呈しているものと考えられる。また、溶接ビード端部から熱影響部において C が検出されているが、溶接時の焼けによる炭素の付着もしくはスラグによるものであると思われる。データとして記載していないが、溶接ビード表面には Ti が検出されており、レーザー溶接時はシールドガスで酸素の供給を遮断しているものの、溶接金属には酸素が添加され、Ti を含む介在物が導入されているものと考えられる。溶接金属への Ti の添加によって γ -Fe 結晶粒の内部組織は微細化し、微細なアシキュラーフェライトが形成するとされており、溶接部断面のマイクロ組織の結果からも、溶接金属においてアシキュラーフェライトを確認することができた。

通常、溶接金属のマイクロ組織の制御には、C、Ti、B、O、N、Si、Mn 元素が重要な役割を果たしており、これら微量元素が溶接金属の脆性や靱性に大きく影響を及ぼしている。C、Si、Mn などの元素は、鋼材の強度を向上させ、靱性を低下させる。これらの元素は溶接金属のマイクロ組織を制御するためには必要な元素である。

以上の分析より、YAG レーザーの走査速度(10mm/sec および 7mm/sec)を変えて突合せ溶接で作製した電池缶の溶接部について、マクロ観察、X線透視、マクロ金属組織観察、マイクロ金属組織観察ならびに溶接部表面の元素分析の主な結果は、以下のとおりである。

(1) 試験片による引張強度試験の結果、破断は母材で生じており、溶接部は母材の引張応力(600MPa)以上であることがわかった。

(2) ミクロ金属組織を観察した結果、YAG レーザーのいずれの走査速度においても、溶接金属には初析フェライトが含まれているが、主としてフェライト、パーライトおよびアシキュラーフェライトの混合組織を呈していることがわかった。また、熱影響部(HAZ)はフェライトと細粒状パーライトの混合組織を呈しており、レーザー照射によるフェライト粒の微細化が生じていることがわかった。

(3) YAG レーザーの走査速度を 10mm/sec とした場合、溶接部や溶接端部は母材よりも厚さが小さくなっており、溶接金属の溶込みが不十分であることがわかった。また、電池缶の角部裏面において熱影響部(HAZ)に割れが生じていることがわかった。

(4) YAG レーザーの走査速度を 7mm/sec とした場合、溶接部は母材厚さが大きくなっており、溶接金属の溶込みもほぼ良好であることがわかった。しかしながら、電池缶の角部裏面においてのみ、溶接ギャップの拡大に起因した溶接金属の溶込み不足があることがわかった。電池缶の角部においては、肉盛溶接する必要がある。

(5) 溶接部表面、溶接部裏面および切断面に存在する主要な元素についてマッピング分析を行った結果、溶接ビード表面には Al-Si-Mn 系の酸化物が偏析し、析出していることがわかった。また、母材に含有されている Ti が微細なアシキュラーフェライトの形成に寄与しているものと考えられた。

次に YAG レーザー溶接にて接合した電池缶の密閉性を確認するためにヘリウム漏れ試験を行った。

試験方法は、ヘリウムリークディテクターにて行い、まず、開発したリチウムイオン電池缶を排気し、外部からのヘリウムガスの漏れこみを調べた。そのヘリウムリークディテクターを図 2-5 に示す。



図 2-5 ヘリウムリークディテクター

そして、ヘリウムリークディテクターの出力をペンレコーダーにて記録して、密閉性の評価を行った。

試験の結果、ヘリウムガスの導入にもかかわらず、電池缶の内部へヘリウムガスが流入していないことがわかった。すなわち、密閉性が確保されていることが確認できた。

以上のことから、YAG レーザー溶接を用いてリチウムイオン電池缶を創製する技術を確立できたことが確認できた。

2-4 Ni めっき法の検討及び評価技術の確立

角形リチウムイオン電池缶は、主にステンレスやアルミニウムなどを用いて製造される。今までは炭素鋼を用いる試みはなされなかった。それは耐食性をどのようにして付与するかという課題があったためである。しかし、ニッケルめっきを施すことが、電池缶への耐食性の付与にとっては有効である。

プレめっき法、後めっき法の 2 種類があるが、本研究開発ではコストパフォーマンスの高いプレめっき法を採用し、開発をすすめた。

そこで課題となるのが、どのようにしてプレス成形後のニッケルめっき皮膜による耐食性を確認するか、ということであった。

しかし、平成 22 年度から進めた研究開発において、下記の 3 種類の試験方法の組み合わせにより、その評価の有効性を見出した。

- ①塩水噴霧試験
- ②硫酸銅試験
- ③フッ化水素酸試験

フッ化水素酸試験については、2-5 であらためて述べる。

いずれにしても、リチウムイオン電池缶におけるニッケルめっきの評価方法がほぼ確立できたと言ってよい。

2-5 Li イオン2次電池缶としての評価技術の確立

成形品がリチウムイオン2次電池缶として有効に機能するためには、高い耐食性が求められる。その耐食性を評価するために塩水噴霧試験などの加速劣化試験が行われる。

また、平成23年度では硫酸銅試験による耐食性試験も行った。

本研究開発はリチウムイオン電池缶の開発である。そのリチウムイオン電池特有の問題としてフッ化水素酸ガスの内部での発生がある。

そのため、リチウムイオン電池缶に要求される耐食性は、硫酸銅試験やフッ化水素酸試験などにより評価されることが多い。

そこで、本年度は最終的なリチウムイオン電池缶としての評価として、リチウムイオン電池特有のフッ化水素酸試験に焦点を当てて評価技術の確立を行う。

電池の組み立て時や、長時間の使用時にケースの封止を介して水分が混入すると、リチウム塩が加水分解してフッ化水素酸が形成される。加水分解の反応式は以下に示す通りである。つまり、組み立て時に十分に注意をしても、長時間の使用による水分の混入を全て防ぐことは難しく、電池缶に用いられる材料には、耐フッ化水素酸性（耐食性）が要求されている。

フッ化水素酸（Hydrofluoric acid）は、フッ化水素の水溶液のことである。濃フッ化水素酸は一般にガラス（SiO₂）と反応して溶かすことがよく知られている。ガラスを腐食する性質のため、フッ化水素酸はポリエチレンまたはテフロン容器に入れて保存される。また、フッ化水素酸は多くの金属も腐食する。特に硝酸との混合酸は酸に対し耐食性の高いタンタルなども溶解する。なお、ステンレス鋼も腐食される（ $\text{Fe} + 2\text{HF} \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{H}_2$ ）。つまり、ニッケルメッキ鋼板も鋼が露出すると腐食が進行すると考えられる。実際にフッ化水素酸はステンレス鋼の粒界腐食試験（JIS G 0574）にも用いられている。

ニッケルめっきの耐フッ化水素酸性については詳細には報告されていないが、例えば、特開 2009-99527 の特許文中には、ニッケルめっき層を形成した電池タブやクラッド材からなる電池タブは、ニッケルを主成分とするニッケル部材の電池タブより耐電解液性に劣り腐食し易いとの記述がある。また、電池タブに耐久性を持たせるためにはニッケルめっき層の厚みを厚く形成することや、クラッド材のニッケル部を厚く設ける必要性があり、安価で耐電解液性に優れた電池タブを提供することが困難である、などの表記がある。つまり、ニッケルは、他の金属よりも耐フッ化水素酸性は比較的高いが、めっきなど、相対的にニッケルの量が少ない場合には耐フッ化水素酸性が低下するとの認識が示されている。特開 2009-99527 および 2010-33888 の内容をまとめると、耐フッ化水素酸性を高めるためには、ニッケルめっきを厚くする、不動態膜を形成する、表面を樹脂などでコーティングする、発生したフッ化水素をなくすような添加物を電解液中に混合する方法などがとられているようであるが、具体的な耐フッ化水素酸性やその評価方法については明らかではない。そこで、特許公開 2001-180964 に示されている「46%HF（フッ化水素酸）液に10分間、

常温で浸漬した後の重量減少率が 10%未満であることを特徴とする黒色系焼結石英」という表記を参考に、以下のようなニッケルめっき鋼板の耐フッ化水素酸試験を実施することとした。

- 試験方法：浸漬試験
- 試験温度：室温
- 試験時間：－16 時間
- 評価方法：重量減・見た目の変化

この溶接部にフッ化水素酸を数滴垂らし、1 分後に洗浄した溶接サンプルの外観を確認した。

見た目には大きな違いが見受けられなかった。そこで、上記実験方法に従って、ニッケルめっき鋼板をフッ化水素酸に浸漬し、浸漬時間による見た目と重量変化を調査した。

結果は、2 時間の浸漬試験により、溶接部が黒色化した。ニッケルめっき層では、若干、黒色に見える欠陥領域が増加したように見受けられるが、明らかな変化は見られなかった。また、試験片の回りには水素による気泡が見られ、反応していると考えられた。気泡の存在状態が異なったものがあつたのは、溶接部を境にして、左と右のニッケルめっき層の状態が異なるためだと考えられる。

また、重量を確認すると、試験前の重量は 0.8718g、浸漬時間 2 時間までは重量が 0.8648g となり、重量は 1%も変化しなかった。しかし、浸漬時間が 16 時間になると、溶接箇所がはがれてしまった。重量も 0.7556g となり、約 13%の重量減となった。

ただし、今回浸漬実験に用いたフッ化水素酸は 46%と非常に濃度が高いこと、浸漬時間が 2 時間までは大きな変化が見られなかったことから、実際の使用環境においては十分な耐フッ化水素酸性があり、リチウムイオン電池缶としての耐食性を十分に有すると考えられる。

以上のことより、リチウムイオン電池缶の耐食性を評価する主だった評価技術に対する知見及びその技術を確立することができた。

第3章 総括

1. 研究開発成果

本研究開発の成果は下記の通りである。

①防爆安全弁成形技術の開発【目標達成】

防爆安全弁の鍛造法による精密成形法について、当初の目標値は $4.25\text{MPa} \pm 0.25\text{MPa}$ であった。しかし、この値は二次防爆安全弁の数字であり、本研究開発における角形電池缶には一次防爆安全弁のみ設けられる。そして、角形電池缶における防爆安全弁での開裂圧力は、より低い開裂圧力が要求され、その値は $1.0\text{MPa} \sim 2.0\text{MPa}$ である。従って、本研究開発での防爆安全弁の開裂圧力もこの値に準ずる必要がある。

そして、研究開発の結果、 $2.0\text{MPa} \pm 0.25\text{MPa}$ での安定した開裂圧力能力を有する防爆安全弁付電池蓋の製作をする技術の開発に成功した。

②440MPa 級高張力鋼板を用いた角型電池缶の開発【目標達成】

高張力鋼板のスプリングバックを解消する通電過熱を用いた温間成形法の技術を確立することができた。あとは、電池缶実証試作金型を通電加熱に適した構造に最適化するのみであ

る。

③角型電池缶の溶接技術の開発【目標達成】

YAG レーザー溶接法を用いてリチウムイオン電池缶を創製する技術を確立することに成功した。この技術はリチウムイオン電池缶以外の様々な分野で応用することができる。

④Ni めっき法の検討及び評価技術の確立【目標達成】

最も過酷な耐食性試験であるフッ化水素酸試験の背景技術を明確にすることができた。そして、塩水噴霧試験、硫酸銅試験、フッ化水素酸試験の組み合わせにより、ニッケルめっきの評価方法を確立することができた。

⑤Li イオン2次電池缶としての評価技術の確立【目標達成】

リチウムイオン電池特有のフッ化水素酸ガスに対する対腐食性の評価技術を確立することができた。

最終的に電池缶、電池蓋の開発に成功した。その成果物の写真を図 3-1 に示す。



図 3-1 本事業にて開発した高張力鋼板製の角形リチウムイオン電池缶

2. 今後の研究開発について

今後は委託事業が終了したので、補完研究となる。補完研究では、以下の技術の研究開発を行い、技術の高度化及び事業化の促進を図る。

- ①1.0MPa 近辺での安定した開裂が可能な防爆安全弁を有する電池蓋の開発
- ②寸法精度をより高めた電池缶成形品の開発
- ③YAG レーザー溶接法の高速かつ安定的な条件の開発
- ④ニッケルめっき皮膜のより詳細な挙動研究
- ⑤リチウムイオン電池の大型化及び軽量化・低コスト化への課題研究。

3. 研究開発後の事業化展開

本研究開発は、車載用角形リチウムイオン電池缶の開発であったが、車載用のみならず、住宅用、産業用といった大型リチウムイオン電池を必要とする川下企業への販路開拓も加速させる。大型の電池は中国勢、韓国勢の影響を受けにくいという特質もあるため、その方面へのコンタクトに力を注ぎ、容器としての用途展開も図っていく。