

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4380159号
(P4380159)

(45) 発行日 平成21年12月9日 (2009. 12. 9)

(24) 登録日 平成21年10月2日 (2009. 10. 2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/82 (2006. 01)

H O 1 M 4/82 Z

H O 1 M 4/74 (2006. 01)

H O 1 M 4/74 A

B 2 1 C 23/00 (2006. 01)

B 2 1 C 23/00 A

B 2 1 D 31/04 (2006. 01)

B 2 1 D 31/04 B

C 2 2 C 11/06 (2006. 01)

C 2 2 C 11/06

請求項の数 13 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-568440 (P2002-568440)
 (86) (22) 出願日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)
 (65) 公表番号 特表2005-506654 (P2005-506654A)
 (43) 公表日 平成17年3月3日 (2005. 3. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2002/000210
 (87) 国際公開番号 W02002/069421
 (87) 国際公開日 平成14年9月6日 (2002. 9. 6)
 審査請求日 平成16年4月7日 (2004. 4. 7)
 (31) 優先権主張番号 2, 338, 168
 (32) 優先日 平成13年2月26日 (2001. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(73) 特許権者 503308564
 テック コミンコ メタルズ リミテッド
 カナダ V 6 C O B 3 プリティッシュ
 コロンビア バンクーバー パーラドスト
 リート ナンバー 3 3 0 0 - 5 5 0
 (74) 代理人 100064724
 弁理士 長谷 照一
 (74) 代理人 100073302
 弁理士 神谷 牧
 (72) 発明者 クラーク, ダグラス, ジー.
 カナダ L 8 V 2 V 3 オンタリオ ハ
 ミルトン イーストウエンティセカンド
 ストリート 4 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電池電極用連続押し鉛合金ストリップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蓄電池電極用鉛合金ストリップを連続製造する方法であって、
鉛合金をその融点より上の温度に加熱してその溶融された鉛合金を所望のダイ形状のダイブロックを有する押し機に供給することと、

前記溶融された鉛合金をその融点より下に冷却することと、

前記鉛合金を 2 0 0 0 気圧までの圧力で前記ダイブロックに押し通して、所望のストリップ輪郭形で均質な等軸鉛合金結晶組織を有する間隙率ゼロの押し成形体を製造することと、

前記押し成形体を張力下で急速に冷却して 1 0 ～ 3 0 0 マイクロメートルの範囲の所定の粒子サイズで均質な等軸鉛合金結晶組織を有するストリップを得ること
を含んでなる方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記鉛合金をその融点から 3 8 0 °C までの範囲の温度に加熱し、その溶融された鉛合金をスクリュウ筐体を有する押し機に供給し、

前記スクリュウ筐体の中の前記溶融された鉛合金をその融点より下に冷却して、前記ダイブロックに通して押し出し、

前記冷却されて押し出されたストリップを急冷しつつ張力下でコイルに巻き取ることにより急速に冷却する

10

20

ことを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、

鉛合金をチューブ押出し成形体の形状に押し出し、前記チューブにスリットを入れて開き、前記押出し成形体を急速に冷却する前に、前記開いたチューブを圧延して平板ストリップにする

ことを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、

鉛合金を平板ストリップの形状に押し出す

10

ことを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の方法において、

鉛合金を押し出して所望の輪郭形を有する押出し成形体を製造する

ことを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 3 または 4 に記載の方法であって、

さらに、前記冷却した平板ストリップにスリットを入れ、ロータリエキスパンションによりエキスパンドして、菱形メッシュのエキスパンドグリッドに成形する

ことを特徴とする方法。

20

【請求項 7】

請求項 3 または 4 に記載の方法であって、

さらに、前記冷却した平板ストリップをレシプロエキスパンション、打抜き、機械加工、ウォータージェット切削、放電切削またはレーザ切削によりエキスパンドグリッドに成形する

ことを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法において、

前記鉛合金が、0.05～0.09重量%のCaと、0.6～1.8重量%のSnと、0.01～0.06重量%のAgと、残部のPbとを含む

30

ことを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法において、

前記鉛合金が、0.06～0.08重量%のCaと、1.4～1.6重量%のSnと、0.01～0.035重量%のAgと、残部のPbとを含む

ことを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法において、

前記鉛合金が、0.06重量%のCaと、1.5重量%のSnと、0.03重量%のAgと、残部のPbとを含む

40

ことを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれかに記載の方法で製造される、蓄電池電極用押出し鉛合金ストリップ。

【請求項 12】

請求項 6 または 7 に記載の方法で製造される、蓄電池電極として使用するためのエキスパンドグリッド。

【請求項 13】

請求項 6 または 7 に記載の方法で製造された複数の蓄電池電極を有する鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

この発明は、鉛合金ストリップの連続製造に関し、さらに詳しくは、鉛蓄電池の正極及び負極として使用される鉛合金ストリップの連続高速押出しに関する。このストリップは、高度に制御された微細構造を有し、他の連続製法により製造された極板に比べて、正極板の垂直成長速度を低下させることにより蓄電池の寿命を増加させ、かつ腐食速度を低下させる。正極板の成長を減少させ、そして正極及び負極の合金ストリップの所望のストリップ輪郭形を最小化して形成する（例えば、ストリップの上端から下端に亘って厚みを変化させ又はテーパ付けることによる）ことにより、正極板及び負極板の両方の質量を減らすことができ、それにより蓄電池の全体重量とコストを低減させる。

10

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池の製造において、蓄電池に使われる正極グリッド及び負極グリッドを製造するいくつかの方法がある。鉛蓄電池用グリッドの連続製造において、これらの製法は、レシプロ式若しくはロータリ式のエキスパンド工程(expansion process)のいずれかにより、打抜き若しくはエキスパンドされる圧延ストリップ若しくは鑄造ストリップのいずれかの製造に限定されるか、又はコンカスト(Concast)（商標）製法等によるグリッドの直接鑄造に限定される。

【0003】

極板の成長がセルの短絡を引き起こす可能性があるので、極板の成長を制限した蓄電池正極板として使用するための鉛合金ストリップを製造することは、極めて重要である。この短絡は、連続製法によって製造される蓄電池の電池寿命を縮める主要な要因である。圧延や連続鑄造等の従来の方法によって製造されるストリップは、典型的に、望ましくない極板成長と電解液による腐食作用につながる不均一な粒子サイズ及び形状の非常に不均質な微細構造を有する。

20

【0004】

また、負極板用ストリップの製造も、一般に連続鑄造か圧延製法によってなされる。負極は、その電気化学的な特性により腐食作用を受けないため、負極ストリップの主な焦点は、適当な導電性を維持しつつ負極板の重量を軽減することである。このことは、ストリップを単により薄くすることにより達成される。しかしながら、耳があまりに薄すぎると、上部の鉛に耳が溶け込むことと関連して、蓄電池製造における問題となる。

30

【0005】

ケーブルを海水の腐食作用から保護するため、鉛や鉛合金を押出して、水中海底ケーブルの防護用シースを設けることは、ケーブル産業において過去に広範囲に亘って押出し機を使って実施されてきた。電気ケーブルを押出し機に通し、鉛合金チューブの層をケーブル上に押し出す。H. F. サンデリン(H.F.Sandelin)が、この種の機械の製造では世界的なリーダーである。他の製造会社としてピレリ(Pirelli)が挙げられるが、そこでは大きな水平スクリーューを利用する点で旧来のヘンリーエクストルーダ(Henley Extruder)（商標）に類似している機械を製造した。この種の装置は、合金偏析とスクリーューの汚染の問題がある。

40

【0006】

米国特許第4, 332, 629号には、ラムプレス押出しによる鉛アンチモン合金ストリップの製造について記載されている。この製法は、ある厚みとアスペクト比に限定される。また、この製法は、製造速度に限界があり、この特許では6～10フィート/分(1.9～3.2kg/分)の製造速度を開示している。実験室での試験では、ラムプレス押出しによって製造されたストリップは、腐食とグリッド成長に関して芳しくない結果を得ている。また、この製法では、微細構造と粒子サイズの制御ができず、合金の選択に限定される。

【特許文献1】 米国特許第4, 332, 629号明細書

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この発明の目的は、鉛蓄電池におけるグリッドの垂直成長と腐食による重量損失の両方が起きにくい正極板と負極板を製造するための望ましい輪郭形を持つ優れた押出し鉛合金ストリップを経済的に製造できる押出し方法及び装置を提供することである。

【0008】

押出しストリップとして、連続鋳造及び圧延のストリップと対抗できるスピードで製造され、以下の領域、すなわち、腐食誘発成長、腐食重量損失、形状、グリッド重量、コスト及び自動化のいずれにおいても、従来技術との比較において、より優れた特性を有するものを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明は、連続蓄電池製造ラインで使用するコイル状にされる鉛合金ストリップの製造において使用されると好ましい。ここに引用して援用する、コミンコ社(Cominco Ltd.)に1982年2月16日に発行された米国特許第4,315,356号、1981年9月29日に発行された米国特許第4,291,443号、1981年11月3日に発行された米国特許第4,297,866号、1995年10月31日に発行された米国特許第5,462,109号、そして1999年4月27日に発行された米国特許第5,896,635号等に関示されているような、ストリップをエキスパンドメッシュ(expanded mesh)にする連続レシプロエキスパンション(continuous reciprocating expansion)又はストリップをエキスパンドメッシュにする連続ロータリエキスパンションにより、蓄電池メッシュを製造するために、このストリップを使用することができる。このエキスパンドメッシュは、次いで、貼り付けられて、蓄電池の中に置かれることができる個々の電池極板に分割される。

【0010】

押出しストリップの最小及び最大粒子サイズは、ストリップの厚みによって異なるが、ストリップが押出しダイを出た後、散水で急冷することによって制御することができる。押し出された合金ストリップの微細構造は、均質で安定性があり、機械パラメータの調節によって容易に制御することができる。合金と粒子サイズを正しく選択することで、押出しストリップで作製された、鉛蓄電池における正極グリッドの垂直成長を大幅に低減することができる。ストリップ製造に現在行われている連続製法と比較すると、正極グリッドの成長は通例の実験室における試験で50～75%低減される。グリッドの腐食により引き起こされる重量損失は、連続鋳造ストリップから製造されるグリッドのそれと類似しており、圧延ストリップやブックモールドグリッドのそれよりは少ない。押出し成形において、ストリップの輪郭形を制御することによって、ストリップは、その幅全体にわたって異なったグリッド厚を持つことが可能である。このことにより、極板は、より薄い耳に関連する製造上の問題を克服するのに十分な耳の厚みを依然として有しつつ、大変細いワイヤーで作製することができる。このことは、負極板における有意な軽量化に繋がり、そして電池の全体重量とコストを削減する。チューブの製造よりむしろストリップの製造を可能にするダイブロックを変更することにより、平板状の高品質の鉛合金ストリップを望ましい輪郭形で製造できることを見出した。押出し機ダイブロックの外にある散水システムが好ましいが、新しい新規のストリップ冷却システムを導入することにより、ストリップを、合金組成、粒子サイズ及び厚みにおいて、鉛蓄電池で用いる蓄電池の極板を製造するために最適化することができる。

【発明の効果】

【0011】

この押出しストリップの製造方法の主たる利点は、材料の粒子サイズと粒子構造を絶対的に制御できることである。これにより、腐食を低減し、腐食で誘発される成長を制限し、強度を高め、合金のエージングプロセスを操作するためにこれらのパラメータを最適化することが操作できる。具体的には、ストリップとそれから作られる電池用グリッドを最

10

20

30

40

50

適化する8つの面がある。

【0012】

1. 粒子サイズ：押出しは、20～500マイクロメートルの広範囲に亘り、最終製造物の実際の粒子サイズを制御する可能性を提供する。注目すべきは、最小の粒子サイズはストリップの厚みとストリップの合金組成により更に影響を受けるだろうということである。ダイブロックの出口からの冷却距離又は冷却速度を変更することにより、この範囲内ならどの粒子サイズでも製造することが可能であるが、注目すべきは、電池性能には、正極の粒子サイズが好ましくは100～500マイクロメートルの範囲で、最も好ましくは100～300マイクロメートルの範囲にあることである。この理由は、100マイクロメートル未満、例えば20～100マイクロメートルの非常に小さな粒子サイズでは、腐食作用のための粒界の経路が、非常に多数の粒子の境界に沿って材料を通過して殆どまっすぐだからである。100マイクロメートルを超える非常に大きな粒子サイズでは、また、該経路はほんの一個か二個の粒子の経路に沿って殆どまっすぐである。しかしながら、負極は、腐食作用を受けにくく、10～30マイクロメートルまでの小さな粒子サイズが許容される。

10

【0013】

2. 粒子構造：押出しストリップは、他のどのようなストリップの製造方法とも異なる均質な等軸粒状構造を形成する。従来の連続鑄造では、粒子は、円柱状で大変長い。このことは、ストリップ全体の厚みを通して粒界に沿って伸びる非常にまっすぐな腐食の経路をもたらすことにつながり、結果として、蓄電池における有意なグリッド成長につながる。圧延ストリップは、ストリップの厚み全体に亘って、重大な欠陥構造のある非常に不均質な層状構造を有する。この構造は、確かに高い強度を与える一方、ストリップに対する深刻な腐食作用をも与え、欠陥部位の腐食作用に起因する非常に高い重量損失をもたらす。変形した粒子は、腐食作用により層ごとに簡単にはがされる。押出しストリップでは、最適化された粒子サイズでもって、すなわちおよそ6～10の粒子（100～300マイクロメートルの粒子サイズ）を材料の厚みを通して有する均質な等軸粒状構造であるため、非常に限られた欠陥構造をもたらす、また、正極の粒界に対する腐食作用のための長く曲がりくねった経路を与える。腐食生成物がストリップに侵入し、ストリップの厚みの中を進行するためには、粒界の経路は、相当に長く、その過程の進行を著しく遅らせるであろう。

20

30

【0014】

3. ストリップの許容寸法差：この押出しストリップは、ストリップの厚み許容寸法差±0.025mmという極めて正確な物理的寸法で製造することができる。端縁の近くでストリップの特性に影響を与えることなく、必要とされる正確な幅にストリップを製造することができるので、結果としてできたストリップの端縁を整える必要性がない。

【0015】

4. 合金：連続鑄造ストリップや圧延ストリップと類似して、押出しは、広範囲の考える合金を提供する。押出しストリップの合金組成において、避けるべきいくつかの元素がある。これらとして押出しスクリュウに優先的に蒸着するアルミニウム、ビスマス及び硫黄が挙げられるが、それらは、押出しスクリュウに優先的に蒸着し、スクリュウが鉛をダイブロックへと送る際にスクリュウとの摩擦を増加させる。ある点で、鉛は摩擦力のためにスクリュウの筐体の中で動かなくなり、スクリュウの整備や清掃のためのダウンタイムの原因となる。

40

【0016】

5. 鉛の配置（ストリップの輪郭形）：押出しストリップでは、必要なストリップ輪郭形（すなわち、ストリップの幅と厚み）を達成するために、鉛が機械加工によるダイ(machined die)を通過する。これを頭に入れて、耳の溶着及び導電性のため、鉛の厚みが十分にあるように、ストリップを輪郭形成することができる、しかしながら、正極板か負極板かいずれかの重量を削減するために、ワイヤの太さを減らすことができる。このことは、グリッドの上縁と下縁の間でストリップの厚みをかなり削減できるので、負極板では最も

50

有用である。このことは、また、導電性の理由のために正極グリッドで金属を再配置する際にも有用である。

【0017】

6. ストリップの間隙率：押出し鉛製造物が、間隙率ゼロであることは良く知られている。このことは、海底ケーブル産業において、極めて重要なことであった。というのは、間隙率がどのようなレベルであっても、海水の侵入やケーブルの故障につながり、ケーブルのオーナーや運用者にとって巨額の出費となるからである。したがって、押出し製造物に対しては、全く間隙率がないことを証するため、多くの試験が実施されてきたており、それは、間隙率等の如何なる欠陥でも攻撃的な腐食作用をもたらす可能性があるため、電池用のストリップとして望ましいことである。連続鑄造のストリップでは、間隙率のレベルは、完全に低い、合金組成や鑄造速度等によっては、僅かなレベルでいくらかはある。圧延製品は、圧延工程中に、製造物の中に捕捉される混在物及び不純物のために、非常に高いレベルの間隙率を有する可能性がある。ブックモールドグリッドは、連続生産ではないが、非常に高いレベルの間隙率を有し、腐食による非常に高い重量損失に起因する極板故障に繋がる可能性がある。製造物における欠陥である空洞は、腐食作用に対して開いているより広い表面積をもたらす。

10

【0018】

7. グリッド設計：押出しストリップでは、その機械的特性が全く際立っている。高い初期引張り強さ（合金によって変わる）と降伏後の非常に高い伸び（ $>40\%$ ）がある。この伸びは、初期の時効プロセスの間は高いままであり、そのためロータリーエキスパンションシステムにおいて高伸長用機具を使用することができる。より伸長度の高い機具類を使用することにより、蓄電池のグリッドメッシュの菱形設計を殆ど正方形にでき、それによって1に近いSWD/LWD比がもたらされる。菱形では、SWDは、菱形の上頂点から下頂点までの高さであり、LWDは、菱形の幅である。このことは成長を低減させるのを助けるであろう。なぜなら、従来の伸長機具で製造したグリッドに比較して、この種の幾何学的形状を有する材料は、垂直方向に物理的により強いからである。図4に示すように、従来のSWD/LWD比は、1よりはるかに小さい。

20

【0019】

8. ストリップの時効（エージング）：図5に示すように、連続鑄造ストリップ製造物と圧延ストリップ製造物の両者とも、ある一定の期間後に、過時効の難点がある。この現象は、合金組成及び環境条件に依存するが、グリッド材料の強度を著しく低減させ、それによってグリッド成長の可能性を増加させる。60°Cの標準時効試験では、圧延ストリップは、およそ90日後に著しく過時効となることが示されている。連続鑄造材料は、合金組成によるが、この期間を延ばすことができる。押出しストリップでは、顕著な過時効なしで、時効プロセスが130日以上の間続いていることがわかる。これは、合金組成に依存しているようには見受けられない。しかしながら、粒子サイズによるいくらかの影響があり、10～30マイクロメートルの範囲のより小さな粒子サイズのものは、相当な時効後に全体的強度減少がほぼ10%と低い値を示した。

30

【0020】

広義の局面において、この蓄電池電極用鉛合金ストリップの製造方法は、ダイブロックを通して鉛合金を押し出して所望の形状を有する押出し成形体を製造することと、該押出し成形体を急速に冷却して約10～300マイクロメートルの鉛合金粒子サイズを得ることを含んでなる方法である。さらに詳しくは、この方法は、実質的に平板状の輪郭形またはチューブ押出し成形体の形状に鉛合金を押し出し、該チューブにスリットを入れて開き、該押出し成形体を急速に冷却する前に、該開いたチューブを圧延して平板ストリップにすることを特徴とする。平板ストリップは、好ましくは張力下で冷却し、冷却して巻いたコイル状にする。その方法は、さらに、ロータリーエキスパンション又はレシプロエキスパンション、打抜き、機械加工、ウォータージェット切削、放電切削又はレーザ切削により冷却平板ストリップにスリットを入れてエキスパンドして、エキスパンドグリッドに成型することを特徴とする。エキスパンドグリッドは、特に、鉛蓄電池等の電池電極として

40

50

使用されるのに適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

次に、この発明のプロセスと製造物について、添付図面を参照しながら説明する。

【0022】

H. F. サンデルリン(H.F.Sandelin) (商標) 押出し機は、蓄電池ストリップの製造を可能とするために広範に改修された。ダイブロックは、従来のケーブルシースでなく平坦なストリップの製造を可能とするため設計し直され、制御システムは、操作を簡素化し混み合った蓄電池製造設備におけるスペースを節約するために改修された。システムは、鉛合金ストリップが熱い状態でダイブロックから出て、そして、粒子が望ましい粒子サイズに成長する時間を許容する制御条件下で冷却される、外部のストリップ冷却システムを付加して、さらに改修した。ストリップがあまりに早く冷却されると、粒子サイズは大変小さく、ストリップがあまりに遅く冷却されると、粒子サイズは大変大きい。たとえ、非常に微細な又は非常に粗い粒子サイズを製造することができても、種々の試験条件下での芳しくない成績により、それらは蓄電池の製造で用いるには最適ではない。図1は、従来先行技術である鉛合金の連続鑄造ストリップの柱状結晶粒組織を図解する。図2は、100～300マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、この発明の均質な鉛合金の等軸結晶組織を比較で示す。図3は、粒子サイズ10～30マイクロメートルの範囲の、比較的きめの細かい、この発明の均質な鉛合金の等軸結晶組織を示す。

【0023】

図9は、米国特許第4, 291, 443号及び第4, 315, 356号に詳細に説明されているロータリーエキスパンションを使って、例えば、図4に示すような菱形設計のメッシュにエキスパンドするの適した鉛合金の押出し成形体の典型的な輪郭形状20の断面を図解している。ロータリーエキスパンションは、エキスパンドの好ましい方法ではあるが、エキスパンションは、レシプロエキスパンション(reciprocating expansion)、打抜き、機械加工、ウォータージェット切削、放電切削あるいはレーザ切削によっても、行うことができる。模範的な輪郭形20は、比較的厚い側縁部22、24と、中央部26を、薄い中間領域28、30とともに有しており、しっかりとグリッドを支持し、良好に電氣的接続をするために適度に厚い耳を仕上がり蓄電池極板に設けることができる。その場合、耳の間に細いメッシュの素線が耳と耳の間でエキスパンドできる。これにより、蓄電池の極板の質量を減らすことによる実質的な軽量化となり、そして一方、従来の蓄電池の極板に比べて、負極板における活性ペースト材料の量を増やすことで、蓄電池の性能を向上させ、蓄電池の寿命を延ばすことができる。極板全体の厚みを減らすために輪郭形成された正負の電池電極板の使用が、36ボルト用途に特に適した、より薄いペーストを施された極板の製造を可能にする。

【0024】

図10は、この発明の方法で製造された、押出しそしてエキスパンドされた蓄電池電極板を含むベントカバー106を含むカバー104付きのプラスチックケース102を有する、蓄電池100を図解する。ペースト107を含む極板は、負極板72として垂直に積層され、極板セパレータ112によって互いに分離されて正極板74と交互に配置されている。負極板72のグリッドタブ114は、メタルヘッダ116によって蓄電池の負極ポスト118に相互接続されており、そして、正極板74のグリッドタブ(図示せず)は、メタルヘッダ122により蓄電池の正極ポスト124に相互接続されている。硫酸溶液(図示せず)が、蓄電池を作動させるため、蓄電池の極板を表面下に沈める量で加えられる。

【0025】

留意すべきは、ダイブロックの改修により所望の輪郭形を有する平坦なストリップを製造することは、より好ましいことであるとはいえ、良質の蓄電池ストリップを製造する目的のためには、どうしても必要という訳ではない、ということである。鉛合金チューブを製造し、従来のケーブルシース被覆ダイにナイフエッジを加えて、ナイフでチューブにス

リットを入れ、次いでチューブを開いて平坦にすることは可能である。この開いて平坦にする工程は、金属の焼入れ前にか、又は焼入れ後にかのいずれかで実施できることが可能である。ストリップがまだ高い温度にある間に、ストリップを開いて平坦にすることが機械的により容易であると言う事実から、急速焼入れに先行してチューブにスリットを入れて開くことがより好ましい。サンデリン（商標）押出し機は、合金によるが、 $78 \sim 156 \text{ ft} / \text{分}$ ($25 \sim 50 \text{ kg} / \text{分}$) を超えた速度でストリップを製造することができる。

【0026】

良い結果を得るのに必要な良質の鉛合金は、 $0.05 \sim 0.09$ の Ca と、 $0.6 \sim 1.8$ の Sn と、 $0.01 \sim 0.06$ の Ag と、残部が Pb とからなる合金によって代表されるが、それに限定されない。より好ましくは、 $0.06 \sim 0.08$ の Ca と、 $1.4 \sim 1.6$ の Sn と、 $0.010 \sim 0.035$ の Ag と、残部が Pb とからなる合金である。

【0027】

連続押出しのために鉛押出し機の押出しスクリュウ筐体における温度を $\pm 1^\circ \text{C}$ 以内で調節する、極めて正確な制御システムと、粒子サイズを制御する水冷システム及びストリップ乾燥システムと、定張力ストリップ巻取り機が必要である。

【0028】

鉛押出し機は、ベースフレーム、ギヤボックス、ギヤボックス用潤滑ユニット、主電動機、スクリュウ筐体、押出しスクリュウ、スクリュウ筐体用冷却システム、ダイブロック、供給管と吸気管、及び坩堝で構成されており、ハンソン・ロバートソン (HANSSON-ROBERTSON) 連続鉛押出し機の商標のもとに H. フォルケサンデリン (H. Folke Sandelin) 社によって市場に出回っているように、公知の技術である。

【0029】

鉛合金を電氣的に加熱されている坩堝に投入し、およそ 380°C の温度までに加熱する。溶融された合金は、坩堝の様々な区域、主として三つの区域を通過し、その後坩堝の出口弁を経由して重力供給管に移動する。電氣的に加熱された供給管により、合金をオメガ構造を通過させ、直線状の吸気管に移動させて、スクリュウの筐体に到達させることができる。液体鉛は、非常に湿りやすく、水が浸透できない開口部を通過することができる。そのため、液体材料がスクリュウ筐体に到達した際に、スクリュウ筐体内部に回転押出しスクリュウで運ばれる前に、液体材料を成型可塑性にする必要がある。合金温度を融点（鉛の融点は 327°C ）以下に下げると、調節した量の冷却水をスクリュウ筐体の3つの冷却ゾーンに加える。一旦、液体材料の移送が始まると、 2000 気圧 (203 MPa) までの圧力で、合金はダイブロックへ押し込まれる。鉛がダイを通過するにつれ、ダイブロックは鉛を必要な形状に形成する。この時点で、材料の温度はおよそ 200°C である。押出し後、所望の粒子サイズを実現するため、ストリップを現在の設定位置（合金による）で冷却する。冷却する位置がダイブロックの出口から離れれば離れるほど、粒子サイズはより大きくなるであろう。

【0030】

押出し機の産出能力は、選択された合金により変わる。純鉛と $\text{Pb} - \text{Sn}$ の二元合金は、最大 $50 \text{ kg} / \text{分}$ まで生産することができるのに対して、三元合金と四元合金は、 $23 \sim 30 \text{ kg} / \text{分}$ の産出能力がある。

【0031】

正極ストリップの満足できる結果を得るには、粒子サイズを約 $100 \sim 300$ マイクロメートルの範囲に維持すべきである。非常に小さな粒子サイズは、材料の厚みを通る比較的直線状の粒界経路に起因する深刻な垂直成長をもたらす可能性がある。ストリップの厚みを通して僅か一つか二つの粒子しかないような非常に大きな粒子サイズは、同様な理由で同様な問題を引き起こす可能性がある。しかしながら、負極は鉛蓄電池の電気化学的特性により腐食作用を受けないので、 $10 \sim 30$ マイクロメートルの範囲の小さな粒子サイズが、負極合金ストリップには適している。

【0032】

10

20

30

40

50

負極グリッドの製造において、グリッドの機械的強度を増大させるため、典型的には、高レベルのカルシウムを加える。このことにより、製造中の取り扱いやすさが増す。0.08～0.10重量%の範囲に亘るカルシウムを加えると、実際にストリップが作製されるより前に、製造過程の酸化により、しばしば高レベルのカルシウムの損失が生じる。押出しストリップでは、非常に細かい粒子サイズの押出しストリップの場合に初期時効硬化が他の粒子サイズに対するよりも速い。取扱いが重要なのは、この初期の2～3日の間である。0.08重量%のカルシウムを含む連続鋳造の負極ストリップと同様の機械的強度を得るために、低レベルのカルシウム（0.05～0.07重量%のカルシウム）を含む押出しストリップを製造することができる。これにより、合金化に必要とされる元素が少なく済み、製造コストが下がる。また、押出し機と直列に坩堝を配置することにより、坩堝内での鉛合金の酸化が最小化され、それによりストリップ製造に先立つカルシウムの損失が最小となる。

10

【0033】

引張強さの高い合金が好ましく、高カルシウム合金の場合に最良の結果が得られる。したがって、キーとなる操作パラメータは、合金の選択と焼入れする位置であり、これらが粒子サイズを左右する。

【0034】

次に、この発明の製造物を下記の非限定的な実施例を参照して説明する。従来の連続鋳造ストリップ、圧延ストリップ、またはドブックモールド製法のいずれかから製造されたグリッドを適切に選別した加速試験について、下記のとおり詳しく説明する。

20

【0035】

蓄電池サイズのグリッドを所望の方法により製造する。むき出しのままの何も貼られていないグリッドを、75°Cの温度で、1.270比重の硫酸を含むセルの中に配置する。典型的な負極合金の対向負極を、被試験体である個々の正極グリッドの間に配置する。典型的に、各セルは、試験のため、4個から16個の間の正極グリッドを有する。水銀参照電極に対して、200mVの定過電圧を正極グリッドに加える。ロータリエキスパンションによってエキスパンドされた、典型的には、PbCaSnAg 鋳造合金である制御グリッドが、この電位を設定するために使われる。この試験は、20日間に亘って続き、その時点でグリッドが取り外されて個々のグリッドの最大垂直成長が測定され、次いでグリッドは腐食生成物を剥ぎ取られ、全重量の損失もまた測定される。次いで、腐食性能と垂直成長の比較が、制御グリッドを用いてなされる。蓄電池における、この種の裸グリッドの加速試験と貼付け極板の性能との正相関が観察された。

30

【0036】

典型的な圧延製造物の結果とブックモールドグリッドの結果との比較が行われた。実験室での試験の結果を下記の表に示す。

【実施例1】

【0037】

最良の合金及び粒子サイズの決定

図6に示し、かつ、表1にまとめたように、

いくつかの異なる合金について試験を行い、各合金は、異なる粒子サイズで、そのストリップがダイブロックを出た後、ストリップの焼入れ位置を変えて、試験を実施した。また、10～30マイクロメートルの範囲の非常に小さな粒子サイズを、ダイブロックを内部冷却しながら、標準ケーブルシースモードで押出し機を動かして製造した。

40

【0038】

【表 1】

合金試験押出し品 A-D

合金試験	C a %	S n %	A g %	B a %	S r %	A l %	平均粒子サイズ (μm)
押出体 A	0.00	0.88	0.062	0.00	0.035	0.00	150
押出体 B	0.040	0.81	0.00	0.009	0.00	0.004	150
押出体 C	0.060	1.66	0.033	0.00	0.00	0.00	150
押出体 D	0.072	1.74	0.00	0.00	0.00	0.00	180

10

【実施例 2】

【0039】

上述したこれらの初期試験から、合金 C、すなわち、C a S n A g 合金が、さらなる試験のために選択された。押出しストリップでの場合、粒子サイズの最良の範囲がどのくらいかを決定するために、粒子サイズを変化させた。非常に細かい粒子のもの（20～30 μm）、大きな粒子のもの（400～500 μm）、そしてこれら極端な値の間のどこかに位置する粒子サイズのもの（100～300 μm）の三つの異なった粒子サイズを試すことが決められた。

20

【0040】

試験は、図 7 に図解するようにまとめられる。

【0041】

図 7 に示される全てのデータは、複数の繰返し試験の平均値である。各々の試験は、各試験中における電流及び電圧の小さな変動もそうだが、周囲環境の変化によって僅かに変化する。

【0042】

図 7 から分かるように、実際の粒子サイズが平均約 150 マイクロメートルである中程度の粒子で 0.06% の C a、1.5% の S n、0.03% の A g、残部が P b（公称）からなる合金が、この試験では最良であった。

30

【実施例 3】

【0043】

これらの結果を、現行のブックモールドグリッドともそうだが、他の連続製法の結果とも比較した。その結果を図 8 のグラフにまとめてある。

【0044】

グリッド成長（これは電池寿命と直接関連している）をグリッドの質量（これは蓄電池を搭載する車両の燃費はもとより蓄電池を製造するコストの両方に直接関係する）と比較すると、押出しストリップがこれらの方法の中で最も好ましい方法によるものである。

【0045】

注目すべきことは、図 6 に見られるように、合金 C が最も好ましいのであるが、蓄電池電極を製造するのに使用されるストリップとして許容できる結果をもたらすであろう幅広い合金範囲があることである。

40

【0046】

広範囲な粒子サイズに亘って多種多様な電池用合金をサンデリン（商標）押出し機で製造することが可能である。合金 C を選択することで、この発明の合金の範囲を制限することを意図せず、最も好ましいと考えられるであろう、より具体的な粒子サイズで、一つの特定の合金を単に示しているに過ぎない。

【0047】

図 5 に図解する以下のグラフに示すように、合金の時効（エージング）もまた全く印象的である。

50

【0048】

グラフに見られるように、押出しストリップの時効特性は、全く好ましいものである。類似の合金の連続鋳造ストリップ及び圧延ストリップと比較すると、有意な差異がある。押出しストリップは、従来の連続鋳造ストリップよりも有意に強い。従来の圧延材料は、最初は押出しストリップよりも強いが、時が経つと引張り強さが大きく減少することから明らかなように、はっきりと老化していく。類似合金の押出しストリップは、たしかに達成された最大引張り強さより僅かに低下してはいるが、その低下は圧延ストリップに示された落込みに比較して軽微である。また、細かい粒子サイズの押出し材料は、中程度の粒子サイズの押し出しストリップよりも僅かに速く老化し、時が経つと全体としてより低い引張り強さを有することが明らかである。最初の1～3日は、引張り強さが類似しているが、細かい粒子サイズの材料の方がこの短期間に僅かに高い引張り強さを有するということを、データは示している。材料が製造中に取り扱われるのは、この間である。したがって、負極合金ストリップのためには、細かい粒子サイズが製造及び処理の時間枠の間に、ある程度の必要な引張り強さを材料に付加するであろうと思われる。

10

【0049】

添付の請求項に定義されたこの発明の範囲から逸脱することなく、ここに図解及び記述されたこの発明の諸実施形態に諸変更がなされ得ることは、もちろん、理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0050】

20

【図1】典型的な合金の従来の連続鋳造ストリップの断面を示す顕微鏡写真であり、柱状又は粒状の構造を示す、

【図2】この発明の方法により製造した合金の連続押出しストリップの断面を示す顕微鏡写真である。

【図3】負極製造に使用するために、この発明の方法により製造した合金の連続押出しストリップの断面を示す顕微鏡写真である。

【図4】グリッド部品を同定する電池グリッドの模式平面図である。

【図5】この発明により製造した押出し成形体の時効を従来材料の時効特性と比較して説明する示すグラフである。

【図6】垂直成長を示すグラフである。

30

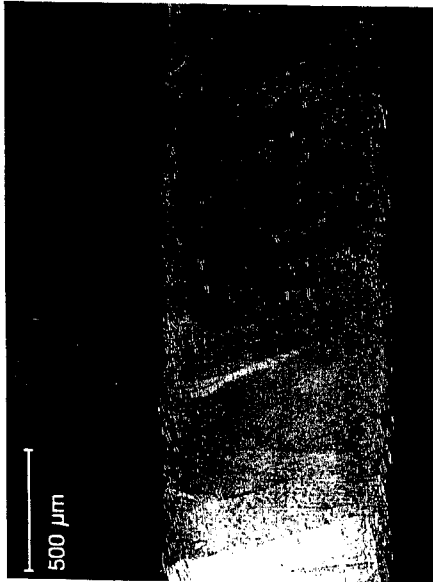
【図7】合金Cについて垂直成長を示すグラフである。

【図8】この発明の電池グリッドについて、従来グリッドと比較して、比較垂直成長を示すグラフである。

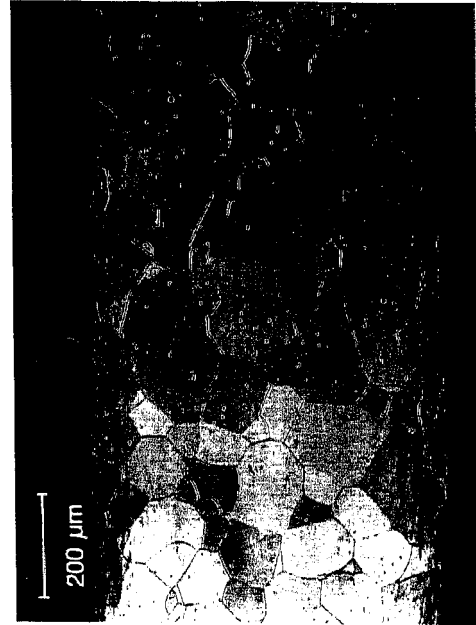
【図9】典型的なストリップ押出し成形体の断面であり、ストリップの輪郭形を示す。

【図10】この発明のストリップ押出し成形体から製造した電池極板グリッドを有する蓄電池の一部切断斜視図である。

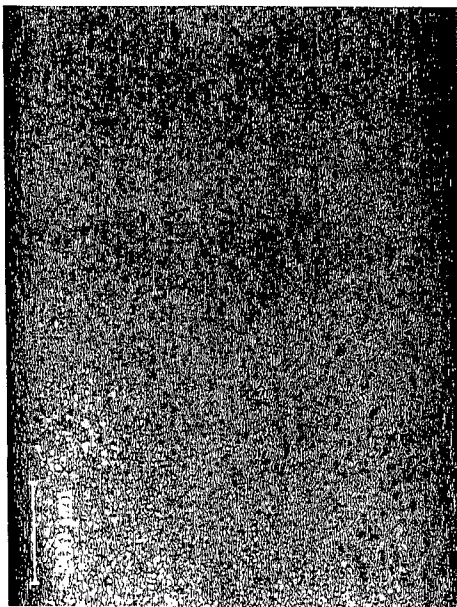
【図 1】



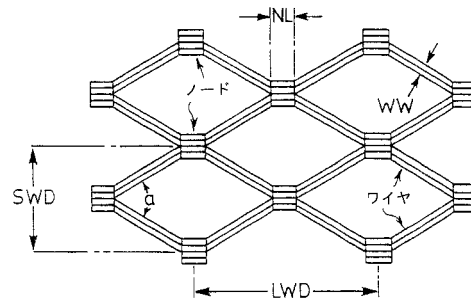
【図 2】



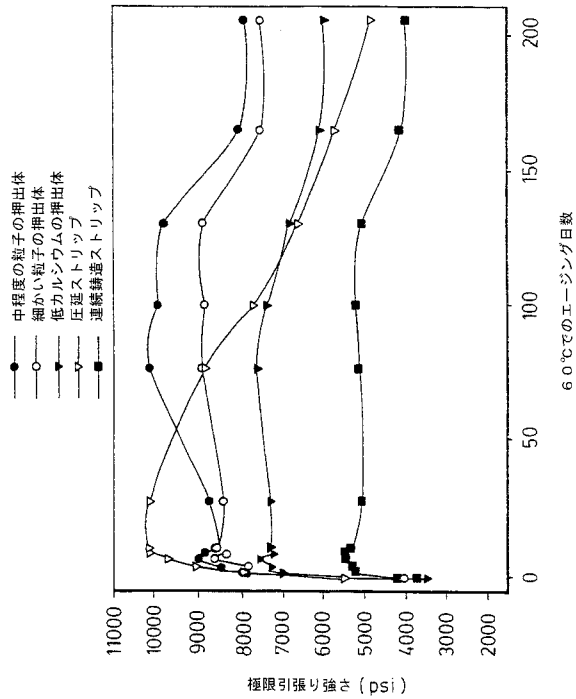
【図 3】



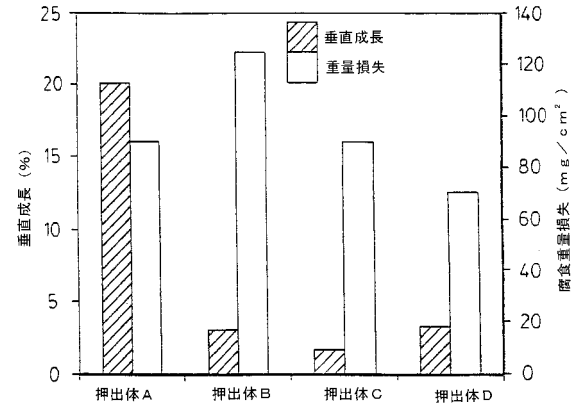
【図 4】



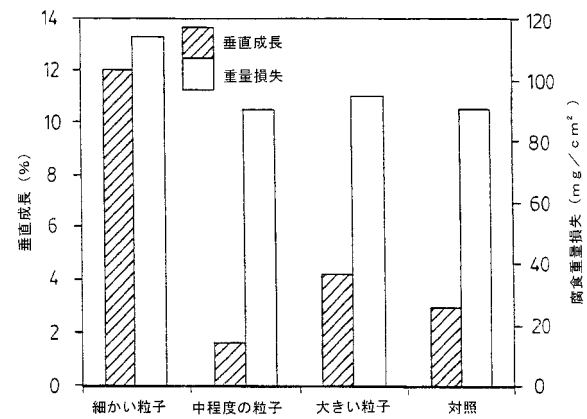
【図 5】



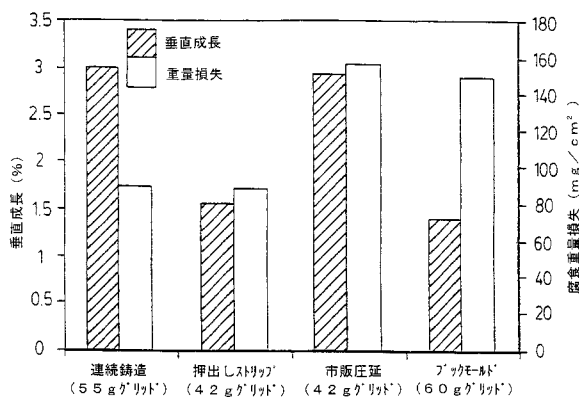
【図 6】



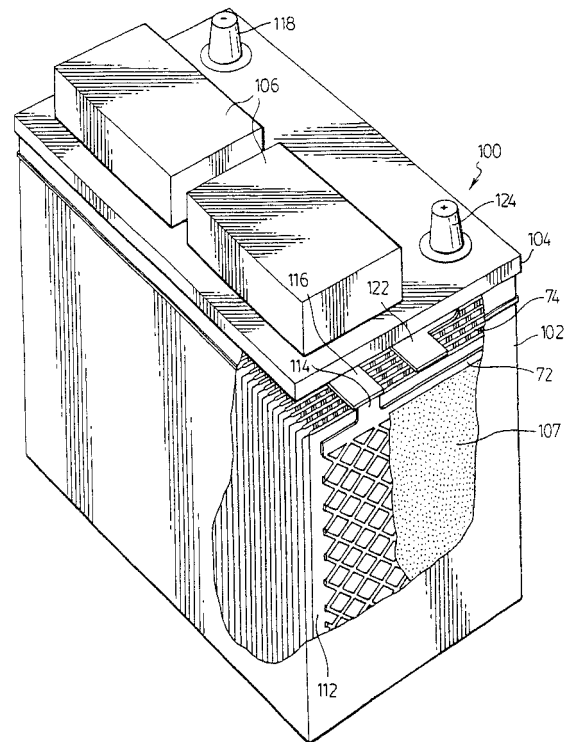
【図 7】



【図 8】



【図 10】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 0 4
C 2 2 F	1/12	(2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 1 2
			C 2 2 F 1/00 6 2 3
			C 2 2 F 1/00 6 6 1 C
			C 2 2 F 1/00 6 8 3
			C 2 2 F 1/00 6 9 2 A
			C 2 2 F 1/12

(72)発明者 グスターヴソン, ケネス, ヘニング, ルーノ
 スウェーデン S-1 8 4 3 4 アケルスベルガ ミュルケルヴァーゲン 5

(72)発明者 ラッセル, デリック, ウィリアム
 イギリス HP 9 2 X F バックinghamシャー ビーコンズフィールド シヤーグリーン ドロ
 ーバズウェイ 1 3

(72)発明者 ヴィンツェ, アルバート, エム.
 カナダ L 6 H 3 K 2 オンタリオ オークビル リンデンレーン 4 3 5

審査官 小川 進

(56)参考文献 特公昭6 3-0 2 7 8 2 5 (J P, B 1)
 特開昭5 7-2 0 8 0 6 8 (J P, A)
 特開平1 1-0 8 6 8 7 6 (J P, A)
 特公平0 8-0 2 8 2 1 8 (J P, B 2)
 特開昭5 8-0 5 3 1 5 8 (J P, A)
 特開昭6 3-0 8 8 7 5 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H01M 4/82
 H01M 4/74
 B21C 23/00
 B21D 31/04
 C22C 11/06
 C22F 1/00
 C22F 1/12