

明 細 書

クラッド材

5 技術分野

本発明は、多数の貫通孔を設けた金属基板と金属箔とを積層したクラッド材に関する。

背景技術

- 10 従来、負極の活物質としてリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を用いる電池において、電池内の圧力が異常に上昇して電池が破裂することがあり、内圧が過度に上昇した場合に圧力を外部に放出する安全弁が要求され様々な機構が提案されている。これらの安全弁において、電池が破裂した際に破片や内容物が飛散して人体を損傷させることのないように安全性を確保するために、特
- 15 に 30 kg f / cm^2 以下の低圧で作動することが求められている。

アルカリ金属を負極活物質とする非水電池においてはさらに高い密閉性が要求される。このような高い密閉性が要求される電池における、内圧上昇時の内圧を外部に放出させる安全弁としては、特開昭63-285859号公報に記載のものがある。

- 20 これは電池容器の壁部の一部をプレス装置を用いて冷間圧縮して元板厚の半分程度の厚さに薄肉化し、内圧上昇時においては一定の内圧に達した際に薄肉化した壁部が破裂することにより、内圧を外部に放出させるものである。

- しかし、 30 kg f / cm^2 以下の低圧で内圧を放出させようとする場合は薄肉部の厚さを薄くする必要があり、そのために壁部を極端に薄くプレス加工すると、加工時に薄肉部に微小クラックが生じ、密閉性が失われる。また、このプレス加工により、加工を受けた薄肉部は加工硬化するが、この加工硬化は一様に生
- 25 じないため、薄肉部の厚さを一定になるようにプレス成形しても、必ずしも一定の圧力で破裂しない、という欠点も有している。

さらに、電池容器の壁部の一部を薄肉化させる方法としてエッチング法も試み

られているが、エッチング後の残厚を一定に管理することが極めて困難であり、かつエッチング部分にピンホールが生じやすく、エッチング後の薄肉部の全数検査を必要とする、などの欠点を有している。

5 このように、上記の方法を用いた場合、一定の厚さの薄肉部を設けることが極めて困難であり、特に 30 kg f / cm^2 以下の低圧で安全部弁を破裂させようとする場合は、再現性のよい安定した作動圧力が得られない。

10 上記の欠点を解消する方法として、貫通孔を有する金属板と他の薄肉の金属板を張り合わせるることにより、薄肉部の厚さを一定に保持することにより、再現性のよい安定した 30 kg f / cm^2 以下の作動圧力が得られるもの（特開平 5 - 314959号公報）が開示されている。

しかし、これは貫通孔を有する金属板と他の薄肉の金属板を真空炉中で加熱し、加圧することによって熱圧着するものであり、使用される金属材料としては熱圧着が可能なものでなければならず、同一の金属か、または融点などの物性が相互にあまり相違しないものに限られる。

15 特開平 5 - 314959号公報に開示された例では、ステンレススチール、鉄、ニッケルなどが好ましいとされている。さらに、これらの金属を均一な接着力が得られるように熱圧着するためには、金属表面に生成した酸化皮膜をバフ研磨などにより予め除去した後、 1000°C 前後の高温に加熱する必要がある、煩雑な操作、および設備を必要としている。さらに、これらの薄肉の金属板は通常は
20 冷間圧延法を用いて製造され、加工硬化していることが多い。すなわち、加工硬化した上記の金属材料は高温の加熱により焼鈍され、加熱接着の前後で機械的強度が変化するため、加熱接着前の材料の物性、加熱温度、加圧時間などを、加熱接着後の機械的強度（内圧が上昇した際に破断する強度）を一定となるように厳密に管理する必要があるなどの問題がある。

25

発明の開示

本発明は、特に低圧において、精度良く所定の圧力で破裂して内圧を開放することが可能で、かつその製造が容易な安全弁などに用いられるクラッド材を提供することを技術的課題とする。

請求項1のクラッド材は、多数の貫通孔を穿設した金属基板と、前記貫通孔を閉塞するように前記金属基板上に積層された金属箔とからなる。

請求項2のクラッド材は、多数の貫通孔を穿設した金属基板又は金属箔の少なくとも一面をドライエッチングし、そのエッチング面がお互いの内側になるように積層されている。 請求項3のクラッド材は、金属板に多数の貫通孔を形成し、その金属板の一面をドライエッチングし、そのエッチング面が内側になるようにして金属箔と積層されている。 これらのクラッド材は、金属基板又は金属板がニッケルめっきされたものであることが好ましい。

10 図面の簡単な説明

図1は、本発明のクラッド材を示す概略斜視図である。図2は、本発明のクラッド材の製造法を示す概略斜視図である。図3は、本発明のクラッド材の製造法を示す概略斜視図である。図4は、本発明のクラッド材を安全弁チップに適用した場合の実施態様を示す概略図である。図5は、安全弁チップを蓋に装着した場合の実施態様を示す概略図である。

なお、図面中において用いた符号の説明をすると以下のとおりである。

- A . . . 金属基板
- B . . . 金属箔
- C . . . 貫通孔
- 20 D . . . 安全弁用チップ
- E . . . 電池用容器蓋
- F . . . 孔
- 1 . . . 真空槽
- 2 . . . 圧延ユニット
- 25 3 A, 3 B . . . 巻き戻しリール
- 5 . . . 巻き取りリール
- 6 A, 6 B . . . 支持電極ロール
- 9, 25 . . . 真空ポンプ
- 18 . . . 圧下装置

- 19・・・複合材
- 20A・・・金属基板
- 20B・・・金属箔
- 22・・・エッチングチャンバ

5

発明を実施するための最良の形態

本発明のクラッド材は、安全弁として用いた場合に、特に低圧において、精度良く所定の圧力で破裂して内圧を開放することが可能で、かつその一度に大量の安全弁用チップを製造することができる。

10

実施例

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

図1は本発明のクラッド材を示す概略斜視図、図2および図3は本発明のクラッド材の製造法を示す概略斜視図、図4は本発明のクラッド材を安全弁チップに適用した場合の実施態様を示す概略図、図5は安全弁チップを蓋に装着した場合の実施態様を示す概略図である。図1において、19は本発明のクラッド材、Aは金属基板、Bは金属箔、Cは貫通孔、Dは安全弁用チップである。

本発明のクラッド材を安全弁用チップD（図4参照）として適用する場合は、 30 kg f/cm^2 以下、好ましくは 20 kg f/cm^2 以下の低圧で作動することが好ましい。これを達成するため、本発明に用いる金属箔Bは金属の種類にもよるが、 $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さであることが好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると電池などの安全弁に適用した場合、落下などの衝撃で容易に破断してしまう。

一方、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、破断強度の低い金属を用いても、安全弁に適用した場合、 30 kg f/cm^2 以下の圧力では破断せず、高圧が負荷されて初めて破断するため、内圧が負荷される容器自体が破裂して破片が飛散したり、内容物が吹き出して飛散したりして、安全性が損なわれるようになる。さらに、コスト的にも有利でなくなる。

金属箔Bの種類としては、電池に適用する場合は電解液のアルカリ水溶液に対する耐食性が必要とされるため、鋼箔、ステンレス箔、銅箔、アルミニウム箔、

ニッケル箔、ニッケル-鉄合金箔などが好ましい。

電池以外の他の用途に適用する場合は容器内に充填される内容物に対して安定であり、腐食したり反応ガスなどが多量に発生しない限り、如何なる金属箔を用いても差し支えなく、上記の箔の他に、亜鉛、鉛、真鍮、青銅、リン青銅、砲金、

- 5 モネルなどの銅合金、ジュラルミンなどのアルミニウム合金などからなる金属箔も適用可能である。

金属箔Bは如何なる方法を用いて作製したものを用いてもよいが、一般的には冷間圧延法を用いて薄化したものをそのまま用いるか、または冷間圧延後、焼鈍処理したものが用いられる。

- 10 上記の金属基板Aに用いられる金属板の厚みは、特に限定するものではないが、強度的、および経済的観点から、安全弁を容器に容易に溶接やかしめるなどして装着するため、通常は0.03~0.50mmであり、より好ましくは0.05~0.10mmが好適である。

- また、金属基板Aに使用される金属板の種類としては、電池に適用され、かつ
15 金属箔と金属基板の2枚の金属で構成される安全弁用チップDにおいて、金属基板側が電解液のアルカリ水溶液と直接接触する場合は、アルカリ水溶液に対する耐食性が必要とされるため、鋼、ステンレススチール、銅、ニッケル、ニッケル-鉄合金などを金属板とすることが好ましい。

- 金属基板A側がアルカリ水溶液と直接接触することが無い場合は耐食性を必要と
20 せず、容器内に充填される内容物に対して安定で、電池性能を劣化させず、反応ガスなどが多量に発生しない限り、如何なる金属でも差し支えない。

また、上記の金属箔Bと金属基板Aとが互いに異なる種類の金属同士であっても、本発明の目的が達せられることは言うまでもない。

- さらに、上記の金属基板Aは、如何なる方法を用いて作製したものを用いても
25 よいが、一般的には冷間圧延法を用いて金属板を薄板化したものをそのまま用いるか、または冷間圧延後焼鈍処理したものが用いられる。

金属基板Aには少なくとも一つの貫通孔Cが設けられている。この一つの貫通孔Cの大きさおよび形状は、安全弁用チップDが装着される容器の大きさおよび形状によって異なり、特に限定するものではないが、通常は直径1~10mmの

大きさの円などが好適に用いられる。

また、たとえば長径が1～10mmの大きさの楕円や、前記円の直径に相当するの大きさの多角形であってもよい。

また、貫通孔Cの形状は一定幅を有する線分（たとえば、直線や曲線などからなるスリット）であってもよい。

さらに上記の数種類の図形を組み合わせた幾何学模様形状の貫通孔であってもよい。

また、これらの貫通孔Cは、たとえば冷間圧延法を用いて薄板にしたものを、打ち抜きプレスなどで、所定の形状で形成される。これらの貫通孔の配列は、格子状配列、千鳥配列など幾何学的に配置されていることが好ましく、貫通孔相互のピッチは必要とされる安全弁用部材の大きさによって適宜選択される。

これらの貫通孔を形成する方法は、特に限定するものではないが、打ち抜きプレスやエッチングなどの通常の穿孔法を用いて形成すればよい。

また、金属基板の両面に金属箔を冷間圧接し、容器内部の圧力上昇以外の力が作用して（例えば落下などの衝撃）金属基板の片面の金属箔が破損しても、他の片面の金属箔が破損しなければ安全弁としての機能が確保されるようにすることも可能である。

安全弁用チップDは、通常は電池用容器の一部分に設けられた孔を閉塞するように、溶接などの方法を用いて、例えば容器の蓋Eに設けられた孔Fを閉塞するように装着される（図5参照）。

また金属板に貫通孔を設け、金属箔を圧接後、そのまま電池用容器の蓋に成形して使用することも可能である。

次に、金属箔Bと貫通孔Cが設けられた金属基板Aは、例えば特開平1-224184号公報に開示された方法により、真空中で冷間圧接される。

図2および図3に、金属箔20Bと金属基板20Aを冷間圧接してクラッド材19を製造する装置の一部断面図を示す。図2および図3において、巻き戻しリール3A、3Bから巻き戻された金属基板20A、および金属箔20Bは、その一部がエッチングチャンバ22内に突き出した電極ロール6A、および6Bにそれぞれ巻き付けられ、エッチングチャンバ22内においてスパッタリング処理さ

れ活性化される。その後、真空槽 1 内に設けられた圧延ユニット 2 にて圧延され、冷間圧接され、クラッド材 19 として巻きトリロール 5 に巻き取られる。圧延ユニット 2 にはロール圧下のための圧下装置 18 が設けられている。真空槽 1 は大型の排気ポンプ 9 により、 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr. 台の真空度に保たれる。

- 5 クラッド材 19 の製造においては金属箔 20 B および金属基板 20 A を活性化する方法としてマグネトロンスパッタ法を採用し、スパッタリング電源として 1 ~ 50 MHz の周波数の高周波電源を用いる。周波数が 1 MHz 未満では、安定なグロー放電を維持するのが困難であり、連続的にエッチングすることができない。一方、周波数が 50 MHz よりも高くなると発振しやすく、電力の供給系の装置が複雑となり好ましくない。

- 10 エッチング開始に際しては、予めエッチングチャンバ内を排気ポンプ 25 により 1×10^{-4} Torr. 以下に保持した後、アルゴンガスを導入し $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Torr. 台のアルゴンガス雰囲気とし、真空槽 1 との間に高周波を通電すればチャンバ内にプラズマが発生し、金属箔 20 B および金属基板 20 A の表面がエッチングされる。アルゴンガスの圧力が 1×10^{-4} Torr. 以下の場合、グロー放電を安定させるのが困難になると同時に、高いイオン流が得られず、高速でエッチングすることが困難になる。

- 20 一方、アルゴンガスの圧力が 1×10^{-1} Torr. を越えると、スパッタされた原子の平均自由行程が小さくなり、再びターゲットに打ち込まれる頻度が高くなり、エッチングにより金属箔、および金属基板の表面に形成されている酸化物から離脱した酸素が再度ターゲットに打ち込まれるため、表面活性化処理の効率が低下する。このためエッチングチャンバ 22 内のアルゴンガスの圧力は、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Torr. の範囲とする。

- 25 本発明のクラッド材 19 の製造に用いるマグネトロンスパッタ法では 1000 オングストローム/分以上のエッチング速度が得られるため、アルミニウム、チタンなどにおける安定で厚い酸化皮膜でも数分間のエッチングで完全に除去することが可能である。銅、鋼、ステンレススチール、アモルファス金属などでは数秒間の程度のエッチングにより、ほぼ清浄な表面を得ることが可能である。

真空槽 1 内の真空度の低下は当然接合強度の低下を招くが、工業的経済性を考

慮した場合、 1×10^{-6} Torr. が下限である。上限は 1×10^{-3} Torr. までは十分に高い接合強度が得られる。

また、本発明のクラッド材 19 の製造においては冷間圧接時に金属箔 20 B や金属基板 20 A を加熱する必要はなく、冷間圧接時の圧延噛み込みの際の板温 T は常温で差し支えない。しかし、圧接時に生じる発熱による異種金属の熱膨張率の差と、それに伴う冷却後の変形を少なくする、などの必要に応じて金属箔 20 B および/または金属基板 20 A を加熱する場合は、上限は接合強度を低下させる再結晶焼鈍や、合金層、炭化物形成などが生じない範囲であればよく、300℃以下が好ましい。

10 金属箔 20 B および金属基板 20 A を冷間圧接する際の圧延率は、0.1～30% の範囲であることが好ましい。すなわち、

T_1 : 金属箔の圧接前の厚さ、

T_2 : 金属基板の圧接前の厚さ、

T_A : 冷間圧接後の安全弁材料の厚さ、

15 R : 圧延率 (%)

とした場合、

$$R = (T_1 + T_2 - T_A) \times 100 / (T_1 + T_2)$$

であり、

$$0.1 \leq R \leq 30$$

20 となる R の範囲で圧延する。

ここで、圧延率の最下限は次の要因により決定される。すなわち、板の表面は一見平坦に見えるが、微視的には凹凸が存在しているため、非加圧状態では金属同士の接触面積が非常に少なく、従来の冷間圧延圧接法では、たとえ表面が十分に活性化されていても強力な接合が得られない。このため、従来の冷間圧延圧接法では、高い圧延率の冷間圧延によって、表面の酸化物皮膜を塑性流動させ、部分的に活性化した表面を形成させるとともに、接触面積を拡大させることにより接合していたため、金属表面は必ずしも平坦である必要はなかった。すなわち、表面を予めやや粗めに仕上げた金属基板を、高い圧延率で圧延してより平坦化して接合していた。

一方、本発明のクラッド材 19 の製造における金属箔 20 B および金属基板 20 A の表面清浄化においては、金属表面に新たな凹凸は形成されず、圧接前の仕上げ圧延時の表面の平坦性を保持したまま圧接することが可能であるので、小さな加圧力でも接触面積が大きく、かつ接触部は確実に金属結合するので低い圧延率でも強力な接合強度がえられるものと考えられる。

また、圧延率の上限は冷間圧接と仕上げ圧延、または調質圧延を 1 回の圧延工程で実施する場合があり、30%とするが、30%以上では加工硬化が著しくなり、好ましくない。なお、金属箔、および金属基板の冷間圧接には、圧延ロールの代わりに片側、もしくは両側に平坦なブロックを用いたプレスなどの加圧機構を用いてもよい。

次に、好適な実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

(実施例 1)

厚さ 90 μm の冷延鋼板 (金属板) に、パンチプレスを用いて直径が 3 mm の円状の貫通孔を、ピッチが 10 mm の格子状の配列となるように設けた。その後両面に、通常のワット浴を用いて連続的に厚さ 2 μm のニッケルめっきを施し金属基板とした。この金属基板と厚さ 30 μm のアルミニウム箔を真空槽に挿入し、 5×10^{-3} Torr. のアルゴンガス中でマグネトロンスパッタ法により、金属基板の片面を約 100 オングストローム、アルミニウム箔の片面を約 2000 オングストロームエッチングした後、両者の被エッチング面が重なるようにして、120℃の温度で圧延率 3% で圧延し、冷間圧接し、クラッド材を作製した。得られたクラッド材からパンチプレスを用いて長辺が 10.5 mm、短辺が 7.5 mm で、その中心に円状の貫通孔が 1 個穿設された安全弁用チップを打ち抜いた。

これらの安全弁用チップを、その一端からコンプレッサーを用いて圧縮空気を送り込んで、加圧可能な鋼板製圧力容器に設けた孔を閉塞するようにレーザービームを用いて密閉溶接した。

その後、上記の鋼板製圧力容器の一端に圧力計を介してコンプレッサーと接続し、鋼板製圧力容器内部を加圧したところ、14 kgf/cm² の内圧で安全弁用チップのアルミニウム箔が破裂した。

その後、幾つかの安全弁用チップを鋼板製圧力容器に密閉溶接した後内圧を負荷したところ、 $12 \sim 18 \text{ kgf/cm}^2$ の狭い範囲で安定した内圧で安全弁用部材のアルミニウム箔が破裂した。

(実施例2)

- 5 厚さ $60 \mu\text{m}$ のステンレススチール板に、パンチプレスを用いて直径が 3 mm の円状の孔を、ピッチが 10.5 mm の格子状の配列となるように設けた。

このステンレススチールの冷延穿孔板と、厚さ $10 \mu\text{m}$ のニッケル箔を真空槽に挿入し、 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ のアルゴンガス中でマグネトロンスパッタ法により、ステンレススチールの冷延穿孔板の片面とニッケル箔の片面を約 $500 \text{ \AA}$ ストロームエッチングした後、両者の被エッチング面が重なるようにして、室温にて圧延率 0.5% で圧延し、冷間圧接し、クラッド材を作製した。

- 10 得られたクラッド材からパンチプレスを用いて長辺が 10.5 mm 、短辺が 7.5 mm で、その中心に円状の孔が1個穿設されている安全弁用チップを7個採取した。これらの安全弁用チップを実施例1と同様にして鋼板製圧力容器に密閉溶接した後、実施例1と同様にして鋼板製圧力容器内部を加圧したところ、7個の安全弁用チップは、 $13 \sim 17 \text{ kgf/cm}^2$ という狭い範囲で安定した圧力範囲でニッケル箔が破裂した。

(実施例3)

- 20 直径 3 mm の円孔がピッチ 10.5 mm の千鳥状配列となるように設けられた厚さ $90 \mu\text{m}$ の冷延鋼板（金属基板）の両面に、実施例1と同様にして厚さ $2 \mu\text{m}$ のニッケルめっきを施した。

- このニッケルめっき穿孔鋼板と、厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔とを真空槽に挿入し、 $2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ のアルゴンガス中でマグネトロンスパッタ法により、ニッケルめっき穿孔鋼板の片面と銅箔の片面とを、それぞれ約 $500 \text{ \AA}$ ストロームエッチングした後、両者の被エッチング面が重なるようにして、定温にて圧延率 0.3% で圧延し、冷間圧接し、クラッド材を作製した。得られたクラッド材からパンチプレスを用いて 10.5 mm の径で、その中心に貫通孔が1個穿設された安全弁用チップを7個採取した。

これらの安全弁用チップを実施例1と同様にして鋼板製圧力容器に密閉溶接し

た後、実施例 1 と同様にして鋼板製圧力容器内部を加圧したところ、それぞれ $10 \sim 15 \text{ kgf/cm}^2$ という安定した圧力範囲で安全弁チップの銅箔が破裂した。

(比較例－高温加熱圧接法)

- 5 ニッケルめっき鋼板に、パンチプレスを用いて実施例 3 と同様の円孔を、実施例 3 と同様の千鳥状の配列となるように設けた。このニッケルめっき鋼板と、実施例 3 と同様のニッケル箔を重ね合わせ、真空炉中で加圧しながら 1000°C で熱圧着した。得られた積層板から実施例 3 と同様にして、その中心に円孔が穿設された安全弁用チップを 7 個採取した。これらの安全弁用チップを実施例 1 と同様に
- 10 して鋼板製圧力容器に密閉溶接した後、実施例 1 と同様にして鋼板製圧力容器内部を加圧したところ、 $4 \sim 12 \text{ kgf/cm}^2$ という広い圧力範囲で安全弁のニッケル箔が破裂した。

産業上の利用可能性

- 15 本発明のクラッド材は、安全弁として用いた場合に、特に低圧において、精度良く所定の圧力で破裂して内圧を開放することが可能で、かつその一度に大量の安全弁用チップを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 多数の貫通孔を穿設した金属基板と、前記貫通孔を閉塞するように前記金属基板上に積層された金属箔とからなるクラッド材。
- 5 2. 多数の貫通孔を穿設した金属基板又は金属箔の少なくとも一面をドライエッチングし、そのエッチング面がお互い内側になるように積層されたクラッド材。
3. 金属板に多数の貫通孔を形成し、その金属板の一面をドライエッチングし、
10 そのエッチング面が内側になるようにして金属箔と積層されたクラッド材。
4. 前記金属基板又は金属板がニッケルめっきされたものである請求項1～3のいずれかに記載のクラッド材。

