

〈研究論文〉

황산 수용액 내에서 Pb-Ca 합금의 부식특성

尹勝烈 · 宋仁浩 · 朴寧愚\*

한양대학교 재료공학과

Corrosion Behavior of Pb-Ca Alloy in Aqueous Sulfuric Acid Solution

S. R. Yoon, I. H. Song and Y. W. Park\*

Dep't of materials Eng., Hanyang University

Abstract

Corrosion behavior of Pb-Ca alloy in 7.9N aqueous sulfuric acid solution has been studied using potentiodynamic polarization technique. Pb-0.76%Ca mother alloy and eutectic Pb-0.08%Ca were prepared originally from chemical grade Pb-powder and metallic Ca in the specially designed melting apparatus. The casted mother alloy, in which uniformly distributed  $Pb_3Ca$  dendrites had been imbeded, showed remarkable increase in hardness compared with pure Pb ingot. The casted eutectic alloy also displayed much increase in hardness and the morphology of the two eutectic phases (primary alpha and  $Pb_3Ca$ ) seemed to occur in lamellar form.

Cyclic linear sweep voltammogram for the above Pb-Ca alloys indicated that such Ca addition into Pb did not change much the shape of polarization curve for pure Pb. However, when the charging-discharging simulation of lead-acid battery positive by continuous cyclic linear potential sweep technique was performed on the above Pb-Ca electrode between the limited potential range 1600-1200mV vs SCE, the polarization behavior became complicated, and distinguishable with the number of cycles and the amount of Ca addition. The reason of this has been explained theoretically considering various Pb-compound electrode reactions and their equilibrium potentials. Cyclic corrosion product morphology was also examined and has been discussed briefly.

1. 서 론

자동차용 납 축전지의 수명을 결정하는 가장 중요한 요소의 하나는 축전지 格子(grid)의 부식문제에 알려져 있다<sup>1)</sup>. 못쓰게 된 납축전지의 내부를 검사해 보면 격자의 부식문제는 주로 (+)극에 집중되어 있음을 알 수 있는데 이는 납축전지의 (+)극 격자가  $PbO_2$  와 항상 접해 있고 또 축전지의 전해액이 부식성이 큰 황산 용액인데다 충전할 때에 (+)극은 산소발생전위 근처에 있기 때문에 (+)극 격자는 언제나 심한 산화분위기에 놓이기 때문이다.

납축전지의 격자는 적당한 抗張力과 伸張率을 갖고 있어야 하고 또 鑄造性 熔接性등 필요한 加工性을 갖

추어야 하기 때문에 지금까지 여러종류의 격자용 Pb 합금이 고안되어 왔고, 현재 실용화되어 있는 것은 크게 나누어 Pb-Sb系 합금과 Pb-Ca系 합금이 있다<sup>2)</sup>. 이 중 가장 많이 쓰이는 것은 역시 Pb-Sb계 합금이지만, 이 합금은 충전시 화학반응과 전기화학적 반응에 의하여 (+)극격자에서 Sb가 용출되거나, 유독성  $SbH_3$  가스를 발생하고, 용출된 Sb는 (-)극판의 Pb 상에 석출되어 ①극부전지 작용에 의한 Pb의 용해를 촉진시키는 自己放電 현상과 ②수소과전압을 낮추므로서 심한 가스발생을 일으키는 등의 단점을 갖고 있다<sup>3)</sup>.

\*한국 과학기술 연구소 화학공학부

한편, 미국에서는 핵잠수함에 Pb-Ca 격자를 쓴 축전지를 非常用 補助 電力源으로 사용하고 있다고 하는데<sup>4)</sup> Pb-Sb 격자를 쓴 축전지에 비하여 自己放電이 적고 浮動充電 조건 (floating condition)에서는 전력이 18% 정도 절약되며, 또 꾸준한 改良을 거듭한 결과 주기적으로 補液을 하지 않아도 좋은 소위 maintenance-free battery로 각광을 받고 있는듯하다<sup>5)</sup>.

한편 우리나라의 자동차공업도 매년 발전을 거듭하여 이제는 외국시장의 점유율을 높이려 하고 있는바 앞으로 국제경쟁력을 이겨내려면 성능이 좋은 축전지의 자체 개발이 적지 않게 요구되고 있는 실정이다. 위에 언급한 Pb-Ca 격자 축전지는 아직도 우리나라에서 제작되지 않고 있는듯한데 합금성분의 조성, 현미경조직에 따라 납축전지에서 요구되는 제반 성질이 달라질 것이 예상되며, 어떠한 경우에 가장 좋은 성능이 얻어지는가를 체계적으로 구명해 놓아야만 앞으로 있을 격자의 가공과정도 확립될 수 있을 것이다.

본 연구는 이러한 취지에서 납축전지용 Pb-Ca 계 합금의 개발 및 그 타당성 여부를 알기위한 계획의 일환으로 합금의 試作 및 그 腐蝕特性에 관한 기초자료를 얻고자 수행하였다. 연구의 범위는 먼저 Pb-Ca 합금을 실험실에서 제조하고 이에 따르는 문제점들을 경

험하며 이렇게 만든 재료들에 대한 황산수용액 내에서의 동전위 분극특성을 측정해보는 방향으로 정하였다.

## 2. 실험

### 가. 합금의 제조

Fig. 1은 합금제조시 사용한 용해장치의 개략도이다. Fig. 1(a)의 pyrex glass tube는 中心線에 thermocouple well이 固定 설치된 一回用 용기로서 여기에 一級試藥用 Pb 분말과 Ca 덩어리를 진공처리 하면서 封入하고 Fig. 1(b)와 같이 垂直爐 內에서 裝入物을 용해하여 일단 Pb-0.76% Ca 母合金을 만든후, 이 모합금과 Pb 분말을 사용하여 같은 방법으로 共晶組成 前後의 低 Ca Pb-Ca 합금을 만들었다. 1회용 pyrex glass tube에 裝入된 분말의 양은 각 tube마다 50g 정도로 하여 이들이 용해될 때에는 thermocouple well의 약 0.5cm 정도가 融液에 잠길수 있도록 하였다.

용해로는 Lindberg 54031-A형 水平관상로를 수직으로 세워 사용하였다. 이 로를 수직으로 설치하여 사용할 때에는 수직거리에 따르는 온도변화가 있기 마련인데 이 온도변화는 glass tube에 삽입될 thermocouple로 Fig. 1(c)에 例示한 바와 같이 미리 측정하였고(爐에 부착된 자동온도 조절 장치는 爐中心의 온도만을 조절

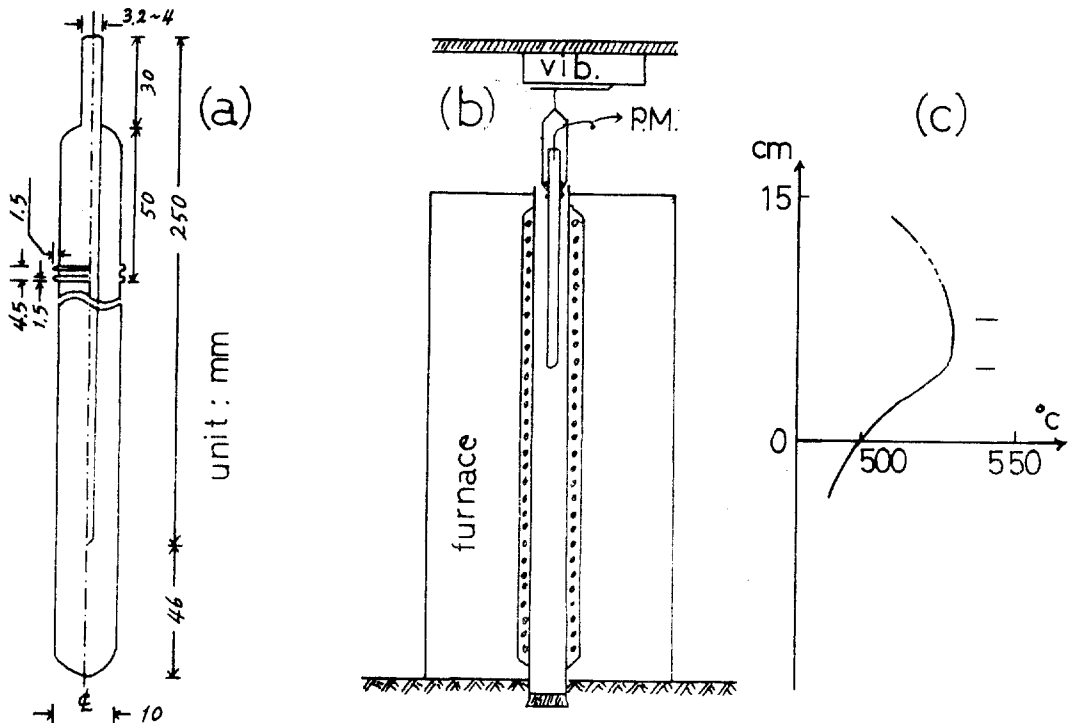


Fig. 1 A schematic drawing of the melting apparatus and the related things.

함), 온도구배가 비교적 균일한 구간 약 3~4cm를 용해온도 구간으로 택하였다. 이 구간에 Fig. 1(b)에 圖示한 바와 같이 glass tube 下端部가 오도록 설치하고 裝入物이 液狀이 되는 원하는 온도에서 약 5시간 유지한 후 空冷 또는 爐冷시켜 裝入物을 응고시켰다. 그런데 空冷방법은 응고된 합금에 收縮孔을 만드는 경우가 많아서 실험 초기에 母合金을 만들때 이외에는 사용하지 않았고 나중에는 모두 furnace cooling 방법을 썼다. 裝入物의 용해시 Pb와 Ca 두 금속의 현저한 비중 차이에 따른 偏析을 막아 보다 효과적으로 두 금속이 혼합될 수 있도록 하고자 上下로 진동하는 市販 vibrator를 混合 補助장치로 부착하였는데 vibrator와 glass tube는 Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같이 강철제 피아노 선으로 연결하여 glass tube가 좌우로 흔들림이 없이 오직 진동작용이 上下로만 전달되도록 주의하였다. 이때 다행하게도 glass tube 내의 thermocouple well은 上下진동에 대한 일종의 저항체로 작용하여 tube內 融液의 교반을 도우는 역할을 하였다.

裝入物이 응고된 후 glass tube를 爐에서 꺼내어 보면 tube內壁과 上部에는 黑色의 물질이 형성되어 있음을 볼 수 있었는데 tube를 깨트리 내부의 ingot를 分離해 낼 때 Ca 함량이 많은 경우 이 흑색물질은 粘性이 커서 ingot와 유리 기벽을 비교적 단단히 부착시키고 있었다. 이 흑색물질은 산화납의 一種으로 推定하고 분석은 하지 않았다. 그 이유는 합금의 원료로 Pb 분말을 사용한 바, 분말 표면의 산화 피막이 용융시 slag化하여 나타난 결과라고 생각하였기 때문이다. 한편 Ca 함량이 작은 합금을 제조할 때에도 흑색의 異物質은 역시 생성되었으나 ingot가 유리 기벽에서 쉽게 분리될 정도로 粘性은 크지 않았다. 이것으로 미루어 보아 Ca 함량이 많을 때에는 裝入한 Ca의 일부가 산화납, 유리와 반응하여 일종의 vitreous 물질을 형성하지 않았나 생각된다.

**나. 시편의 제조 및 실험방법**

위와 같이 얻은 各 組成의 棒型 ingot를 1cm 길이로 절단하여 일부는 aging 효과를 보기 위한 所定の 열처리 과정을 거치게 하고 나머지는 desiccator에 넣어 두었다가 그대로 사용하였다. 이상의 각 시편마다 피복된 電線을 연결한 뒤 국산 호마이카와 이에 따르는 電解제를 써서 mounting하고 전선이 연결된 단면의 正 반대 쪽을 鏡面이 되도록 silicon carbide 연마지를 써서 연마하였다. 이어서 70% HAc+30% HClO<sub>4</sub> 용액내에서 15V, 9amp/dm<sup>2</sup>으로 10~15sec 通電시켜 鏡面을 전해연마 한 뒤, 모든 시편들의 현미경조적을 일단 관찰한 후, 열처리과정을 거친 시편은 microhardness test

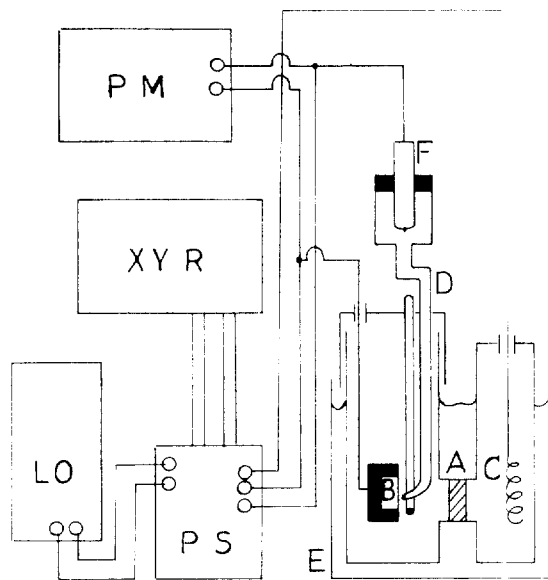


Fig. 2 Experimental set-up for potentiodynamic polarization measurements.

에, 나머지는 動電位 分極實驗에 사용하였다.

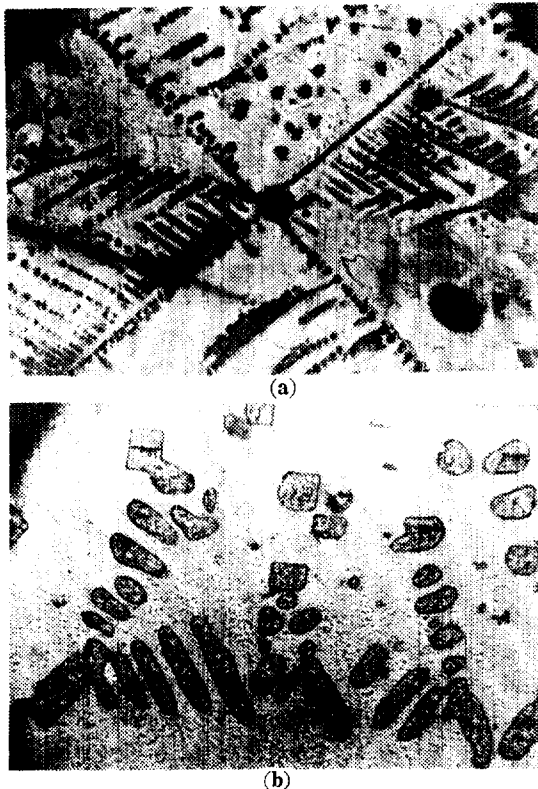
Fig. 2는 분극곡선 측정을 위하여 사용된 실험장치이다. 25°C로 유지된 항온조(E)에 설치된 pyrex 유리로 만든 H型 cell(A)는 좌우 원통형 용기의 용량이 약 750cc 및 150cc 인 것으로 가운데 sintered glass를 부착하여 작용전극(시편, B)이 들어갈 칸의 용액과 coil型 Pt 보조전극(C)이 들어갈 칸의 용액이 실험도중 섞이는 것을 방지한 것이다. H型 cell의 작용 전극 칸에는 시편과 salt bridge(D)가 tapered joint를 통하여 들어가게 정리하고 salt bridge 끝은 필수록 시편에 가깝게 설치하였다. 전위측정에 쓰일 기준전극(F)는 표준 Calomel 전극이고 salt bridge 및 기준전극이 들어갈 용기는 모두 기본 전해질 용액(부식용액)과 동일한 용액으로 채웠다. 앞으로 나타나는 전위값은 모두 이 표준 Calomel 전극(SCE)에 대하여 읽은 값이다. 기본 전해질 용액으로는 7.9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sp. gr. 1.29)를 사용하였고 분극실험은 용액을 교반하지 않은 채 대기분위기하에서 수행하였다.

분극실험은 먼저 potentiometer(PM)로 시간에 따라 부식전위를 측정 한 뒤 시편을 부식용액에 담근후 1시간이 되면 Fig. 2의 전기회로와 같이 potentiostat(PS), low frequency oscillator(LO), XY recorder(XYR)를 사용하여 원하는 電位範圍내에서 원하는 電位走査속도로 cyclic linear sweep voltametric curve를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

Fig. 3(a)와 (b)는 Pb-0.76% Ca 합금을 각각 空冷하였을 때와 爐冷하였을 때의 현미경 조직 사진이다. (a)는 특히 현경조직이 아주 특수한 부분을 나타낸 것이다. 이 합금의 棒型 ingot를 얻었을 때 이미 外觀으로나 그 切削性으로 보아 순수한 Pb ingot와는 다르다는 것을 짐작할 수 있었는데 Fig. 3(a)의 현미경 조직과 순납의 현미경 조직인 Fig. 3(e)를 비교해 보면 더욱 뚜렷하게 구별할 수 있듯이 이 ingot는 dendrite들로 구성된 minor phase와 matrix의 major phase로 이루어진 2相 혼합이 되어 있음을 알수 있다. 空冷時의 dendrite phase가 爐冷때보다 微細한 것은 cooling 속도가 빨라서 더 많은 核生成이 있었기 때문이라고 본다. 또 microhardness test로 dendrite phase와 matrix phase의 경도를 측정해 보니 dendrite phase가 더욱 큰 경도를 나타냈었다.

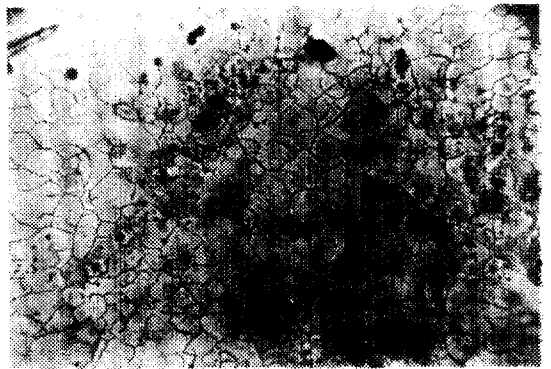
Pb-Ca 계의 상태도<sup>6,7)</sup>를 참조하여 이 phase들을 해석하여 보면 다음과 같은 이유에서 dendrite phase는 금속간화합물인  $Pb_3Ca$ 임을 추론할 수 있다. Vigdorovich<sup>6)</sup>의 연구에 의하면 Pb-Ca 계는, 종래에 알려진 바와는 달리, 상태도의 Pb 쪽에 액체, primary  $\alpha$ ,



(c)



(d)



(e)

Fig. 3 Microstructure of Pb-Ca alloy produced (magnifications in 100 $\times$ ).

- (a) Pb-0.76% Ca air cooled
- (b) Pb-0.76% Ca furnace cooled
- (c) (d) Pb-0.08% Ca furnace cooled
- (e) pure Pb

Pb<sub>3</sub>Ca 3상이 관련된 共晶合金系를 갖고 있으며 공정온도는 326.1°C 공정조성은 0.08wt%Ca, Pb-rich  $\alpha$  solid solution에서의 Ca 용해도는 최대 0.07wt%Ca 常溫에서는 0.01%Ca 정도가 된다고 한다. 한편 Pb<sub>3</sub>Ca에서의 Ca wt%는 6.06이므로 Pb-0.76%Ca 액체함금이 常溫으로 서서히 냉각될 때 공정온도 바로 위에서의 初晶 Pb<sub>3</sub>Ca와 액체함금의 量比는  $(0.76-0.08)/(6.06-0.76)$ 이 된다. 한편 상온으로 냉각 됐을 때의  $\alpha$ 와 Pb<sub>3</sub>Ca 양의 비는  $(0.76-0.01)/(6.06-0.76)$ 이므로 첨가된 Ca는 함금내에 대부분 初晶 Pb<sub>3</sub>Ca로 존재할 것임을 알 수 있다.

Fig. 3(c)(d)는 공정조성인 0.08% Ca를 만들고자 母合金과 분말 Pb를 定量混合하여 제조한 함금의 현미경조직이다. 이 두 사진은 한 개의 시편의 서로 다른 곳을 나타낸 것으로 거의 시편 전 표면에 걸쳐 이들과 비슷한 조직이 나타나고 있었다. 공정조성은 Pb<sub>3</sub>Ca 조성에 비하여 아주 작으므로 공정조성에 接近된 過共晶組成인 경우 Pb<sub>3</sub>Ca相은 거의 나타나지 않을 것이 예상되었고 한편 亞共晶組成일 때에는 조그만 Ca 조성 차이에도 primary  $\alpha$ , 共晶組織의 量比가 달라질 것이라고 생각되었었다. 이 추정에서 공정조성의 Ca 함량은 따로 분석을 하지 않았고 이 논문에서 0.08% Ca 함량은 母合金과 Pb 분말의 定量混合량을 稱한다.

Fig. 3(c)(d)에서 明暗의 차이가 뚜렷한 2개의 조직을 구별할 수 있는데 좀더 질게 나타난 부분을 자세히 관찰해 보면 이 부분에서는 밝고 어둡게 나타나는 두 개의 phase가 微細하게 交叉되며 분포되어 있음을 찾아낼 수 있다. 따라서 이 질게 나타난 부분의 조직을 公정조직, 좀더 밝게 나타난 부분의 조직을  $\alpha$ 조직으로 생각하였다. 그러니까 Fig. 3(c)(d)의 시편은 亞共晶組成으로 약간 치우친 함금이라 판단된다.

Fig. 4는 glass tube 下端部에서 채취한 0.08% Ca 시편을 갖고 295°C에서 각각 6시간, 24시간 열처리 한 뒤 상온으로 空冷하여 경도시험한 결과를 나타낸 것이다. 경도시험은 25g 하중을 써서 Knoop microhardness tester로 일주일간 계속 측정하였다. 이러한 실험을 하여 본 이유는 低 Ca含量 Pb-Ca 주조 함금이 常溫에서 age hardening 된다는 사실이 보고되어 있어<sup>2)</sup> 열처리 효과가 정도에 어떤 영향을 미치는가 알아보기 위함이었다. 일반적으로 第2相에 의한 dispersion hardening 현상이 나타날 경우 이러한 과정은 고체 내에서의 원자의 확산에 관계 되므로 aging 온도와 시간을 조절하면 최대 강도값(강도와 경도는 대략 비례할 것이므로, 즉 경도값)에 빨리 도달될 것이 예상된다. 그러나 위의 열처리 조건이 너무 過大하였음인지, Fig. 4에서 볼수

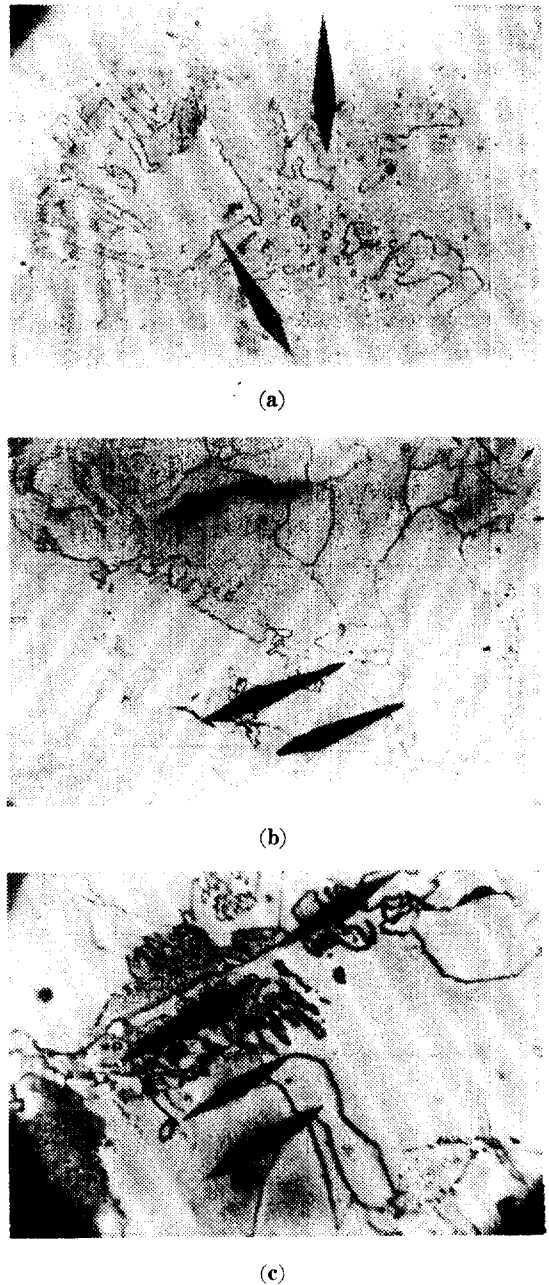
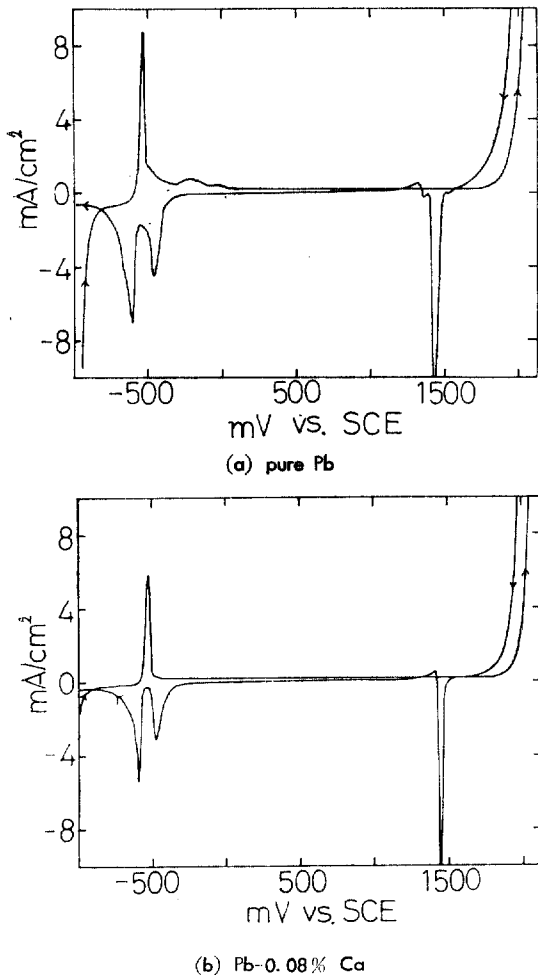


Fig. 4 Effect of heat treatment on the microstructure and hardness of Pb-0.08% Ca alloy. Indentation marks on the photograph indicate the results of Knoop microhardness test. (a) specimen not annealed (b) annealed at 295 C for 6hr (c) annealed at 295 C for 24 hr. Magnification in 100 $\times$ .

있듯이 오히려 grain의 성장만을 조장하고, grain boundary에서 局部的 phase agglomeration을 일으킬 뿐(Fig. 3c), 평균 경도값(indentation mark를 주목하기 바란다)에는 별 차이를 보이지 않았다. 열처리를 하지 않은 0.08% Ca 합금의 경도값은 주조후 1일이 지나면 25g 하중을 썼을 때 대략 KHN으로 11~12의 값을 나타냈었다.

Fig. 5는 겉보기 전극면적을  $0.5\text{cm}^2$ 로 하여  $-1000 \sim +2100\text{mV}$  전위 범위에서 측정된 순수한 Pb, 0.08% Ca, 0.76% Ca-Pb 합금의 전형적인 cyclic linear sweep voltammogram 이고 Table 1에는 이들의 electrochemical parameter 들을 모아 놓았다. 전위주사는 전극이 부식 전위에 도달한 후 낮은(active) 전위로부터 높은(noble) 쪽으로 anodic sweep을 시작하였다가 다시 낮은 전위 쪽으로 逆이동시켜 cathodic sweep을 한 것이고 전위 走査速度는  $150\text{mV}/\text{min}$  이었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 각 경우의 부식전위와



peak potential 값은 少量의 Ca 첨가에 따라 거의 차이가 없었다.

Table 2에 나타낸  $\text{Pb-H}_2\text{O-SO}_4^-$  계에서의 전극반응<sup>8)</sup>을 참조하며 Fig. 5의 곡선을 음미해 보면 anodic sweep 하였을 때에  $-530\text{mV}$  근처에서 처음 나타나는 peak는 Pb의  $\text{PbSO}_4$ 로의 산화반응(납 축전지(-)극판에서의 가역반응에 해당)에 관련된 것임을 알 수 있으며 이 peak를 지나면  $\text{PbSO}_4$  피막의 생성으로 인하여 아주 작은 산화전류(anodic current)가 흐르는 전위범위가 계속 존재하다가 대략  $1800\text{mV}$ 에서 부터는 산소발생반응에 기인된 것이 틀림없는(현저한 기체발생을 육안으로 관찰할 수 있었음) 급격한 전류의 증가가 일어나고 있다. 한편, 예상하였던 바와는 달리, 높은 전위에서  $\text{PbSO}_4$ 의  $\text{PbO}_2$ 로의 산화(Table 2, Reaction 7의 역반응)에 관련된 anodic peak은 나타나지 않았는데 문헌 조사에 의하면 이러한 현상은 다른 사람들도 경험하였던 바로서<sup>9)</sup>의 산화반응이 산소발생 반응과 중첩된 데다 산소발생 반응이 우세한 결과 해당 anodic peak가 나타나지 않는 것으로 추측하고 있다. Fig. 5에서 산소발생의 over potential이 Table 2의 Reaction 14와 비교해 볼 때 매우 큰 것을 주목하기 바란다.

Cathodic sweep을 하였을 때 main peak는  $1420 \sim 1440\text{mV}$ 에서 나타났는데 이는 anodic sweep時 생성되었던  $\text{PbO}_2$ 의  $\text{PbSO}_4$ 로의 환원에 관련된 것으로 생각되며(Table 2, Reaction 7) 납축전지(+)극판에서의 가역반응에 해당된다. 이 peak의 크기는 anodic sweep時

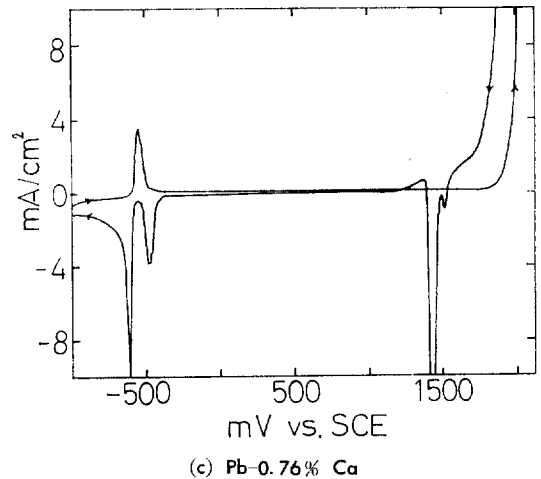


Fig. 5. Typical cyclic linear sweep voltammogram for (a) pure Pb, (b) Pb-0.08% Ca, and (c) Pb-0.76% Ca in 7.9N aqueous sulfuric acid solution. Sweep rate  $150\text{mV}/\text{min}$ .

Table 1. Electrochemical parameters for the curves in Fig. 5.

w/o Ca	Corrosion Potential*	Anodic Sweep		Cathodic Sweep					
		1st	Peak	1st	Peak	2nd	Peak	3rd	Peak
		potential	C. D.	potential	C. D.	potential	C. D.	potential	
0	-554	-530	8.8	1430	-15	-460	-4.5	-600	-7.1
0.08	-546	-525	5.8	1440	-14.9	-475	-3.1	-590	-5.4
0.76	-559	-530	3.5	1420	-13.8	-475	-4.0	-610	-9.1

\* after 1hr immersion.

All the potential values in mV vs. SCE and current density (C. D.) in mA/cm<sup>2</sup>

Table 2. Electrode reactions and their equilibria involved in Pb-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system.<sup>8)</sup> All potentials are expressed with respect to SCE (241mV vs. NHE)

No.	Reactions	Equilibria
1)	PbSO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup> + 2e = Pb + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	E = -0.541 - 0.0295pH - 0.0295 log a <sub>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>
2)	PbSO <sub>4</sub> + 2e = Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	E = -0.597 - 0.0295pH - 0.0148 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
3)	PbO · PbSO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e = 2Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O	E = -0.354 - 0.0295pH - 0.0148 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
4)	3PbO · PbSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 6H <sup>+</sup> + 8e = 4Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	E = -0.211 - 0.044pH - 0.0074 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
5)	PbO + 2H <sup>+</sup> + 2e = Pb + H <sub>2</sub> O	E = 0.007 - 0.0591pH
6)	PbO <sub>2</sub> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e = PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	E = 1.414 - 0.0886pH + 0.0295 log a <sub>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>
7a)	βPbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 4e = PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	E <sub>β</sub> = 1.446 - 0.1182pH + 0.0295 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
7b)	αPbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 4e = PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	E <sub>α</sub> = 1.456 - 0.1182pH + 0.0295 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
8)	2PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 4e = PbO · PbSO <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O	E = 1.227 - 0.0886pH + 0.0148 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
9)	4PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 10H <sup>+</sup> + 8e = 3PbO · PbSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 4H <sub>2</sub> O	E = 1.084 - 0.0739pH + 0.0074 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
10)	PbO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = PbO + H <sub>2</sub> O	E = 0.866 - 0.0591pH
11)	3PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e = Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	E = 0.881 - 0.0591pH
12)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = 3PbO + H <sub>2</sub> O	E = 0.835 - 0.0591pH
13)	4Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 8e = 3(3PbO · PbSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O) + 4H <sub>2</sub> O	E = 1.489 - 0.1034pH + 0.0074 log a <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>
14)	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e = 2H <sub>2</sub> O	E = 0.987 - 0.0591pH + 0.0147 log P <sub>O<sub>2</sub></sub>

산소발생 전류가 충분히 커질 때까지 전위주사를 지켜야만 비로서 뚜렷이 나타났었고, 예를 들어 anodic sweep 을 1900mV 정도까지 시키고 cathodic sweep 으로 역이동 시키면 오직 작은 전류의 peak 만이 나타났었다.

여기서 더욱 흥미있는 것은 cathodic sweep 時 1600 ~ 1200mV 사이에서 환원 peak 와 유사한 조그만 peak 들이 존재하고 또 산화전류(anodic current)가 흘렀다가 환원전류(cathodic current)로 재차 transition 이 일어나는 현상이 나타난 것이다. cathodic sweep 時 PbO<sub>2</sub> /PbSO<sub>4</sub> 전위 근처에서 분극곡선이 이렇게 복잡한 모양을 나타내는 것은 正常的인 PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> 환원반응 이외에 전극/용액 界面에서의 pH, a<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>의 조건에 따라, PbO · PbSO<sub>4</sub>, 3PbO · PbSO<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>들이 관련된 전극반응들이(Table 2의 식 8)~13)) 동시에 일어나서 산화반응이 어떤 전위에서 전체적으로 우세할 경우 net

anodic current 가 흐르게 되며 환원 반응이 우세할 경우에는 net cathodic current 가 흐르게 되기 때문이라고 판단하였다. 이러한 해석은 Sharpe<sup>10,11)</sup>와 Mahato<sup>9)</sup>를 따라 PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> 전위 근처의 국한된 전위범위에서 연속적인 cyclic voltammogram 을 그려본 결과(後述할 Fig. 6)수궁이 갈 수 있는 것임이 확인되었다.

Fig. 5에서 cathodic sweep 時 전위가 PbSO<sub>4</sub>/Pb 전극 전위와 가까운 -460~-610mV 사이에서는 항상 2개의 환원 peak 가 나타남을 볼 수 있다. Panesar<sup>12)</sup>는 PbO<sub>2</sub>전극의 cyclic voltammogram 을 측정된 결과 이러한 2개의 peak 는 오직 α-PbO<sub>2</sub>에서만 나타나며 β-PbO<sub>2</sub>에서는 1개의 환원 peak 만이 있다는 것을 보인 바 있다. 또 지금까지 여러 사람들이 발표한 것<sup>8-17)</sup>을 종합해 보면 납 축전지 (+)극 격자 위에 형성하는 납 산화물은 2層으로 이루어져 있으며 전해질 용액과 접하고 있는 쪽에 active mass 와 비슷한 多孔性 β-PbO<sub>2</sub>

가 주로 형성되고 그 안쪽에 Pb와 접하는 부분에,  $\alpha$ - $PbO_2$ 의 高酸化狀態에서 PbO의 低酸化狀態에 걸친, 조밀한 非化學量論的 산화물 층이 형성된다고 한다. 이상의 문헌들을 인용하면 본 연구의 실험조건에서는  $\alpha$ - $PbO_2$ 의 형성이 높은 전위 범위에서 이미 일어나 있었으며 2개의 peak가 나타남은  $PbSO_4$  layer 밑에서  $\alpha$ - $PbO_2$ 가 다른 납 산화물로 일단 환원되고 이들이 다시 Pb로 환원되는 과정에서 (Table 2의 Reaction 3, 4) 나오게 된 것이 아닌가 생각된다.  $\alpha$ - $PbO_2$  위의  $PbSO_4$ 는  $PbO_2/PbSO_4$  전위 이하에서  $\beta$ - $PbO_2$ 가 환원되어 생겼을 것이다. Fig. 5의 결과만으로는 Ca 함량이 이러한 여러가지 산화물층의 형성에 어떤 영향을 미치는지 뚜렷하지 않은데 potentiostatic oxidation 후의 potential decay 현상을 측정한다든가 산화물층의 조직 관찰등을 통하여 이에 대한 자세한 구명을 해 보는 것은 앞으로의 연구의 대상이 된다.

Fig. 6은, 前述한 바와 같이 1200~1600mV 근처에서 분극 곡선에 특이한 현상이 나타나고 또 납축전지 부식문제에는 (+)극 격자에서 주로 발생하기 때문에,  $PbO_2/PbSO_4$  전위 부근에서 cyclic voltammogram을 좀더 자세히 측정하므로써 축전지의 初期 충전-방전 조건을 模型化해 보고자 실험한 결과이다. 전위 범위는

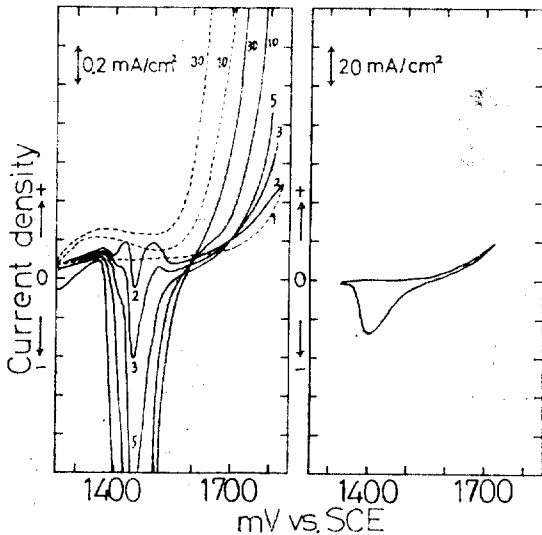


Fig. 6(a) Typical cyclic potentiodynamic polarization curve between limited potential range for pure Pb in 7.9N aqueous sulfuric acid solution. Numbers on the left figure indicate each cycling and the solid curves for cathodic sweep, the dotted for anodic sweep. Right figure is the result of the end of cycling 230th.

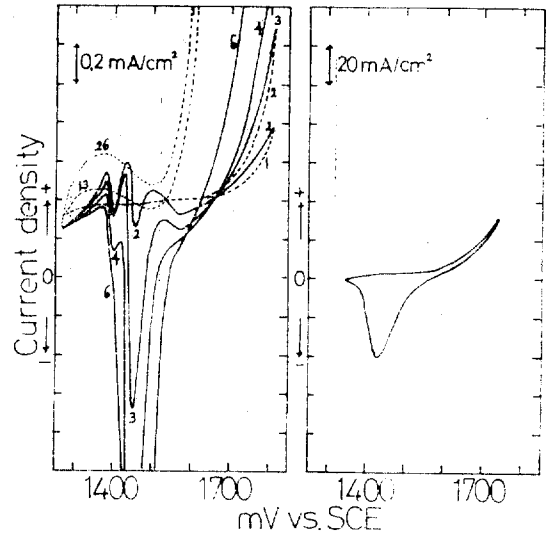


Fig. 6(b) for Pb-0.08% Ca

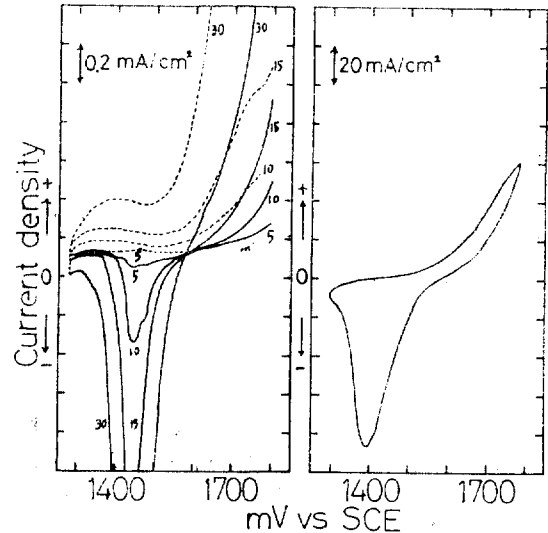


Fig. 6(c) for Pb-0.76% Ca

1300~1800mV 근처로 잡았고 전위 주사속도는 185mV/min로 하여 1cycle 당 6분이 걸렸으며 23시간 동안 230 cycle을 연속走査시켰다.

Ca 함량에 큰 관계 없이 각 경우 cycle 초기에서는 여러가지 산화-환원반응 peak가 뚜렷이 나타났으나 5 cycle 정도에서 이미 cathodic sweep(discharging)때 나타났던 minor peak들은 모두 없어지고 오직 major peak만 일정 전위에서 나타나고 있었으며 anodic sweep(charging)에서는 cycle 초기에 없었던 완만한 anodic peak가 10~13 cycle부터 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. cycle이 계속됨에 따라 minor peak들이 없



어지는 것은, 앞서 言及한 바와 같이 cathodic sweep 時의 major peak를  $\beta\text{-PbO}_2$ 가  $\text{PbSO}_4$ 로 환원되는 반응에 관련된 것이라 볼 때, 充電-放電 cycle이 계속됨에 따라  $\beta\text{-PbO}_2$ 의 양이 증가되므로서 해당 peak intensity가 커지고 상대적으로 다른 전극반응들의 peak intensity는 倭小하게 되어  $\beta\text{-PbO}_2$ 의 환원전류에 吸收되어버린 것이라 생각할 수 있다. Ca 함량이 0.76%로 증가 했을 때 (Fig. 6c) 이러한  $\beta\text{-PbO}_2$ 의 환원속도는 peak intensity가 Pb와 Pb-0.08% Ca에 비하여 작은 것으로 보아 초기 cycle 단계에서는 좀 느린 것 같았다.

또 anodic sweep 時 1380mV 근처에서 완만한 anodic peak가 계속 발달하는 것은 Fig. 5에서 cathodic sweep 時 나타난 anodic current peak의 전위와 대략 일치하는데  $\beta\text{-PbO}_2$ 의  $\text{PbSO}_4$ 로의 환원 후의 anodic current는  $\text{PbSO}_4$  밑에서 어떤 산화반응이 일어나고 있음을 뜻한다. 이 산화반응이 무엇인지 현재로는 알 수 없으나 아마도 格子 자체의 산화이거나 앞서 言及한 cycle 초기에 생성되었던 低酸化狀態 非化學量論的 납산화물의  $\alpha\text{-PbO}_2$ 로의 追加 산화반응이 아닌가 생각된다. 한편 Fig. 6의 우측에 나타난 바와 같이 이러한 cyclic corrosion 후기에는 current가 아주 커져서 (scale을 주의하기 바란다) 오직 하나의 cathodic peak만이 뚜렷하였고 current 값은 cycle이 계속되어도 거의 변화가 없었으며 cathodic peak는 cycle 초기와는 달리 오히려 Ca 함량이 증가할수록 증가하고 있으며 放電 및 充電 時의 capacity도 Ca 함량에 따라 대폭 증가함을 보이고 있다. Ca 함량에 따라 왜 이러한 초기 cycle 과정에서 변화가 나타나며 cycle 후기에 capacity 차이가 나는지 현 단계에서는 설명이 불가능하나 여하튼 Ca 첨가는 硬鉛을 만들어 Pb 格子의 기계적 성질을 좋게 하는 목적이외에  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  전위 부근에서 格子 및 납산화물의 산화환원 반응에 영향을 미치어 (+)극 격자의 전기적 성질 즉 格子부식에 큰 영향을 주는 것 같다.

Cyclic corrosion 실험을 끝낸 후 전극 표면을 검사해 보니 (Fig. 7) Pb나 0.08% Ca-Pb의 경우 표면은 비교적 smooth하고 2重의 갈색 산화막으로 덮혀 있음을 관찰할 수 있었으며 多孔性的의 좀 거칠은 열은 갈색 물질이 外側에, 조밀한 피막이 內側에 자리잡고 있음을 현미경 초점거리 조정으로 확인할 수 있었다. 그러나 0.76% Ca-Pb의 경우 표면은 사진에서 볼 수 있는 바와같이 (Fig. 7b) 비교적 거칠은 外觀을 나타냈었다.

산화물 층의 두께를 검사하고자 전극시편을 절단하여 연마할 때 이 산화물 층들은 아주 취성이 강하여 연마시 약간의 Pb의 plastic flow 로도 떨어져 나갔으며



(a)



(b)

Fig. 7 Surface morphology of the lead dioxide electrodes formed on (a) Pb-0.08% Ca and (b) Pb-0.76% Ca substrate by linear potential sweep cycling between 1300 to 1800mV vs. SCE in 7.9 N sulfuric acid after 230 cycles. (Magnification in 100 $\times$ )



Fig. 8 Micrograph of the cross section of lead dioxide electrode formed on Pb-0.76% Ca in Fig. 7. (Magnification in 100 $\times$ )

전해연마하여도 용해되어 버리는 등 현미경으로 관찰하기에 어려움이 있었다. Fig. 8은 참고로 이 절단면의 조직을 보인 것이다.

#### 4. 결 론

- 1) Pb-0.76%Ca 母合金은 爐冷이나 空冷하였을 때 dendrite 조직의 Pb<sub>3</sub>Ca minor 相과 primary α-Pb 로 구성되어 있으며 dendrite는 비교적 균일하게 분포되어 있었고 순납에 비하여 현격한 정도의 증가를 나타내었다.
- 2) Pb-0.08%Ca 合金은 주조후 爐冷하였을 때 共晶組織을 보이었으며 역시 순 납에 비하여 뚜렷한 정도의 증가가 있었다. 주조후 일주일이 지난 뒤 정도값은 25g 하중을 썼을 때 KHN 으로 11~12의 값을 나타내었다.
- 3) Pb-0.08%Ca 를 주조후 200°C~295°C에서 6시간, 24시간 열처리 하였을 때 과대한 열처리 탓인지 오히려 grain growth와 局部的인 particle agglomeration 현상이 일어났을 뿐 age hardening 현상은 볼 수 없었다.
- 4) Pb, Pb-0.08%Ca, Pb-0.76%Ca 의 부식전위는 7.9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액내에서 -550±10mV vs. SCE를 나타내었다. -1000~+2100mV vs. SCE 전위 범위에서 측정된 cyclic linear sweep voltammogram에는 납 축전지의 (+)극판과 (-)극판의 가역전위에 해당되는 곳에 환원 peak와 산화 peak가 나타나고 cathodic sweep時 1600~1200mV vs. SCE 사이에서는 환원전류→산화전류→환원전류의 transition이 일어나는등 복잡한 분극거동을 보였다. 또 cathodic sweep時에는 α-PbO<sub>2</sub>의 존재를 뜻하는 2개의 환원 peak가 -460~-610mV vs. SCE 부근에서 나타났었다.
- 5) 납 축전지 (+)극판에서의 초기 충전-방전 조건을 模型化한 cyclic voltammogram을 측정해 보니 cycle 회수가 증가함에 따라 β-PbO<sub>2</sub> 양은 점점 증가하였고 β-PbO<sub>2</sub>의 환원 생성물인 PbSO<sub>4</sub> 밑에서 Pb 또는 低價 산화납의 산화반응이 일어나고 있는 듯 하였다. 또 이때 Ca 함량이 증가함에 따라 discharging 및 charging capacity가 증가하는 경향을 보였다.
- 6) Cyclic corrosion 후의 전극표면은 Ca 함량이 0.08%

일때 비교적 smooth한 갈색물질로 덮혀 있었고 0.76%경우에서는 rough한 texture를 보였다. 현미경 초점거리 조정으로 확인하여 본 결과 이갈색 산화물층은 2重層으로 구성되어 있었으며 外側엔 多孔性, 內側엔 조밀한 피막이 자리잡고 있었다.

#### References

1. H. C. Wesson, Corrosion Prevention & Control, August, 1962, p. 36
2. 窪川眞男 · 金清保宏, “鉛蓄電池 格子金屬の耐食性”, 電氣化學, 第26卷, 99(1950)
3. V. Aravamathan, S. Visvanathan, Electrochim Metal. 111. 1. 1968. p. 56
4. S. Tudor, A. Weisstuch, and S. H. Davang, Electrochemical Technology, Vol. 5, No1-2, 21(1967)
5. T. W. Coldwell, U. S. Sokolov, and L. M. Bocciairelli, J. Electrochemical Soci., Vol. 123, No. 9, 1265 (1976)
6. V. N. Vigdorovich and A. Ya. Nashel'skii, Russian J. of Inorganic Chemistry, Vol. 4, No. 9, 922 (1959)
7. Metal Handbook, 8th ed. Vol. 8, A. S. M., p. 280.
8. J. P. Carr and N. A. Hampson, Chemical Reviews, Vol. 72, No. 6, 679 (1972)
9. B. K. Mahato, J. Electrochemical Soc., Vol. 126, 365 (1979)
10. T. F. Sharpe, *ibid*, Vol. 122, No. 7, 845 (1975)
11. T. F. Sharpe, *ibid*, Vol. 124, No. 2, 168 (1977)
12. in Ref. 8., p. 701
13. P. Ruetschi, J. Electrochemical Soc., Vol. 120, No. 3, 331 (1973)
14. P. Ruetschi, *ibid*, Vol. 120, No. 3, 331 (1973)
15. J. Burbank and E. J. Ritchie, J. Electrochemical Soc., Vol. 116, No. 1, 125 (1969)
16. E. J. Ritchie and J. Burbank, *ibid*, Vol. 117, No. 3, 299 (1970)
17. A. C. Simon, S. M. Caulder, and J. T. Stemmler, *ibid*, Vol. 122, No. 4, 461 (1975)
18. D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaja, and N. Jordanov, *ibid*, Vol. 116, No. 3, 316 (1969)