

## 납축전지용 전극의 구조조직과 내식성에 미치는 Ca, Sn 및 Ag의 영향

박지윤 · 심종수\* · 오세웅\* · 최한철\*\* · 김관휴  
전남대학교 금속공학과, \*세방전지(주), \*\*광양대학 제철금속과 및 산·학·관협동연구소

### Effects of Ca, Sn and Ag on Cast Structure and Corrosion Behavior of Lead-Acid Battery Electrode

J. Y. Park, J. S. Shim\*, S. W. Oh\*, H. C. Choe\*\* and K. H. Kim

Department of Met. Eng., Chonnam Nat. Univ., Kwangju, 500-757, Korea

\*Global & Yuasa Battery Co., Ltd., Kwangsan, Kwangju, 506-250, Korea

\*\*Dept. of Met. Eng. & IAGCRI, Kwangyang College, Kwangyang, Chonnam 545-800, Korea

Effects of Ca, Sn and Ag additives on the cast structure and corrosion behavior of Pb-based electrode have been investigated using microhardness tester, optical microscopy, SEM, XPS, EDX and potentiostat. Pb-alloys containing Ca showed fine grain size. Micro sub-grains were formed in the grain for Ag added alloys. Hardness of Pb alloy increased with Ca and Ag contents. The corrosion and passive current densities increased with Ca content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, whereas corrosion potential was not significantly changed. The corrosion and passive current densities decreased as Ag content increased. In galvanostatic and potentiostatic tests with 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl solution, the current density increased with time in the case of high Ca content due to unstable passive layer formation. For high Ag content, however, the current density decreased with time due to passive layer formation in the case of increased Ag content. After the corrosion test, PbO<sub>2</sub> of hexagonal shape was observed to be formed on the surface.

*Keywords* : corrosion behavior, corrosion and passive current density, Lead-acid battery electrode.

### 1. 서 론

납축전지에 사용되는 기판은 화학에너지를 전기에너지 또는 전기에너지를 화학 에너지로 변환시키는 과정에서 전하의 이동을 원활하게 하는 전기적 도체로서의 역할과 전극 표면에서 실제 전극 반응에 참여하는 활물질을 물리적으로 지지하고 이들을 고착시키는 역할을 하며 황산

수용액에서 반응하기 때문에 산에 대한 내식성은 물론 기판 제조 공정에 맞는 기계적 강도 및 경도를 지녀야 한다.

기판은 Pb 모체의 합금을 사용하는데 Pb는 높은 수소과전압으로 내식성이 뛰어나지만 너무 연하므로, 기판가공에 적합한 기계적 강도와 경도를 갖게 하기 위해 지금까지는 Sb를 다량 첨가하여 왔으나 이는 전해액의 극심한 감액현상

및 자기방전을 유발함으로 최근에는 Pb-Ca를 주성분으로 하는 합금이 많이 사용되는 추세<sup>1-2)</sup>에 있다. 이 합금은 Pb-Sb합금에 비해 수소과전압이 높아 자기방전이나 충전시 가스발생이 적음으로 전해액이 별로 감소하지 않는 장점<sup>3)</sup>을 가지고 있으나 내식성의 저하로 인해 전지수명이 단축되며 또한 부풀림 현상(swelling effect)이 발생한다는 단점<sup>4)</sup>이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Pb-Ca 합금에 Sn을 주로 첨가하는데 일반적으로 Sn과 Ca의 적당한 함량비는 9:1 정도<sup>5)</sup>로 알려져 있다. Pb-Ca-Sn합금은 부풀림현상을 감소시키는 효과 뿐만 아니라 기판의 구조성을 향상시키고 기판과 PbO<sub>2</sub> 사이에 반전도성의 Pb-Sn산화물을 형성함으로써 산화납(PbO)의 생성을 막아 전기전도도를 향상<sup>6)</sup>시키는 것으로 보고 되어 있다. 이렇게 제조된 Pb-Ca-Sn합금 역시 가장 문제가 되는 것은 축전지 사용중 기판의 부식현상<sup>6)</sup>으로 이는 합금의 조성 및 조직에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 Ag, Se, Bi, Al 등의 합금원소를 첨가하여 기판의 내식성을 개선하려는 시도<sup>6)</sup>가 이루어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Pb-Ca-Sn합금에 Ag를 첨가하여 이들 성분이 기판합금의 내식성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 순수한 납에 Ca, Sn 및 Ag의 함량을 각각 달리 용해하였다. 제조된 시편은 250℃의 아르곤가스 분위기에서 안정화 처리 후 수행하고 Table 1과 같이 첨가원소 함량별로 시편에 기호를 부여하였다. 시편은 0.3μm의 알루미늄 분말로 마무리 연마하여 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 각 조성에 대한 미세조직을 관찰하였고 경도는 Micro-Vickers 경도계를 사용하여 하중을 50g, 작용시간을 20초로 하여 5회 이상 측정된 값을 평균하

Table 1. Chemical composition of Pb-Ca-Sn-Ag alloys

Pb	Ca	Ag	Sn	
0c0a8s	bal.	-	-	0.7613
3c0a8s	bal.	0.0251	-	0.7550
6c0a8s	bal.	0.0605	-	0.7862
9c0a8s	bal.	0.0891	-	0.7860
9c1a3s	bal.	0.0890	0.0118	0.3419
9c1a5s	bal.	0.0926	0.0114	0.5349
9c1a7s	bal.	0.0943	0.0107	0.6615
9c1a8s	bal.	0.0936	0.0135	0.7800
9c3a8s	bal.	0.0855	0.0285	0.7916
9c5a8s	bal.	0.0891	0.0533	0.7720
9c7a8s	bal.	0.0857	0.0666	0.7915

였다.

첨가원소에 따른 내식성을 알아보기 위해 제조한 합금시편을 작업전극으로 하고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE), 보조전극은 고밀도탄소전극을 각각 사용하여 고순도 아르곤가스로 용존산소를 충분히 제거한 25℃의 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 양극분극시험을 행하였으며 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5M HCl 용액에서 정전위시험과 정전류시험을 행하였다. 이 때 충방전 과정중 합금원소들의 용출거동을 알아보기 위해 양극분극시험 중의 활성화구간, 부동태구간 및 부동태천이구간에서 각각 용액을 채취하여 ICP로 분석하였고 부식실험이 끝난 시편의 부식형태는 SEM을 사용하여 관찰하였으며, 표면에 형성된 부식생물은 EDX(electron dispersive x-ray spectroscopy) 및 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 조직 및 기계적특성

Fig. 1은 가공된 시편을 250℃에서 2시간 동안 안정화 열처리한 후 OM과 SEM으로 관찰한 합금의 조직사진이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 이들은 전체적으로 결정립의 크기가 100~200μm정도의 조대한 조직을 나타내며, Pb-0.8Sn

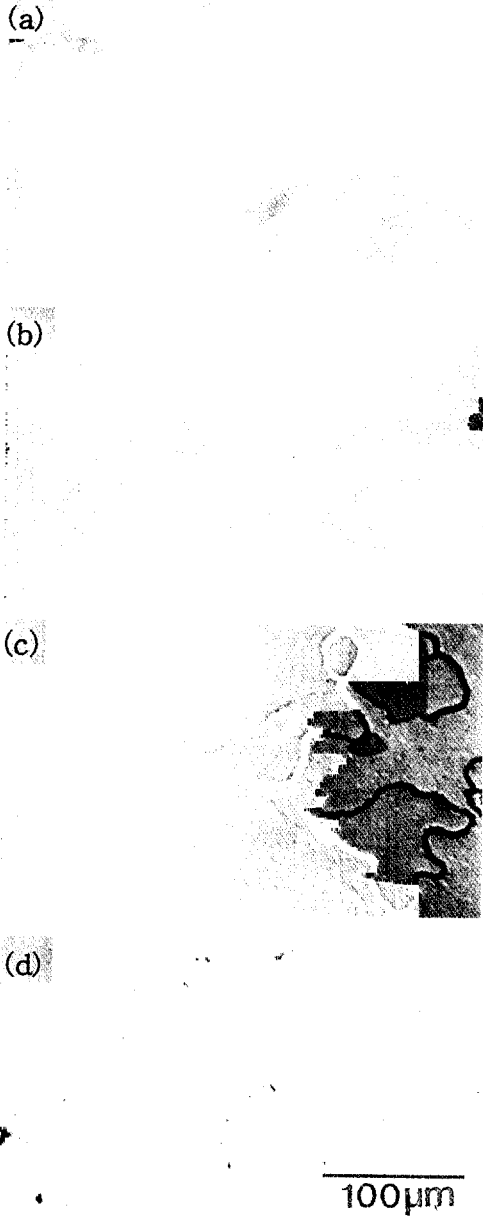


Fig. 1. Optical and SEM micrographs of Pb-Ca-Sn-Ag alloys. (a)Pb-0.8Sn, (b)Pb-0.09Ca-0.8Sn, (c)Pb-0.09Ca-0.8Sn-0.07Ag (d)Pb-0.09Ca-0.8Sn-0.07Ag.

에 Ca가 첨가된 (b)의 경우에 조직이 미세화되는 경향을 보이는데 이는 Pb-Ca-Sn합금에서

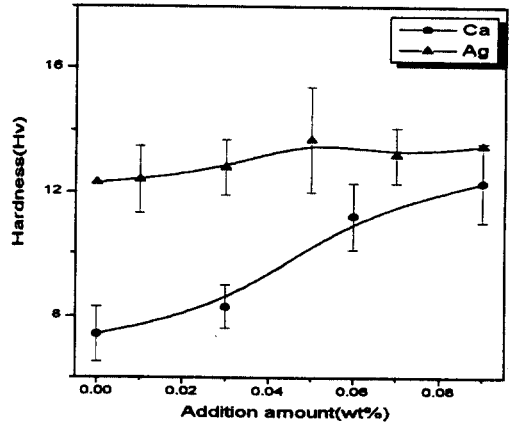


Fig. 2. Hardness variation of Pb-Ca-Sn-Ag alloys as a function of Ca and Ag contents.

Ca가 입자미세화 작용을 촉진한다는 기존의 보고<sup>6)</sup>와 일치되는 경향이다. 또 (c)는 (b)에 Ag를 첨가한 경우의 조직으로서 결정립이 조대화되어있는 것으로 나타났으나 이를 다시 SEM으로 관찰한 (d)에서 보면 결정립 내부에 미세한 아결정립이 형성되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 Pb-Ca-Sn-Ag 합금의 첨가원소 함량에 따른 미소경도의 변화를 나타낸 것으로 Ca가 많아지면 급격한 경도증가를 보이는데 이는 Ca첨가에 따른 결정립미세화의 영향으로 생각된다. 또 Pb-Ca-Sn합금에 Ag를 첨가한 경우 역시 Ag 함량의 증가에 따라 전반적으로 경도가 완만하게 상승하는 결과를 보이는데 이는 Ag 첨가시 입내에 형성되는 아결정립의 영향 때문으로 판단된다.

### 3.2 내식성

#### 3.2.1 Pb-Ca-Sn-Ag의 양극분극특성에 미치는 Ca, Sn 및 Ag의 영향

Fig. 3은 Pb-0.8Sn 합금에 Ca를 첨가한 시편에 대해 -800~+2000mV의 구간에서 부식거동을 알아보기 위한 양극분극곡선으로 Ca의 함량 증가에 관계없이 합금의 부식전위가 약 -500mV 정도의 값을 나타내 거의 차이를 보이지 않으나

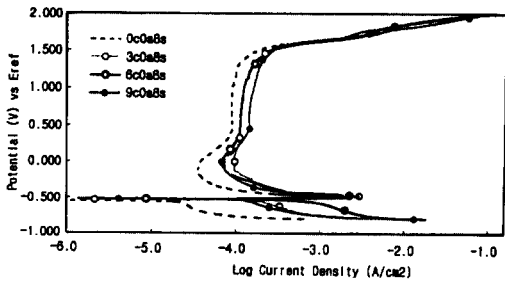


Fig. 3. Polarization curves for Pb-Ca-Sn alloys with Ca content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 °C.

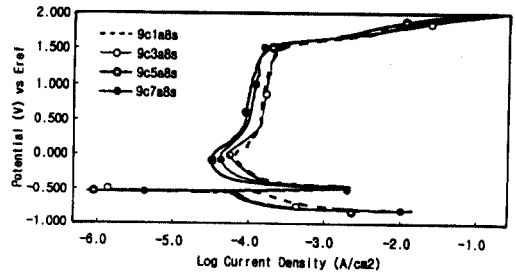


Fig. 4. Polarization curves for Pb-Ca-Sn-Ag alloys with Ag content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 °C.

Ca 함량의 증가에 따라 활성태전류밀도 및 부동태전류밀도가 동시에 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 Fig.1에서 나타난 바와 같이 Ca가 첨가될 경우 결정립이 미세화됨으로 인해 입계의 침식이 가속되어 내식성이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Pb-Ca-Sn 합금의 Ag 함량에 대한 양극분극곡선으로서 Ca가 첨가된 경우와 마찬가지로 Ag 첨가량에 관계없이 부식전위는 거의 일정한 값을 보이고 있으나 Ag함량이 증가할수록 부동태전류밀도와 활성태전류밀도가 감소하여 내식성이 향상되는 경향을 나타내고 있다. 이는 Ag를 첨가할 경우 나타나는 아결정립의 영향 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 Pb-Ca-Sn 합금의 Sn 함량을 0.3~0.8wt%의 범위로 달리하여 첨가한 합금의 양극분극곡선으로 일반적으로 Sn은 기판의 부풀림현상을 방지<sup>4)</sup>한다고 알려져 있으나 본 실험에서는 내식성의 변화에 별다른 경향을 나타내지 않았는데 이는 Sn 함량이 1.5wt%이하인 0.1~0.8wt%의 시료였기 때문으로 판단된다.

Table 2.는 실험에 사용한 9c7a8s 시편의 양극분극시험중 활성태영역, 부동태영역 및 부동태천이영역에서 각각 용액을 채취하여 ICP로 분석한 결과로서 Sn과 Ag는 모든 영역에서 미량 용출되며 Ca의 경우 각 구간에서 전반적으로 상당히 많은 양이 용출되고 있는데 이는 Ca의 첨가로 결정립이 미세화 되고 그 결과 입계

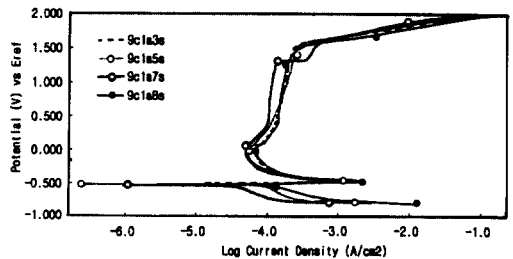


Fig. 5. Polarization curves for Pb-Ca-Sn alloys with Sn content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25 °C.

Table 2. ICP results of Pb-Ca-Sn-Ag alloy after potentiodynamic test in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Region	Elements(ppm)			
	Pb	Ca	Sn	Ag
Active Region	N.D	138.17	0.6118	0.3361
Passive Region	N.D	113.08	0.8738	0.3411
Breakdown Region	N.D	150.20	0.6341	0.3362

부위에서 주로 용출되었기 때문에 증가된 것으로 생각되며 Ca가 내식성을 감소시킨다는 결과<sup>6-7)</sup>와 잘 일치된다. 또한 기존의 보고<sup>4,6)</sup>에 따르면 Ca는 이러한 표면부식을 유발하여 기판의 부풀림현상을 가속화시키며 Ag의 경우 결정립 내부에 아결정립을 형성하여 합금의 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

### 3.2.2 부동태피막의 안정성에 미치는 Ca와 Ag의 영향

Fig. 6은 Ca가 부동태피막의 안정성에 미치는 영향을 조사할 목적으로 Fig. 3에서 부동태천이

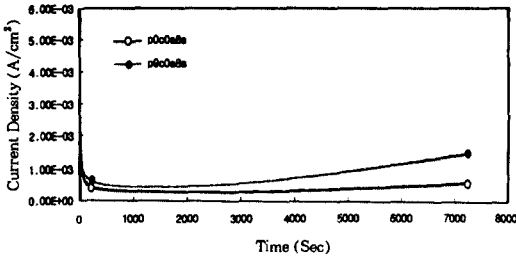


Fig. 6. Current-time curves for Pb-Ca-Sn alloys with Ca content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl solution at 1500mV.

구간인 1500mV를 택하여 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl의 혼합용액에서 나타낸 전류-시간곡선으로 모든 시편은 시간의 경과에 따라 전류밀도가 증가하며 특히 Ca가 0.09wt% 함유된 9c0a8s 전류밀도가 Ca를 함유하지 않은 0c0a8s보다 더욱 크게 증가하는 경향을 나타내 부동태의 전이가 가속화됨을 알 수 있으며 이는 양극분극곡선에서 고찰한 결과와 일치한다.

Fig. 7은 부동태피막의 안정성에 미치는 Ag의 영향을 조사한 전류-시간곡선으로 이 경우 역시 모든 시편에서 시간의 경과에 따라 전류밀도는 증가하는 경향을 보여 주며 시험 초기단계인 4000초까지는 Ag의 함량에 따라 별다른 경향이 나타나지 않으나 4000초를 경과할 경우 Ag의 첨가량이 증가할 경우 전류밀도의 증가가 다소 둔화되고 시간의 경과에 따라 전류밀도의 차가 더욱 커져 Ag의 첨가가 부동태 전이를 억제함을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 결과를 확인하기 위하여 부동태층이 형성되기 시작하는 1.0mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 측정된 전위-시간곡선으로 이 경우 Ag를 0.666wt% 함유하고 있는 9c7a8s가 Ag를 함유하지 않은 9c0a8s보다 약 500mV정도 높은 전위를 나타내고 있다. 이러한 경향은 시간의 경과에 관계없이 거의 일정한 값을 보이고 있어 Ag 첨가가 부동태 피막의 안정화에 더욱 크게 기여함을 알 수 있으며 이는 Fig. 7의 결과와 일치한다.

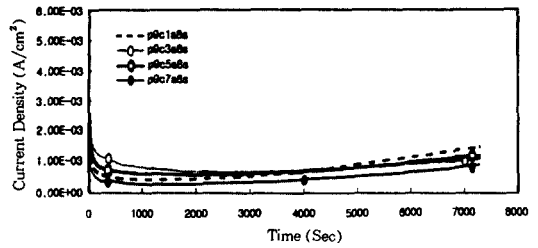


Fig. 7. Current-time curves for Pb-Ca-Sn-Ag alloys with Ag content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl solution at 1500mV.

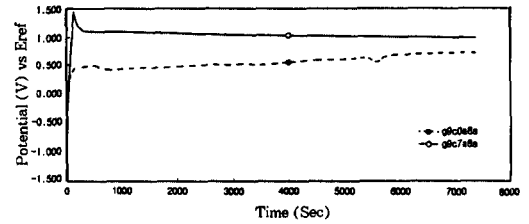


Fig. 8. Potential-time curves for Pb-Ca-Sn-Ag alloys with Ag content in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl solution at 1.0mA/cm<sup>2</sup>.

### 3.2.3 황산용액에서 Pb-Ca-Sn-Ag 합금의 부식시험 후 표면상태

Fig. 9는 양극분극시험 후에 관찰한 각 시편 표면의 SEM 사진과 EDX 분석결과이다. 여기에서 보면 부식시험 후 모든 시편표면에 육면체형상의 부식생성물이 형성되어 있음을 볼 수 있는데 이를 EDX로 분석한 결과 이 부식생성물은 Pb화합물로 확인되었다. 기존의 연구자들<sup>1,8)</sup>에 따르면 이러한 부식생성물은 황산납의 결정으로 일반적으로 산화전위에 따라 그 모양과 형태가 달라지는 것으로 보고되어 있으나 본 실험에서는 합금의 조성에 따라 서로 다른 형태와 크기를 가지며 이에 대해서는 아직 밝혀진 바가 없으며 좀더 많은 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 10은 양극분극시험 후의 9c7a8s 시편을 XPS 분석한 결과로 표면에서 Pb, S, Ca, O의 peak들이 검출되어 표면에 다량의 Pb 산화물이

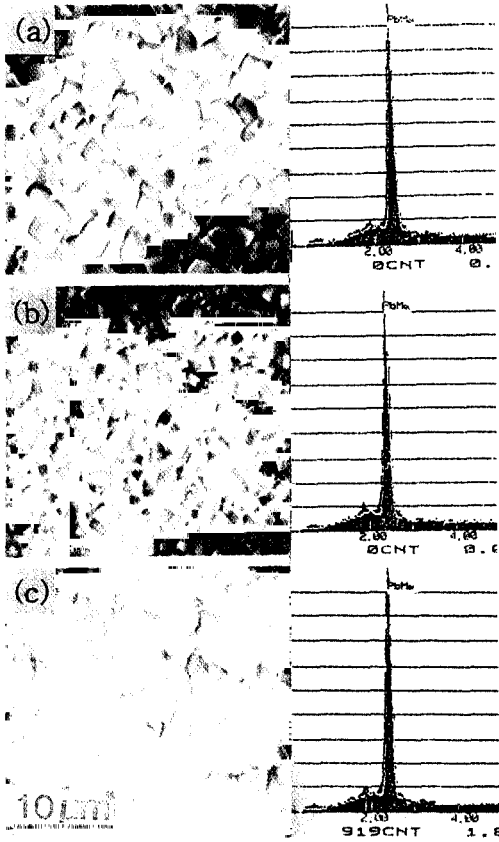


Fig. 9. SEM and EDX analysis for Pb-Ca-Sn-Ag alloys after potentiodynamic test in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C. (a) 0c0a8s, (b) 9c0a8s, (c) 9c7a8s.

형성되어 있을 것으로 예상되며 좀더 정확한 분석을 위해 Pb의 피크를 다시 133.1eV~149eV의 구간에서 미세분석한 결과 순수한 Pb의 결합에너지는 약 136.4eV를 나타내지만 이 시편의 경우는 결합에너지가 137.4eV로 이동되어 PbO<sub>2</sub>가 생성되었음을 알 수 있으며 이와 같은 부동태 피막 생성과정을 통해 기관의 내식성이 향상되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Pb에 Ca, Sn 및 Ag를 다르게 첨가하여 제조

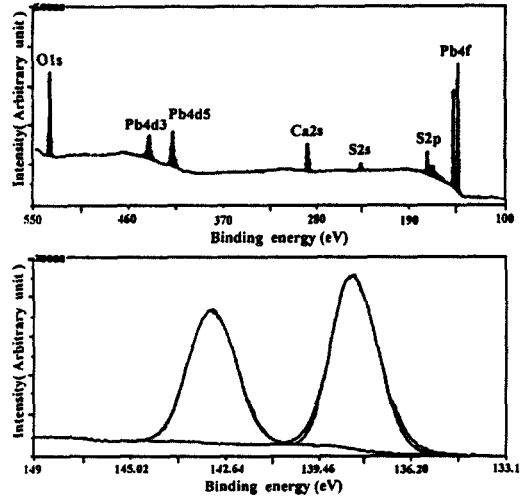


Fig. 10. XPS analysis of Pb-Ca-Sn-Ag alloy after potentiodynamic test.

한 납축전지 기관용 합금의 미세조직, 경도 및 부식거동의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pb에 Ca를 첨가하면 조직이 치밀해지고 Ag를 첨가할 경우 미세한 아결정립이 형성된다.
2. Pb합금의 미세경도는 Ca와 Ag의 함량에 비례하여 증가하는 경향을 보인다.
3. 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서 측정 한 분극곡선에서 첨가원소에 따른 부식전위의 변화는 거의 없으나 Ca 함량이 많을 경우 부동태전류밀도가 증가하며 Ag의 함량이 많아질 경우에는 부동태전류밀도가 감소하는 경향을 보이나 Sn 함량에 따라서는 별다른 변화를 보이지 않는다.
4. 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M HCl의 혼합용액에서의 정전류시험과 정전위시험 결과 Ca의 함량이 증가 하면 부동태층의 전류밀도가 감소하며 Ag의 함량이 증가할 경우 부동태층의 전류밀도가 낮아 지고 전위는 상승하는 경향을 나타낸다.
5. 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서의 양극분극시험 후 표면관찰결과 육면체 결정의 PbO<sub>2</sub> 부식생성물이 형성된다.

## References

1. H. Bode, *Lead-acid Batteries*, p. 239, John Wiley & Sons, New York (1997).
2. B. K. Mahato, J. L. Strebe, D. F. Wilkinson and K. R. Bullock, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 19 (1985).
3. B. E. Kallup, D. Berndt, *Advances in Lead-acid Batteries*, The Electrochem. Soc., Proceeding Series, Pennington, N. J., 214 (1984).
4. Jeff Perkins, and G. R. Edwards, *Journal of Materials Science*, **10**, 140~142 (1975).
5. D. Kelly, Niessen, and E. M. L. Valeriotte, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2533 (1985).
6. E. M. L. Valeriotte, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1424 (1985).
7. Shi Zhong, *The 6th Asian Battery Conference*, Nov. (1995).
8. M. I. Shuganova, R. A. Alekseeva and V. A. Kuznetsov, *Soviet Electrochem.*, **16**, 140 (1980).