

## Pb 합금기판의 기계적 성질과 전기화학적 특성에 미치는 Sn의 영향

오 세 응 · 김 태 신 · 최 한 철\* · 김 관 휴

전남대학교 금속공학과, 광양대학 제철금속과\*

### Effects of Tin Addition on the Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Pb Electrode

S.W. Oh, T.S. Kim, H.C. Choe\* and K.H. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

\*Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng., Kwangyang College, Kwangyang City, Chonnam 545-800, Korea

In order to develop the battery with long life cycle, the effects of tin addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Pb electrode were investigated by mechanical and electrochemical tests. As the tin content increased, the grain size and tensile strength of the alloys and the rate of oxidation from PbO to PbO<sub>n</sub> increased. In addition, the number of life cycle determined by the overcharge and complex life cycle test increased with the tin content. The electrode with 1.8wt%Sn showed the best corrosion resistance.

*Key word* : Lead-Calcium-Tin : Lead/acid batteries : Grid alloys : Microstructure : Corrosion

### 1. 서 론

연축전지의 전극기판용 Pb합금은 축전지의 성능과 수명을 결정하는 중요한 역할<sup>1)</sup>을 하며 이 기판은 화학에너지와 전기에너지를 가역 변환시키는 과정에서 전하의 이동을 원활하게 하는 전기적 도체로서의 역할과 충방전 전극반응에 참여하는 활물질을 물리적으로 지지하고 이들을 고착시키기 위해 변형, 늘어짐 또는 뒤틀림에 견딜 수 있는 충분한 기계적 특성을 가짐과 동시에 전기화학적 반응의 안정성을 지녀야 하는 조건을 요구하고 있다. 대부분의 국가에서 연축전지의 양극기판으로는 Pb-Sb 합금을, 음극기판으로는 Pb-Ca합금을 주로 사용하여 오고 있으나 사용중에 자기방전과 전해액의 감

소가 심하여 주기적인 보수가 필요하고, 이것이 미흡할 때는 수명이 짧아지는 문제점이 있어 최근에는 양극기판을 Pb-Ca 합금으로 대체함으로써 전해액 감소와 자기방전이 적은 무보수(MF : maintenance free)전지<sup>1)</sup>라는 이름으로 개발되어 그 수요가 전 세계적으로 증가되고 있는 추세<sup>2)</sup>이다. 그러나 Pb-Ca 합금도 고온에서 사용되면 양극기판의 부식이 심하고 그 부식생성물의 성장으로 인해 기판과 활물질의 계면에서 부동태층이 발달하여 전지 용량의 조기감소와 함께 수명이 단축되는 문제점이<sup>3)</sup> 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 Pb-Ca 합금에 Ag, Sn 등 제3의 합금원소를 첨가하여 이를 방지 또는 개선하는 연구<sup>4,5)</sup>가 이루어져 오고 있으나, Pb-Ca 합금에 Sn을 첨가하였을 때 기판용 합금의

기계적 성질과 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 보고는 거의 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 연축전지의 양극기관으로 사용되고 있는 Pb-Ca 합금에서 Sn의 함량을 변화시켜 구조조직, 기계적성질 및 부식특성을 조사하였으며 이들 합금으로 전극을 만들어 전지를 조립한 후 상온에서 75°C까지의 온도에서 복합수명시험, 과충전 수명시험 및 방치중의 자연부식 정도를 조사하여 고온내구성이 우수한 양극용 기관 합금을 개발하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 Pb-0.06wt%Ca 합금에 Sn의 함량을 달리하여 500°C에서 용해한 다음 10mm의 두께로 주조한 Pb합금을 0.9mm로 압연하여 250°C의 Ar가스 분위기에서 안정화 처리 후 공랭하였으며, 시편의 화학성분은 Table 1과 같다. Ca과 Sn함량을 동시에 변화시킨 예비실험 결과 Ca가 많을수록 결정입자가 미세하여지고 0.06wt%일 때 가장 적합한 구조조직을 보였다. 따라서 Ca함량을 0.06 wt%로 고정하고 Sn을 0.7, 1.1, 1.4 및 1.8 wt% 첨가하여 각각 S0, S1, S4 및 S8로 시편의 기호를 부여하였다. 각 시편은 상온에서 1주일 방치한 다음 질산, 과산화수소 및 에틸알콜을 2:1:1의 비율로 혼합한 용액으로 1차 에칭하고, 과산화수소와 황산을 1:3으로 혼합한 용액으로 2차 에칭한 후 집전부(lug)와 소골부(spine)의 조직을 광학현미경으로 관찰하였다.

Table 1. The composition of Pb-Ca-Sn electrodes

Symbol of Samples	Pb(%)	Ca(%)	Sn(%)
S <sub>0</sub>	bal	0.06	0.7
S <sub>1</sub>	bal	0.06	1.1
S <sub>4</sub>	bal	0.06	1.4
S <sub>8</sub>	bal	0.06	1.8

기계적 특성인 인장강도와 연신율은 0.9×90×101mm 크기의 시편을 준비하여 25°C, 40°C 및 75°C에 보관하면서 12일 동안 측정하였으며, 기관의 부식시험은 제조된 합금시편을 시험전극으로 하고 기준전극은 포화칼로멘전극(SCE), 보조전극은 고밀

도 탄소전극을 각각 사용하여 고순도 아르곤가스로 용존산소를 충분히 제거한 25°C의 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 100mV/min의 주사속도로 분극곡선을 측정하였다.

과충전수명 시험(overcharge life cycle test)은 Pb-0.06%Ca-x%Sn 합금기관에 활물질을 도장하여 제조한 극판으로 전지를 조립하여 KS 규격<sup>6)</sup>에 따라 40°C와 75°C에서 보유용량 및 저온 시동능력 시험을 완료한 전지를 4.5A로 110시간 충전한 다음 개회로(open circuit) 상태에서 48시간 방치하고 이를 300A로 30초간 방전하는 것을 1 cycle로 하는 과정으로 진행하였다. 복합수명 시험(complex life cycle test)은 일본 Yuasa 전지의 시험규격<sup>7)</sup>에 따라 만충전된 전지를 75°C와 85°C로 유지시키면서 각각 ① 200±2.0A로 2초±1초 방전 ② 14.2±0.05V로 58분±3초 충전(최대허용전류: 70±0.7A) ③ 200±2.0A로 2초±1초 방전 ④ 14.2±0.05V로 57분±56초±3초 충전(최대허용전류: 70±0.7A) ⑤ 25±0.1A로 4분±1초 방전 ⑥ 14.2±0.05V로 30분±3초 충전(최대허용전류: 40±0.4A)하는 6단계를 1 cycle로 하여 시험을 수행하였으며, 250Cycle 수행한 후 전지를 분해하여 활물질을 제거하고 기관표면의 부식 상태를 관찰하였다. 또 방치중의 부식시험은 완성된 전지를 만충전(full charge) 상태에서 3, 10 및 16개월간 대기중에 방치 후 전지를 분해하여 극판의 부식상태를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 조직 변화

Fig. 1은 Pb-0.06wt%Ca에 Sn이 각각 1.1, 1.4 및 1.8%씩 함유된 합금기관을 상온에서 일주일 동안 방치한 소골부위의 조직사진으로 기관의 미세구조를 나타내고 있다. 여기서 보면 Sn함량이 증가할수록 입자크기가 굵어지고 있으며, 불규칙적이던 입계모양이 Sn이 증가됨에 따라 규칙적인 형태로 변화됨을 보이는데 이것은 Pb-Ca합금에 Sn이 첨가된 경우의 특징<sup>8)</sup>과 잘 일치하며 기 보고된 연구결과<sup>4)</sup>와 잘 일치하는 결과이다.

이 결과로 부터 Pb합금은 Ca이 0.06wt%일 때 Sn이 많아질수록 입형이 완만해지고 입자가 굵어짐

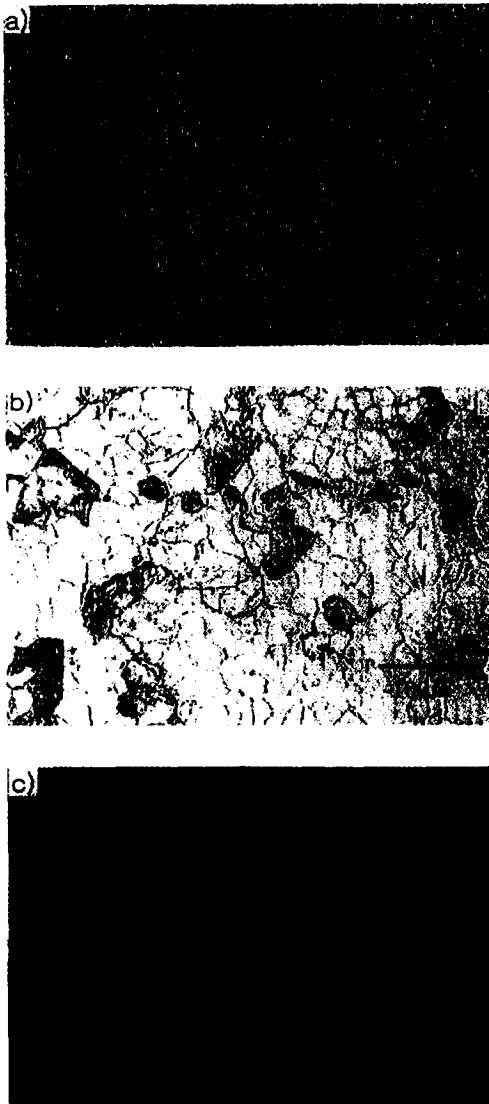


Fig.1. Optical micrographs of as-casted Pb-Ca-Sn alloys.

- (a) Pb-0.06Ca-1.1Sn
- (a) Pb-0.06Ca-1.4Sn
- (a) Pb-0.06Ca-1.8Sn

을 알 수 있는데 이에 대해 Hatanaka 등<sup>9)</sup>은 Pb-Ca-Sn합금 중 Sn이 낮을 때 나타나는 불규칙한 형상의 입계는 응고 되면서  $Pb_3Ca$ 의 cellular 석출에 의한 것이며 Sn함량이 많아지면 안정한  $(Pb, Sn)_3Ca$  화합물을 연속적으로 석출하기 때문이라고 하였다.

### 3.2 인장강도와 연신율

Fig. 2는 Sn 함량, 방치기간 및 방치온도에 따른 인장강도와 연신율 변화를 나타낸 것으로서 40°C에서는 Sn의 함량이 많아질수록 인장강도는 증가하고 반면에 연신율은 다소 감소함을 알 수 있다. 또한 시험온도가 상승함에 따라 최대 인장강도에 도달하는 시간이 짧아지고, 40°C때에 바람직한 강도 증가 현상을 보인다. 시험온도가 75°C일 때에는 방치기간이 5일을 경과하면서 연신율이 서서히 증가하며 8일째 부터는 인장강도가 감소하는 것으로 부터 전극기판이 고온에서 사용되면 기계적 특성이 저하됨을 확인할 수 있는데 이는 Sn 함량이 증가함에 따라 석출된  $(Pb, Sn)_3Ca$ 가 전극기판 합금의 특성 향상에 기여하나 사용온도가 높아지면 기능이 상실되어감을 의미하며 이 결과는 선행연구자들의 보고내용<sup>10,11)</sup>과 잘 일치한다.

### 3.3 전기화학적 특성

Fig. 3은 무보수 전지의 기판합금으로 사용되는 Pb-0.06wt%Ca에 Sn을 첨가하였을 때의 전기화학적 부식거동을 알아보기 위해 -800~2000mV 전위 구간에서 측정된 분극곡선으로 Sn이 증가함에 따라 부식전위가 증가하고 활성태전류밀도 및 부동태전류밀도는 감소하는 향을 나타내고 있다. 즉 Sn이 1.1wt% 첨가된 경우는 부식전위가 -10mV를 나타내나 1.8wt% 첨가된 경우는 부식전위가 100mV로 높아져 부식전위가 Sn첨가에 따라 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 Sn함량의 증가에 따라 활성태전류밀도 및 부동태전류밀도가 동시에 감소하여 내식성이 향상됨을 알 수 있는데 이는 Sn이 첨가됨으로써 표면에 안정한 부동태피막이 형성되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 나타난 부동태피막의 안정성을 확인하기 위하여 부동태층이 형성되기 시작하는 1.0mA/cm<sup>2</sup>의 정전류에서 측정된 전위-시간곡선이다. 이때 Sn을 1.8wt% 첨가한 경우는 장시간에 걸쳐 높은 전위를 나타내 높은 전위에서도 가장 안정한 부동태피막을 형성함을 알 수 있으나 0.7wt%Sn을 함유한 경우는 1.4wt%Sn 및 1.1wt%Sn 첨가된 시편에 비하여 가장 낮은 전위를 나타내어 부동태피

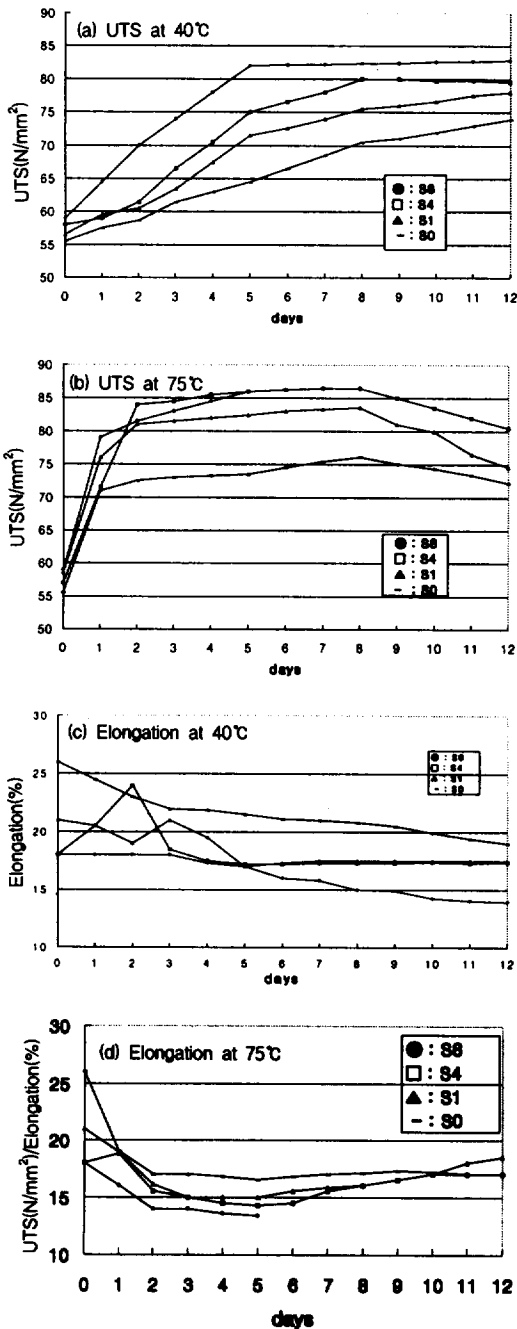


Fig. 2. Ultimate tensile strength and elongation of Pb-0.06wt%Ca alloys as a function of Sn content and testing temperature. (a) UTS at 40°C, (b) UTS at 75°C, (c) Elongation at 40°C, (d) Elongation at 75°C

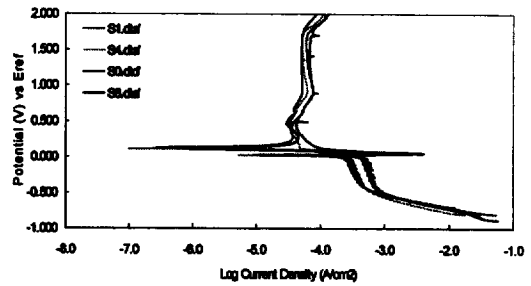


Fig. 3. Polarization curves for Pb-0.06Ca-xSn alloys in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C.

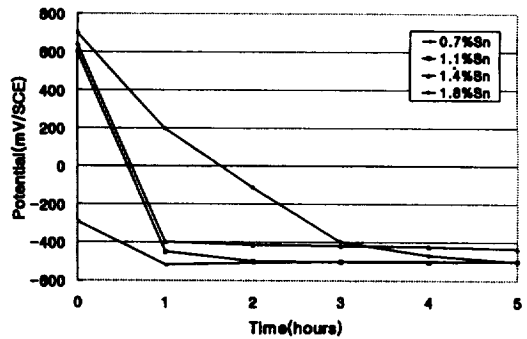


Fig. 4. Potential - time curves for Pb-0.06Ca-xSn alloys with Sn content at constant current density (1.0mA/cm<sup>2</sup>).

막의 불안정성을 나타내어 Sn첨가가 부동태 피막의 안정화에 더욱 크게 기여함을 알 수 있다.

Fig. 5는 Pb-Ca합금 전극표면의 산화층을 Sn함량별로 측정된 PbO층의 두께이다. 여기에서 보면

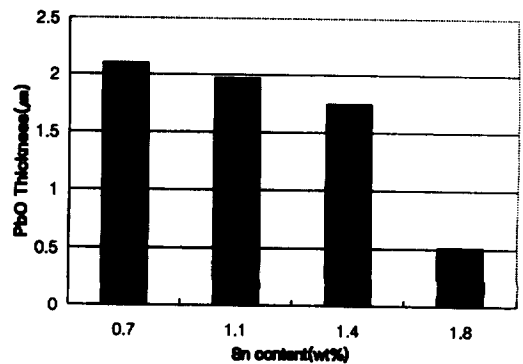


Fig. 5. PbO layer thickness(μm) of Pb-0.06%Ca alloys with various Sn content.

Sn이 0.7wt% 함유된 합금에서는 PbO층의 두께가 2 $\mu$ m 이상이던 것이 Sn함량의 증가에 따라 두께가 점점 감소하다가 Sn함량이 1.8wt%일 때는 0.5 $\mu$ m로 급격히 감소함을 알 수 있는데 이는 Pavlov 등이 제안한 바와 같이 Sn은 PbO가 PbO<sub>n</sub>(1<n $\leq$ 2)으로의 변화를 촉진시켜 순수한 PbO의 형성을 저지시키기 때문이라는 연구<sup>12-14)</sup>와 일치하는 결과이다.

### 3.4 합금별 수명특성

#### 3.4.1 수명시험

##### 3.4.1.1 과충전 수명

Table 2는 과충전 수명 시험의 결과이다. 과충전 시험은 실험방법에 따라 시험한 전지를 300A로 30초간 방전시켰을 때의 전지전압이 7.2V이하이면 전지수명이 종료되는 것으로 하여 측정된 전지의 수명 cycle 수를 나타낸 것이다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 40 $^{\circ}$ C에서 시험하였을 때는 Sn 함량이 0.7wt%에서 1.8wt%로 증가됨에 따라 과충전 수명이 5 cycle에서 20 cycle로 4배 정도 증가된다. 이는 Sn함량이 증가됨에 따라 불규칙적인 조직이 규칙적으로 변화되어 기계적성질이 향상되었을 뿐만 아니라 (Pb, Sn)<sub>3</sub>Ca 금속간 화합물의 석출에 의해서도 강도가 증가되어 내구성이 향상된 것으로 생각된다. 또한 온도의 변화에 따른 수명변화를 측정된 결과 동일함량의 Sn함유 전극에 대하여 75 $^{\circ}$ C에서 전지의 수명이 40 $^{\circ}$ C에서의 수명에 비하여 60%정도로 감소함을 알 수 있는데 이는 고온에서 전해액중에 존재하는 이온들의 활동을 증가시킨 결과로 생각되며 동시에 기계적인 강도의 손실도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

Table 2. The results of overcharge life cycle tests.

Symbol of Samples	40 $^{\circ}$ C (Cycle)	75 $^{\circ}$ C (Cycle)
S <sub>0</sub>	5	2
S <sub>1</sub>	7	5
S <sub>4</sub>	16	10
S <sub>8</sub>	20	12

Fig. 6은 위에서 고찰한 전극의 부식상태를 확인하기 위해 Table 2에 나타낸 모든 전극에 대해 과충전 수명시험을 5 cycle 진행시킨 후 전극의 활물

질을 제거하였을 때의 기판의 부식 상태로서 Sn이 0.7wt%인 (a)전극은 대부분 형체도 없이 부식되어 있고 Sn 함량이 1.1wt%인 (b)는 (a)보다는 부식상태가 심하지 않다. 또한 Sn이 1.4wt%인 (c)는 (b)의 경우보다 부식상태가 경미하며, Sn이 1.8wt%인 (d)는 시험하기 전의 기판상태와 차이를 분간할 수 없을 정도로 우수한 내식성을 보여주고 있어 과충전 수명시험 결과와 잘 일치한다.

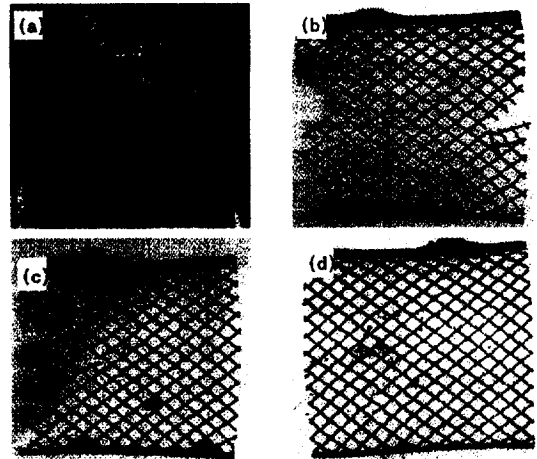


Fig. 6. Shape change of grids(143mm $\times$ 109mm) after 5 cycles overcharge tested at 75 $^{\circ}$ C.

(a) S0 alloy grid, (b) S1 alloy grid, (c) S4 alloy grid, (d) S8 alloy grid

##### 3.4.1.2. 복합수명

Table 3은 복합수명시험의 결과로 복합수명시험은 실험방법에서 밝힌 과정에 따라 시험한 전지를 300A로 15초간 방전시켰을 때의 전지전압이 7.2V 이하이면 전지수명이 종료되는 것으로 하여 측정된 전지의 수명 cycle 수를 나타낸 것이다. Table 3.에서 알 수 있는 바와 같이 75 $^{\circ}$ C에서 시험하였을 때는 Sn함량이 0.7wt%에서 1.8wt%로 증가됨에 따

Table 3. The results of complex life cycle tests.

Symbol of Samples	75 $^{\circ}$ C (Cycle)	85 $^{\circ}$ C (Cycle)
S <sub>0</sub>	252	170
S <sub>1</sub>	390	270
S <sub>4</sub>	457	313
S <sub>8</sub>	590	371

라 복합수명 cycle 수가 252 cycle에서 590 cycle로 약 2배정도 증가되어 Sn함량이 증가할수록 전지의 수명 cycle이 향상되고 있음을 알 수 있으며, 이는 Sn함량이 증가할수록 (Pb, Sn)<sub>3</sub>Ca 금속간 화합물의 석출에 의해 기관의 기계적 강도가 증가되어 내구성이 향상되고, Sn의 첨가는 부도체인 PbO의 형성을 억제하고 전도도가 향상된 PbOn(1<n≤2)의 형성을 촉진하기 때문일 것으로 생각된다. 또한 고온인 85°C에서 시험하였을 때는 75°C때의 252 cycle이 170 cycle로, 390 cycle이 270 cycle로, 또 590 cycle이 371 cycle로 감소되어 전지가 85°C에서 사용되면 수명이 75°C때의 약 40% 정도로 감소하여 과충전 수명시험 결과와 유사한 경향을 나타낸다.

#### 3.4.2 합금별 방치중 부식현상

Table 4는 Pb-0.06wt%Ca-xwt%Sn 기관전극으로 조립하여 만충전시킨 전지를 3, 10 및 16개월 동안 대기중에 방치한 후 활물질층을 제거하였을 때의 기관의 성장을 변화를 나타낸 것이다. 즉, 기관이 활물질과 결합된 상태에서 방치되면 기관표면에서 납산화물 또는 황산납을 형성함에 따라 기관이 팽창하게 되는데 Table 4에서 보면 16개월간 방치하였을 때 S<sub>0</sub>는 8mm, S<sub>4</sub>는 4~5mm, S<sub>8</sub>의 경우에 3~4mm의 성장을 보여 Sn함량이 많아질수록 기관의 팽창이 둔화됨을 알 수 있다. Fig. 7은 이의 부식 및 성장상태를 확인하기 위한 사진으로 Sn함량이 낮은 S<sub>0</sub>가 부식상태와 함께 기관의 팽창이 가장 심하고 Sn이 많은 S<sub>8</sub>의 경우 팽창이 적어 기관의 형태가 거의 변화되지 않아 부식도 거의 되지 않아 앞에서 고찰한 Sn의 첨가효과가 방치시험에서도 같

은 결과를 나타냄을 알 수 있다.

Table 4. Growth rate of grids as a function of time.

Time (Months)	Growth rate(mm)		
	S <sub>0</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>8</sub>
3	2~4	2~3	2~3
10	5~6	2~3	2~3
16	8~9	4~5	3~4

#### 4. 결 론

Pb-0.06wt% Ca합금에 Sn 함량을 달리하여 제조한 납축전지 기관용 합금의 기계적 성질과 전기화학적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ca 함량이 높으면 결정입자 크기가 미세해지고, Sn 함량이 높으면 결정입자 크기가 조대해진다.
- 2) Pb-0.06wt%Ca-Sn 합금의 인장강도는 Sn함량이 많아질수록 증가하며 75°C에서 8일 이상 방치하면 강도가 약간 감소한다.
- 3) Sn 첨가는 PbOn(1<n≤2)피막의 형성을 촉진하며 1.8wt%Sn 첨가될 때 PbO층의 두께가 크게 감소된다.
- 4) Sn함량에 따른 과충전 및 복합수명 시험 결과 Sn함량이 1.8wt%일 때 내식성이 가장 좋고 전지의 수명이 향상되며 전지방치 온도를 상승시킨 가속시험에서도 같은 효과를 나타낸다.
- 5) 대기 방치중 극판의 변형 및 내식성을 확인결과 Sn함량이 증가할수록 극판의 팽창 및 부식이 거의 나타나지 않는다.

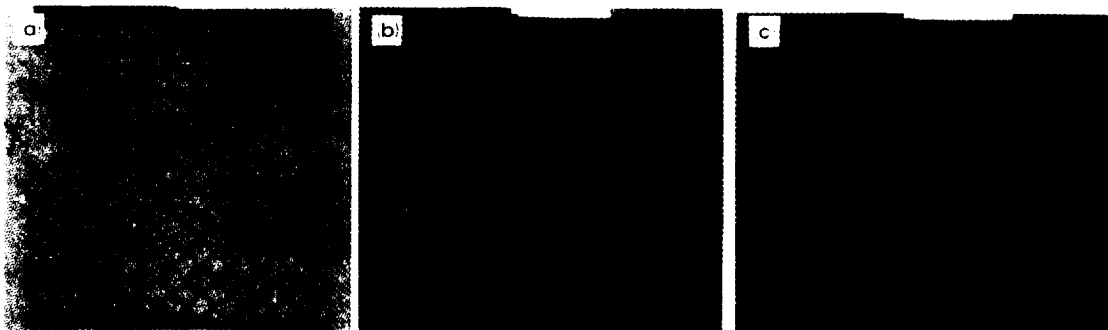


Fig. 7. Shape change of grids(143mm ×109mm) as a function of Sn content after exposing for 16 months.

(a) 0.7wt%Sn

(b) 1.4wt%Sn

(c) 1.8wt%Sn

## References

1. Sebang-Battery, "Yeonchukjunji Gaeron", p. 13 (1998)
2. United States Patent, Battery grids and plates and lead-acid batteries made using such grids and plates, p.18 (1995)
3. Patrick Mattesco, Nam Bui, Patrice Simon, Luc Albert, *Journal of Power Sources* 64, p. 21 (1997)
4. J. Y. Park, J. S. Shin, S. W. Oh, H. C. Choe and K. H. Kim, *this Journal*, 28, 43 (1999)
5. Mark Johnson, Steve R. Ellis, Noel A. Hampson, *Journal of Power Sources*, 22, 11 (1988)
6. KSC8504, Lead-Acid Batteries for Automobiles (1995)
7. Masayuki Asaga, Katsumi Kitagawa, Takamasa Yoshida, Kaoru Kito, Susumu Tanaka, Hiroshi Furukawa, Development of high-temperature resistant SLI maintenance free battery. Yuasa Jiho No. 79 October (1995)
8. N. Y. Tang, E. M. L. Valeriotte, J. Sklar-chuk, *Journal of Power Sources*, 30, 63 (1996)
9. T. Hatanaka, M. Meada, M. Iwata, Small capacity VRLA battery with long life under high ambient temperature, 7th Asian Battery Conference, September (1997)
10. Nam Bui, Patrick Mattesco, Patrice Simon, Nadine Pebere, The fundamental research on the role of alloying tin on the elimination of the passivation phenomena in lead-acid batteries, The 7th Asian Battery Conference, September (1997)
11. R. David Prengaman, Improved grid materials for valve regulated lead acid batteries, *Battery Man*, April (1997)
12. R. David Prengaman, The Metallurgy and Performance of Cast and Rolled Lead alloys for Battery Grids, *Battery Man*, September (1997)
13. D. Palvo, T. Rogachev, *Electrochem. Acta*, 31, 241 (1986)
14. L. T. Lam, J. D. Douglas, R. Pilling, D. A. J. Rand, Minor elements in lead materials used for lead/acid batteries. Hydrogen-and Oxygen-gassing characteristics. CSIRO of Mineral Products, (1998)