

주조 방식 및 압연에 따른 연축전지용 납 합금 기판의 부식 특성

오꽃님¹ · 이규혁² · 장희진^{3,†}

¹포스코 기술연구소, 전라남도 광양시 폭포사랑길 8

²조선대학교 대학원 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

³조선대학교 신소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

(2021년 7월 28일 접수, 2021년 9월 29일 수정, 2021년 10월 13일 채택)

Effects of Casting Method and Rolling on the Corrosion Behaviors of Pb Alloys for a Lead Acid Battery

KkochNim Oh¹, Kyu Hyuk Lee², and HeeJin Jang^{3,†}

¹Automotive Steel Surface Research Group, POSCO Technical Research Laboratories,
8 Pokposarang-gil, Gwabgyang-si, Jeollanam-do, 57807, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Engineering, Graduate School of Chosun University,
309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju, 61452, Republic of Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Chosun University,
309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received July 28, 2021; Revised September 29, 2021; Accepted October 13, 2021)

In this study, we examined corrosion behaviors of two types of Pb alloys for a lead acid battery comparatively. One containing 6.6 wt% Sn, 36 mg/kg Bi, and 612.4 mg/kg Ca was prepared by twin-roll continuous casting. The other containing 5.2 wt% Sn, 30.5 mg/kg Ag, and 557 mg/kg Ca was made by twin-belt continuous casting. Potentiodynamic polarization tests were performed to evaluate corrosion resistance. Cyclic voltammetry was done to examine oxidation and reduction reactions occurring on the surface of each alloy in 4.8 M H₂SO₄ solution. Electrochemical test results implied that the Pb alloy prepared with the twin-belt casting method was less stable than that cast with the twin-roll method. Such results might be due to precipitations formed during the casting process. Rolling did not appear to affect the corrosion behavior of the twin-roll samples with Ag < 10 mg/kg, while it reduced the anodic reaction of Ag on the surface of the twin-belt sample with 30.5 mg/kg Ag.

Keywords: Lead acid battery, Pb alloy, Corrosion, Rolling

1. 서론

현재까지 많은 연구자들에 의해 다양하고 혁신적인 에너지 재료 및 에너지 시스템이 개발되었음에도 불구하고, 1860년대에 발명된 연축전지는 지금까지도 안정된 품질과 신뢰성 및 경제성을 바탕으로 자동차용, 비상전원용 및 이동용 전지로 많이 사용되고 있다 [1-4]. 뿐만 아니라, 최근 개발된 납-탄소(Pb-C) 연축전지 및 이극식(bipolar) 연축전지는 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicles, HEV)의 전력 공급원으로 사

용 가능성을 인정받고 있어 연축전지에 대한 지속적인 연구 개발이 필요하다 [5-8].

연축전지는 제조 원가가 낮고 다양한 크기 및 대용량으로 제작이 가능하다는 장점이 있으나, 에너지 밀도가 낮고 전지의 용량 감소로 인해 수명이 짧은 문제점을 가지고 있다. 연축전지는 전지를 만들고 난 이후부터 전지 사용여부와 상관없이 용량이 감소하게 되는데, 이는 납 합금 기판 그리드(grid)의 부식, 활물질의 탈락 및 퇴화, 전해질 용액의 물 손실 및 비가역적 황산납(PbSO₄) 생성 등이 용량 감소의 원인으로 보고되고 있다 [9,10]. 이러한 용량 감소 현상을 해결하기 위한 방법으로는 크게 두 가지를 고려해 볼 수 있는데, 첫 번째로는 합금 원소를 활용하여 새로운 납 합금 기판을

[†]Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

오꽃님: 수석연구원, 이규혁: 석사과정, 장희진: 교수

개발하는 것이고, 두 번째로는 납 합금 기관의 주조과정에서 발생할 수 있는 공정상의 문제점을 보완하는 것이다. 전자의 경우, 많은 연구자들에 의해 납 합금에서 합금 원소의 첨가가 연축전지의 수명에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구가 활발히 진행되어 있다 [11-16]. 안티모니(Sb)의 경우, 기관의 기계적 강도와 내식성을 향상시켜 전지의 수명 연장이 가능할 것으로 보았으나 최종적으로 전해액 감소 및 자기방전을 심화시켜 수명을 단축시키는 것으로 보고되었다 [11]. 칼슘(Ca)의 경우 0.06 wt% 이상일 때 결정핵 역할을 하는 Pb_3Ca 입자가 증가함에 따라 결정립이 미세해지고, Pb-Ca합금은 Pb-Sb합금에 비해 수소과전압이 높아 자기방전 또는 충전 시 가스 발생이 적어 전해액 감소는 거의 일어나지 않는다고 보고된 바 있다 [12,13]. 그러나 Pb-Ca합금의 내식성 저하로 인해 수명이 단축되고 납 합금 기관의 성장현상이 발생한다는 단점이 있다 [13]. 비스무트(Bi)는 Bi 함량에 비례하여 $PbSO_4$ 에서 산화납(PbO_2)으로 변화되는 양이 증가한다고 보고되어 있다 [14,15]. 이 밖에 은(Ag), 바륨(Ba)은 함량이 증가할수록 납 기관과 활물질 사이에 형성된 부식계면의 두께가 감소한다고 알려져 있다 [16]. 반면, 후자의 경우 압연에 따라 납 합금 기관의 수명과 부식 저항성이 증가한다는 연구 결과가 있지만 현재까지 연구 내용이 미비한 실정이다 [17]. 따라서 본 연구에서는 주조 방식의 차이가 납 합금 기관의 부식저항성에 미치는 영향을 관찰하고 또한, 주조 이후의 압연 공정을 추가하였을 경우 납 합금 기관의 수명에 어떤 차이를 보이는지 알아보려고 하였다.

납 합금 기관은 연속 주조(continuous casting) 방법을 통해 제조된다. 대표적인 연속 주조 방법으로는 twin-roll 주조 방법과 twin-belt 주조 방법을 들 수 있는데, 일반적으로 twin-roll 주조 방법은 연속 주조 과정을 통해 5-6 mm 두께까지 판재로 만든 이후 냉간 압연을 통해 1 mm 두께까지 제작하며, twin-belt 주조 방법은 연속 주조 과정을 통해 15-20 mm 두께까지 판재를 만든 이후에 열간 압연 과정을 통해 3 mm 두께까지 만들고, 이후 냉간 압연 과정을 거쳐 1 mm 두께까지 제작한다 [18]. 생산성(productivity) 측면에서 두 연속주조 방법을 비교해보면, twin-roll 주조 방법은 1 MT/h/m ~ 2.5 MT/h/m인 반면 twin-belt 주조 방법은 이보다

10배 이상인 20 MT/h/m ~ 27 MT/h/m의 차이를 보인다 [19,20]. 즉, twin-roll 주조 방법은 twin-belt 주조 방법에 비해 박판 제조 과정이 간단한데 반해 생산성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 두 연속 주조 방법의 차이가 납 합금 기관의 부식 저항성에 어떠한 영향을 미치는지 관찰하고, 또한 연속 주조 이후에 추가 압연 과정의 유무에 따른 부식 저항성을 비교 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 서로 다른 두 민간기업에서 twin-roll 또는 twin-belt 방식으로 주조된 기관용 납 합금 2종으로, 추가 압연 실시 여부에 따라 각 합금별로 두 가지 시편을 준비하였다. 각 시편의 표기와 추가 압연 여부는 Table 1에 나타내었다. Table 2는 본 연구에서 사용된 납 합금 기관의 화학 조성을 확인하기 위해 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)로 분석한 결과를 나타낸 것이다. SR과 SC, HR와 HC가 각각 서로 같은 용탕을 사용한 것이므로, SR와 SC를 대표하여 SR, HR과 HC를 대표하여 HR의 조성을 분석하였다.

각각의 시편은 15 mm × 20 mm 크기로 절단하여 에폭시 수지로 마운팅하고, SiC #4000까지 습식 연마한 후 최종적으로 1 μm 크기의 알루미나(Al_2O_3) 분말을 이용하여 마무리 연마를 하였다.

본 연구에서는 납 합금 기관의 부식 저항성을 측정하기 위해 시편을 작동전극으로 하고 백금(Pt) 대전극 및 포화 칼로멜 기준 전극(Saturated calomel electrode)을 장착한 3전극 전기화학 셀을 사용하여 동전위 분극 실험을 수행하였다. 작동전극의 노출면적은 0.28 ~

Table 1. Sample designations in this study and their casting method and additional rolling process

Sample designation	Casting machine	Casting method	Additional rolling
SC	S	Twin-roll	No
SR	S	Twin-roll	Yes
HC	H	Twin-belt	No
HR	H	Twin-belt	Yes

Table 2. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) results of Pb based alloy

	Pb (wt%)	Sn (wt%)	Ag (mg/kg)	As (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Bi (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Sb (mg/kg)
SR	88.8	6.6	< 10	< 10	< 10	36.0	612.4	< 10
HR	93.6	5.2	30.5	< 10	< 10	77.7	556.7	< 10

0.34 cm²가 되도록 유지하였고, 전해질 용액으로는 상온의 4.8 M H₂SO₄ 수용액을 사용하였으며 실험 시작 전에 30분 동안 고순도 질소 가스를 불어넣어 용액 내 산소를 제거한 후 실험을 수행하였다. 시편 표면에 존재하는 공기 중에 형성된 산화 피막을 제거하기 위해 -1 V_{SCE}에서 1800초 동안 음극 환원을 실시한 후 30 초 간 개방 회로 전위(open circuit potential; OCP)를 측정 한 뒤 OCP로부터 0.3 V 낮은 전위에서 분극 실험을 시작하여 1.5 V_{SCE}까지 1 mV/s의 속도로 전위를 증가시키면서 전류 값을 측정하였다. 시편 종류마다 각각 3회씩 반복 실험을 수행하였고, 부식 전위 및 부식 속도는 이들의 평균값으로 산출하였다.

순환 전압 전류 실험은 동전위 분극실험과 마찬가지로 시편 표면에 존재하는 공기 중에 형성된 산화 피막을 제거하기 위해 -1 V_{SCE}에서 1800 초 동안 음극 환원을 실시한 이후 30 초 간 OCP를 측정한 후, -0.3 V_{OCP}에서 시작하여 0.7 V_{SCE}까지 10 mV/s의 속도로 전위를 상승시켰다가 다시 -0.3 V_{SCE}까지 같은 속도로 하강시키는 사이클을 50회 반복하여 실시하였다.

2. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 네 가지 시편의 표면을 에칭하지 않고 광학 현미경으로 50배 확대하여 관찰한 사진이다. 네 시편 모두 연마 후 표면에서 석출물로 보이는 상이 상당량 관찰되는데, 이 상은 기지 상보다 약간 돌출되어 있고 이 석출상으로부터 연마흔이 뚜렷하게 시작되는 부분

들도 관찰되어, 석출물은 납보다 경도가 현저히 높으며 연마 과정에서 일부 석출물이 탈락되면서 무른 기지 상에 흠집을 낸 것으로 보인다. 연속주조 상태의 시편(SC, HC)에서는 이것이 한 방향을 따라 직선적으로 배열되어 있다. 반면 추가 압연 후에는 이 상들이 상당량 제거되거나 작게 부서진 것으로 보인다.

주조기 S로 제조한 시편에 비하여 주조기 H로 제조한 시편의 석출물 양이 상대적으로 적은데, 이는 HC, HR 시편의 조성 중 납의 비율이 SC, SR보다 높아 납 이외의 합금원소 함량이 낮은 것과 관련이 있는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 상온의 탈기된 4.8 M 황산 수용액에서 주조기 S로 제조된 납 합금의 분극실험 결과이다. 동종의 시편에 대하여 3회 반복 시험한 결과를 비교하면, 전체적인 분극곡선의 형태는 유사하나 부동태 전류밀도의 크기가 10배 가까이 변동이 있다. 동일한 조건으로 연마를 하였음에도 불구하고 개재물 등의 영향으로 시편마다 표면 상태가 고르지 않은 것으로 보인다. Fig. 2a는 추가 압연을 하지 않은 주조 상태의 시편 SC에 대한 분극 실험 결과로, 부식전위(E_{cor})가 약 -0.65 V_{SCE}이고 부식 전위 이상에서 급격하게 전류가 증가하여 약 -0.6 V_{SCE}에서 2×10^{-3} A/cm² ~ 6×10^{-3} A/cm²의 임계양극전류밀도(I_{crit})를 나타내었다. 이 후 다시 전류밀도가 감소하여 부동태 구간이 나타났는데, 약 -0.4 V_{SCE} ~ 0 V_{SCE} 구간에서 1×10^{-5} A/cm² ~ 7×10^{-5} A/cm² 범위의 안정적인 전류밀도값을 나타내었다. 0 V_{SCE}에서 0.6 V_{SCE} 구간에서는 전류밀도가 서서히 증가하였다가 0.6 V_{SCE} 이상에서는 6×10^{-4} A/cm² ~ 2×10^{-4} A/cm²의

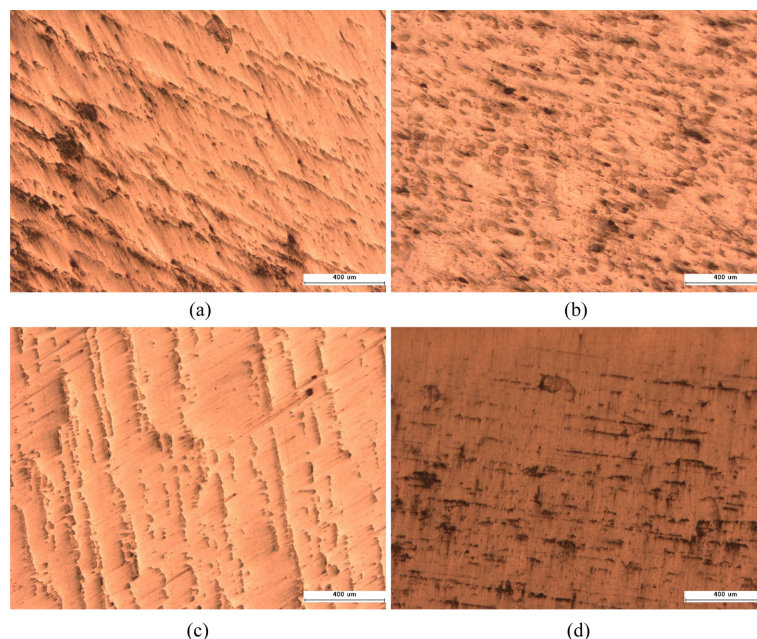


Fig. 1. Images of the surface of (a) SC, (b) SR, (c) HC, and (d) HR specimens

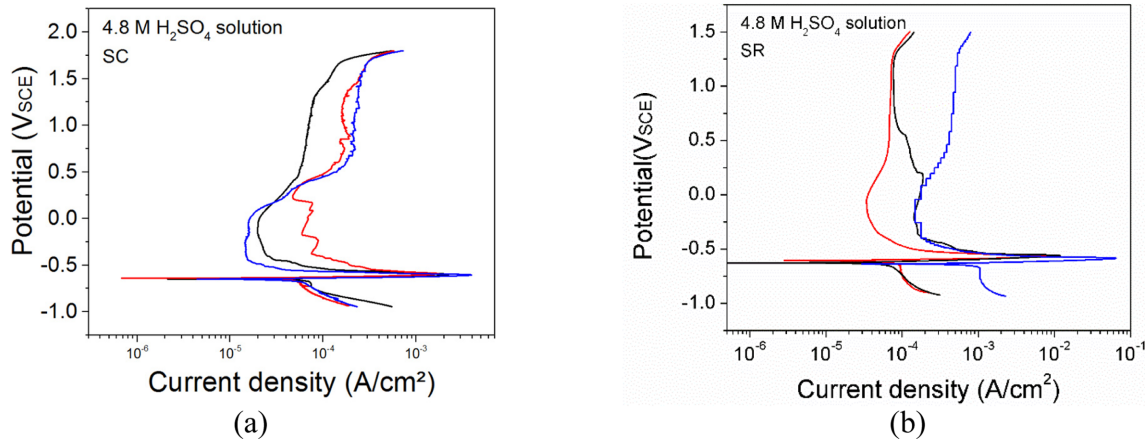


Fig. 2. Polarization behaviors of twin-roll casted Pb alloy (a) as-cast and (b) after rolling in deaerated 4.8 M H_2SO_4 solution at room temperature

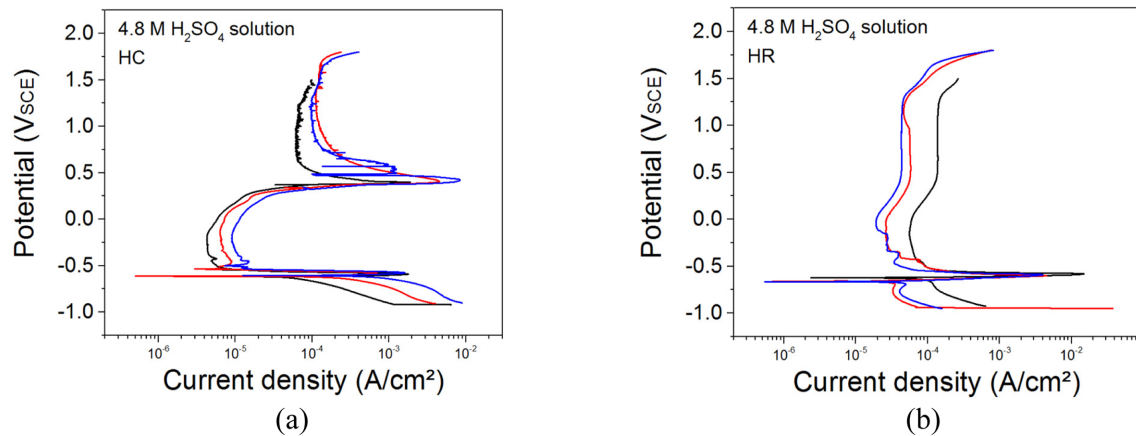


Fig. 3. Polarization behaviors of continuous twin-belt casted Pb alloy (a) as-cast and (b) after rolling in deaerated 4.8 M H_2SO_4 solution at room temperature

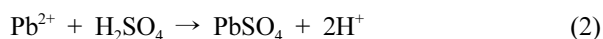
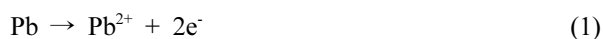
부동태 전류밀도가 거의 일정하게 유지되는 구간이 나타났다. 그리고 약 $1.7 V_{\text{SCE}}$ 이상에서는 과부동태가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2b는 S 주조기로 주조한 후 압연한 시편 SR에 대한 분극 실험 결과로, 3회 반복 시험의 결과 간에는 SC와 마찬가지로 최대 10배 정도의 전류밀도 차이를 보인다. 그러나 SC와 비교하였을 때 상대적으로 전류값의 노이즈가 적고 안정적인 값을 나타내었다. SR은 SC시편과 마찬가지로 부식전위가 $-0.65 V_{\text{SCE}} \sim -0.6 V_{\text{SCE}}$ 정도이며, 부식전위 이상에서 급격히 전류가 증가하여 임계양극전류밀도를 나타내었다. 이 시편들의 임계양극전류밀도 값은 $9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 으로, 압연하지 않은 시편 SC에 비해 큰 값을 나타내었다. 그러나 임계양극전류밀도가 나타나는 전위 이상에서 부동태화되어 $1.5 V_{\text{SCE}}$ 정도까지 부동태 구간을 보이는 점은 SC 시편과 유사하였다.

Fig. 3은 상온의 탈기된 4.8 M 황산 수용액에서 주조기 H로 제조한 납 합금의 분극실험 결과이다. 앞서 서술한 SC, SR의 분극곡선에 비하여 반복 시험 간의 편차는 작은 편으로, 표면 상태가 상대적으로 균일한 것으로 보인다. Fig. 3a는 추가 압연하지 않은 주조 상태의 시편 HC에 대한 분극 실험 결과로, 부식전위가 약 $-0.65 V_{\text{SCE}}$ 이고 부식전위에서부터 전류가 급격히 증가하여 $-0.6 V_{\text{SCE}}$ 근처에서 약 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 값의 임계양극전류밀도를 나타내었다. $-0.5 V_{\text{SCE}}$ 이상에서는 부동태 거동을 보이며 서서히 전류밀도가 증가하였다가 $0.3 V_{\text{SCE}} \sim 0.4 V_{\text{SCE}}$ 에서 다시 한 번 전류밀도가 크게 증가하였다. 이때의 최대 전류밀도는 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로, $-0.6 V_{\text{SCE}}$ 근처에서의 임계양극전류밀도보다 더 큰 값을 나타내었다. 이 후 $0.4 V_{\text{SCE}}$ 이상에서는 다시 전류밀도가 감소하여 약 $1.7 V_{\text{SCE}}$ 까지 제 2의 부동태 구간이 나타났다.

Fig. 3(b)는 추가 압연을 한 시편 HR의 분극실험 결과이다. 이 시편의 부식전위는 약 $-0.65 V_{SCE}$ 이며 임계양극전류밀도는 $4 \times 10^{-3} A/cm^2 \sim 2 \times 10^{-2} A/cm^2$ 로, 압연하지 않은 시편 HC보다 큰 값을 나타내었다. HR 시편은 임계양극전류밀도를 나타낸 이후로는 $2 \times 10^{-5} A/cm^2 \sim 6 \times 10^{-5} A/cm^2$ 가량의 부동태 전류밀도를 갖는 부동태 구간을 나타내었다. HR 시편은 압연하지 않은 시편 HC와는 달리 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 전류밀도가 급격히 증가하는 현상은 관찰되지 않았고, 전류밀도가 서서히 증가하여 약 $0.5 V_{SCE}$ 이상에서는 $4 \times 10^{-5} A/cm^2 \sim 1 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로 HC보다 높은 부동태 전류밀도를 보였다.

위의 네 가지 시편에 대한 분극실험 결과 중 공통적으로 나타나는 현상을 정리해 보면, 시편 모두 부식전위가 $-0.65 V_{SCE}$ 근방임을 알 수 있다. 이는 황산 수용액에서의 순수 납 합금의 부식 전위인 $-0.58 V_{SCE}$ 보다 낮은 값인데, 이는 주석(Sn)이 첨가됨에 따른 것 [21-23]으로 보인다. 부식전위 이상에서 전류밀도가 증가하는 원인은 아래의 식 (1)에서 나타난 바와 같이 납 합금 표면에서 납이 납(II)이온으로 산화 반응이 일어나기 때문이며, 이후 전류밀도가 감소하는 원인은 전극 표면 근방에 다량 축적된 납(II)이온이 $PbSO_4$ 로 변하면서(식 (2)) 납의 산화를 막기 때문이다 [21-23].

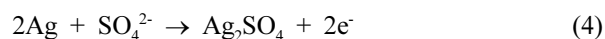


또한 네 시편의 분극곡선에서 $0 V_{SCE}$ 근방 이후부터 전류밀도가 서서히 증가하는 양상을 보이는데, 이는 주석이 주석(II)이온 및 주석(IV)이온으로 변하는 산화반응과 관련이 있다고 보고된 바 있다 [21-23]. 그리고 본 실험 결과에서 나타났던 과부동태 현상들은 물의 분해에 의한 산소 발생 반응 또는 납 4가 이온으로의 추가적인 산화를 수반하는 PbO_2 형성과 관련이 있을 것으로 사료된다. 납의 Pourbaix diagram에 따르면, $1.7 V_{SCE}$ 근방에서 납(II)이온이 PbO_2 로 산화된다(식 (3)) [24].



반면, Fig. 3a에 나타난 HC의 분극곡선에서는 SC, SR, HR 시편의 분극곡선과는 다르게 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 전류밀도가 급격하게 증가하는 양상이 관찰되었다. 이는 두 가지 측면으로 고려해 볼 수 있는데, 첫 번째로는 합금 원소의 차이를 들 수 있고 두 번째로는 주조 방식의 차이 또는 압연 여부를 들 수 있다. 전자의

경우, Table 2에 나타난 바와 같이 주조기 S로 제조한 납 합금(SC, SR)과 주조기 H로 제조한 납 합금(HC, HR)의 합금 조성은 은과 비스무트 함량에서 많은 차이를 보였다. 이 네 합금원소의 Pourbaix diagram을 각각 확인해 본 결과, 주석, 칼슘 및 비스무트의 경우 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 일어날 수 있는 산화반응이 없는 반면, 은은 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 은이 은(I)이온으로 산화되는 반응이 일어난다[24]. 합금에 함유된 은의 양이 $30.5 mg/kg$ 으로 그 농도가 높지 않음에도 불구하고 은이 거의 함유되지 않은 SC, SR 합금과는 뚜렷하게 구분되는 전기화학적 거동을 나타내는 것으로 보인다. 다른 연구자의 연구[25,26]에서도 황산 용액 내에서 측정된 납-은 합금의 순환전압전류곡선에서 $0.4 V_{SCE}$ 근방의 전류 피크가 관찰되며 이것이 식 (4)에 나타난 바와 같이 은이 은(I)이온으로 산화되는 반응 때문에 나타나는 현상이라고 보고된 바 있다.



그러나 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 은의 산화 반응식이 일어난다면 시편 HR에 대해서도 마찬가지로 $0.4 V_{SCE}$ 에서 같은 현상이 나타나야 하는데, 본 연구 결과(Fig. 2b)에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 따라서, $0.4 V_{SCE}$ 에서 HC의 전류밀도가 급격하게 증가하는 현상은 합금원소의 영향 또는 추가 압연의 유무 차이로 인해 생긴 현상으로 생각된다. HC 시편을 추가 압연할 경우, 앞서 광학현미경 사진(Fig. 1)에서 관찰된 바와 같이 주조 과정에서 형성된 은 관련 석출물이 탈락되거나 은의 용출을 용이하게 하는 결함 등이 감소하여 은의 산화가 억제될 수 있을 것으로 추정되나 본 연구에서는 그 기구에 대해서는 구체적으로 확인하지 못하였다.

Fig. 4는 분극 실험으로부터 얻은 결과인 부식전위, 부식속도 및 임계양극전류밀도를 각 시편에 대해 비교하여 나타난 것이다. Fig. 4a의 부식전위는 평균 $-0.65 V_{SCE} \sim -0.62 V_{SCE}$ 로 시편에 따라 큰 차이는 없었으나 SR의 부식전위가 다른 세 시편보다 높았고, 특히 HC, HR의 부식전위 편차가 SC, SR보다 더 컸다. 이는 twin-belt 주조 방식으로 합금을 제조하거나 은과 비스무트의 함량을 충분히 낮추지 않았을 경우 twin-roll 방식으로 제조한 합금에 비해 합금 원소의 분포가 불균일할 가능성이 있음을 시사한다. 즉, twin-belt 형식으로 납 합금 기판을 제조하였을 경우 생산성은 우수하다는 장점은 있으나[19,20] 내식성이 다소 저하될 가능성이 있다.

Fig. 4(b)에 나타난 각 시편의 부식속도는 $1 \times 10^{-4} A/cm^2 \sim 2.5 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로 시편 간 차이가 크지 않았으나, HC의 부식속도가 가장 빠르고 편차도 가장 크게

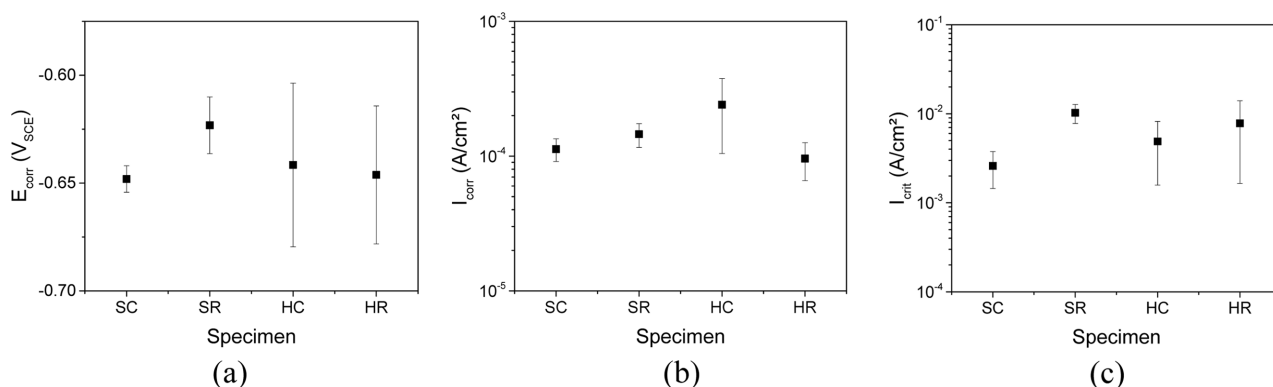


Fig. 4. (a) Corrosion potential (E_{corr}), (b) corrosion current density (I_{corr}), and (c) critical current density (I_{crit}) of SC, SR, HC, and HR in deaerated 4.8 M H_2SO_4 solution at room temperature

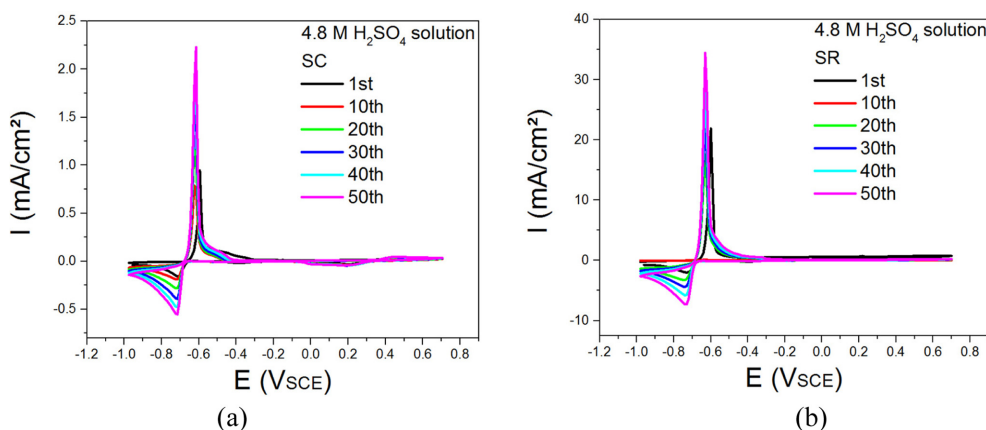


Fig. 5. Cyclic voltammogram of (a) SC and (b) SR in deaerated 4.8 M H_2SO_4 solution at room temperature

나타났다. 그러나 HC를 압연한 HR의 부식속도 및 편차는 시편 SC, SR과 비슷한 수준인데, 이는 앞서 분극 실험 결과에서 언급한 것과 마찬가지로 압연 과정을 거치면서 은의 영향이 제거되었기 때문으로 생각된다. Fig. 4c는 각 시편의 임계양극전류밀도를 나타낸 것이고, 그 값은 2×10^{-3} A/cm² ~ 1×10^{-2} A/cm²로 두 가지 주조 방식 모두에서 압연한 시편의 임계양극전류밀도가 압연하지 않은 시편보다 더 컸다. 따라서 압연은 부식 저항성 향상에 도움이 되지 않으며 산화성 분위기에서는 압연하지 않은 경우보다 부식 저항성을 저하시키는 원인이 될 수 있다고 생각된다.

Fig. 5는 주조기S로 제조한 시편 SC와 추가 압연한 시편 SR의 순환전압전류 곡선이다. 전위를 상승시키는 동안에는 -0.6 V_{SCE} 근방에서 큰 산화 피크가 나타났고 사이클이 반복됨에 따라 피크 전류의 세기가 증가하였으며, 초기 사이클에서는 이후의 사이클보다 피크의 위치가 0.02 V 정도 높았다. 전위를 하강시키는 동안에는 -0.71 V_{SCE} ~ -0.74 V_{SCE} 영역에서 강한 환원 피크가 나타났으며, 사이클이 반복될수록 피크 전류의 세기가 증

가하고 피크의 위치는 음의 방향으로 미세하게 이동하였다. 이러한 경향성은 SC와 SR에서 공통적으로 나타났다.

Fig. 6는 twin-belt 방식으로 제조한 시편 HC와 추가 압연한 시편 HR의 순환전압전류곡선이다. Fig. 6b에 나타낸 HR의 순환전압전류곡선에서는 Fig. 5a, b의 SC 및 SR와 마찬가지로 전위를 상승시킬 때에는 -0.6 V_{SCE} 근방에서 큰 산화 피크가 관찰되었고, 전위를 하강시킬 때에는 -0.71 V_{SCE} 근방에서 강한 환원 피크가 나타났다. 반면, Fig. 6a의 HC의 경우 SC, SR 및 HR과는 큰 차이를 보였다. 전위를 상승시킬 때에는 SC, SR 및 HR과 마찬가지로 -0.6 V_{SCE} 근방에서 산화 피크가 관찰되었지만, 이보다 더 큰 산화 피크가 0.4 V_{SCE} 근방에서 측정되었으며 이와 겹쳐서 0.57 V_{SCE} 부근에도 산화 피크가 있는 것으로 보인다. 또한, 전위를 하강시킬 때에 따라 0.18 V_{SCE} (첫 사이클의 경우) 또는 0.23 V_{SCE} 근방에서 강한 환원 전류 피크가 관찰되었고, 이 피크와 일부 겹쳐서 0 V_{SCE} 근처에 약한 환원 피크가 나타나는 것으로 보인다. 그리고 전위를 더 하강시

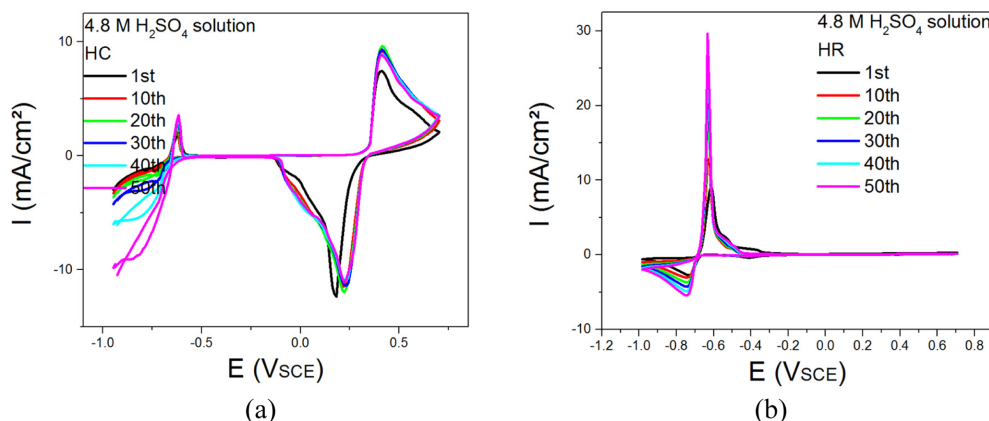


Fig. 6. Cyclic voltammogram of (a) HC and (b) HR in deaerated 4.8 M H_2SO_4 solution at room temperature

김에 따라 $-0.71 V_{SCE}$ 근방에서 환원 피크가 관찰되었다.

네 시편 모두에서 관찰되었던 $-0.6 V_{SCE}$ 근방의 산화 피크와 $-0.71 V_{SCE}$ 근방에서 관찰되었던 환원 피크는 각각 식 (1)의 납 합금이 납(II) 이온으로 산화되는 반응 및 이의 환원 반응에 해당된다고 볼 수 있다[27]. 이와 더불어 Fig. 6a의 HC시편에서 추가로 관찰되었던 $0.4 V_{SCE}$ 근방의 산화 환원 피크는 Fig. 3a의 HC의 분극곡선 결과에서 설명한 것과 마찬가지로 식 (4)의 은 이 은(I)이온으로 변하는 산화반응에 대응하는 것으로 사료된다 [25,26]. 그러나 동일하게 은을 포함하고 있는 납 합금 HR에서는 이 피크가 관찰되지 않았다(Fig. 6b). 즉, twin-belt 형식의 H 주조기로 제조한 HC 시편에는 은의 산화 및 용출이 용이하게 일어날 수 있는 조건이 형성되나 압연 과정에서 제거되는 것으로 추정된다.

모든 시편의 순환전압전류 곡선에서 사이클 수가 증가할수록 전류 세기가 증가하는 경향을 보였는데, 이로부터 사이클 반복에 따라 표면이 활성화되고 부식 저항성이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 6.6 wt% Sn, 36 mg/kg Bi, 612.4 mg/kg Ca를 함유하였으며 twin-roll 방식으로 주조된 납 합금과 5.2 wt% Sn, 31 mg/kg Ag, 557 mg/kg Ca를 함유하고 twin-belt 방식으로 주조된 납 합금 2종에 대하여 주조 후 압연 여부에 따라 부식 저항성을 비교 평가하였다.

두 가지 합금 모두에서 부식속도는 압연 여부에 거의 의존하지 않으나 각 합금 중 압연한 시편의 임계양극전류밀도가 압연하지 않은 시편보다 2~3배 정도 더 큰 값을 나타낸다.

은 함량이 높은 twin-belt 시편을 압연하지 않은 경

우 $0.4 V_{SCE}$ 근방에서 은의 산화 반응에 의한 양극전류 밀도의 증가가 나타나는데, 압연을 거치면 이 반응이 효과적으로 억제된다. 따라서 은 함량이 낮은 twin-roll 시편에서는 압연 여부가 내식성에 큰 영향을 주지 않으나, 은 함량이 높은 twin-belt 시편에서는 압연 공정을 추가함으로써 내식성의 향상을 기대할 수 있다.

모든 시편의 순환전압전류 곡선에서 사이클 수가 증가할수록 전류 세기가 증가하는 경향을 보였는데, 이로부터 사이클이 반복됨에 따라 표면이 활성화되고 부식 저항성이 감소하는 것으로 판단된다.

조성과 압연 여부가 다른 네 가지 시편의 부식전위와 부식속도는 서로 큰 차이가 나지 않으나, 부동태의 안정성을 고려한다면 5.2 wt% Sn, 31 mg/kg Ag, 557 mg/kg Ca를 함유하고 twin-belt 방식으로 주조된 뒤 추가 압연을 한 시편이 가장 우수한 부식 저항성을 갖는다.

References

1. Y. Yu, J. Wang, P. Zhang, and J. Zhao, A detailed thermal study of usual $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiMn_2O_4$ and $LiFePO_4$ cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Energy Storage*, **12**, 37 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.016>
2. I. Kim, A case study on the effect of storage systems on a distribution network enhanced by high-capacity photovoltaic systems, *Journal of Energy Storage*, **12**, 121 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.010>
3. M. Ouyang, X. Feng, X. Han, L. Lu, Z. Li, and X. He, A dynamic capacity degradation model and its applications considering varying load for a large format Li-ion battery, *Applied Energy*, **165**, 48 (2016). Doi: <https://doi.org/>

- 10.1016/j.apenergy.2015.12.063
4. P. Tong, R. Zhao, R. Zhang, F. Yi, G. Shi, A. Li, and H. Chen, Cast and 3D printed ion exchange membranes for monolithic microbial fuel cell fabrication, *Journal of Power Sources*, **289**, 91 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.113>
 5. B. Hong, L. Jiang, H. Xue, F. Liu, M. Jia, J. Li, and Y. Liu, Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery, *Journal of Power Sources*, **270**, 332 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.145>
 6. Y. Yuan, C. Sun, M. Li, S. S. Choi, and Q. Li, Determination of optimal supercapacitor-lead-acid battery energy storage capacity for smoothing wind power using empirical mode decomposition and neural network, *Electric Power Systems Research*, **127**, 323 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2015.06.015>
 7. X. Lang, D. Wnag, and J. Zhu, Modified titanium foil's surface by high temperature carbon sintering method as the substrate for bipolar lead-acid battery, *Journal of Power Sources*, **272**, 176 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.072>
 8. M. Saakes, C. Kleijnen, D. Schmal, and P. T. Have, Advanced bipolar lead-acid battery for hybrid electric vehicles, *Journal of Power Sources*, **95**, 68 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00609-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00609-1)
 9. Y. Sun, H. Jou, and J. Wu, *Proc. 8th Int. Conf. on Intelligent Systems Design and Applications (ISDA)*, p. 362, IEEE, Kaohsiung, Taiwan (2008).
 10. A. Delaille, M. Perrin, F. Huet, and L. Hernout, Study of the "coup de fouet" of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health, *Journal of Power Sources*, **158**, 1019 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.015>
 11. S. Zhong, H. K. Liu, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of lead-calcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead/acid batteries, *Journal of Power Sources*, **59**, 123 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02312-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02312-7)
 12. D. Berndt, Valve-regulated lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, **95**, 2 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00634-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00634-0)
 13. S. Oh, *Ph. D. Thesis*, pp. 5 - 12, Chonnam National University, Gwangju (2001).
 14. S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, Influence of alloying with bismuth on electrochemical behaviour of lead-calcium-tin grid alloys, *Journal of Power Sources* **66**, 107 (1997). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02535-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02535-9)
 15. S. Zhong, J. Wang, H. K. Liu, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, Influence of bismuth on hydrogen and oxygen evolution on lead-calcium-tin-aluminium grid alloys, *Journal of Power Sources* **66**, 159 (1997). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02478-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02478-0)
 16. S. Oh and H. Choe, Effects of Alloying Elements on the Corrosion Layer Formation of Pb-Grid/Active Materials Interface, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **40**, 225 (2007). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2007.40.5.225>
 17. E. M. Leheckaya, D. Limogesa, G. Palumbo, J. Sklarchukb, K. Tomantschgerb, and A. Vinczeb, On improving the corrosion and growth resistance of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering, *Journal of Power Sources*, **78**, 79 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00015-4)
 18. R. E. Sanders Jr., Continuous casting for aluminum sheet: a product perspective, *Journal of Metals*, **64**, 291 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0247-y>
 19. W. Szczypiorski and D. Hazelett, *Proc. ALCATEK 2008*, Mumbai, India (2008).
 20. J. Byers, *Annual TMS Meeting (G.W. Warren)*, TMS, Las Vegas, NV (1995).
 21. L. C. Peixoto, W. R. Osório, and A. Garcia, Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb-1wt%Sn alloy for lead-acid battery components, *Journal of Power Sources*, **192**, 724 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.081>
 22. D. Pavlov, M. Bojinov, T. Laitinen, and G. Sundholm, Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions-I. Corrosion processes and anodic dissolution of antimony, *Electrochimica Acta*, **36**, 2081 (1991). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85213-Q](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85213-Q)
 23. D. Pavlov, M. Bojinov, T. Laitinen, and G. Sundholm, Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions-II. Formation and properties of the primary anodic layer, *Electrochimica Acta*, **36**, 2087 (1991). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85214-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85214-R)
 24. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, pp. 485 - 492, Pergamon Press (1966).
 25. P. Jones and H.R. Thirsk, An electrochemical and structural investigation of the processes occurring at silver anodes in sulphuric acid, *Transactions of the Faraday Society*, **50**, 732 (1954). <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1954/ft/tf9545000732>

26. J. J. McGinnity and M. J. Nicol, The role of silver in enhancing the electrochemical activity of lead and lead-silver alloy anodes, *Hydrometallurgy* **144-145**, 133 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.02.005>
27. Y. Yamamoto, K. Fumino, T. Ueda, and M. Nambu, A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution, *Electrochimica Acta* **37**, 199 (1992). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85003-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85003-4)