(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C22F 1/12
C22C 11/00

(11) 공개번호 10-2004-0066847
(43) 공개일자 2004년07월27일

(21) 출원번호 10-2004-7007993
(22) 출원일자 2004년05월25일
번역문 제출일자 2004년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/044061
(87) 국제공개번호 WO 2003/046243
(86) 국제출원출원일자 2001년11월26일
(87) 국제공개일자 2003년06월05일

(71) 출원인 인테그란 테크놀로지즈 인코포레이티드
캐나다 온타리오 엠9더블유 4제트6 토론토 메리디안 로드 1

(72) 발명자 팔룸보 지노
캐나다 온타리오주 엠9알 1엘8 이토비코케 테일러 플레이스 9

어스트 칼 티
캐나다 온타리오주 엠9에이 4이8 이토비코케 웨스트릿지 로 드 30

리모제스 데이비스 엘
캐나다 온타리오주 엠8브이 1엑스6 이토비코케 무리에 스트 리트 85

곤잘레즈 프랑시스코
캐나다 온타리오주 엠6에스 1엘8 토론토 락킹 애비뉴 18

토만쉬거 클라우스
캐나다 온타리오주 미씨싸우가 몬테피데오 로드 6197

린 피터 케이
캐나다 온타리오주 엠9알 4에이4 토론토 다운패트릭 크레센 트 10

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 재결정화 납 또는 납 합금과, 납 또는 납 합금의 입간열화 감소 방법

요약

본 발명은, 예를 들면 미세구조의 일어도 일부에서 특정 결정립계의 백분율이 증가된 납 축전지 및 전해채취 애노드에 사용하기 위한 스트랩 및 러그와 같은 재결정화 납 및 납 합금의 포지티브 전류 콜렉터 및 커넥터에 관한 것으로, 이것은 (i) 냉간 또는 열간 압연, 또는 냉간 또는 열간 압출과, (ii) 상기 납 또는 납 합금을 변형시키고, 그 후 상기 납 또는 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제공된다. 가공 및 어닐링이 단일 주기로 제공될 수도 있고, 복수 주기로 제공될 수도 있다. 변형량, 재결정화 및 온도와 상기 단계의 반복 횟수는 미세 구조에 있어서 특정 결정립계의 개수를 실질적으로 증가시키도록 선택되어서, 축전지 수명중 전류 콜렉터 및 커넥터의 내크립성, 입간 내식성 및 입간 내균열성을 개선하고, 그 결과로 축전지 수명의 연장과 축전지 크기 및 중량의 감소를 도모한다.

명세서

기술분야

본 발명은 단조 가공되고, 재결정화되어 내크립성과 입간 내균열성 및 내식성이 증가된 납 및 납 합금에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 납 축전지에서 사용되는 납 및 납 합금제의 포지티브 전류 콜렉터(positive current collector) 및 커넥터에 관한 것으로서, 재결정 처리를 통해서 미세 구조에 있어서 신규한 결정립계를 생성하고, 내식성 및 내성장성이 개선되어, 축전지의 신뢰도를 향상시키고, 사용 수명이 더 길게 되고 에너지 밀도가 더 높게 된다.

배경기술

납 기제의 포지티브 전류 콜렉터 그리드, 관상 스파인(spine), 포일 및 커넥터(스트랩, 러그, 포스트)의 입간 열화(즉, 크립 변형, 균열 및 부식 등)는 납 축전지가 너무 일찍 고장이 나는 주요한 원인이다. 입간 부식은 Pb 전류 콜렉터 및 그의 성분(component)이 PbO_2로 변환되었을 때 발생한다. 입간 부식은 자동차 축전지의 수명을 제한하고 공업용 축전지의 수명에 악영향을 미친다.

크립 변형은 결정립계의 미끄럼 중에 주로 발생하며, 포지티브 전류 콜렉터의 치수가 팽창하는 결과를 초래한다. 소위 '성장(growth)'은 전극 표면과 PbO_2 페이스트 사이에서의 접촉 손실을 초래하고 인접한 전극 사이에서 단락을 야기시킨다. 포지티브 전류 콜렉터의 성장은 또한 입간 ' 균열(cracking)' 의 원인이 되기도 한다.

납 축전지에서의 포지티브 전류 콜렉터의 성장은 최근의 자동차에 있어서 본넷 아래의 온도가 증가하기 때문에 자동차 축전지의 파손과 관련하여 현저한 문제이다. 이들 입간 열화가 진행하게 된 결과와, 또한 충분한 작동 및 주기 수명 성능을 유지하기 위해서는, 포지티브 전류 콜렉터의 최소 치수에 있어서 상당한 중량의 여유가 필요하며, 이는 상응하여 축전지의 전체 크기 및 중량을 증가시켜야 한다.

양극 납 그리드에 있어서 초기의 개선책은 Sb, Sn, As, Ca 및 다른 원소로 납을 합금하는 것이었다. 이러한 노력은 모두 안티몬을 포함하고 있는 납 합금에 대한 마이어스(Myers)의 미국 특허 제 4,753,688 호와 딘(Dean)의 미국 특허 제 1,675,644 호 및 틸만(Tilman)의 미국 특허 제 3,888,703 호에서 개시된 바와 같이 석출, 또는 시효 경화에 의해서 이들 합금을 강화하는 것이었다. 석출 및 시효 경화 기법은 주변 또는 작동 온도에서 납 내에서 불용성이고, 금속 내에 제 2 상을 형성하는 합금 원소의 존재를 요구한다. 경화는 통상적으로 납 합금을 변형시키고 이후에 이 납 합금을 솔버스(solvus) 온도 이상에서 가열 처리하여, 제 2 상을 용 해시키고, 이후에 금속을 급랭시켜서 납 내에 합금화 원소가 과포화된 용액을 형성한다. 시간이 지남에 따라서, 합금화된 원소는 용액으로부터 석출되어 금속 내에 제 2 상, 바람직하게는 소형 석출물의 형태로 제 2 상을 형성하게 된다. 이들 제 2 상 석출물은 금속 내에서의 전위 이동을 방해하고, 결정립계의 미끄러짐을 방해하고, 결과적으로 재료를 강화하고 경화하게 된다. 가열 처리 후의 급랭은 석출물의 크기를 소형으로 유지하는데 필수적이며, 강화 및 성장을 억제하는데 효과적이다. 통상적으로 냉간 또는 열간 가공에 의한 가열 처리 이전의 변형으로 금속의 결정구조학적인 구조에 전위(dislocation)가 형성되며, 이는 제 2 상의 석출에 필요한 핵 생성 자리로서 작용하고, 따라서 석출물의 분포가 더욱 균일해진다.

명백한 것은, 납 또는 납 합금의 용융 온도가 비교적 낮기 때문에, 통상적으로 실온에서 석출 경화가 발생하게 된다. 종래 기술에서 개시된 기술, 예를 들어서 상술한 일련의 특허에서 예시된 것과 같은 기술은, 주로 최적의 강도를 얻기 위해서 필요한 시간을 실온에서의 며칠로부터 고온 화로 온도에서의 몇 분으로 감소시키는 것에 관한 것이다.

또한, 납 축전지 산업에서 일반적으로 알려진 바와 같이, 용융 합금을 주조하고 냉간 가공한 단조 가공된 납 합금은 최종 형상으로 단순히 주조한 납 및 납 합금과 비교해서 성장의 억제를 양호하게 할 수 있다. 이 성능의 개선은 '미세구조(microstructure)' 의 미세화에 의한 것으로, 그 예로는 워츠(Wirtz)의 미국 특허 제 5,611,128 호 및 제 5,604,058 호에서 개시된 것이 있으며, 이들 특허에는 거의 최종적인 형태의 축전지 전극을 주조된 그리드 블랭크로부터 냉간 압연하는 방법이 설명되어 있다. 이와 같은 단조 가공된 납 합금으로부터 얻어지는 이득에는 또한 균일한 석출물 분포가 주변 온도에서 더 긴 기간에 걸쳐서 얻어지는 석출 공정에 의한 이득이 있다. 이런 점에서, 명백한 것은, 주변 온도에서는 불용성이고, 시효에 따라서 석출물을 형성하는 Ca, Sn, Sb, Ba 등과 같은 합금 성분을 포함하는 납 합금에서만 관찰되는 '단조 가공된(wrought)' 전극을 사용하여 성능을 개선할 수 있다는 것이다. 또한, 석출 처리된 전극과 단조 가공된 전극의 양자는 입간 부식과 관련하여 어떠한 특정한 개선도 나타나지 않았다.

합금화 성분의 선택에서 적절해 보이고 변형 이전에 주변 온도 또는 상승된 온도에서의 시효로부터 석출물의 분산을 균일하게 하는 '석출 경화(precipitation hardening)' 공정은, 결정립계의 미끄러짐[즉, 결정립계의' 석출로 인한 피닝(pinning)']으로부터 그리드(grid)의 성장을 최소화하는데 있어서 의심할 여지 없이 유용한 효과가 있다. 본원의 발명자는 결정립계의 미끄러짐을 방지하는 것 뿐만 아니라, 입간 부식 및 균열 가능성을 최소화하기 위해서 직접 재료에 있어서의 결정립계의 구조를 변경하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다. 석출에 기반한 공정과는 달리, 이상과 같은 신규한 접근 방법은, 본 발명에 따르면, 또한 순수 납 및 석출 형성자를 포함하지 않은 납 합금에도 적용이 가능하다. 이는 상대적으로 값싼 합금을 사용한다는 점에서 장점이 된다.

다양한 연구 결과, 계면 구조 모델인 'CSL(Coincident Site Lattice)'에 기초하여 설명[크론버그와 윌슨(Kronberg, Wilson)의 1949년, Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501과, Σ의 Δθ가 Σ≤29이고, Δθ≤15°Σ$^{-1/2}$ 인 브랜든(Brandon)의, Acta Metall., 14, 1479(1966) 참조]되어 있는 어떤 특정한 결정립계는, 입간 열화 과정, 예를 들어 부식, 균열, 및 결정립계의 미끄러짐과 같은 과정을 견디어 내며, 후자는 크립 변형에 대한 주요한 기여자가 된다. 그러나, 이들의 연구는 어떻게 특정 결정립계를 고농도로 할 수 있는지에 대한 언급이 없었으며, 또한 알려진 바와 같이, 최근에 들어서야 다결정 재료의 특정 결정립계의 농도를 결정하는데 유용한, 예를 들면 오리엔테이션 이미징 마이크로스코피(Orientation Imaging Microscopy)와 같은 기법이 가능해졌을 뿐이다. 또한, 고체 상태 처리 중에 신규한 결정립계를 생성하는 유일한 수단은 적절한 가열 처리 전에 변형에 의해 재료를 재결정화하는 것이며, 따라서 납 축전지의 포지티브 전류 콜렉터를 처리하기 위한 이와 같은 신규한 접근 방법은 본 발명의 기초를 형성한다.

팔룸보(Palumbo)의 미국 특허 제 5,702,543 호(1997년), 및 제 5,817,193 호(1998년)에, 대략 20 - 30 %에서 60 %를 초과하는 수준까지 통상적인 오스테나이트계 Fe 및 Ni 기반의 스테인레스 합금에서 이와 같은 특정 결정립계의 개수를 증가시키는 열기계적인 공정이 개시되어 있으며, 이와 같은 증가는 입간 부식과 응력 부식 균열과 같은 입간 열화 과정에 대해 내성을 현저하게 개선하게 된다. 그러나, 상기 특허에서 설명되고 청구된 내용은 특정한 오스테나이트계 스테인레스 스틸 및 니켈 기반의 합금에만 관한 것이며, 다른 어떠한 재료와도 관련성이 없다. 이상과 같은 합금의 잠재적인 응용 분야 및 이들이 사용 중에 부닥치게 되는 환경 은 혹독한 납 축전지의 산성 분위기와는 완전히 다르다.

레호키(Lehockey)의 미국 특허 제 6,086,691 호(2000년)에는, Pb 합금 시트를 냉간 변형시킴으로써 30% 내지 80%의 두께 감소를 이루고, 180℃ 내지 300℃의 온도에서 15분 내지 30분 동안 재료를 어닐링하고, 제 2 주기에서 변형/어닐링 처리를 반복함으로써 통상적인 Pb 합금 전해채취(electrowinning) 전극 재료에 있어서 이와 같은 특정 결정립계의 개수를 50%를 넘는 수준까지 증가시키는 열기계적 공정이 개시되어 있다.

라오(Rao)의 국제공개공보 제 WO00/60677 호(2000년)에는, 합금 스트립을 주조한 후에 이 스트립을 솔버스 온도와 합금의 포정 온도 사이의 온도에서 '열간 가공'하고, 열간 가공된 스트립을 급랭시키고 바람직하게는 200°F(93℃) 내지 500°F(260℃)의 온도에서 열시효시켜서, 스트립의 천공 전에 예를 들면 팽창 과정에 의해서 기계적 특성 및 고온 부식 특성을 향상시킴으로써 적절한 축전지 그리드를 만들어서 Pb-Ca-Sn-Ag 그리드를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

팔룸보의 국제 공개공보 제 WO01/26171 호(2001년)에는, 미세구조에 있어서 특정 결정립계의 백분율이 바람직하게는 적어도 50% 증가된 납 축전지의 재결정화 납 및 납 합금 양극에 대하여 개시되어 있는데, 이것은 납 합금의 가공 및 변형과 그 후에 행해지는 납 또는 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제공된다. 단일 주기의 가공 및 어닐링이 제공될 수 있으며, 미세구조에 있어서 특정 결정립계의 개수가 실질적으로 증가되어 축전지 수명중 전극의 내크립성, 입간 내식성 및 입간 내균열성을 향상시켜서, 결과적으로 축전지 수명의 연장 및 축 전지의 크기 및 중량을 확실히 감소시킬 수 있도록 상기 단계의 반복 횟수가 선택된다.

피닝(peening)은 제어 상태에서 표면에 고속으로 배향된 분출물 스트림을 충돌시킴으로써 금속성 부분의 노출표면층에 압축 응력을 도입하여 변형시키는 통상적이지 않는 방법이다. 피닝은 테스트 물품의 표면을 세정하고, 피로 강도를 증가시키며, 응력-부식 균열을 야기시키는 인장 응력을 감소시킨다. 야마다(Yamada)의 미국 특허 제 5,816,088 호(1998년)는 고속의 분출물 피닝을 이용하는 강(steel)제 가공면의 표면처리 방법을 개시하고 있다. 마나바(Mannava)의 미국 특허 제 5,932,120 호(1999년)는 낮은 에너지 레이저를 이용한 레이저 쇼크 피닝을 개시하고 있다.

본 발명의 목적은 중력 또는 연속적 주조를 이용하여 Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Li, Mg, Na, Se, Sb, Sn, Sr 및 Zn 군으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고, 빌렛을 주조한 후에 압출 및/또는 압연하고, 필요에 따라서 예를 들면 팽창 또는 펀칭에 의해 스트립을 적절히 천공하여서, 납 및 납 합금으로부터 전류 콜렉터를 만드는 방법을 제공하는 것이다. 최종 형태의 전류 콜렉터는 북몰드 그리드(bookmould grid), 관상형 그리드, 포일 또는 시이트, 천공된 스트립, 즉, 적어도 적어도 펀칭 도는 팽창된 연속성 주물 그리드, 또는 나중에 최종 치수로 압연되는 연속성 주물 그리드일 수 있다.

본 발명의 다른 목적은 신규한 열기계적 공정을 연속적인 '종래의' 제조 공정으로 수행함으로써 플러드화(flooded), 겔화(gelled) 또는 밸브 통제된 납 축전 지용의 전류 콜렉터를 만드는 방법을 제공한다.

본 발명의 또다른 목적은 전류 콜렉터의 외면의 적어도 일부를 최종 형상 또는 근사 최종 형상으로 처리함으로써 '종래의' 제조 방법을 수행한 후에 신규한 열기계적 공정을 수행하여서 플러드화, 겔화 또는 밸브 통제된 납 축전지용의 전류 콜렉터를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 '프로퍼지(Porperzi)' 공정[이탈리아 밀라노 소재의 콘티어스 에스피에이(Contiouus S.p.A.)]으로 만들어진 전류 콜렉터를 처리하여는 방법을 제공하는 것으로서, 그것에 의해서 빌렛이 연속적으로 주조된 후

에 소정 두께로 압연되며, 선택적으로는 왕복 팽창(reciprocating), 회전 팽창 또는 펀칭을 이용하여 적절히 천공된다.

본 발명의 또다른 목적은 그리드 롤링(rawling)을 연속적으로 주조하고 'Con Roll' 공정[미국 미시간주 포트 휴론 소재의 워츠 매뉴팩츄어링 인코포레이티드(Wirtz Manufacturing Inc.)]을 이용하여서 전류 콜렉터를 벌크 처리(bulk treating)하는 방법을 제공하는 것으로서, 그것에 의해서 격자모양의 구조체가 연속적으로 주조된 후에 소정 치수로 압연된다.

본 발명의 또다른 목적은 빈츠(Vincze)의 미국 특허 제 5,462,109 호(본 명세서에 참조로 인용됨)에 개시된 것과 같은 'Cominco'의 연속적인 드럼 주조 공정[캐나다 비씨 밴쿠버 소재의 테크 코민크 리미티드(Teck-Cominco Ltd.)]에 의해서 만들어진 전류 콜렉터를 처리하는 방법을 제공하는 것으로서, 그것에 의해서 선택적으로 스트립이 소정 두께로 적절히 압연된 후에 적절한 천공된다.

본 발명의 또다른 목적은 빌렛을 제조하고 스트립을 소정 두께로 압출한 후에 선택적 압연 및 선택적 스트립 천공을 하여서 전류 콜렉터를 처리하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 압연, 압출, 단조 등을 비롯한 종래의 변형 동작을 이용한 통상의 경우에서와 같이, 실질적인 치수 변화를 야기시킴이 없이 마무리 가공 부품의 처리를 하는 방법을 제공하는 것이다. 이러한 특징에 따르면, 마무리 가공된 부품, 예를 들면 북몰드 주조 납 축전지 그리드, 관상 그리드, 납 및 납 합금 스트랩 및 포스트 뿐만 아니라 'Conroll' 그리드도 부품의 실질적인 변형 없이 처리할 수 있다.

본 발명의 또다른 목적은 전기화학 전지에 사용하기 위하여 금속성 부품의 표면 및 근사 표면층의 부식 특성을 개선할 수 있는 방법을 제공하는 것으로서, 부품 전체를 통하여 균일한 물리적 특성 및 화학적 특성을 반드시 부여할 필요는 없다. 당업자라면, 전기화학 전지의 화학적 공격이, 전형적으로 부식성 전해액에 노출된 부품의 표면에서 또는 그 근방에서 주로 발생한다는 것을 명백히 알고 있을 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 납 또는 납 합금 전류 콜렉터 또는 그들의 전구체를 처리하기 위해 이용되는 열기계적 처리에 의해서, 특정 결정립계의 백분율을 사실상 증가시킴으로써 납 또는 납 합금의 내크립성, 입간 내식성 및 입간 내균열성중 적어도 하나를 증가시키는 것으로서, 상기 납 또는 납 합금은 솔버스 온도 미만의 온도에서 납 합금을 적절히 변형시키고, 그 후 특정 결정립계의 농도가 실질적 으로 증가하도록 재결정화를 수행하기에 충분한 시간 및 온도에 걸쳐서 납 합금을 어닐링하는 것을 포함하는 적어도 하나의 처리 주기를 받는다.

발명의 요약

야금술 분야의 기술자들에서 명백한 바와 같이, 변형이라는 것은 전위가 유지되어서 입자의 구조가 재결정화되지 않은 상태로 변형되기에 충분히 낮은 온도에서 물품에 대해 기계적 변형을 시키는 것을 포함한다. 본 발명은 물품의 표면층의 적어도 일부 또는 전체 표면을 솔버스 온도 미만의 온도에서, 바람직하게는 약 40℃와 솔버스 온도 사이의 온도에서 변형시키는 것에 대한 것이다. 적절한 변형 처리로는 압연, 압출, 펀칭, 팽창, 반복적인 벤딩 및 피닝을 들 수 있다.

이러한 모든 변형 처리는 재료를 가공하는데 사용될 수 있다. 지금까지 레호키의 미국 특허에서와 같이 실온에서 또는 그 미만의 온도에서 냉간 가공 단계를 수행하기 위하여는 변형이 필요하다고 보고되었다. 변형중의 온도를 높여서 적절한 재결정화 처리와 함께 수행한다면 개선된 결과가 양산된다는 것을 발견하였다. 압연기 또는 압출실로부터 배출되는 스트립의 온도에 의해서 결정되는 온도와 같은 변형 처리 온도는 25℃ 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 35℃ 내지 200℃, 40℃ 내지 150℃, 60℃ 내지 125℃일 수 있다. 최대 변형 온도는 처리중인 합금의 솔버스 온도 미만이어야 한다.

빌렛 또는 두꺼운 스트립의 두께는 약 0.030'(0.76mm) 내지 1'(25.4mm)일 것이다. 이러한 압연 공정은 종래의 공지된 기법을 이용하여서, 예를 들면 이탈리아 밀라노 소재의 콘티어스 에스피에이에 의해 생산된 장치를 사용하여서 수행될 수 있다. 스트립의 두께는 특정 전지 분야에 적합하도록 조절될 수 있는데, 예를 들면 그 두께는 0.002'(0.05mm) 내지 0.125'(3.2mm)일 수 있다. 예를 들면 원통형상의 박막 형 축전지와 같은 소형의 축전지는 약 0.002'(0.05mm) 내지 0.010'(0.25mm) 두께를 갖는 본 발명의 따라 처리된 포일을 사용할 수도 있으며, 자동차의 12V 내지 42V의 축전지는 보통 0.010'(0.25mm) 내지 0.045'(1.14mm)의 스트립 두께를 사용하며, 공업용 축전지의 스트립 두께는 0.150'(3.8mm)일 수 있다. 압연 전후의 스트립 두께를 비교하면 변형처리중에 스트립이 실질적으로 기계 가공되었다는 것을 명백히 알 수 있을 것이다.

재결정화 단계 전에 필요한 변형 처리는 실온(15℃ 내지 25℃)에서부터 재료의 솔버스 온도까지의 온도에서 수행될 수 있다. 전형적으로, 이 변형 처리는 30℃ 내지 125℃에서 수행될 수 있고, 더욱 전형적으로는 40℃ 내지 95℃에서 수행될 수 있다. 예를 들면 빌렛을 소정 스트립 두께로 변형시키기 위하여 두께 감소비를 적절히 선택할 수 있으며, 후

속적인 재결정화 처리에 있어서의 특정 결정립계의 생성을 최적화시키기 위하여 변형 온도가 조절된다.

본원의 명세서에 있어서, 특허 청구 범위를 포함하여, 납이라 함은 순수 납 또는 납 합금 중의 하나를 의미하며, 변형이라 함은 압연, 압출, 펀칭, 팽창, 벤딩 및 피닝 등과 같이, 주위 온도와 납 또는 납 합금의 솔버스 온도 사이에서 행해지는 동작을 의미하고, 납 합금이라 함은 하나 또는 그 이상의 특정한 합금화 원소를 납에 합금한 것을 지칭한다.

바람직하게는, 납 합금을 변형하고 어닐링하여 납 합금을 재결정화하는 단계가 다수회 실시된다. 재결정화 단계 중에서의 과도한 변형은 본 공정에 부정적인 영향을 미칠 수도 있다. 그러나 본 발명자는 납 합금에 대해서는 다른 금속과는 달리, 최소한 일부 합금에 있어서, 단일 단계의 변형 및 어닐링에 의해 특정 결정립계의 농도를 개선할 수 있다는 사실을 발견하였다.

납 합금은 Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Li, Mg, Na, Se, Sb, Sn, Sr 및 Zn을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 합금화 원소로 구성될 수도 있지만, 두 개 또는 그 이상의 합금화 원소가 이 합금에 포함될 수도 있다. 합금화 원소는 납 중에 용해될 필요는 없다. 실질적인 합금에 있어서, 납 합금은 각각의 변형 단계에서 대략 1% 내지 99% 정도 두께가 감소하거나 변형되는 것이 바람직하며, 이 납 합금을 이후에 어닐링 단계에서, 1초 내지 360분 동안(바람직하게는 5초 내지 360분 동안) 대략 100℃ 내지 325℃의 온도(납 또는 납 합금의 용융점 미만의 온도임)에서 재결정화가 발생하기에 충분한 온도와 시간으로 재결정화하고, 그 후에 주변 온도까지 공냉시킨다. 재결정화 및 특정 결정립계의 형성에 필요한 정확한 변형 및 어닐링 온도와 시간은 합금화 첨가제 및 첨가된 백분율에 따라서 변경된다.

바람직하게는, 처리된 납 및 납 합금에 있어서, 특정한 결정립계의 백분율은 전체 결정립계의 최소한 50%이다. 그러나 적어도 20%, 30% 또는 40%의 특정 결정립계에 부식 저항이 이미 개선되었다는 것을 발견하였다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 납 또는 납 합금은 이어서 납 축전지용의 부 품, 예를 들어 양극 그리드 또는 포일 및 전지 상호접속부로 가공된다. 납 또는 납 합금을, 먼저, 본 발명에 따라서 처리하는 것이 바람직하며, 이 처리는 납 물품의 일부에 대해 적용된다. 균일성의 정도는 예를 들면, 스탬핑, 압출, 압연, 팽창, 단조, 피닝 등과 같은 납 합금을 변형시키는 방법 및 부품의 기하학적인 형상에 따라 달라질 수도 있다.

본 발명에 따른 열기계적 처리 공정은 석출 또는 시효 경화를 필요로 하는 종래기술의 접근법과 다르다. 따라서, 종래기술의 석출 공정과는 다르게, 본 명세서에 기술된 공정은 순수 납 및 납 합금에 적용할 수 있으며, 이것은 종래기술에서 필요하였던 석출 형성자를 포함하지 않는다. 본 발명의 공정은 납 합금이 변형 단계중에 또는 석출 경화 단계중에 석출된 합금화 재료를 함유하는 지의 여부와 상관 없이 납 또는 납 합금 의 내식성을 향상시킨다. 이러한 본 발명의 방법은 초기의 납 또는 납 합금을 경화하지 않고도 특정 결정립계의 함량을 증가시킨다. 이렇게 경화의 회피는, 종래의 방법에 따라 만들어진 합금과 완전히 다른데, 그 이유는 종래의 방법이 각종 물리적 특성을 향상시키기 위하여 특히 합금의 경화를 증가시키기는 것과 관련된 것이었기 때문이다.

도면의 간단한 설명

본 발명을 보다 더 잘 이해할 수 있도록 하고, 첨부한 도면을 예로서만 참조하여 본 발명을 보다 명백하게 설명하기로 한다.

도 1은 종래 기술의 납축전지의 단면도,

도 2는 임계 치수의 전극으로 나타낸 주기 수명의 변화를 도시한 그래프,

도 3은 주조된 납으로서의 순수 납에 대한 크립 비율과 본 발명의 방법에 따라서 가공된 순수 납의 크립 비율을 비교하여 도시한 그래프.

도 4는 (a) 주조 순수 납과, (b) 본 발명의 처리 방법에서의 특정 결정립계의 특성 분포를 나타낸 맵(map),

도 5는 본 발명의 방법을 사용하여 달성한 납 합금 조성의 범위에 대한 특정 결정립계의 함량에서의 증가를 요약한 막대 그래프,

도 6a 및 도 6b는 본 발명의 방법에 의해서 제조된 납 합금 조성의 범위에 있어서 부식 및 전극의 성장에 대한 개선을 요약한 막대 그래프,

도 7은 주조, 단조 가공, 및 본 발명의 방법을 사용하여 달성된 단조 가공과 재결정화 상태에서 Pb-0.03Ca-0.7Sn-0.06Ag 합금에 대한 상대적인 부식 및 전극 성장의 결과에 대해서 요약한 막대 그래프.

발명의 상세한 설명

본 발명은 축전지의 산성 분위기에서 우수한 내크립 변형(성장)성과 입간 내식성 및 내균열성을 제공하는, 납축전지에 있어서 포지티브 전류 콜렉터 및 커넥터로 사용하기 위한 납 및 납 합금을 처리하는 방법에 관한 것이다.

우선 도 1을 참조하면, 종래 기술의 납축전지는 도면 부호 10으로 지정되어 있으며, 하우징(12)과, 내부 격실(14), 전극(16), 버스 바(18) 및 전해액(20)을 포함하고 있다. 격실(14)은 전해액(20)을 포함하는 기능을 한다. 전극(16) 및 버스 바(18)는 종래 기술에서는 주조 또는 단조된 납 합금으로 형성되었다. 순수 납과는 달리, 적절한 합금화 원소가 예를 들어 강도와, 내크립성 및 가스 방출 특성을 개선하기 때문에 합금이 사용된다. 종래 기술의 납축전지에 있어서 신뢰성은 증명되어 있지만, 이들은 제품 수명과 에너지 밀도가 제한되어 있었다. 제품 수명은 계속적인 충전-방전 주기로 인한 전극의 크립(성장), 부식 및 균열이 원인이다.

상업적으로 제조된 납축전지 부품은 일반적으로 처음에 주조된 납 또는 납 합금으로 형성한다. 주조된 잉곳 또는 스트립을 시트로 압연하고 이후에 납 합금 시트를 절단하고, 변형하여 그리드를 형성하는데 변형이 자주 사용되지만, 종래 기술의 납축전지 부품에 있어서 미소구조의 완전한 재결정화에서 야기될 수 있는 처리는 아직 사용되지 않았다. 주조되거나 단조 가공된 납 기제의 납축전지 부품에 있어서 특정한 또는 CSL(coincident site lattice)의 결정립계의 비율은 일반적으로 20% 이하이며, 대부분은 14% 내지 17% 사이의 범위이다. 종래 기술의 주조된 상태로 및 단조 가공 처리된 납 기제의 포지티브 전류 콜렉터는 입간 부식, 균열 및 크립 변형(성장)을 일으킬 가능성이 높았다.

본 발명에 있어서, 축전지의 납 합금의 포지티브 전류 콜렉터 부품은 특정한 결정립계의 백분율이 20%, 30%, 40% 또는 50%를 초과하는 높은 비율을 가진 금속 공학적인 미세구조를 구비하고 있다. 특정한 결정립계는 결정학적으로 수학식 1의 범위 내에 들어가는 것으로 규정될 수 있고, 특정한 CSL의 방향 어긋남은 $\Sigma \leq 29$일 때이다.

(수학식 1) $\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-1/2}$

(D. G. 브랜든(Brandon)의 Acta. Metallurgica. Vol 14, 페이지 1479, 1966년) 본 명세서에서는, 특허 청구 범위를 포함하여, '특정한 결정립계(special grain boundaries)'라는 말은 $\Sigma \leq 29$이고 수학식 1을 만족하는 결정립계를 지칭하는 말이다.

본 발명의 방법은 납 기제의 포지티브 전류 콜렉터 부품을 처리하여 특정한 결정립계의 농도를 개선도 한다. 보다 상세하게는, 이는 종래 기술의 강화 메커니즘, 예를 들어 석출 경화와 같은 메커니즘을 통하지 않고 또한 실질적으로 재료의 강도 또는 경도를 변화시키지 않고도 달성된다. 상기 공정은 결정립계 가공법(GBE: Grain Boundary Engineering)이라고 지칭된다. 특정한 결정립계의 농도가 20%, 바람직하게 50% 이상인 납 기제의 포지티브 전류 콜렉터 부품이 내크립 변형성과 입간 내식성을 현저하게 개선시킨다는 사실을 알 수 있었다. 그 결과, 결정립계 가공법에 의한 납 기제의 포지티브 전류 콜렉터 부품을 구비한 납축전지는 (제품의) 수명이 개선되었다. 또한, 크립 및 입간 부식에 의한 열화에 대한 재료의 허용 오차가 감소되었기 때문에, 전극의 두께를 감소시킬 수 있게 되었고, 따라서 축전지의 에너지 밀도가 증가되었다.

팔룸보 등(Palumbo et. al.)은 Scripta Metallurgica et Materials, 25, 1775, (1991)에서 '입간 내응력 부식에 관한 결정립계 설계 및 제어(Grain Boundary Design and Control for Intergranular Stress Corrosion Resistance)'를 통해, 르하키 등(Lehockey et al.)은 Proceedings of Microscopy and Microsnalysis 1996 (G. W. 베일리 등(Bailey et al.) 편집), 샌프란시스코 프레스 인코포레이티드 (1996), p.346에서 '결정립계의 특징적인 분포 및 입간 부식 간의 관계에 대해서(On the Relationship Between Grain Boundary Character Distribution and Intergranular Corrosion)'를 통해, 각각 입간 부식 및 균열에 대한 일반적인 모델을 제시하였다. 이들 기사의 내용은 본원에서 참조에 의해서 합체된다. 그러나, 이들 기사는 완전히 이론적인 모델을 제안하는 것일 뿐이고, 납에 대한 어떠한 응용 가능성도 제시하지 않았으며, 보다 상세하게는, 다른 공지된 기술과 마찬가지로, 특정한 결정립계의 농도를 어떻게 증가시키는지에 대한 설명이 없다. 본 발명의 발명자는 이들 모델을 사용하여 납축전지의 양극에서 특정한 결정립계의 빈도가 균열(및 전기적인 연속성의 상실)과 부식(최소 벽 두께의 손실)을 일으킬 가능성이 높다는 점에 기초하여 중량이 더욱 더 가볍고, 크기가 작은 납축전지를 설계하는데 사용할 수 있다는 사실을 알아냈으며, 따라서 전체 축전지의 주기 수명에 관해서 직접적으로 관련되어 있다는 것이 명백하다는 것도 알아냈다.

겉보기 입간 균열성에 있어서의 결정의 크기와 '특정한' 결정립계(즉, $\Sigma \leq 29$인)의 빈도의 영향을 정량적으로 평가함에 있어서, 전극의 표면에서 시작되어 전극 내로 입간으로 전파되는 균열은, 균열 지속에 대한 가능한 입간 경로가 (1) 내재적인 내크랙성(예를 들면, 낮은 Σ의 CSL인 특정한 결정립계) 또는 (2) 적용된 응력축에 대해서 부적절한 지향

중의 하나에 의해서 접근할 수 없게 되는 경 우에 삼중 교차부에서 진행하게 된다. 균열이 발생할 가능성(P)은 하기의 수학식 2에 의해서 주어지며, 여기에서, f_0 는 응력이 가해진 축에 불리하게 지향된, 재료 내의 계면의 분율(f_0 는 결정의 형상에 강하게 의존하며, 종래의 등축 재료에 대해서 1/3의 값을 가짐에 주의)이며, f_{sp} 는 내재적인 내균열성을 가진 특정 계면의 분율이다.

(수학식 2) $P=f_{sp}^{2}+2[f_0 f_{sp}(1-f_{sp})]$

시작 표면으로부터 길이(L) 내에 있는 균열이 시작될 확률(χ)은 하기의 수학식 3에 의해서 주어지며, 여기에서, d는 평균 결정 크기이다.

(수학식 3) $(1-\chi)=(1-P)^{2L/d}$

균열이 시작될 확률은 다음의 세 가지 기본적인 접근 방법에 따라서 증가될 수도 있다.

(1) 내재적인 억제된 결정립계의 빈도(f_{sp})를 증가시키는 것,

(2) 결정 크기(d)를 감소시키는 것,

(3) 결정의 형상(f_0)을 변경하는 것.

입간 부식은 또한 '결정 감소(grain dropping)'로부터 초래되는 단면 두께의 일반적인 손실에 의해서 포지티브 납산 전극의 완전성에 손상을 입을 수도 있다. 매트릭스로부터 방출되는 임의의 결정에 대해서, 모든 경계의 결정립계는 부식에 의해서 손상된다. '특별한(special)' 결정립계가 부식을 일으키지 않는다고 가정하고, 또한 재료가 육각형 프리즘 형상의 결정으로 구성되어 있다고 가정한다면, 임의의 교차부에서의 상술한 결정 감소 과정을 시작할 확률은 하기의 수학식 4에 의해서 주어진다.

(수학식 4) $(1-P)=(1-f_{sp})^{3}(1-f_{sp}^{3})$

수학식 4로부터 유도된 확률(P)을 수학식 3에 대입하여, 명백한 바와 같이, 입간 균열의 경우에서와 마찬가지로, 결정 크기(d)를 감소시키고, 특정 결정립계의 빈도(f_{sp})를 증가시키는 것에 의해서 입간 부식에 의한 단면 손실에 대한 억제력을 현저하게 증가시킬 수 있게 된다. 납축전지의 작동 수명은 입간 부식 또는 입간 균열 메커니즘 중의 하나에 의해서 최소 전극 치수(D_{crit})에서의 관통 확률에 대해 역으로 비례한다고 간주되고 있다. 수학식 2, 3, 및 4로부터, 또한 최소 치수의 두 개의 표면이 동시에 경계가 된 입간 열화의 전파를 고려하면(즉, $D_{crit}=2L$), 하기의 수학식 5는 소정의 수명 주기(C)를 획득하는데 필요한 최소 단면의 전극 두께에서 미세 구조(즉, 결정 크기 및 결정립계의 분포 특성)의 효과를 결정하도록 유도된 것이다.

(수학식 5) rm D_crit~ = {d~*~ln~(1~ -~x)~*~C} over {K~*~ln~(1~-~P) }

상기 수학식에 있어서, X는 통계적인 확실성으로, P는 열화 과정을 시작하는 확률이며, 각각 입간 균열 및 부식에 대한 수학식 3 또는 수학식 4로부터 얻어진 것이다. K는 상수로, 종래 기술의 납축전지의 통상적인 성능으로부터 추정되는 값이다. 예를 들어, 통상적인 SLI 축전지에 대한 몇 가지의 실험실 테스트에 있어서, 충전/방전 주기 수명(C)은 대략 200이며, 대략 1㎜의 평균 단면과, 50㎛의 평균 결정 크기와, 대략 15%의 특정한 결정립계(f_{sp})로 구성되는 미세구조를 가진 그리드에서 관찰된다. 99%의 통계적인 확실성(X)을 고려하면, 이들 조건은 각각 입간 균열 및 부식 과정에 대해서 408 주기, 및 48 주기의 K 값으로 유도된다.

도 2는 통상적인 결정 크기(d)가 50㎛인 재료에 대해 수학식 5로부터 계산된 것과 같은 특정 결정립계의 함량에서의 증가로부터 납축전지의 성능에서의 개선을 추정하여 요약한 것이다. 상기 도면에서 명백한 바와 같이, 입간 균열 및 부식이 지배적인 열화 과정의 양자에 대해서 특정한 결정립계(f_{sp})의 개수를 증가시키는 것에 의해서, 주기 수명의 현저한 개선이 기대된다. 치수 1㎜의 종래 기술의 SLI 포지티브 전류 콜렉터에서는, 통상적으로 관찰되는 개수(즉, 15%)로부터 50%까지 특정한 결정립계의 개수를 증가시키면 주기 수명에 있어서 대략 네 배의 개선을 기대할 수 있게 된다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 이와 같은 성능에서의 개선은 0.2㎜와 같은 최소 치수의 그리드를 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 한편으로는 SLI 축전지에서 현행 성능을 유지할 수 있게 된다. 이와 같은 양극 그리드의 두께의 감소는 납축전지의 크기와 중량을 현저하게 감소시킬 수 있거나(1㎜의 양극 그리드는 전체 축전지 중량의 25%가 된다), 이에 상응하여 에너지 밀도를 증가시키게 된다.

금속 내에 있어서 특정한 결정립계의 분율을 증가시키는 것을 통해서, 결정립계 가공법은 결정립계의 결정 구조학적인 구조를 변경시키는 것에 의해서 금속에서의 균열 전파와 변형(크립)에 대한 저항력이 증가된다. 이는 조성을 변화시키고, 결정 내의 미세 구성 요소들의 조직, 크기 및 분포를 바꾸는, 석출 또는 시효 경화 등에 의해 납축전지의 부품

을 개선하고자 한 종래의 노력과는 대조적인 것이다. 변형 및 재결정화 공정을 주도면밀하게 제어하여, 특정한 결정립계의 분율을 유리하게 증가시킬 수 있다.

본 발명의 방법은, 납 또는 납 합금을 변형하고 이후에 재결정화하는 공정 파라미터를 주의깊게 선택하여 특정한 결정립계의 분율을 증가시킬 수 있다는 발견에 기초한 것이다. 소정의 특정 결정립계의 농도가 획득될 때까지 특정 단계를 반복할 수도 있다. 변형은, 연신, 스탬핑, 압연, 프레스, 압출, 팽창, 주조 또는 어떠한 임의의 물리적인 변형의 형태라도 좋다. 본 발명자는, 납 및 일부 납 합금에 대해서, 40% 내지 50% 이상의 특정한 결정립계의 농도 또는 분율을 단지 한번의 변형 및 재결정 단계로 달성할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 그러나, 추가적인 변형 및 재결정화 단계로 더 작은 전체 결정 크기를 가지는 보다 균일한 제품을 생산할 수도 있다. 더 작은 결정 크기는 특정한 결정립계의 양을 증가시키며, 따라서 내균열성을 개선하게 된다.

또한, 상술한 바와 같고 수학식 5로부터 예측되는 바와 같이, 결정 크기를 감소시키면 본 발명을 통해서 개선된 결과를 나타내는데 필요한 소정 수준의 특정한 결정립계의 분율을 감소시키는데 유리하다. 그러나, 최소 결정 크기에 대한 물리적인 제한은 본 발명에 따른 개선된 특징을 수용하는데 일반적으로 50% 또는 그 이상의 특정한 분율이 필요하다는 것을 나타낸다. 놀랍게도, f_{sp} >20, >30 및 >40이 현저한 부식 성능의 현저한 개선이 또한 야기되는 것을 발견하였다.

재결정화 온도와, 단계당의 변형량, 이와 같은 변형이 발생하는 온도, 납 또는 납 합금이 재결정화 온도에서 유지되는 시간량, 사용된 납 또는 납 합금 및 최종적인 납 또는 납 합금에서의 특정한 결정립계의 최종적인 분율 사이에 어떤 관계가 있음이 발견되었다.

납이 재결정화되는 온도는 본 발명에 있어서 매우 중요하다. 통상적으로, 재결정화는 금속에 있어서 0.5Tm 이상에서 발생하게 된다. 여기에서 Tm은 켈빈(Kelvin)으로 나타낸 금속의 절대 융점 온도이다. 순수한 납에 대해서, 주변 온도는 대략 0.5Tm 이다. 본 발명에 있어서, 재결정화가 발생하는 온도는 특정한 결정립계의 분율이 최대가 되도록 선택되어야 한다. 그러나, 이 온도는 너무 높아서 과도한 결정 성장이 발생해서도 안된다. 또한, 소정의 재결정화 온도는 상대적으로 짧은 시간 주기에 달성되어야 하는데, 이는 너무 빠른 회복을 방지하고, 특정 합금에 있어서, 장기간의 가열 중에 합금을 과도하게 경화시키고 새로운 결정 및 결정립계의 핵 형성을 방해하는 제 2 상의 석출을 방지하기 위해서이다.

납 합금의 조성에 있어서 작은 변경이 납에 있어서의 특정한 결정립계의 농도를 최적화하는데 필요한 재결정화 온도 및 시간에 영향을 미치기 때문에, 변형량과, 어닐링 온도 및 시간의 결정 및 소정의 납 조성에 있어서 특정한 결정립계의 분율을 최대화하는 처리 주기의 숫자를 결정하는데 시험과 분석을 사용한다.

시판되는 순수 납의 경우에, 50%를 초과하는 특정한 결정립계의 농도는 단계 당 1% 내지 70% 사이의 범위에 있는 유도 변형과, 5초 내지 360분간의 범위 내에서의 어닐링 시간에 적절한 150℃ 내지 325℃의 범위 내의 온도에서의 재결정화를 포함하는 하나 또는 그 이상의 주기에서 생성된다.

다른 납 합금의 경우에 있어서, 본원 발명자는 이들 합금을 Pb-X-Y 합금으로 분류할 수 있다는 것을 알아냈으며, 여기에서 X 원소는 강한 석출물 형성제로 구성되고, Y 원소는 석출이 약하거나 비석출형 원소로 구성된다. X 원소에는 주기율표의 I 족 및 II 족 원소가 포함되며, 이는 일반적이고 잠재적인 축전지 합금화 조성에는 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Sb가 포함된다. Y 원소에는 다른 일반적인 납 합금화 요소를 포함하며, 여기에는 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi가 포함된다.

요소를 합금하는 특정 조합은 단독으로 존재할 경우에 보다 강력한 침전물의 형성을 야기한다. 이것이 매우 효율적인 강력한 침전물, CaSn3을 형성할 때 Ca가 존재한다면 Sn에 적용된다. 대부분의 경우에, 충분한 Sn이 첨가되어, 전기화학적 이유보다 많은 결과를 야기한다. 이러한 경우에, 또한 요소는 고체 용제로서 또는 보다 단단한 제 2 상으로서 작용한다.

X 원소의 누적 농도가 0.05wt.% 이하이고, Y 원소의 누적 농도가 0.5 내지 5wt.%의 범위 내에 있는 납 합금의 경우에, 이들은 종류 I 합금으로 지칭되며, 이후에 10% 내지 40% 사이의 단일 변형 주기와, 10초 내지 10분 범위의 시간 동안 200℃ 내지 280℃ 사이의 온도에서 재결정화하고, 이어서 주변 온도까지 공냉시키면, 50% 이상의 특정한 결정립계 함량으로 이루어진 미세 구조를 얻을 수 있다.

X 원소의 누적 농도가 0.05wt.% 또는 그 이상이고, Y 원소의 누적 농도가 0.5 내지 5wt.%의 범위 내에 있는 납 합금의 경우에, 이들은 종류 II 합금으로 지칭되며, 이후에 40% 내지 80% 사이의 단일 변형 주기와, 10초 내지 10분 범위의 시간 동안 200℃ 내지 280℃ 사이의 온도에서 재결정화하고, 이어서 주변 온도까지 공냉시키면, 50% 이상의 특정한 결정립계 함량으로 이루어진 미세 구조를 얻을 수 있다.

처리 시간은 재료에 따라서 다양하지만, 통상적으로 1초 내지 3일, 보다 전형적으로 5초 내지 12시간, 바람직하게 10초 내지 3시간의 범위이다.

모든 경우에 있어서, 특정한 재결정화 온도 및 시간은 완전한 재결정화를 달성하도록 최적화되어야 한다. 염욕 및 유동층 노에서 달성할 수 있는 것과 마찬가지로 급속 가열이 가능한 경우에 있어서, 어닐링 시간을 현저하게 감소시킬 수 있다.

하기의 실시예를 통해서 본 발명의 방법을 설명하기로 한다.

실시예 #1

시판되는 순수 납 스트립을, 주조된 상태 그대로, 각각 변형 단계와 재결정화 단계를 포함하는 여섯 개의 주기로 가공하였다. 변형은 압연기 상에서 수행하였고, 단계별로 두께 감소를 20%로 제한하였다. 각각의 재결정 처리는 15분간 160 ℃에서 수행하였다.

결정립계로 가공한 재료와 대조구의 표본을 각각 분석하여 특정한 결정립계의 백분율을 결정하였다. 그 결과는 본 명세서의 말미에 기재된 표 1에 요약되어 있다. 표 1에서 명백한 바와 같이, 순수한 납에 있어서, 주조된 재료로서의 특정한 결정립계의 농도는 16.5%였다. 결정립계로 가공한 재료에 있어서의 특정한 결정립계의 농도는 64.7%였다. 분명하게도, 처리 방법은 특정한 결정립계의 숫자를 극적으로 증가시킨다. 주조된 재료와 GBE 처리된 재료의 미세 구조는 도 4에 도시하였다.

납축전지에 있어서 포지티브 전류 콜렉터 성장과 직접적으로 관련된 변형에 대한 표본의 저항성을 측정하기 위해서, 표준 ASTME139 크립 테스트를 수행하였다. 실온에서 수 시간의 기간에 걸쳐서 4.8MPa로 각각의 표본을 변형하였다. 변형 양은 밀리미터 단위로, 시간의 함수로 도표에 나타내었다. 도 3에 그 결과를 요약하였다. 주조된 상태의 재료에 대해서 시간에 따른 변형 비율은 연간 1,150%로 계산되었다. 이와 비교하여, 결정립계로 가공한 재료에 대한 변형 비율은 연간 단지 35%임을 알 수 있었다. 본 발명의 실시예에서 처리된 결정립계로 가공한 재료는 변형에 대한 저항성이 현저하게 증가되었음을 나타내었다. 분명한 것은, 시판되는 순수한 납이 어떠한 석출 형성 원소도 포함하고 있지 않기 때문에, 이상의 결과가 틸만(Tilman)과 마이어스(Myers)의 연구에서 개시된 바와 같은 석출 효과에 기인하는 것이 아니라는 것이며, 또한, 본 발명의 신규성을 뒷받침한다는 것이다.

표 1

	주조된[%] GBE[%]
랜덤(Σ>29) 특정한(Σ≤29)	83.5 35.3 16.5 64.7

실시예 #2

상술한 일련의 시판 중인 종류 Ⅱ의 납 합금을 스트립의 형태로 종래 기술의 주조 조건으로 획득하였다. 이후에 본 발명에서 설명한 기술을 사용하여 이들 스트립을 처리하였다. 특정한 합금 및 처리 조건에 대해서는 이하와 같이 요약하였다.

Pb-0.073wt%Ca-0.07wt%Sn 합금(종류 Ⅱ)을 각각 두께에 있어서 40% 감소시키는 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10분간 270℃에서 어닐링하고 이어서 공냉하는 단계를 포함하는 세 개의 주기로 처리하였다. 특정한 결정립계의 함량이라는 관점에서 본 미세 구조의 개선 결과는 도 5에 도시하였다(도 5에 있어서 PbCaSn으로 표시함). 특정한 결정립계의 함량은 주조된 상태로서의 시작 재료에서는 11%로부터 증가되어, 상술한 방법에 의해서 처리된 재료에 있어서 51%까지 증가하였다.

Pb-0.065wt%Ca-0.07wt%Sn 0.03wt%Ag 합금(종류 Ⅱ)을 각각 두께에 있어서 40% 감소시키는 실온에서 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10분간 250℃에서 어닐링하고 이어서 공냉하는 단계를 포함하는 두 개의 주기로 처리하였다. 특정한 결정립계의 함량이라는 관점에서 본 미세 구조의 개선 결과는 도 5에 도시하였다(도 5에 있어서 PbCaSnAg로 표시함). 특정한 결정립계의 함량은 주조된 상태로서의 시작 재료에서는 12%로부터 증가되어, 상술한 방법에 의해서 처리된 재료에 있어서 70%까지 증가하였다.

Pb-0.073wt%Ca-1.4wt%Sn 합금(종류 ℃)을 각각 두께에 있어서 40% 감소시키는 실온에서 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10분간 250°C에서 어닐링하고 이어서 공냉하는 단계를 포함하는 두 개의 주기로 처리하였다. 특정한 결정립계의 함량이라는 관점에서 본 미세 구조의 개선 결과는 도 5에 도시하였다(도 5에 있어서 PbCa'Hi'Sn으로 표시함). 특정한 결정립계의 함량은 주조된 상태로서의 시작 재료에서는 17%로부터 증가되어, 상술한 방법에 의해서 처리된 재료에 있어서 70%까지 증가하였다.

주조된 상태로서 및 GBE 처리된 상태의 양자에 있어서 이들 합금의 성능은 스트립 재료로부터 두께 0.59㎜의 그리드를 형성하여 산업계의 표준 테스트로 평가하였다. 부식 테스트는 70°C의 비중 1.27인 황산 용액에서 정전 편극법으로 수행하고, 20일 동안 200㎷의 과전위에서 편극시켰다. 부식에 따른 질량 손실을 확인하기 위해서 용액에 노출시키기 전과 노출시킨 후의 그리드 전극의 중량을 가장 정밀한 밀리그램까지 측정하였다. 주기 테스트는 페이스트 처리된 그리드를 개별적인 축전지의 전지(cell)에 조립한 상태로 수행하였다. 페이스트 처리를 하기 전의 가장 정밀한 그리드의 중량을 밀리그램까지 확인하였다. 포지티브 그리드는 70°C이고 비중이 1.27인 황산 용액에서 35일간 일당 두 번의 주기 비율로 0.8V 및 1.4V 사이에서 동작시켰다. 테스트가 완수된 이후에, 그리드에서 잔류 페이스트를 세척하고, 가장 정밀한 밀리그램까지 중량을 재측정하였다. 또한, 그리드의 성장 용이성은 테스트에 노출하기 전과 노출한 이후의 양자에 걸쳐서 그리드의 면적을 디지 털 방식으로 주사(scan)하여 확인하였다.

처리된 종류 II 합금(GBE)의 성능을 이들의 종래 기술에 따른 대응하는 주조된 합금과 비교하여 도 6a 및 도 6b에 요약하였다. 모든 경우에 있어서, 본 발명에 따라서 처리된 합금이 이들의 대응하는 합금에 비해서 부식과 성장률이 현저하게 감소되었음을 나타내고 있다.

실시예 #3

종류 I 합금의 대표로서 Pb-0.03wt%Ca-0.7wt.%Sn0.06wt%Ag 합금을, 시판되는 로터리 정형 주조 공정을 사용하여 제조하였다. 두께 0.86-0.89㎜의 주조된 스트립을 이후의 대략 20%의 냉간 인장 변형(실온)과 5분간 250°C의 온도에서 공기 대류식 오븐 내에서 가열 처리를 하고 이어서 실온까지 냉각하는 단일 처리 주기로 처리하였다. 변형은 그리드 팽창 공정을 통해서만 실온에서 실시하였으며, 공구 다이의 기하학적인 형상[즉, 팽창된 메시(mesh)의 다이아몬드 높이]으로 변형을 제어하였다. 비교하기 위한 목적으로, 후속하는 재결정화 가열 처리를 하지 않은 단조 가공된 스트립을 제조하였다. 이 경우에 두께 1.72㎜의 주조된 스트립은 50% 만큼 냉간 압연하였고, 마찬가지로 메시까지 팽창시켰다. 주조된 상태와, 단조 가공된 상태, 및 단일 단계의 GBE 처리 재료에서 나타나는 특정한 결정립계의 비율은 각각 16.0%, 15.4% 및 64.4%로 나타났다.

이들 재료에 있어서 상대적인 부식 및 성장 결과는 실시예 2에서 설명된 바와 같이 20일 동안 75°C의 더 높은 온도에서 주기 테스트를 통해서 평가하였다. 결과는 도 7a 및 도 7b에 요약되어 있으며, 동 도면에 따르면, 본 발명에 따라서 처리된 재료는 특히, 단조 가공된 재료에 비해서 현저하게 낮은 부식 가능성을 나타내었다. 성장의 관점에서 보자면, GBE 재료가 주조 및 단조 가공된 대응하는 부품의 양자에 대해서 성능이 현저하게 우수하다.

실시예 #4

다양한 납 합금에 본 발명에 따른 재결정화 납 합금을 제조하기 위해 사용된 변형 및 어닐링 주기가 가해졌다. 각 표본은 두께에 있어서 25% 감소시키는 실온에서 변형되고, 이어서 5분 동안 255°C에서 가열 처리에 의해 어닐링되었다. 변형 감소 및 어닐링 후에, 상술한 납 합금은 각각 경도에 대해서 테스트되었다. 테스트 합금의 2개 위치의 각각에서 최소 6번의 경도 측정이 25g 하중을 이용하는 시마즈(Shimadzu) 모델 HMV2000 마이크로 경도를 이용하여 이뤄진다. 또한, 각 금속의 경도는 주조된 상태(즉, 변형 및 어닐링 주기가 가해지지 않음)에서 동일한 방법으로 측정되었다. 모든 경우에 GBE 처리 전의 주조된 재료 표면의 f_{sp} 카운트는 10%와 15% 사이이다. 납 합금의 각각에 대한 경도 테스트의 결과가 표 2에 도시되어 있다. 모든 상황에서, 하나의 합금에서 야기된 변형 감소 및 가열 어닐링 주기는 대응하는 주조된 합금의 것보다 낮은 경고를 갖고 있다.

표 2: 주조 바로 후에 그리고 GBE 처리후에 공동 시효 경화가능한 납 합금의 경도

합금 조성	주조된 경도 [빅커(Vickers) 경도]	GBE 처리된		
		경도 빅커(Vickers) DPH	f_{sp} (%)	결정 크기 (μm)
Pb-0.05Ca-1.5Sn-0.06Ag	13.4 ±0.5	9.9 ±0.4	68	18
Pb-0.08Ca-1.25Sn	20.8 ±0.6	13.0 ±0.6	68	18
Pb-0.065Ca-0.7Sn-0.03Ag	15.5 ±1.5	8.5 ±0.6	74	58
Pb-0.02Ca-1.0Sn-0.04Ag	13.5 ±0.3	7.4 ±0.2	66	128

Pb-0.02Ca-1.0Sn-0.04Ag-0.05As	8.3 ±0.2	7.0 ±0.2	56	26
Pb-0.02Ca-1.0Sn-0.04Ag-0.05Zn	9.2 ±0.3	7.4 ±0.1	64	97
Pb-0.016Ca-0.77Sn-0.06Ag	11.2 ±0.8	8.6 ±0.5	67	58

실시예 #5

시효 경화가능한 합금(Pb-2.0Sb-0.15As)은 본 발명의 3번의 냉간 가공/어닐링 주기가 가해져서 주조되었으며(주조 후의 빅커(Vickers) 경도: DPH=11), 각 주기는 실온에서 20% 냉간 압연 단계를 포함하며, 이어서 5분 동안 180℃에서 가열 처리 어닐링 단계를 포함한다. f_{sp} 는 10%(주조된)로부터 59%(표본에 GBE 처리가 가해진 후)까지 증가되었다. 비교를 위해, 한 세트의 표본이 마이어스(Myers)의 미국 특허 제 4,753,688 호에 따라 처리되고, 보다 상세하게 25%(간헐적인 어닐링이 없음)의 9번의 순차처리 냉간 압연 주기에 따라 처리되고, 이어서 1분 동안 230℃에서 최종 가열 처리된다.

시효 경화가능한 납 합금의 경도는 각 처리의 완료 바로 후에 그리고 실온에서 다양한 횟수의 시효시에 측정된다. 상기 실시예 4에서 설명하였지만 50그램 하중을 이용하는 동일한 경도 측정 기술이 표 3에 도시되어 있다. 경도 수는 표 3에 표시되어 있다. 분명하게, 이 결과는 마이어스(Myers)의 처리가 주조된 재료의 처 리된 경도(VHN:11) 보다 크고, 그리고 GBE 처리된 재료(VHN:8)의 경도보다 상당히 큰 처리된 경도(VHN:12)로 되는 것을 나타낸다. 또한, 이것은 상당히 개선된 단기간 경도성을 나타내며, 이에 의해 그 경도가 제 1 24시간 시효내에서 VHN:21로 증가한다. 비교에서, GBE 재료는 동일한 시간 프레임 동안에 그 최초 값으로부터 증가되지 않음을 나타낸다. 다른 10일 주기 시효(240시간)에 있어서, 마이어스(Myers) 처리된 재료는 27VHN까지의 추가 경도 증가를 나타낸다. 또한, 심지어 240시간 후일지라도 GBE 처리된 재료는 주조된 경도만큼 크지 않은 경도를 갖고 있다.

표 3: 마이어스(Myers)와 본 발명에 따라 처리된 Pb-2Sb-0.15As에 대한 실온에서의 시효 시간의 함수로서의 경도

시효 시간(시간)	마이어스 처리 [빅커(Vickers) 경도]	GBE 처리된 [빅커(Vickers) 경도]
0	12	8
24	21	8
240	27	9.5

실시예 #6

각종 납 합금에 본 발명의 GBE 처리가 가해졌다. Pb-1.8Sb-1.05Sn- 0.17As 합금의 경우에 있어서, 실온에서 두께가 50% 감소되고 이어서 220℃에서 3분의 어닐링 처리하는 두 개의 연속적인 주기로 처리가 실행되었다. Pb-0.08Ca-0.3Sn 합금의 경우에 있어서, 실온에서 두께가 30% 감소되고 이어서 300℃에서 10분의 어닐링 처리하고, 이어서 실온에서 두께가 40% 감소되고 이어서 290℃에서 10분의 어닐링 처리하는 3개의 연속적인 주기로 처리가 실행되었다. Pb-0.04Ca-0.65Sn-0.03Ag 합금의 경우에 있어서, 실온에서 두께가 60% 감소되고 이어서 250℃에서 3분의 어닐링 처리가 실행되었다. Pb-0.07Ca-1.4Sn 합금의 경우에 있어서, 실온에서 두께가 50% 감소되고 이어서 270℃에서 10분의 어닐링 처리가 실행되었다.

각각의 금속의 최종적인 경도는 4주의 시효 경화후에 측정되었다. 경도 수치는 50그램 부하를 가진 상술한 수단을 이용하여 이뤄졌다. 또한, GBE 처리(즉, 주조 경화) 이전의 각 합금의 경도는 GBE 처리 경도를 측정할 때 사용된 것과 동일한 기술을 이용하여 측정되었다. 본 발명에 따라 그리고 주조로 처리된 각 합금에 대한 구해진 경도 수치는, 표 4에 도시된 바와 같이, GBE 처리된 표본에 대한 f_{sp} 카운트 및 결정 크기이다. 주조된 표본은 f_{sp} 의 범위는 10% 내지 15%이다. 표 4는, GBE 처리된 재료의 시효 경도에 의해 이뤄질 수 있는 최종적인 경도가 주조 경도만큼 크지 않다는 것을 입증하며, GBE 처리된 재료가 주조된 대응하는 재료의 경도와 동일하거나 이보다 적은 경도 수치를 영구적으로 가지고 있다는 것을 설명하고 있다.

표 4: 주조된 그리고 GBE 처리된 납 합금의 실온 시효에 의해 성취될 수 있는 최종적인 경도

합금 조성	주조 경도 [빅커(Vickers) 경도]	GBE 처리		
		빅커(Vickers) 경도	f_{sp} (%)	결정 크기 (㎛)
Pb-1.8Sb-1.05Sn-0.17As	17.0	15.5	63	15
Pb-0.08Ca-0.3Sn	14.2	10.6	63	18
Pb-0.04Ca-0.65Sn-0.03Ag	14.5	10.5	57	49
Pb-0.07Ca-1.4Sn	19.5	10.5	68	18

실시예 #7

Pb-0.06Ca-1.2Sn 합금은 주조되었으며, 표 5에 나타낸 바와 같이 다양한 온도에서 압연 변형을 이용하여 처리되었다. 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 20℃, 40℃ 및 80℃의 온도에서 스트립을 가공하고, 이어서 어닐링 처리하고, 모든 경우에 표본의 f_{sp} 카운트를 60% 이상까지 높이고, 주조 또는 실온 압연 표본중 하나보다 이하의 수치까지 UTS를 낮춘다.

표 5: 압연 온도대 f_{sp} 와, 각종 처리 변수에 대한 UTS

압연 상태		어닐링 상태	f_{sp} (%)	UTS (7일후 MPa)
g	N/A(주조된)	N/A	14	46.8
h	20℃(RT=실온), 7㎜에서 1㎜로 감소	N/A	N/A(재결정화되지 않음)	51.0
a	20℃(RT), 7㎜에서 1㎜로 감소	GBE(280℃/5분)	62	30.0
b	40℃, 7㎜에서 1㎜로 감소	GBE(280℃/5분)	62	32.0
c	80℃, 7㎜에서 1㎜로 감소	GBE(280℃/5분)	76	34.5

실시예 #8

Pb-0.06Ca-1.2Sn 합금은 표 6에 도시된 바와 같이 차후의 어닐링 처리가 이뤄지거가 이뤄지지 않는 고온 변형을 이용하여 처리되었다. 압연 또는 사출성형을 이용하는 고온 변형된 Pb 합금의 f_{sp} 카운트는 차후의 어닐링 단계가 없을지라도 f_{sp} 카운트를 40% 이상 높였다.

표 6: 압연 온도대 f_{sp} 와, 각종 처리 변수에 대한 UTS

압연 상태		어닐링 상태	f_{sp} (%)
h	20℃(RT=실온), 7㎜에서 1㎜로 감소	N/A	N/A(재결정화되지 않음)
d	200℃(고용 온도 이하에서 주조 바로 후에 압연), 12.5㎜에서 5㎜로 감소	N/A	43
e	200℃(고용 온도 이상에서 주조 바로 후에 압연)	GBE(280℃/5분)	50

50℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 또는 Pb 합금의 고용 온도 이하에서 스트립이 사출성형될 때 유사한 결과가 성취되었다.

실시예 #9

30㎝의 긴 섹션이 10㎝ 폭의 압연된 납 합금 스트립으로 절단되고, 이 스트립은 0.065%Ca와, 1.2% 주석과, 나머지 시판되는 순수한 납을 함유하고 있다. 한 세트의 표본이 숏 피닝되고, 다른(대조구)것은 미처리로 남겨 두었다. ASTM D 1876-95 박리 시험이 가해져서 결합력(표 7)을 결정한다. 표본은 25㎜의 폭으로 절단되고, 아세톤을 가진 초음파 조에서 세정되고, 이전에 클램프되었던 단부로부터 4㎝ 내지 5㎝에서 90° 각도로 굽혀진다. 활성 재료를 함유한 페이스트의 도포를 모의시험하기 위해서, 에폭시의 필름[하이솔(Hysol) EPK 608 에폭시]이 사용되었다. 2개의 표본은 에폭시에 의해 함께 접착되고, 이어서 적당하게 경화(24시간)된다. 표본은 인스트론 4201 유니버샬 테스터(Instron 4201 Universal Tester)를 이용하여 시험되었다. 그 결과가 표 7에 열거되어 있다. T-박리 시험에 의해 접착 강도 및 결합 부족의 균일성이 개선된 피닝된 표면이 이들 표본에서 관찰되었음이 증명되었다. 평활(대조구) 표면 표본은 결합 부족을 나타낸다.

표 7: Pb-0.065%Ca-1.2%Sn 표본의 ASTM D 1876-95 박리 시험

	박리 강도[N]
대조구	189
본 발명	>291 *)

*) 이러한 시험에 있어서, 에폭시 필름은 파열되었으며(결합 부족), 기재로부터 박리되지 않았다.

이러한 시험은 명확하게 숏 피닝된 표면이 부착성에 있어서 실질적으로 개선(50% 이상)되었음을 나타낸다.

실시예 #10

한 세트의 Pb-Ca-Sn-합금 북몰드 주조 그리드(bookmould cast grid)가 10초 동안 실온에서 표면 피닝되었고, 이어서 가열 처리(275℃, 10분)되었다. 그리드 단면의 주의깊은 분석은, 얻어진 침투 깊이가 피닝된 표면 아래 350㎛까지 확장되었고, 표면층 근처에서의 결정 크기는 10㎛인 반면에 벌크 재료에서는 약 260㎛에서 남아 있는 것을 나타내었다. 피닝된 그리고 어닐링된 샘플의 표면 층은 40%를 갖고 있는 반면에, 비처리된 표본 f_{sp} 과, 표면 아래로 350㎛ 이상으로 처리된 재료의 f_{sp} 는 15%로 유지된다(표 8).

표 8: 미소구조 특성의 요약

	f_{sp} (%)	결정 크기	GBEST 깊이
벌크 재료	15%	260㎛	-
GBEST 층	40%	10㎛	350㎛

실시예 #11

2개의 Pb-Ca-Sn 합금이 시트로 주조되었다. 종래 기술에서 대표되는 하나의 수용 세트와, 본 발명에 따른 하나의 처리 세트가 아연 추출 작동을 대표하는 환경에서 부식 시험되었다. 피닝은 실온에서 80psi에서 28밀 강철 쇼트를 이용하여 실행되었다. 기재당 3분내에 3번의 통과가 실행되었고, 그 후에 피닝된 표본은 10분 동안 250℃에서 어닐링되었다. 300℃에서 30분 담그기를 포함한 사전처리가 이용되어, 현재의 침전물을 변경시켜서 GBE 처리를 용이하게 한다. 하기의 표는 표본 특성 및 부식 성능을 나타내는 것이다.

부식 시험은 전형적인 아연 추출 전해액(160g/1 황산, 60℃에서 60g/1Zn^{++})에서 시험 표본을 잠기게 하고, 이들을 강철 캐소드를 향해 40㎃/㎠에서 양극산화처리함으로써 실행된다. 그 결과가 표 9 및 표 10에 개시되어 있다.

표 9: 주조된 및 피닝된 Pb 스트립(0.82%Ca, 0.55%Ag, 나머지 시판되는 순수 Pb)에 대한 f_{sp} 카운트 및 부식율

	f_{sp} 센터 [%]	f_{sp} 표면 (0-200㎛) [%]	부식율(평균 39일 이상) [mm/yr]	부식율(평균 62일 이상) [mm/yr]

수용된	15	15	2.4	2.1
본 발명에 따라 처리된	15	45	1.8	1.6

표 10 : 주조된 및 피닝된 Pb 스트립(0.40%Ca, 0.31%Ag, 나머지 시판되는 순수 Pb)에 대한 f_{sp} 카운트 및 부식율

	f_{sp} 센터 [%]	f_{sp} 표면 (0-200μm) [%]	부식율(평균 39일 이상) [mm/yr]	부식율(평균 62일 이상) [mm/yr]
수용된	15	15	1.8	1.4
본 발명에 따라 처리된	15	50	1.6	1.2

(57) 청구의 범위

청구항 1.

납 또는 납 합금의 총 결정립계의 적어도 20%인 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 납 또는 납 합금 덩어리를 재결정화함으로써 형성되는 재결정화 납 또는 납 합금에 있어서,

상기 재결정화는:

a) 상기 납 또는 납 합금 덩어리가 실온과 상기 납 또는 납 합금 덩어리의 솔버스 온도 사이의 온도에서 유지되는 동안, 상기 납 또는 납 합금 덩어리의 적어도 일부를 변형시키고, 선택적으로는 상기 납 또는 납 합금 덩어리를 급랭시키는 단계와;

b) 상기 납 또는 납 합금 덩어리를, 상기 납 또는 납 합금의 재결정화를 수행하기에 충분한 시간 동안 150°C와 상기 합금의 용융점 사이의 온도에서 어닐링하는 단계와,

c) 상기 a) 단계 및 b) 단계를 선택적으로 반복하는 단계를 갖는 적어도 한 주기를 상기 납 또는 납 합금 덩어리에 대하여 수행함으로써 이루어지며,

상기 납 합금은 Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Li, Mg, Na, Se, Sb, Sn, Sr 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로 납 합금되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 주기를 받는 납 또는 납 합금 덩어리는 상기 납 또는 납 합금을 주조 또는 압출함으로써 얻어진 고체 스트립 형태인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 변형 단계는 상기 고체 스트립을 압연, 팽창, 펀칭, 벤딩 또는 피닝함으로써 발생하는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 4.
제 3 항에 있어서,

납 축전지에 사용하기 위한 포지티브 전류 콜렉터 형태의

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 5.
제 4 항에 있어서,

상기 고체 스트립은 그 두께가 상기 포지티브 전류 콜렉터의 두께와 동일하거나 또는 그 이상인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 6.
제 1 항에 있어서,

상기 납 또는 납 합금의 총 결정립계의 50%보다 큰 특정 결정립계의 백분율 을 생성하기 위하여 상기 납 또는 납 합금 덩어리를 재결정화함으로써 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 7.
제 1 항에 있어서,

상기 변형 단계는 15℃와 상기 납 또는 납 합금의 솔버스 온도 사이의 온도에서 발생하는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 8.
제 7 항에 있어서,

상기 온도는 40℃ 내지 95℃인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 9.
제 3 항에 있어서,

상기 스트립은 압연, 벤딩 또는 피닝에 의해 변형되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 10.
제 3 항에 있어서,

상기 스트립은 피닝에 의해서 변형되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 11.
제 3 항에 있어서,

상기 스트립은 천공되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 12.
납 또는 납 합금의 총 결정립계의 적어도 40%인 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 납 또는 납 합금의 주조 빌렛을 재결정화함으로써 형성되는 재결정화 납 또는 납 합금에 있어서,

상기 재결정화는:

a) 상기 빌렛을, 실온과 상기 납 또는 납 합금의 솔버스 온도 사이의 온도로 유지시키면서 소정 두께의 스트립으로 압출하고, 선택적으로는 상기 스트립을 급랭시키는 단계와;

b) 상기 스트립이 실온과 상기 납 또는 납 합금의 솔버스 온도 사이의 온도에서 유지되는 동안 압연, 팽창, 펀칭, 벤딩 또는 피닝에 의해서 상기 스트립을 소정 두께로 선택적으로 변형시키는 단계와,

c) 상기 납 또는 납 합금 스트립을, 상기 납 또는 납 합금의 재결정화를 수행하기에 충분한 시간 동안 150°C와 상기 합금의 용융점 사이의 온도에서 어닐링하는 단계를 갖는 적어도 한 주기를 상기 빌렛에 대하여 수행함으로써 이루어지며,

상기 납 합금은 Ag, Sn, Cu, Zn, As, Bi, Li, Na, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Fe, Se 및 Sb로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로 납 합금되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 13.
납 또는 납 합금의 총 결정립계의 적어도 20%인 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 납 또는 납 합금을 재결정화하는 것을 포함하는 납 또는 납 합금의 입간 열화를 감소시키는 방법에 있어서,

상기 재결정화는:

a) 상기 납 또는 납 합금이 실온과 상기 납 또는 납 합금의 솔버스 온도 사이의 온도에서 유지되는 동안, 상기 납 또는 납 합금의 덩어리의 적어도 일부를 변형시키고, 선택적으로는 상기 납 또는 납 합금 덩어리를 급랭시키는 단계와;

b) 상기 납 또는 납 합금 덩어리를, 상기 납 또는 납 합금의 재결정화를 수행하기에 충분한 시간 동안 150°C와 상기 합금의 용융점 사이의 온도에서 어닐링하는 단계와,

c) 상기 a) 단계 및 b) 단계를 선택적으로 반복하는 단계를 갖는 적어도 한 주기를 상기 납 또는 납 합금에 대하여 수행함으로써 이루어지며,

상기 합금은 Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cu, Fe, Li, Mg, Na, Se, Sb, Sn, Sr 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로 납 합금되는

납 또는 납 합금의 입간 열화 감소 방법.

청구항 14.
제 1 항에 있어서,

상기 어닐링 단계가 150°C와 상기 납 또는 납 합금의 용융점 사이의 온도에서 발생하는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 15.
제 7 항에 있어서,

상기 변형 단계가 15°C 내지 상기 납 또는 납 합금 덩어리의 솔버스 온도 사이의 온도에서 발생하는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 16.
제 15 항에 있어서,

상기 변형 단계가 40℃ 내지 상기 납 또는 납 합금 덩어리의 솔버스 온도 사이의 온도에서 발생하는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 17.
제 15 항에 있어서,

상기 변형 단계가 30℃ 내지 125℃의 온도에서 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 18.
제 15 항에 있어서,

상기 변형 단계가 35℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 19.
제 15 항에 있어서,

상기 변형 단계가 40℃ 내지 150℃의 온도에서 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 20.
제 15 항에 있어서,

상기 변형 단계가 60℃ 내지 125℃의 온도에서 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 21.
제 1 항에 있어서,

상기 납 합금이 단계 a)에서 약 1% 내지 약 99% 변형되고, 상기 납 합금이 단계 b)에서 1초 내지 360분 동안 100℃ 내지 325℃의 온도 내에서 어닐링되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 22.
제 21 항에 있어서,

상기 납 합금이 단계 b)에서 5초 내지 360분 동안 어닐링되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 23.
제 1 항에 있어서,

상기 납은 순수 납이며, 이 납은 단계 a)에서 약 1% 내지 약 70% 변형되고, 또한 단계 b)에서 5초 내지 360분 동안 150℃ 내지 325℃의 온도 내에서 어닐링되 어서, 상기 납이 그의 총 결정립계의 50%보다 큰 특정 결정립계의 백분율을 갖는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 24.

납 합금의 총 결정립계의 50%보다 큰 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 납 합금 덩어리를 재결정화함으로써 형성되는 재결정화 납 합금에 있어서,

상기 재결정화는 상기 납 합금 덩어리가 상기 납 합금의 솔버스 온도까지의 온도로 유지되는 동안, 이 납 합금 덩어리가 10% 내지 40%의 변형 주기를 받도록 하고, 그 후 200℃ 내지 280℃의 온도에서 10초 내지 10분의 시간 동안 어닐링하고, 그 후 주변 온도로 냉각함으로써 수행되며;

상기 합금은 Pb-X-Y 합금이며, 여기에서 X는 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Sb로 구성된 군으로부터 선택된 금속이고, Y는 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며, X의 누적 농도는 0.05wt.% 이하이고, Y의 누적 농도는 0.5 내지 5wt.%인

재결정화 납 합금.

청구항 25.

납 합금의 총 결정립계의 50%보다 큰 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 납 합금 덩어리를 재결정화함으로써 형성되는 재결정화 납 합금에 있어서,

상기 재결정화는:

a) 상기 납 합금 덩어리가 그의 솔버스 온도까지의 온도로 유지되는 동안, 상기 납 합금 덩어리의 적어도 일부를 변형시켜서 40% 내지 80% 변형되도록 하며,

b) 상기 납 합금 덩어리를, 상기 납 합금의 재결정화를 수행할 수 있는 10초 내지 10분의 시간 동안 200℃ 내지 280℃ 사이의 온도에서 어닐링하는 단계를 갖는 적어도 두 개의 주기를 상기 납 합금에 대하여 수행함으로써 이루어지며

,,

상기 적어도 2 주기의 완료후 상기 납 합금을 주변 온도로 냉각하고,

상기 납 합금은 Pb-X-Y 합금이며, 여기에서 X는 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Sb로 구성된 군으로부터 선택된 금속이고, Y는 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며, X의 누적 농도는 0.05 wt.% 이상이고, Y의 누적 농도는 0.5 내지 5wt.%인

재결정화 납 합금.

청구항 26.

제 1 항에 있어서,

상기 납은 실질적으로 순수 납이며, 상기 납은 주조 스트립의 형태이고,

상기 스트립은 단계 a)에서 압연기 내에서 상기 스트립을 실온에서 압연함으로써 변형되어서 두께가 20% 감소하며,

상기 납은 단계 b)에서 15분 동안 160℃에서 어닐링되고,

상기 스트립은 6개의 주기를 받는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 27.

제 1 항에 있어서,

상기 납 합금은 0.073wt.%의 Ca, 0.7wt.%의 Sn과, 그 나머지는 Pb로 구성되 고,

상기 납 또는 납 합금 덩어리는 스트립의 형태이고,

상기 스트립은 단계 a)에서 실온에서 냉간 압연함으로써 변형되어서 두께가 40% 감소하며,

상기 납 합금은 단계 b)에서 270℃에서 어닐링되고,

상기 주기의 개수는 3이며,

상기 납 합금은 상기 3개의 주기의 완료후 주변 온도로 냉각되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 28.
제 1 항에 있어서,

0.065wt%Ca, 0.07wt%Sn 및 0.03wt%Ag와 나머지가 Pb로 구성되며,

상기 덩어리는 스트립 형태이며,

상기 스트립은 실온에서 냉간 압연하는 단계 a)에서 변형되어 두께가 40% 감소되며,

상기 납 합금은 10분 동안 250°C에서 단계 b)에서 어닐링되며,

주기의 개수가 2이며,

상기 납 합금은 상기 2번의 주기를 완료한 후에 대기 온도에서 냉각되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 29.
제 1 항에 있어서,

0.073wt%Ca, 1.4wt%Sn 및 나머지가 Pb로 구성되며,

상기 덩어리는 스트립 형태이며,

상기 스트립은 실온에서 냉간 압연하는 단계 a)에서 변형되어 두께가 40% 감소되며,

상기 납 합금은 10분 동안 250°C에서 단계 b)에서 어닐링되며,

주기의 개수가 2이며,

상기 납 합금은 상기 2번의 주기를 완료한 후에 대기 온도에서 냉각되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 30.
0.03wt%Ca, 0.7wt%Sn, 0.06wt.%Ag와 나머지가 Pb로 구성되는 재결정화 납 합금으로서, 0.86 내지 0.89㎜의 두께를 가진 상기 합금의 스트립을 주조하고; 실온에서 약 20% 냉간 인장 변형으로 구성되는 단일 처리 주기가 상기 스트립에 가해지며; 그리고 5분 동안 250°C의 온도에서 가열 처리하고 이어서 대기 온도로 냉각되는

재결정화 납 합금.

청구항 31.
제 12 항에 있어서,

상기 스트립이 단계 b)에서 변형되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 32.
제 31 항에 있어서,

상기 재결정화 납 또는 납 합금이 납 축전지에 사용하기 위한 포지티브 전류 콜렉터의 형태인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 33.
제 32 항에 있어서,

상기 스트립의 두께가 상기 포지티브 전류 콜렉터의 소망 두께와 동일하거나 그 이상인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 34.
제 31 항에 있어서,

상기 납 또는 납 합금의 총 결정립계의 50%보다 큰 특정 결정립계의 백분율을 생성하기 위하여 상기 납 또는 납 합금을 재결정화함으로써 수행되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 35.
제 31 항에 있어서,

상기 단계 a) 및/또는 단계 b)가 상기 납 또는 납 합금의 솔버스 온도보다 15℃ 높은 온도 범위내에서 이뤄지는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 36.
제 35 항에 있어서,

상기 온도 범위가 40℃ 내지 95℃인

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 37.
제 31 항에 있어서,

상기 스트립이 단계 b)에서 압연, 벤딩 또는 피닝에 의해 변형되는

재결정화 납 또는 납 합금.

청구항 38.
제 37 항에 있어서,

상기 스트립이 단계 b)에서 피닝에 의해 변형되는

재결정화 납 또는 납 합금.

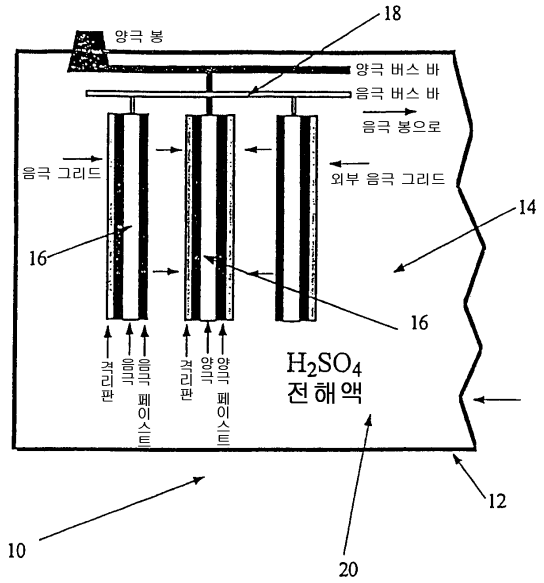
청구항 39.
제 31 항에 있어서,

상기 스트립이 천공되는

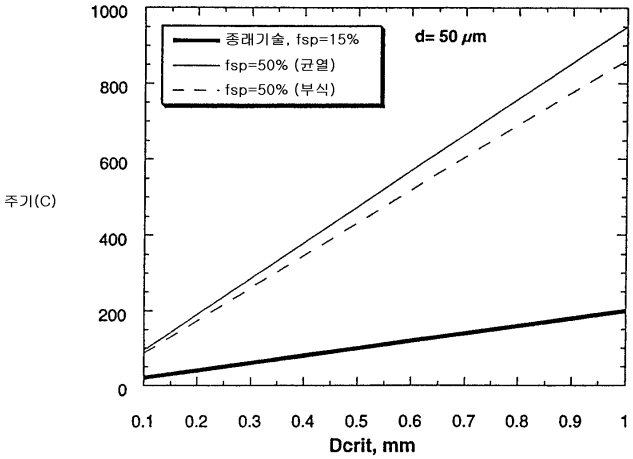
재결정화 납 또는 납 합금.

도면

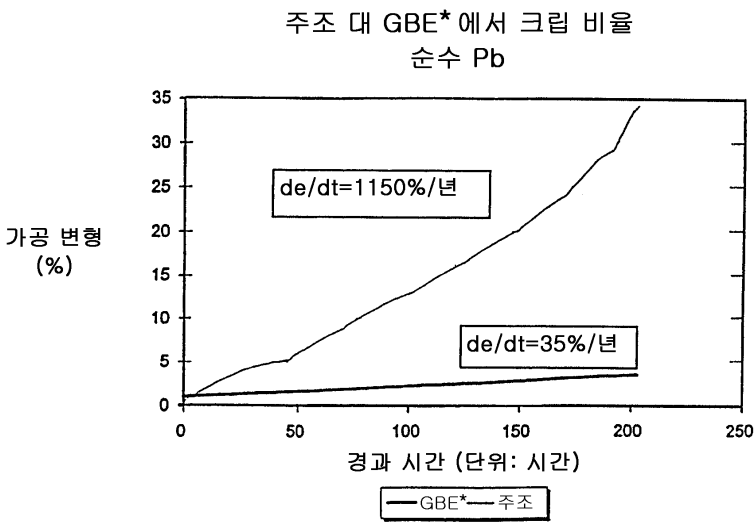
도면1


18
양극 봉
양극 버스 바
음극 버스 바
음극 봉으로
음극 그리드
외부 음극 그리드
14
16
16
H_2SO_4
전해액
격리판
음극
음극 페이스트
격리판
양극
양극 페이스트
12
10
20

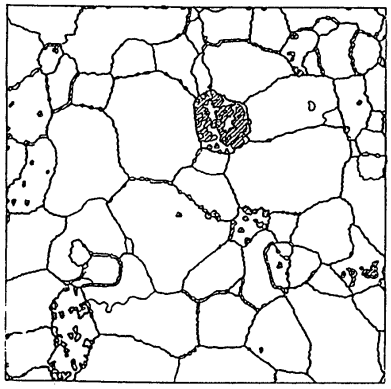
도면2


1000
800
600
400
200
0
주기(C)
종래기술, fsp=15%
fsp=50% (균열)
fsp=50% (부식)
d= 50 μm
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
Dcrit, mm

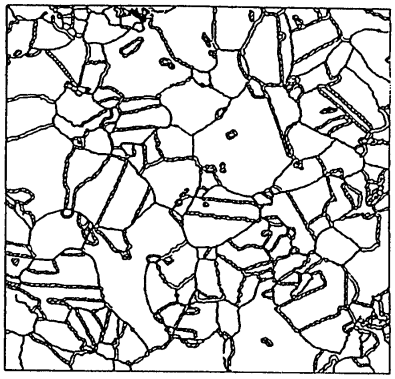
도면3


주조 대 GBE* 에서 크립 비율
순수 Pb
35
30
25
20
15
10
5
0
가공 변형
(%)
de/dt=1150%/년
de/dt=35%/년
0
50
100
150
200
250
경과 시간 (단위: 시간)
GBE*
주조

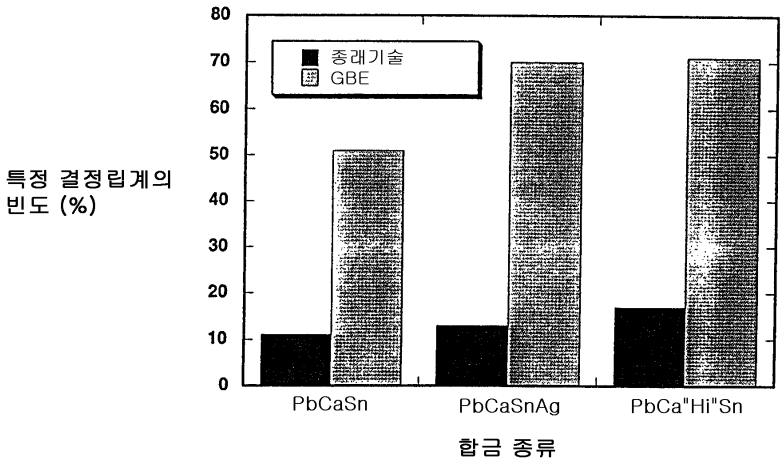
도면4a



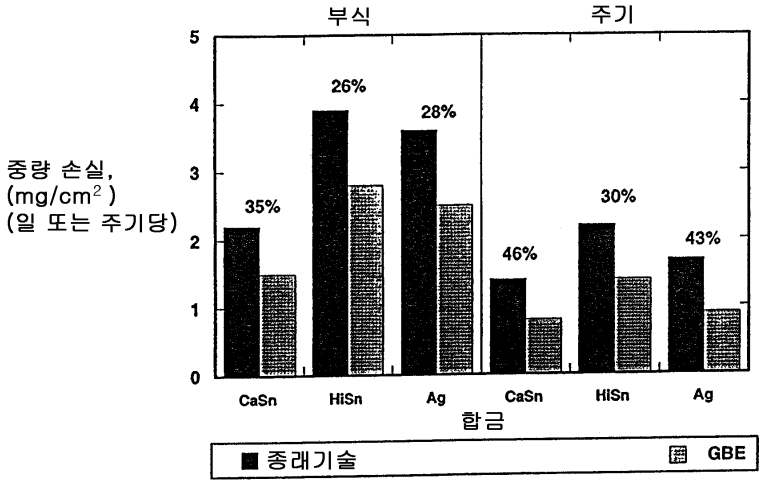
도면4b



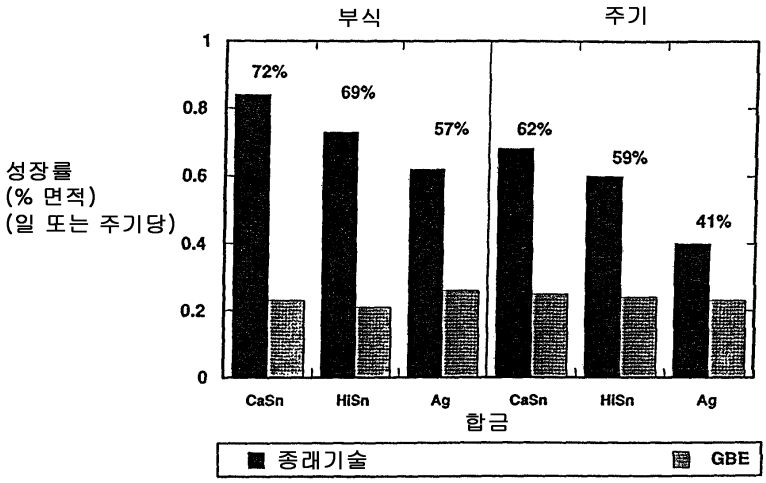
도면5



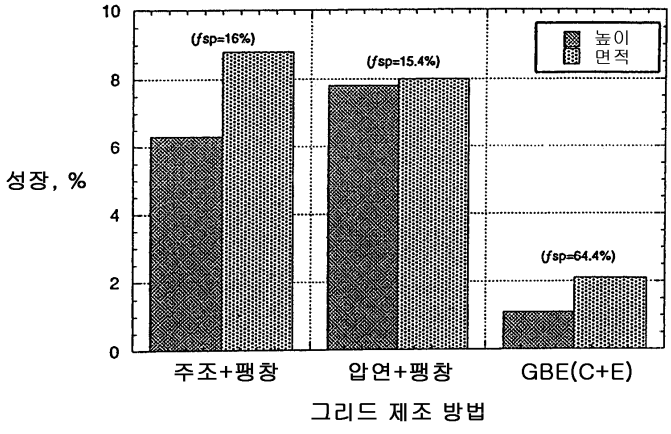
도면6a



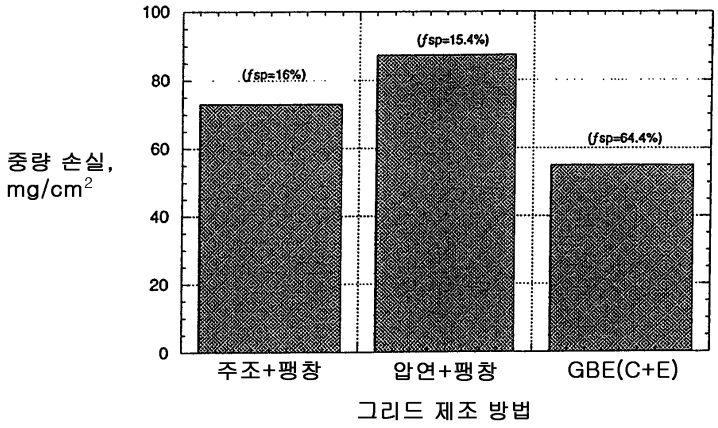
도면6b



도면7a



도면7b


중량 손실,
mg/cm2
100
80
60
40
20
0
(fsp=16%)
(fsp=15.4%)
(fsp=64.4%)
주조+팽창
압연+팽창
GBE(C+E)
그리드 제조 방법