(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
H01M 4/16

(11) 공개번호 특2002-0059611
(43) 공개일자 2002년07월13일

(21) 출원번호 10-2002-7004460
(22) 출원일자 2002년04월06일
번역문 제출일자 2002년04월06일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2000/00786
(86) 국제출원출원일자 2000년06월28일
(87) 국제공개번호 WO 2001/26171
(87) 국제공개일자 2001년04월12일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 코스타리카, 도미니카연방, 아랍에미리트, 그레나다, 가나, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 짐바브웨, 감비아, 유고슬라비아,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 09/412,610 1999년10월06일 미국(US)

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

(72) 발명자 팔룸보지노
캐나다온타리오엠9알1엘8에토비코크타일러플레이스9

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 없음

(54) 내크립성 및/또는 입간 내부식성이 개선된, 특히 납산축전지 및 전극용의 납 및 납 합금

요약

납 또는 납 합금을 가공하거나 변형하는 단계와, 이후의 납 또는 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 가공법에 의해서, 미세 구조에서, 특정한 결정립계의 비율이 증가한, 바람직하게는 최소 50 %까지 증가한 납산 축전지용의 재결정화된 납 및 납 합금 양극이 제공된다. 단일 주기의 가공 및 어닐링을 할 수도 있고, 다수의 이와 같은 주기를 반복할 수도 있다. 미세 구조에 실질적으로 특정한 결정립계의 개수를 증가시켜, 축전지의 사용 기간 중에 전극에서의 내크립성과, 입간 내부식성 및 입간 내균열성을 개선할 수 있도록 하고, 축전지의 수명을 연장하고, 축전지의 크기와 중량을 감소시킬 수 있도록 냉간 가공 또는 변형의 양과, 재결정화 시간 및 온도와, 상기 단계의 반복 횟수를 선택한다.

대표도
도 4

색인어
납, 납 합금, 가공, 변형, 어닐링, 미세 구조, 결정립계, 납산 축전지, 재결정화, 냉간 가공.

명세서

기술분야

본 발명은 단조 가공되고, 재결정화되어 내크립성과 입간 내균열성 및 내부식성이 증가된 납 및 납 합금에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 납산 축전지에서 사용되는 양극의 납 및 납 합금 전극에 관련된 것이며, 재결정 처리를 통해서 미세 구조에 있어서 신규한 결정립계를 생성하고, 내부식성 및 내성장성이 개선되어, 축전지의 신뢰도를 향상시키고, 사용 수명이 더 길게 되고 에너지 밀도가 더 높게 된다.

배경기술

입간 열화(즉, 크립 변형, 균열 및 부식 등)는 납산 축전지가 너무 일찍 고장이 나는 주요한 원인이다. 입간 부식은 $PbSO_4$가 결정립계에 석출되고, 이들이 (방전 중에) 표면을 가로지르고, 방전 주기 중에 PbO_2로 변환되어 발생한다. 입간 부식이 발생하게 됨에 따라서, 납에 기초한 전극은 파손되고, 축전지의 성능은 열화하게 된다.

크립 변형은 결정립계의 미끄럼 중에 주로 발생하며, 양극의 치수가 팽창하는 결과를 초래한다. 소위 " 성장(growth)" 은 (1) 전극 표면과 PbO_2 페이스트 사이에서의 접촉 손실 및/또는 (2) 인접한 전극 사이에서의 접촉/단락에 의한 용량의 손실을 초래한다. 양극의 성장은 또한 입간 " 균열(cracking)" 의 원인이 되기도 한다.

납산 축전지에서의 양극의 성장은 최근의 자동차에 있어서 본넷 아래의 온도가 증가하기 때문에 자동차용의 " 시동, 전조등 및 점화용" 축전지와 관련하여 현저한 문제점이 되고 있다. 이들 입간 열화가 진행하게 된 결과와, 또한 충분한 작동 및 주기 수명 성능을 유지하기 위해서는, 양극의 최소 치수에 있어서 상당한 두께의 여유가 필요하며, 이는 상응하게 축전지의 전체적인 크기 및 중량을 증가시키게 된다.

양의 납 전극에 있어서 초기의 개선책은 납을 Sb, Sn, As, Ca 및 다른 원소로 합금을 만든 것이었다. 이들 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 강화하였다. 석출 및 시효 경화 기법은 주변 또는 작동 온도에서 납 내에서 불용성이고, 금속 내에 제 2 상을 형성하는 합금 원소가 필요하다. 경화는 통상적으로 변형시키고 이후에 이 납 합금을 솔부스(solvus) 온도 이상에

서 가열 처리하여, 제 2 상을 용해시키고, 이후에 금속을 급랭시켜서 납 내에 합금화 원소가 과포화된 용액을 형성한다. 시간이 지남에 따라서, 합금화된 원소는 용액으로부터 석출하여 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 변위가 생성되며, 이는 제 2 상의 석출에 필요한 핵 생성 자리로서 작용하고, 따라서 석출물의 분포가 더욱 균일해진다.

명백한 것은, 납 또는 납 합금의 용융 온도가 상대적으로 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 노 온도를 증가시켜서 실온에서 몇 일 정도로부터 몇 분으로 감소시키는 것에 관한 것이다.

또한, 납산 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 것과 단조 가공된 전극의 양자는 입간 부식과 관련하여 어떠한 특정한 개선도 나타나지 않았다.

" 석출 경화(precipitation hardening)" 공정이, 합금화 성분의 선택에 있어서 적절해 보이고, 냉간 가공 이전에 주변 온도 또는 상승된 온도에서의 시효로부터 석출물의 분산을 균일하게 하지만, 결정립계의 미끄러짐(즉, 결정립계의 " 석출로 인한 피닝(pinning)")으로부터 그리드(grid)의 성장을 최소화하는데 유용한 효가가 있다는 것은 의심할 여지가 없는 것이다. 본원의 발명자는 결정립계의 미끄러짐을 방지하는 것 뿐만 아니라, 입간 부식 및 균열 가능성을 최소화하기 위해서 직접 재료에 있어서의 결정립계의 구조를 변경하는 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 " 일치 위치 격자(Coincident Site Lattice)" 에 기초하여 설명(크론버그와 윌슨(Kronberg, Wilson)의 1949 년, Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501과, Σ의 Dq가 $\Sigma \leq 29$이고, $Dq \leq 15^{\circ} \Sigma^{-1/2}$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 결정립계를 연구할 수 있는, 예를 들어 오리엔테이션 이미징 마이크로스코피(Orientation Imaging Microscopy)와 같은 기법이 가능해졌을 뿐이다. 또한, 고체 상태 처리 중에 신규한 결정립계를 생성하는 유일한 수단은 적절한 가열 처리 이후에 냉간 가공으로 재료를 재결정화하는 것이며, 따라서 납산 축전지의 양극을 처리하기 위한 이와 같은 신규한 접근 방법은 본 발명의 기초를 형성한다.

본원 발명의 발명자 중 한 사람에 의해서 예전에 발부받은 미국 특허 제 5,702,543 호, 및 제 5,817,193 호에, 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 특

정한 오스테나이트계 스테인레스 스틸 및 니켈 기반의 합금만 관한 것이며, 다른 어떠한 재료에도 관한 것이 아니었다. 이상과 같은 합금의 잠재적인 응용 분야 및 이들이 사용 중에 부닥치게 되는 환경은 혹독한 납산 축전지의 산성 분위기와는 완전히 다르다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따르면, 특정한 결정립계의 백분율을 실질적으로 증가시키도록 처리되고, 따라서 납 또는 납 합금의 내크립성 및 입간 내부식성과 입간 내균열성 중의 최소한 하나가 증가되는 납 또는 납 합금이 제공되며, 여기에서 납 또는 납 합금은 실질적인 양, 바람직하게는 10 %를 초과하여 납 합금을 냉간 가공하거나 변형하는 단계와, 이어서 특정한 결정립계의 농도가 실질적으로 증가하도록 재결정화에 영향을 미치기에 충분한 시간과 온도에 걸쳐서 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 최소한 하나의 처리 주기로 가공된다.

본원의 명세서에 있어서, 특허 청구 범위를 포함하여, 납이라 함은 순수 납 또는 납 합금 중의 하나를 의미하며, 냉간 가공이라 함은 압연, 압출 등과 같은 주위 온도 또는 실온에서 행해지는 임의의 성형 공정을 가리키며, 변형 수단이라 함은 압축 또는 신장 소성 변형(예를 들면, 팽창) 중의 하나를 의미하며, 납 함금이라 함은 하나 또는 그 이상의 특정한 합금화 원소를 포함하고 있는 합금을 지칭한다.

바람직하게는, 납 합금을 냉간 가공하거나 변형하고 어닐링하여 납 합금을 재결정화하는 단계는 다수회 실시한다. 재결정화 단계 중에서의 과도한 변형은 본 공정에 부정적인 효과를 가할 수도 있다. 그러나 본 발명자는 납 합금에 대해서는 다른 금속과는 달리 최소한 일부 합금에 대해서는 단일 단계의 냉간 가공 또는 변형 및 어닐링으로 소정 농도의 특정 결정립계를 획득할 수 있다는 사실을 알아냈다.

납 합금은 주석, 바륨, 칼슘, 셀렌, 비스무트, 은, 철, 비소, 구리 및 아연을 포함하는 그룹으로부터 선택된 최소한 하나의 합금화 원소를 포함하지만, 두 개 또는 그 이상의 합금화 원소가 합금에는 포함될 수도 있다. 합금화 원소는 납 중에 용해될 필요는 없다. 실질적인 합금에 있어서, 납 합금은 냉간 가공 단계에서 대략 10 % - 80 % 만큼 두께가 감소하거나 변형되는 것이 바람직하며, 이 납 합금을 이후에 어닐링 단계에서, 10 초 내지 10 분에 걸쳐서 150 도 내지 280 도의 범위에서 재결정화가 발생하기에 충분한 온도와 시간으로 재결정화하고, 그 후에 냉각하지 않고도 주변 온도까지 공냉시킨다. 명백한 것은, 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. 순수 납 및 많은 납 합금에 대해서, 처리된 납에 있어서 특정 결정립계의 백분율은 전체 결정립계의 최소한 60 % 이상으로 증가되어 있다는 것을 알 수 있었다.

본 발명의 다른 측면에 따르면, 납 또는 납 합금은 이어서 납산 축전지용의 부품, 예를 들어 전극으로 가공된다. 납 또는 납 합금을, 먼저, 본 발명에 따라서 처리하는 것이 바람직하며, 이 처리는 모든 납에 대해서 똑같이 적용된다. 균일성의 정도는 예를 들면, 스탬핑, 압출, 압연, 팽창, 단련 등과 같은 납 합금을 냉간 가공하거나 변형하는 방법 및 부품의 기하학적인 형상에 달려 있다.

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 납산 축전지의 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 납이 크립 비율을 비교하여 도시한 그래프.

도 4a는 오리엔테이션 이미징 마이크로스코피(Orientation Imaging Microscopy)로 획득한 주조된 순수 납에 있어서의 특정 결정립계의 특성 분포를 나타낸 맵(map).

도 4b는 오리엔테이션 이미징 마이크로스코피로 획득한 본 발명의 방법에 따라서 처리된 순수 납에 있어서의 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 6은 대조구의 그리드와 비교하여, 본 발명의 방법에 의해서 제조된 다양한 납 합금 조성으로 구성된 그리드에 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.

실시예

본 발명은 축전지의 산성 분위기에서 우수한 내크립 변형(성장)성과 입간 내부식성 및 내균열성을 제공하는, 납산 축전지에 있어서 양극으로 사용하기 위한 납 및 납 합금을 처리하는 방법에 관한 것이다.

도 1을 참조하면, 종래 기술의 납산 축전지는 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 납산 축전지에 있어서 신뢰성은 증명되어 있지만, 이들은 제품 수명과 에너지 밀도가 제한되어 있었다. 제한된 제품 수명은 계속적인 충전-방전 주기로 인한 전극의 크립(성장), 부식 및 균열이 원인이다.

상업적으로 제조된 납산 축전지 부품은 일반적으로 처음에 주조된 납 또는 납 합금으로 형성한다. 주조된 잉곳 또는 스트립을 쉬트로 압연하고 이후에 납 합금 쉬트를 절단하고, 변형하여 그리드를 형성하는데 냉간 가공이 자주 사용되지만, 종래 기술의 납산 축전지 부품에 있어서 완전한 재결정화 처리는 아직 사용되지 않았다. 주조되거나 단조 가공된 납 기반의 납산 축전지 부품에 있어서 특정한 또는 일치 위치의 격자(CSL: coincident site lattice)의 결정립계는 일반적으로 20 % 이하이며, 대부분은 14 % 내지 17 % 사이이다. 또한, 본 출원인이 알고 있는 한 어떠한 사람도 특정한 결정립계 부분에 대해서는 중요도를 부여하지 않았다. 종래 기술의 주조된 상태로 및 단조 가공 처리된 납 기반의 양극은 입간 부식, 균열 및 크립 변형(성장)을 일으킬 가능성이 높았다.

본 발명에 있어서, 축전지의 납 합금의 양극 부품은 특정한 결정립계의 백분율이 50 %를 초과하는 금속 공학적인 미세구조를 구비하고 있다. 특정한 결정립계는 결정학적으로,

수학식 1

$$Dq \leq 15° \sum^{-1/2}$$

(D. G. 브랜든(Brandon)의 Acta. Metallurgica. Vol 14, 페이지 1479, 1966)의 범위 내에 들어가고, 특정한 일치 위치의 격자의 방향 어긋남은 Σ≤29일 때이다. 본 명세서에서는, 특허 청구 범위를 포함하여, 특정한 결정립계라는 말은 Σ≤29이고 수학식 1을 만족하는 결정립계를 지칭하는 말이다.

본 발명의 방법은 납 기반의 양극 부품을 처리하여 특정한 결정립계의 농도를 최래도 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 50 %이상인 납 기반의 양극 부품이 내크립 변형성과 입간 내부식성을 현저하게 개선시킨다는 사실을 알 수 있었다. 그 결과, 결정립계 가공법에 의한 납 기반의 양극 부품을 구비한 납산 축전지는 (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), 샌 프란시스코 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 납산 축전지의 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 납산 축전지를 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, Σ≤29인)의 빈도의 영향을 정량적으로 평가함에 있어서, 양극 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 경우에 삼중 교차부에서 진행하게 된다. 균열이 발생할 가능성(P)은,

수학식 2

$$P = f_{sp}^{2} + 2[f_{0} f_{sp}(1-f_{sp})]$$

에 의해서 주어지며, 여기에서, f_0는 응력이 가해진 축에 불리하게 지향된, 재료 내의 계면의 분율(f_0는 결정의 형상에 강하게 의존하며, 종래의 등축 재료에 대해서 1/3의 값을 가짐에 주의)이며, f_{sp}는 내재적인 내균열성을 가진 특정 계면의 분율이다. 시작 표면으로부터 길이(L) 내에 있는 균열이 시작될 확률(c)은,

수학식 3

$$(1-c) = (1-P)^{2L/d}$$

에 의해서 주어지며, 여기에서, d는 평균 결정 크기이다. 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 양(陽)의 납산 전극의 완전성에 손상을 입을 수도 있다. 매트릭스로부터 방출되는 임의의 결정에 대해서,모든경계의 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,

수학식 4

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

에 의해서 주어진다.

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.

납산 축전지의 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

$$D_{crit} = \frac{d*\ln(1-x)*C}{K*\ln(1-P)}$$

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 납산 축전지의 통상적인 성능으로부터 추정되는 값이다. 예를 들어, 통상적인 SLI 양극에 대한 몇 가지의 실험실 테스트에 있어서, 충전/방전 주기 수명(C)은 대략 200이며, 대략 1 mm의 평균 단면과, 50 ㎛의 평균 결정 크기와, 대략 15 %의 특정한 결정립계(fsp)로 구성되는 미세 구조를 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. 자동차 및 혹독한 주기의 납산 축전지의 그리드에서 사용되는 재결정화된 납 및 납 합금의 소정의 결정 크기는 75 ㎛ 이하이며, 바람직하게는 50 ㎛이다.

도 2는 통상적인 결정 크기(d)가 50 ㎛인 재료에 대해 수학식 5로부터 계산된 것과 같은 특정 결정립계의 함량에서의 증가로부터 납산 축전지의 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 mm의 종래 기술의 SLI 양극에서는, 통상적으로 관찰되는 개수(즉, 15 %)로부터 50 %까지 특정한 결정립계의 개수를 증가시키면 주기 수명에 있어서 대략 네 배의 개선을 기재할 수 있게 된다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 이와 같은 성능에서의 개선은 0.2 mm와 같은 최소 치수의 그리드를 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 한편으로는 SLI 축전지에서 현행 성능을 유지할 수 있게 된다. 이와 같은 양극 그리드의 두께의 감소는 납산 축전지의 크기와 중량을 현저하게 감소시킬 수 있거나(1 mm의 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 금속의 결정 구조학적인 구조를 변경시키는 것에 의해서 금속에서의균열 전파와 변형(크립)에 대한 저항력이 증가된다. 이는 조성을 변화시키고, 결정 내의 미세 구성 요소들의 크기와 조직을 바꾸는, 석출 또는 시효 경화 등에 의해 납산 축전지의 부품을 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 압 합금에 대해서, 50 % 이상의 특정한 결정립계의 농도 또는 분율을 단지 한 번의 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.

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 0.5 Tm 이상에서 발생하게 된다. 여기에서 Tm은 켈빈(Kelvin)으로 나타낸 금속의 절대 융점 온도이다. 순수한 납에 대해서, 재결정화는 주변 온도에서 발생한다는 것은 공지되어 있다. 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 10 % 내지 70 % 사이의 범위에 있는 유도 변형과, 10 초 내지 15 분간의 범위 내에서의 어닐링 시간에 적절한 섭씨 150 도 내지 섭씨 280 도의 범위 내의 온도에서의 재결정화를 포함하는 하나 또는 그 이상의 주기에서 생성된다.

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, Ba 및 Ra가 포함된다. Y 원소에는 다른 일반적인 납 합금화 요소를 포함하며, 여기에는 Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, As 및 Bi가 포함된다.

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

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

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.

<< 제 1 실시예>>

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 15 분간 섭씨 160 도에서 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.

납산 축전지에 있어서 양극의 성장과 직접적으로 관련된 변형에 대한 표본의 저항성을 측정하기 위해서, 표준 ASTM E139 크립 테스트를 수행하였다. 실온에서 수 시간의 기간에 걸쳐서 4.8 MPa로 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 1150 %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 것

이며, 또한, 본 발명의 신규성을 뒷받침한다는 것이다.

< < 제 2 실시예> >

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-0.7wt%Sn 합금(종류 II)을 각각 두께에 있어서 40 % 감소시키는 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10 분간 섭씨 270 도에서 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 17 %로부터 증가되어, 상술한 방법에 의해서 처리된 재료에 있어서 51 %까지 증가하였다.

Pb-0.065wt%Ca-0.7wt%Snj0.03wt%Ag 합금(종류 II)을 각각 두께에 있어서 40 % 감소시키는 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10 분간 섭씨 250 도에서 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 10 %로부터 증가되어, 상술한 방법에 의해서 처리된 재료에 있어서 70 %까지 증가하였다.

Pb-0.073wt%Ca-1.4wt%Sn 합금(종류 II)을 각각 두께에 있어서 40 % 감소시키는 냉간 압연하는 단계와, 대기 중에서 10 분간 섭씨 250 도에서 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 mm의 그리드를 형성하여 산업계의 표준 테스트로 평가하였다. 부식 테스트는 섭씨 70 도의 비중 1.27인 황산 용액에서 정전 편극법으로 수행하고, 20 일 동안 200 mV의 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. 양(陽)의 그리드는 섭씨 70 도이고 비중이 1.27인 황산 용액에서 35 일간 일당 두 번의 주기 비율로 1.75 V 및 2.7 V 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 디지털 방식으로 주사(scan)하여 확인하였다.

처리된 종류 II 합금(GBE)의 성능을 이들의 종래 기술에 따른 대응하는 주조된 합금과 비교하여 도 6에 요약하였다. 본 도면에서 백분율로 나타낸 것은, 대조구의 그리드와 비교한 그리드의 성능에서의 개선을 백분율로 나타낸 것이다. 모든 경우에 있어서, 본 발명에 따라서 처리된 합금이 이들의 대응하는 합금에 비해서 부식과 성장률이 현저하게 감소되었음을 나타내고 있다.

< < 제 3 실시예> >

종류 I 합금의 대표로서 Pb-0.03wt%Ca-0.7wt.%Sn 0.06wt%Ag 합금을, 시판되는 로터리 정형 주조 공정을 사용하여 제조하였다. 두께 0.86 - 0.89 mm의 주조된 스트립을 이후의 대략 20 %의 냉간 인장 변형(실온)과 5 분간 섭씨 250 도의 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 mm의 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 제 2 실시예에서 설명된 바와 같이 20 일 동안 섭씨 75 도의 더 높은 온도에서 주기 테스트를 통해서 평가하였다. 결과는 도 7에 요약되어 있으며, 동도에 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.

[표 1]

특정 결정립계의 상대적인 백분율

Σ	순수 납	
주조된 상태	GBE	
1	2.1	8.9
3	11.4	40.4
5	0.6	2.6
7	0.2	0.3
9	1.7	9.9
11	0.1	0.5
13	-	0.2
15	-	0.2
17	-	0.2
19	-	0.2
21	-	0.1
23	-	0.1
25	0.2	0.1
27	0.2	1
29	-	0.4
무작위 (Σ > 29)	83.5	35.3
특 정 (Σ≤29)	16.5	64.7

상술한 바와 같이 설명된 본 발명에 대해서, 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 특정한 변형 및 개조가 명백할 것이다. 본 발명은 첨부된 특허 청구 범위의 범위 내에 들어가는 이와 같은 변형 및 개조를 모두 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(i) 내크립성, (ii) 입간 내균열성 및 (iii) 입간 내부식성 중의 최소한 하나를 최적화하기 위한 공정에 의해서 처리되는 재결정화된 납 또는 납 합금으로 구성되는 납산 축전지의 양극에 있어서,

상기 공정은 대략 10 - 80 %의 양 만큼 납 또는 납 합금을 최소한 한 주기로 냉간 가공 또는 변형하는 단계와,

이어서 납 또는 납 합금을 재결정화 하고 특정 결정립계의 농도가 실질적으로 증가하도록 10 초 내지 20 분의 범위 이내의 기간에 걸쳐서 150 - 280 도의 범위 내의 온도에서 납 또는 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 납 합금은 0.5 내지 5 wt% 범위의 누적 농도로 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi와, 0.05 wt% 이하의 누적 농도로 원소 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra로 이루어지는 그룹으로부터 선택되어진 합금 원소를 포함하며,

상기 납 합금은 10 내지 40 %의 범위 내의 양 만큼 최소한 한 주기로 냉간 가공 또는 변형되며, 이어서 10 초 내지 20 분의 기간에 걸쳐서 200 - 280 도의 범위 내의 온도에서 어닐링되는 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 납 합금은 0.5 내지 5 wt% 범위의 누적 농도로 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi와, 0.05 wt% 이상의 누적 농도로 원소 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra로 이루어지는 그룹으로부터 선택되어진 합금 원소를 포함하며,

상기 납 합금은 대략 40 - 80 %의 범위 내의 양 만큼 최소한 두 개 주기로 냉간 가공 또는 변형되며, 이어서 10 초 내지 20 분의 기간에 걸쳐서 200 - 280 도의 범위 내의 온도에서 어닐링되는 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 특정 결정립계의 백분율은 전체 결정립계의 최소한 50 %인 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입자 크기는 100 마이크론 이하인 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 입자 크기는 50 마이크론 이하인 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 전극의 최소 치수(Dcrit)는,

$D_{crit} = \frac{d * \ln(1-x) * C}{K * \ln(1-P)}$ 의 수학식에 따라서 결정되며,

여기에서 C는 축전지의 수명에 걸친 소정의 충전-방전 주기,

d는 밀리미터 단위의 평균 입자 크기,

X는 통계적인 확실성을 나타내며,

P는, 입간 균열 또는 부식의 제어에 기초하여, 각각 $P = f^2_{sp} + 0.66f_{sp}(1 - f_{sp})$, 또는 $(1 - P) = (1 - f_{sp})^3(1 - f^3_{sp})$ 중의 하나로 정해지며, 여기에서 fsp는 전극의 미세 구조에 있어서 특정 결정립계의 분율을 나타내며,

K는 납산 축전지의 통상적인 수명 주기에 따르는 상수로 각각 입간 균열 및 입간 부식 과정에 대해서 대략 400 주기 및 50 주기의 값을 취하는 상수인 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 납 또는 납 합금의 결정학적인 미세 구조는 실질적으로 무작위적인 것을 특징으로 하는 납산 축전지의 양극.

청구항 9.

(i) 내크립성, (ii) 입간 내균열성 및 (iii) 입간 내부식성 중의 최소한 하나의 특성을 최적화하기 위해 납 또는 납 합금을 처리하는 방법에 있어서,

대략 10 - 80 퍼센트 범위 내의 양 만큼 최소한 하나의 주기에 상기 납 또는 납 합금을 냉간 가공하거나 변형하는 단계와,

10 초 내지 20 분의 기간에 걸쳐서 150 내지 280 도의 범위의 온도에서 냉간 가공되거나 변형된 납 또는 납 합금을 어닐링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 납 또는 납 합금을 처리하는 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 납 합금은 0.5 내지 5 wt% 범위의 누적 농도로 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi와, 0.05 wt% 이하의 누적 농도로 원소 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra로 이루어지는 그룹으로부터 선택되어진 합금 원소를 포함하며, 상기 납 합금은 10 내지 40 %의 범위 내의 양 만큼 최소한 한 주기로 냉간 가공 또는 변형되며, 이어서 10 초 내지 20 분의 기간에 걸쳐서 200 - 280 도의 범위 내의 온도에서 어닐링되는 것을 특징으로 하는 납 또는 납 합금을 처리하는 방법.

청구항 11.

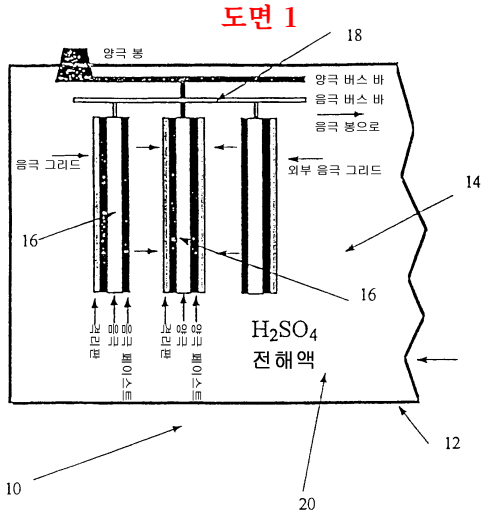
제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 납 합금은 0.5 내지 5 wt% 범위의 누적 농도로 Ag, Sn, Cu, Zn, As 및 Bi와, 0.05 wt% 이상의 누적 농도로 원소 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra로 이루어지는 그룹으로부터 선택되어진 합금 원소를 포함하며,

상기 납 합금은 대략 40 - 80 %의 범위 내의 양 만큼 최소한 두 개 주기로 냉간 가공 또는 변형되며,

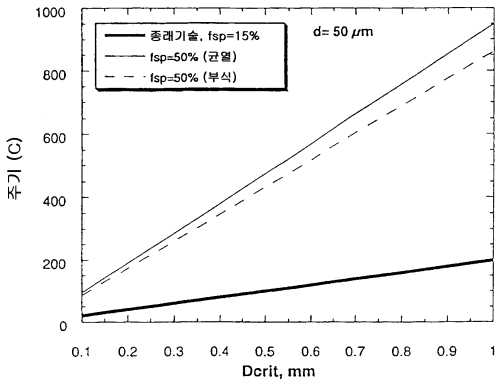
이어서 10 초 내지 20 분의 기간에 걸쳐서 200 - 280 도의 범위 내의 온도에서 어닐링되는 것을 특징으로 하는 납 또는 납 합금을 처리하는 방법.

도면

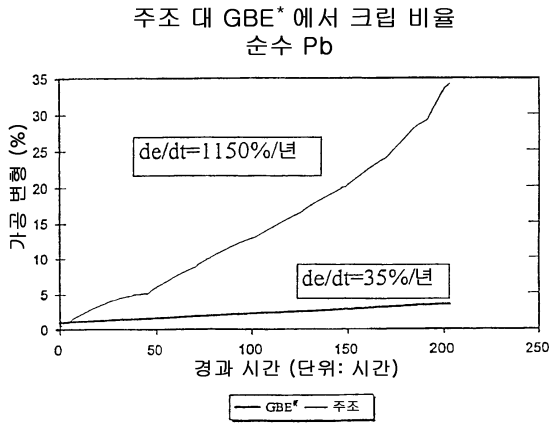
도면 1


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

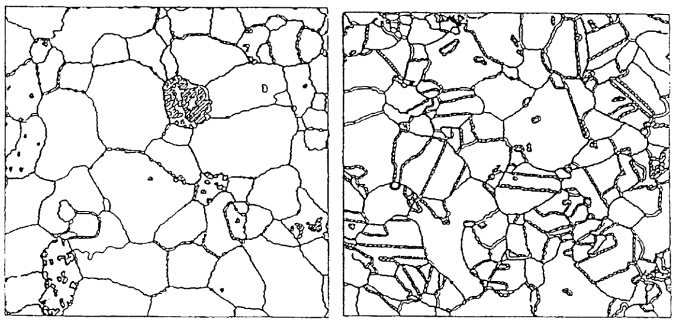
도면 2


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

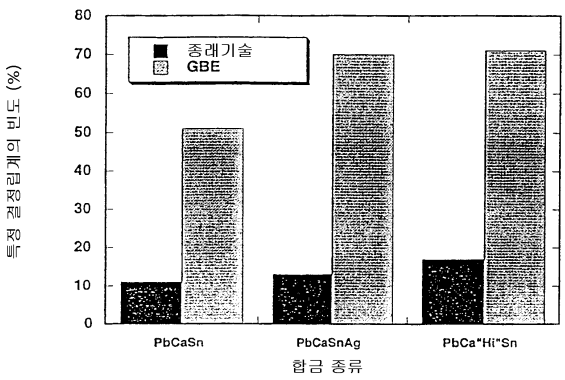
도면 3


주조 대 GBE* 에서 크립 비율
순수 Pb
가공 변형 (%)
de/dt=1150%/년
de/dt=35%/년
경과 시간 (단위: 시간)
GBE*
주조

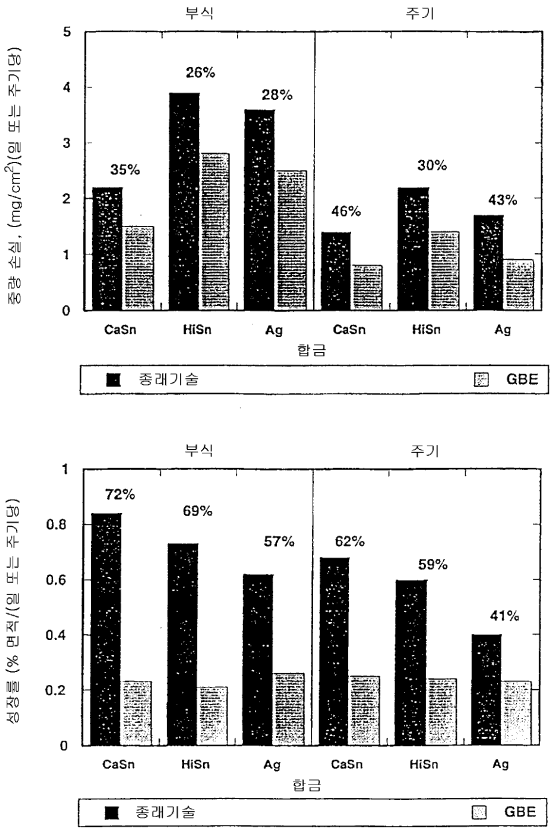
도면 4


(a)
(b)

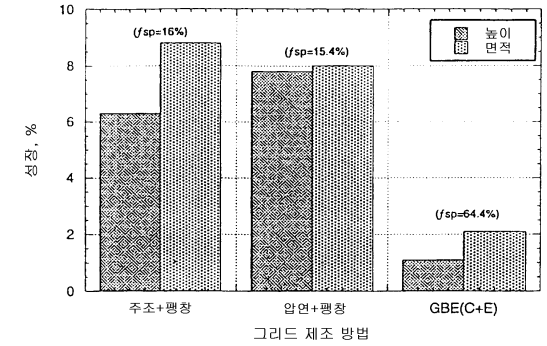
도면 5

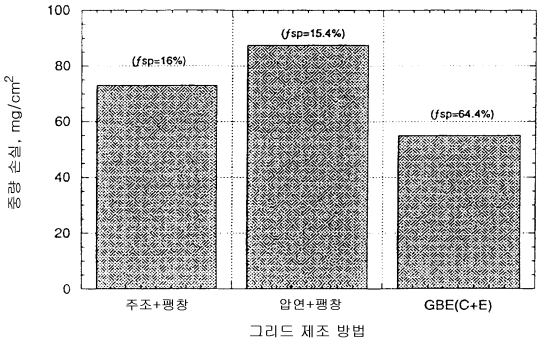

특정 결정립계의 빈도 (%)
종래기술
GBE
PbCaSn
PbCaSnAg
PbCa*Hi*Sn
합금 종류

도면 6


부식
주기
중량 손실, (mg/cm²)(일 또는 주기당)
5
4
3
2
1
0
35%
26%
28%
46%
30%
43%
CaSn
HiSn
Ag
CaSn
HiSn
Ag
합금
종래기술
GBE
부식
주기
성장률 (% 면적/(일 또는 주기당)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
72%
69%
57%
62%
59%
41%
CaSn
HiSn
Ag
CaSn
HiSn
Ag
합금
종래기술
GBE

도면 7


10
8
6
4
2
0
성장, %
(fsp=16%)
(fsp=15.4%)
(fsp=64.4%)
높이
면적
주조+팽창
압연+팽창
GBE(C+E)
그리드 제조 방법


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