

연축전지 양극기판의 기계적 특성비교 분석 및 비파괴평가기법의 적용

김희중* · 이민래** · 이준현†
(2002년 2월 18일 접수, 2002년 5월 4일 심사완료)

Material Evaluation of Lead Die-Casted Positive Grid for Battery Using Nondestructive Evaluation Technique

Hee-Jung Kim, Min-Rae Lee and Joon-Hyun Lee

Key Words: Nondestructive Evaluation(비파괴평가), Positive Grid(양극기판), Die Casting(다이캐스팅), Gravity Casting(중력주조), C-SCAN(C-스캔), Ultrasonic Measurement(초음파측정)

Abstract

It is well recognized that improving capacity of positive grid in battery is one of key factors for controlling the expected long life-time of Battery Energy Storage System(B.E.S.S). Thus it is really important to characterized material properties of positive grid which are mainly affected by fabrication process. In this study, two kinds of positive grids, which were fabricated by gravity casting and die-casting technique were used. Micro-structural observation and tensile test were conducted to investigate the effect of fabrication process of positive grid. Ultrasonic measurement based on pulse-echo method and ultrasonic C-scan technique also performed to correlate ultrasonic velocity with porosity ratio in positive grid. It was found that the porosity ratio of grid fabricated by gravity casting technique increased significantly compared to the grid fabricated by die-casting technique. It was also shown that ultrasonic technique is effective to evaluate the porosity ratio in positive grid.

1. 서론

전력저장시스템 BESS⁽¹⁾(Battery energy storage system)용 밀폐형 연축전지는 납합금을 이용한 기판⁽²⁾ 주조기술이 핵심이라 할 수 있다. 연축전지에 있어서 기판의 역할은 전지내 화학적 반응을 전기적 반응으로 연결하여 주는 중요한 역할을 하기 때문에 전지의 기판에 문제가 있으면 이는 전지의 수명 및 성능에 치명적인 영향을 미친다.

지금까지의 연축전지 기판은 크게 중력주조 방식과 다이캐스팅 압력주조 방식에 의해 이루어져 왔으나 최근에는 주조품질이 뛰어난 압력주조 방식을 많이 채택하고 있다. 그러나 현재까지 이들

두 주조방법에 의해 만들어진 기판의 품질 특성과 관련된 정량적인 자료는 거의 보고되지 않고 있으며 대부분 경험적인 방법에 의해 사용하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이들 두 주조 방식에 대한 정확한 차이점을 주조 품질특성 관점에서 정량적으로 검토하여 납합금 기판제작에 대한 다이캐스팅 주조 기술의 적용 및 이들의 기본적 문제점들을 해결하고자 한다.

한편, 양극 기판⁽³⁾(positive grid)의 경우 중력 주조 및 압력 주조 등에 의해 생산 되어지고있기 때문에 주조 방식의 변화에 따른 재료 특성을 명확히 하여야할 필요가 있다. 그러나 기판은 내부가 납이라는 특이한 재료로 되어 있어 그 재료의 특성상 종래의 방사선 투과 검사 방법들과 같은 비파괴적 방법의 적용은 많은 제약을 받기 때문에 새로운 비파괴검사 방법의 개발이 필요하다. 이를 위하여 본 연구에서는 초음파를 이용하여 재료 내부의 특성 변화에 따른 초음파 속도 및

* (주) 세방전지

** 회원, 부산대학교 대학원

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부

E-mail : johlee@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-2430 FAX : (051)512-9835

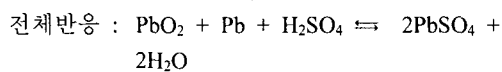
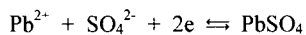
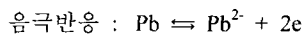
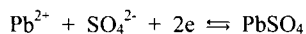
감쇠특성을 규명하고 특히 재료 내부의 기공률^(4,5)과 재료의 초음파 속도, 탄성계수와와의 상관 관계를 확립함으로써 주조물의 상태 및 노화 정도를 파악할 수 있는 가능성을 검토하고자 하였다. 또한 중력 주조식 및 압력 주조식에 의한 재료의 조직 특성 및 기계적 특성을 평가하여 주조 방식의 변화에 따른 재료 특성을 평가하고자 하였다.

2. 이론

2.1 밀폐형 연축전지의 기본이론

밀폐형 연축전지(Valve Regulated Lead Acid battery. 이하 VRLA 전지라 칭함)⁽⁶⁾는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 기존의 개방형 연축전지(Flooded type)의 구조와는 달리 전해액을 흡수하는 격리판(separator)을 사용한 AGM Type 전지(Absorbent glass mat separator를 사용한 전지)와 전해액을 겔상의 고형화 형태로 만들어 전해액이 누액되는 현상을 방지하고 산소재결합(Oxygen recombination)원리를 이용하여 과충전시 양극에서 발생하는 산소를 음극에서 발생하는 수소와 재결합시켜 다시 물로 환원시킴으로서 전해액의 손실을 최소화 시켜 사용중 정제수의 보충이 필요 없는 무보수(Maintenance free) GEL TYPE 전지를 말한다.

연축전지를 밀폐화하기 위해서는 내부에서 발생하는 기체를 전지 내부에서 다시 소모시킴으로써, 내부 압력의 상승 및 이로 인한 전해액 고갈을 막을 수 있어야 한다. 연축전지는 충전시 양극에서 황산납이 이산화납(Porous PbO₂)으로 산화되고, 음극에서는 황산납이 해면상의 납으로 환원된다. 또한 방전(Discharge)시 양극에서는 이산화납이 환원(Reduction)되고 음극에서는 금속납이 산화되어 두 전극 모두 황산납(PbSO₄)을 생성하게 된다. 이를 일반적인 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



이러한 충전 과정이 진행됨에 따라 음극에서 더

이상의 납으로 환원될 황산납이 존재하지 않게 되고 결국은 전해액이 전기 분해되어 수소가 발생하게 된다. 또한 양극에서는 충전이 상당히 진행됨에 따라 산소가 발생되며, 충전이 완료될 시점에서는 산소만이 발생되게 된다. 이렇게 발생하는 산소와 수소는 전지 내부 압력의 증가를 야기하며, 이 기체를 외부로 내보내야 하는데 이는 전해액 감소의 원인이 된다. 따라서 밀폐전지는 산소재결합(Oxygen recombination)원리를 이용 수소와 산소의 재결합 반응을 전지내에서 일으킴으로 전해액 감소를 억제시키며 결국 수명을 증대시킬 수 있다.

2.2 초음파를 이용한 기판(Grid)의 특성평가

BESS용 전지기판의 경우 Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 그 기하학적 형상이 각기 다르며 또 그 크기도 각 부위에 따라 다르기 때문에 종래의 파괴 시험 등에 의한 방법으로 재료특성을 평가하기에는 많이 제약점이 따르고 있다.

따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 초음파 펄스 에코 방법 등의 비파괴적 기술⁽⁷⁻⁹⁾을 이용하여 압력 주조 및 중력 주조 방식에 의하여 주조된 기판의 재료 특성을 평가하고자하였다.

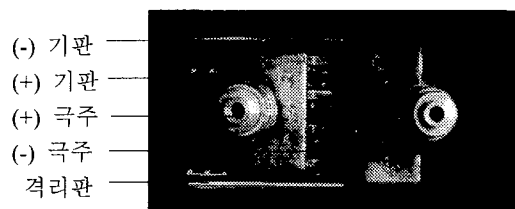


Fig. 1 Assembly of positive and negative grid

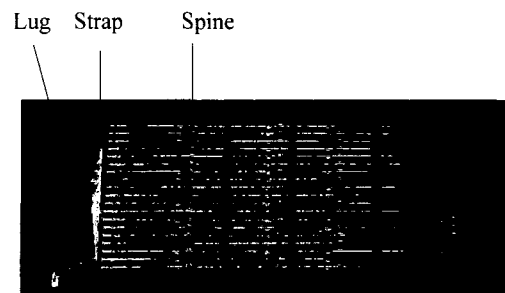


Fig. 2 Parts of positive grid

2.2.1 초음파 감쇠측정

일반적으로 재료에서 초음파 감쇠는 다음 식 (1)과 같은 지수함수로 주어진다.⁽¹⁰⁾

$$A = A_0 e^{-\alpha d} \tag{1}$$

여기서 A_0 는 송신 트랜스듀서에서 발생하는 초기 입사 종파의 진폭크기이고, A 는 거리 d 에서의 수신 종파의 진폭크기이다. α 는 감쇠계수 (attenuation coefficient)이며, d 는 시험편 내의 종파 전파거리를 나타낸다.

한편, 위의 식을 거리 d 에서의 전체 감쇠로 표시하면 다음 식 (2)와 같이 주어진다.

$$\alpha d = \ln \frac{A_0}{A} \tag{2}$$

윗 식으로부터 감쇠계수 α 는 dB단위로 다음 식 (3)으로부터 계산되어진다.

$$\alpha = \frac{20}{d} \log \frac{A_0}{A} \tag{3}$$

2.2.2 초음파 속도 및 탄성계수

일반적으로 주조 제품은 제조 공정이 복잡하고 각 공정의 정량적 제어가 어려워 동일한 공정에서 제조되는 제품들도 각각 미세조직과 기계적 성질들이 달라질 수 있다. 특히 앞에서 언급한 바와 같이 여러 가지 주조결함이 존재하는 경우 재료의 기계적 성질값에서도 측정치의 산란 (scatter)도가 증가하기 때문에 종래의 인장시험만으로 정확한 재료의 탄성계수를 평가하기에는 그 신뢰성에 다소 문제가 있다고 생각되어진다. 따라서 여기서는 초음파를 이용하여 비파괴적으로 재료의 탄성계수값을 측정하여 초음파 방법의 적용 가능성에 대하여 검토하였다.

일반적으로 고체에 대한 종파속도 C_L 및 Young률과의 관계⁽¹¹⁾는 다음 관계식과 같이 주어진다.

$$C_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}} \tag{4}$$

여기서, ν 는 재료의 푸아송비(납합금의 경우 $\nu = 0.45$: ASTM B29-55)이며, ρ 는 재료의 밀도를 나타낸다.

따라서 재료의 Young률 E 값은 재료의 푸와송비, 밀도 및 초음파 종파속도를 측정함으로써 계산되어진다

2.2.3 기공률

앞서 언급한 바와 같이 동일 납합금이라 할지라도 주조방식에 따라 주조결함 등으로 인한 내부 기공이 존재함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 재료 내부의 기공량과 초음파 종파속도와 의 관계를 나타내기 위하여 다음과 같은 식 (5)를 이용하여 기공량을 평가하였다.

$$\text{기공률(\%)} = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0}\right) \times 100 \tag{5}$$

여기서, ρ_1 은 측정 밀도값이며, ρ_0 는 표준 밀도값을 나타낸다.

3. 실험방법 및 내용

3.1 시험편

본 연구에서는 연축전지의 수명 및 성능 향상에 필수적인 기관의 주조 특성을 파악하기 위하여 주조 방식의 변화에 따른 재료 특성을 평가하였다. 즉 중력 주조식과 압력 주조식 기관을 수집하여 앞의 Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 기관의 세 부분(lug, strap, spine)에 대한 각 부위별 재료조직특성 및 인장 시험을 통한 기계적 특성과 초음파를 이용한 비파괴적 재료 특성평가를 실시하였다.

3.2 실험방법

Fig. 3은 초음파 속도 및 감쇠 측정을 위한 실험장치를 나타낸 그림으로서 초음파 송수신기 (PR35 Pulsar/Receiver 및 USD 10)에서 발생하는 초음파를 시험편 내부에 통과시킨 후 시험편 저면에서 반사되어 오는 반사에코를 초음파 송수신기에서 수신한 후 그 신호를 증폭하였다. 그리고 그 증폭된 신호를 오실로스코프(Lecroy 9310A)로 받아 시간영역 (Time domain)에서 초음파가 시험편을 통과, 반사되어 들어오는데 소요된 시간을 계산하여 종파속도를 측정하였다. 한편 본 연구에서 중력주조식 시험편과 압력주조식 시험편(러

그부) 두께는 3.0-5.8mm로 하여 종파속도를 측정하였는데, 보다 정확한 측정결과를 얻기 위해 각 시험편을 10회씩 측정하여 그 평균값을 구하였다. 탐촉자의 주파수는 2.25MHz사용하였으며, 압력주조와 중력주조에서 각 gain값을 35dB로 설정하였다.

Fig. 4는 본 실험의 인장시험의 전체적인 개요도를 나타낸 것으로서, 인장시험은 최대용량 10ton의 유압식 만능재료시험기인 INSTRON 8500을 사용하였으며, 하중은 1.25mm/s의 일정변형속도(constant extension rate)로 변위제어를 하였다. 한편, 인장시험편은 중력주조식 기판과 압력주조식 기판의 spine 시험편을 이용하였으며, 각 각 10개의 시험편에 대하여 실험을 수행하였다. spine의 직경은 3.2mm이며, 시험편의 길이는 620mm이다.

4. 실험결과 및 고찰

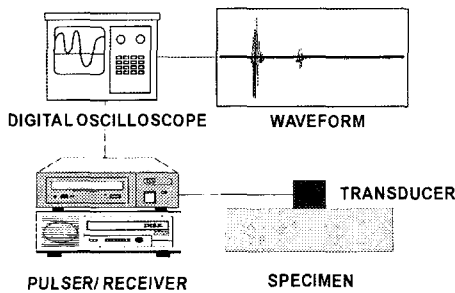


Fig. 3 Schematic diagram of measurement system of attenuation and L-wave velocity

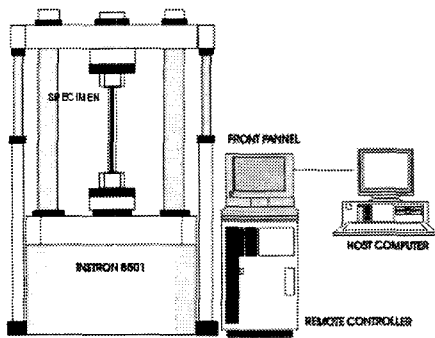


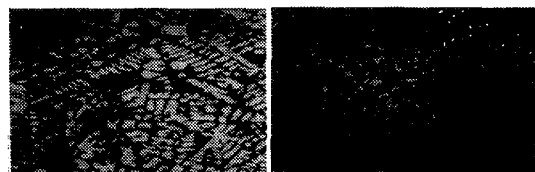
Fig. 4 Experimental set-up for tensile test

4.1 기판의 주조방식에 따른 재료조직 특성

BESS용 연축전지의 경우 종래의 일반전지와 달리 높은 효율이 요구된다. 따라서 주조방식에 의해 제조된 양극 기판의 상태가 좋지 못한 경우 재료의 기계적 특성 뿐 만 아니라 제반 전기적 특성 부분에도 심각한 영향을 미치므로 이를 양질의 기판의 공급을 위하여는 보다 체계적으로 재료의 미시적 관점에서 조직특성을 파악하여야 할 필요가 있다.

Fig. 5는 중력 주조 방식과 압력주조 방식에 의하여 제조된 각 기판에 대해 광학 현미경을 이용하여 조직특성을 관찰한 결과를 나타낸 것으로 Fig. 5(a)의 중력주조 기판의 경우, 압력주조에 의한 조직(Fig. 5(b))특성과는 달리 비교적 큰 결정립(grain)의 크기를 보여주고 있다. 반면에 압력주조의 경우 중력주조의 경우와 달리 결정립의 크기가 매우 작고 그 크기는 비교적 균일한 조직상태를 보여주고 있으며, 그 치밀도(densification)가 중력주조 방식보다 훨씬 향상되고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 6은 중력주조 및 압력주조 방식에 의해 제조된 기판으로부터 채취한 시험편의 주조 결합 특성을 광학 현미경을 이용하여 관찰한 결과로서 Fig. 6(a)의 중력주조 방식의 경우 재료내부에 다수의 기공이 각 위치에서 관찰되고 있으며 또 이들 기공들이 국부적으로 밀집하여 분포하고 그 크기도 40~100 μ m 범위의 다양한 크기를 가지고 있음을 알 수 있다.



(a) Gravity casting (b) Die-casting

Fig. 5 Micro-structures of grids



(a) Gravity casting (b) Die-casting

Fig. 6 Micro-defects of grids

한편, 압력주조 방식의 경우 Fig. 6(b)에서 보여 주는 바와 같이 재료 내부에 10 μ m 미만의 극소수의 기공이 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 압력주조 방식에 의해 제조된 기관의 경우가 중력주조 방식에 의한 조직특성보다 주조 결함을 크게 감소시킬 수 있으며 이는 결국 앞의 조직관찰결과에서 보여주는 조직의 치밀화와 직접적인 상관관계를 나타냄을 알 수 있다.

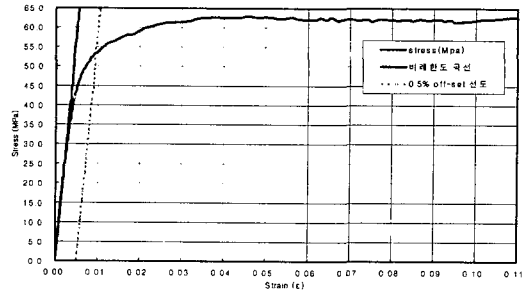
이와 같은 조직의 치밀도는 결국 재료의 강도 및 전기저항률에 직접적인 영향을 주기 때문에 본 조직결과에서는 압력주조 방식에 의한 기관의 제조가 중력주조 보다 훨씬 유리함을 제시하고 있다.

4.2 기관의 주조방식에 따른 재료강도 특성

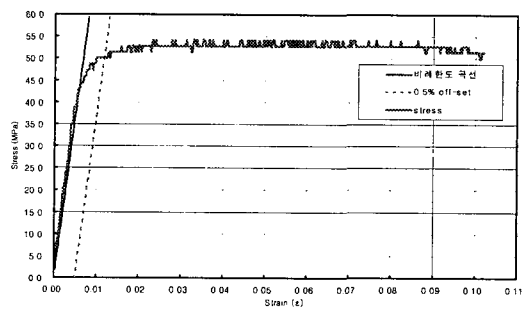
앞의 중력주조 및 압력주조 방식에 의해 제조된 기관의 조직특성에서 알 수 있는 바와 같이 두 주조방식에 의한 재료조직특성은 상당히 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이와 같은 주조방식의 변화에 따른 조직특성변화는 재료의 강도 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 여기서는 이들 두 주조방식의 변화에 따른 재료강도 특성을 spine 부분에서 채취한 시험편에 대한 인장시험으로부터 평가하였다.

Fig. 7(a)는 압력주조방식에 의해 제조된 신형 기관의 spine부위 응력변형률 곡선의 대표적인 예를 나타낸 것으로 그림에서 보여주는 바와 같이 spine부위에 재료거동은 변형률 0.4% 범위까지는 Hooke의 법칙에 따르는 탄성변형을 보인 후 점차적으로 소성변형을 하고 있음을 보여주고 있다. 응력변형률 곡선에서 측정되어지는 탄성계수 즉 Young률은 11.336 GPa의 값을 나타내며 또 항복강도는 53 MPa의 값을 가지고 있음을 보여주고 있다. 한편, Fig. 7(b)는 수명이 종료된 전지를 해체한 후 수집한 압력주조방식 구형기관의 spine부위 응력변형률 곡선으로 항복강도는 50 MPa의 값을 가지고, 중력 주조 방식에 의해 제조된 spine 부위 응력변형률 곡선의 그림인 Fig. 7(c)에서 항복강도는 47 MPa의 값을 나타낸다.

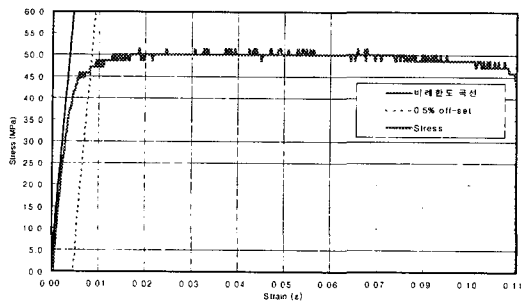
따라서 본 인장강도 시험의 결과 항복 강도의 크기는 신형 압력 주조 spine, 구형 압력 주조 spine, 중력 주조 spine의 순서로 나타나 신형 압력 주조 spine의 기계적 강도가 우수함을 알 수 있다.



(a) Die-casting (virgin)



(b) Die-casting (degradation)



(c) Gravity casting

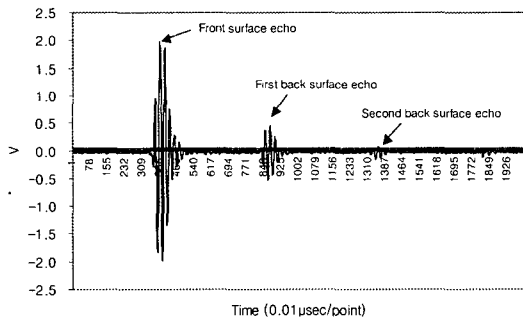
Fig. 7 Stress vs. strain curves obtained by tensile test

한편 Table 1은 기존 중력 주조 방식과 압력 주조 방식에 의해 제조된 기관의 인장시험시의 과단강도를 나타내고 있다. 즉 앞선 Fig. 7에서 보여준 기관의 응력-변형률 선도의 결과와 같이 중력 주조식 기관의 경우 신형 및 구형 압력주조 방식들에 의해 제조된 spine의 과단강도보다 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞의 Fig. 5, 6에서 보여준 재료내부의 조직 및 내부결함의 영향에 기여하는 것으로 결국 이와 같은 결함들의 존재는 기관의 효율 및 신뢰성을 저하시키는 역할을 하게 된다. 따라서 기관의 효율 및 신뢰성을 높이기 위해서는 재료의 조직 및 이와 관련된 기계

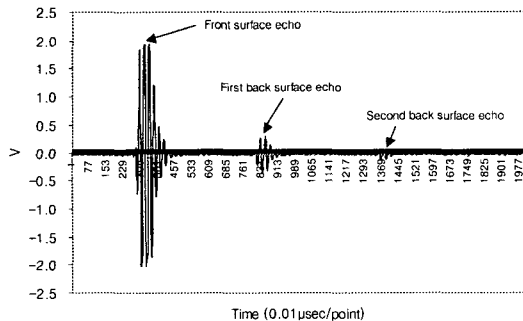
적 특성 관점에서의 보다 체계적인 연구가 필요하다. 즉 전지의 중량당 에너지 밀도를 향상시키기 위하여는 spine의 직경과 하중과의 상호관계를 정량화 할 필요가 있으며 또 이 결과로부터 spine의 직경 최적화를 수행할 수 있다고 생각되어진다.

Table 1 Comparison of tensile strengths of die-casting and gravity casting grids

No.	압력주조(Kgf)		중력주조(Kgf)
	신형	구형	
1	25.8	24.3	22.7
2	26.1	25.6	24.1
3	27.1	25.6	25.5
4	26.5	25.1	24.7
5	27.0	25.7	24.0
6	26.3	24.6	24.7
7	26.8	25.6	22.1
8	27.1	25.7	25.6
9	26.6	25.1	25.8
10	25.7	24.7	24.0



(a) Gravity casting



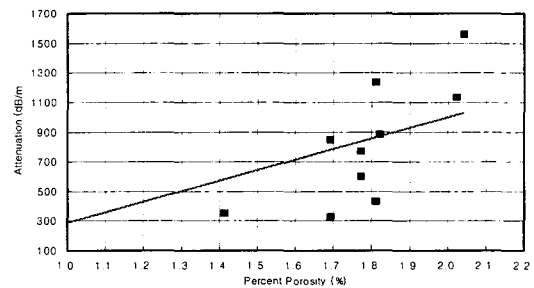
(b) Die-casting

Fig. 8 Waveforms obtained by a pulse-echo method

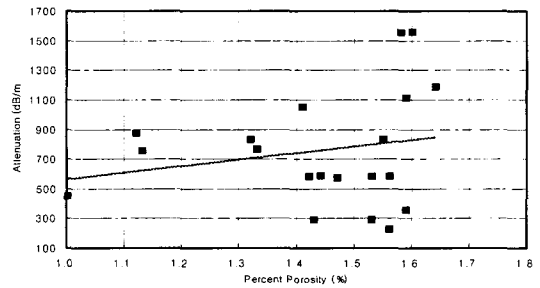
4.3 비파괴기법을 이용한 재료특성평가

본 연구에서는 중력주조 및 압력주조 방식에 의해 제조되는 기관내부의 기공률을 보다 정량적으로 초음파 속도 및 감쇠변화특성과의 상호 관계에 의해 평가, 예측하기 위하여 초음파 펄스-에코 방법에 의한 속도 및 감쇠측정을 실시하였다.

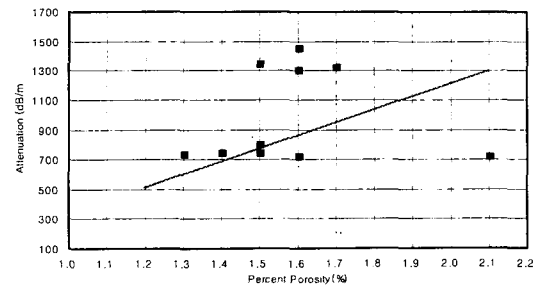
Fig. 8(a)는 중력 주조 방식에 의하여 제조된 Lug부의 초음파와 반사 에코 특성을 나타낸 것으로 그림에서 나타낸 바와 같이 초음파 반사에코는 먼저 Lug부의 상부표면에서 먼저 반사된 후 그 후의 저면에서 반사되는 제 1 저면에코 및 제 2 저면에코가 계속하여 뒤따르고 있다. 이와 유사한 에코특성은 Fig. 8(b)의 압력주조방식에 의해 제조된 lug부에서도 관찰되어진다.



(a) Die-casting (degradation)



(b) Die-casting (new)



(c) Gravity casting

Fig. 9 Relationship between attenuation and porosity

한편, 이들 반사 에코 특성으로부터 계산된 초음파 감쇠 및 속도 기공률에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이, 초음파 감쇠는 중력주조에 의해 제조된 Lug부위가 압력주조에 의하여 제조된 Lug부 보다 크게 관찰됨을 알 수 있다.

이는 중력주조방식 보다 압력주조방식에 의한 주조물의 밀도가 높은 것에 기인하는 것이다. 즉, 중력주조의 경우 조직이 치밀화 되어있는 압력주조 방식보다 밀도가 감소함에 따라서 초음파 감쇠는 상대적으로 증가하게 된다. 또한 압력주조방식의 경우 열화 기판의 감쇠 영향이 신형 압력주조 기판보다 크게 나타나는 것은 기판의 열화에 기인한 밀도 저하 때문인 것으로 판단된다.

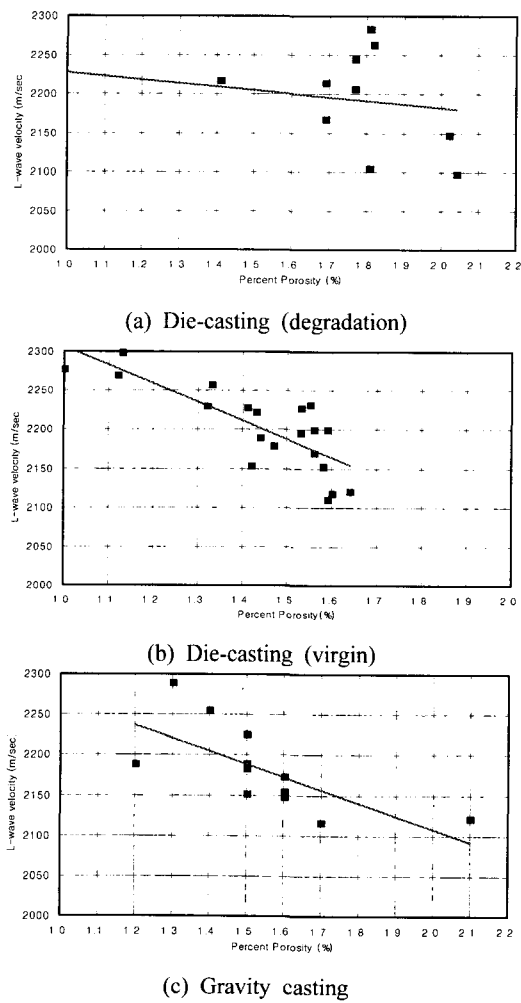


Fig. 10 Relationship between longitudinal wave velocity and porosity

Fig. 10은 초음파 펄스 에코법에 의한 속도 측정결과를 기공률에 대하여 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 측정값들에 대한 선형 추세선의 기울기는 (-)값을 가짐으로 기공률이 증가할수록 재료의 종파속도는 감소함을 알 수 있다.

즉, 초음파속도는 압력주조보다 중력주조에서 다소 낮게 나타나는데 이와 같은 주조방식의 변화에 따른 초음파 속도 및 감쇠변화특성은 Table 4에서 보여주는 바와 같이, 중력주조방식 보다 압력주조방식에 의한 주조물의 밀도가 높은 것에 기인하는 것으로 판단된다.

한편, Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이, 감쇠와 기공률과의 관계는 종파속도와 기공률과의 관계보다 편차가 심한 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 재료(납)의 특성을 파악하기 위해서는 감쇠에 대한 영향보다는 종파속도에 대한 분석을 통합이 바람직한 것으로 보인다.

본 연구에서 중력주조식 시험편과 압력주조식 시험편 두께는 3.0~5.8mm로 하여 종파속도를 측정하였는데, 보다 정확한 측정결과를 얻기 위해 각 시험편을 10회씩 측정하여 그 평균값을 구하였다.

Fig. 11은 각 주조방식에 의하여 제조된 시험편에 대하여 초음파법을 이용하여 얻어진 Young률 값들을 재료내의 기공률의 변화에 따라 나타낸 그림으로 기공률의 증가와 더불어 E_u 값이 전체적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다.

Table 2 Summary of measured results of porosity and L-wave velocity

구분	중력주조		압력주조			
	기공률 (%)	속도 (m/s)	신형		구형	
			기공률 (%)	속도 (m/s)	기공률 (%)	속도 (m/s)
1	1.4	2255	1.47	2180	2.04	2105
2	1.6	2152	1.32	2230	1.77	2245
3	1.5	2152	1.44	2190	1.81	2284
4	1.6	2174	1.42	2154	1.82	2264
5	1.5	2226	1.55	2232	1.41	2218
6	1.6	2149	1.60	2119	1.77	2207
7	1.7	2117	1.56	2170	0.72	2212
8	2.1	2122	1.00	2278	1.81	2105
9	1.6	2155	1.12	2270	2.02	2148
10	1.3	2290	1.59	2200	1.69	2168
11	1.5	2190	1.58	2153	1.69	2215
평균	1.5	2189	1.44	2202	1.69	2198

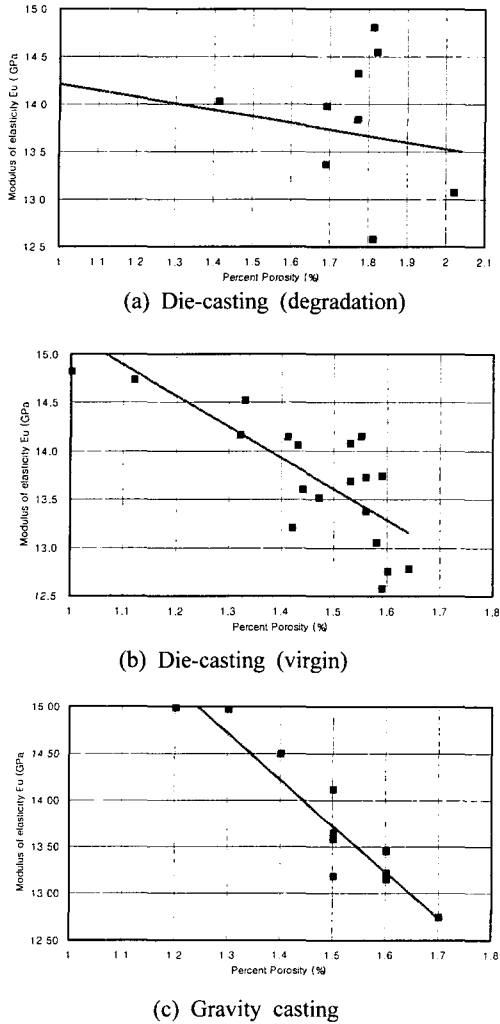


Fig. 11 Relationship between modulus of elasticity and porosity

Table 3 Result of modulus of elasticity and porosity for each specimen

구분	중력 주조물	압력 주조물	
		신형	구형
평균기공률 (%)	1.50	1.44	1.69
평균종파속도 (m/sec)	2,189	2,202	2,198
프와송비(v)	0.45	0.45	0.45
평균밀도(g/cc)	11.18	11.16	11.17
Young률(E_u)	13.646	13.784	13.746
Young률(E_T)	10.906	11.336	10.669

- * E_u : 종파속도 CL를 이용하여 계산한 값
- * E_T : 인장 실험을 이용하여 측정된 값

Fig. 11(a)는 압력주조방식에 의하여 제조된 구형 압력주조 시험편에 대한 탄성 계수 E_u 값과 기공률과의 관계를 나타낸 것으로 기공률의 증가에 따른 Young률 값의 감소 정도는 신행압력주조 방식에 의해 주조된 시험편보다(Fig. 11(b)) 중력주조 방식에 의해 주조된 시험편이 보다 더 현저함을 알 수 있으며 이는 앞의 Fig. 5, 6에서 보여준 이들 시험편의 조직관찰 결과에서 알 수 있는 바와 같이 중력주조방식에 의한 시험편의 경우 압력주조 방식에 의해 주조된 시험편보다 재료내의 결정립의 크기가 크며 재료내의 다수의 주조결함이 존재하기 때문인 것으로 생각되어진다. 한편 압력주조 방식에 의해 주조된 구형 시험편의 경우 기공률의 변화에 따른 E_u 값의 변화는 큰 산란을 보이고있으며 이는 압력주조 방식에 의해 주조된 구형 시험편의 경우 수명이 종료된 전지에서 채취한 시험편이기 때문에 재료내부의 열화가 국부적으로 심한 상태이기 때문에 이와 같은 E_u 값의 측정값에 대한 산란 정도가 큰 것으로 생각되어진다.

Table 3은 일정 기공률 값을 가지는 시험편에 대하여 재료의 Young률 값을 계산한 결과를 각 주조방식에 따라 나타낸 것이다. 이 측정 결과에서 보여주는 바와 같이 초음파를 이용하여 비파괴적으로 측정된 재료의 Young률 값 E_u 은 인장시험에 의해 구해진 측정치 E_T 보다 각 주조방식에 따른 시험편 모두 다소 높게 나타나고있으며 일반적으로 문헌에서 소개되고있는 문헌값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 이와 같은 초음파에 의한 측정값과 인장시험에 의하여 구해진 측정값과의 차이는 다음과 같은 몇 가지 이유에서라고 생각되어진다.

(i) 일반적으로 인장시험에 의한 납의 Young률 값은 동일한 재료에 대하여 시험 횟수에 따라 측정치의 산란도가 클 것으로 생각되어지나 본 연구에 있어서는 동일한 조건하에서 시험횟수가 적어 초음파 측정값과 비교하기에는 신뢰도가 떨어진다.

(ii) 초음파 방법에 의한 Young률 측정은 시험재료가 등방성이라는 가정하에서 계산된 값으로 실제 납합금의 경우 다소의 이방성 효과가 존재

할 것으로 여겨지기 때문에 이에 다른 측정치의 편차값이 발생된 것으로 생각되어진다. 그러나 본 연구 결과에서 보여주는 바와 같이 초음파 방법에 의해 구해진 Young률 값이 일반적으로 보고되고있는 값들과 거의 일치하는 것을 고려하면 앞의 (i)번 이유에 의한 측정값의 차이가 더욱더 클 것으로 생각되어지며 따라서 앞으로 보다 많은 시험편에 대한 인장시험 결과로부터 E_r 값을 측정하여 비교 검토해 볼 필요가 있는 것으로 생각되어진다.

5. 결론

본 연구에서는 BESS용 연축전지 기판에 대하여 구조방식의 변화에 따른 재료 특성을 조직 관찰 및 인장시험, 초음파를 이용한 비파괴적 기법 등을 이용한 연구수행으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

재료의 조직 및 인장 시험결과 압력식 구조물은 중력식 구조물에 비해 그 조직이 월등히 치밀하며 기공률이 낮아 구조결함이 개선되었음을 알 수 있었으며, 신형 압력 구조물의 기계적 강도가 가장 우수함을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 재료내부의 조직 및 내부 결함으로 인한 것으로 판단된다.

한편 시험편의 밀도를 측정하여 기공률을 계산하였으며 초음파 펄스-에코법을 이용하여 재료의 종파속도를 측정하여 기공률-종파속도, 기공률-감쇠, 기공률-탄성계수값을 구조방식에 따라 비교, 검토하였다. 그 결과 기공률이 증가함에 따라 종파 속도와 탄성계수값은 감소함이 관찰되었으며 기공률이 증가함에 따라 감쇠도 증가함을 알 수 있었다.

본 연구결과를 토대로 수명이 종료된 전지의 기판을 관찰하고 기공률 및 일반적인 기계적 특성을 정량적 계산하여 전지의 노화정도를 파악할 수 있는데 결국 노화된 전지일수록 내부 기공률은 증가하여 전지 내부저항이 상승되며 이는 다시 열 에너지로 변화되어 전지온도 내부 상승 원인으로 작용, 기판의 부식을 가속화시키고 이로 인해 전지수명 종료의 한 원인으로 작용하리라 예상된다.

또한 기판의 기공률은 비파괴적으로 평가하기 위하여는 초음파 감쇠와 기공률과의 관계식보다는

초음파 종파속도 및 기공률과의 상관관계를 이용하는 것이 보다 더 효과적임을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) Nagai, Y, Tomokuni, Y., T., 1987, "Proceedings of the 9th Int'l Telecom. Energy Conference," pp. 640~647.
- (2) Warren F., David M., 1992, *Grid Alloy Age-Harding and Its Effect on Battery Manufacturing Process*, pp. 16~20.
- (3) Yasuhide Nakayama, 1986, "A Fundamental Approach to Minimize the Buckling of the Positive Plate," No. 60. pp. 234~250.
- (4) Coble, R. L and Kingery, W. D., 1956, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina," Vol. 39, No. 11, pp. 377~385.
- (5) Hoon-Hyun Lee, Young-Chul Park, 1995, "Nondestructive Characterization of Metal Matrix Composite by Ultrasonic Measurement," *J. of Composite*, Vol. 5, No. 12, pp. 1423~1431.
- (6) Spirers, D. J., Rasinkoski, A. D., 1992, "Gelled-Electrolyte Lead/acid Batteries for Stationary and Traction Application," *Power source*, Vol. 40, pp. 187~193.
- (7) Choi, S. W., Lee, J. H., Kubota, M. and Murakami, Y., 2001, "A Study on Characteristics of Ultrasonic Signal of Ti-6Al-4V Alloy," *Transactions of the KSNT*, Vol. 21, No. 6, pp. 591~597.
- (8) Lee, J. K., Lee, H. Y. and Kim, B. A., 1999, "Characteristics of Mechanical Properties of Al₂O₃ Ceramics Due to Cyclic Thermal Shock Damage," *Transactions of the KSME, A*, Vol. 23, No. 9, pp. 1507~1515.
- (9) Lee, H. Y., Lee, K. J. and Choi, Y. H., 1998, "The Thermal Shock Damage Behavior of Ceramics and Its Nondestructive Evaluation Using Ultrasonic Lamb Wave," *Transactions of the KSME, A*, Vol. 22, No. 12, pp. 2278~2285.
- (10) Albert. S., Birks, 1987, "Ultrasonic Testing," *In Handbook of Nondestructive Testing*(Edited by Paul McIntire), American Society for Nondestructive Testing, Vol. 7, pp. 366~368.

- (11) Albert. S., Birks, 1987, "Ultrasonic Testing," *In* *Handbook of Nondestructive Testing*(Edited by Paul McIntire), American Society for Nondestructive Testing, Vol. 7, pp. 36~41.