

납이 주성분인 Pb-Cu 합금에서의 각형의 초정 구리 수지상 결정의 형태

김 신 우

호서대학교 재료공학과

The Morphology of Faceted Primary Cu Dendrites in Pb-Cu Alloys

Shinwoo Kim

Dept. of Materials Science & Engineering, Hoseo University

초 록 상업용 자동차 축전지 극판재료로 각형의 초정 Pb 재료에 적은 부피 분율의 Cu상을 가지는 Pb-Cu 합금을 응고시킬때 각형의 초정 Cu 수지상이 석출되었다. 중요한 응고변수인 냉각속도와 Cu조성의 양에 따른 각형의 Cu상의 형태변화를 조사하기 위하여 Pb-1wt%Cu, Pb-3wt%Cu, Pb-5wt%Cu, Pb-9wt%Cu, Pb-12wt%Cu, 등의 5가지 합금이 선택되어 노냉, 공냉, 금형냉, 수냉의 4가지 냉각방법을 이용하여 실험하였다. 일반적으로 냉각속도와 Cu성분이 증가함에 따라 Cu상의 각형정도가 감소하였으며 결국 가장 빠른 냉각인 수냉각시에는 수지상 형태가 정출되지 않고 구형의 형태가 정출 되었다.

Abstract Pb-Cu alloys consisting of small-volume fraction copper dendrites in a lead matrix for potential application as grids in the lead-acid batteries, had shown faceted primary copper dendrites during solidification. In order to investigate the variation of the morphology of faceted copper dendrites with cooling rate and copper content, the following five alloys, Pb-1wt%Cu, Pb-3wt%Cu, Pb-5wt%Cu, Pb-9wt%Cu, and Pb-12wt%Cu, have been chosen and solidified with four cooling methods(furnace cooling, air cooling, metal-mould cooling and water cooling). The degree of faceting of copper dendrites was generally reduced as a cooling rate and copper content decreased. A transition from dendritic to globular morphology occurred when water cooling was used.

1. 서 론

오늘날의 상업용 축전지 극판재료로 Pb-Ca와 Pb-Ca-Sn 합금등이 주로 사용되고 있으나 전기저항이 크고 중량이 무겁기 때문에 대용량을 목적으로 하는데에는 이용상에 큰 제약조건이 되고 있다. 그래서 미래의 전기자동차를 위한 완전히 새로운 축전지 재료의 개발이 광범위하게 행해지고 있는 것과 더불어 기존 Pb 합금재료의 전기전도도를 높이고 무게를 감소시키려는 노력이 행하여지고 있다^{1~3)}. 이 문제를 해결하는 한 방법으로는 Pb기지(matrix)내에 높은 전기 전도도를 지닌 연속적인 Cu상을 함유한 복합재료(composite)를 만드는 것이다. 그래서 금속 응고와 일방향

응고 방법을 이용하여 이러한 복합재료를 제조하려고 지구중력(unit-gravity)과 미소중력(microgravity) 조건하에서 많은 노력들이 행하여 졌다^{1~18)}.

한편 Cu상의 체적율이 많은 경우에는 전기 전도도를 높이고 중량을 감소시키는 데는 좋은 영향을 미치나 축전지 반응에서는 Cu성분이 해로우므로 Pb-Cu합금의 이용가능성은 적은 부피의 Cu상이 존재하는 Pb-Cu 합금영역(0~14wt%Cu)에 제한되고 있다. 그러나 이 조성의 Pb-Cu 합금은 금속에서는 드문 각형의(faceted) Cu수지상 결정을 형성하는 것으로 보고 되었다⁴⁾. 일반적으로 수지상(dendrite) 결정은 비각형(nonfaceted)과 각형(faceted)으로 분류되는데 전자는 대부분의 금속과 특별한

플라스틱 결정에서 형성되고 후자는 비금속, 반도체 및 산화물 등에서 나타나며 또한, 각형의 수지상 결정은 초정의 상을 이루는 원소가 희박한 금속이나 준금속(semimetal)에서도 발견되어 진다고 알려졌다¹⁹⁾.

그래서 본 연구의 주목적은 냉각속도와 Cu 조성의 변화에 따라 Pb가 주성분인 Pb-Cu 합금영역에서 나타나는 각형의 Cu 수지상 형태를 조사, 분석하는 것이다.

2. 실험 방법

적은 부피의 Cu상이 존재하는 Pb-Cu 합금에서 생성되는 각형의 초정 Cu 수지상 결정 형태에 대한 Cu 성분변화의 효과를 조사하기 위하여 다음과 같은 Pb-1wt%Cu, Pb-3wt%Cu, Pb-5wt%Cu, Pb-9wt%Cu, Pb-12wt%Cu 등의 합금조성들이 본연구에서 선택되었다. 이러한 합금들을 제조하기 위하여 99.99%의 고순도 전해 Cu와 Pb 금속을 사용하였다. 또한 냉각속도에 따른 Cu 수지상 결정형태의 변화를 조사하기 위하여 다음과 같은 여러가지 응고방법을 이용하였다. 첫번째 방법으로 내경 1.3cm인 석영관에 5g 정도의 Cu와 Pb를 장입하고 10^{-4} torr의 진공을 만든후 불활성 기체인 아르곤가스 분위기하에서 고주파 유도로를 사용하여 용해한후 공냉시켰다. 두번째 방법으로 흑연 도가니에 700g의 Cu와 Pb 금속을 장입하여 고주파 유도도로 용해한 후 길이 8, 직경이 0.5cm인 금형에 주입하여 응고시켰다. 이때 열전대를 이용하여 냉각속도를 측정하였는데 평균 50°C/sec 범위의 값을 보여 주었다. 세번째, 네번째 방법은 직경이 0.6cm인 석영관에 2g 정도의 각 조성의 합금을 넣은 후 진공을 만들고 아르곤 가스를 채워 밀봉시킨 다음 고온용 칸탈로에서 각 합금의 용융온도보다 100°C 높은 온도에서 용해한 후 노냉과 수냉시켰다. 노냉시 노의 냉각속도는 약 0.5°C/sec 범위의 값을 보여주었다.

위와 같은 방법으로 응고시킨 합금에서 형성된 Cu 수지상 결정형태의 미세구조를 조사하기 위하여 에폭시에 마운팅한후 연마하였다. 그리고 Cu 수지상의 입체적 구조를 보기 위하여 25% 포화용해된 구연산용액에 각 합금을 30시간정도 담구어 Pb기지를 용해시킨

후 SEM을 이용하여 Cu 수지상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 방법중 가장 느린 냉각속도($\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{sec}$)로 노냉하면서 응고시켜 얻어진 시편들의 Cu 수지상 결정형태가 Fig. 1과 같이 얻어졌다. Cu 조성이 가장 적은 1wt% 시편에서는 H빔 모양의 판상의 Cu결정이 정출하였으며 Cu 성분이 증가함에 따라 수지상상이 정출하였다. Fig 1-b에서 잘보여 주듯이 Cu 수지상 가지(dendrite arm)의 성장 방향은 $\langle 100 \rangle$ 방향이며 2차 수지상 가지들이 성장함에 따라 계면 안정성이 더욱 불안정하여져 다시 3차 수지상 가지가 형성되는 과정을 잘 관찰할수 있으며 결국 각 수지상 가지의 선단에서는 $\{111\}$ 면들에 의하여 둘러싸여진 각형의 8면체 모양을 보여주고 있다. 다음으로 5°C/sec 정도의 냉각속도로 공냉하여 얻어진 Cu 결정형태의 조성에 따른 변화가 Fig. 2와 같이 주어진다. 역시 노냉하여 얻어진 경우와 비슷하게 Cu 1wt% 조성에서는 H빔 모양의 판상 형태의 Cu결정이 정출하였으며 그밖의 조성에서는 수지상 가지의 선단이 각형인 결정구조를 보여준다. 약 50°C/sec의 냉각속도로 금형에 의하여 응고된 시편의 Cu 결정구조는 Fig. 3과 같이 주어진다. 우선 이러한 증가된 냉각속도에 따라 Fig. 3-a와 같이 Cu 1wt%의 조성에서 각형의 8면체 형태의 Cu 수지상 구조가 형성되었다. 그리고 Cu성분이 증가함에 따라 앞의 Fig. 1과 2에 비하여 수지상 결정의 크기가 감소하였으며 또한 수지상결정의 각형정도가 훨씬 줄어들었다. 그러나 아직도 수지상 가지 선단에 약간의 각형을 유지하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 가장 빠른 냉각속도로 수냉하여 얻어진 Cu 결정형태의 미세구조는 Fig. 4와 같이 주어진다. 역시 금형에서와 같이 Cu-1, 3, 5wt% 조성에서는 미세한 수지상 결정을 형성하고 약간의 각형의 모양이 가지선단에 여전히 남아 있었다. 그러나 Fig. 4-d와 e에서와 같이 Cu-9와 12wt%에서는 더이상 Cu 수지상 구조를 유지하지 못하고 작은 알갱이들이 뭉쳐서 된 구형의 형태를 보여준다. Liaw와 Faust^{20, 21)}는 오래전에 Cu-Pb의 상태도와 동일한 Cu-Ti

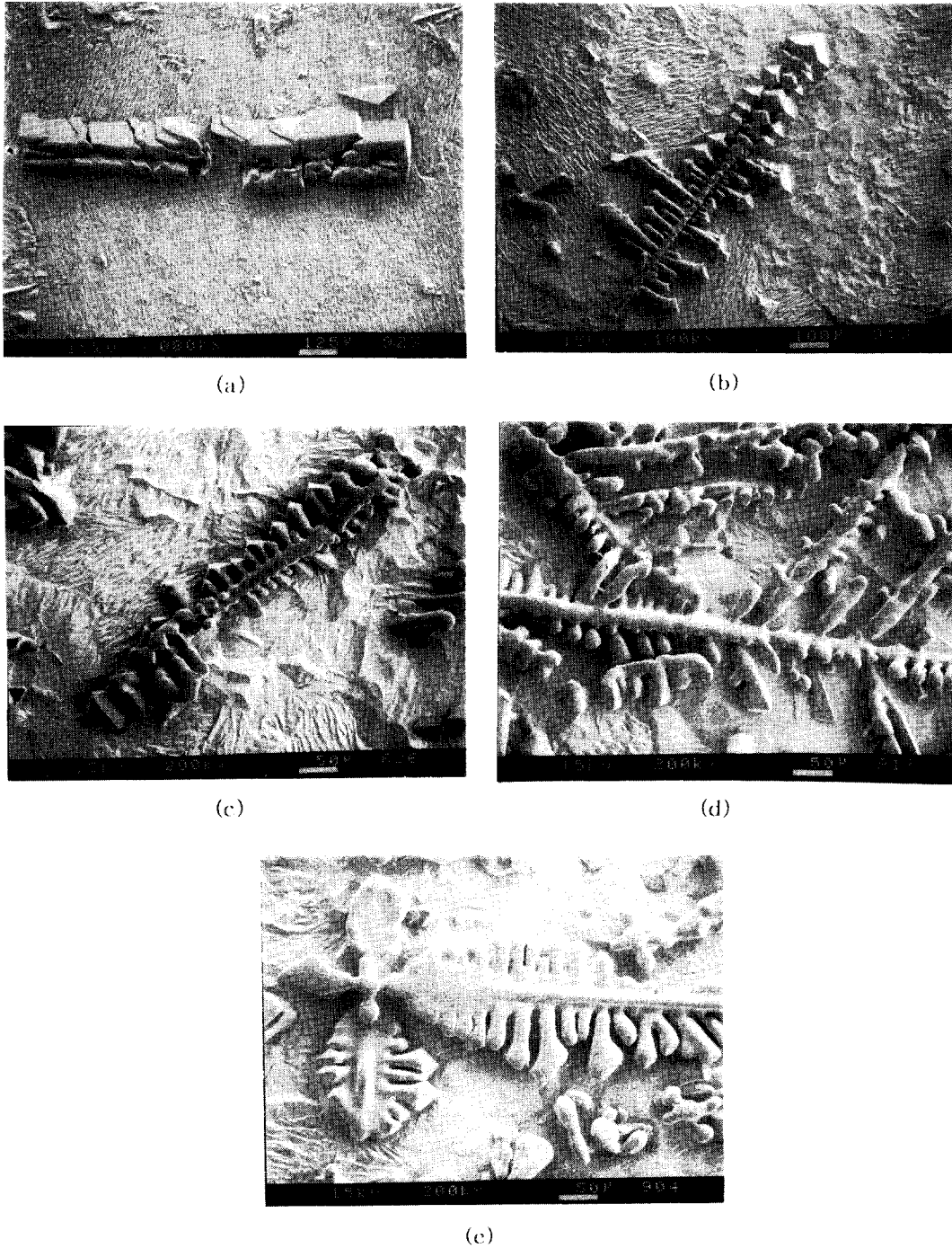


Fig. 1. SEM micrographs of primary Cu phases from furnace cooled Pb-Cu samples: (a) Pb-1wt%Cu (b) Pb-3wt%Cu (c) Pb-5wt%Cu (d) Pb-9wt%Cu (e) Pb-12wt%Cu

계의 T1 성분이 많은 영역(5wt%Cu 이하의 조성)에서 본실험에서 얻어진 {111}면들에 의하여 형성된 8면체 형태의 각형 Cu 수지상

결정과 H빔 모양의 판상 형태의 Cu 결정들을 보고하였다. 그들은 Cu 수지상 결정의 성장방향과 형태가 냉각방법, 불순물의 존재 및 결

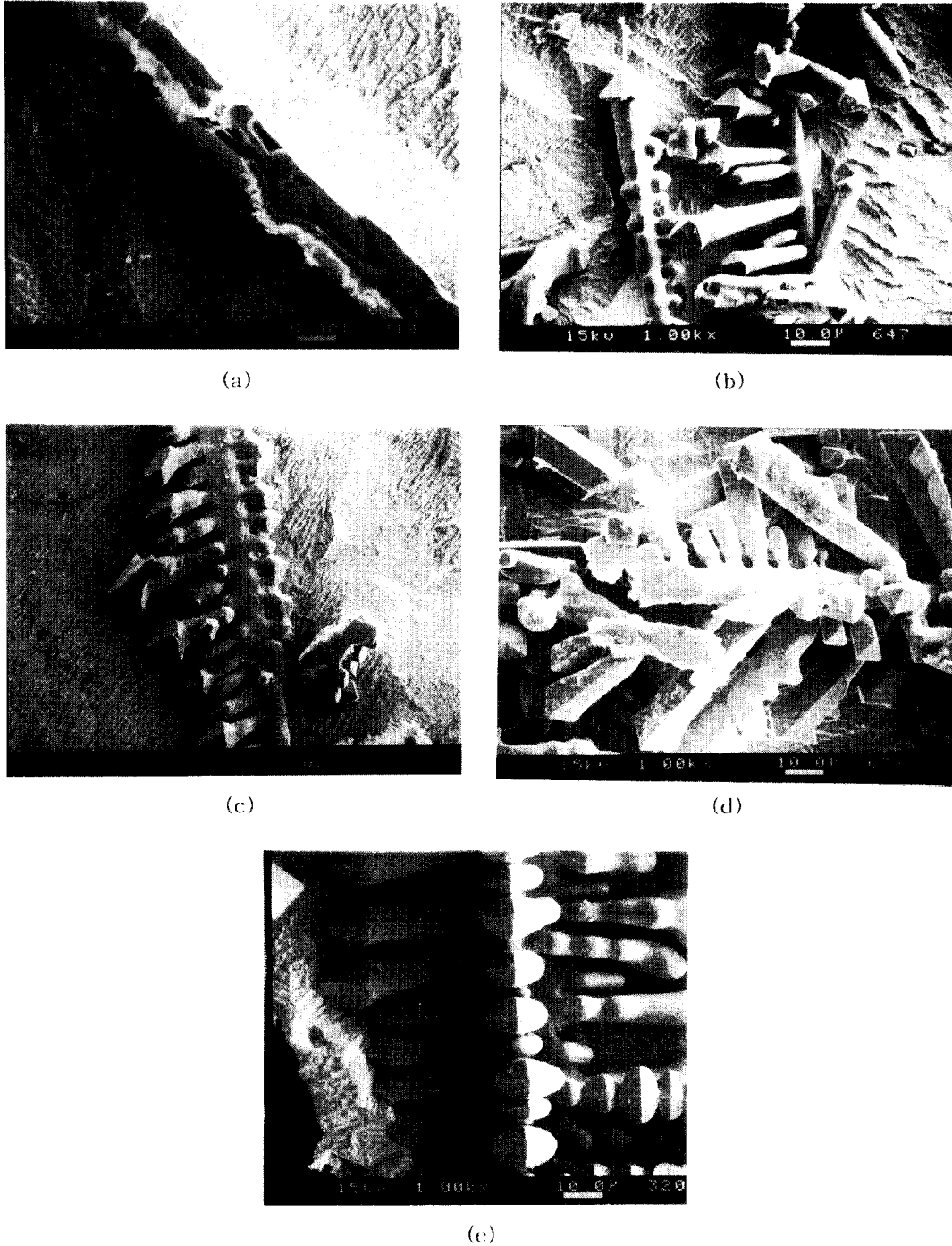


Fig. 2. SEM micrographs of primary Cu phases from air-cooled Pb-Cu samples: (a) Pb-1wt%Cu (b) Pb-3wt%Cu (c) Pb-5wt%Cu (d) Pb-9wt%Cu (e) Pb-12wt%Cu

정화 방법에 따라 변한다고 하였다. 그러나 본실험의 Pb-Cu 합금에서 Cu를 5wt% 이상 12wt%까지 증가시키고 냉각속도를 훨씬 증

가시켜 얻어진 시편에서는 수지상 가지의 선단에서만 각형이 유지된 비각형의 Cu 수지상 결정이 얻어지는 것으로써 냉각속도와 Cu조

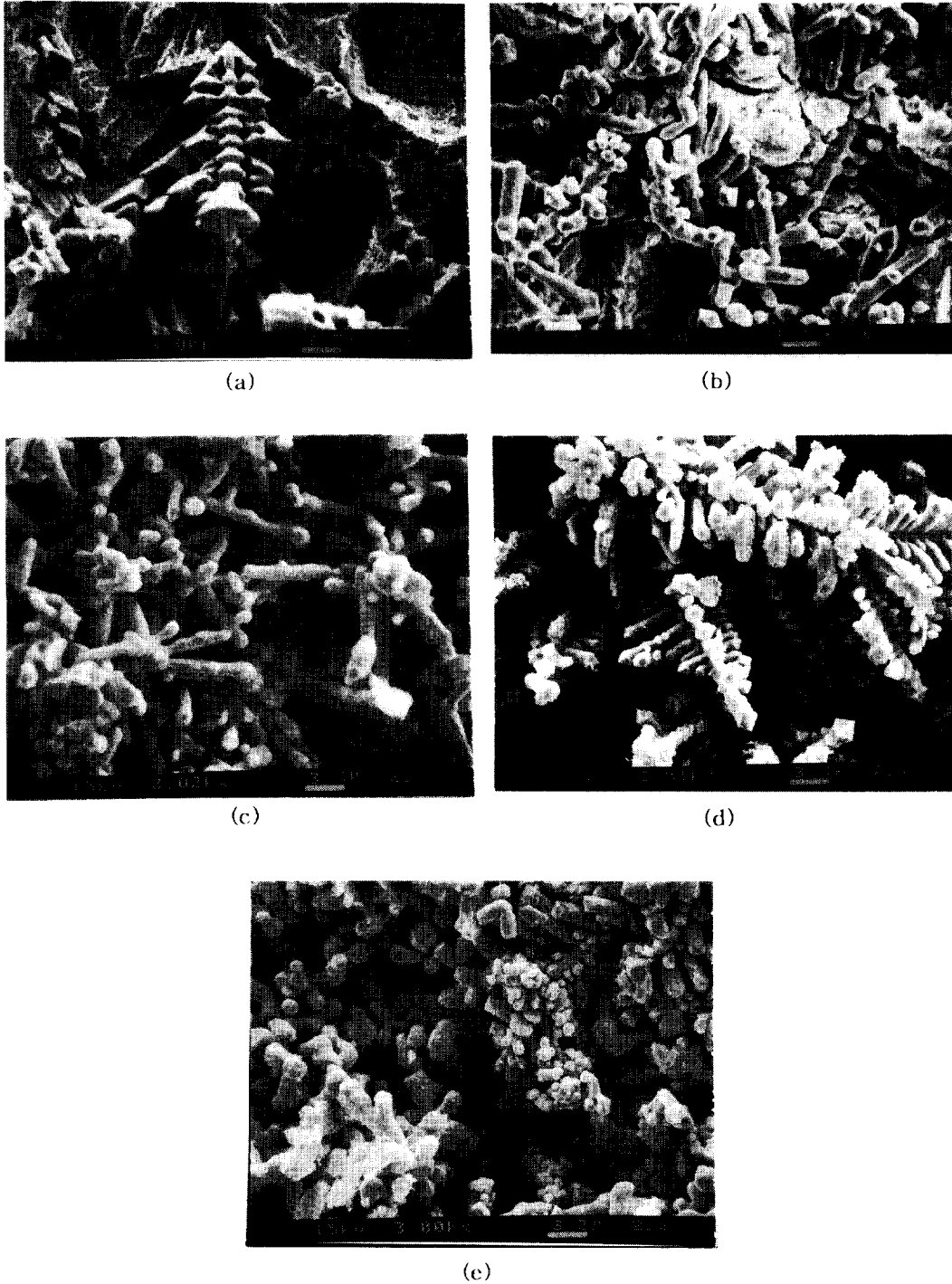


Fig. 3. SEM micrographs of primary Cu phases from Pb-Cu samples solidified in the metal mold; (a) Pb-1wt%Cu (b) Pb-3wt%Cu (c) Pb-5wt%Cu (d) Pb-9wt%Cu (e) Pb-12wt%Cu

성에 따라서 각형에서 비각형으로의 천이가 이루어지는 것으로 생각된다. 이러한 천이 현상은 Al-Sn계에서 각형 Al 수지상으로부터

비각형으로의 천이조건을 성분과 성장속도에 따라서 연구한 결과에서도 비각형의 Al 수지상 결정이 높은 Al 조성과 높은 성장속도에

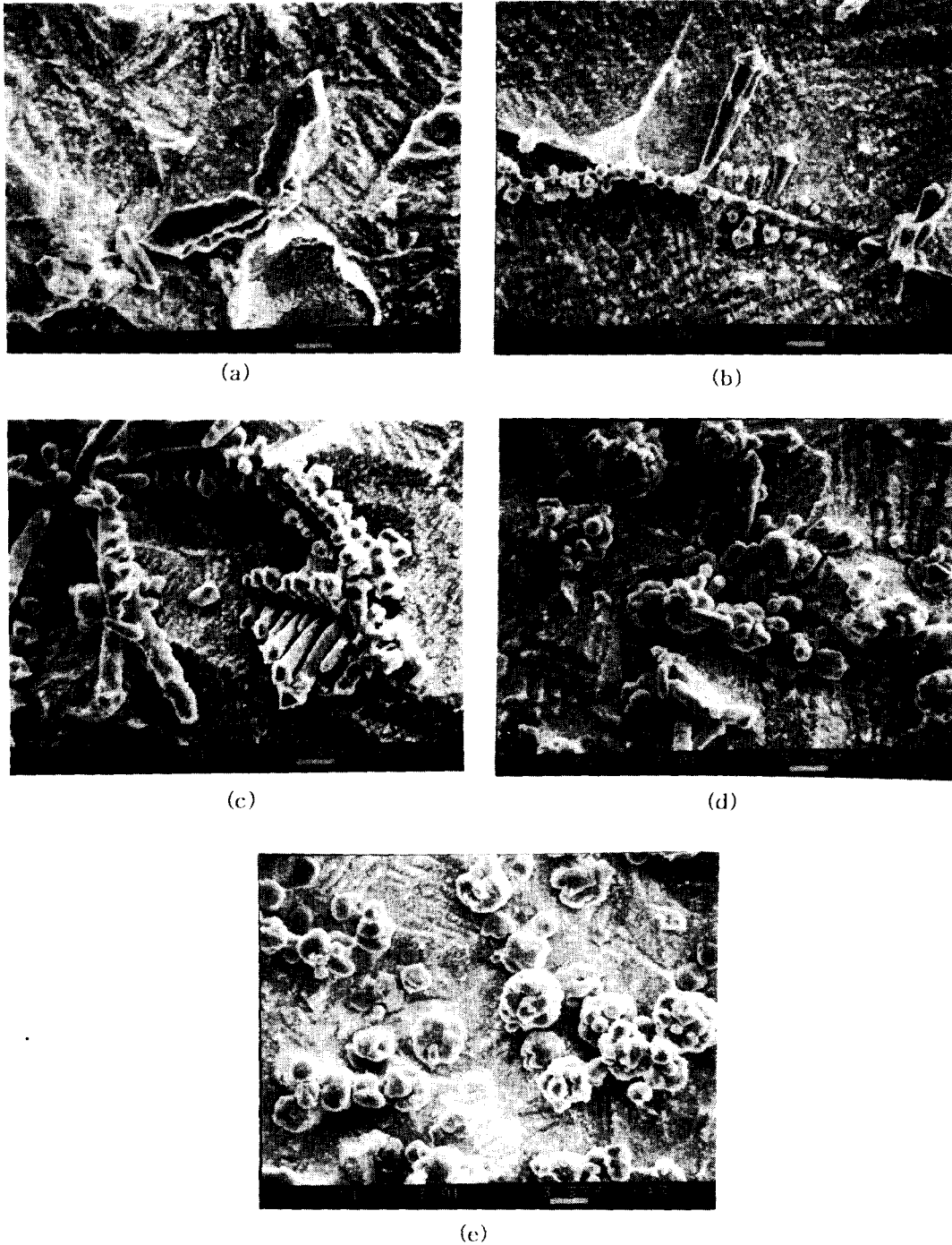
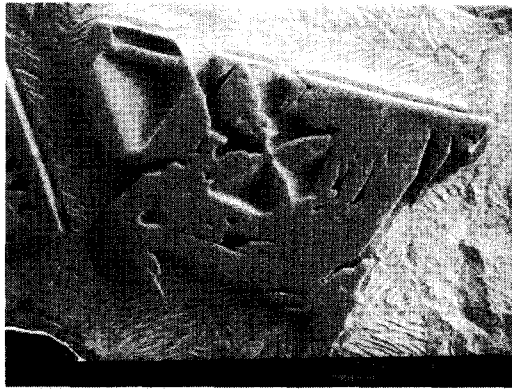


Fig. 4. SEM micrographs of primary Cu phases from water-quenched Pb-Cu samples; (a) Pb-1wt%Cu (b) Pb-3wt%Cu (c) Pb-5wt%Cu (d) Pb-9wt%Cu (e) Pb-12wt%Cu

서 각형의 Al 수지상 결정이 낮은 Al 조성과 낮은 성장속도에서 그리고 혼합형태의 수지상이 이 두영역의 중간에서 발견되었다²²⁾. 또한

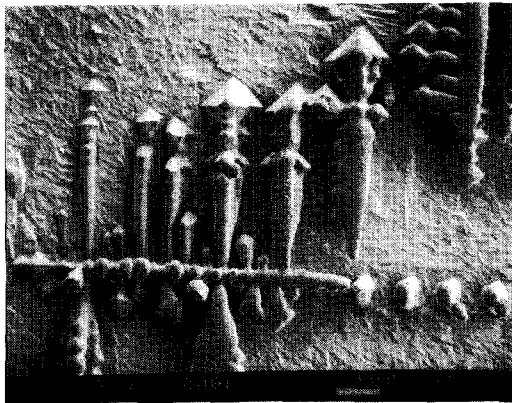
포화된 용액으로부터 성장된 NH₄Br 결정에서도 느린 응고속도에서 각형의 선단을 가진 수지상 결정이 얻어지는 것으로 보고되었다²³⁾.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5. SEM micrographs of primary Cu phases from Pb-Cu samples showing the transition of Cu morphology; (a) furnace-cooled Pb-1wt%Cu (b) air-cooled Pb-1wt%Cu (c) furnace-cooled Pb-3wt%Cu (d) furnace-cooled Pb-12wt%Cu (e) water-quenched Pb-12wt%Cu

최근에는 Monte Carlo 모사법을 이용하여 각형의 선단을 가진 수지상 결정성장에 관한 연

구로 실험적 결과를 잘 설명하여 주고 있다²⁴). Fig. 5에서 냉각속도와 Cu 조성에 따른 Cu

형태변화의 경향을 좀더 명확히 알 수 있다. Fig. 5-a와 b처럼 {110}면의 판상형태와 {111}면의 8면체형태의 완전히 각형인 형태로부터 5-c의 비각형과 각형의 혼합형태로 그리고 수지상 가지의 끝부분만 각형인 형태를 거쳐 5-e의 구형인 형태로 변화였다. 특히 수지상 가지 선단에서 {111}면의 각형이 형성되는 것은 응고의 마지막 부분으로 Pb 액상내의 Cu성분의 양이 고갈됨에 따라 확산속도가 느려지고 그래서 응고 속도가 느려지기 때문인 것으로 생각되며 앞으로 자세한 이론적 분석이 이루어져야 한다.

4. 결 론

본 연구에서 Pb-Cu 합금을 응고하여 형성되는 각형의 Cu 결정형태를 냉각속도와 Cu 조성에 따라 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 냉각속도를 증가함에 따라 Cu 수지상 결정의 각형정도와 크기가 감소하며 선단이 각형인 수지상 형태로 변하고 결국 빠른 냉각속도인 수냉하여 얻은 시편에서는 수지상 결정이 사라지고 작은 알갱이들이 모여서 된 구형의 덩어리 형태(globular form)로 변화였다.

2) 냉각속도와 관계없이 일반적으로 Cu 조성이 증가함에 따라 수지상 결정의 각형정도가 감소하였으며 특히 Cu 성분이 가장 적은 Pb-1wt%Cu 에서는 여러가지 예리한 각형의 Cu 형태들이 얻어졌다.

3) Cu 수지상 가지의 선단에서만 표면에너지가 큰 {111}면들로 둘러 싸여진 각형의 형태가 형성되는 것은 Cu성분의 고갈에 따른 응고속도의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 한국과학기술원 세라믹 공학부의 김창삼 박사과 청주대학의 김원태 교수의 도움에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Shah, R.N.Grugel and B.D.Lichter, Metall. Trans. A, 19A, 2877(1988).
2. Shinwoo Kim and R.N. Grugel, Metall. Trans. A, 23A, 1807(1992)

3. Shinwoo Kim, W.F.Flanagan, B.D.Lichter and R.N.Grugel, Metall. Trans. A, 24A, 975(1993)
4. Shinwoo Kim, Ph.D.Thesis, Dept. of MSE, Vanderbilt Uni., Nashville, TN, U.S.A., (1992)
5. R.N.Grugel, Shinwoo Kim, Tracey Woodward and T.G.Wang, J. of Crystal Growth, 121, 599(1992)
6. Shinwoo Kim, W.F.Flanagan, B.D.Lichter and R.N.Grugel, 4th. Inter. Symp. on Exper. Methods for Microgravity Sci. Research, 1992 TMS Annual Meeting, San Diego, U.S.A.
7. J.F.Cole and F.E.Goodwin, J. of the Min., Metals & Materials Society, 42(6), 41 (1990)
8. J.D.Livingston and H.E.Cline, Trans. TMS -AIME, 245, 351(1969)
9. J.D.Livingston, Mater. Sci. Engr., 7, 81 (1971)
10. J.W.Cahn, Metall. Trans. A, 10A, 118 (1979)
11. R.N.Grugel and A.Hellawell, Metall. Trans. A, 12A, 889(1981)
12. T. Carlberg and H. Fredriksson, Metall. Trans., 11A, 1885(1980)
13. C.Potard, Materials Processing In The Reduced Gravity Environment of Space, 543 (1982)
14. H. Fredriksson, Mater. Sci. Under Microgravity Conditions: Proc. 6th European Symposium, 151(1986)
15. A.C.Sandlin, J.B.Andrews and P.A. Currenri, Metall. Trans. A, 19A, 2885 (1988)
16. B. Derby and J.J.Favior, Acta Metall., 31 (7), 1123(1987)
17. R.N.Grugel, T.A.Lograsso and A. Hellawell, Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space, 553 (1982)
18. W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers, Acta Metall., 1, 428(1953)
19. M.C.Flemings, Solidification Processing,

- McGraw-Hill, (1972)
20. H.M.Liaw and J.W.Faust, Jr., J. of Crystal Growth, 10, 302(1971)
21. H.M.Liaw and J.W.Faust, Jr., J. of Crystal Growth, 13/14, 772(1972)
22. Tracey Woodward, M.S.Thesis, Dept. of MSE, Vanderbilt Uni., Nashville, TN, U.S.
- A.(1991)
23. J.Maurer, P.Bouissou, B.Perrin and P. Tabeling, Europhysics Letters, 8(1), 67 (1989)
24. Loki Jörgenson and R.Harris, Mater. Sci. and Engr., A173, 89(1993)