

|||||
 論 文
 |||||

강제 대류하에서의 알루미늄 응고에 관한 연구

金炯奎*, 洪炅兌**, 許聖康**, 尹禹永*

Solidification of the Aluminum with the Forced Liquid Convection

Hyung-Kyoo Kim, *, Kyung-Tae Hong**, Sung-Kang Huh**, and Woo-Young Yoon*

Abstract

A Solidification of the aluminum was studied under the condition of the forced liquid convection. The Al melt was stirred by a highly rotating carbon bar on whose surface the solidified Al was nucleated. The Al was refined by partial solidification and the solute distributions were rationalized through the estimation of the solidification rate which is based on the heat transfer calculation of the process. The microstructure-morphological change of the specimens was also showed.

1. 서 론

일반적으로 순수한 금속이나 합금의 응고 방향은 과열된 용탕의 열과 응고잠열이 주물벽을 통해 외부의 대기로 전달되므로 주형벽으로부터 응고가 시작되어 주물 내부로 진행된다. 또 많은 미확인 이방물질을 함유하는 주형벽으로부터의 응고는 핵생성을 일으키는 정확한 비균질 핵생성자리를 모르는 채 적은 과냉으로 일어나게 된다. 응고가 끝난 후 고체 금속의 현미경구조 또한 응고가 진행됨에 따라 액상온도구배와 응고속도의 변화로 평면 계면상으로부터 셀상 또는 수지상(cellular 또는 dendrite)구조로 바뀌어 편석 및 주물 중심부의 공공 생성등의 문제를 일으키게 된다. 그러나, 순수한 금속과 합금 사이의 응고 양상에 따른 현미경 구조의 변화는 그 원인에 있어 다소 차이가 있다. 즉, 순수한 금속의 응고는 주형으로의 열방출에 의한 액체금속의 온도 강하에 의해 일어나며 그러므로 열적과냉이 액상내에 존재하지 않는 한 평면고액계면으로 응고를 마치지만, 합금의 응고는 열방출 외에도 용질원자의 응고에 따른 재분배를 동반하여야만 일어날 수 있다. 이러한 이유에서 합금의 경우 순금속과는 달리 용질분배에

의한 과냉, 즉 조성적과냉이 생성되고, 이로 인해 액상(liquid phase)내에 실질적인 열적과냉이 없더라도 평면고액계면(planar solid-liquid interface)이 불안해지고 깨져 cellular 또는 dendrite 계면으로 바뀌게 된다.¹⁻³⁾ 즉 합금의 응고에서는 액상내의 열적과냉보다 조성적과냉이 응고조직에 미치는 영향이 훨씬 더 크며 그러므로 액상내의 용질분배에 대한 이해가 요구된다.

액상내의 용질분배는 대류나 확산등 액상내의 교반에만 영향을 받는 것이 아니라 고액계면으로부터 유입되는 용질의 양에 따라서도 변화된다. 즉, 응고속도(다시말하면, 고액계면 이동속도)가 빠르면 계면앞의 액상에 쌓이는 용질의 양이 많아져 같은 교반조건이라도 용질분배의 양상은 달라질 것이다. 더우기, 평면고액계면을 유지함으로써 고순도 및 단결정 금속을 제조하는 여러 방법에 있어 고체상으로부터 유입된 계면앞의 과다의 용질원자를 액상이 어떻게 처리하느냐에 따라 생성되는 고체의 조성과 조직이 크게 달라질 수 있다. 즉, 용탕의 단순한 열 및 밀도차에 의한 대류로 용질원자가 이동되는가, 또는 응고속도가 상대적으로 무시할 수 있고, 그러므로 오로지 용질원자의 확산만이 용질분배에 기여 계면조성을 결정하는

* 고려대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Korea University)

** 한국과학기술원 특수강연구소(Div. of Metals, Korea Institute of Science and Technology)

가에 따라 생성되는 고체의 조성과 거대편석 (macro segregation)의 정도가 달라지게 된다.^{4,5)}

위와같이 자연적인 대류나 확산에 의한 용탕 교반시의 금속 및 합금응고와는 달리 외부로부터 강제대류를 용탕내에 야기시킨다면 액상내의 온도 분배 뿐만아니라 응고되는 고체로부터 방출된 용질원자의 이동에도 영향을 주게되고 이로인한 용질분포나 응고양상이 변화되어 기존의 조직이나 조성분포와는 다른 금속 및 합금을 얻을 수 있을 것이다.^{6,7)} 더우기 일방향 또는 단결정 등의 특수한 성질을 갖는 금속을 제조하려면, 일반적인 주물벽으로부터 응고가 시작되는 것을 지양하여, 핵 생성 자리의 확인(identification)이 가능하고 나아가서는 조절할 수 있는 방법이 필요하다. 본 연구에서는 용탕을 강제대류하면서 응고를 미리 의도된 자리(graphite)에서부터 일어나도록하여 조직상의 특이성을 관찰하고 또 순금속(Al)에 의도적으로 첨가한 불순물의 거동을 정량적으로 분석하여 이때의 응고거동을 연구하였다. 또한 이와같은 모델에 있어서의 열전달형태에 따른 응고속도의 정량적인 분석을 시도하였다.

강제교반되는 용탕에서의 금속의 응고현상에 관한 연구는 1960년대 초 미국 및 프랑스에서 편석법(segregation method)에 의한 고순도 알루미늄의 제조를 목적으로 시도되어, fractional법^{8,9)}과 기타 이들의 응용법들이 구미 각국, 일본 등에서 활발히 진행되어 이제는 이 방법에 의해 99.99% 이상의 고순도 Al 제조도 가능하여졌다. 편석법이란 용탕에 자연적인 대류에 의한 용질원자의 재분배 대신 강제교반을 주어, 용질원자의 이동을 쉽게 하여주는 방법으로, 이를 이용하여 비교적 빠른 결정성장 및 응고 속도에서도 고순도 알루미늄을 제조하였다.

본 실험에서는 강제대류시키는 용탕 (99.99% 순도)을 선택하여 Fe,Cu,Mg 등의 불순물을 의도적으로 첨가하여 실험을 행하였다. 또한, 이 과정에서 알루미늄의 고순도 정련 가능성에 대해서도 조사하였다.

2. 실험 방법

금속용탕 내의 응고가 주형벽으로부터 시작하는 대신, 용탕중심부에서부터 회전하는 graphite bar로부터 일어나도록 유도하면, 도가니(crucible) 중심에 위치한 bar의 회전결과로 용탕에서

는 강제대류가 일어날 것이며, 응고는 melt의 중심에서 주형벽 쪽으로 동심원적으로 자랄 것이다. 본 실험을 위해 Fig. 1와 같은 실험장치를 제작하였다. 즉, 금속의 저항열을 이용하여 알루미늄을 용융시키고 온도조절을 통해 furnace 내부는 Al의 용융온도인 660°C 이상을 유지하면 melt는 도가니벽에서는 응고가 일어나지 않을 것이다. 더우기, 본 실험에서는 용탕표면 즉 외기와 접촉하는 부분과 내부의 온도를 균일하게 유지하기위해 two zone 온도조절 furnace를 사용하였다. 이렇게 함으로써 외부에 노출된 표면으로부터의 응고를 막을 수 있고 시편 모양도 원추형이 아닌 원통형으로 제조할 수 있었다. 적절한 온도 유지후 용탕중심부로부터 내부를 air cooling 시키는 고융점의 흑연봉을 회전시키면 회전체와 그에 붙어 자라나는 고체 Al에 의해 용탕내에 심한 대류가 일어날 것이다. 수분후 응고된 Al의 양이 적절하다고 판단될 때 또는 도가니벽에 고체가 닿기 전에 회전 bar를 용탕으로부터 들어올리고 응고된 Al을 떼어낸 후 여러 위치에서 시편을 만들어 현미경조직과 용질성분조사를 하였다. 실험의 주요 변수는 회전 bar의 회전속도 및 알루미늄의 응고속도 등이며 실험도중 Al용탕의 산화를 방지하기 위해 Ar gas 분위기하에서 실험을 행하였다.

본 실험에 사용된 도가니는 Al과의 반응성이 없고 비교적 고온에서도 안정한 직경13.5cm, 깊이

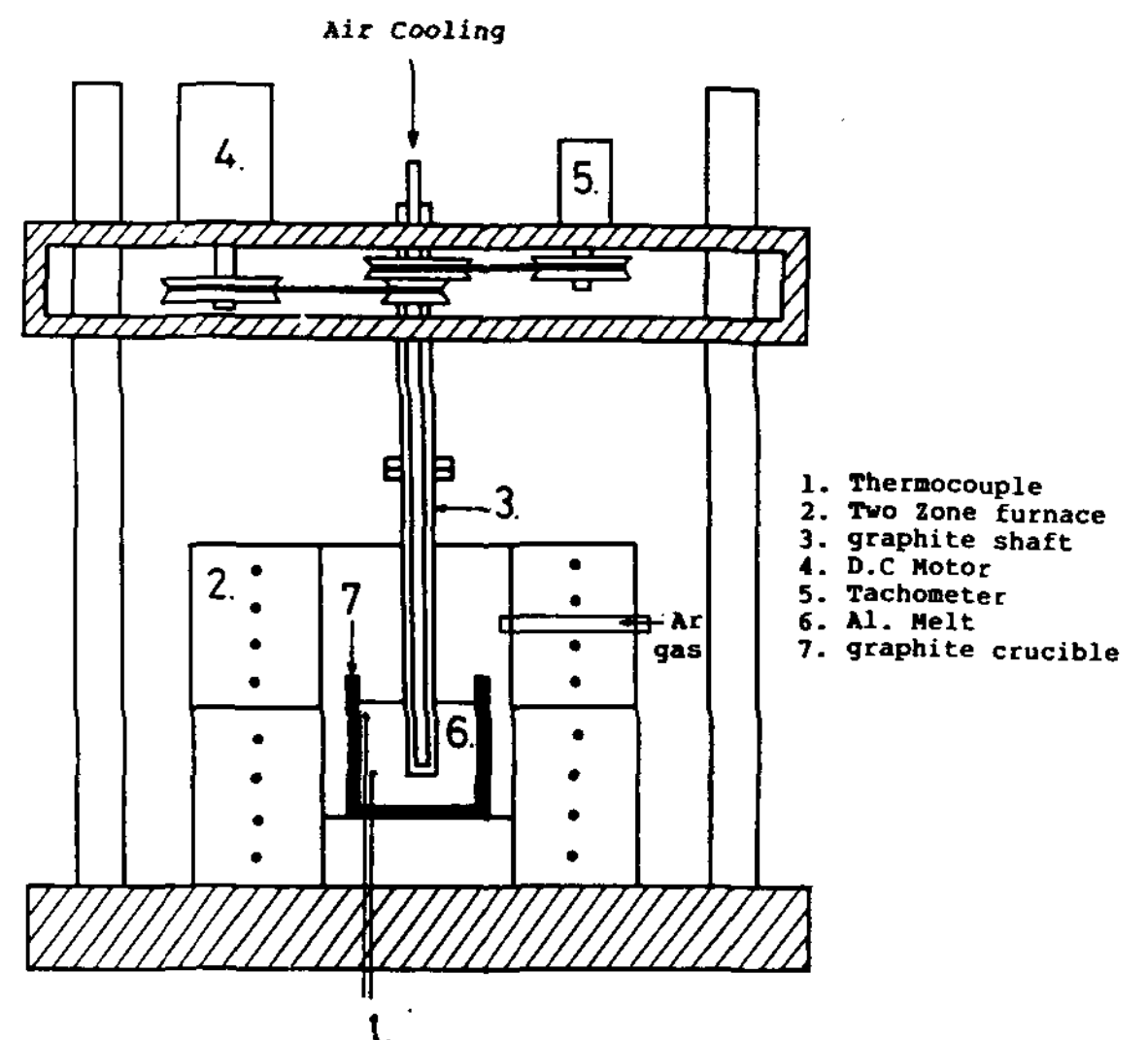


Fig. 1. The schematic diagram of the liquid convection apparatus.

15cm 의 흑연도가니로 한번의 실험에는 약 2.7kg 의 Al을 용융하였다. 본 실험에 사용한 시료는 세가지 종류인데 시료 I 과 II 는 고순도 Al(99.99%)에 의도적으로 약 100ppm 정도의 Cu와 Mg 그리고 Fe를 첨가하였고, 시료 III 은 시중에서 쉽게 구할 수 있는 Al(99.68% Al-0.3% Fe-300ppm Si-11.5ppm Cu-5.5ppmMg)을 시료로 택하였다.

용탕의 온도는 노에 닿지 않고 되도록 가까운 노벽쪽액체의 깊이가 1cm되는 곳과 바닥에서 약 1cm 떨어진 두곳을 측정하였다. 용탕의 온도가 700°C 정도에서 냉각흑연봉을 회전 삽입하였으나, 실제 바깥쪽 용탕의 온도가 665-669°C 정도까지 하강후 비로서 응고가 시작되므로 흑연봉의 삽입시의 온도는 크게 중요하지 않았다. 이때 액체금속의 상하 온도차는 약 2-3°C 정도였다. 실험은 200, 700, 1500, 2700rpm 등의 graphite bar 회전 조건하에서 냉각공기흐름의 양을 변화시키면서 수행하였다. 실험후 시편의 macrostructure의 관찰을 위해 13% sodium hydroxide (NaOH) 용액에서 5분간 etching하였고 microstructure은 Keller's reagent에 의해 1분간 etching하여 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열전달에 미치는 강제교반 효과

과열된 용탕을 찬 주형에 부어넣어 제품을 제조하는 일반적인 주물이나 잉곳(ingot)제조공정에 있어서 응고를 마치기 전까지 액체의 과열(superheat)과 응고잠열을 찬 주형으로 전달하려면 몇 개의 열전달저항을 넘어야한다. 순금속인 경우의 대략적인 예를 Fig. 2(a)에 보였다. 즉, 응고가 일어나려면 액체, 응고된 고체, 고체-주형계면, 주형 등의 열전달저항을 넘어야하며 형태상의 복잡성, 제반 열적성질의 온도의존성, 합금의 경우까지를 고려하면 응고의 열전달해석은 매우 어렵다. 물론 컴퓨터를 이용한 해석의 시도도 있지만, 보통 여러조건을 단순화하여 문제를 해결할 수도 있다.

모래주형이나 석고주형같은 금속에 대해 상대적으로 열전달이 더딘 절연체를 주형재료로 사용하는 많은 주물에 있어서 응고속도는 주로 주형의 열적성질에 의존할 것이다. 즉 금속의 열전도도는 큰 영향을 미치지 못할 것이다. 또 주물에 비해 주형이 매우 크다면 주형외벽은 응고중 가열되지 않을 것이며, 액체의 과열이 먼저 해소된 뒤에야

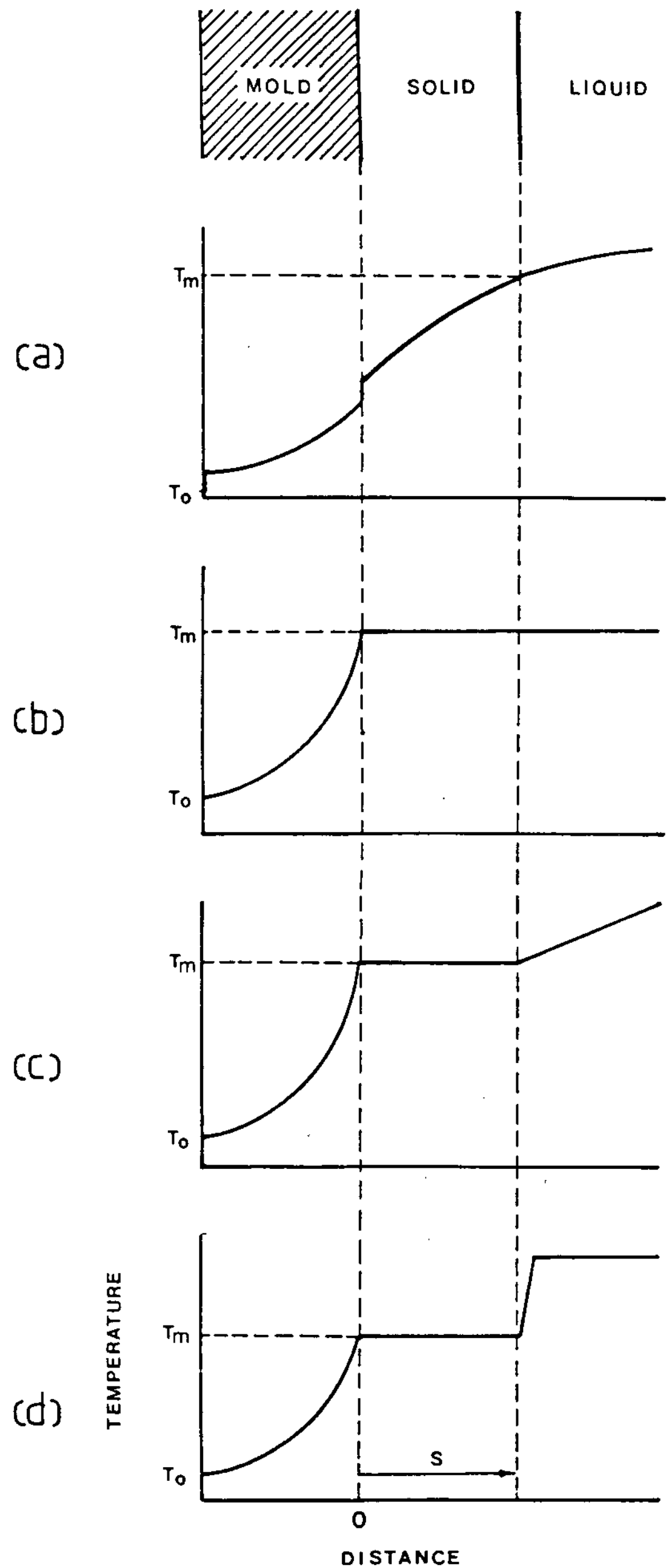


Fig. 2. Temperature profile in solidification of a pure metal.

- (a) real case
- (b) using insulating mold (i.e. $K_m \rho_m C_m \ll K_s \rho_s C_s$)
- (c) using insulating mold (graphite) with conceivably superheated Al melt
- (d) case of (c) with strongly convected liquid.

응고가 시작된다면 액체의 온도 또한 용융점으로 가정할 수 있다. 이경우의 응고중 온도분포도를 Fig. 2(b)에 보였다. 이때의 열전달을 일방향으로 간주하고 응고거리와 시간에 대하여 식을 유도하면 다음과 같다.¹⁰⁾

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_m - T_o}{\rho_s H} \right) \sqrt{K_m \rho_m C_m} \sqrt{t} \quad (1)$$

$$= k \sqrt{t}$$

- 여기서 S : 응고된 고체의 두께(거리)
 t : 시간
 T_m: 용융점
 T_o: 대기온도
 ρ_s : 고체금속의 밀도
 ρ_m : 주형의 밀도
 H : 응고잠열
 K_m : 주형의 열전도도
 C_m : 주형재료의 비열

이때의 응고된 고체두께 S는 t시간동안 응고된 고체의 부피, V와 Mold-Metal계면의 면적, A의 비 (V/A)로 표시가 가능하다.

본 실험의 시편은(Fig. 3참조) 실린더형태의 주물이 밖에서 안으로 응고되고, 또 열전달면적이 일정한 주형벽에 응고가 일어나는 고체의 부피는 점점 늘어나는 경우의 해석을 하여야 한다. Divergency의 영향을 무시한 식(1)을 이용하여 응고거리 S를 V/A로 대체하여 시간의 함수로 표시하면

$$\frac{V}{A} = \frac{\pi r^2 l - \pi r_1^2 l}{2\pi r_1 l} = k \sqrt{t} \quad (2)$$

- 여기서 r₁ : graphite bar의 반경
 r : 시편상의 임의의 위치
 l : 시편길이
 k : 상수

또 본시편의 경우 응고거리, S는 r-r₁이므로

$$\frac{\pi r^2 l - \pi r_1^2 l}{2\pi r_1 l} = \frac{(S+2r_1)S}{2r_1} \quad (3)$$

로 쓸 수 있다. 두식을 종합하면

$$\frac{(S+2r_1)S}{2\pi r_1 l} = k \sqrt{t} \quad (4)$$

로 나타낼 수 있고, 이식으로부터 응고속도를 구하면

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{2r_1^2 k^2}{S(S+r_1)(S+2r_1)} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다.

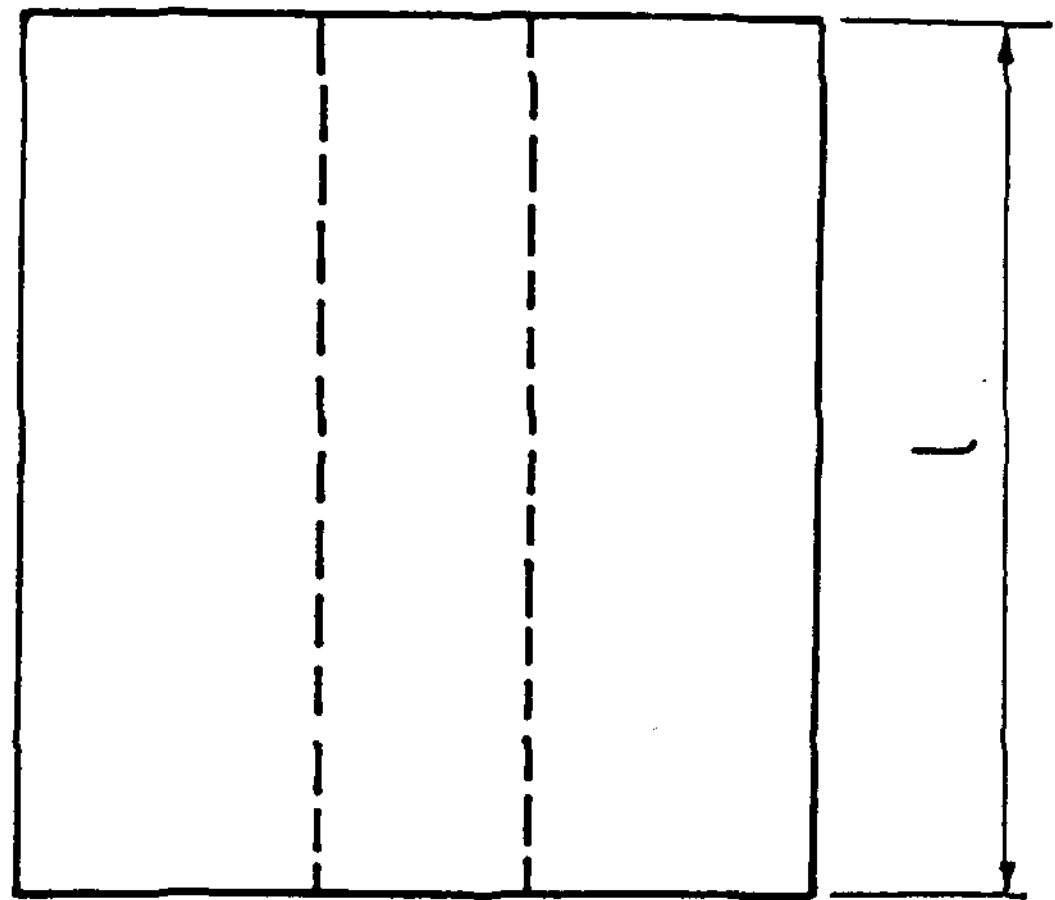
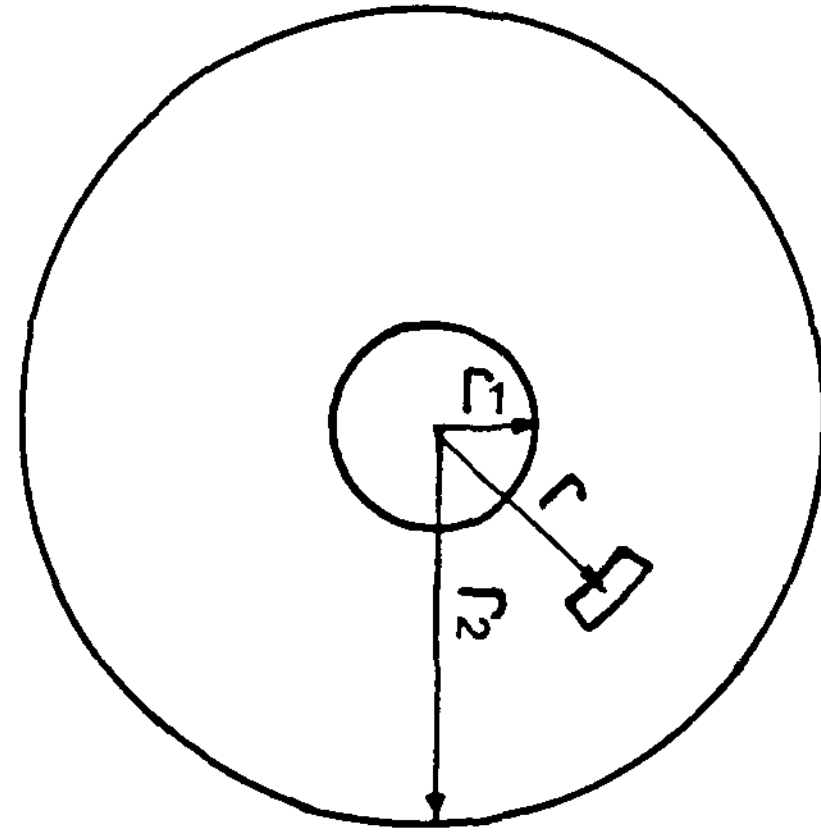


Fig. 3. The schematic shape of the specimen.

Table 1. Thermal and physical properties of aluminum and graphite.

Property\Material	Aluminum	Graphite
Thermal conductivity Ks (cal/cm°Cs)	0.53	0.044
Density, ρs (g/cm ³)	2.7	2.25
specific heat, Cs (cal/g°C)	0.20	0.421
heat diffusivity αs=Ks/ρsCs	0.286	0.0046

graphite mold를 사용한 알루미늄의 일반적인 응고에 있어서 Table 1에서 나타난 것처럼 알루미늄의 열확산계수가 graphite의 그것보다 훨씬 크므로 알루미늄을 통한 열전달은 매우 빠르고 고체 흑연을 통한 열전달이 총 열전달을 율속하는 것으로 간주할 수 있으므로 Fig. 2(c)와 같이 이해될 수 있다. 그런데 강제대류하에서의 응고에서는 고상의 온도구배는 일반적인 경우와 같지만 액상의 온도구배는 다른 양상을 보일 것이다. 즉, Fig. 2(d)에서 처럼 액상의 완전혼합에 가까운 교반에 의해 액상온도는 일정한 값을 나타내다가 고-액계면에 인접한, 교반의 영향이 미치지 못하는 경계층에서 급격한 온도구배를 나타낼 것이다. 더우기 액상온도구배, G_L 의 변화는 응고속도를 변화시킬 수 있고 그 응고속도와 액상의 온도구배에 의해 식(6)으로 표시되는 평면계면의 stability criterion^{11,12)}이 달라질 수 있다.

$$\frac{G_L}{R} \geq \frac{m_L C_s^* (1-K)}{K D_L} \dots\dots\dots (6)$$

- C_s^* : 고-액계면에서 고상의 조성
- m_L : 액상선의 기울기, $^{\circ}C / wt\%$
- D_L : 액상에서 용질원자의 확산계수, cm^2 / s

그러므로 액상강제교반시는 교반이 없는 경우에 비해 큰 응고속도, R ,로도 평면고액계면을 유지할 수 있을 것이다. 그러므로 본 실험의 경우 주형외부로의 열전달에 의해 결정되는 시간에 따른 응고거리 및 응고속도는 식(4)와 식(5)로 나타낼 수 있지만, 응고조직등을 결정하는 G_L 을 정량적으로 이해하려면 액체유동에 대한 보다 깊은 연구가 있어야 한다.

3.2 용질분포

Fig. 4(a)에서 보는 바와같이 금속이 평면계면으로 정상응고 될때 용탕내에서 교반이 심하여 액상을 완전히 혼합할수 있다면 계면과 액체 bulk의 조성이 C_L 로 일정할 것이며 이때 생성되는 고체 조성은 상태도 상에서 얻을 수 있는 평형분배계수 (equilibrium distribution coefficient, $K=C_s / C_L$)를 따라 C_s 의 값을 갖을 것이다. ($K < 1$ 인 경우) 또한 액상내에서 대류 및 교반이 전혀 없고 응고속도가 용질의 확산속도에 비해 매우 빠르다면 Fig. 4(b) 처럼 일정한 확산층(diffusion layer 또는 solute rich layer)을 갖으며 고상은 정상상태 (steady state)의 조성분포(C_0)를 나타낼 것이다.

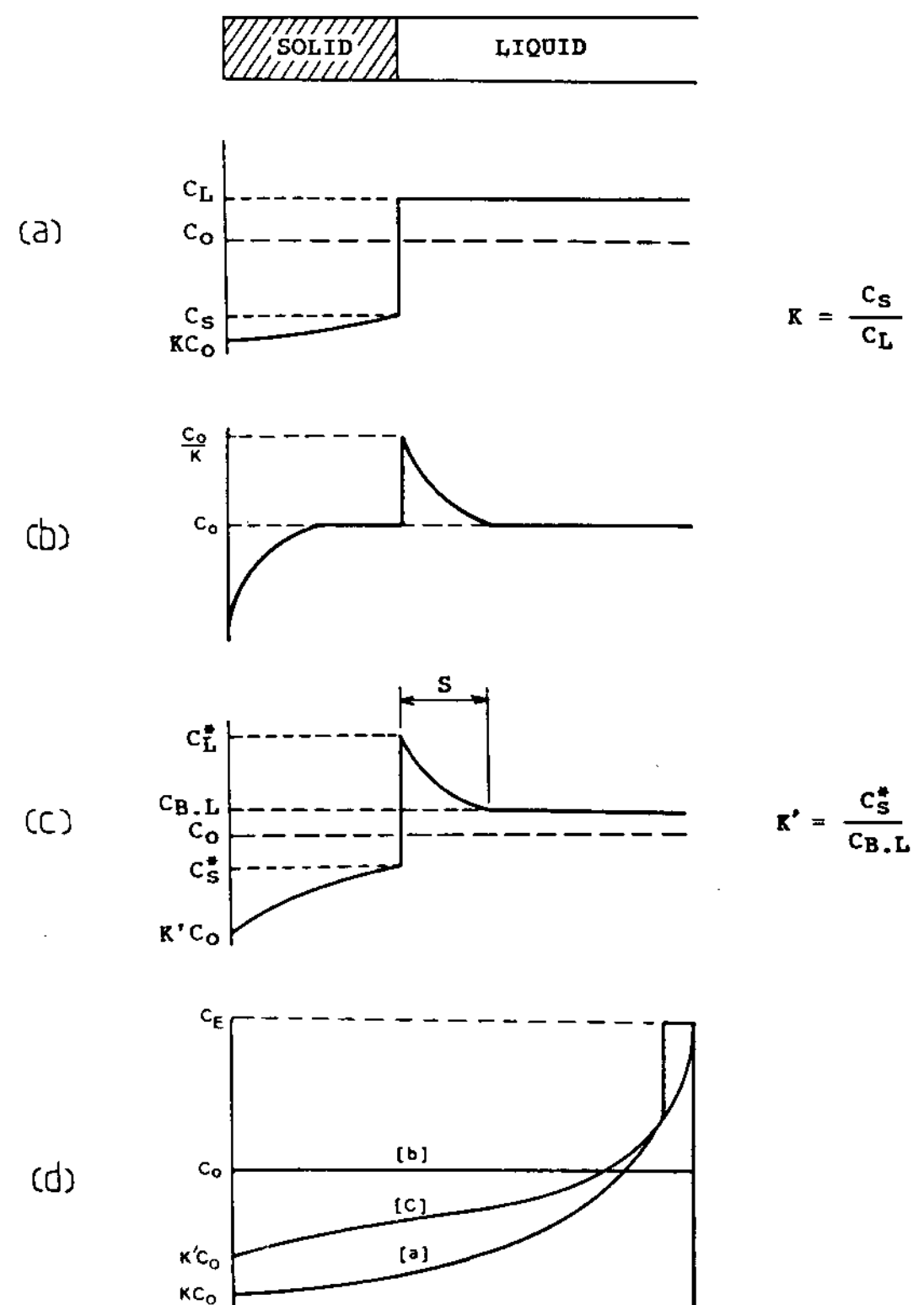


Fig. 4. Solute redistribution in solidification.

- (a) no solid diffusion and complete diffusion in the liquid
- (b) limited liquid diffusion and no convection
- (c) limited liquid diffusion and convection
- (d) after full solidification in case of (a),(b),(c).

만약 Fig. 4(a)의 경우보다는 높고 Fig. 4(b)의 경우보다는 낮은 고액 계면의 조성이 생성될 것이다. 이때 생성되는 고체의 조성은 유효분배계수 K' 를 이용하여 표시할 수 있으며, 유효분배계수와 평형분배계수와 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.¹³⁾

$$K' = \frac{K}{K + (1-K)e^{(-RS/D_L)}} \dots\dots\dots (7)$$

- K' : 유효 분배 계수
- S : diffusion layer thickness
- D_L : Diffusivity of the liquid

Fig. 4(d)는 (a),(b),(c)의 경우에 응고가 완료된 후 조성분포를 나타낸다. 이때 완전혼합의 조건(평형응고)에서는 생성되는 고체의 조성은

Scheil eq.(식8)으로 구할 수 있고 한정된 정도의 교반을 가정하면 modified Scheil eq. (식9)으로 구할 수 있다.¹⁴⁾

$$C_s^* = K C_o(1-f_s)^{K-1} \dots\dots\dots (8)$$

$$C_s^* = K' C_o(1-f_s)^{K'-1} \dots\dots\dots (9)$$

- C_s^{*}: 고액 계면에서의 고체 조성
- C_o: Bulk liquid 조성
- f_s: 고체 분율

일반적인 응고의 경우 액상에서의 유동은 중력과 응고시 부피수축에 의한 액체금속의 feeding 등에 의한 약한 교반만이 존재하여 Fig. 4(c)에 해당하는 응고거동이 관찰된다. 본 실험은 알루미늄용탕에 완전혼합에 가까운 강제교반을 함으로서 용질의 확산층을 파괴시켜 생성되는 고체의 조성 및 응고현상을 관찰하였다.

3.3 액상 강제교반시의 고체조성분포

일반적인 주물의 응고에서의 고체조성분포는 Fig. 4(d)에서 보는 것처럼 응고진행에 따라 점차 증가 하는 경향을 나타내는데 본 실험에서는 그와 다른 경향을 나타내고 있어 그 결과를 응고거리에 따른 용질분포로 나타내려 한다. 이것을 위하여 먼저 응고분율, f_s를 구할 필요가 있는데 본 실험에서 얻어진 모든 시편들은 중심부가 빈 원통의 형상으로(Fig. 3)중심으로 부터의 거리 r에 따른 응고분율, f_s는 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

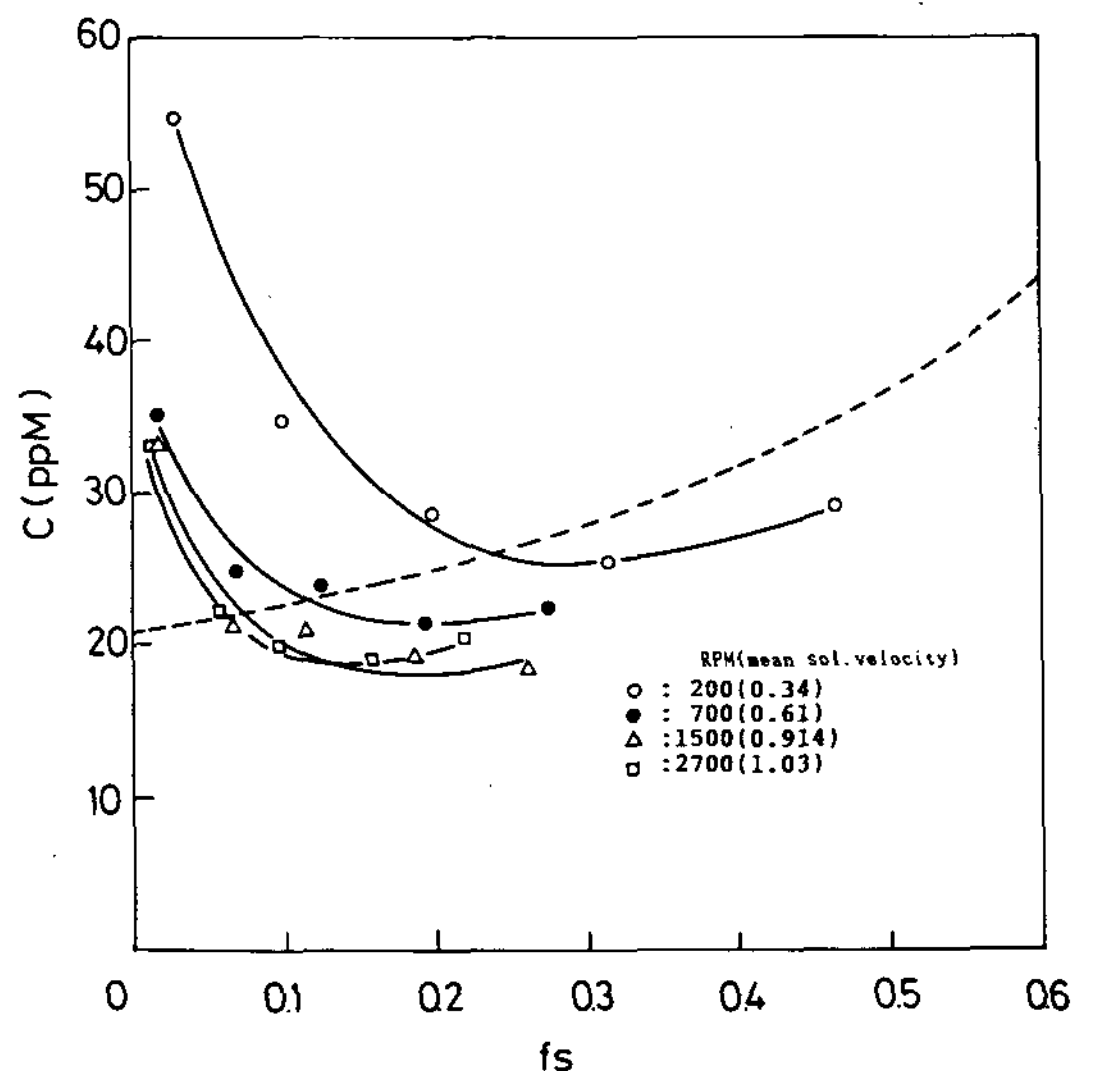
$$f_s = \frac{r^2 - r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} f_s^{tot} \dots\dots\dots (10)$$

여러시편을 동심원적으로 5부위로 나누어 성분 조사하여 응고분율에 따른 조성차이를 Fig. 5(a)-(e)에 나타내었고, 표 2에 실험의 조건들과 결과를 정리하였다. 성분조사는 화학분석법(Atomic Absorption법)으로 5%이내의 정확도로 행하였다. 각 그림들에 표시된 점선은 perfect mixing일 경우의 고체분율에 따른 조성치로 계산상으로 얻을 수 있는 최대 정련치이다. Fig. 5의 모든 graph에서 세가지 커다란 특징이 관찰되었다. 첫째는, 응고초기에서의 조성이 오히려 높아 전체적으로 'L'형의 curve를 그리는 것으로 이는 일반적인 경우의 반대되는 조성분배양상이다. 둘째는 일부에서는 계산상의 최대정련치 이상으로 정제되

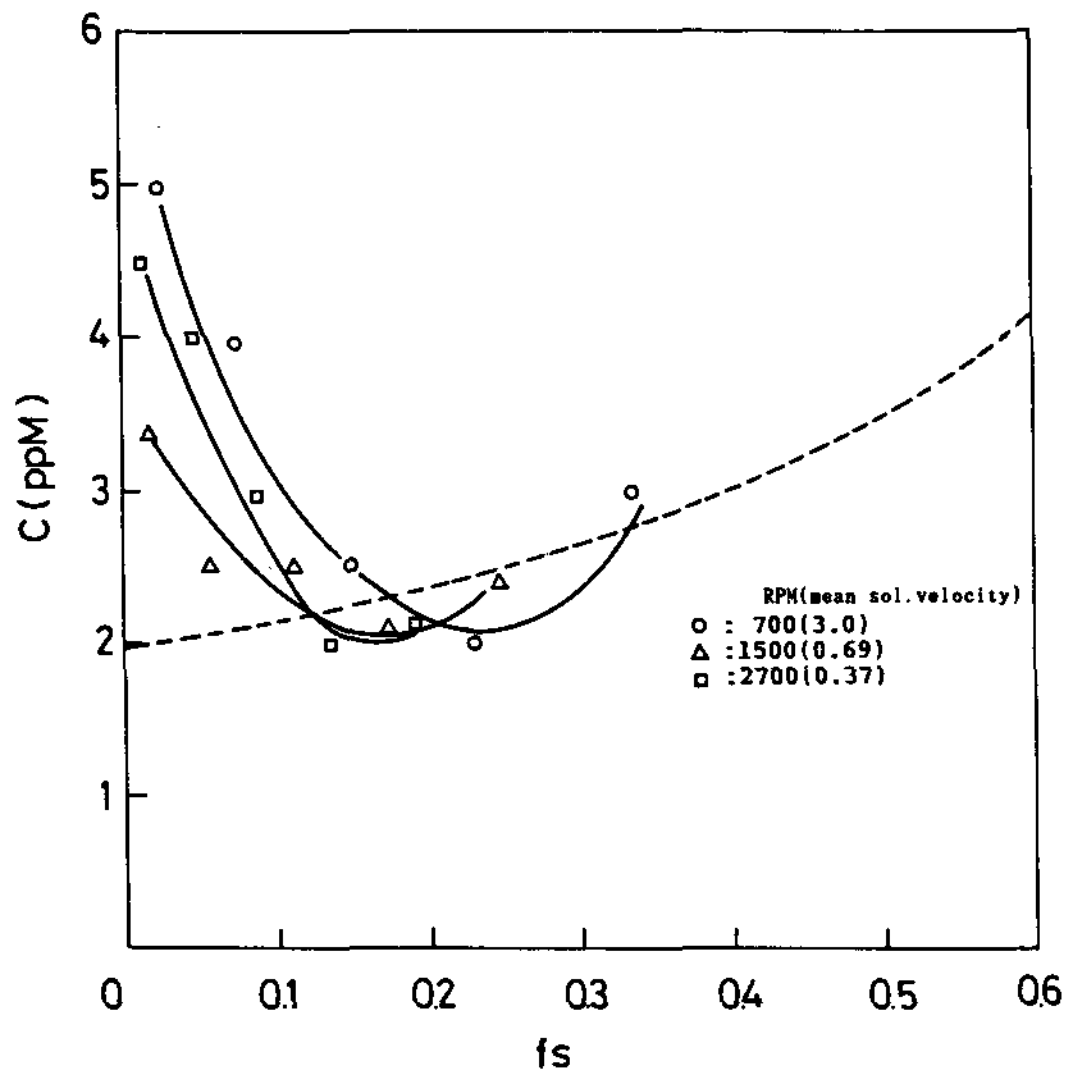
어 나타났고, 마지막으로, 대략 회전속도가 빠른 경우의 시편에서 정제현상이 두드러졌었다.

첫번째 현상을 이해하기 위해서는 응고 속도의 변화정도를 살펴봐야만 한다. 그러므로 먼저 응고 속도를 실험적으로 측정하여 그결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 이결과는 Chvorinov's rule 을 본 시편에 적용한 식(4)와 식(5)에 잘 적용되는 것을 알 수 있는데 그때의 상수 k는 약 0.875의 값을 갖는다. Fig. 7에서 보듯이 응고거리에 따른 응고속도의 관계에서 응고초기의 속도가 매우 빠르고 또 이 응고속도는 매우 급격히 감소함을 알 수 있다. 식(7)에서 볼 때 응고속도가 클수록 유효분배계수(K'=C_s^{*}/C_L^{*})가 커져높은 고체 조성을 나타내므로 응고분율에 따른 응고속도의 변화가 응고조성의 L형을 이루는데 큰영향을 미친 사실을 알 수 있다.

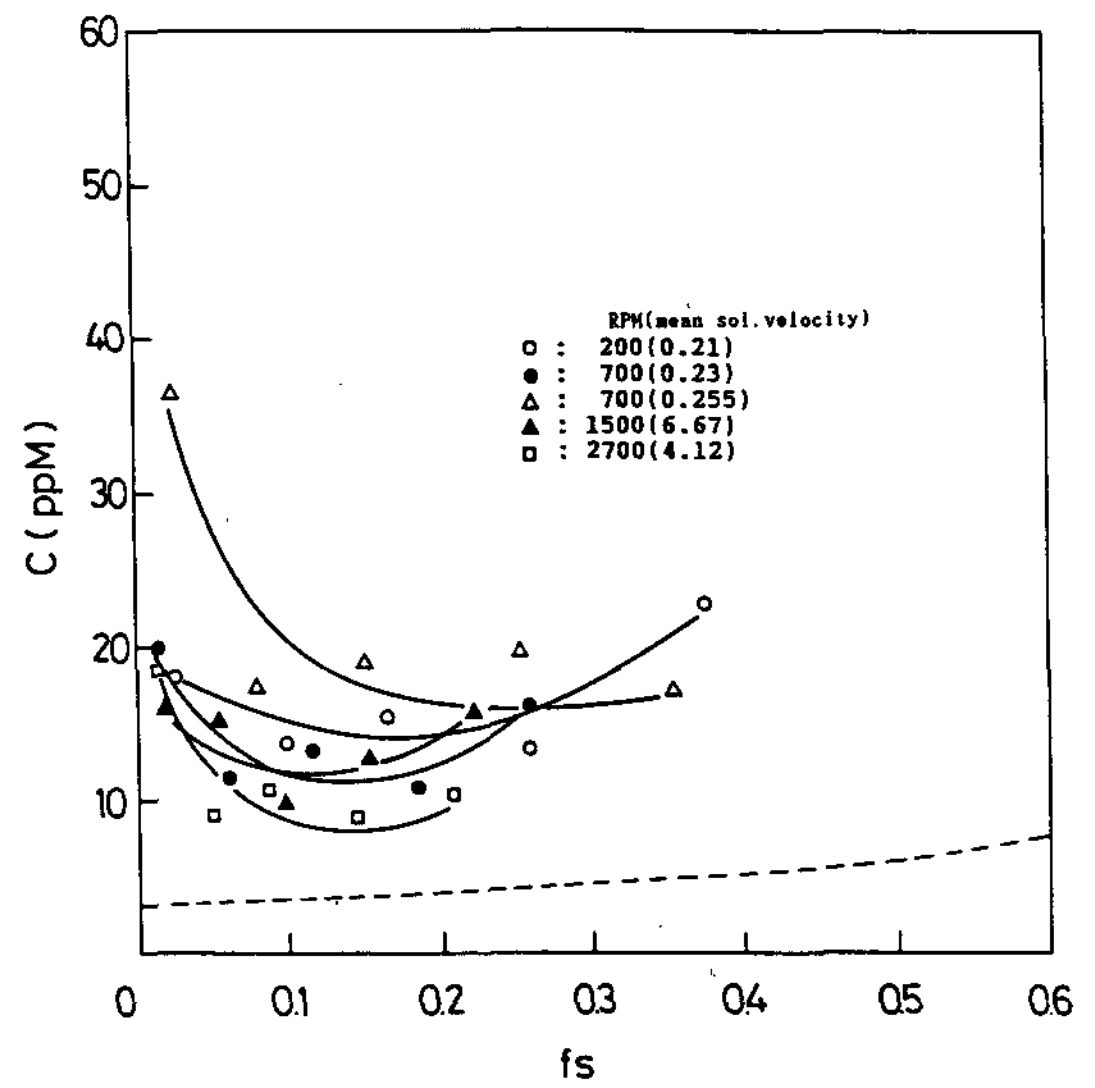
회전 속도에 따른 조성 차이는 rpm이 높아질수록 용탕내의 교반이 점점 심해져 완전혼합조건에 가까워 짐을 가정할 때 쉽게 이해될 수 있으나, 고액 계면에서 용질의 확산경계층이 모두 파괴된 ideal(graph상의 점선)한 경우 보다도 조성이 일부구간에서지만 낮게 나타난 이유는 원심력에 의한 용질원자의 이동, 이종원소들간의 interaction에 의한 평형분배계수의 변화등에 의한 영향으로 사료되며 이부분에 대해서는 보다 더 활발한 연구가 있어야 하겠다.



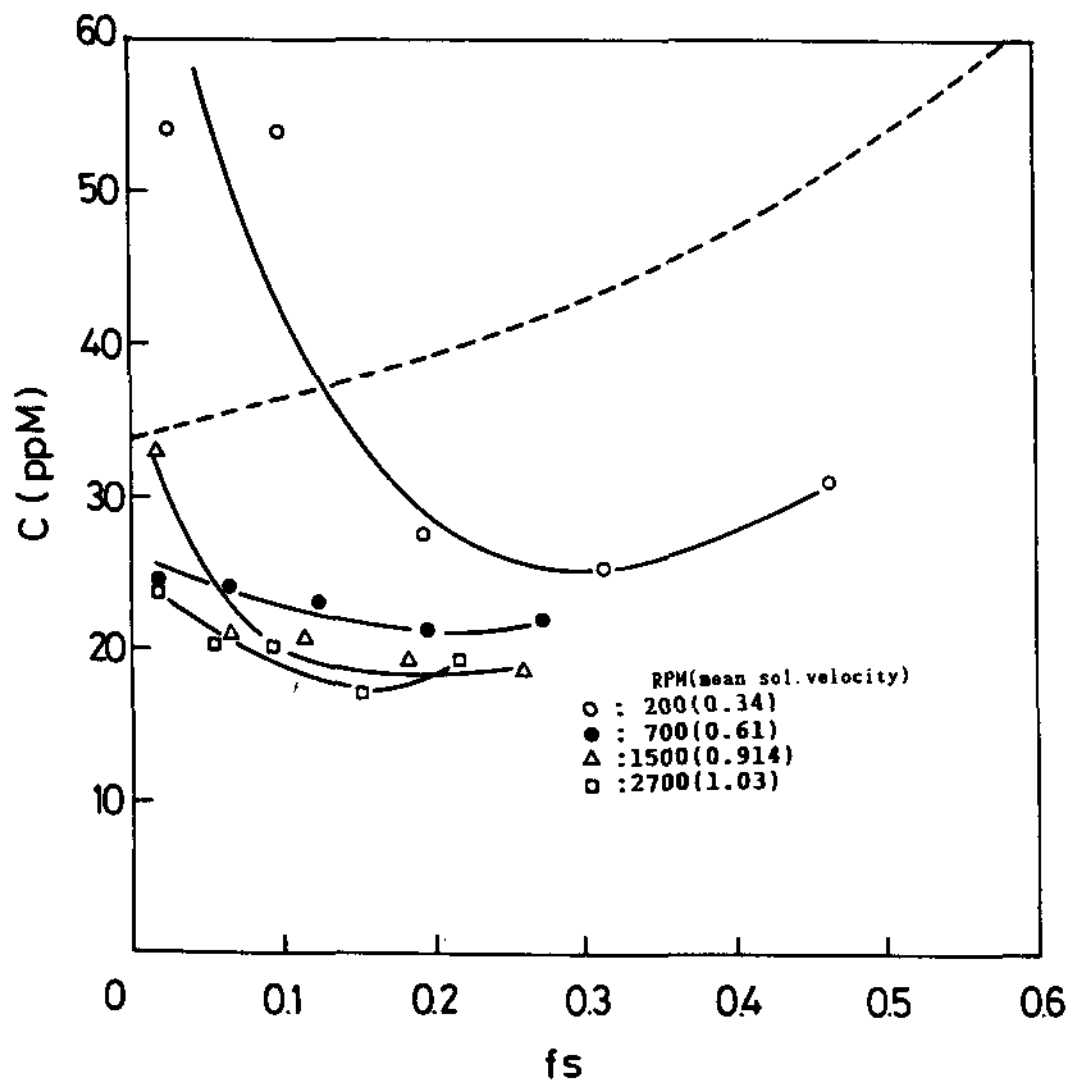
(a)



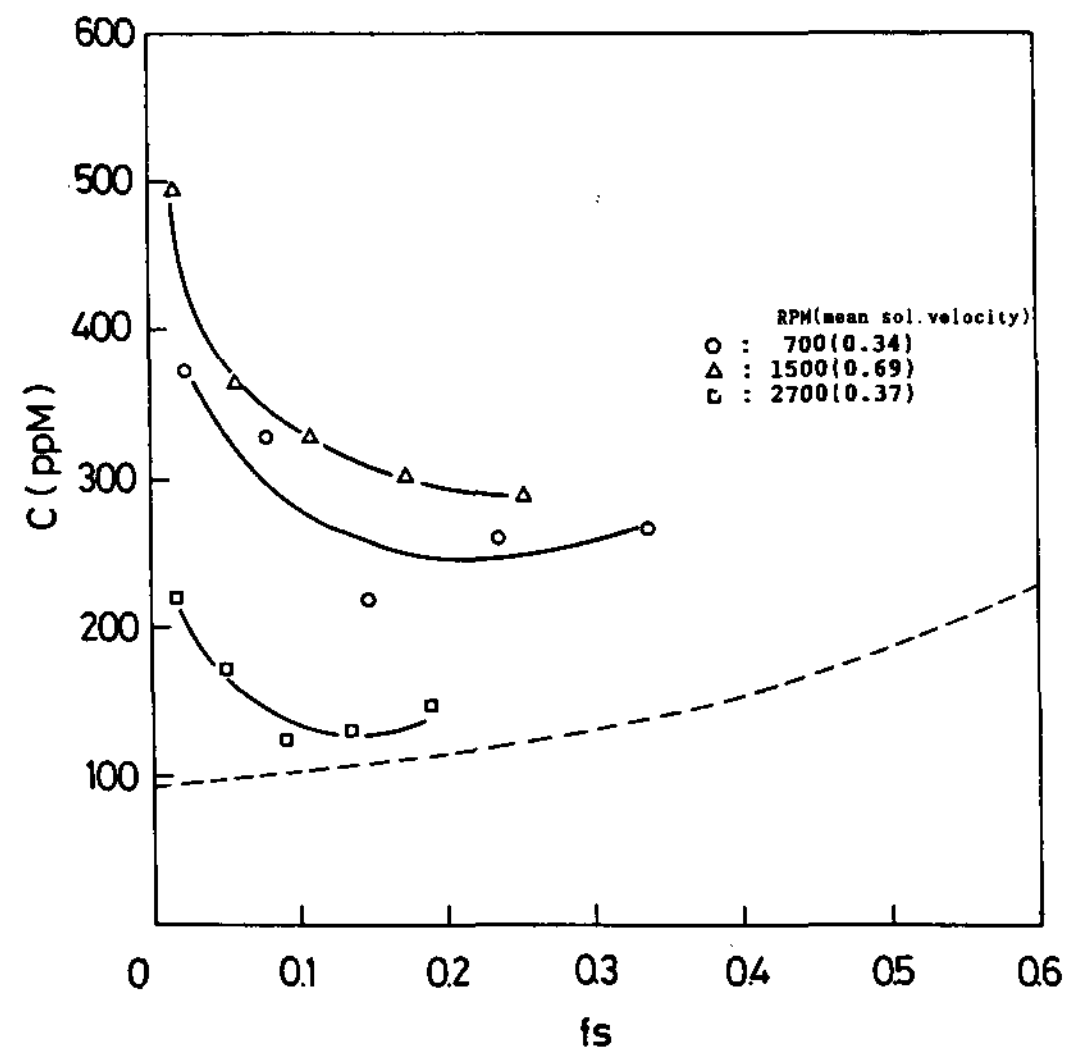
(b)



(d)



(c)



(e)

Fig. 5. Solute redistribution of the specimens.

(a) Material I, Co=121 ppm Cu (c) Material I, Co=103 ppm Mg (e) Material III, Co=3100 ppm Fe.
 (b) Material III, Co=11.4 ppm Cu (d) Material II, Co=103 ppm Fe

각 그림들을 비교하여 볼 때, 용질원자의 차이에 기인한 현상도 관찰되었다. 즉, 평형분배계수, K,의 차이로 응고기구에 영향을 미치는 회전속도의 영향이 다르다. (대략 Fe, Cu, Mg의 순서로

회전속도에 민감한데, 각각의 K값은 0.03, 0.171, 0.3 이다.) Fig. 5(e)에서는 700rpm 때의 결과가 1500rpm 경우보다 오히려 낮은 조성을 보이는데, 이는 전자의 경우 응고속도가 후자의 반 정도

Table 2. Measured concentration results of solidified specimen under forced convection.

specimen	initial conc. (ppm)	rotating velocity (RPM)	specimen size (cm)	yield (%)	sol. time (min)	partial no. of specimen	concentration (ppm)		
							Cu	Mg	Fe
A	Cu 121 Mg 103	200	3.7	54.5	10.9	1	54.5	54.0	
						2	34.7	54.2	
						3	28.2	27.7	
						4	25.8	25.3	
						5	31.8	31.3	
B	Cu 121 Mg 103	700	2.6	32.0	4.2	1	35.4	24.9	
						2	24.7	24.2	
						3	24.0	23.5	
						4	21.7	21.2	
						5	22.5	22.0	
C	Cu 121 Mg 103	1500	2.5	30.2	7.2	1	33.5	33.0	
						2	21.2	20.7	
						3	21.1	20.6	
						4	19.3	18.8	
						5	18.8	18.3	
D	Cu 121 Mg 103	2700	2.2	25.2	3.0	1	33.4	23.7	
						2	22.8	20.3	
						3	20.4	20.6	
						4	18.4	17.1	
						5	20.3	18.9	
E	Fe 103	200	3.2	43.6	15.3	1			18.0
						2			13.4
						3			15.8
						4			13.4
						5			23.0
F	Fe 103	700	3.1	41.6	12.2	1			36.2
						2			15.2
						3			19.2
						4			19.9
						5			17.0
G	Fe 103	700	2.5	30.2	7.8	1			19.8
						2			11.7
						3			13.5
						4			10.4
						5			15.9
H	Fe 103	1500	2.2	25.2	6.7	1			16.1
						2			15.5
						3			9.6
						4			13.4
						5			15.9
I	Fe 103	2700	2.1	23.6	4.1	1			18.1
						2			8.5
						3			11.0
						4			8.3
						5			10.2
J	Cu 11.4 Mg 5.5 Fe 3100	700	3.0	39.6	8.8	1	5.0	2.0	370
						2	3.9	1.0	328
						3	2.5	1.5	215
						4	2.0	2.5	257
						5	3.0	2.0	262
K	Cu 11.4 Mg 5.5 Fe 3100	1500	2.4	28.5	3.5	1	3.4	2.0	494
						2	2.5	1.5	361
						3	2.5	1.0	327
						4	2.1	2.0	302
						5	2.4	1.4	289
L	Cu 11.4 Mg 5.5 Fe 3100	2700	2.0	23.6	4.1	1	4.5	3.0	219
						2	4.0	3.5	171
						3	2.9	1.9	122
						4	2.0	2.0	130
						5	2.1	1.0	148

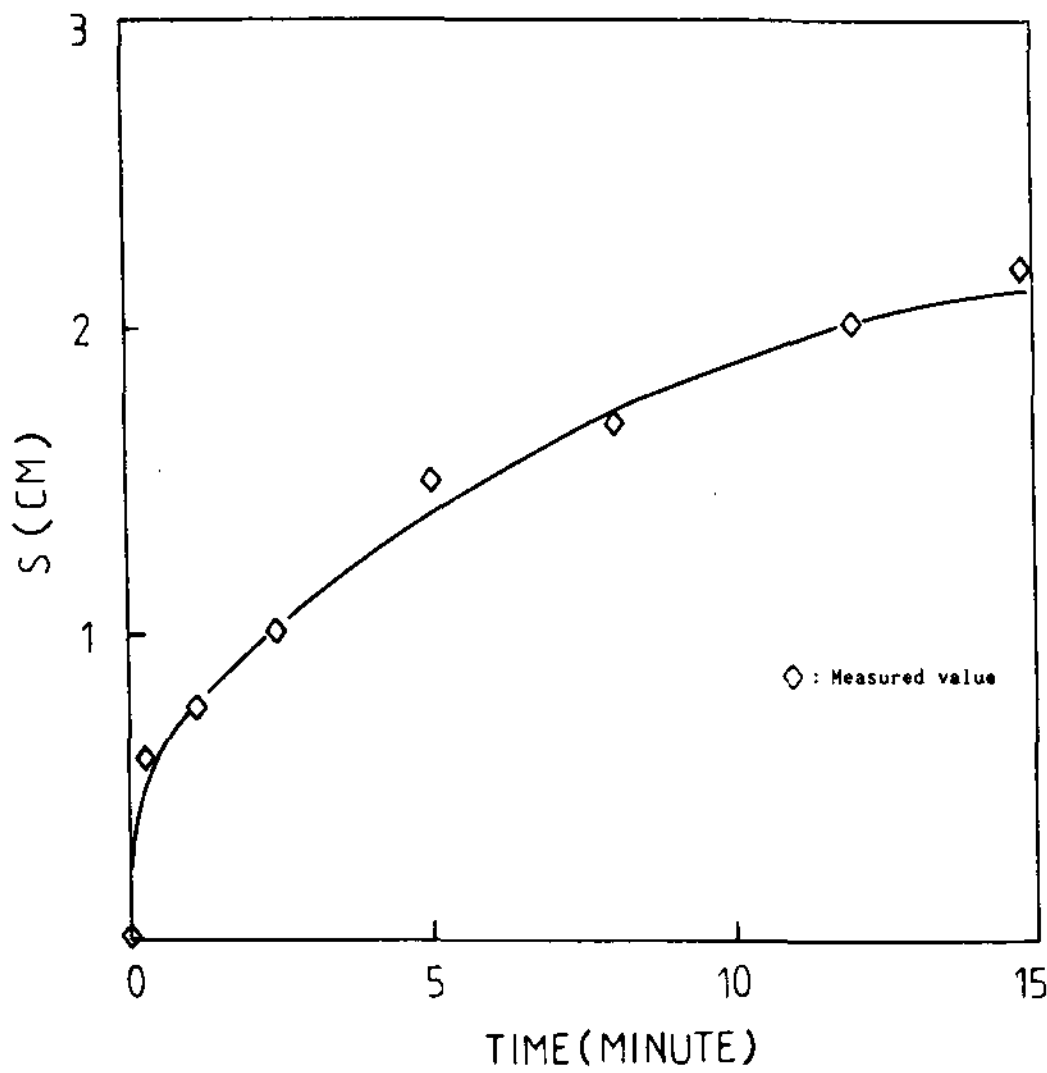


Fig. 6. The calculated thickness solidified vs. time diagram for the specimen.

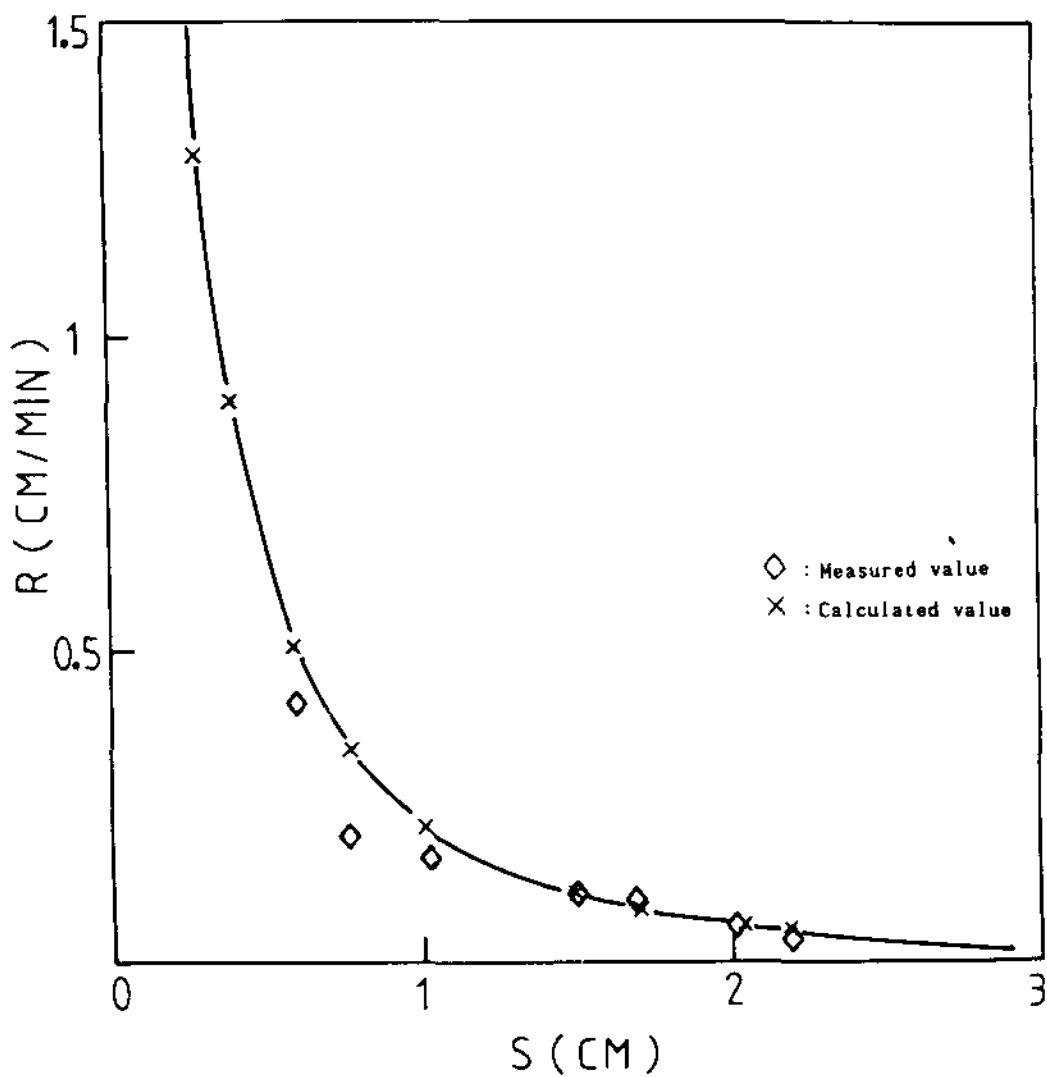


Fig. 7. The calculated thickness vs. velocity diagram for the specimen.

34 vs 0.69)에 불과함을 볼때 K값이 작은 경우 응고 속도에 더욱 민감함을 알 수 있다. 응고에 미치는 합금원소, 회전속도, 및 응고속도간의 복합적인 영향은 더 연구가 있어야 하겠다.

실험에서 관찰된 결과, 상당히 많은 고체분율에

서 알루미늄의 정제효과가 있음을 알 수 있다. 즉 평형분배계수, K,가 1보다 작은 합금원소들은 쉽게 이 방법으로 정련할 수있으며, 특히, Fig. 5(e)에서 보듯이 commercial Al(99%)의 주요 불순물인 Fe가 1/20이하로 감소되고 그외의 Cu, Mg, Si 등의 불순물들의 감소를 고려하면 단 한번의 응고 처리로 99%의 Al을 99.99%Al정도까지 정제시킴을 알 수 있다. Table 2에서 보듯이 시편의 회수율은 22-54.5%에 이르는데, 냉각효과와 실험조건을 변화시킴으로써 이보다 더 많은 회수율도 가능하다. 다만 정련의 견지에서 볼 때 어느정도 이상의 고체응고분율에서는 정제효과가 떨어짐을 고려할때 회수율과 정제효과 사이의 적절한 타협이 있어야 한다.

3.4 강제교반된 액체로부터 응고된 고체의 현미경조직

Fig. 8에 본 실험에서 관찰된 전형적인 macro 조직사진을 나타내었다. Fig. 8(a)는 시료 I의, 또 Fig. 8(b)는 시료 III의 macro 사진으로 모두 columnar grain으로 grain size의 차이가 두드러져 보인다. 이는 초기조성, 응고속도 등의 차이에 기인한다. (a)의 경우 grain들이 매우 크고 중심부로부터 방사상으로 자랐으나, (b)의 경우 grain들은 비교적 작고 액체유동방향의 반대방향으로 휘어져 있음을 알 수 있다. 이 현상은 응고시 고액계면에서 방출되는 용질이 액체유동에 의해 다른 grain의 앞쪽에 쌓이게 되고 이로인한 용융점 강하가 발생하여 결과적인 grain의 성장방향은 흐름에 역행하는 쪽으로 나타나게 된 것으로 사료된다. grain 성장에 관한 정확한 해석은 액체유동에 대한보다 깊은 이해가 선행되어야 하는데 앞으로 vortex 유동에 해당되는 액체금속에 대한 연구가 있어야 하겠다. Fig. 9는 시료 I과 시료 III의 micro조직사진을 나타내고 있다. Fig. 9(a)는 시료 I의 micro조직사진으로 평면계면조직을 나타내고 있는데 그것은 조성적과냉에 의한 계면안정성의 조건(식(6)참조)에 맞고 있다. Fig. 9(b)와 (c)는 시료 II의 micro조직사진으로 (b)는 중간부위의 columnar dendrite조직을 나타내고 있고 (c)는시편 끝부위의 조직으로 cellular의 경향이 상당히 나타난 columnar조직을 나타내고 있다. 조성적과냉에 의한 계면안정성의 조건에 맞추어 볼때(식6) 이와같은 이유는 응고속도, R이 Fig. 7에서 보는 것처럼 초기에는 매우 크나 급격히 작

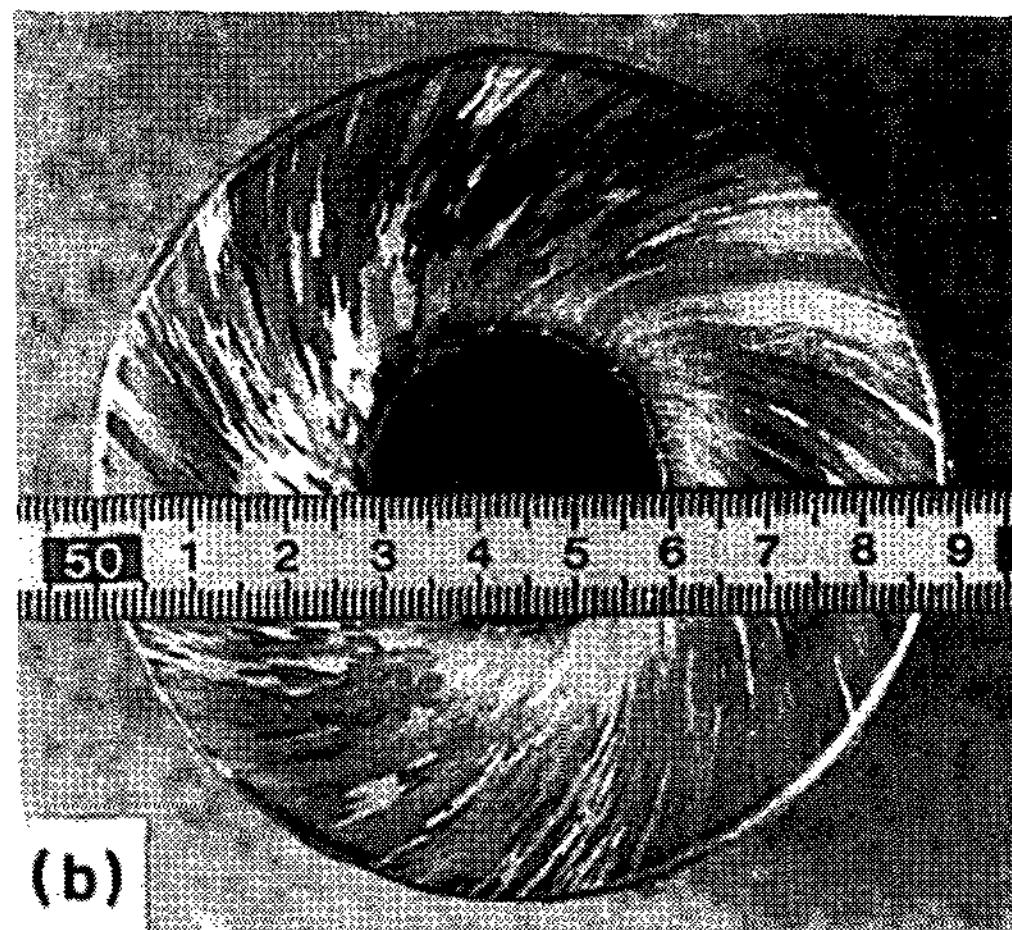
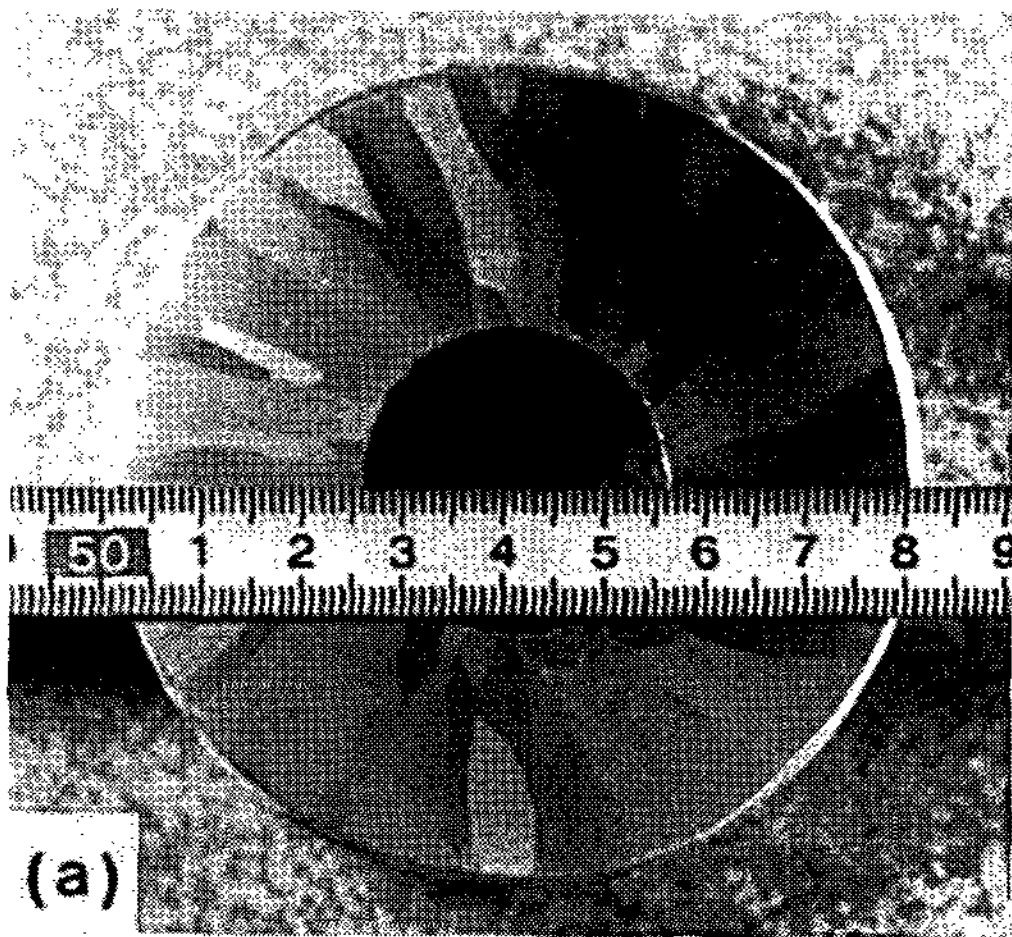


Fig. 8. Macrostructure of the specimen solidified under forced convection.

(a) Al-0.0121% Cu-0.0103% Mg, 700 RPM

(b) Al-0.31% Fe-0.03%Si, 700 RPM.

아지며, 시편이 자라남에 따른 액체교반의 증가 (즉, 선속도 증가)로 액체내의 용질확산층의 두께가 감소하며 결과적인 G_L 값이 증가되기 때문으로 사료된다. 시편위치에 따른 정확한 G_L 과 용질확산층의 두께, 액체의 교반효과 등은 강제교반시의 액체유동에 대한 연구가 진행되어야만 정량적인 평가가 가능할 것이다.

4. 결 론

일반적인 응고와는 달리 액상을 강제대류시키

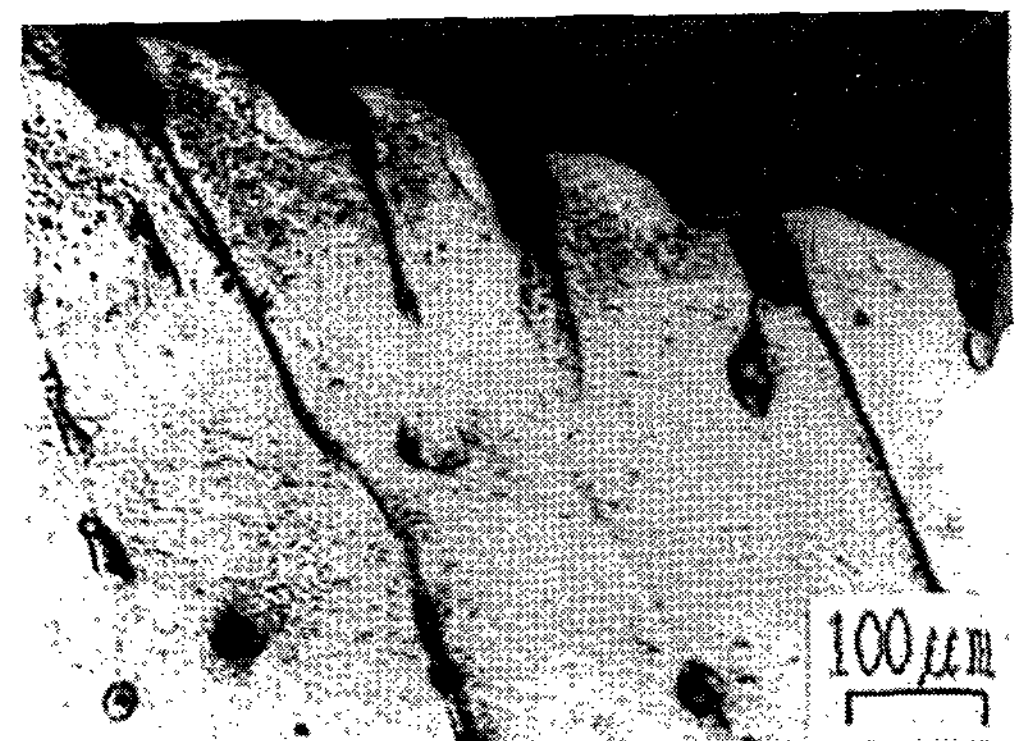
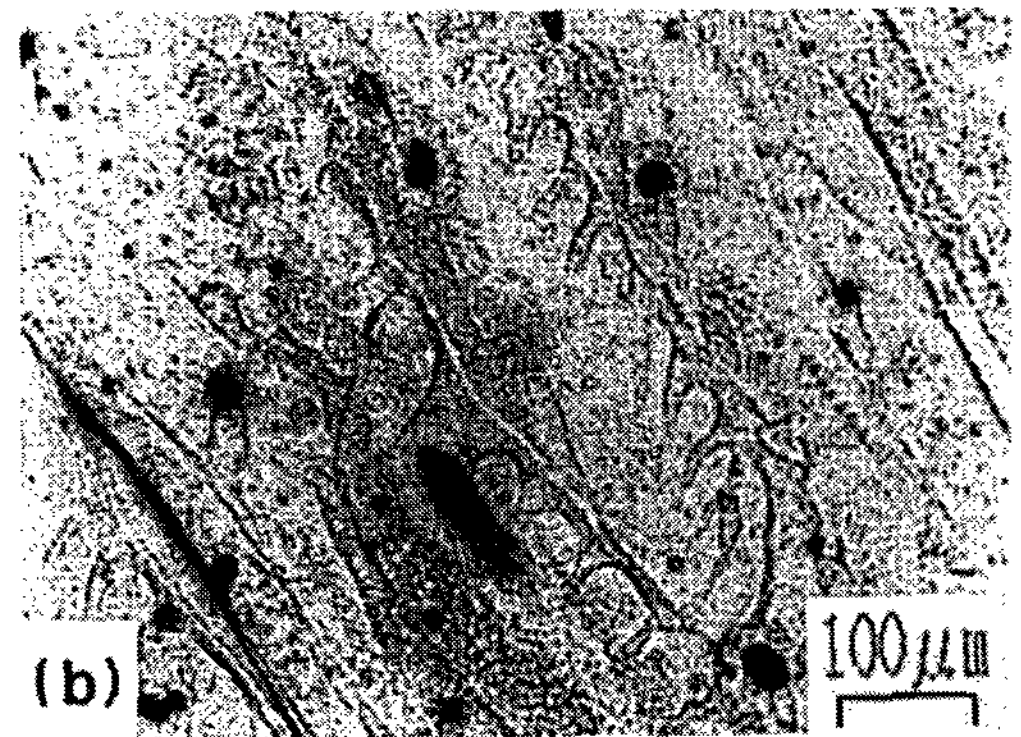
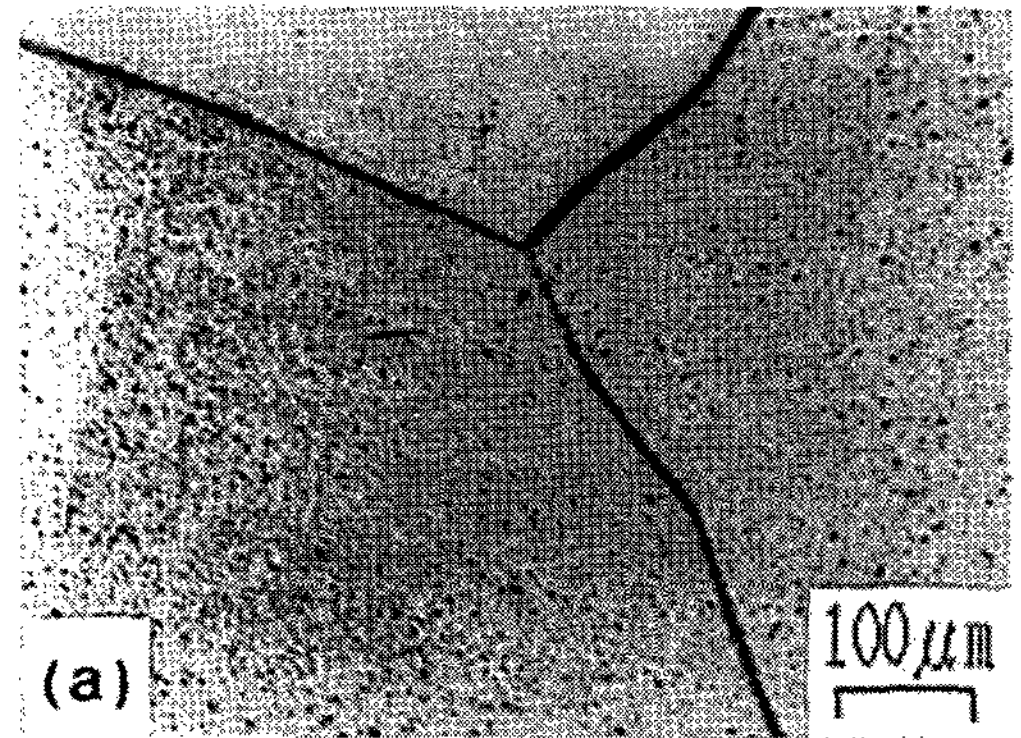


Fig. 9. Microstructure of the specimen solidified under forced convection.

(a) Al-0.0121% Cu-0.0103% Mg, 700 RPM

(b) Al-0.31% Fe-0.03% Si, 700 RPM (middle part)

(c) End part of (b) specimen.

면서 중심부의 액체에서부터 응고가 일어나도록 하면, 응고속도는 응고초기에 매우 높다가 급격히 감소하며 더욱 응고가 진행됨에 따라 서서히 감소

하는 L형의 변화를 보이는데 이는 Chvorinov의 법칙을 근거로 평가한, 시간이 감에 따라 열전달량이 상대적으로 감소하는 모델을 이용하여 해석할 수 있었다. 또한 이때의 응고된 고체의 조성분포는 응고 속도가 느려질수록 또한 일정한계까지의 선속도가 증가할수록 불순물의 농도가 줄어들게 된다. 그리하여 조성분포 또한 응고초기에 높은 조성을 나타내다 급격히 감소하는 L형을 나타내는데 이는 일반적인 응고에서 나타나는 조성분포와 다른 현상을 보이는 것이다. 그 이유는 응고 초기에는 응고속도가 매우 빠르므로 이에의해 지배를 받아 조성변화가 초기에 크게 떨어지는 양상을 보이는 것이다. 응고속도가 어느정도 일정하여지고 회전 선속도가 증가하면 확산경계층이 거의 파괴되어 완전혼합에 가까워지고 심지어는 이보다 더 떨어지게 되는데 그 이유로는, 원심력이나 이종 원소들간의 interaction의 영향으로 생각할 수 있으며 이에 대한 연구는 더 있어야 하겠다. 강제교반된 액상내의 용질원자의 재분배, 온도분포 등에 대한 정확한 평가는 액체유동에 대한 이해가 선행되어야하며, 이를 바탕으로 응고조직의 형태와 크기, 고체조성의 변화, 적절한 응고속도 및 액체유동속도, 이종원소간의 영향 등을 정량적으로 알 수 있을 것이다. 결과적으로 본실험에 의해 Al의 불순물인 용질원자를 상당량이상 제거하여 정련효과를 극대화하기 위한 실험조건들은 더욱 연구가 진행되어야 할 것이다. 본 실험은 원리적으로나 실험적으로 Al외의 다른 금속의 경우에도 적용할 수 있는 충분한 가능성을 보였다.

5. 후 기

저자들중 김형규, 윤우영은 본 연구를 수행하는데 도움을 준 한국주조공학회와 동양철관 주식회사에 감사드립니다. 분석에 도움을 주신 럭키 금속 주식회사 분석실의 김상경 실장님과 강을순

씨께도 심심한 감사를 드립니다. 그리고 홍경태와 허성강은 과학기술처 출연과제인 BSE1054-3838-1의 수행의 일환으로 본 연구에 참여하였습니다.

참 고 문 헌

1. M. H. Burden and J. D. Hunt, J. Crystal Growth, 22 (1974) 99.
2. T. Okamoto and K. Kishitake, J. Crystal Growth, 29 (1975) 131.
3. W. Kurz and R. Trivedi, Acta Metall. Mater., 38 (1990) 1.
4. M. C. Flemings and G. E. Nereo, TMS-AIME, 239 (1967) 1449.
5. M. C. Flemings, R. Mehrabian, and G. E. Nereo, TMS-AIME, 242 (1968) 41.
6. J. M. Guenisset and R. Naslain, J. Crystal Growth, 54 (1981) 465.
7. I. Ghias and W. R. Wilcox, Met. Trans. B, 12B (1981) 249.
8. A. L. Lux and M. C. Flemings, Met. Trans. B, 10B (1979) 71.
9. A. L. Lux and M. C. Flemings, Met. Trans. B, 10B (1979) 79.
10. N. Chvorinov, Giesserei, 27 (1940) 177.
11. E. Huccke, C. Adams, M. C. Flemings, and H. F. Taylor, Physical Chemistry of Process Metallurgy, p. 815, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961.
12. D. T. J. Hurle, Solid-State Electron, 3 (1961) 37.
13. J. A. Burton, R. C. Prime, and W. P. Slichter, J. Chem. Physics, 21 (1953) 1987.
14. M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill Pub., (1974).