

# 상향식 연속주조법으로 제조한 Al-Ni 공정 복합재료의 응고조직 및 기계적 성질

權奇鈞\*, 洪俊杓\*\*, 李啓完\*\*\*

## Microstructures and Mechanical Properties of Al-Ni Eutectic Composite by Upward continuous Casting

Kee-Kyun Kwon\*, Chun-Pyo Hong\*\*, Kye-Wan Lee\*\*\*

### Abstract

Continuous casting of the Al-Al<sub>3</sub>Ni: eutectic composite was carried out by the upward continuous casting process. The morphology of the eutectic growth and the stability of solid-liquid interface were investigated under various growth conditions in an upward continuous casting. The effect of growth conditions on the mechanical properties of the Al-Al<sub>3</sub> Ni eutectic composite was also investigated, and the results were compared with those by the Bridgman method.

As for the results, it was possible to get the planar solid-liquid interface at the condition of  $G_L/R = 1.04 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{Csec} / \text{mm}^2$ .

And the inter-rod spacing of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite was decreased with the increase of pulling speed. The reduction of inter-rod spacing & value of  $G_L/R$  caused the increase of ultimate tensile strength in Al-Al<sub>3</sub>Ni: eutectic composite. The ultimate tensile strengths of Al-Al<sub>3</sub>Ni by the upward continuous casting were higher than those by the Bridgman method.

### 1. 서론

일방향응고의 공정합금은 분산강화 합금과 함께 전형적인 복합합금으로서, 응고방향으로 2상이 정렬하여 있고 그 형태가 인공복합재료와 유사하기 때문에 "공정복합재료" 또는 "In-Situ Composite"라고 부른다.<sup>1)</sup> 이들 공정복합재료는 제2상의 체적률이 대략 30% 이하에서는 섬유상으로, 그 이상에서는 층상의 조직으로 되며, 체적률이나 형상은 그 합금계의 상태도나 응고 특성에 의존한다. 또한 이들 합금은 응고속도가

대단히 느린 열평형에 가까운 조건에서 제조되므로 조직의 열안정성이 우수하다.<sup>2)</sup> 섬유강화합금의 경우 기지(matrix) 금속과 fiber와의 접착성이 중요하며, 접착력이 미약할 때에는 복합화의 의미가 상실되고 접착 강도가 클 경우에는 대개 fiber와 기지의 반응층이 존재한다. 한편, 공정합금은 2상간의 계면접착성이 양호하고 chemical potential이 거의 평형을 이루기 때문에 상호반응도 생기지 않는다.<sup>3)</sup> 이들 공정복합재료의 제2상은 주로 금속간화합물이나 탄화물로 되어 있으며, 이것이 강화상이 되어 공정합금의 강도를 증가시킨다. 또한, 상간격이나 조직의

\* 한양대학교 대학원 (Graduate school, Hang Yang Univ)  
\*\* 연세대학교 금속공학과 (Department of Metallurgical Engr., Yonsei Univ)  
\*\*\*한양대학교 금속공학과 (Department of Metallurgical Engr., Hang Yang Univ)

정렬화 정도 또는 상들의 결정학적 방위관계가 공정합금의 강도에 영향을 준다. 특히 turbine blade와 같이 원심력을 받는 재료에서는 응력과 입계의 각도가 45°일때에 입계에서 슬립이 발생하고 응력에 수직인 입계에서는 박리가 생긴다. 따라서 입계슬립과 입계박리를 경감시키려면 조직의 입계를 응력과 평행하게 하여야 한다. 그런데 일방향 응고조직의 방향성 및 정렬화 정도는  $G_L/R$  ( $G_L$ : 온도구배,  $R$ : 응고속도) 값의 변화에 따라 크게 영향을 받기 때문에  $G_L/R$  값의 변화에 따른 응고조직의 변화를 파악하는 것이 중요하다. 지금까지 일방향응고의 방법으로는 Bridgman법이 주로 사용되어 왔으나 이 프로세스는 제품의 길이에 제한이 있고 다양한 형상의 제품을 연속적으로 제조할 수가 없다. 이러한 단점을 보완한 장치로는 Ohno 등에 의해 개발된 OCC프로세스가 있다.<sup>34)</sup> OCC프로세스는 발열체를 내장한 주형을 사용하여 연속주조로 일방향응고 조직을 얻을 수 있다. 그러나 OCC프로세스는 주형의 수명이 짧고 온도 제어가 용이하지 않은 단점이 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 이러한 OCC프로세스의 단점을 보완한 상향식 연속주조장치<sup>7)</sup>, 즉 내화물주형을 용탕에 침적하여 용융금속의 용점 이상으로 유지시킨 상향식연속주조법으로 전형적인 붕상형 공정복합재료인 Al-Ni 공정합금의 일방향응고를 행하였다. 그리고 그 때의  $G_L/R$  값의 변화에 따른 고-액계면의형태 및 안정성을 관찰하였다. 또한 응고 조건의 변화에 따르는 미세조직 및 기계적 성질의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 실험장치

상향식 연속주조장치는 Fig.1과 같다. 장치는 크게 용해로, 내화물주형, 냉각장치, 결정인발장치, PID온도조절기 등으로 구성되어 있다. 주조중에 액상의 온도구배 ( $G_L$ )를 연속적으로 측정하기 위하여 열전대를 응고 계면 아래 1cm의 위치에 설치하였다.

냉각장치는 주형출구단으로부터 80mm 높이에 고정되어 있으며, 결정인발용 풀링로드 (pulling rod)는 직경 6mm의 피아노선강을 사용하였다.

결정인발장치는 속도조절기가 연결된 DC모터로 pinch roll을 구동시켜 0.25mm/min까지의 속도로 인발할 수 있게 하였다.

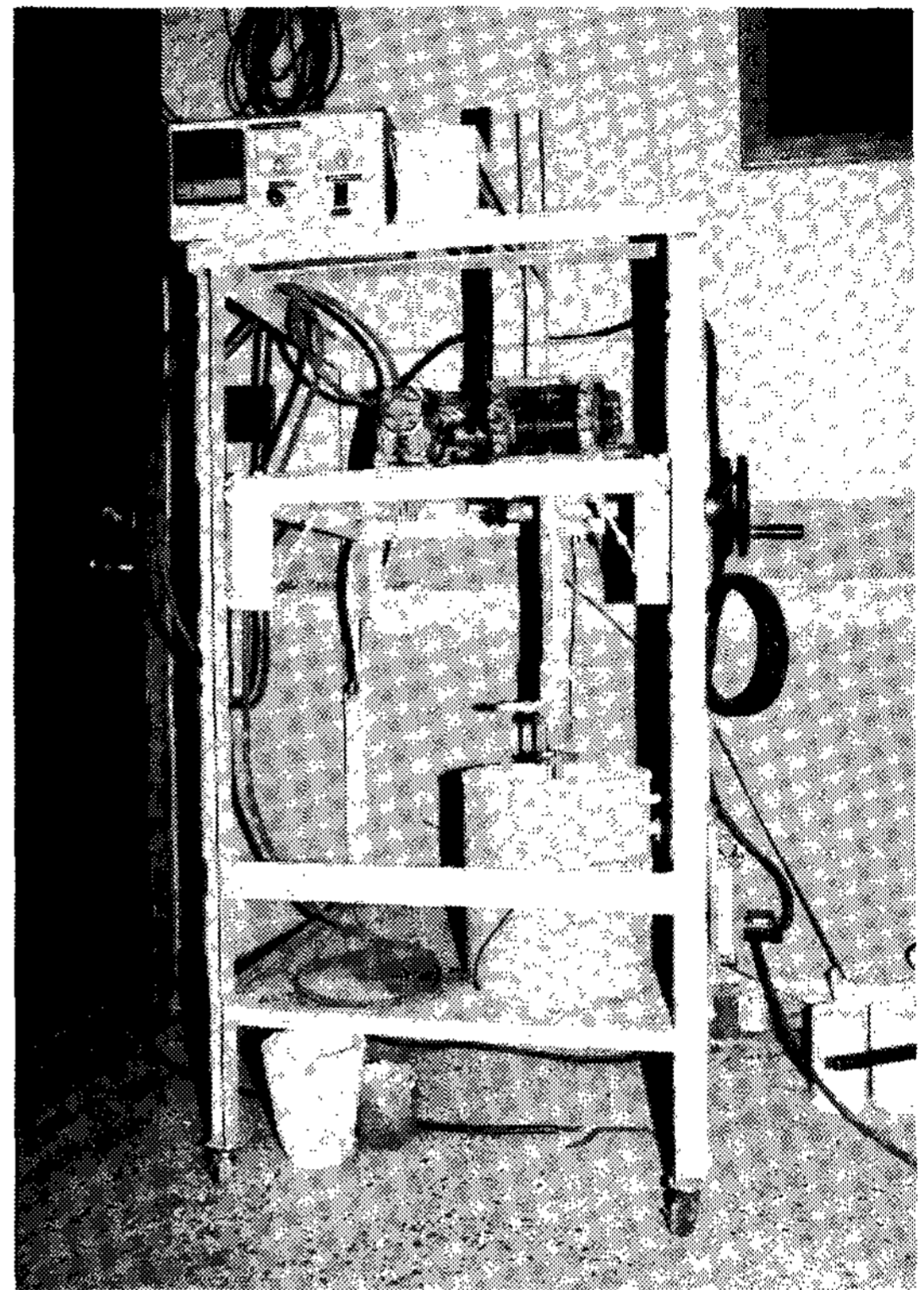


Fig. 1 Experimental apparatus for the upward continuous casting.

### 2-2 Al-Al<sub>3</sub>Ni 공정복합재료의 연속제조 및 조직관찰

Al-Ni 공정합금은 순 Al(99.8 wt %), 전해 Ni을 사용하였으며, 고순도 흑연도가니에서 Al을 먼저 완전히 용해한 후 Ni을 용탕속에 침적시켜 Ar가스분위기에서 용해하였다. 그리고 풀링로드의 끝단이 주형구 내의 용탕에 잠기게 한 후 주형구와 동일한 직경 6mm의 결정이 연속 인발되는 적정 결정인발속도와 주조온도를 설정하고 이때의 온도구배 ( $G_L$ )를 측정하였으며, 이상의 각 조건에서 주조한 시편들의 횡단면 및 종단면에 대하여 조직관찰을 행하였다. 미세조직관찰은 60-70°C의 NaOH 수용액 (증류수 100ml+NaOH 1-2g)으로 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였으며 deep etching에 의한 공정복합조직의 SEM 관찰도 행하였다. 계면형상의 관찰은 decant법의 원리를 이용하여 주조중에 주괴를 상방향으로 급격히 인출하는 방법을 사용하여 시편을 얻고, 그 시편을 응고방향에 평행하게 절단하여 미세조직관찰과 같은 방법으

로 계면을 관찰하였다. 그리고 이 결과들을 응고조건이 다른 각 시편들에 대하여 종단면 및 횡단면 조직관찰 결과와 비교분석 하였다.

2-3 기계적 성질 측정

인장시험의 시편은 ASTM E8-79a에 따라 시료를 평행부 직경 4mm, 표점거리 15mm의 인장시편으로 결정 성장 방향에 평행하게 가공하였으며, 인장시험은 상온에서 인장시험기(S-himadzu Universal Model DCS-25T)로 2.5mm/min의 인장속도하에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1  $G_L/R$ 값과 응고조직

Table.1은 주형구(mold cavity)와 동일한 크기인 직경 6mm주괴가 인출되는 때의 각각의 응고조건을 나타낸다.

여기서 주조속도는 곧 계면의 이동속도를 나타내기 때문에 이것을 응고속도(R)로 취하고 온도구배( $G_L$ )는 응고계면직하 1cm의 위치에 열전대를 삽입하여 측정하였으며, 각각의 주조속도에서의  $G_L/R$ 값을 구하였다.

지금까지 보고된 바에 따르면<sup>8-10</sup> 일방향응고한 composite조직은 고-액 응고계면에 있어서 액상내의 온도구배( $G_L$ )가 크고 응고속도(R)가

Table 1. Growth conditions in upward continuous casting proces.

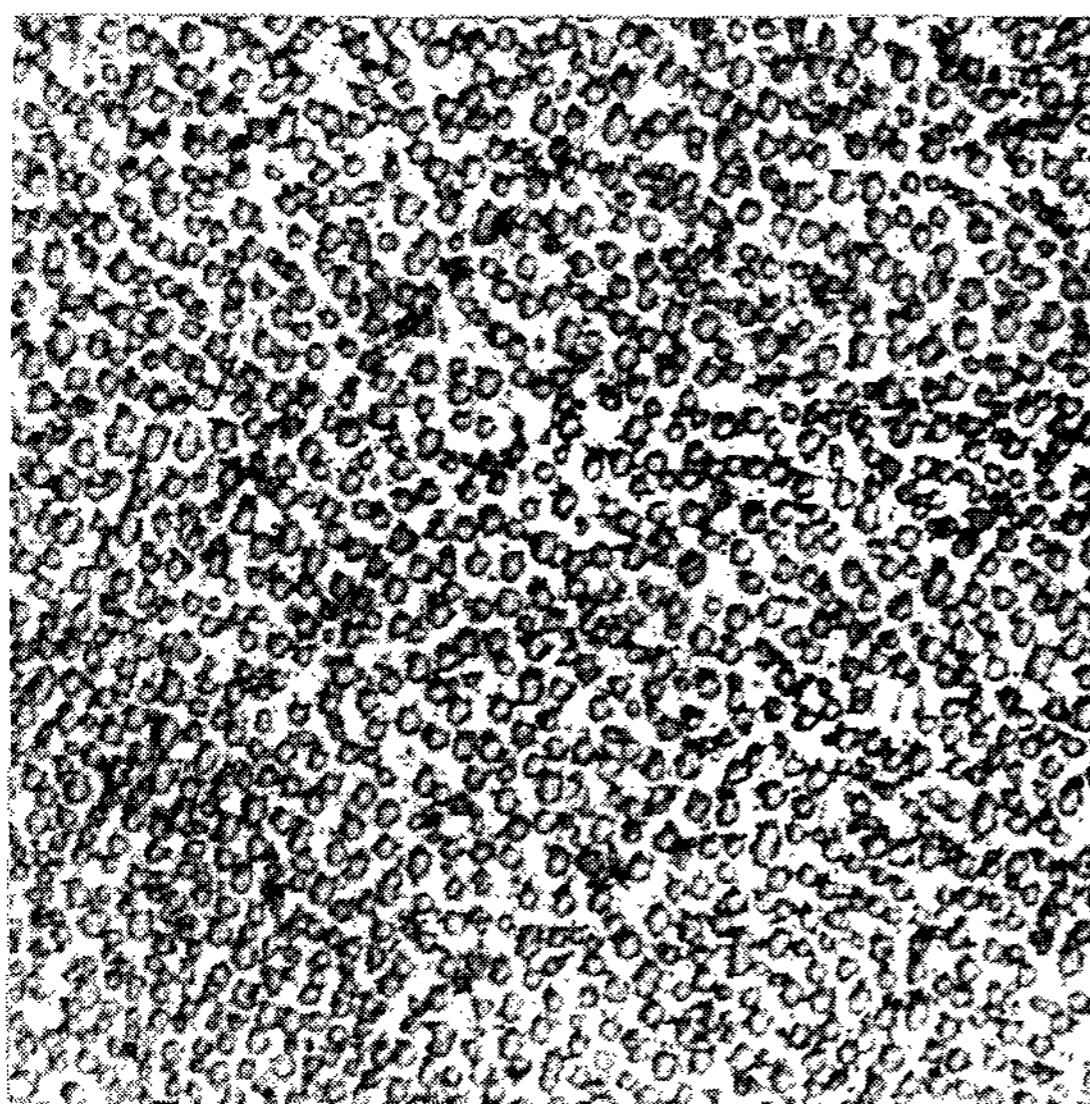
	R (mm/min)	$G_L$ (°C/cm)	$G_L/R$ (°C-sec/mm <sup>2</sup> )
1	0.25	147	$3.53 \times 10^3$
2	0.3	170	$3.40 \times 10^3$
3	0.4	158	$2.37 \times 10^3$
4	0.8	138	$1.04 \times 10^3$
5	2.0	105	$0.32 \times 10^3$
6	3.0	105	$0.21 \times 10^3$
7	5.0	120	$0.14 \times 10^3$
8	11.0	95	$0.05 \times 10^3$

느릴 때에 형성된다.

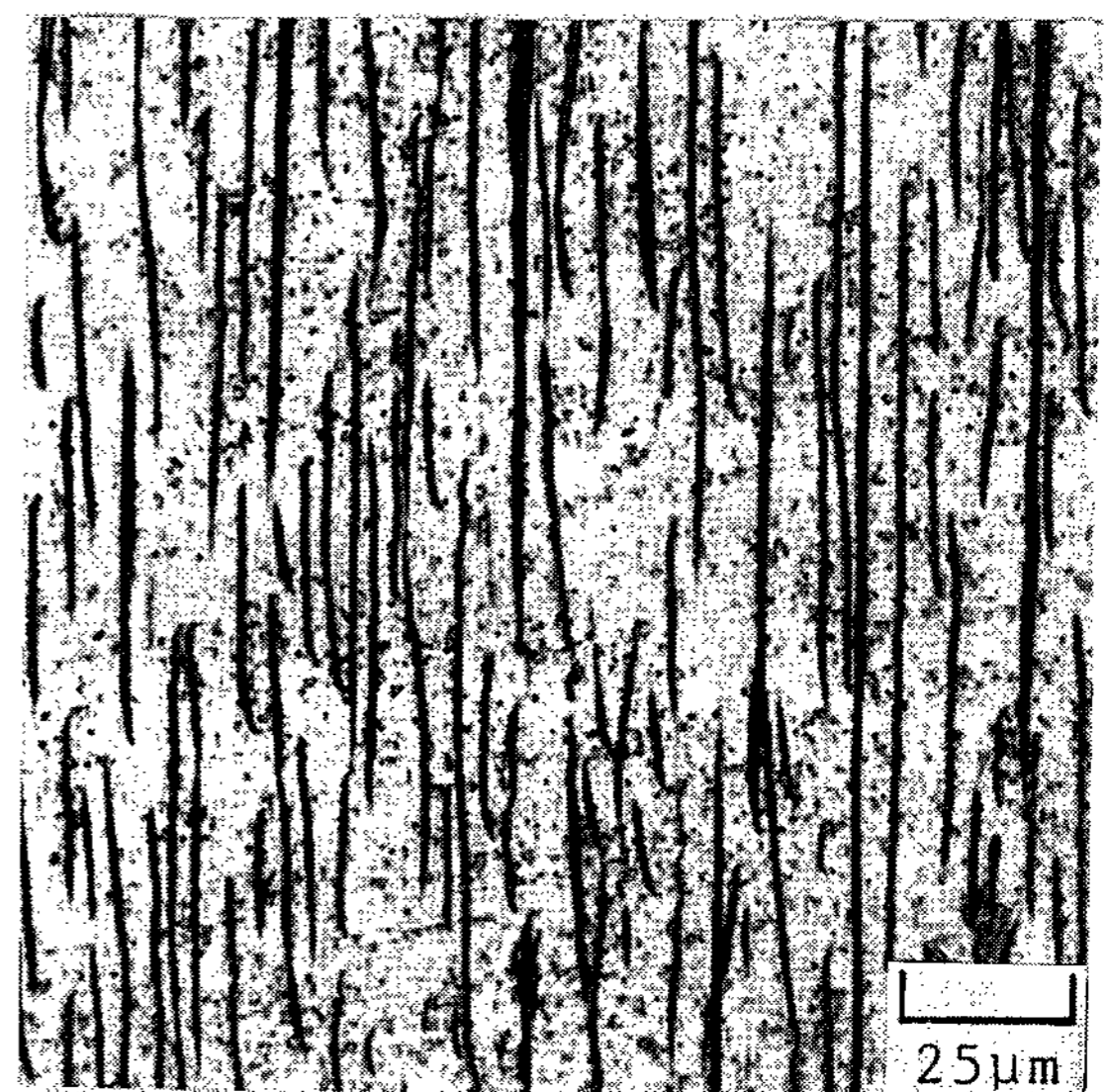
Fig.2는 0.8mm/min의 속도로 인발한 Al-Ni 공정합금의 횡단 및 종단 조직이다. Table.1에 보인 것처럼 이때의 온도구배( $G_L$ )는 138°C/cm이며, 조직전반에 걸쳐서  $Al_3Ni$ 의 rod가 균일하게 성장한 composite 조직인 것을 알 수 있다.

Fig.3은 2mm/min의 속도로 인발한 Al-Ni 공정합금의 횡단 및 종단 조직으로서 colony 조직이 형성된 것을 알 수 있다. 이때의 온도구배는 105°C/cm로서 이때의  $G_L/R$ 값은  $0.32 \times 10^3$  °Csec/mm<sup>2</sup>였다. 이러한 응고속도에 따른 응고조직의 변화는 조성적과냉설에 의해 설명되어질 수 있다.<sup>11 12)</sup>

Al-Ni 공정합금에 대하여 Bridgman법으로



(a) transverse section



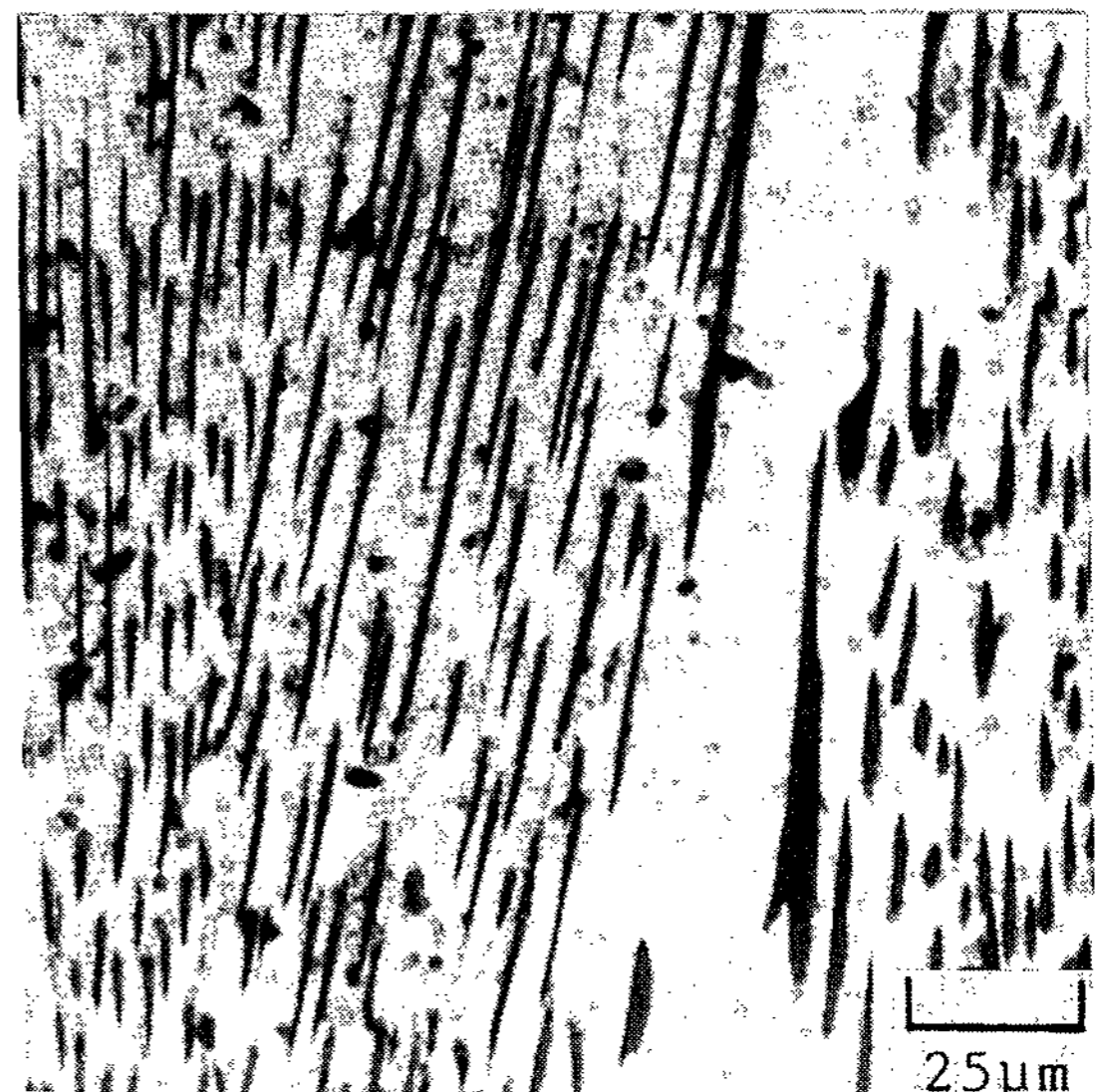
(b) longitudinal section

Fig. 2 Microstructure of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite  $G_L/R=1.04 \times 10^3$  °Csec/mm<sup>2</sup> (R=0.8mm/min)





(a) transverse section



(b) longitudinal section

Fig. 3 Microstructure of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite.  
 $G_L=R=0.32 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ m}^2$  ( $R=2\text{mm/ min}$ )

일방향응고를 행한 다른 연구에서는<sup>10</sup>  $G_L/R=0.48 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ mm}^2$ 일 때 dendrite 조직이,  $G_L/R=0.96 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ mm}^2$ 일 때는 colony조직, 그리고  $G_L/R=2.4 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ mm}^2$ 일 때는 composite 조직이 나타났다고 보고하고 있다.

그러나 본 연구 결과에서는 Fig.2 Fig.3과 같이 동일 조성에서  $G_L/R=0.32 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ mm}^2$ 일 때, 즉 Bridgman식에서의 dendrite형성조건에서 colony조직이 형성되었다. 또  $G_L/R=1.04 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{Csec/ mm}^2$ 일 때 즉 Bridgman식의 colony조직의 형성조건에서는 composite조직이 형성되었는 바, 이는 제3원소들이 제한된 주형내에 축적되지 않고 용탕속으로 배출됨으로써 제3원소의 조성적 과냉에 의해 eutectic cellular로 천이가 일어나는 임계  $G_L/R$ 값이 작아지기 때문인 것으로 생각된다.<sup>13</sup>

3-2 상간격과 응고속도와의 관계

상간격과 응고속도와의 관계에 대해서는 Tiller<sup>14</sup>가 상간격  $\lambda$ 는 과냉도  $\Delta T$ 가 최저일 때 결정된다는 최적조건을 활용하여  $\lambda^2 R = \text{const.}$ ,  $\Delta T^2 / R = \text{const.}$ 의 관계를 유도하였으며, Jackson과 Hunt<sup>15</sup>는 금속간 화합물 상이 rod type일 때

$$1/\lambda = (K_1, K_2)^{1/2} R^{1/2}$$

$$\Delta T = 2(K_1 \cdot K_2)^{1/2} R^{1/2} \quad (K_1, K_2 \text{는 상수})$$

의 관계식에서  $K_1$ 과  $K_2$ 가 다음과 같이 된다

고 보고하였다.

$$K_1 = (1 + \epsilon) T_e \sigma^{\alpha \cdot \beta} [1 / (L^\alpha \cdot m^\alpha) + 1 / (\epsilon L^\beta \cdot m^\beta)]$$

$$K_2 = (1 + \epsilon)^{1/2} T_e \sigma^{\alpha \cdot \beta} [1 / (L^\alpha \cdot m^\alpha) + 1 / (\epsilon L^\beta \cdot m^\beta)]$$

여기서  $\sigma^{\alpha \cdot \beta}$  :  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 상경계에너지

$m^\alpha \cdot m^\beta$  :  $\alpha, \beta$  각각의 액상선 구배

$\epsilon$  : 상의 용해열

$T_e$  : 공정온도

Fig.4는 응고속도에 따른 Al-Al<sub>3</sub>Ni 공정복합 조직의 상간격의 변화를 나타내고 있다. 상간격  $\lambda$ 와  $R^{-1/2}$ 의 사이에는 직선적 관계가 성립하고 있으며 이때 실험적으로 구한  $\lambda^2 R$ 의 값은  $2.43 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{sec}$ 였다.

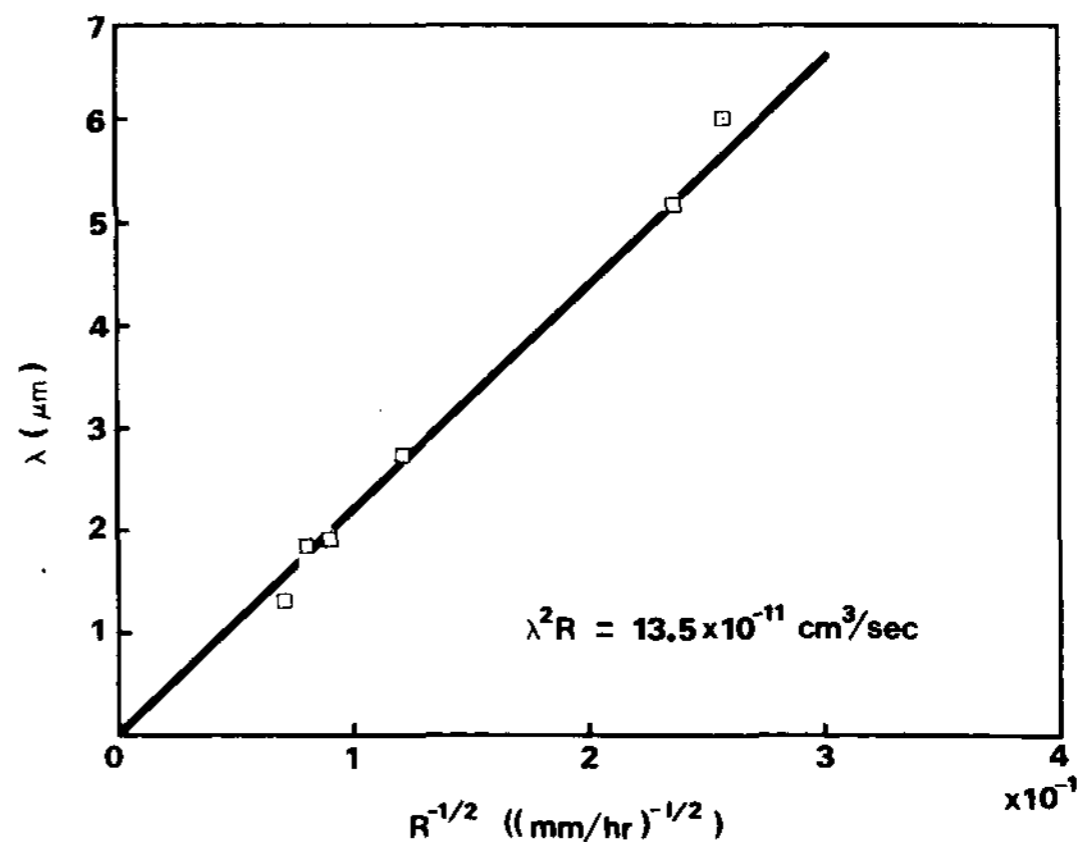


Fig. 4 Inter-rod spacing of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite as a function of pulling speed.

3-3 고-액 계면형태의 관찰

Fig.5는 Al-Al<sub>3</sub>Ni 공정합금의 응고시, 여러 조건에서의 고-액응고계면을 나타낸 것이다.

(a)는 G<sub>L</sub>/R이 1.04×10<sup>3</sup>°Csec/mm<sup>2</sup>일 때의

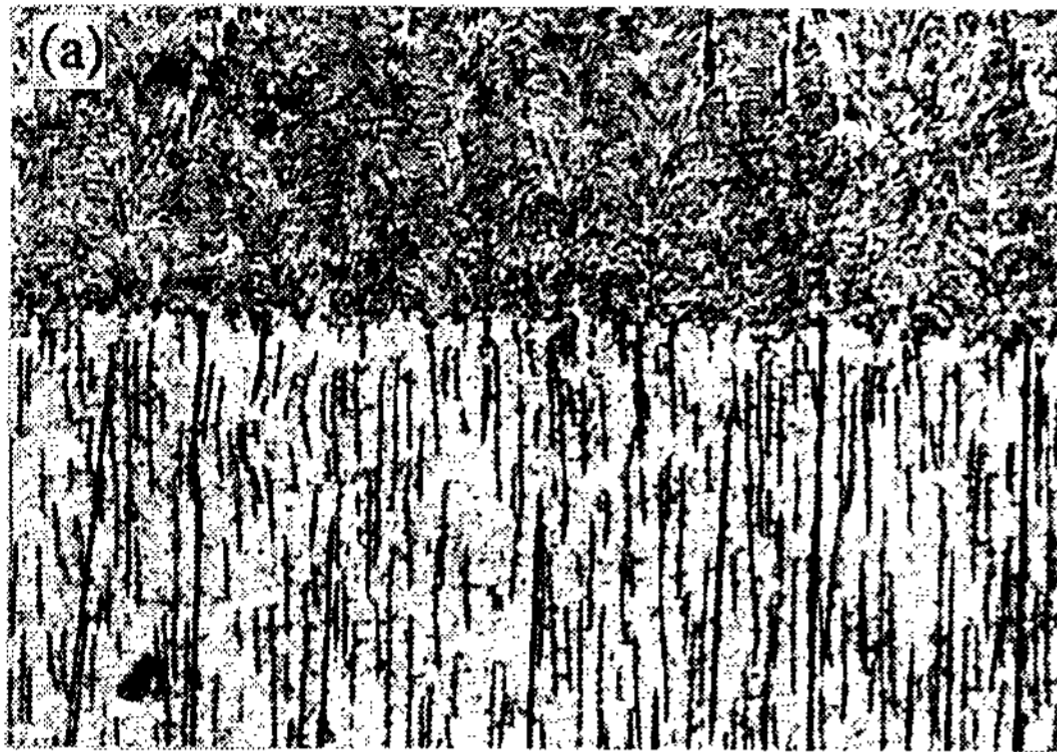


Fig. 5 Solid / Liquid interface of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite.

(a) G<sub>L</sub>/ R=1.04 × 10<sup>3</sup>°Csec/ mm<sup>2</sup>(R=0.8mm/min)

(b) G<sub>L</sub>/ R=0.32 × 10<sup>3</sup>°Csec/ mm<sup>2</sup>(R=2mm/min)

(c) G<sub>L</sub>/ R=0.21 × 10<sup>3</sup>°Csec/ mm<sup>2</sup> (R=3mm/min)

고-액 응고계면으로서 planar계면을 유지하고 있으며, 이때의 종단 및 횡단조직은 Fig.3의 rod가 균일하게 분포하여 있는 composite조직임을 확인하였다. (b), (c)는 응고속도가 커지면서 G<sub>L</sub>/R 값이 작아질수록 cell상의 계면으로 변화하는 것을 보여준다. 그리고 평면계면이 파괴되면서 볼록(convex)해 질수록 Al-Al<sub>3</sub>Ni상이 점점 수직으로부터 이탈되며 성장하는 것을 알 수 있다. 이에 대하여 Chadwick<sup>16)</sup>은 Al-Al<sub>3</sub>Ni상이 항상 고-액 계면에 수직으로 성장한다고 보고하였다. 또한 (b)에서는 cell과 cell의 경계에 massive상태의 Al-Al<sub>3</sub>Ni가 존재하는 것을 볼 수 있다.

Fig.6은 Al<sub>3</sub>Ni 공정복합재료의 수직단면을 deep etching시킨 SEM사진이다. rod type fiber가 균일하게 배열되어 있는 것을 알 수 있다.



Fig. 6 Scanning electron micrograph of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite.

G<sub>L</sub>/R=1.04×10<sup>3</sup>°C sec/mm<sup>2</sup>(R=0.8/min)

3-4 기계적 성질

복합재료의 인장성질에 영향을 미치는 요인으로서 fiber의 형태, 상간격, 구조, 체적분률, 등과 기지의 구조, 결정입자 크기, 가공경화 정도, 변형도 그리고 강화재와 기지의 계면접합도 등이 있는 것으로 분류한 연구보고가 있다.<sup>17)</sup> 그러나 이 모든 인자를 고려하여 복합재료의 성질을 구하기는 어렵다. 따라서 Mcdanel<sup>18)</sup> 등은 복합재를 구성하고 있는 각 상의 인장거동으로부터 복합법칙에 의하여 복합재료의 인장거동을 알 수 있다고 하였는데 복합법칙의 식은 다음과 같다.

$$\sigma_c = V_m \sigma_m + (1 - V_m) \sigma_f$$

$$= V_m \sigma_m + V_f \sigma_f$$

여기서  $\sigma_c$  : 복합재료의 강도

$\sigma_m$  : matrix의 강도

$\sigma_f$  : fiber의 강도

$V_m$  : matrix의 체적분률

$V_f$  : fiber의 체적분률

그러나 강화재의 체적 또는 체적분률과는 관계없이 상간격  $\lambda$ 가 작아짐에 따라 공정복합재료의 강도가 증가하는 현상이 여러 연구자에 의해 밝혀져 있다.<sup>18) 19)</sup> 또한 본 실험의 결과도 Fig.7과 같이 Al-Al<sub>3</sub>Ni 공정복합재료의 강도가 상간격  $\lambda$ 가 작아질수록 증가하여 이들의 결과와 잘 일치하고 있는데, 이때 인장강도의 증가 이유는 복합법칙으로는 설명되지 않는다. 이에 대하여 Shaw는<sup>20)</sup> Hall-Petch이론을 통해 계면을 통과하는 전위의 pile-up에 의한 강화기구 이론을 제시하였다. 그 식은

$\sigma_c^* = \sigma_i + K\lambda^{-1/2}$ 로서 Hall-Petch식의 형태로 주어진다. 여기서  $\sigma_c^*$ 는 복합재료의 강도,  $\sigma_i$ 는 복합재의 내부응력,  $\lambda$ 는 상간격을 나타낸다.

Fig.8은 Al-Ni 공정복합재료의 인장강도를  $G_L/R$  값의 변화에 따라 나타낸 것이다. 실선은 본 연구인 상향식 연속주조로 제조한 시편의 인장강도의 변화이고, 점선은 Bridgman법에 의

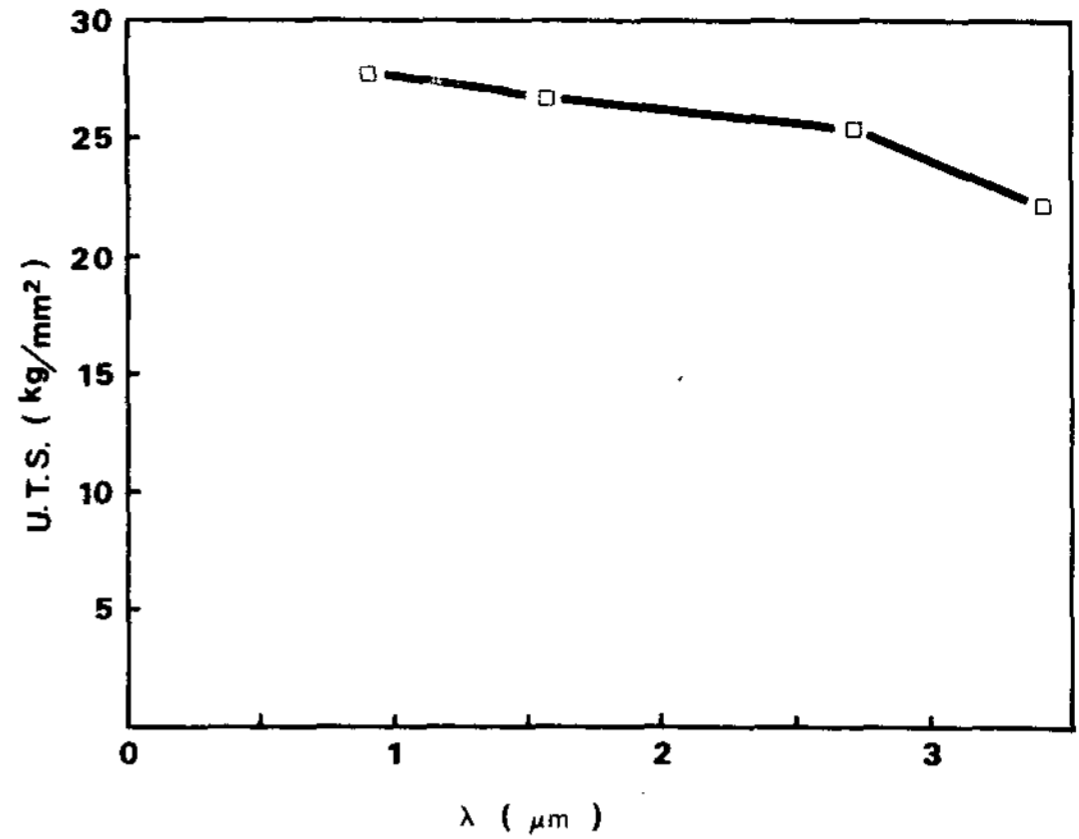


Fig. 7 Relationship between ultimate tensile strength and inter-rod spacing in Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite.

해 제조한 시편의 인장강도의 변화이다.

상향식 연속주조법에 의한 것이 Bridgman법에 의한 것보다 전반적으로 2-3kg/mm<sup>2</sup> 정도 높은 값을 나타내고 있다. 이 원인을 응고조직과 연관시켜 보면  $G_L/R$  값이  $0.96 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{Csec}/\text{mm}^2$ 에서 Bridgman에서는 colony조직이었으나 본 연구의 결과에서는 composite조직이었다. 그리고

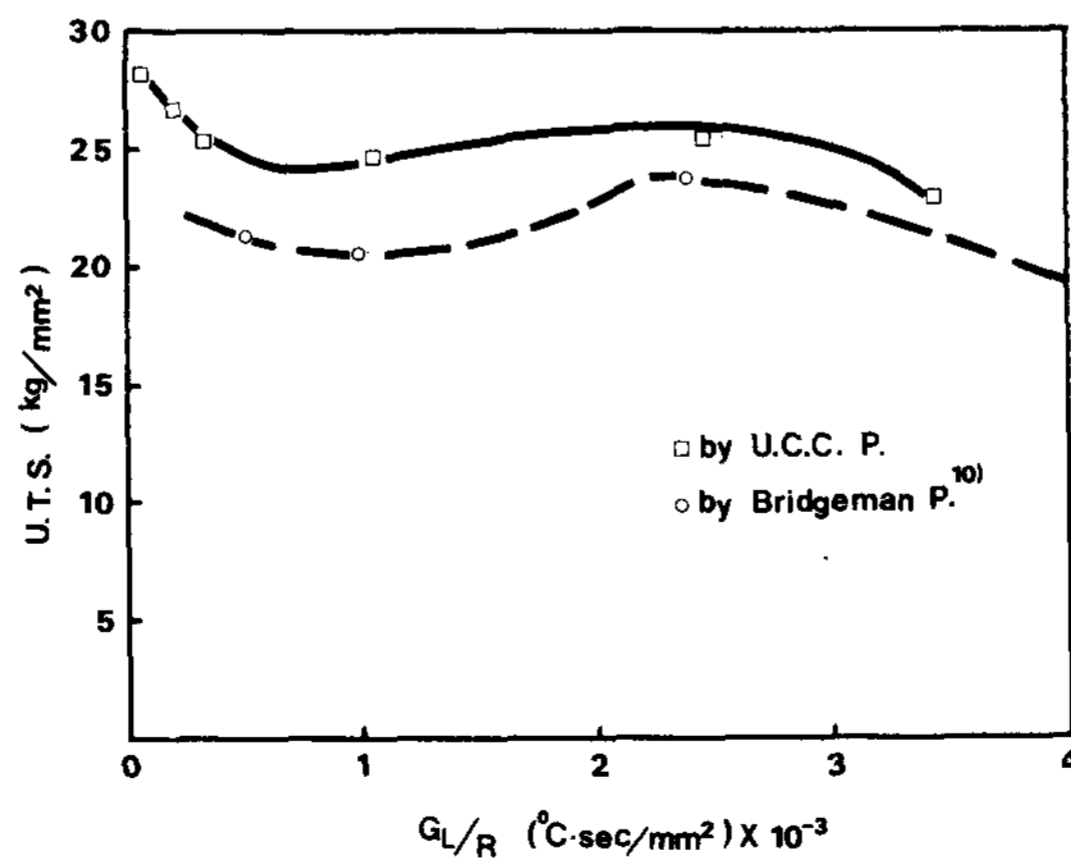


Fig. 8 Effect of  $G_L/R$  on the ultimate tensile strength of Al-Al<sub>3</sub>Ni eutectic composite



composite가 형성될 수 있는 조건하에서는  $G_L/R$  값이 작을수록 조직이 미세하기 때문에 강도가 증가하는 것으로 생각된다.

### 4. 결 론

상향식 연속주조법으로 주조한 Al-Ni 공정 합금의 응고조건에 따른 미세조직변화 및 고-액 계면의 형태와 안정성, 그리고 기계적 성질에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 공정에서는 Bridgman법과 비교할 때 상당히 낮은  $G_L/R$  값의 범위에서 Al-Al<sub>3</sub>Ni의 composite조직을 얻을 수 있었으며, 이때의  $G_L/R$  값은  $1.04 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{Csec} / \text{mm}^2$  이상이였다.

2) Al-Al<sub>3</sub>Ni의 상간격  $\lambda$ 는 응고속도 R의 제곱근에 반비례하며 이때  $\lambda^2 R$ 의 값은  $2.43 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{sec}$ 였다.

3) Al-Al<sub>3</sub>Ni의 인장강도는 상간격  $\lambda$ 가 작아 질수록 증가하였다.

4) Al-Al<sub>3</sub>Ni의 인장강도는 응고조직이 composite가 되는  $G_L/R$  값의 조건에서는  $G_L/R$  값이 작을수록 증가하였다.

5)  $G_L/R$  값이 같은 조건에서는 본 공정에 의한 시편의 인장강도가 Bridgman법으로 제조한 것보다 전반적으로 높았다. 그 이유는 본 공정에서는, 제3원소들이 Bridgman법과는 달리 제한된 주형 내에 축적되지 않고 용탕속으로 배출됨으로써 제3원소의 조성적 과냉에 의해 eutectic cellular로 천이가 일어나는 임계  $G_L/R$  값이 작아져, Bridgman법의 colony 형성 조건에서 composite 조직이 형성되었고, composite의 형성조건하에서는  $G_L/R$  값이 작을수록 조직이 미세하기 때문으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

1.三浦, 浜中;極限に 挑む 金屬 材料, 日本工業

調査會, (1979) 167

2. 三浦維四;金屬複合材料, 共立出版, (1973), 135

3. 渡邊勝也, 福地正明;金屬, Vol. 158. No.3 (1988) 28

4. A. Ohno;J. Metals, Vol.38 (1986) 14

5. 大野篤美;日本特許 제1049146號

6. 大野篤美;日本金屬學會會報, vol.23. No.9 (1-984) 773

7. 鮮于國賢, 洪俊杓;大韓金屬學會誌 第27卷 第4號 (1989) 374

8. 中谷儀三, 大西忠一;輕金屬 25 (1975)

9. G. Garmong;Met. Trans., 6 (1975) 1335

10. 洪俊杓, 趙顯棋;大韓金屬學會誌, 17 (1979), 3, 215

11.M.C. Flemings, M.D.Rinaldi & R.M. Sharp;Met. Trans., 3 (1972), 3133

12. G.A. Chadwick;The Solidification of Metals. I.S.I., London, (1967) 139

13. 鮮于國賢;延世大學校 大學院 金屬工學科 碩士學位 論文, (1989)

14. W.A. Tiller;J.Appl. Phys. Vol. 34, (1963) 3615

15. W.A.Jackson and J.D. Hunt;Trans, TMS-A, 236 (1966) 1129

16. D. Jaffery and G.A. Chadwick;Met. Trans. Vol. 1. (1970) 3389

17. Herve Bibring;cited from Pro. Conf. on In-situ composites, publication NMA B-308 Vol. II, papers on Mechanical properties, National Academy of sciences, Washington D.C. (1973).

18. D.L. Mcdanels, R.W. Jech and J.W.Weeton; TMS-AIME, 233, (1965) 636

19. J.L.Walter and H.E.Cline;Met. Trans., 1, (1970) 1221

20. B.J.Shaw;Acta. Met., Vol.15. (1967) 1169