論 文

강제대류시 고순도 Al괴의 응고조직에 미치는 유동의 영향

김경민*, 김헌주**, 하기윤***, 윤의박****

A Study on the Effect of Fluid Flow on the Microstructure of High Purity Al Ingot under Forced Flow

Kyoung-Min Kim*, Heon-Joo Kim**, Ki-Yun Ha*** and Eui-Pak Yoon****

Abstract

The effects of fluid flow on the purification of aluminum were studied. As the revolution rate(N) increased, the size of columnar grain decreased gradually. The concentration of solidified crystal was decreased with increasing distance from chill and revolution rate(N). Distribution boundary layer thickness(δ) was calculated from the solute distribution obtained in solid experimentally and by use of BPS equation. The value of δ changed from about 60μm at N value of 27rpm to about 15μm at N value of 1000rpm. From this result, high purification was obtained by decreasing the diffusion boundary layer under forced convection.

(Received August 28, 1993)

1. 서 론

공정계 불순물을 함유하는 합금의 경우 고액계면에서 열이 고상쪽으로 빠져나감과 동시에 용질들이 액상쪽으로 축출된다. 이 축출된 용질들이 고액계면 전방에 쌓여 조성적 과냉을 생성한다[1~3]. 이 결과 열적과냉이 없다 하더라도 고·액 사이의 평활계면이 깨져 셀상 혹은 수지상계면으로 바뀌게 된다. 이와 같이 고액계면에 배출된 용질 확산층을 어떻게 처리하느냐에 따라 고상의 조성과 형상이 달라진다. 즉 배출된 용질들이 계면 전방에 쌓인다면 응고하는 동안 조성적 과냉에 의하여 평활한 계면이 깨지며, 용질들은 수지상정의 가지 사이에 포집되어 고상의 농도는 높아지게 된다. 반면 용탕으로 고르게 분산된다면 고액계면 전방의 액상의 용질농도가 점차 감소하며 이 결과 응고되는 결정의 용질농도가 감소하게 된다.

최근에는 이 원리를 이용하여 고액계면 전방에 유동을 가하여 고순도의 금속을 제조하려는 연구[4~7]가 활발히 진행되고 있으며 제조과정으로는 대역 정련법(zone refining)[8], Pechiney법[9], 프로펠러 교반기 회전방법[10], 회전냉각체 침적방법[11], 초음파 진동자 이용방법[12] 등이 있다. 그러나 대역정련 등의 방법으로는 대량생산이 불가능하며 많은 시간이 필요하다. 반면에 회전냉각체 침적법은 용탕에 회전냉각체를 침적하여 강제대류를 가하므로 용질분배를 용이하게 하고 성장속도를 빠르게 할 수 있는 장점이 있다. 이러한 회전냉각체 침적법에 의한 고순도정련시 회전속도나 냉각매체에 대한 연구[13~14]가 진행되어 오고 있으나 실용화는 미흡한 실정이다. 특히 결정의 용질분배에 미치는 성장속도와 유동속도의 복합적인 영향 및 용질확산층의 변화 등에 대한 연구는

*한양대학교 재료공학과(Dept. of Materials Engineering, Hanyang University)
**국립부산공업대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University of Technology)
***대한알루미늄(주) 경금속기술연구소(Aluminum of Korea Research Institute, Aluminium of Korea Ltd.)
****한양대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Hanyang University)

거의 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 대량의 순금속 정련을 할 수 있는 회전냉각체 침적장치를 이용하여 용탕에 강제대류를 부여하여 응고시키고 이때의 성장속도, 유동속도, 농도변화 등의 응고변수를 측정하여 대량의 순금속을 제조할 수 있는 최적의 응고조건을 제시하고자 한다. 또한 고액계면의 용질확산층에 미치는 성장속도와 유동속도의 복합적인 영향을 조사하여 검토한 결과를 보고한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 시료는 고순도 알루미늄(99.99%)에 Fe를 1200ppm, 2000ppm 첨가한 모합금이다.

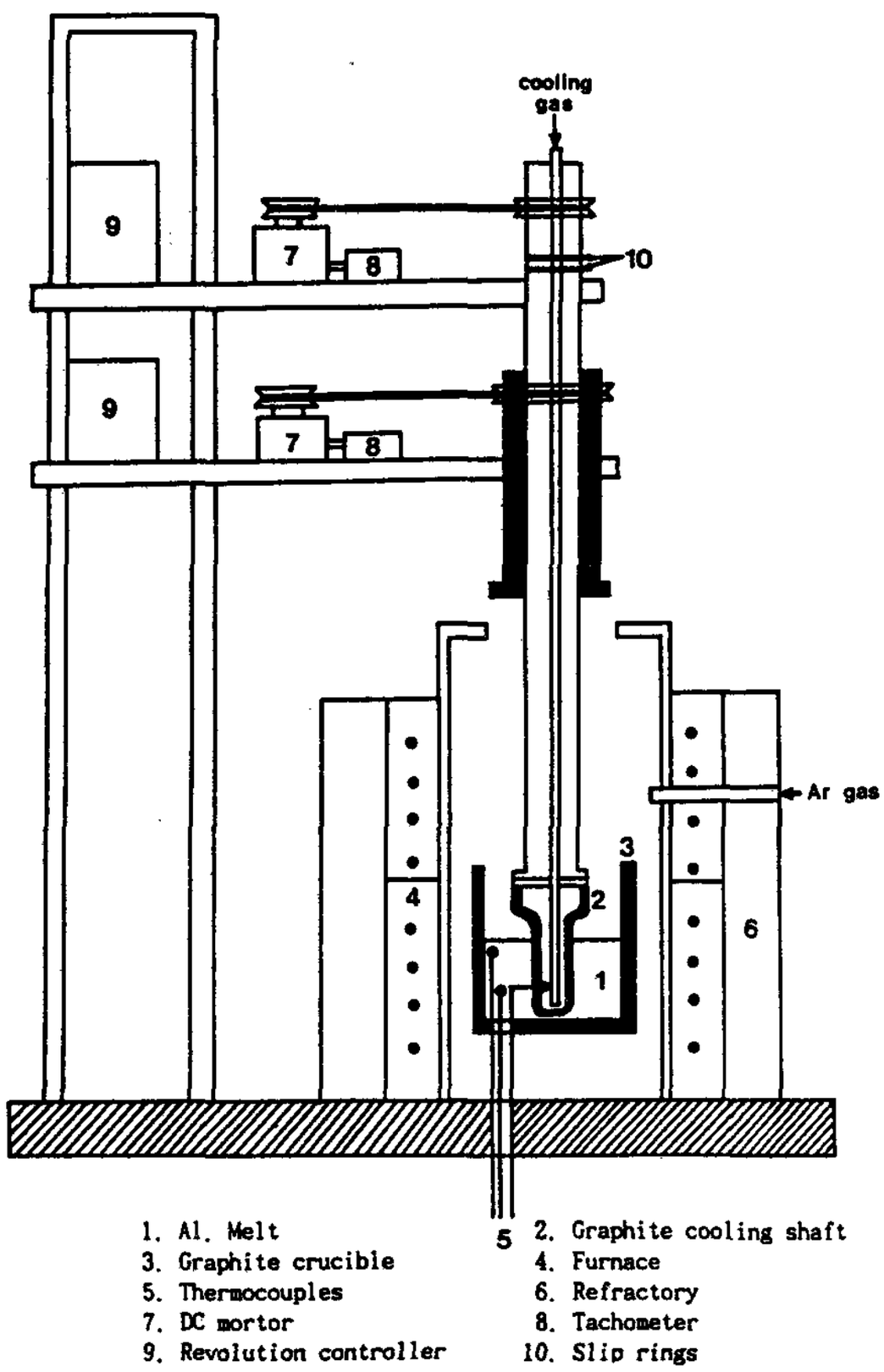


Fig. 1. The experimental apparatus used in this study.

Fig. 1은 일정온도에서 용탕에 강제대류를 가하여 고순도 Al을 제조하기 위한 노의 개략도이다. 노 전체의 온도를 균일하게 할 목적으로 상하 two zone 칸탈로를 사용했다. 실험방법도 노의 온도를 660℃ 이상으로 올려 알루미늄 3.2kg을 용융시킨 후 냉각가스가 순환하는 흑연봉을 집어 넣어 회전시키면 흑연봉 표면에서 알루미늄이 응고되어 도가니쪽으로 성장하게 된다. 실험중 알루미늄의 산화를 방지하기 위하여 불활성가스인 아르곤가스를 노의 상부에 주입하였다. 알루미늄의 양이 적절하게 되면 회전을 멈추고 회전봉을 용탕에서 끌어올리고, 응고된 알루미늄을 떼어내서 부위별로 성분분석을 하였다.

고순도화에 미치는 유동속도의 영향을 알아보기 위하여 회전체의 회전속도를 27, 100, 500, 1000rpm으로 변화시켰다.

회전용탕의 고액계면은 회전흑연봉으로부터 일정반경 방향으로 전진하므로 이것을 계면이동속도(성장속도 V)로 하였다. 이 성장속도를 측정하기 위하여 노 덮개에 관찰구를 만들고 카메라로 성장하는 시편을 촬영하여 각 구간의 성장길이를 시간으로 나누어 그 값을 성장속도로 간주하였다.

응고에 따른 고상용질의 농도변화를 알아보기 위하여 시편의 중심부 높이에서, 성장방향으로 5mm마다 0.25g의 시료를 채취하여 ICP로 성분분석을 행하였다. Fig. 2는 만들어진 시편의 모양(a)과 시료 채취부위(b)에 따른 고상률을 나타내고 있다. 본 실험에서는 응고거리에 따라 단면적이 달라지므로, 응고거리 대신에 응고분율을 사용하였다. 즉 거리에 따른 응고분율 f_S는 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$f_S = \frac{r^2 - r_g^2}{r_{tot}^2 - r_g^2} f_S^{tot} \quad (1)$$

f_S : fraction of solid at any position, r

f_S^{tot} : fraction of solid when solidification front reached at r_{tot}

r_g : radius of the graphite cooling shaft

r_{tot} : radius of solid when solidification is completed

또한, 시편의 거시조직 관찰을 위해 단면을 Keller's reagent(HCl 45ml−HNO_3 20ml−HF

5ml)에 2분간 부식하여 columnar angle, grain spacing을 관찰하였다.

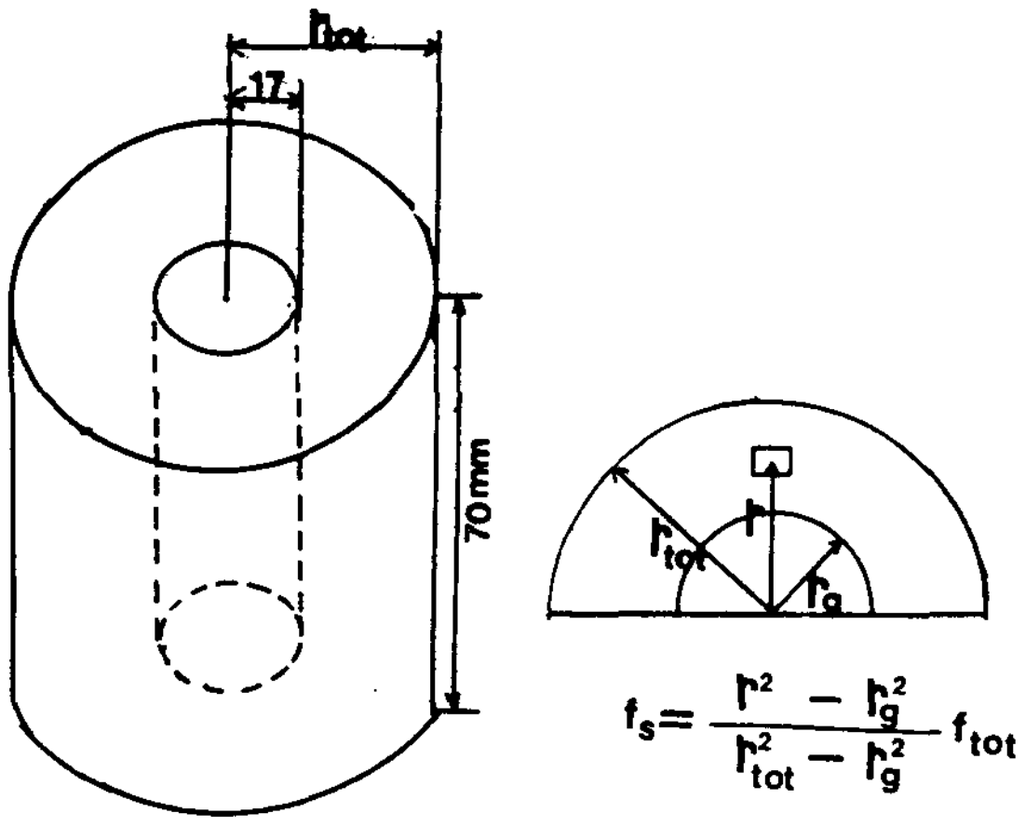


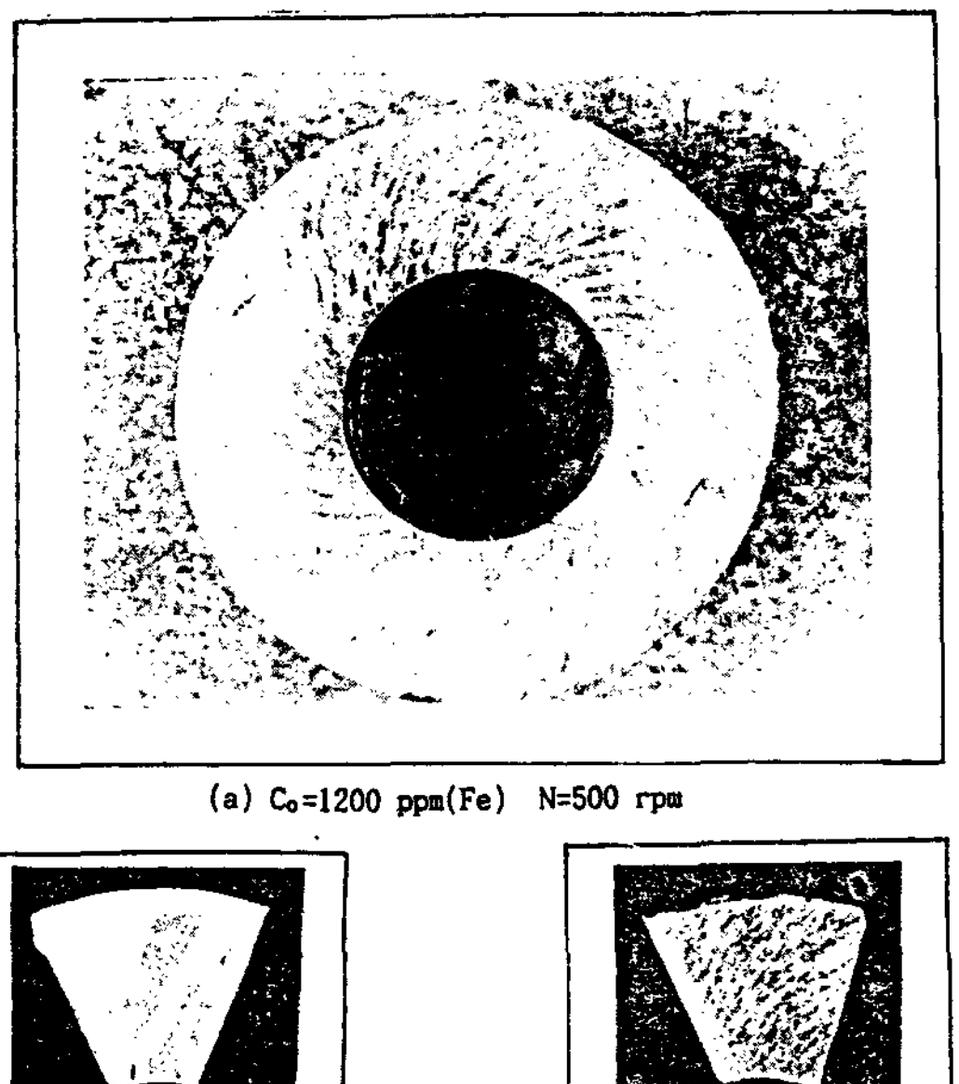
Fig. 2. View of sample.

3. 결과 및 고찰

3.1 회전속도에 따른 조직의 변화

고액계면에 미치는 유동의 영향을 알아보기 위하여 조직을 관찰하였다. Photo 1의 (a)는 성장한 시편의 전체적인 단면도이다. 회전반대방향으로 columnar grain들이 휘어져서 성장하고 있다. 이것은 응고조직의 성장이 회전의 영향을 받았음을 나타낸다. Photo 1의 (b), (c), (d), (e)는 Fe의 초기조성을 2000ppm으로 고정시키고, 회전속도를 27rpm에서 1000rpm으로 변화시켰을 때의 거시조직이다. Fig. 3은 각 회전속도에서 chill로부터 거리에 따른 grain의 크기를 나타낸 그림으로 18mm 성장한 경우 회전속도가 27rpm에서 1000rpm으로 증가함에 따라 columnar grain의 크기는 1.5mm에서 0.5mm로 줄어들었다.

Photo 2는 회전속도를 각각 500, 1000rpm으로 고정시킨 상태에서 초기용질농도를 2000ppm과 1200ppm으로 변화시켜서 응고시킨 시편의 거시조직이다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 회전속도가 500rpm인 경우, 용질농도가 감소함에 따라 grain 폭은 0.5mm에서 1mm로 증가하였으며, 회전속도가 1000rpm인 경우에는 0.4mm에서 0.6mm로 증가하였다. 즉 초기용질농



(a) C_o=1200 ppm(Fe)　N=500 rpm

(b) C_o=2000 ppm(Fe)　N= 27 rpm

(d) C_o=2000 ppm(Fe)　N=500 rpm

(c) C_o=2000 ppm(Fe)　N=100 rpm

(e) C_o=2000 ppm(Fe)　N=1000rpm

Photo. 1. Macrostructures of the cross and longitudinal sections at various revolution speed.

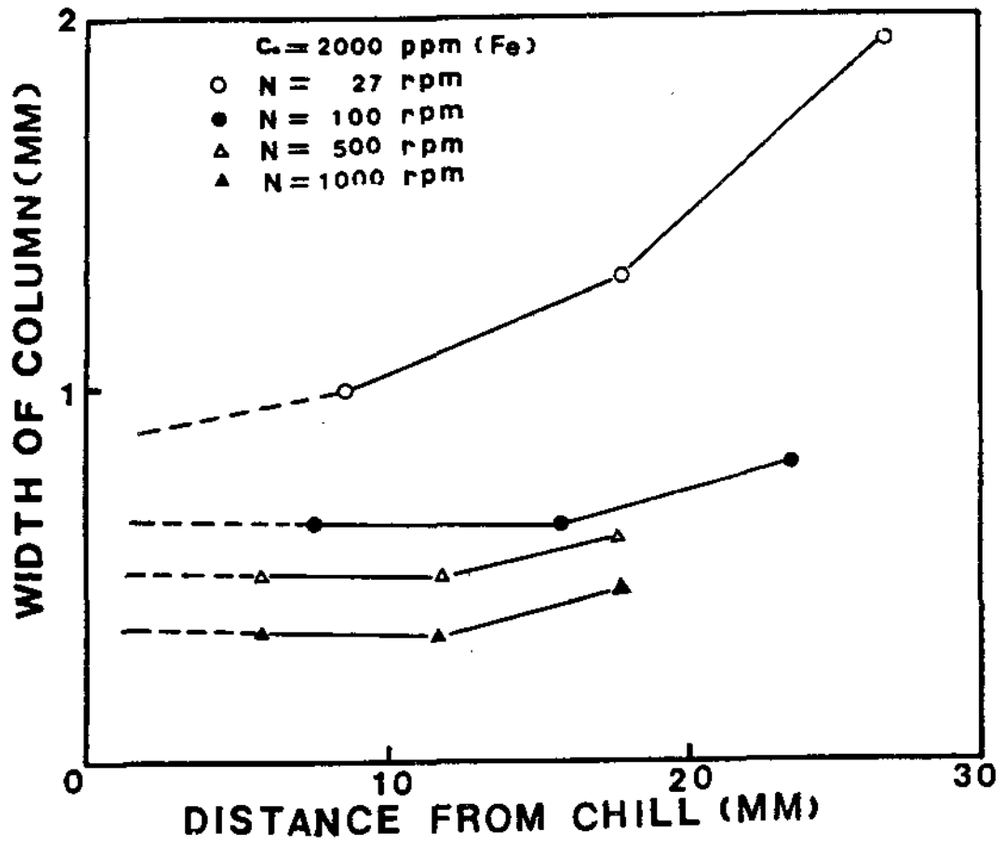
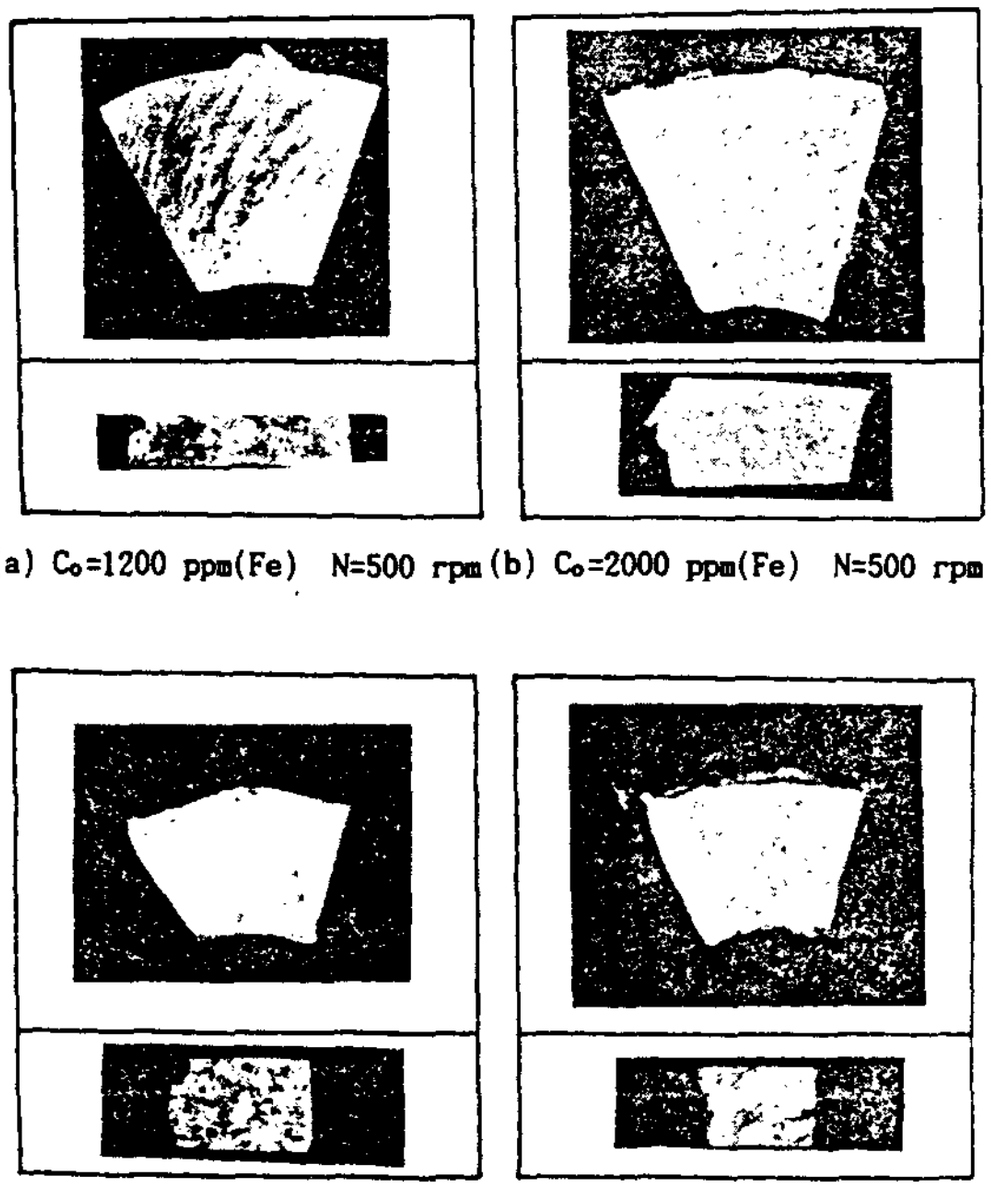


Fig. 3. Width of columnar grain as a function of distance from chill at various revolution levels.

도가 많을수록 columnar grain의 크기는 미세해짐을 알 수 있다.



(a) C_o=1200 ppm(Fe) N=500 rpm (b) C_o=2000 ppm(Fe) N=500 rpm

(c) C_o=1200 ppm(Fe) N=1000 rpm (d) C_o=2000 ppm(Fe) N=1000 rpm

Photo. 2. Macrostructures of the cross and longitudinal section at different initial solute concentrations.

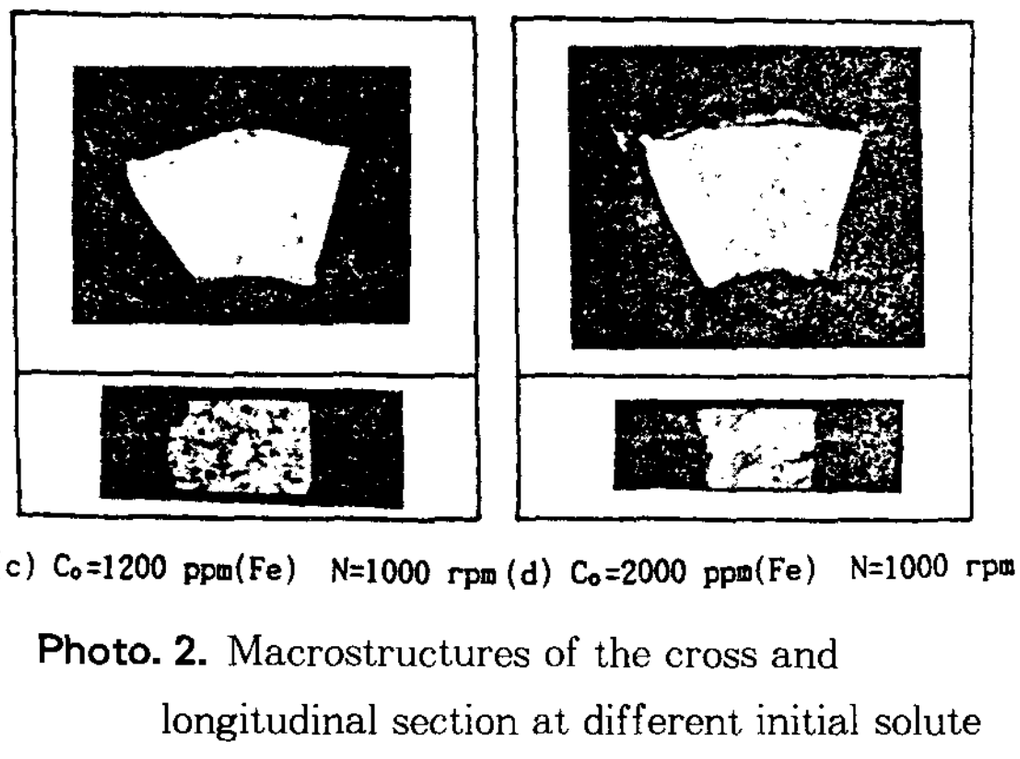


Fig. 4. Width of columnar grain as a function of distance from chill at various initial solute concentration, Co.

3.2 성장속도와 유동속도 변화에 따른 columnar angle의 변화

Fig. 5는 회전속도에 따른 성장속도의 변화를 나타낸 것으로 흑연봉으로부터 거리가 멀어질수록 성장속도는 점차 감소하였다. 또한 회전속도가 빠를수록 더욱 현저하게 감소하였다. Fig. 6은 시편의 성장에 따른 columnar grain의 편향각도를 나타내고 있다. 조직은 크게 두가지 특징으로 나눌 수 있는데 첫째로 냉각봉 중심에서 멀

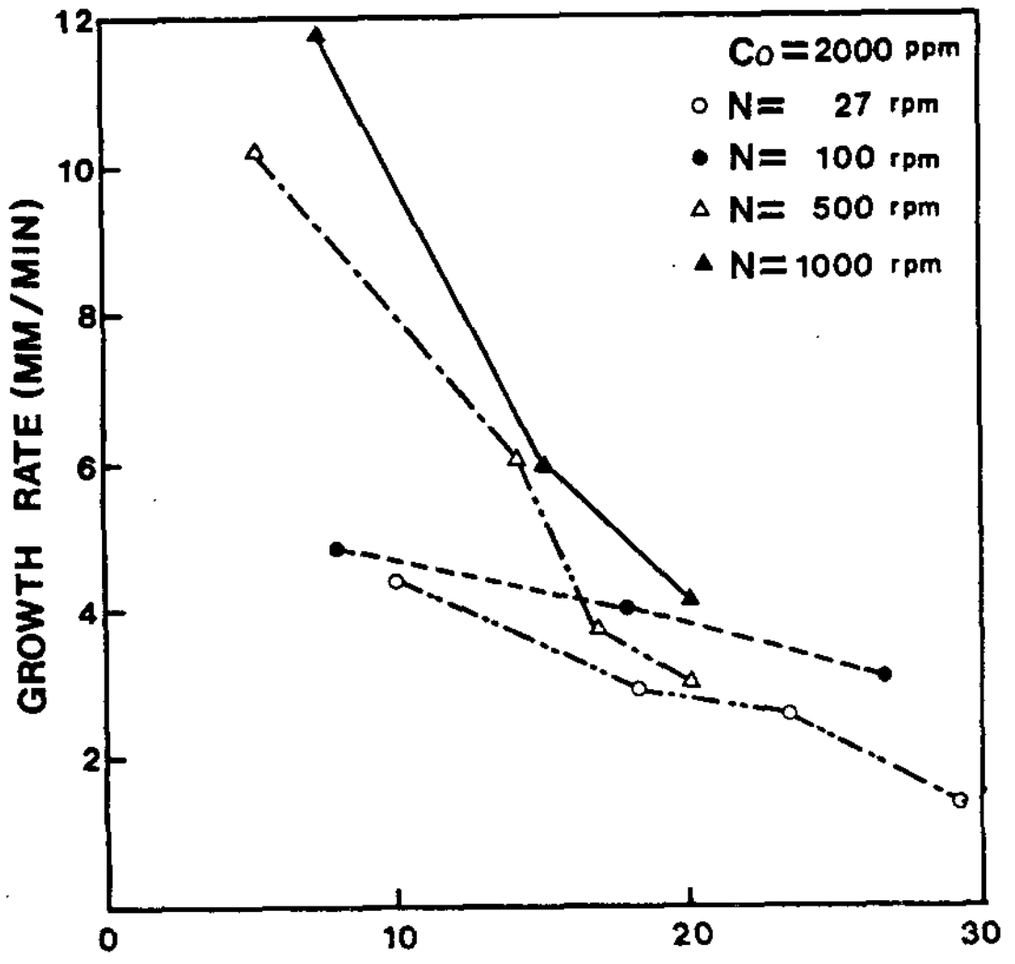


Fig. 5. Relation among the growth rate and distance from chill at various revolution speeds.

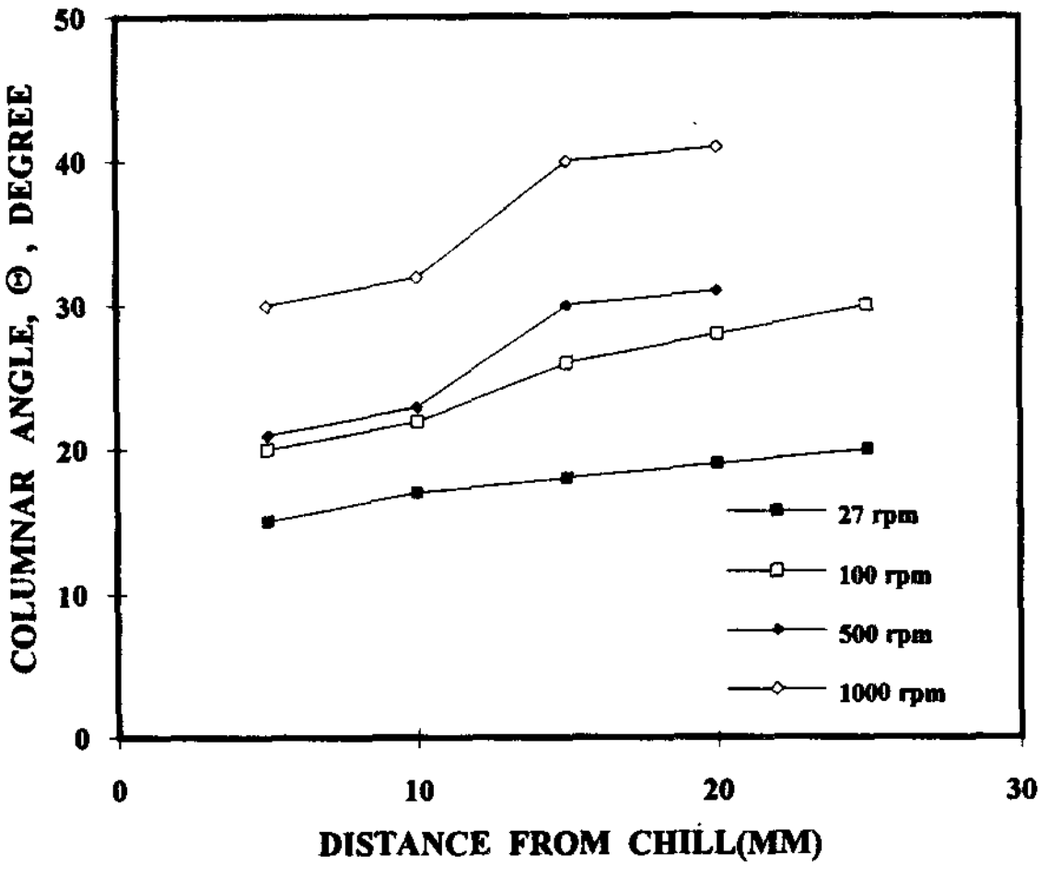


Fig. 6. Relation between columnar angle and distance from chill at various revolution speeds.

어질수록 grain이 커졌으며 편향각도도 커졌다. 또한 같은 조건에서도 초기조성이 작을수록 조대한 grain 성장이 이루어졌다. 둘째로 columnar grain이 불연속적으로 성장하였다.

이와 같이 조직을 관찰하려 성장속도나 유동속도의 관계를 고찰하였다. Fig. 7은 성장속도와 편향각도의 변화를 나타낸 그림이다. 편향각도는 회전속도(rpm)에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며 columnar 편향각도(θ)는 (2)식과 같은 1차식을 이룸을 알 수 있었다.

$$\theta = -3.1V + b \qquad (2)$$

V : 성장속도

θ : Columnar 편향각도

b : 상수

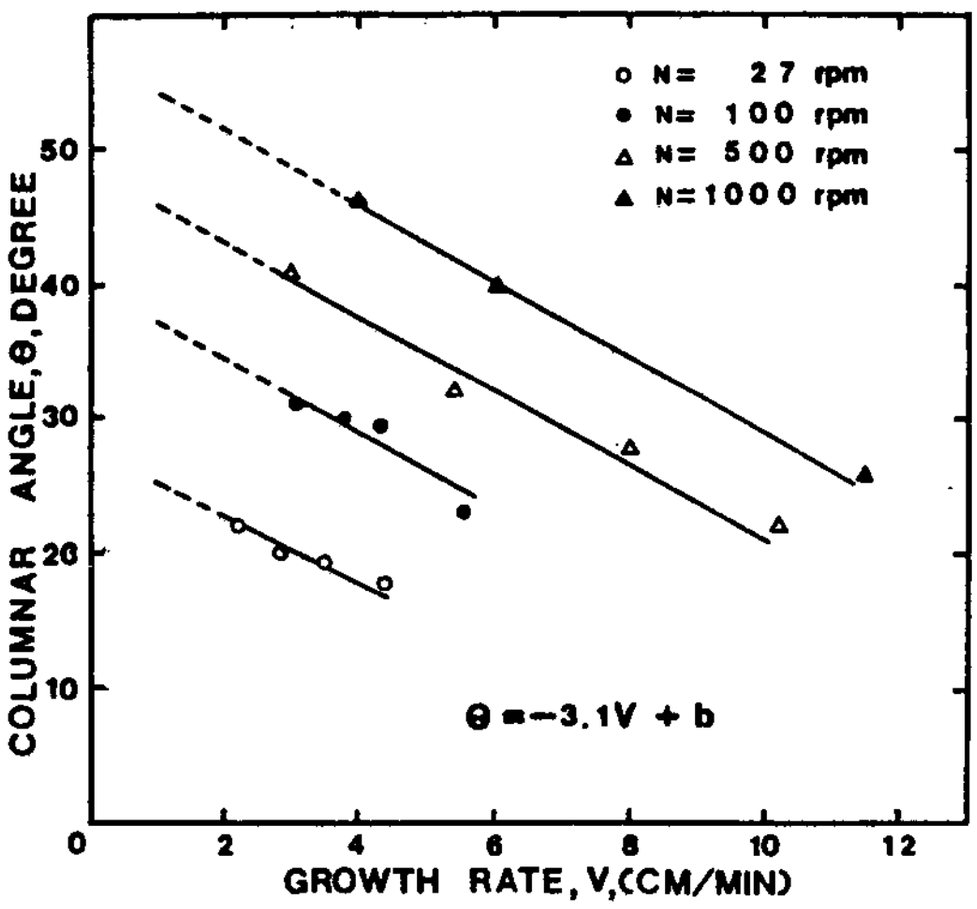


Fig. 7. Relation between columnar angle and the growth rate at various revolution speeds.

Fig. 8은 편향각도와 회전속도의 변화를 나타낸 그림으로 (3)식과 같은 log 함수를 이루었다.

$$\theta = a \log N + b \qquad (3)$$

N : 회전속도

a, b : 상수

성장속도(V)가 1, 3, 5, 7, 9mm/min인 경우 a와 b는 각각 (18.3, -2.3), (18.3, -7.6), (18.3, -13.2), (26.2, -41.4), (26.2, -43.4)의 값이었다. 이 결과를 이용하면 응고된 주괴의 편향각도를 관찰함으로써 그 부분에서의 유동속도, 성장속도를 예측할 수 있다.

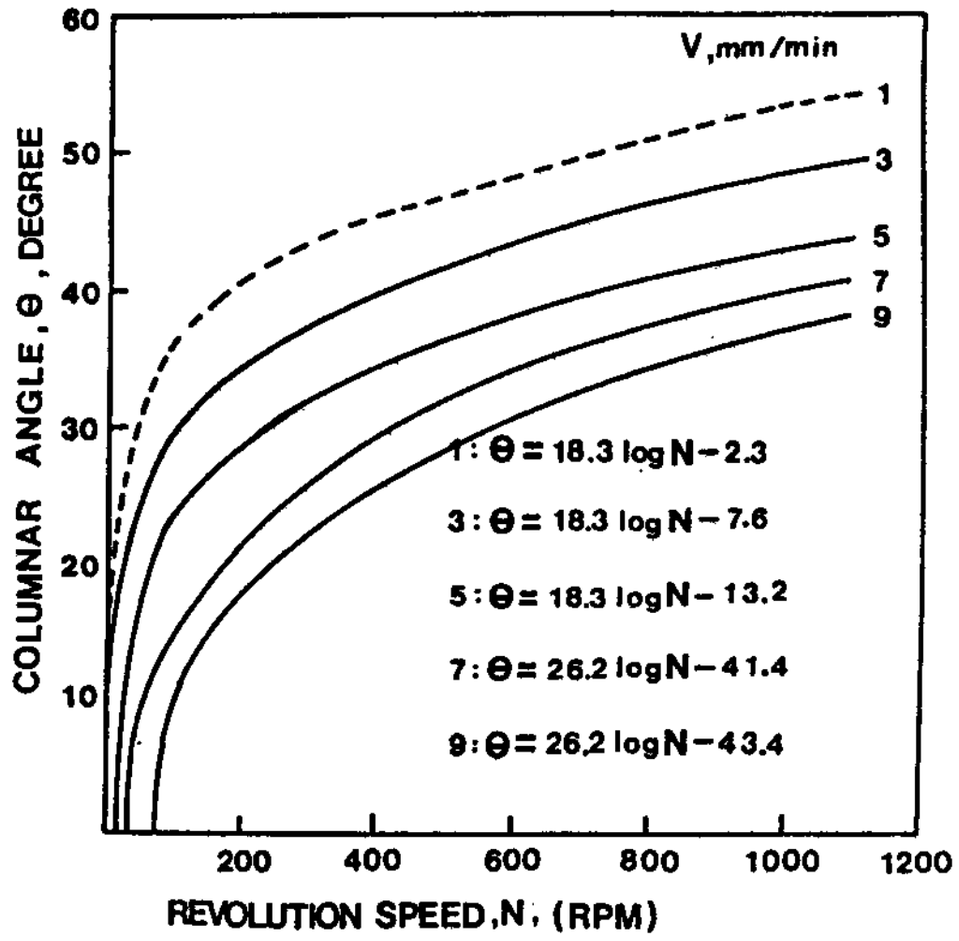


Fig. 8. Relation between columnar angle and the revolution speeds at various growth rates.

3.3 Chill로부터의 거리에 따른 농도구배

Fig. 9는 초기조성이 2000ppm인 경우 회전속도에 따른 용질농도변화를 나타내고 있다. 여기서 파선은 용질확산층이 모두 파괴된 완전혼합인 경우를 Scheil식[15]에 의해서 계산해서 나타낸 것이다. 응고초기의 용질농도는 490, 300, 230, 320ppm으로 높았으나, chill로부터 거리가 멀어짐에 따라 330, 230, 180, 100ppm으로 점차 급

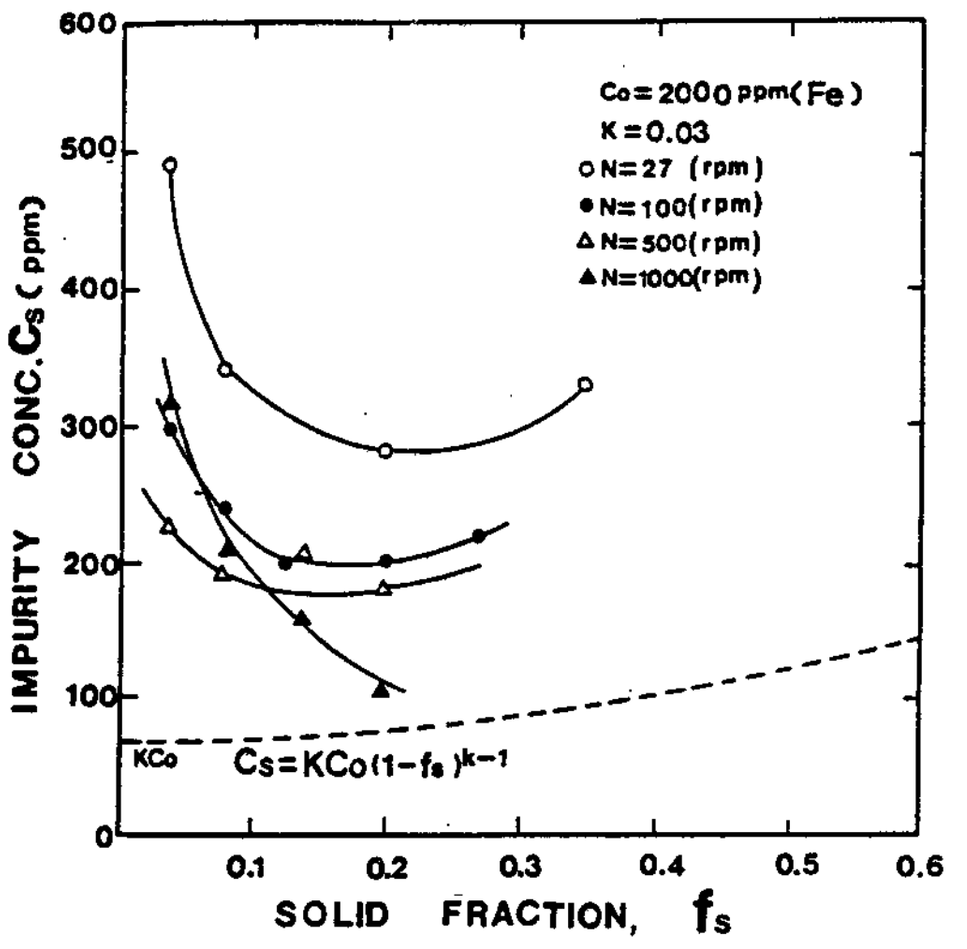


Fig. 9. Relation between the solute concentration of the solid and the solid fraction at various revolution speeds.

격히 줄어들었다. 회전수가 1000rpm으로 증가함에 따라서 이 경향은 현저했으며 파선에 접근하였다. 즉 용탕유동이 1000rpm 이상에서는 고액계면에서 배출된 용질들이 용탕전체에 고르게 분산되어 용질확산층(δ)이 현저하게 줄어든다고 사료된다.

Fig. 10은 초기용질의 영향을 알아보기 위하여 회전속도를 1000rpm으로 일정하게 하고 Fe농도를 2000, 1200ppm으로 변화시켜서 행한 결과이다. 초기용질농도가 1200ppm인 경우에는 290에서 200ppm으로 감소하였으며, 초기용질농도가 2000ppm인 경우에는 320에서 100ppm으로 줄었다. 즉 초기 불순물량이 많을수록 더욱 현저하게 용질농도가 감소하였다.

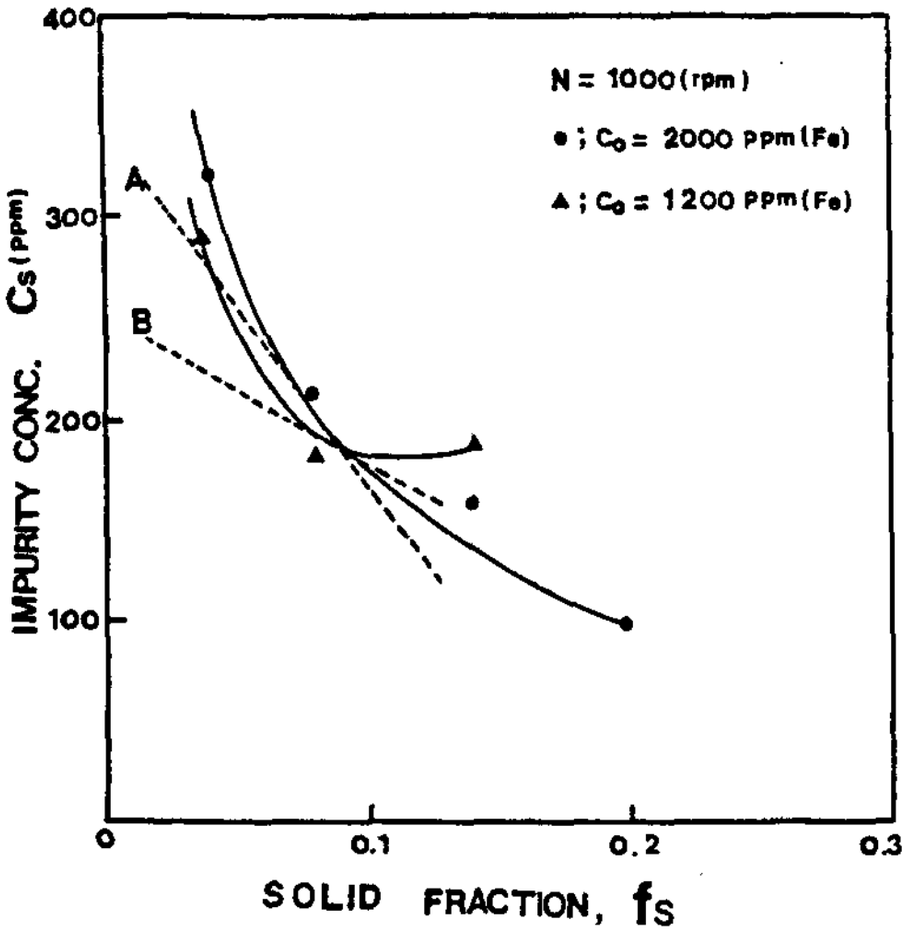
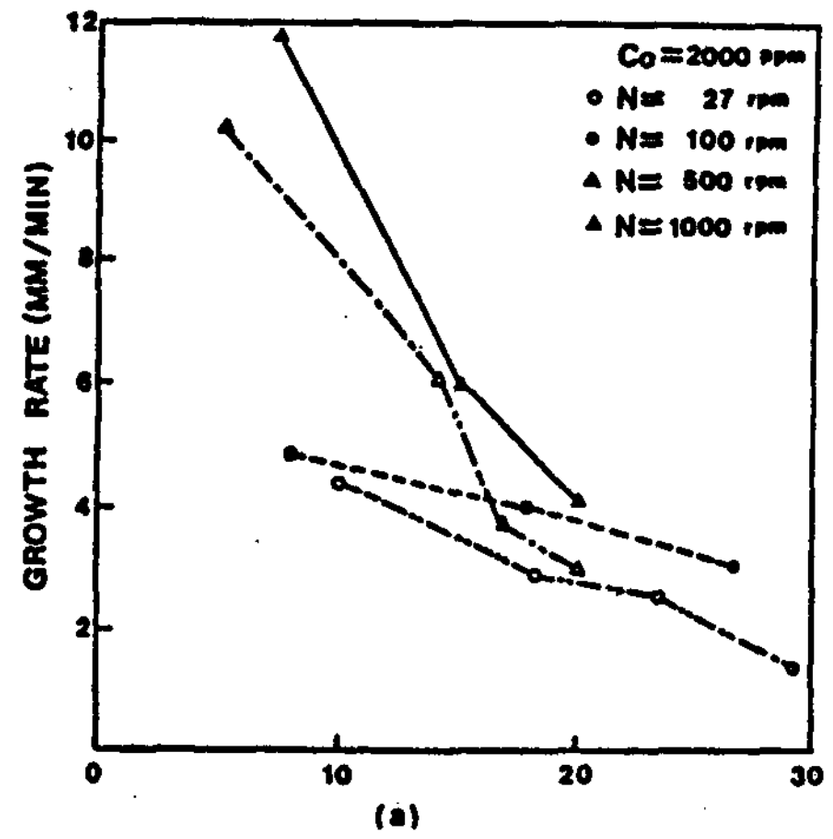
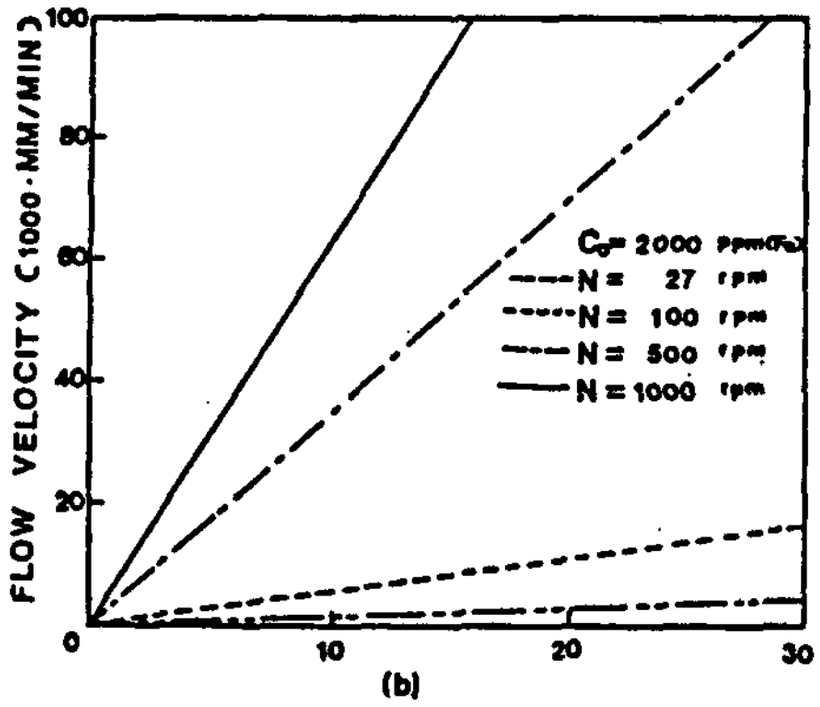


Fig. 10 Relation between the solute concentration of solid and the solid fraction at different initial solute concentration. The dashed lines show their slope.

그러나 앞의 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 회전속도가 커져도 응고초기의 용질농도는 크게 변화하지 않았다. 이것은 초기에는 성장속도가 매우 크기 때문에 유동속도에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문이며, 응고가 진행함에 따라 용탕유동이 큰 영향을 끼치기 때문이라고 사료된다.

이러한 용질농도의 변화를 정량적으로 알아보기 위하여 확산경계층의 크기를 계산하여 보았다. Fig. 11은 회전속도에 따른 용질확산층의 변





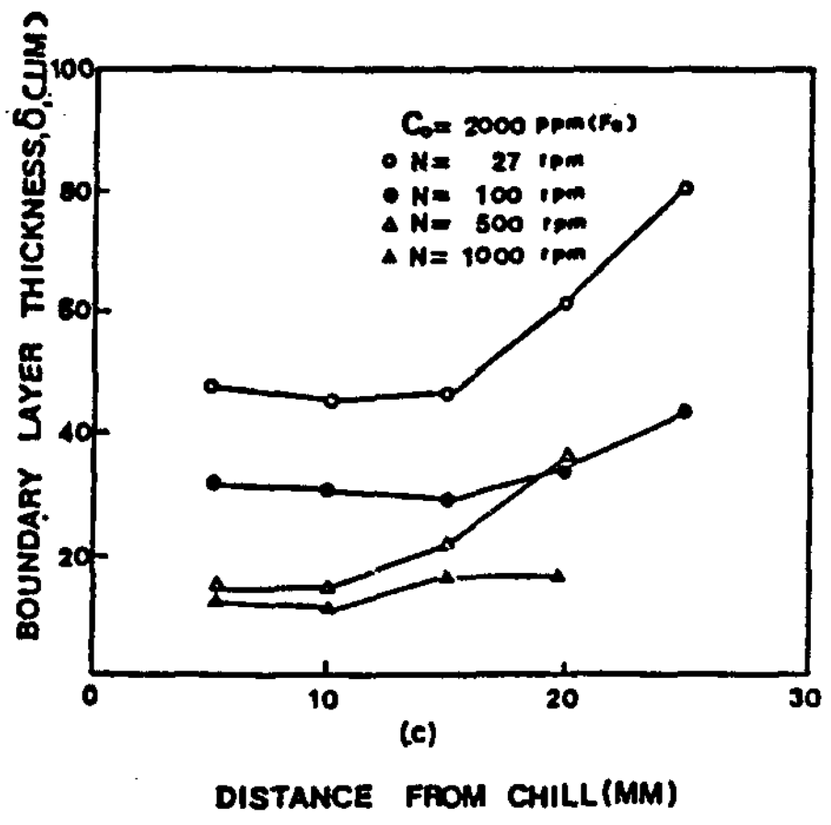


Fig. 11. Relation among (a) the growth rate, (b) the flow velocity of bulk liquid and (c) the boundary layer thickness with the revolution speed of 27, 100, 500 and 1000rpm.

화를 나타낸 것이다. 응고과정에서 연속적으로 변하는 성장속도를 일정한 값으로 BPS식에 대입하기 위하여 30초마다 성장한 구간에서의 평균성장속도를 구하였다. Al-Fe 상태도[17]에서 구한 K_0는 0.03이었으며, D_L은 $1.7\times10^{-5}cm^2/sec$[18]이었다. 또한 각 구간에서 채취한 시편의 농도를 분석하여 K_e을 구하고, 이 값들을 (4)식[16]에 대입함으로써 δ를 구하였다.

$$K_e = \frac{K_0}{K_0 + (1-K_0)\ EXP(-V\delta/D_L)} \qquad (4)$$

K_e : 실효분배계수
K_0 : 평형분배계수
V : 성장속도
δ : 확산경계층 두께
D_L : 용질의 확산계수

Fig. 11 (c)에서 성장길이가 20mm인 경우 회전속도가 27rpm에서 1000rpm으로 증가할수록 농화층폭이 60에서 15μm로 감소하였다. 이것은 유동속도의 증가로 인하여 고액계면에서 배출된 용질들이 대류의 영향에 의해 용탕에 씻겨 내려가는 세척효과가 발생하고[18], 이 결과 용질확산층의 폭(δ)이 좁아졌기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

회전냉각체 침적법에 의한 알루미늄 정련시 성장속도, 용탕의 유동속도, 농도변화 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 회전속도(rpm)가 27에서 1000으로 증가함에 따라 columnar grain 사이의 간격은 1.5mm에서 0.5mm로 미세해졌다. 동일한 회전속도에서는 초기용질농도가 많을수록 간격이 더 미세해졌다.

2) 조직관찰을 통해서 columnar grain angle과 회전속도(N), 성장속도(V)의 관계를 예측할 수 있음을 알 수 있다.

3) 응고된 시편의 농도를 분석해 본 결과 chill로부터의 거리가 증가할수록, 회전속도가 증가할수록 처음에 2000ppm이던 Fe농도는 490에서 100ppm까지 감소하였다. 동일한 회전속도에서는 초기용질이 많을수록 줄어드는 경향이 현저했다.

4) BPS식을 이용하여 용질확산층(δ)을 계산한 결과 성장길이가 20mm인 경우 회전속도가 27rpm에서 1000rpm으로 증가할수록 농화층폭이 60에서 15μm로 감소하였다. 이를 통해 용탕유동에 의하여 용질확산층이 줄어들어 결국 고순도화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. T. J. Hurle : Solid-State Electronics, 3 (1961) 37-44
2. T. Okamoto and K. Kishitake : Journal of Crystal Growth, 29 (1975) 137-146
3. 高橋恒夫, 神尾彰彦, 小島陽 : 輕金屬, 20, 12 (1970) 616-619
4. R. K. Dawless and R. L. Troup : Journal of Crystal Growth, 89 (1988) 68-74
5. A. L. Lux and M. C. Flemings : Metallurgical Transaction B, 10B (1979) 71-78
6. A. L. Lux and M. C. Flemings : Metallurgical Transaction B, 10B (1979) 79-84
7. R. Viskanta : Journal of Heat and Transfer, 110 (1988) 1205-1219
8. M. C. Flemings : "Solidification Processing", McGraw-Hill Inc., (1974) 46-48
9. 特公昭 50-20536
10. 特公昭 58-44731
11. 特公昭 59-41499
12. 特公昭 59-41498
13. Fredrikson. M, Liu Xiang : Scand. J. Metallurgy, 15 (1986) 127-137
14. Charles Vives : Int. J. Heat Transfer, 31, 10 (1988) 2047-2062
15. M. C. Flemings : "Solidification Processing", McGraw-Hill Inc., (1974) 34-46
16. J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter : Journal of Chemical Physics, 21 (1953) 1987-1991
17. T. B. Massalski : "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, (1986) 112
18. 高橋恒夫, 神尾彰彦, 小島陽 : 輕金屬, 21, 7 (1971) 463-472