

|||||||
論 文
|||||||

진동하에서 일방향응고 시킨 Al-CuAl₂ 공정복합재료의 응고에 관한 연구

이현규 · 이길홍*

Unidirectional Solidification of Al-CuAl₂ Eutectic Composites under Forced Convection by Vibration

Hyun-Kyu Lee and Kil-Hong Lee*

Abstract

Unidirectional solidification of Al-CuAl₂ eutectic composites was studied under the condition of forced convection by vibration. It has been shown that thermal gradient for solid is different from that for liquid during solidification under force convection by vibration. With increase of vibration, mobility of liquid increases, but decreases with decreasing vibration. The rate of solidification is very high initially, and decreases suddenly. For further solidification, the rate of solidification decreases slowly, and shows a L-type behavior. The mechanical vibration during solidification effects efficiently on nucleation, and induces a forced convection in liquid. By the forced convection, great thermal gradient of liquid interface between solid and liquid can be obtained. The amount of solute near the interface also decreases as solute distribution is improved by the forced convection. (Received November 14, 1997)

1. 서 론

공정합금의 2상은 응고계면에 수직하게 자라므로 결정의 성장방향에 평행한 섬유나 라멜라로 강화되는 공정복합재료를 얻으려면 응고시 고-액 계면이 평면을 이루어야 하는데 그러기 위해서는 응고시 고-액 계면 전방의 조성적 과냉을 보상할 수 있도록 응고조건을 잡아야 한다[1]. 또한 응고는 액상쪽으로의 핵생성과 성장에 의해 이루어지는 과정에서 구동력은 과냉도이다.

공정고상과 공정액상이 평형을 이루고 있는 경우라면 계면의 온도는 공정온도와 같게 된다. 그러나 실제로는 층상조직이 성장함에 따라 액상의 조성은 국부적으로 공정조성에서 벗어나게 된다.

즉, α(β)상이 성장함에 따라 과잉의 B(A)원자들은 계면 앞에 모이게 된다. 지속적인 성장을 위해서는 α상은 A원자, β상은 B원자를 필요로 하기 때문에 원자들의 측면확산이 일어난다. 결국 층상조직의 성장동안에

는 측면의 용질기울기가 필요하게 되며 이것이 계면의 온도를 공정온도 이하로 떨어뜨리게 된다. 즉 이러한 국부적 조성 차이에 의한 과냉도에 따라 층상조직은 일정한 과냉도에서 최대의 응고속도로 성장하거나 또는 일정한 응고속도에서 최소의 과냉도로 성장한다[2].

한편 불순물이 첨가 되었을 경우에는 합금의 경우 순금속과는 달리 용질분배에 의한 과냉, 즉 조성적과냉이 생성되고 이로인해 액상내에 실질적인 열적과냉이 없더라도 평면 고-액 계면이 불안해지고 깨져 셀상(Celluar) 또는 수지상(dendrite)계면으로 바뀌게 된다[3-5]. 그러나 공정합금에서는 이상의 조직보다도 콜로니(Colony) 조직이 형성된다고 이 형성조건을 응고속도(R)와 온도구배(G)와의 관계를 토대로 설명하였다[6].

즉, G/R비가 감소함에 따라 액상에 존재하는 소량의 불순물에 의한 조성적과냉도가 커지므로 평활한 고-액 계면이 불안정 해지기 때문이었다. 따라서 G/R비를 크게 하면 조성적과냉이 방지되고 결함이 없는 공정조직이 형성된다[7]. 이와같이 대부분이 성장조건

조선대학교 재료공학과 (Department of Material science and Engineerin, Chosun university)

*조선대학교 금속공학과 (Department of Metallurgical Engineering, Chosun university)

과 불순물유무에 따라 층상간격을 조절하는 연구가 진행되어 왔다[8-11].

또한 조직 미세화에 대한 연구로 ingot나 casting을 응고하는 동안 조직을 조절하는 type으로 과열이나 진동 또는 교반 또는 초음파진동 방식에 대한 방법들은 많은 조사의 주제로 되어 왔으나[12-16] Al-CuAl₂ 공정합금을 일방향응고 시켰을 때 lamellar spacing을 위와 같은 방법중 진동에 의하여 조직을 더욱 미세화 시키는 연구는 거의 진행되지 않은 실정이다.

이와같은 이유는 Al-CuAl₂ 공정복합재료에 있어서 일방향응고시 고-액계면의 교란이 문제된다는 추측과 예언 때문이었다. Cline[17]은 lamellar 조직이 성장할 때에 고상/액상의 계면에 sin파 형태의 교란이 생길 경우에 lamellar spacing에 비하여 비교적 작은 파장에 의해 형성되는 교란은 고상/액상의 평활한 계면을 파괴시킬 수 없고 비교적 큰 파장을 갖는 고상/액상 계면의 교란만이 고상/액상의 평활한 계면을 파괴시켜 dendrite조직을 형성할 수 있으며 고상/액상 계면이 교란될 경우에도 lamellar spacing은 변화되지 않는다고 가정하였으며, Hurle과 Jakeman[18]은 작은 파장에 의한 교란에 의하여서도 평활한 고상/액상 계면이 파괴될 수 있다고 하였으나 실험적으로 이를 증명하거나 확인할 수 있는 문헌은 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 앞선 연구[19-22]를 통하여 일방향 응고시 진동을 주므로써 액상내의 온도분배뿐만 아니라 응고되는 고체로부터 방출된 용질원자의 이동에 영향을 주게 되어 이로 인한 용질분포에 대한 응고 양상을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 진동하에서의 일방향 응고 장치의 개략도는 앞선 연구에서 나타냈다. 이 때 사용된 furnace는 칸탈선에 의해서 가열되는 관상로였고 로내에 Pt-13% Rh 열전대를 부착하여 일방향응고 시키는 동안 로의 설정온도를 800°C와 900°C로 일정하게 유지하였다.

일방향응고 시킬 때 시료가 담겨진 관은 내경 13 mm, 길이 150 mm인 알루미나관을 사용하였으며 이 관속에 직경 12.5 mm 길이 120 mm인 시료를 장입하여 로 안에서 재용해 시킨 후 온도균일성을 위해 1시간동안 유지 시켰다.

그 후 D.C step motor와 RPM Controller로 구성된 시료 강하 장치에 의해서 시료를 일정한 속도로 하강하는 순간 진동자를 작동시키면서 일방향 응고 시켰다. 이 온도구배(G)가 32°C/cm, 35°C/cm 였을 때 응고 속도(R)는 2 cm/hr, 4 cm/hr, 10 cm/hr로 변화 시켰다.

실험에 사용된 진동수 변화는 60Hz, 100Hz, 150Hz로 하였으며 진동의 증폭은 주파수 변환기에 의해서 조절하였으며, 파형과 진동수 측정은 optical oscilloscope에 의해서 조사하였으며 진동의 파형사진은 앞선 연구에서 나타냈다.

진동자는 주파수의 진동이 최대 에너지로 고-액 계면에 연속적으로 유지하기 위하여 구리로 만들어진 냉각수 Chill밀에 직접 접촉하여 진동시켰다. 그리고 액체보다 고체쪽에 진동을 주는 것은 고-액 계면 영역에 보다 가까운곳에 전달되는 것이 훨씬 더 많은 효과를 주기 때문이다. 진동하에서 행한 액상 내의 온도구배를 알기 위하여시편에 장입된 열전대가 일방향 이동된 거리와 온도와의 관계도 이미 앞선 연구에서 나타냈다. 이때 로내 온도를 850°C로 유지시켰을 때 액상의 온도는 680°C로 32°C/cm의 온도구배를 얻었으며 900°C로 유지시켰을때는 740°C로 35°C/cm의 온도구배를 얻었다.

일방향응고 시키면서 진동을 주었을 때 G/R값과 진동수 변화에 따른 조직관찰과 기계적성질, 열처리, 층상간격, Fault density, 등은 앞선연구[19-22]에서 발표하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도와 고상률의 관계

Fidler[23]가 열역학 data를 사용하여 고안한 방식으로 Al-Cu합금의 공정조성에 대해서 용해열을 계산한

Table 1. Heat of solution calculated for Al-Cu alloy

Temp. (°C)	Liquidus composition (wt% Cu)		Solidus composition (wt% Cu)		Heat of solution (cal/g)
	Phase I	Phase II	Phase I	Phase II	
548	33.1	33.1	5.7	52.5	88.8
562	30.9	37.0	5.0	52.8	89.2
591	20.9	53.5	3.6	53.5	90.1
600	19.1		3.0		90.8
660	0.0		0.0		92.6

결과를 Table 1에 나타냈다.

Al-Cu 공정합금의 냉각곡선을 측정하여 650°C와 740°C인 경우의 열전달계수값을 구하였다. 여기에 사용한 data는

- 650°C인 경우 (-dT/dt)
 - ≅ 18.7°C/min, 정압비열 0.29 cal/g·°C
- 740°C인 경우 (-dT/dt)
 - ≅ 20.0°C/min, 정압비열 0.31 cal/g·°C

를 얻었으며 또한 시료의 중량 및 방열부의 면적, 시료에서 떨어진 대기의 온도를 대입하여 열전달계수값을 구하였다.

그 결과 650°C인 경우는 열전달계수(h)값은 약 $5.8 \times 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{°C}$ 이었으며, 740°C인 경우에도 위와 동일한 값을 얻었다. 이상의 거의 같은 2개의 값과 냉각곡선의 측정중에서는 대류 파단은 거의 일정하다고 생각되므로 열전달계수값은 $5.8 \times 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{°C}$ 를 적용하였다. 냉각곡선에서 응고개시 후 1분 간격으로 온도(T)의 값을 이해하고 해석방법을 기술하면 각각의 온도 경우 시료잠열 및 정압비열을 이용하고 열전달계수값등의 각 값을 이용하여 적분하고 시편의 온도에 의한 고상률(fs)을 계산하였다.

Fig. 1은 소입상을 EPMA로 분석한 Al-33.3% Cu 합금의 온도와 고상률 관계이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 고상률이 20~30%부근이므로 평행응고의 경우보다 훨씬 늦고 또 액체중에는 완전한 용질확산이 있고 고체중에서는 용질확산이 일어나지 않는다고 사려된다.

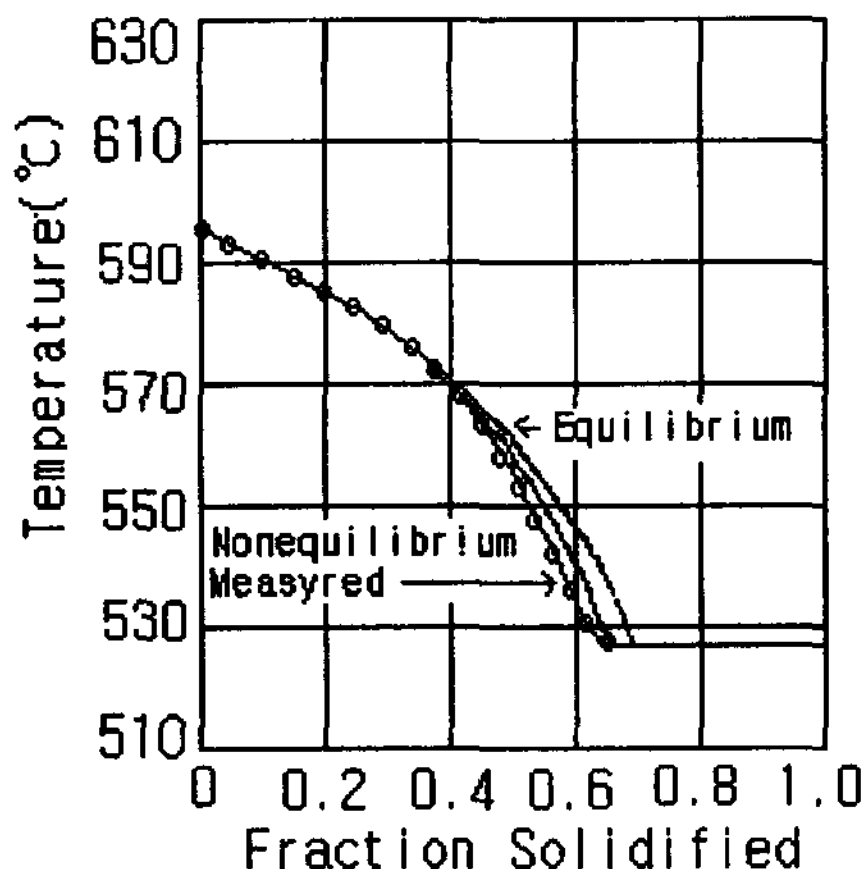


Fig. 1. Relation between temperature and fraction solidified for Al-33.3%Cu alloy.

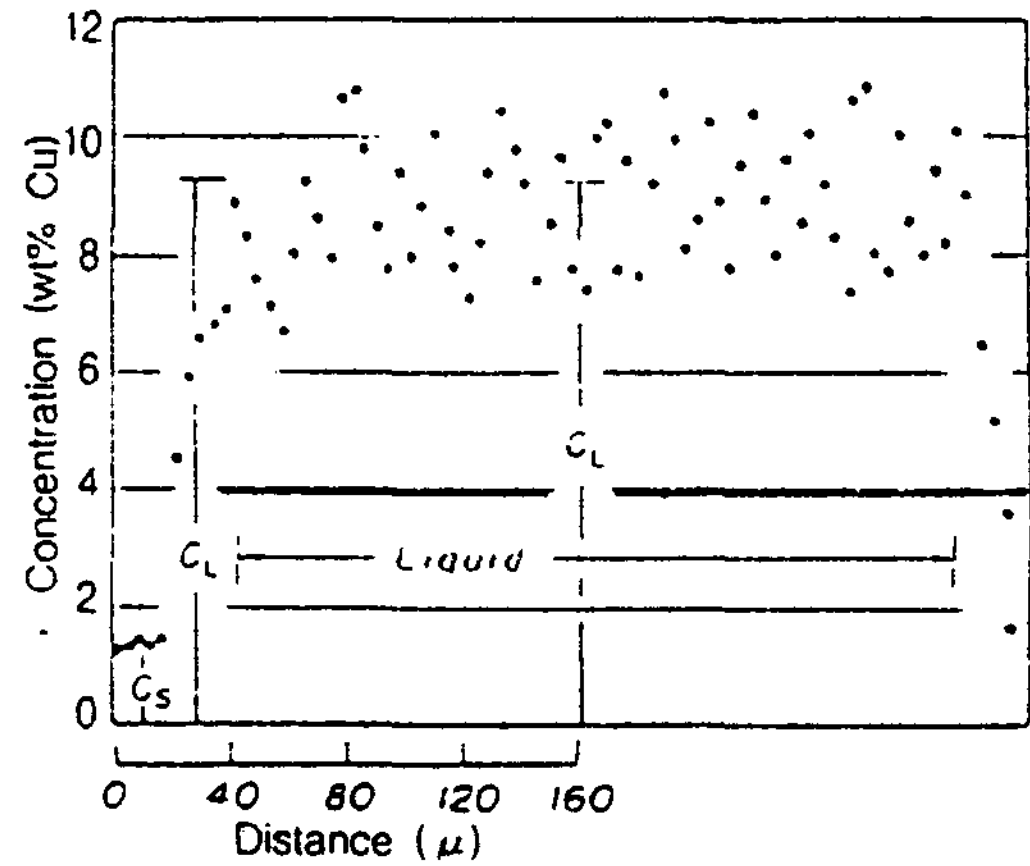


Fig. 2. Distribution of Cu of Al-33.3%Cu alloy quenched at 600°C.

Fig. 2 및 Fig. 3은 응고개시후 600°C 및 570°C에서 소입한 고액계면 부근의 동(Cu)농도분포를 분석한 결과이다.

그림중의 C_s는 고액계면에 대한 고체중의 동(Cu) 용질농도이고 C_L은 C_s와 평행하는 계면에서 충분히 분리된 액체중의 동(Cu) 용질 농도의 변동은 소입중에 미세한 수지상의 생성에 의해 발달된 Micro편석에 의한 것으로 사려된다.

진동을 주므로써 액상내의 온도분포가 보다 균일하게 고온으로 유지되면서 고-액 계면 앞에서는 온도강하가 가파르게 일어남을 알 수 있었다. 핵생성 결정과 결정성장속도를 지배하는 응고전의 과냉도양을 증가 시킴에 따라서 여러 가지 미세조직을 얻을 수 있다. 핵생성 및 결정화의 중요한 함수[12]는 핵생성전 많은

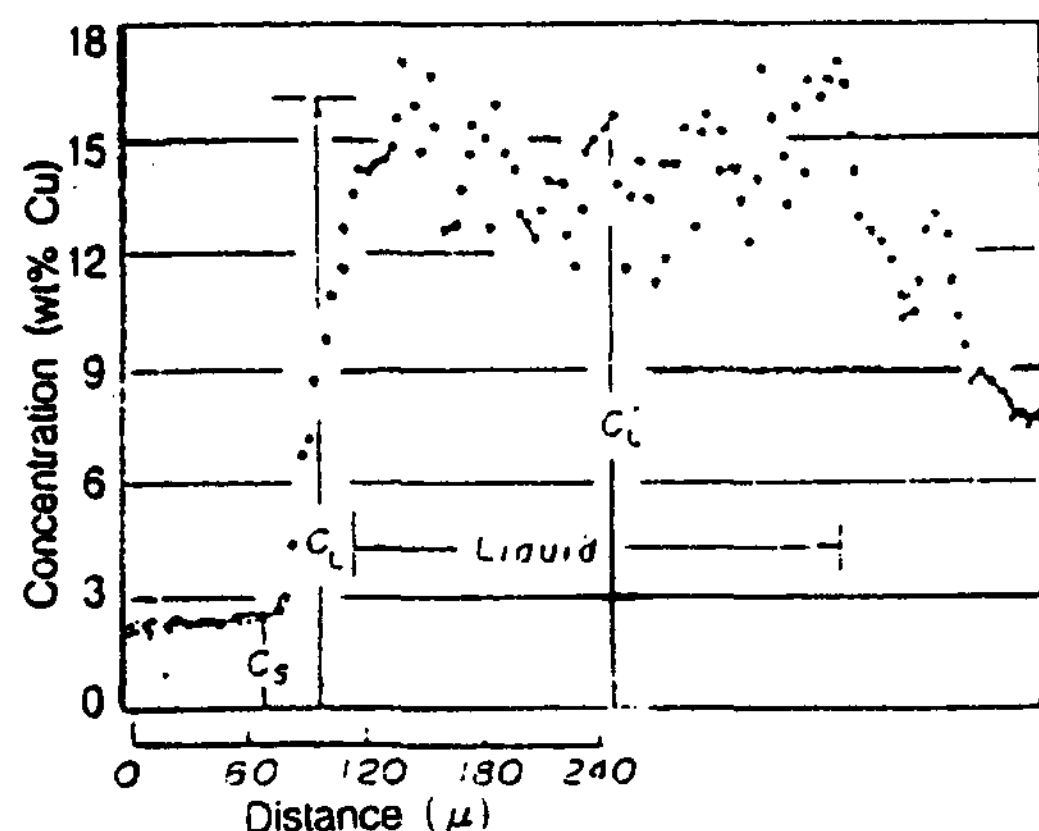


Fig. 3. Distribution of Cu of Al-33.3%Cu alloy quenched at 570°C.

과냉을 얻는 것과 응고시킬 때 불순물들과 접촉없이 응고를 진행시키는 낮은 과냉도에 의해 치밀한 조직을 얻을 수 있다. 이것은 bulk내에 함유된 핵의 수많은 자리를 진동을 주므로써 고립시키기 때문에 많은 과냉도를 얻을 수 있다고 본다. 즉 액상이 공정온도에 달하면 냉각chill에 의해 열을 빼앗겨 초정(CuAl_2)이 chill zone에서 정출하여 이것이 성장하고 유리되어 응고가 진행되므로써 안정한 응고각을 형성한 다음에 전면을 향해 층상공정대를 형성하면서 성장하는 것을 볼 수 있다. 이와같이 공정온도에 달하면 냉각 chill에 의해 열을 빼앗겨 초정(CuAl_2)이 chill zone에서 정출하여 이것이 성장하고 유리되어 응고가 진행되므로써 안정한 응고각을 형성한 다음에 전면을 향해 층상공정대를 형성하면서 성장하는 것을 볼 수 있다. 이와같이 진동은 chill zone에 생긴 결정의 근원을 미세하게 잘라 결정을 유리하기 쉬운 형상으로 만드는 역할을 한다고 생각된다.

또한 진동수의 증가가 액체유동의 증대를 보장하지 못하는 예는 Al 합금의 arc용접에서도 보고된 바 있다. 즉 arc를 적당히 진동시켜 액상유동을 유발 중심선 결합 등을 방지할 수 있는 용접 응고 조직을 제조하는 공정중 과도한 주파수에서는 오히려 액체유동이 없어지고 이로인해 응고조직도 진동이 없던 경우와 같아지는 예가 보고되었다[24-25].

본 실험에서는 100Hz까지의 진동수 증가는 액상유동을 증가시켰으나 150Hz의 진동수 증가에서는 오히려 액상유동을 감소시켜 조직의 미세화에 기여하지 못한 것으로 나타났다.

이것은 진동이 증가함에 따라 액체유동도 진폭이 증가하지 않는 상태에서 어느 일정한 주파수값 이상의 진동의 증가는 액체의 점성과 액체와 알루미늄의 마찰, 또 고-액 계면에서의 유동저항등의 증대에 의해 반드시 액체유동의 증가를 기대하지는 못할 것으로 사려된다. 본 실험에서도 위에서 제안한 이론과 유사한 경향이라고 사려되며 진동수가 적은 60Hz이하로 진동을 주면 조직의 미세화가 더욱 촉진되리라 사려된다.

3.2 용질분포

액상내의 용질분배는 대류나 확산등 액상내의 교반에만 영향을 받는 것이 아니라 고액계면으로 부터 유입되는 용질의 양에 따라서도 변화된다. 즉, 응고속도가 빠르면 계면앞의 액상에 쌓이는 용질의 양이 많아

져 같은 교반조건이라도 용질분배의 양상은 달라질 것이다.

따라서 자연적인 대류나 확산에 의한 용탕 교반시의 금속 및 합금응고와는 달리 외부로 부터 강제대류를 용탕내에 야기시킨다면 액상내의 온도분배뿐만 아니라 응고되는 고체로 부터 방출된 용질원자의 이동에도 영향을 주게되고 이로 인한 용질분포나 응고양상이 변화되어 기존의 조직이나 조성분포와는 다른 금속 및 합금을 얻을 수 있을 것이다[26-27].

따라서 본 실험의 응고를 포함한 통상의 응고는 용질의 확산이 충분하지 않기 때문에 비평형응고가 된다. 그래서 고체내의 용질 확산은 무시할 수 있지만 액체중의 확산은 용질확산이 불충분하고 그 때문에 고액계면에 있어서 액체중에 용질농축층이 점점 발달하여 생기는 경우의 응고 진행을 Fig. 4에 보였다.

응고의 절반은 액체중의 용질농도층의 존재 때문에 완전확산의 경우에 비하여 계면에서의 농도가 점점 높아진다. $x=1$ 의 경우 농도는 불완전확산으로 농축층이 충분히 발달하지 않기 때문에 또 완전확산으로 응고량이 잔류액체량에 비해 적으므로 그다지 변하지 않는다면 Fig. 4(a)와 같이 나타날 것이다.

(a)에서 본 바와 같이 금속이 평면계면으로 정상응고 될 때 용탕내에서 교반이 심하여 액상을 완전히 혼합할 수 있다면 계면과 액체 bulk의 조성이 C_L 로 일정할 것이며 이 때 생성되는 고체조성은 상태도 상에서 얻을 수 있는 평형분배계수(Equilibrium distribution coefficient, $K = C_S/C_L$)를 따라 C_S 의 값을 가질 것이다 ($K < 1$ 인 경우).

용질농도층이 상당히 발달하고 완전확산에 비해서 불완전확산에서는 계면의 경우 액체중의 용질농도가 높아진다. 또 고체내에서 이루어진 용질의 양은 전자에 비해 후자가 많으므로 액체중의 평균농도는 전자에 비해 Fig. 4(b)와 같이 후자가 적게 된다. 따라서 액체의 평균농도는 완전확산의 경우보다 불완전확산의 경우가 적다. 그러므로 양자의 고체의 농도는 다시 일치하게 된다. 이 교차하는 점이 어느 위치가 될지 액체중의 농도분포를 알 수가 없어서 결정할 수 없으므로 위와 같은 mass balance로 대충 고찰하여 결정하지 않는다(Fig. 4(c)).

본 실험의 결과는 완전확산의 경우와 비교할 때 고상률의 증가가 고상률 중간에서 가장 높다. 다만 고상률이 모두 교차하지 않는 것은 측정중 대류에 의해 일

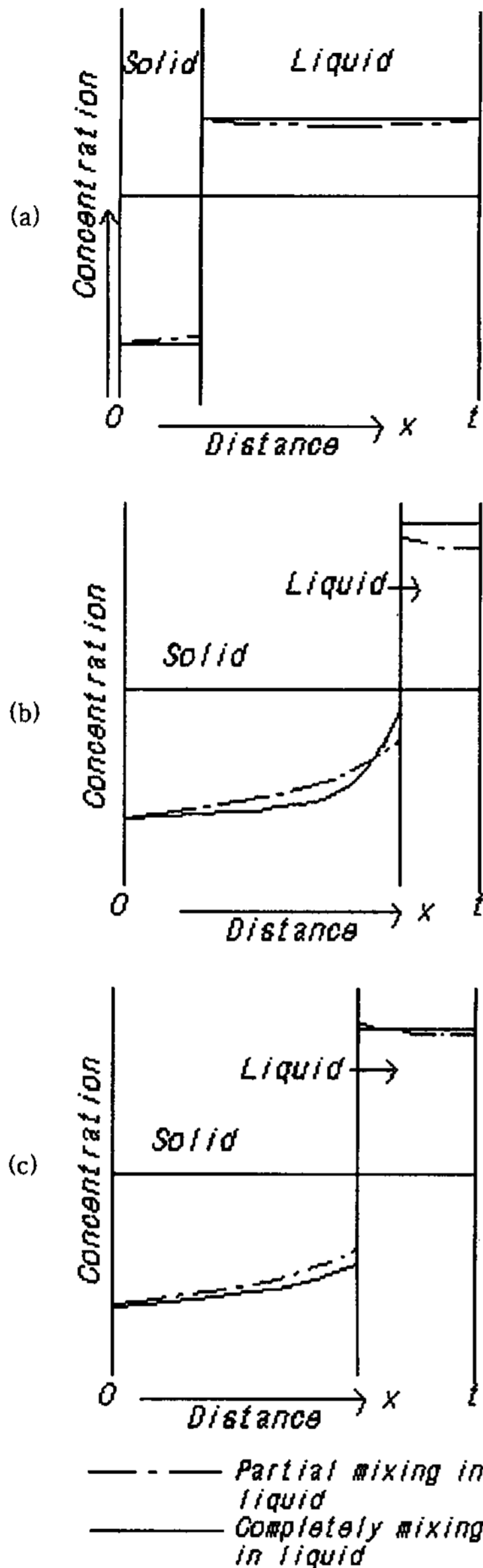


Fig. 4. Solute distributions of partial mixing in liquid and completely mixing in liquid without diffusion in solid during solidification (a) initial stage, (b) middle stage, (c) terminal stage of solidification.

방향응고를 엄밀하게 유지했기 때문에 고상률이 낮게 측정된다고 생각된다.

4. 결 론

일반적인 응고와는 달리 Al-CuAl₂ 공정복합재료를

진동하에서 일방향응고 시켰을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진동하에서 강제 대류시킨 응고에서 고상의 온도 구배보다 액상의 온도구배가 다른 양상을 보였다.
2. 진폭의 증가와 진동수가 감소함에 따라 액체유동도 비례하여 증가하였지만 진폭의 감소와 진동수의 증가에서는 액체유동이 없어지는 양상을 나타냈다.
3. 온도와 고상률의 관계를 측정된 결과 평형 응고, 액체내부의 경우 용질확산은 충분하게 일어나고 있지만 고체내의 경우 용질의 확산이 무시될 정도로 적었음을 보였다.
4. 비평형응고를 기본으로 한 응고와 고상률의 관계를 비교한 결과 고상률이 늦게 시작하면 응고의 종료기가 되어 다시 가까워짐을 알 수 있었다.
5. 응고속도는 응고초기에 매우 높다가 급격히 감소하였으며 더욱 응고가 진행됨에 따라 서서히 감소하는 “L”형의 변화를 보였다.
6. 응고시 외부에서의 기계적 진동은 핵생성에 유리하게 작용할 뿐만 아니라 액상에 강제유동을 부과 고액 계면에서의 큰 액상 온도구배를 얻을 수 있었으며, 용질의 분배도 촉진시켜 계면 앞에 쌓이는 용질량을 감소시켜 주었다.

후 기

본 연구는 1995년도 조선대학교 해외 학술연구파견 연구비에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Rabinovitch and J. F. Stohr : In “Handbook of Composites” (A. Kelly and Yu. N. Rabotnov) Vol. t, Fabrication of composites, p.300(1983).
- [2] R. M. Jordan and J. D. Hunt : Met. Trans., 2(1971), 3401.
- [3] M. H. Burden and J. D. Hunt : J. Crystal Growth, 22(1974), 99.
- [4] T. Okamoto and K. Kishitake : J. Crystal Growth, 29(1975), 131.
- [5] W. Kurz and R. Trivedi : Acta Metall. Mater., 38(1990), 1489.
- [6] H. W. Weart and D. J. Mack : Trans. TMS-AIME, (1958), 664.
- [7] R. W. Kraft and D. L. Albright : Trans. TMS-AIME, 221(1961), 95.

- [8] M. J. Salkind, F. D. George, F. D. Lemkey, B. J. Bayles and J. A. Ford : Chem. Eng. Prog., 62(1966), 52.
- [9] P. K. Rohatgi and C. M. Adams, Jr : Trans. AIME, 245(1969), 1609.
- [10] J. N. Clark and R. Elliot : Met. Trans., 7A(1976), 7A (1976), 1197.
- [11] J. D. Livingston, H. E. Cline, E. F. Koch and R. R. Rus.
- [12] D. S. Gill, I. sell : Acta Metall., 18(1970), 399. Lakhani, V. K. Bhandari : Foundry, (1962), 69.
- [13] D. H. Lane, J. W. Cunningham, W. A. Tiller : Trans. AIME, 218(1960), 985.
- [14] J. L. Walker : J. of Met., 5(1961), 379.
- [15] R. T. Southin : J. of the Inst. of Met., 94(1966), 401.
- [16] P. D. Southgate : J. of Met. 4(1957), 514.
- [17] H. E. Cline: J. Appl. Phys. 50(1979), 4780.
- [18] D. T. J. Hurle and E. Jakeman : J. Cryst. Growth, 3, 4(1968), 574. N. Chvorinov, Giesserei, 27(1940) 177.
- [19] 이현규, 김영주, 홍영환, 홍종휘 : Al-CuAl₂ 공정복합재료의 고온거동에 관한 연구 : 대한금속학회지, Vol. 26, No. 7, 1988, 670-679.
- [20] 이현규, 이주홍, 홍종휘 : Al-CuAl₂ 공정복합재료의 미세조직에 미치는 응고조건과 열처리의 영향 : 한국주조공학회지, Vol. 10, No. 4, 1990, 332-341.
- [21] 이현규, 홍종휘 : 일방향응고한 Al-CuAl₂ 공정복합재료의 미세조직에 미치는 응고 조건과 진동의 영향 : 한국재료학회지, Vol. 4, No. 2, 1994, 177-186.
- [22] 이현규, 이길홍 : 층상간격과 결함밀도에 미치는 응고조건과 진동의 영향. 한국주조공학회지, 주조 Vol. 17, No. 2, 1997, 188-194.
- [23] R. S. Fidler, M. N. Croker and R. W. Smith : J. Crystal Growth, 13/14(1972), 739.
- [24] J. M. Quenisset and R. Nasiain : J. Crystal Growth, 54(1981), 465.
- [25] I. Ghias and W. R. Wilcox : Met. Trans. B, 12B(1981), 249.
- [26] S. Kou and Y. Le : Met, Trans., 16A(1985), 1887.
- [27] S. Kou and Y. Le : Met. Trans., 16A(1985), 1345.

미국 주조공학회 강좌

- **Cupola Melting for Engineers :**

'98. 8. 4 ~ 6(3일간) 매일 09:00~16:00시

미국주조공학회 기술연구소(Des Plaines, Illinois)