

## 과편정 합금의 일방향 응고시 균일한 결정 성장

김 신 우

호서대학교 신소재전공

### Uniform Crystal Growth during Directional Solidification of Hypermonotectic Alloys

Shinwoo Kim

Dept. of New Materials Engr., Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795

(1999년 9월 2일 받음, 1999년 11월 6일 최종수정본 받음)

**초 록** 지상에서는 과편정 합금의 응고시 일반적으로 조성과 밀도가 크게 다른 두 액상의 분리가 일어난다. 이외에 선택적 젖음성과 합체와 같은 인자들이 과편정 합금의 일방향응고시에 균일한 결정 성장을 어렵게 만든다. 그래서 이러한 불균일성을 제거하는 여러 가지 응고 방법들을 검토하고 일방향 응고와 더불어 초음파 에너지를 이용한 새로운 실험 결과를 제시하였다. 20kHz의 초음파를 진폭 및 합금 조성과 같은 변수들을 변화시켜 투명한 유기 과편정 Succinonitrile-Glycerol계에 적용하여 균일한 응고 조직을 얻었다.

**Abstract** Liquid-liquid phase separation due to the very different density and composition occurs when the hypermonotectic alloys are solidified on the ground. Besides this, other factors such as preferential wetting and coalescence make it difficult to get uniform microstructures during the directional solidification of hypermonotectic alloys. Therefore a few novel solidification methods to get rid of such a nonuniformity have been reviewed and the recent experimental work using ultrasonic energy in conjunction with directional solidification has been presented. The uniformly solidified structures have been obtained when the ultrasonic of 20kHz applied to transparent organic system, Succinonitrile-Glycerol, varying ultrasonic amplitude and composition etc.

**Key words:** casting, composites, acoustic methods

### 1. 서 론

편정 합금계는 그림 1의 Cu-Pb 상태도에서 알 수 있듯이 두 개의 액상이 평형으로 존재하는 miscibility gap 영역과 편정 반응 ( $L_1 = S_1 + L_{II}$ )에 의하여 구별된다. 편정 조성의 합금에 대한 고액 계면에서의 응고 현상은 이론적, 실험적으로 많은 연구가 이루어졌다.<sup>[~4]</sup> 편정점의 오른쪽 영역의 합금 조성을 과편정 합금이라고 부르는데 응고시 miscibility gap 영역을 지나게 된다. 이것은 밀도와 조성이 매우 다른 두 액상,  $L_1$ 과  $L_{II}$ 로 분리되어 빠른 합체(coalescence)와 침전을 일으켜 심한 불균일 응고 조직을 보인다. 그래서 1973년 Skylab에서 미소 중력 조건을 이용하여 응고를 수행한 이래로 이러한 과편정 합금의 균일한 응고 조직을 얻기 위한 연구가 계속 시도되어지고 있다. 그러나 미소 중력하에서 밀도 차이에 의한 두 액상이 분리되는 현상이 제거될 것으로 기대하였으나 중력에 무관한 인자들인 합체와 용기와의 선택적 젖음성 등에 의하여 여전히 불균일한 응고 조직을 보여주었다.<sup>5)</sup> Grugel 등은<sup>[6~8]</sup> 오히려 이러한 중력에 무관한 인자들을 이용하여 알루미나 섬유를 과편정 합금에 삽입하여 miscibility gap 영역에서  $L_1$  액상으로부터 석출되는  $L_{II}$  액상을 삽입된 섬유위에 균일하게 고착하

도록 하여 균일한 응고 조직을 얻었다. 그러나 이 방법은 응고시 용융 합금 내에 섬유의 삽입이 필수적으로 요구되어 진다. 만일 석출된  $L_{II}$  액상 입자들이  $L_1$  액상내에 응고 완료시까지 고립되어 부유되어 질 수 있다면 섬유의 삽입은 불필요해 질 것이다. 이러한 목적으로 기름과 물, 수은과 물, 알루미늄과 납 등 많은 비혼합 액상계에 대하여 초음파를 적용하여 균일한 분산 용액이 얻어지는 것은 1927년

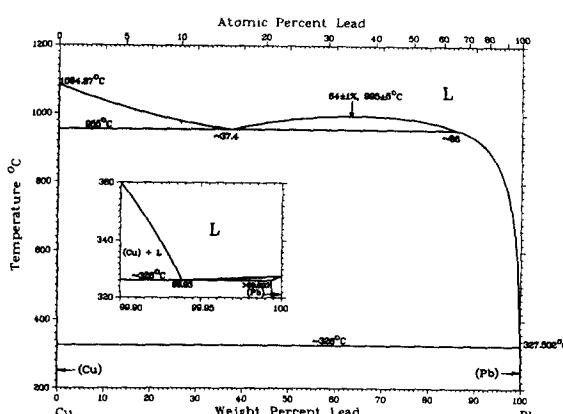


Fig. 1. Cu-Pb phase diagram.

Wood와 Loomis이래로 많이 보고되어졌다.<sup>9~18)</sup> 또한 미소 중력 조건하에서 Zn-Pb와 Al-In의 계에 초음파 에너지를 가하여 보다 균일한 응고 조직이 얻어졌다.<sup>19, 20)</sup> 본 연구에서도 석출된  $L_1$  액상 입자들을 균일하게 분산시키기 위해

서 일방향 응고와 함께 초음파의 사용을 시도하였다.

## 2. 실험 방법

그림 2의 Succinonitrile (Suc) - Glycerol (Gly) 상태도에서 과편정 영역의 Suc-10wt%Gly, Suc-15wt%Gly, Suc-20wt%Gly의 3가지 조성이 본 실험에 사용되어졌다. 각 조성의 Suc과 Gly의 무게를 정확히 측정한 후 단일 액상 영역인 110°C까지 가열하였다. 그리고 균일하게 혼합한 후 내경이 10mm인 파이렉스 튜브에 주조하였다. 응고 시 액상의 분리를 최소화하기 위하여 주조된 튜브를 얼음 물 속에서 급냉 응고시켜 균일한 조성의 시편을 제조하였다. 제조된 각 시편들을 110°C로 유지된 Bridgeman형의 로에 삽입하여 5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 응고 속도로 일방향 응고시켰다. 그림 3은 본 실험에서 사용한 일방향 응고로의 구성도이다. 로의 상부에 20kHz의 일정한 진동수의 초음파를 발생시키는 타이타늄 합금으로 만들어진 마이크로 텁을 설치하여 일방향 응고와 동시에 시편에 초음파를 가하였다. 가해지는 초음파의 에너지를 변화시키기 위하여 초음파의 진폭, 유지 시간, 텁의 위치 등을 달리하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 4는 초음파 에너지를 가하지 않은 상태에서 일방향 응고된 시편의 결과를 보여준다. 예상했던 대로 과편정 영역에 존재하는 시편들은 miscibility gap을 통하여 일방향 응고하는 과정에서 밀도가 큰 Gly ( $\rho=1.26$ ) 액상과 밀도가 작은 Suc ( $\rho=0.99$ ) 액상으로 분리되어 밀도가 큰 Gly 액상이 초기 응고시작 계면으로 침전하여 Gly층을 이루어 심한 불균일 응고 조직을 보여준다. 또한 조성이 증가함에 따라 분리된 Gly층의 두께도 증가함을 알 수 있었다. 이러한 과편정 합금의 일방향 응고시, 두 액상의 분리에 기인한 불균일 응고 조직은 이미 Pb-Cu 등의 합금에서 잘 보고되어져 있다.<sup>3~6)</sup> 응고시 일어나는 액상분리를 방지하기 위하여 본 연구에서는 초음파를 이용하였는데 초음파의 진폭, 마이크로 텁의 위치, 초음파 유지 시간 등의 변수를 적용하

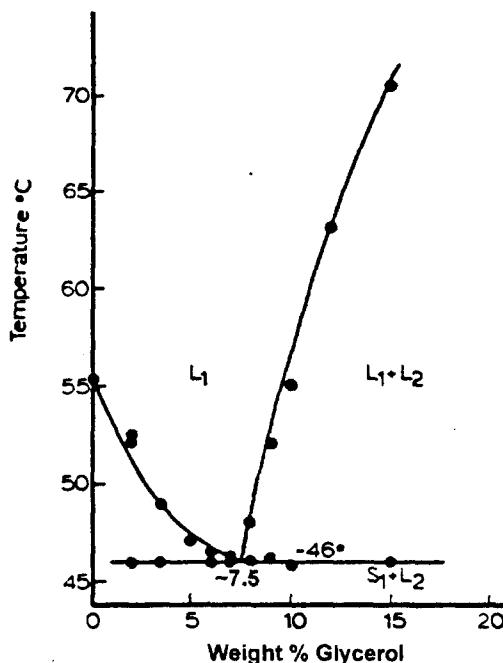


Fig. 2. Partial Succinonitrile-Glycerol phase diagram.

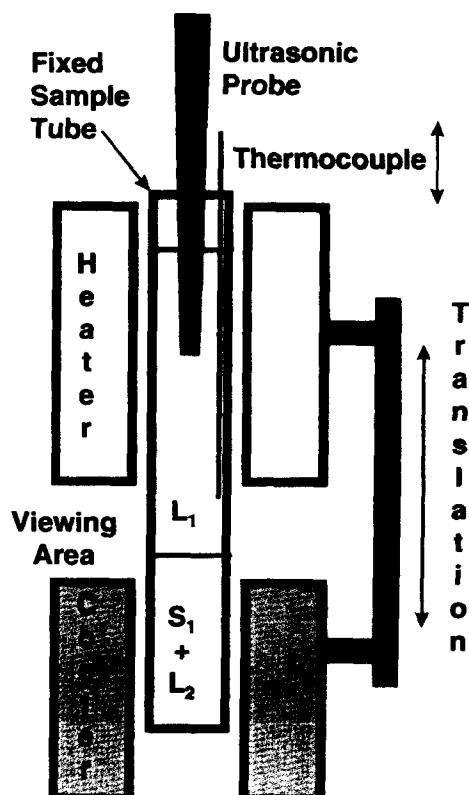


Fig. 3. Schematic directional solidification furnace.

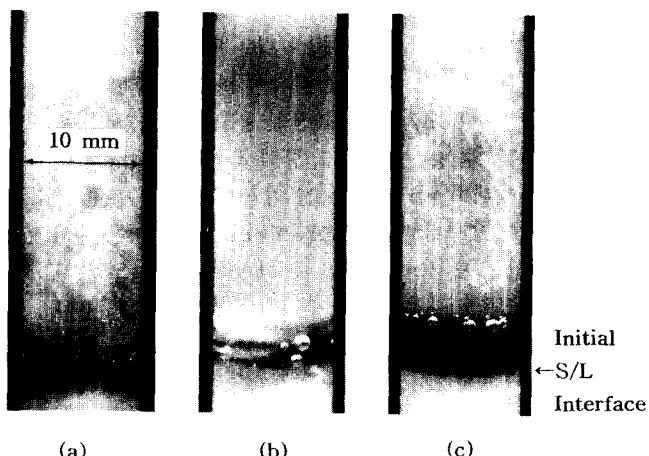


Fig. 4. Photographs of hypermonotectic Suc-Gly alloys directionally solidified at 5 $\mu\text{m}/\text{s}$  without ultrasonic energy.  
(a) 10wt% Glycerol (b) 15wt% Glycerol (c) 20wt% Glycerol

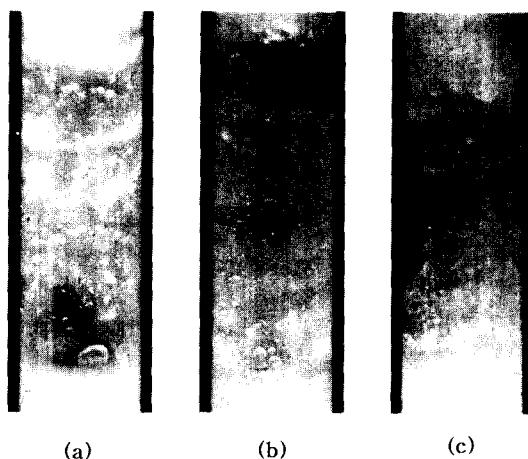


Fig. 5. Photographs of Suc-15wt%Gly showing the effect of ultrasonic amplitude on microstructural uniformity.  $V=5\mu\text{m}/\text{s}$ , Frequency = 20kHz, Pulse duration = 30%/s  
Tip position = 3.5cm from interface.  
Amplitude : (a) 64 (b) 101 (c) 137 $\mu\text{m}$

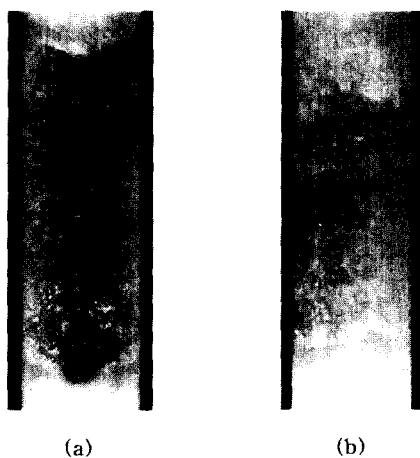


Fig. 6. Photographs of Suc-15wt%Gly showing the effect of pulse duration on microstructural uniformity.  $V=5\mu\text{m}/\text{s}$ , Frequency = 20kHz, Tip position = 3.5cm from interface.  
Duration : (a) 10%/s (b) 30%/s

여 응고 조직에 미치는 효과를 조사하였다. 먼저 그림 5는 Suc-15wt%Gly 조성에서 초음파 진폭의 증가에 따른 응고 조직의 변화를 나타낸다. 그림 5-(a)에서 보듯이 64 $\mu\text{m}$  진폭의 초음파를 가함으로 그림 4의 완전히 분리된 Gly층은 사라졌으나 여전히 약간의 Gly 덩어리가 초기의 고액 계면에 침전된 것을 볼 수 있으며 137 $\mu\text{m}$ 로 진폭을 증가함에 따라 이러한 Gly의 불균일 분포가 점진적으로 제거된 것을 알 수 있었다. 이것은 진폭의 증가에 따라 가해진 초음파 에너지가 증가하여 밀도가 다른 두 액상의 분산이 향상된 것으로 생각된다. 그림 6은 Suc-15wt%Gly 조성에서 137 $\mu\text{m}$  진폭의 초음파 유지 시간에 따른 응고 조직의 변화를 보여준다. 10%/sec는 1초 동안 0.1초 초음파를 on하고 0.9초 초음파를 off한 것을 나타낸다. 그림 6-(b)에

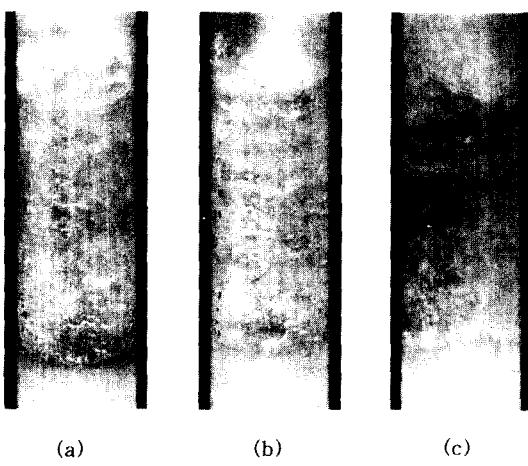


Fig. 7. Photographs of Suc-15wt%Gly showing the effect of tip position on microstructural uniformity.  $V=5\mu\text{m}/\text{s}$ , Frequency = 20kHz, Pulse duration = 30%/s  
Tip position from interface : (a) 6.5cm (b) 5.0cm (c) 3.5cm

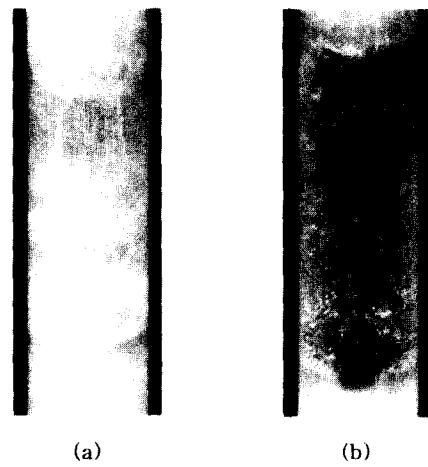


Fig. 8. Photographs of Suc-15wt%Gly showing the effect of composition on microstructural uniformity.  $V=5\mu\text{m}/\text{s}$ , frequency = 20kHz, Pulse duration = 30%/s  
Tip position = 3.5cm from interface.  
Composition : (a) 10wt% (b) 15wt% Glycerol

서 보듯이 초음파 유지시간을 30%/sec로 증가시킴에 따라 보다 균일한 응고 조직이 얻어졌다. 그림 7은 초음파를 가하는 마이크로 텁을 초기 고액 응고 계면으로부터 각각 6.5, 5.0, 3.5cm 위에 위치시켜 나타난 응고 조직의 변화를 보여준다. 텁의 위치를 초기 계면에 근접시킴에 따라 가해지는 초음파 에너지의 분산에 미치는 효과가 향상됨을 알 수 있었다. 마지막으로 그림 8은 동일한 초음파 조건하에서 Gly의 wt%에 따른 응고 조직의 변화를 보여주고 있다. Gly의 양이 증가함에 따라 불균일한 Gly 덩어리가 나타나는 것을 볼 수 있으며 이것을 제거하기 위해서는 사용되어진 초음파의 진폭이나 유지 시간을 증가시켜야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 과편정 합금의 일방향 응고시 밀도가 다른 두 액상의 분리에 따른 불균일 응고 조직을 제거하기 위하여 일방향 응고와 동시에 초음파를 가하는 새로운 방법을 제시하였다. 금속 합금 계와 유사한 투명한 유기 Succinonitrile-Glycerol계를 선택하여 20kHz의 일정한 진동수의 초음파를 진폭 및 합금 조성과 같은 변수들을 변화시켜 가하여, 균일한 응고조직을 얻었다. 초음파의 진폭과 유지 시간을 증가하고 초음파의 텁을 초기 고액 계면에 근접 시킴에 따라 Glycerol의 분산이 균일한 응고 조직이 얻어졌으며 Glycerol의 wt%가 증가함에 따라 균일한 분산을 유지하기 위하여 진폭과 유지 시간을 증가시켜야 되었다. 이러한 방법을 미소 중력 조건하에 적용하면 보다 향상된 분산 효과를 얻을 수 있으며 중력과 무관한 인자들에 기인하여 얻어진 불균일한 과편정 응고 조직들이 거의 제거될 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 미국 Alabama Huntsville에 위치한 NASA의 Marshall Space Flight Center에서 수행되었으며 Dr. Grugel에게 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G.A. Chadwick, Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1095 (1980).
2. J.W. Cahn, Metall. Trans. A, **10A**, 119 (1979).
3. J.D. Livingston and H.E. Cline, Trans. TMS-AIME, **245**, 351 (1969).
4. R.N. Grugel and A. Hellawell, Metall. Trans. A, **12A**, 669 (1982).
5. R.N. Grugel and S. Kim, Advances in Space Research, **13**, 225 (1993).
6. T. Carlberg and H. Fredriksson, Metall. Trans. A, **11A**, 1665 (1980).
7. R.N. Grugel, Metall. Trans. B, **22B**, 339 (1991).
8. R.N. Grugel and S. Nourbakhsh, AIAA paper No. 92-0352, (1992).
9. R.N. Grugel, U.S. Patent No. 5246508, (1993).
10. R.W. Wood and A.L. Loomis, Phil. Mag., **7**, 417 (1927).
11. W.T. Richards, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 1724 (1929).
12. K. Sollner et al, Trans. Faraday Soc., **31**, 835 (1935).
13. A.H. Freedman and J.F. Wallace, Trans. Amer. Foundryman's Soc., **65**, 578 (1957).
14. D.H. Lane and W.A. Tiller, Trans. AIME, **218**, 991 (1960).
15. M. Weinstein, Trans. AIME, **230**, 321 (1964).
16. H.E. Bates and M. Weinstein, J. Electrochem. Soc., **112**, 693 (1965).
17. J.A. Bailey and J.R. Davila, J. Inst. Metals, **97**, 248 (1969).
18. Y. Hayakawa, Y. Sone, K. Tatsumi and M. Kumagawa, Japan J. Appl. Phys., **21**, 1273 (1982).
19. P.F. Clancy and W. Heide, Workshop on the effect of gravity on solidification of immiscible alloys, ESA SP-219, 73 (1984).
20. T. Takahashi, A. Kamio, H. Tezuka and S. Kumai, J. Japan Inst. Light Metals, **34**, 479 (1984).