

|||||

論 文

|||||

## 상향식 연속주조법에 의한 Al-Cr 및 Al-Ti 2원계 포정합금의 결정성장

白 承 日\*, 崔 政 哲\*, 慎 賢 眞\*\*, 洪 俊 杓\*\*

### Crystal Growth of Al-Cr and Al-Ti Peritectic Alloys by the Upward Continuous Casting Process

Seoung-Yil Baek\*, Jong-Cheol Choi\*, Hyun-Jin Shin\*\*, Chun-Pyo Hong\*\*

#### Abstract

Directional solidification of Al-Ti peritectic alloys was carried out using Upward Continuous Casting Process. The morphology of a solid-liquid interface and solidification microstructures were investigated under various crystal growing conditions. The experimental results were compared with those attained by the Bridgman method. The cell spacing of the Al-Ti peritectic alloys and the primary dendrite arm spacing of the Al-Ti peritectic alloys decreased with an increase in pulling speed. The primary  $\beta$  phase of the Al-Cr and Al-Ti peritectic alloys did not appear in solidification microstructures because of the depleted solute contents in the melt ahead of the solid-liquid interface.

#### 1. 서 론

액상으로 부터 결정을 인발하여 성장시키는 방법에는 Czochralski법<sup>1)</sup>, Stepanov법<sup>2)</sup>, EFG (Edge-defined Film-fed Growth)법<sup>3)</sup>, O.C.C. 법<sup>4)</sup> 등이 있다. 최근에는 고순도 금속, 합금의 단 결정 및 공정합금의 연속적인 결정 성장에 있어서 효율적인 방법인 상향식 연속주조법에 관한 연구가 보고 되었다.<sup>5)</sup> 상향식 연속주조법은 연속주조시에 주형내벽의 온도를 용융 금속의 용점 이상으로 유지시킴으로써 주형내벽에서의 불균일 핵 생성을 완전히 저지시키며, 응고계면을 항상 주형출구단 직상에 위치시킬 수 있으므로 열류가 일방향

으로 진행된다. 따라서 최초에 인발봉밑에 핵생성된 결정들은 경쟁성장에 의해 우선성장 방위가 열류방향에 최근접한 결정만을 남기고 점차 소멸됨으로서 완전한 일방향 응고조직을 얻을 수 있다.<sup>6)</sup>

지금까지 결정인발법에 의한 대부분의 연구는 반도체, 순금속 및 공정합금에 대하여 수행 되어 왔다.<sup>6), 7)</sup> 포정반응은 중요한 응고기구의 하나임에도 불구하고 현재까지 포정합금의 일방향 응고에 관한 연구는 주로 Bridgman법에 의하여 진행 되어 왔고,<sup>8)</sup> 상향식 연속주조법에 의한 포정합금의 일방향응고에 관한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 상향식 연속주조시에 포정합금의 결정성장 기구에 관한 이론확립이 요구되고 있다.

\*아주대학교 재료공학과(Department of Materials Sci. & Engr., Ajou Univ.)

\*\*연세대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engr., Yonsei Univ.)

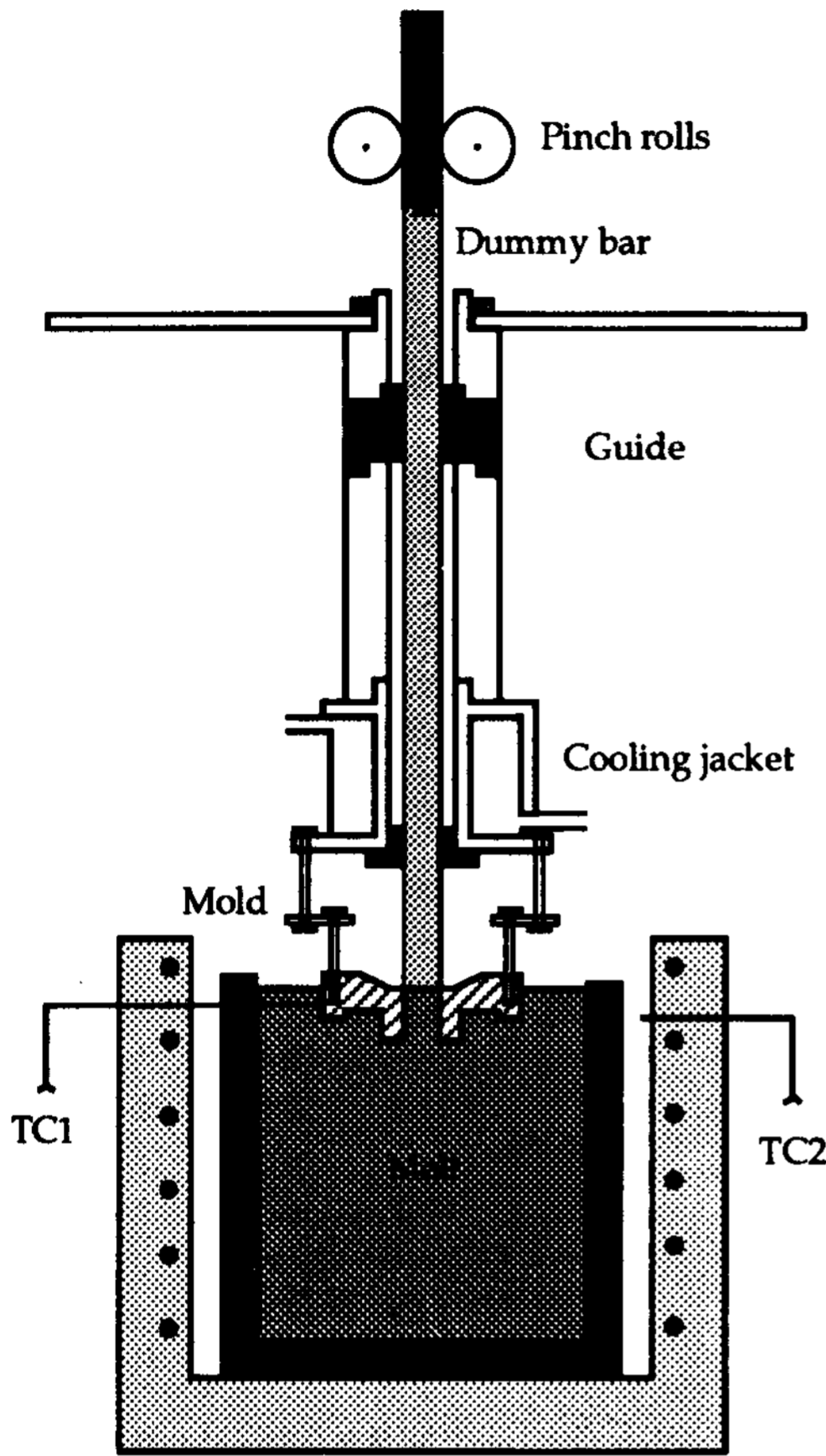


Fig. 1. Schematic illustration of the Upward Continuous Casting apparatus.

본 연구에서는 상향식 연속주조법을 사용하여 Al-Cr, Al-Ti 2원 포정합금을 액상의 온도구배 ( $G_L$ ), 결정성장속도( $R$ ) 등을 제어하여  $R$ 값을 변화시키면서 일방향응고를 행하였고,  $R$ 값에 따른 계면형상과 미세조직을 비교·관찰하였다. 또한, Bridgman법에 의해 일방향 응고된 포정 합금의 미세조직과 본 연구에서 얻은 결과를 비교함으로써 상향식 연속주조법에서의 포정 합금의 결정성장기구를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험장치

상향식 연속 주조장치의 모식도는 Fig.1과 같다. 장치는 크게 용해로, 세라믹주형, 냉각장치,

결정인발장치, PID온도조절기 등으로 구성 되어 있다. 결정성장 중에 액상의 온도구배( $G_L$ )를 연속적으로 측정하기 위하여 열전대를 고액계면 아래 1cm의 위치에 설치하였다. 결정인발봉으로는 직경 0.6cm의 피아노강을 사용하였다. 결정인발장치는 속도조절기가 연결된 DC모타로 핀치롤을 구동시켜 결정인발봉을 상방향으로 인발할 수 있게 하였다.

### 2.2 Al-Cr, Al-Ti 포정합금의 연속주조 및 조직관찰

결정 성장에 이용한 합금은 Al(99.98%Al), Al-5.7wt%Cr과 Ti(99.8%Ti)등을 사용하여 용해·주조하였으며, Al-Cr합금계는 Al-0.9wt%Cr, Al-2.0wt%Cr 및 Al-2.5wt%Cr 이고 Al-Ti합금계는 Al-1.12wt%Ti, Al-1.34wt%Ti 및 Al-1.76wt%Ti 조성으로 하였다. 결정을 용탕으로 부터 인발성장시키기 위하여 세라믹주형을 용탕에 침적시킨 후 인발봉의 끝단이 주형구 내의 용탕에 잠기게 한 후, 주형구와 동일한 직경의 결정이 연속 인발되는 적정 결정인발속도와 주형온도를 설정하고 이때의 온도구배( $G_L$ )를 측정하였다. 결정의 인발시 결정성장 속도( $R$ )와 액상의 온도구배( $G_L$ )는 용탕온도와 인발속도를 제어함으로써 변화시켰다. 각 결정인발조건에서 주조된 시편들의 횡단면 및 종단면을 Keller시약으로 부식시킨 후 광학현미경으로 미세조직으로 비교·관찰하였으며, 또한, decantation의 원리<sup>7)</sup>를 이용하여 인발되는 결정의 계면형상을 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 $G_L/R$ 값에 따른 미세조직

Table 1과 Table 2는 각각 Al-Cr계 및 Al-Ti계 합금에 있어서 합금의 조성, 결정성장 조건 및 응고조직을 나타낸다. 여기서 인발속도는 곧 계면의 이동속도를 나타내기 때문에 이것을 결정성장속도( $R$ )로 취하고 온도구배( $G_L$ )는 고액계면 직하 1cm의 위치에 설치된 열전대를 사용하여 측정하였으며, 조성적 과냉조건의 주요변수인  $G_L/R$ 값을 구하였다.

Table 1와 같이  $G_L/R$ 값은 Al-Cr계에서는  $0.13 \times 10^5 \sim 11.96 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{Csec/cm}^2$ 의 범위, Table 2와 같이 Al-Ti계에서는  $0.09 \times 10^5 \sim 6.30 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{Csec/cm}^2$ 의 범위에서 변화시켰다. Al-Cr 합금계에

Table 1. Microstructures and crystal growth conditions for Al-Cr peritectic alloys

조 성	$G_L$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	$R$ ( $\text{cm}/\text{min}$ )	$G_L/R$ ( $^{\circ}\text{Csec}/\text{cm}^2$ )	structure
Al-0.90wt%Cr	119	0.01	$11.96 \times 10^5$	plane
	119	0.05	$1.43 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.1	$0.71 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.2	$0.36 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.5	$0.13 \times 10^5$	irregular cell
Al-2.00wt%Cr	119	0.01	$11.96 \times 10^5$	plane
	119	0.05	$1.43 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.1	$0.71 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.2	$0.36 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.5	$0.13 \times 10^5$	hexagonal cell
Al-2.49wt%Cr	119	0.032	$2.23 \times 10^5$	plane
	123	0.047	$1.57 \times 10^5$	irregular cell
	119	0.325	$0.22 \times 10^5$	hexagonal cell

Table 2. Microstructures and crystal growth conditions for Al-Ti peritectic alloys.

조 성	$G_L$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ )	$R$ ( $\text{cm}/\text{min}$ )	$G_L/R$ ( $^{\circ}\text{Csec}/\text{cm}^2$ )	structure
Al-1.12wt%Ti	75	0.01	$4.51 \times 10^5$	cell
	75	0.05	$0.90 \times 10^5$	dendritic cell
	75	0.1	$0.45 \times 10^5$	dendritic cell
	80	0.2	$0.24 \times 10^5$	dendritic cell
Al-1.34wt%Ti	77	0.01	$4.62 \times 10^5$	cell
	90	0.05	$1.08 \times 10^5$	dendritic cell
	74	0.1	$0.44 \times 10^5$	dendritic cell
	74	0.2	$0.22 \times 10^5$	dendritic cell
	76	0.5	$0.09 \times 10^5$	dendritic cell
Al-1.76wt%Ti	105	0.01	$6.30 \times 10^5$	cell
	107	0.05	$1.28 \times 10^5$	dendritic cell
	106	0.1	$0.64 \times 10^5$	dendritic cell
	89	0.2	$0.27 \times 10^5$	dendritic
	87	0.5	$0.10 \times 10^5$	dendritic

있어서 planar 및 cellular 응고 계면을 갖는 대표적인 응고 조직을 Photo 1에 나타내었다. Al-Ti 합금계에 있어서 본 실험 조건하에서는 Planar 응고 계면을 얻을 수가 없었으며, Photo 2에 cellular 또는 dendritic 응고 계면을 갖는 응고 조직을 나타내었다. 이처럼 두 합금계에서 다른 양상의

조직이 나타나는 것은 액상내에서의 용질원자의 확산계수 차이에 의한 고액계면 전방에서의 조성적과냉의 발생에 좌우되기 때문에 사료된다.<sup>9), 10)</sup>

### 3.2 결정인발속도와 응고 조직

Al-Cr합금계의 경우 Fig.2에서와 같이 R값이

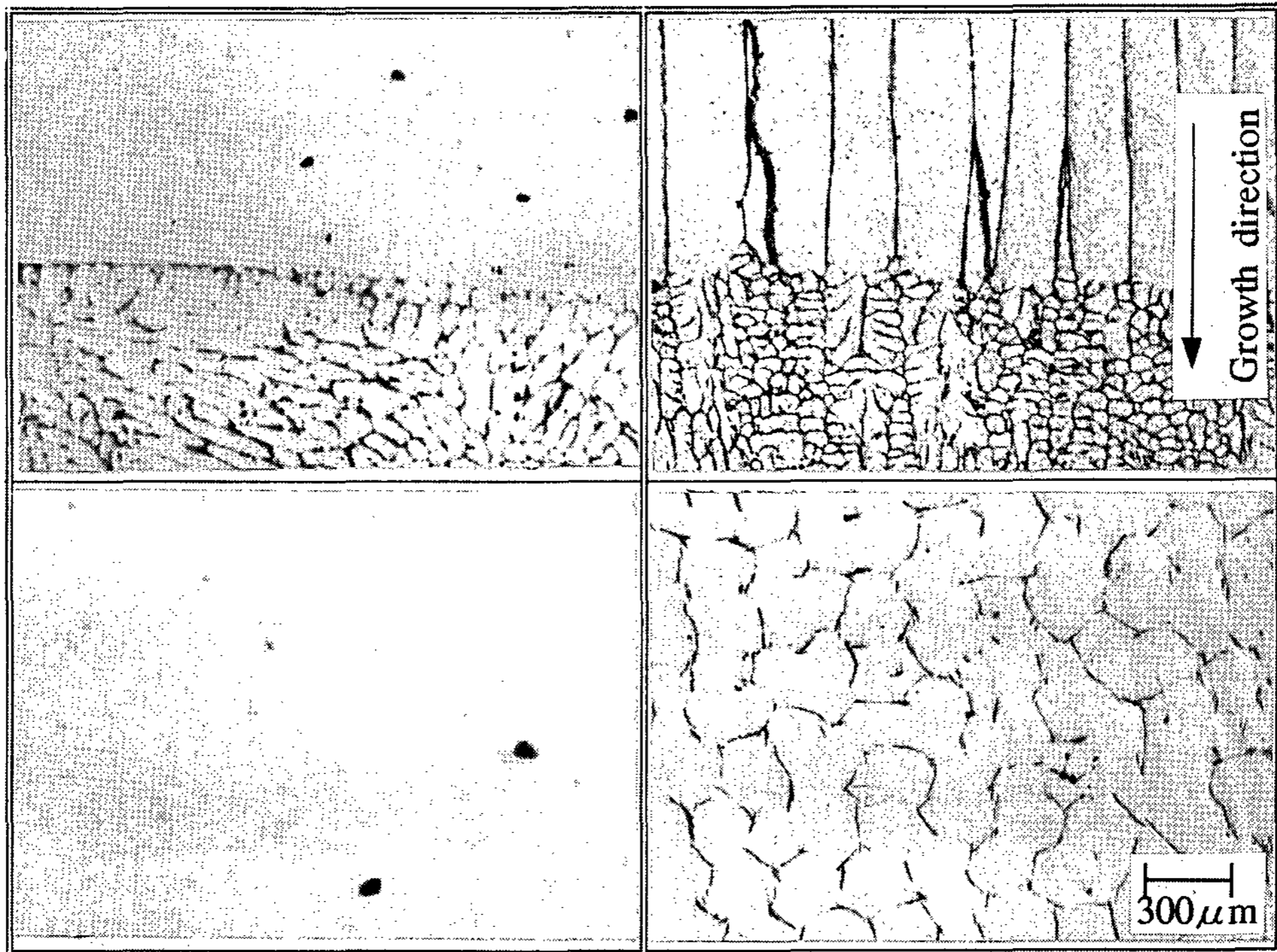


Photo 1. Typical solidification microstructures of Al-0.9wt%Cr peritectic alloy.  
(a) longitudinal section (b) transverse section

커짐에 따라 cell사이의 간격이 점차 감소되었다. Al-Ti 합금계의 경우에도, Fig.3에 표시한 것과 같이 dendrite의 1차 수지상 사이간격은 R값이 커짐에 따라 점차 감소 하였다. 위의 R값에 따른 상간격의 변화는 Tiller<sup>11)</sup>에 의하면 상간격( $\lambda$ )은 과냉도( $\Delta T$ )가 최저일 때 결정되며, 이 체적조건으로 부터 식  $\lambda^2 R = \text{const.}$ 을 유도하였다. 이 식은 용고속도가 증가함에 따라 상간격이 감소하게 됨을 나타내고 있다.

또한 Fig.2와 Fig.3에서 알 수 있는 것과 같이 용질원자농도의 증가와 더불어 cell간격은 Al-Cr 계 및 Al-Ti계에서 모두 증가하였다.

### 3.3 상향식 연속주조에서의 포정응고양상

Bridgman법에 의하여 성장시킨 포정합금의 응고조직에서는 Fig.4에서와 같이 초정  $\beta(\text{Al}_3\text{Ti})$  상이 고액계면 전방으로 성장한다고 보고되고 있

다.<sup>8)</sup> 그러나 상향식 연속주조에 의한 포정 합금의 결정성장시에는 Fig.5(b)에 나타나는 것과 같이 초기에는 포정조직이 관찰되었으나, 정상상태에 도달한 후, 고액계면 뿐만 아니라 결정의 모든 부분에서 포정의 초정  $\beta$ 상은 관찰되지 않았다.

이것은 Fig.4(a)에서와 같이 고액계면 위에 액상이 존재하는 Bridgman법과는 달리, 상향식 연속주조법에서는 Fig.5(a)에서와 같이 고액계면 아래에 액상이 위치하므로 계면전방의 액상에서 용질원자의 부(負)편석이 발생하게 된다. 이와 같은 용질원자의 손실은, Al-Cr, Al-Ti 두 합금계의 경우, 용질원자(Cr, Ti)의 비중이 Al에 비해 상대적으로 크기 때문에 고액계면 전방의 용질원자가 용탕 하단부로 침적되며, 용탕의 자연대류에 의한 고액계면 전방으로의 물질전달이 주형에 의해서 장애를 받아 고액계면으로 용질원자의 확산이 어려워지기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같

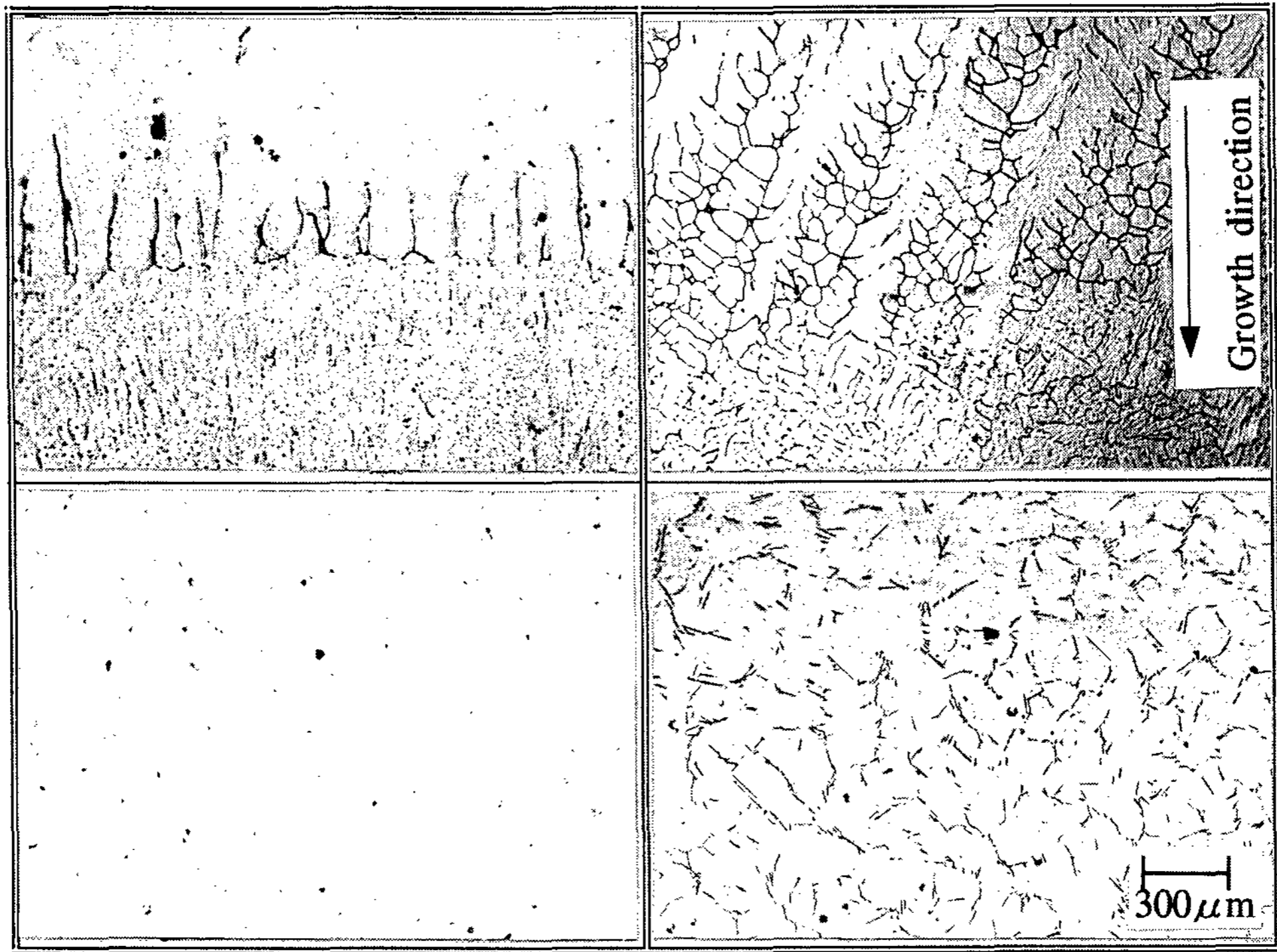


Photo 2. Typical solidification microstructures of Al-1.76wt%Ti peritectic alloy.  
 (a) longitudinal section (b) transverse section

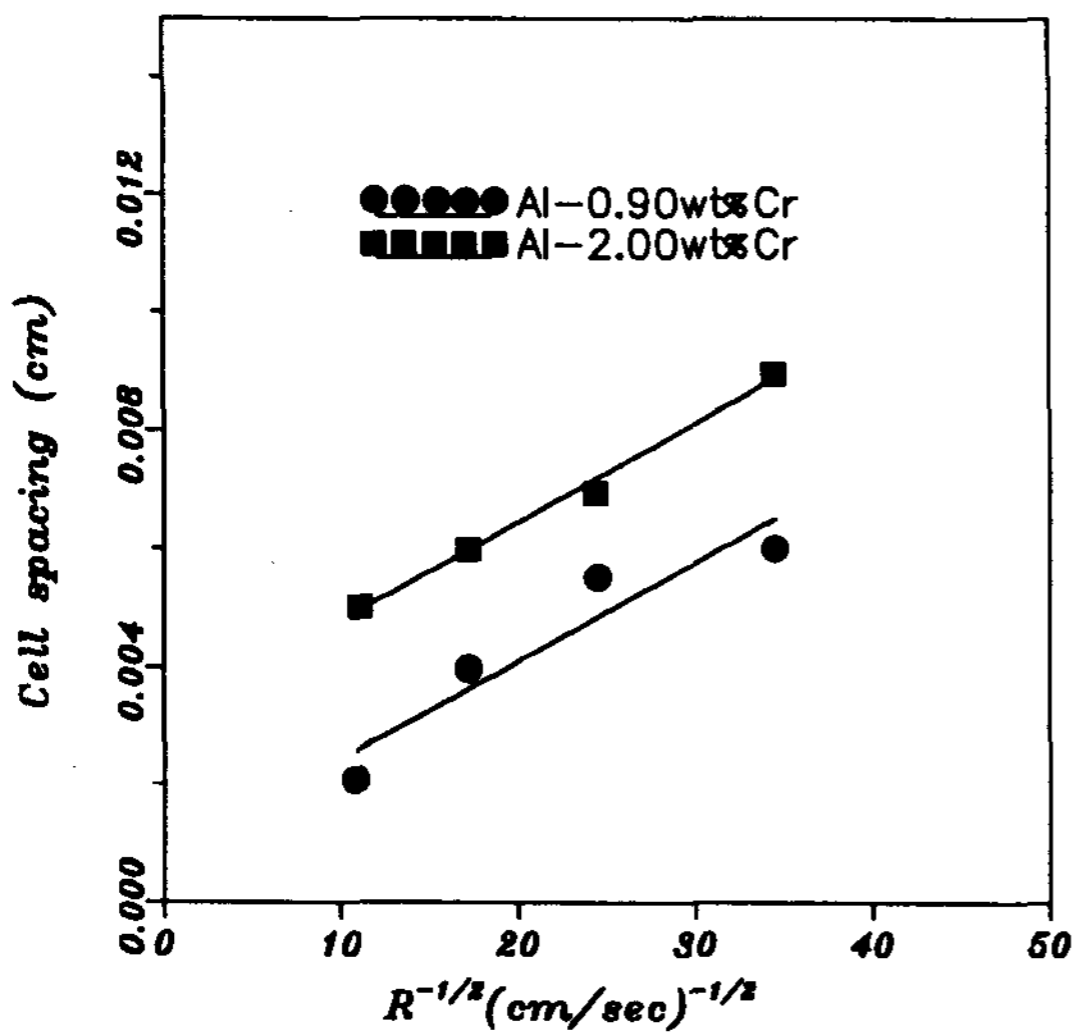


Fig.2. Cell spacing of Al-Cr peritectic alloys as a function of R. ( $G_L=119^\circ C/cm$ )

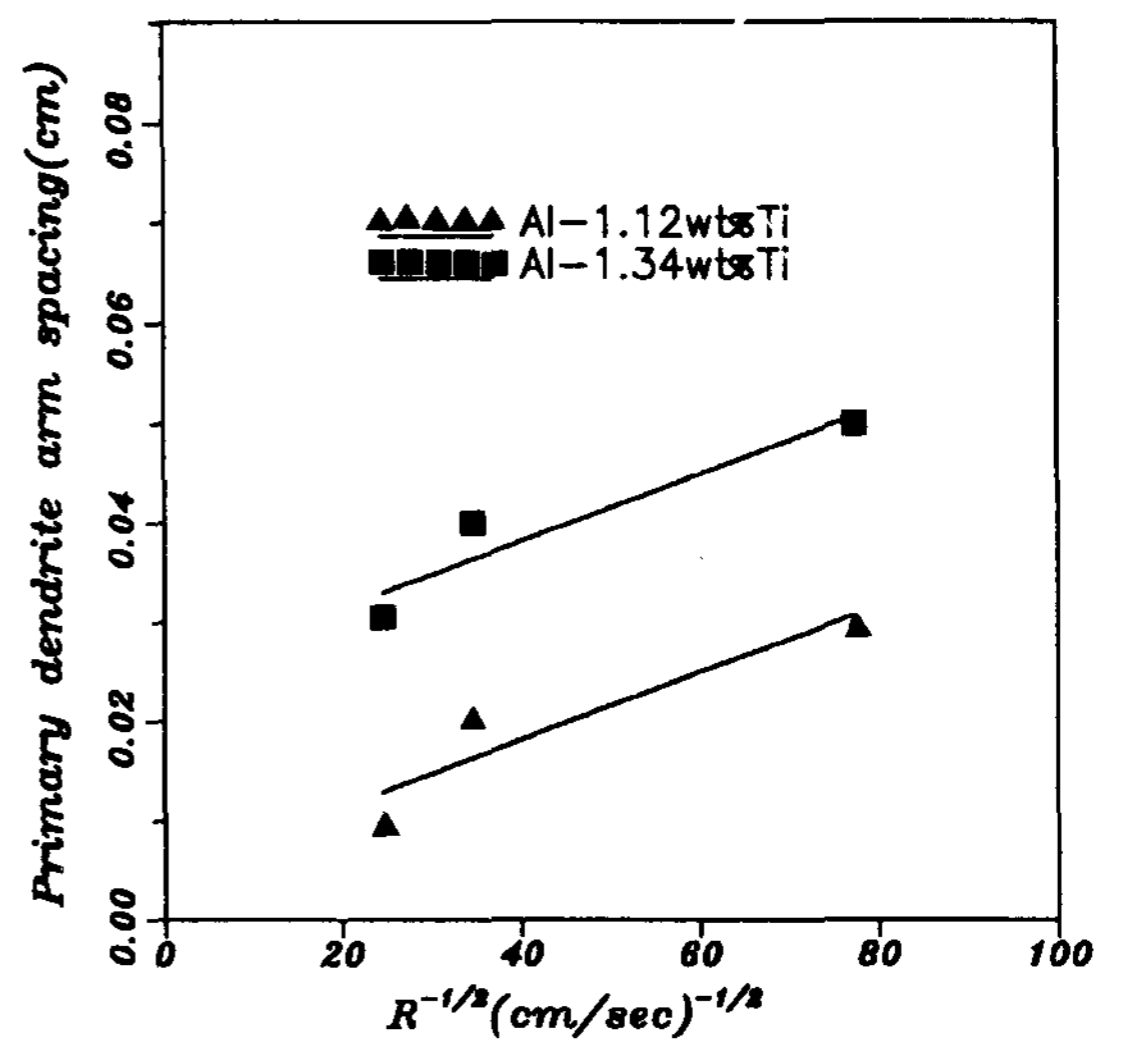


Fig.3. Primary dendrite arm spacing of Al-Ti peritectic alloys as a function of R. ( $G_L=75^\circ C/cm$ )



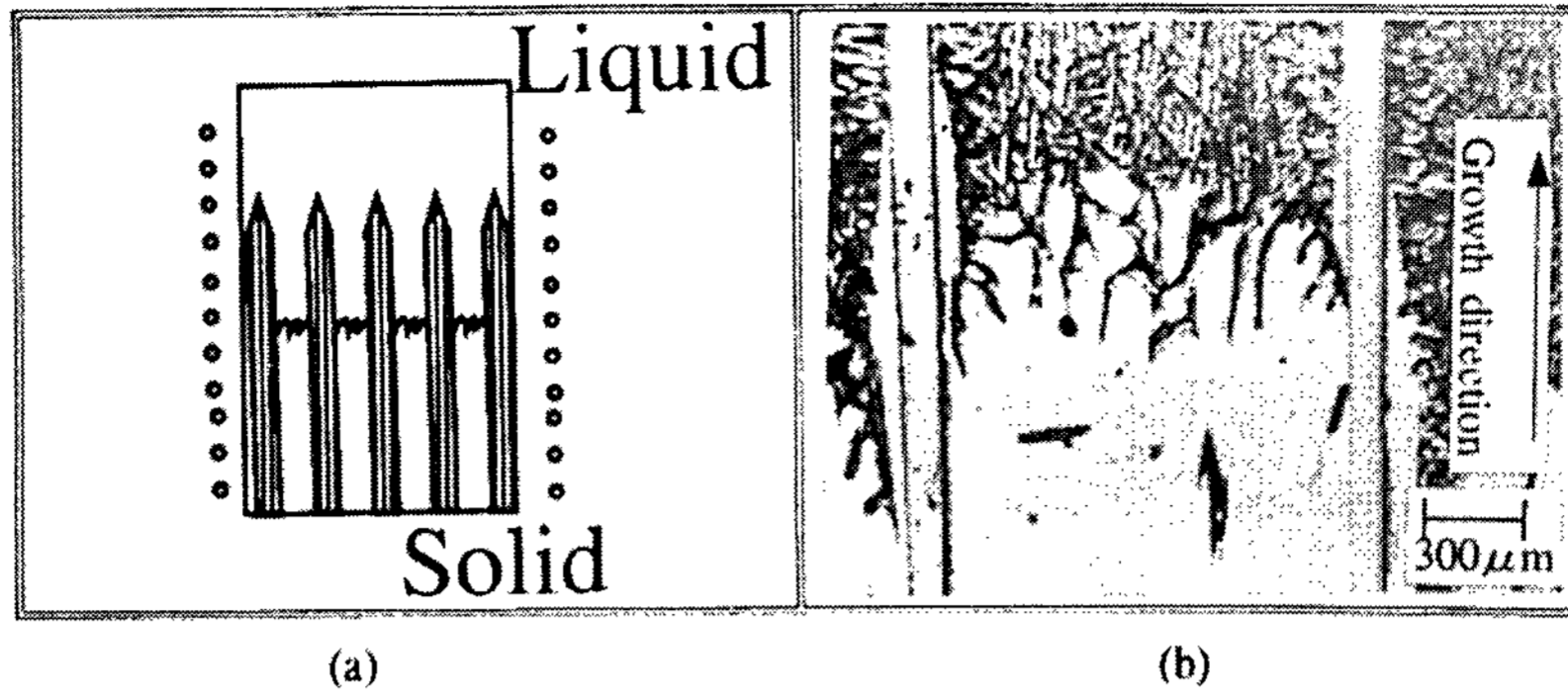


Fig.4. Solidification microstructures of Al-Ti peritectic alloys grown in the Bridgman method.<sup>8)</sup> (a) schematic diagram (b) microstructures of Al-0.6wt%Ti peritectic alloy

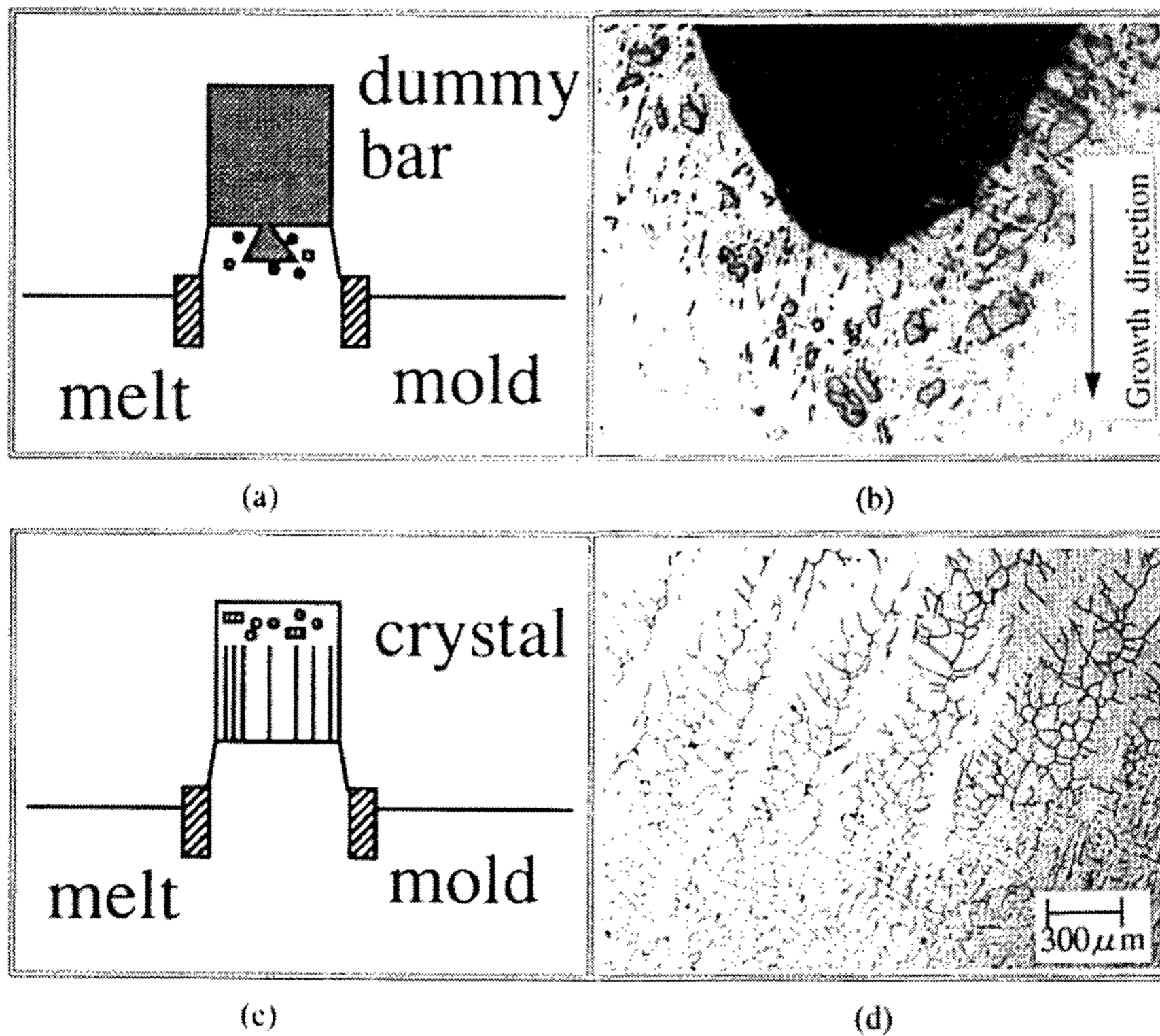


Fig.5. Solidification microstructures of Al-Ti peritectic alloy grown in the U.C.C. process (a) schematic diagram at the initial stage of the U.C.C. process (b) microstructure of Al-1.76wtTi peritectic alloy (c) schematic diagram in the steady state growth (d) microstructure of Al-1.76wtTi peritectic alloy

이 계면전방에서의 용질원자의 농도가 감소함에 의해 결정성장시 계면전방의 용탕의 조성이 순수한 알루미늄 쪽으로 치우치게 되어 Fig.5(d)에 나타난 것과 같이 포정의 초정  $\beta$ 가 나타나지 않는 것으로 사료된다. 여기서(a) 및 (c)는 응고조직 (b) 및 (d)의 모식도를 각각 나타낸다.

#### 4. 결 론

상향식 연속 주조법에 의한 Al-Cr 및 Al-Ti 2원계 포정합금의 결정성장을 비교·관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 연구에서 실시한 실험조건하에서 Al-Cr계 포정 합금에서는 planar 및 cellular 응고계면을 갖는 응고조직을, Al-Ti계 포정합금에서는 cellular dendritic 응고계면을 갖는 응고조직을 각각 얻을 수 있었으며 Al-Cr계에 비하여 Al-Ti계의 경우가 응고계면 안정성이 상대적으로 낮음을 알 수 있었다.
- (2) Al-Cr계 및 Al-Ti계 포정합금에서 cell 및 1차 수지상간격은 응고속도가 늦음에 따라 증가 하였다.
- (3) 상향식 연속주조에서는 포정합금의 결정성장시 응고초기를 제외하고는 포정응고가 일어나지 않았다. 이것은 Bridgman법과는 달리 액상이 고액계면 하단부에 존재함에 따른 중력편석 및 자연대류 등에 기인한 액상내의 용질원자의 부(負)편석 때문으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 연세대학교 교내연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) J. Czochralski : Z. Phys. Chem., Vol.92 (1918) 219.
- 2) A. V. Stepanov : Bull. Acad. Sci. USSR-Physics, Vol.33 (1912) 1775.
- 3) H. E. Labelle and A. I. Mlavsky : Mat. Res. Bull., Vol.6 (1971) 571.
- 4) A. Ohno : J. Metals, Vol. 38 (1986) 14.
- 5) 선우국현 : "상향식 연속주조법에 의한 단결정 및 공정복합조직 성장에 관한 연구", 연세대학교 석사학위논문 (1989).
- 6) 홍준표, 선우국현, 이경석, 백홍구, 박윤우 : 한국물리학회지, Vol.2 (1989) 48.
- 7) 권기균, 홍준표, 이계완 : 한국주조공학회지, Vol.10 (1990) 51.
- 8) D. H. St. John and L. M. Hogan : Acta Metall., Vol.25 (1977) 77.
- 9) 선우국현, 홍준표 : 대한금속학회지, Vol.27 (1989) 374.
- 10) M. C. Flemings : "Solidification Processing", McGraw-Hill Book Company, New York (1974) 117.
- 11) W.A. Tiller : J. Appl. Phys., Vol.34(1963) 3615.