

.....
 論 文

편석법에 의한 Al정련시 불순물농도의 정량적계산에 관한 연구

김경민, 윤의박

Quantitative analysis of impurity concentration in purification of Al by segregation method

Kyoung-Min Kim and Eui-Pak Yoon

Abstract

The effect of forced convection on the solute redistribution of the Al ingot was studied quantitatively in an effort to fabricate high purity aluminum using a segregation method. Based on the experimental results, the solute concentration in the solid phase tended to decrease at the early state of solidification, and then increased gradually as solidification proceeded. Fe and Si concentrations decreased as growth rate decreased and as revolution speed increased. The solute redistribution obtained from the BPS model incorporated with the tangential flow component as well as the axial flow component within the melt, agreed well with the measurements.

(Received September 15, 1995)

1. 서 론

알루미늄은 철 다음으로 가장 널리 사용되는 금속재료이다. 최근에는 음료수캔, 자동차, 고속 운송기관, 우주항공기관, 전자 및 OA기기 그리고 건축 등에서 광범위하게 사용되고 있다.[1,2] 특히 전자 및 정보산업 등의 첨단기술공업의 발달에 따라서 불순물 함량이 적은 고순도 금속의 수요가 매년 증가하고 있다. 그 가운데서도 99.99% Al의 고순도 알루미늄은 전해콘덴서용 양극박판, 자기 disc기관, 항공기용 고력 알루미늄 합금의 기지금속 등에 이용되고 나아가 99.999% Al로 정련된 알루미늄은 증착용 타겟, 초전도 안정화재등의 고기능 재료에 이용된다.

알루미늄의 고순도화는 삼층식 전해정련법에서 출발하였는데 이 정제법은 전기에너지의 소비량이 많고[3], 작업과정이 복잡하기 때문에 편석법(segregation method)[4,5]이라는 새로운 공정이 1960년대 초에 미국 및 프랑스에서 개발하기 시작했다. 편석법은 용융알루미늄을 응고시킬

때 초정알루미늄을 선별적으로 결정시키는 정련 방법으로 이 중 알루미늄 용탕내에서 응고되는 고체를 고속회전시켜 액상에 교반을 가하는 회전냉각체 침적법이 많이 이용되고 있다. 국내에서도 응고속도, 회전속도 등 응고변수에 따른 실험적 연구가 활발히 진행되어왔다.[6-8]

일반적으로 결정성장과정에서 대류를 발생시키기 위해서 용탕에 기계적인 교반을 가하며 이러한 대류는 용질재분배에 영향을 미친다. 1953년에 Burton, Prim 및 Slichter 등은[9] 푸른 이원계합금의 응고시 정상상태의 용질재분배를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 그러나, BPS (Burton, Prim and Slichter)모델에서는 용탕교반에 의한 축방향의 유동성분만을 용질재분배 현상에 기여하는 인자로 가정하였다. 따라서 BPS 모델을 Czochralski공정에 적용하기 위해서 반경방향의 유동성분을 고려하여 용질경계층을 예측할 수 있는 모델이 개발되었다.[10-12] 본 연구의 회전냉각체 침적법에 의한 경우에는 기존의 개량된 BPS모델을 그대로 적용할 경우 용질경

계층을 실험적으로 구하지 않으면 성장에 따른 고상농도를 정확히 예측하기 곤란하다.[13]

따라서 본 연구에서는 99.9% 알루미늄을 사용하여 용질재분배에 미치는 유동 및 응고속도의 영향을 조사하고, 또한 접선방향의 유동성분을 고려하여 용질경계층 두께와 용질재분배를 이론적으로 계산하여 실험결과와 비교 검토하였다.

2. 실험방법

액상내에 교반을 발생하는 방법에는 기포발생, 반복회전 또는 전자회전 및 고주파 유동교반 등이 있지만 어느 것도 교반을 정량적으로 표현하는데 적당하지 않다. 따라서 본 연구에서는 특히 유체역학적 검토에 의해 Taylor vortex로 알려져 있는 동심이중실린더의 내부 실린더를 회전시켜 교반하였으며 응고는 내부 실린더에 냉각가스를 주입하여 내부에서 외부로 진행하도록 하였다. 이러한 방법은 난류와 원심력으로 인하여 중력편석이 방지되므로 편석현상을 해석하는데 유리한 실험방법으로 알려져 있다. Fig. 1은 일정온도에서 용탕에 강제대류를 가하여 순금속을 제조하기 위한 회전 냉각체 침적장치의 개략도이다. 로의 크기는 내경 250mm, 외경 600mm, 높이 700mm로 제작하였으며 전체의 온도를 균일하게 할 목적으로 상하 two zone의 칸달로를 사용했다. 또한 상하 두 부분의 온도를 측정하기 위하여 열전대를 삽입하였다. 중심회전체를 0-5000rpm으로 변속 가능하도록 제작하고, 이때 회전수는 tachometer를 사용하여 측정하였다.

약 3kg의 99.9% Al을 내경 120mm, 높이 300mm의 도가니에 장입하여 용융시킨 다음 720°C에서 1시간 유지시킨 후 회전냉각봉을 도가니 하부 10mm 위치까지 하강하였다. 흑연봉 내부와 용탕의 온도가 동일하게 되는 온도에서 냉각 gas를 순환하면 흑연봉 표면에서 알루미늄이 응고되어 주형벽쪽으로 성장하게 된다. 본 연구에서는 예비실험을 통하여 냉각가스 및 로의 온도를 조절하여 응고속도가 일정하게 유지되는 실험조건에서 일방향응고를 시켰다. 이 과정에서 알루미늄의 산화를 방지하기 위하여 불활성 가스인 아르곤가스를 주입하였다. 수분 후 알루미늄의 양이 적절하게 되면 회전을 멈추고 회전봉을

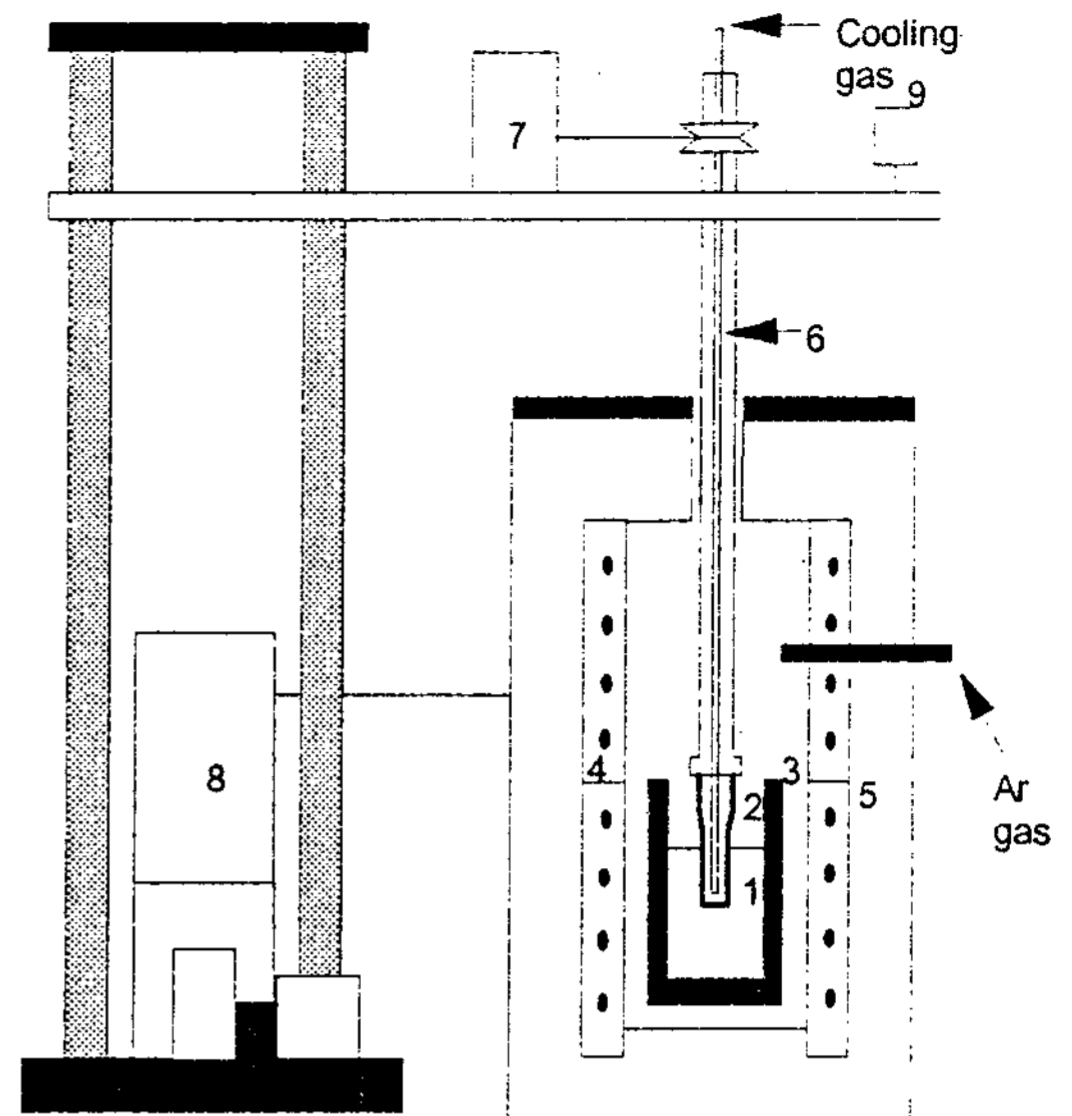


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental set up 1. molten metal, 2. graphite cooling tube, 3. graphite crucible, 4. furnace, 5. refractory, 6. stainless steel pipe, 7. D. C. motor, 8. controller, 9. tachometer.

용탕으로부터 끌어올리고, 응고된 알루미늄을 떼어내서 부위별로 시편을 채취하여 현미경조직 관찰 및 성분분석을 하였다.

실험은 흑연봉의 회전속도(N)를 0, 500, 1000, 2000rpm으로 변화하여 수행하였으며, 각각의 회전속도에서 응고속도(R)를 0.05, 0.1, 0.15mm/s로 변화시켰다. 성분분석을 위해서 시편을 응고방향에 수직으로 흑연봉 표면에서 5mm 간격으로 시편을 채취하였으며 ICP-AES를 사용하여 성분분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 Al정련에 미치는 회전속도의 영향

Fig. 2는 회전냉각체침적법에 의해서 제조된 시편의 전형적인 조직사진이다. 초기 Fe농도가 612ppm, 응고속도가 0.1mm/s인 경우 회전속도가 500, 2000rpm으로 증가할수록 columnar grain이 회전방향으로 편향 성장하고 있다. 일반적으로 용탕에 유동이 존재하지 않는 경우 columnar grain이 최고의 온도구배 방향으로 성장

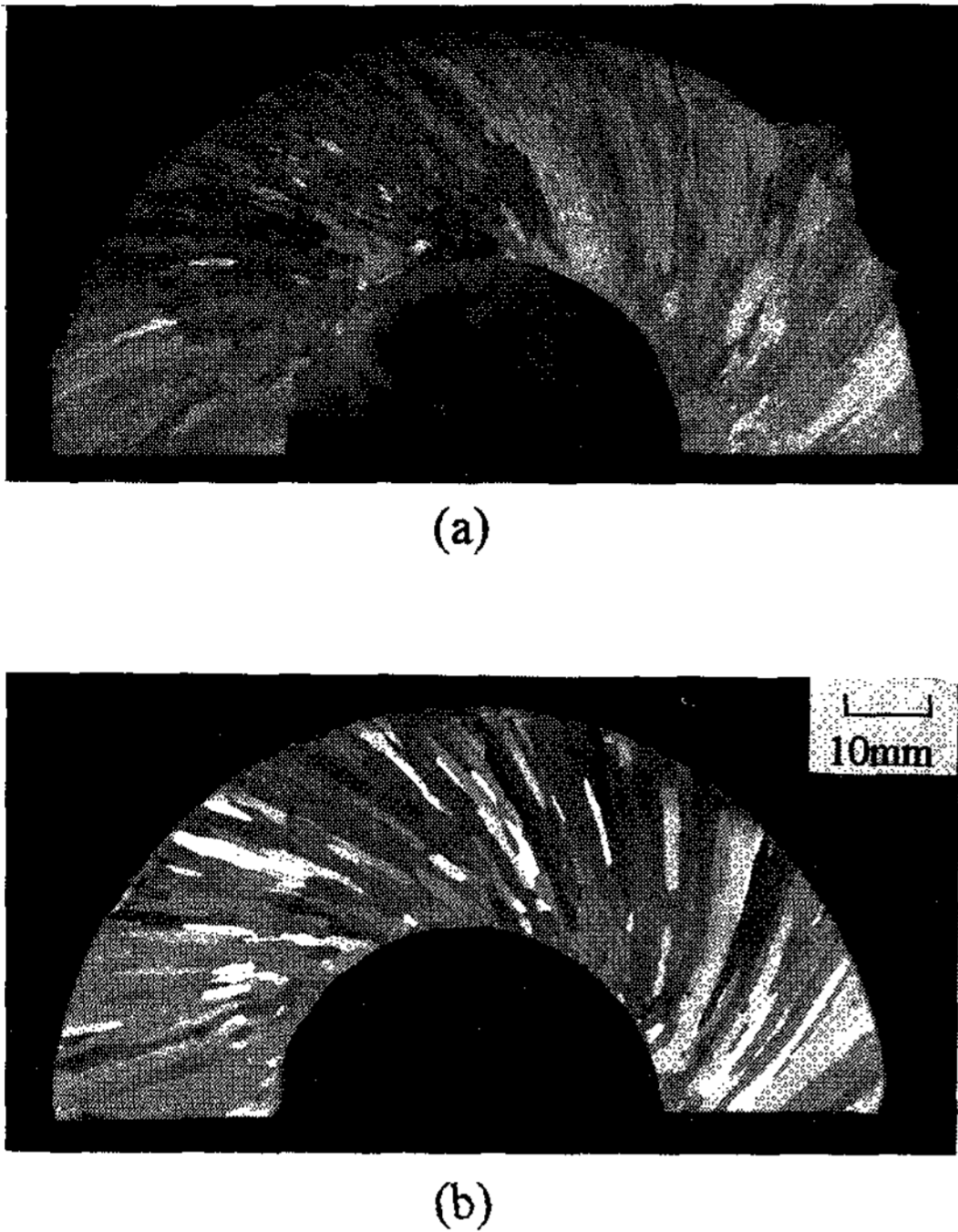


Fig. 2. Micrographs showing the effect of the revolution speed on the microstructural features of the final product; (a) 500rpm, (b) 2000rpm. The initial solute concentration of Fe in the Al melt was 612ppm and the solidification rate was 0.1mm/s. The arrow indicates the rotating direction of the specimen.

하는 경향이 있다고 알려져 있다. 그러나 유동이 특별한 방향을 따라 존재한다면 결정은 유동의 반대방향으로 성장한다. 본 연구에서와 같이 내부실린더가 회전하는 경우 결정은 유동의 반대방향, 즉 회전방향으로 편향성장하였다.

본 연구에서는 응고시 고액계면으로 배출된 불순물을 액상전체에 충분히 교반시키기 위하여 회전냉각체를 0-2000rpm으로 회전시켜 회전속도의 영향을 고찰하였다.

초기 Fe농도가 612ppm인 경우 흑연봉으로부터의 거리에 따른 Fe의 농도 변화를 Fig. 3에 기호로 나타내었다. 회전속도는 500, 1000, 2000rpm으로 변화시켰으며 응고속도는 각각 0.05, 0.1, 0.15mm/s로 일정하게 유지시켰다. Fig. 3(a)는 응고속도 0.05mm/s, 회전속도 500rpm

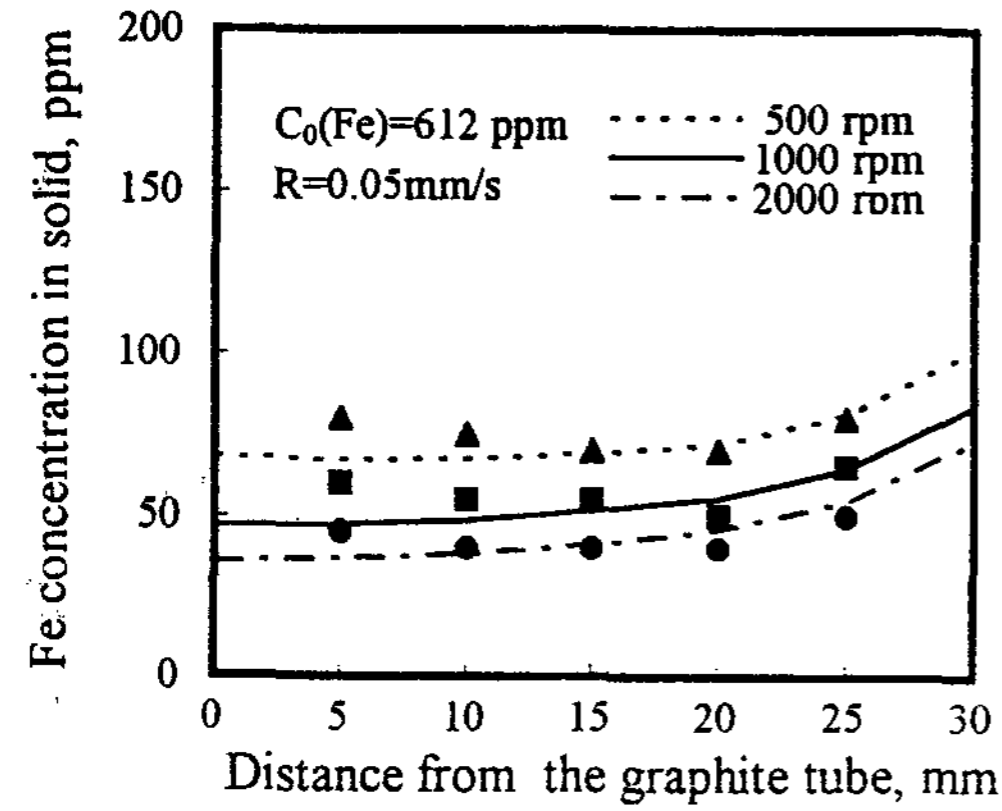
에서 제조된 시편의 경우로 Fe농도는 70-80ppm의 범위로 초기농도의 11-13%로 정제되었으며 500, 100, 2000rpm의 회전속도에서 응고가 진행할수록 Fe농도는 약간 감소하다가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이 결과는 냉각체의 회전에 의해 고액계면에서의 선속도가 증가하여 불순물농화층의 두께 δ 를 감소시키기 때문으로 사료된다. 또한 회전속도가 1000, 2000rpm으로 증가함에 따라 Fe의 농도가 각각 50-65, 40-55ppm범위로 초기농도의 약 8-10, 6-8%를 나타내고 있다. 응고속도가 0.15mm/s로 빠른 Fig. 3(c)의 경우 500, 1000, 2000rpm에서 Fe의 농도는 각각 270-340, 170-240, 110-130으로 초기농도의 40-50, 28-40, 18-22%로 정제되었다.

Fig. 4의 기호는 초기 Si농도가 283ppm인 경우 흑연봉으로부터의 거리에 따른 Si의 농도변화를 나타내는 그림이다. Fe의 경우와 마찬가지로 응고초기에 Si의 농도가 약간 감소하다가 응고가 진행함에 따라 높아지고 있는 경향을 보여주고 있다. 응고속도가 0.05mm/s로 느린 Fig. 4(a)의 경우 500, 1000, 2000rpm에서 Si의 농도는 초기농도의 53-58, 41-47, 32-40%로 정제되어 Fe의 경우와 마찬가지로 회전속도가 빠를수록 응고속도가 느릴수록 정제가 잘됨을 알 수 있다.

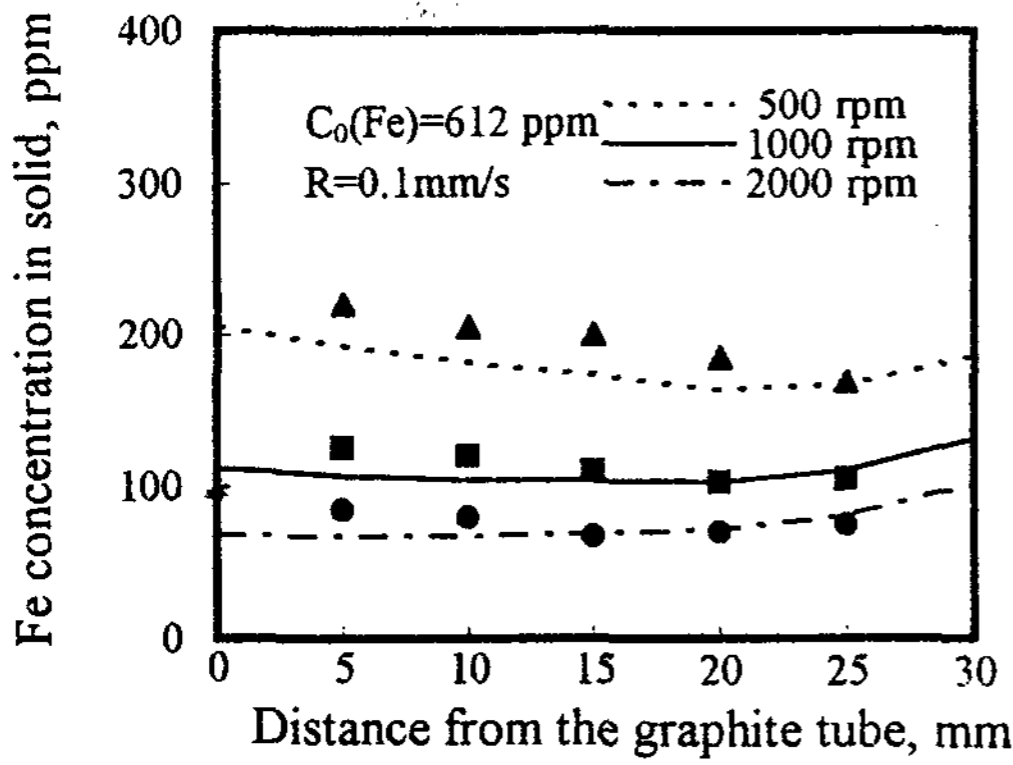
이상의 결과에서 유동에 의한 정제효율이 가장 높았던 2000rpm의 회전속도에서의 응고속도에 따른 Fe농도의 변화를 Fig. 5의 기호로 나타내었다. Fig. 5(a), (b)는 각각 Fe 및 Si의 초기농도가 612, 283ppm인 경우로 응고속도가 0.15mm/s에서 0.05mm/s로 느려짐에 따라 정제율은 50%에서 20%로 되었으며 응고속도가 낮은 경우가 불순물농도를 낮추는데 효과적임을 알 수 있다.

3.2 용질경계층 두께의 계산

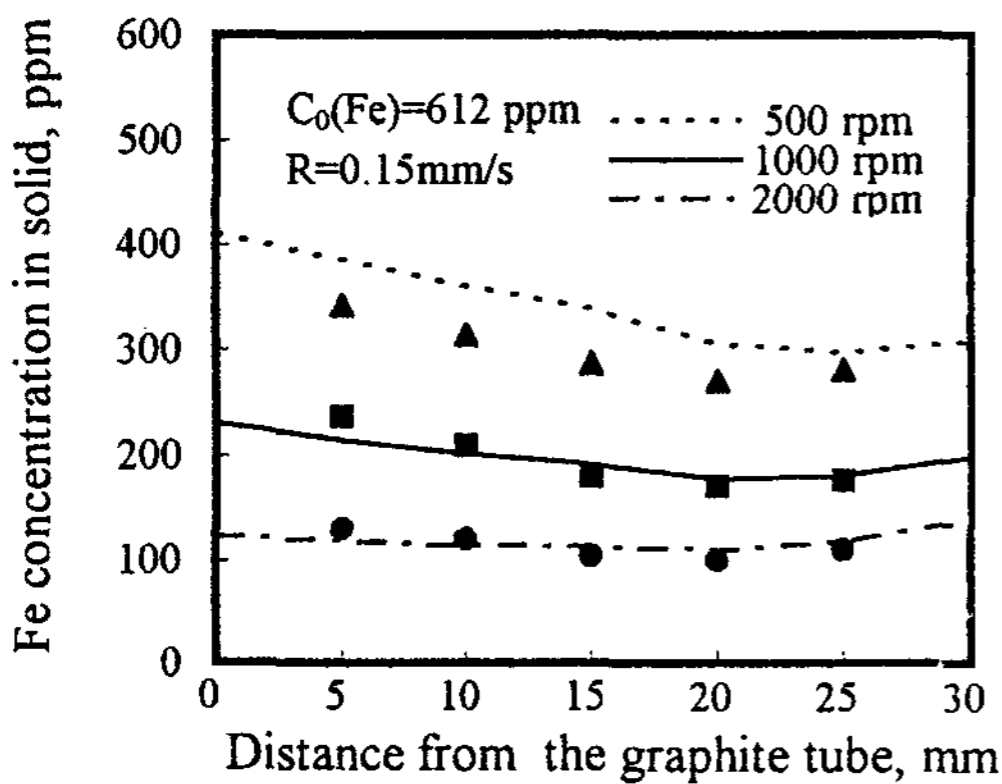
회전냉각체 침적법에 의해 얻어진 시편의 용질농도 분포를 예측하기 위해서 용질경계층 두께와 유효분배계수를 계산해야 한다. 대류가 존재하는 경우 이러한 문제를 해석하기 위해서는 용탕에서의 축방향의 유동성분 뿐만아니라 접선방향의 유동성분도 고려되어야 한다. 일반적으로 평판(flat plate)의 경우 용질경계층의 두께 δ 를 다음과 같



(a)

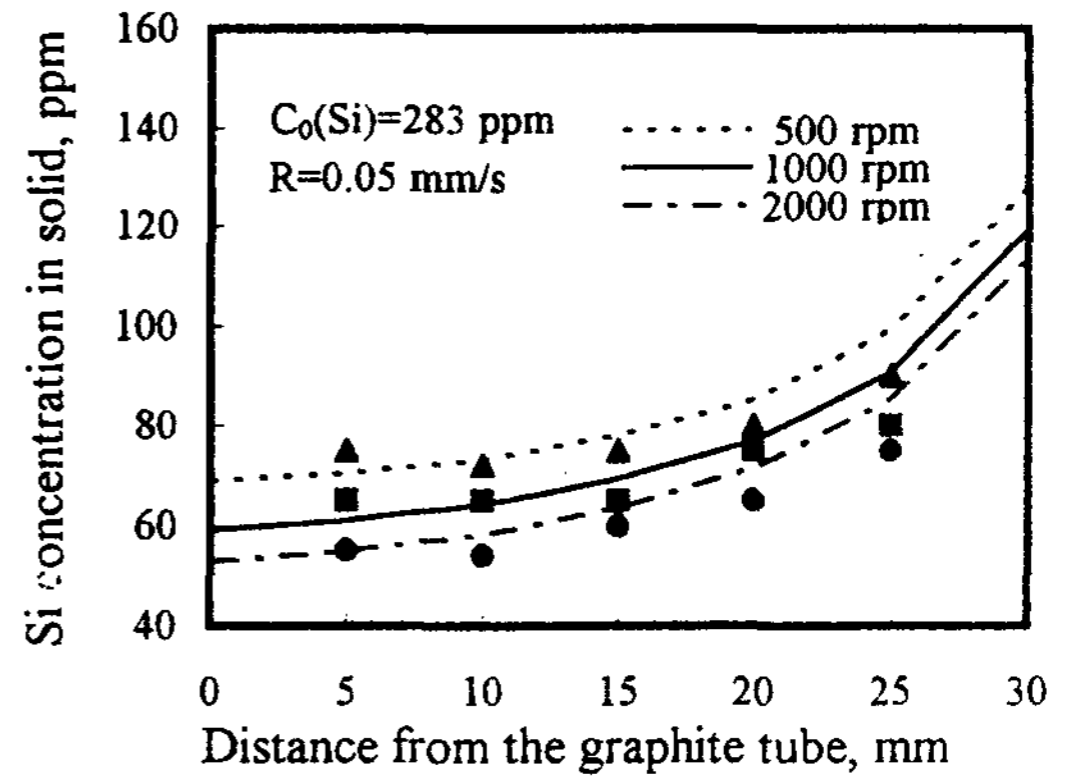


(b)

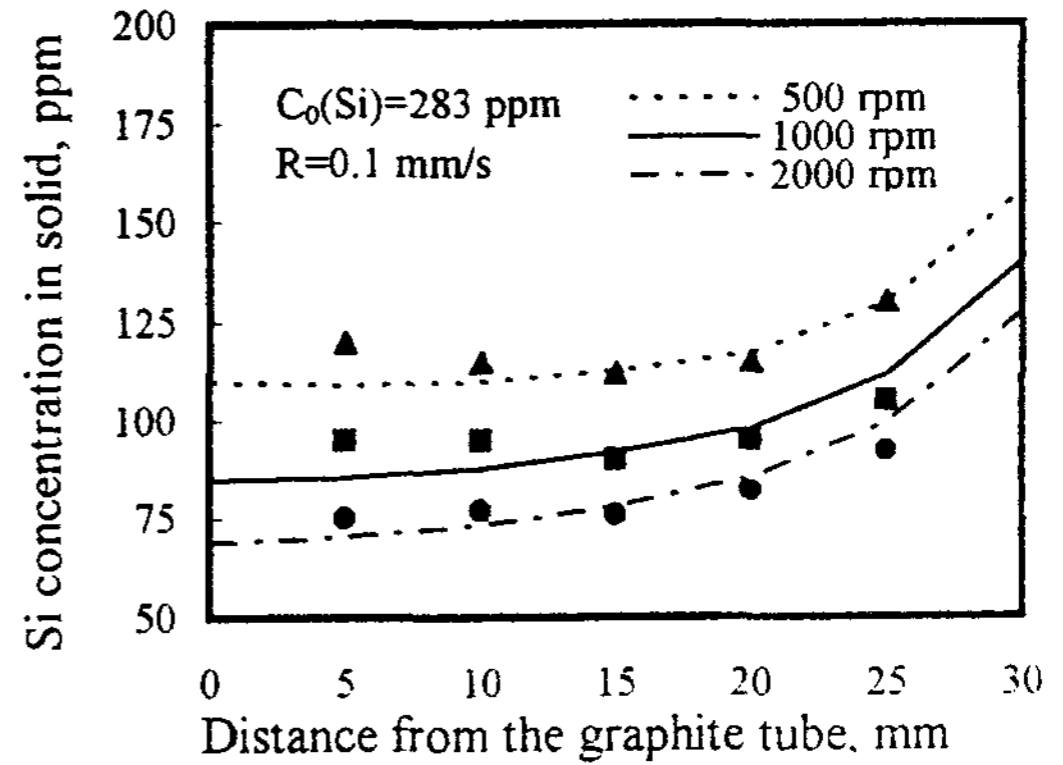


(c)

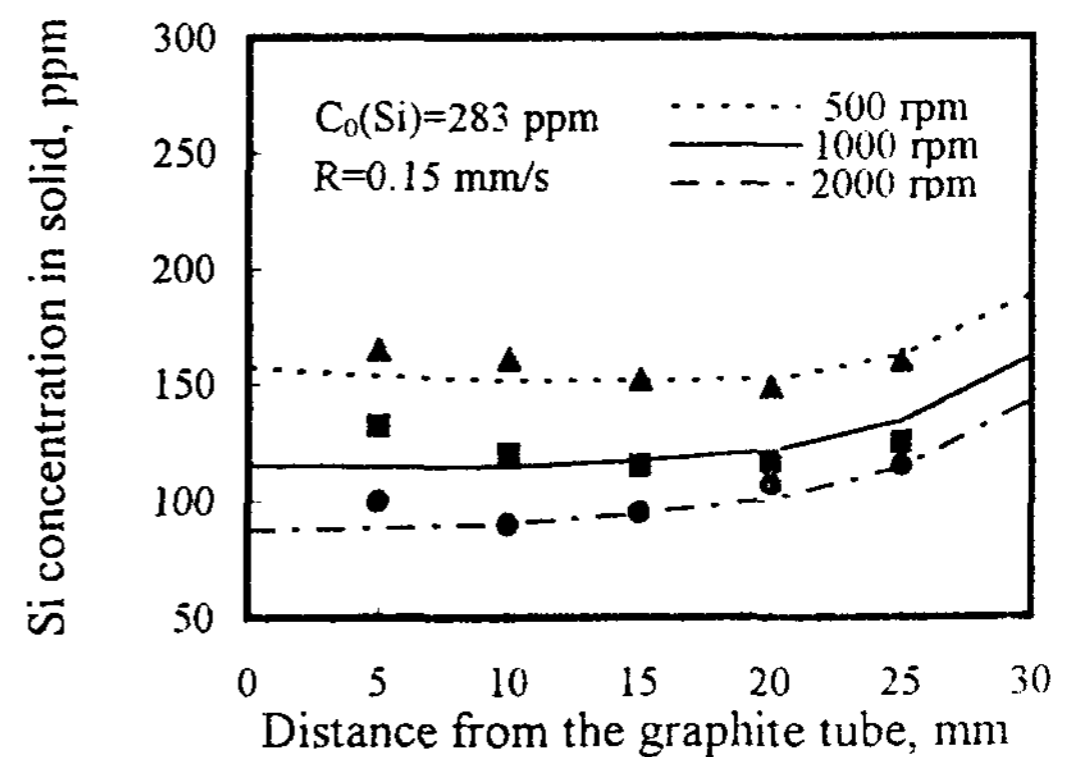
Fig. 3. Theoretically calculated (shown in lines) and measured (shown in symbols) profiles of solute distribution for the specimens containing Fe as a function of the revolution speed and distance measured from the graphite tube. The initial concentration of Fe was 612ppm and a solidification rate is (a) 0.05mm/s, (b) 0.1mm/s and (c) 0.15mm/s.



(a)

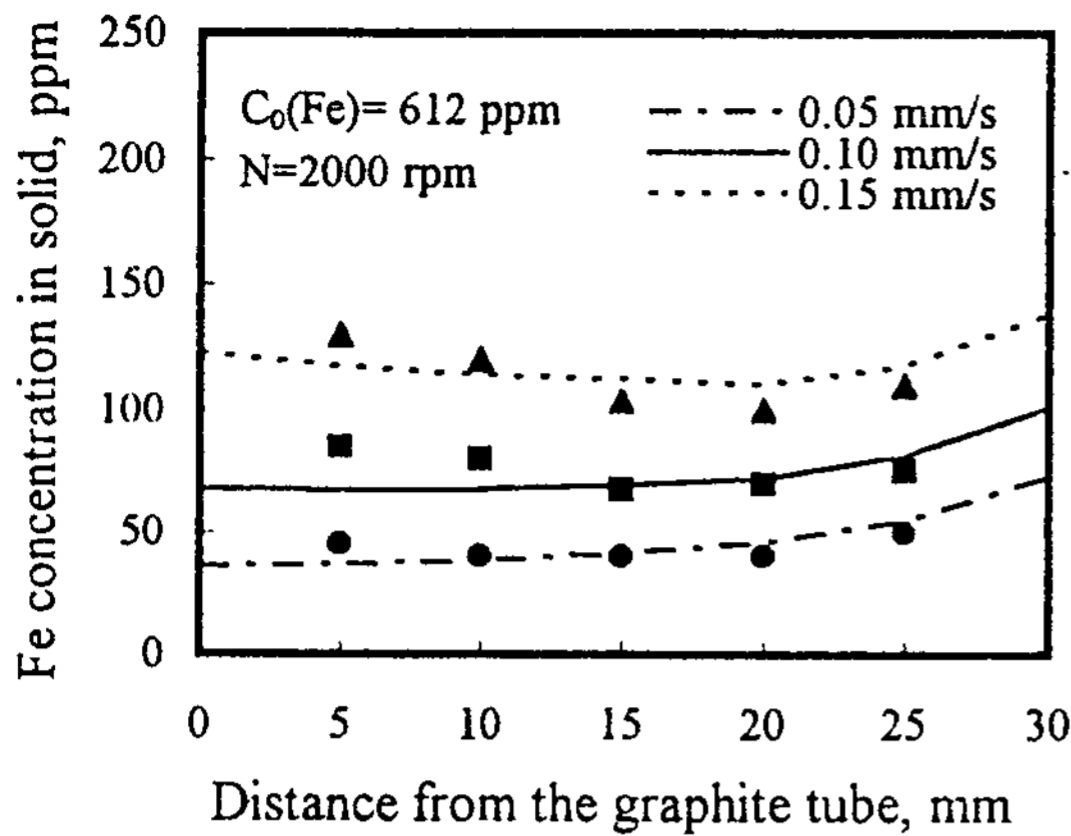


(b)

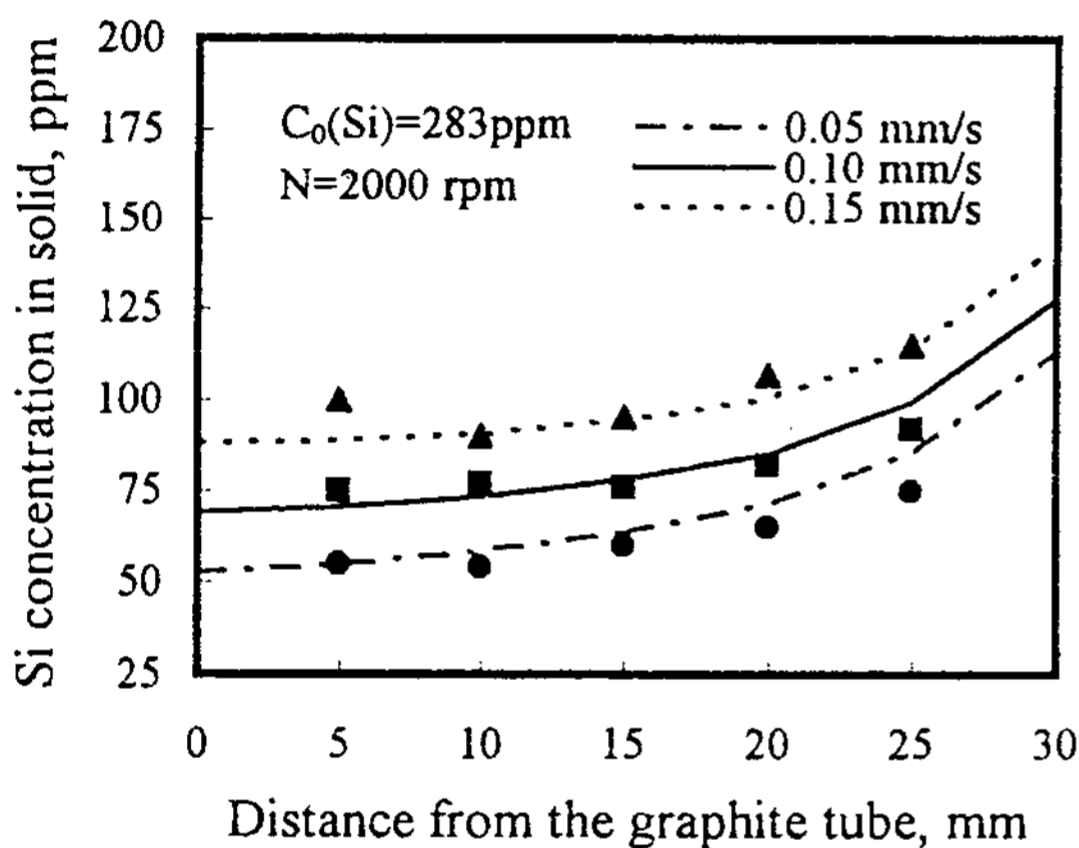


(c)

Fig. 4. Theoretically calculated (shown in lines) and measured (shown in symbols) profiles of solute distribution for the specimens containing Si as a function of the revolution speed and distance measured from the graphite tube. The initial concentration of Si was 283ppm and a solidification rate is (a) 0.05mm/s, (b) 0.1mm/s and (c) 0.15mm/s.



(a)



(b)

Fig. 5. Theoretically calculated (shown in lines) and measured (shown in symbols) profiles of (a) Fe, (b) Si concentrations as a function of the solidification rate and distance measured from the graphite tube. All specimens were prepared under a constant revolution speed of 2000rpm.

이 나타낼 수 있다.[14]

$$\delta = 3 \left[\frac{D}{\nu} \right]^{1/3} \sqrt{\frac{\nu x}{U_\theta(r)}} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 D는 용탕에서의 확산계수, ν 는 유체의 동점성계수, x는 평판선단으로부터의 거리 (Czochralski법에서는 반경), $U_\theta(r)$ 는 용탕의 접선유동속도이다.

본 연구에서와 같은 내부의 실린더가 회전하고 외부의 실린더가 정지해 있는 실린더 사이의 접

선유동속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U_\theta(r) = -\frac{\omega r_i^2}{r^2 \omega r_i^2} r + \frac{\omega r_o^2 r_o^2}{r^2 \omega r_o^2} \frac{1}{r} \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{at } r=r_i, \quad U_\theta(r) = 2\pi N \dots\dots\dots(3)$$

r은 냉각부의 중심으로부터의 성장계면까지의 거리, r_i 는 내부실린더의 반경, r_o 는 외부실린더의 반경이다. ω_i 는 각속도이며 N은 내부실린더의 회전속도이다.

회전속도 500rpm인 경우의 두 실린더사이의 접선속도성분의 분포를 Fig. 6에 나타냈다. 내부 흑연봉에서 외부 도가니로 갈수록 속도는 점점 낮아짐을 알 수 있다. 회전냉각체 침적법과 같은 유동이 존재할 때 식(1)의 x를 그대로 사용할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 식(1)의 x를 특성화 거리로 정의하였으며, 이는 $r=r_i$ 에서 식(2)의 접선이 x축과 만나는 점까지의 거리로 하였다. 각각의 회전속도에서 응고가 진행함에 따라 그 순간의 속도기울기와 x축과의 교점까지의 거리를 식(1)에 대입하여 용질 경계층 두께를 계산하였다.

계산결과, 용질경계층 두께는 흑연봉으로부터의 거리에 따라 감소하였으며 또한 회전속도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이것은 접

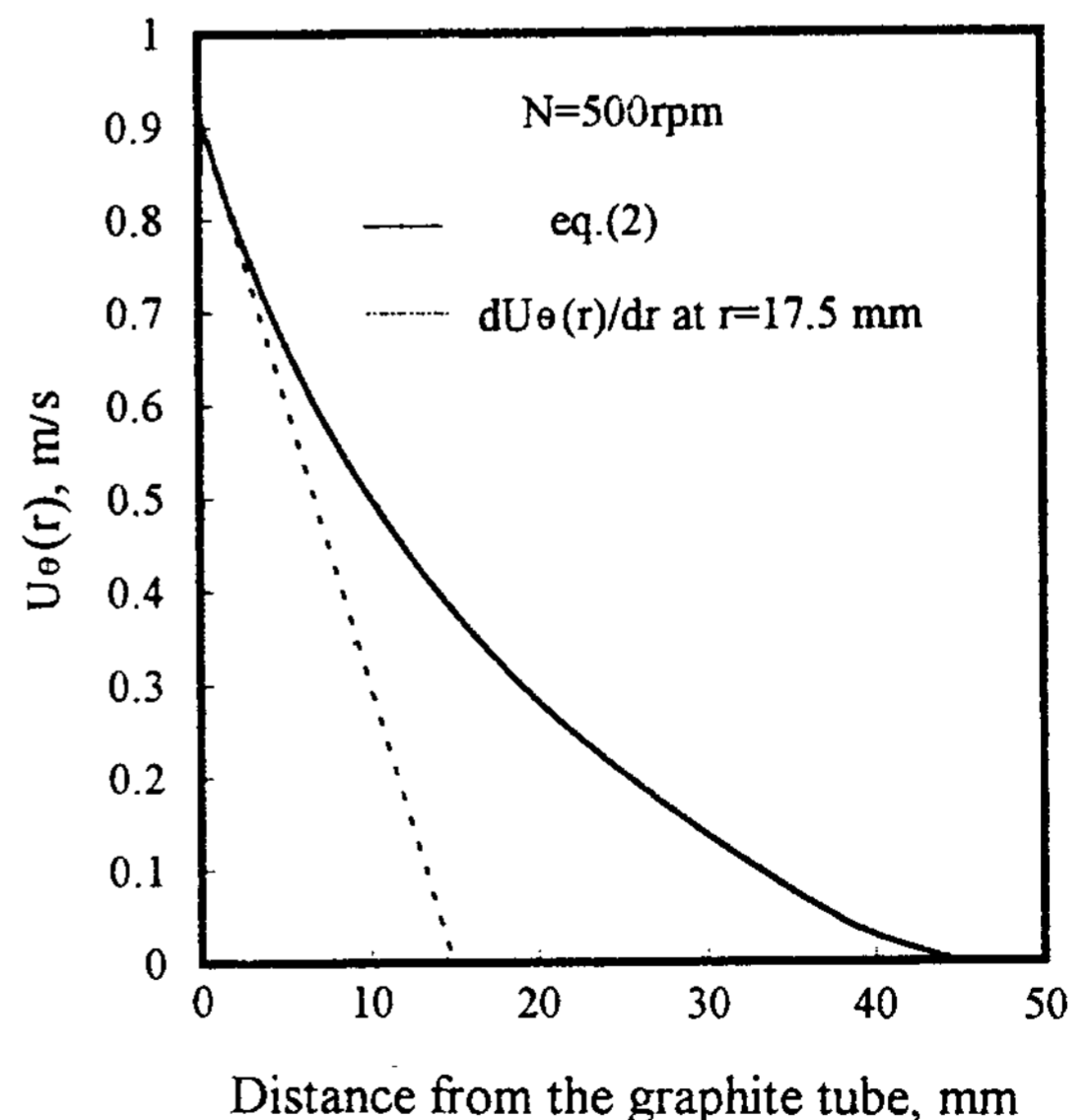
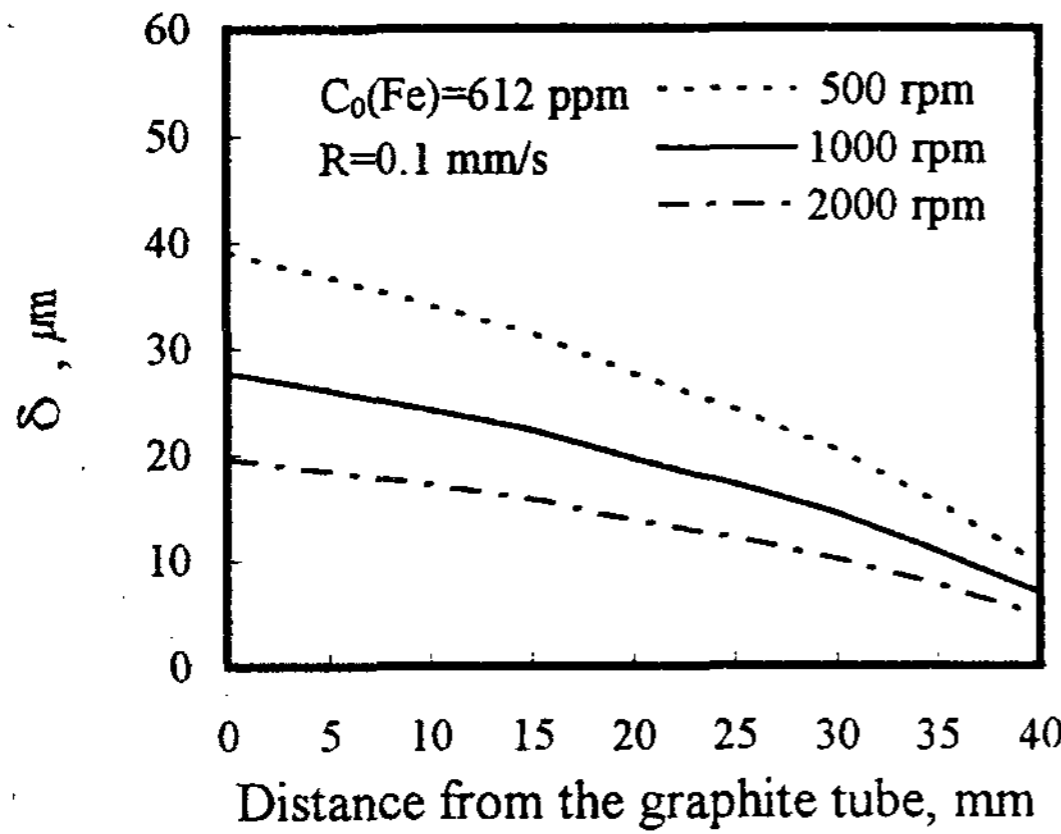
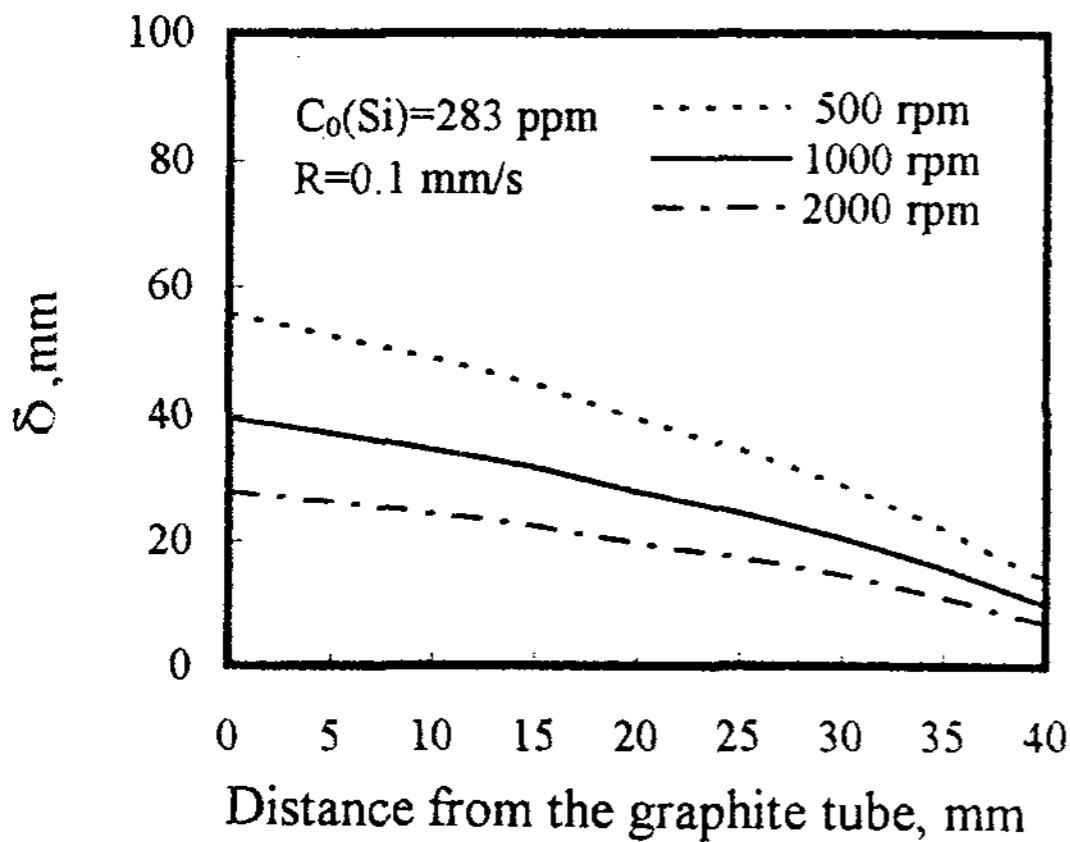


Fig. 6. The profile of the tangential velocity at the revolution speed of 500rpm.

선 유동속도의 증가에 따른 유동속도의 증가에 따른 유동속도의 증가에 기인한다고 사료된다. 이러한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 용질경계층 두께는 Fe의 경우는 10에서 40 μ m, Si의 경우는 10에서 60 μ m의 범위로 이러한 결과는 기계적교반, 전자장에 의한 강제대류에서 얻어진 50-300 μ m값들과[15,16] 유사한 결과로 본 연구에서 구한 용질경계층 두께는 어느정도 타당성이 있는 것으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig. 7. Variations in theoretical thickness of solute boundary layer within the Al melt containing (a) Fe and (b) Si. The calculation was made by considering the tangential fluid flow component within the Al melt. The initial Fe and Si concentration was 612ppm and 283ppm, respectively, and the solidification rate was 0.1mm/s.

3.3 Fe와 Si의 이론적 용질분포

(실험값과의 비교)

시편내의 Fe와 Si의 이론적 용질분포를 계산하기 위해서 계산된 용질경계층 두께(식 1)를 다음의 BPS해석식에 적용하여 유효분배계수를 얻었다.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \dots\dots\dots(4)$$

R은 응고속도, k_0 은 평형분배계수라 하면 고상의 용질농도분포는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$C_s = k_{eff} C_o (1 - f_s)^{(k_{eff}-1)} \dots\dots\dots(5)$$

여기서 f_s 는 고상분률이며 다음과 같다.

$$f_s = \frac{r^2 - r_g^2}{r_c^2 - r_g^2} f_s^{tot} \dots\dots\dots(6)$$

여기서,

$$f_s^{tot} = \frac{(r_{tot}^2 - r_g^2)\rho_s}{(r_{tot}^2 - r_g^2)\rho_s + (r_c^2 - r_{tot}^2)\rho_L}$$

r_{tot} , r_c 및 r_g 는 각각 응고된 고상, 도가니, 혹은 연봉의 반경이며, ρ_s 와 ρ_L 은 고상과 액상의 밀도이다. 고상분률과 혹은 연봉으로부터의 거리사이에는 Fig. 8과 같은 관계가 있다.

식(5)에 따라 이론적인 용질분포의 변화를 혹은 연봉으로부터의 거리 및 회전속도의 함수로 계산하였다. 이론적 계산결과를 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5의 선(.....500rpm, ——1000rpm, -.- 2000rpm)으로 표시하였다. Fig. 3에서 응고속도가 낮은 0.05mm/s의 경우 이론적 계산결과는 응고가 진행됨에 따라 용질농도는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있으며 응고속도가 0.15mm/s로 빠른 경우는 응고가 진행함에 따라 용질농도가 낮아지다가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 실험 결과와도 어느정도 일치하고 있으며 응고속도가 느린 경우에는 고액계면에 배출된 용질들을 강제대류에 의해서 원활히 용탕으로 배출할수 있으나 응고속도가 빠른 경우에는 미처 용질들을 용탕으로 배출하기 전에 고상으로 응고되어 용질농도가 높아지는 것으로 사료된다. Fig. 4(a)는 응고속도 0.05mm/s인 경우 Si 농도분포를 나타낸 그

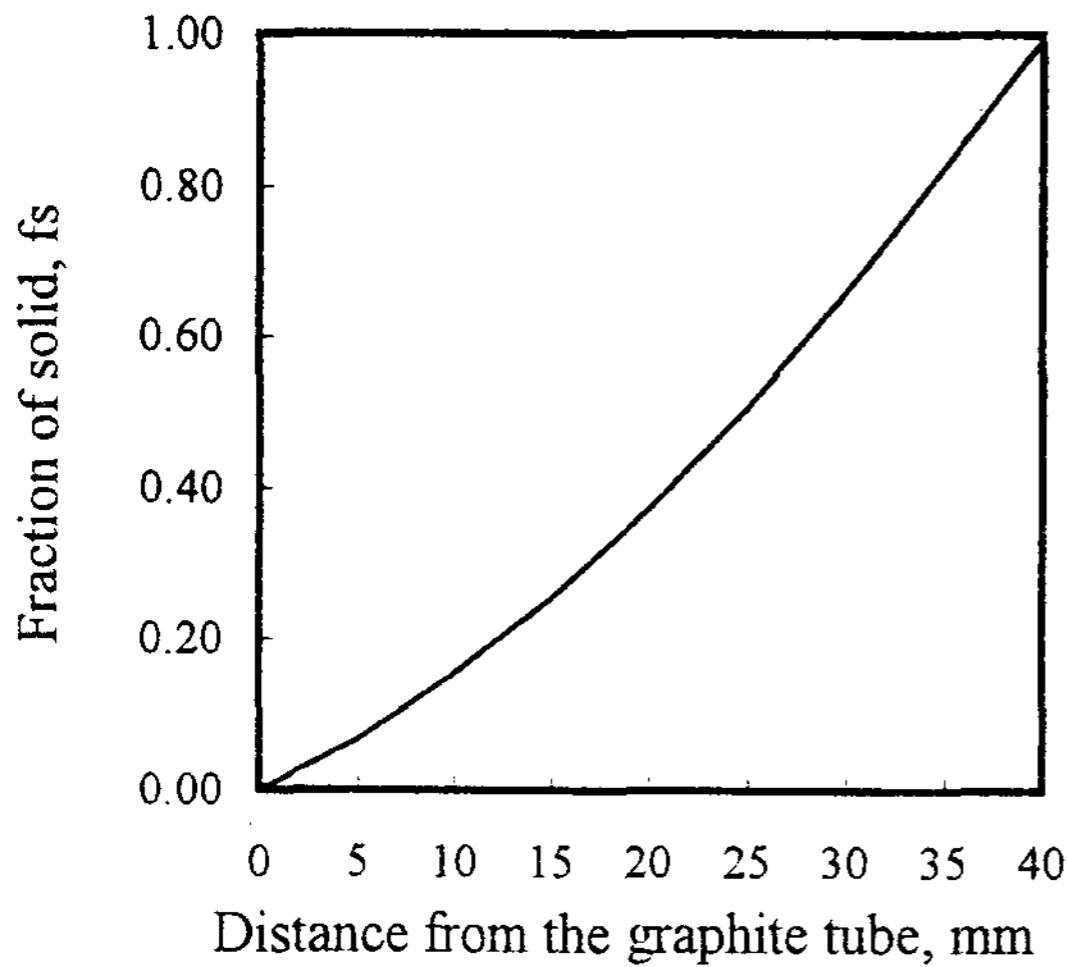


Fig. 8. Relation between fraction of solid and distance from the graphite tube.

림으로 응고가 진행됨에 따라 용질농도는 증가하기 시작하여 응고말기에는 용질농도가 급격히 높아짐을 알 수 있다. 그러나 응고속도가 0.15mm/s로 높은 (c)의 경우 응고가 진행할수록 용질농도는 감소하다가 응고말기에는 농도가 증가하였다. 이상과 같이 구한 이론적 용질농도값은 실험값과 약간의 편차는 있었으나 잘 일치하였다.

4. 결 론

1) 각각의 회전속도에서 Fe 및 Si의 농도는 응고초기에는 약간 감소하다가 응고가 진행함에 따라 증가하였다. 회전속도가 500rpm에서 2000rpm으로 증가함에 따라 또한 응고속도가 0.15mm/s에서 0.05mm/s로 감소함에 따라 Fe 및 Si의 농도는 감소하였다.

2) 축방향의 유동성분 뿐만아니라 접선유동성분을 고려한 BPS모델에 의해서 구한 이론적 용질분포는 응고초기에는 실험값과 어느정도 편차는 있었으나 응고가 진행할수록 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

- [1] M. Kondo, H. Maeda, and M. Mizugycgu : JOM, 11 (1990) 36
- [2] R. K. Dawless and R. L. Troup : J. Crystal Growth, 89 (1988) 68
- [3] T. Watanabe : Light Metals, 39 5 (1989) 403
- [4] A. L. Lux and M. C. Flemings : Metall. Trans., 10B (1979) 71
- [5] H. Fredriksson, M. Taha, X. Liu, and G. Wanglow : Scandinavian J. Metallurgy, 15 (1986) 129
- [6] 김형규, 홍경태, 허성강, 윤우영 : 주조, 10, 6 (1990) 509
- [7] 김욱, 이종기, 백홍구, 윤우영 : 주조, 11, 4 (1991) 303
- [8] 김경민, 김현주, 하기윤, 윤의박 : 주조, 13, 6 (1993) 540
- [9] J. A. Burton, R. C. Prim, and W. P. Slichter : J. Chem. Phys., 21 (1953) 1987
- [10] A. G. Ostrogorski and G. Muller : J. Crystal Growth, 121 (1982) 587
- [11] B. Xiong and W. R. Hu : J. Cryst. Growth, 125 (1992) 149
- [12] P. Nandapurkar, D. R. Poirier, J. C. Heinrich, and S. Felicelli : Metall. Trans., 20B (1989) 711
- [13] T. Takahasi, K. Ichikawa et al. : Iron and Steel, 9 (1975) 50
- [14] V. G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962) 91
- [15] W. R. Wilcox : Fractional Solidification, Eds. M. Zief and W. R. Wilcox, Dekker, New York (1967) 47
- [16] L. Vandenbulcke and G. Vuillard : J. Crystal Growth, 36 (1976) 47