

技術資料

편정합금계의 응고

김신우

The Solidification of Monotectic Alloy System

Shin-Woo Kim

1. 서론

대부분의 상업용 금속제품은 액상 합금의 응고와 다른 가공공정의 조합을 통하여 제작되며 응고조직은 보통 공정상(eutectic), 수지상(dendritic), 편정상(monotectic), 포정상(peritectic) 등으로 구성되며 이것은 제품의 물리적, 기계적 성질과 밀접한 관계를 보여준다. 이러한 응고조직은 합금의 조성, 응고속도 및 온도기울기와 같은 중요한 응고변수들에 의하여 결정되며 이들의 상호관계를 구하기 위하여 그동안 많은 연구가 행하여져 왔다[1-9]. 또한 모든 재료의 응고가 지상에서 이루어지기 때문에 합금응고시 주어지는 온도기울기와 고액계면 앞에 발생하는 조성의 기울기에 의하여 유도되는 밀도차와 대류에 기인하여 응고조직에 여러가지 편석과 불균일한 응고조직이 얻어진다. 특히 밀도가 크게 다른 두 액상으로 분리되는 액상분리영역(miscibility gap)을 포함하는 편정합금계는 자동차용 베어링, 배터리 그리드, 전기접점용 재료등에 유용하게 응용되고 있으나 응고중에 일어나는 분리현상에 기인하여 균일한 응고조직을 얻기가 매우 어렵다. 이러한 현상을 분석하고 해결하기 위하여 편정합금계를 이용한 많은 연구

가 지상과 미소중력(microgravity)하에서 이루어져 왔다[10-22]. 본 기술자료에서는 편정합금계에 관한 그동안의 연구결과와 동향을 정리, 분석하여 향후 연구 및 응용에 도움을 주고자 한다.

2. 편정합금계의 상태도

편정합금계는 일반적으로 밀도와 용점등 물리적 성질이 크게 다른 두 개의 원소로 이루어진 합금계로써 Al-Pb, Al-Bi, Al-In, Cu-Pb, Zn-Bi, Zn-Pb 등이 잘 알려져 있으며 표 1과 같은 물리적 성질등을 가지고 있다[22]. 전형적인 편정합금의 개략적 상태도는 그림 1과 같이 주어지며 다음과 같은 두개의 관점으로 나누어 볼 수 있다;

- (1) 편정반응 (monotectic reaction) : $L_1 = S_1 + L_2$
- (2) 액상분리영역 (miscibility gap) : $L = L_1 + L_2$

첫째로 편정합금계의 중요한 점은 단일 액상(L_1)이 편정조성(C_m)과 편정온도(T_m)에서 동시에 고상(S_1)과 또다른 액상(L_2)으로 분해되는 편정반응을 보여주는 것이다. 이것은 단일 액상으로부터 두 개의 서로 다른

표 1. 대표적 편정합금계

합금계	편정조성 (wt%)	편정온도 (°C)	입계온도 (°C)	밀도 (g/cm ³)	용융점 (°C)
Al-Pb	1.4	659	1566	Al : 2.7	Al : 660
Al-Bi	3.4	657	1037	Pb : 11.34	Pb : 328
Al-In	17.3	639	875	Bi : 9.8	Bi : 271
Cu-Pb	37.4	955	995	In : 7.3	In : 157
Zn-Bi	1.9	416	576	Cu : 8.96	Cu : 1085
Zn-Pb	0.9	418	798	Zn : 7.14	Zn : 420

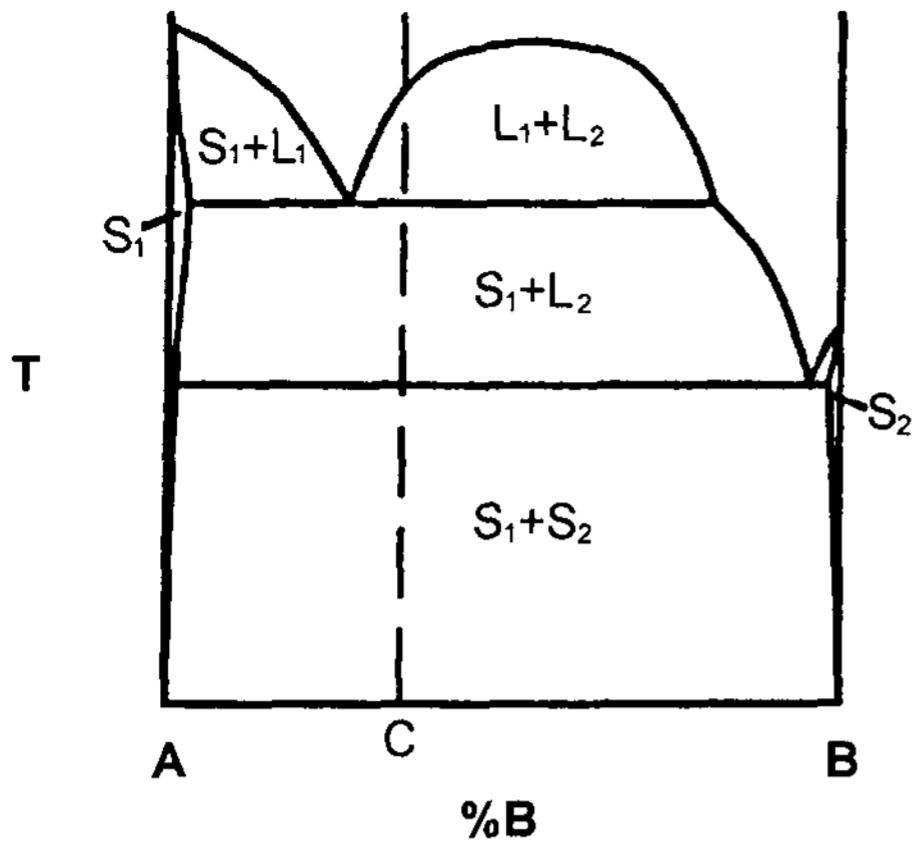


그림 1. 개략적 편정합금계의 상태도

고상이 층상 또는 봉상의 형태로 동시에 석출하는 공정반응(eutectic reaction)과 매우 유사하다. 단지 차이점은 편정반응에서는 두 개의 고상대신 하나는 고상이고 다른 하나는 액상으로 분해되는 점이며 최종적으로는 분해된 액상도 공정반응에 의해 고상으로 되며 편정조성의 합금에서는 보통 연속적인 또는 불연속적인 봉상 복합조직을 보인다.

둘째로 편정합금계는 임계온도, T_c 이상의 고온에서는 하나의 액상으로 존재하나 온도가 내려감에 따라 두 개의 조성이 다른, 즉 밀도가 다른 액상으로 분리되는 액상분리영역을 가진다. 이 영역의 합금조성을 과편정조성(hypermonotectic composition)이라 부르며 분해된 두 액상의 밀도차에 기인하여 응고과정에 물과 기름같이 분리되어 불균일한 응고조직이 얻어진다. 이 원계 액상합금의 액상분리영역은 보통 양의 혼합엔탈피, ΔH_m 에 기인하며 Gibbs 자유에너지 곡선이 그림 2와 같은 모양을 가질 때 일어난다. 이러한 액상분리영역

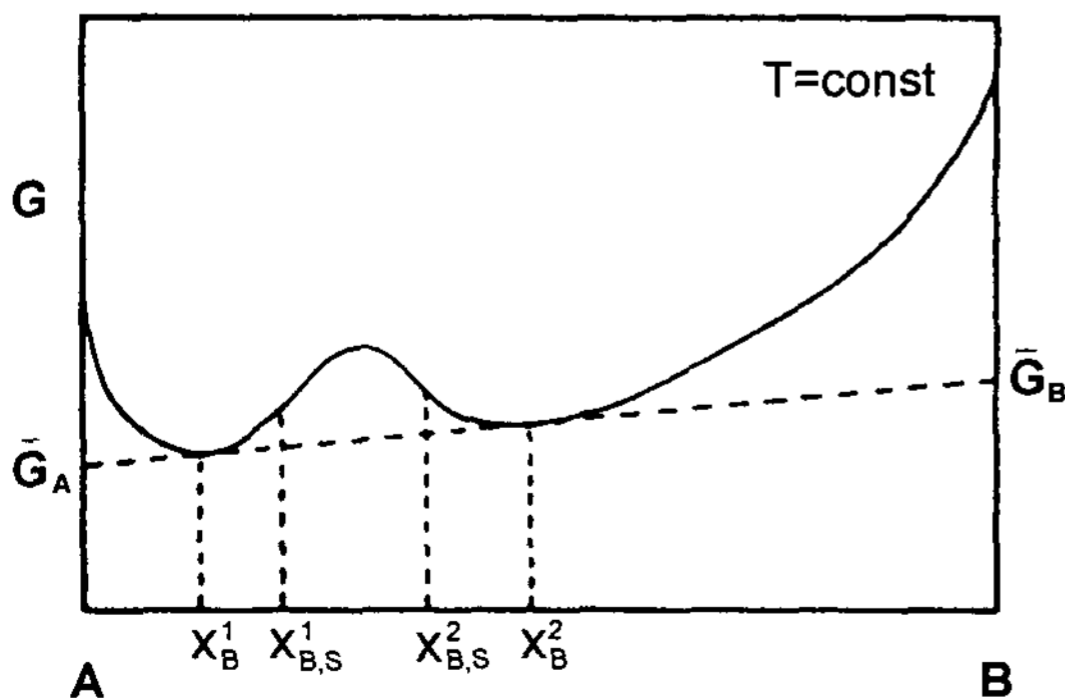


그림 2. 액상분리영역을 보이는 편정합금계의 Gibbs 에너지 곡선

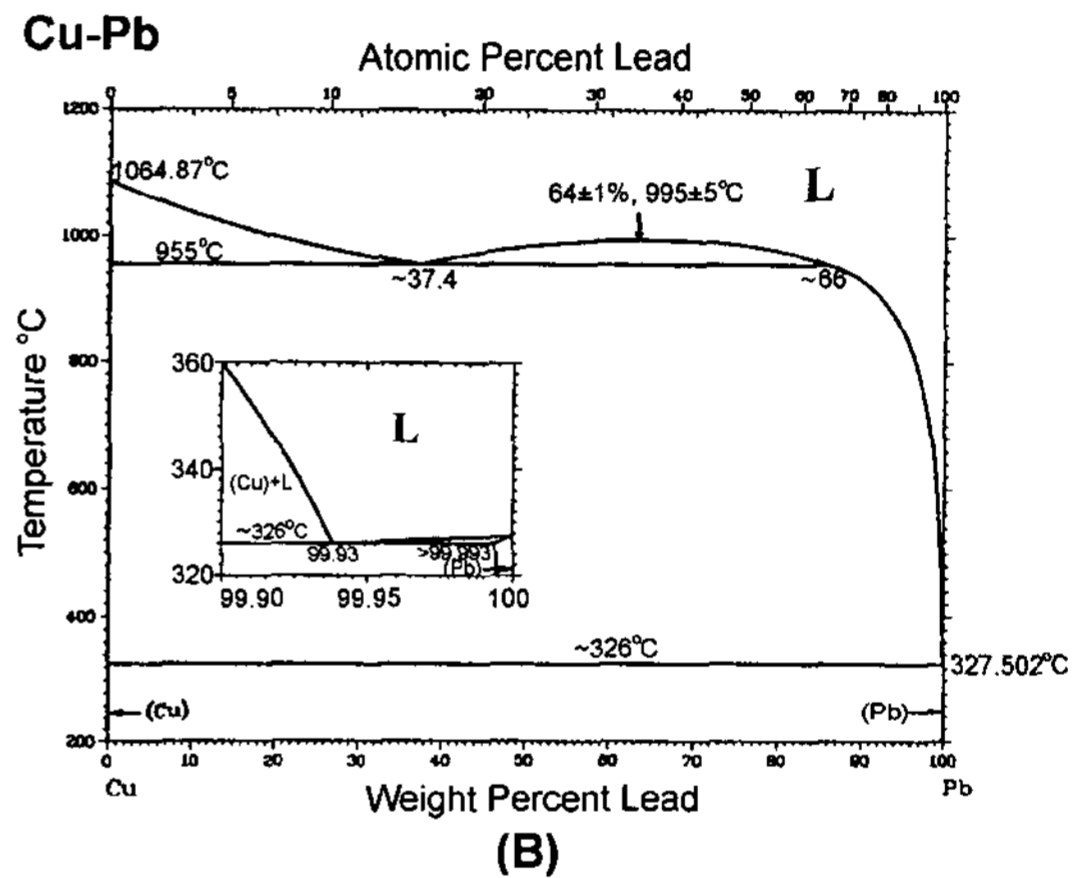
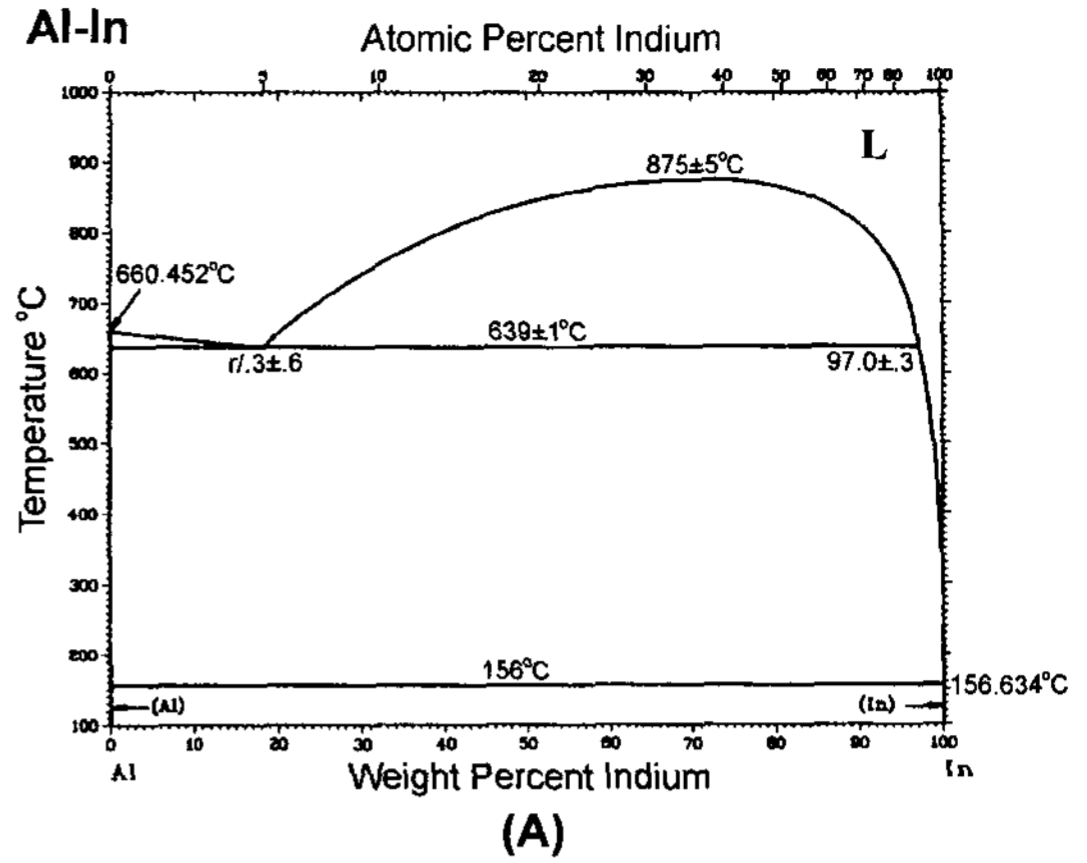


그림 3. Al-In 과 Pb-Cu 의 상태도

역은 형성되는 모양에 따라 크게 그림 3과 같이 두가지 종류로 분류할 수 있다[23]. 그림 3-A의 Al-In 합금계는 비교적 높은 액상분리영역, 즉 임계온도, T_c 와 편정반응온도, T_m 의 온도차, ΔT ($\sim 300^\circ\text{C}$)가 큰 값을 보이며 임계온도, T_c 가 합금원소 Al과 In의 융점보다 더 높은 특징을 가지고 있다. 한편 그림 3-B의 Pb-Cu 합금계는 비교적 낮은 액상분리영역, 즉 ΔT ($\sim 30^\circ\text{C}$)가 작은 값을 보이며 임계온도, T_c 가 합금원소 Cu의 융점보다 낮은 특징을 가지고 있다. 이와 같은 액상분리영역의 모양은 뒤에 설명되는 편정조성의 응고조직과 연관관을 가지는 것으로 알려져 있다.

3. 편정합금의 응고

액상분리영역을 가지는 합금의 응고는 합금의 조성에 따라 크게 두가지 종류로 나누어 볼수 있다: (1)

편정조성의 합금 (2) 과편정조성의 합금. 정확히 편정 조성의 합금의 응고는 공정응고와 매우 유사하기 때문에 지난 20년이상 많은 연구의 대상되어 왔다. 그러나 공정반응과는 다르게 편정반응에서는 분해된 두상중의 하나가 액상이고 L_1 과 L_2 는 낮은 계면에너지를 가지며 편정반응 이후에도 상당한 온도범위에 걸쳐서 액상, L_2 가 존재하여 구상화 또는 성장에 민감하게 된다. 그리고 분해된 액상, L_2 는 고상, S_1 과의 계면에너지를 최소화하기 위하여 봉상의 모양을 가진다. 그래서 공정조직과는 달리 층상의 편정조직은 관찰되지 않는다.

편정조성의 응고조직을 결정하는 인자는 1965년 Chadwick에 의해 처음으로 제시되어졌다[10]. 그는 편정조성합금의 일방향 응고시 잘 배열된 봉상의 복합조직을 얻기 위해서는 L_1, S_1, L_2 상들의 계면에너지 사이에 $\sigma(S_1L_2) < \sigma(S_1L_1) + \sigma(L_1L_2)$ 의 평형조건을 만족해야한다고 하였다. 만약 반대로 $\sigma(S_1L_2) > \sigma(S_1L_1) + \sigma(L_1L_2)$ 조건이 만족이 되면 응고중 액상, L_1 이 분해되는 S_1 와 L_2 사이로 침입하여 불규칙한 형태의 복합응고조직을 보여준다. 1979년에는 Chadwick의 가정을 확장하여 편정응고조직에 미치는 또다른 인자를 Cahn이 제시하였다[11]. Cahn은 계면에너지들이 온도의 함수이며 임계젖음온도(Critical Wetting Temperature, T_w)를 정의하여 편정반응온도, T_m 이 이온도보다 작을 경우에 잘 배열된 복합조직이 얻어진다고 해석하였다. 그는 이러한 바람직한 응고조직은 보통 그림 3-A와 같이 높은 액상분리영역을 가지는 합금계에서 발생한다고 언급하였다.

이상과 같은 해석을 바탕으로 하여 실제로 응고되는 편정응고조직을 분석하면 그림 4와 같이 두가지 종류로 분류할 수 있다. Type A는 그림 4-A와 같이 균일하게 분포된 L_2 의 봉상이 S_1 의 기지내에 잘 배열된 편정 복합응고조직이다. 이것은 작은 응고속도와 높은 온도기울기 조건에서 얻어지며 만일 응고속도가 증가되면 L_2 의 연속적인 봉상이 깨어지면서 불연적이며 불규칙한 봉상으로 변형한다. 이러한 종류의 응고형태는 Al-Bi, Al-In, CuAl-Pb, Succinonitrile-Glycerol, Succinonitrile-Water와 같은 편정계에서 발견되어진다. 한편 Type B는 그림 4-B와 같이 L_2 의 상이 모든 응고속도에서 불연적이며 응고방향으로 길게 늘어진 형상으로 응고되어 불규칙한 편정복합 응고조직을 보인다. 이와 같은 형태는 Cu-Pb, Cd-Ga, Succinonitrile-Ethanol등의 편정계에서 관찰된다.

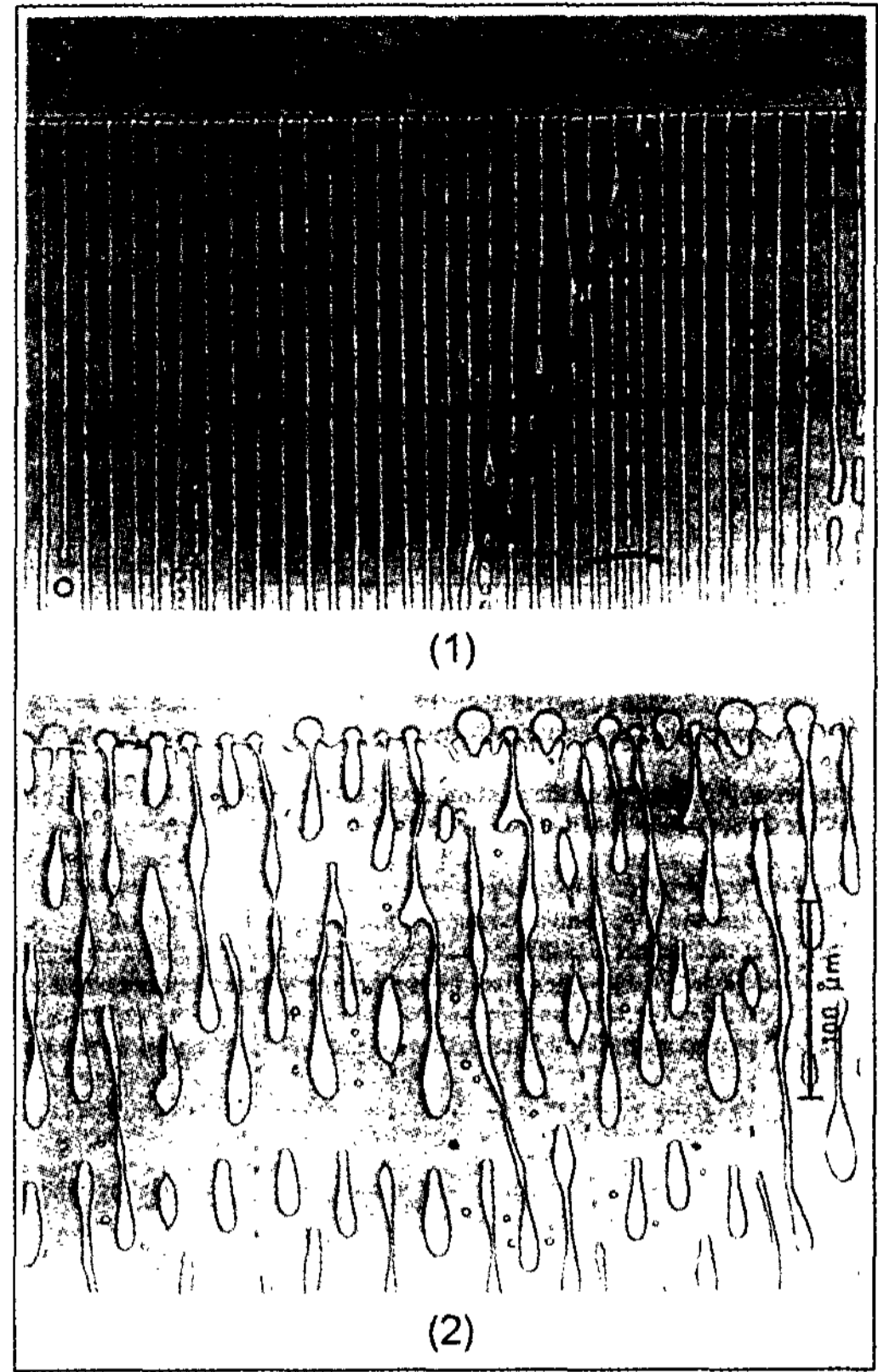


그림 4. Type A와 B의 일방향응고된 편정조직
(1) Succinonitrile-7.5 wt% Glycerol
(2) Succinonitrile-20 wt% Ethanol

한편 Grugel 등은 이러한 두가지 종류의 응고형태와 상태도 사이에 밀접한 연관이 있다는 것을 지적하였다 [24]. 즉, Type A는 높은 액상분리영역과 관계되고 Type B는 낮은 액상분리영역을 가지는 합금계에서 발생한다는 것이다. 그들은 또한 제3의 원소를 이원계의 편정합금계에 첨가하여 높은 액상분리영역을 가지는 형태로 바꿀수 있다는 것을 보여주었다. 표 2는 편정반응온도와 임계온도의 비, T_m/T_c 에 따른, 즉 액상분리영역의 높이에 따른 여러 가지 편정합금의 응고형태를

표 2. 일방향 응고된 편정합금

합금계	T_m/T_c	Type
Ga-Pb	~0.5	A (규칙적)
Sb-Sb2S3	~0.5	A (규칙적)
Al-Bi	0.59	A (규칙적)
Al-In	0.75	A (규칙적)
Cu-Pb	0.97	B (불규칙적)
Cd-Ga	0.98	B (불규칙적)

보여준다.

4. 과편정 합금의 응고

과편정합금의 응고는 임계온도, T_c 이상의 온도에서 단일 액상, L로부터 온도가 감소함에 따라 액상분리영역내에서 조성이 다른 두 액상으로 분해되어 분리되는 현상을 거친다. 즉 부피분율이 큰 액상내에 조성이 다른 또다른 액상이 작은 구형으로 핵생성되어 발생되며 성장하여 밀도차에 의해 분리되는 것이다. 이러한 분해되는 과정에는 다음과 같은 여러 가지 효과들이 관여되어진다. 첫째로 언급되어야 하는 것은 중력에 의한 효과들이다. 일반적으로 두액상은 다른 조성과 밀도를 가지기 때문에 핵생성되어 성장하는 구형 액상은 침강 또는 부상속도를 설명하는 Stokes 방정식에 따라 중력에 기인하여 침강 또는 부상을 하게 된다. 또한 온도기울기에 의한 액상의 밀도차로 발생하는 자연대류 현상이 발생하여 액상의 분리현상에 중요한 영향을 미친다. 둘째로 중력과는 무관한 것으로 표면장력과 젖음성(wetting)의 효과가 작용한다. 먼저 표면장력은 온도와 조성에 따라 달라지며 계면에 온도와 조성의 기울기가 존재하면 표면장력의 차이가 발생하여 액상에 Marangoni 대류가 발생하여 액상의 분리현상에 영향을 준다. 또한 분해된 두 액상중 한 액상이 용기와 우선적으로 젖음성을 가지는 경우에는 핵생성되는 액상이 주로 용기의 벽에 발생하여 분리되는 현상이 발생한다. 셋째로 고온의 액상에서는 확산속도가 고체에 비하여 매우 빠르기 때문에 확산을 통하여 핵생성된 구형 액상의 Ostwald 성장이 일어난다. 마지막으로 위에서 언급한 대류와 중력등에 의해 핵생성된 액상의 침강 또는 부상하는 구형의 액상들이 서로 충돌하여 새로운 큰 구형을 형성하는 합체현상(coalescence)이 일어날 수 있다. 과편정합금의 응고시에는 이러한 여러 가지 효과들의 복합과정을 거쳐서 두액상으로 분해되어 분리되는 현상이 발생하기 때문에 균일한 응고조직을 얻기가 매우 어렵다.

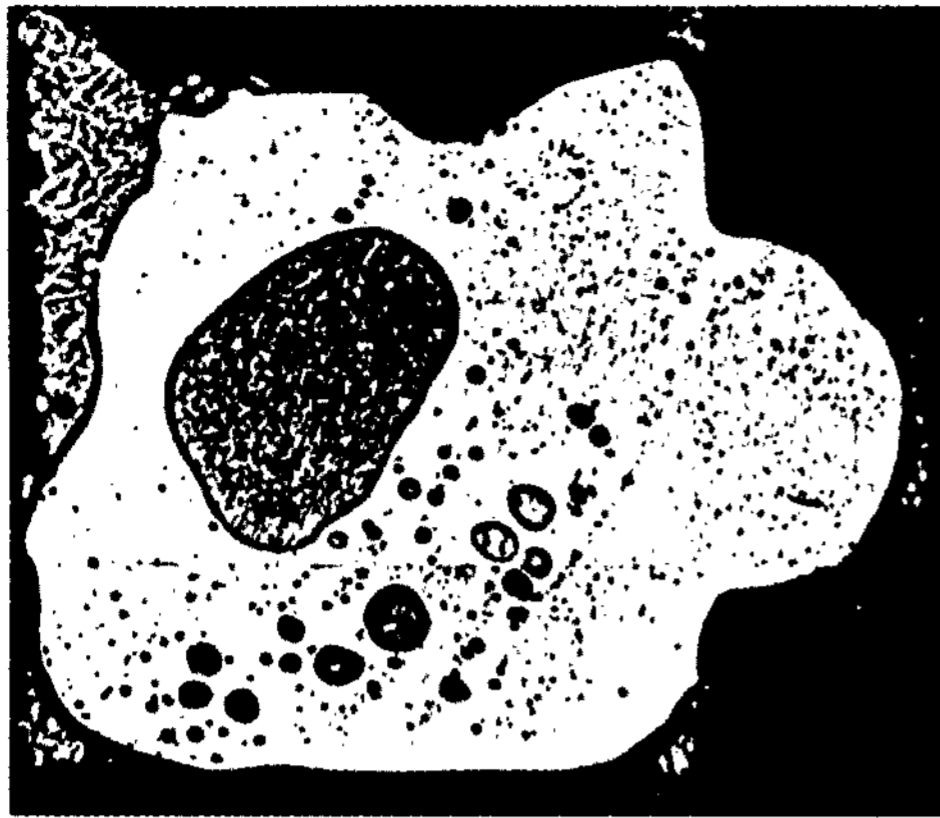
5. 과편정합금의 균일한 응고방법

위에서 설명된 것과 같이 피하기 어려운 과편정조성 합금의 불균일한 응고현상을 최소화하기 위하여 다음과 같은 방법들이 시도되어 왔다. 첫째로 급속응고방법

을 이용하는 것으로 응고중 분해되어 나오는 구형액상들이 부상 또는 침강되어 분리되기 전에 응고를 시키는 방법이다[25]. 이렇게 응고된 시편은 균일하게 분포된 복합 응고조직을 보이거나 제2의 상이 불연속적으로 분포되며 시편의 크기와 두께에 제약조건을 가진다. 그러나 이렇게 제조된 재료는 냉간압출등의 가공공정과 결합하여 실제품에 이용할 수 있는 판재나 봉재등으로 제조가능하다. 두 번째 방법은 응고하는 용강중에 초음파를 가하여 두 액상의 분산(dispersion)을 촉진시켜 균일하게 분포된 응고조직을 얻는 방법이다. 즉, 초음파의 진동에너지는 액상의 합체를 방지하고 오히려 침강 또는 부상되어 분리된 액상을 혼합하는 역할을 하게 된다. 이 방법은 물과 기름, 수은과 물, 알루미늄과 납등 많은 비혼합 액상계에 적용되어 균일한 분산용액이 얻어지는 것으로 알려져 있다[26-32]. 그러나 이 경우에는 초음파를 가하는 팁을 용강중에 침적해야 하는데 팁과 용강이 반응이 되지않는 팁재료를 선택해야 하는 어려움이 있고 합금계에 따라 최적의 초음파 진폭과 진동수등을 구해야 하는 문제점이 있다. 세 번째 방법으로 Grugel 등은 알루미늄과 알루미늄을 과편정합금에 삽입하여 액상분리영역에서 분해되는 L_2 구형 액상을 삽입된 섬유위에 균일하게 고착하도록 하여 균일한 응고조직을 얻었다[33-35]. 그러나 이 방법은 응고시 용융합금내에 섬유의 삽입이 필수적으로 요구되어진다. 마지막으로 왕복우주선(space shuttle)의 발달로 장시간의 미소중력(microgravity)을 쉽게 얻을 수 있는 최근에는 중력에 기인한 두 액상의 분리현상을 최소화하기 위하여 미소중력하에서 많은 실험이 행하여 졌다. 그러나 미소중력하에서 밀도차에 의한 두액상이 분리되는 현상이 제거될 것으로 기대하였으나 앞에서 언급한 중력에 무관한 인자들인 합체, 용기와의 선택적 젖음성, Marangoni 대류등에 의하여 그림 5와 같이 여전히 불균일한 응고조직을 보여주었다[36]. 또한 미소중력은 여러 가지 이론적 연구를 위하여는 매우 유용하나 아직은 상업적 목적으로는 비경제적인 단점이 있다. 이상과 같이 과편정 합금의 균일한 응고조직을 얻기 위하여 여러 가지 방법이 시도되었으나 좀더 효과적이고 쉬운 방법의 개발이 요구되는 실정이다.

6. 편정합금의 응용

편정합금계는 넓은 범위에 걸친 응용분야를 가진다.



Zinc-0.09 mol fraction Bismuth

그림 5. 미소중력하에서 제조된 과편정 Zn-Bi 합금의 응고조직

먼저 Cu-Pb, Al-Pb, Al-Bi와 같은 합금계는 연한 Pb 또는 Bi 상이 경한 기지내에 균일하게 분포되어진 복합재료로 자동차용 베어링등에 사용가능하다. 반대로 전기전도도와 강도가 좋은 Al 또는 Cu 상이 분산된 합금은 더 좋은 전기전도도와 크립저항을 가지는 Pb 배터리 그리드 재료에 사용될 수 있다. 이것은 배터리의 무게를 가볍게 하고 수명과 파워의 용량을 향상시키는 장점을 가진다. Ni-Ag 합금계는 전기 접점용이나 스위칭 재료등에 사용된다. 한편 금속산화물과 실리콘이트계는 용강으로부터 불순물을 분리하기 위하여 제강분야등에서 널리 사용되어진다. 액상분리되는 유리계는 충격저항용 유리와 저열팽창 유리등에 사용된다. 또한 일방향 응고된 편정조성의 합금은 잘 배열된 봉상의 복합응고조직이 얻어지는데 봉상을 에칭하여 제거하면 미세한 구멍(10 μm이하)을 가지는 필터재료에 응용가능하다.

7. 결 론

본 기술자료에서는 액상분리영역을 가지는 편정합금계의 응고에 관한 특징과 연구결과등을 조사하였으며 다음과 같은 결론으로 요약할 수 있다.

1) 편정합금계는 단일 액상으로부터 두 개의 서로 다른 고상이 층상 또는 봉상의 형태로 동시에 석출하는 공정반응과 매우 유사하게 단일 액상으로부터 동시에 고상과 또다른 액상으로 분해되는 편정반응을 가진다. 그리고 공정조직과는 달리 층상의 편정조직은 관찰되

지않고 분해된 액상은 고상과의 계면에너지를 최소화 하기 위하여 봉상의 복합조직이 얻어진다.

2) 편정조성의 응고조직은 L_1, S_1, L_2 상들의 계면에너지의 상호관계와 액상분리영역의 높이에 따라서 규칙적으로 잘 배열된 봉상의 응고조직을 보여주는 합금계와 불규칙하고 불연속적인 응고조직을 나타내는 합금계로 분류되어진다.

3) 과편정합금의 응고는 단일 액상으로부터 온도가 감소함에 따라 액상분리 영역내에서 조성이 다른 두 액상으로 분해되어 분리되는 현상을 거치는데 중력에 의한 효과, 표면장력과 젖음성(wetting)의 효과, Ostwald 성장 및 합체현상(coalescence)등이 작용하여 균일한 응고조직을 얻기가 매우 어렵다.

4) 균일한 과편정조성 합금의 응고조직을 얻기 위한 방법으로는 급속응고방법, 응고하는 합금중에 초음파를 가하는 방법, 알루미늄나 섬유를 과편정합금에 삽입하여 응고하는 방법, 중력의 효과를 제거한 미소중력하에서 응고하는 방법 등이 시도되고 있다.

5) 편정합금계의 in situ 복합재료는 Pb 또는 Bi 등의 연한 상들이 분포된 자동차의 베어링 재료로 사용되고 전기전도도와 강도가 좋은 Al 또는 Cu상이 분산된 합금은 배터리재료 및 전기재료에 사용되며 일방향 응고된 편정조성의 합금은 규칙적으로 잘 배열된 봉상의 in situ 복합조직이 얻어지는데 봉상을 에칭하여 미세한 구멍의 필터재료에 응용가능하다.

참 고 문 헌

- [1] J. D. Hunt, Solidification and Casting of Metals, The Metals Society, (1979) 3.
- [2] W. Kurz and D. J. Fisher, Acta Metall., 29(1981) 11.
- [3] R. Trivedi, Metall. Trans. A, 15A(1984) 977
- [4] G. E. Nash and M. E. Glicksman, Acta Metall., 22(1974) 1283.
- [5] T. Okamoto and K. Kishitake, J. of Crystal Growth, 29(1975) 137.
- [6] D. G. McCartney and J. D. Hunt, Acta Metall., 29(1981) 1851.
- [7] C. M. Klaren, J. D. Verhoeven and R. Trivedi, Metall. Trans. A, 11A(1980) 1853.
- [8] R. Trivedi and K. Somboonsuk, Acta Metall., 33(1985) 1061.
- [9] H. Esaka, Ph. D Thesis, (1986)
- [10] G. A. Chadwick, Brit. J. Appl. Phys., 16(1980) 1095.
- [11] J. W. Cahn, Metall. Trans. A, 10A(1979) 119.
- [12] J. D. Livingston and H. E. Cline, Trans. TMS-AIME,

- 245(1969) 351
- [13] R. N. Grugel and A. Hellawell, Metall. Trans. A, 12A (1982) 669.
- [14] R. N. Grugel and S. Kim, Adv. Space Res., 13(1993) 225.
- [15] T. Carlberg and H. Fredriksson, Metall. Trans. A, 11A (1980) 1665.
- [16] J. B. Andrews, A. C. Sandlin and P. A. Currere, Metall. Trans. A, 19A(1988) 2645.
- [17] J. R. Rogers and R. H. Davis, Metall. Trans. A, 21A(1990) 59.
- [18] W. T. Kim and D. L. Zhang and B. Cantor, Mater. Sci. & Engr., A134(1991) 1133.
- [19] C. Stocker and L. Ratke, J. of Crystal Growth, 203(1999) 582.
- [20] W. K. Thieringer and L. Ratke, Acta Metall., 6(1987) 1237.
- [21] S. C. Sarson and J. A. Charles, Mater. Sci. & Tech., 9(1993) 1049.
- [22] A. Kamio, S. Kumai and H. Tezuka, Mater. Sci. & Engr., A146(1991) 105.
- [23] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol. 3(1992)
- [24] R. N. Grugel, T. A. Lograsso and A. Hellawell, Metall. Trans. A, 15A(1984), 1003.
- [25] J. F. Cole and F. E. Goodwin, JOM, 6(1990), 41.
- [26] R. W. Wood and A. L. Loomis, Phil. Mag., 7(1927) 417.
- [27] M. Weinstein, Trans. AIME, 230(1964) 321.
- [28] H. E. Bates and M. Weinstein, J. Electrochem. Soc., 112(1965) 693.
- [29] J. A. Bailey and J. R. Davila, J. Inst. Metals, 97(1969) 248.
- [30] Y. Hayakawa, Y. Sone, K. Tatsumi and M. Kumagawa, J. J. Appl. Phys., 219(1982) 1273.
- [31] T. Takahshi, A. Kamio, H. Tezuka and S. Kumai, J. J. Inst. Light Metals, 34(1984) 479.
- [32] R. N. Grugel and Shinwoo Kim, Adv. Space Res., 24(1999) 1263
- [33] R. N. Grugel, Metall. Trans. B, 22B(1991) 339.
- [34] R. N. Grugel and S. Nourbakhsh, AIAA, No. 92-0352 (1992)
- [35] R. N. Grugel, U. S. Patent, No.5246508, (1993)
- [36] H. Ahlborn and K. Lohberg, Mater. Sci. under Microgravity, Proc. 5th European Symposium, ESA SP-222, (1984) 55.