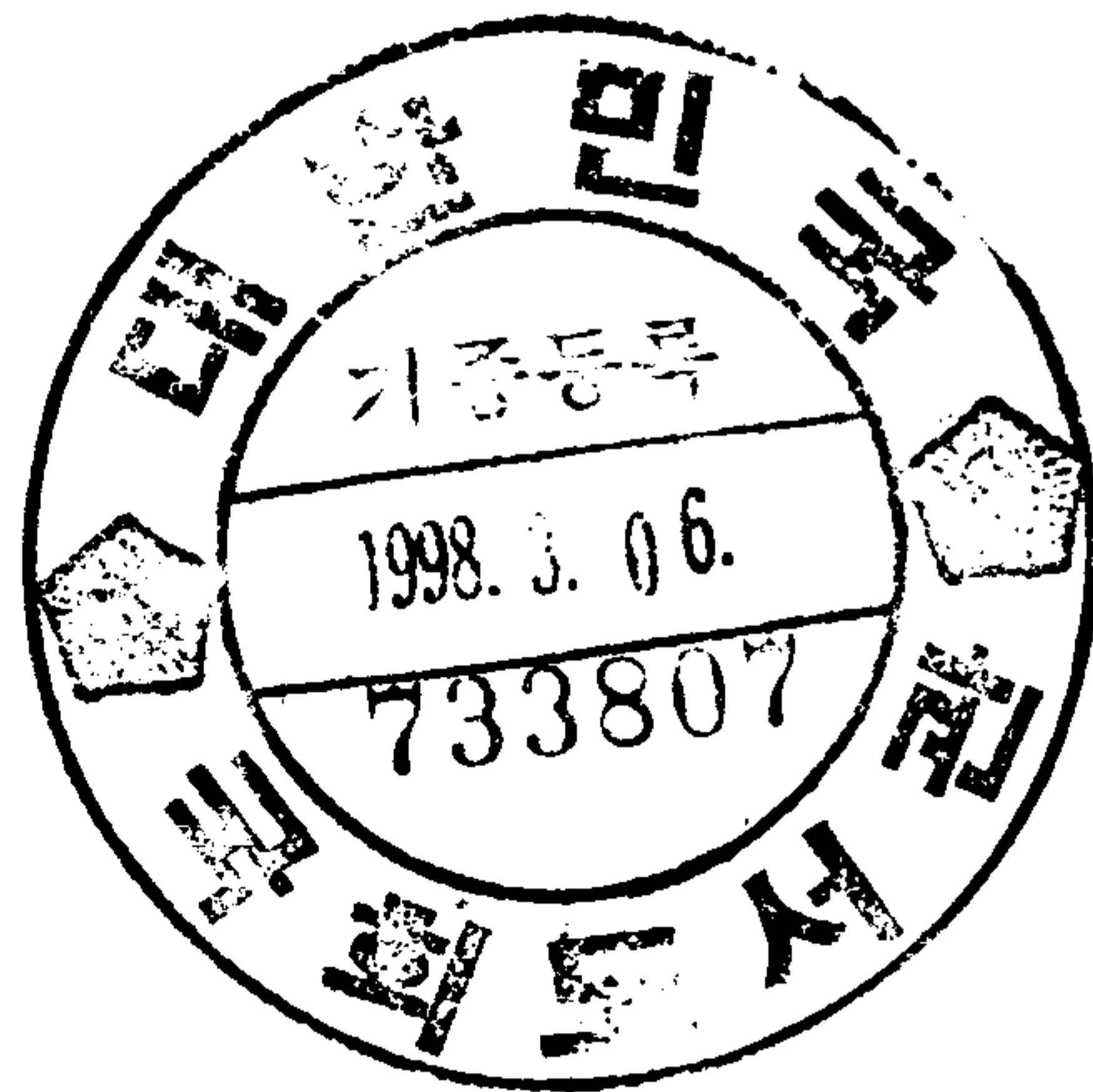


신합금 설계 및 용체공정 요소 기술 개발

Study on the Key Technology of New Alloy Design and Melt Process

연구기관
한국과학기술연구원



과 학 기 술 처

제 출 문

과학 기술처장관 귀하

본 보고서를 “신합금설계 및 용체공정 요소기술 연구”의 2차
년도 보고서로 제출합니다.

1997년 12월

연구 기관 : 한국과학기술연구원

총괄연구책임자 : 홍 경 태 (금속연구부 책임연구원)

세부과제책임자 : 김 성 규 (금속연구부 책임연구원)

이 재 철 (금속연구부 선임연구원)

조 영 환 (금속연구부 선임연구원)

지 광 구 (금속연구부 책임연구원)

정 병 기 (금속연구부 선임연구원)

홍 경 태 (금속연구부 책임연구원)

도 정 만 (금속연구부 선임연구원)

여 백

요약문

I. 제목

신합금 설계 및 용체 공정 요소 기술 연구

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

정보, 전자, 통신 우주 항공등 첨단 산업의 고도화에 따라 새롭고 다양한 기능을 갖는 신합금 개발이 요구되고 있으며 신소재 기술 개발은 선진국 대비하여 우위를 선점할 수 있는 독자적인 원천 기술과 이의 응용 기술을 확보할 수 있는 방향으로 추진되어야 한다. 이를 위하여 미래 지향적인 신합금 설계 요소 기술 연구와 병행하여 이를 국내에서 제조할 수 있는 용체 공정 요소기술 개발 연구와 소재 가공 및 응용이 중요시 되는 상변태 관련 연구가 균형있게 추진되어야 한다. 이러한 국내의 상황에서 본 연구와 같이 신소재에 관련된 핵심 요소 기술을 개발하는 것이 국가 산업 발전을 위하여 중요한 의미가 있다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

신소재의 개발에 필요한 결정 구조와 조직을 제어하거나 액상, 고상에서의 반응을 조절하여 새로운 성질을 갖는 신합금을 창출하고 신소재의 변태 특성과 이로 인한 기계적 성질, 전자기적 특성을 규명하여 첨단 신금속 원천 요소 기술을 개발하고 새로운 반응, 변태 기구나 모델을 제시하여 미래 원천 기술을 확보하기 위하여 아래와 같은 세부 요소 기술 개발을 수행

하였다.

액상 반응 분야

- 도금 슬러지로부터 유효금속 회수 기술
- 반응고가공용 SiC/Al합금 복합재료의 설계
- 전자기장을 이용한 용융 금속의 유동 및 응고 제어에 관한 연구

상변태 분야

- 마르텐사이트 변태에 미치는 외부 응력의 영향
- 정보 저장용 다층박막 구조에서의 상변화 연구
- NiAl합금의 점결합과 기계적 특성과의 상관관계
- 결정방향에 따른 물성 평가를 통한 최적의 고온 구조용 단결정 제조

IV 연구 개발의 결과

1.액상 반응 분야

- 도금 슬러지를 침출하는 경우 황산 농도를 0.5M로하고 광액 농도를 50g/L정도로 유지하면서 온도를 50° C로 유지하는 경우 모든 금속의 침출율이 90%이상을 보이고 있다.
- SiC/Al-Si, SiC/2014Al, SiC/5083Al 및 SiC/6061Al 합금 복합 재료의 경우 평형 Si 조성은 모재가 고상으로 존재하는 경우 약 1at%정도이며 반응 용 또는 액상으로 존재하는 경우에는 최저 약 5-6 at.% 정도로 계산되었다. 이와 같이 계산된 평형 Si 조성을 실험적으로 검증한 결과 이론적으로 계산한 값과 일반적으로 잘 일치하였다.
- 용탕을 상하 교반시킬 수 있는 원통형 선형 유도 전동기를 설계 제작하여, 회전유동, 상하유동 및 진동이 여러 가지 알루미늄합금의 응고 조직 및

주조 결합에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 상변태 분야

- Fe-Mn계 합금에서 미세 조직이 마르텐사이트 변태에 미치는 영향을 규명하였다.

- 비정질 상태의 박막을 일정한 승온 속도로 가열하면서 조사된 레이저의 반사도를 측정하여 결정화를 측정하여 GeSbTe합금의 활성화에너지값을 구하였다.

- NiAl 다결정 재료를 이용하여 반복 열처리로 점결합의 농도를 조절하여 파괴인성치를 $4.61\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 에서 $6.73\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ 로 증대시켰다.

- 주조법에 의해서 고순도 NiAl을 제조하였으며 결정 방향에 따른 기계적 특성과 Void형성 특성을 조사하였으며, Ordering정도가 달라지는 것을 정량적으로 측정하였다.

V. 연구 개발 결과의 활용 계획

1. 액상 반응 분야

- 도금 협동 단지에서 발생하는 도금 슬러지를 대상으로 각 금속 원소별 분리/회수를 위한 리사이클링 기술을 개발함으로써 유효자원 재활용과 도금슬러지의 무해화를 달성할 수 있는 기초 Data를 제공한다.

- 다양한 전신재 Al합금을 모재로 한 SiC/Al복합재료를 분무 성형법으로 제조하여 반응고 성형법을 이용하여 시편 제조 및 시험하여 전신재 복합 재료의 성형성에 대한 연구를 하고자 한다.

- 반응고성형용 알루미늄 합금 Slug의 제조에 적용하고 삼원계 과공정 합금계에서 금속간 화합물 초정의 미세화 가능성과 분산 강화 입자의 균일 분산을 연구하고자 한다.

2. 상변태 분야

- 마르텐사이트 변태를 이용하여 형상 기억합금 및 방진합금개발에 관한 연구에 활용한다.
- 시분해 반사도 측정 시스템 및 측정 결과를 이용하여 전산 모사에 의한 상변화 광디스크에서의 결정화 Kinetics 제어기법 연구에 활용할 계획이다.
- 금속간 화합물의 상온 파괴 인성 증대에 대한 새로운 방법을 도입하여 향후 관련 재료 개발에 기여한다.
- 금속간 화합물의 결정 방향 조절과 결정 방향에 따른 특성 평가를 수행함으로써 관련 재료의 개발에 기여한다.

Summary

I. Title

Study on the Key Technology of New Alloy Design and Melt Process

II. Purpose and Significance of the Study

As the rapid growth of electronics, telecommunication and aerospace, the new materials were required to get the various superior properties. In addition, world economy has become governed by the countries which have key technology of the advanced materials. Hence , development of new materials and technology should be derived to occupy priority and originality of the advanced technology over the developed countries. For this purpose, it is required to keep balance between future-oriented key technologies of the new alloy design and the melt process applicable to domestic industries.

III. Content and Scope of the Study

New materials will be developed by controlling the microstructure, liquid-solid reaction. Technology with priority and originality will also developed by clarifying characteristics of phase transformation and solid-liquid reaction as follow :

-Recovery of metals from electroplating wastes

- Alloy design of thixoformable wrought SiC/Al alloy composites
- Control of fluid flow and solidification process under electromagnetic fields
- Effect of external stress on martensitic transformation in Fe-based alloys
- Phase change in multilayer thin film for optical data storage
- Relation between the defects and the mechanical properties of intermetallic compounds
- Characterization of single crystal for high temperature application

IV. Results

1. Liquid Phase Reaction

- The optimum concentration of sulfuric acid in the leaching of electroplating sludge is 0.5M H₂SO₄ to get the leaching efficiencies as more than 90%, with the conditions of solid density 50g/L and 50 °C as temperature.

- When the composite such as SiC/Al-Si, SiC/2014Al, SiC/5083Al and SiC/6061Al were exposed at temperature below the solidus of matrix, less than 1 at.% of Si was found out to be enough for preventing the interfacial reaction.

- With the cylindrical linear inductor for vertical stirring, it was established the relationship between the fluid flow and solidification structure in different aluminium alloys.

2. Phase Transformation

- The influences of microstructure on $\gamma - \varepsilon$ transformation in Fe-Mn based alloys is clarified. A new way of measuring anisotropic ε martensite is proposed using DSC and TMA.

- A time-resolved reflectance measurement apparatus has been set up to monitor the crystallization process and measure the activation energy for $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ and $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ as 1.82eV and 1.52 respectively

- The fracture toughness of NiAl was increased from $4.61\text{MPam}^{-1/2}$ to $6.73\text{MPam}^{-1/2}$ if the NiAl sample were heat-treated to control the number of point defects.

- The high purity of NiAl was casted with VIM. The mechanical properties and void formation were analyzed at the different orientation. The ordering parameter was also measured with XRD techniques.

V. Suggestion

1. Liquid Phase Reaction

- The recycling of electroplating sludge is highly recommended due to the production of valuable metals as well as environmental considerations. And so the commercialization for the recycling technology of electroplating sludge must be realized as soon as possible.

- Al alloy with SiC/Al composite will be formed by spray forming method and shape-formed by semi-solid forming method to study the formability.

- Electromagnetic rheocasting of hypoeutectic Al-Si alloys for the production of slug for thixforming and refine the primary intermetallic

compound in ternary Al-Si-X systems.

2. Phase transformation

- Develop and improve the shape memory alloys and high damping alloys. For improving damping capacity, it is necessary to obtain the fine martensite plate through lowering annealing temperature and deformation.

- Utilize the reflectance measurement techniques for monitoring the crystallization as the tools for data base of the materials constant of GeSbTe alloys. These will be put into use for the future computer simulation study aiming at the development of techniques to control the crystallization kinetics in PC optical recording media.

- Suggest the new method to improve the fracture toughness of room temperature to develop the intermetallic compound for applications

- Develop the controlling method to grow the single crystal of intermetallic compounds and analysis techniques the crystall orientation effects on physical and mechanical properties.

Contents

Part 1. Liquid Phase Reaction	15
Chapter 1. Recovery of Metal Value from Electroplating Wastes	17
Chapter 2. Alloy Design of Thixoformable wrought SiC/Al Alloy Composite	65
Chapter 3. Control of Fluid Flow and Solidification Process under Electromagnetic Field.	115
Part 2. Phase Transformation	179
Chapter 1. Effect of External Stress on Martensitic Transformation in Fe-Based Alloys.	181
Chapter 2. Study of Phase Change in Multilayer Thin Film for Optical Data Storage.	225
Chapter 3. Relation between the Defects and the Mechanical Properties of NiAl Alloy	267
Chapter 4. Fabrication of Single Crystal for Elevated Temperature through Characterization of Materials Properties with Orientation	323

여 백

목 차

제 1 부 액상 반응	15
제 1 장 도금 스퍼지로부터 유효 금속 회수 연구	17
제 2 장 반응고가공용 SiC/Al합금 복합 재료의 설계	65
제 3 장 전자기장을 이용한 용융 금속의 유동 및 응고 제어 에 관한 연구	115
제 2 부 상변태	179
제 1 장 마르텐사이트 변태에 미치는 외부 응력의 영향	181
제 2 장 정보 저장용 다층 박막 구조에서의 상변화 연구	225
제 3 장 NiAl 합금의 점결합과 기계적 특성과의 상관 관계	267
제 4 장 결정 방향에 따른 물성 평가를 통한 최적의 고온 구 조용 단결정의 제조	323

여 백

제 1 부
액상 반응

Part 1.

Liquid Phase Reaction

여 백

제 1 장

도금스리지로부터 유효금속의 회수연구

Recovery of Metal Values from Electroplating Wastes

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 김성규 (금속공정연구센터 책임연구원)

연구원 : 이재령 (금속공정연구센터 위촉연구원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

도금스러지로부터 유효금속의 회수연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근들어 날로 심각해져 가는 각종 환경오염, 특히 수질오염문제는 더 이상 방치할 수 없는 상황에 직면해 있다. 오래전부터 도금스러지는 그 구성성분과 중금속 함량으로 인하여 주변 하천이나 토양에 치명적인 오염을 유발하는 가장 유독한 산업폐기물 중의 하나로 인식되어 온 것이 사실로써 이러한 대내외적인 오명을 불식시키기 위한 관련업체 및 유관기관의 노력결과 현재에는 상당부분의 오염물질을 제거처리하여 방류하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 아직도 일반적인 인식으로는 도금스러지라는 단어에 매우 민감한 반응을 불러 일으키는 것이 사실이며, 이러한 애로요인으로 인하여 국내 도금업체의 조업 제약과 함께 도금산업 경쟁력이 여타 산업에 비해 매우 떨어지는 문제점을 내포하고 있다.

도금스러지는 도금 폐수처리 공정에 수반되어 생성된다. 현재 국내에서는 19개 도금협동단지에서 200여개 업체가 도금작업을 하고 있으며, 이들 외에 전국각지에 300여개 독립업체가 환경부의 관리하에 조업중이다. 이들 도금업체들로부터 발생하는 도금폐수는 연간 약 200만톤에 달하고 또한 이의 처리에 의해 생성되는 도금스러지는 연간 25,000톤 정도가 발생하는 것으로 추정되고 있다.

일본의 경우 부분적으로나마 도금폐액을 금속 종류별로 분리수집하여 처리하므로 도금스러지의 리사이클링이 이루어지고 있으나, 국내 여건에서는 아

직까지 금속원소별 분리가 이루어지지 않고 처리목적에 리사이클링 개념이 없어 도금스러지 전량을 매립처리하고 있다.

그러나, 도금스러지에는 니켈, 구리, 아연, 크롬 등의 유효금속이 다량 함유되어 있어 자원으로서의 가치가 크며, 더욱이 이들 금속을 함유한 도금스러지는 환경법상 유해폐기물로 분류되어 특별한 관리가 요구되며 환경부 산하 화성사업소에서만 매립이 가능한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 회수사용이 가능한 유효금속을 함유한 도금스러지임에도 불구하고 아직까지 이의 회수기술이 확립되지 않은 관계로 그대로 사장될수 밖에 없는 불합리성과 함께 오히려 중금속 함유 폐기물로 분류되어 후속처리에 상당한 곤란을 겪는 문제를 동시에 해결하기 위한 기술개발이 시급히 요청되고 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

국내 도금스러지의 현황 및 성상을 파악하고 단일계 스러지에 대한 금속성분의 분리/농축기술을 개발한다.

- 관련기술자료 수집 및 검토
- 도금스러지의 발생현황 조사
- 처리대상 도금스러지(Cu, Ni, Zn, Cr 계)의 성상 및 함유원소분석
- 도금스러지중 주요성분의 분리/농축기술 개발

IV. 연구개발결과

1. 국내에서 채취한 도금스러지중 A단지와 B단지의 경우는 각 금속성분중 특히 Ni과 Cr이 다량 함유되어 있고 Zn가 다소 함유되어 있으며, C단지는 Fe와 Al이 다량 함유되어 있다. 그리고 D단지의 경우는 Cu가 가장 많이

함유되어 있고 다음으로 Ni과 Fe가 함유되어 있는등 대부분의 도금스러지에는 여러 종류의 금속성분이 서로 혼재되어 있다. 또 수분함량은 대부분 73%에서 76% 정도로 높은 수분 함유량을 보이고 있다.

2. 산용액을 사용하여 도금스러지로부터 유효금속(니켈, 구리, 크롬, 아연)등을 침출할 경우 침출효과는 금속원소에 관계없이 황산이 가장 양호하게 나타났으며 그 다음으로 염산과 질산순으로 침출율이 낮아지고 있다. 또 반응 초기 1시간 까지는 반응속도가 급격히 증가하다가 3시간 경부터 반응이 평형에 도달하고 있어 반응시간은 3시간 정도가 효과적이다.
3. 침출액으로 황산을 사용하여 도금스러지를 침출할 경우 황산농도는 0.5M로 하는 것이 효과적이고 이때 침출율은 아연은 95% 정도, 니켈과 구리는 85% 및 81% 그리고 크롬은 75% 정도에 달하고 있다.
4. 도금스러지로부터 각 유효금속의 침출시 교반속도 300rpm이하에서는 교반속도의 증가에 따라 각 금속들의 침출율이 급격히 증가하고 있으나 300rpm 이상에서는 침출율의 증가가 상당히 완만해지고 있다.
5. 도금스러지의 침출시 광액농도가 높을 경우에는 침출액중 유효금속의 침출량이 많아져 어느정도 농축효과는 있지만 침출율이 매우 낮게 나타나 도금스러지중 금속성분이 상당히 잔류하게 되므로 비효과적이다. 따라서 도금스러지의 광액농도는 50g/L 정도로 유지하는 것이 효과적이다.
6. 도금스러지의 침출시 각 유효금속의 침출율은 온도증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 대체로 온도가 50℃일 경우에는 모든 금속의 침출율이 90% 이상을 보이고 있어 도금스러지의 침출효과를 양호하게 하

기 위해서는 반응온도를 50℃정도로 유지하는 것이 바람직 하다.

V. 연구개발결과의 활용계획

국내 도금협동단지에서 발생하는 도금스러지를 대상으로 각 금속원소별 분리/회수를 위한 리사이클링기술을 개발함으로써 유효자원 재활용과 함께 도금스러지의 무해화 처리를 달성하고, 향후 실용화를 위한 기초data를 제공한다. 그리고 관련업체의 참여를 유도함으로써 응용 및 실용화를 위한 연구를 기획한다.

SUMMARY

I. Title

Recovery of Metal Values from Electroplating Wastes

II. Objectives and Purposes

Recently, the amount of industrial wastes has increased due to rapid growth of industry. Especially the electroplating sludge must pay his share of the cost to ensure a clean environment. Environmental agencies at all government levels are requiring more rigorous adherence to regulations. Toxic levels of metals discharged to receiving waters- either directly or via municipal sewage treatment plants- are of significant concern. Another serious problem is the increasingly stringent restrictions on metal levels in sludge generated by municipal treatment plants and disposed of in landfills. And then there is the problem of disposing liquid sludges-and those from electroplating industries- in landfills where groundwater contamination may take place.

Electroplating sludge contains valuable metals such as nickel, copper, zinc and chromium and furthermore, these heavy metals cause a serious environmental problem. Therefore, development for recycling technology of these metals from the electroplating sludge must be imminently required on owing to reuse of valuable metals and solution of environmental problem.

In first year's study, the objective is find out the optimum conditions

to maximize the leaching efficiencies of valuable metals from domestic electroplating sludge with mineral acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid.

III. Contents and Scope of Research

- Survey of article on the treatment technology of electroplating sludge
- Amount of electroplating sludge generated in domestic industry
- Chemical analysis of electroplating sludge
- Recovery of valuable metals from sludge by acid leaching

IV. Results of Research

1. The leaching of valuable metals from electroplating sludge with sulfuric acid appear to be more effective than hydrochloric acid and nitric acid. And the leaching reaction arrives to equilibrium state after 3 hours in the case of all metals.
2. The optimum concentration of sulfuric acid in the leaching of electroplating sludge is 0.5M H₂SO₄, in which the leaching efficiencies of nickel, copper, chromium and zinc are 85%, 91%, 75% and 95%, respectively.
3. The leaching efficiencies of valuable metals increase dramatically with stirring speed until about 300rpm, after which its increasing rate decreases.

4. The leaching efficiencies of valuable metals are increased with the higher solid density. The effective solid density in the leaching of electroplating sludge is about 50g/L.
5. The leaching effect of valuable metals from electroplating sludge increases with increasing the temperature. The leaching efficiencies of all metals at 50°C appear to be more than 90%.

V. Suggestions to Application

Faced with the dilemma of enforcement action and the inevitability of increasing costs for conventional treatment with no return on investment, electroplating industry is looking at alternatives to recover and recycle metals and solutions inside their plants. Especially, the recycling of electroplating sludge is highly recommended due to the production of valuable metals as well as environmental considerations. And so the commercialization for the recycling technology of electroplating sludge must be realized as soon as possible.

여 백

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	31
Chapter 2. State of Art	33
Section 1. Foreign Recycling Technology	33
Section 2. Domestic Status	40
Chapter 3. Contents and Results of Research	41
Section 1. Contents of Research	41
Section 2. Results of Research	41
1. Generated Amount and Chemical Analysis	41
2. Leaching of Sludge	44
Section 3. Conclusions	55
Chapter 4. Accomplishment and Contribution	59
Chapter 5. Plan for Application	61
Chapter 6. References	63

여 백

목 차

제 1 장 서 론	31
제 2 장 국내외 기술개발 현황	33
제 1 절 외국의 경우	33
제 2 절 국내의 경우	40
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	41
제 1 절 연구개발내용	41
제 2 절 결과 및 검토	41
1. 도금스러지의 배출현황 및 성분조사	41
2. 도금스러지의 침출실험	44
제 3 절 결 론	55
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도	59
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	61
제 6 장 참고문헌	63

여 백

제 1 장 서 론

최근들어 날로 심각해져 가는 각종 환경오염, 특히 수질오염문제는 더 이상 방치할 수 없는 상황에 직면해 있다. 오래전부터 도금스러지는 그 구성성분과 중금속 함량으로 인하여 주변 하천이나 토양에 치명적인 오염을 유발하는 가장 유독한 산업폐기물 중의 하나로 인식되어 온 것이 사실로써 이러한 대내외적인 오명을 불식시키기 위한 관련업체 및 유관기관의 노력결과 현재에는 상당부분의 오염물질을 제거처리하여 방류하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 아직도 일반적인 인식으로는 도금스러지라는 단어에 매우 민감한 반응을 불러 일으키는 것이 사실이며, 이러한 애로요인으로 인하여 국내 도금업계의 조업 제약과 함께 도금산업 경쟁력이 여타 산업에 비해 매우 떨어지는 문제점을 내포하고 있다.

도금스러지는 도금 폐수처리 공정에 수반되어 생성된다. 현재 국내에서는 19개 도금협동단지에서 200여개 업체가 도금작업을 하고 있으며, 이들 외에 전국각지에 300여개 독립업체가 환경부의 관리하에 조업중이다. 이들 도금업소들로부터 발생하는 도금폐수는 연간 약 200만톤에 달하고 또한 이의 처리에 의해 생성되는 도금스러지는 연간 25,000톤 정도가 발생하는 것으로 추정되고 있다.¹⁾

일본의 경우 부분적으로나마 도금폐액을 금속 종류별로 분리수집하여 처리하므로 도금스러지의 리사이클링이 이루어지고 있으나, 국내 여건에서는 아직까지 금속원소별 분리가 이루어지지 않고 처리목적에 리사이클링 개념이 없어 도금스러지 전량을 매립처리하고 있다.

그러나, 도금스러지에는 니켈, 구리, 아연, 크롬 등의 유효금속이 다량 함유되어 있어 자원으로서의 가치가 크며, 더욱이 이들 금속을 함유한 도금스러지는 환경법상 유해폐기물로 분류되어 특별한 관리가 요구되며 환경부 산하 화성사업소에서만 매립이 가능한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 회수사용

이 가능한 유효금속을 함유한 도금스리지임에도 불구하고 아직까지 이의 회수기술이 확립되지 않은 관계로 그대로 사장될수 밖에 없는 불합리성과 함께 오히려 중금속 함유 폐기물로 분류되어 후속처리에 상당한 곤란을 겪는 문제를 동시에 해결하기 위한 기술개발이 시급히 요청되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 국내 협동단지에서 발생하는 도금스리지를 대상으로 각 금속원소별 분리/회수를 위한 리사이클링기술을 개발함으로써 유효자원 재활용과 함께 도금스리지의 무해화 처리를 달성하고자 하며, 1차년도에서는 국내 도금스리지의 발생현황과 함유원소의 분석 그리고 도금스리지로부터 산침출에 의한 유효금속의 분리기술을 검토하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 외국의 경우 [2-15]

1. 도금폐수의 일반적처리기술

전해도금에서 사용되는 수용액을 공정에 따라 나누어 보면 도금 대상물을 산세하는데 사용되는 산류, 산세후 세척에 쓰이는 세척수, 각종 도금액, 도금 후의 수세수 등으로 크게 나눌 수 있다. 이들 용액은 어느것이나 재순환 이용되거나 버리고자 할 때 중화하거나 유해성분인 시안 및 금속성분의 분리.제거가 선행되어야 한다.

전해도금으로만 한정해 보아도 도금공정이나 도금액의 종류는 대단히 많고 이에 따른 폐수처리 방법도 저마다 달라지나, 통상적으로 가장 많이 행해지고 있는 Cu, Ni, Zn, Cr 의 도금폐수처리를 분류해 보면

- 시안계 폐수의 산화처리(국내에서 산화계)
- 크롬계 폐수의 환원처리(국내에서 환원계)
- 중금속계 폐수의 중화처리(국내에서 혼합계)

로 나눌 수 있으며 이들의 처리방법을 살펴보면 다음과 같다.

1-1. 시안계 폐수의 산화처리

시안, 구리시안착염, 아연시안착염 및 카드뮴시안착염 등의 시안화합물은 차아염소산나트륨(NaClO)을 사용하여 산화분해하는데 이 반응은 아래식과 같이 2단 반응으로 나누어 진행된다. 먼저 1단 반응은 알카리 영역에서 시안을

차아염소산나트륨에 의해 시안산으로 분해하는데, 이때 pH 10이하에서는 반응중에 염화시안(CNCl)이 발생되기 때문에 반응은 pH 10.5이상에서 행하여야 한다. 그리고 2단 반응에서는 중성영역에서(pH 8~9) 시안산을 더욱 무해한 질소와 탄산으로 분해한다.



한편 철시안착염의 경우 알카리 염소법에 의해 분해가 안되므로 시안처리수에 시안이 다량 함유하게 된다. 대체로 시안용액중 철은 페로시안($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)이나 페리시안($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)으로 존재하는데 위의 2단 반응후에는 페리시안의 비율이 많아지게 되어, 중아황산나트륨(NaHSO_3)을 사용하여 페리시안을 페로시안으로 환원하며 이때 구리, 아연등은 철과 함께 페로시안화구리, 페로시안화아연 등의 불용성화합물로 침전된다.



1-2. 크롬계 폐수의 환원처리

유해한 6가크롬을 3가크롬으로 환원하여 무해화하기 위한 처리로써, 환원제로는 Sodium Hydrosulfite(NaHSO_3)가 사용된다. 이 반응은 산성분위기에서 빠르게 진행하므로 pH 3 이하에서 진행된다.



3가크롬은 중성영역(pH 8 ~9)에서 수산화나트륨을 사용하여 수산화크롬으로 중화 침전한다.



1-3. 중금속계 폐수처리

일반적으로 중금속류가 알칼리 용액중에서 수산화물의 침전을 형성하는 반응을 이용해서 중금속의 분리를 행하고, 이때 유기고분자 응집제를 가해서 침전입자의 침강성을 높인다. 생성 수산화물 침전은 침강분리/탈수처리를 거쳐 함수율 80 % 정도의 슬러지가 된다. 한편 암모니아, EDTA 등의 리간드가 존재할 경우에는 강력한 산화제를 사용하여 분해하지 않는한 일반적인 중화에 의해 금속이 완전히 제거되지 않는다.

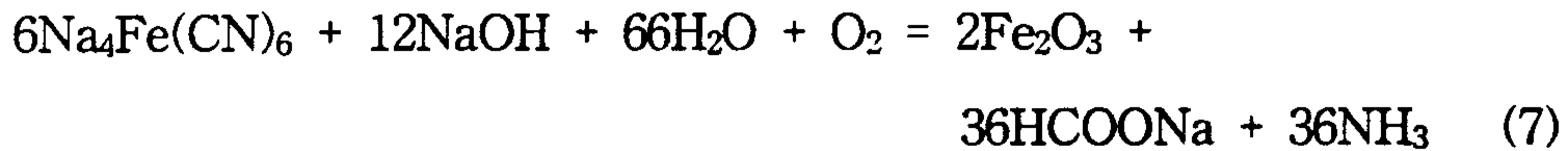
2. 시안화합물의 분해방법

2-1. 증발건고 열분해법

시안계 도금폐액 등 시안화합물을 함유한 폐액을 분해 무해화하는 공정으로써, 시안폐액을 감압농축한 후 농축액을 Drum Dryer에서 증발건고하여 건고한 시안화합물을 고온에서 열분해시키는 방법이다. NaCN과 같은 알칼리금속염의 수용액은 증발건고의 과정에서 일부가 가수분해하여 암모니아와 포름산염으로 된다. 생성된 암모니아는 소각로에서 소각하여 물과 질소로 분해된다. 한편, 중금속의 시안착화합물은 고온에서 불안정하기 때문에 쉽게 열분해하며, 시안의 알칼리 금속염은 건조 공기중에서는 안정하고 NaCN 자체는 370 °C 이상이 되어야 열분해하나 미량의 철이나 니켈이 존재하면 급속히 분해한다. NaCN 용융염은 환원성이고 동, 납, 주석 등의 산화물을 용이하게 환원한다. 이와 같이 대부분의 시안화합물은 산소만 충분히 공급되면 1100 °C 이하에서 완전히 분해할 수 있다.



(중금속 시안착화합물은 600 ℃ 이상으로 가열하면 탄산가스와 질소로 산화분해하지만 알칼리시안화합물(NaCN, KCN 등)은 600 ℃ 정도에서는 산화분해가 불충분하다.)



(처리온도는 150 ℃ 이상이 되어야 하며, 습식분해이므로 농축시안폐액의 분해에 유리하다.)

2-2. 열가수분해법

시안화합물을 압력용기중에서 가열하여 시안을 암모니아와 포름산염으로 가수분해시키는 방법이다. 중금속의 시안착화합물은 알칼리를 가함에 따라 가수분해가 가능하지만 알칼리가 존재하지 않으면 반응이 불완전하게 된다. 시안이 완전히 분해되면 시안착화합물을 형성한 중금속은 대부분이 분리가 용이한 산화물로 전환된다. 이 반응에서는 포름산염의 일부가 산화되어 탄산염으로 된다. 차아염소산염에 의한 산화분해가 곤란한 철시안착화합물도 알칼리의 첨가량이 적절하면 이 방법에 의해 시안을 용이하게 1 ppm 이하까지 분해가 가능하다.

2-3. 산화제에 의한 습식산화분해법

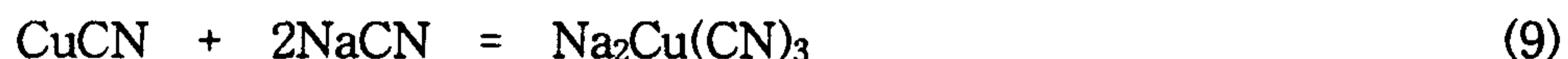
시안착화합물을 차아염소산소다를 이용하여 습식에서 산화분해하는 방법도 있지만 철이나 니켈의 시안화합물은 매우 안정하기 때문에 이 방법으로는 분해할 수 없으며, 도금폐액의 처리방법으로 이 방법이 채용되어 있지만 시안 농도가 높은 폐액은 산화제가 대량 필요하므로 경제성 때문에 실시하는 경우는 없다.

2-4. 시안화합물의 산분해법

시안화합물에 산을 가하면 맹독성의 HCN 가스가 발생한다. 농축시안폐액에 산을 가해 발생한 HCN 가스를 연소분해하는 방법이 예전에 행해졌지만 현재는 이 방법을 사용하지 않고 있다. HCN 가스는 연소시키면 무해한 탄산가스와 질소 및 물로 분해되나, 철이나 동 등의 시안화합물은 상당히 안정하기 때문에 산을 가한 것만으로는 분해가 안된다.

3. 시안화동 폐액으로부터 동 회수

시안계 동도금액의 제조법을 살펴보면 원료인 염화제1동을 NaCN 과 반응시킴으로써 시안화제1동(매우 안정하며 물에 불용성)을 생성시킨다. 이 시안화제1동을 다시 NaCN 용액에 반응시키면 동 시아노착체가 생성한다. 동 시아노착체는 상당히 안정하므로 용액중의 동이온 농도는 아주 낮으며 철에 직접 동도금이 가능하다.



(동시아노착체 : 이의 용해액이 시안계 동도금액)

시안화동 폐액으로부터 동을 회수하는 방법은 염화제1동 혹은 그의 착체를 가하여 불용성의 CuCN 으로 회수하여 재사용할 수 있다.



시안화동 폐액은 알칼리성이고 동시아노착체가 매우 안정하기 때문에 철이나 알루미늄을 이용한 Cementation 법으로 동을 회수할 수 없으며, 탄소와 같은 불용성 전극을 사용하여 전해하는 방법으로 금속동을 얻을 수는 있으나

완전 회수는 곤란하다. 그러나, 시안이 양극에서 산화분해하므로 농후한 시안을 함유한 동도금액의 처리방법으로 일부에서 실시하고 있으며 일반적으로는 산화제를 이용하여 시안을 산화분해하는 방법이나 폐액을 증발건고하여 열분해시키는 방법이 채택되고 있다.

4. 크롬계 폐수로부터 크롬의 회수

크롬계 폐수는 앞에서 언급한 것과 같이 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원한 후 수산화물 침전으로 크롬을 제거하는 2단계 공정이 필요하며, 이 방법으로 얻어지는 슬러지는 재활용이 어려운 것이 보통이다. 따라서 크롬계 폐수로부터 크롬을 리사이클링하는데는 다른 방법이 필요한데 크롬금속이나 크롬계화합물을 제조하는 일본전공(주)는 크롬 폐수로부터 크롬을 회수하여 크롬산소다를 만들어 크롬염류 생산공정의 중간원료로 투입하는 공정을 개발하였다. 즉 크롬계 폐수로부터 6가 크롬을 흡착 제거하는 이온교환탑(ND minipack로 칭함)을 개발하여 도금업체에 빌려주고, 흡착 포화된 이온교환탑을 회수하여 크롬탈착과 이온교환수지의 재생처리를 하여 다시 도금업체에 설치하고 있다.

5. 도금슬러지중 유효금속의 회수기술

도금슬러지 및 산업폐기물 중에 혼입되어 있는 금속 가운데 아연과 카드뮴을 회수하기 위한 방법을 습식과 건식으로 나누어 살펴보면 다음과 같다.

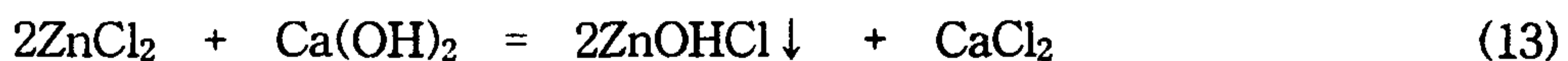
5-1. 황산처리법

대표적인 습식처리법의 하나로써 우선 도금슬러지 혹은 폐기물을 황산으로 용해시키면 $ZnSO_4/CdSO_4$ 의 혼합용액이 생성된다. 이때 일부 납성분이 함유되어 있는 경우 $PbSO_4$ 의 불용성 화합물이 되어 침전.제거시킬 수 있는

장점이 있다. 혼합용액에 아연분말을 가하면 이온화경향 차이에 의해서 아연 분말이 용해되면서 카드뮴 금속이 석출된다. 이로부터 석출된 카드뮴 금속을 분리한 후 아연 용해액을 전기분해시키면 음극표면에 아연금속이 석출되어 아연/카드뮴을 분리회수할 수 있다.

5-2. 염화취발법에 의한 회수

아연, 카드뮴, 동등을 Chlorination 시킴으로써 비점이 낮은 염화물로 전환하는 방법으로써, 도금스러지 혹은 금속함유 폐기물을 염화칼슘과 혼합하여 Pellet화 한 다음 1250℃ 정도의 고온에서 연소하면 아연, 카드뮴, 동의 염화물이 생성되어 휘발하게 된다. 폐가스와 함께 휘발된 아연, 카드뮴, 동의 염화물은 물을 사용하여 흡수함으로써 폐가스와 분리시킨다. 이러한 방법으로 얻은 금속수용액에 철분말을 가하여 Cementation 시키면 금속동을 회수할 수 있으며, 동을 제거한 용액을 산화하여 용액중의 철을 3가철로 전환한 다음 pH 4로 조정함으로써 수산화철로 침전.제거한다. 여기서 얻은 수산화철은 순도가 좋으므로 조립하여 제철원료등으로 재사용할 수 있다. 동과 철분을 제거한 용액에 Ca(OH)₂ 를 가해 pH 7로 조절하면 하이드록시 염화아연이 침전된다. 이 침전을 일단 제거한 다음 다시 pH 10근처까지 올리면 순도가 낮은 수산화아연이 침전되는데 이 수산화아연은 폐가스 흡수공정으로 되돌려 진다.



(아연은 하이드록시 염화아연으로 회수한다.)



(이때의 수산화아연은 순도가 낮으며 폐가스 흡수공정으로 되돌려 진다.)

아연이 제거된 용액에는 카드뮴만이 남게 되며 이 용액에 Sodium Sulfide 를 가하면 CdS 침전이 생겨 카드뮴 제조원료로 재사용한다.



카드뮴을 제거한 여액은 10 - 11 % 의 염화칼슘 용액이므로 폐열을 이용하여 농축한 후 Pellet 조립공정에 되돌려 사용한다. 한편, 염화취발법에서 크롬이나 니켈은 취발하지 않으며 Pellet 중에 그대로 남게 되기 때문에 이들 금속을 회수하고자 하는 경우에는 별도의 처리공정을 필요로 한다.

제 2 절 국내의 경우

현재 국내에서는 19개 도금협동단지에서 200여개의 업체가 도금작업을 하고 있고, 이들 외에 전국각지에 약 300여개 독립업체가 환경부의 관리하에 조업중에 있는 것으로 알려져 있다. 이들 도금업체로부터 발생하는 도금폐수는 연간 약 200만톤에 달하고 또한 이의 처리에 의해 생성되는 도금스러지는 연간 25,000톤 정도가 발생하는 것으로 추정되고 있다. 그러나 국내 여전에서는 금속원소별 분리가 이루어지지 않고 처리목적에 리사이클링 개념이 없어 도금스러지 전량을 매립처리하고 있다.

도금폐수중에는 Ni, Cu, Zn, Cr 등의 유효금속이 다량 함유되어 있어 자원으로로서의 가치가 크며, 더욱이 이들 도금폐수로부터 발생하는 도금스러지는 유해폐기물로 분류되어 환경부 산하 화성산업소에서만 매립이 가능한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 국내 협동단지에서 발생하는 도금폐수를 대상으로 각 금속별 분리/회수를 위한 리사이클링기술을 개발함으로써 유효자원 재활용과 함께 도금폐수의 무해화 처리를 달성하고자 한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구개발내용

실험에 사용된 도금스러지는 국내 시화 및 안산지구의 도금업체에서 배출되는 스러지를 채취하여 사용하였으며 이들 도금스러지에 대한 수분함량 및 각 금속원소들의 성분함량은 제2절 결과 및 검토에서 자세히 설명하기로 한다. 한편 도금스러지로부터 아연, 구리, 크롬 및 니켈과 같은 유효금속을 분리하기 위해 염산, 질산 그리고 황산등의 무기산을 사용하여 침출실험을 행하였다.

무기산에 의한 도금스러지의 침출실험시 실험장치는 항온조내에 반응용기(300ml 둥근플라스크)를 장치하고 온도조절은 Water Bath(Hakke사)를 사용하여 일정온도로 유지시켜 주었다. 실험방법은 반응용기내에 소정농도의 산용액을 넣어 일정온도로 조절한 후 도금스러지를 일정량 첨가하여 반응을 시작하였다. 그리고 침출반응 시작후 일정시간 간격으로 침출광액을 채취하여 고액분리한 다음 용액중 유효금속(Zn, Ni, Cr, Cu) 등을 Atomic Absorption Spectrophotometry와 ICP를 사용하여 분석하였다.

제 2 절 결과 및 검토

1. 도금스러지의 배출현황 및 성분조사

국내에서 발생하는 도금스러지의 배출현황을 조사하기 위하여 1차로 시화·안산지구의 몇군데 도금협동단지를 방문하여 스러지의 배출량과 함께 도금스러지를 채취하여 성분함량을 조사하였다. 표 1은 각 도금협동단지내의 도금

표 1. 도금협동단지의 스투지 발생량 및 현황.

도금단지	가동업체	발생량	비 고
A	8개	스러지 480톤/년	스러지 혼합
B	7개	스러지 800톤/년 도금폐수 10만톤/년	처리비 107,000원/톤
C	13개	스러지 850톤/년 도금폐수 6만톤/년	처리비 107,000원/톤
D	40개	스러지 960톤/년 도금폐수 8만톤/년	

업체 및 도금스러지 발생량을 나타낸 것으로 도금스러지의 발생량을 보면 A 단지의 경우 연간 480톤 정도이고 이외에 단지는 연간 800톤에서 960톤 정도로 시화·안산지구 4개 단지의 경우만 보더라도 연간 3,000톤 이상의 스투지가 배출되고 있어 전국적으로는 상당량의 도금스러지가 배출되고 있음을 알 수 있으며, 이들 도금스러지의 위탁처리비용은 톤당 100,000원 정도에 달하고 있다.

한편 국내의 경우는 외국처럼 시안계, 크롬계 및 증금속계등으로 분리되어 배출되는 것이 아니라 이들이 모두 혼재되어 배출되고 있는데 표 2는 위의 단지에서 채취한 도금스러지중 각 금속성분의 함량과 수분함량을 나타낸 것이다. 이 표에서 보면 살펴보면 A단지의 경우는 각 금속성분중 특히 Ni과 Cr이 각각 7.86 wt.% 및 11.5 wt.% 정도로 다량 함유되어 있고 Zn는 2.35 wt.% 정도가 함유되어 있으며 B단지는 A단지와 마찬가지로 Ni이 8 wt.% 그리고 Cr이 14.3 wt.% 정도 그리고 Zn가 3 wt.% 정도 함유되어 있으나, C단지는 A 및 B단지와는 달리 Ni과 Cr은 2~3 wt.% 정도로 낮게 함유되어 있고 Fe와 Al이 각각 10.3 wt.% 및 4.52 wt.% 정도로 많이 함유되어 있다.

표 2. 각 도금스러지중 금속원소의 성분함량.

(wt.%)

성분 시료	Fe	Ni	Cu	Zn	Cr	Al	Si
A	2.48	7.86	7.61	2.35	11.5	2.10	2.45
B	1.19	8.00	3.83	3.00	14.3	2.49	0.40
C	10.3	2.96	2.19	0.90	2.08	4.52	1.11
D	6.00	10.8	17.2	0.85	0.46	0.23	0.64
성분 시료	Na	Sn	Ca	P	CN ⁻	S	수분함량 (%)
A	2.00	0.72	1.88	4.04	0.059	2.4	78.5
B	1.17	0.89	4.97	1.36	0.12	5.4	72.9
C	1,39	0.43	9.79	3.33	0.036	1.9	76.1
D	4.51	0.036	4.07	5.03	0.042	1.1	75.4

그리고 D단지의 경우는 Cu가 17.2 wt.%로 가장 많이 함유되어 있고 다음으로 Ni이 10.8 wt.% 정도 그리고 Fe가 6 wt.% 정도 함유되어 있다. 이상에서 보면 대체로 A 및 B단지의 도금스러지 중에는 Ni과 Cr이 다량 함유되어 있는 것이 특징이고 C 및 D단지 도금스러지에는 단지별로 Fe, Ni 및 Cu가 다량 함유되어 있고 Zn는 1 wt.% 이하 정도로 함유량이 낮게 나타나고 있는 등 여러 종류의 금속성분이 서로 혼재되어 있어 앞에서 말한 바와 같이 국내의 도금스러지는 금속성분별로 분리되어 배출되지 않고 있음을 알 수 있다. 또 수분함량을 보면 B단지가 약 72.9%로 가장 낮고 A단지는 78.5% 정도로 가장 높게 나타나고 있으며 C 및 D단지는 75에서 76%정도로 대부분의 도금

스리지중에는 70% 이상의 높은 수분함유량을 보이고 있음을 알 수 있다.

2. 도금스리지의 침출실험

도금스리지로부터 유효금속을 분리·회수하기 위한 침출실험에 사용한 스리지는 앞의 항에서 설명한 시화·안산지구의 A단지에서 채취한 시료를 주로 사용하였다.

2-1. 산종류의 영향

도금스리지로부터 유효금속의 침출에 미치는 산종류의 영향을 조사하기 위하여 황산, 염산, 질산 등을 사용하여 실험하였으며 그 결과를 Fig. 1에서 Fig. 4에 나타내었다. 이때 실험은 산농도를 0.5M로 고정하고 온도는 30℃ 그리고 광액농도는 50g/L로 하여 300rpm의 속도로 교반시켜 주었다. 먼저 니켈의 경우를 살펴보면 Fig. 1에서 보는 바와 같이 침출액으로 황산을 사용할 경우 3시간 반응후 침출율이 86% 정도로 가장 높게 나타나고 있으며 그 다음으로 염산이 80% 정도이고 질산의 경우는 73% 정도로 침출율이 가장 낮게 나타나고 있다. 한편 시간에 따른 니켈의 침출반응은 반응초기에 시간이 경과함에 따라 급속히 증가하다가 1시간 경과후에는 반응이 다소 완만하게 진행되고 3시간 정도 경과하면 산종류에 관계없이 반응이 거의 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 구리의 경우를 나타낸 것으로 이 경우에도 침출율은 니켈과 마찬가지로 황산을 사용했을 때가 81%정도로 가장 높게 나타나고 있으며 그 다음으로 염산과 질산 순으로 침출율이 낮아지고 있으며, 질산의 경우 3시간 반응후 침출율은 60% 정도에 그치고 있다. 유효금속중 크롬의 경우는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 황산의 경우가 침출율이 76% 정도로 가장 높게 나타나고 있으며 이때에도 염산, 질산순으로 침출율이 낮아지고 있다. 또 아연의 경우(Fig. 4)는 다른 금속원소와는 달리 침출액으로 황산을 사용한

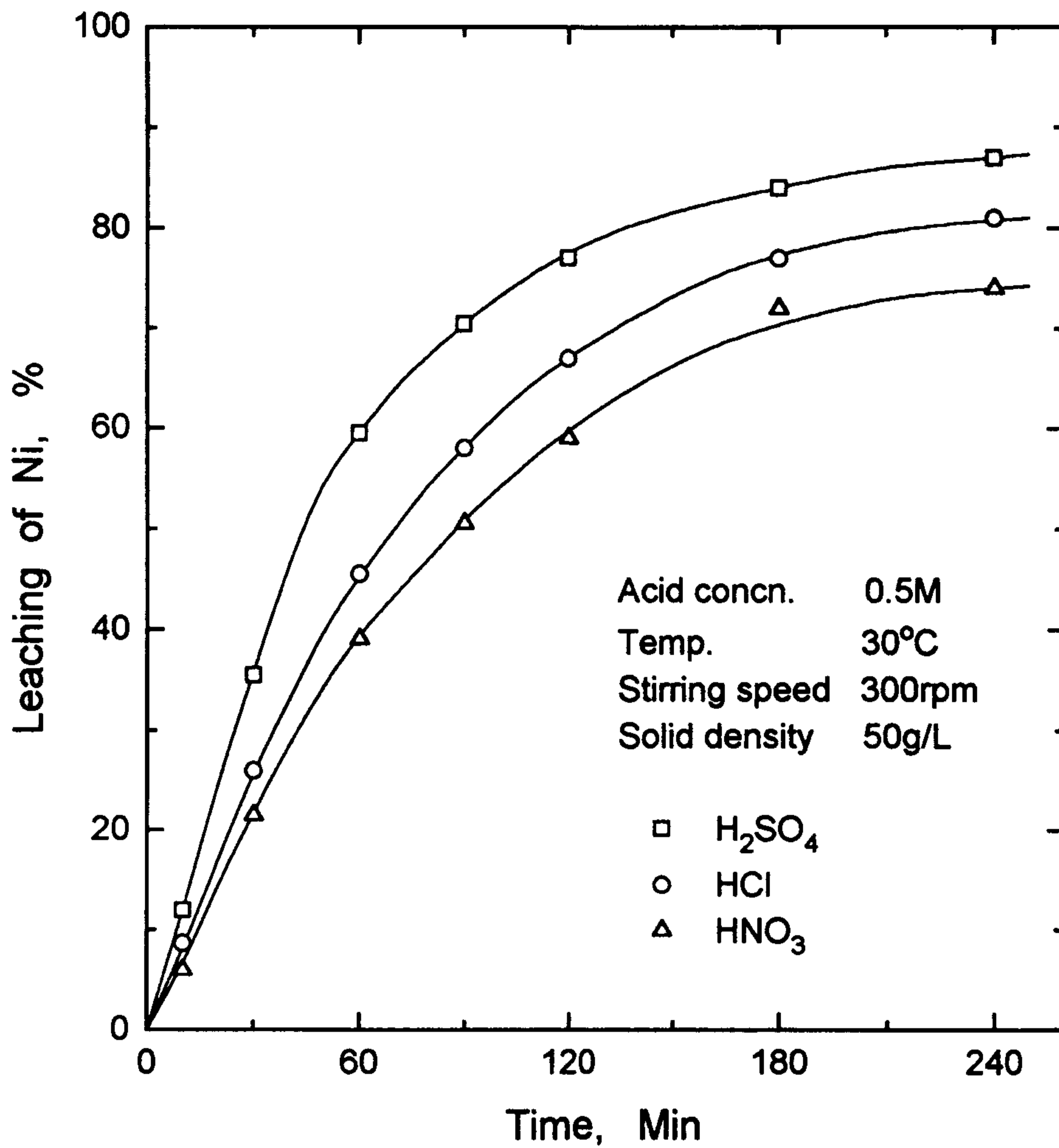


Fig. 1 Effect of kinds of acid on the leaching of nickel from electroplating sludge.

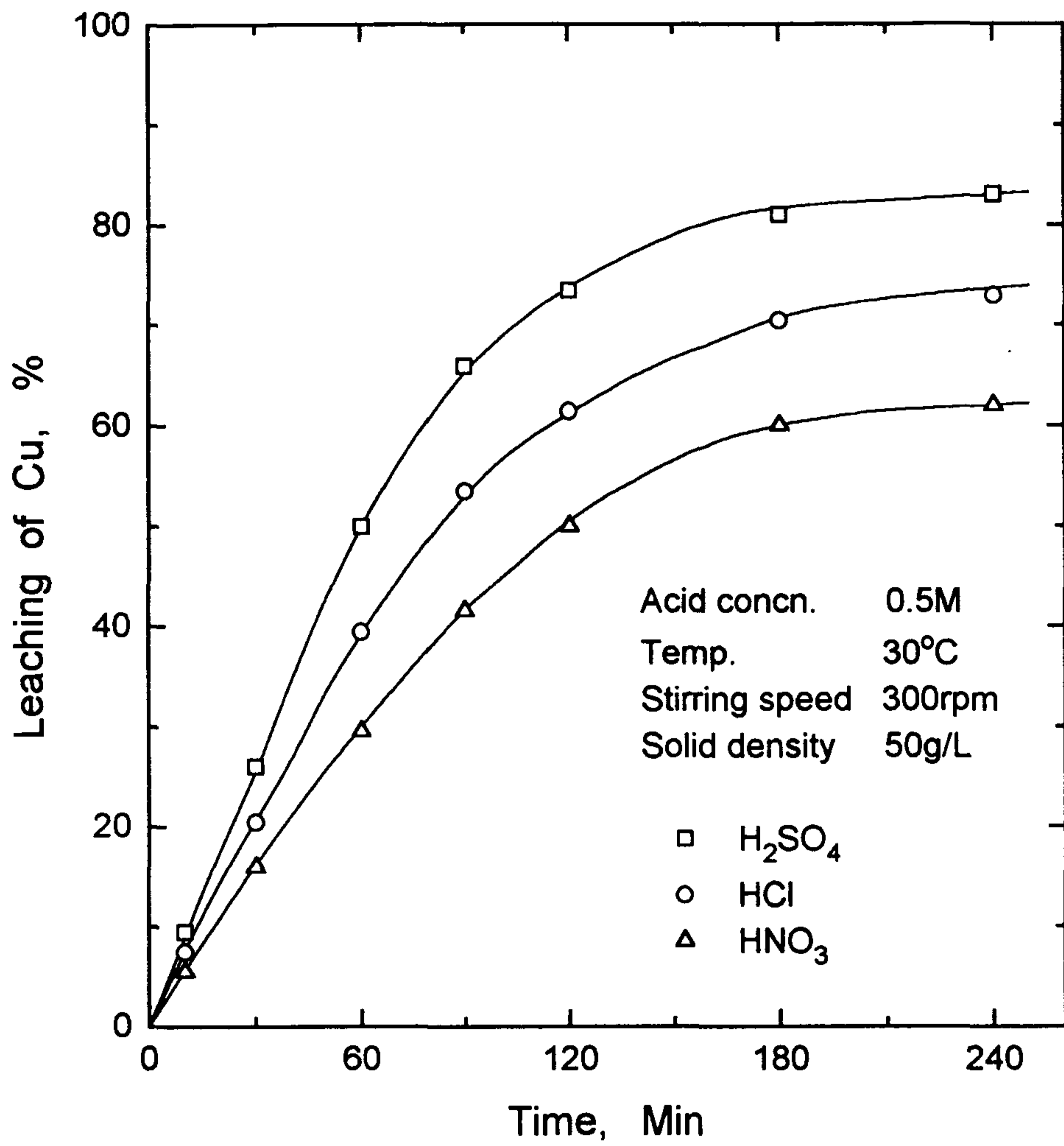


Fig. 2 Effect of kinds of acid on the leaching of copper from electroplating sludge.

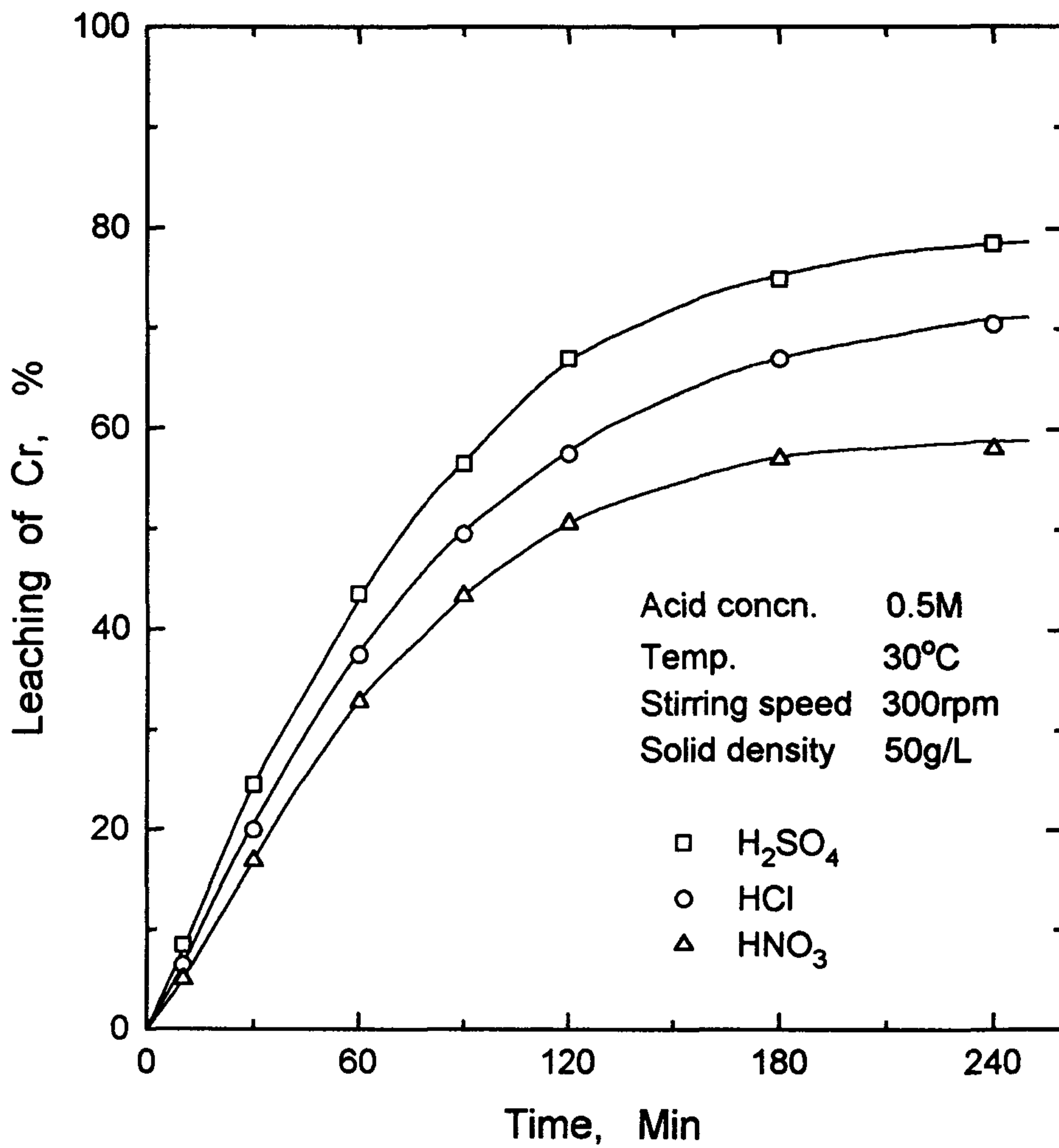


Fig. 3 Effect of kinds of acid on the leaching of chromium from electroplating sludge.

경우에는 침출속도 및 침출율이 상당히 높게 나타나고 있는데 3시간 반응후 침출율은 95% 정도에 달하는 것으로 나타나고 있으며 침출액으로 염산 및 질산을 사용한 경우는 80% 및 70% 정도로 니켈의 경우와 비슷하게 나타나고 있다.

이상의 결과에서 살펴보면 침출액으로 산용액을 사용하여 도금스러지로부터 유효금속(니켈, 구리, 크롬, 아연) 등을 침출할 경우 침출효과는 금속원소에 관계없이 황산이 가장 양호하게 나타났으며 그 다음으로 염산과 질산순으로 침출율이 낮아지고 있다. 또 침출반응도 금속원소에 관계없이 반응초기 1시간까지는 반응속도가 급격히 증가하고 있으며 그 후 반응이 완만하게 진행되다가 3시간 경부터 반응이 평형에 도달하고 있어 반응시간은 3시간 정도로 하는 것이 효과적인 것으로 사려된다.

2-2. 산농도의 영향

Fig. 5는 침출액으로 황산을 사용할 경우 황산농도에 따른 각 금속원소의 침출율을 나타낸 것으로 이때 반응온도는 30℃, 광액농도는 50g/L 그리고 교반속도는 300rpm으로하여 3시간 반응시켰다. 이 그림에서 보면 각 금속의 침출율은 대체로 황산농도가 증가함에 따라 증가하고 있는데 황산농도 0.5M까지는 황산농도의 증가에 따라 침출율이 급격히 증가하다가 그 이상의 농도에서는 침출율의 증가가 상당히 완만해지고 있음을 알 수 있다. 즉 아연의 경우 황산농도 0.1M에서는 침출율이 75% 정도이나 농도가 0.5M로 증가하면 95% 정도로 급격히 증가하고 있는 반면, 이후에는 황산농도가 1.0M로 증가하여도 침출율은 99% 정도로 침출율의 증가폭이 황산농도의 증가에 비해 낮게 나타나고 있다. 그리고 이러한 현상은 다른 금속의 경우에도 동일하게 나타나고 있는데 특히 크롬의 경우 황산농도가 0.1M일 경우에는 침출율이 30% 정도에 그치고 있으나 황산농도가 0.5M 정도로 높아지면 침출율이 매우 급격하게 증가하여 73% 정도에 달하고 있고 이후에는 황산농도가 증가하여도 침출율의

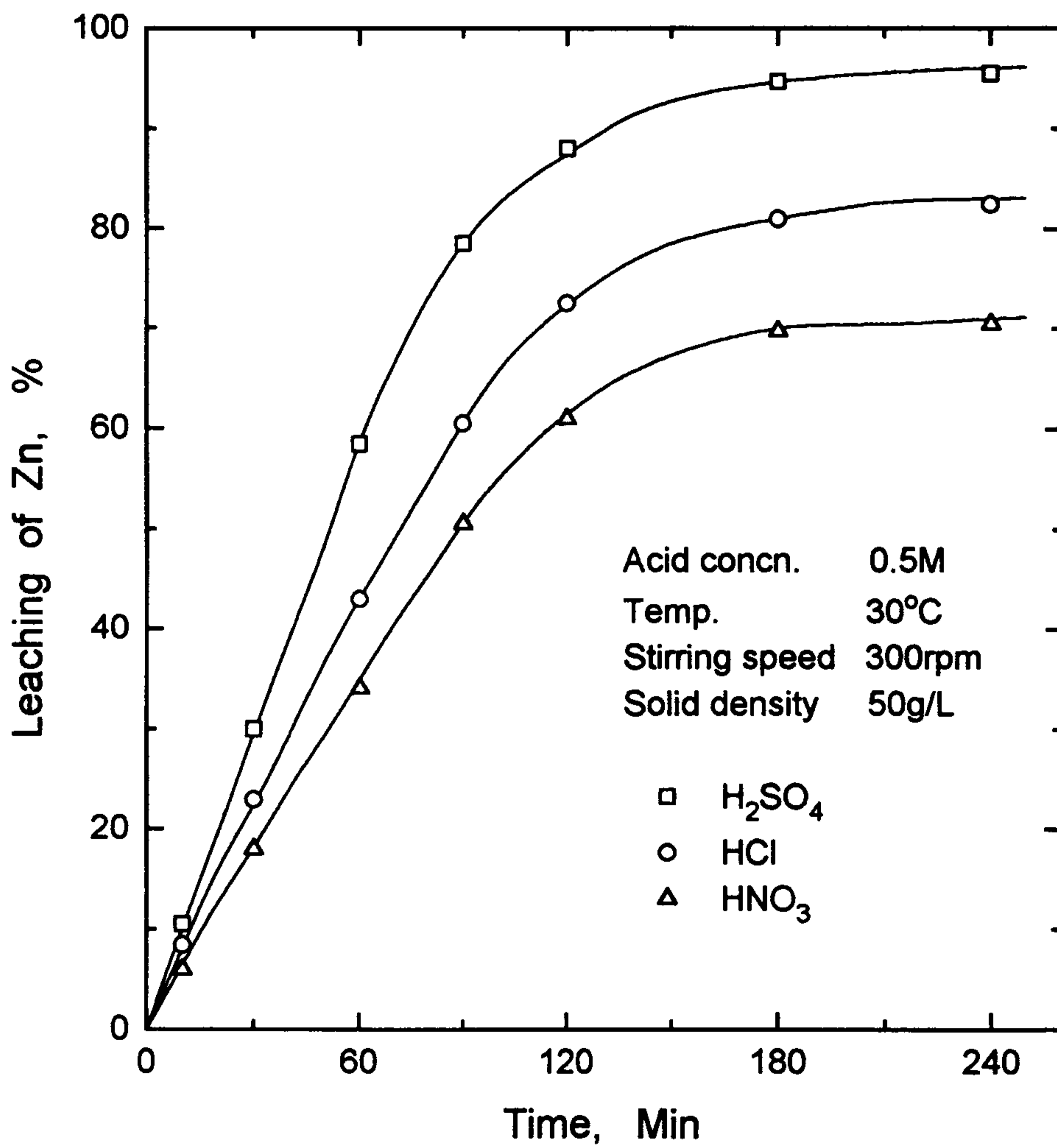


Fig. 4 Effect of kinds of acid on the leaching of zinc from electroplating sludge.

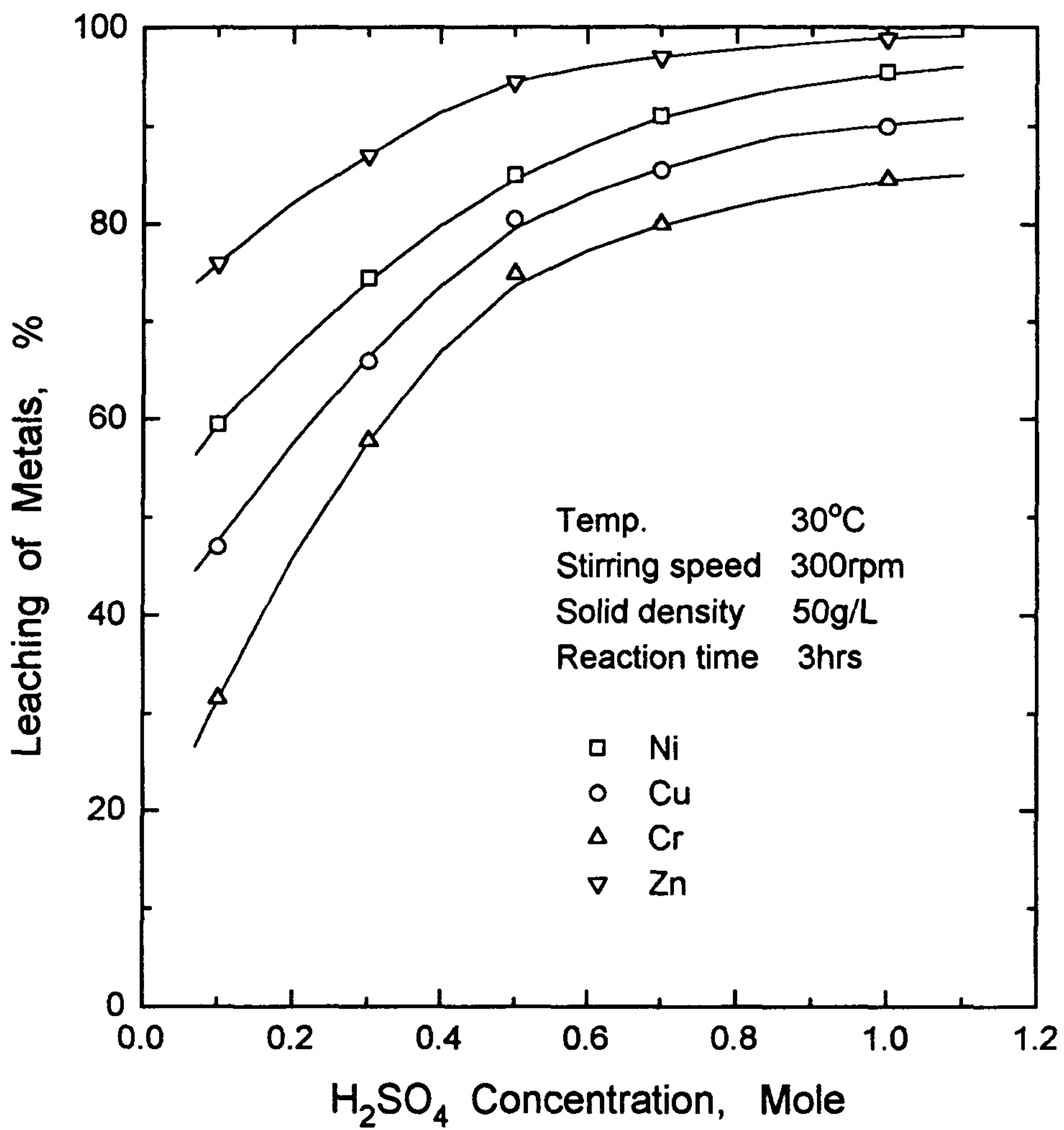


Fig. 5 Effect of H₂SO₄ concentration on the leaching of metals from electroplating sludge.

증가는 완만하여 황산농도 1.0M에서 침출율은 83% 정도에 그치고 있다. 한편 침출액으로 황산을 사용할 경우 각 유효금속의 침출효과는 아연이 황산농도에 관계없이 제일 높게 나타나고 그 다음으로 니켈과 구리 그리고 크롬순으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 보면 침출액으로 황산을 사용할 경우 농도는 0.5M정도가 가장 효과적이고 이때 침출율은 아연은 95% 정도, 니켈과 구리는 85% 및 81% 그리고 크롬은 75% 정도에 달하고 있다.

2-3. 교반속도의 영향

도금스러지로부터 각 유효금속의 침출시 교반속도의 영향을 조사하기 위하여 침출액으로 0.5M 황산을 사용하여 30℃에서 광액농도 50g/L로 실험하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보면 교반속도 300rpm 이하에서는 교반속도의 증가에 따라 각 금속들의 침출율이 급격히 증가하고 있으나 300rpm 이상에서는 침출율의 증가가 상당히 완만해지고 있으며 침출율이 낮은 금속일수록 이러한 현상이 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 즉 아연의 경우 교반속도가 100rpm 일 때 침출율은 78% 정도이나 교반속도가 300rpm으로 증가하면 침출율도 95% 정도로 상당히 증가하는 반면 교반속도 500rpm에서는 침출율은 98% 정도로 300rpm 이상에서는 교반속도의 증가에 따른 침출율의 증가폭이 매우 낮게 나타나고 있다. 또 니켈과 구리도 교반속도 100rpm의 경우 침출율이 각각 62% 및 53% 정도에서 교반속도가 300rpm으로 증가하면 85%와 81% 정도로 침출율이 현저히 증가하고 있으나 교반속도가 500rpm으로 더욱 증가할 경우에는 니켈과 구리의 침출율은 88% 및 82% 정도에 그치고 있다. 한편 크롬의 경우는 이러한 현상이 더욱 뚜렷하여 교반속도 100rpm에서 침출율은 39% 정도이나 교반속도가 300rpm으로 증가하면 침출율이 75% 정도로 급격히 증가하는 반면 교반속도 500rpm에서는 침출율은 80%정도로 침출율의 증가는 5%에 그치고 있다.

이상의 결과에서 보면 도금스러지로부터 황산용액을 사용하여 니켈, 구리,

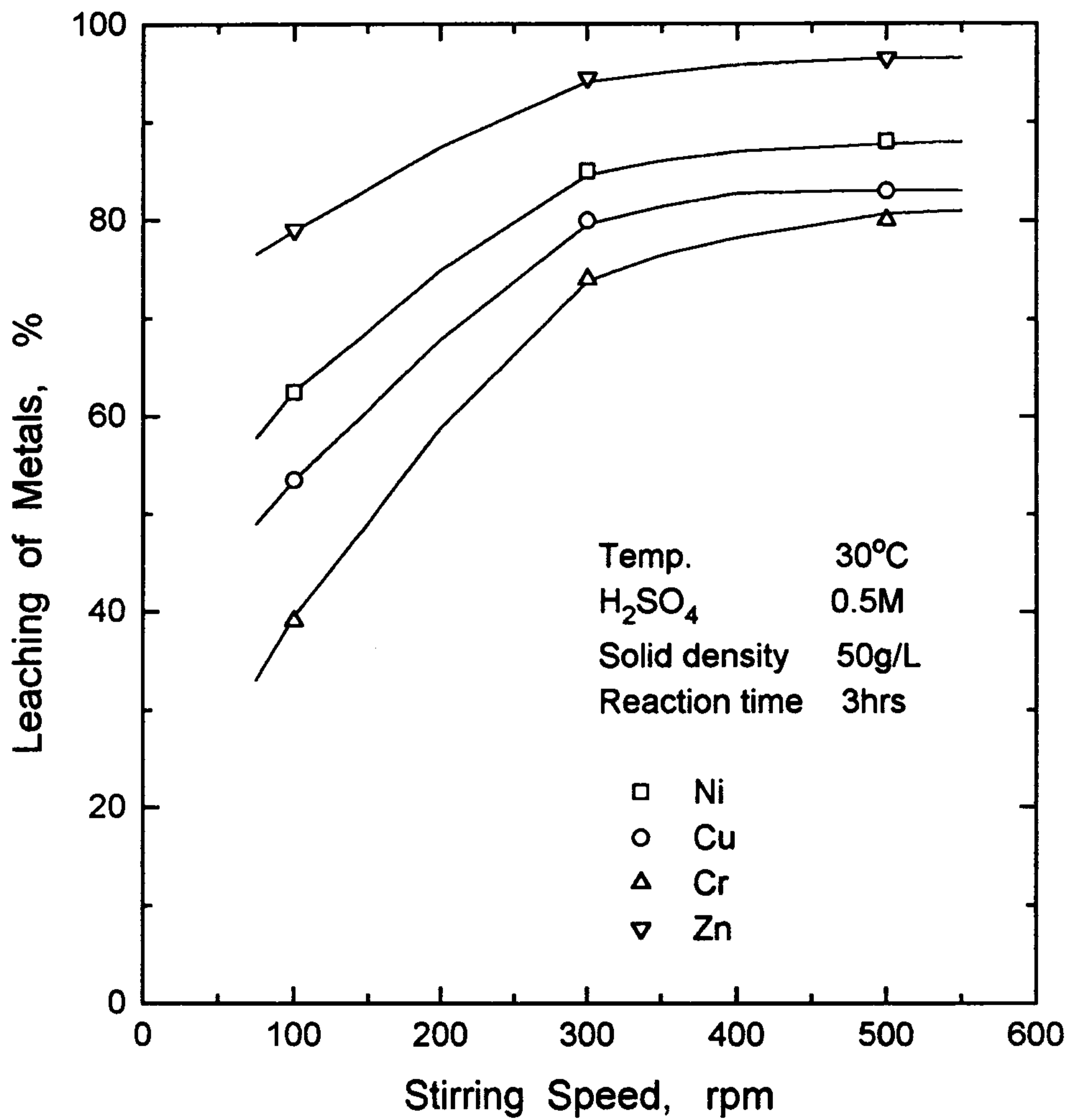


Fig. 6 Effect of stirring speed on the leaching of metals from electroplating sludge.

크롬 및 아연 등을 분리 침출할 경우 교반속도는 300rpm 정도로 하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

2-4. 광액농도의 영향

Fig. 7은 0.5M 황산용액에 의해 도금스러지를 침출할 경우 각 유효금속의 침출율에 미치는 광액농도의 영향을 조사한 결과로써 조건은 온도 30℃에서 교반속도를 300rpm으로 하여 실험하였다. 이 그림에서 보면 대체로 금속의 침출율은 광액농도가 증가함에 따라 점진적으로 감소하다가 광액농도가 70g/L 이상으로 높을 경우에는 침출율이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 또 침출율이 낮은 금속일수록 광액농도의 증가에 따른 침출율의 감소가 현저히 나타나고 있다. 이를 자세히 살펴보면 아연의 경우 광액농도가 10g/L 일 때 침출율이 98% 정도이고 광액농도가 50g/L로 증가하여도 침출율은 95% 정도로 높게 나타나고 있으나 광액농도가 100g/L로 증가하면 침출율은 82% 정도로 감소하고 있다. 한편 니켈의 경우는 광액농도 10g/L에서 침출율은 93% 정도이나 광액농도가 50g/L로 증가하게 되면 침출율은 85% 정도로 약 8% 가까이 감소하고 있으며 광액농도가 100g/L로 매우 높을 경우에는 침출율은 65% 정도까지 감소하고 있다. 그리고 구리의 경우도 광액농도 10g/L에서 침출율은 91% 정도를 보이고 있고 광액농도가 50g/L 정도로 증가하면 침출율은 81%로 약 10% 정도가 감소하고 있으며 광액농도가 100g/L로 높으면 침출율은 52%로 상당히 감소하고 있다. 마지막으로 크롬은 광액농도의 증가에 따른 침출율의 감소가 더욱 현저히 나타나고 있는데 광액농도 10g/L의 경우에 침출율은 89% 정도이나 광액농도가 50g/L로 증가하면 75% 정도의 침출율을 보여 약 14%정도 침출율이 감소하고 있으며 광액농도가 100g/L로 높을 경우에는 침출율은 40% 정도로 매우 낮게 나타나고 있다.

이상의 결과에서 보면 도금스러지의 침출시 광액농도가 높을 경우에는 침출액중 유효금속의 침출량이 많아져 어느정도 농축효과는 있지만, 침출율이

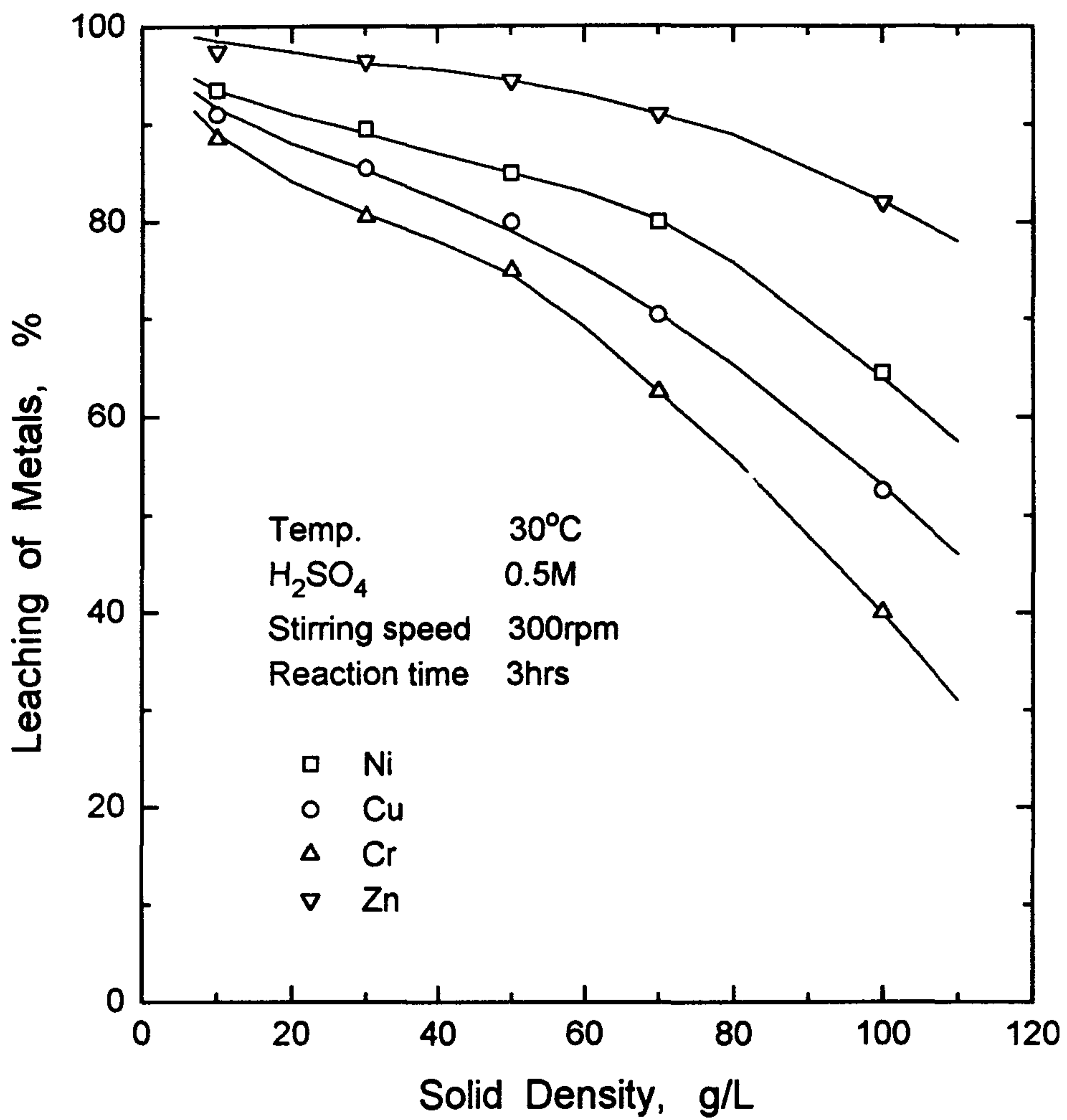


Fig. 7 Effect of solid density on the leaching of metals from electroplating sludge.

매우 낮게 나타나 도금스러지중에는 금속성분이 상당히 잔류하게 된다. 본 실험의 결과 광액농도 50g/L 이상에서는 광액농도의 증가에 따른 침출율의 감소가 현저하게 나타나고 있어 황산에 의한 도금스러지의 침출시 광액농도는 50g/L 정도로 유지하는 것이 효과적인 것으로 사려된다.

2-5. 온도의 영향

Fig. 8은 도금스러지의 침출시 각 금속의 침출율에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것으로 이 그림에서 보면 각 금속의 침출율은 온도증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉 온도가 15℃로 낮을 경우에는 각 금속의 침출율은 매우 저조하여 아연이 65%, 니켈과 구리가 각각 55% 및 50% 그리고 크롬은 37% 정도이나 온도가 30℃로 증가하면 침출율도 상당히 증가하여 아연이 95% 정도로 증가하고 니켈과 구리는 85% 및 81% 정도 그리고 크롬은 76% 정도로 증가하고 있다. 또 온도가 50℃일 경우에는 모든 금속의 침출율이 90% 이상을 보이고 있는데 아연, 니켈, 구리 및 크롬의 침출율이 각각 99%, 96%, 94% 및 90% 정도로 나타나고 있다. 따라서 황산용액에 의한 도금스러지의 침출효과를 양호하게 하기 위해서는 반응온도를 50℃ 정도로 유지하는 것이 바람직 함을 알 수 있다.

제 3 절 결 론

1. 국내에서 채취한 도금스러지중 A단지와 B단지의 경우는 각 금속성분중 특히 Ni과 Cr이 다량 함유되어 있고 Zn가 다소 함유되어 있으며, C단지는 Fe와 Al이 다량 함유되어 있다. 그리고 D단지의 경우는 Cu가 가장 많이 함유되어 있고 다음으로 Ni과 Fe가 함유되어 있는등 대부분의 도금스러지에는 여러 종류의 금속성분이 서로 혼재되어 있다. 또 수분함량은 대부분

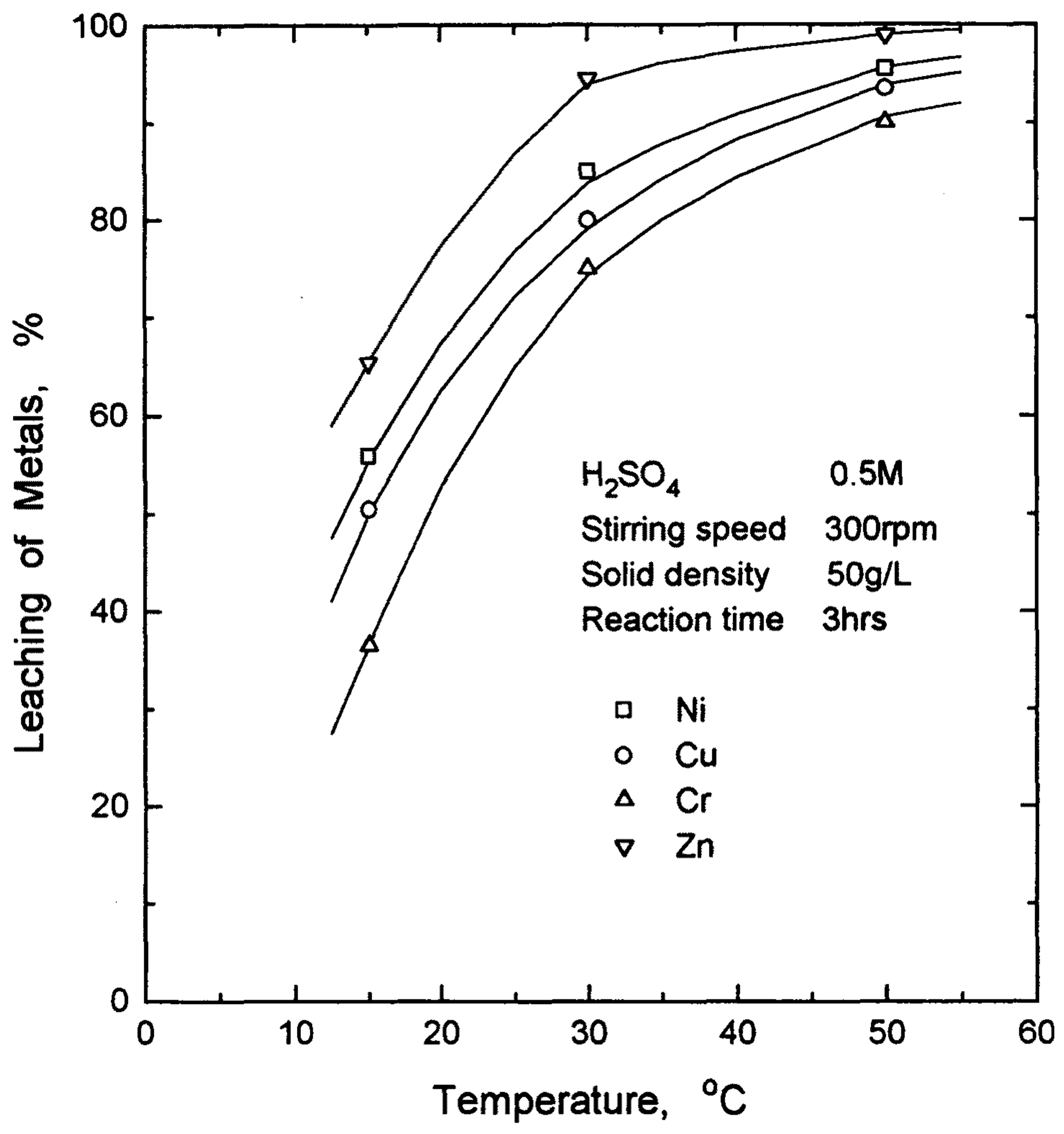


Fig. 8 Effect of temperature on the leaching of metals from electroplating sludge.

73%에서 76% 정도로 높은 수분 함유량을 보이고 있다.

2. 산용액을 사용하여 도금스러지로부터 유효금속(니켈, 구리, 크롬, 아연)등을 침출할 경우 침출효과는 금속원소에 관계없이 황산이 가장 양호하게 나타났으며 그 다음으로 염산과 질산순으로 침출율이 낮아지고 있다. 또 반응 초기 1시간 까지는 반응속도가 급격히 증가하다가 3시간 경부터 반응이 평형에 도달하고 있어 반응시간은 3시간 정도가 효과적이다.
3. 침출액으로 황산을 사용하여 도금스러지를 침출할 경우 황산농도는 0.5M로 하는 것이 효과적이고 이때 침출율은 아연은 95% 정도, 니켈과 구리는 85% 및 81% 그리고 크롬은 75% 정도에 달하고 있다.
4. 도금스러지로부터 각 유효금속의 침출시 교반속도 300rpm이하에서는 교반속도의 증가에 따라 각 금속들의 침출율이 급격히 증가하고 있으나 300rpm 이상에서는 침출율의 증가가 상당히 완만해지고 있다.
5. 도금스러지의 침출시 광액농도가 높을 경우에는 침출액중 유효금속의 침출량이 많아져 어느정도 농축효과는 있지만 침출율이 매우 낮게 나타나 도금스러지중 금속성분이 상당히 잔류하게 되므로 비효과적이다. 따라서 도금스러지의 광액농도는 50g/L 정도로 유지하는 것이 효과적이다.
6. 도금스러지의 침출시 각 유효금속의 침출율은 온도증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 대체로 온도가 50℃일 경우에는 모든 금속의 침출율이 90% 이상을 보이고 있어 도금스러지의 침출효과를 양호하게 하기 위해서는 반응온도를 50℃정도로 유지하는 것이 바람직 하다.

여 백

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구개발목표 달성도

1. 당해년도 연구개발목표 및 내용

국내 도금스러지의 현황 및 성상을 파악하고 단일계 스러지에 대한 금속 성분의 분리/농축기술을 개발한다.

- 관련기술자료 수집 및 검토
- 도금스러지의 발생현황 조사
- 처리대상 도금스러지(Cu, Ni, Zn, Cr 계)의 성상 및 함유원소분석
- 도금스러지중 주요성분의 분리/농축기술 개발

2. 연구개발목표의 달성도

국내 시화·안산지구의 몇 군데 도금단지를 방문하여 도금스러지 발생량 및 처리실태를 조사하였으며 도금스러지를 채취하여 유효금속의 성분함량을 분석하였다. 이와 함께 국내 도금스러지를 대상으로 산침출 실험을 수행하여 유효금속을 효과적으로 분리하기 위한 최적조건을 검토하였다.

제 2 절 대외기여도

- 도금스러지로부터 유효금속자원 회수를 위한 처리공정확립 및 무해화처리를 통한 처리비용 절감
- 저농도 금속계 폐기물의 자원화를 위한 기술수준제고
- 도금폐기물의 리사이클링을 통한 유효자원 재활용 및 관련산업의 경쟁력향상

여 백

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

도금스러지에는 니켈, 구리, 아연, 크롬 등의 유효금속이 다량 함유되어 있어 자원으로서의 가치가 크며, 더욱이 이들 금속을 함유한 도금스러지는 환경법상 유해폐기물로 분류되어 특별한 관리가 요구되며 환경부 산하 화성사업소에서만 매립이 가능한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 회수사용이 가능한 유효금속을 함유한 도금스러지임에도 불구하고 아직까지 이의 회수기술이 확립되지 않은 관계로 그대로 사장될수 밖에 없는 불합리성과 함께 오히려 중금속 함유 폐기물로 분류되어 후속처리에 상당한 곤란을 겪는 문제를 동시에 해결하기 위한 기술개발이 시급히 요청되고 있다.

따라서 본 연구를 통하여 국내 도금협동단지에서 발생하는 도금스러지를 대상으로 각 금속원소별 분리/회수를 위한 리사이클링기술을 개발함으로써 유효자원 재활용과 함께 도금스러지의 무해화 처리를 달성하고, 향후 실용화를 위한 기초data를 제공한다. 그리고 관련업체(국내도금협력업체)의 참여를 유도함으로써 응용 및 실용화를 위한 연구를 기획한다.

여 백

제 6 장 참고문헌

- 1) 산업계의 재활용 활성화 방안, 한국자원리사이클링학회, p. 298 (1993)
- 2) C.A. Beninati and W.J. McLay, Electrolytic Metal Recovery, Plating and Surface Finishing, Vol. 70, No. 3, p. 26 (1983)
- 3) P.S. Cartwright, An Update On Reverse Osmosis For Metal Finishing, Plating and Surface Finishing, Vol. 71, No. 4, p. 62 (1984)
- 4) C.S. Cahill, Electrolytic Metal Recovery, Product Finishing, Vol. 38, No. 4, p. 13 (1985)
- 5) D.K. Simpson, Hydrazine: A Powerful Metal Reductant, Metal Finishing, Vol. 83, No. 4, p. 57 (1985)
- 6) F.A. Steward and W.J. McLay, Waste Minimization Part III- Non-return Recovery Methods, Metal Finishing, Vol. 83, No. 10, p. 63 (1985)
- 7) M.J. Semmens, C.f. Kenfield and R. Qin, A Gas Membrane-Ion Exchange Process for Cyanide Recovery, Metal Finishing, Vol. 85, No. 11, p. 47 (1987)
- 8) D. Bailey, M. Chan and D. Billings, High-Mass-Transfer Electrolytic Recovery, Plating and Surface Finishing, Vol. 75, No. 4, p. 26 (1988)
- 9) M. Dejak, Ion Exchange + Electrowinning = Recovery at Hewlett Packard, Plating and Surface Finishing, Vol. 75, No. 4, p. 35 (1988)
- 10) C.A. Forbes and M.W. Wismer, Wastewater Treatment at Amerock, Plating and Surface Finishing, Vol. 75, No. 4, p. 60 (1988)

- 11) D.W. Folson, Electroplating Solution Reclamation Using Ion Exchange Resins, *Metal Finishing*, Vol. 87, No. 11, p. 59 (1989)
- 12) J.P. Wiaux and T. Nguyen, Recovered Value from Electroplating Industry Waste, *Metal Finishing*, Vol. 88, No. 6, p. 85 (1990)
- 13) J. Kovach, Reduce water Usage and Hazardous Wastes, *Metal Finishing*, Vol. 88, No. 11, p. 15 (1990)
- 14) H.P. Rajcevic, A Hydrometallurgical Process for The Treatment of Industrial Wastes, *Plating and Surface Finishing*, Vol. 77, No. 7, p. 22 (1990)
- 15) F.A. Steward and C.G. Ritzert, Waste Minimization and Recovery Technologies, *Metal Finishing*, Vol. 90, No. 1A, p. 786 (1992)

제 2 장

반응고 성형용 전신재 SiC/Al 합금 복합재료의 합금설계

Alloy design of thixoformable wrought SiC/Al alloy
composites

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 이재철 (금속연구부 선임연구원)

연 구 원 : 변지영 (금속연구부 선임연구원)

여 백

요약문

I. 제목 : 반응고 성형용 SiC/Al 합금 복합재료의 설계

II. 연구의 목적 및 중요성

SiC/Al 복합재료의 경우 제조시 Al과 SiC가 반응하여 복합재료의 계면에 Al_4C_3 와 Si을 생성시킬 수 있다. 이렇게 생성된 Al_4C_3 는 주위환경에 불안정하여 SiC/Al합금 복합재료의 내환경성 및 기계적 특성의 열화를 유발시킬 수 있으며, 이러한 이유로 Duralcan에서는 1988년경 부터 상업용 전신재 SiC/Al 복합재료의 생산을 중단하였다. 따라서 복합재료의 제조 및 성형시 계면반응을 가능한 한 억제하여야 한다.

본 연구에서는 계면생성물이 없는 전신재 복합재료의 제조조건 및 성형조건, 특히 성형시 필요한 공정변수를 기지금속내의 Si 조성과 성형온도의 함수로 예측하고자 한다. 기계적 강도와 연성이 우수한 다양한 전신재 SiC/Al 복합재료가 개발된다면 자동차, 항공기 및 기타 구조부품으로서의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 과제와 주요내용은 SiC_p/Al 합금 복합재료에서의 계면반응을 억제하기 위한 방법의 하나로서 적정량의 Si을 복합재료의 모재내에 첨가함으로써 계면반응을 방지하고자 하였다. 먼저 현재 상용으로 사용되고 있는 여러 전신재 Al합금을 이용한 전신재 SiC/Al 복합재료에서 평형 Si 조성을 계면반응이 가능한 전체 온도 구간에서 열역학적으로 계산하고 이 결과를 실험적으로

검증하였다. 또한 모재의 고상과 액상이 혼재한 반응고 구역에서 복합재료를 성형할 때 성형에 필요한 기초 공정변수를 Si의 양과 고상률의 함수로 계산하여 전신재 복합재료의 분말야금에 의한 성형 및 반응고성형에 대한 가능성을 제시하였다.

IV. 연구개발결과

- 현존하는 여러종류의 전신재 Al합금을 기지로 한 전신재 SiC/Al 합금 복합재료에서의 계면반응을 억제하기 위한 이론적 평형 Si 조성을 모재의 고상, 반응음 및 액상 영역의 온도구간에서 계산하였다. 평형 Si 조성은 일반적으로 온도가 높아짐에 따라 증가하지만, 온도의 증가에 따라 평형 Si 조성이 갑자기 증가하는 천이온도가 존재하였다. 이러한 천이온도는 기지합금의 종류에 따라 다소차이는 있지만 약 600℃ 부근으로 계산되었다.

- SiC/Al-Si, SiC/2014Al, SiC/5083Al 및 SiC/6061Al 합금 복합재료의 경우 평형 Si 조성은 모재가 고상으로 존재하는 경우 약 1 at.% 정도이며, 반응음 또는 액상으로 존재하는 경우에는 최저 약 5-6 at.% 정도로 계산되었다. 이와 같이 계산된 평형 Si 조성을 실험적으로 검증한 결과 이론적으로 계산한 값과 일반적으로 잘 일치하였다.

- 전신재 SiC/Al 합금 복합재료를 기지합금의 고액공존 구역에서 성형하기 위하여 필요한 반응고 성형조건을 Si 조성과 제조온도의 함수로 계산한 결과 복합재료의 기지합금내 2-3 at.%의 함유되었을 경우 600℃에서도 반응고 성형이 가능할 것으로 판단되었다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

치기년도에는 현존하는 다양한 전신재 Al합금을 모재로 한 SiC/Al 복합

재료를 분무성형법으로 제조하여 반응고 성형법을 이용하여 시편제조 및 시험하여 전신재복합재료의 성형성에 대한 연구를 하고자한다.

여 백

SUMMARY

One of the major issues in fabricating the Al alloy composites reinforced with SiC particulates is to avoid interfacial reaction products, i.e., Al_4C_3 and Si. The formation of such interfacial reaction products can be suppressed by the presence of adequate amount of Si within the matrix of the composite. Equilibrium Si contents required to prevent the interfacial reaction in various SiC_p /wrought Al composite were predicted both using theoretical calculations and experimental method. According to the results, equilibrium Si contents increased with increasing temperature ; When the composite is exposed at temperatures below the solidus of the matrix, less than 1 at.% of Si was found out to be enough for preventing the interfacial reaction. However, Si contents required to prevent the interfacial reaction was observed to increase substantially at temperatures near 600°C such that more than 5 at.% of Si was required to prohibit the interfacial reaction even at 620°C . Application of such results for designing the matrix alloy and selecting process parameters for the semi-solid forming was demonstrated.

여 백

목 차

제 1 장 서론	75
제 2 장 국내외의 기술개발 현황	77
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	83
제 1 절 평형 Si 조성의 이론적 계산	83
1. SiC _p /Al-Si 복합재료	84
2. SiC _p /2014Al 복합재료	86
3. SiC _p /5083Al 복합재료	87
4. SiC _p /6061Al 복합재료	89
제 2 절 실험	91
1. 복합재료 제조	91
2. Si 조성의 측정	91
제 3 절 결과 및 고찰	92
제 4 절 응용	98
제 5 절 결론	102
제 4 장 연구개발목표의 달성도 및 대외기여도	103
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	105
제 6 장 참고문헌	107
APPENDIX	109

여 백

제 1 장 서론

세라믹 입자를 강화재로 사용한 금속기지 복합재료의 우수한 탄성률 및 강도의 증가는 작용된 외부하중이 전단응력의 형태로 강화재의 계면을 통하여 강화재로 전달되는 현상에 기인 된다. 따라서 복합재료에서 나타나는 계면현상의 규명은 재료의 특성향상이라는 관점에서 중요할 뿐만 아니라 사용목적에 원하는 계면결합력을 얻기 위한 적절한 제조조건을 확립하기 위해서도 그 의미가 크다.

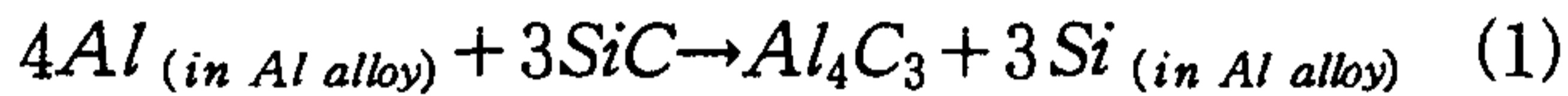
그러나 SiC/Al 복합재료의 경우 제조시 Al과 SiC가 반응하여 복합재료의 계면에서 Al_4C_3 와 Si을 생성시킬 수 있다. 이렇게 생성된 Al_4C_3 는 주위환경에 불안정하여 SiC/Al합금 복합재료의 내환경성 및 기계적 특성의 열화를 유발시킬 수 있으며, 이러한 이유로 Duralcan에서는 1988년경 부터 상업용 전신재 SiC/Al 복합재료의 생산을 중단하였다. 따라서 복합재료의 제조 및 성형시 계면반응을 가능한 한 억제하여야 한다.

본 연구에서는 계면생성물이 없는 전신재 복합재료의 제조조건 및 성형조건, 특히 성형시 필요한 공정변수를 기지금속내의 Si 조성, 성형온도 및 액상률의 함수로 제시하고자 한다.

여 백

제 2 장 국내외 기술 개발현황

SiC/Al 복합재료의 경우 제조시 Al과 SiC가 반응하여 Al_4C_3 와 Si을 생성시킬 수 있으며, 이 반응은 식(1)과 같이 표현된다. 그 예로서 컴포캐스팅 (compocasting)법으로 제조된 Duralcan SiC/6061 Al 복합재료에서 관찰한 Al_4C_3 와 Si 결정의 3차원적 형태를 그림 1에 나타내었다. 이렇게 생성된 Al_4C_3 는 주위환경에 불안정하여 SiC/Al합금 복합재료의 내환경성 및 기계적 특성의 열화를 유발시킬 수 있으며^{1),2)}, 이러한 이유로 Duralcan에서는 1988년경 부터 상업용 전신재 SiC/Al 복합재료의 생산을 중단하였다. 따라서 복합재료 제조시 알루미늄 합금 중의 알루미늄과 SiC가 반응하여 Al_4C_3 가 생성되는 것을 가능한 한 억제하여야 하며, 이런 이유로 SiC/Al합금 복합재료 제조시 계면반응의 억제방법에 대한 연구는 SiC/Al합금 복합재료 제조에 관련된 중요한 연구주제 중의 하나였다³⁾⁻¹¹⁾.



현재까지 제안된 계면반응의 억제책중 대표적인 것으로는 알루미늄 기지합금에 Si을 다량 첨가하는 방법이 알려져 있다⁹⁻¹¹⁾. 이 방법의 원리는 열역학에 기초한 것으로, 식(1)의 반응에 의한 Al_4C_3 의 생성을 억제하기 위해 복합재료내에 평형농도 이상의 Si을 첨가시키는 것이다. 즉 복합재료의 기지금속내에 Si을 첨가시킴으로써 Al의 활동도를 낮게하고, Si의 활동도를 높게함으로써 식(1)의 정반응을 방지 또는 억제할 수 있다. 이 방법은 SiC/Al합금 복합재료 제조공정중 그 방법의 단순성 때문에 대부분의 상용 SiC/Al합금 복합재료 제조시 적용되고 있는 컴포캐스팅에 채용되고 있다. 컴포캐스팅은 용융된 알루미늄 합금을 650-700°C에서 기계적으로 교반하면서 SiC 입자를 합

금 용체중에 투입하여 균일혼합한 후 응고시켜 복합재료를 제조하는 것을 특징으로 하고있다. 그러나 제조과정중 계면반응을 억제하기 위해 기지금속으로 사용되는 합금종은 9-10% 정도의 Si을 함유한 주조용 Al-Si 합금계이며, 따라서 제조된 SiC/Al복합재료 또한 주조용에 한정되는 단점이 있다. 표 1은 현재 Duralcan에서 제조하여 다이캐스팅용으로 시판되고 있는 여러가지 SiC/Al 복합재료의 화학조성이며, 그림 2는 Duralcan® F3D.20S 주조용 복합재료(20 vol.% SiCp/A380 Al)의 대표적 금속조직으로서 기지조직내에 다량의 수지상 Al-Si공정이 존재하고 있음을 알 수 있다.

그러나 모재내에 Si 조성이 기본적으로 낮은 전신재 복합재료, 예를 들어 모재가 2000, 5000, 6000 계열인 Al합금을 사용한 전신재 SiC/Al 합금 복합재료를 컴포캐스팅으로 제조한다면 모재내의 낮은 Si 함량 때문에 제조과정중 계면반응을 억제시키기가 쉽지않다. 그러면 SiC/Al 합금 복합재료 제조시 현존하는 다양한 종류의 전신재 Al합금을 기지금속으로 사용하면서 이들 합금이 지닌 우수한 연성과 기계적 강도 등의 제반특성을 크게 변화시키지 않은 상태로 복합재료를 제조할 수는 없는것일까 하는 의문이 제기된다. 여기에 대한 답은 식(1)로 주어지는 계면반응이 기지금속내의 Si 조성 뿐만 아니라 온도와 유지시간에 의해서도 영향을 받는다는 것을 고려한다면 적당한 제조조건 및 성형조건 과 복합재료의 합금설계를 통하여 유해한 계면생성물이 없는 전신재 SiC/Al 합금 복합재료를 생산하는 것도 가능할 수 있다.

금속기지 복합재료의 제조법으로는 컴포캐스팅 외에도 용탕단조(squeeze casting), 분말가압소결법(PM hot pressing), 분무성형법(spray forming) 등이 알려져 있다. 그런데 저자¹²⁾등은 전신재 복합재료를 제조할때 컴포캐스팅 등과 같은 용해주조법에 의한 제조방법이 계면반응을 억제하는 측면에서 효과적이지 못한 제조공정으로 보고한바 있으며, 반면에 분무성형법은 계면반응이 없는 건전한 복합재료의 제조기술로 적합한 공정임을 이론적,실험적 검증

을 통하여 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 분무성형된 복합재료를 반응고 성형법을 통하여 계면반응이 없는 부품으로 성형하기 위하여 필요한 공정변수 특히 기지금속내의 Si 조성의 예측 및 성형에 필요한 공정변수의 확립에 연구의 초점을 두고자한다.

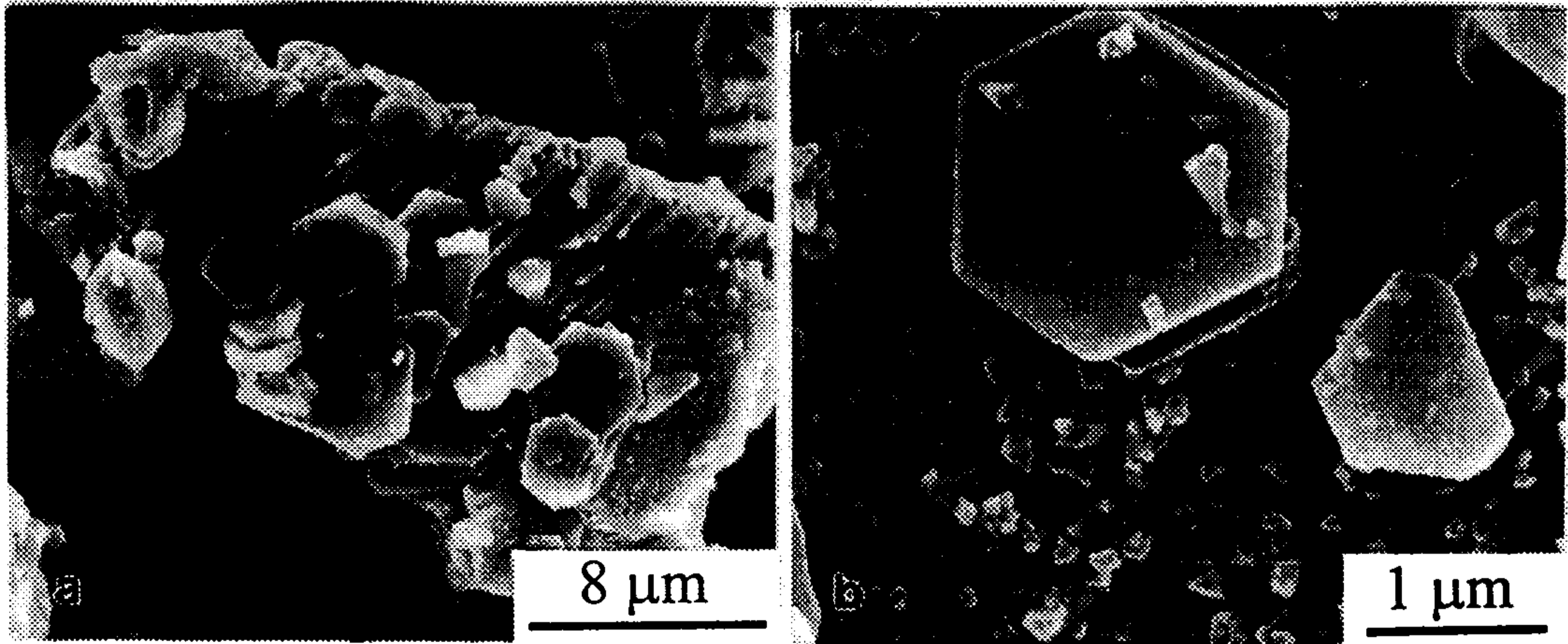


Fig.1 Micrographs showing the interfacial reaction products on the surface of the SiC particles, which was extracted from (a) Duralcan SiC_p/6061 Al composite and (b) Magnified view of the SiC surface showing the presence of Al₄C₃ and Si.

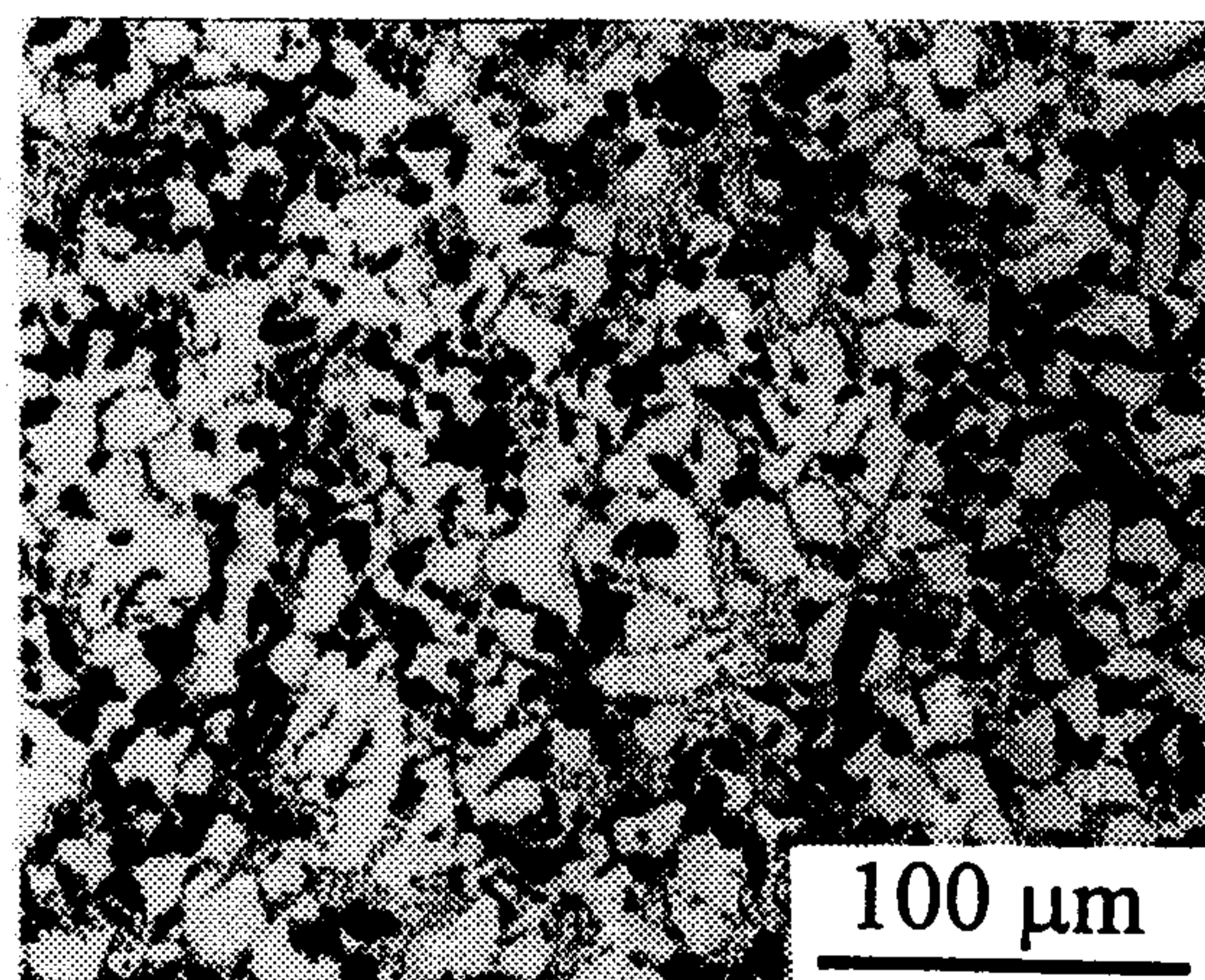


Fig.2 Microstructure of the Duralcan[®] F3D.20S composite showing a typical cast structure having a significant amount of dendritic Al-Si eutectic and various intermetallic compounds.

Table 1 Chemical composition of various Duralcan composites

Product*	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Ti	Zn	Al	Cast Temp	Remark
F3D.xxS	9.5- 10.5	0.8- 1.2	3.0- 3.5	0.5- 0.8	0.3- 0.5	1.0- 1.5	0.2 max	0.03 max	Rem	675-732 °C	A380
F3K.xxS	9.5- 10.5	0.2- max	2.8- 3.2	-	0.8- 1.2	1.0- 1.5	0.2 max	-	Rem	675-732 °C	A339
F3N.xxS	9.5- 10.5	0.8- 1.2	0.2- max	0.5- 0.8	0.5- 0.7	-	0.2 max	0.03 max	Rem	675-732 °C	A360
F3S.xxS	8.5- 9.5	0.2- max	0.2- max	-	0.45- 0.65	-	0.2 max	-	Rem	675-732 °C	A359

* Duralcan[®] F3D.xxS, for example, is general purpose die-casting composite, where F indicates Foundary, 3D corresponds to the matrix alloy similar to that in Remark, and xxS denotes xx vol.% of SiC particles.

반응고 성형시 기지금속인 Al 합금내에 몇% 정도의 Si이 함유되면 Al_4C_3 가 생성되지 않을까 하는 문제에 대한 연구결과는 아직 보고되고 있지 않지만, 모재가 액상으로 존재할 경우 계면반응을 방지하기 위하여 필요한 Si의 양은 실험을 통해 어느 정도 제시되어 있다⁹⁻¹¹⁾. 그러나 연구자들이 고려한 계가 상용재료가 아닌 SiC_p /pure Al 이었고, 그 결과 또한 그림 3에 나타난 것과 같이 저자에 따라 많은 편차를 보이고 있을뿐만 아니라, 실험으로 관찰된 결과와 이론적인 결과 사이에도 상당한 차이를 나타내고 있다. 이것은 대부분의 이론적 연구가 단지 Si의 활동도의 변화만을 고려했을뿐 복합재료계내의 Al에 대한 활동도의 변화는 고려하지 않았기 때문이었다. 더욱이 기존 연구에서는 단지 모재가 액상상태로 존재할 때 일어나는 반응만 고려했을 뿐 고상이나 반응고 상태에서 일어나는 반응은 고려하지 않았기 때문에 분말소결이나 반응고 성형에 이용되는 온도구역 즉 기지합금의 고상과 액상이 공존하는 영역에서 일어나는 계면현상을 예측하기에 어려운 점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 전신재 SiC_p/Al 합금 복합재료에서의 계면반응을 억제하기 위한 평형 Si 조성을 계면반응이 가능한 전체 온도 구간에서 열역학적으로 계산하고 이 결과를 실험적으로 검증함으로써 열역학계산을 이용한 이론적 분석법의 타당성과 편의성을 제시하고자 한다. 또한 모재의 고상과 액상이 혼재한 반응고 구역에서 복합재료를 성형할 때 성형에 필요한 기초 공정변수를 Si의 양과 고상률의 함수로 계산하여 전신재 복합재료의 분말소결에 의한 성형 또는 반응고성형에 대한 가능성을 제안하고자한다.

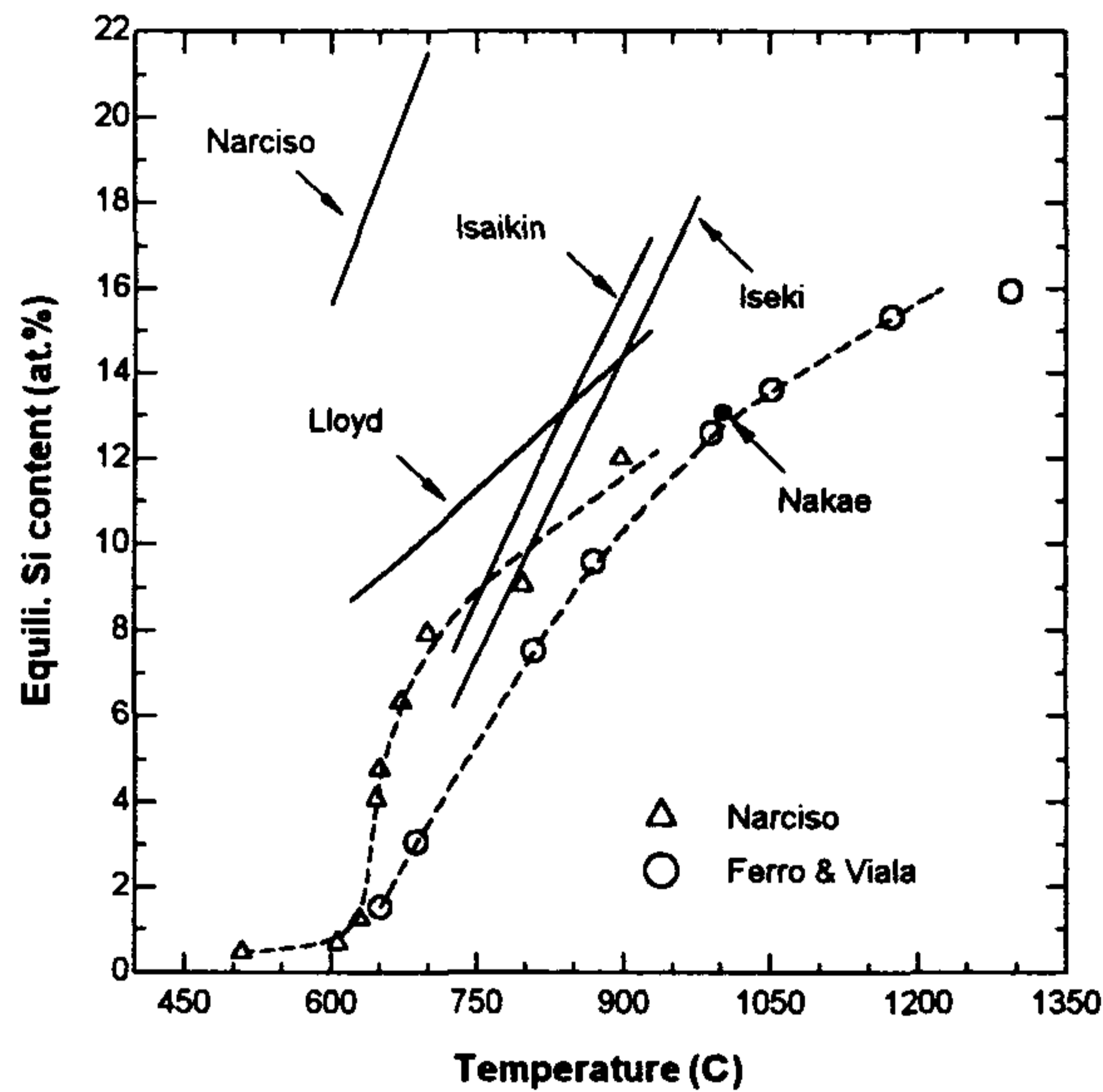


Fig.3 Variations in the equilibrium Si contents in the $\text{SiC}/\text{Al-Si}$ composite determined as a function of the fabrication temperature. Solid lines and symbols indicated in the graphs are the equilibrium Si contents determined from the theory and experiments, respectively.

여 백

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 평형 Si 조성의 이론적 계산

전신재 SiC_p/Al 합금 복합재료 제조와 관련된 두가지 문제점은 첫 번째는 왜 주조공정으로는 계면반응 생성물이 없는 전신재 SiC_p/Al 합금 복합재료를 제조하기가 힘든가 하는 것이고, 두 번째는 어떻게 하면 계면반응을 억제하여 전신재 SiC_p/Al 합금 복합재료를 효과적으로 제조 및 성형할 수 있는가 하는 문제이다. 식 (1)을 고려할때 복합재료의 계면반응은 복합재료 기지 금속에 적정량의 Si를 첨가시키거나 복합재료의 제조가 낮은 온도에서 이루어 진다면 피할 수 있다. 그러면 계면반응을 억제하기 위해서 얼마나 많은 양의 Si이 필요하며, 또한 Si양이 정해졌다면 어떤 온도 구간에서 제조 또는 성형해야할까 하는 의문이 야기된다. 본 절에서는 이러한 의문점들에 대한 해결책으로서 열역학적 계산을 통하여 그 가능한 방법을 제안하여 보고자 하였다.

평형 Si 조성의 계산법은 복합재료의 기지합금이 액상으로 존재하느냐 고상으로 존재하느냐에 따라 조금 다르지만 기본적으로는 식(1)의 반응과 관련된 자유에너지 변화로부터 계산할 수 있다. 본 연구에서는 전신재 복합재료 제조시 고려되는 모든 온도 구간에서 Al_4C_3 의 생성을 억제하는데 필요한 Si의 평형조성을 Al과 Si의 활동도 변화 및 다른 화합물들의 생성자유에너지를 모두 고려하여 계산하였다. 그러나 본 절에서는 계산된 결과만을 수록하여 고찰하였으며, 상세한 계산 과정은 본 연구자들의 기 발표 논문¹³⁾⁻¹⁶⁾과 본 고의 Appendix에 예를 들어 설명되어있다. 평형 Si 조성의 계산은 네가지의 복합재료 합금계 즉, 순 알루미늄을 기지로 사용한 $\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 복합재료계와

상업용 알루미늄을 기지합금으로 한 $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$, $\text{SiC}_p/5083\text{Al}$, $\text{SiC}_p/6061\text{Al}$ 복합재료계에서 수행되었으며, 이들 기지 합금의 화학 조성을 표 2에 나타내었다.

Table 2 Chemical composition of various commercial Al alloys.

Alloy	Wt.% of alloying elements								
	Cu	Mg	Si	Mn	Fe	Cr	Ti	Mn	Al
2014 Al	4.50	0.50	0.94	0.02	0.07	0.01	0.03	0.77	Rem
5083 Al	0.06	4.40	0.06	0.03	0.01	0.10	0.02	0.50	Rem
6061 Al	0.30	1.00	0.63	0.03	0.19	0.20	0.01	0.02	Rem

1. $\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 복합재료¹³⁾⁻¹⁴⁾

$\text{SiC}_p/\text{Al-Si}$ 복합재료계에서의 평형 Si 조성을 계산하였다. 이와 같은 복합재료의 기지금속은 Al-Si-C 3원계 이지만 이 3 원계에서 Al과 Si의 활동도 값에 대한 자료가 고려되는 온도 범위(900°C 이하)에서 알려진 것이 없기 때문에 평형 Si 조성을 결정하기가 어렵게 된다. 그러므로 본 연구에서는 SiC로부터 분해되는 C이 Al과 Si의 활동도에 크게 영향을 주지 않는다는 가정하에 삼원계 대신 Al-Si 이원계에서의 Al과 Si의 활동도 자료를 이용하여 고상과 액상구역에서 평형 Si 조성을 계산하였다.

그림 4는 Al-Si 이원계 합금의 상태도에 그려진 이론적 평형 Si 조성을 나타낸다. 여기서 알 수 있듯이 평형 Si의 조성은 온도가 높아짐에 따라 서서히 증가하다가 어느 온도 이상에서는 이 조성이 갑자기 증가하는 천이(transition)가 일어난다. 이러한 천이는 Al-Si 공정 온도(577°C)와 순수한 Al의 융점(661°C) 사이의 어떤 온도에서(이 경우는 약 620°C) 일어나며, 따라서 천이 온도 이상의 온도에서 복합재료를 제조하거나 성형할 때 복합재료의 모재가 충분한 량

의 Si을 함유하고 있어야만 계면반응에 의한 Al_4C_3 의 형성을 억제할 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 사실은 만일 $750^{\circ}C$ 에서 복합재료를 제조할 경우 모재는 최소 8 at.%의 Si을 함유하여야 하는 반면, 천이온도이하의 온도 즉 고상상태의 모재를 이용하여 복합재료를 제조할 경우 1 at.%의 Si만으로도 계면반응을 억제할 수 있다는 것을 의미한다.

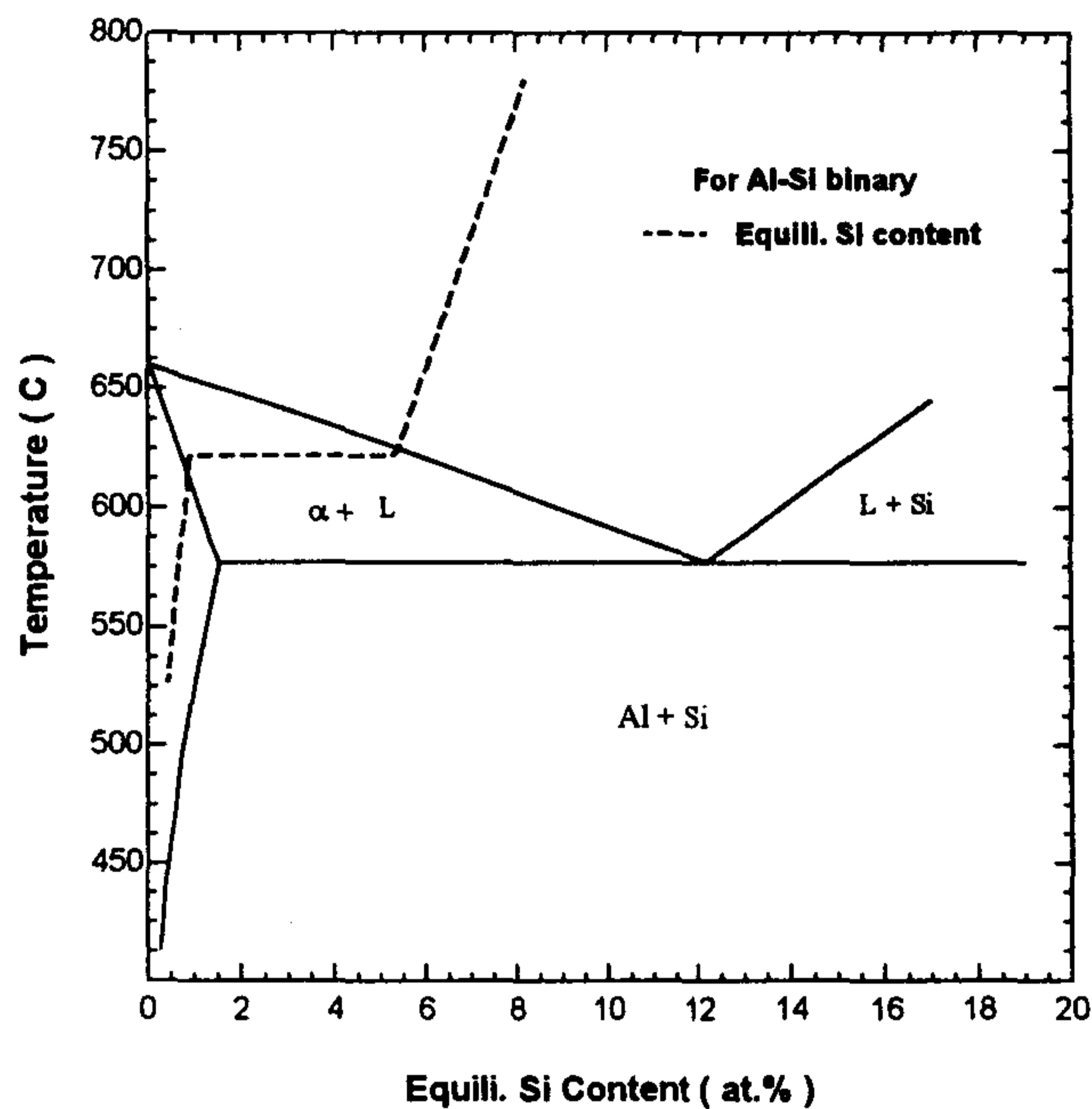


Fig.4 Calculated equilibrium Si content profile in the $SiC_p/Al-Si$ composite superposed with the Al-Si binary alloy phase diagram. Note a sudden increase in the equilibrium Si content near $620^{\circ}C$.

2. SiC_p/2014Al 복합재료¹⁵⁾⁻¹⁶⁾

표 2에 나타난 바와 같이 2014Al 합금은 여러 화학조성으로 구성되어 있으나 계산과정을 단순화하기 위하여 Al-4.5Cu-0.94Si(in wt.%) 3원계로 고려하였다. 비록 이러한 가정이 실제 2014Al 합금에서 일어나는 상평형 문제들 특히 저온에서 일어나는 석출상에 대한 정확한 예측을 어렵게하기만, 본 연구에서 다루고자하는 액상 및 (액상+고상)이 혼재된 반응고상에서 일어나는 상평형에 대한 예측은 2014Al 합금내의 미량 합금원소인 Mg, Mn, Zn, Fe 등에 큰영향을 받지 않기 때문에 계산에 사용된 가정은 타당하리라고 판단된다.

Al-4.5Cu-xSi 삼원계 상태를 구하기위한 깃스 자유에너지 계산은 Redlich-Kister-Muggianu 모델^{17),18)}을 이용하였다. 2014Al 합금은 상태도 상에서 Al조성이 높은 쪽에 위치하므로 이 모델을 사용하면 계의 열역학적 거동에 삼원계 상호작용이 무시되어도 된다는 가정은 타당하게된다. 따라서 계면반응에 관련된 깃스 자유에너지를 계산하기 위해서 Al-Cu, Al-Si, Cu-Si의 세 개의 이원계 상호작용 변수¹⁹⁾를 사용하여 먼저 Al-4.5Cu-xSi 상태를 계산하였다. 또한 Al-4.5Cu-xSi 합금에서의 Al과 Si의 활동도의 상대적 변화를 계산하여 SiC_p/Al-4.5Cu-0.94Si 합금 복합재료에서 Al₄C₃의 생성을 억제하기 위하여 필요한 평형 Si조성을 구하였다. 그림 5는 계산된 Al-4.5Cu-xSi 상태도에 그려진 이론적 평형 Si조성의 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 평형 Si조성의 변화 추이는 SiC_p/Al-Si 복합재료와 비슷하였지만, 전체적인 평형 Si조성은 SiC_p/Al-Si 복합재료의 경우 보다 다소 낮았으며 천이온도 역시 SiC_p/Al-Si 복합재료보다 약간 낮은 600℃ 부근에 존재하였고 그 변화 추이 또한 날카롭지 않은 특성이 있다. SiC_p/2014Al 합금 복합재료에서 천이온도가 불명확한 이유는 모재의 α상과 삼원계 액상 사이에 그려지는 타이라인(tie line)이 온도와 Si의 조성에 따라 변하기 때문이다.

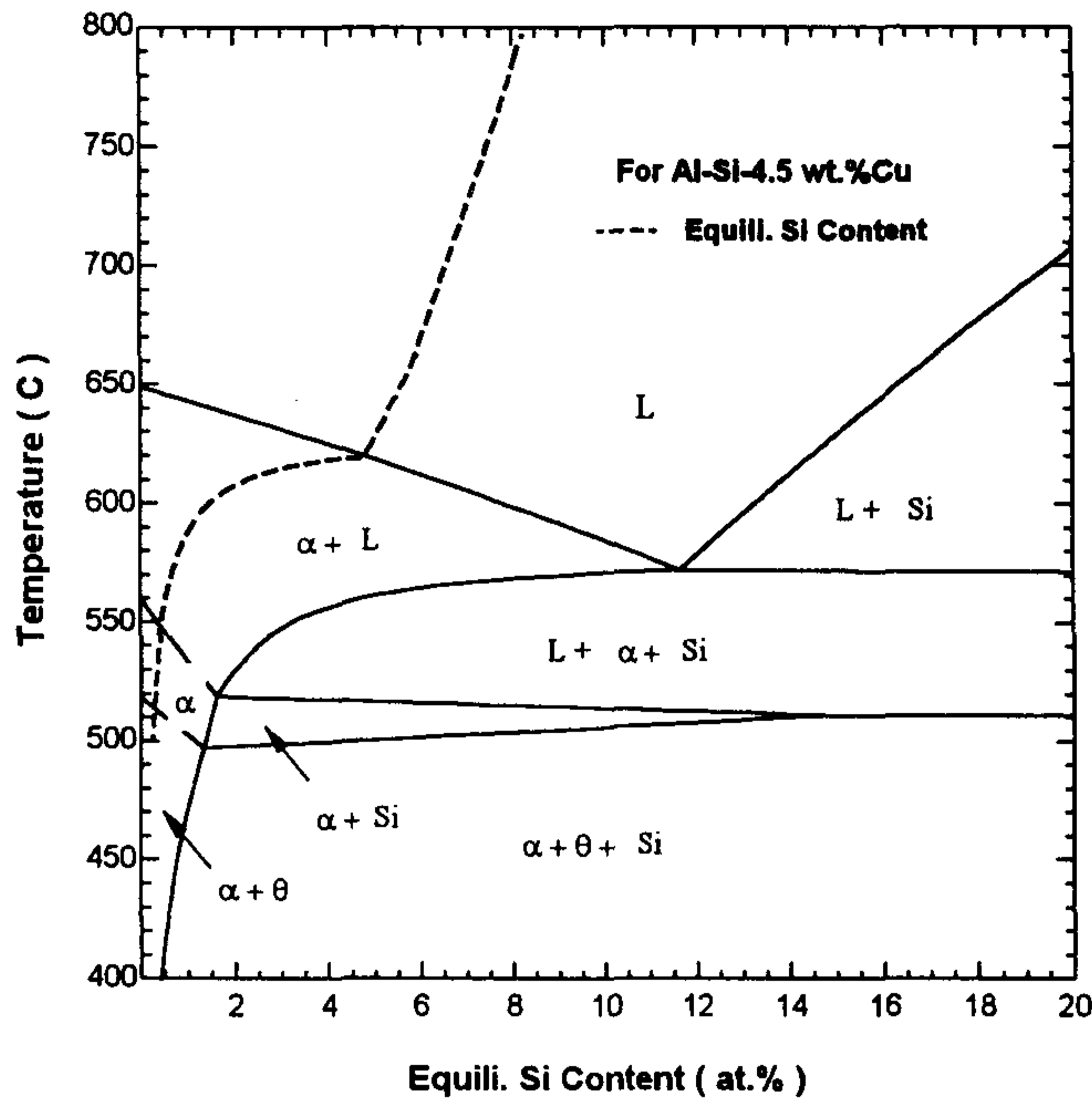


Fig.5 Calculated equilibrium Si content profiles in the SiC_p/2014Al composite superposed with the Al-4.5Cu-xSi alloy phase diagram. Note a sudden increase in the equilibrium Si content near 600°C.

3. SiC_p/5083Al 복합재료

5083Al 합금의 상태도 계산 및 SiC_p/5083Al 복합재료의 평형 Si 조성의 계산과정을 단순화하기 위하여 5083Al 합금을 Al-4.4Mg-0.06Si(in wt.%) 삼원계 합금으로 고려하였다. 2014Al 합금의 경우와 유사한 방법을 이용하여 Al-4.4Mg-xSi 삼원계 상태도를 계산하였으며, 또한 Al-4.4Mg-xSi 합금에서의 Al과 Si의 활동도의 상대적 변화를 계산하여 SiC_p/Al-4.4Mg-0.06Si 즉 SiC_p/5083Al 복합재료에서 Al₄C₃의 생성을 억제하기 위하여 필요한 평형 Si

조성을 구하였다. 그림 6은 계산된 Al-4.4Mg-xSi 상태도에 그려진 이론적 평형 Si조성의 변화를 나타내고 있다. SiC_p/5083Al 복합재료에서의 평형 Si조성의 변화 추이는 이미 계산되었던 SiC_p/Al-Si 복합재료나 SiC_p/2014Al 복합재료와는 달리 그 천이온도가 매우 낮은 580-590℃ 부근에 존재함을 알 수 있었다. 또한 모재가 고상으로 존재할 경우 평형 Si조성은 SiC_p/Al-Si과 SiC_p/2014Al 복합재료의 경우 1 at.% 이하이었지만, SiC_p/5083Al 복합재료의 경우 2 at.%이상의 Si이 필요한 것으로 계산되었다. 이것은 아마도 상태도상에서 보이는 ($\alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$)구역의 Mg_2Si 가 열역학적으로 안정된 상이기 때문에 첨가된 Si이 Mg_2Si 의 생성에 이용되어지기 때문이라고 생각되어 진다.

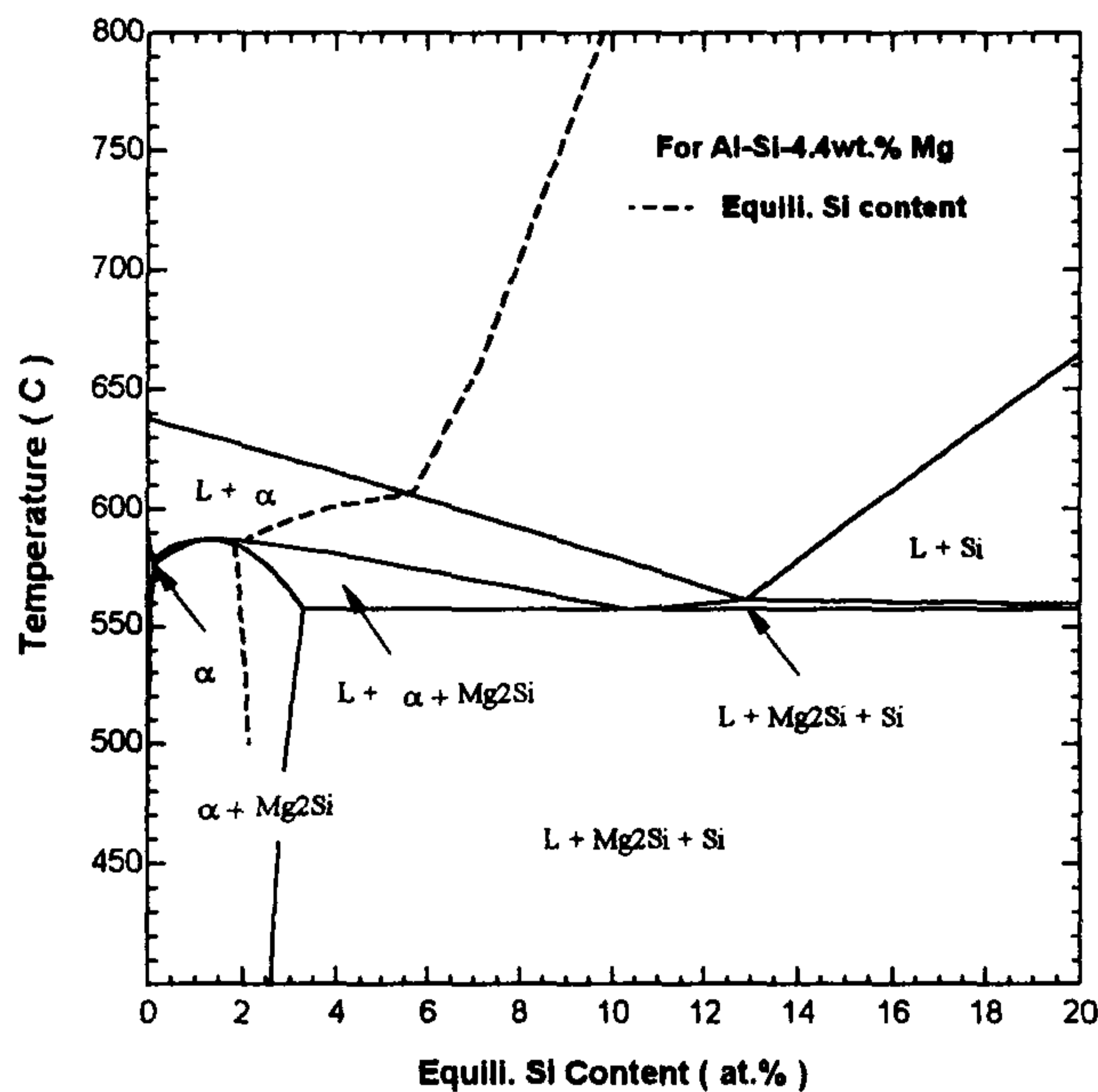


Fig.6 Calculated equilibrium Si content profiles in the SiC_p/5083 Al composite superposed with the Al-4.4Mg-xSi alloy phase. Note the presence of a transition temperature near 580℃.

4. SiC_p/6061Al 복합재료

6061Al 합금의 상태도 계산 및 SiC_p/6061Al 복합재료의 평형 Si 조성의 계산과정을 단순화하기 위하여 6061Al 합금을 Al-1.0Mg-0.63Si(in wt.%) 삼원계 합금으로 고려하였다. 2014Al 합금의 경우와 유사한 방법을 이용하여 Al-1.0Mg-xSi 삼원계 상태도를 계산하였으며, 또한 Al-1.0Mg-0.63Si 합금에서의 Al과 Si의 활동도의 상대적 변화를 계산하여 SiC_p/Al-1.0Mg-0.63Si 즉 SiC_p/6061Al 복합재료에서 Al₄C₃의 생성을 억제하기 위하여 필요한 평형 Si 조성을 구하였다. 그림 7은 계산된 Al-1.0Mg-xSi 상태도에 그려진 이론적 평형 Si조성의 변화를 나타내고 있다. SiC_p/6061Al 복합재료에서의 평형 Si조성의 변화 추이는 SiC_p/Al-Si 복합재료와 매우 유사한 형태로서 천이온도는 SiC_p/Al-Si 복합재료보다 다소 낮은 610°C 부근에서 명확하게 존재함을 알 수 있었다.

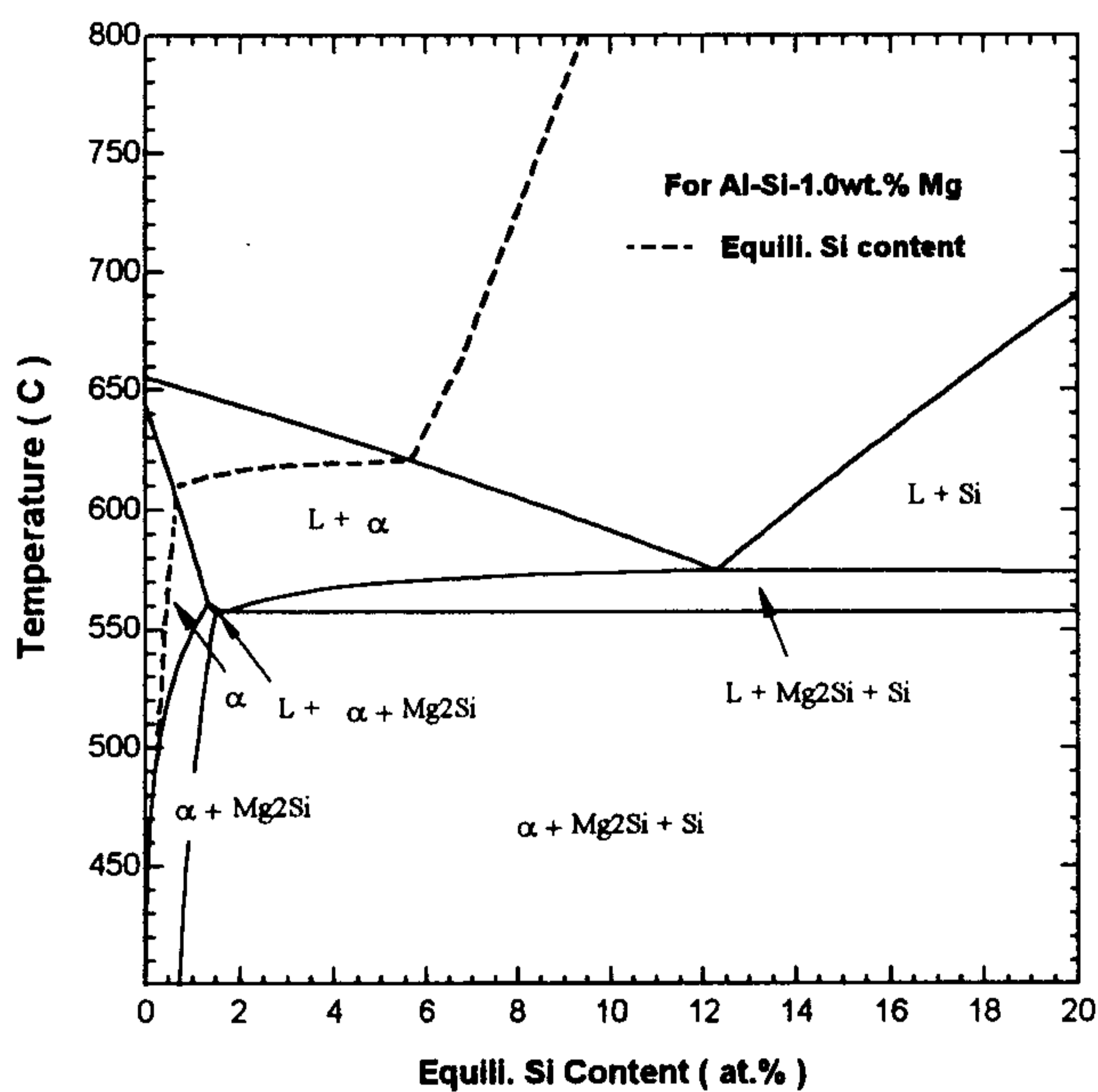


Fig.7 Calculated equilibrium Si content profiles in the $SiC_p/6061$ Al composite superposed with the Al-1.0Mg-xSi alloy phase diagram. Note the presence of the transition temperature near 610°C.

제 2 절 실험

1. 복합재료 제조

여러 복합재료 계에 대하여 이론적으로 계산된 평형 Si조성을 실험적으로 검증하기 위하여 2 가지 종류의 복합재료 시편을 제조하였다. 복합재료 시편은 순도 99.9 %의 Al과 2014Al 합금을 저항로에서 750℃로 용해시킨 후 평균입자크기 20 μm 의 SiC 분말에 가압 침투하여 제조하였다. 사용한 SiC 분말의 대부분은 조밀육방결정구조를 가진 α -SiC(6H)이었으나 일부 면심입방 결정구조를 가진 β -SiC(3C)가 약간 함유되어 있음을 XRD로 확인할 수 있었다. 연구에 사용된 SiC_p는 표면 코팅이나 표면 산화와 같은 전처리를 하지 않은 상태로 사용하였다. 가압 과정중 Al용탕의 침투를 용이하게 하기 위하여 SiC 분말은 금형과 함께 625℃로 예열하였으며, 용탕을 예열된 금형에 주입 한 후 유압 프레스를 사용하여 약 300 MPa의 압력으로 가압하였다. 시편제조시 SiC는 625℃ 이상의 고온에서 Al과 약 10-15초 동안 접촉하고 있으며, 이로 인하여 일어날 수 있는 계면반응을 최소화하기 위하여 가압이 끝난 후 즉시 수냉하였다.

2. Si 조성의 측정

SiC/Al 복합재료는 열처리 과정중 식(1)에 의한 계면반응의 결과로서 Al₄C₃와 함께 Si을 생성시키며, 생성된 Si의 양은 열처리 온도와 유지시간이 증가함에 따라 증가하고 그 결과로 모재의 액상선 온도가 낮아지게 된다. 이러한 사실은 액상선 온도를 측정함으로써 생성된 Si의 양을 정량화할 수 있다는 것을 의미하며, 이에 대한 실험적 기법으로서 시차열분석(DTA)을 이용하였다. 시차열분석기의 온도측정 시스템의 보정을 위하여 여러가지 다른 순금속의 융점에서 전위차를 기록하고, 이것을 다시 온도로 환산할 수 있도록

전위차-온도의 관계를 나타내는 실험적 보정식을 설정하여 정확한 온도측정에 이용하였다. 승온과정중 계면반응을 최소화하기 위하여 10℃/분의 승온속도를 사용하였으며, DTA로부터 측정된 액상선 온도는 상태도상의 아공정 Al-Si 이원계합금과 Al-4.5Cu-xSi 삼원계 합금의 액상선에 대하여 비선형 회기법으로부터 얻은 식(2)과 식(3)에 대입하여 Si의 양으로 변환하였다.

$$T_{m.p} = -0.004276 x^2 - 7.029x + 661 \quad (\text{Hypoeutectic Al-Si}) \quad (2)$$

$$T_{m.p} = -0.06134 x^2 - 5.932x + 646.9 \quad (\text{Hypoeutectic Al-Si-4.5Cu}) \quad (3)$$

여기서 $T_{m.p}$ 는 측정된 액상선 온도이고, x 는 Si의 조성이다.

제 3 절 결과 및 고찰

그림 8은 SiC_p/Al 복합재료의 조직이 열처리에 의하여 어떻게 변하는가를 보여주는 광학 사진으로서, 복합재료의 기조직은 그림 8(a)에 나타난 것과 같이 주조상태에서는 단상 α 로 존재하고 있지만 열처리후에는 수지상의 Al-Si 공정이 생성되어 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$ 복합재료의 경우에서도 유사하게 관찰되었으며, 이 Al-Si 공정의 양은 가열 온도와 유지시간이 증가함에 따라 증가되었다.

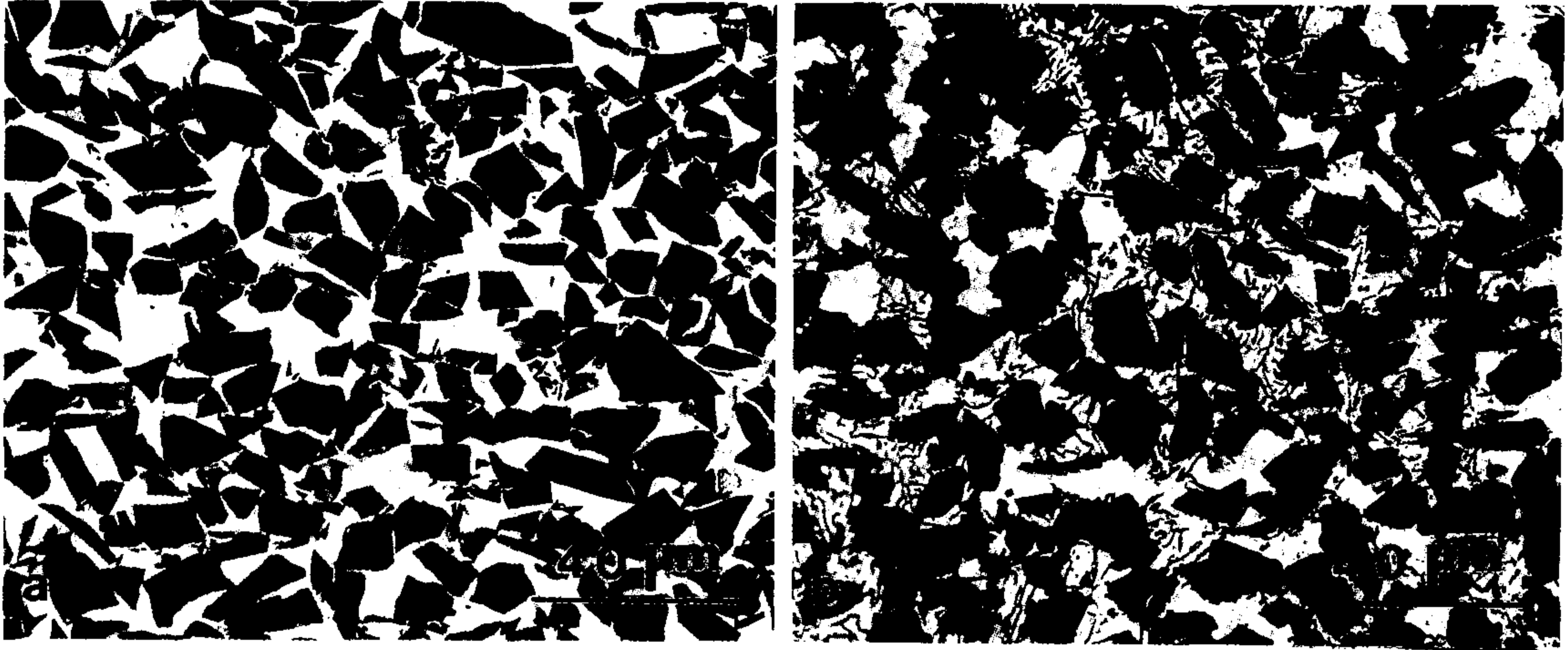


Fig. 8 Optical micrographs of the SiC_p/Al composite. (a) as-cast and (b) heat treated at 900°C for 1 hr

그림 9는 여러 열처리 조건으로 유지된 SiC_p/2014Al 복합재료로부터 얻은 XRD 결과로서, 계면반응 생성물의 양이 가열온도 및 유지시간에 따라 어떻게 변화하고 있는가를 정성적으로 보여주고 있다. 주조상태의 복합재료의 경우 복합재료 제조과정 중에는 계면반응이 일어나지 않았음을 XRD 결과로부터 알 수 있다. 이것은 복합재료 제조시 SiC가 노출된 온도는 625°C 정도로 비교적 높았지만, 계면반응이 일어나기에는 그 유지시간이 너무 짧았기 (10-15초) 때문이라고 생각된다. 그러나 고온에서 장시간 유지된 복합재료에서는 계면반응에 의한 Al₄C₃와 Si이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 예를 들어 609°C에서 10시간 유지된 SiC_p/Al 복합재료의 경우 미량의 Al₄C₃와 Si이 생성되기 시작했음을 알 수 있으며, 더 높은 온도로 가열할 경우 더 많은 양의 Al₄C₃와 Si이 생성되는 것을 이에 상응하는 회절 피크의 강도 증가로부터 알 수 있었다.

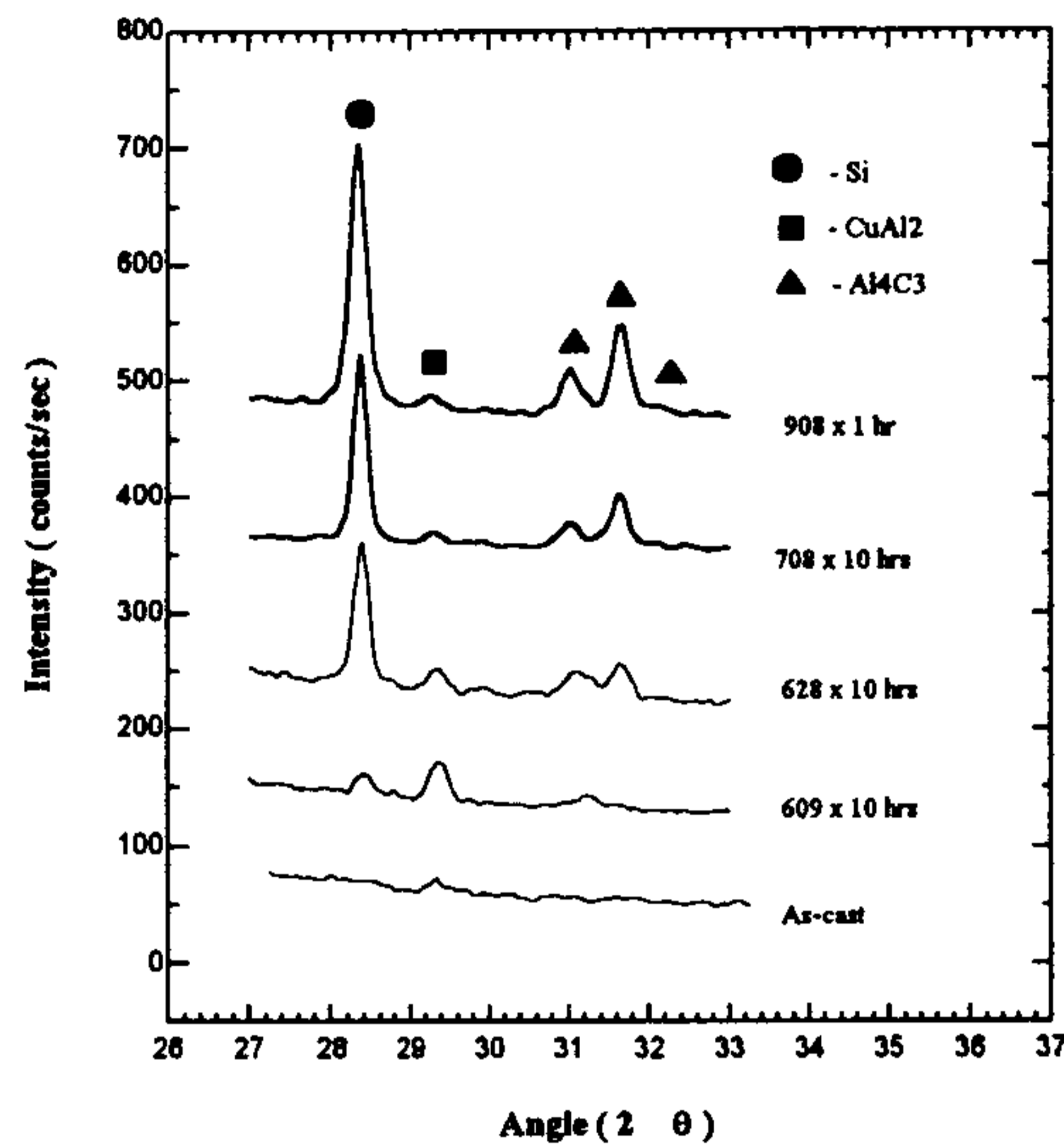


Fig. 9 XRD spectra of the $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$ composite showing the formation of Al_4C_3 and Si with increasing temperature and holding time.

그림 10은 계면반응에 의하여 생성된 Si이 복합재료의 용점에 미치는 영향을 보여주는 시차열분석 결과로서 이미 예측된 것과 같이 고온에서 장시간 유지된 복합재료가 더 낮은 온도에서 용융됨을 알 수 있다. 복합재료의 평형 Si조성을 실험적으로 측정하는데 이러한 현상을 이용하기 위하여 주어진 열처리 온도에서 어느정도 유지하여야 복합재료가 평형에 도달하는지 알아보았다. 이러한 목적으로 $\text{SiC}_p/\text{pure Al}$ 복합재료와 $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$ 복합재료를 여러 다른 온도와 시간으로 유지시킨후 복합재료의 액상선 온도를 시차열분석기로 측정하였다. 그림 11은 $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$ 복합재료의 용점이 주어진 열처리 온도에서 시간에 따라 어떻게 변화하고 있는가를 보여주는 실험 결과로서, 일반적으로 초기 10시간 동안은 계면반응이 빠른 속도로 진행되고 이 후에는 완만하게 진행됨을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 복합재료를 열처리 온도에 따라 10-200시간 유지한 후 시차열분석기를 이용하여 용점을 측정하고 측

정된 용점을 다시 Si 조성으로 변환하였다.

그림 12는 실험적으로 측정된 평형 Si 조성과 이론적으로 계산된 평형 Si 조성을 비교한 그림이며, 이론적으로 계산된 평형 Si 조성값이 실험적으로부터 얻은 결과와 상당히 유사함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 복합재료 제조에 흔히 사용되는 컴포캐스팅과 같이 용융된 모재 Al에 SiC를 혼입하여 복합재료를 제조할 경우 계면반응을 방지하기 위하여 모재내에 고농도의 Si이 고용되어 있어야 한다는 것을 의미한다. 예로서 700°C에서 컴포캐스팅할 경우 계면반응 생성물의 생성을 방지하기 위하여 이론적으로 약 8 at.% 정도의 Si이 모재내에 첨가되어야 한다. 이러한 사실은 Si의 양이 비교적 적은 (1at.% 내외) 2000 또는 6000계열 등과 같은 전신재 Al 합금 복합재료를 컴포캐스팅과 같은 용융법에 의하여 제조할 때 계면반응을 억제하는 것이 실질적으로 불가능하다는 것을 시사하며, 그림 1에 보여진 Duralcan에서 제조한 SiC/6061 복합재료의 계면조직 사진은 이러한 사실을 입증하고 있다.

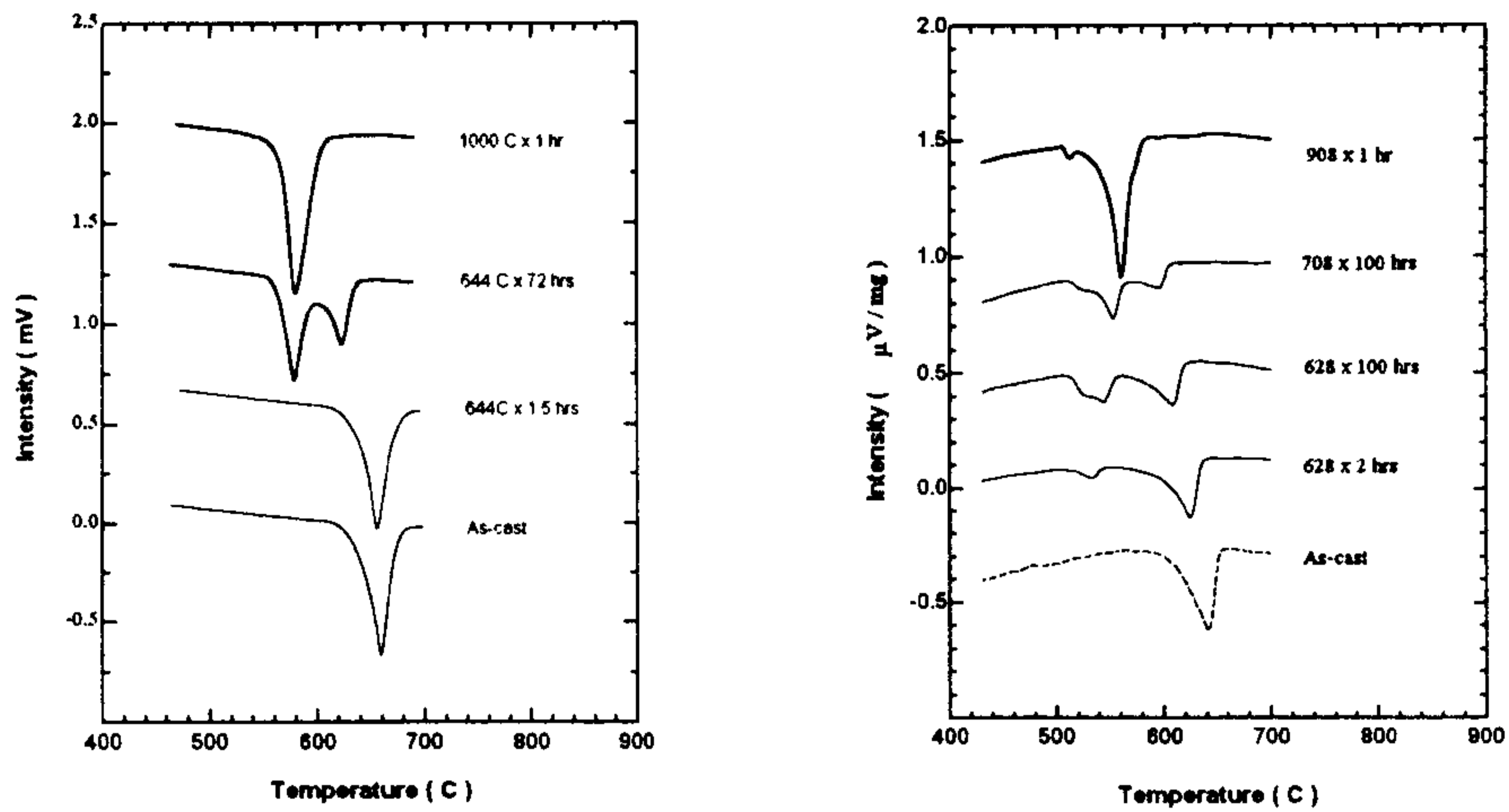


Fig. 10 DTA traces of the SiC/pure Al and SiC/2014Al composites showing decrease in melting temperatures with increasing temperature and time.

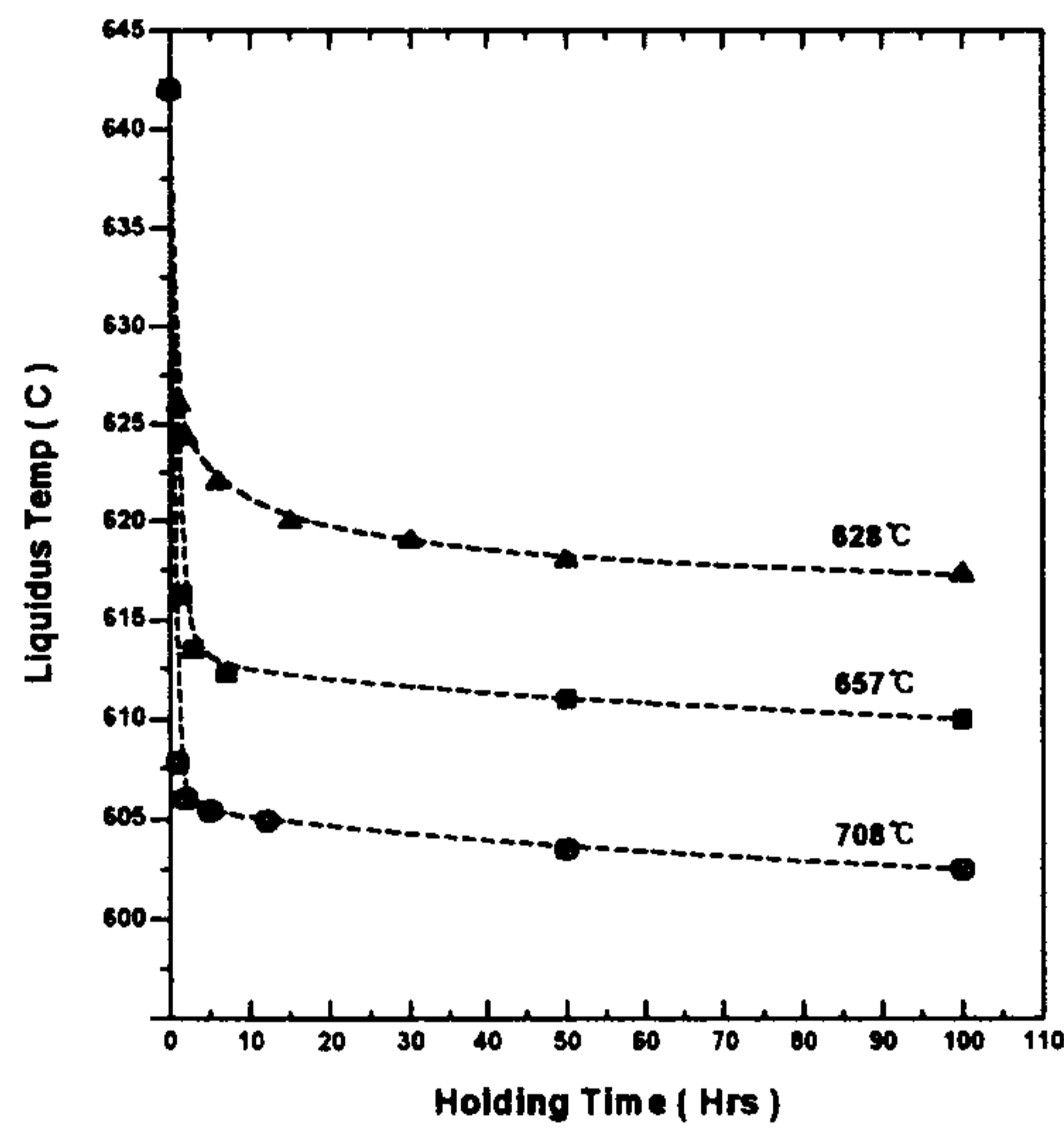


Fig. 11 Variation in the liquidus temperature of the SiC_p/2014Al composite as a function of various heating temperatures and holding time.

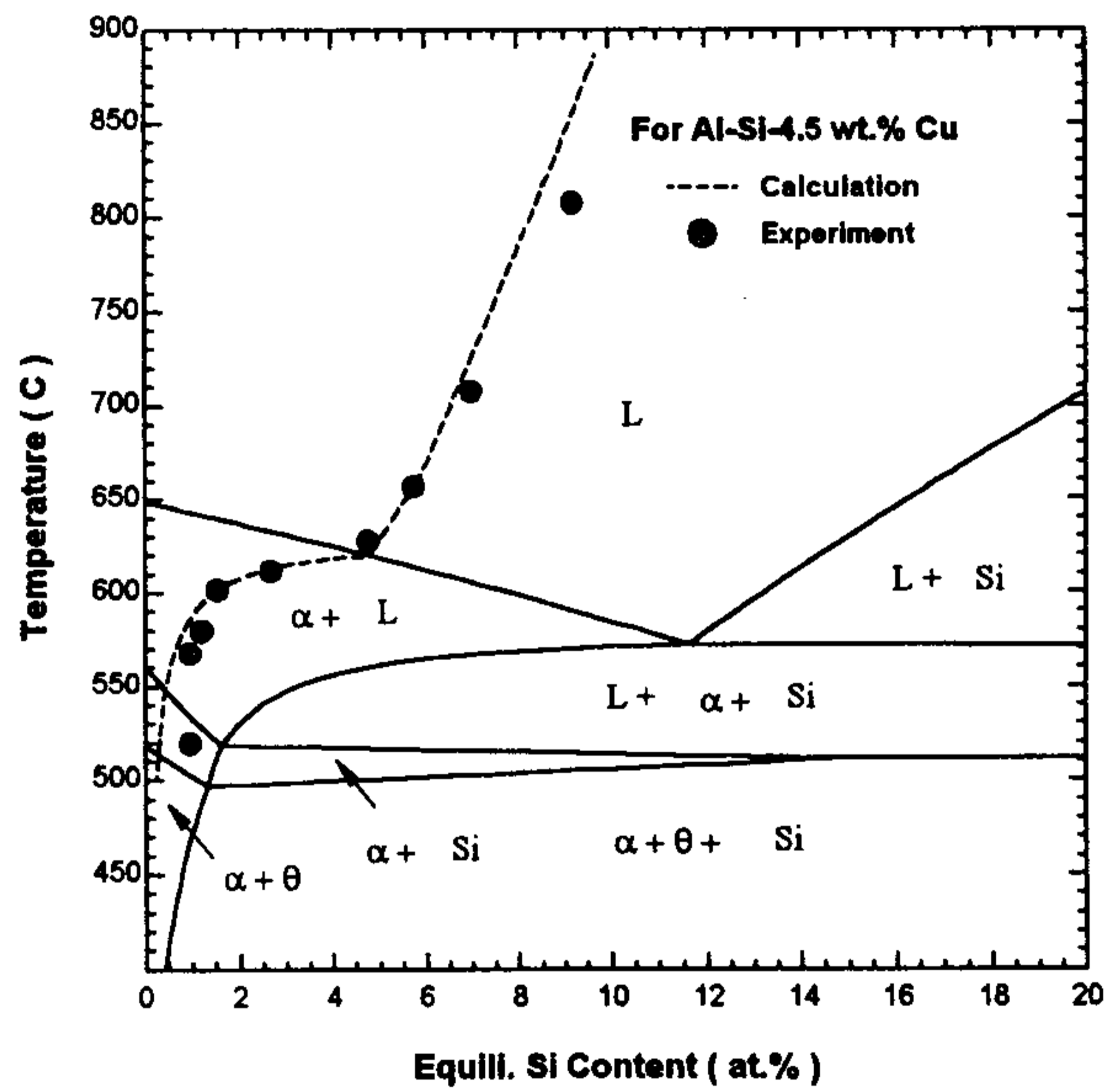
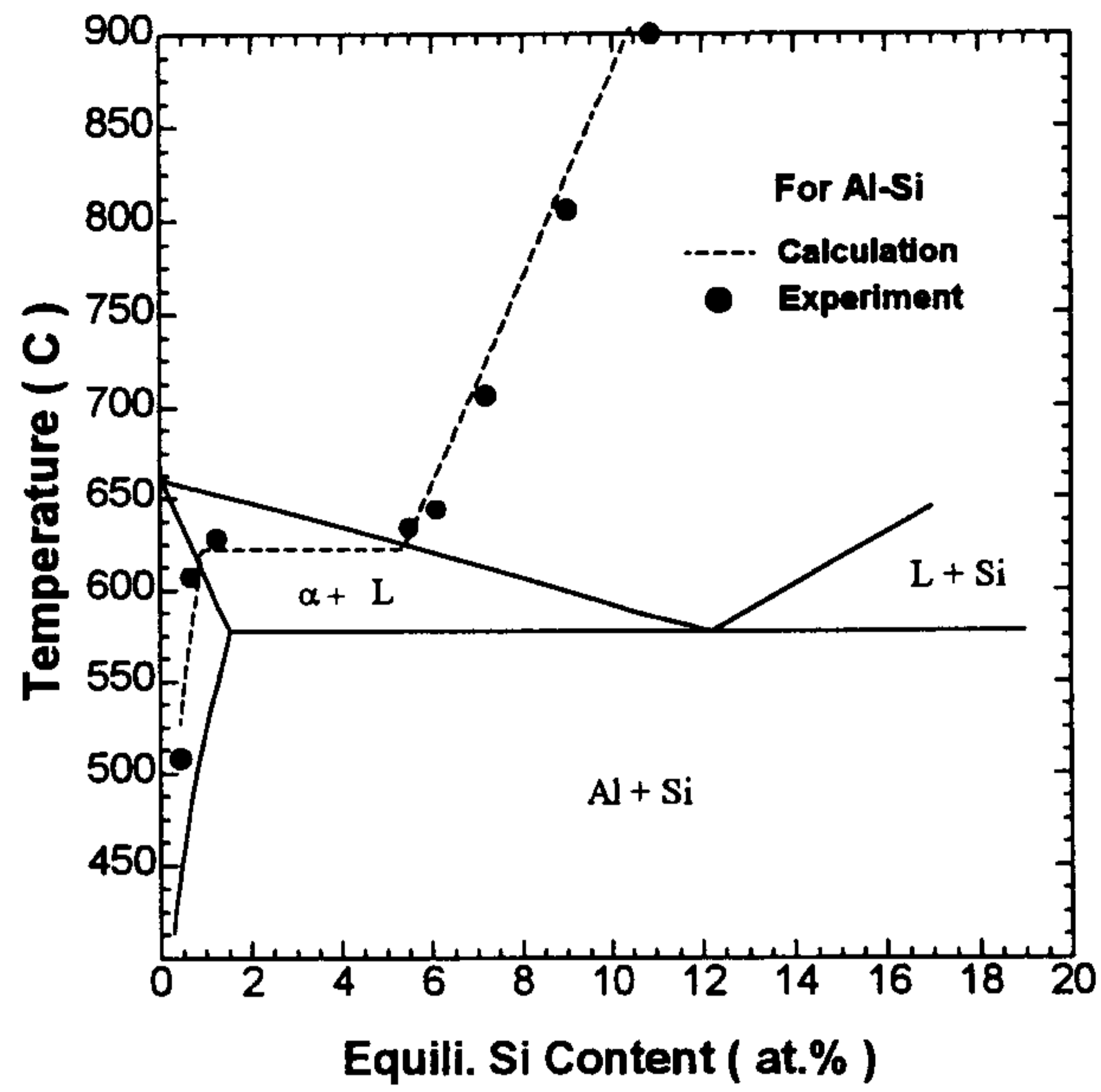


Fig. 12 Variation in the equilibrium Si contents in the SiC_p/Al and $SiC_p/2014Al$ composites as determined from theory and experiments.

제 4 절 응용

- 복합재료의 모합금설계 및 성형공정변수의 제시

분무성형법으로 제조된 복합재료를 원소재로 사용하더라도 용해주조법으로 부품을 성형한다면 다시 계면반응이 진행될 수 있기 때문에 계면반응을 억제할 수 있는 제품성형기술 및 이에 대한 공정변수의 선정문제에 대하여 고찰하기로 한다.

최근 산업계에서 관심의 대상이 되고있는 반응고(또는 반응용) 성형기술은 제조온도가 700-750℃ 정도인 기존의 용해주조법과 비교할 때 100-150℃ 정도 낮은 온도에서도 복잡한 형태의 제품성형이 가능하다는 것을 특징으로 하며, 이러한 낮은 성형온도는 복합재료의 성형시 계면반응을 억제할 수 있다는 점에서 이 성형기술의 적용 가능성을 검토하기로 한다. 복합재료를 성형하기 위하여 이 공정을 사용할 때 중요한 공정변수는 그림 4~7에서 볼수 있듯이 성형온도와 Si 조성일 것이다. 반응고 성형시 공정변수의 선택은 이 두가지 공정변수, 즉 성형온도와 Si 조성의 조합이 계면반응을 방지하기 위한 영역인 평형 Si 조성선 아래부분에 위치해야되며, 또한 이러한 조건에서 성형온도와 평형 Si 조성이 성형에 필요한 액상률(또는 고상률)과 원하는 복합재료의 물성을 절충하도록 선택되어야 된다는 점이다. 즉, 성형온도를 선택할 경우 성형에 필요한 충분한 액상률을 얻을 수 있는 한도내에서 낮은 온도를 선택하여야 하며, 반면에 기지합금내의 Si 조성은 연신률과 강도의 확보를 위하여 최소화시켜야 한다. 그러나 이 두가지 공정변수는 서로 반대의 영향을 가지고 있기 때문에 한가지 공정변수를 조절하기 위해서는 다른 공정변수 또한 조절되어야한다.

따라서 복합재료 계내의 액상률을 평형 Si 조성의 함수로 계산한다면 적

정 공정변수의 조합으로 나타낼 수 있을 것이다. 기지합금내의 액상률(F_L)은 Lever rule 또는 Scheil식을 이용하여 계산할 수 있지만 보편적으로 식(4)와 같은 Scheil식을 더 많이 사용되고 있다.

$$F_L = \left(\frac{X_L}{X_o} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (5)$$

여기서 $k = \frac{X_s}{X_o}$, X_o , X_L , X_s 는 각각 기지합금, 액상, 고상내의 Si 조성이 다. 그림 13은 Al-0.94Si-4.5Cu 삼원계 합금, 즉 2014Al 합금에 대하여 계산된 온도에 따른 액상률 변화를 지렛대 법칙과 Scheil식으로 계산한 예이며, 동일한 계산법을 Si 조성이 서로 다른 Al-4.5Cu-xSi 삼원계 합금에 적용하여 계산하고 이 결과를 액상률선으로 그림 14에 나타내었다. 이 그래프에서 평형 Si 조성선 밑부분의 영역은 계면반응을 방지하기 위한 Si 조성과 액상률의 함수로 나타난 반응고 성형이 가능한 구역을 나타낸다.

복합재료의 기지합금내의 Si 조성이 낮을 경우, 예를 들어 2-3 at.%, 기지합금내의 액상률은 600°C에서 최대 약 50% 정도의 액상률을 가진다. 비록 이러한 액상률이 반응고 다이캐스팅(thixocasting)을 목적으로 할때는 충분하지 않지만 반응고단조(thixoforging)를 적용하기에는 충분한 액상률이라고 생각된다. 복합재료의 기지합금내의 Si량이 증가할수록 기지합금내의 액상률은 동일한 유지온도하에서도 증가하게 된다. 예를들어 4-5 at.%의 Si을 함유한 복합재료의 경우 600°C에서도 기지합금내에는 최대 70%의 액상이 존재하게 되어 복합재료의 반응고 다이캐스팅이 가능하리라 판단되어 이에 대한 연구를 진행하고 있다.

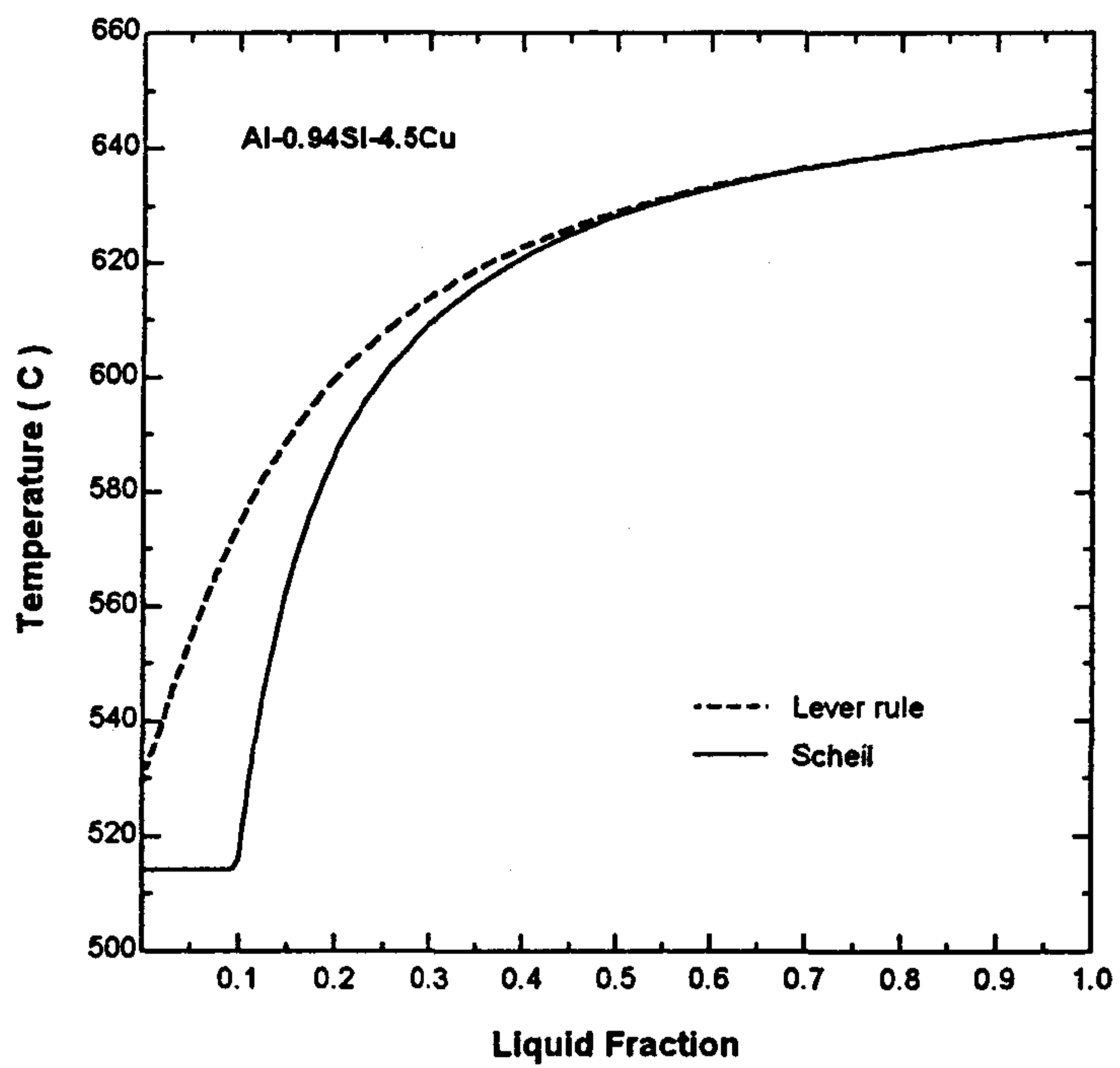


Fig.13 Liquid fraction calculated based on the lever rule and the Scheil equation.

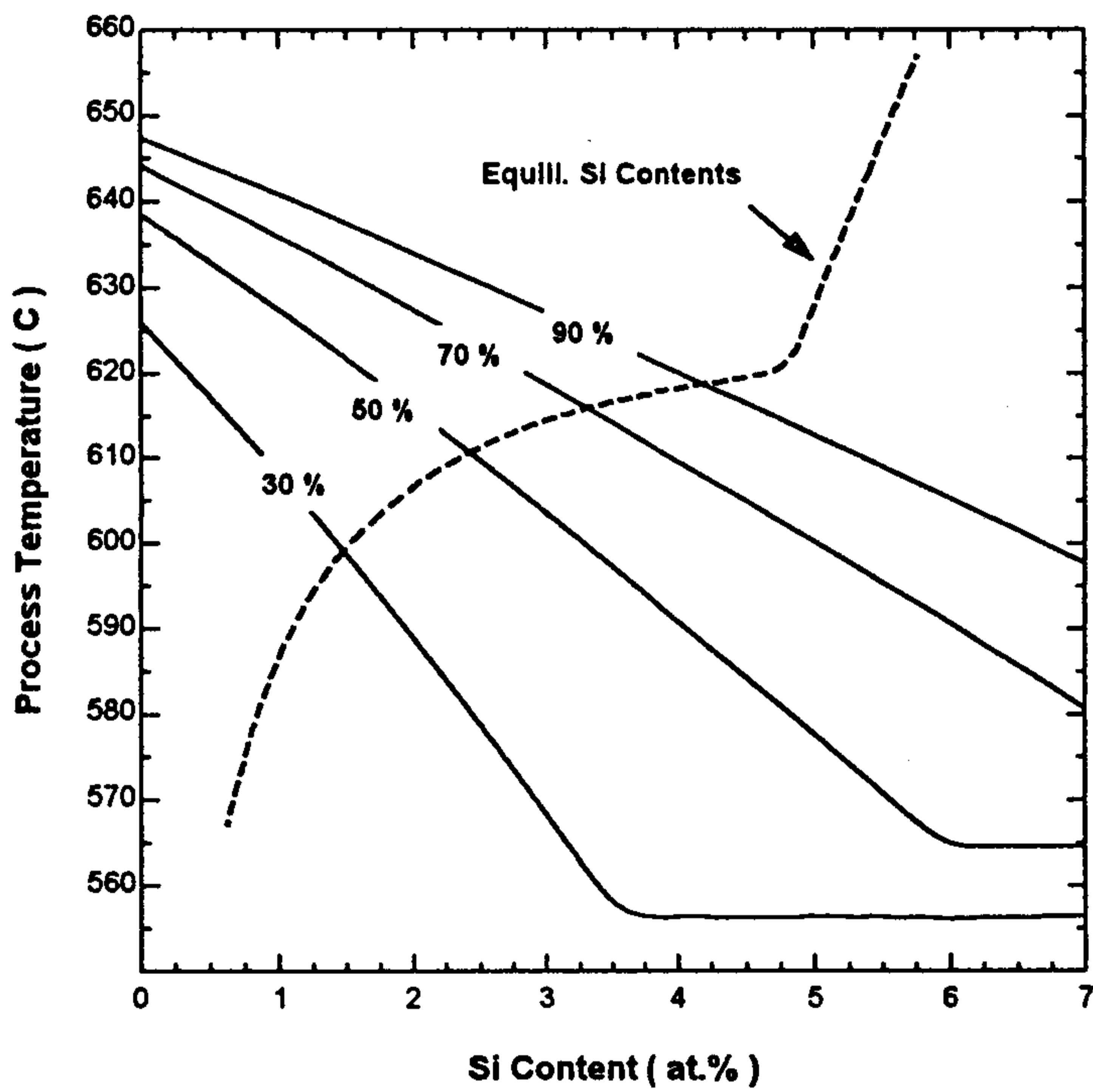


Fig.14 Suggested process parameters for the semi-solid forming. Numbers marked in graphs are the liquid fractions within Al-4.5Cu-xSi alloys. The area below the equilibrium Si content profile is that satisfy the requirements for the semi-solid forming in terms of the liquid fraction and Si content.

제 5 절 결론

현존하는 여러종류의 전신재 Al합금을 기지로 한 전신재 SiC/Al 합금 복합재료에서의 계면반응을 억제하기 위한 이론적 평형 Si 조성을 모재내의 Al과 Si의 활동도 변화를 동시에 고려하여 모재의 고상, 반응용 및 액상 영역의 온도구간에서 계산하였다. 평형 Si 조성은 일반적으로 온도가 높아짐에 따라 증가하지만, 온도의 증가에 따라 평형 Si 조성이 갑자기 증가하는 천이온도가 존재하였다. 이러한 천이온도는 평형 Si 조성이 Al 합금의 고상선 또는 액상선과 교차하는 지점의 온도로서 기지합금의 종류에 따라 다소차이는 있지만 약 600°C 부근으로 계산되었다.

SiC/Al-Si, SiC/2014Al 및 SiC/6061Al 합금 복합재료의 경우 평형 Si 조성은 모재가 고상으로 존재하는 경우 약 1 at.% 정도이며, 반응용 또는 액상으로 존재하는 경우에는 최저 약 5-6 at.% 정도로 계산되었다. 반면에 SiC/5083Al 합금 복합재료의 경우 평형 Si 조성은 모재가 고상으로 존재하는 경우 약 2-2.5 at.% 정도이며, 반응용 또는 액상으로 존재하는 경우에는 최저 약 5 at.% 정도로 계산되었다.

계산된 평형 Si 조성을 SiC/Al-Si, SiC/2014Al 합금 복합재료에 대하여 실험적으로 검증하였다. 시차열분석기를 사용하여 복합재료내의 Si의 양을 측정된 결과는 이론적으로 계산한 값과 일반적으로 잘 일치하였다.

전신재 SiC/Al 합금 복합재료를 기지합금의 고액공존 구역에서 성형하기 위하여 필요한 반응고 성형조건을 Si 조성과 제조온도의 함수로 계산한 결과 복합재료의 기지합금내 2-3 at.%의 함유되었을 경우 600°C에서도 반응고 성형이 가능할 것으로 판단되었다.

제 4 장 연구개발 목표의 달성도 및 대외기여도

본 연구에서는 4가지의 상업용 전신재 Al합금을 모재로 한 SiC_p/Al 합금 복합재료에서의 계면반응에 대하여 분석하였다. 또한 전신재 SiC_p/Al 합금 복합재료에서의 계면반응을 억제하기 위한 평형 Si 조성을 계면반응이 가능한 전체 온도 구간에서 열역학적으로 계산하고 이 결과를 실험적으로 검증하였다.

모재의 고상과 액상이 혼재한 반응고 구역에서 복합재료를 성형할 때 성형에 필요한 공정변수를 성형온도, Si의 조성 및 고상률의 함수로 계산하여 전신재 복합재료의 분말소결에 의한 성형 또는 반응고성형에 대한 가능성을 제시하였다.

여 백

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

차기년도에는 현존하는 여러 가지 전신재 Al합금을 모재로 한 다양한 SiC/Al합금 복합재료를 분무성형법으로 제조하여 본연구 결과로 부터 얻은 반응고 성형조건으로 시편을 제조 시험하고 실용화 가능성을 타진하고자한다. 그러나 한가지 중요한 사실은 “SiC와 Al사이의 계면반응 생성물이 없다고해서 (따라서 SiC와 Al이 단지 물리적으로 결합되어 있다면) 과연 복합재료의 물성이 향상될 수 있을까?” 하는 의문점을 가지지 않을 수 없다. 따라서 만일 계면반응이 없었기 때문에 재료의 물성이 저하되었다면 다음과 같은 안정한 계면반응을 인위적으로 조장하여 복합재료의 물성 향상에 기여하고자한다.

(제안하는 계면형성 방법)

SiC를 약 1000-1200℃의 온도에 유지시키면 passive oxidation에 의하여 SiC표면에 비정질의 SiO₂ 산화피막이 형성된다. 이렇게 산화처리된 SiC를 이용하여 SiC/Al복합재료를 분무성형으로 제조한 후 이 재료를 본 연구에서 제시한 성형온도구역에서 성형하면 SiO₂와 모재내의 Mg가 서로 반응하여 MgO를 형성하게되어 결과적으로 강화재인 SiC와 모재사이의 계면결합력을 증가시킬 수 있으리라 판단된다.

여 백

제 6 장 참고문헌

1. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 74th edition, CRC press, pp.4-36, (1992).
2. "The MERCK INDEX", 10th edition, MERCK & CO. INC, pp.50, (1983).
3. H.Ribes, M.Suery, G.L'sperance, and T.G. Legoux : Mett. Trans. A., 21, 2489, (1990) .
4. H.Nakae, Y.Yamamoto, K.Sato : Mater. Trans. JIM, 32, 531, (1991).
5. D.J. Lloyd, H.Lagace, A.Mcleod, and P.L.Morris : Mat.sci.Eng., A107, 73, (1989).
6. A.S. Isaikin, V.M.Chubarov, B.F. Trefilov, V.A.Silaev, and Yu.A. Gorelv : Mat. Sci. Heat Treatment, 22, 815, (1980).
7. T.Iseki, T.Kameda and T.Maruyama : J. Mater.Sci., 19, 1692, (1984).
8. A.S. Isaikin, V.M.Chubarov, B.F. Trefilov, V.A.Silaev, and Yu. A. Gorelov : Met. Sci. Heat Treatment, 22, 815, (1980).
9. A.C. Ferro and B. Derby : Acta Metall. Mater., 43, No.5, 3061, (1995)
10. J.C, Viala, P. Fortier and J. Bouix : J. Mater. Sci., 25, 1842 (1990)
11. J. Narciso, C. Garcia-Cordovilla and E. Louis : Matter. Sci. Eng., B15, 148, (1992).
12. J.C.Lee, H.K.Seok, S.B.Park, and Ho-In Lee : Proceedings of the 2nd International Symposium on Advanced PM Processing, pp34-41, (1996).
13. 이재철, 변지영, 박성배, 이호인 : 대한금속학회지, 35권 6호, 767, (1997)
14. J.C.Lee, J.Y.Byun, S.B.Park, and H.I.Lee : "Prediction of Si contents to suppress the formation of Al₄C₃ in SiC/Al composite" Acta. Mett., (in press)
15. J.C.Lee, H.K.Seok, J.Y.Byun, C.S.Oh, and H.I.Lee : "Effect of variois processing methods on the interfacial reaction in the SiC_p/2024Al composites" Acta. Mett., 45(12), 5303, (1997)
16. 이재철, 변지영, 오창석, 석현광, 이호인 : 대한금속학회지, 35권 6호, 748, (1997)
17. O. Redlich and A.T. Kister : Ind. Eng. Chem., 40, 345, (1948)
18. Y.M. Muggianu, M.Gambino, and J.P. Bros : J. Chem. Phys., 72, 83, (1975)
19. A.T. Dinsdale : "SGRE Data for Pure Elements", Calphad, 15, 317, (1991)

여 백

APPENDIX

Calculation of equilibrium Si contents in the SiC/2014 Al alloy

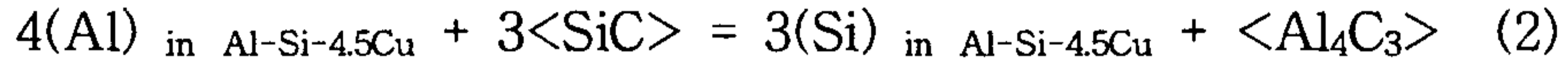
The Le Chatelier's principle tells that the interfacial reaction given by Eq(2) can be avoided by simply adding Si into the matrix of the composite up to an equilibrium content at a given processing temperature. Then, how much Si is to be required to prevent the interfacial reaction? Theoretical calculations on equilibrium Si contents required to suppress the formation of Al_4C_3 within the SiC_p/2014 Al composite were calculated both for the liquid state and the solid state by incorporating variations in Al and Si activities as well as activities of other compounds.

Although methods for calculating equilibrium Si contents differ slightly depending whether the reaction occurs in the liquid or solid states, equilibrium Si contents can be calculated using the free energy change associated with Eq(2). Calculations were made by assuming the pure liquid Al and Si being the standard state, and the activity values of solid SiC and Al_4C_3 being unity. In addition, both variations in activities of Al and Si were incorporated for the calculations.

In calculating equilibrium Si contents in the SiC/2014 Al alloy composite, the matrix 2014 Al alloy was approximated to Al-Si-4.5%Cu ternary alloy. Though this simplification may obscure phase equilibria, such as precipitation of ternary or quaternary compounds at low temperature, of the real matrix alloy, it could be rationalized that thermodynamic properties of the liquid phase and semi-solid (liquid+fcc) state and their phase relationships at elevated temperatures would not be

strongly affected by a small addition of minor alloying elements such as Mg, Mn, Zn and Fe.

The interfacial reaction between SiC and Al in the Al-Si-4.5Cu alloy and relevant Gibbs energy changes which leads to form Al_4C_3 and Si can be derived using following elemental equations.



$$3\langle SiC \rangle = 3\langle Si \rangle + 3\langle C \rangle \quad : \quad G = -G_{SiC}^f \quad (A1)$$

$$3\langle Si \rangle = 3(Si) \quad : \quad G = \Delta G_{Si}^{dia \rightarrow liq} \quad (A2)$$

$$3(Si) = 3(Si)_{in\ Al-Si-4.5Cu} \quad : \quad G = 3RT \ln a(Si)_{in\ Al-Si-4.5Cu} \quad (A3)$$

$$4(Al)_{in\ Al-Si-4.5Cu} = 4(Al) \quad : \quad G = 4RT \ln a(Al)_{in\ Al-Si-4.5Cu} \quad (A4)$$

$$4(Al) + 3\langle C \rangle = \langle Al_4C_3 \rangle \quad : \quad G = G_{Al_4C_3}^f \quad (A5)$$

where () and < > denote elements in dissolved state, i.e. in liquid or fcc(α) phase and in solid state respectively. In Eqs. (A1) and (A5), G_{SiC}^f and $G_{Al_4C_3}^f$ indicate Gibbs energy changes associated with the formation of SiC and Al_4C_3 stoichiometric carbides, where stable modification of SiC was taken as hexagonal α -SiC served as main reinforcement in this study. Eq.(A2) represent Gibbs energy function of the element Si, so called lattice stability of Si, associated with melting and hypothetical phase transformation from diamond to fcc structure, respectively. a_{Si} and a_{Al} are activities of Si and Al in the Al-Si-4.5Cu alloy matrix.

The overall Gibbs energy change associated with the reaction

Eq.(2), which is obtained by summation of Eq.(A1)-(A5), can be expressed as

$$\Delta G_R = RT \cdot \ln \frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4} + \Delta G_{Al_4C_3}^f - 3\Delta G_{SiC}^f + 3\Delta G_{Si}^{da \rightarrow liq(\alpha)} \quad (A6)$$

The chemical reaction between SiC and the liquid phase or solid solution proceeds until the equilibrium Si concentration at a given temperature is reached, i.e. $\Delta G_R = 0$.

In order to evaluate the critical Si contents required to suppress the interfacial reaction, reliable Gibbs energy functions of the stoichiometric and solution phases are needed. As for Al_4C_3 and SiC, thermodynamic data assessed by Barin [a1] and Qiu et al [a2] were employed, respectively. The liquid and fcc phases were treated by a substitutional solution model, which yields the following expression for the molar Gibbs energy of phase Φ ($\Phi \equiv$ liquid or fcc) :

$$G_m^\Phi = \sum_i x_i^\Phi \cdot {}^\circ G_i^\Phi + RT \sum_i x_i^\Phi \ln x_i^\Phi + {}^{ex} G_m^\Phi, \quad i \equiv Al, Cu, Si \quad (A7)$$

where ${}^\circ G_i^\Phi$ and x_i^Φ denote the Gibbs energy and mole fraction of the pure element i having the structural state Φ , respectively. ${}^{ex} G_m^\Phi$ is the excess molar Gibbs energy. If the Redlich-Kister polynomial [a3] is employed to describe the excess Gibbs energies of boundary binary systems, the excess Gibbs energy of the ternary alloy can be calculated

according to the Muggianu extrapolation formula [a4], which is expressed as

$${}^{\text{ex}}G_m^\phi = x_{\text{Al}}^\phi x_{\text{Cu}}^\phi L_{\text{Al,Cu}}^\phi + x_{\text{Al}}^\phi x_{\text{Si}}^\phi L_{\text{Al,Si}}^\phi + x_{\text{Cu}}^\phi x_{\text{Si}}^\phi L_{\text{Cu,Si}}^\phi \quad (\text{A8})$$

where $L_{i,j}^\phi$ is the interaction parameter having the form of

$$L_{i,j}^\phi = {}^0L_{i,j}^\phi + {}^1L_{i,j}^\phi(x_i^\phi - x_j^\phi) + {}^2L_{i,j}^\phi(x_i^\phi - x_j^\phi)^2 + \dots \quad (\text{A9})$$

The lattice stability data of pure substance were employed following the SGTE recommendation [a5]. Regarding thermodynamic parameters for the three limiting binary systems, binary description of the Al-Cu, Al-Si and Cu-Si systems was taken from assessments by Chen *et al.*[a6], Chakraborti and Lukas [a7] and Ludecke [a8] respectively. However, a description for the fcc phase in the Cu-Si system was partially revised [a9].

In order to determine equilibrium Si contents, the derived nonlinear equation, Eq.(A6), can be numerically solved using the Newton-Raphson method, and more rigorous generalized treatment for phase equilibria calculation [a10] can also be used.

Appendix references

- [a1] I. Barin : Thermodynamic Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Wein-heim, 1989.
- [a2] C. Qui and R. Metselaar : *J. Alloys Comp.*, 216 (1994) 55.
- [a3] O. Redlich and A.T. Kister : *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 345.
- [a4] Y.M. Muggianu, M. Gambino and J.P. Bros : *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 83.
- [a5] A.T. Dinsdale : *Calphad*, 15 (1991) 317.
- [a6] S.L. Chen, Y. Zuo, H. Liang and Y.A. Chang : *Metall. Mater. Trans. A*, 28A (1997) 435.
- [a7] N. Chakraborti and H.L. Lukas : *Calphad*, 16 (1992) 79.
- [a8] D. Ludecke : *Calphad*, 11 (1987) 135.
- [a9] C.S. Oh : Seoul National University, unpublished research, 1997.
- [a10] M. Hillert : *Physica B*, 103B (1981) 31.

여 백

제 3 장

전자기장을 이용한 용융 금속의 유동 및 응고제어 연구

Control of Fluid Flow and Solidification Process under Electromagnetic Fields

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원
연구책임자 : 조영환(금속공정연구센터 선임연구원)
연구원 : 선용규(금속공정연구센터 책임 기사)
박성준(금속공정연구센터 위촉연구원)

여 백

요 약 문

I. 제목

전자기장을 이용한 용융 금속의 유동 및 응고제어 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

연구목표

용융 금속에 여러 가지 형태의 전자기장을 인가할 때 형성되는 유동의 형태(flow mode)를 관찰하고 아울러 특정한 형태의 용탕 유동이 응고조직에 미치는 영향을 연구함으로써 여러 가지 금속 및 합금의 응고조직을 미세화 및 균질화하며 편석(segregation), 기공(pore) 및 수축공(shrinkage cavity) 등 각종 주조결함의 발생을 억제할 수 있는 새로운 전자기 응고제어 요소기술의 개발.

연구의 필요성

전자기장을 이용한 새로운 용탕교반 및 응고제어기술은 항공기 및 고속전철 등 고부가가치 첨단 수송장비에 널리 사용되는 고강도 알루미늄합금의 대구경 billet을 주조할 때 발생하는 편석, 중심균열(center crack), 수축공 등 여러 가지 형태의 주조결함의 발생을 억제하는데 적용할 수 있을 뿐만 아니라 최근 선진국에서 연구개발이 매우 활발히 진행되고 있는 주조용 알루미늄합금의 rheocasting 공정의 신기술, 새로운 복합재료의 in-situ 합성공정 및 고장력강 등과 같은 고부가가치 철강 bloom의 연속주조공정에도 적용하는 등 그 적용범위가 매우 광범위한 금속소재제조 원천공정기술임..

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 여러 가지 전자기장 발생장치의 설계제작 및 제어.
2. 상온에서 액체인 금속을 사용한 용탕 유동 물리모델실험 연구.
3. 여러 가지 알루미늄 합금계에서 전자기장에 의한 유동이 응고조직 및 구조결함에 미치는 영향 연구.

IV. 연구개발 결과

1. 용탕을 상하 교반시킬 수 있는 원통형 선형유도기 설계제작기술 개발.
2. 하나의 솔레노이드에 직류/교류전류를 동시에 인가하여 비접촉식으로 용탕을 진동시킬 수 있는 새로운 전자기 용탕진동장치 개발.
3. 회전유동, 상하유동 및 진동이 여러 가지 알루미늄합금의 응고조직 및 구조결함에 미치는 영향 규명.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 반응고성형용 알루미늄합금 slug의 제조(rheocasting)에 적용 예정.
2. 전자기 진동을 이용하여 Al-Si-Fe 삼원계 과공정합금계에서 금속간 화합물 초정의 미세화 가능성 탐색.
3. 진동과 회전교반을 동시에 적용하여 용탕 중에 분산강화입자의 균일 분산 연구 예정.

SUMMARY

I. Title

Control of Fluid Flow and Solidification Processes under Electro-magnetic Fields

II. Objective

The main aim of the present study is to understand fluid flow modes generated by applying various modes of electromagnetic fields and to develop novel electromagnetic technologies for the effective control of solidification structures, such as the refinement of grain size and the reduction of solidification defects including macrosegregation and various cracks.

III. Contents and Scope

Various electromagnetic devices which can generate rotational, vertical, or vibrational flow in molten metals have been designed, manufactured, and tested using liquid metal at room temperature. Solidification experiments with various aluminium alloys have also been carried out in order to understand how fluid flows influence on the solidification structure in these alloys.

IV. Results

1. Development of cylindrical linear inductor for vertical stirring.
2. Development of a DC/AC solenoid for electromagnetic vibration of molten metals.
3. Establish the relationship between the fluid flow and solidification structure in different aluminium alloys.

V. Future Application

1. Electromagnetic rheocasting of hypoeutectic Al-Si alloys for the production of slugs for thixoforming.
2. Refinement of primary intermetallic compound in ternary Al-Si-X (X=Fe, Mn, Ni, etc) systems.
3. Dispersion of reinforcement particulate in molten metals by applying rotational flow and vibration simultaneously.

CONTENTS

Chapter 1	Introduction	125
Chapter 2	State of the art	125
Chapter 3	Contents and results of study	129
3.1	Various electromagnetic stirrers	129
3.1.1	Rotating inductor	129
3.1.2	Cylindrical linear inductor	130
3.1.3	DC/AC complex solenoid	131
3.2	Experimental procedure	133
3.2.1	Preparation of alloys	133
3.2.2	Solidification procedure	133
3.2.3	Microstructure analysis	135
3.3	Results and discussions	138
3.3.1	Pure Al	138
3.3.2	Al-Si system	139
3.3.3	Al-Cu system	145
3.3.4	Al-Zn system	146
3.3.5	Al-Mg system	147
3.3.6	Al-Ni system	147
Chapter 4	Achievement and contribution	151
Chapter 5	Future applications	153
References	155

여 백

목 차

제1장	서 론	125
제2장	국내외 기술개발 현황	125
제3장	연구개발수행 내용 및 결과	129
제1절	전자기 용탕교반장치의 제작	129
1.	회전유도기	129
2.	원통형 선형유도기	130
3.	직류/교류 복합 솔레노이드	131
제2절	실험방법	133
1.	원료 제조	133
2.	응고 실험방법	133
3.	미세조직 분석	135
제3절	실험결과 및 고찰	138
3.1	공업용 Al	138
3.2	Al-Si 계	139
3.3	Al-Cu 계	145
3.4	Al-Zn 계	146
3.5	Al-Mg 계	147
3.6	Al-Ni 계	147
제4장	연구개발목표달성도 및 대외기여도	151
제5장	연구개발결과의 활용계획	153
참고문헌		155

여 백

제1장 서론

일반적으로 합금의 응고 시 액상 내의 온도구배 및 조성에 따른 밀도차이에 의해 용탕 내에 대류현상이 일어나는데 온도구배에 의한 열대류(thermal convection)현상은 합금 뿐만 아니라 순금속에서도 일어나지만 성분간의 밀도차이에 의한 용질대류(solvent convection)현상은 합금에서만 일어난다. 이와 같이 액체금속이 응고할 때 필연적으로 수반되는 대류현상이 응고조직에 미치는 영향에 대한 연구는 이미 1950년대 후반부터 수행되어왔는데 지금까지 보고된 연구결과를 정리하면¹⁾ 대류는 용탕 내의 열이동을 촉진시켜 과열을 신속히 감소시키고 주형 벽 근처에서 형성된 수지상정을 깨뜨려 액상 내부로 이송시키며 이 때 용탕과열도가 충분히 작으면 이송된 수지상정의 파편들은 재용해되지 않고 고상의 핵으로 작용할 수 있게된다는 설명이 널리 받아들여지고 있다. 잉고트(ingot) 주조를 예를 들어보면 액상대류가 주형 내벽에 응고초기에 형성되는 수지상정 가지를 깨뜨리거나 재용해시켜 초기 주상정의 형성을 억제하여 급냉대(chill layer) 조직의 형성을 촉진하고 또한 고상 핵의 공급 및 과열을 소모시켜 중심부의 등축정 조직의 형성에 결정적인 역할을 하고 있다.

한편, 대류가 응고조직에 미치는 영향을 적극적으로 이용하기 위해 기계식 교반,^{2,3)} 초음파⁴⁻⁶⁾ 또는 전자기장을⁷⁻⁹⁾ 이용하여 응고 시 용탕 내부에 강제대류를 일으켜 주조조직을 개선하려는 연구가 이루어져 왔으며 최근에는 알루미늄과 마그네슘 합금과 같은 경량합금의 반응고주조(Rheocasting)에 전자기장을 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁾ 특히 전자기장을 이용한 용탕교반법은 기계식 또는 초음파를 사용하는 방법과 달리 용탕에 교반기 또는 transducer를 직접 담그지 않는 비접촉식이라는 것과 교반력이 체적력(volume force)이므로 용탕 전체에 비교적 균일하게 작용하므로 교반강도

가 용탕 전체에 균일하게 작용한다는 등의 장점이 있다.

본 연구에서는 용융 금속에 회전유도기, 원통형 선형유도기 및 직류/교류 복합 솔레노이드 장치 등을 설계·제작하고 이들을 용융 상태의 금속에 인가하여 회전 유동, 상하 유동 및 진동 등 다양한 형태의 유동을 발생시켰을 때 용탕의 유동 특성이 금속의 응고 시 거시 및 미세조직(결정립 형태, 크기 및 분포, 용질의 편석, 기공 및 수축공 등 여러 가지 주조결함의 크기 및 분포 등에 미치는 영향을 주조용(Al-Si계) 및 구조용(Al-Cu, Al-Mg, Al-Zn) 합금계, Al-Ni계 및 공업용 알루미늄을 대상으로 상세히 연구하였다.

제2장 국내외 기술개발 현황

전자기력을 이용하여 액체 금속의 유동을 발생 또는 억제시키는 방법은 1950년대부터 구소련연방 국가들과 독일등에서 연구가 시작되었으며 60년대 들어서부터 원자력발전소에서 냉각매체로 쓰이는 액체 나트륨을 순환시키거나 저융점 금속 및 합금의 주조시 용탕의 정량급탕 등에 이용되는 전자기 펌프가 사용되기 시작하였고, 1970년대에는 래들정련 공정에서 용강 온도 및 조성의 균질화와 연속주조 공정에서 몰드 및 스트랜드 내의 용탕을 교반하는 EMS 기술 등이 상용화되었고 1980년대에는 구소련 및 미국에서 알루미늄 합금을 주형(mould) 없이 유도코일과 screen 만을 이용하여 연속 주조하는 전자기주조기술(EMC)이 상업화되었으며 1990년대 초반에는 일본 등에서 티타늄 등과 같은 활성금속의 비접촉 부양용해에 사용하는 cold crucible 기술이 개발되어 상업화 추진 단계에 있다.

최근에 와서는 알루미늄 합금과 같은 경량합금의 용고 과정에서 결정립을 미세화하고 구형으로 만들기 위해 고상/액상이 공존하는 반고체 상태의 slurry를 전자기력으로 강력하게 교반하기 위해 회전유도기를 상업적으로 이용하는 몇 가지 사례가 보고되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 그러나 아직까지는 전자기 교반이 용고과정에서 고상 입자의 핵생성 및 결정립 미세화에 미치는 기구에 대한 연구가 충분히 이루어져 있지 않을 뿐만 아니라 석출물 또는 초기결정립의 거시편석 또는 수축공 및 기공 중심균열 등 여러 가지 구조결함에 미치는 영향에 대한 연구는 국내외 모두 거의 보고된 바가 없는 상태이다. 그런데 실제로 전자기력 그 자체가 용고 과정에서 위에 열거한 여러 가지 현상에 직접 영향을 미치는 것이 아니고 인가된 전자기력에 의해 용탕 내부에서 발생한 특정한 유동형태(자연대류현상을 포함해서)가 용고 과정에 변화를 일으키는 것이다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 다양한 형태의 용탕 유동

을 일으킬 수 있는 다양한 전자기 장치를 고안하여 제작하고 이들을 이용하여 응고 과정에서 일어나는 여러 가지 현상을 제어할 수 있는 새로운 전자기 교반기를 개발함으로써 선진국에서 현재 사용하고 있는 종래의 기술보다 혁신적인 용탕 유동제어기술을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 금속 및 합금 소재의 신제조 공정도 개발할 수 있을 것이다.

제3장 연구개발 수행내용 및 결과

제1절 전자기 용탕교반장치의 제작

용융 금속을 교반할 수 있는 방법에는 기계적 교반, 초음파 진동, 전자기 교반 등이 있는데 기계적 교반법은 전단응력이 다른 방법에 비해 크다는 장점이 있으나 용탕 속에서 회전하는 교반자의 무리·화학적 마모 문제와 교반자와 몰드 사이의 공간이 작다는 단점이 있어 실험연구에는 적합하나 대량생산 공정에 적용하기는 곤란하다. 초음파 진동방법도 기계적 교반과 마찬가지로 변환기를 용탕 중에 침적시켜 사용하므로 고온의 용탕과 변환기 사이의 물리적 마모와 화학반응에 의한 침식 등 여러 가지 문제점이 있으며 변환기에서 멀어질수록 진동강도가 급격히 약해지는 문제가 있다.

한편, 최근 상업적으로 적용되기 시작한 전자기 교반법은¹¹⁻¹³⁾ 교반의 방향에 따라 수직 교반과 수평 교반으로 나눌 수 있는데 두 가지 모두 용탕과 교반자의 직접적인 접촉이 없으므로 교반자 마모나 용탕의 오염 가능성이 없고 주파수 및 전류를 제어함으로써 유동속도 및 형태의 다양한 제어가 가능하다는 장점이 있다. 기계적 교반법에 비해 상대적으로 부분적인 전단응력이 작다는 단점이 있으나 전자기력은 체적력이므로 전체 용탕 체적을 고려하면 오히려 힘의 균일한 작용면에서 유리한 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 아래에 서술한 여러 가지 전자기 장치를 설계·제작하고 이들을 이용해 여러 가지 형태의 유동이 응고과정에 미치는 영향에 대해 정성적으로 상세히 연구하였다.

1. 회전유도기

본 실험연구에 사용한 유도기는 의회전 유도기의 종류 및 장단점에 관한

사항은 이미 상세히 보고한 바¹⁴⁾ 있으므로 여기서는 본 실험연구에 사용한 유도기에 대한 강력한 서술만 하기로 한다. 응고실험에 사용한 회전유도기는 15마력 2극 3상 유도전동기의 고정자를 이용하여 제작하였는데 최대전류 32 A이고 그 밖의 사양은 표 1에 나타내었다.

표 1. 여러 가지 전자기 교반장치의 제원

	내경 및 높이 (mm)	최대전류 (A)	주파수 범위 (Hz)
회전유도기	150Dx220H 118Dx220H	20	max. 120
원통형 선형유도기	150Dx132H	20	max 120
직류/교류 복합솔레노이드	150Dx	직류 150 교류 100	DC - 120 Hz

2. 원통형 선형유도기

본 실험연구에 사용한 원통형 선형유도기는 상업적으로 저용점 금속 용탕의 이송에 사용되고 있는 원통형 전자기 펌프를 변형한 것으로서 다음의 특징을 갖는다. 우선 알루미늄 DC 주조공정에서와 같이 용탕 깊이가 얇은 경우에 적용하려는 유도기의 수직방향 길이에 제한이 있기 때문에 3상 2극이 아닌 3상 1극 구조를 갖고 있다. 그림 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 3층의 yoke teeth와 3개의 권선으로 구성되어 있으며 전기적으로는 델타 연결을 갖고 있다. 이 유도기의 특징은 수직 방향의 길이가 상대적으로 짧아 비교적 용탕 깊이가 낮은 경우의 용탕 교반에 효과적이라는 점이다. 본 연구에서는 수학모델을 이용하여 특정 주파수에 최적인 유도기의 적정 설계인자를 결정하고 그 결과를 토대로 실험용 원통형 선형유도기를 자체 제작한 다음

상온액체금속(In-Ga-Sn 삼원계 공정합금)을 이용한 물리모델을 사용하여 자기장 특성 및 유동제어 특성을 분석한 후 응고실험에 적용하였다. 표 1에 원통형 선형유도기의 제원을 나타내었다.

3. 직류/교류 복합 솔레노이드

최근 Vives는^{15,16)} 직류 및 교류 솔레노이드를 사용하여 직류 및 단상교류자기장을 동시에 발생시켜 원통형 용기 내의 용융 금속 내에 반경 방향의 인장 및 압축력을 반복하여 발생시킬 수 있는 전자기 진동 장치를 제안하였는데 이는 용탕과 직접 접촉을 하지 않고 용탕 내부에 진동을 일으킬 수 있다는 점에서 매우 유용한 비접촉식 용탕진동장치라 할 수 있다. 본 연구에서는 직류와 교류용 솔레노이드를 따로 따로 사용하지 않고 한 개의 솔레노이드에 직류와 교류전류를 동시에 인가하는 새로운 전자기 진동장치를 개발하여 사용하였는데 그 특징과 구성은 다음과 같다. 대전류를 흘릴 때 발생하는 열을 방출시킬 수 있도록 수냉 동 tube를 사용하여 주어진 최대전압에서 원하는 교류전류값이 얻어질 수 있도록 임피던스를 고려한 원통형 솔레노이드를 제작하였다. 이 때 동튜브의 절연은 열수축 튜브를 사용하였으며 한층이 12 turns이고 서로 이웃하고 있는 2 turns을 직렬 연결하여 냉각수의 출구 및 입구로 사용하였다. 모두 6쌍의 권선이 전기적으로 직렬연결되어 총 240 turns의 권선을 이루고 있으며 냉각수는 6쌍의 입출구가 병렬로 연결되어 있는 형태이다. 전류의 공급은 3상 유도전동기의 횡전수를 조절하는 상용 인버터의 제어부를 개조하여 자체 제작한 특수한 인버터를 사용하였는데 personal computer로 직류전류값과 와 교류 주파수 및 전류값을 제어할 수 있는 것이 이 장치의 특징이다. 즉, 직류와 단상교류전류를 동시에 하나의 솔레노이드에 공급할 수 있어 직류 및 교류 솔레노이드를 따로 사용하는 방법보다 간단하고 장치가 compact한 장점이 있다. 또한 필요할 경우 정현파 뿐

만 아니라 구형파 또는 삼각파 등 어떤 파형의 교류전류도 합성이 가능하다는 장점도 있다. 그림 2에 장치의 사진을 나타내었으며 표 1에 제원을 나타내었다.

제2절 실험 방법

1. 원료 제조

본 실험에서는 순도 99.7 % 이상의 공업용 알루미늄, Al-25%Si 모합금, 순도 99.9% 이상의 전해니켈, Al-?%Mg 모합금, 상용 2024합금 및 7075 합금을 사용하였다.

응고실험에 필요한 조성이 일정하고 균일한 적당한 무게의 잉고트는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 고주파 유도용해로에 장착된 알루미늄 용해용 흑연도가니(clay graphite crucible)에 공업용 알루미늄 피를 넣고 서서히 가열하여 완전히 용해시킨 다음 모합금 또는 합금원소를 첨가하고 완전히 용해될 때까지 적정 온도 및 시간을 유지하였다. Al-Ni의 경우는 약 900 °C 에서 1시간 이상 유지하였으며 나머지 합금계는 약 850°C에서 30분 이상 유지하였다. 용탕이 균질화 된 다음 미리 예열된 연강재질로 만든 내경 50 mm 높이 100 mm의 원통형 주형에 부어 잉고트를 제조하였다. 통상적으로 용해량은 8 kg 내외였으며 잉고트 한 개의 무게는 대략 450 g 정도이다.

2. 응고실험방법

가. 연속주조(DC casting)

전년도 연구결과¹⁴⁾ 일방향 응고 장치에서 과공정 Al-Si 응고조직은 시편 하부에 초정 Si의 뚜렷한 편석현상이 관찰되었으며 회전유도기를 이용한 용탕교반에 의해 그 경향이 증가하는 것을 관찰하였다. 본 실험에서는 실제 rheocasting공정과 유사한 실험용 연속주조장치를 제작하여 과공정 Al-Si 합금계에 적용하였는데 연속주조 공정에서는 일정량의 용탕이 계속해서 보급되기 때문에 응고 과정중 고액계면 근처에서 용탕의 조성과 온도 및 고액 계면의 위치를 일정하게 유지시킬 수 있는 장점이 있다.

본 실험연구에 사용한 연속주조형 전자기 교반장치의 개략도를 그림 3에 나타내었다. Step motor와 이송스크류장치를 이용하여 수직이송장치를 만들고 그 상부에 흑연으로 만든 dummy bar를 부착하였다. 전자기 교반장치는 15마력 2극 3상 유도전동기의 회전자를 분리해낸 후 고정자를 사용하였다. 한편 온도조절이 용고속도를 어느 정도 조절하기 위해 1kw 용량의 저항가열식 heater를 감은 흑연 몰드를 사용하였으며 흑연몰드 하단부에는 동으로 제작한 고리형태의 slit형 노즐이 있는 냉각통을 부착하여 냉각수가 직접 용고 시편 표면에 분사되도록 하였다.

연속주조 실험순서는 다음과 같다. 우선 미리 제조된 적당량의 시료 잉고트를 2kW 용량의 저항가열식 용해로에서 용해한 다음 용탕온도를 710 - 730 °C 사이로 유지한 다음 전자기장을 인가한 상태에서 용탕을 연속주조 몰드에 주입하였다. 이 때 냉각수는 약 3 l/min으로 일정하게 유지시켰다. 용탕면이 몰드의 일정 위치까지 도달한 다음 dummy bar를 일정속도로 하강시키기 시작했으며 하강속도는 60 mm/min으로 고정하였다. 한편, 흑연 몰드의 산화방지를 위해 몰드의 표면을 boron nitride spray를 사용하여 코팅하였다. 각 실험 조건을 표 2에 정리하였다.

표 2. 과공정 Al-Si 합금의 연속주조 실험조건.

시료	조 성	입력전류(A)	용탕 온도(°C)
1	Al - 17% Si	0	640
2		5	640
3		15	640
4		5	660
5		15	660

나. 몰드 내 응고

상업적으로 널리 사용되는 Al-Si 아공정 합금과 같이 주조 중 공정온도에 이를 때까지의 고상비가 매우 크고 slurry의 점성이 높아 용탕 유동도가 급격히 감소하는 합금의 경우 연속주조 형태의 응고 장치를 이용한 교반실험이 용이하지 않다. 따라서 원통형 흑연 몰드를 전자기 교반장치에 넣고 전자기장을 가한 상태에서 용탕을 주입하여 응고시키는 방법을 사용하였다. 그림 4에 본 연구에서 자체 제작한 여러 가지 전자기 교반기를 사용한 응고실험장치의 개략도를 나타내었는데 응고실험순서는 다음과 같다.

저항가열식 또는 유도가열식 용해로에서 약 450 g의 미리 준비된 합금 잉고트 시료를 용해한 다음 미리 200 - 300 °C로 예열된 원통형 흑연몰드(외경 80 mm, 내경 50 mm, 높이 150 mm)에 주입하였다. 이 때, 전자기장은 용탕 주입 전부터 응고가 완전히 끝날 때까지 인가하였다. 용탕과열도는 합금계에 따라 약 50 - 100 °C 정도로 제어하였으며 흑연몰드의 산화방지를 위해 BN coating을 하여 사용하였다. 표 3에 여러 가지 실험조건을 나타내었다.

3. 미세조직 분석

거시조직의 관찰을 위해 잉고트를 높이 방향으로 반쪽으로 절단하거나 수평 방향으로 절단하여 표준 시편연마과정을 거쳐 800 번까지 연마한 후 Keller 또는 Tucker 용액(순 알루미늄)으로 에칭한 다음 육안 EH는 저배율 stereoscope로 응고조직을 관찰하였다. 미세조직 관찰용 시편은 우선 잉고트의 각 위치 별로 적당한 크기의 시편을 절단채취한 다음 마운팅하여 역시 표준 시편연마과정을 거쳐 1 μ m 다이아몬드 페이스트까지 연마하였다. 여러 가지 합금의 거시조직 및 미세조직 관찰을 위해 사용한 부식용액은 표 4에 나타내었다. 한편, 미세조직의 관찰에는 일반 광학현미경을 사용하였다. 입도 분석은 디지털 영상처리장치를 사용하였는데 배율은 50배였다.

표 3. 여러 가지 합금의 몰드 내 응고실험 조건

합금계	조성	주입온도 (과열도, °C)	몰드예열 온도(°C)	전자기 교반조건
공업용 Al	> 99.7%	710 (50)	200	진동: 직류 40A+단상교류 40Hz 40A 회전: 60 Hz 10 A 상하: 60 Hz 20 A
Al-Si 계	Al - 7% Si	715-735 (50-90)	200-250	진동: 직류 40A+단상교류 40Hz 40A 회전: 60 Hz 0-20 A 상하: 60 Hz 20 A
	Al - 17% Si	690-730 (50-90)	200-250	진동: 직류 40A+단상교류 40Hz 40A 회전: 60 Hz 0-20 A 상하: 60 Hz 20 A
2024	4% Cu 1% Mg	690 (50)	200	진동: 직류 40A+단상교류 40Hz 40A 회전: 60 Hz 10 A 상하: 60 Hz 20 A
7075	5.5% Zn 1% Cu 1% Mg	690 (50)	200	"
Al-Mg계	Al - 3% Mg	700 (50)	200	"
Al-Ni계	Al - 7% Ni	695 (50)	200	"

표 4. 부식액(eching agent) 및 에칭조건(에칭온도= 20℃)

	시편 종류	부식액 명칭	혼 합 비				비고
			H ₂ O	HCl	HNO ₃	HF	
거시 조직	공업용 Al	Tucker	25	45	15	15	100ml중
	Al-7%Si	Keller	20	20	20	5	65ml중
	Al-17%Si	"	"	"	"	"	"
	Al-7%Ni	"	"	"	"	"	"
	2024	-	-	60	40	-	100ml중
	7075	-	70	-	20	10	"
	Al-3%Mg	Tucker	25	45	15	15	"
미세 조직	공업용 Al	-	100	-	-	0.5-10	(ml)
	Al-7%Si	Keller	190	3	5	2	200ml중
	Al-17%Si	"	"	"	"	"	"
	Al-7%Ni	"	"	"	"	"	"
	2024	"	"	"	"	"	"
	7075	"	"	"	"	"	"
	Al-3%Mg	"	"	"	"	"	"

제3절 실험결과 및 고찰

1. 공업용 알루미늄

순도 99.8% 이상인 공업용 알루미늄의 일반적인 응고조직은 그림 5의 (a)에 나타난 바와 같다. 몰드 옆 및 바닥면에 chill layer가 먼저 형성되고 이어서 주상정 영역 및 등축정 영역이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

그림 5(b)에는 전자기 진동(직류 40 A 및 40 Hz 교류 40A)을 가한 시편의 응고조직 사진을 나타내었는데 전체적으로 입도 미세화가 일어났음이 관찰되었다. 주상정 영역이 좁아지고 대신 등축정 영역이 상당히 넓어진 것을 알 수 있는데 특히 상부보다 하부의 등축정 영역이 상대적으로 많이 넓어졌음을 알 수 있다. 이는 전자기 진동에 의해 용탕 내 유동이 증가함으로써 몰드 내벽에서 형성된 초기 고상입자가 분리되어 용탕 내부로 분산되는 정도가 증가함으로써 등축정의 형성이 촉진된 것으로 사료된다. 한편, 초기 chill layer의 입도가 매우 미세하게 되었음이 관찰되었는데 이는 전자기력에 의한 용탕의 진동에 의해 몰드 내벽면과 용탕의 반복적인 국부접촉으로 인해 몰드 내벽에서 고상의 핵생성 site 수가 증가하였기 때문으로 판단되나 정확한 원인규명을 위해서는 보다 상세한 실험연구가 필요하다.

그림 5(c)에는 회전자장을 인가한 경우의 거시조직을 나타내었는데 몰드 바닥 중심 부분을 제외하고는 주상정이 거의 사라졌으며 거의 전 영역이 등축정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 수평방향으로 용탕의 강력한 회전유동에 의해 반경 방향으로 길죽하게 자라는 주상정의 성장방향과 수직인 전단응력이 작용하여 주상정을 효과적으로 파쇄시키기 때문으로 판단되며 몰드 바닥 중앙 부근의 주상정이 남아 있는 것은 주상정의 성장방향과 회전유동에 의한 전단응력 방향이 평행하기 때문으로 설명할 수 있다. 한편, 몰드

옆벽면 근처의 등축정이 내부의 그것보다 전체적으로 미세하나 입도가 상대적으로 불균일함을 보인다. 이는 강력한 강제유동이 없이 자연대류 또는 용탕을 몰드에 주입할 때 형성되는 비교적 약한 용탕유동에 의해 일반적으로 형성되는 내부의 등축정에 비해 몰드 옆벽면의 등축정은 강력한 회전유동에 의해 주상정이 파쇄되어 형성된 것이기 때문으로 생각된다.

마지막으로 원통형 선형유도기에 의한 상하유동 하에서 응고시킨 시편의 거시조직 사진을 그림 5(d)에 나타내었는데 강제유동이 없는 경우와 비교해 볼 때 몰드 옆벽의 주상정 영역은 다소 감소하였으나 몰드 바닥 부분은 오히려 주상정 영역이 증가하였음을 보여주고 있다. 이는 몰드 옆벽면 근처에서는 용탕 유동방향이 주상정의 성장방향과 수직인 반면 몰드 바닥면 중심부에서는 주상정의 성장방향과 용탕 유동방향이 수평이기 때문에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 조직을 자세히 살펴보면 주상정의 굵기 및 등축정의 크기가 모두 눈에 띄게 미세해졌음을 알 수 있는데 이는 비록 상하유동의 강도가 진동이나 회전유동에 비해 상대적으로 약했다하더라도 주상정 및 등축정 입자를 미세화시킬 만큼 충분하였음을 말해주고 있다.

2. Al-Si 계

가. 아공정 합금

1) 회전유동

가) 수지상정조직의 파쇄기구

Al-Si 아공정합금의 응고조직은 일반적으로 수지상정의 α 상과 공정조직으로 구성되어 있는데 교반에 의한 수지상정 조직의 파쇄는 크게 세 가지 정도의 기구가 제시되고 있다. 첫 번째 모델은^{17,18)} 용점 근처에서 연성을 가진 금속에 있어 수지상이 외력에 의해 파괴되기보다는 소성변형으로 인해 전위들이 high angle boundary를 이루게 되며($\gamma_{g. b.} > 2\gamma_{s. L.}$) 그로 인해 액상

이 입계로 침투하여 수지상의 가지를 분리시켜 계의 전체 에너지를 낮춘다는 설명이다. 두 번째는 취성과괴 모델로 Garabedian 등이^{19,20)} NaCl과 얼음 결정의 상호 충돌에 의해 많은 양의 2차결정이 생성되는 collision breeding 현상을 관찰한 후 제시하였다. 얼음 결정을 이용한 실험에서 seed crystal 없이 0.5°C까지 과냉된 물을 900 rpm으로 회전시킨 경우 2차 핵생성이 이루어지지 않았으나 single ice crystal이 있는 경우 초당 100개 이상의 새로운 crystal이 생성되었다. 또 과냉도가 커짐에 따라 새로운 crystal로 성장한 fragments 수가 증가함을 관찰하였다. 이는 과냉도가 증가함에 따라 성장에 필요한 입계 크기가 감소하기 때문이며 교반자에 고무를 씌워 충격효과를 줄인 실험에서는 2차 핵생성이 2~3 배 감소하는 경향을 관찰한 결과와 잘 일치한다. Jackson등은²¹⁾ 성장속도 요동(growth rate fluctuation)이 수지상정 가지를 재용해 시켜 떨어진다는 보고를 하였다. 온도가 낮아지면 수지상정의 성장속도가 빨라지나 온도가 다시 올라가면 2차 수지상 가지(secondary dendrite arm)는 녹아 떨어지게 된다는 설명이다.

나) 거시조직

그림 6에 입력전류에 따른 응고조직의 변화를 나타낸 거시조직을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 교반을 시키지 않았을 경우 많은 수축공과 기공이 관찰되었으나 5A의 전류로 교반시켰을 때는 수축공이 감소되었고 전류를 15A로 증가시킨 경우에는 오히려 교반하지 않은 경우에 비해 수축공이 증가하는 것이 관찰되었다. 7% 정도의 Si 조성을 갖는 아공정합금은 과공정(17% Si)에 비해 같은 온도에서 고상비와 점성이 모두 상대적으로 커서 회전자기장에 의한 용탕교반 시 높은 전단응력이 발생하게 된다. 이로 인해 수지상정은 효과적으로 분쇄되나 응고말기에 액상비가 작고 잔류용탕의 점성도 매우 높은 상태에서 과도한 전자기 교반에 의한 전단응력이 이미 응고했

거나 응고중인 공정조직을 찢어버릴 수 있기 때문에 오히려 수축공이 증가한 것으로 판단된다. 그러나, 입력전류가 낮은(5A) 경우에는 전단응력의 크기가 고상비나 잔류용탕의 점성이 어느 정도 증가할 때까지는 응고수축에 의해 형성되는 공극(cavity)에 잔류용탕을 효과적으로 공급할 수 있을 정도로 충분히 큰 값을 가져 수축공을 감소시키는 것으로 판단된다. 온도가 계속 하강하여 고상비 및 잔류용탕의 점성이 일정 값 이상으로 되면 높은 점성에 의해 더 이상의 실질적인 교반이 일어나지 못하게 되어 응고조직을 찢는 현상이 일어나지 못하는 것으로 사료된다.

과공정 합금과는 달리 아공정 합금에서는 α 상의 거시편석이 두드러지게 나타나지 않았다. 이것은 과공정(17% Si)과 아공정(6.3% Si)중 같은 온도에서 고상비가 아공정이 과공정 보다 크기 때문에 용탕 및 고상의 혼합 상태인 slurry의 유효점성이 높아 같은 입력 전류를 회전유도기에 공급했을 때 발생하는 회전유동의 강도가 과공정에 비해 아공정의 경우 훨씬 작았기 때문으로 생각된다.

다) 미세조직

그림 7(a)는 교반하지 않은 아공정의 미세조직으로 수지상정인 α 상과 공정조직이 혼재해 있는 전형적인 응고조직을 보여주고 있다. 그러나 회전유동에 의한 용탕 교반으로 수지상 형태를 갖는 α 상이 상당히 구형화되는 것이 관찰되며(그림 7(b)) 전류가 증가할수록 구형화 정도도 함께 증가하였다.

2) 진동

그림 8에 직류/교류 복합 솔레노이드로 용탕을 진동(직류 40 A 및 40 Hz 교류 40 A)시키면서 응고시킨 아공정합금(7% Si)의 미세조직 사진을 나타내었다. 교반을 하지 않은 경우(그림 7(a))와 비교해서 몰드 옆벽면의 수지

상정 조직은(그림 8(a)) 그다지 변화하지 않았으나 중심부의 응고조직은 수지상정이 상당히 파쇄되었으며(그림 8(b)) 특히 공정조직의 실리콘의 미세화가 관찰되었다. 몰드 옆벽면에서는 응고속도가 상대적으로 빨라 수지상정이 분쇄될 수 있는 충분한 시간적 여유가 없었던 것으로 생각되며 중심부의 경우는 충분한 시간동안 용탕의 진동에 의해 수지상정이 분쇄된 것으로 판단된다. 그러나 공정조직 중 실리콘의 미세화의 원인은 현재로서는 정확히 알 수 없고 좀더 상세하고 주의 응고실험 연구를 통해 재현성의 확인 및 미세화 원인을 규명할 필요가 있다.

3) 상하 유동

그림 9에 원통형 선형유도기로 용탕을 상하교반하면서 응고시킨 아공정 합금(7% Si)의 미세조직 사진을 나타내었다. 몰드 상부 및 하부 모두 교반을 하지 않고 응고시킨 경우에 비해 주상정이 상당히 구형화 되었음을 알 수 있다. 그러나 회전유동에 비해서는 구형화 정도가 상대적으로 작는데 이는 상하교반의 경우 원통형 선형유도기에 공급된 전류값(20A)이 회전유도기의 경우와 같음에도 불구하고 용탕 유동속도가 작았기 때문이다. 한편, 상하유동의 경우 응고위치에 따른 조직의 불균일성은 진동의 경우와는 달리 관찰되지 않았다.

나. 과공정 합금

1) 회전유동

가) 과공정의 응고조직

Al-Si 합금의 상태도는 그림 10과 같다. 이중 15wt% 이상의 Si 조성을 갖는 과공정에서 다이캐스팅 주조공정에서처럼 응고속도가 비교적 빠른 경우에는 초정 실리콘(primary silicon), α 상 및 공정조직을 모두 동시에 함께 갖

는 준평형 응고조직이 나타나는데 이때 응고과정은 다음과 같다. 먼저 초정 실리콘이 액상선 이하의 온도에서 생성되어 성장하기 시작하면 이 초정 실리콘 주위의 액상은 실리콘의 결핍으로 인해 알루미늄이 풍부해져 B점으로 액상선의 저하가 일어난다.(그림 ?) 여기서 α 상이 생성되어 초정 Si 주위를 둘러싼 형태(halo)로 응고하게 된다. 이 halo가 성장함에 따라 수지상을 형성하거나 Si에 감싸진 층으로 남게 된다. α 상이 수지상 형태로 성장함에 따라 다시 α 상 주위에는 Si 농도가 증가하게 되고 결국 최종적으로 B점에서 공정이 형성되어 응고하게 된다. 이로 인해 최종 응고조직은 두 개의 초정조직(초정 Si 및 초정 α)과 공정조직을 동시에 갖게 된다. 일반적으로 과공정 Al-Si 합금의 공정조직 중 Si의 형상은 아공정에서와 마찬가지로 침상이나 접종체가 첨가된 경우에는 섬유상(fibrous)으로도 나타난다. 또 때때로 층상형(lamellar) 공정조직이 국부적으로 나타나기도 한다.

한편, Shingu등은²²⁾ 공정 Al-Si 합금을 전자기 회전교반하여 나온 응고조직은 잉고트 표면부에서는 초정 Si과 공정조직이, 중심부에서는 초정 α 상과 공정조직이 나타나는 분리공정조직(separated eutectic)이 관찰된다고 보고하였는데 이것은 응고 계면에서 강력한 용탕유동에 의해 생긴 전단응력에 의해 돌출상이 Si가 선택적으로 파쇄되고 다시 유동에 휩쓸려 상분리가 일어난다고 설명하였다.

나) 거시편석

그림 11은 연속주조방법으로 응고시킨 과공정합금 잉고트의 수평단면을 보여주고 있는 거시조직 사진이다. 회전유동에 의해 초정 실리콘 상이 옆벽면 부근으로 몰리는 현상이 관찰되었으며 유동속도가 증가함에 따라 그 정도가 더욱 증가함을 알 수 있다. 그림 12는 잉고트를 수직절단한 시편을 image analyzer를 이용하여 초정 Si의 수평방향분포를 측정한 결과이다. 교반을 하

지 않은 시편의 경우 비교적 고른 Si 분포를 보이고 있으나 회전교반력이 큰 경우 몰드 벽 쪽으로 초정 Si이 몰려있음을 알 수 있다. 그런데 고상 Si의 밀도가(2.33 g/cc) 액상의 알루미늄 용탕의 밀도(약 2.4 g/cc)보다 약간 작기 때문에 회전유동에 기인한 원심력으로는 실리콘이 몰드 옆벽면에 편석되어 나타나는 현상을 설명할 수 없고 강력한 회전유동에 의해 용탕 내 온도분포의 변화와 실리콘의 석출로 인한 주변 용탕의 Si 부족 현상을 Si rich한 내부 용탕의 공급이 계속 원활하게 이루어질 수 있다는 것과 상관관계가 있을 것으로 생각되나 정확한 원인규명을 위해 보다 상세한 실험연구가 필요하다.

다) 미세조직

연속주조법으로 응고시킨 과공정 합금 시편의 미세조직 사진을 그림 13에 나타내었다. 각 입력전류 별로 몰드 벽 부위와 몰드 중심부의 시편을 관찰한 것인데 사진에서 보는 바와 같이 회전교반속도가 증가하면서 초정 Si의 크기는 약간 작아지고 입자수는 증가하였다. 반면, 몰드 내 응고방법으로 만든 시편의 경우 그림 14에서 알 수 있듯이 회전교반의 경우 몰드 옆벽면 부근에서는 무교반의 경우보다 초정실리콘 입자의 평균입도가 다소 커진 반면 중심부에서는 별다른 입도크기의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 앞서 설명한 초정 실리콘의 거시편석과 상관관계가 있는 것 같다. 즉 초정 실리콘이 몰드 옆벽 부근에 편석됨에 따라 평균입도도 자연히 증가하였기 때문으로 사료된다.

2) 진동

진동중에 응고를 시킨 경우 강제교반이 없는 경우보다 초정 실리콘의 분포가 균일하였으나 그림 14에서 알 수 있듯이 평균입자크기는 다소 증가하였다. 이는 응고초기 실리콘의 생성 과정에서 용탕의 진동에 의해 핵생성속도

가 증가하기 보다는 이미 형성된 작은 핵들이 서로 충돌하여 하나의 커다란 핵으로 성장하는 것이 상대적으로 조장되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 진동의 경우가 교반을 하지 않았거나 회전 또는 상하교반을 한 경우보다 초정실리콘의 분포가 상대적으로 균일하게 나타났다.

3) 상하유동

상하유동 상태에서 응고시킨 과공정 합금의 경우 나타난 거시조직의 특징은 무교반 혹은 회전 및 진동교반한 시편에 비해 기공(gas pore)이 뚜렷하게 감소하였으며 실리콘의 편석이 반경방향 뿐만 아니라 상하 수직방향으로도 나타나 몰드 상부에 초정실리콘의 농도가 현저하게 증가하였고 입자크기도 다른 응고시편에 비해 커졌으나 그림 14에서 알 수 있듯이 몰드 상부와 하부의 초정실리콘의 입도에는 거의 변화가 관찰되지 않았다. 몰드 상부에 초정실리콘의 편석이 관찰된 것은(그림. 15) 상하유동에 의해 초정실리콘의 부상분리가 용이해 졌기 때문으로 생각된다.

3. Al-Cu 계

가. 거시조직

Al-Cu계 알루미늄합금의 대표적인 예로 2024합금(AlCu4Mg1)을 채택하여 몰드 내 응고실험을 하였다. 다양한 용탕교반에 따른 거시조직의 특징은 우선 진동의 경우가 다른 경우보다 수축공이 상대적으로 많이 관찰되었으며 그 평균크기도 컸는데 그 이유는 앞서 아공정 합금을 과도한 회전유동 하에서 응고시킬 경우 수축공이 증가하는 것과 같은 원인에서 비롯된 것으로 생각된다. 한편, 모든 응고시편의 경우 수축공은 중심부에 주로 나타났는데 이는 응고가 몰드 벽면으로부터 중심부로 진행하였기 때문이다.

나. 미세조직

그림 16에 여러 가지 유동조건에서 응고시킨 시편의 미세조직으로부터 측정된 평균입도값을 나타내었다. 진동의 경우 위치에 따른 평균입자크기의 차이가 다른 응고시편에 비해 컸는데 몰드 옆벽면 부근이 중심부보다 입자가 훨씬 미세하여 무교반 시편 평균입도의 약 50% 정도로 작았다. 또한 입자크기의 불균일성이 다른 응고시편에 비해 상대적으로 컸다. 반면, 상대적으로 교반강도가 강한 회전유동의 경우 오히려 평균입자크기가 무교반에 비해 별 차이가 없었으며 위치에 따른 차이도 보이질 않았고 입자크기도 비교적 균일하였다. 상하유동의 경우에는 평균입자크기는 별다른 차이가 없었으나 몰드 하부가 상부보다 평균입자크기가 다소 작게 나타났다.

4. Al-Zn 계

가. 거시조직

Al-Zn계 알루미늄합금의 대표적인 예로 7075합금(AlZn5.5MgCu)을 채택하여 몰드 내 응고실험을 하였다. 다양한 용탕교반에 따른 거시조직의 특징은 우선 Al-Cu계와 마찬가지로 진동의 경우에 다른 시편에 비해 수축공의 양 및 평균크기가 증가하였음이 관찰되었다. 특히 회전교반의 경우에는 평균크기가 1 mm가 넘는 원형의 기공이 관찰되었으며 수축공도 몰드 상부에 집중적으로 형성되었음을 알 수 있었다.(그림 17)

나. 미세조직

그림 18에 여러 가지 유동조건에서 응고시킨 시편의 미세조직사진을 나타내었다. 회전교반, 상하교반 및 진동의 순서로 입자가 미세화되었음을 알 수 있다. 또한, 무교반과 진동의 경우 입자 크기가 상대적으로 불균일한 반면 회전 및 상하유동의 경우에는 입자크기가 비교적 균일하였다.

5. Al-Mg 계

그림 19에 Al-3%Mg 합금을 여러 가지 교반 조건에서 몰드 내 응고시킨 시편의 거시조직 사진을 나타내었다. 회전교반의 경우 결정립 미세화 효과가 가장 컸고 그 다음으로 상하교반이었으며 진동의 경우는 결정립이 무교반에 비해 오히려 약간 커졌음을 알 수 있다. 특히 회전교반의 경우는 결정립의 분포가 상당히 균일한 반면 상하교반 및 진동의 경우는 몰드 벽면 부근보다 중심 부분의 결정립이 상대적으로 더욱 미세해졌음이 관찰되었다.

6. Al-Ni 계

그림 20에 Al-7%Ni 합금을 여러 가지 교반 조건에서 몰드 내 응고시킨 시편의 거시조직 사진을 나타내었다. 진동의 경우 응고조직이 무교반의 경우와 거의 차이가 없음을 알 수 있으며 몰드 벽면에 얇게 형성된 chill layer와 주상정 및 등축정 영역을 갖는 전형적인 주조조직을 나타내고 있다. 그러나, 회전교반의 경우 주상정 영역이 급격히 작아지면서 등축정이 넓게 분포하고 있으며 주상정 및 등축정 모두 상당한 결정립 미세화가 일어났음을 보여주고 있다. 한편 상하교반의 경우는 무교반에 비해 주상정 및 등축정의 크기가 모두 작아졌으며 등축정 영역이 주상정보다 넓어진 것이 관찰되었다.

그림 21에 위 시편들의 미세조직을 나타내었는데 회전유동의 경우 막대 모양의 조대한 $NiAl_3$ 상이 관찰되었으며 몰드 옆벽 부근이(그림 21(b)) 중심부보다(그림 21(a)) $NiAl_3$ 상이 많이 나타났다. 이는 비중이 용탕보다 큰 $NiAl_3$ 상이 원심력에 의해 몰드 내벽 쪽으로 밀려났기 때문으로 생각된다. 공정조직 중 $NiAl_3$ 상의 형태를 자세히 관찰해보면 무교반의 경우보다(그림 21(c)) 회전교반의 경우가 더 조대함이 관찰되었다. 그러나 진동의 경우에는 공정조직 중 $NiAl_3$ 상이 무교반의 경우보다 오히려 미세해졌음을 알 수 있

다.(그림 21 (d)) 특히, 무교반의 경우 초정 NiAl_3 상이 여러 가지 교반의 경우에 비해 난 미세한 것으로 관찰되었다. Al-Ni 계의 경우 유동이 응고조직에 미치는 영향에 대한 연구가 아직 보고된 바 없으므로 이 합금계에 대한 보다 상세한 응고실험연구가 필요하다.

제4절 결론

공업용 순알루미늄, 주조용 Al-Si합금, Al-Cu계, Al-Zn계, Al-Mg계 및 Al-Ni계 합금의 응고시 여러 가지 전자기 장치에 의해 형성되는 다양한 용탕의 유동형태가 응고조직에 미치는 영향에 관한 실험연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전자기 장치에 공급하는 전류값이 같을 때 회전유도기가 원통형 선형 유도기 및 직류/교류 복합솔레노이드보다 용탕 내에서 훨씬 큰 유동속도를 발생시키며 따라서 유동에 의한 전단응력이 크므로 응고조직의 결정립을 미세화하는 효과가 훨씬 크다.

2. 특정한 유동형태가 응고조직에 미치는 영향은 응고과정에서 고상과 액상의 비, 잔류용탕의 점성, 액상온도와 고상온도와의 차, 초기 석출상의 종류 등 여러 가지 인자에 따라 다르게 나타난다. Al-Si 계에서 과공정 합금의 경우 응고과정 중 용탕 유동은 초정 실리콘의 거시편석에 영향을 주며 아공정 합금의 경우는 수지상형인 α 상의 파쇄 및 구형화에 영향을 미친다. 또한 Al-7%Ni의 경우에는 유동이 공정조직 중 NiAl_3 상의 미세화에도 영향을 주는 것으로 나타났다.

3. 응고조직이 수지상정이 아닌 구형입자를 갖는 2024 및 7075 합금의 경우에도 강력한 유동이 결정립을 미세화할 수 있었다. 또한 적당한 형태 및 강도의 유동은 주조결함의 하나인 응고 말기에 생기는 수축공의 형성을 억제할 수 있었다. 그러나 과도한 유동은 응고 말기에 수축공의 형성을 오히려 증가시킬 수 있다.

4. 회전유동은 결정립의 미세화에 효과적이고 적절한 강도와 주파수의 진동은 기공 및 수축공의 형성을 감소시킬 수 있다.

제4장 연구개발목표달성도 및 대외기여도

용융 금속에 여러 가지 형태의 전자기장을 인가할 때 형성되는 유동의 형태(flow mode)를 관찰하고 아울러 특정한 형태의 용탕 유동이 응고조직에 미치는 영향을 연구함으로써 여러 가지 금속 및 합금의 응고조직을 미세화 및 균질화하며 편석(segregation), 기공(pore) 및 수축공(shrinkage cavity) 등 각종 주조결함의 발생을 억제할 수 있는 새로운 전자기 응고제어 요소기술의 개발을 본 연구과제의 목표로 하여 연구를 수행하였다.

본 연구 결과, 용탕을 상하로 교반시킬 수 있는 원통형 선형유도기를 이용한 용탕 유동제어기술 획득하였고 직류/교류 복합솔레노이드를 이용한 용탕 진동제어기술을 개발하였다. 또한, 용탕의 회전유동, 상하유동 및 진동이 합금의 응고시 거시 및 미세조직과 주조결함에 미치는 영향에 관한 정성 및 정량적 data를 수집하였으며 이를 토대로 전자기 회전교반을 이용하여 알루미늄합금의 결정립 미세화 기술을 개발하고 금속 또는 합금의 응고 시 수축공의 발생을 억제하고 등축정의 형성을 증가시킬 수 있는 전자기 용탕유동 제어기술을 획득하였다. 이러한 전자기 용탕유동 제어기술은 최근 새로운 금속성형기술로 상용화되기 시작한 반응고 성형공정의 소재를 제조하는 Rheocasting 공정에 직접 적용이 가능하고 항공기 및 경량수송기기용 고강도 알루미늄합금 대구경 빌렛의 DC 주조공정에 적용하면 내부의 주조결함의 발생을 억제할 수 있을 것으로 기대된다. 아울러, 결정립이 미세하고 거시편석이 없는 고품질의 경량합금소재의 제조공정에도 다양하게 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

여 백

제5장 연구개발결과의 활용계획

전자기장을 이용하여 비접촉식으로 응고과정 중 용융 금속의 유동을 제어할 수 있는 새로운 전자기 교반기술은 철강소재 뿐만 아니라 여러 가지 비철금속 및 합금소재의 주조과정에 광범위하게 응용할 수 있는 기초공정기술로써 다음과 같은 구체적인 금속소재 제조공정에 적용가능성을 검토하고 가능성 입증을 위한 후속 연구를 수행할 계획이다.

1) 파아노강 및 베어링강등 고부가가치 steels 및 특수강 bloom 연속주조공정에 직류/교류 복합솔레노이드를 이용한 전자기 진동기술을 적용하여 응고말기 strand 내에서 일어나는 중심편석 및 중심균열현상의 발생을 억제.

2) 아공정 Al-Si 합금의 수평연주(Horizontal DC casting) 공정에 전자기 회전교반기술을 응용.

3) 전자기 진동기술을 이용하여 액상/고상 온도구간이 넓은 7075합금의 대구경 원형 빌렛의 DC 주조시 중심균열 발생 억제.

여 백

참고문헌

- 1) Srinath Viswanathan; J. of Metals, March (1997) p. 12.
- 2) V. Kondic; Acta Metallurgica, vol. 6, (1958) p. 660.
- 3) S. Wojciechowski and B. Chalmers; Trans. Met. Soc. AIME, 1968, vol. 242, pp. 690-698.
- 4) P. Southgate; J. Metals, 1957, vol. 9, p. 514.
- 5) D.H. Lane, J.W. Cunningham, and W.A. Tiller; Trans. Met. Soc. AIME, 1960, vol. 218, p. 985.
- 6) D.H. Lane and W.A. Tiller; Trans. Met. Soc. AIME, 1960, vol. 218, p. 991.
- 7) W.C. Johnston, G.R. Kotler, and W.A. Tiller; Trans. Met. Soc. AIME, 1963, vol. 227 p. 890.
- 8) W.C. Johnston, G.R. Kotler, S. OHara, H.V. Ashcomb, and W.A. Tiller; Trans. Met. Soc. AIME, 1965, vol. 233, p. 1856.
- 9) P. Desnain, F. Durand, Y. Fautrelle, D. Bloch, J.L. Meyer, and J.P. Riquet; Light Metals 1988, pp. 487-93.
- 10) J.-P. Gabathuler, D. Barras, Y. Krahenbuhl, and J.C. Weber; Processing of Semi-solid Alloys and Composites, S.B. Brown and M.C. Flemings, eds., MIT, Cambridge, MA, 1992, pp. 33-46.
- 11) W. Kahrman, R. Schragner and K. Young; 4th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, June 1996, Sheffield, England, pp. 154-158.
- 12) C. Bertrand and P. Patrick; *ibid*, pp. 169-173.
- 13) M. Zillgen and G. Hirt; *ibid*, pp. 180-186.
- 14) 조영환; 신합금설계 및 용체공정 요소기술 개발, 1차년도 연차보고서, 1996년 12월, 과학기술처, pp. 187-229.
- 15) C. Vives; Metall & Mater. Trans., vol. 27B, June (1996) p. 445.
- 16) C. Vives; *ibid*, p. 457.
- 17) A. Vogel; Met. Sci., 12 (1978) p. 576.

- 18) R.D. Doherty, Ho-In Lee, and E.A. Feest; Mater. Sci. Eng., 65 (1984)
p. 181.
- 19) H. Garabedian and R.F. Strickland-Constable; J. Crystal Growth, 13-14
(1972) p. 509.
- 20) H. Garabedian and R.F. Strickland-Constable; *ibid*, 22 (1974) p. 188.
- 21) K.A. Jackson, J.D. Hunt, and T.P. Steward; Trans. AIME, 236, (1966)
p. 149.
- 22) P.H. Shingu, M. Kurosaki and Jin-Junze; Trans. Japan Inst. Metals,
27 (1986) p. 546.

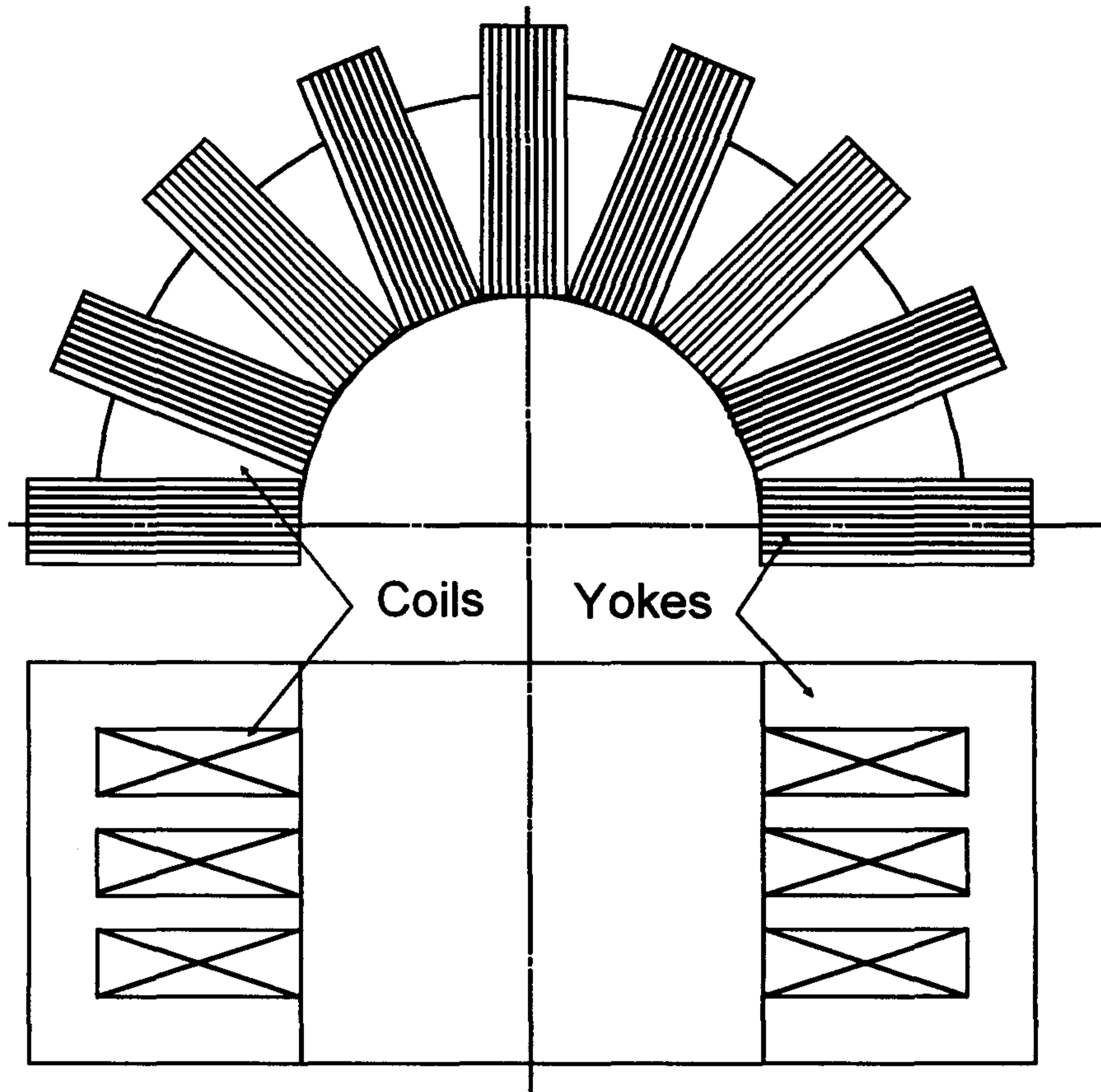


그림 1. 원통형 선형 유도기 개략도

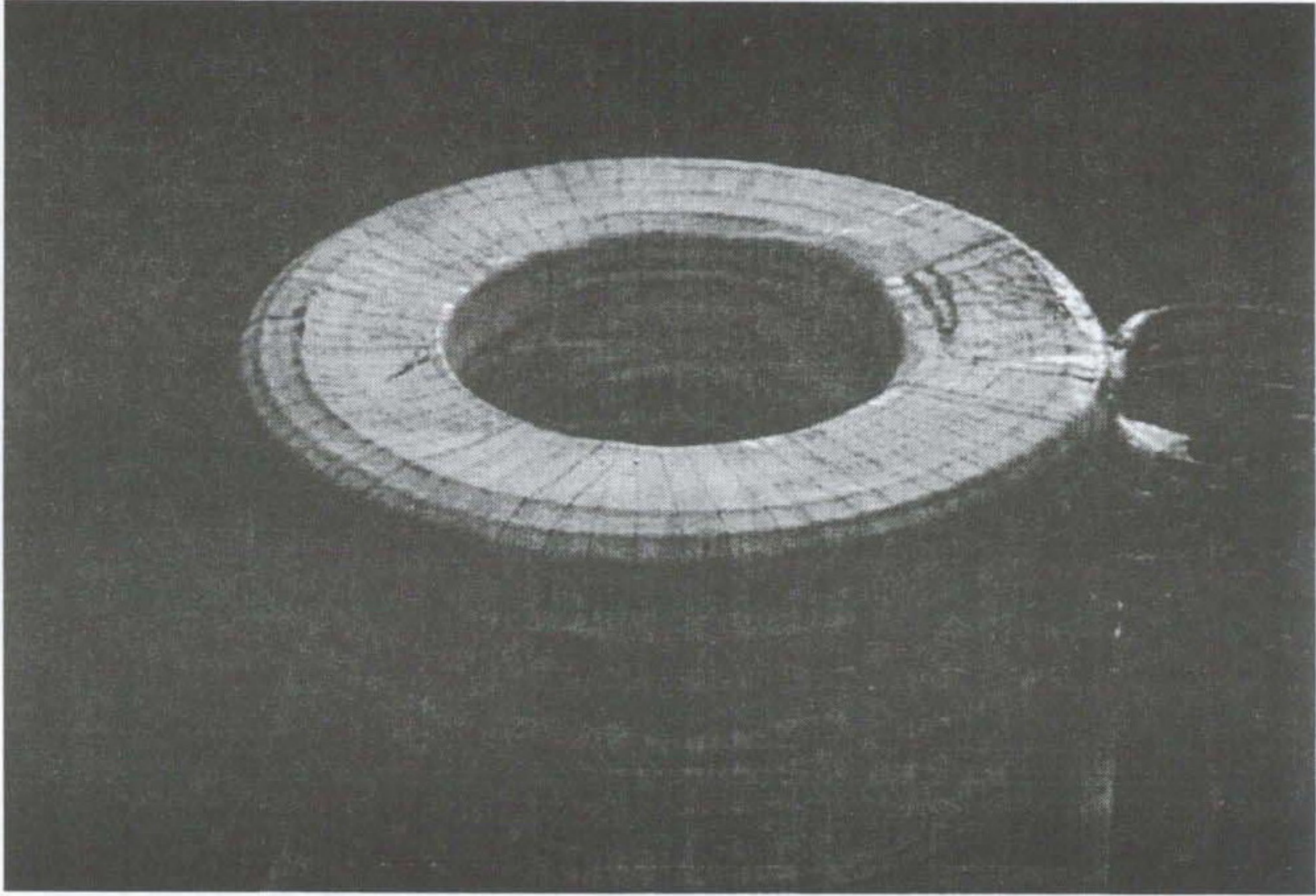


그림 2. 직류/교류 복합 솔레노이드

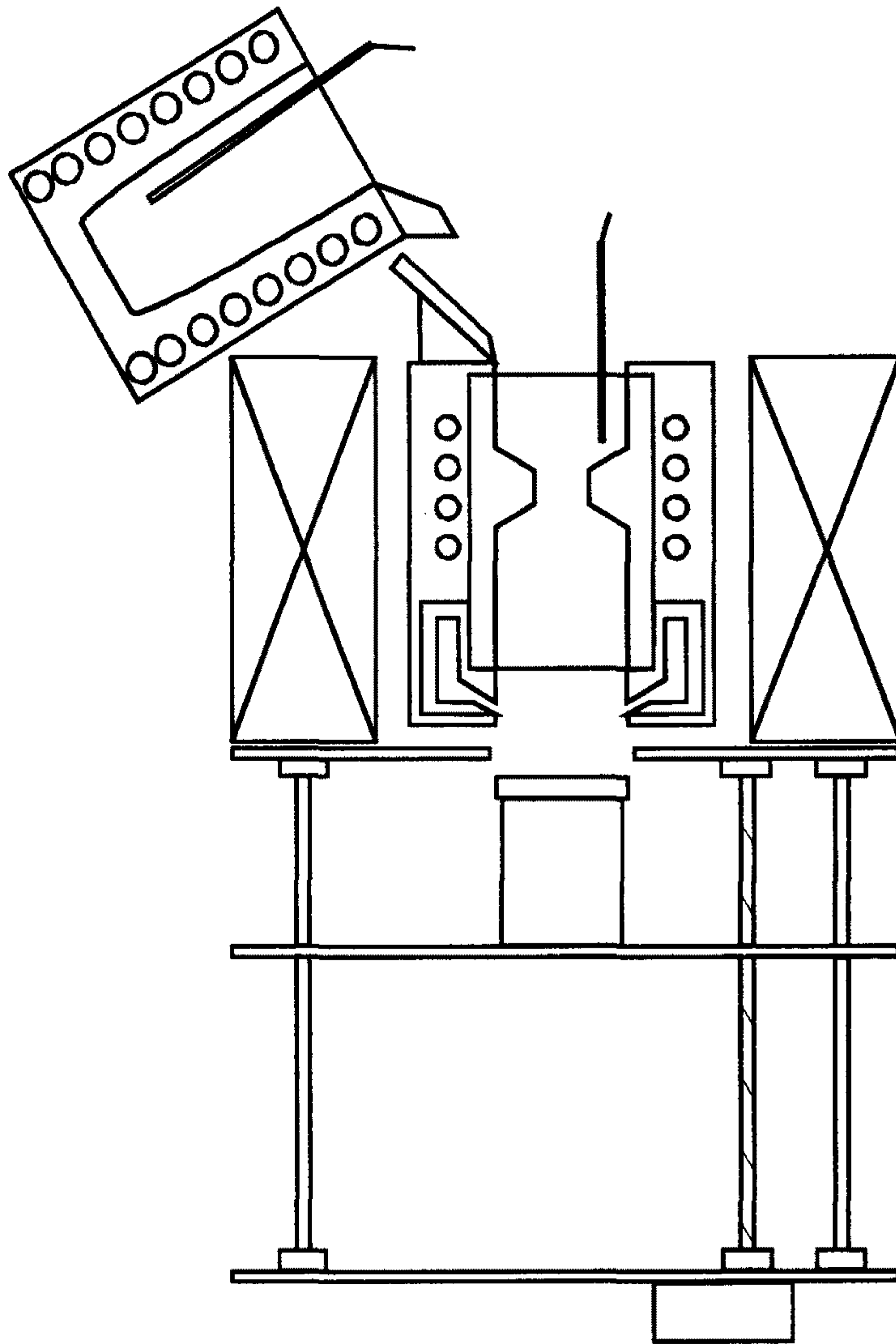


그림 3. 연속주조(DC Casting)장치 개략도

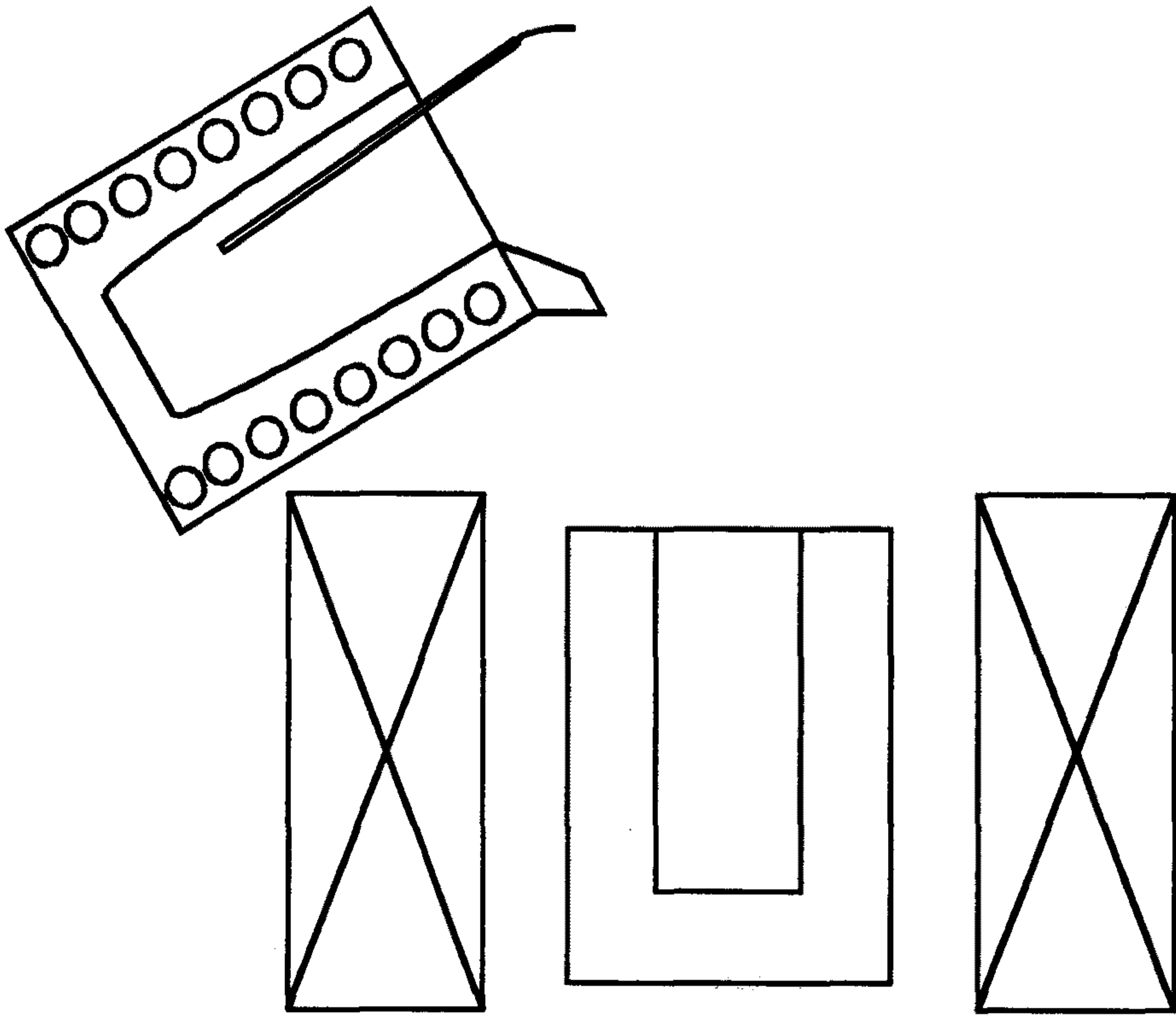
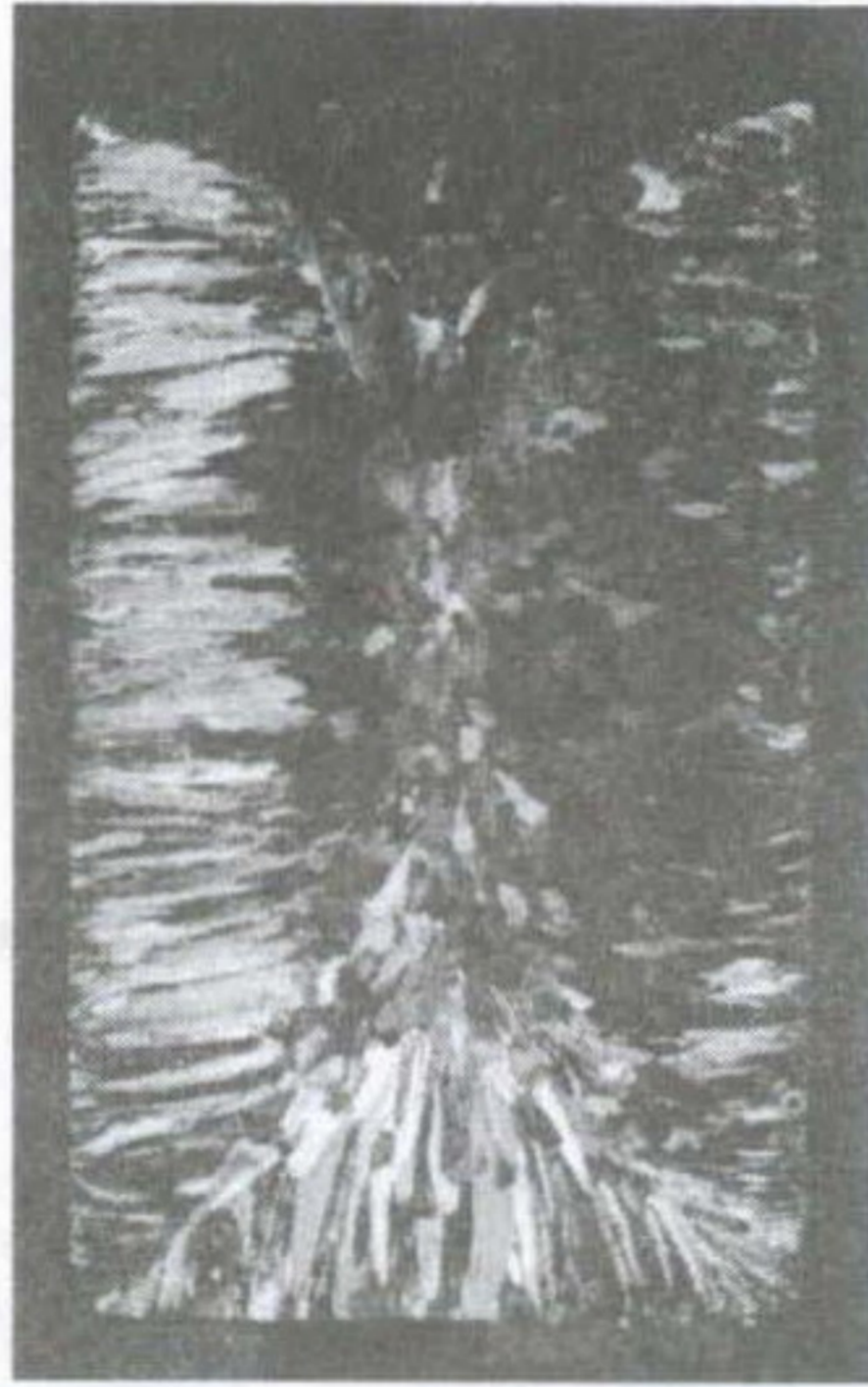


그림 4. 몰드 내 응고 실험 장치 개략도



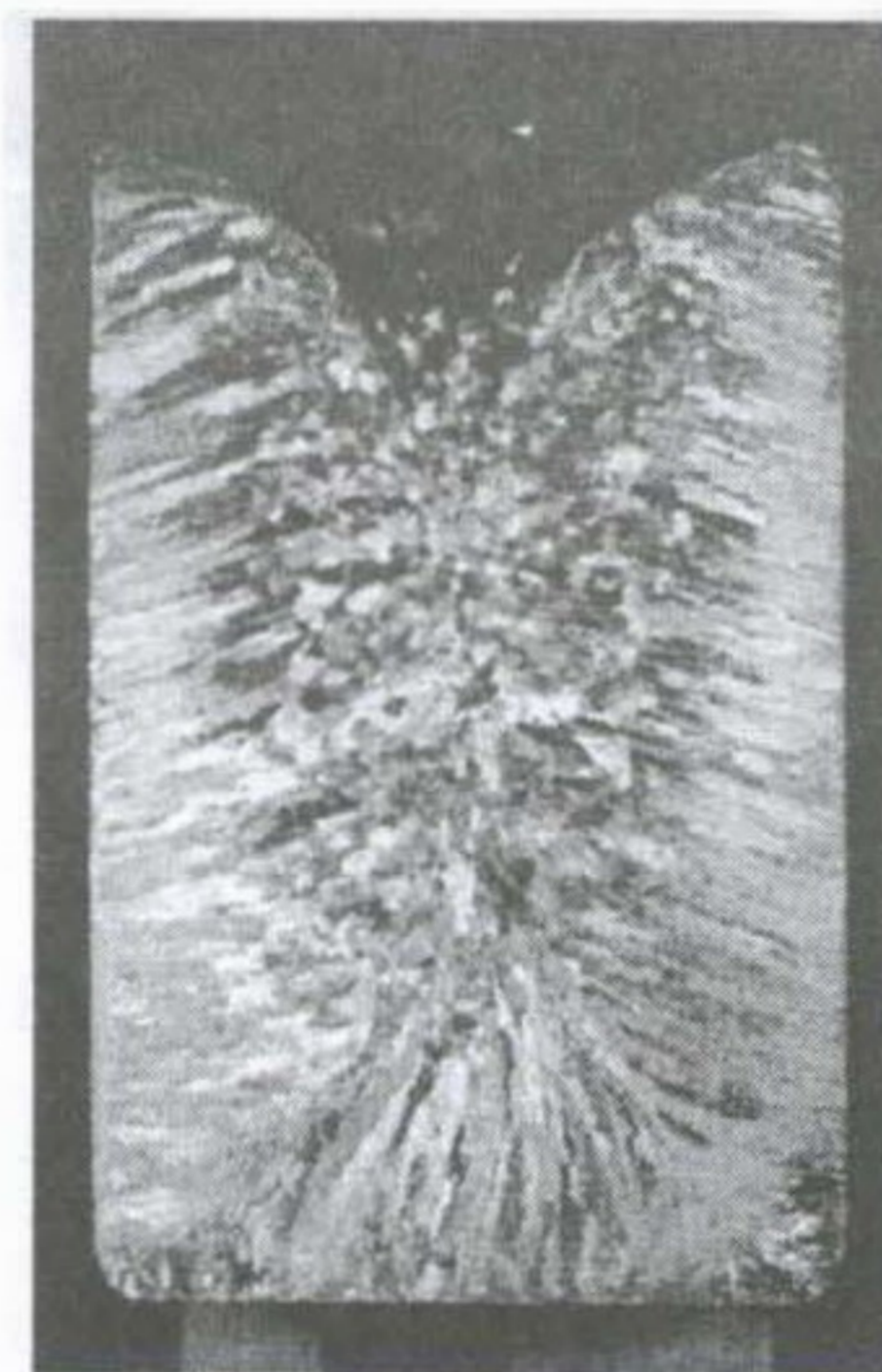
(A)



(B)

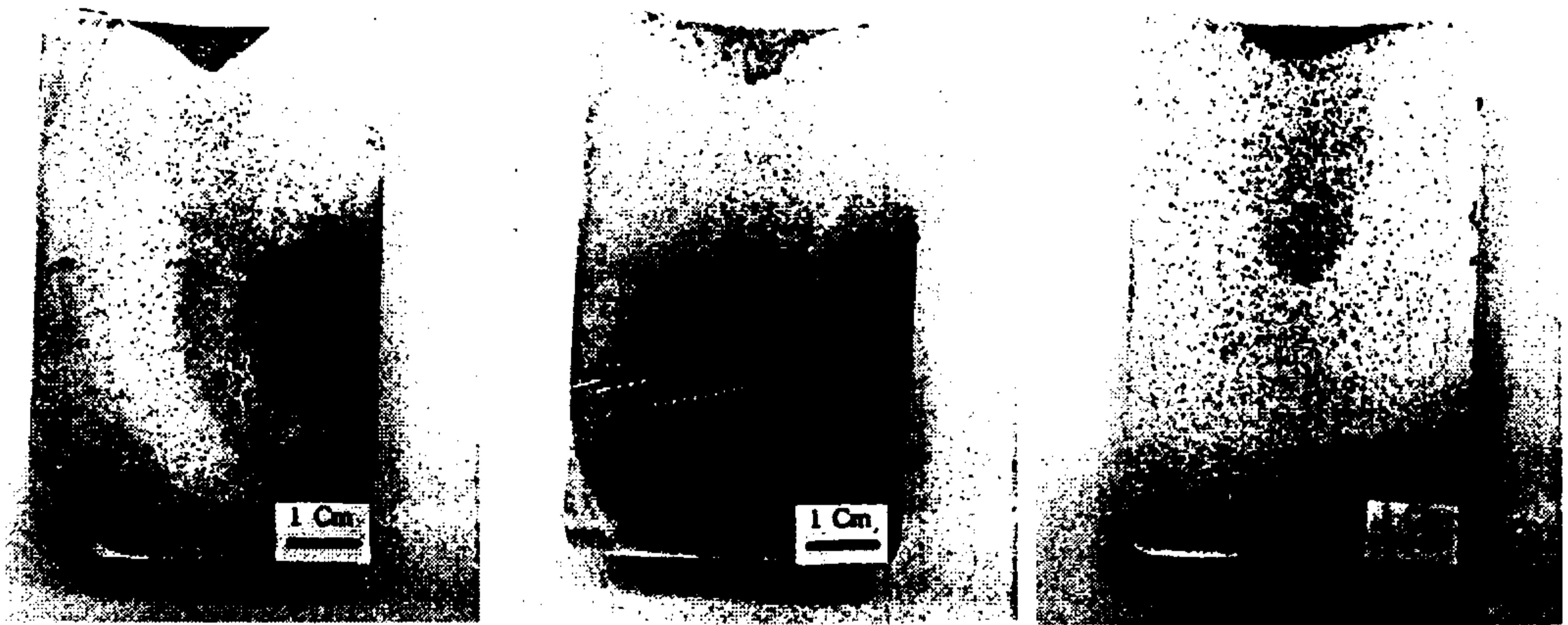


(C)



(D)

그림 5. 공업용 알루미늄의 응고 조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반 (d) 상하교반

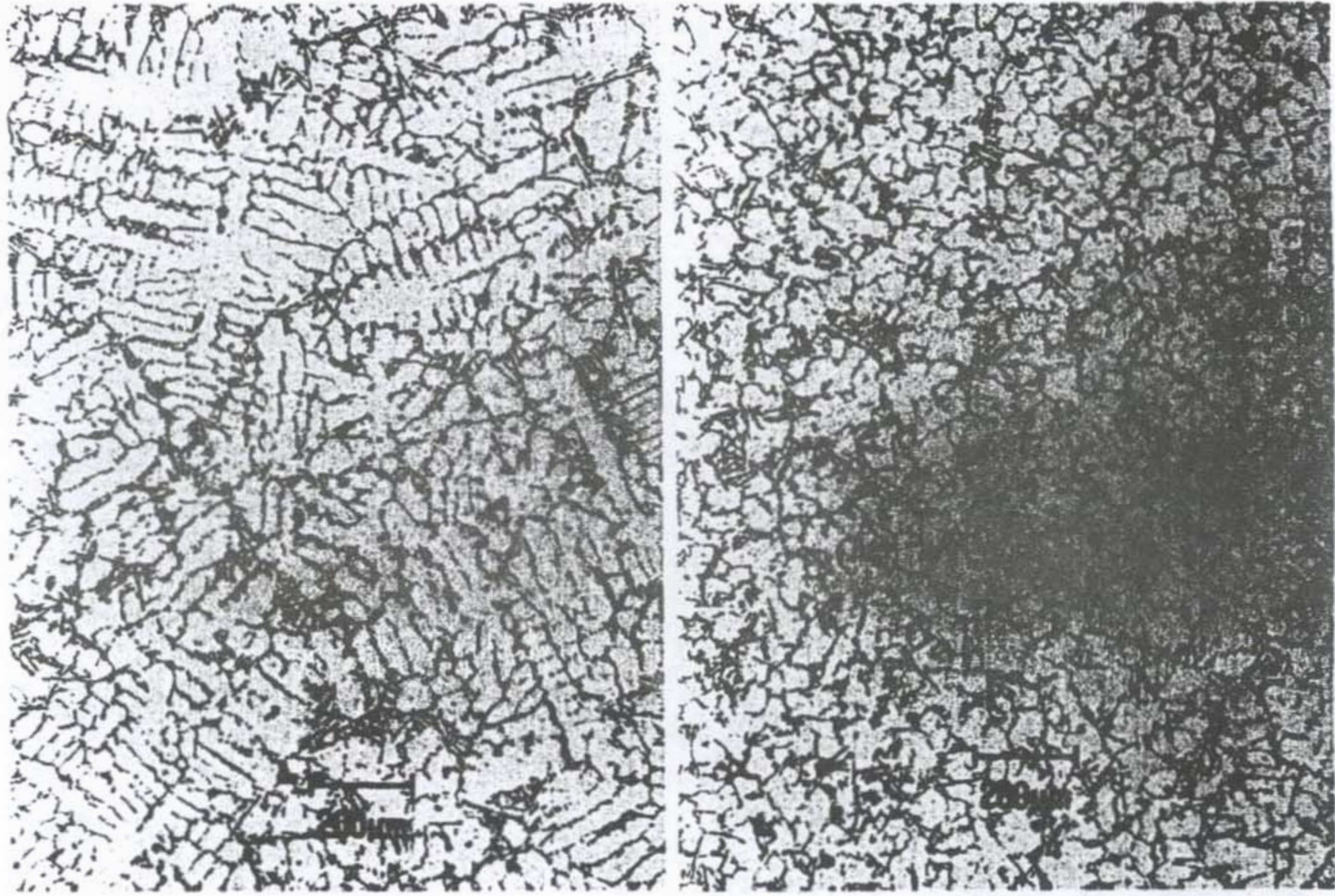


(a)

(b)

(c)

그림 6. 아공정 Al-Si 합금의 용고 거시조직
(a) 무교반 (b) 회전교반(5A) (c) 회전교반(15A)

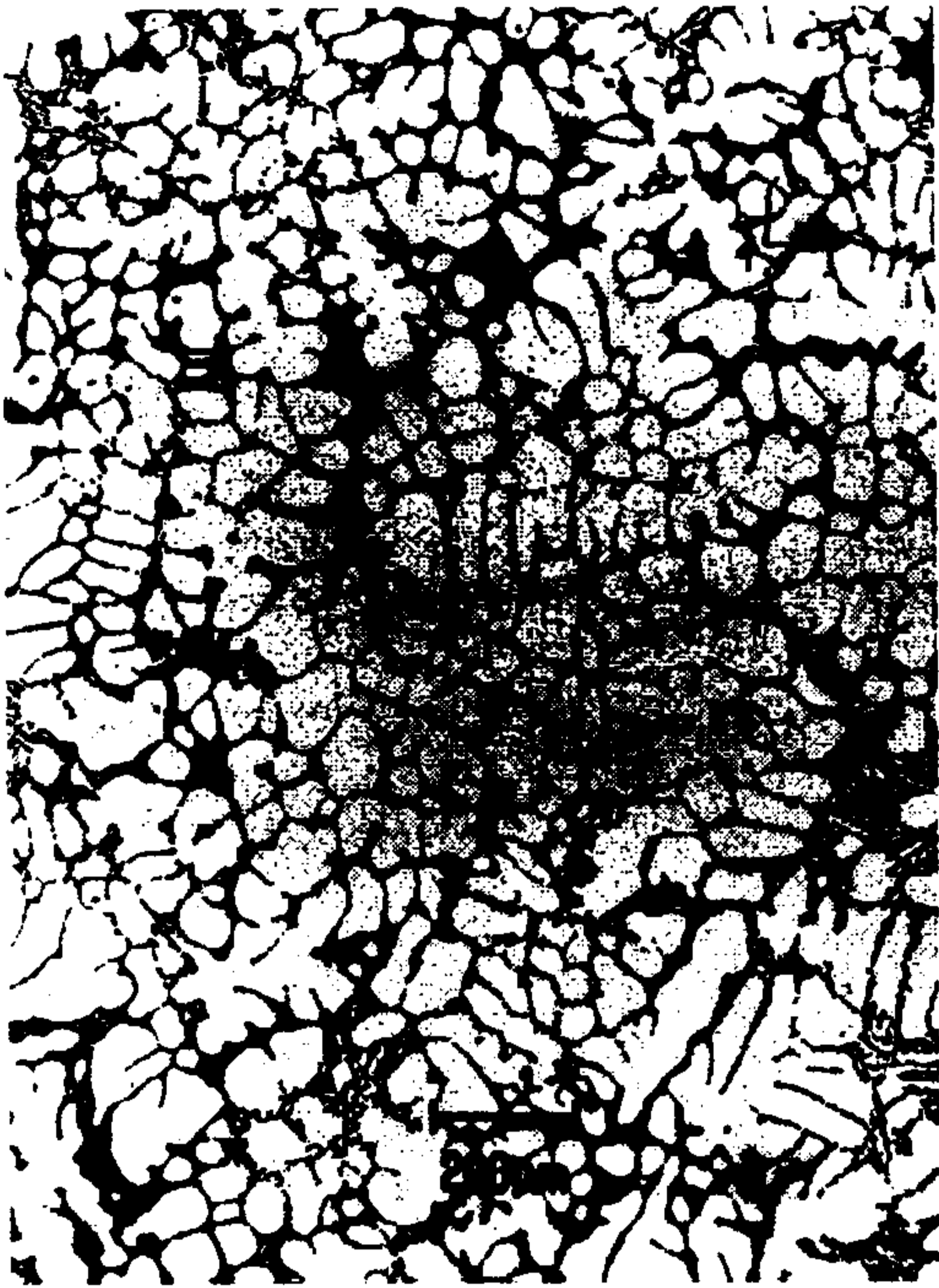


(a)

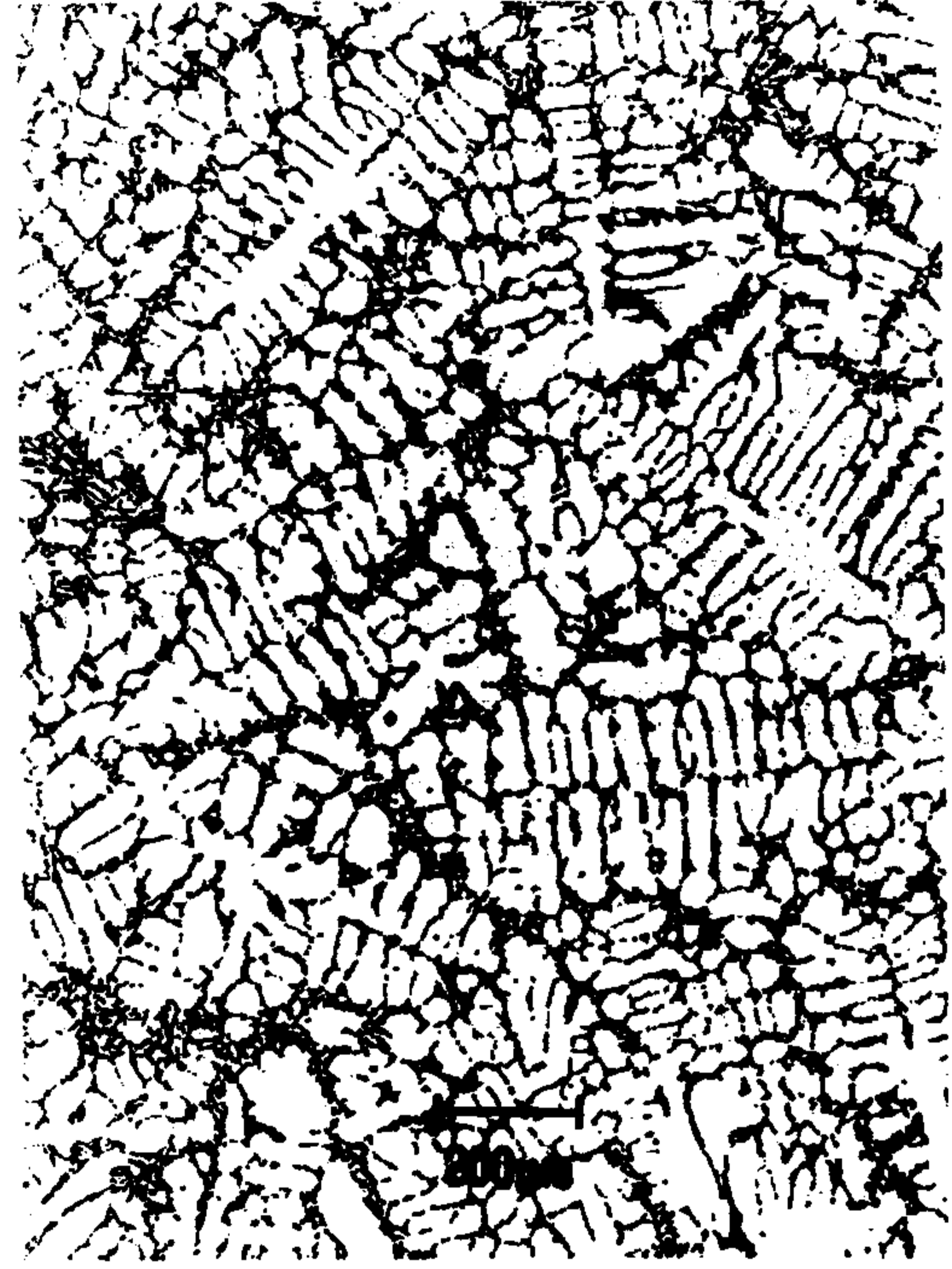
(b)

그림 7. 아공정 Al-Si 합금의 미세조직

(a) 무교반 (b) 회전교반



(a)



(b)

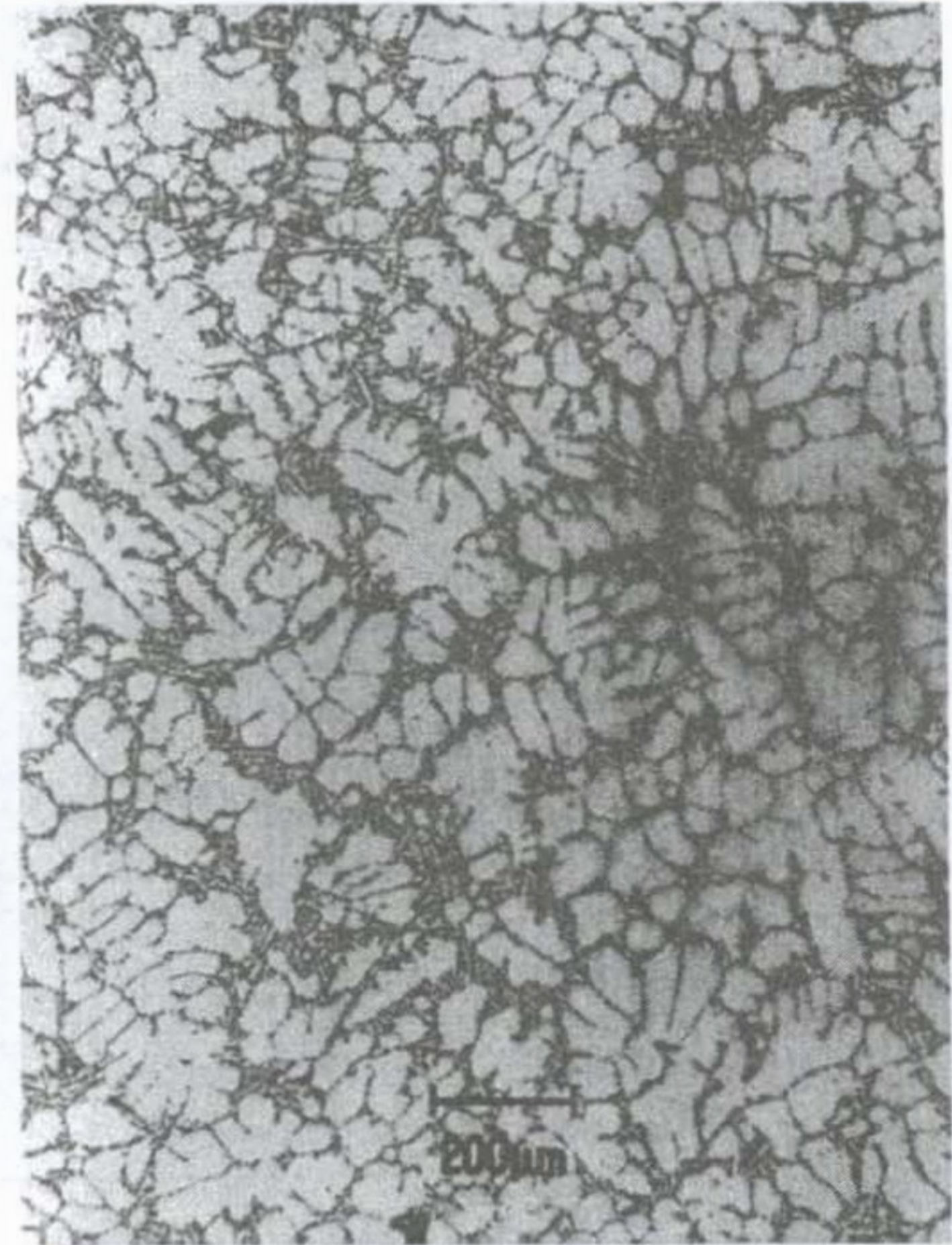
그림 8. 아공정 Al-Si 합금의 미세조직

(a) 진동, 몰드 벽면 부근

(b) 진동, 몰드 중심 부근



(a)



(b)

그림 9. 아공정 Al-Si 합금의 미세조직

(a) 상하교반, 몰드 상부

(b) 상하교반, 몰드 하부

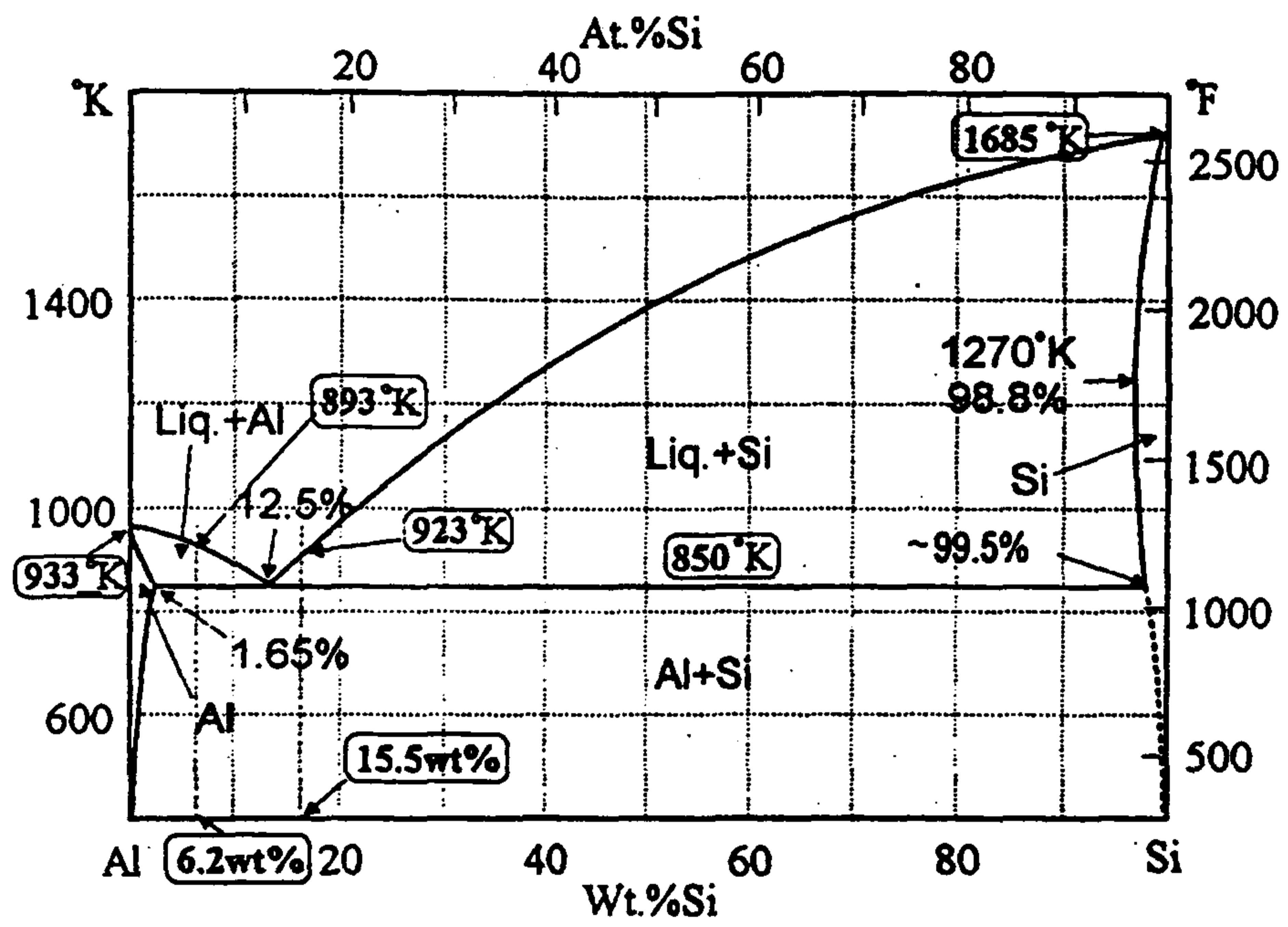
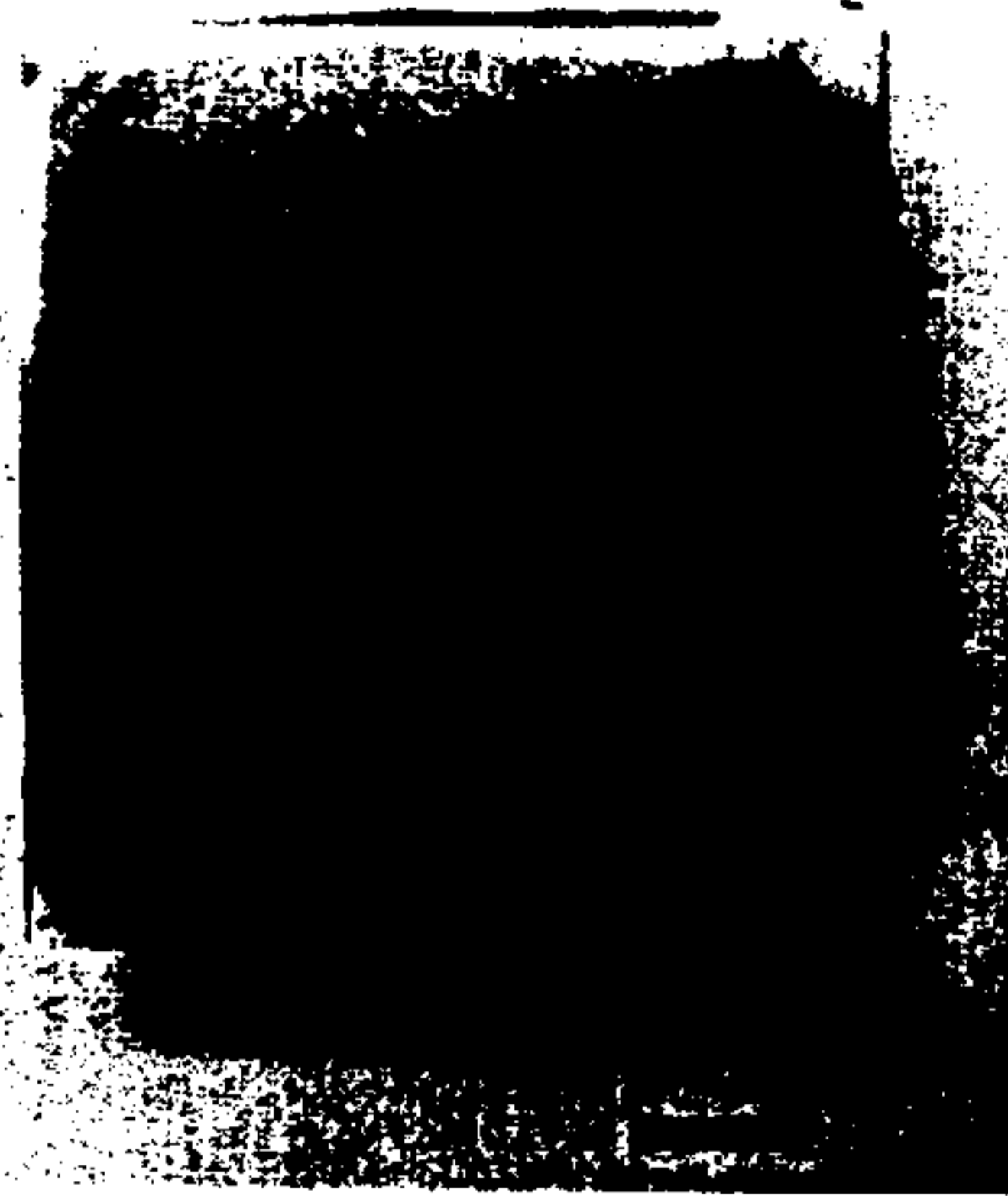
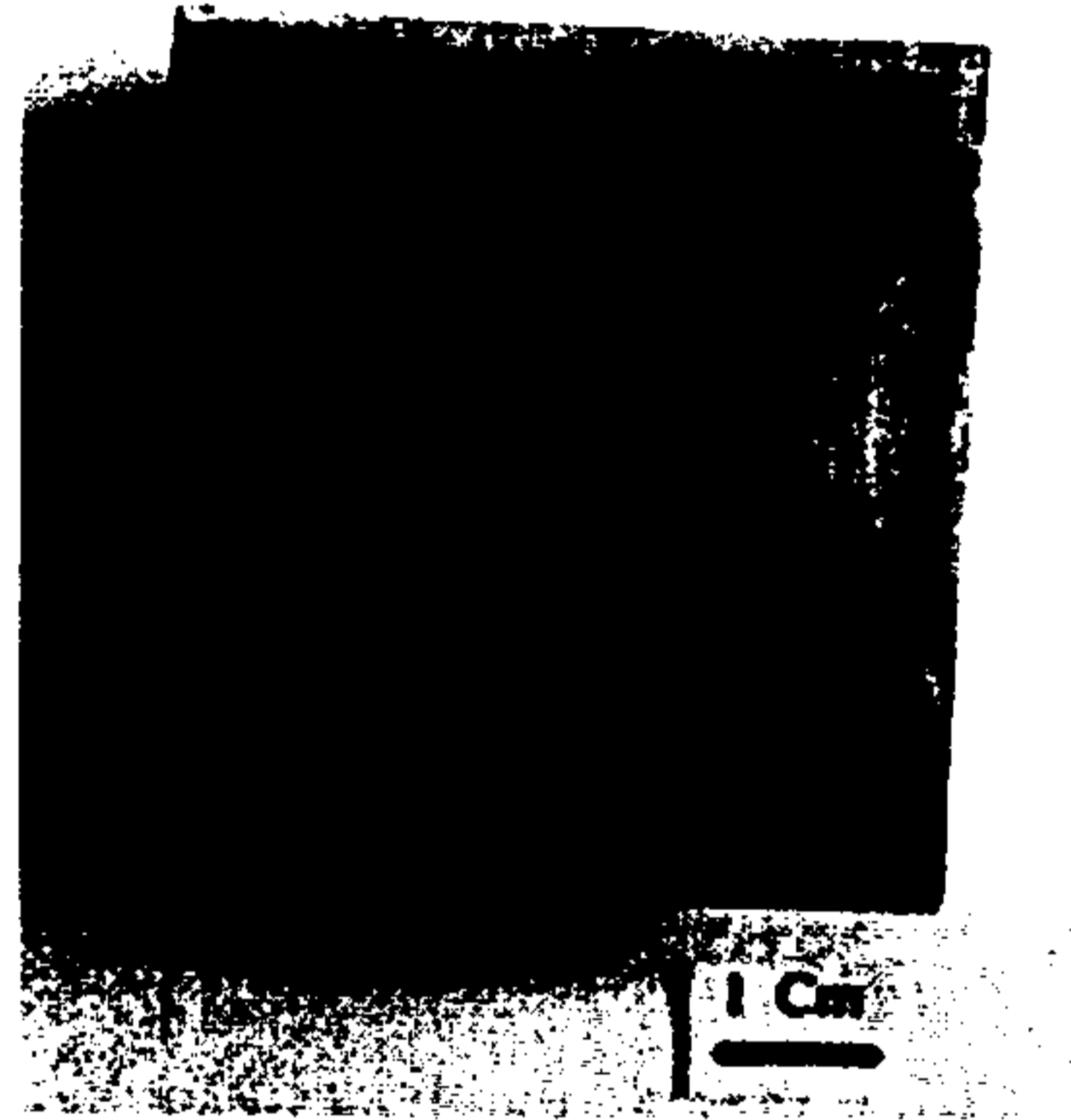


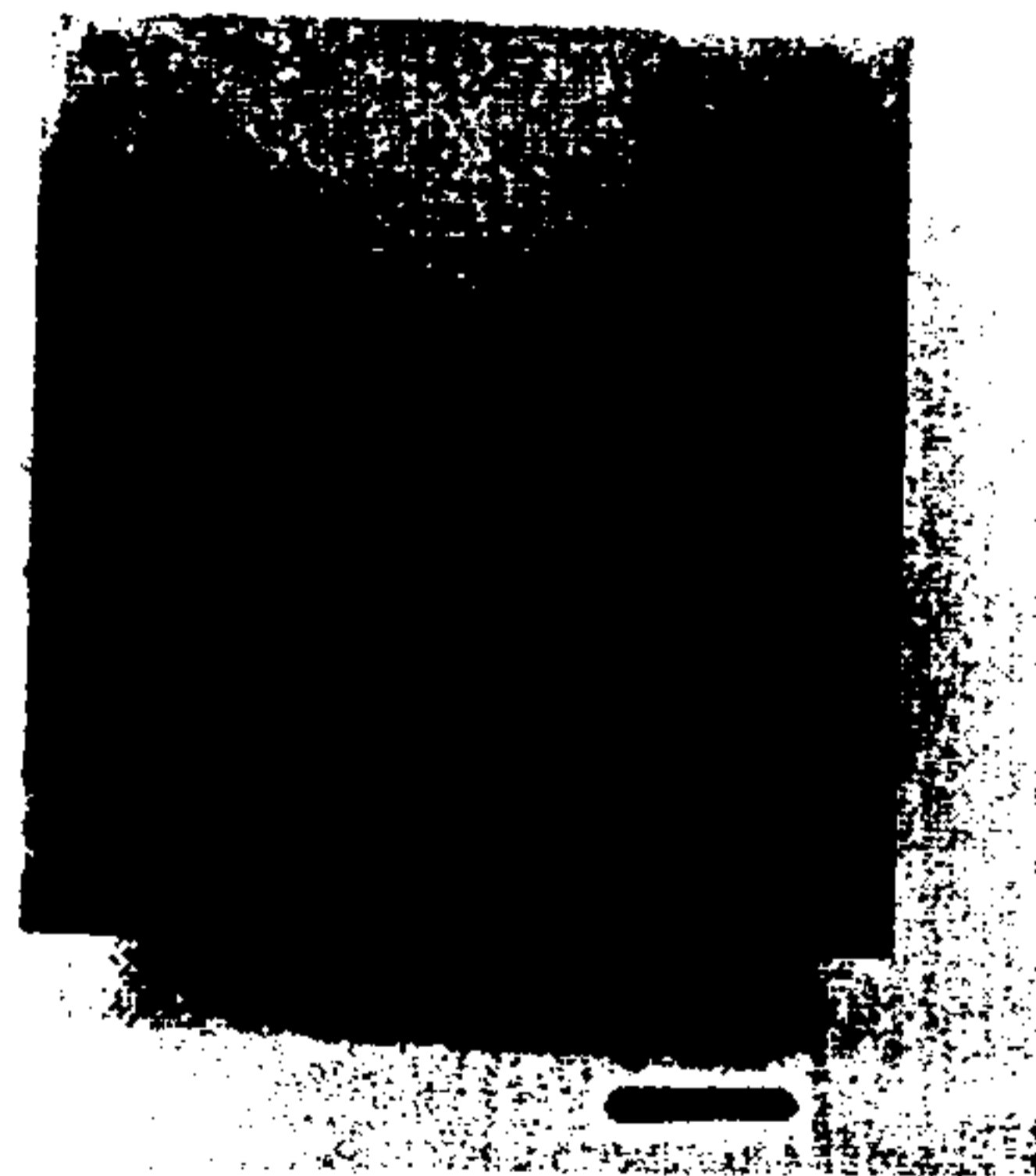
그림 10. Al-Si계 평형상태도



(a)



(b)



(c)

그림 11 과공정 Al-Si 합금의 연속주조 거시조직
(a) 무교반 (b) 회전교반(5A) (c) 회전교반(15A)

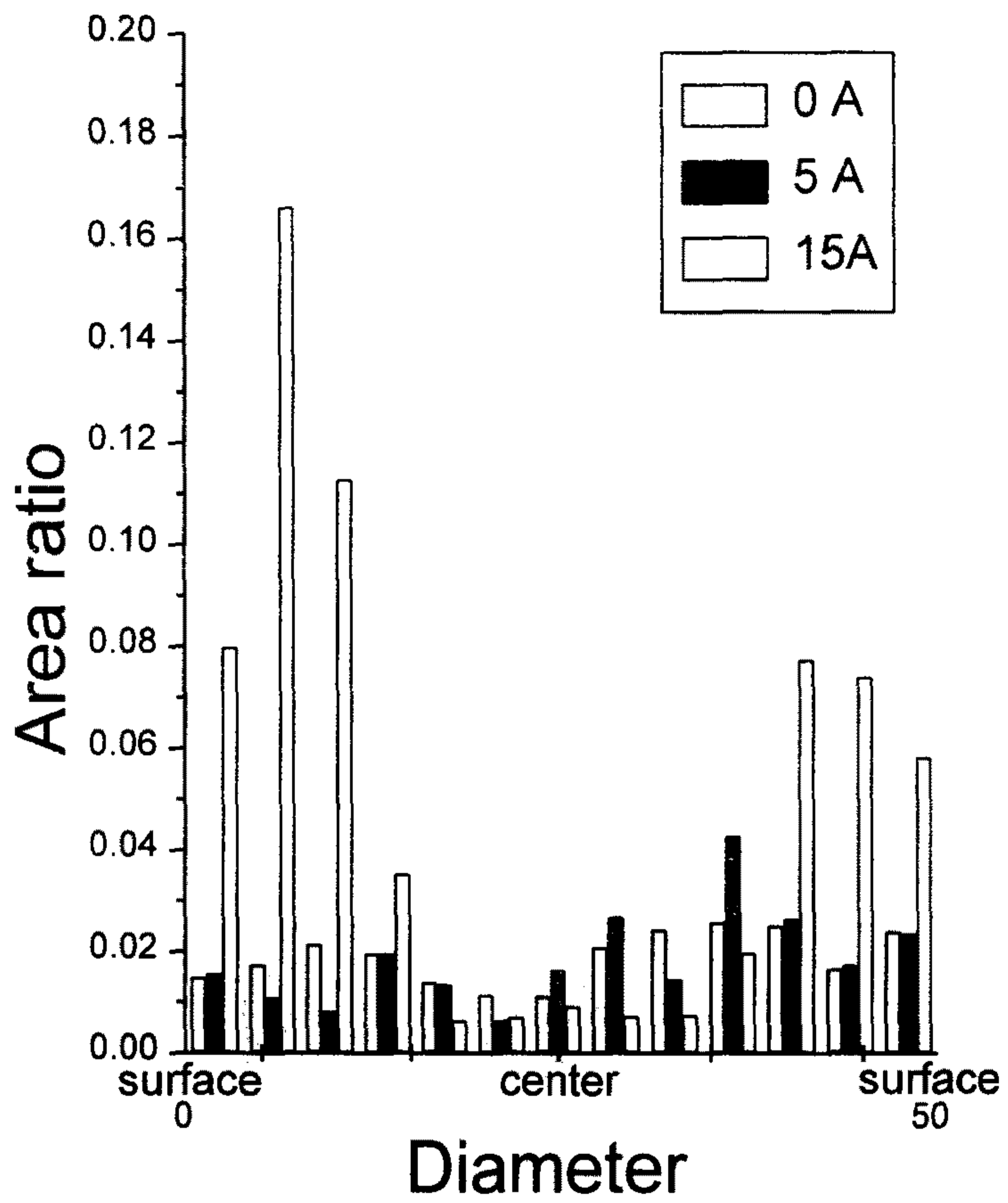
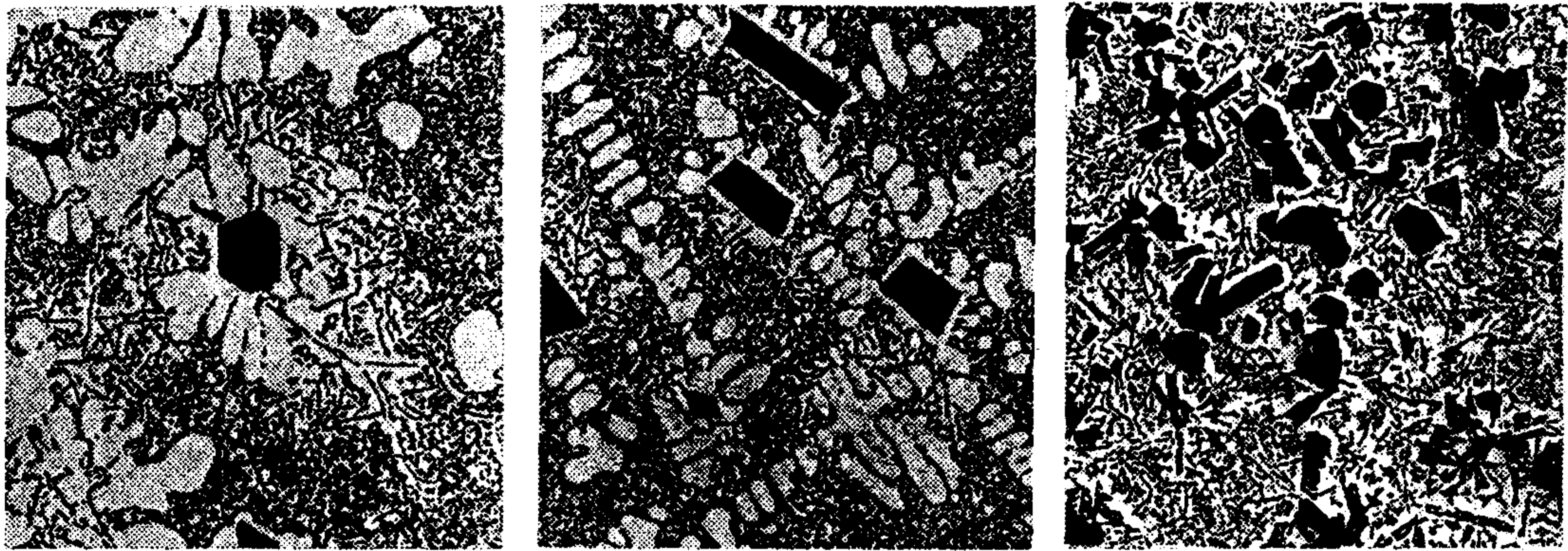


그림 12. 초정 Si의 반경방향의 분포



(a)

(b)

(c)

그림 13. 과공정 Al-Si 합금의 연속주조 미세조직
(a) 무교반 (b) 회전교반(5A) (c) 회전교반(15A)

Al-17%Si alloy

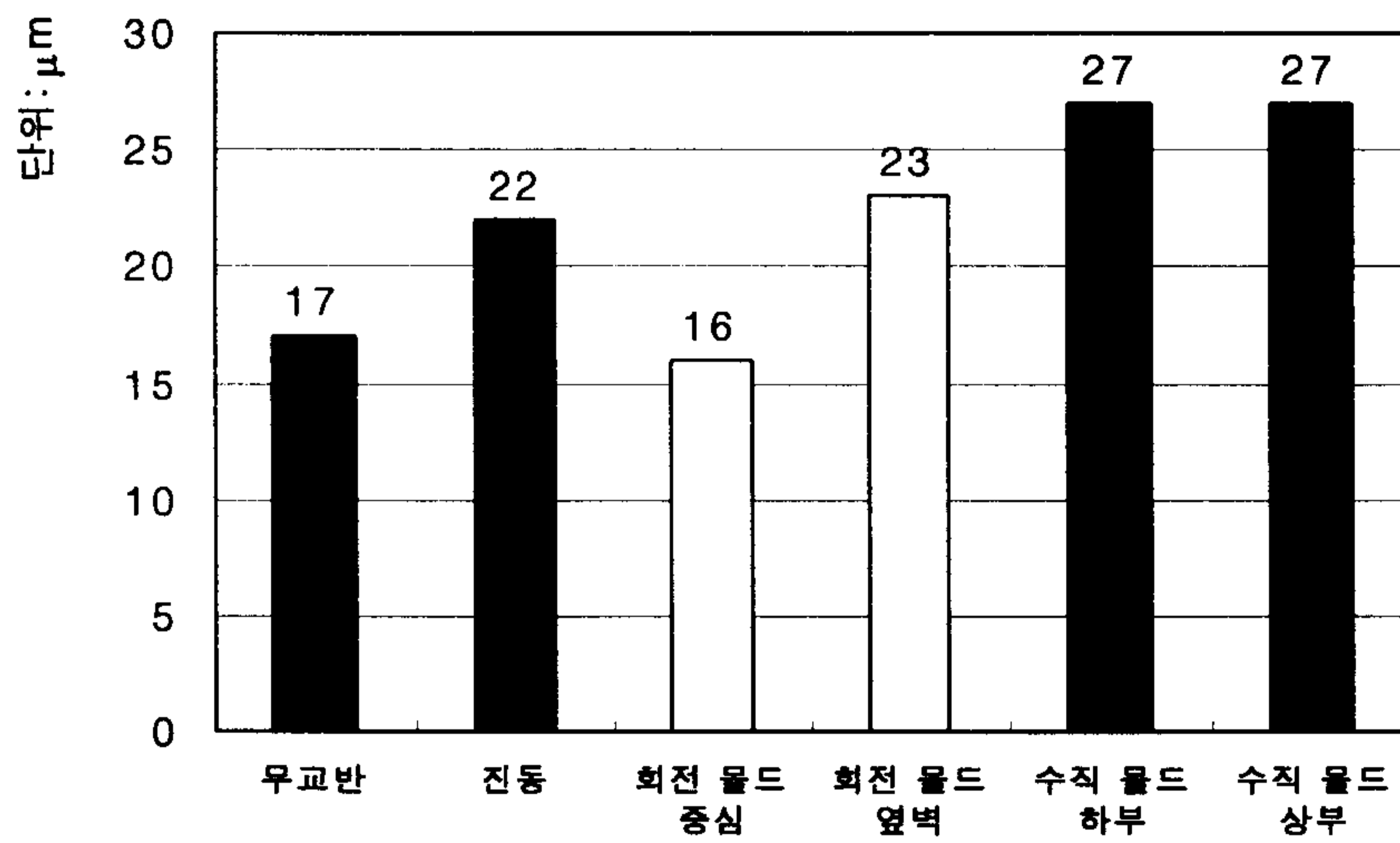
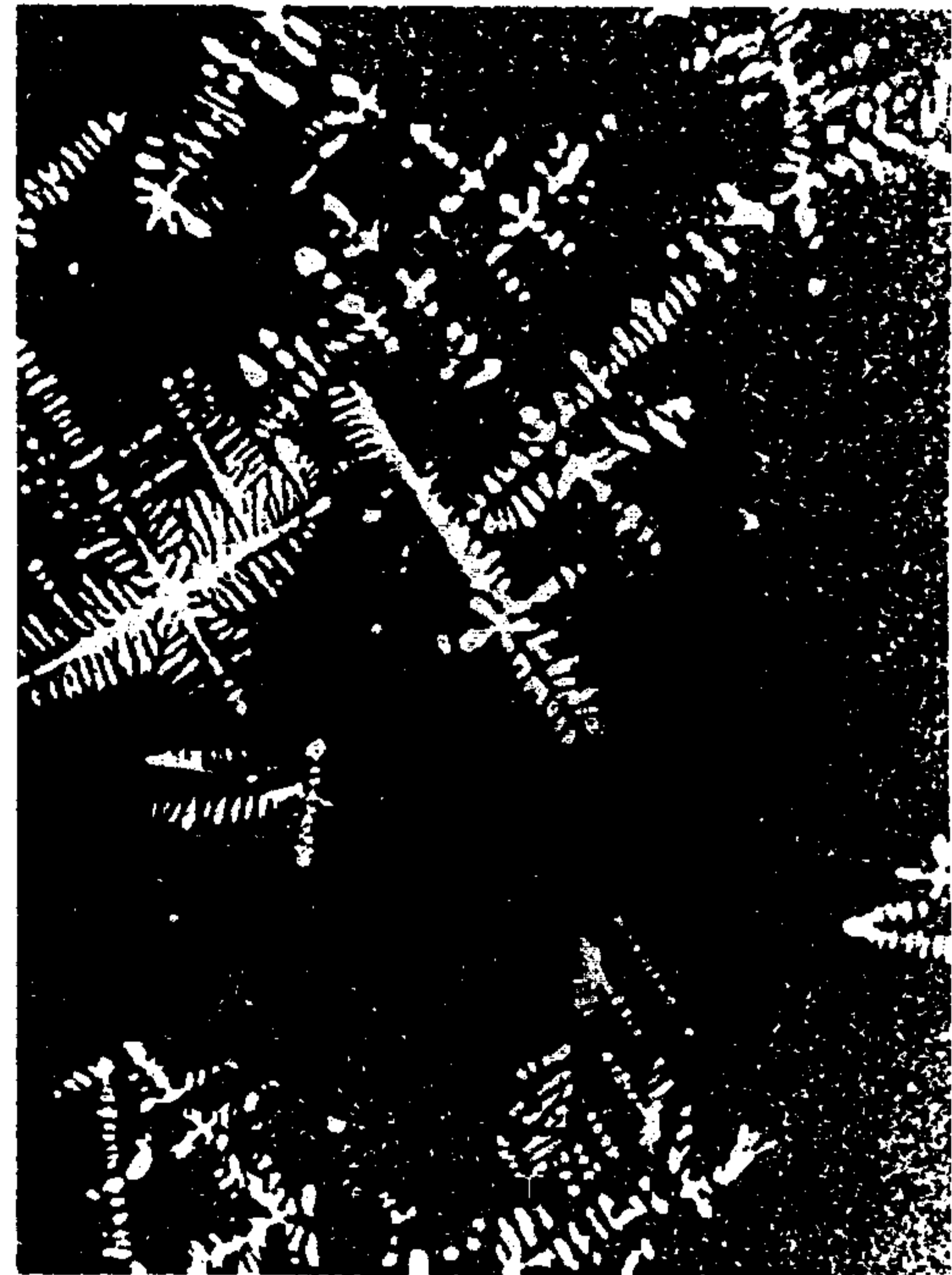


그림 14. 과공정 Al-Si 합금 중 초정 Si의 크기



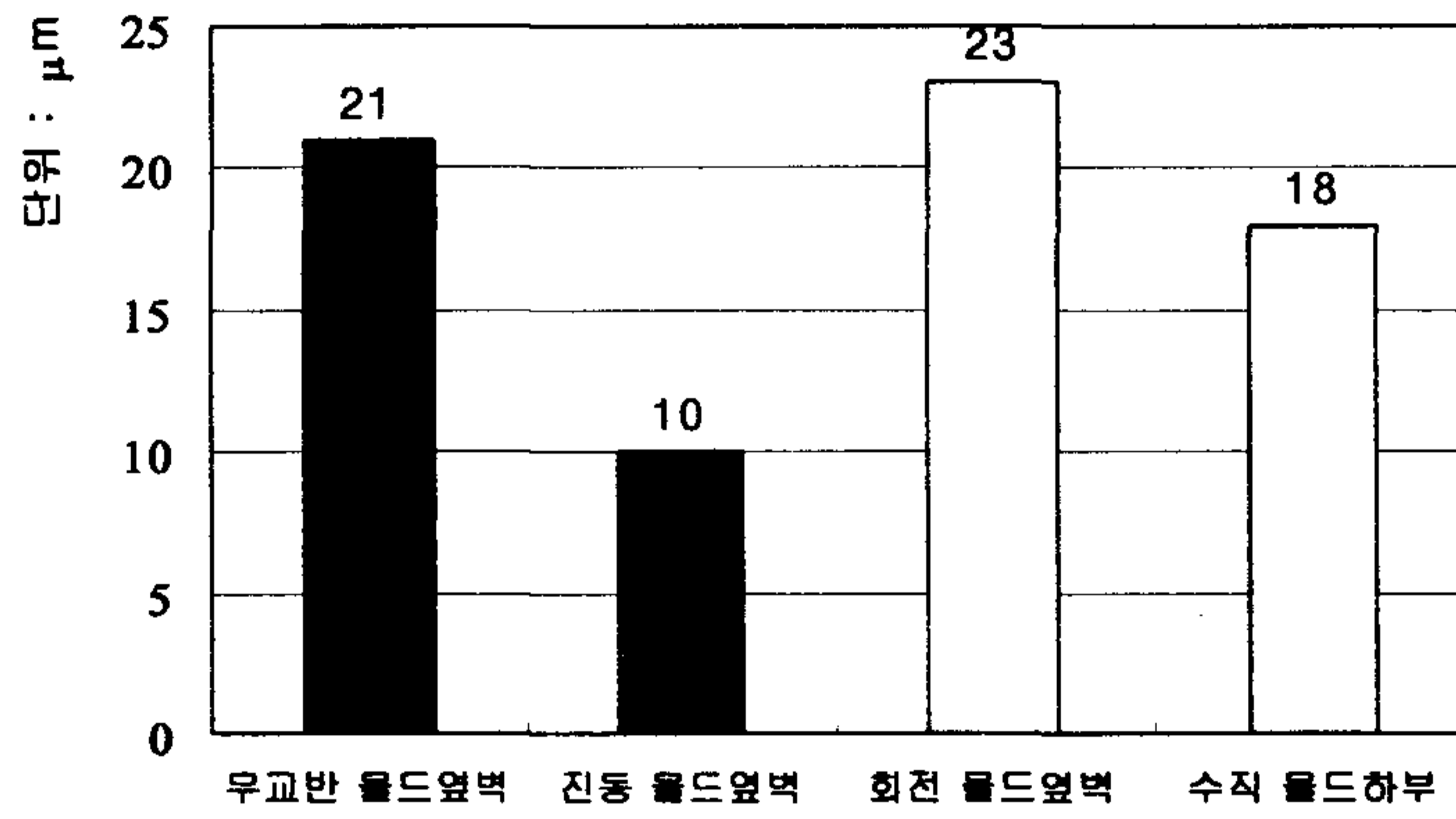
(a)



(b)

그림 15. 과공정 Al-Si 합금 중 초정 Si의 분포
(a) 상하교반, 몰드상부 (b) 상하교반, 몰드하부

2024 alloy



2024 alloy

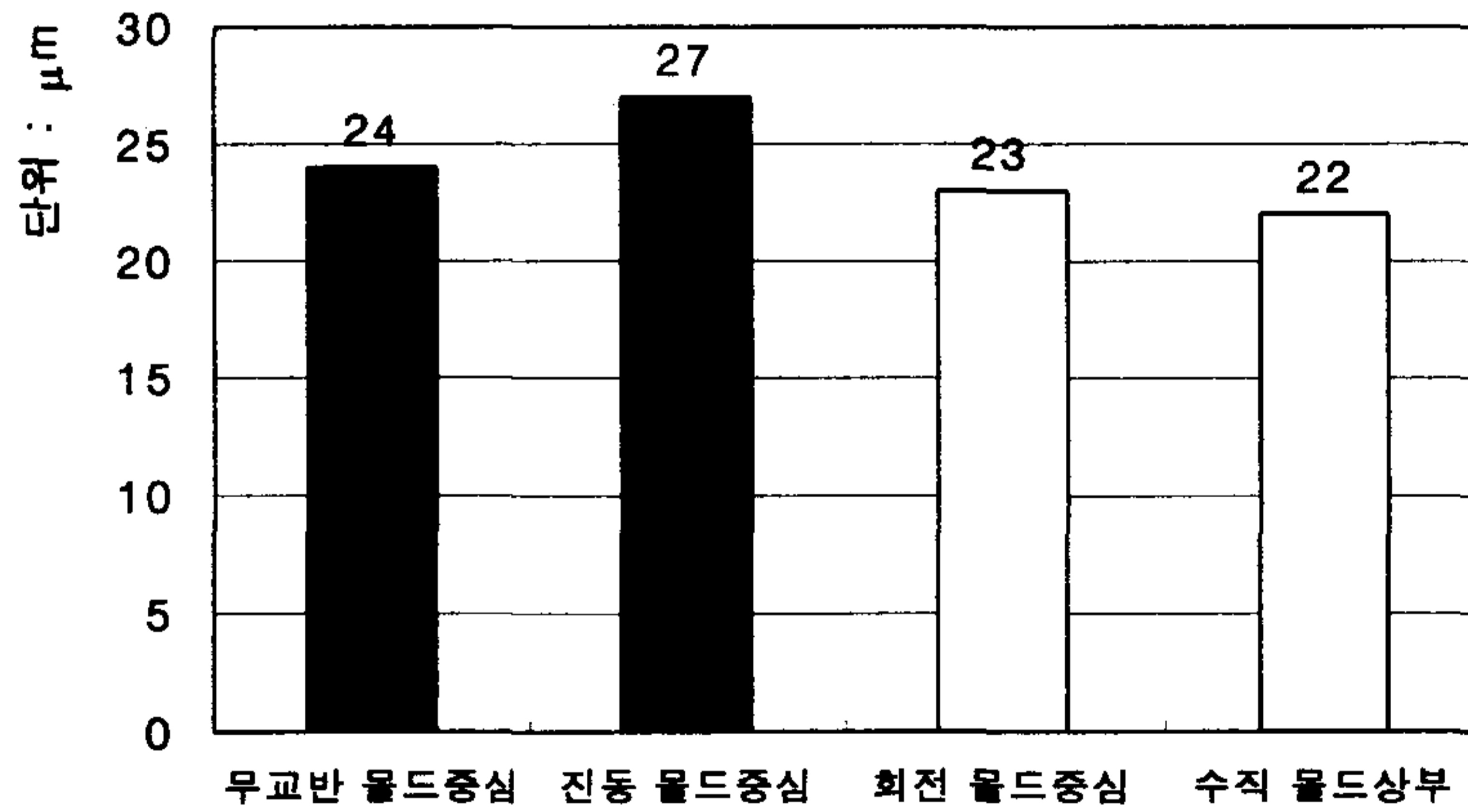
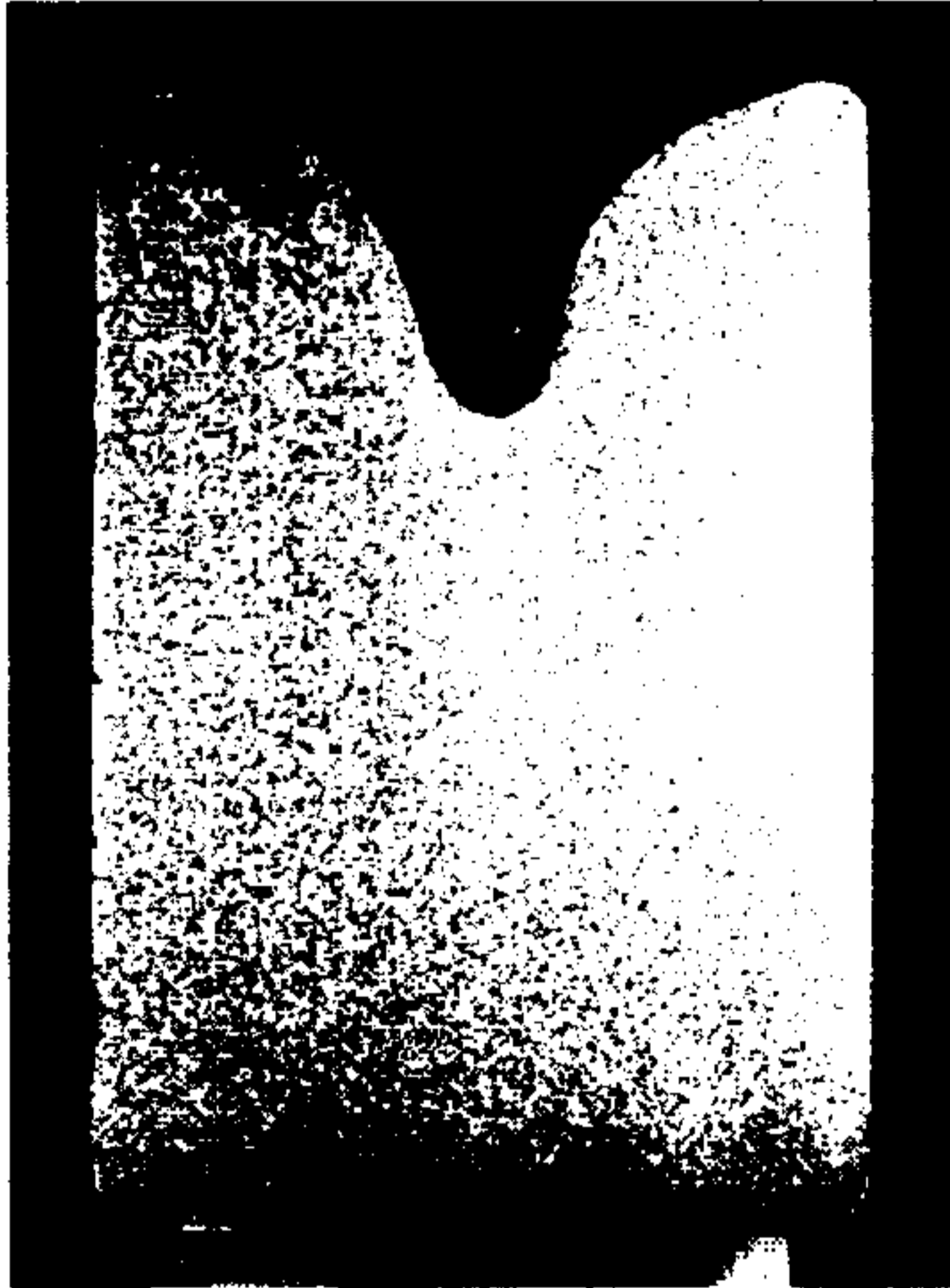


그림 16. 2024 합금의 평균입도



(a)



(b)

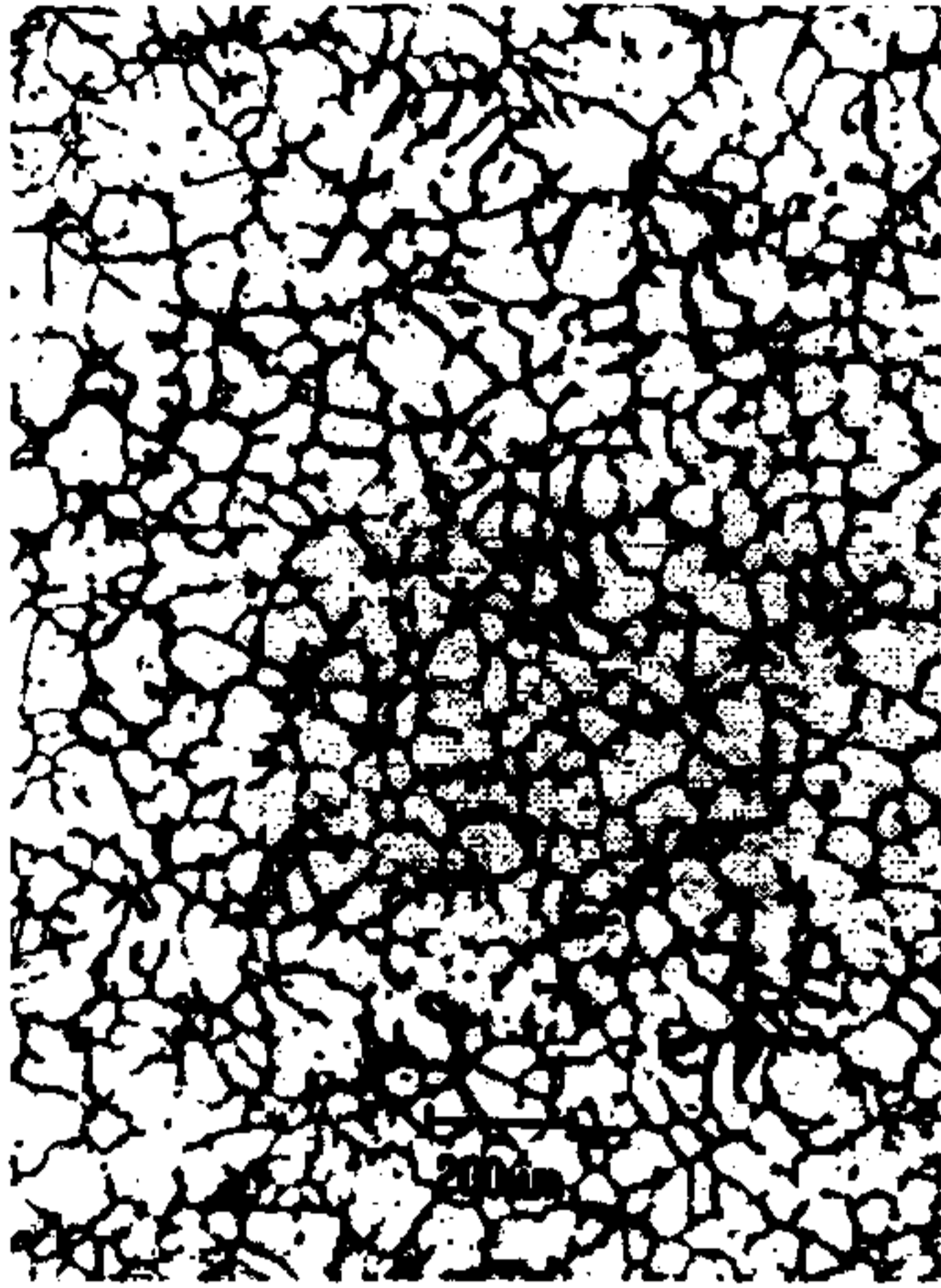


(c)

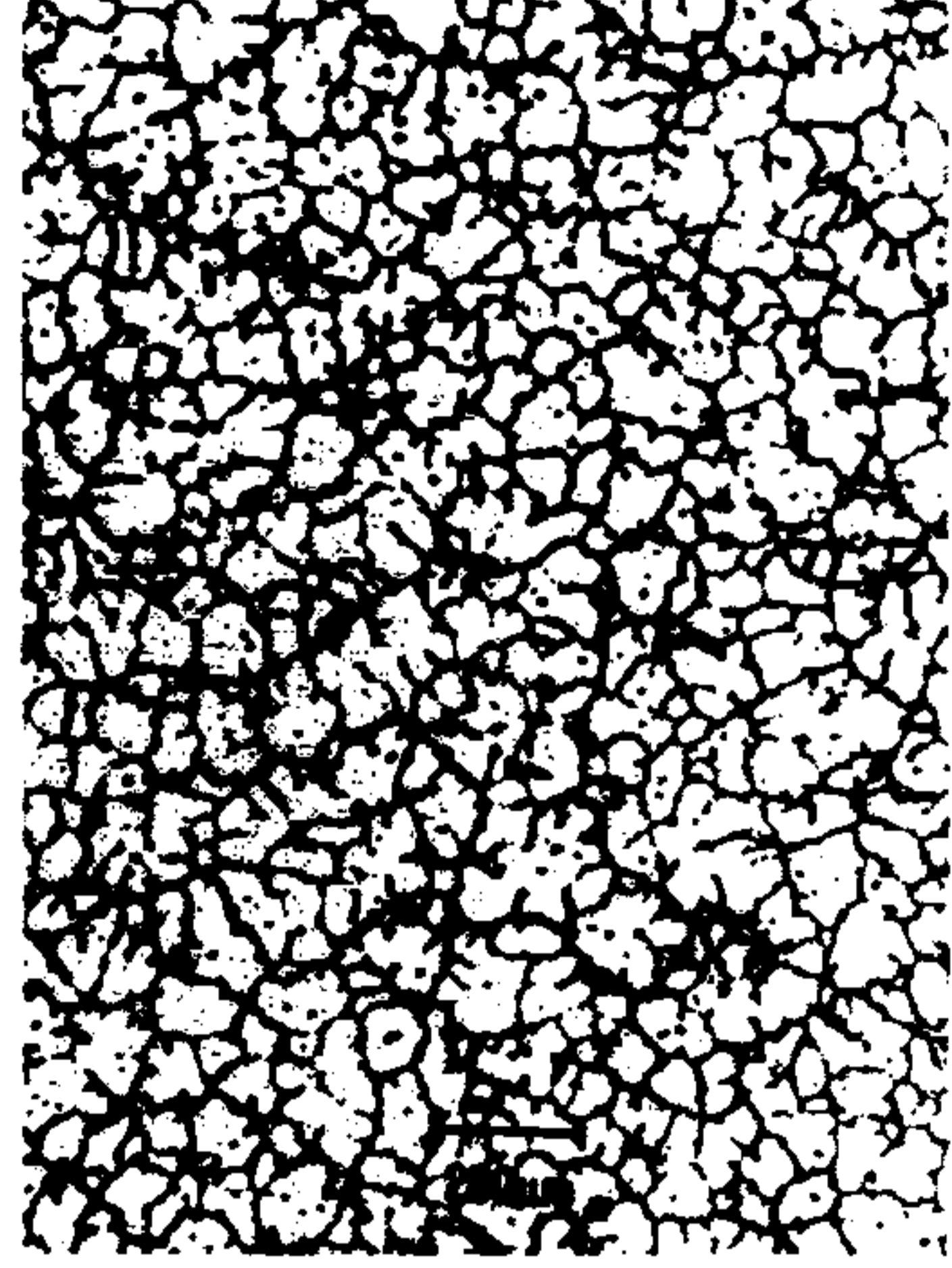


(d)

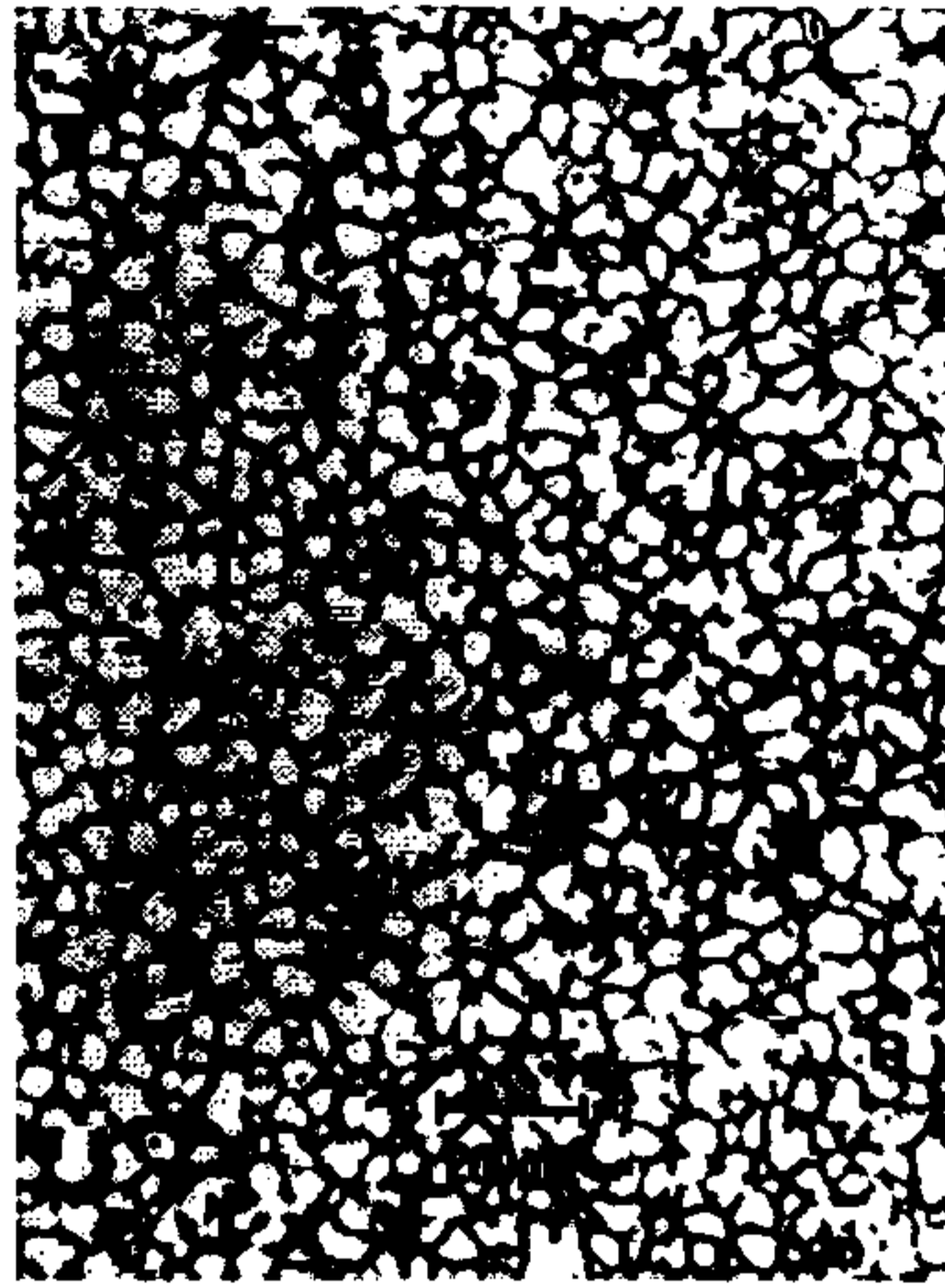
그림 17. 7075 합금의 거시조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반 (d) 상하교반



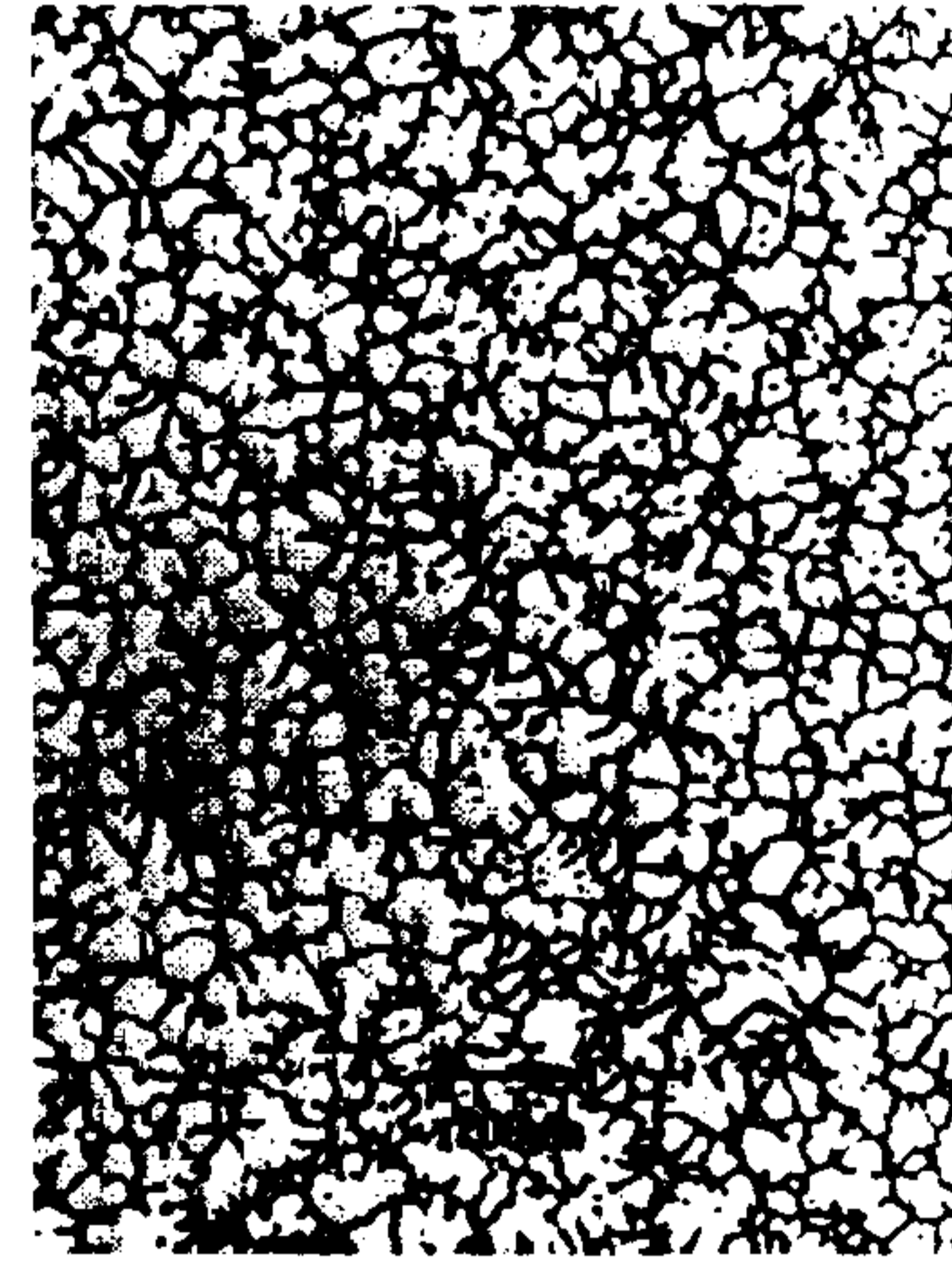
(a)



(b)



(c)

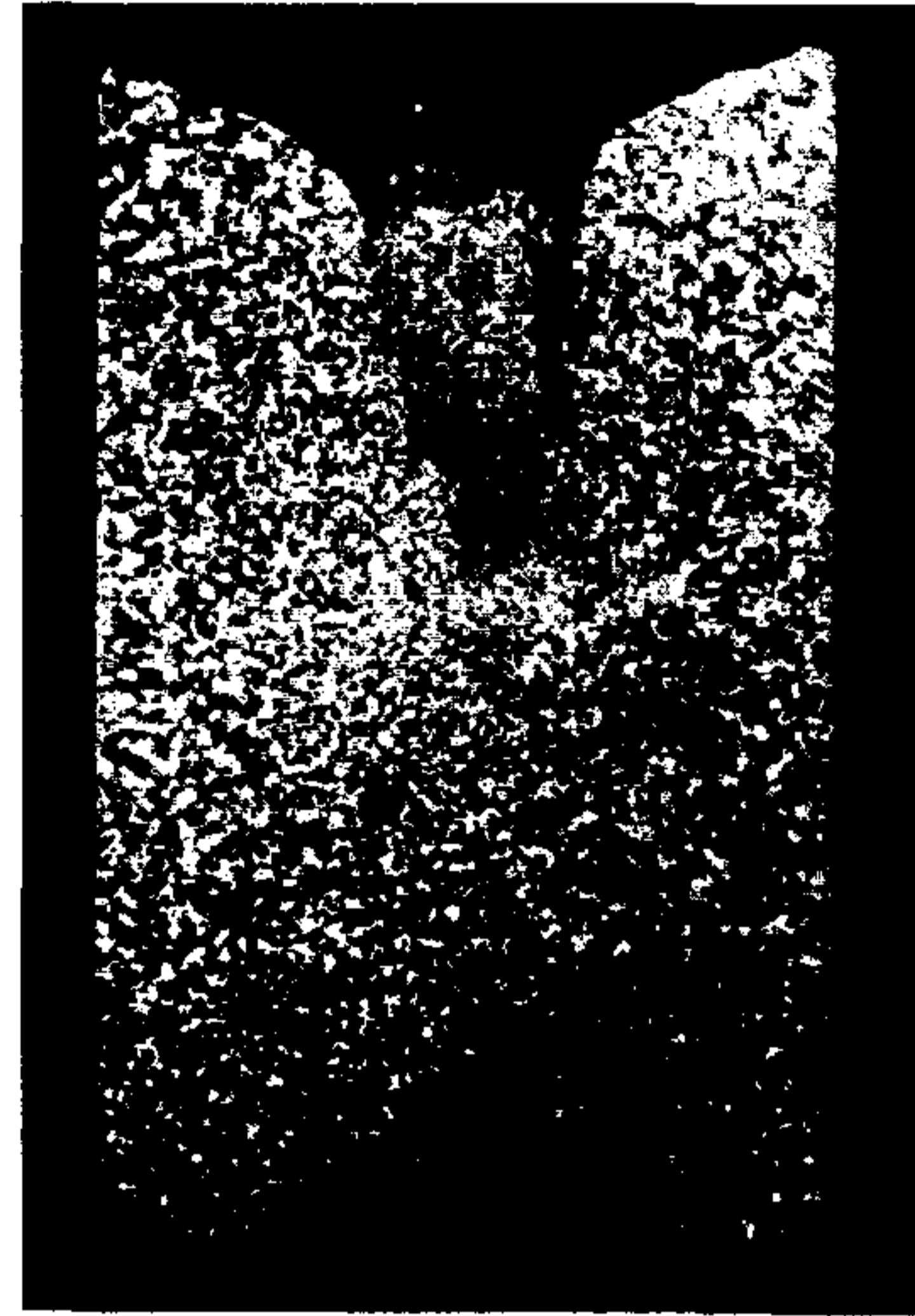


(d)

그림 18. 7075 합금의 미세조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반 (d) 상하교반



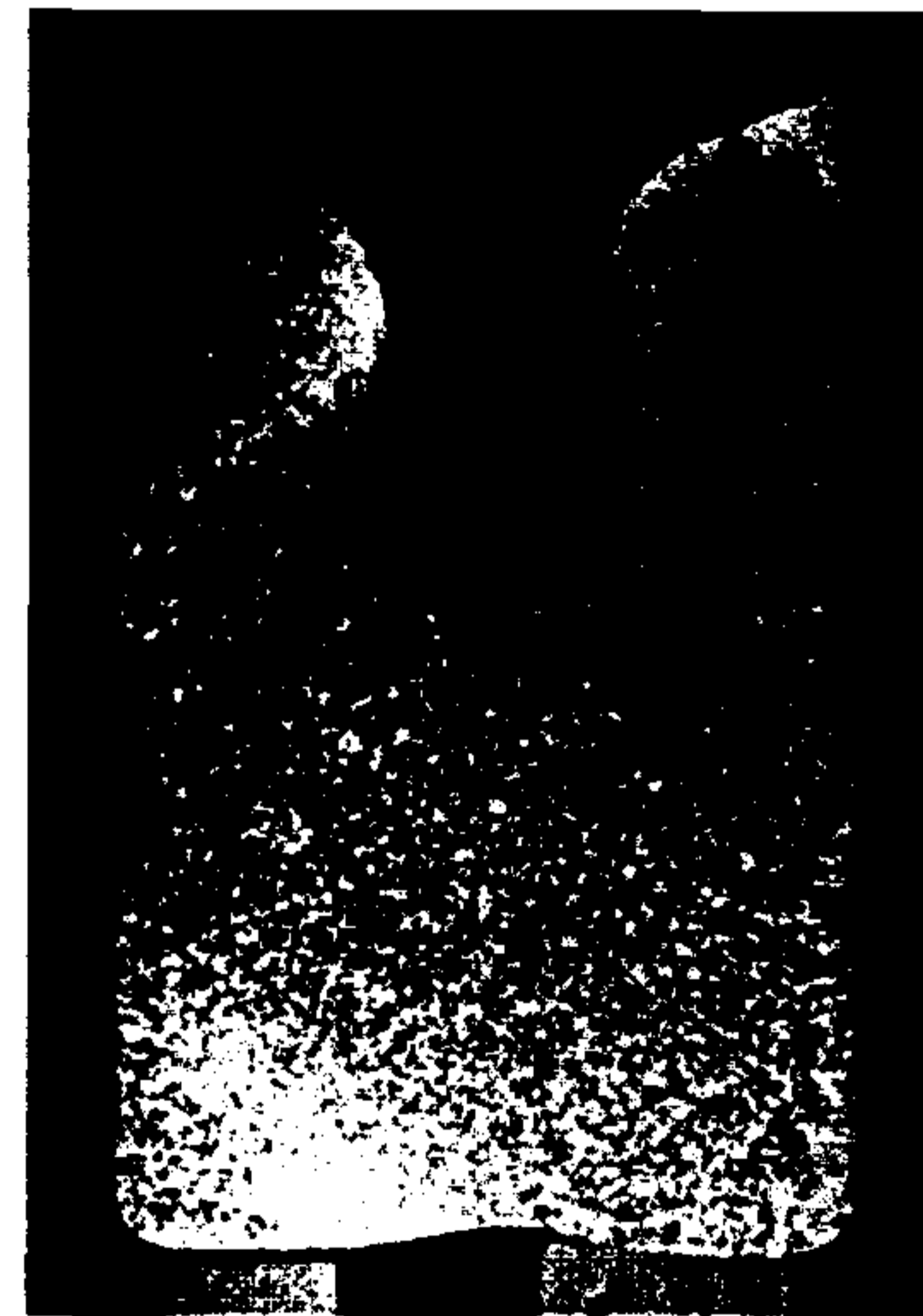
(a)



(b)



(c)



(d)

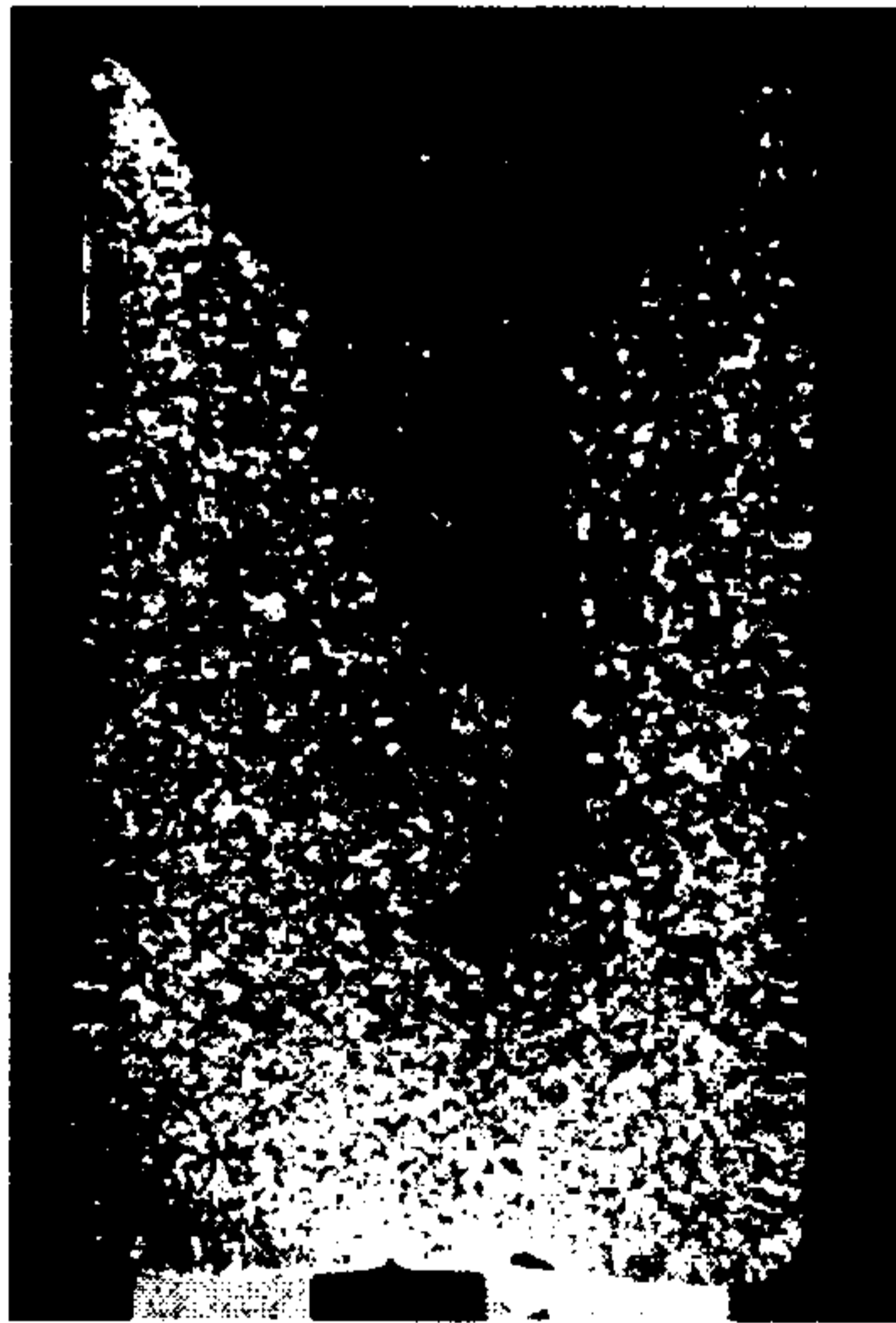
그림 19. Al-3%Mg 합금의 거시조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반 (d) 상하교반



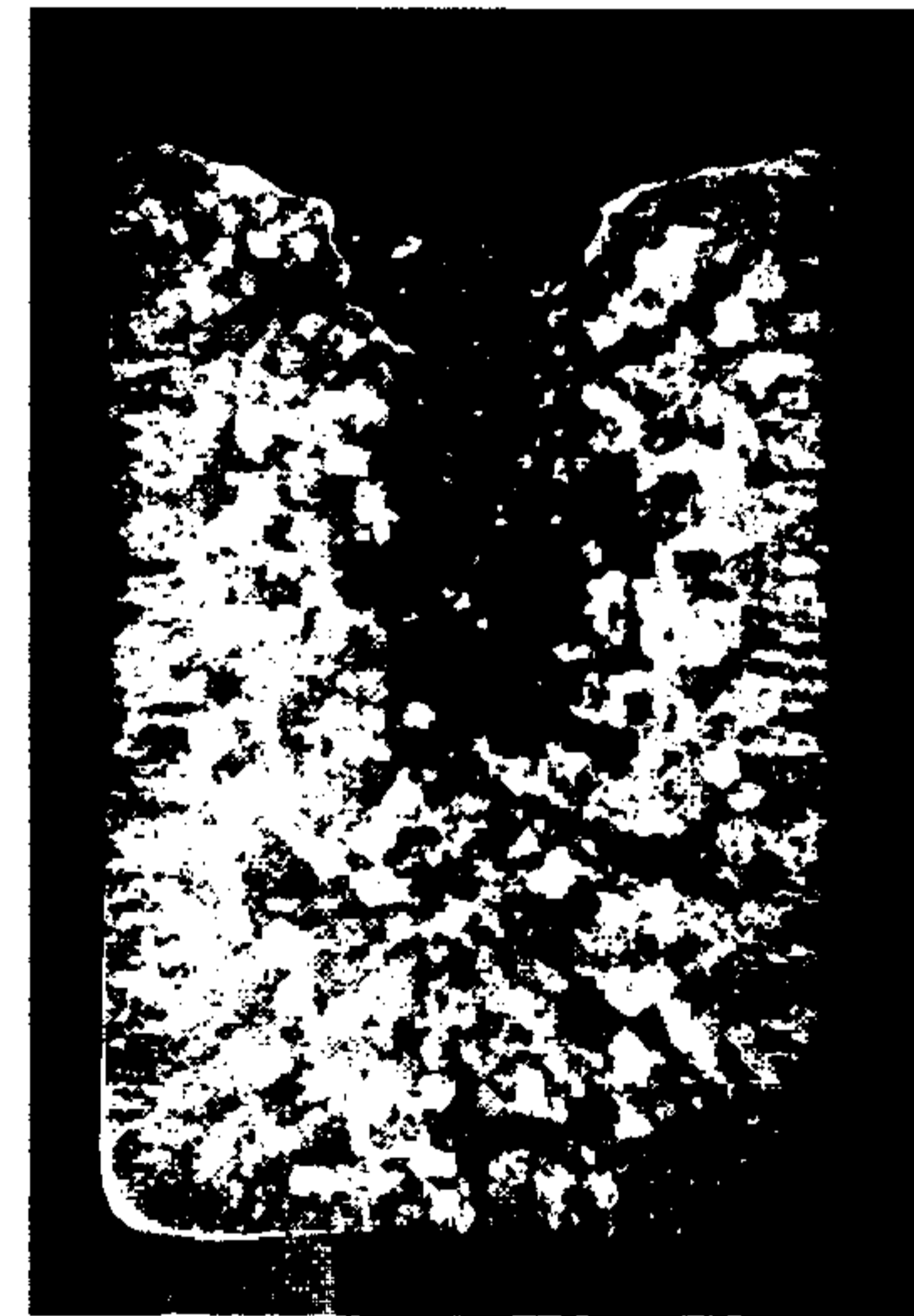
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 20. Al-7wt%Ni 합금의 거시조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반 (d) 상하교반



(a)



(b)



(c)



(d)

그림 21. Al-7wt%Ni 합금의 미세조직
(a) 무교반 (b) 진동 (c) 회전교반(center) (d) 회전교반(edge)

여 백

제 2 부
상 변 태

Part 2.

Phase Transformation

여 백

제 1 장

마르텐사이트 변태에 미치는 외부응력의 영향

Effect of External Stress on Martensitic Transformation in Fe-Based Alloys

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 지광구 (금속연구부 책임연구원)

연구원 : 신명철 (금속연구부 책임연구원)

이지영 (연세대학교 연수생)

전선우 (연세대학교 학연생)

여 백

요 약 문

I. 제목

마르텐사이트 변태에 미치는 외부응력의 영향

II. 연구조사의 목적 및 중요성

본 조사 연구의 목적은 형상기억효과와 방진효과를 나타내는 마르텐사이트 변태에 대한 기초기술을 확립하는데 있다.

최근 형상기억합금과 방진합금의 수요증대로 마르텐사이트 변태에 관한 연구는 많은 관심을 끌고 있다. 따라서 이에 대한 연구는 기초기술을 강화시킬 뿐 아니라 합금개발에 기여할 것이다.

III. 조사연구의 내용 및 범위

Fe-Mn계 합금에서 냉간압연 후 열처리 온도를 다르게 해서 미세조직을 변화시켜 형상기억효과 및 온도 등을 조사하였다. 각각 냉각과 변형에 의해서 ϵ 마르텐사이트 변태를 일으키는 Fe-22Mn 합금과 Fe-32Mn-6.5Si 합금을 이용하였다.

IV. 조사연구 결과

이 연구를 통하여 Fe-Mn계 합금에서 미세조직이 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트 변태에 미치는 영향 규명하였다. 또한 TMA나 DSC를 이용하여 이방성 ϵ 마르텐사이트 부피분을 측정방법 제시하였다. 3년간의 연구를 통하여 국제학술지 논문 5편 발표하였다.

V. 연구개발결과의 활용 계획

이 연구는 향후 형상기억합금 및 방진합금개발에 관한 연구에 도움이 될 것이다.

철기합금에서 형상기억효과를 개선하기 위해서는 ϵ 마르텐사이트가 잘 유기되게 해야하며, 특히 가열시 역변태가 구속 없이 잘 일어나야 한다. 또한 방진효과를 개선하기 위해서는 γ/ϵ 계면이 많아야 하는데 이를 위해서는 재결정온도를 낮추거나 가공에 의해서 미세한 ϵ 마르텐사이트를 유기시키는 것이 좋을 것으로 판단된다.

Summary

I. Title

Effect of External Stress on Martensitic Transformation

II. Purpose and Significance of the Survey

The purpose of this study is to enhance the basic understanding for martensitic transformation which causes shape memory effect and damping capacity.

Recently, martensitic transformation has drawn much attention due to increasing demand for shape memory alloys and damping alloys. This research will make contribution to strengthening of basic technology as well as the development of the shape memory and high damping alloys.

III. Content and Scope of the Survey

Effect of microstructure on shape recovery strain and temperature is investigated by varying heat treatment condition after cold rolling in Fe-Mn based alloys. Two Fe-Mn based alloys, an Fe-22Mn and an Fe-32Mn-6.5Si which undergo $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation on cooling and by deformation, respectively, are used in this study.

IV. Results and Conclusion

The influences of microstructure on $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation in Fe-Mn based alloys is clarified. A new way of measuring anisotropic ϵ martensite is proposed using DSC and TMA. Through the 3 year

research, five papers have been published or accepted for publication in international periodicals.

V. Application of the Research

The results help us develop and improve shape memory alloys and high damping alloys. For improving damping capacity, it is necessary to obtain fine ϵ martensite plate through lowering annealing temperature or deformation

CONTENTS

Chapter I. Introduction	191
Chapter II. State of Art	193
Chapter III. Contents and Results	195
Section 1. Effect of Grain Size on Martensitic Transformation	
Behavior in Fe-22Mn Alloy	195
Section 2. Effect of Heat Treatment Temperature on Shape Memory	
Effect and Transformation Behavior in Fe-32Mn-6.5Si Alloy ..	198
Chapter IV. Accomplishment	205
Chapter V. Application of the Research	205
Chapter VI. References	207

여 백

목 차

제 1 장 서론	191
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	193
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	195
제 1 절 Fe-22Mn 합금에서 마르텐사이트 변태거동에 미치는 결정립 크기의 영향	195
제 2 절 Fe-32Mn-6.5Si 합금에서 형상기억효과 및 변태거동에 미치는 열처리 온도의 영향	198
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도	205
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	205
제 6 장 참고문헌	207

여 백

제 1 장 서 론

Fe-Mn계 합금은 형상기억효과와 방진효과를 나타내어 많은 관심을 끌고 있다^{1,2)}. 이러한 효과들은 $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ 변태에 의해서 일어나는 현상이다. 마르텐사이트는 냉각뿐 아니라 변형에 의해서 생성된다. 따라서 변형에 의해서 마르텐사이트의 계면이 움직이게 되는데 이는 형상기억효과나 방진효과를 발현시키는 원인이 된다.

현재까지 SME를 향상시키기 위해서 합금성분 조절이나 반복변형열처리를 하는 방법이 이용되는 등 여러 가지 방법이 시도되고 있다^{3,4)}. 현재 연구된 바로는 회복용력등에 대해서 많은 결과가 있으나, 실제 응용에 필요한 회복온도에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 각각 냉각과 용력에 의해서 마르텐사이트가 유기되는 Fe-22Mn 합금과 Fe-32Mn-6.5Si 합금을 이용하여 다양한 결정립 크기와 예비변형량이 변태거동에 어떻게 영향을 주는지 조사하였다.

여 백

제 2 장 국내외 기술개발 현황

마르텐사이트 변태는 초기에 고강도 합금개발에 응용되어 왔으나, 최근 형상기억효과나 방진효과를 나타내는 기구로 알려져 있어 많은 관심을 끌고 있다. 1980년대 초 Sato 등에 의해 Fe-30Mn-1Si 단결정 합금에서 형상기억 효과가 발견되었으며 그후 다결정에서도 발견되었다. 철계 합금에서 형상기억효과는 변형에 의해 유기된 비열탄성 ϵ 마르텐사이트가 가열에 의해 모상으로 역변태함으로써 발생한다. 철계 형상기억합금은 기존의 NiTi계등과 같은 열탄성 마르텐사이트 변태를 일으키는 합금에 비해 형상기억효과는 다소 떨어지나, 가공성이 우수하며 제조단가가 낮아 경제적인 이점이 매우 높은 합금으로 관심이 집중되고 있다.

지금까지 철계 형상기억합금에 대한 연구는 주로 형상기억효과의 개선에 그 초점이 맞추어져 수행되어 오고 있다. 그 결과 합금조성을 변화시키거나 반복변형열처리 등을 통하여 형상기억효과를 향상시키는 많은 성과를 얻고 있다.

외국의 경우 마르텐사이트 변태에 대한 연구가 오래전부터 활발하여 이 이론을 고강도 합금개발은 물론 형상기억합금이나 방진합금개발에 응용하고 있다. 특히 러시아, 독일 및 미국에서 연구가 많이 수행되었으며 최근에는 일본에서 활발히 진행되어 많은 분야로 형상기억합금과 방진합금이 실용화되고 있다.

국내의 경우 금속재료 분야의 연구자 숫자를 감안하더라도 마르텐사이트 변태에 대한 연구인력이나 수행실적은 매우 빈약한 편이다.

여 백

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 Fe-22Mn 합금에서 마르텐사이트 변태거동에 미치는 결정립 크기의 영향

이 연구에서 사용된 합금들은 진공유도로에서 마그네시아 도가니를 사용하여 제작하였다. 잉고트들은 1000℃에서 2시간 동안 균질화처리를 행한 후 열간압연을 하였다. 압연 후 Fe-22Mn 합금은 30% 냉간압연한 다음 각기 다른 결정립 크기를 얻기 위해 700~1200℃에서 1시간 동안 열처리한 후 공냉하였으며, 이때 마르텐사이트 변태가 발생하였다. 한편, 냉각에 의해 형성된 ϵ 마르텐사이트의 응력에 대한 영향을 조사해 보기 위해 인장실험(2%, 5%)을 하였다. Fe-32Mn-6.5Si 합금은 냉각에 의해서 변태가 일어나지 않으므로, 인장실험에 의해서 마르텐사이트 변태를 유기시켰다. 즉, 다양한 결정립 크기를 얻기 위해 700~1200℃에서 1시간, 그리고 1200℃에서 24시간 열처리한 후 인장실험(1.5~10%)을 행하였다. 변태온도와 ϵ 마르텐사이트의 부피분율은 시편을 가열 및 냉각시키면서 길이변화를 측정하여 구하였다⁵⁾. 광학현미경 관찰용 시편은 전해연마 후 1.2% potassium metabisulfite/증류수 용액에서 착색부식하였다. X-선 회절상은 monochrometer가 부착된 회절기를 이용하였으며 사용된 X-선은 Cu-K α 였다. TEM 시편은 10% HCl₄/methanol 용액으로 전해연마를 하였으며, Philips CM-30 을 사용하여 가속전압 300kV로 관찰하였다.

그림 1은 Fe-22Mn 합금의 열처리 온도에 따른 광학현미경 조직사진으로 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정립 크기와 ϵ 마르텐사이트의 양이 증가

하는 것으로 나타났다.

그림 2는 각 결정립 크기에 따른 시편을 가열에 의해 역변태 시킨 다음 냉각시키면서 길이변화 거동을 측정하는 것이다. 결정립 크기가 증가할수록 변태 구간이 넓어지는 것은 앞의 그림 1에서와 마찬가지로 열처리 온도가 높아질수록 ϵ 마르텐사이트의 양이 많아지고 있음을 의미한다. 각 시편들이 냉각시 부피수축이 일어나는 것은 ϵ 상이 γ 상 보다 비부피(specific volume)가 작기 때문이다. 한편, 그림에 표시된 바와 같이 시편들의 가열곡선과 냉각곡선에서 각각의 변태온도를 측정하였다.

그림 3은 그림 2의 길이변화 거동 곡선으로부터 측정된 변태온도를 결정립 크기에 따라 표시한 것이다. M_s 는 결정립 크기에 상관없이 거의 일정한 온도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이는 M_s 가 결정립 크기가 증가함에 따라 높아진다는 Nakatsu 등⁶⁾의 주장과는 일치하지 않는다. A_s 와 A_f 는 약 $50\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 경계로 하여 서로 다른 결과가 관찰되었다. 즉, 결정립 크기가 약 $50\mu\text{m}$ 이상일 경우에는 변화가 없이 거의 일정하지만, 그 이하일 경우 A_s 는 낮아지고 A_f 는 높아지는 것으로 나타났다. 이러한 결과에 대해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

한편, ϵ 마르텐사이트는 가열시 모두 γ 상으로 변하게 되므로 가열시 팽창되는 strain을 이용하여 ϵ 마르텐사이트의 부피분율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 결정립 크기가 증가할수록 ϵ 마르텐사이트의 부피분율이 증가하는 것으로 나타나 앞의 광학현미경 조직사진과 일치하는 것을 알 수 있다.

Fe-22Mn 합금은 이미 언급한 바와 같이 냉각에 의해 ϵ 마르텐사이트가 형성되는 합금으로 이 자체로는 SME를 나타내지 않는다. 그러나, 변형을 주어 응력 유가 ϵ 마르텐사이트를 형성시키더라도 이 합금간의 수축이 서로 상쇄되어 길이변화 거동에 의한 역변태 온도의 측정은 어렵다. 그러나, DSC를 이용하면 변태온도는 물론 이방성을 갖는 ϵ 마르텐사이트의 부피분율도 측정

할 수 있다. 그림 5는 각 결정립 크기에 따른 시편들의 DSC 곡선을 나타낸다. 결정립 크기가 커질수록 변태면적이 증가하는 것은 앞의 실험결과와 마찬가지로 ϵ 마르텐사이트의 양이 많아지고 있음을 의미한다.

그림 6은 변태시 수반되는 열량을 앞에서 구한 ϵ 마르텐사이트의 부피분율에 대해서 표시한 것이다. ϵ 마르텐사이트의 부피분율이 증가함에 따라 변태시 수반되는 열량도 직선적으로 증가하고 있으며, 이 기울기는 100%의 ϵ 마르텐사이트가 γ 상으로 변태시 수반되는 ΔH 가 된다. 이는 약 181J/mol 정도이다.

그림 7은 냉각에 의해 형성된 ϵ 마르텐사이트가 변형에 의해 어떠한 영향을 받는지에 대하여 조사하기 위해 인장실험을 한 결과이다. 결정립 크기가 클수록 항복강도가 낮아져 그림 8에 나타낸 바와 마찬가지로 Hall-Petch 관계식에 잘 일치하고 있음을 알 수 있는 매우 약한 SME를 나타내므로 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 변태시 비부피에 의한 팽창과 SME에 기인한다. 이는 항복이 ϵ 마르텐사이트의 형성에 의해 일어나고, Shockley 부분전위의 이동에 의해 ϵ 마르텐사이트가 형성되므로, 결정립계가 완전전위의 슬립에서와 같은 거동으로 변태를 방해하므로 결정립 크기가 클수록 항복강도가 감소한 것으로 사료된다.

그림 9는 0%, 2%, 5% 인장변형을 한 시편의 DSC 곡선으로 예비변형량에 의해서 변태거동이 어떻게 달라지는지를 보여주고 있다. 예비변형량이 증가함에 따라 변태면적이 증가하여 ϵ 마르텐사이트가 유기되었음을 알 수 있었으며, A_s 와 A_f 가 높아지는 것으로 관찰되었다. 특히 A_f 가 더 많은 증가를 나타내었다.

그림 10은 예비변형량에 따른 열량의 변화를 결정립 크기에 대해 나타낸 것이다. 두 시편 모두 예비변형량이 증가함에 따라 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 변태시 수반되는 열량이 증가하였으며 결정립 크기가 클수록 더 많은 양의 ϵ 마르텐사이트가 형성되었음이 관찰되었다. 또한 초기에는 변형이 주로 ϵ 마르텐사이트의 유

기에 의해 일어나나, 후기에는 슬립에 의해서 변형이 일어나고 있음을 보여주고 있다.

표 1에 예비변형량에 따른 변태온도를 결정립 크기에 따라 표시하였다. A_s 는 변형량에 따라 거의 일정하였으나, A_f 는 2% 까지는 약 10°C, 5% 까지는 약 20°C 가 증가되는 것으로 관찰되어 A_f 가 변형량에 더 많은 의존도를 나타내는 것으로 조사되었다. 이는 변형중에 생성된 전위가 ϵ 마르텐사이트에 축적된 탄성에너지를 완화시켜주므로 ϵ 마르텐사이트가 안정화되기 때문으로 사료된다⁶⁾. 이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) ϵ 마르텐사이트의 부피분율은 A_s 와 A_f 에 영향을 주지 않는다.
- 2) 결정립 크기가 클수록 A_s 와 A_f 의 구간이 좁아져 단위가열온도당 큰 형상변화를 얻을 수 있다.
- 3) 예비변형량은 A_s 와 A_f 를 증가시키며, 특히 A_f 를 더 크게 증가시켰는데, 이는 변형중 도입된 전위가 ϵ 마르텐사이트에 축적된 탄성에너지를 완화시켜주기 때문이다.
- 4) Fe-22Mn 합금의 경우 $\Delta H_{\epsilon \rightarrow \gamma} = 181 \text{ J/mol}$ 로 이를 이용하여 이방성 ϵ 마르텐사이트의 부피분율 측정 방법을 제시하였다.

제 2 절 Fe-32Mn-6.5Si 합금에서 형상기억효과 및 변태거동에 미치는 열처리 온도의 영향

이 연구에서 사용된 합금은 진공유도로에서 마그네시아 도가니를 사용하여 제작하였다. 잉고트는 1100°C에서 2시간 동안 균질화처리를 한 후 압연하였다. 열간압연 후 25% 냉간압연한 다음 미세조직을 변화시키기 위해 600~1200°C 사이의 온도에서 1시간씩 열처리한 후 공냉하였다. 이때 열처리 도중 산화되는 것을 막기 위해서 시편들은 모두 석영관으로 진공봉입을 하였다.

열처리 온도에 따른 시편들의 형상기억효과 측정은 $1.5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 70\text{mm}$ 의 크기로 시편을 가공하여 다양한 예비변형량으로 굽힘시험을 한 후 450°C 에서 30분간 가열하여 이때 회복된 변형량을 예비변형량에서 뺀 값으로 측정하였다. 한편, 각각의 열처리 온도에 따른 시편들은 1.5~10% 사이의 여러 온도에서 여러 변형량으로 인장시험을하여 항복강도를 구하고 이를 이용해서 M_d 를 측정하였다. 인장변형된 시편으로 역변태 온도와 ϵ 마르텐사이트의 부피분율을 측정하기 위해 TMA를 이용하여 실험을 하였다. 이 합금은 γ 상이 ϵ 상에 비해 비부피가 0.98% 더 크므로 역변태시는 부피팽창이, 정변태시는 부피수축이 발생한다. 각각의 곡선에서 역변태온도를 결정하였으며, 부피팽창량으로부터 ϵ 마르텐사이트의 부피분율을 결정하였다. 즉, 두 상 사이의 비부피차를 역변태시의 부피변화로 나누어줌으로서 측정하였는데, 이 합금은 방향에 따라 길이변화거동이 다르게 나타나기 때문에 부피변화는 인장방향(RD)과 두 인장수직방향(ND)의 길이변화의 합으로 계산하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 전해연마후 1.2% potassium metabisulfite/중류수 용액에서 착색부식하였다. X-선 회절상은 monochrometer가 부착된 회절기를 이용하였으며 사용된 X-선은 Cu- K_α 였다. TEM 시편은 10%HCl₄/methanol 용액에 전해연마를 하였으며, Philips CM-30을 사용하여 가속전압 300kV로 관찰하였다.

그림 11은 각각의 온도에서 열처리한 시편들의 광학현미경 조직사진으로 재결정이 일어나지 않은 600°C 와 부분적인 재결정이 일어난 700°C 를 제외하고는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기와 ϵ 마르텐사이트양이 증가하는 것으로 관찰되었다. 모든 시편들은 모상의 결정립안에 쌍정을 함유하고 있었으며, 특히 1200°C 에서 열처리한 시편의 경우 결정립이 매우 크게 증가되었으며, 약간의 ϵ 마르텐사이트가 관찰되었다. 이는 매우 작은 양으로 X-선 회절분석에서는 관찰되지 않는다. 열처리 온도에 따른 결정립 크기는 표

2에 나타내었다.

그림 12는 600℃, 800℃, 1000℃, 그리고 1200℃ 온도에서 열처리한 시편들의 투과전자현미경 조직사진이다. 600℃에서 열처리한 시편은 전위가 관찰되어 냉간가공의 효과가 남아 있음을 알 수 있다. 800℃ 이상의 열처리 온도에서는 적층결합이 관찰되었다. 또한 1200℃에서 열처리한 시편의 경우 광학현미경 조직사진에서와 마찬가지로 약간의 ϵ 마르텐사이트가 관찰되었다. Murakami 등⁷⁾은 이와 비슷한 합금계에서 규칙용액모델을 이용하여 상온에서 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태에 필요한 구동력이 약 180cal/mol 이라고 보고하였다. 이러한 작은 구동력에도 불구하고 다른 열처리 온도에서 ϵ 마르텐사이트가 관찰되지 않은 것은 결정립계가 변태를 방해하는 장애물로서 작용하였기 때문이다⁸⁾.

그림 13은 각 열처리 조건의 시편들의 응력-변형률 인장곡선을 나타낸 것이다. 이 합금은 다음 그림 14에 설명하는 바와 같이 변형량이 작은 경우에는 거의 완전하게 형상을 회복하는 것으로 봐서 항복이 ϵ 마르텐사이트의 형성에 의해 일어나는 것으로 보인다. NiTi 와 같은 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서는 항복 이후 변형량에 따른 응력이 거의 변화가 없이 일정하지만, 이 합금에서는 약간의 가공경화현상이 관찰되었다. 이는 변형 중에 ϵ 마르텐사이트의 형성뿐만 아니라, 전위가 도입될 수 있음을 의미하는 것이다. 즉, ϵ 마르텐사이트의 형성에 의해 항복이 일어나고, Shockley 부분전위의 이동에 의해 ϵ 마르텐사이트가 형성되므로, 결정립계가 완전전위의 슬립에서와 같은 거동으로 변태를 방해하므로 결정립 크기가 클수록 항복강도가 감소한 것으로 사료된다.

그림 14는 각각의 결정립 크기에 따른 시편들을 다양한 변형률로 변형시킨 후 450℃에서 30분간 가열하여 이때 회복된 응력을 예비변형률에 대해 나타낸 것이다. 재결정이 일어나지 않은 600℃에서 열처리한 시편이 4%의 변형을 가한 후에 회복응력이 약 3%로 조사되어 가장 우수한 형상기억효과를

나타내었다. 그리고, 완전히 재결정이 일어난 시편들에서는 결정립 크기가 증가할수록 더 좋은 형상기억효과가 관찰되었다. Otsuka 등⁹⁾은 Fe-32Mn-6.5Si 합금에서 결정립 크기가 20 μ m 에서 200 μ m 으로 변화될 때 형상기억효과에 뚜렷한 변화가 없다고 보고한바 있다. 또한 본 연구결과와는 상반되게 결정립 크기가 작을수록 더 좋은 형상기억효과가 관찰된다는 보고와 어떤 임계 결정립 크기를 갖는 시편에서 가장 우수한 형상기억효과가 나타난다는 실험결과도 보고된바 있다^{10,11)}.

그림 15는 결정립 크기에 따른 항복강도값을 인장시험 온도에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 표시된 바와 같이 M_d 온도란 변형에 의해 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태가 일어날수 있는 최대 온도로서, 이 온도 이하에서는 ϵ 마르텐사이트의 자유에너지가 모상인 γ 상의 자유에너지보다 더 안정하므로 변형에 의해서 ϵ 마르텐사이트가 쉽게 유기되지만, 그 이상의 온도에서는 γ 상의 자유에너지가 낮아 더 안정하므로 슬립에 의해 변형이 일어난다. 그러므로 M_d 가 높을수록 상온에서 슬립보다는 마르텐사이트가 유기되기 쉬우므로 더 우수한 형상기억효과를 얻을 수 있게 된다. 재결정이 일어나지 않은 600 $^{\circ}$ C의 시편은 가장 높은 M_d 를 갖는 것으로 조사되었으며, 재결정이 일어난 시편에서는 결정립 크기에 상관없이 모두 일정한 값을 나타내었다. 이는 결정립계가 부분전위와 완전전위에서 모두 같은 양상으로 움직임을 방해하기 때문이다. 그러나 600 $^{\circ}$ C에서 열처리한 시편의 경우에는 냉간가공 등에 의해 잔류된 전위등이 완전전위의 움직임을 부분전위의 움직임보다 더 많이 방해하는 것으로 나타났다.

한편, 결정립 크기가 작을수록 형상기억효과가 낮은 것은 결정립계가 역변태를 방해하기 때문이라고 사료된다. 그러므로, 재결정이 일어난 시편들에서 역변태 거동이 어떻게 다른지 조사해 보았다. 그림 16은 예비변형량과 열처리 온도에 따르는 역변태온도의 변화를 나타낸 것이다. 결정립 크기가 증

가함에 따라 A_s 는 약간씩 높아지고 A_f 는 낮아져 결국 변태구간이 짧아지는 것으로 나타났다. 이는 Kajiwara 등¹²⁾에 의해 역변태가 순조롭게 일어나는 것이 더 좋은 형상기억효과를 나타낸다는 주장과 일치함을 보인다. 그러므로, 역변태가 얼마나 순조롭게 일어나는지를 비교해보기 위해 최대 회복변형량을 측정하여 보았다. 최대 회복변형량은 그림 17에서 처럼 역변태시 온도에 따라서 가장 큰 변형률로 정의하였다. 이것을 각각의 열처리 온도에 따라 그림 18에 표시하였다. 일정 예비변형량에서 재결정이 일어나지 않은 600°C가 가장 크고 재결정이 일어난 시편들에서는 결정립이 클수록 크게 나타났다. 이는 형상기억효과가 좋을수록 회복변형량이 크고 역변태시에 구속력이 작다는 결과와 일치한다. 한편, 변형량이 증가함에 따라서 A_s 보다는 A_f 가 변형량에 더 많은 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상은 열탄성 마르텐사이트 변태를 하는 합금에서도 일반적으로 관찰되는 특성으로서 변형 중에 도입된 전위들이 ϵ 마르텐사이트에 축적된 에너지를 완화시켜 주기 때문이다. 즉, 변형량이 증가함에 따라 완전전위에 의한 비가역적인 영구 변형량이 증가하게 되며, 이러한 완전전위들은 ϵ/γ 계면이동을 방해하는 장애물로 작용하게 될 것이다. 그러므로, 이러한 장애물을 극복하고 완전한 역변태를 하기 위해서는 더 큰 구동력이 필요하므로 변태 온도, 특히 A_f 의 더 큰 증가를 초래하게 되는 것이다^{13,14)}.

그림 19는 600°C, 800°C, 1000°C, 그리고 1200°C 온도에서 열처리한 후 상온에서 5% 인장변형을 한 시편들의 광학현미경 조직사진이다. 변형에 의해 유기된 ϵ 마르텐사이트가 모상의 결정립 안에 형성되었으며, 열처리 온도가 높아질수록 ϵ 마르텐사이트의 판이 더 크고 두꺼워지는 것을 관찰할 수 있다. 600°C에서 열처리한 시편의 경우 냉간가공에 의해 잔류된 전위들로 미세한 ϵ 마르텐사이트가 형성되었다. 일반적으로 전위는 마르텐사이트의 핵 생성처로 작용하나, 그와 동시에 마르텐사이트의 성장을 방해하기도 한다.

Tsuzaki 등¹⁵⁾은 ϵ 마르텐사이트 판이 미세할수록 역변태시 원상으로 더 잘 되돌아간다고 보고하였다. 이를 재결정이 일어난 시편들에서의 경우와 비교해 보면, 열처리 온도가 높을수록 더 두껍고 넓은 ϵ 마르텐사이트가 형성되어, 낮은 형상기억효과를 나타내야 함에도 불구하고 더 우수한 형상기억효과를 나타내 이번 실험결과와는 일치하지 않았다.

이상의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 600°C에서는 재결정이 일어나지 않았으며, 700°C에서는 부분적인 재결정이, 800°C 이상에서는 완전한 재결정이 일어났다.
- 2) 재결정이 일어나지 않은 600°C에서 열처리한 시편이 형상기억효과가 가장 우수하였으며, 재결정이 일어나 시편들에서는 결정립 크기가 클수록 더 좋은 것으로 나타났다.
- 3) 재결정이 일어나지 않은 600°C와 재결정이 일어난 800°C 시편에서 인장 변형 중 생성된 ϵ 마르텐사이트의 부피분율을 측정한 결과, 600°C에서 열처리한 시편의 경우가 더 높았는데, 그 이유는 M_d 온도가 높기 때문이라고 사료된다. 이는 우수한 형상기억효과의 원인이 된다. 그리고, 결정립 크기가 클수록 형상기억효과가 우수한 이유는 역변태시 결정립에 의한 구속력이 더 작기 때문이라고 생각된다.
- 4) A_f 는 결정립 크기가 클수록 낮게 나타났으며, 이 또한 결정립의 역변태에 대한 구속력이 작은 것을 의미한다. 또한, A_f 가 A_s 보다 변형량에 더 높은 의존성을 보이는 것은 변형에 의해 도입된 전위가 ϵ 마르텐사이트에 축적된 에너지를 완화시켜주기 때문이다.

여 백

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

- Fe-Mn계 합금에서 미세조직이 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트 변태에 미치는 영향 규명
- TMA나 DSC를 이용하여 이방성 ϵ 마르텐사이트 부피분율 측정방법 제시
- 3년간의 연구를 통하여 국제학술지 논문 5편 발표

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 형상기억합금과 방진합금개발 연구에 기초자료로 이용
- 철기합금에서 형상기억효과를 개선하기 위해서는 ϵ 마르텐사이트가 잘 유지되게 해야하며, 특히 가열시 역변태가 구속없이 잘 일어나야 함
- 방진효과를 개선하기 위해서는 γ/ϵ 계면이 많아야 하는데 이를 위해서는 재결정온도를 낮추거나 가공에 의해서 미세한 ϵ 마르텐사이트를 유지시키는 것이 좋을 것으로 판단됨

여 백

제 6 장 참고문헌

1. A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori : *Acta Met.*, 30 (1982) 1177
2. J. H. Jun, W. Jin and C. S. Choi : *Scr. Metall.*, 33 (1995) 1339
3. H. Otsuka, M. Murakami and S. Matsuda : *Proceedings of MRS-88, Tokyo*, (1988) 451
4. K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota, W. Nakagawara and T. Maki : *Mater. Trans. JIM* 33, 3 (1992) 263
5. 지광구, 장우양, 백승한, 최종술 : *대한금속학회지*, 33, No. 12, (1995) 1642
6. S. Takaki, H. Nakatsu and Y. Tokunaga : *Mater. Trans., JIN*, 34 (1993) 495
7. H. Otsuka and M. Murakami : *Proceedings of MRS-88., Tokyo, Japan*, 9 (1988) 447
8. H. Nakatsu, S. Takaki and Y. Tokunaga : *Mater. Trans., JIM*, 34 (1993) 489
9. M. Murakami, H. Otsuka and S. Matsuda : *Trans. ISIJ*, 27, B-89 (1987)
10. L. J. Rong, Y. Y. Li and C. X. Shi : *Scr. Mat.*, 34(6) (1996) 993
11. J. Bong, S. Limin, L. Ruchun and T. Y. Hsu : *Shape Memory Materials'94*, 497
12. K. Ogawa and S. Kajiwara : *Mater. Trans. JIM*, 34(12) (1993) 1169
13. S. M. Tan and S. W. Yang, *Scripta Met et Mat.*, 27 (1992) 229
14. J. S. Robinson and P. G. McCormick : *Scr. Metall.*, 23 (1989) 1975
15. K. Tsuzaki, Y. Natsume and T. Maki : *Proceedings of ICOMAT*, 5 (1995) 409

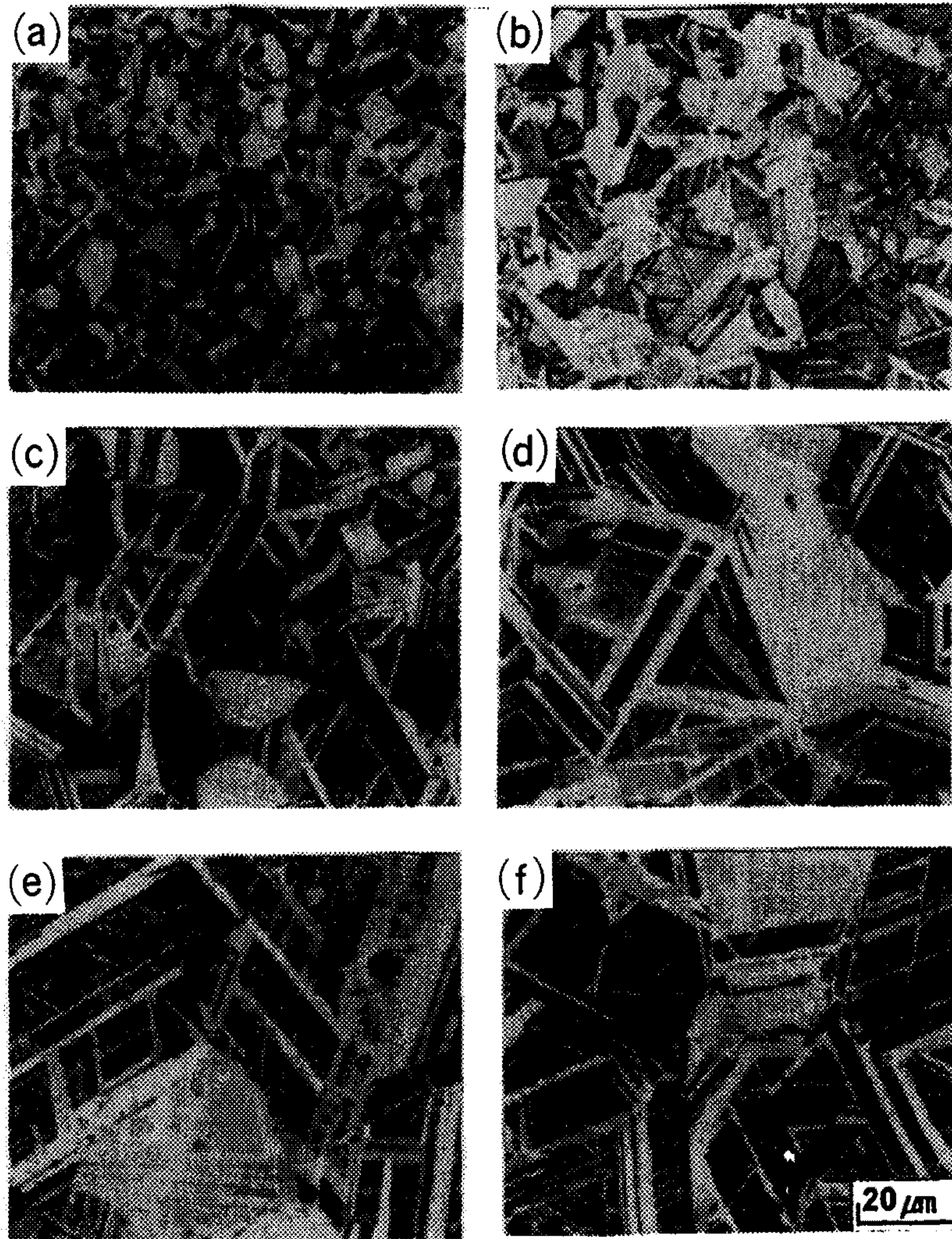


Fig. 1. Optical microstructures of the Fe-22Mn alloy heat treated at (a)700°C, (b)800°C, (c)900°C, (d)1000°C, (e)1100°C and (f)1200°C.

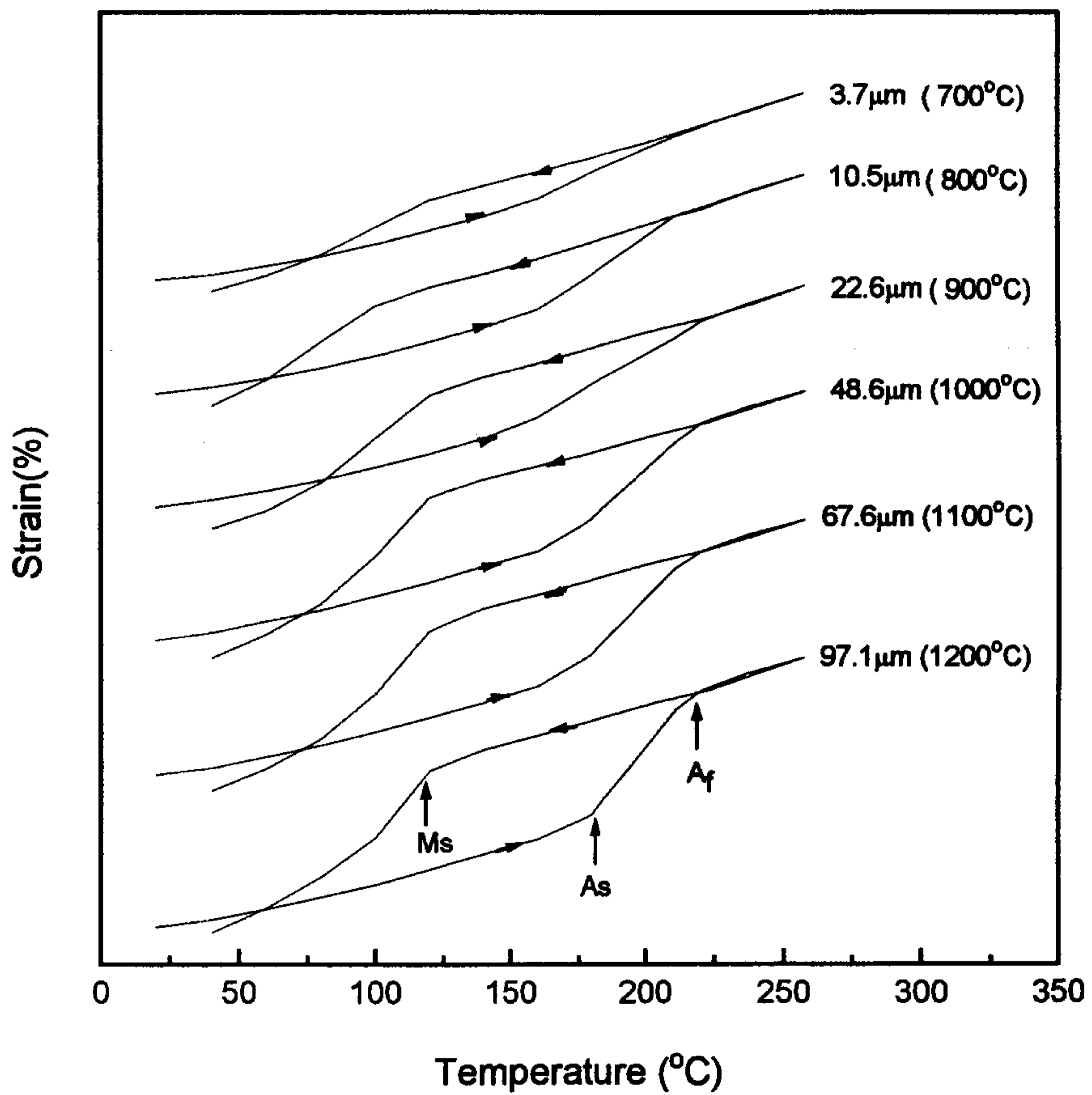


Fig. 2. Dilatometric behavior of the alloy subjected to heat treatment at various temperatures.

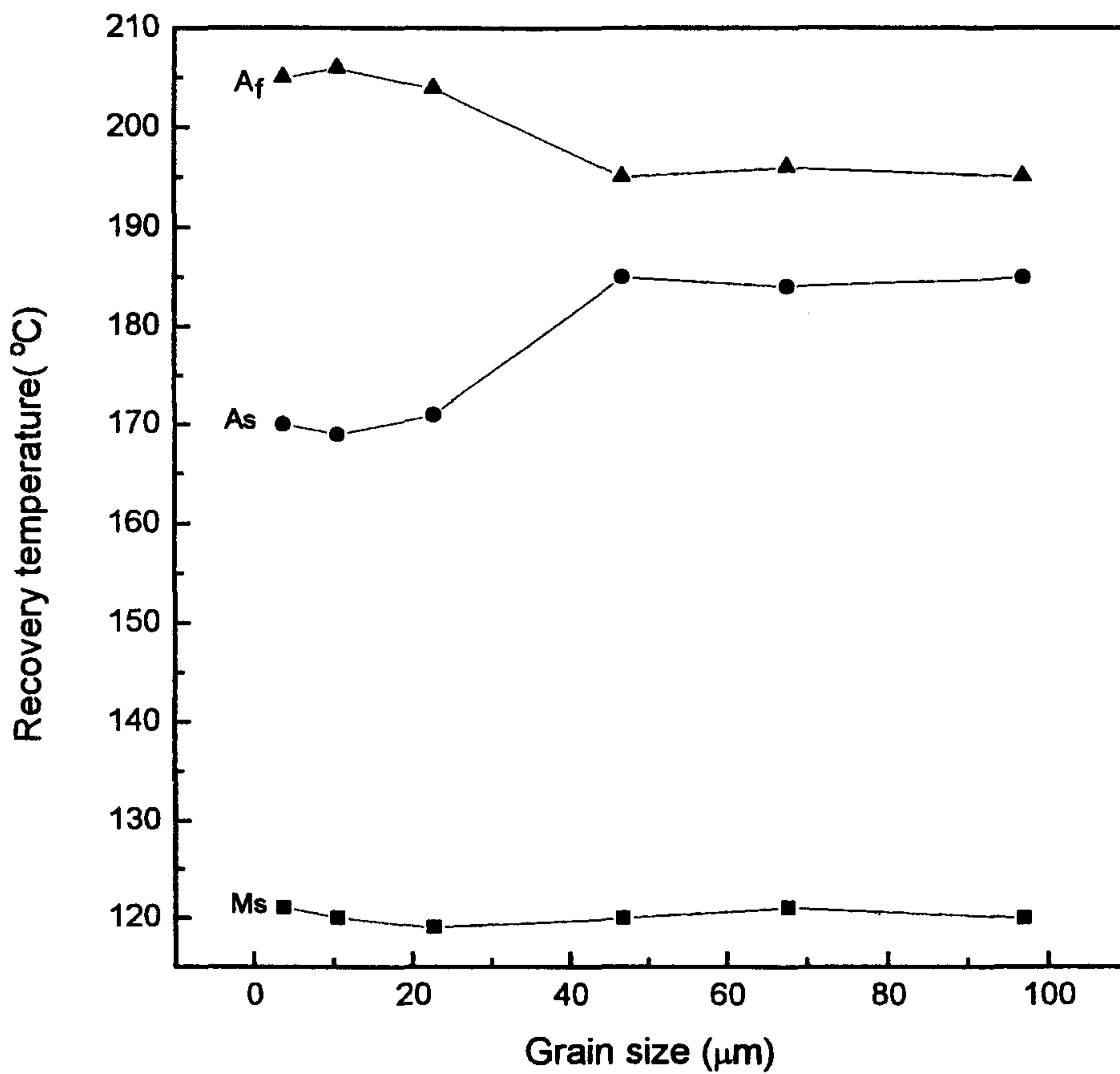


Fig. 3. Variation of recovery temperature with grain size in the specimens heat-treated at various temperatures.

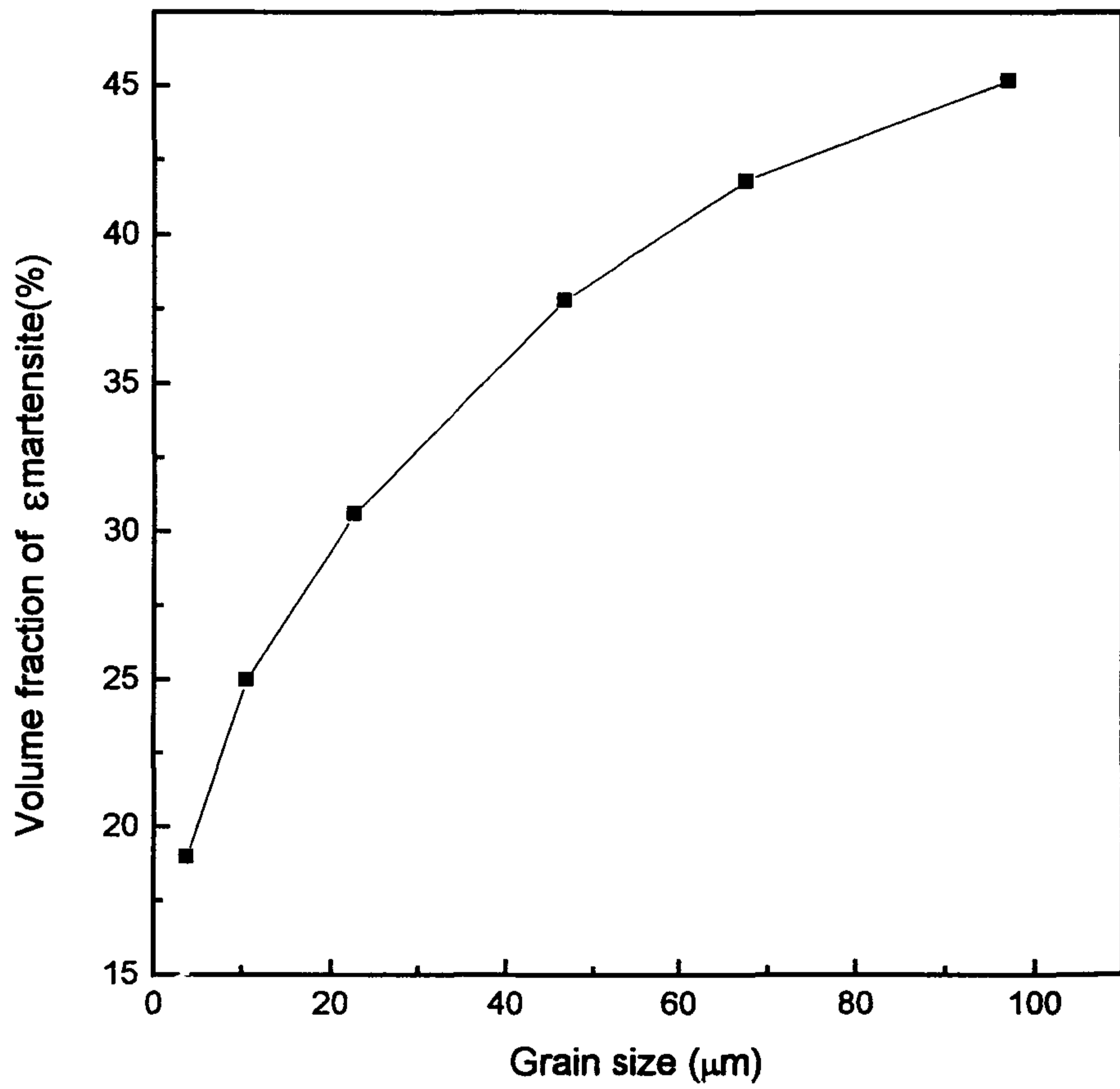


Fig. 4. Effect of grain size on volume fraction of ε martensite

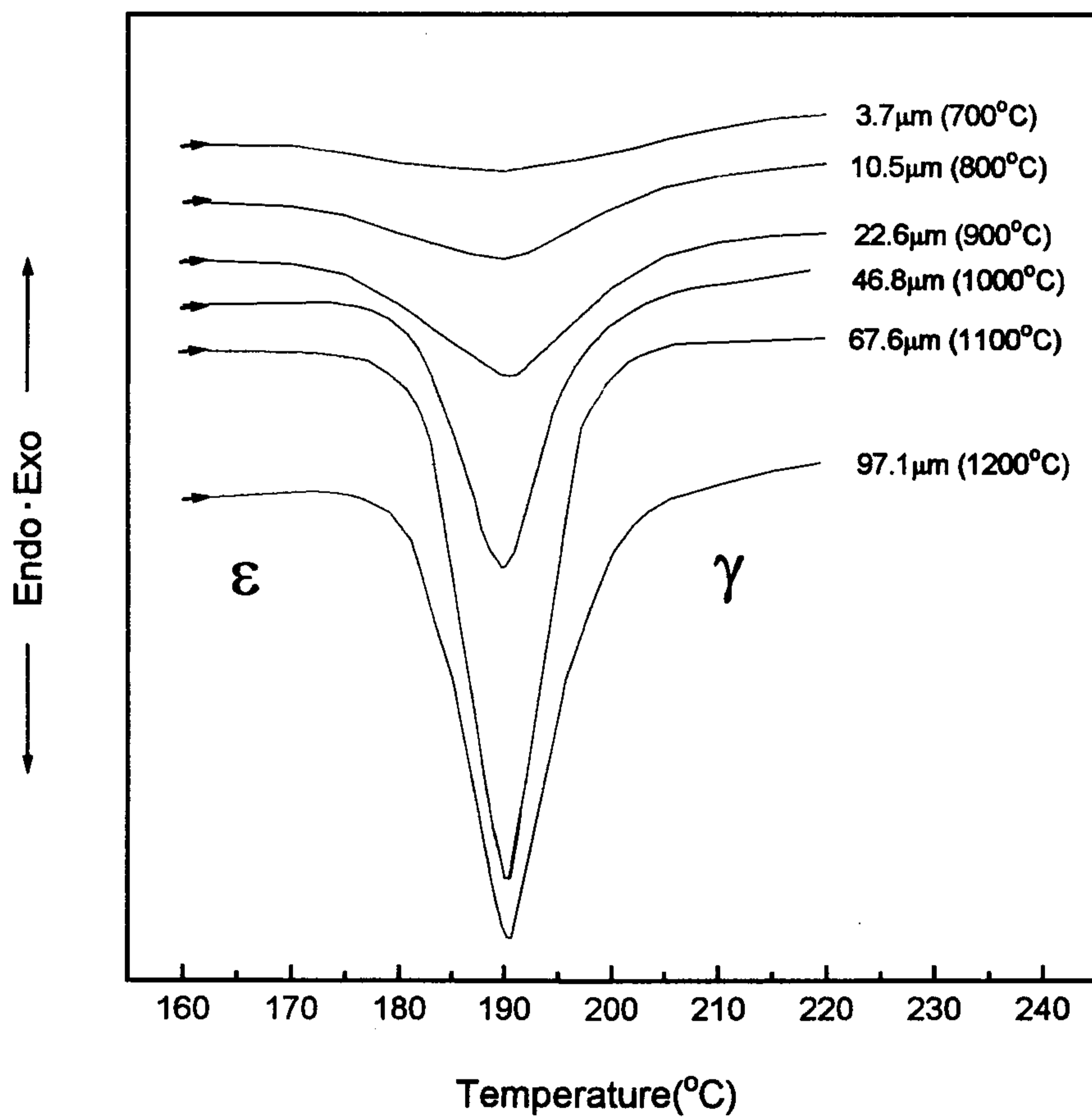


Fig. 5. Differential scanning calorimetric curves with grain size

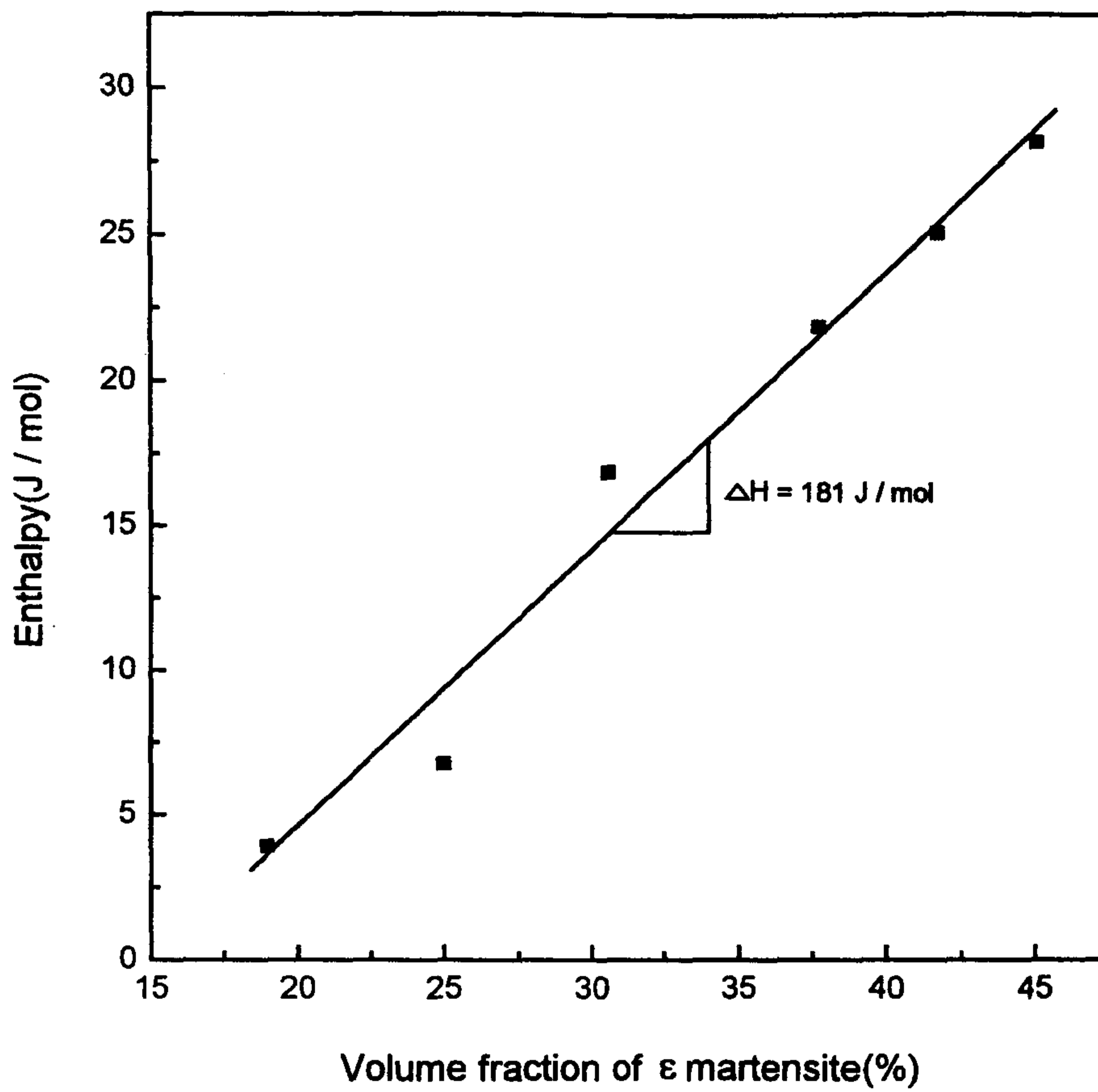


Fig. 6. Variation of enthalpy with volume fraction of ϵ martensite

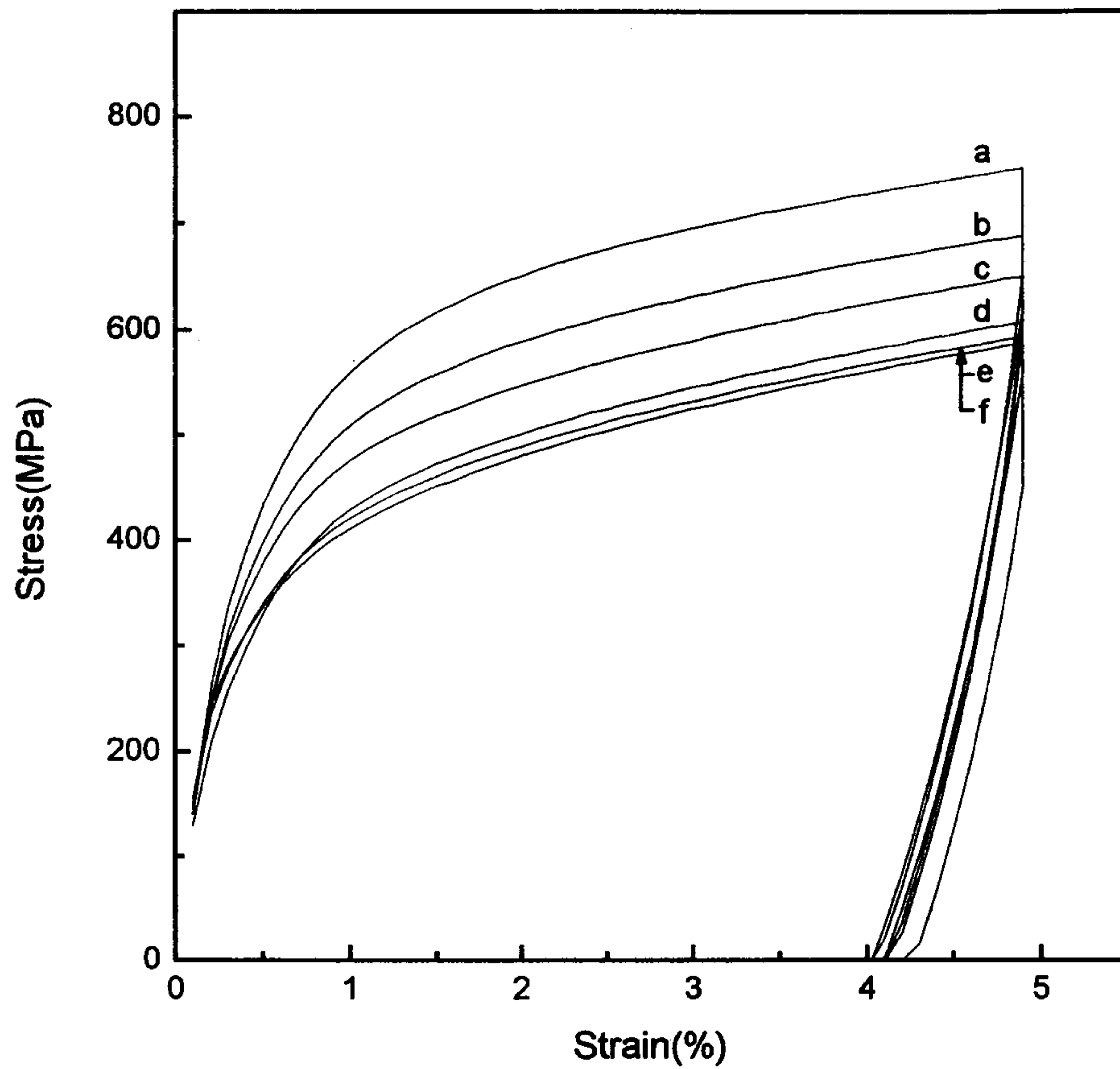


Fig. 7. Stress-strain curves with grain size in the specimens heat-treated at various temperatures.

- | | |
|--|---|
| (a) 3.5 μm (700 $^{\circ}\text{C}$) | (b) 10.5 μm (800 $^{\circ}\text{C}$) |
| (c) 22.6 μm (900 $^{\circ}\text{C}$), | (d) 48.6 μm (1000 $^{\circ}\text{C}$) |
| (e) 67.6 μm (1100 $^{\circ}\text{C}$), | (f) 97.1 μm (1200 $^{\circ}\text{C}$) |

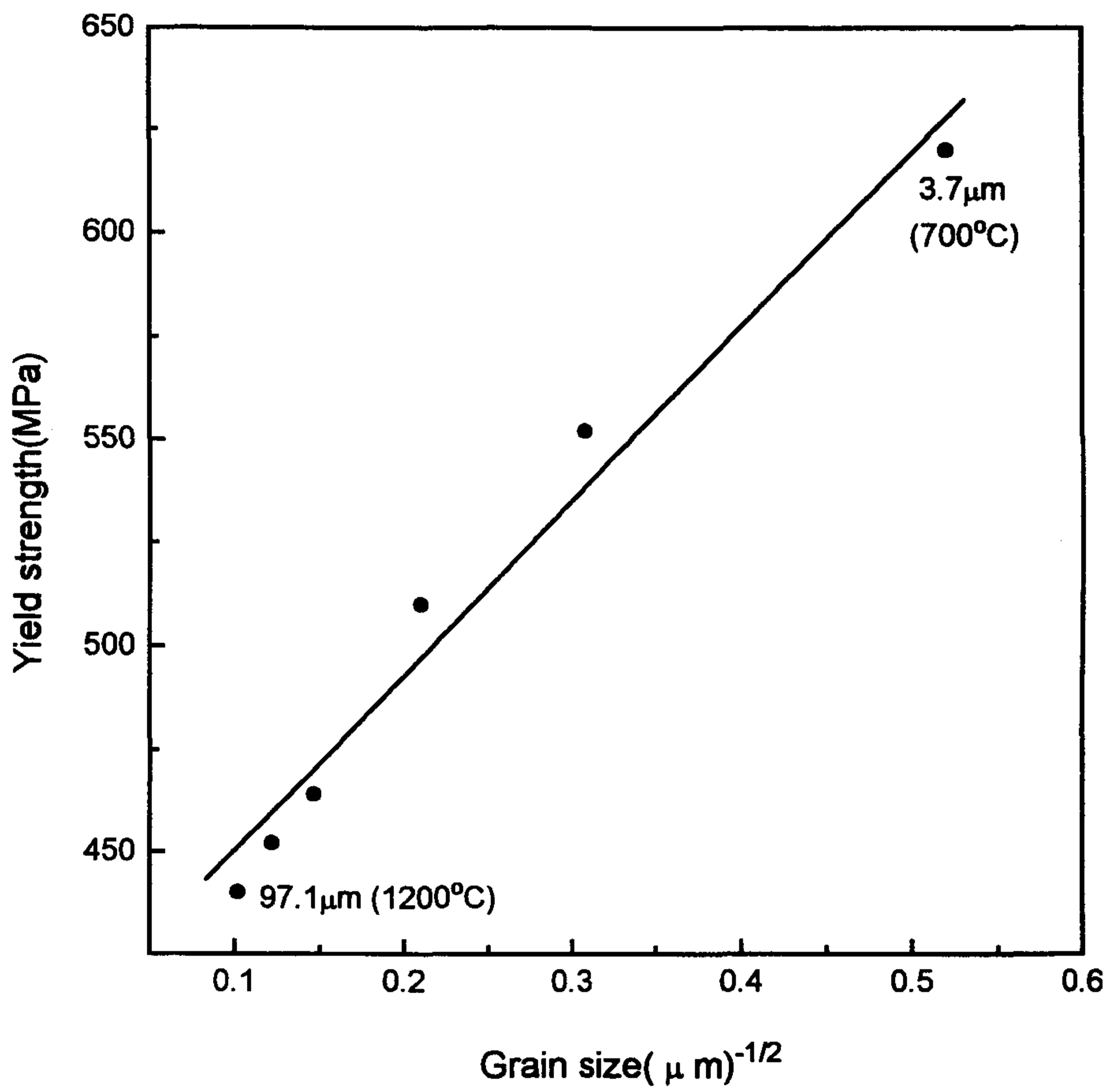


Fig. 8. Variation in 0.2% offset yield strength with grain size.

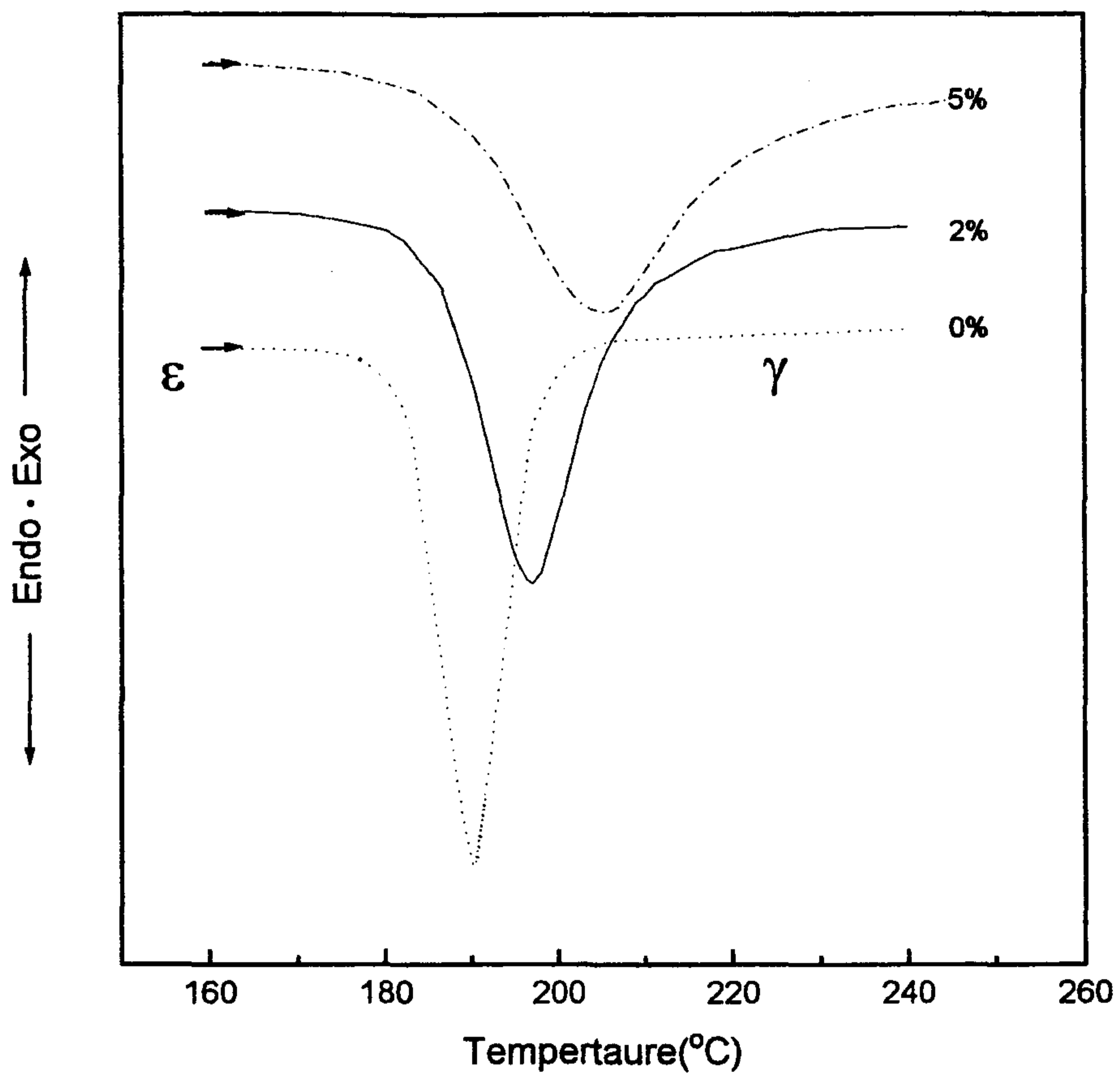


Fig. 9. Differential scanning calorimetric curves of deformed specimens after heat treating at 1100°C.

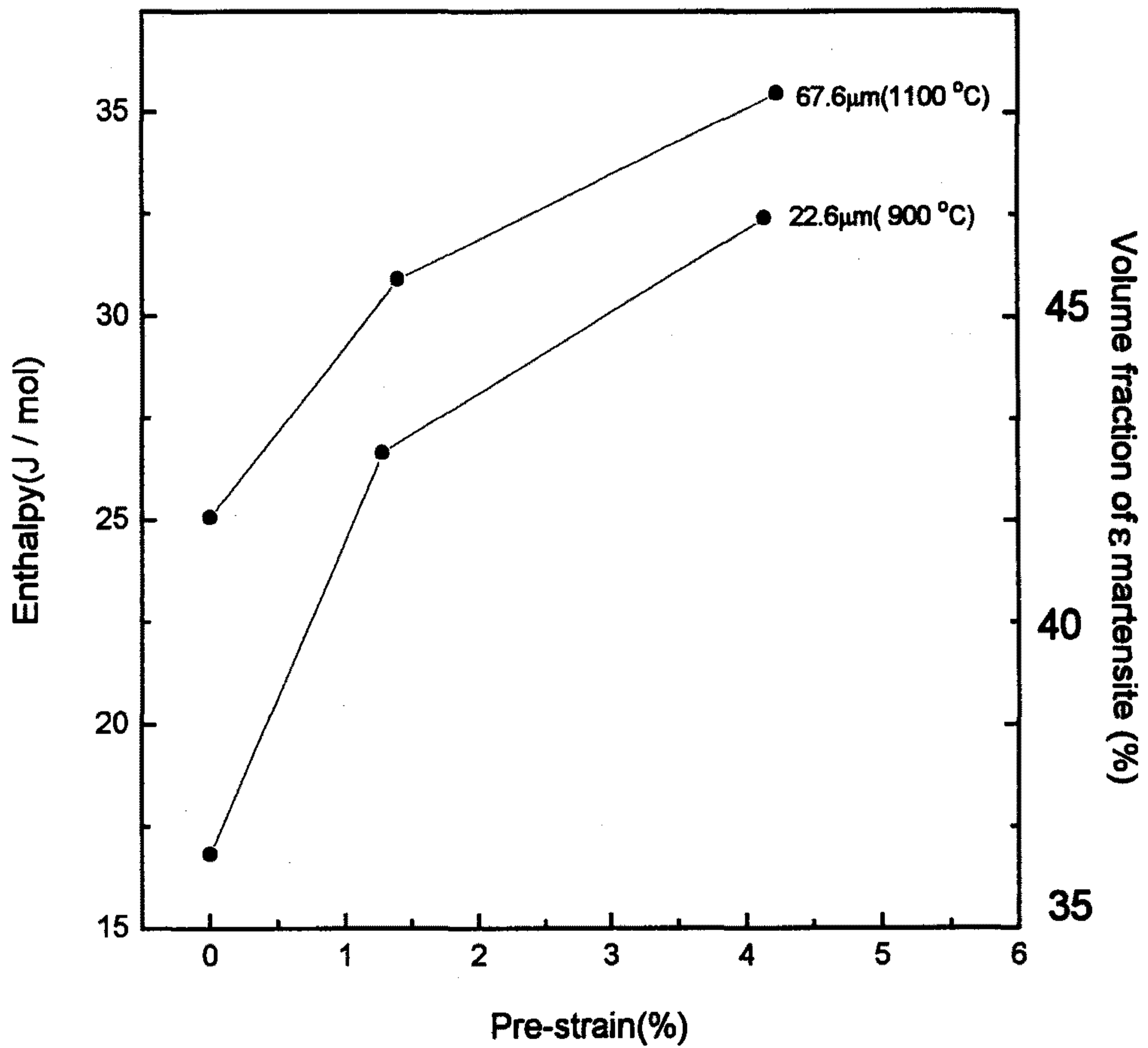


Fig. 10. Variations of enthalpy and volume fraction of ε martensite with amount of pre-strain.

Table 1. Variations of A_s and A_r temperature with degree of deformation and heat treatment temperature.

	900°C		1100°C		1200°C	
	A_s (°C)	A_r (°C)	A_s (°C)	A_r (°C)	A_s (°C)	A_r (°C)
0%	173	200	183.5	198	184.5	198
2%	185	208	186	209	186	209
5%	186	228	186	227	187	227

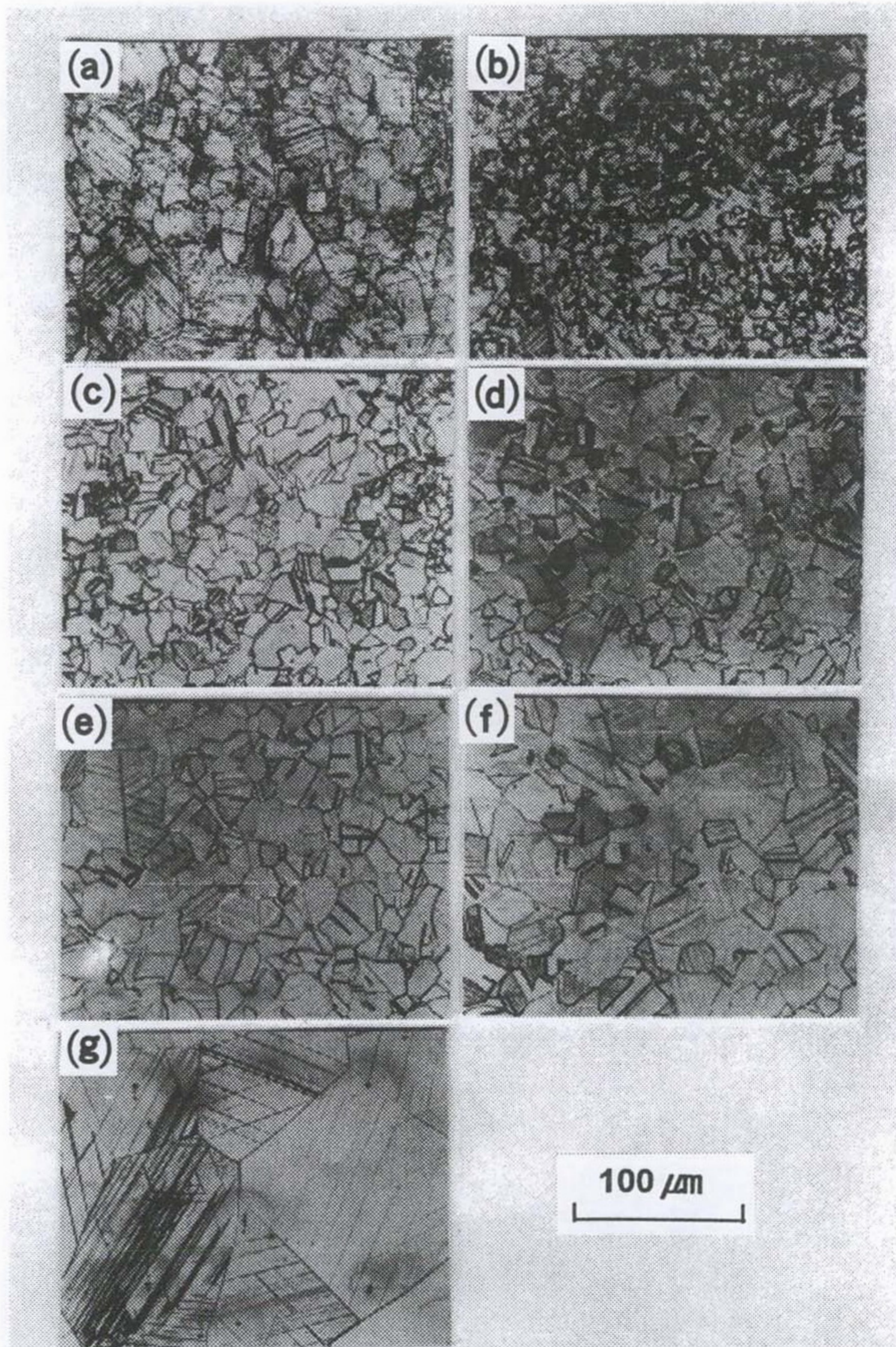


Fig. 11. Optical microstructures of the Fe-32Mn-6.5Si alloy heat treated at (a)600 °C, (b)700 °C, (c)800 °C, (d)900 °C, (e)1000 °C, (f)1100 °C and (g)1200 °C

Table 2. Variation of austenite grain size with heat treatment temperatures.

Heat treatment temperature (°C)	Grain size (μm)
600	-
700	-
800	14
900	17
1000	33
1100	42
1200	137

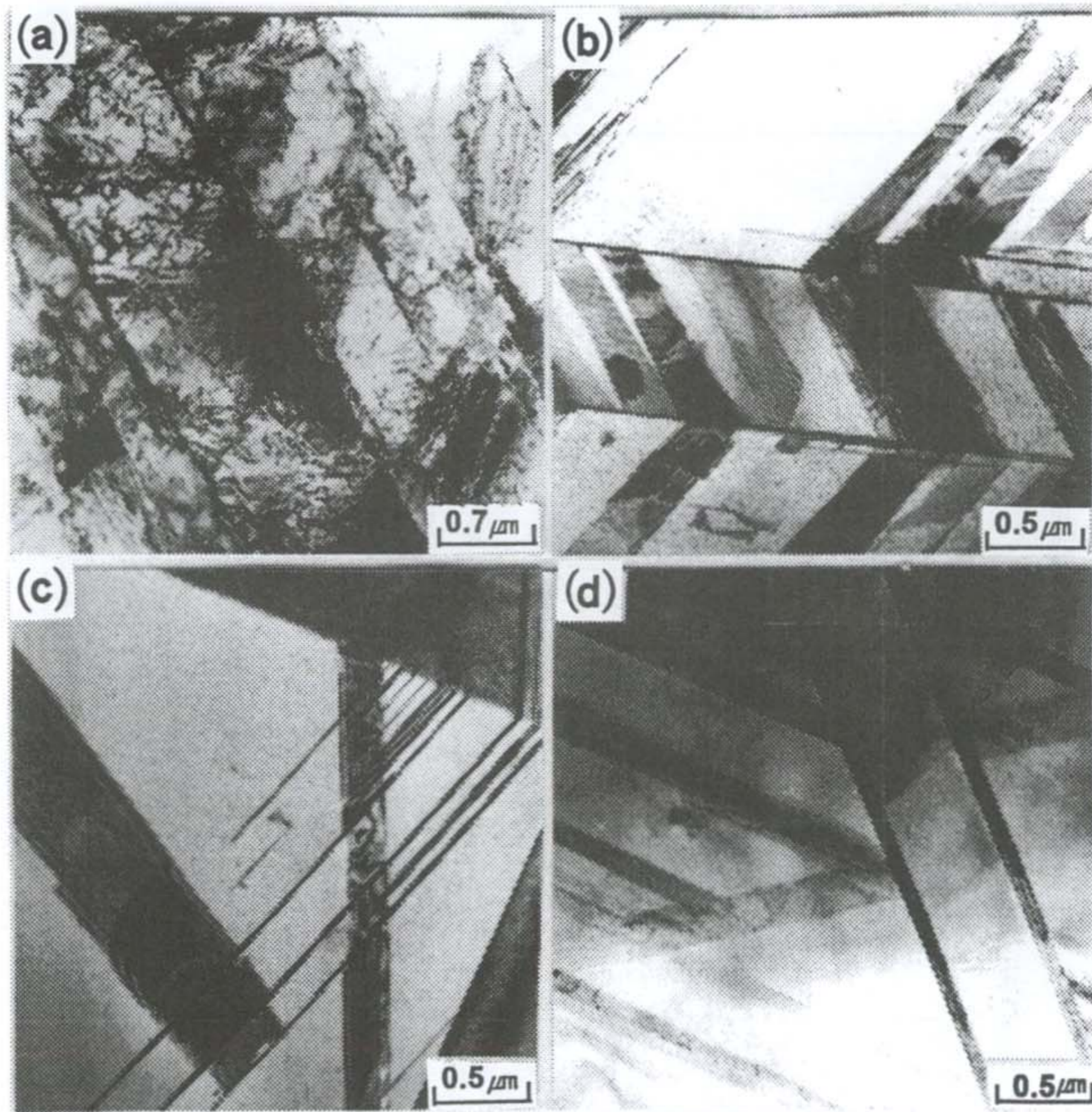


Fig. 12. TEM images showing stacking fault and dislocations in the specimens heat-treated at various temperatures.

(a)600°C, (b)800°C, (c)1000°C and (d)1200°C

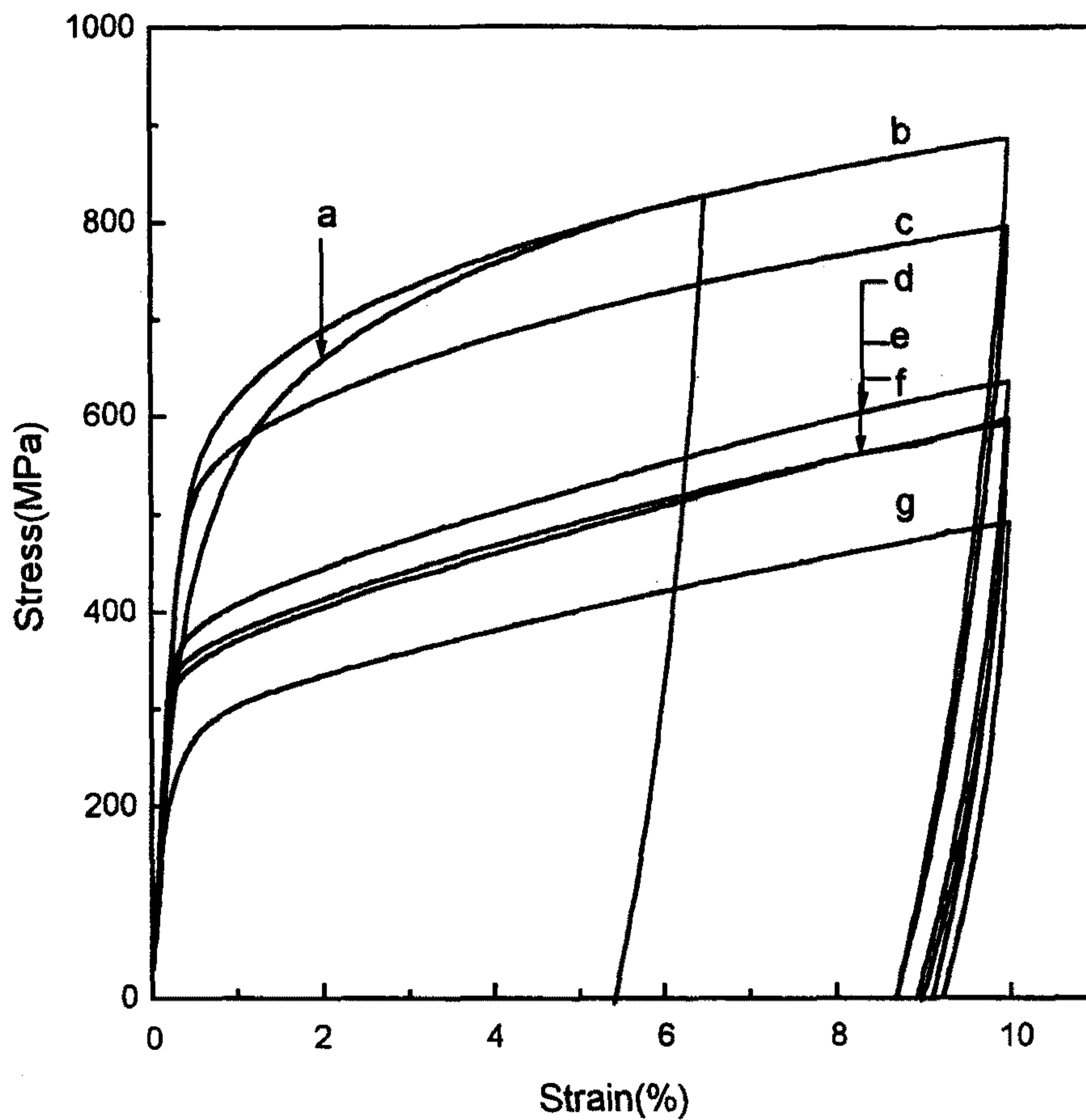


Fig. 13. Stress-strain curves of the specimens heat-treated at various temperatures.

(a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C,
 (e) 1000°C, (f) 1100°C, and (g) 1200°C

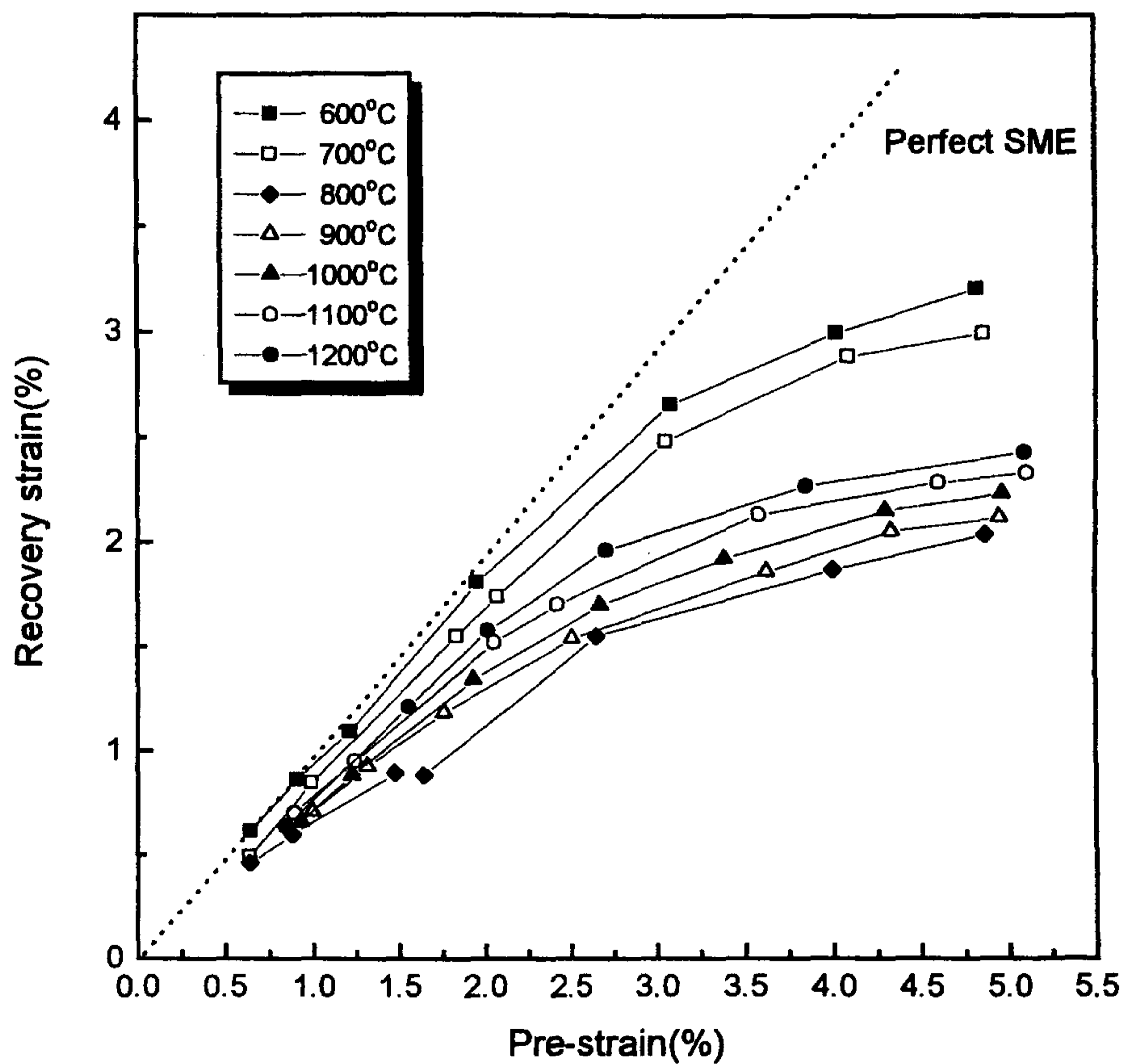


Fig. 14. Variation of recovery strain with pre-strain in the specimens heat-treated at various temperatures.

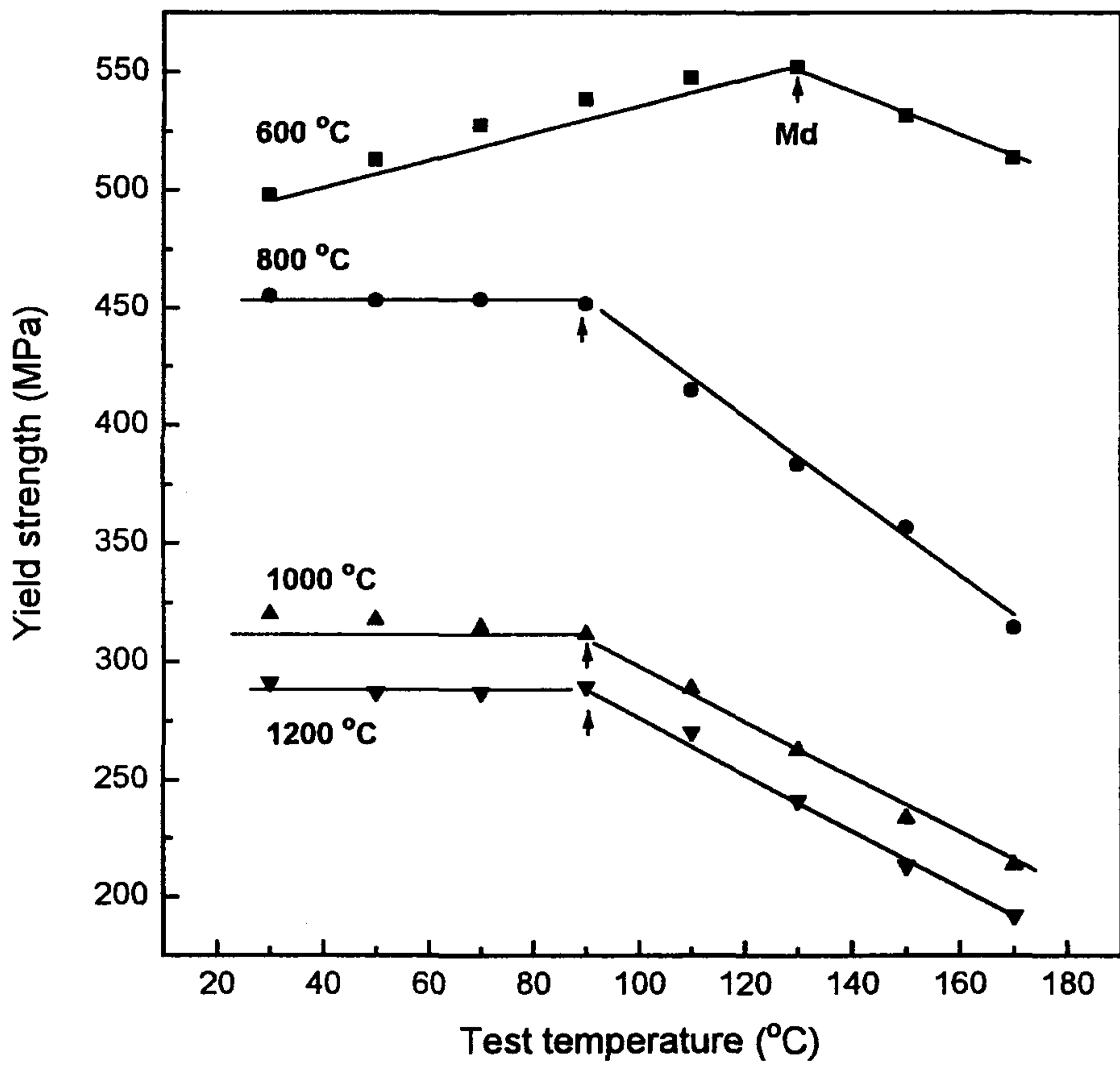


Fig. 15. Dependence of yield strength on test temperature in the specimens heat-treated at various temperatures.

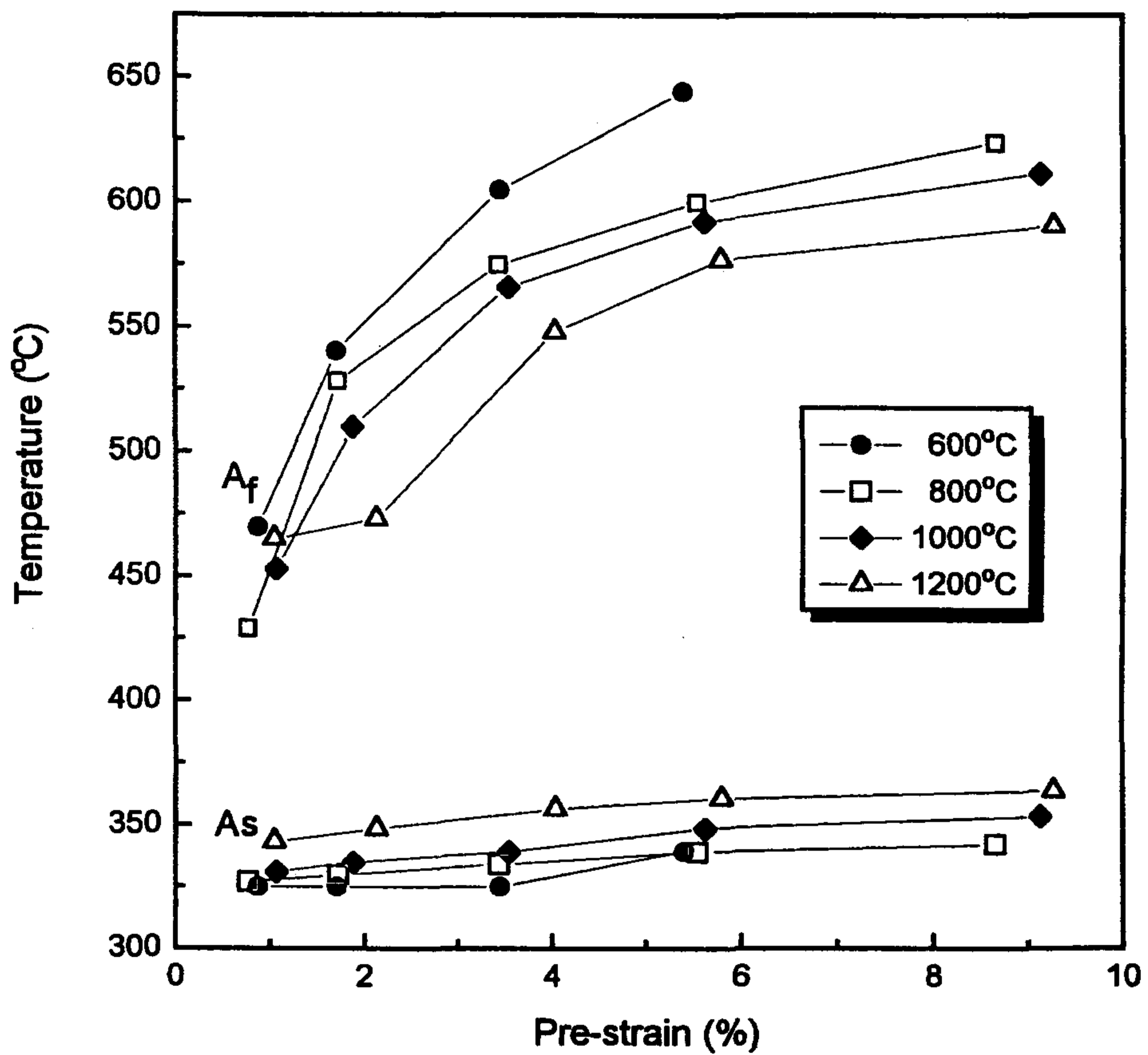


Fig. 16. Variations of As and A temperatures with pre-strain in the specimens heat-treated at various temperatures.

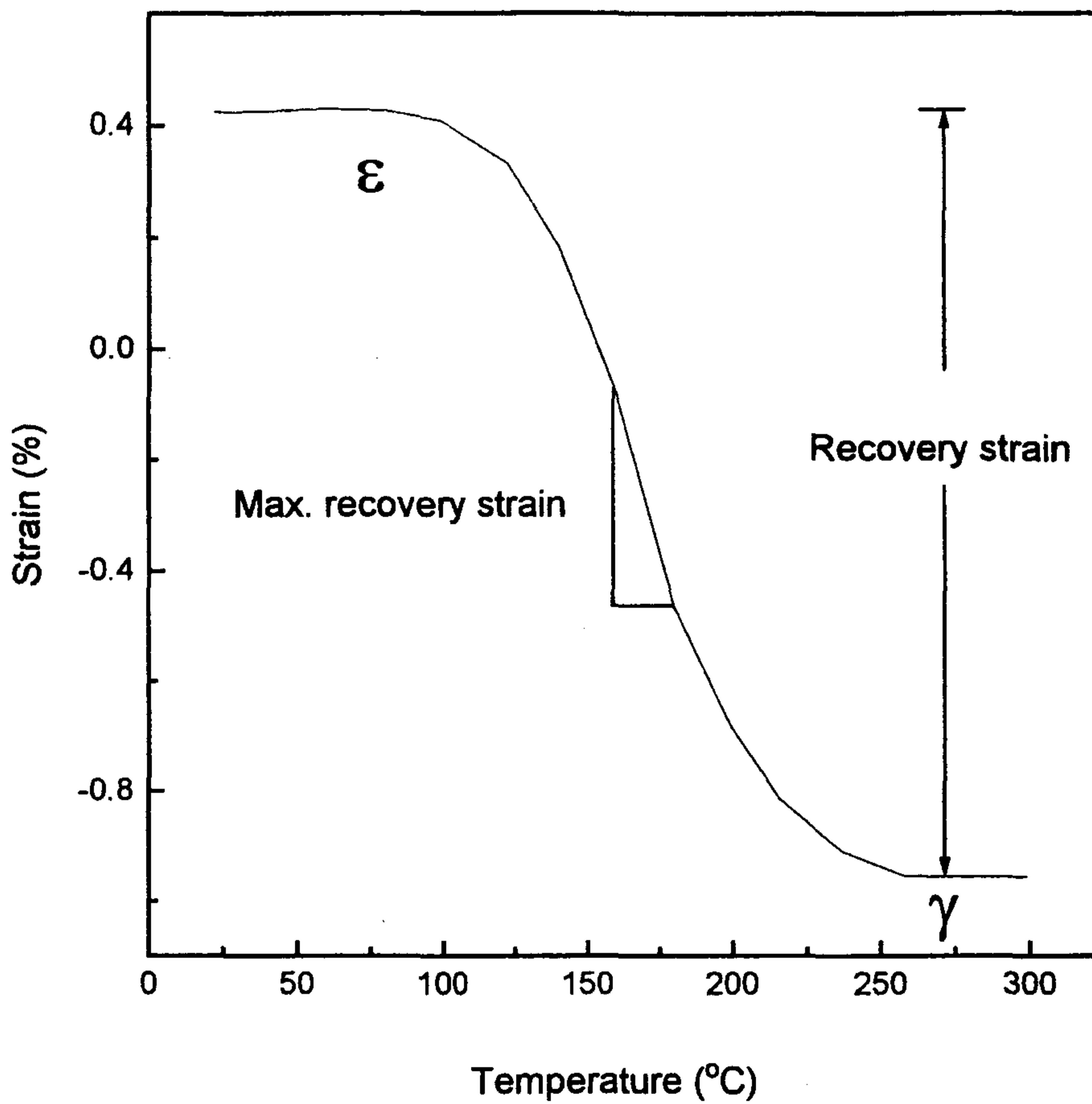


Fig. 17. Dilatometric behavior of the 6.5% tensile deformed specimen after heat treating at 1200°C.

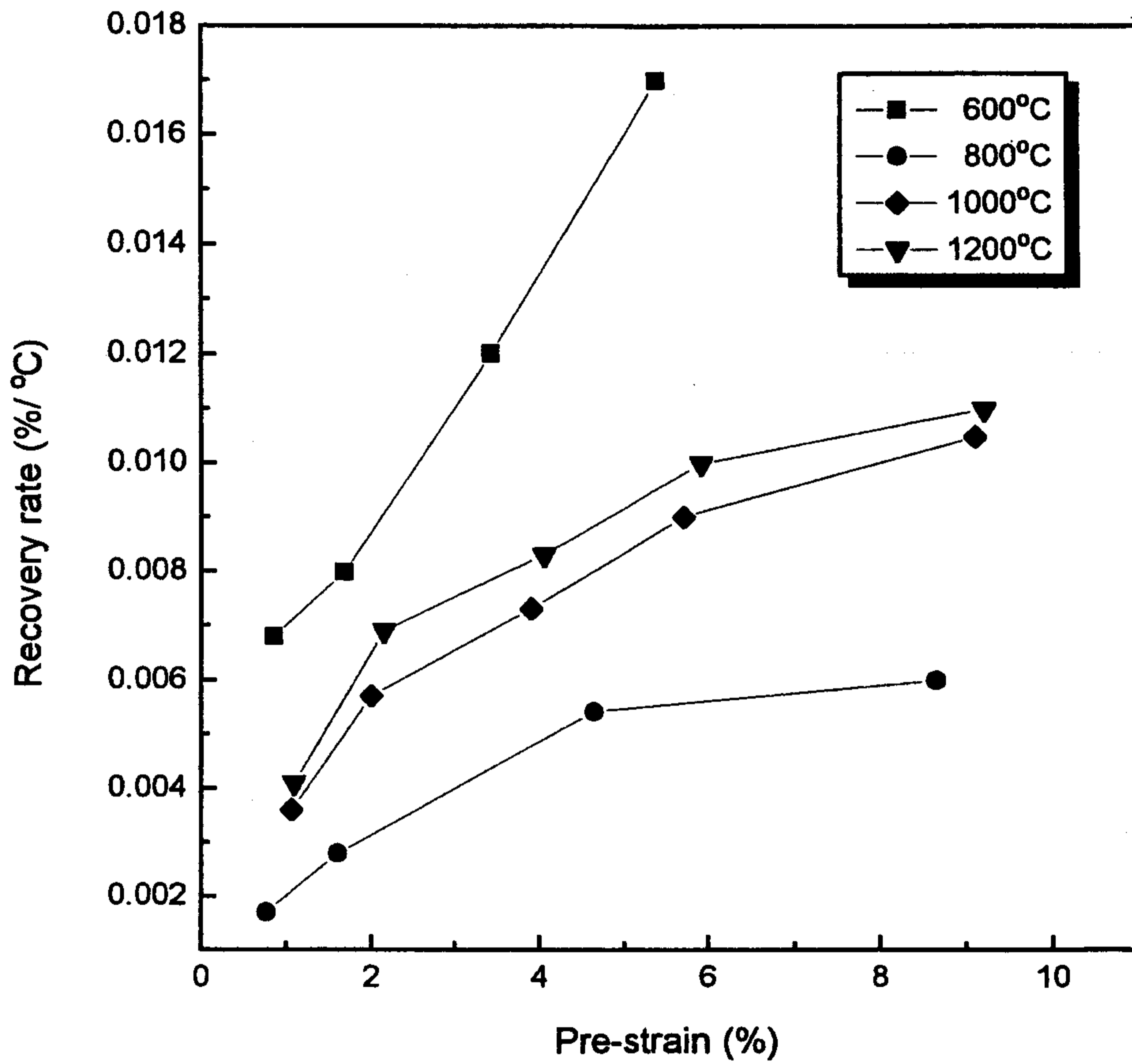


Fig. 18. Variation of maximum recovery rate of unit section with pre-strain in the specimens heat-treated at various temperatures.

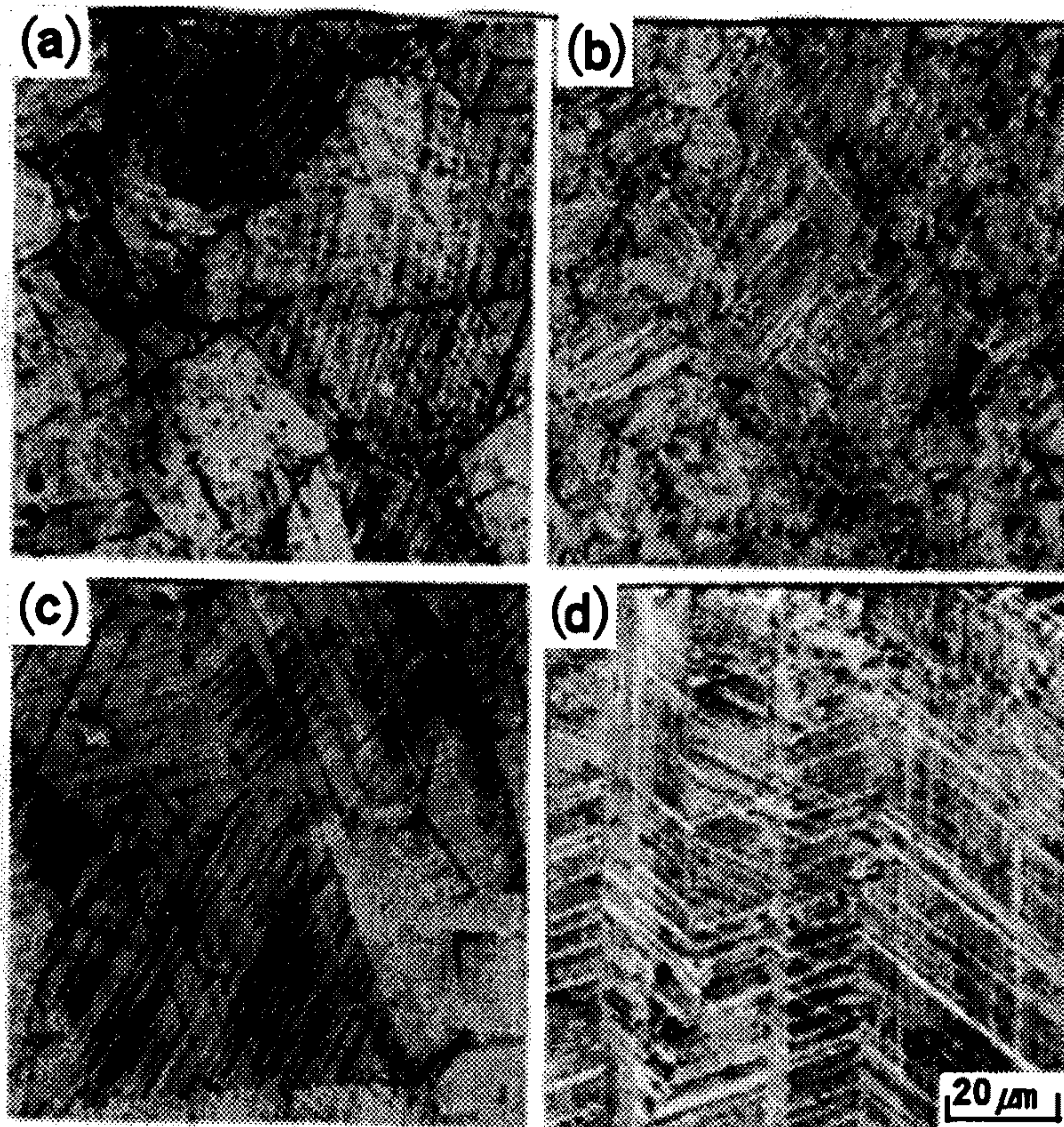


Fig. 19. Optical microstructures obtained after 5% tensile deformation for the specimens heat-treated at various temperatures.

(a)600°C, (b)800°C, (c)1000°C and (d)1200°C

제 2 장

정보 저장용 다층 박막 구조에서의 상변화 현상 연구

(Study of phase change in multilayer thin films for
optical data storage.)

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 정 병 기 (정보재료소자 센터 선임연구원)

연구 원 : 이 종 훈 (정보재료소자 센터 위촉연구원)

조 성 훈 (정보재료소자 센터 위촉연구원)

여 백

요 약 문

I. 제목

정보저장용 다층박막 구조에서의 상변화 현상 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

정보화 시대의 본격적인 전개와 함께 고밀도의 대용량 정보저장 수단에 대한 필요가 한층 더 증가하고 있다. 데이터의 기록/소거가 되풀이하여 가능한 되쓰기형 정보저장 매체의 경우 상변화형 광기록 방식이 1992년도에 컴퓨터 외부메모리용으로 처음 상품화 된 이후 기술력 홍보에 성공, 향후 막대한 시장을 형성할 되쓰기형 DVD (DVD-RAM)의 기본 technology로 채택됨에 따라 그에 대한 연구개발의 필요성이 절실한 것이 우리의 현 상황이다. 한편, 상변화형 광기록 매체의 특성은 기록/소거시 기록층 재료의 상변화 특성에 의해 결정되므로, 향후 지속적으로 전개될 고밀도, 대용량화와 관련하여 재료개발 측면에서 풀어야 할 문제들의 체계적인 이해와 해결을 위해서는 기록층 재료 내 상변화 현상에 대한 기본적인 이해의 바탕을 확충하고 그에 입각한 상변화 제어기법을 체계적으로 개발하는 것이 필요로 되며, 바로 여기에 본 연구의 목적이 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

기록층 재료내 상변화 현상중 특히 결정화 현상에 초점을 맞춰 결정화과정을 제어하기 위한 열역학적/속도론적 기법을 도출하는 것이 최종 목표로 금년도 연구에서는 결정화 Kinetics를 결정하는 주요 물질상수인 활성화에너지를 측정하는 방법을 개발하고 이를 이용, GeSbTe박막 합금의 활성화에너지 측정에 적용하였다.

IV. 연구개발 결과

1. 비정질 상태의 박막을 일정한 승온속도로 가열하면서 조사된 레이저의 반사도를 측정함으로써 결정화과정을 관찰하는 시분해 반사도 측정 장치를 제작하였다.
2. 시분해 반사도 측정 결과 GeTe합금과 달리 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ 및 $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ 합금의 경우에는 결정화에 따른 반사도의 변화가 2단계에 걸쳐 일어나며 이는 양 합금박막의 경우 비정질 \rightarrow FCC \rightarrow HCP의 순차적 결정화 과정을 겪기 때문이다.
3. 시분해 측정된 반사도를 Johnson-Mehl-Avrami식에 입각하여 Kissinger 분석한 결과 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ 합금의 경우 1.82eV, $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ 합금의 경우 1.52eV의 활성화에너지 값을 얻었다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

당해년도 연구의 주요 산물인 시분해 반사도 측정 시스템 및 측정 결과는 금 후 관련 연구를 위한 장치 및 데이터 기반으로 활용할 계획이다. 특히 GeSbTe계 박막의 Johnson-Mehl-Avrami식 상의 물질상수 기반자료 구축에 이용, 전산모사에 의한 상변화 광디스크에서의 결정화 kinetics 제어기법 연구에 활용할 계획이다.

Summary

I. Title

Study of Phase Change in Multilayer Thin Films for Optical Data Storage

II. Purpose and Significance of Study

As "information era" evolves in a higher gear, need for higher density mass data storage media keeps on the rise. In the case of rewritable media for information storage, Phase Change optical recording has now been adopted as a base technology for DVD-RAM to motivate us into intensive R&D efforts on the topic. As properties of a PC recording media derive inherently from characteristics of phase changes in recording layer, it is undoubtedly of critical significance to promote fundamental understanding of them and progressively to develop methodologies to control thereupon in order to deal properly with problems of future PC media with respect to recording layer materials. And here lies the purpose of the present study.

III. Contents and Scope of Study

It is our final goal to develop thermodynamic and kinetic methods to control phase changes in recording layer materials of PC media with primary focus on crystallization in particular. In this year, we have developed a method to measure the activation energy of crystallization, a primary material parameter to characterize the kinetics of crystallization

and have applied it to the cases of GeSbTe alloy thin films.

IV. Results

1. A time-resolved reflectance measurement apparatus has been set up that monitors crystallization process in terms of reflectance of a probing laser beam in the course of heating amorphous thin films with a constant heating rate.
2. Our time-resolved measurement has shown that in the case of $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ and $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ alloy thin films, reflectance changes in two steps during heating, which is a reminiscent of the sequential progress of crystallization process, namely, amorphous to FCC to HCP.
3. Kissinger analyses have been carried out to measure the activation energies of the GeSbTe alloys using time-resolved reflectance data, which have produced 1.82 eV for $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ and 1.52 eV for $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$.

V. Plans for Future Application of Results

We plan to utilize the products of present research as groundworks to establish a database of the material constants of GeSbTe alloys due to Johnson-Mehl-Avrami kinetic equation, which will, in turn, put into use for our future computer simulation study aiming at the development of techniques to control the crystallization kinetics in PC optical recording media.

Contents

Chapter 1. Introduction.....	241
Chapter 2. State of Art Report.....	245
Chapter 3. Research Contents and Results.....	247
Section 1. Theoretical Background.....	247
Section 2. Experimental Procedure.....	249
1. Sample Preparation and Analysis.....	249
2. Time-Resolved Reflectance Measurement.....	250
Section 3. Results and Discussion.....	251
1. Charateristics of Crystallization Process.....	251
2. Measurement of Activation Energy.....	252
Chapter 4. Accomplishments.....	263
Chapter 5. Plans for Future Application of Results.....	263
Chapter 6. References.....	265

여 백

목 차

제1장. 서론.....	241
제2장. 국내외 기술개발 현황.....	245
제3장. 연구개발수행 내용 및 결과.....	247
제1절. 이론적 배경.....	247
제2절. 실험방법.....	249
1. 시편준비 및 분석.....	249
2. 시분해 반사도 측정 실험.....	250
제3절. 결과 및 고찰.....	251
1. 결정화과정 특성.....	251
2. 활성화 에너지 측정.....	252
제4장. 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	263
제5장. 연구개발결과의 활용계획.....	263
제6장. 참고문헌.....	265

여 백

-그림 목차-

Fig 1. Schematic illustration of the apparatus used for time -resolved reflectance measurement.....	254
Fig 2. Photodetector output as a function of temperature during heating of GeSbTe and GeTe amorphous thin films at a constant heating rate of 35°K/min.....	255
Fig 3. Photodetector output as a function of temperature during heating of a Ge ₁₉ Sb ₃₅ Te ₄₆ amorphous thin film with different heating rates.....	256
Fig 4. Fraction transformed as a function of temperature for a Ge ₁₉ Sb ₃₅ Te ₄₆ alloy thin film, derived from a time resolved reflectance curve due to 17°K/min.....	257
Fig 5. Rate of crystallization as a function of temperature for a Ge ₁₉ Sb ₃₅ Te ₄₆ alloy thin film at four different heating rates.....	258
Fig 6. Kissinger plot for a Ge ₁₉ Sb ₃₅ Te ₄₆ alloy thin film.....	259
Fig 7. Photodetector output as a function of temperature during heating of a Ge ₁₂ Sb ₃₃ Te ₅₅ amorphous thin film with different heating rates.....	260
Fig 8. Kissinger plot for a Ge ₁₂ Sb ₃₃ Te ₅₅ alloy thin film.....	261
Fig 9. Ge-Sb-Te ternary phase diagram (225 and 124 denote nominal compositions of thin film alloys used in this study)	262

여 백

제1장 서 론

정보화 시대의 본격적인 전개와 함께 각종 정보의 영상화가 보편화됨에 따라 고밀도의 대용량 정보저장 수단에 대한 필요가 한층 더 증가하고 있다. 따라서 computer용 hard disk를 위시로 한 자기기록매체외에 이미 compact disk (CD)로 보편화된 광기록매체의 본격적인 개발, 이용에 대한 요구가 그 어느 때 보다 큰 것이 현재의 상황이다. 광기록매체 또는 광디스크는 CD 및 극히 최근에 상품화된 Digital Video Disk (DVD)와 같은 재생전용형(ROM)외에, 사용자에게 의한 일회 기록이 가능한 쓰기형 (WORM)및 데이터의 기록/소거가 되풀이하여 가능한 되쓰기형 (RAM)이 있는 바 되쓰기형 광디스크에는 기록층 재료에 따라 광자기 방식[1]과 상변화 방식[2-4]의 2종류가 있다. 오랜 개발노력 끝에 1987년에 시작품이 소개된 이후 차세대 되쓰기형 대용량 정보저장매체로 주목되었으나 최근 시장에서의 반응이 주춤한 광자기 방식에 비해 상변화 방식은 컴퓨터 외장메모리용으로 1992년에 처음 상품화된 이후 기술력 홍보에 성공, 향후 막대한 시장을 가질 되쓰기형 DVD (DVD-RAM)의 기본 technology로 자리를 잡음에 따라 현재 그에 대응한 국내 광디스크 업계의 개발연구가 한창이다.

광자기 방식에서와 마찬가지로 상변화 방식에서도 요구특성에 맞는 기록층재료의 개발이 개발연구의 핵심이 되어왔다. 상변화방식은 기록층재료의 비정질 상태와 결정질 상태간의 반사도 차이를 재생신호 검출에 이용하는 방식으로 데이터의 기록은 레이저 가열에 의한 결정상의 용융 및 용융상의 냉각에 의한 비정질화 과정을 수반하며 데이터의 소거는 비정질 기록마크의 결정화 과정을 수반한다. 기록, 소거를 위해 일반적으로 요구되는 기록층재료의 상변화 특성을 정리하면 첫째로, 용융 온도가 너무 높지 않아 기록을 위한 레이

저 파워 소모가 너무크지 않아야 하고 둘째로, 냉각에 따른 비정질화가 용이해야 하며 셋째로, 비정질상태가 신호재생을 위한 레이저 가열에 안정해야하고 넷째로, 결정화 온도가 용융온도에 비해 너무 높지 않아야 하며 마지막으로, 이동중인 레이저의 가열에 대응하여 결정화 속도가 빨라야 한다는 것이다. 이들 상변화 특성을 갖춘 기록층 재료로 1980년대 말에 Chalcogenide계의 GeSbTe alloy가 개발되어 현재 상품화에 응용되고 있으나, 향후 지속적으로 전개될 상변화형 광디스크의 고밀도, 대용량화를 위해서도 적합한 재료인지 또는 그를 위한 개선점이 있다면 무엇인지등, 아직도 재료개발 측면에서 풀어야할 문제가 많은 것으로 보인다. 이러한 문제들의 체계적인 이해와 해결을 위해서는 기록층 재료내 상변화 현상에 대한 기본적인 이해의 기반을 먼저 확충하고 그에 입각한 제어기법을 체계적으로 개발함이 필요로 되며, 바로 여기에 본 연구의 목적이 있다.

본 연구에서는 기록층 재료내 상변화 현상중 특히 결정화 현상에 초점을 맞추었다. 결정화과정에 의해 초래되는 비정질마크의 결정화정도 및 결정질의 구조상태등이 상변화형 광디스크의 잡음수준, 소거비에 직접적인 영향을 줄 뿐 아니라 기록시 레이저광의 흡수 및 흡수열의 전달정도를 결정하여 기록마크의 형성에도 영향을 준다는 점에서, 결정화 현상은 체계적인 이해와 접근이 요구되는 중요한 문제이다. 본 연구에서는 특히 차후 광디스크의 개발방향, 즉 고밀도화 및 데이터의 빠른 전송을 위한 고선속화에 비추어, 앞서 열거한 사항들에 대한 기본적인 이해의 바탕위에서 개선 또는 대응방향을 제시해 보고자 하는 것이 목적이다. 지난 1차년도에는 레이저 가열 조건에 따라 미세구조 또는 결정 구조가 상이한 여러 결정상태가 나타날 수 있으며 각상태의 광학특성이 다를 수 있다는 점에 착안, GeSbTe alloy에 대해 그에 대한 가능성을 실험적으로 조사, 확인하고 각 결정질 상태의 광학 특성을 평가하

여, 결정화조건 및 결정구조 그리고 광학특성간의 상관관계를 연구하였다. 금
번 2차년도에는 GeSbTe 합금 박막의 결정화 kinetics를 결정하는 주요 물질
상수인 활성화 에너지를 시분해 반사도 측정을 통해 결정, 분석하는 연구를
수행하였다.

여 백

제2장.국내외 기술개발 현황

상변화형 광기록 재료연구는 1970년대 초에 미국, 일본 등지에서 광메모리로의 활용가능성을 가진 재료에 대한 탐색연구로 시작, 그후 1980년대에 다층구조매체에 대한 연구를 거치며 본격화 되었다 [2]. 이 시기중 연구의 초점은 반복기록 회수의 증가와 결정화속도가 빠른 재료를 개발하는 것으로서 많은 진전이 있었으나 연구성과가 실용화를 촉발시키지는 못하였다. 1989년도를 전후로 GeSbTe재료의 개발을 계기로 실용매체화 연구가 급진전, 1992년도에 Matsushita에 의해 상변화 광디스크가 컴퓨터 외부 메모리용(직경 130 mm/용량 650 MB)으로 처음 상품화 되었고 현재는 1.3GB/90mm급 상변화 디스크의 규격화가 진행중에 있다. 컴퓨터 외부메모리용외에 막대한 시장형성 및 큰 타분야 파급효과가 예상되는 DVD 분야에서 되쓰기형 DVD용 매체로서 또한 위치 선점을 하고 있어 기술 수요에 대한 전망이 매우 밝은 상황이다. 이에 따라 현재 상변화형 광디스크의 기술 개발 초점은 고밀도화를 위한 신기술의 개발 및 현행기술 적용에 따른 문제점의 해결에 맞춰져 있으며 이를 위한 연구가 Matsushita, Toshiba를 위시한 일본기업 및 Phillips등에 의해 주도적으로 이루어지고 있다.

국내에서의 상변화형 광기록기술 연구는 KIST에서 결정질-결정질간 상변화를 이용한 광메모리 재료연구, SnSeTe계 재료를 대상으로 한 광메모리 조성 설계 연구 및 일부대학에서의 일시적인 Te계 재료연구등이 소규모로 진행되어오다 1995년도 부터 KIST에서 선도기술개발사업내의 한 program으로, 또한 삼성, LG, SKC등이 DVD-RAM 및 CD R/W개발과 관련한 상품화 연구 형태로 진행하고 있다. 이들 진행 중인 상변화형 광기록기술 연구는 매체개

발중심의 거시연구로 기록층내부 상변화 현상에 대한 기본적인 이해 도출을 겨냥한 연구의 필요성이 여기에 있다고 할 수 있다.

결론지으면 상변화형 광기록방식이 기술적으로 성숙해가는 기술이기는 하나 향후 지속적으로 전개될 고밀도, 대용량화를 위한 기술개발을 위해서는 아직도 재료개발 측면에서 풀고 개선해야 할 문제가 많은 바, 이러한 문제들의 체계적인 이해와 해결을 위해서는 기록층 재료내 상변화 현상에 대한 기본적인 이해의 기반을 확충하고 그에 입각한 제어기법을 체계적으로 개발함이 필요로 된다.

제3장.연구개발수행 내용 및 결과

제1절. 이론적 배경

본 연구에서는 핵생성 및 성장을 수반하는 항온 상변태의 kinetics에 대한 고전적 이론인 Johnson-Mehl-Avrami (JMA)이론에 입각하여 비항온 분석법인 Kissinger 분석법을 이용, 상변화 광디스크용 비정질 GeSbTe 박막이 결정화 하는데 필요한 활성화에너지를 측정하였다. 이들 이론을 간단히 살펴보면 다음과 같다. [5]

JMA이론에 따르면 시간 t 동안의 항온 상변태에 의해 형성된 신상의 분율(x)는 다음의 식으로 표현된다.

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

여기서 $K=K_0 \exp(-E/k_B T)$ 로 표현된다. n 은 Avrami exponent로 핵성장속도 및 성장의 기하학적 형태에 의존하며, $E(=nE_a)$ 는 유효 활성화에너지 그리고 K_0 는 온도에 대해 근사적인 상수이다. 식(1)로부터 항온 상변태 속도는 다음과 같이 결정된다.

$$dx/dt = Knt^{n-1} \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

식(2)가 엄격히 적용되기 위한 조건으로는 첫째로, 항온 상변태이어야 하며 둘째로, 시편전체에 걸쳐 균일하게 핵생성이 일어나야 하고 셋째로, 신상의 성장속도가 시간 의존성없이 온도에만 의존해야 한다. 그러나 비항온 상변태의 경우라도 나머지 두 조건이 만족되면 적용될 수 있는 것으로 알려져 있다. Henderson[5]에 의하면 비정질의 결정화 과정의 경우 결정화에 따른 형

상 변화만이 수반되고 핵생성이 결정화 초기에 이루어져 이후 핵생성 속도가 0이 되는 조건이 만족되면 식(2)를 적용할 수 있다.

식(2)에 입각하여 활성화 에너지를 구하는 비항은 분석기법중 가장 널리 쓰이는 것이 Kissinger법으로, 일정한 가열속도 $z=dT/dt$ 에 대해 Kissinger식은 다음으로 주어진다.

$$\ln(T_p^2/z) = C + (E_a/k_B)(1/T_p) \quad (3)$$

T_p 는 식(2)에서 dx/dt 가 최대인 온도이며 C 는 상수이다. 이식에 따르면 $\ln(T_p^2/z)$ 를 $1/T_p$ 에 대해 plot할 경우 기울기로부터 E_a 값을 결정할 수 있다. 본 연구에서는 비정질 GeSbTe 박막의 결정화 과정중 반사도가 달라지는 점을 이용, 시분해 측정법[6]에 의해 일정한 속도로 가열중 반사도를 측정하여 그로부터 T_p 를 결정하는 방법을 사용하였다.

제2절. 실험 방법

1. 시편준비 및 분석

본 실험에서는 Toshiba (Japan)제품의 공칭조성 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 및 자체 제작한 공칭조성 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 등 두가지 조성의 target을 사용하여 두께 100nm의 박막 시편을 실험실 보유의 증착장치를 이용하여 제작하였다. Substrate는 7059 corning glass를 사용하였으며 다음의 과정을 통해 세척하여 사용하였다: 5% 중성세제 초음파 세척-증류수 세척-증류수 초음파 세척 15 min.-Trichloro-ethylene 초음파 세척 5min. 2회-Aceton 초음파세척 5 min. 2회-Ethanol 초음파 세척 5.min 2회-200°C 열판 건조.

사용된 증착장치는 4개의 2인치 타겟을 장착할 수 있는 40kHz medium frequency 마그네트론 스퍼터링 장치로써 Turbo Molecular펌프를 이용하여 챔버내 10^{-7} 이하의 고진공을 유지하도록 되어있다. 플라즈마 활성화가스로는 Ar을 이용하였으며 기판은 DC모터를 이용, 회전을 시켜 증착된 박막의 두께가 고르도록 하였다. 표1에 증착조건을 정리하여 나타내었다.

증착 변수	증착 조건
진공도	$4-5 \times 10^{-8}$ Torr
Ar 가스 유입 속도	8 sccm
증착시 Ar 분압	5 mTorr/10 mTorr
타겟	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$
기판과 타겟거리	72mm (target angle: 30°)
박막 두께	1000 Å
증착속도	$2.5 \text{ Åsec}^{-1}/3.6 \text{ Åsec}^{-1}$
인가 power	40W

Table 1. Deposition conditions of GeSbTe Alloy Films

두께측정기 (Tencor alpha-step)를 이용하여 주어진 증착조건에서 각 target에 대한 증착속도를 구한 후 100nm 두께의 박막을 성막하였다. 유도결합 플라즈마 (ICP)분석을 이용하여 증착된 박막의 조성을 분석한 결과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ target에 대해 각각 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ / $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ 인 것으로 측정되었다.

2. 시분해 반사도 측정 실험

비정질 박막을 등속 가열하며 결정화에 따르는 반사도 변화를 측정하는 시분해 반사도 측정에 사용된 시스템의 개략도를 그림 1.에 나타내었다. 광원으로는 파장 633nm의 HeNe Laser를 사용하였으며 반사광의 강도는 Si photo-detector (HU-4000, EG&E co.)를 이용하여 측정하였다. Photo-detector에서 검출된 신호는 Analog/Digital 전환기를 거쳐 Personal computer에서 출력되도록 하였다. 시편의 가열은 Steel판을 얹은 가열판 위에서 하였으며 시편의 온도는 Steel판에 연결된 K타입 thermocouple을 Yokogawa 기록기에 연결하여 측정하였다. 7059 glass위에 용융후 얇게 압착시킨 Indium 시편을 이용하여 온도를 측정한 결과 실제 용융온도와 1 K이내의 오차를 나타냈다. 일정한 승온속도를 얻기 위해서 PID (proportional-integral-differential, LG 하니웰) 온도 controller를 이용하였다.

제3절. 결과 및 고찰

1. 결정화과정 특성

두 조성의 GeSbTe합금 비정질 박막과 GeTe합금 비정질 박막 각각에 대하여 가열속도를 35 K/min으로 일정하게 하여 승온시켜가며 시분해 측정된 반사도 데이터를 그림 2.에 나타내었다. 먼저 GeTe합금의 경우를 보면 비교적 높은 온도에서 반사도가 급속히 증가하는 것을 볼 수 있는 바 이로부터 GeTe 비정질 합금의 결정화는 비교적 높은 온도에서 시작되어 급속히 진행됨을 유추할 수 있다. 반사도가 최고치에 이른 후 승온함에 따라 처음에는 완만히 그후 급감하는 형태를 보이는 것은 박막의 산화, 증착중 박막내에 포집된 가스의 팽창으로 인한 박막표면상태의 변화, 박막 구성성분의 높은 증기압으로 인한 증발등에 기인한다. GeTe합금의 경우와 비교하여 GeSbTe합금 비정질박막은 우선 첫째로 승온에 따른 반사도 증가의 시작온도가 비교적 낮음을 볼 수 있는 바, 이로부터 결정화의 시작온도가 GeTe, $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ 의 순으로 낮아짐을 알 수 있다. 또한 승온함에 따라 반사도가 두 단계에 걸쳐 증가하는 것을 볼 수 있다. 문헌보고에 따르면 [7-8], GeSbTe합금의 경우 준안정상인 FCC상 및 평형안정상인 HCP상등 2가지의 결정상이 있는 것으로 알려져 있다. 이로부터 두단계의 반사도 증가가 각각 비정질의 FCC준안정상으로서의 결정화 및 FCC의 HCP상으로서의 변태와 관계가 있음을 유추 할 수 있다.

그림 2.에서 주목할 점은 초기 반사도증가의 시작온도와 두번째 단계 반사도 증가의 시작온도 사이에 비교적 큰 온도차이가 있으며 특히 $Ge_2Sb_2Te_5$ 합금의 경우 두 번째 단계의 반사도 증가 시작전 반사도 변화의 기울기가 비교적

완만한 점이다. 이로부터 FCC의 HCP상으로의 변태전 FCC로의 결정화가 거의 완료되었음을 유추할 수 있다. 다음절에서 논의할 시분해 측정 반사도곡선의 분석에 의한 결정화의 활성화에너지 분석에서는 2단계 결정화전 1단계 결정화가 완료되었음을 가정하였으며 따라서 측정된 1단계 결정화의 활성화에너지가 이러한 가정에 기인한 오차 요인을 가지고 있음을 지적해 두고자 한다.

2. 활성화 에너지 측정

Ge₁₉Sb₃₅Te₄₆ 비정질 합금박막에 대해 네가지의 다른 가열속도 하에서 승온 중 반사도를 측정한 결과를 그림 3.에 나타내었다. 반사도의 변화가 결정화의 정도에 직접적으로 비례한다는 가정하에, 결정화 분율 (x)을 결정화의 시작 및 완료점에서 각각 $x=0$ 및 $x=1$ 로 놓고 반사된 신호를 결정화 분율로 환산한 예를 그림 4.에 나타내었다. 환산된 결정화 분율을 다항식으로 근사한 후 미분값을 취하여 변태 속도(dx/dt)를 구하였으며 그 결과를 그림 5.에 나타내었다. 이로부터 변태속도가 최대가 되는 온도(T_p)를 구한 결과 가열속도 17, 35, 53, 63 K/min에 대해 각각 442.3, 447.2, 455.4, 466 K의 최대온도를 얻었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 승온속도가 증가함에 따라 변태속도의 최대값 및 최대 변태속도가 얻어지는 온도가 단조증가함을 알 수 있다. 그림 5.의 결과를 이용하여 Kissinger 관계식에 따라 plot한 결과를 그림 6.에 나타내었다. 4개의 데이터점을 하나의 직선적 관계로 연결하는 직선을 찾아 그 기울기로부터 Ge₁₉Sb₃₅Te₄₆합금박막의 결정화를 위한 활성화 에너지값으로 $E_a = 1.82$ eV를 얻었다. Ge₁₂Sb₃₃Te₅₅ 합금 박막에 대해 동일한 방법으로 반사도를 측정한 후 분석을 시행하였다. 그림 7.은 네가지의 승온속도에 대해 승온에 따른 반사신호의 변화를 나타낸 것이다. 그림 8.에 나타낸 동합금박막에

대한 Kissinger plot으로부터 결정화 활성화 에너지 값으로 1.5 eV를 얻었다.

문헌에 보고된 활성화 에너지 측정값들을 그림 9.에 Ge-Sb-Te 3원계 상태도에 나타내었다. 이에 따르면 본 실험에서 사용된 225로 표시된 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ 합금의 경우 문헌상의 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 합금과 같은 활성화 에너지 값을 가지며 따라서 식(1)에 따라 다른 상수 값들이 같다면 결정화 kinetics가 같아야 한다. Yamada 등의 다층막구조를 이용하여 레이저 가열에 따른 결정화특성을 연구한 실험결과[9]에 따르면 $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ 합금과 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 합금의 경우 후자의 결정화 속도가 상대적으로 상당히 더 빠른 것으로 알려져 있다. 이같은 차이가 나는 이유는 문헌에 보고된 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 합금 박막에 대한 활성화 에너지 값이 정확하다면 첫째로 본 실험에서 사용한 박막의 측정 조성 및 활성화 에너지 분석에 따른 오차가 원인일 가능성이 있고 둘째로 각각의 실험에서 이용한 박막의 경우 식(1)중의 다른 상수값들이 다를 가능성이 있으며 보다 근본적으로 식(1) 및 (3)의 적용을 위한 조건으로부터 이탈 정도가 다른 것이 원인일 가능성이 있다. 가령 첫 번째 조건에 비추어 박막에서의 결정화가 과연 박막내 모든 부분에서 균일한 핵생성을 수반하는가 하는 점이다. 박막의 경우 벌크재료에 비해 불균일 핵생성 및 성장의 우선장소가 될 수 있는 표면의 비율이 상대적으로 크며 특히 스퍼터된 박막의 경우 주상구조등 불균일 핵생성 및 성장의 원인이 될 수 있는 미세조직상의 요소가 있다. 본 실험의 경우 특히 빛의 투과가 아닌 표면 상태에 민감한 반사도를 측정한 바, 얻어진 활성화 에너지 값이 박막 전체보다는 표면에서의 결정화 특성을 반영하고 있다고 보는 것이 타당하다고 사료된다.

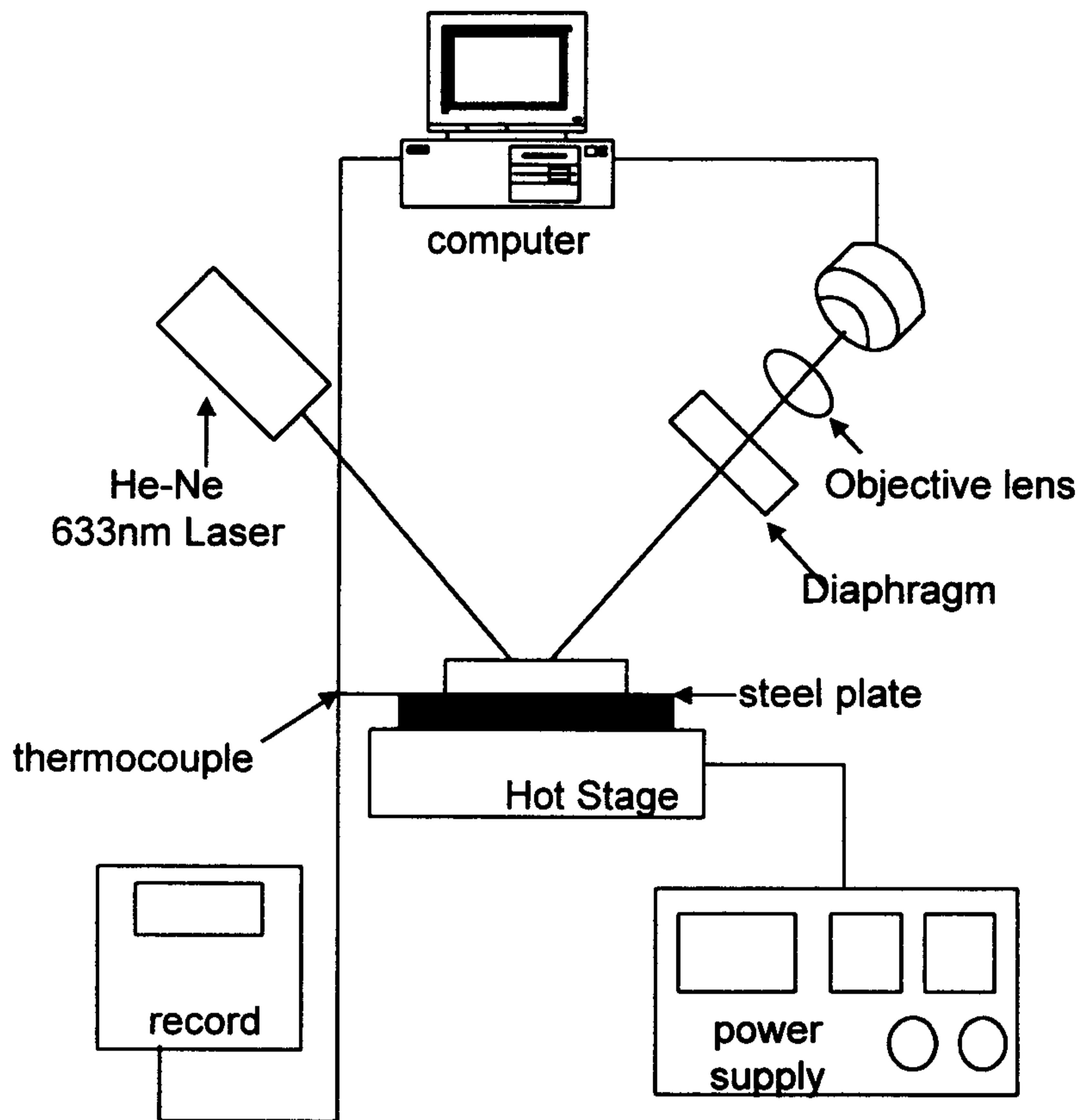


Fig 1. Schematic illustration of the apparatus used for time-resolved reflectance measurement.

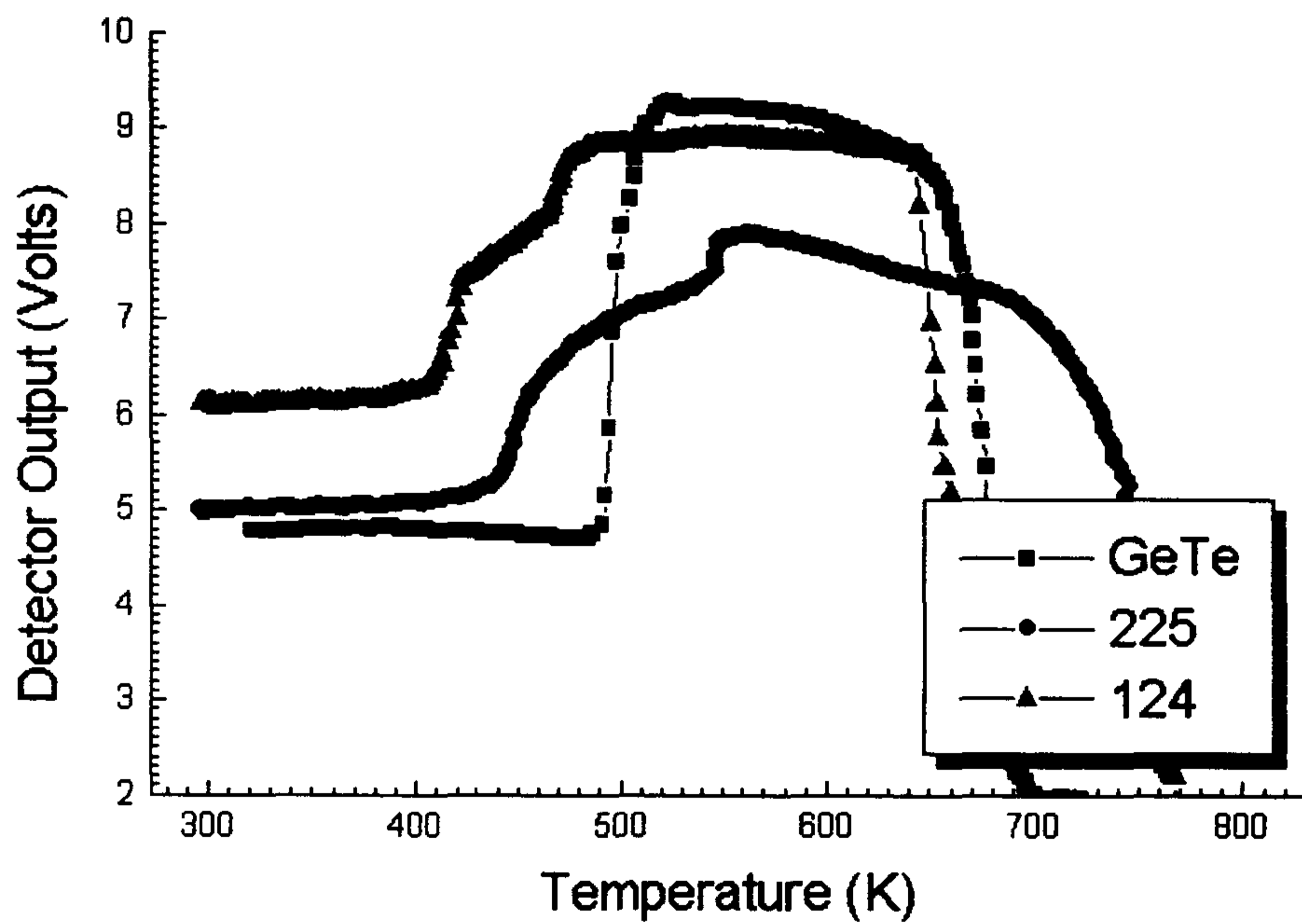


Fig 2. Photodetector output as a function of temperature during heating of GeSbTe and GeTe amorphous thin films at a constant heating rate of 35°K/min

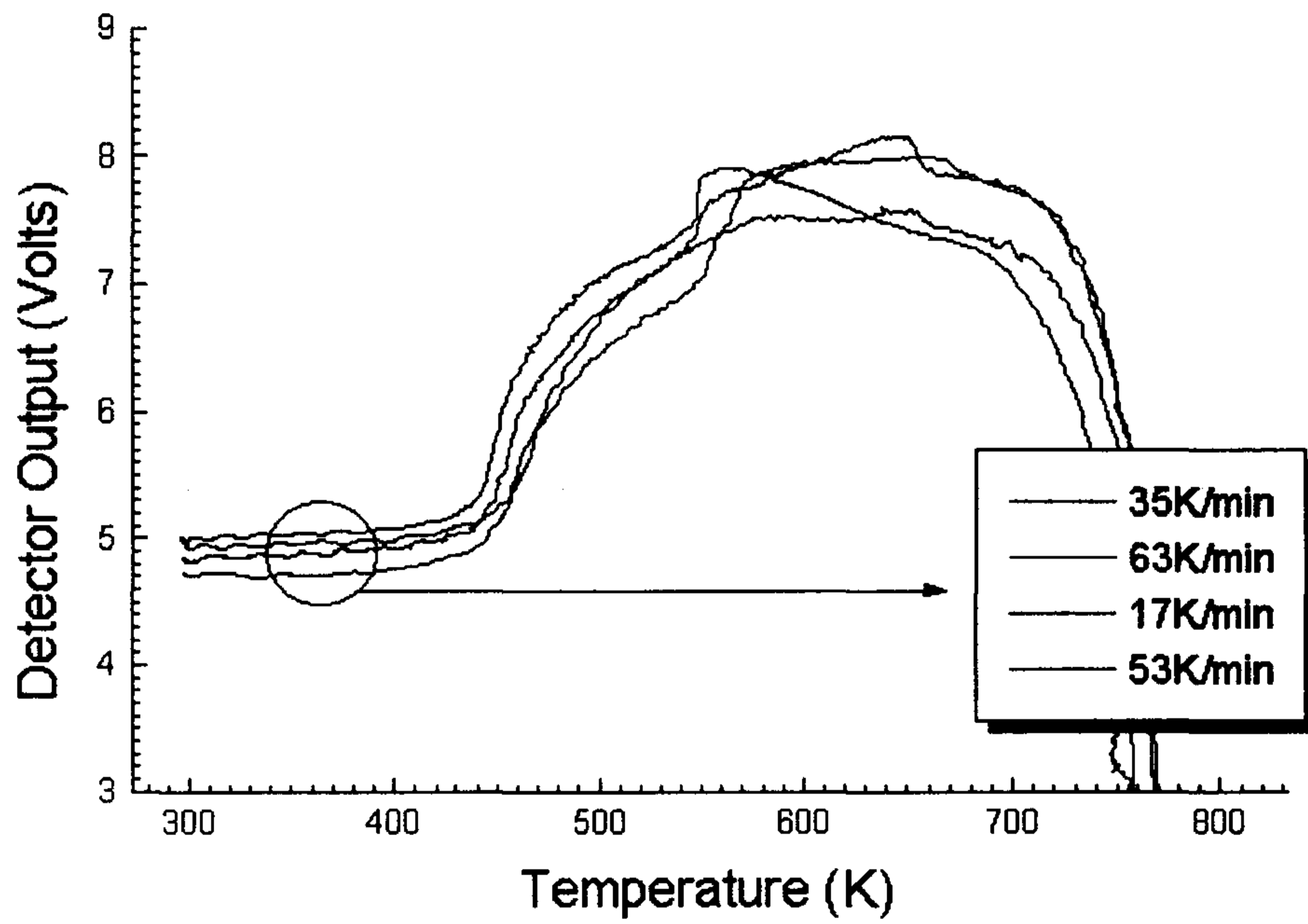


Fig 3. Photodetector output as a function of temperature during heating of a $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ amorphous thin film with different heating rates

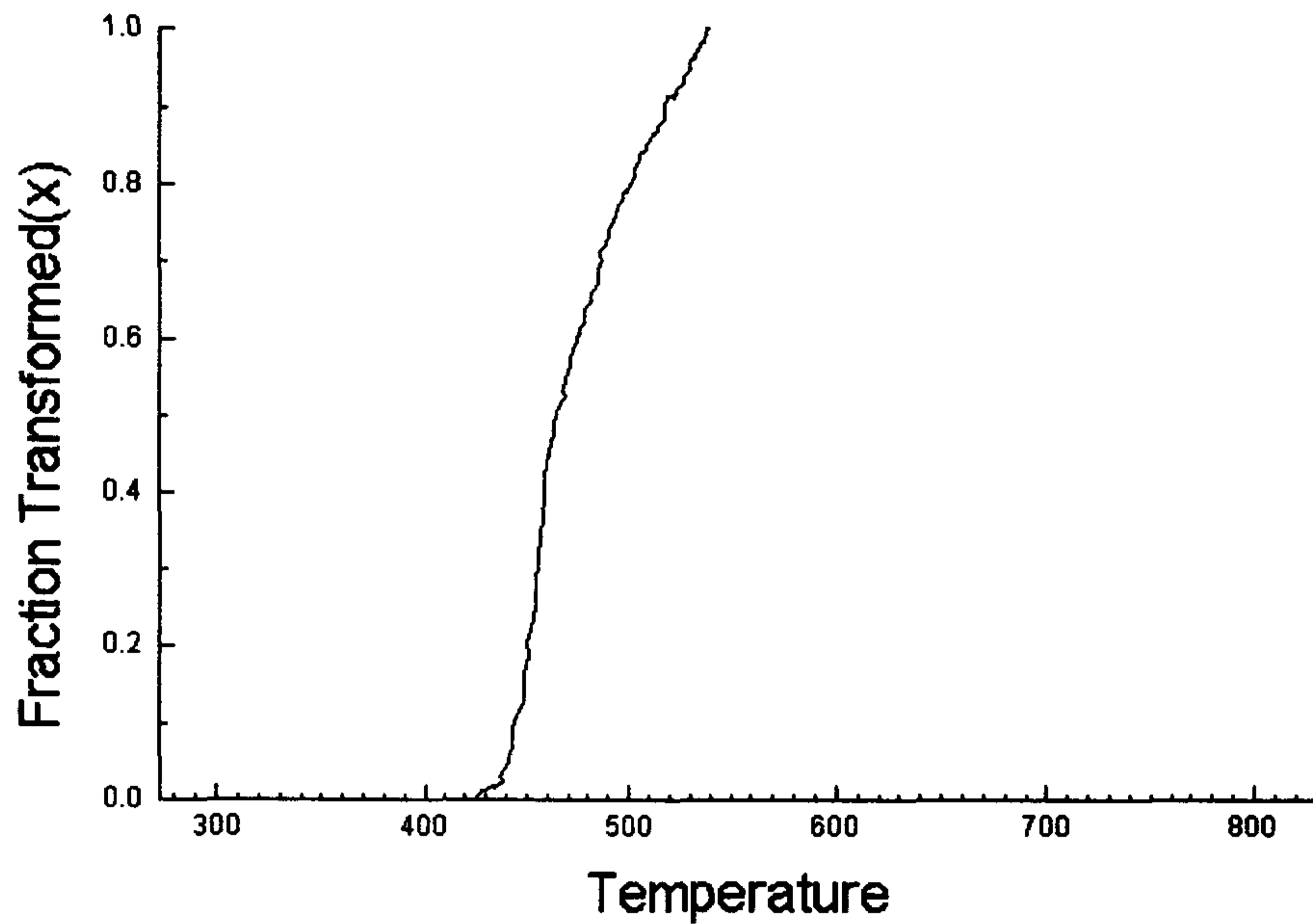


Fig 4. Fraction transformed as a function of temperature for a $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ alloy thin film, derived from a time resolved reflectance curve due to $17^\circ\text{K}/\text{min}$.

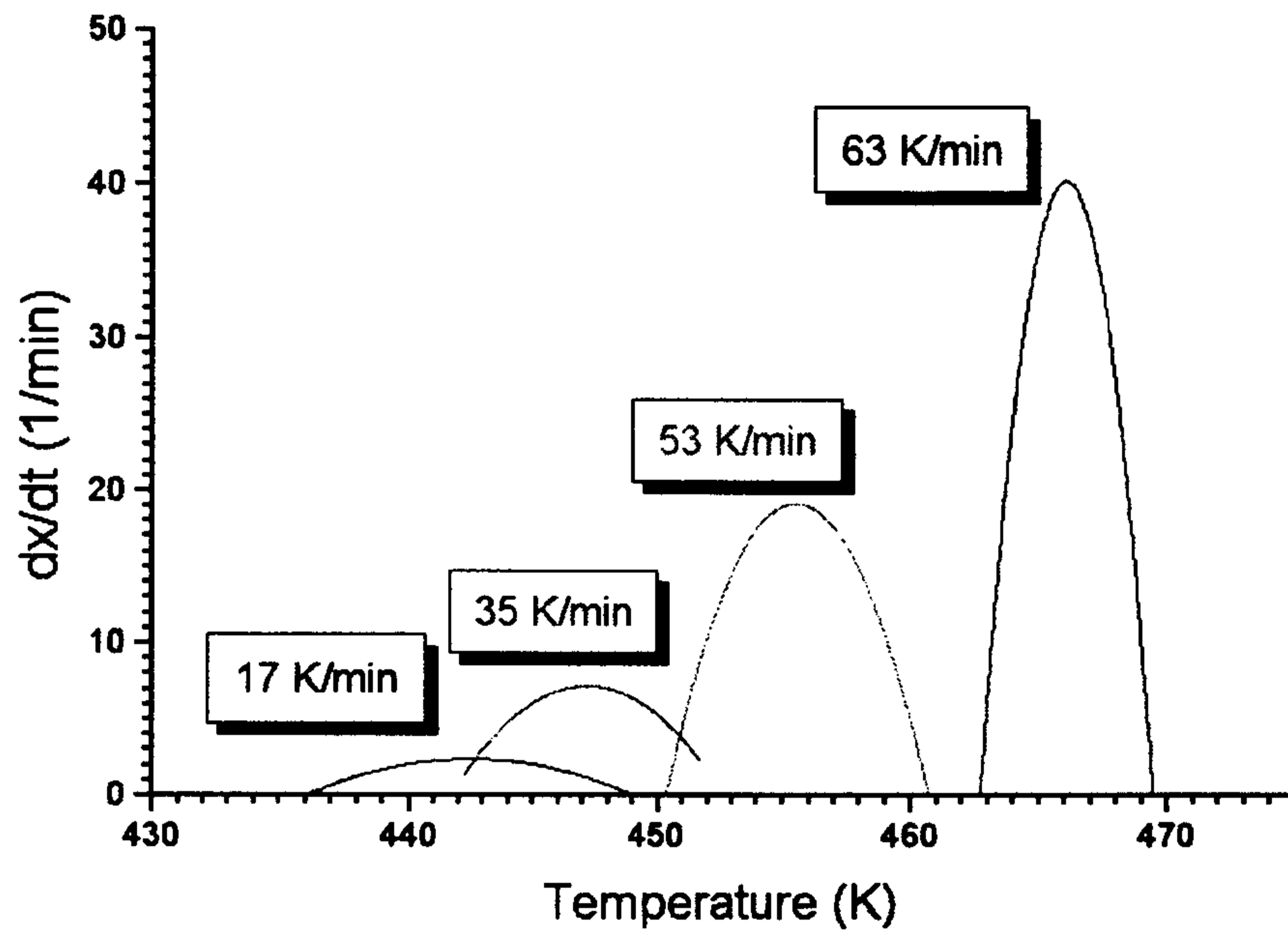


Fig 5. Rate of crystallization as a function of temperature for a $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ alloy thin film at four different heating rates.

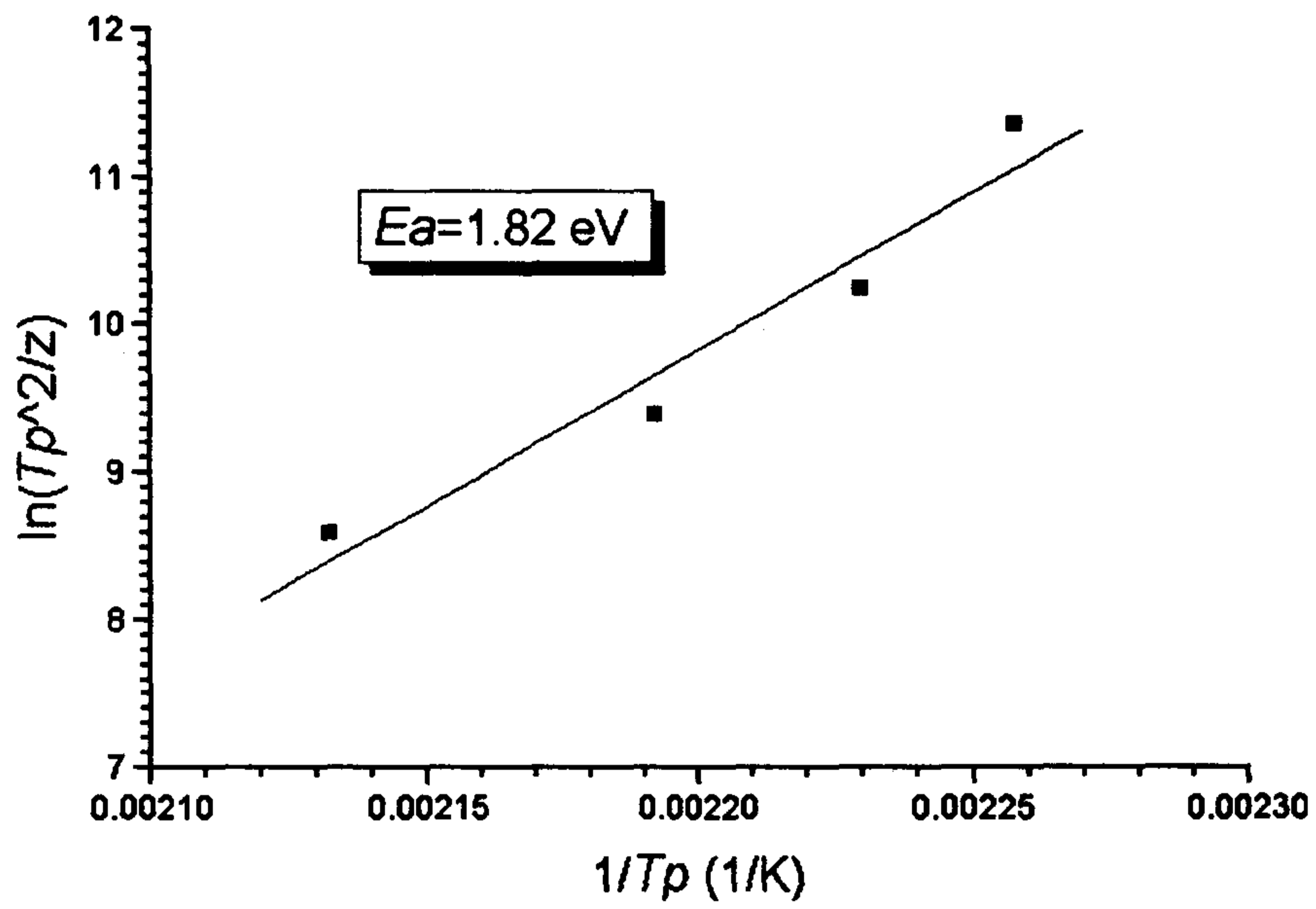


Fig 6. Kissinger plot for a $\text{Ge}_{19}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{46}$ alloy thin film

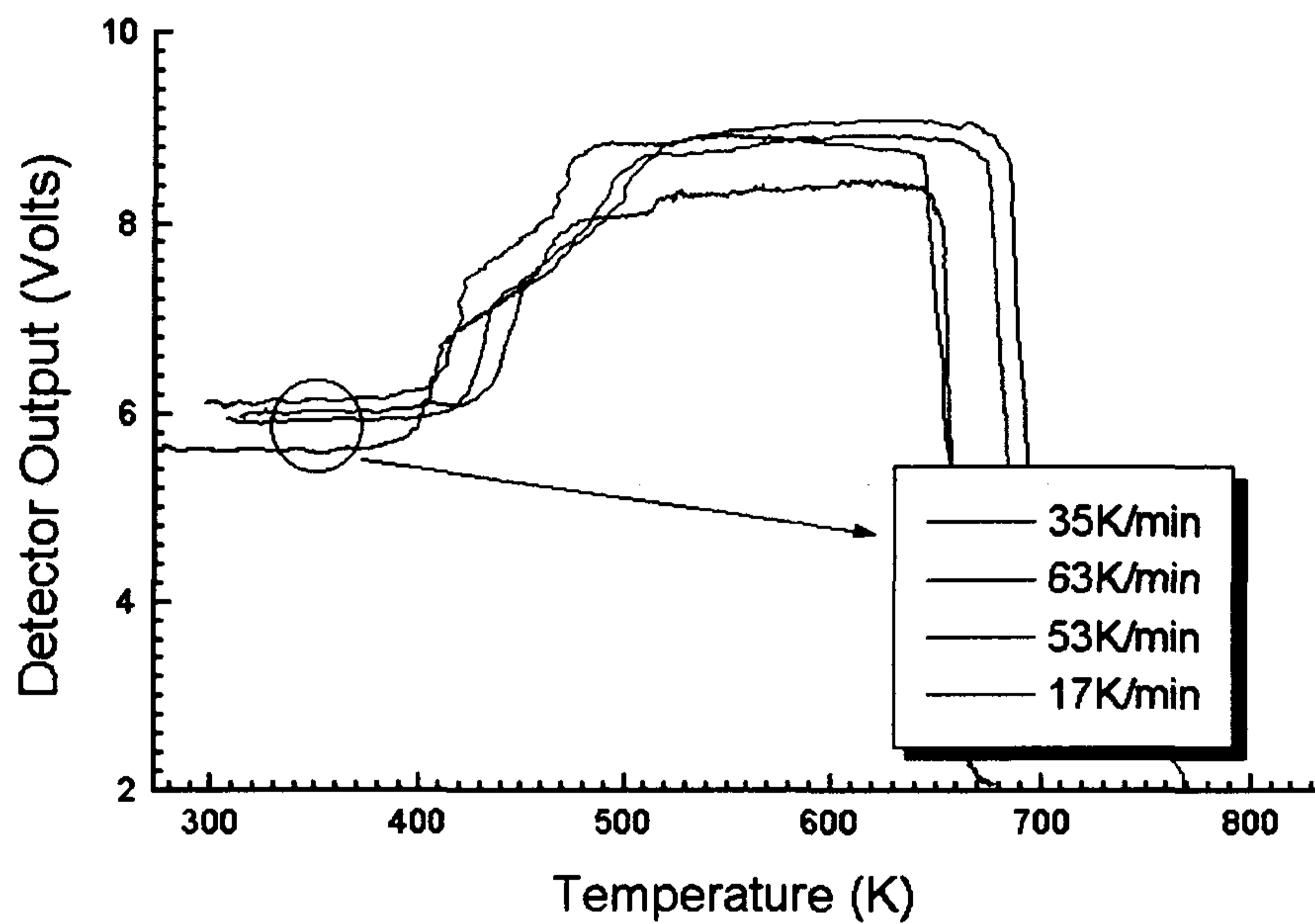


Fig 7. Photodetector output as a function of temperature during heating of a $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ amorphous thin film with different heating rates

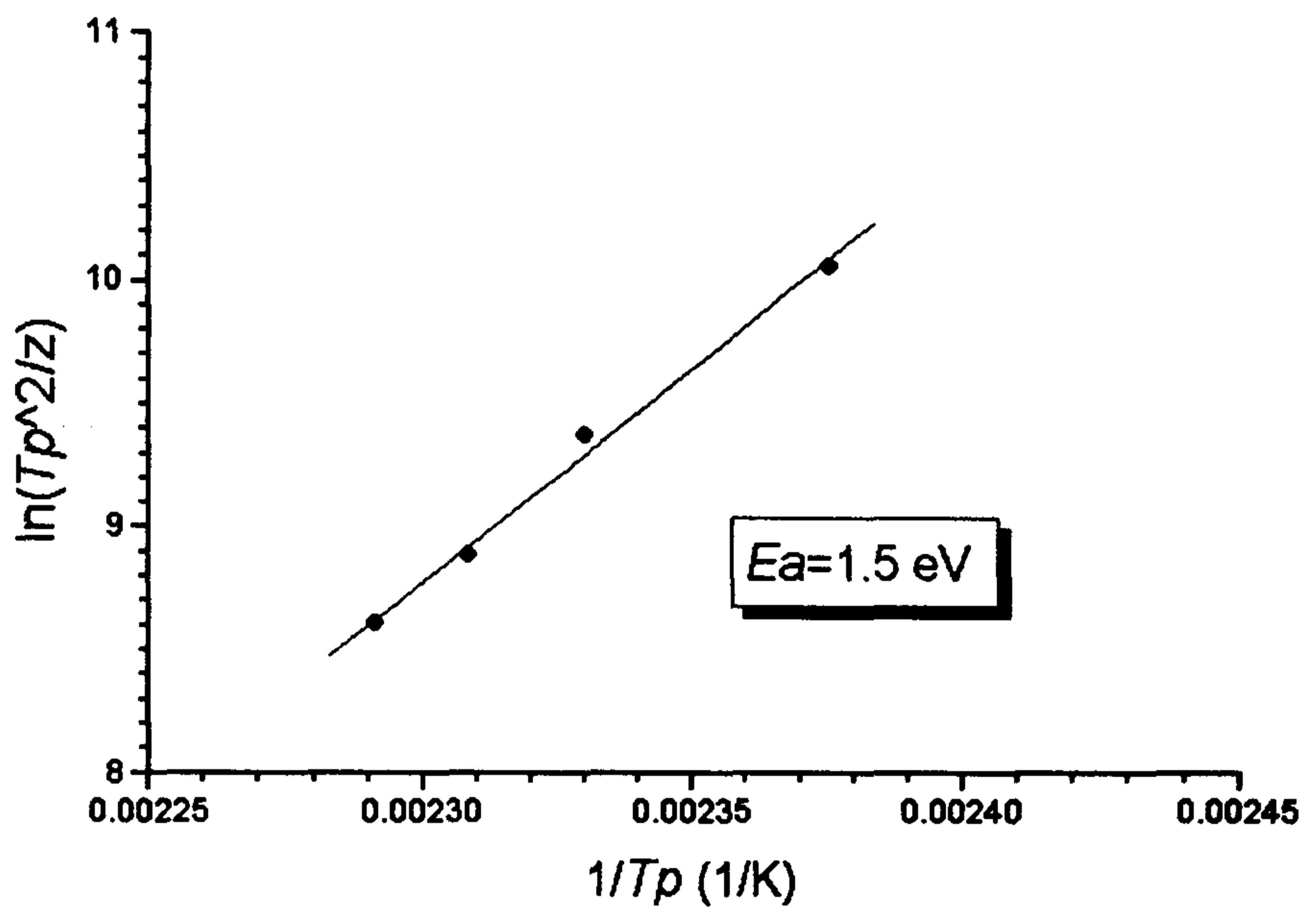


Fig 8. Kissinger plot for a $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{55}$ alloy thin film

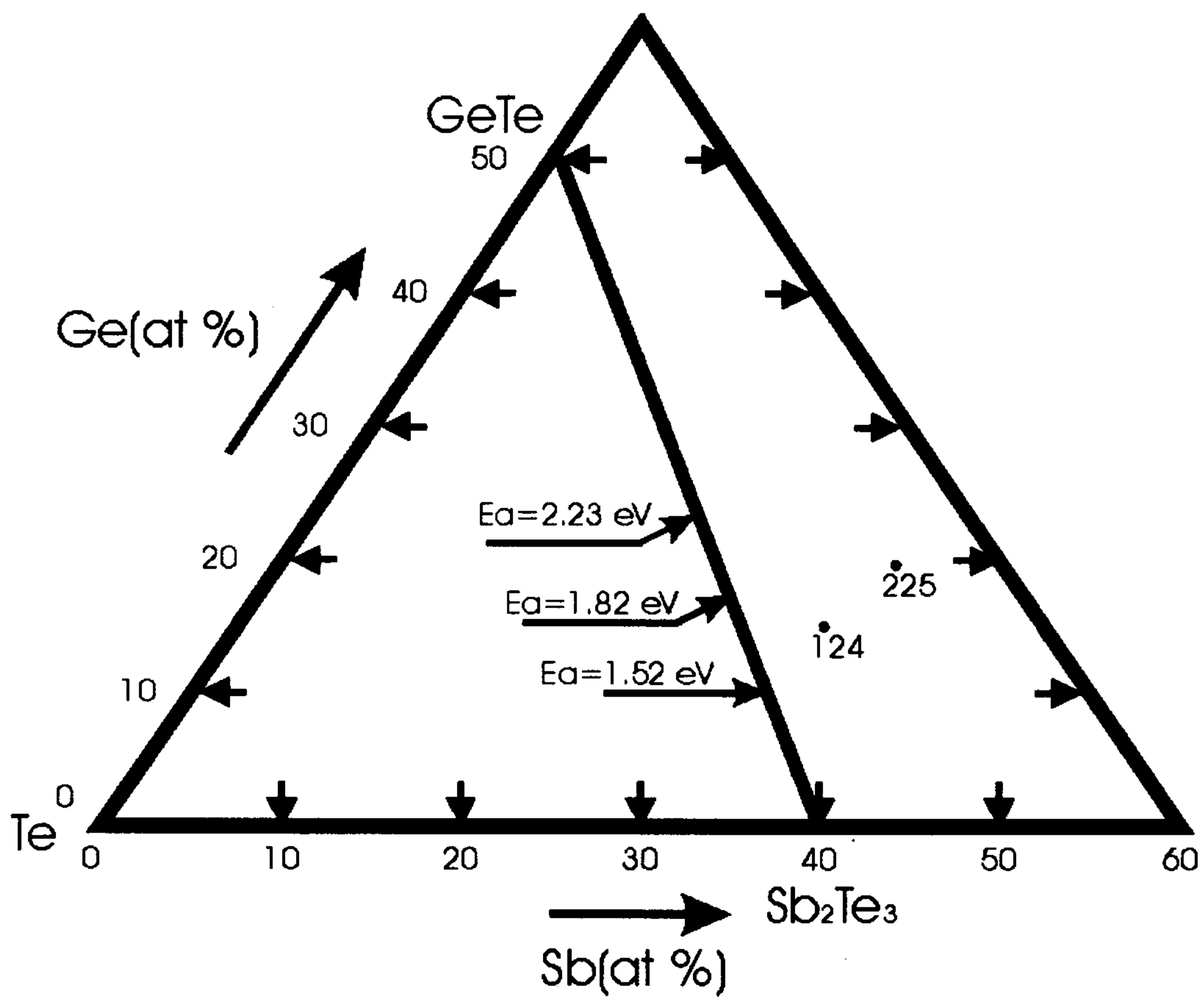


Fig 9. Ge-Sb-Te ternary phase diagram (225 and 124 denote nominal compositions of thin film alloys used in this study)

제4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

금번 2차년도 연구에서는 지난 1차년도 연구기간중 행한 상변화 기본특성 평가 및 분석연구를 확장, 결정화 kinetics를 결정하는 주요 물질상수인 활성화 에너지를 광학적 수단을 이용하여 측정, 분석하는 작업을 하였다. 당초의 목표는 활성화 에너지는 물론 식(1)에서 n 그리고 K_0 값까지를 모두 측정하는 것으로 연구가 성공적으로 수행되는 경우 이미 타 과제 수행을 통해 개발한 전산모사 software를 이용한 상변화형 광디스크에서의 기록마크의 결정화과정 계산에 활용함으로써 다층박막의 구조변환을 통한 결정화 kinetics의 제어 방안도출도 일부 진행할 계획이었으나 성과가 이에 미치지 못하였으며 이는 차후의 연구에서 다룰 계획이다.

제5장 연구개발결과의 활용계획

당해년도 연구의 주요 산물인 시분해 반사도 측정 시스템 및 측정 결과는 금후 관련 연구를 위한 장치 및 데이터 기반으로 활용할 계획이다. 특히 GeSbTe계 박막의 Johnson-Mehl-Avrami식 상의 물질상수 기반자료 구축에 이용, 전산모사에 의한 상변화 광디스크에서의 결정화 kinetics 제어기법 연구에 활용할 계획이다.

여 백

제 6장 . 참고 문헌

1. Takao Suzuki, *MRS Bulletin*, 21(9), 42-47(1996)
2. K. A. Rubin, *J. Mag. Soc. Jpn.*, 15, S1, 127-132 (1991)
3. K. A. Rubin and M. Chen, *Thin Solid Films*, 181, 129-139 (1989)
4. Noboru Yamada, *MRS Bulletin*, 21(9), 48-50 (1996)
5. D. W. Henderson, *J. Non-cryst. solids*, 30, 301-315 (1979)
6. M. Libera and M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 73, 2272-2282 (1993)
7. I. I. Petrov, *Soviet Physics-Crystallography*, 13, 339-342 (1968)
8. N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira, *J. Appl. Phys.* 69, 2849-2856 (1991)
9. N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata and M. Takao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, Suppl. 4, 61-66 (1987)

여 백

제 3 장

NiAl 합금의 점결함과 기계적 특성과의 상관관계

Relation between the Defects and the Mechanical Properties of NiAl Alloy

주관 연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구 책임자 : 홍 경 태 (금속 연구부 책임연구원)

연구 원 : 도 정 만 (금속 연구부 선임연구원)

고 홍 석 (한양대 박사과정 학연)

박 희 섭 (한양대 석사과정 학연)

방 호 선 (연세대 석사과정 위촉)

여 백

요 약 문

I . 제목

NiAl 합금의 점결합과 기계적 특성과의 상관 관계

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

열효율 향상을 위하여 Gas Turbine의 운전 온도가 높아져가고 있으며, 이러한 운전 조건의 변화에 부응하여 고온 재료가 개발되어 왔다. 금속은 고온 및 상온 강도, 연신율 등이 좋고, 가공이 용이하고, 균열이 발생되지 않으며, 균열 전파 속도도 다른 재료에 비하면 늦기 때문에 안정성이 요구되는 고온 구조용 소재로 널리 사용되어 왔다. 가장 대표적인 것이 Ni계 Superalloy로 고온 강도를 향상시키기 위하여 산화물을 분산 강화시켜, 현재까지는 가장 우수한 고온 구조용 소재로 활용되고 있다. 그러나 열전도도가 나쁘고, 밀도가 크며, 고온 강도가 Ni의 용융점 부근에서 현저히 감소하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 세라믹 재료인 산화물을 개발하여 사용하고자 하였으나, 열전도도가 낮고 연신율이 작아 균열이 쉽게 생성 전파되어 안정성이 떨어지며, 가공이 어려워 구조용 소재로 널리 활용되기에는 문제점이 있어, 최근 복합재로 만들어 활용하고자 연구가 진행되고 있다.

금속과 세라믹이 각각 구조용 소재로 한도가 있으므로 금속과 세라믹의 중간 단계에 있는 금속간 화합물을 구조용 소재로 활용하려는 연구가 활발하게 되었다.

구조용 소재로 활용되기 위해서, 물리적 특성이 가급적 등방성이면서,

Slip System이 많은 것이 좋으므로, 단순한 결정 구조를 갖는 금속간 화합물이 주 연구 대상이 되었다.

고온 구조용으로 사용되기 위해서는 용융점이 높아야 하고, 가벼우면서 열전도도가 우수해야 한다. 이러한 특성을 갖춘 대표적인 것이 NiAl, TiAl이다.

NiAl은 용점도 높고 밀도도 낮으면서 열전도도가 우수하여 Superalloy를 대체할 수 있는 금속간 화합물로 여겨져 많은 연구가 진행되어 왔으나, 상온에서의 연신율이 낮고, 고온 Creep성질이 좋지 않아 이를 향상시키고자 하는 것이 연구의 주된 목적이었다.

고온 Creep 성질은 NiAl에 다른 성분을 첨가하여 석출상이 생기게 하거나, 고용 강화를 시키고, 더 나아가 산화물 등을 분산 강화시킴으로써 고온 기계적 성질을 크게 시킬 수 있었다. 상온 연신율의 향상은 다소 어려워 향후 가장 중요한 연구 분야이기는 하나, 현재까지의 연구 결과 과거에 비하면 상당한 연신율의 향상을 이루었다. 연신율이 크면서 고온 Creep 강도가 우수한 NiAl 합금의 개발이 미국의 GE, NASA, 독일의 MarxPlank 연구소 등지에서 진행 중이다.

상온 연신율은 NiAl 단결정에 Fe,Mo를 미량 첨가하여 연신율 저하의 주요 원인인 불순물을 제거하거나, Si,C,N등이 거의 없는(5ppm이하) 초청정 NiAl 단결정 제조 등의 방법이 제시되고 있으며, 현재 이러한 방법을 복합적으로 사용하여 상온 연신율을 10%이상까지 증가시킨 상태이다. 국내에서도 이러한 연구 단계에 편승하여 금속간 화합물의 특성 평가에 바탕을 둔 소재 개발에 참여함으로써 향후 첨단 고온 설비 개발에 기여할 수 있다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

2차 연도에는 1차연도에서의 연구 결과로 알아낸 열처리 조건에 따라 열처리된 다결정 NiAl시편을 이용하여 파괴인성치를 정량적으로 측정하였다. 작은 원판형 시편을 이용하여 Ring-on-ring시험으로 균열 전파에 필요한 용력을 측정하였으며 균열 전파 시점은 Acoustic Emission 측정을 통하여 알아내었다. 이러한 실험적인 방법을 통하여 점결합의 농도 변화에 따라 파괴 인성치가 어느 정도 변화하였는 지를 정량적으로 측정하였으며, 파면 관찰을 통하여 파괴 양상이 입계파괴에서 입내 파괴로 변화되는 것을 알아내었다.

이러한 연구결과로부터 NiAl합금계에서 점결합의 변화 양상에 따른 파괴 양상과 파괴 인성치 특성 변화를 정량적으로 파악함으로써, 향후 NiAl합금계의 실제 응용을 위한 합금 개발 및 제조 공정 수립에 기여할 수 있다.

IV 연구 개발의 결과

Stoichiometric NiAl을 반복 열처리한 결과 파괴 인성치가 $4.61\text{MPam}^{-1/2}$ 에서 $6.73\text{MPam}^{-1/2}$ 까지 증가한 것을 알 수 있었다. Acoustic Emission에 의해서 균열 생성 시점과 균열 전파 시점을 측정함으로써 파괴 용력을 정확하게 알 수 있어, Load -Displacement Curve를 통하여 측정한 파괴 용력으로부터 추정된 파괴 인성치보다 신뢰도가 크다. 따라서 취성이 큰 재료로 시편 가공이 어려운 경우 소형의 원판(직경 10mm, 두께 1-2mm)을 제작하여 Indentation에 의해서 초기 균열을 만들고 여기에 Ring-on-ring방법에 의해서 Four Point Bend Test와 같은 용력 형태를 만들어 주어 초기 균열이 전파하는 용력을 측정하여 이로부터 파괴 인성치를 구하는 방법을 NiAl합금에 적용하였다.

파면 양상을 SEM으로 관찰하고 입계파괴 및 입내 파괴 정도를 Image

분석을 통하여 정량화 시켜, 파면의 변화 양상을 정량화 하여, 파괴 인성치의 변화와 연관시켜, 파괴 인성치가 증가함에 따라 입내 파괴양상으로 변화되는 것을 알 수 있었다. 이로써 점결합의 농도 변화가 NiAl의 파괴 인성치 및 파괴 양상에 커다란 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

V. 연구 개발 결과의 활용 계획

금속간 화합물인 NiAl의 점결합 특성을 조절함으로써 고온 강도와 상온 파괴특성을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인함으로써, 금속간 화합물이 구조용 소재에 대한 응용을 확대시킬 수 있는 기본 개념을 수립할 수 있다. 이로부터 금속간 화합물의 구조용 소재로서 활용될 수 있도록 하여 차세대 고온용 설비(가스터어빈, 제트 엔진등)의 개발에 주도적인 역할을 하고자 한다.

Summary

I. Title

Relation between the Defects and the Mechanical Properties of NiAl Alloy

II. Purpose and Significance of the Study

As the operating temperature of gas turbine are still going on increasing to improve the thermal efficiency, the structural materials for high temperature application were developed to cope with these needs.

The metallic materials had so many advantages for the structural reliability because of its strength, formability, toughness and crack formability. The ODS(Oxide Dispersed Strengthened) superalloy are the best properties for high temperature strength, up to now. The Ni-base superalloy like these had a low thermal conductivity, high thermal expansion coefficient and large density, which were very critical to generate the large thermal stress. In addition to those properties, the strength was dramatically decreased near the melting point of Ni. These properties of superalloy limited the maximum operating temperature of gas turbine and other high temperature components.

To come up with such properties of superalloy, the ceramic materials were suggested because of its high strength at high temperature, even though they have low ductility, low thermal conductivity. It seem to be very difficult to improve such characters of ceramics for the structural

applications such as gas turbines.

As the next materials, the intermetallic materials with many slip systems, isotropic and simple crystal structure were studied to improve the ductility at room temperature and the creep property at high temperature. The NiAl and TiAl have the potential for high temperature materials because of their's low density, high melting points, good thermal conductivity and simple cubic structure. Recently GE, NASA and Marx Plank Institute try to develop the NiAl alloy of good ductility at room temperature and high creep resistance. To improve the ductility at room temperature, Fe,Mo were microalloyed to NiAl single crystal or very clean NiAl single crystal were made to increase the elongation at room temperature up to 10%.

If the new materials of good properties for high temperature application are developed, that will be the key technology for new high temperature components in future. With this reason, the new materials must be studied, based on the characterization of the intermetallic compound such as NiAl. That will be the short cut to develop the aerospace industry, power plant industry, car industry etc .

III. Content and Scope of the Study

The fracture toughness was measured quantitatively by using the Ring-on-ring technique. The specimen for fracture toughness measurement was heat-treated to control the concentration of the point defects in NiAl, with the conditions which were suggested as a results of

the previous research. The Acoustic Emission technique was used to detect the crack initiation and propagation. With these two techniques, it was analyzed the effect of the point defects on the fracture toughness. In fracture mode, there was the transition from the intercrystalline to transgranular fracture mode.

As the fracture toughness was enhanced just by controlling the point defects in NiAl, these results can be used to develop the intermetallic for application.

IV. Results

The fracture toughness of NiAl was increased from $4.61\text{MPam}^{-1/2}$ to $6.73\text{MPam}^{-1/2}$ if the NiAl samples were heat-treated as the repeated heating-quenching cycles. The Ring-on-Ring technique was used to measure the fracture toughness of NiAl which is too brittle to make the normal CT specimen by machining. With the small disk sample ($\phi=10\text{mm}$, $t=1$ or 2mm), the fracture toughness can be measured by this Ring-on-ring test. The initial cracks can be made by Indentation method. In case of the Ring-on-ring test, there was the same stress distribution in the disk as that in Four Point Bend Test. Acoustic Emission detected the sound of crack propagation. The fracture toughness can be obtained from the relation between the fracture stress and crack length. The fracture toughness of NiAl was measured with these techniques qualitatively.

The fracture surface was observed with SEM. These observations

were analyzed with the Image Analysis Technique. The amount of transgranular fracture was correlated with the fracture toughness. As the fracture toughness increased, the fracture mode was changed from intergranular fracture to transgranular fracture mode. From these results, it can be concluded the point defect had the effects on the fracture mode.

V. Suggestion

With the control of the point defects in NiAl, the mechanical properties can be enhanced. It will be possible to correlate the kinetics of defect formation, migration and annihilation with the deformation and fracture. From that research, the deformation kinetics of NiAl will be modeled, which will be used as the theoretical background for the alloy design of intermetallic compounds.

Contents

Chapter 1. Introductions	281
Chapter 2. State of the Art	285
1. Strength and brittleness of intermetallic compounds	285
2. Mechanical Properties of NiAl	287
3. Improvement of Mechanical Properties of NiAl	288
Chapter 3. Contents of Research and Results	293
Section 1. Experimental Procedures	293
1. Fracture Test	293
2. Density and Lattice Size Measurement	294
3. Fracture Surface Observation	294
Section 2. Experimental Results and Discussion	299
1. Fracture Toughness	299
2. Crack Initiation by Indentation	299
3. Ring-on-Ring Test	299
4. Fracture Mode	305
Section 3. Conclusion	313
Chapter 4. Contribution and Achievements	315
Chapter 5. Suggestions for Applications	317
Chapter 6. Reference	319

여 백

목 차

제 1 장 서론	281
제 2 장 국내외 기술 개발 현황	285
1. 금속간 화합물의 강도와 취성	285
2. NiAl의 기계적 특성	287
3. NiAl의 기계적 특성의 개선 방향	288
제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과	293
제 1 절 실험 방법	293
1. 파괴실험	293
2. 밀도 및 결정격자 크기 측정	294
3. 파면 관찰	294
제 2 절 실험 결과 및 고찰	299
1. 파괴 인성 변화	299
2. 예비 압입균열 조절	299
3. 링 은 링 굽힘 시험	299
4. 파면 관찰	305
제 3 절 결론	313
제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도	315
제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획	317
제 6 장 참고 문헌	319

여 백

제 1 장 서 론

차세대 엔진 및 항공우주재료로서 현재 사용되고 있지 않는 새로운 재료의 개발이 요구되고 있는데, 이러한 재료로 주목을 받고 있는 것 중의 하나가 금속간 화합물이다.

금속간 화합물은 원자결합 방식이나 물리적 성질이 금속과 세라믹의 중간에 속하는 재료로 용점 혹은 임계 규칙화온도 이하에서 장범위 규칙도를 가지는 합금이다. 이 재료는 합금을 구성하는 원소들이 특정한 부격자 위치를 차지하려는 경향이 강한데, 이러한 화학적 규칙화는 서로 다른 구성원소 사이의 강한 결합력에 기인하는 것이다. 또한 금속간화합물은 고온에서도 전위의 이동도가 낮아서 소성변형에 대한 저항이 크다. 이 때문에 금속간화합물은 안정한 초격자 결정구조를 나타낸다. 이러한 규칙격자는 2종류이상의 금속원소들이 간단한 정수비를 이루는 비교적 좁은 조성 영역에서 주로 나타난다.

이러한 금속간화합물은 기존의 재료보다도 고온에서의 환경에 대한 저항성이 우수할 뿐만 아니라, 저밀도로 경량이어서 특히 관심의 대상이 되고 있다. 지금까지는 우수한 특성 때문에 형상기억합금, 자성재료, 초전도재료, 수소저장합금, 초경재료 또는 치과용 재료 등의 기능재료로 주로 사용되고 있으며 철강재료와 초내열 합금등 구조용 재료의 강화성분으로 많이 이용되고 있다. 초격자로 이루어진 금속간화합물은 원자결합형태가 특이하고 다양한 결정구조를 가지고 있어서 고온이나 극한 환경에서 사용되는 구조재에 적용이 가능한 재료이다. 고온 구조용 재료로 개발대상이 되고 있는 금속간화합물로는 주로 Ni, Fe, Ti계 알루미늄이드 합금이 연구되고 있는데 알루미늄이드계 합금은 알루미늄을 함유하여 치밀하고 모재와 결합력이 강한 산화물

막을 표면에 형성하여 내산화성과 내식성이 우수하다. 알루미늄이드계 금속간화합물은 밀도가 작고 비교적 높은 용점을 가지며 우수한 고온강도를 가지고 있으며, 이 밖에도 규칙화 온도가 용점과 비슷하고, 조성범위가 넓으며 제 3원소의 첨가에도 규칙구조를 유지하여 고온 변형에 대한 저항이 크므로 실제 고온구조용 재료로의 적용 가능성이 매우 높다.

많은 사용 가능한 알루미늄이드계 금속간화합물중에서도 β -NiAl은 제조의 용이성, 저렴한 비용, 저밀도, 높은 열전도도, 고용점 및 우수한 내산화성등 초내열합금에 비해 상당한 이점이 있으며, Ni_3Al 보다 물리적 성질이 고온구조재로 적용될 잠재성이 높다. 이러한 우수한 특성 때문에 NiAl은 오래전부터 고온에서 사용되는 내산화성 코팅제의 주성분으로 사용되어 왔으며 이밖에 표면촉매, 반도체의 금속막, 진공용 전류회로 차단기 등으로 이용되고 있다.

NiAl은 위와 같은 공업적 장점이외에도 단순한 결정구조, 규칙격자, 넓은 안정한 조성영역, 다양한 결합구조, 가역 형상기억효과, 탄성 및 소성 이방성 등의 흥미로운 물리적 성질을 가지고 있어서 규칙합금의 기본적인 현상을 연구하는데 많이 이용되고 있다.

최근에는 NiAl의 낮은 밀도, 높은 용점, 높은 열전도도, 우수한 강성 및 내부식성 등의 이점을 살려 항공우주용 구조물이나 추진계통 등의 고온구조용 재료로 적용하기 위해 합금화, 가공기술 개발, 미세구조 제어 등의 연구를 통해 NiAl의 기계적 성질을 개선하려는 노력이 활발하다.

실제 NiAl은 넓은 단상구역을 가지며, 형성 엔탈피가 $-14.8Kcal/mol$ 로 커서 안정하며 격자구조가 단순해 연성개선의 여지가 있는 합금이다. 그러나 NiAl의 구조용 재료에의 적용은 상온에서의 연성과 인성이 부족하고 고온에서 강도와 크리프 저항이 작아 이에 대한 개선이 필요한 실정이다.

미국, 일본을 비롯한 선진공업국에서는 이미 오래 전부터 이 소재에 대

한 연구를 수행해오고 있고, 상온연성을 개선하고 고온특성을 향상시키기 위한 많은 노력을 경주하고 있다.

국내에서도 항공우주재료 관련 기술개발의 중요성을 인식한 대학, 연구소등에서 비록 초보단계이나마 연구가 진행되고 있으나, 항공우주재료 산업의 높은 위험부담 때문에 산업체에서의 연구는 비교적 미미한 편이다.

NiAl계 금속간화합물에 대한 연구는 선진국들이 경쟁적으로 벌이고 있어, 본소재연구에 참여하여 금속간화합물의 기초연구에 기여할 뿐만 아니라, 항공기 엔진부품 국내자체제작, 관련산업체의 국제 경쟁력확보 및 수입대체에 따른 외화절약면에서도 크게 기여할 것으로 기대되는 연구 분야이다.

따라서, 본 연구의 목적은 NiAl 금속간화합물에 Fe와 Mo 등의 제3원소의 첨가에 의한 합금화와 가공열처리를 통해 이 합금계의 문제점인 상온연성 뿐만 아니라 고온 기계적 특성을 향상시키고 고온 변형기구를 규명하여 고온 구조용 대체소재로서 사용이 가능한 NiAl계 금속간화합물 개발의 기반을 구축하는 것이다.

여 백

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

NiAl은 항공우주 산업의 가능성 있는 구조 재료로서 광범위하게 연구되어 지고 있다. 이것은 NiAl의 높은 용점, 낮은 밀도, 내산화성, 높은 열전도도, 적절한 연성취성 천이온도 등을 갖고 낮은 재료가격 때문이다. 하지만 NiAl의 2가지 주요한계는 상온에서 취성과 높은 온도에서의 비적절한 강도와 크리프 저항성을 갖는 것이다.¹⁻³⁾

1. 금속간 화합물의 강도와 취성

가. 강화기구

① 고용체 강화

침입형용질의 경우 큰 비대칭 변형을 일으켜 큰 전단변형이 생기며 칼날, 나선전위와 상호작용을 한다. 치환형용질의 경우는 탄성상호작용으로서 설명하는데, 우선 한가지 기구는 기지원자와는 다른 크기로 인해 격자상수의 차이를 유발시켜 변형에너지를 증가시킨다.⁴⁾ 또 한 기구는 다른 계수를 가진 작은 inclusion으로 전단계수가 변하여 경화된다는 것이다. 실제로는 이 두 기구를 함께 고려해야 한다. 또한 전위 중심부의 부분적인 전하 불연속성이 기지와는 다른 가전자의 용질과 전자적 상호 작용으로 생성된다는 것에도 기인한다.

② 조성적 결합 강화

화학양론조성에서 벗어난 단상합금은 고유의 점결합을 갖는다.(즉 구조공공, B위치의 A, A위치의 B) 이들은 저온에서 화학양론조성 양쪽을 모두 강화시키며, 고온에서는 확산경로를 증가시키고 재료를 연화시킨다. 금속간 화합물에서 이들의 효과는 일반금속에서 보다 크다.⁵⁾ 구조공공은 순금속이나 불규칙 고용체에서의 열평형 공공의 농도보다 일반적으로 현저하게 높은 농

도값을 나타내는 데 어떠한 때에는 1%를 넘을 경우도 있으며, 화합물의 강도나 상변태에 커다란 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.^{37,38)}

③ 규칙강화

-단범위규칙 : 규칙합금의 경화는 단범위규칙 영역을 자르며 생성된 규칙도가 적은 계면의 에너지에 비례한다.⁶⁾ 국부적인 일치는 셋, 또는 그 이상 구성 원자의 어느 둘 사이 상호 작용에너지가 동등하지 않기 때문에 존재한다. 또한 용질 원자 주위의 부분적인 변형장은 전체 변형장을 최소로 하기 위해 이웃 원자를 당기거나 민다.

-장범위규칙 : $L1_2$ 구조에서 $d\sigma/dT > 0$ 현상에 대해 설명하는 이론으로는 교차슬립의 재배열에 따른 전위배열에 의한 설명, 방위의 함수로서 다른 임계전단응력을 설명하는 기구, 결합에너지 이방성으로 인한 이동전위의 고착, 역위상경계와 나선전위사이 고착되어 비보존배열에 의한 설명등이 있다.³⁹⁾

④ 2차상 강화

석출물이 초격자전위를 잡아 Orowan 루핑(looping)기구로 이동하는 경우 $Ni_3Al + \gamma$ 와 Ni_2AlTi 를 포함한 $NiAl$ 에서 크리프강도가 상승된 예와 Fe_3Al 에 Nb, Ti, Ta를 참가하여 항복응력이 증가된 경우가 있다.⁴⁾

⑤ 결정립경계 효과

불규칙합금과 비교시 Hall-Petch 기울기가 더 가파르는데, 이는 일반전위 생성보다 장범위규칙에서 초전위 생성에 필요한 응력이 더 크기 때문이다.²⁾ $Ni_3Al + B$ 합금이 경우 B은 Hall-Petch 기울기를 줄이는데, 이는 결정립경계 영역에서 재료의 불규칙화에 의해서 생긴다. 즉 슬립이 결정립경계를 따라 이동되기 쉽다.

나. 취성의 대책

소성 유동응력이 파괴응력보다 크면 고강도는 취성증가를 수반한다. 강도

와 연성의 이상적인 결합은 소성 유동용력이 파괴용력보다 약간 작은 경우이다.⁴⁾

① 벽개파괴

용력이 재료가 소성변형이 일어나기 전에 파괴용력을 초과할 때 생기며, 따라서 유동용력이나 파괴용력을 조절해야 한다. 즉 적절한 합금 원소나 재료의 고순도화에 의한 개선과 변형용력개선 등이 있다.⁷⁻⁸⁾

② 결정립계 파괴

금속간 화합물의 특성은 A-B쌍의 결합특성에 크게 의존하는데, 결정립계에서는 A-B결합 수가 감소되어 강한 공유결합 특성이 현저히 약해져서 취약해진다. 따라서 결정입계면의 전하분포를 균일하게 해야하는데 이의 방법으로는 침입형원소의 합금으로 전하밀도가 작은 영역에 전자전하의 공급, 치환형원소의 합금에 의해 금속결합쌍(A-A)으로 국부적인 공유결합쌍(A-B)의 대체, 약한 공유결합을 하는 합금원소의 선택, 결정입계에서 무질서를 최소화 하는 결정방위(Texture)의 조절 등을 들 수 있다.²⁾

2. NiAl의 기계적 특성

가. slip system

일반적으로 NiAl은 결정 방향에 따른 두가지의 다른 형태의 슬립거동을 보인다. $\langle 001 \rangle$ 방향으로는 다른 방향에 비하여 높은 항복강도값을 갖고 (hard), $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 방향으로는 그보다 낮은 값을 갖고 있다.(soft) 단결정의 soft 방향과 다결정 합금의 경우 주된 슬립벡터는 $\langle 001 \rangle$ 이다. hard 방향에서는 $\langle 001 \rangle$ 방향으로 분해전단응력(resolved shear stress)이 영이고 600K 이하의 온도에서는 슬립벡터가 $\langle 111 \rangle$ 이고, 600K이상에서는 슬립벡터가 $\langle 110 \rangle$ 과 $\langle 100 \rangle$ 의 조합으로 나타난다.^{9,10)} 또한, 그림 2와같이 단지 독립적인

슬립계의 수가 3개임으로 von Mises criterion을 만족시키지 못하므로 다결정에서 거시적인 소성 변형의 한계를 드러낸다.

나. 연성(ductility)

화학양론 조성의 단결정 NiAl은 결정학적 방향에 따른 다른 거동을 나타내는 데 hard 방향으로 상온에서 변형량은 거의 없고 600K근처에서 갑작스런 연성취성천이를 보이고 soft 방향으로 475K~525K에서 연성취성천이를 보인다.²⁾ 고온에서 항복응력의 커다란 감소는 <111> 슬립에서 <100>, <110>전위의 climb으로 변화 때문이다. NiAl 단결정에 Fe,Mo를 미량 첨가하여 연신을 저하의 주요 원인인 불순물을 제거하거나 Si, C, N등이 거의 없는(5ppm이하) 초청정 NiAl 단결정 제조 등의 방법이 제시되고 있으며,¹¹⁾ 현재 이러한 방법을 복합적으로 사용하여 상온 연신율을 가장 최근에 24%까지 증가시켰으나 파괴인성은 여전히 문제로 남아있다.¹²⁾

다. Stoichiometric Effects

NiAl은 열적공공에대한 낮은 생성 에너지를 나타내고 이로 인해 용점근처에서 공공의 농도는 전체 lattice sites의 2.7%정도까지 증가한다. 이 열적인 점결합과 더불어 많은 양의 구조적 점결합이 존재한다. 구조적 결함은 단범위 규칙을 갖고 있다고 보고된다.²⁾ 이와 같은 결함구조는 물리적인 성질과 기계적특성에 큰 영향을 끼친다. 상온에서는 구조적 결함으로 인해 비화학양론조성에서 더 큰 변형응력을 갖지만, 화학양론조성에서 벗어날수록 자기확산을 위한 활성화에너지가 감소하기 때문에 비화학양론조성에서는 고온에서 climb이 강화되어 더 낮은 변형응력을 갖는다.^{9,13)}

3. NiAl의 기계적 특성의 개선방향

고온 구조용 소재로서의 금속간 화합물에서 주요 연구대상이 되는 연성 및 인성 개선을 위한 방법은 다음과 같다.

가. 미시합금화(microalloying)

금속간화합물에 합금원소를 1%미만 첨가하여 금속간화합물의 결정립계 취성을 억제하기 위해 주로 행해진다. 따라서 미시합금화는 결정립계의 유해한 불순물을 제거하거나 결정립계의 결합력을 증가시키기 위해 또는 결정립간의 슬립전파를 용이하게 하기 위해 사용되었다.¹⁴⁾

미시합금화의 대표적인 예로 Ni₃Al에 B를 첨가한 것으로, B의 첨가효과는 24% Al인 Ni₃Al 조성에서 가장 우수하여 연성과 가공성이 개선되었으며, 결정립이 작을수록 더 크게 나타났다.¹⁵⁾ Ni₃Al의 연성개선에 미치는 B의 역할은 아직 분명히 규명되어 있지 않으며 다만 결정립계에 편석되어 연성의 개선에 좋은 역할을 한다고 알려져 있다.

최근에 Darolia¹⁴⁾는 단결정의 NiAl에 Fe, Ga, Mo등을 미량 첨가하여 상당한 연성(3-7%)의 증가를 가져왔다는 보고를 한 바 있으며, 이러한 연성의 증가이유로 침입형 원소의 유입, 점결합 농도 및 분포의 감소, 전위와 용질원자의 상호작용, Slip Homogenization, 전위원 증가, 미량원소첨가에 의한 보다 나은 구조품질 때문이라는 가능한 설명들이 제시되고 있으나 아직까지 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

나. 거시합금화(macroalloying)

합금원소를 수% 또는 그 이상 첨가하여 결정구조를 보다 대칭성이 높은 결정구조로 변화시키거나, 단위포의 크기를 줄여 새로운 슬립계를 작용시키거나 제2상을 기지내에 형성시켜 응력유기변태를 유발하여 금속간화합물의

성질개선을 도모하는 것으로 2상 NiAl에 Fe를 20% 첨가하여 연성을 얻은 결과가 있으며, 또한 합금화로 기지내에 생기는 미세한 제2상 석출물이나 산화물 분산재는 기지의 슬립을 균일하게 하고 국부적인 응력집중을 감소시킬 수 있으나, NiAl에 미세한 분산물을 분산시킨 연구는 미세한 석출물로 인해 결정립 성장이 억제되기는 하나 연성은 개선되지 않는다고 보고되고 있다.^{10,16-18)}

다. 미세구조제어(microstructure control)

미세구조 제어는 결정립 미세화나 방향성응고 등을 이용하는 것이다. 결정립이 작으면 재료의 슬립이 균일하게 되고 충분한 변형이 가능하다. 결정립 미세화는 연성-취성천이를 나타내는 합금계의 저온연성을 증가시키는 한 방법인데 NiAl에 이를 적용하면 400°C나 그 이상의 온도에서는 연성이 증가되는 반면에 상온에서는 결정립크기를 1 μ m까지 줄여도 인장연성이 없다. 결정립크기를 무한히 줄일 수는 없으므로 이와는 다른 접근 방법으로 횡방향의 결정립계를 감소시킬 수 있는 방향성 응고를 이용하여 Ni₃Al 금속간화합물의 연성을 개선한 예가 있으며, 변형쌍정이나 lamella 구조를 제어하여 TiAl 합금의 연성을 증진시켰다는 보고도 있다.¹⁹⁻²¹⁾

라. 복합화(composites)

금속간화합물 기지에 제2상 세라믹입자를 복합화하여 강화시키거나 인성을 증가시키려는 방법으로 세라믹 입자로는 주로 TiB₂, TiC, Al₂O₃, SiC 등의 입자나 섬유가 주로 사용된다. XD(exothermic dispersion)공정을 이용하여 NiAl에 TiB₂ 입자를 첨가하면 인성을 약간 증가시킬 수는 있으나, 취성이 있는 세라믹 강화재만의 첨가로는 금속간화합물 기지의 취성개선효과가 작다. 또한 연성 제2상을 금속간화합물에 첨가하여 인성을 증가시킬 수 있다. 연성

제2상을 첨가할 경우에는 고온에서도 강도가 유지되는 제2상 강화재의 개발과 제2상 강화재의 고온산화, 그리고 제2상 강화재와 기지간의 상호확산을 막아 미세구조의 장기간 안정성을 확보해야 하는 문제가 있다. 이외에도 성분제어, 정수압가공 및 가공 열처리등을 이용한 NiAl계 금속간화합물의 인성 및 연성 개선 노력이 행해지고 있다. 또한, NiAl 금속간화합물의 또 하나의 문제점인 고온강도에 대해서도 연구가 미미하나, 제3원소의 첨가는 크리프 강도등의 고온특성을 개선하는 유효한 수단이라 여겨지고 있다. Strutt²²⁾ 등은 NiAl에 Ti을 첨가하여 β' (Ni_2TiAl)의 크리프 저항을 γ' (Ni_3Al)의 크리프 저항과 동등한 수준으로 증가시킬 수 있다고 하였으나, NiAl 금속간화합물에 대한 크리프 및 고온피로와 같은 고온 특성에 대한 연구는 부족한 실정으로 제3원소 첨가 및 가공열처리가 고온기계적 특성에 미치는 영향 및 고온변형 기구에 대한 체계적인 연구가 절실한 실정이다.

여 백

제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 실험 방법

1. 파괴 실험

얇고 소형이면서 취성이 큰 시편의 파괴특성을 알기 위해 사용하는 방법인 ring on ring disk bend test를 이용하여 파괴인성을 측정하였다. 이 방법은 특정규격의 커다란 시편을 제작하기 어렵고, 미세균열로부터 불안정한 파괴가 발생하여 피로하중으로 예비균열을 형성하는 과정이나 시험중에 균열성장을 제어하기 어려운 경우 사용할 수 있는 파괴특성 시험법중의 하나이다. 다결정 NiAl 초기시편과 5차례 열처리한 시편(그림1) 각각의 정확한 두께(1.24mm~1.12mm)를 측정하였고 결정립의 크기(30 μ m)를 측정하였다. 그림 2와같이 디스크모양의 시편 중심에 응력을 집중시키고 예비 균열의 크기를 조절하기 위해서, Vickers indenter를 기계식 instron (model 446)의 load cell에 부착하여 49.0355N~490.35N 범위의 하중까지 증가시켜서 압입균열을 만들었다. 이 시편을 다시 직경 1/16 in ring으로 하중을 가하고 직경 1/8 in ring으로 지지하여 disk bend test를 상온에서 crosshead speed는 0.5 mm/min으로 행하였다. 이때 아래 지지하는 ring에 강구를 놓아서 정확히 수평을 유지하도록 하였다. 아울러 시편과 접촉하고 있는 holder에 AE 센서를 부착하여 균열이 발생하는 정확한 응력을 측정하기 위해 재료의 소성변형이나 파괴 과정시에 재료 내부의 국부적인 발생원으로부터 급속한 에너지방출에 기인한 탄성파를 감지하는 음향방출(Acoustic Emission)을 측정하였다. 그림 3은 indentation과 disk bend test를 위한 장치의 대략적인 그림이고 그

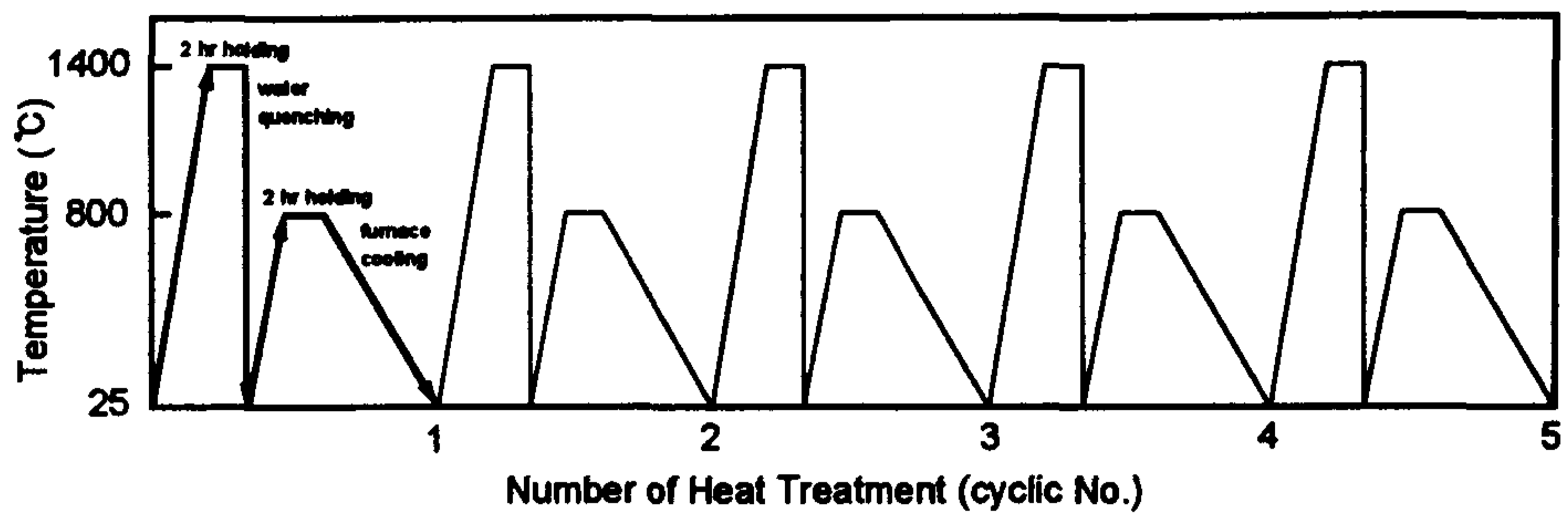
림 4는 AE 장치의 공정도이다. 본 연구에서 사용된 AE계측장치는 Physical Acoustics Corporation 회사의 model 1200A를 사용하였고 시편과 holder 접촉부분의 마찰에 의한 신호 발생을 최소화하기 위해 진공 그리스로 윤활시켰다. indentation과 disk bend test후 각각의 압흔자국과 파괴시험 수행후 파면 관찰은 주사현미경(SEM)을 사용하였다.

2. 밀도 및 결정 격자 크기 측정

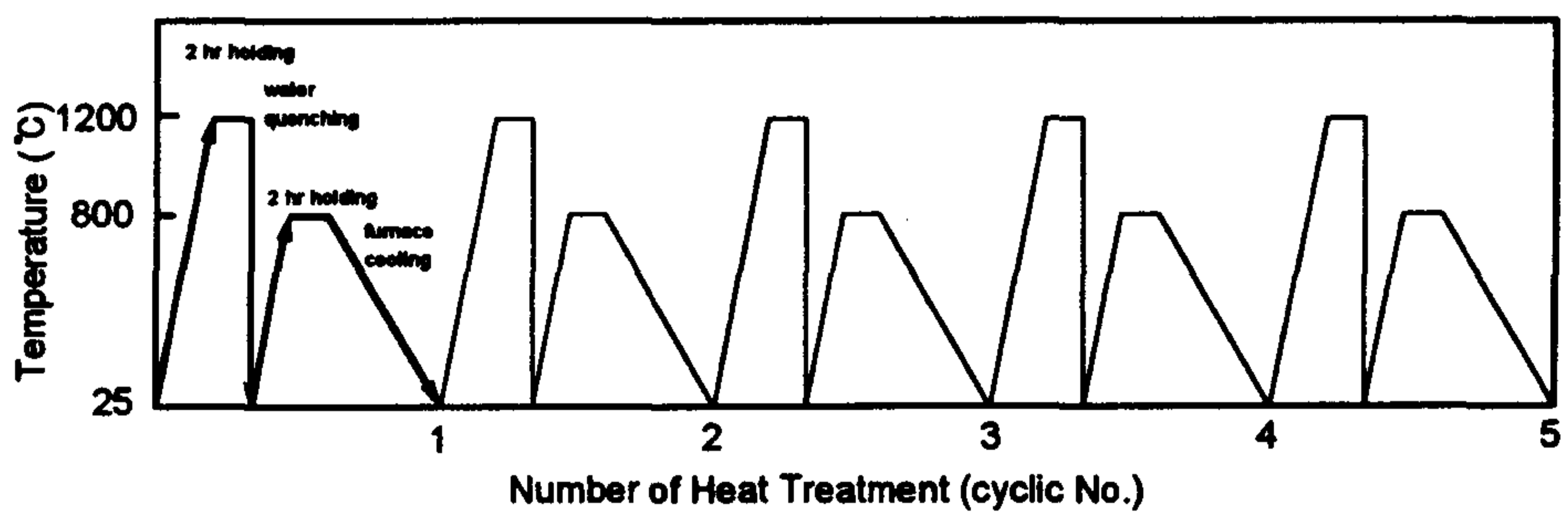
밀도는 1차년도와 같이 비중 방법으로 측정하였으며 결정 격자 크기 역시 1차년도와 같이 X-ray를 이용하여 측정하였다.

3. 파면 관찰

파면은 SEM을 사용하여 관찰하였으며, Indentation시험후에는 광학 현미경과 SEM으로 균열의 생성 여부를 확인하였다.



(a) single crystalline.



(b) polycrystalline.

Fig. 1. Cyclic heat treatment diagram.

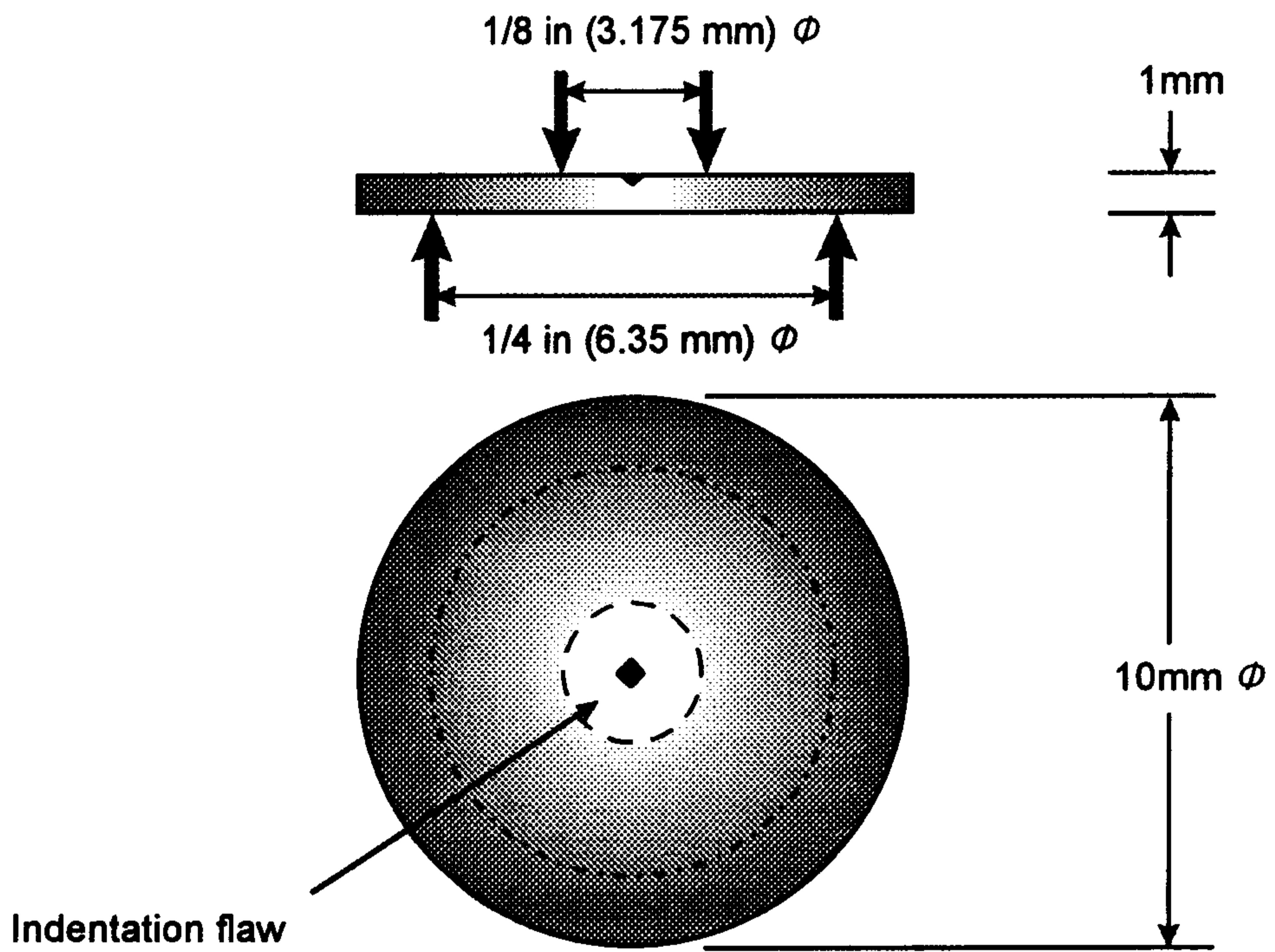


Fig. 2. The dimension of equibiaxial concentric rings and specimen

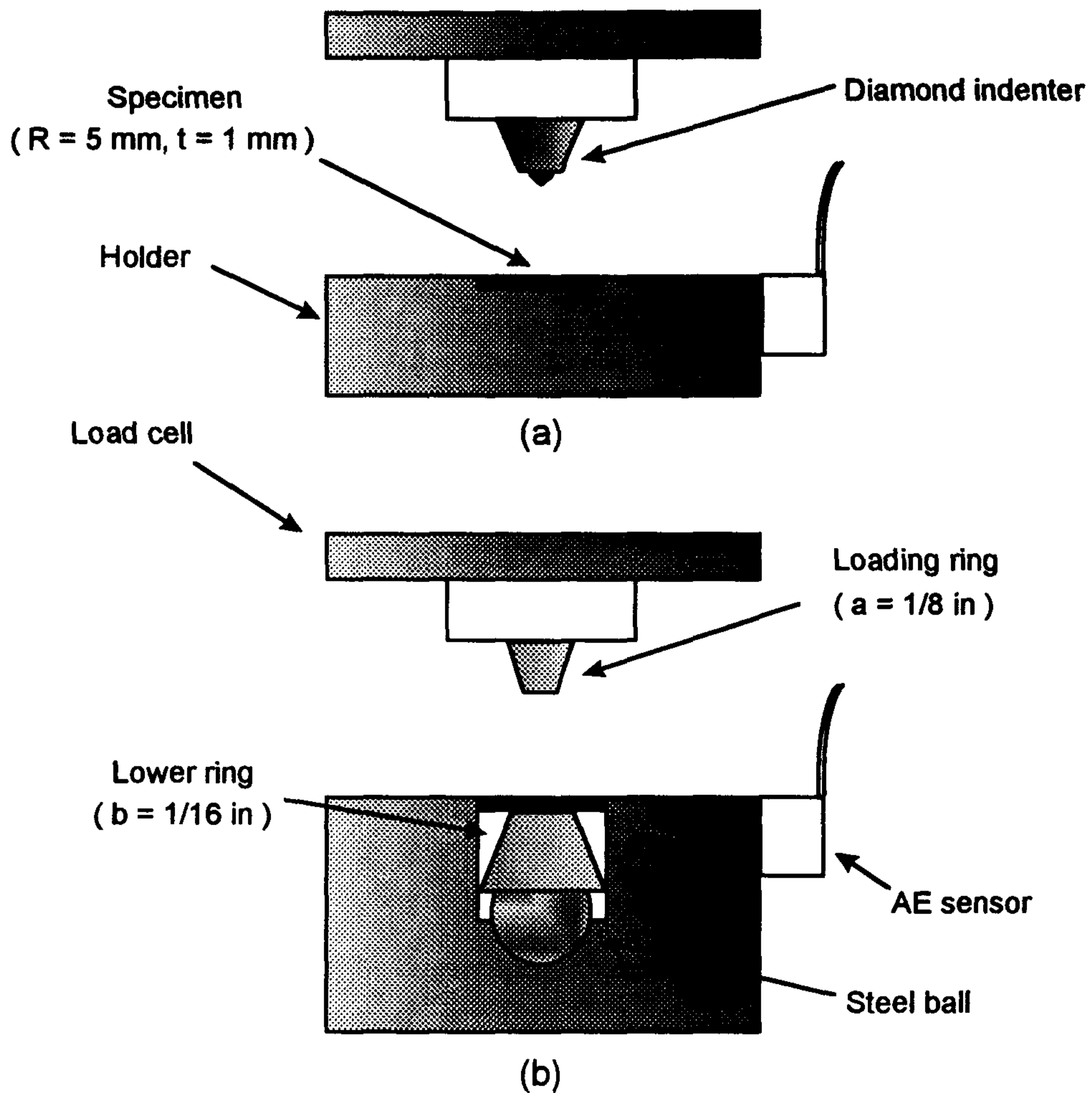


Fig. 3. (a) The schematic drawing showing the controlled indentation making apparatus to prepare various crack size and the attachment of acoustic emission sensor to measure the true fracture stress. (b) The ring on ring disk bend test to measure the fracture toughness.

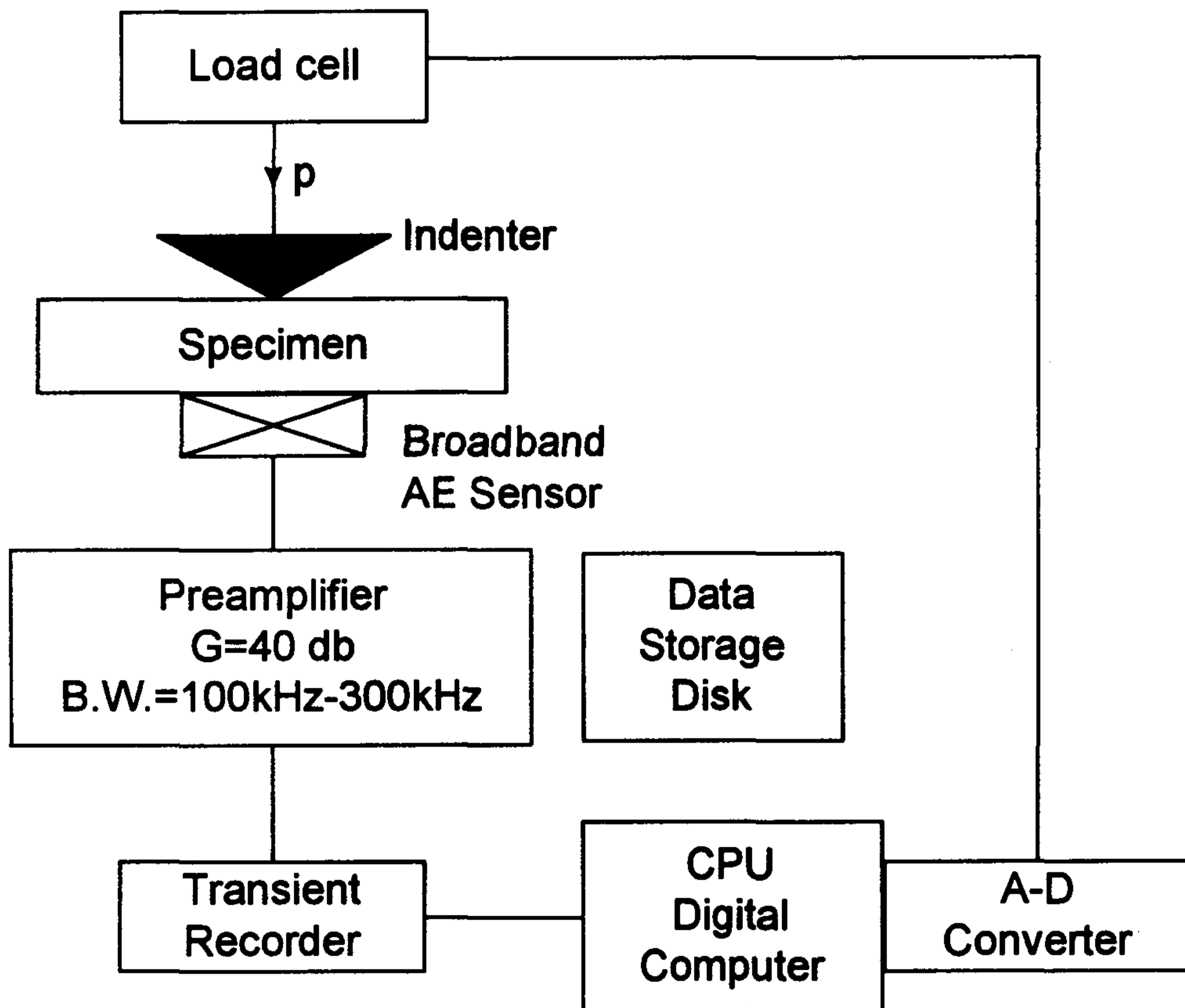


Fig. 4. Electronic block diagram of AE system.

제 2 절 실험결과 및 고찰

1. 파괴인성 변화

NiAl 금속간 화합물의 열처리에 따른 물리적 성질의 변화에 따른 기계적 특성을 알아보기 위한 방법으로 파괴특성 변화를 측정하였다. 파괴특성을 측정하기 위한 방법으로는 controlled indentation flaw method²³⁾와 ring on ring disk bending test²⁴⁻²⁷⁾를 접목시켜서 관찰하였고 AE측정으로부터 파괴 용력과 파괴거동을 분석하였다.

2. 예비 압입균열 조절(Controlled indentation flaw)

균열의 생성과 성장거동을 연구하기 위해서는 초기의 균열크기가 조절되어야만 한다. 이를 위해서 Instron의 load cell에 다이아몬드 indenter를 부착하여 초기의 indentation 미세균열을 만들어 이곳에 하중이 집중되도록 연속되는 굽힘시험시에 갑작스러운 파괴의 발생원으로 작용하도록 하기 위해서 가해진 하중을 49.035N~490.35N (5kgf~50kgf)사이에서 행하였다. 196.14N (20kgf) 이상에서 압흔자국에 미세균열이 생성되었고 그 이하에서는 생성되지 않았다. 균열은 압흔 자국에 불규칙적으로 일어났으며 압흔 내부에도 상당수의 균열을 관찰할 수 있었다. 그림 5는 여러 다른 압입하중에서 AE 신호의 수는 압입하중과 직선의 관계를 갖음을 보여준다. 따라서 하중이 증가함에 따라서 일정한 관계로 균열의 생성 및 크기가 증가함을 알 수 있으며 동일한 하중에서의 균열의 생성과 크기는 거의 같다고 볼 수 있다.²⁸⁾

3. 링 온 링 굽힘시험(Ring on ring disk bed test)^{1,2,15,29)}

재료의 양과 균열크기에 제한이 있을 경우에 예비 압입균열 조절방법 (controlled flaw method)에 링 은 링 굽힘시험(ring on ring disk bend test)을 접목시켜서 취성을 갖는 재료의 파괴 인성을 측정할 수 있다. 링 은 링 굽힘 모드(ring on ring bending mode)에서 파괴응력(fracture stress)은 Giovan과 Sines의 식³⁰⁾에서 계산 할 수 있다.

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi t^2} \left[(1 + \nu) \ln \frac{a}{b} + \frac{(1 - \nu)}{2} \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right) \frac{a^2}{R^2} \right] \dots\dots\dots(1)$$

여기서 σ_f 는 파괴응력, ν 는 포아송비(Poisson's ratio, 0.313)²³⁾이고 a , b , R 은 각각 위, 아래 링의 반경과 시편의 반지름이고 t 는 시편의 두께이다. 또한 F 는 균열을 발시키는 하중으로써 보통 최고 하중을 사용하나 본 실험에서는 AE 측정에 의해서 균열의 발생을 유발하는 정확한 하중값을 측정하여 사용하였다. 그림 6과 그림 7은 초기 시편과 반복 열처리 시편의 압입하중에 따른 굽힘시에 하중에 따른 변형을 나타내는 그래프이다. 초기 시편과 반복 열처리한 시편 모두 소성변형이 없이 압입하중이 증가함에 따라 최고 하중값은 감소하는 경향을 나타내었다. 여기서 초기의 곡선 형태의 그래프는 시편을 사이로 위, 아래의 링에 의해서 수평을 이루면서 일어난 것이고, 그때 각각의 AE거동은 순간적으로 높은 에너지를 방출하는 돌발형 AE 신호³¹⁻³²⁾가 방출되었으며, 특히 이 AE 신호는 최고 하중값 근처에서 최대치를 기록하였다.

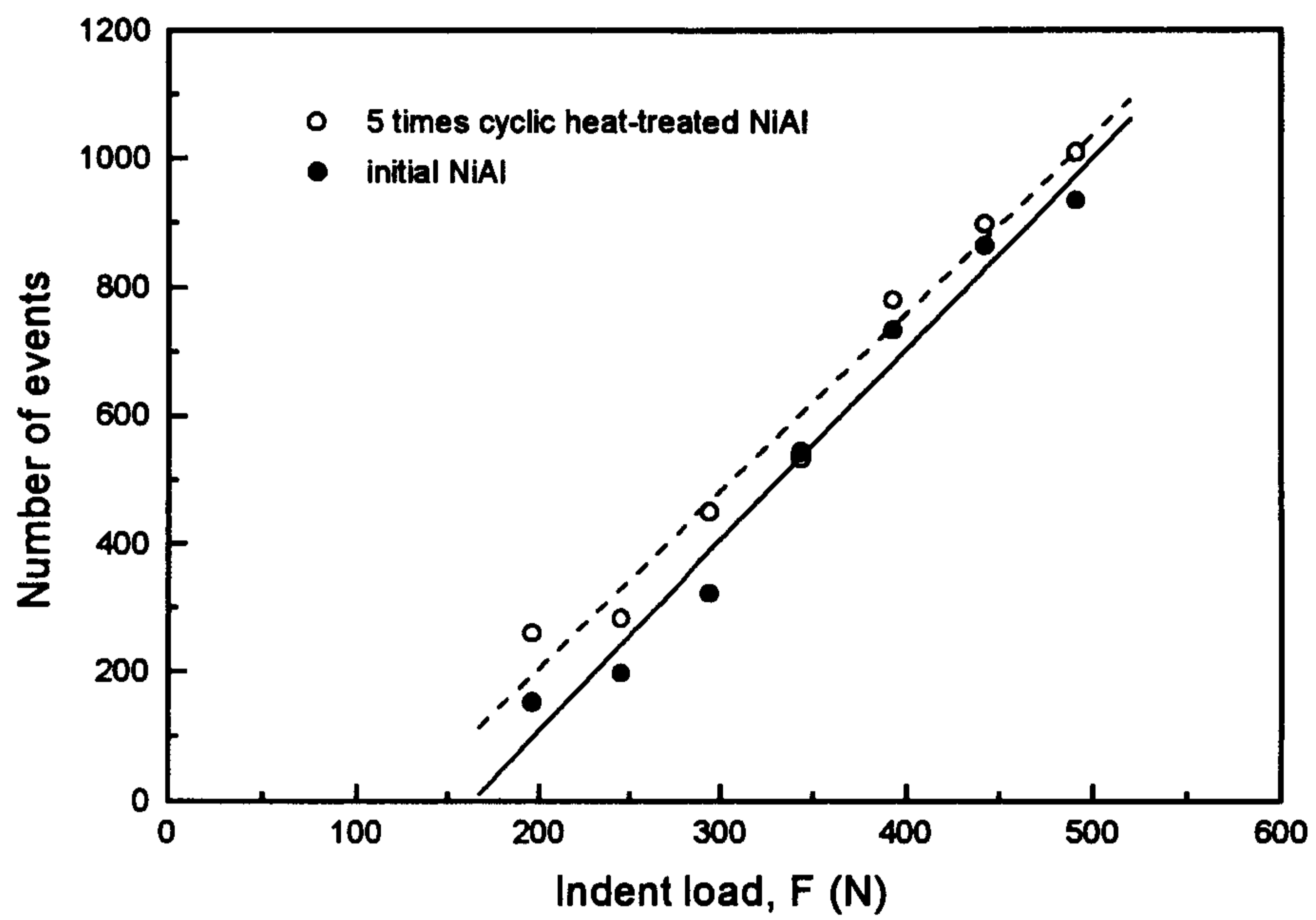


Fig. 5. The number of events vs. indentation load. The number of AE events is related to the crack length at different indentation forces.

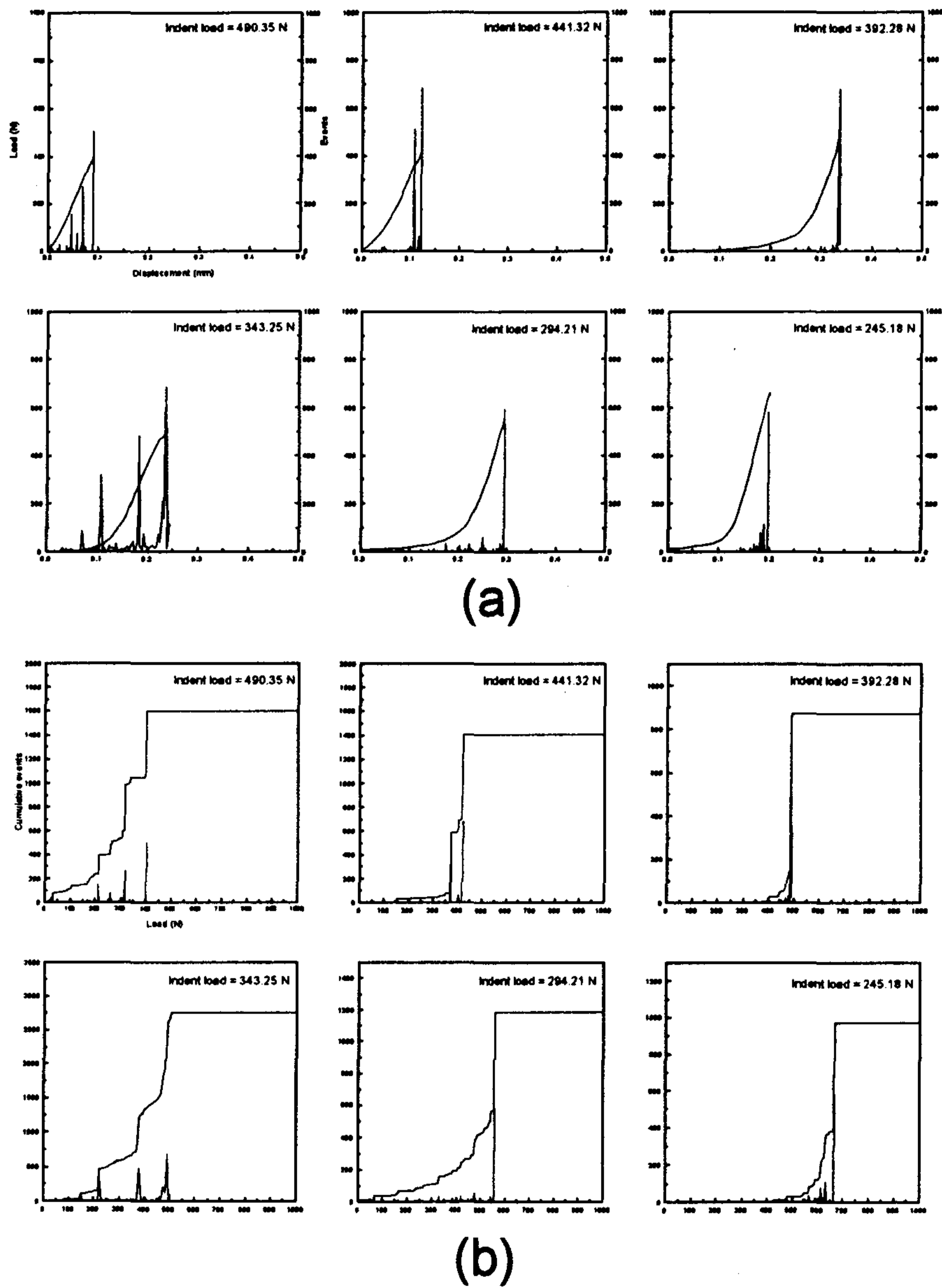


Fig. 6. During ring on ring disk bend test, (a) AE events and load vs. displacement, (b) AE events and cumulative events for the initial specimens indented at different load.

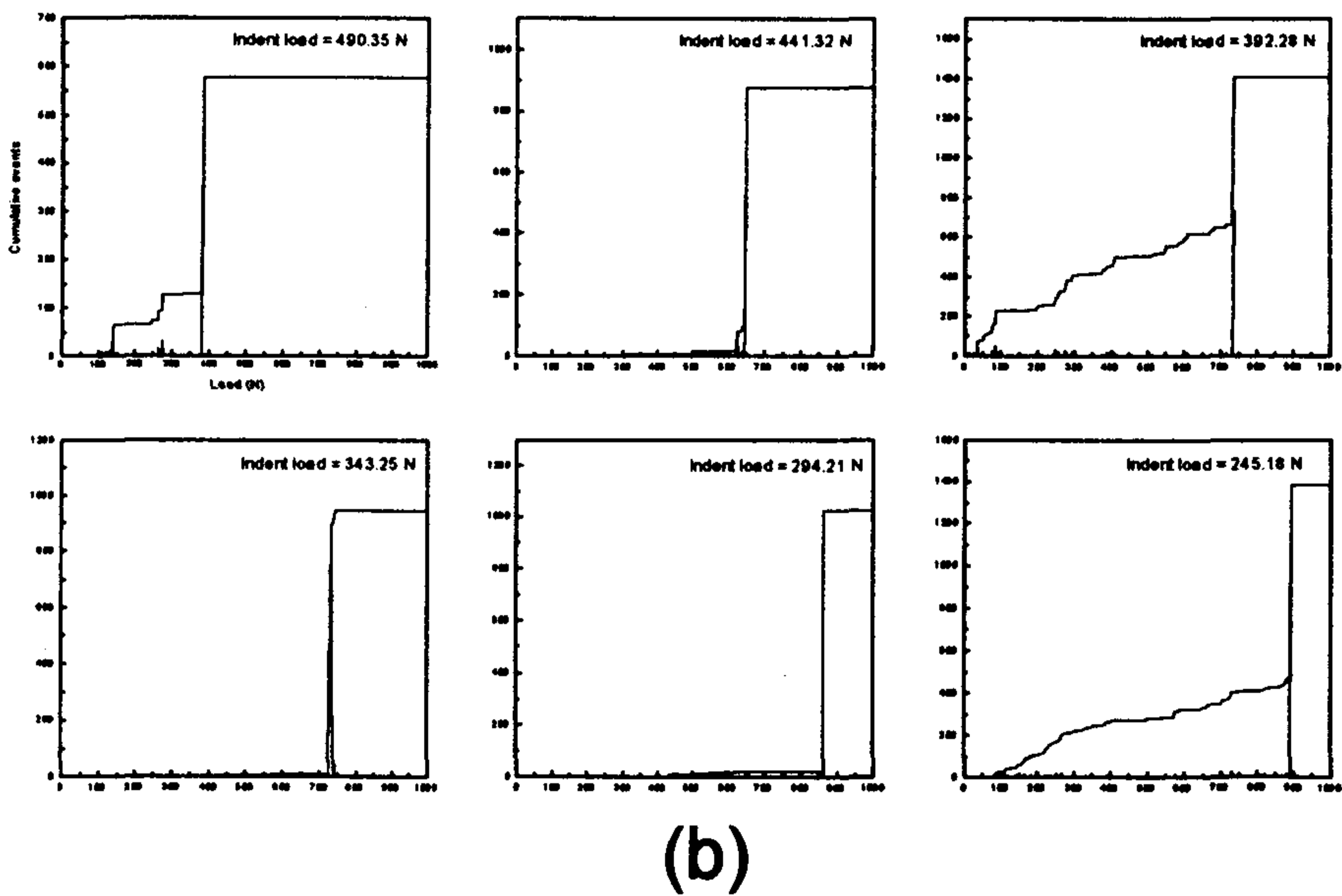
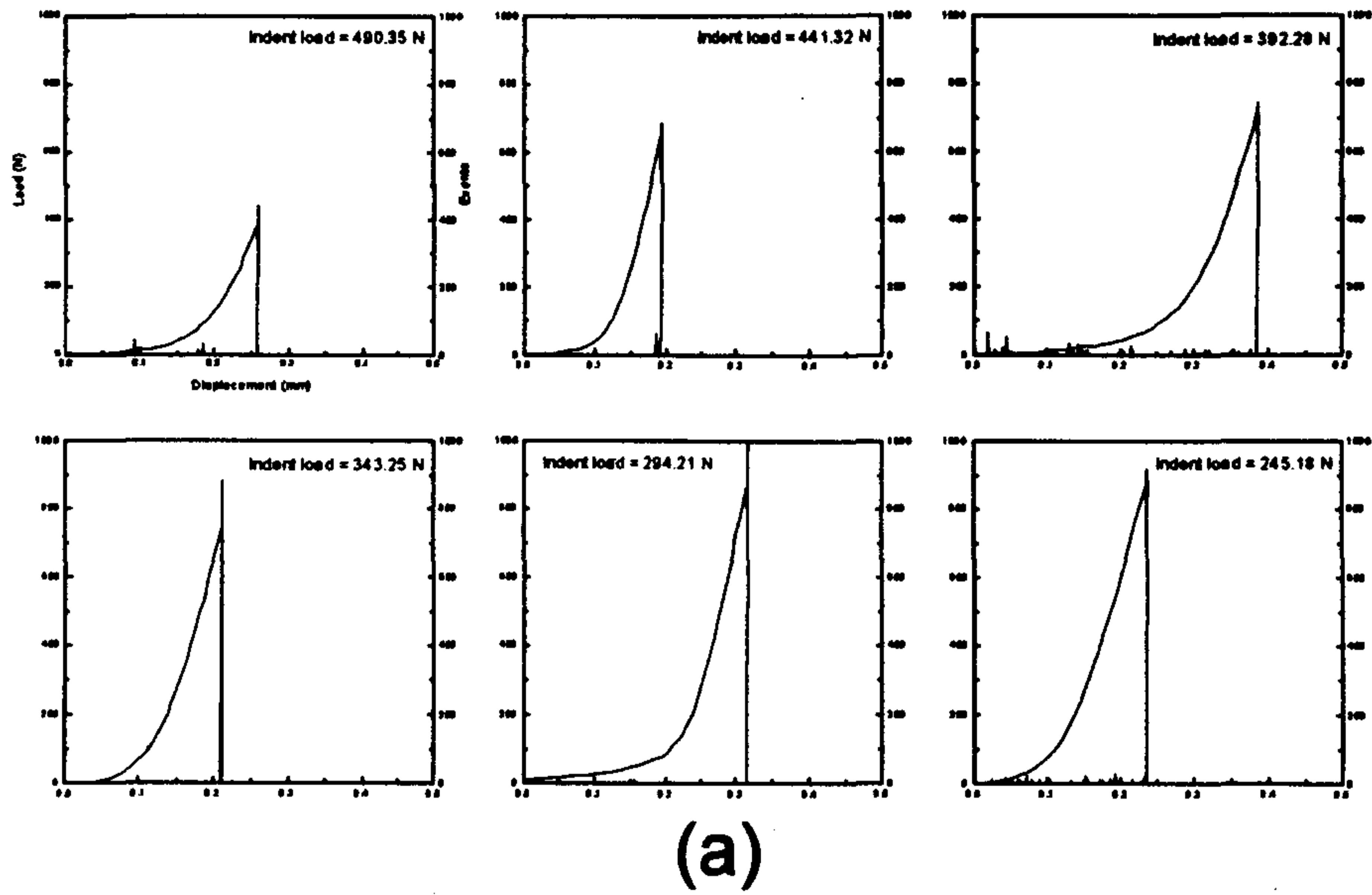


Fig. 7. During ring on ring disk bend test, (a) AE events and load vs. displacement, (b) AE events and cumulative events for 5 times cyclic heat-treated specimens indented at different load.

이 AE 신호를 적산한 값의 변화거동은 어느 시점에서 급격한 상승을 나타내고 있다. 여기서 상승점이하의 낮은 적산값의 분포영역은 소규모의 변형거동으로 마찰에 의한 변화와 미시적인 소성변형이나 균열의 생성에 의한 것으로 여겨지며 상승점 이상의 높은 적산값을 나타내는 영역은 상대적으로 거시적인 균열의 생성을 의미하고 있다. 따라서 이 시점의 하중값을 이용하여 정확한 파괴용력을 계산하였다. 또한 예비균열이 발생하지 않았던 196.14 N (20kgf)이하에서는 압입균열이 발생원으로 작용하지 못하였다. 그림 8에서 보듯이 이 하중까지는 파괴용력의 값이 압입에 의한 압흔주변의 미시적인 소성변형으로 인해 다소 증가하거나 거의 변화가 없으나 그 이상의 더 높은 압입하중에서는 감소하는 경향을 보여준다. 따라서 가해진 압입하중과 압입균열의 크기가 비례한다고 가정할 때, 그림 9는 압입균열이 파괴의 발생원으로 작용하는 하중범위인 196.14N~490.35N 사이에서 일반적인 R-curve 경향인 예비균열 크기와 하중과의 관계를 나타내주는 log-log plot이다. 취약한 세라믹재료의 R-curve 거동을 나타내는 기울기인 -1/3에서 조금 벗어난 것을 알 수 있고, 반복열처리한 시편의 경우 전체 하중범위에서 초기 시편보다 더 높은 파괴용력값을 나타내었다. 재료의 파괴 저항성은 예비균열의 크기에 의존하며 이와 같은 경향을 나타낼 때 무한한 크기의 균열에서 파괴인성, K_{∞} 는 다음 식³⁴⁾으로부터 계산 될 수 있다.

$$\frac{1}{\sigma_f^3} = \chi \left(\frac{4}{K_{\infty}} \right)^4 \left(\frac{\psi}{3} \right)^3 (F + F^*) \dots\dots\dots(2)$$

여기서 ψ 는 균열과 시편의 기하학적 모양에 연관된 인자(0.96)이고 F^* 는 상수이며, χ ³⁵⁾는 다음과 같다.

$$\chi = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 E 는 탄성계수(237 GPa)³²⁾, H 는 비커스 경도(2.75 GPa)^{24, 27)}이고 δ ³⁶⁾는 다음으로 정의된다.

$$\delta = \frac{\psi}{24(1-2\nu)(\sqrt{2\pi \tan \theta})^{2/3}} \dots\dots\dots(4)$$

여기서 θ 는 비커스 indenter 각도의 1/2이다.(68°)

위 (9)식에 의해 σ_f^{-3} vs. F 의 직선의 기울기로부터 K_{∞} 를 구할 수 있다. 그림 10은 σ_f^{-3} vs. F 의 그래프로서 직선으로 얻어졌으며 이 직선의 기울기로부터 초기 시편과 반복 열처리한 시편의 파괴인성을 측정한 값은 각각 4.61 ± 1.78 (MPam^{-1/2})와 6.73 ± 1.34 (MPam^{-1/2})이었다. 즉 반복 열처리를 함으로써 파괴인성의 향상을 가져 올 수 있었다. 이것은 아마도 NiAl 금속간 화합물의 높은 점결함 농도의 감소로 인한 것으로 사려된다.

4. 파면관찰

그림 11은 압입실험 후 압흔자국을 보여주는 주사현미경사진이다. 압흔의 모서리에서 주로 균열이 발생한 것을 볼 수 있으나 압흔의 내부와 모서리부분에도 복잡하게 균열이 발생되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 대부분 결정립의 계면을 따라서 균열이 전파되어 있다. 그림 12는 각각 초기시편과 반복 열처리한 시편의 파면을 SEM으로 관찰한 것이다. 파면사진들로부터 주된 파괴형태가 열처리에 관계없이 우선적으로 입계파괴(intergranular fracture)임을 알 수 있다. 이것은 취약한 입계에서 균열이 생성되어 결정립계를 따라

진행되면 입내파괴(transgranular fracture)에 비해, 순간적으로 급격한 파괴가 일어난 것으로 높은 에너지를 가진 돌발형 AE신호를 얻은 결과와 잘 일치한다. 다만 반복 열처리 시편의 파면을 보면 약간의 입내파괴 흔적을 찾을 수 있는데, 이것으로 미루어보아 반복 열처리를 행함으로써 파괴인성의 향상은 입계파괴에 대한 입내파괴의 비율이 증가됨에 기인한다고 사료된다. 그림 13은 약 1000개의 결정립에 대해서 입계파괴의 분율(portion of intergranular fracture, PIF)을 조사해 본 결과이다. 초기 시편의 경우는 약 95%를 차지하였고 반복열처리한 시편의 경우는 약 80%로 감소된 것을 알 수 있었다. 이와 같은 입내파괴가 증가 된 것은 반복열처리과정을 통해서 결정립계가 조금도 안정화되고 이로 인해 슬립이 결정립계를 가로질러 이동이 가능하게 되어 파괴인성이 향상된 것으로 사료된다.

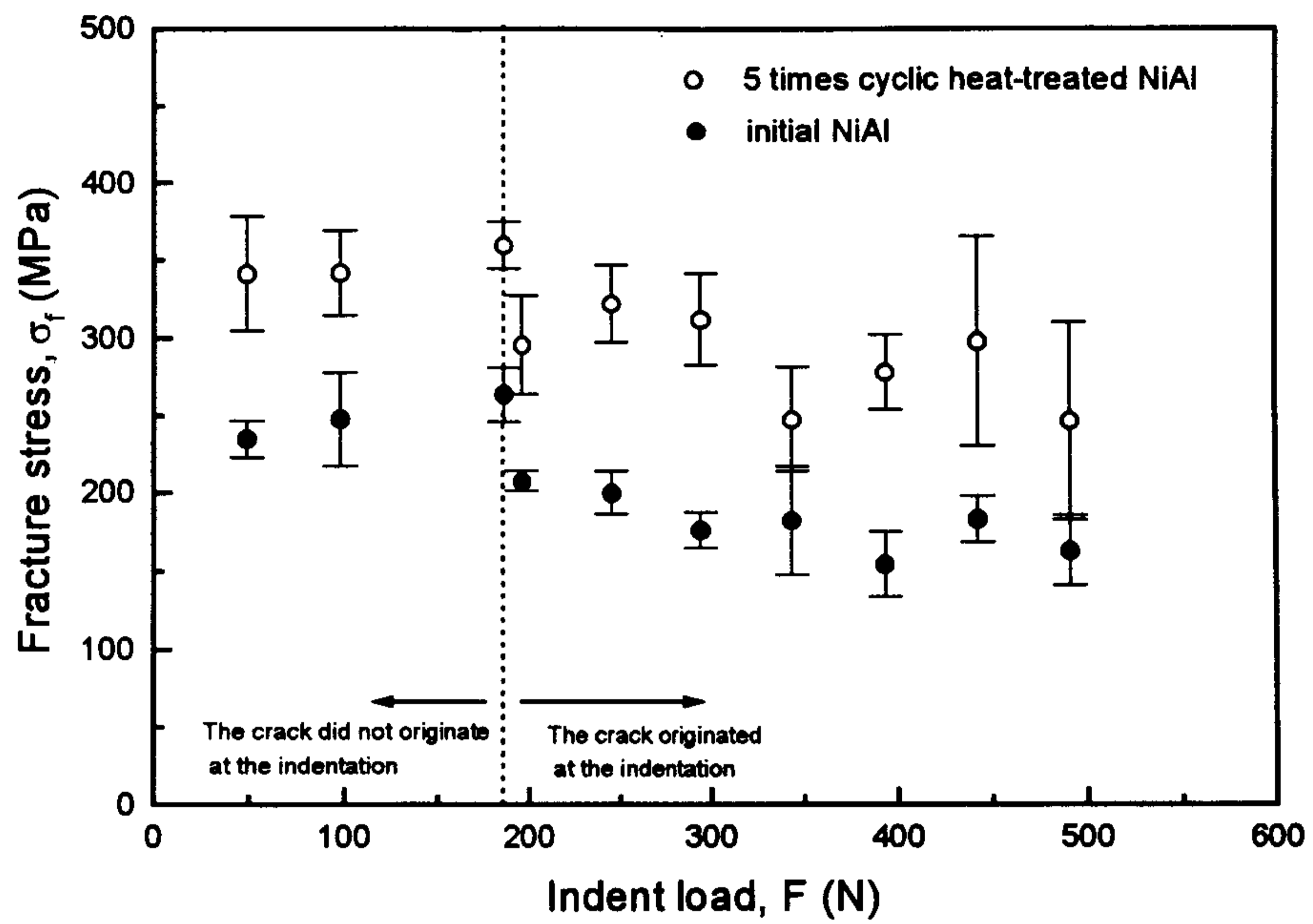


Fig. 8. The fracture stress vs. indentation load. below 200N, The crack did not originate at the indentation (i.e., the indentation did not serve as the critical flaw).

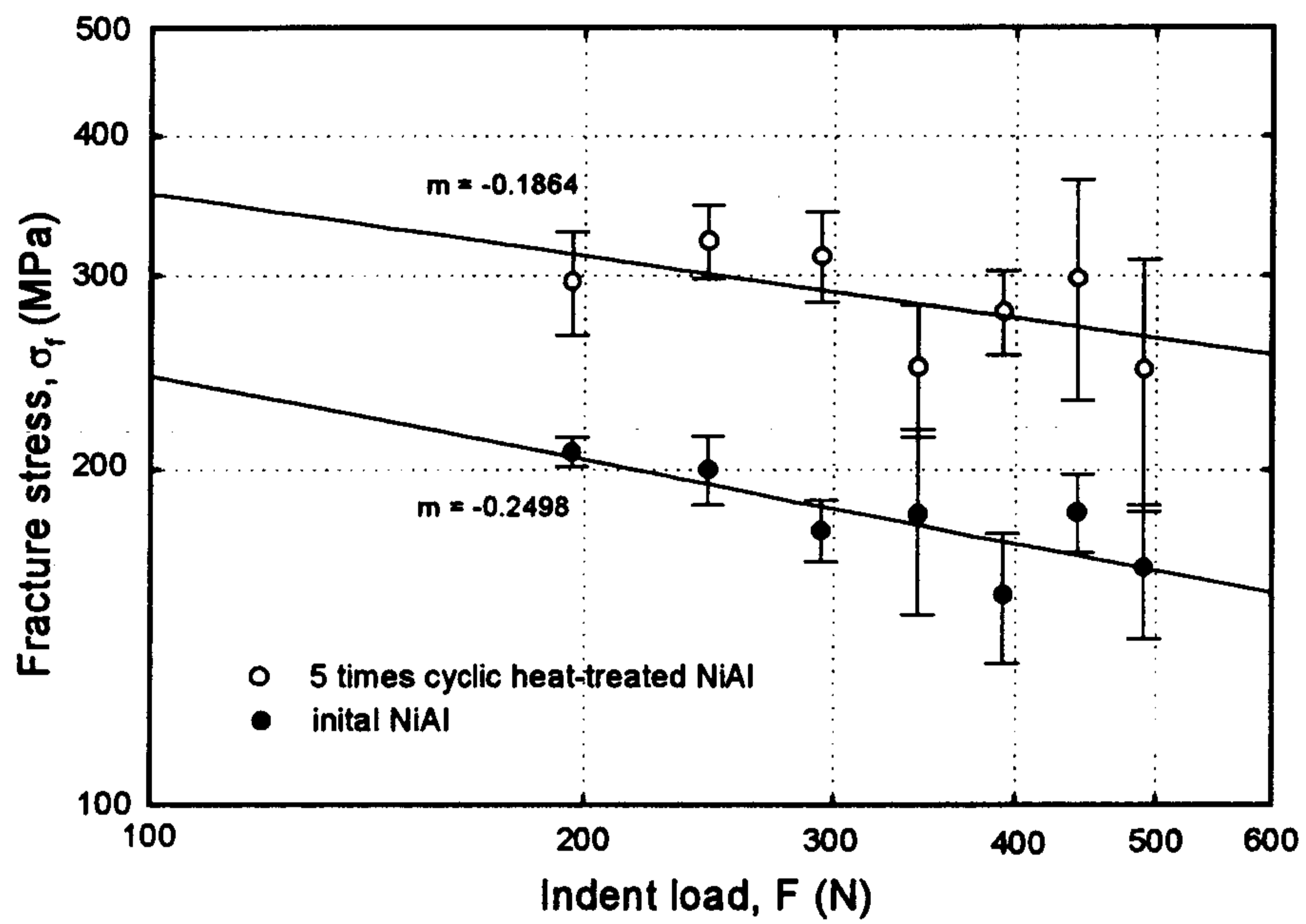


Fig. 9. A log - log plot of the fracture stress, σ_f , vs. indentation load, F to obtain the relation between the fracture resistance and the crack size.

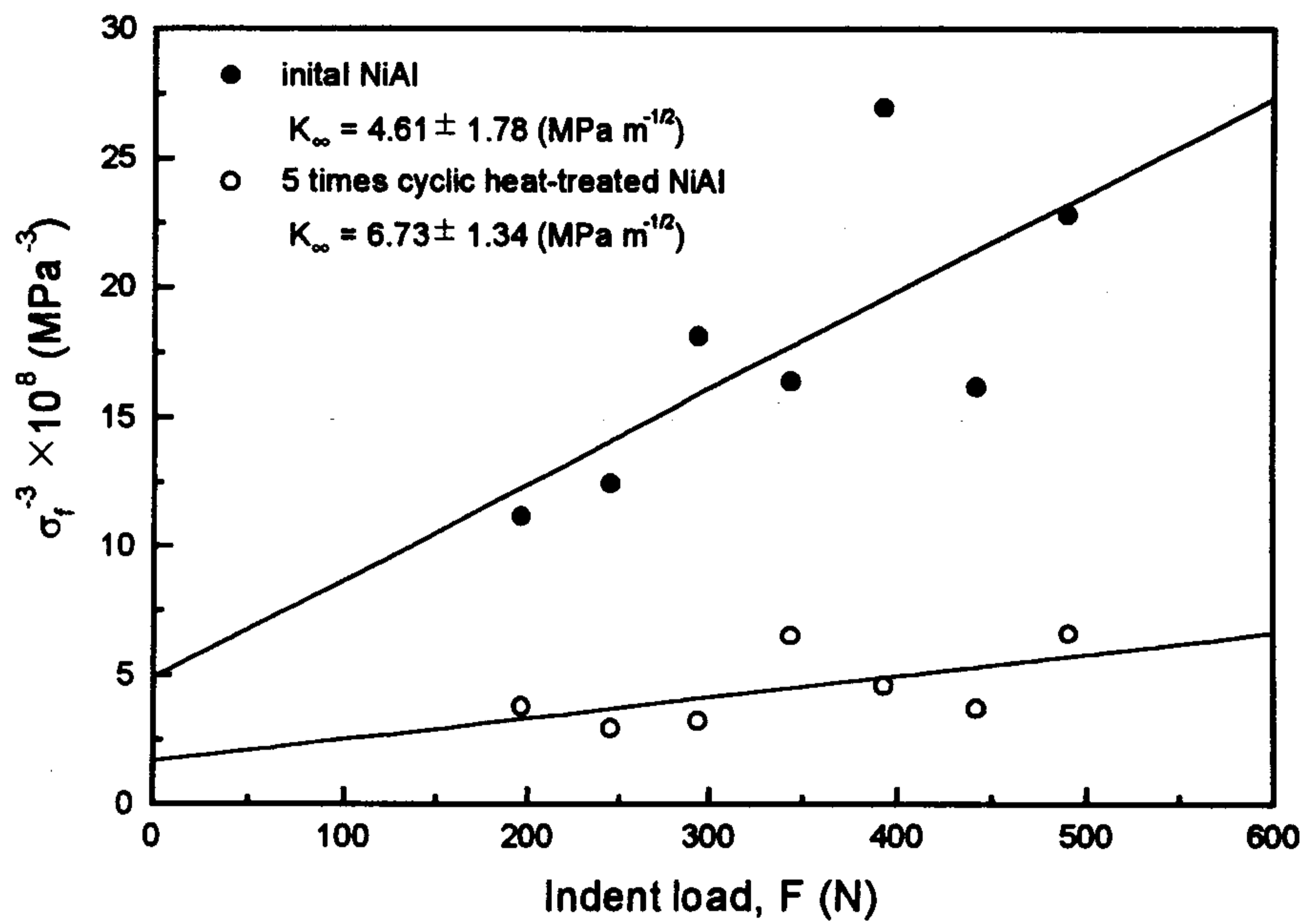


Fig. 10. The data in Fig. 6 plotted in the form σ_f^{-3} vs. F . A slope is proportional to the polycrystalline fracture stress.

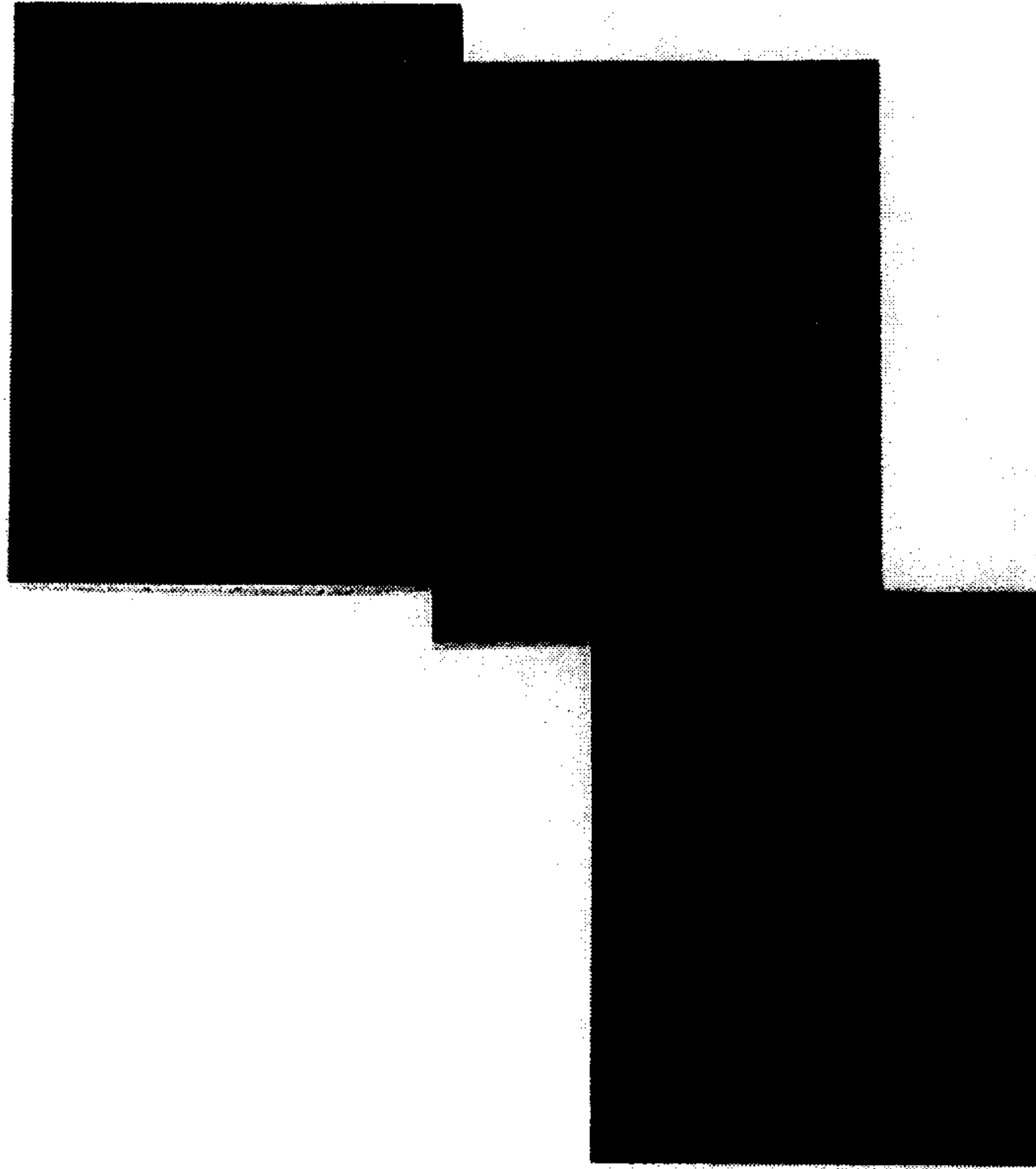
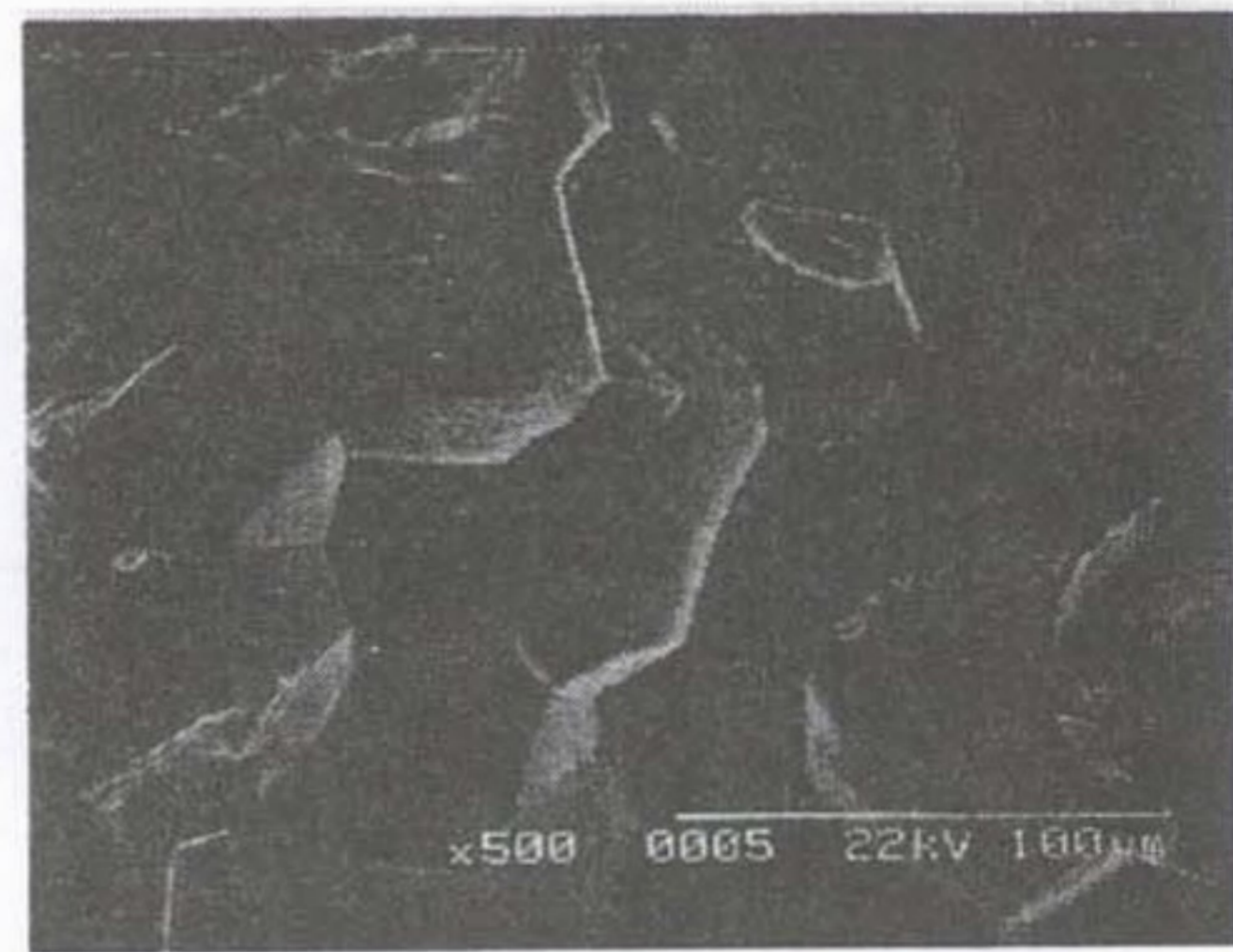
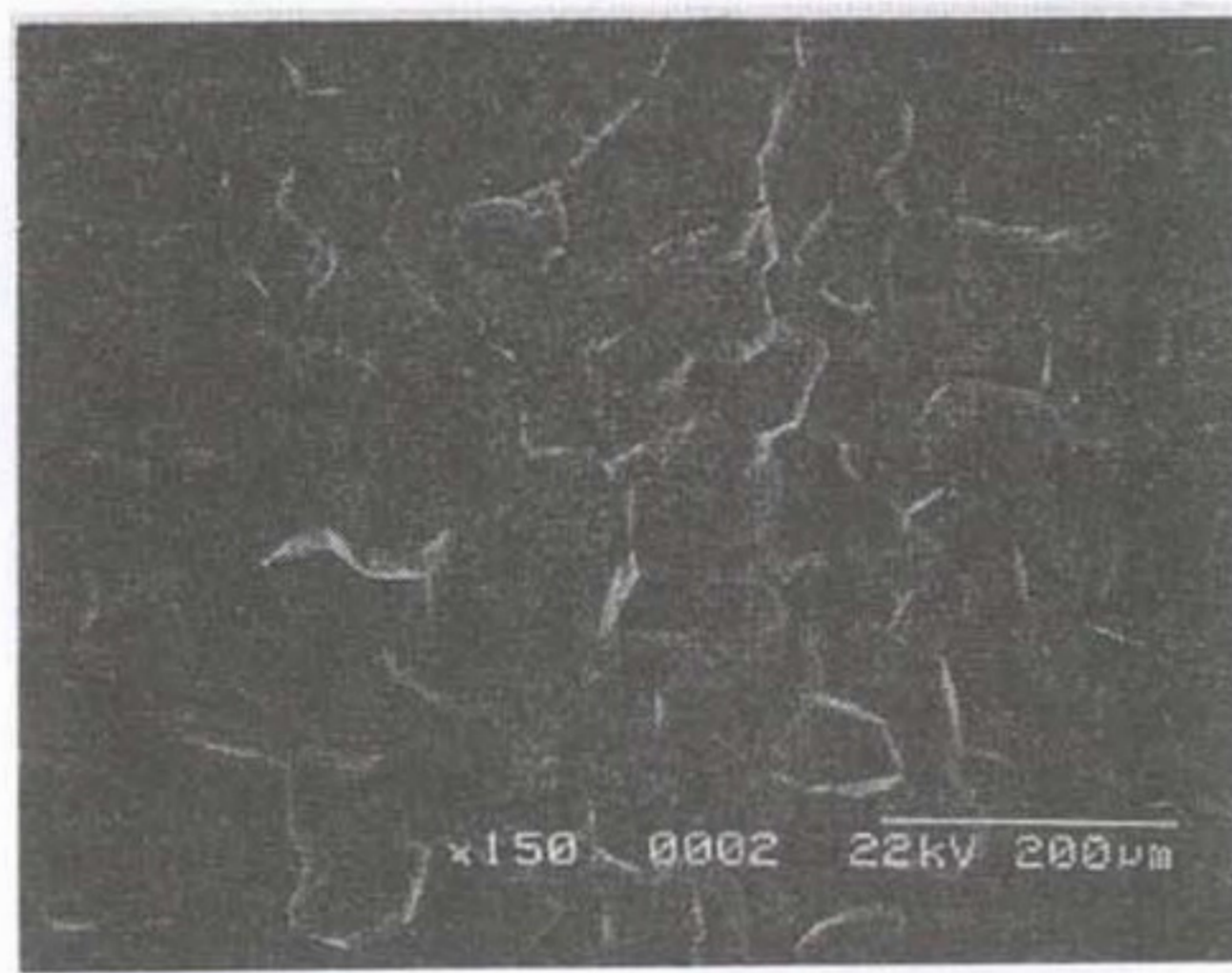
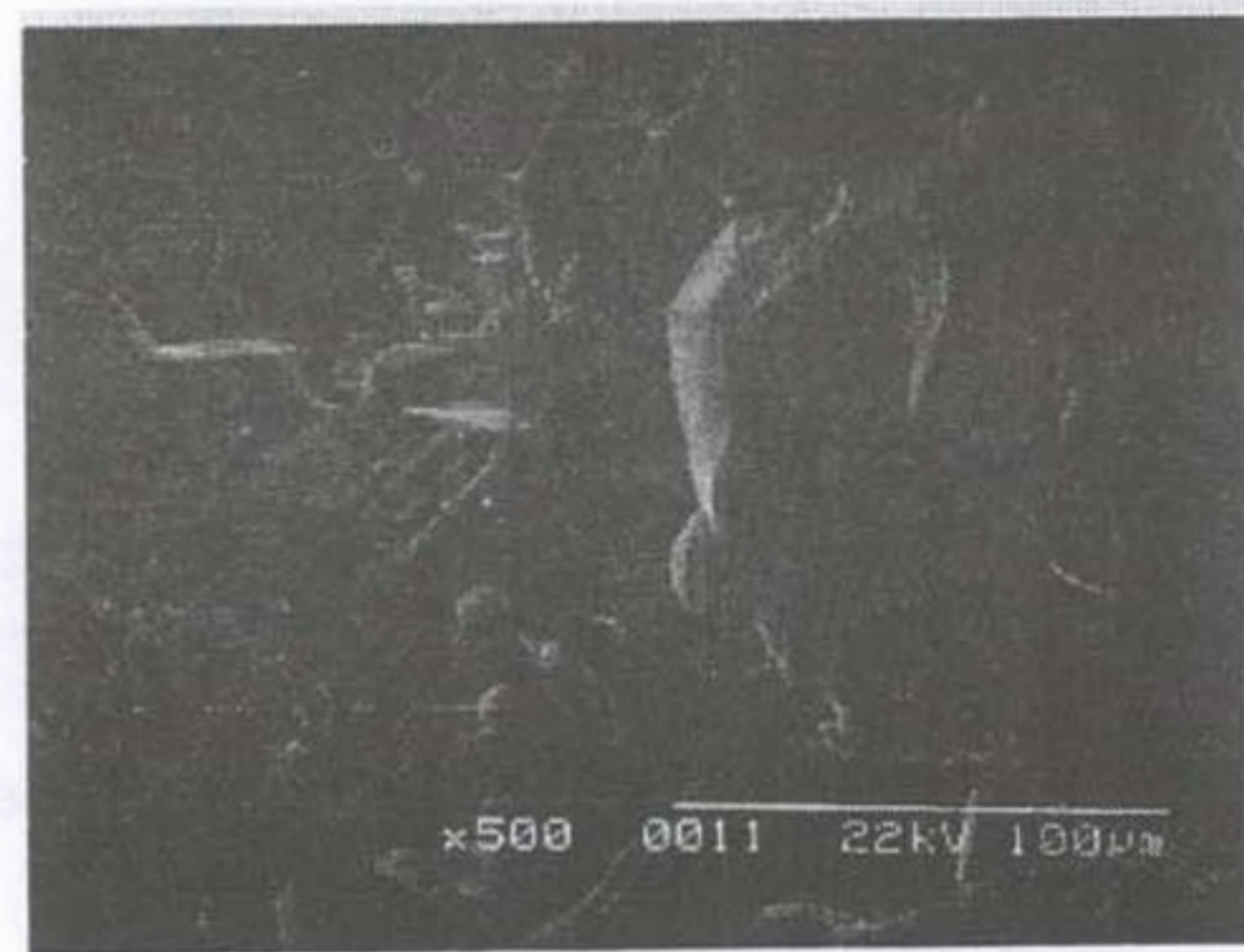
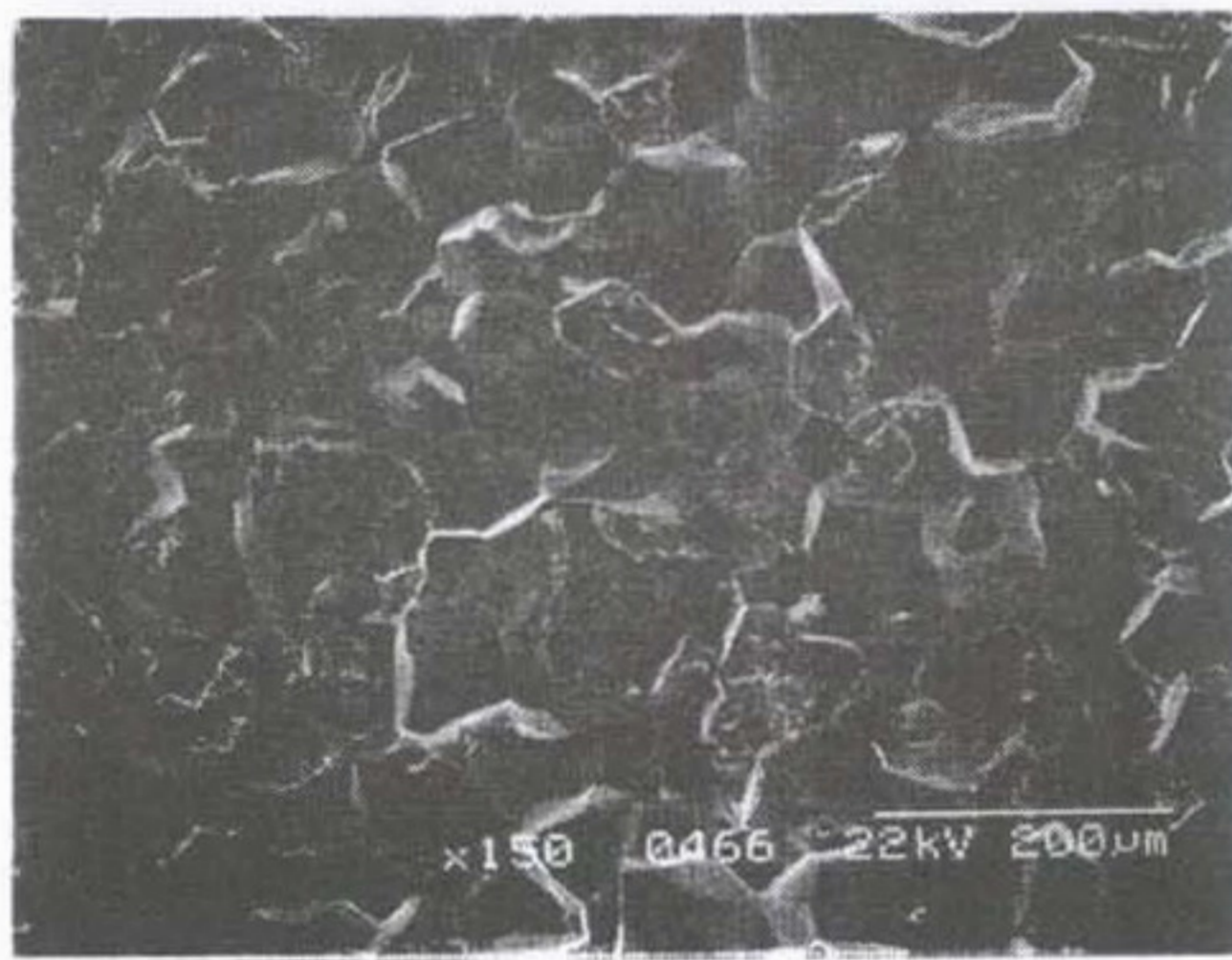


Fig. 11. Typical SEM micrograph of initial polycrystalline specimen indented to load 490.35N



(a)



(b)

Fig. 12. SEM micrograph fracture surfaces for (a) initial and (b) 5 times cyclic heat-treated polycrystalline specimen.

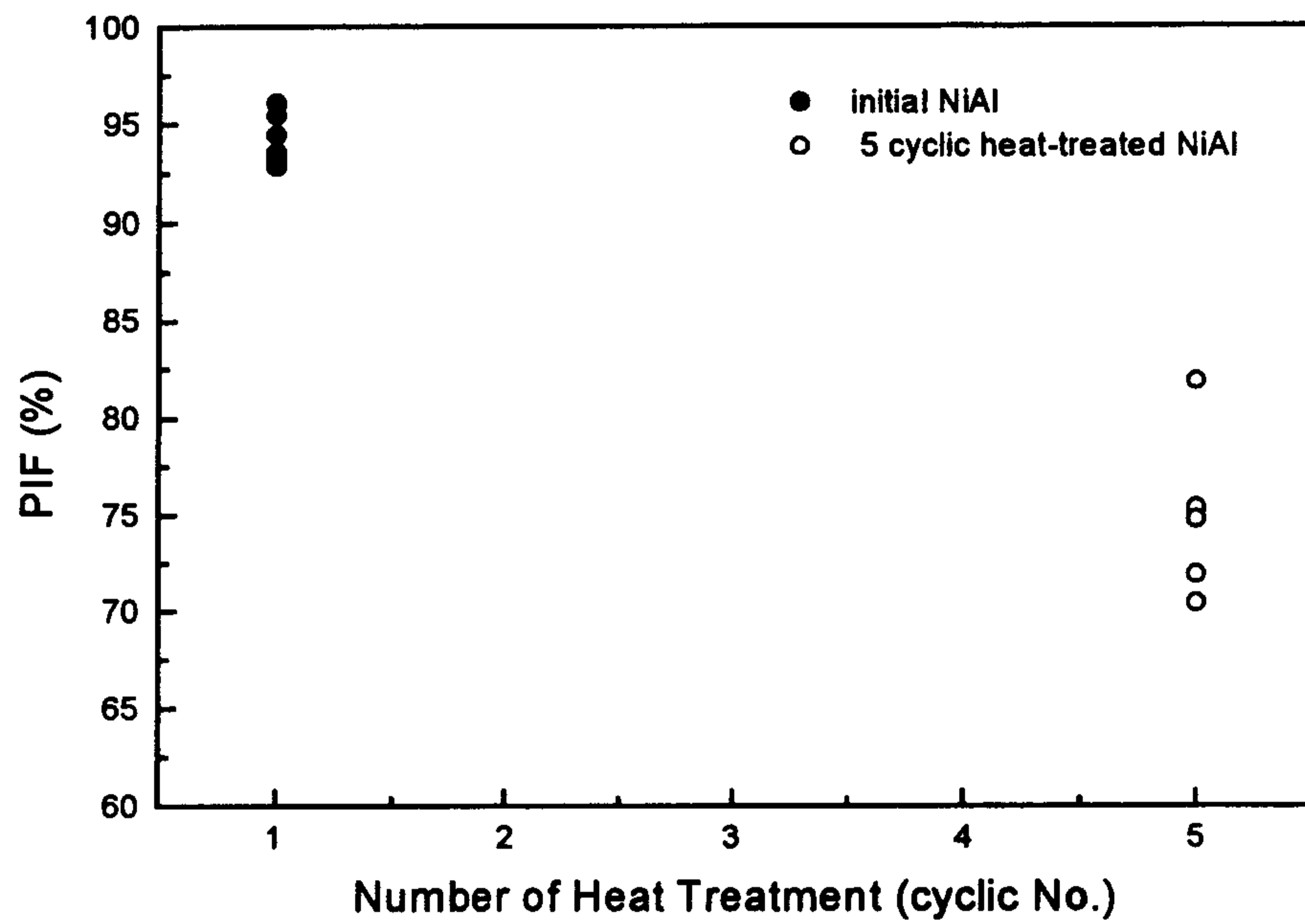


Fig. 13. The portion of intergranular fracture (PIF) for initial specimens and 5 times cyclic heat treated specimens.

제 3 절 결 론

1. 화학양론 조성의 다결정 NiAl의 초기 시편과 반복 열처리한 시편의 파괴 인성은 값은 각각 4.61 ± 1.78 (MPam^{-1/2})와 6.73 ± 1.34 (MPam^{-1/2})으로 측정되어 반복 열처리후에 파괴인성의 향상을 보였다.
2. 반복 열처리후에 파괴인성의 증가는 과잉의 점결함이 감소함으로써 균열 주변의 소성변형의 증가와 결정립 계면의 안정성이 증가되어 입계파괴에 대한 입내파괴의 비가 증가될 수 있는 것으로 사료된다.
3. 파괴시 방출되는 AE 측정을 통해 정확한 파괴응력을 측정할 수 있었으며 연속형 AE가 거의 없는 돌발형 AE가 발생하였고, 파단면의 관찰 결과 돌발형 AE 측정과 일치하는 입계파괴를 나타내었으며, 반복열처리 후에는 입내파괴의 비율이 증가한 것을 관찰할 수 있었다.

여 백

제 4장 연구 개발 목표 및 달성도 및 대외 기여도

본 연구과제에서 목표로 한 최종 연구 목표는, 금속간 화합물의 점결합 특성 측정과 이에 따른 재료 상수의 변화 측정 및 점결합을 조정하는 방법을 연구하고 이를 바탕으로 하여 금속간 화합물에 제3 원소 합금시 합금 성분과 점결합과의 연관성을 규명하고자 하였다. 또 금속간 화합물에서의 미세 석출물의 거동과 점결합과의 연관성을 규명하고 이러한 연관성 규명을 통하여 고온 기계적 성질이 우수하면서도 상온 연신율이 좋은 금속간 화합물 개발에 필요한 기반 기술을 제공하는 것을 연구의 중요한 목적으로 하였다.

이러한 최종 연구 목표를 달성하기 위하여 2차년도 연구 개발 목표로 1차년도에서 수행한 NiAl구조와 점결합 농도, 규칙도와의 상관 관계를 파악한 시료를 이용하여 파괴 특성을 소형 시편을 이용하여 측정하고 파면 양상을 정량화 시킴으로써 밀도 변화 격자 크기의 변화로부터 알아낸 점결합의 농도 변화에 따른 기계적 물성치와의 관계를 규명하고자 하였다. 이를 위한 연구 내용으로 Indentation에 의한 초기 균열 형성과 Indent Load에 따른 균열 길이와의 관계를 통하여 파괴 인성 평가를 위한 초기 균열 길이의 조절 방법을 제시하였다. 초기 균열 길이를 갖는 시편을 이용하여 Ring-on-ring Test를 이용하여 파괴 인성을 측정하였고 기대한 바와 같이 점결합의 농도 조절로 파괴 인성치의 향상과 파괴 기구가 입계 파괴에서 입내 파괴로 천이됨을 알 수 있어 NiAl의 상온 파괴 특성 향상에 대한 가능성과 파괴인성 측정을 용이하게 할 수 있는 방법을 제시하였다. 따라서 1차년도 연구에서 경도 시험을 통하여 기계적 특성 향상의 가능성만을 보여준 것을 2차년도에서는 이를 정량적으로 확인을 하였다.

이상의 2차년도 실험 및 연구 목표에 비하여 본 2차년도 연구 결과를 비교하여 보면 당초 최종 목표로 계획하였던 기계적 특성 향상 중에서 가장 기본적인 상온 인성치의 향상에 대한 가능성을 정량화하여 보여줌으로써, 이에 대한 체계적인 이론만을 제시한다면 금속간 화합물의 개발에 대한 당초 계획 목표를 달성하였다고 볼 수 있다.

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

NiAl에 대한 연구 동향 및 기술 정보를 미국 Florida 주에 있는 University of Florida 와의 연구 협조관계를 구축하여 향후 국제 연구 협력의 기반을 마련하고자 한다. 또 2차년도 연구 결과의 해석에 대하여 ORNL 등과 자료 교환 등을 통하여 체계적인 금속간 화합물의 합금 설계에 대한 방법을 제시하고자 한다.

1차년도와 같이 향후 이러한 연구 개발 결과의 기술적인 측면에서의 활용으로, 금속간 화합물의 규칙도와 점결함의 개념을 활용한 확산 개념 및 석출물 형성 과정과 이에 따른 기계적 강도 변화를 파악할 수 있어 금속간 화합물의 합금 설계를 위한 기본 원리를 파악함으로써 금속간 화합물의 구조용 소재로서의 개발에 기여할 수 있다.

경제 산업적 측면에서 볼 때, 차세대 가스 터빈 및 항공기용 엔진 개발 등 각종 열 동력기의 열효율 향상을 위한 운전 온도 상승과 이로 인한 에너지 효율화 및 국내 중화학 설비 업체의 차세대 설비 산업 진출에 기여할 수 있다. 특히 차세대 설비의 핵심 기술인 신소재 개발에서 우선시 되고 있는 금속간 화합물의 개발에 가장 필수적인 요소 기술인 합금 설계 원리를 파악함으로써 향후 관련 소재 개발에 대하여 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

여 백

제6 장 참고 문헌

- [1] J. H. Westbrook ; Intermetallic Compounds, Ch 10, Krieger pub. co., Inc., Huntington, NewYork, (1967)
- [2] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer ; Intermetallic Compounds, Vol2-Practice, Ch2, John Wiley & Sons Ltd, (1994)
- [3] Y. J. Lim : Ph. D paper, Univ. of Florida, (1997)
- [4] R. L. Fleischer, D. M. Dimiduk and H. A. Lipsitt : Annu. Rev. Mater. Sci., 19, (1989) 31
- [5] K. Aoki and O. Izumi : J. Mater. Sci. 14, (1979) 1800
- [6] R. L. Fleischer : J. Mater. Sci., 22, (1987) 2281
- [7] C. L. Fu, Y. Y. Ye, M. H. Yoo and K. M. Ho : Phys. Rew. B, 48, 9, (1993) 6712
- [8] C. L. Fu : Phys. Rew. B, 52, 5, (1995) 3151
- [9] A. Ball, R. Z. Smallman : Acta Metall., 16, (1968) 233
- [10] R. J. Wasilewski : Trans. of AIME, 236, (1966) 455
- [11] R. Darolia, D. Lahrman and R. Field : Scripta Metall., 26, (1992) 1007
- [12] V. I. Levit, I. A. Bul, J. Hu and M. J. Kaufman : Scripta Metall., 34, (1996) 1925
- [13] G. F. Hancock and B. R. McDonnell : Phys. Rew. A, 4, (1971) 143
- [14] R. Darolia ; J. Metals, 43, (1991) 44-49
- [15] C. T. Liu and J. O. Stiegler : Science, Vol. 226 (1984) 636
- [16] A. I. Taub and R. L. Fleischer : Science, 243, Feb., (1989) 616
- [17] Y. Yamguchi, D. A. Kiewit, T. Aoki, and J. O. Brittain : J. of Appled physics, 39, 1, (1968) 231

- [18] A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : *Metall. Trans. A*, 14A, (1983) 1367
- [19] E. M. Schulson and D. R. Baker : *Scrip. Metall.*, 17, (1983) 519
- [20] T. Hirano and T. Mawari : *Acta. Metall. Mater.*, vol 41, 6, (1993) 1783
- [21] W. Wunderlich, T. Kremser and G. Frommeyer : *Acta. Metall. Mater.*, 41, 6, (1993) 1791
- [22] P. R. Strutt, R. S. Polvani and B. H. Kear : *Scripta metall.* 7, (1973) 949
- [23] R.F. Cook, B.R. Lawn, and C.J. Fairbanks : *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, (1985), 604
- [24] H. Li, F.C. Chen and A.J. Ardell : *Metall. Trans. A*, vol.22A (1991), 2061
- [25] J. Zhang and A.J. Ardell : *J. Mater. Res.*, vol.6 (1991) 1950
- [26] D.E. Meyers, F.C. Chen, J. Zhang and A.J. Ardell : *J. Test. Eval.*, 21 (1993) 263
- [27] S.J. Eck and A.J. Ardell : *Metall. Trans. A*, 28A (1997) 991
- [28] P.S. From, R. Pyrz, B. Clausen, E.O. Nielsen : *Materials Science and Engineering A*, 197, (1995) 231
- [29] I. Baker and P. R. Munroe : *J. Metals*, 3, (1988) 28
- [30] M.N. Giovan and G. Sines : *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 9 (1979) 510
- [31] *Non-destructive Testing Handbook*, 2nd ed., vol.5, Acoustic Emission Testing, Eds. R. K. Miller and P. McIntire, American Society for Nondestructive Testing, Columbus, OH, (1981)
- [32] C. R. Heiple and S.H. Carpenter : *J. of Acoust. Emiss.*, 6 (1987) 177

- [33] J. Akbari, Y. Saito, T. Hanaoka and S. Enomoto : JSME A., 37, 4 (1994) 488
- [34] J. Zhang and A.J. Ardell : J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1340
- [35] B.R. Lawn, A.G. Evans and D.B. Marshall : J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980) 574
- [36] D.K. shetty, A.R. Rosenfield and W. Duckworth : J. Am. Ceram. Soc., 68, (1985) C65
- [37] J. P. Neumann, Y. A. Chang, C. M. Lee : Acta Metall. 24, (1976) 593
- [38] Y. A. Chang, Treatise on Materials Science and Technalogy, 4, ed k. herman, Academic Press, N. Y., (1974) 173
- [39] R. D. Noebe, et al. : NASA Tech. Memor., 105598, (1992)

여 백

제 4 장

결정방향에 따른 물성 평가를 통한
최적의 고온 구조용 단결정 제조

Fabrication of Single Crystal for the
Elevated Temperature through
Charaterization of Material Properties
with Orientation

주관 연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구 책임자 : 홍 경 태 (금속 연구부 책임연구원)

연구 원 : 도 정 만 (금속 연구부 선임연구원)

최 근 섭 (연세대 석사과정)

방 호 선 (연세대 석사과정)

여 백

요 약 문

I. 제목

결정 방향에 따른 물성 평가를 통한 최적의 고온 구조용 단결정의 제조

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

고온 설비의 열효율 향상을 향상시키기 위하여 운전 온도 상승이 필연적으로 요구되기 때문에 이들 설비에 사용되는 재료는 우수한 고온 강도, 크리프 및 피로 특성등이 요구된다. 고온 강도가 우수한 소재의 개발 또는 기 개발된 소재의 고온 강도를 향상시키기 위한 핵심 기술은 결정 조직 제어 기술이다. 결정 조직의 제어 기법중 최종적인 기술이 단결정 제조 기술로, 복잡한 형태의 부품을 단결정으로 제조하는 기술은 어느 정도 확립되어 있으며, 그 제조 단가도 점차 낮아져 단결정 구조재가 널리 활용될 날이 멀지 않아, 최근에는 고온 구조용 소재의 합금 설계시부터 소재가 최적의 특성을 나타낼 수 있도록 단결정용 합금을 개발하고 있는 실정이다. 국내의 단결정 제조 기술은 아직까지 미흡하나 이를 개발하기 위해서는, 우선 특정한 결정 방향으로의 단결정 제조 기술과 결정 방향에 따른 기계적, 물리적 특성 분석을 통한 최적 결정 방향의 도출, 그리고 이의 고온 강도 특성 평가를 체계적으로 할 수 있는 원천 기술이 확보되어야만 향후 본격적인 고온 설비용 단결정 제조 기술의 개발이 이루어 질 수 있다.

이러한 필요성에 따라 우선 고온 구조용 소재로 특성이 우수하여 활용 가능성이 있는, 금속과 세라믹의 중간 단계에 있는 금속간 화합물을 대상

으로 연구를 수행하였다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

1차 연도는 NiAl 단결정 합금의 결정 방향에 따른 기계적인 특성과 미세 가공의 결정 이방성에 대한 조사를 하여 금속간 화합물의 특성이 결정 방향에 따라 다른 특성을 평가하는 내용을 주로 하였으며, Bridgeman Method로 단결정을 제조하기 위하여 고순도 다결정 NiAl을 진공 주조에 의해서 제조하였다. 주조 조건에 따른 주조 조직의 변화와 열처리 조건에 따른 결정 크기 및 결정의 방향성을 조사함으로써 단결정 성장에 필요한 기초 조건을 연구하였다. 이러한 열처리 등의 조건에 따라 규칙화 정도가 달라지며 이에 대한 효과를 조사함으로써 향후 결정 방향에 따른 결정 결함 분포 및 규칙화도의 차이를 연구할 수 있는 기초 기술을 확립하였다.

이러한 연구결과로부터 금속간 화합물의 단결정 성장과 결정면에 따른 특성 변화를 파악할 수 있는 기초 기술을 확립함으로써, 향후 금속간 화합물 합금계의 실제 응용을 위한 단결정 제조, 합금 개발 및 상업화를 위한 제조 공정 수립에 기여할 수 있다.

IV 연구 개발의 결과

1차년도에서 연구중 결정 방향성에 대한 평가 및 금속간 화합물의 가장 기본적인 특성인 규칙도 평가를 위하여, 우선 XRD에 의해 규칙도를 측정해 본 결과는 반복열처리를 행한 후에 기본선에 대한 초격자선의 적분강도의 비가 증가한 것으로 미루어 내부의 점결함의 감소와 더불어 규칙화가 증가한 것으로 관찰되었다. TEM 관찰 결과 400°C~1300°C사이에서 수냉한 후

에 어닐링을 하였을 때 공공의 과포화와 표면에너지로 인해 (110)면으로 이루어진 정12면체 모양의 기공이 형성되었고, 이 기공의 형성과정은 가역적이며 공공의 이동은 전위에 의한 pipe diffusion에 의해서라고 사료된다. 열처리에 의한 점결합의 열적 평형 농도의 감소로 인해서 (100)면의 경우 다소 경도값의 증가를 볼 수 있었으며 (100)면과 (110)면에서의 경도값이 이방성을 나타내었는데 이것은 triple defect model에 의해서 설명할 수 있다.

V. 연구 개발 결과의 활용 계획

금속간 화합물인 NiAl 단결정과 다결정을 이용하여 결정 방향에 따른 미세 조직 및 기계적 특성의 차이 등을 조사하였으며, 다결정 주조 방법과 주조 특성을 파악함으로써 향후 단결정의 제조 조건을 확립할 수 있는 기반과 단결정 평가 기반을 정립함으로써 금속간 화합물이 구조용 소재에 대한 응용을 확대시킬 수 있는 기초 기술을 수립한다. 금속간 화합물의 구조용 소재로서 활용될 수 있도록 하여 차세대 고온용 설비(가스터어빈, 제트 엔진등)의 개발에 주도적인 역할을 하고자 한다.

여 백

Summary

I. Title

Fabrication of Single Crystal for the Elevated Temperature through Characterization of Material Properties with Orientation

II. Purpose and Significance of the Study

The materials for high temperature components need the better creep, Low Cycle Fatigue and high temperature strengths, since the operating temperature was increased to improve the thermal efficiency.

The control of the microstructure is the key technology to develop the high temperature strength of the materials. Eventually, the single crystal will be used as the structural materials for high temperature application with the improvement of the techniques to make the single crystal of the complicate shapes. From that point of view, the alloy design for high temperature materials took account of the single crystal concepts. For the single crystal technology in Korea, there must be developed the analysis techniques for the mechanical and physical properties at each crystal directions. After that, the high temperature strength must be measured at each crystal directions. With these data, the best crystal orientation can be suggested to be used as a high temperature materials.

With these basic techniques, the single crystal can be used for the components of aerospace, chemical plants and power plant systems.

As the next materials for high temperature applications, the intermetallic materials with many slip systems, isotropic and simple crystal structure were studied to improve the ductility at room temperature and the creep property at high temperature. The NiAl and TiAl have the potential for high temperature materials because of their's low density, high melting points, good thermal conductivity and simple cubic structure. With the single crystal of these materials, the new materials system can be developed, based on the characterization of the intermetallic compound. That will be the short cut to develop the aerospace industry, power plant industry, car industry etc.

III. Content and Scope of the Study

By using the single crystal NiAl, the mechanical properties and microcavity were analyzed to define the dependence of those properties on the crystal orientations. The poly crystal NiAl ingots were made with Vacuum Induction Melting method. These ingot will be used to make the large single crystal (dia.= 25.4mm, 200 mm in length) with the Bridgeman method. For the basic conditions to grow the single crystal, it was studied the grain growth behavior according to the casting and heat-treatment conditions. The ordering parameter were measured to find the relation between heat-treatment and atomic rearrangement.

With these experimental results, the basic techniques were established to grow the single crystal and to analyze the properties at

the different orientations. These results can be used to develop the manufacturing process of the single crystal for industrial applications.

IV. Results

From the X-ray analysis on the ordering of NiAl, the heat-treatment make the integral intensity of super lattice increase relatively to the reference intensity. This means the increase of the ordering by the point defect annihilation. With TEM analysis, there were found so many micro cavity of dodecaheral shape in the water quenched(from 1300 C) and annealed NiAl. These micro cavity have the (100) plane of NiAl because of the surface energy of the void. The formation of the void seems to be reversible process and the vacancy diffused along the dislocation to form these void.

After heat-treatment, there was the increase of the hardness at the (100) plane because of the decrease of the point defects. The hardness show the anisotropy, especially on (100) plane and (110) plane. The triple defect model explain this result.

V. Suggestion

With the control of the microstructurel, the mechanical properties of Intermetallic Compounds can be enhanced for industrial applications. It will be possible to correlate the kinetics of grain growth, migration

and annihilation of the defects. From that research, the rearrangement of the atoms of NiAl will be modeled, which will be used as the theoretical background for the microstructural control of intermetallic compounds.

Contents

Chapter 1. Introductions	337
Chapter 2. State of the Art	339
Section 1. Scope	339
Section 2. High temperature structural materials	342
Section 3. Intermetallic Compounds	344
Chapter 3. Contents of Research and Results	349
Section 1. Experimental Procedures	349
1. Poly Crystal of Intermetallic Compound	349
2. Ordering Parameter of Intermetallic Compound	349
3. Hardness Measurement	351
4. Microstructural Analysis	351
Section 2. Experimental Results and Discussion	351
1. Ordering Parameter of Intermetallic Compound	351
2. Microstructural Analysis of Single Crystal of Intermetallic Compound	354
3. Microhardness	359
Section 3. Conclusion	364
Chapter 4. Contribution and Achievements	367
Chapter 5. Suggestions for Applications	369
Chapter 6. Reference	371

여 백

목 차

제 1 장 서론	337
제 2 장 국내외 기술 개발 현황	339
제 1 절 개요	339
제 2 절 고온 구조용 재료	342
제 3 절 금속간 화합물	344
제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과	349
제 1 절 실험 방법	349
1. 금속간 화합물의 다결정 구조	349
2. XRD에 의한 규칙화도 측정	349
3. 경도 측정	351
4. 미세조직 검사	351
제 2 절 실험 결과 및 고찰	351
1. 금속간 화합물의 단결정 규칙화도	351
2. 단결정 금속간 화합물의 미세 조직 분석	354
3. 경도 변화	359
제 3 절 결론	364
제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도	367
제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획	369
제 6 장 참고 문헌	371

여 백

제 1 장 서 론

고온 설비의 열효율 향상을 향상시키기 위하여 운전 온도 상승이 필연적으로 요구되기 때문에 이들 설비에 사용되는 우수한 고온 강도, 크리프 및 피로 특성등이 요구된다. 고온 강도가 우수한 소재의 개발 또는 기 개발된 소재의 고온 강도를 향상시키기 위한 핵심 기술은 결정 조직 제어 기술이다. 결정 조직의 제어 기법중 최종적인 기술이 단결정 제조 기술로, 복잡한 형태의 부품을 단결정으로 제조하는 기술은 어느 정도 확립되어 있으며, 그 제조 단가도 점차 낮아져 단결정 구조재가 널리 활용될 날이 멀지 않아, 최근에는 고온 구조용 소재의 합금 설계시부터 소재가 최적의 특성을 나타낼 수 있도록 단결정용 합금을 개발하고 있는 실정이다. 국내의 단결정 제조 기술은 아직까지 미흡하나 이를 개발하기 위해서는, 우선 특정한 결정 방향으로의 단결정 제조 기술과 결정 방향에 따른 기계적, 물리적 특성 분석을 통한 최적 결정 방향의 도출, 그리고 이의 고온 강도 특성 평가를 체계적으로 할 수 있는 원천 기술이 확보되어야만 향후 본격적인 고온 설비용 단결정 제조 기술의 개발이 이루어 질 수 있다.

이러한 필요성에 따라 우선 고온 구조용 소재로 특성이 우수하여 활용 가능성이 있는, 금속과 세라믹의 중간 단계에 있는 금속간 화합물을 대상으로 연구를 수행하고자 한다.

여 백

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

제 1 절 개요

산업용 터빈 뿐만 아니라 고효율의 군사용과 상업용 항공기의 터빈 엔진의 수요증가는 새로운 재료의 개발을 요구해왔다. 전형적으로 가스 터빈 엔진 재료는 극히 재료가 손상되기 쉬운 환경에 드러나 있다. 가동온도는 1000℃ 이상이고 엔진은 주기적으로 고온과 상온에서 가동되며 연소가스는 매우 부식성이 높다.¹⁻³⁾ 그러므로 터빈 엔진의 고안은 그러한 환경에서 견딜 수 있는 재료의 개발을 요구한다. 항공기 엔진은 1937년 영국의 Frank Whittle와 독일의 Han von Ohain에 의해 개발되었고, 그 당시 엔진은 2차 세계대전 말기에 제트엔진을 장착한 전투기에 사용되었다. 그림 1과 같이 엔진의 기본적인 구성요소는 압축기(compressor), 연소기(combustion chamber), 운전 터빈(driving turbine), 배기구(exhaust duct)로 이루어져 있다.^{2, 3)} 압축기는 주입가스의 압력과 온도를 올리고 연소기로 보내준다. 연소기에서는 공기가 연료와 혼합되어 폭발하고, 가열된 연소가스는 엔진에 직접적으로 팽창하여 터빈을 회전시키게 된다. 터빈은 분당 11,000 회전수까지 고속으로 회전하며 압축기를 가동하기 위한 토오크를 제공한다. 배기 가스는 노즐을 통해서 팽창해 나가 고속의 제트를 형성하여 프로펠러에 추진력을 제공한다. 이상적인 터빈 엔진의 효율은 압축기에서의 압력 대 대기압력의 비에만 의존한다. 터빈 엔진에서 효율을 증가시키는 가장 확실한 방법은 압축기의 압력을 증가시키는 것이다. 그러나 실제 터빈 엔진에서는 증가된 압력은 내부손실과 엔진 무게를 크게 증가시키므로 어떤 한계점하에서 압력은 실제적으로 효율을 감소시킨다. 터빈 효율을 향상시키는

또다른 방법은 연소기에서의 가스의 온도를 증가시키는 것이다. 최고의 효율을 위해서 폭발온도는 연료와 공기의 혼합가스의 완전한 연소를 위해서 가능한 한 높아야만 한다.

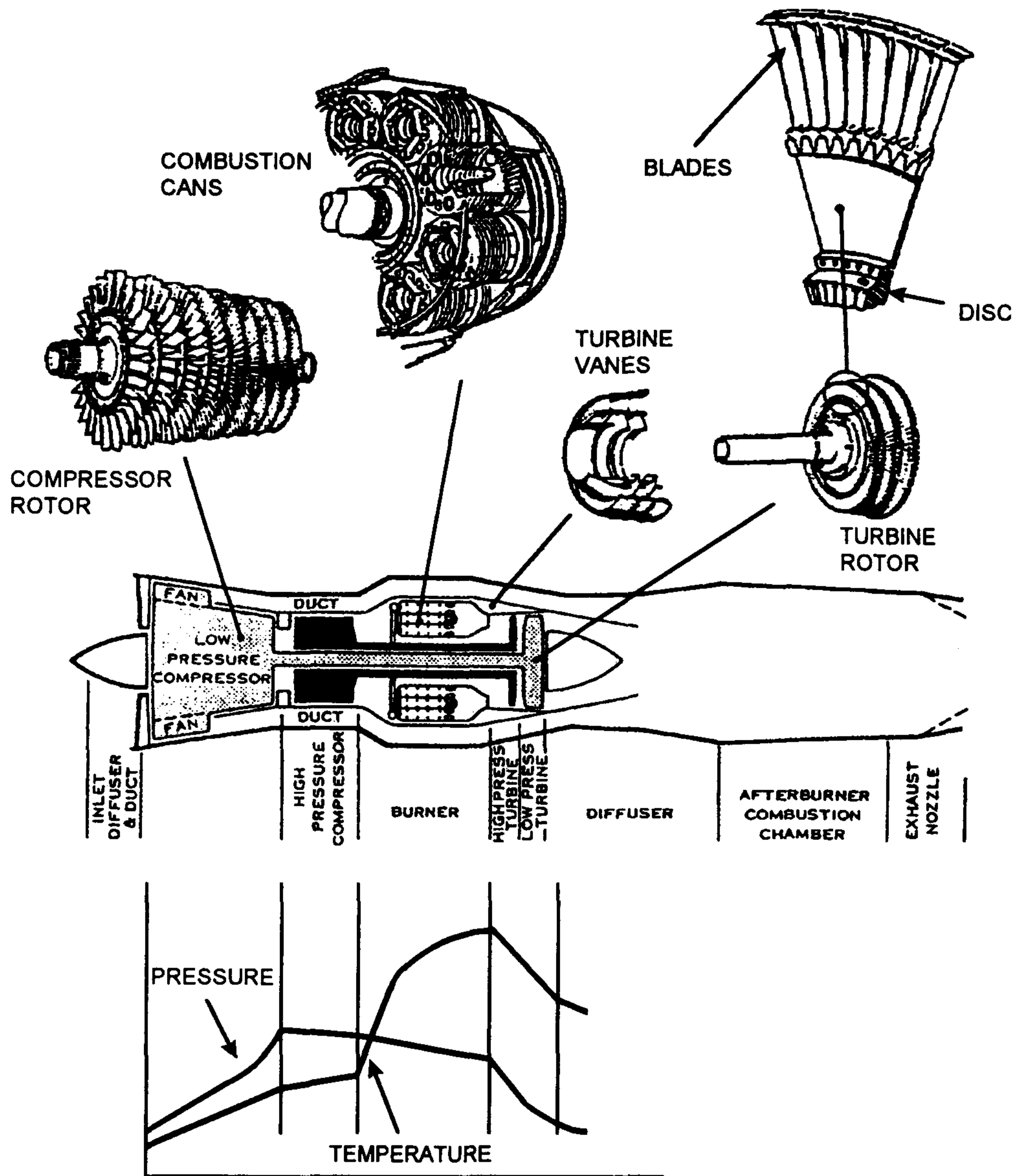


Fig. 1. An air craft turbine engine showing the basic components and hot section with relative temperature and pressure profile.^{1, 3)}

실질적인 사용 가능한 온도는 터빈 엔진 내부의 첫단계 로터 블레이드 (rotor blades)가 연소중에 발생하는 고온에서 견딜 수 있는냐에 달려있다. 즉 터빈 엔진 효율의 사실상의 증가는 보다 높은 고온에서 강도를 유지하는 재료에 달려있다. 터빈 블레이드 주변의 냉각을 고려해보면 갑작스러운 온도의 변화에 재료가 사용 가능해야 한다. 결과적으로, 새로운 고효율의 터빈 엔진의 개발은 강하고 가벼우며 고온과 응력에서 견딜 수 있는 새로운 재료의 개발에 달려있다고 할 수 있다.

제 2 절. 고온 구조용 재료

Ni기지의 초내열합금(Ni-base superalloys)은 1930년대 말에 개발된 이래로 최고의 고온구조용 재료로 사용되어 왔다. Ni_3Al (γ') 석출물은 Ni기지와 정합관계를 이루어 대부분의 초합금에서 주된 강도를 제공한다. 기지와 정합경계와 석출물은 결정내에 전위의 움직임에 연속적이므로 석출물을 통한 전위의 이동은 anti-phase boundary와 초전위(superdislocation)를 야기한다. γ' 상은 고온에서 안정하고 강도는 온도에 따라 증가하는 온도역의 존재를 나타내어 우수한 고온 특성을 유지하도록 하며, 반면에 Ni기지는 충분히 낮은 온도에서 연성을 갖도록 한다. Ni 초합금의 특성은 이와 같은 고온 구조로 인해 과거 50년 동안 고온구조용 소재로 사용되어 왔다. 강도의 향상은 합금화와 방향성응고와 단결정 성장과 같은 공정개선에 의해 행해져 왔다.¹⁻²⁾ 현재 Ni 초합금은 아주 정교하며 많은 합금 첨가원소를 포함하고 있고 최고의 고온강도와 환경저항성을 갖도록 특별한 열처리를 행하고 있다. 이것은 가동가능 온도를 합금의 incipient melting point까지 접근시키며 한계에 다다르고 있어서 차세대 엔진 고안은 초합금이상의 고온에서 우수한 특성을 갖는 재료의 개발을 요구한다. 그중 refractory metal, 세

라믹, oxide dispersion strengthened (ODS) 합금과 금속간 화합물이 연구의 대상이 되고 있다.²⁾ refractory metal(Mo, W, Nb 등)은 고융점과 고온에서 우수한 강도 때문에 터빈 엔진 재료의 대체재료로 먼저 연구되었으나, 산화 저항성이 약한 커다란 단점을 갖고 있다.⁴⁾ 이를 극복하기 위해서 합금원소를 첨가하거나 보호막 코팅을 행하고 있으나 아직 미비한 상태이다. 초합금에 기계적 합금화법(mechanical alloying techniques)의 응용은 산화물을 분산강화시킨 초합금을 개발하려는 시도가 있었다. 미세한 산화물들이 기지내에 분포함으로써 전위의 움직임에 방해장벽으로 작용하여 고온에서도 안정하여 고온 특성이 향상되었으나, 저온과 중간온도에서 취성을 나타내었다.⁵⁾ 공유결합을 하는 세라믹 재료는 낮은 밀도와 우수한 산화 저항성 및 우수한 열적 저항성을 갖고 있어서 고온 재료로서 많은 유용한 특성을 제공한다. 하지만 세라믹은 고온에서 큰 압축강도를 유지할지라도 인장강도에는 지극히 약하며 인성이 부족한 단점을 지니고 있다.⁶⁾ 많은 해 동안 강도에 미치는 장범위 규칙의 효과적인 영향은 터빈 엔진에서 금속간 화합물의 가능한 응용에서 흥미를 유발하여 왔다. 금속간 화합물에서 알루미늄이드는 알루미늄 보호막으로 인해 높은 산화 저항성의 추가적인 이점을 갖고 있다. 알루미늄이드에 관한 많은 연구는 온도가 증가함에 따라 강도가 증가하는 특성을 나타내는 Ni₃Al에 대한 연구이래로 행해져 왔다. 또한 TiAl, Ti₃Al, FeAl, CoAl, NiAl과 같은 다른 알루미늄이드에도 많은 연구가 진행중이다.(Table. 1) Ti 알루미늄이드는 중간온도에서 가장 폭넓은 응용을 보이고 있으며 NiAl은 고유의 단점을 개선하기 위한 상당한 연구가 행해지고 있다.⁷⁻¹²⁾

Table. 1. Important intermetallic systems.¹³⁾

	Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₃	Ni ₃ Al	NiAl	CoAl	FeAl	Fe ₃ Al	Nb ₃ Al	MoSi ₂	ReW	Ti alloy	Ni -base super alloy
결정구조	D0 ₁₉	L1 ₀	D0 ₂₂	L1 ₂	B2	B2	B2	D0 ₃	A15	C11 _b	D8 _b	A2/A3	Al
밀도 (g/cm ³)	4.2	3.8	3.3	7.5	5.85	6.1	5.6	6.7	7.3	6.0	20.0	4.5	8.3
용점(°C)	1600	1460	1340	1390	1640	1648	1330	1540	1960	2020	3000	(1600)	(1500)

제 3 절. 금속간 화합물

금속간 화합물이란 원자 결합 방식이나 물리적 성질이 금속과 세라믹의 중간에 해당하는 재료로 결합력이 금속 결합과 공유 결합 및 이온 결합의 경계에 속하며, 2종류 이상의 금속원소가 어떤 정수비의 조성을 가지고 이중 금속간의 결합력이 동종 원소간의 결합력보다 크기 때문에 규칙적으로 배열되어 장범위 규칙도를 이루며, 이들의 구조는 구성금속원소와는 다른 결정구조를 가지고 있는 화합물을 말한다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 이렇게 원자간의 결합 특성이 금속과는 다르기 때문에 열역학적 특성과 기계적인 특성이 금속과는 다르게 나타난다. 금속간 화합물에서 나타나는 원자의 이동이 원자배열의 규칙성을 흐트러트리는 것은 어려우며 따라서 일반적으로 확산의 활성화 에너지가 크며, 원자의 이동은 느리다고 알려져 있다.¹⁹⁻²⁴⁾

금속간 화합물의 특성을 각 분야별로 분류해 보면 다음과 같다.

- ① 기계적 특성 : 원자간 결합이 강하고 결정구조가 복잡한 특성으로 인해 강도가 우수하며, 항복응력의 역온도의존성을 보이는 경우가 있으나, 상온 취성과 소성 변형이 어렵다는 단점이 있다. 제조방법으로는 정밀주조, 분말

성형, 고상화산, 일방향응고 등의 다양한 방법이 있다.

② 내산화성 및 내식성 : 고온에서의 심한 산화성 분위기나 부식성 분위기에 견디는 재료가 요구되는데, Cr, Al, Si, Ti등이 포함된 금속간 화합물이 유망하며, NiAl이 내산화성이 우수한 재료로 제시되고 있다.

③ 전기적 특성 : Nb₃Sn과 같은 초전도 특성과 II_b족, III_b족, VI_b족과 V_b족, IV_b족과 VI_b족, V_b족과 VI_b족 화합물의 경우와 같은 반도체특성이 있다.

④ 자기적 특성 : 연자성 특성을 보이는 NiMn, Fe₃(AlSi)와 경자성 특성을 보이는 MnAl, PtCo, PtFe, SmCo₅ 등이 있는데, Fe₃(AlSi) 합금의 경우 최대 투자율을 나타내는 조성에서 소성변형능에 문제가 있어 제2의 피크조성에 Ni, Nb, P 등을 첨가하여 소성변형능을 개선하고 있다.

⑤ 기타기능 : 형상기억합금, 수소저장용 재료, 치과용 재료, 고휘도 전자선 원재료 등이 있다.

특히, 금속간 화합물이 고온 구조용 재료로서 좋은 특성으로는 우선 근본적으로 강도가 크며, 이들이 Al, Ti, Si의 결합체(aluminides, titanides, silicides)에서 생성되어 낮은 밀도를 갖고 우수한 비특성(E/ρ , σ/ρ)을 보인다. 또한 이들은 탄성계수가 크고, 이 값이 온도증가에 따라 감소하는 양이 불규칙합금보다 작고, Al함량이 높은 경우 고온에서 좋은 내산화성을 보이며, 규칙구조로 인해 자기확산계수가 낮는데 이는 크리프 부식의 느린 속도를 가져온다.^{7, 25)}

금속간 화합물의 기계적 특성으로서 높은 강도와 취성을 들 수 있다. 금속간 화합물은 합금 구성 금속과는 다른 결정 구조를 지니고 있는데, 특이한 원자 결합형태와 복잡한 결정구조로 인해 고강도를 나타낸다. 즉 복잡한 결정구조는 큰 단위셀과 낮은 대칭요소, 큰 버거스 벡터를 가지며, 이로 인해 큰 파일스 용력을 갖고, 따라서 작용 가능한 슬립계의 수가 저

하되어 변형하기가 힘들게 된다. 또한 역위상경계와 같은 결함으로 분리된 초전위에 의해 변형되는 경우도 많으며, 적층 결함에너지의 이방성으로 인해 복잡한 교차슬립양상을 보이고, 이로 인해 가동전위가 고착되는 현상이 나타나기도 한다. 또한 항복용력의 역온도의존성($d\sigma/dT > 0$)이 여러 금속간 화합물에서 나타나는데 이는 교차슬립, 열적활성화작용, 부분전위로의 분해 등이 상호작용을 나타낸 것으로서, 적층결함이나 역위상경계의 이방성은 전위의 다른 면으로의 분리나 슬립면 선택에 영향을 끼치며, 교차슬립은 다른 면으로 나선전위가 재배치되는 과정으로써 강화 또는 약화기구가 된다.^{7, 26-27)}

금속간 화합물의 단점인 낮은 연성은 슬립계수의 부족(낮은 대칭 결정 구조로 인해 5개의 독립슬립계 부족), 결정립경계에 해로운 불순물의 심한 편석, 제한된 교차슬립, 큰 슬립벡터, 높은 파이얼스 용력, 쌍정형성의 어려움, 결정립계의 근본적인 약함, 전위의 불순물고착 등에 의한 요인들로 인한 것이며, 소성변형의 어려움으로 인해 결정립내 벽개파괴와 결정립계파괴를 나타내는데. 결정립계 위상에 관여하는 인자들로는 슬립계 수의 제한, 결정립계에 해로운 불순물의 석출, 원자배열의 교란에 따른 결정립계에서 결합의 결함 등을 들 수 있다.^{7,28)}

고온구조용 금속간 화합물 선택시 유의 할 점은 높은 용융온도, 작은 비중, 큰 탄성계수 등이며, 화학양론조성의 단상 조성범위가 넓어야 하며, 높은 대칭구조를 가져서 많은 슬립계가 존재할 수 있어 취성보다는 소성거동의 가능성이 커야하며, 단위격자의 크기 즉 최소 격자전이 벡터를 가져야 한다.¹⁶⁾ 또한 단위격자의 기하학적 복잡성에서 적층결함과 위상경계가 부분전위로의 분해가 일어나기에 충분히 낮은 에너지를 갖느냐에 영향을 끼치며 이는 전위이동에서 슬립의 평면성, 이방성을 증진시킨다. 슬립계의 수는 다결정의 결정립 소성변형의 용이성 정도에 영향을 끼치는데, 슬립계

가 적으면 낮은 변형에서 균열이 형성되어 취성이 증가한다. 첨가원소면에서는 용해한도를 초과한 첨가원소는 다른 결정구조의 새로운 상을 생성하는데 결정의 새로운 형태가 원래 구조보다 더 많은 독립슬립계와 더 높은 전위이동도를 갖는다면 연성은 향상된다. 이밖에 외부환경에 대한 저항성, 침입형 불순물 원소의 영향, 탄성이방성 등에 대한 고려가 있어야 한다.²⁾

15,16,29)

여 백

제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 실험 방법

1. 금속간 화합물의 단결정 주조

단결정 NiAl 금속간 화합물을 만들기 위하여 우선 단결정 NiAl 금속간 화합물을 주조하여야 한다. 주조시에 불순물 혼입을 방지하기 위하여 진공 용해를 하여야 하며 도가니도 고순도 도가니를 사용하여야 한다. Mold는 고순도 구리를 이용하여 제작하였고(그림2) 주입 온도와 Mold온도에 따라 주조 조직이 현저하게 달라지므로 적정 주조 조건을 선정하였다. 특히 주입 온도에 의한 영향과 Mold에서의 불순물 혼입의 영향이 크고, Mold설계시 적정 열용량을 갖도록 하여 Mold의 온도가 주입도중 과열되지 않도록 하였다.

Ingots의 직경은 1 inch가 되도록 하여 다음 단계의 단결정 성장에 적절한 형태가 되도록 설계하였다. 주조후의 표면 부위 및 중심 부위의 조직 사진은 그림3과 같다.

2. XRD에 의한 규칙화도 측정

vacancy 양의 감소에 따른 밀도 변화와 함께 XRD에 의해서 격자 상수와 규칙도를 측정해 보았다. 먼저 얇게 자른 NiAl 단결정에 고순도의 Si를 X-ray 분석에 영향을 끼치지 않을 것으로 기대되는 high vacuum grease에 혼합하여 얇게 발라 주었고 가속전압은 40 kV, 튜브전류는 25 mA하에서 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$)로 측정하였으며 step으로 counting하였다. 이 Si은 내부보정을 위한 것으로 정확한 각도를 보정하기 위한 standard reference material로써 사용하였다. 또한 arc melting에 의해 제



Fig.3 Microstructure of cast NiAl polycrystal

조된 다결정 NiAl시편을 준비하여 분말로 만들어서 Si분말을 적당량 섞어 Ti sponge와 함께 quartz tube에 진공으로 봉하여서 850℃에서 1시간동안 가열하여 노냉하여 잔류응력을 제거하였다. 그 결과 Si과 NiAl의 peak가 함께 나타났고 이것으로부터 각도를 구할 수 있었다. NiAl의 이 각도로부터 외삽법에 의해 격자상수를 측정하였으며, Intensity를 측정하여 이를 비교하여 규칙화도를 측정하였다.

3. 경도 측정

점결합에 의한 기계적 특성을 알아보기 위한 방법으로 (100)면과 (111)면의 시편에 대해 Micro Vickers 경도계에 의해 미세경도를 측정해보았으며 고하중에서 Vickers indentation test 시험을 해보았다. 하중을 증가시키면서 각각 반복 열처리를 하지 않은 시편과 반복 열처리를 행한 시편의 경도를 측정하였고 압흔 자국을 광학현미경, SEM을 이용하여 관찰하였다.

4. 미세 조직 검사

열처리에 따른 미세조직의 변화를 TEM을 이용하여 관찰하였다. TEM 시편은 100 μ 정도로 얇게 연마한 후에 질산과 메탄올을 1:2로 만든 용액을 사용하여 제트 연마하였고³⁰⁻³¹⁾ Philips CM30으로 조직을 관찰하였다.

제 2 절 실험결과 및 고찰

1. 금속간 화합물 단결정의 규칙화도

단결정 NiAl을 이용하여, XRD에 의해 규칙도의 변화를 측정하였다. 적분강도는 다음으로 표현된다.

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \dots\dots\dots(2)$$

여기서 I 는 적분강도(integrated intensity), F 는 구조인자(structure factor), p 는 다중도인자(multiplicity factor), θ 는 Bragg 각, $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$ 는 Lorentz 인자(Lorentz-polarization factor)이고 e^{-2M} 은 온도인자(temperature factor)이다. 여기서 구조인자는 다음과 같다.

$$F = 2(f_{Ni} + f_{Al}) \quad (h+k+l) \text{이 짝수일 때}$$

$$F = S(f_{Ni} - f_{Al}) \quad (h+k+l) \text{이 짝수일 때}$$

Table. 2. The variation of vacancy contents and LRO parameter for initial specimen and 5 times cyclic heat treated specimens.

	Bulk density (ρ_b)		X-ray density (ρ_x)		Vacancy contents (x_v)		LRO parameter
	single crystalline	poly crystalline	single crystalline	poly crystalline	single crystalline	poly crystalline	poly crystalline
Initial specimen	5.8056 g/cm ³	5.8031 g/cm ³	5.8925 g/cm ³	5.8813 g/cm ³	1.50 × 10 ⁻²	1.35 × 10 ⁻²	0.83
	2.9046 Å	2.9051 Å	2.8903 Å	2.8922 Å			
5 times cyclic-heated specimen	5.9136 g/cm ³	5.8764 g/cm ³	5.9133 g/cm ³	5.8856 g/cm ³	1.69 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻³	0.91
	2.8869 Å	2.8911 Å	2.8869 Å	2.8915 Å			

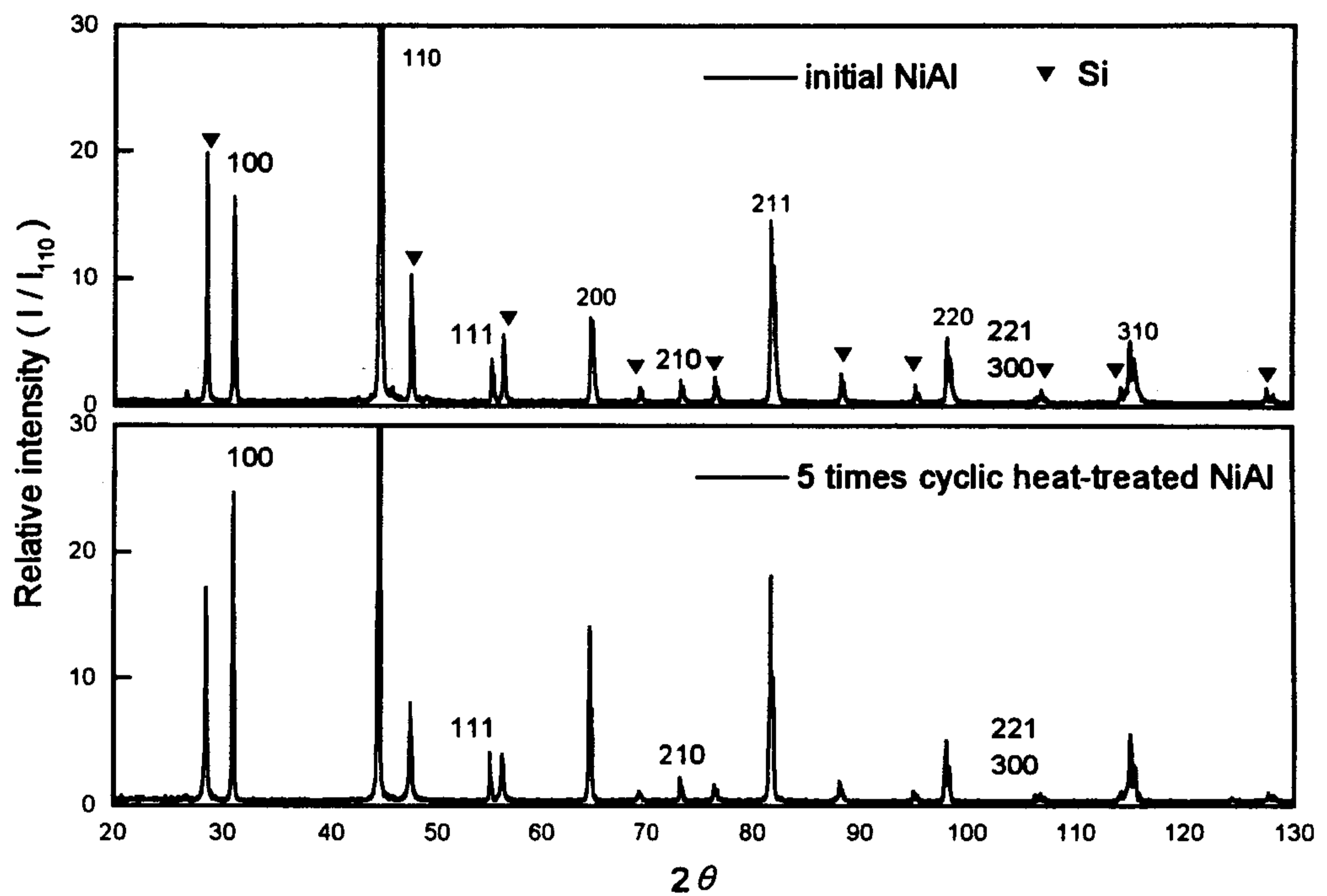


Fig. 4. The variation of the relative intensity for initial specimens and 5 times cyclic heat treated specimens.

여기서 S 는 규칙도를 나타내고, 초격자선(superlattice line)의 강도는 규칙도에 의존하며 기본선(fundamental line)의 강도에 대한 초격자선의 강도의 비로써 규칙정도를 측정할 수 있다. 이 장범위 규칙도는 완전한 규칙도를 갖는 이론적인 적분강도값에 대해 측정한 적분강도 값의 비로써 계산하였다.³²⁾ 즉 $S_0=1$ 인 완전한 규칙도를 갖는 경우의 $\left(\frac{I_S}{I_f}\right)_s$ 를 계산한 후 XRD에 의해 측정한 $\left(\frac{I_S}{I_f}\right)_s$ 에 대한 비로써 장범위 규칙도를 다음과 같이 계산하였다.

$$\frac{S}{S_0} = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_S}{I_f}\right)_s}{\left(\frac{I_S}{I_f}\right)_{s_0}}} \dots\dots\dots(2)$$

용융점까지 규칙도를 유지할 만큼 규칙화경향이 크기 때문에 서로 다른 원자를 최근접원자로 유지하려고 하여 규칙도의 변화는 미비하였으나, 그림 4과같이 초격자선의 적분강도가 증가한 것으로 보아 반복열처리 한 후에 더욱더 격자가 치밀해짐으로 인해서 규칙도가 증가한 것으로 생각된다. 위의 격자상수와 밀도의 변화 및 규칙도의 결과는 Table 2에 나타내었다.

2. 단결정 금속간 화합물의 미세조직 분석

그림 5에서 보듯이 초기 시편의 경우는 많은 전위의 분포가 관찰되었으며 5번 반복 열처리 후에는 전위의 감소와 기공(void)의 형성을 관찰할 수 있었다. 반복되는 열처리 동안 수냉시에는 기공을 관찰할 수 없었고

어닐링시에는 기공을 관찰 할 수 있었는데, 이것은 수냉시에 과포화된 공공의 일부는 anneal-out되고 일부는 공공의 cluster인 기공을 형성했기 때문이다. 즉 NiAl의 공공의 생성에너지는 작고 확산의 활성화에너지는 크기 때문이다. 따라서 이 기공은 가역적인 것을 알 수 있었고 1400℃ 이상에서 어닐링시에 소멸되는 것이 관찰되었다. 기존 논문에서는 400℃~1300℃ 사이에서 기공이 관찰된다고 보고되고 있다.³³⁻³⁵⁾ 이 공공의 이동은 사진에서 보듯이 기공사이에 전위가 연결되어 있는 것으로 보아 전위가 공공의 sink로 작용하며 파이프 확산(pipe diffusion)에 의해서 이동할 것으로 추측되어진다. 또한 기공의 모양을 관찰해 보면, 그림 5와같이 (110)면을 갖는 12면체의 모양을 갖고 있으며 균일한 크기로 고루 분포된 것을 관찰할 수 있었다. 기공의 평형상태에서 모양은 표면방위에 따라 표면에너지의 변화에 크게 의존한다. 열적 평형상태에서 낮은 표면에너지를 갖는 평평한 면은 부드럽게 round된 모서리와 꼭지점에 접해져 있다. 상세한 모양은 표면에너지(surface energy)의 극좌표(polar plot)에 의존한다.(그림6) 기공의 전체 자유에너지(free energy)는 다음과 같다.

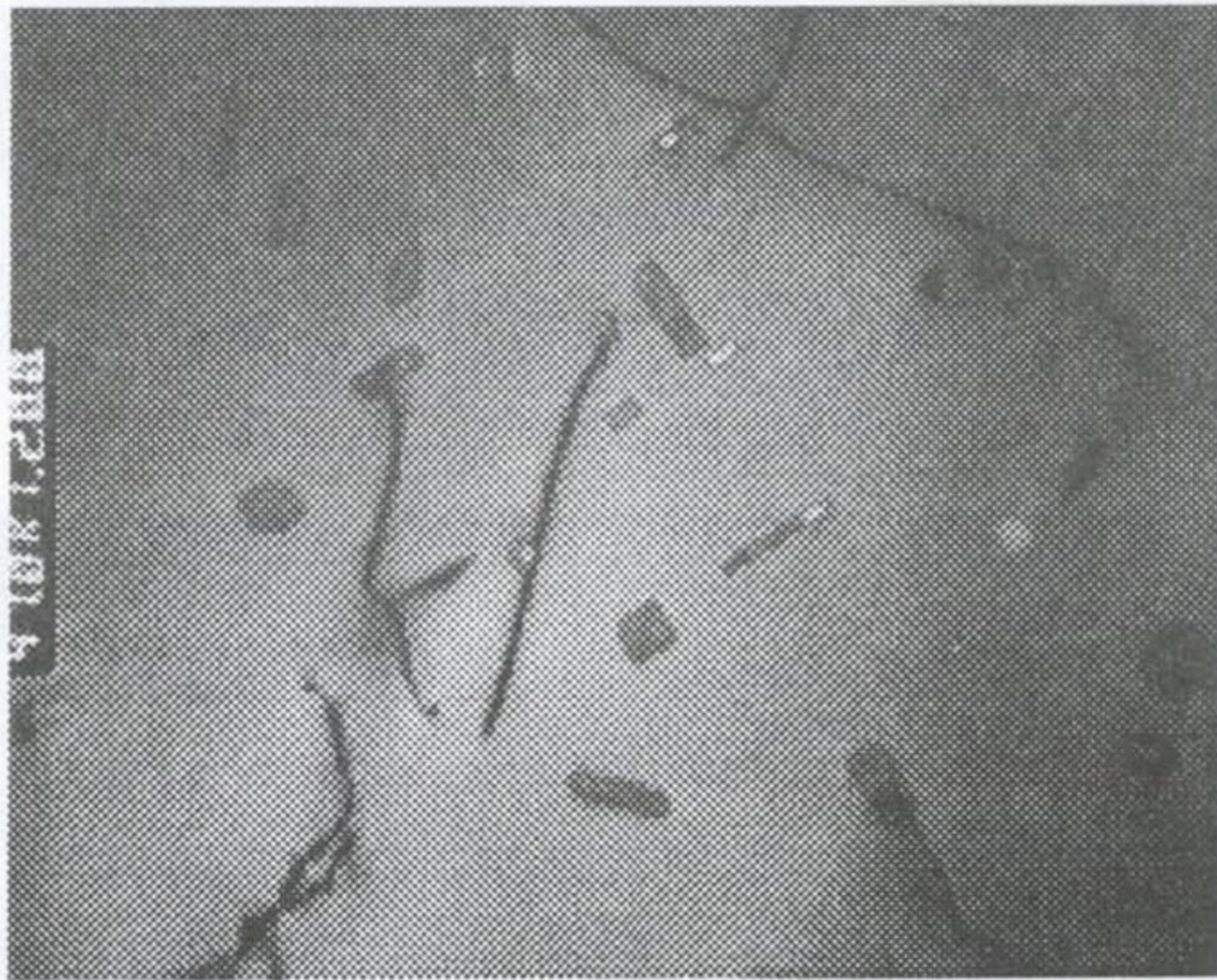
$$E = Q + F + F' + \int \gamma dA = Q + F' + \int \gamma dA \quad \dots\dots\dots(3)$$

여기서 E는 전체 자유에너지(total free energy), Q는 기공주위의 탄성 변형에너지, F는 가스의 자유에너지(기공의 경우, 압력 P=0 임으로 F=0), F' : 무변형 조건하에서 고체의 자유에너지이고 γ 는 표면에너지(surface energy)이다. 탄성변형에너지는 표면에너지 압력에만 의존하기 때문에 F'=상수 일 때, 표면에너지가 최소 일 때 전체 자유에너지가 최소가 된다. 즉 가장 조밀한 면의 경우가 원자사이의 결합을 자르는 수가 가장 적어서 이 면의 표면에너지가 가장 작다. 따라서 FCC의 경우는 (100)면과 (111)면으

로 이루어진 보통 기공이 형성되고 BCC의 경우는 (100)면과 (110)면으로 이루어진 기공이 형성된다. 그런데 NiAl의 경우는 B2 결정구조임으로 이종의 원자끼리는 강한 결합을 하고 동종의 원자끼리는 약한 결합을 하고 있으며, (110)면의 경우 가장 조밀하므로 (110)면을 갖는 기공이 형성되는 것으로 사려된다.

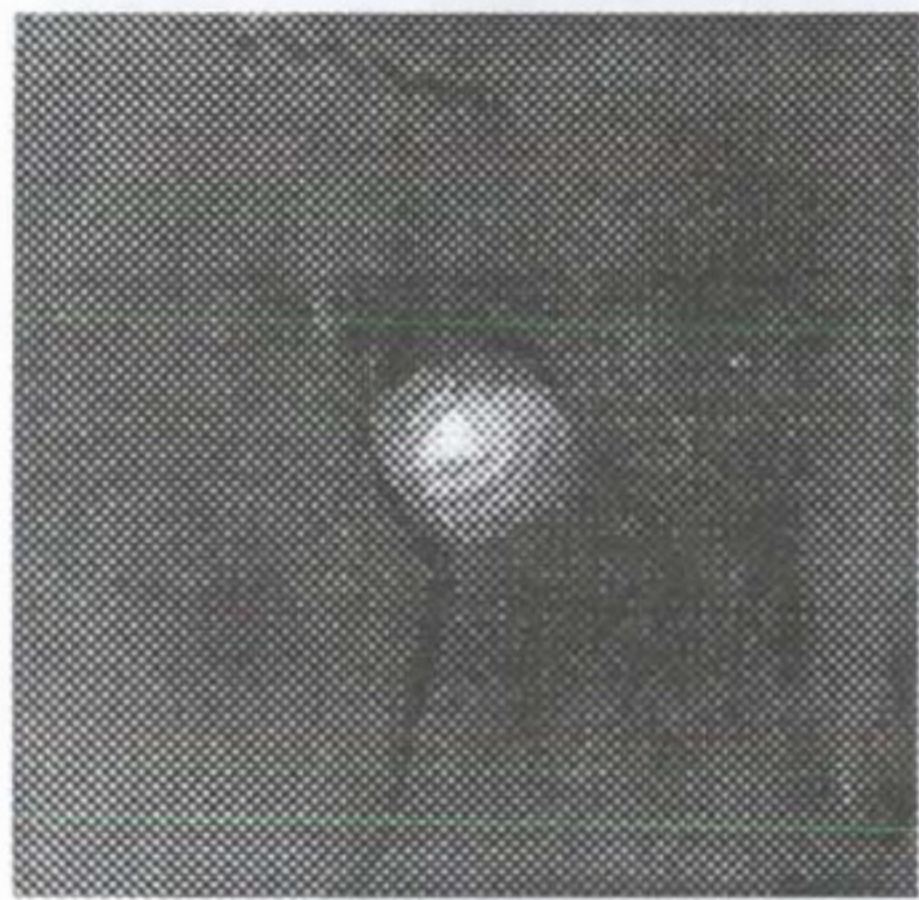
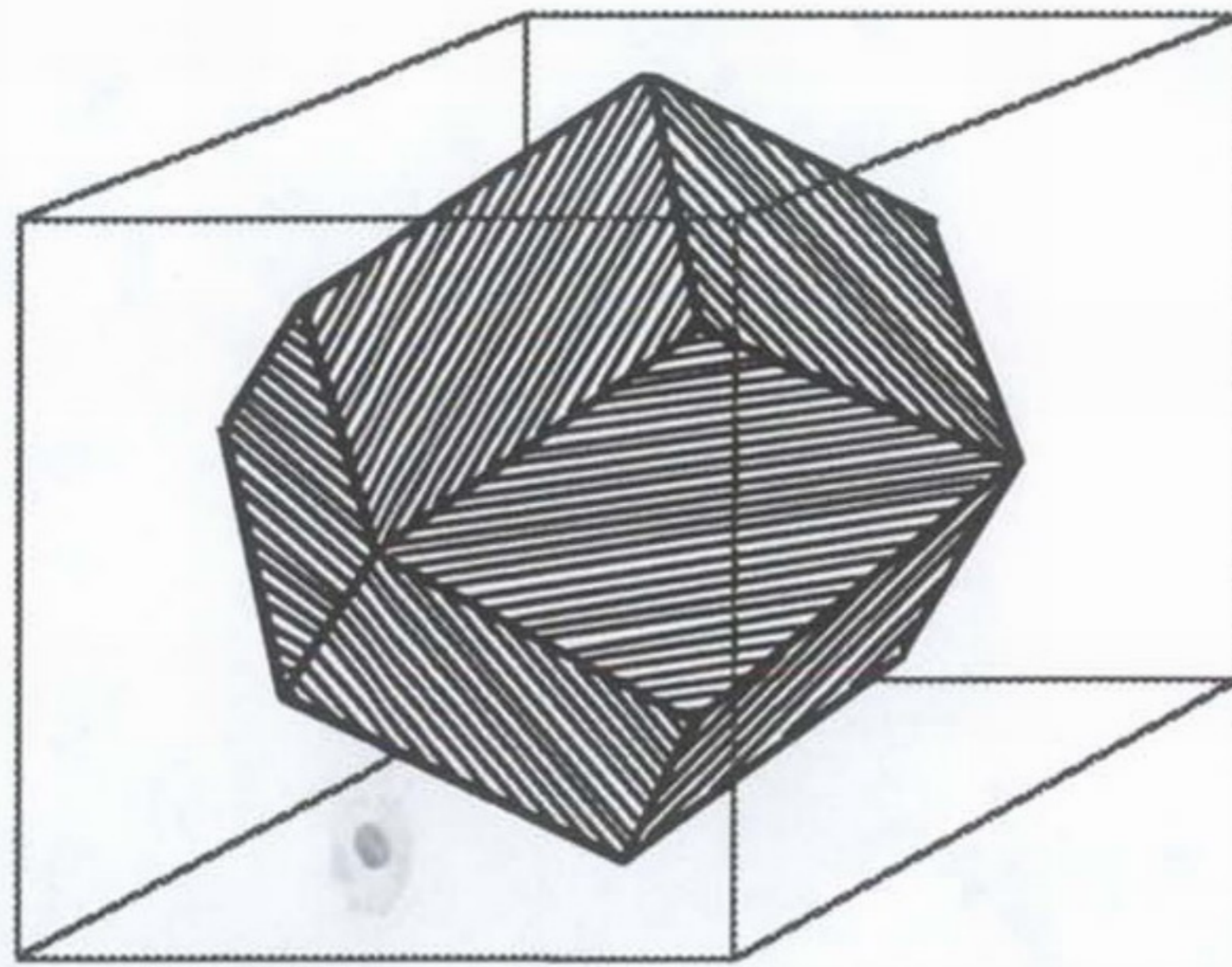


(a)

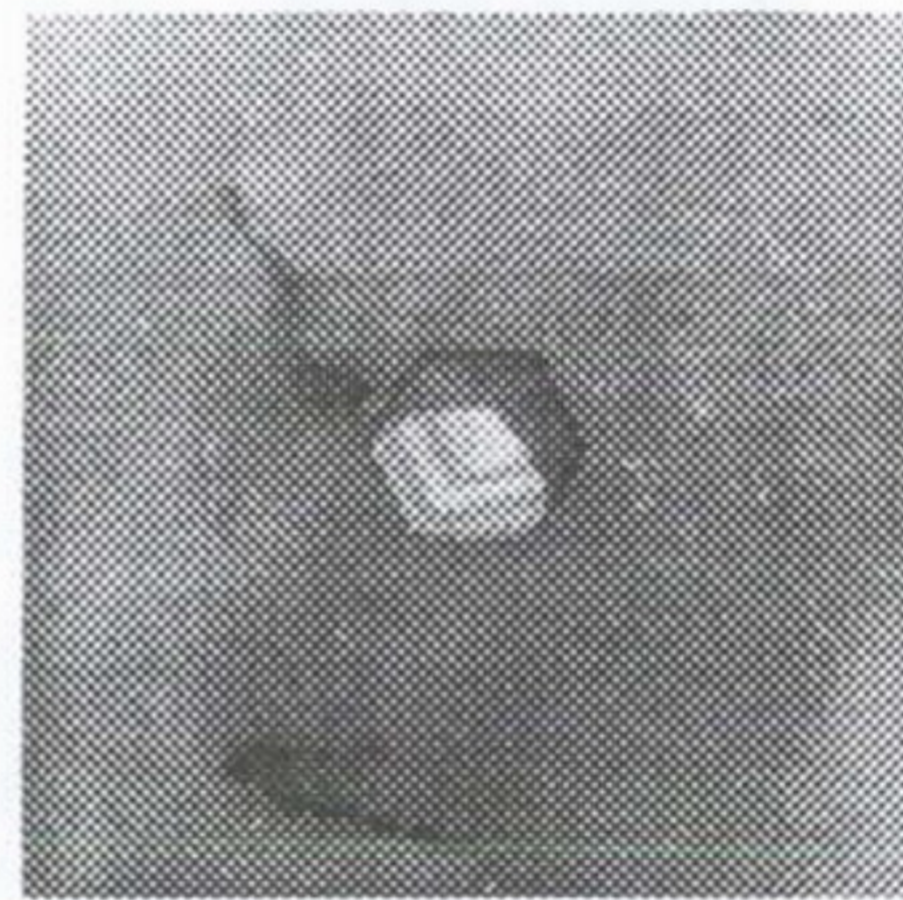
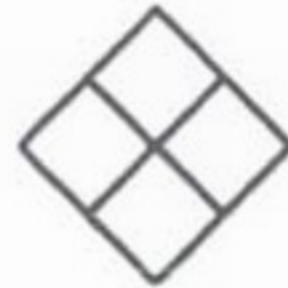


(b)

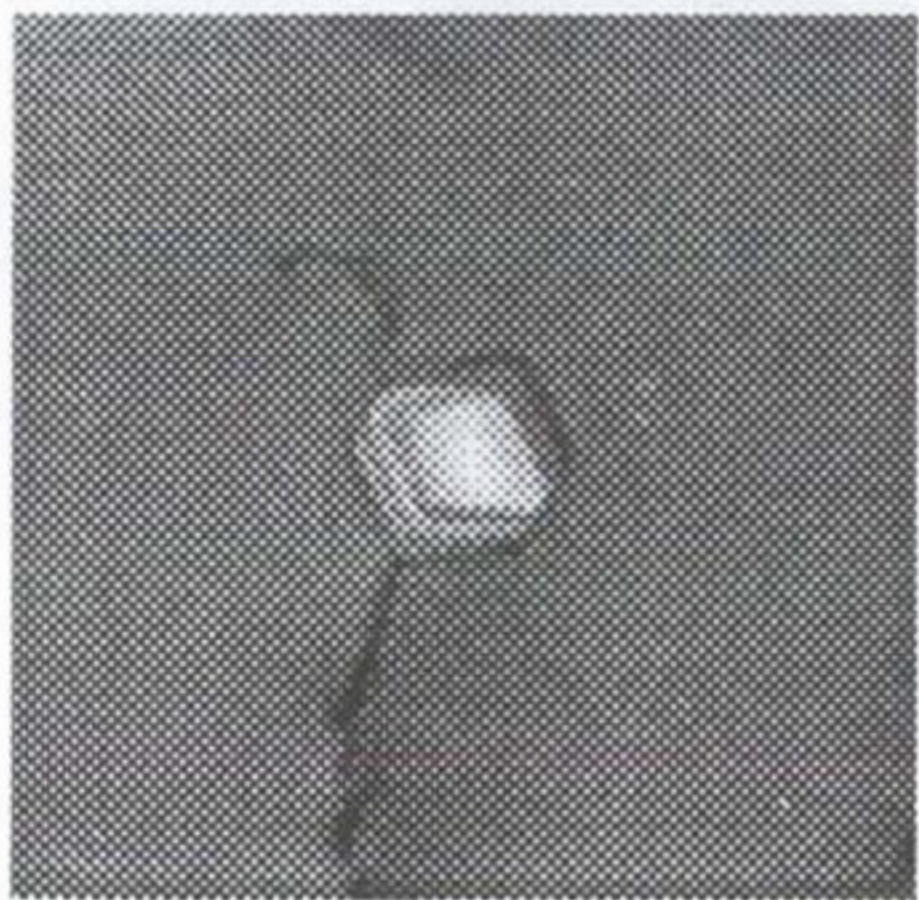
Fig. 5. Transmission electron micrographsshowing (a) initial NiAl and (b) cyclic heat- treated NiAl ($\times 50k$)



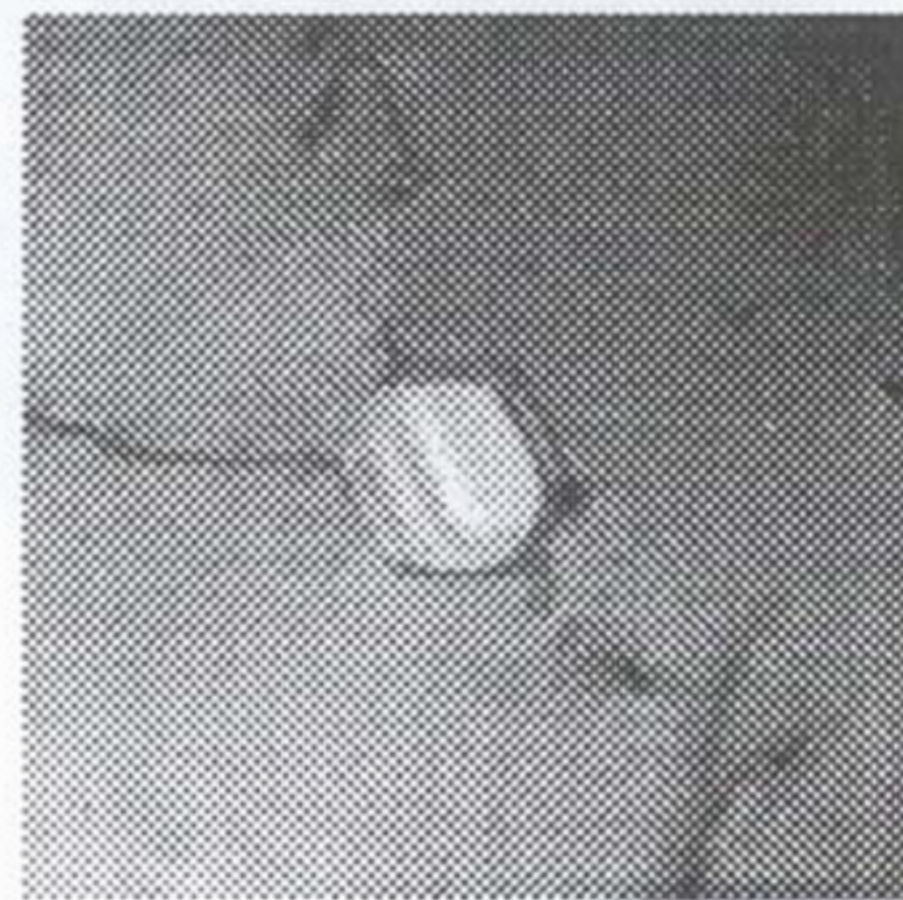
(100)



(111)



(110)



(211)

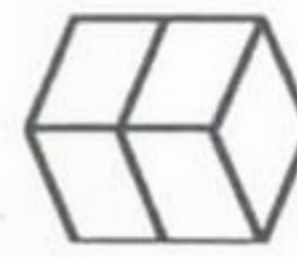


Fig. 6. The crystallography of void in NiAl.($\times 80k$)

3. 경도 변화

단결정 시편의 점결합에 의한 기계적 특성을 알아보기 위한 경도 측정 결과 그림 7에서처럼 (100)면 시편의 경우 반복 열처리를 하지 않은 시편의 미세경도가 반복적인 열처리를 행한 시편보다 더 크게 나타났으며 그 차이는 각 하중에서 거의 일정한 차이를 보였다. 정확성을 위해서 각 시편 마다의 오차를 검토해 보아도 서로 겹치는 부분이 없음을 알 수 있었다. 이러한 미세경도의 차이를 보이는 것은 반복적인 열처리를 행한 시편의 경우 공공과 전위와 같은 결함의 감소로 인해 점결합에 의한 강화 효과가 감소한 것으로 여겨진다. 이것은 또한 밀도 측정의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 하중이 증가함에 따라 경도가 다소 감소하는 경향을 보였다. 그러나 (110)면 시편의 경우 다소 불규칙적인 결과를 얻을 수 있었는데, 이것으로 보아 반복 열처리한 시편과 반복 열처리를 하지 않은 초기 시편의 경도가 변화 없이 거의 일정하게 유지되었다고 볼 수 있다. 다시 말해서 면에 따라서 기계적 특성에 미치는 열처리 효과가 다르게 나타났다. 이것은 각 면에서의 공공의 밀도가 다를 수 있다는 사실로부터 생각해 볼 수 있다. 즉 triple defect model에 따르면 Al의 부격자점에 Ni antisite 결함이 존재하고 두 개의 Ni 부격자점에 공공이 존재한다고 설명하는데, 이 모델에 따르면 (110)면의 경우보다 (100)면의 경우가 각 면에 대한 공공의 밀도가 2배 더 크다. 따라서 (100)면의 경우 처음과 반복 열처리 후의 공공의 밀도 변화가 더 크게 되므로 점결합에 의한 강화 효과의 차이를 보이게 되어 반복 열처리 후 경도가 감소한 것이고, (110)면의 경우 공공의 밀도 감소 폭이 (100)면보다 작아서 공공에 의한 강화 효과가 더 작아서 처음과 반복 열처리 후의 경도 변화가 거의 없는 것으로 생각된다. 또한 전체적으로 보면 NiAl의 이방성(anisotropy)이 감소했다는 것을 알 수 있다. 즉 NiAl의 경우 <100> 방향으로 hard하고 <110> 과 <111> 방향으로 soft한

이방성을 갖고 있는데,³⁶⁾ 반복 열처리 후 (100) 면에서의 경도와 (110)면에서의 경도가 거의 비슷한 값을 나타내었다.

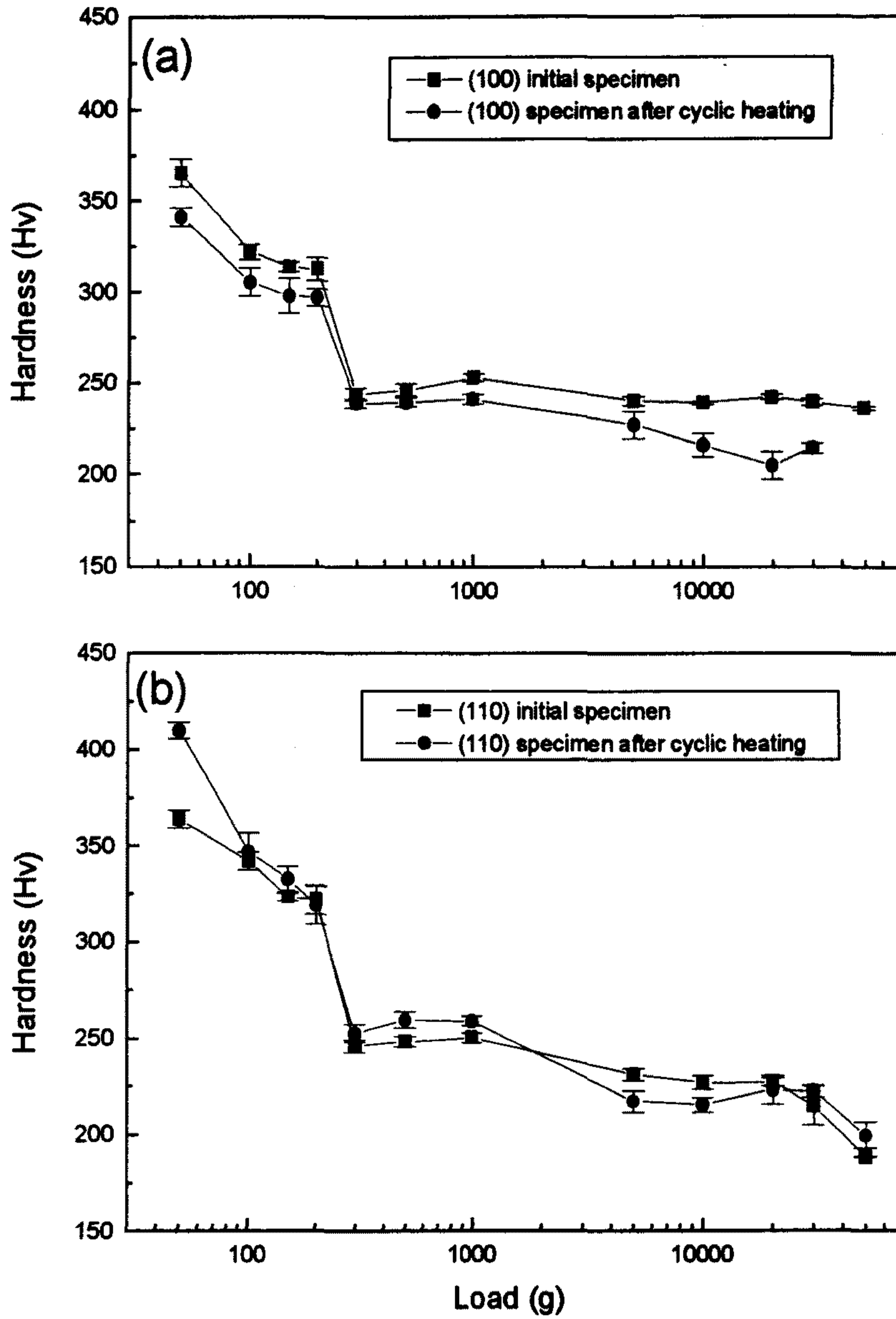


Fig. 7. Hardness variation according to load for the initial (100), (110) plane specimens and the cyclic heated (100), (110) plane specimens.

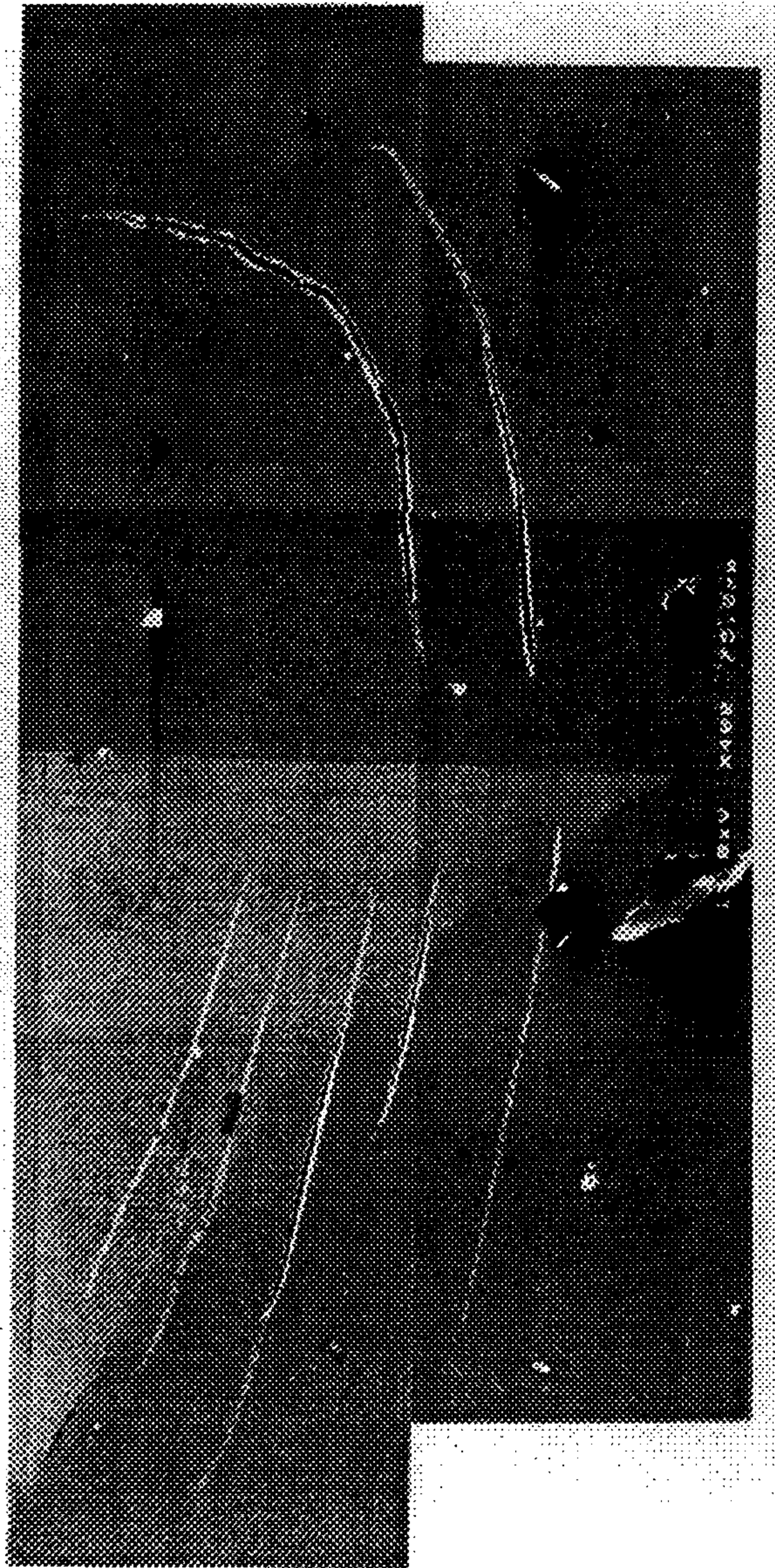


Fig. 8. Indentation crack of the initial (110) single crystalline specimen
at 50kg load

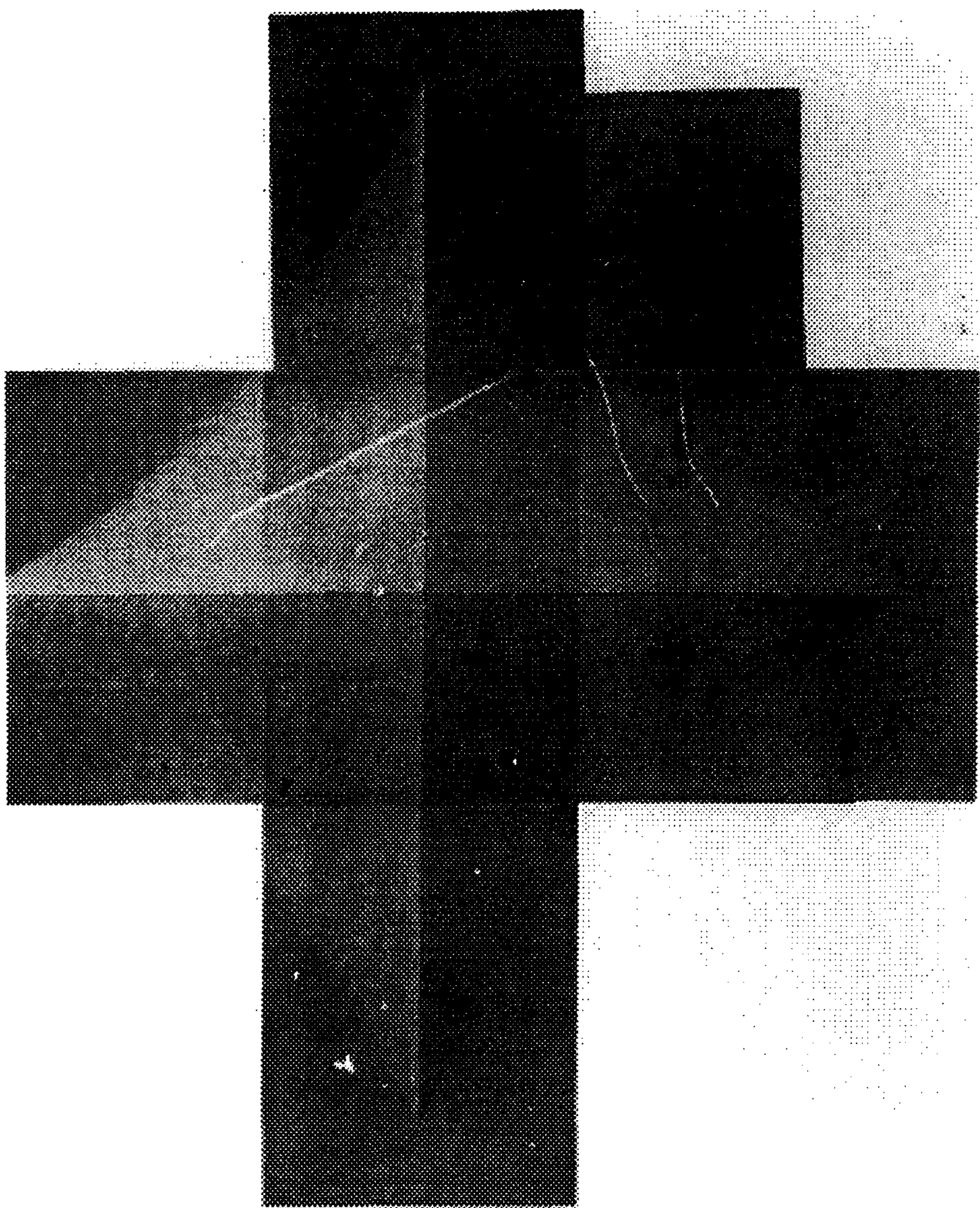


Fig. 9. Indentation crack of the 5 cyclic heat treated (110) single crystalline specimen at 50kg load

이것은 반복 열처리 후에 (110)면에 비해서 (100)면에서 상대적으로 더 많은 공공의 양이 감소한 효과를 나타냄으로써 공공에 의한 강화 효과가 감소되어 (100)면과 (110)면에서의 경도가 거의 비슷한 값을 나타낸 것으로 생각된다.

또한 그림 8에서 보듯이 고하중에서는 균열이 발생하였는데 50kg에서의 각시편의 균열양상을 보면 초기시편의 경우 균열은 Mohr' circle에 만족하여 압흔 자국의 내부와 외부에서 취성을 나타내며 일정한 방향성을 나타내는 벽개균열(cleavage crack)을 발생하였고, 반복 열처리한 시편의 경우 그림 9처럼 균열의 양이 상대적으로 줄어들었고 또한 취성을 나타내는 정도가 적어진 것을 볼 수 있었다.

제 3 절 결 론

1. XRD에 의해 규칙도를 측정해 본 결과는 반복열처리를 행한 후에 기본선에 대한 초격자선의 적분강도의 비가 증가한 것으로 미루어보아 내부의 점결합의 감소와 더불어 규칙화가 증가한 것으로 관찰되었다.
2. TEM 관찰 결과 400℃ ~1300℃사이에서 수냉한 후에 어닐링을 하였을 때 공공의 과포화와 표면에너지로 인해 (110)면으로 이루어진 정12면체 모양의 기공이 형성되었고, 이 기공의 형성과정은 가역적이며 공공의 이동은 전위에 의한 pipe diffusion에 의해서라고 사료된다.
3. 열처리에 의한 점결합의 열적 평형 농도의 감소로 인해서 (100)면의 경우 다소 경도값의 증가를 볼 수 있었으며 (100)면과 (110)면에서의 경도값

이 이방성을 나타내었는데 이것은 triple defect model에 의해서 설명할 수 있다.

여 백

제 4장 연구 개발 목표 및 달성도 및 대외 기여도

본 연구과제에서 목표로 한 최종 연구 목표는, 단일상 금속간 화합물의 단결정 제조 및 결정 방위에 따른 물성 측정이다. 결정 방위에 따른 물성 측정으로 우선 3차년도에 계획하였던 Ordering을 먼저 측정하였다. 금속간 화합물의 개발 속도가 최근 NASA, ORNL등을 중심으로 가속화 되고 있어 금속간 화합물에 대한 연구를 우선적으로 수행하는 것이 최근의 급변하는 연구 동향에 부응하는 방법으로 여겨져, 실험상의 어려움이 있어도 1차년도 부터 금속간 화합물의 연구를 추진하게 되었다.

열처리 등에 따라 규칙화도가 달라지는 정도와 결정 격자 크기의 변화 등과의 상호 연관성을 파악함으로써 결정 성장 조건 등에 따른 변화를 예측할 수 있도록 하였다. 그리고 결정 방향에 따른 경도 변화 등을 통하여 규칙화도의 변화와 이에 따른 결정 방향에 따른 기계적 강도인 경도 변화 등을 조사하였다.

결정 방향에 따른 미세 결함의 형태와 미세 결함의 결정 방향에 따른 이방성 및 상호 결정 방위의 연관성을 조사함으로써 금속간 화합물의 단결정 제조 조건 및 결정 방위에 따른 물성 측정을 하여, 당초 계획하였던 3차년도 연구를 우선 1차년도에 수행하였고 이를 바탕으로 2차년도에 계획하였던 연구를 진행하고자 하며, 1차년도에 제조 예정이던 단결정 성장 장치의 본격적인 운용을 2차년도에 금속간화합물을 이용하여 수행하고자 한다.

이러한 연구가 수행됨으로써 그동안 국내에서 시편 제작이 되지 않아 연구의 진전 및 활용이 미흡하였던 금속간 화합물의 단결정을 제조함으로써

써 향후 새로운 고온 구조용 소재로 중요시 되고 있는 금속간 화합물의 연구 개발에 커다란 기여를 할 수 있으리라 여겨진다.

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

국내에서 금속간 화합물을 연구하는 학계 및 연구계에 단결정 시편을 제공함으로써 국내의 연구 수준을 향상시키고 국내 관련 연구 기관간의 상호 협력 관계를 구축하고자 한다.

그동안 국내에서 미흡하였던 단결정 재료의 기초 물성 평가 및 기계적 특성 평가 기술을 개발하여 이를 국내의 연구 기관이 활용할 수 있도록 함으로써 이에 대한 학술 기반 조성에 활용하고자 한다.

연구 개발 결과의 기술적인 측면에서의 활용으로, 금속간 화합물의 규칙도 평가 및 결정 방향에 따른 평가 기법을 확립하고, 단결정 소재의 제조 기술을 접목시킴으로써 금속간 화합물의 구조용 소재로서의 개발에 기여할 수 있다.

경제 산업적 측면에서 볼 때, 차세대 가스 터빈 및 항공기용 엔진 개발등 각종 열 동력기의 열효율 향상을 위한 운전 온도 상승과 이로 인한 에너지 효율화 및 국내 중화학 설비 업체의 차세대 설비 산업 진출에 기여할 수 있다. 특히 차세대 설비의 핵심 기술인 신소재 개발에서 우선시 되고 있는 금속간 화합물의 성능을 향상 시키는 단결정 제조 기술 개발에 가장 필수적인 요소 기술인 단결정 평가 기술 및 단결정 성장 기술에 대한 원리를 파악함으로써 향후 관련 소재 개발에 대하여 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

여 백

제6 장 참고 문헌

- [1] C. T. Sims and W. C. Hagel : The Superalloys, John Wiley & Sons, New York,(1972)
- [2] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel : Superalloys II, John Wiley & Sons, New York, (1987)
- [3] Pratt and Whitney Aircraft, The Aircraft Gas Turbine Engine and Its Operation, United Technologies Corp., Pratt and Whitney Group, (1960)
- [4] R. W. Buck man and R. C. Goodspeed : Refractory Metal Alloys, Plenum, New York, (1968)
- [5] R. W. Lund and W. D. Nix : Acta Metall., 24, (1976) 469
- [6] D. C. Larsen et al. : Ceramic Materials for Advanced Heat Engines, Noyes, Park Ridge, NJ, (1985)
- [7] R. L. Fleischer : J. Mater. Sci., 22, (1987) 2281
- [8] S. C. Lui : Phys. Rew. B, 42, (1990) 1582
- [9] S. Guha, I. Baker, P. R. Munroe and J. R. Michael, Materials Science and Enginnering, A152. (1992) 258
- [10] C. T. Liu, K. S. Kumar ; J. of Met., May, (1993) 38
- [11] E.M. Schulson and D. R. Barker : Scrip. Metall., 17 (1983) 519
- [12] S.V. Raj : Metall. Trans. A, vol.23A (1992) 1691
- [13] 한창석 ; 대한 금속 학회 회보, Vol. 8, No. 1 (1995) 45
- [14] J. H. Westbrook(ed.) : Mechanical Properties of Intermetallic Compounds, J. Wiley, New York, (1960)

- [15] J. H. Westbrook ; Intermetallic Compounds, Ch 10, Krieger pub. co., Inc., Huntington, NewYork, (1967)
- [16] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer ; Intermetallic Compounds, Vol2-Practice, Ch2, John Wiley & Sons Ltd, (1994)
- [17] 和泉 修 : 日本金屬學會會報, Vol. 5 (1989) 371
- [18] 山口正治, 馬越佑吉 : 金屬間化合物, 日本工業新聞社, (1984)
- [19] A. Ball, R. Z. Smallman : Acta Metall., 16, (1968) 233
- [20] B. H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook (eds.) : Ordered Alloys, Calitor's, Baton Rouge, (1970)
- [21] P. Chartier, M. Balasubramanian, D. Brewster, T. Manzur, D. Pease, C. Law, S. Russell, and C. Kimball : J. of Applied physics, 75, 8, (1994) 3842
- [22] C. L. Fu and J. Zou : Acta Metall., 44, 4, (1996) 1471
- [23] R. J. Wasilewski : Trans. of AIME, 236, (1966) 455
- [24] R. J. Wasilewski : J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968) 39
- [25] A. I. Taub and R. L. Fleischer : Science, 243, Feb., (1989) 616
- [26] Y. Yamguchi, D. A. Kiewit, T. Aoki, and J. O. Brittain : J. of Applied physics, 39, 1, (1968) 231
- [27] A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Metall. Trans. A, 14A, (1983) 1367
- [28] I. Baker and P. R. Munroe : J. Metals, 3, (1988) 28
- [29] R. Darolia ; J. Metals, 43, (1991) 44-49
- [30] J. E. Eibner, et al. ; Philos. Mag. A, 38, (1978) 529
- [31] H. Jacobo and H.-j. Engell : Acta Metall., 19, (1971) 701
- [32] H. P. Klung, L. C. Alexander : X-ray Diffraction Procedures for

Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley, New York, (1974)

[33] W. J. Yang and R. A. Dodd : *Scripta metallurgica*, 8, (1974) 237

[34] J. E. Eibner, H. -j. Engell, H. Schultz, H. Jacobi and G. Schlatte :
Phil. mag. (1974) 739

[35] W. J. Yang, R. A. Dodd, and P. R. Strutt : *Metall. Trans.*, 3,
(1972) 2049

[36] R. D. Noebe, et al. : *NASA Tech. Memor.*, 105598, (1992)