

14. 6K₂O-85. 4SiO₂ 유리에서 Dendrite 의 성장

김성식 · 박현수* · 김중희
한국과학기술원 재료공학과
*건남대학교 공대무기재료 공학과
(1984년 12월 28일 접수)

Dendritic Growth in 14. 6K₂O-85. 4SiO₂ Glass

Seong-Sig Kim, Hyun-Soo Park* and Chong-Hee Kim

Dept. of Materials Science and Engineering KAIST

*Dept. of Inorganic Mat. Eng., Chonnam National University

(Received 28 Dec., 1984)

ABSTRACT

An experimental study has been carried out to investigate the effect of growth rate V and time on secondary dendrite arm spacing of cristobalite dendrites in 14. 6K₂O-85. 4SiO₂ glass by means of x-ray diffractometry, optical microscopy, and scanning electron microscopy.

The scanning electron microscopy reveals a two-phase layer of dendritic crystals and interstitial melt which grow from the surface at a constant rate.

Based on this experiment, secondary arm spacing is proportional to $V^{-0.24}$ and dendrite coarsening during isothermal holding shows that the secondary arm spacing increases with increasing heat-treatment time

I. 서 론

Dendrite의 성장은 합금계에 있어서 가장 흔한 결정화 기구이며 이에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 금속계에서 응고시 관찰되는 dendrite arm spacing은 냉각 속도에 의존하며 이 냉각속도는 온도 구배와 성장속도의 곱으로 표현될 수 있다¹⁾.

Suzuki 등²⁾은 일방향 응고된 강에서 primary arm spacing이 성장속도보다 온도구배에 더 의존함을 관찰하였으며, Okamoto 등³⁾은 작은 용해엔트로피를 지니고⁴⁾ 임방정체구조를 가진 투명한 유기 재료인 cyclohexanol을 일방향 응고시켰을 때, primary 및 secondary arm spacing에 성장속도가 온도구배보다 더 영향을 주는 것을 관찰하였다.

Kotler 등⁵⁾은 Pb-Sn 합금계에서 primary arm spacing이 온도구배보다 성장속도에 더 의존하며, secondary arm spacing은 성장속도에만 의존하고 온도구배와는

무관함을 보고하였다. 또한 그들은 이런 결과를 primary arm 끝(tip)에서의 온도구배가 secondary arm 끝에서의 온도구배에 영향을 주지않기 때문이라고 하였다. Taha⁶⁾는 Al-Cu 합금에서 이와같은 현상을 관찰하였다.

응고시 초기에 생긴 dendrite 중 몇개는 시간이 경과함에 따라 불안정해져서 용해되고, 그 주위의 것들이 성장하기 때문에 coarsening이 일어나며 이것의 구동력은 총계면 에너지의 감소이다.

금속에서 등온의 coarsening은 응고시 coarsening과 같은 결과로 나타나며 등온의 coarsening을 설명하기 위한 여러가지 model들이 제안되었다^{7)~10)}.

본연구에서는 14. 6wt% K₂O-85. 4wt% SiO₂ 유리를 결정화시켰을때 성장한 dendrite 결정의 성장속도 변화에 따른 secondary arm spacing과의 관계와 시간 경과에 따른 secondary arm의 coarsening 과정을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 시편의 제조

본 실험에서 유리 시편은 시약급 SiO₂, K₂CO₃ 분말을 건조기에서 완전히 건조시킨후, 무게를 달아 14.6 wt% K₂O-85.4wt% SiO₂의 유리 batch를 만들었으며, alumina ball mill에서 acetone을 용매트하여 습식혼합시킨후 acetone이 완전히 제거되도록 충분히 건조시켰다. 이렇게하여 얻은 분말을 백금도가니에 넣고 상자형 전기로에서 950°C에서 하소시킨후, 1510°C에서 12~15시간 동안 용융시킨 다음, 1550°C에서 약 30분간 유지한 후, 곧 철판위에 부어냉각시켰다.

이 유리를 다시 600°C에서 1시간 서냉 처리한 후 노냉시켰다. 이렇게하여 제조된 유리를 다이아몬드톱을 사용하여 약 5×5×5mm인 입방체로 만들어 결정성장 속도 측정용 시편으로 사용하였다.

2. 결정화 열처리

열처리는 Al₂O₃ 판으로 된 수평로에서 836~1210°C 온도범위에서, 열처리 시간을 10분에서 9시간 사이로 하였으며, 이때 균일 온도구역은 약 5cm이고 온도 오차 범위는 ±1°C이며, 온도측정은 Pt-Pt13% Rh 열전대를 사용하였다.

열처리할 유리 시편은 Al₂O₃ 판위에 놓고 이미 가열된 노의 균일 온도 구역으로 10초이내에 장입하였다. 정해진 열처리 시간이 지나면 시편을 노에서 급히 꺼내어 풍랭시켰다.

3. X-선 회절분석 및 미세조직 관찰

결정화시킨 유리내에 존재하는 결정상을 분석하기 위하여 열처리 시편을 유리온도에서 열처리한 후 미세한 분말로 분쇄하여 Diano 회사의 x-선 회절분석기로 35kV, 20mA의 조건에서 Cu Kα 선을 사용하여 분석하였다. 또한 미세조직 관찰은 만사 광학 현미경과 주사전자 현미경으로 행하였으며 결정화된 두께를 측정하기 위하여 열처리된 시편을 homica 수지로 mounting 한후, 표면에 생긴 결정층을 제거하기 위하여 220~1200번 연마지로 내부 유리질이 보일 때까지 연마하고 5μm, 1μm, 0.3μm 위도의 alumina 분말로 미세 연마한 후, 2% HF 수용액으로 약 3분간 etching 시킨 다음, 초음파 세척기에 넣고 HF 용액을 완전히 제거시킨 후, 광학현미경을 사용하여 두께를 측정하였다. 각 시편에 대하여 10군데 이상의 두께를 측정하여 평균값을 구하였다. 이 결과로부터 결정성장 속도를 구하였다. 결정화된 시편내의 결정의 형태를 관찰하기 위하여 시편에 백금 증착한후, 주사전자현미경을 사용하였다. Dendrite 결정이 coarsening 되는 과정을 관찰하여

시간에 따른 형태를 분석하였으며, 또한 secondary arm spacing을 측정하였다. 그리고 결정성장 속도와 secondary arm spacing과의 관계는 secondary arm이 coarsening 되는 것을 배제하기 위하여 primary arm의 끝부분에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 열처리에 따른 결정화 양상

용융법으로 만들어진 유리는 무색투명하였으며, 열처리한 후에 결정화가 일어난 시편은 냉각과정에서 표면은 흰색을 띠며 불투명해 졌으며, 또한 주사전자현미경 관찰 결과 이것은 결정과 유리의 혼합된 층으로 나타났으며 결정은 dendrite 형태이고 primary arm의 성장방향은 시편의 수직이었다. Secondary arm의 성장 방향은 primary arm의 성장 방향으로 치우쳐 있으며, tertiary arm은 primary arm 끝부분에서 주로 관찰할 수 있었다. 그 이유는 tertiary arm 시간이 지남에 따라 coarsening에 의해 사라지기 때문에 생각된다.

2. 결정성장 속도와 secondary arm spacing과의 관계
열처리시 시편의 표면에 일정 두께의 결정화 유리층이 형성되었으며, 열처리 시간에 따른 층의 두께를 측정할 결과 두께는 시간에 비례하여 증가하였으며 이로부터 결정성장 속도를 구하였다¹⁾.

본 실험에서 사용한 1:1.6K₂O-85.4SiO₂ 조성의 유리에서 cristobalite가 결정화될 때 발생하는 열은 다음과 같이하여 계산할 수 있다.

$$\Delta \bar{H}_{SiO_2} = T \Delta \bar{S}_{SiO_2} \quad (1)$$

$$\Delta \bar{H}_{SiO_2} = \text{partial molar enthalpy}$$

$$\Delta \bar{S}_{SiO_2} = \text{partial molar entropy}$$

Scherer와 Uhlmann²⁾의 계산에 의하면, K₂O-SiO₂계에서 ΔS_{SiO₂}는 약 0.5R이었다. 따라서 본 실험에서 사용한 유리에서는 cristobalite가 성장할 때 발생하는 열은 작으므로 용해 엔트로피가 작은 cyclohexanol에서 관찰된 것과³⁾같이 dendrite arm spacing에 성장속도가 온도구배보다 더 큰 영향을 줄 것이며, 또 Kotler 등⁵⁾이 제시한 dendrite arm spacing d는 다음과 같이 표현된다.

$$d = kV^{-m} \quad (2)$$

여기서 k는 상수이며, V는 결정성장속도이며 m은 실험상수이다.

유리를 결정화 시킨후 secondary arm spacing d를 primary arm 끝에서의 온도구배 영향을 배제하고 결정성장 속도 V의 함수로 하여 Fig.1에 나타내었다.

Secondary arm spacing과 성장속도들 대수 함수도 표시할 경우 직선관계를 나타냈으며, 본 실험의 유리에 대하여 (2)식은 다음과 같이 표현되었다.

$$d = 0.024V^{-0.24} (\mu\text{m}) \quad (3)$$

본 유리에 대한 지수 m 은 0.24로서 일반적인 금속계의 지수에 비하여 작게 나타났으며 결정성장 속도의 변화에 따른 secondary arm spacing의 변화가 금속계에 비하여 작은 것을 알 수 있다. 각 온도에서 열처리한 후 시편내에 성장한 결정의 형태를 Fig. 2에 나타내었다. 이 사진들은 primary arm의 끝에서 secondary arm이 생기는 양상을 보이주고 있으며, 결정성장속도가 증가함에 따라서 secondary arm spacing이 감소하는 것을 알 수 있다.

3. 시간에 따른 secondary arm spacing의 변화

Fig. 3에 시편을 886°C에서 3시간, 4.5시간, 6시간, 9시간 열처리한 후 성장한 결정을 나타냈다. 시간이 경과함에 따라서 dendrite 결정의 primary와 secondary arm이 coarsening되어서, 그 둘사이의 spacing이 증가됨을 알 수 있으며, 그 형태를 보아서 본 실험의 유리계에서는 secondary arm의 coarsening은 한 dendrite arm의 뿌리(root)가 나머지 것들보다 작을때 이 arm의 necked region으로부터 물질이 이동

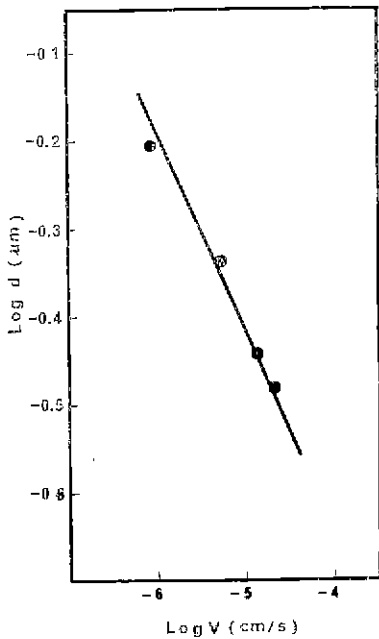


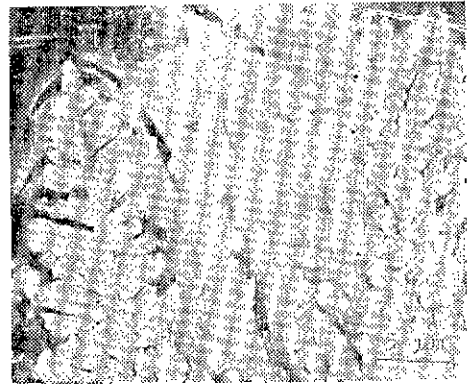
Fig. 1. Secondary dendrite arm spacing d versus growth rate V for 14.6 K₂O-85.4SiO₂ glass.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of crystal-liquid interface morphologies of 14.6K₂O-85.4SiO₂ glass (polished, etched, 2%HF). Crystallization temperature (a) 886°C, (b) 997°C, (c) 1110°C.

되에 용해되는 경우에 해당된다^{7)~9)}.

Fig. 4은 886°C에서 열처리한 시간에 따른 secondary arm spacing의 변화를 나타낸것이다. 열처리 시간이 증가함에 따라서 secondary arm spacing은 증가함을

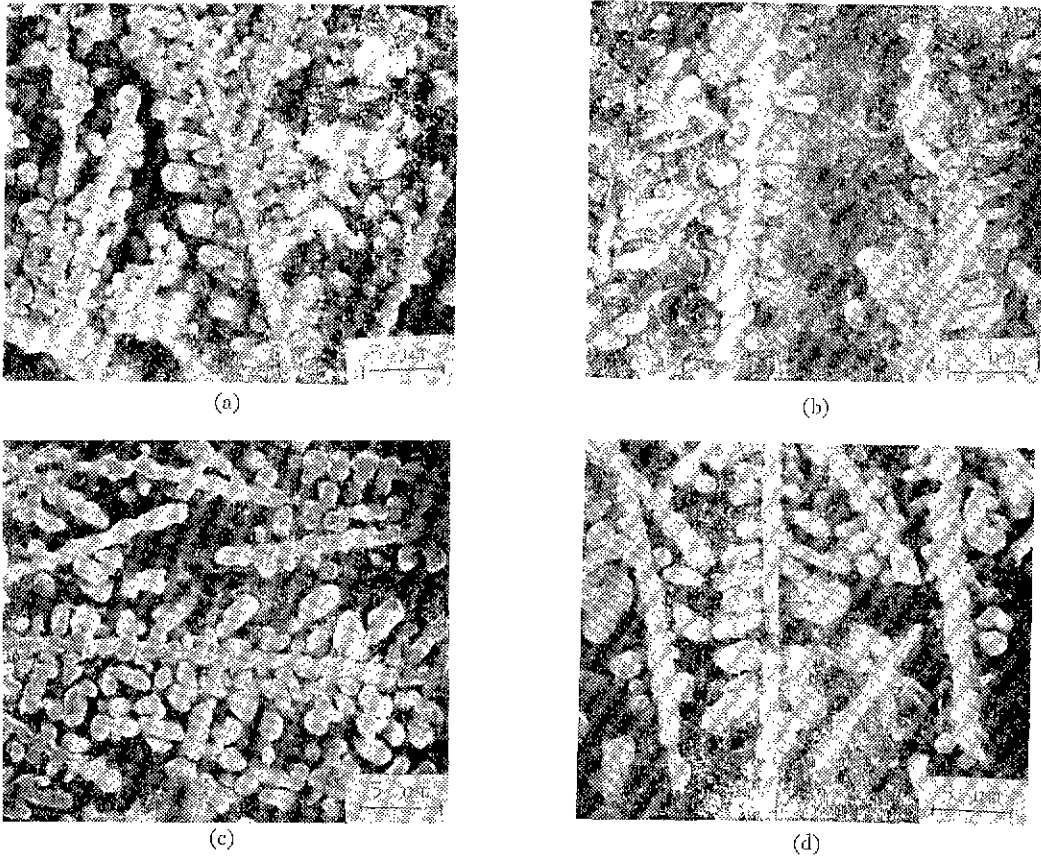


Fig. 3. Scanning electron micrographs of 14.6K₂O-85.4SiO₂ glass crystallized at 886°C for varying lengths of time (polished, etched, 2%HF). (a) 3h, (b) 4.5h, (c) 6h, (d) 9h.

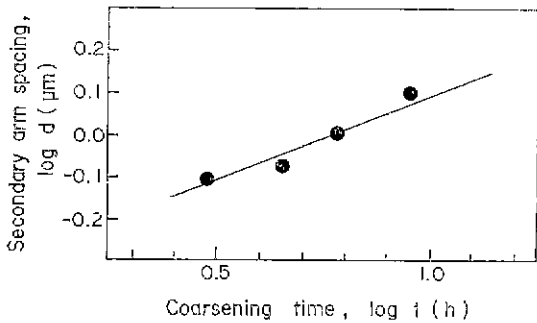


Fig. 4. Isothermal coarsening of secondary arm in 14.6K₂O-85.4SiO₂ glass at 886°C.

보여주고 있으며, Kattamis 등⁷⁾과 Chernov⁸⁾, Kattamis 등⁷⁾ 그리고 Kahlweit¹⁰⁾ 등이 제시한 coarsening 시 dendrite arm spacing d 와 시간 t 와 관계식은 다음과 같다.

$$d^n - d_0^n = kt \tag{4}$$

여기서, $n=3$ 이고, d 와 d_0 는 coarsening 시간 $t=0$ $t=t$ 일때 dendrite arm spacing 이며, k 는 상수이다.

Fig. 4에서 구한 (4)식의 지수 n 은 2.5이었으며 이것은 arm의 형태가 불규칙하고, 확산영역이 중복되는 것들을 고려할 때 이론치와 잘 일치하는 결과이다.

W. 결 론

1. 14.6K₂O-85.4SiO₂ 유리를 886~1210°C에서 결정화 시켰을 때, dendrite 형태의 cristobalite가 표면으로부터 성장하였다.
2. 본 실험의 유리에서 결정성장 속도 V 와 secondary arm spacing d 와의 관계는 다음과 같았다.

$$d = 0.024 V^{-0.24} \mu\text{m}$$

3. 성장한 dendrite의 secondary arm이 시간에 따라 coarsening 되는 형태를 보아 이 계는 primary arm

으로부터 secondary arm 이 떨어져 coarsening 되는 model 에 해당된다고 할수 있다.

4. 본 유리에서 시간에 대한 secondary arm spacing 의 변화지수는 2.5이였다.

참 고 문 헌

1. M. C. Flemings, "Solidification Processing"; p. 148, McGraw-Hill, New York (1974)
2. A. Suzuki and Y. Nagaoka, "Dendrite morphology and arm spacing of steels", J. Japan Inst. Metals, **33**, 568(1969)
3. T. Okamoto, K. Kishitake, and I. Bessho, "Dendritic structure in unidirectionally solidified cyclohexanol", J. Crystal Growth, **29**, 131(1975)
4. K. A. Jackson and J. D. Hunt. "Transient compounds that freeze like metals", Acta Met., **13**, 1212(1965)
5. G. R. Kotler, K. W. Casey, and G. S. Cole, "Experimental observations of dendritic growth", Met. Trans., **3**(3), 723(1972)
6. M. A. Taha, "Some observations on dendritic morphology and dendrite arm spacings", Met. Sci., **13**(1), 9(1979)
7. T. Z. Kattamc, J. C. Coughlin, and M. C. Flemings, "Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminum-copper alloys", Trans. Met. Soc. AIME., **239**, 1504(1967)
8. A. A. Chernov, "The estimation of the times of transformation of inclusions and dendritic crystals", Kristallografiya, **1**, 583(1956)
9. M. O. Khya, "The mechanism of the transformation of dendritic crystals", Kristallografiya, **1**, 577(1956)
10. M. Kahlweit, Scripta Met., **2**, 251(1968)
11. S. S. Kim, "Crystallization of K₂O-SiO₂-TiO₂ glasses", M. S. Thesis, KAIST (1983)
12. G. W. Scherer and D. R. Uhlmann, "Diffusion-controlled crystal growth in K₂O-SiO₂ compositions", J. Non-Crystalline Solids, **23**, 59(1977)