

技術資料

결정형 급속응고의 기초적 이론

李 珍 衡

Basic Theory of Crystalline Rapid Solidification

Z. H. Lee

1. 서 론

우수한 기계적 성질을 얻기 위하여는 미세한 조직을 만들어야 하고, 미세한 조직을 얻기 위하여는 응고도중에 냉각을 빨리 시켜 응고속도를 크게 하여야 하는 것은 옛부터 잘 알려진 사실이다. 그러나 응고할 부피가 크면 아무리 표면을 급냉시킨다 하더라도 열전달 속도의 한계성과 응고계면에서 잠열이 방출되기 때문에 내부에서의 응고속도 또는 냉각속도는 1-10K/s를 넘기 어렵고, 이때 얻을 수 있는 DAS(Dendrite Arm Spacing)도 합금의 종류에 따라 다르긴 하지만 약 10 μ m보다 더 미세한 조직을 얻기는 어렵다^{1~3)}. 따라서 응고할 시편의 부피를 얇은 필름이나 가는 선 또는 작은 방울로 하여 냉각속도를 크게하려는 시도가 이미 오래 전부터 연구되어 왔다⁴⁾.

그러나 최근의 RSP(Rapid Solidification Processing)는 1960년에 Duwez가 작은 금속방울(약 10mg)을 동판에 쏘아 급냉응고시키는 Duwez gun을 고안해 Cu-Ag 합금계에서 연속적인 고용체를 만들고 같은 해에 Au-Si 및 Au-Ge 합금으로 최초로 비정질 금속을 만드는데 성공하고서 부터 많은 학자들에 의해 활발하게 연구되기 시작하였다^{5,6,2)}. 국내에서도 atomization에 의한 분말의 제조, melt spinning에 의한 비정질 금속 리본의 제조, twinroll casting에 의한 박판의 제조 등에 관해 여러 연구가 발표되었고 현재도 진행 중이다.

기술자료로서도 주조 9권(1989) 1호에³⁾ 급속응고법에 의한 박판주조기술이 주로 공정중심으로

소개 되었다. 본 난에서는 냉각속도, 결정형 급속응고 재료의 특징과 조직 및 무분배응고의 조건 등에 관해 기초적인 것을 고찰해 보고자 한다.

2. 냉각속도

응고전의 액체상태와 응고후의 고체상태에서의 냉각속도는 냉각곡선을 측정함으로써 직접 얻을 수 있으나 응고도중의 냉각 속도는 그 정의가 간단하지 않다. 응고범위를 갖는 경우는 이 응고 온도범위를 주어진 지점의 온도가 액상선온도에서 고상선 온도를 지날 때까지의 시간(국부적 응고시간, Local Solidification Time)으로 나누어 준 값으로 정의할 수 있다.

그러나 응고범위가 매우 작거나 순수한 금속과 같이 영인 경우에는 이렇게 정의할 수 없으므로 응고점 바로위의 온도구간에서 냉각되는 시간을 기준으로 계산하며 이것은 $\dot{T} = G_L V$ 로 표시된다. 여기서 \dot{T} 는 냉각속도(K/s), G_L 은 응고계면 전방 액체내에서의 온도 구배(K/mm), V 는 응고계면의 진행속도(mm/s)이다. 국부적 응고시간은 주물의 각 부위에 따라 다르며 그 부위의 응고조직을 결정짓는 중요한 것으로 압탕계산에 쓰이는 주물 또는 주물 한부분의 전체응고시간과 구분하여야 한다.

작은 부피의 금속의 매우 빠른 냉각속도를 직접 측정 하기는 어렵지만 Piston and anvil 방법에서 piston과 anvil을 열전대의 두 선으로 하고 금속방울을 합선 지점으로 하여 오실로스코프로 기록하여 직접 측정한 결과가 그림 1에 나타나 있다⁷⁾.

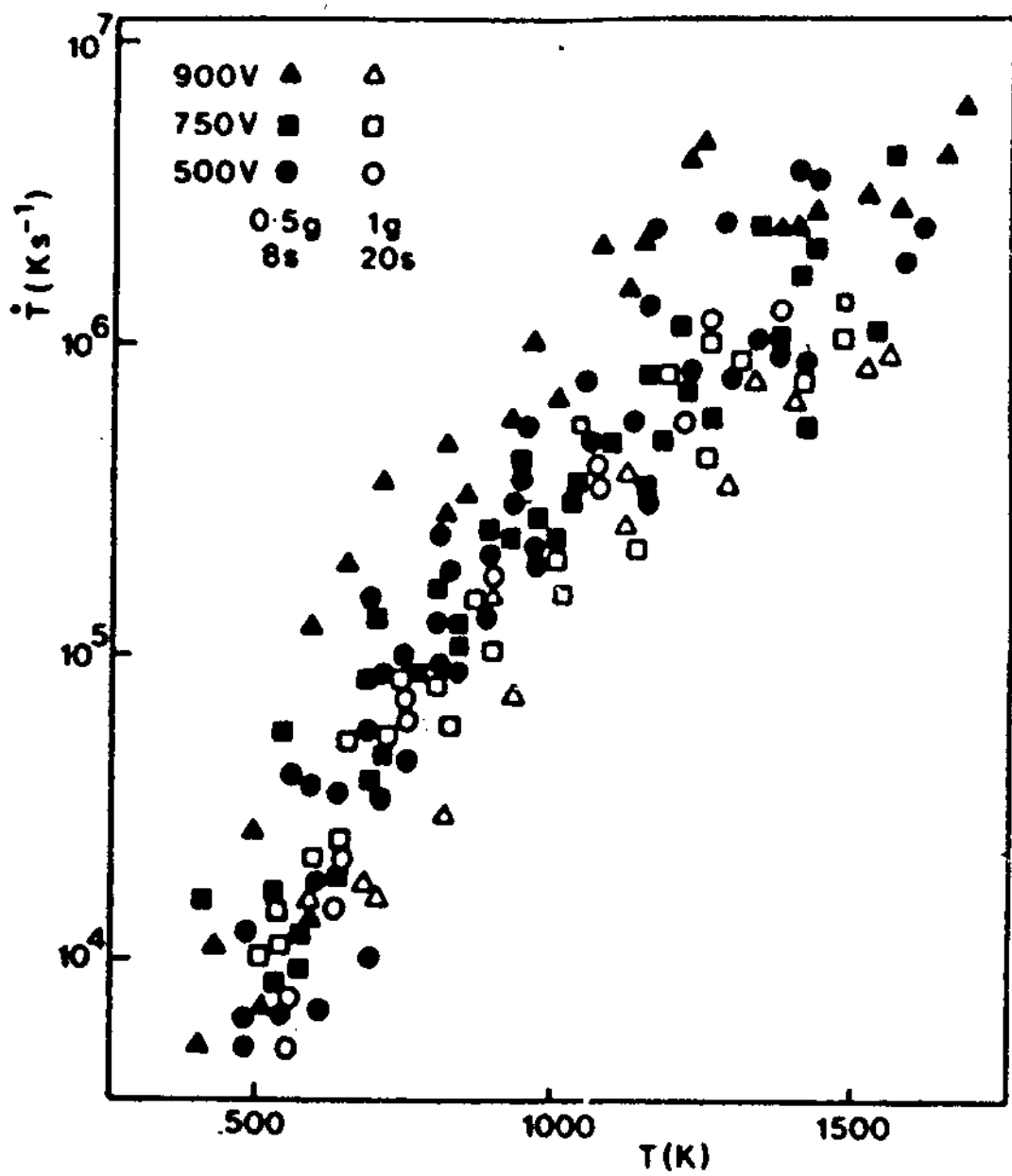


그림 1. Data from many cooling curves obtained by microthermocouple and oscilloscope traces during piston-and-anvil drop-smashing of iron, replotted as cooling-rate, \dot{T} , versus temperature, T . The voltages cited are electromagnetic accelerating voltages; higher voltages imply faster impact. The weights refer to specimen sizes; larger specimens, heated for longer periods, had greater superheat(after Dufflos and Cantor⁷).

Fig. 1에는 철강을 가지고 행한 많은 실험치들이 종합되어 있으며 방울이 1g일때가 0.5g인때 보다 냉각속도가 느리고 피스톤의 충격속도가 클수록(즉, 전자석 전압이 클수록) 냉각속도가 일반적으로 크다. 또한 1500K에서는 약 10^6 K/s, 1000K에서는 약 10^5 K/s로써 고온에서는 냉각속도가 크지만 저온이 되어 냉각판과의 온도차가 작아지면 냉각속도도 작아진다.

Single roller를 이용한 melt spinning에서는 사진법을 이용하여 냉각속도를 측정하였으며 $40\mu\text{m}$ 두께의 강리본의 경우 1500°C 에서는 5×10^5 K/s, 1000°C 에서는 10^4 K/s 정도였다⁸).

Atomization의 경우는 직접측정이 매우 어려우므로 방울의 응고한 조직의 DAS로 냉각속도를 추정할 결과, 방울의 직경이 $400 \sim 10\mu\text{m}$ 에 따라 냉각

속도는 $10^3 \sim 10^6$ K/s로 변화였다⁹).

응고점 부근에서의 냉각속도 \dot{T} 와 secondary DAS λ 와는 $\lambda T^n = A$ 의 관계가 있으며 합금의 종류에 따라 상수 A와 n이 결정되지만 n은 보통 1/3이다. 예로 Al-Cu 또는 Al-Si 합금계에서 $A = 50\mu\text{m} (\text{K/s})^{1/3}$ 이다²). 다른 합금에 대해서는 그림 2에 나타내었다¹⁰). 이러한 관계를 이용하여 응고된 조직을 가지고 냉각속도를 추정할 수 있으나 이것은 응고 후 고체상태에서 dendrite coarsening이 일어나지 않았다는 것을 전제로 한다. 또한 이방법은 매우 냉각속도가 빨라 비정질로 응고하면 적용할 수가 없다.

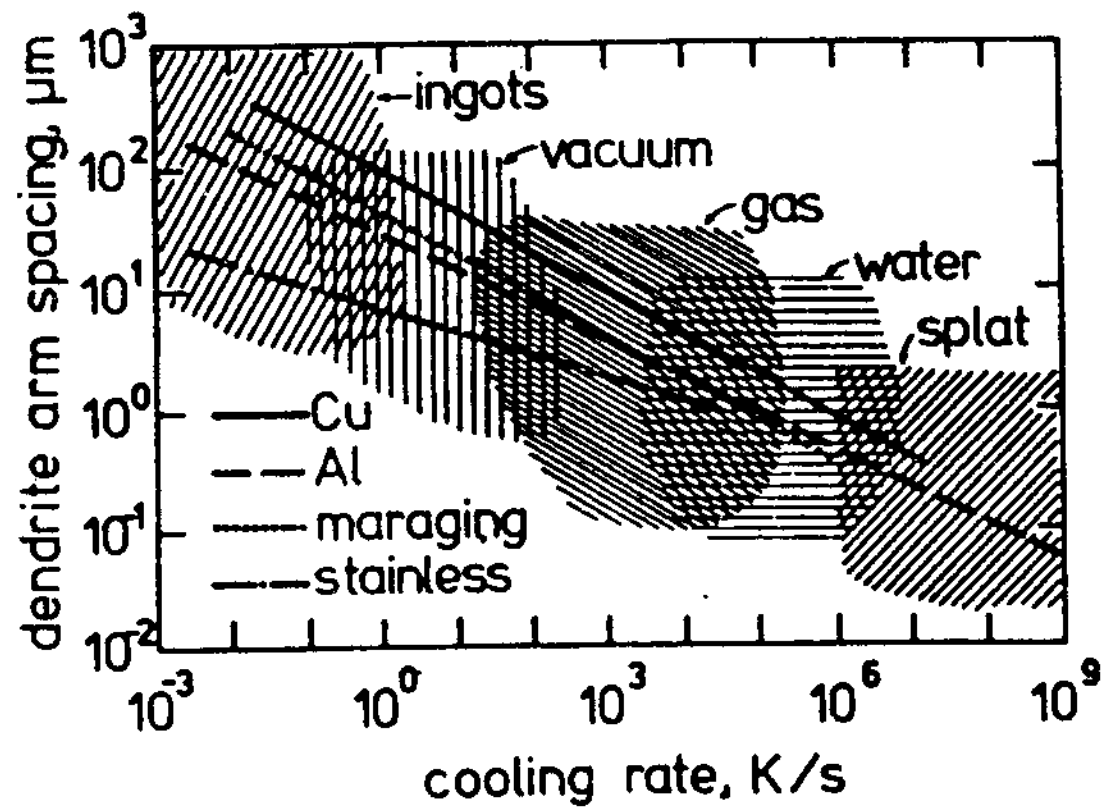


그림 2. Variation of the secondary dendrite arm spacing with cooling rate for four alloy systems(copper alloys, aluminum alloys and two steels). The operating regions of the various atomization techniques and the conventional ingot casting approach are indicated. The actual performance of any techniques is highly variable, but this plot gives a general idea of the possible operating regions(after Joly and Mehrabian¹⁰).

일반적인 주물에서는 물론, 작은 방울에서도 표면과 내부의 냉각속도는 차이가 많다. 방출되는 응고 잠열에 의해 과냉되었던 부분이 온도가 상승하게 된다. 과냉이 매우 커서 응고잠열 전체로서도 용점까지 재가열할 수 없는 과냉을 초과냉(hypercooling)이라 하며 이 경우는 내부까지 매우 큰 응고속도를 얻을 수 있다.

응고도중의 냉각속도를 정의하긴 어려우므로 차라리 응고계면의 이동속도 V 를 기준으로 삼는 것이 DAS는 물론 계면안정이론에도 잘 관련 지워지므로 더 유용하다. Al atomization의 경우 $50\mu\text{m}$ 직경 방울의 응고시작시 응고속도는 4m/s 지만 늦게 응고하는 부분은 이것의 $1/100$ 까지 감소한다²⁾.

3. 결정형 급속응고재료의 특징

급속응고된 합금은 평형상태에 따라 응고할 수 없기 때문에 다음과 같은 비평형 또는 준안정상을 나타낼 수 있다:

- (1) 평형치 이상으로 고용도의 증가
- (2) 준안정상의 형성
- (3) 마르텐사이트 변태가 있는 경우 M_s 온도의 강하
- (4) 비정질 금속의 형성

따라서 급속응고된 합금은 결정형과 비정형의 두가지로 크게 분류된다. 비정형은 결정방향이나 결정입계가 없으므로 독특한 전기 자기적 성질, 기계적 성질을 갖고 입계부식이 없어 내식성이 우수하다.

결정형은 매우 미세한 조직으로 응고하여 금속간 화합물이나 개재물 등이 미세하게 분포되어 있고 거시편석이 없는 균일한 재질을 얻을 수 있으며 균질화 열처리가 매우 용이하다.

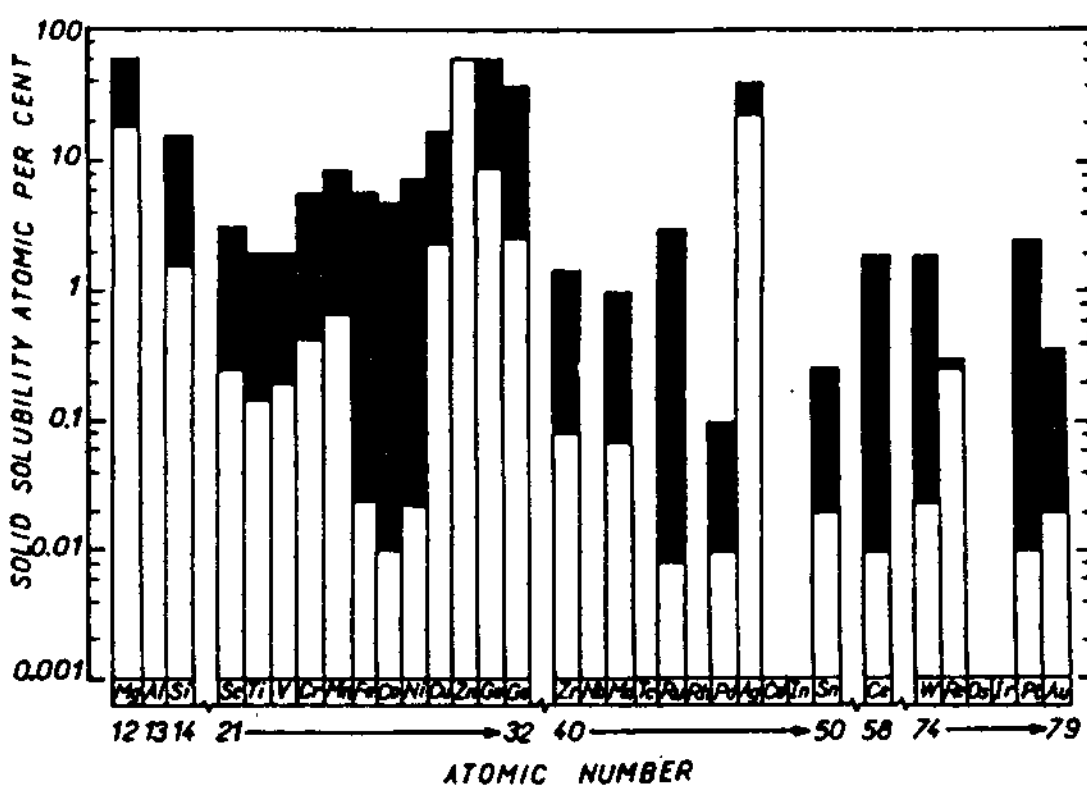


그림 3. Solubility extensions of various solutes in aluminium. The black bars indicate the increase beyond equilibrium room-temperature solubilities obtained by RSP(after Midson and Jones¹¹⁾).

또한 고용도의 증가로 과포화가 커서 시효처리 효과가 크며 미세한 조직과 석출경화효과의 증대로 기계적성질 또한 우수한 것이 특징이다.

Al 합금에서 RSP에 의한 고용도의 증가량이 각종 합금원소에 대하여 그림 3에 표시되었다¹¹⁾. 고용도의 증가비는 평형상태의 고용도가 낮을 수록 크다. 예로 Fe의 경우 $0.02\text{at}\%$ 에서 약 $6\text{at}\%$ 까지, Si의 경우 $1.5\text{at}\%$ 에서 $18\text{at}\%$ 까지 증가한다. 따라서 RSP 합금은 보통의 경우 보다 더 많은 합금원소를 첨가할 수 있고 이로서 더 우수한 기계적 성질을 얻을 수 있다. 표 1은 2024-T4 Al 합금을 보통 ingot에서 출발하여 만든 것과 atomization deposition 시킨 후 4:1로 압출 한것의 기계적 성질을 비교한 것이다¹²⁾. Ingot에서 만든 시편보다 급속응고를 통하여 만든 시편이 기계적 성질이 우수함을 알수 있다.

RSP 재료에서는 DAS가 작아 균질화 열처리에 확산거리가 매우 작다. 특히 균질화 열처리 시간은 확산거리의 자승에 비례하므로 DAS가 $1/10$ 로 줄어들면 열처리시간은 $1/100$ 로 줄어든다.

4. 조직의 미세화와 과냉과의 관계

RSP 합금의 조직은 DAS가 작아질 뿐만 아니라

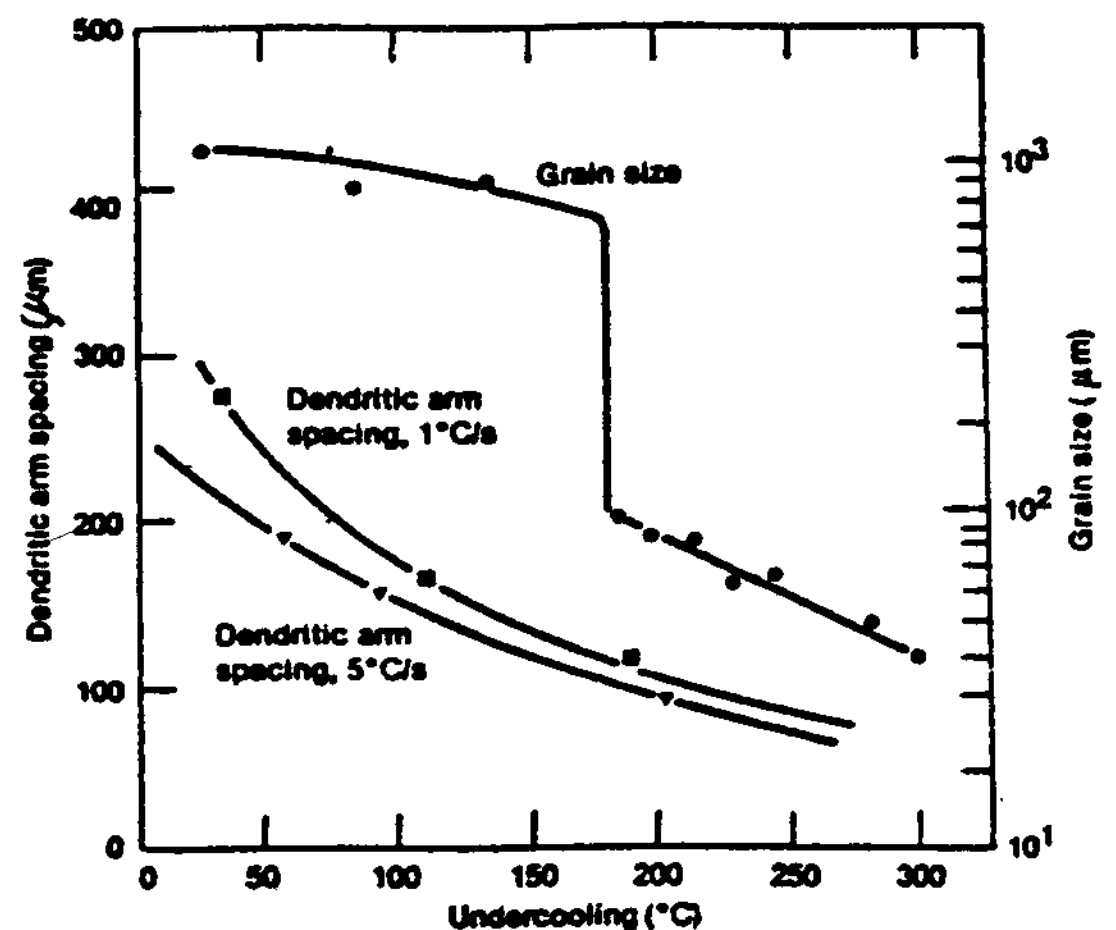


그림 4. Influence of undercooling on the morphology of Fe-25% Ni alloy. Curve A represents grain size, and curves B and C represent DAS for cooling rates of 1 and 5°C/s , respectively(after Mehrabian¹⁴⁾).

표 1. Comparison of U. T. S., Y. S., Elongation and Notch Toughness¹²⁾

| Source | U. T. S | 0.2% Y. S. | Notch Tensile | Elongation | NTS/TYS |
|----------------------|---------|------------|---------------|------------|---------|
| | Mpa | Mpa | Mpa | % | |
| LDC-linear atomizer | 545 | 388 | 576 | 17.3 | 1.48 |
| LDC-circ. atomizer-A | 586 | 417 | 593 | 16.3 | 1.42 |
| LDC-circ. atomizer-B | 562 | 402 | 580 | 15.4 | 1.44 |
| Splat | 501 | 351 | ... | 24.0 | 1.61 |
| Ingot | 441 | 310 | ... | 20.0 | ... |
| Ingot | 469 | 324 | ... | 19.0 | ... |

입자크기도 매우 미세해져서 1 μ m까지도 가능하며 합금원소의 첨가로 이보다 더욱 미세하게 할 수도 있다. 이러한 미세한 조직은 강도를 증가 시킬 뿐만 아니라 초소성(superplasticity)을 나타내고 고온성형성을 증가시켜 성형하기 더 용이한 재료가 된다. 그림 4는 Fe-25% Ni 합금에서 과냉도가 응고조직에 미치는 영향을 나타내고 있다¹⁴⁾. 과냉도가 커지면 DAS가 감소하고 입자크기는 서서히 감소하다가 170°C에서 갑자기 작아진다. 이는 획기적인 입자미세화를 위하여는 어떤 임계과냉이 존재함을 의미하고 Fe-합금 및 Ni-합금에서는 이것이 거의 175°C로 일정함이 입증되었다. 이 이상의 과냉에서 일어나는 응고속도는 매우 빨라서 응고수축에 의한 진공이 생기고 이것이 용탕으로 때꾸어질 때 cavitation이 일어나며 순간적으로 고압이 발생하여 핵 형성이 용이하게 일어나기 때문으로 설명하고 있다¹⁶⁾.

과냉이 증가하면 cell이나 dendrite 또는 공정합금에서는 lamellae들의 성장조건이 유리해지므로 가지치기(branching)가 촉진되어 그들 사이의 간격이 좁아진다¹⁶⁾. cell 간격이 좁아지면 cell 선단의 곡률반경이 작아지고 이 때문에 cell 선단이 열역학적으로 안정되기 위하여 필요한 과냉 ΔT_r 가 필요하게 된다 :

$$\Delta T_r = \frac{2\sigma V_s}{r\Delta S}$$

여기서 σ 는 cell의 계면에너지, V_s 는 고체의 몰부피, r 는 표면곡률반경, ΔS 는 고상과 액상의 엔트로피 차이이다. 따라서 과냉이 매우 크면 아주 작은 곡률반경의 cell도 성장할 수 있으므로 cell 간격이 좁아진다. cell 간격 λ 와 윗식의 r 와는 비례하므로 윗식을 다시 쓰면 다음과 같다 :

$$\lambda\Delta T = 2\sigma V_s / \Delta s = \text{const}$$

반대로 과냉이 큰 초기상태에 작은 곡률반경으로 성장하였던 dendrite들은 응고잠열이 방출되어 과냉도가 줄어들면 불안정 하게 되어 다시 녹게 되고 이것이 응고도중 dendrite 조대화의 원인이 된다.

5. 무분배(partitionless) 응고가 일어날 수 있는 열역학적 조건

응고속도가 매우 빨라지면 용질원자들이 응고계면에서 평형상태도에 가깝게 확산에 의해 분리될 시간이 없고 고체에 강제고용(solute trapping) 된다. 그러나 이 경우에도 평형상태도에서 가능한 최저에너지에는 도달하지 못할지언정 Gibbs 자유에너지가 더 커질 수는 없다.

이러한 열역학적 제한 조건에서 출발하여 solute trapping이 어느 온도이하에서 일어날 수 있는가 하는 것을 그림 5에서 보여준다.

온도 T_L 에서는 액상이 안정하며 S_L 조성의 α 상의 정출이 가까스로 가능하다. T_1 에서는 Co의 액체가 Co의 α 가 되는 것은 불가능하다. 그러나 Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 S_m 과 S_M 사이의 어느 조성의 α 라도 이와 적절한 액체의 조성으로 분리되어 자유에너지의 감소를 가져올 수 있다¹⁷⁾. 그러나 이것은 일시적인 현상으로 액체내에 용질원자가 점점 농축되므로 응고완료시까지 지속될 수는 없다. T_0 에서는 Co의 액체가 Co의 α 로 변해도 자유에너지는 같고, T_0 이하의 온도(T_2)에서는 자유에너지가 감소한다. 따라서 온도 T_0 이하에서는 액체가 같은 조성의 α 로 응고가 가능하고(partitionless) 이 상태로 응고종료시까지 지속될 수 있다.

T_0 온도가 조성에 따라 어떻게 변하는가에 따라 무분배응고가 이론적으로 불가능한 영역을

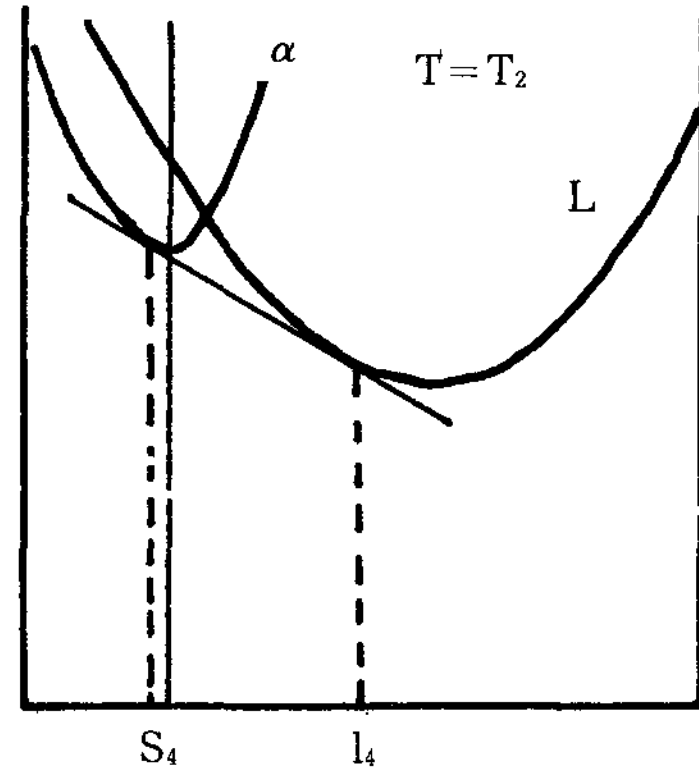
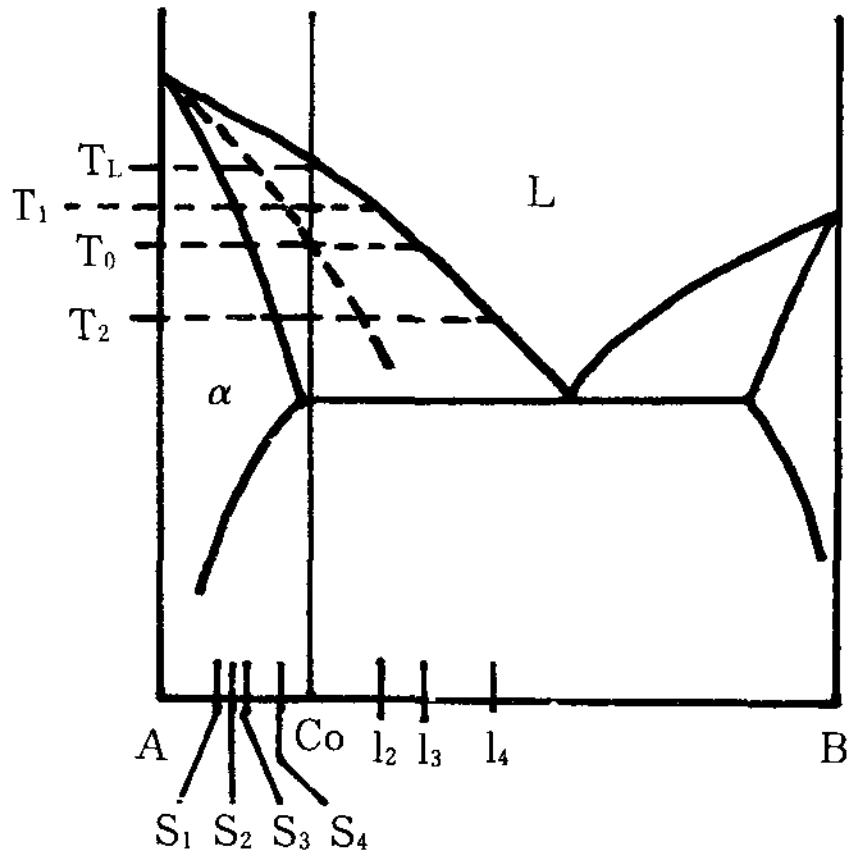


그림 5. Schematic illustration of free energy versus composition curves for α and liquid phase at four different temperatures T_L, T_1, T_0, T_2 of the phase diagram shown ; Below T_0 partitionless freezing is possible.

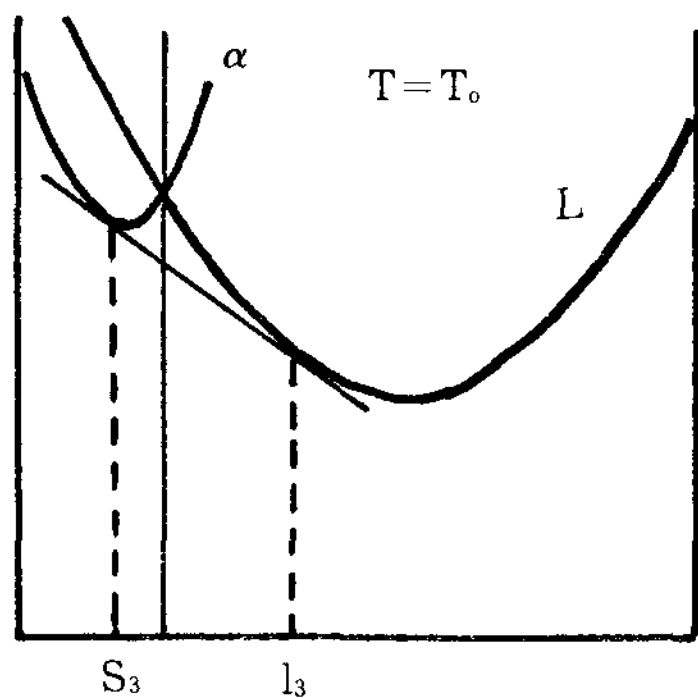
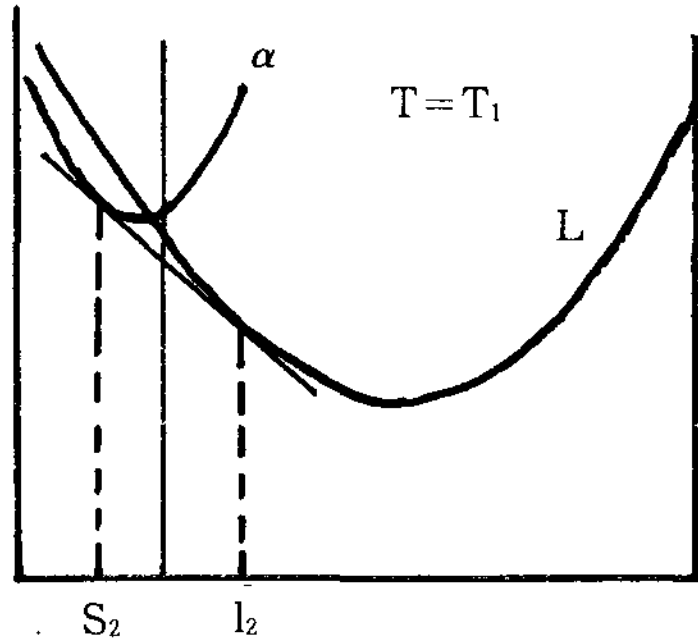
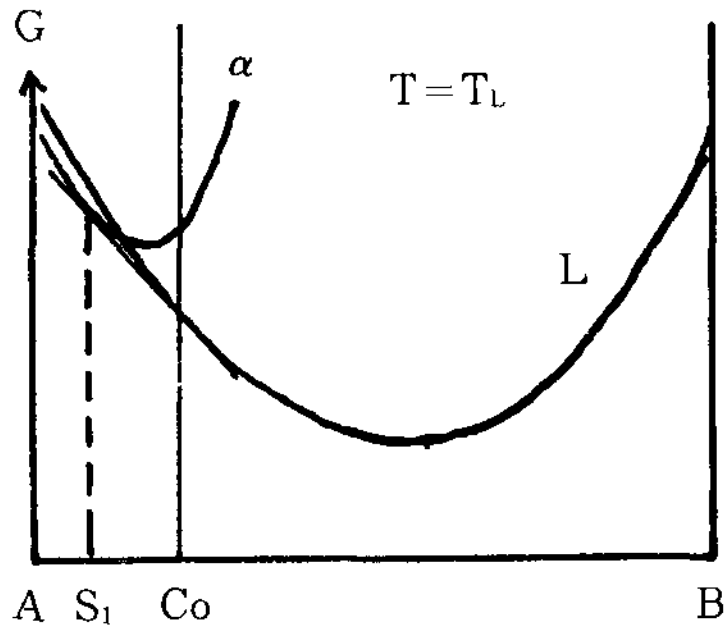


그림 7에 나타내었다¹⁸⁾. 그림 7-a, b에 사선으로 나타낸 α 상의 가능한 조성영역은 그림 6에서 C_0 에서 G_L -곡선에 접선을 그어 이와 $G\alpha$ -곡선과 교차하는 점 S_m 과 S_M 에서 구해지는 것이다. 그러나 α 상의 평형농도 S_e 보다 더 낮은 농도의 α 상이 생

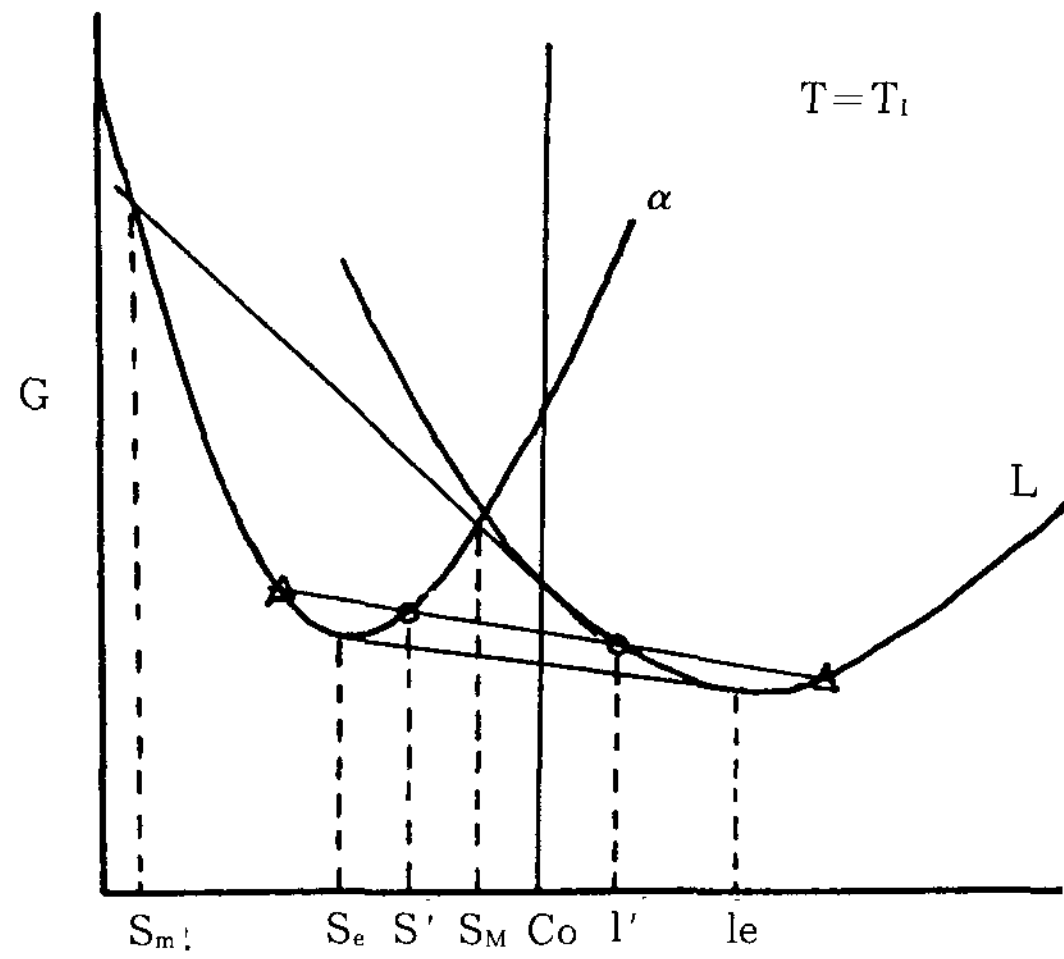


그림 6. Free energy versus composition curves illustrating possible solid compositions s' and liquid compositions l' at the solid-liquid interface in metastable condition.

겨날 가능성은 희박하다. 왜냐하면 이는 용질원자가 평형조성보다 더 심하게 분배되고 확산에 필요한 시간이 더 길 뿐만아니라 평형농도 S_e 와 l_e 에서 이미 최저의 자유에너지 상태에 도달했다가 다시 더 심한 편석을 일으키며 자유에너지가 증가할 수는 없기 때문이다.

이러한 관점에서 볼 때 급속응고에서 나타날 수 있는 α 상의 조성 S' 는 그림 6에서 S_e 와 S_M 사이에 있다고 볼수 있고 Fig. 7-a, b에서 고상선 왼쪽에 그려진 사선부분은 제외하는 것이 타당할 것이다.

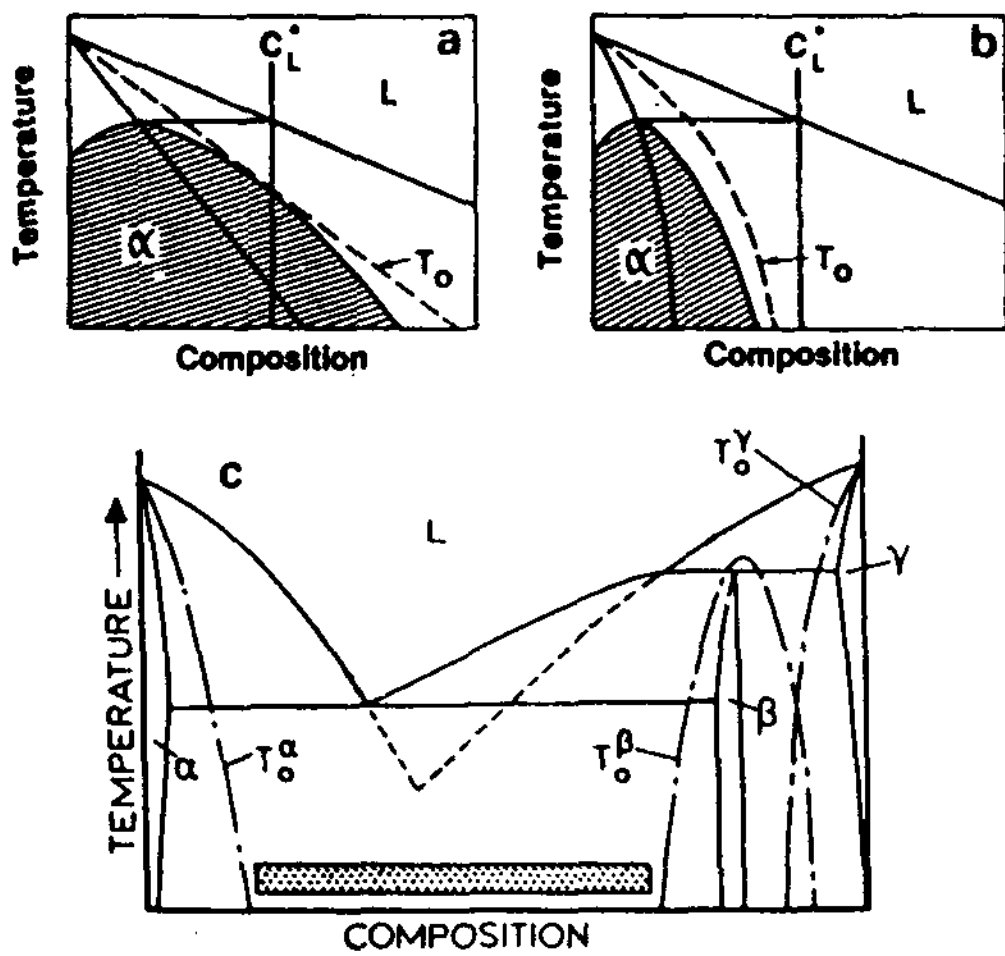


그림 7. Hypothetical phase diagrams showing different variations of T_0 with composition. In (a) and (b), shaded regions show possible solid compositions which can form from liquid of composition C_L^* at various interface temperatures, for a plane interface. Partitionless solidification is possible for this liquid composition in (a) but not in (b). In (c), T_0 loci relating the three solid phases to liquid are shown. In the dotted composition range partitionless crystallization to a single-phase solid is impossible.(after Mehrabian¹⁸⁾).

냉각속도가 매우 빠르면 온도가 T_L 이하로 내려가도 확산에 의한 분배에 의하여 응고가 진행되기 전에 이미 온도가 T_0 이하로 냉각되고 이렇게 되면 확산이 없이도 가능한 무분배 응고가 진행된다. 그러나 무분배응고가 어느정도 진행되면 이때 응

고 잠열의 방출로 계면온도가 다시 T_0 이상으로 올라가고 냉각속도가 느려져서 partition이 일어나 α 상의 조성이 C_0 이하로 내려가게 된다. 그림 8은 RSP Fe-25%Ni 합금에서 응고초기에 발생한 입자의 중심부분이 Ni 농도가 높고 그 주위에 Ni 농도가 낮은 부분이 둘러싸고 입계쪽으로 가면서 다시 Ni 농도가 증가하는 것을 보여주고 있다¹⁹⁾.



그림 8. The spherical morphology showing dark colored solute-rich crosses in the center of each element, surrounded by a solute-poor region which gradually darkens toward the edge. The sample was supercooled 20K before quenching in molten lead(after McDevitt and Abbaschian¹⁹⁾).

응고가 처음부터 끝까지 무분배 응고로 균일조성 C_0 를 갖기 위해서는 액체가 $\Delta T_{crit} = L/c$ 만큼 과냉되어서 응고가 아무리 빨리 진행되어도 그 잠열로 액체가 고상선 이상으로 다시 가열되지 않아야 한다. 예로 Al에서는 $\Delta T_{crit} = 330\text{K}$ 가 되며 이렇게 큰 과냉을 얻기는 실제로 매우 어렵다.

6. 결 론

급속응고시의 냉각속도 측정, 냉각속도와 응고속도 및 조직과의 관계를 살펴보고 급속응고 재료의 특징, 특히 결정형으로 응고하는 재료의 특성과 과냉도에 따른 조직의 발달과정을 고찰하였다. 열역학적으로 준안정상태에서 응고할 수 있는 고상의 농도를 상태도와 자유에너지 조성 곡선을 이용

하여 설명하였고 Baker, Cahn¹⁷⁾의 이론 및 Mehrabian의 도표¹⁸⁾에 보완을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. ASM : Metals Handbook Vol. 7 9. ed. 1984
2. R. W. Cahn : "Alloys rapidly quenched from the melt" p. 1779-1851 in "Physical Metallurgy" ed. by R. W. Cahn, P. Haasen, 1983, North-Holland
3. 韓堯燮, 李浩仁 : 구조 9.(1989) 20
4. H. Jones : P. 1 in "Ultrarapid Quenching of liquid Alloys," Treatise on Materials Science and Technology Vol. 20, ed. by H. Herman, Academic, New York 1981
5. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement : Nature 187(1960) 869
6. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement : J. Appl. Phy. 31(1960) 1136 and 1500
7. B. Duflos and B. Cantor : Acta Metall. 30 (1982) 323
8. C. Hayzelden : PhD thesis. 1983. Uni. of Sussex
9. B. Duflos and J. F. Stohr : J. Mater. Sci 17 (1982) 3641
10. P. A. Joly and R. Mehrabian : J. Mater. Sci 9(1974) 1446
11. S. P. Midson and H. Jones : P. 1539 in Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai 1981. ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, Japan Inst. of Metals, 1982
12. C. A. Tsao and N. J. Grant : P. 163 in¹³⁾
13. W. Lee and J. H. Moll : "Rapidly Solidified Materials : Properties and Processing," Proc. of 2nd Int. Conf on Rapidly Solidified Materials, San Diego 1988 ASM. 1988
14. R. Mehrabian : p. 9 in¹⁵⁾
15. R. Mehrabian et al. : "Rapid Solidification Processing : Principles and Technologies, Proc. Conf. on Rapid Solidification Processing, Reston 1977, Claitor's, Baton Rouge, LA. 1978
16. M. C. Flemings : "Solidification Processing" 1974, McGraw-Hill
17. J. C. Baker and J. W. Cahn : "Solidification," ASM. 1971
18. R. Mehrabian : Int. Metallurg. Rev. 27(1982) 185
19. D. D. McDevitt and G. J. Abbaschian : p. 49 in²⁰⁾
20. B. J. Berkowitz and R. O. Scattergood : "Chemistry and Physics of Rapidly Solidified Materials" Proc. Met. Society of AIME. St. Louis 1982, AIME. 1983