

〈논 문〉

수지상가지의 조대화를 고려한 이원합금의 응고과정동안 용질 재분배 해석

유 호 선*

(1995년 8월 11일 접수)

Analysis on the Solute Redistribution in Coarsening Dendrite Arms during Solidification of Binary Metal Alloys

Hoseon Yoo

Key Words : Solute Redistribution(용질 재분배), Microsegregation(미시편석), Binary Alloys(이원합금), Dendrite Arm Coarsening or Ripening(수지상가지 조대화), Back Diffusion(역확산)

Abstract

This paper presents a simplified model for approximate analysis of the solute redistribution in coarsening dendrite arms during solidification of binary metal alloys. By introducing a quadratic concentration profile with a time-dependent coefficient, the integral equation for diffusion in the solid phase is reduced to a simple differential relation between the coefficient and the solid-liquid interface position. The solid fraction corresponding to the system temperature is readily determined from the relation, phase equilibrium and the overall solute balance in which the liquid phase is assumed to be completely mixed. In order to validate the developed model, calculations are performed for the directional solidification of Al-4.9 mass % Cu alloy. The predicted eutectic fractions for a wide range of the cooling rate reasonably agree with data from the well-known experiment as well as sophisticated numerical analyses. Also, the results for the back diffusion limits are consistent with available references. Additional calculations show that the characteristic parameters such as the coarsening, density variation and nonlinearity in the phase diagram significantly affect the microsegregation. Owing to the simplicity, efficiency and compatibility, the present model may be suitable for the micro-macroscopic solidification model as a microscopic component.

기 호 설 명

a : 식 (11)의 계수
 C : 농도
 \bar{C} : 평균농도
 D : 물질확산계수

f : 질량분율
 g : 체적분율
 h_{lv} : 단위체적 당 응고잠열
 k_p : 평형분배계수
 Le : Lewis 수 ($Le = a/D$)
 m : 액상선의 평균구배
 R : 냉각속도

*회원, 숭실대학교 기계공학과

- s : 상경계면의 위치
- T : 온도
- t : 시간
- Δt : 시간간격
- X : 확장영역의 크기
- x : 거리
- α : 열확산계수
- γ : 단위면적당 표면 에너지
- λ_2 : 2차 수지상가지 간격
- ρ : 밀도
- $\bar{\rho}$: 평균밀도

하첨자

- 0 : 초기상태
- (Al) : 1차 고상
- eut : 공정상태
- f : 응고 종료상태
- l : 액상
- liq : 액상선
- s : 고상
- θ : 2차 고상

상첨자

- sl : 용질
- sv : 용매
- * : 전시간

1. 서 론

합금의 주조시 결정구조에 나타나는 미세한 조성의 불균일 즉, 미시편석은 주물의 기계적 성질과 직결되는 문제이다.⁽¹⁾ 미시편석은 응고과정동안 고액상의 용해도 차이에 따른 용질의 재분배에 기인하며, 과도적인 용질재분배는 결정성장과 연계되어 있다. 따라서, 이러한 거동을 수학적으로 기술하고 특성인자의 영향을 예측하는 것은 재료공정의 개선을 위하여 중요한 과제이다.

일반적으로 응고과정에 대한 해석방법은 해석대상의 특성 길이에 따라 미시적 및 거시적 모델로 구분되며, 각각에서 추구하는 관심분야도 상이하다. 전자는 수지상가지 간격을 대상으로 결정의 성장속도, 결정내부의 농도변화, 공정분율 등 미시편석과 연관된 현상에 해석의 초점을 맞추고 있다. 후자의 경우 해석대상은 Fig. 1과 같이 고상, 미시 및 순수액상을 포괄하는 주형 크기의 차원으로서,

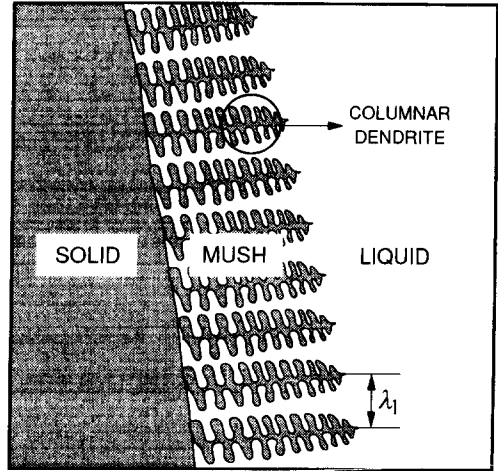


Fig. 1 Macroscopic solidification

확산 및 열농도대류에 따른 거시적인 열 및 물질 전달 특성을 예측한다. 그러나, 실제 미시적인 용질 재분배(또는 결정성장)와 거시적인 응고거동은 독립적이 아니라 상호 결합되어 있기 때문에, 최근 이 점이 반영된 미시적-거시적 모델의 필요성이 반복적으로 지적되고 있으며^(2~4) 구체적인 모델의 개발도 진행되고 있다.^(5,6) 접근방법에 따라 다소 차이는 있지만 미시적-거시적 모델의 기본개념은 적절한 방법으로 미시적인 현상을 거시적인 해석에 포함시키자는 것이다. 이러한 관점에서, 용질재분배에 대한 연구는 미시편석의 해석은 물론 응고과정의 타당한 예측을 위한 미시적-거시적 모델의 구성요소로서도 중요하다.

용질재분배는 평형분배계수, 냉각속도, 고상의 확산계수, 수지상가지의 조대화(dendrite arm coarsening), 과냉 등 여러 인자의 영향을 받는다. 종래의 연구는 이들 인자 중 주로 고상내부의 확산 즉 역확산(back diffusion)에 초점에 맞추어 왔다. 잘 알려진 lever rule 및 Scheil 식은 고상의 확산계수가 무한대 및 0인 경우에 대응하며,⁽¹⁾ 유한한 확산계수에 대해서도 Brody와 Flemings⁽⁷⁾에서 Kobayashi⁽⁸⁾에 이르는 다양한 형태의 해석적 모델이 제시된 바 있다. 이에 비하여, 수지상가지의 조대화는 그 중요성에 대한 인식이 비교적 미흡하였으며 해석적 접근의 장애요인이기 때문에 용질재분배 해석에서 배제되어 왔다.^(7~10) 그러나, Ogilvy와 Kirkwood⁽¹¹⁾에 의해 그 영향이 구체적으로 확인된 후 조대화는 미시적 모델의 중요한 인자로서 해석

에 고려되고 있다. 조대화가 고려되면, 해석영역이 시간에 따라 변화하므로 수치해석이 불가피하며, 이에 따라 효율적인 해석방법의 개발에 연구관심이 집중되고 있다. 이 중 Battle과 Pehlke⁽¹²⁾에 의해 개발된 MOL/II 모델은 이전 모델⁽¹¹⁾에 비하여 상당히 정교하지만 계산시간이 과도하고 해석과정에서 용질이 보존되지 않는 점이 문제이다. 최근 Voller와 공동연구자^(13,14)는 이러한 문제점이 보완된 새로운 모델을 제시하였다. 해석의 결과도 실험자료와 잘 일치하는 등 독립적인 미시적 모델로서는 성공적임에도 불구하고, 이 모델은 미시적-거시적 모델의 구성요소로서는 심각한 장애요소를 내포하고 있다. 그 핵심은 부여된 시간간격에 따라 계산이 수행되는 것이 아니라 일정한 비율의 결정성장에 대응하는 시간이 해석과정에서 결정되는 점이다. 따라서, 미시적 및 거시적 모델 사이의 시간을 일치시키기 곤란하다(특히 결정성장속도가 둔화되는 응고후기에는 시간간격이 급증한다). 결과적으로, 조대화가 고려된 미시적 모델 중 미시적-거시적 모델에 실용적으로 적용가능한 것은 별무한 실정이다.

본 연구는 궁극적으로 미시적-거시적 모델에 적합한 미시적 해석방법의 하나를 확립하고자 시도되었다. 거시적 모델의 복잡성과 거시적 응고과정 해석에 소요되는 과도한 계산시간 등을 고려하여,⁽⁴⁾ 적용이 용이하고 계산이 효율적인 미시적 모델을 지향하고자 한다. 이를 위하여 조대화를 포함한 미시적인 용질재분배의 본질적인 특성은 모델에 포함하되 해석방법에 있어서는 가능한 한 단순화를 모색한다. 미시적 모델로서의 타당성과 미시분석의 예측에 유용함을 보이기 위하여 가용한 실험자료 및 수치계산 결과와 비교할 것이다. 또한, 용질재분배에 대한 특성인자의 영향을 고찰하고자 한다.

2. 공식화 및 근사해석

2.1 모델링

본 연구의 대상은 Fig. 2에 도시된 바와 같이 미시적인 용질재분배가 일어나는 2차 수지상가지 사이의 영역으로서(Fig. 1의 원 참조) 그 특성 길이는 $10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$ 정도이다. 응고의 진행에 따라 수지상가지의 성장 즉 조대화가 수반되므로 해석영역($0 \leq x \leq \lambda_2(t)/2$)은 시간에 따라 확장된다. 모델의 개발 및 해석방법의 단순화를 위하여 다음과 같은

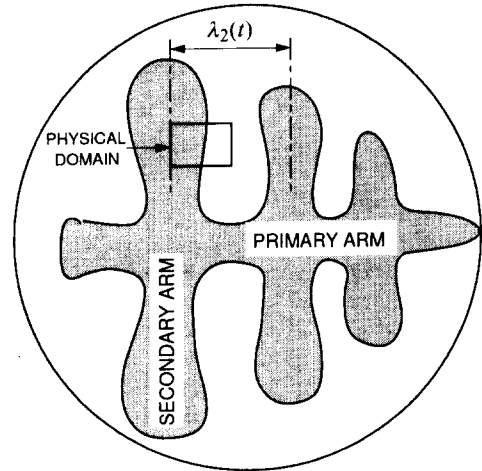


Fig. 2 Physical domain considered in the present study (see Fig. 1).

가정을 도입하였다.

(1) 영역내의 응고는 1차원적으로 진행된다. 즉 응고와 관련된 특성 길이는 λ_2 로서 3차 수지상가지의 존재는 고려하지 않는다. 이 가정은 상경계면이 평면으로 유지됨을 의미하며 그 이론적인 타당성은 확인된 바 있다.⁽¹⁴⁾

(2) 영역내부는 열적인 평형상태로 유지된다. 합금의 경우 Lewis 수가 상에 무관하게 대단히 크기 때문에 ($Le \sim 10^4$) 열확산은 물질확산에 비하여 급속도로 진행되어 미시적인 영역내부의 온도는 균일한 것으로 취급될 수 있다.^(13,14)

(3) 액상의 농도는 균일하다. 온도에 따라 상당한 차이가 있으나 대부분의 합금에서 액상의 물질확산계수는 고상에 비하여 월등히 크기 때문에 (Al-Cu 합금의 경우 응고온도 범위에서 $D_l/D_s = 10^3 \sim 10^4$) 급속응고⁽¹⁵⁾를 제외하면 액상내의 농도구배는 무시될 수 있다.

(4) 상경계면에서는 열역학적 평형이 성립한다. 즉 상경계면의 고액상농도는 각각 영역의 온도에 대응하는 고상선 및 액상선의 농도이다.

(5) 수지상가지의 조대화는 Roosz 등⁽¹⁶⁾의 식

$$[X(t)]^3 = 13.125 \int_0^t \frac{\gamma D_l T}{m(1-k_p) h_{lv} C_l} dt \quad (1)$$

에 의해 진행된다. 식 (1)은 응고과정동안의 온도 및 농도변화가 고려된 동적 모델로서 다른 경험식⁽¹²⁾에 비하여 실제 거동을 잘 반영하는 것으로 알려져 있으며^(14,16) 구체적으로 확인될 것이다.

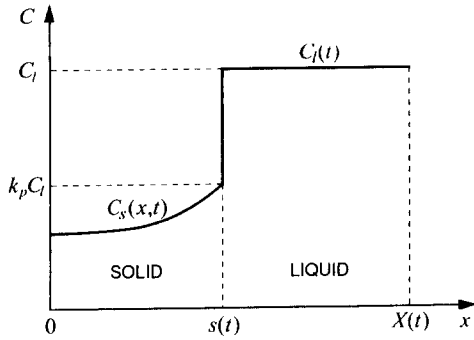


Fig. 3 Coordinate system and concentration profile in the present model.

가정 (1)~(5)에 의해 Fig. 3과 같은 농도분포를 갖는 해석 모델은 확장되는 영역의 경계 $X(t) = \lambda_2(t)/2$ 와 이동하는 상경계면 $s(t)$ 에 의해 특성화된다.

(6) 밀도는 농도만의 함수로서 농도에 따른 밀도 변화는 다음 모델^(14,17)에 의해 계산된다.

$$\rho = \rho^{sl} \rho^{sv} / [(1 - C) \rho^{sl} + C \rho^{sv}] \quad (2)$$

식 (2)는 농도에 따른 밀도변화는 허용하되 체적은 불변으로 유지되기 때문에 수치해석시 편리하며, 다른 밀도 모델과도 비교될 것이다.

(7) 고상의 밀도는 균일하며 시간변화도 크지 않다. 밀도는 농도의 함수이므로 $\rho_s(x, t)$ 이지만, 일반적으로 저농도 합금에 있어서 고상의 경우 밀도의 시간변화는 극히 작으며⁽¹⁸⁾ 공간적인 불균일은 적분평균으로 대체될 것이다.

(8) 대류에 의한 거시적인 농도변화는 없다고 간주한다. 일반적인 주조에 있어서는 열농도대류가 존재하며 거시적인 용질이동의 주원인이지만, Bridgman 공정, 방향성 응고와 같은 강제적 성장의 경우 대류는 억제된다.⁽¹⁾ 따라서 영역내의 용질 보존식은

$$\frac{1}{\rho_0 X(t)} \left\{ \bar{\rho}_s \bar{C}_{ss}(t) + \rho_l C_l [X(t) - s(t)] \right\} = C_0 \quad (3)$$

와 같이 표시된다. 여기서 고상평균농도 \bar{C}_s 는

$$\bar{C}_s(t) = \frac{1}{s(t)} \int_0^{s(t)} C_s(x, t) dx \quad (4)$$

로 정의되며 $\bar{\rho}_s$ 는 식 (2)에 의해 \bar{C}_s 에 대응하는 밀도이다. 만일, 거시적인 농도변화가 있다면 식

(3)의 우변은 거시적 모델에서 계산된 검사체적의 평균농도로 대체되어야 한다.

(9) 영역의 온도는 주어진다. 강제적 성장의 경우 시간에 따른 온도변화는 냉각속도에 의해 결정된다. 그러나, 일반적인 주조공정 해석시에는 미시적-거시적 모델이 필요하며, 거시적으로 계산된 엔탈피와 평균농도로부터 미시적 모델에 의해 온도와 상경계면의 위치(체적분율)가 동시에 결정되어야 한다.⁽⁴⁾ 본 연구는 그 전단계이다.

(10) 수지상정 성장초기의 과냉은 고려하지 않는다. 그러나, 급냉시 과냉은 가정 (3)의 액상농도구배와 함께 용질재분배에 상당한 영향을 미치므로^(13,15) 향후 연구에서는 고려되어야 할 것이다.

이상의 가정에 따라 과도적인 용질재분배는 다음과 같이 공식화될 수 있다. 응고과정동안의 온도변화는 냉각속도를 R 로 표시할 때

$$T(t) = T_{liq} - R \cdot t \quad (5)$$

로서 공정온도 T_{eut} 에 도달하면 수지상 응고는 종료된다. 액상농도 $C_l(t)$ 는 상평형선도로부터 온도에 따라 결정되며, 고상내(Fig. 3에서 $0 \leq x \leq s(t)$)인 영역의 농도분포는 1차원 확산방정식

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \quad (6)$$

에 의해 지배된다. 초기에는 고상이 존재하지 않으므로 초기조건은

$$s(0) = 0 \quad (7)$$

로 대체되며 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_s}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x=0 \quad (8)$$

$$C_s = k_p C_l \quad \text{at } x=s(t) \quad (9)$$

결과적으로 해석은 식 (1)로 표시된 확장영역에 대하여 식 (5)로 주어진 온도, 상평형관계, 식 (6)~(9) 및 (3)으로부터 고액상의 농도 $C_s(x, t)$, $C_l(t)$ 및 상경계면의 위치 $s(t)$ 또는 고액상의 체적(질량)분율을 결정하는 것이다.

2.2 적분근사

서론에서 언급하였듯이, 연구의 목적이 미시적-거시적 모델에 적용이 용이하며 해석이 간편한 미시적 모델의 개발에 있기 때문에, 미분방정식에 대한 복잡한 수치해석^(12~14,16)을 지양하고 엄밀성은

다소 희생되더라도 용질재분배의 본질적인 특성은 반영될 수 있는 적분근사를 도입하였다.

고상농도분포를 지배하는 식 (6)을 Leibnitz 법칙을 적용하여 적분하고 식 (8)을 대입하면 다음 식이 된다.

$$\frac{d}{dt} \int_0^{s(t)} C_s(x, t) dx = C_s(s, t) \frac{ds}{dt} + D_s \frac{\partial C_s(s, t)}{\partial x} \quad (10)$$

식 (10)은 새로운 형태가 아니라 이미 용질재분배에 대한 해석적 접근에서 사용되어온 식이다. (1,7~10) 기존의 해석에서는 공통적으로 고정영역을 대상으로 $s(t)$ 즉 결정성장이 시간의 제곱근에 비례 (parabolic growth로 칭함)한다는 결정적인 가정에 근거하여 식 (10)으로부터 해석해를 유도하였다. 그러나, 본 연구에서는 식 (10)에 의존하되 확장영역이 대상이며 결정성장속도에 대한 가정을 배제하였다. 식 (10) 우변의 고상농도분포를 x 에 대한 2차식으로 가정하고 경계조건 식 (8) 및 (9)를 적용하면

$$C_s(x, t) = k_p C_i(t) + a(t) (x^2 - s^2) \quad (11)$$

이 된다. 식 (11)을 식 (10)에 대입하고 수학적 연산을 수행하면 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\frac{d\bar{C}_s}{dt} = \frac{1}{3} a \frac{ds^2}{dt} + 2aD_s \quad (12)$$

식 (12) 좌변의 고상평균농도 \bar{C}_s 는 식 (4) 및 (11)로부터

$$\bar{C}_s = k_p C_i - \frac{2}{3} a s^2 \quad (13)$$

이다.

임의의 시간 t 에서 T , k_p , C_i , $X(t)$ 는 식 (5), 상평형선도, 식 (1)로부터 결정되므로 식 (3) 및 (12)로부터 계수 $a(t)$ 및 상경계면의 위치 $s(t)$ 를 구할 수 있으며 구체적인 과정은 다음과 같다. 먼저 식 (12)에서 a 를 s 의 함수형태로 유도한다. 다만 식 (12)에 대한 해석해가 존재하지 않기 때문에 a 와 s 의 관계를 유도하기 위해서는 수치적 처리가 불가피하다. 그러나, 식 (3)을 만족시키는 식 (6)~(9)의 해를 구하는 수치해석^(12-14,16)에 비하여 식 (12)의 처리는 대단히 간단하다. 즉 식 (12)를 후진차분법으로 시간간격 Δt 에 대하여 이산화하면

$$a = (k_p C_i - \bar{C}_s^*) / [s^2 - (s^*)^2 / s + 2D_s \Delta t] \quad (14)$$

로서, 여기서 k_p , C_i , D_s 및 상첨자 *로 표시된 전시간에서의 값은 알려져 있다. 다음으로 식 (3)의 \bar{C}_s 대신 식 (14)를 식 (13)에 대입할 결과로써 치환하면, $\bar{\rho}_s$ 는 \bar{C}_s 의 함수이므로, 결국 식 (3)은 s 에 관한 대수방정식이 된다. 상경계면의 위치 s 가 결정되면 고상의 체적 및 질량분율은 다음 식에 의해 계산된다.

$$g_s = s / X \quad (15)$$

$$f_s = g_s \bar{\rho}_s / \rho_0 \quad (16)$$

이와같은 해석방법을 미시적-거시적 모델에 적용할 때 해석의 용이성뿐 아니라 해석영역 즉 거시적 검사체적에 대한 모든 미시적 정보를 별도로 저장할 필요가 없는 것이 장점이다. 거시적인 열 및 물질전달을 해석하기 위해서는 적어도 모든 검사체적에 대하여 전시간에서의 T , g_s , \bar{C}_s , $\bar{\rho}_s$, C_i 등이 필요하기 때문에⁽⁴⁾ 미시적 해석시 식 (14)에 포함된 \bar{C}_s^* 및 s^* 는 이미 알려져 있는 상태이다.

한편, 고정영역에 대하여 해석해를 구한 Ohnaka⁽¹⁰⁾의 근사에서의 같이 식 (11)의 계수 a 및 고상확산계수 D_s 가 일정하다고 취급하면, 결정성장 에 대한 parabolic growth 가정 없이도 식 (12)는

$$\frac{d}{dt} (k_p C_i - a s^2) = 2a D_s \quad (17)$$

로 정리된다. 이때 a 와 s 의 관계는 식 (12)의 경우와는 달리 식 (17)에서 해석적으로 유도될 수 있으므로 대단히 편리하다. 그러나, 일반적으로 합금의 고상확산계수 D_s 는 온도의 함수이며 추후 확인 되듯이 계수 a 는 응고과정동안 일정하지 않기 때문에 추가적인 단순화는 배제하였다.

3. 해석결과에 대한 고찰

3.1 해석대상 및 자료처리

2장에서 제시된 모델 및 해석방법의 타당성을 검증하고 용질재분배에 대한 특성인자의 영향을 고찰하기 위하여 잘 알려진 경우에 대하여 구체적인 계산을 수행하였다. 해석대상은 Al-Cu 이원합금의 방향성 응고과정으로서 합금의 물성치가 잘 확립되어 있으며,^(12-14,16,19,20) 비교가 가능한 실험⁽²¹⁾ 및 수치해석 결과^(13,14)가 있기 때문에 해석방법의 적용에 있어서 적합하다. 실험 및 수치해석과의 비교를 고려하여 Cu의 초기농도는 $C_0 = 4.9 \text{ mass \%}$ 로 국한하

였다. 상평형선도(Fig. 4)에서 알 수 있듯이 Al 고농도 Al-Cu 합금의 액상선은 비선형이며 평형분배 계수 k_p 도 온도의 함수이기 때문에, 이를 고려하기 위하여 액상선 및 고상선을 다수의 구간으로 구분하고⁽¹⁶⁾ 각 구간은 3차 spline 함수로 표시하였다. 기타 계산에 사용된 Al-Cu 합금의 물성치는 Table 1에 요약하였다.

해석과 실험으로부터 구해지는 자료의 종류가 다르기 때문에, 양자의 비교를 위해서는 적절한 자료 환산이 필요하며 이 과정이 명시되어야 환산에 따른 오차평가가 가능할 것이다. 구체적으로, Sarreal과 Abbaschian⁽²¹⁾의 방향성 응고실험에서 측정된 자료는 응고종료시 주어진 냉각속도에 대한 2차상 (공정응고의 결과 생성되는 Fig. 4의 θ -상) 질량분율 f_θ 이다. 이에 비하여, 본 연구와 수치해석을 비롯한 이론해석의 직접적인 예측치는 상경계면의 위치 $s(t)$ 및 수지상까지 간격 $X(t)$ 로부터 식 (15)에 의해 계산된 고상의 체적분율 g_s 이다. 따라서, 응고종료시점을 기준으로 f_θ 가 공정체적분율 $g_{eut}(=1-g_s)$ 또는 g_{eut} 가 f_θ 로 환산되어야 비교가 가능하다. 본 연구에서는

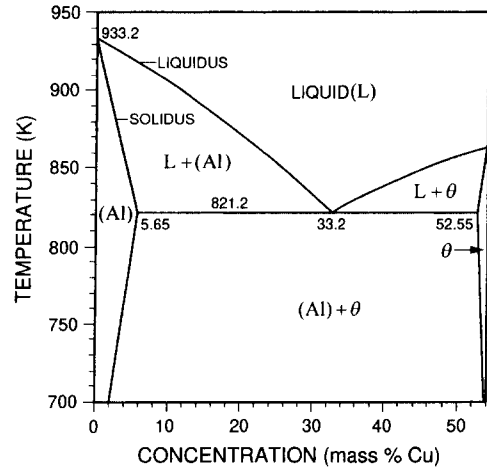


Fig. 4 Phase equilibrium diagram of Al-rich side Al-Cu alloy.

$$f_{eut} = f_\theta (C_\theta - C_{(Al)}) / (C_{eut} - C_{(Al)}) \quad (18)$$

$$g_{eut} / (1 - g_{eut}) = f_{eut} \bar{\rho}_s / [\rho_{eut} (1 - f_{eut})] \quad (19)$$

에 의존하여 f_θ 를 g_{eut} 로 환산하였으며,⁽¹³⁾ 2차상의 체적분율 g_θ 와 g_{eut} 의 관계는 다음과 같다.

Table 1 Thermophysical properties of Al-Cu alloy.

Property	Value
Density of aluminum, ρ^{Al} [kg/m ³]	2550
Density of copper, ρ^{Cu} [kg/m ³]	7670
Liquid mass diffusivity, D_l [m ² /s]	5×10^{-9}
Solid mass diffusivity, D_s [m ² /s]	$0.29 \times 10^{-4} e^{-15610/T}$
Latent heat, h_f [J/m ³]	1.07×10^9
Eutectic composition, C_{eut} [mass %]	33.2
Eutectic temperature, T_{eut} [K]	821.2
Surface energy per unit area, γ [J/m ²]	0.093

Table 2 Experimental data⁽²¹⁾ for comparison.

Case	R [K/s]	$\lambda_2(t_f)$ [μ m]	f_θ [mass %]	g_θ [vol %]*
C1	0.1	91	4.18	2.58
C2	1.05	46	4.90	3.02
C3	11.25	23	5.14	3.28
C4	65	14	5.37	3.44
C5	187	10	5.62	3.61
C6	1700	5.4	4.66	2.95

* converted by Battle & Pehlke⁽¹²⁾.

Table 3 Converted eutectic fractions [vol %] by different procedures.

Case	S1 : ref. (13)	S2 : ref. (14)	S3 : present
C1	5.54	5.32	5.74
C2	6.52	6.23	6.73
C3	6.86	6.76	7.05
C4	7.16	7.09	7.37
C5	7.50	7.44	7.72
C6	6.19	6.08	6.38

$$g_{\theta} = g_{eut} \rho_{eut} (C_{eut} - C_{(Al)}) / [\rho_{\theta} (C_{\theta} - C_{(Al)})] \quad (20)$$

여기서, $\bar{\rho}_s$, ρ_{eut} 및 ρ_{θ} 는 밀도 모델을 포함한 해석방법에 따라 값이 상이하므로 f_{θ} 로부터 환산된 g_{eut} 는 연구에 따라 차이가 있다.

본 모델과의 비교, 고찰에 사용될 Voller와 Sundarraj,⁽¹³⁾ Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 수치해석 자료도 모두 Sarreal과 Abbaschian⁽²¹⁾의 실험조건에 대하여 계산된 결과이기 때문에 이에 필요한 실험조건 및 측정결과를 Table 2에 발췌하여 수록하였다. 또한, 전술한 자료환산에 따른 차이를 평가하기 위하여 Table 2의 f_{θ} 로부터 각각 Voller와 Sundarraj,⁽¹³⁾ Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾ 및 본 연구의 방법(편의상 S1-3로 표기)으로 환산된 g_{eut} 를 Table 3에서 비교하였다. Table 3에서 S1은 경험식⁽²⁰⁾에 의한 밀도 및 식 (18), (19)를 사용하여, S2는 식 (2)에 의한 밀도 및 Battle과 Pehlke⁽¹²⁾에 의해 구해진(과정은 불명) Table 2의 g_{θ} 를 f_{θ} 대신 사용한 이유는 자신들의 수치해와 잘 일치하기 때문으로 보임) 식 (20)에 대입하여, S3은 식 (2) 및 식 (18), (19)를 적용하여 각각 환산된 값이다. 환산치를 비교하면, 냉각속도 R 에 무관하게 g_{eut} 의 크기는 S2-S1-S3의 순서이며, R 에 따라 S3(본 연구)와 S1의 차이가 일정함에 비하여 S2와 S1의 차이(특히 C2에 주목)는 불규칙적으로 변화한다. 여기서 S1이 R 에 무관하게 중간값이 되는 점은 경험식에 의존하여 실제에 근접한 밀도값을 사용하였기 때문으로 보이며, 이런 의미에서 3종의 환산치 중 S1의 신뢰성이 상대적으로 높다고 평가될 수도 있다. 그러나, 최대와 최소의 차이를 상이한 방법으로 환산하는 데 따른 오차로 가정할 때, 환산오차는 0.5 vol % 이내로서 크지 않으므로 모델의 검증에 대한 비교에서는 Table 3의 S1-3를 함께 사용하였다.

3.2 타당성 검증

본 모델의 타당성과 미시편석의 예측시 적용가능성을 검증하기 위하여 Fig. 5에서 본 해석결과와 Table 3의 실험환산치 및 S1, 2에 대응하는 수치해석 자료를 함께 비교하였다. 광범위한 냉각속도에 걸쳐 본 해석결과는 실험환산치와 환산오차범위 내에서 잘 일치한다. 즉 급냉시(Table 2, 3의 C6)를 제외하면 계산치는 대략 실험환산치의 최소와 최대값 사이에 있다. 또한, 적분근사를 도입하지 않고 미분방정식을 엄밀하게 수치해석한 Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 예측치와도 약간의 정량적인 차이(0.25 vol % 이내)는 있으나 냉각속도 R 에 대한 g_{eut} 의 변화경향은 완전히 일치한다. 본 연구는 Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 수치해석과 밀도 모델, 상평형선도, 물성치를 비롯한 계산조건이 같기 때

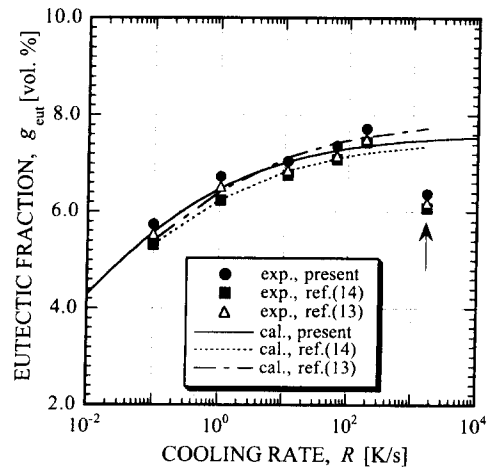


Fig. 5 Comparison of the eutectic fraction between the present prediction and available data from the experimental and numerical studies with respect to the cooling rate.

Table 4 Comparison of predicted eutectic fractions [vol %] for limiting cases.

Limiting cases	Present	Ref. (14)	Analytical
Scheil limit : $D_s=0, k_p=0.14$ and fixed arm spacing	8.79	8.66	8.70*
Diffusion controlled limit : $D_s=0$	7.60	7.49	-

* by Scheil equation, Eq. (21)

문에 예측결과 사이의 양호한 일치는 실험과의 일치와 더불어 본 근사해석의 타당성을 입증한다. 더욱이 Voller와 Sundarraj⁽¹³⁾의 예측치와 비교하여도 R 에 따른 g_{eut} 의 변화율에 다소 차이가 있을뿐 정량적으로는 거의 유사하다. 다만 변화율의 차이는 각각에 사용된 상평형선도, 물성치 등이 상이하기 때문으로 보인다.

냉각속도가 극히 클 때 실험치와 본 연구를 포함한 모든 예측치 사이의 현저한 차이(C6, Fig. 5의 화살표 참조)는 해석모델에 과냉이 고려되지 않았기 때문이다. 과냉도는 냉각속도에 따라 증가하며, ⁽¹⁾ 고상 평균농도는 과냉도에 따라 급격히 증가하기 때문에^(15,21) 응고종료시 급냉시 공정분율 g_{eut} 는 급격히 감소하게 된다. 따라서, 해석범위를 급속응고까지 확장하기 위해서는 과냉이 고려된 모델이 필요하며 이에 관한 연구가 진행중이다.

모델의 검증을 위한 다른 방법은 제한된 경우에 대한 결과의 확인이다. 미시적 응고에 있어서 공정분율 g_{eut} 의 상한은 $D_s=0$ 인 경우이다. 물론 g_{eut} 의 하한은 평형응고(lever rule)인 경우이나 $C_0=4.9$ mass %이면 공정응고가 일어나지 않기 때문에 고려의 대상이 아니다. 고정영역에 대하여 $D_s=0$ 이며 k_p 및 각 상의 밀도가 일정한 경우 즉 Scheil 한계에서는 잘 알려진 Scheil 식이 성립하며, 액상체적분율의 향으로 표시하면 다음과 같다.

$$g_l = \frac{\rho_0}{\rho_l} \left(\frac{C_l}{C_0} \right)^{1/(k_p-1)} \quad (21)$$

확장영역에 대해서는 $D_s=0$ 인 경우(확산제어한계)라도 해석해는 존재하지 않지만 수치해석 자료가 있기 때문에 Scheil 한계와 함께 Table 4에서 본 결과와 비교하였다. 먼저 Scheil 한계($k_p=0.14$)에 있어서 Scheil 식과 비교하여 본 계산치는 과대, Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 결과는 과소 예측하지만

양자 모두 좋은 일치를 보인다. 정량적인 차이는 크지 않지만, 본 연구보다는 그들의 수치해석이 보다 Scheil 식에 접근한 결과이다. 확산제어한계의 경우도 일관되게 본 계산치가 그들의 결과보다 크지만 양자의 차이는 Scheil 한계보다 오히려 작아진다. 제한된 경우에 대한 정보에 불과하지만 Table 4로부터 유한한 D_s 에 대해서도 본 연구는 공정분율을 실제보다 과대, Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 연구는 실제보다 과소예측하며, Fig. 5에서 실제값은 본 연구와 그들의 예측치 사이의 좁은 범위 내에 있으리라 유추할 수도 있다.

Fig. 5 및 Table 4를 통하여 본 계산치는 실험 및 보다 정교한 모델에 의한 타 해석결과와 전반적으로 양호하게 일치함을 확인하였다. 즉 본 근사해석방법은 타당하며, 미시적인 용질재분배 해석에 적용될 수 있을 것이다.

한편, 2.2절에서 기술된 근사해석의 추가적인 단순화 가능성을 확인하기 위하여, Fig. 6에 서로 다른 냉각속도에 대하여 응고과정동안 식 (11)과 연관된 계수 a 의 변화를 도시하였다. 냉각속도에 무

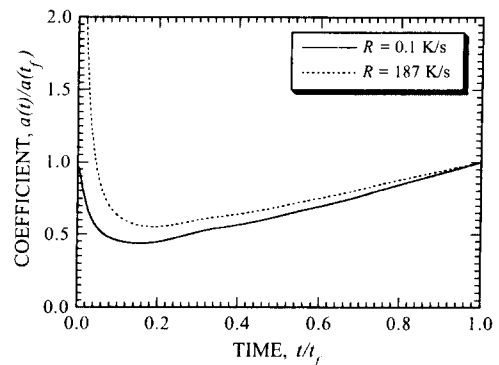


Fig. 6 Variation of the coefficient in Eq. (11) with respect to time at different cooling rates.

관하게 계수 a 는 응고진행에 따라 급격히 감소 후 완만히 증가하는 형태로서 응고과정동안 상당한 변화가 있기 때문에 상수로 취급될 수는 없다. 즉 식 (17)은 편리하지만 용질재분배 해석에 적용되기는 곤란하다.

3.3 특성인자의 영향

전 절에서 검증된 본 연구의 타당성에 근거하여 용질재분배에 미치는 주요 특성인자의 영향을 고찰하고자 한다. 특성인자에 대한 정성적, 정량적 의존성을 확인하기 위하여 가용한 타 연구결과와 비교하였다.

3.3.1 조대화

본 모델의 핵심요소인 조대화의 영향을 고찰하기 위하여 다른 인자는 고정된 상태에서 식 (1)로 표시된 동적 모델, Battle과 Pehlke⁽¹²⁾에 의해 제시된 경험식

$$X(t) = 6.14 \times 10^{-6} t^{0.29} \quad (22)$$

및 응고종료시 측정된 수지상 간격으로 고정된 경우 (Table 2의 $\lambda_2(t_f)/2$)에 대하여 예측된 g_{eut} 를 각각에 대응하는 Sundarraj와 Voller⁽¹⁴⁾의 수치해석과 함께 Fig. 7에서 비교하였다.

고정영역의 경우 동적 조대화에 비하여 g_{eut} 를 현저히 과대예측하며 R 에 따른 g_{eut} 의 변화율도 보다 급격하다. 고정영역일 때 확장영역보다 g_{eut} 가 큰 값임은 이미 Table 4에서 Scheil 한계(8.79 vol %)와 확산제한계(7.60 vol %)의 비교에서 유추될 수 있다. 즉 R 이 증가할수록 용질의 확산에 허용되는 응고시간이 단축되므로 결국 $D_s=0$ 은 $R \rightarrow \infty$ 와 같은 효과이기 때문이다. 계산된 냉각속도의 범위에서 고정 및 확장영역간 g_{eut} 의 격차는, 3.2절에 기술된 확장영역에 대한 결과의 타당성을 고려할 때, 고정영역에 대한 해석으로는 미시편석 현상을 타당하게 예측하기 곤란하며, 확인하면 조대화가 반드시 고려되어야 함을 의미한다. 한편, 식 (1) 및 (22)에 의한 예측치 사이의 상당한 차이로부터 식 (1)이 응고과정동안의 실제 거동을 보다 잘 반영하는 점을 확인할 수 있다.

고정영역과 확장영역의 대비, 조대화 모델에 다른 차이, 냉각속도에 대한 의존성 등 상기 경향은 대응하는 수치해석⁽¹⁴⁾에서 재확인된다. 본 연구가 수치해석에 비하여 g_{eut} 를 다소 과대예측하는 점도

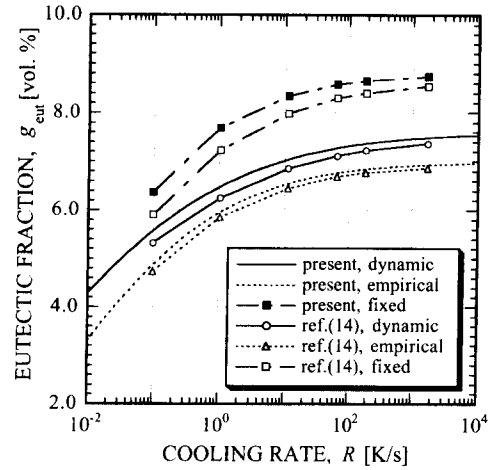


Fig. 7 Effects of the coarsening model on the eutectic fraction in comparison with the numerical study with respect to the cooling rate.

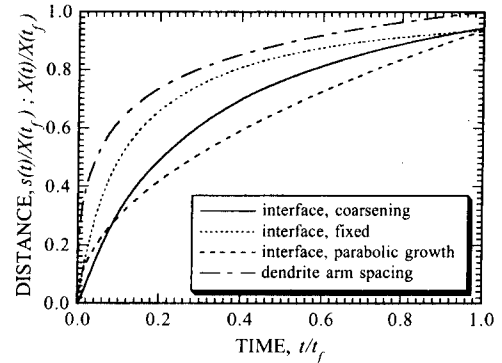


Fig. 8 Comparison of the interface position between the coarsening, fixed arm spacing and the parabolic growth assumption with respect to time.

조대화 모델에 무관하게 그대로 유지된다. 고정영역의 경우 양자의 정량적 차이가 확장영역보다 다소 크지만 원인은 분명하지 않다.

공정분율과 같이 응고종료시가 아닌 과도적인 응고과정동안 조대화가 결정성장에 미치는 영향을 보이기 위하여 $R=0.1\text{K/s}$ 에 대하여 시간에 따른 상경계면의 위치 $s(t)$ 를 Fig. 8에서 고찰하였다. 식 (1)에 의해 조대화될 때 $s(t)$ 는 고정영역시에 비하여 현저하게 작으며, 따라서 결정성장속도도 완만하다. 즉 미시편석의 해석시 조대화가 고려되지 않으면 결정성장이 과대산정된다. 참고로 고정영역에

대한 기존의 해석해^(1~10)에서 도입한 parabolic growth 가정의 타당성을 검토할 때, 이 가정은 오류임이 분명하며 고정영역보다는 오히려 확장영역의 경우로 접근함을 알 수 있다.

3.3.2 밀도 모델

용질재분배에 대한 밀도의 영향을 고찰하기 위하여 식 (2)로 표시된 농도의존 밀도 모델, Ganesan과 Poirier⁽²⁰⁾의 경험식 및 밀도일정한 경우에 대한 g_{eut} 를 가용한 수치해석 결과와 함께 Fig. 9에서 비교하였다.

먼저, 밀도일정에 대응하는 g_{eut} 는 밀도의 농도의존성이 고려된 경우에 비하여 현저하게 과대예측하고 있다. 이 불일치의 정도는 대상합금의 용질과 용매 사이 밀도차가 크고 평형분배계수가 비교적 작을수록 더욱 증가하기 때문에, 이러한 조건에 해당되는 Al-Cu 합금의 경우 어떤 형태로든 밀도의 농도의존성은 해석에 고려되어야 타당한 결과를 기대할 수 있다. 다음으로, 식 (2)와 경험식⁽²⁰⁾에 대응하는 g_{eut} 를 비교하면 양자 사이에는 차이가 범무하다. 식 (2)와 경험식에 의한 밀도는 절대값에서는 상당한 차이가 있음에도 불구하고⁽¹³⁾ g_{eut} 가 거의 일치하는 이유는 이들 모델의 농도의존성이 유사하기 때문이다. 또한, 이러한 결과는 식 (2)의 유용성을 보여준다. 즉 특정한 합금의 밀도에 대한 경험식은 이론적인 모델인 식 (2)보다 정확하지만 응고수축 등 체적변화로 인한 문제가 수반됨에 비하여, 식 (2)는 체적보존이 가능하기 때문에 수치

해석에 적용되기 용이하다.^{(13),(17)} 따라서, 수치해석이 불가피한 거시적 모델과의 연계를 고려할 때 Fig. 9에서와 같이 결과가 유사하다면 식 (2)는 경험식보다 유용함에 틀림없다.

밀도 모델의 영향을 취급한 타 연구의 결과도 본 연구와 같은 경향을 보인다. 다만 경험식⁽²⁰⁾을 적용한 본 연구의 계산치(점선)가 식 (2)에 의한 경우(실선)보다 같은 경험식에 의한 Voller와 Sundarraj⁽¹³⁾의 결과와 차이가 다소 큰 것은 Fig. 5와 관련하여 기술하였듯이 상평형선도, 물성치 등이 상이하기 때문으로 보인다.

3.3.3 상평형관계

평형분배계수 k_p , 액상선 및 고상선의 비선형성 등 상평형과 관련된 인자가 공정분율 g_{eut} 에 미치는 영향을 Fig. 10에서 고찰하였다. 상평형선도 (Fig. 4)에서 알 수 있듯이 Al-Cu 합금의 경우 고상선은 거의 선형이지만 액상선은 비선형이기 때문에 $k_p=0.11\sim 0.17$ 의 범위에서 변화한다.

액상선을 직선으로 근사하면 실제에 비하여 g_{eut} 를 과소예측하며, 비선형 액상선에 대하여 $k_p=0.14$ 로 근사하면 실제에 비하여 g_{eut} 를 과대예측한다. 냉각속도에 따라 차이는 있으나 상기 2종의 근사는 공히 실제와는 상당한 차이가 있기 때문에 미시편석 예측시 상평형선도의 비선형성은 고려되어야 한다. Fig. 10에서 2종의 근사에 대응하는 g_{eut} 의 R 에 따른 변화경향이 유사한 것은 고상선이 선형이므로 액상선을 선형으로 근사할 때 k_p 는 약 0.17

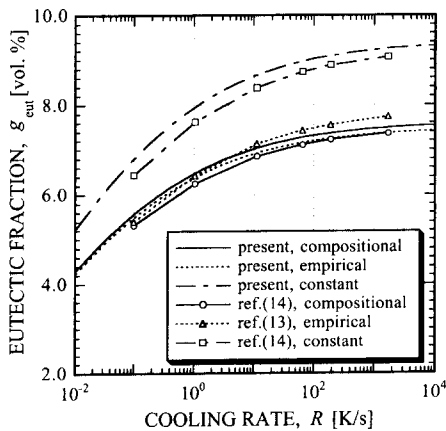


Fig. 9 Effects of the density model on the eutectic fraction in comparison with the numerical studies with respect to the cooling rate.

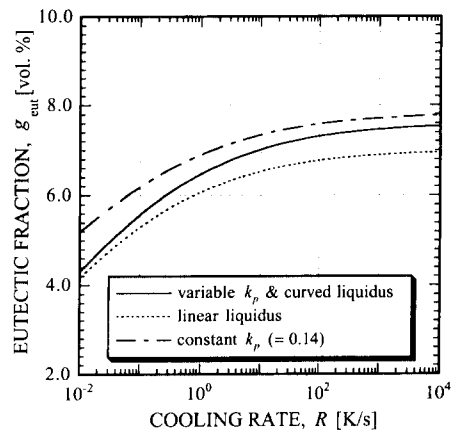


Fig. 10 Effects of the nonlinearity in the phase diagram on the eutectic fraction with respect to the cooling rate.

로서 일정하기 때문이다. 즉 g_{eut} 의 R 에 대한 변화율은 k_p 에 크게 의존한다. 이에 근거하여, Fig. 5, 9에서 본 연구 및 Voller와 Sundarraj⁽¹³⁾의 결과에서 나타난 변화율 차이도 각각에서 사용된 액상선 함수형태가 상이하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

수지상가지가 성장하는 이원합금의 응고과정동안 미시적인 용질재분배를 근사적으로 해석한 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

적절한 단순화가정에 근거하여 고상 농도변화를 적분근사적으로 처리함으로써 복잡한 수치해석 또는 특정한 결정성장 가정에 의존하지 않고도 용질 재분배의 기본특성이 고려된 미시적 모델을 제시하였다. 제시된 모델의 타당성 및 미시편석 예측에의 적용가능성은 다각적으로 검증되었다. 먼저, 전형적인 Al-Cu 합금의 방향성응고에 대하여 얻어진 본 계산결과와 실험 및 정교한 모델에 의한 수치해석 자료는 광범위한 응고조건에 걸쳐 정성적, 정량적으로 합리적인 범위내에서 일치한다. 또한, 역확산이 없는 제한된 경우에 대한 예측치도 잘 알려진 해석해(Scheil 식) 및 가용한 수치해와 양호하게 일치한다.

용질재분배의 특성인자는 냉각속도에 무관하게 응고종료시 공정분율에 상당한 영향을 미친다. 수지상가지 간격이 불변인 고정영역의 경우 성장하는 확장영역에 비하여 공정분율을 현저하게 과대예측하며, 조대화는 경험식보다 동적 모델에 의존하는 것이 실제에 접근한 결과를 보인다. 밀도일정으로 취급하여 계산된 결과와 밀도변화의 경우 사이에는 격차가 있으며, 밀도경험식과 농도의존 이론밀도 모델에 의한 예측치는 유사하다. 이러한 조대화 및 밀도 모델의 영향은 타 연구의 결과와도 부합됨을 확인하였다. 선형액상선 및 평형분배계수 일정으로 근사할 때 각각에 대응하는 공정분율은 실제와는 상당한 차이가 있으며, 냉각속도에 따른 공정분율의 변화경향은 평형분배계수에 크게 의존한다. 결과적으로, 미시편석의 타당한 예측을 위해서는 적어도 동적 모델에 의한 조대화를 비롯하여 밀도의 농도의존성, 상평형선도의 비선형성 등이 함께 고려된 해석 모델이 필요하다.

본 연구의 모델은 미시편석의 기본특성을 포함하고 해석과정이 단순하고 시간절약적이며 거시적 모

델과 효율적으로 연계될 수 있는 형태이기 때문에 미시적-거시적 모델의 미시적 요소로서 적합하리라 기대된다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 학술연구조성비(기계공학 ME94-A-05)의 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 대하여 사의를 포함합니다.

참고문헌

- (1) Kurz, W. and Fisher, D. J., 1986, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech. Publ.
- (2) Rappaz, M., 1989, "Modeling of Microstructure Formation in Solidification processes," *Int. Mater. Rev.*, Vol. 34, pp. 93~123.
- (3) Rappaz, M. and Voller, V. R., 1990, "Modeling of Micro-Macroseggregation in Solidification Processes," *Metall. Trans.* Vol. 21A, pp. 749~753.
- (4) Voller, V. R., 1993, "Solidification," *Computational Methods for Free and Moving Boundary Problems in Heat and Fluid Flow*, Wrobel, L. C. and Brebbia, C. A. ed., Compl. Mech. Publ. and Elsevier Appl. Sci., pp. 189~206.
- (5) Wang, C. Y. and Beckermann, C., 1992, "A Multiphase Micro-Macroscopic Model for Solute Diffusion in Dendritic Alloy Solidification," *Micro-macro Scale Phenomena in Solidification*, Beckermann, C. et al ed., HTD-Vol. 218/AMD-Vol. 139, pp. 43~57, ASME.
- (6) Ni, J. and Incropera, F. P., 1995, "Extension of the Continuum Model for Transport Phenomena Occurring During Metal Alloy Solidification-II. Microscopic Considerations," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 38, pp. 1285~1296.
- (7) Brody, H. D. and Flemings, M. C., 1966, "Solute Redistribution in Dendritic Solidification," *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. 236, pp. 615~624.
- (8) Kobayashi, S., 1988, "Solute Redistribution During Solidification with Diffusion in the Solid Phase : a Theoretical Analysis," *J. Crystal*

- Growth*, Vol. 88, pp. 87~96.
- (9) Clyne, T. W. and Kurz, W., 1981, "Solute Redistribution During Solidification with Rapid Solid State Diffusion," *Metall. Trans.*, Vol. 12A, pp. 965~971.
- (10) Ohnaka, I., 1986, "Mathematical Analysis of Solute Redistribution During Solidification with Diffusion in Solid Phase," *Trans. ISIJ*, Vol. 26, pp. 1045~1051.
- (11) Ogilvy, A. J. W. and Kirkwood, D. H., 1987, "A model for the Numerical Computation of Microsegregation in Alloys," *Appl. Scient. Res.*, Vol. 44, pp. 43~49.
- (12) Battle, T. P. and Pehlke, R. D., 1990, "Mathematical Modeling of Microsegregation in Binary Metallic Alloys," *Metall. Trans.*, Vol. 21B, pp. 357~375.
- (13) Voller, V. R. and Sundarraj, S., 1993, "Modeling of Microsegregation," *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 9, pp. 474~481.
- (14) Sundarraj, S. and Voller, V. R., 1993, "The Binary Alloy Problem in an Expanding Domain: the Microsegregation Problem," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 36, pp. 713~723.
- (15) Giovanola, B. and Kurz, W., 1990, "Modeling of Microsegregation Under Rapid Solidification Conditions," *Metall. Trans.*, Vol. 21A, pp. 260~263.
- (16) Roosz, A., Halder, E. and Exner, H. E., 1986, "Numerical Calculation of Micro-Segregation in Coarsened Dendritic Microstructures," *Mat. Sci. Technol.*, Vol. 2, pp. 1149~1155.
- (17) 유호선, 1994, "수직환상주형내 Al-Cu 합금의 응고과정 및 냉각속도의 조대편석에 대한 영향," 대한기계학회논문집, 제18권 제7호, pp. 1818~1832.
- (18) Poirier, D. R., Nandapurkar, P. J. and Ganesan, S., 1991, "The energy and Solute Conservation Equations for Dendritic Solidification," *Metall. Trans.*, Vol. 22B, pp. 889~900.
- (19) Murray, J. L., 1985, "The Aluminium-Copper System," *Int. Metals Rev.*, Vol. 30, pp. 211~233.
- (20) Ganesan, S. and Poirier, D. R., 1987, "Densities of Aluminum-Rich Aluminum-Copper Alloys During Solidification," *Metall. Trans.*, Vol. 18A, pp. 721~723.
- (21) Sarreal, J. A. and Abbaschian, G. J., 1985, "The Effect of Solidification Rate on Microsegregation," *Metall. Trans.*, Vol. 17A, pp. 2063~2073.