

합금응고시 주상정으로부터 등축정 수지상으로의 천이에 관한 해석

김신우

호서대학교 재료화학공학부, 아산, 336-795

The analysis of columnar to equiaxed dendritic transition during alloy solidification

Shin Woo Kim

Division of Materials and Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

요 약 일반적으로 재료의 응고조직은 주상정과 등축정 수지상 영역으로 이루어지는데 이것은 제품의 기계적, 물리적 성질과 밀접한 관계를 가지기때문에 주상정-등축정 천이에관한 많은 이론적 연구가 행하여지고 있다. 본연구에서는 J.D. Hunt에의하여 일방향응고시 주상정앞에서의 핵생성과 결정성장조건을 이용하여 구하여진 해석학적 주상정-등축정 조건식을 바탕으로 응고속도에따라 변하는 분배계수와 액상선기울기를 적용하여 수정된 조건식을 구하였다. 그리고 Al-Cu합금에대하여 응고변수인 핵생성수, 핵생성온도, 합금의 조성, 응고속도 온도기울기에따른 천이현상의 변화를 조사하였다.

Abstract Generally the solidified microstructures of materials consist of the columnar and equiaxed dendritic regions, and many theoretical studies about columnar-to-equiaxed transition have been done because that is closely related to the mechanical and physical properties of products. In this study, the modified equation based on the Hunt's analytical columnar-to-equiaxed transition condition which was derived from heterogeneous nucleation and grain growth in front of the columnar dendrite tip under directional solidification, was obtained applying the growth-velocity-dependent distribution coefficient and liquidus slope to Hunt's. The effects of the number of nucleation sites, nucleation temperature, alloy composition, growth velocity and liquid temperature gradient on the transition for Al-Cu alloys

have been investigated.

1. 서 론

합금의 주조품이나 주괴(ingot)는 일반적으로 합금의 종류와 응고조건에 따라서 정도의 차이는 있으나 주상정과 등축정 수지상으로 이루어진 영역을 형성하는데 이것은 응고된 제품의 기계적 및 물리적 성질과 매우 밀접한 연관을 가진다. 그래서 주상정에서 등축정으로의 천이(Columnar to Equiaxed Transition, CET)에 관한 모델링과 실험적 연구가 그동안 계속 되어져 왔다[1-11]. 이전의 연구에 의하면 이러한 CET는 합금의 조성, 주조온도, 응고계면에서의 온도기울기, 결정핵의 밀도, 응고속도 및 용탕의 대류 등과 같은 주조변수들에 의하여 지배를 받는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 응고현상을 응용하는 최근의 실제 예로써 항공기용 터빈 블레이드의 고온 기계적 성질을 향상시키기 위하여 일방향 응고방법을 이용하여 완전한 주상정 응고조직을 얻거나 또는 더 나아가 단결정 응고조직을 제조하는 것이다. 또한 철강공장에서 여러가지 원가절감을 이유로 많이 이용하고 있는 연속주조시에도 응고방향에 따라 발달되는 주상정 및 등축정 응고 조직들이 각각 형성되는데 최종적으로 원하는 기계적 성질을 조절하기 위하여서는 주상정과 등축정 응고조직의 형성기구와 조건들이 좀더 정확히 조사, 연구되어질 필요가 있다. 그래서 본 연구에서는 일방향응고시 불균일핵생성과 결정성장조건을 이용하여 단일상으로 이루어진 합금의 CET조건을 예측할 수 있는 J.D. Hunt[3]의 간단한 해석학적 모델에 응고속도의 함수인 분배계수(k_c)와 액상선기울기(m_c)의 효과[12]를 첨가하여

변화되는 주상정-등축정 천이결과를 조사하고 여러가지 응고변수들에 따른 변화들을 분석하고자 한다.

2. 수학적 모델링

주상정-등축정 천이에관한 여러 가지 모델이 제시되고 있으나 본 연구에서는 정상상태(steady state)의 일방향응고 조건에서 고액계면 선단의 과냉(tip undercooling)과 응고속도의 관계식으로부터 간단한 해석학적 CET 관계식을 유도한 J.D. Hunt의 모델을 바탕으로 수정된 모델을 제시하고자 한다. 이 모델에서 가장 기본적으로 다루어져야 하는 것은 불균일 핵생성과 결정성장이다. 즉, 일방향 응고에 의하여 주어진 열흐름의 반대방향으로 성장하는 주상정선단에서는 합금의 조성적과냉(constitutional supercooling)에 따라 고액계면앞에서 핵생성이 일어난다. 이러한 핵으로부터 성장하는 등축정 성장조건과 부피분율에 따라 주상정의 일방향응고를 저지시켜 등축정으로의 천이가 이루어질 수 있다. 그래서 우선 핵생성 이론에 따라 단위부피당 핵생성속도(I)를 구하면 다음과 같이 주어진다.

$$I = N_s \nu \exp(-\Delta G/kT) \exp(-\Delta G_c/kT) \\ = (N_0 - N) I_0 \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (1)$$

여기서 N_s 는 기판(substrate)과 접촉하는 원자의 총수, ν 는 진동수(vibrational frequency), ΔG 는 확산 활성화 에너지, ΔG_c 는 임계 핵생성 에너지, N_0 는 단위부피당 유용한 불

균일 핵생성 장소의 총수, N 는 이미 생성된 핵의 총수, I_0 는 상수다.

다시 ΔG_c 의 과냉도와와의 관계를 적용하여 정리하면 핵생성 속도(I)는 다음과같이 주어진다.

$$I = (N_0 - N) I_0 \exp\{-u/(\Delta T)^2\} \quad (2)$$

단, u 는 상수이고 ΔT 는 과냉도(undercooling)이다.

다음으로 이렇게 주상정앞에서 생성된 핵들의 성장에 관한 이론으로 여러가지가 있으나 Hunt는 다음과같은 성장이론식을 이용하였다[13-18].

$$\Delta T = GD/V + (VC_0/A)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 ΔT 는 주상정 선단에서의 과냉, G 는 고액계면의 액상 온도기울기, D 는 액상 확산계수, V 는 응고 속도, C_0 는 합금의 조성, A 는 합금에따른 상수다.

일반적으로 응고조건에서 GD/V 항이 $(VC_0/A)^{1/2}$ 항에 비하여 훨씬 작기 때문에 무시하면 $\Delta T \approx (VC_0/A)^{1/2}$ 같이 주어진다. 이것으로부터 등축정의 성장속도(V_c)는 다음과 같다.

$$V_c = A(\Delta T)^2/C_0 \quad (4)$$

결정성장이 정상상태이기 때문에 시간 t 초후의 등축정 결정의 반경(r)은 위의 식을 적분하면 다음과 같이 주어진다.

$$r = A\{(\Delta T)^3 - (\Delta T_N)^3\}/3VGC_0 \quad (5)$$

단, ΔT_N 은 불균일 핵생성 온도에서의 과냉

도이다.

그러므로 등축정 결정의 총부피분율(ϕ)은 다음과같이 주어진다.

$$\phi = 4\pi r^3 N_0/3$$

Hunt는 이 등축정의 총부피분율이 0.66 이상일때 주상정에서 완전한 등축정으로의 천이가 일어난다고 가정하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\phi = 4\pi r^3 N_0/3 > 0.66 \quad (6)$$

방정식 (5)를 식 (6)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 Hunt 모델의 주상정-등축정 천이 조건식이 얻어진다.

$$G < 0.617 AN_0^{1/3}\{(\Delta T)^3 - (\Delta T_N)^3\}/(VC_0) \quad (7)$$

Hunt는 위식에 합금의 조성에따른 상수 A 와 주상정선단의 과냉 $\Delta T = (VC_0/A)^{1/2}$ 를 이용하여 응고변수에 따른 변화를 계산하였다. 그러나 본 논문에서는 여기에 응고속도에 따라 변하는 분배계수(k_v)와 액상선기울기(m_v)를 고려한 ΔT 와 V_c 값을 이용하여 다음과 같은 수정된 관계식을 구하였다. 먼저 L. Nastac[19]에 의하면 등축정 응고속도(V_c)와 과냉(ΔT)은 다음과 같이 주어진다.

$$V_c = 2\sigma D(\Delta T)^2 / \{\Gamma m_v (k_v - 1) C_i^*\} \quad (8)$$

$$\Delta T = m_v (C_0 - C_i^*) \quad (9)$$

여기서 σ 는 안정화 상수로 $1/(4\pi^2)$ 이며 Γ 는 Gibbs-Thomson 계수이고 응고속도에 의존하는 분배계수, k_v 와 액상선기울기, m_v 그리고 주상정 선단에서의 액상의 농도, C_i^*

는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$k_v = (k + a_0 V/D) / (1 + a_0 V/D) \quad (10)$$

$$m_v = m \{ 1 - k_v (1 - \ln[k_v/k]) \} / (1 - k) \quad (11)$$

$$C_1^* = C_0 / \{ 1 - (1 - k_v) I_v[P_c] \} \quad (12)$$

여기서 $I_v[P_c]$ 는 Ivantsov 함수이며 용질 Peclet 수 P_c , tip 곡률반경 R , 안정화 변수 ζ_c 그리고 수직상정 선단에서의 용질기울기 G_c 는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$P_c = RV / (2D) \quad (13)$$

$$R = [(\Gamma/\sigma) / (m_v \zeta_c G_c - G)]^{1/2} \quad (14)$$

$$\zeta_c = 1 - 2k_v / \{ [1 + (2\pi/P_c)^2]^{1/2} - 1 + 2k_v \} \quad (15)$$

$$G_c = -(1 - k_v) V C_1^* / D \quad (16)$$

방정식(4) 대신에 방정식(8)을 이용하여 방정식(5)를 구하고 Hunt의 CET 조건식에 적용하여 정리하면 최종적으로 다음과 같이 수정된 조건식이 구해진다.

$$G < 1.23 \sigma D \{ (\Delta T)^3 - (\Delta T_N)^3 \} (N_0)^{1/3} / \{ V \Gamma m_v (k_v - 1) C_1^* \} \quad (17)$$

그래서 위의 식(17)과 방정식(9)-(16)을 이용하여 계산하면 수정된 주상정-등축정 천이에 관한 결과를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 토론

주상정-등축정 천이에 관한 현재의 수정된

모델과 Hunt의 모델을 비교하기 위하여 모든 계산은 Al-Cu 합금계에 대하여 행하여졌다. 계산에 사용된 여러 가지 재료의 상수와 변수들은 Table 1과 같다. 우선 Al-3wt%Cu 합금에 대하여 핵생성 온도 $\Delta T_N = 0.75$ K와 핵생성수 $N_0 = 1000 / \text{cm}^3$ 의 조건하에서 Hunt의 모델과 본 연구의 수정된 모델에 의하여 계산된 결과가 온도기울기와 응고속도의 함수로 Fig. 1 같이 주어진다. 그림에서

Table 1
Physical parameters used for calculation in Al-Cu alloy system

Gibbs-thompson coefficient	$\Gamma: 2.4 \times 10^{-5} [\text{cmK}]$
Characteristic length scale	$a_0: 7 \times 10^{-8} [\text{cm}]$
Diffusion constant	$D: 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]$
Number of nucleation sites	$N_0: 10,1000 [\text{cm}^{-3}]$
Nucleation temperature	$\Delta T_N: 0, 0.75, 1.5 [\text{K}]$
Equilibrium partition coefficient	$k: 0.18$
Liquidus slope	$m: -5.5$

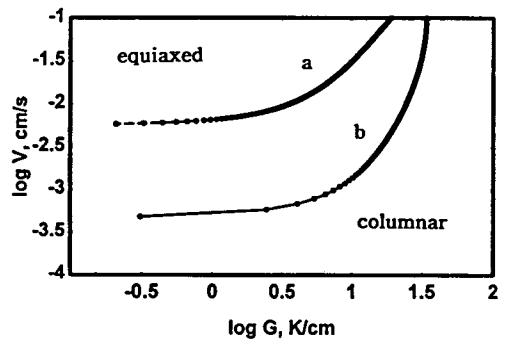


Fig. 1. Comparison of (a) Hunt's analytical model and (b) the modified model for Al-Cu system.

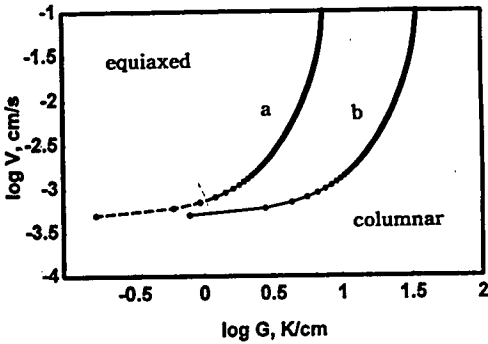


Fig. 2. Effect of number of nucleation sites on the CET for Al-3wt%Cu alloy, $\Delta T_N = 0.75$ K at the number of nucleation sites (a) $N=10$ and (b) $N=1000$ /cm³.

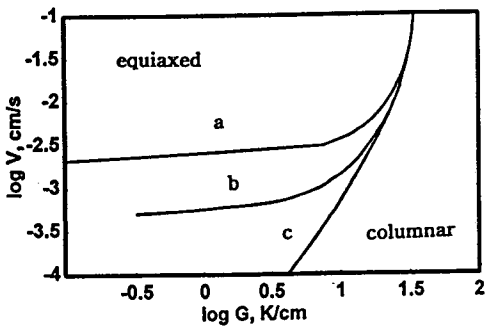


Fig. 3. Effect of ΔT_N on the CET for Al-3wt%Cu alloy, $N=1000$ /cm³ and the nucleation temperature (a) $\Delta T_N=1.5$ K (b) $\Delta T_N=0.75$ K and (c) $\Delta T_N=0$ K.

보듯이 수정된 모델은 Hunt의 모델보다 더 작은 응고속도에서 천이현상이 일어나며 이것은 응고속도에 따른 분배계수와 액상선기울기의 영향으로 고액계면에서의 과냉이 더 큰것에 기인한다. 그러나 응고속도가 증가함에 따라 차이가 감소함을 보여준다. Fig. 2는 수정된 모델에 의한 핵생성수의 주상정-등축정 천이에 대한 영향의 계산결과를 나타낸다. 핵생성수가 1000 /cm³에서 10 /cm³로 감소함에 따라 주상정 성장이 더욱 안정화되며 특히 응고속도가 큰 영역에서 이 효과가

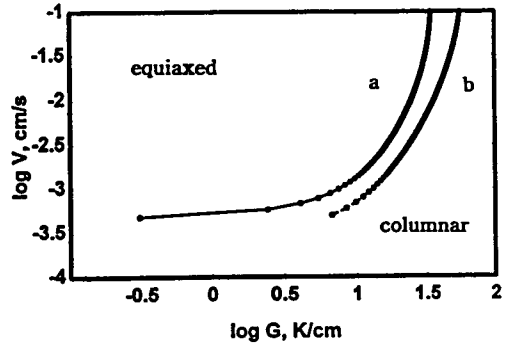


Fig. 4. Effect of alloy composition on the CET at $\Delta T_N = 0.75$ K, $N=1000$ /cm³ for (a) Al-3wt%Cu and (b) Al-5wt%Cu alloys.

크게 나타나는 것을 알 수 있으며 그러므로 높은 응고속도에서도 주상정 응고조직을 얻으려면 핵생성인자를 최대한 줄여야 하는 것을 예측할수 있다. 반대로 재료의 기계적 성질등을 향상할 목적으로 등축정 응고조직을 얻기 위하여 결정립 미세화제를 첨가할 경우에도 큰 응고속도와 온도기울기의 영역에서 이것의 효과가 극대화 되는 것을 알수 있다. Fig. 3은 수정된 모델에 의한 핵생성온도의 변화에 따른 CET변화의 결과를 보여준다. 그림에서 보듯이 핵생성온도가 증가함에 따라 등축정 생성영역이 감소함을 알 수 있다. 이 효과는 온도기울기와 응고속도가 작은 영역에서 크게 나타나며 큰영역에서는 거의 효과가 없는 것을 알 수 있다. 따라서 등축정 조직을 얻기 위하여 핵생성 온도가 낮은 결정립 미세화제를 첨가할 시는 응고속도와 온도기울기가 작은 조건에서 첨가하여야 효과를 극대화 할수 있다. Fig. 4는 수정된 모델에 의한 합금조성에 따른 CET변화의 계산결과를 보여준다. 합금의 조성이 증가함에 따라 거의 균일하게 등축정 영역이 증가함을 알 수 있으며 이것은 대부분의 경우에 합금의 농도가 증가함에 따라 수지상 선단에서의

과냉정도가 증가하여 핵생성과 성장이 증가함에 기인한다.

4. 결 론

본 연구에서는 일방향응고시 주상정-등축정 천이에 관한 Hunt의 기존 해석적 모델에 응고속도에 따른 분배계수와 액상선기울기의 효과를 첨가하여 수정된 천이에 관한 조건식을 구하였다. 고액계면에서의 과냉정도의 증가에 기인하여 수정된 모델식은 Hunt의 모델에 비하여 등축정 생성영역의 확대를 보여주었다. 그리고 Al-Cu합금계에서 핵생성수의 증가에 따른 효과는 응고속도와 온도기울기가 큰조건에서 크게 나타나고 핵생성온도의 효과는 응고속도와 온도기울기가 작은 조건에서 현저하며 합금조성의 증가함에 따라 등축정 생성영역이 균일하게 증가되는 것이 예상되었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R.D. Doherty, P.D. Cooper, M.H. Bradbury and F.J. Honey, Metall. Trans. A, Vol. 8A Mar. (1977) 397.
- [2] S. Witzke, J.P. Rioquet and F. Durand, Acta Metall. Vol. 29 (1981) 365.
- [3] J.D. Hunt, Materials Science and Engineering 65 (1984) 75.
- [4] H. Fredriksson and A. Olsson, Materials and Technology, Vol. 2 May (1986) 508.
- [5] S.C. Flood and J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 82 (1987) 543.
- [6] S.C. Flood and J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 82 (1987) 552.
- [7] I. Ziv and F. Weinberg, Metall. Trans. B, Vol. 20B Oct. (1989) 731.
- [8] S.G.R. Brown and J.A. Spittle, Materials and Technology Vol. 5 (1989) 362.
- [9] P. Zhu and R.W. Smith, Acta Metall. Vol. 40 (1992) 3369.
- [10] M. Rappaz and C.A. Gandin, Acta Metall. Vol. 41 (1993) 345.
- [11] C.Y. Wang and C. Beckermann, Metall. Trans. A, Vol. 25A May (1994) 1081.
- [12] M.J. Aziz, J. Appl. Phys. 53 (1982) 1158.
- [13] M.H. Burden and J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 22 (1974) 99.
- [14] M. Tassa and J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 34 (1976) 38.
- [15] M.H. Burden and J.D. Hunt, J. of Crystal Growth 22 (1974) 109.
- [16] W. Kurz and D.J. Fisher, Acta Metall. 29 (1981) 11.
- [17] S.C. Huang and M.E. Glicksman, Acta Metall. Vol. 29 (1981) 701.
- [18] R. Trivedi, Metall. Trans. A, Vol. 15A (1984) 977.
- [19] L. Nastac and D.M. Stefanescu, Metall. Trans. A, Vol. 27A (1996) 4061.