

論 文

알루미늄 합금의 TCG 조직의 형성기구

김 동 건*, T.H. Sanders Jr.**

Mechanism of Twin Columnar Growth in Aluminum Alloys

D.K. Kim*, T.H. Sanders Jr.**

Abstract

Commercial semicontinuous cast ingots of aluminum alloys often exhibit large grains composed of parallel arrays of continuous lamellae. Each lamella consists of a central {111} coherent twin boundary and wavy solidification boundary. This microstructure is referred to as a twin columnar growth(TCG) structure.

The factors influencing the formation of a TCG structure include a unidirectional thermal gradient and the critical range of the alloying element content.

The higher the thermal gradient is, the shorter the twin plane spacings are. The composition profile for an untwinned dendrite shows maximums at the positions of the interdendritic channels and the minimum appears at the center of the dendrite. While for twinned dendrite, it has wavy appearance. This profile has two local minimums instead of one shown in the untwinned.

1. 서 론

연속주조나 반연속주조로 제조한 공업용 알루미늄 합금의 주조조직은 연속적인 얇은 판상이 평행하게 배열된 층상조직이 나타나는 경우가 종종 있다. 이와 같은 성장조직을 깃털조직 (feathery grain)[1]이라 하였으나 최근에는 쌍정주상정조직 (Twinned Columnar Growth ; TCG)이라 부르며 [3] 각 층상은 {111} 면의 정합 쌍정경계로 되어 있다. 이러한 TCG 조직은 보통의 주상정수지상 (Columnar dendrite) 과는 다른 용질재분배(미세편석) 양상을 나타내며 이방성 [1]이 심하기 때문에 기계적성질에도 크게 영향을 미칠것으로 생각된다.

TCG 형성기구에 대해서는 1950년대 이래 많은 연구 [2] ~ [6]가 보고되어 있으나 서로 다른 의견을

주장하고 있으며 특히 이들중의 주된 견해 차이는 주로 {111} 면의 쌍정조직의 결정학적 성장방향이다.

Morris 와 Ryvola [2], [3]는 성장방향이 < 110 > 이라 하였으며 Fredriksson 과 Hillert [9]는 편광을 이용한 광학 현미경 관찰로 부터 < 112 > 방향이라고 말하고 있다.

한편 Eady 들 [4]은 쌍정주지상의 성장방향은 유일하지 않다고 생각하였으며 이들이 제안한 성장기구는 쌍정면의 가장자리에서 grooved tip을 따라 액상쪽으로 성장한다는 관찰결과에 그 근거를 두고 있다. 그러나 TCG 조직 형성에 대한 지금까지의 연구결과를 종합하여 볼 때 두가지의 중요한 인자는 계면에서의 원자 부착속도와 평면상 고-액계면의 붕괴후의 계면에너지라고 생각된다.

Al 합금에서 TCG 를 촉진시키는 원소들은 Fe, Ni, Cr, Mn, Pb, Sn, Cu, Hg, Ti, Zr, Si 등으로 알려져 있으며 본 연구에서는 Al-Cu, Al-Si 합금의 성분 및 열구배를 변화시켜 TCG 조직의 형성에 미치는 영향을 정량적으로 조사함으로써 TCG 형성기구를 규명하고자 하였다.

* 全北大 工科大学 金屬工學科

** School of Materials Engineering, Purdue University.

2. 실험방법

2-1 시편제작

Fig.1은 본 실험에서 사용한 시편제작을 위한 주조장치를 보여주고 있다. 용탕은 약 760°C의 출탕온도로 copper chill block 위에 장치된 500°C로 예열된 원통형의 세라믹 주형에 주입하였다.

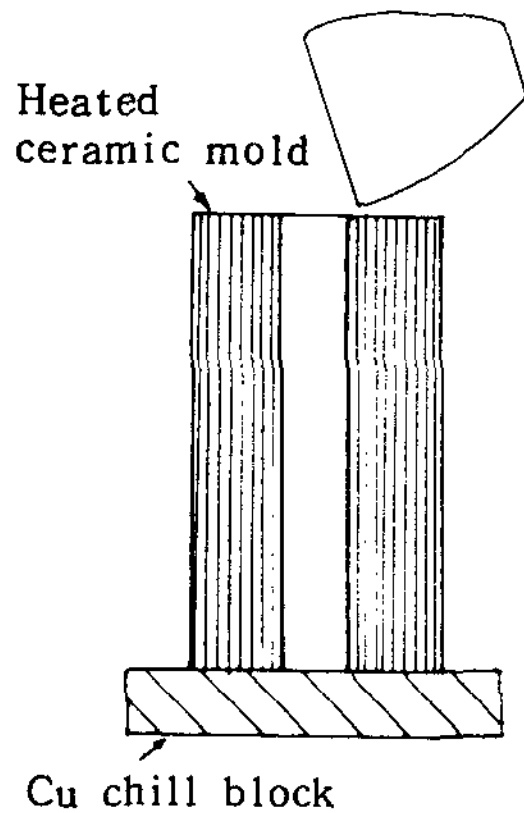


Fig 1. Illustration of casting set-up

시편의 응고과정중에 열구배와 고-액 계면속도는 copper chill block의 두께에 의해 조절하였으며 온도 구배는 Rao [12]와 다른 학자들이 발표한것처럼 10°C/cm 이하에서 100°C/cm의 범위를 얻기 위해 chill block의 두께를 3.2 mm에서 38 mm로 변화시켰으며 가로와 세로는 동일하게 76 mm가 되도록 하였다. 본 연구에서 사용한 합금계와 조성범위는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Alloy systems and composition ranges investigated

System	Composition range
Al-Cu	1.0 to 25.0 wt %
Al-Si	0.5 to 30.0 wt %

2-2 현미경 조직관찰

현미경 조직 관찰용 시편은 chill block으로 부터 1.9cm 떨어진 횡단면을 채취하여 단면의 표면을 0.5 μm chromic oxide paste로 연마한 후 Keller시약

으로 부식시켜 현미경 조직을 관찰하였다.

한편 TCG 조직의 관찰은 위와같이 기계적 연마를 한 후 붕산, 불화붕산, 그리고 물을 혼합한 용액속에서 18 V로 1분동안 전해연마를 실시하였으며 시편 표면에는 전해연마에 의한 활성산화층이 전착되어 편광을 이용하여 관찰하였다.

이때 TCG는 직선상의 쌍정경계와 파상의 응고경계를 따라 밝고 검은띠가 교대로 나타난다.

2-3 미세편석(용질편석)의 정량분석

2-3-1 수지상의 성분분석

수지상의 용질편석을 조사하기 위하여 Al-12.5% Cu 합금의 시편을 채취하여 0.5 μm chromic oxide paste로 기계적 연마를 한후 Keller시약으로 부식시켜 사용하였다.

수지상의 성분분석은 JEOL-35 CE SEM으로 EDAX 9100/600을 이용하여 수지상을 가로 질러 동일간격으로 20군데를 정량분석하였다.

2-3-2 정량조직검사

전형적인 주상정 수지상의 성장조직 형태는 하나의 선형성장축(linear growth axis)을 갖고 있으므로 단위면적(P_A)당 교차하는 성장축의 수를 계산할 수 있으므로 인접축간의 최근접거리(δ₂)는 다음 식으로부터 계산하였다.[8].

$$\delta_2 = 0.5(P_A)^{-\frac{1}{2}}$$

한편 TCG 조직은 층상조직으로 되어 있으므로 쌍정면간의 층상간격(σ)을 측정하기 위해서 하나의 측정선 N_L을 선정하고 단위길이당 반복되는 밝고 검은 층상조직의 수를 세어 식 σ=1/N_L[8]을 이용하여 계산하였고 실제 쌍정면간거리 S₀는 다음식[8]을 이용하여 계산하였다.

$$S_0 = \frac{\sigma}{2}$$

3. 결과 및 고찰

3-1 현미경조직

Photo1은 Al-5.7% Cu 합금의 현미경 사진이다. (a)는 전해연마후 광학현미경으로 (b)는 편광을 이용하여 관찰한 조직 사진이다. 이 사진에서 알 수 있듯이 직선상의 쌍정과 파상면이 교대로 배열된 층상조직으로 쌍정 경계면을 중심으로 검고 밝은띠가 나타나는

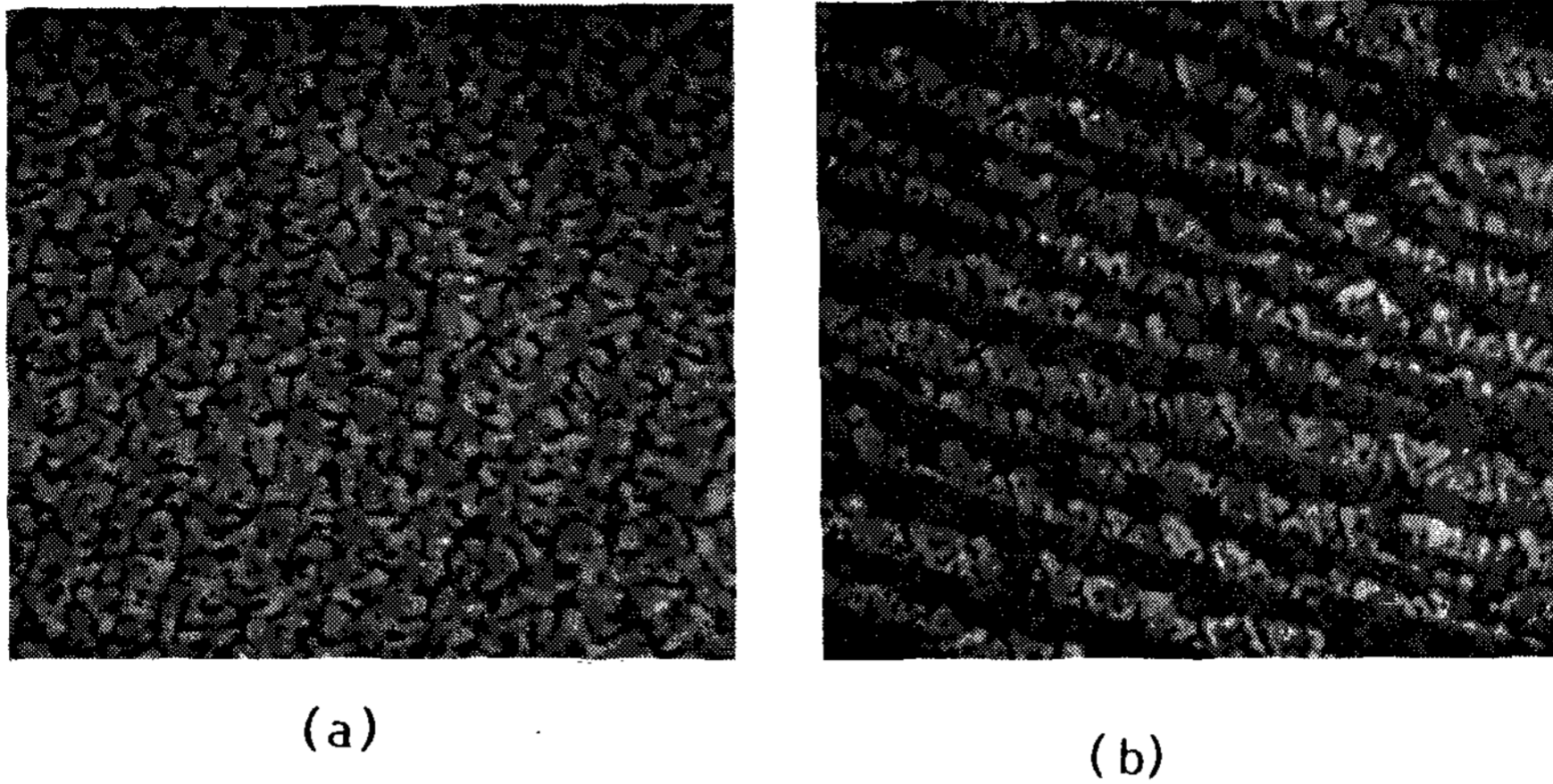


Photo.1 . A twinned structure viewed under (a) nonpolarized and (b) polarized light.
(Al-5.7 wt. % Cu) (× 50)

것은 이들 경계면을 중심으로 결정학적 방위차[9]가 존재하기 때문이다.

Photo.2는 Al-7%Si 합금을 편광을 이용하여 관찰한 TCG 조직이다.

Photo.3의 (a)는 Al - 8.7% Si 합금의 현미경조직사진이며 이 사진은 일방향응고 동안 평면상 계면이 파괴됨에 따라 고상과 액상 계면상에서 groove를 형성하여 TCG가 성장된다는 것을 볼 수 있다. Photo(b)는 Al - Cu 합금계에서 TCG조직이 쌍정면의 가장자리에서 groove tip을 따라 액상쪽으로 성장해 가는 초기 성장과정을 보여 주고 있다.

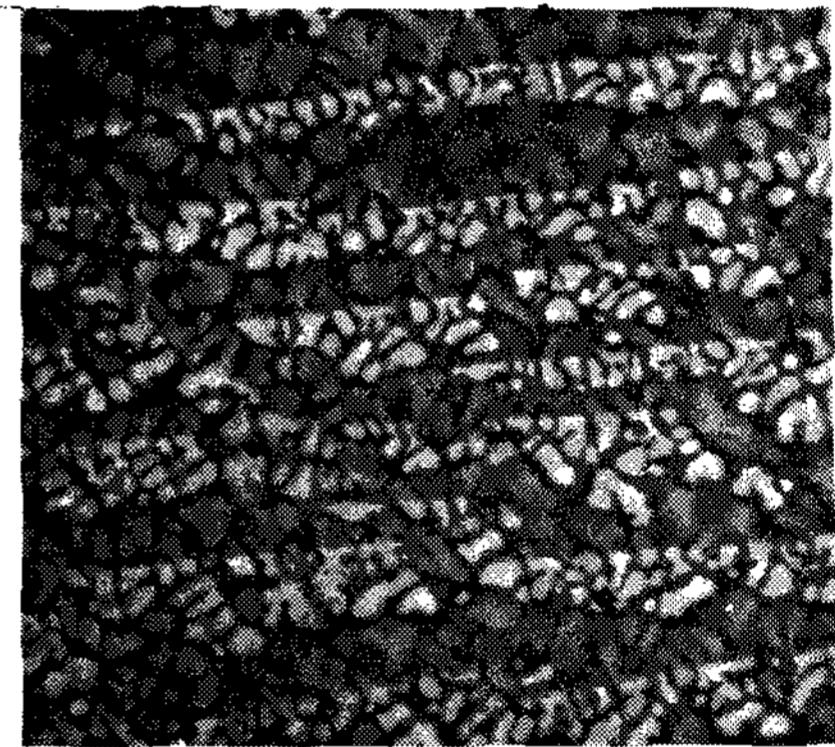
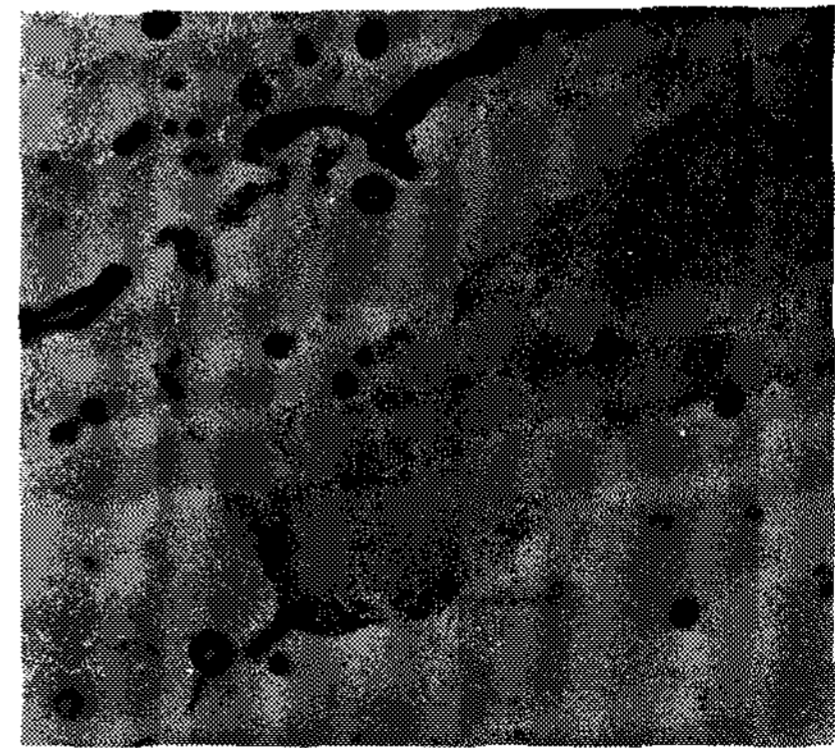


Photo.2. A twinned structure viewed under polarized light.(×50) (Al-7% Si)



(a) X 200



(b) X 400

Photo.3. Longitudinal section of twinned structure showing start of twin in plane of polish for (a) an Al-Si alloy (b) an Al-Cu alloy.

3-2 TCG 조직의 형성에 미치는 합금조성과 열구배의 영향

Al - Cu 합금에서 Cu 합금조성과 열구배로써 chill block의 두께를 변화시킨 시편의 현미경조직을 조사한 결과 TCG 조직이 형성되는 열구배와 합금조성의 범위를 Table 2에 나타냈다. 이 표로부터 TCG 조직이 형성되기 위한 일정범위의 합금조성과 열구배가 존재한다는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Casting conditions and twinning composition range for Al-Cu system.

Chill thickness and temperature	Twinned composition range
38 mm at room temp.	2 to 25 wt. %
6.4 mm at room temp.	2 to 24 wt. %
38 mm at 100°C	8 to 22 wt. %

수지상이나 세포상조직의 성장이론과 같이 TCG 조직의 형성도 매개변수로서 G_L/R 값을 적용하여 설명될 수 있다. 여기서 G_L 은 계면에서의 액상선 온도구배이고 R 은 계면 이동속도이다. 응고시 G_L 과 R 값은 각각 합금 조성과 열구배의 함수이다. 따라서 TCG 조직이 순수한 성장조직이라면 TCG는 초기농도가 C_0 인 합금의 경우 G_L/R 값이 어떤 범위내에 있을때 성장한 것이다.

본 실험에서 Al - Cu 합금은 2wt % Cu에서 TCG 조직을 관찰할 수 있었다. 이것은 일정한 열구배에서 TCG가 형성되는 합금원소의 하한 조성범위가 2% Cu라고 발표한 Morris [2]와 Rao [12]의 실험결과와 일치됨을 알 수 있었다.

Fig 2는 Al - Cu 합금의 열구배와 조성을 변화시켰을 경우의 TCG 조직이 나타난 봉의 상대적 길이를 분율로써 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 일정한 열구배하에서 조성 변화에 따라 쌍정이 나타나는 길이의 분율은 (a)와 (b)에서는 상관관계를 찾아볼 수 없으나 (c)와 같이 열구배가 낮은 경우에는 Cu량이 증가함에 따라 쌍정이 나타나는 범위가 작아진다는 것을 알 수 있다.

이와같이 열구배가 감소함에 따라 TCG 조직이 안정한 G_L/R 값의 범위가 감소하고 있다. 이것은 고-액

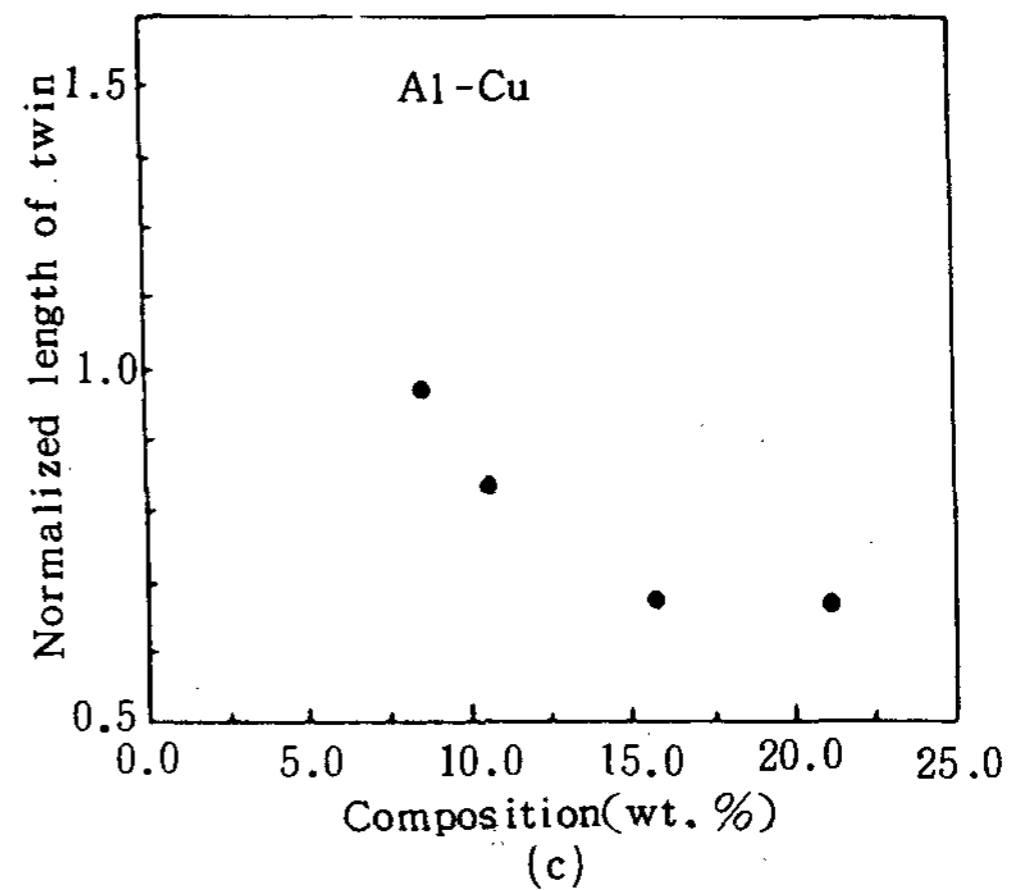
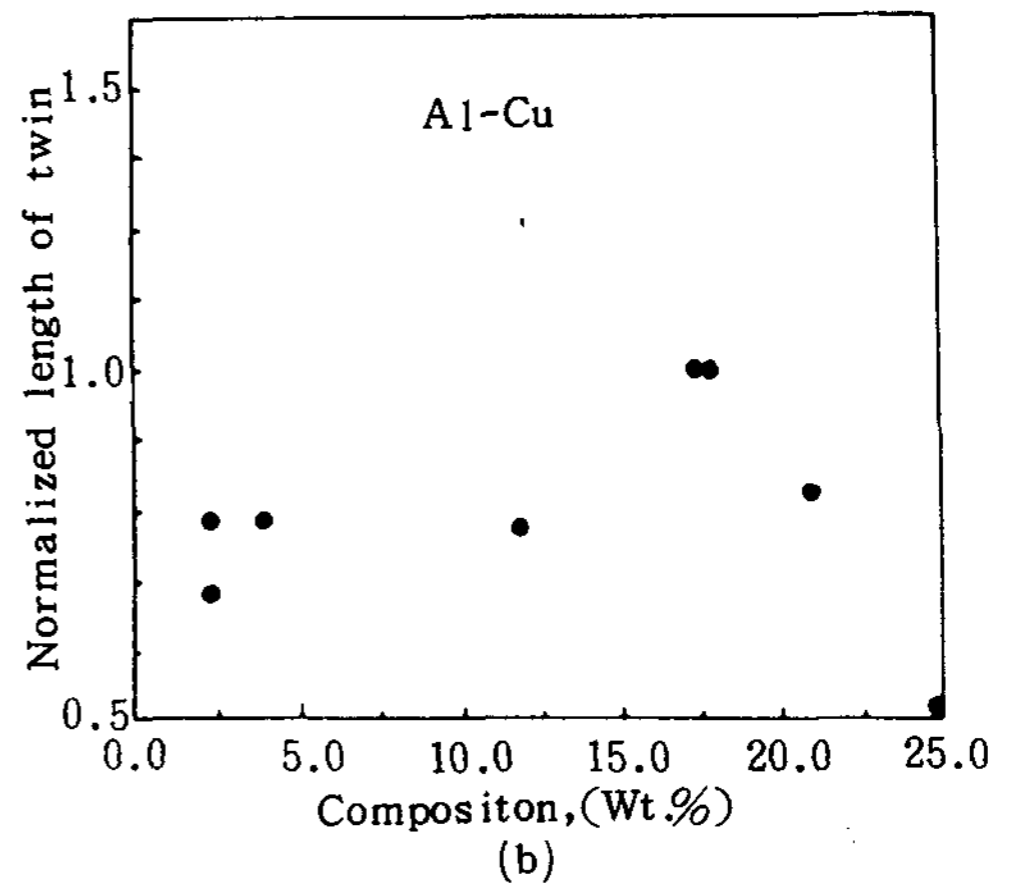
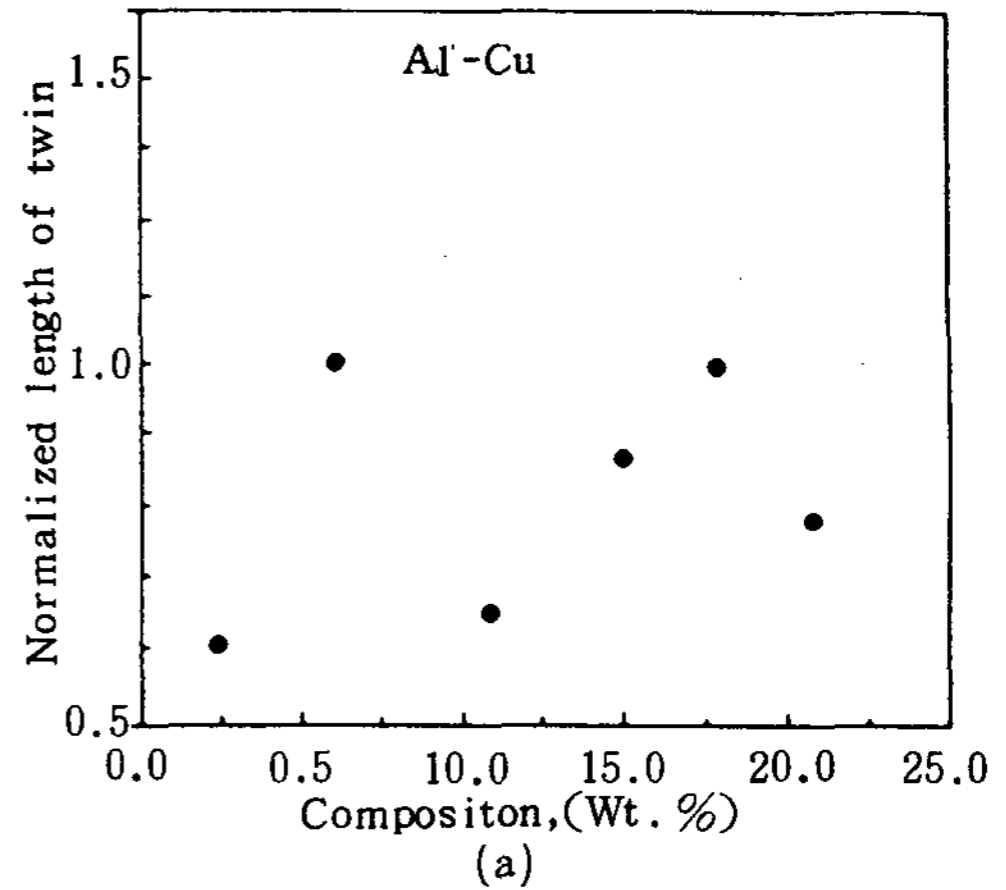


Fig 2. Normalized length of twinn vs. composition for Al-Cu alloys
 (a) 38 mm chill at room temperature
 (b) 3.2 mm chill at room temperature
 (c) 38 mm chill at 100°C

계면속도가 구동력 ΔG 에 비례하기 때문이다. 즉 $V_{s/l} \propto \Delta G_{s/l} \propto \Delta T$ 의 관계가 있으므로 열구배가 적고 용질 농도가 증가하면 응고시 ΔT 가 적기 때문에 ΔG 가 적게 된다. 따라서 고-액계면속도가 적으므로 그림(c)와 같이 쌍정이 나타나는 길이가 적어지는 것으로 생각된다.

3-3 수지상조직의 용질편석

수지상조직의 용질편석을 알아보기 위해서 Al-12.5 wt % Cu 합금의 주사현미경 사진을 Photo 4에 나타냈다. Photo 4는 untwinned dendrite(a)와 twinned dendrite(b)이다. Photo 에서 A-B는 미량분석은 EDAX channels 을 나타내고 있다. 미량분석은 EDX 9100/600

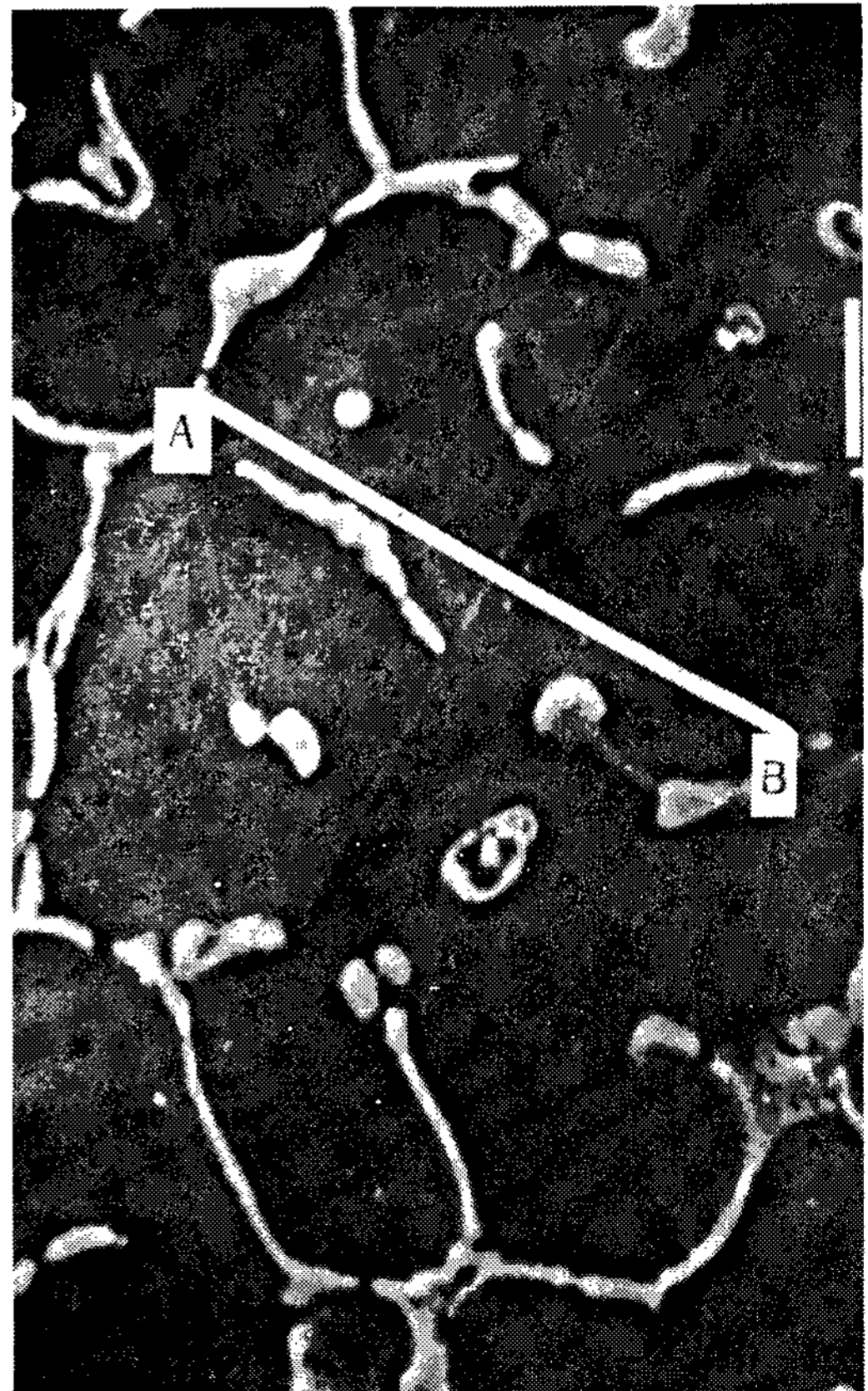
사용하여 A-B구간을 동일간격으로 20 군데를 분석하여 Fig 3에 나타냈다.

Untwinned dendrite 에서의 용질의 분포곡선은 매끄럽고 평평한 포물선 형태로서 중심에서는 최소치를 나타내고 A와B 부근에서는 최대치를 보이고 있다. 이러한 원인은 응고가 진행함에 따라 수지상의 중심부근에서 주변부쪽으로 갈수록 합금의 초기조성(Co)보다 높은 용질을 토출하기 때문에 중심에서 멀어질수록 높은 용질농도를 갖게 되기 때문이다.

Twinned dendrite 의 경우 용질분포곡선은 wavy 한 형태로서 2개의 최소치를 갖는다. 이러한 현상은 Wather 와 다른학자들이 제안한 수지상조직의 수정설 [6]을 이용하여 Fig 4와 같은 모델로서 설명할 수 있다. 그림에 나타난것 처럼 성장방향에 수직으로 자



(a)



(b)

Photo.4. SEM micrograph of (a) untwinned and (b) twinned dendrite. (Al-12.5wt. % Cu)

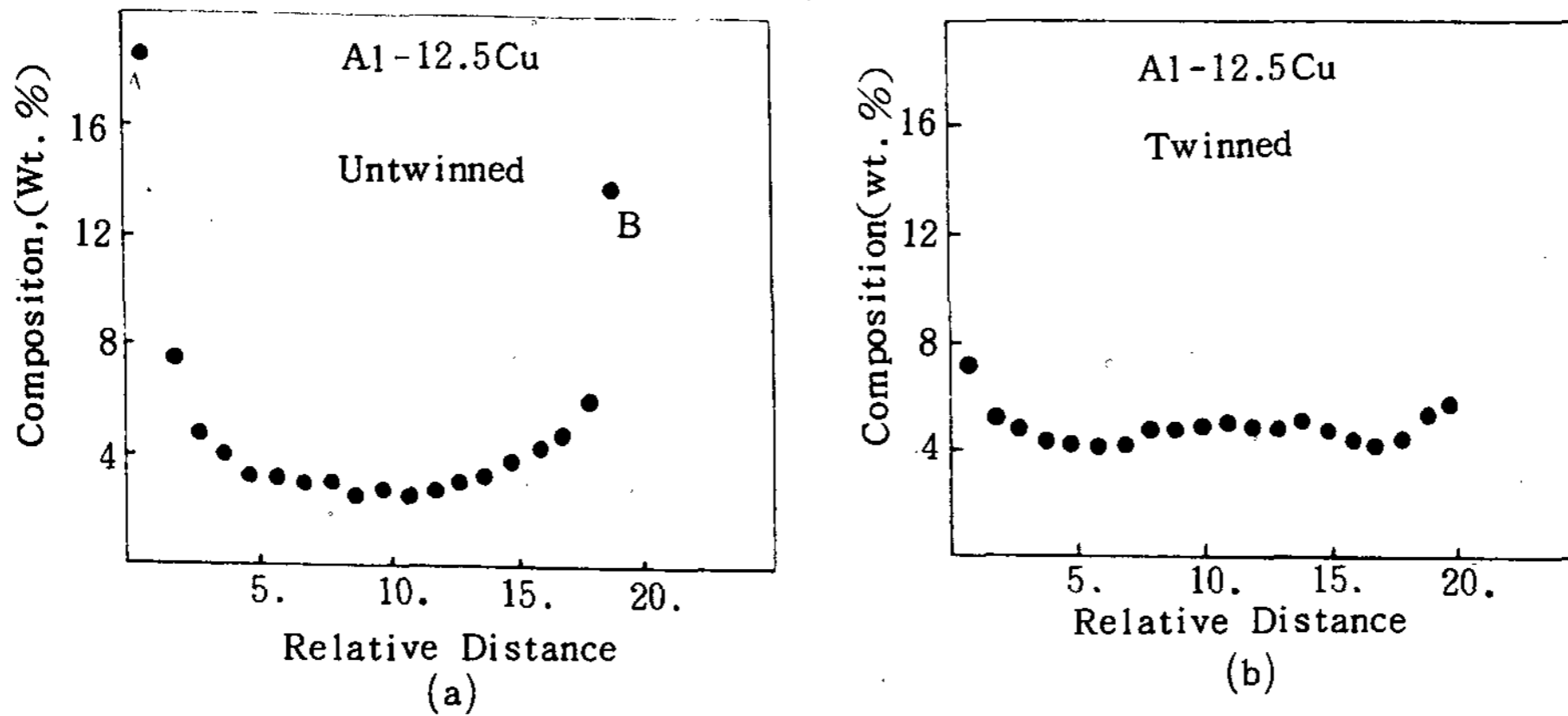


Fig 3. Composition profile across (a) untwinned and (b) twinned dendrite. (Al-12.5wt. % Cu)

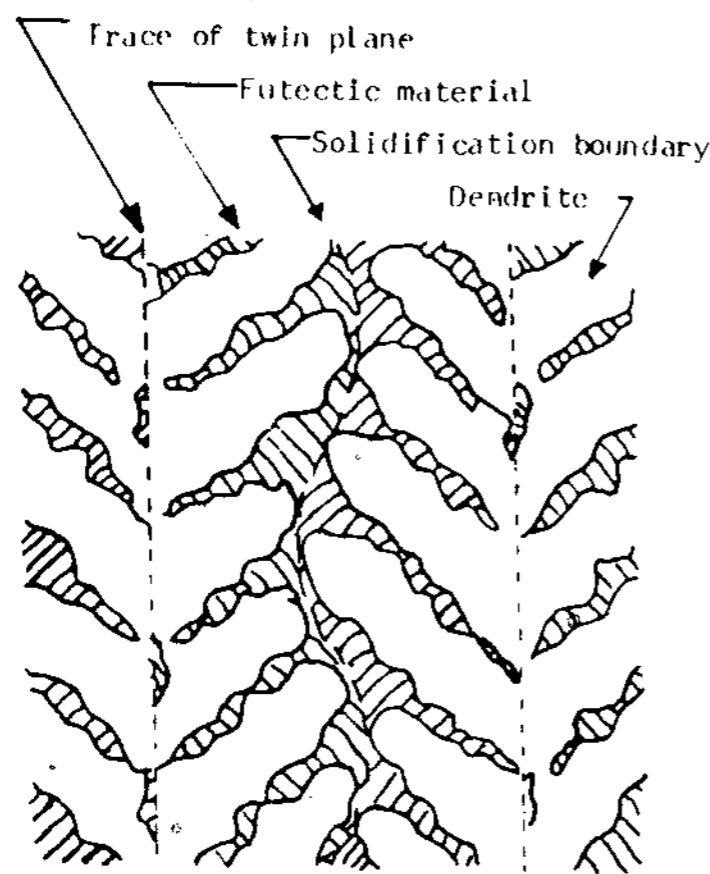


Fig 4. Sketch of TCG structure (longitudinal section).

큰면은 2개의 2차수지상 가지와 1차 수지상가지를 가로 질러서 정량분석을 하였기 때문에 각각 2차 가지의 축을 중심으로 해서 용질농도의 최소점이 2개로 나타난 것으로 사료된다.

3-4 쌍정면간거리

TCG 조직의 쌍정면간거리를 Fig 5, 6, 7에 나타내었다. Fig 5는 untwinned dendrite 사이의 평균거리이고 Fig 6, 7은 High gradient와 Low gradient 조건에서 합금조성의 변화에 따른 쌍정간의 평균거리를 정량적으로 측정 한 결과이다.

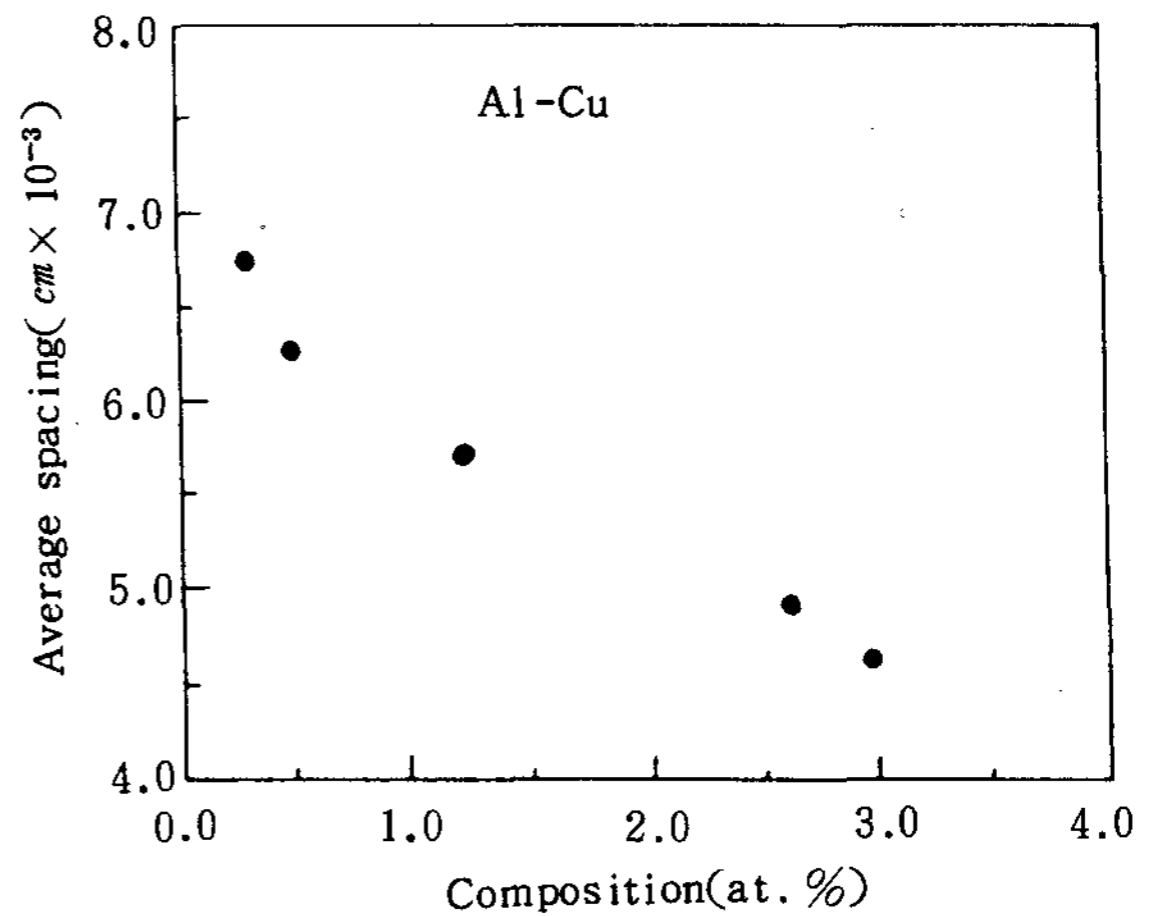


Fig 5. Nearest-neighbor distance vs. composition for Al-Cu alloys cast on 38 mm chill at room temperature.

Fig 5에서 일정한 열구배조건에서 합금조성이 증가함에 따라서 평균거리가 감소되고 있는 현상은 용질의 농도가 증가하면 조성적 과냉도가 증가되어 dendrite 생성의 불균일핵이 증가하면서 1차 dendrite arm이 많이 발생함으로써 평균거리가 감소하는 것으로 생각된다.

일정한 범위의 G_L/R 값에서 형성되는 twinned dendrite의 쌍정간의 평균거리는 Fig 6, 7에서 알수 있는 것과 마찬가지로 열구배가 클수록 짧아진다. 그 이유는 열구배가 클수록 과냉도가 커지므로 결국 쌍정간의 거리는 짧아지게 되기 때문이다.

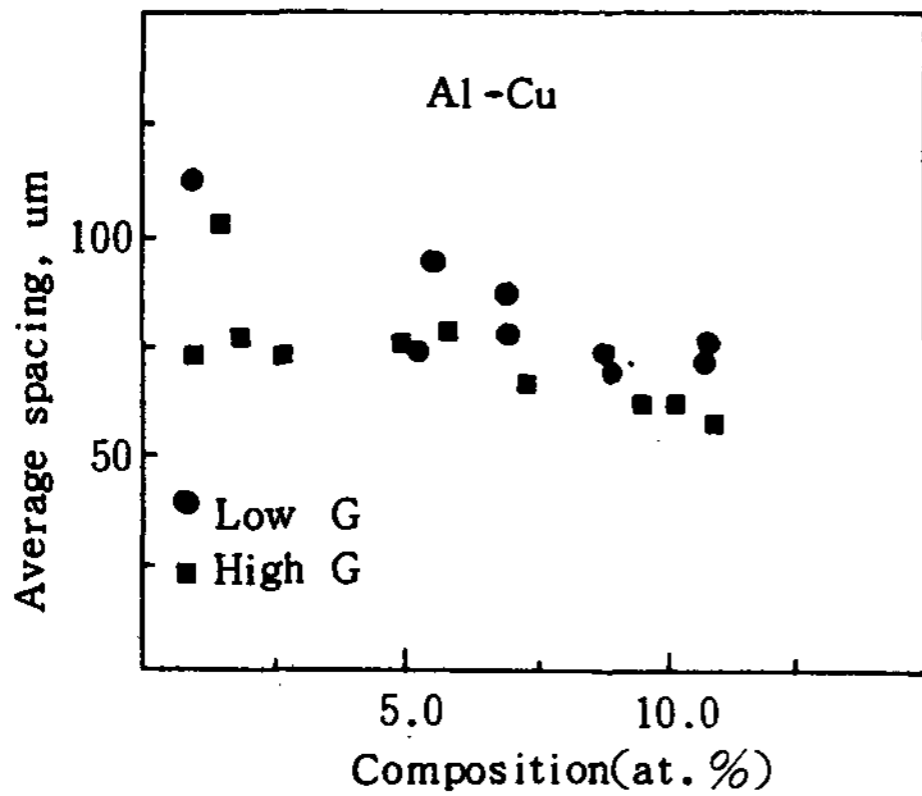


Fig 6. TPS vs. composition in the Al-Cu system.
High G : 38 mm chill at room temperature.
Low G : 3.2 mm chill at room temperature.

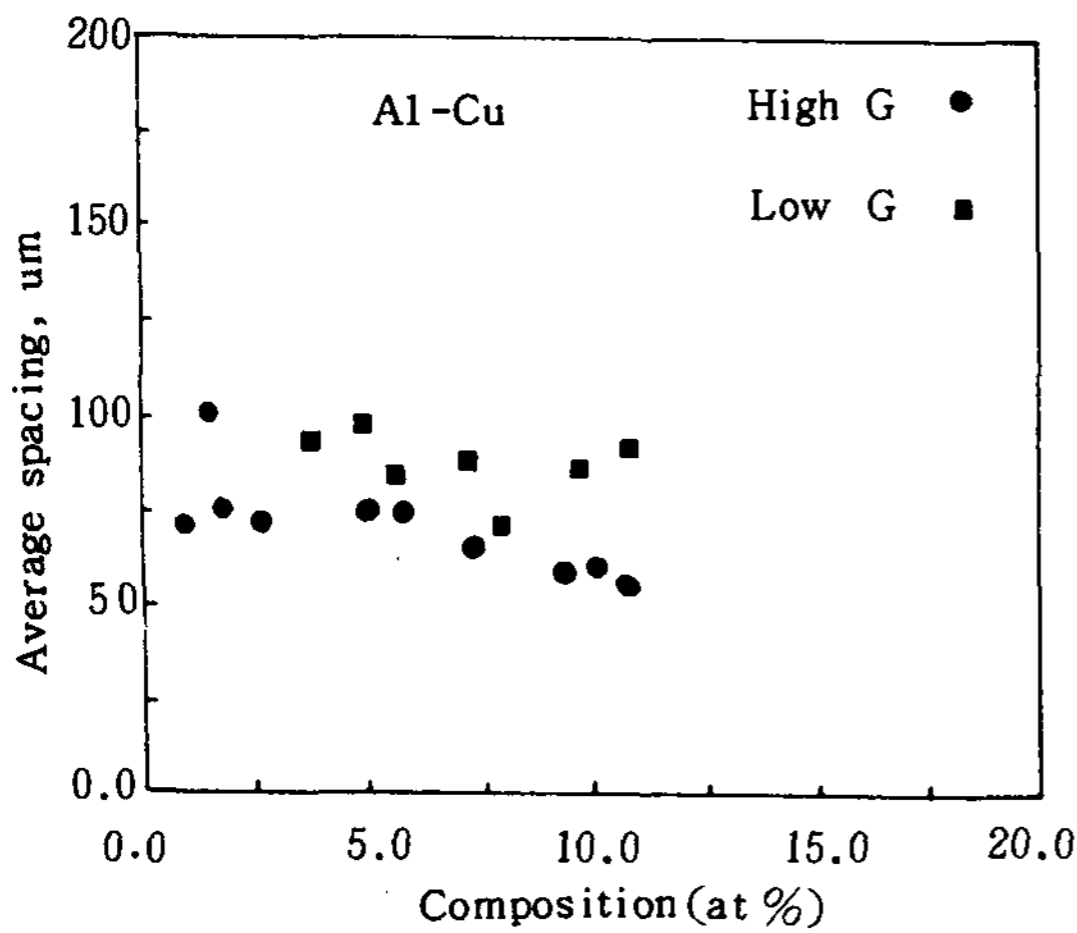


Fig 7. TPS vs. composition in the Al-Cu system.
High G : 38 mm chill at room temperature.
Low G : 3.2 mm chill at 100°C.

4. 결 론

1) TCG의 생성과 성장은 용질농도와 열구배의 조

합된 영향을 받는다.

2) 평균 쌍정면간거리는 50 ~ 100μm의 범위이며 열구배가 클수록 면간거리가 짧게 나타났다.

3) 쌍정이 아닌 수지상의 성분분포는 수지상정사이의 영역에서 최대치, 수지상의 중심에서 최소치를 나타내나, TCG의 경우 wavy한 형태로서 2개의 최소치를 갖는다.

참 고 문 헌

- 1) J.A. Eady, I.O. Smith, and C.McL. Adam : Journal of the Institute of Metals, 4 June 1973, pp.162-166.
- 2) L.R. Morris, et al., : Trans. TMS-AIME, 236, 1966, pp.1286-1291.
- 3) L.R. Morris and M. Ryvola : Microstructural Science, 9, 1981, pp.241-248.
- 4) J.A. Eady and L.M. Hogan : Journal of Crystal Growth, 23, 1974, pp.129-136.
- 5) S. Watanabe, et al., : Report of the Casting Research Laboratory, Waseda University, 20, 1969, pp.46-53.
- 6) W. Walther, et al., : Trans. AFS, 61, 1953, pp.664-673.
- 7) R.M. Sharp and A. Hellawell, : Journal of Crystal Growth, 6, 1970, pp.253-260.
- 8) E.E. Underwood, : Quantitative Stereology, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1970.
- 9) H. Fredriksson and M. Hillert : Journal of Materials Science, 6, 1971, pp.1350-1354.
- 10) M.C. Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, Inc., NY, 1974.
- 11) T. Takahashi, et al., : Journal of Crystal Growth, 24/25, 1974, pp.477-483.
- 12) K.T. Venkateswara Rao, et al., : in Aluminum Alloys Their Physical and Mechanical Properties: Vol 1, Chameleon Press, Ltd., London 1986, pp.31-48.