

|||||||
論 文
|||||||

가스아토마이징된 Al_{87.3}misch metal_{8.3}Ni_{4.4} 분말의 냉각속도와 수지상 가지 간격에 관한 고찰

김지훈 · 예병준 · 김영환*

A Study on Cooling Rate and Dendrite Arm Spacing of Gas Atomized Al_{87.3}misch metal_{8.3}Ni_{4.4} Powder

Ji-Hun Kim, Byung-Joon Ye and Young-Hawn Kim*

Abstract

The present work is an attempt to evaluate the relationship between dendrite arm spacing and average cooling rate in gas-atomized Al_{87.3}misch metal_{8.3}Ni_{4.4} powder by means of the following methods. One is calculation of heat transfer coefficient and average cooling rate, which are derived from estimated particle velocity during gas-atomization. The other is measurement of secondary dendrite arm spacing, which are observed on the particle surface. Then, we make experimental equation for this relationship in case of permanent mold casting and compare it with similar equation in case of rapidly solidified powder. Both average cooling rates and solidification rates are considered to represent the variance of dendrite arm spacings in two types solidification route. Even though there is a considerable difference in each average cooling rate, the dendrite arm spacing values are similar in two cases; particle diameter, 100 μm, and casting width, 2.05 mm. It is because that each solidification route has similar solidification rate. (Received October 7, 1998)

1. 서 론

가스아토마이징법으로 급속응고 된 금속 분말은 용탕 온도, 분말 크기, 가스의 종류, 분사압력 및 노즐 형상 등에 따라 그 냉각속도가 변하게 된다. 이러한 변화는 전술한 냉각속도 관련인자들이 액상분말의 비행 거동에 영향을 주고, 이에 따라 냉각매체인 가스와 액상 분말표면 사이의 열전달계수를 변화시키기 때문인 것으로 알려져 있다[1-4]. 일반적으로 고온의 액상분말로부터 열이 방출되는 경로는 분말표면을 통한 계면 열전달과 복사 열전달인데, 저 융점인 Al 합금을 가스아토마이징 할 경우에는 냉각매체인 가스와 접촉에 의한 계면 열전달이 분말의 냉각을 주도하는 것으로 간주 할 수 있다. 그러므로 분말이 냉각될 동안의 열전달 계수의 변화를 얼마나 적절히 추정하느냐에 따라 실제 냉각속도에 접근할 수 있으며, 이를 기초로 하여 급속응고 된 분말내부 미세조직의 예측 및

해석이 가능하게 된다. 그러나 가스아토마이징 될 때 분말 및 가스의 비행속도 등을 정확히 측정하는 것이 불가능하므로 정확한 열전달 계수의 계산이 곤란하여 각 비행속도에 대하여 적절한 가정을 도입하는 것이 필요하다. 이러한 급속응고 시의 냉각속도 관련 연구들은 Clyne, Couper 등에 의해 보고되었으며, 현재는 단순한 분말의 냉각속도 계산으로부터 분말내부의 온도분포, 고액계면의 이동 및 용질의 농도변화에 따른 미세조직의 예측 등이 시도되고 있다[5, 6].

잘 알려진 바와 같이 응고조직으로부터도 냉각속도를 추정할 수 있다. 즉 대부분의 주조조직에 나타나는 수지상은 그 가지의 간격이 국부응고시간(t_f)에 비례하는데, 이는 응고 시에 수지상간 영역에서 고액계면이 이동될 때 액상내부의 용질 농도 차에 따른 조성적 과냉이 존재하고 이를 최소화하려는 경향 때문이다. 실제로 다양한 합금들에서 여러 연구자들에 의해 수지상 가지 간격과 국부응고시간 및 응고구간 온도차로

경북대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University)
*부산대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University)

부터 얻어지는 평균 냉각속도와 일관성 있는 상관관계가 보고되어 왔다[7-9]. 그러나 냉각속도가 10³ K/s 이상의 급속응고에서도 적용 가능한지에 대해서는 의견이 다양한데, 이것은 냉각속도의 증가로 말미암아 과냉도가 커질수록 액상에서의 용질원자의 확산이 억제되어 수지상의 성장속도를 줄이는 것과 과냉도의 증가와 이에 따른 초정안정상의 성장형태의 변화나 준안정상의 생성 등이 실제 급속응고 된 미세조직으로부터 이들 관계의 확인을 어렵게 하기 때문이다.

그러므로 본 논문에서는 일반 금형에 주조한 동일 조성 합금의 미세조직 관찰과 실제 측정된 냉각속도로부터 이들 관계식의 계수를 설정하고, 이 관계식이 가스아토마이징 된 분말에서도 적용 가능한지에 대해 접근하였으며, 이를 위해 각각의 분말크기에서 가스아토마이징 될 때의 비행속도에 따른 열전달 계수를 구하고 이로부터 냉각속도를 계산하여 분말 표면에서 관찰되는 수지상 가지간격으로 구해진 냉각속도와 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 합금은 Al-misch metal(Mm; 52.0 wt%Ce, 26.1wt%La, 14.3wt%Nd, 5.3wt%Pr, 미량 Fe, Ba 등)-Ni로서, 아르곤 가스 분위기에서 유도 용해하여 모합금을 제조하고, 분사 가스로 N₂를 사용하여 약 0.7 MPa(6.8 kgf/cm²)의 압력으로 아토마이징 장치에 의해 합금분말을 얻었다. 주입온도는 모합금의 액상선 온도(955.6 K) 보다 약 260 K 높여 1213 K로 설정하였다. 제조된 분말은 표준망체를 이용하여, 38 μm 까지 분급하였으며, 평균 분말크기가 38~75 μm로서, 무게 비로 21%의 분말이 존재하였다. Table 1에는 모합금과 제조된 분말의 성분분석 결과를 보여주고 있는데, 비교적 산화성이 큰 미쉬금속의 조성이 다소 차이를 나타내지만, 합금조성은 일정한 것으로 판단하였다.

수지상 가지 간격에 대한 냉각속도간의 관계는 식 (1)로 표현되고,

$$d = a \dot{T}_{ave}^{-n} \tag{1}$$

d: dendrite arm spacing [μm],

\dot{T}_{ave} : average cooling rate [K/s]

n의 값은 0.5~0.33의 범위를 가지며, 수지상 2차 가지일 때가 n이 약 0.5 인 수지상 1차 가지의 경우에 비해 작은 값을 가진다. a의 값은 Al-4.5wt%Cu 합금에서 2차 가지일 경우 40의 값을 가지는데, 합금종류에 따라 초정상의 성장거동이 달라지고, 이에 따라 계수 a와 지수 n이 바뀌게 되므로[10], 이들 값들은 실제 실험을 통해 구해진다. 이를 위해 쇄기형 금형에 깊이 별로 폭이 다른 세 부분에서의 온도이력을 측정하면서 합금용탕을 주조하였다. 온도이력을 측정한 세 부분에서 각각 시편을 절단하고 연마 후 켈러(Keller)액으로 부식시켜 광학현미경을 통해 관찰된 수지상 이차 가지 간격을 측정하였으며, 측정치와 온도이력으로부터 구한 냉각속도를 식(1)의 관계에 따라 도식하고 최소자승법으로 직선 식을 얻어 a와 n을 구하였다. 분말의 경우, 수지상 이차 가지 간격은 주사전자현미경으로 관찰된 분말 표면에 관찰되는 수지상으로부터 분말 크기 별로 8~12회 측정하여 평균하였다.

2.1 분말의 냉각속도 계산

분말의 경우 분말 크기별로 비행거리에 따른 비행속도를 분사가스의 속도로부터 계산하여 이로부터 가스-분말간의 상대속도를 구하고[4, 11], 이 상대속도에서 분말의 비행거리에 따른 열전달 계수(h)의 변화를 얻었다. 계산된 h 값으로부터 분말의 냉각속도를 계산하였는데, 고액공존구간에서의 냉각속도는 응고잠열의 영향을 고려하여 수정하였다.

먼저 분사가스의 속도(V_g)는 식(2)의 함수형태를 따르고, 그 경계조건으로 분말 비행거리(x)가 0일 때 V_g는 0.3 마하이고, x가 1 m일 때 분말은 자유낙하 한다

Table 1. Chemical composition and other characteristics of Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4} alloy

Alloy type	ICP analyzed composition [at%]								Density [g/cm ³]	Mole weight [g/mol]	T _L ~T _S [K]	Latent heat ΔH [J/mol]
	Al		Mm					Ni				
			Ce	La	Nd	Pr	Fe					
Atomized powder	87.3	8.3	3.9	2.6	1.4	0.3	0.1	4.4	3.304	37.6	955.6	7025
Metal mold casting	87.4	8.1	4.3	2.0	1.3	0.4	0.1	4.5	3.300	37.4	~896.8	

고 가정하였다.

$$V_g = \frac{b}{(x-a)^2} \quad (2)$$

이러한 가정은 V_g가 고압 가스아토마이징일 경우에 노즐의 형상이나 크기에 따라 다르지만, 1마하(340 m/s)를 넘게 되고[3], 신성호의 고압 가스아토마이징 실험[4]에서 분사압력이 50 기압일 때 2마하, 25 기압일 때 1마하 정도이었던 것을 고려하여 설정하였다. 분말의 비행속도는 Ranger 등에 의해 식(3), (4)와 같이 제시되었다[11].

$$Ma = \frac{1}{2} C_d \rho_g V_r^2 S \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{2} \frac{V_p^2}{x} \quad (4)$$

M: 분말의 질량, C_d: drag 상수,
 ρ_g: 가스의 밀도(1.2505 kg/m³)
 V_r: 가스-분말간의 상대속도(V_g - V_p),
 S: 분말의 표면적,
 a: 가속도,
 x: 가스노즐로부터의 거리(비행거리)

분말-가스간의 상대속도(V_r)는 식(3)의 가속도 a에 식(4)를 대입하고, 유체 중에 이동하는 고체의 속도에 중요한 인자로 작용하는 drag 상수 값으로 Stokes의 이론에 따라 C_d=24/Re의 관계[12]를 도입하여 V_p의 2차 방정식을 얻고, 이 식으로부터 계산되었다. 그러나 Stokes의 이론에 따른 drag 상수의 계산식은 유체의 유동특성을 나타내는 레이놀드수(Re)가 0.5 이하일 때만 적용 가능하므로, 실제 계산된 Re가 0.5를 초과 할 때에는 Donley 등에 의한 계산결과[12]로부터 구한 근사식들을 도입하였다. 즉 0.5<Re<100에서 C_d=17.8/Re^{0.603}이고 100≤Re≤1000에서 C_d=(117.4/Re)^{1/3}이다. 이러한 경우에는 V_p에 대한 이차식 대신에, x가 0 m에서 상대속도가 분사가스의 초기조건과 같으므로, 초기 레이놀드수를 계산할 수 있고 이로부터 초기 drag 상수를 구하여 x에 따른 분말의 비행속도를 얻었다. 분말표면과 분사가스사이의 열전달 계수는 식(5)에 따라 계산하였으며, hL≪k(L: 열 흐름 방향의 크기, k: 액상의 열전도도)의 조건으로 액상분말내부의 온도 기울기를 무시하여 액상분말의 냉각 및 응고 시에 분말내부는 등온체로 가정하였다.

$$h = \frac{k_g}{d} (2 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3}) \quad (5)$$

$$Re = \frac{V_r d \rho_g}{\eta_g}, Pr = \frac{C_g \eta_g}{k_g}$$

d: 분말의 지름,
 k_g: 가스의 열전도도(N₂ 가스: 2.57×10⁻² J/smK)
 η_g: 가스의 점도(1.74×10⁻⁵ kg/ms)
 C_g: 가스의 열용량(1012.8 J/kgK)

식(6)은 이러한 가정 하에 열흐름과 열평형을 고려한 냉각속도로서, 여기서 액상의 열용량은 고액공존 구간에서 고상분율에 따른 용융잠열을 감안하여 변화시켰다[3, 4, 13].

$$\frac{dT}{dt} = \frac{h(T_p - T_g)}{\frac{d}{6} C_p \rho_p} \quad (6)$$

$$C_p = C_{pL} + \Delta H \frac{df_s}{dT} \quad (6a)$$

T_p: 분말의 온도,
 T_g: 가스의 온도(= 298 K),
 C_p: 분말의 열용량,
 ρ_p: 분말의 밀도,
 d: 분말의 지름,
 ΔH: 용융잠열,
 f_s: 고상분율

식(6)의 dt는 분말이 단위길이(dx)를 비행하는 시간이며, 이 값은 dx를 V_p로 나누어 구했으며. dx는 비행 거리에 따라 0.005~0.0001 m으로 달리하였다.

분말의 응고과정은 식(7)과 같이 단위시간당 응고된 고상의 부피분율로 표시하였으며,

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{h(T_p - T_g)}{\frac{d}{6} \Delta H \rho_p} \quad (7)$$

응고 시에 분말내부에서는 온도기울기가 존재하지 않는 뉴턴냉각조건을 만족한다고 가정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응고조직에서 관찰되는 수지상

3.1.1 금형 주조된 미세조직의 관찰

Fig. 1은 췌기형 금형에 주조된 시료의 온도이력을

측정한 세 부분을 중심으로 관찰한 주조조직으로, 뚜렷한 수지상의 형태를 관찰할 수 있다. 일차 가지와 이차 가지사이의 각도가 일반적인 입방정 합금의 경우와 다르게 다소 직각에서 벗어난 형태로 관찰 되었으며, 수지상 가지 말단부는 타원형 형태라기 보다는 다각형의 facet한 형태로 관찰되었다. 이러한 초정상 외에도 어느 정도의 배향성을 가지는 침상의 제 2상이 기지조직에서 쉽게 발견된다. Fig. 2는 주조시편의 X선 회절 분석결과로서, Al과 Mm간의 금속간화합물 중에 Al_4Ce 의 회절 피크가 가장 뚜렷하게 나타나고, α -Al상

과 함께 Al-Ni의 금속간 화합물도 발견된다. Fig. 3을 통해 주조조직에 나타나는 각상의 구성성분을 알 수 있는데, (a)는 주사전자현미경으로 관찰된 미세조직을 보여주고, EDS 분석을 통해 2차 전자 이미지로 나타낸 Al, Ni, Ce, La 성분의 분포가 (b)~(e)이다. 먼저 Al은 상대적으로 기지부에 높은 농도를 나타내는 반면에 Mm의 구성원소인 Ce과 La은 수지상에서 농도가 더 높게 나타났고, 기지부에 침상형태로 관찰된 제 2상에서는 상대적으로 Ni의 농도가 높은 것으로 나타나서 각각의 상들이 뚜렷한 성분의 차이를 보였다. Fig. 4는 수지상, 침상의 제 2상 및 기지부의 EDS 점 분석결과로서, 수지상에서는 Al과 Mm의 구성원소들이, 제 2상에서는 Al과 Ni이, 끝으로 기지부에서는 미량의 용질원자성분과 함께 Al이 주로 존재하는 것으로 관찰되었다. 이상의 XRD 및 EDS 결과를 종합해

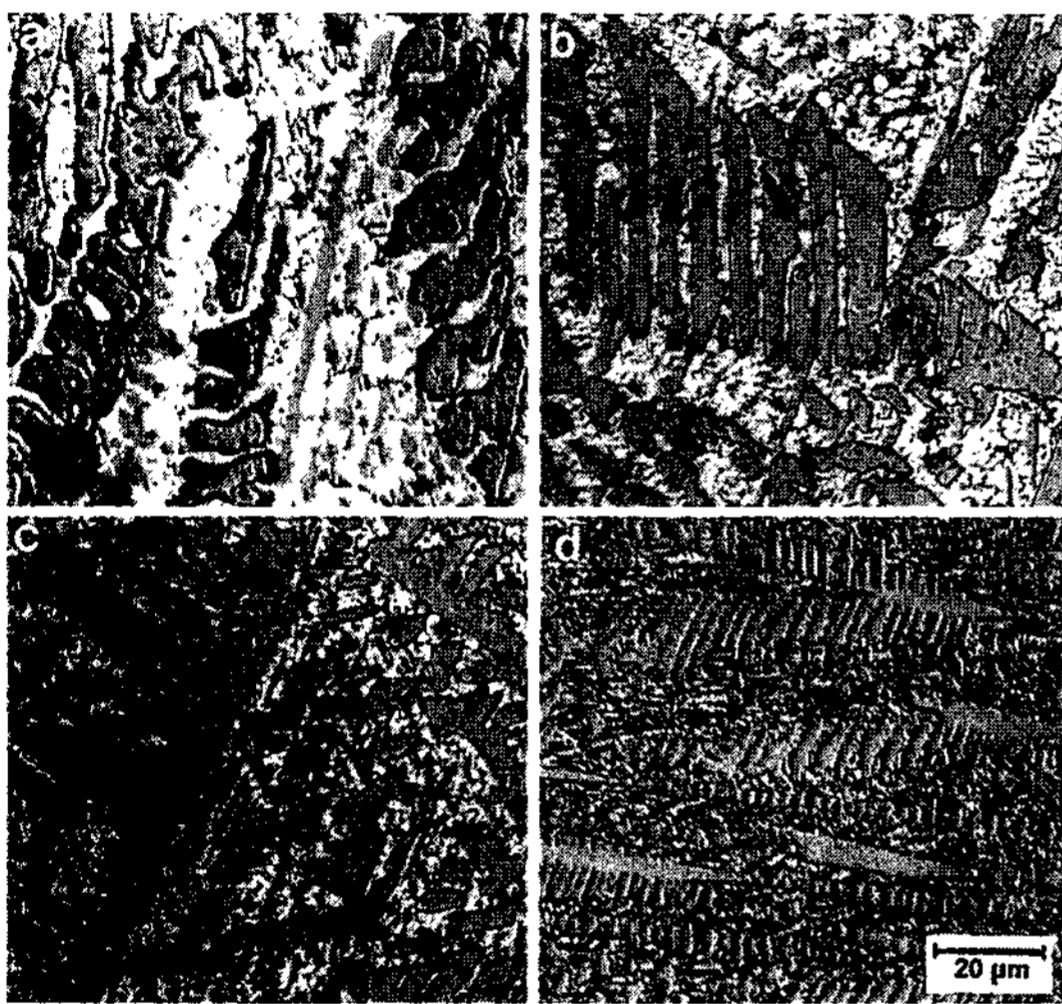


Fig. 1. Microstructures of as-cast $Al_{73}Mm_{83}Ni_{44}$ alloy. Thermal history during solidification was measured in part of a), b) and c). Width of cast is a) 13 mm b) 8.3 mm c) 3.9 mm d) 2.05 mm.

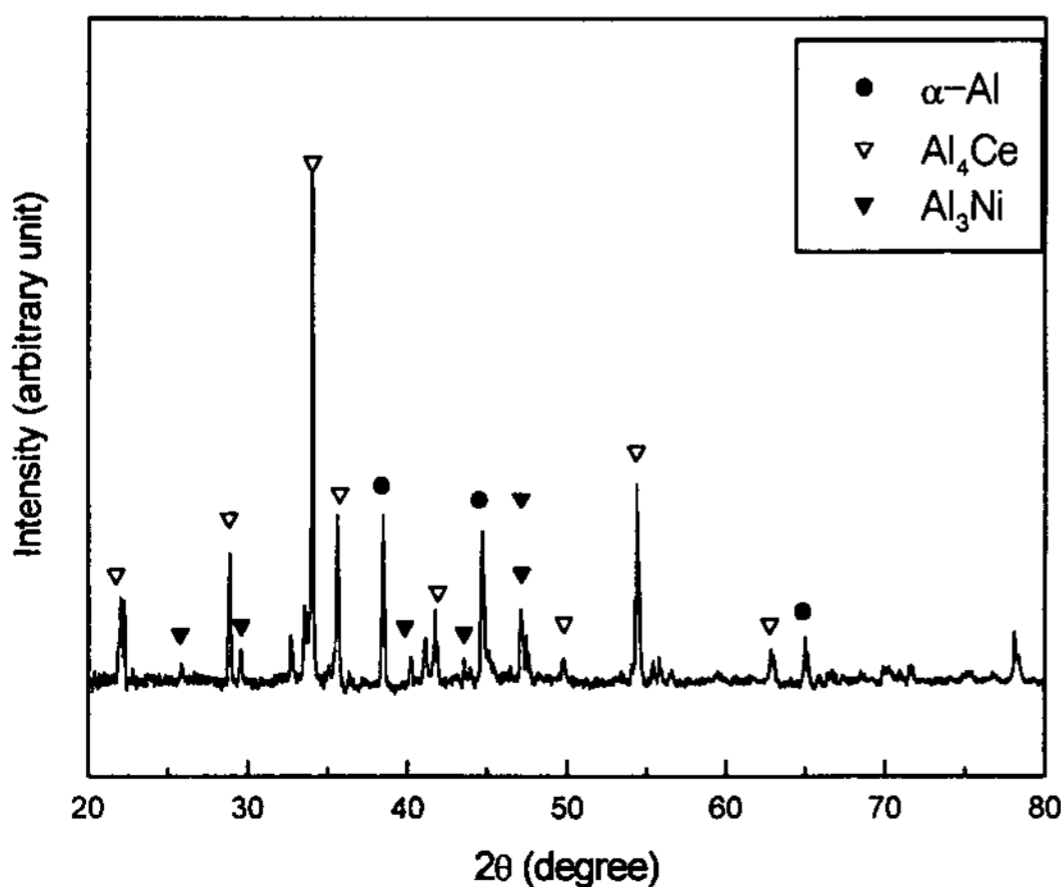


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of as-cast $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy.

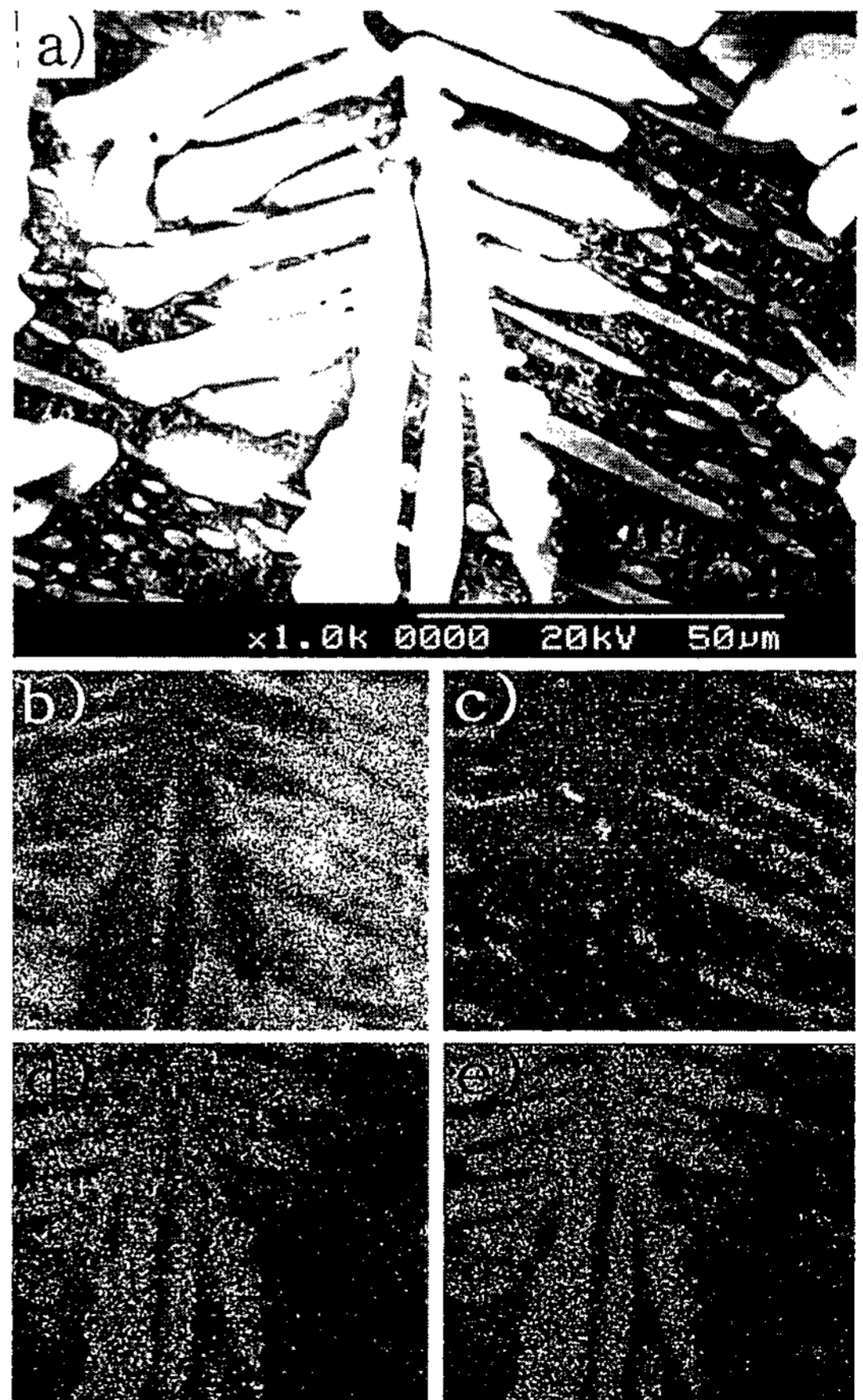


Fig. 3. EDS mapping analysis of as-cast $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy. a) SEM image b) Al c) Ni d) Ce e)La.

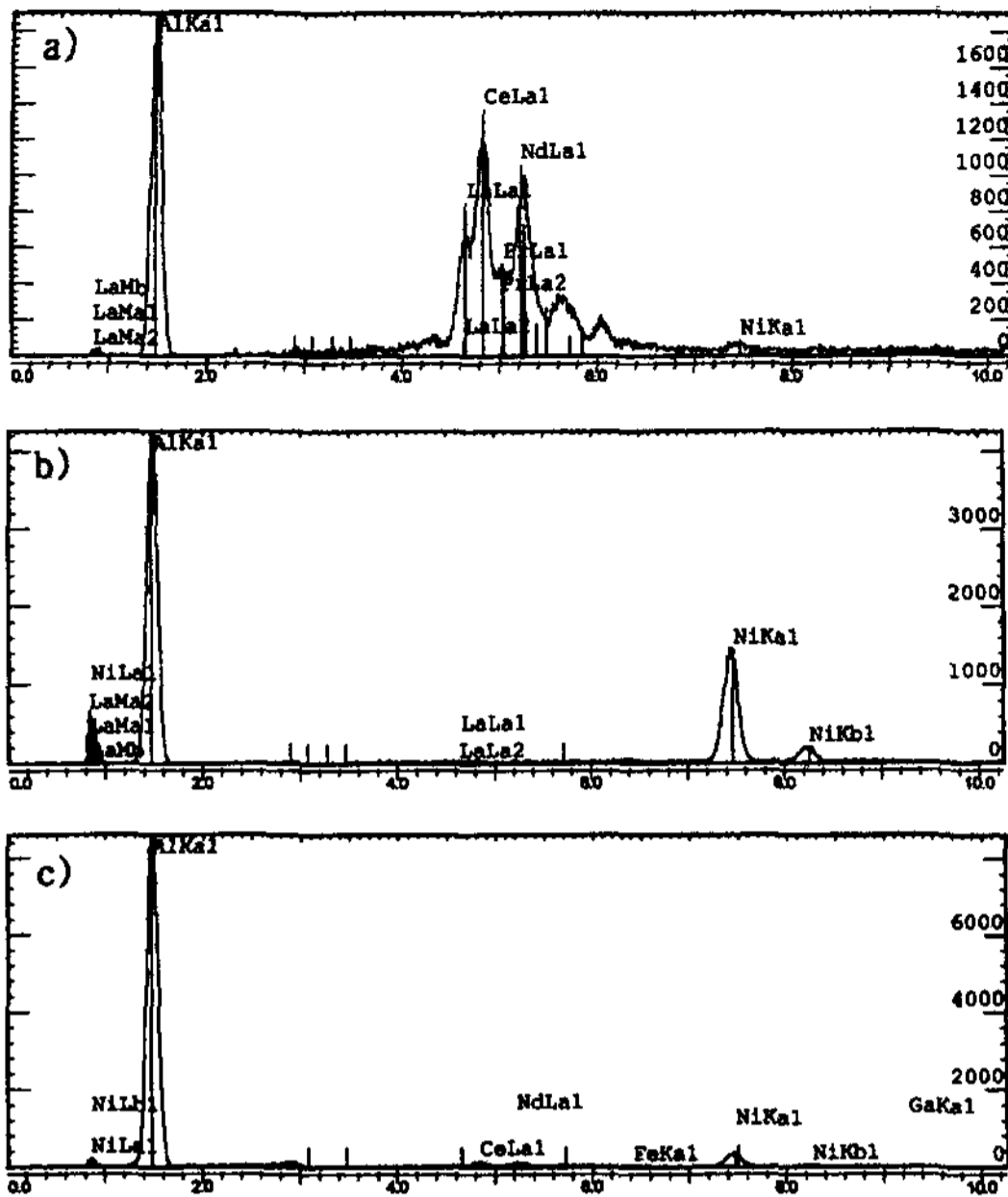


Fig. 4. EDS spot analysis of as-cast $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy. a) dendrite phase, b) secondary phase in matrix, c) matrix.

보면, 이 조성의 합금은 Al-Mm계 금속간화합물(대체적으로 사방정(orthorhombic) 구조인 Al_4Ce , $Al_{11}La_3$ 등)이 초정상으로서 수지상 형태로 정출되고, Al_3Ni 상과 Al 고용체상이 기지조직을 구성하는 형태로 응고가 완료되는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 응고시의 측정된 온도이력으로서, 시차열 분석을 통해 결정한 액상선 온도인 955.6 K(682.6°C) 이하에서 나타나는 변곡점을 찾고 이 온도 이하의 직선구간에서의 평균 기울기를 구하여 평균냉각속도를

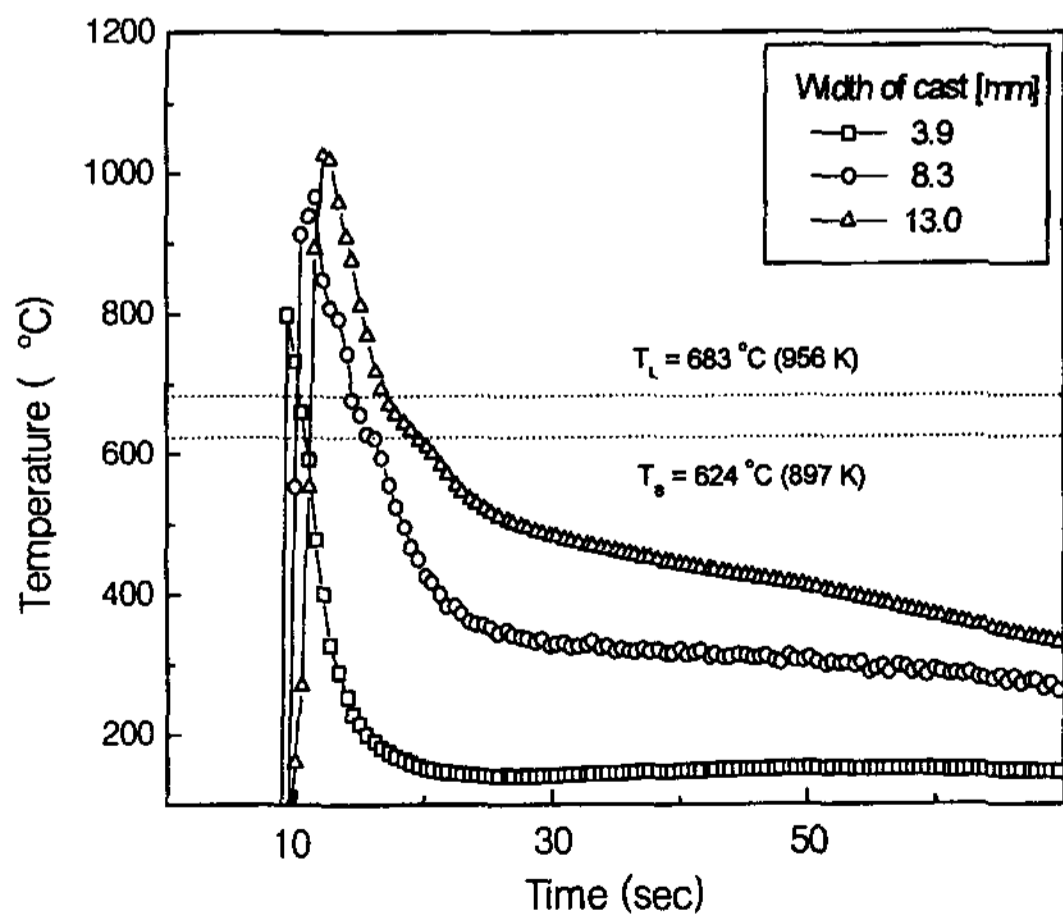


Fig. 5. Cooling curves of $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy.

얻었다. 이것으로 주물의 두께에 따라 114, 44.7 및 26.9 K/s의 평균냉각속도를 얻었고, 이 값들로부터 식(8)에 따라 온도이력을 측정하지 않은 부분에서의 냉각속도를 추정하였다[10].

$$t_f = \frac{\rho_s \Delta H}{h(T_M - T_0)} L \quad (8)$$

$$t_f = \text{국부응고시간} \left(\frac{\text{응고구간 온도차}}{\text{평균냉각 속도}} \right),$$

$$L = \text{열흐름방향의 크기} \left(\frac{\text{주물의두께}}{2} \right)$$

식(8)은 일반적인 금형 구조에 적합한데, 응고시의 열 방출이 액상 및 응고된 고상내부의 열저항에 비해 금형과 용탕 혹은 고상과의 계면 열저항에 의해 지배되는 경우이다. 식(8)의 관계에 의해 구해진 열전달계수는 $256 \text{ J/s m}^2\text{K}$ 로서, 강제 금형에 주조한 두께가 약 20 mm인 Al 주물의 보고된 열전달계수[14] 보다 2.3 배 크게 나타났다.

Fig. 6은 미세조직 상에서 측정된 수지상 이차가지 간격과 측정된 냉각속도간의 관계를 보여주고 있다. 식(1)의 관계에 따라 구해진 a는 38.1이고 n은 0.5로서 Al-4.5wt%Cu 합금에서 이차 가지일 경우 a가 40인 것과 비슷하지만 n은 0.39인 것에 비해 큰 값으로 일반적인 일차 가지간격의 경우와 같게 나타났다. 그리고 온도이력을 측정하지 않은 부분에서의 수지상 가지 간격과 식(8)에 의해 계산된 각 냉각속도들도 식(1)의 관계식에 일치되었다.

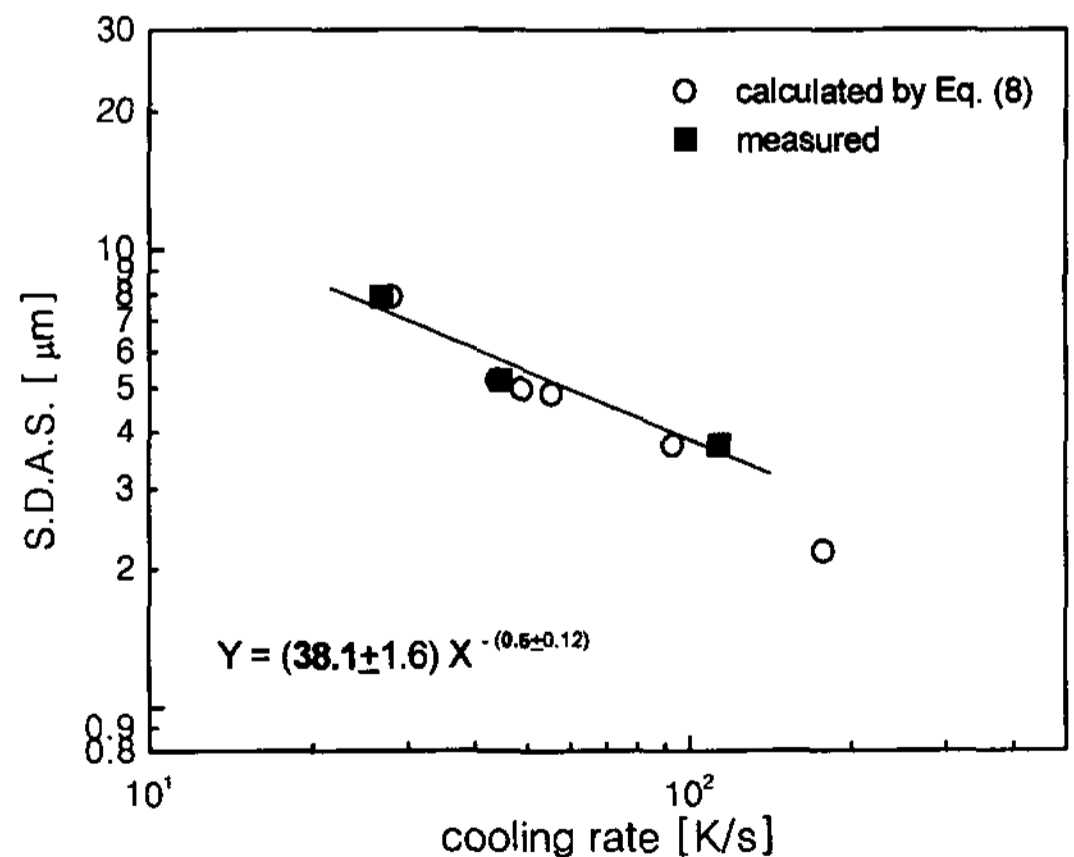


Fig. 6. Relationship between average cooling rate and secondary dendrite arm spacing in as-cast $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy.

3.2 분말에서의 수지상의 관찰

Fig. 7에서 보는 바와 같이 직경 32 μm 분말에서도 그 표면에서 전형적인 등축정 수지상들이 관찰되고 있으며, 크기에 관계없이 대부분의 분말들에서 잘 발달되고 등간격인 수지상 이차 가지들이 존재하였다. 수지상의 모양은 금형에 주조한 시료의 경우와는 달리 가지의 끝부분이 곡선을 이루고 있었으며, 이러한 경향은 썬기형 주물부위 중 냉각속도가 상대적으로 큰 Fig. 1(d)와 비슷하였다. Fig. 8(b), (c)의 주사전자현미경을 통한 EDS 점 분석 결과를 살펴보면 기지부에서는(Fig. 8(c)) 주조재와 달리 Al과 Ni 원소 외에 Ce, La 등이 상당량 나타나는 반면, 분말에서 관찰되는 수지상에서는 금형 주물에서 관찰된 수지상과 같이 Al과 Mm의 구성성분인 Ce, La 등이 주로 확인되었으며, 주조재에 비해 수지상 중의 Ni 함유량이 증가된 것이 다른 점이다. 그러나 이것이 금속간화합물에 고용체 형태로 존재하는 것인지, 혹은 삼원계 이상의 새로운 금속간 화합물인지는 정확한 확인이 곤란하였다. 단지, 38 μm 이하 크기의 분말의 X선 회절 분석결

과인 Fig. 8(a)에서도 Fig. 2에서 발견된 최소한 세 종류 이상의 결정상들이 나타났으나, 삼원계 화합물상으로 의심될만한 주요 결정피크는 관찰되지 않았다. 그리고 초정상으로 확인된 Al-Mm계 금속간화합물 회절피크들의 강도가 Fig. 2와 비교 할 때 상대적으로 줄어들었는데, 이는 급냉에 의해 Al-Mm 금속간화합물의 생성 및 성장이 주조재의 경우에 비해 더 억제되었

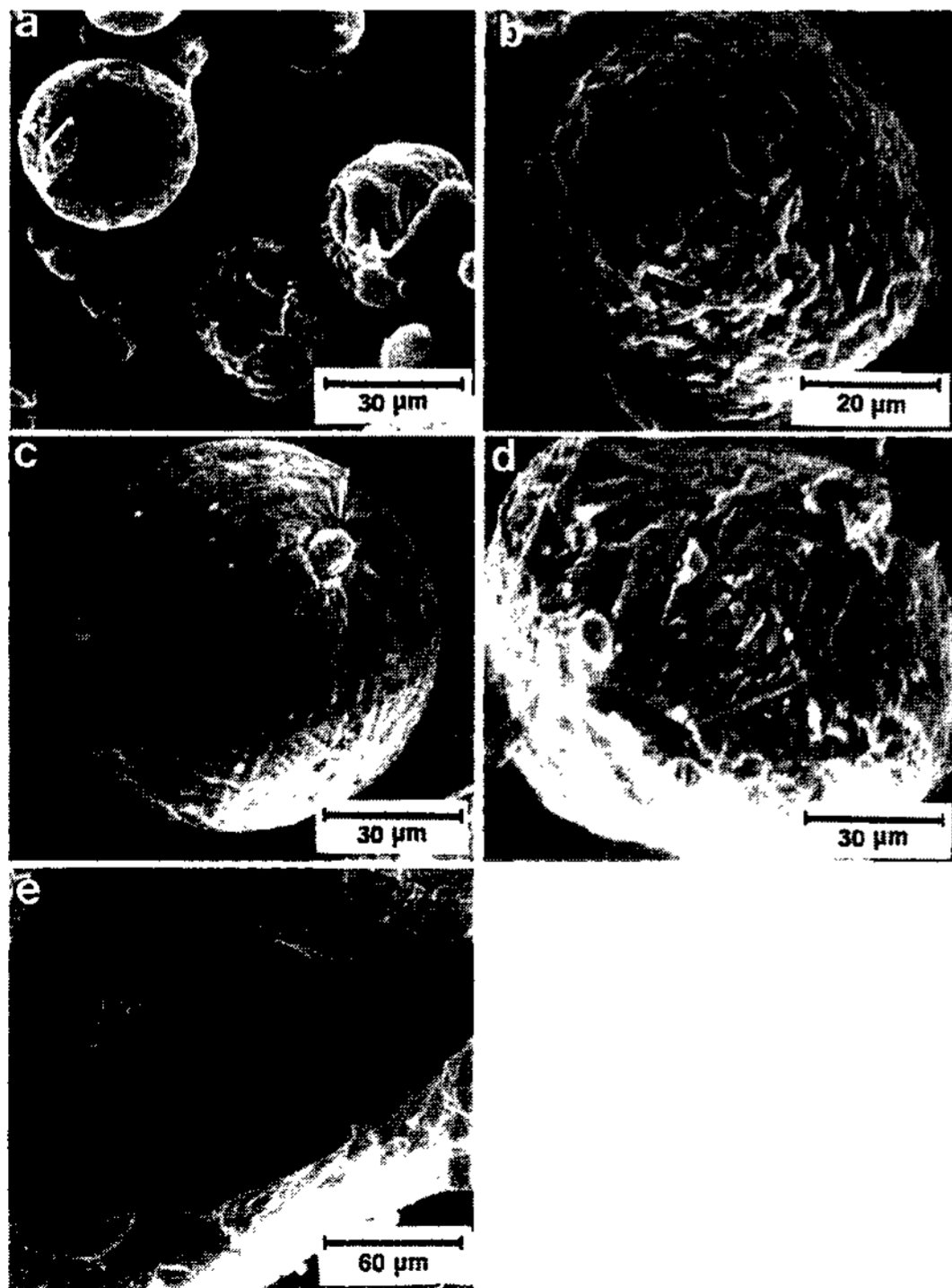


Fig. 7. Dendrite morphology on surface of gas-atomized $\text{Al}_{87.3}\text{Mm}_{8.3}\text{Ni}_{4.4}$ powders. Particle diameters are a) 32, 39 μm b) 61 μm c) 86 μm d) 100 μm e) 155 μm .

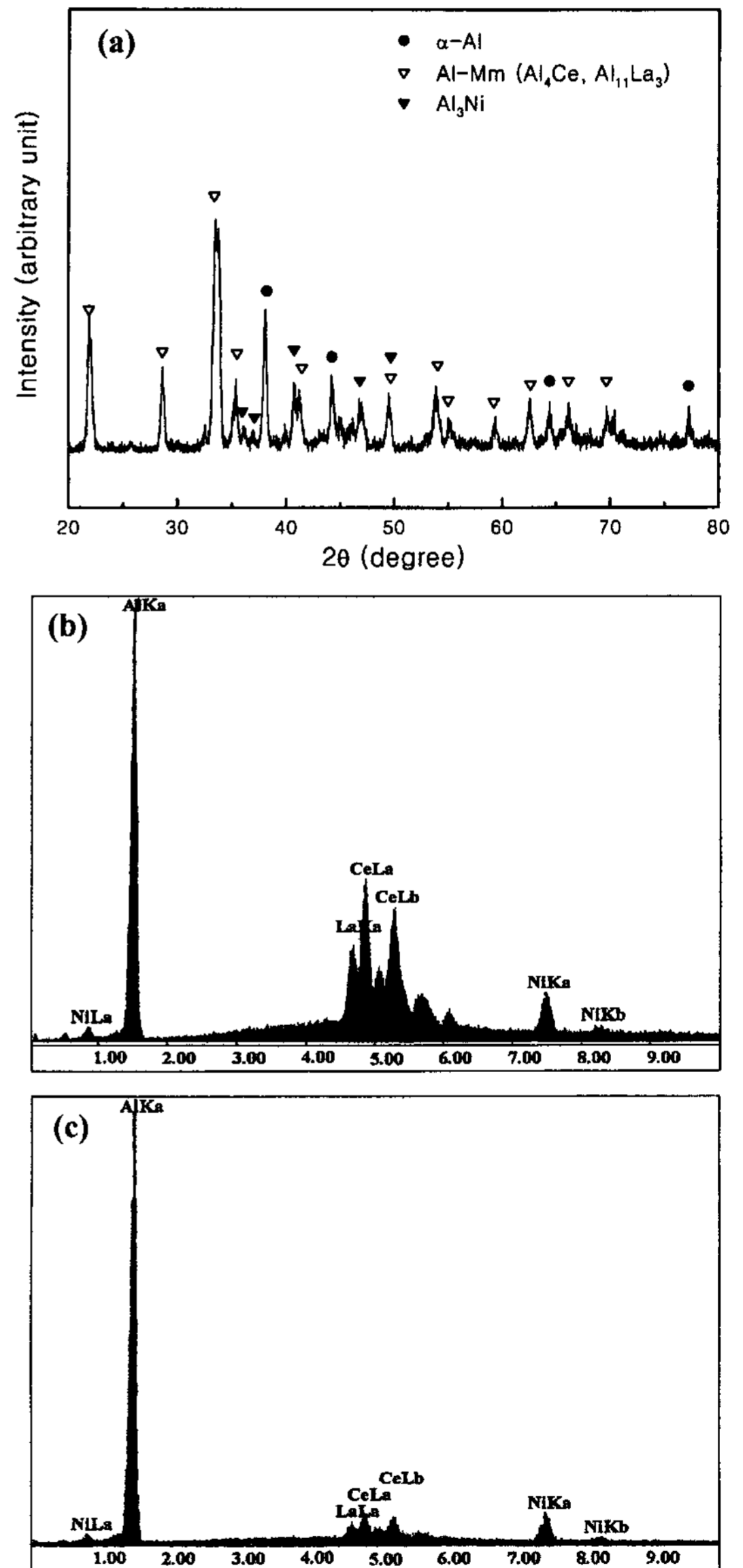


Fig. 8. X-ray diffraction and EDS spot analysis of gas-atomized $\text{Al}_{87.3}\text{Mm}_{8.3}\text{Ni}_{4.4}$ powder. a) X-ray diffraction pattern, b) EDS spot analysis of dendrite, c) EDS spot analysis of matrix.

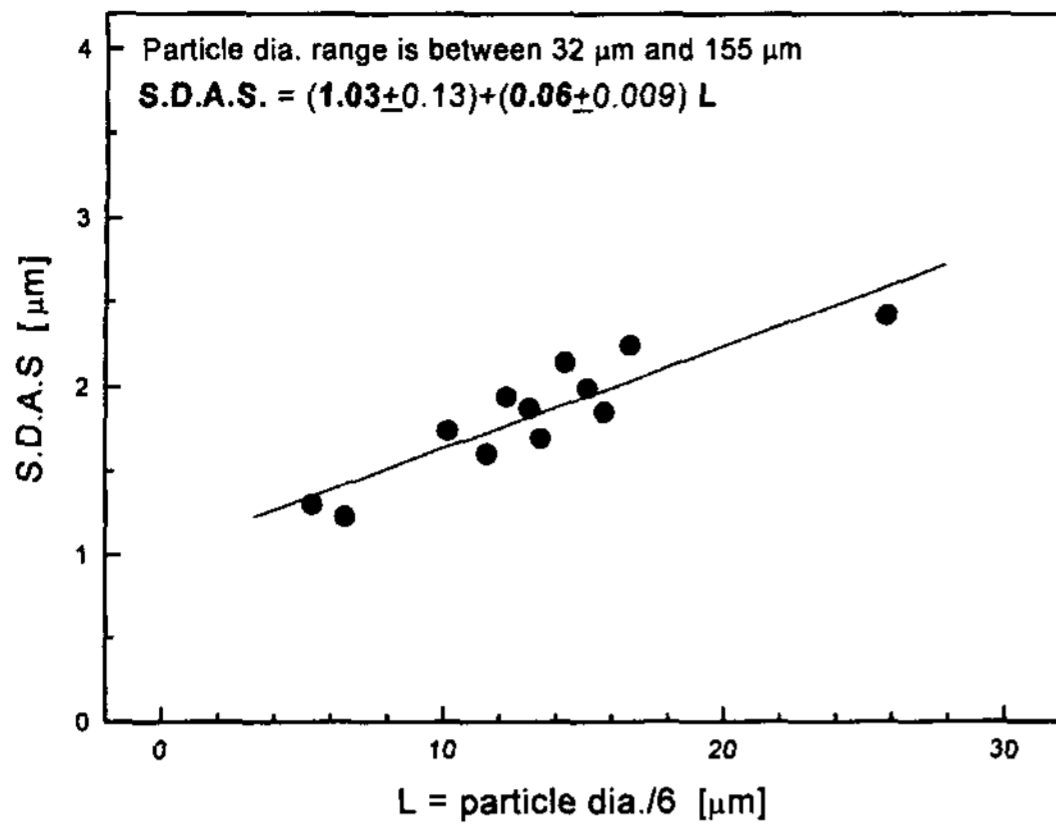


Fig. 9. Effect of particle diameter on secondary dendrite arm spacing of gas-atomized $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ powder.

음을 보여주는 결과이다. 하지만 두 응고형태의 X선 분석결과에서 모두 Al과 희토류 원소간의 금속간화합물의 특성 피크가 가장 뚜렷하고, 이와 비교할 때 α -Al의 피크의 크기는 상대적으로 열세를 보이므로 분말에서 관찰되는 수지상도 금형 주물의 수지상과 동일한 금속간 화합물로 보는 것이 타당 할 것으로 생각된다.

주사전자현미경으로 관찰된 분말표면에서의 수지상 이차 가지간격은 예상되는 바와 같이 분말 직경이 증가함에 따라 증가되는 경향이 나타났으며, 이것을 분말직경을 6으로 나누어 얻은 열흐름방향 거리(L)에 따라 도시하여 Fig. 9에 나타내었다.

3.3 분말의 냉각속도

식(2)~(4)로부터 분말의 비행속도를 구하여 노즐로부터의 거리 x에 따라 나타내면 Fig. 10과 같다. 분말의 비행속도는 비행초기에 급격히 증가되어 최대값을 나타낸 후 완만히 감소되어 가스의 비행속도(V_g)와 같게 되었고, 분말의 크기가 작을 수록 비행속도는 증가되었다. 그러므로 가스의 속도와 분말비행속도의 차이로 계산되는 분말의 상대속도는 분말의 크기가 작을수록 감소됨을 알 수 있고, 이는 Naida의 측정결과 [15] 및 신성호의 계산결과[4]와 일치되는 경향을 보였다. 식(6)에 따라 열전달계수를 구하고, 이로부터 식(7)에 따라 분말의 냉각속도를 구한것이 Fig. 11이고, 이 때의 비행시간에 따른 온도이력도 함께 도시하고 있다. Fig. 11(a)에서 응고가 시작되면 잠열의 영향으로 말미암아 냉각속도가 급격히 감소했다가 액상 분

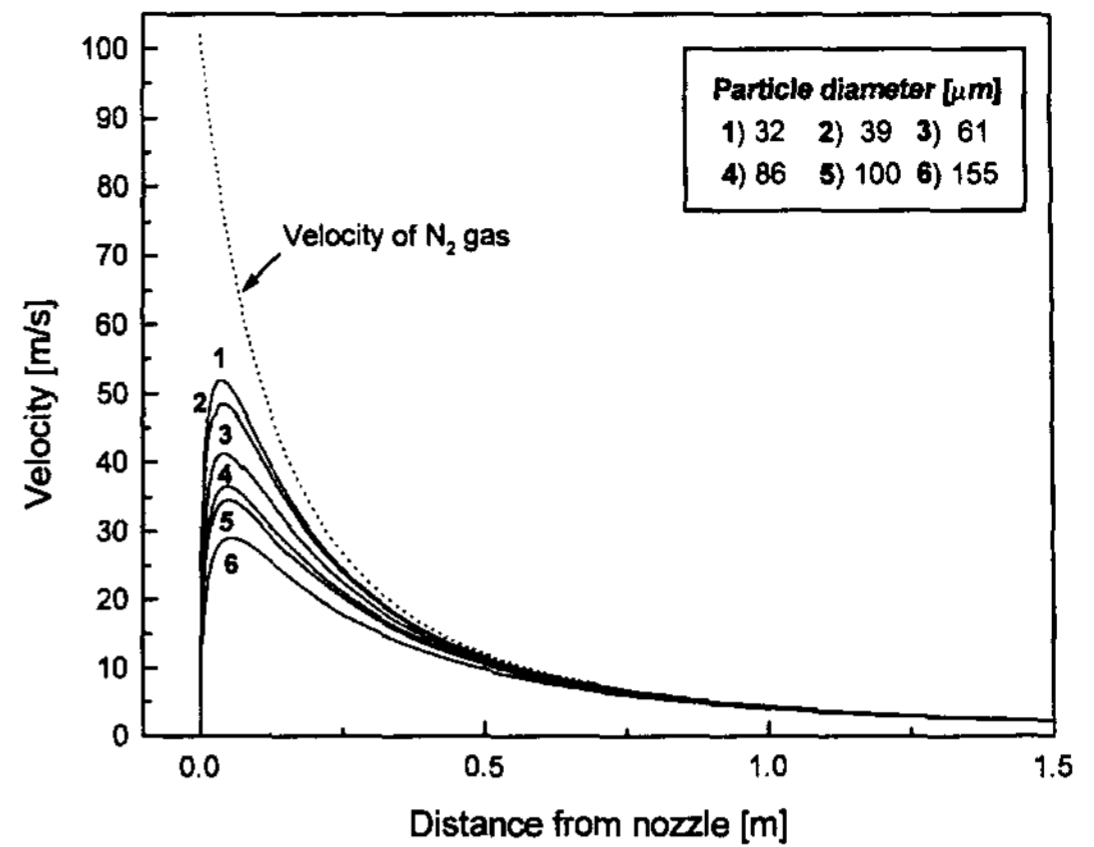


Fig. 10. Variation of gas and particle velocity with distance from nozzle for different particle diameters.

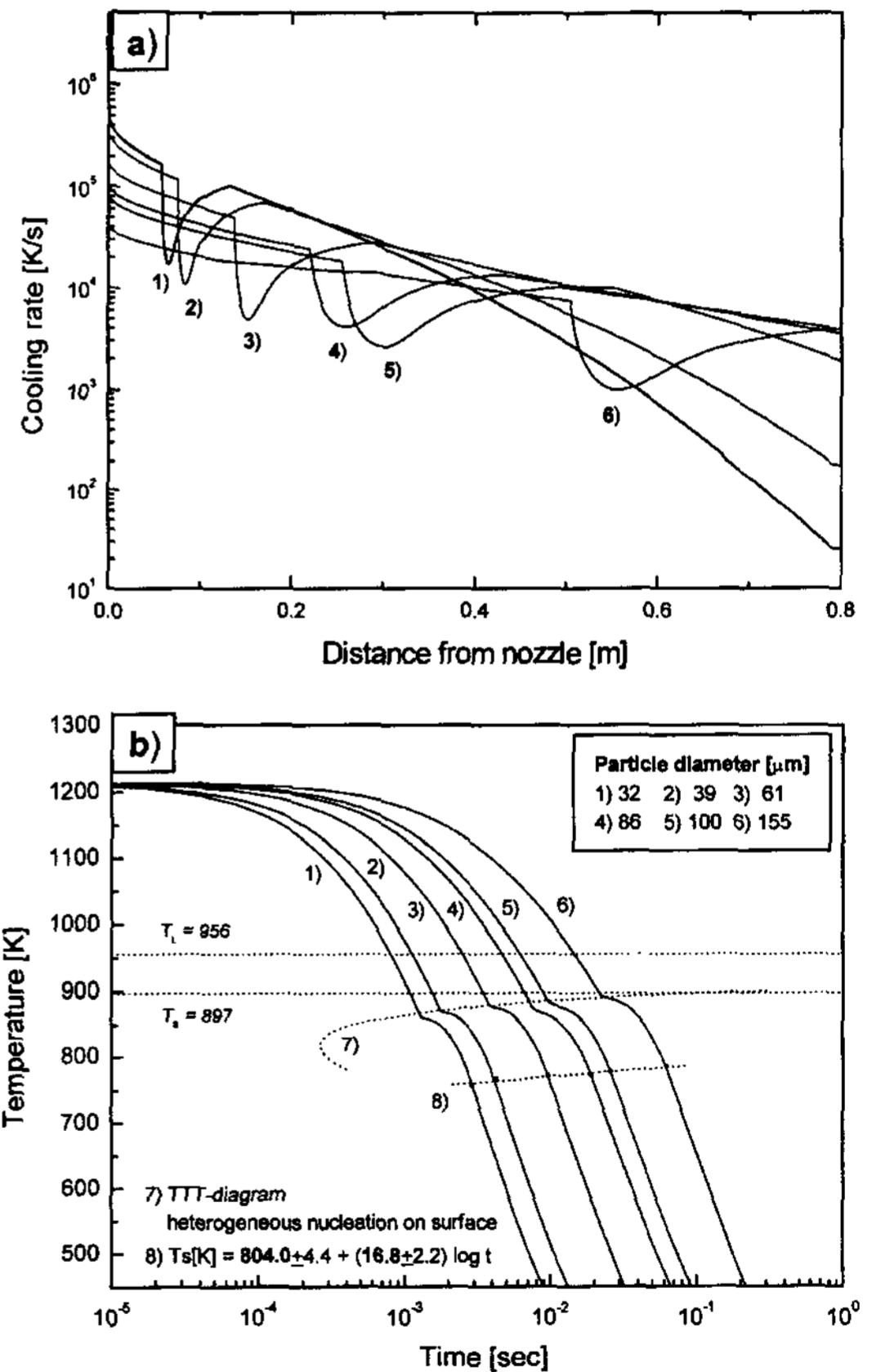


Fig. 11. Variation of cooling rate and thermal history with distance and time for different particle diameters. a) cooling rate with distance, b) thermal history with time.

율이 줄어들면서 다시 증가되고 응고의 종료 후에는 완만한 감소세가 나타났다. 이때 실제 응고의 시작온

도는 급냉에 의해 상당한 과냉이 있을 것으로 가정하여, Fig. 11(b)에서 보는 바와 같이 응고가 액상분말의 표면에서의 활발한 불균일 핵생성에 의해 일어난다고 가정하여 이 경우의 항온변태곡선(TTT diagram)을 계산하여[16-18] 도입하고, 각 냉각곡선이 TTT 곡선과 만날 때를 응고개시점으로 설정하였다. 물론 실제 응고의 시작은 연속냉각곡선(CCT diagram)으로부터 얻어야 하겠지만, 본 계산에서는 매우 짧은 시간대에서 응고의 개시점들이 항온변태곡선을 따르는 것으로 가정하였다. TTT-곡선은 Turnbull, Davies 및 Uhlmann 등이 소개한 균일 핵생성과 연속성장의 가정하에서 구해진 식에서 출발하여, 실제 아토마이징시에 분말의 응고과정에 접근하기 위해서 초정상의 정출이 분말표면으로 부터 불균일 핵생성 한다고 가정하였으므로, 단위부피당 핵생성처(N_v^0)를 분말을 완전구로 가정하고 합금의 밀도 및 원자량, 아보가드로수로부터 구한 분말표면의 원자수로 간주하였다(32 μm 분말에서 1.2×10^{10}). 이외에 정해주어야 할 인자들인 활성화에너지와 불균일 핵의 형상인자($f(\theta)$)는 참고문헌들의 연구결과들에 기준으로 하여 설정하였으며. 관련식은 아래와 같다.

$$t = \frac{9.32\eta}{kT} \left(\frac{-\ln(1-F) a_0^3 \exp(C_{10} f(\theta)/T^3 \Delta T_f^2)}{N_v^0 F^3 (1 - \exp(-\Delta H \Delta T_r / R_g T))^3} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (9)$$

$$T_r = \frac{T}{T_M}, \quad \Delta T_r = \frac{T_m - T}{T_m}$$

t: 시간[sec], F: 감지 가능한 결정상의 체적분율(10^{-6}), η : 점도[poise], k: Boltzmann 상수, a_0 : 평균원자간 거리(1.881×10^{-8} cm), ΔH : 용융잠열[J/mol], f: 고액계면에서 우선 점거 자릿수(= 1, $H/T_m < 2R$ 일 때), R: 8.314 [J/mol · k], N_v^0 : 평균원자 밀도(5.29×10^{22} atom/cm³), C_{10} : 핵생성 장벽 관련 인자($\Delta T_r = 0.2$ 에서, $\Delta G^* = 30$ kT 일 때: 0.614), $f(\theta)$ 접촉각에 따른 형상인자 (0.2)

그리고 이 식의 계산에 중요한 값인 온도에 따른 점도의 변화는 고온점도계를 이용하여 직접 구한 값으로부터 비정질 금속재료에 잘 적용되는 Vogel-Fulcher 모델에 따라 관계식을 얻어 처리하였다.

$$\eta[\text{poise}] = 2.5810^{-10} \exp\left(\frac{20536}{T - 99.1}\right) \quad (9a)$$

직경 32 μm 분말의 경우 과냉도는 약 86 K에서 155

Table 2. Variation of dendrite arm spacing, heat transfer coefficient, and average cooling rate with particle diameters

Particle diameter d [μm]	S. D. A. S. [μm]	Heat transfer coefficient h [$\text{J}/\text{sm}^2\text{K}$]	Average cooling rate [K/s]
32	1.3 ± 0.3	$4.4 \times 10^3 \sim 3.3 \times 10^3$	6.62×10^4
39	1.23 ± 0.27	$3.7 \times 10^3 \sim 2.7 \times 10^3$	3.87×10^4
61	1.74 ± 0.22	$2.4 \times 10^3 \sim 1.7 \times 10^3$	1.67×10^4
86	2.14 ± 0.14	$1.7 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3$	8.74×10^3
100	2.24 ± 0.29	$1.4 \times 10^3 \sim 9.8 \times 10^2$	6.45×10^3
155	2.42 ± 0.55	$8.7 \times 10^2 \sim 6.0 \times 10^2$	2.17×10^3

μm 분말의 65 K로 줄어들었으며, 이렇게 계산된 각 분말들의 응고구간에서의 평균 냉각속도를 Table 2에 열전달계수의 변화범위와 함께 나타내었다. 보고된 바에 따르면 과냉된 Al이 아토마이징 될 경우에 50 μm 분말에서 h가 약 $2800 \text{ J}/\text{sm}^2\text{K}$ 으로서[14], 직경 39 μm 분말의 응고구간에서 계산한 열전달계수($3677 \sim 2712 \text{ J}/\text{sm}^2\text{K}$)와 비슷하였다. 계산결과 상대적으로 냉각속도가 가장 느린 직경 155 μm 분말에서도 분사 후 비행 거리가 약 0.8m 정도, 비행시간 0.1초 내에 응고가 완료되었으며, 분말의 직경이 작아서 큰 냉각속도를 가질 경우 응고 완료까지의 시간이 크게 줄어들어, 동시에 분사된 39 μm 분말은 86 μm 분말의 응고가 일어나기 전에 이미 완전 고상이 됨을 알 수 있다. 실제로 Fig. 7(c)에서 11 μm 분말이 86 μm 분말표면에 부착되는 현상이 관찰되는데, 부착된 작은 분말은 큰 냉각속도에 의해 급속히 고상이 되고 상대적으로 빠른 비행속도로 비행하면서 수 msec 정도 먼저 분사되었지만 액상인 큰 분말과 충돌하는 과정을 거치게 되고, 이렇게 큰 분말에 부착된 미세한 위성분말들은 응고 핵생성의 위치로 작용되리라 생각된다.

3.4 수지상 가지 간격과 냉각속도간의 관계에 대한 고찰

분말 및 금형 주조된 주물의 열흐름방향 크기(L)에 따라 측정 혹은 계산된 냉각속도를 Fig. 12에 나타내 보면, 각각에서 이들의 지수사이에 직선적인 관계가 있음을 알 수 있다. 여기서 분말의 직경이나 주물의 두께와 같은 단순한 외형적인 크기 대신에 열흐름방향 크기를 도입한 것은 응고시에 응고형태의 변화에 따라 열전달의 실제 경로와 그 크기가 바뀌기 때문이

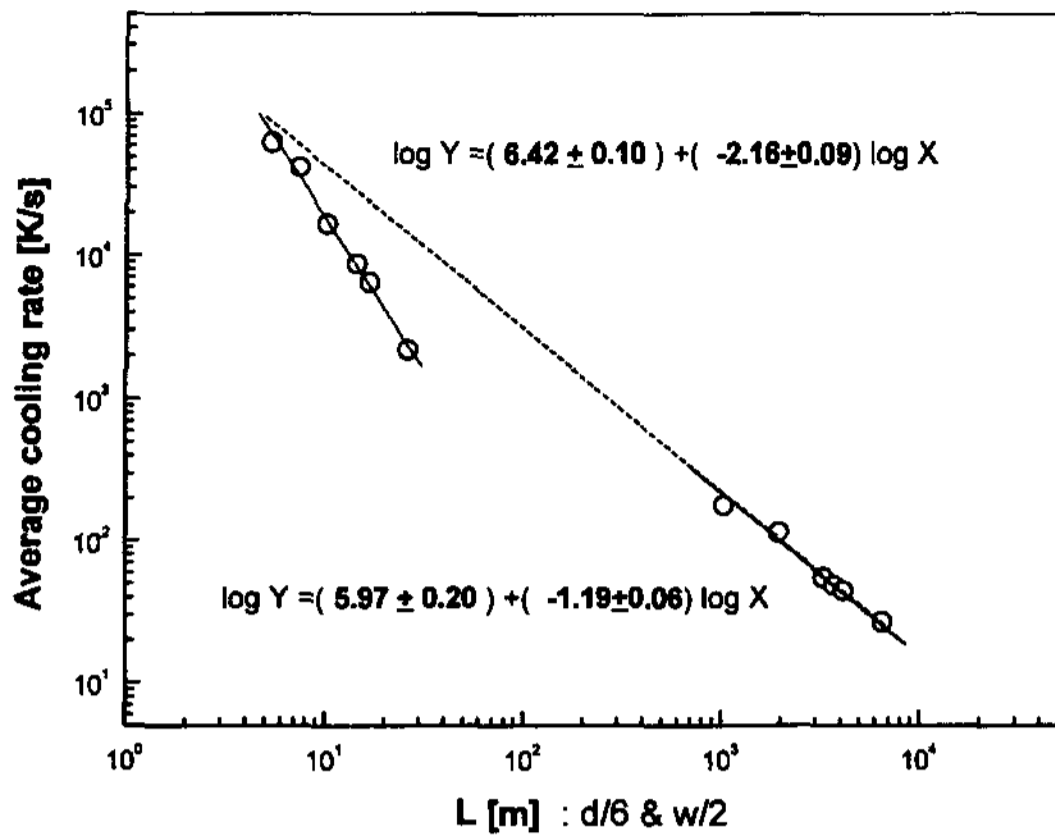


Fig. 12. Relationship between average cooling rate and system dimension (heat flow direction) in as-cast and gas-atomized $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy.

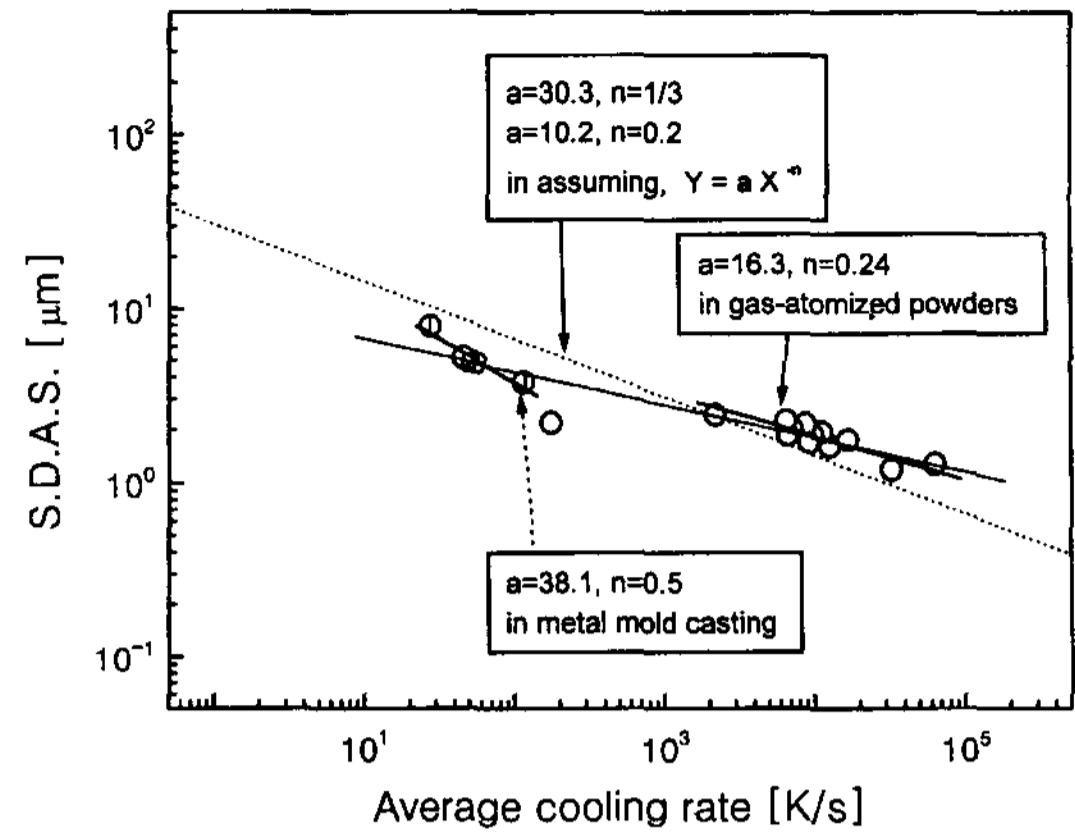


Fig. 13. Relationship between secondary dendrite arm spacing and average cooling rate in as-cast and gas-atomized $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ alloy.

다. L이 줄어들수록 냉각속도는 크게 증가되고, 그 기울기는 분말의 경우가 금형 주물에 비해 약 50% 더 크게 나타났다. 상대적으로 큰 분말들에서 냉각속도가 주조재 경우의 관계직선에 비해서 과소평가 된 것은 분말의 냉각속도를 계산할 때 설정된 가정인 분말 내부의 등온성이나 분말의 비행속도가 항상가스의 속도보다 작다는 구속조건에 따른 상대비행속도 등이 분말의 크기가 증가할수록 실제의 경우와 차이를 보이기 때문일 것이다[19, 20]. 그리고 금형주물의 경우 각 위치에서의 주물두께의 반으로 열흐름 방향의 크기를 정하였는데, 실제로 주물의 양쪽 끝부분은 다른 열전달 경로가 가능하여, 일괄적인 L의 설정이 부적절했거나 식(8)을 통해 냉각속도를 추정할 때에 동일한 열전달계수 값을 적용한 것 등이 그 원인으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 금형주물의 관계식과 비교할 때 분말의 크기가 작을수록 비교적 분말의 냉각속도 계산값의 신뢰성이 커지고, 40 μm 이하의 경우에는 비교적 잘 들어맞고 있다.

다음으로 응고상황에 따른 실제 측정된 수지상 이차 가지간격과 냉각속도간의 관계를 Fig. 13에 나타내었다. 금형에 주조한 경우는 이미 Fig. 6에서 결정된 바와 같이 식(1)의 a는 38.1 n은 0.5인데, 분말의 경우에는 a가 16.3, n이 0.24로서 약 반정도의 값들이 얻어졌다. 일반적인 수지상의 이차가지간격일 경우에 n의 최소값이 0.33인 것에 비해서 $Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4}$ 분말의 경우는 0.24로서 상당히 작은 값인데, 이것은 이 분말의 초정상이 금속간화합물이라는 것이 일반적인 고용

체 초정상인 경우와 다른 결과를 나타낸 것으로 추측되지만, 정확한 원인에 대해서는 추후의 연구를 통해 타당성을 확인하고자 한다. 이상의 분말과 금형 주물의 측정 및 계산결과 전체에서 식(1)의 관계를 구해보면 n을 0.33으로 고정할 경우 a는 30.3으로서 금형 주물의 경우 이 관계에 의한 값들은 측정된 냉각속도들에 비해 과대평가 된 것을 알 수 있다. 그런데 주목해야 할 점은 금형 주조한 주물에서 100 K/s 영역에서의 수지상 이차 가지간격과 분말들 중 86~155 μm 크기에서의 수지상 이차 가지간격은 별 차이가 없다는 것이다. 급냉시에 초정상의 성장형태 변화나 준안정상의 생성등이 없을 경우에는 다음과 같은 점으로 그 원인을 고려할 수 있다. 특정 크기의 분말의 냉각속도가 2000 K/s 이상으로서 비슷한 수지상 이차 가지간격을 가지는 금형주물의 냉각속도에 비해 수십 배 이상 큰 값임에도 불구하고, 수지상 가지 간격이 비슷하다는 것은 핵생성 후 수지상간 영역에서의 고/액 계면의 이동속도(v, m/s)가 두 경우에서 비슷한 크기를 가진 것으로 생각된다. 이것은 분말의 응고시에 급냉에 의한 큰 과냉이 액상의 점도의 급격한 증가 및 확산계수의 감소를 일으키고, 이에 따라 용질원자의 이동도 또한 감소되어 고/액 계면의 이동 즉 수지상 및 그 가지의 발달이 억제되었기 때문으로 생각되고 이와 함께 급냉에 의한 비평형응고로 말미암은 용질고용도의 증가도 수지상 가지간격 변화에 한 원인일 것이다.

응고시의 고액계면의 이동속도에 대한 고전적인 관계식이 J. W. Chan에 의해 제시되었다[21, 22].

$$v = \frac{\beta}{a} \frac{D_L}{RT} \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_M} \quad (10)$$

v: 고/액계면 이동속도,
 a: 원자간 거리,
 β : 형상 인자(= 1),
 D_L : 액상의 확산계수,
 R: 이상기체 상수,
 ΔT : $T_M - T$

식(10)은 계면이동을 위한 구동력(driving force, $(\Delta H_f \Delta T / T_M)$) 하에서 고/액 계면이 상응하는 이동도(mobility)를 가질 때의 응고계면 이동속도(v, m/s)를 표현하고있으며, 과냉이 커서 구동력이 클 경우에는 단지 원자가 자유롭게 계면에 접촉함으로써 고상의 성장이 진행되는 연속성장 방식을 그 반대 경우에는 한 층씩 새로운 고상면이 생성되어 쌓이는 측면형 성장 방식(lateral growth mode)을 따르는 것으로 구분하고 있다. 이 식을 이차가지의 생성 및 성장에 직접적인 공간인 수지상 가지 사이의 액상에 한정하여 적용해보면, 수지상 이차 가지간격이 각각 2.18 μm 와 2.24 μm 로 측정된 금형 주물의 두께 2.05 mm인 부분과 직경 100 μm 분말에서의 고/액 계면 이동속도는 Table 3과 같다. Table 3의 두 시료에서 분말이 36배 큰 냉각속도를 가지고, 이로 말미암아 응고 개시 전에 상당한 과냉도의 차이가 존재할 것이다. 직경 100 μm 분말의

경우는 표면에서의 불균일 핵생성기구에 의한 TTT-diagram으로부터 추정된 응고 개시온도가 886 K로 (Fig. 11(b)) 그 과냉도가 약 70 K이다. 그리고 주조재의 경우 각 위치에서 측정된 냉각곡선에 나타나는 평형응고온도 이하의 최초의 변곡점을 세 부분의 응고 개시온도(조정 정출온도)로 정하여 Fig. 14에서 보는 바와 같이 각각의 평균냉각속도에 따라 도시하였다. 이때 이들 사이의 관계를 일차식 형태로 나타냈으며, 여기서 조정 정출온도가 $\log(\text{냉각속도})$ 에 대해 직선적인 경향성을 가지는 것을 이용해서 추정해보면, 두께 2.05 mm 부분의 응고 개시온도는 926.5 K이고 29.1 K의 과냉도를 보였다 Fig. 14에서 나타낸 식에서 예상되듯이 수 K의 온도편차가 존재한다. 식(10)에 따른 응고속도는 조성상의 구성성분과 Al 중의 Ce의 확산계수가 Al이나 Ni에 비해 상대적으로 작은점을 고려하여, Ce 원자의 확산계수를 도입한 결과로서, 분말은 2.4배 정도 큰 과냉도에 의해 계면이동을 위한 구동력은 크지만, 확산계수의 감소로 말미암아 고/액 계면 이동속도가 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 으로 계산되었고, 주조재의 계면이동속도 $2.26 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 에 비해 1.5배 정도 되었다. 그러나 이때 도입한 확산계수는 고상에서의 값이므로 실제 성장 시에 적용할 경우 성장속도는 상당히 과소 평가될 수 있으므로, 실제로 완전 액상으로부터 고액공존영역까지의 점도변화를 측정된 값에서 얻은 식(9a)로부터 식(11)의 Stokes-Einstein식[23]에 따라 합금

Table 3. Comparison of secondary dendrite arm spacing and solidification rate in two types of casting specimen

Specimen			100 μm dia. particle	Metal mold casting 2.05 mm width	
Dimension on heat flow direction, L [m]			16.7×10^{-6}	1.03×10^{-3}	
Average cooling rate, [K/s]			6.45×10^3	1.78×10^2	
S. D. A. S. [μm]			2.24 ± 0.29	2.18 ± 0.39	
Solidification onset temperature [K]			886	926.5	
Undercooling, ΔT [K]			69.6	29.1	
Diffusion coefficient, D [m^2/s]	Ce in Al	$D_0 = 1.9 \times 10^{-8}$ $Q = 9.07 \times 10^4 \text{ [J/mol]}$	8.59×10^{-14}	1.47×10^{-13}	
	Al in Al	$D_0 = 1.7 \times 10^{-4}$ $Q = 1.42 \times 10^5 \text{ [J/mol]}$	7.22×10^{-13}	1.68×10^{-12}	
	Eq. (11), (9a)		1.25×10^{-12}	4.65×10^{-12}	
Solidification rate, v [m/s]					
			with $D_g = D_{\text{Ce}}$	3.295×10^{-5}	2.26×10^{-5}
			with $D_g = D_{\text{Al}}$	2.67×10^{-4}	2.48×10^{-4}
			with Eq. (11)	4.78×10^{-4}	7.14×10^{-4}

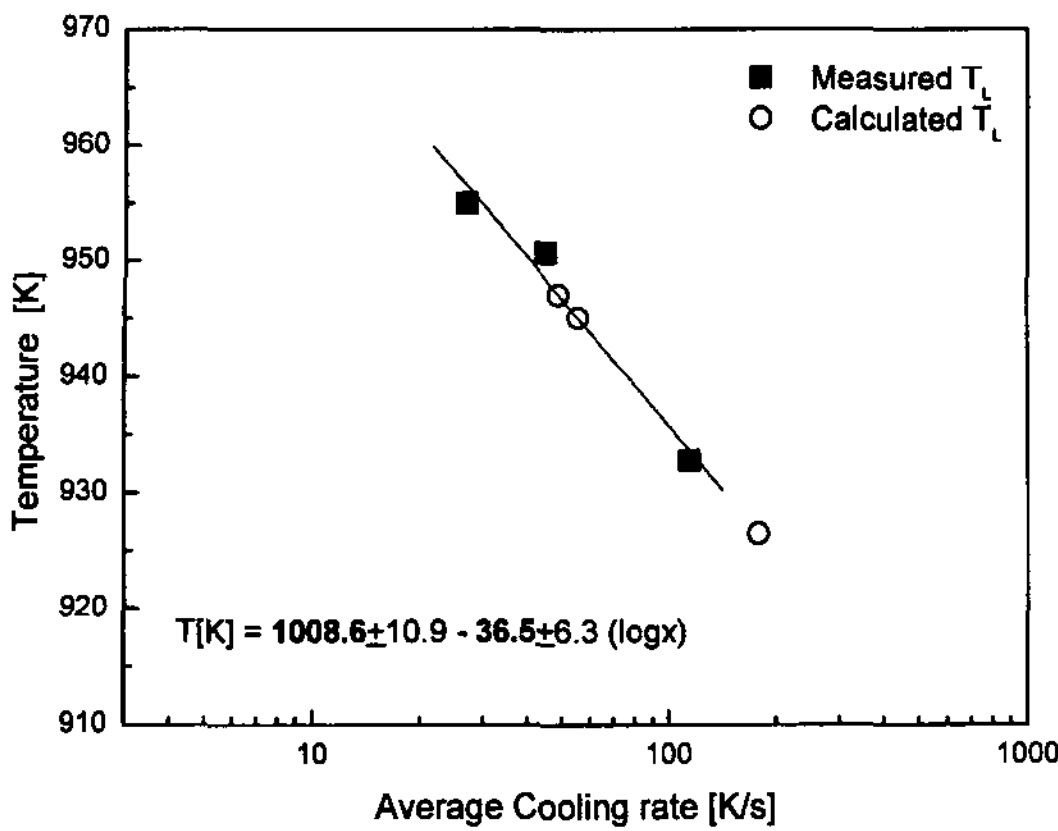


Fig. 14. Relationship between average cooling rate and solidification onset temperature in as-cast Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4} alloy.

에서의 원자들의 평균적인 확산계수를 각 응고개시온도에서 구해보면 $1.25 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 와 $4.65 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 정도로써 Ce의 확산계수에 비해 최대 100배 정도 Al의 자기확산계수에 비해 5배 정도 큰 값을 알 수 있다.

$$D_i = D_g = D = \frac{k_B T}{3\pi a_0 \eta} \quad (11)$$

여기서 D_i 는 핵생성에 필요한 확산계수이고, D_g 는 결정성장에 필요한 확산계수이다 또한 a_0 는 원자간 거리이고, η 는 점도이다.

이 값으로 구해진 성장속도는 분말에서 $4.8 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 와 주조재에서 $7.1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 이었다. 즉 36배의 큰 냉각속도 차이에도 불구하고 오히려 분말의 성장속도가 다소 작게 계산되었으나, 계산을 위한 많은 가정상의 단계를 생각할 때, 1.5배 정도의 비교적 작은 성장속도 차이는 무시할 만하고, 이러한 유사한 성장속도가 두 경우의 이차 수지상가지 간격이 비슷한 것의 한 원인으로 생각된다.

이상에서 큰 냉각속도차이를 보이는 두 응고형태의 경우를 선택하고 비평형응고시의 과냉도를 고려한 계면 이동속도를 계산하여 수지상 가지간격과 냉각속도의 관계에 대해 설명하였다. 그러나 성장계면속도 계산을 위해 도입한 식이 수지상의 성장과는 다른 평면계면에 적용되는 고전적인 모델인 점과 확산계수의 설정에서 과소평가 될 가능성 및 분말에서의 응고개시온도의 선정에 한계성을 가짐으로 인해 이에 대한 적절한 수정이 필요할 것이며, 이러한 응고상황에 따

른 수지상 가지 간격의 변화를 좀더 신뢰성 있게 설명하기 위해서는 과냉도 뿐만 아니라 계면의 이동시에 발생하는 다원계 용질원자들의 집적상황이나 열흐름의 불균질, 고액계면의 특성 등에 대한 고려가 필요할 것이다.

또 한가지 미세조직상에서 관찰된 바와 같이(Fig. 1(d), Fig. 7) 주조재의 경우 그 열 방출의 특성상 대체적으로 방향성을 가지는 주상정 형태의 수지상인 것에 비해 분말에서는 대부분 등방향으로 1차 가지를 가지는 등축정 형태의 수지상으로 그 성장형태가 바뀐다는 점도 수지상의 응고양상에 영향을 미치므로 고려해야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

가스아토마이징 된 Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4} 합금분말에서의 수지상 가지 간격과 냉각속도간의 상관관계를 확인하기 위해, 분말의 수지상 가지 간격을 측정하고 분말크기별 비행속도에 따른 냉각속도를 계산하였으며, 금형 주조한 동일 조성합금에서 구한 이들 관계식과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al_{87.3}Mm_{8.3}Ni_{4.4} 분말 및 동일 조성 금형 주물의 초정상은 Al-Mm계 금속간화합물의 수지상이며, 금형 주물에서 기지조직은 α-Al 고용체와 침상형태의 Al-Ni계 금속간화합물로 확인되었다.
2. 금형에 주조한 경우에 수지상 가지의 간격은 불규칙하고 그 형태는 facet하였으며, 냉각속도가 커질수록 이러한 경향은 완화되었고, 수지상 이차 가지간격과 냉각속도 사이의 관계식에서 n은 0.5, a는 38.1이었다.
3. 분말 직경에 따른 비행속도로부터 각각의 열전달 계수들을 구한 뒤, 이 값에서 비행거리에 따른 냉각속도 및 온도이력을 과냉에 의한 비평형 응고로 가정하고, 용융잠열도 고려하여 계산하였으며, 이로부터 고액공존구간에서의 평균냉각속도를 얻을 수 있었다.
4. 분말에서는 등축정 형태의 수지상들로부터 이차 가지간격을 측정된 결과 분말의 직경이 감소할수록 그 간격도 감소되었고, 계산된 냉각속도와의 관계식은 n이 0.24, a가 16.3의 값을 보여, 금형 주물 경우의 약 반 정도였다.
5. 수십 배의 평균 냉각속도 차이에도 불구하고 두 경우의 수지상 가지간격이 약 2 μm 근처에서 중첩되

는 범위가 존재하였는데, 이는 급냉에 의한 과냉이 용질원자의 이동도를 감소시켜 구동력의 증가에도 불구하고, 고/액계면의 이동속도가 분말의 응고시에 줄어들어 금형주물과 비슷한 크기를 가지기 때문으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1994년도 한국과학재단의 특정연구과제(과제 번호: 94-0300-09-01-3)에 의해 이루어졌으며, 이와 더불어 분말제조에 도움을 준 서울대학교 재료공학부 관련 연구실 및 X선 회절분석 등에 도움을 준 기초과학지원센터에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. A. Ricks, N. J. E. Atkins and T. W. Clyne : Powder Metall. 29 (1986).
- [2] T. W. Clyne, R. A. Ricks and P. J. Goodhew : Int. J. Rapid Solid., 1 (1984) 59.
- [3] R. Mehrabian : Rapid Solidification Processing, Claitor's Publ. (1977) 9.
- [4] 辛成浩 : 博士學位論文, 서울대학교, 서울 (1988).
- [5] T. W. Clyne : Metall. Trans., 15B (1984) 369.
- [6] M. J. Couper and R. F. Singer : Rapidly Quenched Metals RQ5, North-Holland (1985) 1737.
- [7] T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings : Trans. AIME, 236 (1966) 624.
- [8] P. K. Rohatgi and C. M. Adams, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 1729.
- [9] R. E. Spear and G. R. Gardner : Trans. AFS, 71 (1963) 71.
- [10] M. C. Flemings : Solidification Processing, Mcgraw-Hill (1974) 146.
- [11] A. A. Ranger and J. A. Nicholls : AIAA Journal, 7 (1969) 285.
- [12] H. E. Donley : UMAP Journal, 12, 1 (1991) 47.
- [13] Y. K. Shin and Ph. D. Thesis : Univ. of Sheffield, England (1980).
- [14] T. S. Srivatsan and T. S. Sudarshan ed. : Rapid Solidification Technology, Technomic Publ. New Holland (1993) 64.
- [15] Y. I. Naida, V. S. Ivanov, S. F. Fedrov and R. B. Manasyan : Sov. Powder Metall. Met. Cerm., 19 (1980) 217.
- [16] D. R. Uhlmann : J. Non-cryst. Solids, 25 (1977) 43.
- [17] H. H. Hug, Y. Li, S. C. Ng and C. K. Ong : Int. J. Rapid Solid., (1996) 91.
- [18] H. S. Chen : J. Non-cryst. Solids, 27 (1978) 257.
- [19] Q. Q. Lu, J. R. Fontain and G. Aubertin : Int. J. Heat Mass Transfer, 36 (1993) 79.
- [20] E. S. Lee and S. Ahn : Acta 42, 9 (1994) 3231.
- [21] P. H. Shingu and R. Ozaki : Metall. Trans., 6A (1975) 33.
- [22] J. W. Chan, W. B. Hilling and G. W. Sears : Acta Met., 12 (1964) 1421.
- [23] D. M. Herlach, R. F. Cochrane : I. Egry, H. J. Fecht, and A. L. Greer, Int. Materials Rev., 38 (1993) 273.