

論 文

급냉응고된 Al-(Fe, Ce) 합금에서 형성되는 석출상의 X-선적연구

박익민*, 이규환*, 崔政喆**, 曹亨鎬***

A Study on the Precipitates in Rapidly Solidified Al-(Fe, Ce) Alloys by Analysis of X-Ray Diffraction

Ik-Min Park*, Kyu-Han Lee*, Jeong-Cheol Choe**, Hyung-Ho Jo***

Abstract

To obtain detailed information on the metastable and the equilibrium phases in rapidly solidified Al-(Fe,Ce) alloys, analysis of X-ray diffraction pattern has been carried out. It has been found that the metastable phase formed in Al-Fe alloys including up to 6wt %Fe is Al6Fe and the equilibrium phase is Al3Fe. Any X-ray diffraction peak corresponding to the equilibrium phase Al13Fe4 has not been observed during aging.

In Al-4wt % Fe alloy, which is ribbon shape with thickness less than 70 μm, aged at 400°C for 1h after rapid solidification, unidentified phase has been found.

In Al-4wt % Ce alloy, only X-ray diffraction peak corresponding to the equilibrium phase, Al4Ce has been observed. It has been found that the metastable phase formed in Al-Fe-Ce alloys including up to 6 wt % Fe and 4 wt % Ce is Al6Fe and the equilibrium phases are Al3Fe and Al10CeFe2.

1. 서 론

천이금속은 Al 및 그 합금에 첨가될 때, 재결정의 억제, 결정립미세화, 용접성의 개선, 강도의 증대등에 중요한 역할을 하지만 Al 중에 고용되는 양이 매우 작아, 미량첨가시에만 이용되어 왔다. 그러나, 급냉응고법이 개발되면서 이들 원소의 다량첨가가 가능해졌고, 따라서 보다 우수한 고강도 및 내열, 내식성을 지닌 Al합금을 제조하게 되었다¹⁻⁵⁾. 현재 급

냉응고법에 의해 제조된 Al-Fe 계 합금의 내열강도는 Ti 합금의 그것에 필적한다⁶⁾.

근년, 급냉응고법에 의해 제조된 Al-(Fe, Ce) 계 합금에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있지만, 이들 대부분의 연구가 TEM의 조직관찰을 통한 준안정상의 형성 여부를 가려내는 일이나, 이들 석출상의 결정구조 해석등에 한정되어 있다. 더욱이 이러한 결과도 보고자에 의해 상당한 차이를 보이고 있다.⁷⁻¹³⁾

본 연구의 목적은 X-선 회절 pattern의 해석법을

* 부산대학교 공과대학 금속공학과 (Department of Metallurgical Engineering, Busan National University)

** 아주대학교 공과대학 재료공학과 (Department of Materials Engineering, Ajou University)

*** 한국광업제련 (주) 기술연구소 (Reserach Center, Korea Mining & Smelting Co., LTD.)

이용하여 급냉응고된 Al-(Fe, Ce)계 합금에서 형성되는 준안정 석출상 및 평형 석출상에 대한 구체적인 정보를 얻고자 함에 있다.

2. 실험방법

고순도 Al, Al-10wt% Ce 모합금 및 Al-50wt% Fe 모합금을 이용하여, 고주파유도용해로에서 Al-4wt% Fe, Al-6wt% Fe, Al-3wt% Fe-4wt% Ce 및 Al-6wt% Fe-4wt% Ce 합금을 각각 용재하였다. flux는 C₂Cl₆를 사용하였다. 이들 합금주괴를 이용하여 single roll RSP장치에서 ribbon 형 시편을 제작하였다. Table 1 은 시편제작 조건들을 나타낸 것으로, nozzle의 size를 두가지 형태로 변화시켜 ribbon의 폭 및 두께를 달리한 시편을 만들었다.

Table 1. Condition of rapid solidification process in Al-(Fe,Ce) alloys

Nozzle diameter (mm)	Roller Velocity (rpm)	Over Pressure (kg/cm ²)	Ribbon Width (mm)	Ribbon thickness (μm)
0.6-0.8	3000	0.3	0.8-1.5	40-100
1.2-1.5	3000	0.3	1.0-3.5	70-130

염욕로를 이용하여 소정의 온도에서 1h 및 6h 시효처리를 하였다. X-선회절 실험에 사용된 target은 Cu 이며, filter는 Ni 금속을 이용하였다. 주사속도는 분당 1° 또는 2°로 하였다. 다만, 2개 이상의 X-선 회절 peak가 겹쳐서 나타나거나, 회절강도가 아주 낮아 base line 과 구별이 힘든 경우에는, 가속전압과 전류를 각 40 KV 및 25mA로 높이고, 주사속도를 분당 0.25°로 하여 측정정도를 높였다. 격자상수는 Al의 (220)(311) 및 (222) 면의 회절각으로부터 구했으며, 각도 보정은 Si를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 급냉응고된 Al-4wt% Fe 합금을 실온에서 500°C까지의 온도범위에서 시효했을 경우 Al 기지의 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 실온시효에서는 4.0395 Å으로 나타났으나, 시효온도가 증가함에 따라 Al 기지의 격자상수가 순Al의 격자상수 4.0495 Å에 접근하고 있음을 보여주고 있는데, 이것은 급냉응고에 의해 과포화되었던 용질원자 Fe가

석출상을 형성함에 따라 기지에서 제거되는 것을 시사하는 것이다.

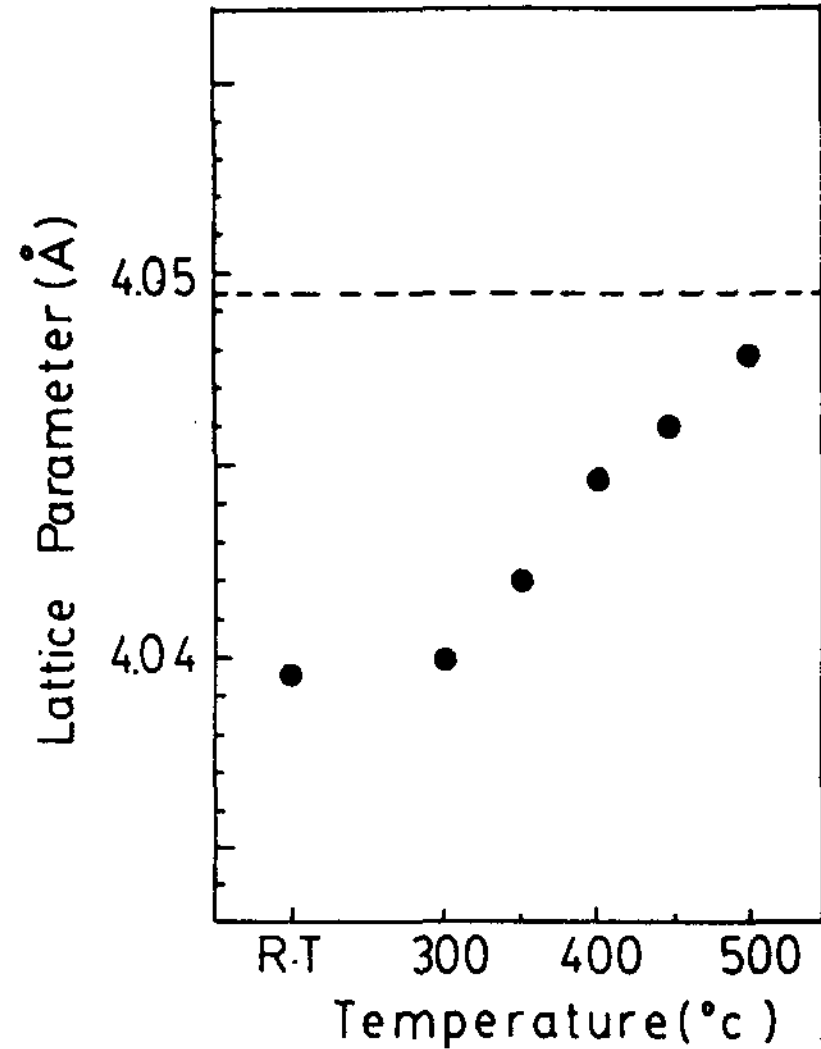


Fig.1. Lattice parameter as a function of aging temperature

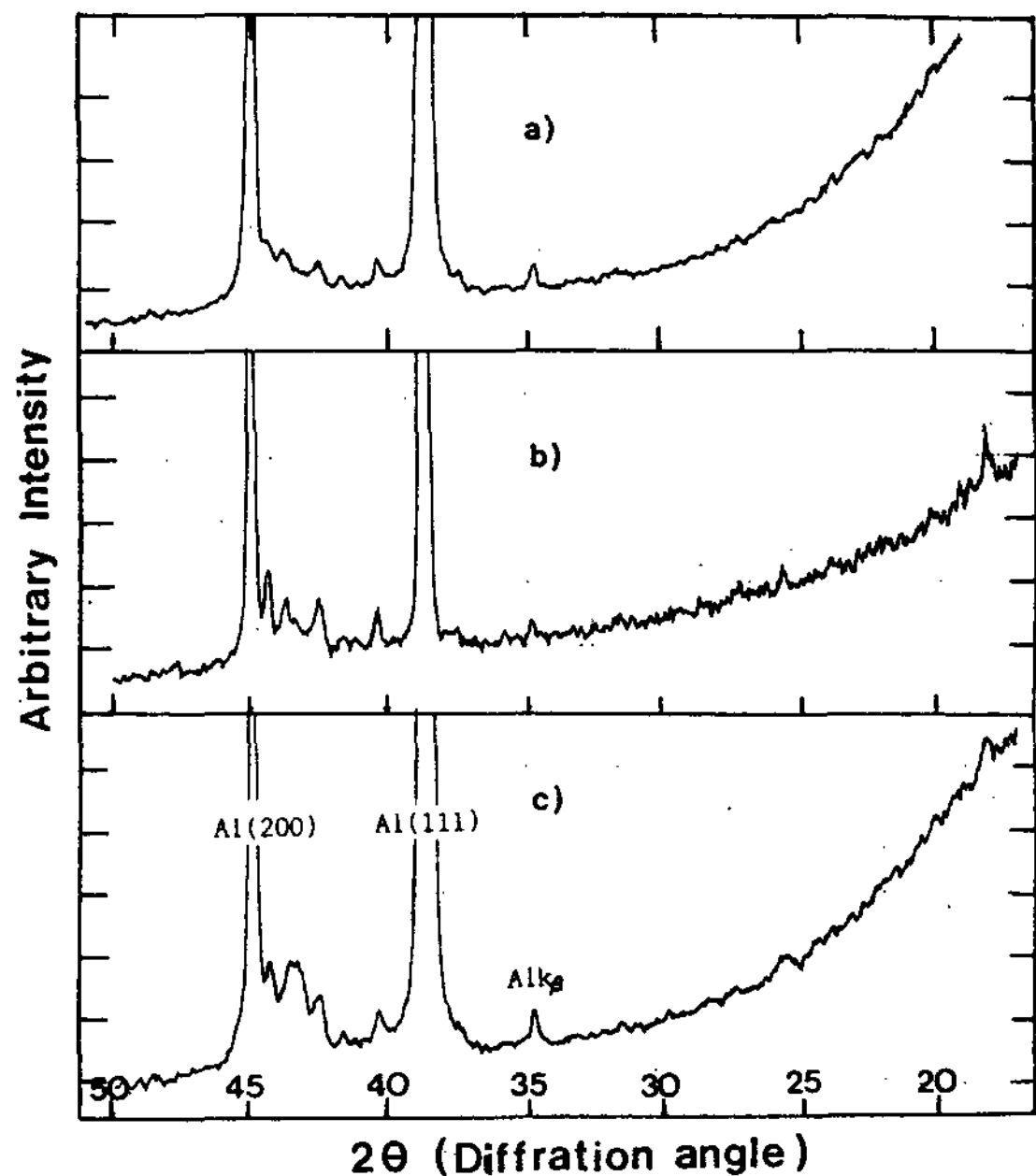


Fig.2. X-ray diffraction pattern in rapidly solidified a) Al-4wt%Fe (<70μm thickness), b) Al-4wt%Fe (>100μm thickness) and c) Al-6wt%Fe alloys

Fig.2는 급냉응고된 Al-4wt%Fe 및 Al-6wt%Fe 합금시료의 X-선 회절 pattern을 나타낸것이다. 회절 각 $2\theta=40\sim 45^\circ$ 의 범위에서 나타나는 몇몇 peak들은 시편의 두께가 두꺼울수록 (Fig.2의 (a)와 (b)의 비교), Fe 함량이 많을 수록 (Fig.2의 (b)와 (c)의 비교)보다 날카롭고, 상대강도가 큰 경향을 보여주고 있는데, 이것은 급냉응고중 또는 직후에 형성된 석출물의 양이 시편의 두께나 Fe 함량에 의존하고 있음을 보여주고 있는 것이다.

Fig.3은 Al-6wt%Fe 합금시료를 350, 400 및 500°C에서 1h 시효한 경우의 X-선 회절 patten을 나타낸 것이다. 400°C에서 시효한 시료의 X-선 회절 peak (○로 표시)의 강도 및 수는 350°C에서 시효한 경우에 비하여 줄어들고 있지만 잔존하는 peak의 위치에는 변함이 없다. 그러나 500°C에서 시효한 경우의 peak의 (●로 표시) 위치는 350 및 400°C에서 시효한 경우와는 다르다.

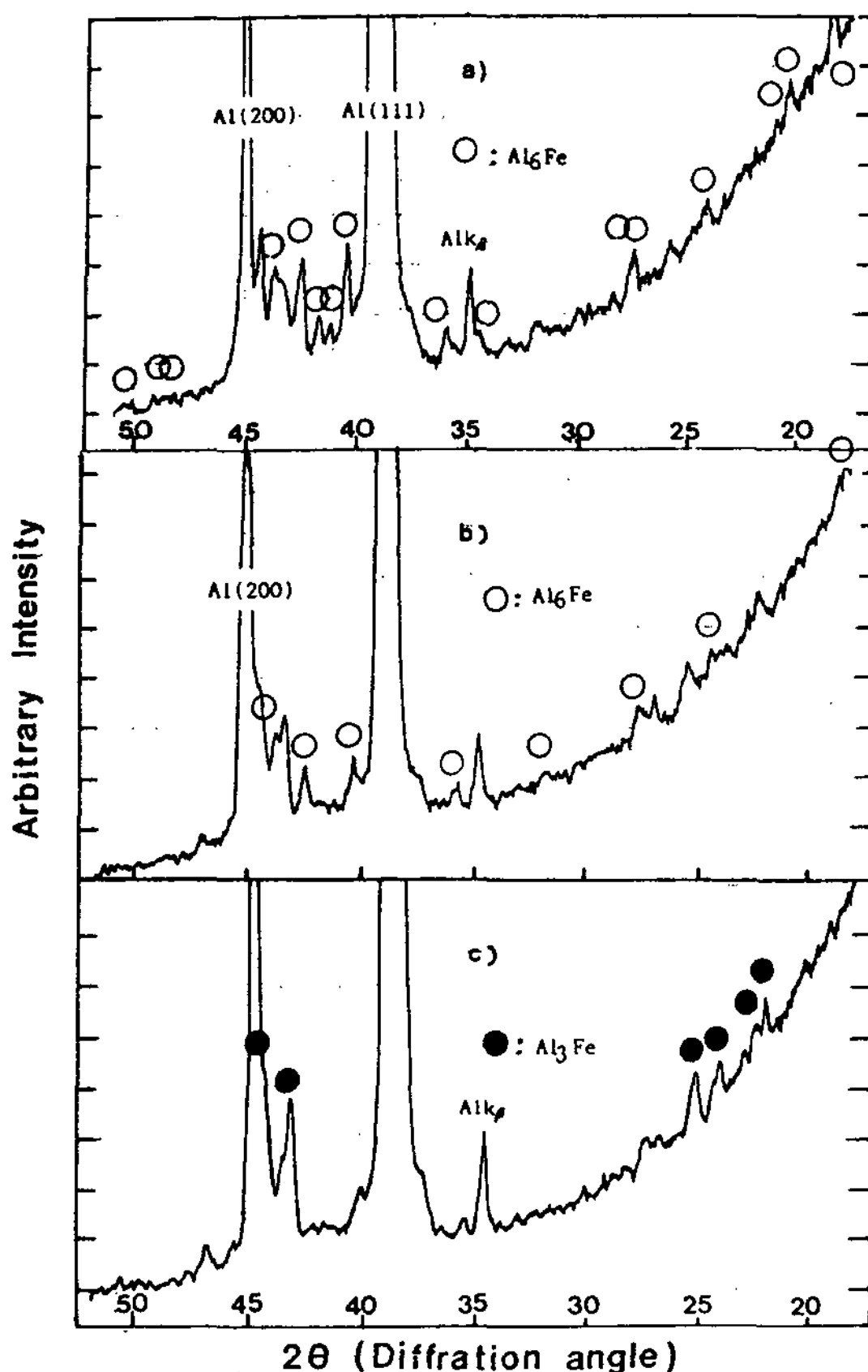


Fig.3. X-ray diffraction pattern in rapidly solidified Al-6wt%Fe alloy aged at (a)350°C, 1h (b)400°C, 1h and (c) 500°C, 1h.

Al-Fe 합금의 시효석출에 관한 보고⁹⁻¹⁴⁾에 의하면 6wt% Fe 까지를 포함하는 Al-Fe 합금시료를 400°C 이하에서 시효한 경우, 준안정상 Al_6Fe 가 석출하며, 400°C 이상에서는 평형상 $Al_{13}Fe_4$ 및 Al_3Fe 가 석출한다. 따라서 Fig.3의 (a) 및 (b)에서 나타나는 peak는 준안정상 Al_6Fe 의 석출에 의한 것이고, (c)에서 나타나는 peak는 평형상 $Al_{13}Fe_4$ 및 Al_3Fe 에 의한 것으로 추정할 수가 있다. Al_6Fe 는 ASTM card에는 표시되

Table 2. X-ray diffraction data of Al_6Fe phase.

Calculated data are based on an orthorhombic unit cell with lattice parameter,
 $a = 0.6464\text{nm}$, $b = 0.7440\text{nm}$, $c = 0.8779\text{nm}$.

hkl	d cal (nm)	2θ cal ($^\circ$)	2θ obs ($^\circ$)	d obs (nm)	I obs
1 1 0	0.4879	18.16	18.2	0.4870	S
0 0 2	0.4389	20.21	20.1	0.4414	M
1 1 1	0.4265	20.80	20.7	0.4287	VW
0 2 0	0.3720	23.90	24.0	0.3678	M
1 1 2	0.3263	27.30	27.3	0.3263	MS
2 0 0	0.3232	27.57	27.6	0.3198	W
2 0 1	0.3033	29.42	29.4	0.3035	W
0 2 2	0.2838	31.49	-	-	-
2 0 2	0.2603	34.42	34.4	0.2605	W
1 1 3	0.2509	35.75	35.8	0.2506	M
2 2 0	0.2439	36.82	-	-	-
2 2 1	0.2350	38.26	?	?	?
1 3 0	0.2315	38.87	?	?	?
1 3 1	0.2238	40.26	40.3	0.2236	VS
0 0 4	0.2194	41.10	41.0	0.2199	W
2 0 3	0.2196	41.601	41.5	0.2174	M
2 2 2	0.2133	42.33	42.3	0.2135	VS
3 1 0	0.2069	43.71	43.6	0.2074	S
3 1 1	0.2104	44.97	?	?	?
0 2 4	0.1890	48.10	48.1	0.1890	VVW
2 2 3	0.1874	48.53	48.5	0.1875	VVW
1 3 3	0.1816	50.19	50.3	0.1812	VW
0 4 2	0.1713	53.44	-	-	-

cal : calculated, obs : observed

S : Strong, MS : Medium Strong, VS : Very Strong
 M : Medium, W : Weak, VW : Very Weak,
 VVW : Very Very Weak

지 않는 준 안정상이지만 이미 보고된 Al_6Fe 의 결정 구조 (사방정) 및 격자상수 ($a=0.646nm, b=0.7440nm, c=0.8779nm$)로부터 면지수를 설정하고, 그로부터 면간거리 및 회절각이 계산가능하다.

Table 2는 위의 방법으로 계산한 면간거리 및 회절각과 본 실험에서 얻어진 결과를 비교하여 표시한 것인데, 면간거리의 경우 허용오차 $\pm 0.001nm$ 이 내의 범위에서 서로 일치하고 있다. 이것으로 Fig.3의(a)및 (b)에서 나타나는 X-선회절 peak는 준안정상 Al_6Fe 의 석출에 대응하는 것으로 판명된다.

Table 3은 ASTM card 상의 $Al_{13}Fe_4$ 및 Al_3Fe 의 면지수에 따른 면간거리 및 회절각과 본 실험에서 구한 면간거리, 회절각 및 상대강도를 비교하여 표시한 것이다. 본 실험에서 얻어진 결과는 ASTM card 상의 $Al_{13}Fe_4$ 에 해당하는 data보다는 Al_3Fe 의 data에 더 가깝다. $Al_{13}Fe_4$ 에 대응하는 peak의 존재를 확인하기 위해 주사속도를 분당 0.25° 로 하여 정밀측정을 행하였으나 $Al_{13}Fe_4$ 에 대응하는 peak는 관찰되지 않았다. 이것으로 Fig.3의 (c)에서 나타나는 X-선회절 peak는 평형석출상 Al_3Fe 의 형성에 대응하는 것으로 판명된다.

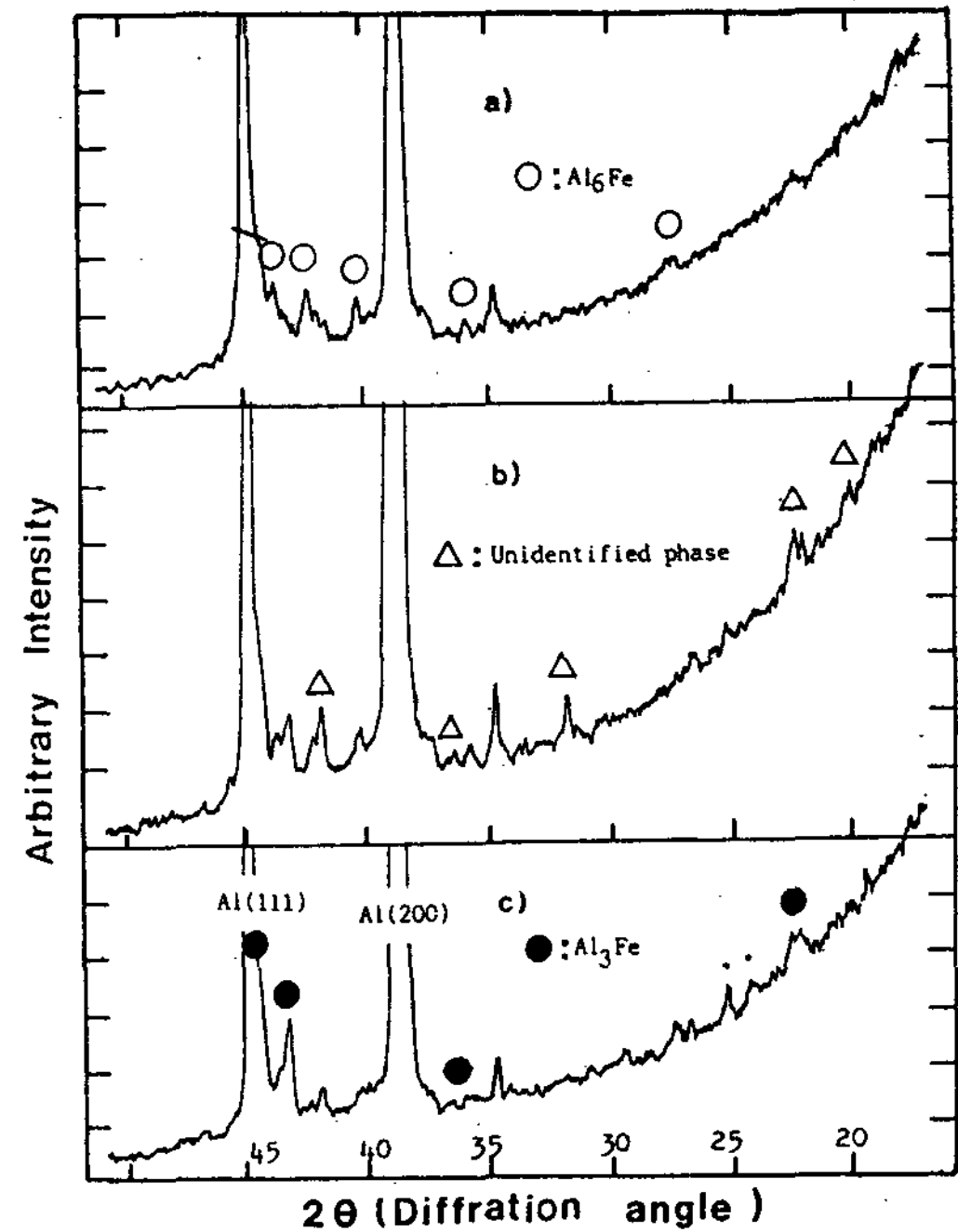


Fig.4. X-ray diffraction pattern in rapidly solidified Al-4wt%Fe alloy ($<70\mu m$ thickness) aged at (a) $400^\circ C$ 1h (b) $450^\circ C$, 1h and (c) $500^\circ C$, 1h.

Table 3. X-ray diffraction data of $Al_{13}Fe_4$ and Al_3Fe phases. Reference data adapted from ASTM card No. 29-42 and No. 2-1213.

$Al_{13}Fe_4$			Al_3Fe			Observed Phase		
l ref	d ref (nm)	2θ cal ($^\circ$)	l ref	d ref (nm)	2θ cal ($^\circ$)	l obs	d obs (nm)	2θ obs ($^\circ$)
100	0.210	43.03	100	0.2090	43.18	VS	0.2087	43.3
90	0.201	44.13	-	-	-	-	-	-
80	0.204	44.36	100	0.2041	44.36	VS	0.2034	44.5
60	0.203	44.59	-	-	-	-	-	-
60	0.202	44.82	100	0.2024	44.88	?	?	?
-	-	-	60	0.3687	24.16	M	0.3670	24.3
50	0.355	25.06	60	0.3547	25.13	MW	0.3528	25.3
-	-	-	60	0.1450	64.17	-	-	-
-	-	-	60	0.1430	65.18	-	-	-
50	0.200	45.06	-	-	-	?	?	?
-	-	-	40	0.4050	21.92	M	0.4037	22.0
40	0.396	22.43	40	0.3951	22.48	MW	0.3939	22.6

ref : reference, cal : calculated, obs : observed
 - : not observed
 ? : not detected by overlapping with diffraction peak corresponding to (111) and (200) of Al matrix
 VS : Very Strong, M : Medium, MW : Medium Weak,

Fig.4 는 두께 70 μ m 이하로 급냉응고시킨 Al-4wt %Fe 합금시료를 400, 450 및 500 $^{\circ}$ C에서 1h 시효한 경우의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. 400 및 500 $^{\circ}$ C에서 1h시효한 경우, 두께 100 μ m 이상으로 급냉응고시킨 Al-4wt % Fe 및 Al-6wt %Fe 합금시료에 나타나는 준안정상 Al₆Fe 및 평형상 Al₃Fe에 대응하는 각각의 X-선회절 peak가 관찰되었으나, 450 $^{\circ}$ C에서 1h시효한 경우에는, Al₆Fe 에 대응하는 peak와는 전혀 별개의 peak로서 나타났는데, 이들 peak가 diamond cubic (a = 0.58nm) 또는 fcc 구조를 갖는 또 하나의 준안정상에 대응하는 것으로 예상하여 해석을 시도하였으나 peak의 위치가 전혀 맞지 않았다. 급후, 이 peak에 대한 연구가 필요하다.

Fig.5 는 급냉응고된 Al-4wt %Ce 합금시료를 300, 400 및 500 $^{\circ}$ C에서 1h시효한 경우의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것으로, 시효온도가 증가함에 따라 상대 강도가 높아지고, 날카로운 peak로 이행되고 있으나, 이들 peak의 위치에는 변함이 없다. 이것은 시효온도를 500 $^{\circ}$ C까지 변화시켜도 단 하나의 석출상 만이 존재하고 있음을 보여주는 것이다. 500 $^{\circ}$ C에서 1h 시효한 경우, 보다 분명한 peak가 관찰되고 있는데, 이들 peak로부터 구한 면간거리 및 회절각을 ASTM card상의 Al₄Ce에 해당하는 data와 비교 (Table 4 에 표시)한 결과 면간거리의 허용오차 ± 0.001 nm 이내에서 매우 잘 일치하고 있다. 따라서 Al-4wt %Ce 합금시료를 시효한 경우에 관찰되는 peak는 평형상 Al₄Ce의 석출에 대응하는 것으로 판명된다.

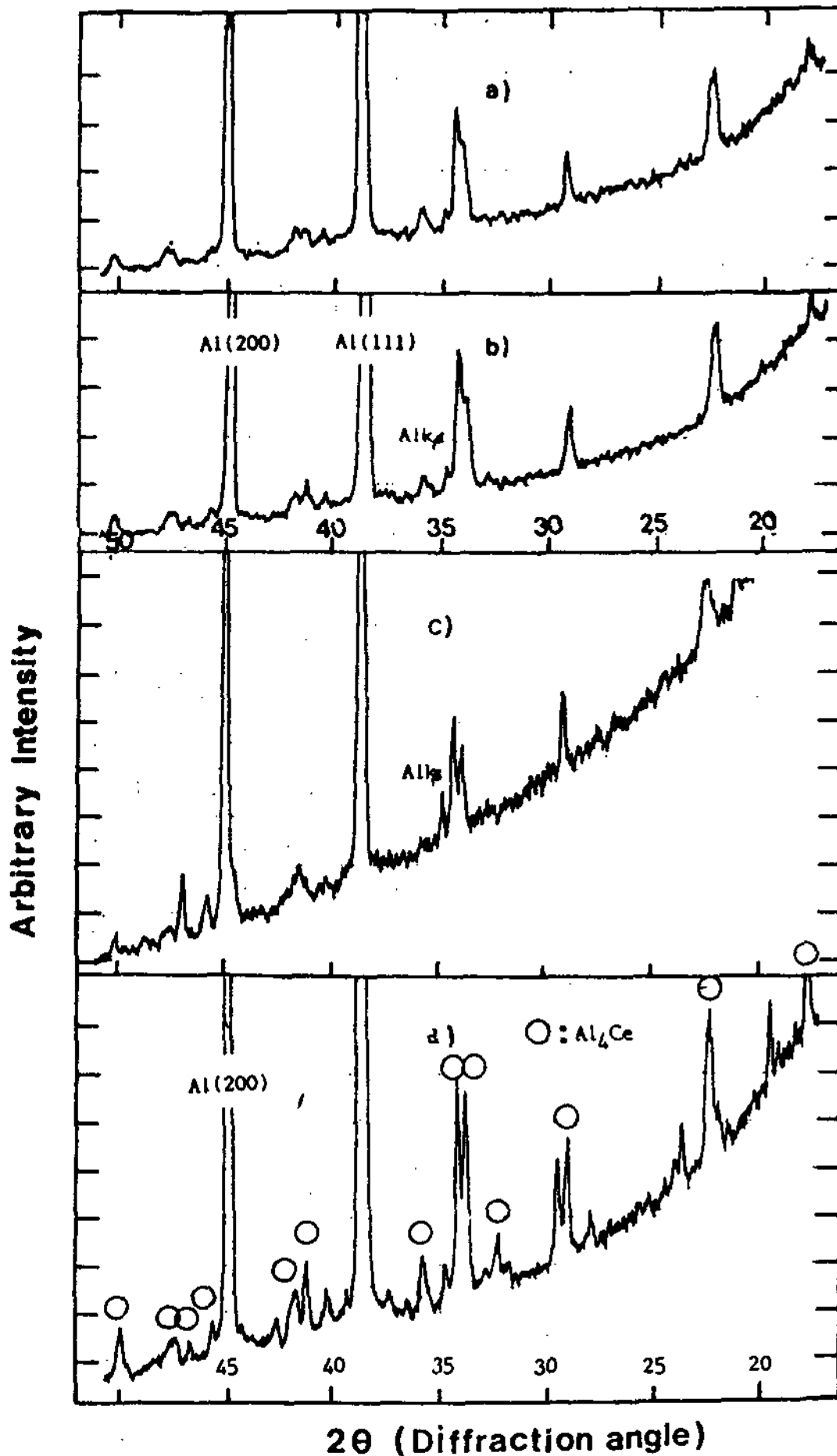


Fig.5. X-ray diffraction pattern in (a) rapidly solidified Al - 4wt %Ce alloy aged at (b) 300 $^{\circ}$ C, 1h (c) 400 $^{\circ}$ C, 1h and (d)500 $^{\circ}$ C, 1h.

Table 4. X-ray diffraction data of Al₄Ce phase. Reference data adapted from ASTM card No.19-6.

h k l	l ref	d ref (nm)	2θ (°)	2θ obs (°)	d cbs (nm)	l obs
002	35	0.503	17.61	17.70	0.501	M
101,031	75	0.400	22.20	22.2	0.400	S
110	25	0.308	28.96	29.0	0.3076	M
103,033	95	0.2660	33.66	33.8	0.2643	VS
132,141	100	0.2582	34.71	34.2	0.2619	VS
004,051	40	0.2514	35.68	35.8	0.2506	MW
123	10	0.2466	36.40	36.5	0.2459	W
200	20	0.2191	41.06	41.2	0.2189	MW
060	20	0.2170	41.46	41.7	0.2176	W
202	10	0.1991	45.51	45.6	0.1987	W
222,231	10	0.1924	47.19	47.3	0.1920	W
161	10	0.1911	47.53	47.6	0.1908	W, b
105,035	40	0.1829	49.81	50.0	0.1822	MW
233,163	40	0.1865	54.40	54.4	0.1682	W, b

ref : reference, obs : observed

S : Strong, MW : Medium Weak, VS : Very Strong
M : Medium, W : Weak,

Fig.6은 급냉응고된 Al-6wt % Fe-4wt Ce(a) 및 Al-3wt % Fe-4wt %Ce(b) 합금시료를 400 $^{\circ}$ C에서 1h 시효한 경우의 X-선회절 pattern을 나타낸 것이다. Al-6wt % Fe-4wt % Ce합금시료에서 나타나는 회절 peak의 강도는 Al-3wt %Fe--4wt %Ce 합금시료에 비해

높은 값을 표시하고 있으나, peak의 위치에는 변함이 없다. 이들 peak는 Al-Fe 합금시료를 400°C에서 시효한 경우에 보여주는 peak의 위치와 동등하며, 특히, $2\theta = 40 \sim 45^\circ$ 의 범위에서는 그러한 경향이 확연하다. 따라서, Al-Fe-Ce계 합금시료를 400°C의 온도까지 시효했을 경우의 X-선회절 peak는 준안정상 Al_6Fe 에 대응하는 것으로 생각되어 진다.

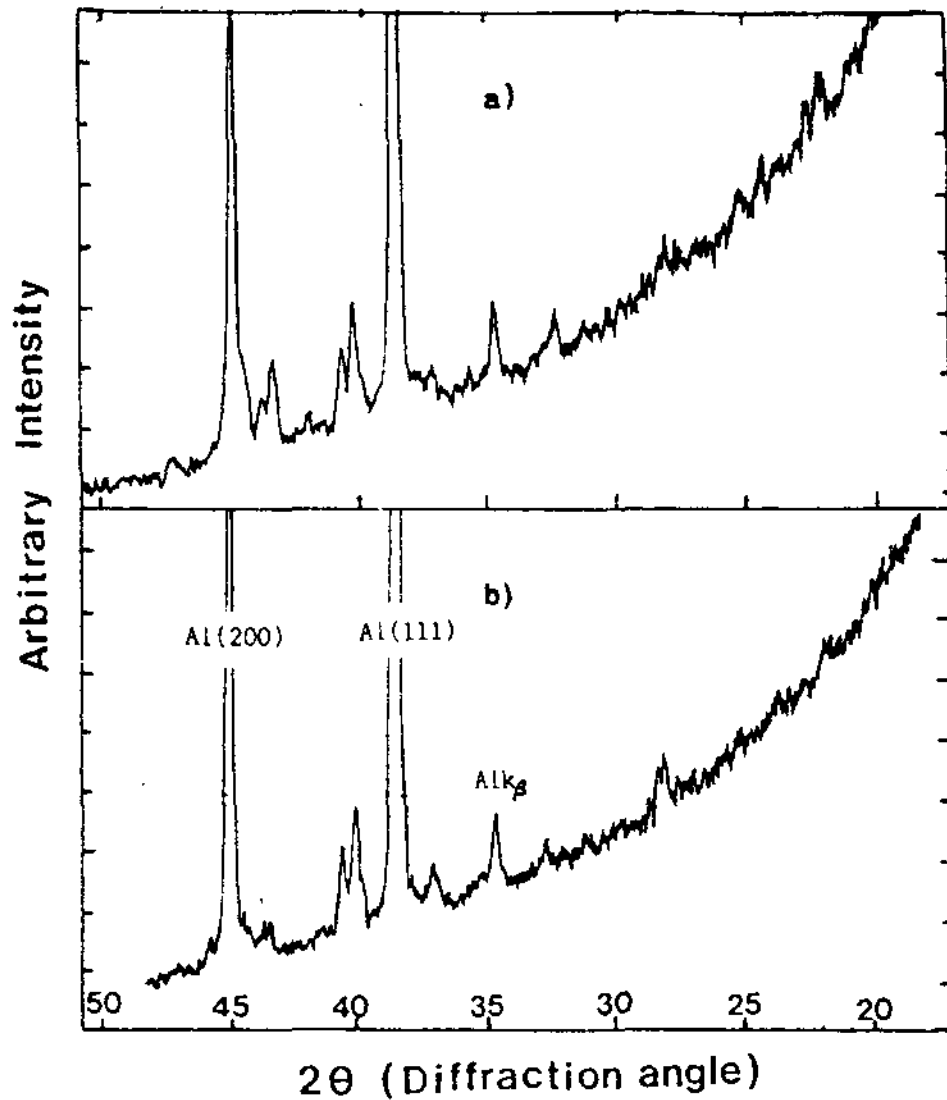


Fig.6. X-ray diffraction pattern in rapidly solidified (a) Al-6wt% Fe-4wt% Ce and (b) Al-3wt% Fe-4wt% Ce alloys aged at 400°C, 1h.

Fig.7 은 급냉응고한 Al-3wt% Fe-4wt% Ce 합금시료를 500°C에서 1h (a) 및 6h(b) 시효한 경우의 X-선회절 pattern을 나타낸 것인데, 시효시간의 증가에 따라 peak의 강도만 증가할 뿐 위치변화는 없다.

Fig.8 에 표시한 바와 같은 500°C에 있어서의 Al-Fe-Ce 3원합금의 등온상태도¹⁵⁾를 참고하면 6wt% 이하의 Fe 및 4wt% 이하의 Ce를 함유하는 Al-Fe-Ce계 합금에서 형성되는 평형상은 Al_3Fe 및 $Al_{10}CeFe_2$ 일 것으로 추정된다. 500°C에서 6h시효한 경우에 관찰되는 X-선회절 peak 중 ○으로 표시하지 않은 peak에 대하여 해석을 행한결과, ASTM card상의 Al_3Fe (Table 3에 표시)에 해당하는 data와 잘 일치했다. $Al_{10}CeFe_2$ 는 ASTM card상에 표시되어 있지않는 평형상이지만, 이미 보고된 $Al_{10}CeFe_2$ 의 결정구조(사방정) 및 격자상수($a = 0.894nm$, $b = 1.022nm$, $c = 0.906nm$)로 부터 면지수를 설정하여, 면간거리 및

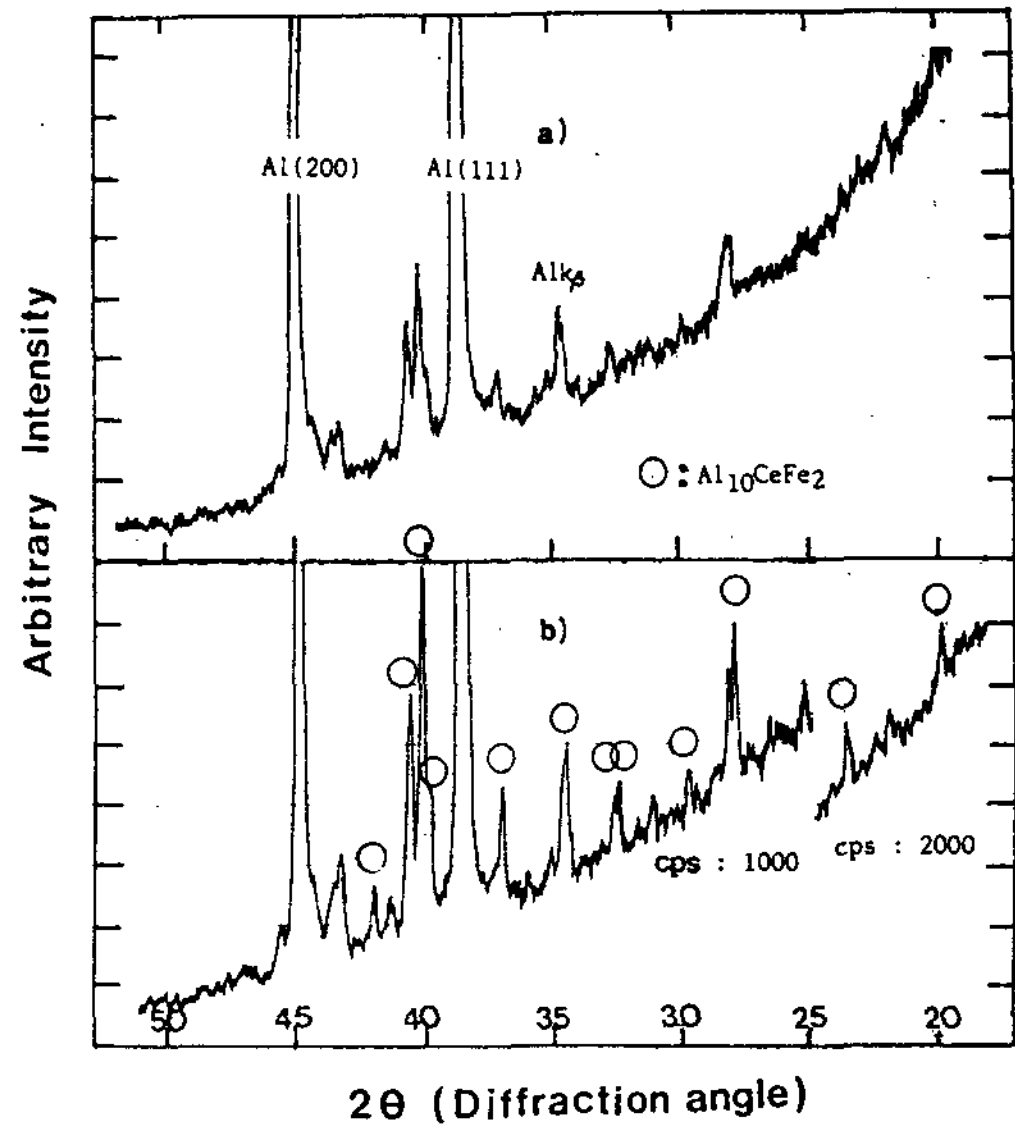


Fig.7. X-ray diffraction pattern in rapidly solidified Al-3wt% Fe-4wt% Ce alloy aged at 500°C for (a) 1h and (b) 6h

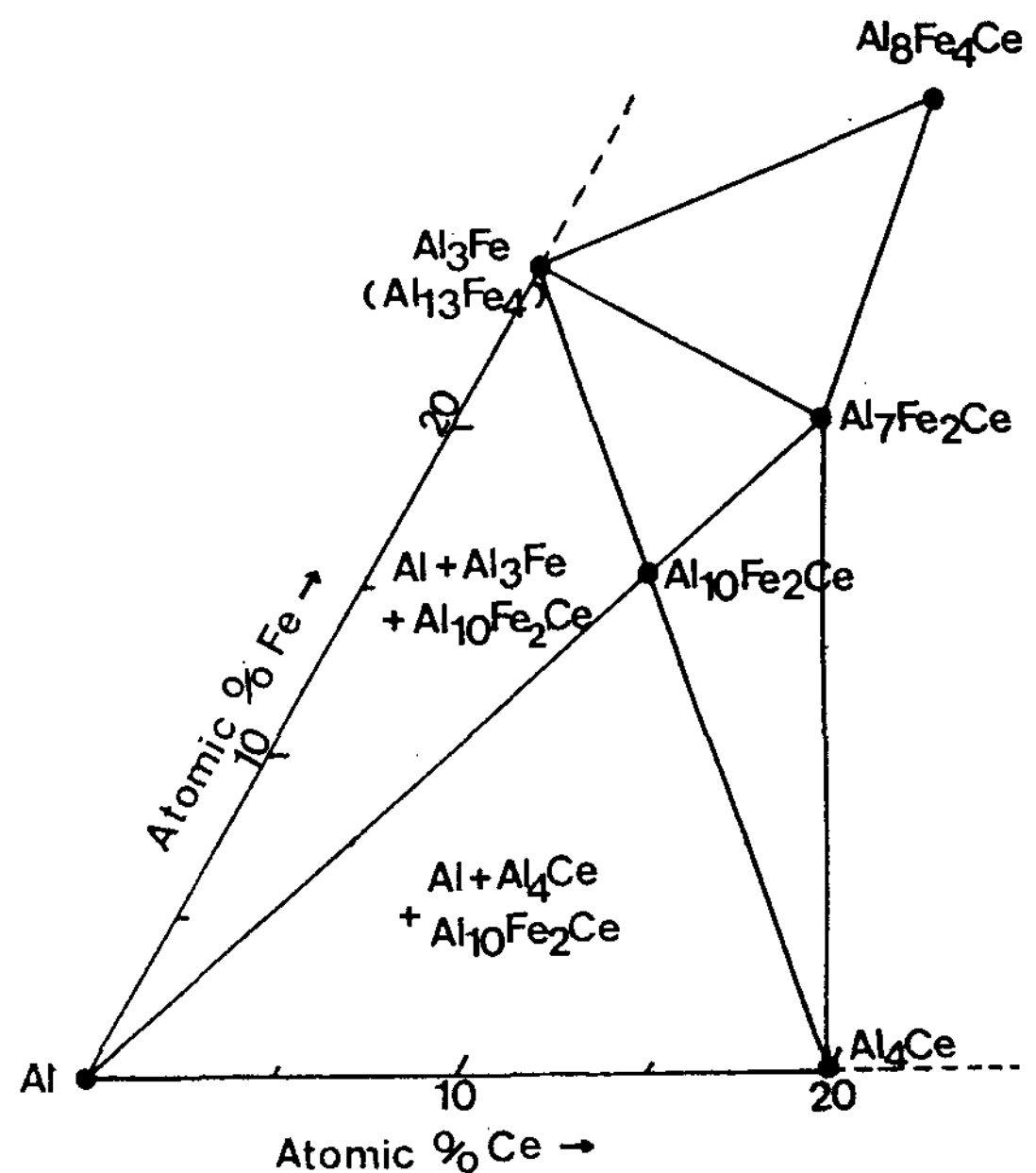


Fig.8. Isothermal section of ternary Al-Fe-Ce phase diagram at 773K

회절각을 계산한 결과는 본 실험을 통하여 얻어진 결과와 잘 일치했다. 이들의 결과를 Table 5에 표시했다.

이것으로 Fig.7에 나타나는 X-선회절 peak는 평형상 Al_3Fe 및 $Al_{10}CeFe_2$ 에 대응하는 것으로 판명된다.

Table 5. X-ray diffraction data of $Al_{10}CeFe_2$ phase.

Calculated data are based on an orthorhombic unit cell with lattice parameter, $a=0.894nm$, $b=1.022nm$, $c=0.906nm$

hkl	d cal (nm)	2θ cal (°)	2θ obs (°)	d obs (nm)	I obs
021	0.4444	19.96	20.0	0.4435	M
112	0.3756	23.66	23.7	0.3751	M
202	0.3187	27.97	28.0	0.3180	MS
031	0.3188	27.98			
131	0.2998	29.77	29.8	0.2995	W
113	0.2755	32.47	32.5	0.2740	W
311	0.2727	32.81	32.7	0.2736	W
320	0.2580	34.74	34.6	0.2575	S
140	0.2450	36.64	37.0	0.2420	MS
223	0.2246	40.11	39.9	0.2259	MS
400	0.2235	40.31	40.1	0.2240	VS
042	0.2225	40.50	40.5	0.2220	S
401	0.2169	41.78	41.9	0.2184	W

cal : calculated, obs : observed

S : Strong, MS : Medium Strong

VS : Very Strong, M : Medium.

W : Weak.

4. 결 론

급냉응고된 Al-(Fe, Ce)계 합금에 있어서의 준안정상 및 평형상의 형성과정을, X-선회절 pattern의 해석을 통하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 6wt%이하의 Fe를 함유하는 Al-Fe계 합금에 있어서 형성되는 준안정 석출상은 Al_6Fe 이며 평형 석출상으로 Al_3Fe 임이 확인되었다. $Al_{13}Fe_4$ 에 대응

하는 peak는 확인되지 못했다. Ribbon의 두께가 $70\mu m$ 이하인 Al-4wt%Fe 합금을 $400^\circ C$, 1h 시효했을 경우, 미확인상이 나타났다.

2) Al-4wt%Ce 합금에서는, 평형 석출상 Al_4Ce 에 대응하는 peak 만이 관찰되었을뿐, 준안정 석출상에 해당하는 peak는 관찰되지 않았다.

3) 6wt%이하의 Fe 및 4wt%이하의 Ce를 함유하는 Al-Fe-Ce 계 합금을 급냉응고후, 시효했을 경우 형성되는 준안정 석출상으로는 Al_6Fe 이며, 평형 석출상으로는 Al_3Fe 및 $Al_{10}CeFe_2$ 임이 확인되었다.

참고문헌

- 1) N. Yearim and I. Hiromitsu ; J. Japan Inst. Met., 40 (1976), 583
- 2) R. Yearim and D. Sheckman ; Met. Trans. A, 13 (1982), 1891
- 3) Zarrifa. Chaudhury ; J. of Less-Common Metals 91 (1983), 181
- 4) K. Charttopadhyay et al ; Mat. Sci. and Eng., 38 (1979), 7
- 5) T. Ikeda and S. Nishi ; J. Japan Inst. Met., 40 (1976), 571
- 6) C.M. Adam ; NATO Scientific Affairs Division Workshop on Rapid Solidification Technologies, Castle of Theuren, FRG, 1985
- 7) H. Jones ; Aluminium, 54 (1978), 274
- 8) E. Blank ; Z. Metallkunde, 63 (1972), 315
- 9) E.M. Jacobs et al ; J. of Mat. Sci. 9 (1974), 1631
- 10) A. Fontaine and A. Guinier ; Phil. Mag., 31 (1975), 839
- 11) A. Kamio et al ; Japan Inst. Light Met., 35 (1985), 439
- 12) A. Kamio et al ; Japan Inst. Light Met., 36 (1986), 72
- 13) W.D. Nix and D.L. Yaney ; Met. Trans. A, 18A (1987), 893
- 14) H. Jones ; Mat. Sci and Eng. 5 (1969/70), 1
- 15) L. Angers ; Ph. D. Dissertation, 1985, Northwestern University, Evanston