

|||||
論 文
 |||||

일방향응고시킨 Al-CuAl₂공정복합재료의 열적안정성에 관한 연구

洪英煥*, 洪鍾徽**

A Study on Thermal Stability of Unidirectionally Solidified Al-CuAl₂ Eutectic Composite

Young-Hwan Hong*, Jong-Hwi Hong**

Abstract

The effect of thermal cycling and isothermal exposure on the high temperature microstructural stability of unidirectionally solidified Al-CuAl₂ eutectic composite has been studied. A coarsening procedures of lamellar eutectic structures were initiated at growth fault region because of diffusion through low angle boundary at this region. It was considered that thermally induced residual stresses produced by thermal cycling were high enough to increase the dislocation density in Al-rich matrix phase. However, it was also considered that dislocations generated by these high thermal stresses were annihilated at high temperature by stress relaxation. Consequently, the thermal cycling up to 1440 cycles between 20 and 520°C did not affect the microstructural stability.

1. 서론

공정복합재료는 공정 또는 공정에 가까운(near eutectic)조성을 가진 합금을 일방향응고라는 한번의 작업에 의해서 만들어지며, 강화상이 기지조직에 균일하고 미세하게 분포되어 기계적성질이 향상되는 잇점이 있다.^{1,2)}

그럼에도 불구하고 일방향응고시킨 공정복합재료가 안고 있는 문제점은 높은 가동온도에서 장시간 노출된다거나³⁾ 또는 열싸이클링^{4,5)}에 일어날 수 있는 미세조직의 안정성 문제이다.

Cd-Zn, Pb-Cd 층상공정복합재료에서 일방향응고속도가 클 수록, 즉 층상간격이 작을수록 층상조직의 조대화정도가 훨씬 커진다고 보고되고 있고⁶⁾, 이와같은 층상조직의 조대화과정은 성장결함부위에서 우선적으로 시작되는데 이것은 강화상의 곡률반경차이에 기인하는 농도구배에 의한 확산이 성장결함주위의 소경각경계를 통하여

지배적으로 일어났기 때문이라고 보고하고 있다⁷⁾.

한편 복합재료는 그 조직의 이방성에 기인하여 온도변화를 받으면 기지상과 강화상 사이의 열팽창계수 차이에 의해서 thermally-induced residual stress가 발생하게 된다. 따라서 이와같은 잔류응력에 의해서 기지상에 누적되는 소성변형량(plastic strain)이 전위밀도를 크게하여 강화상의 국부적인 균열을 일으킨다든지 또는 성분원소의 확산을 용이하게 하여 강화상의 형태를 변화시킨다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 층상공정복합재료의 대표적인 model system인 Al-CuAl₂공정복합재료에 있어서 항온열처리와 열싸이클링의 복합효과가 층상조직의 조대화에 기여하는지의 여부를 조사하였다.

2. 실험방법

99.992%고순도Al과 99.995%Cu를 사용하여

* 수원전문대학 열처리과 (Dept. of Heat Treatment, Suwon Industrial College)

** 고려대학교 금속공학과 (Dept. of Metall. Eng., Korea University)

Al-33.2wt%Cu의 공정조성이 되도록 한 다음 고주파진공유도용해로에서 용해하였다. 이 때 사용된 도가니는 흑연도가니였고, 진공도는 5×10^{-3} torr이었다. 그리고 성분금속의 증발손실을 막기 위하여 Ar개스를 1/2기압이 될 때까지 주입하였다.

이와같이 주조된 주괴로부터 봉상의 시료로 가공하여 Fig.1에 나타난 일방향응고장치내의 알루미늄관속에 장입하여 재용해시킨 후, 시료강하장치에 의해서 소정의 일정한 속도로 끌어내려 일방향응고시켰다.

열싸이클링 실험은 Fig.2에 나타난 바와 같이

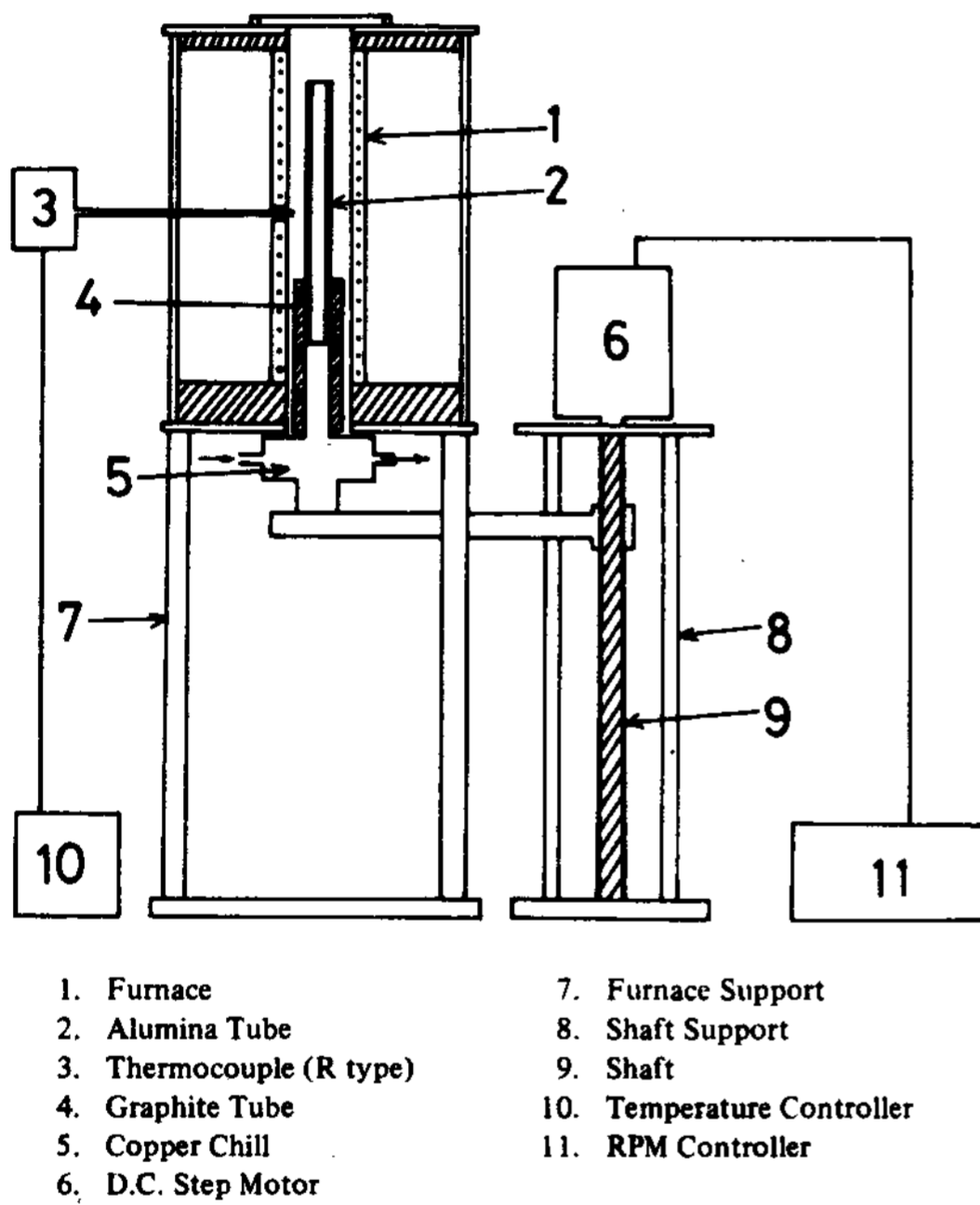


Fig.1. Unidirectional solidification apparatus

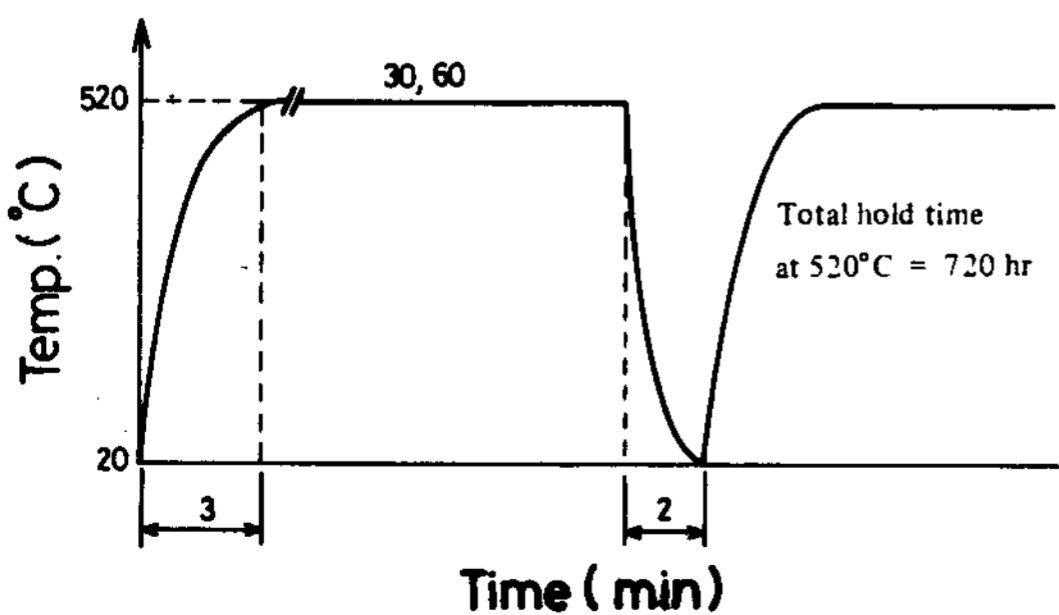


Fig.2. Schematic representation of thermal treatments

두가지로 행하였는데, 첫번째는 520°C로 가열하여 30분 유지후 상온으로 냉각시키는 과정을 반복하였고, 두번째는 520°C로 가열하여 60분 유지후 상온으로 냉각시키는 과정을 반복하였다. 그런데 두 경우 모두 가열과 냉각시키는데 소요되는 시간을 뺀 시간, 즉 순수히 520°C에서의 총 유지시간이 720시간이 되도록 하여 단순히 항온열처리만 행한 결과와 조대화정도를 비교하여 보았다. 따라서 30분 유지시킨 경우의 총싸이클수는 1440회이고, 60분 유지한 경우의 총 싸이클수는 720회가 된다.

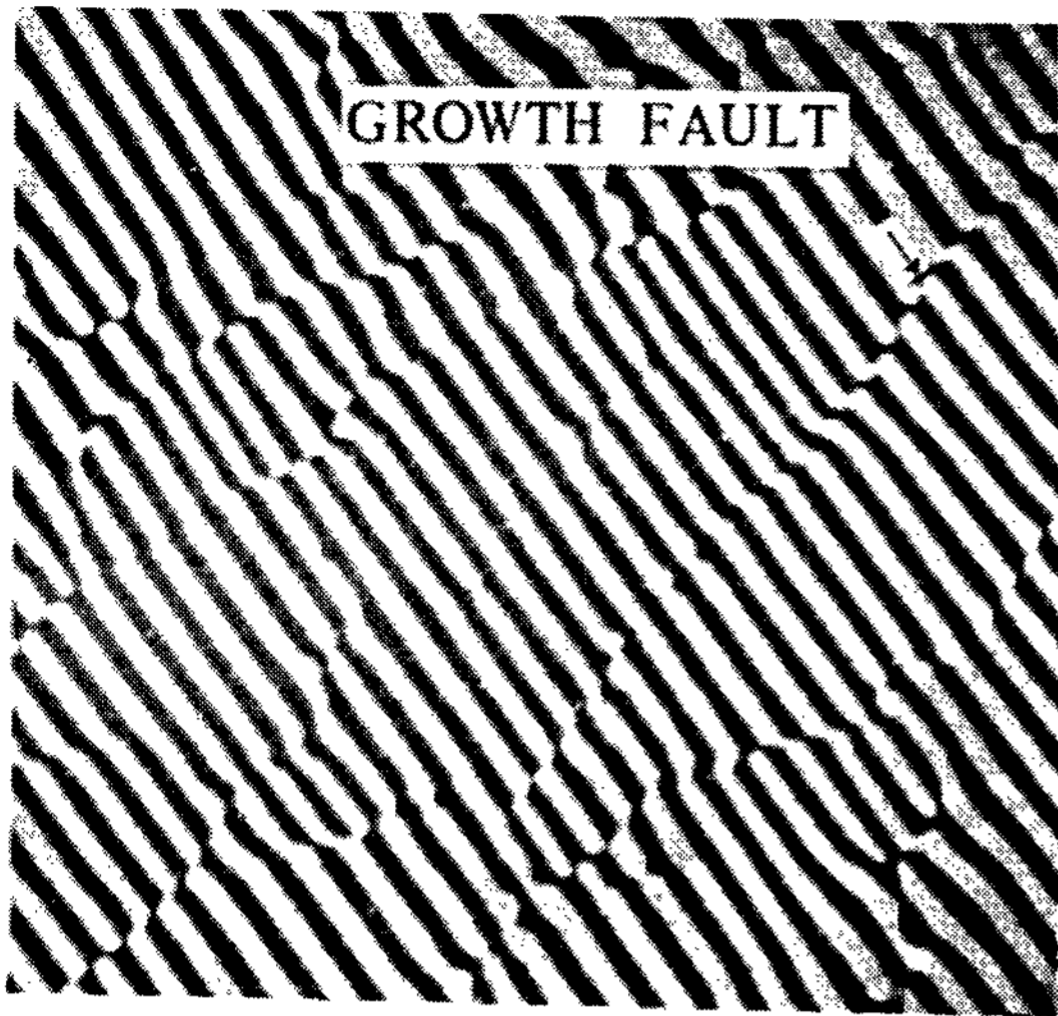
한편 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)에 의한 미세조직 관찰을 위하여서는 시편을 연마한 후 20%HNO₃용액으로 부식시켰고, 투과전자현미경(TEM)관찰을 위한 시편은 50 μ m까지 기계적 연마후 10%질산, 20%인산, 30%초산, 40%증류수의 혼합용액으로 전해연마하였다. 이 때 용액의 온도는 -40°C이었고, 전압은 45V이었다.

층상조직변화의 정량적인 측정은 단위부피당 계면의 면적을 나타내는 Sv로 행하였다³⁾. 층상조직의 경우 Sv는 응고방향에 수직인 절단면에서의 단위면적당 계면의 전체길이인 l_A 를 먼저 구하고 이 l_A 값에 단위길이를 곱함으로써 구해진다. 즉 조직사진 위에 0°에서 165°까지 15°간격으로 12개의 주사선(scanning line)을 그은 후 그 주사선 단위길이당 교차하는 상경계의 수를 측정하여 평균값 N_L 를 구하고 이 N_L 에 $\pi/2$ 를 곱하여 l_A 를 구하고 다시 단위길이를 곱하여 Sv값을 얻었다.

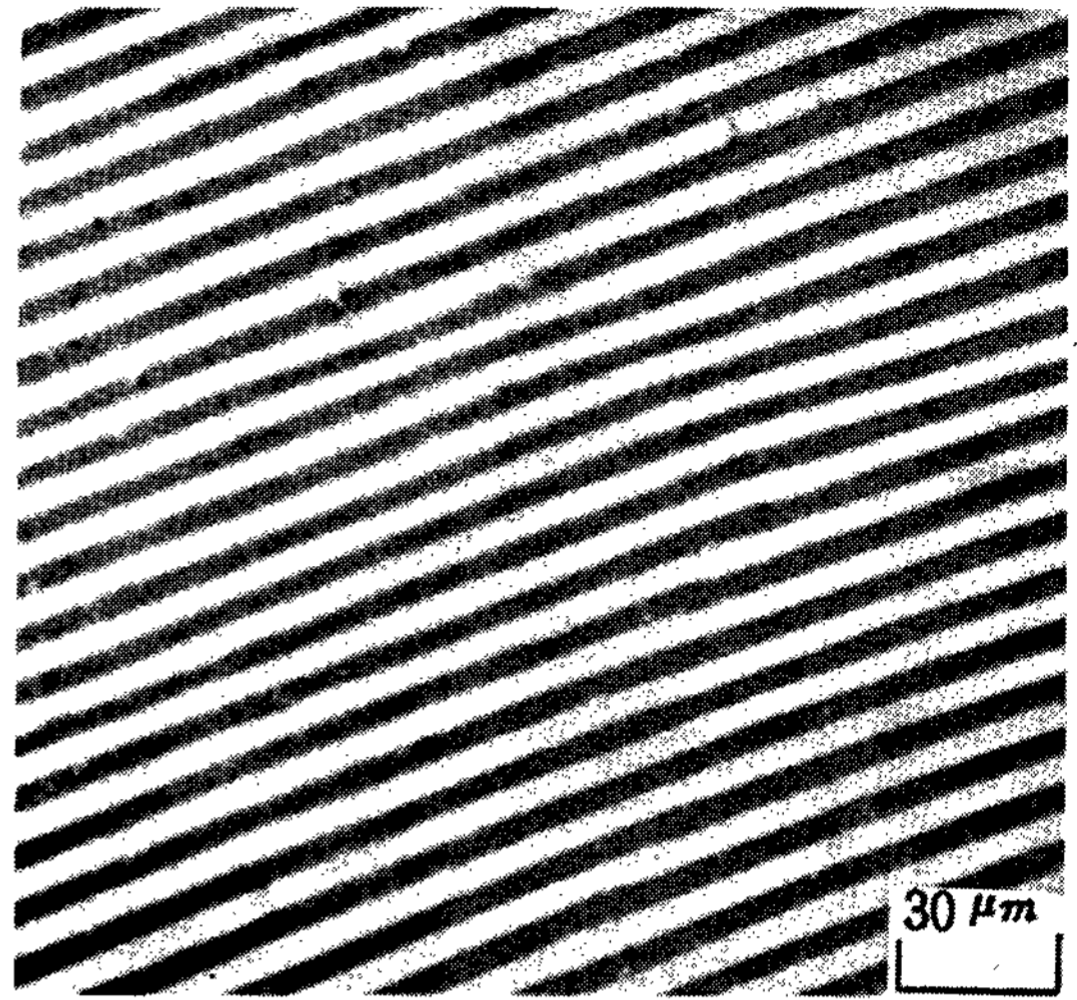
3. 실험결과

3.1 미세조직

Photo 1은 2cm/hr의 성장속도로 일방향응고시켰을 때 횡단면과 종단면의 조직을 주사전자현미경에 의하여 촬영한 것으로서, 밝은 상이 θ 상(CuAl₂)이고 어두운 상이 Al-rich 고용체를 나타내고 있다. Photo 1(a)의 횡단면 조직사진에서 보면 상당량의 성장결함(Growth Fault)들이 나열되어있는 것을 볼수 있다. 이러한 성장결함밀도의 성장속도에 따른 변화를 Fig.3에 나타냈는데, 성장속도가 증가함에 따라서 결함밀도도 증가하고 있다. 이처럼 성장속도에 따른 결함밀도의 증가가 나타나는 이유는 성장속도가 크면 층상간격이 작아지므로 결국 Photo 1(a)에서 나타낸 바와 같이 상경계를 가로질러 존재하는 성장결함의 수(단위면적



(a)



(b)

Photo 1. As-grown microstructures ($R=2\text{cm/hr}$)
(a)transverse (b)longitudinal

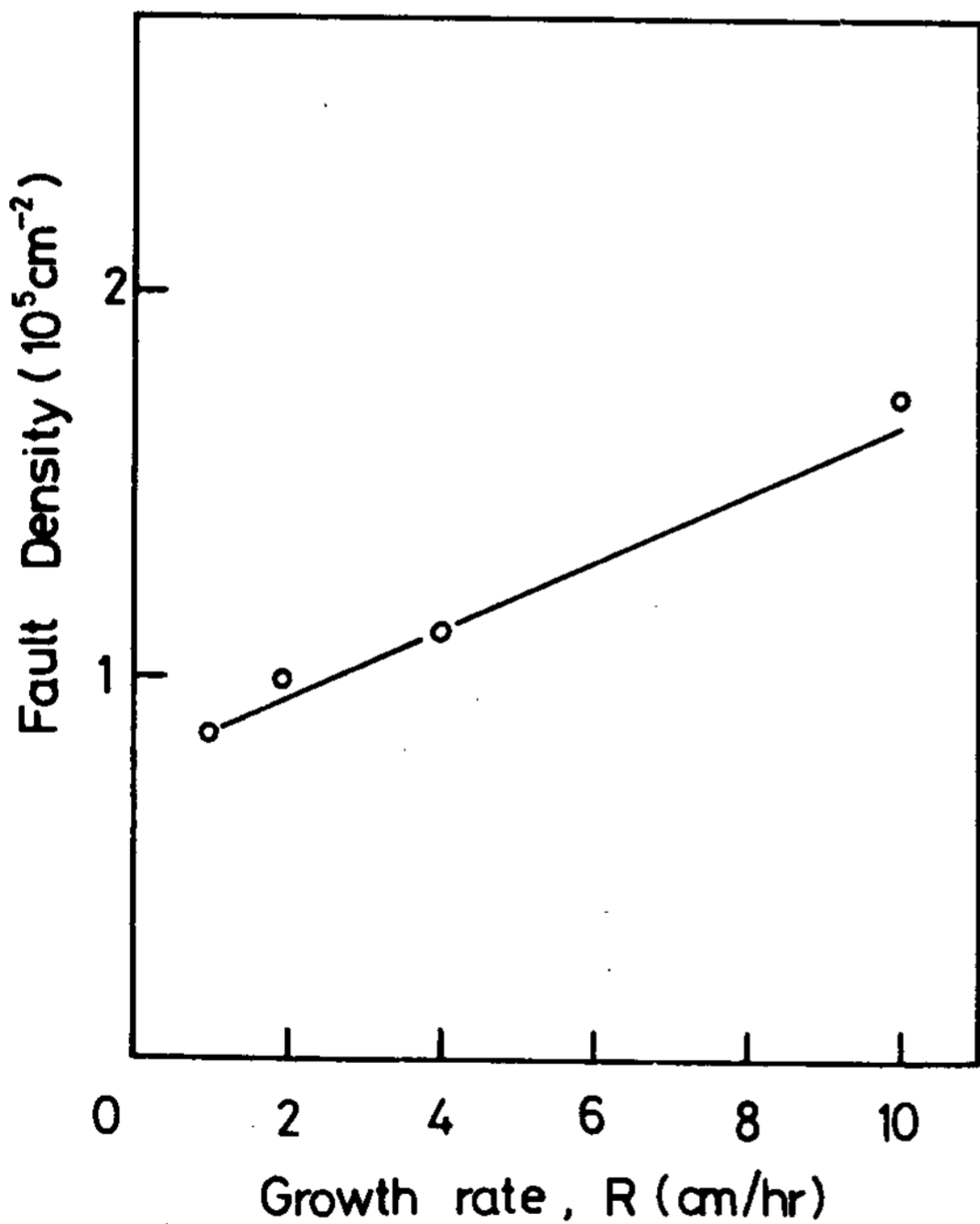


Fig.3. Variation of fault density with growth rate

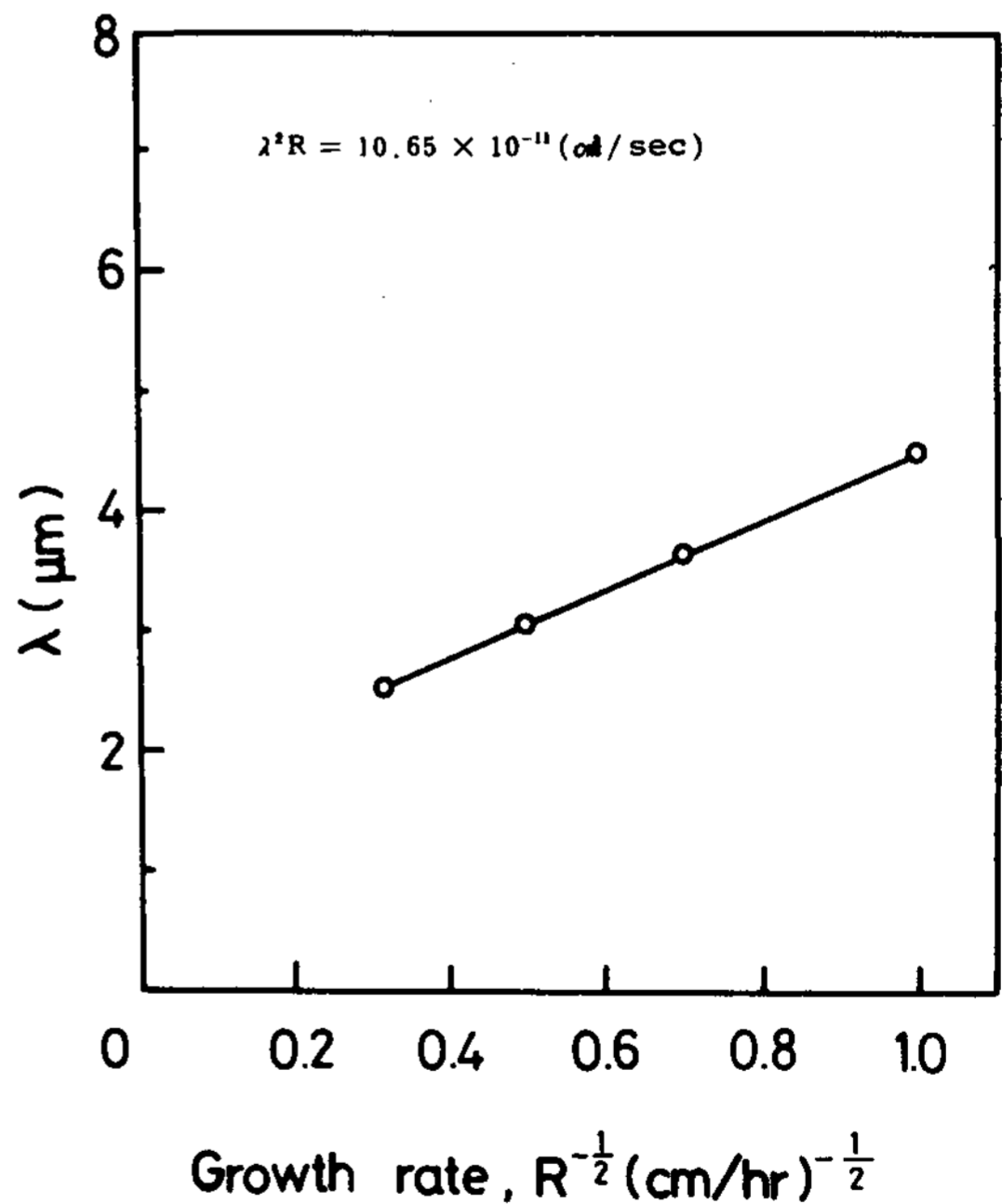
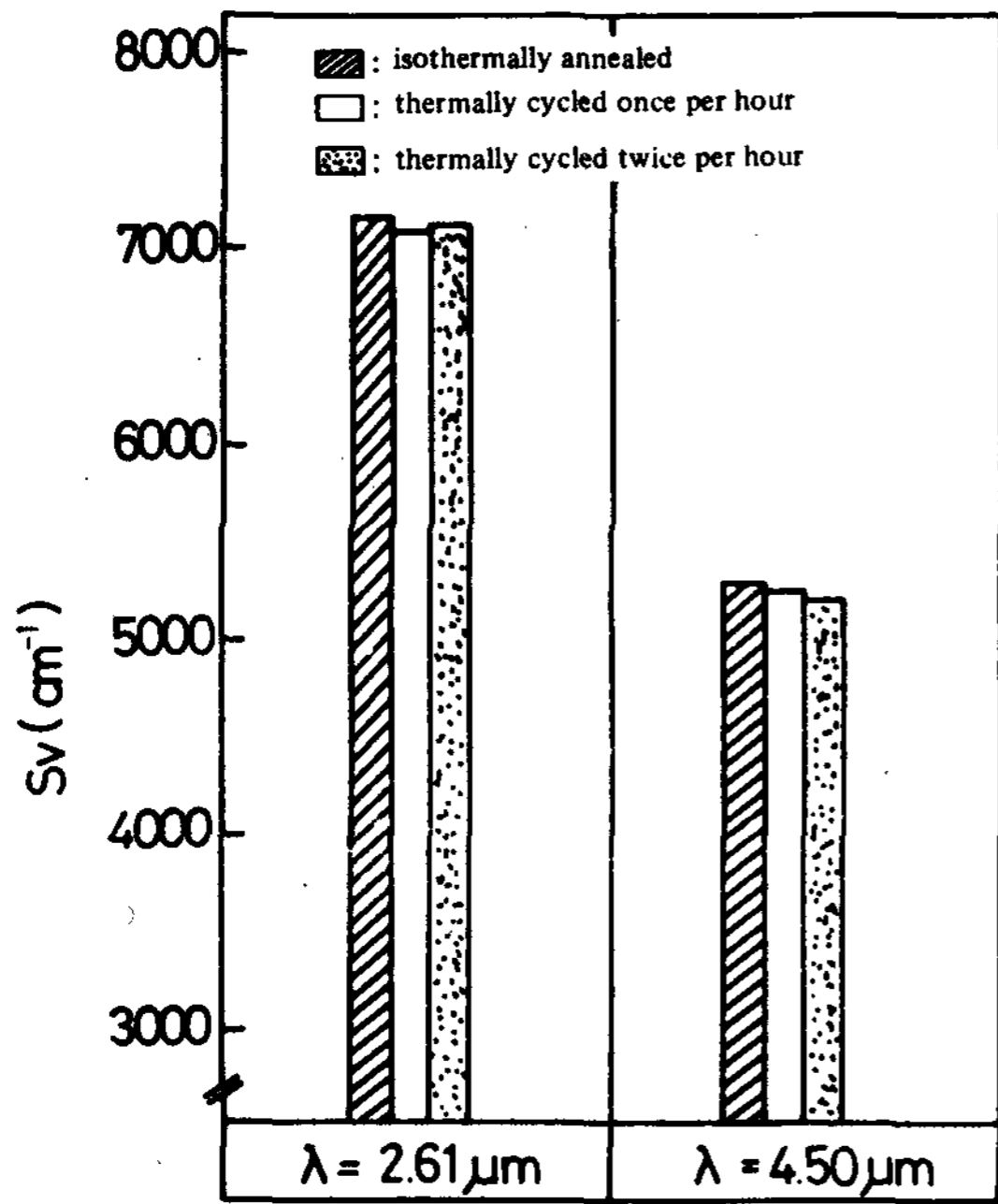


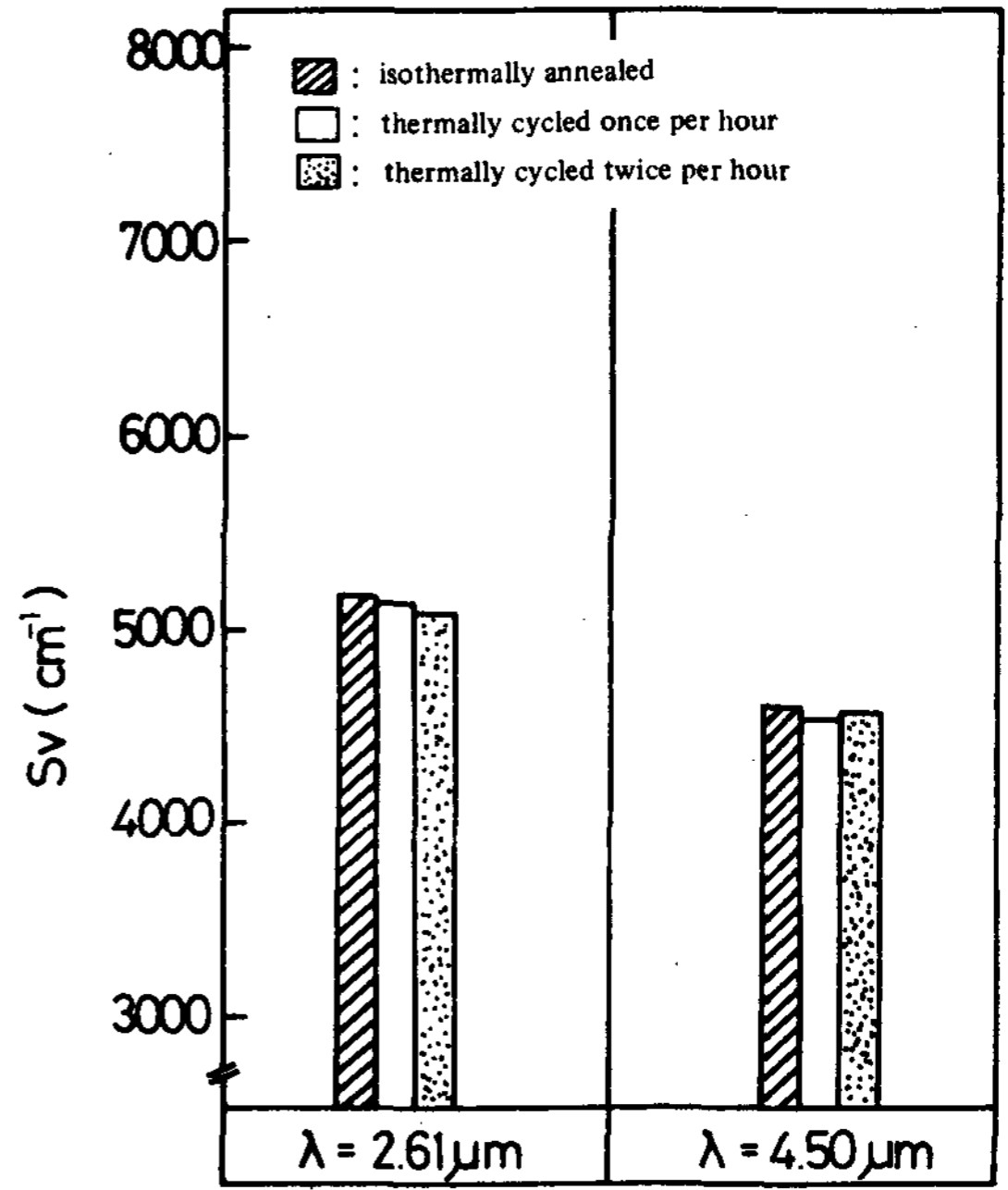
Fig.4. Variation of interlamellar spacing(λ) with growth rate(R)

당)는 증가하기때문이라고 사료된다. 한편 Fig.4는 성장속도(R)와 층상간격(λ)과의 관계를 나타내는데, 성장속도가 1, 2, 4 및 10cm/hr 로 증가함

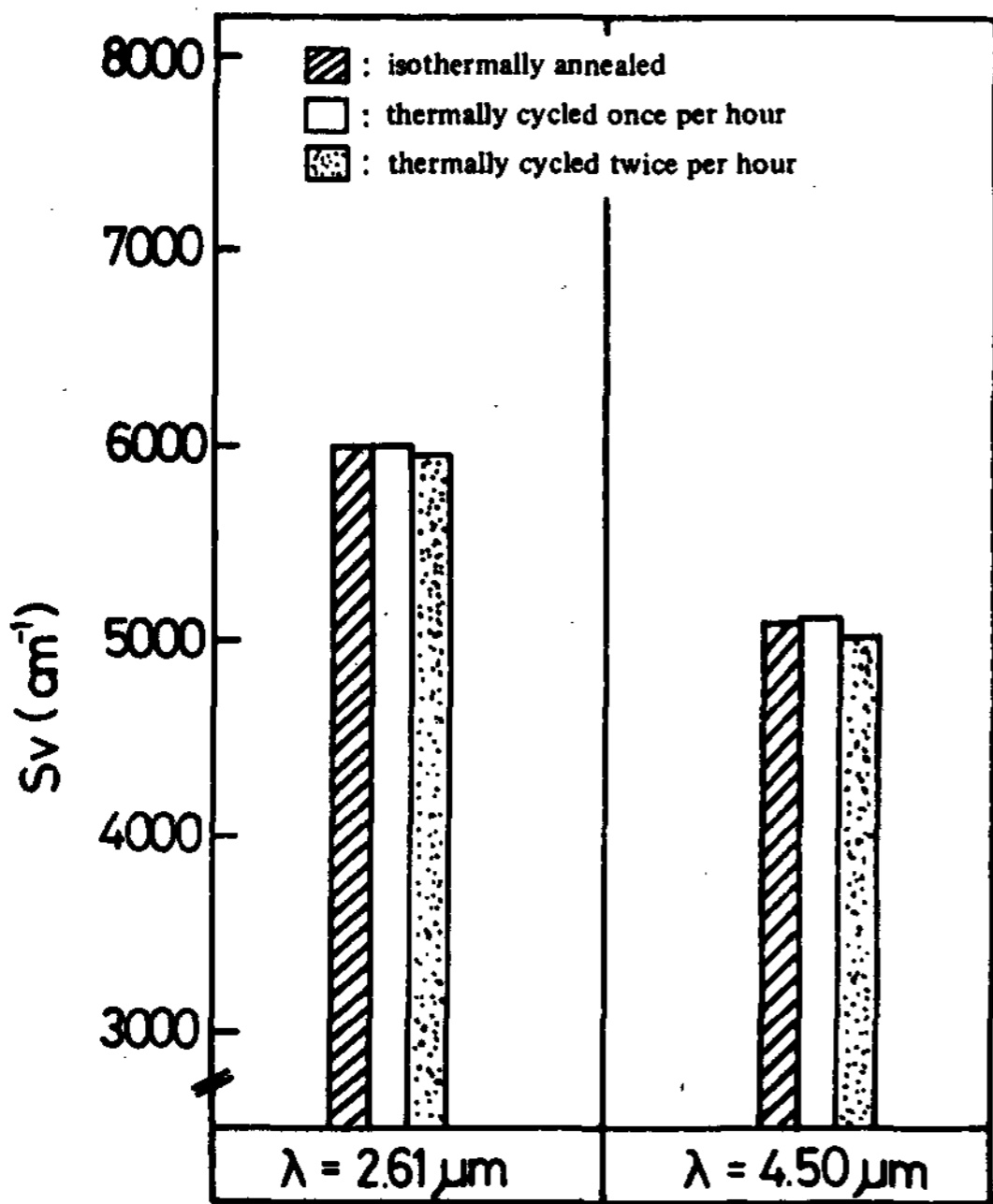
에 따라서 층상간격은 $4.50, 3.74, 3.09, 2.61\mu\text{m}$ 로 각각 감소하였는데 이것은 " $\lambda^2 R = \text{상수}$ "라는 관계식에 잘 들어맞는 것을 보여주고 있다.



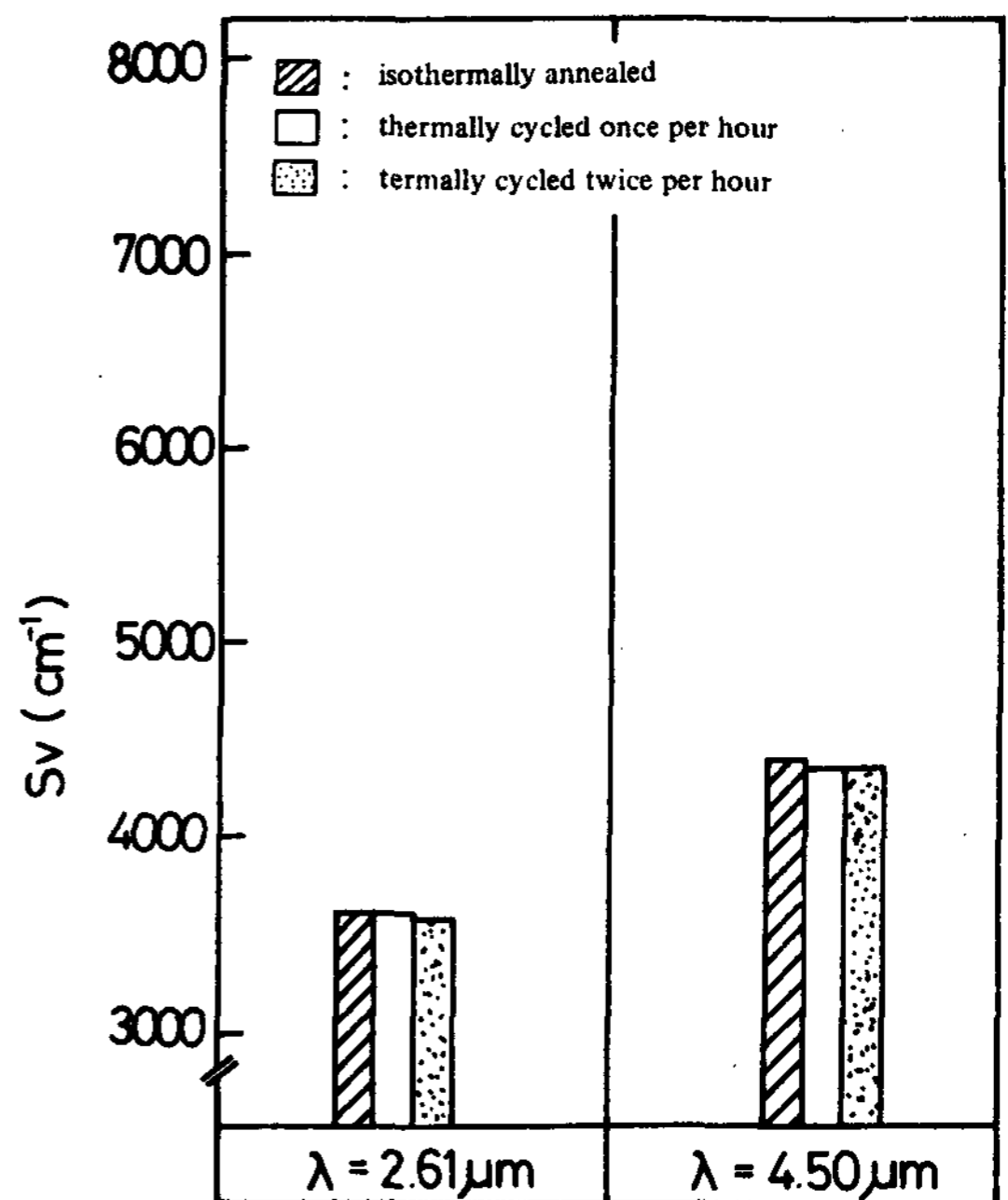
(a)



(c)

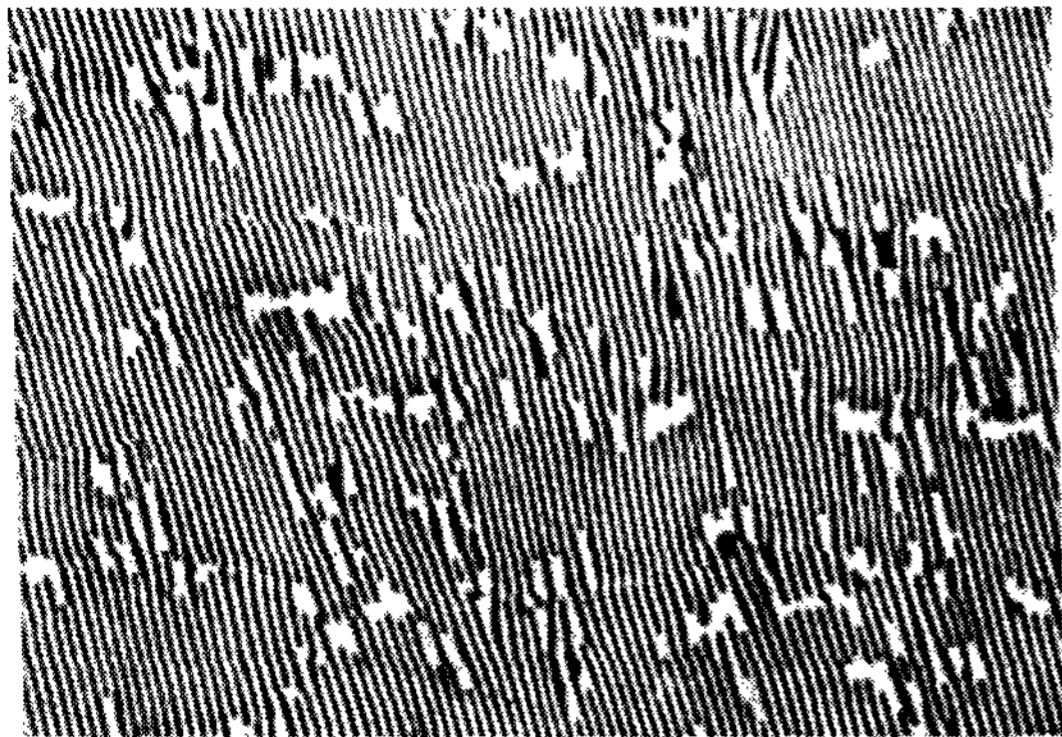


(b)

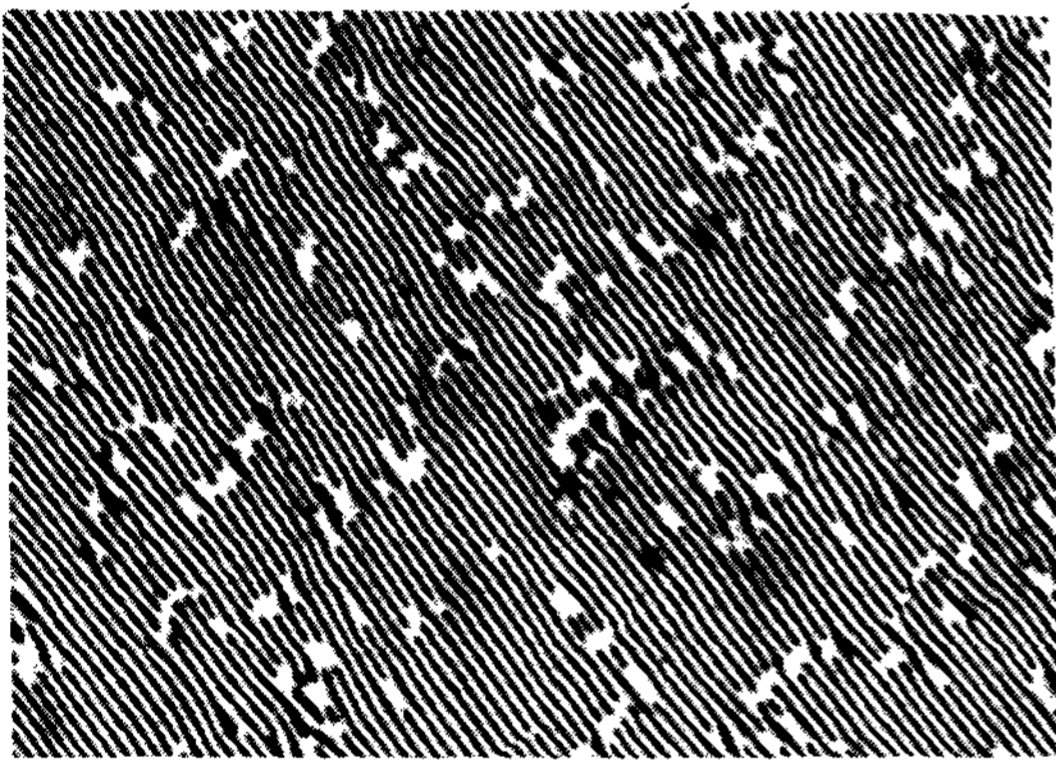


(d)

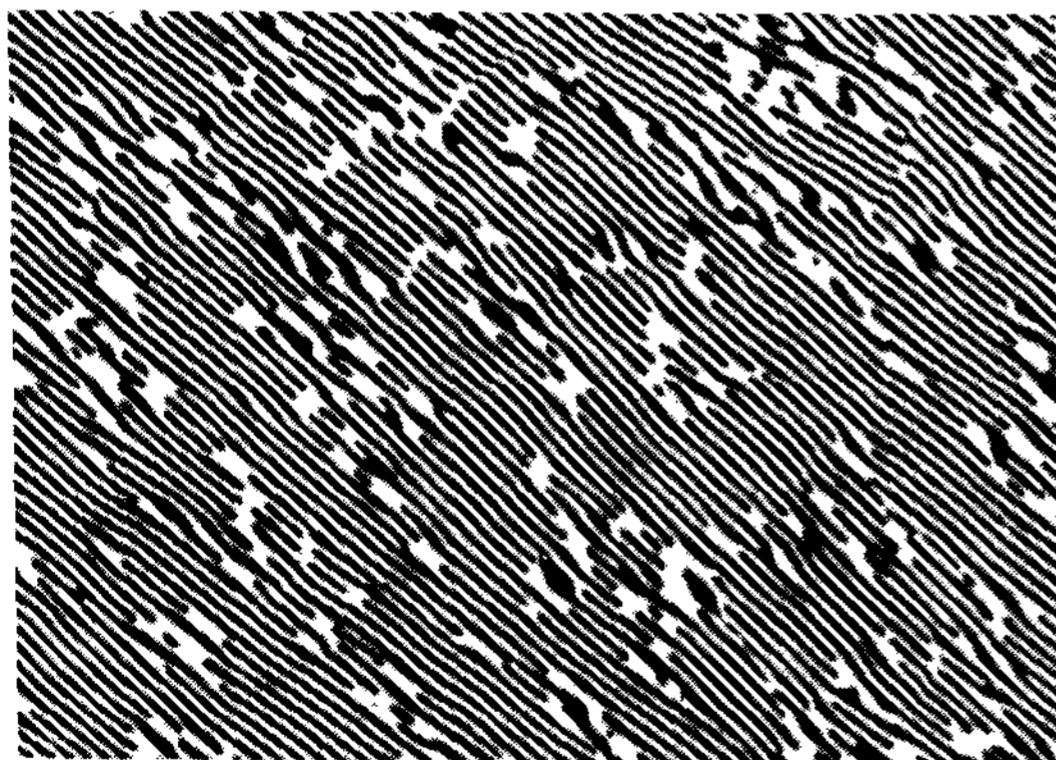
Fig.5. Comparison of interface area for variously treated specimens at 520°C
(a)24hr (b)168hr (c)360hr (d)720hr



(a)



(b)



(c)

Photo 2. Micrographs after 720hr exposures at 520°C (R=2cm/hr, x200)
 (a) isothermal exposure
 (b) thermally cycled once per hour
 (c) thermally cycoed twice per hour

3.2. 황온열처리와 열싸이클링의 조대화 기여효과

고온에서 단순히 시편을 황온유지시킬 때 일어나는 총상조직의 조대화현상은 이전의 연구보고⁷⁾에서 나타낸 바 있다. 본 연구에서는 520°C에서 황온열처리시 주기적인 열싸이클링을 행하여 이 열싸이클링이 총상조직의 조대화에 어느 정도 기여하는지를 조사하였다.

Fig.5는 총상간격이 2.61 μ m와 4.50 μ m인 시편에 대하여 단순히 황온유지만 행한 것, 한시간에 한번의 열싸이클링을 행한 것, 그리고 한시간에 두번의 열싸이클링을 행한 것의 Sv의 변화를 막대 그래프로써 나타낸 것이다. 여기서 (a)는 520°C에서 총 24시간 유지후의 Sv의 변화이고, (b)는 168시간, (c)는 360시간, (d)는 720시간 유지후의 Sv의 변화를 나타내고 있는데, 각각의 그림에서 알 수 있듯이 세가지의 경우에 Sv의 차이를 거의 발견할 수 없었다. 즉 황온열처리시 주기적인 열싸이클링이 총상조직의 조대화에 거의 영향을 미치지 못했으며 싸이클수의 증가에 따라서도 그 영향은 나타나지 않았다.

Photo 2는 위의 세가지 열처리의 경우에 520°C에서의 총 유지시간이 720시간 되게끔 한 후의 미세조직을 나타낸 것으로서 사진에서도 알 수 있듯이 각각의 처리에 따른 조대화정도의 차이는 나타나지 않았으며 특히 열싸이클링을 행한다 할지라도 조대화가 시작되는 지역은 황온열처리의 경우와 동일하게 성장결함부위에서부터 일어나고 있는 것을 알 수 있다.

4. 고찰

4.1 미세조직과 성장결합

일방향응고의 목적은 액체금속으로부터 열을 일방향으로 빼앗음으로써 평면고액계면(planar solid-liquid interface)을 형성시켜서 성장방향에 평행한 정렬조직을 얻는데 있다.

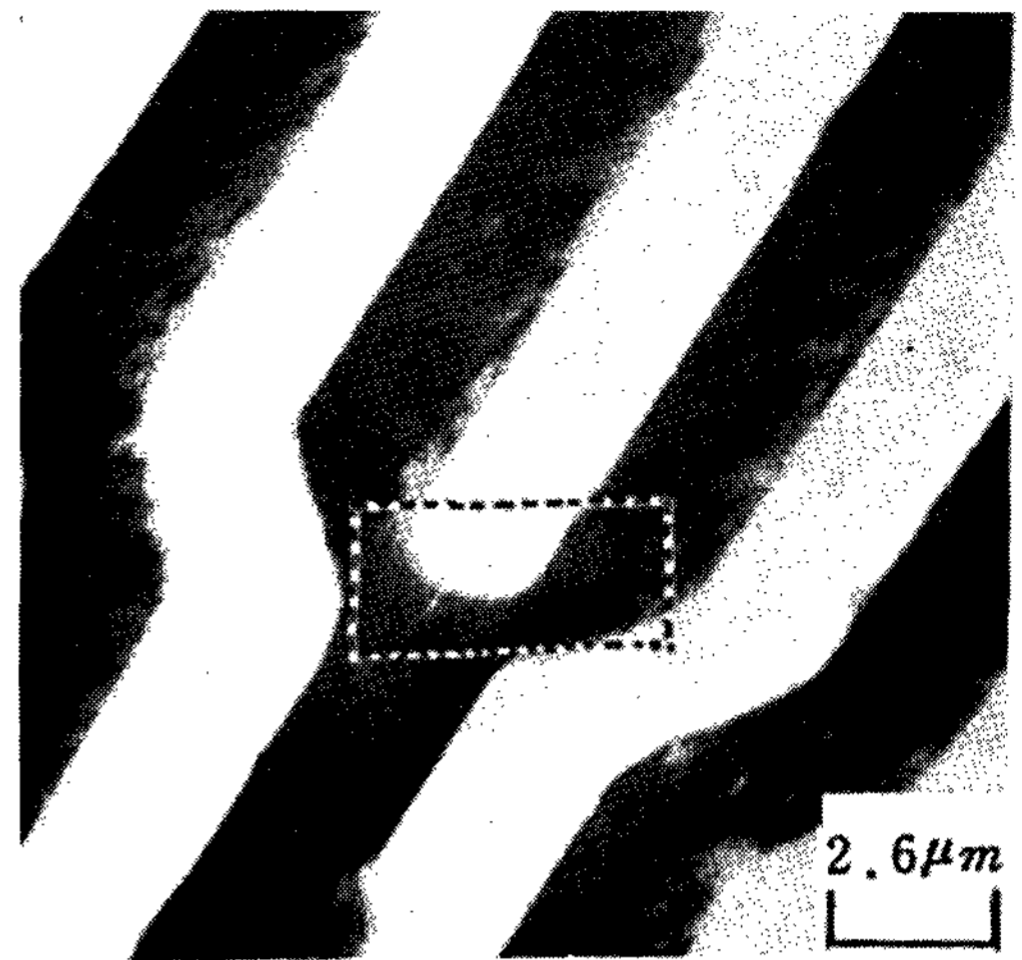
Photo 1은 대표적인 총상조직을 나타낸 것으로서, 이와같은 정렬조직을 얻기 위해서 고려해야 할 가장 중요한 요구조건은 고순도의 성분금속을 사용해야 한다는 것이다. 일방향응고시 불순물은 측면확산보다는 고액계면 전방으로 확산하려는 경향이 크다. 이러한 불순물들의 장범위확산은 조성적과냉을 야기시켜서 결국 colony조직이나 cellular조직을 형성시킨다.

평면고액계면을 얻기 위한 또 하나의 요구조건은 온도구배(G)와 성장속도(R)의 비인 (G/R)이 불순물에 의해서 야기된 조성적과냉을 보상할 수 있을 정도로 커야만 한다는 것이다. 따라서 임계(G/R)값 이상에서는 조성적으로 과냉된 지역이 없어지므로 colony조직을 피할 수 있다. R.W. Karft와 D.L. Albright⁹⁾는 성장속도가 작을 때 고액계면에서 밀려난 불순물은 고용한도에 도달할 때까지 액상내에 균일하게 분포한다고 하였다. 그러나 성장속도가 클 때는 불순물이 균일하게 분포할 충분한 시간이 없기때문에 온도구배가 작으면 cellular계면을 형성하게 된다. 그런데 온도구배가 colony조직을 피할 수 있을 만큼 충분히 크다면 밀려난 불순물은 잘 정렬된 층상조직내에 미세한 개재물로 석출될 수 있다. 이러한 석출물 입자들은 extra lamellae를 형성하여 결국 성장결함을 나타내게 한다.

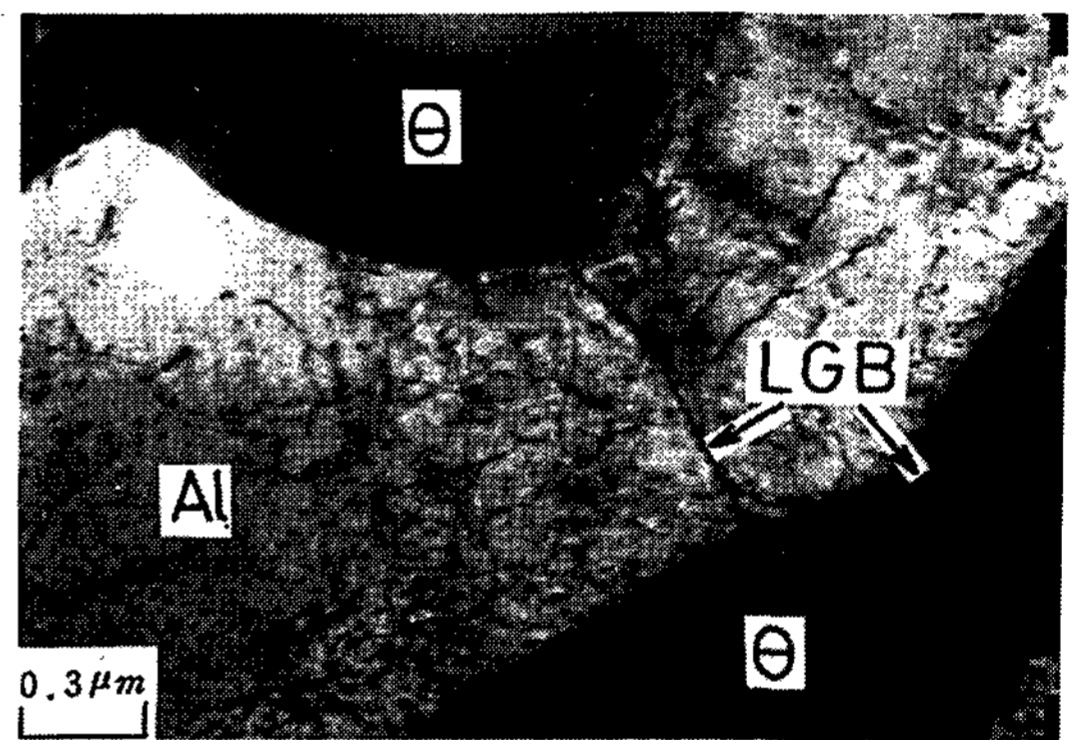
거시적으로 보면 주괴의 밑부분 즉 chill에 접촉했던 부분은 상당히 많은 공정립으로 구성되어 있고 어떤 입자는 성장방향으로 약간 늘어나 있기도 하다. 그러나 일방향응고하는 동안 바람직하지 못하게 배열된 입자들은 소멸되어 버리고 저에너지 배열에 가까운 방위를 가진 몇개의 입자들만이 성장하게 된다.

4.2 층상조직의 조대화

일반적으로 2상조직을 가진 미세조직이 조대화될 때 하나의 상으로부터 다른 상으로 재용해되어 원자의 확산이 일어나야만 한다. 이와같은 재용해나 확산이 그 반응의 진행속도를 조절하게 된다. Al-CuAl₂층상조직에서는 θ 상이 성장결함으로부터 후퇴하여 θ 상의 두께가 점점 커진다. 이 때 θ 상에 존재하는 원자들이 Al기지상을 통해서 이웃한 상으로 확산해야만 한다. 이러한 Al기지상을 통한 원자의 확산이 어떠한 경로를 통하여 성장결함 부위에서 일어나는지를 규명하기 위해서 Photo 3에 일방향응고후 항온열처리를 행하지 않은 시료의 성장결함 부위를 나타냈는데, (b)사진은 (a)의 점선 부위를 TEM에 의해서 나타낸 것이다. 여기서 보면 Al기지상과 θ 상에 각각의 platelet를 가로지르는 계면이 존재하는데 이것은 일방향응고시 성장결함 부위에서 orientation misfit를 accommodate하기 위해서 형성된 소경각경계(LGB)라고 보고되고 있다¹⁰⁾. 따라서 Al기지상을 통한 원자의 확산이 이 소경각경계를 통하여 지배적으로 일어



(a)



(b)

Photo 3. Micrographs of faulted region
(a)SEM (X3500) (b)TEM (x30000)

나기때문에 성장결함 부위에서 θ 상의 후퇴가 우선적으로 일어나는데에 크게 기여했으리라 사료된다.

Photo 4는 공정립계(Eutectic Grain Boundary: EGB) 부위에서 조대화가 일어난 것을 나타낸 것으로서 J.B.Livingston과 J.W.Cahn¹¹⁾에 의하면 정렬된 공석(eutectoid)조직에서 조대화는 자유표면, 결정립계 등에서 지배적으로 일어난다고 보고하였으나 본 Al-CuAl₂공정조직의 조대화는 (b)에서 보는 바와 같이 공정립계보다는 입내의 성장결함 부위에서 지배적으로 일어나고 있다. 즉 이 사실은 층상공정조직의 조대화기구에는 성장결함부위에서 Al기지상의 소경각경계를 통한 확산이 θ 상 platelet의 후퇴에 지배적으로 기여함에 의

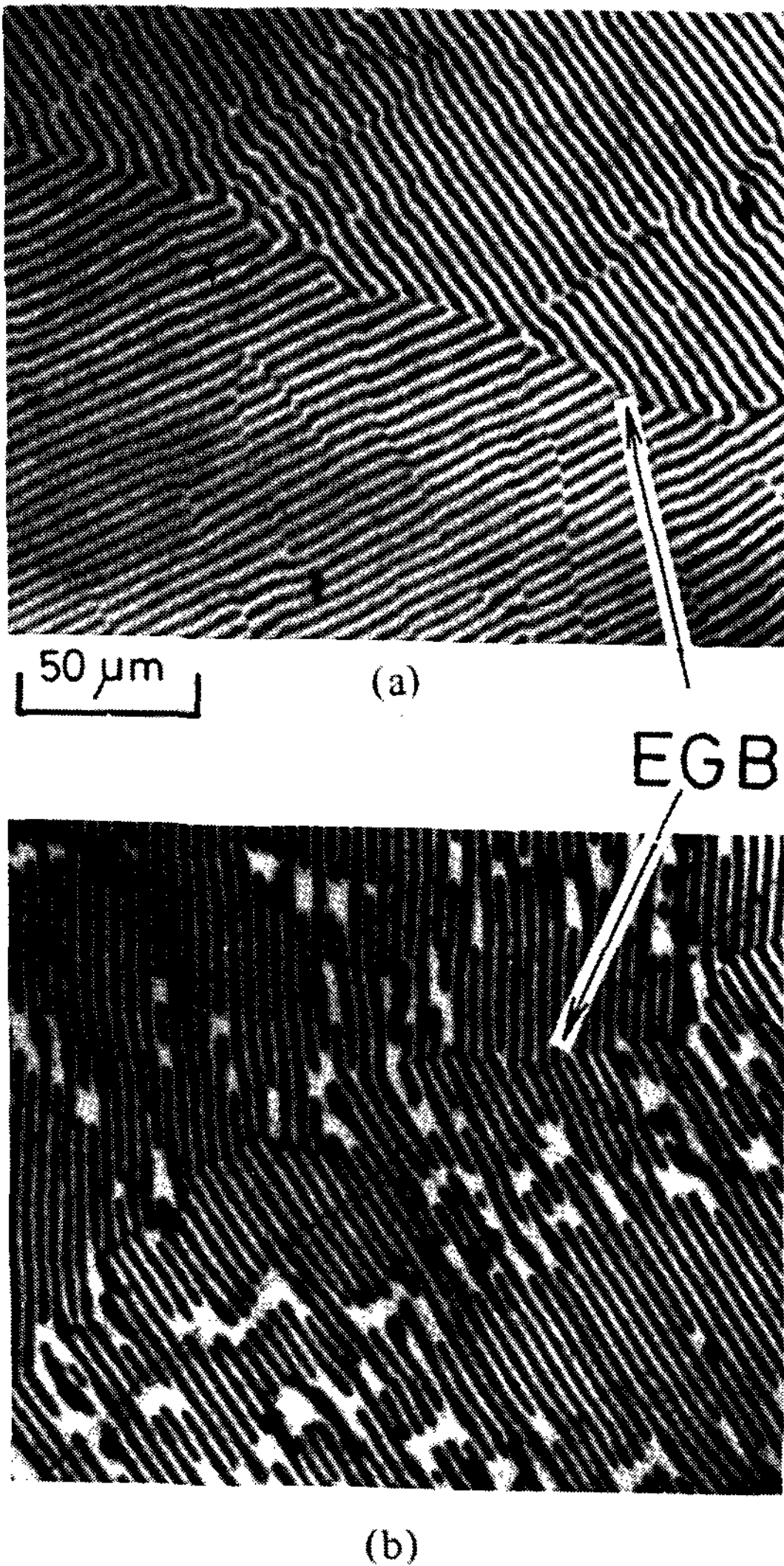


Photo 4. Transverse microstructures showing eutectic grain boundary (EGB) region
 (a) as-grown
 (b) isothermally annealed for 360hr at 520°C

해서 일어난다는 사실을 입증해주는 또 다른 증거라 사료된다.

4.3 열사이클링의 조대화 기여효과

일반적으로 복합재료는 기지상과 강화상간에 열팽창계수의 차이가 있기때문에 온도변화에 따라서 잔류응력을 발생시킨다. 특히 공정복합재료에 있어서는 일방향응고시 상온으로 냉각될 때에

두 상간에 열팽창계수가 다름으로 인해서 as-grown 상태에서 상당한 잔류응력이 존재하게 된다. 이것을 thermally induced residual stress라고 하는데 Fig.6는 이러한 잔류응력이 나타나는 양상을 도식적으로 나타낸 것이다. 즉 어떤 온도 T_1 에서 ΔT 만큼 상승시켰을 경우에 Al기지상의 열팽창계수가 θ 상($CuAl_2$)의 열팽창계수보다 크기때문에 (0~500°C의 온도범위에서 평균열팽창계수는 Al의 경우 27×10^{-6} , $CuAl_2$ 의 경우 $20 \times 10^{-6} K^{-1}$)¹²⁾ Al기지상이 더 많이 팽창할 것이다. 이와같이 각각의 구성상이 어떠한 구속없이 각각의 열팽창계수에 대한 만큼 팽창하는 경우는 상경계에서 coupling이 일어나지 않았을 경우인데 반해서 공정복합재료는 상경계의 결합력이 강하여 coupled deformation을 일으키므로 Fig.6에서 보는 바와 같이 Al기지상에는 압축잔류응력을 생성시키고 θ 상에는 인장잔류응력을 생성시킨다. 그런데 이와같은 열팽창계수의 차이에 의한 잔류응력은 Al기지상의 항복응력보다 크기때문에 Al기지상의 소성변형을 일으키기에 충분하다고 보고되고 있다¹³⁾. 그리고 Photo 3에 나타낸 as-grown 상태의 전위조직도 이러한 잔류응력에 의해서 생성된 것이라고 사료된다. 따라서 항온열처리시 Al기지상의 소경

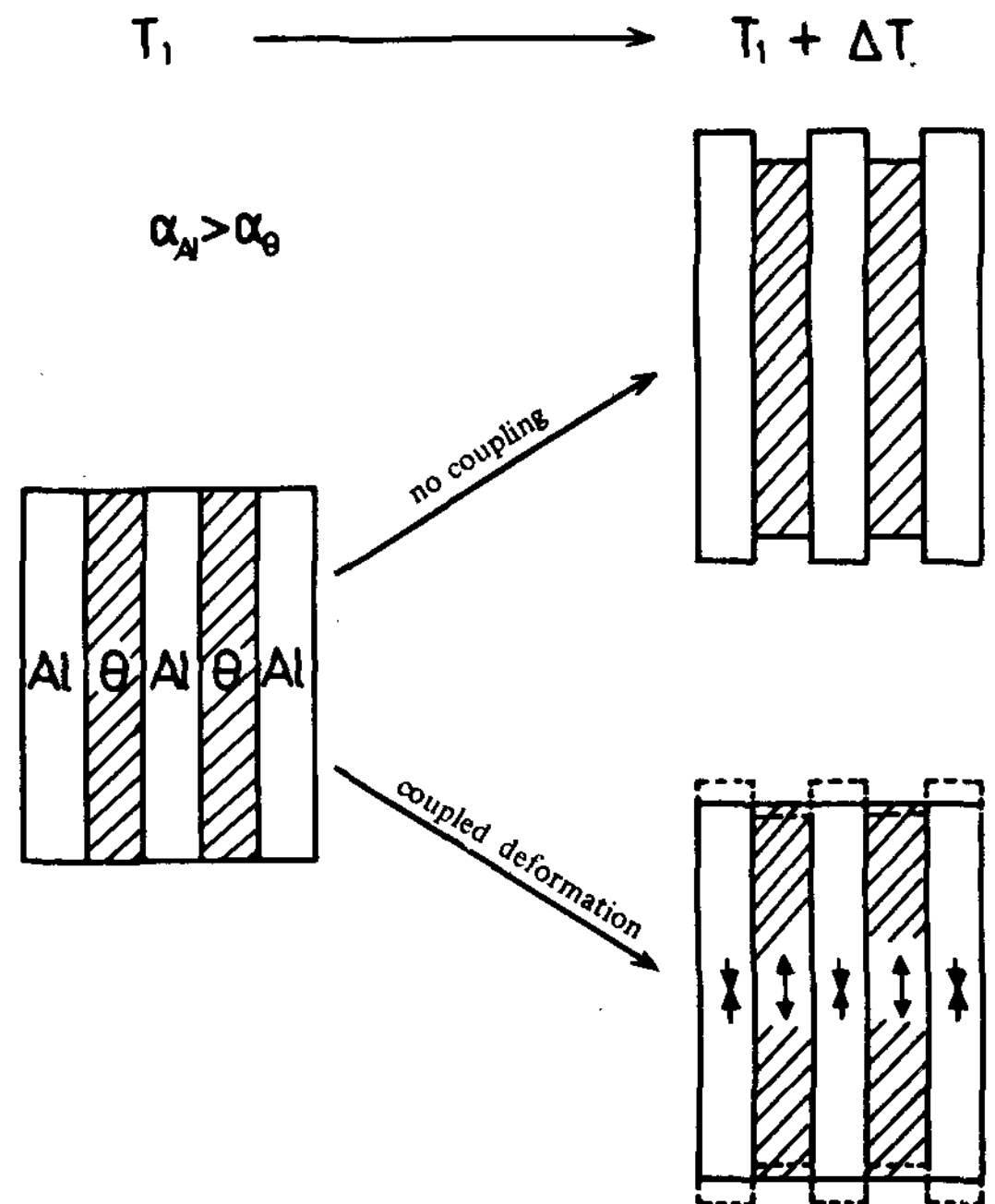
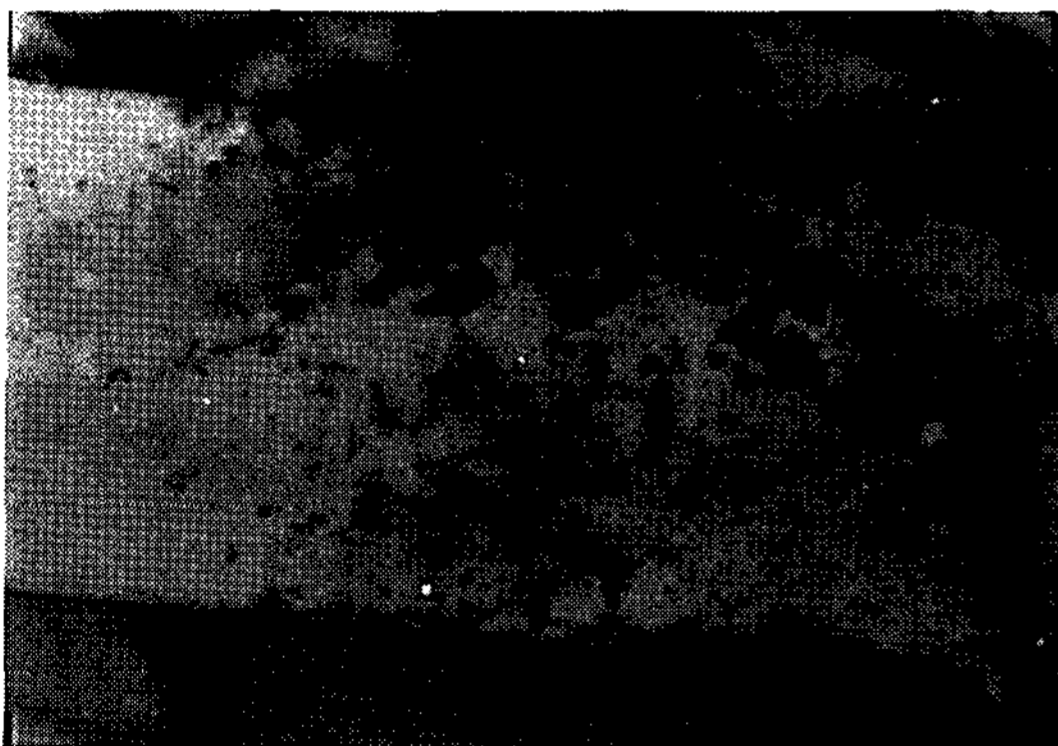
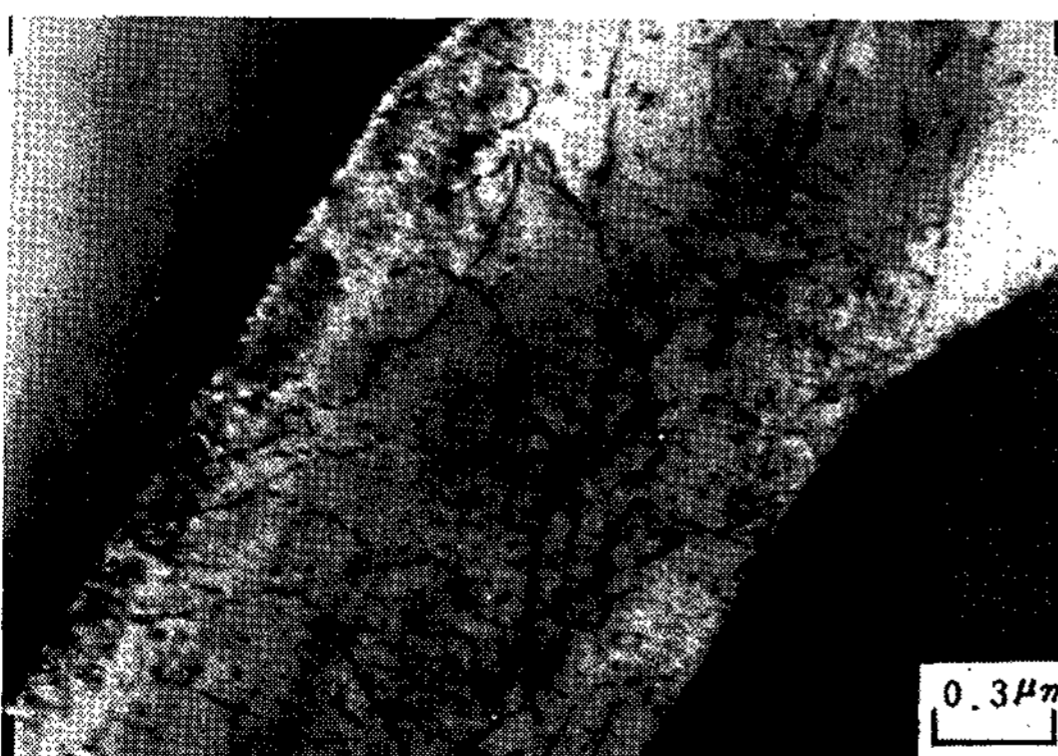


Fig.6. Schematic illustrations of thermal expansion of a composite

각경계가 조대화를 일으키는데 지배적으로 작용하는 것과 마찬가지로 이러한 잔류응력에 의해서 생성되는 전위가 또한 확산경로로써 작용할 수 있으리라고 예측할 수 있다. 그러나 Fig.5에서 보는 바와 같이 열싸이클링이 조대화정도에 별로 기여하지 못하는 것으로 나타났다. 그렇다면 본 실험에서 행한 열싸이클링조건에서 과연 전위가 생성되는지를 확인해볼 필요가 있다. 따라서 520°C와 상온사이에서 유지시간이 없는 단순 열싸이클링을 행한 결과 Photo 5에서 보는 바와 같이 as-grown상태보다도 Al기지상에 전위밀도가 증가한 것을 확인하였다. 이와같이 열싸이클링에 의해서 전위밀도가 증가하는데도 조대화정도의 차이를 나타내지 않는 이유는 어떤 방법으로든 생성된 전위의 소멸에 기인한다고 할 수 있다.



(a)



(b)

Photo 5. Transmission electron micrographs showing dislocation structure
(a)as-grown (b)after 206 thermal cycles (with no hold time at 520°C)

G.Garmong¹⁴⁾에 의하면 고온에서는 크립변형이 지배적으로 작용하여 응력이완이 쉽게 일어난다고 하였다.

본 연구에서도 항온열처리만 행한 경우와 열싸이클링을 가미시킨 경우에 조대화정도의 차이를 나타내지 않는 이유를 위 사실과 같이 응력이완에 따른 전위밀도의 감소에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 따라서 Al-CuAl₂층상공정조직의 조대화에 기여하는 과정은 온도변화에 따른 기지상의 응력상태라기보다는 고온에서의 유지시간이 지배적이라고 사료된다.

5. 결론

일방향응고시킨 Al-CuAl₂공정복합재료에 있어서 성장속도에 따른 미세조직의 변화와 열싸이클링이 층상조직의 조대화에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일방향응고성장속도가 1cm/hr, 2cm/hr, 4cm/hr, 10cm/hr로 증가함에 따라 층상간격은 4.50μm, 3.74μm, 3.09μm, 2.61μm로 감소하였고, 성장속도에 따른 성장결함밀도는 증가하였는데, 이것은 층상간격이 작아짐에 따라서 성장결함선이 상경계와 만나는 수가 커지므로 결국 단위면적당의 성장결함수가 증가하기 때문이다.

2. 주기적인 열싸이클링을 행한 경우 Al기지상에 전위밀도를 증가시켰으나 고온에서는 응력이완에 따라 생성된 전위가 소멸됨으로써 층상조직의 조대화에는 기여하지 못했다.

참 고 문 헌

1. R.W.Crossman, A.S.Yue and A.E.Vidos ; Trans. AIME, 245(1969)397
2. W.H.S.Lawson and H.W.Kerr ; Met. Trans., 2(1971)2853
3. L.D.Graham and R.W.Kraft ; Trans. AIME, 236(1966)94
4. S.P.Cooper and J.Billingham ; Met.Sci., 14 (1980)225
5. J.Billingham and S.P.Cooper ; Met.Sci., 15 (1981)311
6. G.D.Delamor, R.W.Van de Merwe, D.P.Dunne and R.W.Smith ; in "Proceedings of

- Conferences on in-situ composites IV",
(1982)283
7. 이현규, 김영주, 홍영환, 홍종희 ; 대한금속학회지, 26(1988)670
 8. A.Kelly and S.T.Milleiko ; in "Fabrication of Composites", North-Holland, (1983)347
 9. R.W.Kraft, D.L.Albright ; Trans. AIME, 221(1961)95
 10. A.Pattnaik, A Lawley ; Met. Trans., 2 (1971)1529
 11. J B Livingston, J.W.Cahn ; Acta Metall., 22(1974)495
 12. I.G.Davies and A.Hellawell ; Phil. Mag., 19(1969)1285
 13. B.Cantor, G.A.Chadwick ; J.Mater. Sci., 10(1975)578
 14. G.Garmong ; Met. Trans., 5(1974)2183