

論 文

Al-CuAl₂ 공정복합재료의 기계적 성질에 미치는 응고조건과 열처리의 영향

李 炫 珪* 李 周 洪** 洪 鍾 徽***

Effect of Solidification Conditions and Heat Treatment on the Mechanical Properties of the Al-CuAl₂ Eutectic Composite

Hyun-Kyu Lee* Ju-Hong Lee** Jong-Hwi Hong***

Abstract

The structure and tensile properties of the unidirectionally solidified Al-33wt.%Cu alloy have been investigated. Casted Al-33wt.%Cu alloy was unidirectionally solidified with rates(R) between 1 cm/hr and 24 cm/hr maintaining the thermal gradient(G) at solid-liquid interface, 32°C/cm and 21°C/cm.

The eutectic struture was varied according to the growth condition(G / R ratio).

When G / R ratio was larger than 8.5×10^3 °C/cm²/sec the lamellar structure was formed, and colony structure was formed when G / R ratio was smaller than 8.5×10^3 °C/cm²/sec. The interlamellar spacing(λ) in the above alloy system was vaired with the growth rate(R). According to " $\lambda^2 \cdot R = 8.8 \times 10^{-11}$ cm³/sec" relationship.

The yield stress ($\sigma_{0.001}$) and UTS for samples in the as-grown condition increased with the interlamellar spacing decrease and the values corresponding to colony structure are lower than those corresponding to amellar structure with the same lamellar spacing. The yield stress for samples in aged condition did not change with the interlamellar spacing.

1. 서론

서로 다른 성질을 가지는 두개 또는 그 이상의 재료를 복합하면 서로의 단점을 보완하고 장점을 배가시킬수 있어, 최근 복합재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 일반적인 복합재료 제조방법으로는 기지조직과 강화상 사이의 결합이 잘 이루어 지지 않으므로 계면상태를 제대로 유지 할 수 있는 재료를 만들 수 없었다.¹⁾

따라서 응고초기부터 여러상을 동시에 응고시켜서 기지조직과 강화재의 계면에 결함이 거의 없는 복합재료를 일방향응고 방법으로 제조하는 연구가

수행되었다.^{2~4)} 이러한 공정복합재료는 강화재가 기지조직에 균일하고 미세하게 매우 견고한 계면을 가지고 분포하므로 성질이 향상되는 이점이 있다.^{5~7)}

한편 공정조성의 합금을 일방향응고에 의하여 결정을 성장시켰을 경우에는 성장조건(액상/고상 계면에서의 액상의 온도구배(G), 결정성장속도(R)등)과 불순물 유무에 따라 여러가지 조직이 나타나는데, 일반적으로 미세하고 결함이 없는 공정조직을 얻었을 경우에 가장 기계적 및 물리적 성질이 향상된다. 공정조성의 합금에 소량의 불순물이 존재할 경우에는 응고시 불순물이 액상으로 배출되어 고상/액상 계면에서 조성적파냉(Const-

*조선대학교 재료공학과(Department of Materials Eng., Chosun Univ.)

**고려대학교 대학원(Graduate School, Korea Univ.)

***고려대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Eng., Korea Univ.)

stitutional Supercooling)이 형성됨에 따라 콜로니(Colony)조직이 형성되나, G / R비를 크게하면 조성적과냉이 방지되고 결함이 없는 공정조직이 형성된다.⁸⁾ 그러나 공정복합재료는 일방향응고시 성장결함(Growth fault)이 발생할 수 있고, 그 조성이 공정 또는 공정부근의 조성으로 제한되기 때문에 강화상의 부피분율이 상태도 상에서 지렛대법칙(Lever Rule)에 의해서 구해지는 값으로 고정되어 일반적인 복합재료에서와 같이 강화상의 부피분율을 인위적으로 조절하여 직접적인 강화효과를 얻을 수 없다. Al-CuAl₂ 공정합금을 일방향응고 시킬 경우에는 Al rich phase인 α 상과 CuAl₂ phase인 θ 상이 결정성장방향으로 방향성을 띤 층상조직(lamellar structure)을 형성하게 된다. 따라서 공정복합재료의 성질을 개선하기 위해서는 미세하고 결함이 거의 없는 공정조직을 얻을 수 있는 방법⁸⁾이나 석출강화효과^{9~10)}나 고용강화효과등을 이용한 부가적인 강화방법의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고순도의 Al과 Cu를 사용한 Al-33wt.%Cu 합금을 일방향응고시켜 액상의 온도구배(G)와 응고속도(R)에 따른 조직의 변화 양상과 각 조직상의 차이가 인장성질에 미치는 영향을 검토하고 시효처리와 항온 열처리를 행하여 이에 따른 인장성질의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료제작 및 일방향응고

99.99% Al과 99.99% Cu를 Al-33wt.%Cu 조성이 되도록 평량하여 고주파 진공용해로에서 고순도 흑연도가니를 사용하여 10⁻²Torr 이하의 진공에서 용해하였다.

완전히 용해한 후 Ar gas로 후랏싱(Flushing) 한후, 약 5분간 유지하고, 미리 예열된 주철 주형에 주입하여 45×45×130mm의 잉곳트를 얻었다. 이 잉곳트를 다시 지름이 12.5mm, 길이가 120mm인 봉으로 가공하였다. 본 실험에 사용된 일방향응고 장치를 Fig.1에 나타내었다. 노는 칸탈선에 의해 가열되었으며 노벽에 Pt-13%Ph 열전대를 부착하여 800°C와 950°C의 두 경우로 조정하였다.

일방향응고용 도가니로 지름이 13mm, 길이가 150mm인 알루미나관(Alumina tube)을 사용하였

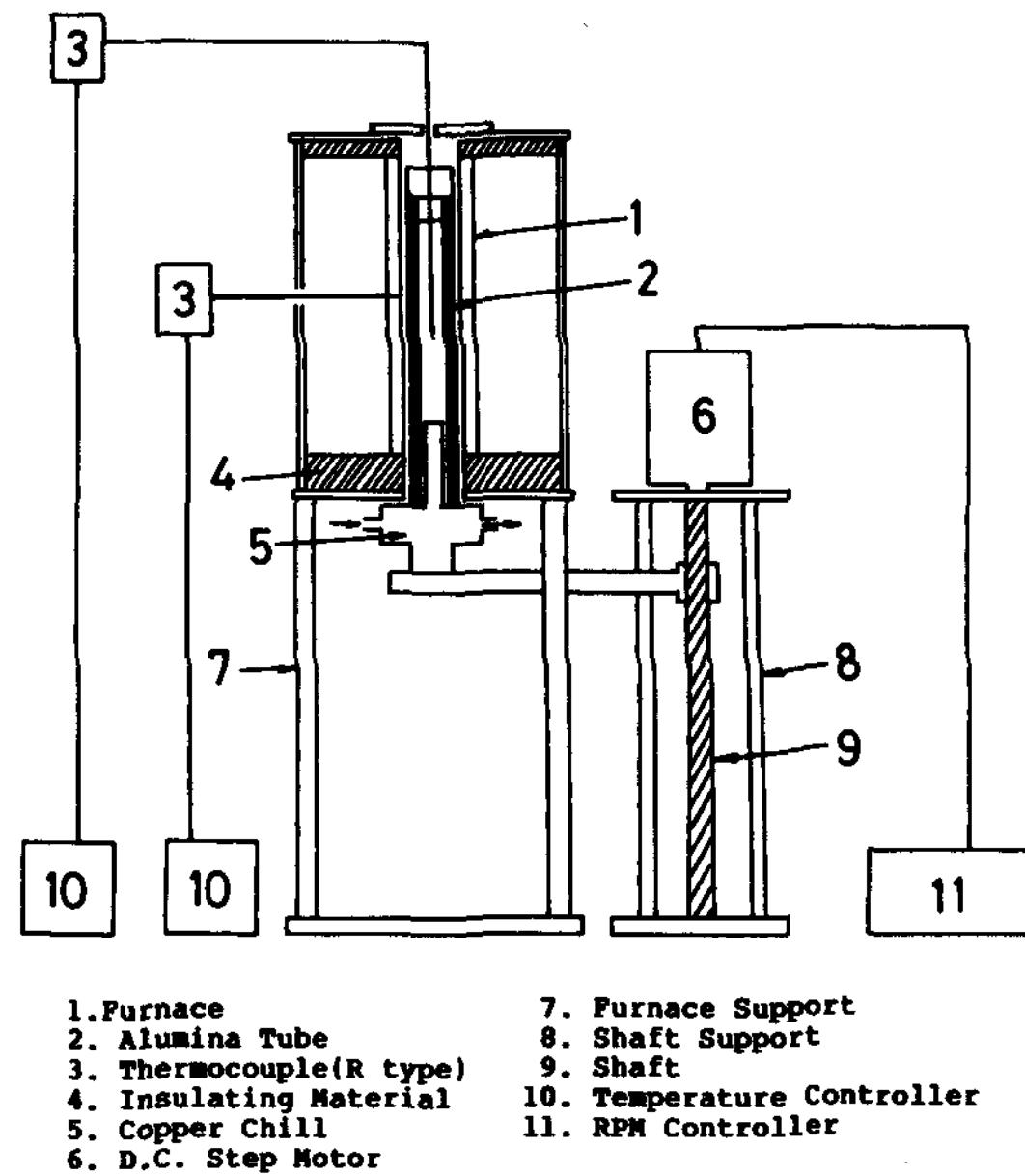


Fig. 1. Experimental apparatus for unidirectional solidification

으며 이 관속에 지름이 12.5mm, 길이가 120mm인 시료를 장입하여 노 안에서 재용해시킨 후 온도균일성을 위해 약 1시간 동안 유지시켰다.

그 후 D.C. Step Motor와 RPM Controller로 구성된 시료 강화장치에 의해 시료를 일정한 속도로 끌어내려 일방향응고 시켰다. 이 때 응고속도는 1, 2, 4, 10, 및 24cm/hr로 변화시켜 실험하였다.

노내온도는 A.C 열전대를 Fig.1에 나타낸 바와 같이 직접 시편의 내부에 넣고 측정되는 기전력을 기록기에 기록한후 온도로 환산 하였다.

이때에 열전대의 용접부가 굽으면 온도측정에 오차가 생기므로 얇게 만들어 사용하였다. 열전대가 용탕과 서로 반응하지 않도록 알루미나 시멘트를 열전대 끝부분에 발랐으며 이때에 될수록 얇게 발라 온도측정에 장애가 안되도록 하였다.

2.2 열처리

여러 응고조건에서 만들어진 시편중, 층상구조를 가진 시편을 Fig.2 형태의 인장시편으로 만든 후 시효처리와 항온 열처리를 행하였다. 시효처리는 열처리용 관상로에서 아르곤 분위기로 535°C에서 1시간 동안 용체화처리후, 25°C의 소금물에 금

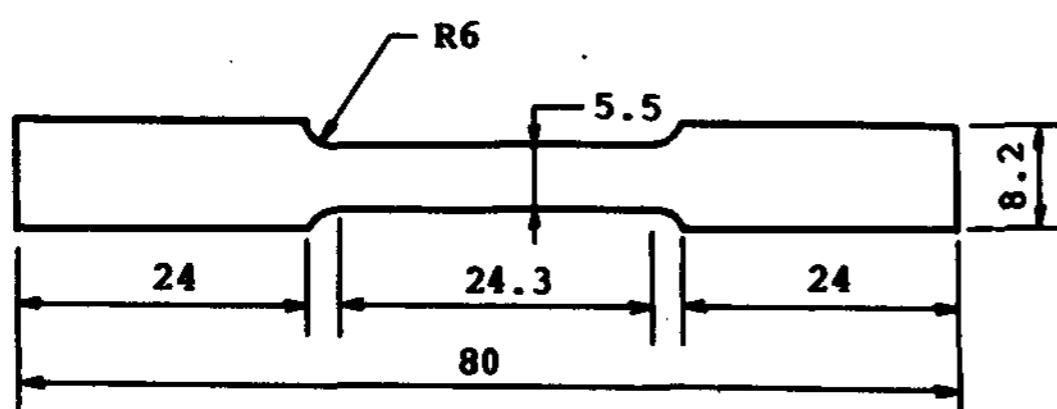


Fig. 2. The shape of tension test specimen

냉시켜 180°C에서 8시간 동안 행하였고 항온 열처리는 480°C와 520°C에서 168시간 행하였다.

2.3 조직관찰

조직관찰을 위해 시편을 응고방향(longitudinal direction)과 그 수직방향(transverse direction)으로 절단하여 연마한 후 20% HNO₃용액으로 약 20초간 부식시켜 주사전자현미경과 Leitz 광학현미경으로 관찰하였다. 결정성장속도에 따른 측정간격(X)은 응고방향에 수직한 단면의 미세조직을 사진촬영하여 측정하였고, 콜로니(Colony) 조직의 충상간격은 내부에 라멜라 형성이 잘된 부분을 선택하여 측정하였다.

또한 항온열처리에 의한 조직의 변화를 관찰하였으며, 이때 조직변화의 정량적 측정은 단위부피당 계면의 면적을 나타내는 Sv¹¹⁾로 행하였다.

2.4 인장시험 및 파면관찰

인장시험은 상온에서 행하였으며 열처리를 하지 않은 시편과 열처리를 행한 시편 모두 Fig.2의 형태로 Instron에서 행하였다. 이 때 변형율은 $1.5 \times 10^{-4} / \text{sec}$ 의 속도로 행하였으며 변형량은 extenso-meter로 측정되었다. 각 시편의 파면관찰은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성장조건에 따른 조직의 변화

액상내의 온도구배를 알기 위하여 장입된 열전대가 일방향으로 이동된 거리와 온도와의 관계를 Fig.3에 도시하였는데 노내온도를 950°C로 했을 때 32°C/cm의 온도구배를 얻었으며 800°C로 했을 때

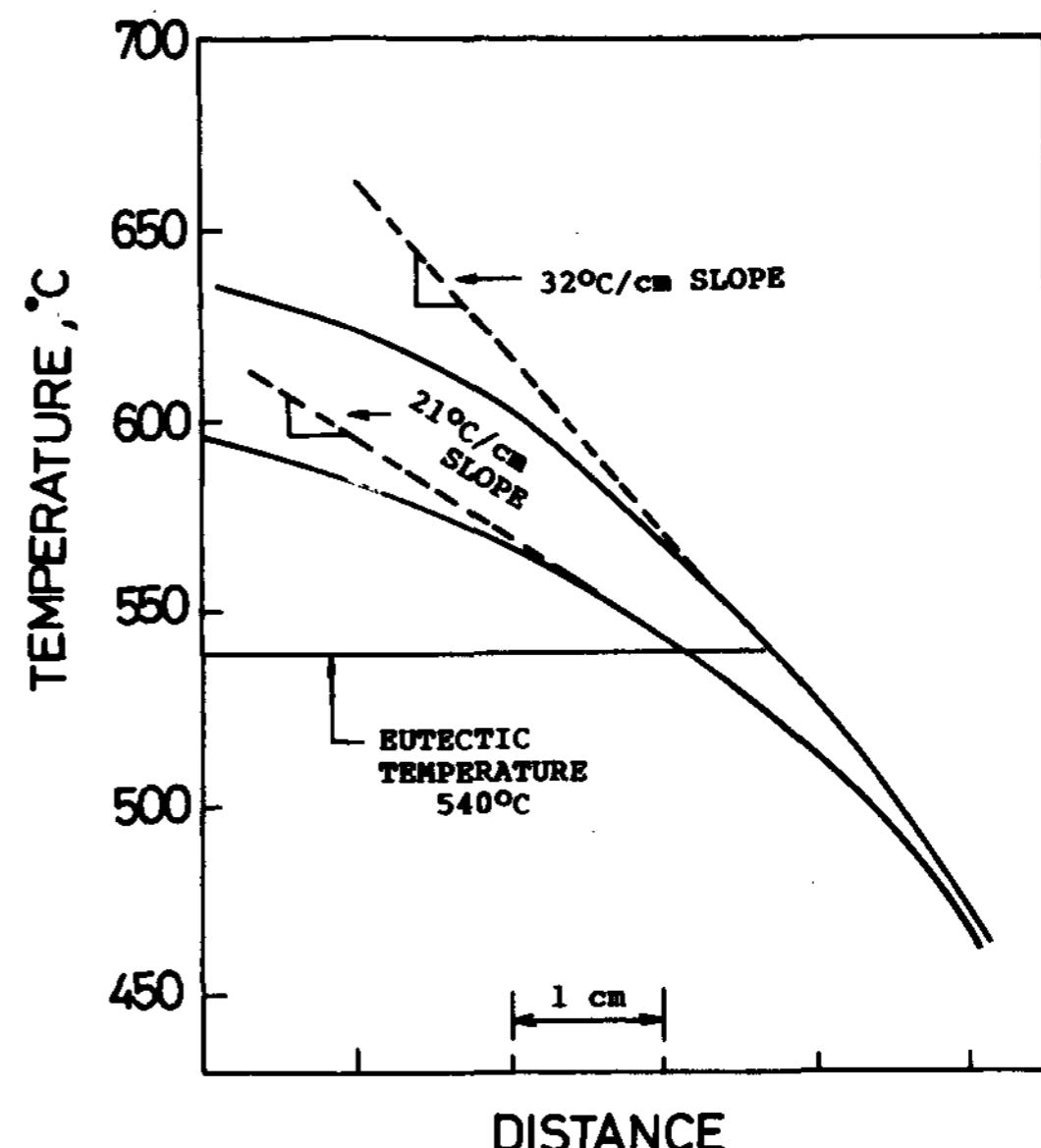


Fig. 3. Typical plot of temperature data from experimental run

21°C/cm의 온도구배를 얻었다. 온도구배를 32°C/cm 및 21°C/cm로 하고 각 경우에 응고속도를 1, 2, 4, 10, 및 24 cm/hr로 했을 때 미세조직상의 변화를 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 온도구배가 32°C

Table 1. Summary of observation

Type A (G=32°C/cm)

R(cm/hr)	(m)	fault density (10 ⁵ cm ⁻²)	structure
1	4.52	0.87	lamellar
2	3.78	0.97	lamellar
4	3.09	1.11	lamellar
10	2.63	1.69	lamellar
24	2.17	*	colony

Type B (G=21°C/cm)

R(cm/hr)	(m)	fault density (10 ⁵ cm ⁻²)	structure
1	4.53	0.85	lamellar
2	3.74	0.99	lamellar
4	3.07	1.15	lamellar
10	2.59	*	colony
24	2.18	*	colony

/cm인 경우와 21°C/cm의 경우 공히 응고속도(R)가 커짐에 따라 라멜라 조직에서 콜로니 조직으로의 변화가 일어났다. 온도구배가 32°C/cm인 경우 10cm/hr의 응고속도에서 라멜라가 형성되었으나 온도구배가 21°C/cm인 경우 10cm/hr의 응고속도에서 콜로니조직을 형성하였는데, 이는 응고시 평면 고-액계면을 나타나게 하는것이 단순히 성장속도(R) 만의 함수가 아니라 온도구배와 성장속도의 함수임을 보여주고 있다.

Photo 1은 응고조건에 따른 미세조직상의 차이를 보여준 것이다.

Photo 1에서 보는 바와 같이 as-cast 상태에서는 조직이 무질서한 모습을 나타냈으나 온도구배를 같이 하지 않고 응고속도를 같이 했을 때 G/R의 값이 임계값 이하에서는 조성적과냉에 의한 Cellular interface가 콜로니조직을, 임계값 이상에서는 거의 완전한 층상조직이 형성되었음을 볼 수 있다.

Photo 2는 라멜라조직과 콜로니조직을 응고방향과 응고방향에 수직한 방향에서 비교한 것이다.

Photo 2(b)에서 보는 바와 같이 라멜라조직의 경우 각 상이 응고방향과 같은 방향으로 정렬해 있음을 볼 수 있으나 Photo 2(d)에서는 콜로니조직의 경우 응고시 고-액계면이 어느정도 곡률을 가지고 성장하므로 각 상이 콜로니중심 일부를 제외하고는 응고방향과 어느정도의 각을 이루어 부채꼴모양으로 성장하고 있음을 볼 수 있다.

3.2 응고속도(R)와 층상간격(X)과의 관계

본 실험에서 행한 응고속도와 층상간격의 변화를 Fig.4에 나타냈다. 그림에서 본 바와 같이 응고속도가 증가함에 따라 층상간격은 감소함을 보이고 있다.

Jackson과 Hunt¹²⁾등에 의하면 평면의 고-액계면을 이루고 응고할 경우 라멜라조직내의 층상간격은 $\lambda^2 R = \text{Constant}$ 의 관계를 만족한다고 하였다. 본 실험의 결과도 이론식과는 다소 오차가 있었지만 이때 얻은 $\lambda^2 R$ 의 값은 $8.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ 로 J.N.Clark과 R.Elliott¹³⁾등이 보고한 $11.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ 의 값과 비교할때 거의 일치하고 있다. Photo 3은 응고속도(R)가 감소함에 따라 층상간격이 증가함을 보여준다.

Fig.5는 액상의 온도구배(G)와 성장속도(R)의 비가 임계값 이상으로 라멜라 조직을 형성시 라멜

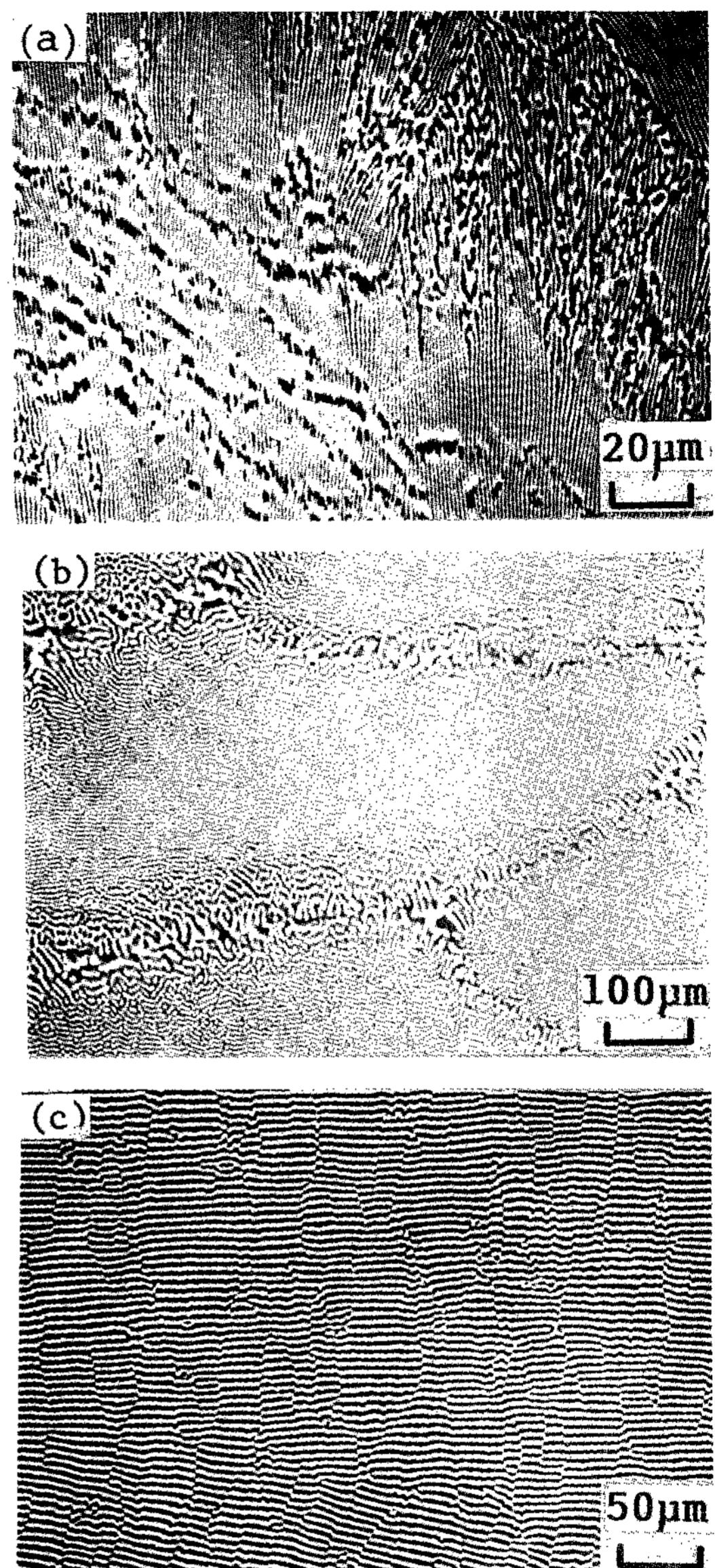


Photo 1. Microstructures of Al-CuAl₂ eutectics

- (a) as-casted (x500)
- (b) colony structure, R=10cm/hr (x100), G=21°C/cm
- (c) lamellar structure, R=10cm/hr (x200), G=32°C/cm

라 조직내의 결합밀도를 층상간격에 따라 도시한 것으로 온도구배에 관계없이 성장속도가 증가할 수록 결합밀도가 증가함을 알 수 있다. 이처럼 성장속도 증가에 따라 결합밀도가 증가하는 이유는

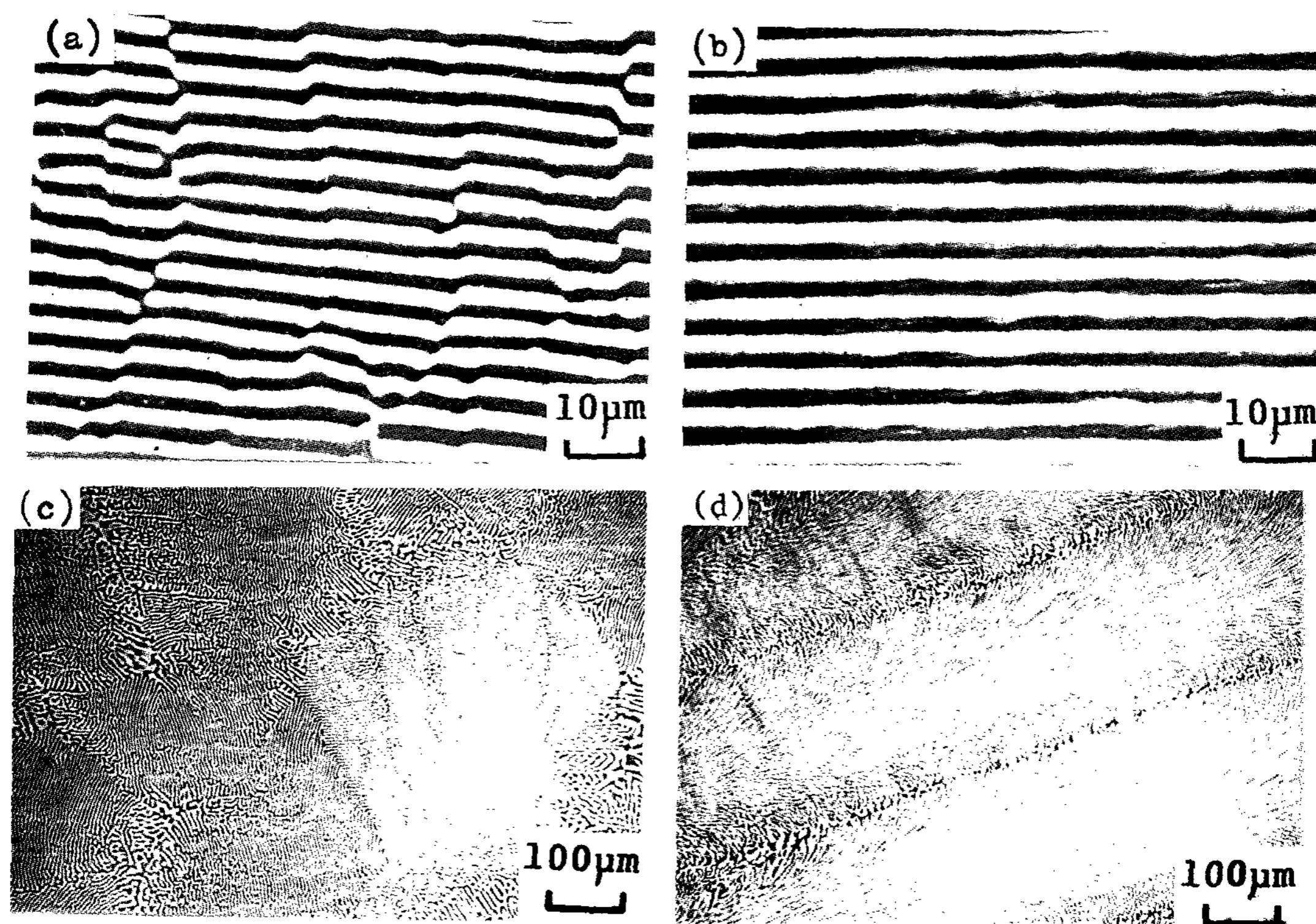


Photo 2. Microstructures of unidirectionally solidified Al-CuAl₂ eutectics ($R=10\text{cm/hr}$)

- (a) lamellar structure, transverse section (x1000)
- (b) lamellar structure, longitudinal section (x1000)
- (c) colony structure, transverse section (x100)
- (d) colony structure, longitudinal section (x100)

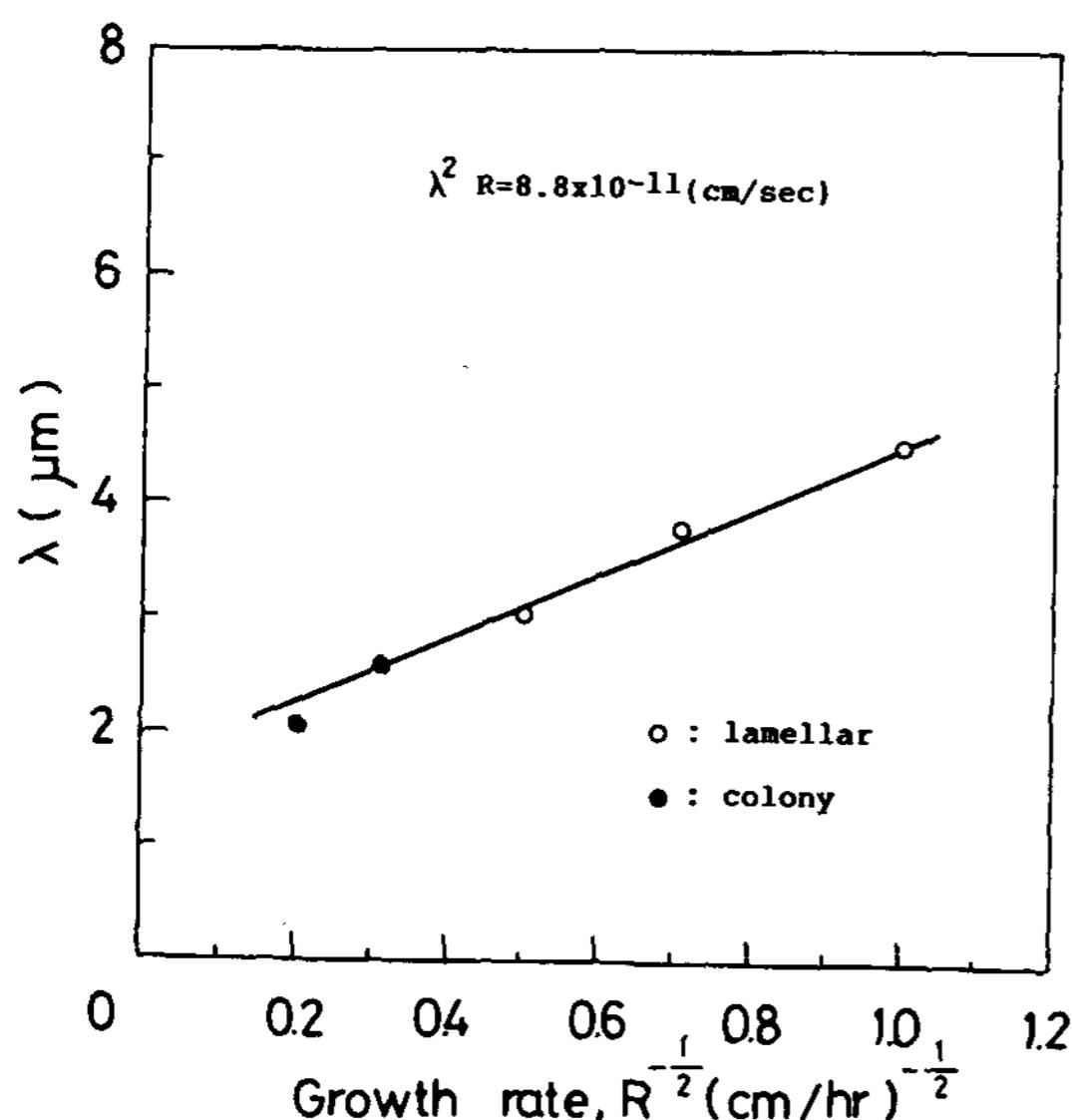


Fig. 4. Variation of lamellar spacing with growth rate in Al-CuAl₂ eutectics

성장속도가 커질 수록 그만큼 고-액계면이 국부적으로 불안정해져서 결함이 나타날 가능성이 커지기 때문이라고 사료된다. 한편으로는 성장속도가 크면 층상간격이 작아지므로 결국 성장결함이 나타날 가능성이 같다 할지라도 단위면적당의 성장결함 수는 증가하기 때문이라고 사료된다.

본 실험결과 성장속도에 따라 결함밀도는 차이를 보였으나 온도구배(G)는 결함밀도에 별차이를 유발하지 않았다.

3.3 항온열처리에 따른 조직관찰

층상간격이 3.67 μm와 2.63 μm인 시편을 520°C와 480°C에서 168hrs 동안 항온열처리 했을 때 나타나는 미세조직의 변화를 Photo 4에 나타냈다.

사진에서 본 바와 같이 520°C에서 열처리를 행한 시편이 480°C에서 열처리를 행한 시편보다 조직의 변화가 심하게 일어나는 것을 볼 수 있다. 또

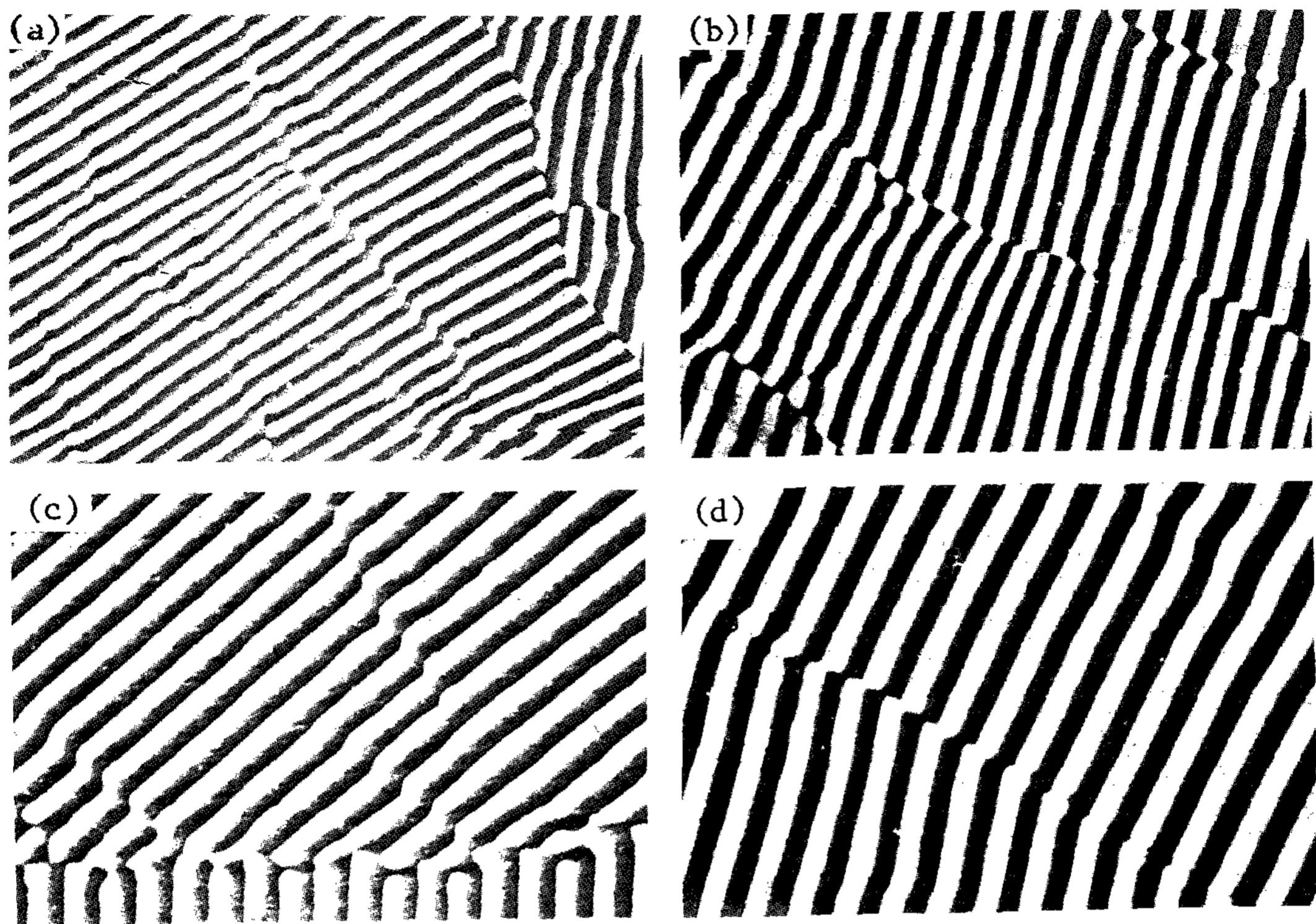
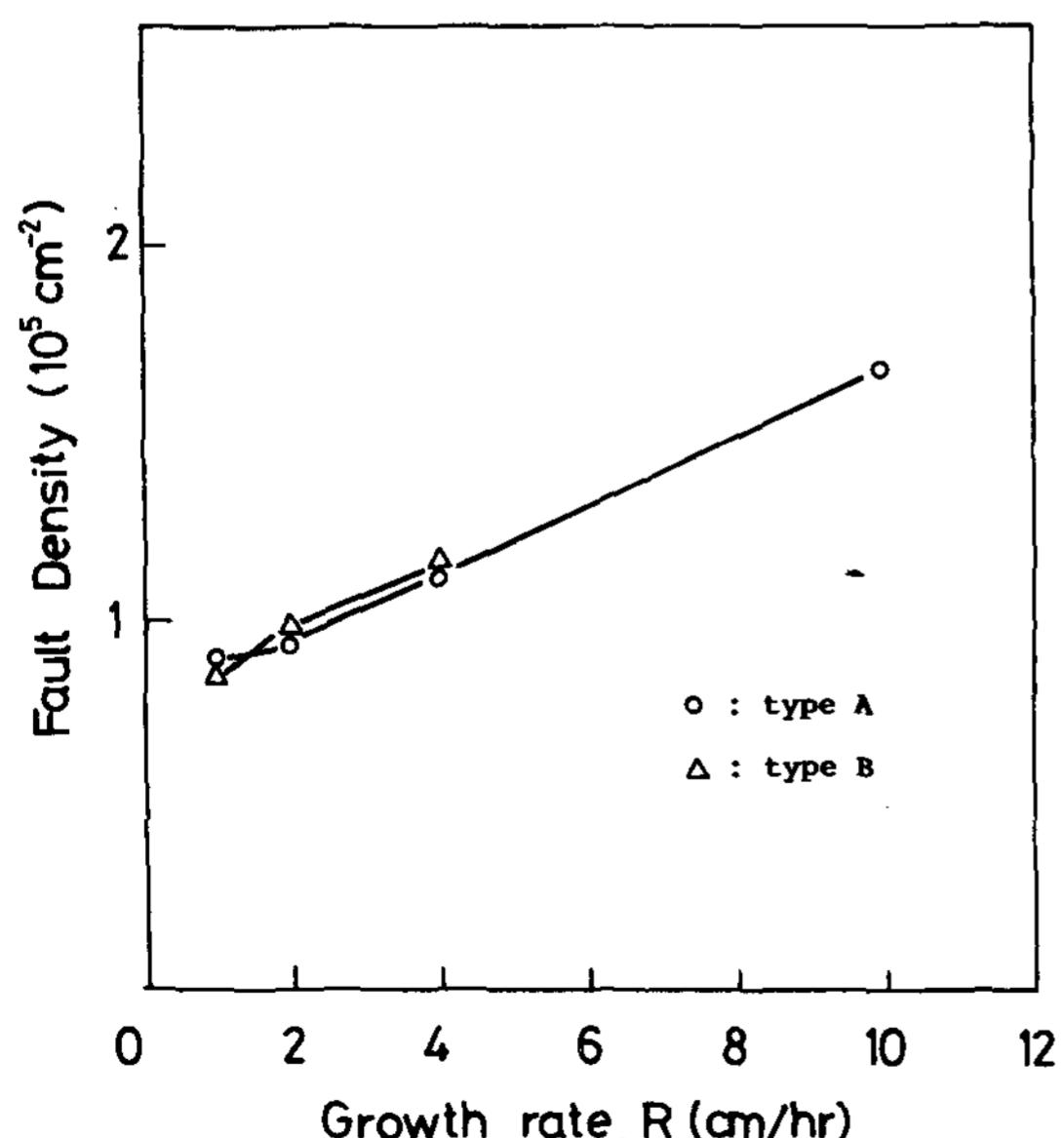


Photo 3. Transverse section of lamellar structure with solidification rate (x750)

(a) $R=10\text{cm/hr}$ (b) $R=4\text{cm/hr}$
 (c) $R=20\text{cm/hr}$ (d) $R=1\text{cm/hr}$

Fig. 5. Variation of fault density with growth rate in Al-CuAl₂ eutectics

한 결함이 있는 주위에서부터 조직이 변화되기 시작하였으며 완전충상인 부분에서는 거의 변화되지 않았다. 이렇게 조직변화가 온도에 크게 영향을 받는 것은 결국 충상조직의 조대화과정이 확산에 의해서 크게 지배를 받는다는 사실을 추측할 수 있다. 한편 동일한 시간 열처리를 행할 때 충상 간격이 큰 경우가 작은 경우보다 그 조직이 더욱 안정함을 알 수 있다. Photo 5는 일방향응고 방향에 평행한 종단면에서의 조직의 변화과정을 나타낸 것인데 횡단면의 조직변화와 비교해 볼 때 변화정도가 상당히 적은 것을 볼 수 있다. 이것은 성장결함이 횡단면에 비해서 거의 없고 θ 상이 횡단면에 비해서 상대적으로 길게 연결되어 있어서 변화정도가 적게 보이고 있다.

3.4 인장 성실

Fig. 6은 as-grown 시편의 항복응력($\sigma_{0.001}$)과 $\lambda^{1/2}$ 과의 관계를 나타내고 있다. 항복응력

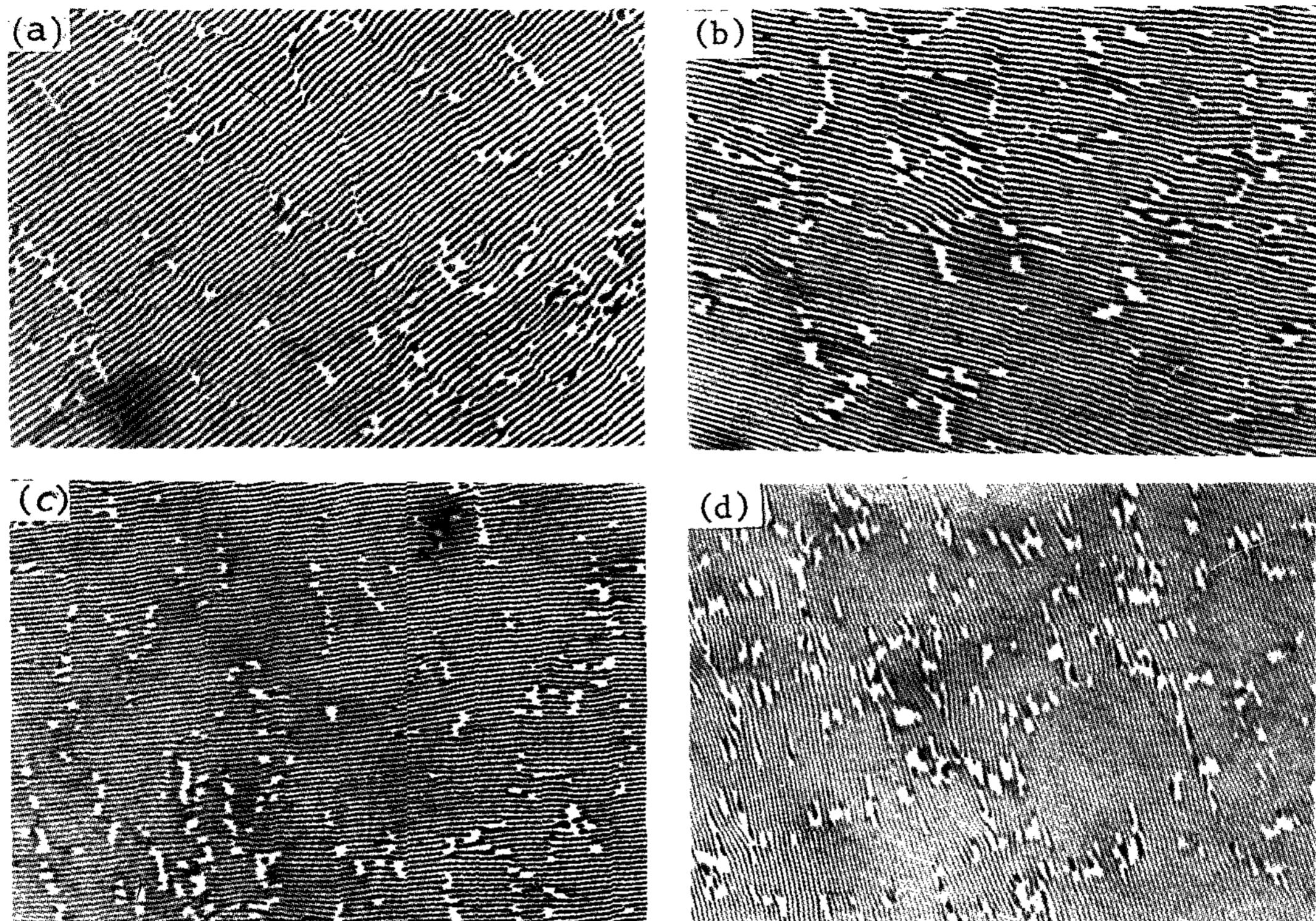


Photo 4. Microstructures annealed at different temperatures for indicated time (x200)

(a) 480 °C, 168hrs, R=2cm /hr (b) 520 °C, 168hrs, R=2cm /hr
 (c) 480 °C, 168hrs, R=10cm /hr (d) 520 °C, 168hrs, R=10cm /hr

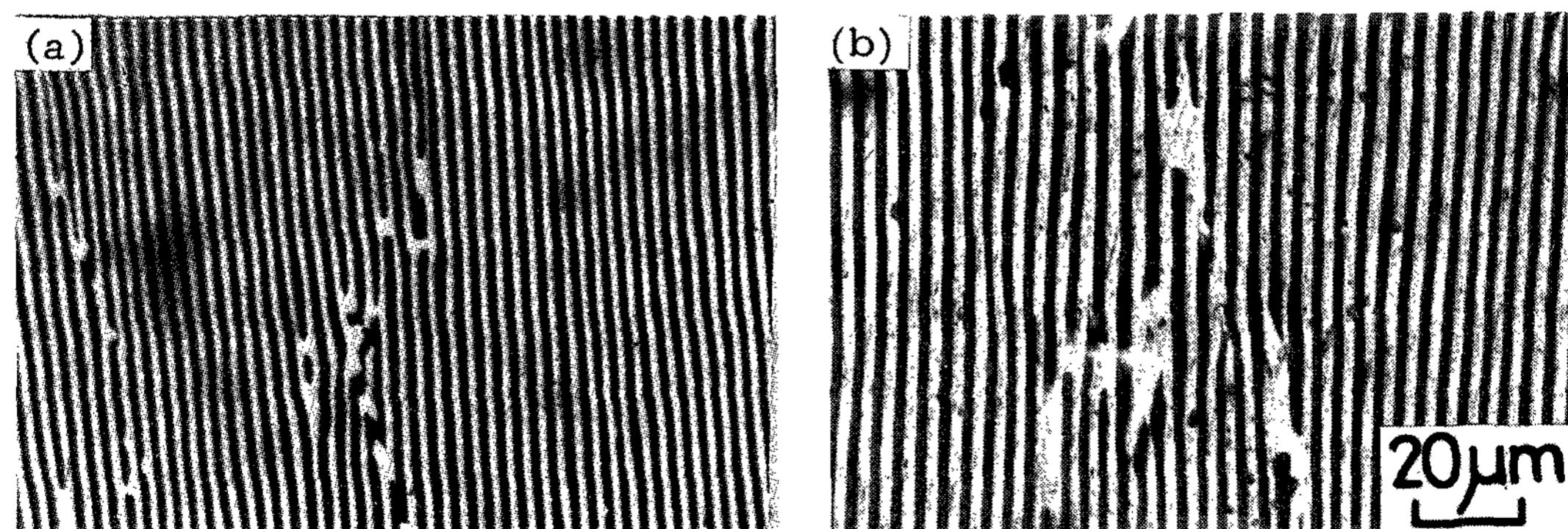


Photo 5. Microstructures annealed at different temperatures for 168hrs

(Longitudinal section, x500)

(a) 480 °C (b) 520 °C

($\sigma_{0.001}$)은 층상간격(λ)이 감소함에 따라 증가하는 양상을 보이고 있는데 이는 상경계에서의 구속효과(constraint effect) 때문이라 사료된다.

이 상경계에서의 구속효과의 원인에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔는데 H.E. Cline과 D.F. Stein¹⁴⁾ H.E. Cline과 D. Lee¹⁵⁾는 탄성계수 차

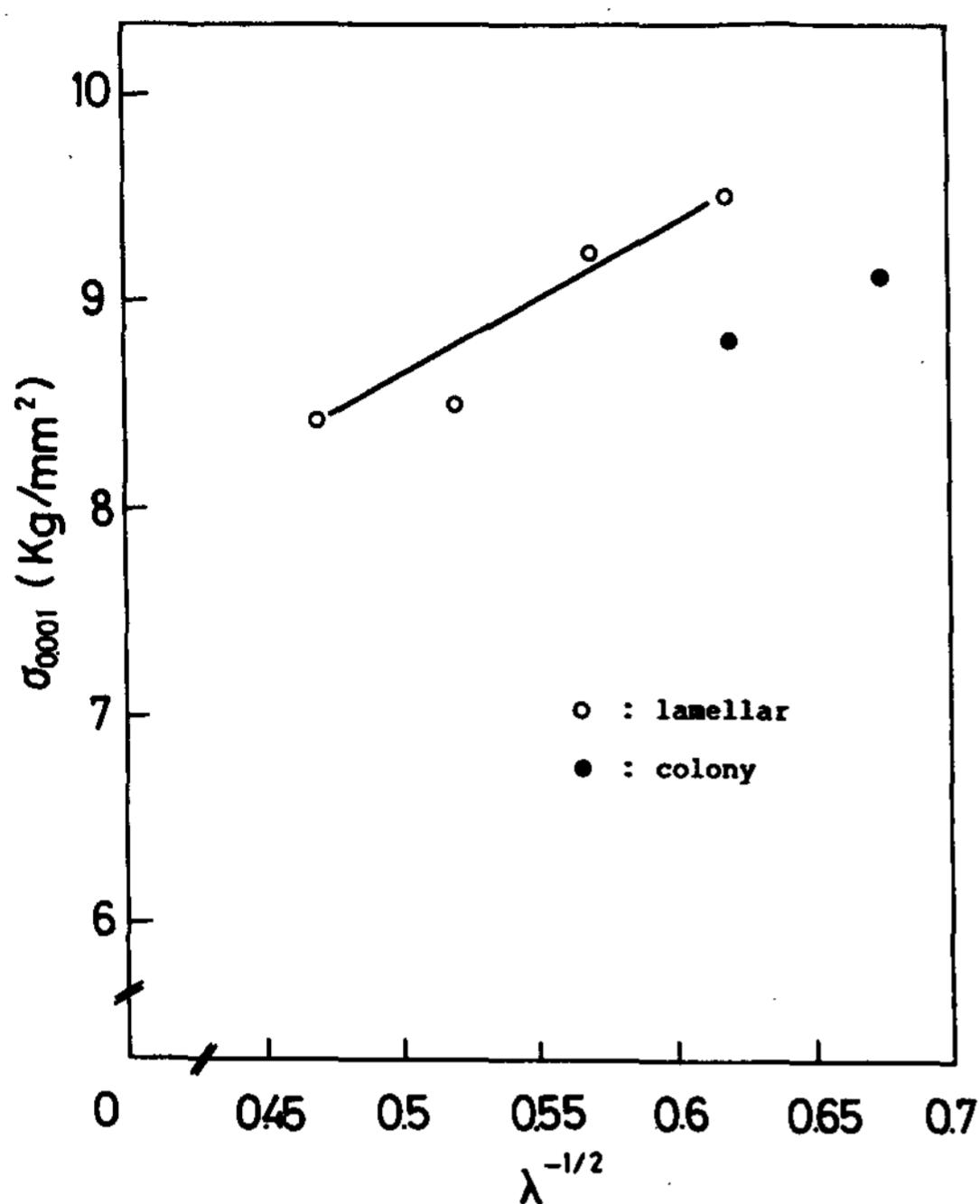


Fig. 6. Plots of yield stress ($\sigma_{0.001}$) as a function of $\lambda^{-1/2}$ for samples in as-grown condition

이에 의해서 일어나는 image force, 계면전위와 활주하는 전위와의 상호작용, 두상의 슬립계의 차 이에 의한 Slip System Incompatibility(슬립계 상반)등에 그 원인이 있다고 보고 하였다. 또한 같은 응고속도로 응고한 라멜라 조직을 가진 시편과 콜로니조직을 가진 시편의 항복응력을 비교해 보면 라멜라조직을 가진 시편이 높은 항복응력을 나타내는데 이는 콜로니조직내의 충상간격이 라멜라조직상의 충상간격과 같다. 할지라도 콜로니 입계에서의 충상간격이 크고 콜로니 입계내의 일부 θ 상이 임계섬유길이 이하이기 때문이라 사료된다. Fig.7은 as-grown 시편의 UTS와 $\lambda^{1/2}$ 과의 관계를 도시한 것으로 본 재료의 경우 취성파괴가 일어나 UTS와 파괴강도는 같은 값을 나타낸다. UTS 또한 항복응력과 마찬가지로 충상간격 감소에 따라 증가하였으며 같은 응고속도로 응고시킨 경우 라멜라조직의 경우가 콜로니조직의 경우보다 높은 값을 나타냈다.

Fig.8은 시효처리한 시편의 항복응력과 UTS를 $\lambda^{1/2}$ 에 대하여 plot한 것으로 항복응력과 UTS 공히 as-grown 상태보다 증가하였으며 UTS의 경우 충상간격이 작을 수록 증가하였으나 항복응력

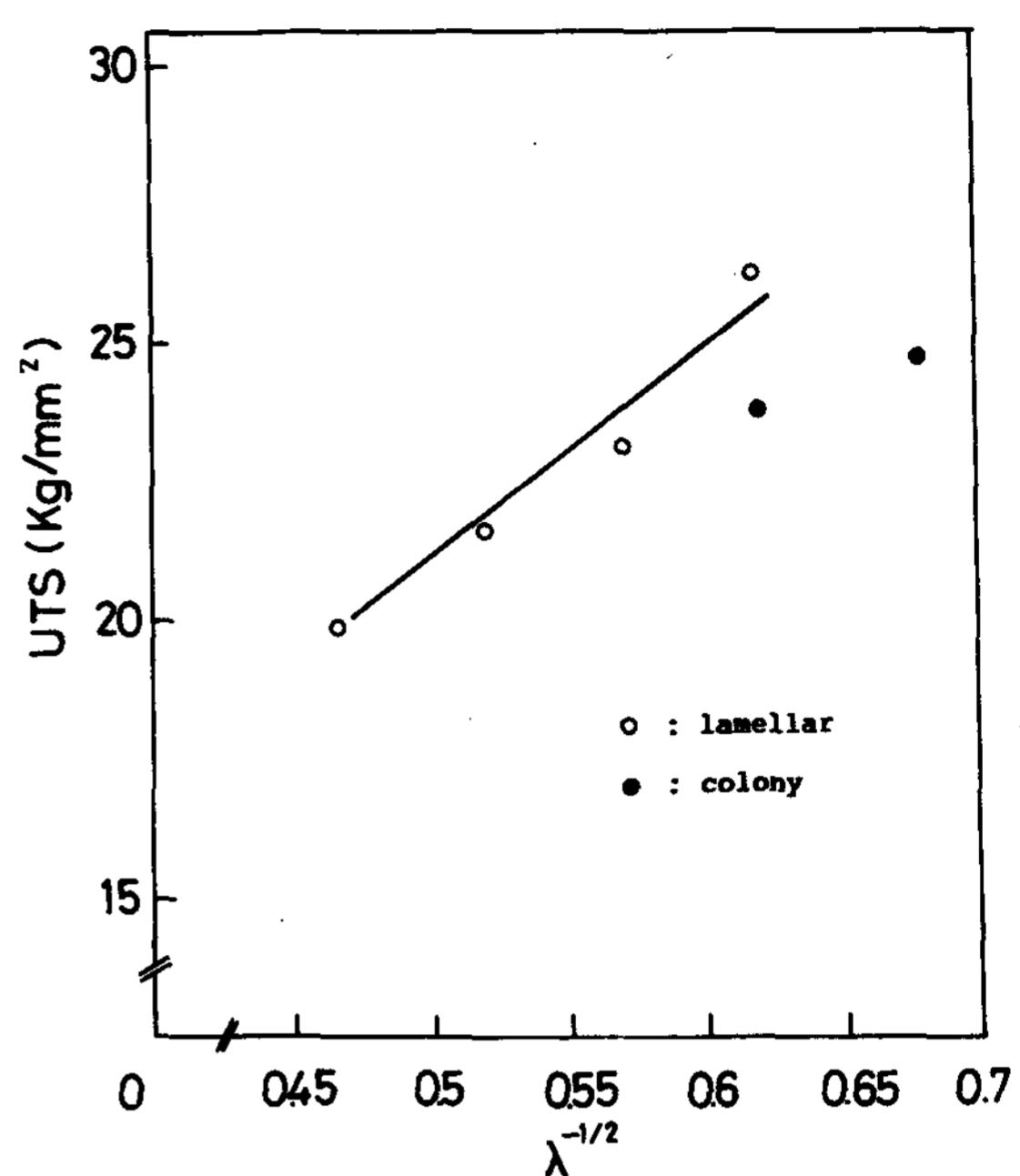


Fig. 7. Ultimate tensile strength vs. lamellar spacing for samples in as-grown condition

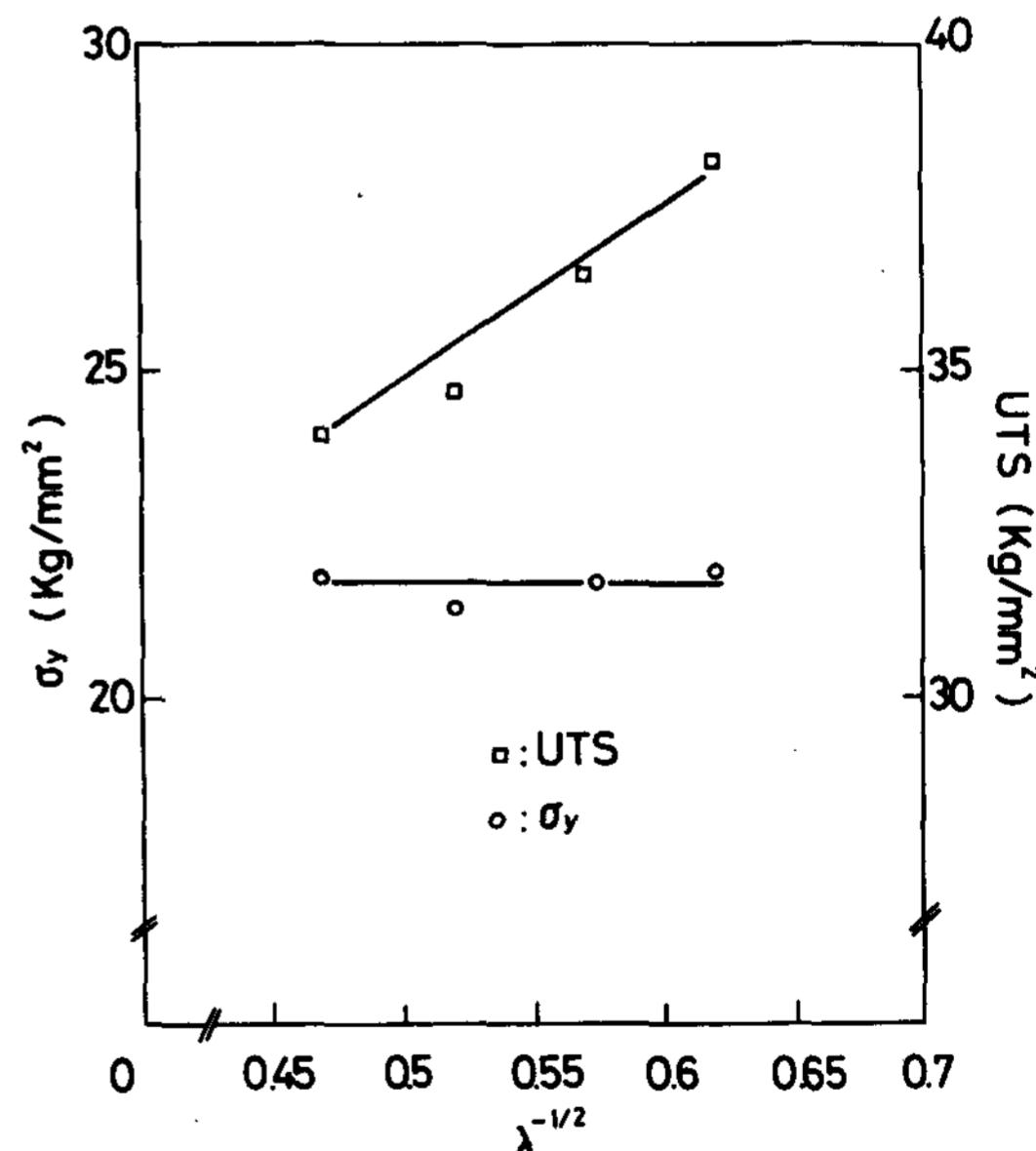


Fig. 8. Plots of $\sigma_{0.001}$ and UTS as a function of $\lambda^{-1/2}$ for samples in aged condition

은 충상간격에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

이는 시효처리에 의한 석출경화효과가 항복응력

에 영향을 미치는 다른 어떤 인자보다 dominant하게 작용했기 때문이라 사료된다. 520°C에서 168hrs동안 항온열처리한 시편의 계면면적 변화와 항복응력 변화를 Fig.9에 나타냈다.

각 충상간격에서 공히 항온열처리가 조직의 조대화를 초래하여 계면면적이 감소하였으며 충상간격이 2.63μm인 경우가 가장 큰 감소를 보였다. 항온열처리시 이와같은 항복응력의 감소는 조직 조대화에 의한 충상간격의 증가와 일부 θ상이 임계길이 이하로 되기 때문이라 사료된다. 520°C에서 168시간 항온열처리에 따른 UTS값을 Fig.10에 나타냈는데 여기에서도 전체적으로 감소하였고 충상간격이 2.63μm인 경우가 가장 크게 감소하였다.

3.5 파면 관찰

Photo 6은 as-grown 상태와 시효처리한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다. 여기에서 보면 취약한 θ상은 평면적으로 파괴가 일어났으며 Al기지상은 소성변형되어 Knife edge 모양을 하고 있음을 관찰할 수 있다. Photo 6(c)는 콜로니조직의 파면 사진으로 내부는 라멜라

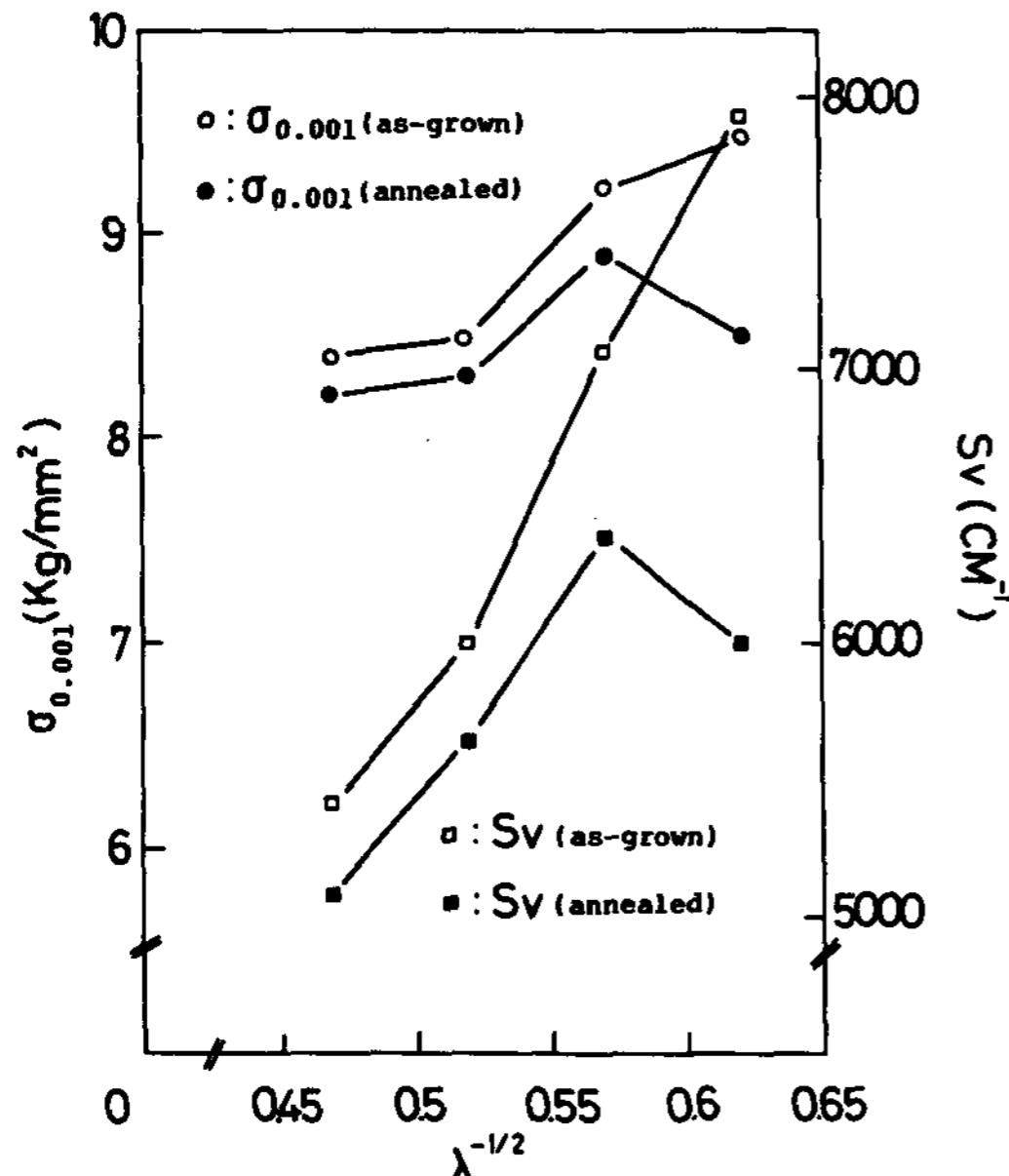


Fig. 9. Plots of interface area and yield stress ($\sigma_{0.001}$) as a function of $\lambda^{-1/2}$ for the as-grown and the annealed eutectics

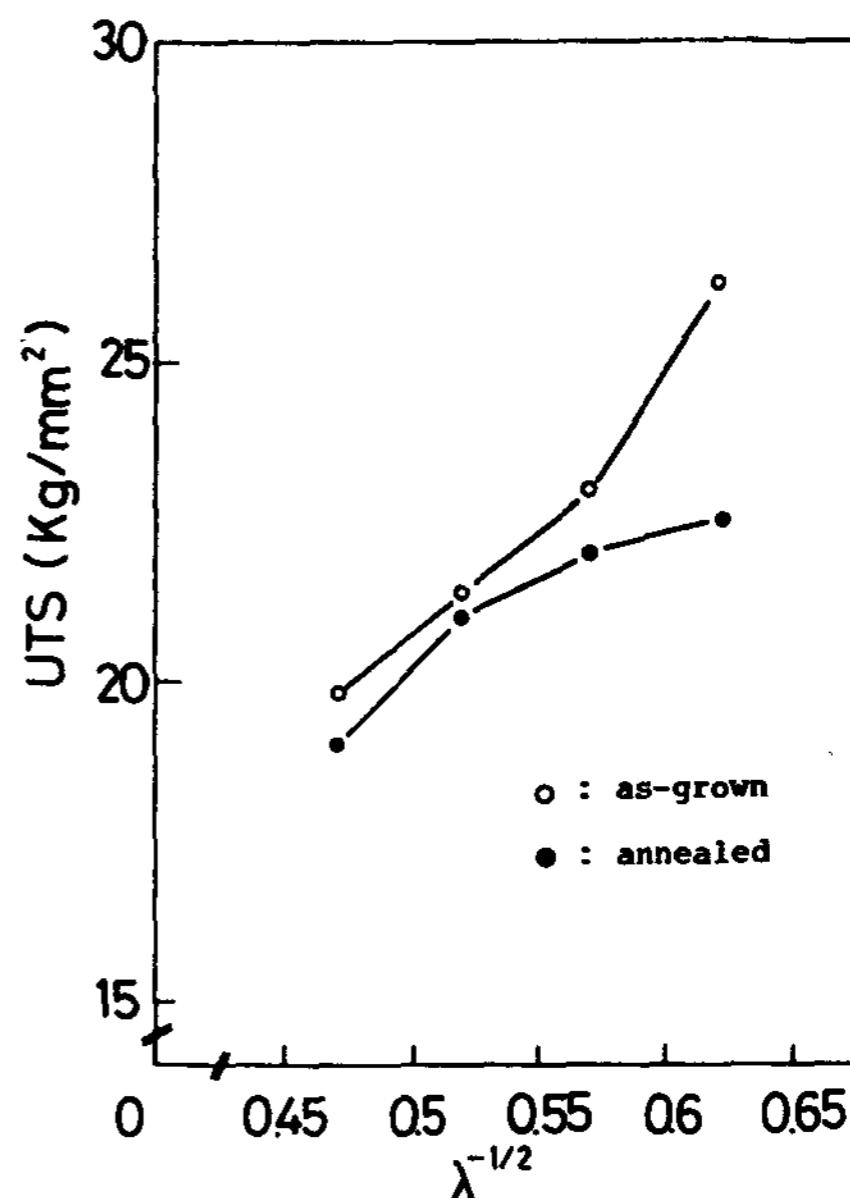


Fig. 10. Plots of ultimate tensile strength as a function of $\lambda^{-1/2}$ for the as-grown and the annealed eutectics

조직과 비슷한 양상으로 파괴가 일어나고 입계는 tearing현상을 볼 수 있다.

Photo 6(d)는 시효처리한 라멜라조직의 파면사진으로 as-grown 상태와 동일한 파면 양상을 보여주고 있다.

4. 결 론

1. 공정조성인 Al-33wt.% Cu합금을 일방향응고시킬 때, 고-액 계면에서의 액상의 온도구배 (G)와 응고속도(R)의 비가 약 $8.5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 이하이면 콜로니조직, 그 이상이면 라멜라조직이 형성되었으며, 온도구배의 차이가 결합밀도에는 영향을 미치지 않았다.

2. $1\text{cm/hr} \sim 24\text{cm/hr}$ 의 응고속도(R) 범위에서 응고속도가 증가함에 따라 충상간격은 감소하였다.

3. 위 응고속도의 범위에서 라멜라조직의 충상간격은 $\lambda^2 \cdot R = 8.8 \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{sec}$ 의 관계가 성립되었으며 콜로니조직내의 충상간격에도 유사한 관계가 성립되었다.

4. as-grown 상태에서의 라멜라조직의 인장응력과 항복응력은 충상간격이 작을 수록 증가하였으며, 같은 충상간격을 갖는 콜로니조직에 비해

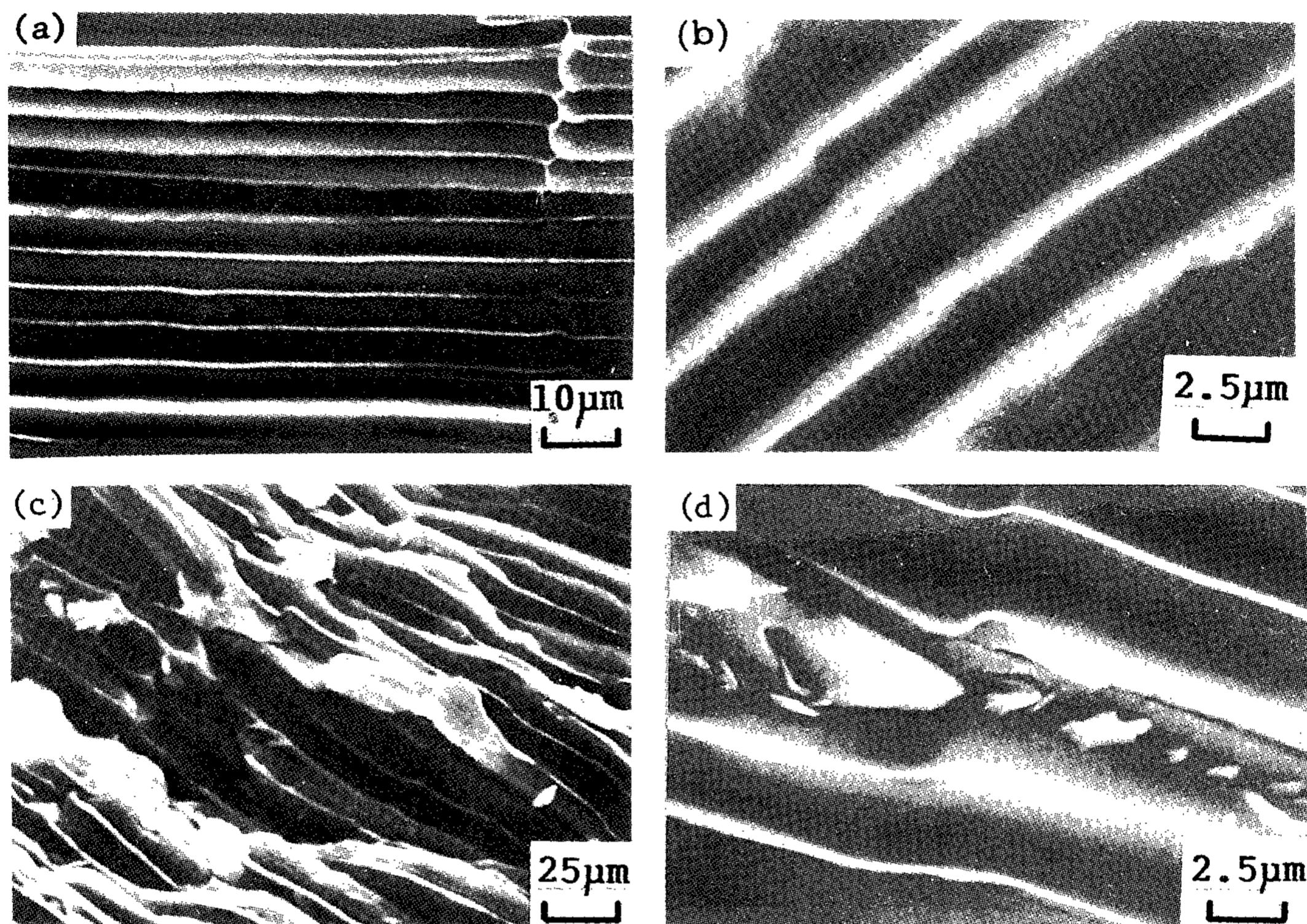


Photo 6. Scanning electron micrograph fo the fracture surface of Al-CuAl₂ eutectics

(a) lamellar, as-grown (x1000) (b) lamellar, as-grown (x3500)
 (c) colony, as-grown (x350) (d) lamellar, as-grown (x3500)

높은 값을 나타내었다.

5. 시효처리시 라멜라조직의 인장응력과 항복응력은 as-grown상태에 비해 전반적으로 증가하였으며, 인장응력을 충상간격이 감소할 수록 증가한 반면 항복응력은 각 충상간격에서 거의 일정하였다.

참 고 문 헌

1. A.G. Metcalfe : Vol. I, Interface in Metal Matrix composites, 발행처? (1974), 5
2. R.W. Herzberg, F.D. Lemkey, and J.A. Ford : Trans. Metall. Soc. AIME 223 (1965), 342
3. R.W. Kraft : J. of Metals, 2 (1966), 192
4. H.W. Weart and D.J. Mack : Trans. AIME, 212 (1958), 664
5. R.W. Crossman, A.S. Yue, and A.E. Vidovz : Trans. AIME, 245 (1969), 397
6. J.L. Walter and H.E. Cline : Met. Trans. 1.

(1970) 1221

7. W.H.S. Lawson and H.E. Cline : Met. Trans. 2, (1971) 2853
8. R.W. Kraft and D.L. Albright : Trans. TMS-AIME 221, (1961) 95
9. C.J. Davison, I.O. Smith and G.A. Chadwick : Metal Sol. 643 (1978), 12
10. C.G. Rhodes and G. Garmong : Metall. Trans., Vol. 3 (1972), 1861
11. L.D. Graham and R.W. Kraft : Trans. AIME, 236 (1966), 94
12. K.A. Jackson and J.D. Hunt : Trans. TMS-AIME. 236 (1966), 1129
13. J.N. Clark and R. Elliott : Met. Trans. 7A (1976), 1197
14. H.E. Cline and D.F. Stein : Trans. AIME, 245 (1967), 847
15. H.E. Cline and D. Lee : Acta Metall., 18 (1970), 315