

|||||||
 論 文
 |||||

일방향 응고시킨 Al-Fe계 합금에서 E₆ 공정상의 생성특성과 열적안정성

정 해 룡

The Formation Behavior and Thermal Stability of E₆ Eutectic Phase in Unidirectionally Solidified Al-Fe Alloys

Hae-Ryong Jung

Abstract

Eutectic and off-eutectic Al-Fe alloys were unidirectionally solidified at the solidification rate of 1~50 mm/min under the temperature gradients 75~80°C/cm. The investigation has been carried out for the microstructural variation, phase transition, mechanical properties by means of detailed analyses of stress-strain, micro-Vickers hardness and scanning electron micrography. The thermal stability at elevated temperature has been studied on Al-Al₆Fe eutectic alloy held at 600°C for 0~150 hours. When the solidification rate was less than 10mm/min, the X-ray diffraction and EDS analysis showed the presence of Al₃Fe compound. As the solidification rate more than 20 mm/min, Al-Al₃Fe eutectic phase was transferred into Al-Al₆Fe eutectic phase. The mechanical properties of unidirectionally solidified off-eutectic Al-Fe alloy is better than those of unidirectionally solidified eutectic Al-Fe alloy Maximum ultimate tensile strength was obtained in Al-2.25% Fe alloy which was unidirectionally solidified at the solidification rate of 20 mm/min. The metastable Al-Al₆Fe phase was transferred into stable Al-Al₃Fe phase at 600°C held for 150 hours. (Received November 11, 1998)

1. 서 론

반적으로 공정조성 부근의 합금을 일방향 응고시키면 In-situ composite를 제조할 수 있고, In-situ composite는 열적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 평형에 가까운 응고법으로 제조되기 때문에 계면 안정성이 우수하다.

Al-Fe계 합금은 상온에서 Fe의 용해도가 매우 적어 금속간 화합물로 존재하기 때문에 고용강화효과를 기대하기 어렵고, 내식성등 여러 가지 문제점이 있어 종전까지 사용되지 않는 합금계이다.

그러나 최근 공정조성 부근의 Al-Fe 합금은 250°C 이상에서도 결정립 조대화가 거의 일어나지 않기 때문에 항공기 부품, 내열 구조물, 과부하를 받는 전기 부품에 사용될 수 있는 재료로 평가되고 있으며, 이에 관한 연구도 많이 진행되어 왔다[1-4].

Al-Fe 합금의 응고시에 생성되는 금속간 화합물은 Al₃Fe 상, Al₆Fe상 및 Al_mFe상 등이 있으며 Al₃Fe 상은

냉각속도가 1°C/sec 이하, Al₆Fe상은 1~10°C/sec, Al_mFe은 10°C/sec 이상일 때 생성한다[5].

공정조성 부근의 Al-Fe합금을 일방향 응고시키면 Al-Al₃Fe계 섬유강화형 복합재료를 제조할 수있으며 Al-Al₃Fe계 섬유강화형 복합재료는 열적안정성은 우수하나 섬유상이 불연속적이고 불규칙적으로 배열되어 있기 때문에 섬유강화 효과는 크지않는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 Fe의 함유량 및 응고속도의 제한된 조건하에서 Al-Al₆Fe 계 섬유강화형 복합재료를 제조할 수 있다[3]. Al-Al₆Fe 공정상(E₆ 공정상)은 규칙 공정상으로 나타나기 때문에 섬유강화 효과는 크나 Al₆Fe이 준 안정상이기 때문에 열적 안정성은 크지 않으리라고 생각된다.

따라서 본 연구는 Al-1.80%Fe 및 2.25%Fe 합금에서 일방향 응고 속도에 따른 조직변화를 관찰하고 생성되는 섬유상의 종류와 Al₃Fe상이 Al₆Fe상으로 천이되는 조건을 규명하였으며, 생성상의 조직변화에 따른 기계적 특성 및 열적 안정성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

일방향 응고용 시료합금은 99.99wt%Al과 99.9wt% 전해철을 사용하여 제조하였다. Al-Fe 합금의 용해는 아르곤 가스분위기로 유지된 전기저항로를 사용하여 먼저 Al을 고순도 알루미늄 도가니에서 용해시킨 후 소정의 시료조성으로 Fe를 용탕속에 침지시켜 용해하였다. 일방향 응고용 시편의 주조는 800°C의 용탕을 350°C로 예열된 6 mmΦ×250 mmL의 흑연주형에 주입하여 제조하였다. Table 1은 일방향 응고용 시편의 화학조성을 나타낸 것이다.

일방향응고는 일방향 응고용 시편을 6 mmΦ×150 mmL의 흑연주형에 넣어 Bridgmann형 방향성 응고장치[6]에 장입하여, 900°C로 1시간 동안 유지시킨 후 일방향 응고 시켰다. 이때 고·액계면에서 액상내의 온도구배는 75°C~80°C/cm였으며, 응고속도는 1~50 mm/min였고 응고 도중에 용탕의 산화를 방지하기 위하여 아르곤가스를 주입하였다.

SEM 조직관찰은 일방향 응고한 시편을 응고 시작 지점에서 응고방향으로 3 cm 떨어진 지점에서 1 cm 크기로 응고방향과 수직으로 절단하여 40%NaOH 수용액으로 2~3분간 부식시킨 후 30%HNO₃ 수용액으로 부식생성물을 제거하고 관찰하였다. 또한 일방향응고 속도에 따른 정출상의 종류와 상변화 과정을 규명하기 위하여 SEM관찰용 시편 그대로 EDS로 점분석하였으며, 일방향 응고한 시편의 횡단면을 5%NaOH 수용액으로 심하게 부식시켜 기지성분을 제거한후 노출된 화합물을 X-ray diffraction법으로 분석하였다.

경도측정은 SEM 조직 관찰용 시편의 종단면을 마운팅하여 연마한 후 미소 비커스경도계로 측정하였다. 이때 시험하중은 300 g으로 하였으며 경도값은 실험오차를 줄이기 위하여 동일 시편에서 7회 측정하여 최저치와 최대치를 버리고 그 평균값으로 하였다.

인장강도 측정은 동일조건에서 일방향 응고시킨 5개의 시편을 응고진행방향으로 평행부 직경 4 mm, 표점간거리 16 mm로 정밀가공한 후 측정하였으며 이때 인장속도는 전 시험편에서 1 mm/min로 일정하게

유지하였다.

공정상의 열적안정성을 조사하기 위하여 40 mm/min의 응고속도로 일방향응고시킨 시편을 600°C로 유지된 47%CaCl₂, 37%NaCl, 16%BaCl₂ 혼합염욕 속에 1~200시간 항온유지시킨 후 공냉하여, 조직관찰 및 경도측정을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 조직관찰

Al-Fe 합금을 일방향 응고시키면 합금의 조성 및 응고속도에 따라 정출상 및 조직이 변화한다. Al-Al₃Fe (E₃ 공정상)은 Fe 함량에 관계없이 느린응고속도에서 정출되며[7], E₃ 공정상이 정출되는 coupled zone은 합금조성, 응고속도 뿐만아니라 온도구배에도 상당한 영향을 받는다. 또 늦은 응고속도에서는 평활한 응고계면이 형성되고 비교적 평형응고가 일어나며, 빠른 응고속도에서는 국부적으로 조성적 과냉이 일어나고 평형계면에 돌출부가 형성되어 성장함으로 계면형태가 불안정한 셀(cell)조직 또는 수지상정을 형성한다.

Photo 1과 2는 각각 1~50 mm/min의 응고속도로 응고시킨 Al-1.80%Fe 합금과 Al-2.25%Fe의 대표적인 주사 전자현미경 조직을 나타낸 것이다. 합금의 조성에 관계없이 응고속도가 매우 느린 1 mm/min의 응고속도에서 noncell composite조직이 관찰된 것은 응고속도가 매우 느린 경우 G(온도구배)/R(응고속도)비가 높기 때문에 cell이 없는 조직을 형성한다는 Fleming의 복합형성이론[8]과도 일치한다.

Al-1.8%Fe 합금의 경우, 상분석 결과에 의하면

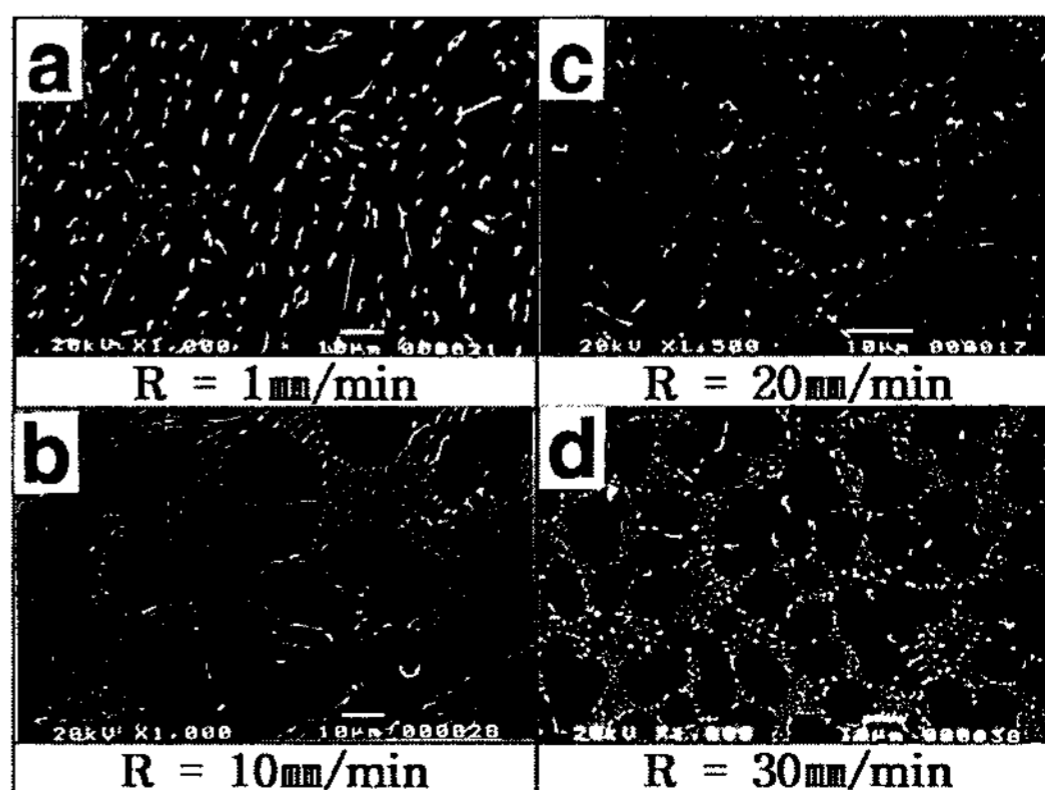


Photo 1. Scanning electron micrographs of transverse section in unidirectionally solidified Al-1.80%Fe alloy.

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%)

Elements	Fe	Si	Al
Alloy 1	1.80	-	bal.
Alloy 2	2.25	-	bal.

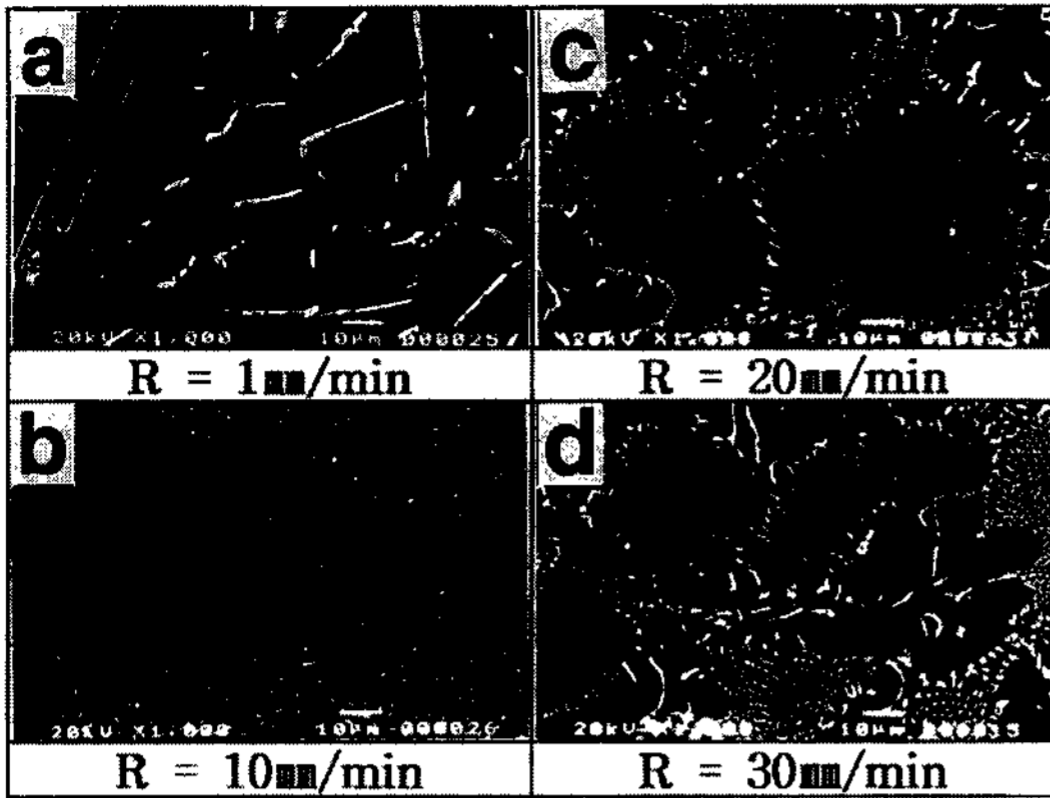


Photo 2. Scanning electron micrographs of transverse section in unidirectionally solidified Al-2.25%Fe alloy.

1 mm/min의 응고속도에서 봉상과 판상이 혼재한 E₃ 공정조직이 관찰되었으며 응고속도가 10 mm/min로 증가함에 따라 primary- α + E₃ 공정상으로 천이되었고 E₃ 상도 판상의 cell 조직으로 관찰되었다. 응고속도가 20 mm/min 이상으로 더욱더 증가함에 따라 primary- α + E₃ 공정상은 primary- α + E₆ 공정상으로 천이 되었으며 E₆ 상도 봉상의 cell 조직으로 관찰되었다.

응고속도가 증가함에 따라 cell 내부의 판상의 E₃ 공정상이 봉상의 E₆ 공정상으로 천이되는 것은 기지상과 Al₆Fe 상간의 계면에너지가 Al₃Fe 상간의 계면에너지보다 작기 때문에 Al₃Fe상에 비하여 Al₆Fe상의 성장이 유리하며[9] 응고속도가 증가함에 따라 핵생성 driving force가 증가하고 Fe 원자의 공급이 원활하지 못하기 때문에 미세한 준 안정상인 Al₆Fe상이 정출되었다고 생각된다.

Al-2.25%Fe 합금의 경우, 1 mm/min의 응고속도에서 조대한 primary Al₃Fe상과 판상 및 봉상이 E₃ 공정상이 관찰되었으며 10 mm/min의 응고속도에서 미세한 봉상의 E₆ 공정상이 관찰되었다. 일반적으로 판상 조직은 작은 과냉도에서 정출되며, 과냉도가 증가함에 따라 판상조직에서 봉상조직으로 천이한다. 응고속도가 느린 경우 용질원자가 종방향 및 횡방향으로 확산이 충분히 일어나 인접된 정출상과 결합함으로 인하여 판상으로 정출되고 응고속도가 빠른 경우에는 정출상의 성장속도가 횡방향으로의 확산속도 보다 크기 때문에 봉상으로 정출된다고 생각된다.

응고속도가 20 mm/min로 증가함에 따라 non-cell composite 조직의 E₃ 공정상이 E₆준안정 공정상으로

천이 하였으며, 응고속도가 더욱더 증가함에 E₆상의 cell 조직이 약간 미세화되었다. Nakatani 등[3]의 연구 결과에 의하면 느린 응고속도에서 Fe 함유량에 따라 α -Al + E₃ 공정, E₃ 공정, Al₃Fe 초정 + E₃ 공정으로 정출되며, 냉각속도가 증가함에 따라 E₃ 불규칙 공정상은 E₆ 규칙공정상으로 천이한다. 따라서 Fe조성과 냉각속도를 조절하여 non-cell composite조직의 E₆ 공정상도 얻을 수 있다고 생각된다.

3.2 상분석

Fig. 1과 2는 응고 속도에 따른 정출상의 종류를 규명하기 위하여 X선 회절법 및 EDS로 상분석한 분석결과를 나타낸 것으로 Fig. 1의 (a)와 (b)는 각각 Al-1.80% Fe 합금에서 10 mm/min, 20 mm/min의 응고 속도로 응고시킨 시편의 X선 회절 패턴이다.

10 mm/min의 응고 속도로 일방향 응고시킨 Al-1.80% Fe 합금에서 Al₆Fe상의 피크는 확인되지 않았으며 Al₃Fe상의 피크가 관찰되었다. 또한 20 mm/min의 응고 속도로 일방향 응고시킨 Al-0.18%Fe 합금에서 Al₃Fe 상의 피크는 확인할 수 없었으며 Al₆Fe상의 피크가 관찰되었다.

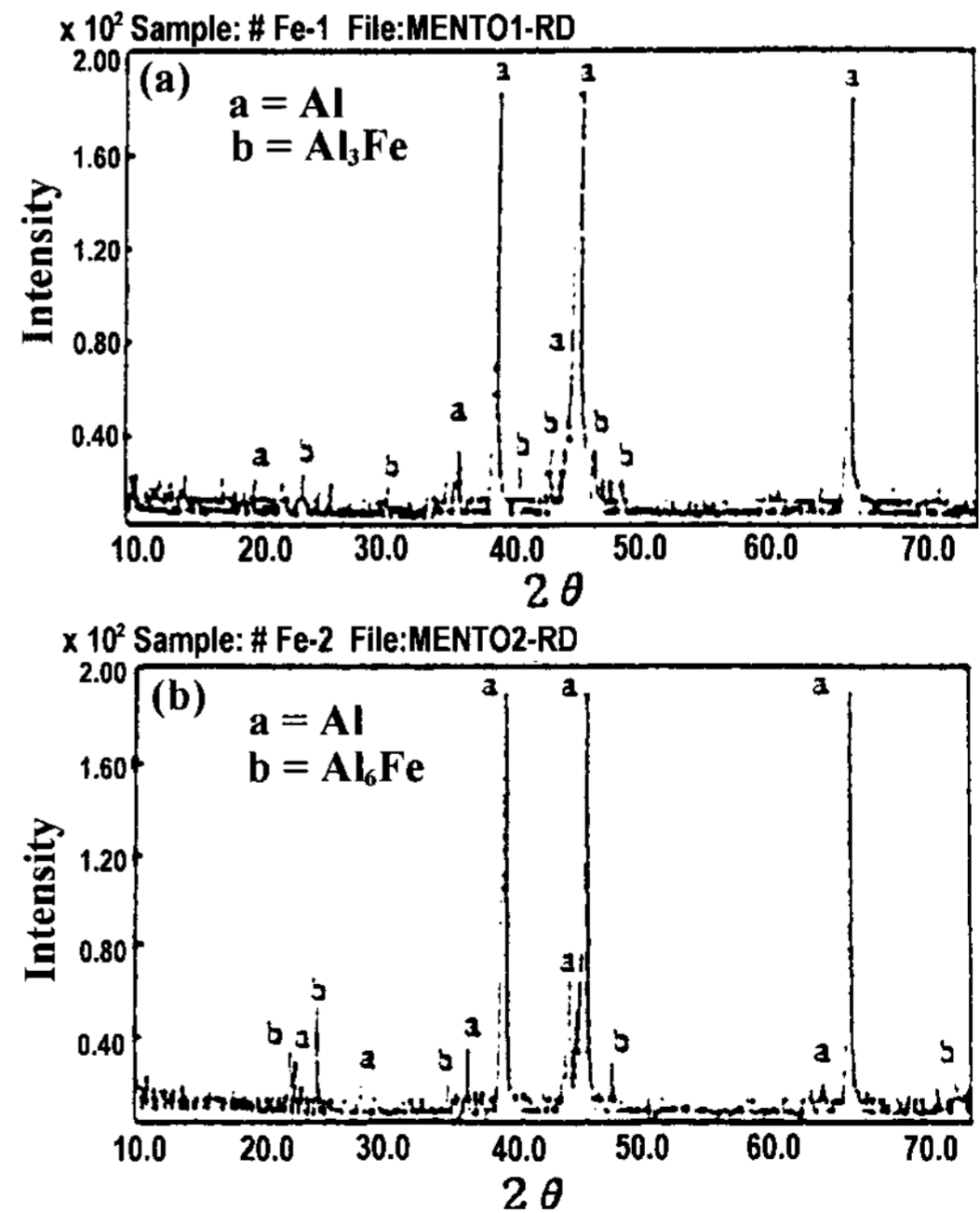


Fig. 1. X-ray diffraction Patterns of unidirectionally solidified Al-1.8%Fe alloy. (a) R = 10 mm/min b) R = 20 mm/min.

20 mm/min의 응고 속도로 일방향 응고시킨 Al-2.25% Fe 합금의 X선 회절 패턴도 20 mm/min의 응고 속도로 일방향 응고시킨 Al-0.18%Fe 합금의 X선 회절 패턴이 유사하였으며, Al₆Fe상의 피크만 확인되었다. Al-Fe 합금에서 우선정출상은 Al₃Fe상이며 느린 응고 속도에서는 E₃ 불규칙 공정상이 정출되고 임계 응고 속도 이상으로 급냉응고 시키면 E₆ 규칙공정상이 나타난다.

E₆ 규칙공정상으로 천이되는 임계냉각속도는 연구자[10-12]에 따라 1°C/sec~3.3°C/sec 로 큰 차이가 있으며 본연구에서는 응고 속도 20 mm/min에서 합금의 조성과 관계없이 E₃ 불규칙 공정상이 준안정 E₆ 규칙 공정상으로 천이 되었으며 2.5°C/sec의 임계냉각속도를 얻었다.

Fig. 2의 (a)와(b)는 각각 Al-1.80%Fe 합금에서 10 mm/min, 20 mm/min의 응고속도로 일방향 응고 시킨 시편의 판상정출상과 봉상정출상을 EDS로 분석한 분석결과이며, 분석치는 판상정출상이 78.2 at%Al, 21.8 at%Fe였고, 봉상정출상이 89.1 at%Al, 10.9 at%Fe였다.

Jeon 등[4]이 발표한 연구자료와 X선 회절 분석결과를 비교 분석한 결과 10 mm/min의 응고속도로 일방향 응고 시킨 시편의 정출상은 Al₃Fe상, 20 mm/min의 응고

고속도로 일방향 응고 시킨 시편의 정출상은 Al₆Fe상으로 판명 되었다.

3.3 기계적 성질

Fig. 3은 Al-Fe계 합금의 응고속도 변화에 따른 파단 강도 변화를 나타낸 것이다. Al-1.8%Fe 합금의 경우, 10 mm/min의 응고 속도에서 인장 강도가 약간 감소 하다가 응고속도가 증가함에 따라 약간 상승하는 경향을 나타내었다.

10 mm/min의 응고 속도에서 인장강도가 감소한 것은 non-cell composite 조직의 E₃ 불규칙 공정상이 cell 조직의 primary α + E₃ 불규칙 공정상으로 천이 되었기 때문이라고 생각되며 더욱더 응고속도가 증가함에 따라 인장강도가 약간 상승한 것은 판상의 조대한 E₃ 불규칙 공정상이 미세한 봉상의 규칙 공정상으로 천이 되었고, cell의 크기도 약간 미세화 되었기 때문이라고 추측된다.

Al-2.25%Fe 합금의 경우 20 mm/min의 응고 속도에서 인장 강도가 현저하게 증가하여 최고치를 나타내었으며 더욱더 응고 속도가 증가함에 따라 인장강도가 약간 감소하였다. 20 m/min의 응고속도에서 인장 강도가 현저하게 증가한 것은 복합강화효과가 거의 없는 E₃ 불규칙 공정상이 복합효과가 매우 크다고 알려진 E₆ 규칙 공정상으로 천이되었으며 cell간 거리가 짧고 cell의 경계부에 조대한 정출상도 비교적 적게 석출되었기 때문이라고 생각된다.

이것은 Al-Fe계 공정 조성 부근의 합금을 일방향 응

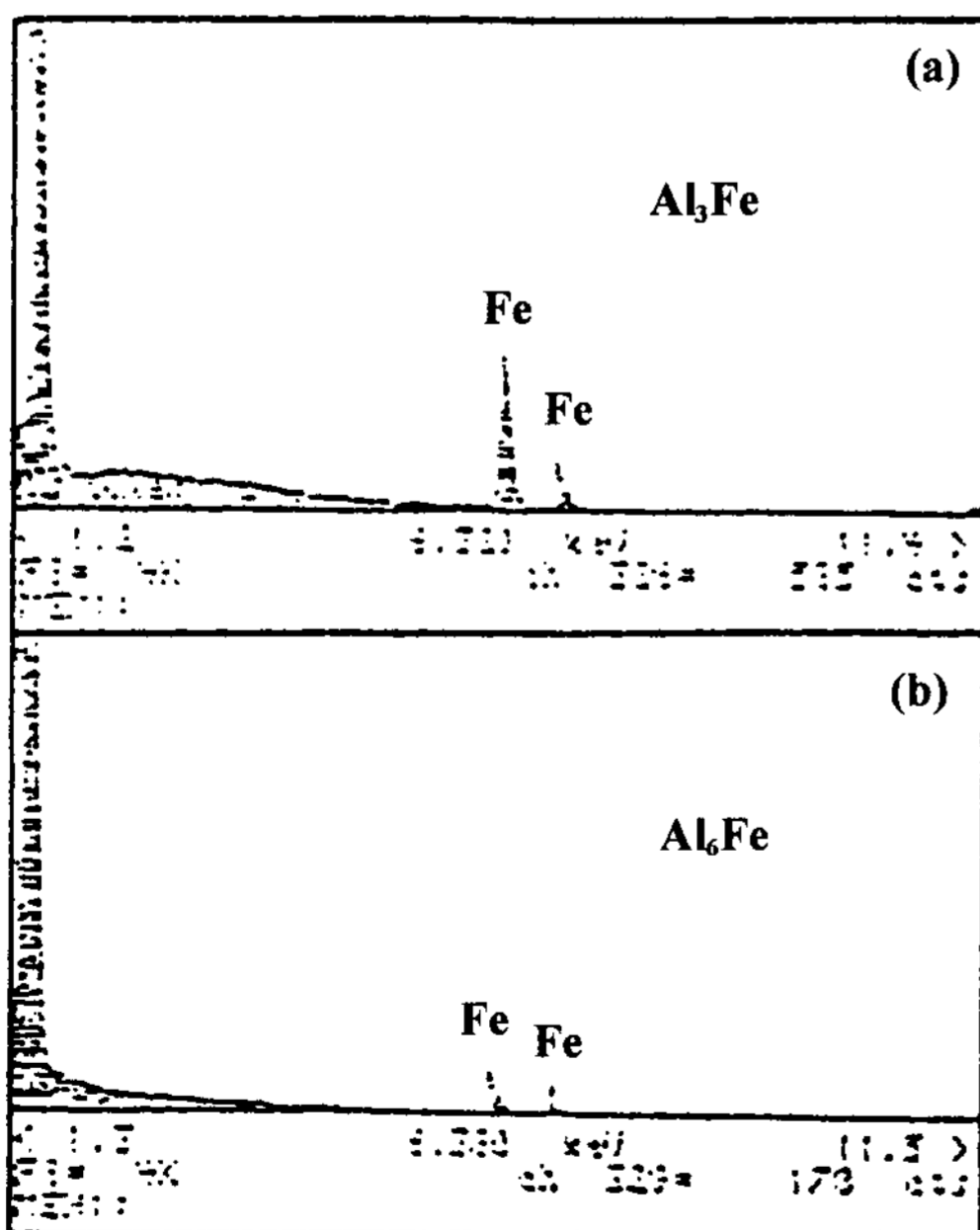


Fig. 2. EDS point analysis of fiber compound in Al-1.8%Fe alloy. (a) R = 10 mm/min (b) R = 20 mm/min.

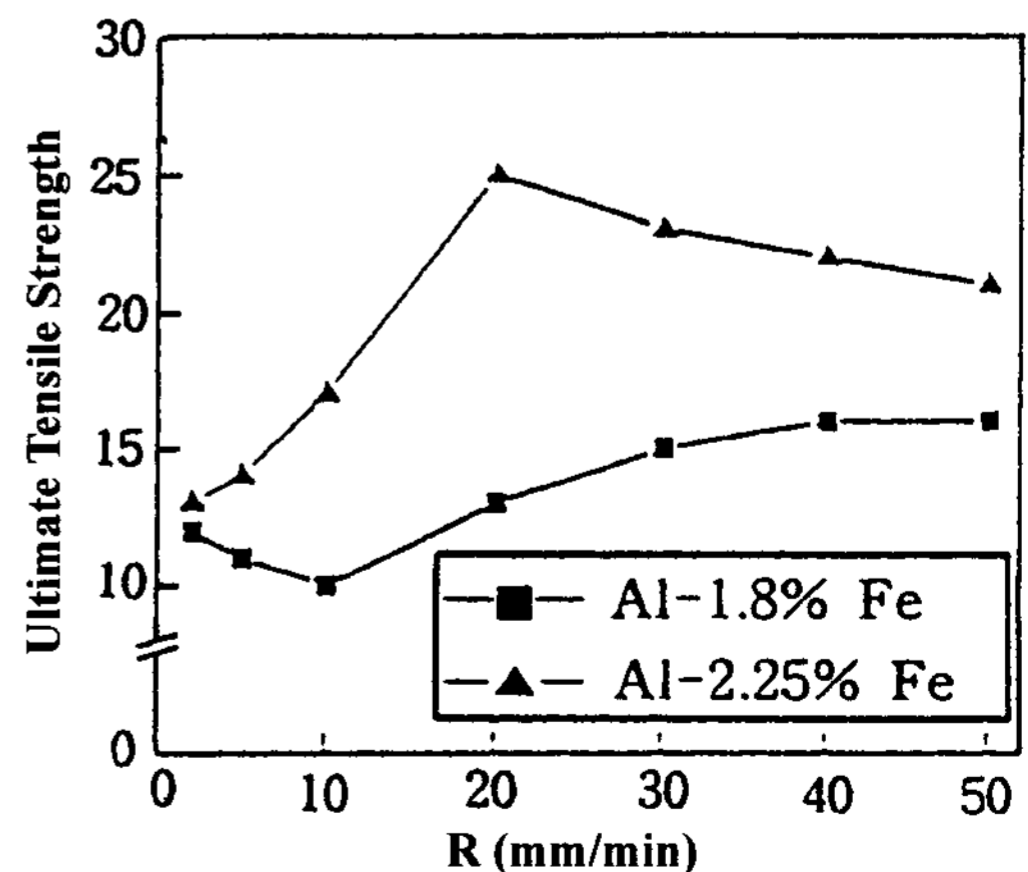


Fig. 3. Change of ultimate tensile strength as a function of solidification rate in Al-Fe alloys.

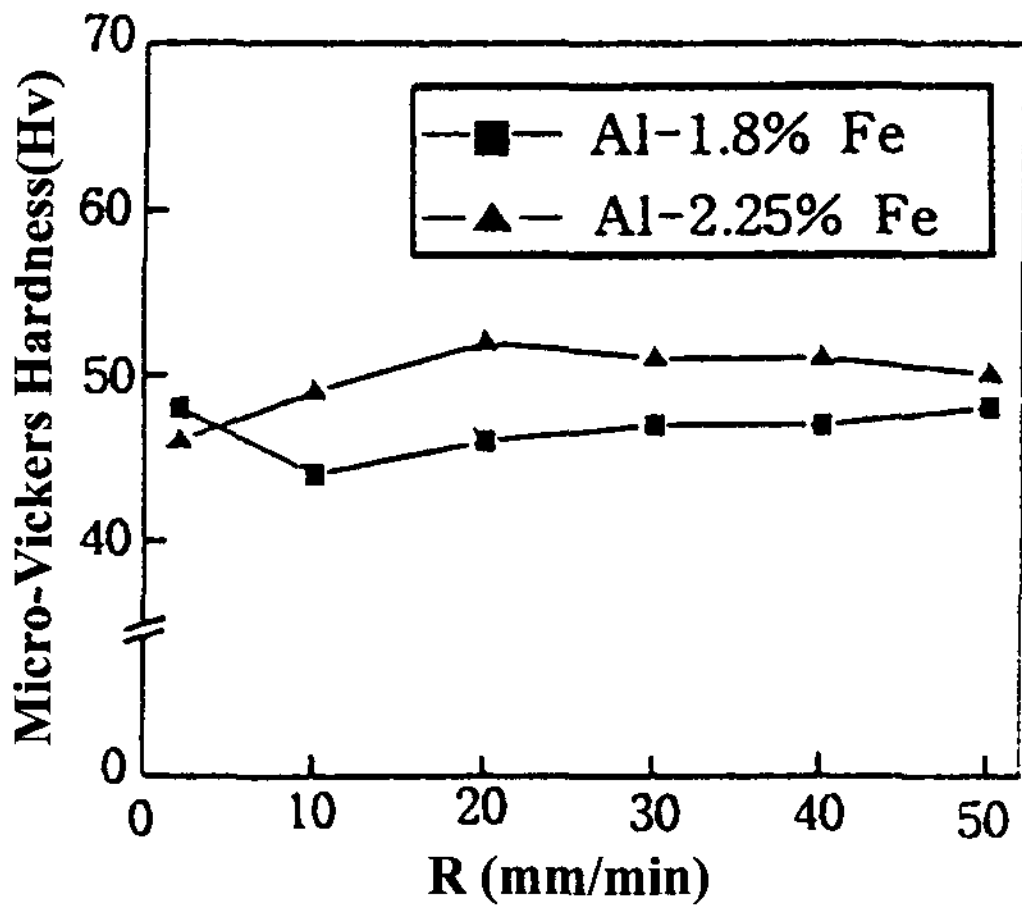


Fig. 4. Change of micro-Vickers hardness (Hv) as a function of solidification rate in Al-Fe alloys.

고 시키면 느린 응고 속에서는 E₃ 불규칙 공정상을 정출하되 복합 강화의 효과가 없고, 어떤 제한된 응고 조건하에서는 E₆ 규칙공정상이 나타나며 이 E₆ 규칙 공정상만이 복합 강화의 효과가 있다[3]는 Nakatani의 연구결과 일치한다.

응고 속도가 30 mm/min로 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 것은 cell 경계부의 거리가 증가되었을 뿐만 아니라 cell 경계부에 조대한 정출상이 더 많이 정출되었기 때문이라고 추측된다.

Fig. 4는 Al-1.8%Fe 합금 및 Al-2.25%Fe 합금에서 응고속도 변화에 따른 미소 비커스 경도변화를 나타낸 것이다.

Al-1.80%Fe 합금의 경우, primary α + E₃ 상의 cell 조직이 관찰된 10 mm/min의 응고속도에서 경도가 약간 감소하였으며, 조직변화에 따른 뚜렷한 경도 변화는 확인 되지 않았다.

Al-2.25%Fe 합금의 경우, E₃ 불규칙 공정상이 E₆ 규칙공정상으로 천이된 20 mm/min의 응고속도에서 최대의 경도값을 나타내었으며, 20 mm/min 이상으로 응고속도에서는 거의 경도변화가 없었다.

3.4 열적안정성

일반적으로 응고계면에서 용융잡열 또는 용융 entropy가 큰 상일 수록 우선해서 성장한다. Al₃Fe상이 Al₆Fe상 보다 용융 entropy가 크고 E₃ 공정상은 불규칙안정상, E₆상은 규칙안정상으로 알려져 있다 [13].

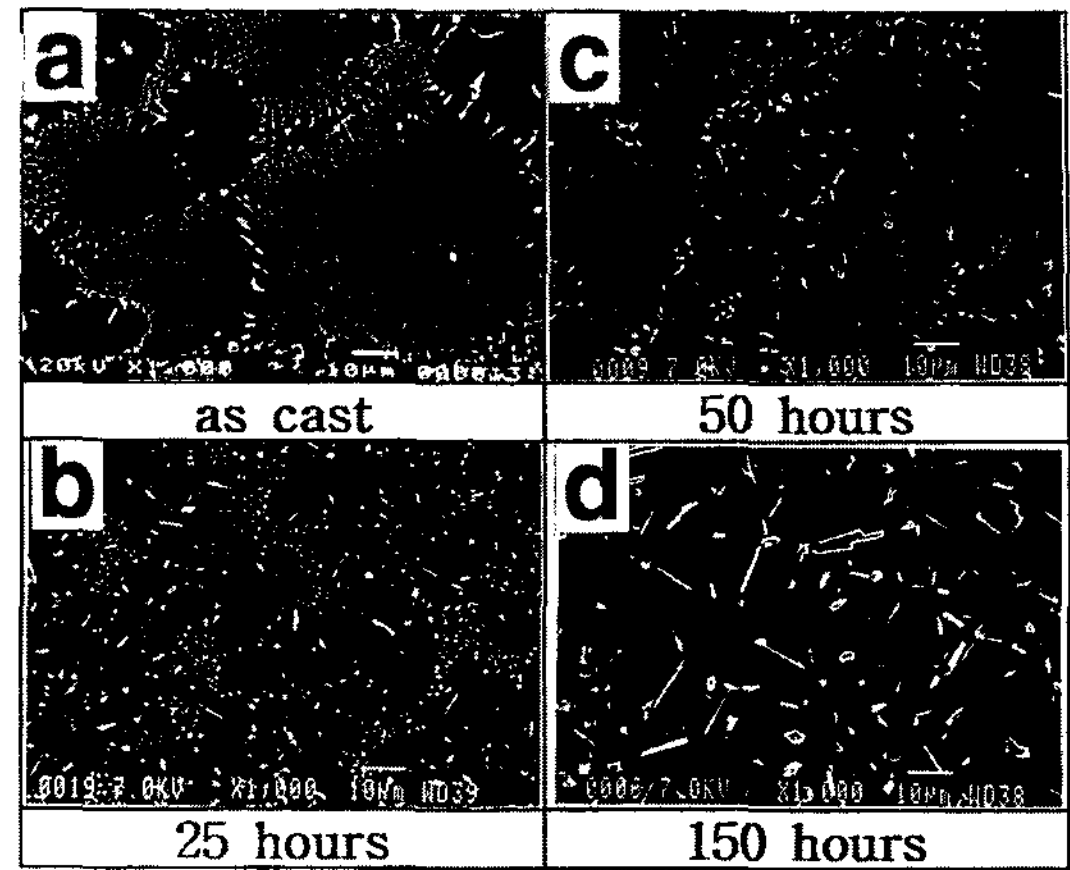


Photo 3. Scanning electron micrographs of transverse section in unidir-ectionally solidified Al-2.25%Fe alloys held at 600°C for 0~150 hours (R = 20 mm/min).

Al-Fe 합금을 일방향 응고시키면 Fe 함량에 관계없이 느린응고속도에서 Al₃Fe상이 정출되었으며 응고속도가 증가함에 따라 Al₆Fe상으로 천이 되었다. 따라서 Al₃Fe상이 우선 정출상이며 안전상이고 Al₆Fe상이 준안전상으로 생각된다. 또한 Al₆Fe상은 준안정상이기 때문에 고온으로 유지하면 안전상인 Al₃Fe상으로 천이 되리라고 추측된다.

Photo 3은 20 mm/min의 응고속도로 일방향 응고시킨 Al-2.25%Fe계 합금을 600°C에서 0~200시간 항온 열처리 한 후 열처리시간에 따른 미세조직변화를 나타낸 것이다. 유지시간이 증가함에 따라 미세한 봉상조직은 점점 감소하여 조대한 봉상과 판상의 혼합조직으로 변화하였다. Al₆Fe상을 600°C에서 항온유지함으로 인하여 cell 내부의 미세한 Al₆Fe상이 재용해되고 cell 경계부에 안정한 Al₃Fe상이 핵발생하여 성장하는 과정으로 조직변화가 일어났다고 생각된다. Al₃Fe상의 핵은 cell 경계부에서 먼저 발생하고 유지시간이 경과함에 따라 cell 내부에서도 핵생성되었으며 600°C에서 150시간 항온 열처리한 경우 전체적으로 균일한 Al₃Fe상으로 천이되었다.

Fig. 5는 20 mm/min의 응고속도로 일방향 응고시킨 Al-2.25%Fe계 합금을 600°C에서 0~200시간 항온 열처리 한 후 열처리시간에 따른 미소 비커스 경도변화를 나타낸 것이다. 600°C에서 25시간 유지한 경우, 급격히 경도가 감소하였으며 25시간 이상 유지시간이 증가함에 따라 완만하게 경도가 감소하였다.

일반적으로 두상으로 이루어진 미세조직이 재용해

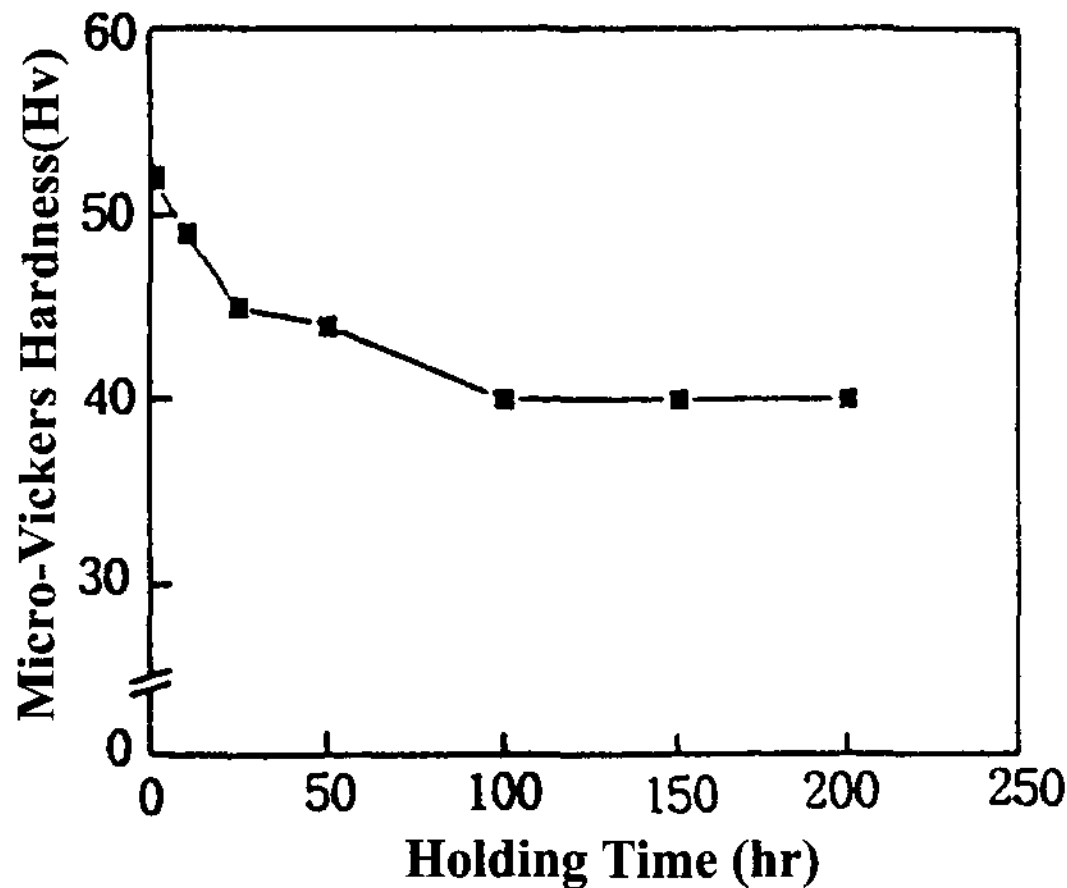


Fig. 5. Change of micro-Vickers hardness (Hv) as a function of holding time in Al-2.25%Fe alloy held at 600°C (R = 20 mm/min).

되거나 조대화 될 때 하나의 상으로부터 다른상으로의 확산이 일어나야한다. 고온에서 열적으로 매우 안정한 화합물이 형성된다면 고온에서 재용해현상이나 조대화현상은 일어나기 어렵다.

600°C에서 150시간 유지한 후 변화된 화합물을 X-ray diffraction 시험 및 EDS로 상분석한 결과 Fig. 1(a) 및 Fig. 1(b)와 동일하였으며 Al₃Fe상으로 판명되었다. 따라서 Al₆Fe상은 준안정상이기 때문에 유지시간에 따라 안정한 Al₃Fe상으로 천이 되었다고 생각된다.

4. 결 론

조성이 다른 Al-Fe 합금을 각종응고속도로 일방향 시킨 후 Fe 함량 및 응고속도변화에 따른 조직변화, 기계적 성질변화, 상 천이 특성 및 Al₆Fe상의 열적안정성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 10 mm/min 이하의 응고속도에서 Fe 함량에 관계 없이 E₃ 공정상이 정출되었으며 20 mm/min 이상의 응

고속도에서 Al-1.8%Fe 합금의 경우 primary α + E₆ 공정상이 Al-2.25%Fe 합금의 경우 cell상의 E₆ 공정상이 정출되었다.

2) Fe 함량에 관계없이 20 mm/min의 응고 속도에서 Al₃Fe상이 Al₆Fe상으로 천이 되었으며 임계 냉각속도는 2.5°C/sec였다.

3) 일방향 응고한 Al-2.25%Fe 합금의 기계적 성질이 일방향 응고한 Al-1.8%Fe 합금 보다 우수하였으며 최고 인장강도는 20 mm/min의 응고 속도로 일방향 응고시킨 Al-2.25%Fe 합금에서 얻어졌다.

4) Al-Al₆Fe계 합금을 600°C로 유지하였을 때 유지 시간에 따라 Al₆Fe상은 Al₃Fe상으로 천이하였으며 600°C에서 150시간 항온 유지한 경우 전체적으로 균일한 Al₃Fe상으로 천이되었다.

참 고 문 헌

- [1] J. D. Cotton and M.J. Kaufman : Metall. Trans. A, 22 (1991) 27.
- [2] 中谷義三, 大西忠一, 岡田九 上西繁 : 日本 輕金屬學會誌, 28 (1978) 236.
- [3] 中谷義三, 大西忠一, 岡田九 上西繁 : 日本 輕金屬學會誌, 30 (1980) 18.
- [4] 전정식, 한형기, 유연철 : 대한금속학회지, 30 (1992) 547.
- [5] 三木功 小宮張弓, 長浜勝介 : 日本 輕金屬學會誌, 25 (1975) 1.
- [6] M. C. Fleming and M. D. Rinakli : Metall. Trans. 3 (1972) 3139.
- [7] 小菅張弓 : 日本 輕金屬學會誌, 30 (1980) 218.
- [8] M. C. Fleming : Metall. Trans. 3 (1972) 3133.
- [9] 西成基, 加藤銳次 : 日本 輕金屬學會誌, 24 (1974) 101.
- [10] 小菅張弓 : 日本 輕金屬學會誌, 25 (1975) 48.
- [11] L. Backerad : Jernkontorets Annaler, 152 (1968) 109.
- [12] C. McL. Adam and L. M. Hogan : J. Australian Inst. of Metals, 17 (1972) 437.
- [13] J. D. Hunt and K. A. Jacson : Trans. Met. soc. AIME. 236 (1966) 843.