

## 논문

Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정합금의 미세구조 및 기계적 성질의 평가박진만 · 육완 · 김도향<sup>†</sup>

준결정재료연구단/연세대학교 금속시스템공학과

Microstructural evolution and mechanical properties of Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> eutectic alloyJin Man Park, Wan Yook, and Do Hyang Kim<sup>†</sup>

Center for Non-crystalline Materials /Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

## Abstract

In the present study, the microstructural evolution and mechanical properties of Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> eutectic alloy have been investigated. Stable (fcc  $\alpha$ -Al and diamond cubic  $\beta$ -Ge) and various metastable crystalline (monoclinic, rhombohedral) phases were produced by competitive phase selection during non-equilibrium processing methods i.e. melt spinning and injection casting. The as-injection casted samples containing metastable-equilibrium eutectic ( $\alpha$ -Al + monoclinic) structure showed much higher strength than samples with equilibrium eutectic ( $\alpha$ -Al +  $\beta$ -Ge) structure but plasticity disappointingly diminished. In order to endow the enhanced ductility without significant strength drop, the alloys was heat-treated at transition temperature from metastable phase to stable phase. The annealed specimen displayed the phase transformed microstructural evolution and enhanced macroscopic plasticity.

**Key words :** Al-Ge eutectic alloy, Non-equilibrium processing, Metastable phase, Strength, Plasticity, Annealing.

(Received June 10, 2007 ; Accepted July 18, 2007)

## 1. 서 론

알루미늄 합금은 비강도, 내식성 및 가공성이 우수하여 구조용 재료로서의 응용에 큰 장점을 가지고 있다. 더욱이 최근 지구 환경 오염 및 천연 에너지 자원의 고갈이 심각하게 대두됨에 따라, 부품의 무게를 감소시켜, 연료 소모량의 감소 및 환경 오염을 억제하려는 목적으로 고강도 경량 소재로서 주조용 알루미늄 합금의 사용이 자동차 및 항공 산업에서 크게 증가하고 있다[1]. 과거에는 고강도 알루미늄 합금을 개발하기 위해서 다양한 열처리 및 응고법을 통하여 석출 및 분산 강화, 입자의 미세화 등을 이용해 왔으나, 근래에는 그 한계에 다다랐다고 평가 되고 있다. 그 대안으로 최근에 비평형(급속) 응고 및 기계적 합금화를 이용하여 기계적 특성을 향상시키려는 노력이 진행되고 있다[2-3]. 급속응고는 결정립 미세화, 고용한 증가, 편석 감소, 그리고 비평형상(비정질, 준결정상, 준안정상)의 형성과 같은 특성을 나타낸다[4]. 특별히 다원계 공정합금의 비평형 응고가 극단적으로 행하여진 경우 벌크 비정질이 형성되며, 비정질합금은 내부에 진위 등의 결함이 존재하지 않으므로 기존의 재료에서 나타나지 않는 이상적인 특성을 나타낸다. 때문에 이러한 비정질을 벌크 형태로 얻고자 하는 노력이 오랫동안 계속되고 왔으나, 최근까지도 다른 합금 계와는 달리 Al 합금계에서의 벌크형 비정질은 보고되지 않고 있다.

다른 한편으로, 공정합금은 상간의 결합이 양호하고 고온에서 두 상이 동시에 정출하므로 열적으로 매우 안정하기 때문에 일방향 응고법 등을 이용하여 기지 내에 섬유상을 길게 분산 배열 시킨 복합재료를 만드는데 많이 이용되었다[5]. 그러나, 시편 전체에 걸친 일정한 온도 구배 및 결정 성장 속도를 얻기 어렵고, 길이방향으로 균일한 조직을 얻는데 어려움이 있으며, 또한 제조 공정에서의 높은 비용과 복잡성 때문에 실용화에 어려움을 겪고 있다.

한편, 최근 공정조성 및 공정조성 부근의 합금을 비교적 빠른 속도로 응고 시켰을 경우, 비정질 상이 형성되지 않더라도 준안정상, 준결정상 등이 형성되거나 매우 미세한 나노 크기의 공정 구조를 얻을 수 있게 되어 주조용 합금에서 고강도의 소재 개발의 가능성을 발견하게 되었다[6-7].

이런 최근의 연구 동향으로부터, 본 연구에서는 단순한 Al계 이원계 공정합금계에서 냉각속도 변화에 따라 준안정상을 쉽게 얻을 수 있는 Al-Ge 공정합금에 주목하게 되었고, 급냉응고 및 열처리를 이용하여 고강고 고인성을 갖는 Al 합금을 개발하고자 하였다. Al-Ge 공정합금은 다른 facet-nonfaceted phase 공정합금계인 Al-Si, Ag-Si, Ag-Ge 등과 같은 비규칙 공정구조를 가지며, 이들 공정조직의 특성으로는 냉각속도 또는 성장 속도에 따라서 미세조직이 변할 뿐만 아니라 응고양상, 결정학적 성장방향 또한 변하는 것으로 알려져 있다[8-9]. Al-Ge 공

<sup>†</sup>E-mail : dohkim@yonsei.ac.kr

정합금이 비평형 응고 되었을 경우에 냉각속도의 변화에 따라 안정상인 β-Ge 대신에 순차적으로 여러 종류의 준안정상, 예를 들면 monoclinic(a=0.6734 nm, b=0.5818 nm, c=0.8045 nm, β=147.85°), rhombohedral(a=0.7672, α=96.55°), orthorhombic(a=0.78 nm, b=0.57 nm, c=0.73 nm), and hexagonal(a=1.40 nm, c=0.72 nm) 상들이 α-Al과 비평형 공정구조를 이룰 수 있음이 보고 되었다[10-19].

본 연구에서는 Al-Ge 평형 공정조성을 갖는 합금에서 냉각 속도에 따른 조직 변화를 관찰하였고 특히 준안정상을 포함한 비평형 공정조직이 형성된 경우와 준안정상을 포함하지 않은 평형 공정조직이 형성된 경우 각각의 미세조직과 기계적 특성을 조사하였다. 또한, 급냉응고를 통해 얻어진 나노 크기의 비평형 공정조직을 열처리를 통한 미세조직 및 기계적 특성의 변화에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

고순도(99.9~99.99%)의 알루미늄(Al)과 게르마늄(Ge)을 사용하여 아르곤 분위기 하의 유도로에서 용해하여 원뿔형 구리 금형에 주조하여 모합금 시료를 제조하였다. 급냉응고 및 구리 금형 주조법을 사용하여 냉각속도에 따른 미세구조 및 상변화를 관찰하기 위하여 제조된 Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정 합금 시료를 석영관에서 진공 유도 용해로를 이용하여 용해한 뒤 지름 0.8 mm의 노즐을 통하여 지름 150 mm의 회전하고 있는 Cu 휠에 분사시켜 매우 빠른 응고 속도를 가진 급냉응고된 리본시편을 제조하였다. 이때 용탕 분사압은 35~40 KPa 였으며, 휠의 회전 속도는 40 m/s로 하였다. 상용 주조 합금에서 응고 시 생성상과 형성 거동을 관찰하기 위해서 제조된 모합금의 적절한 양을 취하여 석영관에서 진공 유도 용해한 뒤 지름 10 mm 높이 50 mm의 실린더 모양의 구리 금형에 분사하여 벌크형 시편을 제조하였다. 본 실험에서 제조된 합금의 미세조직을 관찰하기 위해 Keller 시약(중류수 100 ml + HCl 5 ml + HNO<sub>3</sub> 3 ml + HF 1 ml)으로 에칭한 후 광학현미경(LEICA DMRM, optical microscope) 및 주사전자 현미경(Hitachi S-2700, scanning electron microscopy)을 사용하여 관찰하였으며, 급냉응고 및 구리 금형 주조법으로 얻어진 시료의 상 및 구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석기(Rigaku, CN2301) 와 투과전자현미경(JEM 2010F, transmission electron microscopy)을 이용하였다. 또한, 주사전자 현미경 및 투과전자 현미경에 부착된 EDS(Energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 상 및 성분을 분석하였다. 준안정상의 형성, 열적 안정성 및 부피분율 분석을 위하여 시차 열분석기(Perkin Elmer DSC 7)를 이용하였으며 335~673 K 온도범위 내에서 40°C/mim의 승온속도로 열분석을 행하였다. 열처리 조건은 시차 열분석기 결과로부터 결정되었으며, 정밀한 열처리를 위하여 Ar 분위기 하에서 시차열분석기로 열처리를 행하여졌다. 투과전자 현미경 관찰을 위한 시편준비는 이온빔 밀링방법(PIPS, Gatan model 691)을 이용하였다. 또한, 합금의 기계적 특성을 알아보기와, 변형속도 1×10<sup>-4</sup>m/s로 압축 시험을 행하였다. 정확한 압축시험을 위해 시편은 직경과 높이의 비를 1:2의 비를 유지하도록 준비하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 준안정상의 형성

냉각속도의 변화 즉, 과냉도가 Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정합금에서 안정상(stable phase)과 준안정상(metastable phase) 간의 경쟁적 형성에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보기 위해 X선 회절 분석 시험과 시차 열분석 시험을 행하였다. Fig. 1 (a)-(d)는 Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정합금의 냉각속도를 달리하여 제조한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 직경 10 mm 시편의 경우 시편의 위치에 따라 서로 다른 X선 회절 시험분석 결과를 나타냈다. 즉, 중앙부분과 외각부분의 냉각속도 차이에 의해서 중앙부분은 Al-Ge 공정 합금의 평형상태로부터 예측 가능한 전형적인 중심입방구조(fcc)를 갖는 α-Al 상과 다이아몬드 구조(dc)를 갖는 β-Ge 상이 형성 되었으며, 상대적으로 보다 빠른 냉각속도로 응고된 시편의 외각 부분은 안정한 공정상(α-Al 상, β-Ge 상) 외에 새로운 결정상이 추가적으로 형성되어졌음을 확인 할 수 있다. 이때 형성된 상은 단사정계(monoclinic)구조를 갖는 준안정상으로 분석되었다. 이와 유사하게 직경 1 mm 시편의 X선 회절 분석 결과 마찬가지로 α-Al, β-Ge 상과 monoclinic 상이 검출되었다. 한편, 가장 빠른 냉각속도를 갖는 단물법(melt spinning method)으로 제조된 리본 시편에서는 보다 빠른 냉각속도와 과냉도에 의거하여 직경 1 mm의 시편에서의 준안정

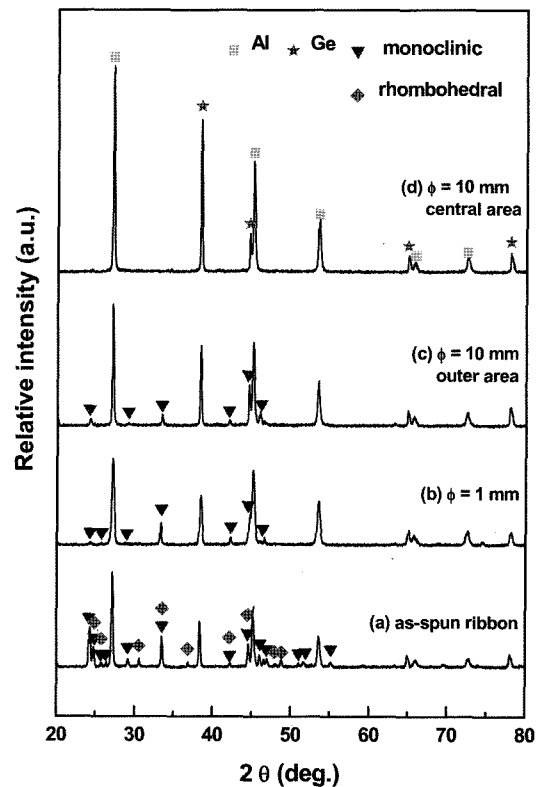


Fig. 1. XRD results of Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> alloy with different cooling rates; (a) as-spun ribbon, (b) injection-cast alloy (diameter = 1 mm), (c) outer region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm), and (d) central region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm).

상보다 상대적으로 낮은 안정성을 갖는 또 다른 준안정상이 존재하고 있음을 잘 나타내고 있다. 즉,  $\alpha$ -Al 상과  $\beta$ -Ge 상 이외에 준안정상인 단사정계(monoclinic) 상과 삼방정계(rhombohedral) 상이 혼합되어 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 Fig. 2(a)-(d)에서 볼 수 있는 시차 열분석기 실험의 결과에서도 잘 나타난다. 시차 열분석을 통해 준안정상의 존재여부와 준안정상이 안정상으로 변태하는 데 필요한 에너지를 방출함에 따라 나타나는 발열피크가 의미하는 변태온도를 통해 준안정상들의 안정성의 정도를 보여줄 수 있다. 직경 10 mm 중앙부분의 시편의 경우(Fig. 2 (a)) 어떠한 흡열 및 발열 반응도 관찰 되지 않았고, 10 mm 외각부분(Fig. 2 (b))과 1 mm 시편(Fig. 2 (c))에서 각각 한번의 발열 반응이 관찰되었으며, 리본 시편에서는 두번의 발열 반응이 관찰 되었다. Fig. 1의 X선 회절 분석 결과와 비교하여 분석하면, 직경 10 mm 시편의 외각부분과 1 mm 시편의 시차열분석 곡선에서 각각 약 555 K 와 552 K 온도에서 나타나는 발열 반응은 준안정상인 monoclinic 상이 안정상으로 변태하는 온도로 판단되며 리본 시편에서 530 K 부근 온도에서 관찰되는 변태 역시 준안정상인 monoclinic 상이 안정상으로 변태하는 온도로 사료된다. 또한, Fig. 2 (b)와 (c)의 상대적인 발열량을 비교해 보면 1 mm 시편에서의 monoclinic 상의 부피 분율이 상대적으로 많은 것으로 판단된다. 리본 시편의 시차 열분석 곡선의 435 K 온도에서의 발열 반응은 또 다른 준안정상인 rhombohedral 상이 준안정상 또는 안정상으로 변태하는 온도로 사료된다[12]. 이와 같은 사실을 통해  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  공정합금은 냉각속도 즉, 과냉 정도에 따라 여러 종류의 다른 준안정상의 형성이 가능함을 알 수 있으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 결과는 기존에 보고된 응고 조건, 응고 방법 및 합금화 방법에 따라 다양한 종류의(특정한 조성, 구조를 갖는) 준안정상의 형성 및 미세구조에 대한 많은 연구결과들과 일치하고 있다[10-19].

3.2 냉각속도에 따른 미세조직의 변화

Fig. 3(a), (b)는 각각 직경 10 mm 시편의 중앙 부분과 외각 부분에서 관찰 가능한 대표적인 미세조직을 보여주고 있다. 각각의 미세조직은 앞서 관찰하였던 X선 회절 분석 및 시차 열분석 결과에서 확인한 바와 같이 응고 시 냉각속도 차이에 따라 준안정상을 포함하는 공정상이 추가적으로 형성됨을 알 수 있으며, 이때 형성되는 안정상 및 준안정상을 포함하는 각각의 공정구조의 크기, 형상 및 분포에서 확인한 차이를 관찰할 수 있다. Fig. 3 (a)에 보인 바와 같이 직경 10 mm 시편의 중앙 부분의 경우 상대적으로 조대한 전형적인 거미줄 형

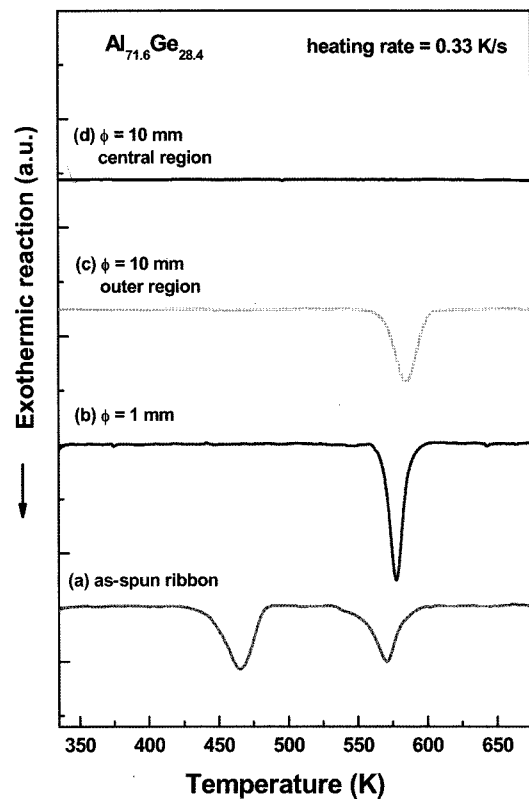


Fig. 2. DSC results of  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  alloy fabricated with different cooling rates; (a) as-spun ribbon, (b) injection-cast alloy (diameter = 1 mm), (c) outer region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm), and (d) central region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm).

태의 비규칙적인 공정구조를 보이고 있으며, 이때 공정상은 평형상인 어두운 이미지의  $\alpha$ -Al 상과 밝은 이미지의  $\beta$ -Ge 상만으로 구성됨을 관찰 할 수 있다. 평균 공정상 간의 간격은 약 1~3 마이크로 미터 정도로 표시될 수 있다. 그러나, Fig. 3(b)는 직경 10 mm 시편의 외각 부분의 이미지로 상대적으로 빠른 냉각속도의 영향으로 보다 미세한 공정구조와 불규칙적인 공정구조가 혼합된 미세구조 분포를 나타낸다. 앞서 관찰한 X선 회절 분석 시험 및 시차 열분석 시험 결과로부터 fcc구조를 갖는  $\alpha$ -Al 상과 다이아몬드 구조를 갖는  $\beta$ -Ge 상으로 구성된 안정한 공정상뿐만 아니라  $\alpha$ -Al 상과 monoclinic 구조를 갖는 준안정상으로 구성된 새로운 준안정 공정상이 혼합된 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 냉각속도의 증가에 따라  $\alpha$ -Al 상과  $\beta$ -Ge 상은 비규칙적인(irregular) 공정구조에서 비정상적

Table 1. Phases identified in as-cast  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  eutectic alloy fabricated with different cooling rates

Alloy composition (at.%)	Length scales	Identified phases ( crystal structure)
$Al_{71.6}Ge_{28.4}$	$\phi = 10$ mm central region	$\alpha$ -Al (fcc) + $\beta$ -Ge (diamond cubic)
	$\phi = 10$ mm outer region	$\alpha$ -Al (fcc) + $\beta$ -Ge (diamond cubic) + metastable 1 (monoclinic)
	$\phi = 1$ mm	$\alpha$ -Al (fcc) + $\beta$ -Ge (diamond cubic) + metastable 1 (monoclinic)
	as-spun ribbon	$\alpha$ -Al (fcc) + $\beta$ -Ge (diamond cubic) + metastable 1 (monoclinic) + metastable 2 (rhombohedral)

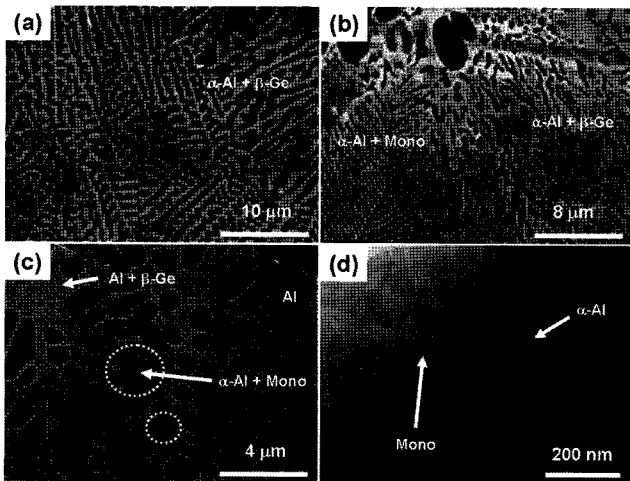


Fig. 3. SEM and TEM images of as-cast Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> alloy; (a) central region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm), (b) outer region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm), (c) injection-cast alloy (diameter = 1 mm), and (d) magnified bright field TEM image of (c).

인(anomalous) 형태의 공정구조로 변화하였고, 특정한 조성을 갖는 화합물 형태의 준안정상인 monoclinic 상의 형성으로  $\alpha$ -Al 상은 상대적으로 많은 부피 분율 및 취성을 갖는 monoclinic 상에 의해 고립된 미세조직을 형성하게 된다. 즉, 과냉도의 증가는 새로운 조성 및 구조를 갖는 준안정상을 형성할 뿐만 아니라 확산을 어렵게 하여 더욱 미세한 조직을 형성하게 하였다. 이때 형성된 준안정상을 EDS 분석법을 이용하여 분석한 결과 Al<sub>51</sub>Ge<sub>49</sub> at.%를 얻었으며 이는 monoclinic 상이 가지는 조성 과 잘 일치함을 확인 시켜주고 있다. 한편, Fig. 3 (c)에서 관찰할 수 있듯이, 직경 1 mm 시편의 경우 (즉, 냉각속도가 더욱 빠른 경우)  $\alpha$ -Al 초정상이 형성되었으며 공정조직이 매우 미세해 졌음을 알 수 있으며,  $\alpha$ -Al 수지상(dendrite)과 서로 다른 형태의 2종류의 ( $\alpha$ -Al +  $\beta$ -Ge,  $\alpha$ -Al + monoclinic) 공정상이 혼합되어 분포함을 확인 할 수 있다. 준안정 공정상 ( $\alpha$ -Al + monoclinic)은  $\alpha$ -Al 수지상과 평형 공정상 ( $\alpha$ -Al +  $\beta$ -Ge) 사이에 보다 미세한 형태로 존재하고 있으며, 대단히 미세하여 주사전자 현미경으로는 명확한 미세구조를 확인하기 어려웠다. 때문에, 보다 구체적으로 준안정 공정상의 미세구조를 분석하기 위해 TEM 분석을 행하였으며,  $\alpha$ -Al 상을 monoclinic 상이 둘러 싸고 있는 degenerated된 비규칙적인 공정 조직임을 Fig. 3 (d)로부터 명확히 관찰 할 수 있다. 또한, 각각의 상을 EDS 분석을 통해 고립된 밝은 이미지의 상이  $\alpha$ -Al 상이며,  $\alpha$ -Al 상을 둘러 싸고 있는 어두운 이미지의 상이 monoclinic 상임을 확인하였다. 미세구조 분석으로부터 평형 공정상간의 간

격은 약 500~1000 nm 크기이며, 준안정 공정상간의 간격은 50~100 nm 크기로 형성된 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 냉각속도가 빨라짐에 따라 보다 낮은 온도에서 새로운 준안정 공정반응이 형성되며, 준안정상을 형성하는 공정점 (eutectic point)이 평형 공정반응 시 공정점에 비해 Ge rich 쪽으로 옮겨갔음을 명백히 확인시켜주고 있다.

### 3. 3 준안정상이 Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정합금의 기계적 특성에 미치는 영향

Fig. 4는 서로 다른 냉각속도를 가지며 응고된 봉상 시편( $\phi = 1$  mm,  $\phi = 10$  mm의 중앙 영역과 외부 영역)의 압축시험 결과를 나타내었다. 평형상만으로 이루어진 비규칙적인 형태의 공정조직을 갖는 10 mm 시편의 내부영역의 압축시험 결과는 항복강도 및 파괴 강도는 각각 약 340 MPa과 495 MPa을 나타내었으며 약 11%에 이르는 소성변형영역을 관찰 할 수 있다. 준안정상을 포함한 비평형 공정조직과 평형 공정조직이 혼합된 10 mm 외부영역 시편과 1 mm의 시편의 항복강도 및 최대강도는 각각 약 514 MPa 과 812 MPa로 나타났다. Table 2에서 알 수 있듯이, 1 mm 시편의 항복강도는 10 mm 시편의 항복강도의 2배 이상 증가된 것을 관찰할 수 있다. 이는 빠른 냉각속도에 따른 공정조직의 미세화에 따른 강화효과와 화합물 (compound)의 형태인 준안정상인 monoclinic 상의 존재로 인한 결과로 판단 할 수 있다. 뿐만 아니라, 1 mm 시편의 경우 준안정상의 형성으로 인해 화합물인 준안정상 고유의 취성의 영향과  $\alpha$ -Al의 부피 분율 감소가 야기되어 취성을 갖는 준안정상이 연속상의 형태인 기지로의 분포 때문에 연성과 인성에 있어서 매우 취약한 특성을 갖는다. 즉 대부분의 나노 결정립

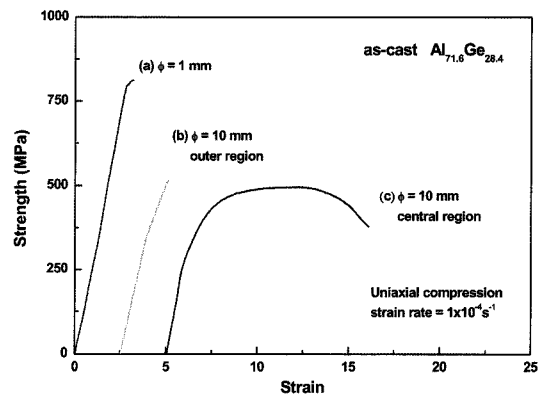


Fig. 4. Compressive mechanical properties of as-cast samples; (a) injection-cast alloy (diameter = 1 mm), (b) outer region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm), and (c) central region of injection-cast alloy (diameter = 10 mm).

Table 2. Compressive mechanical properties of Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> eutectic alloy fabricated with different cooling rates

Alloy composition (at. %)	Length scales	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_t$ (MPa)
Al <sub>71.6</sub> Ge <sub>28.4</sub>	$\phi = 10$ mm central region	340	1.5	495	11
	$\phi = 10$ mm outer region	513	2.5	514	2.6
	$\phi = 1$ mm	810	2.9	812	2.9
	annealed $\phi = 1$ mm	335	1.5	548	28

합금 또는 비정질 합금 등의 특성과 유사하게 항복이 일어난 후 거의 동시에 파괴가 일어났다. 한편 10 mm 시편의 외각부분의 압축시험 결과를 살펴보면 평형 공정상 이외에 monoclinic 상을 포함하는 준안정 공정상을 포함하고 있지만 monoclinic 상이 조대하게 형성되어짐으로써 오히려 이른 파괴를 유도하게 되어 강도 및 연성의 저하를 가져온 것으로 판단된다. 반면에, 상대적으로 서냉 응고를 통해 주조된 직경 10 mm의 시편의 중앙 영역의 경우, 보다 낮은 항복 및 파괴 강도를 나타내고 있으나 항복 후 약간의 소성 변형을 거친 후 파괴가 일어나게 된다. 즉, 준안정상의 부재와 조대한 공정조직의 영향으로 공정상 중에서 연성을 갖는  $\alpha$ -Al의 소성변형에 의해 연성이 주어졌음을 알 수 있다.

3. 4 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 열처리의 효과

급냉 응고된  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  공정합금은 Fig. 1의 X선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 과냉도에 따라 서로 다른 준안정상을 형성하였다. 직경 1 mm 시편의 경우 fcc구조를 갖는  $\alpha$ -Al 상과 monoclinic 구조를 갖는 준안정상을 포함한 준안정 공정구조와  $\alpha$ -Al 과 다이아몬드 구조를 갖는 Ge 상으로 구성된 안정한 공정구조의 혼합된 형태로 구성된 것을 알 수 있었으며, 이때 압축시험 결과 매우 높은 항복 및 파괴강도를 나타냄을 Table 1에서 나타내었다. 이는 미세한 준안정 공정구조의 형성에 의한 것으로 사료된다. 그러나, 이런 높은 강도 값에도 불구하고 실제 구조용 또는 산업용 재료로 적용되기 위해서는 연성 및 인성의 부여가 반드시 필요하다. 때문에 본 연구에서는 높은 강도 값의 손실을 최소화하고 연성을 향상시키기 위하여 미세한 구조를 갖는 준안정 공정구조를 포함하는 벌크형 시편을 먼저 제조한 후에 준안정상이 안정상으로 변태하는 온도(623 K)까지 열처리를 하여 고강도 고인성의 특성을 얻고

자 하였다.

열처리 후 X선 회절시험과 압축시험 결과 및 미세조직 변화를 Fig. 5의 (a)-(d)에 각각 나타내었다. 열처리 후 준안정상은 모두 안정상으로 변태되었음을 Fig. 5 (a)의 X선 회절분석 시험결과를 통해 알 수 있다. 뿐만 아니라 이러한 상 변화가 기계적 특성에 미치는 영향을 Fig. 5 (b)에 나타내었다. Fig. 5 (b)는 급냉 응고 된 1 mm 봉상 시편을 623 K 온도까지 열처리한 시편의 압축시험 결과를 표시하였다. 급냉 응고된 1 mm 시편에 비해 강도 값은 상대적으로 감소하였으나 연성에 있어서 30%에 이르는 매우 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 한편, 열처리를 행한 1 mm 시편과 10 mm 시편의 중앙부분에서 얻은 시편의 미세조직 및 기계적 특성과 비교하였을 때 마찬가지로 커다란 차이를 관찰 할 수 있었다.(Table 2) 미세조직의 경우 비록 Fig. 1과 Fig. 5(a)의 XRD 결과의 비교로부터 두 시편 모두 준안정상을 포함하지 않는 동일한 안정상 들만으로 구성되어 있음에도 불구하고 Fig. 5(c)-(d)와 Fig. 3(a)를 비교해 보면 미세조직의 확연한 차이를 관찰 할 수 있다. 즉, Fig. 5(c)는 623 K 온도까지 가열하여 열처리한 1 mm 봉상 시편의 미세조직을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과로 열처리 전의 조직과 비교하였을 경우, 초정 상인  $\alpha$ -Al 상은 별다른 변화가 없으나 기지조직은 큰 변화가 있음을 확인할 수 있다. 즉, 열처리 전  $\alpha$ -Al 상이  $\beta$ -Ge 상과 monoclinic 상에 의해 고립되어 불연속적으로 분포하고 있는 경우와 달리 준안정상의 안정상으로의 천이를 통해 연성을 갖는  $\alpha$ -Al 상의 부피 분율이 증가되어 상대적으로 취성을 갖는  $\beta$ -Ge 을 둘러싸고 있는 연속적인 기지의 형태로 탈바꿈되었음을 (c)의 확대된 이미지인 그림 5(d)로부터 알 수 있다. 게다가 열처리를 이용한 준안정상의 안정상으로의 변태과정으로 서냉 응고 시( $\phi = 10$  mm)에 얻어지는 거미줄형태의 공정조직에서 보다 상대적으로 미세하며

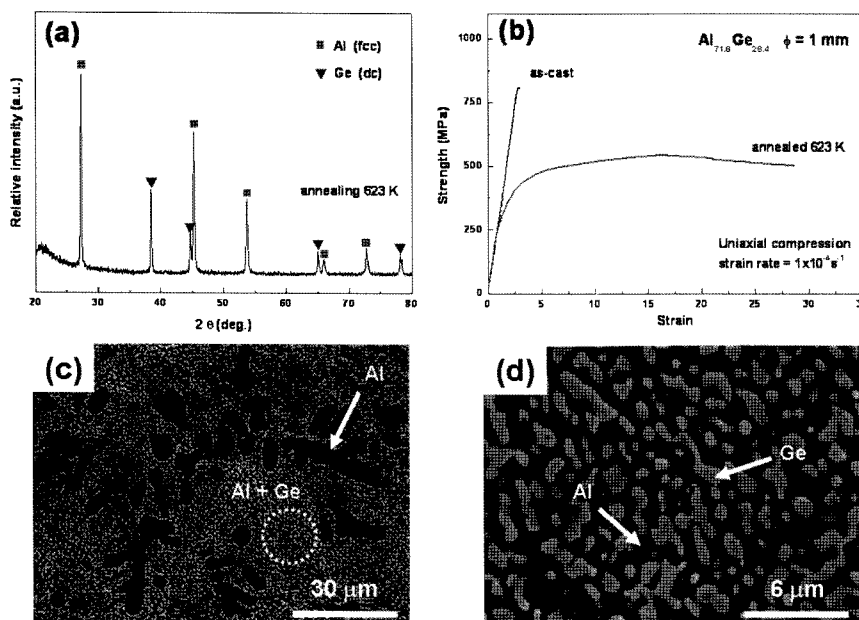


Fig. 5. (a) XRD result of annealed  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  sample, (b) compressive mechanical properties of as-cast and annealed  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  samples, (c) cross sectional SEM image of annealed  $Al_{71.6}Ge_{28.4}$  sample, and (d) magnified SEM image of (c).

처리 효과에 의해 이미 라멜라 구조가 파괴되어 라멜라 층간 간격으로 표현하기는 매우 어려우나 대략적인 구형 Ge 상간의 거리를 측정할 결과 수백 나노미터 에서 1~2 마이크로 미터 크기의 간격을 가지며, 이는 Fig. 3(a)로부터 비규칙적인 공정 상간의 간격을 측정할 약 1~3 마이크로 미터 크기의 간격보다 다소 감소하였음을 알 수 있다. 때문에 강도적 측면에서 상승 효과를 기대할 수 있으며 실제 측정할 강도 값도 이러한 결과와 잘 일치함을 Table 2에서 확인 할 수 있다. 또한, 이러한 미세조직 변화의 영향으로 즉, 상의 형태 및 분포가 비규칙적인 모양에서 구형에 가까운 모양으로 변화하여 연성과 인성이 매우 향상되었음을 Fig. 5(b)의 압축시험 결과를 통해 확인 할 수 있다.

#### 4. 결 론

냉각속도 변화에 따른 Al<sub>71.6</sub>Ge<sub>28.4</sub> 공정합금의 미세구조 및 기계적 특성을 확인하였으며, 급냉응고와 상변태를 이용한 기계적 특성의 향상방안에 대하여 조사하였다. 그에 따른 결론은 다음과 같다.

1. 냉각속도가 빨라짐에 따라 평형 공정구조( $\alpha$ -Al +  $\beta$ -Ge)로부터 차례로 비평형 공정구조인 ( $\alpha$ -Al + monoclinic)과 ( $\alpha$ -Al + rhombohedral)이 추가적으로 형성 되었다.
2. 급냉응고( $\phi = 1$  mm)된 Al-Ge 공정합금은 50~100 나노 크기의 비평형 공정구조인 ( $\alpha$ -Al 상 + monoclinic 상)을 포함하여 800 MPa 이상의 높은 강도를 나타내지만 연성이 매우 떨어지는 특성을 나타내었다.
3. 급냉응고를 통해 얻어진 준안정상을 포함한 공정상은 상변태 온도에서의 열처리를 통해서 안정상으로 변태가 가능하며, 열처리 후 얻어진 안정한 공정상은 급격한 강도 저하 없이 연성의 향상을 얻을 수 있었다. 즉, 급냉응고 시 형성된 준안정상의 안정상으로의 천이 영향으로 미세한 구형의 공정조직을 갖도록 미세조직의 최적화를 이루어 고연성을 얻을 수 있었다.
4. 준안정상의 일부 분율만을 안정상으로 변태시키는 등의 준안정상의 부피 분율을 적절히 조절 한다면 급속응고에 의해 얻을 수 있는 미세한 공정구조가 갖는 높은 강도를 유지함과 동시에 향상된 연성을 얻을 수 있는 맞춤형 설계가 가능할 것이라 기대된다.

본 연구를 통해 급냉응고 및 열처리를 이용하여 고강도 고인성을 갖는 합금으로서 Al-Ge 공정합금의 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학 기술부에서 시행하는 Global Research Laboratory Program 사업 및 2단계 BK 21 사업의 재정적인 지원에 의하여 연구된 결과이며, 이에 깊이 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J. E. Hatch "Aluminum; properties and physical metallurgy", American Society for Metals, USA (1984).
- [2] A. L. Greer : Science, "Metallic glasses", 267 (1995) 1947-1953.
- [3] C. Suryanarayana : Pro. Mat. Sci., "Mechanical alloying and milling", 46 (2001) 1-184.
- [4] H. Jones : Aluminum alloys, "Developments in aluminum alloys by solidification at higher cooling rates", 54 (1978) 274-281.
- [5] R. W. Kraft, D. L. Albright : Trans. AIME, "Microstructure of unidirectionally solidified Al-CuAl<sub>2</sub> eutectic", 221 (1961) 95-102.
- [6] G. He, J. Eckert, W. Loser, and L. Schultz : Nature Mat., "Novel Ti-based nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity", 2 (2003) 33-37.
- [7] J. M. Park, S. W. Sohn, T. E. Kim, K. B. Kim, W. T. Kim, and D. H. Kim : Scripta Mat., "Nanostructure-dendrite composites in Fe-Zr binary alloy system exhibiting high strength and plasticity", accepted (2007) in press.
- [8] G. A. Chadwick : Pro. Mat. Sci., "Eutectic alloy solidification", 12 (1963) 99-182.
- [9] A. Hellawell : Pro. Mat. Sci., "The growth and structure of eutectics with silicon and germanium", 15 (1970) 3-78.
- [10] S. N. Ojha, K. Chattopadhyay, and P. R. Rao : Mater. Sci. Eng., "Phase transformations and metastable phase equilibria in Al-Ge alloy", 73 (1985) 177-185.
- [11] M. Laridjani, R. W. Cahn : Mater. Sci. Eng., "Identification of metastable phases in splat-quenched aluminum-germanium alloys", 23 (1976) 125-129.
- [12] Y. Kato, D. C. Van Aken : Scripta Mater., "Undercooling and microstructure of plasma sprayed aluminum-germanium eutectic", 50 (2004) 445-448.
- [13] M. J. Kaufman, J. E. Cunningham, and H. L. Fraser : Acta Metall., "Metastable phase production and transformation in Al-Ge alloy films by rapid crystallization and annealing treatments", 35 (1987) 1181-1192.
- [14] M. J. Kaufman, H. L. Fraser : Acta Metall., "Characterization of metastable crystalline phases in the Al-Ge alloy system", 35 (1985) 191-203.
- [15] P. Ramachandrarao, K. Lal, A. Singhdeo, and K. Chattopadhyay : Mater. Sci. Eng., "Quenching from the mushy state - a new technique for the production of metastable phases", 1 (1979) 259-264.
- [16] T. Laoui, M. J. Kaufman : Scripta. Met. Mater., "Metastable phase equilibria in faceted-nonfaceted systems", 30 (1994) 1563-1567.
- [17] S.N. Ojha : Mater. Sci. Eng. A., "Metastable phase formation during solidification of undercooled melt", 304-306 (2001) 114-118.
- [18] K. Chattopadhyay, X.-M. Wang, K. Aoki, and T. Masumoto : J. Alloy and Com., "Metastable phase formation during mechanical alloying of Al-Ge and Al-Si alloys", 232 (1996) 224-231.
- [19] T. Laoui, M. J. Kaufman : Met. Trans. A., "Nonequilibrium behavior in the Al-Ge alloy: Insights into the metastable phase diagram", 22 (1991) 2141-2152.