

《論 文》

급속냉각한 Al-(1, 3, 5)Cr 합금의 조직에 미치는 기계적 합금화의 영향

池泰求·金完哲

홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

Effects of Mechanical Alloying on the Structure of
 Rapid Solidified Al-(1, 3, 5)Cr Alloys

T. G. Jhee and W. C. Kim,

Dept of Metallurgical Engineering, Hong-Ik University

ABSTRACT

Rapid solidified splats Al-(1, 3, 5Cr) Alloys were produced by atomization-splat quenching method. Effects of mechanical alloying on the structure and mechanical properties of rapidly solidified Al-(1, 3, 5)Cr alloys were studied. Degree of mechanical alloying of Al-(1, 3, 5)Cr alloys can be determined by observing the microstructural refinement, microhardness and microstructure of Al-(1, 3, 5)Cr splats during processing.

In the initial stage of mechanical alloying of the Al-(1, 3, 5)Cr splats fracturing of the grain boundaries occurred first, followed after fracturing of zone A regions. Saturation hardness of Al-(1, 3, 5)Cr alloys increased proportionally with increasing concentration of the solute (Cr). Age hardening was not observed in these alloys.

Decomposition temperature of Al-1Cr splats after mechanical alloying was higher than that of Al-5Cr splats. The density of Al, Cr precipitates increased proportionally with increasing chromium content, as a result, there was a transition to finely and spherically dispersed phase after mechanical alloying.

1. 서 론

기계적 합금화법에 의한 니켈 기지 초합금(super alloy)이 개발되면서부터 현재 많은 강화형 합금이 연구되고 있다. 기계적 합금화는 통상적인 용해방법으로 만들기 어려운 합금제조, 초 내열강 제조, 비정질 제

조, 특수Composite 제조 등에 사용되고 있다.¹⁻³⁾ P/M법에서는 처음 사용되는 원료분말의 특성이 문제가 됨으로써 그 제조방법이 많이 연구 되어왔다.⁴⁻²¹⁾ Babic²⁵⁾ 등에 의하면 Al-Cr, Al-Mn, Al-Cu 합금 등은 균일한 과포화 고용체를 형성하며 낮은 경도값을 갖지만 Al-Fe, Al-Ni, Al-Co 합금들은 용고시 형성

된 미세한 cluster 들에 의해 고용경화 효과의 2배에 가까운 분산강화 효과를 나타낸다고 보고하였다. 따라서 Al-Fe계 합금 등이 강도면에서 우수한 성질을 나타낸다.

급속 냉각 매개체를 이용한 급냉웅고에서는 용융금속이 냉각 매개체에 접촉되는 상태에 따라, 접촉위치로부터의 거리에 따라 냉각속도가 변하므로 이와같은 다양한 냉각속도를 갖는 Splats를 원료분말로하여 P/M재를 만든다는 것은 어느정도 제한된 의미가 있다. 즉, 원료분말이 각각 그 조성과 미세조직이 달라지므로 이러한 Splats로 P/M재를 만든다는 것은 경우에 따라서는 불균질 P/M재가 발생될 수 있다. 또한 Al-Cr 합금에서는 균일한 고용체 형성에 의한 고용경화 효과 밖에 기대할 수가 없어 다른 합금에 비해 경도가 낮아 강도 증가가 문제점으로 제시되었다. 이러한 문제점은 Splats를 기계적 합금화를 시행해 주므로 최종 분말의 균일한 입형과 균질도를 높여 주고 가공경화와 분산강화 효과를 종합시켜 어느정도 해결 되리라 생각된다. 그러므로 본 논문에서는 처음 사용되는 원료분말의 입도, 입형, 조성 및 미세조직을 비교적 균일하게 할 수 있는 기계적 합금화 방법을 사용하여 급냉웅고된 Al-(1, 3, 5)Cr splats를 미세화 하였으며 미세화 할 때 일어나는 파괴양상과 압접현상을 주사 및 투과전자현미경에 위해 규명했다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편 제작

급냉웅고된 Al-Cr Splats는 Atomization-Splat Quenching법을 이용하였다. 대부분 Splats의 두께는 30~40 μm 이었고 Splats를 미세화 하기 위해 가공 조절로서 메틸알콜 1wt%를 Splats 300g과 동시에 장입해 볼밀속을 Ar 분위기로 하고 기계적 합금화 하였다. 기계적 합금화한 시료를 합금화 시간에 따라 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C에서 1시간동안 시효처리를 하였으며 온도 오차를 줄이기 위해 염욕을 사용하였다. 시료의 화학조성은 Tabl 1에 나타냈다.

Table 1. Chemical composition of mechanically alloyed Al-(1, 3, 5)Cr Splats.

Elements No.	Cr	Mn	Fe	Si	Cn	Zn	Al
S-1	0.92	0.004	0.41	0.065	0.003	0.15	bal
S-2	2.95	0.003	0.47	0.072	0.004	0.15	"
S-3	4.98	0.005	0.44	0.068	0.003	0.14	"

2. 2. 미소경도 측정

미소경도는 각 시편을 수직으로 세워 mounting 한 후 마이크로 비커스 경도계(AKASHI MVK-E)로 10g 하중과 30초의 하중시간으로 시편당 10회 측정하여 최대값과 최소값을 제외시키고 평균화 하여 경도값으로 하였다.

2. 3. 격자상수 측정

합금변화에 따른 격자상수의 변화를 조사하기 위해 X-선 회절분석기를 이용하였고 90°~160°(20) 범위에서 나타난 (311), (222), (331)의 3개의 Peak로부터 구한 결과를 사용하여 최소자승법으로 격자상수를 결정하였다.

2. 4. 조직 시험

미세화 과정을 검토하기 위해 각 시편의 조직을 주사전자현미경 및 투과전자현미경으로 관찰하였다. 이 때 사용한 부식액은 진한 Kellr 시약이었으며 대부분 시편은 기계적 연마없이 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. Al-Cr Splats의 미세화 과정

Fig.1은 Al-5Cr Splats의 기계적 합금화 초기에 일어나는 파열현상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.

사진에서 알 수 있듯이 Splats의 파열은 결정입계를 따라 일어나고 있다. 이러한 사실은 결정입계에서의 응고시 일부 석출된 석출물이나 산화물 등에 기인하며 냉각속도가 느린 Zone B 부분이 빨리 압접이 일어난다. 이와같이 파열된 입자들이 random하게 다른 분말



Fig.1. Scanning electron micrograph of fracture structure of Al-5Cr Splats.

과 압접되어 있는 것이 Fig.2이다.

기계적 합금화가 더욱 진행됨에 따라 압접된 Splats들은 또 다시 가공경화 효과가 큰 결정입자와 Zone A에서부터 반복적으로 파열이 일어나고 Zone B에 의해 압접이 진행 되리라 생각된다. Fig.3(a)와 (b)에 냉간압접에 의해 층상(lamellar)조직이 형성 되어지는 것을 나타냈다.

Splats가 심하게 변형되어 있어도 Splats boundary를 따라 서로 평행하게 층상조직이 형성되어 가고 있다. 인접한 lamellar 사이에 냉간 압접된 결합은 압접 층 사이에 Splats boundary가 보이기 때문에 완전하지 않은 것으로 보인다. 그러므로 경도는 저하하고 기계적 합금화 시간이 지남에 따라 압접은 더욱 확장되어 진다. 이와같이 압접과 파열이 반복되면서 Zone A와 Zone B는 평형상태에 도달해서 정상상태의 Composite는 포화경도를 나타낸다. 일부 냉각속도가 느린 두꺼운 Splats들은 가공 구동력에 의해 가공경화 효과가 감소되어 간다. 또한 경도가 높은 박편(Zone A)은 가공도가 증가함에 따라 빨리 파쇄되고 경도가 낮은 박편(Zone B)과 압접되어서 Composite가 형성된다.

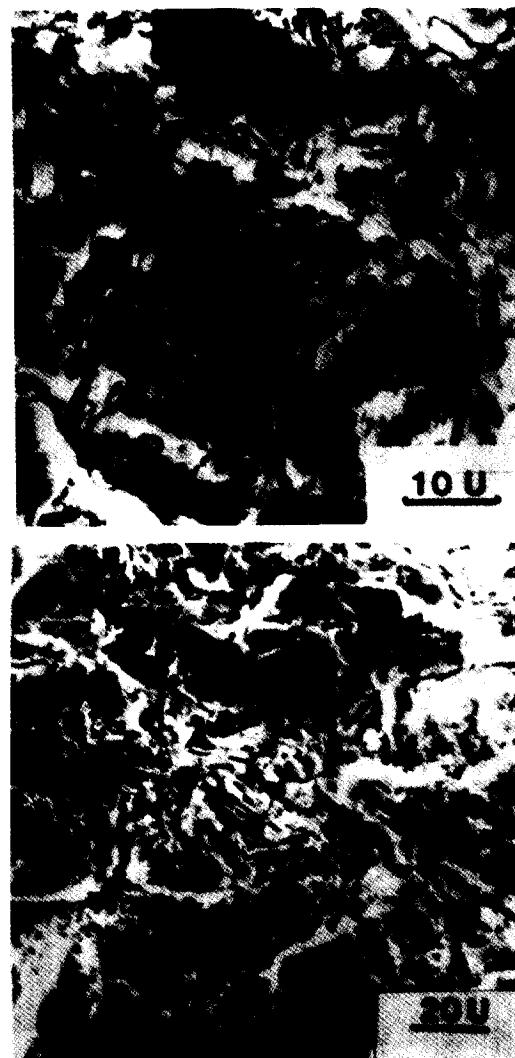


Fig.2 Scanning electron micrograph partly welded structure of Al-5Cr Splats.

3. 2. Al-(1, 3, 5)Cr Splats의 미소경도 변화

기계적 합금화 시간과 Cr양의 변화에 따른 미소경도 변화를 Fig.4에 나타냈다. Al-(1,3,5)Cr Splats 경도값은 Cr원자의 고용양이 증가함에 따라 그리고 기계적 합금화 시간에 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 기계적 합금화 시간이 길어짐에 따라 Al-1Cr의 경우가 Al-5Cr의 경우보다 경도 상승율이 더욱 커짐을 알 수 있는데 이것은 기계적 합금화 시간에 비례해서 가공경화가 Composite의 강화기구를 지배하고 있으며

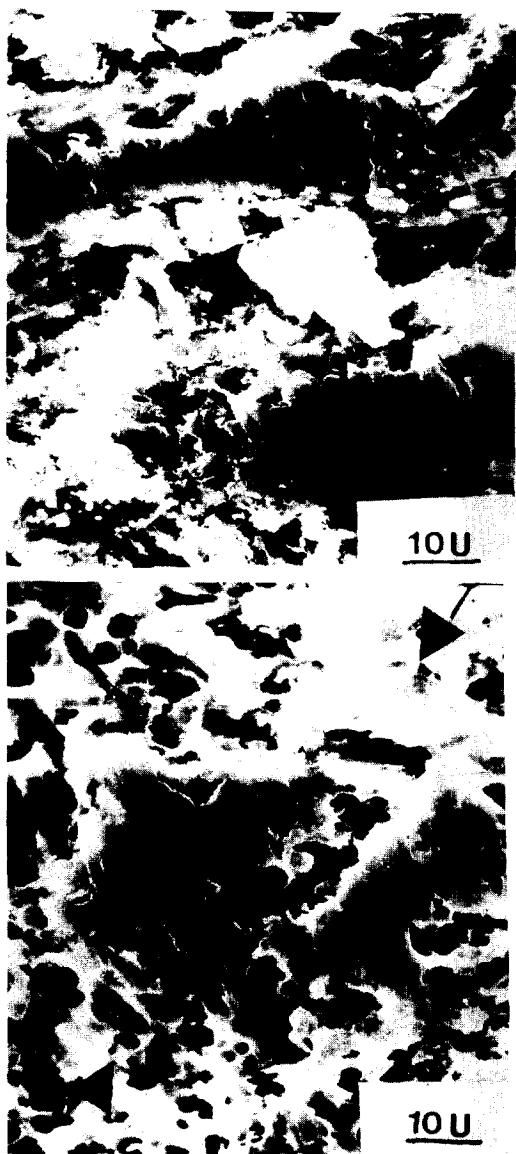


Fig.3. Scanning electron micrograph of parallel lamellae structure of Al-5Cr Splats.

고용강화 현상이 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 120분 기계적 합금화한 Al-(1, 3, 5)Cr Splats를 각 온도에서 1시간씩 열처리한 후의 경도변화를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 급속 냉각된 Al-Cr Splats는 시효처리에 의해서도 경도값이 상승하지 않고 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 즉, 기계적 합금화는 시효현상에 크게 영향을 미치지 않는다

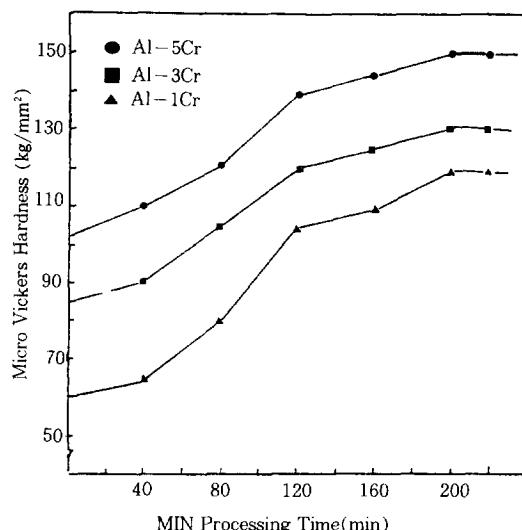


Fig.4. Microhardness changes as function of M/A processing time for Al-Cr Splats

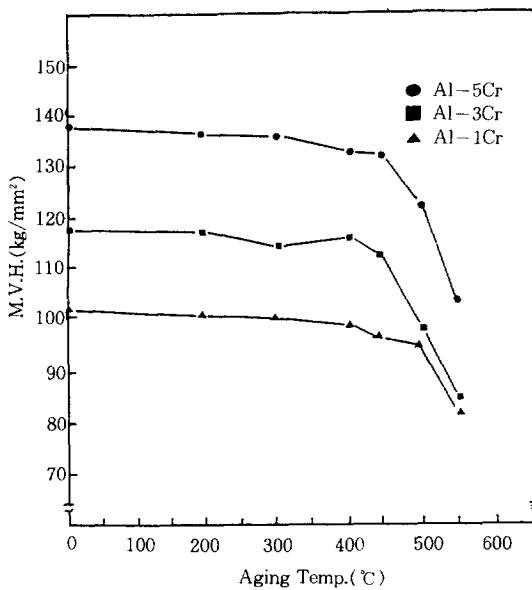


Fig.5. Microhardness changes as a function of temperature in Al-Cr Splats after 120min. of M/A processing and isochronally aged for 1 hour.

는 것을 알 수 있다. 또한 기계적 합금화에 따른 가공 구동력에 의해 낮은 온도에서도 빨리 석출이 진행되고 평형상이 조대화 되어서 경도 저하가 예상되었으나 가

공 받지 않은 경우와 경도차이는 없었다. 이러한 사실은 일부 석출된 석출물이 분산물에 의해 조대화가 저지된 것이며 Zone A와 Zone B가 밀착된 층상조직을 갖고 구형으로 발전된 Composite는 산화물이나 탄화물이 분산되어 고착된 전위가 가공 구동력에 의해 풀려나지 못하기 때문이다.

그리고 450°C 이상의 고온에서 경도가 감소하기 시작하고 있다. 이것은 가공량이 많아짐에 따라 고온에서 석출이 시작되고 일부 고착전위가 풀려나 전위 소멸이 일어나므로서 고용강화와 가공경화 효과가 적어지기 때문이다.

3. 3. 격자상수 변화

알루미늄의 원자반경(1.431Å)에 비해 크롬의 원자반경(1.249Å)이 더 작기 때문에 알루미늄의 기지의 격자상수는 과포화 고용되는 Cr양의 증가에 따라 직선적으로 감소한다. Fig. 6은 200분동안 기계적 합금화한 Al-(3,5)Cr Splats을 각 온도에서 1시간동안 열처리한 후 격자상수 변화를 나타낸 것이다. Al-Cr의

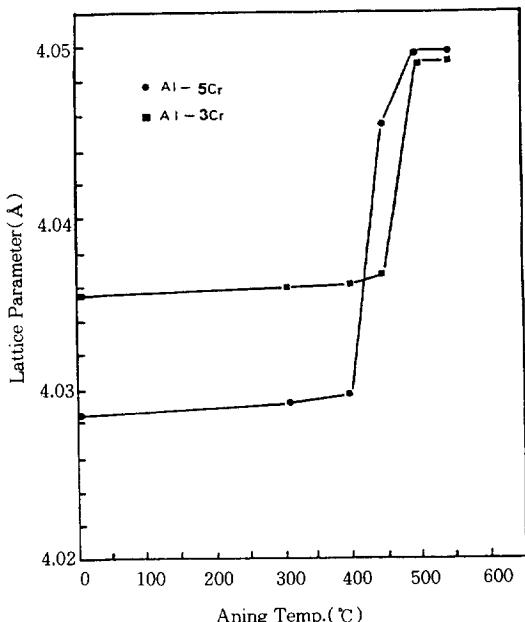


Fig.6. Lattice parameter changes as a function of temperature in Al-Cr Splats after 200min. of M/A processing and isochronally aged for 1 hour.

과포화 고용체는 열처리함에 따라 Cr원자가 분해되어 나오므로 알루미늄 기지의 격자상수가 순수한 알루미늄의 격자상수값 4.0495Å에 접근하게 된다. 이러한 것으로 미루어 보아 Al-3Cr의 격자상수는 450°C에서 Al-5Cr은 400°C에서 순수한 알루미늄의 격자상수에 접근해 감을 알 수 있다. 따라서 Al-3Cr의 분해온도는 450°C이고 Al-5Cr의 분해온도는 400°C임을 알 수 있다. 그러므로 저크롬인 경우가 분해 온도가 높음을 알 수 있는데, 이는 가공 구동력이 과포화 고용체의 과포화도가 클수록 동적 회복을 촉진시켜 쉽게 분해가 일어나기 때문이다.

3. 4. 상변화 및 석출양상.

H. Jones²²⁾ 등은 금냉웅고한 Al-Fe 합금에서 두종류의 미세조직이 존재함을 관찰하였다. 이는 매우 미세한 1차 수지상으로 구성된 zone A와 조금 커다란 수지상 및 금속간 화합물이 존재하는 zone B로서 광학현미경 관찰시 Zone A는 부식되지 않은 상태로 나타난다. Al-Cr Splats에서도 Zone A와 Zone B가 잘 나타나는데 이러한 현상은 용융 금속의 접촉상태 및 위치 변화에 따른 냉각속도 차이, 용질농도의 차이 등으로 형성될 수 있다. 따라서 냉각속도를 크게 증가시킬 수 있을 때 균일하게 미세한 Zone A를 얻을 수 있다.

Fig.7은 박편의 단면조직을 나타낸 것으로 Zone A

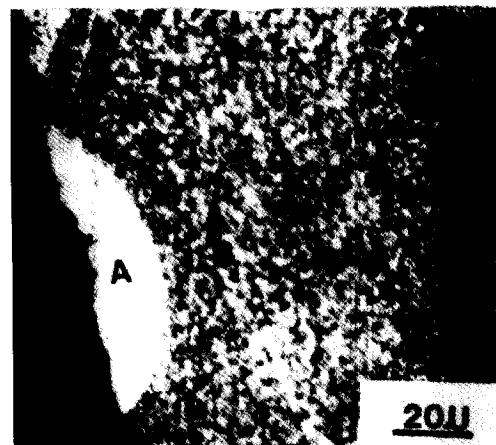


Fig.7. The two typical zone of etched R.S.P. splat
A : no response to etching
B : response to etching

와 Zone B가 잘 나타나 있다. 그리고 Fig.8은 박편의 단면을 부식시켜 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 열 전달 방향은 빗살무늬의 성장방향으로 진행됨을 알 수가 있다. 즉, 자유표면을 향하여 용고가 진행되고 있는 것을 나타낸다.

Fig.9에는 기계적 합금화 초기에 급냉옹고된 시편의 냉각판과 접촉한 면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 여기에서는 입자내부의 매시브 변태가 일어난

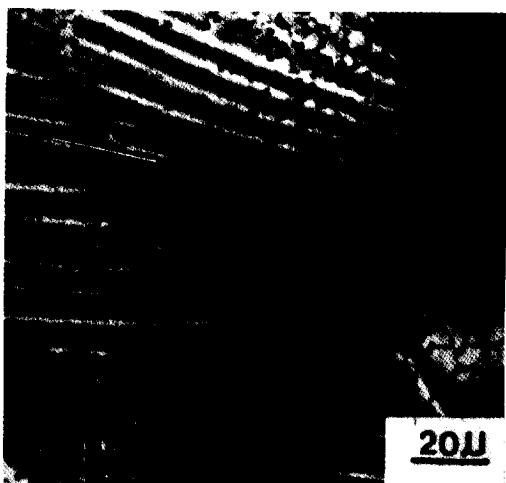


Fig.8. Scanning electron micrograph of the cellular dendrite in Al-5Cr Splats



Fig.9. Scanning electron micrograph of the cellular dendrite in Al-5Cr Splats after 30min. M/A processing

동근영역을 관찰할 수 있다.^{23,24)} 약간 떨어진 지점 부터는 입계 근처에 빌달한 작은 수지상을 볼 수 있으며 주위의 진한 부분은 부식이 심하게 된 부분으로 Zone B로서 기계적 합금화 초기의 판상가공을 나타낸 것으로 생각된다. 또한 Fig.10에서는 기계적 합금화에 의해 층상이 형성되기 시작할 때 박편을 부식해 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 가공이 심하게 일어난 부분의 세포상 조직은 마치 Chill Zone 부근에서 매우 연신된 결정립처럼 보이나 부식속도가 가장 빠른 부분으로 Zone A로는 생각할 수 없다. 기계적 합금화를 하지 않은 Splats에서는 이러한 부분은 관찰할 수가 없다. 그러므로 이 박편은 층상이 형성되는 경계 부근으로서 가공을 많이 받은 세포상 조직이다.

기계적 합금화에 따른 Al-5Cr 합금의 석출양상을 투과전자현미경으로 관찰하였다. Fig.11은 Al-5Cr을 각 온도에서 1시간씩 시효처리 한 후 나타나는 미세 조직을 투과 전자현미경으로 관찰한 것이다.

350°C에서는 입계 또는 Cell boundary에 집중적으로 석출해, 우선 석출의 경향을 나타내며 사진(a)에서 알 수 있듯이 온도가 증가하여 400°C가 되면 cell boundary에 비교적 조대한 석출물이 많이 분포한다. 450°C가 되면 (b)에서와 같이 입내에도 석출물이 존재하는데 침상 석출물이 많이 발견된다. 500°C에서는



Fig.10. Scanning electron micrograph of the elongated dendrite in Al-5Cr Splats after 30min. M/A processing

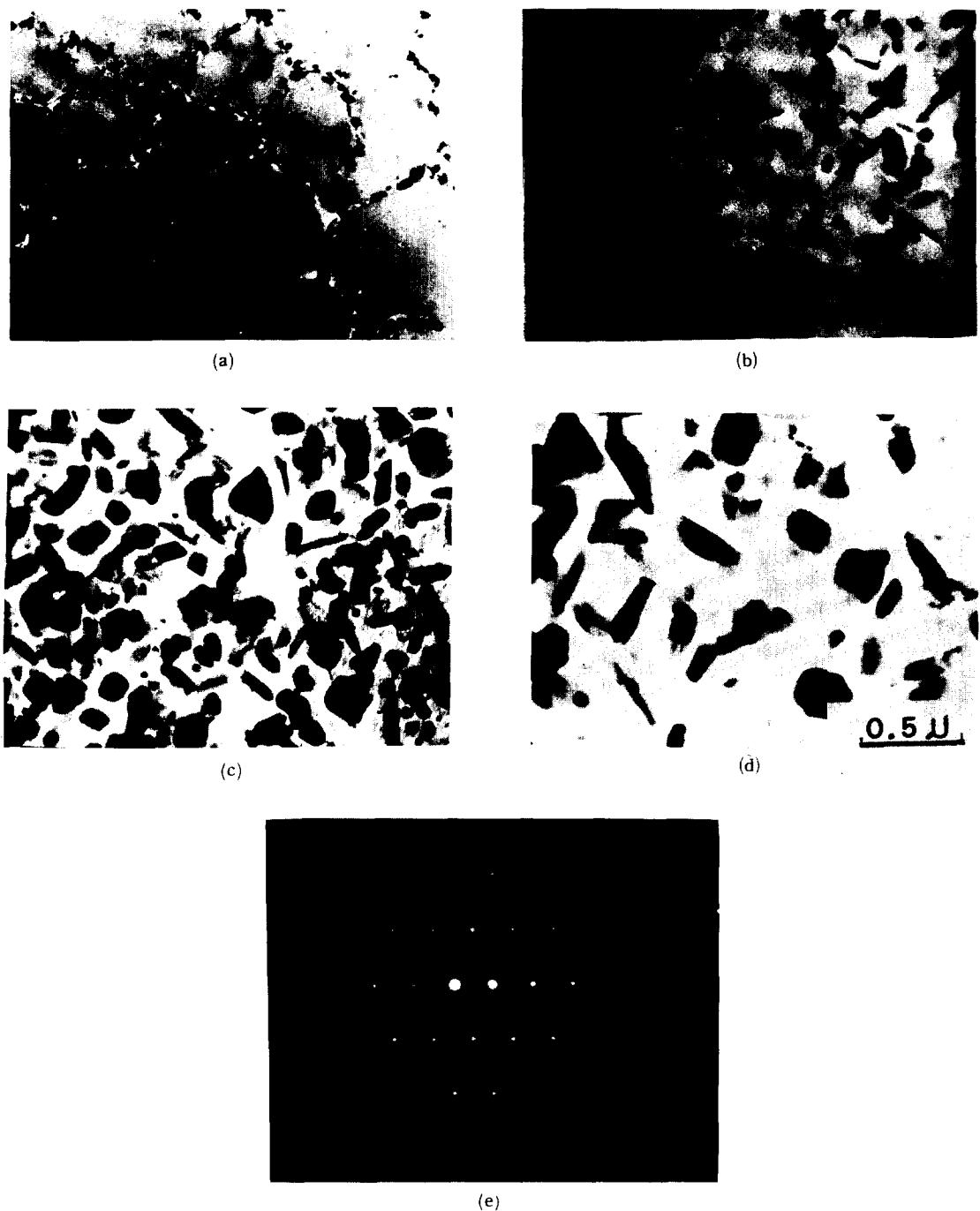


Fig.11. Transmission electron micrograph of decomposed phase in Al-5Cr Splats isochronally aged for 1 hour (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 600°C (e) electron diffraction pattern of Al_3Cr phase

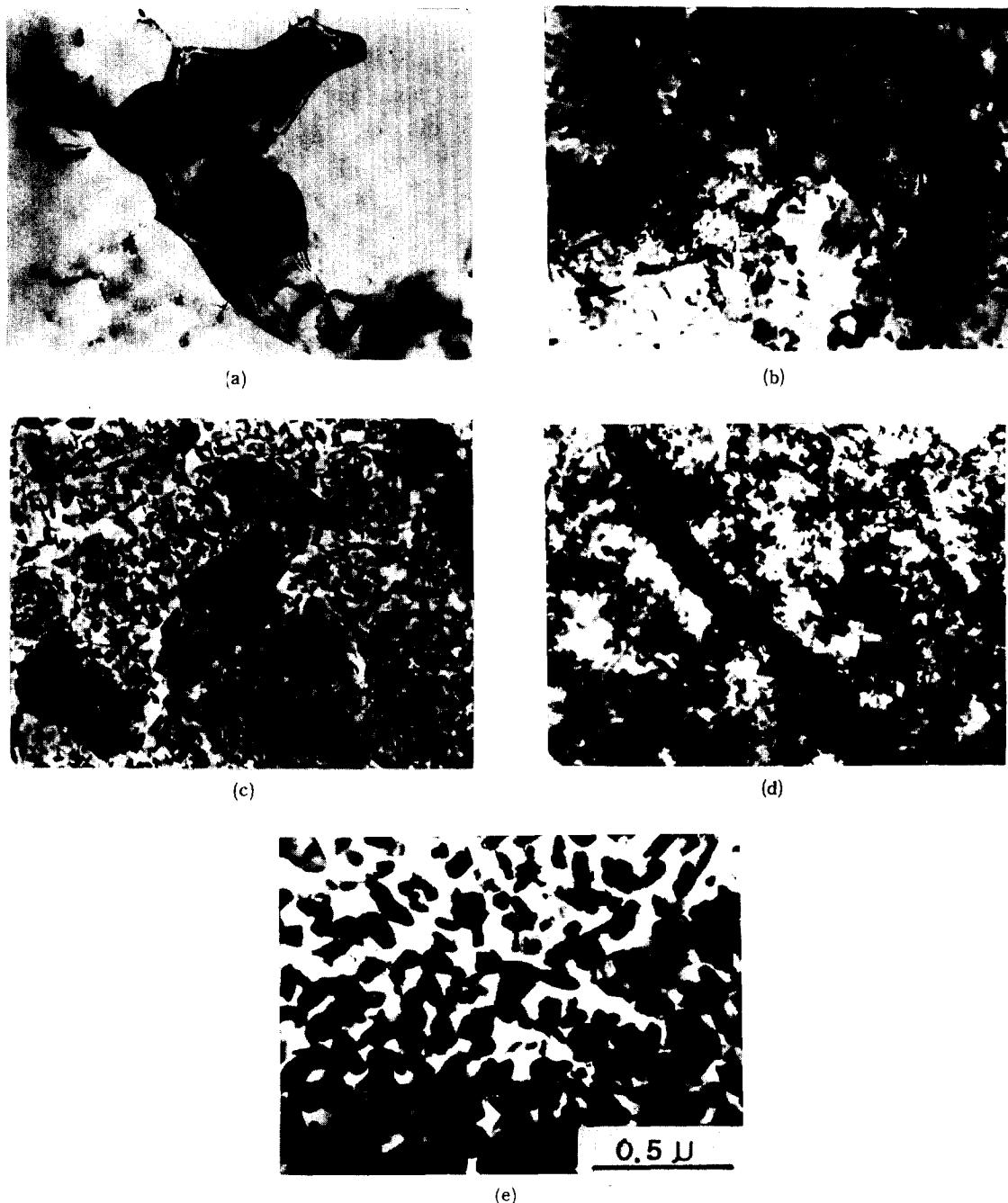


Fig.12. Transmission electron micrograph of decomposed phase in Al-5Cr Splats after 90min. of processing and isochronally aged for 1 hour (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°C (e) 600°C

침상이 점차 감소하고(c), 600°C에서는 대부분 plats 형태의 평형석출물로 변화한다. (d). 사진 (e)는 plats 형태 석출물의 회절도형을 찍은 것으로 평형상 Al₃Cr임을 알 수 있었다.

Fig.12는 90분 동안 기계적 합금화 한 것의 투과전자현미경 사진이다. (a)에서는 미세한 Subgrain들과 함께 역시 입도가 매우 작은 grain이 많이 나타나는데 이는 무수한 결정 결합과 전위의 생성에 의한 결과로 기계적 성질의 향상이 나타난다.

400°C에서는 석출물이 입계에 집중되며 입내에도 상당히 발달된 양상을 나타냄으로써 기계적 합금화 가공에 의해 Cr의 분해온도가 낮아지는 것이다.

450°C에서도 침상이 여전히 존재하나 매우 미세하고 조밀하며 석출물의 총 부피도 매우 크고 석출물 간의 거리도 짧아 산화물과 탄화물이 혼재되어 분산강화에 크게 기여한다.

시효온도가 500°C가 되면 점차로 구형의 석출물로 바뀌게 되며 600°C에서는 미세한 평형석출물로 된다.

그러나 석출물이 입계에 집중되나 전위, 격자결합 등에 의한 축적에너지의 증가에 의한 재결정온도는 감소되리라 예상되며 미세한 석출물의 분포에 의해 핵생성한 후의 성장이 제약 받아 더욱 입도가 작아지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

금속냉각한 Al-(1, 3, 5)Cr Splats의 조직에 미치는 기계적합금화의 영향에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기계적 합금화에서 Al-Cr Splats의 파열은 Zone A보다 우선 Grain boundary에서부터 일어나며 초기 경도저하는 lamellae를 형성하는 Splats boundary 가 압접에 의해 치밀화가 일어나지 못했기 때문이다.

2) 기계적 합금화한 Al-(1, 3, 5)Cr Splats은 시효처리에 의해 경도값이 상승하지 않고 약간 저하 되었는데 이는 시효경화 현상이 없기 때문이다.

3) Al-(1, 3, 5)Cr Splats에서 Al-5Cr까지 완전히 고용되었으며 기계적 합금화한 Al-Cr Splats에서 분해온도는 저크롬합금인 경우가 고크롬합금인 경우보다 높았다.

4) Al-5Cr Splats의 기계적 합금화에 따른 상변화는 가공도가 커질수록 Zone A와 Zone B가 균질화되어 Composite 형성과 같은 방법으로 변화하며 석출물은 미세화 되고 균일화하였다.

참 고 문 헌

1. R. L. White : Ph. D. dissertation, stanford Univ. 1979
2. A. E. Ermakov et al : Fiz metal Metalloved, 52 (1987) 1184
3. A. E Ermakov et al : Fiz metal Metalloved, 54 (1982) 935
4. P. U. Gummesson : Powder Metallurgy for High performance Applications edited by J. J. Burke, Syracuse Univ. Press, N. Y. (1972), 27.
5. J. S. Benjamin : Sci. Amer., 234 (1976) 40.
6. J. S. Tomson : J. Inst. Met., 24 (1948) 101.
7. Pond, R. and Maddin, R. : Trans. Metal. Soc. AIME, 245 (1969) 2475.
8. F. V. Lenel : Powder Metallurgy-Principles and Application-Metal powder Ind. Federation, princeton (1980) 51.
9. N. J. Grant : P/M for High performance Applications Syracuse University Press, Syracuse, N. Y.(1972) 85.
10. R. E. Maringer : SAMPE Quarterly, July(1980) 30.
11. A. R. E. Singer : AGARD Cp-256 Advanced Materials process Sep. (1978). 12.
12. A. R Cox, J. B. Moor et al : AGARD Cp-256 Advanced Materials process Sep. (1978), 12.
13. J. S. Daugherty : J. Metals, Oct. (1964), 827.
14. R. E. Maringer and C. E. Mobley : Advances in Metals Extraction, Rapidiy Quenched Metals III : Vol. 1. Chameleon press L. T. D. London, (1978) 49.
15. J. Szekely et al : Met. Trans., 10B (1979) 349.
16. P. Ramachandrqc et al : Met. Trans., 23(1970) 2655.
17. R. W. Cahn et al : Mater, Sci., Eng., 23 (1976)

- 83.
18. W. S. Kim : Master Thesis in S. N. U. 1985
19. H. Wadham : J. Oil Colour Chemists Assoc.
(1964) 728.
20. A. Szegvari : U. S. Patent No. 2764359. Sep.
(1956) 25.
21. J. S. Benjamin : Met. Trans., 1 (1970) 2943.
22. H. Jones : Mat. Sci. Eng., 5 (1969-1970)
23. W. U. Park : Ph. d. dissertation. Univ. of S. N.
U. 1985.
24. R. Elliot : "Eutectic Solidification proceeding",
Burtter-worths Co. (1983) 106.
25. Babic et al : J. Phys. F. Met. Phys., 8 (1976)
703.