

급속 냉각한 Al-5Cr-2Zr 합금의 시효경화에 미치는 기계적 합금화 처리효과

金 完 哲*

Effects of Mechanical Alloying Treatment on Age Hardening Behavior of Rapidly Solidified Al-5Cr-2Zr Alloy

W. C. Kim

Key words : Welding predominance(압정지배), Spherical particle formation(구상입자형성), Lamellae convolution(나선방향 압정지배)

Abstract

The microstructural refinement process of Al-5Cr-2Zr alloys mechanical alloying 30h can be divided in five stages ; initial stage, welding predominance stage, spherical partical formation stage, convolution welding predominance stage, and steady state.

The rate of structural of aluminium splats was roughly logarithmic with processing time ; $\epsilon = k/0.78 \ln(1 + 0.0028t)$.

The age hardening in rapidly solidified Al-5Cr-2Zr alloys is ascribed to the coherency and dispersion hardening. Coherency hardening is occurred by metastable cubic Al₃Zr precipitates in Al-Cr-Zr alloys. Dispersion hardening after mechanical alloying is attributed to the finely-dispersed Al₂O₃ and Al₄C₃ in Al-5Cr-2Zr alloys.

1. 서 론

급냉응고법으로 급속분말 및 합금을 제작하면 결정립 미세화, 고용도 증가, 비평형상의 생성, 화학적 조성의 균질화를 얻을 수 있다^{1,2)}.

이러한 효과를 이용하여 기존의 주조법으로는 얻기 어려운 비평형 준안정상이나 비정질 등을 얻으며 이러한 준안정상이 미세 균일하게 분포하므

로 우수한 분산강화 및 고용강화 효과를 기대할 수 있다.

즉, 급냉응고법을 이용하여 고온재료, 고강도 재료, 부식저항 재료 등의 개발이 가능하게 되었다. 고온재료의 일반적 특징으로서는 고용점 금속으로 적층 결함에너지가 낮고 강화를 일으키는 석출물이 고온에서 안정하여야 한다.

Al이 고온에서 열적으로 안정하고 높은 강도를

* 정회원, 홍익대학교

유지하기 위해서는 Al에 천이금속을 첨가함으로써 과포화 고용되어 천이금속의 확산계수가 작기 때문에 과포화 고용체가 천천히 분해되며 석출물의 성장속도가 작아 기계적 성질의 향상을 기할 수 있다³⁻⁶⁾.

Al-Cr 합금에서는 $10^6 \sim 10^7$ K/Sec의 냉각속도에서 6Cr까지 Cr의 고용이 가능하고 낮은 확산 계수를 갖고 있으며 분해온도가 높기 때문에 고온재료로서 특성이 있다.

H. Jones⁷⁾ 등은 Al-Cr 합금의 분해온도가 가장 높으며 500℃에서 1000시간 까지 등은 열처리한 결과 Al-Cr 합금이 Al-Fe, Al-Ni 경우에 비해 석출물의 성장속도가 작다고 주장하였다.

그러나 Al-Cr 합금은 사용온도에서 충분한 강도를 갖지 못한다. 따라서 고온에서도 안정한 고강도 Al합금을 개발하기 위해서 Al-Cr 합금에 새로운 제3의 강화용 원소를 첨가하여야 할 것이다.

따라서 본문에서는 Al-Cr 합금에 강화용 원소로서 Al과 정합을 이루는 석출물을 생성시킴으로써 강한 시효현상을 나타내는 Zr을 제3 첨가원소로하여 상변화과정을 관찰하고 Al-5Cr-2Zr의 Flake에 기계적 합금화 처리를 하므로써 Flake의 미세화과정 석출물의 형태와 분포 등의 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

순도 99.7% Al과 Al-4Zr 및 전해 Cr을 사용하여 Ar 분위기 하에서 유도로 용해하여 $\phi 50 \times 250$ mm의 Al-5Cr-2Zr 합금을 제조하였다. 이것을 Atomization-Splat-Quenching 장치를 이용하여 급냉 응고시킨 Flake를 얻었다.

이와 같이하여 얻은 Flake의 두께는 20~40μm 정도의 두께를 나타냈다.

2.2 기계적 합금화

기계적합금화 처리는 높은에너지 불밀을 사용하였으며 처리조건은 5Kg의 Al-5Cr-2Zr을 장입하고 100% Methanol을 주입한 후 밀폐하고

1.4Kgf/Cm²의 Ar가스를 계속적으로 주입하였다.

처리시간은 5, 10, 15, 25, 30시간으로 하고 각시간마다 경도 조직과 분말의 형상변화를 관찰하였다.

2.3 조직실험

기계적 합금화 처리시간에 따른 시료의 압접과 파열과정을 전자현미경을 이용하여 파괴현상을 관찰하였다. 시료에 따른 상변화 석출양상을 파악하기 위해서 투과전자현미경을 사용하였다.

2.4 열처리

염욕조에서 등시간(1H) 및 등온(400℃) 열처리하였다. 등시간 열처리는 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃에서 행하였다.

2.5 경도측정

Flake의 경도는 시료를 Mounting하여 미소경도기(Akashimve-K)로 측정하였다. 측정조건은 10g 하중으로 30초 동안 하중을 가하였으며 10회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Flake의 미세화 과정

Flake의 미세화 과정은 처음 5시간 이내에서도 분말의 기계적 합금화 과정과 마찬가지로 압접과 파열이 계속 반복되므로써 초기단계, Welding Predominance, Spherical Particle Formation,

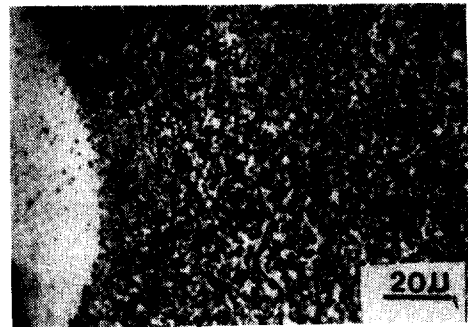


Fig. 1 The two zones typical of etched R.S.P splat
A : No response to etching
B : Response to etching

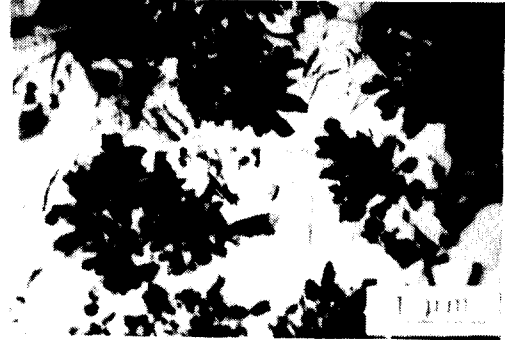
Lamellae Convolution, Steady State를 이루고 있으나 5시간 정도에서의 Flake 분말이 충분히 미세화되지 못한 크기로 Flake 평균직경이 약 30 μm 이었으며 냉각매체와 접촉한 부분으로 생각되는

중앙부의 두께는 약 30 μm 그대로를 유지하고 주변부의 두께는 120 μm 정도였다.

30 μm 정도의 두께를 나타내는 Flake의 냉각속도는 Matyza 등의 Dendrite Arm Spacing을 이용



a) Microstructure of zone A

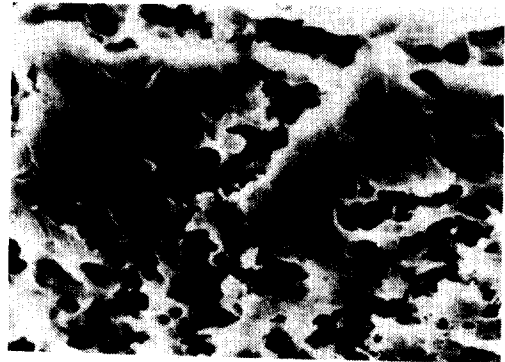


b) Microstructure of zone B

Fig. 2 Transmission electron micrographs of Al-5Cr-2Zr alloy splats



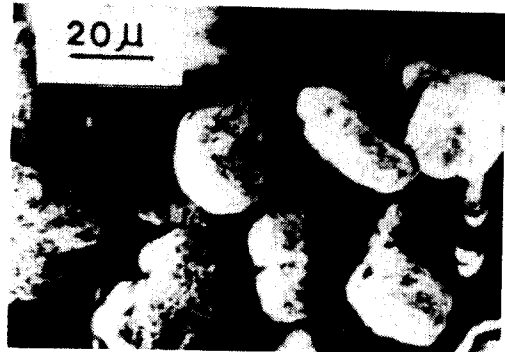
a



c



b



d

Fig. 3 Microstructural refinement process Al-5Cr-2Zr splays during mechanical alloying

해서 측정한 결과 $10^5 \sim 10^6 \text{K/S}$ 정도이었다. Fig. 1 은 Al-5Cr-2Zr Splate의 단면부식한 광학현미경 사진으로서 Zone A와 Zone B의 두조직이 명확하게 구분되어 있음을 알 수 있다

Fig. 2는 Al-5Cr-2Zr Splat을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로 (a)는 Zone A에 해당되며 (b)는 Zone B를 나타낸 것이다. Zone A는 미세한 수지상으로 이루어져 있으며 Zone B는 조대한 수지상과 금속간 화합물로 구성되어 있다.

Fig. 3에 Splats의 MA 시간에 따른 미세화 과정을 나타냈다.

MA 처리한 Flake의 형상변화는 초기에서 5시간까지는 Flake의 현상이 크게 변화 없이 Fig. 3(a)에서와 같이 냉간압점이 활발히 진행되고 있음을 알 수 있다.

또한 Fig. 3(b)와 (c)에서처럼 과열은 Splats의 Grain Boundary에서 일어나고 있음을 잘 나타내고 있다.

Fig. 3(d)는 Zone B 구역에서부터 연신되어 Zone A와 압접되어 균일화가 일어나는 초기과정을 알 수 있다.

이러한 현상이 계속적으로 반복됨으로서 30시간 정도 MA 처리한 분말은 약 $20\mu\text{m}$ 의 구상분말로서 정상상태를 나타내고 있음을 Fig. 3(e)에서 알 수 있다.

30시간 정도 MA 처리한 분말은 약 $20\mu\text{m}$ 의 구상분말로서 정상상태로 생각되어진다.

Fig. 4는 MA 처리시간에 따른 분말의 경도변화

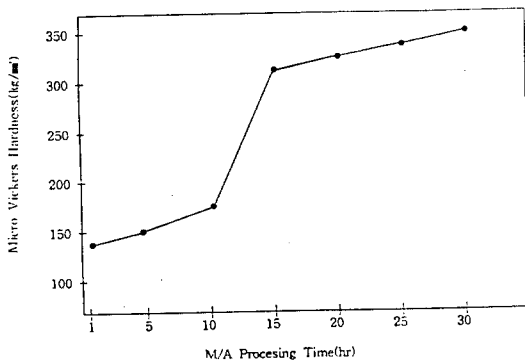


Fig. 4 Microhardness changes as a function of M/A processing time for Al-5Cr-2Zr

를 나타낸다.

3. 2. 등시간 가열시경도변화와 시효현상

Fig. 5는 RS Flake와 MA Powder의 1시간씩 등시간 열처리하였을 때 온도에 따른 미소경도 변화를 나타낸 것이다.

MA 900분에서 MA 1800분까지 다음식 (1)이 잘 부합됨을 알 수 있다.

$H = 280 + 0.78t(t : \text{min})$ 또한 Composite 분말의 미세화속도는 $d\epsilon/dt = K1/(280 + 0.78t)$ 를 적용하면 다음과 같이 얻어진다.

$$\epsilon = K/0.78 \ln(1 + 0.028t) \quad (1)$$

구상분말을 이루는 15시간 이상에서 분말의 경도가 크게 증가하고 정상상태로 인정되는 MA 처리한 분말의 경도는 Hv350 정도로서 단단한 분말을 얻을 수 있었다.

Flake는 400°C 가열시에 높은 경도가 되는 것은 Al-Cr-Zr 합금에서는 석출시 면심입방 구조를 가진 준안정상 Al_3Zr 이 정합석출 큰시효 현상이 나타나기 때문이다.

MA 분말에서는 냉각가공에 의한 가공경화가 가열에 의해서 회복이 되므로 300°C 에서 경도가 감소하여 연화되지만 Flake와 같이 40°C 에서 석출경화 현상이 일어나 500°C 에서 Hv 300을 나타내고 있다.

그러나 실온에서 MA 처리 분말의 경도에는 미치지 못하고 있다. 급속냉각한 Al-Cr-Zr 합금에

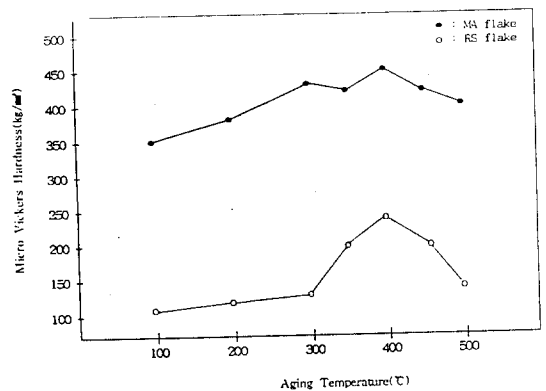


Fig. 5 Change of hardness on isochronal heating (1h) of RS flake and 30h MA powder

서 Cr과 Zr은 Bimodel 분해를 하며 석출된 준안정상 Al_3Zr 은 기지조직과 정합을 이루고 있다.

Al-Zr 합금에서는 350℃에서 최대 시효경화 온도를 나타내나 Al-5Cr-2Zr합금은 400℃ 부근에서 최대 시효경화 온도를 나타냈다.

이것은 입계에 편석되거나 석출된 Cr에 의하여 Zr의 불연속석출이 억제되며 입내 확산에 의한 Zr 석출물은 Zr의 확산계수가 매우 작기 때문에 성장 속도가 늦어 Cr을 첨가할 때 최대 시효경화 온도가 상승되는 것으로 생각된다

또한 시효경화 현상은 과포화 고용체로부터 용질이 석출됨에 따라 나타내는 현상인데 Al-5Cr-2Zr의 경우에는 경도의 증가폭으로 보아 정

합강화가 일어난 것으로 판단되고 그외에는 대부분 준안정 또는 평형석출물의 균질하고 미세한 분포에 따라 경도가 증가하거나 유지되는 것으로 생각할 수 있다. 석출물의 준안정상은 Al-Zr합금에서 밝혀진 Al_3Zr 입방정 등이 있는데 대부분 아직 평형상만 규명되어 있다.

즉 400℃ 범위에서 석출에 의한 경도 상승은 Zr 석출물이 G.P 영역을 이루기 때문에 이로부터 시효경화가 뛰어난 성질을 설명할 수 있다.

MA 처리한 Al-5Cr-2Zr Flake인 경우 기계적 합금화에 따른 가공동력에 의하여 RS Flake에 비해 낮은 온도에서도 빨리 석출이 진행되고 평형상이 조대화 되어서 계속 경도저하가 예상되었으

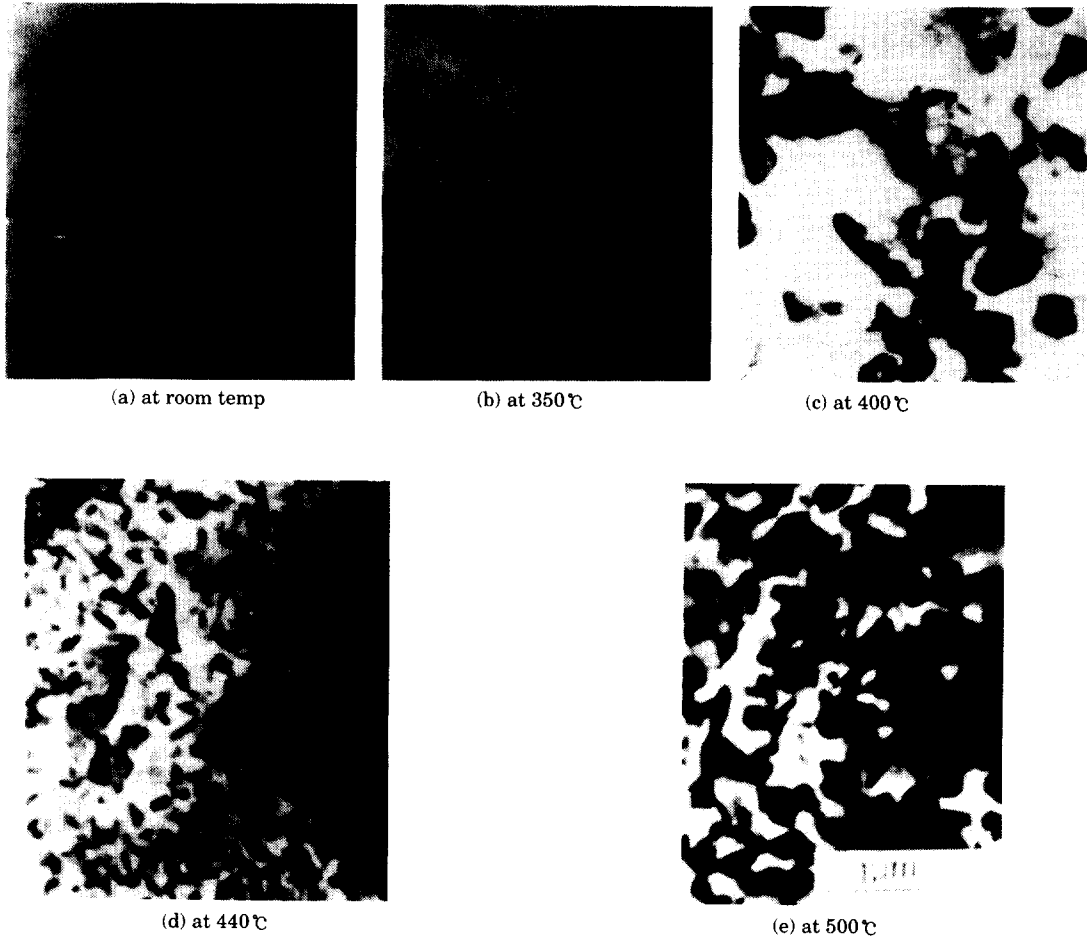


Fig. 6 Transmission electron micrographs of the decomposition from the supersaturated solid solution in rapidly solidified Al-5Cr-2Zr alloy splats isochronally aged for 1 hour

나 가공받지 않은 경우와 같은 경도상승 변화를 나타내었다.

이러한 사실은 일부 석출된 석출물이 분산물에 의해 조대화가 저지되었으리라 생각되며 Zone A와 Zone B가 밀착된 층상조직을 갖고 구형으로 발전된 Composite는 산화물이나 탄화물이 분산되어 전위가 가공구동력에 의해 풀려나지 못하기 때문이다.

MA 처리한 Al-5Cr-2Zr합금의 상변화과정은 Fig. 6 같은 RS-Flake의 상변화과정과 같이 나타났다.

입계에 우선 석출하는 조대한 석출물은 Al_3Zr 입방정이 입내에 미세하고 균질하게 분포하고 있다.

Al-Cr의 준안정 침상석출물이 입내에 형성되어 있으며 침상석출물이 Al_7Cr 으로 변화된다. 준안정 Al_3Zr 이 판상이 Al_3Zr 평형상으로 변한다.

투과전자현미경을 이용하여 각 온도별 미세조직을 관찰한 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 350°C까지는 상온조직과의 차이를 발견하지 못하였으므로 400°C 사진에서 10만배로 확대한 결과 100°A 이하의 매우 미세한 석출물은 준안정상 Al_3Zr 로

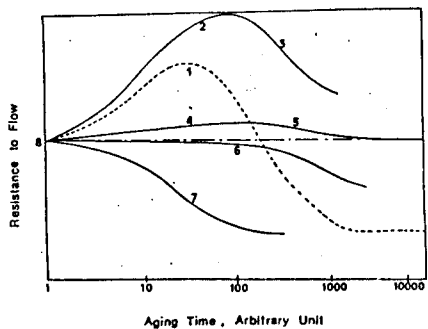


Fig. 7 Intergration of all contributing precipitation reactions that influence resistance to flow

1. aging curve
2. coherent precipitation
3. loss coherency
4. dispersion hardening
5. coalescence
6. depletion of solid solution
7. matrix recovery or recrystallization
8. initial state
9. final state

생각되어진다^{8,9}. 440°C에서는 입계 석출물이 조대화되었으며 입내에도 많은 석출물이 존재하고 이러한 석출물은 500°C에서 매우 조대화되었다. 500°C에서 석출물의 회절도형을 조사한 결과 Al_7Cr 으로 판명되었다. 또한 $Al_{11}Cr_2$ 의 준안정상이 500°C에서도 관찰되는 것으로 보아 상온에서 관찰된 $Al_{11}Cr_2$ 가 열적으로 매우 안정함을 알 수 있다.

MA-Flake에서 시효경화중 가장 중요한 역할을 하는 것은 급냉 응고된 Al-Cr-Zr계 합금의 경우와 마찬가지로 준안정 Al_3Zr 입방정에 의한 정합강화이다. 이것은 A. Geisler¹⁰가 시효경화현상에 기여하는 여러 현상의 비중을 나타낸 Fig. 7과도 잘 일치한다. 그림에서 2~3은 정합강화에 의한 기여를 가리키는 것으로 4~5의 분산강화효과보다 월등히 우수한 편이다. 또한 분해에 따라 강도가 약화되는 현상은 기지의 회복과 재결정이 가장 지배적이다.

4. 결 론

1. 30시간 MA 처리한 Al-5Cr-2Zr Flake의 미세화 과정도 짧은 시간 MA한(5시간 이내) Powder와 같은 5단계로 분류 할 수 있다.

i) 초기단계 ii) 압정지배단계 iii) 구상입자형성 단계 iv) 나선방향압정지배단계 v) 정상상태

2. 정상상태에서 MA-Flake의 구상입자의 평균크기는 20μm이며 미세화 속도는 다음과 같다.

$$\dot{r} = (K/0.78) \ln(1 + 0.0028t)$$

3. 기계적 합금화한 Al-5Cr-2Zr Flake의 시효경화는 정합강화와 분산강화이다. 정합강화는 Al-5Cr-2Zr합금내 준안정 입방정인 Al_3Zr 의 석출이며 분산강화는 기계적합금화에 의해 발생한 Al_2O_3 와 Al_4C_3 때문이다

4. 정합을 이루는 준안정 입방정인 Al_3Zr 을 기계적 합금화를 하므로써 불일치도를 더욱 줄일 수 있으며 이에 따라 시효경화와 열안정성이 더욱 향상된다.

참고문헌

- 1) H. Jones : Aluminium 54(1978) 274
- 2) R. W. K. Honeycomb : "Rapidly Quneched Matals Ⅲ", Proceedings of the Third International Conference, Ed. B. Cantor, The Metal society, London J(1978), 73
- 3) H. Jones : "Rapid Solidification of Metals and Alloys", The Institute of Metallurgist Monograph No. 8(1982)
- 4) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Brant : J. Inst. Met. 96(1968) 30
- 5) G. Thursfield and M. J. Stowell : J. Met. Science 9(1974) 1644
- 6) R. G. Bordeaux, C. Adanand E. Van Reutch : "Rapidly Quenched Metal", Ed. T. Masumoto and K. Suzuki, The Japan Institute of Metals Sendai, Japan 1(1982) 155
- 7) H. Jones : "Rapidly Quenched Metal", MIT Press, Massachusetts(1972)2
- 8) R. E. Maringer : Advanced Materials, May 1980, 67
- 9) S. H. Han : S. N. U. Met. Eng. Master Thesis
- 10) A. H. Geisler : "Precipitation form Solid Solution of Metals", John Wiley & Sons, New York, (1951) 387