

|||||
論 文
|||||

急冷凝固한 Al-Cr 系合金의 凝固組織에 미치는 凝固速度와 두께의 영향

趙順衡*, 南泰運** 尹義博**

The Effect of Thickness and Solidification Rate on
the Rapidly Solidified Structure of Al-Cr Alloys

Soon-Hyoung CHO,* Tae-Yoon NAM and Eui-Pak YOON**

ABSTRACT

The thickness ranges and conditions to form the supersaturated solid solution in Al-Cr alloys were investigated with various rapid solidification conditions. Al-Cr alloys, rapidly solidified by using the small droplet chill quenching method, were examined by means of micro-vickers hardness, lattice parameter, thermal analysis and microscopic observation. The results obtained were as follows;

1. *With the increase of solidification rate, the solidified structures were changed to intermetallic compound + solid solution, incompletely supersaturated solid solution, completely supersaturated solid solution, in turn.*
2. *The minimum solidification rate required to form completely supersaturated solid solution was 2.5×10^{-2} cm/sec, 3.6×10^{-2} cm/sec and 6.0×10^{-2} cm/sec for Al-1.0wt%Cr, Al-1.2wt%Cr and Al - 1.5wt%Cr, respectively.*
3. *The maximum distance from the chill surface required to form completely supersaturated solid solution was 5mm, 1.3mm and 0.3mm for Al-1.0wt%Cr, Al-1.2wt%Cr and Al-1.5 wt% Cr, respectively.*

1. 序 論

高張力 Al 合金은 航空機·車輛用構造材로써 널리 이용되고 있다. 이들合金의 熔解, 鑄造, 均質化處理 加工 및 時効處理 등 製造過程의 全分野에 걸쳐 技術 開發이 行해지고 있으며, 加工熱處理法¹⁾ 등도 개발 되었다. 그러나 現在 주로 使用되고 있는 2000 系 또

는 7000 系 合金 등과 같은 時効硬化性合金은 現在 航空機材料 등에 使用되고 있으나, 航空機의 速度가 마하 2 일 경우 表面溫度가 215℃²⁾ 이상으로 상승하게 되므로 고온용 재료로서 부적합하다. 따라서 보다 더 높은 溫度에서도 견딜 수 있는 耐熱性 Al 合金材料의 필요성이 요구되어 왔다.

이와 같이 Al 合金에 있어서 가벼우면서도 고온강도가 좋은 材料의 요구가 높아져, 이에 대한 연구^{3)~6)}

* 漢陽大學校 工科大學院

** 漢陽大學校 工科大學 教授

가 많이 진행되고 있으며, 또한 이와 관련하여 가장 활발히 연구되고 있는 분야가 급냉응고법^{7)~8)}이다. 급냉응고법은 强制固溶量の 増大, 晶出物の 成長抑制, 結晶粒의 微細化, 偏析의 감소 등으로 熔融金屬의 凝固時에 발생될 수 있는 대부분의 결점을 축소 혹은 제거시킬 수 있기 때문이다. 이 급냉응고법에는 1960년대 P. Duwez가 gun法⁹⁾을 개발한 이후 chill cast法¹⁰⁾, splat cooling法¹¹⁾, piston and anvil法¹²⁾, melt spinning法¹³⁾ 등 다양한 방법이 있으며, 結晶質 및 非晶質의 분야의 研究에 많이 이용되고 있다. 특히 이 방법은 非晶質材料의 研究¹⁴⁾에 많이 이용되고 있는 것이 사실이나, 結晶質合金의 경우에도 $10^3 \sim 10^{10} K/sec$ 정도의 급냉응고速度를 이용한 많은 연구보고^{7)~13), 15)}가 발표되고 있어 今後부터의 새로운 研究課題로 생각된다. 그러나 $10^5 \sim 10^{10} K/sec$ 정도의 凝固速度를 얻을 수 있는 gun法 등에서는 도저히 급냉응고에 관한 熱分析 및 급냉응고組織圖 등의 실험적인 해석이 불가능 할 것이 현재의 세계적인 실정이다.

따라서 본 연구에서는 超急냉응고도 급냉응고의 連續的 現象이므로, 비교적 凝固速度가 낮은 chill cast 小滴急냉응고法에 의해 급냉응고時的 急냉응고組織의 形成舉動을 把握하고자 본 연구를 시행하였으며, 또한 이는 Al系合金의 고온특성에 관한 기초 연구의 일환이다. 사용된 合金은 우수한 고온강도를 기대할 수 있고, Al系中에 비교적 확산속도가 느린 Al - 철이 금속¹⁶⁾中 Al - Cr 合金을 擇하여, 凝固速度實測, 組織檢査, 格子常數測定, 微細硬度測定 등을 실시하여 급냉응고現象을 기초적으로 연구·검토하여 보고한다.

2. 實驗方法

2.1 試料의 製作

本 研究에 사용된 試料는 公業용 순도의 Al (99.8%)와 Al - 5.71 wt % Cr 母合金을 용해하여 組成別 (0~3.5 wt % Cr)로 각각 600~700g의 鑄塊로 제조하였다. 이 鑄塊를 각 組成別로 冷却速度를 조절할 목적으로 15, 20, 25 및 35g의 4종류로

절단 후, 각각을 液相線溫度 보다 약 $100^{\circ}C$ 以上에서 재용해 하여 약 5分 유지하고 열전대가 설치된 鑄湯式急냉응고裝置에 鑄込, 急速凝固시켰다. 단, 자유표면으로부터 1mm 범위내에서는 자유표면에 따른 凝固層이 형성되는 경우가 있으나, 이 부분은 절삭 제거하였다.

2.2 急냉응고裝置

本 研究에 사용된 急냉응고裝置는 Fig.1과 같다. 즉 용탕을 바로 水冷銅 chill面 위에 鑄込하기 위해

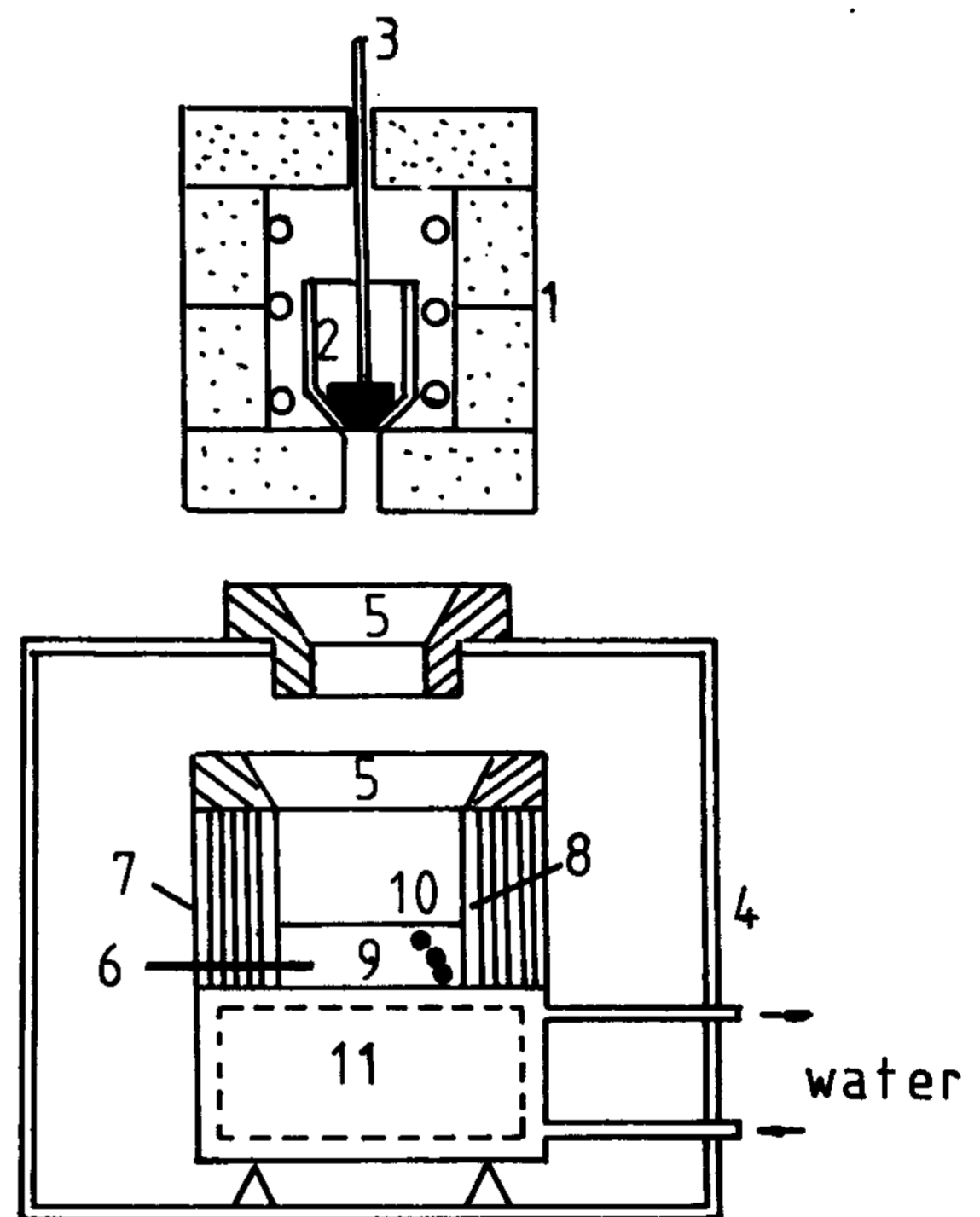


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for rapid cooling
1;Furnace 2;Crucible 3;Stopper 4;Mold5; Sprue 6;Trigger 7;Graphite frame 8;Asbestos 9;Specimen 10;A.C.thermocouple 11; Water-cooled copper chill block.

혹연 stopper로 혹연도가니 하부에 뚫린 구멍을 막고, 혹연도가니를 가열로에 설치하였으며, 그 밑 약 30cm에 급냉鑄型을 설치하였다. 그리고 鑄型은 內部側面に 단열재를 끼워 넣은 혹연재와, 下部는 水冷銅 chill로 구성하였다. 한편 熱分析을 위하여 $0.32mm$

φ의 C. A. 線을 水冷銅 chill로 부터 각각 1.5, 3 및 4.5 mm 높이에 설치하였다. 특히 本 研究에 사용된 試料의 양은 비교적 소량이므로 熱分析時 각 열전대의 열추적성을 좋게 하기 위하여 鑄込前에 미리 약 4.5A의 전류를 열전대에 흐르게 하여 약 800 °C로 豫熱시켰다. 도가니에서 용해된 용탕은 stopper를 상승시킴과 동시에 자유 낙하하여 水冷銅 chill

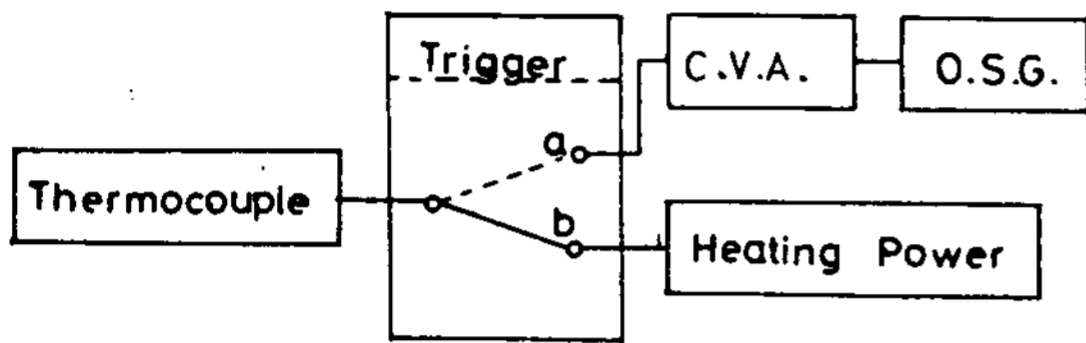


Fig. 2 Thermal analysis circuit of rapid cooling. a) after the trigger is short-circuited by the molten metal, b) before short-circuited.

C.V.A.; Constant Voltage Apparatus
O.S.G.; Oscillograph

面에 鑄込되고, 이 鑄込과 동시에 Fig. 2와 같이 Trigger 작동에 의해 회로가 b에서 a로 옮겨지면서 열전대에 豫熱된 전류는 끊어지고, 鑄込된 熱起電力이 정전압장치를 통하여 oscillograph에 기록되어 냉각곡선을 얻도록 장치하였다.

2.3 硬度測定

硬度測定은 micro vickers hardness tester를 이용하였으며 loading time 15초, 測定荷重 100g으로 하였다. 測定方法은 試片을 chill 面에 대하여 수직으로 절단, 연마 후 chill 面에서 수직 방향으로 0.5 mm 간격으로 測定하였다.

2.4 格子常數測定

熱分析된 試片을 chill 面에 수평하게 절단하여 전해 연마한 후 CuK_α 線을 이용하여 matrix 內의 格子常數를 測定하였다. 각 회절선으로부터 얻어진 格子常數값을 $(\cos^2\theta / \sin\theta + \cos^2\theta / \theta) / 2$ 에 대하여 plot 하여 $\theta = 90^\circ$ 에 직선적으로 외삽하여 정확한 格子常數를 구했으며, 99.9% Si를 표준 시료로 하여 회절선의 각도를 보정하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 熱分析에 따른 凝固速度의 영향

方向性凝固의 凝固現象을 Mushy型 凝固로 고려할 때 凝固速度는 다음의 4종류로 분류할 수 있다.

- i) Mushy層 先端面 (固相率 $f_s = 0$, 두께 = ϵ_f)의 진행 속도: $d\epsilon_f / dt$
 - ii) Mushy層 끝면 (固相率 $f_s = 1$, 두께 = ϵ_r)의 진행 속도: $d\epsilon_r / dt$
 - iii) Mushy層 자체 (두께 $\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_r$)의 진행 속도: $d(\Delta\epsilon) / dt$
 - iv) Mushy層內의 각 위치 ϵ ($\epsilon_r < \epsilon < \epsilon_f$)에 있어서 固相率 f_s 의 증가 속도: $(df_s/dt)\epsilon$
- 여기서 t는 시간이다.

이들 凝固速度中 i), ii), iii)은 凝固試料內에 일정 간격으로 설치된 열전대에 의하여 測定된 냉각곡선에 의해 測定可能하고, iv)는 규칙적으로 배열된 cell이나 dendrite相의 경우에 대한 凝固 model을 고려함으로써 구할 수 있다.

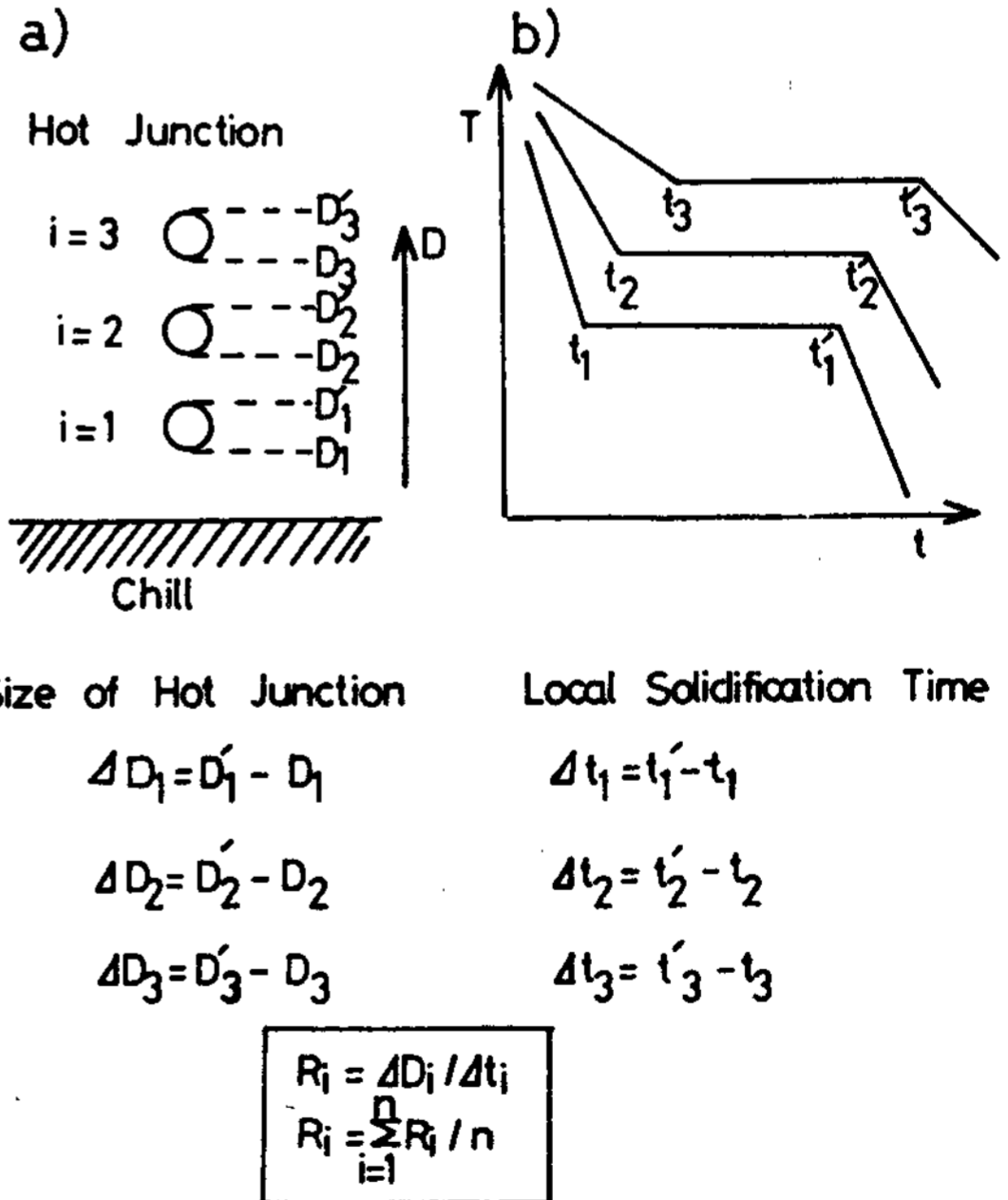


Fig. 3 Position of thermocouples and cooling curves. a) size and thickness of the hot junction. b) local solidification time, starting time of local solidification and the ending time.

本 研究에서는 Fig.3 의 (a) 에서와 같이 水冷銅 chill 로부터 거리 1.5 mm (i = 1), 3.0 mm (i = 2) 4.5 mm (i = 3) 의 위치에 두께 $\Delta D (= D'_i - D_i)$ 의 열전대를 설치하여 각 열전대에서 얻어진 냉각곡선의 정지부로부터 局部凝固 개시시간 t_i , 종료시간 t'_i , 로 局部凝固時間 $\Delta t (= t'_i - t_i)$ 를 Fig.3 의 (b) 에서와 같이 얻을 수 있다. 따라서 實測된 냉각곡선 으로부터 얻은 t_i, t'_i, D_i, D'_i 에 의해 각 凝固速度는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$d\epsilon_f / dt = (D_2 - D_1) / (t_2 - t_1),$$

$$(D_3 - D_2) / (t_3 - t_2) - (1)$$

$$d\epsilon_r / dt = (D'_2 - D'_1) / (t'_2 - t'_1),$$

$$(D'_3 - D'_2) / (t'_3 - t'_2) - (2)$$

$$d(\Delta\epsilon) / dt = \Delta D_i / \Delta t_i (= R_i) - (3)$$

$$\bar{R}_i = (\sum_{i=1}^n R_i) / n$$

여기서 R_i 는 각 위치에 있어서의 凝固速度이고, \bar{R}_i 는 각 試料의 平均凝固速度이다.

3.2 凝固速度 변화에 따른 硬度 및 格子常數 변화와 凝固組織

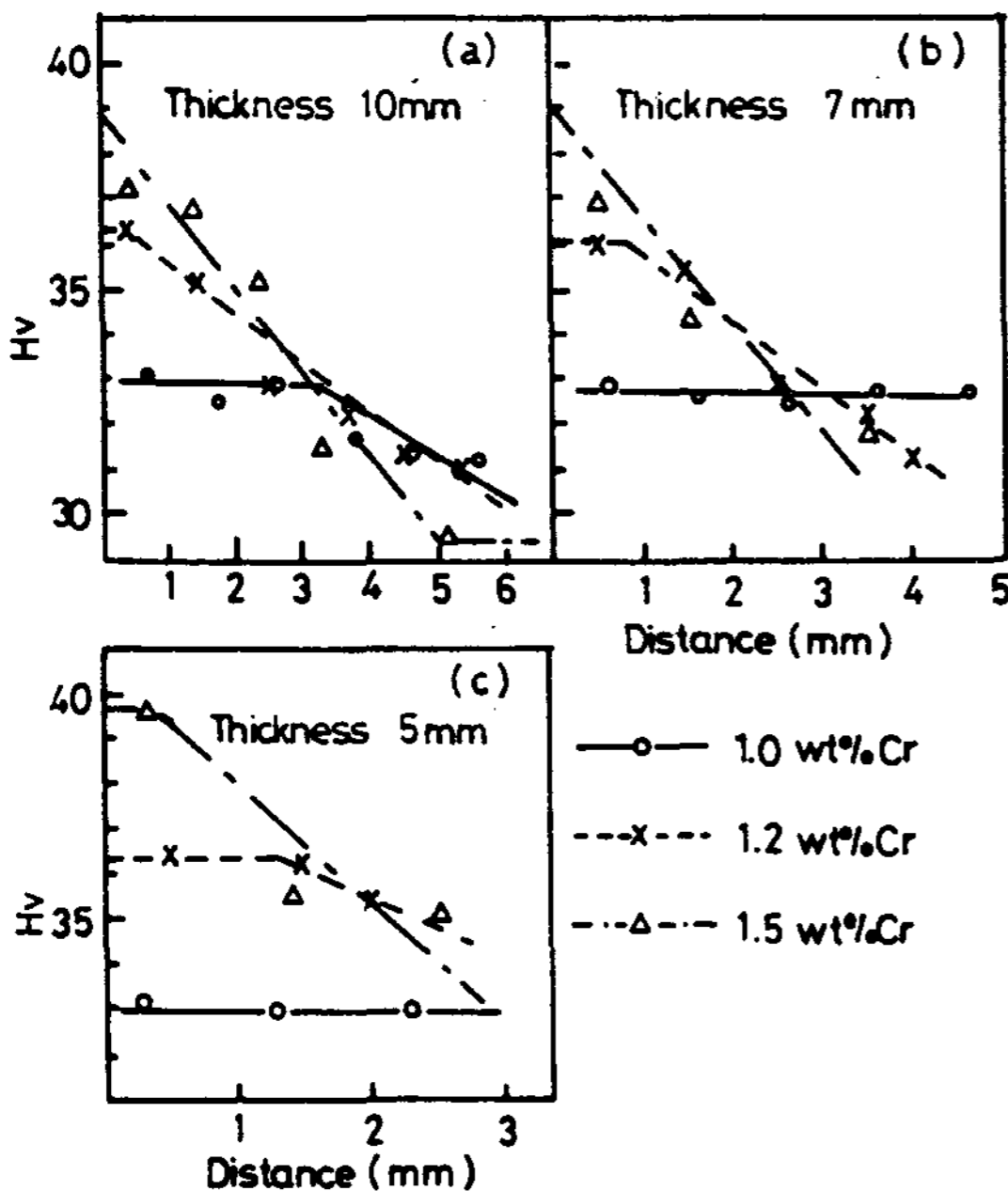


Fig.4 Micro-Vickers hardness changes with distance from chill surface.

각 Cr 組成에 대하여 두께 별 (平均凝固速度의 차) 試片의 硬度값 변화를 Fig.4에 나타내었다. 本 研究의 急冷凝固法에서는 Al - 1.5 wt % Cr 以下の 合金에서만 각 두께에 따른 硬度값의 변화를 얻을 수 있었기에 이 결과를 나타내었다. 먼저 Fig. 4 (a)는 10 mm 두께 試片의 경우를 나타낸 것으로, Al - 1.0 wt % Cr 合金의 경우 chill 面으로부터 거리 3.2 mm 정도 까지 일정 硬度값 Hv = 33을 유지하다, 그 이후의 거리에서는 점차 硬度가 감소하며, Al - 1.2 wt % Cr 合金은 0.3mm거리 까지 일정 硬度값 Hv = 36.3을 유지하고 있다. 그러나 Al - 1.5 wt % Cr 合金의 경우는 chill 面에서 부터 硬度값은 점차 감소의 경향을 보이다가, 약 5 mm 거리에서부터는 일정 硬度값 Hv = 29.5을 유지한다. 그러나 두께가 7 mm 인 Fig.4 (b) 의 試片의 경우는 Al - 1.0 wt % Cr 合金은 全試片에 걸쳐서 일정 硬度값 Hv = 33을 유지하고 있으며, Al - 1.2 wt % Cr 合金의 경우도 10 mm 두께 試片의 경우보다 일정 硬度값 Hv = 36.3을 유지하는 거리가 약 1 mm로 두꺼워졌으며, Al - 1.5 wt % Cr 合金의 경우에는 最小硬度값 Hv = 29.5를 나타내는 구간은 보이지 않았다. 이것이 試片 두께가 더욱 얇아져 5 mm 두께 試片이 되면 (Fig. 4(c)) Al - 1.5 wt % Cr 合金의 경우에서도 最大硬度값 Hv = 39.5를 나타내는 구간이 약 0.3 mm 정도로 나타났다.

이와 같은 결과는 凝固速度가 증가할수록 matrix 內에 Cr의 固溶量이 증가함을 나타내는 것으로 이것을 더욱 명확히 알아 보기 위하여 각 組成別로 일정 硬度값을 나타내는 구간 (最大硬度값 구간)에 대한 格子常數測定을 행하였다. Fig.5에 나타난 것과 같이 格子常數값은 Cr 量이 증가할수록 감소하고 있으며 이것은 Hofmann²⁰⁾의 格子常數 測定값과도 잘 일치하고 있다. 이와 같은 Cr 量 증가에 따른 格子常數의 감소와 硬度값의 증가는 α matrix 內에 Cr의 固溶量이 凝固速度의 증가에 따라 많아짐을 더욱 확실히 알 수 있다.

다음으로 凝固速度가 組織에 미치는 영향을 알아 보

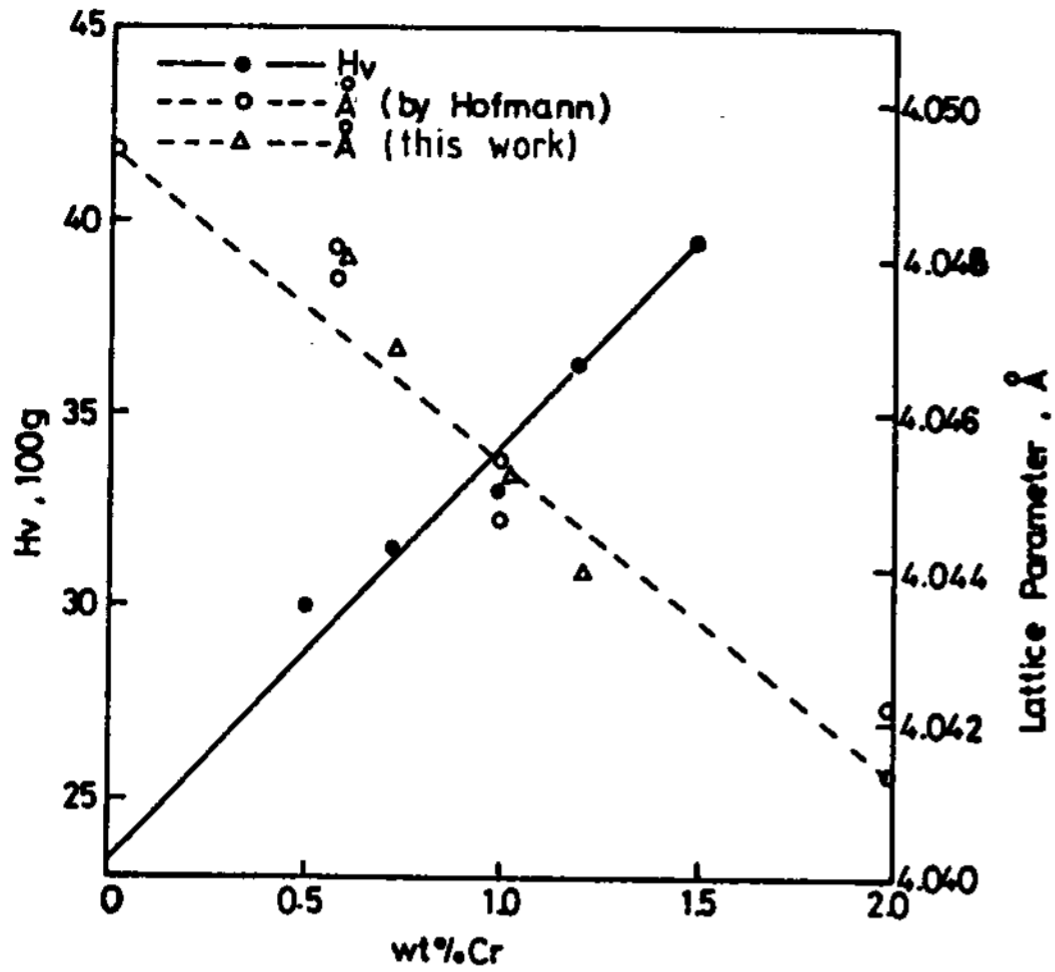


Fig. 5 Micro-Vickers hardness and lattice parameter vs. Cr content in the chill casting Al-Cr alloys.

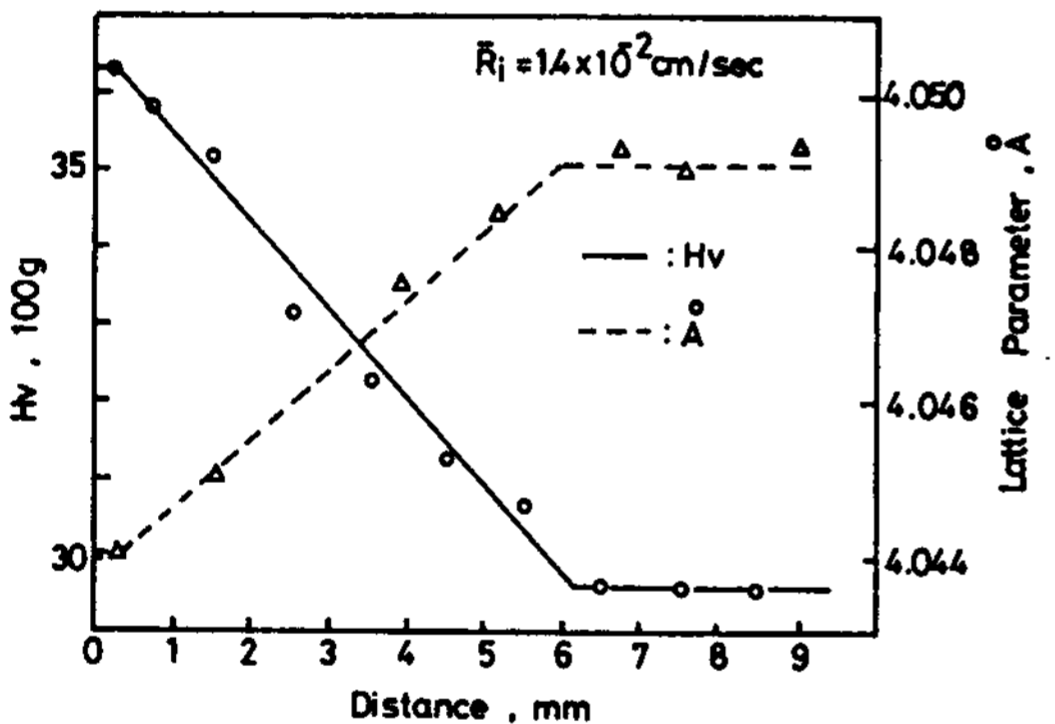


Fig. 6 Micro-Vickers hardness and lattice parameter changes with the distance from chill surface in Al-1.2wt% Cr alloys.

기 위하여, Al - 1.2 wt % Cr 合金(두께 10 mm 試片)을 이용하여, chill 面으로 부터 거리에 따른 格子常數와 硬度的 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 즉 0.3 mm 거리까지는 정도값 Hv = 36.3, 格子常數 a = 4.0437 Å으로 일정한 값을 유지하고, 그 이상의 거리가 되면 硬度값은 감소하기 시작하고, 格子常數값은 증가하여 6.2 mm 거리까지 계속되다가, 그 이상에서는 다시 硬度값 Hv = 29.5, 格子常數값 a = 4.0490 Å으로 일정하게 유지하게 된다. 즉 凝固速度가 감소함에 따라 α matrix 内の Cr 固溶量은 점차 감소함을 의미한다. 이것을 組織으로 살펴보면

Photo. 1과 같다. 이 사진에서 왼쪽은 chill 面에 대해 수평 단면 조직, 오른쪽은 수직 단면 조직이다. Photo. 1 (I)은 chill 面으로부터 0.3 mm 以內的 組織으로 α matrix 内に Cr 이 완전히 固溶된 完全強制 固溶體를 보여 주고 있으며, Photo. 1 (II)는 0.3 ~ 6.2 mm 内の 組織으로 晶出物들이 凝固速度 감소에 따라 形成되어감을 보여 주며, Photo. 1 (III)의 사진에서는 凝固速度가 더욱 느림으로 인하여 보다 많은 晶出物이 形成되었음을 나타낸다. 한편 cell size 도 凝固速度의 감소에 의해 커져 가고 있음도 나타난다.

3-3 急冷凝固組織圖

이상에서 언급한 것과 같이 組織은 凝固速度의 변화에 따라 完全過飽和固溶體, 不完全過飽和固溶體, 初晶化合物 + 固溶體 등으로 나눌 수 있으며, 각 組織에 해당하는 硬度값은 Table 1과 같이 정리할 수 있

	TRANSVERSE	LONGITUDINAL
I		
II		
III		

Photo. 1 Typical microstructures with solidification rate in Al-1.2wt%Cr alloy (×200).
 I Completely supersaturated solid solution.
 II Incompletely supersaturated solid solution.
 III Intermetallic compound + Solid solution.

다. 즉 完全過飽和固溶體 (I)에 해당되는 硬度값은 Al-1.0 wt % Cr 合金에 있어서 Hv = 33, Al-1.2 wt % Cr 合金에 있어서는 Hv = 36.3, Al-1.5 wt % Cr 合金에 대해서는 Hv = 39.5 이다. 한편 初晶化合物

Table 1 Hardness value for each microstructure in various Cr content of Al-Cr alloys.

wt%	I	II	III
1.0	Hv > 33	33 > Hv > 29.5	29.5 > Hv
1.2	Hv > 36.3	36.3 > Hv > 29.5	29.5 > Hv
1.5	Hv > 39.5	39.5 > Hv > 29.5	29.5 > Hv

+ 固溶體 (III) 를 나타내는 組織은 각 組成에 대하여 Hv = 29.5 로 평형조직의 硬度값과 거의 같았다. 또 두 硬度값은 각 組成에서의 不完全過飽和固溶體 (II) 이다. 이 Table 1 의 硬度값을 기준으로 平均凝固速度 (試片의 두께) 와 chill 面으로부터의 거리의

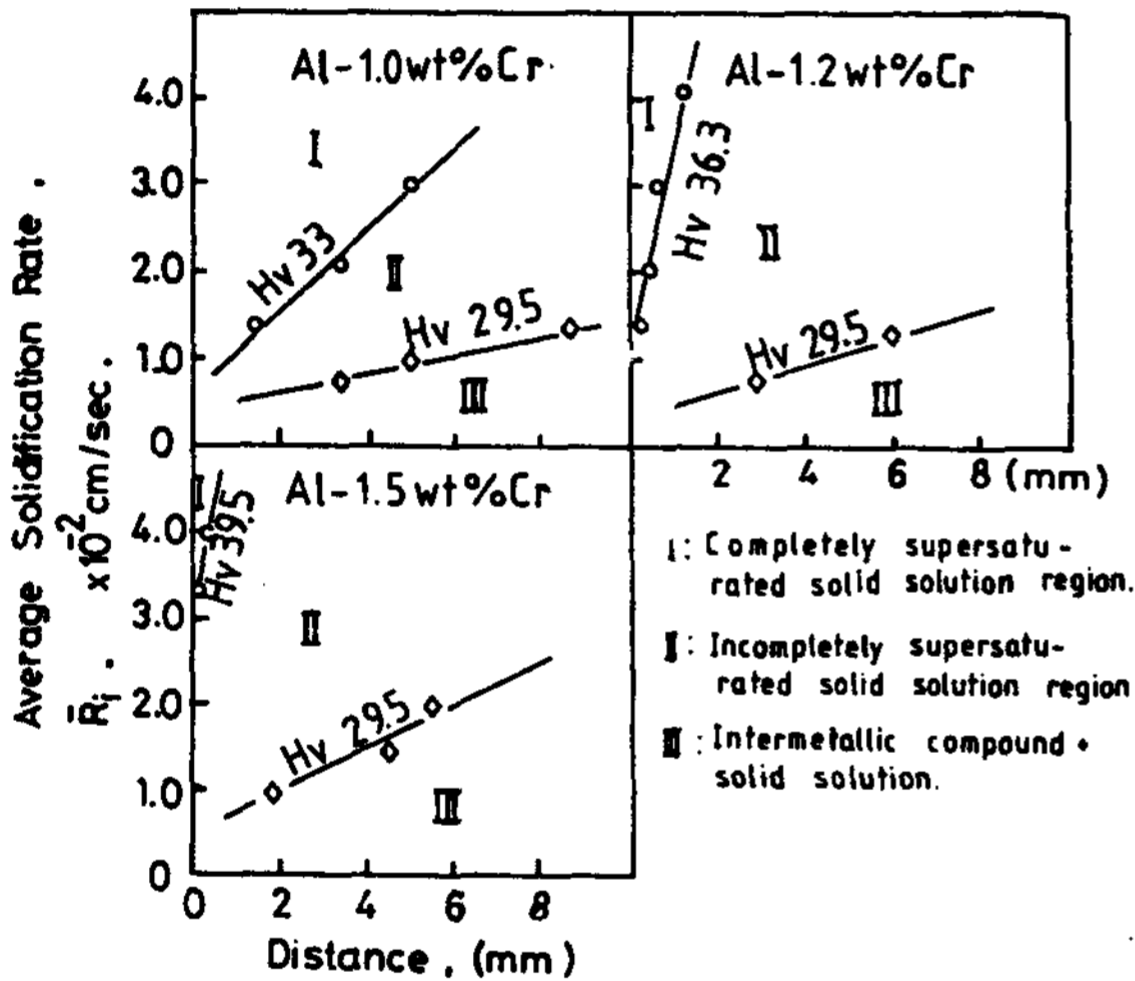


Fig.7 Structural diagrams for Al-1.0, -1.2, -1.5wt %Cr alloys.

관계로 각 組織 영역을 Fig. 7 에 나타내었다. 이 그림에서 Al-1.0 wt % Cr 合金의 組織圖에서는 비교적 느린 平均凝固速度에 있어서도 完全過飽和領域 (그림에서 I 영역) 이 보이며, 初晶化合物 + 固溶體 영역 (III 영역) 은 약간 나타날 정도로 α matrix 內에 過飽和가 잘 되어 있었다. 그러나 Cr 量이 증가하여 Al - 1.5 wt % Cr 合金이 되면 빠른 平均凝固速度가 되어도 完全過飽和영역 (I) 이 0.3 mm 以下로 되며 상대적으로 初晶化合物 + 固溶體 (III) 의 영역의 넓어진다.

以上の 結果로부터 凝固速度는 Al - Cr 合金의 固溶限 증대에 큰 영향을 미침을 알았다. 따라서 凝固速

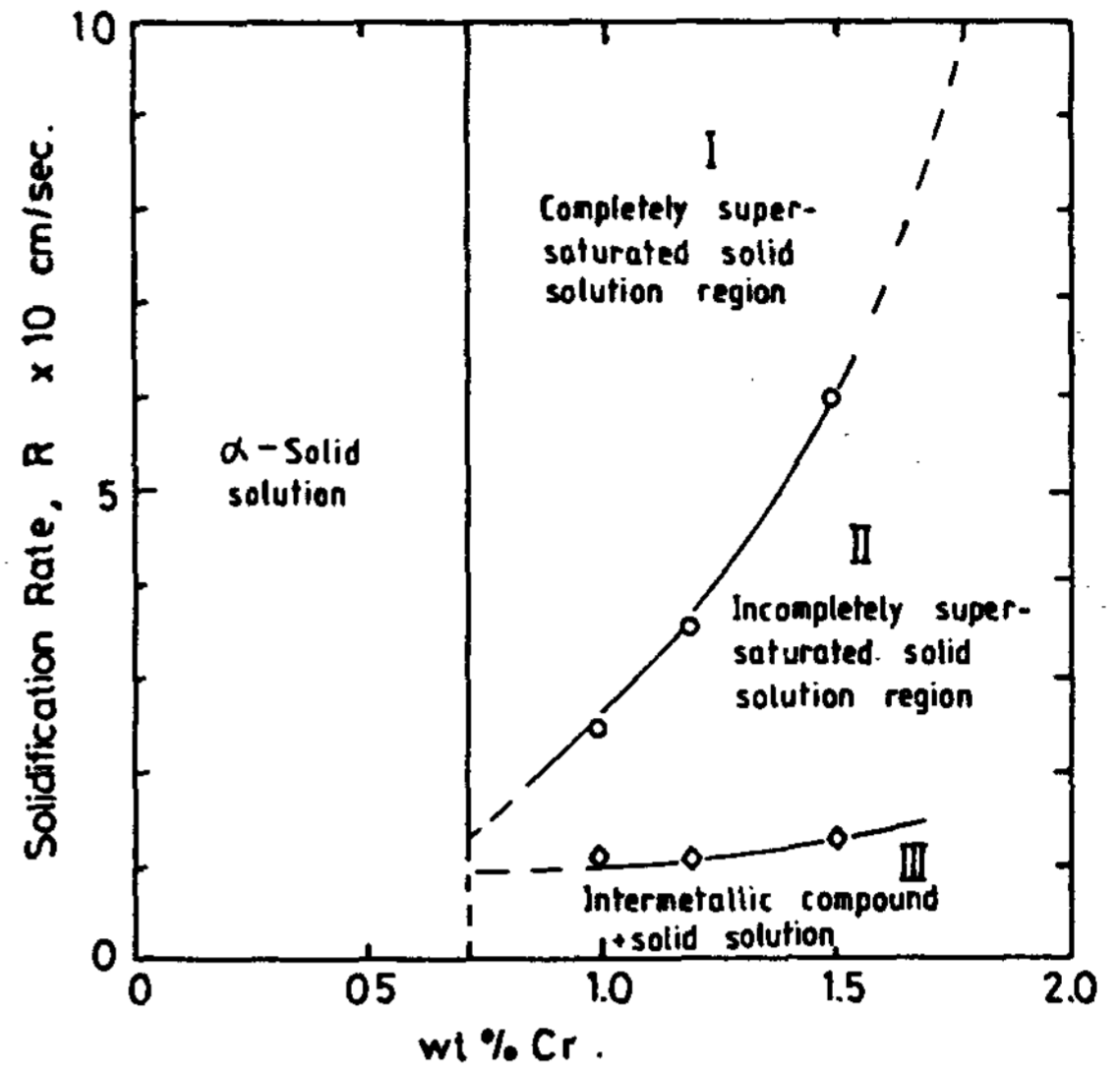


Fig.8 The condition to produce some solidified structures of rapidly solidified Al - Cr alloys.

도에 따른 固溶量 증대에 대한 基本組織圖를 나타내는 것이 가능하다. 이 組織圖가 Fig.8이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 먼저 完全過飽和固溶體가 얻어질 수 있는 凝固速度는 Al - 1.0 wt % Cr 合金에 대하여 $2.5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$, Al - 1.2 wt % Cr 合金의 경우는 $3.6 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$, Al - 1.5 wt % Cr 合金은 $6.0 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 以上の 凝固速度를 갖어야 하며, 不完全過飽和固溶體도 각 組成에 대해 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm/sec} < R_s < 2.5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ (Al - 1.0 wt % Cr), $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm/sec} < R_s < 3.6 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ (Al - 1.2 wt % Cr) $2.8 \times 10^{-2} \text{ cm/sec} < R_s < 6.0 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ (Al - 15 wt % Cr) 의 범위내에서 急冷凝固組織이 얻어짐을 알 수 있었다.

4. 結論

Al - Cr 合金을 鑄湯式急冷凝固裝置를 이용하여 얻은 試料의 凝固速度에 따른 過飽和固溶도와 急冷凝固組織은 다음과 같다.

1. 凝固速度 증가에 따라 凝固組織은 初晶化合物 + 固溶體, 不完全過飽和溶體, 完全過飽和固溶體로 組織이 변한다.
2. 完全過飽和固溶體를 얻기 위한 最小凝固速度는

Al - 1.0 wt %Cr 合金에서는 $2.5 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$,
 Al - 1.2 wt %Cr 合金에서는 $3.6 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$, Al-
 1.5 wt %Cr 合金에서는 $6.0 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 이었다.

3. 本研究의 凝固速度 범위내에서 完全過飽和固溶체가 얻어질 수 있는 最大두께는 Al - 1.0 wt %Cr 合金에서는 Chill 面으로 부터 5 mm, Al - 1.2 wt %Cr 合金에서는 1.3mm, Al - 1.5 wt %Cr 合金에서는 0.3mm 이었다.

後 記

本研究는 韓國科學財團 연구비 지원사업의 일환에 의하여 수행되었으며, 韓國科學財團에 심심한 감사를 드립니다.

Reference

1. 小管, 竹内: 日本金屬學會報 21(1982), 104.
2. B.Toshihara; J.Jap. Inst. Light Metals, 27 (1977), 450.
3. A.H.Rosenstein; J.Metals, March (1983), 64.
4. K.Chattopadhyay, P.Ramachandrarao; J. Mat. Sci., 15(1980), 685.
5. S.Mori, N.Furushiro, W. Fujitani; J. Jap. Inst. Light Metals, 30(1980), 617.
6. M. Cohen et. al; Rapid Solidification Proc. Prin. Tech. II, Clailor's Pub. Co. (1980), 1.

7. S.J.Savage, F.H.Froes; J.Metals, April (1984), 20.
8. R.W.Tech et.al; Ibid, April(1984), 41.
9. P.Duwez, R.H. Willens, W. Klement; J. Appl. Phys., 31(1960), 1136.
10. K.Kobayashi et.al; Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai 1981), 103.
11. M.Moss, D.M. Schuster; Trans. ASM, 62 (1969), 201.
12. R.W.Cohn et. al; Mat. Sci. Eng., 23(1976), 83.
13. N.J.Grant; J.Metals, Jan.(1983), 20.
14. M. Cohen; Rapid Solidification Proc. Prin. Tech. II, Claitor's Pub. Co. (1980), 10.
15. H. Jones; Aluminium, 54(1978), 274.
16. K.Hirano; J. Jap. Inst. Light Metals, 29 (1979), 249.
17. E.P.Yoon, S.Nishi; J. Jap. Foundry. Soc., 9 (1977), 17.
18. 日本金屬學會編; 物理冶金測定法 I (1959), 81.
19. T. Ikeda, S. Taga, S. Nishi; J. Jap. Inst. Met., 38(1974), 462.
20. G. Falkenhagen, W. Hofmann; Z. Metalk., 43 (1952), 69.