

論 文

# Single Roller 법에 의한 Al-Cr 계 합금의 급냉응고 조직과 상분해

趙順衡\*, 尹義博\*\*

Rapidly Solidified Microstructure and Phase Decomposition of Al-Cr alloys by the Single Roller Method

SOON-HYOUNG CHO\* and EUI-PAK YOON\*\*

### ABSTRACT

Al-Cr alloy with composition in the range from 1.5 wt% to 10 wt% Cr were rapidly solidified from the melt by the single roller method. The supersaturated solid solution was obtained up to 6 wt% Cr in Al-Cr alloy for 20um thickness. Lattice parameter decreased with increasing Cr content at the rate of 0.00456A per wt% Cr up to 6 wt% Cr. Microhardness increased with increasing Cr content at the rate of 10 Kg/mm<sup>2</sup> per wt% Cr up to 6 wt% Cr.

Microhardness measurements on the Al-6 wt% Cr supersaturated solid solution annealed isothermally showed no sign of age hardening.

Decomposition temperature, determined by lattice parameter changes and microhardness changes, was 470°C for Al-6 wt% Cr supersaturated solid solution. Transmission electron microscopy showed that decomposition within one hour below 400°C occurred at grain boundaries only, and also the additional decomposition within grains being evident at 450°C The coarse precipitate structure showed at 500°C and 550°C, respectively. The coarse precipitate structure is considered Al<sub>7</sub>Cr.

## 1. 서 론

최근 새로운 고품위 재료를 만들거나 품질개량을 목적으로 급냉응고법을 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다. 이 급냉응고에 대한 연구는 금속의 높은 열전도를 이용하는 Single Roller 법<sup>1,2)</sup> Piston and Anvil 법<sup>3,4)</sup> 등과 용탕을 매우 작은 입자로 만들어 급냉시키는 Atomization 법<sup>5,6)</sup> Gun 법<sup>7)</sup>의 방법이 있다. 이를 이용해서 조직의 미세화, 새로운 중간상의 출현, 고용한의 확대, 무확산 변태 및 Amorphous의 출현을 유발시켜 기존합금의 물리적, 기계적 및 화학적 성질을 대폭 개선시킨 내식성재료, 고강도재료 및 비정질재료 등의 개발이 가능하게 되어왔다.<sup>1~6,8,9)</sup>

한편, 항공, 우주용 합금들의 사용온도 범위를 보면 Al 합금은 90°C이하에서, Ti 합금은 90~430°C 등이

나 재료의 경량화를 통한 고속화 및 에너지 절약문제가 크게 대두되어 경량, 고온강도재료의 개발은 시급한 문제이다.

경량 및 내열합금재료의 개발을 위해 급냉응고법을 이용하여 Al 중에 확산속도가 느린 Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr 등의 천이금속계를 첨가한 연구가 세계적으로 진행<sup>10-15)</sup>되고 있다. Al 중에 Fe, Co, Ni 등의 경우에 분산강화형합금이며, Mn, Cr, Zr 등은 고형강화형합금으로 보고되고 있다. 한편 천이금속중 Cr은 다른 천이금속에 비해, 고온에서 확산계수가 비교적 낮다. 따라서 Al-Cr 계가 경량, 고온강도용 Al 계합금으로 가장 적합한 것으로 고려되어 최근 내열성 Al 합금의 개념을 감안하여 본 연구에서는 Al-Cr 계를 택해 본 실험실에서 제작한 Single Roller 장치에 의해 Al기지 내에 Cr의 고용량이 어느 정도 증대되며, 무확산변태가 일어나는 조건을 설정한 후 얻어지는 최대고용량의 무확산 변태조직의 상분해에 대해 연구, 조사 및 검

\* 漢陽大學校 工科大學 材料學科 大學院生

\*\* 漢陽大學校 工科大學 材料工學科 教授

도한바를 보고한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험장치의 제작

본 실험에서 사용된 급냉응고장치를 Fig.1에 나타내었다. 본 장치는 그림에서 처럼 용융부, 용융금속분사부 그리고 냉각매체의 3부분으로 나뉘어졌으며, 석영관에서 Al-Cr 계합금이 용해되면 valve의 작동에

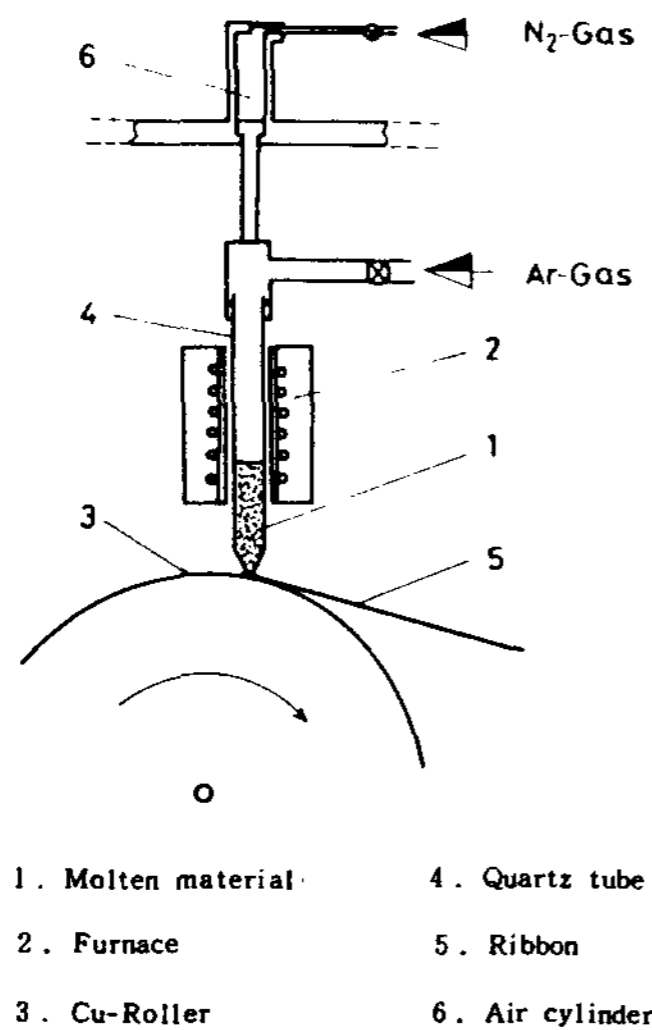


Fig. 1. Schematic diagram of single roller apparatus.

의해 air cylinder가 하강하여 석영관의 nozzle이 냉각매체 바로 위로 이동하고 이와 동시에 광전스위치의 작동에 의해 분사 gas를 분사하도록 제작하였다. 이때 냉각매체는 직경 250 mm, 두께 25 mm의 Cu 원통관을 사용하였으며 회전수가 0 ~ 10000 rpm인 D.C 모터에 연결하여 용융금속 분사시에 회전하도록 제작하였다.

### 2.2 시료의 제작

본 실험에서 사용된 시료는 고순도 Al(99.99%)과 금속 Cr(99.5%)을 사용하여 유도로에서 Al-15wt% Cr의 모합금을 제조하여 1.5 ~ 10wt% Cr의 합금을 조성별로 만든 후, 약 5g을 절취하여 Single Roller 장치의 석영관내에서 Ar-gas 분위기에서 용융점보다 약 100°C 이상에서 용해하여 약 5분간 유지한 후 0.05 ~ 0.15 MPa 압력의 Ar-gas로 200 ~ 5500 rpm으로 회전하고 있는 Cu-substrate 위에 분사시켜 20 ~ 80 μm 두께의 ribbon 형 시편을 얻었다.

### 2.3 격자상수 측정

과포화도와 열처리시 격자상수의 변화를 측정하기 위하여 ribbon(시편)의 접촉면과 자유표면을 X선 회절 분석기를 사용하였다. Cu target와 Ni filter를 이용하여 (311), (222), (331), (400), (422)면의 격자상수를 구하여 Nelson-Riley 식  $[0.5(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)]$ 에 도사하여 최소 자승법으로  $\theta = 90^\circ$ 에 외삽한 값을 격자상수로 하였다.

### 2.4 미소경도 측정

시편을 수직으로 세워 호마이카로 마운팅 한 후 기계연마를 하여 Knoop 경도계로 시편의 단면에 대해 측정하였다. 이때 하중 10 g, 하중시간 15 초로 하였으며 한 시편에 대해 15 ~ 20 회 측정하여 평균값을 취했다.

### 2.5 조직 관찰

시편의 단면과 자유표면을 관찰하기 위하여 진한 Keller 시약(20 ml HCl + 20 ml HNO<sub>3</sub> + 5 ml HF + 20 ml H<sub>2</sub>O)으로 30 ~ 60 초간 etching 한 후 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 투과전자현미경 시편은 기계연마 없이 메탄올(CH<sub>3</sub>OH) 90%와 과염소산(HClO<sub>4</sub>) 10%를 혼합한 부식액에서 twin zet Polishing 하여 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 시편의 두께 변화

Single Roll 장치의 냉각속도는 급냉응고장치중 중간 정도이며 비교적 균일한 두께의 시료를 얻을 수 있다. Lieberman과 Graham은<sup>6)</sup> 분사압력, 회전속도, 노즐직경의 변화에 따라 실험한 결과 ribbon 두께는 주로 회전속도에 크게 영향을 받는다고 하였다. Fig. 2, 3, 4는 본 실험에서 회전속도, 노즐직경 및 분사압력 변화에 따른 ribbon 두께의 변화를 조사한 것이다. ribbon 두께는 동일 회전속도에서는 분사압력과 노즐직경이 감소함에 따라 두께가 감소하였으며, 전체적으로 회전속도에 따른 두께의 변화는 4000 rpm 이하에서는 감소율이 크며, 그 이상에서는 감소율이 상대적으로 적게 나타난다. 따라서 ribbon 두께는 회전속도의 역수에 비례함을 알 수 있다.

### 3.2 단면조직 관찰

Photo. 1은 Single Roll 장치를 이용하여 얻은 ribbon의 단면조직사진이다. 사진 (a)와 (b)는 Al-6wt% Cr을 노즐직경 0.6 mm, 회전속도 5000 rpm에서와

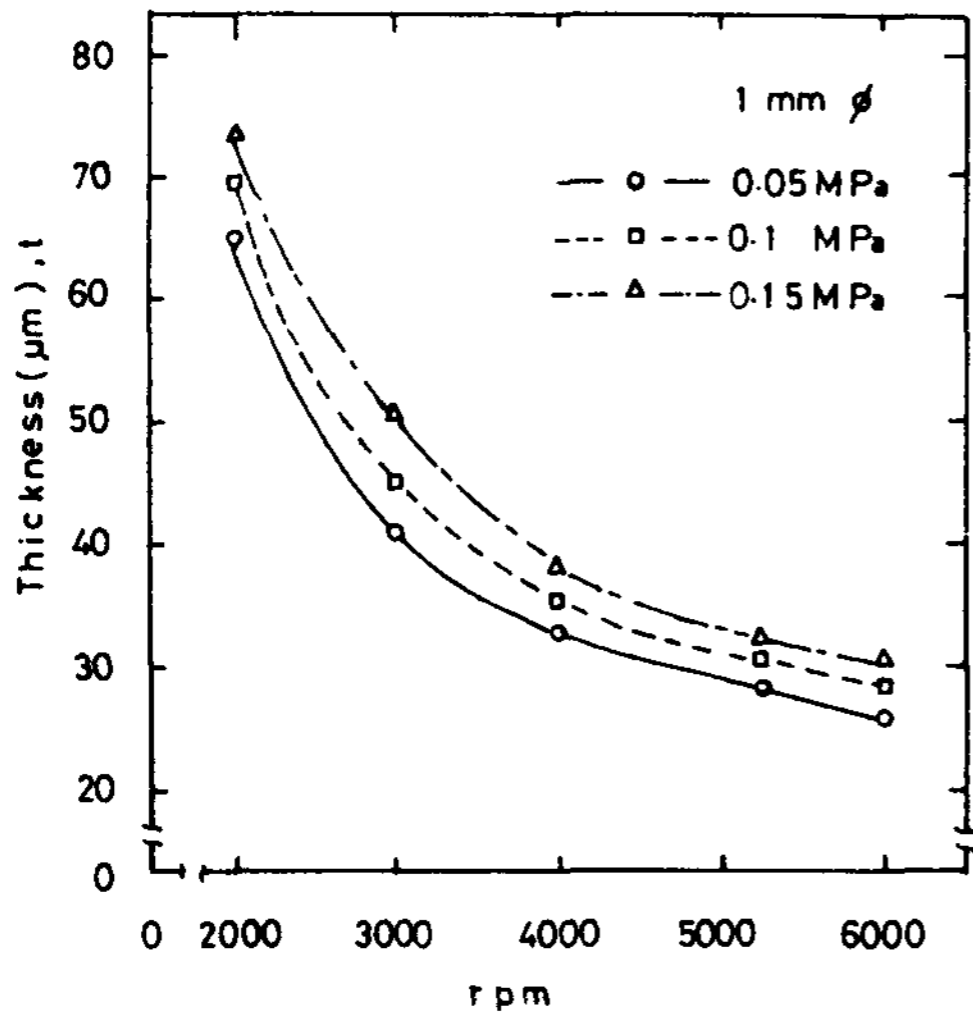


Fig. 2. Thickness vs. rpm curve for 1mm  $\phi$  nozzle dia.

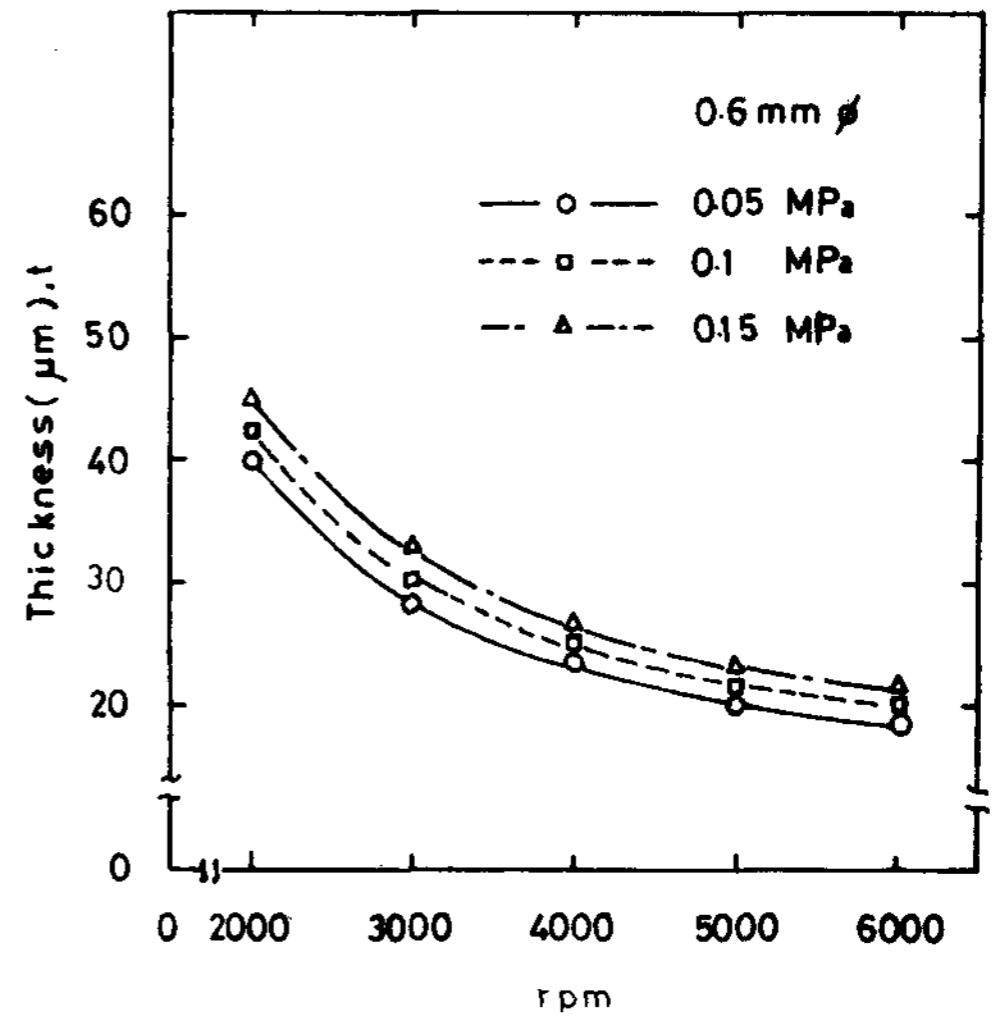


Fig. 4. Thickness vs. rpm curve for 0.6 mm  $\phi$  nozzle dia.

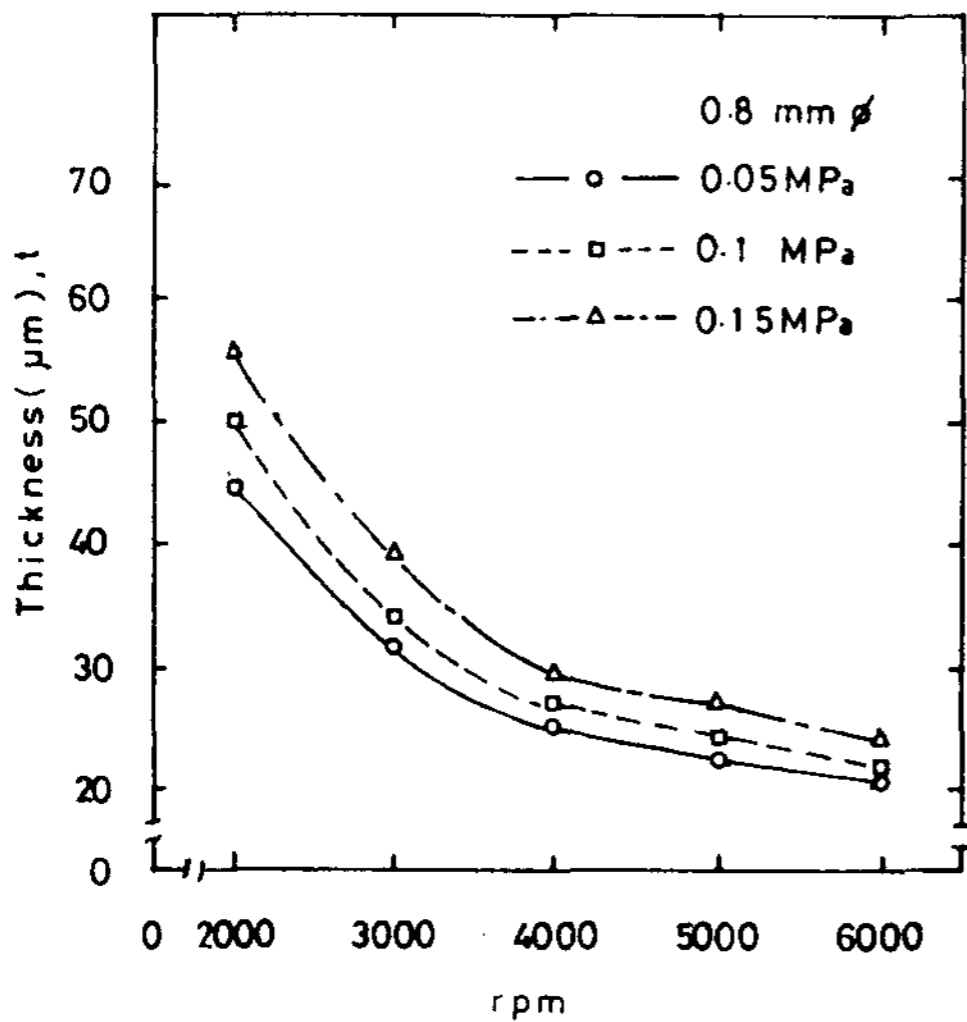
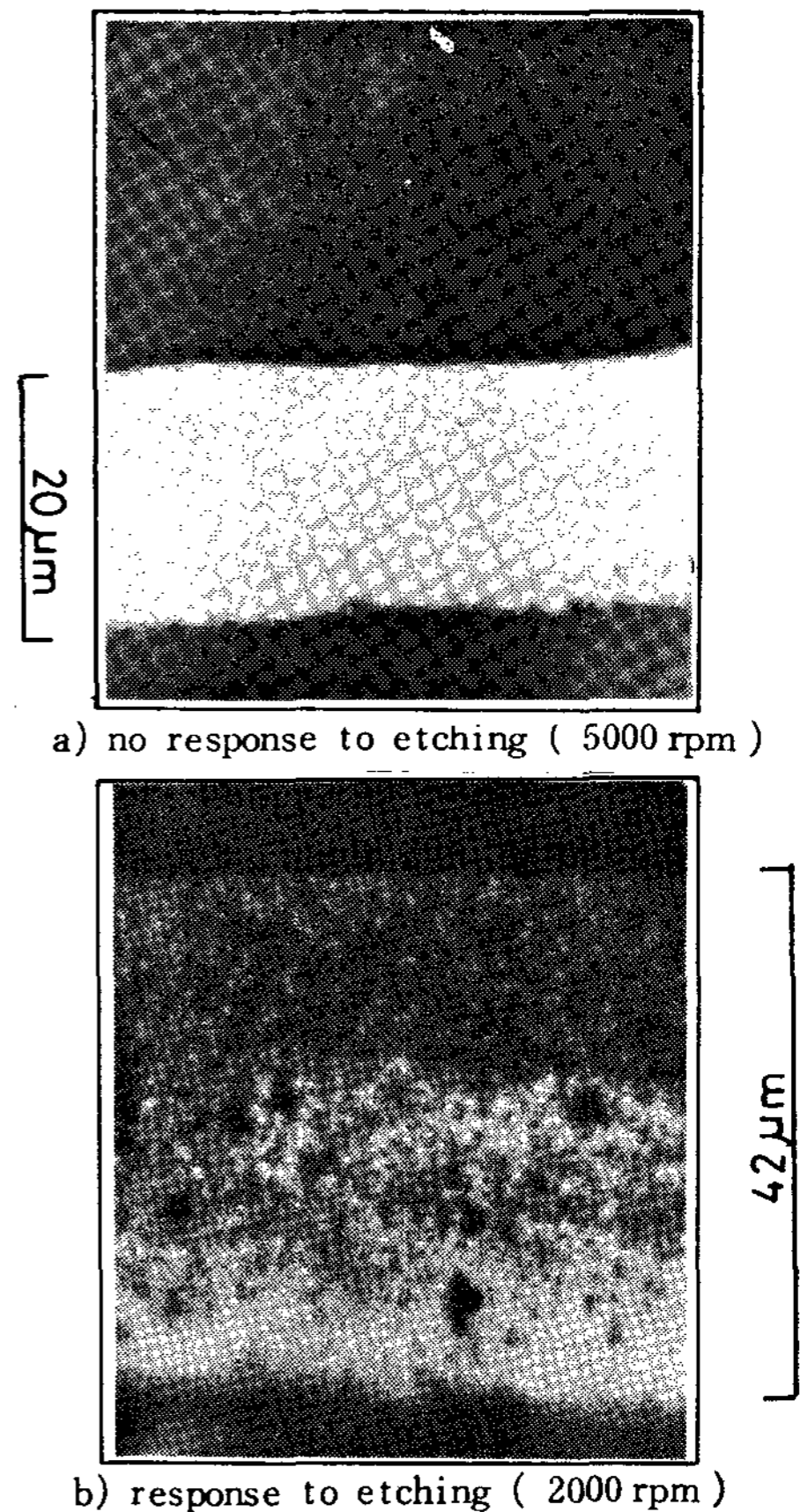


Fig. 3. Thickness vs. rpm curve for 0.8mm  $\phi$  nozzle dia.

2000rpm에서 각각 얻은 것이다. 사진 (a)는 ribbon 두께 20 $\mu$ m로 단면조직을 etching에 둔한 과포화고용체의 특징을 나타내며 사진 (b)에서는 상대적으로 두꺼운 ribbon의 경우 접촉면조직은 과포화고용체의 특징을 잘 나타내고 있으나 자유표면쪽으로 갈수록 과포화고용체의 천이영역 및 금속간화합물들이 etching이 민감하게 나타나고 있다. 이러한 결과는 Warlimont, Jones 와 Midson 등의 과포화고용체의 단면조직관찰과



a) no response to etching ( 5000 rpm )  
b) response to etching ( 2000 rpm )  
Photo. 1. Optical micrograph of longitudinal section in Al-6wt % Cr alloy.

잘 일치한다.<sup>17~19)</sup> 냉각속도<sup>20)</sup>를 측정하기 위해 사진 (b)의 자유표면에서 주사전자현미경으로 Cellular dendrite 조직을 관찰하여 Jones<sup>9)</sup>의 실험식

$$\lambda^3 u = 10^5 \mu\text{m}^3 (\text{K/S})$$

λ: dendrite arm spacing  
u: cooling rate

에 대입한 결과 냉각속도가  $1.75 \times 10^5 \text{ K/S}$ 이었다. 따라서 두께  $20 \mu\text{m}$ 의 ribbon은  $10^5 \text{ K/S}$  이상의 냉각속도임을 알 수 있었다.

**3.3 과포화에 따른 격자상수 및 경도의 변화**

액상의 금속을 급냉응고시킬 경우 고상-액상 계면에서 과냉현상에 의해 평형고용도 이상으로 용질원자가 고용된 과포화용액을 형성한다.<sup>9,21)</sup> Fig.5는 ribbon 두께  $20 \mu\text{m}$ 를 접촉면과 자유표면을 동시에 X선 회절 분석기를 이용하여 격자상수를 구하고 경도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 6 wt % Cr까지는 접촉면과 자유표면의 격자상수가 일치하며 직선적인 감소를 보인다. 그러나 7 wt % Cr의 경우 접촉면은 과포화됨을 알 수 있으나 자유표면에서는 격자상수 값이 상대적으로 크므로 완전 과포화되지 않음을 알 수 있다. 6 wt % Cr까지는 Cr wt %당  $0.0045 \text{ \AA}$ 씩 감소함을 보이는데 이는 Small angle scattering을 이용하여 천이금속이 Al 기지내에 고용되는 정도를 조사한 Fontain<sup>21)</sup> 등의 보고와 같이 Fe, Co, Ni 등은 기지내에 미세한 cluster들을 형성하거나 석출물이 나타나며 Cr, Mn 및 Zr 등은 Al 원자들과 균일한 치환 고용체를 형성한다. 이에 따라 Al의 원자반경 ( $1.43$

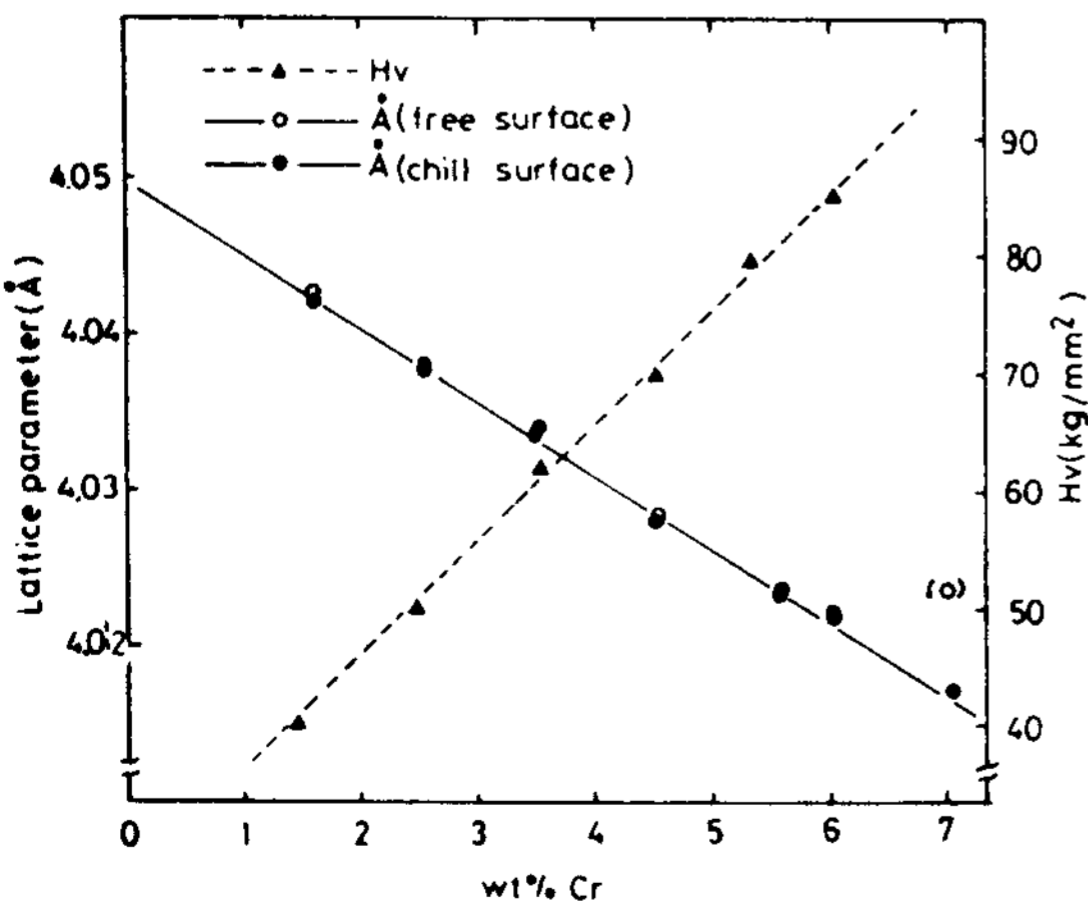


Fig. 5. Lattice parameter, Micro-vickers hardness vs. Cr contents for supersaturated solid solution of Al-Cr alloys.

$\text{A}^\circ$ )보다 작은 Cr 원자반경 ( $1.25 \text{ \AA}$ )이 Al에 고용되어 과포화고용체를 이루기 때문에 Cr 고용량에 따라 격자상수가 감소하였다고 생각된다.<sup>17-19)</sup>

한편, Cr의 고용량 증가에 따른 경도값은 Cr wt %당  $10 \text{ Kg/mm}^2$  씩 직선적으로 증가하였다. 과포화 고용체에서는 과포화도에 기인된 고용경화가 가장 크며, 저자<sup>23)</sup> 등의 연구에서도 통계학적 Multi-Regressive Analysis로 조사하여 용질원소의 고용량이 경도에 가장 큰 영향을 끼친다는 보고와 잘 일치한다. Fig. 6은 ribbon 두께에 따른 과포화도를 격자상수측정을 이용하여 조사한 결과  $30 \mu\text{m}$ 의 ribbon 두께는 3.5 wt % Cr까지 과포화고용체를 형성하며  $20 \mu\text{m}$ 의 ribbon 두께에서는 6 wt % Cr까지 고용량이 증가하였다. ribbon 두께의 감소는 냉각속도가 증가되어 조직이 균일하여지며 고용도가 크게 증대되므로 급냉응고에 있어서 매우 중요한 의미를 갖는다.

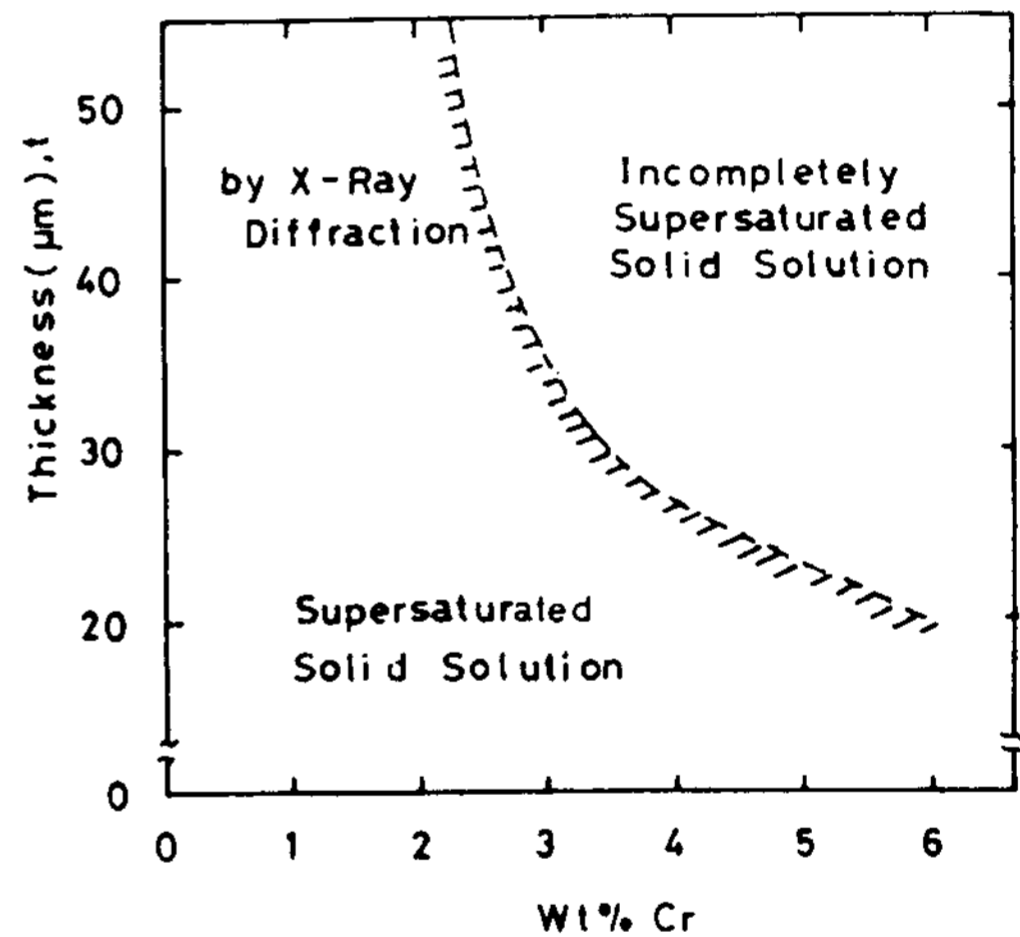


Fig. 6. Thickness vs. Cr contents for supersaturated solid solution of Al-Cr alloys.

**3.4 열처리에 따른 상분해**

Fig.7은 본 실험에서 최대 6 wt % Cr까지 과포화된 ribbon 두께  $20 \mu\text{m}$ 의 시편을 가지고  $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 까지  $50^\circ\text{C}$ 간격으로 1시간씩 등온열처리를 하여 경도값의 변화를 조사하였다. 그 결과 뚜렷한 시효경과 현상은 나타나지 않았으며  $450^\circ\text{C}$ 까지는 경도값의 변화가 미소하나  $500^\circ\text{C}$ 이후에서는 급격히 감소하고 있다. 이는  $500^\circ\text{C}$ 이후에서 과포화고용체가 거의 분해되고 있음을 알 수 있다.

Fig.8은 열처리시 격자상수변화를 조사한 것이다.

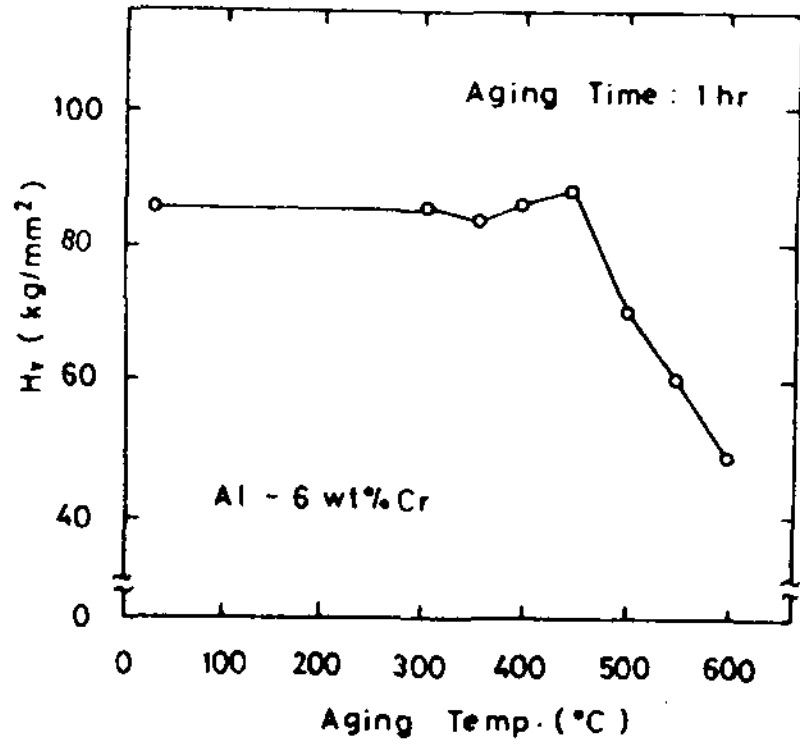


Fig. 7. Microhardness vs. aging temp. in Al-6wt % Cr alloy isochronally aged for 1 hour.

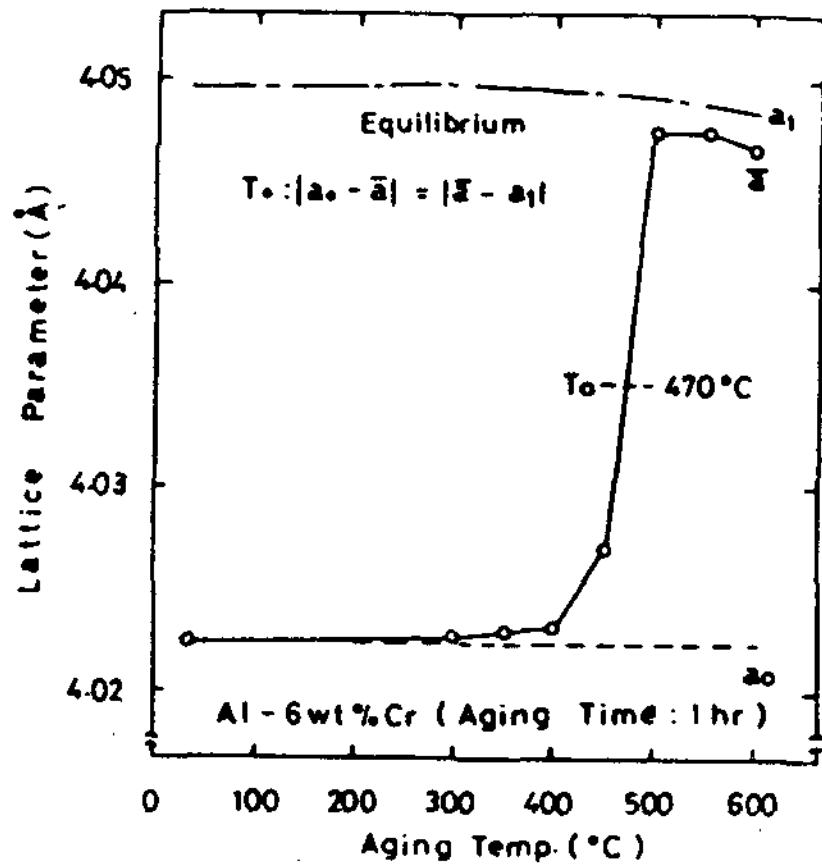


Fig. 8. Lattice parameter vs. aging temp. in Al-6wt% Cr alloy isochronally aged for 1 hour.

$a_0$  = initial value of  $a$  (as quenched)  
 $\bar{a}$  = value after 1hr at temperature  
 $a_1$  = value for limiting equilibrium solid solution at various temperature.

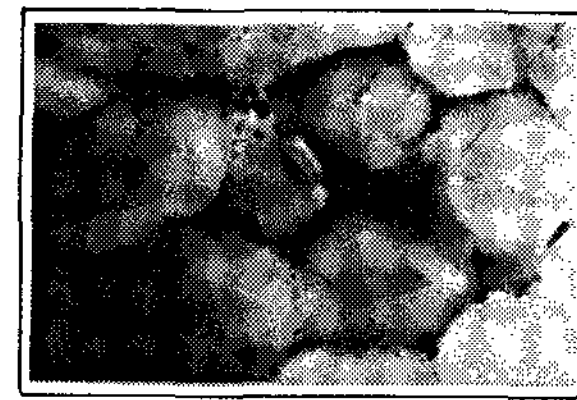
450°C까지는 격자상수변화가 거의 없으나 450°C부터 500°C사이에는 급격히 증가하고 있다. 따라서 상분해온도는 450°C와 500°C사이의 온도일 것으로 추측된다. 상분해온도는 많은 연구결과<sup>24)</sup>들이 발표되었으나 측정방법에 따라 많은 차이를 나타낸다. 본 실험에서는 다음과 같은 정의식<sup>24)</sup>

$$a_0 - \bar{a} = \bar{a} - a_1$$

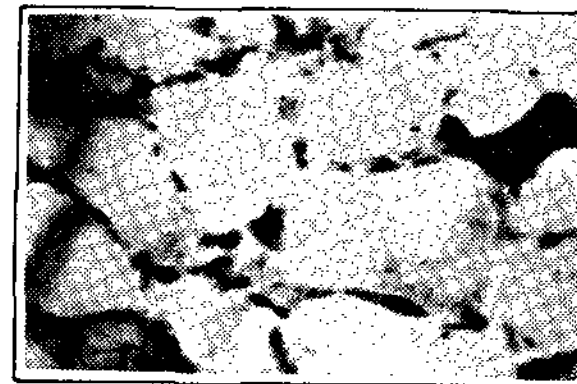
$a_0$  : 과포화고용체의 초기 격자상수  
 $\bar{a}$  : 1시간씩 열처리한 후의 격자상수  
 $a_1$  : 평형고용도에 대한 격자상수<sup>25)</sup>

에 의해 상분해온도를 구한 결과 Al-6 wt % Cr과포화용체의 상분해온도는 470°C 정도로 나타났다. 이와 같이 Al-Cr 과포화고용체가 열적안정성이 높은 것은 Burrov 등의 보고와 같이 석출분해에 대한 활성화에너지가 높아서 Al기지에서 Cr의 확산속도를 낮추어 석출분해가 지연되기 때문이라 생각된다.

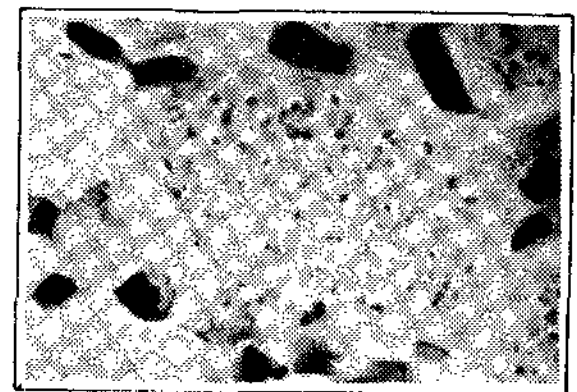
Photo. 2는 Al-6 wt % Cr 과포화고용체의 열처리에 따른 조직변화를 투과전자현미경으로 관찰한 조직사진이다. 열처리는 50°C 간격으로 1시간씩 등온열처리를 하였다. 350°C에서 열처리를 하였을때 입계에 미세한 석출물들이 분포하고 있으며, 400°C에서는 입계의 석출물은 조대하여졌으나 입내석출은 일어나지 않았다. 450°C의 경우에는 입내에서 미세한 석출물들이 분포하여, 50°C와 550°C이후에서는 입내, 입계 구별없이 석출물들이 조대하게 성장하였다. 이때의 판상형태의 석출물들은 평형상인 Al<sub>7</sub>Cr으로 알려져 있다.



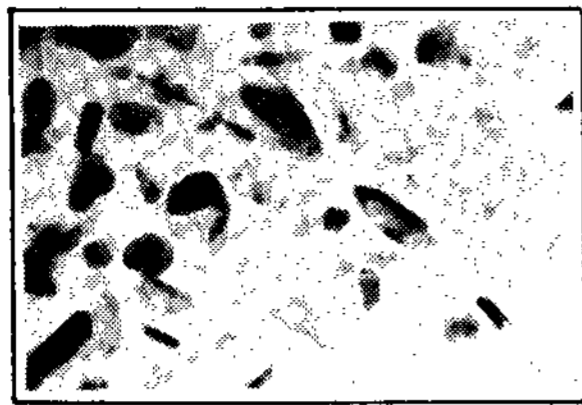
a) 350°C



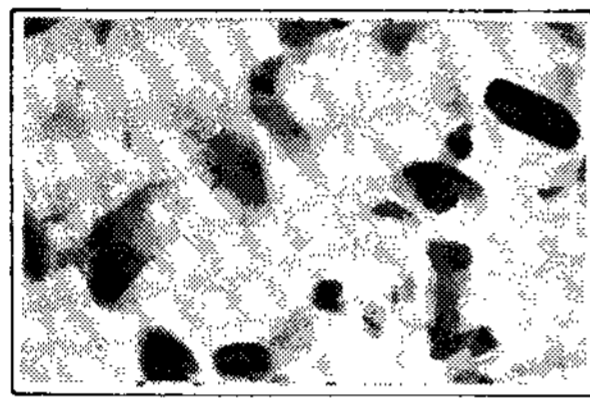
b) 400°C



c) 450°C



d) 500 °C



e) 550 °C

Photo. 2. TEM of isochronally aged Al-6wt% Cr alloy.

#### 4. 결 론

Single Roller 법을 이용하여 Al-Cr 계 합금을 급냉응고하여 열처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ribbon 두께는 주로 회전속도의 역수에 비례하였으며 두께가 20 μm일 때 냉각속도는 10<sup>5</sup> K/S 이상이었다.

2. 본 연구에서 제작된 Single Roller 장치에선 20 μm 두께 ribbon의 경우, 과포화고용체의 형성은 격자상수측정에 의한 결과 6 wt% Cr 까지 과포화됨을 확인하였다.

3. 상분해온도는 격자상수, 경도측정의 결과, Al-6 wt% Cr 과포화고용체의 경우 약 470°C임을 알았다.

4. TEM조직의 관찰결과 400°C이하에서는 입계에 서만 석출이 일어나며, 450°C이상에서는 입계와 입내에서 석출이 일어나 동시에 성장하였다.

본 연구를 위해 지원해준 한국과학재단에 심신한 감사의 뜻을 표합니다.

#### 參 考 文 獻

1. T.R.Anthony ; J.Appl. phys., 50(1979), 239.

2. M.J.Tenwick ; Mat. Sci. Eng., 63(1984), L1.  
 3. R.W.Cahn et al. ; Mat. Sci. Eng., 23(1976), 83.  
 4. P.Ramachandrarac et al. ; Metall. Trans., 1(1970), 2655.  
 5. N.J.Grant ; J.Metals, 35(1983), 20.  
 6. A.Lawley ; Rapid Solidification Technology, ASM, 1983, 47.  
 7. P.Duwez et al. ; Trans. Met. AIME, 227(1963), 362.  
 8. E.A.Starke et al. ; J.Metals, 33(1981), 24.  
 9. S.P.Midson and H.Jones ; Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals (1981), 1539.  
 10. A.Kamio et al. ; J.Jap. Inst. Light Metals, 36(1986), 72.  
 11. Z.A.Chaudhury et al. ; J.Mat. Sci., 18(1983), 3011.  
 12. P.Furrer and H.Warlimont ; Mat. Sci. Eng., 28(1977), 127.  
 13. K.F.Kobayashi et al. ; "Aluminium Alloys - Their Physical and Mechanical Properties", ed. E.A.Starke and T.H.Sanders, EMAS, 1(1986), 247.  
 14. E.Sahin and H.Jones ; Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, 1(1978), 138.  
 15. E.P.Yoon et al. ; J.Kor. Met. Soc, 23(1985), 45.  
 16. H.Lieberman et al. ; IEEE Trans. Mag., 12(1976), 921.  
 17. S.P.Midson et al. ; Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1981), 1521.  
 18. H.Jones ; Mat. Sci. Eng., 5(1969), 1.  
 19. H.Warlimont et al. ; Mat. Sci. Eng., 23(1976), 101.  
 20. H.Matyja, B.C.Giessen and N.J.Grant ; J.Inst. Met., 96(1968), 30.  
 21. E.P.Yoon and S.H.Cho ; J. Kor. Foundry. Soc., 5(1985), 38.  
 22. Fontain ; Proc. 2nd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, (1976), 163.  
 23. E.P.Yoon and S.Nishi ; J.Jap. Inst. Light Metals, 29(1979), 4.  
 24. R.H.Jones ; Rapidly Solidification Processing Principles and Technolohg II (2980), 306.  
 25. M Hansen ; Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co. 2nd Ed., (1958), 110.  
 26. L.M.Burov ; Phys. Met. Metallogr., 22(1966), 128.