

급랭응고한 Al-Fe-V-Si계 합금의 미세조직과 열안정성에 관한 연구

김 선 화 · 박 원 옥

Microstructures and Thermal Stability of Rapidly Solidified Al-Fe-V-Si-(Mn) Alloys

Kim, Seon Hwa and Won-Wook Park

(Received December 2, 1991)

ABSTRACT

The main purpose of this paper was to investigate the change of rapidly solidified microstructures and dispersoid behavior according to heat-treatment in the Al-Fe-V-Si-(Mn) alloys. It was found that (111) preferred orientation identified by X-ray diffraction and fine subgrain/large grain were observed in the rapidly solidified Al-Fe-V-Si-(Mn) alloys. Cell boundary of the zone A was composed of the microcrystalline, whereas that of the zone B was amorphous. Decomposition of the Al-Fe-V-Si-(Mn) alloys occurred at about 300°C. These alloys exhibited excellent thermal stability at the elevated temperature. Microstructure of the zone B was more stable than that of the zone A. The spherical dispersoid and 5-fold symmetry phase was also more thermally stable than the amorphous structure of cell boundary.

서 론

항공산업은 고부가가치 산업으로서 전기, 전자, 기계, 금속 등 여러분야의 첨단기술이 집약되므로 국가 기간 산업 발전의 척도를 나타낸다. 따라서, 선진국에서는 항공산업 분야에 대한 연구와 투자가 활발히 진행되고 있는데, 현재 차세대 항공기로서 초음속 여객기(SST), 극초음속여객기(HTS), 수직이착륙기(VTOL) 및 단거리 이착륙기(STOL) 등이 주목되고 있다. 특히 초음

속여객기의 경우는 빠른 비행속도에 따른 기체표면의 온도상승을 견딜 수 있는 내열경량재료가 요구된다. 이와 같이 항공산업에는 새로운 소재에 대한 필요성이 대두되므로 알루미늄 성형기술, 우주항공용 복합재료 및 초내열합금 등 신소재 개발에 박차를 가하고 있다.

이 분야의 연구는 비행속도의 증가 및 엔진의 경량화 추세에 따른 고온용 항공기 구조용 재료에 대한 것으로서, 항공기의 성능 및 경제성을 증가시키기 위해 경량재료가 필수적이므로, 소재의 경량화를 꾀하고 고온특성을 향상시킬 수 있는 급랭응고법에 의한 새로운 합금설

계 및 제조공정연구가 관심의 대상이 되고 있다.

현재 알루미늄 합금은 고강도 부식저항합금, 저비중 고탄성계수 합금, 고온 크리프 저항합금 등이 연구되고 있는데, 고강도부식저항 합금은 급랭응고법에 의한 7090, 7091 합금과 CW 67 및 PM 64 합금이 개발되었으며, 저비중 고탄성 합금은 Al-Li계로 많은 연구가 수행되고 있다. 고온용 알루미늄 합금의 경우는 Alcoa에서 Al-Fe-Ce 합금, Allied Signal Inc.에서는 Al-Fe-V-Si 합금, 그리고 영국에서는 주로 Al-Cr-Zr 합금이 활발히 연구되고 있다(Das and Davis 1988; Froes *et al.* 1987; Suryanarayana *et al.* 1990; Wadworth and Froes 1989; Fraizer 1989).

이들 중 고온용 알루미늄 합금을 개발하기 위해서는 고온에서 안정한 석출물을 형성할 수 있는 합금 원소를 선정하여 과포화고용체를 형성시킨 후 열처리에 의해 미세한 분산물을 알루미늄 기지에 균일하게 분포시켜 고온 강도를 유지할 수 있는 재료를 개발하여야 한다. 이러한 합금 원소로는 알루미늄 기지에 평형고용도가 낮고, 고온에서 확산계수가 커 확산속도가 느리고, 계면에너지가 낮아 분산물의 성장속도가 작은 철이금속이 주로 이에 해당된다(Hawk 1988).

따라서 본 연구에서는 현재까지 열안정성이 가장 안정하다고 알려진 Al-Fe-V-Si계 합금과 이들 합금에 Mn이 소량 첨가된 합금을 선정하여 메트스피닝법으로 리본을 제조한 후 급랭응고조직과 열처리에 따른 과포화고용체의 분해과정을 조사하고, 분산물의 열안정성에 대해 고찰하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 모합금제조

본 연구에서는 5Al-5Fe, 8V-2Fe, 99.9% Al, 99% Si, Mn을 구입하여 원하는 조성비로 각 금속을 칭량한 후 유도로에서 흑연도가니를 사용하여 용해한 후 습식분석을 행하였다. 각 합금의 화학조성은 표 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of the alloys

	Fe	V	Si	Mn	Al
No. 1	7.44	0.50	2.04	—	bal.
No. 2	5.45	0.88	2.40	0.24	bal.
No. 3	8.66	1.54	2.07	2.00	bal.

2. 리본제조

제조된 모합금을 Slit nozzle(길이 10 mm, 폭 0.3 mm)로 가공된 석영관에 넣어 유도로에서 용해한 후 40 m/sec로 회전하는 Cu휠에 분사하여 급랭응고 리본을 제조하였다. 이때의 리본 폭은 10~12 mm, 두께는 30~50 μ m이었다.

3. 열처리

각 합금의 열안정성을 조사하기 위해 200, 250, 300, 350, 400, 450°C에서 1시간 열처리하여 미세조직의 변화를 관찰하였다.

4. 미세조직관찰

15% perchloric을 사용하여 Jet thinning후 JEOL사의 2000 FX투과전자현미경으로 응고조직과 열처리에 따른 미세조직의 변화를 조사하였다.

결 과

1. 응고조직

No. 1과 No. 2 합금에 대한 급랭응고조직의 x-선 회절 결과가 그림 1로서 다른 피크에 비해 (111)의 피크 강도가 매우 큰 것으로 보아 이들 합금의 미세조직은 (111) preferred orientation을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 그리고 No. 1 합금의 투과전자현미경 그림 2를 보면 핵이 형성된 후 방사상으로 성장한 큰 결정립과 다소 다른 방향을 갖는 subgrain이 혼재하는 미세조직으로 급랭응고 조직이 관찰되었다. 급랭응고조직은 zone A와 zone B로 나뉘어지는데(Jones 1969~70), 이들에 대한 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 zone A는 그림 3(a), (b)에 나타난 바와 같이 과포화고용체 이외에 셀경계에 미세결정들이 형성되었으며, Zone B는 그림 3(c), (d)에서 알 수 있는 바와 같이 셀경계가 zone A와는 달리 비정질로 응고된 것으로 나타났다. 이와 같이 급랭응고조직은 과포화고용체 이외에 셀경계에 형성된 미세결정과 비정질의 세 가지 상들로 이루어졌다.

Mn이 0.25 wt% 함유된 No. 2 합금에 대한 미세조직 관찰결과를 그림 4로 No. 1 합금과 같이 zone A는 과포화고용체와 미세결정으로, zone B는 과포화고용체와

비정질로 형성되었다.

Mn이 2 wt% 함유된 No. 3 합금은 그림 5와 같이 앞에서 관찰된 No. 1과 No. 2 합금과는 달리 구형의 준안정상이 관찰되었다. 이들 상에 대한 SADP 결과 이 상은 오히려 대칭축을 갖는 상으로 확인되었다. No. 3 합금의 미세조직은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 α -Al 반점 이외에 오히려 대칭축 반점과 비정질을 나타내는 링이 관찰되므로, 이 합금계도 셀경계는 비정질로 응고되어 있는 것을 알 수 있다.

2. 열안정성

Al-Fe-V-Si계에 형성되는 분산상 $Al_{12}(Fe, V)_3Si$ 의 거동을 조사하기 위해 급랭응고된 시편을 각 온도에서 1시간씩 열처리하였다. 우선 No. 1 합금에 대한 열처리 조직 그림 6을 보면 275°C에서의 zone A의 셀경계에서는 분산물 입자들이 수 nm 크기로 성장하였으나, 비정질로 형성된 zone B의 셀경계에서는 변화가 관찰되지 않았다. 350°C에서의 조직을 보면 zone A의 입자들은 빠른 성장을 하였고, zone B에서는 일부 비정질이 결정화되어 zone A 입자들 보다는 다소 큰 분산물들이 형성되기 시작하였다. 430°C에서는 zone A와 zone B의 분산물입자크기가 거의 같아졌으며, 550°C에서는 30~50 nm 크기의 분산물들이 α -Al 기지에 균일하게 분포되어 매우 안정한 분산물임을 확인할 수 있었다. No. 2 합금의 경우도 그림 7과 같이 과포화고용체의 분해과정이 유사하게 나타났으며, 550°C에서의 조직을 보면 셀경계가 분산물들에 의해 고리가 형성되어 있는 것이 관찰되며, 전위가 관찰되는 것으로 보아 전위를 통한 용질이동에 의해 입자성장이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

Mn이 2 wt% 함유된 열처리조직 그림 8을 보면, 250°C에서는 미세조직의 변화가 거의 관찰되지 않았으나, 300°C에서는 셀경계에 형성된 비정질이 결정화되면서 과포화고용체의 분해가 이루어지기 시작하였다.

400°C에서는 구형의 준안정상이 안정상으로 변태되었고, 셀경계에서 먼저 분해된 미세한 상들이 다소 성장한 것으로 관찰되었다. 이처럼 이 합금에 형성된 두개의 준안정상 중에서 구형의 준안정상이 셀경계에 형성된 비정질보다 열에 더 안정한 것으로 조사되었다.

고찰

1. 응고조직

No. 1 합금의 zone A와 zone B의 셀경계에 응고된 비정질과 미세결정의 차이를 조사하기 위해 zone A와 zone B 조직에 대한 EDS 분석을 행하였다. 이들 결과가 표 2로 데이터를 보면 습식분석과 다른 수치를 보이는데 이것은 시편 준비과정과 검출효율에 기인한 오차로 생각된다. 이 결과는 넓은 범위의 zone A와 zone B에 대한 EDS 분석결과로 zone A와 zone B는 냉각속도가 다소 차이가 남에도 불구하고 고용량에 큰 차이가 없었다. 따라서 미세조직의 차이를 확인하기 위해서는 zone A와 zone B의 셀경계에 대한 분석이 요구되었으나 zone A 조직은 매우 미세하여 분리검출이 불가능하였다. Zone B 조직의 셀경계도 수 nm 정도로 좁아 EDS 분석시 검출영역이 서로 중첩되었으므로 표 3에 나타난 데이터는 절대체가 아니라 상대치임을 밝혀둔다.

이들 데이터를 보면 셀 내부는 대부분 α -Al이 검출되었으나 셀경계에서는 Fe와 Si이 습식분석 데이터 보다 훨씬 많은 양이 검출되므로 비정질이 형성되기 위해서는 Fe와 Si의 양이 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있었다. 그러나 미세결정으로 응고된 zone A의 셀경계에 대한 분석이 보류 불가능하였으므로 정확한 판단을 위해서는 이들에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

No. 2 합금의 zone A와 zone B 조직에 대한 EDS 분석결과가 표 3으로 No. 1 합금과 매우 유사하였다. Bendersky는 Al-Fe-Si 합금에 형성된 비정질을 조사

Table 2. EDS data of zone A and zone B in the No. 1 alloy

	zone A				zone B				cell int of zone B		cell boun. of zone B	
Al	86.47	87.03	87.67	87.54	87.20	86.99	98.73	99.16	57.34	56.27		
V	0.36	0.33	0.22	0.28	0.39	0.33	0.40	0.23	0.25	0.61		
Si	1.69	1.36	1.71	1.55	1.88	1.36	0.03	0.25	5.35	5.55		
Fe	11.39	11.25	10.40	10.52	10.38	11.23	0.83	0.86	37.60	37.57		

Table 3. EDS data of zone A and zone B in the No. 2 alloy

	zone A				zone B				cell int. of zone B		cell boun. of zone B	
Al	90.51	90.68	90.74	91.00	91.10	92.12	96.91	98.33	81.08	78.47		
Si	1.75	1.68	1.51	1.22	1.52	1.44	0.89	0.45	3.15	2.52		
V	0.92	0.93	0.83	0.91	0.65	0.77	0.30	0.56	0.69	1.40		
Mn	0.05	0.20	0.24	0.26	0.21	0.30	0.69	0.10	0.45	1.49		
Fe	6.77	6.51	6.68	6.61	6.51	5.37	1.22	0.76	14.62	16.11		

하였는데, 이 합금계에 소량의 V과 Mn이 함유된 본 연구 대상의 합금도 같은 비정질이 관찰되었다. Bendersky는 이 합금들에서 관찰된 비정질은 metallic glass에서 형성된 비정질과는 다른 독특한 상일지도 모른다는 주장을 하고 있는데, 이들에 대한 근거로는 diffuse ring이 다른 합금에서 형성되는 것 보다 sharp 하고 링이 몇 개 더 관찰되는 것과 short range order도 다른 비정질의 2배인 1.5~2.0 nm 정도 된다는 것을 제시하고 있는데 (Bendersky 1988), 이 분야에 대한 연구가 더 수행되어야 정확한 판단이 내려질 것이다.

No. 3 합금에 형성된 구형의 준안정상과 비정질상이 모두 열에 불안정한 유사한 상으로 이들에 대한 화학성분의 차이를 확인하기 위해 EDS를 행한 결과가 표 4로 기기 성능상 분석시에 다른 상과의 중첩에 의해 앞의 경우와 마찬가지로 상대치를 나타낸다. 이들 데이터에서 구형의 준안정상에 대한 것을 보면 다른 합금원소의 양도 많이 검출되지만 특히 다른 상에 비해 Mn량이 많이 검출되어, 이 합금계에서는 Mn이 급랭응고시 구형의 준안정상을 형성하는 원소로 추정되었다. 비정질에 대한 분석 결과는 No. 1과 No. 2 합금의 경우와 같이 습식분석 결과보다 Fe와 Si이 많이 검출되었다.

Table 4. EDS data of the amorphous and 5-fold symmetry phase in the No. 3 alloy

	Al	Si	V	Mn	Fe
5-fold symmetry phase	63.78	4.71	3.99	4.07	23.45
	60.62	1.56	8.49	8.34	20.98
amorphous phase	71.74	13.01	1.77	0.05	13.24
	84.65	4.01	3.74	0.48	8.07

이상과 같이 Al-Fe-V-Si-(Mn)계 합금의 급랭응고

조직은 냉각속도와 합금원소의 함량에 따라 다소 다른 조직으로 응고되는 것으로 조사되었다.

2. 열안정성

Al-Fe-V-Si 합금의 열안정성에 대한 조사 결과 zone A는 급랭응고조직에서 셀경계에 이미 미세결정이 존재하므로 핵이 형성된 상태로 과포화용체의 분해가 빠르게 진행되었으며, zone B는 비정질이 결정화되는 온도까지는 zone B 조직이 안정하므로 열처리시 과포화용체의 분해는 핵이 형성되어 있는 zone A에서 빨리 시작되었다.

또한 zone A에서는 수 nm 크기의 입자가 형성된 후 온도 증가에 따라 빠른 입자성장을 보이나, zone B 조직에서는 입자형성 초기부터 10~20 nm 크기의 분산물들이 형성되고난 후 온도증가에 따른 입자성장이 거의 일어나지 않아, 450°C의 조직에서는 zone A와 zone B 조직 모두에서 입자크기가 균일하게 되었다.

Mn이 2wt% 함유된 합금에 나타난 구형의 준안정상이 셀경계에 형성된 비정질보다 열에 더 안정한 상으로 조사되었는데, 이는 두 상의 열역학적인 차이와 화학조성의 차이에 기인한 것으로 추정되나, 두 인자들이 어떻게 작용하는지는 확인할 수 없었다.

결 론

이상과 같이 멜트스피닝법으로 급랭응고된 Al-Fe-V-Si-(Mn)계의 응고조직과 열안정성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-Fe-V-Si-(Mn)계 합금의 급랭응고조직은 결정의 우선 방위가 (111)면으로 나타났다.
2. zone A 조직은 과포화용체와 미세결정으로 이루어지며, zone B 조직은 과포화용체와 비정질로 형

성되었다.

3. 비정질 형성능의 증가에 Fe와 Si의 양이 크게 작용하는 것으로 분석되었다.

4. 과포화고용체의 분해는 zone A에서 먼저 일어났으며, zone B 보다 빠른 입자성장을 보였다.

REFERENCES

- Bendersky, L.A. 1988. Solidification of an amorphous phase in rapidly solidified Al-Fe-Si alloys. *Mat. Sci. Eng.*, 98, 213-216.
- Das, S.K. and L.A. Davis. 1988. High performance aerospace alloys via rapid solidification processing. *Mat. Sci. Eng.*, 98, 1-12.
- Frazier, W.E., E.W. Lee, M.E. Donnellan and J.J. Thompson. 1989. Advanced lightweight alloys for aerospace applications. *JOM*, 5, 22-26.
- Froes, F.H., Y.W. Kim and F. Hehmann. 1987. Rapid solidification of Al. Mg. Ti. *JOM*, 8, 14-21.
- Hawk, J.A., L.M. Angers and H.G.F. Wilsdorf. 1988. High volume fraction PM aluminum alloys-stability and strength at elevated temperatures. Dispersion strengthened aluminum alloys edited by Y.W. Kim and W.M. Griffith, 337-354.
- Suryanarayana, C., F.H. Froes, S. Krishnamurthy and Y.W. Kim. 1990. Development of light alloys by rapid solidification processing. *Int. J. Powd. Metall*, 26, 2, 117-128.
- Wadsworth, J. and F.H. Froes. 1989. Developments of metallic materials for aerospace applications. *JOM*, 5, 12-19.

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** X-ray diffraction profiles of the alloys
- Fig. 2.** Transmission electron micrographs of the as-quenched No. 1 alloy
(a) microstructure of fine subgrain and large grain
(b) continuous solidification between zone A and zone B
- Fig. 3.** Transmission electron micrographs of the as-quenched No. 1 alloy
(a), (b) zone A (c), (d) zone B
- Fig. 4.** Transmission electron micrographs of the as-quenched No. 2 alloy
(a), (b) zone A (c), (d) zone B
- Fig. 5.** Transmission electron micrographs of the as-quenched No. 3 alloy
(a) bright field image (b) SADP of (a)
- Fig. 6.** Microstructural change of the No. 1 alloy after 1 hour aging at various temperatures
(a) zone A at 275°C (b) zone B at 275°C
(c) bright field image at 350°C (d) dark field image at 350°C
(e) zone A at 430°C (f) zone B at 430°C
(g) dispersoids at 550°C (h) SADP of $Al_{12}(Fe, V)_3Si$
- Fig. 7.** Microstructural change of the No. 2 alloy after 1 hour aging at various temperatures
(a) zone A at 250°C (b) zone A at 350°C
(c) zone A at 450°C (d) zone B at 450°C
(e) dispersoids at 550°C

Fig. 8. Microstructural change of the No. 3 alloy after 1 hour aging at various temperatures
(a) bright field image at 250°C
(b) bright field image at 300°C
(c) bright field image at 400°C









