

技術資料

급냉응고된 알루미늄합금의 준안정상

심동섭, 최정철, 조형호*

Metastable Phases in Rapidly solidified Aluminum Alloys

D.S. Shim, J.C. Choe, H.H. Cho*

1. 서론

알루미늄합금을 급냉응고하는 경우 다음과 같은 특성을 지니게 되는 것으로 알려져 있다. 이는 1) 결정립, 수지상정 등 미세구조의 미세화, 2) 합금원소의 고용한의 확대, 3) 준안정상의 형성, 4) 점결함(vacancy)의 과포화 등이다. 이러한 특성들 중에서 미세구조의 미세화 및 고용한의 확대가 급냉응고 알루미늄합금의 중요한 장점으로 인식되어 왔으며 이에 대하여는 많은 연구들이 수행되어 왔다. 또한 알루미늄합금을 급냉응고하므로써 이원계 및 삼원계합금에 대하여 얻어진 준안정상에 대한 보고가 다수 있으며, 현재 이러한 준안정상의 특성과 그 생성기구등에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

여기서는 지금까지 연구가 진행된 급냉응고 알루미늄합금계에서 보고된 준안정상들을 기초로하여 그들의 생성기구와 그 종류등에 대하여 개괄적으로 언급하기로 한다.

한편으로 1984년 최초발견 이후 많은 관심이 집중되고 있는 준결정(quasicrystal)에 대하여서도 간략하게 언급하기로 한다.

2. 준안정상의 생성기구

급냉응고법은 비평형응고과정이며 이때 형성되는 준안정상들의 생성기구는 열역학 및 운동학적으로 설명이 가능하다. 용융상태에서 고체상태로 상전이를 일으킬때 냉각속도의 증가는 그림. 1에서 보듯이 과냉각을 증가시킨다. 이러한 큰 과냉각의 형성은 운동학적으로 평형상의 생성을 억제하

며 비평형상의 형성을 촉진한다. 3) 1성분계의 경우 그림. 2의 예를 들어서 설명하면 냉각속도가

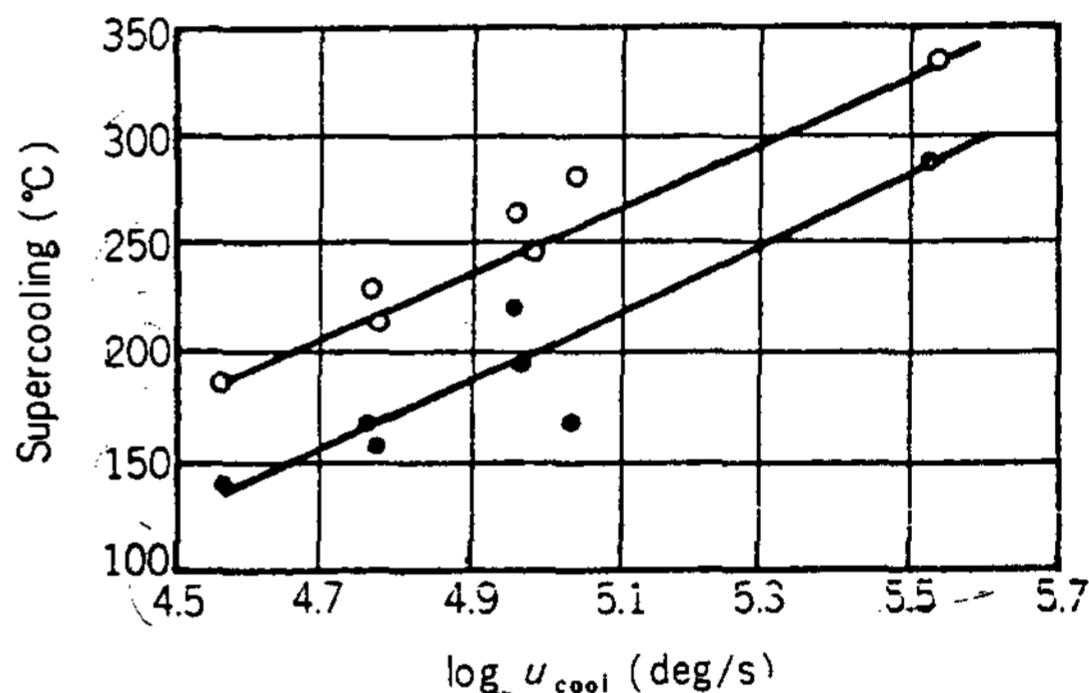


그림 1. Influence of cooling rate supercooling on the Al-6.9%Mn alloy

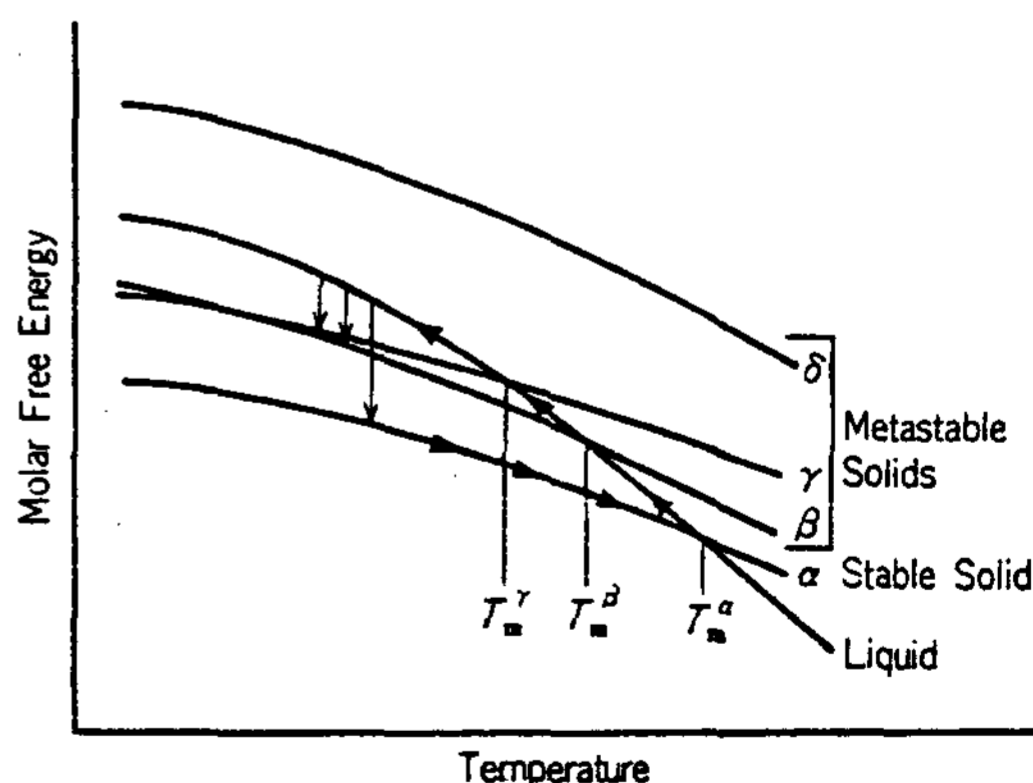


그림 2. Free energy temperature curves illustrating possible free energy changes during heating and cooling cycles for a one-component system

아주대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Ajou Univ)

* 생산기술연구원(Korea Academy of Industrial Technology.)

비교적 느려서 평형응고에 근접하는 경우 평형용융점 T_m 에서 응고가 일어나게되어 평형 α 상의 형성이 되겠지만, 이보다 냉각속도가 증가하게 되어 과냉도가 증가하게 된다면 그림의 화살표 방향으로 T_m^β , T_m^γ 에서 응고가 시작되어 β , γ 의 준안정상들이 생성된다. 이를 핵생성속도(Nucleation rate)와 성장속도(Growth velocity)로서 설명하면, 그림 3 a에서 열역학적으로 주어진 온도범위에서 α 상이 안정하지만, 과냉각의 증가에 따라 b와 c에서와 같이 핵생성과 성장에 있어서 kinetics의 영향으로 준안정상 β 의 생성 및 성장이 가능하다.⁴⁾

알루미늄합금에서 준안정상의 생성에 대하여서도 순금속의 경우와 마찬가지로 과냉각에 의해서 영향받는다.³⁾ 그림. 4에 Al-Be합금의 metastable phase diagram을 나타내었다.⁴⁾ a에서 평형 Al-Be합금 상태도는 eutectic system으로서 굽은선으로 표시하였으며 준안정상상태도는 점선으로 나타내었다. b는 a에 HCP-Be상과 BCC-Be상을 제거한 상태로서 이경우 대략 70%Be조성과 110°C근처에서 액상은 miscibility gap과 만나게 된다.

준안정 상태도 b에 따르면 $\approx 96\%$ Be조성의 근처에서는 845°C의 근처에서 $L_2 \rightarrow L_1 + \text{FCC-Be}$ 의 monotectic reaction을 일으키며 $\approx 41\%$ Be조성의 636°C근처에서는 $L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{FCC-Be}$ 의 eutectic reaction이 일어난다. 따라서 Al-Be합금외 다른 알루미늄합금에서의 급냉응고시에도 주어진 조성의 응고과정(냉각속도의 차이등)에 따라서 여러가지 준안정상 및 안정상들이 형성될수 있다.

3. 준안정상의 종류

H.Jones는 급냉응고된 알루미늄합금계에서 형성되는 비평형 준안정상들을 다음과 같이 3가지 종류로 분류하였다.⁵⁾ 즉:

- 1) Type I ; 그 조성과 온도에서는 불안정하나, 평형상태에서 존재하는 준안정상
- 2) Type II ; 응고상에서는 존재하지 않으나, 이후의 열처리 혹은 고상에서의 quenching에 의하여 형성되는 전이상
- 3) Type III ; As-quenched 상태에서 존재하지만, 그 합금계에서는 어떠한 조성범위에서도 나타나지 않는 준안정상

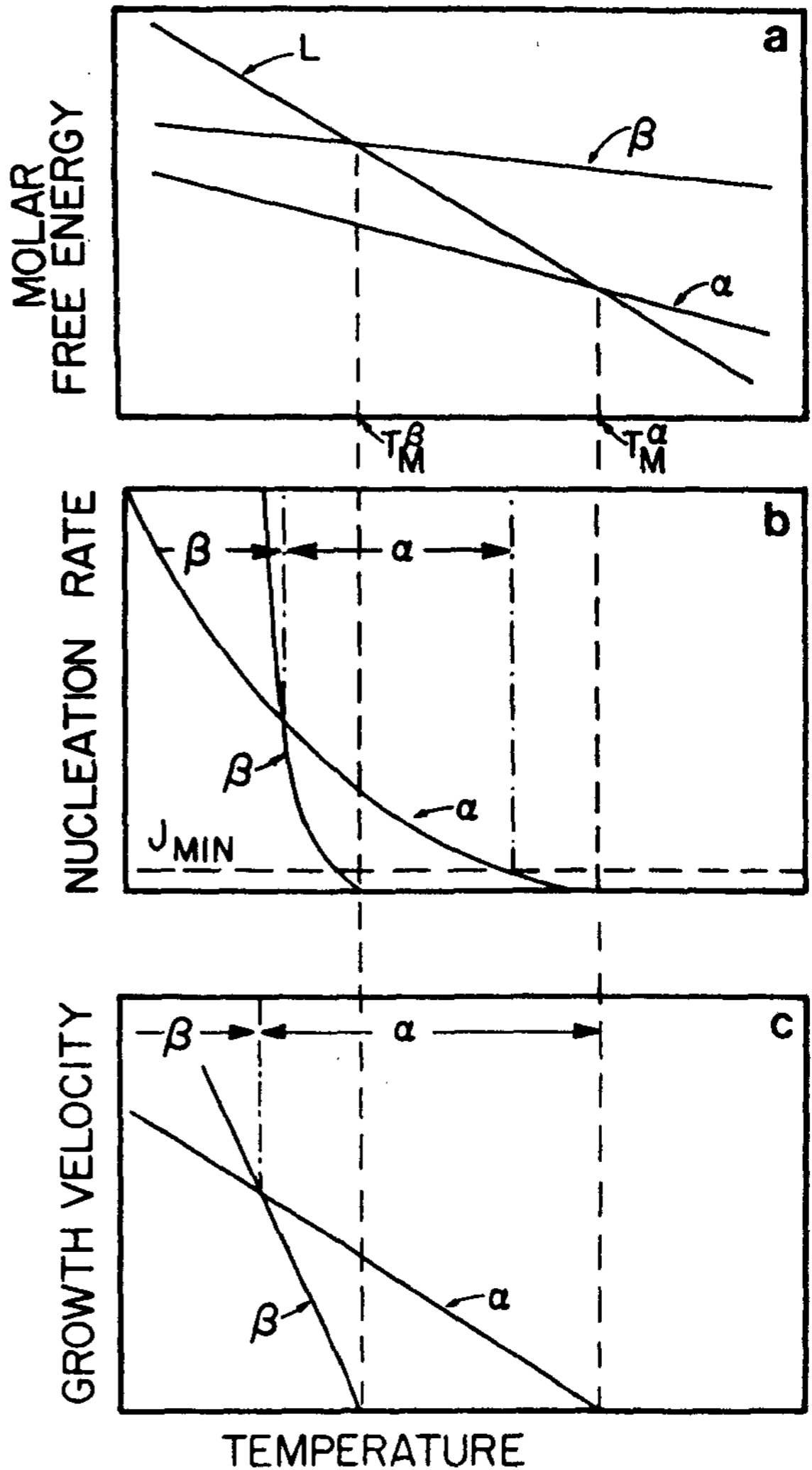


그림 3. Schematic representation of the operation of competitive phase selection kinetics which favors the formation of a metastable phase β from the liquid L at low temperature in spite of a) the thermodynamic stability α b) show the temperature range for faster nucleation of β phase while c) show the temperature range for faster growth of the β phase

이상의 3가지이다.

Type I의 예를 들어보면 Al_3V ,⁶⁾ Al_4Cr ,⁷⁾ Al_4Mn ⁷⁾ 등이 평형에서 존재하는 준안정상으로서 상온에서 이들은 $\alpha\text{-Al}$ 과의 안정상으로 Al_{10}V ,

Al₇Cr, Al₆Mn 등이 된다. Type II의 예로는 주로 시효열처리동안에 형성되는 준안정상들로서 급냉응고 Al-Fe합금계에서의 원판형, 각형, 봉형의 준안정 cubic structure (이들의 투과전자현미경상에서의 회절패턴을 그림. 5에 나타내었다), 8) Al-Ni합금계에서의 원판형태의 준안정 ordered orthorho-mbic η 상, 9) Al-Mg 합금계에서의 I₂-type super-lattice⁷⁾ 등이 있다. 표. 1에 Al-Cu 합금의 급냉응고재 및 일반주조재에서 시효과정

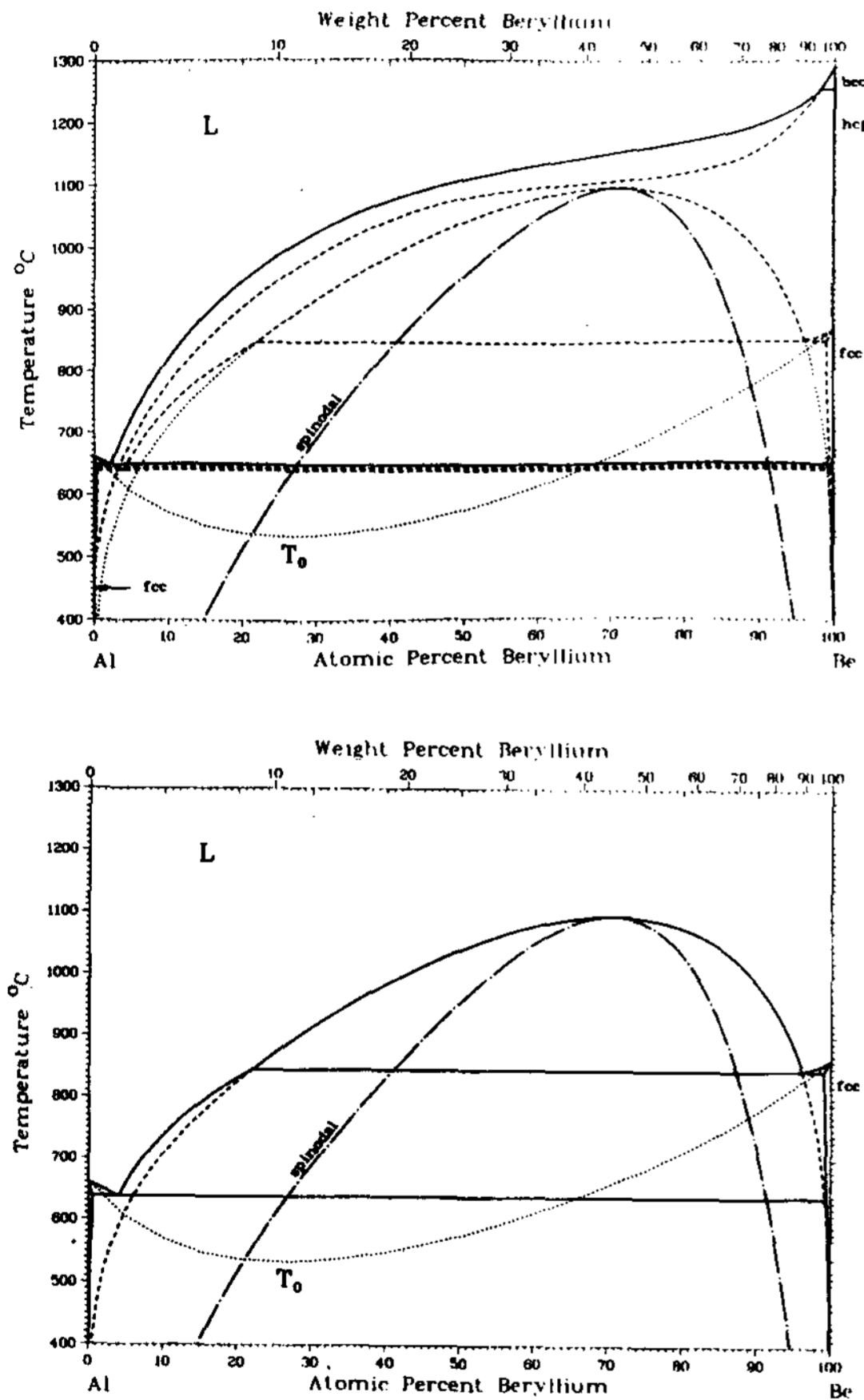


그림 4. Al-Be stable and metastable phase diagram

a) 실선: Al-Be stable phase diagram

점선: Several Al-Be metastable phase diagram

Liquid, FCC Al, FCC Be, HCP Be and BCC Be

b) Single metastable phase diagram when BCC and HCP Be are absent

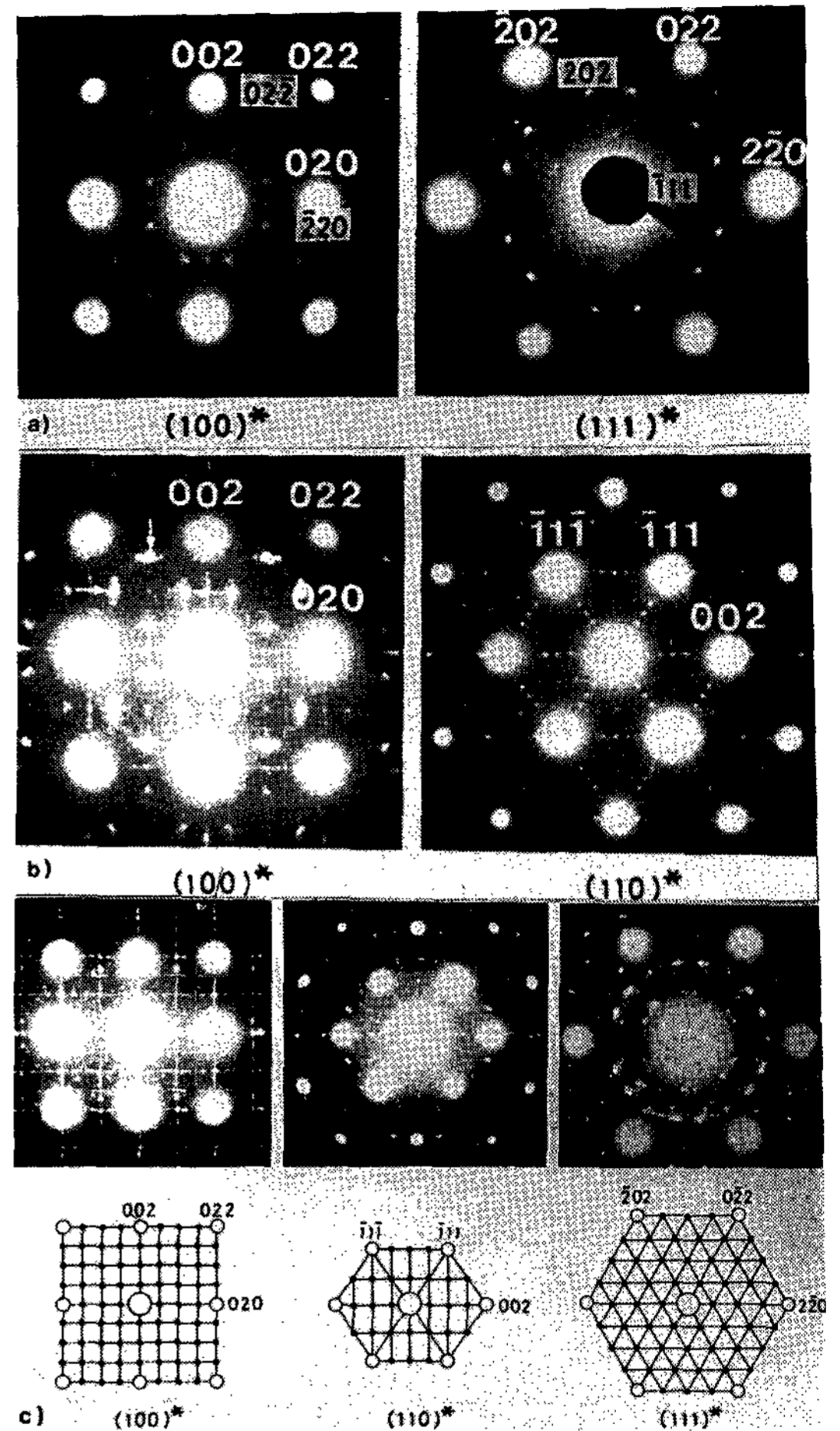


그림 5. Diffraction patterns from metastable phases in Al-Fe alloy

a) from angular-shaped, diamond cubic structure $a=0.585$

$(\pm 0.001)\text{nm}$, $(111)_{\text{ppt}} \parallel (\bar{1}00)_{\text{matrix}}, [\bar{1}10]_{\text{ppt}} \parallel [010]_{\text{matrix}}$

b) from disc-shaped (Angular-shaped phase spot; marked with arrows), FCC structure, $a=6a_{\text{matrix}}=2.406\text{nm}(\pm 0.001)\text{nm}$

c) from rod-shaped, FCC structure, $a=4a_{\text{matrix}}=1.604\text{nm}(\pm 0.001)\text{nm}$

중에 형성되는 석출상들을 비교하여 나타내었다. 9) 시효처리중 형성되는 이들 준안정상들은 급냉응고재의 경우가 일반 주조재보다 빠르게 분해한다고 알려져 있다. Type III는 Al-Fe합금에서의

표 .1 Al-6.5wt%Cu합금의 상분해과정(180°C)

Aging time(min)	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
cast	G.P.(2) > θ'		θ	
	θ' : random		Homogeneous	
Rapid quenched	θ'		θ	
	Low density		Low density	

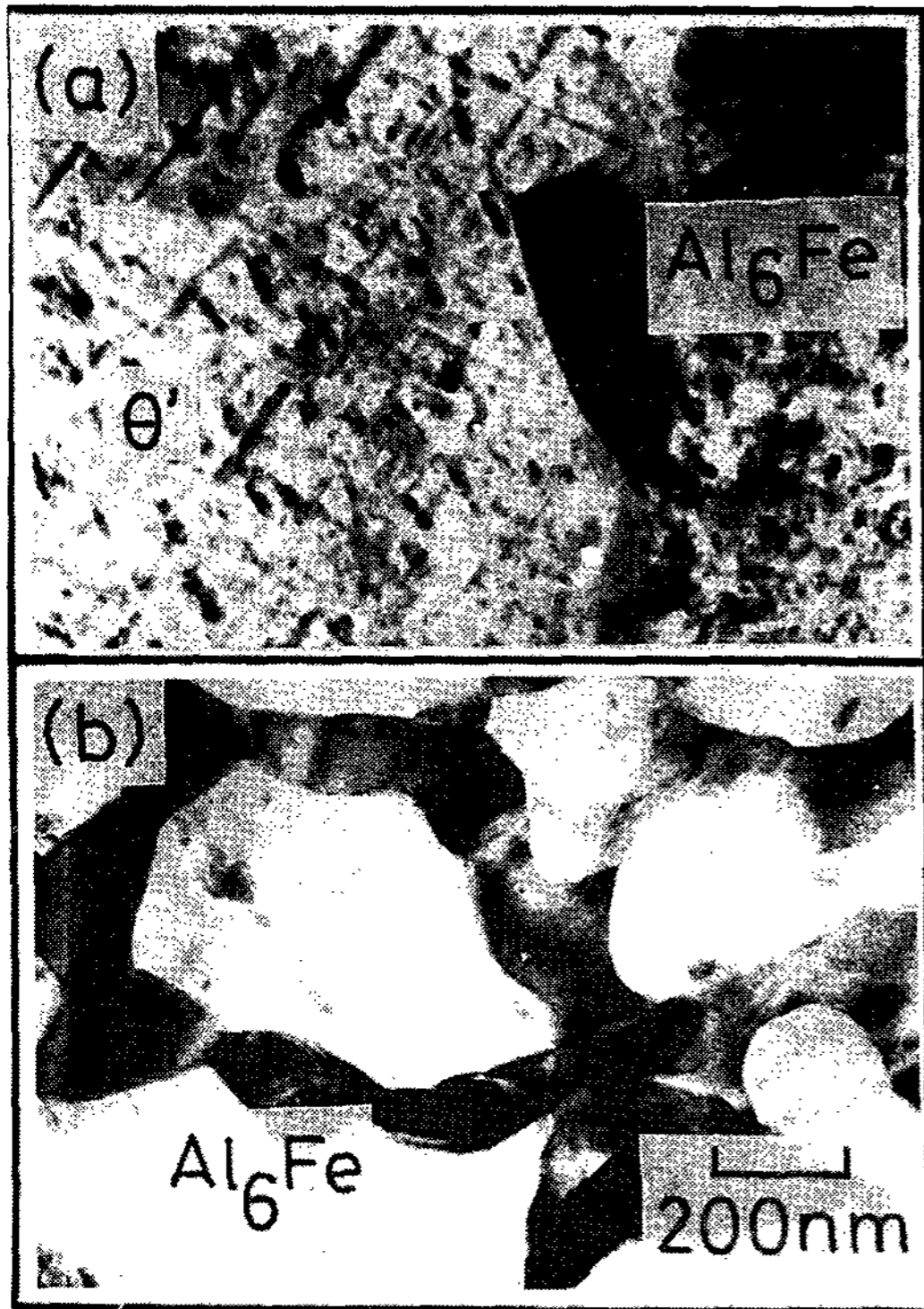


그림 6. TEM image of Al-8mass%Fe alloy aged at 400°C for 1h. a) zone A, b) zone B

준안정상 Al₆Fe(orthorhombic, 평형 Al₆Mn과 isomorphous)¹¹⁾ 이 전형적이며(급냉응고된 Al-Fe합금에서 시효처리중 형성된 전형적인 준안정 Al₆Fe의 형태를 그림 6에 나타내었다¹⁸⁾) Al-Mg 합금에서의 α -Mn like 준안정상,⁸⁾ 또 Al-Cu합금계에서의 Al₃Cu₂¹²⁾ (equilibrium trigonal Al₃Ni와 isomorphous)등의 예를 들수 있다. 또한 급냉응고된 Al-Cu합금계에서 비정질상(amorphous)이 보고되었다.⁵⁾

4. 알루미늄합금에서의 준결정(quasicrystal)

최근 액체상태로부터 급냉응고한 알루미늄합금

계에서 기존의 결정학적 이론으로는 설명이 어려운 5회전 대칭구조의 전자회절상을 가지는 준안정상들이 다수 관찰되고 있으며 이들은 정20면체(icosahedral)의 대칭성을 가지는 것으로 밝혀지고 있다. 이들 정20면체상들은 전자회절도형상에서의 특징적인 5회, 3회 및 2회의 대칭성을 가진다.¹³⁾ 그림. 7에 Al-Mn합금에서의 Al₈₀Mn₂₀준결정 입자에서 얻어진 전자회절도형을 나타내었으며 그림 8에 α -AlMnSi결정의 단위구조를 나타

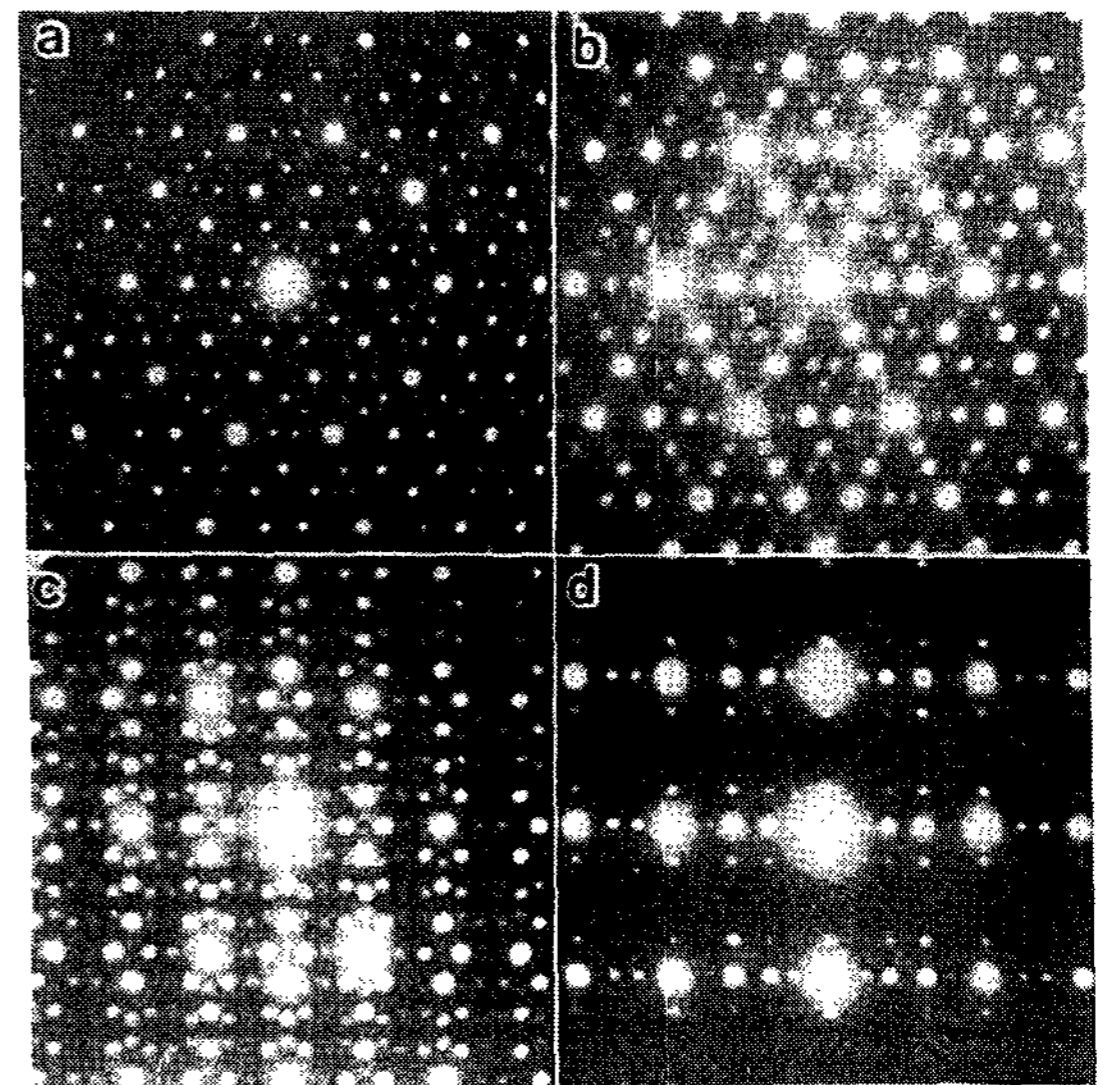


그림 7. Al₈₀Mn₂₀의 정20면체상으로부터 얻어지는 대표적인 전자회절패턴
a, b, c, d 각각 (100000), (111000), (110000), (112000)

표 .2 Al합금에서 준결정이 형성되는 합금조성

합금계	조성범위(at%)	구성상
Al-Mn	10-20%	fcc Al+준결정
	20-22.5%	준결정단상
Al-Cr	10-15%	fcc Al+준결정
	15-16%	준결정단상
Al-V	10-18%	fcc Al+준결정
Al-Mo	10%	Am+준결정
Al-Mn-Fe	14(Mn,Fe)	fcc Al+준결정
Al-Mn-Si	20-22%Mn	준결정단상
	0-6%Si	
Al-Cr-Mn	15.5(Cr,Mn)	준결정단상
Al-Cr-Si	12%Cr,6%Si	fcc Al+준결정

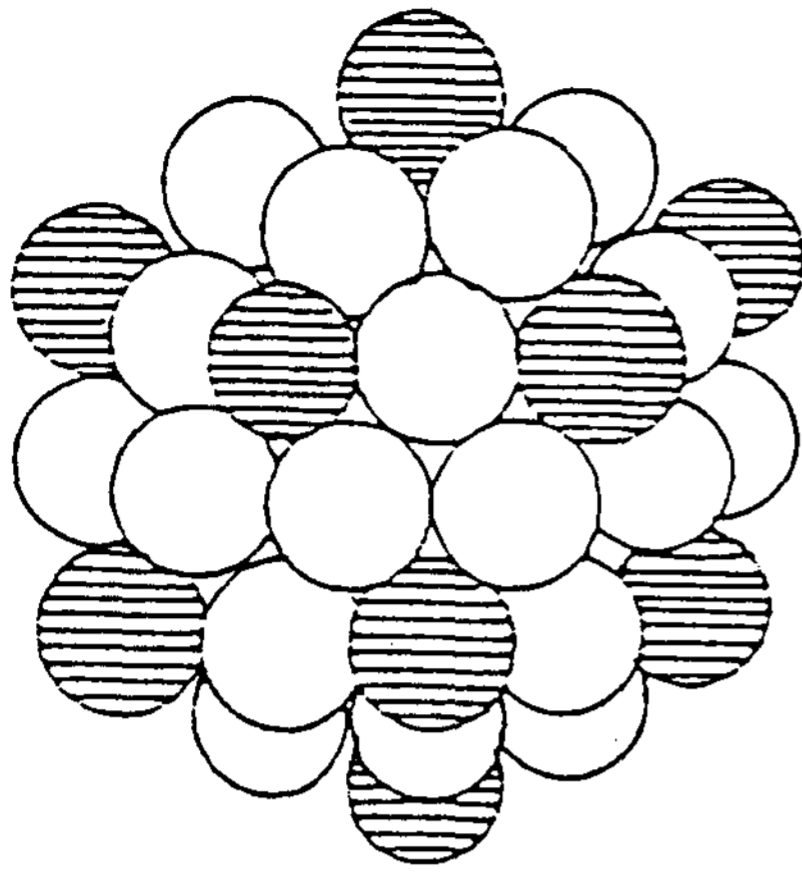


그림. 8 α -AlMnSi결정의 구조단위로서 $Al_{42}Mn_{12}$ 정 20면체cluster.
검은구:Mn, 흰구:Al

내었다.^{13) 14)}

이러한 준결정은 일반적으로 가열에 따라 결정상으로 상변화하는 것으로 알려져 있다. K. Kim-ura 등¹⁵⁾은 Al-14, 17, 20at%Mn 준결정의 DSC 측정 및 X선회절도형의 해석으로 부터 다음과 같은 상변화과정을 보고 하였다.

- Al-14at%Mn ; 준결정 + fcc Al \rightarrow ortho- Al_6Mn
- Al-17at%Mn ; 준결정 + fcc Al \rightarrow ortho- Al_6Mn + T-phase \rightarrow ortho- Al_6Mn + hex- Al_4Mn

Al-20at%Mn ; 준결정 \rightarrow T-phase \rightarrow hex- Al_4Mn
여기서 T-phase는 2차원 준결정상인 decagonl상이다.

또한 전자 빔 및 이온 빔 주사에 의하여 형성된 비정질 Al-Mn상은 승온에 의하여 준결정이 얻어지며, 액체급냉법으로 형성된 Al-Mn 준결정상은 전자현미경내에서 1MeV 전자선 주사에 의하여 비정질화한다는 보고가 있다. 따라서 Al-Mn계에 있어서는 비정질 \rightarrow 준결정 \rightarrow 결정의 순으로 열역학적으로 안정한 특성을 가지는 것으로 이해할 수 있다.¹³⁾

또한 준결정은 합금의 조성범위에 의하여 단일상으로 얻어지기도 한다. A.Inoue 등⁶⁾은 각기 조성이 틀린 Al-Mn합금을 급냉응고한 결과 22.5at%Mn 근처에서 단상의 준결정상이 얻어지며, 보다 낮은 농도에서는 icosahedral상과 fcc Al이 형성되며 보다 고농도에서는 안정상 Al_3Mn 이 형

성된다고 보고 하였으며, 준결정의 용질농도(solute concentration)는 Al-Mn계에서 17-23at%Mn, Al-V계에서는 18-21at%V로 항상 일정하지 않다고 보고하였다.

표. 2에 지금까지 알루미늄합금계에서 준결정이 보고된 합금의 조성범위를 나타내었다.¹⁷⁾ 알루미늄합금에서의 준안정상은 알루미늄에 10-14at%의 Cr, Mn, Fe합금에서¹⁶⁾ 처음 발견된 이래 Al-V, Al-Co, Al-Ni, Al-Mo, Al-W, Al-Re 등의 이원계, Al-Mn이원계합금에 Si 및 3d, 4d족의 천이 원소가 첨가된 3원계와 4원계합금, 그리고 Al-Zn-Mg, Al-Cu-Li 등의 3원계합금과 Al-Li-Cu-Mg 4원계합금에서도 준결정이 보고되었다.

5. 맺음말

이상으로 급냉응고된 알루미늄합금에서 형성되는 준안정상들에 대하여 부족하나마 개괄적으로 언급하였다. 특히 준결정들의 경우에는 그 최초의 발견이 1984년에 이루어졌고 이후 활발한 연구가 이루어지고는 있으나 아직까지 명백하게 밝혀져 있지 않으며, 그 이외의 준안정상들에 있어서도 불명료한 점이 많으므로 이후 더욱 많은 연구가 수행되어져야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) F.H.Froes, Y.W.Kim and F.Hehmann: J. of Metals, Aug(1987), 14
- 2) J.S.Miroshnichenko and G.P. Brekharya: Phys. Metals Metallog. 29 (1970), 233
- 3) 新官, 石原: 鐵と鋼, 69(1983), 1087
- 4) W.J.Boettinger, J.H.Perepezko: "RAPIDLY SOLIDIFIED CRYSTALLINE ALLOYS S.K.Das, B.H.Kear, C.M. Adamed" The Metallurgical Society (1985), 21
- 5) H.Jones: Aluminum, 54(1978), 274
- 6) A.Inoue, L.Arnberg, B.Sehtinen, M. Oguchi and T.Madumoto: Met. Trans., 17A(1986), 1657
- 7) John.E.Hatch: Aluminum (Properties and Physical Metallurgy), 39
- 8) 神尾, 手塚, 里, Than Trong Long, 高橋: 輕金

- 屬,36(1986),39
- 9) 崔 政喆:東京工業大學, 博士學位論文
- 10) A.Boneficcic,K.Kranjc and D,kunstelj:”
Proc. 4th Int.Conf. on Rapidly
Quenched Metals, T.Masumoto, K.
Suzuki ed” Sendai(1981),1569
- 11) 神尾,手塚,鈴木,Tha Trong Long,高橋:,
輕金屬,37(1987),109
- 12) G.V.S.Sastry and P.Ramachandrarao:”
Proc.4th Int.Conf on Rapidly Quenched
Metals, T. Masumoto,K.Suxuki ed”
Sendai (1981)1561
- 13) 井野,枝川:輕金屬,37(1987),554
- 14) 竹內:日本金屬學會會報,25(1986),534
- 15) K.Kimura,T.Hashimoto,K.Suzuki,K.
Nagayama,H.Ino and S.Takeuchi:J.
Phys. Soc. Jpn, 54(1985)3217;ibid,55
(1986),534
- 16) D.Shechtman,I.Blach,D.Gratias and
W.Cahn:Phys.Rev.Lett,53(1984),1951
- 17) 増本,井上:日本金屬學會會報,25(1986),534
- 18) 新尾,手塚,村上,吉永:輕金屬,40(1990),13