

論 文

냉각속도에 따른 Al-2.7wt%Li 합금계의 응고조직

심동섭, 최정철, 조형호*, 권해욱**

Solidification Structure of Al-2.7wt%Li Alloys by Cooling Rate Controlled

Deung-Seub Shim, Jeong-Cheol Choe, Hyung-Ho Cho*, Hae-Wook Kwon**

Abstract

Al-Li alloy has a high strength with low density. Practically this alloy should use by the material which made from the rapid solidification. Therefore we examine the solidification structures of alloy with cooling rate.

According to cooling rate increased, grain size and secondary dendrite arm spacing were smaller. Also grain size was further smaller by Zr added. To obtain more fine solidification structure, rapid solidification by single roll melt spinning was performed. According to higher wheel speed, cooling rate increased and cell size was smaller. Because of locally different cooling rate, different cell size was obtained in same specimen. More than cooling rate 10⁶°C/sec, zone A (insensible zone to corrosion) was obtained.

1. 서 론

Al-Li 합금계는 중량 감소의 잇점으로 인하여 항공기용 구조재등으로서 주목받고 있으나 저인 성등의 문제가 심각하여 실제 사용에 어려운점이 많다. 1)~4) 이 합금계는 실용적 의미에서 냉각속도가 빠른 급냉, 초급냉응고 등의 냉각속도로부터 얻어진 재료를 이용하는것이 기대된다. 이때의 응고조직은 주물 및 주조후 가공되는 주괴의 열처리, 기계적성질, 가공성등에 직접 영향을 주어 제품의 품질을 좌우한다. 5) 그중 응고시의 냉각속도는 결정립의 형태, 비평형정출상의 분포등 조직에 있어서 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나 Al-Li 합금계에 있어서 이에 대한 연구보고는 극히 드문 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Al-Li 2원계합금에 주요

원소인 Cu, Mg, Zr의 합금원소가 첨가된 합금을 서로 다른 냉각속도로 주조하여 얻어진 응고조직에 있어서 결정립의 크기, 덴드라이트가지 간격등을 비교 검토한다. 더욱 빠른 냉각속도하에서의 응고조직을 고찰하기 위하여 현재 가장 빠른 냉각속도를 얻을 수 있는 방법중의 6) 하나로 알려진 단롤급냉응고장치를 제작하여 액체상태로부터 초급냉응고한 시편을 제조한 뒤 휠의 회전속도에 따른 셀(cell)크기등의 응고조직특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 용해 및 주조

Li의 산화방지 및 불순물 혼입방지 등 정확한 조성의 관리를 위해 진공용해로를 이용하여 Table. 1과 같이 모합금을 제조하였다. 응고조직에 미

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

* 생산기술연구원(Korea Academy of Industrial Technology.)

** 영남대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Youngnam Univ.)

Table 1. Applied chemical composition of specimens (%)

Specimen	Li	Cu	Mg	Zr	Al
Al-Li	2.7	-	-	-	bal.
Al-Li-Zr	2.7	-	-	0.25	bal.
Al-Li-Cu-Mg	2.7	1.4	1.4	-	bal.
Al-Li-Cu-Mg-Zr	2.7	1.4	1.4	0.25	bal.

치는 냉각속도의 영향을 알아보기 위하여 진공용 해로에서 재용해한 후 흑연몰드 및 원추형 금속몰드에 주입하여 시료를 제조하였다.

2.2 냉각속도측정

각 몰드의 시편채취 위치에서 냉각속도를 측정하기 위하여 흑연몰드는 상방향 25mm의 좌우 중앙의 위치에, 원추형 금속몰드는 상방향 25mm, 50mm 및 75mm에 용접부분이 알루미늄으로 충분히 도포된 열전대(K-type)를 설치하고 X-Y레코더(recorder)를 이용하여 측정하였다.

2.3 초급냉응고

보다 빠른 냉각속도로 응고하였을 때의 응고조직을 관찰하기 위하여 Al-Li 및 Al-Li-Zr 조성의 시료를 수 그래프 채취한 뒤 단롤멜트스피닝(single-roll melt spinning)장치로 초급냉응고 하였다. 이때 분당 회전속도(RPM)에 따른 응고조직의 차이를 관찰하기 위하여 이를 변화시키면서 실험하였다.

2.4 조직관찰

2.4.1 거시조직

각 시료의 단면을 절단하여 그라인딩과 천연마를 행한뒤, 터커 부식액(45% $HCl + 15\%HNO_3 + 15\%HF + 25\%H_2O$)으로 적당한 조직이 보일때 까지 부식한 후 거시조직사진을 얻었다.

2.4.2 미세조직

흑연몰드 상방향 25mm 부분과 원추형 금속몰드 상방향 각 25mm, 50mm 및 75mm부분에서 시료를 채취한 후 그라인딩과 천연마를 행하였다. 그 뒤 켈러 부식액(1% $HF + 1.5\%HCl + 2.5\%HNO_3 + 95\%H_2O$)으로 수초간 부식하여 금속현미경으로 미세조직을 얻었다. 초급냉응고된 리본상 시료의 수직단면조직을 관찰하기 위하여 회전속도별로 리본을 수직으로 세워서 마운팅하고

동일한 방법으로 관찰하였다.

2.4.3 주사전자현미경 관찰

용질원자들의 거동을 관찰하기 위하여 Al-Li-Cu-Mg-Zr 재를 주사전자현미경(ABTDS-130C)으로 관찰하였으며 EDS(Tracer Northern X-ray Analyser)로 정출 화합물을 조사하였다. 초급냉응고 시료의 미세조직을 관찰하기 위하여 시료를 각기 횡적측면과 공기적측면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.4.4 투과전자현미경 관찰

초급냉응고한 Al-Li, Al-Li-Zr 합금 리본을 투과전자현미경(HITACHI H-60)으로 관찰하였다. 관찰시의 가속전압은 100KV로 명시야상과 제한시야 회절패턴을 관찰했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 거시응고조직에 미치는 냉각속도의 영향

냉각속도를 다르게 하여 주조한 합금의 종단면의 거시조직을 Photo. 1에 나타낸다. Al-Li 2원계 합금과 Zr이 첨가된 합금 및 Cu-Mg가 첨가된 합금에서는 관찰위치에 관계없이 몰드벽면으로 부터 수직인 방향으로 주상정대가 형성되었으며 내부에서는 등축정대가 형성되었다. 그러나 타합금계에 비하여 Cu-Mg-Zr이 첨가된 합금에서는 양몰드 모두에서 미세한 등축정대가 형성되었고 주상정대는 거의 관찰되지 않았다. Burden등⁷⁾은 실제의 응고과정에서 주상정-등축정 천이는 주상정과 용액중의 미소결정의 경쟁성장의 결과라고 보고 하였고, 또한 덴드라이트 가지의 성장계면에서 용질의 양이 증가하게 되면 결정립증식과정이 촉진 되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ Zr이 첨가된 합금과 Cu-Mg가 첨가된 합금에서 주상정대는 2원계합금에 비하여 큰 차이가 없이 존재하며, 단지 등축정의 크기가 2원계에 비하여 작아진 것을 알 수 있다. 5원합금에서는 Cu-Mg의 첨가에 따른 결정립증식기구의 촉진과 더불어 Zr의 첨가에 따른 불균일핵생성작용이 복합되어 증가된 것으로 사료된다.

각 시편채취 부위에서의 냉각속도와 측정된 결정립크기를 Fig. 2에 나타내었다. 냉각속도를 측정한 결과 8-54°C/sec가 얻어졌으며 냉각속도의 증가에 따라 결정립의 크기는 각합금계에서 모두

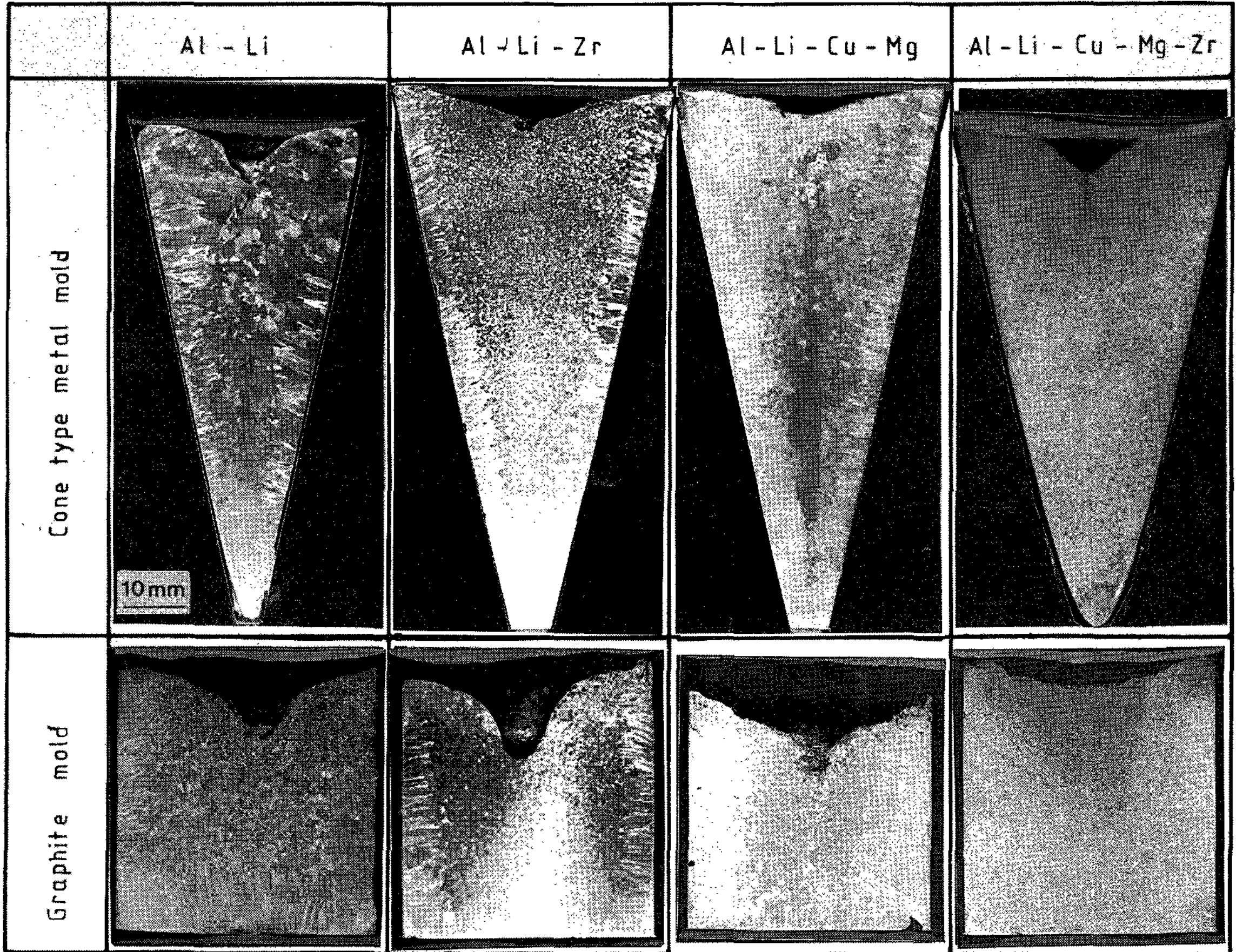


Photo. 1. Microstructures of as-cast alloys

감소하였다. 이는 냉각속도의 증가에 따른 과냉도의 증가로 용탕내에서 고체핵의 수를 증가시켰기 때문으로 사료한다. 이때 Zr의 첨가와 Cu-Mg의 첨가로 결정립크기는 달라지며, Cu-Mg가 첨가된 합금보다 Zr이 첨가된 합금에서 더욱 미세한 결정

립이 얻어졌다.

3.2 미시응고조직에 미치는 냉각속도의 영향

채취한 시료를 연마, 부식한 후에 얻은 미시응고조직을 Photo 2에 나타내었다. 덴드라이트셀(dendrite cell)이 형성되었으며 덴드라이트 가지간극 및 결정립계에 제2상이 정출하였다. 냉각속도의 변화에 따른 덴드라이트 가지간격(dendrite arm spacing, DAS)의 변화를 Fig. 2에 나타낸다. 전체적으로 8°C/sec에서 54°C/sec 정도의 냉각속도범위에서 냉각속도의 증가에 따라 덴드라이트 가지간격은 감소하였으며 조성에 따라 약간의 변화는 있으나 거의 유사하였다. 이때의 관계식을 구하여 지수값을 구한 결과 약 0.33-0.37 정도의 수치가 얻어졌다. 또한 냉각속도의 증가에 따른 덴드라이트 가지간격의 감소로 그 사이에 정출하는 정출상의 크기가 감소하였으며 보다 미세

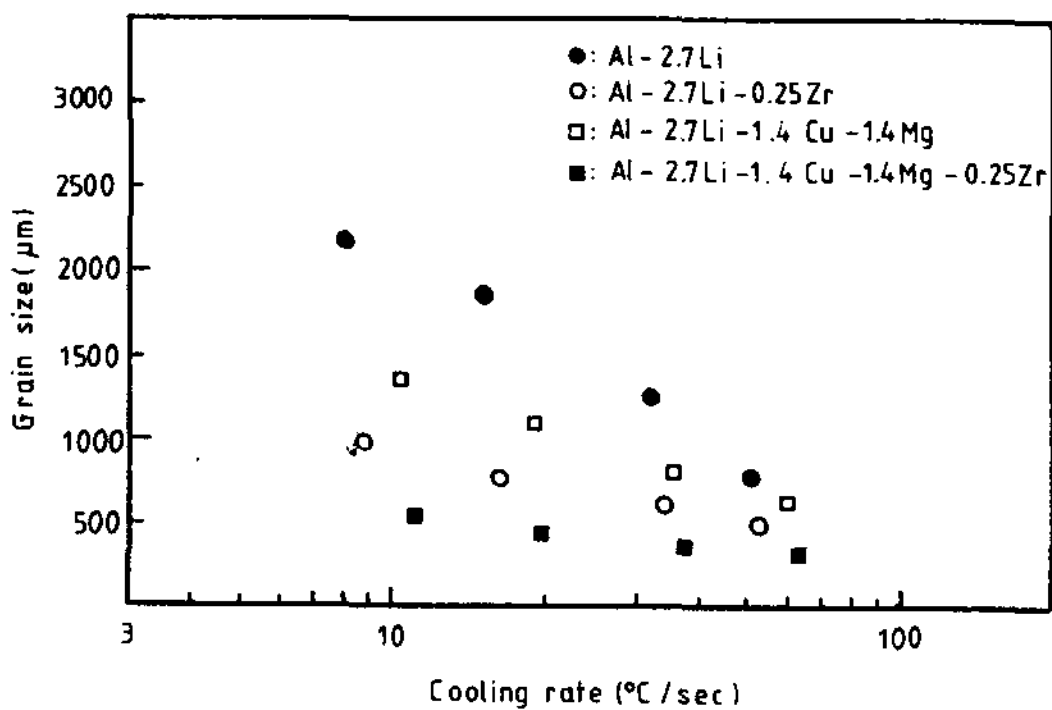


Fig. 1. Cooling rate vs grain size

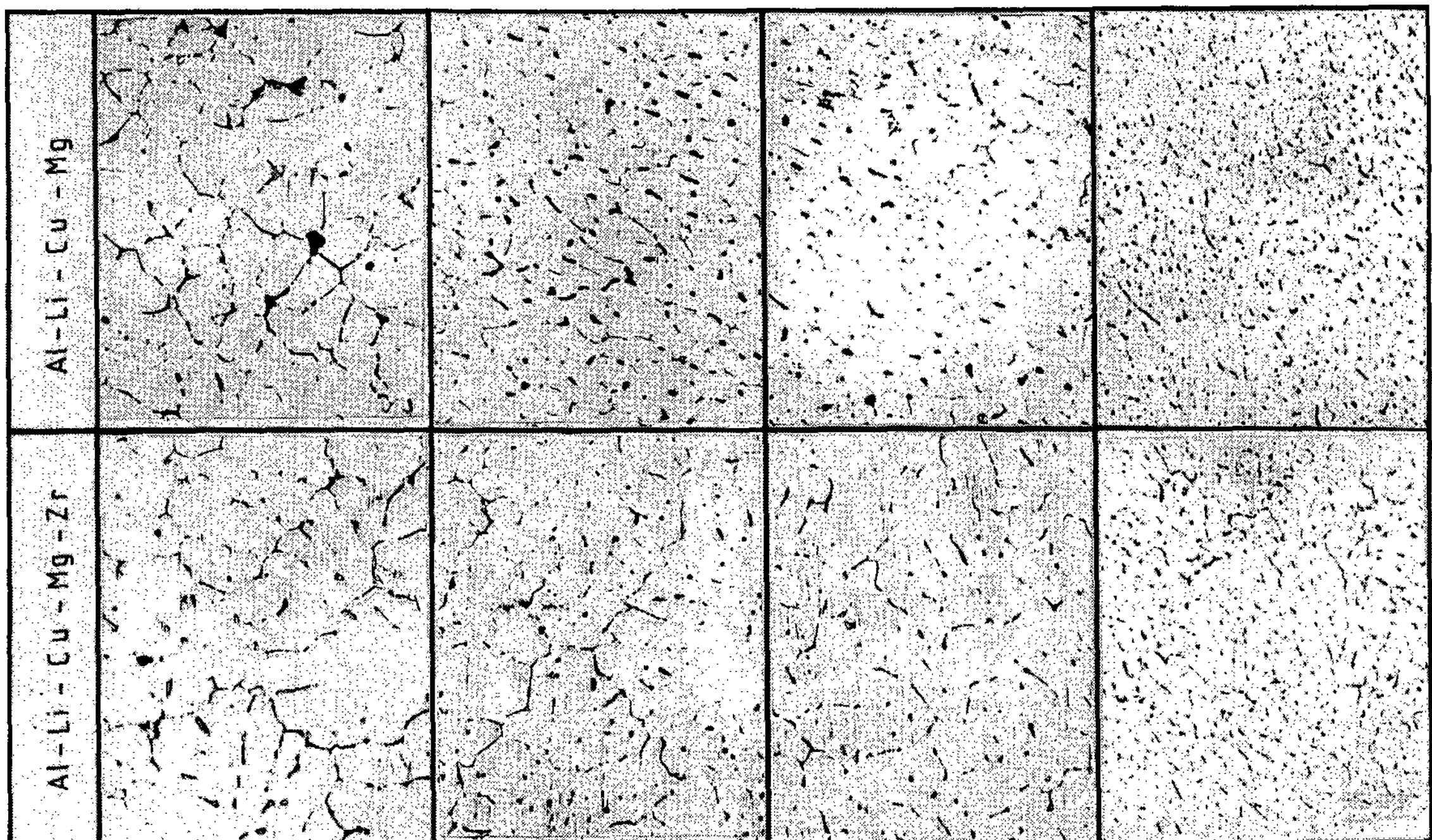
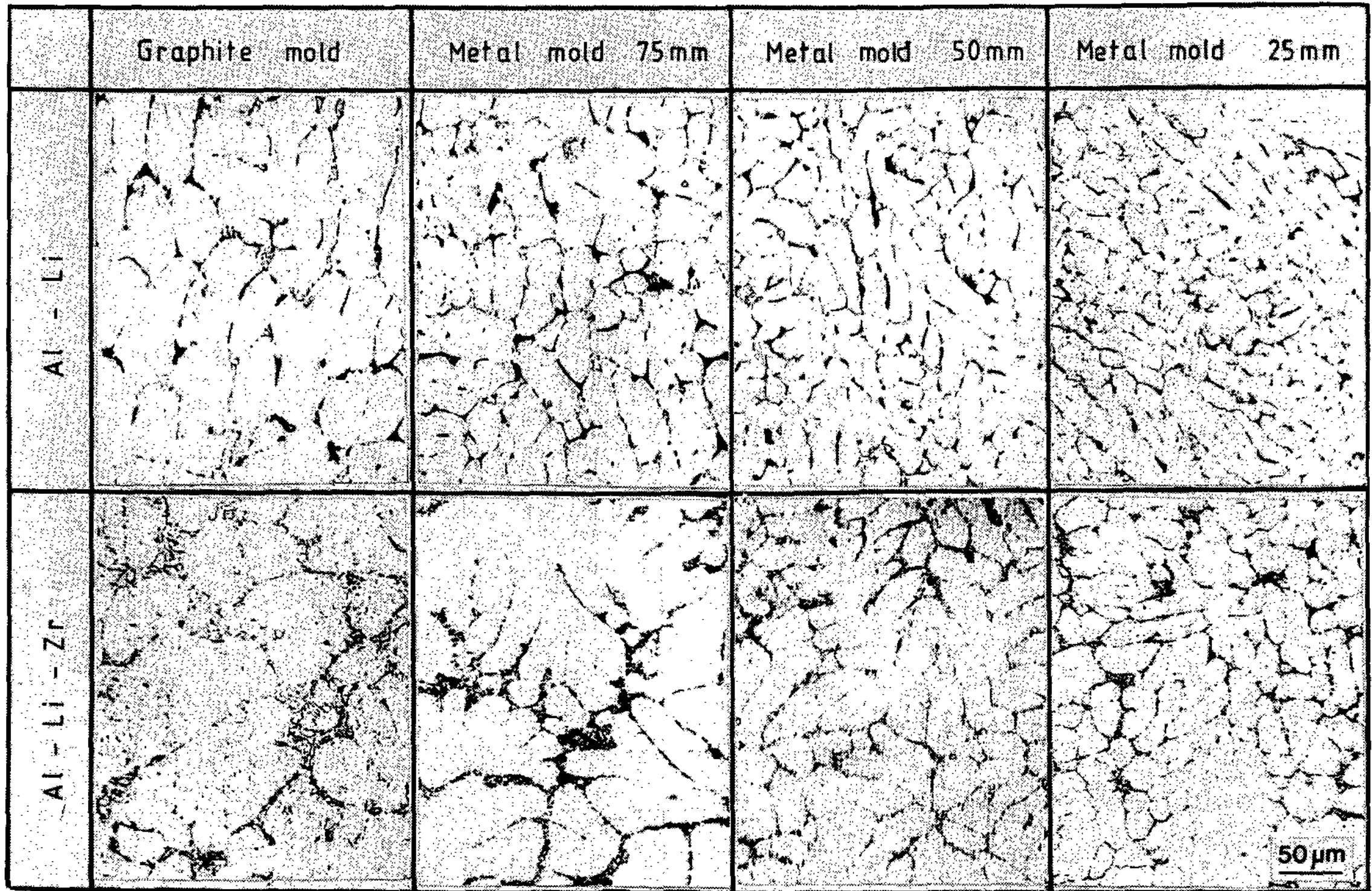


Photo. 2. Microstructures of as-cast alloys.

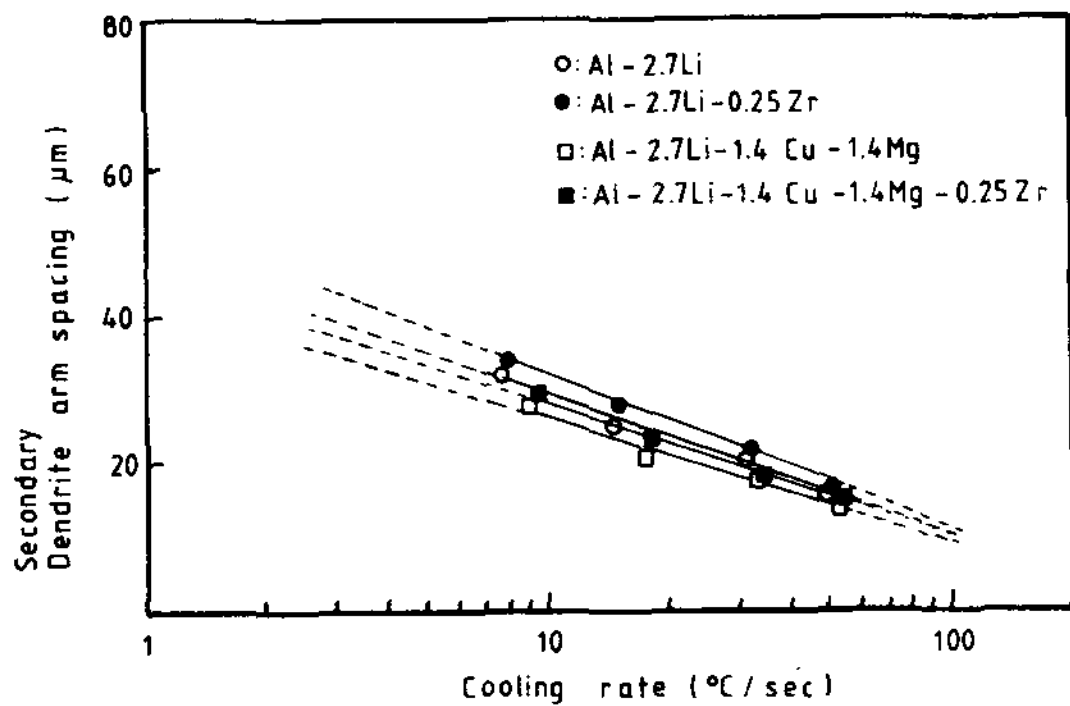


Fig. 2. Cooling rate vs secondary dendrite arm spacing

하게 분산되었음을 Photo. 2에서 알 수 있다.

한편 이러한 거동을 보이는 정출물들은 용질의 종류에 따라 달라진다. 본 합금계에서 용질들은 Li, Cu, Mg, Zr로서 고용범위 내의 Zr을 제외한 용질들의 분배계수는 1보다 작으므로 최종응고부위의 정출물은 이들의 화합물로서 기대된다. 이와 확인을 위해 Al-Li-Cu-Mg합금에 대하여 주사전자현미경으로 정출물들을 관찰하였다. 정출물에서 Al, Cu, Mg에 대하여 도트 매핑(dot mapping)한 것을 Photo. 3에 나타내었으며 SE/BE image에서 이차응고상에 상당하는 부분의 밝기의 차이가 보이는 부분을 각기 선택하여 점분석을 행한 결과를 Table. 2에 나타내었다. 주사전자현미경에서 밝기의 농담차는 주로 원소의 원자번호에 의하여 차이가 나게 된다. 즉 평균원자번호가 높을수록 하얗게 나타나는데 본합금계에서는 Cu가 이에 상당하며 Al과 Mg가 그 뒤를 따른다. 그러나 Li의 경우에는 거의 X-ray를 받지 못하므로 Li가 다량 함유된 곳에서는 다른 부위보다 까맣게 나타났다. Li는 검출되지 않으나 2차응고상의 모든 부위에 존재할 것으로 사료되며 A. F. Smith⁸⁾는 Al-Li-Cu-

Mg-Zr합금의 응고조직에서 정출화합물들에 대하여 점분석 및 X-ray 회절분석을 행한 결과 각기 Al-Li계, Al-Li-Mg계, Al-Li-Cu계 및 Al-Li-Cu-Mg계등의 정출화합물들의 공존하는 것으로 보고하

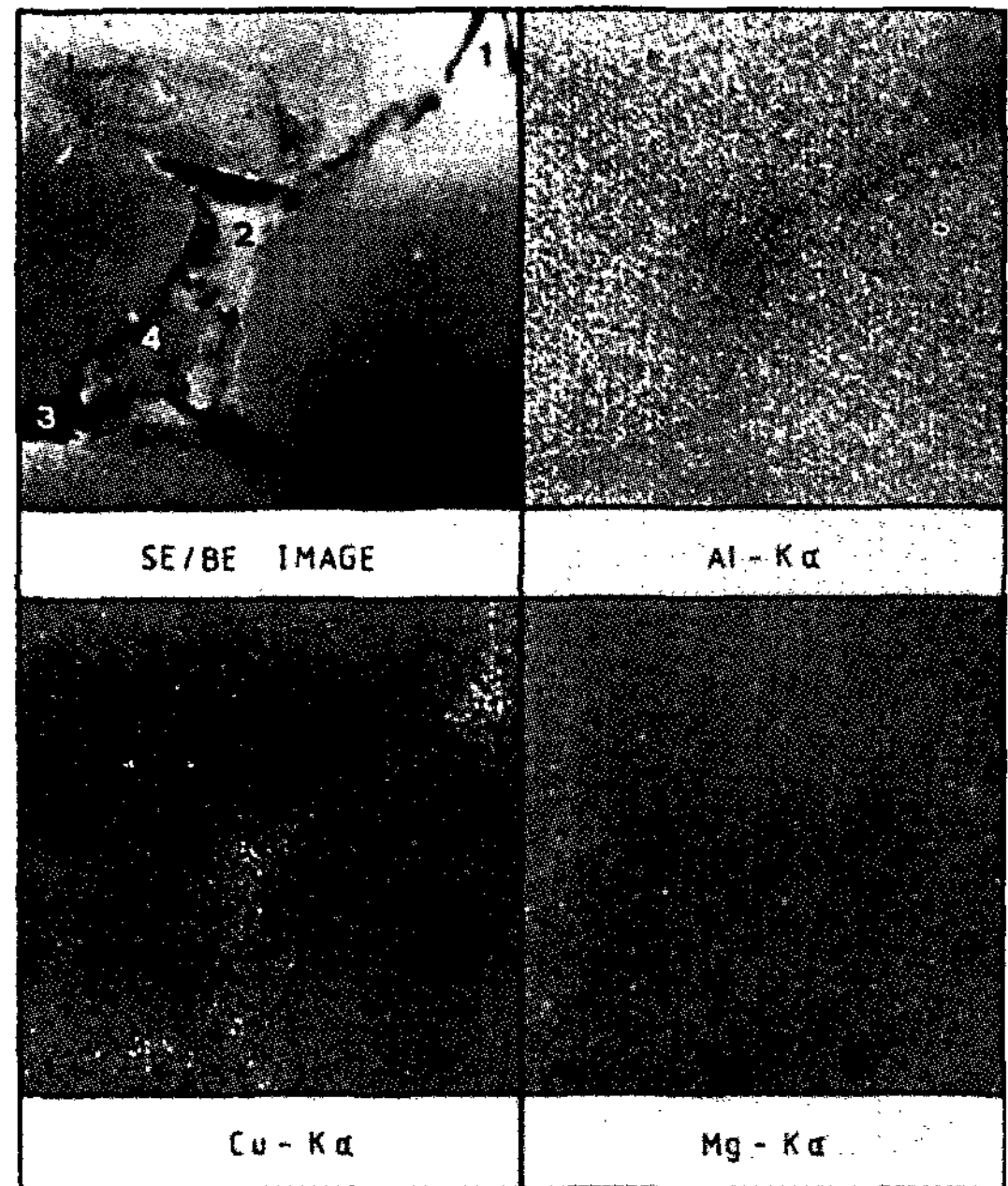


Photo 3. SE/BE image and X-ray image of Al-Li-Cu-Mg alloy

Table 2. Detected composition in secondary solidification phases of Al-Li-Cu-Mg alloy(at%)

Point #	Contrast	Al-Kα	Cu-Kα	Mg-Kα
1	very white	61.0	33.1	5.9
2	white	75.4	19.2	5.4
3	Black	97.4	1.0	1.6
4	Gray	94.2	3.6	2.2

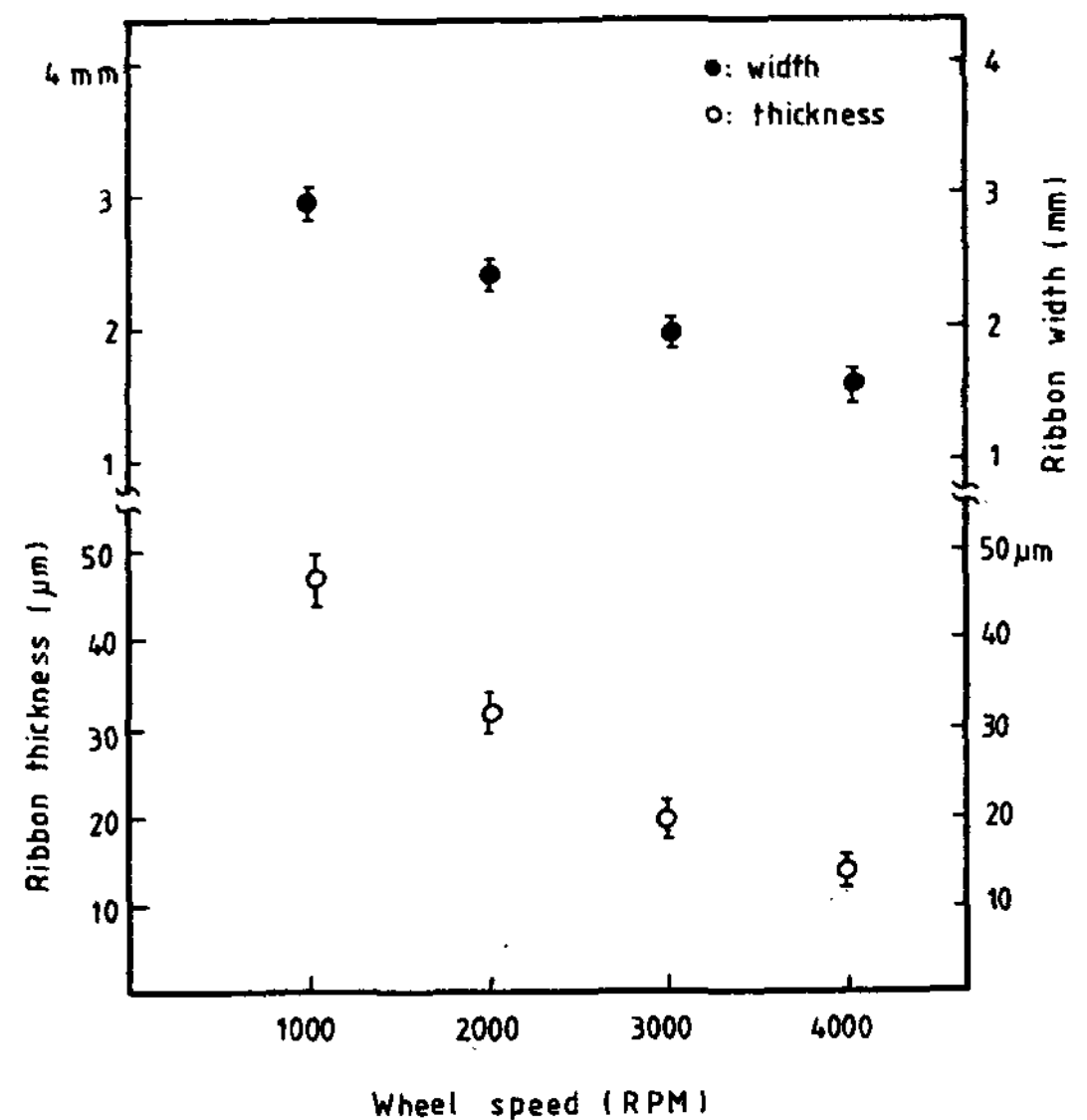


Fig. 3. Thickness and width of ribbon

였다. 따라서 Al-Li이원합금계에서 정출화합물은 Al-Li상으로 예상되며 Cu, Mg가 첨가된 경우 정출화합물은 복잡한 여러상들이 혼재할 것으로 사료된다.

3.3 초급냉응고시 휠의 회전속도에 따른 시편의 변화

멜트스피닝(melt spinning)에 의하여 Al-Li-Zr합금을 액체상태로 부터 초급속응고하여 Photo 4에 나타낸 리본형태로 시편을 제조하였다. 제조된 리본은 휠에 접촉된 부분은 비교적 매끄러운 표면을 지녔고, 공기접촉면은 다소 굴곡진 형태의 다공성으로 얻어졌다. 초급냉응고법에서는 냉각속도는 직접 측정하기 곤란하며, 이때 리본의 두께와 너비의 변화는 휠의 분당회전속도(RPM)와 용탕의 유속(flow rate)에 의존한다. 9),10) 이들은 냉각속도의 변화와 밀접한 관계가 있으므로 이를 고찰하는 것은 중요하다 하겠다. 따라서 휠회전속도의 변화에 따른 리본의 폭과 두께의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 1000에서 4000까지 RPM을 증가시켰을 때 리본의 두께는 50 μ m 정도에서 15 μ m 정도까지 감소하였으며, 그 너비는 3.0mm에서 1.7mm로 감소하였다. 이는 휠의 회전속도의 증가에 따라 용탕이 휠에 접촉하는 시간을 감소시켜 리본의 두께를 감소시키고 그 폭을 좁게하면 빠른 냉각속도를 얻을 것으로 기대되며 이를 확인하기 위하여 다음에 그 응고조직을 고찰하였다.

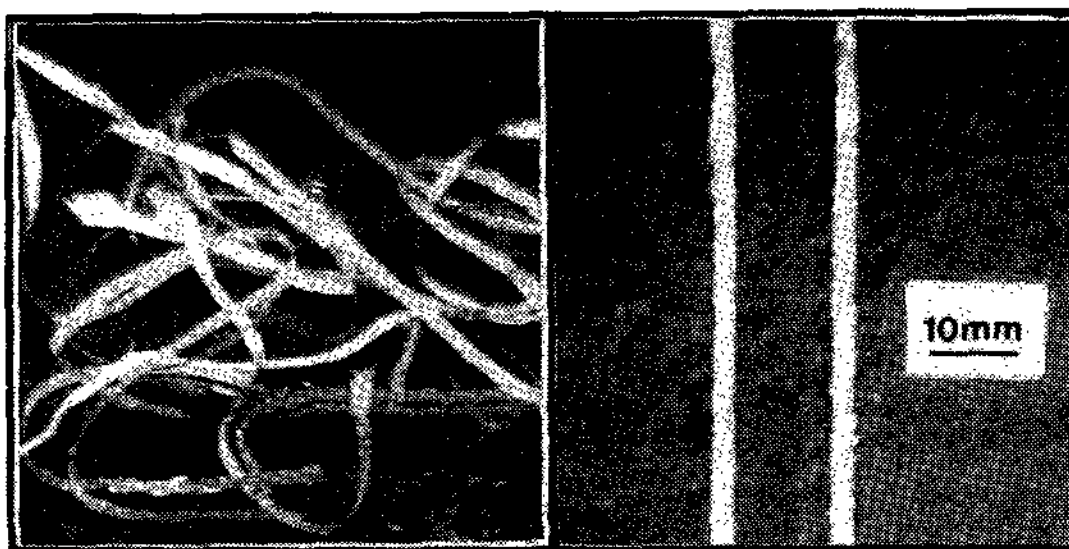


Photo 4. Appearance of ribbon specimen prepared by single-roll melt spinning

3.4 초급냉에 따르는 응고조직

이렇게 얻어진 리본의 휠접촉면에 대하여 수직면의 광학현미경조직을 Photo 5에 나타낸다. 1000RPM에서 리본의 수직단면으로 전체적으로 부식에 민감한 반응을 보였으며 임의의 방향으로 성장한 결정립을 관찰할 수 있다. 3000RPM에서

는 휠접촉면에 근접할수록 부식에 둔한 부분인 존 A(zone A)가 얻어졌고 자유표면에 근접한 부분일수록 부식에 민감한 존 B(zone B)가 얻어졌다. 이는 R. L. Bye 11) 등의 결과와 일치하며 H. Jones 12)는 부식에 둔한 부분인 존 A는 용질이 과포화 고용된 상태인 것으로 고찰하였다. 이러한 특성은 냉매인 휠에의 접촉면이 공기접촉면에서보다 빠른 냉각속도를 얻을 수 있다는 점에서 이해될 수 있으며 휠의 분당회전속도를 증가시킨 c)에서 전체적으로 부식에 둔한 존 A를 얻을 수 있었다. 이러한 특성을 Fig. 4와 비교하면 두께감소에 따라 존 A의 영역이 확대된 것을 알 수 있으며 이는 냉각속도의 변화에 의한 것으로 사료된다.

그러나 초급냉응고에서 냉각속도를 직접 측정하기는 매우 곤란하므로 응고조직에서의 덴드라이트 가지간격 및 평균 셀크기, 공정상간 간격등을 측정하여 냉각속도를 예측하고 있다. 13),14) Jones 14)는 다음과 같은 식을 규명하였다.

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

여기서 λ 는 수지상가지간격이며, U는 냉각속도이다. 따라서 주사전자현미경을 이용하여 각 리본의 자유표면 및 휠접촉면의 미시조직을 관찰하였으며 1000 RPM에서의 조직을 Photo 6에 나타내었다. 주조재보다는 훨씬 미세한 덴드라이트 셀(dendrite cell)이 형성되었으며 Zr 첨가에 따른 조직의 차이는 없어 보인다. c)에서 보는 것처럼 휠접촉면에서는 자유표면보다 미세한 덴드라이트 셀이 얻어졌다. d)에서는 휠 접촉방향과 평행하게 성장한 수지상정을 관찰할 수 있는데 이는 용탕과 휠접촉면과의 불균일한 접촉으로 인하여 형성된 것으로 고찰된다. 공기접촉면 및 휠접촉면에서 평균 덴드라이트 셀의 크기를 측정한 결과 각각 4.5 μ m와 1.8 μ m가 얻어졌으며 이를 윗식에 대입한 결과 각 $1.09 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 와 $1.72 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 냉각속도가 얻어졌다. 따라서 약 45 μ m 정도의 두께를 가진 리본에서 부분적으로 냉각속도는 다르며 휠접촉면의 냉각속도가 공기접촉면에서보다 크고 시편 전체적으로는 최저 $10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이상임을 알 수 있다. 보다 빠른 휠속도에서 얻어지는 부식에 둔한 존 A 부분의 조직을 고찰하기 위하여 Al-Li합금의 3000 RPM 리본의 휠접촉면 및 4000 RPM 리본에서의 공기접촉면을 관찰한 조직을 Photo 7에 나타내었다. a)는 3000 RPM에서 Al-Li합금의 휠접촉면에 근접한 조직으로 역시 덴드라이트 셀

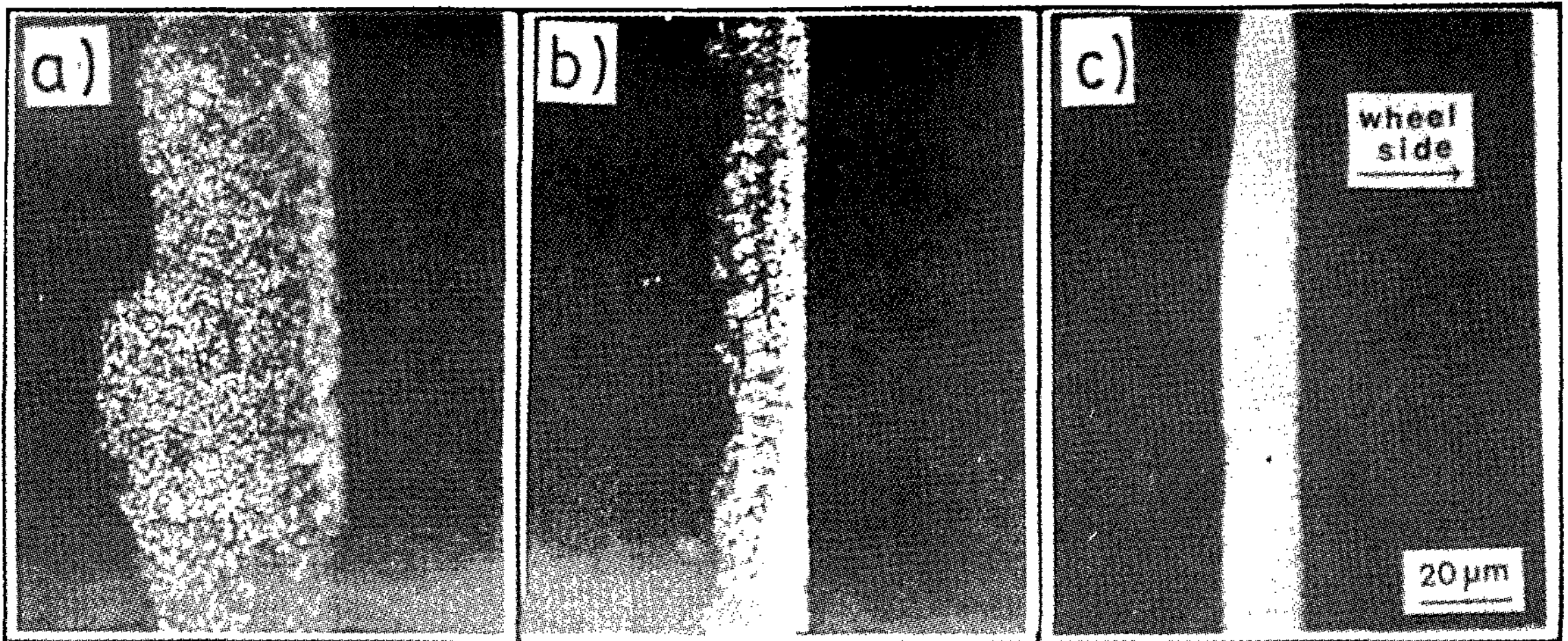


Photo 5. Optical microstructure of Al-Li alloy ribbon at
a) 1000 RPM, b) 3000 RPM, c) 4000 RPM

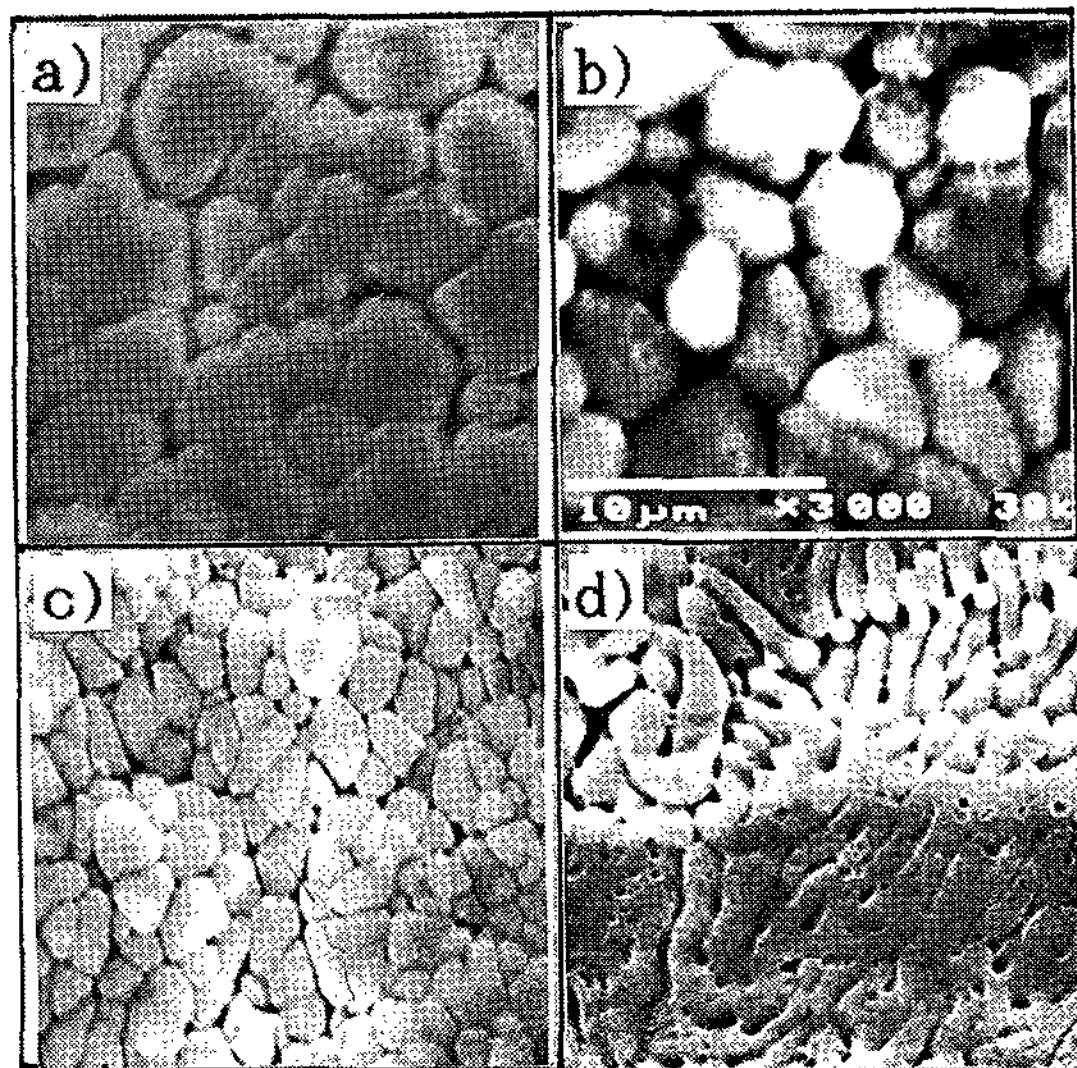


Photo 6. SEM photographs of ribbon at 1000 RPM, air(a, b) and wheel(c, d) contact side
a). c). d) Al-Li alloy, b) Al-Li-Zr alloy

이 형성되었으며 그 크기는 $1.03\mu\text{m}$ 로 1000 RPM의 휠접촉면 보다 미세하였다. 이를 윗식에 대입하면 $9.15 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 냉각속도가 얻어진다. 한편 b)는 4000 RPM에서 Al-Li합금의 공기접촉면에서의 조직으로 약 $0.8\mu\text{m}$ 의 크기로서 냉각속도는 $1.9 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로서 얻어졌다. 양 조직은 Photo 5에서

b)의 휠접촉면에 근접한 부분과 c)의 공기접촉면에 대응하는 존 A 지역에 해당되며 $10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이상의 냉각속도에서 얻어짐을 알 수 있다.

존 A지역의 미세구조를 고찰하기 위하여 전체적으로 존 A가 얻어지는 4000 RPM 조건의 리본에서 기공주위의 직접관찰 가능하며 냉각속도가 빠른 부분을 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 Photo 8에 나타낸다. a)는 Al-Li이원계 합금의 (110)면의 명시야상 및 제한 시야회절패턴이며 b)는 Zr이 첨가된 합금의 (100)면의 명시야상 및 제한시야회절패턴이다. 어느 합금에서나 회절패턴을 달리해도 $\alpha\text{-Al}$ 의 matrix spot외의 석출상에 해당하는 extra spot는 양합금 모두에서 관찰되지 않는다. 이 부위는 냉각속도가 빨라 Li는 기지(matrix)에 과포화고용된 것으로 사료된다.

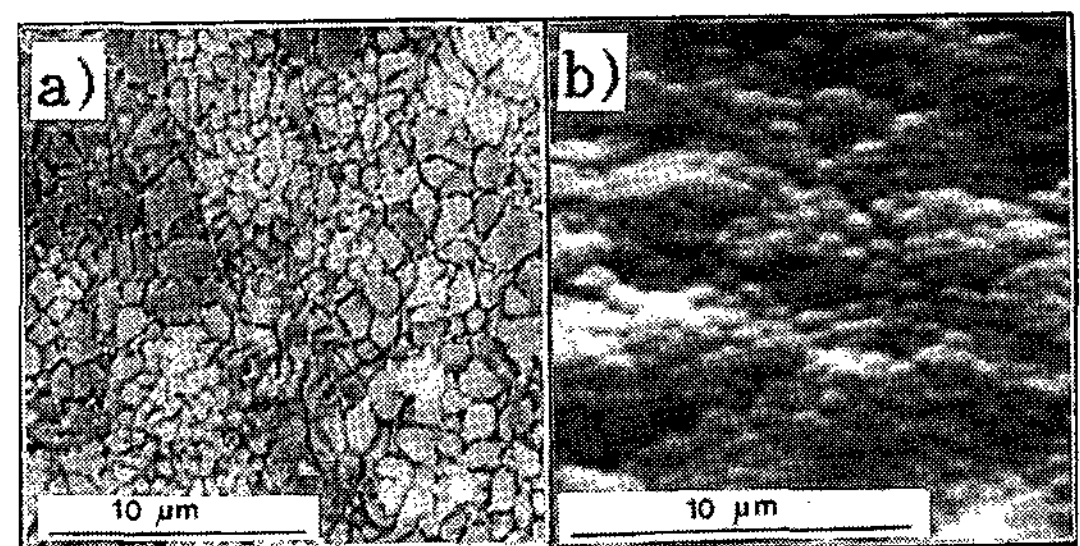


Photo 7. SEM photographs of Al-Li alloy ribbon
a) Wheel contact side at 3000 RPM
b) Air contact side at 4000 RPM

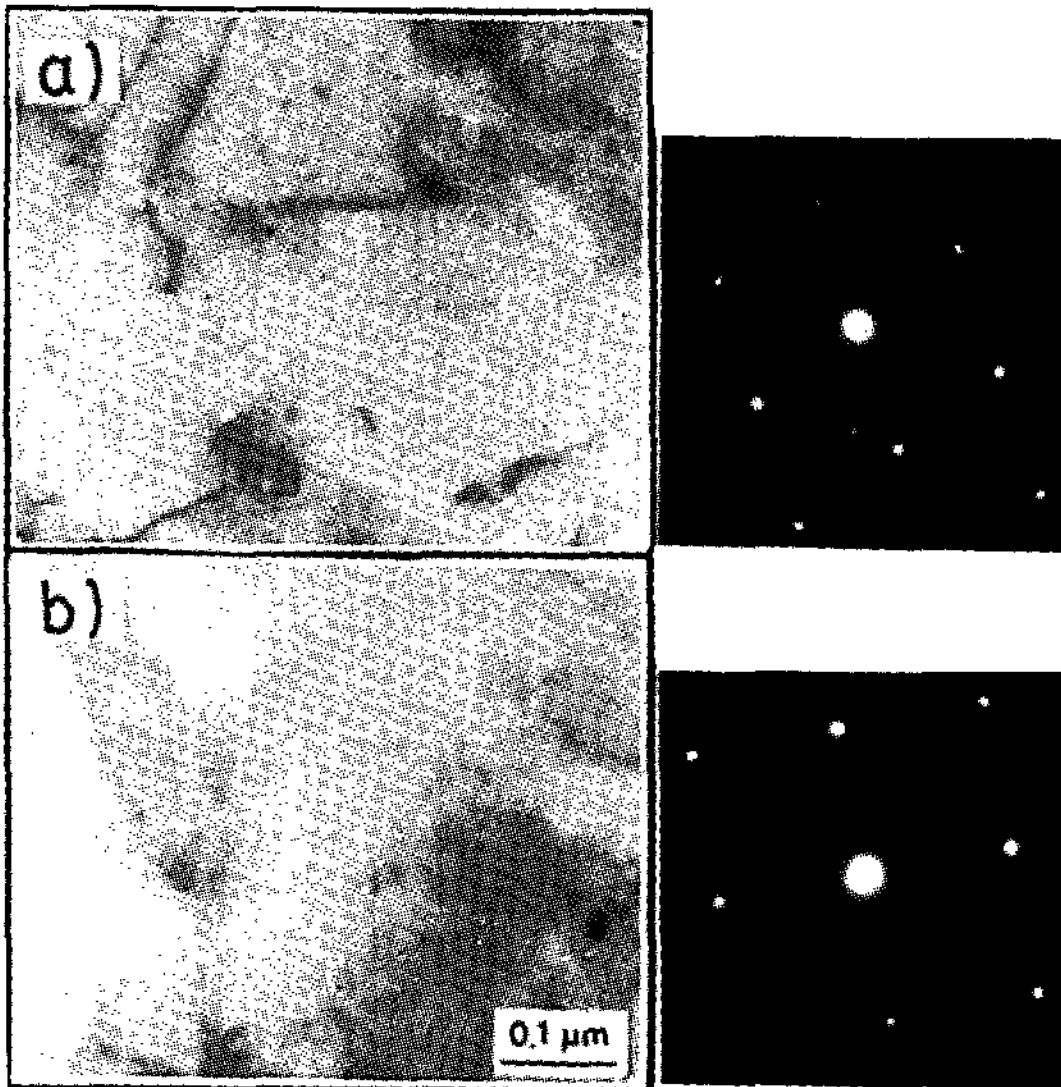


Photo 8. TEM photographs of ribbon at 4000 RPM Bright field image and diffraction pattern
a) Al-Li alloy, b) Al-Li-Zr alloy

4. 결 론

Al-2.7wt%Li 합금계에서 냉각속도를 주형을 이용 다르게하여 주조한 후 보다 빠른 냉각속도를 얻기 위하여 단롤 멜트스피닝(single-roll melt spinning)에 의하여 시편을 제작하여 응고조직을 고찰하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 냉각속도의 증가에 따라 각합금계 공히 등축정의 크기는 감소하였으며, 특히 Zr의 첨가는 효과적으로 결정립을 미세화 시킨다.
2. Cu-Mg-Zr이 첨가된 합금계에서는 8-54°C/sec 범위내의 냉각속도에서 거의 모든 범위에서 등축정대가 형성되었다.
3. 냉각속도가 증가할수록 덴드라이트간격(dendrite arm spacing)은 감소하였으며, Cu-Mg의 첨가로 덴드라이트간격은 작아졌다.
4. 초급냉응고시 휠의 속도가 증가할수록 냉각속도의 증가로 미세한 셀이 얻어졌다. 동일 시료에서도 국부적인 냉각속도의 차이로 셀의 크기는 달라졌다.
5. 10°C/sec 이상의 냉각속도에서는 부식에 둔한 존 A가 얻어졌으며, 이는 과포화고용에 의한 것으로 사료된다.

후 기

본 연구의 일부는 1990년도 한국주조공학회의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 古川稔, 美浦康宏, 根本實; 輕金屬, 36, 3 (1986), 685
- 2) E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders and I. G. Palmer; J. of Met, Aug(1981), 24
- 3) C. Baker, P. J. Gregson, ed; Al-Li Alloys III, Inst. of Met, London(1985)
- 4) G. Champier, B. Dubost ed; 4th Int. Al-Li Conference, Paris(1987)
- 5) 神尾彰彦; 輕金屬, 31, 2(1981), 136
- 6) M. Cohen and M. C. Flemings; Rapidly solidified crystalline alloys, Metallurgical society, (1985), 3
- 7) M. M. Burden, J. D. Hunt; Met. Trans, 6A(1975), 240
- 8) A. F. Smith; Al-Li Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson ed, Inst. of Met, London(1985), 164
- 9) L. Katgerman, P. J. van den Brink; Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, T. Masumoto, K. Suzuki ed, Sendai(1982)61
- 10) J. H. Vincent, J. G. Herbertson, H. A. Davies; Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, T. Masumoto, K. Suzuki ed, Sendai(1982), 77
- 11) R. L. Bye, N. J. Kim, D. J. Skinner; Processing of structural metals by rapidly solidifications, F. H. Froes ed, ASM, Orlando(1986), 283
- 12) H. Jones; Mat Sci and Eng, 5(1969), 1
- 13) Kurt. Emmerich; Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, S. Steeb, H. Warlimont ed, Würzburg(1984). 71
- 14) L. J. Masur, J. T. Burke, T. Z. Kattamis, M. C. Flemings; Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys, B. H. Kear ed, Boston, (1982), 111185