

## Al-Cr계 합금의 응고 조직에 관한 연구

배 석 천\* · 조 순 형\*\*

## A Study on the Solidification Structure in the Al-Cr Alloys

S. C. Bae\* and S. H. Cho\*\*

Key Words : Water Cooled Cu Chill, Levitation, Melt Spinner, Cell Boundary

## Abstract

The structural changes of Al-Cr alloys due to the difference in the growth rates were investigated in the study using the water cooled copper chill apparatus, the levitation apparatus, and the melt spinner. Growth rate was evaluated by means of thermal analysis could measured the cooling rate up to  $10^6$  K/sec. The transformation from the cell structure to the massive transformed structure was obtained the Al-3.43 wt%Cr alloy in the melt spinner method.

## 1. 서 론

구조물의 완제품 생산 단계에서 접합 분야는 최종 필수 가공 기술중의 하나이다. 그러나 알루미늄 및 그 합금은 그 특성상 일반 철금속 재료에 비하여, 접합 가공에 요하는 단가가 높고, 아직도 접합 공정상 개선되어야 할 점도 많으나, 그의 높은 비강도 및 우수한 물리, 화학적 특성과 현재 세계적인 자원 고갈 현상 및 또한 환경 공해 문제에 따른 재활용 가능성등 알루미늄 소재가 가진 많은 장점으로 인하여 최근 그 접합 방법에 대한 많은 연구<sup>1)</sup>가 이루어져 다른 일반 철금속 재료의 접합 기술 수준에 접근되어 있는 단계에 이르게 되었다. 일반적으로 용접 과정에서의 야금학적 문제는 일반 금속의 용해 및 응고와 거의 동일한 과정이므

로, 용접에 따른 야금학적 평가는 금속의 응고 조직에 대한 평가와 동일하게 해석될 수 있다.

일반적으로 야금학적 관점에서의 응고 기구는 그 시료의 물리적인 특성뿐만 아니라, 화학적인 특성을 결정<sup>2, 3)</sup>하며, 이 특성은 냉각 과정을 통한 응고 조직의 제어에 의해 큰 영향을 받는다. 현재 각종 소재의 응고 조직은 응고 방법의 상호 비교 및 그 냉각 속도의 측정을 통하여 재료의 물리, 화학적 특성을 예측하고 있는 실정이다. 특히 용접 과정에서 응고 기구는 아직까지도 실측이 곤란하므로 비교적 느린 냉각 속도에서 얻은 결과식을 외삽하여 얻는 관계로, 실지 재질 평가에 대한 신뢰도가 비교적 낮은 편이다. 그럼에도 불구하고, 레이저나 전자 Beam과 같은 고밀도 에너지를 이용한 Welding Process 경우<sup>4-6)</sup>에서는 조직의 특성뿐만 아니라 결정의 미세화, 고용한 증대, 준 안정상의 생성, 편석 감소 및 균일 고용체의 생성 등

\* 정회원, 계명대학교 공과대학 재료공학과

\*\* 비회원, 강원지방공업기술원

에 의해 종래의 방법으로는 얻을 수 없었던 고강도 및 고인성의 접합부<sup>7-12)</sup>가 얻어질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Al-Cr 합금을 이용하여 MIG (Metal Inert Gas)에서 레이저 용접의 냉각 속도 범위가 되는 용접 조건에서 나타날 수 있는 여러 응고 조직을 Water Cooled Cu Chill, Levitation 및 Melt Spinner 장치를 통하여 제조한 후 각 응고 기구에 대한 특성에 대하여 고찰하여 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료의 제작 및 열분석

99.99 wt% Al과 99.5 wt% Cr을 Ar 가스 분위기의 유도로(Induction Furnace)에서 Al-0.95 wt%Cr, Al-3.43 wt%Cr 조성비의 합금을 제조하여 응고 기구 해석에 필요한 시료로 사용하였다. 제조된 합금으로 부터 각종 냉각 속도의 시료를 제작하기 위하여 그림 1과 같은 Water Cooled Cu Chill(그림 1-a), Levitation 장치(그림 1-b) 및 Melt Spinner(그림 1-c)의 세가지 장치를 사용하여 결정 성장 속도가 다른 각종 시료를 제작<sup>13, 14)</sup>하였다. 먼저 일반 아크 용접 정도의 냉각 속도가 주어지는 범위의 시료를 얻기 위하여 약 20g의 합금 시료를 Ar 분위기하의 전기로에서 용해하여 그림 1-a와 같은 Water Cooled Cu Chill위에 주조하였다. 이때 Chill 면으로 부터 1.5, 3, 4.5 mm 위치에 열 추적성이 우수한 0.05 mmφ의 CA선을 열전대로 설치하여 냉각 속도를 실측하였다. 또한 보다 빠른 냉각 속도에 의한 시료를 얻기 위하여 그림 1-b와 같은 Levitation 장치를 이용하였으며, 여기에서도 0.05 mmφ의 CA선 열전대를 설치하여 냉각 속도를 실측하였다. 한편

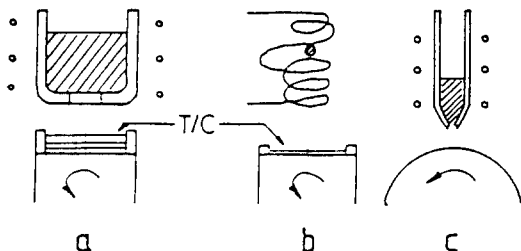


Fig. 1 Thermal analysis apparatus for rapid quenching from the melt ;  
a) Cu-chill b) Levitation method c) Melt spinner

최근 고밀도 열원 용접에 이용되고 있는 전자빔이나 레이저빔 용접 속도 정도의 냉각 속도에서의 응고 조직에 대한 영향을 조사하기 위하여 그림 1-c와 같은 Melt Spinner에서 약 20 μm 두께의 리본형 시료를 제작하였다.

### 2.2 격자 상수 및 미소 경도의 측정

각종 냉각 장치에서 제작된 시료들의 격자 상수 측정은 Phillips계 X선 회절 장치를 이용하여 가속 전압 40KV, 전류 밀도 30mA의 조건에서 Cu Target 및 Ni Filter을 사용 측정 하였으며, 이때의 주사 속도는 0.025°/sec로 하였다. 한편 미소 경도 측정은 Akashi계를 이용 하중 10g, 하중시간 15초로 하여 측정하였다. 리본형 시료의 경도 측정은 리본을 수직으로 세운 상태로 마운팅한 후 행하였다. 각 시료의 경도값은 각 시편당 10회 이상 측정한 후 그 평균값으로 하였다.

### 2.3 조직 관찰 및 농도 분석

각 시료들의 조직 관찰은 광학 현미경과 TEM을 이용하였으며, 부식액은 광학 현미경 조직의 경우는 Keller's 시약, TEM의 경우는 10%HCl+90% Methanol 용액에서 Twin Jet Polisher를 이용하였다. 농도 분석은 STEM(JEOL제, 200KV)을 이용하여 그림 2에서와 같이 30초간 점분석하여 Cliff-Lorimer법<sup>15)</sup>으로 해석하였다.

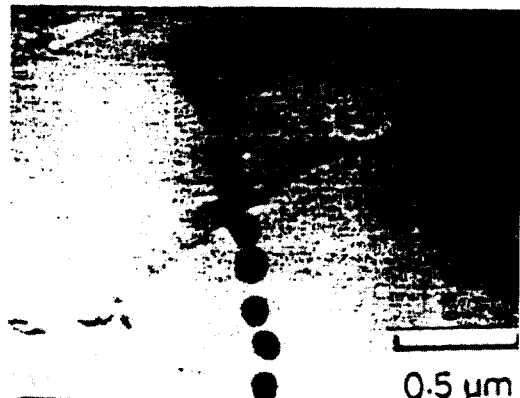


Fig. 2 Profile of the point analysis from STEM

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 열분석 결과의 해석

Al-3.43 wt%Cr 합금에 대하여 실측한 열분석 결과는 그림 3과 같다. 이 그림에서 곡선 a는 Levitation법에 의해 약 0.5 mm 두께의 시료에 대하여 측정된 열분석 곡선이고, 곡선 b, c, d는 Water Cooled Cu Chill법에서 두께 1.5, 3, 4.5 mm의 시료들에 대한 열분석 곡선이다. 이들 열분석 곡선으로부터 냉각 속도  $\epsilon$ (K/sec), 과냉도  $\Delta T$ , 성장 속도  $V$ (cm/sec), 응고 시간  $t_i$ 등을 측정한 결과는 표 1과 같다. 이들 측정값 중에 DCS(Dendrite Cell Size)는 광학 현미경을 통한 조직 관찰을 통하여 측정 한 값이고, 성장 속도는 냉각 곡선 상의 응고시 결

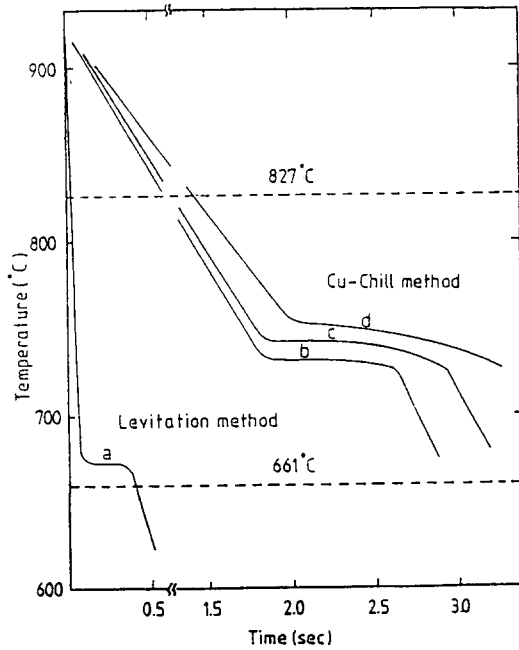


Fig. 3 Thermal analysis curve

Table 1. Solidification parameter for thermal analysis

	$\Delta T$	$V$ (cm/sec)	$\epsilon$ (K/sec)	DCS( $\mu$ m)	$t_i$ (sec)
a	73	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^3$	24	1.50
b	89	$1.9 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^3$	20	1.02
c	91	$2.6 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^3$	14	0.80
d	154	$1.6 \times 10^{-1}$	$9.1 \times 10^3$	4	0.24

린 시간과 열전대의 접점의 크기와의 관계로부터 고액 공존층(Mushy층)이 성장하는 것으로 가정하여 (1)식과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$V = \Delta D_i / \Delta t_i \text{ (cm/sec)} \quad (1)$$

#### 3.2 DCS와 응고 Parameter들과의 관계

표 1에서 얻어진 냉각 속도  $\epsilon$ 과 성장 속도  $V$ 를 각각 DCS와의 관계로 나타내면 그림 4 및 5과 같다. 먼저 그림 4는 냉각 속도  $\epsilon$ 과 DCS,  $\lambda$ 와의 관계를 나타낸 것으로 실측된 Al-3.43 wt%Cr 합금의 냉각 속도는 DCS가 24~4  $\mu$ m로 미세해짐에 따라  $1.0 \times 10^3 \sim 9.1 \times 10^3$  K/sec로 증가하여 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lambda = 3.86 \epsilon^{-0.40} \quad (2)$$

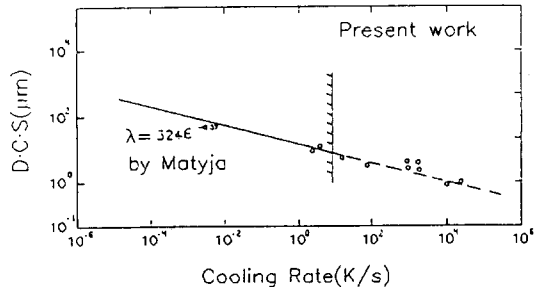


Fig. 4 D. C. S. versus cooling rate for Al-3.43 wt%Cr alloy

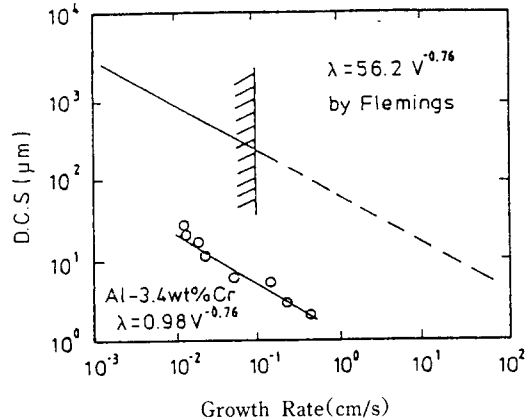


Fig. 5 D. C. S. versus growth rate for Al-3.43 wt%Cr alloy

이식의 지수  $-0.40$ 은 종래의 연구자<sup>16)</sup>들에 의해 얻어진 지수값  $-3/8$ 과 비교적 잘 일치하고 있음을 보여 주고 있다. 한편  $V$ 와  $\lambda$ 의 관계식은 다음과 같다.

$$\lambda = 0.98V^{-0.76} \quad (3)$$

이와 같은 관계는 그림 5에서와 같이 Al-Cu 합금에 대하여 측정된 값(그림에서 파선)에 비하여 낮음을 알 수 있다. 이것은 Al-Cr계는 포정계 합금으로 냉각 속도의 증가에 따라 포정 반응이 억제되어 큰 과냉이 얻어지며, 또한 성장에 필요한 시간도 비교적 짧아진 것으로 사료된다.

### 3.3 냉각 속도 증가에 따른 격자 상수 및 경도의 변화

성장 속도 증가에 따른 기지내의 격자 상수 및 경도값 변화를 측정하기 위하여 수냉동질법에 의해 제작된 Al-0.95 wt%Cr 합금을 이용하여 Water Cooled Cu Chill로 부터의 거리에 따른 경도 및 격자 상수의 변화를 측정하여 그림 6에 나타내었다.

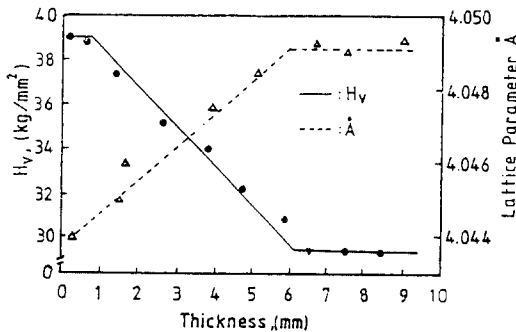


Fig. 6 Microvickers hardness and lattice parameter changes with thickness

이 그림에서 Chill면으로 부터 거리가 0.3 mm까지는 Hv 39 kg/mm<sup>2</sup>이며, 격자 상수의 값은 4.0437Å으로 거의 일정한 값을 나타내나, chill면으로 부터 거리가 증가하여 대략 5.8 mm 위치까지는 기지내의 경도값이 점차 감소하고 격자 상수 값은 증가하였다. 이러한 현상은 Al-Cr 합금이 고용 강화형 합금으로 Chill면에 가까울수록 냉각 속도가 빨라져 기지내의 고용량이 증가하였음을 알 수 있다. 한편

Chill면으로 부터 거리가 5.8 mm 이상이 되면 Hv 29.5 kg/mm<sup>2</sup>, 격자 상수는 4.049Å으로 다시 일정한 값을 나타내기 시작한다. 이것은 기지내의 Cr 원자의 고용량이 최대 평형 고용한으로 낮아졌음을 의미한다. 이것을 성장 속도 증가에 따른 미소 경도의 변화에 대한 관계로 보면 그림 7과 같다.

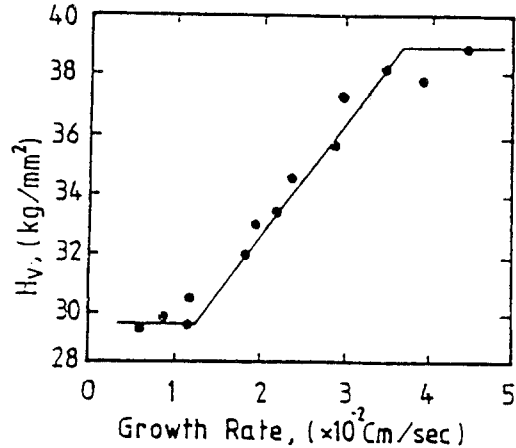


Fig. 7 Microvickers hardness changes with growth rate

여기서 성장 속도 값은 식 (2)의 관계식으로 부터 구한 것이다. 먼저 성장 속도가 낮아  $1.2 \times 10^{-2}$  cm/sec 이하일 경우에는 Hv 29.5 kg/mm<sup>2</sup>로 기지내의 과포화 고용은 없으나, 성장 속도가  $3.5 \times 10^{-2}$  cm/sec 이상이 되면 Hv 39 kg/mm<sup>2</sup>로 과포화가 일어나고 있음을 알 수 있다.

### 3.4 성장 속도 증가에 따른 조직의 변화

성장 속도가 증가함에 따른 조직의 변화는 그림 8과 같다. 그림 8의 조직들은 Water Cooled Cu Chill법에 의해 제작된 Al-0.95wt%Cr 합금의 조직 사진(그림 8-a)과 Al-3.43wt%Cr 합금의 조직 사진(그림 8-b)들로 냉각 속도의 증가에 따른 조직의 변화를 보여주고 있다. 먼저 그림 a의 경우에서 냉각 속도가 느릴 때에는 초정상의 생성이 보이고 있으나 냉각 속도가 점차 빠르게 되면 초정상의 생성이 억제되고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 Al-0.95 wt%Cr 합금의 경우에는 냉각 속도가 증가 할수록 초정상의 생성 빈도가 줄어들고 있으나, 완전히 억제되지 않음을 보여 준다. Al-Cr 합금의 최대 고용도는 661.4°C에서 0.77wt%로 그림

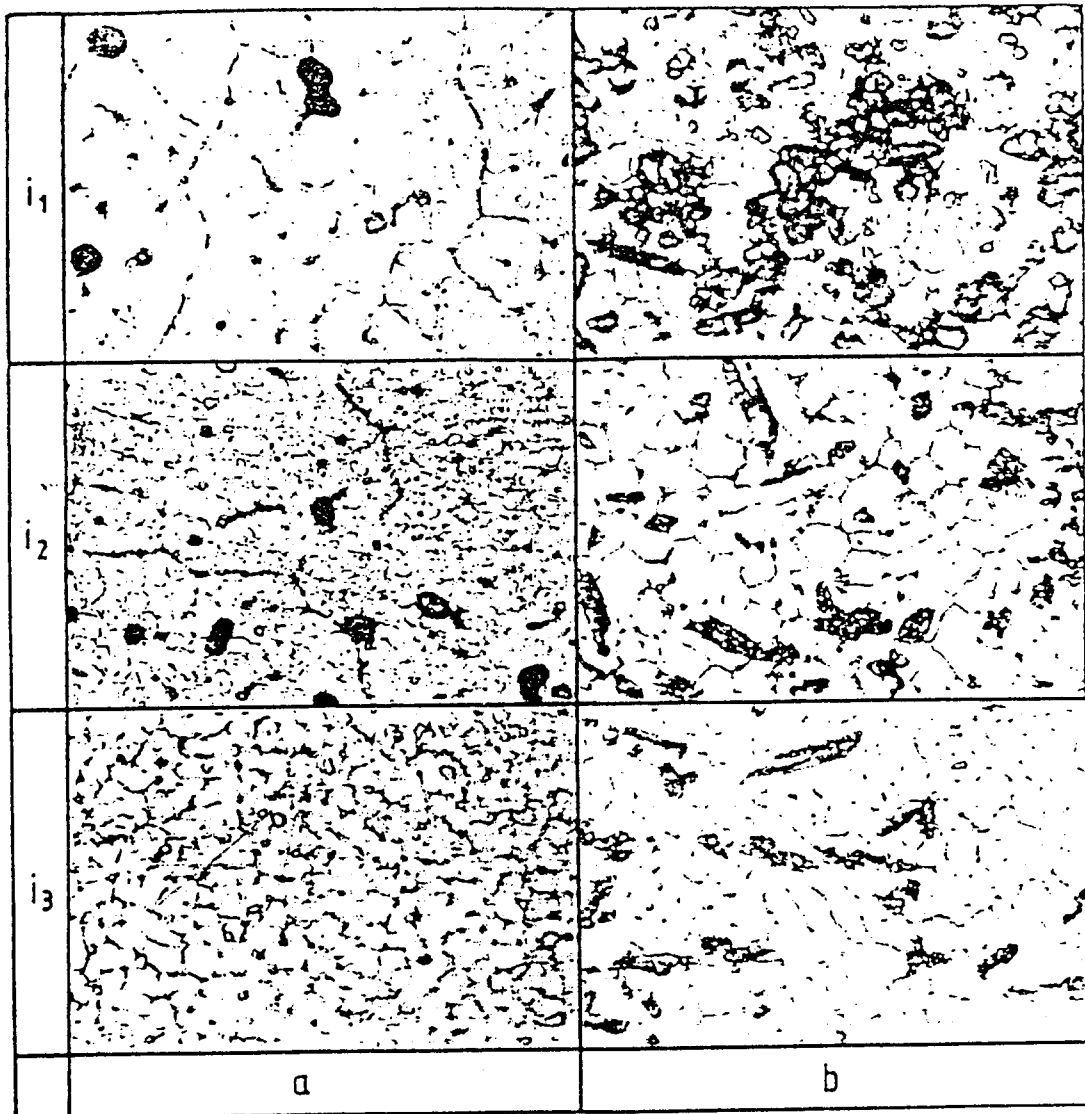


Fig. 8 Microstructure of Al-Cr alloys ;  
a) Al-0.95 wt%Cr b) Al-3.43 wt%Cr

8-a의 Al-0.95 wt%Cr 합금의 경우에도 평형 상태하에서는 초정상이 억제되지 않고 생성되어야만 한다. 그러나 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 냉각속도가 증가하면 쉽게 초정상의 생성이 억제됨을 알 수 있다. 이와 같이 Al-Cr계 합금의 경우에는 초정상이 쉽게 억제되므로 Al-3.43 wt%Cr 합금을 이용하여 어느 정도의 성장 속도에서 초정상이 억제되는지를 알아보기 위하여 Levitation법에

의해 제작된 시료들의 조직 사진을 검토하여 보았다.

그림 9는 Al-3.43 wt%Cr 합금의 조직을 나타낸 것으로 그림 9-a는 Water Cooled Cu Chill법에 의해 Chill로부터 1.5 mm 위치의 조직을 나타내고 있으며, 그림 9-b와 c의 조직은 Levitation법에 의해 제작된 Water Cooled Cu Chill로부터 0.5 mm와 0.1 mm 정도 위치의 조직들이다. 먼저 a의 조직은 성장

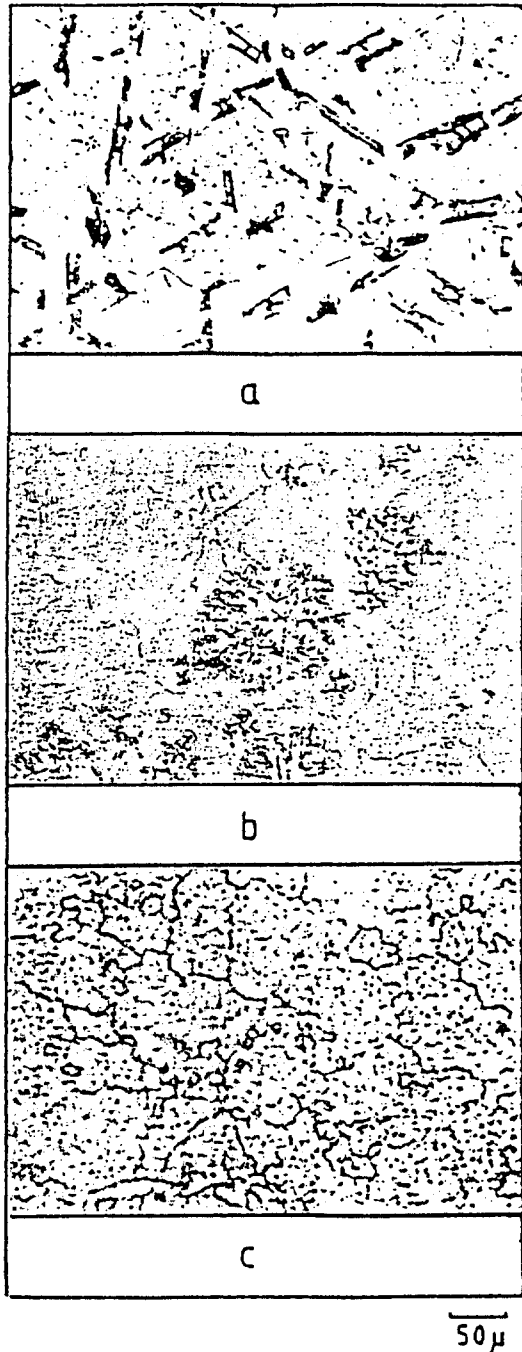


Fig. 9 Microstructure of Al-3.43 wt%Cr alloys :  
 a)  $2.6 \times 10^{-2}$  cm/s  
 b)  $1.6 \times 10^{-1}$  cm/s  
 c)  $5.8 \times 10^{-1}$  cm/s

속도가  $2.6 \times 10^{-2}$  cm/sec로 판상의 초정상이 생성하여 성장되는 것에 비하여 b의 조직은 성장 속도가  $1.6 \times 10^{-1}$  cm/sec로 초정상의 형상이 가지상의 모양으로 이것들이 모여서 구형으로 되어 있는 미세한 조직으로 바뀌었음을 알 수 있다. 이와 같은 변화는 Uhlmann, Chadwick 등<sup>13, 14)</sup>에 의해 포징 변화가 일어날 경우 초정상이 수지상으로 바뀐다는 보고들과 유사한 현상이 나타나고 있으므로 이 현상으로부터 기지내에 과포화 고용이 일어나고 있음을 알 수 있다. c의 조직은 위의 경우들 보다 더욱 빠른 성장 속도에서 제작된 시료로서 계산된 성장 속도는  $5.8 \times 10^{-1}$  cm/sec이다. 이 조직 사진에서는 초정상은 전혀 보이지 않고 있으나, 그림 8-a의 Al-0.95 wt%Cr 합금에서 가장 빠른 냉각 속도일 때의 조직과 유사한 형상을 갖고 있어 과포화 고용이 되었음을 알 수 있다. 그러나 조직 사진에서도 나타나 있듯이 Cell Boundary를 갖고 있어 완전 고용이 일어난 것이 아님을 알 수 있다. 따라서 더 빠른 냉각 속도를 갖는 20 μm 두께의 시료를 Melt Spinner로 제작하여 조직을 관찰하여 보았다.

그림 10은 대략 50 μm 두께의 리본 조직과 대략 20 μm 두께의 리본 조직을 비교 나타낸 것이다. 먼저 a의 조직은 대략 50 μm 두께 리본의 수직 단면을 광학 현미경으로 관찰한 것으로 부식이 잘 되는 부분과 잘 되지 않는 두 부분으로 나뉘어진다. 여기서 부식이 잘 되지 않는 부분은 단상 영역을 나타내며, 부식이 쉽게 된 영역은 초정상이 형성된 영역으로 이와 같은 조직을 Banded 조직<sup>15)</sup>이라고 부른다. 이 Banded 조직의 생성 기구는 고액 계면에서의 온도 구배와 성장 속도가 지배인 자로, 성장 속도가 절대 안정화 속도 이상이 되면 완전 과포화된 α단상이 생성되고 성장 속도가 절대 안정화 속도이하이면 고액 계면에서의 재열 현상에 의해 완전 과포화되기 이전의 세포상이 나타난 것으로 사료된다. 따라서 그림 8과 9에서의 Cell상도 완전 과포화된 조직이 아닌 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 현상은 그림 10-b의 조직으로부터 확인할 수 있다. 이 조직 사진은 그림 10-a 조직의 수평 조직으로 결정립내에 편석이 일어나고 있음을 뚜렷이 보여 주고 있다. 한편 그림 10-c의 조직은 초정상이나 Cell Boundary가 보이지 않는 완전 결정임을 알 수 있다. 이와 같이 완전 과포화 고용이 되기 위하여는 측면 편석이 없는 상태

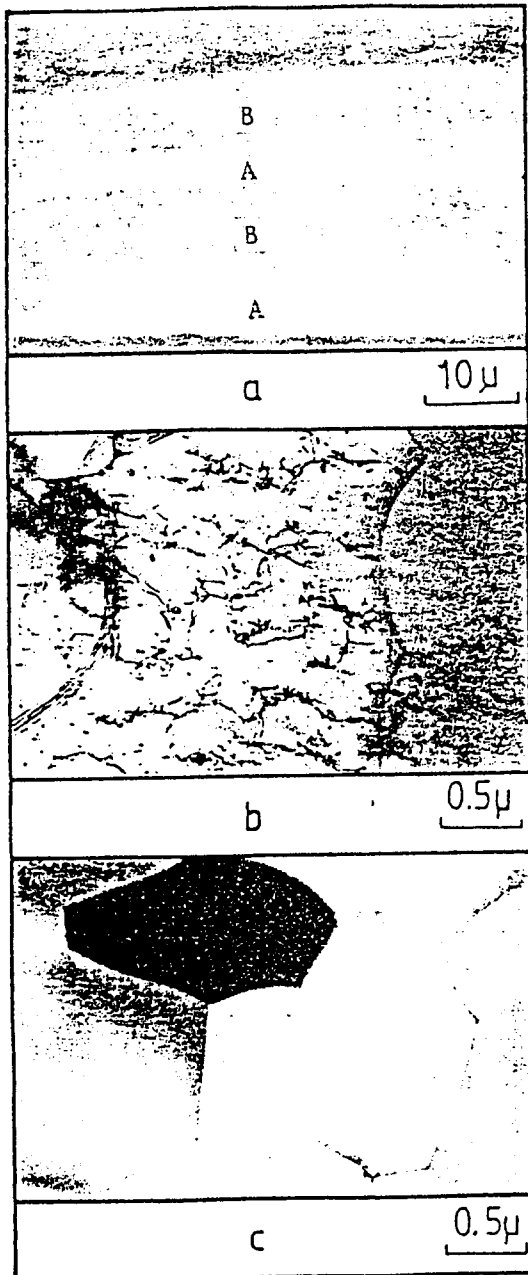


Fig. 10 Microstructure change in rapidly growth rate :  
 a) longitudinal section  
 b) transverse section  
 c) massive transformed structure

가 되어야 하므로 이들에 대하여 기지 조직의 농도 분석을 하여 보았다.

### 3.5 성장 속도 증가에 따른 용질의 거동

이미 언급한 조직들을 보면 세포상 조직이 성장 방향으로 정렬된 형태를 이루고 있으므로 응고 형태는 세포상의 핵이 정육각형의 각 모서리에서 생성되어 성장하는 모델로 가정하여(그림 11) 고상율을 계산하고 고상율 증가에 따른 농도의 변화를 측정하였다. 그림 12는 고상율 증가에 따른 농도의

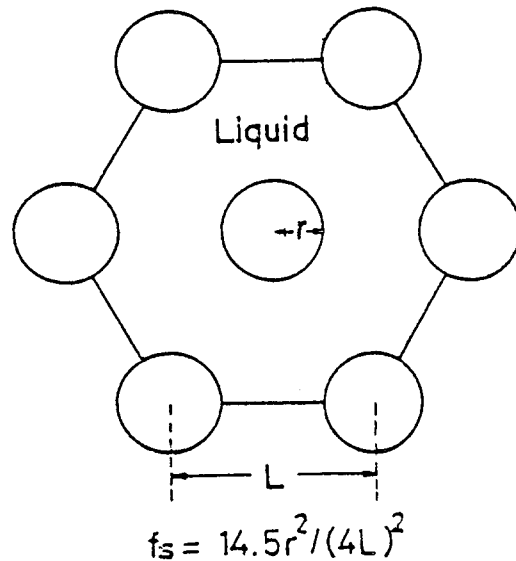


Fig. 11 Solidification model based on the hexagonal arrays

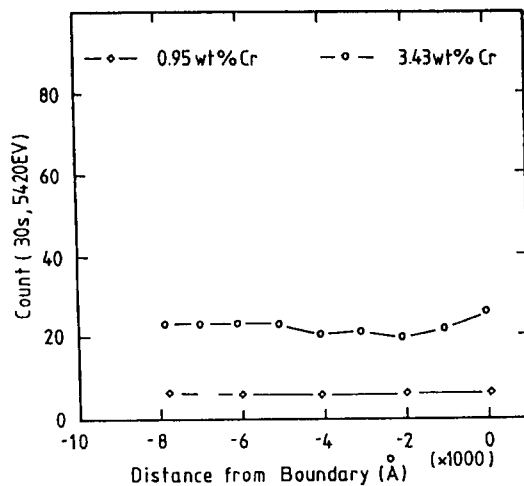


Fig. 12 Results of STEM trace across the boundary

변화를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 약 20  $\mu\text{m}$ 의 시료에서는 전 시료에 대하여 용질의 편석 현상이 없는 완전 고용이 가능함을 알 수 있었다. 이와 같은 냉각 속도 증가에 따른 용질의 무편석 현상은 레이저 용접이나 전자빔 용접시 용접 부위에서 용질의 분포를 예측하는데에 사용할 수 있다. 그림 13은 Al-Cr계 합금에 있어서 냉각 속도가 증가할 때 용질이 어느 정도 이상의 성장 속도하에서 완전 고용이 될 수 있는지에 대한 정량적인 관계를 나타낸 것으로 Al-Cr계 합금의 경우에는 성장 속도가 증가함에 따라 완전 고용할 수 있는 농도의 양이 대략  $10^{-1} \text{ cm/sec}$ 까지는 계속 감소하여 대략  $10^{-1} \text{ wt\%Cr}$ 까지되나, 계속 성장 속도가 증가하면 오히려 완전 고용될 수 있는 용질의 양은 증가함을 알 수 있다. 따라서 레이저 용접등의 극히 빠른 냉각 속도하에서의 용접에서는 일반 용접 때에 비하여 용접 부위가 오히려 균질한 농도를 갖는 방법이 될 것이다. 알루미늄 합금의 용접시에 용융 Pool에서의 응고 조직에 대한 평가는 용접시의 실측이 어려우므로 간접적인 방법으로 측정하여야만 할 것이다. 따라서 Al-Cr계 합금을 이용한 성장 속도에 따른 조직 변화를 살펴 봄으로 각종 알루미늄 합금의 용접시 응고 조직 및 기계적 특성을 평가하는 기초 자료가 될 것이다.

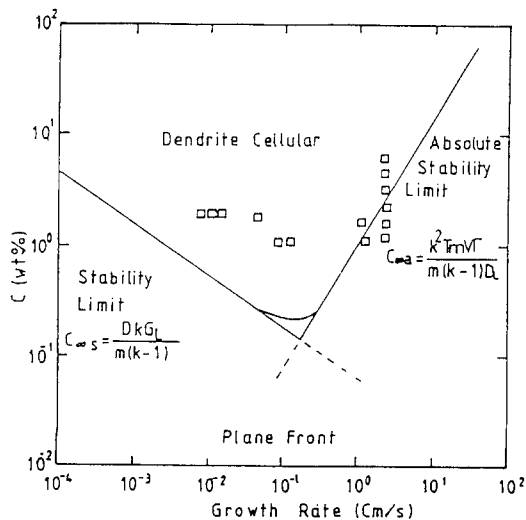


Fig. 13 Critical concentration of Cr above which interface stability occurs as function of growth rate

#### 4. 결 론

포정계 Al-Cr계 합금의 성장 속도가 달라짐에 따른 조직의 변화를 냉각 속도를 달리하는 각종 장치를 이용 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 포정계인 Al-Cr 합금 응고시의 냉각 속도를 실측한 결과, 얻어진 DCS  $\lambda$ 에 따른 냉각 속도  $\epsilon$ 의 관계는 공정계에 비하여 낮은 값이 나타났다. 이것은 성장 속도의 증가에 따른 포정 반응의 억제에 기인한 것임을 알 수 있다.
2. 과포화 고용의 정도는 경도나 격자 상수의 측정만으로는 정확히 평가할 수 없으며, STEM등을 통한 농도 분석에 의해 측정이 가능함을 알 수 있다.
3. 본 연구 결과에서 Internal Cell이 존재하는 경우에는 측면 편석이 존재함을 보여 주며, Al-3.43 wt%Cr까지도 측면 편석이 없는 완전 과포화 고용이 가능하였다.

#### 5. 참고문헌

1. 麻野雅三, 輕金屬基初技術講座, 輕金屬學會, (1991), 187
2. "Rapidly Solidification of Metals and Alloys", H. Jones(eds.), Chameleon Press, London UK, (1982) 51
3. R. W. Chan, Ann. Rev. Mater. Sci. Eng., 23(1969) 87
4. M. Tuli, P. R. Strutt, H. Nowotny and B. H. Kear, "Rapidly Quenched Metals" 3rd Int'l. conf. Vol.1, B. Cantor(eds.), Met. Soc., London UK, (1976) 112
5. W. A. Elliot, F. P. Gagliano and G. Krauss, Metall. Trans., 4A(1973) 2031
6. A. Munitz, Metall. Trans., 11B(1980) 563
7. P. S. Boswell and Chadwick, Scripta Metall., 11(1977) 459
8. K. Chattopadhyay and R. Ramachanrarao, J. Mater. Sci., 15(1980) 686
9. M. Matyja, K. C. Russell, B. C. Giessen and N. J. Grant, Metall. Trans., 6A(1975) 2249
10. D. Turnbull, Metall. Trans., 12A(1981) 695
11. K. N. Ishihara, M. Maeda and P. H. Shingu,



- Acta Metall., 33(1985) 2113
12. H. Jones, Mater. Sci. Eng., 5 (1969) 1
  13. 조순형, 제2회 응고 심포지엄 논문집(KIST 국제회의실), (1991.8) 227
  14. S. H. Cho, K. B. Kim and E. P. Yoon, RASLEM 91 Sendai, Japan (1991.10) 1023
  15. G. Cliff and G. W. Lorimer, J. Mico., 62(1975) 246
  16. M. Itagaki, B. C. Giessen and N. J. Grant, Trans. ASM, 61(1968) 330
  17. H. W. Kerr, J. Gisse and G. F. Bolling, Acta Metall., 22(1974) 677
  18. D. R. Uhlmann and G. A. Chadwick, Acta Metall., 9(1961) 835
  19. W. J. Boettinger, Metall. Trans., 5(1974) 2023