

급속응고된 Al-8wt%Fe 합금의 미세조직 및 고온강도

최병준 · 김택수 · 김경환 · 맹덕영 · 천병선
충남대학교 금속공학과, 급속응고 신소재연구소

Microstructure and High Temperature Strength of Rapidly Solidified Al-8wt%Fe Alloy

Byoung-Jun Choi, Taek-Soo Kim, Kyeng-Hwan Kim,
Duck-Young Maeng and Byong-Sun Chun

Chungnam National Univeristy, Yuseong, Taejon 305-764, Korea
Rapidly Solidified Materials Research Center, Yuseong, Taejon 305-764, Korea
(Received August 13, 1998)

Abstract Microstructure and mechanical properties were examined on rapidly solidified Al-8wt%Fe alloy. High temperature strength test was also undertaken, and it is shown that the refinement in microstructure resulting from extremely rapid cooling rates gives rise to improved high temperature strength, but the elongation to fracture of this material decreases with increasing temperature, particularly in the temperature range up to 300°C. Specimens heat-treated for 100 hrs were analyzed with TEM micrographs to understand the thermal stability of this material.

1. 서 론

자동차와 항공기 등에 적용할 수 있는 고강도를 가진 경량합금 개발의 요구가 증가되면서 일반적으로 이용되는 고가의 Titanium을 대체할 새로운 재료로서 Al-Fe계의 합금개발이 활발히 이루어지고 있다. 종래에는 알루미늄 합금을 강화시키기 위해서 상온 가공경화, 고온강화, 또는 시효경화 등의 방법을 주로 이용하였으나 이와같이 강화된 알루미늄 합금은 고온강도가 좋지 못하다. 따라서 최근에는 고온에서 응용하기 위하여 높은 온도에서도 열적으로 안정한 조직을 유지할 수 있도록 급속응고를 이용한 강화방법이 연구되고 있다. Al-Fe¹⁻⁶⁾합금은 Fe가 Al내에서 확산계수가 아주 작고 상온에서 Al에 거의 고용되지 않으므로 용융상태에서 과포화용해시킨 후 급랭응고시키면 결정입자 내부에 과포화 되었던 원소중의 일부는 고용되고 대부분은 경하고 열적으로 안정한 금속간화합물 형태로 기지조직내에 미세하게 분산되어 고용강화효과 및 정출상의 미세화 효과를 동시에 얻을 수 있어서 고온강도를 크게 개선시킬 수 있게 된

다. 그러나 본 재료는 압출 등의 열간가공공정을 통해 가공되고 열적분위기에서 응용되므로 Al기지 및 정출상에 많은 변화가 이루어지게 되어 재료의 특성에 커다란 영향을 미치게 된다. 특히, 기존의 연구에서는 Al-Fe 유사조성과 급속응고 분말 제조공정에서 생산되는 분말 및 압출재의 특성을 검토함에 있어서 응고미세조직이 열간압출과 고온적용시 등의 열적변환과정을 거쳐 어떻게 기계적 특성으로 연결되는지를 다루지 않아 그에대한 종합적인 정보를 얻을 수 없었다. 이에 본 연구에서는 급속응고된 Al-Fe 합금의 응고조직과 변태조직을 상호 비교하여 일반적으로 우수하다고 알려진 상온 및 고온 기계적 특성과의 연관성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99.99% 고순도 Al과 전해철을 원하는 조성에 맞게 흑연도기기에 장입하여 고주파유도로를 이용하여 대기중에서 모합금을 제조하고 제조된 모합금을 대기중의 중주파 유도용해로에서 재용

Table. 1. Chemical composition of specimen(wt%)

alloy	element	Fe	Al
Al-8Fe		8.07	bal.

해하고 내경 4 mm의 오리피스를 부착시킨 고압가스 분사장치에서 N₂ 가스를 이용하여 분사압 30기압으로 미세분말을 제조하였다. 분말은 체(mechanical sieve)로 분급하여 약 26~90 μm 범위에 있는 분말들을 실험에 사용하였다. 분급한 분말을 원통형 알루미늄 캔에 넣고 이론밀도의 약 75%가 되도록 예비압축 성형한 후 350℃에서 한시간 동안 탈가스시켜 4×10⁻⁵ torr에서 밀봉하였다. 열간압출은 압출관을 압출온도에서 30분 동안 유지시켜 전범위에 걸쳐 균일하게 가열하고 압출다이각이 90°인 550 ton 프레스를 사용하여 압출비 25:1로 압출을 행하였다. ICP분석에 의한 분말의 조성은 표 1과 같다.

제조된 분말과 압출재의 단면을 Keller시약(190 mlH₂O+5 mlHNO₃+3 mlHCl+2 mlHF)으로 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자 현미경으로 조직을 관찰하였다. 열처리 온도에 따른 석출물의 변화를 관찰하기 위하여 250℃, 300℃, 350℃, 400℃에서 각각 100시간 열처리하여 XRD로 상을 확인하고 미세석

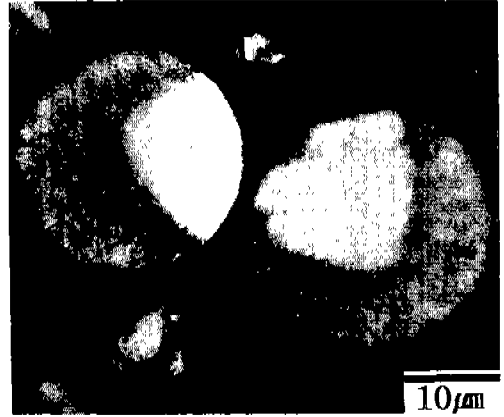


Fig. 1. Optical micrograph of rapidly solidified Al-8 wt% Fe powder.

출상은 투과전자현미경으로 관찰하였다. 시편은 50~70 μm 두께로 연마하여, 양면분사형 전해연마기로 연마하였고 전해액은 methanol에 25%HNO₃를 첨가하였고 연마조건은 온도 -30℃, 전압 20 V, 전류는 150 mA였다.

경도시험은 압출재를 각각의 온도범위에서 10시간 열처리하여 Vickers 경도계로 하중 100 g하에서 실시하고, 인장시험은 시편을 시험온도범위에서 1시간

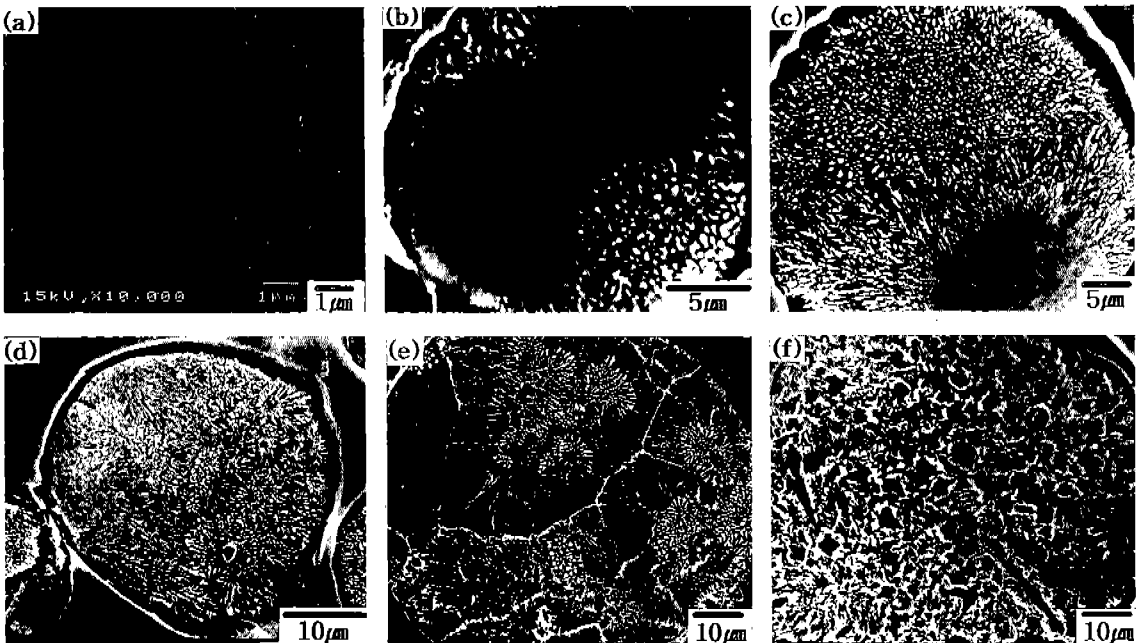


Fig. 2. SEM micrographs of rapidly solidified Al-8 wt% Fe powder. (a),(b)>20 μm, (c),(d) 35~60 μm, (e),(f) 70~90 μm.

annealing하고 시험하기전 인장시험로에서 15분 동안 유지시킨 후 cross-head speed 0.028mm/sec로 고온인장시험을 실시하였다. 또한 각 온도범위에서 100시간 annealing 한 후 상온에서 인장시험 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 2로부터 Al-8 wt%Fe 합금분말의 응고조직을 관찰해보면 melt spinning, twin roll 등의 기판급랭법에 의해 제조된 리본에서 관찰되는 zone A와 zone B의⁴⁾ 구분이 명료해지고, 분말의 크기가 작을수록 zone A의 분말이 증가함과 동시에 분말의 응고조직이 뚜렷한 방향성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이 사실을 통해서 핵생성은 분말표면에서 일어났으며, 핵생성 이후 응고계면이 방사상으로 진행하였음을 예측할 수 있다. 응고시 고액계면의 이동속도⁷⁾는 계면전방의 액상의 과냉도가 클수록 빨라지므로, 분말의 크기가 작을수록 액상의 과냉도는 증가하게 되어 고액계면의 속도는 빨라지게 된다. 또한 분말의 응고시 고액계면이 액상쪽으로 진행됨에 따라 용질 원자는 계면으로부터 확산되어야만 계면이 주어진 속도로 진행할 수가 있다. 계면속도가 빠른 경우에는 단위시간당 방출되는 용질의 양이 커지게 되며, 또한 이들이 확산할 수 있는 시간적인 여유가 단축되게 된다. 한편 계면에서 방출된 용질은 가능한한 짧은 거리를 확산함으로써 계면전방의 농도구배를 평형상태로 유지시키고자 할 것이다. 이와같이 용질의 확산거리를 단축시키기 위해서 세포상가시간격이 줄어들게 되며 이러한 이유로 zone A에 해당하는 지역의 부피분율이 변화하게 된다. 분말내부에서보다 분말표면에서 우선적으로 응고핵이 형성되는 것은 연속냉각 과정중 표면에서의 불균일 핵생성 속도가 내부에서의 균일 핵생성속도보다 빠르기 때문이며 또한 조대한 분말의 경우에는 미세한 분말과의 충돌에 의한 영향도 고려해야 할 것이다.⁸⁾ Fig. 2 (b)는 충돌되어 내부로 침투된 미세분말에 의해 응고가 시작되었음을 보여주고 있다. 또한 분말크기가 증가함에 따라 표면 핵생성빈도가 증가하고 있는데 이는 표면적의 증가에 의해 불균일 핵생성이 일어날 수 있는 위치의 증가와 액상상태에서 분말간의 충돌빈도의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 2의 (a)와(b)는 지름 20 μm 이하의 미세한 분말

로서 빠른 냉각속도로 응고한 미세한 조직(zone A)과 수지상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 SEM에 부착된 EDS분석결과 수지상의 경계부는 미세한 금속간화합물로 채워져 있음을 알 수 있었다. (c)와 (d)는 지름 35~60 μm 의 분말의 조직사진으로 앞에서 설명한 바와 같이 빠른 냉각속도로 인한 미세한 zone A와 수지상으로 응고가 진행되고 이어서 방출되는 응고잠열과 분말외부로의 열전달에^{2,7)} 의한 열방출이 균형을 이루어 여러 곳에서 핵이 생성되어 등축응고하고 있음을 보여주고 있다. 또한 부분적으로 조대하게 성장한 금속간화합물이 핵생성위치로 작용하여 응고가 진행된 흔적을 볼 수 있다. (e)와 (f)는 지름 70~90 μm 크기의 분말로서 충돌한 분말에 의한 다양한 핵생성과 35~60 μm 에서 관찰된 것보다 훨씬 조대하게 성장한 금속간화합물과 총상의 공정조직이¹⁾ 관찰되고 있다.

Fig. 3은 급속응고한 Al-8 wt%Fe 합금분말을 냉각속도의 차이가 확실하다고 생각되는 26 μm 이하와 75~90 μm 의 두종류로 구분하여 측정된 X선 회절분석 결과로서, 피크강도의 차이는 존재하지만 다같이 Al 및 Al_3Fe 가 생성되고 있음을 알 수 있다. 또한 큰 분말에서 Al_3Fe 의 피크강도가 증가하는데 이는 작은 분말과 비교할 때, 큰 분말의 냉각속도가 작으므로 평형상인 Al_3Fe 의 생성분율이 커지기 때문이라고 생각된다. Fig. 4는 미세한 응고조직(zone A)의 분말이 높은 26 μm 이하의 분말을 미열처리, 그리고 250 $^{\circ}\text{C}$,

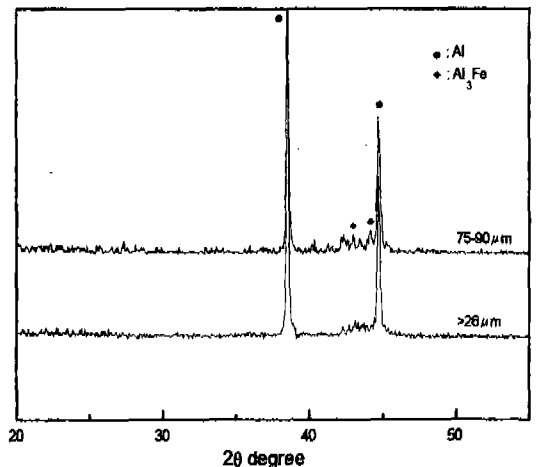


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of rapidly solidified Al-8 wt%Fe powder.

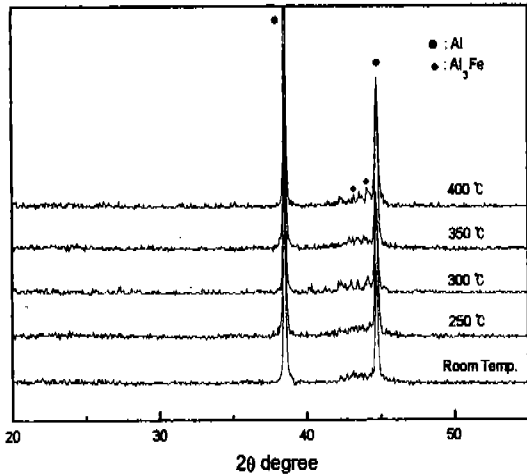


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of rapidly solidified Al-8 wt% Fe powder heat-treated for 1 hr.

300°C, 350°C 및 400°C에서 각각 열처리한 후의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 본 열처리 조건에서는 미열처리분말과 저온인 250°C까지의 열처리를 거친 분말에서는 Al과 잔류 비정질상에서 생성된 확인이 불가능한 매우 작은 피크가 보이는 반면, 300°C에서는 Al₃Fe가 아닌 준안정상으로 판단되는 여러 피

크를 관찰하였다. 한편, 400°C의 열처리를 거친 분말에서는 안정상인 뚜렷한 Al₃Fe 피크를 관찰하였는데, 이로부터 이합금의 최종 평형 금속간화합물은 Al₃Fe임을 알 수 있다. 또한 350°C에서는 300°C와 400°C에서 나타나는 피크보다 작은 여러개의 피크를 확인할 수 있는데, 이는 300°C에서 생성되는 미확인 준안정상이 안정한 Al₃Fe상으로 변태되는 과정에서 이 두상이 공존하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 5은 압출재의 미세조직사진으로 (a), (b)에서 나타나는 바와 같이 위치에 따라 조직이 불균일하지만 전범위에 걸쳐 결함이 없이 전질한 상태를 나타내고 있다. 사진(c)와 (d)에서는 압출에 의해 분말입자들이 압출방향으로 길게 연신되어 band형태를 이루며 변형된 것을 확인할 수 있다. 위치에 따라 불균일한 조직을 나타내는 것은 분말의 급냉응고시 냉각속도에 따라서 각각 다른 조직을 나타내기 때문이다. 분말표면을 둘러싸고 있는 0.01 μm두께의 산화막은 잘게 부서져 분산강화효과가 있는 것으로 보고되고 있는데⁹⁾ 압출재의 단면이 결함이 없는 조직을 이루고 있는 것으로 보아 압출가공시에 분말은 길게 연신되어 단면적이 증가하나 산화막의 단면적은 증가하지 않으므로 산화막이 차지하는 단면적비가 매우 작

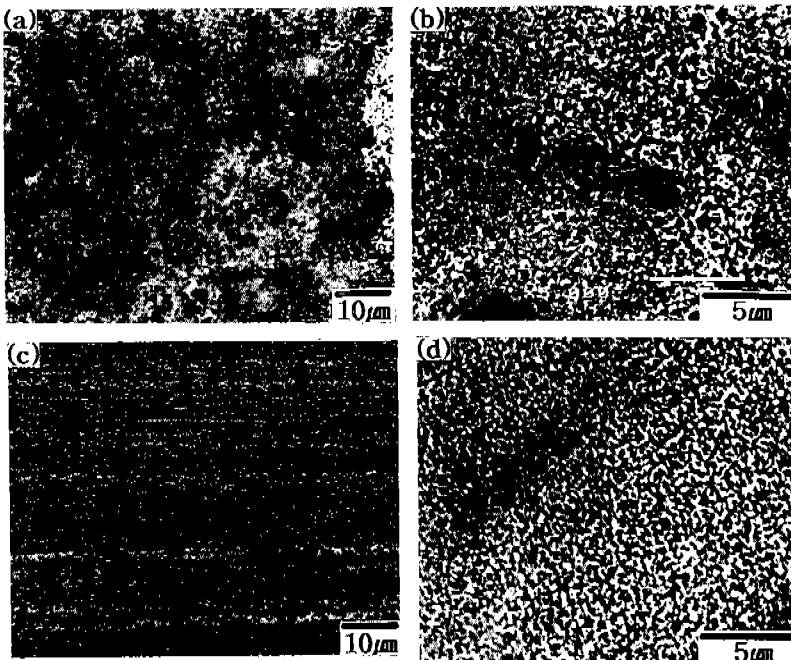


Fig. 5. Microstructure of rapidly solidified Al-8 wt% Fe extrudate. (a),(b) cross section, (c),(d) longitudinal section.

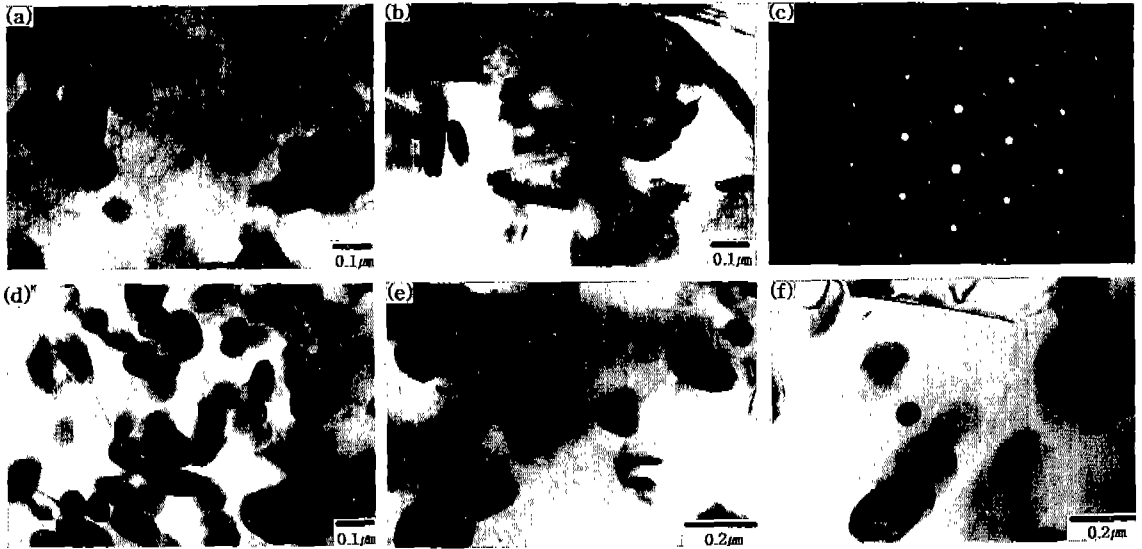


Fig. 6. TEM micrographs of rapidly solidified Al-8 wt%Fe extrudate heat-treated for 100 hrs. (a),(b) as-extrudate, (c) SADP of (b),(d) 250°C, (e) 300°C, (f) 400°C.

아 분말의 접합에는 영향을 주지 않고 충분한 결합력을 가질 것으로 생각되며, 또한 이러한 산화막은 높은 압출비에 의한 가공시 분말이 연신되면서 위치에 따른 유동속도와 방향의 차이에 의해 발생하는 전단 변형으로 인해 균일하게 분산될 것으로 생각된다.

Fig. 6(a)-(f)는 급속응고 Al-8 wt%Fe 합금 분말 압출재의 미세석출상을 TEM으로 관찰한 명시야상 및 회절패턴으로서, 급랭응고에 의한 분말의 응고시 냉각속도의 차이에 의한 다양한 조직으로 인하여 압출재의 미세석출상도 여러 가지 크기와 형태로 분포하고 있음을 알 수 있다. 여기서, (a)와 (b)는 열처리하지 않은 압출재이며, (c)는 (b)의 회절패턴, (d) 250°C (e) 300°C, (f) 400°C에서 각각 100시간 열처리한 압출재의 투과전자현미경 미세조직이다. (a)의 미세처리한 조직에서는 Al기 전체에 지름 약 0.1 μm 정도의 미세한 Al₃Fe석출상들이 균일하게 분포하고 있었으며¹¹⁾ 일부의 조직에서는 약 0.2~0.4 μm 정도의 침상의 석출물들을 확인할 수 있었는데 (c)의 회절도형 분석결과 (b)의 침상형 석출물은 준안정상인 Al₆Fe로 확인되었고, 이는 400°C의 열간압출과정에서 미변태한 준안정상의 일부라 생각된다. 한편, 250°C에서 100시간 열처리한 미세조직 (d)에서는 석출물들이 고루 분산되지 못하고 국부적으로 집중되어 있는 곳이 발견되고 있으나, 비교적 석출물크기, 그리고 석출물

간격에 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. 과포화된 Al-Fe합금도 Al-Cu계 시효경화합금에서 볼 수 있는 과포화용체 → GP → θ' → θ → Al₃Fe의 석출 과정을 일부 갖는 것으로 보고되고 있는데^{5,10)} 국부적인 석출물의 집합영역은 분말응고와 열간압출시 이미 생성된 석출물과 이에 더하여 250°C에서 장시간 유지하면서 이와 같은 시효석출과정에 의해 기지내의 Fe성분들을 고갈시키면서 생성된 석출들이 더해진 것으로 생각된다. (e)에서는 300°C의 열처리에 의

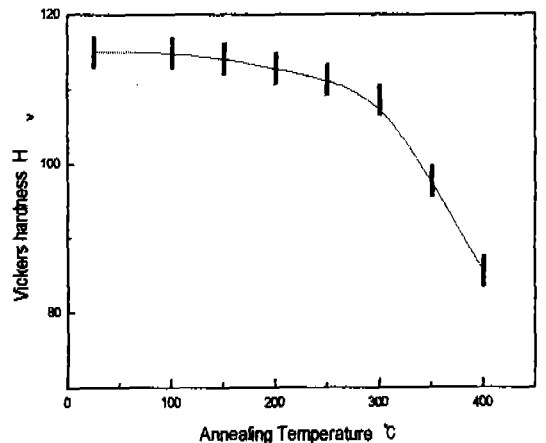


Fig. 7. Variation of microvickers hardness of rapidly solidified Al-8 wt%Fe extrudate.

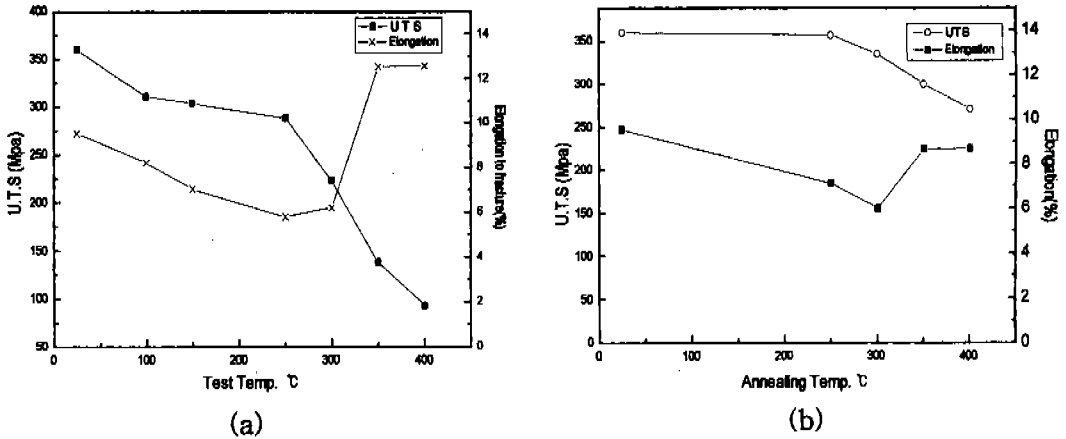


Fig. 8. Tensile properties of rapidly solidified Al-8 wt%Fe extrudate. (a) High temperature tensile test, (b) Room temperature tensile test after annealing for 100 hrs.

해 석출상이 0.2~0.3 μm 정도로 성장하였고 석출상 간 간격도 0.3~0.4 μm 로 늘어났음을 보여주고 있다. 400°C 열처리를 거치면서 (f) 결정립이 상당한 크기로 성장하였고 입내에 분포하고 있던 정출물이 입계에 확산되어 0.4 μm 정도로 조대하게 성장하였음을 관찰할 수 있다. 이로부터 250°C까지 안정한 기지와 화합물들이 300°C에서부터 확산을 통해서 성장하기 시작함을 알 수 있었으며 성장한 석출물의 크기와 기지조직의 국부적인 변화가 이러한 사실을 뒷받침하고 있다.

Fig. 7은 압출재를 10시간 열처리한후 경도값을 측정한 것으로 상온에서 115 Hv였으며 300°C까지는 작은 감소를 보이다가 350°C 온도범위에서 급격한 감소를 보이고 있다. 이는 Al₃Fe 석출물의 조대화화 결정립의 성장에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 8은 압출재의 인장시험 결과로 (a)의 고온인장시험에서는 상온에서 360 MPa을 나타내고 있으나 이후 완만한 감소를 보이다가 250°C온도 이후에는 급격히 감소하여 300°C에서 223 MPa의 U.T.S값을 나타내었다. 연신률은 250°C까지는 감소하여 5.8%의 최저연신률을 얻었고 300°C이후 급격히 증가하고 있다. (b) 그림은 각온도범위에서 100시간 열처리한 후에 상온에서 인장시험한 결과로서 250°C까지 U.T.S의 값에 큰 변화가 없었으며 이후 완만한 감소를 보여 300°C에서 335 MPa을 얻었다. 연신률은 300°C에서 최저 6.2%를 나타내고 있으며 이후 상승하고 있다. Blank¹⁰⁾는 급랭응고된 Al-Fe합금도 느리긴 하지만 Al-Cu합

금의 시효처리 과정에서 나타나는 것과 같이 과포화 고용체 → GP → θ'' → θ' → Al₃Fe와 같은 석출과정을 갖는 것으로 보고하고 있는데, 상온에서 일정 온도 범위까지 결정립의 성장에도 불구하고 연신률이 감소하는 것은 시효석출과정중에 기지의 Fe성분을 고갈시키면서 생성된 석출물들이 기존의 석출물들과 더해져 국부적인 집합체를 형성하였기 때문이라고 생각된다. 300°C이상에서도 과포화고용체로부터 기지내로 석출은 계속될 것으로 생각되지만 이 온도 이상에서는 결정립성장이 강도와 연신률에 미치는 영향이 석출에 의한 영향보다 훨씬 클 것이므로 연신률은 증가하게 된다.

4. 결 론

급속응고법을 이용하여 얻은 분말을 성형하여 미세조직을 관찰하고 기계적 성질을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 급속응고에 의한 고용도의 증가와 압출시 깨어진 미세분산상의 효과로 인하여 상온 및 고온인장시험결과 상온에서는 360 MPa, 그리고 고온시험에서는 300°C에서 223 MPa의 U.T.S값을 얻었으며 각각의 온도범위에서 100시간 열처리한 후 상온인장시험한 결과 300°C에서 335 MPa을 얻었다. 고온인장시험의 연신률은 250°C에서 최저연신률 5.8%을 얻었고, 100시간 열처리후에는 300°C에서 최저연신률 6.2%를 얻었다. 온도 상승에 따른 연신률의 감소는 분말응고

와 열간압출시 생성된 석출물과 시효석출과정으로 생성된 석출물이 더해져 석출물의 집합영역을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

2. 압출재를 100시간 열처리하여 단면을 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 상온에서는 $0.1\ \mu\text{m}$ 정도의 미세한 석출물들이 기지전체에 고루 분산되어 있었으며 일부의 조직에서는 약 $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 정도의 침상의 석출물을 관찰할 수 있었는데 열간압출시 미변태한 준안정상인 Al_3Fe 로 확인되었다. 250°C 온도 범위까지는 비교적 석출물의 크기와 석출물간격에 큰 변화가 없었으나, 시효석출과정중에 생성된 석출물들이 더해진 것으로 생각되는 국부적인 석출물의 집합영역을 관찰할 수 있었으며, 300°C , 400°C 의 열처리를 거치면서 석출물들이 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 정도의 크기로 입계에 조대하게 성장하였다.

3. 급랭응고된 분말은 응고초기에 핵생성에 의해서 빠른 냉각속도로 성장한 미세한 응고조직과(zone A) 과 수지상, 등축정, 공정조직, 그리고 primary Al_3Fe 로 이루어져 있는데 분말의 크기가 작을수록 미세한 응고조직과 수지상의 분율이 높았으며 입자가 커질수록 조대해진 수지상가지간격 및 등축응고조직, primary Al_3Fe 와 공정조직을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. I. R. Hughes and H. Jones: J. Mats. Sci., **11** (1976) 1781.
2. W. J. Boettinger, L. Bendersky, and J. G. Early: Metall.Trans.A. **17A** (1986) 781.
3. K. Okazaki and D. J. Skinner: Script. Met., **18** (1984) 911.
4. H. Jones: Mater. Sci. Eng., **5** (1969/1970) 1.
5. Skinner, D. J. Okazaki, K. and Adam, C. M., "Physical Metallurgy and Mechanical Properties of Aluminum Alloys Containing Eight to Twelve Wt% Iron." Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys, ASTM STP890, M. E. Fine and E.A.Starke, Jr.(Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986) 211.
6. N. I. Bak, S. K. Huh, H. Y. La: J. of the Korean Inst. of Met. **29**, No.8 (1991) 847.
7. C. G. Levi and R. Mehrabian: Metall. Trans A., **13A** (1982) 221.
8. G. Rai, E. Lavernia and J. J. Grant: J. Met., **22** (1985) 221.
9. M. A. Zaidi and T. Sheppard: Powder Metal., **27** (1984) 221.
10. Blank, E., Zeitschrift für Metallkunde., **63** (1972) 315.
11. Kyeong-Hwan Kim: 충남대학교 박사학위논문 (1998).