

논문

일방향응고시킨 Al-Co 합금의 특성에 관한 연구

박수정[†] · 전현용 · 이현규

조선대학교 금속재료공학과

Characteristics of the Unidirectionally Solidified Al-Co Alloy

Su-jung Park[†], Hyun-yong Jun, and Hyun-kyu Lee

Dept. of Metallurgical and material Eng., Chosun University, Gwangju 500-757, Korea

Abstract

The structures and mechanical property of the unidirectionally solidified Al-Co eutectic alloy were investigated. Al-Co eutectic alloy was unidirectionally solidified with growth rates(R) between 1 cm/hr and 10 cm/hr in the induction furnace maintaining the thermal gradient (G) at solid-liquid interface, 32°C/cm. The eutectic microstructure was varied with the growth condition(G/R ratio). When the G/R ratio was larger than $8.5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2/\text{sec}$, a lamellar structure was formed, But the G/R ratio was smaller than $8.5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2/\text{sec}$, a colony structure was formed. It was found that the interlamellar spacing(λ) was dependent on the growth rate(R) with the relationship, $\lambda^2 \cdot R = \text{constant}$. The microhardness of this eutectic alloy increased with increase in the growth rate

Key words : Solid-liquid interface, Colony structure, Thermal gradient

(Received November 29, 2004; Accepted January 18, 2005)

1. 서 론

재료의 경량화는 에너지 절약의 관점에서 볼 때 높은 비중을 차지하며 특히 항공기 재료에서는 더욱 중요하다. 비중이 작고(1.70) 높은 강도를 나타내는 Al 합금은 경량화 재료에 많이 쓰이는 재료 중의 하나이다. 그러나 200°C 이상의 온도에서 과시효되어 고온성질이 나빠진다. 이를 보완하기 위한 방법 중의 하나는 사용온도에서 확산속도가 느린 첨가원소를 선택하여 첨가하는데 대부분의 3d 천이원소들이 이러한 성질을 잘 만족한다. 특히 3d 천이원소 중 Co는 Al 기지내에 미세한 응집물을 형성하여 분산강화효과가 있어 Al 합금의 초기 경도를 증가시키며 Al 합금의 고온 성질의 향상도 기대할 수 있으나, 천이원소의 최대 평형고용도가 낮아 보통의 주조방법으로는 소량 밖에 첨가할 수 없어 고온성질의 향상에 큰 도움을 주지 못한다. 하지만 일방향응고법을 이용하면 기지조직과 강화제의 계면에 결합이 거의 없는 복합재료를 만들 수 있으며[1], 평형 고용도를 증가시켜 고온용 Al 재료개발의 한 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있다.

일방향응고로 결정을 성장시켰을 경우에는 성장조건(G/R 비 (G: 액상/고상 계면에서의 액상의 온도구배), R: 결정성장 속도)) 과 불순물 유무에 따라 여러 가지 조직이 나타나는데[2,3] 일반적으로 미세하고 결합이 없는 공정조직을 얻었을 경우에 가장 기계적[4,5]·물리적 성질이[6] 향상된다.

예를 들면 공정조성에서 벗어난 조성(Off-eutectic 조성)에서 도 결정을 성장시켰을 때에 G/R 비를 크게하면 dendrite가 없

는 공정조직을 형성시킬 수 있으며[7], 공정조성의 합금에 소량의 불순물이 존재할 경우에는 응고할 때에 이 불순물이 액상으로 배출되어 고상/액상 계면에서의 조성적 과냉이 형성됨에 따라 Colony가 형성되나 G/R 비를 크게하여 결정을 성장시킬 경우에는 조성적 과냉이 방지되고 결합이 없는 공정조직이 형성된다[3].

한편 결합이 없는 공정조직이라도 층상간격이 작을수록 가장 기계적 성질이 우수하기 때문에 이것을 향상시키기 위한 방향과 제조방법에 대해서도 집중되어왔다[7,8]. 이 층상간격을 작게하기 위해서는 결정성장속도를 크게 하여 층상간격이 작은 미세조직을 얻을 수 있다[9].

본 연구에서는 천이원소인 Co를 Al에 첨가하여 일방향응고시킨 후 성장조건에 따른 조직의 양상변화를 검토하고, Lamellar 조직의 층상간격과 결정성장속도와와의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

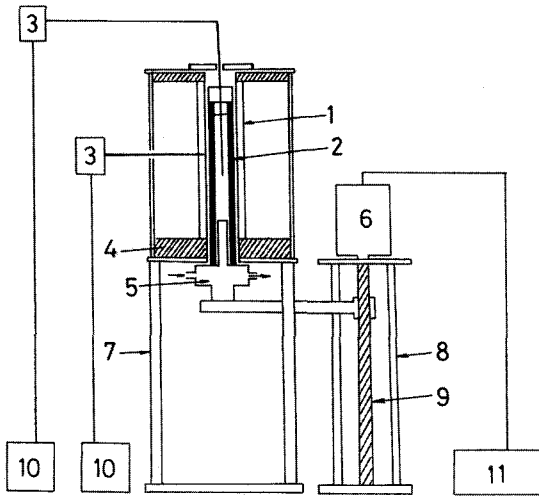
2.1 시편의 준비

본 실험에서 사용한 시편은 Al-Co 계의 상태도에서 공정 조성 부근의 합금이 되도록 Al과 Co를 평량하였다. 고주파진공 용해로에서 고순도 흑연도가니를 사용하여 10^{-2} Torr 이하의 진공에서 용해하였으며, 완전히 용해한 후 Ar 가스로 세척하였다. 그 후 약 5분간 유지하고 미리 예열된 주철주형에 주입하여 45×45×130 mm의 잉곳을 얻었다. 이 잉곳을 다시 지름이 12.5 mm, 길이가 120 mm인 봉으로 가공하였다. 각 시편을 조

[†]E-mail: iamred@empal.com

Table 1. Chemical composition of each sample (Unit:wt%)

Sample No Element	A	B	C	D	E
Al	10.3	9.01	8.01	6.05	5.40
Co	89.7	90.99	91.99	93.95	94.60



- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Furnace | 7. Furnace Support |
| 2. Alumina Tube | 8. Shaft Support |
| 3. Thermocouple(R type) | 9. Shaft |
| 4. Insulating Material | 10. Temperature Controller |
| 5. Copper Chill | 11. RPM Controller |
| 6. D. C. Step Motor | |

Fig. 1. Experimental apparatus for unidirectional solidification

성에 따라 편의상 알파벳으로 표시하고 이들에 대한 화학성분비를 Table 1에 나타내었다.

2.2 일방향 응고

일방향응고에 사용된 장치는 Fig. 1에 도시하였다. 일방향응고로는 R. F. Coil에 의하여 가열되도록 하였으며 20 kw 용량의 Dual frequency induction unit를 사용하여 로의 온도를 조절 하였다.

알루미나관의 외부에 감는 R. F. Coil은 그 효율을 높이기 위하여 알루미나관에 거의 밀착되게 설계하였으며, Coil은 내경 6.35 mm인 구리관으로 내경 40 mm, 가열구역 45 mm되도록 하여 5회전을 감았다. R. F. Coil 하단으로부터 30 mm 밑에 냉각장치가 된 동관을 부착하여 흑연도가니를 냉각시키도록 하였다.

Toroid 모양의 동관은 내경 28 mm, 외경 58 mm, 길이 27 mm로 하여 일방향 응고시킬 때에 시편을 담은 흑연도가니가 Toroid의 안벽에 잘 접촉되어 열의 발산이 잘되도록 만들었다. 일방향응고용 도가니는 고순도 전극용 흑연판을 내경 13 mm, 외경 28 mm, 길이 200 mm의 관형으로 가공하고 이의 한쪽 끝에는 블록형 흑연마개를 끼움으로써 시편을 흑연마개 방향으로 뺄 수 있도록 하였다.

일방향응고시킬 때에 결정이 성장하는 속도(R)는 하단부의 기어에 연결된 직류모터에 들어가는 전압을 전압조절기로 조절하여 흑연도가니가 일정속도로 내려오도록 하여 조절하였고, 이 때에 도가니 내부의 시편은 Toroid 냉각장치에 의하여 용융상태의 합금이 서서히 일방향응고 되도록 하였다. 이러한 장치로 결정성장 속도를 1, 2, 4, 10 cm/hr로 변화시킬 수 있도록 하였다. 철봉을 흑연도가니 위에 놓아 하중으로 도가니가 일정속도로 내려가도록 하였고, 도가니의 윗부분이 R. F. Coil의 가열구역에 왔을 때에 심하게 과열되는 것을 방지하였다. 시편과 흑연도가니가 산화되는 것을 방지하기 위하여 Ar가스를 노상부에서부터 불어 넣어 주어 노내를 비활성 분위기로 하였다.

용탕내의 온도구배와 액/고체 계면의 위치는 일방향응고시편 보호용 알루미나관이 이동한 거리에 대한 함수로 용탕내에 열전대(Pt-13%Rh)를 장입하여, 온도를 측정하여 결정하였다. 열전대는 용탕과의 반응을 막기 위하여 열전대 보호관에 넣어서, 용탕내로 장입하였으며 열전대에 의해 측정되는 기전력은 Omega사의 R-type digital 온도계에 연결하여, 일정시간마다 온도를 측정 할 수 있도록 하였다.

용탕의 온도와 계면에서의 온도구배는 고주파 유도로의 출력을 조절하거나, R. F. Coil의 형태변경, 일방향응고로 밑의 두께를 변경하여 조절할 수 있었다.

2.3 일방향 응고시킨 시편의 미세조직 관찰

일방향응고시킨 시편의 조직을 관찰하기 위하여 시편의 중앙부에서 조직검사 시편을 택하여 마운팅 한 후에 연마지(#600 ~ #1200)로 조연마하고, 다시 시편을 1.0 ~ 0.3 μm 입자크기의 알루미나 분말을 사용하여 연마하였다. 그 후에 HCl and water(1:1) Ingredient, 0.75 g potassium metabisulfate Ingredient, 1.3 g FeCl₃ 용액을 사용하여 에칭하였으며 미세조직은 SEM으로 관찰하였다. 또한 결정성장속도에 따른 층상간격(λ)도 SEM을 통해 측정하였으며 이때에 Colony조직의 층상

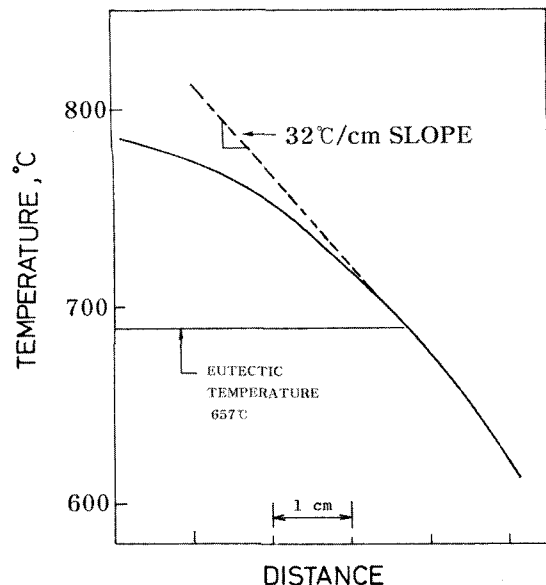


Fig. 2. Typical plot of temperature data from experimental run.

Table 2. Summary of observations

Sample No.	G[°C/cm]	R[cm/hr]	structure
89.7wt.%Co			
A-1	32	1	Dendrite+Colony
90.99wt.%Co			
B-1	"	1	Dendrite+Lamellar
B-2	"	2	Dendrite+Colony
91.99wt.%Co			
C-1	"	1	Lamellar
C-2	"	2	"
C-3	"	4	Colony
C-4	"	10	"
93.95wt.%Co			
D-1	"	1	Colony
D-2	"	2	Lamellar
94.60wt.%Co			
E-1	"	1	Colony
E-2	"	2	Lamellar
E-3	"	4	"

간격은 내부에 Lamellar 형성이 잘된 부분을 선택하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성장조건에 따른 조직변화

액상내의 온도구배를 알기 위하여 장입된 열전대가 일방향으로 이동된 거리와 온도와의 관계를 Fig. 2에 도시하였는데 노실정온도를 850°C로 했을때 32°C/cm 온도구배를 얻었다.

조성이 다른 시편을 일방향응고시킨 후에 성장조건(G/R)에 따른 미세조직 상의 변화를 Table 2에 수록하였다. Co의 농도가 높을수록 라멜라조직을 형성하는 소위 "Coupled growth" 구역이 나타나고, Co의 농도가 낮을수록 Dendrite 구역이 형성됨을 알 수 있다.

1 cm/hr 이상의 결정성장속도로 응고시킨 시편의 미세조직은 Fig. 4에 나타난 것처럼 라멜라조직으로 이는 Coupled growth에 의해 성장되었음을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 주조된 공정조직 시편의 사진이며, (b), (c)는 응고조건에 따른 미세조직상의 차이를 보여준 것이다. (b)는 콜로니조직을, (c)는 성장방향과 평행한 단면의 조직을 보이는데 약간의 결함은 있으나 거의 완전한 라멜라 조직을 볼 수 있다. Kraft와 Albright[10]의 실험결과와 같이 G/R의 값이 작으므로, 조성적 과냉이 형성되고 이 조성적 과냉에 의한 cellular interface가 colony 조직을 형성시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 (G=32°C/cm, R=2 cm/hr)인 조건에서 성장시킨 시편의 단면조직 사진으로 층상간격이 좁은 것을 볼 수 있다. Fig. 4(b)는 (G=32°C/cm, R=4 cm/hr), (c)는 (G=32°C/cm, R=10 cm/hr)인 조건에서 성장시킨 시편의 단면조직 사진들로서, 두 조직이 다같이 라멜라조직을 나타내고 있다. Fig. 5는 Al-

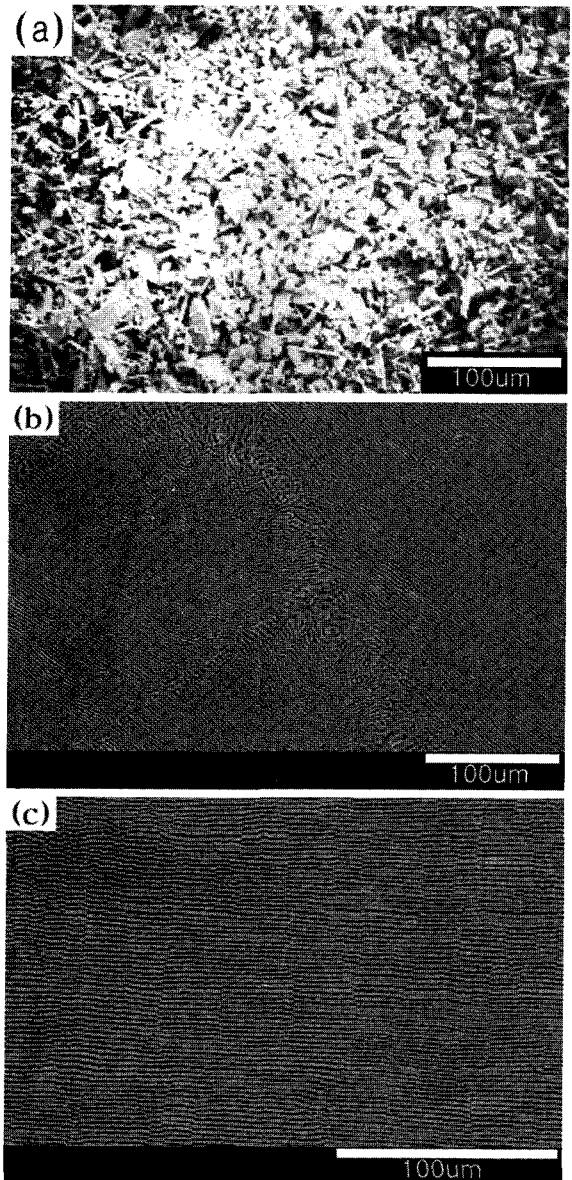


Fig. 3. Micrographs of Al-Co eutectic. (a) as-cast (b) Colony structure, R=10 cm/hr, G=32°C/cm (c) lamellar structure, R=10 cm/hr, G=32°C/cm.

91.99 wt.%Co의 조직사진으로서 횡방향 및 수직방향의 조직을 나타낸 것으로 횡방향의 것은 층상조직을 종방향의 것은 응고 방향에 수직하게 잘 정렬해 있음을 볼 수 있다.

3.2 응고 속도(R)와 층상간격(λ)과의 관계

Colony 조직을 갖는 91.99 wt.%Co에 대하여 결정성장속도에 따른 colony 내부의 층상간격을 측정된 결과를 Table 3에 수록하였고, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 본 바와 같이 응고속도가 증가함에 따라서 층상간격은 감소함을 보이고 있다.

Jackson과 Hunt[11] 등에 의하여 평면의 고-액 계면을 이루고 응고할 경우 라멜라조직내의 층상 간격은 $\lambda^2 R = Constant$ 의 관계를 만족한다고 하였다. 본 실험의 결과도 이론식과는

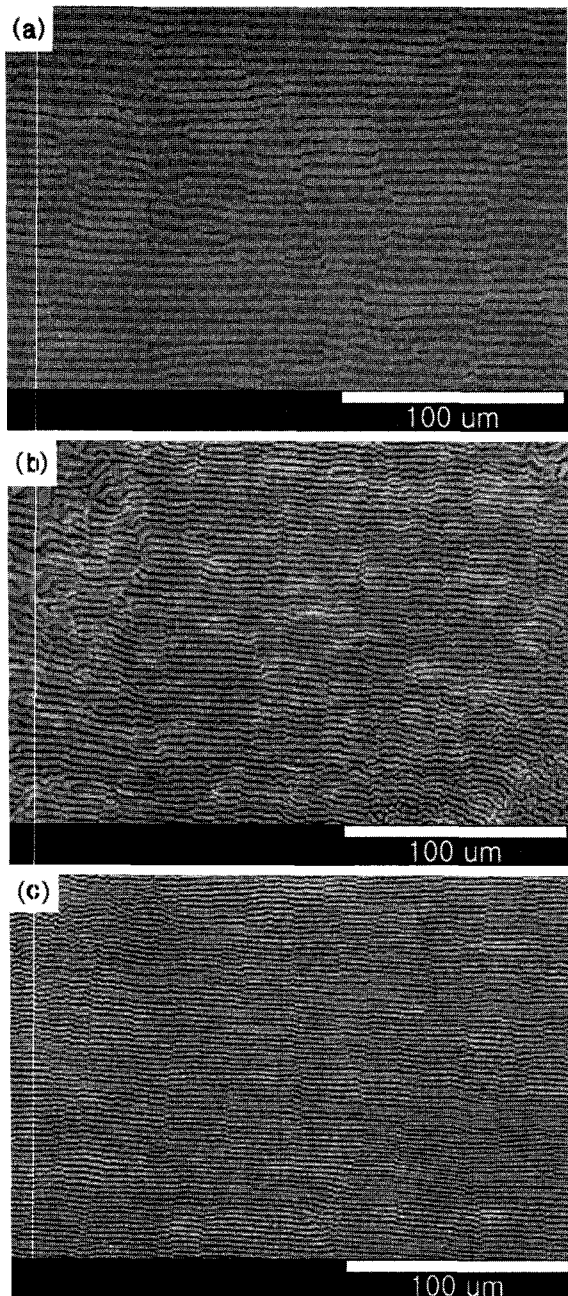


Fig. 4. Microphotos of unidirectionally solidified Al-Co alloy at various crystal growth rates. (a) transverse section at R=2 cm/hr (b) transverse section at R=4 cm/hr (c) transverse section at R=10 cm/hr.

다소 오차가 있었지만 이 때 얻은 λ^2R 의 값은 $8.8 \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{sec}$ 로 Clark과 Elliott[12] 등이 보고한 $11.0 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{sec}$ 값과 비교할 때 거의 일치하고 있다. 결국 colony를 형성할 경우에 내부의 lamellar성장은 완전 lamellar의 성장이론과 동일하다는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 응고속도(R)가 감소함에 따라 층상 간격이 증가함을 보여준다.

3.3 경도시험

본 실험에서는 경도시험을 통해 층상간격과의 관계를 알아보

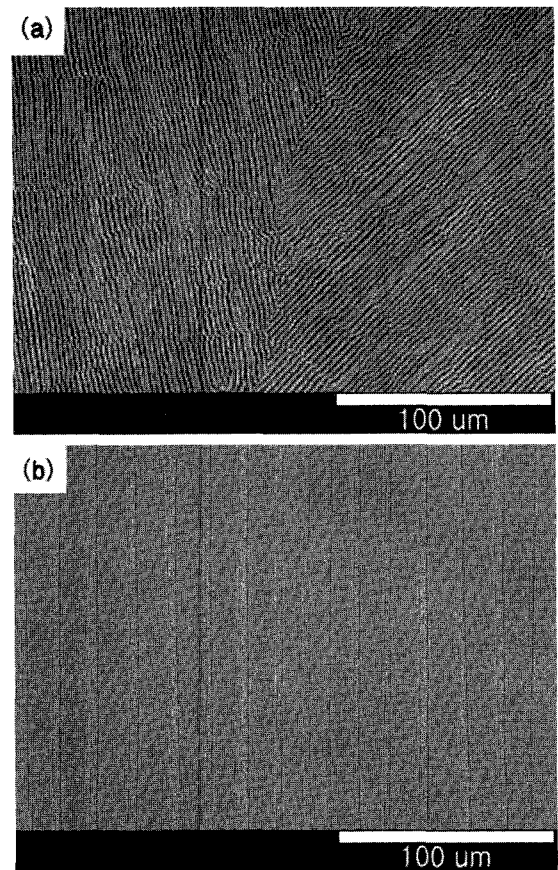


Fig. 5. Microstructures of unidirectionally solidified 91.99wt.%Co eutectics. (a) lamellar structure, (transverse section) (b) lamellar structure, (longitudinal section)

Table 3. Crystal growth rate versus interlamellar spacing for 90.99wt.%Co alloy

specification Sample No.	R[cm/hr]	$\lambda(\mu\text{m})$	structure
B-1	1	2.63	Lamellar
B-2	2	2.17	"
B-3	4	1.56	"
B-4	10	1.03	Colony

았다. 경도시험용 시료는 냉각속도의 차이 및 불균일을 제거하기 위하여 두께가 균일하게 20 μm 인 것을 채취하여 일방향 응고시킨 조직을 나타낸 것을 사용하였다. 여러 조건에 따른 일방향응고시편의 미소경도 측정결과를 Table 4에 나타냈다. Fig. 8는 결정성장에 따른 경도변화를 나타낸 것으로서 결정성장속도에 따라 경도값은 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 경도값은 층상간격이 좁을수록 기계적 성질이 우수하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

일방향응고시킨 Al-Co alloy에 관한 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

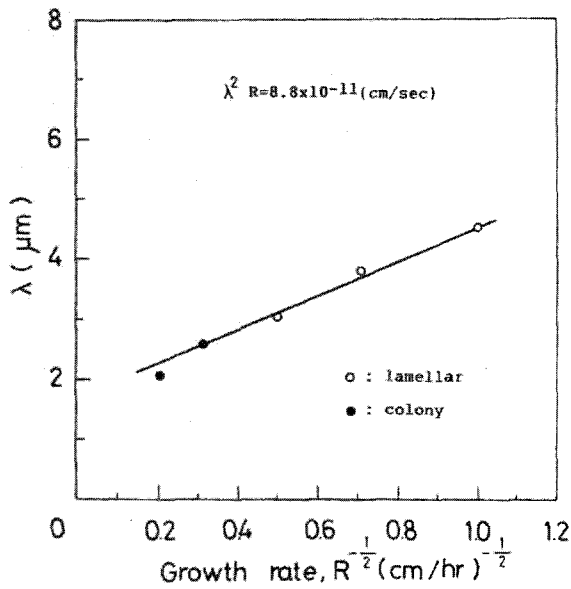


Fig. 6. Variation of lamellar spacing as function of growth rate in Al-Co eutectics.

1. 공정조성인 Al-Co 합금을 일방향응고시킬 때, 고-액계면에서의 액상의 온도구배(G)와 응고속도(R)의 비가 약 8.5×10^3 °C/cm²/sec 이하이면 콜로니조직, 그 이상이면 층상조직이 형성되었다.

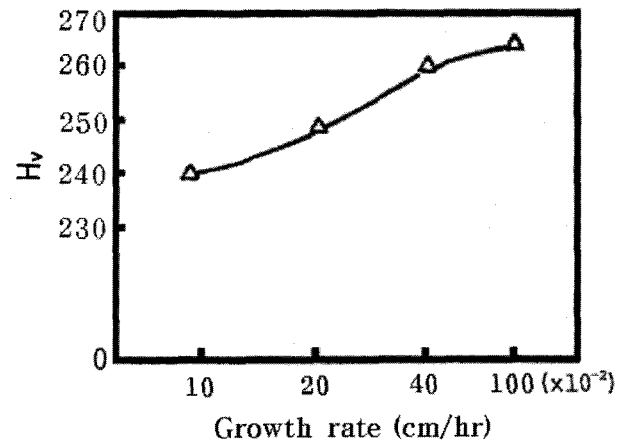


Fig. 8. Variation of microhardness with growth rate in unidirectionally solidified Al-Co alloy.

Table 4. Interlamellar spacing versus microhardness for Al-91.99 wt.%Co eutectic

Growth rate(cm/hr)	Microstructure	Hv 0.05
1	Lamellar	242
2	Lamellar	250
4	Lamellar	261
10	Colony	269

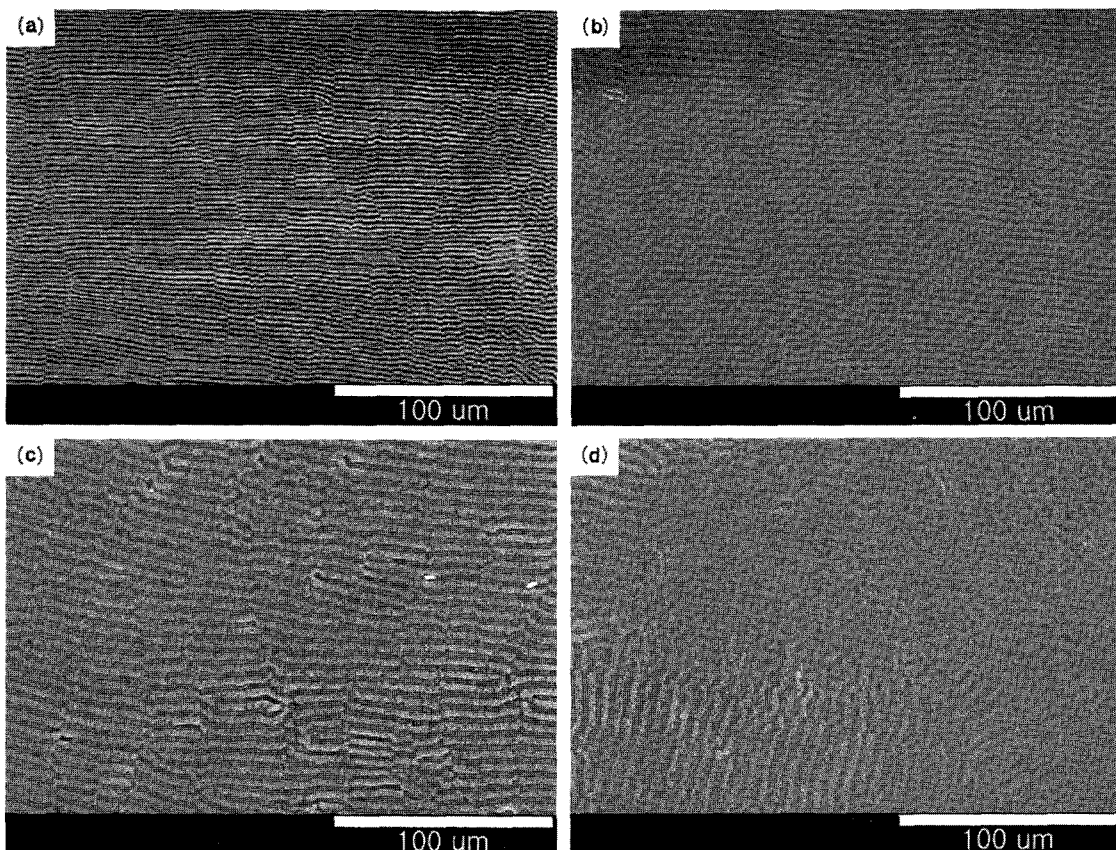


Fig. 7. Transverse section of lamellar structure at various solidification rates. (a) R=10 cm/hr (b) R=4 cm/hr (c) R=2 cm/hr (d) R=1 cm/hr

2. 1~10 cm/hr의 응고속도(R) 범위에서 응고속도가 증가함에 따라 층상간격은 감소하였다.

3. 응고속도의 범위에서 층상조직의 층상간격은 $\lambda^2R=8.8 \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{sec}$ 의 관계가 성립되었으며 콜로니 조직내의 층상간격에도 유사한 관계가 성립됨을 알 수 있었다.

4. 경도는 Co 함량이 많을수록 증가하며, 층상간격이 작을수록 기계적 성질이 우수하다.

후 기

이 논문은 2002년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구 되었음.

참 고 문 헌

- [1] R. W. Hertzberg, F. D. Lemkey, and J. A. Ford ; "Mechanical Behavior of Lamellar (Al-CuAl₂) and Whisker Type (Al-Al₅Ni) Unidirectionally Solidified Eutectic Alloys", Trans. TMS-AIME, 233, (1965) 342.
- [2] R. Racek, G. Lesoult and M. Turpin, "The Cd-Sn Eutectic Structure at Low Growth Rates", J. Crystal Growth, 22. (1974) 210.
- [3] H. W. Weart and D. J. Mack ; "Eutectic Solidification Structures", Trans. TMS-AIME. (1958) 664.
- [4] F. W. Crossman, A. S. Yue, and A. E. Vidoz ; "Tensile Properties of Unidirectionally Solidified Al-CuAl₂ Eutectic Composites", TMS-AIME, 245, (1969) 397.
- [5] J. L. Walter and H. E. Cline, "The Effect of Solidification Rate on Structure and High Temperature Strength of the Eutectic NiAl-Cr", Met. Trans. 1, (1970) 1221.
- [6] W. H. S. Lawson and H. W. Kerr ; "Mechanical Behavior of Rapidly Solidified Al-Al₂Cu and Al-Al₃Ni Composites", Met. Trans. 2, (1971) 2853.
- [7] C. J. Davidson, I. O. Smith and G. A. Chadwick ; Actamet., 28 (1980), 61
- [8] B. Cantor and G. A. Chadwick ; J. Mater. Sci., 10 (1975), 578.
- [9] G. A. Chadwick ; J. Inst. Metals 92 (1963~1964), 18.
- [10] R. W. Kraft and D. L. Albright ; "Microstructure of Unidirectionally Solidified Al-CuAl₂ Eutectic", Trans. TMS-AIME. 221 (1961) 95-102.
- [11] K. A. Jackson and J. D. Hunt ; Trans. TMS-AIME, 236 (1966), 1129.
- [12] J. N. Clark and R. Elliott ; Met. Trans. 7A (1976), 1197.