

단일 롤 방법으로 제작한 3원계 Al-Cr-Si 급냉리본의 구조 및 열 특성

한창석[†] · 김기웅 · 김우석
호서대학교 자동차ICT공학과

Structure and Thermal Properties of a Ternary Al-Cr-Si Quenching Ribbon Manufactured by Single Roll Method

Chang-Suk Han[†], Ki-Woong Kim and Woo-Suk Kim

Dept. of ICT Automotive Engineering, Hoseo University,
201, Sandan7-ro, Seongmun-myeon, Dangjin City, Chungnam 31702, Republic of Korea

(Received February 4, 2021 : Revised April 27, 2021 : Accepted May 5, 2021)

Abstract Al-Cr-Si ternary quench ribbons are fabricated using a single roll method and investigated for their structural and thermal properties. In particular, the sinterability is examined by pulse current sintering to obtain the following results. The $Al_{74}Cr_{20}Si_6$ composition becomes a quasicrystalline single phase; by reducing the amount of Cr, it becomes a two-phase mixed structure of Al phase and quasicrystalline phase. As a result of sintering of $Al_{74}Cr_{20}Si_6$, $Al_{77}Cr_{13}Si_{10}$ and $Al_{90}Cr_6Si_4$ compositions, the sintering density is increased with the large amount of Al phase; the sintering density is the highest in $Al_{90}Cr_6Si_4$ composition. In addition, as a result of investigating the effects of sintering temperature and pressurization on the sintered density of $Al_{90}Cr_6Si_4$, a sintered compact of 99% or more at 513 K and 500 MPa is produced. In particular, since the Al-Cr-Si ternary crystal is more thermally stable than the Al-Cr binary quaternary crystal, it is possible to increase the sintering temperature by about 100 K. Therefore, using an alloy of $Al_{90}Cr_6Si_4$ composition, a sintered compact having a sintered density of 99% or more at 613 K and 250 MPa can be manufactured. It is possible to increase the sintering temperature by using the alloy system as a ternary system. As a result, it is possible to produce a sintered body with higher density than that possible using the binary system, and at half the pressure compared with the conventional Al-Cr binary system.

Key words Al-Cr-Si ternary crystal, single roll method, pulse current sintering, quasicrystalline single phase.

1. 서론

Al-Cr-Ce-Co합금에 대하여 단일 롤(single roll)방법으로 급냉시킨 리본의 인장강도가 1,300 MPa을 나타낸다고 보고되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이것은 모상인 Al상 내부에 미세한 준결정이 분산되어 존재하는 것에 따른 분산강화형 강화기구가 작용하고 있기 때문이다. 이 합금계 또는 Al-Fe-Ce합금에서 준결정을 포함한 아토마이즈 분말을 압출 성형 하여 벌크를 제작하는 알루미늄 고강도재료개발이 진행되었다.⁵⁻⁷⁾ 이와 같이, 준결정을 분산시켜 분산강화

형 고강도재료의 개발을 기대할 수 있다.

Tashlykova-Bushkevich 등은 Al-Cr 2원계 합금을 단일 롤 방법으로 제작하여 준결정을 포함한 급냉리본을 기계적연마(MG) 방법을 이용하여 분쇄하고, 이것을 펄스 통전방법으로 소결하여 소결체를 제작하였다. 밀도가 높은 소결체를 얻기 위해서는 준결정상과 Al상의 혼합조각이어야 하며, Al상의 양이 소결체 밀도에 영향을 미친다고 보고하였다.⁸⁾ 그러나 Al-Cr 2원계에서 준결정을 다량 함유한 $Al_{90}Cr_{10}$ 조성으로 소결체를 제작하면 기공율이 2~3%로 되어 이것이 강도를 저하시킬 것으로 예

[†]Corresponding author

E-Mail : hancs@hoseo.edu (C. -S. Han, Hoseo Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상되며, 또한 준결정이 안정화 되는 온도가 약 650 K 이고, 이 온도보다 낮은 저온에서 소결을 실시하기 위해서는 부가하는 압력을 500 MPa로 할 필요가 있다. 따라서 대형시료 제작에 문제가 있기 때문에 소결밀도를 향상시키기 위해서 제3원소 첨가를 시도하였다. Al-Cr-Si합금을 초급냉 하면 준결정이 석출한다고 보고되고 있으며,^{9,10)} 이 합금도 준결정을 포함하는 분산강화형의 고강도를 갖는 재료가 될 수 있는 가능성이 있다.

따라서 본 연구에서는 단일 롤 방법을 이용하여 급냉 응고 시킨 준결정을 포함하는 Al-Cr-Si합금에 대하여 조성과 열적 특성 및 소결성의 관계를 명백히 하고, 낮은 압력 상태에서 고밀도 소결체를 제작하는 것이 목적이다.

2. 실험 방법

단일 롤 급냉방법을 이용하여 Al-Cr-Si합금의 급냉리본을 제작하였다. 단일 롤 급냉에는 단일 롤 급냉장치(NISSIN GIKEN Co., LTD)를 이용하여 회전 수 5,000 rpm, 챔버 내를 Ar 분위기(74.7 kPa)로 하였으며, 분사가스압력 68.6 kPa, 노즐-롤 간격 0.4 mm인 조건에서 시료를 제작하였다. 노즐은 그래파이트 노즐을 사용하였고, 제작한 급냉리본은 유성형 볼밀(Ito-seisakusyo Co., LTD)을 이용하여 분쇄하였다. 볼밀은 스테인리스로 제작한 포트와 볼을 사용하였으며, 180초 동안 밀링처리를 실시하였다. 분쇄된 분말은 메시를 이용하여 입경 45 μm 이하인 분말을 소결처리 하였다. 제작한 분말을 펄스 통전 소결 장치(SUMISEKI Materials, SPS-510L)를 이용하여 진공상태(13 Pa)에서 소결처리를 실시하였다. 소결은 부가압력을 최대 500 MPa로 하기 위하여 초경합금인 WC-Co를 사용하였다. 제작한 리본, 분말 및 성형체는 시차주사열량계(DSC-60 Plus, SHIMAZU), X선 회절기(XRD-6100, SHIMAZU), 광학현미경(OM; GX-51 OLYMPUS), 주사전자현미경(SEM; JSM-7100F JEOL/EDS; OXFORD INCA Energy), 투과전자현미경(TEM;

JEM-3010 JEOL)을 이용하여 열적 물성, 구조, 조성, 결정성 등을 조사하였다. 또 소결체의 기공율은 현미경 사진을 컴퓨터 프로그램을 이용하여 화상처리를 통하여 구하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 급냉에 의한 Al-Cr-Si합금 리본의 제작과 열특성

준결정 조성으로 이미 보고된⁹⁾ Al₇₄Cr₂₀Si₆합금에서 Cr 양을 감소시킨 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀ 및 2원계 합금 Al₉₀Cr₁₀합금에서 Cr을 Si로 치환시킨 Al₉₀Cr₈Si₂, Al₉₀Cr₆Si₄, Al₉₀Cr₃Si₇ 합금에 대하여 급냉처리를 실시하였다. Al₇₄Cr₂₀Si₆ 및 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀의 XRD결과와 DSC를 이용하여 측정된 열 특성 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Al₇₄Cr₂₀Si₆합금은 거의 준결정 단상이라는 것을 알 수 있다. 또한 이것보다 Cr양이 적고 Al 및 Si양이 많은 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀합금은 Al₇₄Cr₂₀Si₆인 조성으로 나타나는 준결정 상과 함께 Al상을 나타내는 피크가 검출되었으며, 2상의 혼합상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. DSC를 이용하여 열 특성을 조사한 결과, 준결정 단상을 나타낸 Al₇₄Cr₂₀Si₆합금은 준결정 안정화 온도가 약 850 K 이다. 이 온도에서 Al₃Cr₄Si₄ 및 Al₅Cr₁₁ 2종류의 금속간화합물로 변화한다. 그러나 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀인 조성은 갖는 경우에는 준결정 안정화 온도가 준결정 단상인 Al₇₄Cr₂₀Si₆ 조성에 비하여 낮은 약 760 K 이었다. 또한 XRD 결과에 나타낸 것과 같이 Al상이 존재하기 때문에 Al의 용융을 나타내는 흡열반응이 일어났다. Al₇₄Cr₂₀Si₆과 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀에서 생성된 준결정은 XRD 결과에서는 동일한 결정구조이며, 동일한 열 물성을 나타낼 것이라는 예측에도 불구하고 준결정 안정화 온도가 차이가 났으며, Al₇₇Cr₁₃Si₁₀이 저온에서 안정화 되는 것은 준결정 주위에 있는 Al상과 계면에서의 반응이 일어나기 때문이라고 예상하였지만, 본 실험결과로 상세히 설명하기에는 어려움이 있다. XRD 결과를 보면 Cr을 포함하는 상은 준결정 이

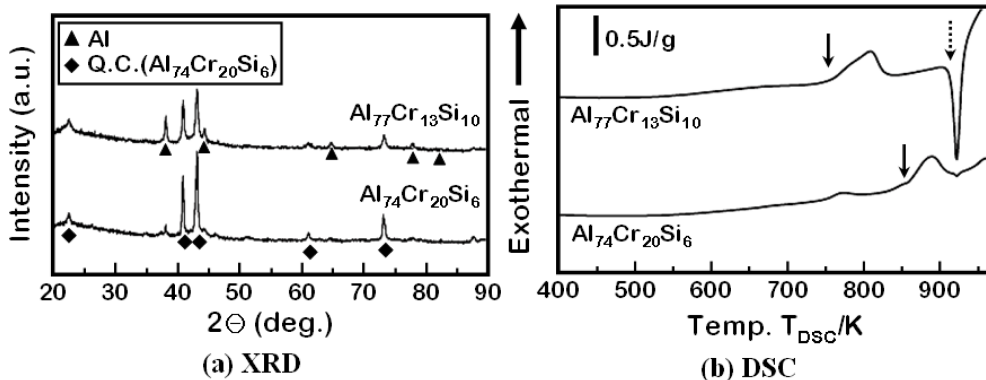


Fig. 1. (a) XRD results and (b) DSC measurement results of rapidly solidified Al₇₄Cr₂₀Si₆ and Al₇₇Cr₁₃Si₁₀.

외에는 나타나지 않았으며, 또한 Al 내에 Cr은 거의 고용되지 않기 때문에 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀ 내의 Cr은 전부 준결정으로 구성되어 있다고 판단되며, 이 Al상은 Si을 약 6 at% 포함하는 과포화 고용체이다.

Fig. 1(b)에 나타낸 DSC 측정결과에서 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀인 조성에서는 900 K에서 흡열반응을 보이고 있으며, 이 온도는 2원계 Al-Si 상태¹¹⁾의 Al-6 at%Si의 용점인 893 K과 거의 동일하다. 이 점으로부터 Al₇₇Cr₁₃Si₁₀ 조성에서는 구성상이 Al₇₄Cr₂₀Si₆ 준결정과 Al-Si 과포화 고용체의 혼합조직이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에 Al₉₀Cr₈Si₂, Al₉₀Cr₆Si₄ 및 Al₉₀Cr₃Si₇인 조성에 대한 XRD 측정결과를 Al₉₀Cr₁₀인 조성의 결과와 함께 나타내었다.

Cr을 Si로 치환시킨 양이 증가할수록 준결정의 강도가 감소하고, Al의 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 준결정을 구성하는데 필요한 Cr이 감소하고, Al-Si의 과포화 고용체가 증가하기 때문이다. 2원계 Al₉₀Cr₁₀과 3원계 Al-Cr-Si의 차이는 다른 준결정을 포함한다는 것이다. Al₉₀Cr₁₀에서는 Al₈₀Cr₂₀조성의 정이십면체 준결정이며, Al-Cr-Si는 앞에서 나타낸 Al₇₄Cr₂₀Si₆조성의 정이십면체 준결정이다. 즉 Al₉₀Cr₁₀의 Cr을 불과 2 at% Si로 치환하는 것만으로 전혀 다른 준결정으로 된다. 이 준결정은 Cr을 Si로 더욱 치환하여 Al₉₀Cr₃Si₇조성으로 하여도 동일하게 나타난다. 이 준결정의 차이는 각각의 열 물성을 조사함으로써 더욱 명확해진다. DSC를 이용하여 열 물성을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Si를 포함하지 않는 2원계 Al₉₀Cr₁₀은 준결정의 안정화에 따른 발열 개시 온도는 약 650 K이다. 이에 반하여, 3원계 Al-Cr-Si에서는 준결정의 발열 피크가 작아지고, 발열 개시 온도는 확실하게 나타나지 않는다. 그러나 각

각의 조성으로 열처리 한 시료의 XRD 결과에서는 어떠한 조성이라도 준결정의 안정화에 따른 발열 개시 온도는 700 K 보다 높았으며, 발열 반응의 피크 온도는 그래프에 화살표로 나타낸 온도이었다.

Fig. 4에 이 준결정의 발열 피크 온도 및 Al상의 용융잠열과 Cr, Si 양의 관계를 정리하여 나타내었다. 이 그래프로부터 Al상의 용융잠열은 Cr양의 증가, 즉 Si양이 감소할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, Cr양이 10 at%, 즉 Si가 0 at%인 2원계 Al₉₀Cr₁₀을 제외하고, 발열 온도는 Cr양이 감소하는, 즉 Si양이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다.

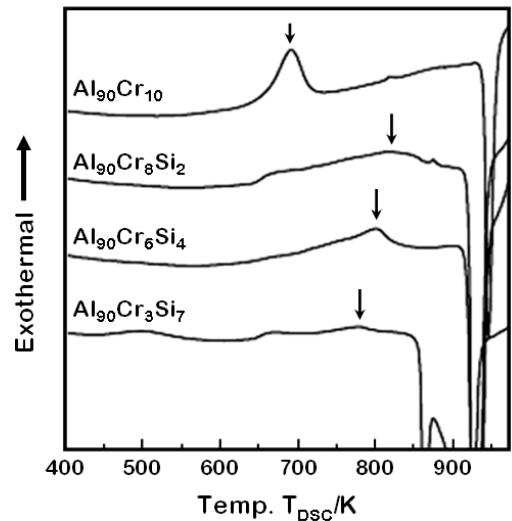


Fig. 3. DSC measurement results of rapidly solidified Al₉₀Cr₁₀ and Al₉₀Cr_xSi_{10-x} (x = 3, 6, 8) ribbons.

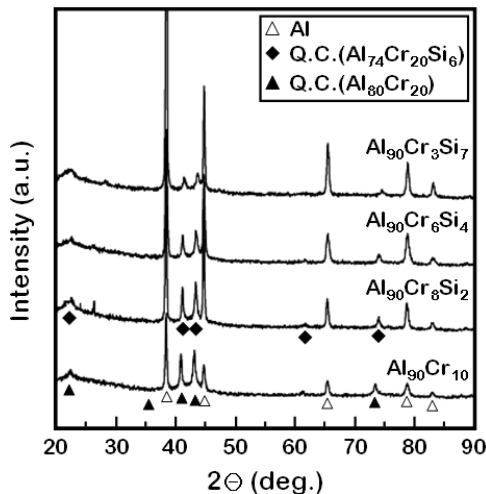


Fig. 2. XRD results of rapidly solidified Al₉₀Cr₁₀ and Al₉₀Cr_xSi_{10-x} (x = 3, 6, 8) ribbons.

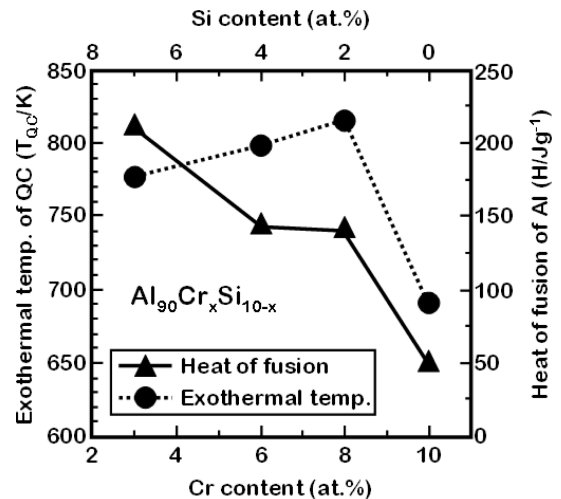


Fig. 4. The relationship between the exothermic peak temperature of the quasi-crystal and heat of fusion of the Al phase and the amount of Cr and Si.

3.2 준결정을 포함한 Al-Cr-Si 분말의 소결

앞에서 기술한 특징을 갖는 분말 중에서 준결정 단상인 $Al_{74}Cr_{20}Si_6$, 준결정을 비교적 많이 포함하는, 특히 Al상을 어느 정도 포함하고 있는 $Al_{77}Cr_{13}Si_{10}$ 및 Al양이 90 at%인 조성에서 준결정의 발열이 확실하게 나타나며, 또한 Al상의 양이 많은 $Al_{90}Cr_6Si_4$ 의 3종류의 분말을 소결처리 하였다. 소결조건은 소결온도 속도 20 K/min, 소결온도 673 K, 유지시간 5 min, 부가압력 500 MPa로 하였다. Fig. 5에 각 소결시료의 단면을 광학현미경을 이용하여 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이 Al의 양이 많아질수록 기공율이 감소하여 소결 밀도가 높아지고 있는 것을 알 수 있다.

기공율과 각 분말의 Al상의 용융잠열과의 관계를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 이 결과로부터 Al상의 용융잠열

이 많아지는, 즉 분말 내에 존재하는 Al양이 증가함에 따라 기공율이 감소하여 소결성이 좋아지는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 분말을 저온에서 고밀도로 소결하기 위해서는 분말 내에 Al상을 많이 포함하게 하는 것이 좋은 것을 알 수 있다.

다음은 가압력 및 소결온도가 소결밀도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소결성이 우수한 $Al_{90}Cr_6Si_4$ 에 대하여 가압압력과 온도를 변경시키면서 소결처리를 실시하였다. Fig. 7(a)-(c)에 제작한 시료의 단면 광학현미경 사진을 나타내었다. 광학현미경 사진에는 $Al_{90}Cr_{10}$ 의 소결 사진도 함께 나타내었다. 소결온도 573 K, 가압압력 500 MPa에서 소결한 경우 $Al_{90}Cr_{10}$ 의 기공율이 3.4%인 반면, $Al_{90}Cr_6Si_4$ 는 0.1% 이었다. 이것은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이, Al상의 양이 크게 차이가 나며, $Al_{90}Cr_6Si_4$ 가

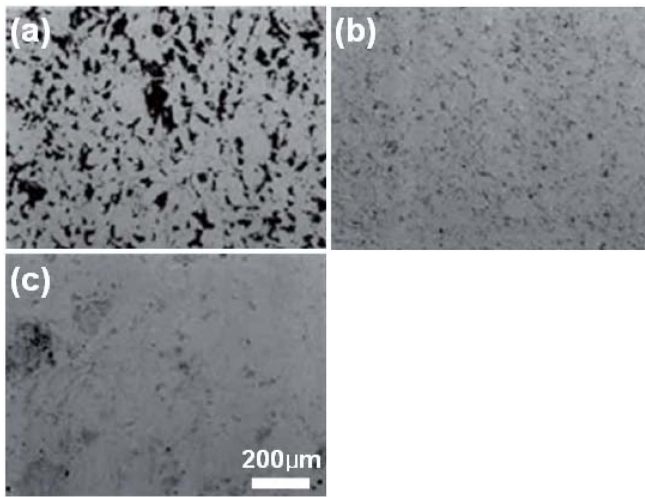


Fig. 5. Optical microscope images of the cross section of each pulsed current sintered samples (a) $Al_{74}Cr_{20}Si_6$, (b) $Al_{77}Cr_{13}Si_{10}$ and (c) $Al_{90}Cr_6Si_4$ alloys in 673 K at 500 MPa.

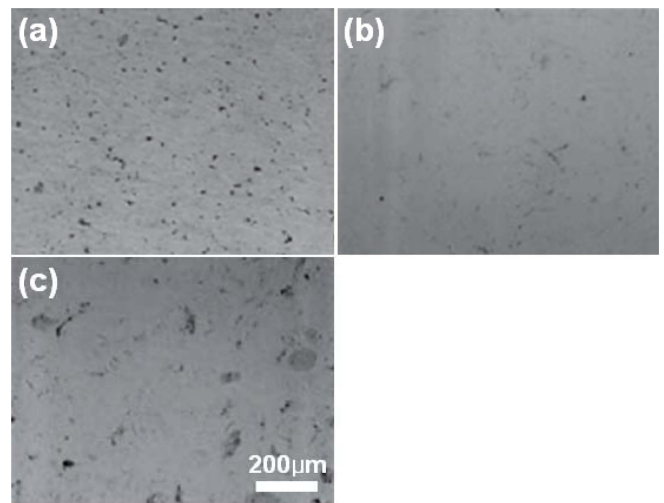


Fig. 7. Optical microscope images of the cross section of pulsed current sintered $Al_{90}Cr_6Si_4$ alloys and $Al_{90}Cr_{10}$ in comparison. The porosity was (a) 3.4 %, (b) 0.1 % and (c) 1.0 %. Sintering conditions are (a) in 573 K at 500 MPa, (b) in 573 K at 500 MPa and (c) 673 K at 250 MPa.

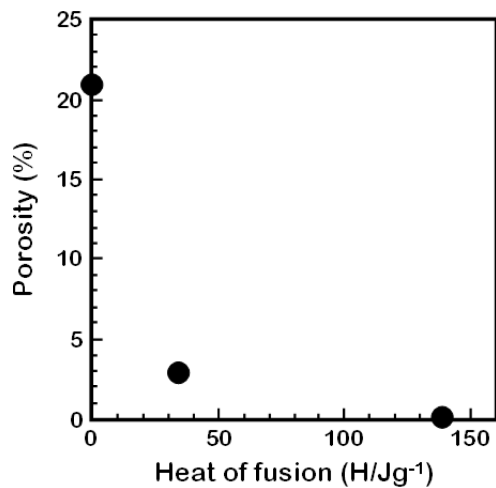


Fig. 6. Relationship between the porosity and heat of fusion of Al phase in rapidly solidified of powders.

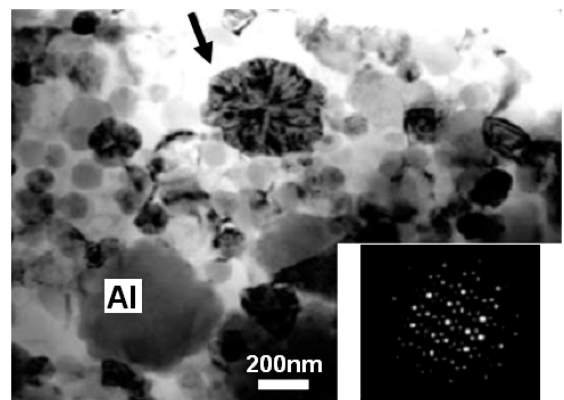


Fig. 8. TEM image and selected area electron diffraction pattern (SAED) of sintered $Al_{90}Cr_6Si_4$ alloy at 673 K in 250 MPa.

분말에 존재하는 Al상의 양이 $Al_{90}Cr_{10}$ 에 비해 많기 (용융잠열양으로 3배 정도) 때문이다. 또한 $Al_{90}Cr_6Si_4$ 조성에 대하여 500 MPa의 가압압력에서는 573 K으로 충분히 소결된다는 것을 알 수 있다. 특히 소결온도 673 K에서 가압압력을 250 MPa과 기존의 절반으로 감소시켜도 기공율은 1.0 %이며, 낮은 가압압력에서도 우수한 소결성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 제작한 소결체를 TEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 사진 내에 화살표로 표시한 부분이 준결정이며, 입자 크기는 수백 nm인 것을 알 수 있다. 사진과 함께 이 부분의 전자 회절 패턴을 나타내었다. 이 회절 패턴은 2회 대칭을 나타내고 있지만, 이 패턴은 이론적으로 구한 정이십면체의 2회 대칭 패턴과 동일하다.^{12,13)} 준결정의 주위에 있는 결정은 Al이며, 이것으로부터도 2상의 혼합상태라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Al-Cr-Si 3원계 급냉리본을 단일 롤 방법을 이용하여 제작하여 구조 및 열 특성에 대하여 조사하였으며, 특히 펄스 통전 소결을 실시하여 소결성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) $Al_{74}Cr_{20}Si_6$ 조성에서는 준결정 단상으로 되고, Cr 양을 감소시킴으로써 Al상과 준결정상인 2상 혼합조각으로 되었다.

(2) $Al_{74}Cr_{20}Si_6$, $Al_{77}Cr_{13}Si_{10}$ 및 $Al_{90}Cr_6Si_4$ 조성에 대하여 소결을 실시한 결과, Al상을 다량 포함할수록 소결 밀도가 높아졌으며, $Al_{90}Cr_6Si_4$ 조성에서 가장 소결밀도가 높아졌다.

(3) $Al_{90}Cr_6Si_4$ 조성에 대하여 소결온도 및 가압압력이 소결밀도에 미치는 영향을 조사한 결과, 513 K, 500 MPa에서 소결밀도 99 % 이상의 소결체를 제작할 수 있었으며, 특히 Al-Cr-Si 3원계의 준결정은 Al-Cr 2원계 준결정보다 열적으로 안정하기 때문에 소결온도를 약 100 K 높이는 것이 가능하였다.

(4) $Al_{90}Cr_6Si_4$ 조성인 합금을 이용하여 613 K, 250 MPa인 조건에서 소결밀도 99 % 이상의 소결체를 제작할 수 있었다. 합금계를 3원계로 하는 것이 소결온도를 높일 수 있었으며, 이 결과에 따라 기존의 Al-Cr 2원계

와 비교하여 가압압력의 절반의 압력으로 2원계보다 고밀도 소결체를 제작하는 것이 가능하게 되었다.

References

1. A. Inoue, H. M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto, *Inter. J. Rapid Solidification*, **9**, 103 (1996).
2. S. Mula, S. Ghosh and S. K. Pabi, *Mater. Sci. Eng., A*, **472**, 208 (2008).
3. D. H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng., A*, **31**, 607 (2000).
4. E. G. Babakhani, J. Towfighi, L. Shirazi, A. Nakhaeipour, A. Zamaniyan and Z. Shafiei, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, 177 (2012).
5. M. Ahmad, J. I. Akhter, M. Iqbal, M. Akhtar, E. Ahmed, S. Akhtar and M. A. Chaudhary, *J. Nuclear Mater.*, **341**, 164 (2005).
6. F. Saporiti, M. Boudard and F. Audebert, *J. Alloys Compd.*, **495**, 309 (2010).
7. C. Zhang, Y. Wu, X. Cai, F. Zhao, S. Zheng, G. Zhou and S. Wu, *Mater. Sci. Eng., A*, **323**, 226 (2002).
8. I. I. Tashlykova-Bushkevich and G. Itoh, *Mater. Sci. Forum*, **706-709**, 301 (2012).
9. C. Chen, X. Feng and Y. Shen, *J. Alloys Compd.*, **708**, 639 (2017).
10. H. Zhang, Z. B. He, P. Oleynikov, X. D. Zou, S. Hovmoller and K. H. Kuo, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **62**, 16 (2006).
11. G. F. Vander. Voort and J. Asensio-Lozano, *Microsc. Microanal.*, **15**, 60 (2009).
12. M. Tocci, M. Losio, P. Suwanpinij and A. Pola, *J. Alloys Compd.*, **742**, 555 (2018).
13. A. Yamamoto, *J. Japan Inst. Light Metals*, **60**, 68 (2010).

<저자소개>

한창석

호서대학교 자동차ICT공학과 교수

김기웅

호서대학교 자동차ICT공학과 학생

김우석

호서대학교 자동차ICT공학과 학생