

一方向 凝固시킨 Al-Fe合金系에서 微細組織과 機械的 性質에 미치는 添加元素의 영향

金 震 憲

Effects of Additional Elements on Microstructures
and Mechanical Properties in Unidirectionally
Solidified Al-Fe Alloys

Yeo-won Kim

目 次

Abstract	
第1章 序 論	3.1 緒 言
1.1 緒 言	3.2 試料 및 實驗方法
1.2 從來의 研究狀況	3.3 實驗結果 및 考察
1.3 本 研究의 目的 및 構成	3.4 結 論
第2章 一方向凝固시킨 Al-Fe-Ni 合金의 微細組織과 機械 的性質	第4章 Al-Fe系 合金에 있어서 一方向凝固時 二次相의 生 成에 미치는 Cu 및 Mg 添加의 영향
2.1 緒 言	4.1 緒 言
2.2 試料 및 實驗方法	4.2 試料 및 實驗方法
2.3 實驗結果 및 考察	4.3 實驗結果 및 考察
2.4 結 論	4.4 結 論
第3章 一方向凝固시킨 Al-Fe-B 合金의 微細組織과 機械的 性質	第5章 總 括 參考文獻

```
146          DO 800 I=1,MA
147          TO(I)=T(I)
148      800   CONTINUE
149          WRITE(6,850) QWM(II)
150      850   FORMAT(1H ,IX,E14.4)
151          II=II+1
152          GO TO 200
153      900   RETURN
154          END
```



**Effects of Additional Elements on Microstructures
and Mechanical Properties in Unidirectionally
Solidified Al-Fe Alloys**

Yeowon Kim

Department of Marine Engineering, Graduate School

Korea Maritime University

ABSTRACT

With the rapid development in the aeronautic and the space industries, the demand has been exceedingly increased for the new materials with high specific strength, high resistance to heat and environment, and stability of dimension, etc.

Especially, the composites produced by unidirectional solidification are known for its simple fabrication at the lower cost and for its higher wettability between matrix and fibers, compared with the other composites such as F.R.M. and F.R.P.

In this research, the partitioning of additional elements such as Ni, B, Cu, Mg, to Al-Fe alloy, effects of these elements and solidification rate (R) on the morphology and formation of fibers, and fracture behaviors in the unidirectionally solidified Al-Fe alloy, have been examined by means of SEM, EPMA, EDS, tensile test and Vickers microhardness test.

Thus the following results are established :

- (1) As the solubility of additional elements to Al matrix becomes lower, the partitioning to the fibers becomes higher and the partitioning to Al matrix becomes lower. Therefore, the lower becomes the solubility of additional elements to Al matrix, the more it promotes the formation of fibers.
- (2) The formation and the morphology of fibers depend upon the additional

elements and solidification rate (R). Depending upon the addition of Ni and B, the range of solidification rate is divided into

- 1) the region in which fibers are not formed at all,
 - 2) the region in which ribbon-like fibers are formed,
 - 3) the region which ribbon-like and rod-like fibers are formed mixedly, and
 - 4) the region in which only rod-like fibers are formed.
- (3) Maximum tensile strength and 0.2% proof stress of unidirectionally solidified composites are corresponding both to the solidification rate and to the addition of contents of Ni and B at which rod-like fibers are formed.
- (4) The rod-like fibers are not formed in Al-Fe alloy added up to 5Wt% Cu and Mg, respectively. However, the maximum tensile strength is observed at a solidification rate (R) at which fine ribbon-like fibers are formed.
- (5) Dimples are microscopically observed in the fracture surface of unidirectionally solidified Al-Fe alloy added with Ni. However, it is found that the fracture behavior of this alloy added with B shows intergranular dimple rupture in the sample with ribbon-like fibers, and shows fine dimple rupture in the sample with rod-like fibers, respectively.
- (6) In case of the unidirectionally solidified Al-Fe alloys added with B, the interspacing of fibers decreases and the tensile strength increases with the increasing solidification rate (R).

第1章 序 論

1.1 緒 言

人類가 金屬材料를 使用하기 始作한 것은 3000년이 넘었으며, 今世紀에 들어와서는 組織的이고, 學問的인 材料 개발이 이루어져 製造技術에 있어서도 長足の 發展을 보게 되어 오늘에 이르고 있는 것은 周知의 事實이다. 材料製造의 技術的 進歩는 産業社會의 發展的 變革을 가져오는데 하나의 原動力이 되어 왔다. 21世紀를 向한 高度産業社會의 基盤造成과 관련된 尖端技術産業의 發展을 위하여 高機能, 高强度 等의 特性을 지닌 新素材의 開發이 切實히 要請되고 있으며, 이러한 新素材 開發 및 活用與否는 앞으로의 技術競爭에서 勝敗를 左右하는 키가 된다고 할 수 있다. 이와같은 時代的 要請에 副應하여 美國을 비롯한 日本 유럽등 先進國에서는 新素材의 研究開發이 가장 優先的인 課題로 浮刻되고, 또한 莫大한 投資를 하고 있는 實情이다.

一般的으로 新素材라 함은 新金屬材料, 파인 세라믹스 및 半導體와 같은 無機材料, 新高分子材料和 같은 有機材料 및 複合材料(Composites)로 大別되는데, 이 중에서 複合材料는 一方向凝固 技術을 利用한 自然複合材料和 纖維組織強化金屬(F.R.M)과 纖維強化프라스틱(F.R.P)과 같은 人工複合材料로 區分되며, 높은 比强度 및 優秀한 高溫特性, 耐環境性, 尺寸安定性, 非等方的 特性을 具備하고 있어, 宇宙航空 分野에 革新的인 素材로 그 利用도가 急激히 增大될 것으로 展望된다.

특히 一方向凝固技術에 의하여 製造되는 複合材料는 F.R.M.이나 F.R.P에 比하여 製造가 簡便하며, 製造原價가 節減될 뿐만 아니라 파이버(Fiber)와 매트릭스(Matrix)사이의 結合이 優秀하므로 이 分野에 대하여 많은 研究가 進行되어 왔다.

1.2 從來의 研究狀況

1863년 sorby가 光學顯微鏡을 利用하여 隕石과 金屬의 研磨된 斷面을 觀察한 개척적인 研究이후, 여러 科學者들은 微細複合組織(Microduplex structure)의 存在를

確認하게 되었다.¹⁾

그러나 固體가 매트릭스內에 길고 平行한 파이버 또는 層狀(lamellar)과 같은 規則的인 形態를 갖는 相으로 만들어 질 수 있다는 事實이 證明될 때까지는 이러한 微細複合組織에 대해서는 거의 注意를 기울이지 않았다. 약 100年 후 科學者들은 共晶合金의 方向性 凝固로부터 非等方的 微細複合組織을 in situ로 製造하여 이러한 種類의 材料를 in situ複合材(in situ composite)라고 불렀다.

이들의 初期研究에 의해서 整列된 共晶組織의 複合材料는 高强度成分인 파이버가 存在하고 파이버와 매트릭스 사이에 結合이 優秀하며, 共晶熔融點 附近에서도 强度를 維持하며, 卓越한 高溫安定性을 가지고 있는 등의 特徵이 存在한다는 것을 알게 되었다.

1961年 Kraft는 Al-CuAl₂共晶合金의 一方向凝固組織을 究明하였으며²⁾, 그 후 Lemkey 등은 Al-Al₃Ni系의 研究에서³⁾⁴⁾⁶⁾ 調節된 凝固組織은 전형적인 人工強化 複合材料와 같이 舉動 할 수 있다는 事實⁵⁾을 처음으로 밝혔으며, 또한 Co와 Ni의 金屬間化合物과 炭化物로 強化된 共晶合金이 보통의 超合金(Super-alloy)보다 強하고, 크리이프 抵抗性이 크다는 研究結果로부터 一方向凝固에 의한 共晶超合金(Eutectic super alloy)를 開發하였다.⁷⁾¹³⁾⁶¹⁾⁶⁵⁾

Fleming등은 過剩元素의 組成的 過冷說⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹⁸⁾에 의거하여 溫度勾配 G와 凝固速度 R의 比 즉 G/R이 클수록 複合組織이 生成되기 쉽고, 合金元素가 添加될 수록 이 組織을 얻기 위하여 더욱 더 큰 G/R가 要求된다는 事實을 報告하였으며, 또한 Al-Cu-Ni系 合金에서 G/R이 대단히 클 경우에는 安定된 平滑界面의 成長組織이 나타나며, 중간정도의 G/R일 경우 平滑界面과 더불어 成長된 單相의 셀(Cell) 및 매트릭스에 第2相의 인터셀(Inter cell) 組織이 나타나고, G/R값이 아주 작을 경우에는 세가지 成分으로 構成된 典型的인 셀 組織이 나타난다고 報告하고 있다.¹¹⁾¹²⁾

Hunt등도 Al-CuAl₂, Pb-Sn 共晶合金의 一方向凝固에 의한 研究結果, 界面成長條件은 溫度勾配 G가 크고 凝固速度 R이 작아야 할 뿐만 아니라 熔湯의 對流가 없어야 하며, 定常狀態凝固의 경우 層狀 또는 로드(Rod) 狀의 凝固組織이 生成^{14)~17)64)}된다는 事實을 알았다.

中谷¹⁸⁾¹⁹⁾등에 의하면, 共晶合金을 一方向凝固시켜 製造한 複合材料는 固-液 凝固界面이 比較的 平滑에 가까운 狀態에서 凝固製造되기 때문에 파이버와 매트릭스 사이의 界面이 安定되고, 凝固條件에 따라서는 파이버가 一方向으로 整列되는 利點이 있으나, 成長하는 파이버의 種類 및 體積率은 狀態圖에 의해 限定되므로, 파이버와

의 트리스플을 任意로 組合할 수 없는 難點도 있다고 報告¹⁸⁾¹⁹⁾하고 있다.

Thomson 등은 Co-Cr-C 共晶合金을 一方向凝固 시켰을 때 凝固速度에 따른 共晶組織의 變化를 檢査하여 凝固速度 R = 4 cm/hr일때 셀 成長이 觀察된다고 報告하고 있다.²⁰⁾

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 Al-Ni와 Al-Ni-Sb의 共晶合金의 凝固 共晶組織의 變化를 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

본 연구에서 凝固 共晶組成의 變化的 影響을 檢査하여 凝固速度 50cm/hr, 100cm/hr, 200cm/hr의 凝固速度에서 凝固된 Al-Ni, Al-Ni-Sb의 共晶合金의 微細組織을 檢査하여 보고한다.

本 論文의 構成은 第1章에서 一方向凝固에 研究에 關한 歷史的 背景과 研究의 目的을 說明하고, 第2章에서 一方向凝固시킨 Al-Fe-Ni의 微細組織과 機械的 性質을



檢討하였고, 第3章에서는 一方向凝固시킨 Al-Fe-B의 微細組織과 機械的 性質의 關係를 調査하였다. 第4章에서는 Al-Fe 合金系에 있어서 一方向凝固 때 파이버의 生成 및 分配舉動에 미치는 合金元素의 影響을 檢討하였으며, 第5章은 본 論文의 總括이다.



第 2 章 一方向凝固시킨 Al-Fe-Ni合金의 微細組織과 機械的 性質

2.1 緒 言

一方向凝固에서 얻어진 複合材料의 強度에 미치는 重要한 因子로는 纖維의 形狀 및 體積率, 纖維와 매트릭스의 結合力 等を 들 수 있다.

一方向凝固에 의해서 優秀한 機械的 性質을 가진 複合材料를 얻기 위해서는 纖維의 形狀이 로드狀이어야 하고, 體積率은 커야 하는데, 일반적으로 纖維의 形狀 및 體積率은 溫度勾配(G), 凝固速度(R) 및 合金元素 添加에 의해 支配된다. 한편 從來의 研究結果에 의하면 높은 體積率을 얻기 위해서는 3元共晶, 一變系(monovariant)共晶을 생각할 수 있고, 또 過共晶組成을 가진 Off-Eutectic 組成을 一方向凝固시키는 것이 有効하다고 주장하고 있다.³¹⁾⁶⁶⁾

Al-Ni³⁵⁾³⁶⁾ 共晶合金의 一方向凝固에 대한 從來의 研究는 대부분 微細組織과 機械的 性質을 中心으로 이루어져 있다.

이들 研究結果를 綜合하면, 대단히 높은 凝固速度를 제외하면 凝固速度가 빠를수록 로드狀 纖維가 生成되기 容易하며, 引張強度가 增大되고 보통 鑄造 材料에 比해서 2~4倍 이상의 引張強度를 가지며, 또 이때 生成되는 纖維의 化學的組成은 Al₃Ni이며 매트릭스와 纖維의 方位관계는³⁾³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾ $\langle 110 \rangle_{Al} // \langle 010 \rangle_{Al_3Ni}$ 임을 알 수 있다.

또 Thornton^{37)~40)} 등은 一方向凝固⁵⁶⁾⁵⁷⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾시킨 Al-Ni 共晶複合材料의 流動應力의 溫度 依存性을 研究한 結果 Cu, Nb, Ti 및 Cr 등 合金元素를 添加하면, 高溫에서의 流動應力을 增大시키는 效果가 있다고 報告하고 있다.

그러나, Al-Fe 共晶合金의 一方向凝固에 관한 研究는 드물다. Fe는 Si와 함께 工業用 純Al의 主要 不純物로서 포함되어 있으나, 凝固條件에 따라서는 平衡相 FeAl₃, 準安定相 FeAl, 또는 FeAl_m의 形態로 晶出한다는 報告³³⁾가 있으며, 一方向凝固 때에 低凝固速度, 高溫度勾配에 있어서 가지가 없는 리본結晶이 凝固方向에 平行하게 成長하고 있다고 報告하고 있다. 즉 $[010]_{Al_3Fe} // [100]_{Al}$ 이다.

또한 中間程度의 凝固速度에서는 가지가 있는 리본結晶이 發達하고 凝固速度가 더욱 커지면 로드狀의 Al-FeAl₃ 規則共晶으로 된다고 알려져 있다.³³⁾

그런데, Al-Fe 共晶合金의 一方向凝固에 대한 中谷 等の 研究 結果에 의하면 FeAl₃의 相間隔 λ 는 凝固速度 $R^{-1/2}$ 에 比例하며, 로드狀의 파이버가 生成하는 凝固速度範圍가 存在하며, 어떤 凝固速度일 때 複合材料가 最大 引張強度를 나타낸다고 報告³³⁾⁴²⁾하고 있다.

또 Al-Fe에 Ni 및 Mn을 添加한 研究도 報告되어 있는데, Ni 添加의 경우 파이버의 成長方向은 $[100]_{Al} // [001]_{FeNiAl_3}$ ¹⁸⁾이고 파이버의 界面은 $(001)_{Al} // (100)_{FeNiAl_3}$ 이며, Ni 添加의 경우에는 凝固速度가 클수록 파이버의 相間隔 및 體積率이 增大되어 複合材料의 微小硬度도 增大한다고 報告되어 있다.¹⁸⁾

그러나, 종래의 研究는 Al-Ni, Mn⁶²⁾⁶⁷⁾의 一方向凝固 複合材料의 微細組織과 機械的 性質⁶³⁾의 相互關係를 調査한 것이 대부분이며, Al-Fe系에 Ni를 添加한 경우 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度和 添加元素의 영향 및 破壞樣相(Fracture mode)에 대한 體系의인 研究는 거의 찾아 볼 수 없다.

따라서, 本 研究에서는 이러한 觀點에서 Al-(1.5~2.0%)Fe系에 0.5~1.5%Ni을 添加한 試料에 대하여 一方向凝固 때에 生成되는 파이버의 分配舉動, 파이버의 形狀과 機械的 性質에 미치는 凝固速度和 Ni 添加의 영향 및 破壞樣相을 走査型電子顯微鏡(SEM: Scanning electron microscope), EDS(Electron dispersion spectrum), EPMA(Electron probe micro-analysis), 引張試驗機 및 硬度試驗機를 使用하여 體系의으로 調査하였다.

2.2 試料 및 實驗方法

2.2.1 一方向凝固試料의 製造

一方向凝固用 試料製造 原材料로 純度 99.9%인 Al과 電解鐵 및 電解Ni을 使用하였다.

이 合金의 溶解는 Ar가스 霧圍氣로 維持된 電氣爐內에서 高純度 알루미늄도가니 爐로 Al을 1000°C로 熔融시킨 後에 所定の 試料組成인 Fe를 浸漬熔融시키고, 다시 電解Ni을 所定の 量만큼 前과 같은 方法으로 熔融시켰다.

熔湯은 偏析을 防止하기 위하여 充分히 攪拌시켰으며, 이때 特히 酸化를 防止하기 위하여 더욱 多量의 Ar가스를 流入시켰다.

이 용탕을 400°C 정도로 豫熱시킨 $\phi 6 \times 250\text{mm}$ 의 高純度 알루미늄관에 鑄入하여 一方向凝固用試料로 製造하였다.

Fig.1은 Willey¹⁸⁾ 등의 研究로 Al-Fe-Ni 三元平衡狀態圖이고 圖중의 固은실선은 液相面에 대한 α , FeAl, FeNiAl₃의 三元化合物 및 NiAl₃의 初晶面 領域으로 分類할 수 있다.

이 研究에서 用いた 狀態圖의 試料의 化學 組成의 各樣 6種을 準備하였으므로 이 合金의 化學的 組成은 Table 1과 같다.

Table. Chemical composition of alloys(Wt% basis).

Alloy	Element	Al	Fe	Ni
A-1	Al	2.0%	0.3%	N
A-2	Al	2.0%	Fe	1.0%
A-3	Al	2.0%	Fe	1.5%
A-4	Al	15%	Fe	0.3%
A-5	Al	15%	Fe	1.0%
A-6	Al	15%	Fe	1.5%

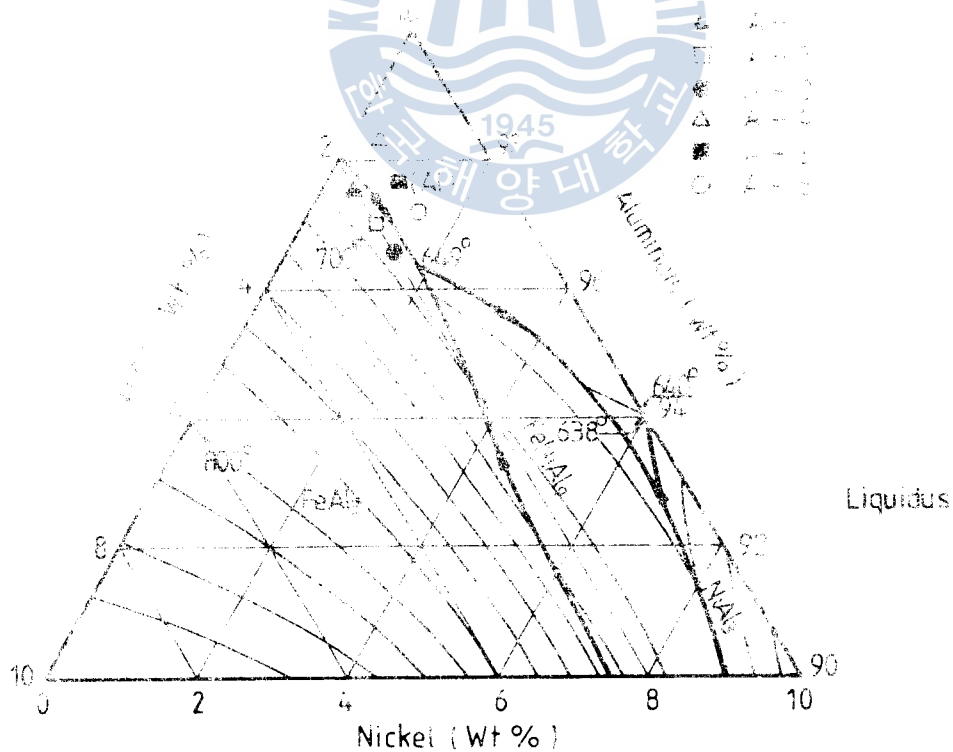


Fig.1. Liquidus surface of Al-Fe-Ni ternary phase diagram

2.2.2 一方向凝固裝置

Fig.2는 自作하여 本實驗에 使用한 Bridgemann⁴⁴⁾⁷⁰⁾型의 一方向凝固裝置圖이며, 이 實驗裝置는 加熱部, 冷却部, 驅動부로 나눈어진다. 加熱部는 雰圍氣가스를 流入할 수 있는 管狀爐(Tube furnace)에 支持된 試料가 下降할 수 있는 軸으로 構成되어 있고, 管狀爐의 下端에는 冷却水管이 裝置되어 있다.

冷却部는 冷却水를 一定한 速度로 供給하여 試料의 溫度勾配를 $80^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 로 維持하도록 給水用自動펌프에 의하여 管狀爐 下端의 冷却水管에 連結되어 있다.

驅動部는 無斷變速 모-터로 베벨기어를 驅動하여 試料를 所定의 凝固速度 R 로 下降할 수 있게 調節되어 있다. 이 一方向凝固裝置⁴⁴⁾⁷⁰⁾는 爐內의 溫度가 1000°C 일 때, 凝固界面에서의 溫度勾配 G 는 $80^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 가 되도록 自動溫度調節器에 의하여 調節된다. 試料는 一方向凝固裝置의 軸으로 支持시켜 管狀爐에 裝入되고, Ar가스를 $1\text{ l}/\text{min}$ 의 速度로 流入하면서 1000°C 로 1時間30分 동안 充分히 熔融시킨 後에 無段變速機가 驅動되어 試料가 $1.20\sim 85\text{ mm}/\text{min}$ 의 速度로 200mm 程度 下降하면 一方向凝固가 完了되도록 하였다.

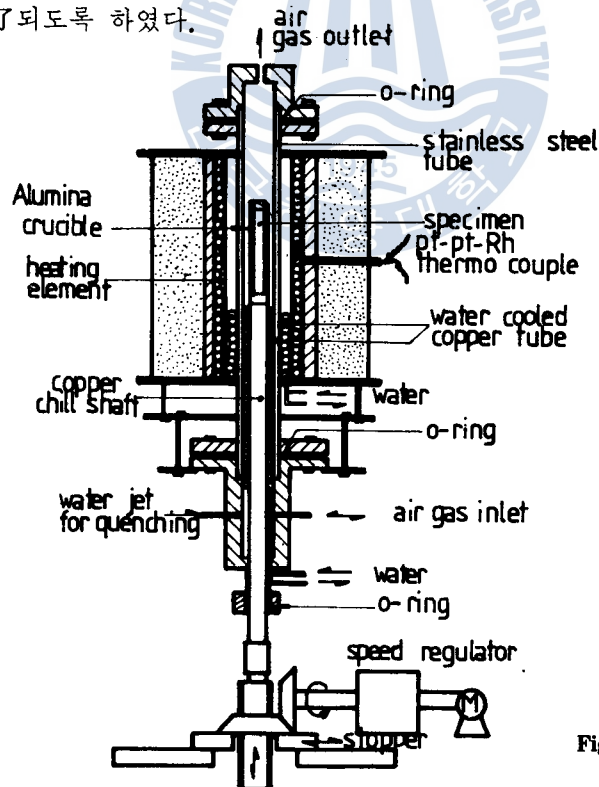


Fig.2 Experimental apparatus for unidirectional solidification

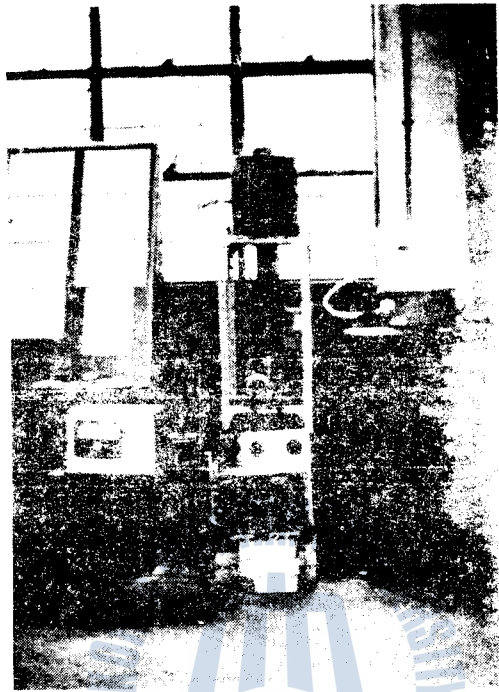


Photo.1 Apparatus for unidirectional solidification.

2.2.3 微細組織의 觀察 및 機械的性質試驗

微細組織의 觀察은 一方向凝固시킨 各試料의 中央部에서 길이 5 mm로 切斷하여 연마한 후, 鹽酸(HCl)水溶液⁵⁹⁾으로 30秒間 腐蝕시킨 것을 走査型電子顯微鏡(Jeol-20KV)에 의하여 觀察하였다. 引張試驗片은 各 試料마다 Fig.3과 같은 尺寸 및 形狀으로 加工한 後 引張試驗機(Simazu-25Ton)에서 Cross head-speed 0.5mm/min으로 引張強度, 耐力를 測定하였고, 微小硬度試驗機(Taiyo-Terazawa type)를 使用하여 荷重 200g, 負荷 時間 15秒의 條件으로 微小硬度值를 測定하였다. 그리고 매트릭스 및 파이버에 대한 各合金元素의 分配를 調査하기 위하여 EDS(Cambridge 100 type)로 分析하였다.

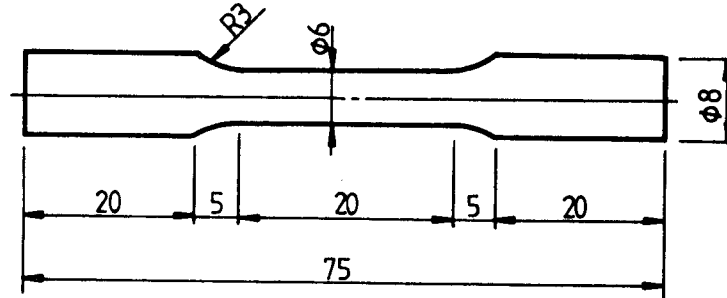


Fig.3 Dimension of tensile test piece

2.3 實驗結果 및 考察

2.3.1 파이버의 生成과 合金元素의 分配

Al-Fe-Ni 3元系 平衡狀態圖는 Bradley⁴³⁾, Phillips, Raynor 및 Willey 등에 의해서 研究된 結果이며 대략 비슷하게 되어 있다.

앞에서 나타낸 Fig.1은 Willey에 의한 結果를 引用한 것인데, 649°C에서 $L + FeAl_3 \rightleftharpoons Al + FeNiAl_9$ 의 3元 包晶反應을, 638°C에서는 3元 共晶 反應을 각각 나타낸다.⁴³⁾

本 研究에서 3元 共晶組成 部近의 Al-2.0%Fe-1.5%Ni 合金을 一方向凝固 시킨 후, 複合材料內에 生成되어 있는 파이버의 化學的 組成을 調査하기 위하여 EDS 分析을 實施하였다. Photo.2는 凝固速度 $R=2.50\text{mm}/\text{min}$ 일 때 로드狀 파이버에 대한 EDS 分析 結果이며, Photo.3은 리본狀파이버에 대한 EDS²⁶⁾分析 結果인데 이 結果로부터 生成된 파이버는 로드狀이나 리본狀인 경우 모두 그 化學的 組成은 $FeNiAl_9$ 에 近似하며, 이것은 中谷 等の 研究結果와 잘 一致¹⁸⁾한다.

그러나, 자세히 살펴보면, 파이버의 形狀이 로드狀인 경우가 리본狀인 경우에 비하여 파이버에의 Fe의 分配가 크고 Ni의 分配는 작다.²⁶⁾⁴⁵⁾⁷¹⁾

以上の 結果를 綜合하면, 매트릭스인 Al에 대한 固溶度가 작은 合金元素인 Fe의 경우가 固溶度가 큰 合金元素인 Ni에 비하여 파이버에의 分配가 커짐을 알 수 있다.

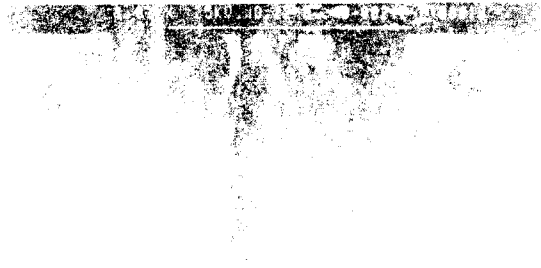


Photo.2 EDS analysis of rod fiber in unidirectionally solidified

Al-2.0%Fe-1.5%Ni composite(R=2.50mm/min)

Analysis point is arrow mark in the upper photo.

Analysis results: Fe; 17.599(at. %), Ni; 8.309(at. %)

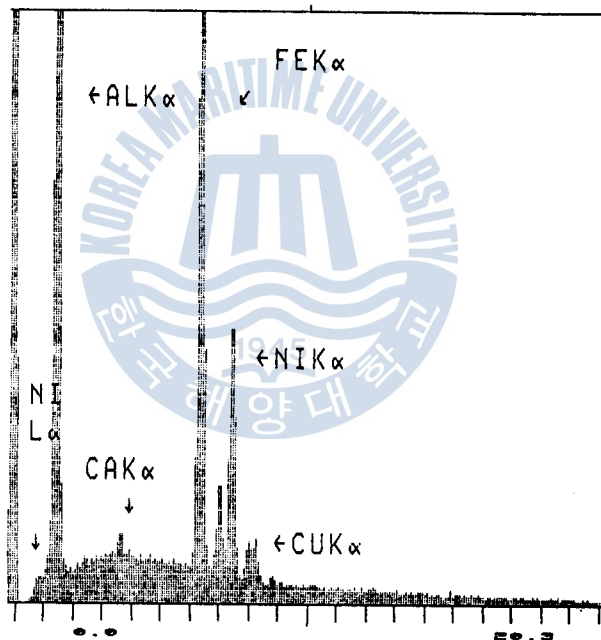
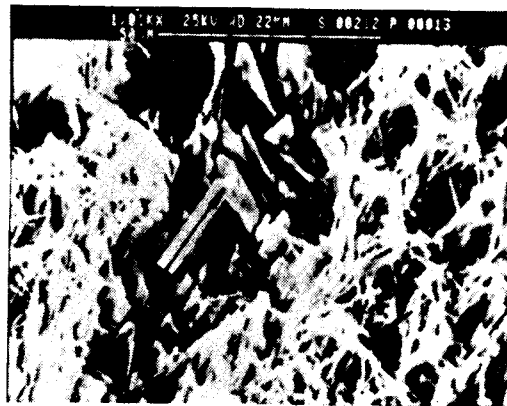


Photo.3 EDS analysis of ribbon fiber in unidirectionally solidified

Al-2.0%Fe-1.5%Ni composite($R=2.50\text{mm/min}$).

Analysis point is arrow mark in the upper photo.

Analysis results: Fe ; 14.082(at. %), Ni ; 11.510 (at. %)

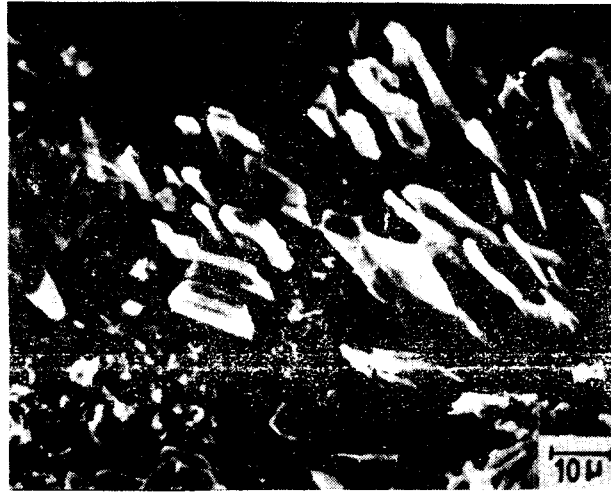
2.3.2 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度 및 Ni 添加의 영향

Photo.4는 一方向凝固시킨 Al-1.5%Fe-1.5%Ni 合金의 凝固速度에 따른 파이버의 形狀을 나타낸 走査型電子顯微鏡組織이다. 여기서 (a)는 凝固速度 R=2.50mm/min인 경우인데, 리본狀의 파이버가 잘 발달되어 있으며, 그 成長方向은 대부분 軸方向과 平行하게 成長되어 있고 일부는 傾斜되어 成長하고 있다. (b)는 R=4.05mm/min의 경우인데, 로드狀의 파이버가 比較的 잘 발달되어 있다. (c)는 R=7.69mm/min의 경우인데, 前述한 (b)에 비하여 微細한 로드狀이 잘 발달되어 있다. (d)는 R=22.5mm/min인 경우인데 여기서도 (c)의 경우와 마찬가지로 微細한 로드狀 파이버가 되어 있음을 알 수 있다.

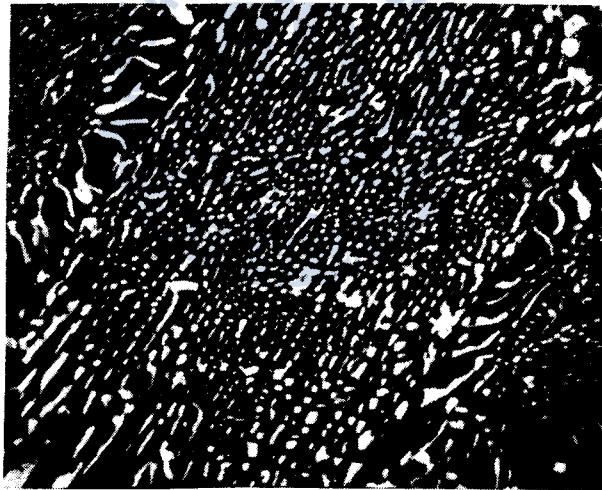
Photo.5는 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-1.5%Ni合金의 凝固速度에 따른 파이버의 形狀을 나타낸 走査型電子顯微鏡組織이다. 여기서 (a)는 凝固速度 R=2.50mm/min인 경우인데, 리본狀의 파이버가 잘 발달되어 있으며, 그 成長方向은 대부분 軸方向과 平行하게 成長되어 있고 일부는 傾斜되어 成長하고 있다. (b)는 R=4.05mm/min의 경우인데, 로드狀의 파이버가 比較的 잘 발달되어 있다. (c)는 R=7.69mm/min의 경우인데, 前述한 (b)에 비하여 微細한 로드狀이 잘 발달되어 있다. (d)는 R=22.5mm/min인 경우인데 여기서도 (c)의 경우와 마찬가지로 微細한 로드狀 파이버가 되어 있음을 알 수 있다.

Fig.4는 Al-Fe合金에 있어서 一方向凝固 때 生成되는 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度 및 Ni添加의 영향을 나타낸 것으로 (a)는 Al-1.5%Fe合金인 경우이고, (b)는 Al-2.0%Fe合金인 경우이다. 여기서, (a)(b) 두 경우 모든 Ni 添加量이 많을수록 로드狀의 파이버를 生成하는데 필요한 凝固速度가 빠른 쪽으로 擴大되며, (a)(b)를 比較하여 보면 Fe 添加量이 많은 경우가 적은 경우에 비하여 로드狀의 파이버를 生成하는데 필요한 凝固速度는 빨라진다.

또 一方向凝固시킨 複合材料에 있어서 優秀한 機械的性質을 보장하는 로드狀 파이버를 生成하는데는 그 材料의 化學的 組成에 따라 어떤 一定한 凝固速度의 範圍가 存在함을 알 수 있다. 또한 (a)의 Al-1.5%Ni 合金과 같이 Al에의 Fe의 最大 固溶限度인 경우 Ni 添加量이 어떤 量보다 적으면, 전혀 파이버가 生成되지 않는 범위가 存在하지만³⁹⁾, (b)에서와 같이 Fe의 含有量이 最大固溶限度 以上인 경우에는 Ni를 添加하지 않아도 파이버가 生成됨을 豫想할 수 있다.

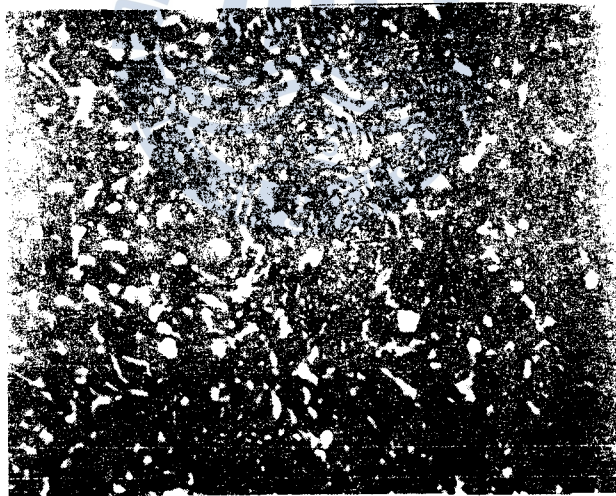
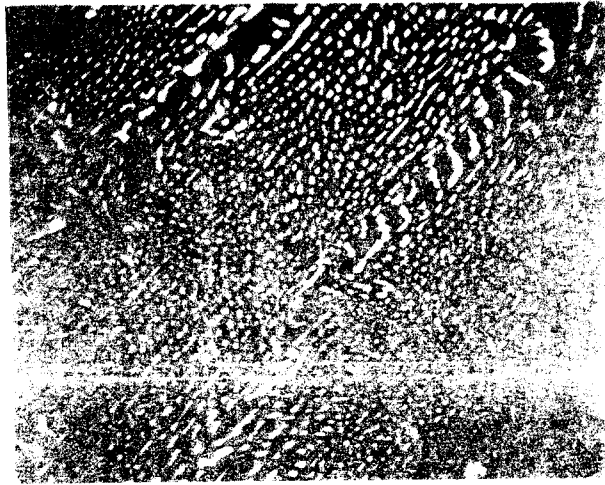


(a) $R = 1.25 \text{ mm/min}$



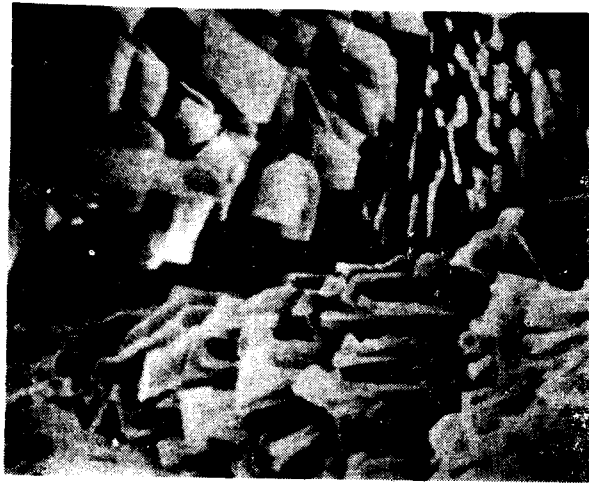
(b) $R = 2.42 \text{ mm/min}$

Photo.4 Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified
Al-1.5%Fe-1.5%Ni composites



(d) $R=30.5 \text{ mm/min}$

Photo.4 Continued

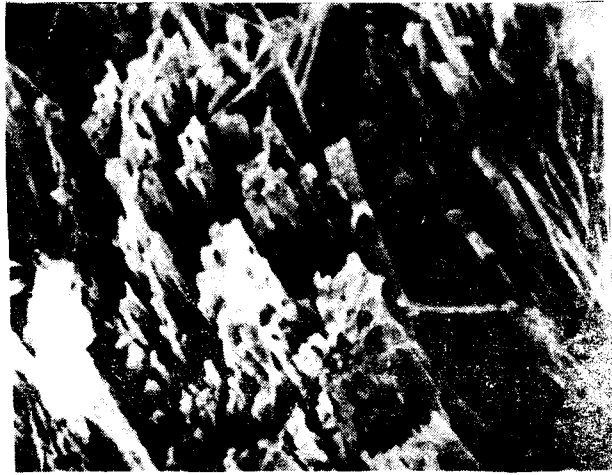


(a) $R=2.50\text{mm/min}$

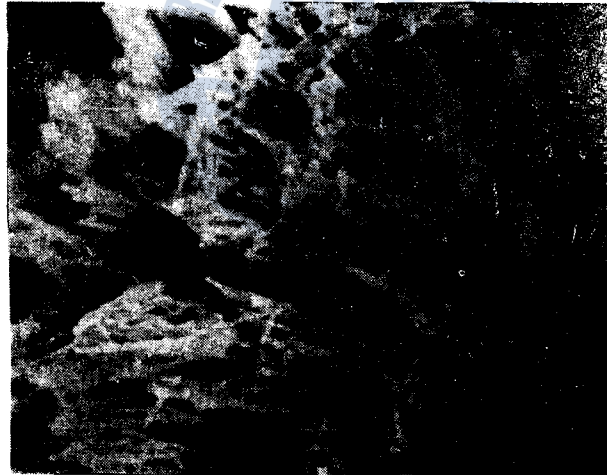


(b) $R=4.05\text{mm/min}$

Photo.5 Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-1.5%Ni composites.



(c) $R=7.69\text{mm/min}$



(d) $R=22.5\text{mm/min}$

Photo.5 Continued

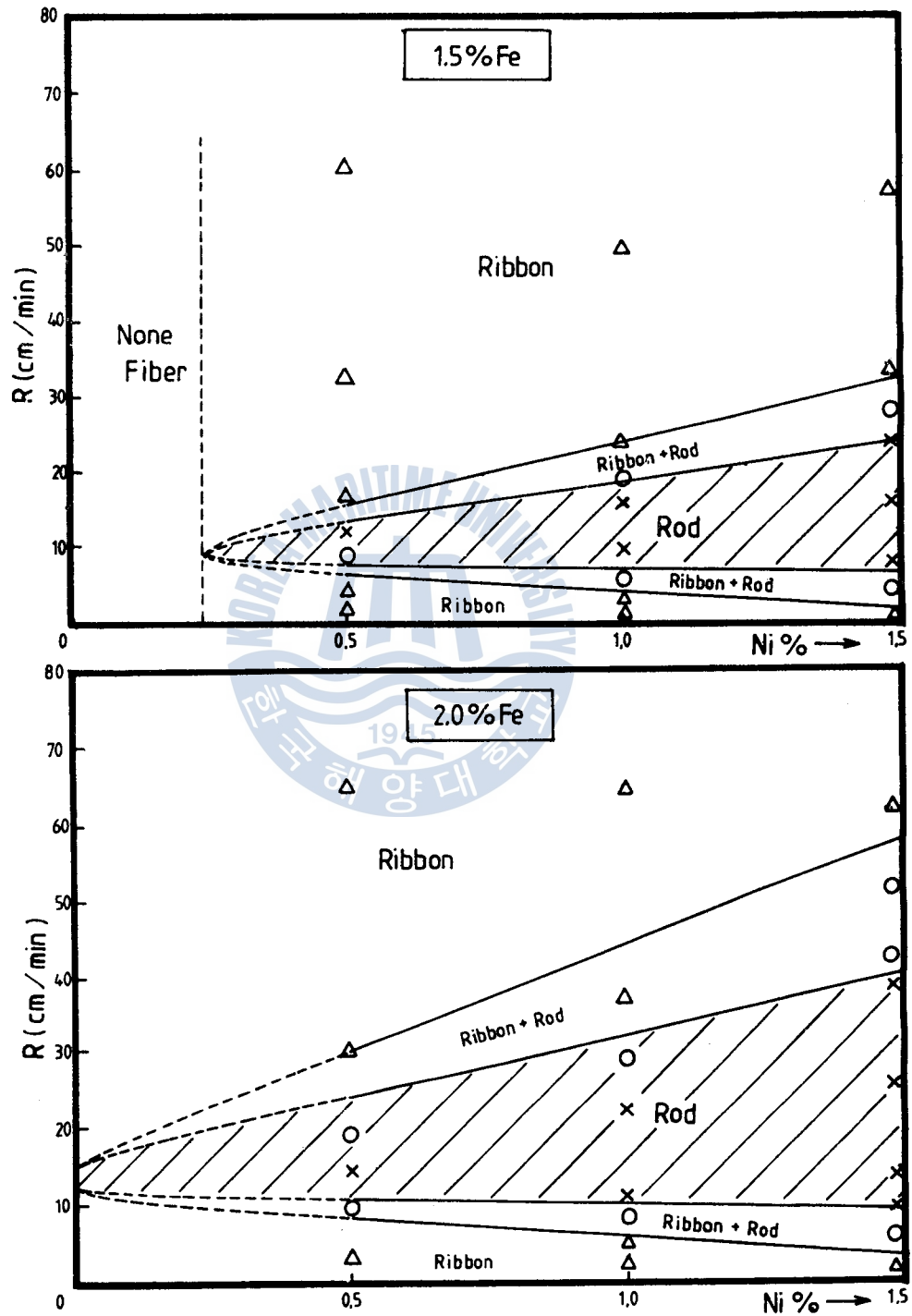


Fig.4. Region for various fibers formation to solidification rate(R) and added elements.

2.3.3 機械的 性質에 미치는 凝固速度 및 Ni 添加의 영향

Fig.5는 Al-2.0%Fe-0.5%Ni合金(A-1), Al-2.0%Fe-1.0%Ni合金(A-2), Al-2.0%Fe-1.5%Ni合金(A-3)을 $R=1.25\sim 75\text{mm/min}$ 範圍의 凝固速度에서, 각각 一方向凝固시킨 複合材料의 引張強度 및 0.2% 耐力를 나타낸 것이다. 여기에서 Ni의 添加量이 증가될수록 引張強度 및 耐力이 모두 增大한 것을 알 수 있다. 또 凝固速度 $R=1.25\sim 3\text{mm/min}$ 의 範圍에서는 R의 값이 증가함에 따라 引張強度와 耐力이 급격히 증가하다가 $R=3\sim 6\text{mm/min}$ 의 區間에서는 最高值를 나타내고 있으며, $R=6\text{mm/min}$ 이상에서 引張強度와 耐力은 완만히 減少함을 알 수 있다.

Fig.6은 Al-1.5%Fe-0.5%Ni(A-4), Al-1.5%Fe-1.0%Ni(A-5) 및 Al-1.5%Fe-1.5%Ni(A-6) 合金을 $R=1.25\sim 85\text{mm/min}$ 의 凝固速度로 각각 一方向凝固시킨 複合材料의 引張強度와 0.2%耐力를 나타낸 것이다. 여기에서도 Ni의 添加量이 증가할수록 引張強度와 0.2%耐力는 증가함을 알 수 있으며, 凝固速度 $R=1.25\sim 2.0\text{mm/min}$ 의 範圍에서 引張強度와 耐力이 급격히 증가하다가 $R=2.0\sim 5.0\text{mm/min}$ 의 範圍에서 引張強度와 耐力이 最大值를 나타내었다. 또 $R=8\text{mm/min}$ 이상의 凝固速度 範圍에서는 引張強度 및 耐力이 凝固速度에 따라 완만히 減少함을 알 수 있다. 결국, 凝固速度에 따른 引張強度 및 耐力의 變化는 合金의 化學的 組成에 관계없이 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편, Ni 添加量이 同一한 合金의 경우 凝固速度가 작으면 添加量이 많을수록 引張強度 및 耐力이 증가됨을 알 수 있다.

또, Fe 添加量이 同一한 合金일 경우 Ni 添加量이 많은 合金일수록, 또 凝固速度가 작을수록 引張強度와 耐力이 증가됨을 알 수가 있다.

일반적으로 一方向凝固에 대해서 優秀한 機械的 性質을 가진 複合材料를 얻기 위해서는 纖維의 形狀이 로드狀이어야 하고, 그 相間隔이 작으며, 體積率이 커야 한다. Photo.4,5 및 Fig.4,5,6에서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 合金이 어떤 一定한 凝固速度範圍에서는 셀의 크기가 작고 로드狀으로 整列된 纖維가 발달되어 있기 때문에 引張強度 및 耐力이 가장 높게 나타나 있음을 알 수 있다. 그러나, 凝固速度가 그 이하의 範圍에서는 纖維가 로드狀으로부터 리본狀으로 變化할 뿐만 아니라, 셀의 크기도 크기 때문에 纖維의 相間隔도 커져서 引張強度 및 耐力이 低下하였다 고 볼 수 있다. 또 Al-1.5%Fe-1.5%Ni 合金(A-6)의 경우, 凝固速度 $R=20\text{mm/min}$ 以上이 되면, Photo.4(d)에서 알 수 있는 바와 같이 로드狀의 纖維 뿐만 아니라 리본狀의 纖維도 混在되어 있기 때문에, 凝固速度의 增大에 따라 引張強度 및

耐力이 서서히 減少하거나, 거의 一定한 값에 머물고 있다고 생각된다. Photo.5 및 Fig.5에서 알 수 있는 바와 같이 Al-2.0%Fe-1.5Ni(A-3)의 경우, 複合材料의 引張強度는 凝固速度 R이 커짐에 따라 增大함을 알 수 있고, R이 어느 範圍에 到達하면 파이버의 形狀이 리본狀으로부터 로드狀으로 변할 뿐만아니라 파이버의 成長方向도

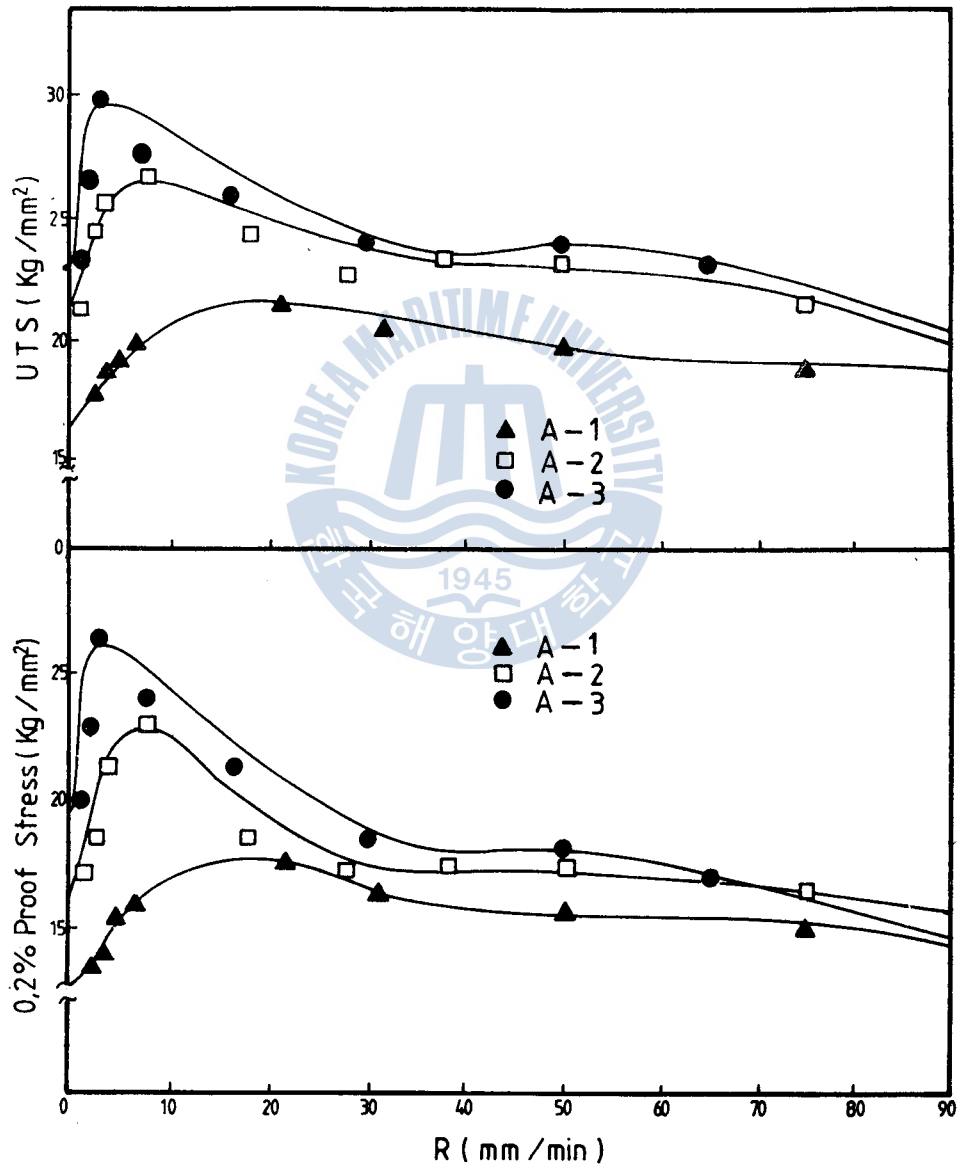


Fig.5. Tensile and yield strength of Al-Fe-Ni alloys related to solidification rate(R)

점차 軸方向에 平行하게 되는 傾向이 있기 때문에, 引張強度가 드디어 最大點에 到達하게 된다.

이와같은 結果는 파이버의 成長方向이 引張軸 方向과 平行하게 될때 引張強度가

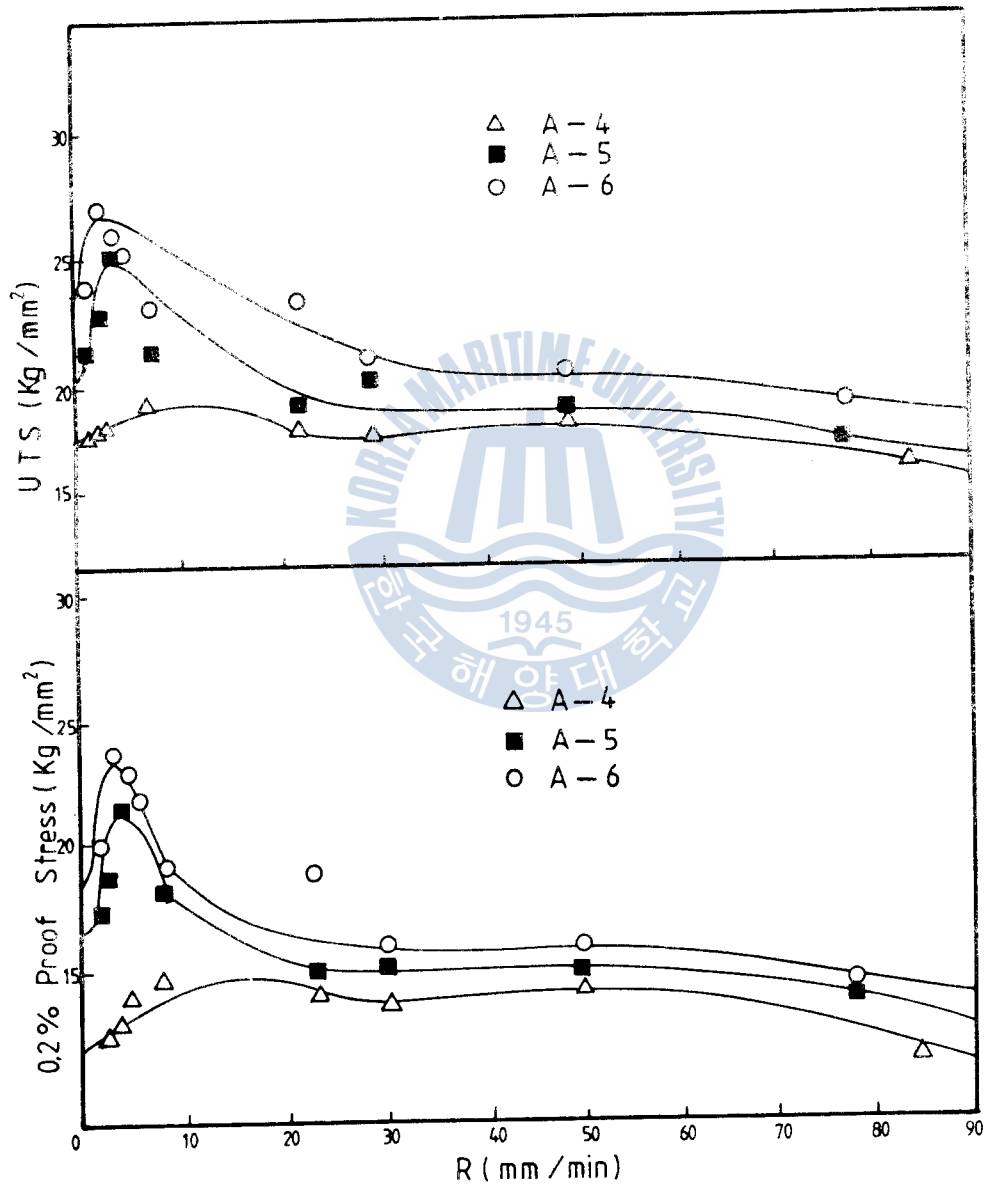


Fig.6. Tensile and yield strength of Al-Fe-Ni alloys related to solidification rate(R)

가장크고, 90°일때 가장 작다고 하는 藤井⁴⁶⁾의主張과 잘一致하고 있다. 또한 本 研究에서 Fe添加量이 同一한 合金의 경우, Ni添加量이 증가할수록 最大引張強度를 나타내는 凝固速度 R의 값은 작은 쪽으로 移動한다는 것을 指摘하였는데 이러한 結果도 Fleming⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹⁸⁾등의 研究 結果와 잘一致한다고 볼 수 있다.

Fig.7은 각 合金의 凝固速度에 따른 微小硬度 변화를 나타낸 것이다.

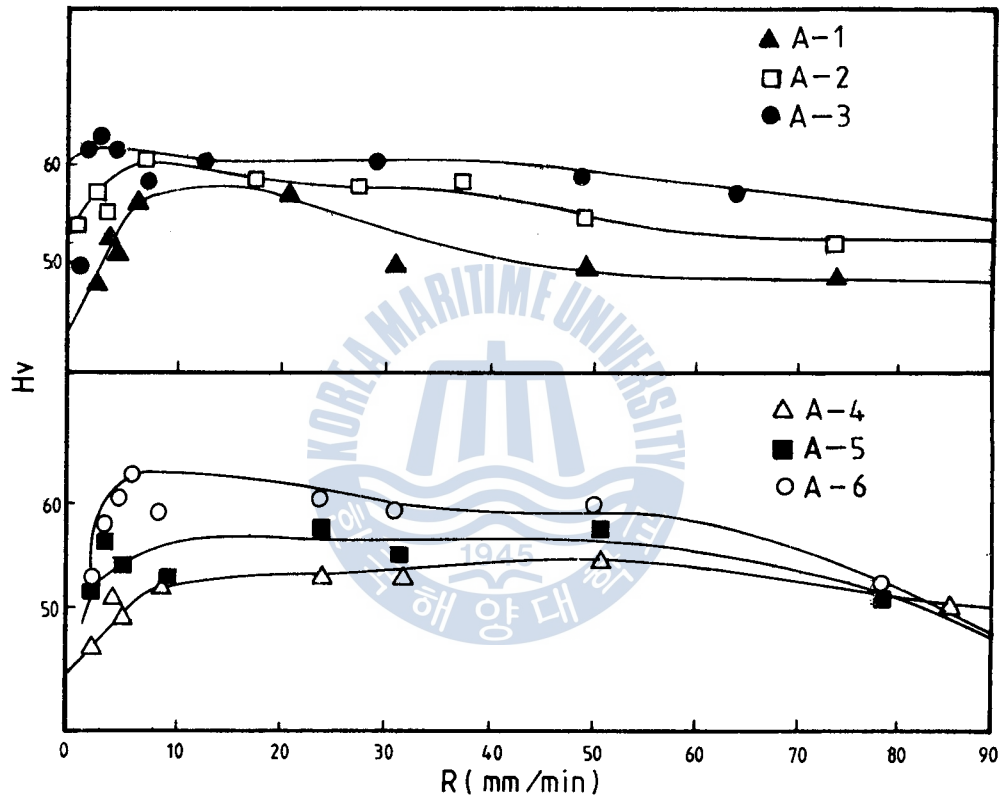


Fig.7. Micro vickers hardness of Al-Fe-Ni alloys related to solidification rate(R)

一般的으로 $R=1.25\sim 4\text{mm/min}$ 의 範圍에서 R의 값이 증가함에 따라, 微小硬度가 급격히 증가하다가 $R=4\sim 6\text{mm/min}$ 의 範圍에서 最大值를 나타내고 있다. 또한 $R=6\sim 10\text{mm/min}$ 이상인 경우에는 R의 값이 증가함에 따라, 微小硬度가 서서히 감소함을 알 수 있다.

각 合金의 微小硬度의 값은 일반적으로 Fe의 添加量이 同一한 合金일 경우에는 Ni 添加量이 많을수록 높은 水準임을 알 수 있고, 또 最高硬度의 값도 凝固速度R값이 낮은 範圍에서 觀察된다.

이 방향의 凝固速度 (Fig. 4)에 따라 添加量에 따른 微小硬度的 변화는 Photo.4.5와 Fig. 4.7

에 나타내었다. 이 방향의 凝固速度는 凝固速度 $V_f = 0.96 - 2.2 \text{ mm/min}$ 의 範圍에서 一

방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는

200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로

감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min

에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다.

이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv

에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로

증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min

에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다.

이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv

에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로

감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min

에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다.

이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv

에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로

증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min

에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다.

이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv

에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로

감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min

에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다.

이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv

에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로

증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min

에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다.

이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv

에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로

감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min

에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다.

이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv

에서 200 Hv로 감소하였다. 이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로

증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min

에서 0.96 mm/min으로 감소함에 따라 微小硬도는 250 Hv에서 200 Hv로 감소하였다.

이 방향의 凝固速度가 0.96 mm/min에서 2.2 mm/min으로 증가함에 따라 微小硬도는 200 Hv

에서 250 Hv로 증가하였다. 이 방향의 凝固速度가 2.2 mm/min에서 0.96 mm/min으로



- 一方向强化的 경우, 1.0
- 2 直交方向인 경우, 0.5
- 파이버의 方向이 自由인 경우, 3/8

이다.
지금 파이버의 縱彈性係數와 引張强度를 求하기 위하여 $V_f = 0.096$ 과 α, β 를 1로 취하고, Al-1.5%Fe-1.5%Ni(A-6) 合金 中에서 凝固速度 $R = 4.87 \text{ mm/min}$ 인 複

Table 2. Calculated value of Young's modulus in unidirectionally solidified Al-1.5%Fe-1.5%Ni alloy(R=4.87mm/min)

$\phi = 5.0\text{mm}$ $A = 19.635\text{mm}^2$ $L = 20.0\text{mm}$

Load P(kg)	Basic Load P ₀ (kg)	Measuring value(10 ⁻⁴ mm)				Deformation(10 ⁻⁴ mm)			Remark
		Upper deviation		Lower deviation		Total D.	Permanent D.	Elastic D.	
	50	0		0		0	0	0	16°C
60	50	62	28	31	10	31	18	13	
70	50	113	54	49	19	64	35	29	
80	50	148	63	61	15	87	48	39	
90	50	199	87	91	29	108	58	50	
100	50	247	117	103	38	144	79	65	
110	50	292	133	129	45	163	88	75	
120	50	333	147	153	51	185	96	89	
130	50	378	161	163	57	215	104	101	
140	50	429	190	189	65	240	125	115	
150	50	486	207	220	69	266	138	128	
160	50	574	263	280	113	294	150	144	
170	50	720	364	399	199	321	165	156	

P·P₀

10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120

$\Sigma (P \cdot P_0) = 65000$

λ

13
29
39
50
65
75
89
101
115
128
144
156

(P·P₀)λ × 10⁻⁴

130
580
1170
2000
3250
4500
6230
8080
10350
12800
15840
18720

$\Sigma (P \cdot P_0) \lambda = 83,650 \times 10^{-4}$

$$E_c = \frac{L \cdot \Sigma (P \cdot P_0)^2}{A \cdot \Sigma (P \cdot P_0) \lambda} = \frac{20 \times 65000}{19.635 \times 83650 \times 10^{-4}} \approx 7900 (\text{kg/mm}^2)$$

合材料의 縱彈性係數는 計算結果 $E_f = 11,800 \text{ kg/mm}^2$ 이다. 이 計算値는 NiAl_3 Fiber의 縱彈性係數 $E_{\text{NiAl}_3} = 14,000 \text{ kg/mm}^2$ ⁴⁵⁾에 比하여 多少 작은 값인데, 그 理由는 Photo.4(b)에서 알 수 있는 바와 같이 파이버는 比較的 均一한 로드狀이지만 셀이 觀察되기 때문이라고 看做된다.

또 이와 同一한 條件의 試料에 대하여 複合材料의 파이버의 引張強度 σ 를 求해 보면 매트릭스의 引張強度를 $\sigma_m = 4.8 \text{ kg/mm}^2$ ⁴⁶⁾라 할 때, 實測에서 얻은 複合材料의 引張強度의 測定值 σ_c 는 25.4 kg/mm^2 이므로 이 값들을 式(2)에 代入하면 σ_f 는 226 kg/mm^2 을 얻을 수 있다. 또한 이 값은 $\sigma_{\text{NiAl}_3} = 300 \text{ kg/mm}^2$ ⁴⁷⁾보다 작은 값을 나타내는데, 그 理由는 前述한 바와같이 셀 構造의 存在에 기인하는 것이라고 看做된다.

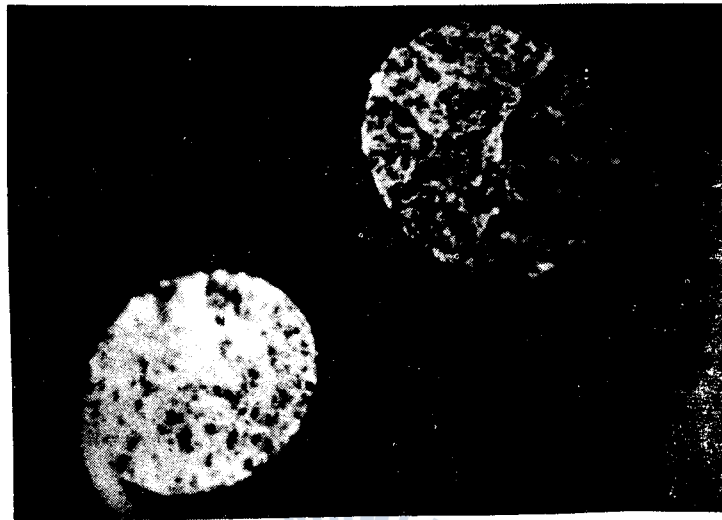
2.3.5 破壞舉動

Photo.6은 一方向凝固시킨 Al-1.5%Fe-1.5%Ni合金(A-6)을 引張破斷시킨 후의 모양이다.

여기서, (a)(b) 및 (c)는 各各 凝固速度 R이 2.42, 4.87 및 30.5mm/min인 경우이며, 上部의 사진은 破斷面을 正面에서 觀察한 것이고, 下部의 사진은 破斷面을 側面에서 觀察한 것이다. 破面을 正面에서 觀察한 경우는 光澤이 存在하고 또 側面에서 觀察한 경우를 보면, 凝固速度가 낮은 경우, 즉, (a), (b)와 같이 引張強度가 큰 경우는 대체로 脆性破斷에 類似한 樣相을 나타내고, 凝固速度가 높은 경우, 즉, 引張強度가 낮은 (c)의 경우는 延性破斷에 가까운 樣相을 보여주고 있다.⁴⁵⁾

Photo.7은 一方向凝固시킨 Al-1.5%Fe-1.5%Ni合金(A-6)의 引張 破斷面을 走査型電子顯微鏡으로 觀察한 것인데, (a), (b) 및 (c)는 各各 凝固速度 R이 2.42, 4.87, 30.5mm/min인 경우로 前述한 photo.6의 (a), (b) 및 (c)에 對應한다. 여기서 (a) 및 (b)는 凝固速度로 볼 때 最大引張強度에 對應하는 微細한 로드狀파이버가 生成되는 경우인데, 破斷面에 比較的 微細한 凹窩(dimple)이 觀察된다. 반면 (c)의 경우는 凝固速度가 로드狀과 리본狀의 파이버가 生成되는 경우에 對應하는데, 이 경우, 破斷面에 比較적 粗大한 凹窩와 微細한 凹窩가 混在하여 나타나 있다.

以上の 破斷面 觀察結果를 前述한 photo.4와 比較하여 보면, photo.7의 (a), (b)에서 觀察된 微細한 凹窩는 photo.4의 (b), (c)에서 觀察된 개개의 로드狀파이버와 크기가 거의 비슷하다. 또 photo.7(c)와 photo.4(d)를 比較해 보면, photo.7(c)에서 觀察된 比較적 粗大한 凹窩와 微細한 凹窩가 混在하는 것은 photo.4(d)에서 觀察된 微細한 로드狀파이버와 리본狀파이버의 混在狀態에 對應한 것으로 볼 수 있다.



Upper



Lower

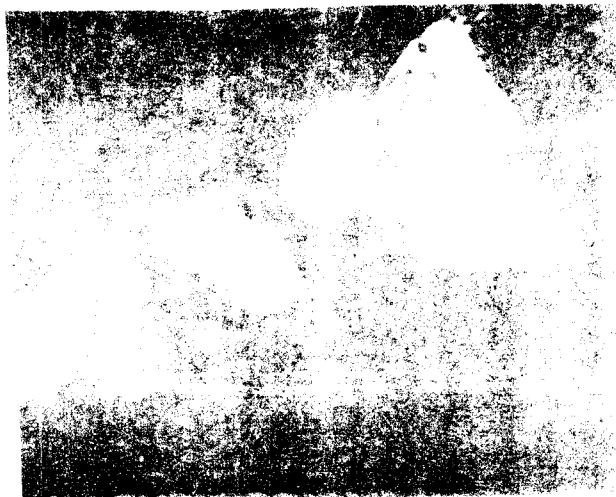
(a) $R=2.42\text{mm/min}$

Photo.6 Macroscopic fracture surface of unidirectionally solidified Al-1.5%Fe-1.5%Ni composites(A-6) after tensile test.

Upper ; Front view of fracture surface

Lower ; Side view of fracture surface

1. 船殼塗料之附著力與塗料種類之關係



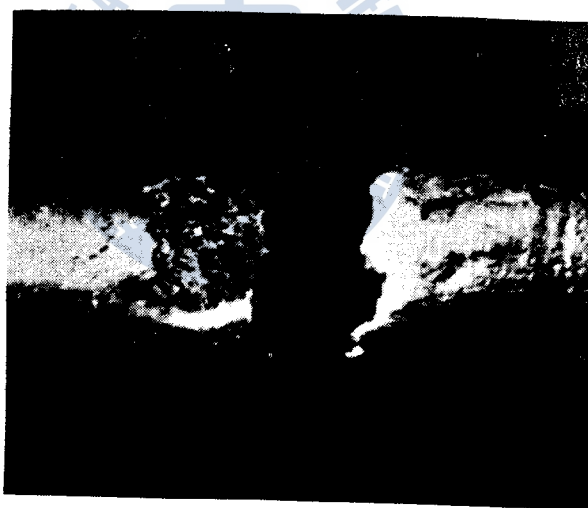
Lower

(b) $R=4.87\text{mm/min}$

Photo.6 Continued



Upper

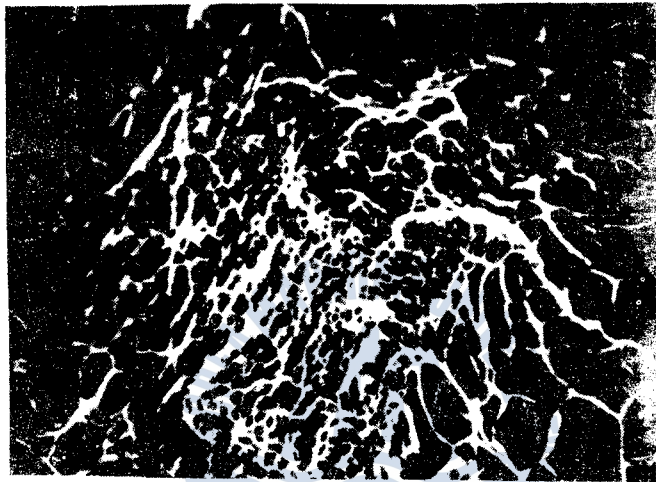


Lower

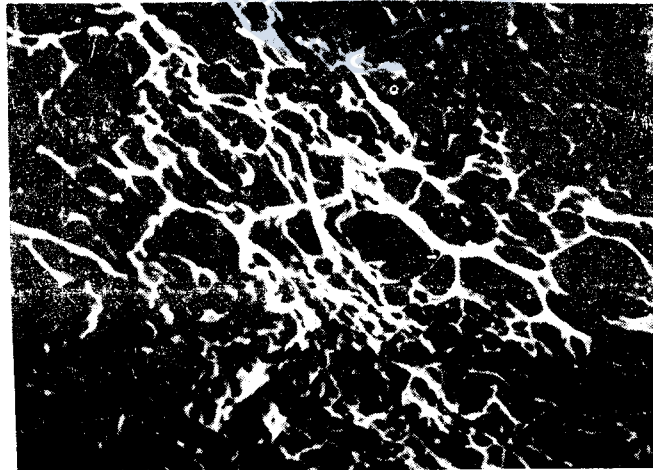
(c) $R=30, 5\text{mm/min}$

Photo.6 Continued

또 凝固速度 및 合金組成에 관계없이 一方向凝固시킨 複合材料의 破斷面에서 딥플이 觀察되는 理由는 이러한 複合材料가 引張應力을 받으면 매트릭스는 파이버에 比하여 相對的으로 軟性이므로 파이버가 破斷될 때까지 伸張이 계속되고, 파이버가 매트릭스보다 먼저 破斷이 일어나면서 빠져나가서 그 자리가 딥플 形態로 觀察되기 때문이다.



(a) R=2.42 mm/min



(b) R=4.87 mm/min

Photo.7 Micro-fractographs of unidirectionally solidified Al-1.5%Fe-1.5%Ni composites(A-6) after tensile test.

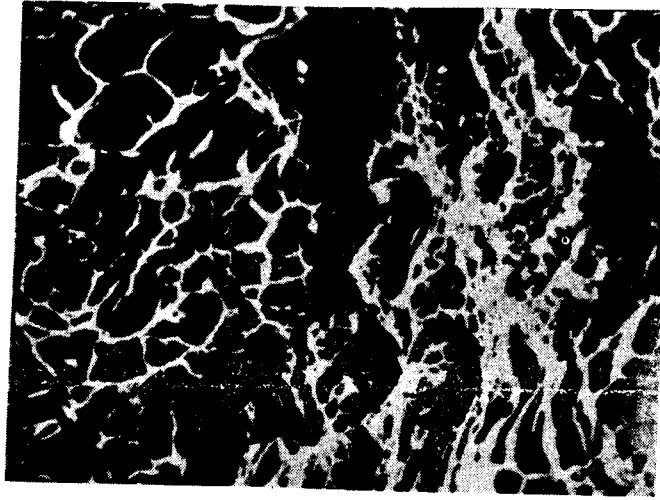
(c) $R=30.5 \text{ mm/min}$

Photo.7 Continued

이상의 一方向凝固 複合材料의 破壞舉動을 綜合하면, 微視的 觀察結果에서는 뒨플이 觀察되고, 그 理由는 前述하 바와같이 파이버가 먼저 破斷되고, 매트릭스는 파이버가 破斷될 때까지 伸張이 계속되다가 파이버의 破斷과 同時에 매트릭스도 破斷되기 때문이라고 判斷된다.



2.4 結 論

Al-1.5~2.0% Fe系에 0.5~1.5%Ni을 添加한 合金에 對하여 一方向 凝固속도 100°C/min에 及한 條件에 對한 凝固 組織의 形成과 機械的 性質에 對한 研究을 遂行한 結果, 凝固속도 100°C/min에 及한 條件에서 破壞樣相(Fracture mode)은 脆性 破壞에 對한 傾向이 顯著한 變化를 經한 結果, 凝固속도 100°C/min에 對한 結論을 得었다.

凝固속도 100°C/min에 對한 固溶度(Fe)와 合金 成分에 對한 Fe의 固溶度(%)는 添加元素의 Ni의 比하에 分配가 되고, 따라서 析出物의 生成을 促進시킨다.

2. Ni 添加量에 對한 凝固速度 範圍는

- (1) 析出物이 生成되지 않는 領域,
- (2) 析出物의 析出이 生成되는 領域,
- (3) 析出物의 析出狀의 混合狀態에 對한 研究을 遂行한 結果,



第3章 一方向凝固시킨 Al-Fe-B合金의 微細組織과 機械的性質

3.1 緒 言

一般的으로 人工複合材料의 一種인 FRM 및 FRP에는 이미 붕소(B)파이버가 널리 사용되고 있다. 그러나, 自然複合材料의 一種인 一方向凝固에의 適用例는 거의 찾아 볼 수가 없다.

그런데, Al-B 2元系 合金의 경우, 565°C에서, $L \rightleftharpoons Al + AlB_2$ 의 共晶反應⁵⁰⁾을 하여 AlB_2 의 金屬間化合物을 形成하기 쉬운 것으로 알려져 있다.

本 研究에서는 以上の 觀點에서 Al-Fe系 合金에 0.1~1.0%B를 添加한 경우, 一方向凝固 複合材料의 파이버의 形狀과 機械的 性質에 미치는 凝固速度, B添加의 영향 및 破壞樣相을 SEM, 引張試驗으로 調査하였다.

Table 3. Chemical composition of alloys(Wt%) nominal

Alloy	Element
B-1	Al — 2.5%Fe — 0.1%B
B-2	Al — 2.5%Fe — 0.5%B
B-3	Al — 2.5%Fe — 1.0%B

3.2 試料 및 實驗方法

一方向凝固用 試料製造 原料로는 純度99.9%인 Al과 電解鐵 및 Ferroboron (75%B)을 Ar 雰圍氣의 電氣爐 內에서 高純度알루미나(Alumina) 도가니를 使用하여, 1000°C에서 Al을 먼저 용해시킨 후 適當量의 電解鐵과 Ferroborn을 添加하였다. 偏析을 防止하기 위하여 鎔湯을 적당히 攪拌하였다. 또 이때 가능한 한, 鎔湯의 酸化를 防止하기 위하여 酸化防止劑를 表面에 덮고 더욱 多量의 Ar 가스를 流入시켰다. 그리고, 400°C 정도로 豫熱시킨 $\phi 8 \times 240$ mm의 高純度 알루미나 管에 注入하여 一方向凝固用 試料를 製造하였으며, 그 化學的 組成은 Table 3에 表示한 바와 같다.

本 研究에서도 一方向凝固裝置 2.2.2에서와 同一한 裝置를 使用하여 一方向凝固시켰다. 또한 微細組織의 觀察 및 機械的 性質試驗은 前述한 2.2.3 微細組織의 觀察 및 機械的 性質 試驗에서와 同一한 裝置 및 方法으로 實施하였다.

3.3 實驗結果 및 考察

3.3.1. 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度 및 B 添加의 영향

Photo. 5 一方向凝固시킨 Al-2.5%Fe-1.0%B合金(B-3)의 凝固速度의 影響에 따라 파이버의 形狀을 나타낸 走査型電子顯微鏡組織이다. 여기서, 凝固速度는 0.5mm/min, 0.2mm/min의 比較的 遅慢 凝固速度의 粗大의 纖維狀의 파이버가 層狀으로 生成되어 있고, 0.1mm의 凝固速度 $K=8.5\text{mm/min}$ 일 때는, 0.1mm의 凝固速度의 粗大의 纖維狀의 파이버가 層狀으로 排列되어 있다. 그리고, 0.1mm의 凝固速度 $K=0.5\text{mm/min}$ 일 때는, 0.1mm의 凝固速度의 粗大의 파이버가 混在되어 있다. 그리고, 0.1mm의 凝固速度 $K=0.5\text{mm/min}$ 일 때는, 0.1mm의 凝固速度의 粗大의 파이버가 混在되어 있다.

Fig. 8은 Al-2.5%Fe 合金에 있어서 一方向凝固時 生成되는 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度 및 B 添加의 影響을 나타낸 것이다. 여기에서, 一方向凝固時 파이버의 形狀에 미치는 凝固速度는 B의 添加量에도 影響을 미치며, 또 凝固速度의 影響을 減소한 Ni 添加의 경우(Fig.4(b))와 같은 영역으로 區分할 수 있다.

- (i) 리본狀의 파이버가 生成되는 영역,
- (ii) 리본狀과 로드狀 파이버가 混在된 영역,
- (iii) 로드狀의 파이버만 生成되는 영역.

이 結果의 總論을 綜合해 볼 때, Ni 添加의 場合에 比하여 B 添加의 場合가 로드狀 파이버의 生成을 促進시키는 것으로 考察할 수 있는데, 이것은 마르텐사이트 Al에 대한 凝固溶解度가 相對的으로 작은 B를 添加하였을 경우 파이버에의 B元素의 分配이 커져서, 結局 파이버의 生成을 促進시켰기 때문이라고 看做된다.

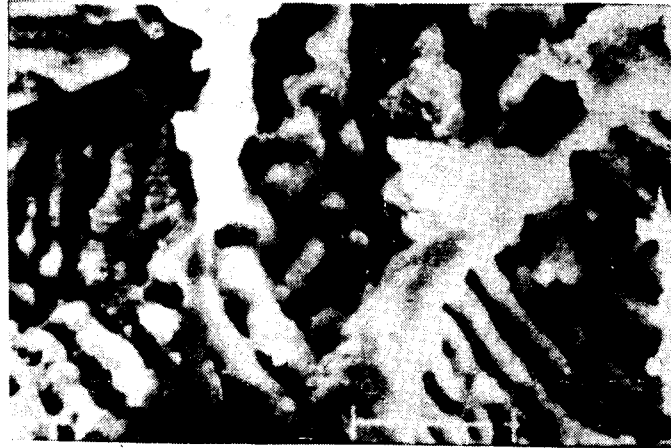
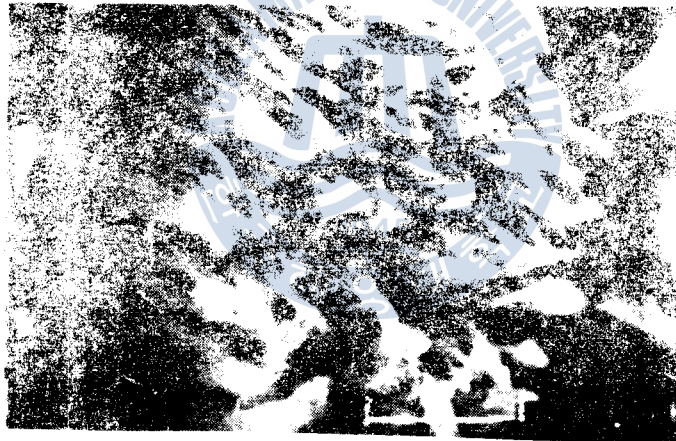
(a) $R=3.5$ mm/min(b) $R=8.5$ mm/min

Photo.8 Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified Al-2.5%Fe-1.0%B composites.



(a) R=20mm min



(d) R=45mm min

Photo.8 Continued

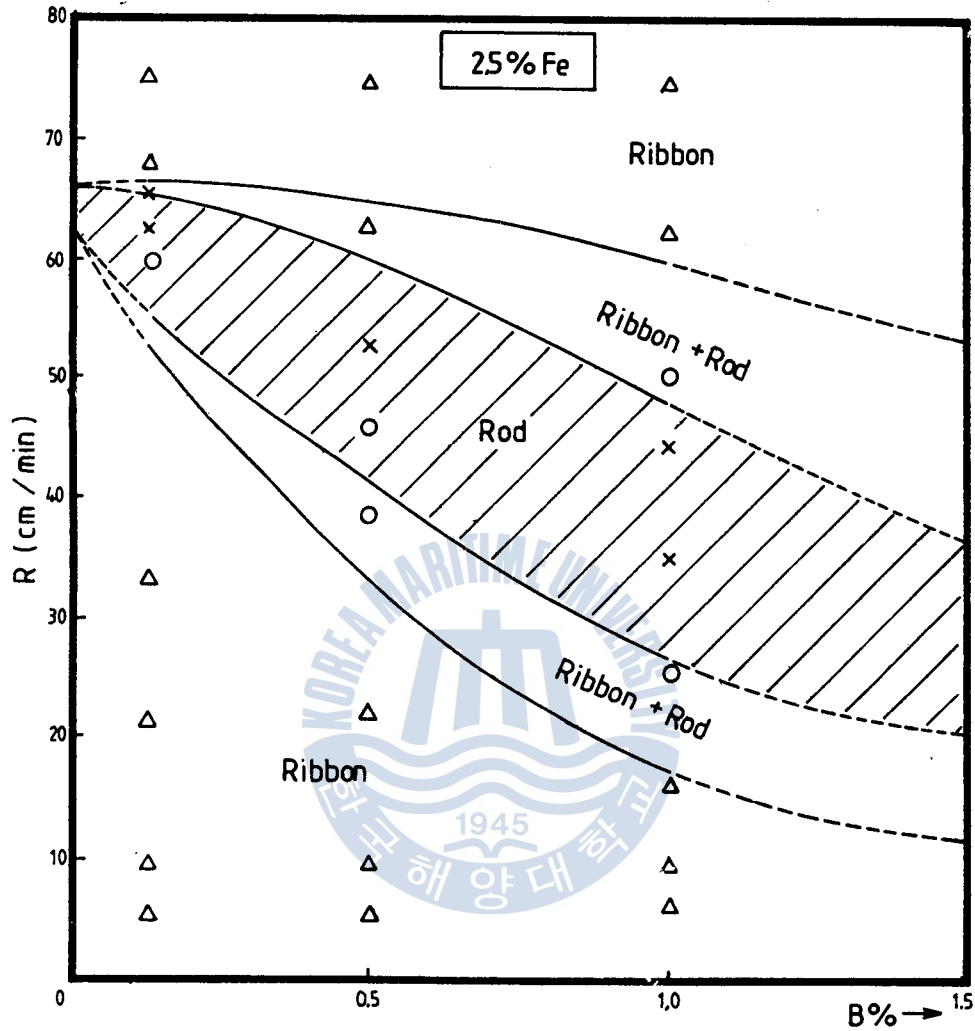


Fig.8 Region for various fibers formation to solidification rate(R) and added element.

3.3.2 機械的性質에 미치는 凝固速度 및 B 添加의 영향

Fig.9는 Al-2.5%Fe-0.1%B合金(B-1), Al-2.5%Fe-0.5%B合金(B-2), 및 Al-2.5%Fe-1.0%B合金(B-3)을 $R=1.5\sim 80\text{mm/min}$ 의 凝固速度에서 각각 一方向凝固시킨 複合材料의 引張强度와 耐力을 나타낸 것이다. 여기서, B 添加量이 증가할수록 引張强度 및 耐力이 多少 증대되었음을 알 수 있다. 또 凝固速度 $R=1.5\sim 10\text{mm/min}$ 範圍에서는 引張强度 및 耐力이 가장 낮은 水準에 머무르고 있으며, $R=$

10~40mm/min 範圍의 경우에 있어서는 R값이 증가함에 따라, 이들 값이 多少 증대됨을 알 수 있다. 또 R=40~60mm/min 範圍의 경우에는 R값이 증가함에 따라, 引張強度 및 耐力이 比較的 급히 증대되고, R이 60mm/min以上の 範圍에서 이들 값이 最大値에 到達됨을 알 수 있다. 그리고 이러한 結果들은 前述한 Photo.8 및 Fig.8의 파이버 形狀에 대한 實驗 結果와도 잘 一致함을 알 수 있다.

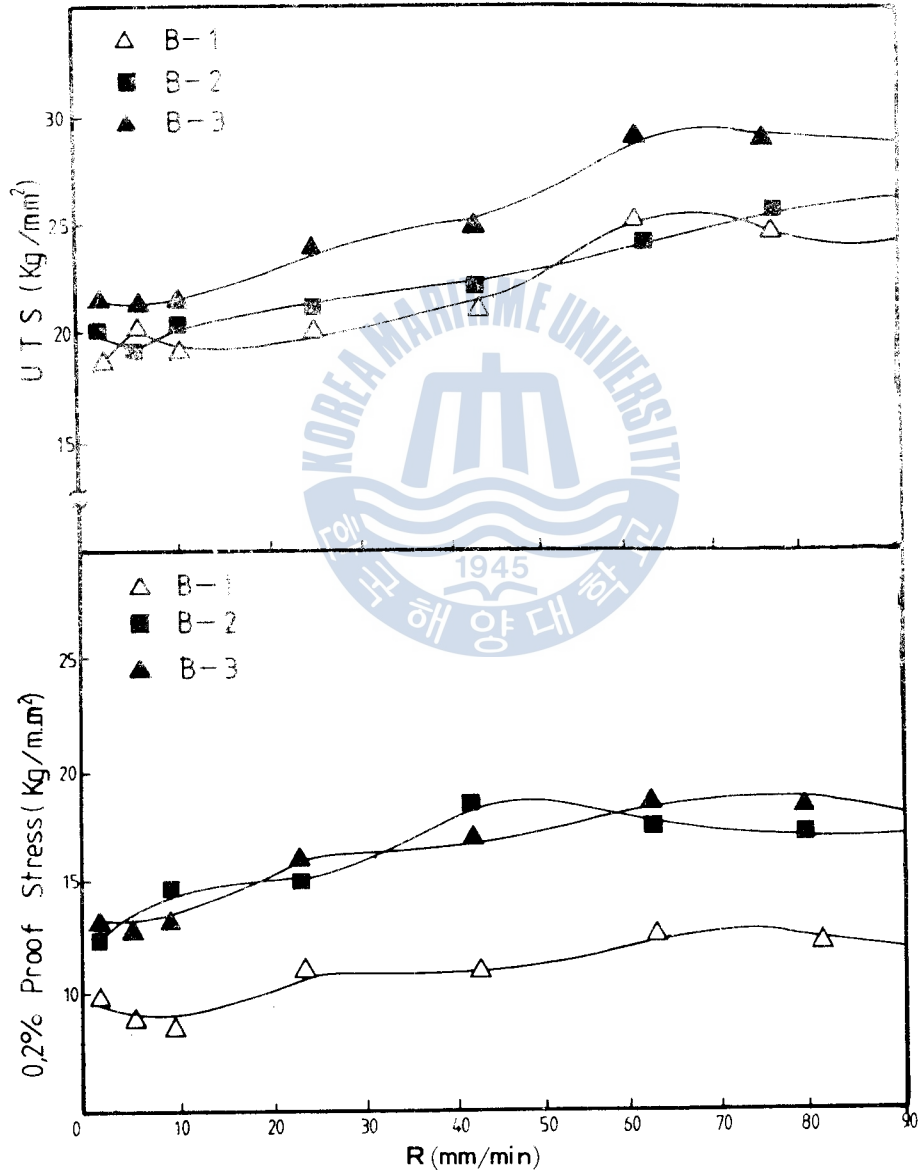


Fig.9. Tensile and yield strength of Al-Fe-B alloys related to solidification rate (R)

3.3.3 파이버의 相間隔과 引張強度와의 관계

Fleming 등의 組成的過冷說에 의하면^{9)~10),18)}, 溫度勾配 G와 凝固速度 R의 比 G/R에서 R이 클수록 晶出相의 파이버가 微細하게 되는 傾向이 있으며, 또한 複合材料의 強度는 파이버 自體의 強度, 매트릭스의 強度, 파이버의 形狀 및 相間隔²⁵⁾²⁶⁾³³⁾의 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

전술한 Photo.8 및 Fig.9에서 알 수 있는 바와 같이 Al-2.5%Fe-(0.1~1.0%)B合金의 경우 凝固速度 R=1.5~10mm/min 範圍에서는 粗大한 리본狀의 파이버가 層狀으로 排列되어 있어 引張強度 및 耐力이 가장 낮은 水準에 머물고 있으며, R=10~40mm/min의 경우에는 약간 微細한 리본狀의 파이버가 역시 層狀으로 排列되어 있어 引張強度 및 耐力도 多少 증대되었다. 그리고 R=40~60mm/min 範圍에서는 로드狀의 파이버가 生成되기 시작하므로 引張強度 및 耐力이 급격히 증대되어 있음을 알 수 있다.

일반적으로, 複合材料의 引張強度와 파이버의 相間隔 사이에는 Hall-Petch 式⁹⁾⁵²⁾⁵³⁾이 成立한다. 즉,

$$\sigma = \sigma_0 + K\lambda^{-\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

여기서 σ : 引張 혹은 壓縮強度

σ_0 : 摩擦 應力

K : 常數

λ : 파이버間的 相間隔

또한, Tiller⁵⁴⁾⁵⁵⁾ 등에 의하면, 파이버 간의 相間隔과 凝固速度 間的 관계를 共晶凝固의 경우 共晶溫度 T_e 와 凝固開始溫度 T_0 의 差 즉, 過冷度 ΔT 를 사용하여 다음과 같이 表示하였다. 즉

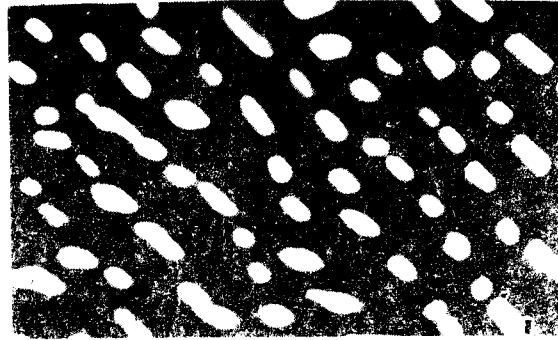
$$\Delta T = K_1 R \lambda + K_2 / \lambda \quad \dots\dots\dots(4)$$

여기서, K_1, K_2 : 常數

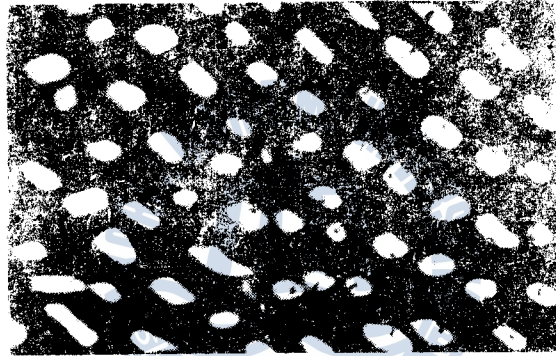
이 式에서 凝固速度 R이 一定할 경우, ΔT 가 최소인 條件은 $d\Delta T/d\lambda = 0$ 이고, 이때 $\lambda^2 R = \text{Const}$ 가 成立한다.

本 研究에서는, Photo.9로부터의 각 R값에 대하여 λ 를 구하고, 이에 對應하는 最大 引張強度의 測定値와 比較하면 Table 4에 表示한 바와 같다.

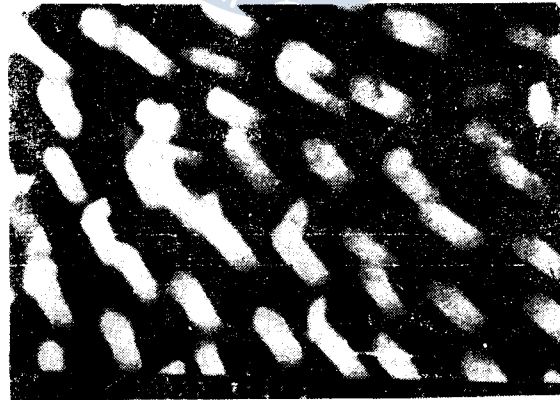
以上の 結果를 綜合하면, 凝固速度 R이 빠르수록 λ 의 값이 작아지고, 引張強度의 測定値는 증대됨을 알 수 있다. 이와같이 同一強度를 가진 파이버의 경우, 파이



(a) R=40 mm/min



(b) R=50 mm/min



(c) R=60 mm/min

Photo.9 Interfiber spacing of Al-2.5%Fe-1.0%B alloy (B-3) related to solidification Rate (R)

버의 相間隔이 작을수록 즉 體積率이 클수록 複合材料의 引張強度 및 耐力이 優秀하다는 結論을 얻을 수 있다.

Table 4. Solidification rate (R) vs interfiber spacing and tensile strength for B-3 alloy

R (mm/min)	λ (mm)	$\lambda^2 R$	U.T.S(Kg/mm ²)
40	9.2×10^{-4}	3.4×10^{-5}	24.6
50	8.4×10^{-4}	3.5×10^{-5}	27.0
60	7.5×10^{-4}	3.4×10^{-5}	29.2

3.3.4 生成된 파이버의 強度計算

凝固速度 $R=60\text{mm/min}$ 으로 一方向凝固시킨 Al-2.5%Fe-1.0%B合金에서 生成된 로드狀 파이버의 縱彈性係數 및 引張強度를 人工複合材料에 대한 混合法則을 ¹⁶⁾²⁶⁾³¹⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾ 適用하여 計算하여 보았다.

여기서 이 合金의 測定值,

$$\sigma_f = 29\text{kg/mm}^2$$

$$E_c = 7,900\text{kg/mm}^2$$

$$V_f = (1 - V_m) = 0.083$$

$$E_m = 7,500\text{kg/mm}^2$$

$$\sigma_m = 4.8\text{kg/mm}^2$$

를 轉入한 式 (1) (2)에 代換하여 計算한 結果,

$$E_f = 12,300\text{kg/mm}^2$$

$$\sigma_f = 280\text{kg/mm}^2$$

를 얻었다.

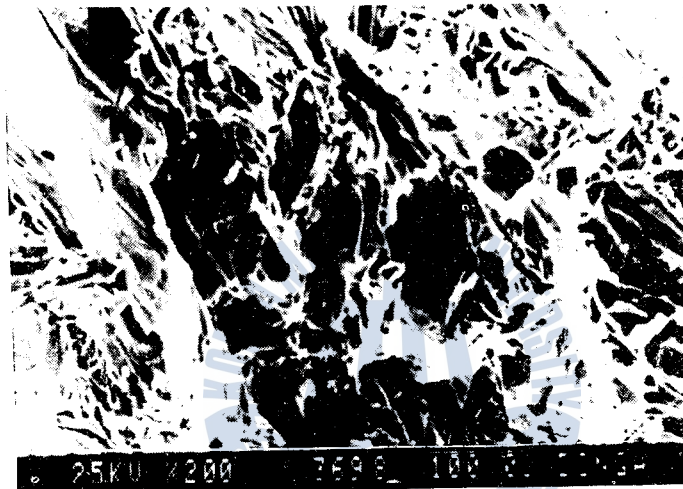
이 값은 NiAl_3 파이버의 縱彈性係數 $E_{\text{NiAl}_3} \approx 14,000\text{kg/mm}^2$ ⁴⁵⁾와 NiAl_3 파이버의 引張강도 $\sigma_{\text{NiAl}_3} \approx 300\text{kg/mm}^2$ 와 거의 비슷한 값을 나타낸다.

즉, Al-2.5%Fe-1.0%B合金을 一方向凝固시킨 複合材料의 組織에 生成된 AlB_2 파이버의 引張強度는 대략 NiAl_3 파이버의 引張強度와 類似하다는 結論을 얻었다.

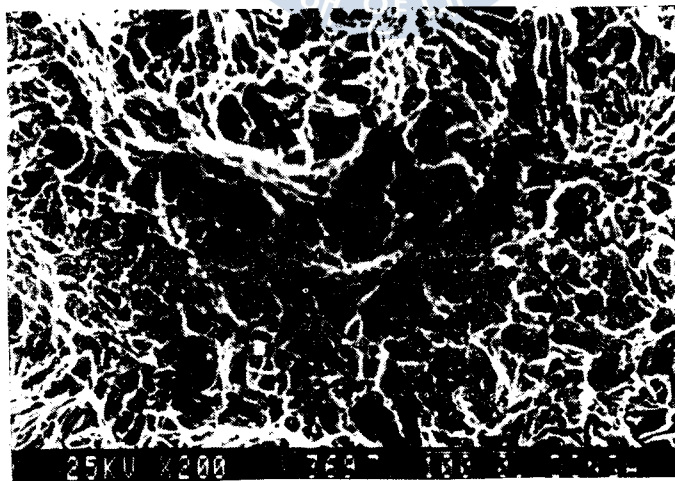
3.3.5 破壞舉動

Photo.10은 一方向凝固시킨 Al-2.5%Fe-1.0%B合金(B-3)의 引張破斷面을 走査型 電子顯微鏡으로 觀察한 것인데, (a), (b) 및 (c)는 각각 凝固速度 R이 8.5, 22, 및 45 mm/min인 경우이다. 凝固速度로 볼 때 (a)는 Photo.8과 Fig.8 및 9에서 알 수 있는

一方向 凝固시킨 Al-Fe合金系에서 微細組織과 機械的 性質에 미치는 添加元素의 영향은 8.151. 바와 같이 리본狀의 파이버가 層狀으로 排列되어 있고, 引張強度가 낮은 狀態에 對應하는 경우인데, 破斷面이 리본狀파이버의 境界에 따라 딴플이 생긴 一種의 粒界딴플 破斷(Intergranular dimple rupture)모양으로 觀察된다. 또 (b)는 Photo.8과 Fig. 8 및 9에서 알 수 있는 바와 같이 로드狀 파이버와 리본狀 파이버가 混在되어 있어 引張強度 및 耐力이 多少 증대되어 있는 狀態에 對應하는 경우의 破斷面인데, 여기서 粒界딴플破斷과 微細한 딴플이 混在되어 있다. 또 (c)는 微細한 로드狀 파이버



(a) R=8.5 mm/min



(b) R=22 mm/min

Photo.10 Micro-fractographs of unidirectionally solidified Al-2.5%Fe-1.0%B alloy.

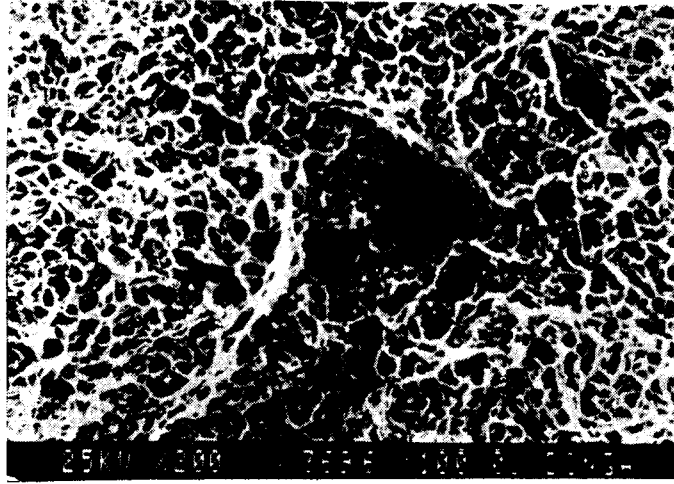
(c) $R=45\text{mm}/\text{min}$

Photo.10 continued

가 整列되어 引張強度 및 耐力이 매우 높은 경우에 相當하는 破斷面인데, 여기서는 微細한 凹點이 觀察된다.

이상의 結果를 要約하면, 一方向凝固시킨 Al-2.5%Fe-1.0%B合金의 複合材料의 破壞舉動은 파이버가 리본狀인 경우는 粒界凹點 破斷이고, 로드狀인 경우에는 微細한 凹點 破斷을 나타낸다.

3.4 結 論

Al-2.5%Fe系 合金에 0.1~1.0%B를 添加한 合金에 대하여 一方向凝固시켜 生成되는 다이브의 形狀과 機械的 性質에 미치는 凝固速度와 B添加의 영향 등 破壞樣經을 SEM과 引張試驗에 의하여 調査한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 0.1% B를 添加한 Al의 合金의 溶度가 相對的으로 低-온의 凝固속 速度(temperature)에 比較하여 0.1% B의 添加는 凝固속 速度의 促進을 促한다.

(2) B의 添加量에 따라 凝固速度範圍이다.

(3) B의 添加는 다이브의 生成에 有利하다.

(4) B의 添加는 引張強度와 引張延伸率을 增加한다.

(5) B의 添加는 引張強度와 引張延伸率을 增加한다.

특히 一方向凝固시킨 溶合材料의 引張強度와 引張延伸率은 凝固속 速度와 B添加量에 對하여 引張強度와 引張延伸率은 增加한다.

(6) 凝固速度 增加에 對하여는 引張強度와 引張延伸率은 增加한다.

(7) B의 添加에 따라 縱彈性係數와 引張強度와 引張延伸率은 增加한다.

(8) 破壞面은 파이버나 리브의 境界에서 粒界의 沿破斷(intergranular dimple morphology) 또는 파이버 内部에서 微細한 粒界破斷(dimple rupture)을 나타낸다.



第4章 Al-Fe 系 合金에 있어서 一方向凝固時 파이버의 生成에 미치는 Cu 및 Mg 添加의 영향

4.1 緒 言

第2章의 緒言에서도 언급한 바와 같이 一方向凝固에 관한 종래의 研究의 대부분은 Al-Ni 共晶合金의 凝固組織과 機械의 性質과의 相互關係를 中心으로 이루어진 것이며, Al-Fe 共晶 合金의 一方向凝固에 관한 研究^{27) 33)}는 드물다. 또 進술한 第2章 및 第3章의 研究結果로부터 매트릭스인 Al에의 固溶도가 작은 B나 Fe의 경우가 固溶도가 큰 Ni의 경우에 比하여 파이버 에의 分配가 커서 파이버의 生成을 促進시키는 傾向이 있음을 알았다. 더우기 Cu는 Al에 대하여 固溶도가 比較的 낮고 (547°C에서 最大固溶限度가 5.7wt%), 547°C에서 $L \rightleftharpoons Al + CuAl_2$ 의 共晶反應으로 金屬間化合物을 生成하며⁵⁰⁾, 한편 Mg는 Al에 대하여 固溶도가 比較的 높고 (450°C에서 最大固溶限度가 17.4wt%), 450°C에서 $L \rightleftharpoons Al + Mg_5Al_8$ 의 共晶反應으로 역시 金屬間化合物을 生成하는 것으로 알려져 있다.⁵⁰⁾

이상의 觀點에서 本 研究에서는 Al-2.0%Fe 合金에 Al에의 固溶도의 差異가 큰 Cu와 Mg를 添加하였을 때, 파이버와 매트릭스에 대한 各 元素의 分配舉動을 調査함으로써, 이들 元素의 파이버 生成에 미치는 영향을 體系化하는데 그 目的을 두었다. 아울러 凝固速度에 따른 引張性質의 變化도 調査하였다.

4.2 試料 및 實驗方法

一方向凝固用 試料 製造 原料로는 純度 99.9%인 Al과 電解鐵 및 電氣銅, Mg ingot를 前述한 3.2.1과 같은 方法으로 鎔解製造하였으며, 그 化學的組成은 Fig. 10 및 11, Table 5에 表示한 바와 같다.

또 本 研究에서도 2.2.2의 一方向凝固裝置 에서와 同一한 裝置를 使用하여 一方向凝固 시켰다.

그리고, 一方向凝固시킨 여러가지 化學組成의 合金에 대해서 매트릭스 및 파이버

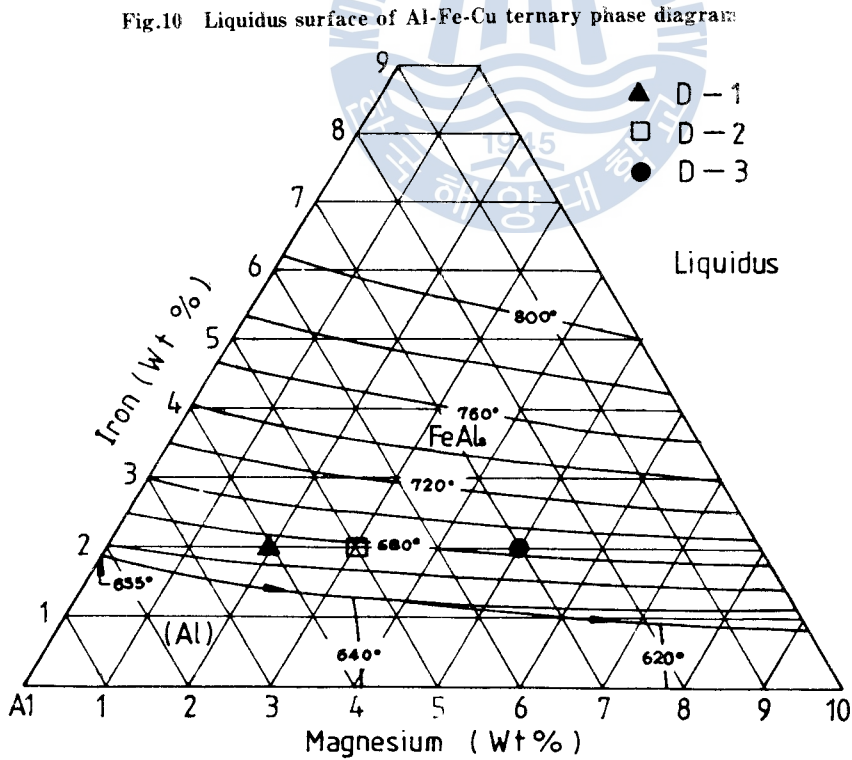
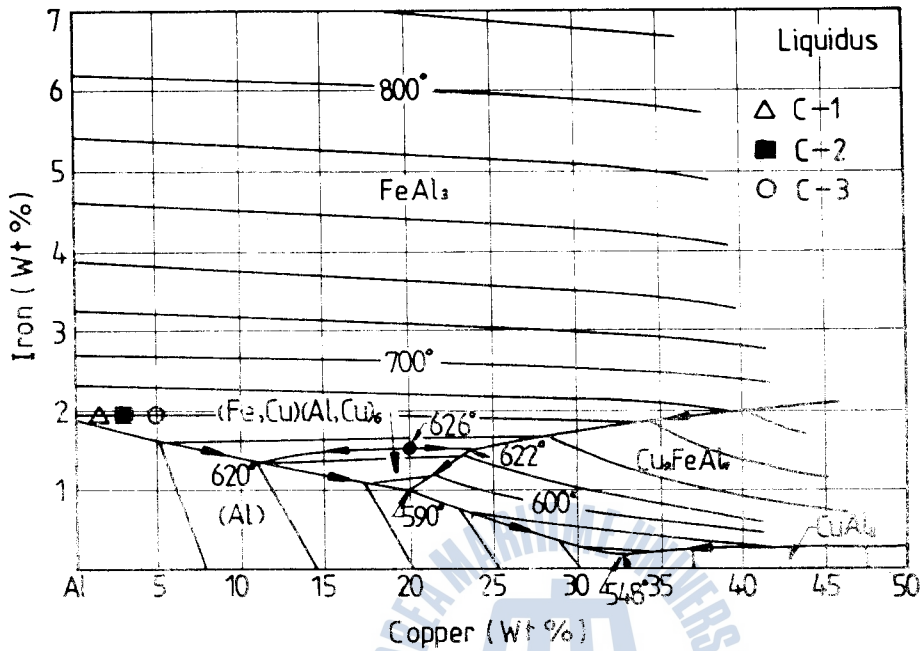


Fig.10 Liquidus surface of Al-Fe-Cu ternary phase diagram

Fig.11 Liquidus surface of Al-Fe-Mg ternary phase diagram

Table.5. Chemical composition of alloys(Wt%) nominal

Alloy	Element			
	Fe	Mg	Cu	Al
C-1	2.0%		2.0%	Bal.
C-2	2.0%		3.0%	Bal.
C-3	2.0%		5.0%	Bal.
D-1	2.0%	2.0%		Bal.
D-2	2.0%	4.0%		Bal.
D-3	2.0%	5.0%		Bal.

에 대한 각 합금元素의 分配舉動을 調査하기 위하여 EDS (Cambridge 100 type) 및 EPMA(AKASHI, DS-130, WDX-135 type.) 分析을 實施하였다.

또한 本 研究에서의 微細組織觀察 및 引張試驗은 前述한 2.2.3의 微細組織의 觀察 및 機械的 性質 試驗에서와 同一한 裝置 및 方法으로 實施하였다.

4.3 實驗結果 및 考察

4.3.1 파이버의 生成과 Cu의 分配舉動

Photo.11은 凝固速度 $R=39.5\text{mm}/\text{min}$ 으로 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-5.0%Cu 合金에 있어서 매트릭스 部分을 EDS 分析한 結果이고, 또 photo.12는 同一條件의 試料에 있어서 파이버를 EDS 分析한 結果이다.

여기서 매트릭스에는 파이버에 比하여 Cu의 濃도가 높고, Fe의 濃도는 낮으며, 反面에 파이버에는 매트릭스에 比하여 Fe의 濃도가 높고 Cu의 濃도는 낮다.

이상의 結果로부터 매트릭스인 Al에 대한 固溶도가 작은 Fe는 相對적으로 매트릭스에 대한 分配는 작고, 파이버에 대한 分配는 크며, 反面에 Al에의 固溶도가 相對적으로 큰 Cu는 매트릭스에 대한 分配가 크고 파이버에의 分配는 작다.

結局, Al-Fe 合金에 Fe보다 固溶도가 큰 元素를 添加하면, 一方向凝固시 파이버에 대한 Fe의 分配는 크게 함으로써 파이버의 生成을 促進시키는 效果가 있다는 것을 알 수가 있다.

photo.13은 一方向凝固 시킨 Al-2.0%Fe-2.0%Cu 合金에 있어서 EPMA line analysis의 結果이다. 여기서 (a)는 凝固速度 $R=4.78\text{mm}/\text{min}$ 이고 (b)는 $R=12.7\text{mm}/\text{min}$ 인 경우이다.

두 경우 모두 매트릭스에서는 Fe의 피크(peak)에 比하여 Cu의 피크가 相對的

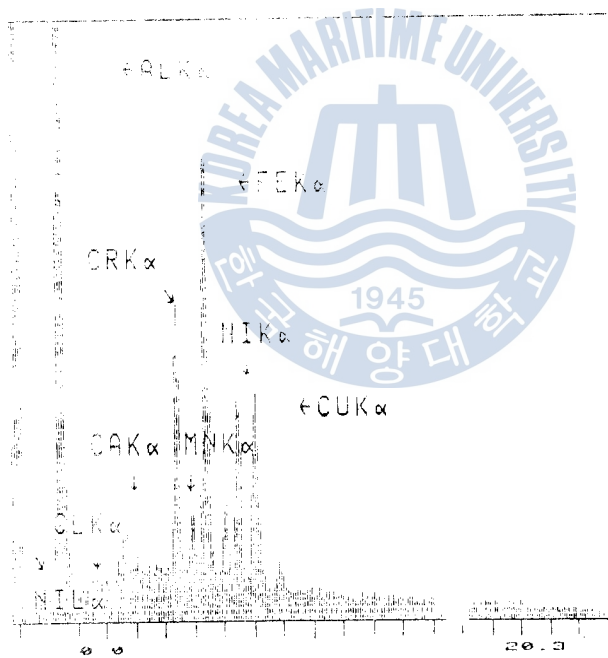


Photo.11 EDS analysis of matrix in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-5.0%Cu alloy (R=39.5 mm/ min). Analysis point is arrow mark in the upper photo. Analysis results: Fe; 9,212(at.%) Cu; 5,694(at.%)

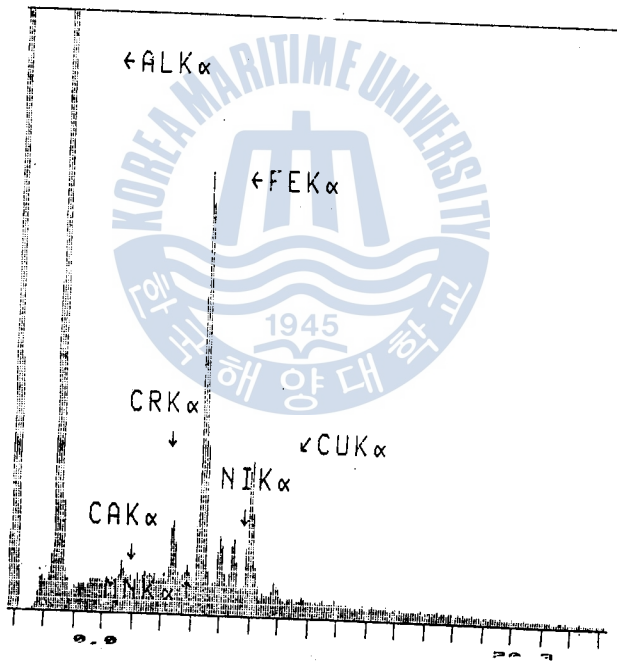
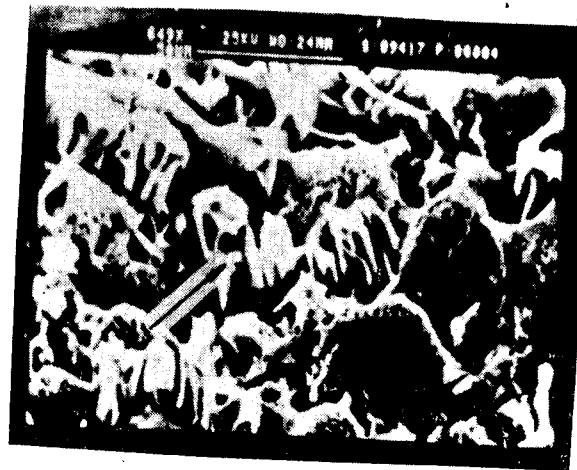
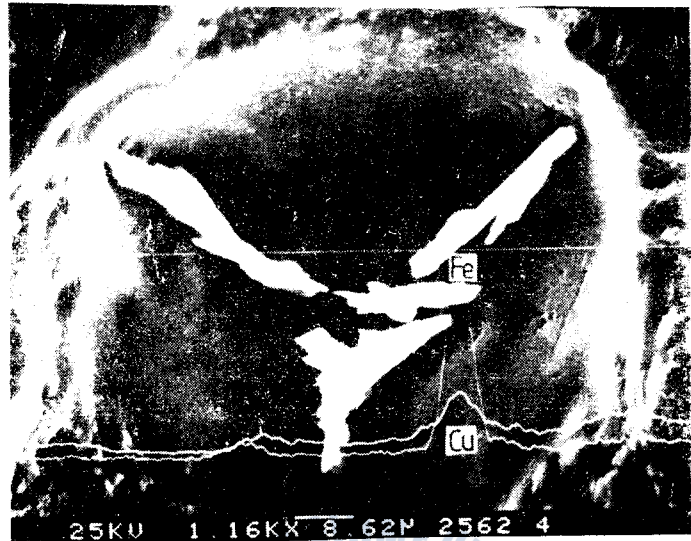
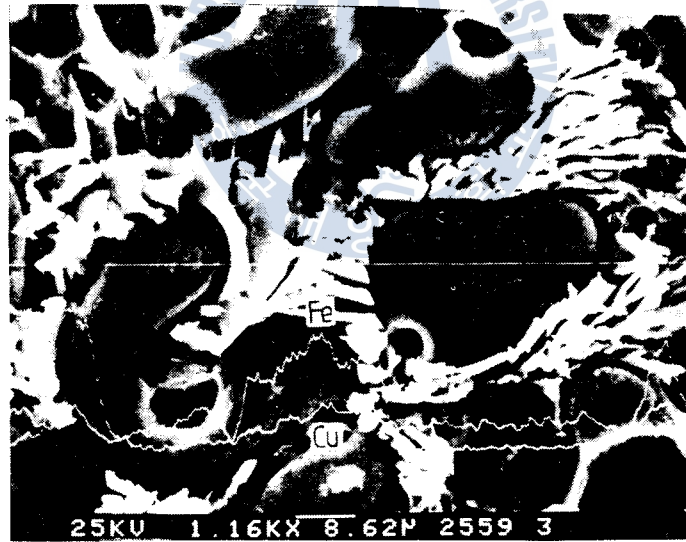


Photo.12 EDS analysis of fibers in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-5.0%Cu alloy ($R=39.5\text{mm/min}$). Analysis point is arrow mark in the upper photo. Analysis results: Fe; 11.937 (at.%), Cu; 5.084 (at.%)



(a) R=4.78mm/min



(b) R=12.7mm/min

Photo.13 EPMA line analysis of fiber and matrix in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-2.0%Cu alloys.

으로 높고, 파이버에서는 Fe의 피이크가 Cu의 피이크에 比하여 相對的으로 높다. 이와 같은 結果는, 前述한 EDS 分析結果(photo.11 및 12)와 잘 一致하고 있다.

즉, 매트릭스 인 Al에 대한 固溶度가 큰 Cu는 相對的으로 固溶度가 낮은 Fe로 하여금 파이버에 대한 分配를 增大시켜 結局 파이버의 生成을 促進시키는 效果가 있다는 事實을 再確認할 수 있다.

4.3.2 파이버의 生成과 Mg의 分配舉動

Photo.14는 凝固速度 $R=8.55\text{mm}/\text{min}$ 으로 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-2.0%Mg 合金에 있어서 매트릭스 部分을 EDS 分析한 結果이고, 또 Photo.15는 同一條件의 試料에 있어서 파이버를 EDS分析한 結果이다. 여기서, 매트릭스에는 파이버에 比하여 Mg의 濃도가 높고 Fe의 濃도는 낮으며, 反面에 파이버에는 매트릭스에 比하여 Fe의 濃도가 높고 Mg의 濃도는 낮다.

以上の 結果로 부터 매트릭스인 Al에 대한 固溶度가 작은 Fe는 相對的으로 매트릭스에 대한 分配가 작고, 파이버에 대한 分配는 크며, 反面에 Al에의 固溶度가 큰 Mg는 매트릭스에 대한 分配는 크고, 파이버에의 分配는 작다.

結局, Al-Fe 合金에 Fe보다 固溶度가 큰 Mg를 添加하면 一方向凝固 때 파이버에 대한 Fe의 分配를 增大시켜 파이버의 生成을 促進시키는 效果가 있다고 할 수 있다.

Photo.16은 凝固速度 R이 $7.56\text{mm}/\text{min}$ 인(a) 및 $39.5\text{mm}/\text{min}$ 인(b)로 各各 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-5.0%Mg 合金에 있어서, EPMA line analysis의 結果이다. 두 가지 경우 모두 매트릭스에서는 Fe의 피이크에 比하여 Mg의 피이크가 相對的으로 높고, 파이버에서는 Fe의 피이크가 Mg의 피이크에 比하여 相對的으로 높다. 이와 같은 結果는 前述한 EDS 分析結果(photo.14,15)와 잘 一致할 뿐만 아니라, 前述한 Ni 添加의 경우(photo.2,3) 및 Cu 添加의 경우(Photo.11,12,13)와 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

즉, 매트릭스인 Al에 대한 固溶度가 큰 Mg는 相對的으로 固溶度가 낮은 Fe로 하여금 파이버에 로의 分配를 增大시켜 結果的으로 파이버의 生成을 促進시키는 效果가 있음을 再確認할 수가 있다.

여기서, 一方向凝固 때 매트릭스가 Al인 경우, 添加元素의 分配舉動에 대하여 本研究에서 얻은 結果를 綜合하여 보면, 제 3 添加元素가 Al에 대한 固溶度가 높을 경우가 相對的으로 固溶度가 낮은 경우에 比하여 제 2 添加元素가 파이버에로의 分配를

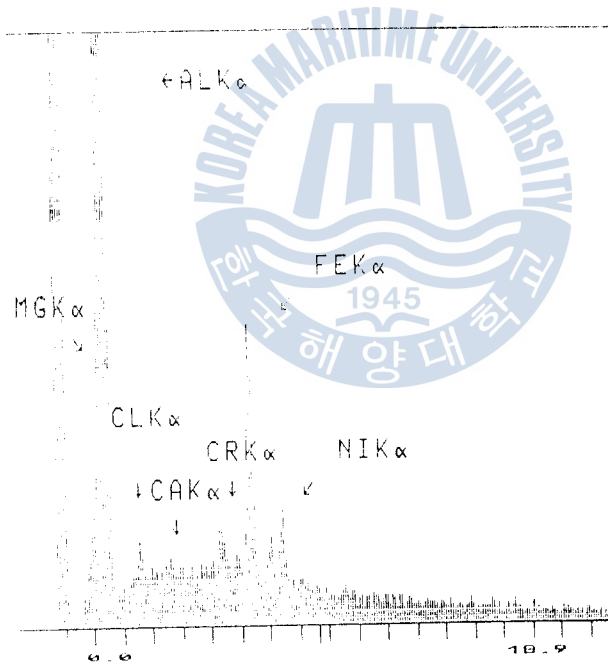
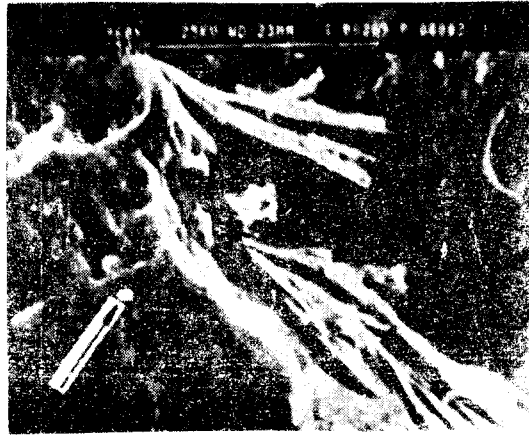


Photo.14 EDS analysis of matrix in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-2.0%Mg alloy (R=8.55mm/min). Analysis point is arrow mark in the upper photo.
Analysis results : Fe ; 4.071(at.%) Mg ; 2.334(at.%)

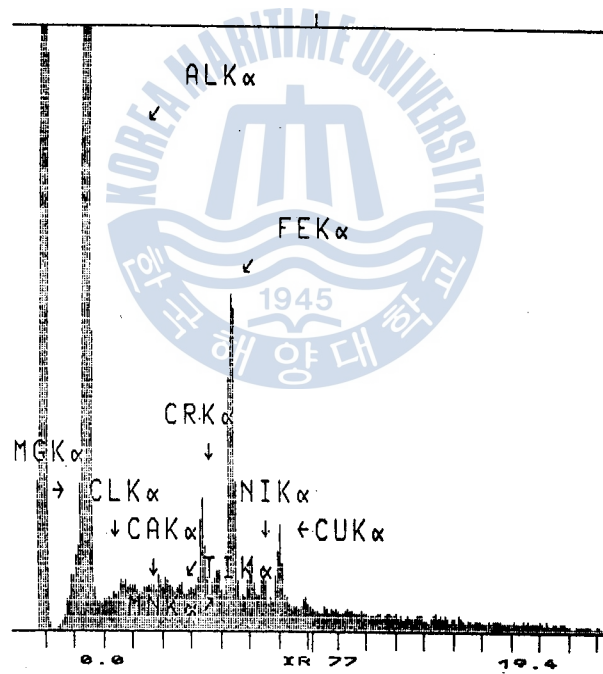
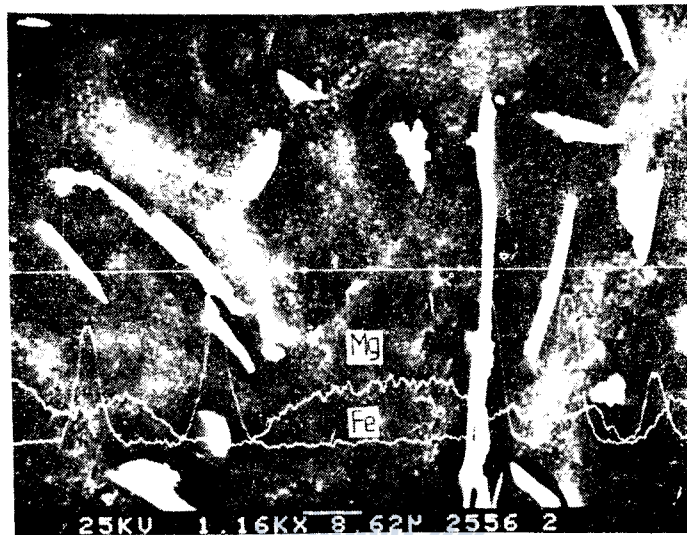
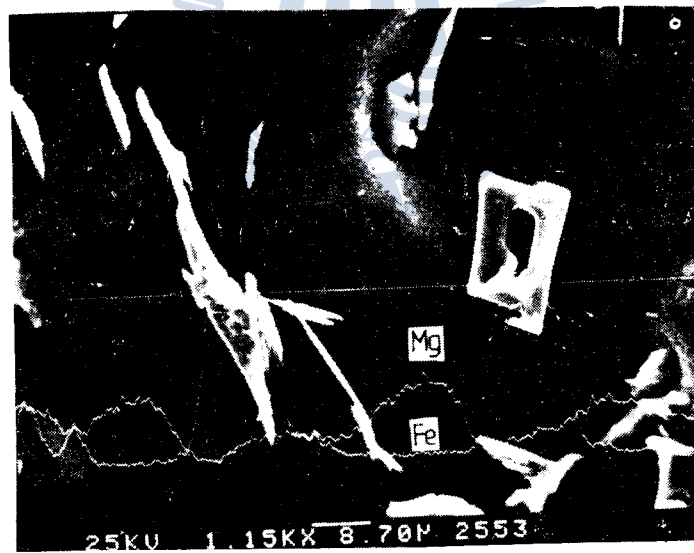


Photo.15 EDS analysis of fibers in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-2.0%Mg alloy ($R=8.55\text{mm/min}$). Analysis point is arrow mark in the upper photo. Analysis results: Fe; 5.809(at.%) Mg; 0.309(at.%)



(a) R=7.56mm/min



(b) R=39.5mm/min

Photo.16 EPMA line analysis of fiber and matrix in unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-5.0%Mg alloys.

증대시켜 結局 파이버의 生成을 促進시킨다는 結論을 얻을 수 있다.

4.3.3 微細組織 및 引張性質에 미치는 凝固速度와 Cu, Mg 添加의 영향

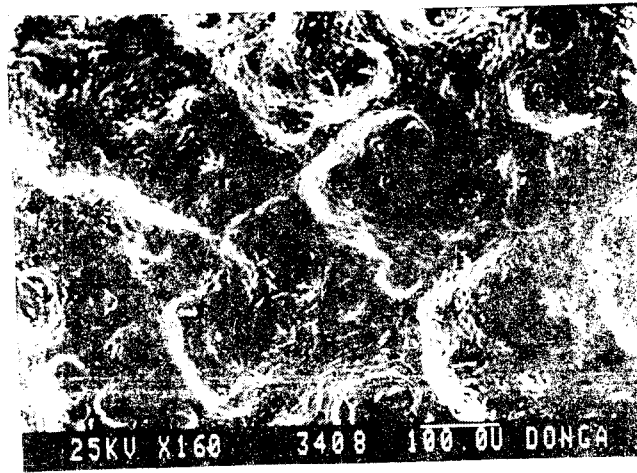
photo.17은 여러가지 凝固速度로 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-2.0%Cu 合金의 走査型電子顯微鏡 組織²⁵⁾⁵⁵⁾이다. 여기서, (a), (b), (c) 및 (d)는 凝固速度가 각각 4.78, 12.7, 38.5 및 50.5mm/min인 경우이다. (a)에서는 파이버가 생기기 시작하는 樣相을 나타내고, (b)의 경우는 比較的 微細한 리본狀 파이버가 觀察되고 있다. 또 (c) 및 (d)의 경우는 粗大한 리본狀 파이버가 觀察되고 있음을 알 수 있다.

Fig.12는 Al-2.0%Fe-2.0%Cu(C-1), Al-2.0%Fe-3.0%Cu(C-2) 및 Al-2.0%Fe-5.0%Cu(C-3) 合金을 凝固速度 R=1.5~60mm/min 範圍에서 각각 一方向凝固시킨 複合材料의 引張强度를 나타낸 것이다. 여기서 Cu 添加量이 많은 경우일 수록, 대체로 引張强度가 높은 것을 알 수 있다. 또 凝固速度 R=5 mm/min 以下の 範圍에서는 引張强度가 대단히 낮은 水準인데 이것은 前述한 photo.17(a)에서 알 수 있는 바와 같이 파이버가 生成되기 始作하는 凝固速度에 對應하기 때문이라 생각된다.

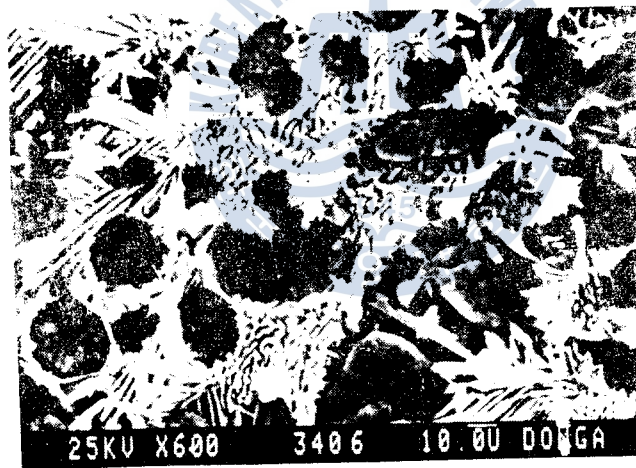
R=5~25mm/min 範圍에서는 높은 引張强度를 나타내며, 이것도 前述한 photo.17(b) 에서 알 수 있는 바와 같이 微細한 리본狀 파이버가 觀察되기 때문이라 할 수 있다. 그러나, 凝固速度 R=25mm/min 以上인 경우에는 引張强度가 比較的 낮은 水準에 이르며, 이 경우에도 photo.17(c), (d)에서 알 수 있는 바와 같이 粗大한 리본狀의 파이버가 觀察되는 것과 잘 一致한다.

Photo.18은 여러가지 凝固速度로 一方向凝固시킨 Al-2.0%Fe-4.0%Mg 合金의 走査型電子顯微鏡組織⁵⁵⁾이다. 여기서, (a), (b), (c) 및 (d)는 凝固速度가 각각 4.33, 4.76, 18.6 및 49.5mm/min인 경우이다. (a) 및 (b)의, 경우에는 粗大한 리본狀파이버가 觀察되지만, (c)의 경우는 微細한 리본狀의 파이버가 觀察된다. 또 (d)의 경우는 析出物로 보이는 Contrast가 觀察되나, 파이버는 거의 보이지 않는다. Fig.13은 Al-2.0%Fe-2.0%Mg(D-1), Al-2.0%Fe-4.0%Mg(D-2) 및 Al-2.0%Fe-5.0%Mg(D-3) 合金을 凝固速度 R=1.5~60mm/min 範圍에서 각각 一方向凝固시킨 複合材料의 引張强度를 나타낸 것이다. 여기서 Mg 添加量이 많은 경우일수록 引張强度가 높음을 알 수 있다.

또 凝固速度 R=5 mm/min이하의 範圍에서는 引張强度가 대단히 낮은 水準인데, 이것은 Photo.18 (a), (b)에서 알 수 있는 바와 같이 粗大한 리본狀파이버의 存在에 기인한다고 볼 수 있다. R=5~25mm/min 範圍에서는 높은 引張强度를 나타내는

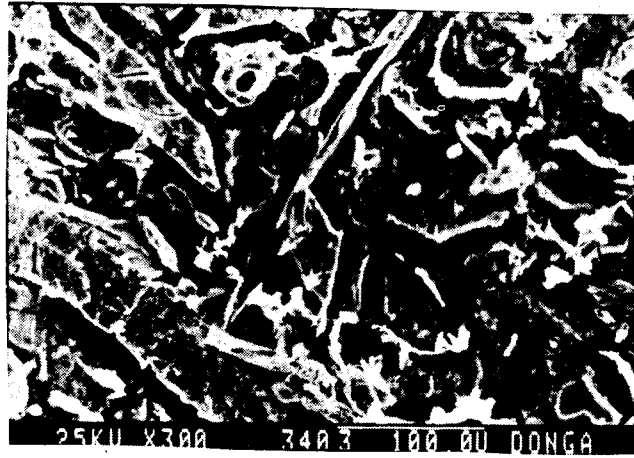


(a) R=4.78mm/min

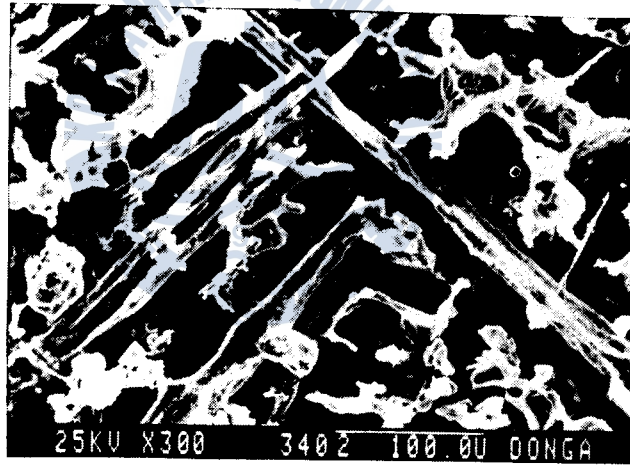


(b) R=12.7 mm/min

Photo.17 Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-2.0%Cu composite.



(c) R=38.5mm/min



(d) R=50.5mm/min

Photo.17 Continued

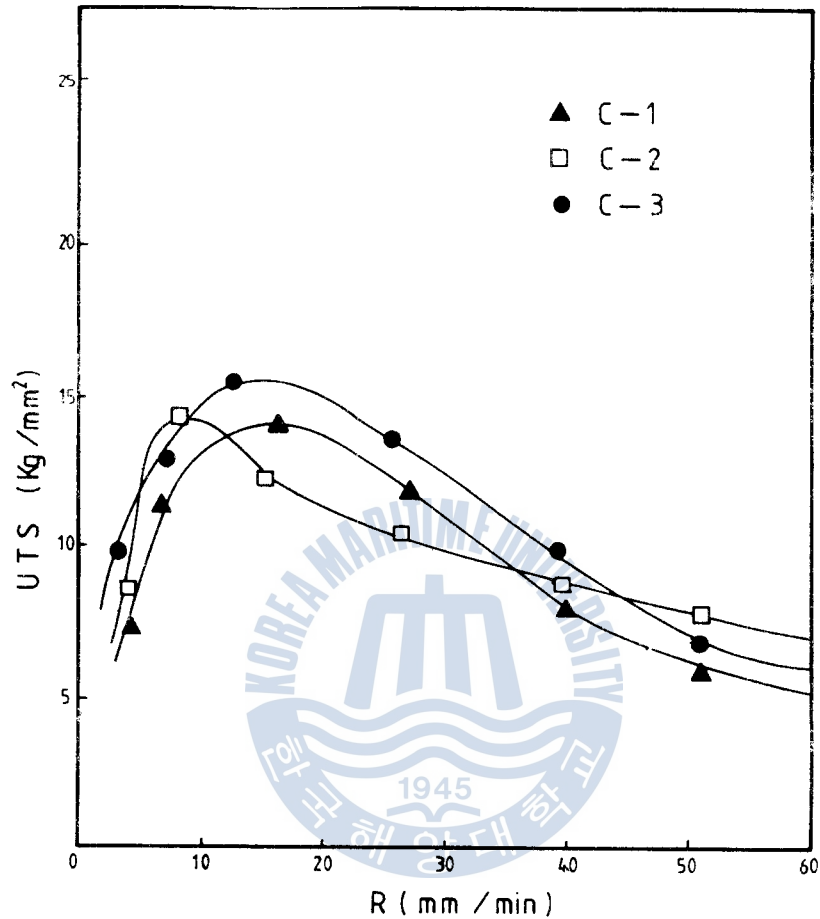


Fig.12 Tensile strength of Al-Fe-Cu alloys related to solidification rate(R).

데, 이것도 전술한 photo.18(c)에서 알 수 있는 바와 같이 微細한 리본狀의 存在에 기인하기 때문이다. 그러나, 凝固速度 $R=25\text{mm/min}$ 以上인 경우에는 引張強度가 比較的 낮은 水準에 이르며, 이 경우에도 photo.18(d)에서 알 수 있는 바와 같이 파이버는 存在하지 않고, 어떤 析出物로 判斷되는 Contrast만 存在하기 때문이다. 以上の 結果를 綜合해보면 一方向凝固때 Al-2.0%Fe合金에 Cu와 Mg를 添加하였을 경우 本 研究에서 適用한 凝固速度範圍內에서는 로드狀의 파이버는 觀察되지 않았으며, 리본狀의 파이버만 觀察⁵⁵⁾되었다. 또 微細한 리본狀파이버를 얻을 수 있는 凝固速度로 一方向凝固시킨 複合材料가 最大引張強度를 나타낸다는 結論을 얻을 수 있다.

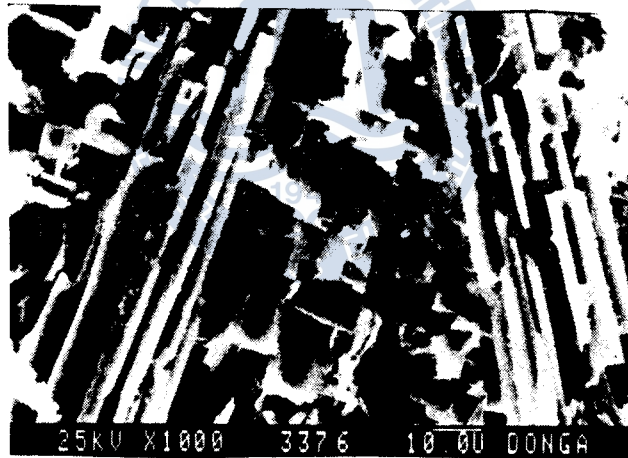
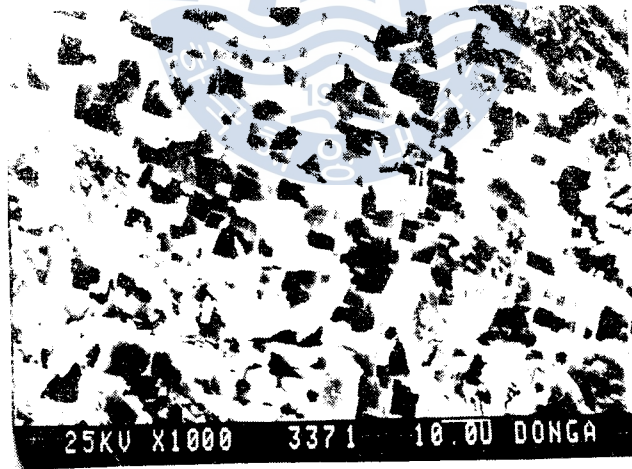
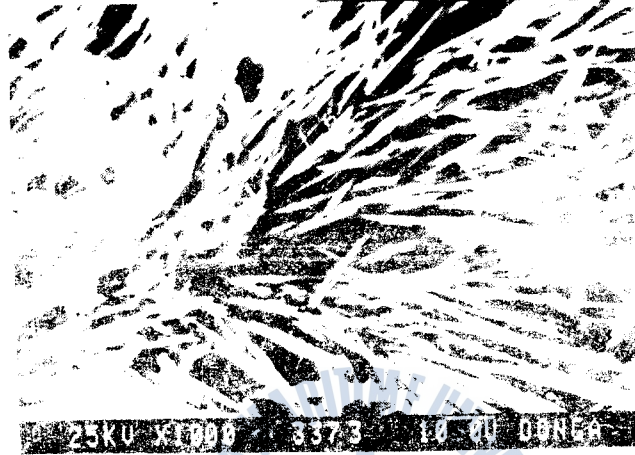
(a) $R=4.33$ mm/min(b) $R=4.76$ mm/min

Photo.18 Scanning electron micrographs of unidirectionally solidified Al-2.0%Fe-4.0%Mg composite.

合金상에 :



(d) R=49.5mm/min

Photo. 18 Continued

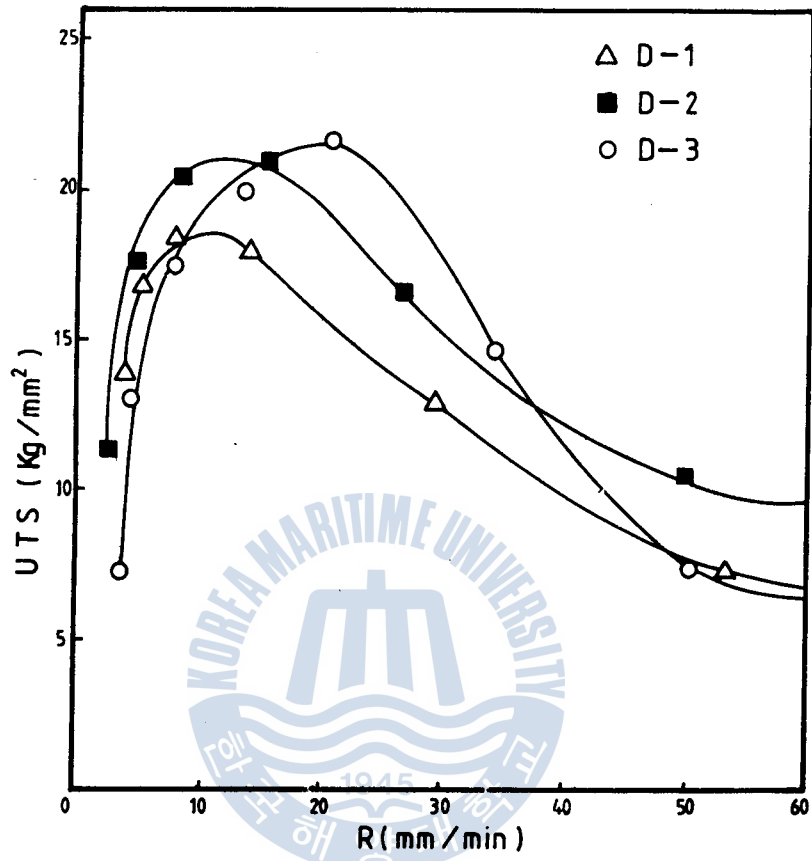


Fig.13 Tensile strength of Al-Fe-Mg alloys related to solidification rate(R).

4.4 結 論

Al-2.0%Fe 合金에 Al에의 固溶度の 差異가 큰 Cu와 Mg를 添加하였을 때, 파이버와 매트릭스에 대한 各 元素의 分配舉動과 凝固速度에 따른 複合材料의 파이버의 形狀 및 引張性質의 變化를 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

- (1) 매트릭스에 대한 第3 添加 元素의 固溶도가 높은 경우는 낮은 경우에 比하여 第2 添加元素로 하여금 파이버에로의 分配를 增大시켜 結果적으로 파이버의 生成을 促進시킨다.
- (2) Cu나 Mg를 單獨으로 5 wt%까지 添加하여 一方向凝固 시켜도 로드狀의 파이버는 생기지 않는다.
- (3) 微細한 리본狀의 파이버를 얻을 수 있는 凝固速度에서 一方向凝固시켜 製造한 複合材料가 最大 引張强度를 나타낸다.



第 5 章 總 括

最近 航空 및 宇宙産業의 急速한 發展과 더불어 高比強度, 優秀한 高溫特性, 耐環境性, 軋수安定性 등을 具備한 革新的인 素材의 利用이 絶실히 要求되며, 特히 一方向 凝固技術에 의하여 製造되는 複合材料는 F.R.M.이나 F.R.P.에 比하여, 製造가 간편하며, 製造原價가 節減될 뿐만 아니라, 纖維와 매트릭스 사이의 結合力이 優秀한 것이 認定되어 이 分野에 많은 研究가 進行되어 왔다.

本 研究에서는 Al매트릭스에 強度가 높은 金屬間化合物을 比較的 용이하게 生成하는 Fe를 添加한 Al-Fe合金系에 Al매트릭스에의 固溶度가 서로 다른 元素인 Ni, B, Cu, Mg를 添加하여 各 元素의 매트릭스와 纖維에 대한 配分舉動을 究明하고, 纖維의 形狀에 미치는 凝固速度의 영향과 破壞舉動을 綜合比較檢討한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

- (1) 매트릭스인 Al에 대한 固溶度가 낮은 添加元素일수록 纖維에 대한 分配가 크고 매트릭스에 대한 分配가 작으며, 따라서 Al과 金屬間 化合物을 잘 生成하고, Al에 대한 固溶度가 낮은 添加 元素일수록 纖維의 生成을 促進한다.
- (2) 纖維의 生成은 添加元素 및 凝固速度에 依存하며,
 - i) 纖維가 전혀 生成되지 않는 영역
 - ii) 리본狀의 纖維가 生成되는 영역
 - iii) 리본狀과 로드狀의 混合狀態로 纖維가 生成되는 영역 및
 - iv) 로드狀의 纖維만 生成되는 영역으로 區分할 수 있다.
- (3) Ni과 B를 添加시킨 一方向凝固 複合材料는 로드狀 纖維가 生成되는 Ni과 B의 添加量과 凝固速度에서 最大引張強度 및 耐力를 나타낸다.
- (4) Cu, Mg를 각각 5 wt%까지 添加하여 一方向凝固시켜도 로드狀 纖維는 생기지 않았으며, 微細한 리본狀의 纖維를 얻을 수 있는 凝固速度에서 最大引張強度를 나타낸다.
- (5) Ni을 添加시켰을 때, 一方向凝固 複合材料의 破斷面은 微視的으로 딴플이 觀察된다.

또 B를 添加시켰을 때, 一方向凝固 複合材料의 破壞舉動은 纖維가 리본狀일 경우는 粒界딴플破斷(Intergranular dimple rupture)이고, 纖維가 로드狀일 경우

- 에는 微細한 딩플破斷(Dimple rupture)을 나타낸다.
- (6) B를 添加시켰을 때, 一方向凝固 複合材料에서는 凝固速度 R이 빠를수록 파이버의 間隔이 작아지고, 引張強度는 커진다.



參 考 文 獻

1. E.R. Thompson and F.D. Lemkey : Composite materials. Vol. 4, Chapter 3, Academic press, New York and London. p. 102,(1974).
2. R.W. Kraft and D.L. Albright : Microstructure of Unidirectionally Solidified AlCuAl₂ Eutectic, MSA. Trans, Vol. 221, p. 95, (1961).
3. F.D. Lemkey, R.W. Hertzberg and J.A. Ford : The Microstructure, Crystallography, and Mechanical Behavior of Unidirectionally Solidified, MSA. Trans, Vol. 233, p. 344, (1965).
4. R.W. Hertzberg, F.D. Lemkey and J.A. Ford : Mechanical Behavior of Lamellar (Al-CuAl₂) and Whisker Type (Al-Al₃Ni) Unidirectionally-Solidified Eutectic Alloys, MSA. Trans, p. 342, (1965).
5. G.A. Cooper and A. Kelly : Tensile Properties of Fiber-Reinforced Metals Fracture Mechanics, J. Mech.Phys.Solids, Vol. 15, p. 279, (1967).
6. B. Cantor, G.J. May, C.A. Chardwick : The tensile fracture behaviour of the aligned Al-Al₃Ni and Al-CuAl₂ Eutectics at Various Temperatures, Journal of Material Science, Vol. 8, p. 830, (1973).
7. F.D. Lemkey and E.R. Thompson : Nickel and Cobalt Eutectic Alloys Reinforced by Refractory Metal Carbides, Met.Trans, Vol. 2, p. 537. (1971).
8. M.D. Rinaldi, R.M. Sharp and M.C. Flemings : Growth of Ternary Composites from the Melt : Part I , Met.Trans, Vol.3, p. 3133, (1972).
9. 荒木透, 金子秀夫 等 : 鐵鋼の溶接, 鐵鋼工學 講座 10, p. 79, 222, (1975).
10. R.W. Kraft : Controlled eutectics, Journal of Metals, p. 192, (1966).
11. E.M. Dunn, K.P. Young and M.C. Flemings : Sturcture of Directionally Solidified Two Phase Ternary alloys, Met.Trans, Vol. 9B, p. 267, (1978).
12. F.R. Mollard and M.C. Flemings : Growth of Composites from the Melt.Part I , MSA.Trans, Vol. 239, p. 1526, (1967).
13. E.M. Breinan, E.R. Thompson, G.P. McCarthy and W.J. Herman : Microstructural Characteristics of the Directionally-Solidified Al-Al₃Ni

- Eutectic and Their Influence on Creep Fracture, *Met.Trans*, Vol.3, p. 221, (1972).
14. R.M. Jordan and J.D. Hunt : The Growth of Lamellar Eutectic Structures in the Pb-Sn and Al-CuAl₂ Systems, Vol. 2, p. 3401, (1971).
 15. G. Garmong : Structure and Crystallography of Curved Al-Al₃Ni and Al-CuAl₂ Directionally Solidified Eutectic alloys, *Met.Trans*, Vol. 6A, p. 1335, (1975).
 16. A. Pattnaik and A. Lawley : Deformation and Fracture in Al-CuAl₂ Eutectic Composites, *Met.Trans*, Vol.2, p. 1529, (1971).
 17. I.G. Davies and A. Hellawell : The Structure of Directionally Frozen Al-CuAl₂ Eutectic Alloy, p. 1285, (1968).
 18. 中谷 義三, 大西忠一 等 : 一變系 Al-Fe-Ni 共晶合金の組織制御, *日本金屬*, 第 37卷, p. 446, (1973).
 19. 後藤正治, 江刺清行 等 : 一方回凝固法による Zn-Ti過共晶合金の組織制御, *日本金屬*, 第37卷, p. 446(1973).
 20. E.R. Thompson and F.D. Lemkey : Unidirectional solidification of Co-Cr-C Monovariant Eutectic Alloys, *Met.Trans*, Vol. 1, p. 2799, (1970)
 21. E.R. Thompson and F.D. Lemkey : United States Patent Office, 3671223, (1972)
 22. F.D. Lemkey and E.R. Thompson : United States Patent Office, 3528808, (1970).
 23. D.A. Koss and S.M. Copley : Thermally Induced Residual Stresses in Eutectic Composites, *Met.Trans*, Vol.2, p. 1557, (1971).
 24. E.R. Thompson, D.A. Koss and J.C. Chesnutt : Mechanical behavior of a Carbide Reinforced Co-Cr Eutectic Alloy, *Met.Trans*, Vol. 1, p. 2807, (1970).
 25. 中谷 義三, 大西忠一 : 一方向凝固したAl-CuAl₂, Al-NiAl₃およびAl-CO₂Al₉ 共晶合金の成長形態について, *輕金屬*, Vol. 25, No. 7, p. 259, (1975).
 26. 西成基, 加藤 銳次 : 一方向凝固によるAl-Fe-Mn 3元共晶合金の組織と機械的性質について, *輕金屬*, Vol. 28, No. 4, p. 174, (1978).
 27. 西成基, 加藤 銳次 : 一方向凝固によるAl-Fe 共晶合金の組織について, *輕金屬*, Vol. 24, No. 3, p. 101, (1974).
 28. H.B. Smartt, L.K. Tu and T.H. Courtney : Elevated Temperature Stability of the Al-Al₃Ni Eutectic Composite, *Met.Trans*, Vol. 2, p. 2717, (1971).
 29. I.R. Hyghes, H. Jones : Coupled Eutectic Growth in Al-Fe Alloys, *Journal of Materials Science* 12, p. 323, (1977).

30. 洪俊杓, 趙顯麒 : Al-Al₃Ni 共晶合金의 一方向凝固組織과 機械的 性質, 大韓金屬學會, Vol. 17, No. 3, p. 215, (1979).
31. 西成基, 加藤 銳次 等 : 一方向凝固法によるAl-Al₆Mn 共晶合金の組織と機械的性質について, 輕金屬, Vol.27, No.7, p. 311, (1979).
32. J.D. Hunt and K.A. Jackson : The Dendrite-Eutectic Transition, MSA.Trans, Vol. 239, p. 864, (1967).
33. 中谷 義三, 大西忠一 : Al-Fe 共晶合金の一方向凝固組織と機械的 性質, 輕金屬, 第49回, p. 336, (1978).
34. L.F. Mondolfo : aluminum alloys: Structure and Properties, Butterworth London-Boston, p. 229, 312, 492, 528, (1976).
35. C. Baromeo and T.H. Courtney : Partitioning of Stress Between Fiber and Matrix during Tensile Deformation of the Al-Al₃Ni Eutectic Composite, Met. Trans, Vol. 4, p. 1821, (1973).
36. W.H.S. Lawson and H.W. Kerr : Mechanical Behavior of Rapidly Solidified Al-Al₂Cu and Al-Al₃Ni Composites, Met.Trans, Vol. 2, p. 2853, (1971).
37. R.H. Hopkins and R. Kossowsky : The Crystallography of Phase Interface in the Ni-Cr Alloy, Acta, Met. Vol. 19, p. 203, (1971).
38. W.R. Hoover and R.W. Hertzberg : The Mechanical Response of the Ni-Ni₃Nb Eutectic Composite, Part I, Monotonic behavior, Met.Trans, Vol. 2, p. 1283, (1971).
39. W.R. Hoover and R.W. Hertzberg : The Mechanical Response of the Ni-Ni₃Nb Eutectic Composite Part II, Cyclic Behavior, Met.Trans, Vol. 2, p. 1289, (1971).
40. P.H. Thornton R.G. Davies and T.L. Johnson : The Temperature Dependence of the Flow Stress of the γ Phase Based Upon Ni₃Al, Met.Trans, Vol. 1, p. 207, (1970).
41. M.G. Day and A. Hellawell : The Microstructure and Crystallography of Aluminium-Silicon Eutectic Alloys, Proc.Roy.Soc.A, 305, p. 473, (1968).
42. K.A. Jackson and J.D. Hunt : Lamellar and Rod Eutectic Growth, MSA.Trans, Vol.236, p. 1129, (1966).
43. L.A. Willey : Metal Hand Book, Vol.8, ASM Ohio, p. 392, 393, 385, (1973).
44. 須藤一, 田村令男 等 : 金屬組織學, 丸善(株) 東京都, p. 22, (1972).

45. 中谷 義三, 大西忠一 等: 一方向的凝固した一變系 Al-Fe-Ni 共晶合金の機械的性質, 輕金屬, 第53回, Vol.30, No.9, p. 505, (1980).
46. 藤井太一: 材料誌, 第25卷, 第269號, p. 201-203, (1977).
47. Clifford H. Wells: The Elastic Constants of a Directionally-Solidified, Nickel-Base superalloy, Mar M-200, ASM.Trans, P. 270, (1971).
48. 飯泉新: 吾金屬フォーブック, 日本金屬學會, 丸善(株), 東京都, p. 147, (1974).
49. 高原寛: 金屬破断面寫真集第2クアイ, 東京都, p. 802, (1986).
50. Dr. Phil Max Hansen: Constitution of Binery Alloys, p. 70, (1958)
51. 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, Vol 1, p. 201, (1970).
52. George E. Dieter: Mechanical Metallurgy 2nd.ed. McGraw-Hill Carnegie-Mellon University, p. 227, (1961).
53. William F. Smith: Structure and Properties of engineering Alloys, McGraw-Hill, Florida, p. 68, (1981).
54. B.J. Shaw: Room Temperature Mechanical Properties of Cadmium-Zinc Lamellar Eutectic Alloys. Acta. Met, Vol. 15, p. 1169, (1967)
55. K.H. Eckelmeyer and R.W. Hertzberg: The Structure and Mechanical Behavior of the Mg-Mg₂Ni Eutectic Composite, Met.Trans, Vol. 3, p. 609 (1972).
56. S. March and D. Jaffery: The Morphology and Thermal Stability of the Cu-Cu₂C Eutectic System. Met Trans, Vol. 2, p. 2681, (1971).
57. Y.G. Nakagawa and G.G. Weatherly: The thermal Stability of the Rod Al₃Ni-Al Eutectic Acta. Met. Vol. 20, p. 345, (1972).
58. B. Cantor G.A. Chadwick: The Tensile Deformation of Unidirectionally solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu Eutectic, Journal of Materials Science, 10, p. 578, (1975).
59. 中谷 義三, 大西忠一 等: 準安定 Al-Fe 規則共晶の成長條件と機械的 性質, 輕金屬, Vol. 30, No. 1, p. 18, (1980).
60. 趙顯麒 等: Al-Al₃Ni 共晶合金의 一方向凝固組織과 機械的 性質, 大韓金屬學會, Vol, 17, No. 3, p. 215, (1979).

61. RAM Kossowsky : Creep Behavior of Ni-Cr Lamellar Eutectic Alloys, *Met. Trans*, Vol. 1, p. 1909, (1970).
62. 市川理衛, 大橋照男 : Al-3~5%Mn 合金の急冷鑄造組織に影響する第3添加元素, *輕金屬*, Vol. 16, No. 6, p. 25, (1966).
63. Mahmoud M. Farag and Mohamed H. ABD EL Latif: An analysis of Mechanical Behavior of Al-Al₃Ni Composites, *Met.Trans*, Vol.6A, p. 353, (1975).
64. K.A. Jakson : The Dendrite-Eutectic Transition in Sn-Pb Alloys, *MSA.Trans*, Vol. 242, p. 17, (1968).
65. G.W. Goward : Current Research on the Surface Protection of Superalloys for gas Turbine Engine, *Journal of Metals*, p. 31, (1970).
66. H.E. Cline : Theory of the Lamellar Dendritic Transition in Eutectic Alloys, *MSA.Trans*, Vol. 242, p. 1613, (1968).
67. T.S. Lundy and J.F. Murdock : Diffusion of Al and Mn in Aluminium, *Journal of Applied Physic*, Vol.33, No. 5, p. 1671, (1962).
68. P. Annarumma and M. Turpin : Structure and High Temperature Mechanical Behavior Ni-Ni₃Nb Unidirectional Eutectic, *Met.Trans*, Vol. 3, p. 137, (1972)
69. H.E. Cline : Shape Instabilities of Eutectic composites at Elevated Temperature, *Acta.Met*, Vol 19, p. 481, (1971).
70. John S, Erickson, William A. Owczarski and Patrick M. Curran : Process Speeds up Directional Solidification, *Metal Process*, p. 58, (1971).
71. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter and B. Chalmers : The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals, *Acta. Met.* Vol. 1, p. 428, (1953)