

과공정 Al-Si 합금의 미세조직에 미치는 Sc의 영향

정유성 · 김명한[†] · 최석환
충북대학교 공과대학 재료공학과

The Effects of Sc on the Microstructures of Hypereutectic Al-Si Alloys

Y. S. Jeong, M. H. Kim[†] and S. H. Choi

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University,
12 Gaesin-dong, Cheongju 361-763, Korea

(2005년 6월 8일 받음, 2005년 7월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Sc has been known to be an very effective ppt-hardening element in Al and Al alloys and also to be effective in modification of eutectic Si in hypoeutectic Al-Si alloys. The modification mechanism of Sc is different from that of the traditional modifier Sr in Al-Si alloys. In the present study the effects of Sc on the primary and eutectic Si in hypereutectic Al-Si alloys were investigated with evaluating the microstructures with OM, EPMA and EBSD methods. The results represent that Sc has only a small effect on primary Si when added less than 0.8 wt%. However, when Sc addition leading to the precipitation of metallic Sc within primary Si reaches 1.6 wt%, very coarse primary Si occurs.

Key words hypereutectic, primary silicon, EBSD, precipitation, metallic Sc.

1. 서 론

Al과 Al합금의 미세조직 및 특성에 미치는 Sc의 영향에 관한 연구결과¹⁾가 발표된 이래 Sc은 Al 및 Al합금에서 우수한 ppt-hardening원소로서 큰 주목을 받아왔고, Sc의 이러한 특성을 이용하여 경량고강도 Al합금을 개발하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다.²⁻⁴⁾ 최근에는 대표적인 주조용합금인 아공정 Al-Si합금에서 Sc에 의한 공정Si의 개량화에 효과와 그 기구가 밝혀진 바 있고,⁵⁾ 이러한 연구 결과는 Al-Si합금에서 ppt-hardening효과와 더불어 공정 Si의 개량화효과를 동시에 이용하여 고기능 Al-Si합금개발의 가능성을 모색하는 계기가 되었다.

그리하여, 본 연구에서는 기존에 연구된 아공정 Al-Si합금에 이어 과공정 Al-Si 합금에서의 초정 및 공정Si에 미치는 Sc의 영향 및 그 기구에 대해서 규명하고자 하였으며, Al-Si 합금에서 일반적으로 개량화제로 사용되는 Sr의 효과와 비교분석하고자 하였다. 이를 위해 과공정 Al-Si합금에 소정량의 Sc과 Sr을 첨가하여 합금을 제조한 후 광학현미경에 의한 미세조직 분석, EPMA에 의한 Sc, Si등의 분포조사 및 석출물 분석 및 EBSD에 의한 초정 및 공정Si 결정방위 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법

고주파유도로(50 KW)에서 순 Al(99.8%)과 금속 Si(99.99%)을 이용하여 Al-20wt%Si 모합금을 제조하였고, Table 1에 제조된 모합금의 성분분석 결과가 나타나 있다. 모합금 제조시 Si은 1 mm dia 이하의 미립으로 분쇄하여 첨가하였으며 신속한 용해와 편석을 방지하기 위해 Al용탕을 탄소봉으로 교반하였다. 제조된 Al-20wt%Si 모합금은 다시 전기저항로를 이용하여 재용해 되었고 여기에 Al-5wt%Sc 및 Al-10wt%Sr개량화제를 첨가해서 각각 Al-20wt%Si-0.2(0.4, 0.8, 1.6)wt%Sc 및 Al-20wt%Si-0.04(0.08, 0.16)wt%Sr 합금을 제조 하였다. 개량화제는 손실 방지와 첨가를 용이하게 하기 위해 알루미늄 호일에 싸서 첨가 하였고, 신속한 용해와 편석을 방지하기 위해 흑연봉으로 용탕을 교반 시켜가며 용해시켰다. 용해된 후 탈가스와 용탕내 불순물 제거를 위해 불활성 가스인 Ar을 용탕내에 3분간 취정 시켰고 취정후 약 10분간 용탕을 진정시킨후, 800°C 주입온도에서 100°C로 예열된 주철금형(700X700X850)에 주입시켜 주괴를 제조하였다(냉각속도: 3C/sec).

광학현미경에 의한 미세조직 관찰을 위해 주괴의 중심부에서 시편을 채취하였고, 채취된 시편은 연마지(abrasive paper Cw220~Cw4000)와 연마천(알루미늄 분말 (0.05

[†]E-Mail : myunghan@chungbuk.ac.kr

(μm)을 이용하여 연마 후, 알콜을 이용하여 20분간 초음파 세척 후 건조시켜 부식(부식액: 2% 불산용액(2 ml HF+100 ml water)을 행하였다. 초정 및 공정Si 입자의 평균입도를 측정하기 위해 결정립 측정방법 중 선분법을 이용하였고, 제조된 합금내 Sc, Si등의 성분분포를 조사하기 위해 EPMA(CAMECA사의 CAMECA-SXR system)를 이용한 선분석(line scanning) 및 면분석(mapping)을 실시하였다. 각 합금의 입계특성과 성장 mode를 비교하기 위해 FEG-SEM(Field Emission Gun-SEM)을 이용한 EBSD (Electron backscattered diffraction) 분석을 하였는데, 이 EBSD분석은 시편에 입사된 전자빔이 비탄성 충돌로 매우 작은 에너지를 잃은 후 다시 회절 할 때 생기는 기쿠치 패턴(Kikuchi patterns)⁶⁾과 동일한 원리로 형성된 EBSD 패턴을 분석하여 시편 내 결정립의 방위를 분석하고 이 방위를 이용하여 입자사이의 어긋남 각(misorientation angle)을 측정하여 특정입계(CSL: Coincidence Site Lattice)⁷⁾를 확인하는 분석방법이다.

Table 1. Chemical composition of cast hyper-eutectic Al-20wt%Si alloy(wt%)

Al	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti
Rem.	19	0.3	0.1	0.03	0.01	0.03	0.01

3. 결과 및 고찰

3.1 Sc 첨가에 따른 초정 및 공정 Si의 미세조직 변화

Fig. 1(a-e)은 Al-20wt%Si합금의 Sc의 첨가량에 따른

미세조직 사진이다. Sc을 첨가하지 않은 경우(a), 각면성장(faceted growth)한 다각형의 조대한 Si초정이 관찰되었으며, 0.2wt%Sc을 첨가한 경우(b), 초정 Si의 형상 및 크기는 Sc을 첨가하지 않은 합금과 유사하였다. (c) 및 (d)는 각각 0.4 및 0.8wt%의 Sc을 첨가한 합금의 미세조직으로 초정Si의 형상은 다각형을 유지하고 있으나 초정Si의 크기가 다소 미세해진 것을 알 수 있다. 그러나 Sc첨가량이 1.6wt%로 증가되었을 때 초정입자는 시편내 위치에 따라 큰 편차를 보였고, 전체적으로 매우 조대화하였다. Fig. 2는 Fig. 1(a-d)의 초정Si 입자의 크기를 선분법에 의해 측정하여 나타낸 결과이다. Sc함량이 0.8wt%로 증가함에 따라 초정Si 입자는 비례하여 완만히 감소함을 보이고 있으나, 1.6wt%Sc에서는 급격히 조대화 되었다.

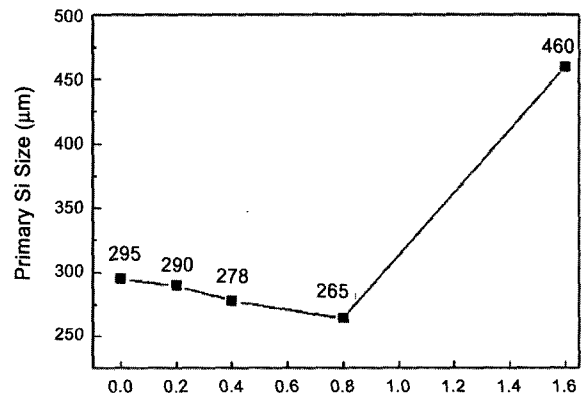


Fig. 2. Primary Si sizes in Al-20wt%Si alloys according to Sc addition.

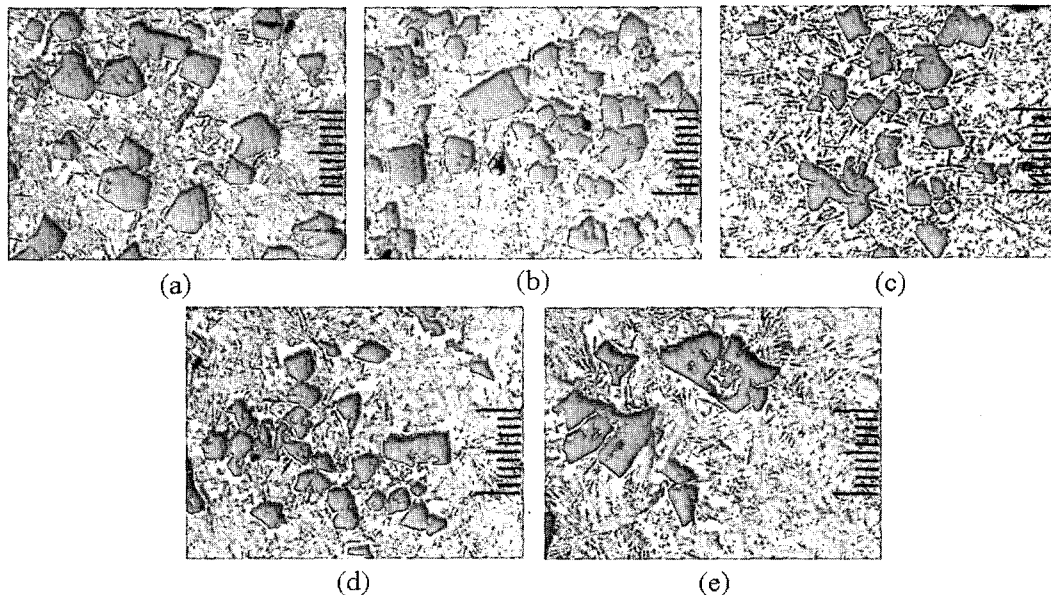


Fig. 1. Primary silicon morphologies in Al-20wt%Si alloys according to Sc addition. ($\times 50$) (a) unmodified, (b) 0.2wt%Sc, (c) 0.4wt%Sc, (d) 0.8wt%Sc and (e) 1.6wt%Sc

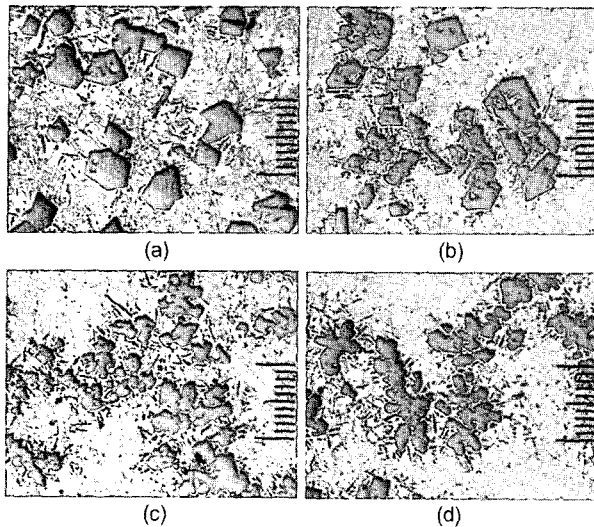


Fig. 3. Primary silicon morphologies in Al-20wt%Si alloys according to Sr addition. ($\times 50$) (a) unmodified, (b) 0.04wt%Sr, (c) 0.08wt%Sr and (d) 0.16wt%Sr

고 있음을 알 수 있다. 이와같은 초정Si에 미치는 Sc의 결과는 초정Si의 형상 및 크기에 미치는 Sr의 효과와 대비된다. Fig. 3은 Al-20wt%Si합금에 0-0.16wt%의 Sr 첨가시의 미세조직이다. (a)는 Sr이 첨가되지 않은 미세조직으로 각면성장(faceted growth)한 조대한 초정 Si이 보이고 있으나, 0.04wt%Sr이 첨가된 경우(b), 초정Si의 일부는 골격(skeletal)형⁸ 비각면(non-faceted)결정으로 성장한 것을 알 수 있었고, Sr함량이 각각 0.08wt%(c) 및 0.16wt%(d)로 증가한 경우 초정Si은 모두 각면 결정로부터 비각면 결정으로 변화된 것을 알 수 있다. Fig. 4는 Sr 첨가량에 따른 초정Si의 평균입도를 선분법에 의해 측정된 결과이다. 여기서 Sr의 경우 0.04wt%첨가시 초정Si의 크기가 오히려 약간 증가되었고, 0.08 및 0.16wt%로 증가시 이에따른 입자크기의 변화는 거의 없었다. 상

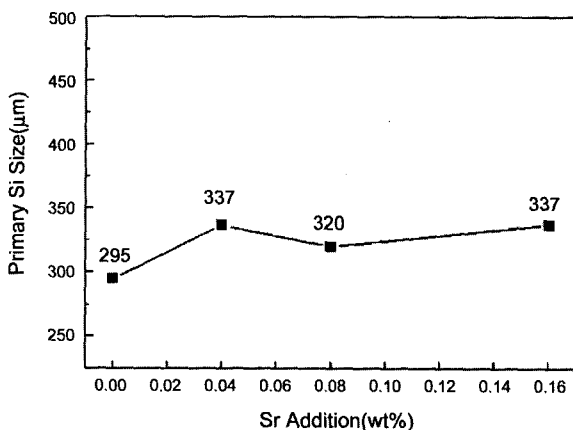


Fig. 4. Primary Si sizes in Al-20wt%Si alloys according to Sr addition

기의 결과에서 선분법에 의한 초정Si의 크기 측정시, 형상이 다른 각면의 초정Si과 비각면의 초정Si의 평균입자의 크기를 같은 잣대로 비교하는 것은 다소 무리가 있고, 비각면 초정Si의 경우 측정오차도 크게 될 가능성이 있다. 그러나 적어도 같은 비각면 초정Si사이에서는 비교적 정확한 비교가 가능하며, 이런 점을 고려하면, 초정Si의 크기는 Sr의 첨가에 큰 영향을 받지 않는다고 결론을 내려도 좋을 듯하다.

일반적으로 과공정 Al-Si합금에서는 Sr이 초정Si에 영향을 주지 않은 것으로 알려져 있으나, 그러나 일부 연구자들의 연구결과에는 Sr은 초정Si을 조대화시키거나^{9,10} 또는 미세화시킨다¹¹는 상반되는 결과가 보고된 바 있다. 예를들어, Abott 등¹¹은 용탕내에 잔류하는 불순물(Ca, Ti, V등)은 초정 Si의 핵생성제로 작용하나 Sr이 첨가되면 Sr이 이들과 반응하여 핵생성제로 작용하지 못해 입자가 조대화 된다고 하였다. 본 연구결과 Sr은 이미 알려진바와 같이 초정Si 입자의 크기에는 거의 영향을 없었으나, 초정Si 입자의 형상을 각면에서 비각면으로 변화시키기가 확인되었다. 그러나, 이러한 Sr과는 달리 Sc은 초정Si 입자를 다소 미세화시키나 입자의 형상을 각면에서 비각면으로는 변화시킬 수는 없었다.

이상과 같이 과공정Al-Si합금에서 초정Si 형상에 미치는 Sc 및 Sr효과의 차이는 이미 연구⁵된 바 있는 아공정 Al-Si합금에서 공정Si개량화에 미치는 Sc 및 Sr의 효과에 대한 연구결과로 설명될 수 있다. 즉, Al-Si합금의 대표적인 개량화제인 Sr은 공정Si 성장시 공정Si 표면에 흡착되어 공정Si의 TPRE성장을 저해하고 IIT성장을 시킴으로써¹² 침상의 조대한 공정Si을 섬유상의 미세한 공정Si으로 개량화시키고, EPMA분석에 의해 공정Si 표면에 존재하는 Sr이 확인 된 바 있다. Sr이 공정Si 표면에 흡착되어 성장 mode를 바꾸듯이 Sr은 초정Si 표면에도 흡착되어 각면성장을 비각면성장으로 변화시키는 것으로 판단된다. 이에대해 Sc은 공정Si에 흡착되어 성장mode를 바꾸는 것이 아니고, Sr에 비해 다량(약 10배 정도) 첨가된 Sc이 Al기지의 표면장력을 감소시켜 핵생성 및 성장 mode에 영향을 주는 것으로 밝혀진 바 있고,⁵ 같은 이유로 Sc은 초정Si의 성장에 영향을 주는 것으로 판단되고 초정의 성장에 미치는 이 효과는 크지 않아 초정의 성장 mode를 각면에서 비각면성장으로 변화시키지 못하고 다만 결정립의 크기를 다소 감소시키는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 EPMA분석결과로, 0.2wt%Sc(a) 및 0.4wt% Sc(b)에서 모두 Sc은 초정Si나 공정 Si상에는 존재하지 않고 Al기지에 random하게 분포하고 있으나, Sr의 경우는 0.02wt%(a) 및 0.04wt%(b)에서 모두 초정Si상에서 Sr이 발견되고 있다. 이러한 결과는 아공정Al-Si합금에서 Sr이 공정Si상에 존재하나 Sc은 공정Si에 존재하지 않고

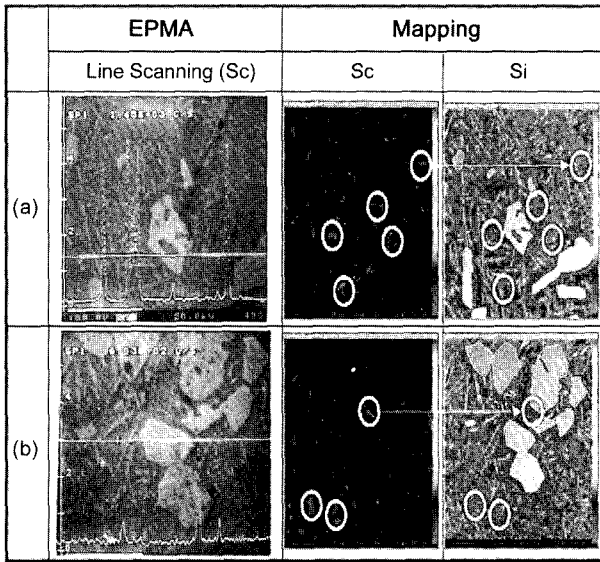


Fig. 5. EPMA analysis of primary Si phases in Al-20wt%Si alloys modified by (a) 0.2wt%Sc and (b) 0.4wt%Sc, respectively.

Al기지에 존재하는 결과와 일치하였다. 단, Sc의 경우 동일 위치에서 Si이 미약하게 검출되는 것으로 보아 Sc과 Si의 화합물이 소량 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 6(a-e)은 공정조직을 관찰하기 위해 Fig. 1의 조직을 배율을 확대하여 나타낸 결과로 Al-20wt%Si 과공정합금에서 Sc첨가량에 따른 공정조직의 변화를 관찰할 수 있다. 여기서 조대한 침상의 공정Si은 Sc첨가량이 0.2, 0.4 및 0.8wt%로 증가함에 따라 층상의 미세한 조직으로 개량화되었고, 1.6wt%Sc 첨가시는 0.8wt%Sc의 경우

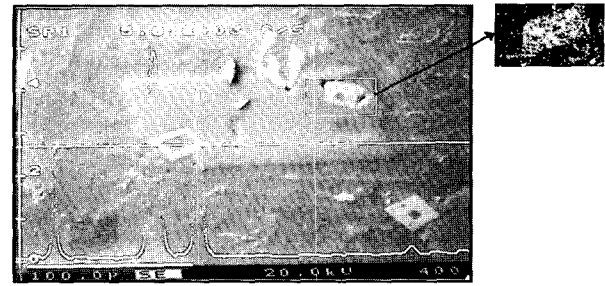


Fig. 7. The EBSD analysis of primary Si for Sc in Al-20wt%-1.6wt% Sc alloys.

보다 감소하였는데, 이는 과개량화 현상때문으로 사려된다. Fig. 7은 1.6wt%Sc을 첨가한 합금조직의 EPMA분석결과로 조대한 초정Si내에 직사각형의 또다른 상이 존재함을 알 수 있고, EPMA에 의한 선분석(line scanning) 결과 이 상은 초정 Si과는 별개로 성장한 금속Sc임을 확인할 수 있었다. Al 기지 내에서 Sc의 최대 고용도는 0.6wt% (655°C)이며 온도 감소에 따라 0.1wt% 이하로 급격히 감소하며 이때 과포화 Sc은 분해반응(decomposition)을 통해 미세한 Al_3Sc 을 형성하고²⁾ 과잉의 Sc은 Al 기지내에 금속 Sc형태로 석출된 것으로 사려된다. 이 금속Sc 석출물은 0.8wt%Sc에서부터 주로 Al기지내에 미량 발생되나 미세하여 이를 발견하기 위하여는 세심한 관찰이 필요했다. 그러나 1.6wt%Sc에서는 Al기지내에서도 발견되나 주로 초정Si 결정내에서 관찰되고 입자의 크기도 0.8wt%Sc에 비해 매우 조대하였다. 또한 발생위치로 보아 초정Si보다 먼저 응고되어 초정의 불균일 핵생성site로서의 역할을 한 것으로 판단되며 초정Si의 조대화에 원

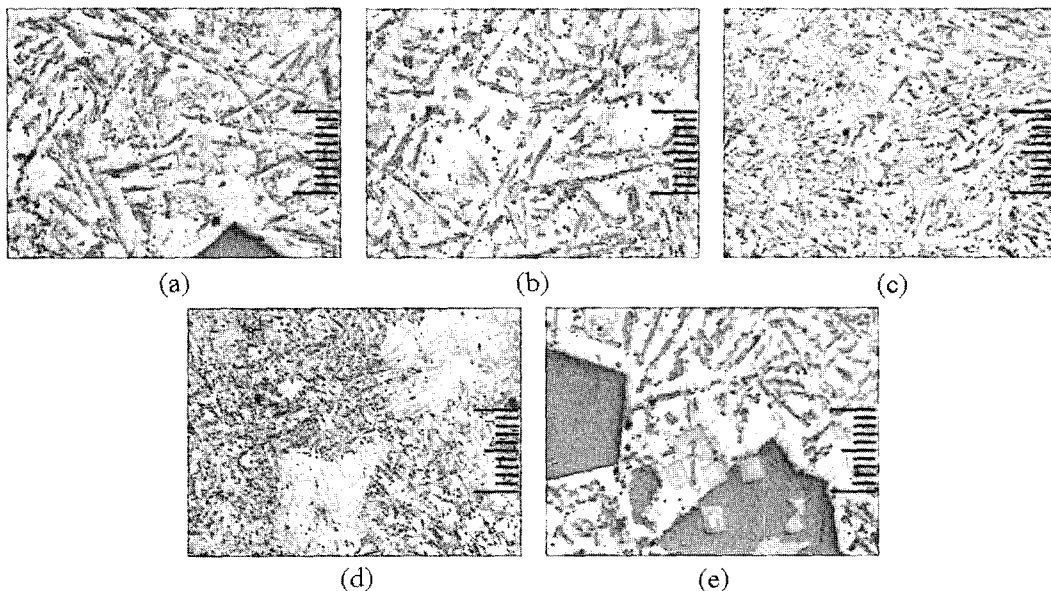


Fig. 6. Eutectic silicon morphologies in (a)Al-20wt%Si alloys according to Sc addition. ($\times 200$) (a) unmodified, (b) 0.2wt%Sc, (c) 0.4wt%Sc, (d) 0.8wt%Sc and (e) 1.6wt%Sc

인이 된 것이라 사려된다. 한편 Fig. 7의 우측상단에 이 금속Sc 석출물에 대한 EBSD 분석결과가 나타나 있는데, 외관상 각면결정으로 보이는 Sc결정이 비각면의 cellular dendritic cubic형태로 성장하는 것을 알 수 있고, 이러한 결과는 Hyde등의 연구결과¹³⁾에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 8에 선분법에 의해 측정된 공정Si입자의 크기 변화가 나타나 있다. 이상과같이 초정Si과는 달리 공정Si에 대해서 Sc은 상당한 개량화 효과가 있음을 알 수 있다. 이러한 효과는 과공정Al-Si합금에서 Sc첨가량에 따른 공정Si의 개량화효과가 이미 연구발표된 바 있는 아공정Al-Si합금에서의 Sc첨가량에 따른 공정Si의 개량화 효과와 일치하고 있는 것으로 보아 같은 기구에 의해 발생된 것으로 사려된다.

3.2 EBSD (Electron Backscattered Diffraction) 분석

Fig. 9(a-f)는 Al-20wt%Si합금의 Sc 첨가량에 따른 미세조직을 EBSD 분석하여 결정입자의 결정학적방향을 역극점도(inverse pole figure)로 나타낸 방위 map이다. (a-e)의 각 색이 나타내는 결정학적 방위는 (f)의 color key와 각 결정입자가 나타내는 색과 비교하여 알 수 있으며 각 조성의 합금에 존재하는 결정입자의 전체적인 방위 관계를 살펴 볼 수 있다. 단, 공정Si입자는 초정Si입자에 비해 매우 미세하여 초정Si에서와 같이 육안으로 명백히 결정학적인 방위의 변화를 확인할 수는 없으나, Si입자의 개별적인 방위분석에는 공정Si도 포함되어 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 각 조성의 합금에서 초정 Si은 결정방위가 다른 Si입자가 모여서 이루어진 것을 확인할 수 있었으며 각 입자의 개별적인 방위를 분석하여 입자사이의 어긋남 각(misorientation angle)을 계산하여 Fig. 10에 각 방위별 빈도를 histogram으로 나타

내었으며 이로부터 특정축으로 특정각만큼 어긋나 있는 특수입계(CSL boundary: Coincidence Site Lattice boundary)⁷⁾의 존재를 확인 하였다. 여기서 특정각 60도인 초정 Si입자내에 존재하는 입계는 특수입계 Σ3 입계(twin boundary)이고, Sc첨가량이 0.2wt%에서 0.4wt%Sc로 증가하면 Σ3 입계의 빈도가 증가되는 경향을 보이나 Sc첨가량이 0.8wt%Sc 부터는 감소하기 시작하여 1.6

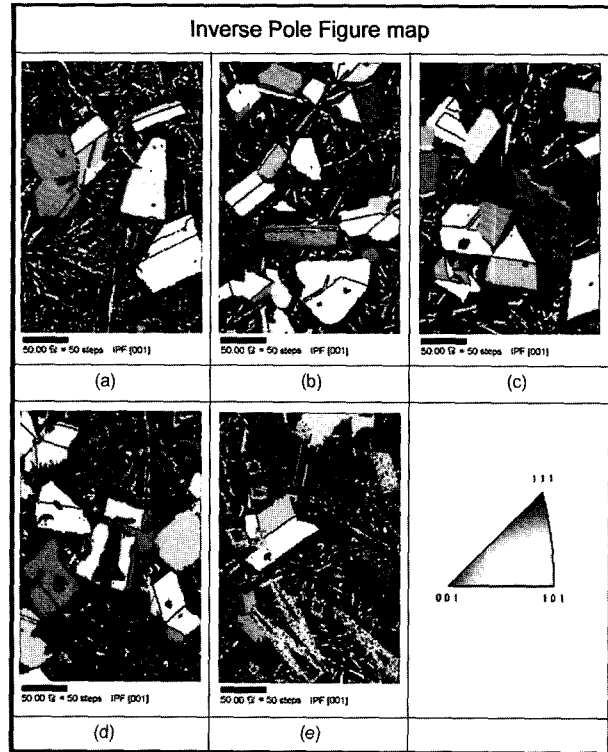


Fig. 9. Inverse pole figure maps of Al-20wt%Si alloys according to Sc addition. (a) unmodified, (b) 0.2wt%Sc, (c) 0.4wt%Sc, (d) 0.8wt%Sc, (e) 1.6wt%Sc and (f) color key

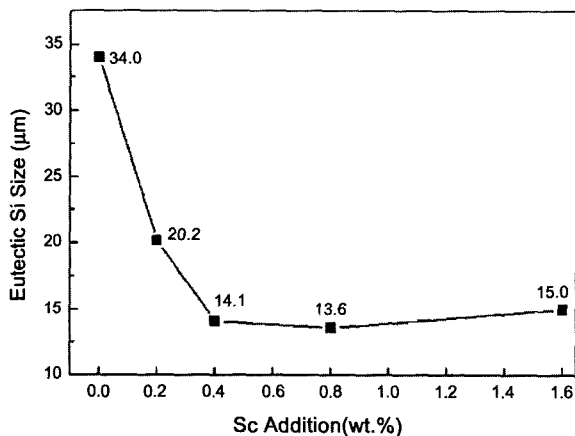


Fig. 8. Eutectic Si sizes in Al-20wt%Si alloys according to Sr addition.

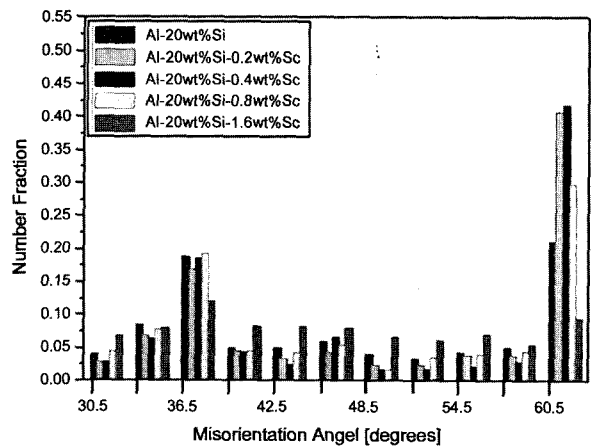


Fig. 10. The fraction of misorientation angles for Si phases in Al-20wt%Si alloys according to Sc addition

wt%Sc 첨가시는 $\Sigma 3$ 입계의 빈도가 급격히 감소하여 Sc을 첨가하지 않은 Al-20wt%Si 합금보다 그 빈도가 절반이하로 감소하였다. 특히, 1.6wt%Sc첨가시는 쌍정입계 ($\Sigma 3$ 입계) 외의 다른 입계의 빈도가 높게 나타나는 것으로 제 3의 상이 형성되었음을 알 수 있고 이 상은 EPMA분석에 의해 금속Sc 석출물임이 확인된 바 있다. 상기의 결과는 Sc첨가량이 Si입자의 쌍정의 발생과 관계있음을 보여주고 있고, Sc첨가량 증가에 따른 이러한 쌍정입계 빈도의 변화는 Sc첨가량에 따른 초정 및 공정Si 입자의 크기 변화와 상응하고 있음을 알 수 있다. 즉, Sc은 Sr과는 다른 메카니즘에 의해 초정 및 공정Si 입자의 성장에 영향을 미치고, 이에 따라 쌍정발생의 빈도가 결정된다. 그러나 0-0.8wt%Sc의 경우 Sc은 초정Si 입자 미세화에 미미한 영향을 미치고 공정Si의 개량화에는 비교적 큰 효과를 보이는 결과를 고려하면, Sc첨가량에 따른 쌍정입계의 빈도에 대한 결과는 초정Si내 쌍정입계보다는 주로 공정Si내 쌍정입계의 빈도의 변화를 나타내는 것으로 사려된다.

4. 결 론

Al-20wt%Si 과공정 합금에 0.2wt%~1.6wt% Sc을 첨가하여 초정 및 공정 Si에 미치는 영향에 대해 알아 보았고, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 과공정 Al-20wt%Si합금에서 Sc은 공정Si에는 비교적 우수한 입자미세화 효과가 있지만 초정Si에는 큰 효과가 없다.
2. 공정Si에서와 같이 초정Si에서도 Sr은 Si상에 흡착되어 존재하나 Sc은 Al기지내에서만 존재하고, Sr이 초정Si를 각면성장에서 비각면성장으로 변화시키나 Sc은 초정Si의 성장mode를 변화시키지는 못한다.
3. 고용한도를 크게 벗어난 과잉의 Sc첨가시(0.8 및 1.6wt%) 과개량화로 인한 초정Si입자의 조대화가 일어나고, 이때 Al 기지 또는 초정Si상내에 석출되는 상은 금속 Sc이다.

4. 0.2wt%Sc~0.8wt%Sc 첨가시 Sc첨가량에 따라 쌍정입계에 해당되는 $\Sigma 3$ 입계의 빈도가 증가하고, 이 $\Sigma 3$ 입계의 빈도 증가는 대부분 Sc에 의한 공정Si의 개량화에 기인된다. 또한 1.6wt%Sc에서 $\Sigma 3$ 입계의 빈도가 급격히 감소하고, 다른 입계의 빈도가 크게 나타나는 것으로 보아 제3의 상이 석출하였음을 알 수 있고 이 상은 금속 Sc상이다.

감사의 글

이논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by Chungbuk National University Grant in 2005).

참 고 문 헌

1. Willey:USA patent no.3619181, (1971).
2. L. S. Toropova, D. G. Eskin, M. L. Kharakterova and T. V. Dobatkina, *Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium*, p152, Gordon and Breach Science Publishers, India(1998).
3. S. Lathabai and P. G. Lloyd, *Acta Mater.*, **50**, 4275 (2002).
4. Mohammed Noor Desmukh, R.K. Pandey and A.K, *Scripta Mater.*, **52**, 645 (2005).
5. M. H. Kim, Y. M. Hong and H. Y. Cho, *J. Kor. Inst Met. & Mater. Int.*, **10**(6), 513 (2004).
6. J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy and J. S. Lecomte, *Ultramicroscopy*, **96**, 127 (2003).
7. Valerie Randle, *Materials Characterization*, **47**, 411(2001).
8. A. A.Chernov, *J. Crystal Growth*, **24-25**, 11 (1974).
9. G. K. Sigworth, *AFS Trans.*, **91**, 7 (1983).
10. N. Tenekedjiev, D. Argo and J. E. Gruzleski, *AFS Trans.*, **97**, 127 (1989).
11. T. B. Abott and B. A. Parker, *Cast Metals*, **1**, 122 (1988).
12. S. Z. Lu and A. Hellawell, *J. Crystal Growth*, **73**, 316(1985).
13. K. B. Hyde, A. F. Norman and P. B. Prangnell, *Acta Mater.*, **49**, 1327 (2001).