

論 文

급속응고된 Al-Si 합금분말의 미세조직과 공정 Si 의 성장방향

나 형 용*, 이 주 동**

On the Micro-structures of Rapidly Solidified Al-Si Alloy Powder and Growth Direction of Eutectic Silicon

Hyung-Yong Ra*, Joo-Dong Lee**

Abstract

Al-Si alloy powder produced by the gas atomizer showed fine eutectic structure between α -dendrites, that was grown by coupled growth, and there remained small amount of α in Al - 20 wt % Si alloy.

The morphology of Si in the eutectic structure was largely influenced by the recalescence caused by solidification latent heat, and that was thought to be due to decrement of the surface energy of Si.

In modified eutectic Si by rapid solidification, fine twin about 0.01 μm was observed and growth direction of eutectic Si was $\langle 112 \rangle$. This fact implied that the growth mechanism of eutectic Si in rapid solidification was related to TPPE mechanism.

Due to rapid solidification Si was soluble in α -phase in Al - 12.6wt %Si alloy up to about 3.4wt %, and the solubility of Si in α -phase reaches the equilibrium solubility state after 60 min. holding when it was held isothermally at 253-296°C.

1. 서 론

Al-Si 합금은 유동성이 양호하고, 낮은 열팽창계수 그리고 내마모성이 좋기 때문에 특히 piston이나 cylinder block 등의 재료로 많이 사용되는 합금이다. 일반적으로 Al-Si 합금 주물에서 Si 입자는 판상 또는 침상의 형태로 정출되기 때문에 기계적 성질에 좋지않은 영향을 미친다. 따라서 오래전부터 Na, Sr 등에 의한 개량처리, 또는 금형주조 등으로 Si의 형태를 개량하여 왔다.¹⁻²⁾

한편 1960년대 부터 급속응고 (RSP)에 의한 합금 개발이 연구되기 시작하였으며, 이러한 관점에서 최근 Al-Si 합금의 급속응고에 관한 연구도 이루어

지고 있다.³⁻⁴⁾ 이 경우 큰 과냉과 큰 냉각속도로 말미암아 Si의 개량효과가 뛰어나며,^{5-8,10)} 과포화 고용체에서의 석출감화로 말미암아 강도와 연신율이 증가된다고 알려져 있다. 그러나 개량처리된 Al-Si 합금이나, 금형주조된 Al-Si 합금에서 Si의 성장기구는 아직 명확히 밝혀지지 않았으나, 일반적으로 판상의 Si는 TPPE (Twin Plane Re-entrant Edge) 성장기구에 의하여 성장한다고 알려져 있다. 즉 제 3원소의 첨가나 금형주조시에는 미세한 줄무늬 결합이 관찰되는데, 이는 미세한 쌍정과 적층결합⁷⁾이라고 확인하였으나, 10⁵ K/sec 이상의 냉각속도로 급속응고된 경우에는 아직 보고된바 없다.

따라서 본 연구에서는 제3원소의 첨가에 의한 것이든, 또는 냉각속도에 의한 것이든 정확한 Si의 성

* 서울대학교 공과대학(College of Engineering, Seoul National University.)

** 서울대학교 대학원생(Graduate School, Seoul National University.)

장 모델을 제시하고자, Al-Si계 합금의 급속응고에 관한 기초연구로서 atomization 법으로 제조한 Al-Si계 합금분말의 아공정, 공정, 과공정 조직을 고찰하고, 급속응고된 공정 Si에서의 쌍정의 존재여부 및 공정 Si의 성장방향 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

상업용 Al과 Si을 고주파 유도로에서 용해하여 아공정, 공정 및 과공정 조성의 모합금을 제조하고, 이 모합금을 다시 용점보다 200K 정도 높은 온도로 superheating 한 후 800 psi의 질소 gas를 사용하여 gas atomizer에서 분사하여 급속응고 시켰다. 제조된 분말의 입형 및 응고 조직을 광학현미경, 주사전자현미경 및 투과전자 현미경으로 관찰하였다. TEM 시편은 Nickel Sulfate, Nickel Chloride 및 Boric Acid의 수용액중에서 분말과 함께 Ni을 도금시켜 준비하였고, 이때의 전류밀도는 0.4Amp, 온도는 50℃를 유지하였다.

분말의 열처리는 산화를 방지하기 위하여 석영관에 넣고 진공밀봉하여 각 시험온도에서 열처리 하였다.

그리고 X-선 회절기를 이용하여 측정한 2θ값으로부터 α상의 격자상수를 최소 자승법으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 분말의 입형 및 응고조직

Photo.1 은 Si 함량에 따른 분말의 입형을 SEM으로 관찰한 것이다. 8wt %Si 및 12.6wt %Si의 경우에는 달리, 20wt %Si인 경우에는 입형이 매우 불규칙한 형상을 나타내고 있다. 이는 과공정조성에서 냉각될 때 초정 Si이 정출되면 액상의 흐름을 방해하고, 최종응고시 공정조성의 액상이 응고수축될 때 분말의 표면 부위가 분말의 중심부로 이동된 결과 표면이 불규칙한 현상을 갖게 되었다고 생각된다.

Photo.2 는 Si함량에 따른 응고조직을 광학현미경으로 관찰한 것으로서, 8wt %Si 및 12wt %Si의 경우에는 모두 초정 α가 dendrite로 성장하였고 interdendrite 사이에 미세한 공정조직이 나타났으나, 20wt %Si인 경우에는 미소량의 α와 미세한 공정조직으로 응고하였다. 일반적으로 Si결정은 faceted 하게 성장하므로 cupled zone 이 Si쪽으로 치우치며^{11,12)}, 냉각속

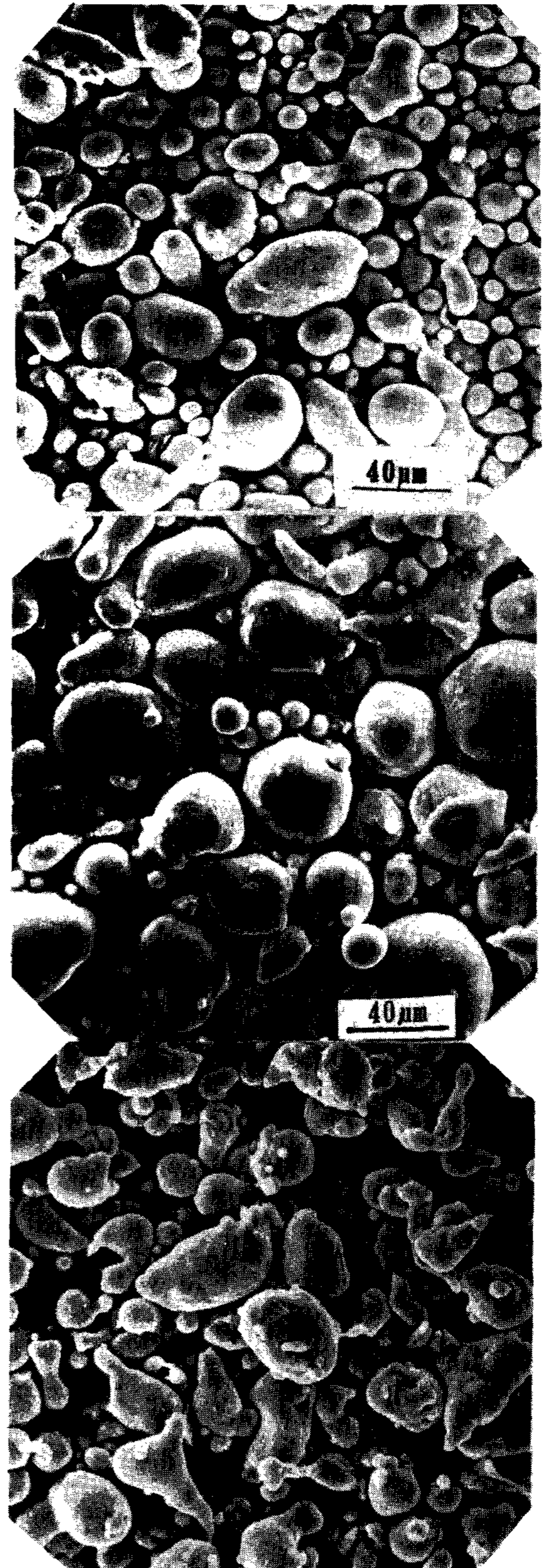


Photo. 1 Powder morphology of gas atomized Al-Si alloy powder

a) Al-8Si b) Al-12.6Si c) Al-20Si

도가 크면 Si 의 성장속도는 상대적으로 작아지므로 공정점이 퍼형상태도에서 오른쪽 아래로 이동한다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 실제로 E.J Mittemeijer¹³⁾ 등은 급속응고된 Al-Si 합금의 ribbon에서 Si 함량을 25wt% 까지 증가시켜도 초정 α 를 관찰할 수 있었다고 발표하였다. 본 실험에서 측정된 dendrite arm spacing으로부터 계산한 냉각속도가 분말의 크기에 따라 다소 차이가 있지만 약 $10^5 - 10^6 K/sec$ 이었음을 볼때, 20wt%Si인 경우에도 미소량의 α 가 미세한 공정조직과 함께 정출되었음을 이해할 수 있다.

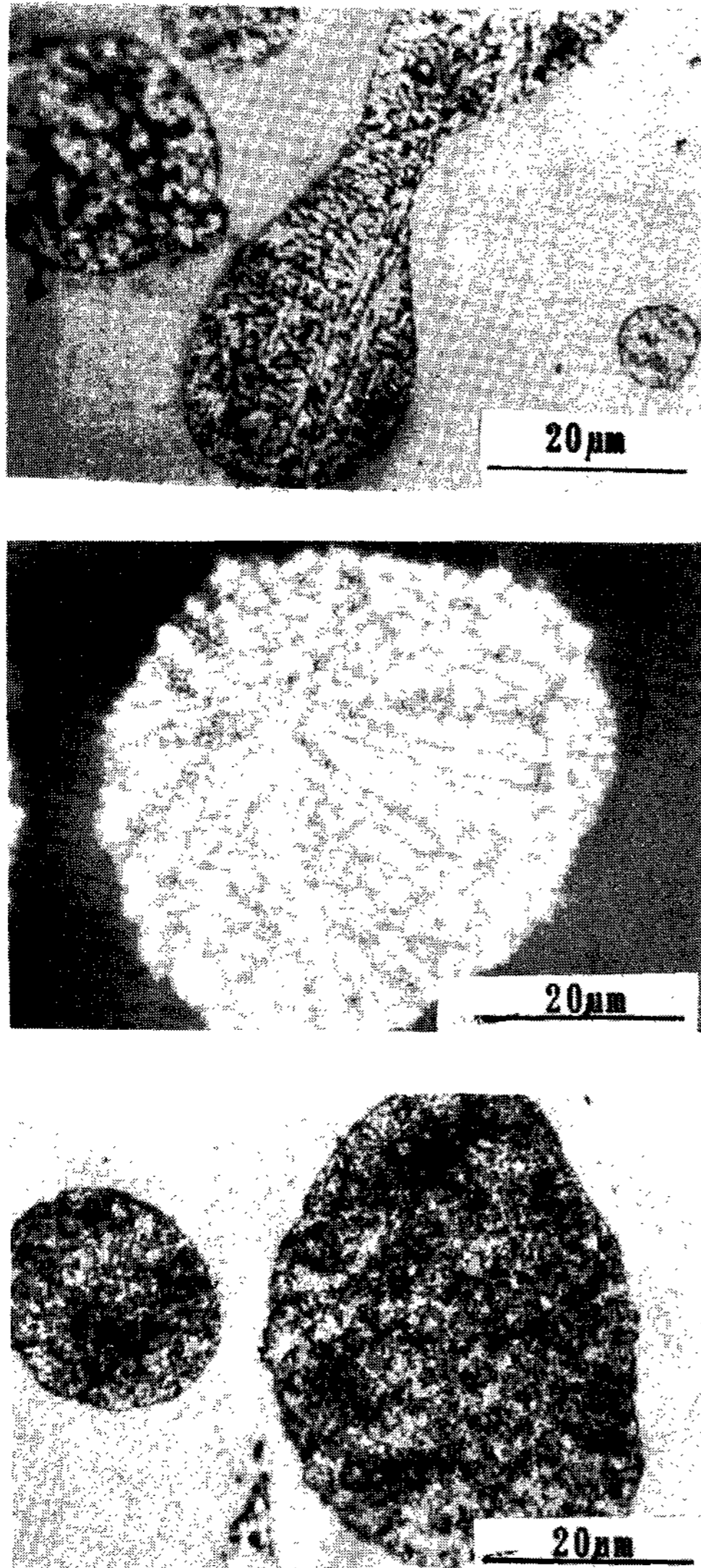


Photo. 2 Optical micrographs of rapidly solidified Al-Si alloy powder
 a) Al-8Si b) Al-12.6Si c) Al-20Si

Photo. 3은 TEM으로 관찰한 Al-20wt%Si 합금의 공정조직 사진으로서, Photo.3 (a) 는 냉각속도가 빠른 경우, 즉 $20\mu m$ 이하의 입자에 정출된 봉상의 공정 Si이며, Photo 3(b)는 냉각속도가 비교적 느린 경우, 즉 $50\mu m$ 이상의 입자에 정출된 구상의 공정 Si을 나타내고 있다. 한편 Photo. 3(c)는 동일 시료를 $503^\circ C$ 에서 6분간 가열한 경우의 공정 Si을 나타낸 것으로서, 모든 Si이 구상으로 분리되어 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 분말입자의 크기가 $50\mu m$ 이상의 경우에는 응고잠열의 재회(recalescence) 현상에 따라 표면에너지를 낮추기 위하여 봉상의 공정 Si이 구형의 공정 Si으로 변화되었다고 생각된다. 이와같이 급속응고된 Al-Si 합금에서 응고 말기의 공정 Si 조직이 여러가지 다른 양상으로 변화되는 것은 응고잠열의 영향이라고 판단된다.

한편 Photo. 4는 Al-20wt%Si 합금의 TEM 사진으로, 초정Si이 핵생성 위치로 작용하고 있음을 알 수 있다. 즉 J.H Perepezko¹⁵⁾ 등의 보고와 같이 과공정 조성의 경우, 급냉으로 얻을 수 있는 최대의 과냉각 정도는 조성에 관계없이 약 $0.14T_m$ 정도로 제한된다는 주장을 잘 뒷받침하고 있다. 다시말하면 Al-20wt%Si의 용탕이 급속냉각될 때에는 반드시 초정 Si이 먼저 정출되고 잔여액상은 coupled zone에서 응고되므로 이때 미세한 α 와 공정조직이 나타나게 된다고 생각된다.

3-2. 공정 Si의 성장과 과응용된 Si의 석출

일반적으로 개량처리된 Al-Si 합금에서는 공정 Si의 선단모양이 판상 Si과는 달리 끝이 둥근모양으로 정출되므로, TPRE 성장기구에 대한 의문이 제기되었다. 즉 Kobayashi 등¹⁰⁾은 과냉정도에 따라 Si 성장의 이방성이 줄어들거나 달라질 수 있으며, 성장방향도 $\langle 112 \rangle$ 보다는 오히려 $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$ 라고 주장하고, 과냉도가 커질수록 TPRE 성장기구가 사라진다고 보고하였다. 또 최근 H.W. Keer⁷⁾ 등은 Al-Si 합금을 급형주조할 경우, Si은 $\langle 110 \rangle$ 나 $\langle 112 \rangle$ 방향으로 성장하고, 고액계면이 faceted 하게 이루어진다 하더라도 1원자층의 측면 성장이 끝나기 전에 그 다음 원자층이 측면성장할 수 있기 때문에 거시적인 faceting이 TPRE의 기준이 될 수 없다고 주장하였다.

그러나 본 실험에서와 같이 $10^5 - 10^6 K/sec$ 의 냉각속도로 급속응고시킨 경우, Al-Si 합금분말에 정출된 모든 공정 Si에서 Photo. 5(a)에 나타난 바와

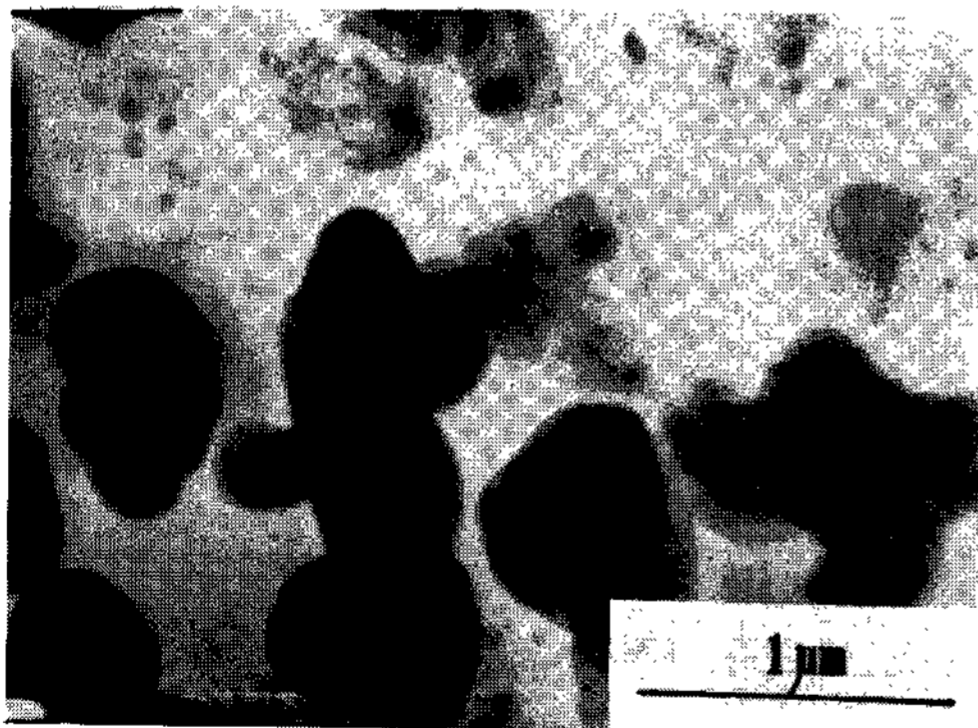
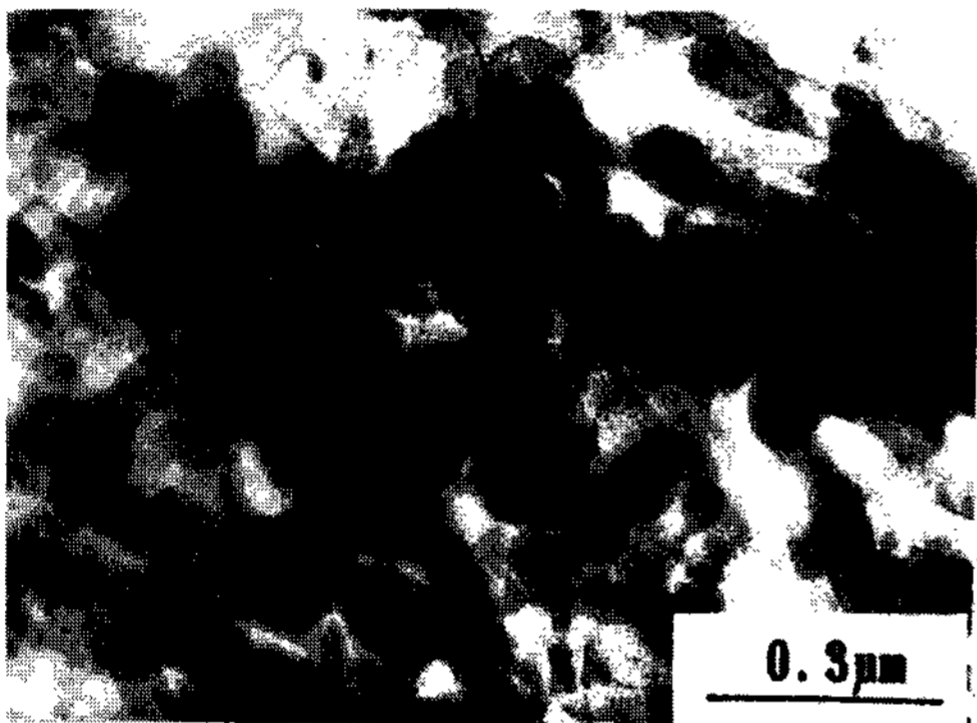
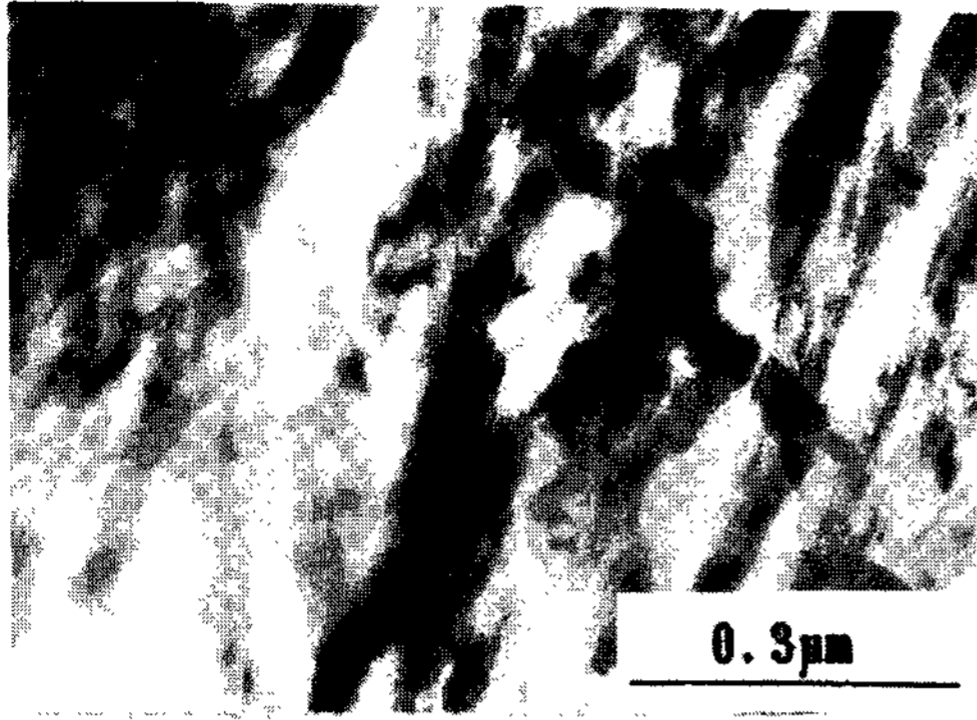


Photo. 3 Eutectic images of gas atomized Al-20Si alloy powder

- a) In small size particle (<20 μm)
- b) In large size particle (>50 μm)
- c) Heat-treated for 6min. at 503°C

같이 0.01μm의 미세한 쌍정이 관찰되었고, Si의 성장방향을 정대축이 다른 회절도형과 스테레오 투상법을 이용하여 계산한 결과 <112>방향이었다. 또한

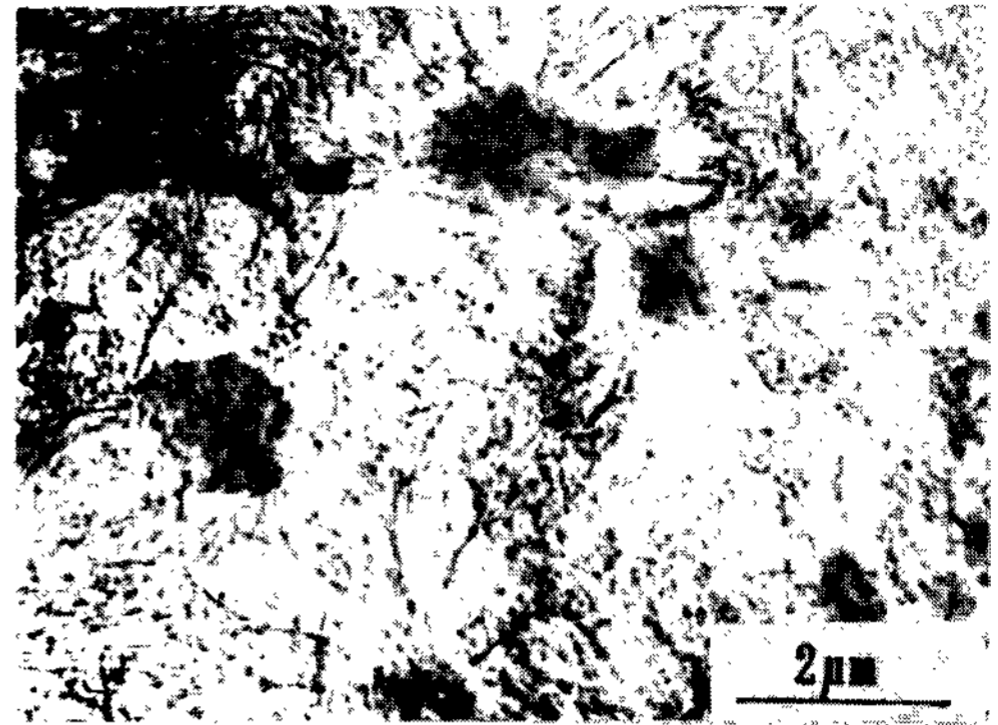


Photo. 4 Transmission electron micrograph of rapidly solidified Al-20Si alloy powder.

Photo. 5(d)와 같이 공정 Si이 zigzag로 성장한 것을 많이 관찰할 수 있었으며, 이는 결정학적 이방성과 쌍정에 의한 branching이 깊은 관계에 있음을 나타내는 것이라고 생각된다. 따라서 큰 과냉도를 얻을 수 있는 급속응고시에도 TPPE 성장기구가 중요한 의미를 갖는 것으로 판단되나, 이에 관하여서는 앞으로 더 많은 연구가 요구된다.

한편 Al-12.6wt%Si 합금을 급속응고시킨 경우, 격자상수를 구한 결과 Fig.1에 나타낸 바와 같이 4.043Å 이었다. 그리고 다음식¹³⁾은 Moreen, Taggart와 Polonis의 모델¹⁶⁾을 Al-Si계에 적용한 식으로 Si고용량에 따른 α상의 격자상수를 나타내는 식이다.

$$a_{293K} = 0.40491 - 0.0174 \cdot X_{Si} - 0.0144 \cdot X_{Si}^2$$

a : 격자상수(nm)

X_{Si} : Si의 고용량(wt%)

이 식에 측정된 격자상수를 대입하고 α상 중에 고용된 Si량을 계산한 결과 약 3.4wt%이었으나, Bendijk¹³⁾ 등이 melt spinning 법으로 급속응고시킨 ribbon에서 구한 Si고용량 (약 7wt%) 보다는 작았다. 이러한 결과는 냉각속도차이 때문인 것으로 생각되나, Al-Si 합금을 급냉시키면 평형상태에서의 Si의 최대 고용량 (1.65wt%)보다 과고용됨을 알 수 있다. 그리고 Fig.1은 급속응고시킨 Al-12.6wt%Si 합금을 253°C 및 296°C에서 고온시효한 경우, Si이 석출됨에 따라 α상의 격자상수가 변화하는 것을 보여주는 것으로, 시효시간이 길어지면 격자상수는 증가하고 있으나, 60분에 이르면 평형고용상태에 도달하였다. 이와같이 α상에 과고용된 Si는 253-296°C 정도의 등온시효처리에서 60분 정도이면 모두 석출된다고 판단된다.

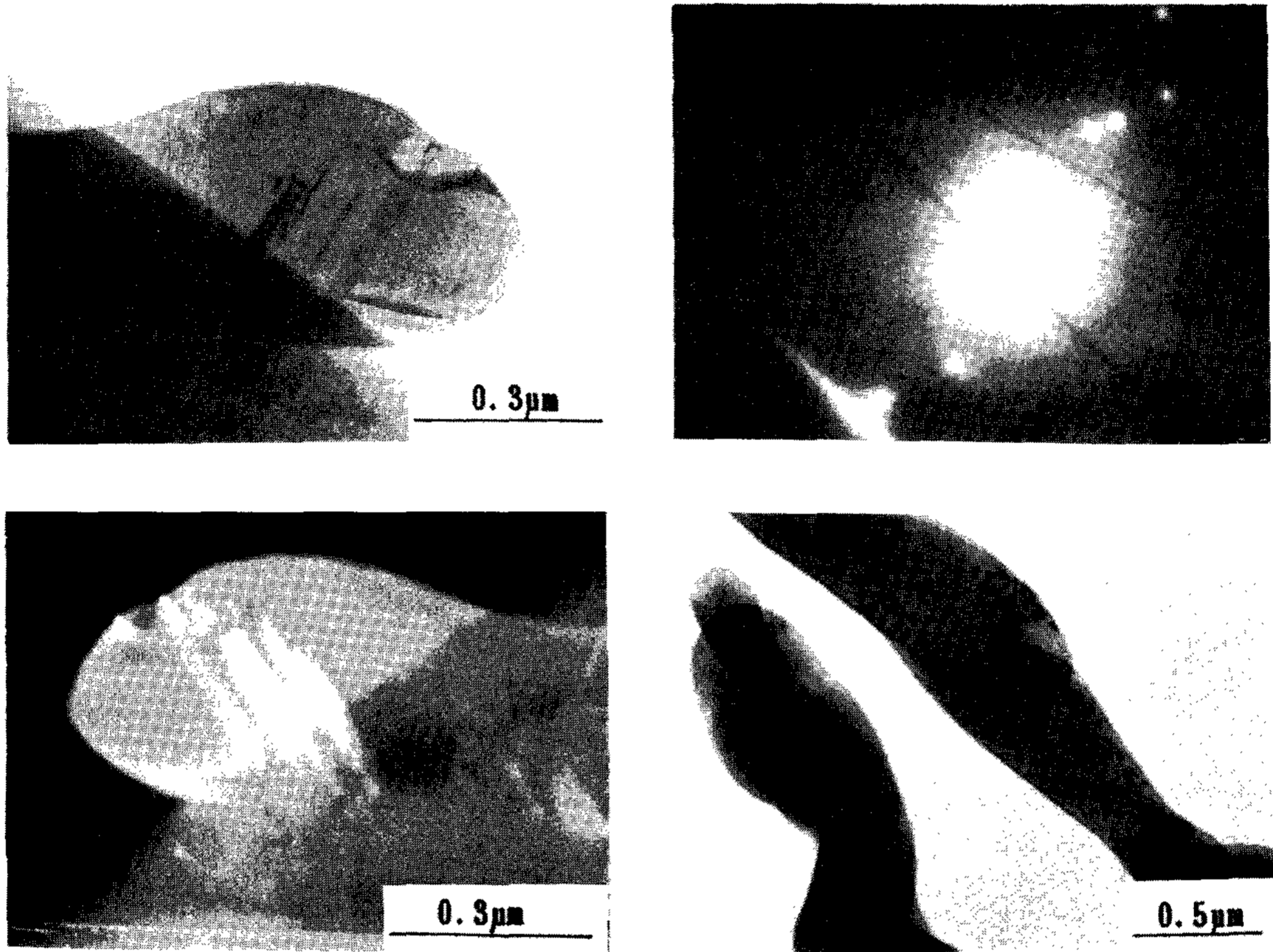


Photo. 5 Eutectic Si showing fine twins and growth direction.

- a) bright field image
- b) twin pattern
- c) dark field image
- d) growth direction

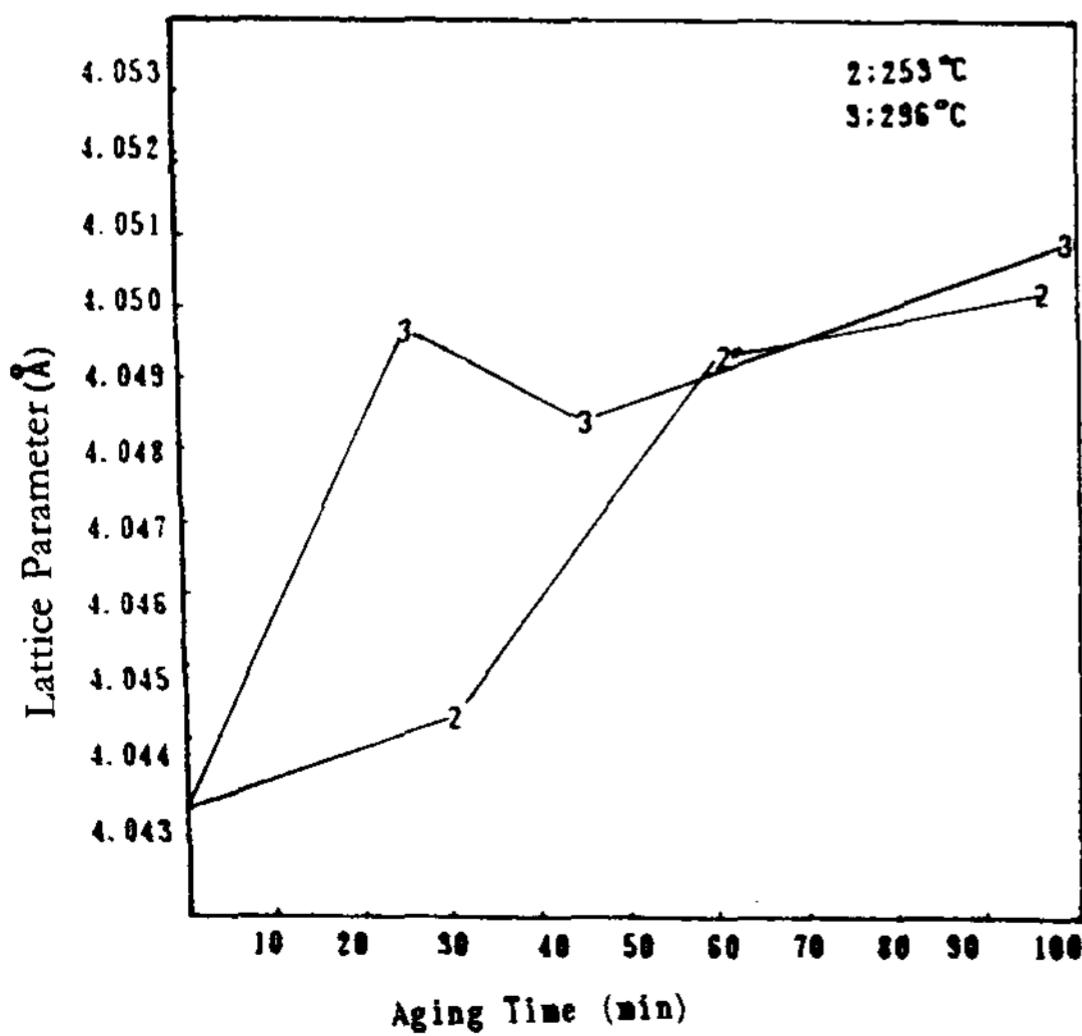


Fig. 1 Changes of lattice parameter with aging time at 253°C and 296°C in α rich phase of rapidly solidified Al - 12.6wt %Si alloy.

4. 결 론

아공정, 공정 및 과공정조성의 Al-Si 합금을 gas atomizer 에서 급속응고시키고 분말의 응고조직, 공정조직중의 Si 성장방향 및 과공용된 Si의 석출에 관하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 급속응고된 Al-8wt %Si 및 Al-12.6wt %Si 합금 분말의 응고조직은 α -dendrite 사이에 미세한 공정조직이 나타났으며, Al-20wt %Si의 경우에도 미소량의 α 가 존재하는 공정조직이었으나, 초정으로 정출한 Si은 이들의 핵생성 위치로 작용하였다.

2) 급속응고될 때 Al-Si 합금의 공정 Si은 응고잠열에 의한 재취현상으로 말미암아 봉상에서 구상으로 변한다.

3) 공정Si에서 0.01 μ m의 미세한 쌍정이 관찰되었고, 공정 Si 의 성장방향은 $\langle 112 \rangle$ 이었다.

4) Gas atomization 법으로 Al-12.6wt %Si 합금을 급속응고시킨 경우, α 상에는 Si이 약 3.4wt %까지 과 고용되었으며, α 상의 격자상수는 4.03Å 이었다. 그러나 253-296°C의 등온시효처리하면 과고용된 Si은 석출되고 약 60분 이후에는 평형고용상태로 환원되었다.

참 고 문 헌

1. M.D. Hanna, Shu-Zu Lu and A. Hellawell : Met. Trans. 15A (1984) 459
2. M.H. Mulazimoglu, R.A.L. Drew and J.E. Gruzleski : Met. Trans., 18A(1987)941
3. S.K. Bose and R.Kumar : J.Mater. Sci., 8(1973) 1795
4. P.Duewez, R.H. Willens and W. Klement : J. Appl. Phys., 31(1960) 1136
5. S.Das, A.H.Uegneswarawn, P.K.Rohatgi : J.Mater. Sci. 22(1987) 3173
6. M.Van Rooyen, P.F.Colign, Th. H. DeKeijser, E. J. Mittemeijer : J.Mater. Sci. 21(1986) 2373
7. J.M.Dowling, J.M. Corbett, H.W.Kerr : J.Mater. sci. 22(1987) 4504
8. Serge Paidassi and Joel Chevrier : "Rapidly Quenched Metals", S.Steeb, H.Warlimont (eds.) Elsevier Science Publishers B. V., (1985)
9. R.Elliot : "Eutectic Solidification Processing", Butterworths Monographs in Materials, (1983) 157
10. K.F. Kobayashi, L.M.Hogan : J. Mater. Sci. 20 (1985) 1961
11. W. Kurz, D.,J. Fisher : "Fundamentals of Solidification", Trans Tech. Publications (1984) 115
12. W. Boettinger : "Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys" (by B.H. Kerr, B.C.Goessen, M. Cohen) Elsevies, N.Y., (1982)
13. A. Bendijk, R.Doelhez, L.Katgerman, TH.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer, N.M. Vanderpers : J. Mater. Sci. 15(1980) 2803
14. M.C.Flemings : "Solidification Processing", McGraw-Hill, Inc. (1974)
15. B.A.Mueller, J.J.Richmond and J. H. Perepezko : "Rapidly Quenched Metals" S.Steeb, H.Warlimont (eds.) Elsevier Science Publishers B.V. (1985)
16. H.A.Moreen, R.Taggart, D.H.Polonis : Metal. Trans., Vol.2.Jan. (1971) 265