

論 文

# 반고상 온도구역에서 등온유지한 Al-Si, Al-Cu 및 Mg-Al합금의 고상형상 및 조직의 변화

정운재\*, 김기태\*, 홍준표\*\*

## Variation of Morphology of Solid Particles and Microstructure in Al-Si, Al-Cu and Mg-Al Alloys During Isothermal Heat-Treatment at Semi-Solid Temperatures

Woon-Jae Jung\*, Ki-Tae Kim\* and Chun-Pyo Hong\*\*

### Abstract

Variation of shape and size of solid particles and solute redistribution in Mg-9wt.%Al, Al-4.5wt.%Cu, and Al-7wt.%Si alloys were investigated when they were heated to semi-solid temperatures and held without stirring. In the case of Mg-9wt.%Al and Al-4.5wt.%Cu alloys, the polygonal shaped solid particles were agglomerated with non-uniform distribution, and there were no disappearance of the solid/solid boundary until the end of melting. But in the case of an Al-7wt.%Si alloys, two or three spherical shaped particles were coalesced or separated individually, and the coalesced particles had no solid/solid interface on the contrary to the previous case. The maximum size of solid particles during isothermal heating at high temperature was smaller than that at lower temperature, but the time required to reach the maximum size at high temperature was shorter than that at lower temperature. The concentrations of main solute atom whose distribution coefficient is lower than 1, decreased in the primary solid particles as the liquid fraction increased, and the gradient of solute concentration was steeper in Mg-9wt.%Al alloy and Al-4.5wt.%Cu alloy than that of Al-7wt.%Si alloy.

(Received September 18, 1996)

### 1. 서 론

금속을 반고상으로 주조하는 방법으로는 용융 금속을 냉각하는 방법과 고체금속을 가열하는 두 가지가 있다.

전자의 경우 냉각시 고상이 용융금속내에 불균일한 분포로 정출하고 조대화하기 때문에, 미세하고 균일한 분포의 고상을 얻기 위해서 인위적 교반이 필수적이며, 교반의 방법으로는 기계적방법과 전자기적 방법이 사용된다. 따라서 이 분야의 연구는 교반속도와 합금별 고상율에 따른 점도와의 상관관계, 교반시 고상의 파괴, 합체, 성

장기구의 규명에 주목하고 있다[1].

이와 달리 고체금속을 가열하여 반고상에서 주조하는 방법은 가능한한 미세한 결정립을 갖는 잉곳을 재가열하여 반고상에서 성형하기 때문에, 가열과정에서 나타나는 현상, 즉 고체금속조직에서 선택적 부분용융에 따른 고상의 형상변화와 합체, 성장 그리고 가열과정에서 용질원소의 이동이 중요한 변수가 된다.

실용적측면에서 전자는 품질이 불균일하고 정량화가 곤란하여 대부분 미세하고 균일한 고상의 잉곳을 제조하기 위한 방법으로 사용되고[2], 후자의 재가열과정을 거쳐 최종제품으로 성형된다.

\*생산기술연구원(Korea Academy of Industrial Technology)

\*\*연세대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.)

따라서 전자의 방법으로 제조한 잉곳도 재가열과정에서 조직의 상당 부분이 파괴되고 재결정된다. 이때 반고상으로의 재가열과정에서 나타는 용융, 용질원소 재분배 등의 현상은 응고의 반대과정의 반응이기는 하나 기존의 응고에 관한 많은 이론 및 실험결과가 가역적으로 적용될 수 없고, 이들 기구에 대한 별도의 검토가 필요하다. 순금속의 용융기구에 관해서는 Cotterill[3], Kuhlmann-Wilsdorf[4] 등의 용융온도근처에서 급격히 부분전위가 증식된다고 하는 전위론이 있으나, 순금속외의 합금에서의 우선적 용융과 이로 인한 고상형상의 변화, 용질원소의 확산 및 재분배 등 금속의 반고상 특성을 이해하기 위한 구체적인 이론 및 실험결과가 극히 적다. 근래 이 분야에 관한 연구가 필요함을 일부에서 인식하고 있으나[5], 아직까지 대부분 반고상금속에 관한 연구가 Flemings 등이 실험하였던 액상의 냉각 교반시 고상형상 및 교반특성의 변화에 편중되어 있다.

따라서 본 연구에서는 Mg-9wt.%Al, Al-4.5wt.%Cu와 Al-7wt.%Si합금을 여러 반고상온도구역에서 교반없이 가열, 유지하여 유지온도 및 유지시간에 따른 고상의 형상 및 크기, 액상율, 용질원소의 재분배 등의 변화를 관찰하여 합금의 종류에 따른 특성을 비교 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 가열로, 가압장치, 금형부 등으로 크게 나눌 수 있다. 가열로는 전기저항식 칸탈로로서 가열속도는 60°C/분으로서 시료의 급속가열이 가능하도록 하여 고상의 조대화를 억제하고자 하였다. Mg합금의 가열시에는 산화방지를 위해 SF<sub>6</sub>가스 0.5vol.%와 CO<sub>2</sub>가스 99.5vol.%의 혼합가스로 500cc/min취입하였고,

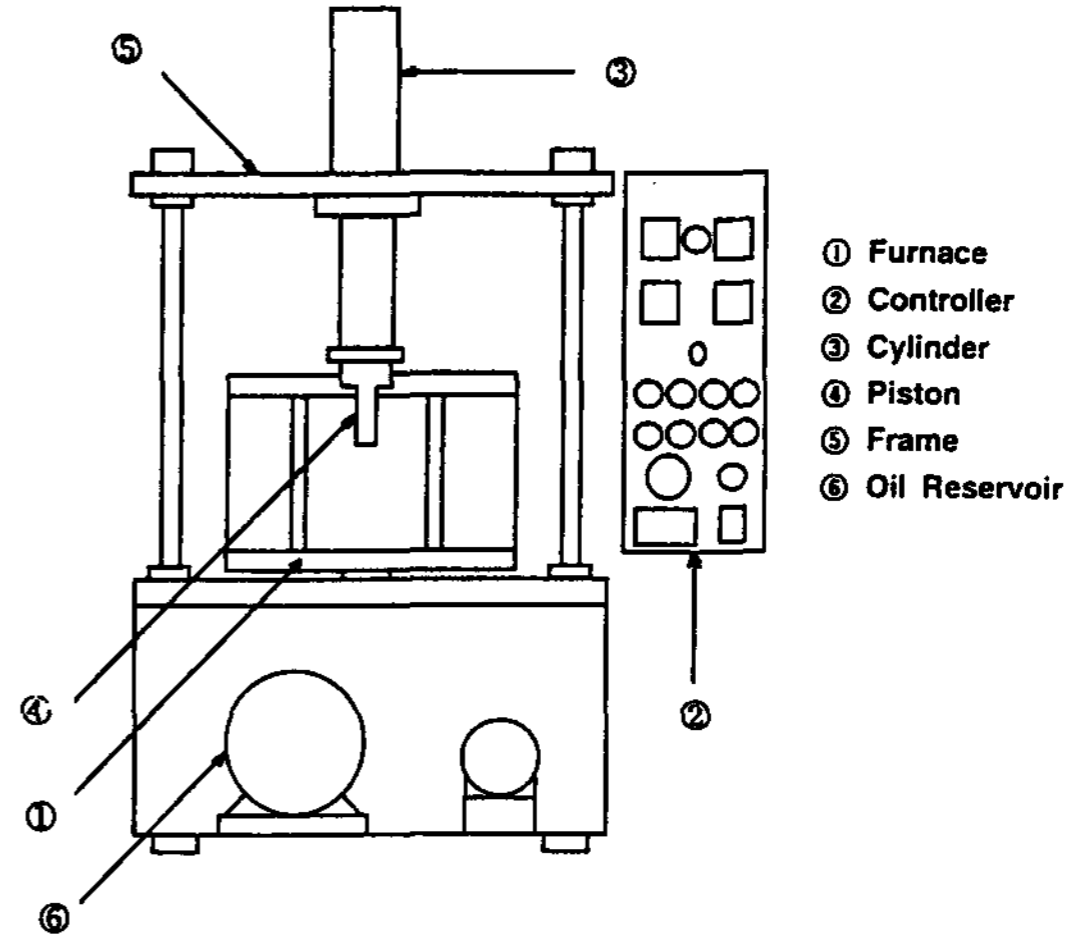


Fig. 1. Schematic diagram of the thixocasting machine.

Al합금의 경우에는 대기분위기로 하였다.

### 2.2 시료의 제조

제조한 시료의 조성은 Table 1과 같다.

이들은 대표적 반고상주조용합금으로서 Mg합금과 Al합금의 차이, Al합금에서 Al-Si계와 Al-Cu계의 차이를 비교하고자 하였다. 시료의 용해는 칸탈로를 이용하였고, 도가니는 Mg합금은 철제, Al합금은 흑연제를 사용하였다.

주조조직을 가능한 미세화하기 위하여 Mg합금에서는 850°C로 과열하여 10분간 유지한 후 도가니를 꺼내어 700°C까지 압축공기로 급냉하였고, Al합금에서는 최고가열온도를 750°C이하로 하고 Ti을 0.15wt.%정도 참가하였다. 또한 응고속도를 빠르게 하기 위하여 가능한 낮은 온도인 150°C로 예열한 금형에 주입하였다.

주조한 시편은 직경 30mm, 길이 200mm 환봉으로서, 표면절삭후 직경 25mm, 길이 15mm 단위로 절단하여 한개의 봉에서 여러 개의 시료를 취하였다.

Table 1. Chemical compositions of test specimen.(unit : wt.%)

alloy	Al	Si	Cu	Mg	Zn	Ti	Fe
Mg-Al	9.82	0.06	0.01	rem.	0.65	-	0.059
Al-Si	rem.	7.37	-	0.25	0.03	0.15	0.34
Al-Cu	rem.	-	4.5	-	-	0.17	<0.2

### 2.3 열분석(DSC)

제조한 여러가지 조성의 합금에 대한 가열시 상변태 및 응고개시, 응고완료 온도를 구하기 위하여 DSC로 열분석하였다. 반고상합금의 특징은 도에서의 액상율을 평형상태도에서 구한 온도로 산출하는 것은 오차가 있을 수 있으며, 또한 합금별 용융과정의 이해를 위해 열분석하였다. 가열 및 냉각속도는 3°C/min.이었고, 최고가열온도는 Mg-9wt.%Al합금과 Al-7wt.%Si합금은 660°C, Al-4.5wt.%Cu합금은 690°C로서 각 합금이 완전히 용융될 온도까지 가열하였다.

### 2.4 액상을 및 고상크기의 측정

제조한 시료를 철제도가니에 넣고 가열로에 장착한 후 60°C/min.의 승온속도로 급속가열하였다. 이때 시료의 중앙에 구멍을 뚫고 C.A.열전대를 삽입하여 시료의 온도를 측정하였다. 유지온도는 Spencer등[6]이 반고상구조에서 적정액상율로 제시하는 액상율 60-70%의 온도를 평형상태도에서 구한 후, 이 온도 상하의 5개정도 온도에서 유지시간을 최대 60분 이내에서 다르게 하였다. 시료의 온도는 목표온도에서 ±1°C정도로 유지하였고, 일정시간이 경과한 후 수중에 급냉하였다. 급냉한 시료를 연마하고 Mg합금은 5% 구연산으로, Al합금은 5%HF, 또는 Keller액으로 부식시킨 후 액상율과 고상크기를 영상분석기로 측정하였다.

### 2.5 미세조직관찰 및 용질원소의 변화

광학현미경과 SEM(30kV, Hitachi)을 사용하여 미세조직을 관찰하였고, 조직내 용질원소의 농도변화를 SEM-WDX로 조사하였다. 고상내 용질원소농도측정부위의 한 지점의 분석면적은 6×8μm이었고, 측정부위는 고상중앙으로부터 5개이었으며, 입계에서 3μm정도 떨어진 곳까지만

측정하여 입계의 편석에 의한 측정오차를 피하였다. 측정된 고상의 평균크기는 직경 100μm이었다.

고상의 중앙, 고액계면과 액상에서의 용질원소 농도는 위치별 편석이 크므로 오차를 줄이기 위하여 가능한 넓은 범위를 측정하였고, 한 지점의 분석면적은 40×30μm이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 합금별 열분석결과

합금별 열분석결과를 평형상태도에서 구한 값과 비교한 것을 Table 2에 나타내었다.

Mg-9wt.%Al합금은 426°C, Al-4.5wt.%Cu합금은 547°C에서 첫번째 흡열반응을 보였다. 이 온도들은 평형상태도에서 α+공정이 α단상으로 변하는 온도보다 훨씬 높고, 이러한 고체확산반응이 일어나기 위한 시간이 불충분함을 고려할 때, 이 온도는 α단상으로의 변태온도가 아니고 시편 주조시 응고과정에서 생성된 소량의 공정조직의 용융온도라고 생각된다. 본 합금들의 공정정출량을 Scheil의 식,  $C_l = C_0(1-fs)^{k-1}$  [8] ( $C_l$ : 고상선단부 액상의 용질원소농도,  $C_0$ : 초기용질원소농도,  $fs$ : 고상율,  $k$ : 평형분배계수)에 따라 계산한 결과는 Table 2와 같다. Scheil의 식은 고체확산이 없음을 전제한 것으로서 실제 고상 및 액상에서 약간의 확산이 있음을 고려하면 이들은 계산값보다 약간 적은 양의 공정을 가질 것으로 예측된다. 한편 Mg-9wt.%Al합금은 452°C, Al-4.5wt.%Cu합금은 573°C에서 α상의 용융이 시작되어 각각 596°C, 651°C에서 α상의 용융이 완료됨을 알 수 있었다. Al-7wt.%Si합금의 경우는 567°C에서 공정의 용융이 시작되고 공정의 용융과 동시에 α상의 용융이 일어나며, α단상이 610°C에서 완전히 용융된다. 측정온도는 평형상태도에서 구한 값보다 대부분 낮으나, 모든

Table 2. Results of DSC(differential scanning calorimeter) analysis.

alloy	experiment(°C)			equilibrium(°C)			difference(°C)(exp.-equil.)			ΔH <sub>f</sub> (J/g)	amount of eutectic (%)
	eutectic temp.	melting of α phase		eutectic temp.	melting of α phase		eutectic temp.	melting of α phase			
		start	end		start	end		start	end		
Mg-9wt.%Al	426	452	596	437	465	597	-9	-13	-1	237	15
Al-4.5wt.%Cu	547	573	651	548	565	652	-1	+8	-1	305	9
Al-7wt.%Si	567	-	610	577	-	612	-10	-	-2	324	51

합금에서  $\alpha$ 상의 용융완료온도는 거의 일치하고, 특히 Al-4.5wt.%Cu의 공정온도는 잘 일치하고 있다. 그러나 Mg-9wt.%Al과 Al-7wt.%Si의 공정온도는 평형치에 비해 10°C 정도로 낮은 실험치를 얻었다. 이것은 Table 1에서 보듯이 이들 합금에 함유된 소량의 Zn, Mg때문일 것이다.

### 3.2 액상율의 변화

각 합금별 액상율의 변화는 Fig. 2와 같다. 그림에서 점선은 Scheil의 식[1],  $f_l = [(T_m - T) / (T_m - T_{liq})]^{1/k-1}$  ( $f_l$ : 액상율,  $T_m$ : 순금속의 용융온도,  $T$ : 측정온도,  $T_{liq}$ : 합금의 액상온도,  $k$ : 평형분배계수)에 의해 계산된 액상율로서 합금의 액상온도는 앞의 열분석에서 측정한 온도를 이용하였다. Scheil식에 의해 계산된 액상율보다 본 실험에서 측정한 액상율이 훨씬 적고, 이러한 결과는 시료가 평형조건에 도달하기 전에 급냉되었기 때

문이다. 따라서 저온·단시간에서 그 차이는 더욱 커진다. 액상을 교반하여 반고상으로 주조하는 방법은 강제교반에 의해 용질원소의 확산이 짧은 시간에 완료되지만, 고상을 단순히 가열하여 반고상으로 하는 경우는 용질원소의 자발적 확산에만 의존하기 때문에 요구하는 평형액상율에 도달하기 위하여 저온으로 유지하면 장시간이 소요된다. 액상율의 변화는 당연히 유지시간보다는 유지온도에 크게 영향을 받고 실측액상율은 온도증가에 따라 지수함수적으로 증가하였고, 15분 이내에 급격히 증가하였다.

### 3.3 고상크기의 변화

각 합금별 고상크기의 변화는 Fig. 3과 같다. 그림에서 보듯이 각 합금들의 변화양상은 매우 유사하여 power law의 형상을 갖고 대부분 15분 이내에서 고상이 급격히 커지고, 이후 완만한

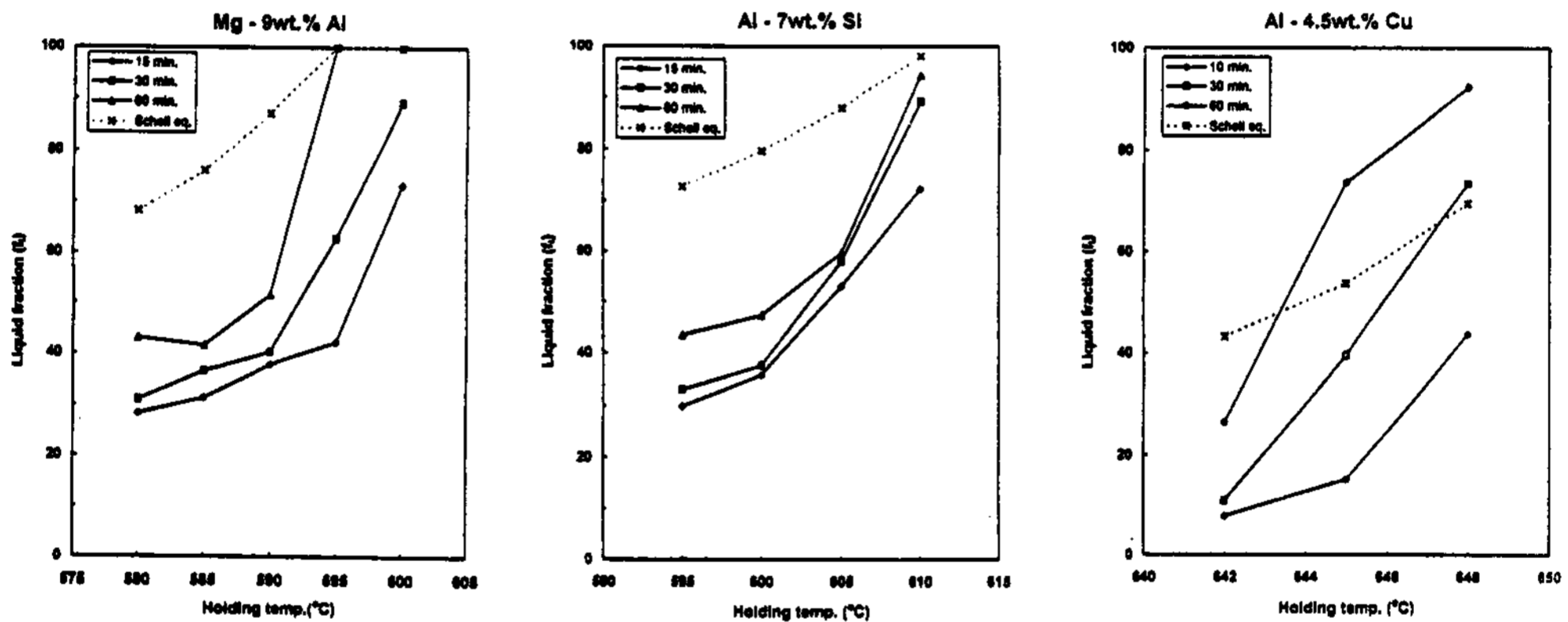


Fig. 2. Changes of fraction of liquid with the holding temperatures.

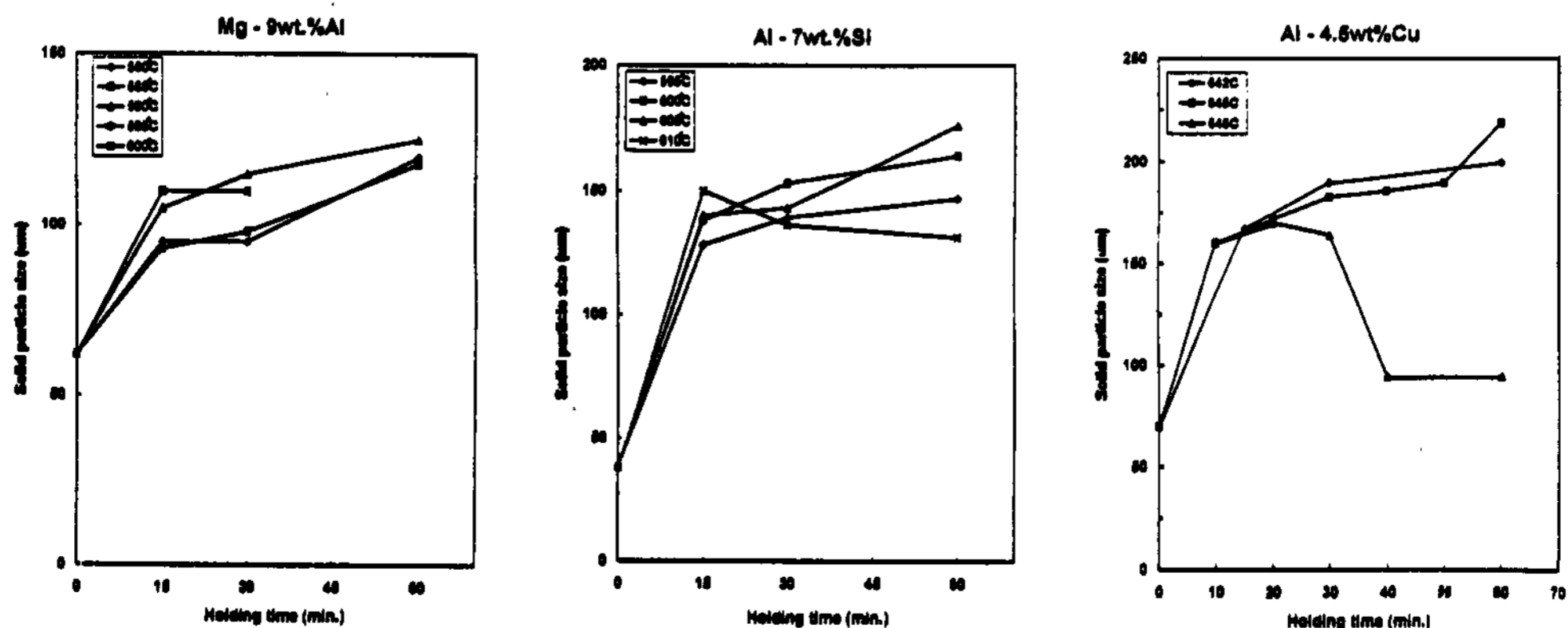


Fig. 3. Variations of the solid particle sizes with the holding times.

성장을 보이고 있음을 볼 수 있다. 고온에서 유지하면 단시간에 최대고상에 도달하고, 저온에서는 장시간이 소요되나 도달하는 최대 고상은 저온의 경우가 더 크다. Beck 등[8],[9]은 순금속에서 결정립조대화의 일반식으로  $D=(Kt)^n$  ( $D$ : 결정립의 직경,  $K$ : 합금조건별 상수,  $t$ : 유지시간)을 제시하였고, Beck에 의하면  $n$ 은 0.3에서부터 고온으로 갈수록 증가하여 용점근처에서 0.5에 접근한다고 하였다. Aristov 등[10]은 Pb-Sn합금에서  $t \propto R^{k+1}$ 로 고상크기의 성장을 나타낼 수 있고, 고온으로 갈수록 계면반응, 체적확산, 표면확산의 순으로 지배적기구가 변화된다고 하여, Beck의 차수변화를 지배적 확산기구의 차이로 설명하였다. 본 실험의 결과도 이들과 유사한 power law의 형태를 갖고, 이들의 일반식과 비교함으로써 지배적기구의 유추 및 검토가 가능할 것이다. 결과를 Beck의 식과 같은 형태의 회귀식으로부터 구한 차수,  $n$ 은 Table 3과 같다.

표에서 보듯이 고온으로 갈수록 대부분 차수가 증가하나 Beck가 제시한 차수의 범위 0.3-0.5와는 차이가 많다. 본 연구조건과의 차이는 Beck의 경우는 용융온도 근처에서 순금속을 24시간 이상의 장시간을 유지하였고, Aristov는 0.1 정도의 낮은 액상율에서 실험하였으나, 본 실험에서는 합금을 액상을 40%이상의 고온에서 실험하였으므로 용융에 의한 고상크기의 감소가 현저하였고, 이로써 이들보다 낮은 차수, 즉 고상크기의 증가가 완만하였다. 또한 이들의 결과에 의하

면 고상의 크기는 유지시간의 경과에 따라 계속 증가한다. 그러나 대부분 반고상주조는 0.4~0.6의 높은 액상율의 온도에서 수행되고, 본 실험과 같이 일정시간 경과후 고상크기가 오히려 감소함을 고려할 때, 기존 실험결과에서 용융에 의한 조건이 고려되어야 할 것이다.

본 실험조건에서 고상크기의 변화에 대한 임계온도는 대략  $0.99T_{liq}$ 로서, 이 온도이하에서 고상크기의 증가가 완만하고 꾸준히 조대화가 진행되어 최대고상도 커지나, 이 온도이상에서는 급격히 고상이 커지나 최대고상은 오히려 작아진다. 이 임계온도이상에서는 고상의 합체 및 성장속도보다 용융속도가 빨라져 고상크기가 오히려 감소함을 나타낸다.

### 3.4 고상형상의 변화

반고상온도에서 유지할 때 시간의 경과에 따른 합금별 고상의 형상변화를 모식도로 나타내면 Fig. 4와 같다[11]. 그림과 같이 Al-4.5wt.%Cu와 Mg-9wt.%Al은 용융과정의 중기에서 보듯이 저용점입체가 불규칙하게 부분적으로 용융되어 여러개의 고상이 함께 응집되어 있고, 이후 고상간 고상립계를 통한 확산에 의한 입체의 소멸,

Table 3. The orders of regressions of solid particle sizes according to the holding times.

alloy	T (holding temp.) (°C)	n	$T_{liq}$ (°C)	$T/T_{liq}$
Mg-9wt.%Al	580	0.168	596	0.973
	585	0.173		0.982
	590	0.126		0.990
Al-7wt.%Si	595	0.100	610	0.975
	600	0.125		0.984
	605	0.166		0.992
	610	-0.098		1
Al-4.5wt.%Cu	642	0.130	651	0.986
	645	0.146		0.991
	648	-0.338		0.995

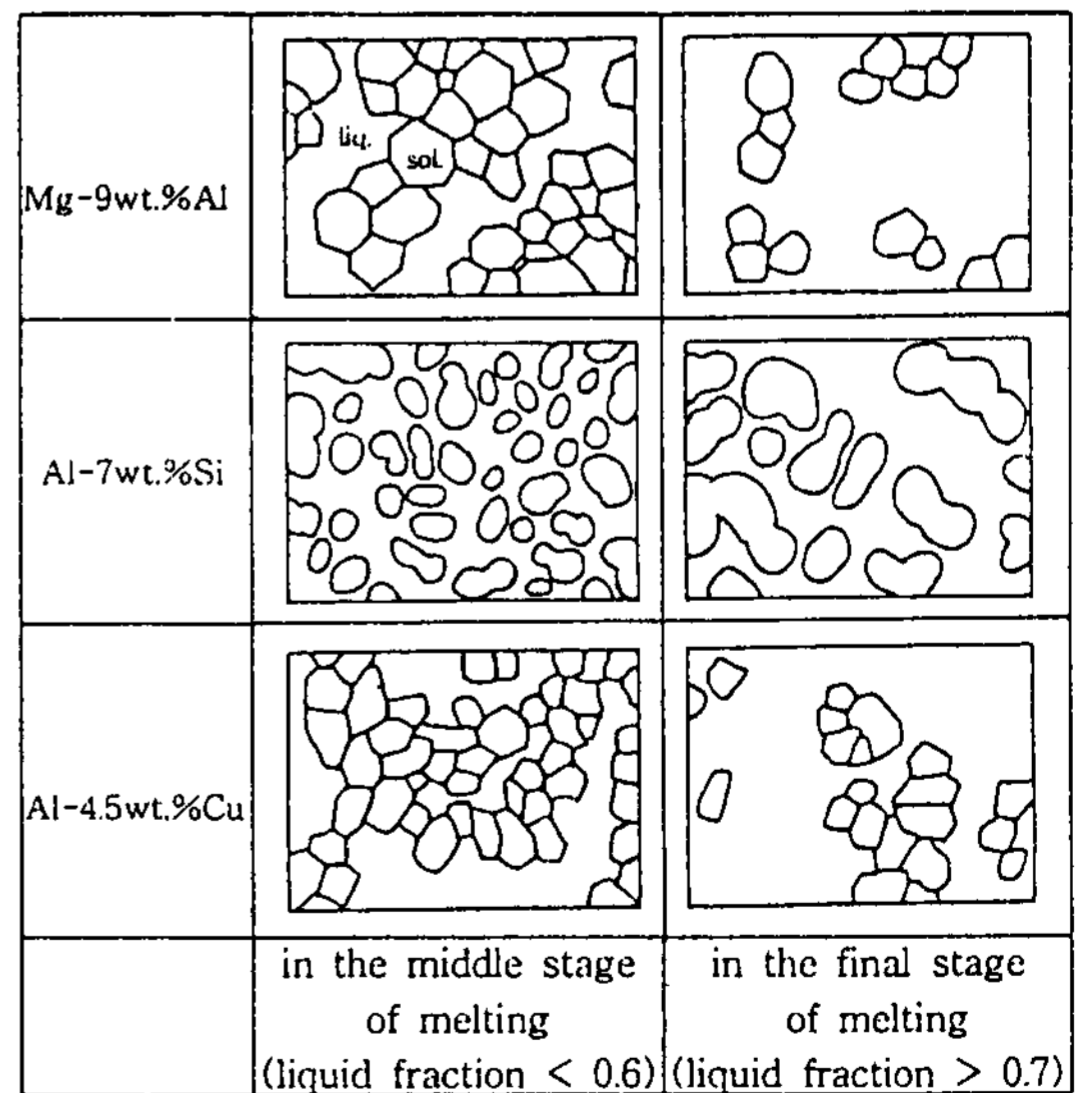


Fig. 4. Schematic illustration of the change in shape and distribution of solid particles during isothermal holding at the semi-solid temperature.



합체, 고상의 성장과정이 거의 없이 용융의 탈기까지 고상립계가 존재하며 액상용은 액상과 접한 고상립의 용융에 의해 증가한다. 그러나 Al-7wt.%Si은 이와 크게 다르고, 용융의 증기에 이미 균일한 고상립계의 용융에 의해 고상은 날개로 분리되고, 각 고상은 용융의 진행에 따라 용융탈기에서 보듯이 고상의 합체, 입계의 소멸, 고상의 성장 등 Ostwald ripening 현상이 뚜렷이 나타난다. 이와같은 반고상온도에서 유지시 용융의 진행에 따른 고상형상변화의 차이는 합금별 고상과 고상간, 고상과 액상간 계면에너지의 차이 그리고 용질원소농도차이 등의 복합적 요인에 기인할 것이고, 이러한 합금별 고상형상의 차이는 차후 압출특성에 큰 영향을 미친다.

합금별 이러한 차이를 세부적으로 관찰하기 위하여 고상과 액상간의 계면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Photo. 1과 같고, 고상과 고상사이의 삼각교차점을 관찰한 결과는 Photo. 2와 같다. 또한 이들 조직내 주용질성분을 파악하기 위하여 line scanning한 결과는 Photo. 3과 같다.

Photo. 1에서 고액계면에 정출한 금속간화합물

의 양은 액상용이 낮을수록 많고, 이것은 Scheil의 식,  $C_l = C_0(1-fs)^{k-1}$ 에 따라 분배계수,  $k$ 가 1보다 작을 경우는 고상용,  $fs$ 가 높을수록 액상내 용질원소의 농도가 높기 때문이다.

Photo. 3에서 Mg-9wt.%Al과 Al-4.5wt.%Cu는 Al-7wt.%Si과 달리 고액계면에서 용질원소의 농도가 완만하게 증가함을 보이는데 이것은 삼각교차점의 용융시 용질원소를 과포화하고 급냉시 고상입자로 용질원소를 방출한 것으로 판단된다. 그러나 Al-7wt.%Si에서는 고상입자가 날개로 분리되고, 용이하게 공정 Si이 액상내로 확산되어 이러한 형상이 나타나지 않은 것으로 생각된다.

Photo. 2에서 보듯이 고상간의 계면은 대부분 삼각교차점을 형성하고, Photo. 3의 분석결과에서 용질원소농도가 매우 높아, Mg-9wt.%Al에서는  $\alpha + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , Al-4.5wt.%Cu에서는  $\alpha + \theta(CuAl_2)$ , Al-7wt.%Si에서는  $\alpha + Si$ 의 공정상임을 알수 있다. 이들 공정상의 금속간화합물은 반고상에서 급냉시 고상의 형상, 분포를 결정하는 계면으로서 중요한 역할을 한다. 러나 주조한 시

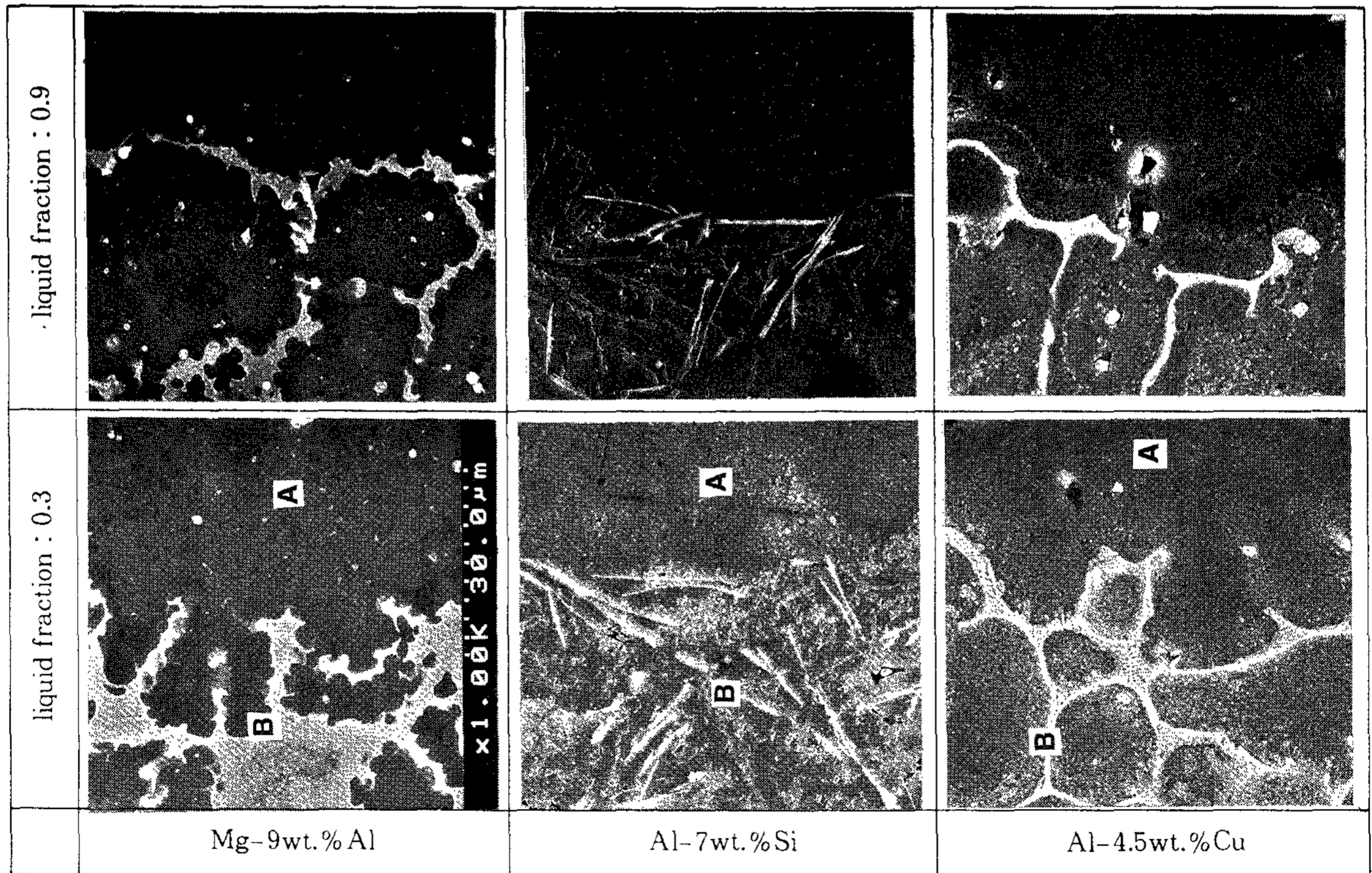


Photo. 1. SEM images of the interface between the primary solid particle and the rapidly solidified liquid.

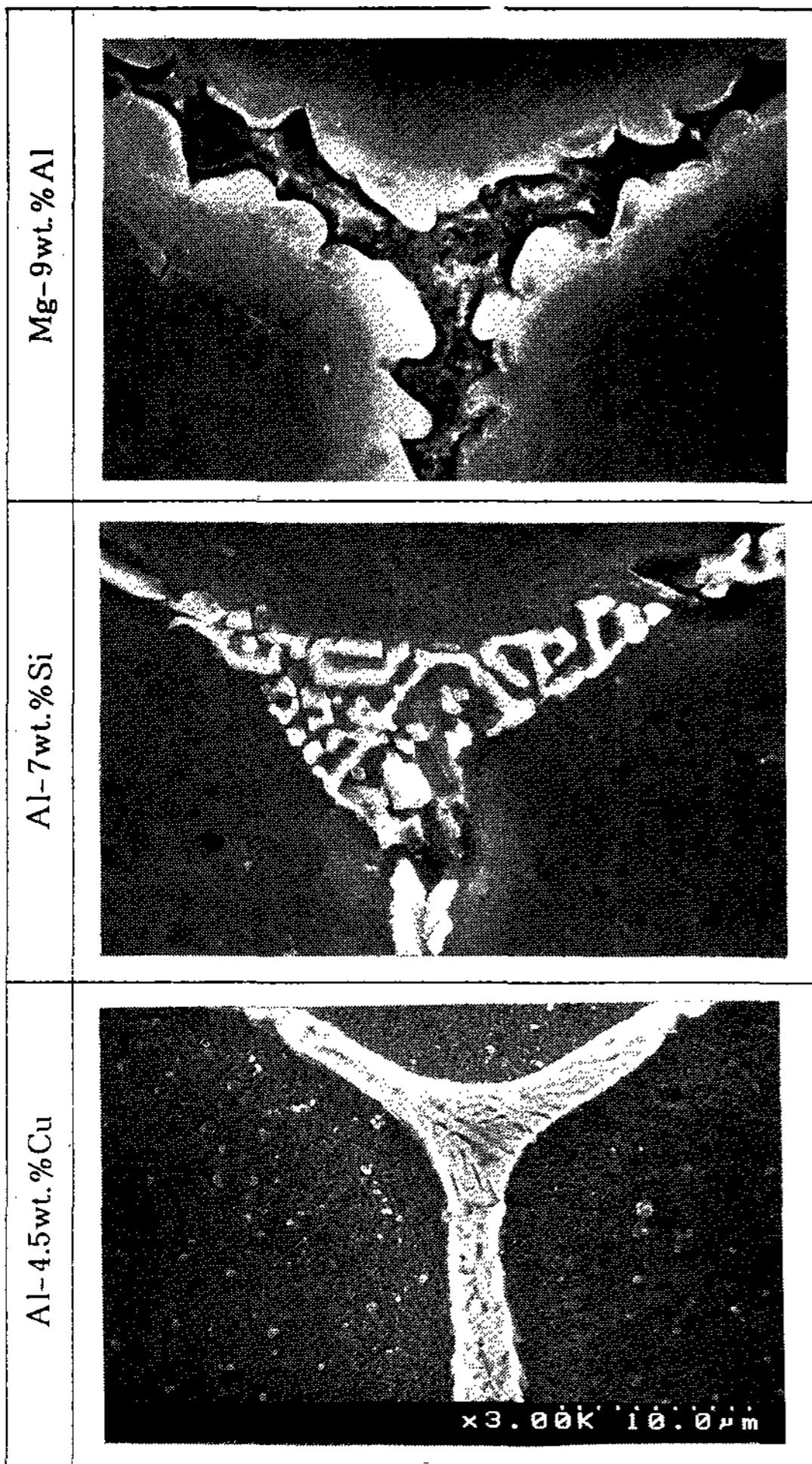


Photo. 2. SEM images of the interface between the primary solid particles.

료를 급가열시 수지상정간 금속간화합물이  $\alpha$ 상 내로 확산할 시간이 불충분하여 이로 인하여 고체상태에서, 혹은 용융후 급냉된 것인지, 또는 급가열하였더라도  $\alpha$ 상으로 재확산되고, 이  $\alpha$ 상이 부분적으로 용융된 후 급냉과정에서 재정출된 것일 수 있다. 그러나 앞의 열분석결과와 Photo. 2을 참고하면 가열에 의해 용융되어 얇은 액상막을 형성하고, 다시 급냉에 의해 응고한 것으로 추측된다. 반고상에서 유지시 이들 삼각 교차점의 소멸여부는 고상의 조대화여부를 결정할 뿐 아니라 고상의 형상, 분리 및 합체에도 중요한 영향을 미친다. 계면이 삼각형으로 형성된 것은  $\gamma_{gb} > 2\gamma_{si}$  ( $\gamma_{gb}$ : primary  $\alpha$ 상간 계면에너지,  $\gamma_{si}$ : Pri-

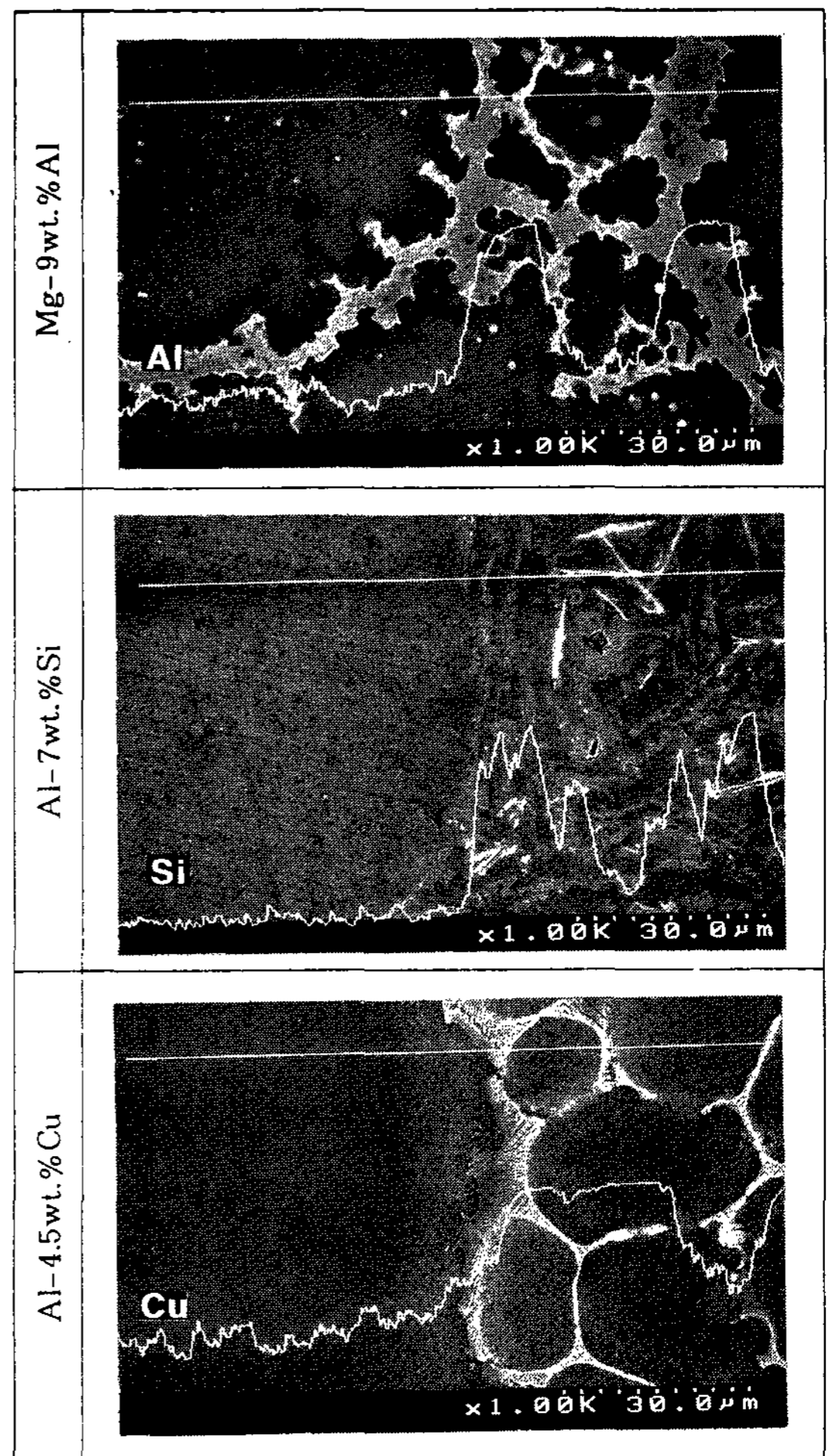


Photo. 3. SEM line scanings of the main solute atom between the primary solid particle and the rapidly solidified liquid.

mary  $\alpha$ 상과 이들 사이에 용융되어 있는 공정액상과의 계면에너지)임을 나타내고, 고상의 응집 및 계면의 소멸이 거의 없음은  $\gamma_{si} < \gamma_{sl}$  ( $\gamma_{si}$ : Primary  $\alpha$ 상과 용융  $\alpha$ 상 사이의 계면에너지)임을 나타낸다. 합금별 고상형상의 차이가 나타나는 것은  $\gamma_{si}$ 와  $\gamma_{sl}$  차이 및 각 합금의 용질원소별 확산 계수의 차이에 기인하는 것으로 고려할 수 있다.  $\gamma_{si}$ 와  $\gamma_{sl}$  차이는 고상계면과 용융부와의 용질원소의 농도차이이다. Mg-9wt.%Al, Al-4.5wt.%Cu는 용질원소농도가 높은 고상간 계면이 용질원소농도가 낮은 다른 부위에 비해 계면에너지가 낮고, 즉  $\gamma_{si} < \gamma_{sl}$ 이고, Al-7wt.%Si합금은 이와 달리  $\gamma_{si} \geq \gamma_{sl}$ 임을 나타낸다. 또한 Al내 용질원소별



확산계수차이에 의한 것으로는 다른 원소에 비해 Al기지내 Si의 확산계수가 매우 크기때문이라 생각된다[12]. Photo. 2에서 보듯이 Al-7wt.% Si합금의 고상간 계면은 불연속적인 공정 Si으로 인해 공정  $\alpha$ 상이 고상과 연결된 상태이나, 다른 합금은 연속적 금속간화합물에 의해 고상간의 계면이 단절되어 있다. 높은 확산계수뿐 아니라 상호연결된 계면은 용질원소의 연속적 확산통로로 작용하여 확산이 더욱 촉진될 것[13]이고, 이에 따라 Al-7wt.%Si합금에서 고상입자는 구형으로, 균일한 분포의 날개로 분리된 것으로 판단된다.

3.5 용질원소분포의 변화

급냉된 시료에서 액상, 고액계면과 고상중심의 세 곳을 성분분석한 결과는 Table 4로서 각 합금에서 주용질원소의 농도는 모든 측정부위에서 주조상태보다 반고상온도로 가열하면 급격히 감소

하고, 가열시간의 증가에 따라 더욱 감소한다. 이것은 본 합금들의 분배계수,  $k$ 가 1보다 작음을 나타내고, 유지시간의 증가에 따라 각 부위별 차이는 감소하였다.

고상내 5곳의 용질원소를 측정된 결과는 Fig. 5로서 액상이 증가할수록 고상내 주용질원소의 농도가 현저히 낮아지며, 또한 거리별 농도기울기는 Mg-9wt.%Al과 Al-4.5wt.%Cu합금이 유사하여 액상율이 높아질 경우 고액계면의 근처에서 급격한 증가를 보이고 Al-7wt.%Si합금은 이와달리 거의 일정하다. 이것은 합금별 초기 용질 농도차이에 기인하는 것으로서 Mg-9wt.%Al과 Al-4.5wt.%Cu합금은  $C_0 < C_\alpha$ 로서 낮은 액상율에서는 소량의 비평형 공정이 용융되고 점차  $\alpha$ 상의 용융에 의해 액상이 증가한다. 따라서 일부  $\alpha$ 상이 용융되더라도 용질원소농도가 높은 공정상의 용융에 의해 액상은 유지온도에서 평형농도

Table 4. Solute concentrations at solid, liquid phase and interface.

alloy	solute atom	holding condition	concentration at a point, wt.%		
			1(liquid)	2(sol./liq.)	3(solid)
Mg-9wt.%Al	Al	as cast	21.2		7
		595°C, 15min.	11.5	6.3	2.7
		595°C, 30min.	9.8	7.8	2.8
Al-7wt.%Si	Si	as cast	12.8		2.3
		610°C, 15min.	7.4	5.5	0.9
		610°C, 60min.	6.7	4.2	0.6
Al-4.5wt.%Cu	Cu	as cast	11.4		1.3
		645°C, 10min.	9.1	6.3	1
		645°C, 60min.	5.1	4.5	1

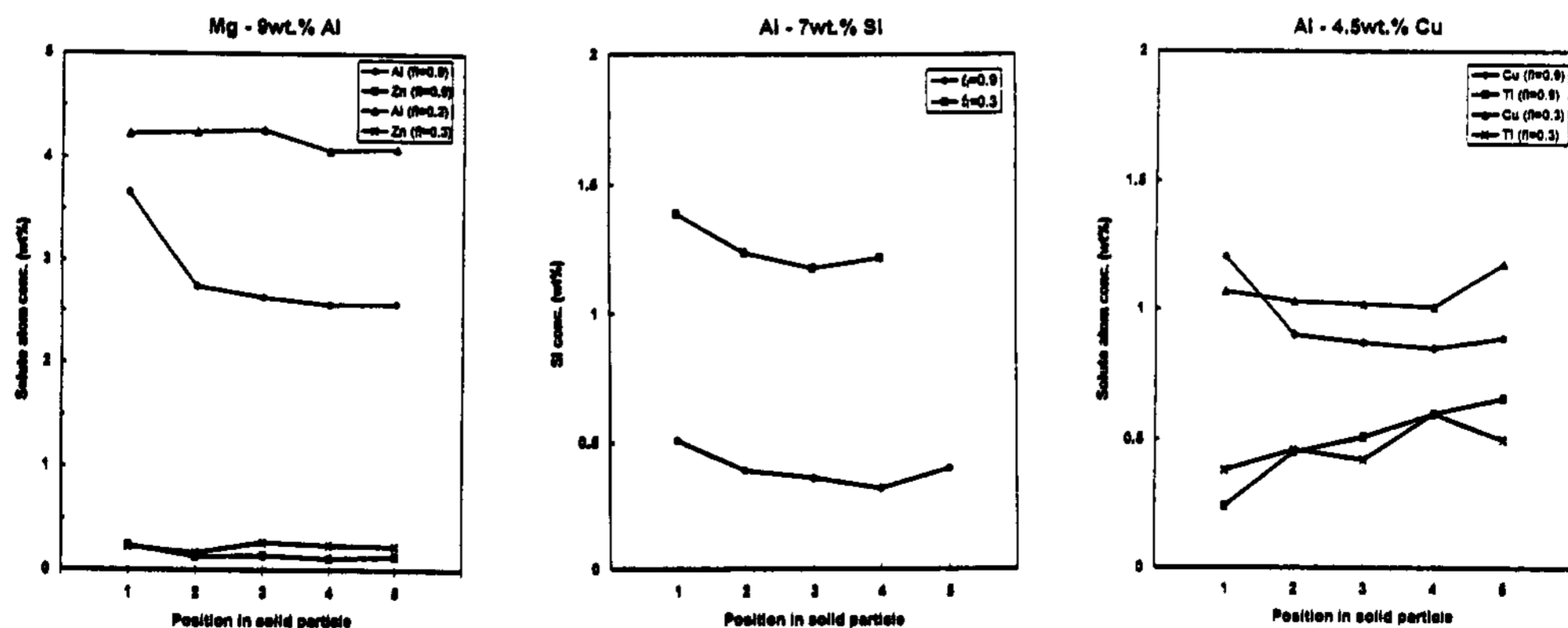


Fig. 5. Variations of solute concentrations within the solid particle. sol./liq. boundry : 1 <- -> 5 : center of the solid particle.



보다 과포화되어, 급냉시 고액계면의 용질원소농도가 높아지는 것으로 생각된다. 이와 달리 Al-7wt.%Si합금은  $C_a < C_0 < C_s$ 로서 50% 정도의 공정이 액화되고, 이후 소량의  $\alpha$ 상이 용융되어 거의 평형농도의 액상으로 존재하여 급냉시 고액계면의 용질원소농도가 일정하게 된다. 한편 Ti의 경우는 액상의 증가에 따라 고상중량의 농도가 높아지고 농도기울기도 더욱 급해진다. 이것은 본 실험의 유지온도에서 Ti이 Al과 포정반응을 하고 k값이 1보다 크기때문에 고상의 증상으로 집적됨을 나타내고, 이때 농도는 평형상태에서의 농도와 유사하였다.

#### 4. 결 론

Mg-9wt.%Al, Al-4.5wt.%Cu와 Al-7wt.%Si 합금을 여러 반고상온도구역에서 교반없이 가열, 유지하여, 유지온도 및 유지시간에 따른 액상율, 고상형상 및 크기, 용질원소 재분배 등의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg-9wt.%Al 및 Al-4.5wt.%Cu합금에서 주조시 정출된 소량의 공정은 급가열시  $\alpha$ 상내로 재확산되기 이전에 고상입계에 불규칙적으로 용융되었다.

2) 고상크기의 변화에 대한 임계온도는 대략  $0.99T_{liq}$ 로서, 이 온도이하에서는 고상크기의 증가가 완만하고 고온으로 갈수록 점차 성장속도가 빨라지나, 이 온도 이상에서는 고상의 용융에 의해 오히려 크기가 감소하였다.

3) Al-4.5wt.%Cu와 Mg-9wt.%Al합금은 반고상에서 여러 다각형의 고상이 불균일한 분포로 응집하고, 응집후 용융완료까지 고상간 입계의 소멸이 거의 나타나지 않았으나, Al-7wt.%Si은 구형의 고상이 2-3개가 합체된 형상 또는 날개로 분리되어 균일하게 분포하고, 합체된 고상에서는 고상간 계면이 즉시 소멸하였다.

4) 액상, 고액계면, 그리고 고상의 세점에서, 또는 한개의 고상내에서 위치별 주용질원소의 농도는 액상율이 증가할수록 모두 감소하였고, Ti

은 고상중심부에서 농도가 증가하였다. 또한 계면에 정출하는 금속간화합물량은 액상율이 높을수록 점차 감소하였다.

5) 고상내 주용질원소의 농도분포는 Mg-9wt.%Al, Al-4.5wt.%Cu합금의 경우 액상율이 증가할수록 고액계면 근처에서 급격한 증가를 보였고, Al-7wt.%Si합금은 이와 달리 일정하였다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. C. Flemings : Metall. trans., 22 (1991) 965
- [ 2 ] C. Bertrand and P. Patrick : Proceeding of 4th inter. conf. on semi-solid processing of alloys and composites, (1996) 169
- [ 3 ] R. M. J. Cotterill : Journ. of Crystal Growth, 48 (1980) 582
- [ 4 ] D. Kuhlmann-Wilsdorf : Phys. Rev., 140 (1965) 1599
- [ 5 ] A. Hellawell : 4th inter. conf. on semi-solid proc. of alloys and composites, (1996) 60
- [ 6 ] D. B. Spencer : Ph. D. Thesis, MIT, Cambridge, Ma., (1971)
- [ 7 ] M. C. Femings : "Solidification Processing", Mc-Graw Hill Book Company, 34
- [ 8 ] P. A. Beck, J. C. Kremer : trans. AIME, 175 (1948) 372
- [ 9 ] P. A. Beck, J. Towers : trans. AIME, 175 (1948) 1621
- [ 10 ] Aristov, V. Y., Fradkov, V. E. : Phys. Met. Metall. 45 (1978) 83
- [ 11 ] 정운재, 김기태, 홍준표 : 주조, 16 (1996) 384
- [ 12 ] Smithells : "Metals Reference Book" 7th edition, Brandes book, 13
- [ 13 ] L. E. Murr : "Interfacial phenomena in metals and alloys", Addison-Wesley Publishing comp., 292