

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

아공정 Al-Si 합금 조직에 미치는 Sc의 효과

김명한 · 이종태

The Effects of Sc on the Microstructure of Hypoeutectic Al-Si Alloys

Myunghan Kim and Jongtae Lee

Abstract

The eutectic Si in Al-8.5wt.%Si alloy was changed from large flake to fine lamellar(or fibrous) shape when the Sc amount in the Al-Si alloy reaches 0.2wt.%. The optimum amount of Sc for the best modification effect was 0.8wt.% and slight decrease of modification effect occurred over this value. The study on the distribution of the modifiers(Sr, Na, and Sc) and the measurement of the surface tension of the Al-8.5wt.%Si alloy melt added with Sr, Na, and Sc modifier, respectively, reveals that Sc modifies the eutectic Si by the decrease of surface tension, while Sr and Na modify the eutectic Si mainly by impurity induced twinning mechanism.

Keywords : Hypoeutectic Al-Si, Sc, Modification, Surface tension, Impurity induced twinning

(Received April 5, 2004 ; Accepted June 18, 2004)

1. 서 론

순 Al 및 Al합금에 Sc을 첨가하면 미세조직이 안정되고 기계적 특성도 크게 향상됨은 일찍이 Willey[1,2] 등의 연구에 의해 밝혀진 바 있다. 그 후 Al-Sc 합금에 대한 연구는 Sc이 고가인 관계로 큰 주목을 받지 못하다 80년대 이후 고강도경량 Al합금에 대한 필요성이 증대됨에 따라 이 합금에 대한 연구[3-5]가 다시 주목을 받고 있으며, 현재 고강도 알루미늄 배트 및 산악용자전거 등에 실용화되고 있다.

그러나 지금까지 Al-Sc관한 연구는 주로 가공용합금 등에 대해 이루어져 왔고, 대표적인 주조 합금인 Al-Si 합금에서는 거의 연구된 바 없다.

본인은 기초연구 단계로 과공정 Al-Si합금의 조직에 미치는 Sc의 효과에 관한 연구를 수행한 바 있으며,[6] 여기에서 Al-Si합금에 다량의 Sc을 첨가시(기존의 Na 및 Sr개량화제 보다 약 20배 이상) 공정Si이 개량화됨을 확인하였다. 이 결과를 토대로 본연구에서는 공정

Si의 개량화에 미치는 Sc의 효과 및 개량화 기구를 규명하고자 하며, 또한 기존 개량화제인 Sr 및 Na과 개량화 효과 및 개량화 기구를 비교검토하고자 한다.

본 연구의 궁극적인 목적은 Al-Si 합금에 고가인 Sc을 개량화제로 적용하고자 함이 아니고, 석출강화제로서 Sc 본래의 석출강화 효과 외에 공정 Si 개량화에 의한 조직 및 기계적 특성 향상에 대한 효과를 규명하여 Al-Si-Sc 합금설계시 Sc 첨가 효과를 극대화시키는데 있다.

2. 실험 방법

2.1 합금제조 및 조직관찰

Al-15wt%Si 모합금과 순Al(99.8%)을 전기저항로(750°C)에서 용해하여 Al-8.5wt%Si 합금 용탕을 준비하였고, 그 조성은 Table 1과 같다. 개량화제(또는 첨가제)들은 산화손실을 적게하기 위해 알루미늄 호일로 감싼 후 용탕 내 첨가되었고, 개량화제로는 99.9%의

Table 1. Chemical composition of hypoeutectic Al-Si alloy. (wt%)

Al	Fe	Si	Mg	Mn	Ni	Zn	Cr	Ti
Re.	0.98	8.46	0.29	0.003	0.002	0.001	0.0039	0.55

Table 2. Chemical composition of added modifiers in Al-8.5wt% Si alloy. (wt%)

Na	Sr	Sc	Sr+Sc
0.021	0.042	0.11, 0.19, 0.39, 0.82, 1.57	0.041+0.4

Sc을 비롯하여 Na계 화합물(NaCl:NaF=2:1) 및 Al-10wt%Sr 모합금이 사용되었고, 최종합금에서 개량화제의 성분분석결과 Table 2와 같다. 또한 Sc 첨가량에 따른 공정 Si의 개량화 효과를 조사하기 위해 0.1~1.6wt%Sc이 첨가되었다. 주형은 100×200×90 mm 크기의 흑연도가니가 이용되었고, 시편을 주괴중심부에서 바닥으로부터 20 mm 부위에서 채취한 후 광학현미경으로 조직을 관찰하였고, 공정 Si의 크기는 교선법을 이용하여 측정하였다.

2.2 냉각곡선 측정

Table 2의 개량화제 조성을 가진 Al-Si합금을 전기저항로를 이용하여 750°C에서 재용해시킨 후, shell형 컵에 주입하였고, 시간에 따른 냉각곡선을 측정하였다 (Fig. 1). 온도측정을 위해 0.127 mm의 K-type 열전대를 사용하였고, 시간간격은 1초 이었다.

2.3 EPMA 분석 및 산소분석

개량화제 분포를 조사하기 위해 EPMA(CAMECA-SXR)분석을 행하였고, 시편은 광학현미경 조직관찰 시편을 사용하였다. 이 시편을 이용하여 20 kv, 5 mA의 조건에서 5000배로 SEM 조직사진을 촬영한 후, 20 kv, 50 mA 조건에서 mapping을 행하였다.

개량화제에 따른 Al-Si 합금내 산소함량을 분석하기 위하여 각 합금시편을 연마하여 표면산화막을 제거한 후 산소분석장비(LECO-RO416)를 이용하여 산소함량을 측정하였다.

2.4 표면 장력 측정

표면장력은 Fig. 2와 같은 장비를 이용하여 측정하였다. 이 장치에서 각 Al-Si합금은 Ar가스 분위기 하에서 용해되었고, 이 Al-Si 합금용탕을 Pt-Ir 합금 링을 사용하여 끌어올리며 이 때 힘 F_{max} 가 측정되었다.

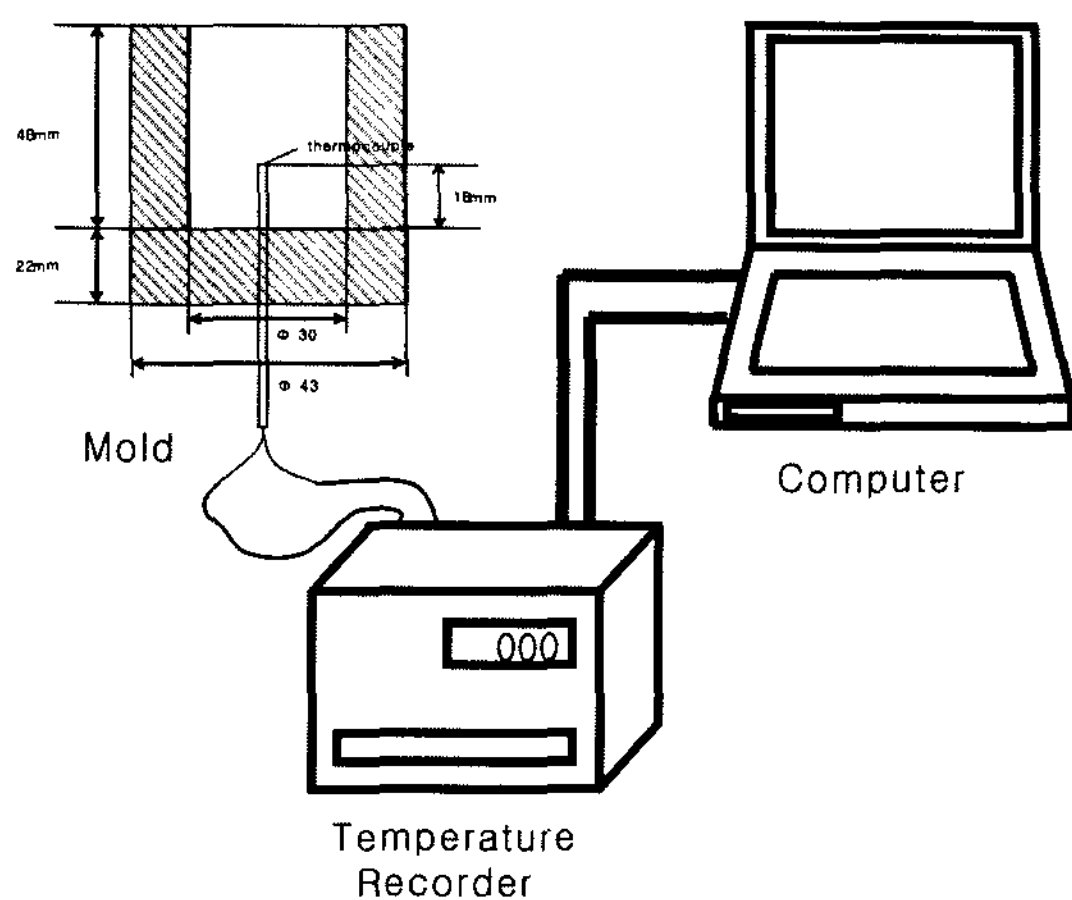


Fig. 1. Schematic diagram of the equipment to measure cooling curves.

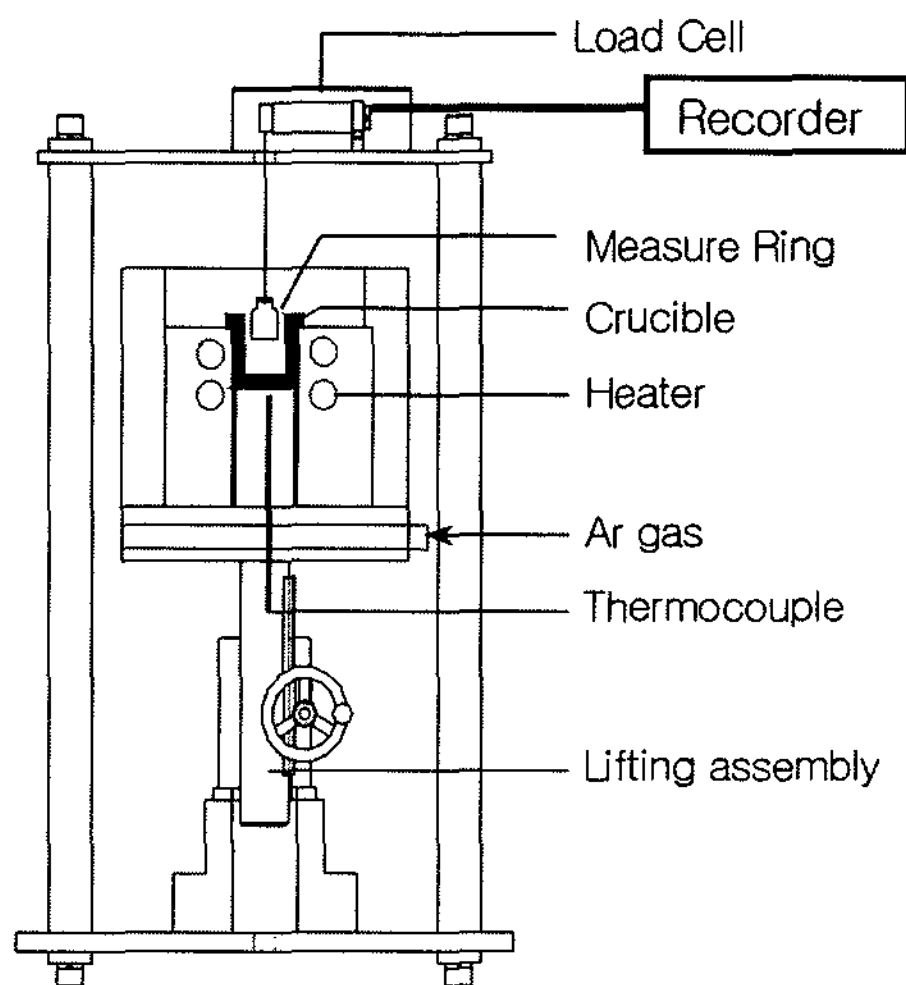


Fig. 2. Schematic diagram of surface tension measurement.

F_v 는 Pt-Ir링에 의해 용탕면 위로 용탕을 끌어올릴 때 용탕의 밀도에 의한 무게만큼의 힘으로 F_{max} 대신 $F_{max} - F_v$ 가 사용되어야 보다 정밀한 표면장력이 얻어지나 본 실험에서는 이 값 F_v 는 무시되었고, 표면 장력 σ_l 은 다음과 같은 식(7),(8)을 이용하여 계산되었다.

$$\sigma_l = \text{Liquid surface tension}$$

$L = \text{Wetted Length}$

$\cos \theta = 1$

$F_{\max} = \text{Total Force}$

2.5 유동도 측정

개량화제 첨가에 따른 Al-Si 합금 중 산소함량과 유동도와의 관계를 조사하기 위하여 유동도 측정이 이루어졌으며 Fig. 3과 같은 Vacuum-suction test 장치[9]가 적용되었다. 이 장치에서 사용된 내열유리관은 직경이 4 mm, 길이가 300 mm, 용탕온도가 700°C, 용탕 흡입압력은 330 mmHg이며, 용탕 흡입시간은 120 ms 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sc의 첨가량에 따른 공정 Si 개량화

Fig. 4는 Sc의 첨가량에 따른 공정 Si의 조직사진으로서 Sc 함량이 0.1wt%에서의 공정 Si은 조대한 판상(flake) 형상을 나타내고 있으나, 0.2wt% 부터는 공정 Si이 미세한 층상(lemellar) 또는 섬유상(fibrous)으로 개량화 되는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 교선법에 의해 공정 Si의 크기를 측정한 결과이다. 이 그림에서 Sc첨가량이 증가할수록 공정 Si의 크기는 미세해지며, 0.8wt%Sc이 첨가되었을 때 공정 Si의 크기가 가장 미세화되고, 0.8wt%Sc 이상 첨가시 공정 Si의 크기는

더 이상 미세화되지 않고 오히려 약간 조대화되는 결과를 보였다. 이러한 결과로 Sc의 경우에도 기존의 Sr 또는 Na개량화제와 같이 최대 공정Si 개량화 효과를 얻기 위한 적정 첨가량이 존재하나, 기존의 Sr 및 Na 개량화제와는 달리 과다 첨가에 따른 과개량화

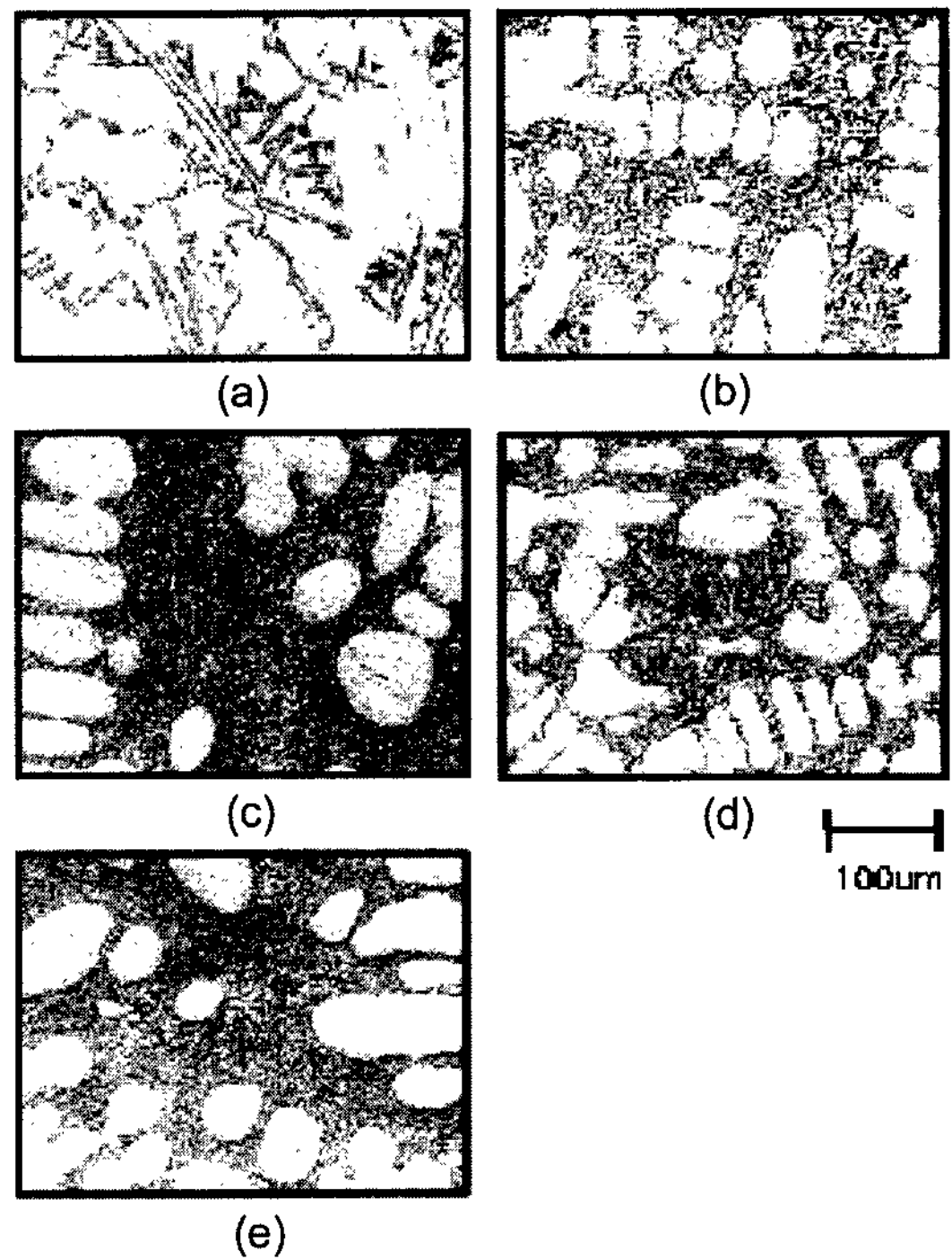
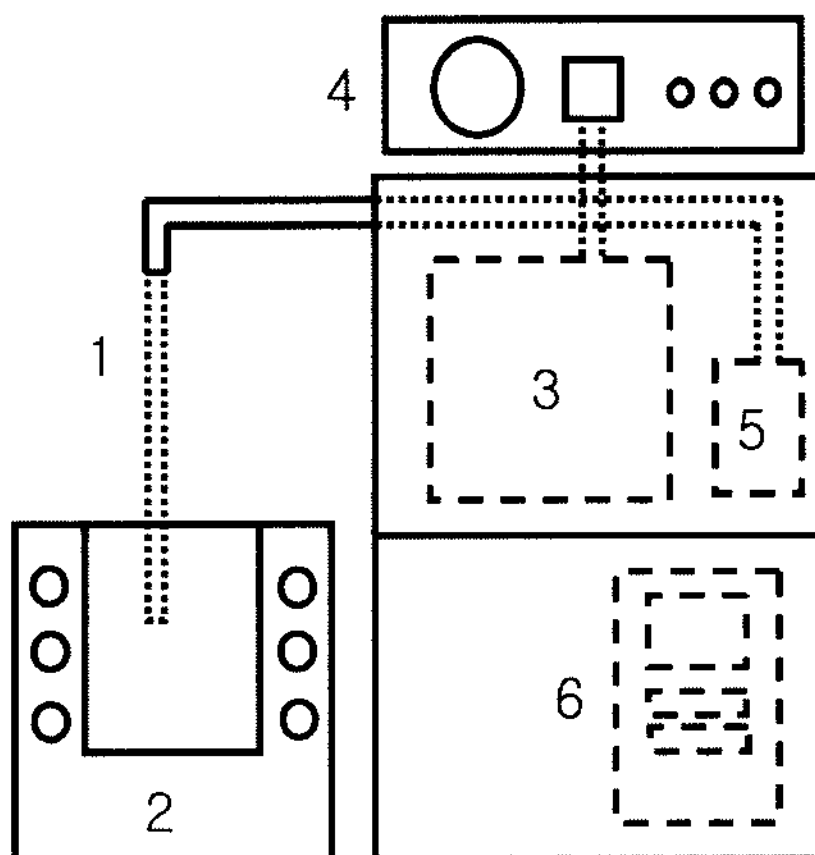


Fig. 4. The eutectic Si morphologies in Al-8.5wt%Si alloys according to Sc addition ($\times 100$, cooling rate 3.3°C/sec.) (a) without Sc, (b) 0.1wt%Sc, (c) 0.2wt%Sc, (d) 0.4wt%Sc, (e) 0.8wt%Sc, (f) 1.6wt%Sc.



- 1. Pyrex Tube
- 2. Holding Furnace
- 3. Vacuum Chamber
- 4. Manometer
- 5. Rotary Pump
- 6. Control Box

Fig. 3. Schematic diagram of fluidity-test apparatus.

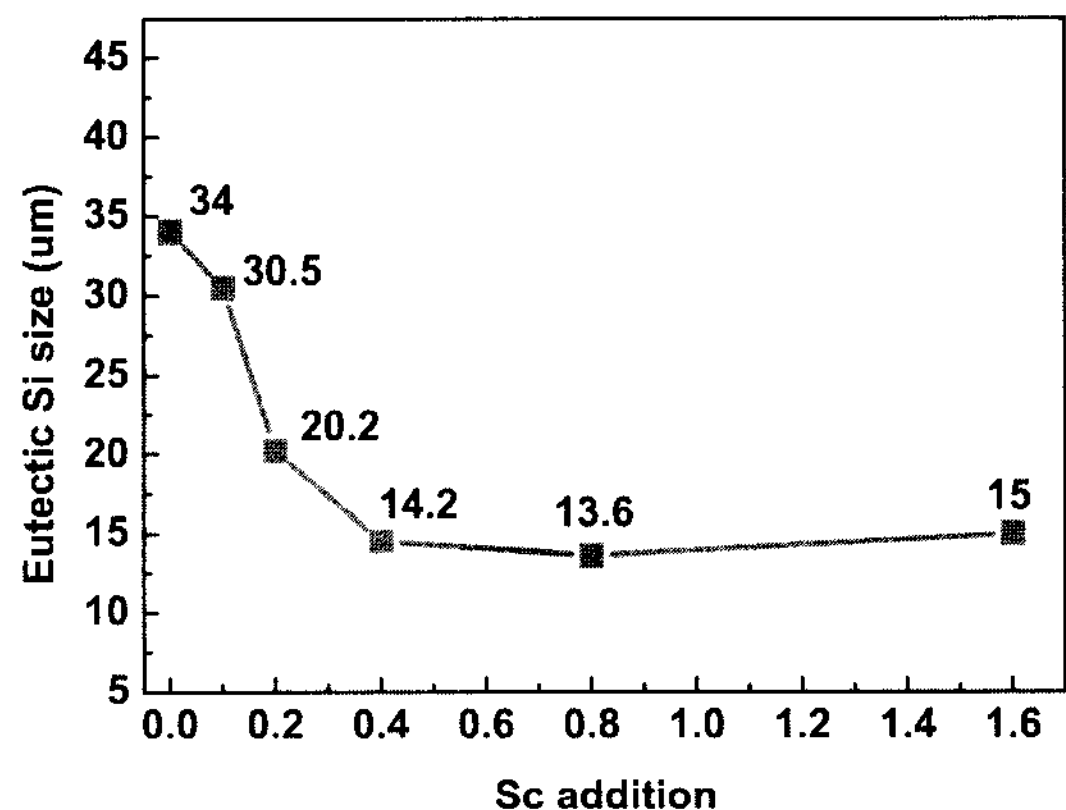


Fig. 5. The eutectic Si sizes in Al-8.5wt%Si alloys according to the amount of Sc addition.

(overmodification) 현상은 미미함을 알 수 있다.

3.2 개량화제 종류별 공정 Si의 개량화

Fig. 6은 아공정 Al-8.5wt%Si 합금에서 개량화제 종류에 따른 미세조직사진을 보여주고 있다. (a)는 개량화제가 첨가되지 않은 Al-8.5wt%Si 합금의 주조조직으로 공정 Si상은 매우 조대한 판상을 보이고 있고, (b)는 0.02wt%의 Na이 첨가된 경우의 조직으로 판상의 공정 Si이 미세한 섬유상(fibrous)의 공정 Si으로 변한 것을 볼 수 있다. (c)는 0.04wt%Sr이 첨가된 경우로 (b)의 경우와 비슷한 섬유상 형태를 가지며, (d)의 0.4wt%Sc이 첨가된 경우 공정Si은 조대한 판상에서 미세한 층상 또는 섬유상으로 변화되었으나 그 효과는 Na 및 Sr첨가시 보다는 못함을 알 수 있다. 또한 0.04wt%Sr과 0.4wt%Sc이 함께 첨가된 경우(e)는 그 개량화 효과가 Sr 및 Sc개량화제를 단독으로 사용한 경우보다 그 개량화 효과가 우수하였다.

Fig. 7은 Fig. 6(a)~(e)의 조직사진으로부터 공정 Si

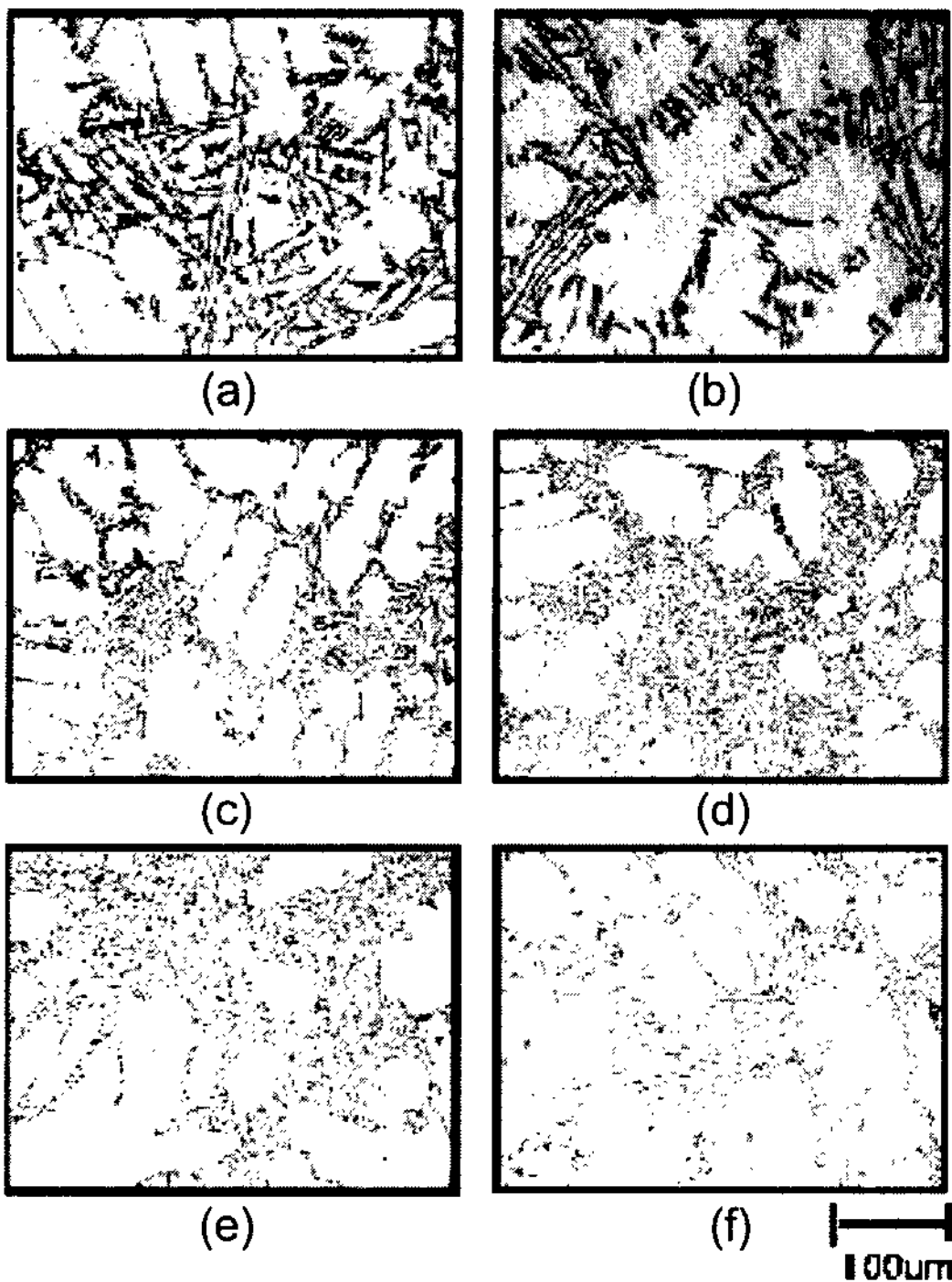


Fig. 6. The eutectic Si morphologies in (a) Al-8.5wt%Si, (b) Al-8.5wt%Si-0.02wt%Na, (c) Al-8.5wt%Si-0.04wt%Sr, (d) Al-8.5wt%Si-0.4wt%Sc and (e) Al-8.5wt%Si-0.04wt%Sr-0.4wt%Sc alloys. (×100, cooling rate 3.3°C/sec.)

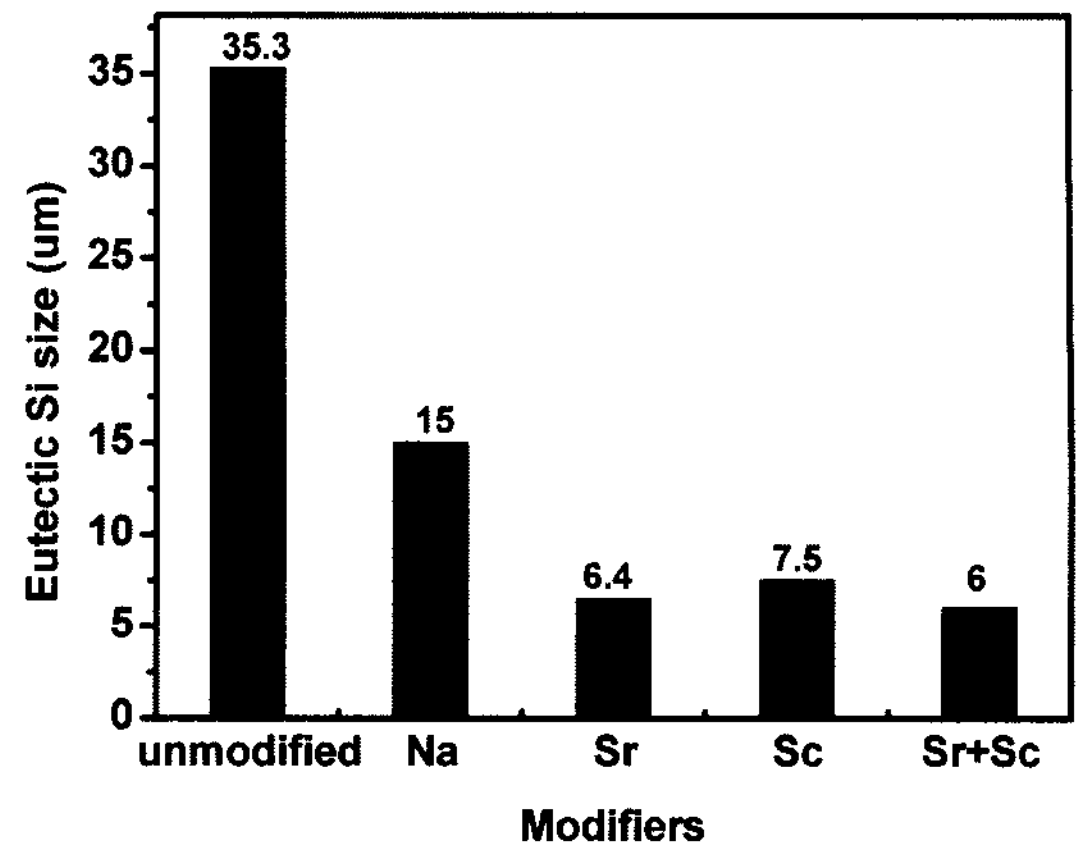


Fig. 7. The eutectic Si sizes in Al-8.5wt%Si, Al-8.5wt%Si-0.04wt%Sr, Al-8.5wt%Si-0.4wt%Sc, Al-8.5wt%Si-0.02wt%Na and Al-8.5wt%Si-0.04wt%Sr-0.4wt%Sc alloys.

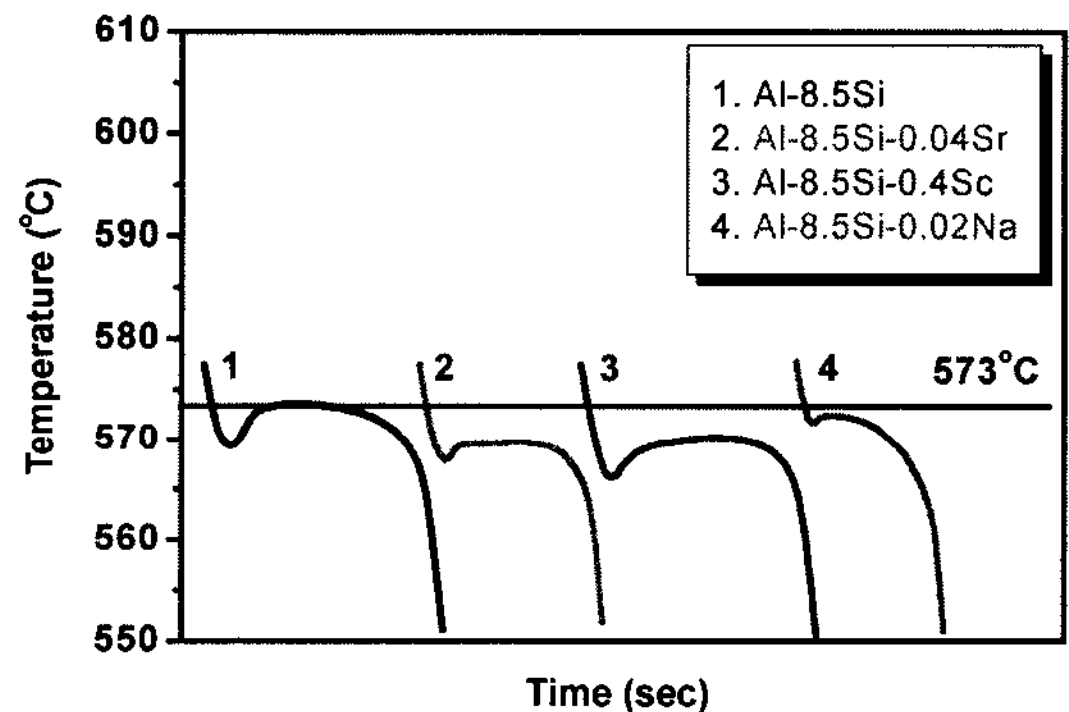


Fig. 8. The cooling curves in Al-8.5wt%Si alloys according to added modifiers.

의 크기를 교선법으로 측정하여 나타낸 결과이다. 개량화제가 첨가되지 않은 Al-8.5wt%Si 합금의 경우 35.3 μm이던 공정 Si의 크기가 Na첨가시 15 μm, Sr은 6.4 μm, Sc 첨가시 7.5 μm로 감소되었고, Sr과 Sc을 동시에 첨가시 6 μm로 감소되었다. 이결과로부터 Sc이 기존의 개량화제에 비해 손색이 없는 우수한 개량화제임을 알 수 있었고, 또한 최대 개량화효과는 Sr을 단독으로 첨가하는 것보다는 Sc과 같이 첨가함으로써 얻어짐을 알 수 있었다.

3.3. 개량화제에 따른 냉각곡선

Al-Si합금은 개량화제 첨가에 따라 공정 응고온도가 낮아지며, 같은 조건하에서의 응고라면 공정온도의 감

소는 개량화 정도와 관련이 깊다[10]. Fig. 8은 Al-8.5wt%Si 합금에 개량화제를 첨가하지 않은 합금과 Sr, Sc 또는 Na 개량화제가 첨가된 합금들의 냉각곡선을 나타낸 결과로 Sc이 첨가된 합금은 기존의 우수한 개량화제인 Sr와 유사하게 약 3°C 정도 공정온도가 하강되는 결과를 나타내어 Sc첨가에 따른 개량화 효과를 입증해주고 있다. 한편 Na 첨가시 공정온도가 개량화제를 첨가하지 않은 Al-8.5wt%Si 합금과 비슷하게 나온 이유는 Al-8.5wt%Si-0.02wt%Na 합금을 1회 재용해하여 사용함에 따른 Na의 fading 효과 때문으로 사료된다.

Fig. 9는 Al-8.5wt%Si-0.02wt%Sr 및 Al-8.5wt%Si-0.4wt%Sc 합금용탕을 각각 750°C에서 1-6시간 유지 후 냉각곡선을 얻은 결과로, 비교적 안정된 개량화제로 알려진 Sr 첨가용탕의 경우 2시간의 용탕유지시간 이후 fading현상이 나타나기 시작했으나, Sc 첨가 용탕의 경우 6시간의 용탕유지시간이 지나도 fading 현상은 나타나지 않았다. 이는 Sr이 Al-Si용탕에서 거의 산

화되지 않는 매우 안정한 원소임을 말해 주는 것이다.

3.4 개량화제에 따른 개량화 기구

Fig. 10은 Al-8.5wt%Si 합금에 0.04wt%Sr, 0.02wt%Na 및 0.4wt%Sc이 각각 첨가된 합금의 미세조직을 확대촬영(X5000) 후 mapping하여 각 원소들의 분포를 조사한 EPMA분석결과이다. 기존의 개량화제 중 가장 널리 적용되고 있는 Sr은 초정 Al에 분포하지 않고, 공정 Si 부위에 집중적으로 편석되어 있었고, Na도 Sr과 같이 초정 Al보다는 공정 Si 부위에 집중적으로 분포되어 있는 것이 확인되었다. 반면에, Sc은 Sr 또는 Na 같은 기존의 개량화제와는 달리 공정 Si이 아닌 초정 및 공정 Al에 집중적으로 분포되어 있는 것이 확인되었다. 이러한 결과는 기존의 Sr 및 Na 개량화제가 TPRE(Twin Plane Re-entrant Edge) mechanism을 갖는 공정 Si에 흡착되어 공정 Si의 성장을 방해하는 IIT(Impurity Induced Twinning) mechanism[10]에 의해 공정 Si을 개량화 시키는 반면, Sc은 IIT mechanism이 아닌 다른 mechanism에 의해 개량화가 이루어지는 것임을 입증하는 것이다.

Fig. 11은 Sc함량에 따른 Al-8.5wt%Si합금의 표면장

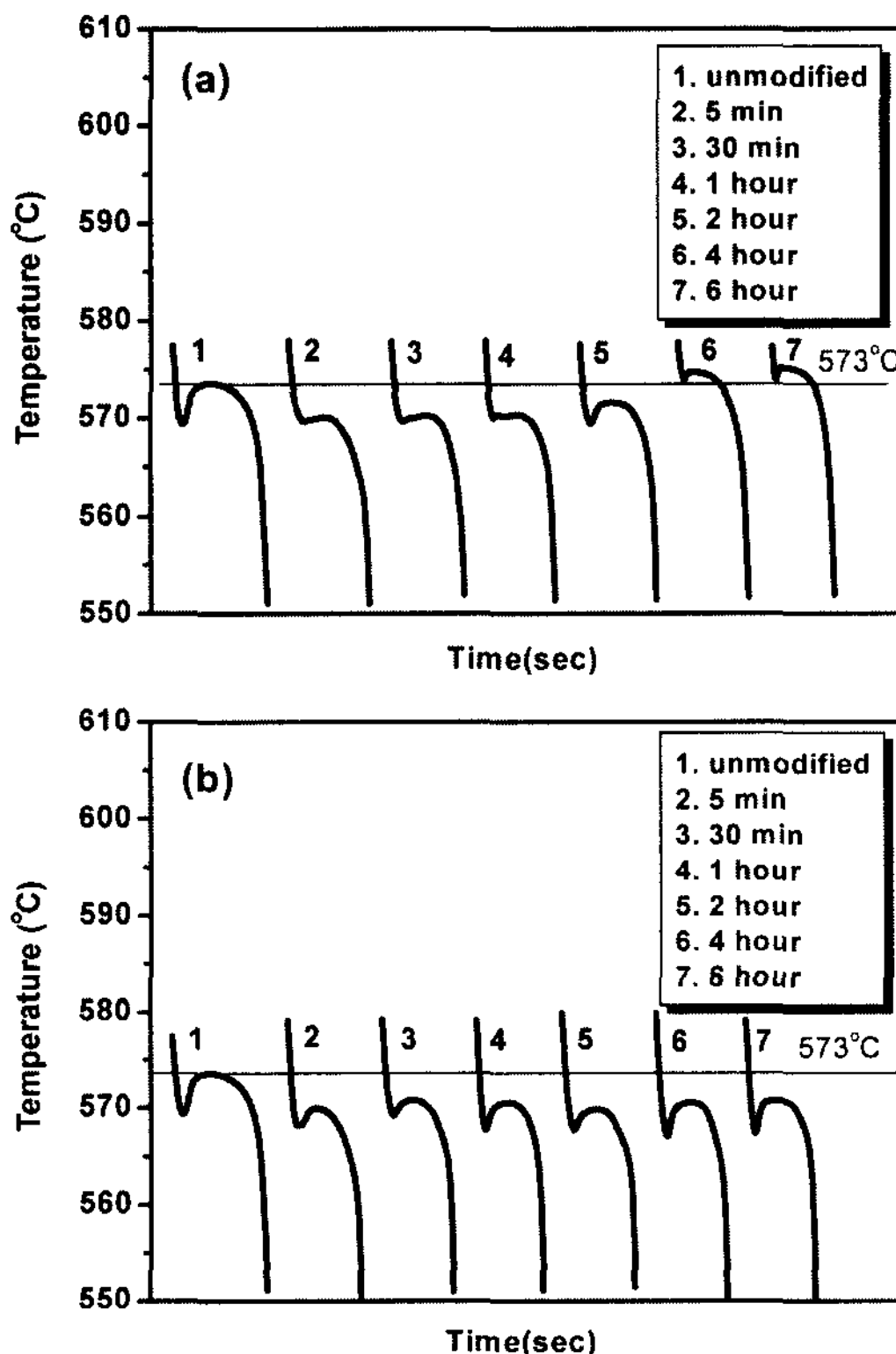


Fig. 9. The cooling curves according to holding times of Al-Si alloy melts.

	SEM microstructure	Mapping
Sr		
Na		
Sc		

Fig. 10. EPMA analysis of eutectic Si phase in Al-8.5wt%Si alloy modified by 0.04wt%Sr, 0.02wt%Na and 0.4wt%Sc, respectively.

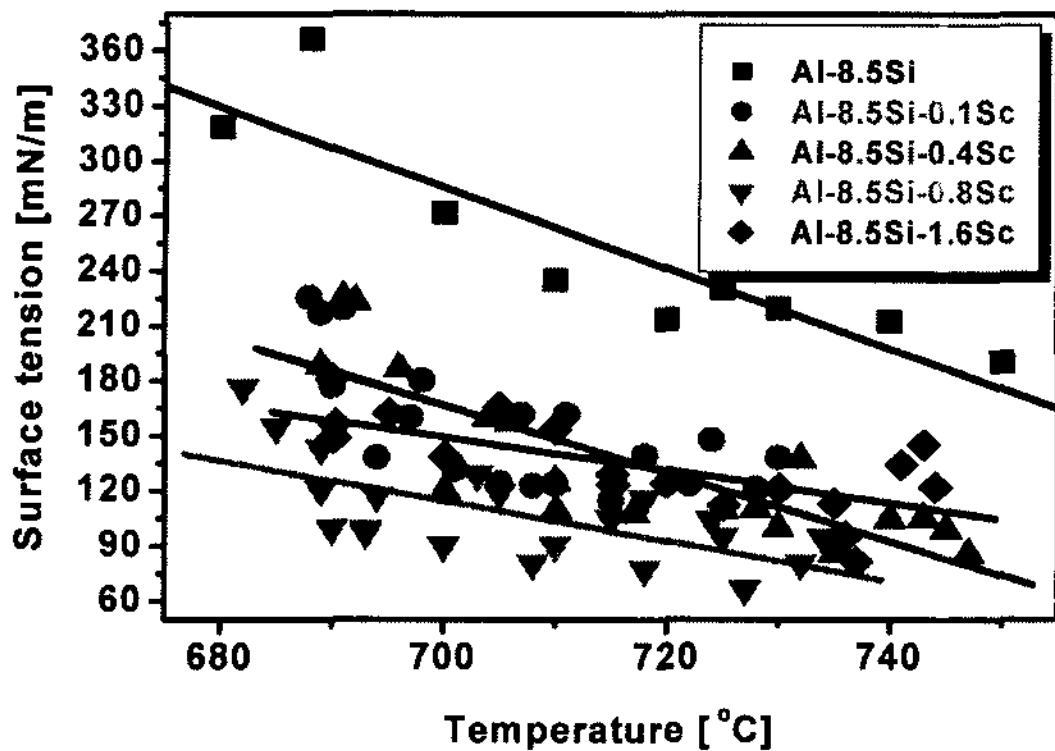


Fig. 11. The surface tensions in Al-8.5wt%Si alloy according to Sc addition.

력을 측정된 결과로 Sc함량이 0.8wt%까지 증가시 대체로 표면장력은 감소되고 있으나, Sc함량이 1.6wt%로 증가시 표면장력은 오히려 증가되고 있다. 이러한 결과는 Fig. 5에서 Sc함량이 0.8wt%로부터 1.6wt%로 증가함에 따라 공정 Si입자의 크기가 약간 증가되는 결과와도 연관되는 것으로 Sc의 경우도 다른 기존의 개량화제와 같이 공정Si 개량화 효과가 극대화되는 적정 첨가량이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 12는 개량화제종류에 따른 Al-8.5wt%Si 합금의 표면장력을 측정된 결과로 개량화제 첨가에 따라 용탕의 표면장력이 크게 낮음을 알 수 있다. 그러나 Na의

경우, Sr 또는 Sc첨가시와 달리 Al-Si합금 용탕의 표면장력은 용탕온도 상승에 따라 증가하고 있고, 약 740°C 이상에서는 개량화제가 첨가되지 않은 용탕의 표면장력보다 크게 되는데, 이는 Na이 산소와의 친화력이 매우 커 용탕온도 상승에 따른 다량의 산화물 생성시키는데 기인한다 사료된다.

이와 같은 개량화제 첨가에 따른 Al-Si합금 용탕 표면장력의 감소는 Al과 Si사이의 계면에너지를 감소시키고[11] 이로 인해 Al과 Si사이의 접촉각이 증가되어 공정Si의 핵생성을 용이하게 할 뿐만 아니라, 공정Si이 어느 특정한 방향으로 성장하는 것을 저해시켜 공정Si을 개량화 시키게 하는 것이다.

개량화제 첨가에 따른 Al-Si합금용탕 표면장력의 감소는 개량화제 첨가에 따른 Al용탕의 산화방지와 관련이 있고, 본 연구에서는 이를 입증하기위해 산소분석을 행하였다. Fig. 13은 개량화제에 따른 Al-Si 합금의 산소분석 결과로 Sc첨가시 산소함량이 가장 낮았고, Na첨가시는 개량화제가 첨가되지 않은 Al-8.5wt%Si합금보다 산소함량이 오히려 높았다. 이러한 결과는 Fig. 12의 표면장력 측정결과와 잘 일치되고 있다.

이상의 결과로 Sc에 의한 공정Si의 개량화는 Sr 및 Na과는 달리 IIT mechanism에 의해서가 아니고, 기존의 Sr 및 Na개량화제 보다 용탕내에서 매우 안정된 다량 첨가된 Sc에 의한 매우 큰 Al용탕 표면장력의 감소에 기인되는 것으로 사료된다.

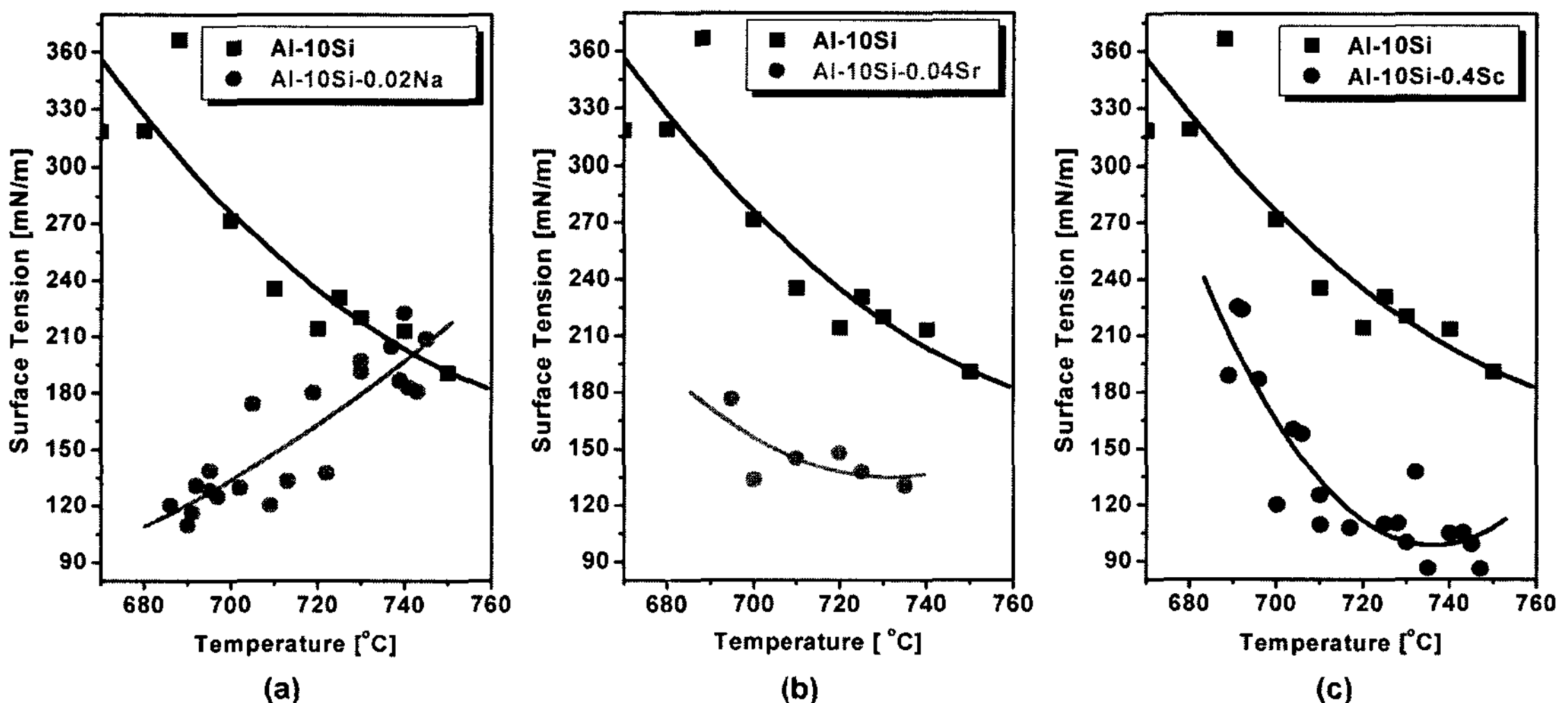


Fig. 12. The surface tensions in Al-8.5wt%Si alloys modified with (a) 0.02wt%Na, (b) 0.04wt%Sr and (c) 0.4wt%Sc.

3.5 개량화제에 따른 유동도

Al-Si합금에서 개량화 처리에 대한 유동성의 변화에 대해서는 유동성이 없다는 연구결과와 유동성을 감소시킨다는 연구결과, 그리고 오히려 유동도가 증가된다는 연구결과[12,13]등 각기 다르게 보고되고 있다. Fig. 14는 각 합금들의 유동도를 700°C에서 측정한 결과 그래프이다. 그림에서 보듯이 Na를 제외한 Sr 및 Sc 첨가시 첨가하지 않은 합금보다 유동도가 향상되었다. 이러한 이유는 Fig. 12의 결과와 마찬가지로 개량화제를 첨가한 합금의 표면 장력이 감소하여 유동도가 향상되었다고 생각된다. 반면에, Na합금은 Fig. 13의 결과에서처럼 산소와의 친화력이 좋아 많은 산화계재물이 생성되어 표면 장력이 증가[11]하였기 때문에 개량화제를 첨가하지 않은 합금보다 유동도가 낮아졌다고

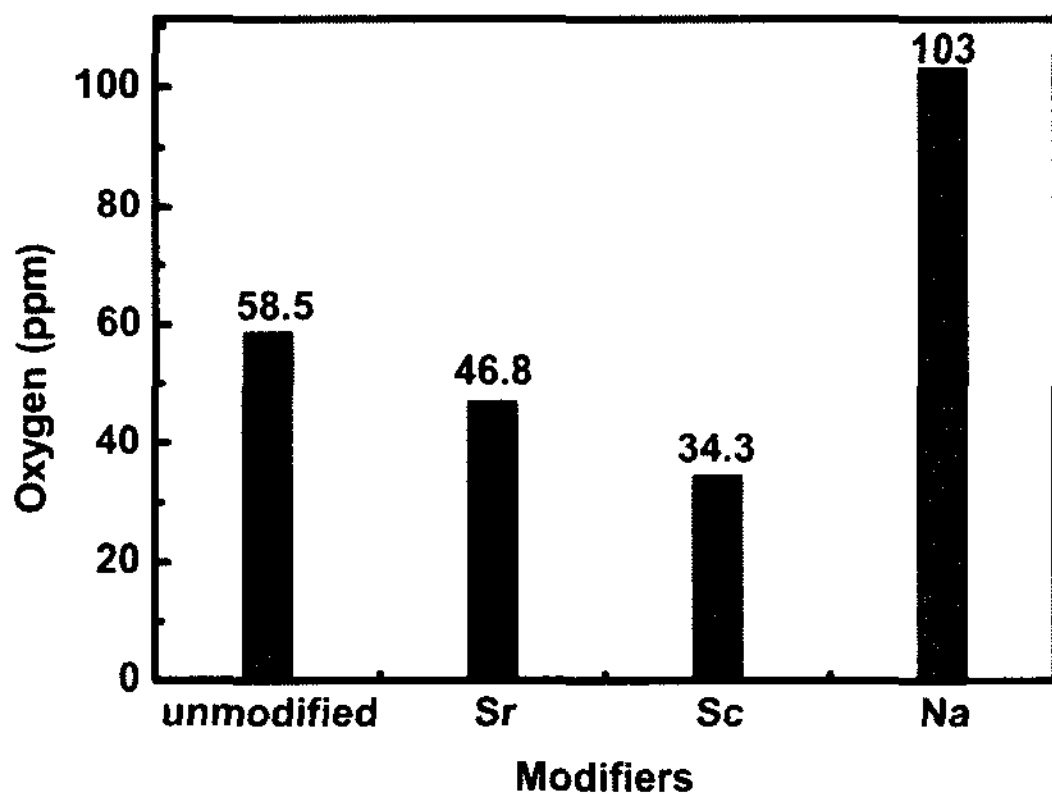


Fig. 13. Oxygen contents in Al-8.5wt%Si alloys according to the addition of various modifiers.

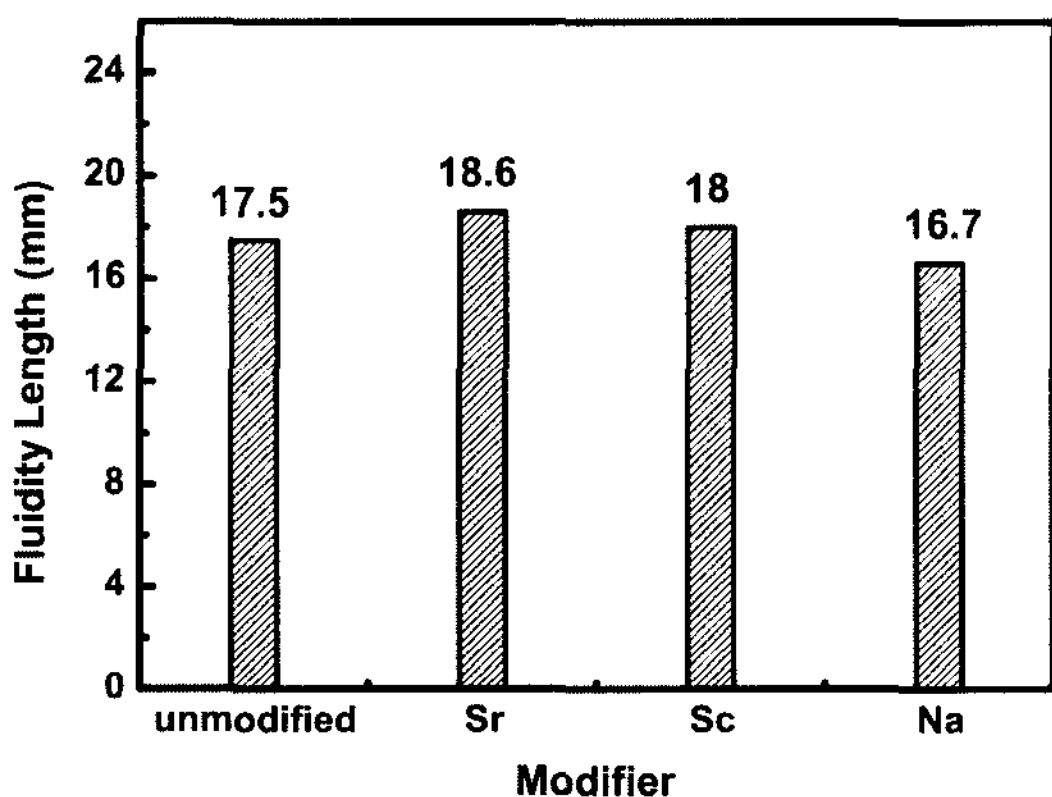


Fig. 14. Fluidity lengths of Al-8.5wt%Si alloys according to the addition of various modifiers at 700°C.

사료된다.

4. 결 론

Sc과 기존의 개량화제인 Na 및 Sr의 개량화 효과 및 개량화 기구를 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Sc은 기존 개량화제처럼 Al-8.5wt%Si합금의 공정 온도를 감소시키고, 긴 용탕유지시간(750°C에서 6시간)에도 fading 현상을 보이지 않는 안정된 원소이다.
- 2) Sc은 0.2wt% 이상 첨가시 조대한 판상 형상의 공정 Si을 미세한 층상 및 섬유상으로 변화시키며, Sr에 준하는 공정Si 개량화 효과가 있다.
- 3) Al-8.5wt%Si합금에 0.8wt%Sc 첨가시 최대 개량화효과가 나타나며, 이보다 많은 Sc첨가 시에도 과개량화 현상은 크지 않다.
- 4) 기존의 Sr 및 Na 개량화제가 공정 Si내에 집중적으로 분포되어 있는 것에 반해 Sc은 초정 및 공정 Al에 분포되어 있다. 이는 Sc이 IIT 성장기구에 의해 공정 Si을 개량화 시키는 기존의 개량화제와 다른 개량화 기구에 의해 공정Si을 개량화 시키는 것을 의미한다.
- 5) Al-8.5wt%Si 용탕내 다량 첨가된 (기존 개량화제에 비해 20배 이상) Sc은 기존의 Sr 및 Na개량화제에 비해 보다 큰 용탕표면장력의 감소효과를 가져오고, 이러한 표면장력의 감소로 인한 Al과 Si상의 wettability 증가가 Sc 첨가에 따른 공정 Si 개량화의 근원이라 판단된다.

후 기

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by Chungbuk national University Grant in 2004).

참 고 문 헌

- [1] Willey : USA patent no. 3619181, 1971.
- [2] L. S. Toropova, D. G. and Eskin, M. L. Kharakterova and T.V. Dobatkina : Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
- [3] Tadashi Aiura, Nobutaka Sugawara, and Yasuhiro Miura : Materials Science and Engineering A280, (2000) 139-145.

- [4] Vladivoj Ocenasek, Margarita Slamova : *Materials Characterization* 47, (2001) 157- 162.
- [5] Christian B. Fuller, Albert R. Krause, David C. Dunand, and David N. Seidman : *Materials Science and Engineering A* 00, (2002) 1-9.
- [6] Do-Young Kim : MS Thesis Dept. of Materials Engineering, Chungbuk National University 2001.
- [7] Xinming Huang, Yaqin Zhao, Kunquan Lu, and Dingyuan Tang : *Journal of Crystal Growth* 165, (1996) 413-420.
- [8] Xiumei Chen, Qiang Wang Wu, and Kunquan Lu : *Journal of Crystal Growth* 204, (1999) 163-167.
- [9] S. Hiratsuka, E. Niyama, T. Funakubo, and K. Anzai : *Trans Jpn. Foundrymen's Soc.*, 13, (1994) 18-23.
- [10] Lennart Baeckerud, Guocai Chai, and Jarmo Tamminen : *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys (v.2)*, AFS/Skanaluminium, 1986.
- [11] F. R. Mollard, M. C. Flemings, E .F. Niyama : *J. Met.*, 39(11), (1987) 34-37.
- [12] D. Argo and J. E. Gruzleski : *Cast Metals*, 2(2), (1989) 62-71.
- [13] S. Venkateswaran, R. M. Mallya, and M. R. Seshadri : *AFS Trans.*, 94, (1986) 701-708.