
 논문

Al-Si-Cu 합금에서 Fe 함량에 따른 β -Al₅FeSi 금속간화합물의 형성 및 응고미세조직 특성

김봉환[†] · 이상목

한국생산기술연구원 주조기술연구부

Formation and Microstructure Characteristics of β -Al₅FeSi Intermetallic Compound in the Al-Si-Cu Alloys with the Variation of Fe Content

Bong-Hwan Kim[†], and Sang-Mok Lee

Liquid processing & casting technology R/D division, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, 406-840 Korea

Abstract

For comprehensive understanding of the formation behavior of β -Al₅FeSi phase in Al-Si-Cu alloys with the existence of Fe element, microstructure characterizations were performed using combined analysis of OM, SEM-EDS, XRD. Especially, experimental and predictive works on solidification events of β -Al₅FeSi phase as well as other phases formed together with β -Al₅FeSi have been carried out by using DSC analysis and Java-based Materials Properties software (J. Mat. Pro.). Primary and eutectic β -Al₅FeSi phases were able to distinguish from each other on microstructures by their morphological features. Primary β -Al₅FeSi phase was seen to have rough surface perpendicular to growth direction, indicating free attachment of solute atoms in liquid state. On the other hand, the eutectic β -Al₅FeSi phase was formed with plain and straight surface during eutectic reaction together with α -Al phase. The eutectic reaction of β -Al₅FeSi and α -Al phases was seen to be able to separate into each formation depending on cooling rate.

Key words : Al-Si-Cu, β -Al₅FeSi, Intermetallic, Morphology, Growth behavior, Fe content, Cooling rate.

(Received September 27, 2009 ; Accepted October 16, 2009)

1. 서 론

Al-Si계 합금은 전통적으로 자동차를 비롯한 다양한 산업분야에 주조용 소재로 활용되어 왔다. 이들 주조용 합금들은 높은 공정 분율과 Si으로 인하여 주조성이 우수하며 용접성, 내식성 또한 양호한 것으로 평가된다[1]. 또한 응고 중 Si의 팽창으로 인하여 수축공 결함을 상쇄하는 효과가 있고 낮은 열팽창율로 인하여 정밀 부품의 주조에도 적합하다. 산업적으로는 Al-Si 합금계에 부가적인 특성을 부여하는 Cu, Mg 등의 원소를 첨가하여 활용한다. Cu의 첨가는 주조성 및 연신율을 다소 감소시키지만 강도와 가공성이 향상되며 주로 다이캐스팅용 소재로 활용된다. Mg의 첨가는 시효경화능을 향상시키며 주로 열처리 가능한 중력주조용 부품에 적용되고 있다.

Al-Si 합금계를 기본으로 하는 주조 합금에서는 재생 지금의 과도한 투입이나 고온에서 철계 재질 실비나 부품과의 접촉으로 인하여 Fe 성분 함량이 비정상적으로 증가할 여지가 있다. Al 합금에 과량으로 유입된 Fe 용질원자는, Al의 낮은 Fe 고용도로 인하여 응고 중 수지상으로부터 배출되며 Fe를 함유한 금속간화합물의 형성을 촉진한다. 이러한 경향은 비단 주조용 Al 합금에서만 문제가 되는 것은 아니며 전신재에서도 이들 금

속간화합물의 제어는 품질 및 특성에 영향을 미치는 중요한 대상으로서 연구되어 왔다[2,3]. Fig. 1(a)는 Al-Fe-Si 합금계의 Al-rich 영역으로 540°C 등온 상태도이며 Fig. 1(b)는 전신재(Wrought alloys) 조성 범위를 확대한 것이다[4]. Fig. 1(a), (b)의 상태도에서 알 수 있듯이 Al-Si 전신재에서는 응고 중 Al₃Fe 금속간화합물이 형성된다. 또한 응고조건에 따라 준안정상인 Al₆Fe도 형성되는데 이들 금속간화합물은 Al 수지상의 결정립계에 형성되어 기계적 특성을 저하시키는 원인으로 작용한다. Al-Si 전신재와 주조재에서 공통으로 중요하게 고찰되는 또 다른 Fe 함유 금속간화합물로는 판상모양의 β -상(β -Al₅FeSi)을 들 수 있다. β -상의 관점에서 주조재와 전신재 합금의 가장 큰 차이점은 β -상의 열역학적 안정성이다. 즉, Fig. 1(a)에서 알 수 있듯이 전신재의 Fe 및 Si 함량은 비교적 적은 영역에 있으며 Fig. 1(b)에서와 같이 Fe와 Si의 상대적 함량을 미량 조절함으로써 덜 유해한 script-type α -Al₃Fe₂Si 상(이후 ' α -AlFeSi상'으로 표기)의 안정영역으로 합금성분을 제어하는 것이 가능하다. 반면 Al-Si 주조재의 성분 범위는 Fig. 1(a)에서와 같이 β -상의 안정영역에 넓게 분포하고 있으며, 미량 성분 제어나 열처리 등을 통하여 β -상을 제어하는 것이 매우 어려운 것으로 보고되고 있다[5].

[†]E-mail : bonghk75@kitech.re.kr

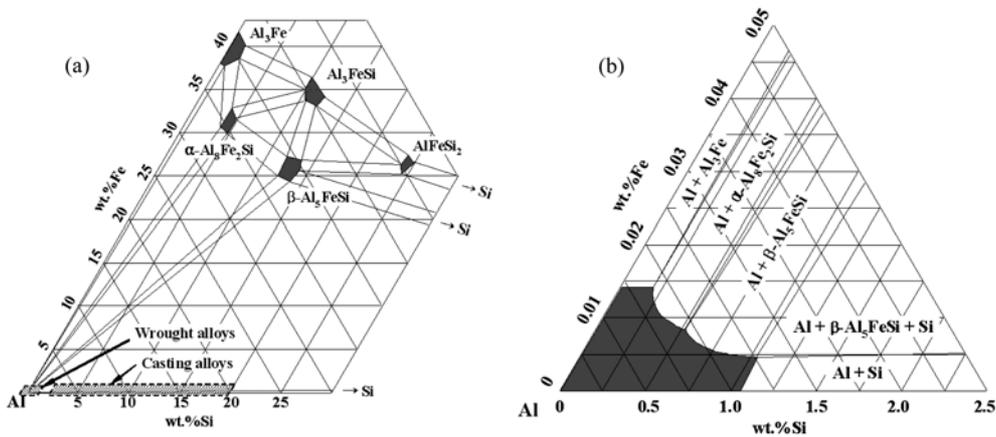


Fig. 1. (a) The Al-corner of the Al-Si-Fe phase diagram at 540°C and (b) Enlarged view of (a) re-drawn from figures in reference [4], in which the figures were derived by Thermo-Calc.

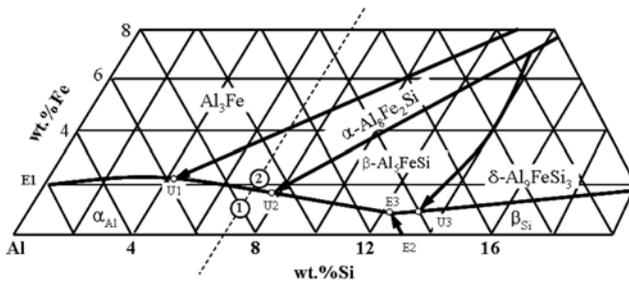


Fig. 2. Al-corner of the liquidus surface in the Al-Si-Fe ternary phase diagram in which the numbers in circle indicate the symbols of casting runs in the present study.

Al-Si 주조재에서 형성되는 Fe 함유 금속간화합물은 Fig. 2의 Al-Si-Fe 상태도에서와 같이 매우 복잡한 반응을 통하여 형성된다. (본 연구에서 사용한 시료의 조성을 ①, ②로 표기하였다.) 주조용 Al-Si 합금은 화학조성에 따라 초정의 차이는 있으나, 응고과정 중 α -Al + α -AlFeSi 공정반응 (U1~U2 Line in Fig. 2) 또는 α -Al + β -상 공정반응 (U2~E3 Line in Fig. 2)으로 이어지며, 응고가 진행됨에 따라 최종적으로 α -Al + Si + β -상 공정(3원 공정, E3 point in Fig. 2)에 도달한다. 따라서 임계수준 이상의 Fe함량을 포함하는 경우 β -상의 형성을 억제하기는 열역학적으로 불가능하다. 이와 관련하여 Al-Si-Fe 합금계에서 형성되는 주요 결정상과 형성반응을 Table 1, 2에 정리하였다.

응고조직에 형성된 β -상은 그 고유 특성으로 인하여 주조품의 연신율, 충격에너지 등 기계적 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 기공 등의 주조결함 발생 또한 촉진시키는 것으로 보고되고 있다[6,7]. 따라서 최근 β -상을 덜 유해한 형상의 금속간화합물로 개질하거나 그 형성 반응을 억제하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 이와 관련된 최근의 연구 동향은 두 가지로 분류될 수 있는데, 첫째는 β -상을 포함하는 금속간화합물의 형성기구에 초점을 맞추어 응고거동을 해석하는 연구로서 싱크로트론 에너지, 정밀 열분석, 금속간화합물의 3차원 모델링 등의 최신 분석기법을 활용함으로써 종래의 연구결과를 보완해 가고 있다[8-10]. 또 다른 연구 분야로서는 합금설계에 의하여 Fe 함유 금속간화합물의 형상을 제어하는 연구로서 최근 재활용 산업의 중요성 부각에 의하여 활발히 진행되고 있다. 후자의 경우는 제 3의 원소를 첨가하거나 불순물로 간주되던 미량 원소의 함량을 제어 또는 냉각속도를 제어하는 방법으로 β -상의 형성을 억제하거나 덜 유해한 형상의 금속간화합물로 변화시키려는 시도가 이루어지고 있다[11-15]. 이러한 β -상의 악영향을 제거 또는 중화시키기 위한 연구는 β -상을 포함하는 미세조직의 형성거동에 대한 정확한 이해와 고찰을 바탕으로 이루어진다.

본 연구는 β -상을 포함하는 응고미세조직의 특성과 응고 중 β -상이 관여하는 형성반응의 관계를 Fe 함량과 냉각속도의 함수로서 고찰하는 것을 목적으로 한다. 이를 통하여 β -상이 형성되는 합금의 응고거동을 이해하고 향후 미세조직 제어 연구를 위한 자료로서 활용하고자 한다.

Table 1. Crystallographic information of intermetallic compounds in the Al-Si-Fe system

Phase	Crystal structure	Lattice parameter	Reference
Al ₃ Fe ₂ Si (also designated as Al ₁₂ Fe ₃ Si ₂ or α (AlFeSi))	Hexagonal (P6 ₃ /mmc)	a = 1.2404 nm c = 2.6234 nm	[18]
Al ₃ FeSi (also designated as Al ₉ Fe ₂ Si ₂ or β (AlFeSi))	Monoclinic (C2/c)	a = 2.0813 nm b = 0.6175 nm c = 0.6161 nm β = 90.42°	[18]
Al ₁₅ (Fe,Mn) ₃ Si ₂ (also designated as α -AlFeMnSi or sludge or α')	Face-centered Cubic (Im $\bar{3}$)	a = 1.252 nm	[16]

Table 2. Invariant reactions reported in the Al-Si-Cu system with the existence Fe element

Reaction	Temperature (°C)	Composition (wt.%)			Reference
		Fe	Si	Cu	
$L + \alpha\text{-Al}_3\text{Fe}_2\text{Si} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$	613	1.8	6.2	-	[18]
$L + \alpha\text{-Al}_3\text{Fe}_2\text{Si} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi} + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	579	0.8	3.2	16.7	
$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi} + \text{Si}$	573-576.5	0.5-0.78	11.7-12.2	-	
$L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \beta\text{-Al}_5\text{FeSi} + \text{Si} + \text{Al}_2\text{Cu}$	525	0.4	5.5	26.2	
$L + \beta\text{-Al}_3\text{FeSi} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Si} + \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	-	-	-	-	

Table 3. Actual compositions of casting specimens analyzed by ICP-ES

Specimen	Element (wt.%)										
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Sn	Ti	B
No. 1	7.0	0.6	2.8	0.10	0.02	0.02	0.02	0.34	0.02	0.19	0.03
No. 2	7.1	2.1	2.7	0.10	0.04	0.02	0.03	0.37	0.02	0.20	0.03

2. 실험 방법

2.1 용해주조 및 시편준비

산업용 품질등급의 모합금인 Pure Al(99.8wt.%), Al-15Si, Al-20Mn, Al-20Cu을 이용하여 중력주조용 합금인 AC4B에 근접하는 Al-7Si-3Cu 기본 조성의 시편을 용해주조하였다. 본 연구에 사용된 시편의 조성은 Table 3에 정리하였다. 또한 Fe 원소의 첨가는 Flux와 함께 첨가할 수 있도록 산업용으로 판매되는 원소 첨가제(75 wt.%Fe)를 사용하였으며 0.6, 2.1 wt.%로 변화시켜 시편을 주조하였다. 용해는 전기 저항로에서 흑연 도가니를 이용하였으며, 이때 용해온도는 750~800°C로, 주입온도는 700°C로 유지하였다. 주입 전 상용 탈가스제 및 드로스 처리제를 이용하였으며 온도가 제어되는 계단형 금형을 이용하여 냉각속도의 효과를 함께 고찰하고자 하였다. 금형은 220°C로 예열하여 분석용 잉고트 시편을 주조하였다.

2.2 특성평가 및 분석

용해주조된 잉고트의 성분분석은 ICP-ES (Inductively-Coupled Plasma-Emission Spectroscopy) 분석을 통하여 검증하였다. 미세조직 관찰을 위하여 각 잉고트의 중심부에서 시편을 채취하여 경면연마 후 Keller 시약을 이용하여 선택부식 시켰다. 미세조직 관찰은 광학현미경 및 화상분석기를 이용하였고, 상 규명을 위하여 XRD 및 SEM-EDS를 이용하였다. 미세조직의 형성과정과 응고특성 평가를 위하여 DSC를 이용하여 반복 분석하였으며, 응고계산 프로그램인 J. Mat. Pro. (version 5.0)의 결과와 비교 검토하였다. 또한 시편의 기공 내부와 Deep etching에 의해 알루미늄 기지가 제거된 시편을 준비하여 응고 중 성장 거동에 대하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고Fe 함유 Al-Si-Cu 합금의 주방상태 미세조직 평가

본 연구에 사용된 합금의 성분을 Table 3에 정리하였다. Fe 원소를 제외한 성분의 조성은 상용합금인 AC4B에 근접한다.

No. 1 합금의 Fe 성분은 산업 규격의 한계 범위에 걸쳐있으나 실제적 관리한계를 벗어나 있으며, No. 2 합금의 Fe 함량은 상용 합금대비 Fe 함량이 과량 혼입된 경우이다. 우선 Fe 함량의 규제 한계를 약간 초과한 No. 1 시편의 미세조직을 관찰하여 Fig. 3(a)에 도시하였다. 상태를 통해 예측되듯이 0.6 wt.%Fe를 함유한 No. 1 시편의 주방상태 미세조직은 소량의 초정 α -Al 수지상이 형성된 직후 α -Al과 침상형 β -상의 공정조직이 형성된다. 반면 조대한 β -상도 관찰되는데, 이는 비평형 응고조건에서 국부적 용질 농축에 의하여 β -상이 액상으로부터 직접 정출된 것으로 생각된다. Al-Si 합금계에서 β -상의 형성은 기계적 특성의 열화뿐 아니라 응고수축 시 용탕공급을 방해함으로써 기공결함의 형성을 유발하는 것으로 보고되고 있는데 본 연구의 시편에서도 SEM 관찰을 통하여 동일한 경향을 확인할 수 있었으며 이를 Fig. 3(b)에 도시하였다. Fe 함량이 2.1 wt.%까지 증가한 시편의 주방상태 미세조직을 Fig. 4에 나타내었는데, Fe 함량이 증가함에 따라 액상에서 정출한 조대한 β -상의 분율이 급격히 증가하였으며, α -Al과의 공정반응에 의한 β -상의 분율은 감소하였음을 확인할 수 있다. 또한 Al-Si 합금계에서 관찰되는 고온의 Sludge상(Scrub-type α - $\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{Si}_2$ [16])도 확인되었는데 이는 OM, SEM를 통한 미세조직 관찰과 EDS, XRD를 통한 성분 및 회절특성 평가를 통하여 구분할 수 있었다. Fig. 3, 4에서 관찰된 두 가지 형상의 β -상은 초정으로 형성될 경우 최대 길이가 200 μm 이상까지 성장하였으며, 측면방향으로 불규칙한 표면 특징을 보였다. 이는 β -상이 액상으로부터 충분한 용질을 공급받아 성장할 경우 주성장 방향 뿐만 아니라 측면성장도 일부 진행됨을 의미한다. 반면 공정반응에 의해 형성된 β -상의 경우 길이는 약 10~30 μm 범위로 성장하며 성장방향에 수직인 측면은 부드럽고 연속적인 특징을 보인다. 즉, 공정반응에 의해 형성된 β -상은 두께 방향의 성장에 거의 의존하지 않으며 주변의 α -Al 수지상과 Coupled eutectic 조직을 형성한다. 이들 두 가지 합금의 냉각속도에 따른 주방상태 미세조직 분석 결과, 본 연구에서 주어진 냉각속도 범위(금형응고조건 살두께 3~9 mm 조건)에서는 형성된 상의 종류는 동일하며, 냉각속도가 증가할수록 β -상

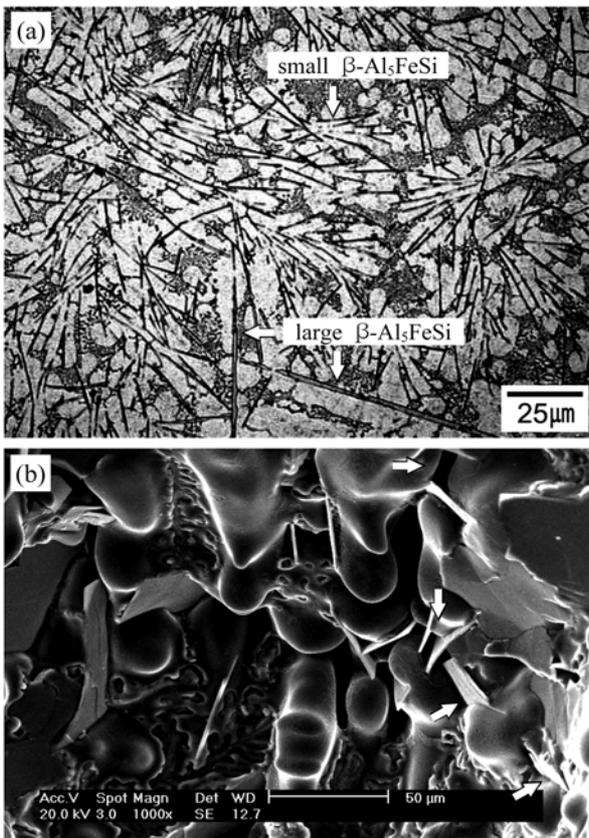


Fig. 3. (a) typical microstructure of No. 1 specimen showing the primary β -phase and eutectic of β - and α -Al phases and (b) mutual growth of β and α -Al showing tendency to block each other in the pore areas.

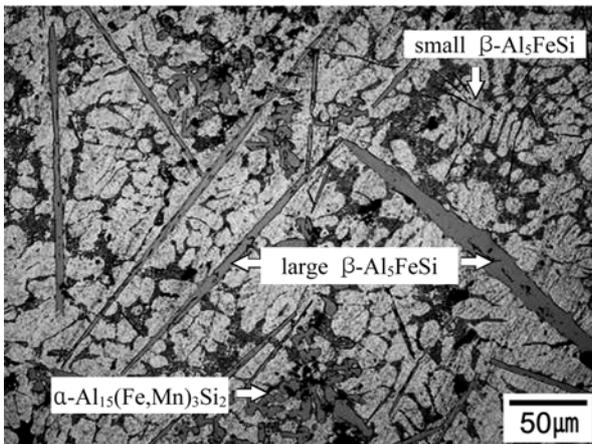


Fig. 4. Typical microstructure showing the large primary and small β -phase together with sludge phase (designated with α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂) in No. 2 specimen.

의 성장 길이가 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 일반적으로 보고되는 β -상의 형성거동으로 그 미세조직은 생략한다[17].

Fe 함량과 냉각속도에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 5에 도시하였다. (a) 0.6 wt.%Fe를 함유한 시편에서는 α -Al, Si의 회절 피크와 함께 β -상의 회절 피크가 검출되었다. 한편 (b)

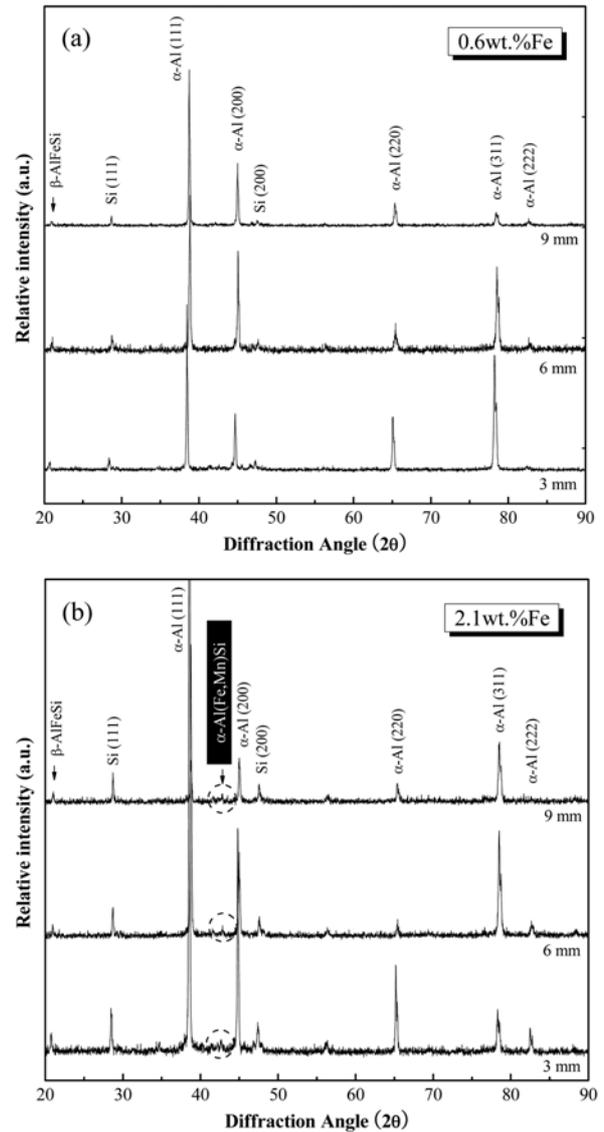


Fig. 5. X-ray diffraction patterns showing the presence of sludge phase (designated with α -Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂) in (b) No. 2 and β -phases in (a) No. 1 and (b) No. 2 specimens solidified in 9 mm of wall thickness.

2.1 wt.%Fe를 함유한 시편에서는 α -Al, Si 및 β -상의 회절과 Sludge상에 의한 회절 피크도 미약하게 관찰되었다. 이는 미세조직 관찰결과와 일치하는 경향이다. 응고 후반부에 형성된 것으로 생각되는 ω -Al₇Cu₂Fe 및 θ -Al₂Cu상이 미세조직에서 소량으로 확인되었으나 XRD 분석으로는 확인이 어려웠으며 본 연구의 목적과 상관성이 적은 관계로 고찰은 생략하고자 한다.

Fig. 6는 각각 살두께 9 mm에 대응하는 냉각속도로 응고된 (a) 0.6 wt.%Fe (No. 1), (b) 2.1 wt.%Fe (No. 2) 시편의 주사전자현미경 미세조직을 보여주며 (c)는 미세조직에 표시된 번호에 해당되는 상의 EDS 성분분석결과이다. β -상의 경우 초정으로 형성되는 조건 (Fig. 6(a)의 1-1번, (b)의 1-2번)과 공정으로 형성되는 경우 (Fig. 6(a)의 2번)의 Fe 및 Si 성분 범위가 차이가 있는데, 이는 액상에서 정출한 β -상의 경우 액상으

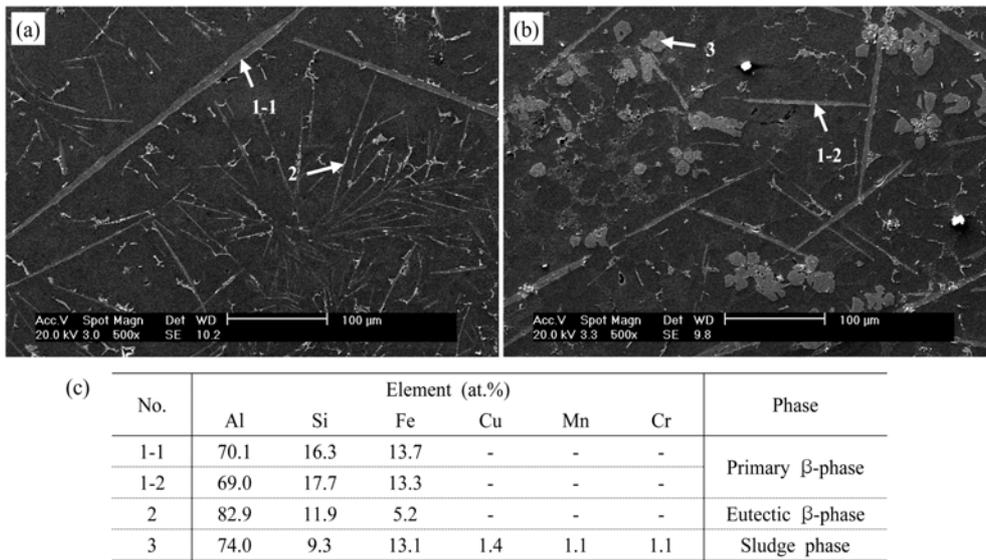


Fig. 6. Typical secondary electron micrographs of (a) No. 1 and (b) No. 2 specimens solidified in 9 mm wall thickness and (c) EDS results corresponding to the phases designated with the same number in (a) and (b).

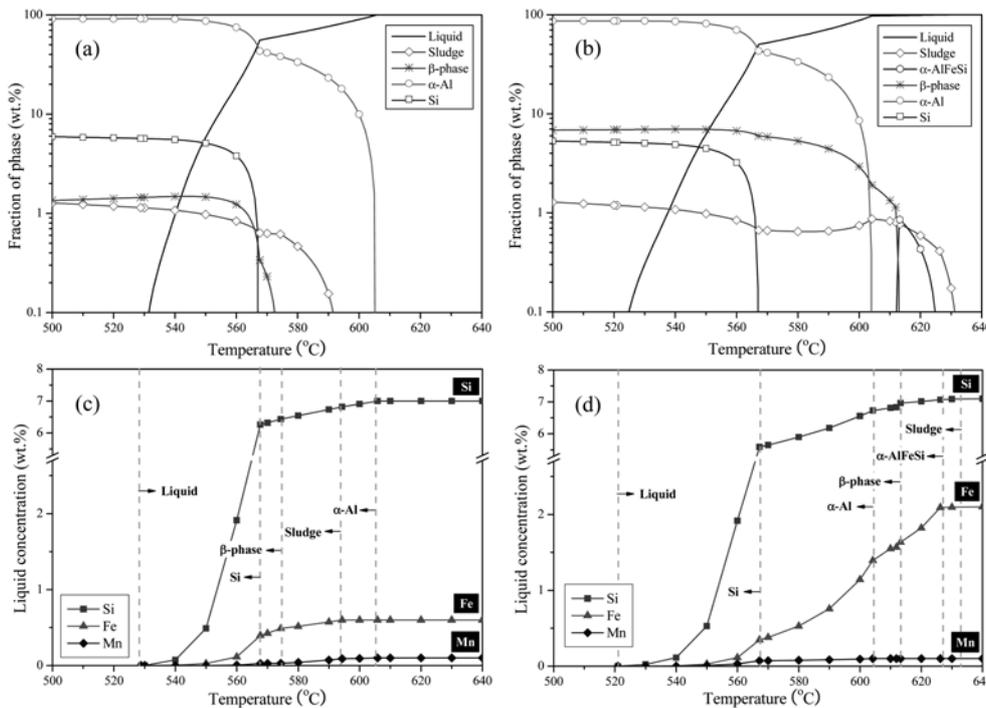


Fig. 7. (a), (b) Fractions of major phases and (c), (d) liquid concentrations of No. 1 and No. 2 specimens, respectively, as a function of temperature calculated using the J. Mat. Pro. (version 5.0).

로부터 충분한 Fe, Si 원자가 공급됨에 따라 화학 정량비에 근접한 조성으로 형성되지만 공정반응에 의해 석출되는 β -상의 경우 조정에 의해 다량의 Fe 및 Si 성분이 소모된 상태에서 β -상 주변에서 형성되는 α -Al 및 β -상에 의하여 용질원자의 공급이 제한됨에 따라 Fe 및 Si 함량이 감소하는 것으로 예측된다. 이와 같이 β -상은 일정한 Fe, Si 고용범위를 가지며 형성되는 반응의 종류에 따라 성분의 차이를 보이는 것으로 사료된다. 2.1 wt.%Fe를 함유한 시편에서 관찰되는 Sludge상의

경우 Al 원자에 대한 Fe 원자의 구성비는 β -상과 유사하나 Si 원소의 비율이 낮고 Cu, Cr, Mn 등의 미량 원소를 함유하는 것으로 확인되었는데, 이는 일반적으로 보고되는 Sludge상의 성분범위와 일치한다[5,6].

3.2 β -상을 포함하는 미세조직의 형성거동

Fe 함량에 따른 미세조직의 형성거동을 평가하기 위하여 J. Mat. Pro. (version 5.0)을 활용하여 주요 결정상의 상분율 변화

를 계산한 후 고찰하였다. Fig. 7(a), (b)는 각각 No. 1, No. 2 시편에서 형성되는 주요 결정상의 상분을 계산 결과이며, (c), (d)는 각각 No. 1, No. 2 시편의 응고 시 액상에서의 Si, Fe, Mn 함량 변화이다. Fig. 7(a), (c)의 0.6 wt.%Fe를 함유하는 합금(No. 1 시편)에서는 약 605°C에서 α -Al이 초정 수지상으로 형성될 것으로 예측되고 약 592°C에서 sludge 상이, 약 573°C에서 β 상이 형성될 것으로 예측된다. 실제 비평형 응고 조건에서는 냉각속도의 영향과 용질 편석 등에 의한 영향으로 계산 결과와 상이한 미세조직이 관찰될 수 있는데, 본 연구에서는 일부 정출된 β -상과 함께 α -Al + β -상의 공정조직이 지배적인 것으로 관찰되었다. 또한 Fig. 7(a)의 계산결과와는 달리 Sludge상은 관찰되지 않았는데 No. 1 시료의 Sludge Factor (S.F.)[6]를 산출해 보면 $Fe + 2Mn + 3Cr = 0.86$ 으로 일반적인 주조 조건에서 Sludge상이 형성되지 않음을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 2.1 wt.%Fe를 포함하는 합금(No. 2 시편)에서는 약 632°C 부근에서 Sludge상이 초정으로 형성되고 직하 온도인 625°C에서 α -AlFeSi상이 형성될 것으로 예상되고, α -AlFeSi상은 약 613°C 부근에서 다시 액상과의 포정반응에 의해 β -상으로 변태될 것으로 계산된다[18]. 하지만 실제의 비평형 응고 조건에서는 과냉의 효과로 인하여 α -AlFeSi상의 생성은 억제되고 직하 온도에서 β -상이 생성되거나, Mn, Cr이 함유된 합금에서는 Sludge상의 우선 성장에 의하여 α -AlFeSi상이 생성되지 않을 수 있으며 본 연구에서도 α -AlFeSi상은 관찰되지 않았다. No. 2 시편은 이후 응고가 진행됨에 따라 약 605°C에서 α -Al + β -상 공정반응이 진행되고 최종 응고조직에서는 Sludge상, 정출 β -상, 공정 β -상 및 α -Al상이 관찰될 것으로

예측된다. No. 1, No. 2 시편에서 공히 ω -Al₇Cu₂Fe 및 θ -Al₂Cu과 관련된 반응이 예측되었으며 실제 미세조직에서도 미량으로 검출되었으나 본 연구의 범위를 벗어남에 따라 고찰의 명료성을 위하여 설명을 생략한다.

정출반응과 공정반응에 의한 각 β -상이 명확히 구별되는 No. 2 시편에 대하여, 응고 중 반응을 검출하기 위하여 DSC 분석을 실시하여 Fig. 8(a)에 도시하였다. 또한 J. Mat. Pro. (version 5.0)을 이용하여 응고 중 이론적 열량변화를 계산하여 Fig. 8(b)에 비교하였다. Fig. 8(a)의 실제 DSC 냉각곡선에서는 고온으로부터 총 7 가지 발열 반응이 검출되며 이를 Table 4에 정리하였다. 각각의 반응은 Fig. 8(b)의 비열 계산에 의한 반응열과 변태 개시점은 약간 다르지만 각 반응의 상대적 온도와 열량(면적)을 비교해 볼 때 근사되는 경향을 보인다.

Fig. 8(a)의 반응을 고찰해 보면, 초정은 약 645°C에서 형성되는 Sludge상이다. β -상의 반응은 명확히 구분되지는 않지만 약 620°C (Fig. 8(a), (b)의 2번) 부근에서 액상으로 부터의 정출반응으로 형성되는 것으로 사료된다. α -AlFeSi상의 경우 앞에서 기술한 비평형 응고조건 또는 Mn, Cr이 첨가된 조건에서 그 형성이 억제된 것으로 사료된다. 이들 정출되는 금속간화합물은 상대적으로 적은 평형분율로 인하여 반응열 또한 약하게 검출된다. 이후 α -Al과 β -상의 공정반응이 관찰되는데 Fig. 8(b)의 비열 계산을 통한 열곡선과는 다르게 DSC 열분석 결과는 Fig. 8(a)에서와 같이 3, 4번으로 구별되어 나타난다. 응고가 진행됨에 따라 이후 540°C부근에서는 Si이 포함된 공정반응(Fig. 8(a)의 5번)이 발생하고 연속되어 500°C부근에서 ω -Al₇Cu₂Fe 및 θ -Al₂Cu와 연관된 반응으로 예상되는 발열 반응(Fig. 8(a)의 6, 7번)이 검출되었다.

냉각속도에 따른 상형성 반응의 변화를 고찰하고자 냉각속도를 변화하여 DSC 분석을 실시하였으며 그 결과를 정리하여 Fig. 9에 정리하였다. 정출되는 β -상의 반응열(Fig. 8(a)의 2번)은 미약하여 온도의 측정이 어려웠으며 공정 반응에 의한 β -상(Fig. 8(a)의 4번) 및 이후 β -상과 공정반응을 형성하는 α -Al, Si상의 형성반응(각각 Fig. 8(a)의 3, 5번)을 냉각속도의 함수로 평가하였다. 각 반응의 상대적 온도 변화는 반응열이 최고점에 도달한 온도를 기준으로 비교하였으며 이를 Table 5에 정리하였다.

Fig. 9의 3번으로 표기된 α -Al상의 형성반응은 냉각속도가 5, 10, 20°C/min.으로 증가함에 따라 약 1°C 내외의 차이로 감소하는 경향을 보이는데 이는 일반적인 응고 거동에서 관찰

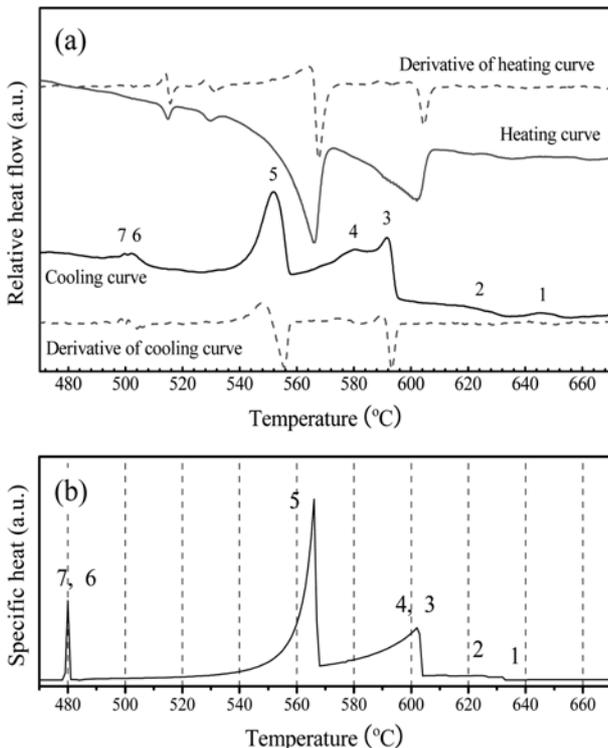


Fig. 8. (a) Heating and cooling DSC curves of No. 2 specimen and (b) calculated specific heat curve using J. Mat. Pro. (version 5.0).

Table 4. Summary of reaction during solidification of No. 2 specimen (the number of reactions correspond to the same number in Fig. 8(a) and (b)).

No.	Reaction	Remark
1	L → Sludge	Primary (~645°C)
2	L → β -phase	Secondary (620°C~)
3	L → α -Al	Eutectic (584-595°C)
4	L → β -Al ₃ FeSi	
5	L → Si	Eutectic with 3, 4 (558°C)
6	L → ω -Al ₇ Cu ₂ Fe	Eutectic (504°C)
7	L → θ -Al ₂ Cu	Eutectic (496°C)

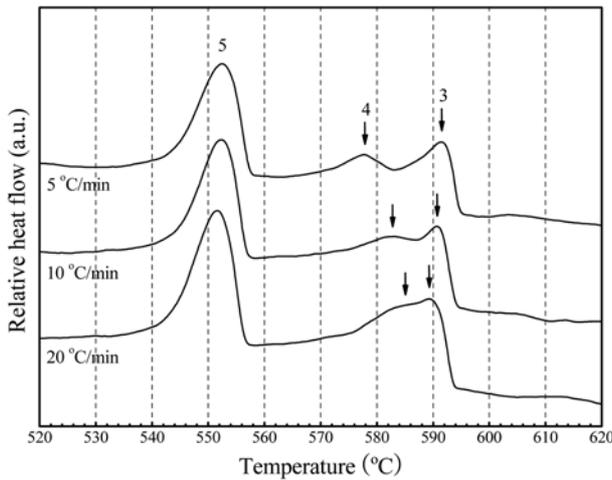


Fig. 9. Cooling curves obtained during DSC analysis of No. 2 specimen showing the shift of reaction temperatures of 3 and 4 events as a function of cooling rate.

Table 5. Measured peak temperatures of the reactions corresponding to the number of 3, 4 and 5 in Fig. 9, respectively

Cooling rate (°C/min.)	T _{peak} (°C) of the reactions corresponding to the numbers in Fig. 6(a)		
	No. 5	No. 4	No. 3
5	552.7	577.9	591.5
10	552.3	582.9	590.7
20	551.6	585.0	589.5

되는 반응 지연에 의한 영향이다. 이러한 현상은 Fig. 9의 5 번으로 표기된 Si상의 생성 반응에서도 동일하게 관찰된다. 반면 Fig. 9의 4번으로 표기된 공정반응에 따른 β-상의 형성반응은 냉각속도가 증가함에 따라 현저히 증가하여 α-Al의 반응 온도에 가까워지는 경향을 보인다. 즉, 냉각속도가 20, 10, 5°C/min.으로 감소함에 따라 α-Al과 β-상의 공정반응은 분리되는 경향을 보인다. 이는 β-상의 형성이 냉각속도에 따른 α-Al 수지상의 형성에 의해 영향을 받는 것으로 해석된다. 즉, Fe 원소에 대한 고용도가 매우 낮은 α-Al 수지상이 형성됨에 Fe 용질은 α-Al 수지상 사이의 잔존액상에 농축되는데, 냉각속도가 느린 경우에는 α-Al 수지상의 DAS는 증가하고 β-상 형성에 필요한 Fe 및 Si 원소가 충분히 편석되기 위해서 α-Al의 수지상 성장이 충분히 진행되어야 함에 따라 β-상의 형성이 지연되는 것으로 사료된다. 반면, 냉각속도가 느릴 경우 α-Al 수지상 간격이 증가함에 따라 공정 β-상의 성장을 위한 공간적 범위 또한 증가하므로 β-상의 입도는 증가할 것으로 예측된다.

4. 결 론

본 연구의 결과를 다음과 같이 요약한다.

1) Al-7Si-3Cu 합금에서 β-상은 초정 정출반응과 공정반응의 두 가지 형태로 형성되며, β-상의 상대적 분율은 Fe함량에

의존한다. 형성되는 상의 종류는 본 실험 범위에서는 냉각속도의 영향을 받지 않으며 입도 변화만 관찰된다.

2) 정출 β-상은 길이 200 μm 이상 성장이 가능하며 불규칙한 측면형상을 보이지만, 공정 β-상은 10~30 μm로 성장하며 α-Al과의 Coupled eutectic 조직을 형성함에 따라 두께 방향의 성장이 억제된 부드러운 측면형상을 보인다.

3) β-상 형성온도는 냉각속도가 느려질수록 낮아져 α-Al의 형성 온도로부터 분리되는 경향을 보인다.

참고문헌

- [1] I. J. Polmear: "Light Alloys, 3rd edition", Arnold Press (1995) 168-184.
- [2] N. C. W. Kuijpers, J. Tirel, D. N. Hanlon and S. van der Zwaag: Mater. Charact., "Qualification of the evolution of the 3D intermetallic structure in a 6005A aluminum alloy during a homogenization treatment", 48 (2002) 379-392.
- [3] G. Sha, K. O'Reilly, B. Cantor, J. Worth and R. Hamerton: Mater. Sci. Eng. A, "Growth related metastable phase selection in a 6xxx series wrought Al alloy", 304-306 (2001) 612-616.
- [4] N. C. W. Kuijpers, F. J. Vermolen, C. Vuik and S. van der Zwaag: Materials Forum, "Predicting the effect of alloy composition on the intermetallic phase transformation kinetics in 6xxx extrusion alloys", 28 (2004) 1040-1045.
- [5] J. A. Taylor: Proc. of 35th Australian Foundry Institute National Conference, "The effect of iron in Al-Si casting alloys", (2004) 148-157.
- [6] S. Seifeddine, S. Jhansson and I. L. Svensson: Mater. Sci. Eng. A, "The influence of cooling rate and manganese content on the β-Al₃FeSi phase formation and mechanical properties of Al-Si-based alloys", 490 (2008) 385-390.
- [7] X. Ma, A. M. Samuel, F. H. Samuel, H. W. Doty and S. Valtierra: Mater. Sci. Eng. A, "A study of tensile properties in Al-Si-Cu and Al-Si-Mg alloys: Effect of β-iron intermetallic and porosity", 490 (2008) 36-51.
- [8] J. Wang, P. D. Lee, R. W. Hamilton, M. Li and J. Allison: Scr. Mater., "The kinetic of Fe-rich intermetallic formation in aluminium alloys: In situ observation", 60 (2009) 516-519.
- [9] S. G. Shabestari and S. Ghodrati: Mater. Sci. Eng. A, "Assessment of modification and formation of intermetallic compounds in aluminum alloy using thermal analysis", 467 (2007) 150-158.
- [10] C. M. Dinnis, J. A. Taylor and A. K. Dahle: Scr. Mater., "As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys", 53 (2005) 955-958.
- [11] P. Ashtari, H. Tezuka and T. Sato: Scr. Mater., "Modification of Fe-containing intermetallic compounds by K addition to Fe-rich AA319 aluminum alloys", 53 (2005) 937-942.
- [12] J. K. Lee, C. S. Park and M. H. Kim: J. Kor. Foundrymen's Soc., "Beryllium effects on the morphology of iron intermetallics in the A356 aluminium casting alloy", 18(4) (1998) 357-363.
- [13] S. W. Han: J. Kor. Foundrymen's Soc., "The effects of Mn and Cr additions on the microstructure of A356 alloys containing impure Fe", 25(3) (2005) 128-133.
- [14] J. Y. Hwang, H. W. Doty and M. J. Kaufman: Mater. Sci. Eng. A, "The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys", 488 (2008) 496-504.
- [15] P. Ashtari, H. Tezuka and T. Sato: Scr. Mater., "Influence of Li

- addition on intermetallic compound morphologies in Al-Si-Cu-Fe cast alloys", 51 (2004) 43-46.
- [16] V. Raghavan: J. Phase Equilib. and Diffusion, "Al-Fe-Mn-Si (Aluminum-Iron--Manganese-Silicon)", 28(2) (2007) 215-217.
- [17] B.H. Kim and S.M. Lee: J. Kor. Foundrymen's Soc., "Magnetic separation of Fe contaminated Al-Si cutting chip scraps and evaluation of solidification characteristics", 29(1) (2009) 38-44.
- [18] V. Raghavan: J. Phase Equilib. and Diffusion, "Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon)", 30(2) (2009) 184-188.