

수렴성빔 전자회절법을 이용한 리오캐스팅시킨 과공정 Al-Si합금에서 실리콘초정의 격자상수 측정

이정일 · 김근호 · 이호인

Measurement of Lattice Parameter of Primary Si crystal in Rheocast Hypereutectic Al-Si Alloy by Convergent Beam Electron Diffraction Technique

Lee, Jung-Il, Gyeong-Ho Kim and Ho-In Lee
(Received September 18, 1995)

ABSTRACT

The morphological changes of primary solid particles as a function of process time on hypereutectic Al-15.5wt%Si alloy during semi-solid state processing with a shear rate of 200s^{-1} are studied. In this alloy, it was observed that primary Si crystals are fragmented at the early stage of stirring and morphologies of primary Si crystals change from faceted to spherical during isothermal shearing for 60 minutes. To understand the role of Al dissolved in the primary Si crystal by shear stress at high temperature, lattice parameters of the primary Si crystals are determined as a variation of high order Laue zone(HOLZ) line positions measured from convergent beam electron diffraction(CBED) pattern. The lattice parameter of the primary Si crystal in the rheocast Al-15.5wt%Si alloy shows tensile strain of about 5 times greater than that of the gravity casting. Increase of the lattice parameter by rheocasting is due to the increased amount of Al dissolved in the primary Si crystal accelerated by shear stress at high temperature. The amounts of solute Al in the primary Si crystal are measured quantitatively by EPMA method to confirm the CBED analysis.

Key words: Hypereutectic Al-Si alloy, Semi-Solid State Processing, Measurement of lattice parameter, High Order Laue Zone, Convergent Beam Electron Diffraction

서 론

고액공존구역에서 강력한 전단응력에 의해 고상입자들의 파괴(fragmentation)와 구상화(spheroidization)를 통해 재료의 기계적특성의 향상을 도모코자 하는 반응고가공법(semi-solid state processing)에 관한 기초연구는 응점이 낮은 Pb-Sn합금과 Al-Cu 2원계합금에 대한 연구가 주류를 이루었으며, 주요 공정변수인 고상율, 냉각속도 및 전단변형속도에 따른 리오로지특성변화가 주로 보고되고 있다. 이 주조 프로세스는 중력주조에 비하여 용탕 유입과 금형충진 등을 임의로 제어할 수 있어, 고품질의 주조제품을 생산할 수 있고, 다이캐스팅, 저압주조 등 압력을 이용하는 주조법과 비교시 생산성, 불량율 및 정밀성 등이 우수한 새로운 응고가공법이라 할 수 있다. 특히 고액구간내에서 용탕이 유입되므로 성형시 에너지 소모와 금형과 기계에 대한 열충격이 매우 낮기 때문에 공구와 기계의 수명향상이 가능하다. 또한 near-net 형상의 부품 제조가 가능하다는 것은 반응고가공법의 큰 장점이며 새로운 특성을 가진 복합재료의 개발에도 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 타 합금계에 비하여 공업적 응용가능성이 높고 상대적으로 많이 보고되고 있지 않은 과공정 Al-Si합금계 반응고금속에 대해 교반응고조직과 고상입자들의 미세조직에 대해 고찰하였으며 EPMA분석과 투과전자현미경 실험으로 고온에서 높은 전단응력을 받은 경우 초정실리콘내에 알루미늄의 고용으로 인한 초정실리콘의 격자상수값의 변화를 중력주조시와 비교하였다. 등온교반시킨 리오캐스트 시편과 동일 열처리조건의 중력주조 시편에 대해 초정실리콘결정으로부터 수렴성범 회절도형을 얻고 회절도형의 투과원반(즉, (000)원반)에서 고차 홀즈선(Higher Order Laue Zone Line)들을 관찰하였다. 실험적으로 얻은 홀즈선들의 격자상수를 결정하기 위하여 컴퓨터 프로그램을 이용하는 전산모사법이 사용되었다. 컴퓨터 프로그램을 이용한 경우, 우선적으로 전산모사에 사용될 가속전압의 결정이 이루어져야 한다. 격자상수가 알려진 표준시편으로 가속전압을 변화시켜 가며 실험적으로 얻어진 홀즈선을 전산모사 도형과 비교할 경우 가속전압을 결정할 수 있다. 이러한 경우의 결정에는 동역학적(dynamic) 회절의 영향을 크게 받는 홀

즈선들은 배제되어야 한다(참조; Fig. 3). 지금까지 홀즈선 분석에 의한 격자상수 결정은 $\pm 0.0001\text{nm}$ 차이까지 알아낼 수 있다고 보고되고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 과공정 Al-Si합금에서 등온교반에 의해 생성된 초정실리콘의 미세조직을 관찰하고 아울러 홀즈선에 의한 격자상수 측정으로 고용된 Al의 양을 결정하여 등온교반으로 인한 미세조직의 변화과정을 이해하는 데 있다.

재료 및 방법

1. 합금의 제조 및 리오캐스팅

본 연구에 사용된 과공정 Al-Si합금의 제조는 순수알루미늄(순도 99.99%)과 Al-30wt%Si 모합금을 적정량 첨가하여 저항로에서 850~900°C 범위에서 용융처리하였으며, 습식분석결과 Al-15.5wt% Si의 화학성분을 얻었다. 사용된 Al합금들 모두 Fosco제품의 degasser200을 사용하여 탈가스처리를 하였다.

반응용합금제조를 위하여 배치타입 교반응고(batch-type stircasting)장치를 이용하였다. 이때 교반 종료후의 고상입자의 응집(sintering/aggregation) 등에 의한 조직의 변화를 방지하기 위하여 즉시 수냉하였다. 합금슬러리의 온도측정은 용탕속에 삽입한 열전대(K-type)로 측정하였고, 슬러리온도 및 직류모타의 전류변화는 시간에 따라 기록계에 측정되었다. 냉각속도는 엑상선과 주어진 실험온도의 차를 냉각시간으로 나누어 구하였다. 교반 및 비교반 응고조직에 대하여 전자 탐침 미세분석(electron probe microanalysis: JEOL JXA-8600)법을 이용하여, 가속전압 20KV, 탐침 전류 $1 \times 10^{-8}\text{A}$, 전자 탐침 크기 $2\mu\text{m}$ 의 조건으로 ZAF보정을 거쳐 정량분석을 수행하였고, 연속 선주사(line scan)하였다. 미세조직 관찰은 $60\mu\text{m}$ 두께까지 시편을 기계적 연마한 후 Ar 이온밀링머신(Technoorg Linda Co.)을 이용하여 최종연마 후 투과전자현미경(Philips CM30)으로 관찰하였다. Ar이온밀링조건은 가속전압 10KV, 가속전류 3mA에서 양쪽 전자총을 이용하여 1시간정도 시편 표면 연마와 2시간정도 thinning을 실시하였고, retarding전압 1KV를 시편에 걸어 적정두께의 조건까지 이온밀링하였다. 준비된 시편은 투과전자현미경에서 가속전압 100KV($\lambda=0.037\text{\AA}$)로 명시야상, 암시야상, 제한시야회절 패턴 및 수렴성범 회절도형을 얻었다. 약 100nm영역의

로 부터 수렴성비 회절도형의 투과원반(즉, (000)원반)에서 고차 홀즈선(Higher Order Laue Zone Line)들을 관찰하였다. 실험적으로 얻은 홀즈선들의 격자상수를 결정하기 위하여 컴퓨터 프로그램을 이용하여 전산모사한 홀즈선과 비교하였다.

결과 및 고찰

1. 과공정 Al-Si합금의 교반응고조직

Fig. 1은 전단변형속도 200s^{-1} , 냉각속도 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 630°C 부터 연속교반후 580°C 에서 60분동안 등온교반한 Al-15.5wt%Si합금의 교반응고 조직들이다. Fig. 1(a)는 600°C 에서 수냉한 교반응고조직으로 비교반조직과 비슷한 각형(facet)의 초정실리콘입자들이 주로 관찰되며, Fig. 1(b)의 590°C 에서는 일부 초정 실리콘입자의 파괴가 관찰된다. 580°C 에서 60분까지 등온교반한 Fig. 2(c, d, e, f)경우 초정 실리콘입자의 파괴양상은 뚜렷하게 관찰되며, 60분동안 등온교반한 Fig. 2(f)에서 초정 실리콘입자의 형상은 초기의 각형에서 거의 구형에 가깝게 변화하였다. Fig. 1(e)에서 관찰되는 파괴된 작은 초정 실리콘들이 교반시간의 증가에 따라 서로 응집(agglomeration/sintering)되고 있다. 조직사진상의 검은부분은 시료 채취 과정에서 생긴 기공들이다.

아공정합금의 경우 리오캐스팅에 의한 초정 입자들의 조직변화에 관한 이론은 많은 연구자들에 의하여 제시되어졌다. (Spencer et al., 1972; Vogel et al., 1979; Doherty et al., 1984) 이러한 아공정합금에 대한 초정 입자의 여러 파괴기구들은 본 연구에 사용된 과공정 Al-Si계 합금의 초정 Si입자들의 파괴에 대해서는 적용이 어렵다. 그 이유는 연성이 좋은 금속수지상과는 달리 초정 실리콘들은 본 실험온도 범위에서 매우 취성이 큰 강도를 가지고 있으며, 둘째로 실리콘 단결정의 파괴강도는 본 실험에서 예측된 전단응력의 범위보다 크기 때문이다 (Liebowitz, 1972). 따라서 보다 명확한 초정 실리콘의 파괴 및 구상화에 대한 해석은 강력한 교반력에 의해 접성이 높은 액상 슬러리의 불규칙한 형상의 실리콘결정들이 상호충돌에 의하여 파괴/마멸되고, 계속되는 마멸에 의해 파괴된 초정입자들의 형상은 좀더 규칙적이고 구형화되며, 파괴된 입자들은 액상의 표면장력에 의하여 응집(aggregation, sintering)된다고 할 수 있다. 60분

간 등온교반한 경우인 Fig. 1(f)에서 초정입자들의 마멸에 의한 구형화와 파괴된 입자의 응집이 잘 관찰된다. 또한 비교반 응고시에 비해, 교반 응고시 상대적으로 높은 쌍정밀도는 파괴과정에서 변형으로 인해 형성된 결과로 고려된다(LEE et al., 1995).

2. 과공정 Al-Si합금의 초정입자내의 용질재분배 및 격자상수측정

교반응고 조직에서 초정의 형상 변화와 더불어 관찰되는 독특한 현상은 실리콘 초정 주위에 생성되는 Al으로 Fig. 2(d)와 (e)에 잘 나타난다. 이에 대한 명확한 해석은 없으나 용탕의 교반에 의한 용질의 신속한 재분배 그리고 온도에 따른 실리콘 초정내의 Al의 고용도 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 이의 정확한 분석을 위해 실리콘 초정내 Al함량의 변화를 격자상수 및 성분 분석을 통해 시도하였다. 리오캐스팅시 전단응력에 의해 파괴/구상화된 초정 실리콘입자들을 가로지른 방향으로 알루미늄의 농도분배양상을 전자탐침 미소분석법과 X선파장 분산분광법(EPMA/WDS)을 이용하여 $5\mu\text{m}$ 와 $10\mu\text{m}$ 간격으로 측정하였다. Al-15.5wt%Si합금에서 냉각속도 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 630°C 에서 590°C 까지 연속교반응고시킨 시편과 580°C 에서 60분동안 등온교반시킨 시편 및 동일 냉각조건으로 580°C 까지 비교반연속냉각시킨 시편의 초정 실리콘내의 알루미늄의 농도분배 양상을 Fig. 2에 나타내었다. 60분간 등온교반시킨 경우 알루미늄의 고용도는 결정립계 부근에서는 $0.3\sim 0.4\text{wt}\% \text{Al}$ 를, 입자의 중심 쪽으로는 $0.2\sim 0.4\text{wt}\% \text{Al}$ 로 전체적으로 플래토(plateau)양상을 나타내었다. 이는 각각의 구상화된 결정들은 용탕내에서 정상상태 성장조건에 도달하여, 실험결과와 같이 농도분배가 안정수준을 나타내는 것으로 고려된다. 동일 온도까지 비교반 연속냉각시킨 경우의 농도분배는 결정립계부근에서는 약 $0.3\text{wt}\% \text{Al}$ 이며, 입자의 중심까지는 $0.02\sim 0.03\text{wt}\% \text{Al}$ 으로 거의 고용이 되지 않고 있다. 580°C 에서 Al의 평형고용도는 약 0.5% 로서(Mondolfo, 1976), Fig. 2의 60분동안 등온교반한 경우 고상계 부근에서 Al의 고용도가 $0.4\sim 0.5\%$ 인 결과는 교반에 의한 Al의 초정 Si으로의 확산이 급격히 촉진된다는 사실을 보여준다. Fig. 2에서 주어진 Al의 농도구배는 Si입자의 격자상수를 변화시키게 되므로 격자상수

변화량의 측정으로도 Al고용도의 차이를 확인할 수 있을 것이다. 즉 고용된 용질원자는 결정들의 스트레인을 유발하여 격자비틀림이 발생하게 된다. 초정실리콘결정의 격자비틀림에 의한 정량적인 격자상수의 측정방법은 약 100 μm 정도의 초정입자에 대해 특정 영역의 관찰이 가능한 수렴성비임회절법에 의해 중앙원반(000)에 나타난 결핍 홀즈(defect HOLZ)선을 이용하여 극부적인 격자상수변화를 측정하였다. 본 실험에서는 Al 기지와 Si 초정의 응고시 발생하는 열응력의 영향을 최소화하여 Al 고용에 의한 격자상수 변화를 측정하기 위해 시료의 끝부분에 노출된 Si 초정에서 수렴성 빔 회절도형을 얻었으며 또한 쌍정이나 적층결합들이 없는 부위를 확인하여 회절도형을 기록하여 격자결함에 의한 응력의 영향을 제거하였다. 이와같은 전자현미경내의 분석은 X-선 회절법에 비해 큰 장점으로서 고용에 의한 격자상수의 변화를 분리 측정할 수 있다는 잇점을 제공하여 준다(Goodman, 1975; Kim, 1993; Eades, 1992).

실험에서 얻어진 홀즈선으로 부터 격자상수를 결정하기 위하여 다음과 같은 방법으로 전산모사된 홀즈선 도형과 비교하였다. 실험 또는 전산모사한 홀즈선 도형에서 임의의 교차점 A, B, C 각각의 거리를 측정하여 측정된 거리의 비 C/B, C/A를 얻었다. 실리콘 결정의 [111] 정대축 방향에서 전산모사한 수렴성빔 회절도형은 가속전압에 따라 미세하게 변하게 된다. 가속전압을 98.0KV에서 101.0KV까지, 0.1KV씩 변화시켜 구한 도형을 [111] 실리콘 웨이퍼 표준시편에서 실험적으로 얻은 홀즈선들과 비교하였으며 조건은 $a_0=5.4309\text{\AA}$, $\lambda=0.037\text{\AA}$, 카메라 상수 $\lambda L=145.92\text{mm}\text{\AA}$, 수렴반각 $\alpha=0.226\text{\AA}^{-1}$ 이며, 그 결과 98.6KV의 가속전압경우가 가장 잘 일치하였고 이 값을 실험시의 가속전압으로 결정하였다. 100KV근처에서 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 가속전압변화에 따른 대표적인 홀즈선 도형을 Fig. 3에 표준시편인 실리콘 웨이퍼에서 측정된 홀즈선 도형과 비교하여 나타내었다. 가속전압의 결정후 98.6KV에서 전산모사를 통한 실리콘의 격자상수를 $5.4309\text{\AA}\pm 0.02\text{\AA}$ 범위에서 격자상수를 0.002 \AA 씩 변화시키면서 얻은 홀즈선에서 Fig. 3에 표시된 A, B, C의 각각의 거리를 측정하여 C/B, C/A비를 구하였고 실험적으로 얻은 홀즈선의 C/B, C/A비를 측정하여 구한 값과 비교하여 실리콘 초정의 격자상수를 결정하였다. 여기서 A는 (9 9 1)/(9 9 1)

1), B는 (9 9 1)/(9 9 1) 그리고 C는 (7 11 3)/(7 11 3) 홀즈선들의 교차점을 나타낸다.

Fig. 4는 2°C/분의 냉각속도로 650°C부터 교반 연속 냉각후 580°C에서 60분 동안 등온교반한 Al-15.5wt%Si합금의 경우이다. Fig. 4(a)는 초정실리콘 영역에서 관찰한 것이며 초정실리콘내의 쌍정이 관찰되며 결함을 피한 A영역에서 홀즈선의 변화를 관찰하였다. Fig. 4(b)는 작은 카메라 길이에서 수렴성빔 회절패턴을 얻은 사진이다. Fig. 5은 표준시편, 중력주조 시편 및 리오캐스팅 시편의 초정 실리콘 영역에서 얻은 홀즈선의 사진들을 확대한 것으로 전산모사에 의한 홀즈선의 변화와 비교하였다. 사진에 표시된 A, B, C 세 길이에서 측정된 C/A, C/B의 비와 전산모사에서 구한 비를 비교하여 실리콘 결정의 격자상수를 결정하였다. 리오캐스팅 시편과 중력주조 시편을 비교시 홀즈선들의 큰 변화가 관찰된다. 또한 중력주조 시편과 표준시편과도 미세한 홀즈선들의 변화가 관찰된다. Fig. 5 및 Fig. 6은 수렴성빔 전자회절법을 이용하여 측정된 초정 실리콘결정의 격자상수값들을 종합하였다. C/B, C/A비 값을 기준으로 비교하였을 때 리오캐스팅 시편의 경우 격자상수 값들은 측정위치에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 이유는 EP-MA 분석 결과에 나타나듯이 초정 실리콘내의 알루미늄의 고용도는 결정내의 위치에 따라 다른 농도분배를 나타내기 때문이다. 그러나 투과전자 현미경에서 얻을 수 있는 명시야상에서 초정내의 위치를 파악하기에는 한계가 있으므로 먼저 알루미늄과 초정실리콘 경계를 확인한 후 응력의 영향을 받고 있는 입체영역을 피하여 결합이 없는 영역에서 저배율로 넓은 범위를 측정토록 노력하였다. 또 다른 이유는 고대칭성 정대축에 의한 동력학적 회절과 측정 오차를 고려할 수 있다. 본 실험에서는 이러한 요인들을 최소화하고자 반복실험과 측정으로 오차범위를 줄이고자 노력하였다. C/B비에 의해 측정된 격자상수값들의 평균치는 0.54386nm이며 표준시편에 비하여 0.142% 변형량을 나타내었다. C/A비에 의해 측정된 격자상수값들의 평균치는 0.54395nm로 표준시편에 비하여 0.158%의 변형량을 나타내었다. 중력주조 시편은 C/B, C/A비들이 비슷하며 측정된 초정실리콘의 격자상수값들의 평균치는 0.54329nm로 0.037% 변형량이 관찰되었다. 이상의 EPMA분석과 투과전자현미경 실험결과로부터 고온에서 높은 전단응력을 받은 경우 초정실리콘내에 알루미늄의

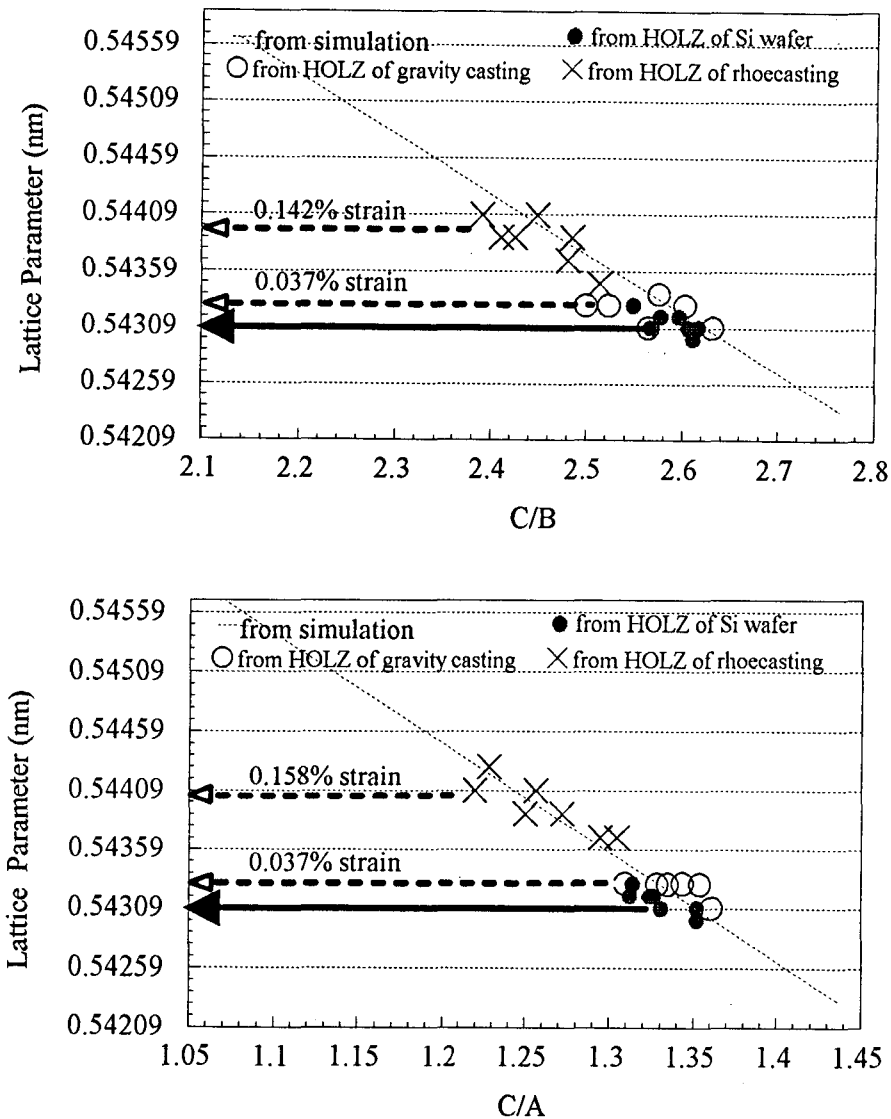


Fig. 6. Determination of the lattice parameters in Al-15.5wt%Si alloy. The arrows indicate the increase of the lattice parameter by rheocasting.

고용량은 증가하였으며, 원자반경이 큰 알루미늄의 고용으로 실리콘결정의 격자상수값은 전단응력을 받지않은 중력주조시와 비교하여 약 5배 정도 변형된 것으로 사료된다.

결 론

반응고교반한 과공정 Al-15.5wt%Si합금의 등온교반

시간에 따른 응고조직의 변화와 투과전자현미경에서 CBED패턴을 분석하여 초정 실리콘의 격자상수변화를 측정한 결과는 다음과 같다.

1) 등온교반시간이 증가함에 따라 Al-15.5wt%Si합금의 초정 Si입자의 파괴형상은 초기의 facet한 형상에서 60분 등온교반후 거의 구형에 가깝게 변화하였으며 파괴된 입자들의 응집현상이 관찰된다.

2) EPMA분석과 투과전자현미경 실험결과로 부터 고

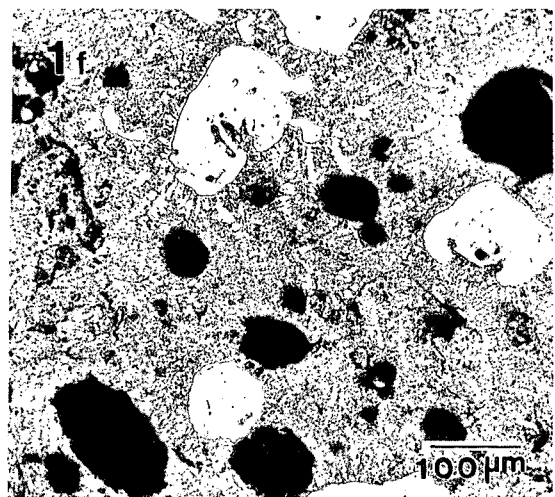
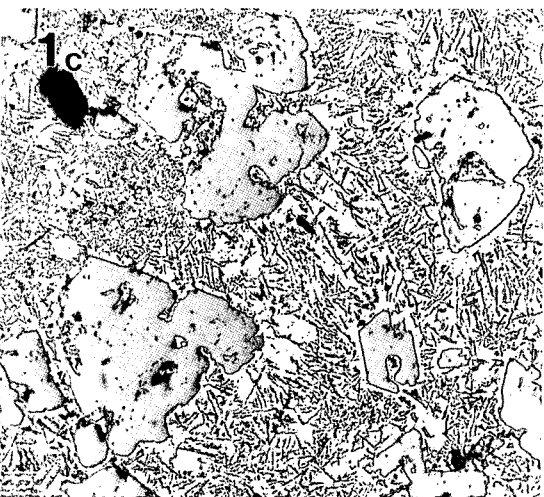
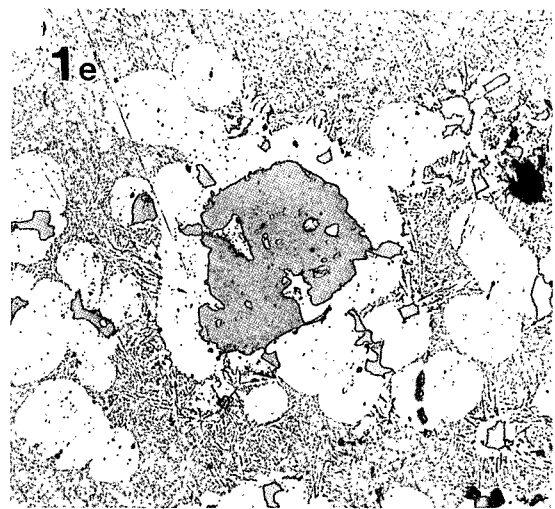
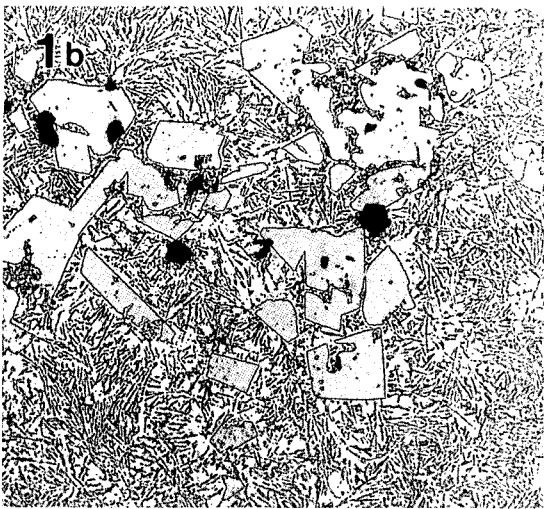
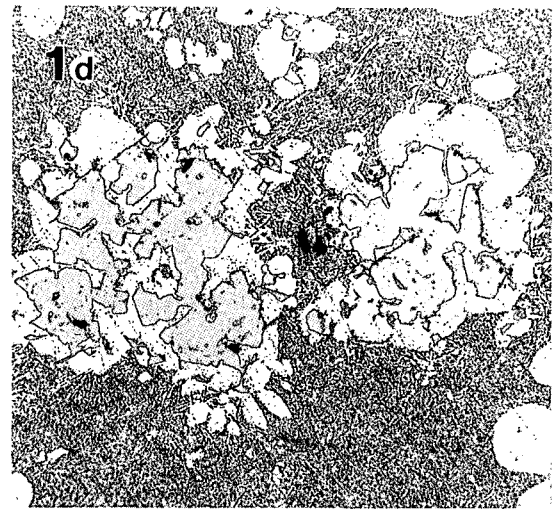
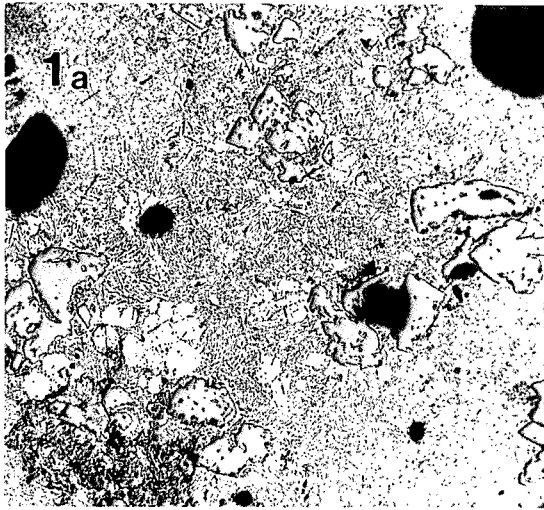
에서 높은 전단응력을 받은 경우 초정실리콘내에 알루미늄의 고용량은 증가하였다. 원자반경이 큰 알루미늄의 고용으로 초정 실리콘의 격자상수값은 평균적으로 0.54391nm로 커졌으며, 이는 전단응력을 받지않은 중력구조의 격자상수값 0.54329nm와 비교하여 크게 변형되어져 있었다.

참 고 문 헌

- Spencer, D.B, Mehrabian, R. and Flemings, M. C., 1972, Metal. Trans., 3:1925~1932.
- Vogel, A., Doherty, R.D. and Cantor, B., 1979, Proc. Int. Conf. on Solidification and Casting of Metals, Sheffield, Metal Society: 518
- Doherty, R.D., Lee, H.I. and Feest, E.A., 1984, J. Mat. Sci., 65:181
- Liebowitz, H., 1972, Fracure An advanced Treatise, vol. VII, Academic press, 157
- Lee, J.I., Lee, H.I. and Kim, M.I. 1995, Scripta Metall. et Mat., 32:1945-1949
- Mondolfo, L.F., 1976, Aluminum alloy: Structure and Properties, Butterwoths, 378
- Goodman, P., 1975, Acta Cryst., A31:804
- Kim, G.H., 1993, Ph.D. Thesis, Washington Univ.
- Eades, J.A., 1992, Acta Microscopia, 1(2):15

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Optical micrographs showing microstructural evolution during shearing of Al-15.5wt%Si alloy at a shear rate of 200 s^{-1} : (a) sheared during continuous cooling from 630°C to 600°C , (b) to 590°C ; isothermal shearing at 580°C for (c) 1 minute, (d) 2 minutes, (e) 10 minutes, (f) 60 minutes.
- Fig. 2.** Concentration profile of Aluminium across an individual Si primary particle and dendrite arm in the rheocast(590 and 580°C) and gravity cast specimens(580°C) : rheocast specimen continuously sheared during cooling at $2^\circ\text{C}/\text{min}$ from 630°C to 590°C (\blacklozenge) and isothermally sheared for 60 minutes at 580°C (\blacktriangle).
- Fig. 3.** Simulated (a) and standard silicon wafer (b) [111] HOLZ patterns.
- Fig. 4.** BF image and CBED pattern of Al-15.5wt%Si alloy at 100KV.: (a) BF image of the primary silicon crystal, (b) HOLZ[111] pattern corresponding to area A of (a) with small camera length showing diffraction disks and HOLZ lines in the first order Laue zone.
- Fig. 5.** [111] HOLZ patterns obtained from primary silicon crystal at $E_a=100\text{KV}$ for Al-15.5wt%Si alloy. : (a) standard(111) Si wafer, (b) gravity casting as shown in Fig. 5(d), (c) rheocasting as shown in Fig. 6(d), (d,e,f,) patterns are simulated with varying lattice parameter of [111] Si at effective accelerating voltage $E_e=98.6\text{KV}$. Distances A, B and C are measured.
- Fig. 6.** Determination of the lattice parameters in Al-15.5wt%Si alloy. The arrows indicate the increase of the lattice parameter by rheocasting.



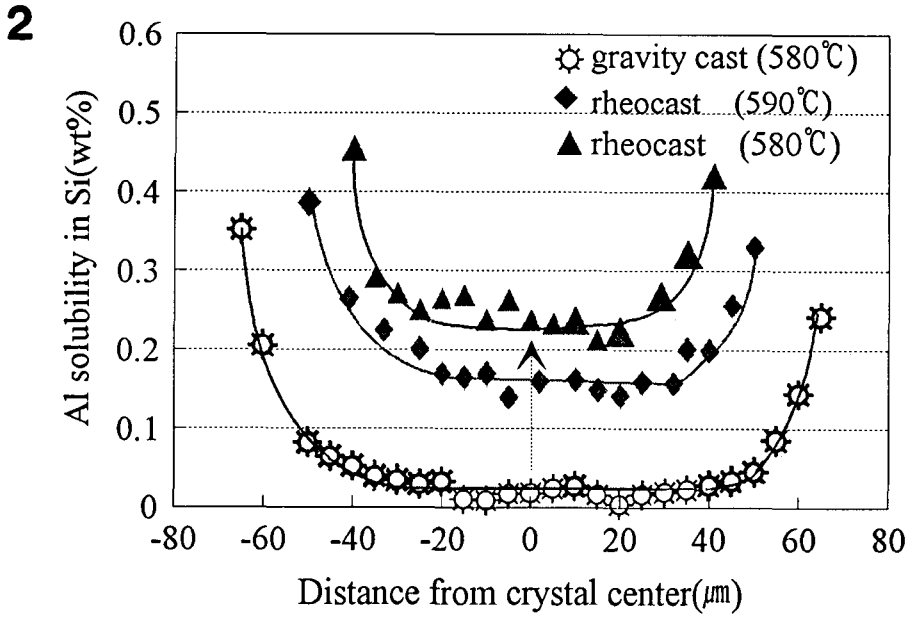


Fig. 2

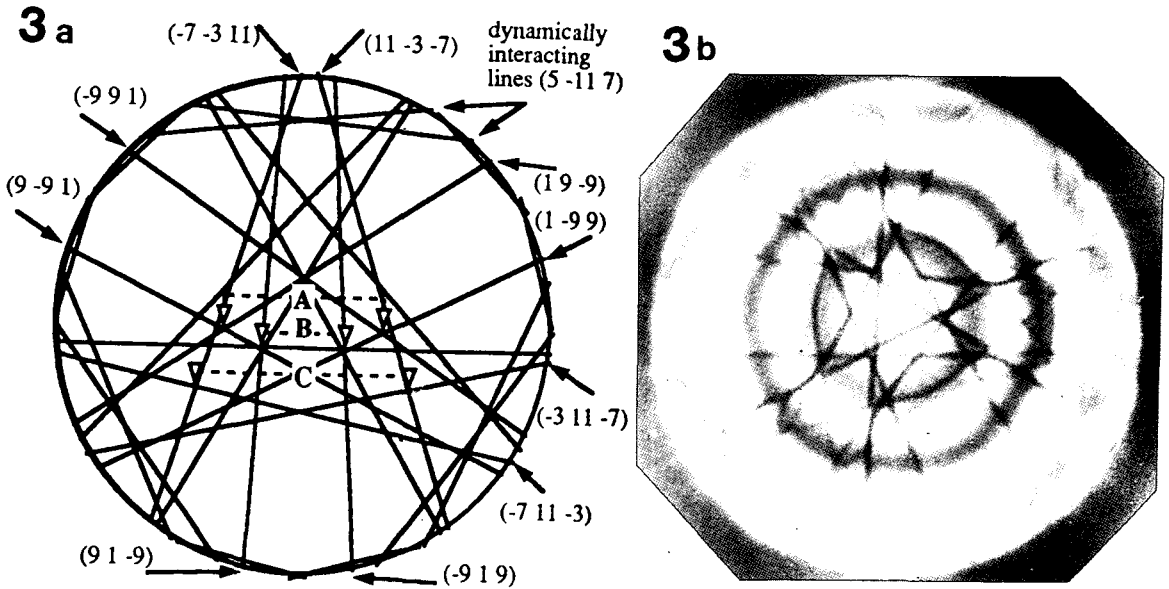


Fig. 3

