

논문

과공정 Al-Si 합금의 미세조직에 영향을 미치는 Sr의 영향

김 명 한[†]

충북대학교 공과대학 신소재공학과

The Effect of Sr on the Microstructures of Hypereutectic Al-Si Alloys

Myunghan Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesindong, Cheongju 361-763, Korea

Abstract

Sr, added in the hypereutectic Al-Si alloys, is absorbed on the surfaces of primary Si as well as eutectic Si, and can change the growth mode of primary Si from non-faceted to faceted mode, as the amount of Sr increases larger than 0.04 wt.%, even though it cannot affect the grain size of primary Si, significantly. The EBSD analysis shows that the fraction of Σ3 boundary(twin boundary) increases as the amount of Sr in the hypereutectic Al-Si alloys increase until the over-modification occurs at 1.6 wt.%Sr and proves that the change in growth mode of primary Si results from the change of TPPE growth to IIT growth.

Key words: Hypereutectic Al-Si, Growth mode, EBSD analysis, Σ3 boundary

(Received June 2, 2006; Accepted June 19, 2006)

1. 서 론

Al-Si합금에서 Si는 전형적인 각면성장(faceted growth)을 보여주고 있는 비금속원소로서, 다각형의 초정Si 또는 불규칙적인 판상의 공정Si으로서 나타나게 된다. 이러한 Al-Si합금에 Sr 및 Na과 같은 불순물원소를 미량 첨가하면 공정Si은 미세한 섬유상으로 변하며, 이러한 현상은 Al-Si합금의 주조 및 기계적특성 개량에 응용되어 왔다. 그러나 Sr 및 Na과 같은 이러한 개량화제는 초정Si에 대해서는 개량화효과가 없음이 알려져 왔고 초정Si 입자미세화를 위해서는 AIP를 첨가하는 방법이 적용되어왔다. Sr 및 Na등의 원소에 의한 공정Si의 개량화는 Al-Si합금에 첨가된 이들 개량화제가 공정Si의 표면에 선택적으로 흡착되어, 전형적으로 TPPE(Twin Plane Reentrant Edge)기구에 의해 성장하는 공정Si을 내부에 아주 많은 수의 쌍정들이 엮갈린 형태로 존재하는 IIT(Impurity Induced Twinning)성장기구로 전환시키기 때문인 것으로 밝혀졌다.[1] 본 연구에서는 기존의 개량화제가 공정Si 표면에 흡착되는 특성을 감안하여 같은 Si인 초정Si표면의 흡착여부와 이들이 초정Si의 성장에 미치는 영향을 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 및 EBSD(Electron Backscattering Diffraction)분석을 통해 규명하고자 했다. EBSD분석은 결정의 성장방위분석에 매우 효과적인 방법으로, 시편에 입사된 전자빔이 비탄성 충돌로 매우 작은 에너지를 잃은 후 다시 회절 할 때 생기는 기쿠치 패턴(Kikuchi patterns)[2]과 동일한 원리로 형성된 EBSD 패턴을 분석하여 시편 내 결정립의 방위를 분석하고 이

방위를 이용하여 입자사이의 어긋남 각(misorientation angle)을 측정하여 각 합금의 입계특성과 성장 mode를 해석할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 EBSD방법을 과공정Al-Si합금에 적용하여 초정Si상의 입계특성과 성장 모우드를 분석하여 하고자 하였다.

2. 실험 방법

고주파유도로(50KW)에서 순 Al(99.8%)과 금속 Si(99.99%)을 이용하여 Al-20 wt%Si 모합금을 제조하였다. 모합금 제조 시 Si은 1 mm dia 이하의 미립으로 분쇄하여 첨가하였으며 신속한 용해와 편석을 방지하기 위해 Al용탕을 탄소봉으로 교반하였다. 제조된 Al-20 wt%Si 모합금은 다시 전기 저항로를 이용하여 재용해 되었고 여기에 Sr 개량화제를 첨가해서 Al-20 wt%Si-0.04(0.08, 0.16)wt%Sr 합금을 제조 하였다. 개량화제는 손실 방지와 첨가를 용이하게 하기 위해 알루미늄 호일에 싸서 첨가 하였다. 개량화제는 신속한 용해와 편석을 방지하기 위해 흑연봉으로 용탕을 교반 시켜가며 용해시켰고 개량화제가 완전 용해된 후 탈가스용 용탕내 불순물 제거를 위해 불활성 가스인 Ar을 용탕내에 3분간 취입시켰고 이후 약 10분간 용탕을 진정시킨후, 800°C 주입온도에서 100°C로 예열된 주철금형(100×50×50 mm)에 주입시켜 주괴를 제조하였다. 광학현미경에 의한 미세조직 관찰을 위해 주괴의 중심부에서 시편을 채취하였고, 채취된 시편은 연마지(abrasive paper Cw220~Cw4000)와 연마천(알루미나 분말 (0.05 μm))을 이용

[†]E-mail : myunghan@chungbuk.ac.kr

하여 연마 후, 알콜을 이용하여 20분간 초음파 세척 후 건조시켜 부식(부식액: 2% 불산용액(2 ml HF+100 ml water)을 행하였다. 초정 및 공정 Si의 크기는 선분법을 이용하여 측정하였고, 제조된 합금에서 Sr, Si등의 성분분포를 조사하기 위해 EPMA (CAMECA사의 CAMECA-SXR system)를 이용한 선분석(line scanning) 및 면분석(mapping)을 실시하였다.

각 합금의 입계특성과 성장 mode를 비교하기 위해 FEG-SEM(Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope)을 이용한 EBSD분석을 하였다. 이 EBSD분석은 기쿠치 패턴(Kikuchi patterns)[2]과 동일한 원리로 형성된 EBSD 패턴을 분석하여 시편 내 결정립의 방위를 분석하고 이 방위를 이용하여 입자사이의 어긋남 각(misorientation angle)을 측정하여 CLS(Coincidence Site Lattice)입계[3]를 확인 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Sr 첨가에 따른 초정 및 공정 Si 미세조직의 변화

Fig. 1은 Sr첨가량에 따른 Al-20 wt%Si합금의 미세조직의 변화를 보여주고 있다. (a)는 Sr이 첨가되지 않은 미세조직으로 각면 성장(faceted growth)한 조대한 전형적인 형상의 초정 Si이 관찰되었다. 그러나 0.04 wt%Sr이 첨가된 경우(b) 각면 성장한 초정 Si과 아울러 일부 골격(skeletal)형[4] 비각면 성장(non-faceted growth)한 초정 Si을 관찰할 수 있었고, Sr함량

이 각각 0.08 wt%(c) 및 0.16 wt%(d)로증가한 경우 초정Si은 모두 각면 성장로부터 비각면 성장으로 변화된 것을 알 수 있다. Sr첨가에 따른 이러한 초정Si형상의 변화는 Sr첨가시 공정에서와같이 Sr이 초정Si표면에 흡착되어 Si의 TPRES성장을 저해하고 IIT성장을 시키기 때문인 것으로 사려되며, 이를 입증하기 위해 EPMA분석에 의해 초정Si에서의 Sr분포를 조사하였다.

과공정 Al-Si합금에서 Sr은 일반적으로 초정Si 미세화에 큰 영향이 없어 초정Si을 미세화시키기 위해서는 P을 첨가하는 것이 일반적이다. 그러나 일부 연구자의 결과에는 Sr은 초정Si을 조대화시키거나[5] 또는 미세화시킨다[6]는 상반되는 결과도 보고된 바 있다. 즉, Abbott 등[5]은 용탕내에 잔류하는 불순물(Ca, Ti, V등)은 초정 Si의 핵생성제로 작용하나 Sr이 첨가되면 Sr이 이들과 우선적으로 반응하여 초정Si의 핵생성이 억제되어 초정Si 입자가 조대화 된다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 Sr첨가에 따라 초정Si형상은 각면에서 비각면으로 변화되고 있고, Sr함량에 따른 초정Si 입자 크기는 0.04-0.08 wt%Sr 첨가시 평균 초정Si 입자의 크기는 다소 증가되고 있으나 Sr첨가량에 따른 입자 크기의 변화는 크지 않았다. 한편, 그림에서 초정으로부터 멀리 떨어져 있는 부위의 공정조직은 Sr첨가에 의한 통상적인 미세한 판상 또는 섬유상의 공정조직이 관찰되고 있으나 초정 바로 인근의 공정조직은 과공정조직에서는 볼 수 없는 특이한 조직이 관찰되고 있다. 즉, 공정Si은 Sr첨

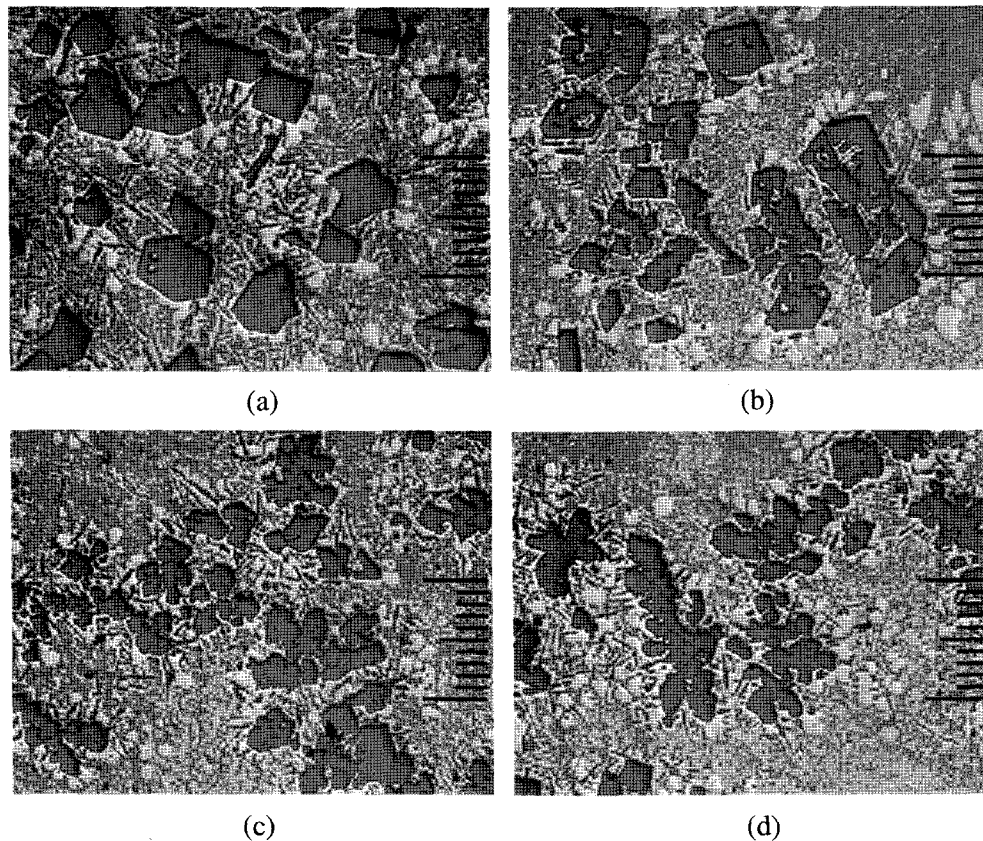


Fig. 1. Primary silicon morphologies in Al-20 wt%Si alloys with Sr addition. (X50). a) unmodified, b) 0.04 wt%Sr, c) 0.08 wt%Sr, d) 0.16 wt%Sr.

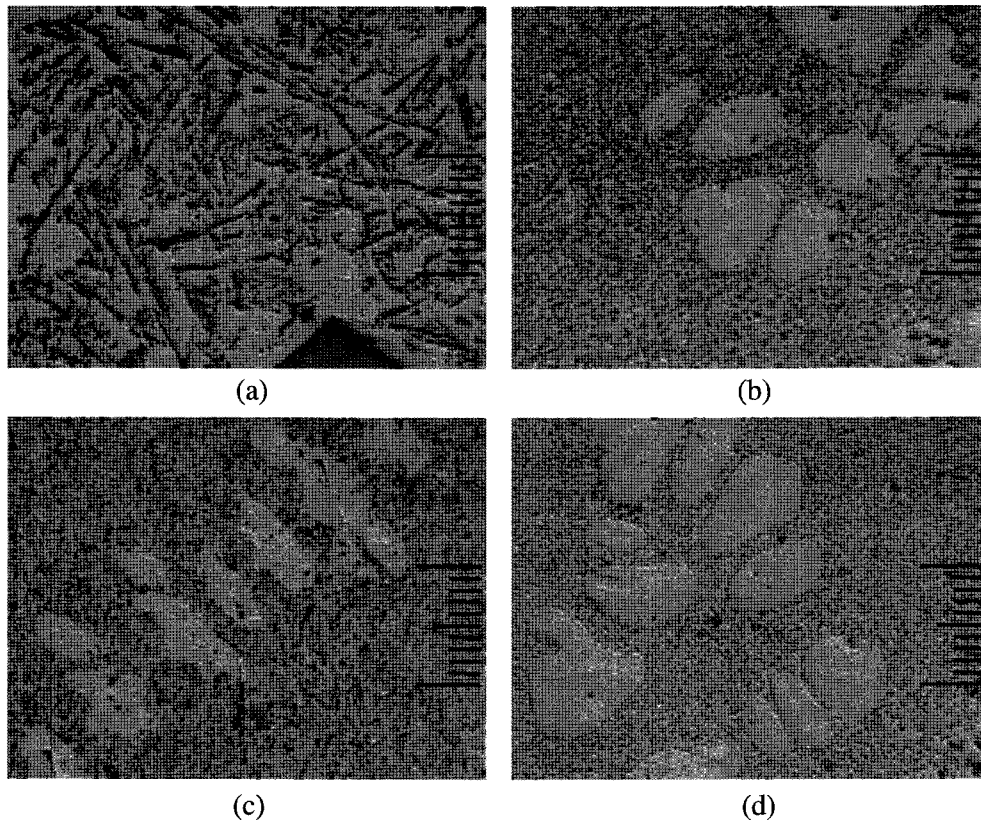


Fig. 2. Eutectic silicon morphologies in Al-20 wt%Si alloys with Sr addition. (X200). a) unmodified, b) 0.04 wt%Sr, c) 0.08 wt%Sr, d) 0.16 wt%Sr.

가에도 불구하고 섬유상의 잘 개량화된 공정Si이 관찰되지 않고 Sr이 첨가되지 않은 상태와 별차이 없는 조대한 침상 또는 판상의 공정Si과 α -Al덴드라이트 조직이 동시에 관찰되고 있다. 이와같이 Sr에 의한 개량화효과가 초정 주위에서는 나타나지 않는 이유는 초정 Si의 응고시 방출되는 응고 잠열에 의해 주위의 공정 조직보다 냉각속도가 느리거나 또는 초정 Si이 성장하면서 주위의 Sr이 초정Si에 흡착되어 소모되기 때문인 것으로 보고되고 있다.[7]

Fig. 2는 Fig. 1의 공정부위를 확대하여 관찰한 결과로 초정에 근접된 공정조직과는 달리 Sr첨가에 따라 공정의 개량화가 잘 발생된 것을 알 수 있다. 여기서, Sr이 첨가되지 않았을 때 공정 Si은 조대한 판상(flake)으로 정출하여 불규칙 공정상을 이루고 있으나(a), Sr이 각각 0.04 wt%(b), 0.08 wt% 및 0.16 wt%으로 증가시 공정 Si은 조대한 침상 또는 판상에서 미세한 판상 및 섬유상 형태로 변한 것을 알 수 있다. 또한 이 공정조직에서는 평형응고시 과공정 Al-Si 합금의 미세조직에서 나타날 수 없는 수지상의 α -Al이 관찰 되는데 이는 Fig. 3에서의와 같이 불규칙공정이 발생하는 Al-Si합금계에서는 빠른 냉각속도로 인한 큰 과냉이 발생될 경우 성장이 느린 Si상 방향으로 비대칭커플 영역(skew coupled zone)이 발생하는데 기인한다.[8]

Fig. 4는 Sr에 따른 초정 및 공정Si입자의 크기를 측정된 결과로, 초정Si의 경우, Sr을 첨가하지 않았을 때 평균 입자의 크기가 295 μm 이었으나, 0.04, 0.08 및 0.16 wt%Sr을 첨가하

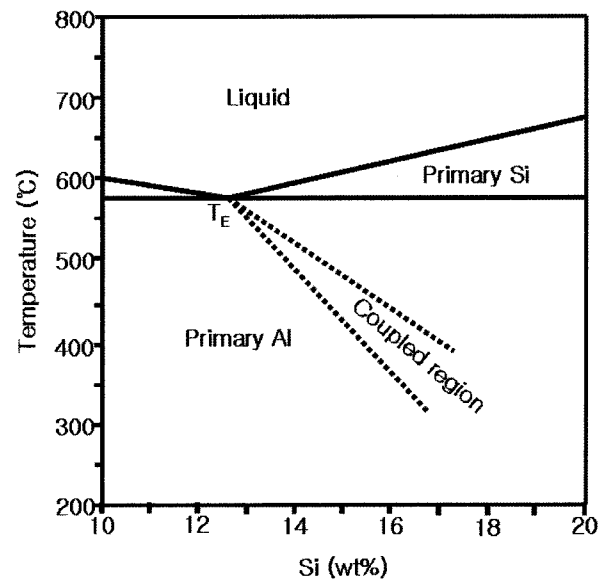


Fig. 3. Coupled growth region plotted on the Al-Si alloy phase diagram.

였을 때는 평균 입자의 크기가 337, 320 및 337 μm 로 다소 조대화되었고, 이러한 입자의 조대화 현상은 타연구자[5]의 결과에서도 관찰 된 바 있다. 공정Si의 경우, Sr이 첨가되지 않았을 때 평균 공정Si입자의 크기가 34 μm 에서 0.04 wt%Sr 첨가시 6.4 μm 로 크게 미세화되었으나, 0.08 및 0.16 wt%Sr

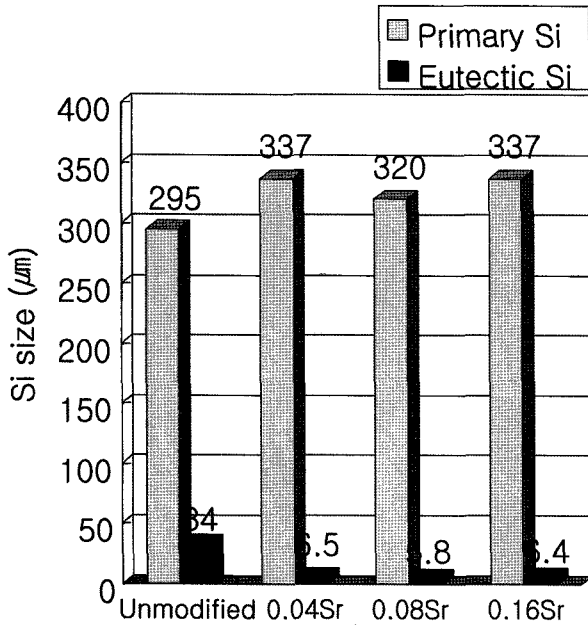


Fig. 4. Primary and eutectic Si sizes in Al-20 wt%Si alloys with Sr amount.

으로 증가시엔 각각 5.8 및 6.4 μm로 입자의 크기에 큰 변화는 없었다. 단, 초정이나 공정 모두 Sr이 0.08 wt.%에서

0.16 wt.%로 증가시 입자의 평균크기가 다소 증가하는 공통된 현상을 보이고 있는데 이러한 현상은 공정Si의 경우 과개량화 효과로 기인된 것임이 밝혀진바 있고[9,10] 초정Si에서도 같은 현상이 발생됨을 알 수 있다.

3.2. EPMA에 의한 Sr 분포 분석

Fig. 5는 Al-20 wt%Si합금의 Sr함량에 따른 EPMA 분석결과를 나타낸 것으로 각각 0.04 wt%, 0.08 wt% 및 0.16 wt% Sr을 첨가한 합금을 대상으로 line scanning 및 mapping을 실시하였다. 여기서 Sr은 합금내 Al기지에는 존재하지 않고 초정 및 공정 Si위에 집중적으로 분포하는 것을 알 수 있으며 이러한 결과는 Sr이 TPPE성장을 하는 초정 및 공정 Si에 흡착되어 Si의 성장을 방해하는 IIT성장을 조장한다는 판단의 근거가 되고있다. 이와같이 Sr첨가량이 증가 할수록 초정 Si는 각면 성장의 특성을 잃고 비각면 성장을 하는 것을 관찰 수 있는데 이것은 Si결정의 우선성장 방위의 쌍정계면에 Sr이 흡착되어 Si결정의 성장시 다른 방위로의 가치치기가 용이해짐으로서 일어난다는 현상이다.

3.3. EBSD (Electron backscattering diffraction) 분석

Fig. 6은 Al-20 wt%Si합금에서 Sr의 첨가량에 따른 Si결정의 EBSD 분석결과이다. 이분석에서는 합금시료에 존재하는 Si 결정입자의 결정학적 방향은 역극점도(inverse pole figure)로

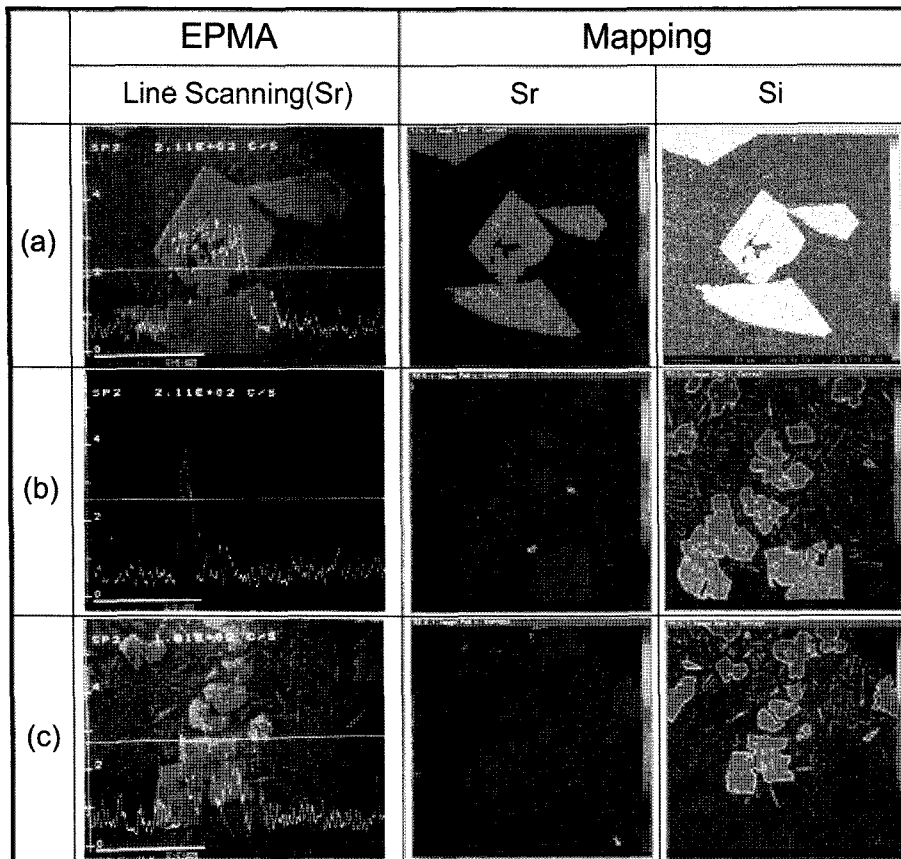


Fig. 5. EPMA analysis of the primary Si phase in Al-20 wt%Si alloy modified by addition of a)0.04 wt%Sr, b)0.08 wt%Sr, and c)0.16 wt%Sr, respectively.

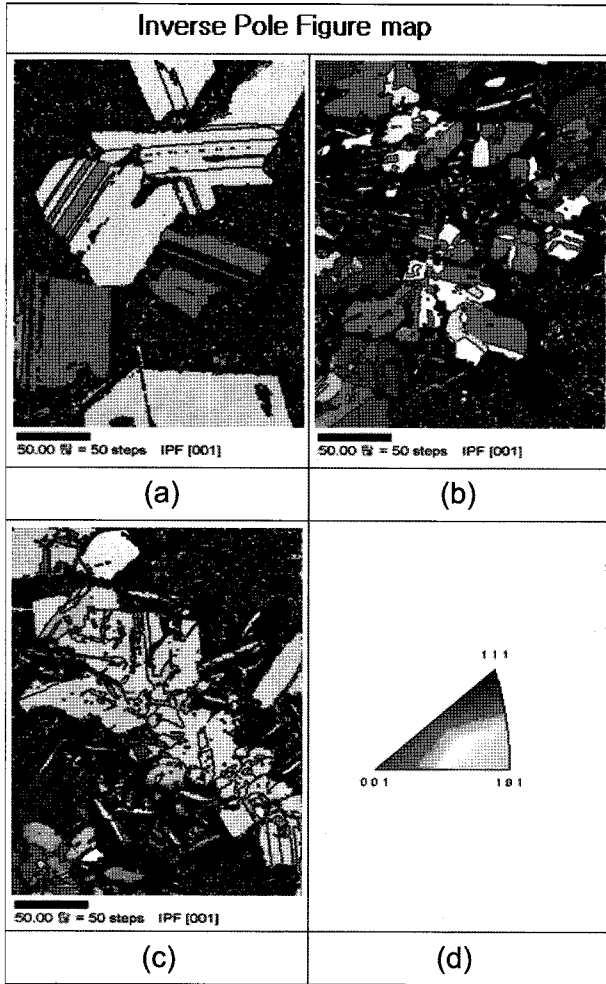


Fig. 6. Inverse pole figure map in Al-20 wt%Si alloys with Sr addition. a) 0.04 wt%Sr, b) 0.08 wt%Sr, c) 0.16 wt%Sr, and d) color key.

나타낸 방위 map으로 나타나 있다. 방위 map(a-c)에서 각 색이 나타내는 결정학적 방위는 color key(d)와 각 결정입자가 나타내는 색과 비교하여 알 수 있으며 이 map을 통해 각 합금들의 전체적인 방위 관계를 살펴 볼 수 있다. 단, 공정Si입자는 초정Si입자에 비해 매우 미세하여 초정Si에서와 같이 육안으로 명백히 결정학적인 방위의 변화를 확인할 수는 없으나, Si입자의 개별적인 방위분석에는 공정Si도 포함되어 있다. 즉, 합금조직에 존재하는 모든 공정 또는 초정Si은 개별적으로 방위를 분석하여 입자사이의 어긋남 각을 계산하여 나타낼 수 있다. Fig. 7에 Si결정의 어긋남각의 빈도를 histogram으로 나타내었으며 이를 이용하여 특정축으로 특정각만큼 어긋나 있는 특수입계(special boundary)(3)의 존재를 확인하였고, 어긋남각 60도인 $\Sigma 3$ 특수입계는 Si결정에 존재하는 쌍정입계(twin boundary)이다. 분석결과 초정 Si내에 특수입계인 쌍정입계(twin boundary)가 다수 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 공정Si도 이러한 특수입계인 이러한 $\Sigma 3$ 입계(twin boundary)가 존재하나 공정Si에 비해 입자의 크기가 너무 작아 Fig. 6의 방위 map에서는 육안으로는 확인되고 있지 않다. 그러나, Fig.

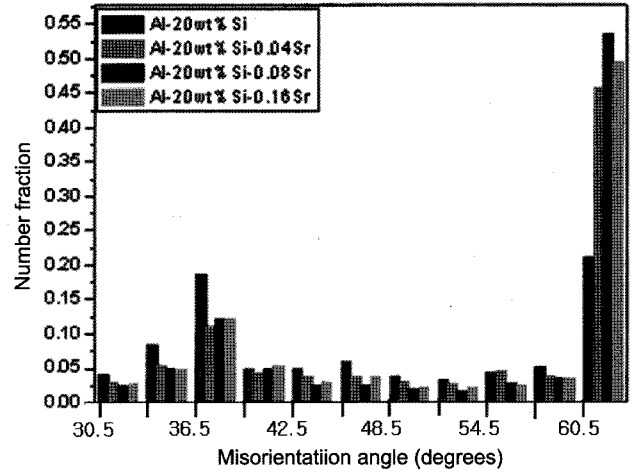


Fig. 7. The fraction of misorientation angles for Si phases in Al-20 wt.%Si alloys with Sr amount.

7의 개별입자의 방위분석 결과에는 공정Si도 포함되어 있다. 한편, $\Sigma 3$ 입계는 Sr의 첨가량이 증가할수록 빈도가 증가되는 경향을 보이고 있는데 0.04 wt% Sr을 첨가한 경우(a)는 각각 0.08 wt%(b) 및 0.16 wt% Sr(c)을 첨가한 경우에 비교하여 초정Si 내부의 쌍정면이 상이한 것을 알 수 있다. 즉, 0.04 wt%의 경우 성장방향과 나란한 쌍정면의 배열을 보여주나 0.08 및 0.16 wt%의 경우 초정Si 내부의 쌍정면이 서로 복잡하게 엮여진 형태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 첨가된 Sr이 TPRES성장을 하는 초정 및 공정 Si에 흡착되어 Si의 성장을 방해하는 IIT성장을 조장하는데 기인한다.

4. 결 론

Al-20 wt%Si 과공정 합금에 0.04~0.16 wt% Sr을 첨가하여 미세조직에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

EPMA분석결과 과공정 Al-Si합금에 투입된 Sr은 공정Si과 아울러 초정Si표면에 선택적으로 흡착되어 존재함을 알 수 있고, EBSD분석결과 Sr첨가량이 증가(0~0.08 wt.%)함에 따라 특수입계(special boundary)인 $\Sigma 3$ 입계의 빈도가 증가하고 있으며 이는 어긋남각(misorientation angle) 60도에서 발생하는 쌍정입계이다. 그리하여 Si표면에 흡착된 Sr은 초정Si의 TPRES성장을 저해하고 IIT성장을 시키도록하며, 이로인해 각면의 초정Si결정을 굴곡이 있는 비각면결정으로 성장하도록 함이 입증되었다. 또한 초정Si의 크기는 Sr첨가량의 증가에 따라 오히려 다소 증가되며, 0.16 wt.%Sr 첨가시는 공정Si에서와 같이 과다첨가로 인한 과개량화 현상도 발견되었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Z. Lu and A. Hellawell, J. Crystal Growth, 73 (1985) 316-328.
- [2] J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy and J. S. Lecomte, Ultramicroscopy, 96 (2003) 127-137.

- [3] Valerie Randle, *Materials Characterization*, 47 (2001) 411-416.
- [4] A. A. Chernov, *J. Crystal Growth*, 24-25 (1974) 11-31.
- [5] T. B. Abott and B. A. Parker, *Cast Metals*, 1 (1988) 122-128.
- [6] N. Tenekedjiev, D. Argo, and J. E. Gruzleski, *AFS Trans.*, 97 (1989) 127-135.
- [7] J. M. Lee and S. B. Kang, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 33 (1995) 1406-1413.
- [8] W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 3rd ed., Trans Tech Publications, p.110, USA (1989).
- [9] M. H. Kim, Y. M. Hong, and H. Y. Cho, *Metals and Materials Int.*, 10 (2004) 513-520.
- [10] L. Baeckerud, G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys(v.2)*, P.29, AFS/Skanaluminum, USA (1986).