



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023년 2월  
석사학위논문

지르코늄 첨가에 따른 Al-Si-Cu  
합금의 미세조직 및 열처리 특성

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 승 관

# 지르코늄 첨가에 따른 Al-Si-Cu 합금의 미세조직 및 열처리 특성

Microstructure and heat treatment characteristics  
of Al-Si-Cu alloy according to the addition of  
Zirconium

2023년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 승 관

# 지르코늄 첨가에 따른 Al-Si-Cu 합금의 미세조직 및 열처리 특성

지도교수 김 정 석

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2022년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

이 승 관

# 이승관의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 김선중 (인)

위원 조선대학교 교수 김정석 (인)

2022년 12월

조선대학교 대학원

## 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	ix
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	7
제 1 절 Al 주조합금 .....	7
1. Al-Si 합금 .....	7
2. Al-Cu 합금 .....	9
3. Al-Si-Cu 합금 .....	11
제 2 절 지르코늄 첨가 .....	12
1. Al-Zr 합금 .....	12
2. 중독 효과 .....	15
제 3 절 합금의 강화기구 .....	16
1. 결정립 미세화 .....	16
2. 고용강화 .....	18

3. 석출경화 .....	20
<b>제 3 장 실험방법 .....</b>	<b>22</b>
제 1 절 합금주조 .....	22
제 2 절 열처리 .....	24
제 3 절 미세구조 분석 .....	25
제 4 절 기계적 특성 평가 .....	27
<b>제 4 장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>28</b>
제 1 절 지르코늄 첨가에 따른 합금의 특성 .....	28
1. 미세조직 .....	28
2. 기계적 특성 .....	34
제 2 절 지르코늄 첨가 합금의 열처리 특성 .....	36
1. 미세조직 .....	36
2. XRD 분석 .....	43
3. 투과전자현미경 분석 .....	45
4. 기계적 특성 .....	50

제 5 장 결 론 ..... 55

참 고 문 헌 ..... 56



## LIST OF TABLES

<b>Table 1. 1</b> The efficiency of reducing the weight of cars by lightweight materials. ....	5
<b>Table. 3. 1</b> Chemical composition of Al-Si-Cu-Zr alloy used in this study (wt.%). ....	23
<b>Table 4. 1</b> SDAS in Al-Si-Cu-Zr alloy measurement according to Zr content.	31
<b>Table 4. 2</b> Mechanical properties of Al-6Si-2Cu-Zr alloy. ....	35
<b>Table 4. 3</b> Mechanical Properties of as-cast and T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-Zr alloy; as-cast and T6 heat treatment. ....	54

## LIST OF FIGURES

<p><b>Fig. 1. 1.</b> Classification of cast aluminium alloys and wrought aluminium alloys                  .....</p> <p><b>Fig. 2. 1.</b> Phase diagram of Al-Si alloy .....</p> <p><b>Fig. 2. 2.</b> Schematic diagram of microstructure of Al-Si alloy according to                  process composition. ....</p> <p><b>Fig. 2. 3.</b> Al-Cu phase diagram. ....</p> <p><b>Fig. 2. 4.</b> Al-Zr phase diagram .....</p> <p><b>Fig. 2. 5.</b> EDX analysis on primary <math>Al_3Zr</math> .....</p> <p><b>Fig. 2. 6.</b> Schematic diagram of <math>L1_2</math> structure and <math>D0_{23}</math> structure .....</p> <p><b>Fig. 2. 7.</b> TEM micrographs of <math>L1_2</math> structure and <math>D0_{23}</math> structure .....</p> <p><b>Fig. 2. 8.</b> Schematic diagram of grain refinement. ....</p> <p><b>Fig. 2. 9.</b> Schematic of interstitial and substitutional solid solutions. ....</p> <p><b>Fig. 2. 10.</b> Variation of yield stress with aging time. ....</p> <p><b>Fig. 2. 11.</b> Schematic diagram of effective precipitation hardening conditions .....</p> <p><b>Fig. 3. 1.</b> Schematic diagram of the casting process. ....</p>	<p>6</p> <p>8</p> <p>8</p> <p>10</p> <p>13</p> <p>13</p> <p>14</p> <p>14</p> <p>17</p> <p>19</p> <p>21</p> <p>21</p> <p>23</p>
--	--

**Fig. 3. 2.** Schematic diagram of electrochemical dissolution. .... 26

**Fig. 3. 3.** Reduced specimen for the tensile specimen geometry and shape. .... 27

**Fig. 4. 1.** Microstructural observation of Al-Si-Cu alloy;(a) SEM micrograph  
(b) BSE micrograph ..... 30

**Fig. 4. 2.** Optical micrographs of Al-Si-Cu-Zr alloy ..... 31

**Fig. 4. 3.** SEM micrograph of the eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) x3000  
magnification, and (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>): x5000 magnification. .... 32

**Fig. 4. 4.** SEM observation of (Al,Si)<sub>3</sub>(Ti,Zr) ..... 33

**Fig. 4. 5.** EDX analysis of primary (Al,Si)<sub>3</sub>(Zr,Ti) ..... 33

**Fig. 4. 6.** Micro Vickers hardness of Al-6Si-2Cu-Zr ..... 34

**Fig. 4. 7.** Tensile flow curve of the Al-Si-Cu-Zr ..... 35

**Fig. 4. 8.** Optical Microscope of the Eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast alloy  
and (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) T6 heat treatment alloy ..... 38

**Fig. 4. 9.** SEM micrographs of the eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast alloy  
(a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) and T6 heat treatment alloy ..... 39

**Fig. 4. 10.** Eutectic Si particle size of the Al-6Si-2Cu-Zr alloy ..... 40

**Fig. 4. 11.** EPMA observation of as-cast Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy ..... 41

**Fig. 4. 12.** EPMA observation of T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy ..... 41

**Fig. 4. 13.** FE-SEM EDX analysis of T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy .... 42

**Fig. 4. 14.** Schematic diagram of the Al<sub>3</sub>Zr precipitation behavior ..... 42

**Fig. 4. 15.** X-ray diffraction patterns of extracted residues in Al-6Si-2Cu-1.0Zr 44

**Fig. 4. 16.** TEM observation of Al-6Si-2Cu-1Zr : (a) Dark field of as-cast, (b) Bright field of as-cast, (c) Dark field of T6 treatment, (d) Bright field of T6 treatment ..... 46

**Fig. 4. 17.** EDS analysis of spherical-like precipitate ..... 47

**Fig. 4. 18.** EDS analysis of plate-like precipitate ..... 47

**Fig. 4. 19.** EDX analysis of spherical and plate-like precipitates ..... 48

**Fig. 4. 20.** TEM observation of Al-6Si-2Cu-1Zr : (a) HRTEM image of spherical-like precipitate, (b) FFT pattern of spherical-like precipitate , (c) HRTEM image of plate-like precipitate, (d) FFT pattern of plate-like precipitate ..... 49

**Fig. 4. 21.** The variation of micro Vickers hardness in as-cast and T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-Zr alloys ..... 51

**Fig. 4. 22.** The variation of micro Vickers hardness in; Al-6Si-2Cu-Zr alloys aging time ..... 52

**Fig. 4. 23.** Tensile flow curve of T6 heat-treated Al-Si-Cu-Zr ..... 52

**Fig. 4. 24.** SEM micrographs of fracture surfaces; (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast and (b<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) T6

heat treatment ..... 53

## Abstract

### Microstructure and heat treatment characteristics of Al-Si-Cu alloy according to the addition of Zirconium

Seung-Gwan Lee

Advisor: Prof. Chung-Seok Kim Ph. D.

Dept. of Advanced Material Engineering,  
Graduate School of Chosun University

In this study, the effect of adding zirconium to commercial Al-Si-Cu alloys on the changes in microstructure and mechanical properties of the alloy was investigated. Test specimens with 0.2, 0.4, 0.8 and 1.0 wt% zirconium were prepared by gravity casting of the commercialized Al-12Si-2Cu, Al-6Si-2Cu, and Al-10Zr master alloys. The gravity casting alloy was subjected to solution treatment at 495°C for 4 hours and then aged at 190°C for 5 hours. In order to observe the change in hardness of the alloy through long-term aging treatment, The aging treatment was performed for 2, 5, 8, 16, 24, and 48 hours after solution treatment. The secondary dendrite arm spacing (SDAS) of the alloy increased as the amount of Zr addition increased, and the primary (Al,Si)<sub>3</sub>(Zr,Ti) phase was observed by FE-SEM EDX. As for the mechanical properties of the alloy, The hardness and strength decreased with increase in SDAS. Precipitation of the Zr-rich phase on the Al matrix after T6 heat treatment was observed by EPMA, FE-SEM EDX, and XRD bulk-extraction. In addition, it was found to be (Al,Si)<sub>3</sub>Zr phase, which Al atoms are partially replaced by Si atoms. The (Al,Si)<sub>3</sub>Zr phase existed in two forms, spherical and plate-like shape. As a result of FFT pattern analysis for their crystallographic structure analysis, the spherical Zr-rich phase was a cubic structure, and the plate-like Zr-rich phase was a tetragonal structure. Precipitation of the Zr-rich phase increased the hardness and strength of the alloy. Consequently, The generation of Zr-rich

phase with the addition of Zr in Al-Si-Cu alloy would be a successful resistance to the overaging phenomenon in Al alloy.

## 제 1 장 서 론

지구 온난화, 대기오염, 화석연료 고갈 등의 환경적인 문제로 자동차 산업에서는 차량의 경량화에 대해 많은 관심을 가지고 있다. 차량의 경량화 효과로는 연비 증가, 배기가스 감소, 운동 성능 향상 등 큰 이점을 가질 수 있다. 차량의 중량이 10%만 감소한다면 약 7%의 연비를 상승 시킬 수 있고, 연비가 증가함에 따라 배기 가스의 감소 효과를 볼 수 있다. 기존의 차량 소재로는 주철이나 철강 등이 대부분 이었는데 현재 차량의 경량화 소재로는 알루미늄 합금, 플라스틱, 고강도 합금강 등의 소재가 사용되어 지고 있다. Table 1.1에서 볼 수 있듯이 알루미늄 합금이 경량화 소재로 약 70%이상의 비중을 차지한다[1]. Fig 1.1에 나타낸 바와 같이 알루미늄 합금은 크게 주조용 합금과 가공용 합금으로 나눌 수 있는데, 가공용 합금 중 6000계열과 7000계열 합금은 가공용 합금 중에서 열처리형 합금으로 차량의 차체의 본넷, 후드, 리어 범퍼 임팩트빔 등에 사용되어 지고 다른 계열의 합금보다 상대적으로 높은 강도와 내식성을 가진다[2]. 그리고 주조용 합금의 경우 Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si계 등의 합금이 사용되고 엔진의 실린더블록, 엔진 마운트 브라켓 등 변속기 부품이나 엔진 부품에 주로 사용되어진다[3]. 특히, 주조용 합금 중 Al-Si-Cu계 합금은 뛰어난 주조성과 기계적 특성으로 다이캐스팅 용 합금으로 사용되어진다. Al-Si-Cu합금은 이차수지상간경 (Secondary Dendrite Arm Spacing: SDAS), 공정Si, 금속간화합물등의 미세 조직적 요인이 합금의 기계적 특성에 영향을 미친다[4]. 많은 연구자들은 합금에 전이 금속을 첨가하거나, 표면처리, 열처리 등의 공정을 통해 합금의 강화 요인들을 제어하였다.

Al-Si-Cu합금의 경우 T6열처리 특성이 매우 뛰어난 합금인데, T6열처리를 진행할 경우 공정Si상이 구상화 되어 합금의 연신율에 큰 영향을 준다. 또한 고용화 열처리를 통해 과포화 고용체로 존재하는 Cu원자들을 고용시키고, 이후 시효처리에 의해 과포화고용체  $\rightarrow$  GP zone  $\rightarrow$   $\Theta'$   $\rightarrow$   $\Theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 로 정합 석출되어 합금의 경도와 인장강도가 증가한다. 하지만 지속적인 시효처리를 진행할 경우  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 는 조대화 되어 Al 기지와 정합성이 없는 부정합 석출물의 형태로 기계적 물성이 저하되는 과시효 현상이 발생하게 된다. 이처럼 합금의 미세 조직적 요인을 제어하기 위해 적절한 온도와 시간에서 열처리를 진행하는 것이 중요하다. Lumley와 Beroual



같은 연구자들은 490°C, 500°C, 510°C의 온도와 다양한 시간에서 고용화 열처리, 시효처리를 통해 Si상의 구상화와  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 등의 석출물을 제어하여 기계적 특성을 향상시켰고[5-7], Wang 등은 고용화 열처리를 통해 Cu가 고용된 상태인지, 석출된 상태인지 석출이 되었더라도 어떠한 형태로 분산되었는가를 관찰하여 Cu의 형태에 따른 합금의 강도변화를 연구하였다[8]. 또한 Samuel등의 연구자들은 319합금의 용체화 처리 이후 공정Si상의 구상화를 관찰하였고, EPMA매핑을 통해 Cu의 고용도를 정량적으로 분석하였다[9]. 그리고 합금의 기계적 특성을 향상시키는 방법 중 첨가원소를 통한 방법은 합금의 개량화에 용이하고 기존 합금의 특성을 크게 변화시키지 않고 기계적 물성을 향상시킨다.

주로 첨가되는 원소는 Ni, Fe, Cr, Ti, V, Sc 및 Zr과 같은 전이금속으로 이를 합금에 첨가함으로써 새로운 금속간 화합물을 형성하여 합금의 개량화 효과를 통해 기계적 물성을 향상시키는 연구가 진행되어 지고 있다. ZuO 및 Feng등 많은 연구자들은 Al-Si-Cu합금에 Ni를 첨가함으로써 열적으로 안정한 금속간 화합물인 Al<sub>3</sub>Ni를 형성하여 고온에서 기계적 물성 향상을 관찰하였다[10-13]. 또한 Cao 및 몇몇의 연구자들은 합금에 Cd를 첨가하여 HAADF-STEM 및 STEM-EDS프로그램으로 Cd원자가  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu상의 핵생성 위치로 작용 하여  $\Theta$ 상의 석출 속도를 향상시키는 것을 확인하였고, 이에 따른 합금의 기계적 강도 변화에 대해 관찰하였다[14]. 그리고 Pramod와 Ravikirana는 A356합금에 Sc를 첨가하여 공정 Si상의 개량화와 L1<sub>2</sub>구조인 Al<sub>3</sub>Sc를 석출시켜 결정립 미세화 효과로 강도와 인장강도의 향상을 관찰하였다[15,16]. Al합금에 Sc를 첨가하게 되면 새로운 금속간 화합물인 L1<sub>2</sub>구조의 Al<sub>3</sub>Sc가 석출된다. 이 석출물은 Al기지(4.04 Å)와 격자상수가 약 1.5%차이 밖에 되지 않아 Al의 고상 반응시 핵생성 자리로 작용하여 결정립을 미세화 시키는 효과와 공정 Si를 개량화 하는 효과가 있다고 보고하였다[17,18,19]. 하지만 Sc의 경우 비약적인 강도 상승 효과가 있지만 가격적인 측면을 고려해보았을 때 상업적으로 사용이 어렵다는 문제점이 있다. 또한 Ni의 경우에는 상온에서 Al-Cu-Ni의 금속간 화합물 형성으로 인해 상온에서 강도가 감소한다는 단점이 있다. 이러한 문제점들 때문에 많은 연구자들은 Sc보다 가격이 싸고 합금의 다른 원소에 크게 영향을 미치지 않는 전이금속인 Zr에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.

Al합금에 Zr을 첨가할 경우 L1<sub>2</sub>구조의 Al<sub>3</sub>Zr상이 형성되는데 이 상은 격자상수가 4.09Å로 Al기지의 격자상수 4.04 Å와 유사한 격자 상수를 가지고 있어 불균일 핵생성 사이트로서 존재하여 결정립 미세화 효과로 합금의 강도가 향상된다. 또한 Zr

은 Al기지 내에서 전이금속 중 낮은 확산계수와 열처리 중 나노미터 크기의 분산상인  $Al_3Zr$ 상이 석출되어 전위의 이동을 방해하여 합금의 강도가 향상되는 석출강화와 분산강화 효과가 있다. 이때 형성된  $Al_3Zr$ 상은 열적으로 매우 안정적인 2차상이기 때문에 합금의 고온특성을 개선할 수 있다[20,21,22,23,24,25]. Robson은 A357합금에 Zr을 첨가하여 550°C에서 10시간 용체화 처리 후 시효처리를 최대 1시간부터 100시간 진행하여  $Al_3Zr$ 상의 성장거동을 관찰하였다. 관찰 결과 550°C의 온도에서 1시간 열처리 후에  $Al_3Zr$ 의 석출을 확인하였고, 20시간 이후 구형의 형태에서 직교돌출 형태로 변화하는 형태학적 변화를 관찰하였다[26]. Knippling 및 몇몇의 연구자들은 Al-Zr합금과 Al-Zr-Ti합금에서 425°C에서 최대 400시간 열처리 후 HRTEM으로  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 과  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$  두가지 구조 모두 수지상영역에 석출되었고,  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 은 Al기지와 부정합임을 관찰하였다[27]. Zhi-hong과 Couzinie는 Al-Zr합금에서 500°C에서 20시간 열처리 이후  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 은 수지상 중심부에서 석출을 관찰하였고,  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 은 수지상간 영역에서 석출되었다고 보고하였다[28]. 그리고 Srinivasan과 Chattopadhyay는 Al-X-Zr (X = Cu, Ni) 3원 합금에서  $Al_3Zr$ 의 석출 거동을 TEM으로 관찰하였고, 관찰 결과  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 은 초기에 약 50nm크기로 석출되지만 지속적인 어닐링시 최대 500nm까지 성장함을 관찰하였다. 그리고  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 의 경우  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 이 석출되고 이후 용해되어 재석출되는 메커니즘을 통해 석출된다고 보고하였다[29]. 선행 연구에서 Al과 Si는 유사한 격자 구조를 가지고 있어 Al원자 위치에 Si원자로 대체 될수 있고, Ti와 Zr은 주기율표상에서 같은 4족 원소인 전이금속에 속해 있으며 Ti또한 Zr의 원자를 대체 할 수 있어  $(Al,Si)_3(Zr,Ti)$ 금속간 상이 형성 될 수 있다고 보고되었다[30]. Zhang 및 몇몇의 연구자들은 Al-Si 합금에 Zr을 첨가 할 경우 합금의 응고시 초정상으로 조대한 판상의 형태인  $(Al,Si)_3(Zr,Ti)$ 금속간 화합물과 나노미터 크기의  $(Al,Si)_3(Zr,Ti)$ 석출물을 관찰하였고, 나노미터크기의 석출물은 합금의 불균일 핵생성 위치로 존재하여 합금의 결정립 미세화 효과가 나타난다고 보고하였다[31]. 하지만 Mao와 Shaha 및 다른 연구자들은 조대한 판상의 초정상  $Al_3(Zr,Ti)$ 은 관찰하였지만, 나노미터크기의 미세한 상은 관찰하지 못했다[32,33]. 이전의 연구에서는 Zr의 첨가로 인한 효과를 합금의 기계적 특성 보다는 미세 구조적 변화와  $Al_3Zr$  금속간 화합물의 석출 거동을 관찰하거나, 과도한 열처리를 통해  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 과  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 의 상변화에 초점을 맞춰 연구가 진행되어왔다. 본 연구에서는 상업용으로 사용되어지는 주조 Al-6Si-2Cu 합금에 Zr을 0.2, 0.4,

0.8, 1.0wt% 첨가하여 합금의 미세조직적 변화와 합금의 가장 높은 기계적 특성을 나타낸 T6 열처리 이후  $Al_3Zr$ 상의 변화를 관찰하고 합금의 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사하였다. 또한 장시간 시효처리를 통해 Zr이 합금의 고온 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구를 수행하였다.

Table 1.1 The efficiency of reducing the weight of cars by lightweight materials[1].

구분	부품	기존소재	경량화소재	경량화율(%)
엔진	실린더블록	회주철	알루미늄 합금	29.6
	밸브스프링	철강	티타늄 합금	58.8
	연료탱크	철강	플라스틱	38.6
	연료호스	철강	플라스틱	66.7
샤시	스티어링너클	주철	알루미늄 합금	31.2
	서스펜션암	주철	알루미늄 합금	31.6
	드라이빙샤프트	철강	알루미늄 합금	66.7
	허브	철강	알루미늄 합금	31.3
	브레이크파이프	철강	플라스틱	22.2
	토션빔	철강	고속도공구강	23.8
	클러치하우징	철강	알루미늄 합금	69.4
	브레이크드럼	철강	알루미늄 합금	52.3
차체	후드	철강	알루미늄 합금	44.9
	도어	철강	알루미늄 합금	50.0
	펜더	철강	알루미늄 합금	51.2
	루프	철강	플라스틱	26.3
	범퍼임팩트빔	철강	알루미늄 합금	30.6

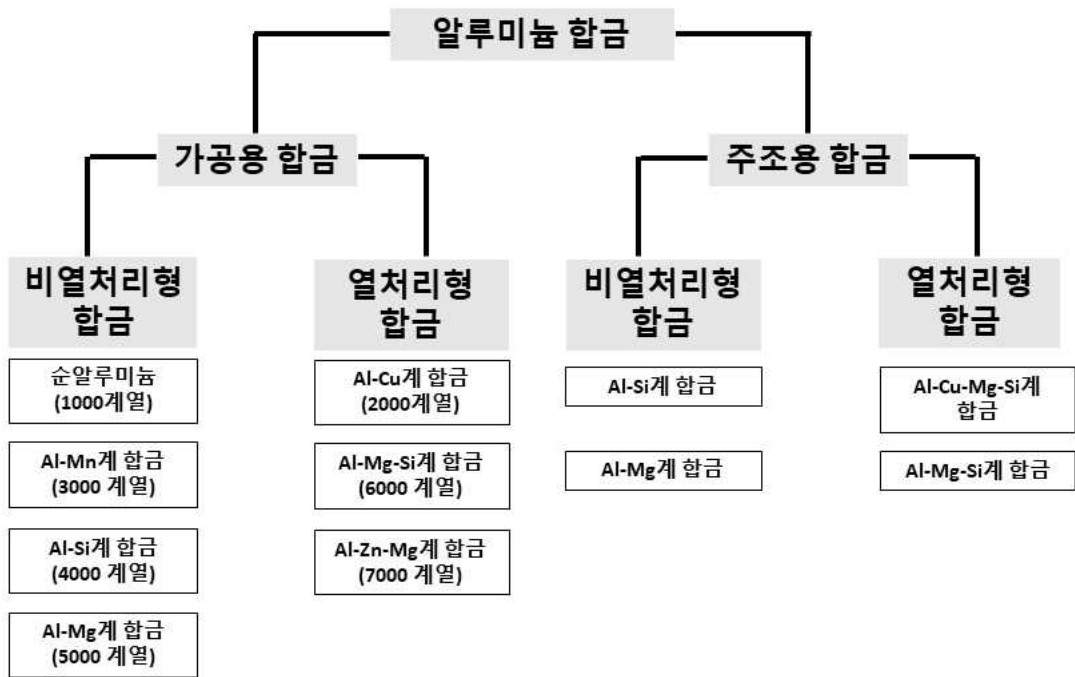


Fig. 1. 1. Classification of cast aluminium alloys and wrought aluminium alloys.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 Al 주조합금

#### 1. Al-Si 합금

Al-Si합금에서 Si는 열팽창계수를 감소시키고 부식 및 내마모성을 향상시킨다. 이러한 효과로 인해 Al-Si합금은 높은 주조성과 내식성, 내마모성 등의 특성을 가지고 있어 차량의 엔진블록에 사용되어지는 합금이다[34]. Al합금 내에서 Si입자는 이차수지상간격, Si입자의 크기 및 분포, Al기지와 Si입자 사이의 계면 에너지 등의 미세조직적 요인이 합금의 기계적 특성에 영향을 미친다는 것을 A356, A357합금의 인장 시험을 통해 연구되었다[35]. Fig. 2.1은 Al-Si 이원계 상태를 나타내었다[36]. Fig. 2.1에서 보는 바와 같이 Al-Si합금에서 Si의 공정 온도는 577°C이며 고용도는 12.5 wt%이다. 아공정 Al-Si합금은 공정조성인 12.4 wt%이하에서 응고동안 초정상으로  $\alpha$ -Al상이 정출되고 공정온도가 되었을 때에는  $\alpha$ -Al상과 액상이 공존하는 고액공존영역이 형성된다. 그 이후 냉각이 점점 진행될 경우 액상은  $\alpha$ -Al + Si상으로 정출되고  $\alpha$ -Al상과 Si상이 공존하는 공정상으로 성장하게 된다. 공정 조성의 Al-Si합금에서는 공정온도인 577°C 이상의 온도에서는 완전한 액체 상태로 존재하지만 공정온도 에서는  $\alpha$ -Al 과 Si상이 공존하는 공정상으로 형성된다. Si의 함량이 12.5 wt%이상이 되면 과공정 Al-Si합금으로 아공정 합금과 달리 응고시 다각형의 초정 Si상이 정출된다. 온도가 감소함에 따라 초정 Si상의 분율이 증가하고 공정온도에서  $\alpha$ -Al + Si인 공정상으로 변태된다. 공정온도 이하가 되었을 경우 다각형의 초정Si상과  $\alpha$ -Al + Si 공정상을 형성된다. Al-Si합금에서 공정 Si상의 개질은 합금의 피로 특성에 큰 영향을 미친다. McDonald와 Nogita는 공정Si상의 개질을 위해 합금에 Sr 200ppm 첨가하였고, Sr첨가는 첨가되지 않은 합금에서의 공정 Si입자의 간격보다 더 작았고, 이로 인한 효과로 Sr개질된 합금이 더 높은 피로 특성을 보였다[37].

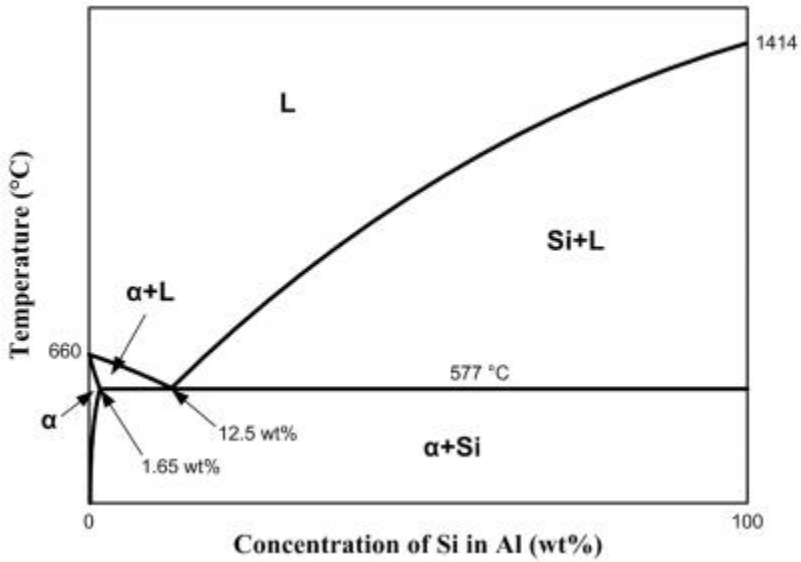


Fig. 2. 1. Phase diagram of Al-Si alloy[36].

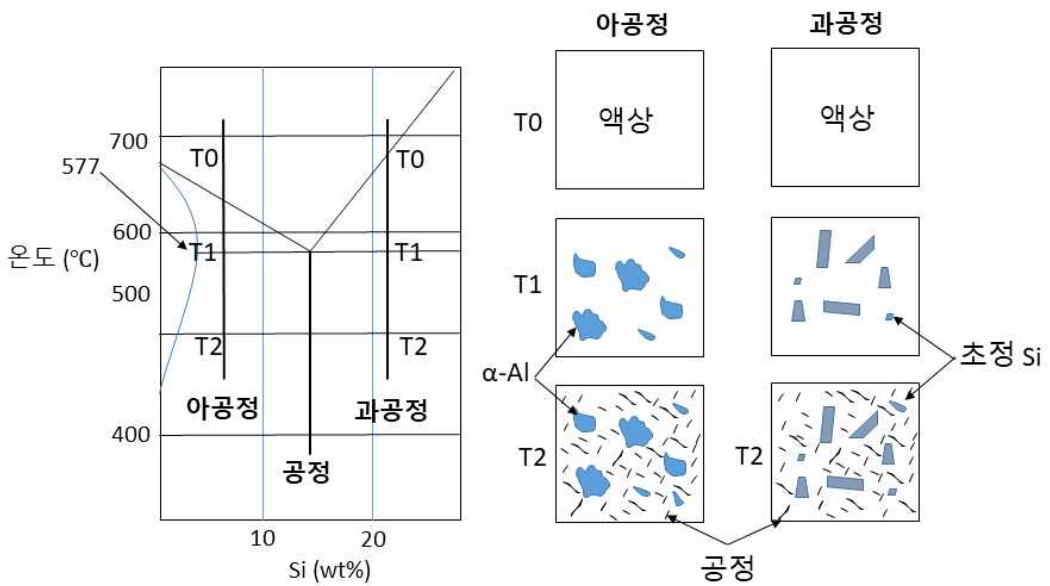


Fig. 2. 2. Schematic diagram of microstructure of Al-Si alloy according to process composition.

## 2. Al-Cu 합금

Al-Cu합금은 열처리를 통해 시효 석출로 고강도 합금을 얻을 수 있다. Al-Cu 합금의 상태를 Fig. 2. 3. 에 나타내었다. Al-Cu합금에서  $\alpha$ -Al 고용체의 Cu의 최대 고용도는 5.65 wt%이다. 고용도는 온도가 감소함에 따라 급격히 감소한다. 고용도 이상에서 Cu원자는  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 금속간 화합물로 존재한다. Al-4 wt%Cu 이원계 합금의 경우 525°C의 온도에서 고용화 열처리를 진행 할 때 Cu원자와 Al원자가 서로 상호 확산되어 Cu원자는 균일한 고용체가 된다. Cu원자가 고용된 상태에서 쿨링을 하게될 경우 합금은 집합체의 영역이 형성되는데, Guiner 와 Priston이 이러한 집합체의 영역을 X선 기술로 최초 관찰하였기 때문에 이 집합체를 GP 구역이라고 명시한다. GP[1]이 형성될 경우 이는 국부적인 변형을 일으키기 때문에 고용된 상태보다 경도가 높다. 시효가 진행 됨에 따라 Cu원자들이 기지의 {100}면에 점차적으로 규칙적인 배열을 하여 합금의 경도는 더욱 증가하게 된다. 이러한 구조를  $\Theta'$  또는 GP[2]라고 명시한다. 시효가 더욱 진행됨에 따라 기지와 정합을 이루는 판상의  $\Theta'$  또는 Al<sub>2</sub>Cu 이 기지의 {100}면에서 생성된다. 기지와 정합을 이루는 정합 석출물의 형성으로 기지에 더 큰 변형장이 형성되기 때문에 이때의 경도는 더욱 증가하게 된다. 시효처리가 더욱더 진행될 경우  $\Theta'$ 상으로부터 평형상인  $\Theta$  또는 Al<sub>2</sub>Cu상이 형성되는데 이 때의  $\Theta$ 상은 기지와 정합을 이루지 못하는 부정합인 상태로  $\Theta'$ 상이 형성되었을 경우 보다 합금의 경도는 감소하게 된다.  $\Theta$ 상이 형성된 이후에 시효처리가 더욱더 진행될 경우에는  $\Theta$ 상의 성장이 일어나 합금의 경도는 더욱더 감소하게 되는데 이를 과시효 현상이라고 한다. Al-Cu합금의 경우 Cu원자가 고용된 상태, 또는  $\Theta'$ 상으로 석출된 상태이거나 또는 석출되었더라도 기지와 정합을 이루고 구형의 형태로 고르게 분산되어 있는지에 따라서 합금의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다.



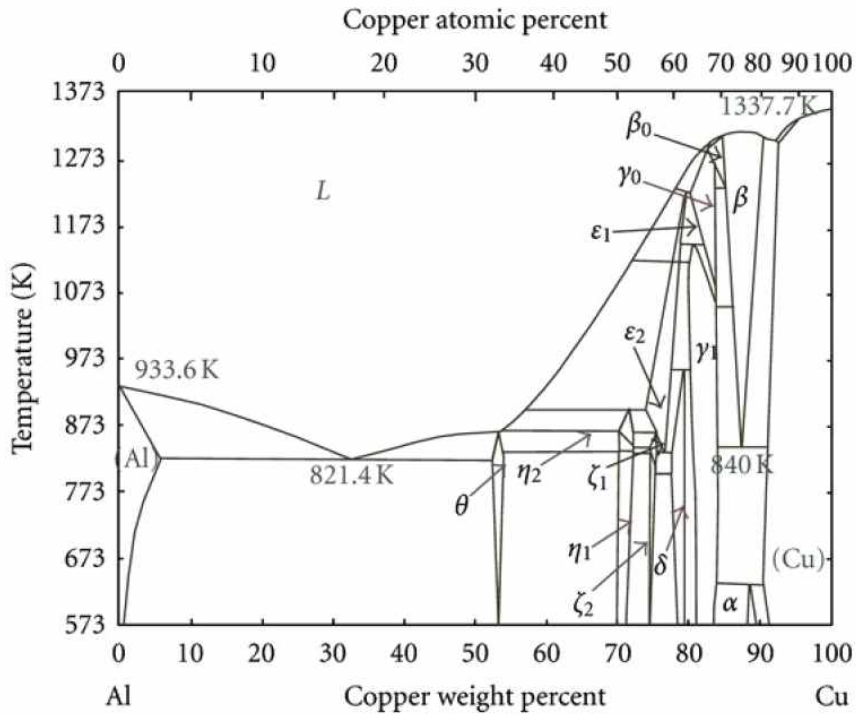


Fig. 2. 3. Al-Cu phase diagram[33].

### 3. Al-Si-Cu 합금

Al-Si-Cu합금은 뛰어난 주조성과 기계적 특성으로 다이캐스팅 용 합금으로 사용되어진다. 이 합금은 SDAS (secondary dendrite arm spacing), 공정Si, 금속간화합물의 석출 등의 미세 조직적 요인이 합금의 기계적 특성에 영향을 미친다[4]. 실제로 상업적으로 사용되는 Al-Si-Cu합금에는 결정립 개량화를 위해 소량의 Ti를 첨가하거나, 금속간 화합물을 형성하여 기계적 물성을 향상시키기 위한 Fe, Mg, Mn등의 원소를 첨가하기도 한다. 또한 합금의 미세 조직적 요인을 제어하기 위해 많은 열처리 연구들이 진행 되어왔다. Al-Si-Cu합금은 주로 T6열처리를 통해 Si상의 구상화와 응고 중에 형성된 Cu상을 고용 시켜 용질 원자를 얻고 급냉하여 과포화 고용체로부터 Al<sub>2</sub>Cu상의 석출을 통해 합금을 강화한다. Al-Si-Cu합금은 고용화 열처리 이후 Cu원자가 합금에 어떠한 형태로 존재하는가에 따라 합금의 기계적 물성이 달라진다. Cu원자가 고용이 되었는가, 또는 석출 된 상태인지 석출이 되었다라든 구형의 형태로 고르게 분산되었는지에 따라 합금의 강도가 크게 달라진다. Al-Si-Cu합금의 열처리에 있어서 가장 큰 문제점은 초기용융 현상이다. 초기 용융은 2차상의 국부적인 용융이며 합금의 기계적 특성에 해로운 영향을 미친다. 주로 이 합금에서는 과도한 온도와 시간에서의 용체화 처리 이후 Al<sub>2</sub>Cu상의 입계 부분에서 초기 용융이 발생하여 냉각 도중 수축기공의 형성이다. 많은 연구자들은 열처리용 합금에서 2차상의 용융 즉 초기용융 현상을 피하기 위해 최적의 열처리 조건을 제시하였다. Lumely는 다이캐스팅 합금 ADC12에서 Al<sub>2</sub>Cu상의 초기용융을 피하기 위해 Al<sub>2</sub>Cu상의 용점인 510°C 이하의 온도 450, 470, 490°C에서 용체화 처리하여 합금의 기계적 특성을 향상시켰다[5]. Lombardi 와 Andilab는 LSCM (laser Scanning Confocal Microscopy) 현미경으로 B206합금에서 Al<sub>2</sub>Cu상의 용융 온도 이상인 540°C 온도에서 초기용융 현상을 실시간으로 관찰하고 분석하였다. 초기용융은 Al<sub>2</sub>Cu상의 용점을 초과하게 되면 상의 입계부분에서 액체 표면 영역이 형성되고 액체 표면영역은 상 주위로 확장되어 샘플 표면을 따라 수지상 영역으로 퍼지게 된다. 이 후 액체표면 영역을 형성한 Al<sub>2</sub>Cu입자는 냉각 도중 수축기공을 형성하게 된다. 이렇게 생성된 수축기공은 합금의 강도에 해로운 영향을 끼칠 수 있다고 보고하였다[39,40].

## 제 2 절 지르코늄 첨가 효과

### 1. Al-Zr 합금

Fig. 2.5는 Al-Zr의 상태도를 나타내었다. Al합금에서 Zr은 전이금속중 가장 낮은 확산속도  $10^{-19}\text{cm}^2/\text{s}$ 이며 Zr의 고용도는 평형 상태 기준 0.11wt%이다. 고용도 이상의 조성에서 형성되는 초정  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상은 Fig. 2.6.와 같이 약  $10\sim 70\mu\text{m}$ 크기를 가지며 조대한 판상의 형태이고 이는 합금에 있어서 균열의 생성 원인이 된다[41]. Al합금에 Zr을 소량 첨가하면 Al기지 내에 미세하게 분산된  $\text{Al}_3\text{Zr}$  금속간 화합물을 형성한다[29]. 이 때 형성된  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상은 Al합금 내에서 준안정상인  $\text{L}_{12}$ 와 안정상인  $\text{D}_{023}$  두 가지 결정구조를 갖는다. Fig. 2.7.에  $\text{L}_{12}$ 구조와  $\text{D}_{023}$ 구조의 형태를 나타내었다.  $\text{L}_{12}$ 구조의 경우 Al원자의 일부가 Zr원자로 대체된 형태이며 입방정계 Fcc 결정구조를 갖는다. 또한 Al기지와 유사한 격자상수를 가지며  $400^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 2차상을 형성하고 열적으로 안정하여 조대화에 저항하는 특성을 가지고 있다. 형성된  $\text{L}_{12}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 은 Fig. 2.8.와 같이 구형의 형태를 가지며 약 20nm에서 200nm크기로 존재한다. 또한 지속적인 열처리 이후  $\text{L}_{12}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상은 최대 500nm 크기로 성장한다. 특정한 열처리 조건에서 준안정상인  $\text{L}_{12}$  구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 은 용해되고 재석출되어 안정상  $\text{D}_{023}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 로 변화한다고 보고 되었다[29].  $\text{D}_{023}$  구조의 경우 정방정계 결정 구조를 가지며 70 nm크기의 디스크나 200nm크기의 판상의 형태를 가지며 취성이 강해 합금의 연신율에 해로운 영향을 미친다[42].

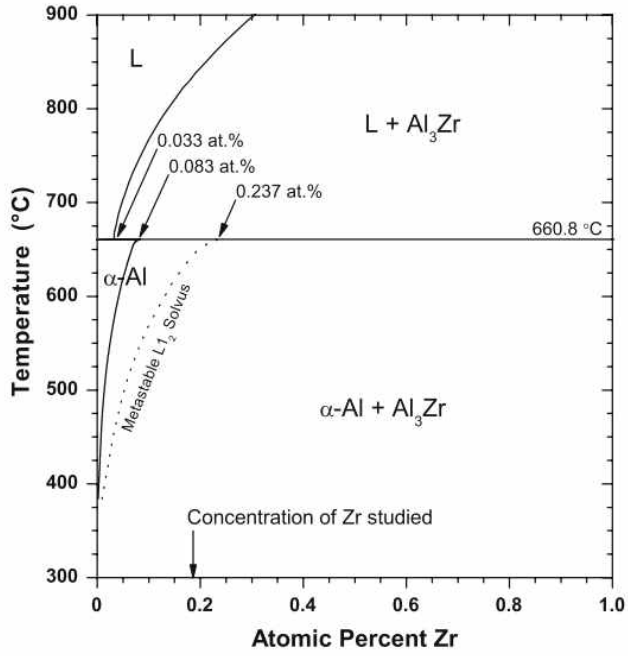


Fig. 2. 4. Al-Zr phase diagram[38].

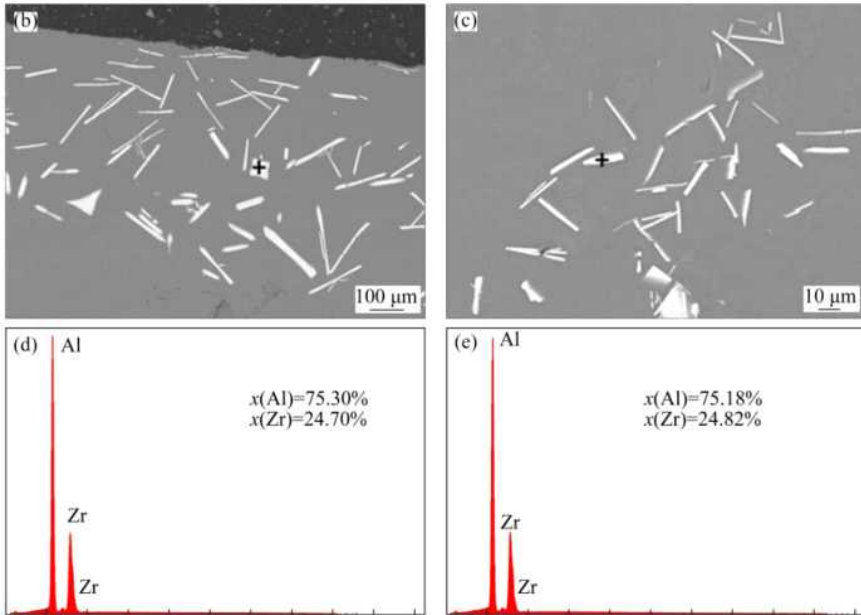


Fig. 2. 5. EDX analysis on primary Al<sub>3</sub>Zr[36]

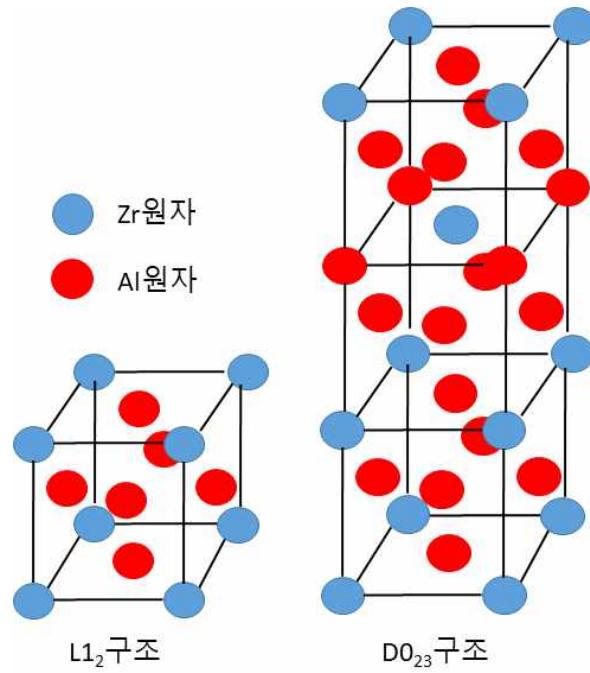


Fig. 2. 6. Schematic diagram of  $L1_2$  structure and  $D0_{23}$  structure

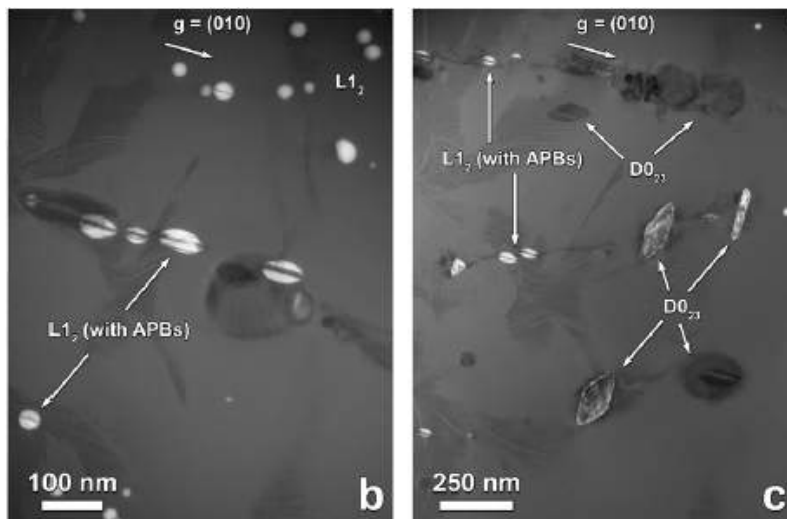


Fig. 2. 7. TEM micrographs of  $L1_2$  structure and  $D0_{23}$  structure[42].

## 2. 중독 효과

합금에 있어서 결정립 미세화는 중요한 강화기구이다. 실제로 상업용에 사용되는 대부분의 알루미늄 합금은 결정립 미세화제로 소량의 Ti를 첨가한다. 합금에 소량의 Ti가 첨가되었을 경우  $Al_3Ti$ 상이 형성되고 이 상은 Al과 낮은 격자 불일치로 Al 고상 반응시 핵생성 자리로 존재하여 합금의 결정립 미세화제로 작용한다. 하지만 합금에 Zr이나 Li, Cr 등의 원소가 포함되어있을 경우 결정립 미세화 효과가 약해지거나 악화되는 현상이 발생한다. Zr은 Ti와 주기율표상으로 같은 열에 있어서 로간의 원자 자리를 대체 할 수 있다. 합금에 Zr이 첨가될 경우  $Al_3Zr$ 이 형성되는데 Zr의 원자의 일부가 Ti의 원자로 대체 되어  $Al_3(Zr,Ti)$ 라는 새로운 금속간 화합물의 형성으로 결정립 미세화제로 Ti의 함량이 감소하게 된다. 반대로  $Al_3Ti$ 의 Ti 원자 일부가 Zr원자로 대체될 경우에도 결정립 미세화제로 작용하지 못한다[43]. Al에 Mg, Cu, Zn, Fe와 소량의 Si가 존재하면 Ti는 결정립 미세화제로 효과적이다. 하지만 Zr이나 용해도이상의 Si가 존재할 경우 Ti는 합금의 결정립 미세화에 악영향을 미친다[44]. 이러한 현상은 명확하게 정의되어 있지 않지만 문헌에서 Al 합금이 일부 원소의 존재로 인해 결정립 미세화 효과가 나타나기 어려운 경우를 ‘중독 효과’라고 표현한다. 중독 효과에 대한 정확한 이유는 알려져 있지 않지만 이런 현상은 입자 미세화 원소와 합금 원소의 상호작용에 의해 나타난다[45].

## 제 3 절 합금의 강화기구

### 1. 결정립 미세화

금속의 강화는 전위의 이동을 방해하거나 억제할수록 금속의 강도는 향상된다. 전위의 이동은 소성변형의 용이성과 관련이 있다. 즉 금속의 소성변형이란 전위를 이동하게 하는 능력을 의미한다. 금속이 소성변형 되기 위해서는 더 큰 기계적 힘이 요구되는데 이를 전위의 관점에서 보면 전위의 이동이 자유로울수록 합금의 변형이 용이하고, 전위의 이동을 방해할수록 합금은 더 단단해지고 강해진다. 특히, 합금의 결정립 크기는 기계적 성질에 큰 영향을 미친다. 결정립의 크기가 작을수록 단위 면적당 형성되는 결정립계의 면적은 넓어진다. 결정립계는 전위의 이동을 방해하는 장벽 역할을 하고 전위는 결정립계를 넘어 이동하기 위해서 더 큰 응력을 요구하기 때문에 결정립 미세화는 합금의 기계적 특성을 향상 시키는 강화 기구 중 하나이다. 전위의 이동 즉, 슬립 현상을 Fig. 2. 5에 나타내었다. 슬립 현상은 하나의 결정립 A에서 다른 결정립 B로 입계를 지나가는데 이때 결정립의 방향은 서로 다르기 때문에 불연속적인 슬립면을 따라 이동하는 전위는 방향을 바꿔 입계를 넘어 이동하기가 어렵다. 따라서 단위 면적당 존재하는 결정립의 수가 많을수록 결정립계의 면적은 넓어지고 넓어진 결정립계는 전위의 이동을 방해하기 때문에 합금이 강화된다. 결정립의 크기는 결정립계의 면적과 관련이 있고, 결정립계의 면적은 전위의 이동에 저항하는 저항력과 관련이 있다. 결정립의 크기와 전위의 이동에 대한 응력은 다음 식1 Hall-Petch 관계식으로 정의 할 수 있다.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

이 식에서  $\sigma_y$ 는 항복응력이고,  $\sigma_0$ 는 입자 하나의 평균 항복응력이다.  $k_y$ 는 재료 상수 즉, 전위 운동에 대한 격자의 저항 상수이다.  $d$ 는 평균 결정립 지름이다. 위의 식에 근거하여, 결정립의 크기  $d$ 가 작을수록 항복응력  $\sigma_y$ 는 커지는 반비례관계를 나타낸다. 즉, 결정립계 면적이 클수록, 결정립 크기가 작을수록 재료의 강도는 증가한다.

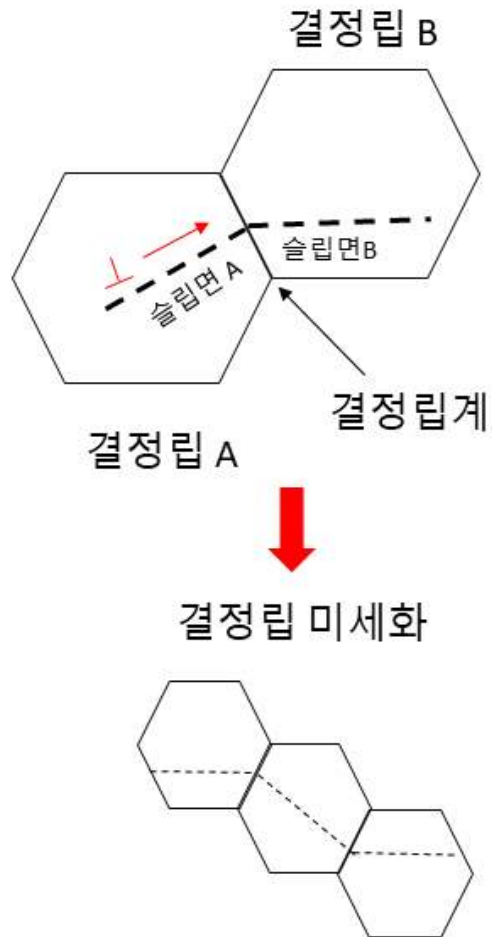


Fig. 2.8. Schematic diagram of grain refinement.



## 2. 고용강화

금속의 강화 기구 중 하나인 고용강화는 용질 원자를 용매 원자에 고용 시킴으로써 합금의 강도를 향상시킨다. 용질 원자와 용매 원자 간의 원자반경 차이에 따라서 침입(Interstitial) 또는 치환(Substitutional)의 형태로 고용된다. 침입형 고용체는 대체로 용질 원자의 크기가 용매 원자의 크기보다 작을 경우 용매금속 격자 사이로 고용되는데, 대표적인 원자들은 O, N, C, H 등이 있다. 치환형 고용체는 침입형(Interstitial) 또는 치환형(Substitutional) 고용원소를 첨가하여 합금의 형태로써 금속을 강화하는 방법이다. 침입형 고용체는 원자 반경이 작은 H, B, C, N, O 등의 용질 원자들이 용매금속의 격자 내로 침입하여 고용되고, 치환형 고용체는 Hume-Rothery 조건에 따라 용질 원자가 용매원자의 격자점을 점유하며 용매원자에 고용된다. Hume-Rothery 규칙에 따르면 용질 원자와 용매원자의 원자 반경의 차이가 약 15%이하 일 때, 그리고 전기음성도 차이가 작을 때 치환형 고용체가 형성된다. 반대로 서로간에 전기음성도 차이가 크면 금속간 화합물을 형성하게 된다. 또한 용질 원자와 용매 원자간에 결정구조와 원자가 전자의 수가 동일해야만 치환형 고용체를 형성할 수 있다. Fig. 3.1.에 나타난 바와 같이 치환형 고용체와 침입형 고용체가 형성되면 격자 주변을 변형시켜 변형장이 형성되며 이는 전위의 이동을 방해한다. 용질 원자가 용매 원자보다 작을 경우 인장 변형장이 형성되고 클 경우 압축 변형장을 형성한다. 환형 원자는 구형의 변형을 일으키는데 이는 비구형의 변형을 일으키는 침입형 원자 보다 약 10배의 상대적인 강화 효과를 나타낸다. 용질 원자는 탄성적 상호작용, 강성률 상호 작용, 적층 결합 상호 작용, 전기적 상호 작용, 단범위 규칙도 상호 작용, 장범위 규칙도 상호 작용에 의해서 전위와 상호 작용이 가능하다. 이 상호작용은 탄성적 상호 작용, 강성률 상호 작용, 장범위 규칙도 상호 작용은 장범위에 걸쳐 일어나지만, 적층 결합 상호 작용, 전기적 상호 작용, 단범위 규칙도 상호 작용은 단범위 장애물을 형성하여 저온에서만 응력에 크게 기여한다.

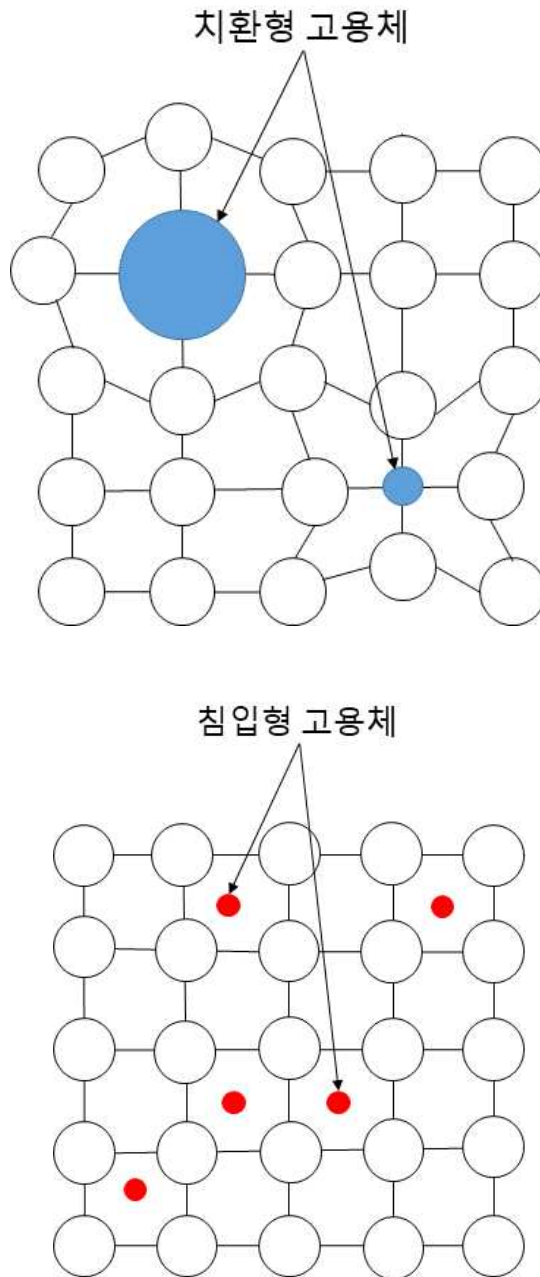


Fig. 2. 9. Schematic of interstitial and substitutional solid solutions.

### 3. 석출경화

석출 경화는 제 2상이 용체화 처리 이후 고용화된 입자를 퀀칭과 시효처리에 의해 석출물을 형성하는 합금에서 나타난다. 석출 경화 현상이 일어나기 위해서는 2상이 고온에서 합금에 고용될 수 있어야 하며 온도가 감소함에 따라 고용도가 감소해야 일어난다. 본 연구에서 사용되는 Al-Si-Cu합금의 경우, 응고중 생성된  $Al_2Cu$ 상을 열처리 도중 Al원자만이 존재하는 온도로 올리고 유지하며 Cu원자가 고용될 때 까지 가열한다. 이때 Cu원자는 Al기지 내로 고용되어 고용체 상태로 존재한다. 이 후 합금을 퀀칭 시켜 Cu원자를 과포화된 상태로 존재하게 만들게 되면 집합체의 영역이 형성된다. 이 집합체를 Guiner 와 Preston이 X선 기술로 최초로 관찰하였기 때문에 GP영역이라고 명시한다. 이 집합체는 기지에 국부적인 변형을 일으키므로 GP영역이 형성되었을 때 합금의 경도는 상승하게 된다. 이후 시효가 진행됨에 따라 Cu 원자들이 기지의 {100}면에 규칙적인 배열을 하게 되므로 이 때의 경도는 이전의 GP영역이 형성되었을 때 보다 높으며 GP[2] 또는  $\Theta'$ 이라고 한다. 시효가 더욱더 진행됨에 따라 기지와 정합을 이루는 상태인  $Al_2Cu$  또는  $\Theta'$ 이 기지의 {100}면에서 생성되는데  $\Theta'$ 은 기지와 정합을 이루기 때문에 기지에 더 큰 변형장이 생겨 합금의 경도는 더욱 증가하게 된다.  $\Theta'$ 이 형성된 이후 시효가 더욱 진행되면 평형상인  $Al_2Cu$  또는  $\Theta$ 상이 형성되게 되는데  $\Theta$ 상은 기지와 정합을 이루지 못하는 부정합 석출물이며 합금의 경도는  $\Theta'$ 이 형성되었을 때보다 낮아지게 된다.  $\Theta$ 상이 형성되고 시효가 지속적으로 진행되게 되면  $\Theta$ 상은 점점 조대화 해지며 합금의 경도는 이에 따라서 감소하게 되므로 이를 과시효 현상이라고 명시한다. 시효 시간, 입자 크기에 따른 합금의 강도 변화를 Fig. 2.10에 나타내었다. 석출 경화계 합금에서 시효 시간이 진행됨에 따라 기지와 정합성을 갖는 정합 석출물이 형성되고 어느 임계 크기 이상이 되면 기지와 정합성을 잃는 부정합 석출물이 형성되는 일련의 석출 과정을 갖는다. 석출 경화는 석출물의 형태와 크기 그리고 석출물의 양, 석출물간의 거리에 따라 합금의 강화 효과가 달라진다. 이에 대한 개략도를 Fig. 2.11에 나타내었다. 석출물의 크기가 미세하고 불연속적 이어야 하며 형태학적으로 침상의 형태보다는 구상의 형태일 때 석출 경화 효과는 커지게 된다.

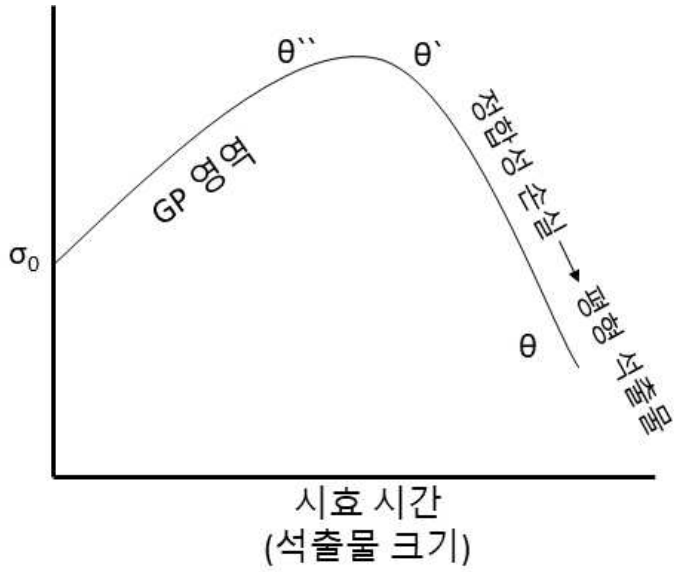


Fig. 2. 10. Variation of yield stress with aging time

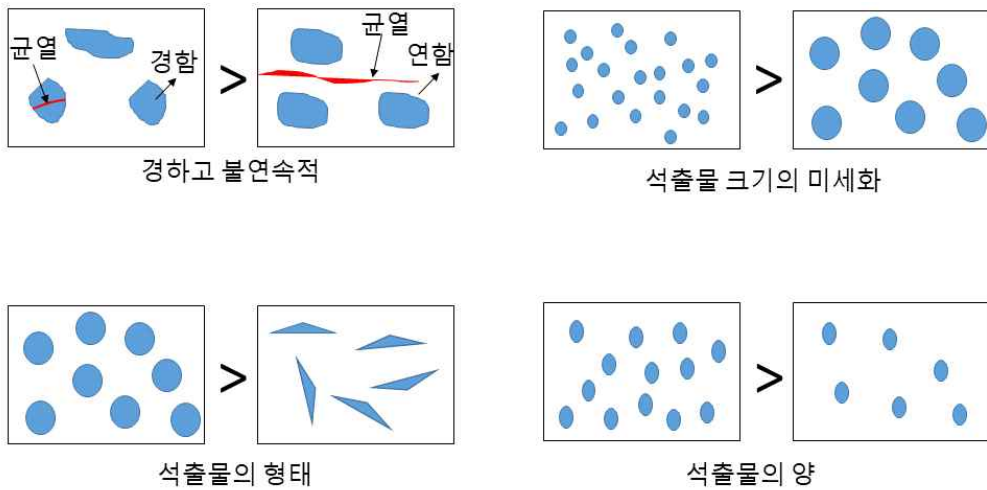


Fig. 2. 11. Schematic diagram of effective precipitation hardening conditions

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 합금 주조

본 연구에서는 Al합금의 Zr첨가량에 따른 미세조직과 기계적 특성을 평가하기 위해 0~1.0wt%범위의 조성으로 제조하였다. 주조 공정은 용해로(DS-Al-400)를 사용하여 Al12Si2Cu, Al6Si2Cu Al10Zr모합금을 사용하여 780℃의 온도에서 용해 후 회전로터를 사용하여 1시간 동안 용탕을 교반하였다. 용탕 교반 후 용탕 내 수소와 산소 가스를 제거하기 위해 염화물 Flux를 0.3wt% 첨가하였다. 그 후 떠오르는 불순물을 제거하고 용탕의 탈가스를 위해 99.999% 고순도 Ar가스를 사용하여 Bubbling 진행하였다. 이 후 350℃로 예열 금형 (300mm × 80 mm × 30 mm)으로 잉곳으로 주조하였다. 주조된 잉곳에서 샘플 0.1g을 회수하여 왕수 10mL로 핫 플레이트 100℃의 온도로 샘플이 완전 용해 될 때까지 가열하였다. 이 때 왕수의 비율은 염산 3mL, 질산 1mL, 증류수 6mL이다. 이 후 완전 용해된 용액을 10배 희석하여 유도결합 플라즈마 질량 분석기 (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy , ICP-OES; Perkin Elmer, OPTIMA 4300 DV)를 사용하여 분석 하였고, 분석 결과를 Table 3.1에 나타내었다.

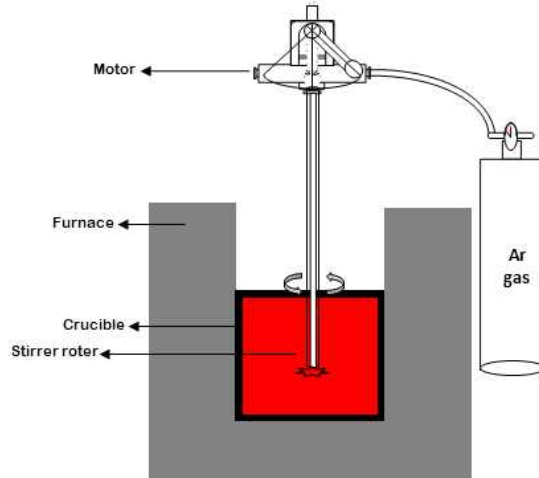


Fig. 3. 1. Schematic diagram of the casting process.

Table 3. 1. Chemical composition of Al-Si-Cu-Zr alloy used in this study (wt.%).

Alloy	Si	Cu	Zr	Al
Al-Si-Cu	5.49	2.09	-	bal.
Al-Si-Cu-0.2Zr	5.38	1.98	0.20	bal.
Al-Si-Cu-0.4Zr	5.40	1.83	0.38	bal.
Al-Si-Cu-0.8Zr	5.45	1.83	0.85	bal.
Al-Si-Cu-1.0Zr	5.37	1.76	1.09	bal.

## 제 2 절 열처리

본 연구에서 Al-Si-Cu-Zr합금의 열처리는 선행 연구에서 Al6Si2Cu합금의 가장 높은 기계적 특성을 나타낸 T6열처리를 진행하였다. 495℃의 온도에서 4시간 용체화 처리 후 급냉을 시켜 과포화 고용체 상태를 만들었다. 그 후 190℃의 온도에서 5시간 시효처리를 진행하였다. 또한 합금의 고온 특성을 관찰 하기 위해 495℃의 용체화 처리 후 2, 5, 8, 16, 24, 48 시간에 따라 시효처리를 실시하였다.

### 제 3 절 미세구조 분석

잉곳으로 주조된 합금을 9mm × 9mm × 6mm의 크기로 기계절단 후 미세조직을 분석 하기 위해 #220부터 #4000까지 SIC paper를 이용하여 기계연마 후 Alumina paste(1μm, 0.05μm)로 미세 연마를 진행 하였다. 그 후 Colloidal Silica Suspension(0.05μm)용액으로 진동연마기(Vibratory Polishing Machine, Automatic Frequency Range- PolV 300)로 1시간 진동연마 하였다. 기계연마가 끝난 뒤 Keller's 용액 (Dist. water 47.5mL + Nitric acid 1.25mL + Hydrochloric acid 0.75mL + Hydrofluoric acid 0.5mL)로 에칭 후 광학현미경 (Optical Microscope, OM; ZEISS, AXIO)으로 미세조직을 관찰하고, 전계 방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM; ZEISS, DE/SUPRA 40VP)으로 석출상을 분석하였다. 기지를 제외한 석출물과 여러 가지 상들의 정성 분석을 위해서 에너지 분산 분광법 (Energy Dispersive Spectroscopy EDS; DEAX Apoll SDD)과 전자탐침미량분석법 (Electron Probe Micro Analysis, EPMA; Jeol. Japan)로 분석 하였다. 그리고 열처리에 따른 석출물의 변화를 측정하기 위해 T6열처리 시편Al-6Si-2Cu-1.0Zr과 주조상태의 합금 Al-6Si-2Cu-1.0Zr을 Methanol 90% + Hydrochloric acid 10%의 전해액과 양극으로는 용해 시킬 샘플과 음극으로는 Pure Ni을 사용하여 6V를 가해 준비된 시험장치 에서 진행하였다. 잔사추출 실험 모식도를 Fig. 3.2에 나타내었다. 이 후 추출한 시료는 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction, XRD; Rigaku, SmartLab X-RAY Diffractometer)을 진행하였다. 측정 범위는 20°에서 80°까지 2θ분석을 하였으며 스텝사이즈는 0.01°, 스캔 스텝 시간은 1 s로 수행하였다. Al-6Si-2Cu-Zr합금의 T6열처리 이후 형성된 나노크기의 Al3Zr 상을 관찰 하기 위해 구면수차보정 투과전자현미경 (Cs\_corrected-Field Emission Transmission Electron Microscope, Cs-FETEM; JEOL JEM-ARM200F)으로 관찰 하였으며, 투과전자현미경 시편은 집속이온빔 (Focused Ion BEAM. FIB; JEOL JIB-4601F)을 사용하여 가공하였다.



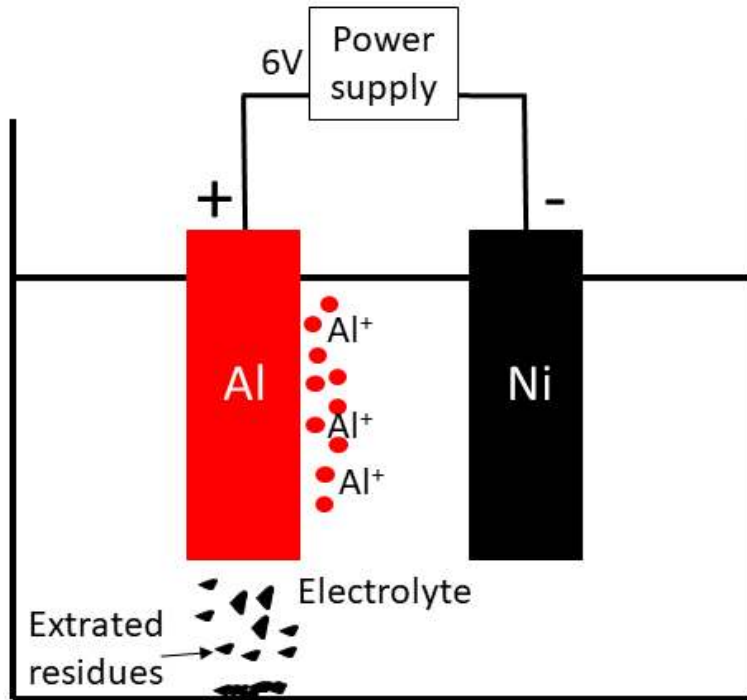


Fig. 3. 2. Schematic diagram of electrochemical dissolution

## 제 4 절 기계적 특성 평가

합금의 경도를 측정하기 위해 마이크로 비커스 경도기 (Micro Vickers Hardness Tester; Shimadzu, HMV-G 21ST)를 사용하였고, 경도 측정 조건은 19.61N의 하중으로 유지 시간을 5 s로 시편 당 10회 측정하여 평균을 내었다. 인장 시험은 ASTM: B557M - 10의 규격을 인장시험기 지그에 맞게 축소하여 제작하였다. 제작된 시험편은 Fig. 3.2에 나타내었다. 시험편을 인장시험기 제작된 합금의 크기에 맞게 축소하여 제작하여 인장시험기(Universal testing machine; Hounsfield-H10Ks, USA)에서 2 mm/min의 속도로 시험을 진행하였다.

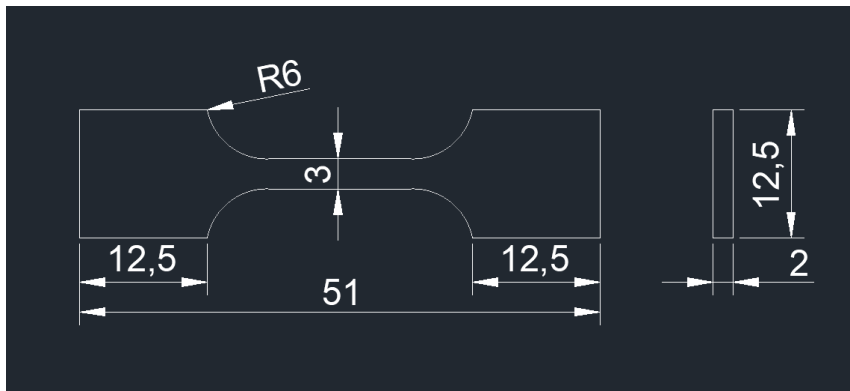


Fig. 3. 3. Reduced specimen for the tensile specimen geometry and shape.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 지르코늄 첨가에 따른 합금의 특성

#### 1. 미세조직

Fig 4.1은 지르코늄을 첨가하지 않은 Al-6Si-2Cu합금의 주사전자 현미경 및 전자 후방 산란 이미지의 EDS분석 결과이다. 주사전자 현미경으로 콘트라스트와 형태가 다른 결정상들을 관찰 하였고, 결정상들의 구성 원소 분석을 위해 EDS분석을 진행 하였다. 공정 Si상, 중국활자형상의  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, 바늘 모양의  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi상, 그리고 판상의  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu상들이 관찰되었다.  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi상,  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>은 취성이 강한 상으로 합금의 기계적 특성을 저하시키는 석출물이다. Wang에 따르면 Fe 함량에 따라 Fe-rich상은 응고가 진행되는 동안 바늘 형태의 침상이나 다각형의 형태, 그리고 중국활자형상의  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>상으로 응고 될 수 있다고 보고하였다[16]. Fig 4.2는 지르코늄 첨가에 따른 합금의 광학현미경 관찰 사진이다. 합금의 SDAS (secondary dendrite arm spacing) 측정 결과 지르코늄 첨가량이 증가함에 따라 합금의 SDAS가 증가하는 결과가 관찰되었다. 본 연구에 사용된 합금은 상용 합금인 Al-6Si-2Cu, Al-12Si-2Cu의 모합금이 사용되었다. 상용합금의 경우 결정립 미세화제로 소량의 Ti를 첨가하여 결정립 미세화 효과가 나타난다. 하지만 합금에 용해도 이상의 Zr이 첨가될 경우 초정 금속간 화합물인 (Al,Si)<sub>3</sub>(Ti,Zr)상이 형성되어 핵생성 사이트로 존재해야 될 Ti의 함량이 감소했음을 의미한다. Zr첨가후 Al응고시 초정상으로 조대한 판상의 Al<sub>3</sub>Zr상이 형성된다. Al과 Si는 유사한 격자 구조를 가지고 있어 Al<sub>3</sub>Zr의 결정 구조에서 Al의 원자가 Si원자로 대체 될 수 있다. 또한 Zr과 Ti는 Al<sub>3</sub>M의 원자 구조에서 서로 간에 대체가 가능하며 초정 (Al,Si)<sub>3</sub>(Ti,Zr)상이 형성된다[28]. Fig 4.3은 공정 Si상을 주사전자 현미경으로 관찰한 이미지이다. 이미지를 관찰한 결과 공정 Si상의 뚜렷한 변화를 관찰하지 못하였다. Sephehrband는 319합금에서 지르코늄의 첨가가 Si의 형태를 변화시킬 수 없다고 지적하였고[46-47], Cong 및 몇몇의 연구자들 또한 지르코늄 첨가로 인한 공정 Si상의 형태학적 변화는 관찰 하지 못하였다[48]. 불순물 유도 쌍정 이론에 따르면

개량화제에 의해 공정 Si상의 최조밀면인(111) 면에서 <112>방향으로 들어지는 bending현상이 발생해 Si상의 성장을 억제하여 쌍정 밀도가 증가하게 된다. 즉, 공정Si의 미세화는 불순물에 의해 성장 방향을 잃어버리게 되며 Si상이 미세화 된다. 불순물 유도 쌍정을 발생하게 하는 첨가제로는 Na, Sr, Sb등 Si원자와의 적절한 원자 반경비 (개량화제 원자 : Si원자 = 1.65:1)이상일 경우 효과적으로 쌍정을 생성 할 수 있다[49]. 지르코늄의 경우 원자반경이 2.16Å으로 Si상의 개량화제로 효과적으로 작용할 수 있다. 하지만 합금에 최대 고용도 이상의 지르코늄을 첨가할 경우 초정상의 (Al,Si)<sub>3</sub>(Zr,Ti) 금속간 화합물의 형성으로 공정Si상의 개량화제로 작용 하지 못한다. Fig. 4.4는 주사전자현미경으로 조대한 판상의 초정(Al,Si)<sub>3</sub>(Zr,Ti) 상을 관찰 하였고, FE-SEM EDX로 초정상을 정량 분석한 결과를 Fig. 4.5에 나타 내었다. EDX분석 결과는 [31,41]의 결과와 일치한다. 합금에 Zr 첨가량이 증가할수록 초정상의 Zr질량비가 증가하고 Zr의 질량비가 증가함에 따라 Al의 질량비는 감소한다. 이 때 Ti의 질량비는 2.56내외로 일정하다. Zr원소와 Ti원소는 합금내에서 결정립 미세화제와 Si상의 개량화제로 사용되어진다. 하지만 Zr원소와 Ti원소가 같이 존재할 경우 증독효과 현상 때문에 새로운 금속간 화합물을 형성하여 결정립 미세화제와 Si상 개량화제로 효과적이지 못하다.

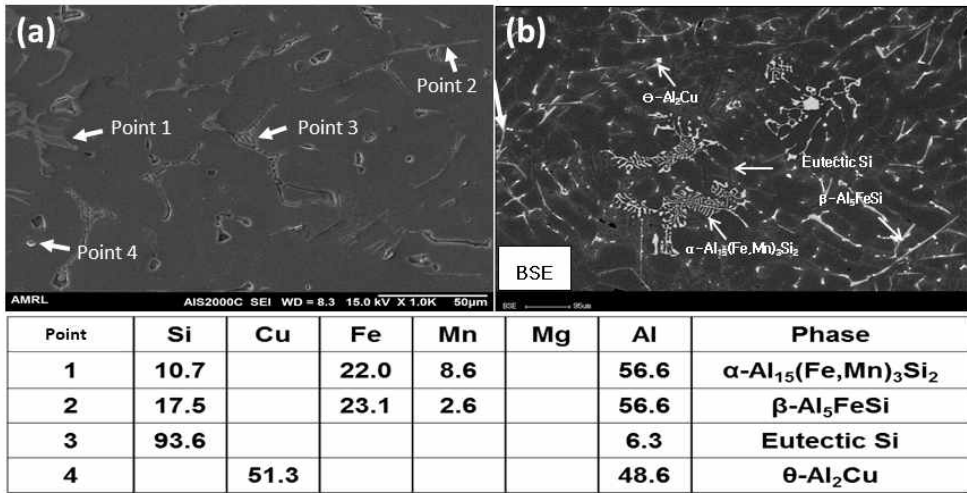


Fig. 4. 1. Microstructural observation of Al-Si-Cu alloy;(a) SEM micrograph (b) BSE micrograph.

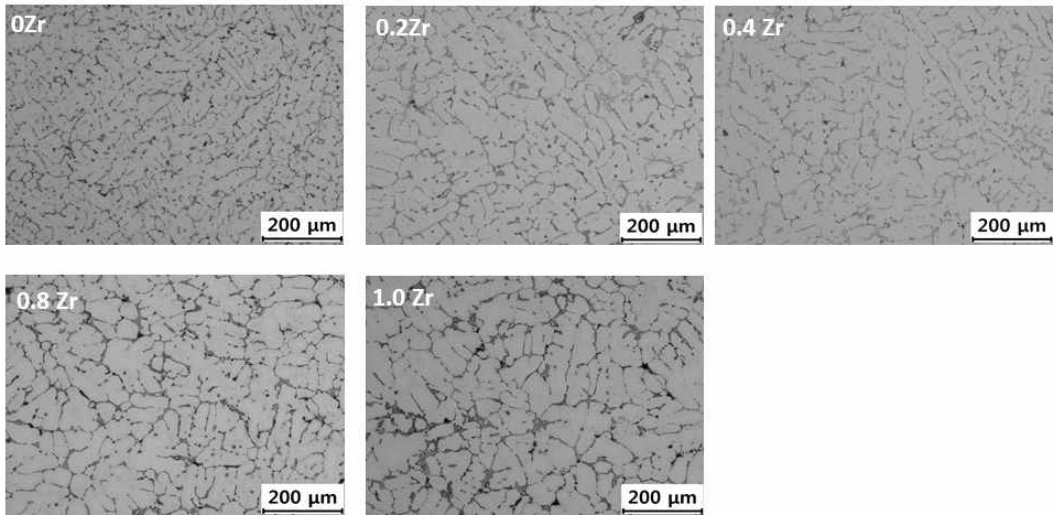


Fig. 4. 2. Optical micrographs of Al-Si-Cu-Zr alloy.

Table 4.1 SDAS in Al-Si-Cu-Zr alloy measurement according to Zr content.

Alloy	0 Zr	0.2 Zr	0.4 Zr	0.8 Zr	1.0 Zr
평균(μm)	32.46	48.68	47.61	52.78	54.86
편차	1.22	1.33	1.56	0.91	1.41

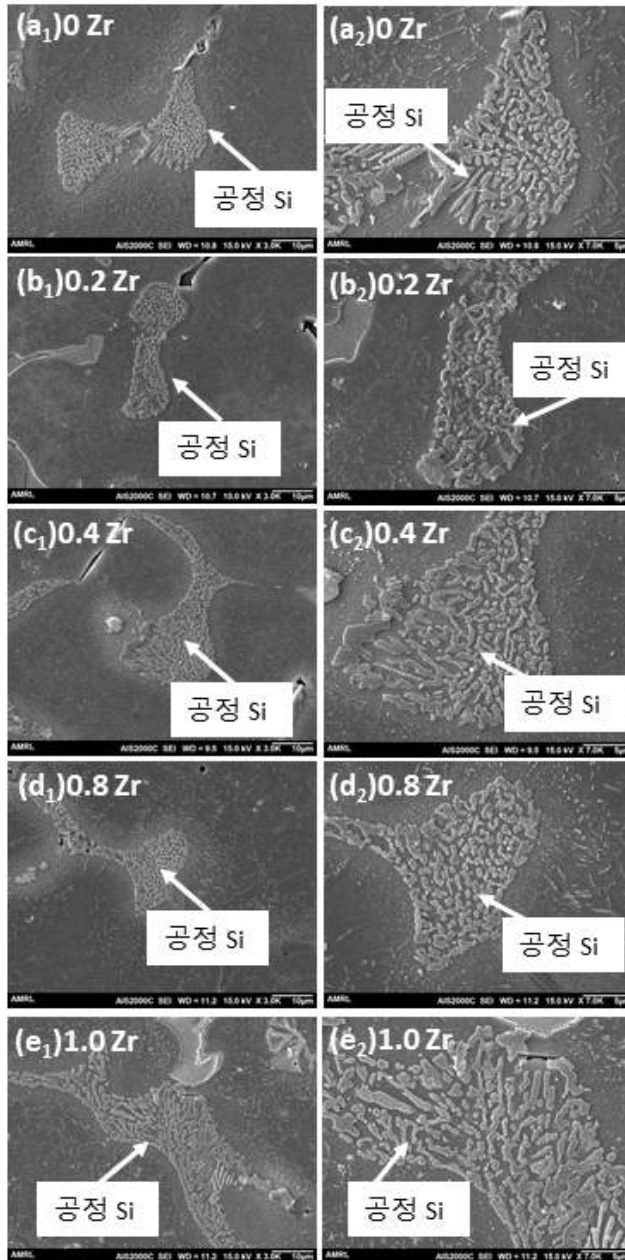


Fig. 4. 3. SEM micrograph of the eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) x3000 magnification, and (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>): x5000 magnification.



Fig. 4. 4. SEM observation of  $(Al,Si)_3(Ti,Zr)$

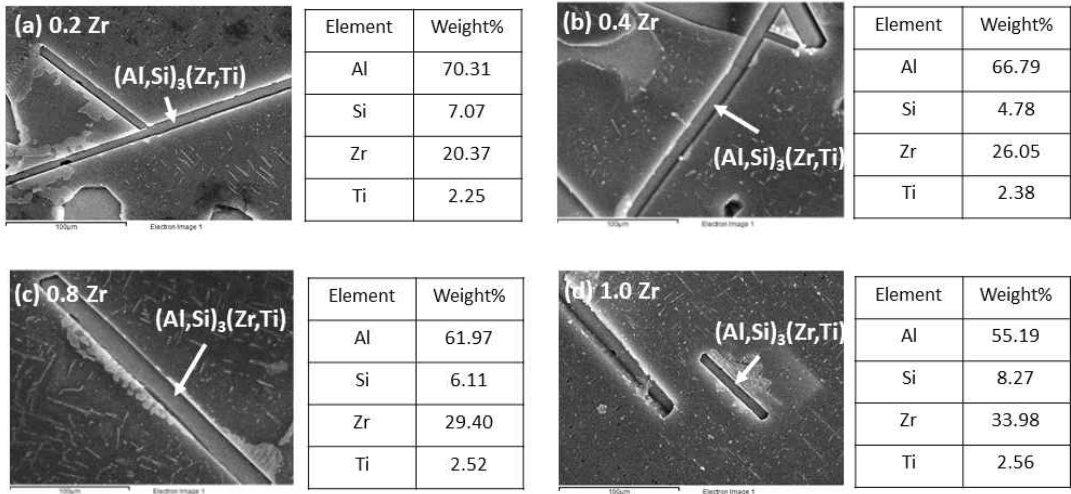


Fig. 4. 5. EDX analysis of primary  $(Al,Si)_3(Zr,Ti)$



### 3. 기계적 특성

Fig. 4. 7 은 Zr 첨가량에 따른 합금의 마이크로 비커스 경도측정 결과이다. Zr 함량이 증가됨에 따라 합금의 경도는 하향 곡선이다. 합금의 경도와 강도는 미세조직의 결정립 크기에 따라 좌우된다. 합금에 고용도 이상의 Zr 첨가는 10-20 $\mu\text{m}$  크기의 초정  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상과 10-20nm 크기의 분산상을 형성한다[41]. 분산상의 형성에도 불구하고 중독효과 현상에 의해 Ti의 결정립 미세화제 효과를 보지 못해 Zr이 첨가되지 않은 합금보다 수치상 간격이 넓기 때문에 합금의 경도가 감소한다. Fig. 4. 8 합금의 인장시험 결과를 나타내었다. 인장시험 결과 Zr이 첨가 될수록 합금의 강도가 저하된다. 이는 이차 수치상 간격의 증가 결과와 유사한 경향을 보인다. Zr첨가시 중독효과 현상에 의해 합금의 이차수치상 간격이 증가함에 따라 합금의 강도가 저하되고, 응고시 형성된 초정  $(\text{Al,Si})_3(\text{Zr,Ti})$ 상이 합금의 균열 생성 원인이 되어 합금의 연신율에 악영향을 미친다.

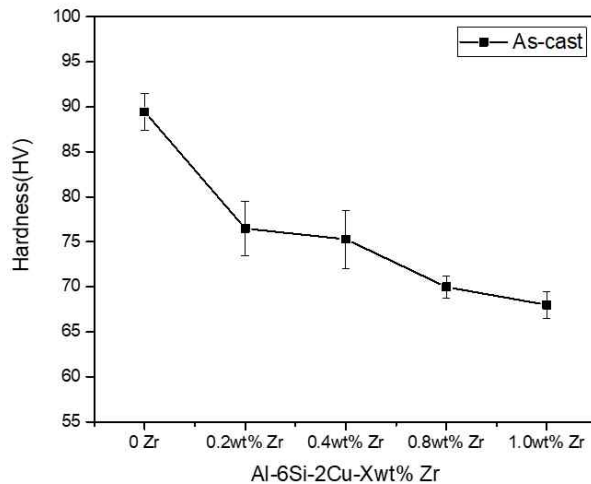


Fig. 4. 6. Micro Vickers hardness of Al-6Si-2Cu-Zr

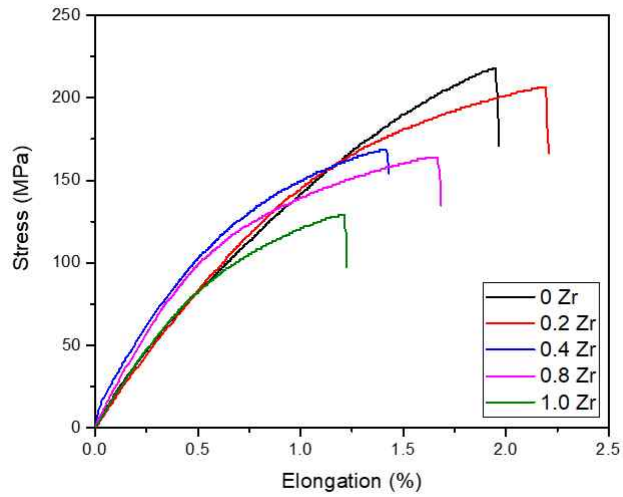


Fig. 4. 7. Tensile flow curve of the Al-Si-Cu-Zr.

Table 4. 2. Mechanical properties of Al-6Si-2Cu-Zr alloy.

Alloy	UTS(MPa)	YS(MPa)	Elongation(%)	Hardness(HV)
0 Zr	217	160	1.95	89
0.2 Zr	206	150	2.19	76
0.4 Zr	168	138	1.4	75
0.8 Zr	163	128	1.6	70
1.0 Zr	128	110	1.2	68

## 제 2 절 지르코늄 첨가 Al-6Si-2Cu 합금의 열처리 특성

### 1. 미세조직

Fig. 4. 8. 과 Fig. 4.9. 는 광학현미경과 주사전자 현미경으로 Si상을 관찰한 결과를 나타내었다. T6열처리 이후 공정Si상 입자들의 조대화와 구상화 됨을 관찰하였다. 이는 Ostwald ripening 이론에 근거하여 작은 Si입자들은 Al기지에 고용되고, 주변의 큰 입자영역으로 확산되어 Si입자들이 성장하여 조대화 된다. 조대화된 Si입자들의 크기를 이미지 분석 프로그램 (IMT, I-Solution)을 이용하여 측정 한 결과를 Fig. 4.10. 나타내었다. 측정 결과 Zr의 첨가 여부에 관계없이 T6 열처리 이후 평균 입자들의 크기가 3 $\mu$ m에서 9 $\mu$ m로 조대화 되었다.

주조상태의 Al-6Si-2Cu-1Zr 과 T6열처리 이후 Al-6Si-2Cu-1Zr의 결정상의 정성 분석을 위해 EPMA 맵핑 결과를 각각 Fig. 4.11. 과 Fig. 4.12. 에 나타내었다. Fig. 4.12에서 중국활자형상의  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 상과  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu상, 그리고 합금의 응고시 생성된 Zr rich상이 관찰되었다. 하지만 T6열처리 이후 Cu는 Al기지에 전체적으로 고용되어 있고, Zr은 Al<sub>3</sub>Zr로 추정되는 미세한 입자들이 관찰 되었다. 정출상으로 존재했던 판상의  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu는 고용화 열처리 동안 입자의 특정 부분에서 Necking이 발생하여 점차 분절되고 용해되어 Al기지로 고용된다. 합금에 고용된 상태에서 냉각과정을 진행하면 용질 편석과 함께 집합체(cluster)의 영역이 형성된다. Guiner와 Preston이 이 부분을 X-선 기술을 이용하여 최초로 관찰하였기 때문에, 이 구조를 GP[1]존 이라고 명시하였다. 집합체의 형성은 Al기지 내에서 국부적인 변형을 일으키므로 합금의 경도는 고용체보다 높다. 이 후 시효가 진행됨에 따라 Cu원자들이 기지의 {100}면으로 성장 하여 규칙적인 배열을 가지게 되는데 이러한 구조를 GP[2] 또는  $\Theta''$ 이라 한다. 시효가 진행됨에 따라 {100}면에 점차 규칙적인 배열을 하기 때문에 경도는 증가하게 된다. 그 이후 기지와 정합을 이루는 판상의 CuAl<sub>2</sub> 또는  $\Theta'$ 이 기지의 {100}면에 석출된다. {100}면에 석출된 CuAl<sub>2</sub> 또는  $\Theta'$ 은 기지와 정합을 이루기 때문에 변형장이 형성되어 합금의 경도는 더욱 증가하게 된다. 하지만 시효가 더욱더 진행됨에 따라 석출물  $\Theta'$ 상으로부터 평형상인  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>Cu상이 형성되는데 이는 기지와 정합을 이루지 못하기 때문에 합금의 경도

는  $\Theta'$ 상이 존재할 때보다 낮아지게 된다. 시효가 계속됨에 따라 입자의 성장이 일어나 정도가 더욱 감소하게 되는 과시효 현상이 나타난다.

T6열처리 이후 Zr은 초정  $(Al,Si)_3(Ti,Zr)$ 상의 변화는 관찰되지 않았지만, 아주 미세한 크기의 Zr-rich상이 관찰되었다. 이러한 결과는 정출상으로 존재하는 Zr-rich상은 미세한 크기로 존재하여 EPMA맵핑으로 관찰하지 못했지만 T6열처리 이후 Zr-rich상은 조대화 되어 나타난 결과이다. T6열처리 이후의 Zr-rich상을 FE-SEM으로 분석한 결과를 Fig. 4.13. 에 나타내었다. 관찰된 석출상의 EDX분석 결과 Zr-rich상은  $Al_3Zr$ 상으로 크기가 50nm에서 최대 250nm크기이다. 선행연구에서 응고시 관찰 되는 정출상  $Al_3Zr$ 은 평균 20-50nm크기이다. 하지만 어느 특정한 온도 조건에서 미세한  $Al_3Zr$ 은 확산되고, 입자는 성장하여 최대 500nm까지 성장하는 ostwald ripening을 겪는다[29,42].  $Al_3Zr$ 입자의 성장 과정을 개략도로 Fig. 4.14. 에 나타내었다.

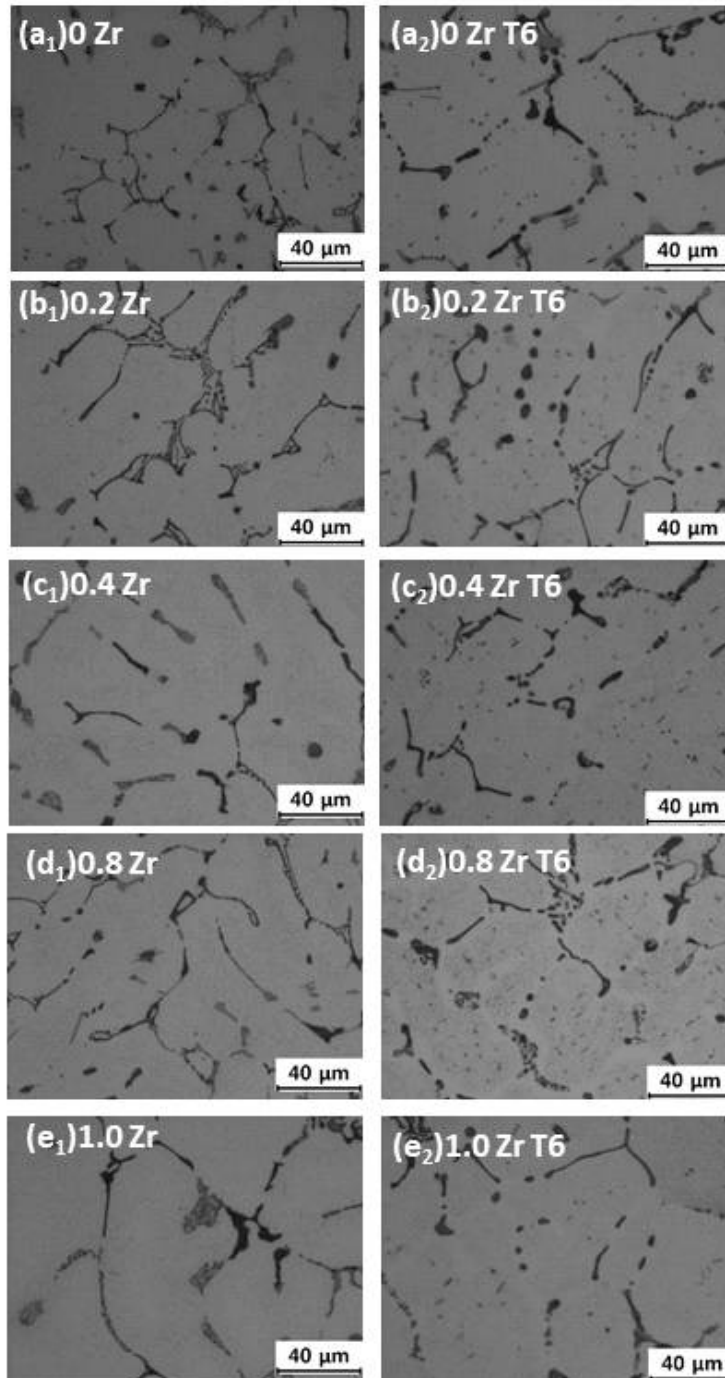


Fig. 4. 8. Optical Microscope of the Eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast alloy and (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) T6 heat treatment alloy.

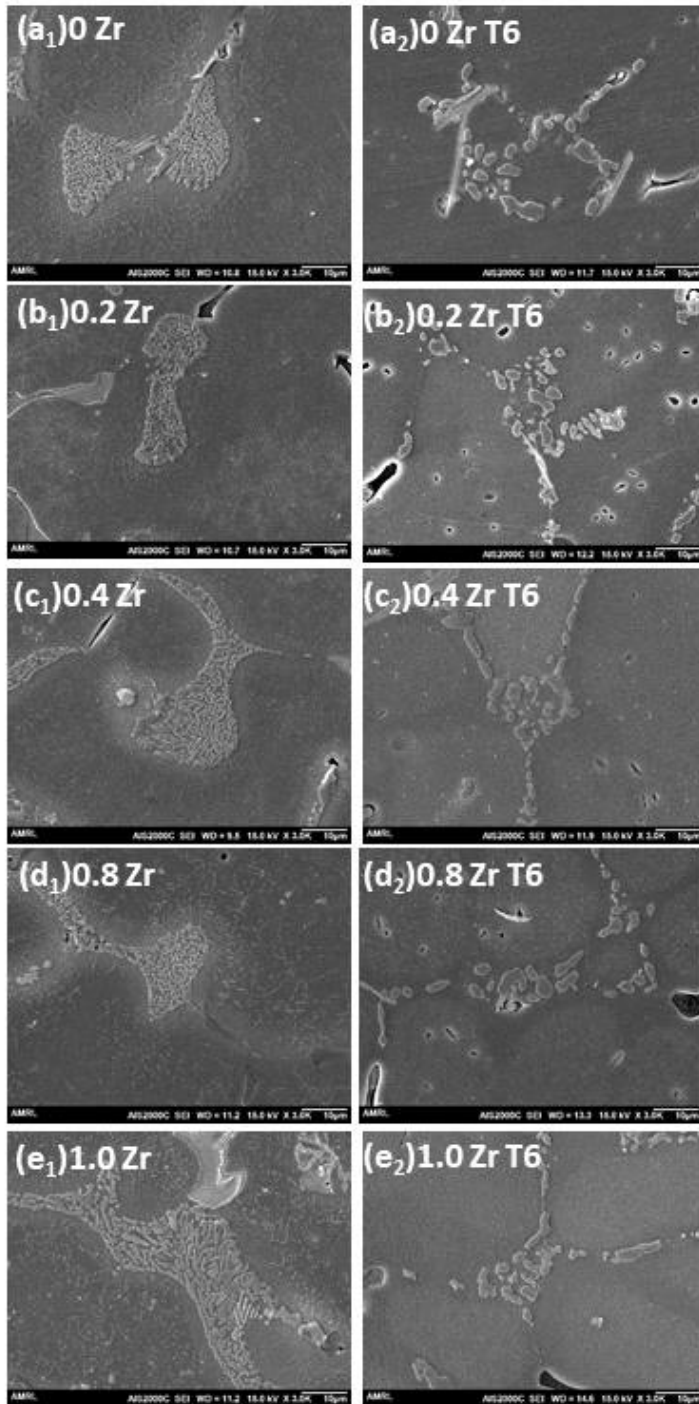


Fig. 4. 9. SEM micrographs of the eutectic Si phase : (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast alloy (a<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>)and T6 heat treatment alloy.

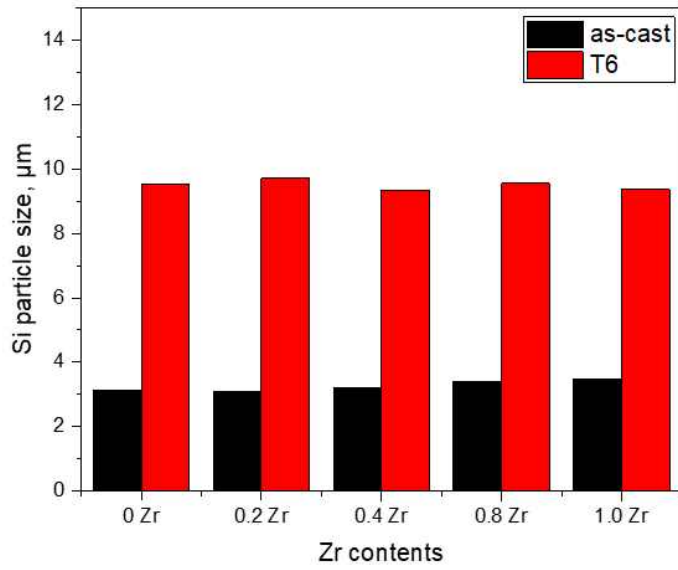


Fig. 4.10. Eutectic Si particle size of the Al-6Si-2Cu-Zr alloy.

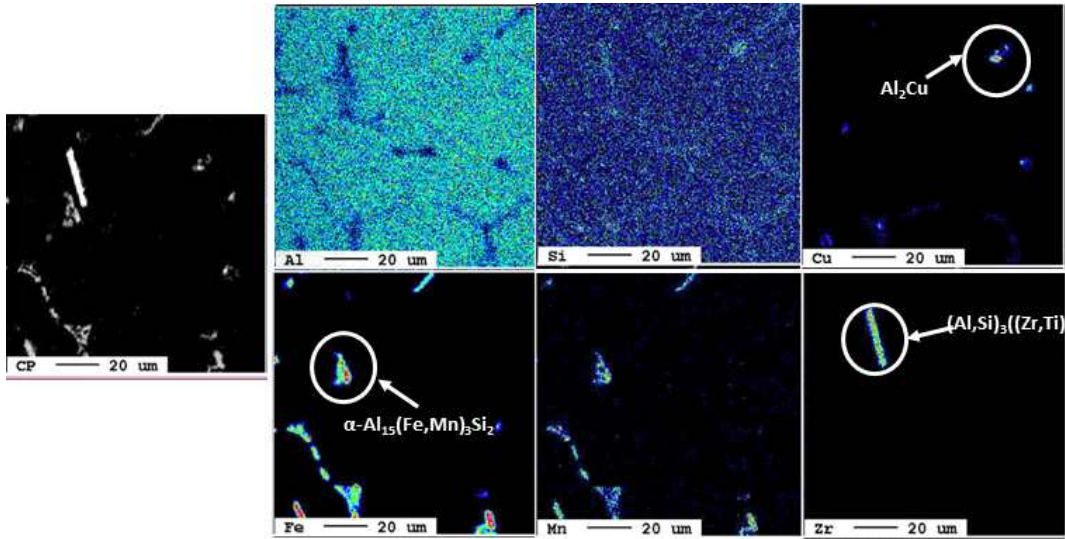


Fig. 4.11. EPMA observation of as-cast Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy.

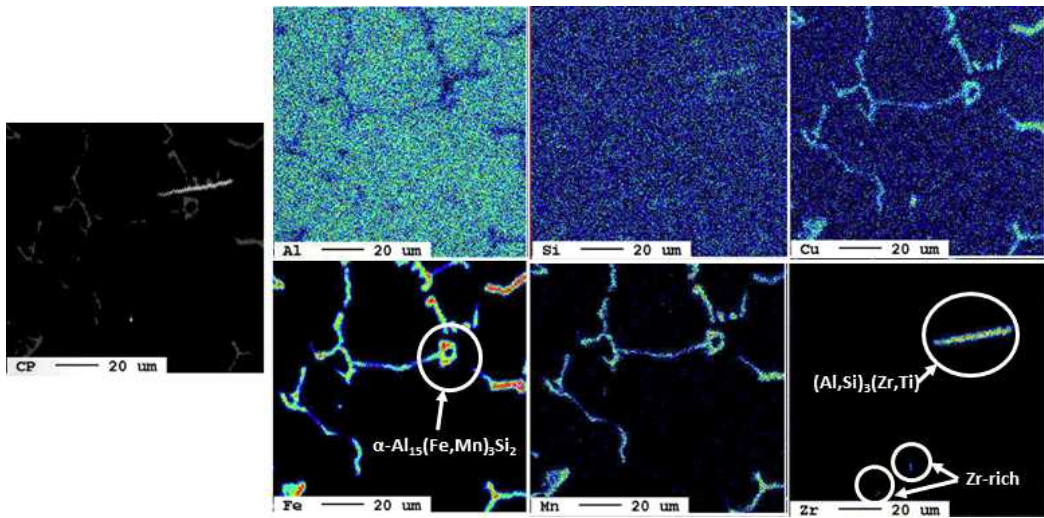


Fig. 4.12. EPMA observation of T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy.



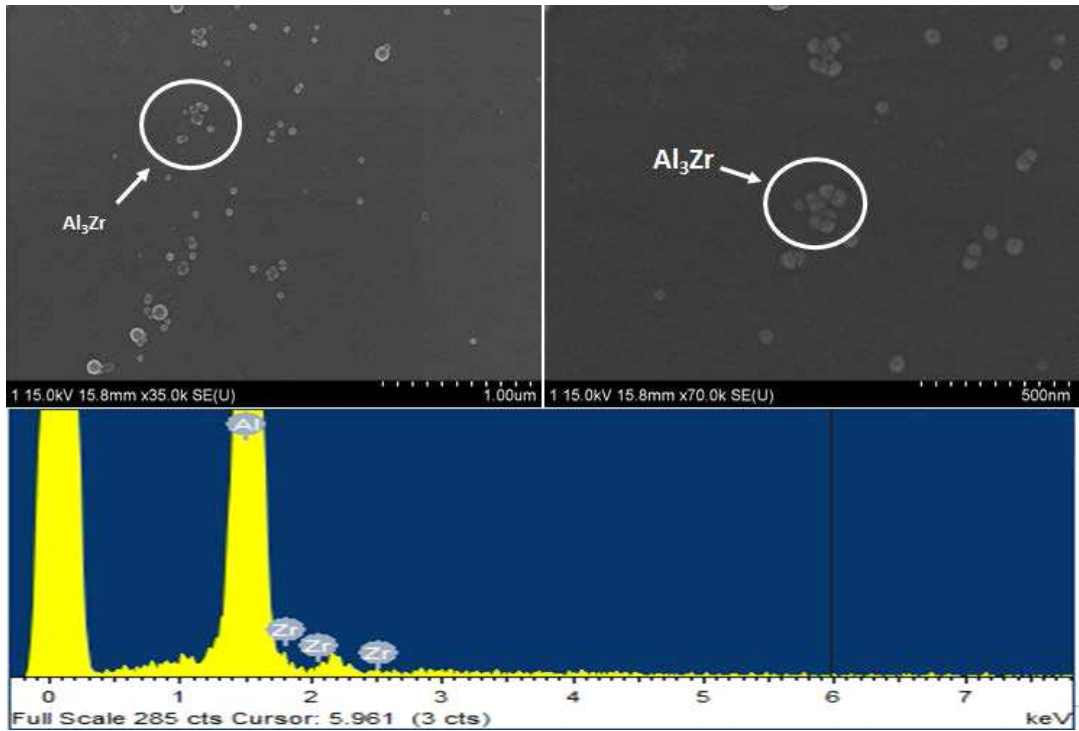


Fig. 4.13. FE-SEM EDX analysis of T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-1.0Zr alloy.

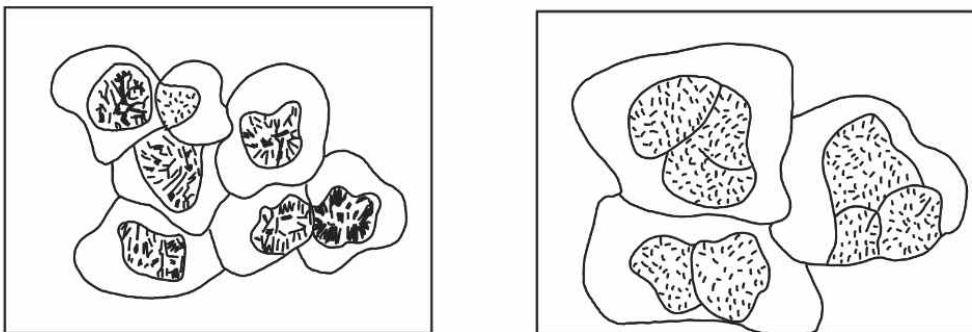


Fig. 4.14. Schematic diagram of the  $Al_3Zr$  precipitation behavior[29].

## 2. XRD분석

T6열처리 후 관찰된  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 의 결정 구조를 분석하기 위해 전기화학적 분해방법으로 합금을 용해 시켜 XRD분석을 진행하였다. 용해된 합금은 Zr함량이 가장 높은 Al-6Si-2Cu-1.0Zr으로 진행하였다. 주조된 상태의 Al-6Si-2Cu-1.0Zr합금의 XRD분석 결과 35°와 38.1°에서  $\text{L}_{12}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$  피크와 25°와 38.6°에서  $\text{D}_{023}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$  피크가 관찰되었다. 이는 합금의 응고시 정출된  $\text{L}_{12}$ 구조와  $\text{D}_{023}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 이다. T6열처리 이후 44°와 64°에서이는  $\text{L}_{12}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상 피크와 41°와 46° 69°에서  $\text{D}_{023}$ 구조의 피크가 관찰되었다. T6열처리 이후 새로운  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 피크는 열처리 이후에 미세한 크기로 석출된  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상이다. 일반적으로  $\text{D}_{023}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 은  $\text{L}_{12}$ 구조의  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 는 400-500°C에서 열처리 시 크기에 상관없이 모두 변화한다고 보고하였다. 해당 저자는 500°C의 온도에서 1시간 열처리 한 후 입방정계의 준안정상인  $\text{L}_{12}$   $\text{Al}_3\text{Zr}$ 이 정방정계  $\text{D}_{023}$   $\text{Al}_3\text{Zr}$ 의 구조적 변화를 HRTEM으로 관찰 하였다. 고용화 열처리는  $\text{L}_{12}$ 구조  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 을 용해시키고  $\text{D}_{023}$   $\text{Al}_3\text{Zr}$ 상을 성장 시킬 수 있고 그 결과 최대 500nm까지 성장 할 수 있다고 보고하였다[29].

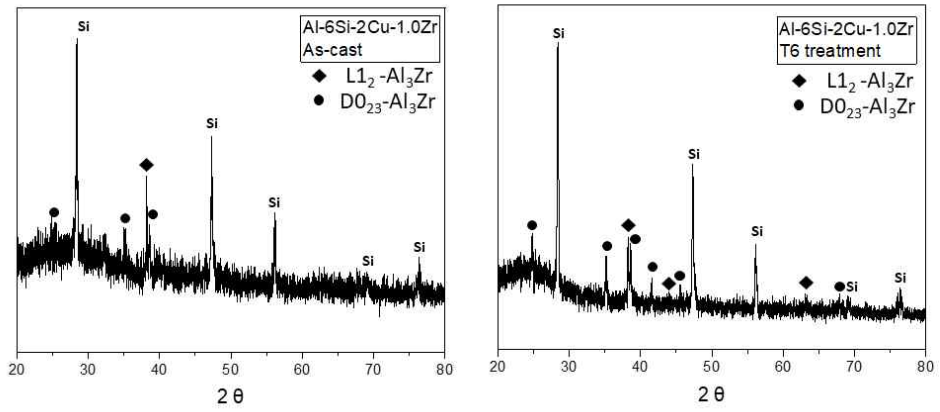


Fig. 4.15. X-ray diffraction patterns of extracted residues in Al-6Si-2Cu-1.0Zr.

### 3. 투과전자현미경 분석

T6열처리 후 형성된  $Al_3Zr$ 를 관찰하기 위해 구면수차보정 투과전자현미경 (Cs\_corrected-Field Emission Transmission Electron Microscope, Cs-FETEM; JEOL JEM-ARM200F)으로 관찰하였으며, 이를 Fig. 4.16.에 나타내었다. TEM이미지 관찰 결과 T6열처리 전에는 Al기지에 석출물이 관찰 되지 않았지만 열처리 이후 구형과 판상의 형태인 석출물이 다량 관찰되었다. TEM이미지로 관찰된 구형의 석출물과 판상의 형태인 석출물을 EDS 맵핑 분석한 결과를 Fig. 4.17과 Fig. 4.18.에 나타내었다. 이는 Al의 일부 원자가 Si로 대체된  $(Al,Si)_3Zr$ 상으로 추정된다. 정확한 화학적 조성을 파악하기 위해 이들 상을 EDX로 분석한 결과 구형의 Zr-rich 상은  $(Al,Si)_3Zr$  상이지만, 판상의 형태의 Zr-rich상은 Ti가 소량 함유된  $(Al,Si)_3(Zr,Ti)$ 상이다. 그리고 이들의 결정학적 분석을 위해 FFT패턴을 분석한 결과 구형의  $(Al,Si)_3Zr$ 상은 입방정계의 형태를 가지는 결정구조이고 판상의 형태는 정방정계 구조를 가지는 것으로 나타났다.

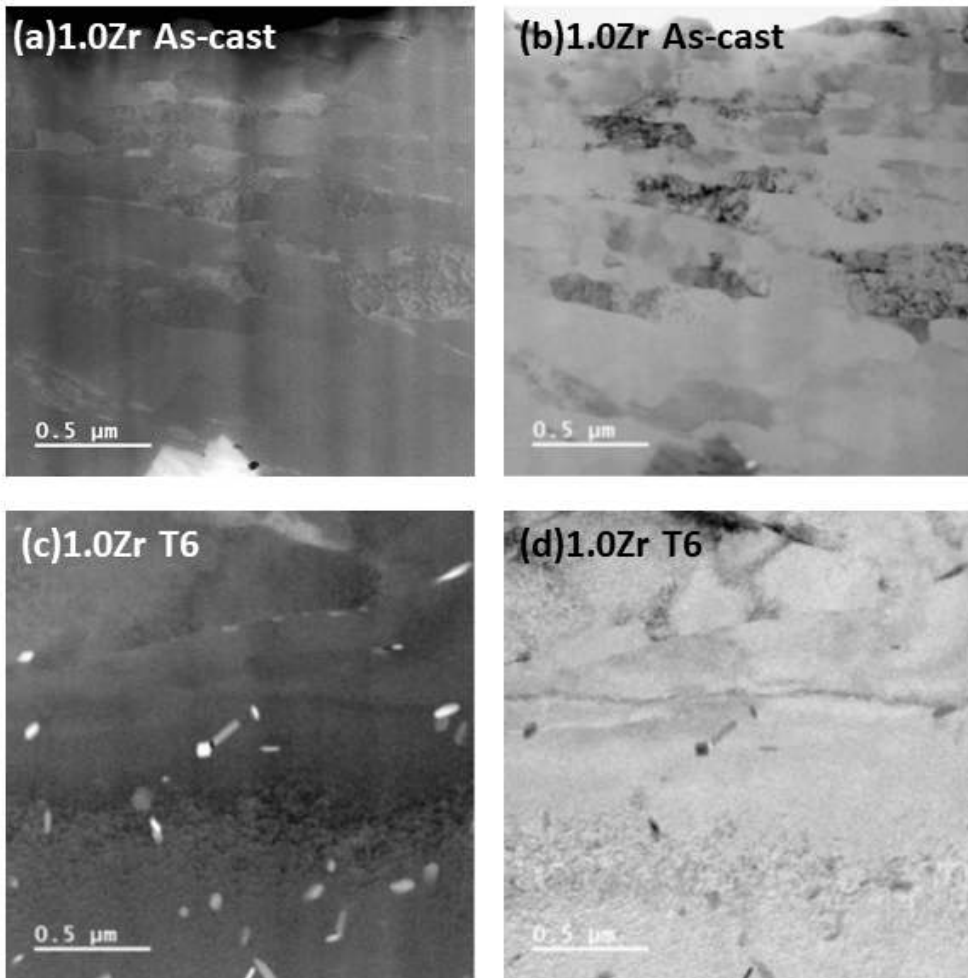


Fig. 4.16. TEM observation of Al-6Si-2Cu-1Zr : (a) Dark field of as-cast, (b) Bright field of as-cast, (c) Dark field of T6 treatment, (d) Bright field of T6 treatment.

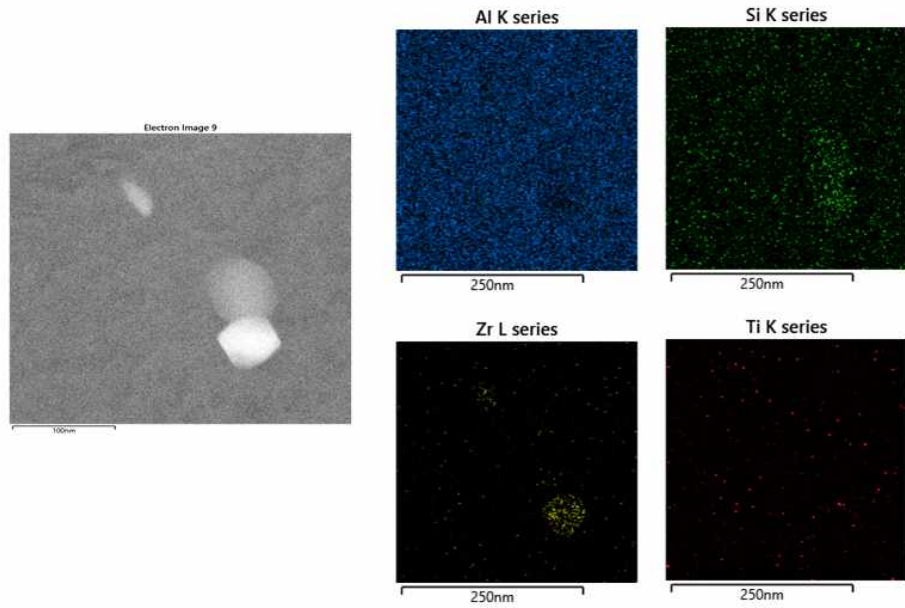


Fig. 4.17. EDS analysis of spherical-like precipitate.

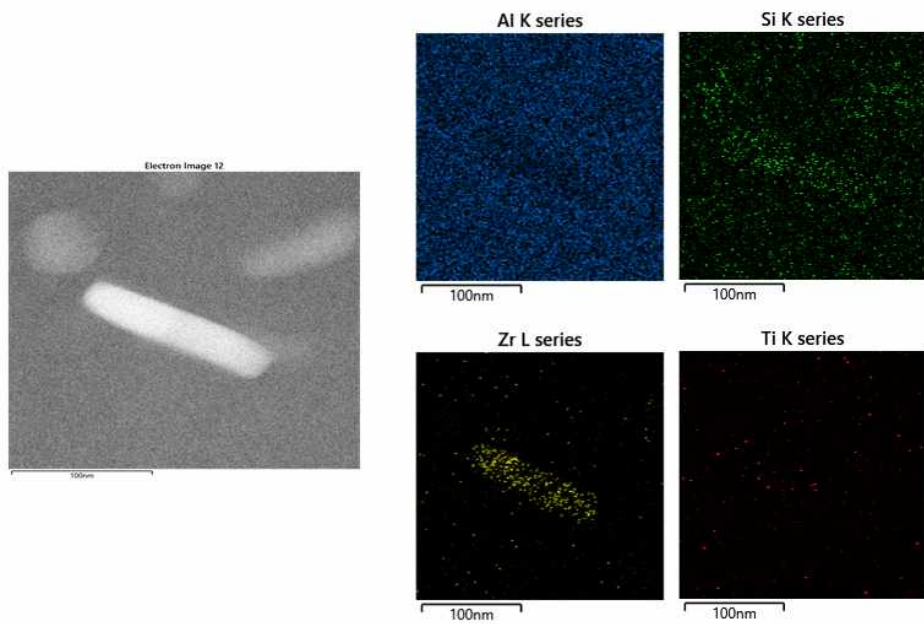
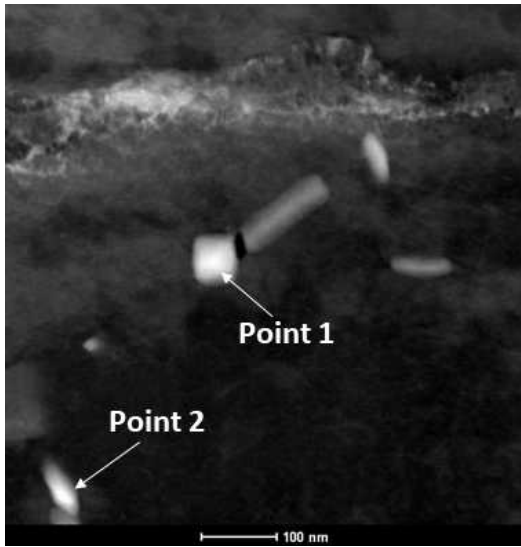


Fig. 4.18. EDS analysis of plate-like precipitate.



	Point 1	Point 2
Element	Weight %	Weight %
Al	67.25	78.70
Si	6.79	3.41
Ti	0.00	0.17
Zr	25.95	17.72

Fig. 4.19. EDX analysis of spherical and plate-like precipitates.

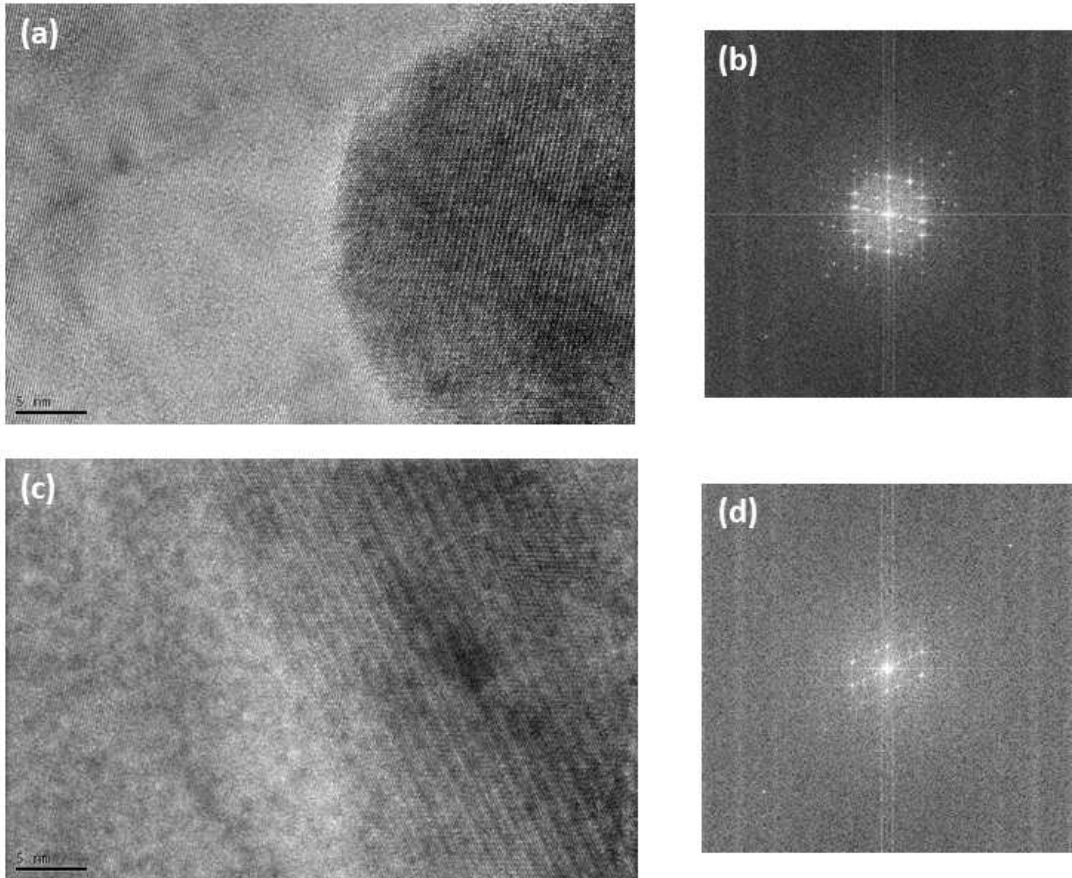


Fig. 4.20. TEM observation of Al-6Si-2Cu-1Zr : (a) HRTEM image of spherical-like precipitate, (b) FFT pattern of spherical-like precipitate , (c) HRTEM image of plate-like precipitate, (d) FFT pattern of plate-like precipitate.



## 4. 기계적 특성

Fig. 4.21. 는 Al-6Si-2Cu-Zr합금의 주조상태와 T6열처리 이후의 경도 측정 결과를 나타내었다. 경도 측정 결과 주조상태의 경우 SDAS의 증가에 따라 경도가 감소하는 경향을 보였지만 T6열처리 이후에는 Zr첨가량이 증가함에 따라 경도가 상승하는 경향을 보였다. Zr이 첨가되지 않은 Al-6Si-2Cu합금의 경우 T6열처리 이후 Cu원자들의 고용체와 시효 처리 이후  $\Theta'$ 상의 석출경화 효과로 합금의 경도가 90Hv에서 113Hv으로 23Hv 증가하였다. 이에 반해 0.2 wt% Zr의 경우 합금의 경도가 76Hv에서 113Hv로 37Hv 증가하였다. 이는 고용화 열처리 중 XRD결과에서 볼 수 있듯이  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 의 석출 효과로 볼 수 있다.  $D0_{23}$ 구조  $Al_3Zr$ 의 경우 상대적으로  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 상보다 경한 상으로 연신율에는 취약할 수 있지만 합금의 경도에는 큰 영향을 미친다.

Fig. 4.22. 은 합금의 경도를 용체화 처리 이후 시효처리 시간에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 0 wt% Zr의 경우 5시간에서 피크 경도를 나타내고 그 이후 과시효 현상에 의해 경도가 감소하였다. 하지만 0.8 wt% 과 1.0 wt% 의 경우 5시간의 시효처리 이후 8시간에서 피크 경도값을 나타내었고 이후 과시효 현상으로 경도가 감소하였다. 그리고 Zr이 첨가된 합금 모두 과시효에 저항하는 경향을 보인다. Al-Si-Cu합금의 경우 시효처리 이후 정합인  $\Theta'$ 이 석출되어 합금의 경도가 증가하지만 시효처리가 더욱더 진행될 경우  $\Theta'$ 상은  $\Theta-Al_2Cu$ 상으로 조대화 되고 Al기지와 부정합인 관계를 가지게 되어 합금의 경도가 감소하게 된다. 하지만 Zr이 첨가되는 합금에도  $\Theta-Al_2Cu$ 상의 조대화에 의해 경도가 감소하는 경향을 보이지만 시효처리가 진행됨에 따라  $Al_3Zr$ 이 점차 석출 되어 경도 감소에 저항하는 그래프 경향을 보인다.

Fig. 4.23. 은 합금의 T6열처리 이후 인장시험 결과를 나타내었다. T6열처리 이후 Zr이 첨가된 합금의 강도는 첨가되지 않은 합금보다 높은 항복강도와 최대인장강도를 나타내었다. 이는 T6열처리 이후 Cu원자들이 Al기지내에 고용체로 존재하는 고용강화 효과에 기인할 수 있다. 하지만 Zr의 첨가량이 0.4 wt%이상일 경우 합금은 취성인 재료가 되어 항복점이 존재하지 않는다. 용체화 처리 이후  $D0_{23}$   $Al_3Zr$ 의 석출과  $Al_2Cu$ 의 석출로 합금은 Zr이 첨가되지 않았을 때보다 높은 강도를 가지지만 소성영역이 존재 하지 않고 탄성영역 이후 파괴되는 취성과괴 현상이 나

타난다. Fig. 4.24. 은 인장시험 후 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다. Zr을 첨가하지 않은 합금에서 관찰되지 않았던 벽개파단면이 Zr첨가량에 비례하여 증가하는 것을 관찰 하였다.

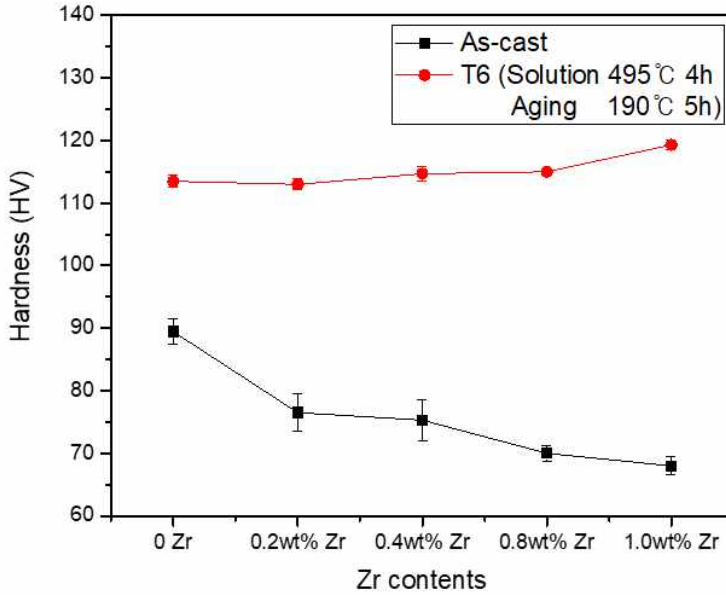


Fig. 4.21. The variation of micro Vickers hardness in as-cast and T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-Zr alloys.

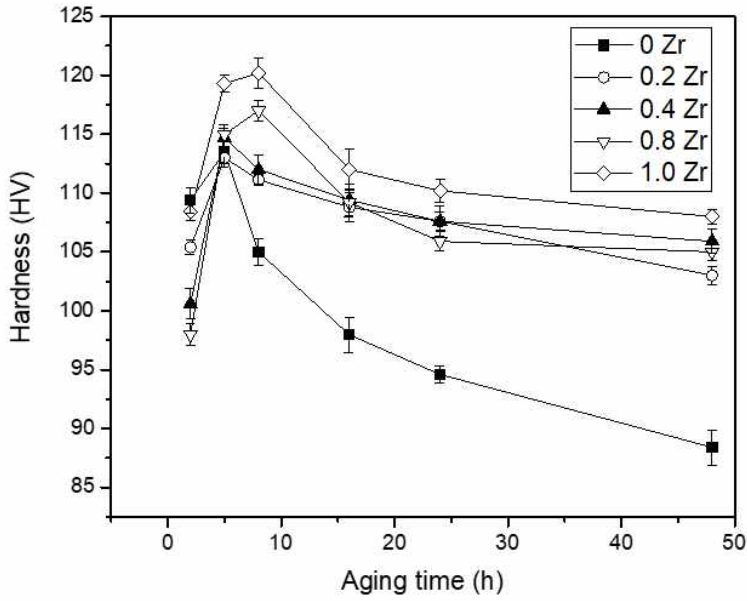


Fig. 4.22. The variation of micro Vickers hardness in; Al-6Si-2Cu-Zr alloys aging time.

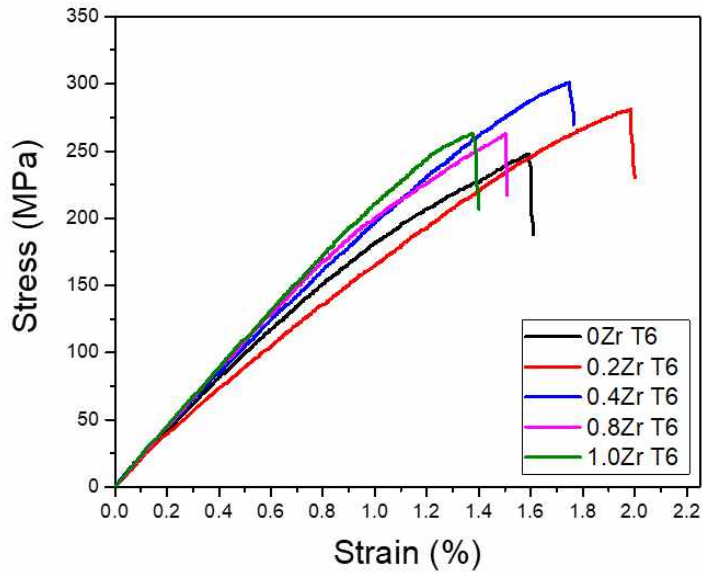


Fig. 4.23. Tensile flow curve of T6 heat-treated Al-Si-Cu-Zr.

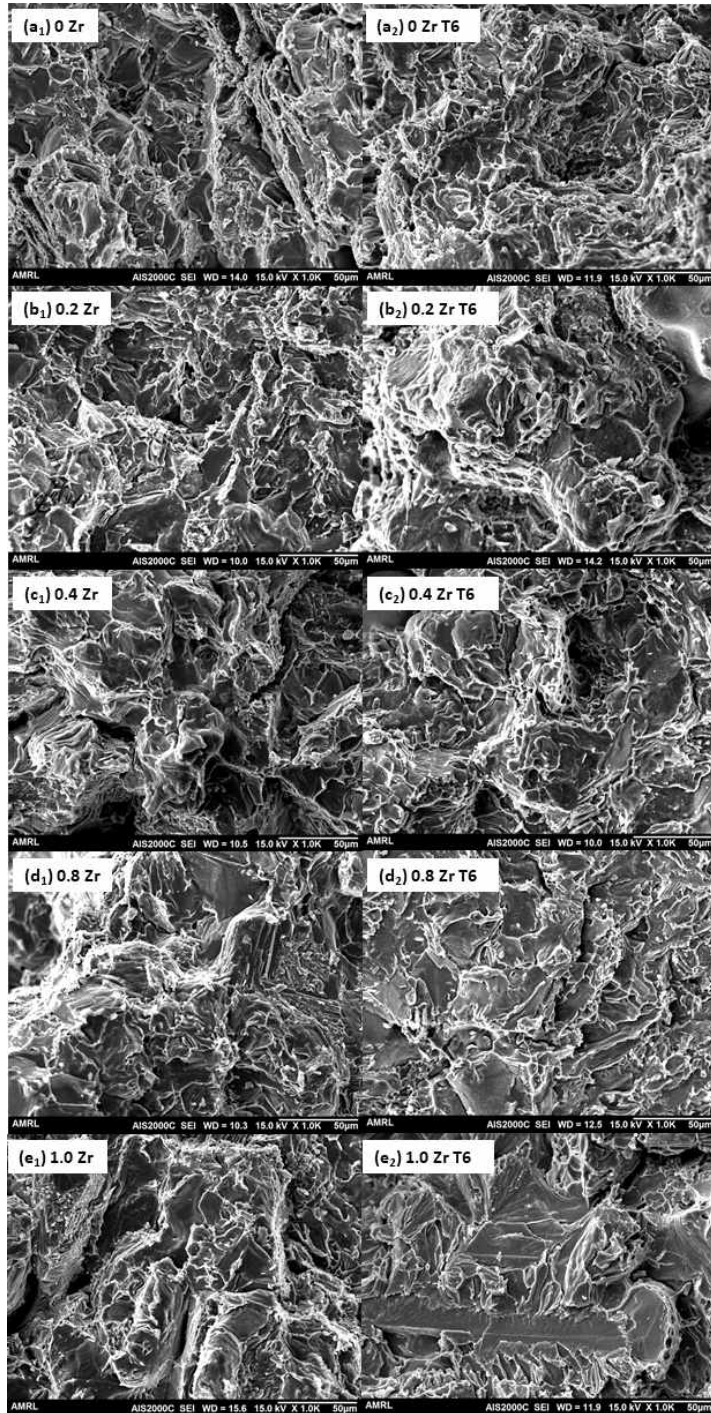


Fig. 4.24. SEM micrographs of fracture surfaces; (a<sub>1</sub>-e<sub>1</sub>) as-cast and (b<sub>2</sub>-e<sub>2</sub>) T6 heat treatment.

Table 4.3. Mechanical Properties of as-cast and T6 heat-treated Al-6Si-2Cu-Zr alloy; as-cast and T6 heat treatment.

Alloy	Hardness(HV)	YS(MPa)	Elongation(%)	UTS(MPa)
0 Zr	89	160	1.95	217
0.2 Zr	76	150	2.19	206
0.4 Zr	75	138	1.4	168
0.8 Zr	70	128	1.6	163
1.0 Zr	68	110	1.2	128
0 Zr T6	113	212	1.6	248
0.2 Zr T6	113	259	2	280
0.4 Zr T6	115	-	1.7	300
0.8 Zr T6	115	-	1.5	263
1.0 Zr T6	119	-	1.4	265

## 제 5 장 결론

Zr 첨가에 따른 Al-6Si-2Cu합금의 미세조직 및 T6열처리 특성과 장시간 시효처리를 통한 합금의 고온특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. Zr첨가 Al-6Si-2Cu합금의 미세조직은 Zr이 첨가되지 않은 합금 보다 2차수지상간격이 증가하였으며, 2차수지상간격이 증가함에 따라 합금의 경도와 인장강도 특성이 감소하였다. 그리고 응고시 형성되는 초정  $(Al, Si)_3(Zr, Ti)$ 상이 관찰되었다.
2. 합금의 T6열처리 이후 공정Si상이 구상화 되고 조대화 되었으며,  $Al_2Cu$ 상의 고용과 미세한 크기의 Zr-rich상의 석출을 EPMA를 통해 관찰하였으며, FE-SEM EDX를 통해  $Al_3Zr$ 상임을 확인하였다.
3. 합금을 전기분해하여 잔사를 얻어 XRD분석을 진행한 결과 열처리 이후  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 과  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 피크를 확인하였으며,  $L1_2$ 구조와  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 상을 TEM으로 분석한 결과  $L1_2$ 구조의  $Al_3Zr$ 은 구형의 형태로 존재하였고,  $D0_{23}$ 구조의  $Al_3Zr$ 상은 판상의 형태로 존재한다.
4. T6열처리 합금의 기계적 특성은 열처리 이후 Zr첨가 합금의 항복강도와 최대인장강도가 증가하였다. 그리고 장시간 시효처리에 따른 합금의 경도를 측정한 결과 5시간 이후의 효처리가 진행됨에 따라 합금의 경도가 감소하는 현상이 나타났다. 하지만 Zr첨가 합금은 경도 감소에 저항하는 경향을 보였다. Al-6Si-2Cu합금에 Zr을 첨가하게 되면 열처리 특성과 고온특성이 상대적으로 향상시켜 이는 고온에서 사용되어지는 부품에 적용 가능할 것이라 판단된다.

## 참고 문헌

- [1] 기석, et al. 자동차 경량화를 위한 탄소섬유강화 복합재료의 동향. *Elastomers and composites*, 2012, 47.1: 65-74.
- [2] 안성빈, et al. 스칸듐 첨가에 따른 Al-Si-Cu 합금의 미세조직 및 기계적 특성변화 연구. 2022. PhD Thesis. 조선대학교 대학원.
- [3] 박상규; 김정석. Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Cu 알루미늄 합금의 기계적 물성 향상을 위한 이단계 고용화 열처리. *열처리공학회지*, 2018, 31.3: 97-103..
- [4] H. Yang, S. Ji, and Z. Fan : *Mater. Des.*, **85**, (2015) 823-832
- [5] LUMLEY, Roger N.; DEEVA, Natalia; GERSHENZON, Maya. The optimization of strength and ductility in heat treated ADC12 alloys. In: *Proc. 12th International Conference on Aluminium Alloys*. 2010.
- [6] BEROUAL, Said, et al. Effects of heat treatment and addition of small amounts of Cu and Mg on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu and Al-Si-Mg cast alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 1026-1035.
- [7] ZHANG, Bingrong, et al. Achievement of high strength and ductility in Al - Si - Cu - Mg alloys by intermediate phase optimization in as-cast and heat treatment conditions. *Materials*, 2020, 13.3: 647.
- [8] WANG, Guiqing, et al. Influence of Cu and minor elements on solution treatment of Al - Si - Cu - Mg cast alloys. *Materials Letters*, 2003, 57.24-25: 4083-4087.
- [9] SAMUEL, F. H. Incipient melting of Al<sub>5</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>Cu intermetallics in unmodified and strontium-modified Al - Si - Cu - Mg (319) alloys during solution heat treatment. *Journal of Materials Science*, 1998, 33.9: 2283-2297.

- [10] ZUO, Lijie, et al. Effect of  $\epsilon$ -Al<sub>3</sub>Ni phase on mechanical properties of Al - Si - Cu - Mg - Ni alloys at elevated temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138794.
- [11] FENG, Jian, et al. Effects of Ni content on low cycle fatigue and mechanical properties of Al-12Si-0.9 Cu-0.8 Mg-xNi at 350° C. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 706: 27-37.
- [12] MEDRANO-PRIETO, H. M., et al. Effect of Nickel addition and solution treatment time on microstructure and hardness of Al-Si-Cu aged alloys. *Materials Characterization*, 2016, 120: 168-174.
- [13] MEDRANO-PRIETO, Hansel Manuel, et al. Evolution of microstructure in Al-Si-Cu system modified with a transition element addition and its effect on hardness. *Materials research*, 2016, 19: 59-66.
- [14] CAO, Yudong, et al. Effect of Cd micro-addition on microstructure and mechanical properties in ternary Al-Si-Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851: 156739.
- [15] PRAMOD, S. L., et al. Effect of Sc addition and T6 aging treatment on the microstructure modification and mechanical properties of A356 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 674: 438-450.
- [16] ZHANG, Zhen, et al. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al - Mg alloys. *Materials & Design*, 2016, 90: 1077-1084.
- [17] JIANG, Bo, et al. Effect of trace amounts of added Sc on microstructure and mechanical properties of 2055 aluminum alloy. *Materials Characterization*, 2018, 141: 248-259.
- [18] YOON, D. J.; HAHM, S. Y.; LEE, Y. S. A study on forming of Al-Zn-Mg-Sc aluminum alloy bolts. *Transactions of Materials Processing*,



2012, 21.7: 447-452.

[19] ZHANG, Zhen, et al. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al - Mg alloys. *Materials & Design*, 2016, 90: 1077-1084.

[20] FARAHAANI, M. Vasheghani, et al. Effect of grain refinement on mechanical properties and sliding wear resistance of extruded Sc-free 7042 aluminum alloy. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014, 54: 361-367.

[21] PRACH, O., et al. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al - Mg - Si - Mn high-pressure die casting alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 759: 603-612.

[22] ZUO, Xiu Rong; CUI, Hai Chao. Effect of Minor Sc, Zr and Ti Additions on the microstructures and the mechanical properties of pure aluminium. In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2011. p. 1071-1078.

[23] LIU, Chong-yu, et al. Effects of Sc and Zr microalloying on the microstructure and mechanical properties of high Cu content 7xxx Al alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019, 26.12: 1559-1569.

[24] DENG, Ying, et al. Effects of Sc and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of new Al - Zn - Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 530: 71-80.

[25] GARZA ELIZONDO, G. H., et al. Effects of alloying elements additions on ambient temperature performance of Al - Si - Cu - Mg base alloys. *International Journal of Metalcasting*, 2021, 15.4: 1385-1401.

[26] BARADARANI, B.; RAISZADEH, R. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. *Materials & Design*, 2011, 32.2:

935-940.

[27] KNIPLING, Keith E.; DUNAND, David C.; SEIDMAN, David N. Precipitation evolution in Al - Zr and Al - Zr - Ti alloys during isothermal aging at 375 - 425 C. *Acta Materialia*, 2008, 56.1: 114-127.

[28] JIA, Zhi-hong, et al. Precipitation behaviour of Al<sub>3</sub>Zr precipitate in Al - Cu - Zr and Al - Cu - Zr - Ti - V alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22.8: 1860-1865.

[29] SRINIVASAN, Dheepa; CHATTOPADHYAY, K. Non-equilibrium transformations involving L12-Al<sub>3</sub>Zr in ternary Al-X-Zr alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36.2: 311-320.

[30] HERNANDEZ-SANDOVAL, J., et al. The ambient and high temperature deformation behavior of Al - Si - Cu - Mg alloy with minor Ti, Zr, Ni additions. *Materials & Design*, 2014, 58: 89-101.

[31] ZHANG, Yunxiang; ZHAO, Haidong; LIU, Fei. Microstructure characteristics and mechanical properties improvement of gravity cast Al-7Si-0.4 Mg alloys with Zr additions. *Materials Characterization*, 2021, 176: 111117.

[32] SHAHA, S. K., et al. Thermal stability of (AlSi)<sub>x</sub> (ZrVTi) intermetallic phases in the Al - Si - Cu - Mg cast alloy with additions of Ti, V, and Zr. *Thermochimica Acta*, 2014, 595: 11-16.

[33] MAO, Guoling, et al. The poisoning effect of Sc or Zr in grain refinement of Al-Si-Mg alloy with Al-Ti-B. *Materials Letters*, 2021, 302: 130428.

[34] YE, Haizhi. An overview of the development of Al-Si-alloy based material for engine applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12.3: 288-297.

- [35] DIGHE, Manish D.; GOKHALE, Arun M. Relationship between microstructural extremum and fracture path in a cast Al-Si-Mg alloy. *Scripta Materialia*, 1997, 37.9: 1435-1440.
- [36] MURRAY, J. L.; MCALISTER, A. J. The Al-Si (aluminum-silicon) system. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 1984, 5.1: 74-84.
- [37] MCDONALD, Stuart D.; NOGITA, Kazuhiro; DAHLE, Arne K. Eutectic nucleation in Al - Si alloys. *Acta materialia*, 2004, 52.14: 4273-4280.
- [38] PONWEISER, Norbert; LENGAUER, Christian L.; RICHTER, Klaus W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al - Cu and structural analysis of the high-temperature phase  $\eta_1$ -Al<sub>11</sub>- $\delta$ Cu. *Intermetallics*, 2011, 19.11: 1737-1746.
- [39] LOMBARDI, A., et al. Influence of Al<sub>2</sub>Cu morphology on the incipient melting characteristics in B206 Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747: 131-139.
- [40] ANDILAB, Bernoulli, et al. In-situ analysis of incipient melting of Al<sub>2</sub>Cu in a novel high strength Al-Cu casting alloy using laser scanning confocal microscopy. *Materials Characterization*, 2020, 159: 110064.
- [41] FENG, W. A. N. G., et al. Influence of ultrasonic treatment on formation of primary Al<sub>3</sub>Zr in Al - 0.4 Zr alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27.5: 977-985.
- [42] KNIPLING, Keith E.; DUNAND, David C.; SEIDMAN, David N. Precipitation evolution in Al - Zr and Al - Zr - Ti alloys during aging at 450 - 600 C. *Acta Materialia*, 2008, 56.6: 1182-1195.
- [43] GUAN, Tianyang, et al. The influence of Inter-cooling and electromagnetic stirring above liquidus on the formation of primary Al<sub>3</sub>Zr and grain refinement in an Al-0.2% Zr alloy. *Materials*, 2018, 12.1: 22.

- [44] RAO, A. Arjuna; MURTY, B. S.; CHAKRABORTY, M. Role of zirconium and impurities in grain refinement of aluminium INith Al-Ti-B. *Materials science and technology*, 1997, 13.9: 769-777.
- [45] JARADEH, M. M. R.; CARLBERG, Torbjörn. Effect of Refiner Addition Level on Zirconium-Containing Aluminium Alloys. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2012. p. 012008.
- [46] SEPEHRBAND, P.; MAHMUDI, R.; KHOMAMIZADEH, F. Effect of Zr addition on the aging behavior of A319 aluminum cast alloy. *Scripta materialia*, 2005, 52.4: 253-257.
- [47] MAHMUDI, R.; SEPEHRBAND, P.; GHASEMI, H. M. Improved properties of A319 aluminum casting alloy modified with Zr. *Materials Letters*, 2006, 60.21-22: 2606-2610.
- [48] XU, Cong, et al. The synergic effects of Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al - Si - Mg alloy. *Materials & Design*, 2015, 88: 485-492.
- [49] CHEN, Jiqiang, et al. Effect of microalloying and tensile deformation on the internal structures of eutectic Si phase in Al-Si alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9.3: 4682-4691.