creative commons

COMMONS DEED

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

dCollection

공학석사 학위논문

초음파 용탕 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 미세구조 및 성질에 미치는 영향 연구

2021년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

나 혜 인

초음파 용탕 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 미세구조 및 성질에 미치는 영향 연구

지도교수 최 인 석

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2021년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

나 혜 인

나혜인의 석사 학위논문을 인준함

2021년 1월

위 원 장 정 안 호 (인)

부위원장 최 인 석 (인)

위 원 조 영 희 (인)

초 록

알루미늄 합금은 용융점이 낮고 가벼우며 주조성이 양호하기 때문에 광범위한 산업 분야에서 주조재로 사용되고 있다. 일반적으로 주조 합금의 경우 용질 균질화 효과 및 주조 조직 미세화 효과를 위해 다양한 방법들을 사용하는데, 그 중 하나가 초음파 용탕 처리(Ultrasonic melt treatment, UST)이다. 본 연구에서는 Al-10Cu 주조 합금에서 냉각 속도를 다르게 하여 UST 처리를 했을 때 금속 내부의 미세조직과 석출물 등에 어떤 변화가 있는지를 다양한 각도에서 관찰하였다. 이때 작용하는 요인을 단순화 시키기 위해 가장 간단한 결합 상태인 2원계 합금 중 특히 액상 금속에서 대표적으로 단범위 규칙성(short range ordering)을 갖는 Al-Cu 합금을 실험 재료로 선택했다. 본 연구에서 사용한 합금은 UST 처리재 및 미처리재 각각에 대하여 냉각 속도를 ~ 2-3 K/s, ~ 6 K/s, ~ 20 K/s, ~ 50 K/s, ~ 100 K/s의 5단계로 나누어 주조한 뒤 취출하여 분석하였다. 특히 주조 후 2분 이내 취출한 것과 주조 후 수 분 지연 시간을 두고 취출한 것 두 가지 종류 모두 미세조직을 분석하여 비교하였고, 대조군으로 더 단순한 구조를 가진 순수 Al(pure Al) 주조재의 미세조직 또한 분석하였다. 각 주조 샘플은 SEM, EBSD 등을 이용하여 미세조직을 분석하였고, 특히 지연 시간을 두고 취출한 것에 대해서는 추가적으로 기계적 성질도 분석한 뒤 이와 관련하여 TEM 분석까지 진행하였다. 기계적 성질 분석을 위해 시편 사이즈에 맞게 소형 인장시험을 설계하여 인장시험을 진행했으며, 나노 인덴테이션, 비커스 경도 시험 등의 물성 분석 실험도 수행했다. 일반적으로 보고되어지는 초음파 처리에 의한 결정립 미세화 현상과는 반대로, 지연 시간을 두고 취출한 Al-10Cu 합금에 대한 UST 처리는 냉각 속도 6-50 K/s 범위에서 UST 미처리재 대비 결정립 미세화 효과가 관찰되지 않았다. UST 미처리재 대비 UST 처리재의 경우 결정립의 크기는 냉각 속도에 크게 의존하지 않았고 평균 ~ 480 μm 크기를 갖는 것으로 확인되었다. 반면에 2분 안에 취출한 Al-10Cu 합금의 경우 2-100 K/s 범위에서 UST 처리재의 결정립 미세화 효과가 나타났다. 취출 시간과 관계 없이 Al-10Cu 합금에 UST 처리를 할 경우 냉각 속도에 크게 의존하지 않고 결정립의 크기가 유사하게 유지되는 경향성은 동일하게 나타나는 것으로 확인되었다. 한편, 지연 시간을 두고 취출된 Al-10Cu 합금의 경우 냉각 속도 6-50 K/s

범위에서 UST 처리재의 결정립 크기가 UST 미처리재보다 큼에도 불구하고 항복 강도 측면에서 큰 감소가 나타나지 않았고, 그 원인에 대해 다양한 측면에서 고찰하였다.

주요어 : 초음파 용탕 처리 (Ultrasonic melt treatment, UST), Al-Cu 주조 합금, 미세조직, 냉각 속도, 결정립 미세화
학 번 : 2019-26574

목 차

초록 ····· i

목차 ····· iii

표 목차 ····· vi

그림 목차 ····· vii

1. 서론 ····· 1
  1.1. Al 주조 및 Al-Cu 주조 합금 ····· 1
  1.2. 초음파 용탕 처리 (Ultrasonic Melt Treatment, UST) ····· 3

2. 이론적 배경 ····· 5
  2.1. Al-Cu 합금의 상변태 ····· 5
  2.2. 냉각 속도가 Al 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향 ····· 7
  2.3. Al-Cu 합금의 강화 기구 ····· 8

3. 실험 방법 ····· 13
  3.1. Al-10Cu 합금의 주조 ····· 13
  3.2. 금속 시편 준비 ····· 15
  3.3. 미세조직 분석 ····· 16
    3.3.1. SEM (Scanning electron microscope) ····· 16
    3.3.2. EBSD (Electron backscatter diffraction) ····· 16
    3.3.3. TEM (Transmission electron microscope) ····· 16

3.4. 조성 분석 ····· 18
3.4.1. EDS (Energy dispersive spectrometer) ····· 18
3.4.2. EPMA (Electron probe microanalyzer) ····· 18
3.5. 기계적 성질 분석 ····· 19
3.5.1. 나노인덴테이션 ····· 19
3.5.2. 비커스 경도 시험 ····· 19
3.5.3. 인장시험 ····· 21

4. 결과 및 논의 ····· 25
4.1. UST가 Al-10Cu 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향 ····· 25
4.1.1. SDAS 및 결정립 ····· 25
4.1.1.1. Al-10Cu 주조 합금 (수 분 후 취출) ····· 25
4.1.1.2. Al-10Cu 주조 합금 (2분 이내 취출) ····· 29
4.1.1.3. 순수 Al (대조군) ····· 33
4.1.2. 결정립 크기 및 분포 ····· 35
4.1.2.1. Al-10Cu 주조 합금 (수 분 후 취출) ····· 35
4.1.2.2. Al-10Cu 주조 합금 (2분 이내 취출) ····· 40
4.1.2.3. 순수 Al (대조군) ····· 43
4.1.3. UST 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향에 관한 논의 ····· 46
4.2. UST가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향 (수 분 후 취출된 샘플) ····· 48
4.2.1. 항복 강도 및 연신율 ····· 48
4.2.2. UST 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향에 관한 논의 ····· 51
4.2.2.1. 고용체 강화 요인 (나노인덴테이션, 비커스 경도 시험 및 primary α 영역 조성 분석 비교) ····· 51

4.2.2.2. 결정립 미세화 요인 ····· 56
4.2.2.3. 석출 경화 요인 ····· 58

5. 결론 및 요약 ····· 62

6. 향후 과제 ····· 63

7. 참고 문헌 ····· 66

Abstract ····· 73

표 목차

표 3.1 Al-10Cu 합금 제조 조건
표 4.1 RN, RU 샘플의 1차 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것
표 4.2 RN, RU 샘플의 2차 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것
표 4.3 AN, AU 샘플의 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것
표 4.4 NAl, UAl 샘플의 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것
표 4.5 Step 1 ~ step 4 샘플의 인장시험 결과를 표로 정리한 것

그림 목차

그림 2.1 전체 조성 범위의 두 가지 Al-Cu 상태도

그림 2.2 GP I zone, GP II zone의 원자 배열 모식도

그림 2.3 Al-Cu solid solution, GP zone, Θ′ , Θ 상의 결정 구조를 표현한 모식도

그림 2.4 Al-Cu 상태도 중 Al-rich 한 부분에서의 준안정상의 고용한계선

그림 3.1 Steel step mould와 냉각 속도 조건

그림 3.2 Steel step mould step 5 부분 모습 및 추정된 냉각 속도 조건

그림 3.3 소형 시편용 인장 지그 및 calibration grid fixture 구조

그림 3.4 소형 인장 시편 인장시험 실제 모습

그림 3.5 소형 인장 시편용 calibration grid fixture 실제 모습

그림 3.6 소형 인장 시편 규격

그림 3.7 벌크 안에서의 시편 배치도

그림 4.1 RN의 step 1 ~ step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

그림 4.2 UST를 한 RU의 step 1 ~ step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

그림 4.3 RN(NUST), RU(UST) 샘플의 SDAS를 냉각 속도 step 별로 평균, 표준편차를 표시하여 나타낸 것

그림 4.4 UST를 하지 않은 AN의 step 1 ~ step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

그림 4.5 UST를 한 AU의 step 1 ~ step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

그림 4.6 AN(NUST), AU(UST) 샘플의 SDAS를 냉각 속도 step 별

로 평균, 표준편차를 표시하여 나타낸 것
그림 4.7 UST를 하지 않은 NAl의 step 2 ~ step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image
그림 4.8 UST를 한 UAl의 step 2 ~ step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image
그림 4.9 EBSD 분석을 할 때 샘플 관찰 방향 및 IPF color code
그림 4.10 Step 1 ~ step 4 냉각 속도로 주조한 RN 샘플 (NUST 샘플)의 1차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.11 Step 1 ~ step 4 냉각 속도로 주조한 RU 샘플 (UST 샘플)의 1차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.12 Step 1 ~ step 4 냉각 속도로 주조한 RN 샘플 (NUST 샘플)의 2차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.13 Step 1 ~ step 4 냉각 속도로 주조한 RU 샘플 (UST 샘플)의 2차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.14 Step 1 ~ step 5 냉각 속도로 주조한 AN 샘플 (NUST 샘플)의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.15 Step 1 ~ step 5 냉각 속도로 주조한 AU 샘플(UST 샘플)의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.16 Step 2 ~ step 5 냉각 속도로 주조한 NAl 샘플의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.17 Step 2 ~ step 5 냉각 속도로 주조한 UAl 샘플의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것
그림 4.18 NUST 샘플 RN과 UST 샘플 RU의 grain size 1차 비교, 2차 비교 및 NUST 샘플 AN과 UST 샘플 AU의 grain size 비교
그림 4.19 Step 1 ~ step 4 샘플의 인장시험 결과를 표시한 것
그림 4.20 나노인덴테이션을 수행한 위치 일부분 표시

그림 4.21 나노인덴테이션으로 측정한 RN, RU 샘플의 step 1 ~ step 4에 해당하는 reduced modulus (GPa)와 hardness (MPa) 데이터를 평균과 표준편차로 표현한 것
그림 4.22 비커스 경도계로 측정한 RN, RU 샘플의 step 1 ~ step 4에 해당하는 Vickers hardness 데이터를 평균과 표준편차로 표현한 것
그림 4.23 냉각 속도에 따른 NUST, UST 샘플의 Cu 성분 비교 (EDS 결과)
그림 4.24 샘플의 전해연마 영역 내 대각선 방향으로 top, center, bottom 위치에서의 냉각 속도에 따른 NUST, UST 샘플의 Cu 성분 비교 (EPMA 결과)
그림 4.25 NUST 샘플 RN과 UST 샘플 RU의 grain size 1차, 2차 비교
그림 4.26 Step 3에 해당하는 RN 샘플, RU 샘플의 TEM image
그림 4.27 Step 4에 해당하는 RN 샘플, RU 샘플의 TEM image
그림 4.28 Step 3에 해당하는 RN 샘플, RU 샘플의 EDS mapping
그림 4.29 Step 4에 해당하는 RN 샘플, RU 샘플의 EDS mapping

1. 서론

1.1. Al 주조 및 Al-Cu 주조 합금

알루미늄은 비중이 2.7 g/cm^3 밖에 안되어 철강의 1/3 정도로 작고 성형성이 좋으며 내식성이 강하고 열적, 전기적 전도도 또한 뛰어나 다양한 공학 및 산업 분야에서 이용되고 있다[1]. 그러나 순수한 알루미늄의 경우에는 강도가 상당히 낮기 때문에 여러 가지 원소들을 섞어준 합금의 형태로 많이 이용하고 있다. 그 중 알루미늄 주조재는 Hall-Heroult process의 상업화가 이루어지면서 알루미늄 합금 산업계에서 제일 처음으로 중요한 시장으로 떠오르게 되었다[2]. 특히 알루미늄 주조재는 자동차산업에서 그 수요가 상승하고 있는데, 최근 들어 자동차 경량화에 대한 요구가 높아지면서 철강을 대체할 수 있는 소재로 알루미늄, 마그네슘, CFRP 등이 연구가 되어 왔다. 그러나 현실적으로 알루미늄이 철강을 대체할 수 있는 가장 효율적이고 적합한 소재로 알려져 있다. 알루미늄의 차체 부품에 대한 대체는 주로 자동차 후드나 트렁크 리드 등의 파트에 적용이 되고 있으며, 기존의 내연기관에서는 주로 실린더 쪽에 알루미늄 주조재가 많이 사용되고 있다.

알루미늄 주조재가 철강을 대체해 사용될 때, 가벼우면서도 고강도, 높은 인성이 요구되기 때문에 항복 강도가 높은 Al-Cu 주조재도 높은 가능성을 가진 후보 중 하나이다. 그러나 Al-Cu 주조재의 경우 Cu 첨가로 인해 강도는 증가되지만 고온 강도와 내식성이 저하되고 고온 균열이 발생할 수 있는데, 일반적인 사용에는 지장이 없다. 또한 Cu는 상온에서는 Al에 거의 고용되지 않기 때문에 시효경화를 통해 기계적 성질을 크게 개선할 수 있다는 가능성을 가지고 있다.

한편, 대부분의 산업에 적용할 때 알루미늄 주조재에서 문제가 되는 것은 바로 신뢰성이다. 알루미늄 합금 주조재의 경우, 주로 수지상을 가지기 때문에 미세조직 자체가 균질하지 못하며 합금 내의 가스 유입 등이 존재하게 되어 전체적으로 균일한 성질을 나타내지 못하게 된다. 그리고 이것은 주조재를 산업에 사용할 때 필요한 정확한 항복 강도나 연성, 파괴 등을 예측하지 못하게 하는 요인이 되어 문제를 발생시킬 수 있다. 이를테면 주조재 내의 기공은 크랙의 원인이 되거나 응력을 집중시켜 예측한 것보다 빠르게 파괴가 일어날 수 있다[3]. 그런데 주조재의 결정립을 미세화하게 되면 효과적으로 주조재에서 발생하는 마이크로 기공들을 줄이고 미세

조직을 작게 만든다고 알려져 있다[3-5]. 그렇기 때문에 결정립 미세화를 통해 인장 강도나 연성과 같은 기계적 성질을 단련용 알루미늄 합금(wrought Al alloys)과 비슷한 수준으로 끌어올릴 수 있을 것으로 예상된다[3]. 따라서 주조재를 제작할 때 균일하게 응고시키고 미세한 결정립의 미세조직을 얻기 위한 연구도 활발히 이루어져 왔다[6]. 본 연구에서는 주조재의 결정립을 미세화시키는 것으로 알려져 있는 몇 가지 방법들 중에서도 냉각 속도를 빠르게 변화시키는 방법과 초음파 용탕처리(UST) 방법을 동시에 적용시켜 보았다.

1.2. 초음파 용탕 처리 (Ultrasonic Melt Treatment, UST)

알루미늄 주조 합금 중 특히 Al-Cu 계열 주조 합금의 기계적 특성은 주로 결정립 미세화와 시효경화에 의존한다. 따라서 철강보다 다소 낮은 강도를 향상시키기 위한 결정제어기술 중에서도 미세한 결정립을 얻기 위한 연구들이 많이 이루어졌다. 초음파 용탕 처리(Ultrasonic melt treatment, UST)는 미세한 결정립을 얻기 위한 여러 가지 방법 중 하나로 주목을 받아왔다. UST에 의한 미세화 효과는 용융액에서의 고강도 초음파 전파에 의한 물리적인 현상들에 기초를 두고 있으며, 주로 음향공동현상(acoustic cavitation)과 음향유동현상(acoustic streaming)으로 설명되어진다[7]. 이것은 초음파에 의해 발생되는 공동 기포(cavitation bubble)들의 움직임에 관련이 있는데, 용액 내에서 초음파가 전파될 때 압축과 팽창의 압력이 번갈아가며 나타나는 사이클이 형성되게 된다. 먼저 팽창 사이클에서 용액의 분자들은 서로 당기는 힘을 받아 진공 기포들이 만들어진다. 이어지는 압축 사이클에서는 반대로 이러한 기포들이 붕괴되게 되는데, 이때 어느 정도 크기가 커진 기포들은 격렬하게 붕괴되면서 마이크로 제트나 충격파를 생성하게 된다. 한편, 초음파로 발생되는 기포들이 뭉치면 음파 내에서 음원과 멀어지는 방향으로 유동(streaming)이 발생하게 된다[8]. 따라서 음향공동현상과 음향유동현상은 UST가 합금의 용융액 내에서 뭉쳐있는 입자들을 떼어놓음으로써 결정립 미세화의 주요한 원인이 된다. 그런데 일반적으로 알려진 바와 같이 UST에 의한 결정립 미세화 현상과는 달리, 최근에는 liquidus 온도에서 100℃ 정도 높은 온도에서 UST를 할 경우 결정립 미세화 효과가 거의 적었다는 것이 보고되었다[9]. 본 연구에서는 Al-Cu 합금의 liquidus 온도에서 약 100℃ 정도 높은 750℃ 용탕에서 UST를 하여 결정립 미세화 현상이 나타나는지 확인해보았다.

그런데 결정립 미세화 효과뿐만 아니라, UST를 통해 주조재의 품질 자체를 향상시킬 수 있다는 것도 이미 잘 알려져 있는 사실이다[7]. 즉, UST를 할 경우 탈가스[7, 10, 11], 일차수지상과 금속간화합물의 미세화[7, 12-14], 합금 균질화[7, 15] 등의 효과도 가져올 수 있다는 연구결과들이 존재한다. 먼저 UST에 의한 탈가스 효과가 중요한 이유는 다음과 같다. 일반적으로 알루미늄 합금 주조시 합금의 품질은 용융 조건, 온도 변화, 습도 등 주변 환경 조건에도 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다[16, 17]. 알루미늄의 경우 용융온도를 기점으로 용융온도보다 살짝

높은 온도에서 용융온도보다 살짝 낮은 온도로 변화할 때 수소의 용해도가 0.65 cc/100g에서 0.034cc/100g까지 떨어지는데 이때 수소 가스가 분자로 재결합하면서 기공을 형성하게 된다[16]. 이는 최종적인 합금의 기계적 성질 중 파괴 인성, 피로, 연성 등에 좋지 못한 영향을 미친다[18]. 용융액에 UST를 할 경우, 앞서 언급한 초음파에 의해 생성된 공동 기포들이 수소의 탈가스에 기여하게 된다. 따라서 UST를 통한 탈가스 효과는 알루미늄 주조재의 기계적 성질에 있어 좋은 영향을 미친다고 볼 수 있다. 금속간화합물의 미세화 같은 경우나 합금 균질화 등의 다른 효과들도 역시 초음파로 인한 음향공동현상과 음향유동현상에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

2. 이론적 배경

2.1. Al-Cu 합금의 상변태

Al-Cu 상태도는 이미 여러 연구자들에 의해 종합적으로 연구되어 왔다[19-22]. 그 결과 다양한 Al-Cu 상태도가 제시되었는데, 그중에서 대표적인 두 가지를 비교해 제시하면 그림 2.1[19, 23]과 같다[24]. 이 중 Ponweiser의 연구 결과는 Murray 및 기존의 Al-Cu 상태도에서도 특히 30 at.% 이후 조성 영역을 조금 더 보완하여 완성한 것이라고 볼 수 있다. 상태도에 의하면 eutectic 온도인 550℃에서의 Cu의 최대 용해도는 2.5 at.%임을 알 수 있다[19, 24]. 중요한 금속간화합물 중 하나인 Al_2Cu(Θ 상)는 Owen과 Preston[24, 25], 그리고 Friauf에 의해 설명되었으며[24, 26], XRD (single-crystal rotational method)를 통해 tetragonal인 것이 확인되었다. 이후 Havinga에 의해 Θ상의 정확한 결정 구조가 I4/mcm이라는 것이 밝혀졌다[24, 27].

본 연구에서는 10 wt.%Cu (4.5 at.%Cu) 조성에 대해서만 다루므로 그림 2.1의 가장 왼쪽 부분에 해당하는 상당히 확정된 상태도로 물질의 상을 예측할 수 있었다. 10 wt.%Cu 조성의 경우 hypoeutectic에 해당하며, 따라서 고온에서 금속을 녹인 상태에서 굳힐 때

$$L \rightarrow L + \text{proeutectic phase (primary } \alpha)$$
$$\rightarrow \text{primary } \alpha + \text{eutectic phase } (\alpha + \Theta)$$

의 순서로 상이 변화하게 된다. 즉 본 연구에서 분석할 Al-10 wt.%Cu의 경우 주조된 합금의 상이 수지상으로 된 primary α 상과 그 주변에 α와 Θ로 구성된 lamellar 형태의 eutectic 상으로 이루어져 있을 것이라고 예상할 수 있다.

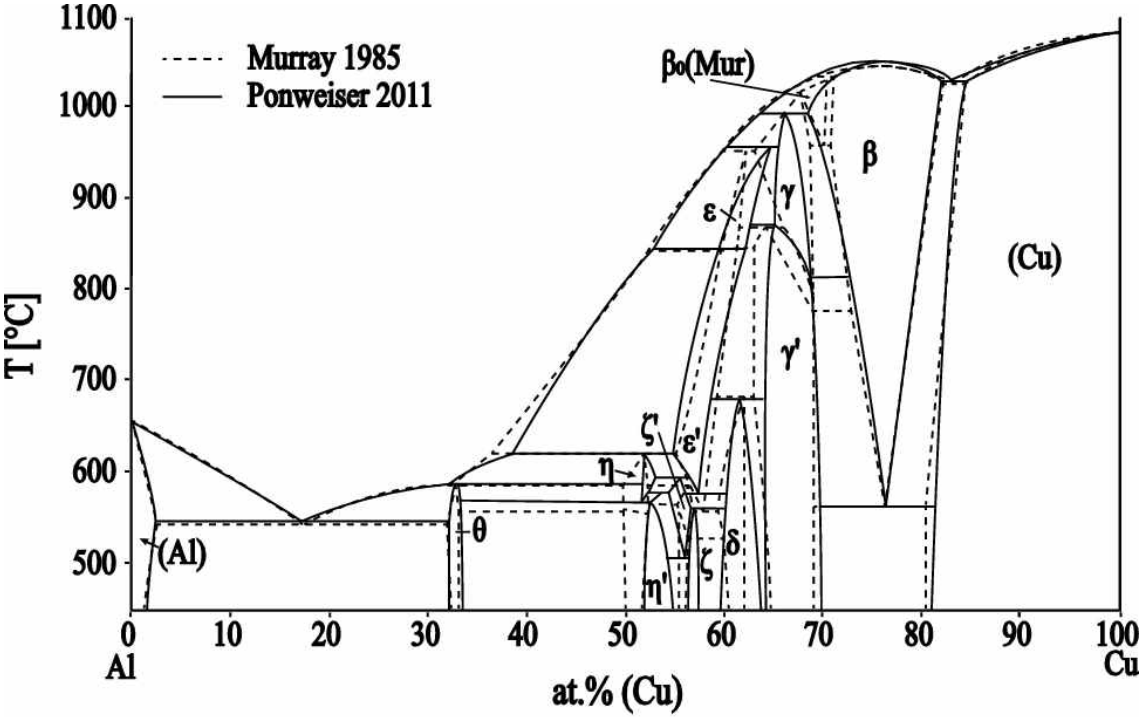


그림 2.1 전체 조성 범위의 두 가지 Al-Cu 상태도 (점선이 1985년도 Murray[19], 실선이 2011년도 Ponweiser et al.[23] 연구 결과 표현)

2.2. 냉각 속도가 Al 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향

알루미늄 주조재를 제작할 때 그 냉각 속도를 조절하는 것은 접종제를 넣어주는 것과 함께 주조재의 결정립을 미세화하여 전체적인 기계적 성질을 향상시키기 위한 대표적인 방법 중에 하나이다[3]. 냉각 속도가 빨라지면 결정립의 크기가 작아지는 효과 뿐만 아니라 SDAS (secondary dendrite arm spacing) 또한 작아지게 하고, 이차상의 primary particle들도 미세하게 만들어 결과적으로 주조재의 강도와 연성을 향상시킨다는 연구 결과들이 존재한다[28-31]. 특히 Al-Cu 합금에서 냉각 속도가 0.1 - 30 ℃/s 로 증가함에 따라 α-Al grain 및 이차상이 작아지는 것은 응력 집중을 완화시키고 크랙을 방해하게 되어 연성을 향상시킨다고 알려져 있으며[31], 마이크로 기공과 이차상이 줄어듦으로써 연성이 향상된다는 연구도 있다[3].

일반적으로 grain size(GS)와 SDAS는 냉각 속도의 함수로,

$$D = Av^{-n}$$

D = Grain size 혹은 SDAS

A, n = 합금에 의존하는 상수

v = 냉각 속도

의 형태로 나타낼 수 있다[3, 32, 33].

한편, Al-Cu 합금에서 냉각 속도가 빨라질 때(12 ℃/s - 340 ℃/s) SDAS, GS 각각이 작아지기는 하였으나 SDAS/GS의 비는 0.025 - 0.029 정도로 거의 비슷하게 유지되었다는 연구 결과가 있다[3].

본 연구에서는 Al-Cu 주조재를 제작할 때 용융상태에서 UST를 통해 변화를 주는 것뿐만 아니라 냉각 속도를 ~ 2-3 ℃/s에서 ~ 50 ℃/s 혹은 ~ 100 ℃/s 까지 총 4단계 혹은 5단계로 변화시키는 것을 통해 grain size와 SDAS를 포함한 미세조직이 어떻게 변화하는지 관찰하고 이것이 기계적 성질에 어떤 영향을 미치는지 관찰하고자 한다.

2.3. Al-Cu 합금의 강화 기구

금속의 강화 기구로는 고용체 강화, 석출 경화, 결정립 미세화 강화, 가공 경화가 있다. Al-Cu 합금은 그중에서도 대표적으로 석출 경화를 통해 강화를 시키는 합금 중 하나이다. 특히 Al-Cu 합금의 경우 주로 5 wt.%Cu 조성 이하의 합금에 대하여 석출 경화 과정을 설명하고, 이와 관련된 연구들이 활발히 진행되었다[34-42]. 이론적으로 평형상태를 유지하며 천천히 냉각시킬 경우에는 상온에서 α 상(Cu 함량이 매우 작은)과 Θ 상(Al_2Cu)이 공존하는 형태로 미세조직이 형성되어야 할 것이다. 그러나 빠르게 냉각시키는 경우(일반적으로는 냉각은 비평형상태로 이루어진다), 상온에서 평형상태의 Θ 상이 바로 생성되기 어려우며, 따라서 합금은 SSSS (Supersaturated solid solution) 형태가 된다. 이것은 상온에서 굉장히 불안정하며, 충분히 온도를 높이고 유지시켜 주면 여러 가지 과정을 거쳐 Cu 원자가 확산되고 이동하면서 최종적으로 안정한 상태인 Θ 상에 도달하게 된다고 알려져 있다[38]. 이렇게 온도를 높여주어 석출을 시키는 과정은 일반적으로 age hardening 이라고 부르며

Supersaturated solid solution (SSSS) → Guinier-Preston (GP) zones (or GP I zones) → GP II zones (Θ″) → Θ′ → Θ

의 단계를 거치는 것으로 알려져 있다[34-39]. 그러나 Al 안에서 Cu의 확산이 매우 느리기 때문에 상온에서는 보통 SSSS로부터 GP zone이 생성되지 않는다[34]. GP I zone은 $\{001\}_{\alpha-Al}$면에 순수하게 Cu 원자의 단일층으로 구성되어 있는 것으로 설명되어지며, GP II zone은 Al_3Cu의 조성을 가지며 두 개의 Cu {002} 층이 3개의 Al 면으로 구분되어진 모습으로 되어 있다고 알려져 있다[37, 40]. 준안정상인 Θ′ 은 강화를 일으키는 주요한 상이며, Al_2Cu 조성의 BCT 구조를 갖는다고 알려져 있다[37, 41, 42]. 마지막으로 Al_2Cu 조성을 가지는 안정한 상인 Θ가 생성됨으로써 age hardening 과정이 끝나게 된다. 그림 2.2(a)의 모식도를 통해 이들 상 중 GP I zone과 GP II zone의 구조에 대해 확인해 볼 수 있다[43]. 일반적으로 GP I zone은 0.4 - 0.6nm 두께에 8 - 10 nm 지름을 가지는 디스크 모양, GP II zone은 1 - 4 nm 두께에 10 - 100 nm 지름을 가지는 것으로 알려져 있으며 Θ′ 은 10 - 150 nm 두께의 판상 형태로 나타난다고 알려져 있다[44]. 그림 2.2(b)의 모식도를 통해 전체적인 age hardening 과정에서 나타나는 상의 대략적

인 원자 배열 구조를 확인할 수 있다[45].

Al-Cu 합금은 단 두 개의 원소로 이루어진 합금이지만 미세조직의 발생과정이 위와 같이 복잡하기 때문에 석출 과정 또한 과포화 정도와 시효 온도에 따라서 다양하게 변화한다[39]. Al-Cu 합금은 그림 2.4의 GP I zone 고용한계선 아래의 온도에서 시효가 진행될 때만 완전한 석출 경화가 이루어질 수 있다[39].

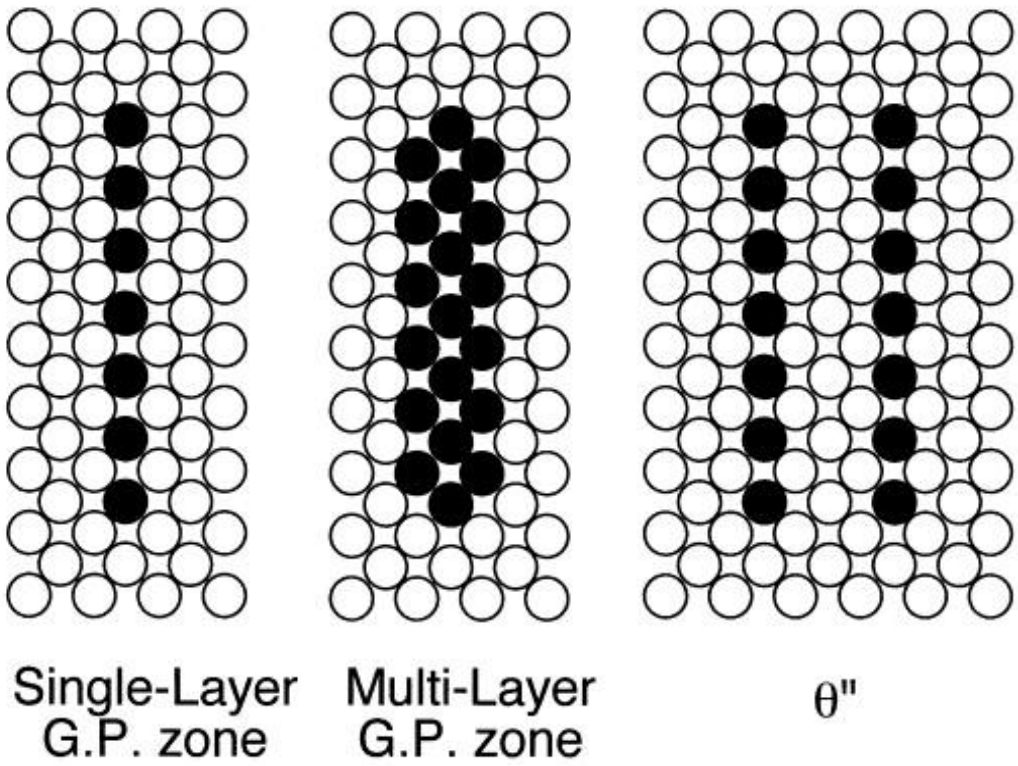


그림 2.2 GP I zone, GP II zone의 원자 배열 모식도[43]

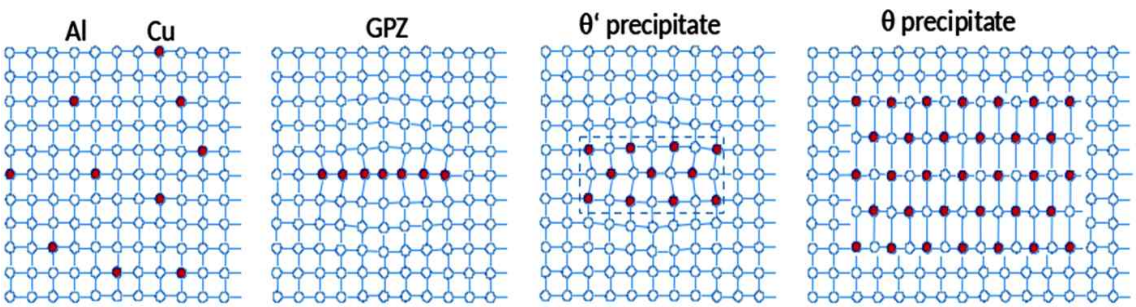


그림 2.3 Al-Cu solid solution, GP zone, Θ′ , Θ 상의 결정 구조를 표현한 모식도[45]

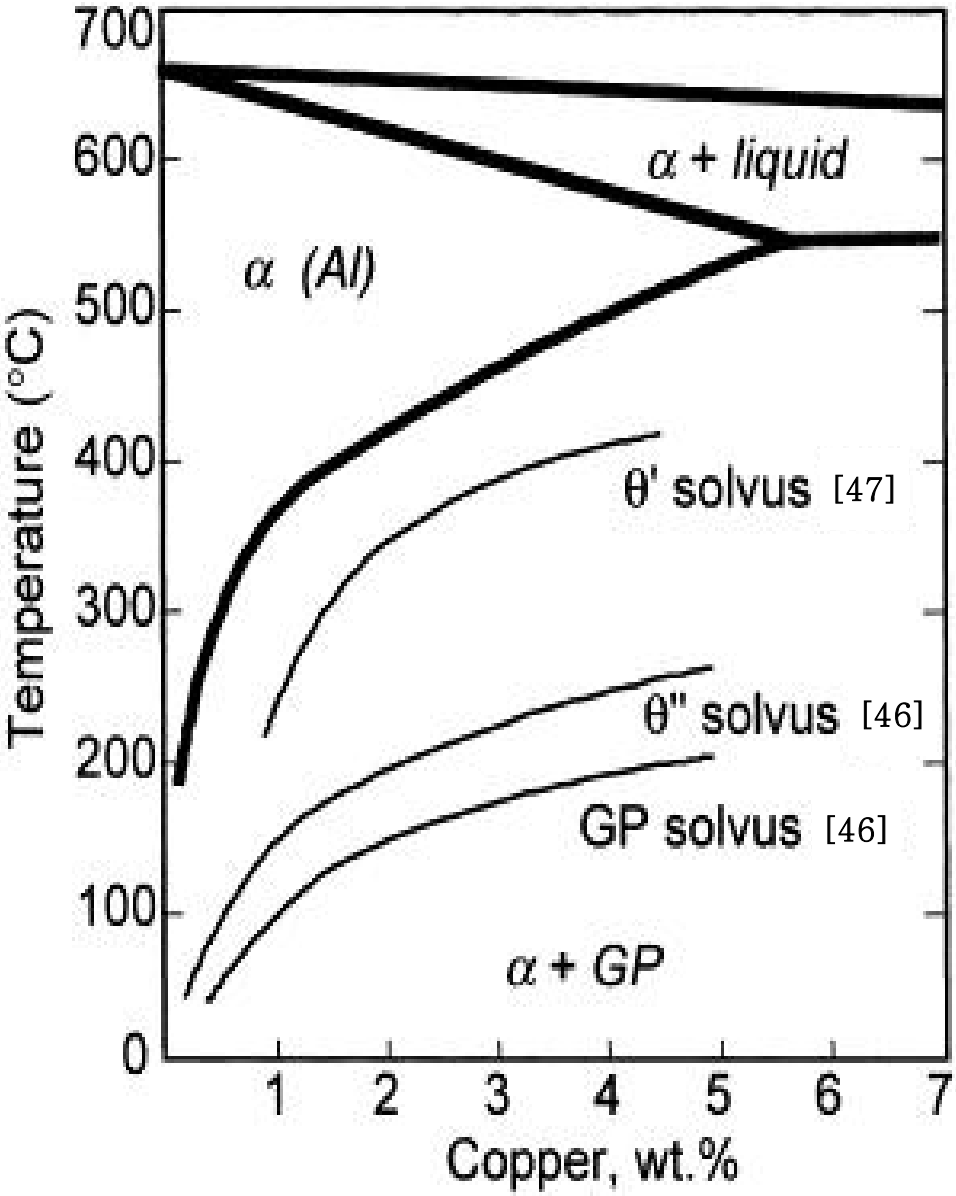


그림 2.4 Al-Cu 상태도 중 Al-rich 한 부분에서의 준안정상의 고용한계선 (GP I zone[46], Θ″ [46], Θ′ [47]를 평형 상태인 Θ의 고용한계선과 함께 그린 것)

한편, 석출 경화 외에도 대표적인 금속의 강화 기구로 고용체 강화, 결정립 미세화 강화, 가공 경화를 고려할 수 있다. 특히 본 연구에서 사용된 Al-Cu 주조 합금에서는 주조 후 따로 소성가공을 하지는 않았기 때문에 가공 경화의 영향은 배제할 수 있고, 그 외 항복 강도에 관여하는 요인들을 선형 결합으로 어림하여

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{gb}$$

로 나타낼 수 있다[48, 49]. 먼저 σ_i는 순수 Al의 고유 강도로 주로 ~ 30 MPa [48, 50]로 알려져 있다. σ_{ss}는 고용체 강화(solid solution strengthening)에 의한 항으로, Al-Cu 주조 합금에서는 Cu만이 고용되어 있으므로

$$\sigma_{ss}^{Cu} = K_{Cu} C_{Cu}^{\frac{2}{3}}$$

로 계산하며, 이때 K_{Cu}의 값은 46.4 MPa/wt.%$^{2/3}$[48, 51, 52]로 알려져 있다. σ_{ppt}는 석출 경화(precipitation hardening)에 의한 강도 상승에 관한 식으로, 예를 들어 {100}$_\alpha$ 판상 Θ′ 의 경우 r_0를 inner cut-off 반지름으로 할 때

$$\sigma_{ppt} = \frac{0.13 \cdot MGb}{2\sqrt{r_p h_p}} \times [f_p^{1/2} + 0.75(A/2)^{1/2} + 0.14(A/2) f_p^{3/2}] \ln\left(\frac{0.158 r_p}{r_0}\right)$$

로 계산할 수 있다[48, 50, 53]. 석출물의 종류에 따라 달라지지만 일반적으로는

$$\sigma_{ppt} = MGb\frac{\sqrt{f}}{r} = MGb\frac{1}{L}$$

의 형태[49, 54, 55]로 어림할 수 있으며, 이때 G는 Al의 전단탄성계수(shear modulus)로 27 GPa, b는 burgers vector로 Al의 경우 0.286 nm, M은 Taylor factor로 무작위의 방위를 가진 FCC 다결정의 경우 ~ 3의 값을 갖고 L은 평균 입자 간격을 의미한다. 특히 판상 석출물의 경우에는

$$\sigma_{ppt} = \frac{MGb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \frac{1}{L} \ln\left(\frac{At}{r_0}\right)$$

으로 계산되고[56-58], 이때 A는 석출물의 접하는 결정면에 관련된 기하학적인 상수로 {100} 면에 대해 1.225, {111} 면에 대해 1.061 등을 사용하며, t는 석출물의 두께, G는 전단탄성계수, r_0는 2b 그리고 ν는 Poisson’s ratio(~ 0.3)이다. 마지막으로 σ_{gb}는 grain boundary가 전위 이동을 방해하는 것에 의한 강화와 관련된 항으로, 다결정 물질에서 grain refinement에 의한 strengthening 효과를 나타내는 식이다. 일반적으로 Hall-Petch (HP) 관계식에 의해

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 + k_{HP} d^{-1/2}$$

으로 표현되며[49, 56, 59, 60], 이와 관련된 Al 합금에 대한 연구 결과들에 의하면 이때의 k_{HP} 값은 0.06에서 0.28 MPam$^{1/2}$로 상당히 큰 편차를 가지고 있다[49,

56, 61-66]. 또한 σ_0는 전위의 이동 저항(내부 마찰 응력), d는 결정립 크기를 나타낸다.

3. 실험 방법

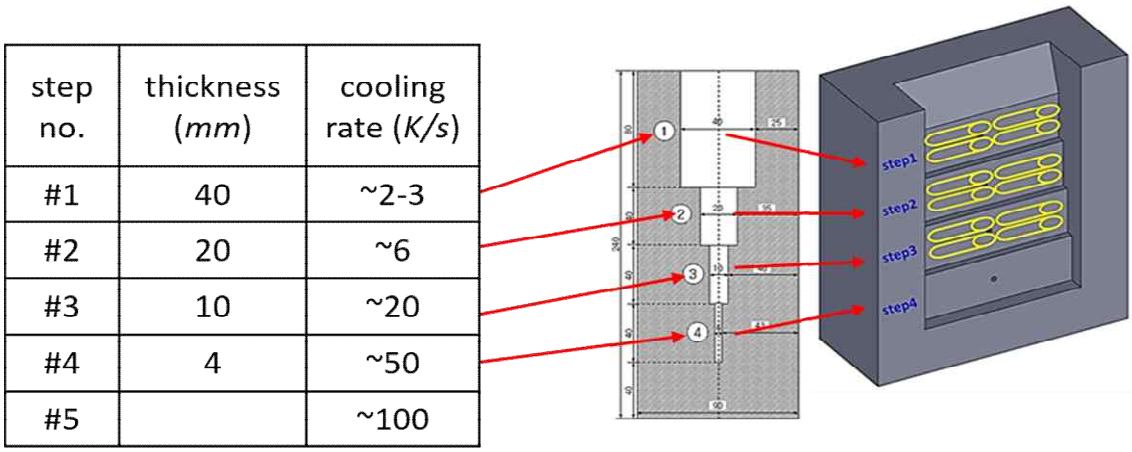
3.1. Al-10Cu 합금의 주조

본 연구에서 사용한 Al-10Cu 합금은 재료연구소(KIMS)에서 제조하였으며, 샘플을 주조한 조건과 방법은 다음과 같다. 먼저 Al과 10 wt.% 조성의 Cu를 녹여 750℃ 용탕 상태를 만들었다. 이 중 UST 샘플의 경우 용탕에 초음파 혼을 침지시켜 18.8 kHz로 60초간 진동시키고 난 뒤 steel step mould에 주입하였다. Step mould는 총 4단계의 두께로 이루어져 있어(최소 4 mm에서 최대 40 mm까지 변화) 아래로 갈수록 냉각 속도가 빨라지게 제작되었다. UST를 하지 않은 샘플(이하 NUST 샘플)은 용탕 상태에서 초음파 과정만 생략하고 동일하게 제작된 steel step mould에 주입하여 굳혔다. 각 제작 조건을 아래 표 3.1과 그림 3.1에 정리하였다. 각 스텝의 냉각 속도는 응고시킬 때 열전대를 이용하여 각 스텝에서의 냉각 곡선을 얻어 결정할 수 있었다.

한 세트의 샘플은 최소 수 분의 취출 시간을 가졌고(이후 UST 처리 여부에 따라 RN, RU 샘플로 표기), 다른 세트의 샘플은 주조 후 2분 안에 모두 취출하였다(이후 UST 처리 여부에 따라 AN, AU로 표기). 이때 취출 시간이란 주조 후 몰드에서 꺼내기 전까지의 시간을 잰 것을 말한다. 또한 이 지연 시간이 없었던 AN, AU의 경우에는 step 5의 냉각 속도까지 제작을 하였다(그림 3.2). 한편, Al-10Cu cast alloy에서의 UST 효과가 heterogeneous nucleation site의 영향을 최대한 더 배제한 상태인 순수 Al 샘플에서도 나타나는지 확인하기 위해 순수 Al 샘플도 동일한 방식으로 step mould에 step 5까지 제조하였다 (그중에서도 step 1 부분은 영역이 작아 step 2 ~ 5 만을 사용하였다). 순수 Al 샘플은 UST 하지 않은 샘플을 NAl, UST 한 샘플을 UAl으로 표기하였다.

Sample code	Alloy	UST (60s)	Molten metal T	Cooling rate	Else
RN, AN	Al-10Cu	X	750℃	2-50 K/s (AN, AU는 2-100 K/s)	Steel step mould (~130℃ preheating) casting
RU, AU		O			

표 3.1 Al-10Cu 합금 제조 조건



step no.	thickness (*mm*)	cooling rate (*K/s*)
#1	40	~2-3
#2	20	~6
#3	10	~20
#4	4	~50
#5		~100

그림 3.1 Steel step mould와 냉각 속도 조건

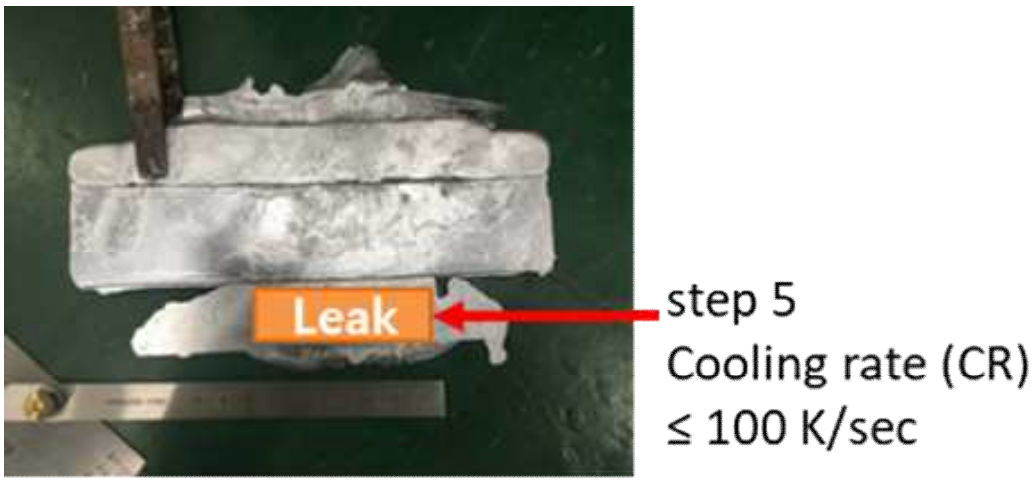


그림 3.2 Steel step mould step 5 부분 모습 및 추정된 냉각 속도 조건

3.2. 금속 시편 준비

합금 샘플의 미세조직 관찰을 위해 400 grit에서 1200 grit까지 연마 후 다이아몬드 페이스트 (~ 1 μm 혹은 ~ 0.05 μm까지)로 미세 연마하였다. 그 후 7% perchloric 산 용액으로 전부 17 V에서 30초 동안 전해연마를 하였다. 전해연마 후에는 에탄올 용액에서 상당 시간 초음파 세척을 하였다. RN, RU, AN, AU 샘플의 경우에는 세척 후에도 표면에 남아 있는 불순물들을 제거해주기 위해 IM 4000으로 75° 기울여 가속전압 6 kV에서 gas flow 0.15로 10분간 이온밀링을 하였다.

3.3. 미세조직 분석

3.3.1. SEM (Scanning electron microscope)

Hitachi사의 FE-SEM인 SU70 모델을 이용하여 SEM 이미지를 얻었다. 가속전압 15 kV를 사용했으며, 50배의 배율로 전체적인 미세조직을 관찰하는 한편, 필요한 부분은 더 확대하여 미세조직을 관찰하였다.

3.3.2. EBSD (Electron backscatter diffraction)

SEM 이미지를 관찰한 Hitachi 사의 FE-SEM SU70 모델에 부착된 TSL사의 EBSD 장비를 통해 grain 관련된 정보를 얻었다. Al_2Cu 상을 넣어줄 경우 해당 장비에서는 분석이 제대로 이루어지지 않아 분석 상은 Al만을 입력하였다. 이미지는 합금 샘플의 중앙 부근의 이미지를 50배율로 읽어와서 1.7 mm(가로) X 5 mm(세로) 크기에 대해 step size 7 micron 조건으로 분석하였다. 위 조건에서 한 샘플당 스캐닝 시간만 약 35분 정도 소요되었다. 이후 TSL의 OIM analysis 8.0 분석 프로그램으로 데이터 처리하였다. 결정립 크기에 대한 통계의 경우, 자동 알고리즘으로 되어 있는 number weighted 대신 area weighted 방식으로 평균과 표준편차 값을 구하였다.

3.3.3. TEM (Transmission electron microscope)

JEOL 사의 JEM-2100F 모델을 이용하여 TEM 분석을 진행하였다. 가속전압 200 kV에 field emission gun을 사용하여 점 분해능이 2.3 Å이고 선 분해능이 1.0 Å인 장비로, 다양한 배율에서 bright field image를 얻은 뒤 HAADF (high-angle annular dark-field imaging) 모드에서 EDS를 하였다. 이때 EDS는 z-contrast로 spot size 1.5 nm, camera length 20 cm 조건에서 2만 배율 확대하여 분석하였다. Al, Cu의 두 원소만 지정하여 데이터를 얻었으며, mapping을 먼

저 한 뒤 특정 부분들에 대해 point analysis를 하였다. 이외에도 일부 두께가 충분히 얇은 샘플들에서는 HR(high resolution) image도 관찰할 수 있었다.

TEM 샘플 제작은 FIB로 하였는데, 분석 초반 primary α 상 내부를 관찰할 때에는 SII Nanotechnology 사의 SMI3050SE 모델을 이용하였으나, 이후 dendrite의 경계를 포함하여 샘플을 제작할 때에는 FEI 사의 Helios 650 모델과 Thermo Fisher Scientific 사의 Helios G4 모델을 이용하였다. 이때 TEM 샘플 제작 영역은 3.3.1. ~ 3.3.2.에서 사용한 합금 샘플의 중앙 부근에서 SEM으로 미세조직을 관찰하여 비슷한 모양과 크기의 primary α 상을 기준으로 하여 제작하였다.

3.4. 조성 분석

3.4.1. EDS (Energy dispersive spectrometer)

3.3.1.의 분석에 사용한 Hitachi사의 FE-SEM인 SU70 모델을 이용하여 SEM image 관찰 시 EDS로도 간단히 성분분석을 진행하였다.

3.4.2. EPMA (Electron probe microanalyzer)

JEOL 사의 JXA-8530F 모델 FE-EPMA (field emission electron probe microanalyzer)로 EPMA 분석을 하였다. 샘플의 전해연마를 한 영역 내에서 대각선 방향으로 가장 위(top), 중앙(center), 아래(bottom) 위치를 지정하고 각 위치별로 primary α 상 영역을 5 ~ 7개씩 선택하여 정량분석을 하였다. Eutectic phase의 경우 해당 장비 해상도로는 정량분석이 불가하여 분석하지 못하였고, 3.3.3.의 TEM-EDS분석으로 조성 확인이 가능하였다.

3.5. 기계적 성질 분석

3.5.1. 나노인덴테이션

Hysitron사의 TI 750 Ubi 모델을 이용하여 나노인덴테이션을 수행하였다. Berkovich 100 nm tip을 사용하였으며 load control 방식으로 측정하였다. 5초 loading 2초 holding 5초 unloading 하는 함수를 사용하였으며 최대 load 값을 1000 μN으로 주었다. Al-10Cu 주조 합금 샘플(RN, RU)을 측정하기 전 나노인덴테이션의 calibration 후 따로 준비한 순수 Al 샘플에 대해 먼저 테스트를 하여 제대로 작동하는지 확인하였다. 그 후 RN, RU 샘플에 대하여 각 스텝마다 4 ~ 6개의 primary α 상에 대하여 각 영역당 최소 12 ~ 221개의 포인트를 method automation 방식으로 측정하였다. Method로 automation 시키기 전 indent 간격을 결정하기 위해 해당 샘플들에 대해 single indent를 먼저 수행하였는데, 각 depth 결과가 130 nm ~ 170 nm 정도로 측정되었다. 소성변형의 영향을 받지 않기 위해서는 depth의 10 ~ 20배 이상 간격을 띄워주어야 하므로 각 method에서의 indent 간격을 4.5 μm ~ 7 μm로 설정하였다(각 primary α 상 영역의 크기에 따라 측정할 수 있는 크기에 제한이 있기 때문에 간격을 달리 하였다). 이후 각 나노인덴테이션 결과에 대하여 SEM image를 통한 압흔 결과와 L-d curve 비교를 통해 데이터 스크리닝을 하였다. 스크리닝 된 결과들은 평균과 표준편차를 구하여 통계처리 하였다.

3.5.2. 비커스 경도 시험

Durable사의 DuraScan G5 모델을 이용하여 비커스 경도 시험을 수행하였다. 사각뿔 형태의 압입자를 시편에 눌러서 생긴 자국의 표면적으로 경도를 측정하였으며, 나노인덴테이션과는 달리 primary α 상들과 eutectic 상들이 겹치도록 보다 넓은 영역에 인덴테이션을 하였다. 20 배율의 이미지에서 동일하게 2 mm 간격으로 10 ~ 15개의 포인트씩 측정하였다. Indent 간격은 압흔의 대각선 길이 2개로 depth를 계산하여 20배 이상 간격인 2 mm로 결정하였다. 500 gf (HV 0,5)의 하중으

로 눌렀으며 누른 후 압흔의 형태가 표준 형태에서 많이 벗어나는 경우 데이터에서 제외하였다.

3.5.3. 인장시험

냉각 속도 step 1 ~ step 3 까지 샘플의 경우 ASTM E8/E8M 방법으로 표준 인장시험이 가능하여 재료연구소에서 인장시험을 실시하였다. 그러나 냉각 속도 step 4 샘플의 경우 사이즈가 매우 작아 다른 방식으로 인장시험을 실시하였다. 이에 따라 동일한 시험 방법에서의 값을 비교하기 위해 냉각 속도 step 1 ~ step 3 샘플에 대해서도 동일하게 새로운 인장시험을 진행했다. 새로운 방식의 인장시험은 Instron사의 Instron 5942 모델의 micro-precision universal test machine을 이용하여 실시하였다. 샘플 사이즈가 매우 작은 관계로 샘플 규격에 맞게 인장용 지그를 새로 제작하여 사용하였다. 인장용 지그의 구조와 실제 모습은 다음과 같다(그림 3.3(a), 그림 3.4). 샘플 사이즈가 작기 때문에 일반적인 extensometer를 달아 strain을 측정하는 것이 불가능하여, digital image correlation (DIC)을 활용하였다. DIC 또한 일반적인 규격으로는 calibration 측정이 불가능하여 새로 calibration grid fixture 및 조명기구를 금속과 신도리코 사의 3D printer(3DWOX 2X모델)를 이용하여 TPU 소재로 제작하고(그림 3.3(b), 그림 3.5) 이를 사용하여 calibration을 하였다.

(a) (b)

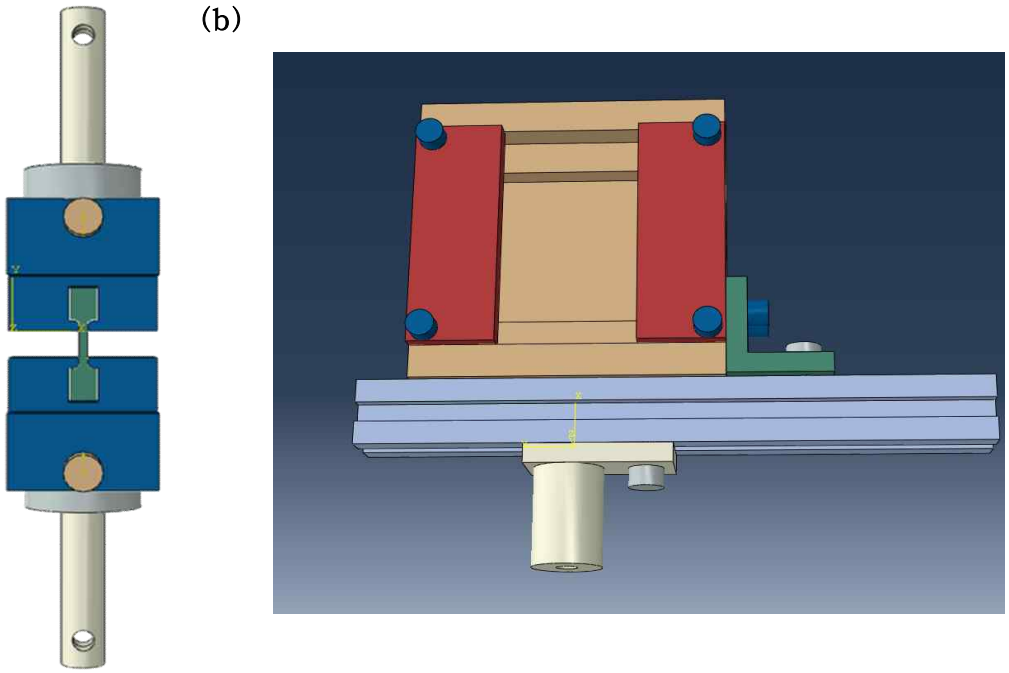


그림 3.3 (a) 소형 시편용 인장 지그 (b) calibration grid fixture 구조

그림 3.4 소형 인장 시편 인장시험 실제 모습 (전체적인 실험 모습, 제작된 인장 지그의 실제 모습 및 조명, 카메라 등과의 배치)

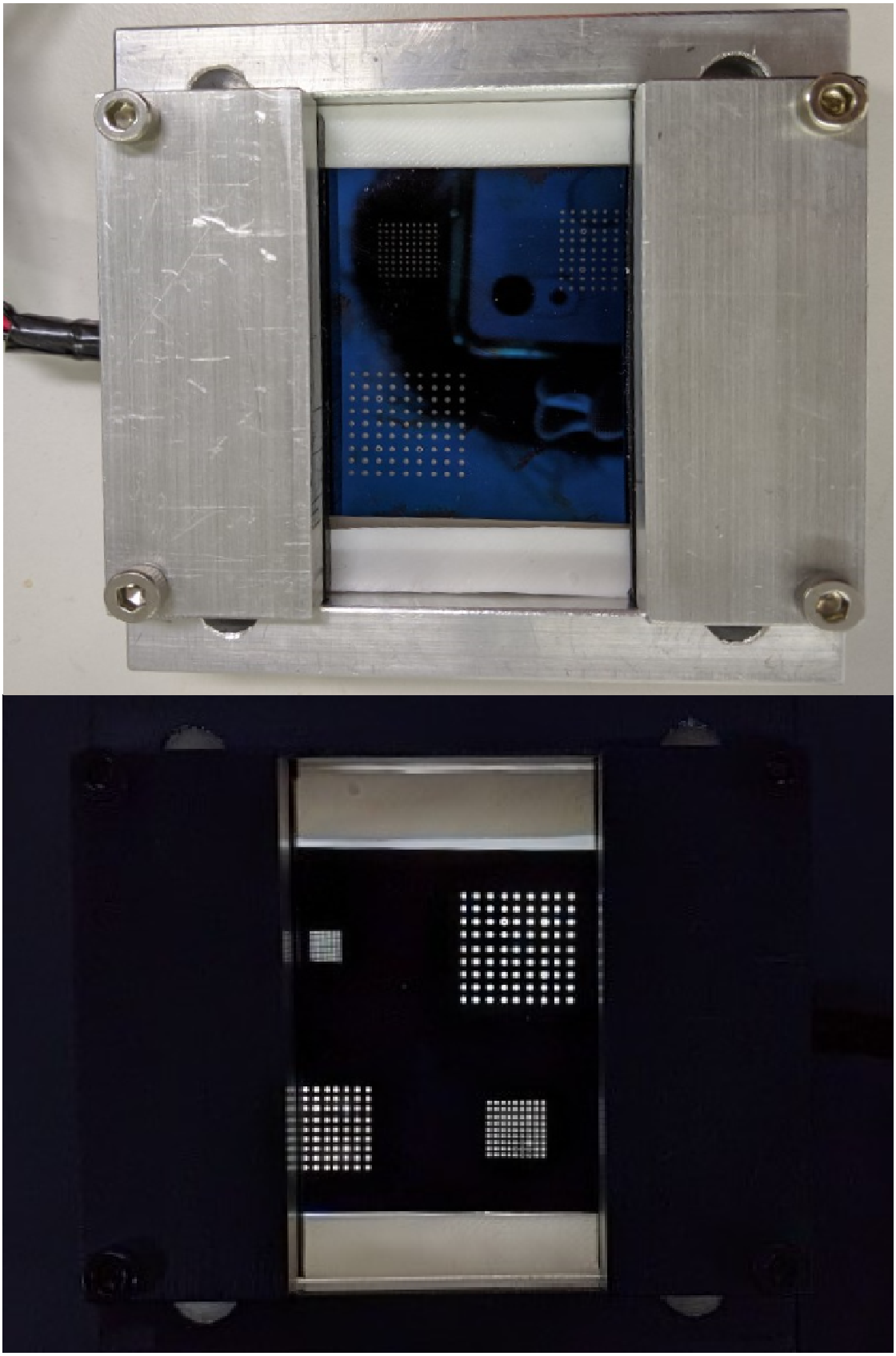


그림 3.5 소형 인장 시편용 calibration grid fixture (조명 off/on 상태)

사용한 샘플의 규격은 ASTM E8/E8M의 비율과 유사하게 작은 크기로 제작하였으며, 두께 0.5 mm, 게이지 길이 6 mm, 폭 2 mm로 시편을 제작하였다. 시편 사이즈에 대한 대략적인 모식도는 그림 3.6, 그림 3.7과 같다.

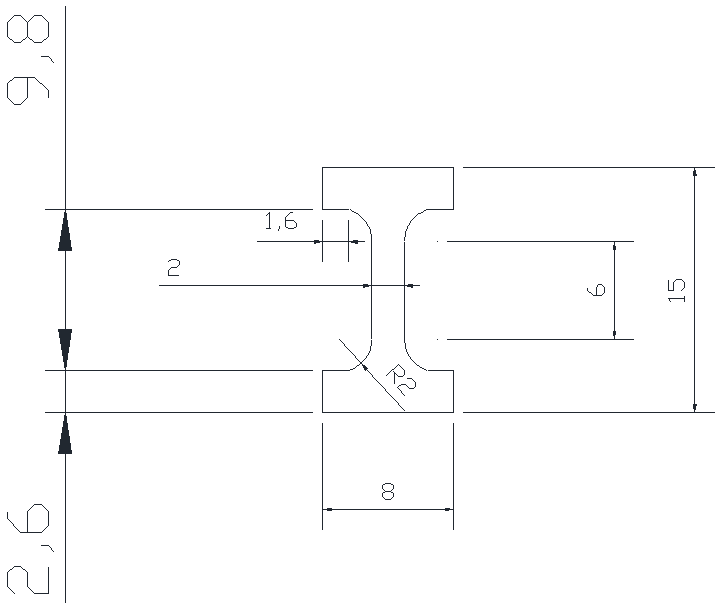


그림 3.6 소형 인장 시편 규격

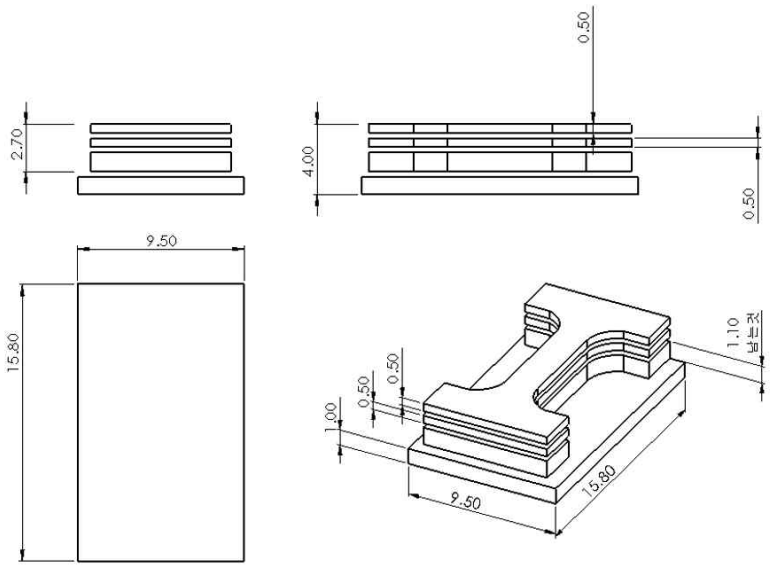


그림 3.7 벌크 안에서의 시편 배치도

4. 결과 및 논의

4.1. UST가 Al-10Cu 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향

4.1.1. SDAS 및 결정립

4.1.1.1. Al-10Cu 주조 합금 (수 분 후 취출)

FE-SEM으로 얻은 SEM image는 그림 4.1, 그림 4.2와 같다. 그림 4.1은 UST를 하지 않은 샘플(이후 NUST)인 RN 샘플 step 1 ~ step 4까지의 SEM image이다.

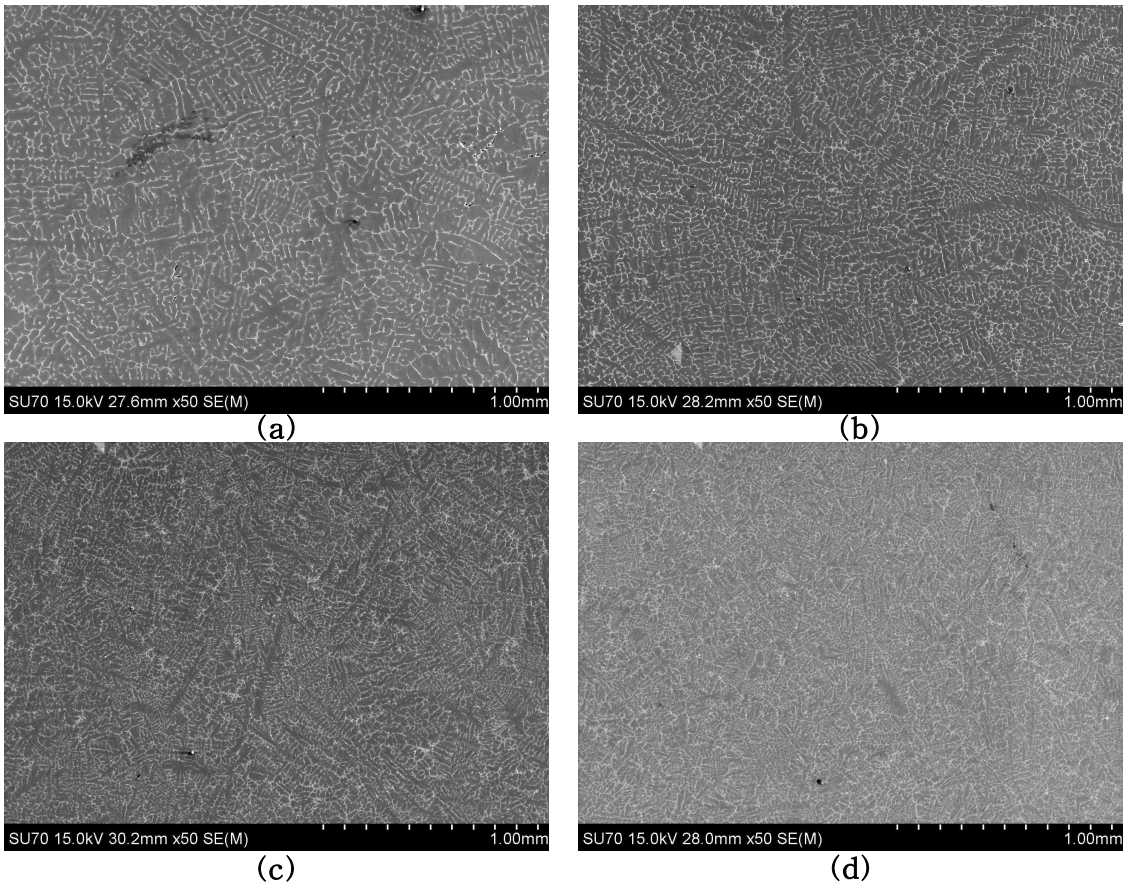


그림 4.1 RN의 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

SEM image를 통해, 냉각 속도가 step 1 ~ step 4까지 빨라짐에 따라 RN 샘플

의 SDAS가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4.2는 UST를 한 샘플(이후 UST)인 RU 샘플 step 1 ~ step 4까지의 SEM image이다. RU 샘플에서도 냉각 속도가 빨라짐에 따라 SDAS가 작아지는 경향성은 동일하게 나타나는 것을 확인하였다.

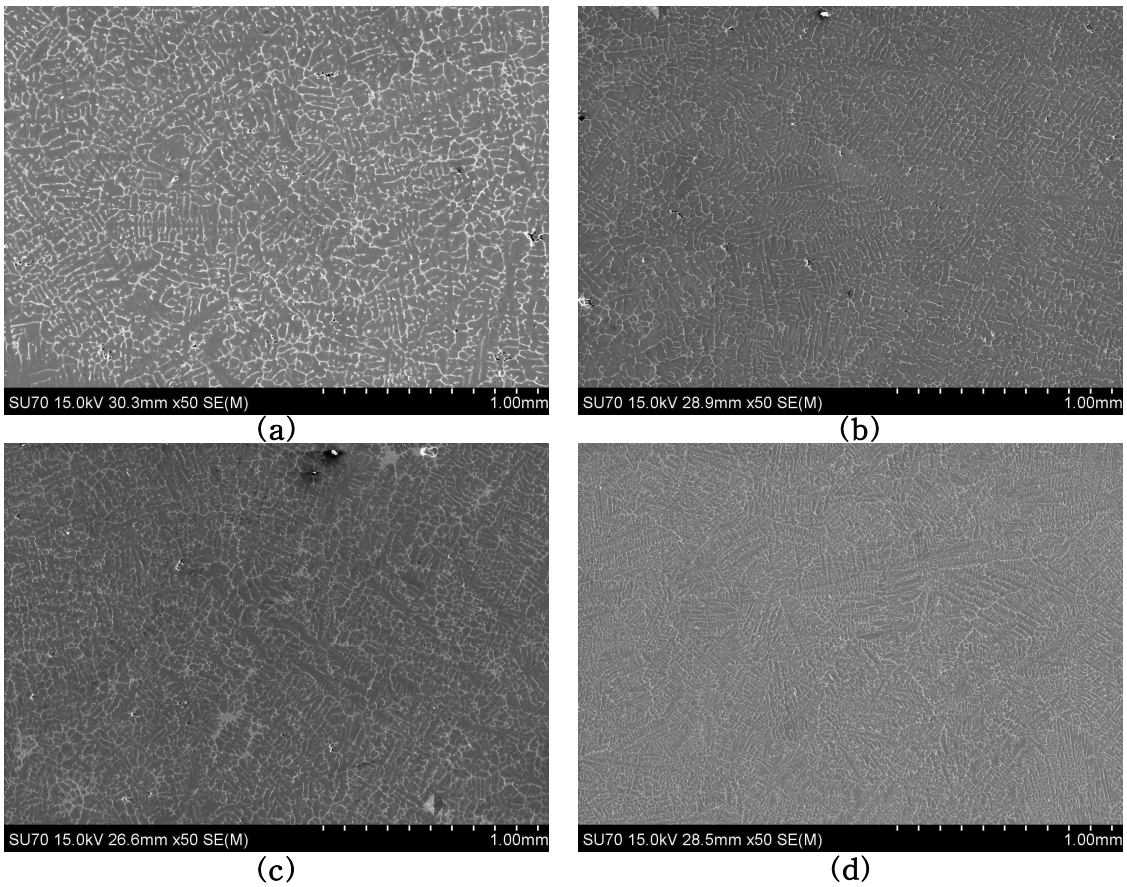


그림 4.2 UST를 한 RU의 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

UST의 여부에 따라 냉각 속도 step에 해당하는 SDAS 크기가 어떻게 바뀌는지 수치적으로 확인하기 위해 4 ~ 5번씩 직선을 긋고 각 길이 안에 포함되는 dendrite arm의 개수를 세어 계산한 결과를 그림 4.3에서 그래프로 나타내었다.

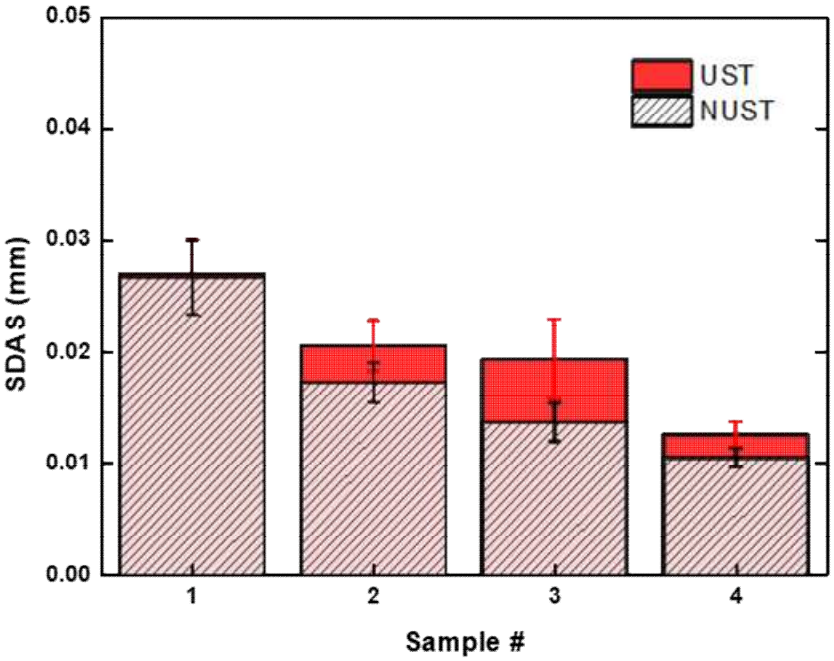


그림 4.3 RN(NUST), RU(UST) 샘플의 SDAS를 냉각 속도 step 별로 평균, 표준편차를 표시하여 나타낸 것

냉각 속도를 빠르게 할수록 UST를 한 샘플이나 안한 샘플이나 모두 SDAS가 줄어들었으나, 줄어드는 정도가 NUST 샘플에서 조금 더 가파르게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 사실로 볼 때, 용탕 상태에서 초음파를 쏘아주는 것은 수지상을 미세화시키는 데에 어떠한 형태로든 방해하는 작용을 하는 것으로 추측된다. 그러나 이 현상과 관련하여서는 재현성을 검증해볼 필요가 있으며, 만일 이 현상이 맞다면 그 정확한 메커니즘에 대해서는 추후 다양한 방법으로의 분석을 통한 연구가 더 필요할 것으로 보인다.

문헌조사에 의하면 Al-Cu 주조 합금에서 냉각 속도를 변화시켜도 SDAS/GS의 비는 0.025 - 0.029 정도로 거의 비슷하게 유지되었다고 하는데[3], 이와 관련하여 본 연구에서 구한 SDAS와 GS(grain size)의 비를 조사해본 결과 step 3번을 제외하고는 냉각 속도와 상관 없이 0.044 - 0.047 정도로 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Step 3번의 경우 특히 UST 샘플의 GS를 측정한 영역에 평균보다 크기가 매우 큰 결정립이 몇 개 존재함으로써(4.1.2.1. 참조) 평균 결정립 크기가 전체적으로 커져서 SDAS/GS 비가 작아졌기 때문에 경향성에서 살짝 벗어난 것으로 보인다. 한편, SDAS/GS의 비를 UST, NUST 샘플로 나누어 계산해본 결

과, NUST 샘플에서는 평균적으로 0.044의 값을 나타냈으며 UST 샘플에서는 평균적으로 0.041의 값을 나타내었다. 각각의 표준편차는 약 0.01 정도로, 아주 근소한 차이로 UST 샘플의 SDAS/GS 비가 더 작아지는 현상을 발견할 수 있었다. 이는 UST를 통해 수지상-결정립의 형태(dendrite-grain morphology) 자체가 변화했다는 것을 의미한다. 즉, UST를 하면 결정립 당 이차 수지상의 양이 더 많아질 것이라고 예상해볼 수 있다. 그러나 이 SDAS/GS 결과 역시 문헌값(0.025 - 0.029)과는 다르게 나타났기 때문에 재현성을 검증해 볼 필요가 있으며, 추가적인 분석이 요구된다.

4.1.1.2. Al-10Cu 주조 합금 (2분 이내 취출)

FE-SEM으로 얻은 SEM image는 그림 4.4, 그림 4.5와 같다. 그림 4.4는 NUST 샘플인 AN 샘플 step 1 ~ step 5까지의 SEM image이다.

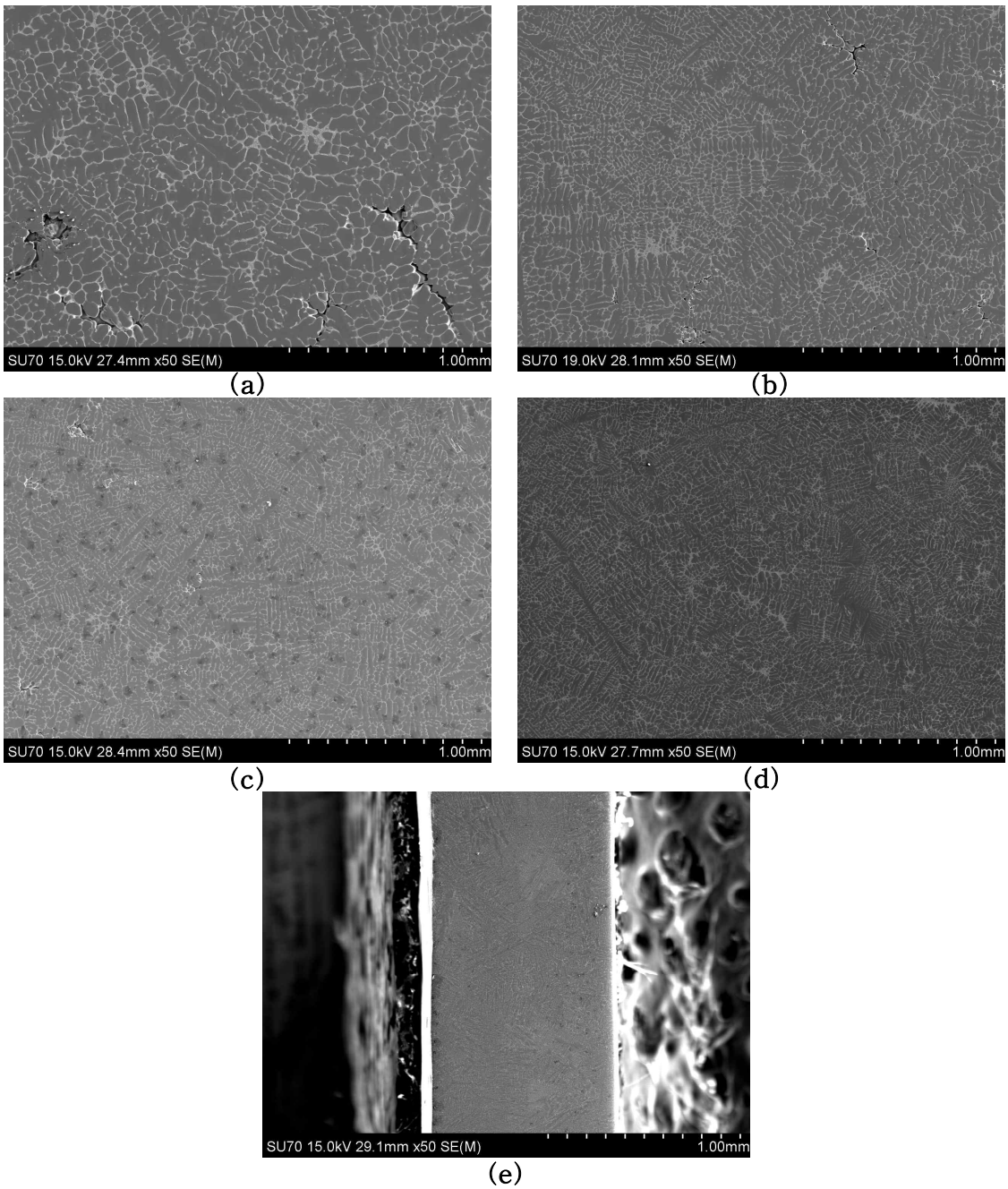


그림 4.4 UST를 하지 않은 AN의 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4, (e) step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

그림 4.5는 UST를 한 샘플인 AU 샘플 step 1 ~ step 5까지의 SEM image이다.

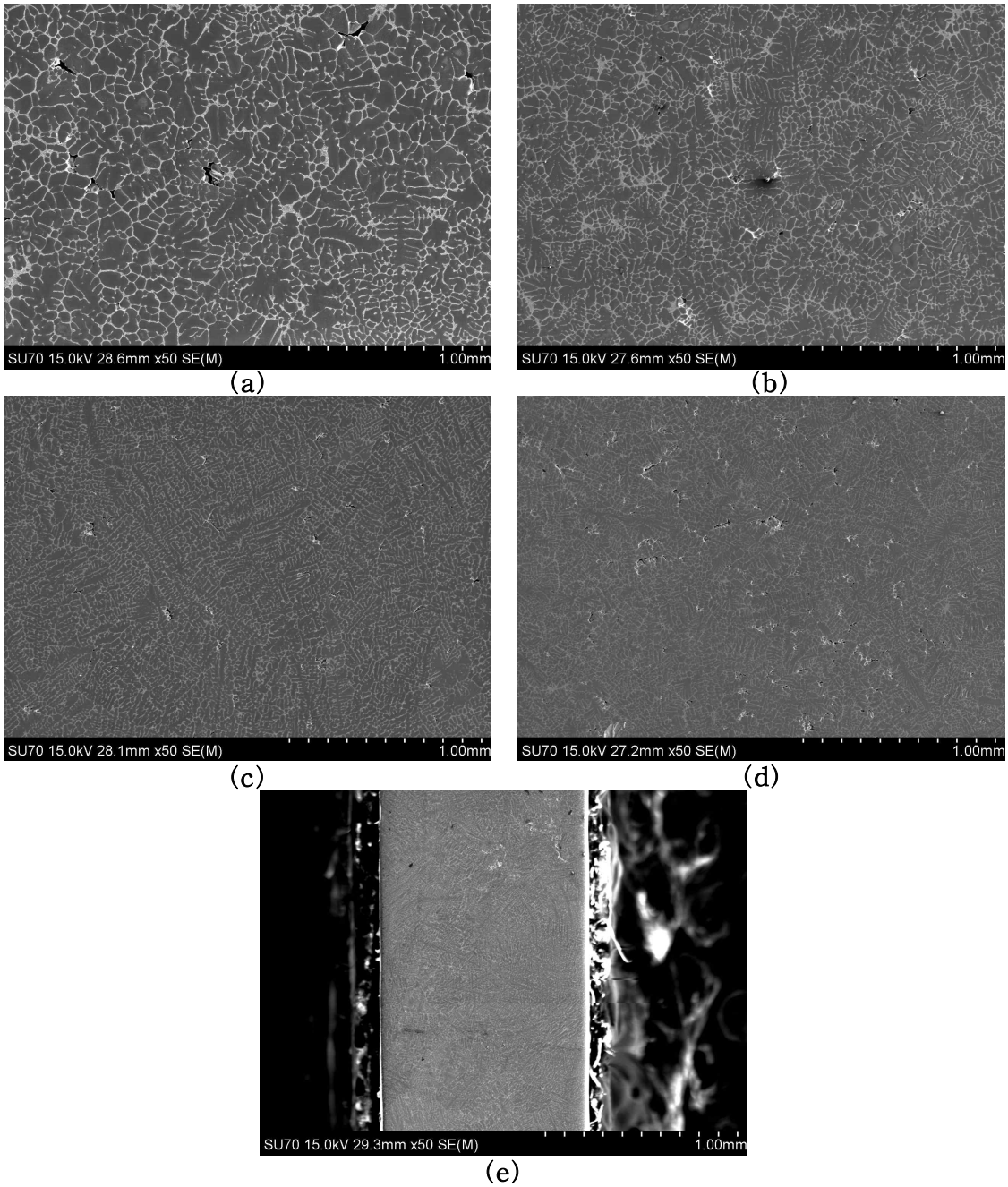


그림 4.5 UST를 한 AU의 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4, (e) step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

SEM image를 통해 이번에도 냉각 속도가 빨라질수록 SDAS가 UST 여부와 관계없이 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, AN, AU 각 샘플의 SDAS 변화를 수치적으로 계산한 결과는 그림 4.6의 그래프와 같다.

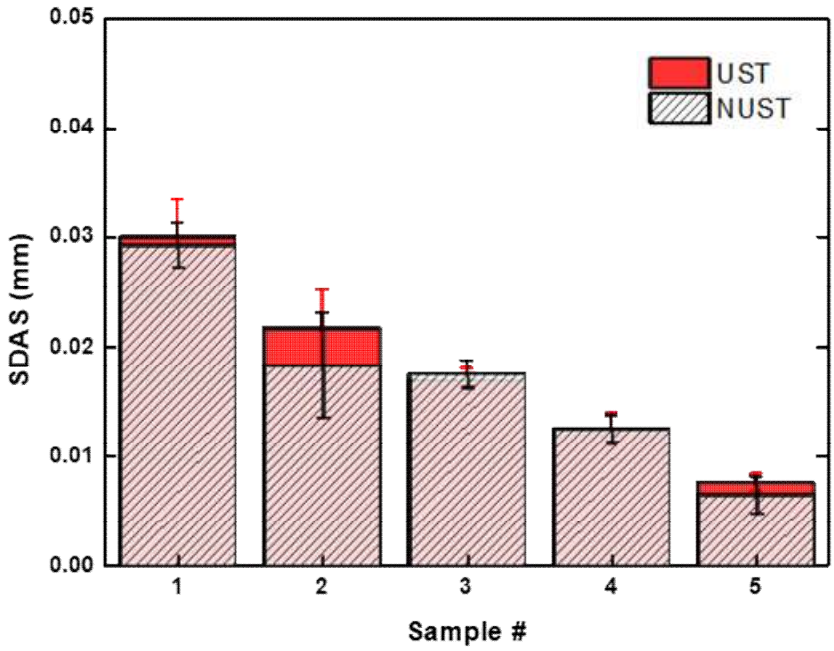


그림 4.6 AN(NUST), AU(UST) 샘플의 SDAS를 냉각 속도 step 별로 평균, 표준편차를 표시하여 나타낸 것

그림 4.6의 그래프를 통해 Al-10Cu 주조 후 2분 이내 바로 취출한 경우에는 UST를 한 경우나 하지 않은 경우나 냉각 속도의 변화에 따라 비슷한 수준으로 SDAS가 작아진다는 사실을 확인할 수 있었다. 이번에도 SDAS/GS 비율을 NUST, UST 각각에 대해 계산해본 결과, NUST 샘플의 경우 평균 0.035, UST 샘플의 경우 평균 0.054의 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한 NUST 샘플은 표준편차가 0.01인 반면 UST 샘플은 0.02로 두 배 가까이 크게 나타났는데, 이는 UST한 것 중 step 1 샘플의 SDAS/GS 값이 다른 값들의 1.5 ~ 2배 수준으로 나타나 경향성을 벗어난 것 때문으로 생각된다. 이 표준편차까지 고려하여 SDAS/GS 비를 비교하더라도 UST 샘플의 SDAS/GS 비율이 NUST 샘플보다 조금 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 앞서 RN, RU 샘플과 반대로 나타난 결과이다. 즉 주조 후 2분 이내 취출한 샘플의 경우 UST 샘플의 SDAS/GS 비가 크다는 것은 결정립 당 이차 수지상의 양이 작다는 뜻이고, 이러한 현상은 주조 후 2분 이내 취출한 UST 샘플의 결정립 크기가 주조 뒤 수 분 후 취출한 UST 샘플의 결정립 크기보다 작게 나타났기 때문이다(4.1.2.2. 참조). 어떠한 형태로든, UST는 일반적으로 주조한 것의 미세조직과는 다르게 수지상-결정립 형태를 변형시키는 것으로 보이며, 그 경향성

에 관해서는 실험 재현성 확립 및 추가 연구가 필요하다.

4.1.1.3. 순수 Al (대조군)

Al-10Cu 주조 합금보다 더 간단한 모델인 순수 Al 주조 합금을 통해 UST가 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향을 비교해보기 위해 순수 Al에 대한 분석도 진행하였고, 그 중 SEM image 결과는 그림 4.7, 그림 4.8과 같다. 그림 4.7과 그림 4.8을 통해 알 수 있듯이, 순수 Al에서는 수지상 형태의 미세조직이 아니라 가장 일반적인 주조재의 구조인 columnar 형태와 equiaxed 형태의 미세조직이 관찰되었다. 또한 SEM image 상에서도 결정립이 구분이 갈 정도로 contrast 차이가 나타났다. 특히 step 1과 step 2 샘플을 보면 결정립의 크기 또한 4.1.1.1.과 4.1.1.2.의 Al-10Cu 합금과는 다르게 매우 큰 것을 확인할 수 있었다.

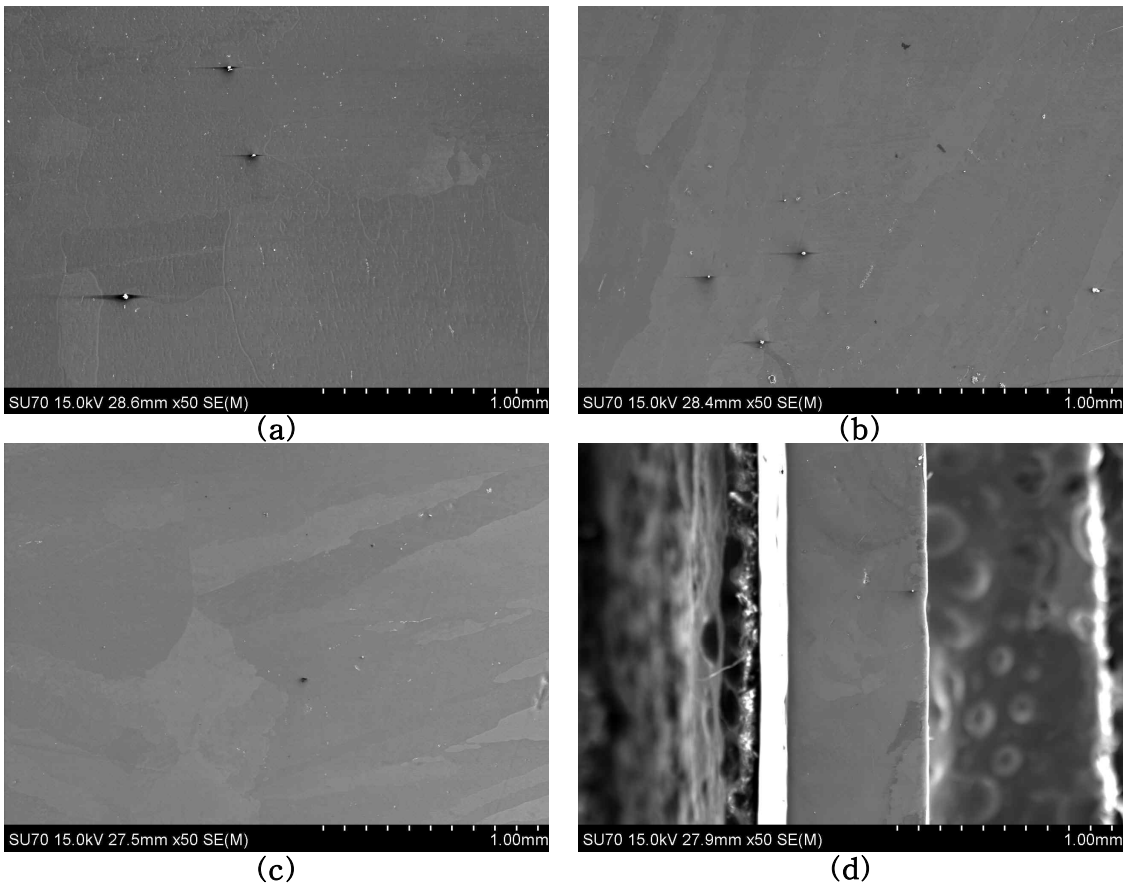


그림 4.7 UST를 하지 않은 NAl의 (a) step 2, (b) step 3, (c) step 4, (d) step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

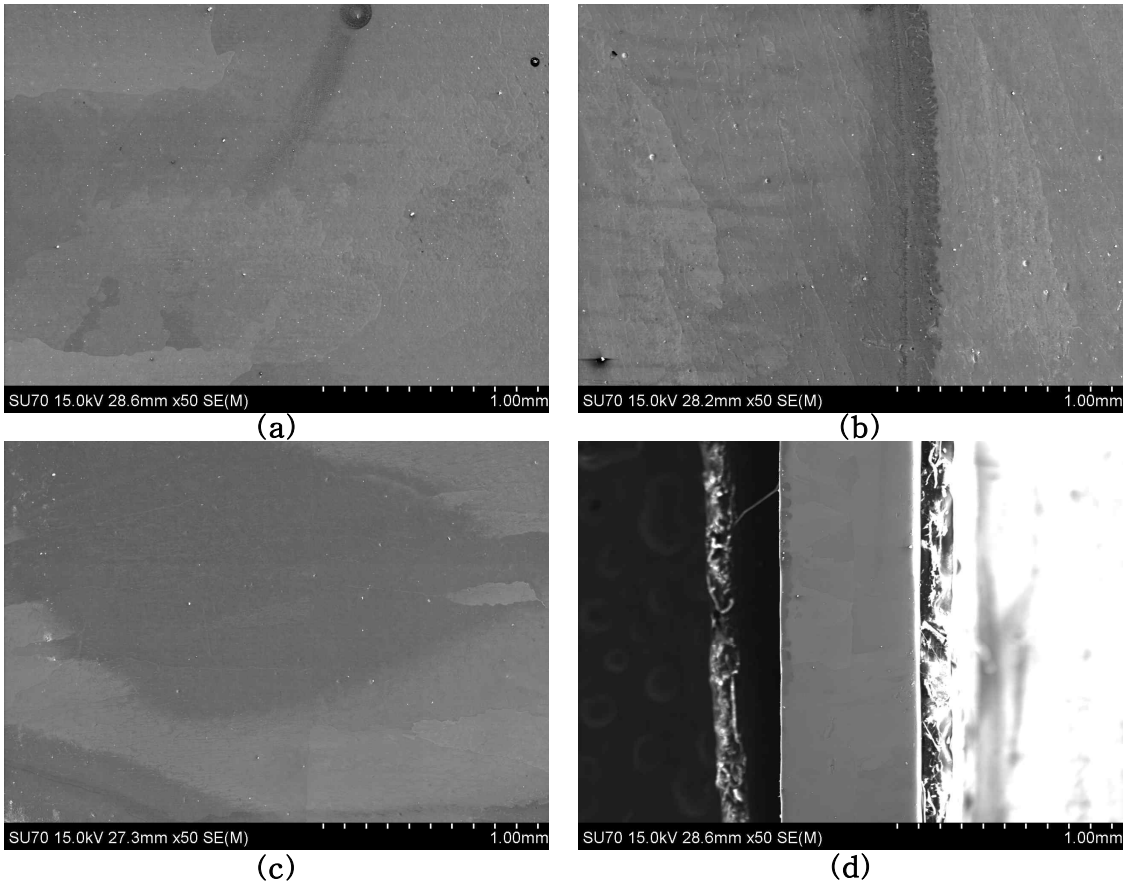


그림 4.8 UST를 한 UAl의 (a) step 2, (b) step 3, (c) step 4, (d) step 5 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 SEM image

4.1.2. 결정립 크기 및 분포

4.1.2.1. Al-10Cu 주조 합금 (수 분 후 취출)

RN, RU 샘플의 EBSD 분석은 주조재의 불균일성에 의한 영향을 배제하고 미세조직 경향의 일관성을 확인하기 위해 총 2차례 각각 다른 위치에서 수행하였다. 샘플 관찰 위치 및 방향과 본 실험의 EBSD 결과에서 사용된 IPF color code는 그림 4.9에 나타내었다. 1차 EBSD 분석 결과는 그림 4.10, 그림 4.11과 같다. 그림 4.10은 NUST 샘플인 RN의 step 1 ~ step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 EBSD 결과를 순서대로 나타낸 것이다. 그림 4.11은 UST 샘플인 RU의 step 1 ~ step 4 냉각 속도에 해당하는 샘플들의 EBSD 결과를 순서대로 나타낸 것이다. 그리고 1차 EBSD 결과의 grain size distribution은 각 step 별로 평균값, 표준편차값, 최대값을 나타내어 NUST 샘플(RN)과 UST 샘플(RU)을 비교하였다(표 4.1). 특히 평균값을 기준으로 보았을 때, NUST 샘플의 경우 냉각 속도가 증가할수록 결정립 미세화 효과가 뚜렷하게 관찰되었으며, UST 샘플의 경우에는 냉각 속도가 증가하여도 결정립 크기에 뚜렷한 변화는 관찰되지 않고 비슷하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 step 1의 느린 냉각 속도에서는 NUST 샘플 대비 UST에 의한 결정립 미세화 효과가 관찰되었으나, step 2 ~ step 4에서는 냉각 속도가 빨라져도 UST 샘플의 결정립 크기는 유지가 되는 반면 NUST 샘플의 결정립 크기는 크게 작아졌기 때문에 기존에 일반적으로 알려져 있던 NUST 샘플 대비 UST에 의한 결정립 미세화 효과와는 반대의 결과가 나타났다. 이는 liquidus 온도에서 100℃ 정도 높은 온도에서 UST를 할 경우 결정립 미세화 효과가 거의 적었다는 보고[9]와 유사한 결과임을 알 수 있다.

한편, 결정립 방향의 분포는 NUST, UST에 상관없이 그리고 냉각 속도에도 의존하지 않고 무작위적으로 나타나는 것으로 확인되었다.

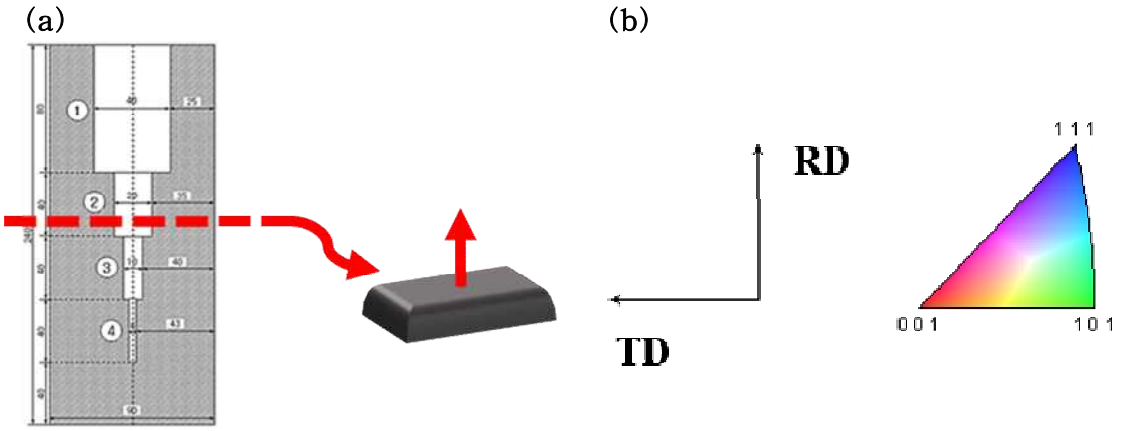


그림 4.9 EBSD 분석을 할 때 (a) 샘플 관찰 방향 및 (b) IPF color code

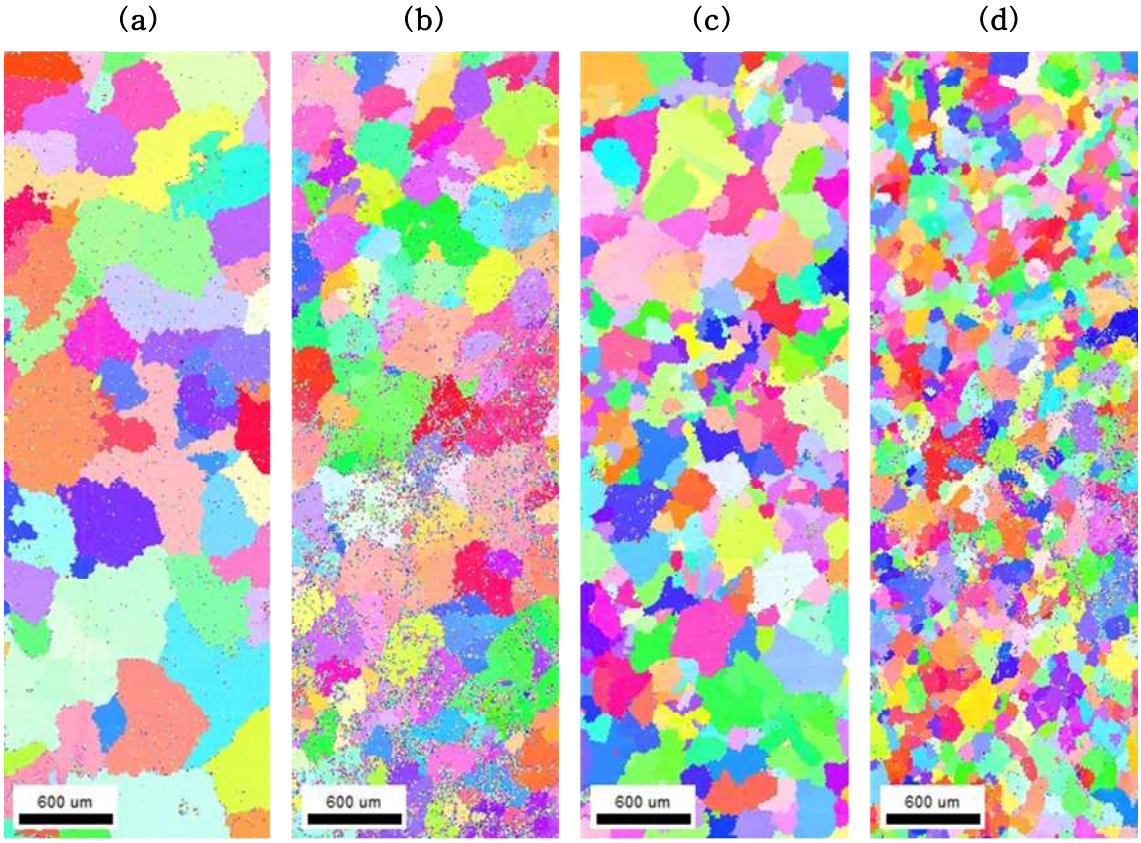


그림 4.10 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도로 주조한 RN 샘플(NUST 샘플)의 1차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

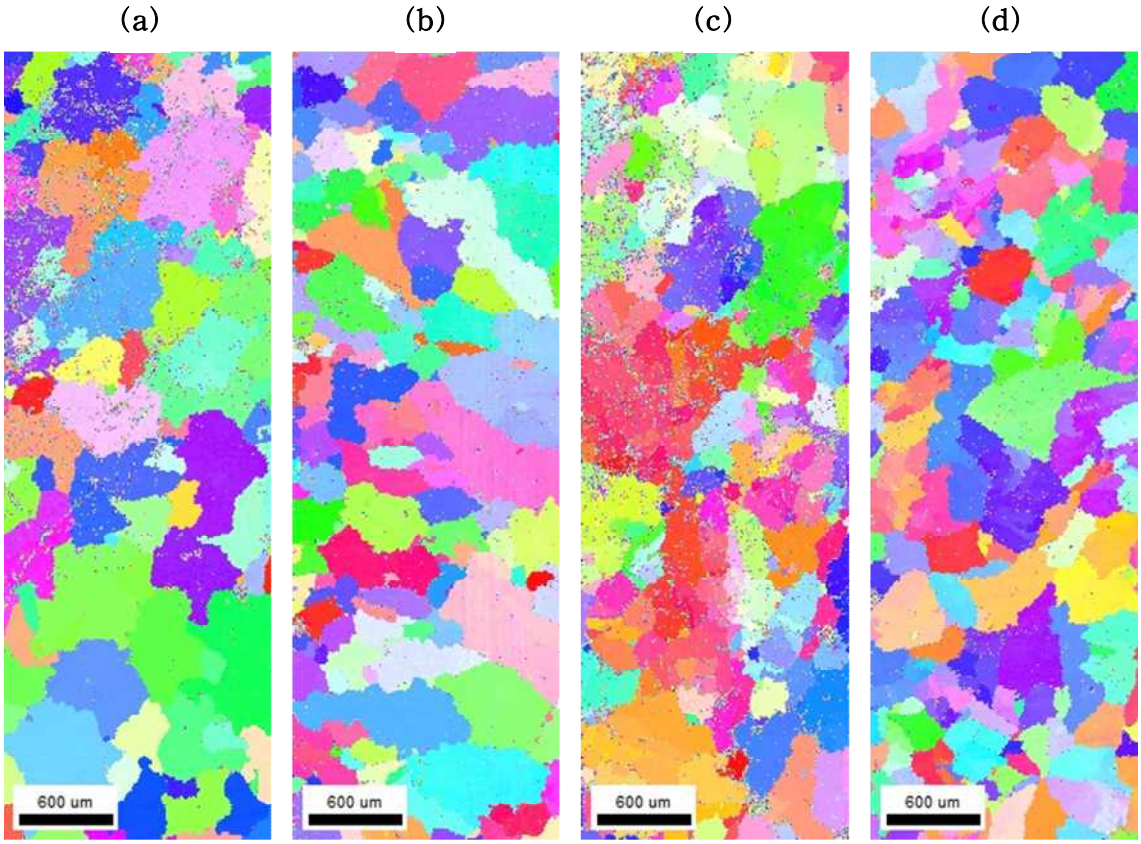


그림 4.11 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도로 주조한 RU 샘플(UST 샘플)의 1차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

1st	Cooling rate (K/sec)	#1 (~2-3)	#2 (~6)	#3 (~20)	#4 (~50++)
RN (NUST)	Average (μm)	708	398	366	187
	Standard deviation (μm)	274	144	130	67
	Maximum (μm)	954	575	536	276
RU (UST)	Average (μm)	476	463	655	395
	Standard deviation (μm)	176	170	239	143
	Maximum (μm)	691	685	936	590

표 4.1 RN, RU 샘플의 1차 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸것

2차 EBSD 분석 결과는 그림 4.12, 그림 4.13과 같으며, 그림 4.10, 그림 4.11과 동일한 형식으로 나타내었다. 마찬가지로 2차 EBSD 결과의 grain size distribution도 각 step 별로 평균값, 표준편차값, 최대값을 나타내어 NUST 샘플(RN)과 UST 샘플(RU)을 비교하였다(표 4.2). 그림 4.12, 그림 4.13, 표 4.2를 통하여 2차 분석 결과 역시 1차 분석 결과와 유사하게 NUST 샘플은 냉각 속도가 빨라질수록 결정립이 미세화된 반면, UST 샘플의 경우 냉각 속도와 상관없이 비슷한 결정립 크기를 유지하는 것으로 나타났다. 이때에는 step 1 뿐만 아니라 step 2에서도 NUST 대비 UST에 의한 결정립 미세화 현상이 나타났는데, 이것은 2차 분석 위치에서 NUST 샘플이 step 1 → step 2로 변화할 때 결정립 미세화 현상이 잘 나타나지 않아서 그런 것으로 생각된다. 2차 분석에서도 역시 step 2 ~ step 4에서는 liquidus 온도에서 100℃ 정도 높은 온도에서의 UST에 의한 결정립 미세화 효과가 적다는 보고[9]와 유사하게 NUST 샘플 대비 결정립 미세화 효과를 관찰할 수 없었다.

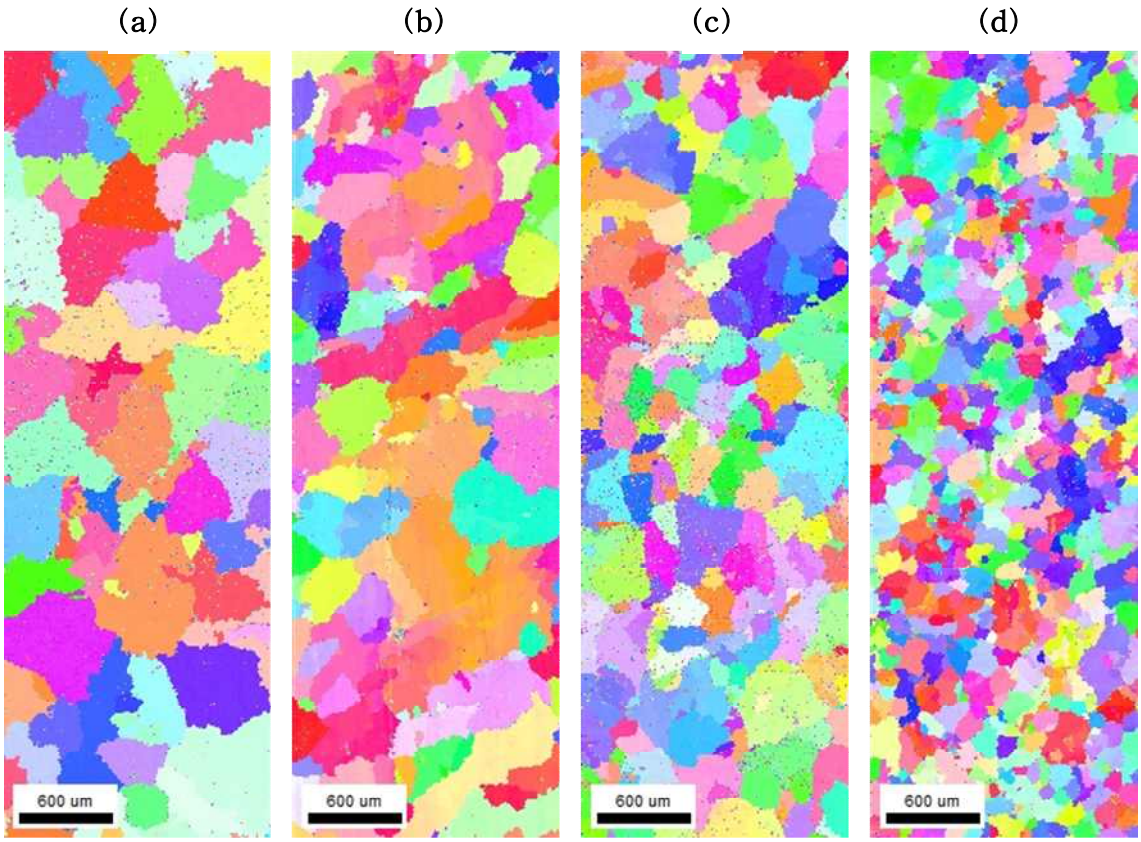


그림 4.12 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도로 주조한 RN 샘플(NUST 샘플)의 2차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

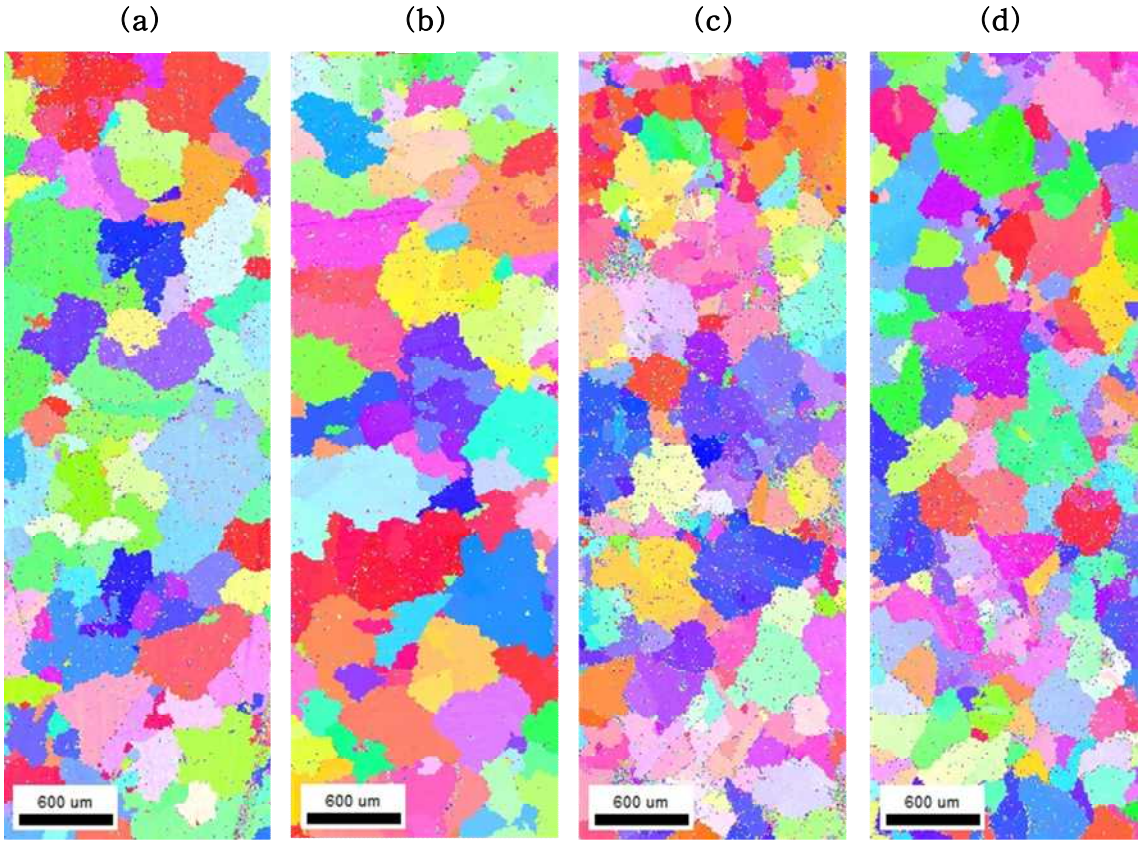


그림 4.13 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 냉각 속도로 주조한 RU 샘플(UST 샘플)의 2차 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

2nd	Cooling rate (K/sec)	#1 (~2-3)	#2 (~6)	#3 (~20)	#4 (~50++)
RN (NUST)	Average (μm)	554	785	383	233
	Standard deviation (μm)	201	320	136	85
	Maximum (μm)	802	1072	573	335
RU (UST)	Average (μm)	486	492	480	474
	Standard deviation (μm)	179	175	171	170
	Maximum (μm)	711	746	712	677

표 4.2 RN, RU 샘플의 2차 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것

4.1.2.2. Al-10Cu 주조 합금 (2분 이내 취출)

Al-10Cu 합금 주조 후 2분 이내 취출한 샘플의 UST(AU), NUST(AN) 샘플에 대해서도 EBSD 분석을 실시하였다. 그 결과를 그림 4.14, 그림 4.15, 표 4.3에 나타내었으며, 그림 4.14, 그림 4.15에서 나타낸 IPF의 color code 및 샘플을 분석한 방향은 그림 4.9와 동일하다. 특히 step 5에 해당하는 가장 빠른 냉각 속도로 주조된 샘플의 경우 샘플의 단면이 매우 얇아서 step 1 ~ step 4에서 분석한 면적의 가로 길이인 1.7 mm보다 샘플 가로 길이가 작았는데, 결정립 크기를 동일한 규격의 이미지에서 한눈에 비교하기 위해 샘플 바깥 면적까지 포함하여 동일한 면적으로 분석을 진행하였다.

그림 4.14, 그림 4.15를 통해 4.1.2.1.에서의 결과와 동일하게 NUST 샘플은 냉각 속도가 빨라질수록 결정립 크기가 작아지고, UST 샘플은 냉각 속도가 빨라져도 결정립 크기가 크게 작아지지는 않고 비슷한 수준으로 유지되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이번에도 결정립 방향의 분포는 NUST, UST에 상관없이 그리고 냉각 속도에도 의존하지 않고 무작위적으로 나타나는 것으로 확인되었다.

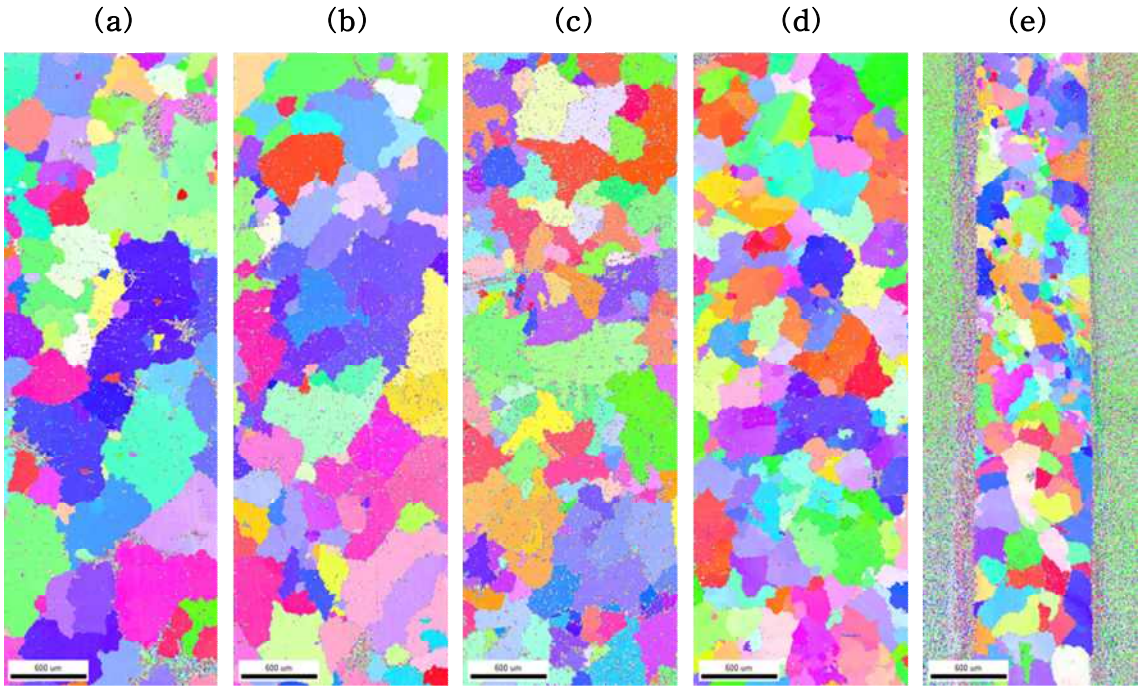


그림 4.14 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4 (e) step 5 냉각 속도로 주조한 AN 샘플(NUST 샘플)의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

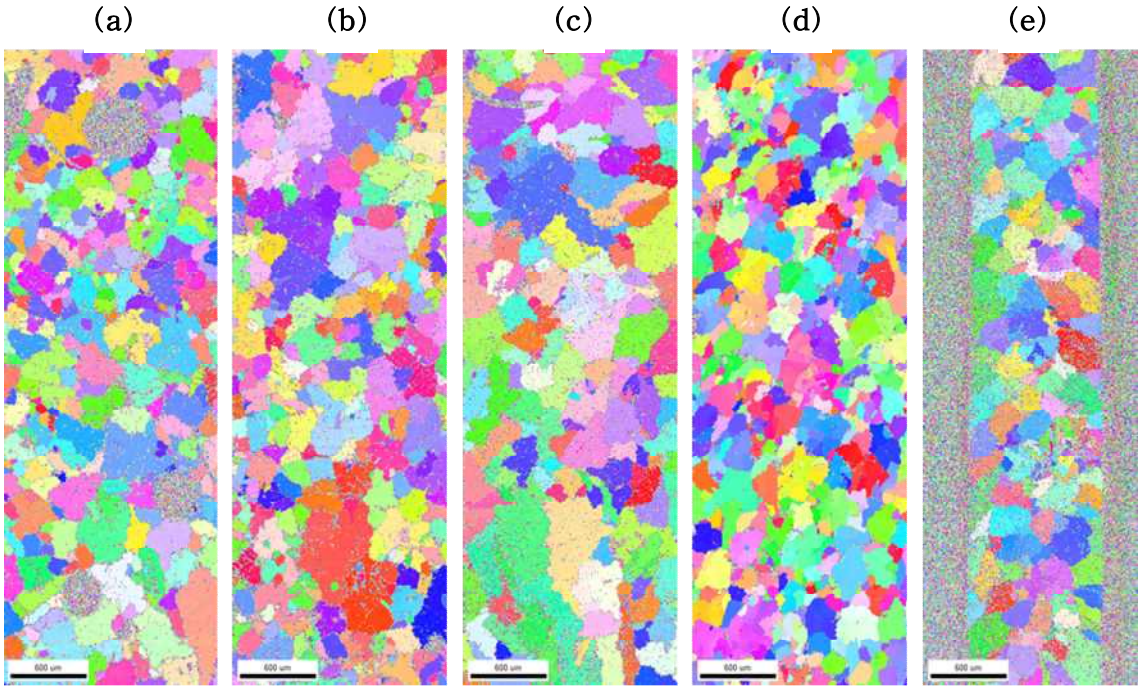


그림 4.15 (a) step 1, (b) step 2, (c) step 3, (d) step 4, (e) step 5 냉각 속도로 주조한 AU 샘플(UST 샘플)의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

1st	Cooling rate (K/sec)	#1 (~2-3)	#2 (~6)	#3 (~20)	#4 (~50++)	#5 (~100)
AN (NUST)	Average (μm)	604	576	437	400	259
	Standard deviation (μm)	220	203	161	144	94
	Maximum (μm)	787	800	593	552	358
AU (UST)	Average (μm)	342	348	486	243	215
	Standard deviation (μm)	128	128	174	87	76
	Maximum (μm)	454	483	656	337	295

표 4.3 AN, AU 샘플의 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것

그런데 표 4.3의 평균값을 기준으로 볼 때 4.1.2.1.과는 다르게 UST 샘플인 AU의 결정립 크기가 냉각 속도와 상관없이 일관되게 NUST 샘플인 AN보다 작다는 것이 관찰되었다. UST를 했을 때 냉각 속도가 빨라질수록 결정립 크기는 비슷하게 유지

된다는 사실은 동일하지만 NUST 샘플 대비 결정립 미세화 효과가 관찰된 이유는 다음과 같이 추론해볼 수 있다. 먼저, 이번 AU, AN 샘플의 경우 주조 후 2분 이내 바로 취출한 샘플들로 주조 이후 어떠한 종류의 열적 에너지가 가해질 수 없는 as-cast 그대로의 상태를 가지는 샘플들이다. 반면 4.1.2.1.에서 분석한 RU, RN 샘플의 경우 주조 뒤 수 분 후에 취출한 샘플들이기 때문에 AU, AN 샘플보다는 열 에너지를 제공받았을 것이다. 용탕 내에서 초음파 처리를 하는 경우 일반적으로는 결정립 미세화 효과를 주게 된다고 알려져 있고, 따라서 AU, AN 샘플의 경우 AU 샘플의 결정립이 AN 샘플보다 작은 크기를 가질 것이다. 그러나 한편 UST에 의해 결정립 크기가 작아진 상태는 오히려 초음파 처리 없이 주조된 샘플보다 열역학적으로 덜 안정한 상태라고 가정해볼 수 있다. 즉, NUST 샘플의 경우가 열역학적으로 더 안정한 상태라고 한다면, 충분한 에너지만 주어진다면 UST 샘플은 NUST 샘플의 결정립 크기에 도달하기 위해 변화하려 할 것이다. 이때 RU, RN 샘플의 경우에는 어느 정도의 온도가 유지되어 열 에너지가 주어졌을 것이고, RU 샘플(UST 샘플)은 이 에너지를 결정립 성장에 사용했을 가능성이 있다. 실제로 표 4.3과 표 4.1, 표 4.2를 비교해 본다면 RN 샘플은 AN 샘플과 결정립 크기가 비슷한 반면, RU 샘플은 AU 샘플에 비해 결정립 크기가 상당히 크다는 것을 확인해볼 수 있다. 따라서 AU 샘플과는 다르게 에너지가 주어진 RU 샘플은 이 에너지의 일부 또는 전체를 결정립 성장에 사용했을 것이라고 추측해볼 때, NUST 샘플 대비 UST에 의한 결정립 미세화 효과는 동일하나 취출 시간에 따른 차이로 4.1.2.1.의 UST 샘플의 결과와 4.1.2.2.의 UST 샘플의 결과가 달라진 것을 설명해볼 수 있을 것이다. 그러나 위 설명은 하나의 가설일 뿐이며, 이를 검증하기 위해 as-cast 이후 온도를 조절하는 것에 대한 후속 연구가 필요하다.

4.1.2.3. 순수 Al (대조군)

Al-10Cu 주조 합금에서의 UST에 의한 미세조직적 변화가 Al-Cu 합금보다 더 단순한 형태인 순수 Al의 상태에서도 나타나는지 확인하기 위해 EBSD 결과를 수행한 결과는 그림 4.16, 그림 4.17, 표 4.4와 같다. 이때 그림 4.16, 그림 4.17에서 나타낸 IPF의 color code 및 샘플을 분석한 방향은 그림 4.9와 동일하다. Step 5는 4.1.2.2.에서와 동일하게 데이터 처리하였다.

표 4.4를 통해 NUST 샘플에서 냉각 속도에 따라 결정립 크기가 가파르게 작아졌지만, UST 샘플에서는 step 2 ~ step 4 정도에서는 결정립 크기가 유지되고 step 5에서도 NUST 샘플만큼 가파르게 작아지지는 않아서 오히려 NUST 샘플 대비 결정립 크기가 큰 것을 확인할 수 있었다.

그러나 그림 4.16, 그림 4.17을 보면 step 3, step 4에서 columnar와 equiaxed 형태가 동시에 발견되는 것을 확인할 수 있었는데, 이 비율이 각각 제각각으로 포함되어 있어서 조금 신뢰도가 떨어지는 데이터라고 생각이 된다. 모든 Al 샘플에 대해 주조된 것의 중앙 부근에서 EBSD 분석을 진행하였음에도 불구하고, 순수 Al 자체의 결정립 크기도 Al-10Cu 합금보다 큰데다가 냉각 속도가 빨라질수록 주조 샘플의 단면 크기가 작아지다보니 이런 현상이 발생한 것으로 보인다. 따라서 보다 정확하게 UST가 순수 Al의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위해서는 각 step 별로 NUST 샘플, UST 샘플에 대해 동일한 형태의 미세조직을 가지고 있는 부분(예를 들면 equiaxed로만 된 부분)을 찾아서 다시 EBSD 분석을 진행해야 할 것이다.

한편, 결정립 방향의 분포는 step 2에서는 워낙 결정립 크기가 커서 카운트된 결정립 개수가 작기 때문에 단언하기 어려우며, 냉각 속도가 빨라짐에 따라 더 많은 결정립에 대한 정보를 통해 확인해보면 이번에도 NUST, UST에 상관없이 그리고 냉각 속도에도 의존하지 않고 무작위적으로 나타나는 것으로 추측된다.

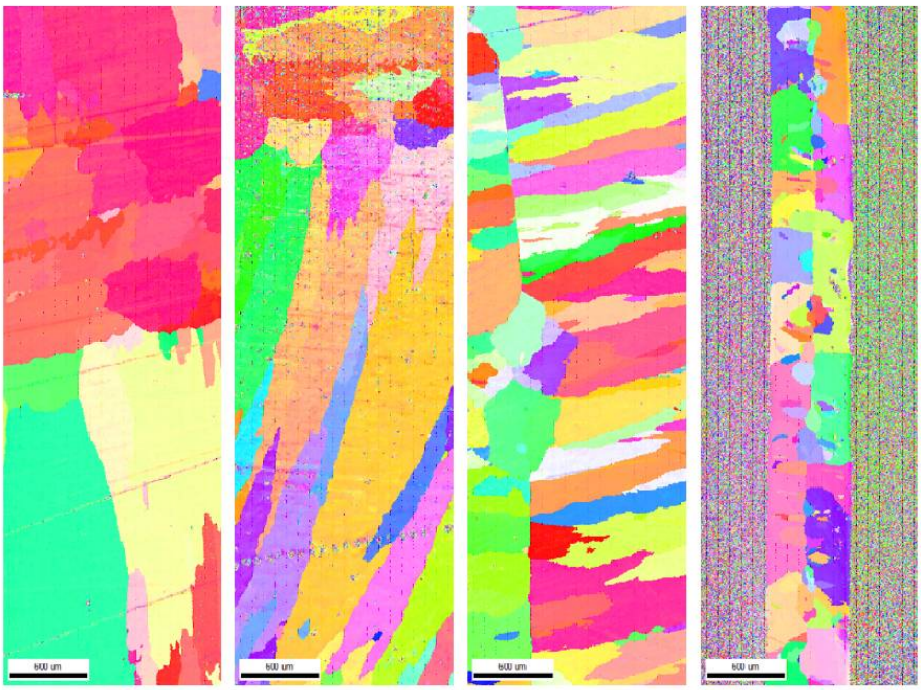


그림 4.16 (a) step 2, (b) step 3, (c) step 4, (d) step 5 냉각 속도로 주조한 NAl 샘플의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

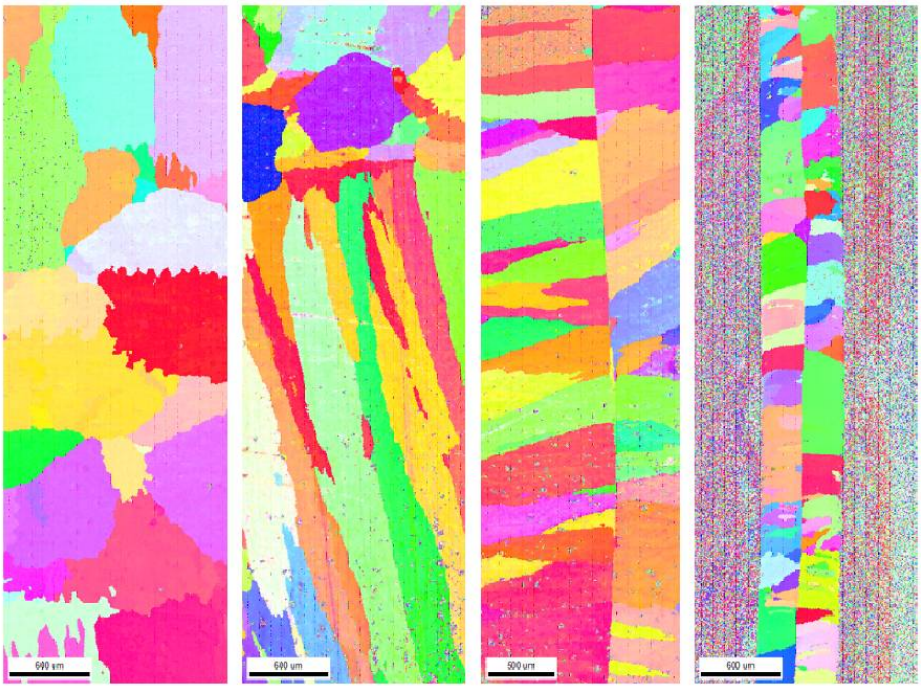


그림 4.17 (a) step 2, (b) step 3, (c) step 4, (d) step 5 냉각 속도로 주조한 UAl 샘플의 EBSD 결과를 IPF map으로 나타낸 것

1st	Cooling rate (K/sec)	#2 (~6)	#3 (~20)	#4 (~50++)	#5 (~100)
NAl (NUST)	Average (μm)	1089	1036	620	299
	Standard deviation (μm)	415	402	228	111
	Maximum (μm)	1330	1324	807	407
UAl (UST)	Average (μm)	679	789	533	323
	Standard deviation (μm)	229	290	193	120
	Maximum (μm)	895	1073	716	416

표 4.4 NAl, UAl 샘플의 EBSD 결과 grain size 분포를 표로 정리해 나타낸 것

4.1.3. UST 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 미세조직에 미치는 영향에 관한 논의

4.1.2.의 결과들을 통해, UST에 의하여 Al-10Cu 주조 합금의 미세조직 중 특히 결정립 크기가 냉각 속도와는 상관없이 NUST 샘플 대비 상당히 비슷한 크기로 유지되는 현상을 관찰할 수 있었다(그림 4.18). 그 메커니즘에 관련하여 다양한 가설을 세워볼 수 있는데, 그중 하나가 바로 Al-Cu 클러스터 자체가 UST에 의해 많은 부분 더 작게 쪼개어져 핵생성에 필요한 embryo 사이즈까지도 도달하지 못하게 되어 핵생성의 빈도를 줄이는 방식으로 빠른 냉각 속도에서도 결정립 크기를 크게 만들었다는 것이다. 본 연구에서 실험한 Al-10Cu 주조 합금의 경우 어떠한 접종제도 추가하지 않고 최대한 접종제의 영향을 배제시킨 상태이기 때문에 heterogeneous nucleation site가 거의 없다고 가정할 수 있다. 따라서 핵생성을 가능하게 하는 site 대부분이 Al-Cu 클러스터 자체라고 본다면, UST가 이 클러스터들을 흩어지게 하여 고르게 분산시키는 효과도 분명 있겠지만, UST의 에너지에 의해 클러스터 자체가 쪼개져 핵생성에 필요한 driving force가 커지게 된다면 오히려 결정립 크기가 커질 수 있다고 추측된다. 이와 관련해서 in-situ 실험을 진행할 수 있다면 가장 좋겠지만, 현재의 기술로는 불가능한 상태이다. 따라서 차선책으로 고온 XRD를 찍어 Al 주변 분포를 확인해보는 방식으로 위 가설에 대한 작은 실마리를 찾을 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 위 가설이 맞아 액상 내의 클러스터가 UST에 의해 변하는 것이라면 Al-Cu 합금 외에 순수 Al을 가지고 UST 처리 여부에 따라 결정립 크기를 비교한 실험(4.1.2.3.)에서도 동일하게 UST를 한 경우에는 냉각 속도에 의존하지 않고 비슷한 결정립 크기를 유지했어야 한다. 그러나 4.1.2.3.에 의하면 그렇지 못한 것을 발견할 수 있다. 이것은 순수 Al의 EBSD 분석 결과를 통해 그 원인을 유추해볼 수 있다. 분석된 결과 이미지에서 columnar zone이 다수 보였던 것으로 보아, 샘플의 중앙 부분을 골라 분석을 진행하였음에도 불구하고 결정립 크기가 워낙 크다 보니 equiaxed zone의 영역 비율이 작게 나타난 것으로 보인다. 따라서 4.1.2.3.의 EBSD 분석 결과는 columnar zone과 equiaxed zone이 섞인 부분, equizxed zone 부분 등 일정한 기준이 없이 일괄적으로 샘플 중앙 부근에서 EBSD 분석을

진행한 것이기 때문에 UST에 의한 정확한 결과를 보여주고 있다고 말하기 어렵다. 따라서 NUST, UST 샘플에서 공통적으로 equiaxed로만 되어 있는 미세조직을 분석하는 등 동일한 조건에서 다시 추가 분석이 필요한 것으로 보인다.

이 외에도 UST가 냉각 속도와 관계없이 결정립 크기를 유지하는 현상의 메커니즘에 대해서는 UST에 의한 과냉각 및 핵생성 사이트와 관련된 추가적인 실험 및 후속 연구가 필요하다.

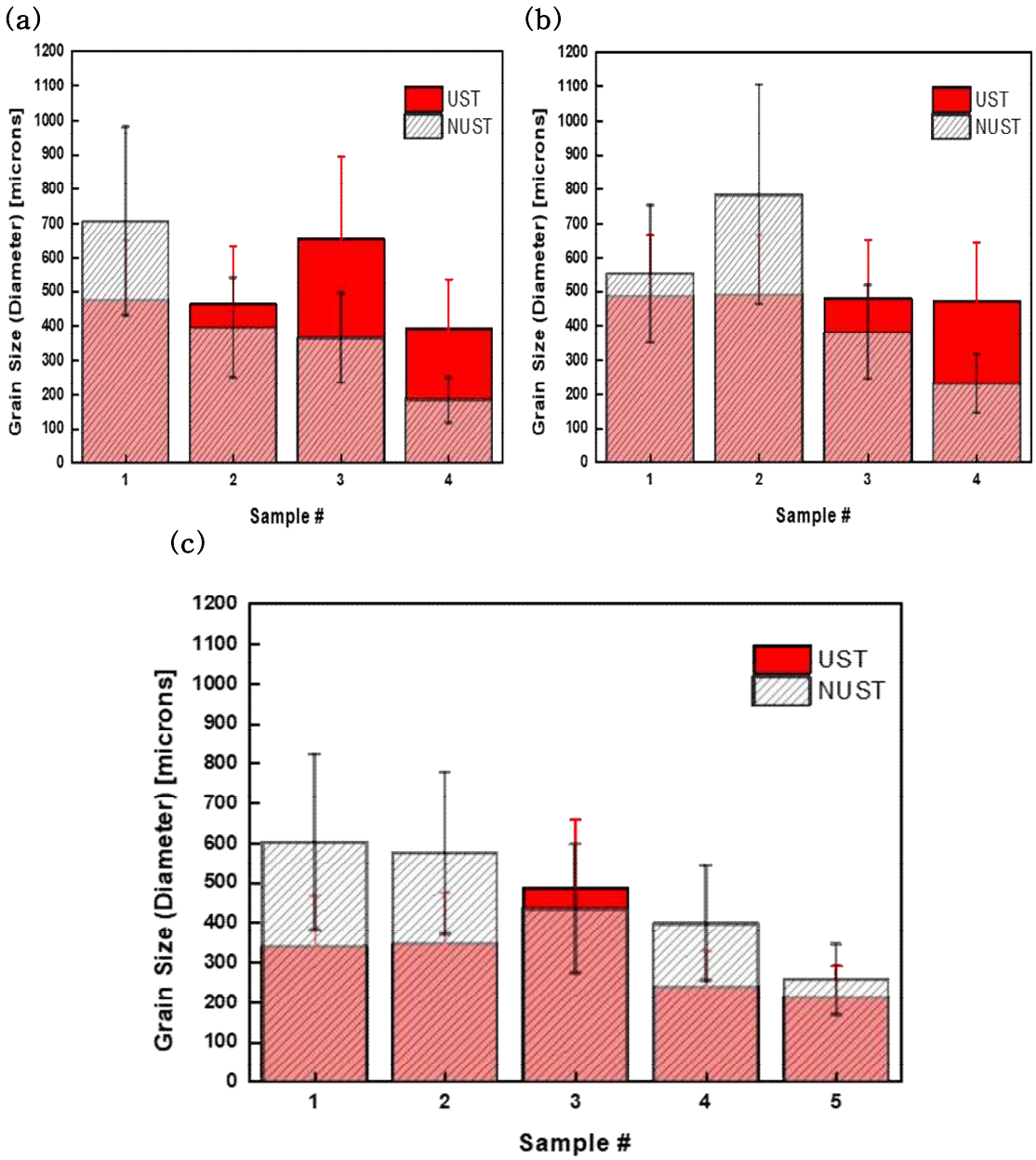


그림 4.18 NUST 샘플 RN과 UST 샘플 RU의 grain size (a) 1차 비교, (b) 2차 비교 및 (c) NUST 샘플 AN과 UST 샘플 AU의 grain size 비교

4.2. UST가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향 (수 분 후 취출된 샘플)

4.2.1. 항복 강도 및 연신율

UST가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장시험을 실시하였다. 그 결과는 그림 4.19, 표 4.5와 같다. 그림 4.19의 실선 그래프는 재료연구소에서 실시한 인장시험 결과이며, 점선 그래프는 step 4번 샘플의 크기에 맞추어 최적화해 설계한 소형 인장시험(3.5.3 참조)을 step 1 ~ step 4 샘플에 대해 적용하여 실시한 인장시험 결과이다.

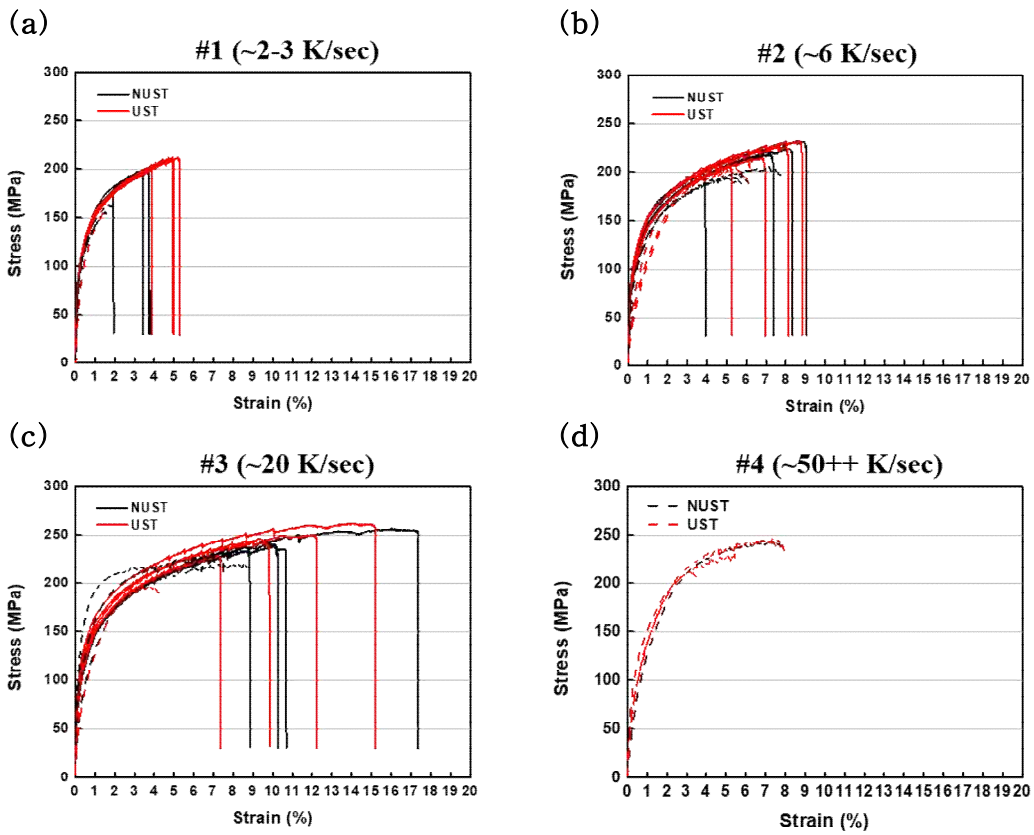


그림 4.19 Step 1 ~ step 4 샘플의 인장시험 결과를 표시한 것*

** 실선 데이터는 재료연구소에서 실험을 수행함*

Tensile test method / 냉각 속도에 따른 분류		ASTM E8/E8M (*MPa*)		소형 인장시험 (*MPa*)	
		Average	Standard deviation	Avarage	Standard deviation
#1	NUST	112.75	3.7749172	113.9886	4.3681487
	UST	112.25	4.1932485	99.43833	12.504575
#2	NUST	106	5.2915026	101.27175	6.1329315
	UST	105.75	7.6757193	89.46782	9.4000764
#3	NUST	102.5	2.3804761	106.85775	25.24548
	UST	115.75	9.1423921	110.8446	11.671646
#4	NUST	크기가 작아 실험 불가		83.32485	1개 유효 값만 얻음
	UST			109.52837	16.541136

표 4.5 Step 1 ~ step 4 샘플의 인장시험 결과를 표로 정리한 것

그림 4.19, 표 4.5에서 알 수 있듯이, step 1 ~ step 4 냉각 속도에 대하여 항복 강도가 어느 정도 비슷하게 나타났다. Step 1의 ASTM E8/E8M 방식으로 실험한 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 109 ~ 118 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 108 ~ 118 MPa로 나타났다. Step 1의 소형 인장시험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 110 ~ 118 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 90 ~ 108 MPa로 측정되었다. Step 2의 ASTM E8/E8M 방식 실험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 99 ~ 111 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 97 ~ 114 MPa로 나타났다. Step 2의 소형 인장시험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 94 ~ 105 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 80 ~ 99 MPa로 측정되었다. Step 3의 ASTM E8/E8M 방식 실험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 100 ~ 105 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 107 ~ 128 MPa로 나타났다. Step 3의 소형 인장시험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 89 ~ 169 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 102 ~ 119 MPa로 측정되었다. Step 4의 경우 시편의 크기가 매우 작아 ASTM E8/E8M 방식의 실험은 불가능하였고, 소형 인장시험 결과 NUST 샘플의 항복 강도는 83 MPa, UST 샘플의 항복 강도는 92 ~ 125 MPa로 측정되었다. 이 중 소형 인장시험 결과의 경우 샘플의 매우 일부분을 채취해 인장 시편을 제작하였기 때문에, 샘플의 중앙 부근에서 시편을 제작하였음에도 불구하고 주조 합금의 특성상 편차가 크게 나타났다.

연신율의 경우, ASTM E8/E8M 실험 결과 대체적으로 UST 샘플이 NUST 샘플

보다 크거나 비슷하게 나타났다. Step 1에서는 NUST 샘플이 1.9 ~ 3.8%, UST 샘플이 3.9 ~ 5.3%로 나타났다. Step 2에서는 NUST 샘플이 3.9 ~ 9.0%, UST 샘플이 5.3 ~ 8.8%로 나타났다. Step 3에서는 NUST 샘플이 7.4 ~ 15%, UST 샘플이 7.3 ~ 13%로 나타났다. 그러나 역시 주조재이다 보니 연신율에서도 편차가 크게 나타났다. 연신율의 경우 UST에 의해 전반적인 미세조직이 조금 더 homogeneous해져서 크게 늘어나야 할 것 같지만 꼭 그런 경향성을 갖는 것도 아닌 결과가 나온 것은, UST에 의한 cavitation 효과에 의하여 오히려 연신율을 떨어질 수 있기 때문이다. 소형 인장시험 결과는 시편의 크기로 인해 ASTM E8/E8M 실험 결과와 연신율이 달라지게 되며 이때의 연신율은 실제 금속 크기에 비교할 때 실용적인 평가 기준이 되지 못한다고 생각되어 따로 평가하지 않았다.

4.2.2. UST 처리가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향에 관한 논의

4.2.1.에서 살펴본 바와 같이 UST 후 Al-10Cu 주조 합금에서의 기계적 성질이 NUST 샘플과 유사하게 나타난 이유에 대해서 금속의 강화 기구를 사용해서 각 요인들을 분석해 보았다. 소성 가공 없이 주조만 한 합금이기 때문에 전위에 의한 강화는 배제하였으며, 고용체 강화, 결정립 미세화로 인한 강화, 석출 경화의 측면에서 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질을 분석해 보았다.

4.2.2.1. 고용체 강화 요인 (나노인덴테이션, 비커스 경도 시험 및 primary α 영역 조성 분석 비교)

먼저 고용체 강화에 의한 영향을 확인해보기 위해 primary α 영역에 대하여 나노인덴테이션, 비커스 경도 시험을 수행하였으며, 추가적으로 SEM-EDS, EPMA를 통해 조성도 확인해 보았다.
나노인덴테이션을 수행한 위치는 그림 4.20처럼 primary α 영역이었으며, 그중에서도 최대한 비슷한 크기와 모양의 영역에 대해서 분석하였다.

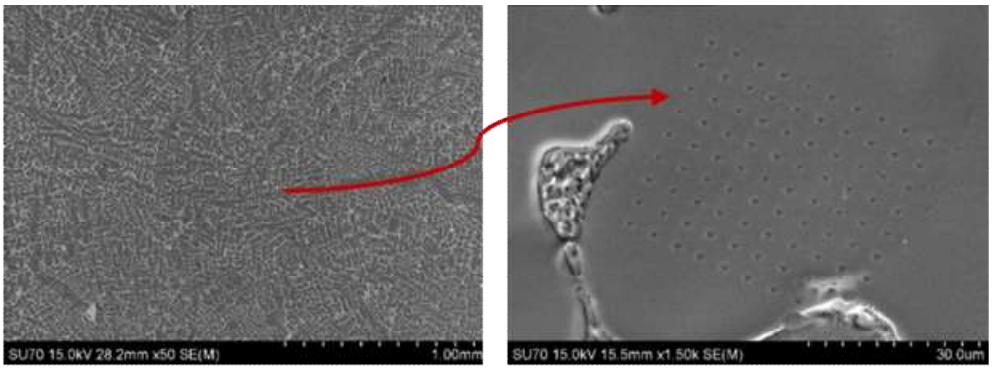


그림 4.20 나노인덴테이션을 수행한 위치 일부분 (primary α 상 내부)

나노인덴테이션 결과는 그림 4.21의 그래프에 정리하였는데, 순수 Al의 문헌 값도 비교를 위해 표시하였다.

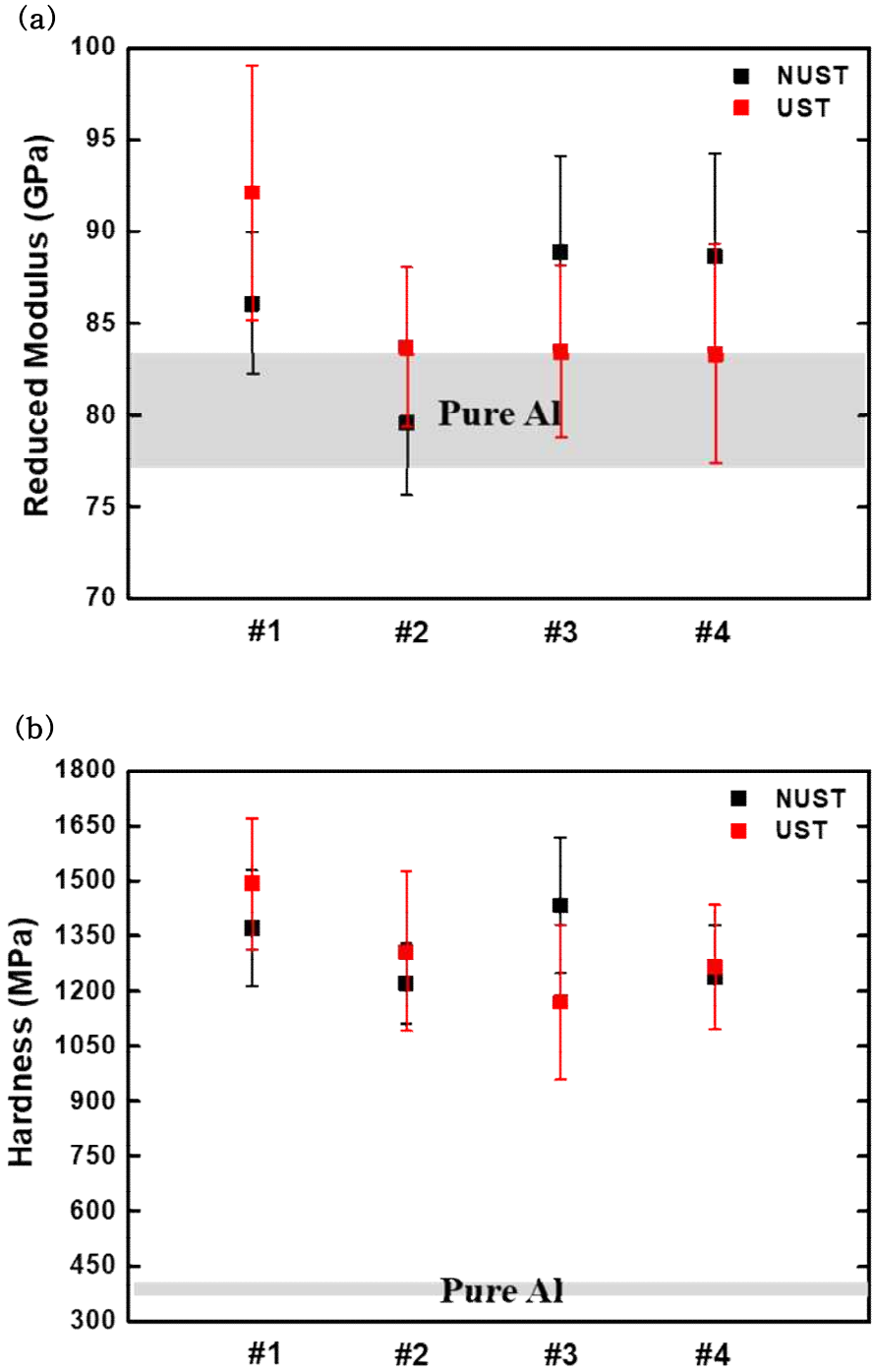


그림 4.21 나노인덴테이션으로 측정한 RN, RU 샘플의 step 1 ~ step 4에 해당하는 (a) Reduced modulus (GPa)과 (b) Hardness (MPa) 데이터를 평균과 표준편차로 표현한 것

그림 4.21 (b)에서 알 수 있듯이, primary α 영역에 대한 나노인덴테이션 결과

step 1 ~ step 4에 대해 UST 샘플과 NUST 샘플의 경도 값이 오차범위 내에서 비슷하게 나타났다. 그러나 특히 step 3의 경우 UST 샘플의 경도 값이 NUST 샘플의 경도 값보다 살짝 낮게 측정되었다.

이와 관련하여 primary α 영역 외에도 주변부의 물성까지 함께 측정되는 비커스 경도 시험도 해보았다. 비커스 압흔의 크기가 생각보다 작아 압흔 자국 중 주로 primary α 영역의 비율이 높았기 때문에 primary α 상의 물성이 가장 크게 반영되었을 것으로 생각되며, 그 결과는 그림 4.22와 같았다.

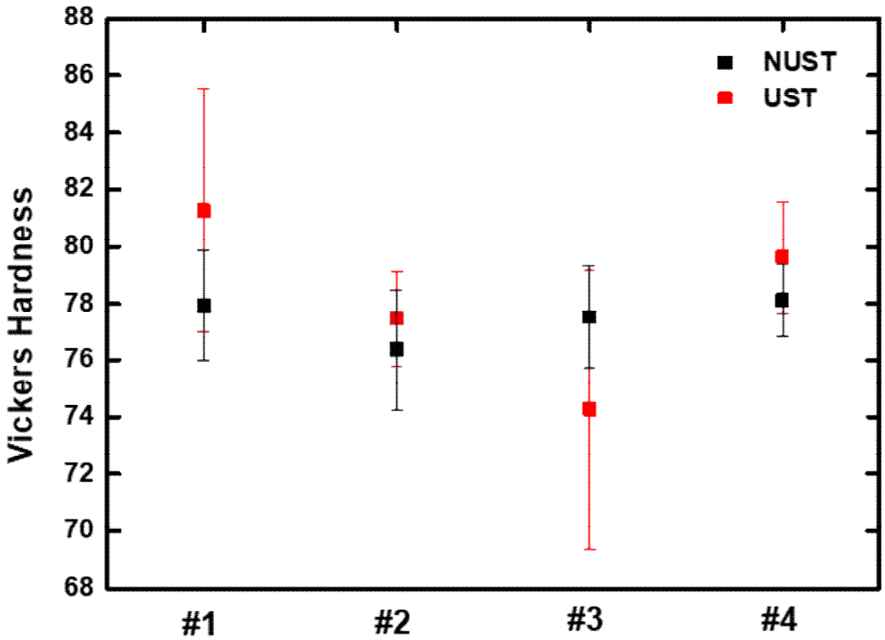


그림 4.22 비커스 경도계로 측정한 RN, RU 샘플의 step 1 ~ step 4에 해당하는 Vickers hardness 데이터를 평균과 표준편차로 표현한 것

그림 4.22의 비커스 경도 시험 결과의 경향성은 그림 4.21의 나노인덴테이션 결과 경향성과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 오차범위 내에서 step 1 ~ step 4 냉각 속도에 대해 UST, NUST 샘플의 경도가 비슷하게 나타났다. 특히 3번 UST 샘플의 경우에는 비커스 경도 시험시 표면 상태가 좋지 못해 편차가 다소 크게 나타났다. 사실 비커스 경도 시험의 결과는 primary α 상의 물성만 보여주는 것이 아니기 때문에 그림 4.21의 나노인덴테이션 시험 결과가 유사하게 나타나지 않을 수 있다. 그럼에도 불구하고 그 경향성이 일치하였던 것은, 비커스 경도 시험 때 사용한 하중의 크기가 생각보다 작아서 주로 primary α 상 영역의 물성을 측정하게

되었기 때문이라고 추측된다.

다음으로 primary α 영역의 Cu 조성 분석 결과는 그림 4.23, 그림 4.24와 같다.

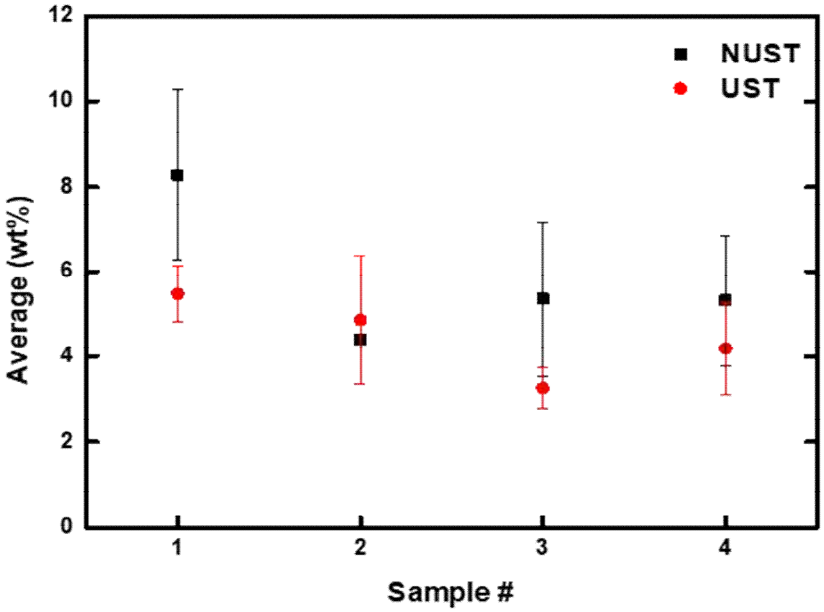


그림 4.23 냉각 속도에 따른 NUST, UST 샘플의 Cu 성분 비교 (EDS 결과)

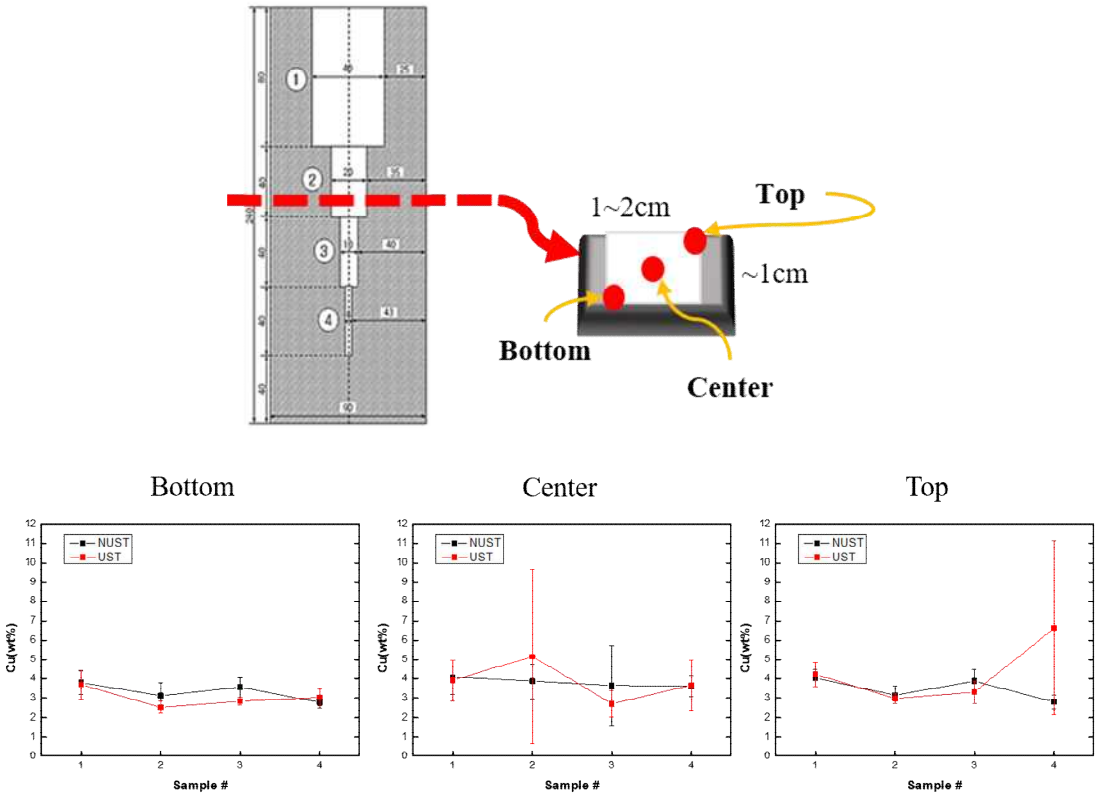


그림 4.24 샘플의 전해연마 영역 내 대각선 방향으로 top, center, bottom 위치에서의 냉각 속도에 따른 NUST, UST 샘플의 Cu 성분 비교 (EPMA 결과)

그러나 그림 4.23의 EDS 결과는 정량 분석 결과가 아니기 때문에 신뢰성이 떨어지고, 그림 4.24의 EPMA를 통한 정량 분석 결과를 통해 step 1 ~ step 4의 냉각 속도에 대하여 위치에 관계 없이 NUST, UST 샘플의 Cu 조성이 유사하다는 사실을 확인할 수 있었다. 위 EPMA 분석 결과는 앞선 분석들을 모두 진행한 후의 샘플을 가지고 분석한 것이기 때문에 샘플 표면 상태가 다소 좋지 못하여 일부 데이터에서 편차가 크게 나타났다는 한계가 있으며, 추후 더 좋은 상태의 정량분석 데이터를 얻고자 한다면 샘플 표면을 깨끗이 다시 grinding 및 polishing 해서 분석해야 할 것이다.

고용체 강화 효과는 $\sigma_{ss}^{Cu} = K_{Cu} C_{Cu}^{\frac{2}{3}}$ 의 식으로 계산되는데 이때 Cu의 조성에 따라 강화가 결정된다는 사실을 알 수 있다. 따라서, primary α 영역 내에서의 각 경도 시험 결과 및 Cu 조성 분석을 통해 고용체 강화 효과는 NUST 샘플과 UST 샘플에서 비슷하게 나타날 것으로 예상할 수 있었다.

4.2.2.2. 결정립 미세화 요인

4.1.1.에서의 SDAS 분석 결과 및 4.1.2.에서의 결정립 크기 분석 결과를 통해, UST를 했을 때의 결정립 미세화와 관련된 요소를 분석할 수 있었다. 결정립 미세화에 의한 강화는 Hall-Petch 관계식인 $\sigma_{gb} = \sigma_0 + k_{HP} d^{-1/2}$ 에 의해서 결정되며, 이때 결정립의 크기(d)에 따라 강화 효과가 결정된다는 사실을 알 수 있다. 4.1.2.에서의 결정립 크기 분석 결과를 보면(그림 4.25), UST 샘플의 결정립 크기가 step 2 혹은 step 3에서부터는 NUST 샘플에 비해 커지는 것을 확인할 수 있다. k_{HP}값의 범위가 0.06에서 0.28 MPam$^{1/2}$ 이므로 결정립 크기 차이가 많이 나는 (b) step 4의 경우를 최대 차이로 계산해보면 (k 값이 0.28일 때),

$$\Delta\sigma = 18.343 - 12.861 = 5.482\,(MPa)$$

즉, 최대 5.482 MPa 정도가 결정립 크기에 의해 차이 날 수 있다. 하지만 본 실험에서 사용한 것은 Al-10Cu 주조 합금이기 때문에 k가 최대값인 0.28이 아닌 0.06과 0.28의 사이 값을 가질 것으로 예상할 수 있고, 또한 다른 step의 경우 결정립 크기 차이가 이렇게 크게 나지 않기 때문에, 실제로는 그보다 더 작은 1 ~ 2 MPa 정도의 미세한 차이만큼만이 결정립 미세화에 의한 강화 효과로 나타날 수도 있을 것이다.

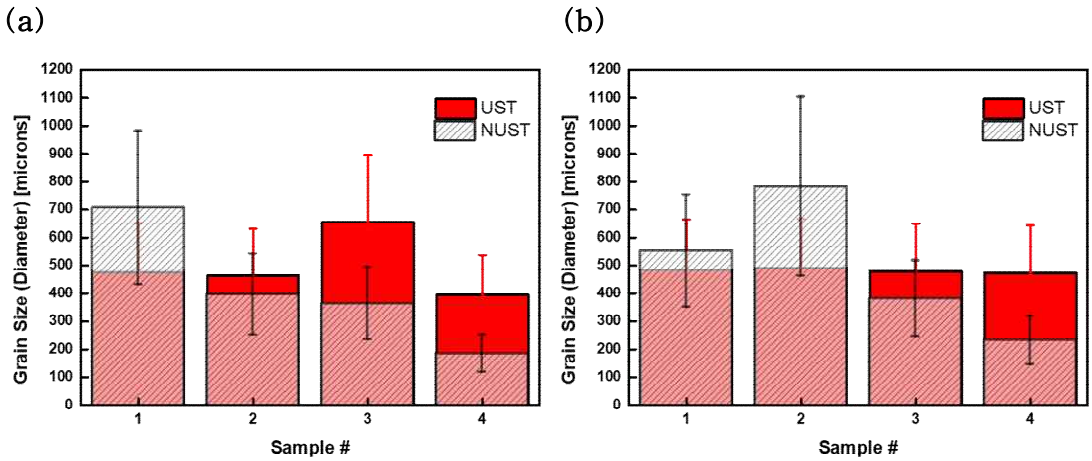


그림 4.25 NUST 샘플 RN과 UST 샘플 RU의 grain size (a) 1차, (b) 2차 비교

결정립 미세화 효과뿐만 아니라 SDAS 역시 강화에 영향을 줄 수 있는데, 이와 관련된 문헌조사 결과 SDAS에 의한 강화 또한 위의 Hall-Petch 관계식과 유사하게 크기에 의존한다. 따라서 SDAS/GS의 비를 UST, NUST 샘플로 나누어 계산한 결과 역시 중요한 의미가 있다고 생각되어진다. 앞선 미세조직 분석에서 NUST 샘플에서는 평균적으로 0.044, UST 샘플에서는 평균적으로 0.041의 값을 가진다는 사실을 확인하였다. 매우 근소한 차이로 UST 샘플의 SDAS/GS 비가 더 작아졌기 때문에, 결정립 당 이차 수지상의 양은 UST 샘플의 경우가 더 많을 것으로 생각되고, 따라서 UST 샘플의 결정립 미세화로 인한 효과가 NUST보다 더 크게 나타났을 것이라고 추측한다. 그러나 이것은 단순히 하나의 가정일 뿐이기 때문에, SDAS/GS 비의 변화에 따른 항복 강도의 변화와 관련된 추가 실험을 통한 검증이 필요하다.

4.2.2.3. 석출 경화 요인

석출에 의한 강화를 확인하기 위해서는 석출물을 관찰해야 하기 때문에, RN, RU 샘플에 대해 TEM 분석을 진행했다. 그중에서도 냉각 속도가 빨라 SSSS가 생성되기 쉬웠을 것으로 보이는 step 3 ~ step 4에 대해서 TEM 분석을 하였다. Primary α – eutectic – primary α를 포함하도록(dendrite 경계를 지나가는) 제작해 관찰하였고, 그 단면의 TEM image를 그림 4.26, 그림 4.27에 나타내었다.

(a) (b)

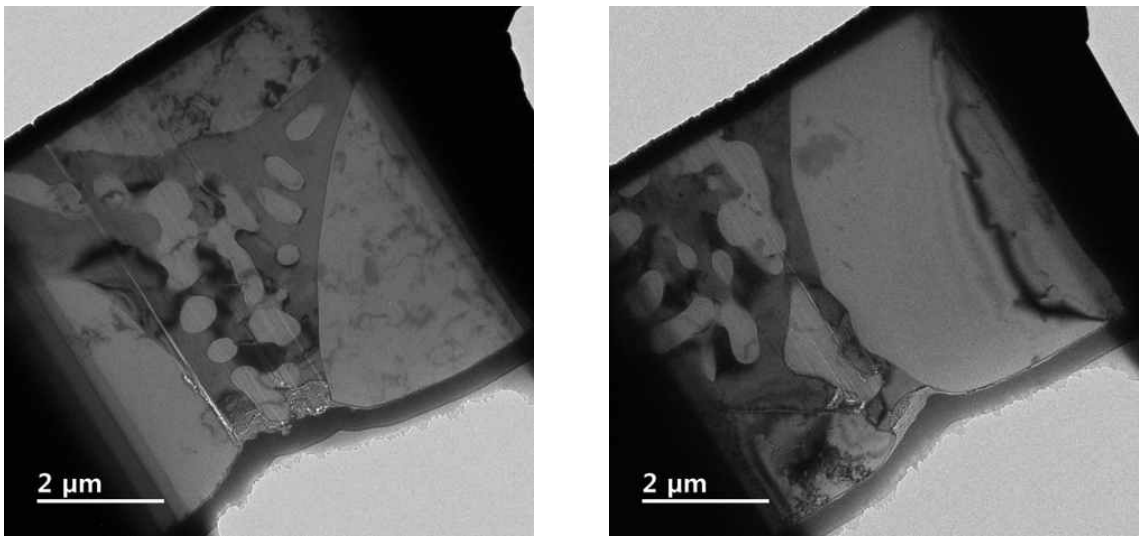


그림 4.26 Step 3에 해당하는 (a) RN 샘플, (b) RU 샘플의 TEM image

(a) (b)

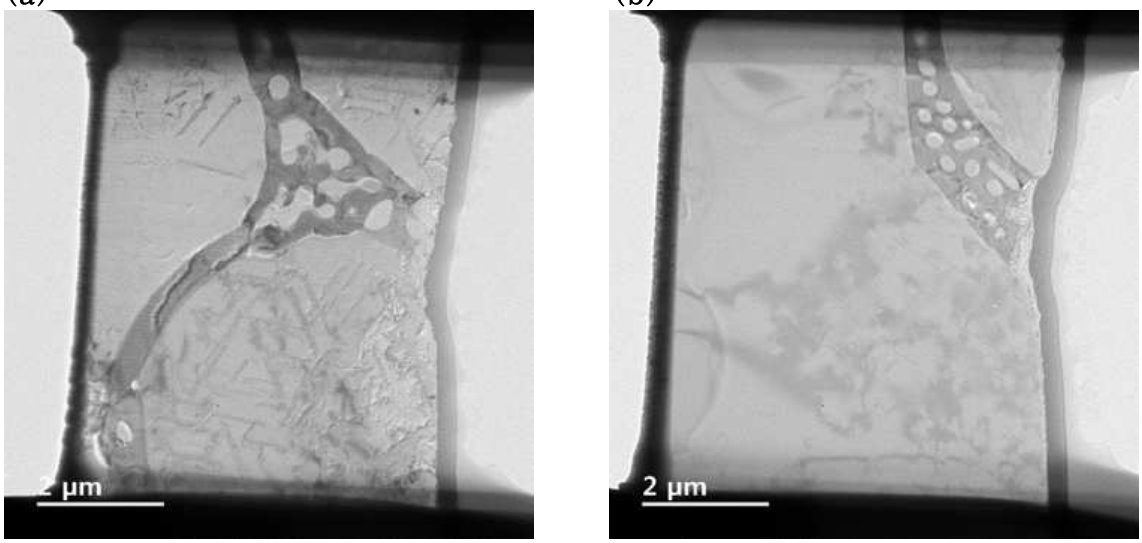


그림 4.27 Step 4에 해당하는 (a) RN 샘플, (b) RU 샘플의 TEM image

사실 석출 경화가 일어나기 위해서는 어느 정도 시효를 시켰어야 하는데, RN, RU 샘플의 경우 as cast 샘플이기는 하나 취출 전에 일정 시간 유지 시킨 것으로 인해 어느 정도 시효가 일어났을 가능성이 있다고 보고 위 TEM 분석을 진행했다. 그림 4.27을 통해 RN 샘플의 경우에는 primary α 영역에 일부 석출물로 추정되는 형상들이 관찰됨을 확인하였다.

석출물이 있는지 확인하기 위해 각각의 샘플에 대하여 EDS mapping 분석도 진행하였고, 그 결과는 그림 4.28, 그림 4.29와 같다.

(a) (b)

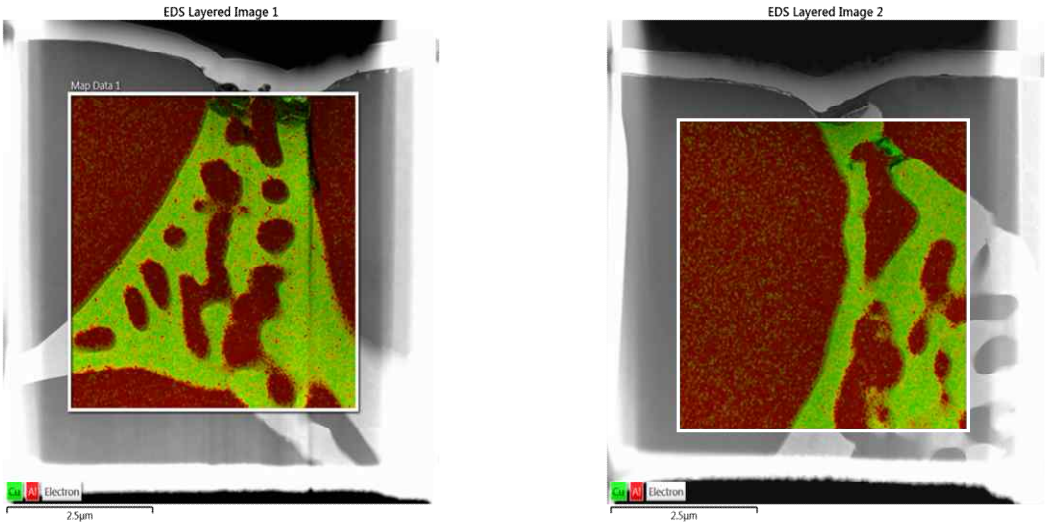


그림 4.28 Step 3에 해당하는 (a) RN 샘플, (b) RU 샘플의 EDS mapping

(a) (b)

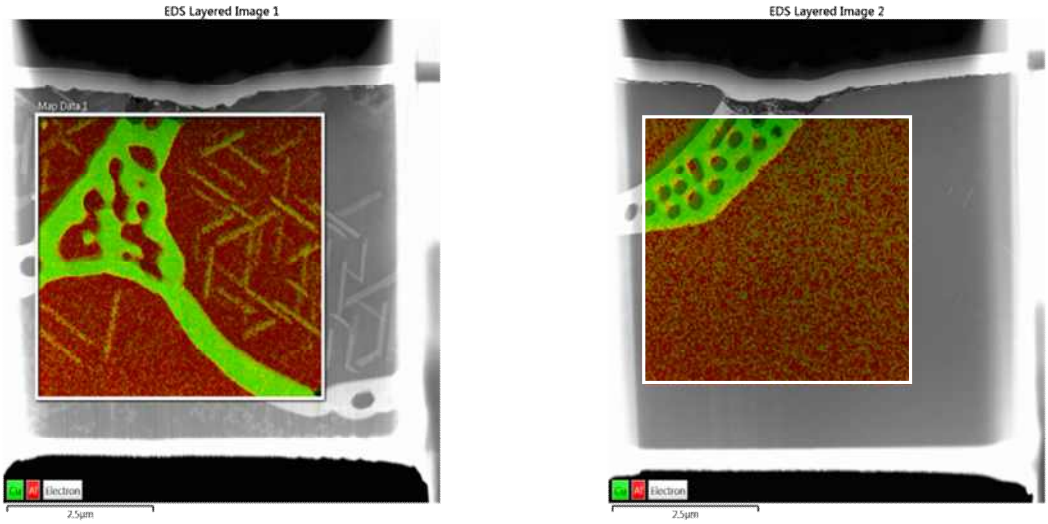


그림 4.29 Step 4에 해당하는 (a) RN 샘플, (b) RU 샘플의 EDS mapping

그림 4.29의 EDS 분석을 통해 확실하게 step 4에 해당하는 NUST 샘플에서만 석출물로 보이는 metastable 상들이 나타났다는 사실을 확인할 수 있었다. 각각의 형상들에 대해 point EDS도 진행하였으나, metastable 상이기 때문인지 Cu 조성이 각기 다른 것도 존재하고, 같은 것도 존재하는 등 다양한 조성이 존재했다. 이와 관련해서는 추후 회절 패턴을 관찰하여 정확한 상을 확인하는 작업이 필요하다. 반면 step 4의 UST 샘플에서는 석출물의 형태가 정확하게 보이지는 않았지만 희미한 실타래 같은 형상들이 한 두 개 발견되었고, EDS를 하였을 때 primary α matrix 내의 Cu 농도가 NUST 샘플에 비해 상당히 높다는 사실을 확인할 수 있었다. 동일한 온도에 노출되어 동일한 양의 열 에너지를 공급받았을 step 4 샘플에서 NUST 샘플과 UST 샘플의 석출물 형태가 이렇게 차이가 나는 이유에 대해서는 다양한 원인이 있을 수 있겠지만, 그중에서도 4.1.2.2.에서 분석한 내용과 유사하게 생각해 볼 수 있을 것이다. 즉, NUST step 4 샘플과 UST step 4 샘플이 동일한 온도에서 동일한 열 에너지에 노출되었을 테지만, UST 샘플은 조금 더 열역학적으로 안정한 상태인 NUST 샘플의 결정립 크기에 도달하기 위해 결정립 성장에 그 에너지의 일부 또는 전체를 사용하였을 것이다. 반면에 NUST 샘플은 물론 결정립 성장에 에너지를 사용했을 수 있지만, UST 샘플에 비해서는 이미 결정립 크기가 커서 그 원동력이 작았을 것이고 따라서 더 많은 양의 에너지를 시효, 즉 석출 경화에 사용할 수 있었을 것이다. 이 가설에 대해서는 조금 더 면밀한 분석과 step 4 UST 샘플의 시효 실험 등을 통해 타당성을 입증할 필요가 있다.

한편, step 4의 NUST 샘플에서만 석출물의 형태가 발견되었기 때문에, 이로 인한 석출 경화가 RN step 4 샘플에서는 나타났을 것이다. 판상 석출물에 대해

$$\sigma_{ppt} = \frac{MGb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}}\frac{1}{L}\ln\left(\frac{At}{r_0}\right)$$

의 식으로 석출 경화 효과를 계산할 수 있는데, {100} 면이라 가정하고 그림 4.29를 통해 계산하면 $\Delta\sigma_{ppt} = 63.6\,MPa$ 의 값을 얻을 수 있다. 즉, step 4의 UST 샘플에 비해 석출물에 의한 경화 효과를 약 63.6 MPa 정도 가질 수 있다는 것인데, 이때 비교 대상이 되는 step 4의 UST 샘플의 경우에는 높은 Cu 성분에 의한 고용체 강화가 존재한다. Point EDS 결과 중 NUST, UST 샘플에서 각각 1.47 wt.%, 5.75 wt.%를 임의로 가져와 계산해보면 step 4의 UST 샘플의 경우 $\Delta\sigma_{ss} = 88.94\,MPa$ 만큼의 고용체 강화 효과가 존재한다. 따라서 RN step 4에서

는 석출 경화를 통해 강도 상승 효과를 얻는 대신 RU step 4에서는 고용체 강화를 통해 강도 상승 효과를 얻는 것을 확인할 수 있다.

보다 정확하게 정리하면, NUST step 4 샘플의 강화 효과는 $\sigma_y = \sigma_i + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{gb} = 30 + 59.99 + 63.59 + 4.39 = 157.97\,(MPa)$, UST의 step 4 샘플은 $\sigma_y = \sigma_i + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{gb} = 30 + 148.92 + 0 + 3.02 = 181.94\,(MPa)$로 정리해볼 수 있다. 이때 Hall-Petch 식의 k_{HP} 값은 0.06 $MPam^{1/2}$로 하여 계산하였다. 이 값들을 비교해보면 UST step 4 샘플의 강화 효과가 24 MPa 정도 더 크기 때문에 항복 강도가 더 크게 나타날 것으로 예상된다. 실제로, 표 4.5에서 UST step 4 샘플에서 약 26 MPa 정도 항복 강도가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 소형 인장시험 샘플의 개수 자체가 작았기 때문에 반복 실험을 통한 추가적인 검증이 필요하다. 또한, 고용체 강화에서 사용한 고용도가 TEM 상의 EDS에서 측정되었을 뿐만 아니라, α-Al matrix의 중심부의 수치가 아닌 lamellar 구조 근처에서 측정된 수치이기 때문에 위 계산 결과가 대표성이 있는 결과라고는 볼 수 없다. 사실 그림 4.24의 EPMA 분석 결과 center 위치에서 Cu 조성이 3 ~ 5 wt.% 범위 안에서 편차가 나타났기 때문에, NUST, UST 샘플 각각에 대하여 α-Al matrix의 중심 부근에서 여러 번의 EPMA 분석을 통한 조성 결과를 바탕으로 보다 정확한 정량 분석을 해보아야 할 것이다.

5. 결론 및 요약

본 연구에서는 Al-10Cu 주조 합금의 냉각 속도를 다르게 하여 UST 처리를 했을 때 미세조직과 기계적 성질에 어떤 변화가 있는지를 다양한 각도에서 관찰하였다. UST 처리재, 미처리재에 대해서 모두 냉각 속도를 ~ 2-3 K/s, ~ 6 K/s, ~ 20 K/s, ~ 50 K/s, ~ 100 K/s의 5단계로 나누어 주조, 취출하였고, 2분 이내 취출한 것, 수 분 지연 시간을 두고 취출한 것, 순수 Al 주조재 총 세 가지 종류에 대해서 미세조직을 분석했다.

그 결과 용탕 상태에서 초음파 처리를 할 경우, 냉각 속도에 크게 의존하지 않고 결정립의 크기가 비슷하게 유지되는 것을 확인하였다. 그 정확한 메커니즘에 대해서는 과냉각 및 핵생성과 관련하여 추가적인 분석이 필요하다. 또한 일반적으로 보고되어지는 초음파 처리에 의한 결정립 미세화 현상과는 반대로, 지연 시간을 두고 취출한 Al-10Cu 합금에 대한 UST 처리는 냉각 속도 6-50 K/s 범위에서 UST 미처리재 대비 결정립 미세화 효과가 관찰되지 않았으며, 평균 ~ 480 μm 크기를 갖는 것으로 확인되었다. 반면 지연 시간 없이 2분 이내 취출한 Al-10Cu 합금에 대한 UST 처리는 냉각 속도 2-100 K/s 범위에서 UST 미처리재 대비 결정립 미세화 효과가 관찰되었다. 이러한 차이의 원인은 지연 시간 동안에 주어진 에너지와 UST 처리재 및 UST 미처리재의 열역학적인 상태가 달랐던 것에 있었을 것이라고 추측된다. 즉 지연 시간 동안 UST 처리재는 열역학적으로 더 안정한 상태로 추정되는 UST 미처리재와 동일한 결정립 크기를 갖는 방향으로 주로 에너지를 사용한 반면 UST 미처리재는 그것보다는 시효를 통한 석출을 일으키는데 주로 에너지를 사용한 것으로 예상된다. 그러나 해당 가설과 관련하여서도 추후 실험적인 검증이 필요하다.

특히 지연 시간을 두고 취출한 것에 대해서는 추가적으로 기계적 성질도 분석한 결과 냉각 속도 6-50 K/s 범위에서 UST 처리재의 결정립 크기가 UST 미처리재보다 큼에도 불구하고 항복 강도 측면에서 큰 감소가 나타나지 않았다. 그 원인에 대해 금속의 강화 기구 측면에서 다양하게 분석해 보았고, 나노인덴테이션, 조성 분석 등을 통해 고용체 강화, EBSD를 통해 결정립 미세화, TEM 분석을 통해 석출 경화 등의 요인들을 확인하였다.

6. 향후 과제

본 연구의 한계와 이와 관련하여 후속 연구가 필요한 부분들은 다음과 같다.

1) 먼저 전체적으로, 본 연구는 주조 합금에 대해 수행한 연구로 주조 조건을 동일하게 맞추어주더라도 '주조' 자체가 가지고 있는 예측할 수 없는 요소들이 있기 때문에 그 결과들을 확실하게 만들어주기 위한 여러 번의 검증 실험이 필수적이다. 따라서 동일하게 제작한 주조 샘플 여러 개에 대하여 몇 번 더 추가적인 검증 실험을 통하여 데이터의 신뢰성을 높이는 작업이 필요하다고 생각된다.

2) 그럼에도 불구하고 본 연구에서 수행한 실험을 통해 일관되게 발견된 하나의 현상은, Al-10Cu 주조 합금에 초음파 용탕 처리를 하였을 때 냉각 속도에 의존하지 않고 결정립 크기가 비슷하게 유지되는 현상이다. 그러나 그 원인에 대해서는 명확하게 알아내지 못하였다. 그 메커니즘에 관련하여 한 가지 가설을 세워볼 수 있는데, 바로 Al-Cu 클러스터 자체가 UST에 의해 많은 부분 더 작게 쪼개어져 핵생성의 빈도를 줄이는 방식으로 빠른 냉각 속도에서도 결정립 크기를 크게 만들었다는 가설이다. 이와 관련하여 4.1.3.에서도 언급했듯 in-situ로 핵생성 및 성장에 관한 실험을 하는 것이 가장 좋은 방법이겠지만, 이것이 현실적으로 불가능하므로 고온 XRD 등 일부 사실들을 검증할 수 있는 방식으로의 실험 설계 및 추가 연구가 필요하다. 만약 이러한 실험들을 통해 Al-Cu 클러스터 자체가 쪼개어지는 것을 의미하는 현상들을 발견할 수 있다면, 위에 제시한 UST가 핵생성의 빈도를 줄여 결정립 크기를 크게 만들었다는 가설을 뒷받침할 수 있을 것이다.

3) 순수 Al 샘플의 경우, UST에 의한 결정립 변화에 대한 실험이 제대로 이루어지지 않았다고 판단되어(4.1.2.3.) UST 샘플과 NUST 샘플이 동일한 종류의 미세조직(equiaxed 등)을 갖는 위치에 대하여 EBSD 분석을 추가로 진행해 보아야 할 것이다. 혹은 샘플의 수직 단면이 아닌 옆면의 넓은 영역을 4개 샘플 모두에서 동일하게 채취하여 관찰하는 방식으로 추가 분석을 진행해도 좋을 것이다.

4) 주조 후 취출 시간과 관련하여 본 실험에서 주로 다룬 수 분 후에 취출한 샘플(RU)과 2분 이내 취출한 샘플(AU)에서의 UST 샘플 결정립 크기가 특히 달랐던 점에 대해 추가적인 검증이 필요하다.

① 본 연구에서 이와 관련하여서도 결정립 성장 측면에서 가설을 제시하였었는

데, 그것을 확인하기 위해 RU 샘플에 대해 온도를 올려 시효를 시키는 실험이 필요하다. 이때 온도 조건과 시간 조건이 매우 중요할 것이며, 이를 통해 만약 RN 샘플과 동일한 조성과 형태의 석출물이 관찰된다면 본 연구에서 제시한 가설에 대한 작은 뒷받침이 될 것으로 생각된다.

② 결정립 성장 가설을 확인해보기 위한 또 다른 실험으로는 Al-10Cu UST 샘플을 제조할 때 바로 취출한 것에서부터 수 분 후 취출한 것까지 분 단위로 샘플을 취출하여 취출 시간에 따른 결정립 크기를 확인해보는 실험을 생각해 볼 수 있다. 만약 이 실험에서 취출 시간이 증가할수록 동일한 냉각 속도의 UST 샘플에서 결정립 성장이 발견된다면 보다 직접적으로 위 가설을 검증할 수 있을 것이다.

③ 만약 위 실험에서 결정립 성장이 발견되지 않는다면, 주조 후 취출 시간에 따라 UST 샘플의 결정립 크기가 달랐던 현상에 대해 또 다른 가설을 세워볼 수 있다. 단순히 주조 샘플의 한계로 인해, 동일한 조건에서 제작하였어도 UST 샘플의 경우 육안으로 확인 불가능한 어떤 환경적인 요소의 차이에 의해 결정립 크기가 달라졌을 가능성이다. 이 경우, 여러 번 AU, RU 조건에 해당하는 샘플을 제재작해 결정립 크기를 측정해 보는 실험을 통해 확인해볼 수 있을 것이다.

④ 이 외에도 다양한 냉각 속도에서의 시효 처리 전/후 UST, NUST 샘플에 대한 미세조직 연구가 필요하다. 추가적으로 각각(RN, RU 및 AN, AU)에 대한 SDAS/GS에 대한 정확한 검증 실험도 추가된다면 좋을 것이다.

5) 기계적 성질에 대한 실험에서 보완해야 할 사항은 다음과 같다.

① 먼저 UST, NUST 샘플의 소형 인장시험을 초기 시편 크기 제한으로 인해 여러 번 수행하지 못해 신뢰도를 입증할 수 없다는 한계가 존재했는데, 이와 관련해서 추가적인 샘플 제작을 통한 소형 인장시험이 필요할 것으로 생각된다.

② 또한 이번 연구에서는 주조 후 수 분 후에 취출한 샘플(RN, RU)에 대해서만 기계적 성질에 대한 해석을 진행하였는데, 추후 연구를 통해 2분 이내 취출한 샘플(AN, AU), 그리고 순수 Al 샘플(NAl, UAl)의 기계적 성질에 대한 분석이 필요하다. 이를 통해 다양한 데이터를 비교하게 된다면 UST가 Al-10Cu 주조 합금의 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 보다 심화되고 정확한 분석이 가능할 것이다.

6) 조성 분석 실험과 관련해서도, 본 연구에서 사용한 EPMA, EDS의 해상도가 분석하려는 시편에 맞지 않게 낮았을 수도 있는 가능성이 존재하기 때문에, 다른

방식으로의 추가 검증이 필요하다고 판단된다.

7) TEM 분석 결과와 관련하여 추가적으로 검증해 볼 실험들은 다음과 같다.

① 먼저 TEM 분석 결과에서 발견된 준안정상에 대해 조성 및 결정 구조 분석을 통해 어떤 상인지를 알아내는 것이 필요하다. 이를 통해 더욱 정확한 강화 기구 계산 및 해석도 가능해질 것이다.

② 또한, TEM 분석 시 RU 샘플에서 석출물이 발견되지 않은 이유에 대해서도 추가적인 연구가 필요하다. 4)에서 언급한 바와 같이 시효 실험을 통해 그 원인이 결정립 성장에 의한 것인지, 아니면 UST에 의해 용질과 합금에서 그 구조 자체가 바뀌어서 석출물이 발견되지 않은 것인지 확인해보아야 할 것이다. 또한 NUST 샘플 중 step 3 샘플에서는 석출물이 발견되지 않고, step 4 샘플에서는 석출물이 발견된 현상의 원인에 대해서는 두 냉각 속도가 석출물이 생성될 수 있는 에너지적인 경계가 되기 때문일 수도 있다는 가설을 세워볼 수가 있었는데, 이 역시 추가적인 실험들을 통해 검증해볼 필요가 있다.

7. 참고 문헌

[1] Davis, Joseph R. Aluminum and aluminum alloys. ASM international, 1993.

[2] Kaufman, John Gilbert, and Elwin L. Rooy. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. Asm International, 2004.

[3] Liu, Xiao, Qinglong Zhao, and Qichuan Jiang. "Effects of cooling rate and TiC nanoparticles on the microstructure and tensile properties of an Al-Cu cast alloy." Materials Science and Engineering: A (2020): 139737.

[4] Zhao, Kai, et al. "Influence of a new AlTiC-B master alloy on the casting and extruding behaviors of 7050 alloys." Journal of Alloys and Compounds 820 (2020): 153089.

[5] Han, Jianchao, et al. "Grain refinement by trace TiB2 addition in conventional cast TiAl-based alloy." Materials Characterization 106 (2015): 112-122.

[6] Riedel, E., et al. "Ultrasonic treatment: A clean technology that supports sustainability in casting processes." Procedia CIRP 80 (2019): 101-107.

[7] Eskin, Georgy I., and Dmitry G. Eskin. Ultrasonic treatment of light alloy melts. CRC press, 2014.

[8] Chen, Yeong-Jern, Wen-Nong Hsu, and Jhih-Ren Shih. "The effect of ultrasonic treatment on microstructural and mechanical properties of cast magnesium alloys." Materials transactions 50.2 (2009): 401-408.

[9] Kim, Soo-Bae, et al. "Microstructure-strengthening interrelationship of an ultrasonically treated hypereutectic Al-Si (A390) alloy." Metals and Materials International 24.6 (2018): 1376-1385.

[10] Eskin, G. I. "Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing." Ultrasonics Sonochemistry 2.2 (1995): S137-S141.

[11] Puga, H□lder, et al. "The combined effect of melt stirring and

ultrasonic agitation on the degassing efficiency of AlSi9Cu3 alloy." Materials Letters 63.24-25 (2009): 2089-2092.
[12] Zhang, Liang, et al. "Formation of microstructure in Al-Si alloys under ultrasonic melt treatment." Light metals 2012. Springer, Cham, 2012. 999-1004.
[13] Abramov, V., et al. "Solidification of aluminium alloys under ultrasonic irradiation using water-cooled resonator." Materials Letters 37.1-2 (1998): 27-34.
[14] Puga, H□lder, et al. "Influence of indirect ultrasonic vibration on the microstructure and mechanical behavior of Al-Si-Cu alloy." Materials Science and Engineering: A 560 (2013): 589-595.
[15] Eskin, G. I. "Broad prospects for commercial application of the ultrasonic (cavitation) melt treatment of light alloys." Ultrasonics sonochemistry 8.3 (2001): 319-325.
[16] Campbell, John. Castings. Elsevier, 2003.
[17] Waite, Peter D. "Improved metallurgical understanding of the Alcan compact degasser after two years of industrial implementation in aluminum casting plants." LIGHT METALS-WARRENDALE- (1998): 791-796.
[18] Alba-Baena, Noe, et al. "Effect of ultrasonic melt treatment on degassing and structure of aluminium alloys." Materials Science Forum. Vol. 765. Trans Tech Publications Ltd, 2013.
[19] Murray, Ji L. "The aluminium-copper system." International metals reviews 30.1 (1985): 211-234.
[20] Liu, X. J., et al. "Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system." Journal of alloys and compounds 264.1-2 (1998): 201-208.
[21] Witusiewicz, V. T., et al. "The Ag-Al-Cu system: Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data." Journal of alloys and compounds 385.1-2 (2004): 133-143.
[22] Liang, Song-Mao, and Rainer Schmid-Fetzer. "Thermodynamic

assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system." Calphad 51 (2015): 252-260.
[23] Ponweiser, Norbert, Christian L. Lengauer, and Klaus W. Richter. "Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η1-Al1- δCu." Intermetallics 19.11 (2011): 1737-1746.
[24] Zobac, Ondrej, et al. "Experimental description of the Al-Cu binary phase diagram." Metallurgical and Materials Transactions A 50.8 (2019): 3805-3815.
[25] Owen, E. A., and G. D. Preston. "X-ray analysis of solid solutions." Proceedings of the Physical Society of London 36.1 (1923): 14-49.
[26] Friauf, James B. "The crystal structures of two intermetallic compounds." Journal of the American Chemical Society 49.12 (1927): 3107-3114.
[27] Havinga, E. E. "Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl2 (C16)-type structure II. Theoretical discussion of crystallographic parameters." Journal of the Less Common Metals 27.2 (1972): 187-193.
[28] Tang, Hua-Ping, et al. "Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of an Al-5.0 Mg-3.0 Zn-1.0 Cu cast alloy." Journal of Alloys and Compounds 801 (2019): 596-608.
[29] Riestra, Martin, et al. "Interactive effects of grain refinement, eutectic modification and solidification rate on tensile properties of Al-10Si alloy." Materials Science and Engineering: A 703 (2017): 270-279.
[30] Dutta, B., and M. Rettenmayr. "Effect of cooling rate on the solidification behaviour of Al-Fe-Si alloys." Materials Science and Engineering: A 283.1-2 (2000): 218-224.
[31] Liu, Xuan, et al. "Effects of cooling rate on casting ternary Al-Cu-Sc alloy prepared by ultrasound-assisted molten salt electrolysis." Materials Science and Engineering: A 771 (2020): 138657.
[32] Goulart, Pedro R., et al. "Mechanical properties as a function of

microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings." Materials Science and Engineering: A 421.1-2 (2006): 245-253.
[33] Spinelli, J. E., M. D. Peres, and A. Garcia. "Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys." Journal of alloys and compounds 403.1-2 (2005): 228-238.
[34] Gayle, Frank W., and Martha Goodway. "Precipitation hardening in the first aerospace aluminum alloy: the Wright flyer crankcase." Science 266.5187 (1994): 1015-1017.
[35] Hu, S. Y., et al. "Atomistic calculations of interfacial energies, nucleus shape and size of θ' precipitates in Al-Cu alloys." Acta materialia 54.18 (2006): 4699-4707.
[36] Bourgeois, Laure, et al. "Structure and energetics of the coherent interface between the θ' precipitate phase and aluminium in Al-Cu." Acta Materialia 59.18 (2011): 7043-7050.
[37] Biswas, Aniruddha, et al. "Precipitates in Al-Cu alloys revisited: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation." Acta Materialia 59.15 (2011): 6187-6204.
[38] Andersen, Sigmund J., et al. "Precipitates in aluminium alloys." Advances in Physics: X 3.1 (2018): 1479984.
[39] Ringer, S. P., and K. Hono. "Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies." Materials characterization 44.1-2 (2000): 101-131.
[40] Konno, Toyohiko, K. Hiraga, and M. Kawasaki. "Guinier-Preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique." Scripta materialia 44.8-9 (2001): 2303-2307.
[41] Wolverton, Christopher, and V. Ozoliņš. "Entropically favored ordering: the metallurgy of Al 2 Cu revisited." Physical review letters 86.24 (2001):

5518.
[42] Silcock, J. M., and T. J. Heal. "The θ'structure in aluminium-copper alloys." Acta Crystallographica 9.8 (1956): 680-680.
[43] H□no, Kazuhiro, Tetsuro Satoh, and Ken-Ichi Hirano. "Evidence of multi-layer GP zones in Al-1 · 7at.%, Cu alloy." Philosophical Magazine A 53.4 (1986): 495-504.
[44] Satish, V. Kailas. "Material Science." (2009).
[45] Gornostyrev, Yu N., and M. I. Katsnelson. "Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys." Physical Chemistry Chemical Physics 17.41 (2015): 27249-27257.
[46] Beton, R. H., and E. C. Rollason. "Hardness reversion of dilute aluminium copper and aluminium copper magnesium alloys." Journal of the Institute of Metals 86.2 (1957): 77-85.
[47] Murray, Ji L. "The aluminium-copper system." International metals reviews 30.1 (1985): 211-234.
[48] Yang, C., et al. "The influence of Sc solute partitioning on the microalloying effect and mechanical properties of Al-Cu alloys with minor Sc addition." Acta Materialia 119 (2016): 68-79.
[49] Shanmugasundaram, T., et al. "On the Hall-Petch relationship in a nanostructured Al-Cu alloy." Materials Science and Engineering: A 527.29-30 (2010): 7821-7825.
[50] Liu, Gang, et al. "Modeling the strengthening response to aging process of heat-treatable aluminum alloys containing plate/disc-or rod/needle-shaped precipitates." Materials Science and Engineering: A 344.1-2 (2003): 113-124.
[51] Nabarro, Frank Reginald Nunes. "Theory of crystal dislocations." (1967).
[52] Myhr, O. R., Ø. Grong, and S. J. Andersen. "Modelling of the age hardening behaviour of Al-Mg-Si alloys." Acta Materialia 49.1 (2001): 65-75.

[53] Zhu, A. W., and E. A. Starke Jr. "Strengthening effect of unshearable particles of finite size: a computer experimental study." Acta materialia 47.11 (1999): 3263-3269.
[54] Cao, Buyang, Shailendra P. Joshi, and K. T. Ramesh. "Strengthening mechanisms in cryomilled ultrafine-grained aluminum alloy at quasi-static and dynamic rates of loading." Scripta materialia 60.8 (2009): 619-622.
[55] Matsuura, Kiyotaka, et al. "Dispersion strengthening in a hypereutectic Al-Si alloy prepared by extrusion of rapidly solidified powder." Metallurgical and Materials Transactions A 35.1 (2004): 333-339.
[56] Thangaraju, Shanmugasundaram, et al. "On the estimation of true Hall-Petch constants and their role on the superposition law exponent in Al alloys." Advanced Engineering Materials 14.10 (2012): 892-897.
[57] Gilmore, Delwyn Leewitt, and E. A. Starke. "Trace element effects on precipitation processes and mechanical properties in an Al-Cu-Li alloy." Metallurgical and materials transactions A 28.7 (1997): 1399-1415.
[58] Kelly, P. M. "The effect of particle shape on dispersion hardening." Scripta Metallurgica 6.8 (1972): 647-656.
[59] Petch, N. J. "The cleavage strength of polycrystals." Journal of the Iron and Steel Institute 174 (1953): 25-28.
[60] Hall, E. O. "The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results." Proceedings of the Physical Society. Section B 64.9 (1951): 747.
[61] Mukai, Toshiji, Koichi Ishikawa, and Kenji Higashi. "Influence of strain rate on the mechanical properties in fine-grained aluminum alloys." Materials Science and Engineering: A 204.1-2 (1995): 12-18.
[62] Hayes, R. W., et al. "Deformation and activation volumes of cryomilled ultrafine-grained aluminum." Acta materialia 52.14 (2004): 4259-4271.
[63] Valiev, R. Z., et al. "On the origin of the extremely high strength of

ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation." Scripta Materialia 63.9 (2010): 949-952.
[64] Choi, H. J., et al. "Tensile behavior of bulk nanocrystalline aluminum synthesized by hot extrusion of ball-milled powders." Scripta materialia 59.10 (2008): 1123-1126.
[65] Premkumar, M. K., A. Lawley, and M. J. Koczak. "Mechanical behavior of powder metallurgy Al-Fe-Ni alloys." Materials Science and Engineering: A 174.2 (1994): 127-139.
[66] George, E. Totten, and D. Scott MacKenzie. "Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy and Processes." (2003).

Abstract

Effects of Ultrasonic Melt Treatment on Microstructure and Property of Al-10Cu Cast Alloy

Hyein Na

Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Aluminum alloy has been used in vast industrial fields as a cast alloy due to its low melting temperature, low density and good castability. Generally in cast alloys, various methods are used for solute homogenization and refinement of microstructure. One of them is ultrasonic melt treatment (UST). In this work, we investigated microstructure as well as precipitations of Al-10Cu cast alloy after UST in various cooling rates. In order to simplify variables, we chose binary alloy especially Al-Cu alloy since it is well known for its short range ordering. In this research five steps of cooling rates were used which are ~ 2-3 K/s, ~ 6 K/s, ~ 20 K/s, ~ 50 K/s, ~ 100 K/s. Two types of samples were investigated - one is taken from the mould in 2 minutes and the other is taken from the mould more than several minutes. In addition, pure aluminum was analyzed either which is the simplest aluminum cast metal. Each sample's microstructure was observed with SEM and EBSD. In particular, mechanical properties of Al-10Cu cast alloy which was taken out after some retention time was investigated by tensile test, nano-indentation test, and Vickers

hardness test. In general, it is known that UST refines microstructure of cast metal. In contrast, in the range of cooling rate 6-50 K/s, grain refinement was not observed in ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy which had a retention time before being taken out. Ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy' s grain size was almost maintained despite of rapid cooling rate. The grain size of ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy was independent on cooling rate. The grain size of ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy with retention time was nearly 480 μm. On the other hand, the grain size of ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy without retention time was refined in the range of cooling rate 2-100 K/s. Regardless of retention time, the grain size of every ultrasonic melt treated Al-10Cu alloy was almost maintained in the range of 2-100 K/s cooling rate. Meanwhile, in spite of bigger grain size of ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy, it was observed that its yield stress was similar to that of not ultrasonic melt treated Al-10Cu cast alloy in the range of 6-50 K/s cooling rate. Factors related to this mechanical property were also studied in various perspectives.

Keywords : Ultrasonic melt treatment (UST), Al-Cu cast alloy, Microstructure, Cooling rate, Grain refinement

Student Number : 2019-26574