Al 합금과 STD61강의 소착에 미치는 첨가원소 Fe, Mn의 영향

김유미^{*,**†} · 홍성길^{*} · 최세원^{**} · 김영찬^{**} · 강창석^{**}

^{*}전남대학교, ^{**}한국생산기술연구원

Effects of Fe, Mn Contents on the Al Alloys and STD61 Steel Die Soldering

Yu-Mi Kim^{*,**†}, Sung-Kil Hong^{*}, Se-Weon Choi^{**}, Young-Chan Kim^{**} and Chang-Seog Kang^{**}

^{*}Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

^{**}KITECH, 1110-9 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-480, Korea

(2012년 2월 21일 접수 : 2012년 3월 16일 최종수정 : 2012년 3월 19일 채택)

Abstract Recently, various attempts to produce a heat sink made of Al 6xxx alloys have been carried out using die-casting. In order to apply die-casting, the Al alloys should be verified for die-soldering ability with die steel. It is generally well known that both Fe and Mn contents have effects on decreasing die soldering, especially with aluminum alloys containing substantial amounts of Si. However, die soldering has not been widely studied for the low Si aluminum (1.0~2.0wt%) alloys. Therefore, in this study, an investigation was performed to consider how the soldering phenomena were affected by Fe and Mn contents in low Si aluminum alloys. Each aluminum alloy was melted and held at 680°C. Then, STD61 substrate was dipped for 2 hr in the melt. The specimens, which were air cooled, were observed using a scanning electron microscope and were line analyzed by an electron probe micro analyzer. The SEM results of the dipping soldering test showed an Al-Fe inter-metallic layer in the microstructure. With increasing Fe content up to 0.35%, the Al-Fe inter-metallic layer became thicker. In Al-1.0%Si alloy, the additional content of Mn also increased the thickness of the inter-metallic layer compared to that in the alloy without Mn. In addition, EPMA analysis showed that Al-Fe inter-metallic compounds such as Al₂Fe, Al₃Fe, and Al₅Fe₂ formed in the die soldering layers.

Key words die soldering, Al-Si, Fe, Mn, metallic compound.

1. 서 론

최근 열전도도가 높은 알루미늄 합금을 방열재료로 이용하는 사례가 증가하고 있다.¹⁻⁵⁾ 순 알루미늄의 열전도도는 20°C에서 약 204 W·m⁻¹·K⁻¹로 금, 은, 구리를 제외하고 금속 중 가장 높은 열전도도를 가지고 있어⁶⁾ 방열재료로 적합하다. 그러나 순 알루미늄은 높은 열전도도에 비해 강도가 낮아 표면적이 넓은 방열제품의 제조에 어려움이 있어 미량의 합금원소를 첨가하여 계량한 알루미늄 합금을 주로 사용하고 있다.⁷⁾

최근에는 방열재료의 응용분야가 넓어지고 형상이 복잡해지면서 압출 등과 같은 소성가공으로는 제품 제조에 한계가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다이캐스팅을 이용한 제조 방법이 연구되고 있으며 다이캐스팅 제조법을 이용할 경우 복잡한 형상의 제품 제조가 가능해

지고 대량 생산으로 생산비도 크게 절감할 수 있는 이점이 있다. 다이캐스팅 적용에 있어 가장 큰 문제점은 알루미늄 용탕과 금형표면에 발생하는 소착이다. 금형표면의 소착은 제품 외관 품질과 금형의 수명에 악영향을 미치는 원인이 된다.⁸⁻¹⁰⁾

일반적으로 알루미늄 합금을 다이캐스팅에 적용하기 위해서는 주조성 확보를 위해 Si 함량이 10wt% 정도 첨가된 합금이 주로 사용되나, 높은 열전도도를 얻기 위해서는 첨가원소를 함량을 줄이는 것이 유리하다. 하지만 앞서 언급한 바와 같이 순 알루미늄의 경우 높은 열전도도에 비해 강도가 낮고 금형과의 소착이 일어나기 쉬우므로 방열재료로 사용하기 위해서는 첨가원소의 양을 조절하여 적당한 강도와 열전도도를 확보하면서 금형과의 소착을 해결하여야 한다.

본 연구에서는 첨가원소의 함량이 낮은 방열재료를 개발하기 위해 Si 함량이 1~2wt% 내외인 합금을 제조하여 첨가원소의 함량에 따른 금형과의 소착 현상을 살펴 보았다. Si 함량이 낮은 알루미늄 합금의 경우, 다이캐

[†]Corresponding author

E-Mail : qpt146@kitech.re.kr (Y. M. Kim)

스팅 공정에 적용되는 경우가 많지 않고 금형과의 소착 현상에 대한 연구도 거의 이루어지지 않고 있다. 일반적으로 Si 함량이 높은 알루미늄 합금은 Fe와 Mn을 첨가하면 금형과의 소착에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며,¹⁰⁾ 이러한 원소들이 Si 함량이 낮은 알루미늄 합금의 경우에는 어떠한 영향을 미치는지 알아보기로 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

Al 합금을 제작하기 위해 공업용 순 알루미늄을 흑연 도가니에서 용해시켰다. 용해된 알루미늄 용탕에 Cu, Mg, Si 모 합금을 첨가하고 Fe ALTAB을 이용하여 Fe의 함량이 0.08, 0.18, 0.28, 0.35wt%인 합금을 제조하였다. 또한 0.35wt% Fe로 제조된 Al 합금에 Al-60wt%Mn 합금을 이용하여 Mn의 함량이 0, 0.2, 0.4, 0.8wt%인 알루미늄 합금을 제조하였다. 제작된 알루미늄 합금의 화학 조성을 Table 1(a), (b)에 나타내었다. 소착실험에 사용된 STD61 시편은 15 × 15 × 3 mm로 가공하였고 표면을 1 μm 수준까지 경면 연마하여 준비하였다. 가공한 STD61 시편의 성분은 Table 1(c)에 나타내었다.

2.2 용탕 침지실험

제작된 알루미늄 합금을 각각 1 kg씩 흑연도가니에 담아 720°C에서 용해하였다. 알루미늄 합금의 용해가 완료되면 용탕 온도를 680°C(± 10°C)로 유지시켰다. 준비된 STD61 시편은 알루미늄 도가니에 넣어 용탕에 침지시켰으며, 680°C에서 2시간 침지 후 흑연도가니에서 시편을 꺼내 철판 위에서 공냉시켰다. 알루미늄 합금과 금형강 사

이의 소착층을 관찰하기 위해 시편을 연마하여 SEM과 EDX를 분석하였다. 그리고 소착층의 전반에 걸친 합금원소의 분포를 확인하기 위하여 EPMA를 이용해 0.1 μm 간격으로 Line분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al-Si-Fe계 합금의 소착현상

Si의 함량을 1wt%내외로 갖는 Al-Si의 합금에서 Fe가 소착현상에 미치는 영향을 확인하기 위해 STD61 금형강을 이용하여 소착실험을 진행하였다. 소착층의 단면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, SEM 이미지에서 소착층 두께를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 Fe의 함량이 증가함에 따라 소착층의 두께가 증가하였으며, 4가지 합금 모두에서 Al합금 쪽의 계면이 STD61쪽 보다 굴곡이 심한 것을 알 수 있

Fig. 1. FE-SEM image of die soldering layer; (a) 0.08Fe (× 2000), (b) 0.18Fe, (c) 0.28Fe and (d) 0.35Fe.

Fig. 2. Thickness of die soldering layers : Al-Si-Fe alloy.

Table 1. Chemical analysis of the Al based alloy and STD61 specimen (wt%); (a) Al-Si-Fe alloys, (b) Al-Si-Fe-Mn alloys and (c) STD61 steel.

(a)	Al	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	
0.08Fe	Bal.	1.57	0.21	0.14	0.08	-	
0.18Fe	Bal.	1.16	0.17	0.11	0.18	-	
0.28Fe	Bal.	1.17	0.19	0.10	0.28	-	
0.35Fe	Bal.	1.14	0.14	0.10	0.35	-	
(b)	Al	Si	Mg	Cu	Fe	Mn	
0Mn	Bal.	1.14	0.14	0.10	0.35	-	
0.2Mn	Bal.	1.14	0.14	0.10	0.35	0.21	
0.4Mn	Bal.	1.23	0.20	0.12	0.41	0.46	
0.8Mn	Bal.	1.37	0.22	0.13	0.43	0.78	
(c)	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
STD61	Bal.	0.7	0.86	0.32	4.7	1.33	0.07

Table 2. Results of EDX analysis on the die-soldering layers : Al-Si-Fe alloy (at%).

	(a)	(b)	(c)	(d)		
	A	B	C	D	E	F
Al	79.24	78.21	73.82	77.86	78.09	84.11
Fe	20.76	21.29	25.68	22.15	21.91	15.89

었다.

소착층의 화학조성을 알아보기 위해 소착층 위치별 EDX 분석을 실시하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. EDX 분석 결과, 소착층은 주로 Al-Fe의 2원계 화합물을 형성함을 알 수 있었다. 금속간화합물의 성분분포를 알아보기 위해 EPMA 라인 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. EPMA 분석결과, 금형에 가까운 계면에서 $\eta(\text{Al}_3\text{Fe}_2)$ 상이 형성되고 반대 방향으로 갈수록 알루미늄 함량이 우세한 $\theta(\text{Al}_3\text{Fe})$ 상이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 보고된 연구 결과^{1,4,9)}와 유사하며, 소착층 형성이 Fe의 확산과 깊은 연관이 있음을 유추 할 수 있다.^{8,9)}

이는 S. Shankar 등이 제시한 것처럼 용탕의 Fe함량이 증가됨에 따라 최대 고용도와 알루미늄 용탕 중의 Fe 농도 차이가 감소하므로, Fe 원자 확산의 구동력으로 작용하는 화학적 포텐셜 기울기가 감소하여 반응층의 두께가 감소되는 것으로 생각된다.¹¹⁾

이외에도 높은 Si함량을 갖는 알루미늄 합금의 소착현상과 Fe의 확산속도의 관계를 규명하기 위한 많은 연구

를 참고하였을 때, 알루미늄 합금의 Fe함량을 최대 고용도 만큼 첨가하게 되면 용탕의 고용도에 대한 화학적 포텐셜의 기울기가 줄어들어 금형에서 확산되는 Fe양이 감소하게 된다. 결과적으로 금형 소착층을 생성하는 Fe의 양이 감소되어 소착현상이 억제되는 것이다.^{10-13,15)}

위의 결과들을 참고하여 본 연구에서 제작된 알루미늄 합금의 Fe 고용도를 알아보기 위해 John A. Taylor가 고안한 Si 함량에 따른 Fe의 고용도를 계산하는 관계식을 인용하였다.¹⁶⁾

$$\text{Fe}_{\text{crit}}(\text{wt}\%) \approx 0.075 \times (\%\text{Si}) - 0.05 \quad (1)$$

위의 식을 참고하여 계산하였을 때, 본 실험에서 사용된 Al-1wt%Si합금의 Fe고용도는 약 0.0025wt%이다. 이는 알루미늄 합금에 첨가된 Fe 함량보다 적은 양이므로 용탕내의 Fe원소들은 용탕에 고용되지 못하고 소착되어 화합물층을 형성하며 석출되는 것으로 생각된다. 결과적으로 Fe의 함량이 높아질수록 고용되지 못하는 Fe의 양이 증가하여 소착층의 두께도 증가하게 되는 원인이 된다.

3.2 Al-Si-Mn계 합금의 소착현상

Fe와 함께 소착 억제성분으로 알려진 Mn의 효과를 알아보기 위해 Table 1(b)와 같은 Al-Si-Mn합금을 제조하여 소착실험을 실시하였다. 소착층 형성 후 FE-SEM을 이용하여 관찰한 단면 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. Al-Si-Mn계 합금의 소착층은 Al-Si-Fe계 합금과 달리 금형강 내

Fig. 3. The result of BSE and EPMA analysis of the soldering layer : (a) 0.08Fe, (b) 0.18Fe, (c) 0.28Fe and (d) 0.35Fe.

Fig. 4. FE-SEM image of die soldering layers; (a) 0Mn ($\times 2000$), (b) 0.2Mn ($\times 500$), (c) 0.4Mn ($\times 500$) and (d) 0.8Mn ($\times 500$).

부 방향으로 기둥모양의 형상을 보였다.

FE-SEM이미지를 이용하여 소착층의 두께를 측정한 후 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 알루미늄 합금의 Mn 함량이 증가할수록 소착층의 두께도 증가하였다. 각 소착층

Fig. 5. Thickness of die soldering layers : Al-Si -Fe-Mn alloy.

의 EDX 분석결과, Table 3에 나타난 바와 같이 대부분 Al와 Fe로 이루어져 있었으며, 소량의 Si가 검출되었다.

소착층이 형성되는 과정에서 성분분포를 알아보기 위해 EPMA 라인분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 소착층은 $\zeta(\text{Al}_2\text{Fe})$,

Table 3. Results of EDX analysis on the die-soldering layers : Al-Si-Fe-Mn alloy (at%).

	(a)	(b)	(c)	(d)				
	A	B	C	D	E	F	G	H
Al	78.09	84.11	76.51	73.64	73.6	70.46	75.49	72.95
Fe	21.91	15.89	23.49	26.36	25.05	27.6	21.40	24.84
Si	-	-	-	-	1.35	1.94	3.11	2.21

Fig. 6. The result of BSE and EPMA analysis of the soldering layer: (a) 0Mn (b) 0.2Mn, (c) 0.4Mn and (d) 0.8Mn.

$\eta(\text{Al}_3\text{Fe}_2)$, $\theta(\text{Al}_3\text{Fe})$ 상과 같은 Al-Fe 2원계 금속간 화합물로 형성되어 있음을 알 수 있다. 앞의 세가지 상 중 η 상은 Al-Fe 2원계 화합물의 대표적인 상으로, c축 방향의 기둥형태로 성장하는 것으로 알려져 있으며,¹⁴⁾ Fig. 4(b)에서도 이와 비슷한 형상의 소착층이 발견되었다.

소착층의 두께가 Mn의 첨가와 함께 증가하는 현상은 알루미늄 용탕에 첨가된 Mn의 영향으로 생각된다. Mn원소의 원자번호는 25번으로 원자 번호 26번을 갖는 Fe와 외각전자수가 비슷하고, 두 원소의 원자 반경 또한 1.24 Å와 0.112 Å으로 약 11%의 차이를 갖고 있어 치환형 원소의 조건을 충족한다.¹⁸⁾ Donnadieu 등의 연구에서도 Mn이 Fe의 치환형 원소로 작용하여 Al-Fe나 Al-Fe-Si의 금속간 화합물 대신 Al-(Fe,Mn) 또는 Al-(Fe,Mn)-Si를 형성한다고 보고하고 있다.^{17,19)}

Mn은 Al 합금내에 거의 고용되지 않기 때문에⁷⁾ 대부분 Fe의 치환형 원소로 거동하게 된다. 이 때 Mn이 Fe의 치환형 원소로 거동하게 되면 Fe의 고용도에 비해 과도한 Fe(Mn)이 용탕 내에 존재하게 되고, 결과적으로는 금속간 화합물 형성하는데 기여하게 될 것이다. 그리고 그 결과 Mn 역시 Fe와 마찬가지로 용탕내 첨가량이 증가할수록 알루미늄 합금과 금형강 사이의 소착층의 두께가 증가하게 된다. 이러한 반응의 근거로, Fig. 6(b), (c), (d)에서 소착층 내부에서 미량의 Mn이 검출된 것을 확인 할 수 있다. 확인된 Mn의 양은 모 합금에 첨가한 양보다 많았으며, 금형강과 알루미늄 합금에서 확산된 것으로 생각된다.

4. 결 론

Si 함량이 낮은 Al-Si 합금에 첨가된 Fe 및 Mn이 알루미늄 용탕과 STD61 금형강 사이의 계면에서 소착현상에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

Al-Si의 합금에 Fe 함량을 증가시켜 STD61과의 소착현상을 관찰한 결과 Fe의 함량이 증가할수록 소착층의 두께가 증가하였다. 이는 소량의 Si를 첨가한 Al합금의 내 Fe고용도가 0.01wt%이하로 용탕 내부에 존재하는 Fe가 고용되지 못하고 소착층을 형성하기 때문으로 생각된다. 그 결과 Fe의 첨가량이 증가할수록 소착층의 두께도 증가하는 것으로 나타났다.

또한 Al-Si-Fe의 합금에 Mn의 성분을 증가시켜 STD61과의 소착현상을 관찰 한 결과 Mn 또한 첨가량이 증가할수록 소착층의 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 Mn 원소가 Fe의 치환형 원소로 작용하여 소착층의 생성에 참여하였기 때문이다.

참 고 문 헌

1. S. C. Lim, M. H. Lee and K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., **15**(12), 829 (2005) (in Korean).
2. W. H. Hsieh, J. Y. Wu, W. H. Shih and W. C. Chiu, Int. J. Heat Mass Tran., **47**(23), 5149 (2004).
3. W. H. Shih, W. C. Chiu and W. H. Hsieh, J. Heat Tran., **128**, 530 (2006).
4. S. Y. Kim, J. M. Koo and A. V. Kuznetsov, Numer. Heat Tran., **40**(1), 21 (2001).
5. S. Y. Kim, J. W. Paek and B. H. Kang, IEEE Trans. Compon. Packag. Tech., **26**(1), 262 (2003).
6. E. A. Brandes and G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book, 7th ed, 14.11 (14.3b), Butterworth-Heinemann, UK (1992).
7. Microstructures and Properties of Aluminum alloys, (in Japanese), p. 171-236, Japan Institute of Light Metals, Japan (1991).
8. S. Shankar and D. Apelian, Metall. Mater. Trans. B, **33**, 465 (2002).
9. H. R. Shahverdi, M. R. Ghomashchi, S. Shabestari and J. Hejazi, J. Mater. Process. Tech., **124**, 345 (2002).
10. H. -J. Kim, C. -M. Cho, C. -Y. Jeong, J. Korean Foundry. Soc., **29**(4), 24 (2009) (in Korean).
11. S. Shankar and D. Apelian, J. Met., **54**(8), 47 (2002).
12. E. K. Holz, in Proceedings of the 7th SDCE International Die Casting Congress (Chicago, Illinois, October, 1972), p.4372.
13. A. Kopper and R. Donahue, Light Met., **2006**, 801-805 (2006).
14. H. Springer, A. Kostka, E. J. Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla and G. Eggeler, Acta Mater. **59**, 1586 (2011).
15. M. M. Makhlof and D. Apelian, Casting Characteristics of Aluminum Die Casting Alloys, p. 9-20, The Advanced Casting Research Center, USA (2002).
16. J. A. Taylor, G. B. Schaffer and D. H. St. John, Metall. Mater. Trans., **30**, 1651 (1999).
17. N. C. W. Kuijpers, F. J. Vermolen, C. Vuik, P. T. G. Koenis, K. E. Nilsen and S. van der Zwaag, Mater. Sci. Eng., **394**, 9 (2005).
18. J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, 3rd ed., App.2, Macmillan, USA (1995).
19. N. C. W. Kuijpers, W. H. Kool, P. T. G. Koenis, K. E. Nilsen, I. Todd and S. van der Zwaag, Mater. Char., **49**, 409 (2003).