

論 文

Al-Si 합금의 개량화에 미치는 각종 개량화제의 영향에 관한 연구

박 준 표*, 김 경 민*, 조 순 형*, 윤 의 박*

A Study on the Effect of Modifiers Affecting the Modification of the Al-Si Alloys

Joon-Peou Park*, Kyoung-Min Kim*, Soon-Hyung Cho*, Eui-Park Yoon*

Abstract

In this study, Na, Li, Sb, Sr were added as the modifiers to improve the mechanical properties of Al-Si alloys and their effects were compared one another

Thermal analysis was carried out to measure the degree of undercooling, that is, the basic mechanism of modifying effect.

The measurements of holding time and analyses of components of Al-Si alloys were carried out to compare the fading of the modifiers.

Greater degree of undercooling was measured from the modified alloy than the normal alloys. In the modified alloy, the shape of Si was changed into a fine fiber phase or a lamellar phase from the coarse plate phase.

There are not modifying effect of Sb below the 1.5°C /sec of cooling rate. As the cooling rate increases, similar effects appears in the non-modified alloys like the modified alloys.

Na and Li were faded in short time and were difficult to control on the melt, but Sb and Sr were scarcely faded for 6 hours of holding and were easy to control on the melt.

Na and Sr are the good modifiers in terms of microstructure. Sb is the best modifier, but Na, Li are the inadequate modifiers in terms of fading.

1. 서 론

Al-Si 합금은 내식성 비강도 및 주조성이 양호하나 기계적 성질이 나쁘다는 결점 때문에 주조재로 널리 사용되지 못하였으나 Pacz¹⁾가 알칼리 금속의 불화물을 용탕에 첨가하여 기계적 성질이 향상된 Al-Si 합금을 개발하여 개량화의 가능성을 발견한 이래 IA족, IIA족 및 희토류족 금속들을 개량화제로 첨가하여 많은 연구가 진행되어 왔다.²⁾⁻⁷⁾

개량화 효과는 초정 및 공정 Si의 형상에 의해

좌우된다. 개량화 처리를 시키지 않는 경우 Si의 형상이 조대한 판상으로 존재하나 개량화 처리에 의해 미세한 섬유상으로 바뀌며 이때 연신율과 인장강도가 증가한다고 하였다.^{8),9)}

Al-Si 합금의 개량화 처리에 관하여 Si 핵성장 억제론¹⁰⁾, Si 성장 억제론¹¹⁾ 많은 이론이 제안되었다. 그러나 개량화의 원리를 정확하게 설명하거나 광범위하게 적용시킬 적당한 이론이 아직 설정되지 않은 형편이다.

각종 개량화제 중 Na와 Sr 첨가에 관한 연구가 가장 많이 진행되어 왔으나 Na의 경우 fading 현

* 한양대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

상이 빠르게 일어나고 미세 기공을 형성하는 문제점이 나타났다.⁵⁾ 특히 최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법으로 Sb로 개량화 처리 시키는 연구가 진행중이며^{5),12)} Li는 개량화 효과가 없는 것으로 보고되었다.⁸⁾

본 연구에서는 종래에 각각 연구되어온 Na, Sb, Sr과 최근 Al합금계에 큰 관심을 일으키고 있는 Li를 개량화제로 첨가하여 각각의 개량화 효과를 비교 검토하였다. 또한 각종 개량화제 첨가시 냉각속도를 변화시켜 개량화제의 냉각속도의 영향을 비교 검토하였고 각각의 fading 현상을 비교하기 위하여 용탕유지 시간을 측정하고 성분분석을 행하였다.

2. 실험방법

2.1 모합금 및 주형 제작

본 실험에서 사용된 재료는 순 Al (99.9%)과 Al-30wt%Si 모합금을 고주파 유도로에서 재용해한 후 순 Al을 첨가하여 Si 함량이 7, 12.6%인 아공정 및 공정 모합금을 제조하였다.

또한 다양한 냉각속도를 얻기 위해 금형을 Fig. 1과 같이 원추형으로 제작하였다. 금형의 재질은 저합금 주철제(3.2%C, 2.0%Si, 0.8%Mn, 0.6%Cr)를 사용하였고 금형의 내부면에 알루미늄계 도형제를 0.1-0.2mm 정도의 두께로 분사 도포하

였다. 사형도 금형과 동일 크기와 모양으로 제조하였다. Fading 현상을 알아보기 위한 시편을 얻기 위하여 직경 30mm, 깊이 30mm의 크기인 원통형 금형을 제조하였다.

2.2 개량화 처리 및 열분석

개량화 처리시 전기로를 사용하여 각각의 모합금을 약 300g씩 Ar 가스 분위기에서 용해하였다. 용해가 완료된 후 720°C에서 용탕을 유지시키고 교반시키면서 탈가스제인 C₂Cl₆ 정제를 용탕중량의 0.05% 정도 압입하여 탈가스 처리하고 5분후 각종의 개량화제를 Plunger로 용탕내에 압입시키고 Na와 Li은 첨가 후 5분동안 유지시킨 후 Sb와 Sr은 1시간 유지시킨후 금형과 사형에 각각 주입하였다. 이때 금형은 통상적인 Al계 합금주물에 사용되는 온도인 200°C로 예열하였으며 사형은 상온에서 사용하였다.

개량화제로는 Na이 44% 함유된 Na염과, Al-4wt%Li합금, Al-10wt%Sb합금 및, Al-10wt%Sr의 모합금을 사용하였으며 최적의 개량화 효과를 알아보기 위하여 각종의 개량화제의 양을 Table 1과 같이 변화시켜 첨가하였다.

열분석 곡선을 얻기 위해 Fig.1에서와 같이 바닥면에서 10, 25, 50, 80mm 위치의 중심 부분에 0.3mmCA Type 열전대를 삽입하여 Oscilligraph와 X-Y recorder로 열분석 곡선을 얻었다. 이때 열전대는 열추적성을 좋게하기 위하여 미세한 알루미늄으로 얇게 피복하였다.

2.3 용탕 유지시간 측정 및 조직 관찰

Al-Si 합금의 개량화 처리시 가장 중요한 문제점 중의 하나인 fading현상을 알아보기 위해 시간 변화에 따른 용탕내에 존재하는 개량화제의 양을 측정하였다. 각종 개량화제를 각각 용탕에 투입한 후 720°C에서 5분에서 6시간 까지 유지시키면서 시간별로 $\phi 30 \times 30$ mm의 금형에 주입한 후 바닥면

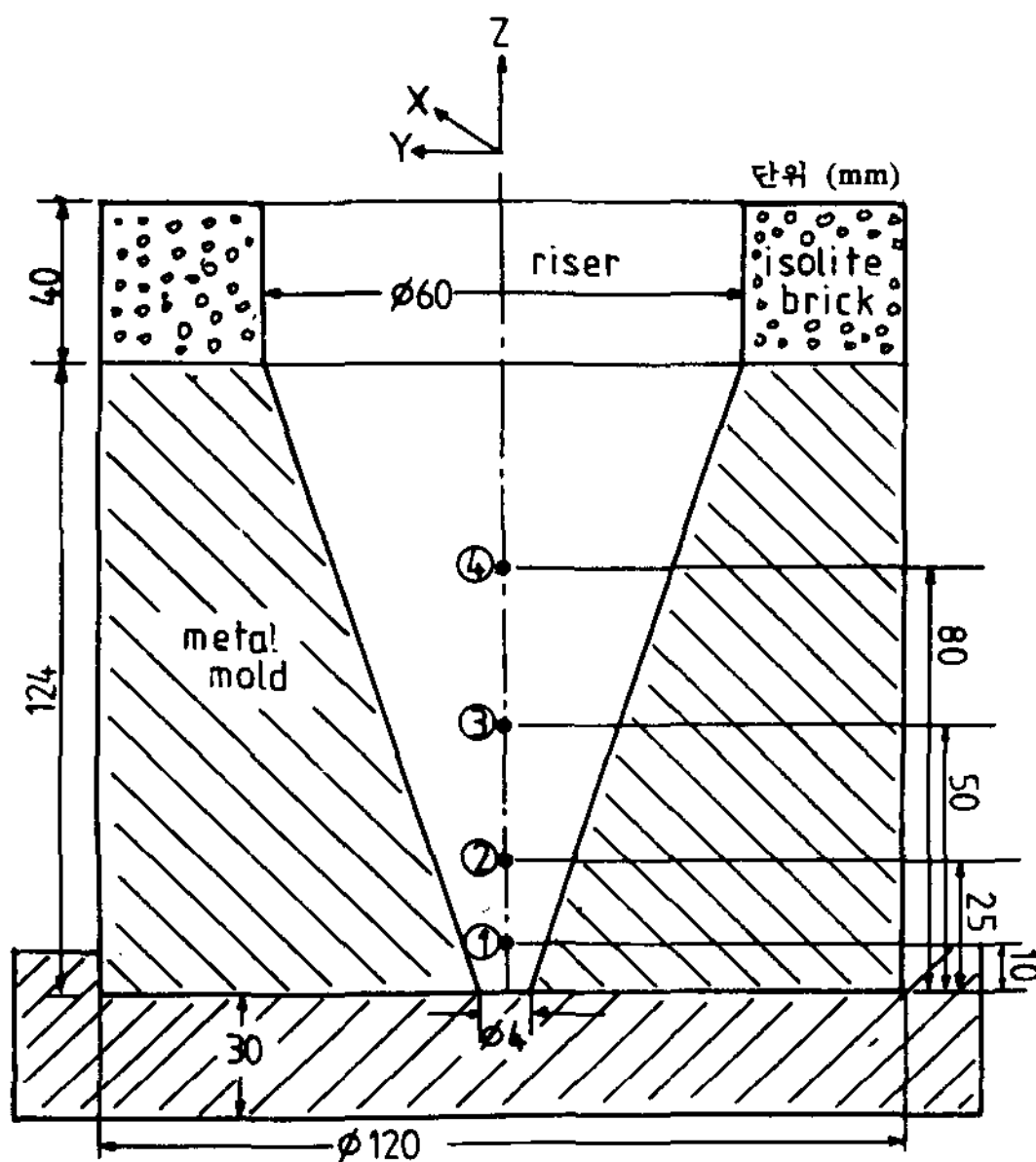


Fig.1. Schematic diagram for metal mold.

Table 1. Various added modifiers.

alloy	modifier (wt%)	Na	Li	Sb	Sr
Al-7,12.6wt% Si	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02
	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05
	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2

에서 10mm위치에서 시편을 채취 수평면의 조직을 광학 현미경으로 관찰하였다.

각종 개량화제의 영향과 냉각속도에 따른 조직의 변화를 알아보기 위해 각 시편의 열전대 중심부분에서 시편을 절취하여 수평면의 조직을 광학 현미경과 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

부식액은 0.5%HF 수용액과 1%HCl 수용액을 사용하였으며 주사 전자 현미경 관찰시에는 Si의 형상을 관찰하기 위해서 deep etching을 시켰다.

2.4 성분 분석

각종 개량화제의 영향과 냉각속도에 따른 조직의 변화를 알아보기 위하여 제작한 시편과 fading 현상을 알아보기 위해 제작한 시편 내에 존재하는 개량화제의 양을 조사하기 위해 Na는 습식분석 방법으로 Sb와 Sr은 Spectrometer로 성분 분석을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 개량화처리

3.1.1 Dendrite Arm Spacing (DAS) 측정

일반적인 주조제품에서 dendrite의 형상은 넓은 냉각속도 범위내에서 거시적인 변화가 없다. 단지 열 방출량이 증가하면 미세해진다. Dendrite 구조에 대한 응고 조건의 효과를 측정하기 위한 방법으로 DAS측정이 이용된다¹³⁾⁻¹⁵⁾.

Dendrite 형성의 구동력은 액상에서의 조성적 과냉이며 DAS는 액상내에 있는 용질의 확산에 의해 제어되며 합금원소의 농도가 공정점에 이를 때까지 감소하고 과공정이 되면 다시 증가하며 냉각속도의 대수에 역비례한다.

Flemings¹⁵⁾는 DAS와 냉각속도의 용질의 몰분율 사이에

$$S=AexpBlnR+CM$$

(A,B,C는 상수, S:DAS, R:냉각속도, M:용질의 몰분율)의 관계가 있으며 DAS와 열적변화 사이에

$$d= at_f^n =b(GR)^{-n}$$

(d:DAS, a,b:상수, t_f:응고시간, G:온도구배, R:성장속도)

의 관계가 있다고 하였다. 이때 n은 secondary dendrite인 경우 1/2-1/3의 값이며 primary dendrite인 경우에 1/2에 접근한다고 하였다.

Gardner¹³⁾는 dendrite cell size와 응고속도 사이에

$$Y=0.002X^{-0.337} \text{ or } Y=0.002 / X^{1/2}$$

(Y:dendrite cell size(in) X:응고속도(F /ses))의 관계가 있음을 밝혔다.

본 실험에서는 공정합금의 경우에서 지수값이 아공정에서보다 약간 작게 나타났는데 이러한 값으로부터 조성이 아공정에서 공정으로 변할때 DAS가 좁아짐을 알 수 있다. 또한 지수값이 28~-0.34로 Gardner의 실험치인 -0.337과 유사함을 알았으며 이러한 결과로부터 개량화제로 첨가된 Na, Li, Sb, Sr이 DAS에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

3.1.2 주조 조직의 변화

공정 및 아공정 Al-Si 합금에서 Si의 형상은 성장 온도에 따라서 조대 판상, 미세 판상, 입상 혹은 섬유상 형태로 변한다고 하였다⁸⁾.

Photo 1은 각각 다른 냉각속도에서 각종의 개량화제를 첨가하여 개량화 처리 시킨 경우에 주사 전자 현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다.

Photo 1의 A)는 사형주조시 냉각속도가 0.2℃/sec로 느린 부분에서의 조직사진으로 a)는 개량화 처리시키지 않은 경우로 Si의 형상이 조대한 판상으로 나타났으며 b)는 0.2%Na로 개량화 처리시킨 경우로 Si 형태가 미세해졌으며 끝이 둥근 fiber 형태로 나타났고 c)는 0.4%Li로 개량화 처리시킨 경우로 개량화 처리시키지 않은 조직과 Si 크기의 변화는 거의 없으나 Si의 날카로운 면각이 소멸되어 불규칙하게 각이진 원형으로 바뀌었고 d)는 0.05%Sr의 경우로 b)의 경우와 유사하게 미세화 되었으며 e)는 0.1%Sb의 경우로 개량화 효과가 거의 나타나지 않았다.

Photo.1의 B)는 금형주조시 냉각속도가 5℃/sec인 부분의 조직사진으로 a)의 개량화 처리시키지 않은 경우 날카로운 Si상의 면각이 둥글게 되었으며 Na과 Sr의 경우 유사한 개량화 효과가 나타났으며 Sb의 경우 개량화가 덜 되었음을 알 수 있다.

Photo.1의 C)는 본 실험에서 얻을 수 있는 가장 큰 냉각속도인 50℃/sec인 부분의 조직사진이다. a)는 개량화 처리시키지 않은 경우로 Si의 형태가 내부가 서로 연결된 미세한 섬유상으로 바뀐 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 냉각속도가 커질수록 개량화제를 첨가하지 않아도 개량화제 첨가

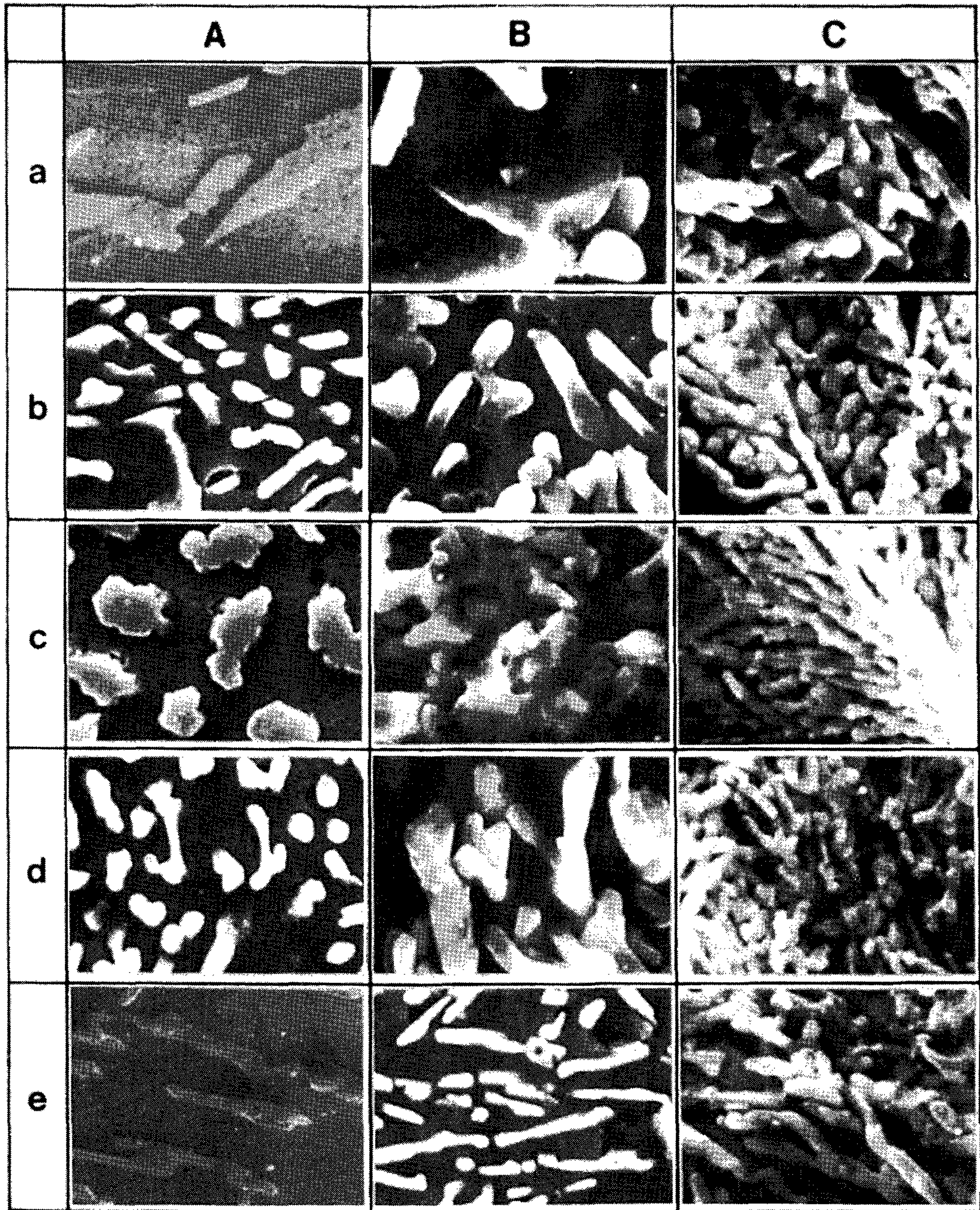


Photo 1. SEM micrograph of eutectic Si Phase morphology.
 cooling rate A) 0.2°C /sec. B)5°C /sec. C)50°C /sec.
 modified by a) non-modified b)Na c)Li d)Sr Sb

14

시와 유사한 결과를 얻을 수 있음을 나타낸 것이다. Na, Li, Sr, Sb 모두의 경우 내부가 서로 연결된 미세한 섬유상으로 바뀌었으며 Sb의 경우는

fiber가 층상 구조의 Si상에 의해 연결되어 있음을 알 수 있다.

위와 같이 개량화처리 시켰을때 Si이 작아짐과

동시에 fiber 형상으로 바뀌는 것에 대해서는 개량화제가 용탕에서 Si의 성장에 방해물 역할을 하여 Si의 성장을 억제한다는 이론과 첨가제가 핵 또는 Al-rich solid solution에 흡착되어 Si결정의 핵성장을 방해한다는 등의 이론이 있으나 정확하게 밝혀지지 않았다.

Fig.2는 냉각속도의 변화에 따른 10^{-4}mm^2 내에 존재하는 Si 입자의 수를 나타낸 것이다. 전체적인 유형은 냉각속도가 증가함에 따라 Si 입자의 수가 S자 형태로 증가함을 나타낸다. 그러나 Sb의 경우 냉각속도가 $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이하일때는 Si 입자의 미세화가 거의 일어나지 않았으며 냉각속도가 커짐에 따라 입자의 수가 급격히 증가함을 보여준다. Li의 경우 냉각속도의 전 구간에서 입자의 미세화가 덜 되었음을 볼 수 있으며 Na와 Sr은 전 구간에서 미세화가 잘 되었으며 냉각속도가 $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이상 이 되면 Na, Sb, Sr의 경우 유사한

입자수를 나타낸다.

3. 1. 3 열분석

Fig.3은 Al-12.6wt%Si 합금을 0.1%Na, 0.2%Li, 0.05%Sb, 0.05%Sr으로 개량화 처리시켜 사형에 주입하여 얻은 열분석 곡선이다.

①, ②, ③, ④는 Fig.1에 나타낸 열전대 위치에서의 열분석 곡선이다. 개량화제를 첨가시킴으로 공정온도의 과냉현상이 나타났으며 Na의 경우 $13-7^\circ\text{C}$ 의 과냉이 Sb와 Sr의 경우 $10-4^\circ\text{C}$ 의 과냉이 나타났다. Li의 경우 냉각속도가 $0.7^\circ\text{C}/\text{sec}$ 까지는 과냉이 나타났으나 $0.2^\circ\text{C}/\text{sec}$ 인 경우 공정온도가 약 2°C 상승하는 현상이 나타났는데 이는 Al-Li 합금 주조시 냉각속도가 느려 짐에 따른 잠열방출 및 공정상의 변화에 의한 것으로 사료되며 추후 많은 연구가 요구된다.

Fig.4는 Al-12.6wt%Si 합금을 0.1%Na, 0.2%

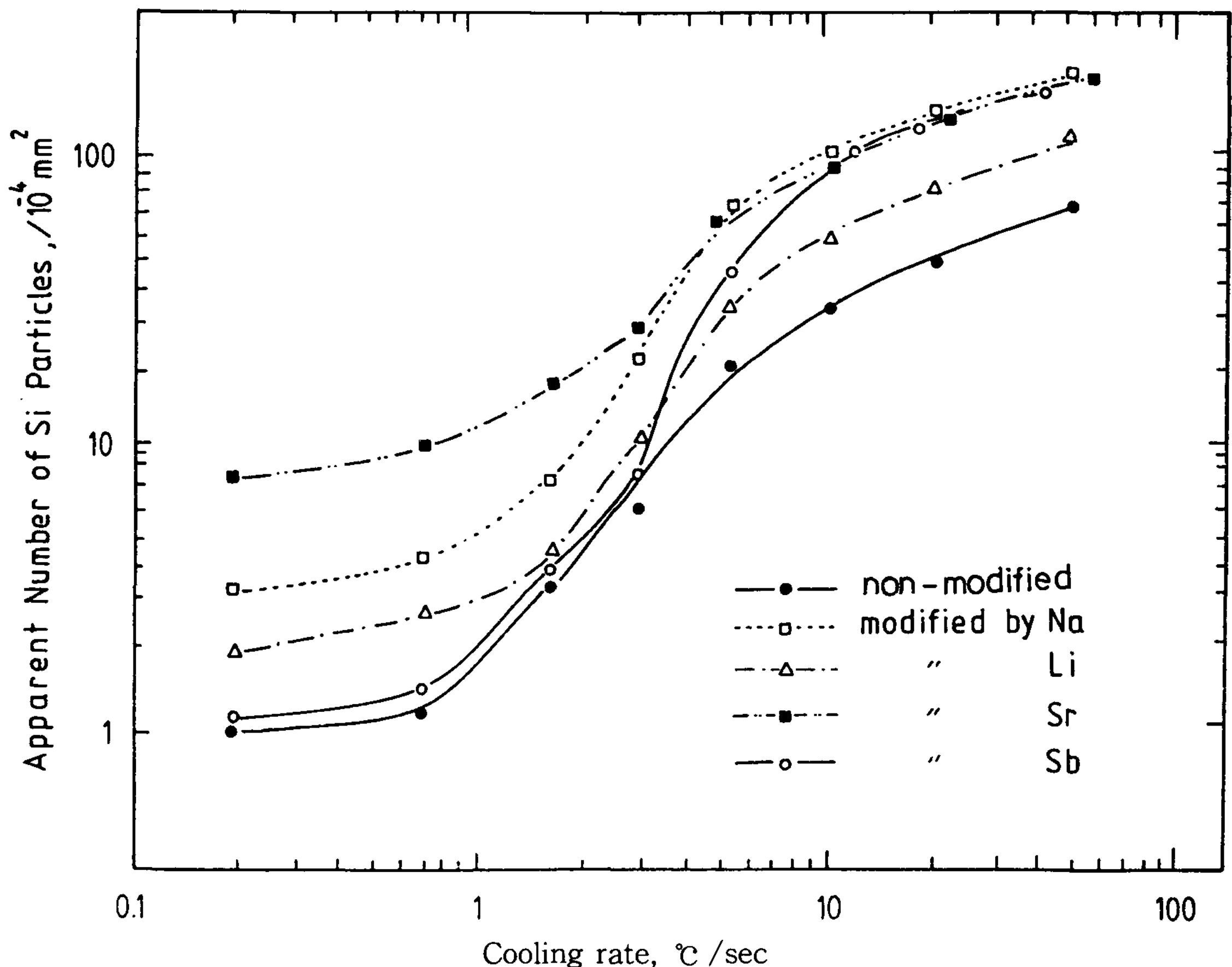


Fig.2. Relationship between eutectic Si particles and cooling rate.

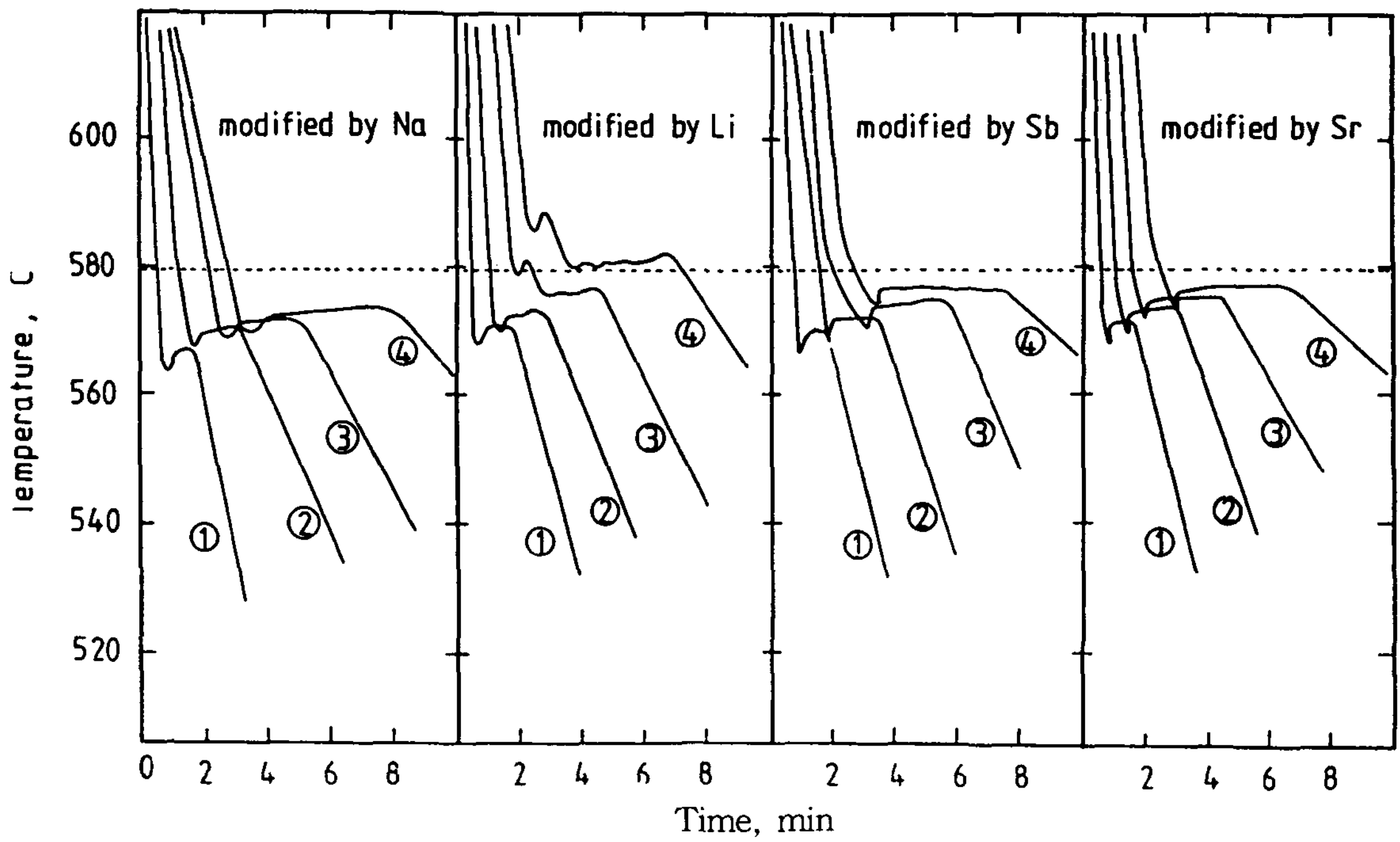


Fig.3. Cooling curves for Al-12.6wt%Si alloy at sand mold.

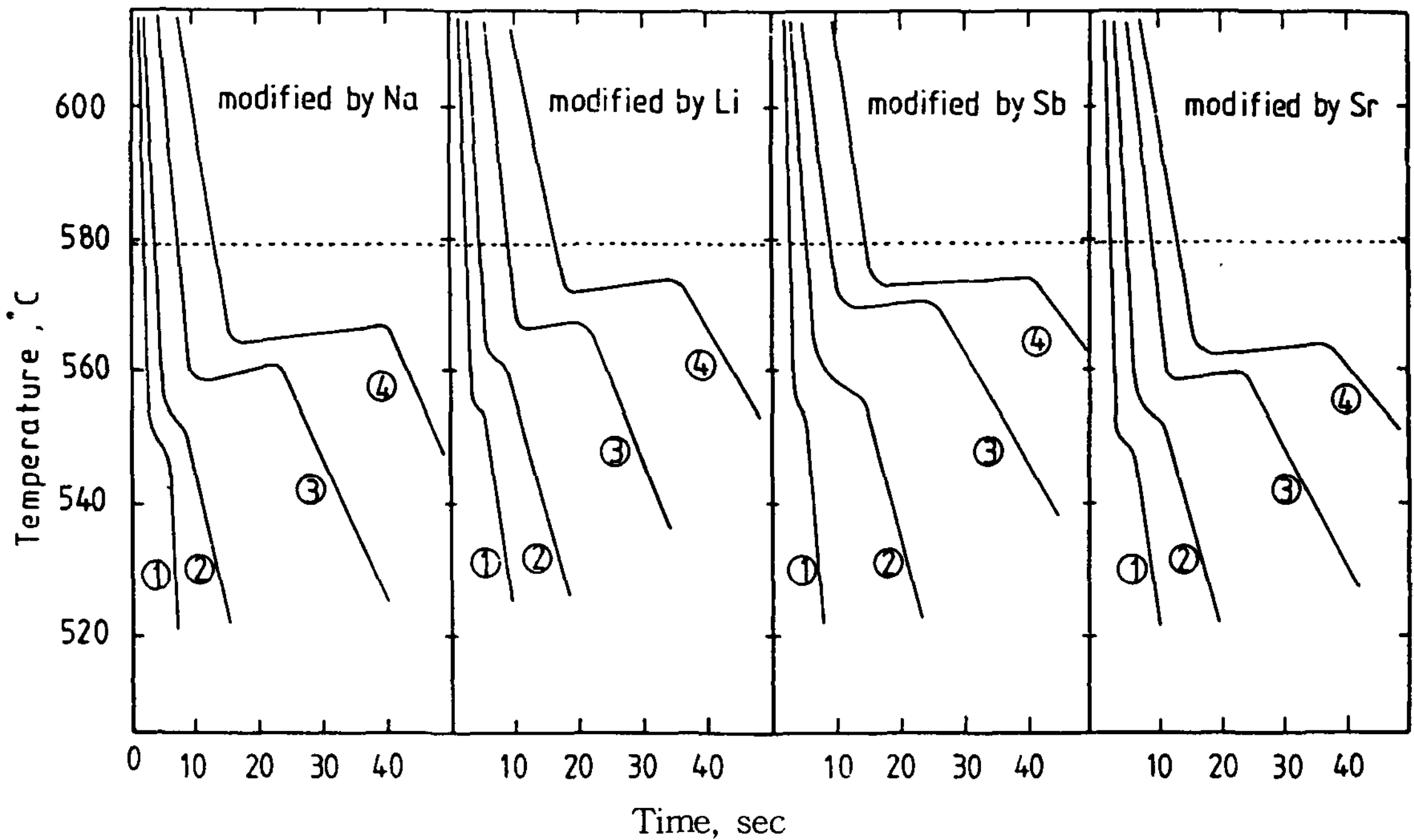


Fig.4. Cooling curves for Al-12.6wt%Si alloy at metal mold.

Li, 0.05%Sb, 0.05%Sr으로 개량화 처리시켜 사형에 주입하여 얻은 열분석 곡선으로 냉각속도가 5°C/sec에서 50°C/sec로 변함에 따라 8°C-25°C의 큰 과냉을 얻을 수 있었다.

Fig.5는 공정 및 아공정 Al-Si 합금에서 냉각속도에 따른 공정온도의 과냉도를 나타낸 것이다. 냉각속도와 과냉도가 비례 관계에 있음을 알 수 있으며 공정합금에서보다 아공정에서 과냉도가 약간 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig.4에 나타낸 것과 같이 개량화 처리시킨 경우 공정응고가 진행되는 동안 응고온도가 상승하는 현상이 나타나는 것은 개량화 처리시킴에 따라 과냉이 커져서 핵생성 및 성장하는 site가 많아져 잠열 방출량이 증가하기 때문으로 생각된다.

3.2 Fading 효과

3.2.1 주조 조직

Al-Si 합금의 개량화 처리시 가장 중요한 문제

중의 하나가 개량화제의 fading현상이다. Photo.2는 각종 개량화제를 최적량 용탕에 압입시켜 720°C에서 용탕유지시간을 달리한 후의 조직사진이다.

Photo.2의 A)는 0.1%Na으로 개량화 처리시킨 후 용탕을 5분, 10분, 20분, 30분 유지시킨 후의 광학현미경 조직사진이다. a)는 5분 후의 조직으로 개량화가 잘 되어 있음을 알 수 있고 b)는 10분 후의 조직으로 개량화 효과가 약간씩 없어짐을 나타내며 c), d)의 경우 개량화 효과가 없어졌음을 알 수 있다. 이러한 이유는 Na의 기화온도가 낮고 쉽게 산화되기 때문인 것으로 생각되며 Na으로 개량화 시킬때는 Na 첨가후 5분 이내에 주형에 주입하여야 한다.

Photo.2의 B)는 0.2%Li으로 Na의 경우와 유사하였으며 Li의 경우도 쉽게 산화되기 때문에 빨리 fading되는 것으로 생각된다.

Photo.2의 C)는 0.05%Sr 개량화 처리시킨 후

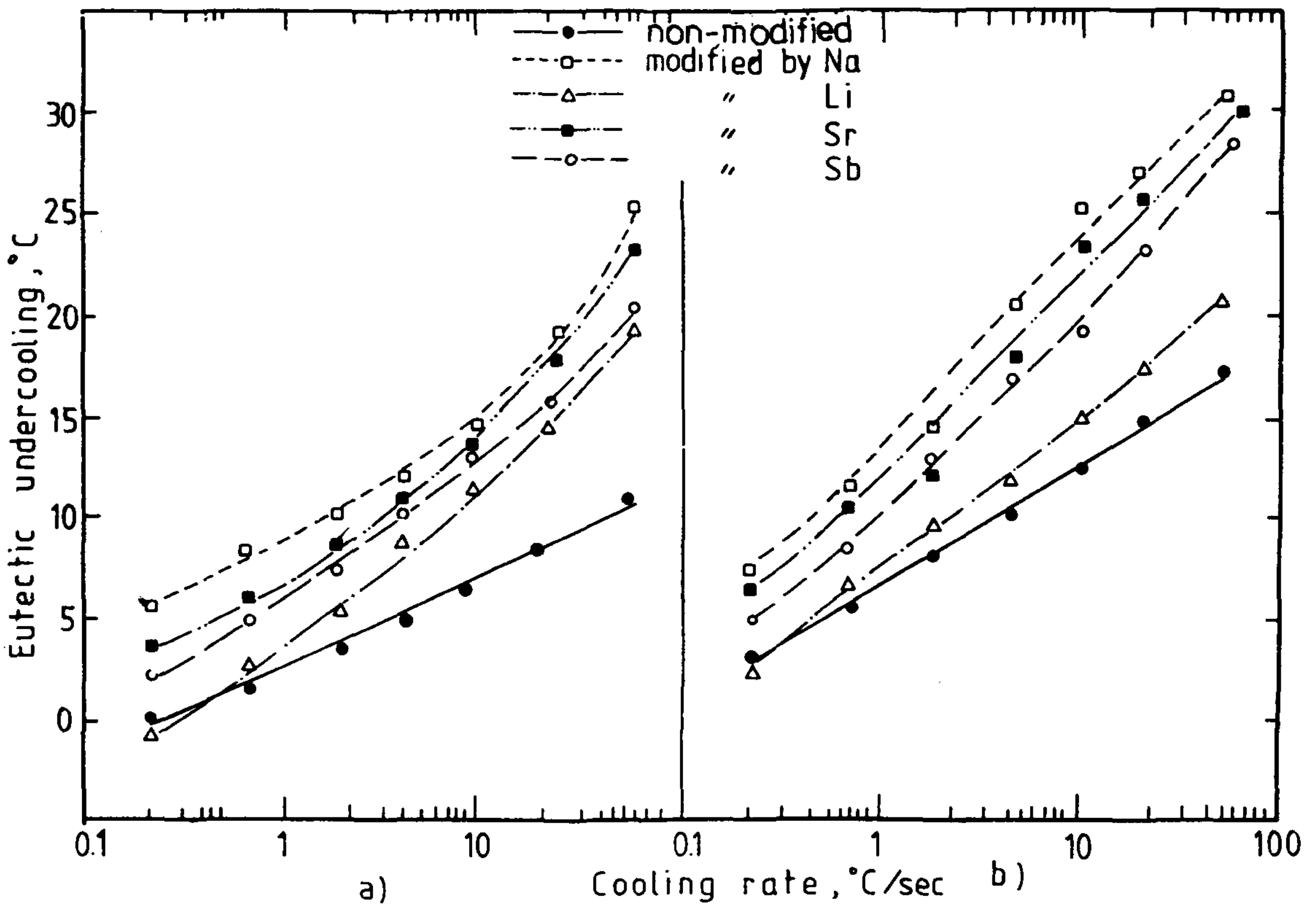


Fig.5. Eutectic undercooling behavior with change of cooling rate.

a) Al-12.6wt%Si alloy

b) Al-7wt%Si alloy

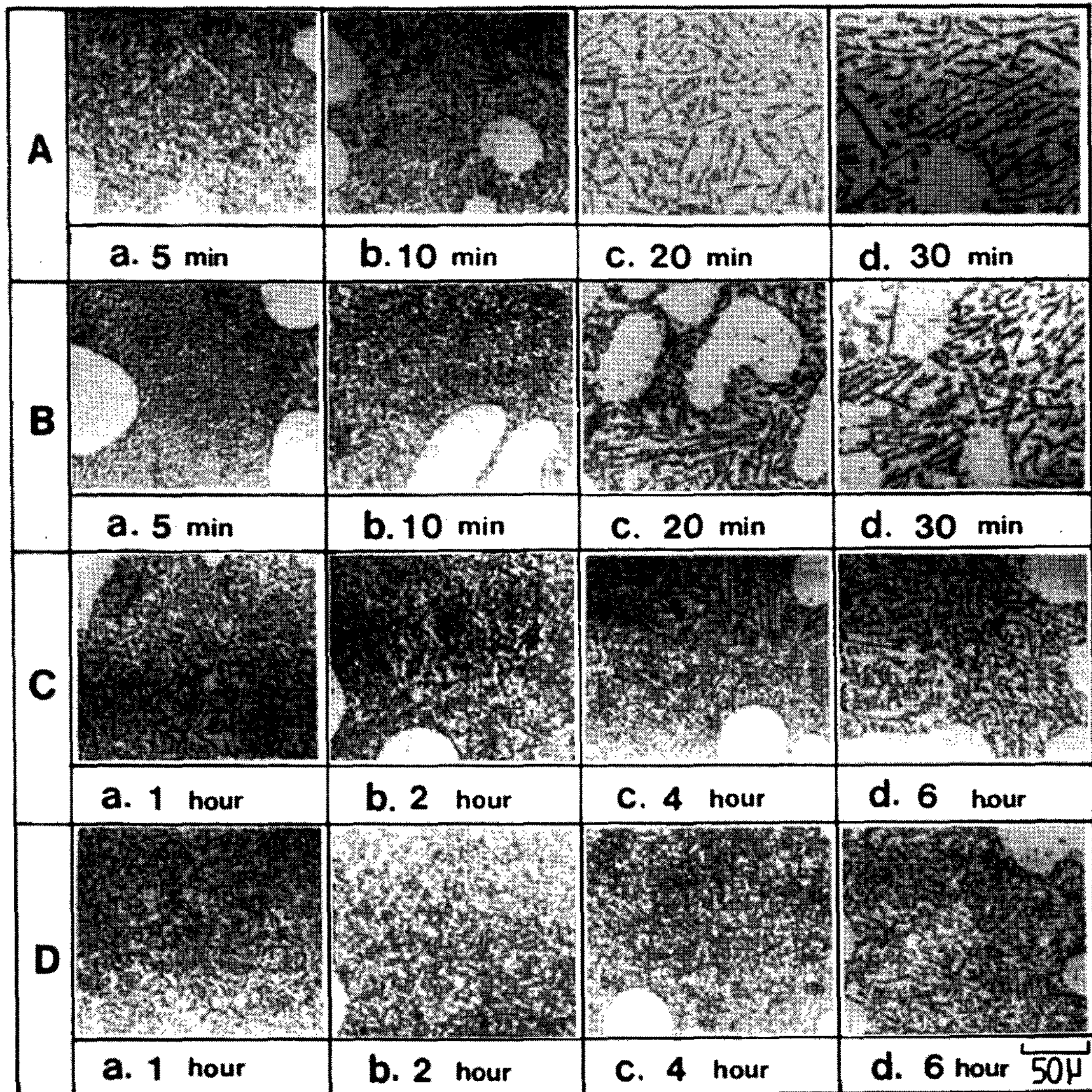


Photo 2. Change of Si phase on holding time. modified by A)Na B)Li C)Sr D)Sb

720℃에서 1, 2, 4, 6시간 동안 유지한 후의 조직 사진으로 6시간 동안 조직의 미세화가 이루어짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 Sb가 용탕 내에서 매우 안정하여 기화 및 산화 문제가 없었기 때문으로 생각된다.

Photo.2의 D)는 0.05%Sb로 개량화 처리 시킨 것으로 Sr의 경우와 유사하다.

Fig.5는 용탕유지시간과 10⁻⁴mm내에 존재하는 Si입자 수와의 관계를 나타낸 것이다. Na의 경우 용탕유지시간이 20분이 지날 때까지 Si입자수가 급격히 감소하였으며 Li의 경우도 유사하였다.

Sb와 Sr의 경우 1시간 후에 입자수가 최대로 되는 것으로 보아 incubation time이 1시간임을 알 수 있다. 즉 Sb와 Sr으로 개량화 처리 시킬 경우 1시간 용탕을 유지시킨 후 주형에 주입해야 최고의 효과를 얻을 수 있다.

3.2.2 성분변화

Fig.7은 용탕유지 시간의 변화에 따른 각종 개량화제의 농도를 나타낸 것으로 Na의 경우 30분 후에는 개량화효과가 없는 0.005%까지 급격히 감소하였고 Sr의 경우 약간의 농도변화가 있으나

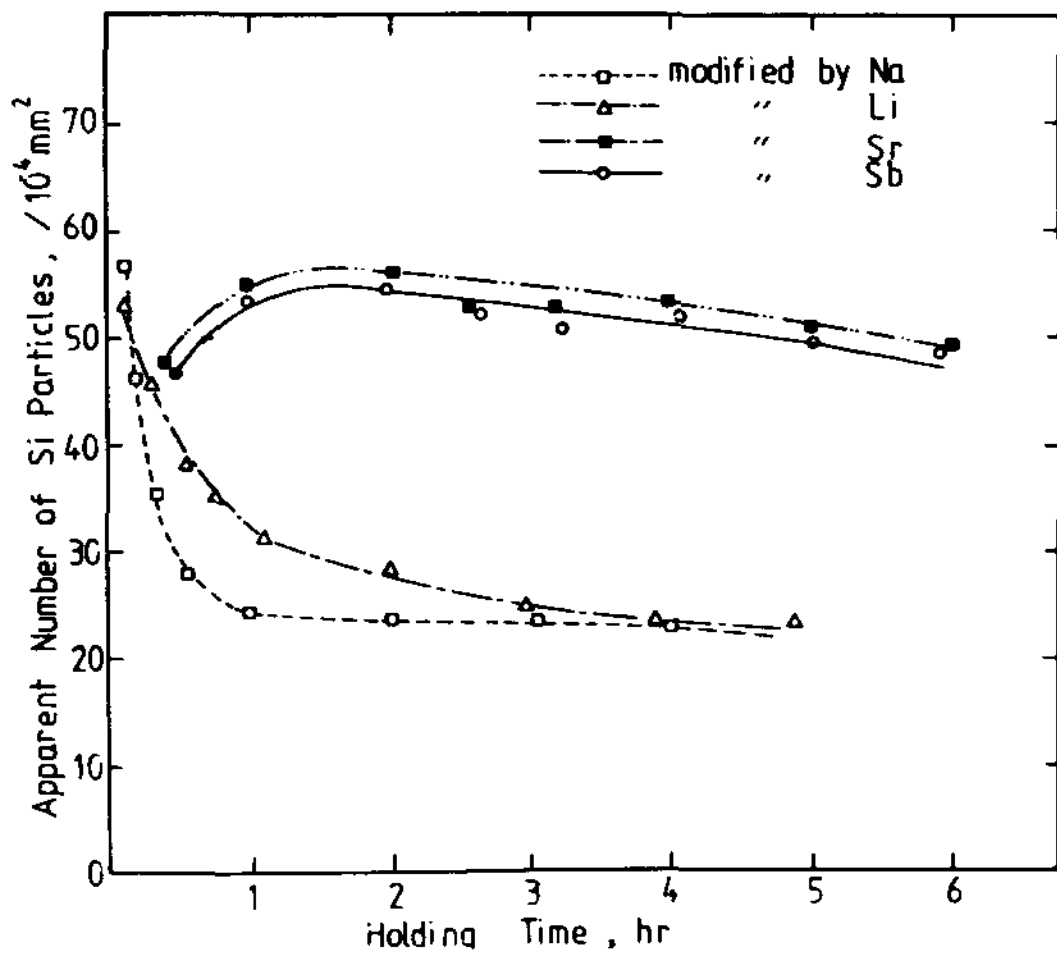


Fig.6. Fading effect of modifiers on size of eutectic Si Phase.

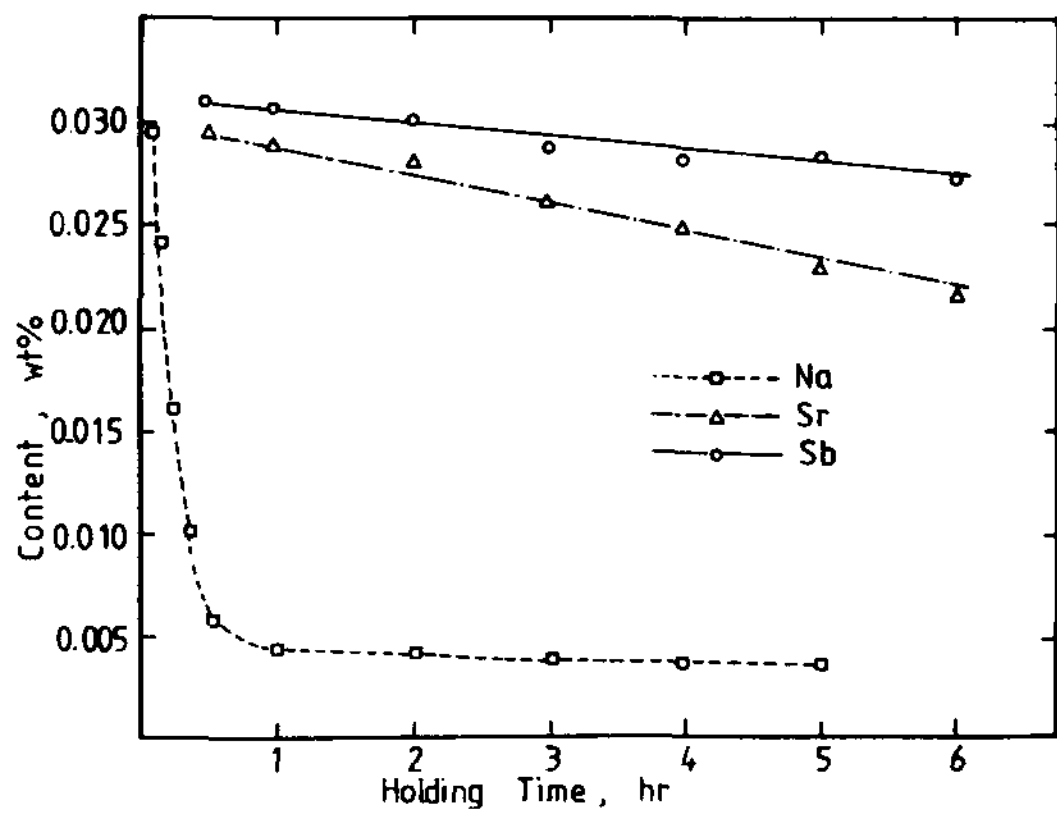


Fig.7. Fading effect of modifiers on content of modifiers.

Sb의 경우는 거의 일정한 값을 나타낸다. 그러나, Li의 경우는 미량이므로 성분분석을 하기가 어려웠다.

4. 결 론

본 연구에서는 개량화제인 Na, Li, Sb, Sr으로 각각 개량화처리시켜 개량화효과를 조사하고 fading현상을 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2차 수지상 간격은 개량화 처리제에 의해 영향을 받지 않는다.
- 2) Na과 Sr으로 개량화처리시킬 경우 Si의 형상

이 조대한 판상에서 내부가 서로 연결된 미세한 섬유상으로 바뀌었으며 Li의 경우에는 불규칙하게 각이진 다소 큰 섬유상으로 바뀌었다.

- 3) 냉각속도가 1.5°C/sec 이하 일때 Na, Sr은 개량화 효과가 나타났으나 Sb는 개량화 효과가 나타나지 않았다.
- 4) 개량화처리시 냉각속도가 50°C/sec 이상이 되면 Si의 형태가 모두 미세한 섬유상으로 바뀌었다.
- 5) 냉각속도가 커짐에 따라 개량화 처리하지 않은 합금에서도 개량화제 첨가시와 유사한 결과를 얻었다.
- 6) Na와 Li은 fading 현상이 20분 이내로 빠르게 나타났고 Sb와 Sr은 6시간 까지 지속되었다.
- 7) 이상과 같은 개량효과에 미치는 개량화제의 종류 및 fading의 실험결과로부터 냉각속도가 느린 사형 주조시에는 Sr이, 5°C/sec이상의 금형 주조시에는 Sb가 가장 좋은 개량화제임을 알았다.

참 고 문 헌

1. A.Pacz:US Patent 1387900 (1921)
2. J.Charhonnier, J.J.Perrier:AFS Trans.(1978) 17
3. B.Kotte:Modern cast. May (1985) 33
4. S.C.Flood and J.K.Hunt: Metal Sci. 15 (1981) 287
5. G.Nagel and R.Portalier:AFS Inter. Cast Met. December (1980) 2
6. D.D.Kassing, J.N.Schweizzer and F.L.Wuetig: AFS Trans. (1979) 359
7. B.J.Ye, D.Y.Lu and C.S.Kang:AFS Trans. (1980) 553
8. C.B.Dim and R.W.Heine:J.Inst.Met. (1964) 92
9. H.A.H.Steen and A.Hellawell:Acta Met. 20 (1972) 363
10. V.de L. Davies and J.M.West:J.Inst.Met. 92 (1963-1964) 175
11. H.Fredriksson:ibid 101 (1973)285
12. P.D.Hess and E.V.Balackman:AFS Trans. 84 (1975) 87
13. R.E.Spear and G.R.Gardner:ibid 71 (1963) 209
14. J.A.Howarth and L.F.Mondolfo:Acta Met. 10 (1962) 1037
15. B.P.Bardes and M.C.Flemings:AFS Trans. 74 (1966) 406