論 文

Al-10%Si-0.3%Mg 합금에서 Sr첨가가 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 영향

金敬鉉*, 李楨茂*, 鄭信儉**

Effects of Sr Additions on Microstructures and Mechanical Properties in Al-10%Si-0.3%Mg Alloy

Kyung-Hyun Kime*, Jung-Moo Lee* and Shin-Kum Jung**

Abstracts

The effects of strontium content as modifier on microstructure and mechanical properties were studied in Al-10%Si-0.3%Mg cast alloys.

There were not big differences in the form of eutectic Si particle and its morphology depending on adding amount of strontium, but the alloy modified by 0.012%Sr had shown the higher values than the alloy modified 0.038%Sr in strength, elongation and impact value.

1. 서 론

Al-Si-Mg 합금은 주조성이 우수하고 내마모성이 뛰어나며 열팽창계수가 작은 장점이 있지만 응고시 공정Si상이 생성되어 기계적 성질, 특히 파괴인성을 저하시키는 문제가 있다. 따라서 Al-Si-Mg계 합금의 인성을 향상시키기 위하여 조대한 침상의 공정 Si상을 입상으로 미세화시키는 개량처리를 실시하게 된다.[1), 2)]

Al-Si합금에서 판상의 조대한 공정 Si입자들에 비해서 둥글고 미세한 섬유결정체의 성장은 견고하고 수축공이 없는 주조품을 만들며, 개량화로 기계적 성질, 특히 연신율 및 충격치가 현저히 개선된다.

현재까지 밝혀진 Si입자에 대한 개량화 공정은 크게 2가지로 분류된다. 첫째 냉각속도 영향으로, 기존의 냉각방법보다 더 급냉응고함으로써 공정 Si입자의 성장을 억제하는 개량화로 실제이 고속응고는 주조품의 두께와 연관된 것이어서 실현되지는 못하고 있다. 두번째는 Al-Si 합금에 Sr이나 Na등의 원소를 첨가하는 것인데 이들의 첨가량은 아주 미량으로 주로 Al-Si주조합금에서의 Si량, 냉각속도에 따라 결정되며 일반적으로 첨가량은 0.01～0.02%가 적당하다.

Na는 오랜 동안 Al-Si합금의 개량처리제로 사용되었으나 반응성이 매우 높아 공기중에 노출되면 즉시 반응하여 Al-Si합금의 용탕에 첨가되는 동안 격렬하게 산화한다. 용융 알루미늄에 첨가된 후 Na은 용탕유지시간에 따라 휘발되어 그 양이 감소하며 손실을 감안한 과다 첨가는 과개량처리효과를 유발하는데 과개량처리시 조대한 Al-Si-Na화합물을 생성하고, 주조품의 기공을 증가시키어 기계적 성질의 저하를 초래한다.

Na을 대치할 만한 Al-Si합금에서의 개량처리제를 찾는 노력으로 Sr이 사용되기 시작하였는데 Sr은 용탕에 첨가하기가 쉽고, 장시간 유지하여도 개량 처리효과가 소실되지 않으며 Na에 비하여 과개량처리에 덜 민감하다는 등의 장점이 있

* 한국기계연구원 내식재료실(Corrosion Resistant Mat. Lab., Korea Institute of Machinary and Metals)
** 대신금속㈜(Daeshin Metal Co. Ltd.,)

다. Sr은 0.01~0.02%만 첨가되어도 완전 개량화를 이루나 0.1%보다도 더 높은 농도에서는 AlSrSi금속간 화합물이 형성되므로 그 이하에서 최적의 첨가량을 찾아야 한다. 한편 Sr은 Al-Si 합금에서 주로 관찰되는 취약하고 조대한 Fe-Al-Si상 대신에 미세한 Fe-rich금속간 화합물을 형성하므로 Fe를 많이 함유하는 Al-Si합금에서 연성을 현저히 상승시킨다.

본 연구에서는 Al-10%Si-0.3%Mg 합금에 Sr의 첨가량을 변화시켜 개량처리하여 첨가량에 따른 미세조직과 기계적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 용해 및 용탕처리

99.8%의 공업용 순Al과 Al-20%Si모합금, 99.9% Mg을 사용하여 Al-10%Si-0.3%Mg조성인 DIN규격의 G-AlSi10Mg Wa합금을 목표로 하여 알루미늄기준 200kg 용량의 도가니로에서 용해하였다. 용해된 시료의 화학조성은 Table 1과 같고 Sr의 개량처리효과를 관찰하기 위하여 Sr을 첨가하지 않은 시료와 Sr을 각각 0.012%, 0.038% 첨가한 시료를 준비하였다.

Table 1. Chemical composition of specimens(wt.%)

	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Ni	Ti	Sr	Na	Al
DIN 1725	9.0-	0.2-	0.5	0.05	0.1		0.15			Bal.
G-AlSi10Mg Wa	11.0	0.5								
A	10.75	0.31	0.14	0.005	0.005	0.005	0.062	0.002	0.005	Bal.
C1	9.95	0.25	0.16	0.015	0.025	0.005	0.064	0.012	-	Bal.
C2	10.1	0.20	0.22	0.055	0.020	0.003	0.035	0.038	-	Bal.

산화방지 및 용탕과 dross와의 분리를 쉽게 하기 위하여 알루미늄합금의 0.2%에 상당하는 용탕피복제를 ingot와 동시에 투입하여 용탕의 온도를 720℃까지 상승시켜 용해하였다. 용해된 용탕표면에 용탕피복제를 도포시키고 탈가스처리하였다. Sr을 충분히 고용 시키기 위해 출탕 40분전에 Al-10%Sr-14%Si의 모합금형태로 Sr을 첨가하였다. 출탕하기 15분 전 Al-5%Ti-1%B의 입자미세화제를 투입하였으며 GBF(Gas Bubbling Filtration) 장치를 이용하여 730℃에서 Ar가스를 0.6ℓ/kg Al로 주입하여 탈가스 및 비금속개재물을 제거한 후 720℃에서 사형 주조하였다.

2.2 시험편 제조

소재의 특성시험용 시험편 제조시 조직시험 및 경도, K_{IC} 시험편은 두께 30㎜, 폭 70㎜, 길이 400㎜로 하였으며 충격시험, 인장시험용 시험편은 두께 20㎜, 폭 70㎜, 길이 400㎜로 제작하였다. 또한 급냉에 의한 강도향상과 내부의 수축결함제거를 위해 두께 20, 30㎜시험편에서의 chill은 각각 10 및 20㎜로 하였다. 이들 각 시험편을 525℃에서 8시간동안 용체화처리하여 급냉시킨 후 160℃에서 6시간 동안 시효처리하였다.

2.3 조직관찰 및 특성시험

조직관찰용 시험편을 800번 emery paper까지 연마 후 diamond paste로 polishing하여 99.5㎖ H_2O+0.5㎖ HF 용액으로 부식한 다음 Leitz사의 모델 MM6 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였으며 인장파면은 JEOL사의 JSM35-CF를 이용하여 관찰하였다.

인장시편은 ASTM B557에 따라 알루미늄 주물용 시험편으로 제작하였고 충격시편은 V-notch 4호 시험편으로 제작하였다.

ASTM E399에 따라 C-T 시험편을 제작하여 INSTRON사 10Ton 용량의 Dynamic test M/c로 파괴인성을 시험하였다. 파괴인성치는 $K_Q=(P_Q f(a/w))/(B\sqrt{W})$로 계산하였으며, 여기서 P는 응력-변형선도에서 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sr함량에 따른 미세조직

Al-Si-Sr합금은 융점이 상당히 높은 금속간

화합물로 구성되어 있기 때문에 용탕내에서 분해하는데 많은 시간이 소요되는 것으로 알려져 있다.[4] 모합금의 분해속도에 영향을 미치는 인자는 용탕온도, 모합금 크기 및 용탕의 교반 등 여러 가지가 있다. 본 실험에서는 용탕온도 720℃에서 50g 크기의 Al-10%Sr-14%Si 모합금을 첨가하였으며 유지시간에 따른 Sr함량을 측정하였는데 Fig. 1은 이의 결과이다. Sr첨가

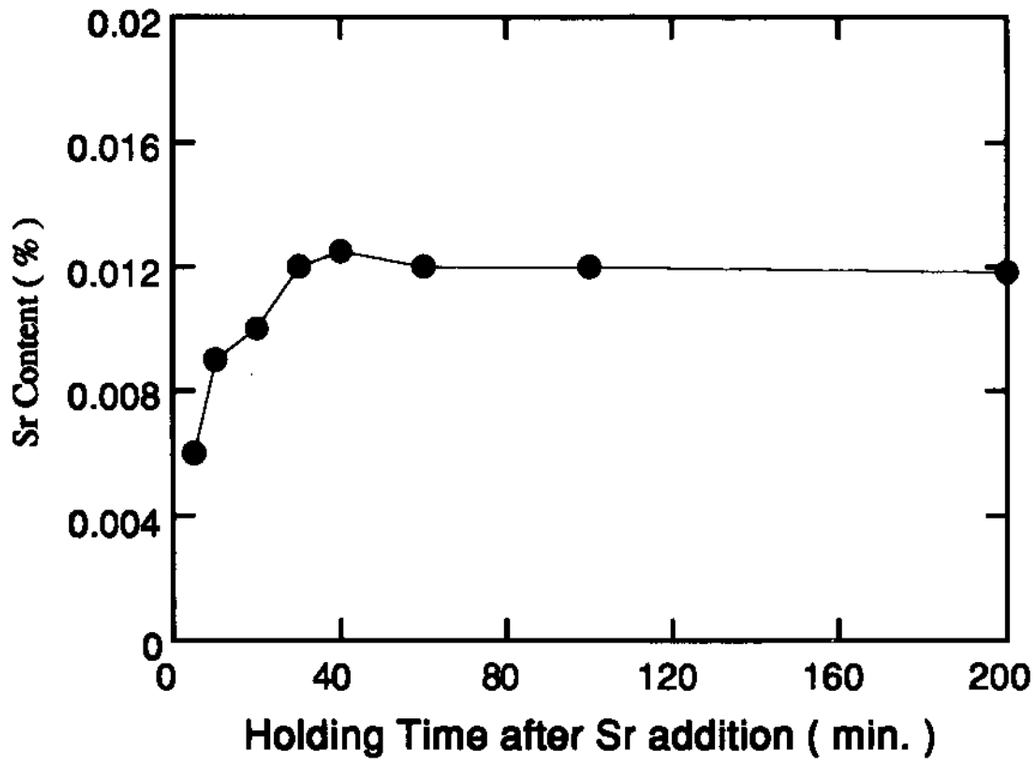
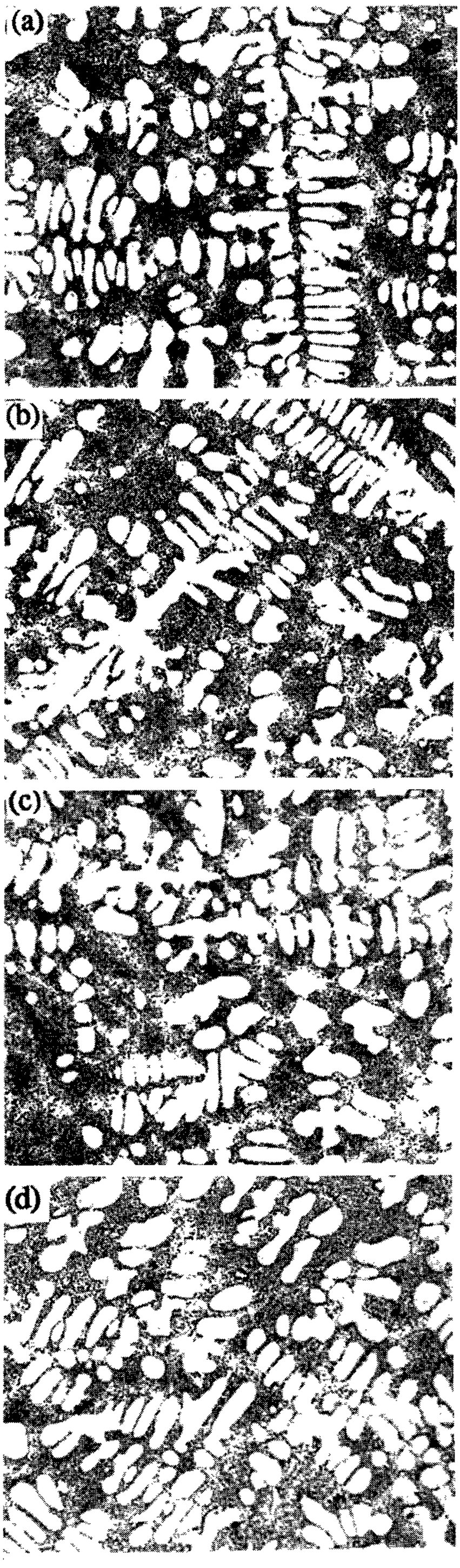


Fig. 1. Variation of Sr contents with holding time after Sr addition.

후 5분에서 40분까지는 Sr양이 계속 증가하지만 그 이상에서는 200분 정도의 장시간에서도 거의 변화가 없으므로 Sr의 개량처리효과는 용탕중에서 감소없이 장시간 지속함을 알 수 있다. 이는 Closset가 Sr의 개량처리효과가 지속성이 있음을 실험을 통해 보고한 것과 일치한다.[3] Photo 1은 Sr 첨가후 각각 10, 20, 30, 40, 60, 100, 200분 유지한 시료의 미세조직사진으로 모든 시료에서 개량처리되었음을 알 수 있지만 10, 20분 유지한 경우의 Sr성분은 각각 0.009, 0.010%이며 그 이후에 일정한 분석치를 보이므로 Sr을 첨가한 후 용탕을 30분 이상 유지시켜야 할 것으로 생각된다.

Photo 2.는 Sr첨가에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 개량처리하지 않은 시료는 침상의 조대한 공정 Si으로 이루어져 있는 반면 0.012%Sr을 첨가한 조직은 침상의 조대한 공정 Si들이 입상으로 미세하게 개량처리된다. Photo 2. c)는 Sr을 0.038% 첨가한 것으로 0.012% 첨가된 시료와 유사한 조직을 가지나 공정 Si



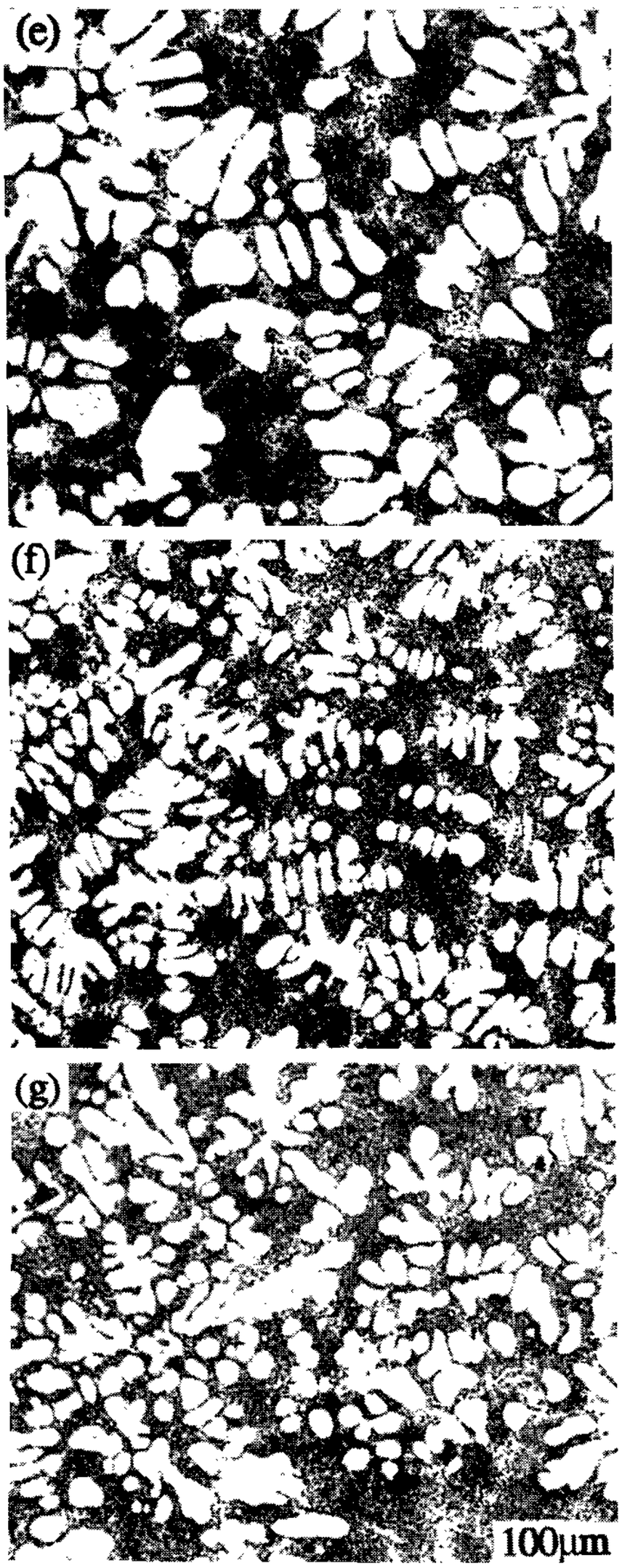


Photo 1. Microstructures with holding time after Sr addition.
(a)10 (b)20 (c)30 (d)40 (e)60 (f)100
(g)200min.

의 크기는 다소 미세해진다.

Fig. 2는 Sr첨가량에 따른 공정 Si들의 크기를 측정한 것으로서 개량처리하지 않은 시료의 공정 Si 크기가 68μm인 반면 Sr을 0.012% 및 0.038% 첨가하였을 때 공정 Si의 크기는 각각 28μm, 26μm로 미세해졌으며 Sr이 0.012% 이상 첨가되어도 더 이상의 개량처리효과는 없음을 알 수 있다.

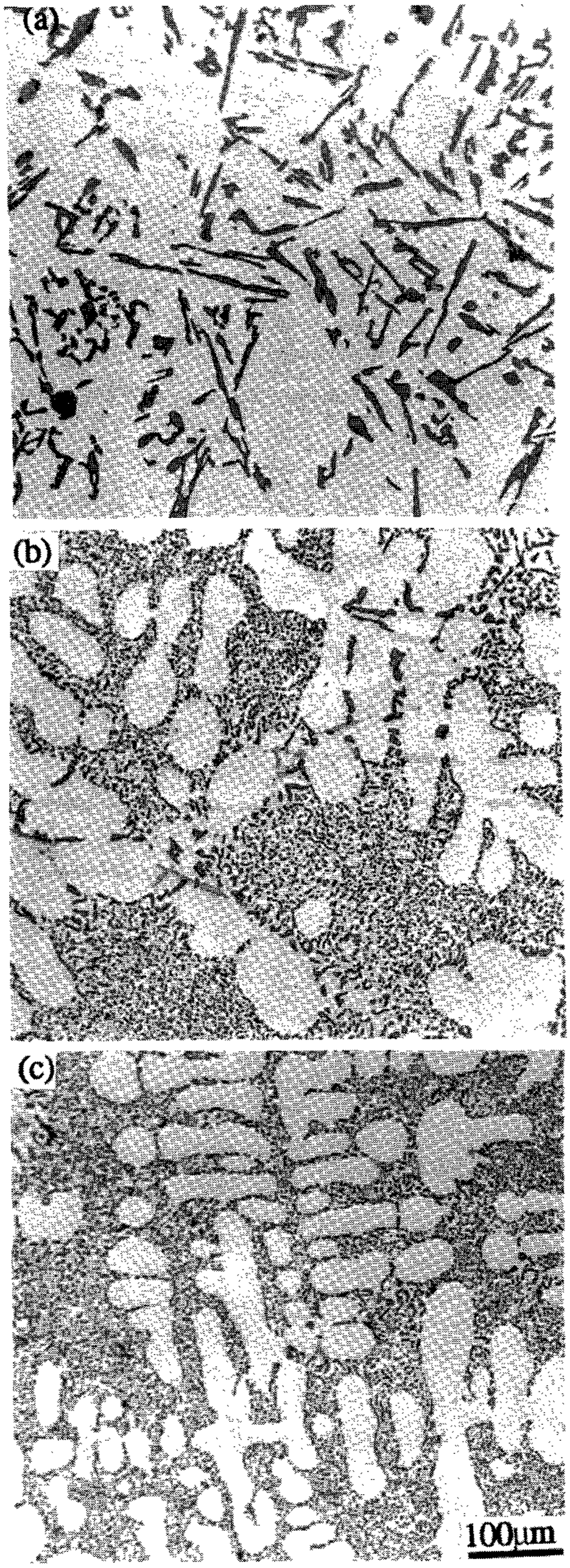


Photo 2. Morphology of eutectic Si with Sr contents.
(a)0.002% Sr (b)0.012% Sr (c)0.038% Sr

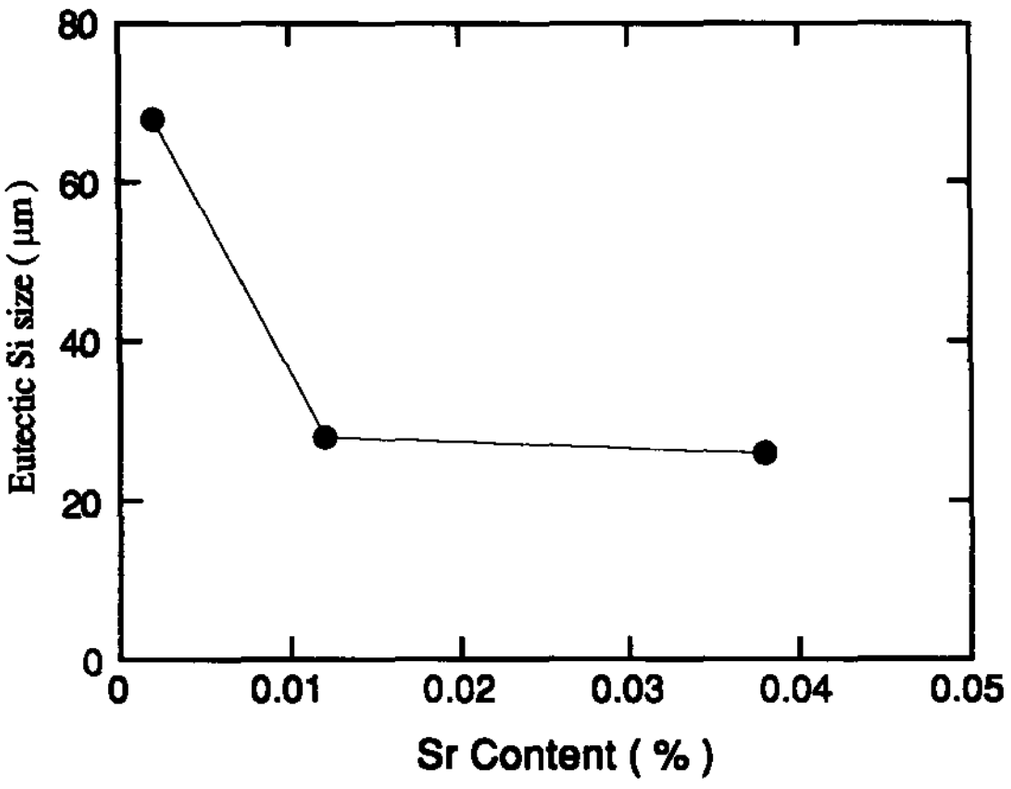


Fig. 2. Variation of eutectic Si size with Sr addition.

3.2 Sr함량에 따른 기계적 특성

개량처리가 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장시험과 충격시험을 하였는데 Fig. 3에 공정 Si 크기에 따른 인장강도, 항복강도, 연신율 및 충격치를 나타내었다. 공정 Si 크기가 68μm에서 28μm로 작아질수록 인장강도, 항복강도는 미미하게 상승되나 연신율과 충격치는 현저히 상승한다. 반면 공정 Si 크기가 26μm인 시료의 기계적 특성들은 공정 Si의 크기가 28μm인 시료의 기계적 특성보다 저하하였으며 공정Si 크기가 68μm인 개량 처리하지 않은 시료와 비교하여도 강도는 오히려 낮다. 이는 Sr을 0.038% 첨가하여 과개량처리되었기 때문으로 연신율과 충격치가 오히려 크게 저하됨을 알 수가 있다. 安達 充은 아공정 Al-Si합금에서 최적의 개량처리효과는 Sr을 0.015% 첨가시 얻을 수 있으며 그 이상의 Sr을 첨가하여도 공정Si의 크기나 형상에는 변화가 없고 오히려 과개량처리되어 연신율 및 충격치가 크게 저하한다고 보고하였다.[2)]

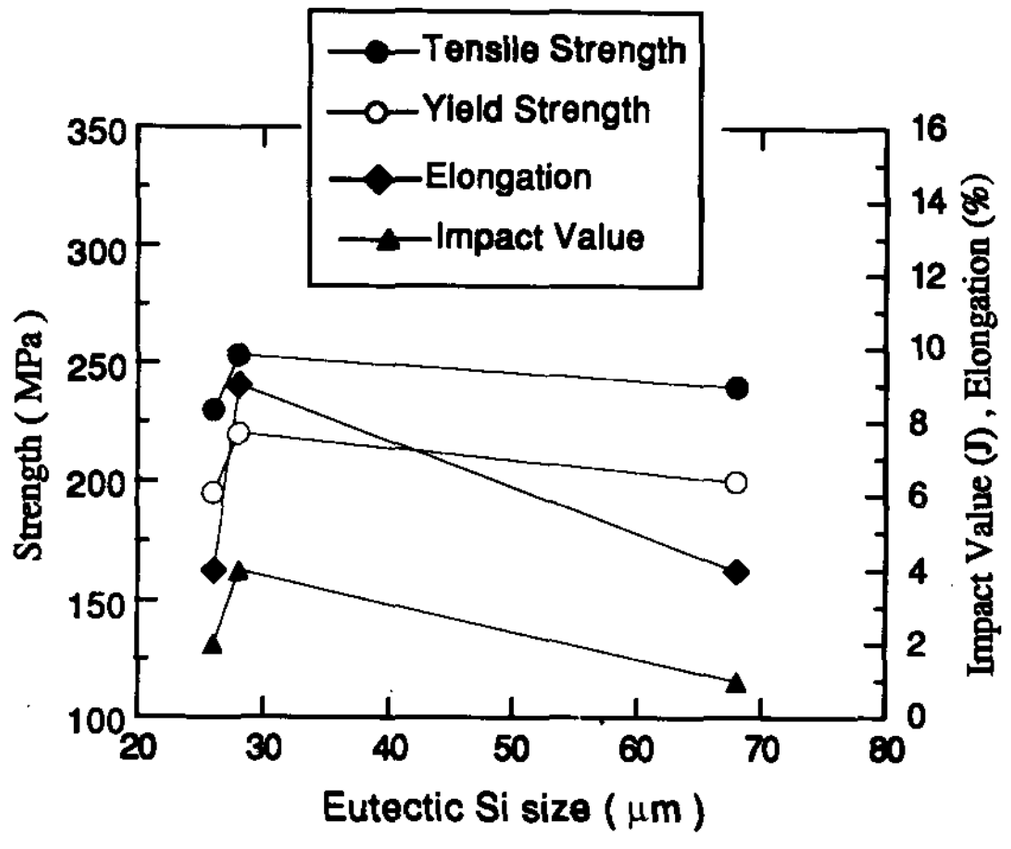


Fig. 3. Variation of tensile properties and impact value with eutectic Si size.

Fig. 4는 Sr첨가량에 따른 인장강도 및 항복강도를 나타낸 것이다. Sr을 첨가하지 않은 시료 즉 개량처리하지 않은 시료의 인장강도는 235MPa이나 Sr을 0.012% 첨가하여 개량처리한 시료는 250MPa로 다소 향상되었음을 보여주고 있다. 그러나 Sr이 0.038% 첨가된 C2시료의 인장강도는 225MPa로서 개량 처리하지 않은 A시료보다 오히려 저하하였다. 이것은 C2 시료의 Mg양이 0.02%로서 C1 시료의 0.25%보다 적게 첨가되어 시효처리시 강화석출물인 Mg_2Si의 생성이 적은 효과도 있지만 주요인은 Sr의 과다 첨가로 인한 과개량처리때문으로 생각된다.[2), 4)]

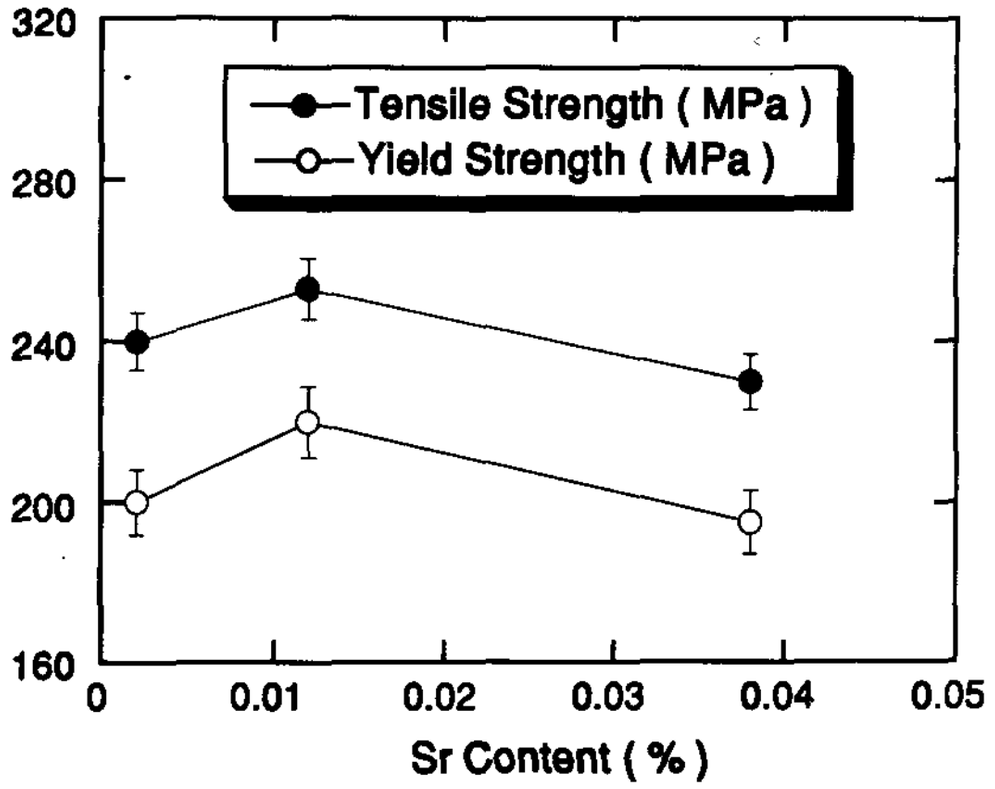


Fig. 4. Variation of tensile properties with Sr contents.

항복강도는 인장강도와 동일한 경향을 보이며 개량처리하지 않은 시료 A의 항복강도는 198MPa이나 0.012% Sr로 개량처리한 시료 C1의 항복강도는 220MPa로 향상되었다. 0.038% Sr 첨가로 과개량처리된 시료 C2의 항복강도는 197MPa로 개량처리하지 않은 시료와 유사하다.

Fig. 5는 Sr첨가량에 따른 연신율 및 충격치를 나타낸 것으로 개량처리하지않은 시료 A의 연신율은 3.8%이나 Sr을 0.012% 첨가에 의해 개량처리한 시료 C1은 9.6%로 현저하게 증가되었음을

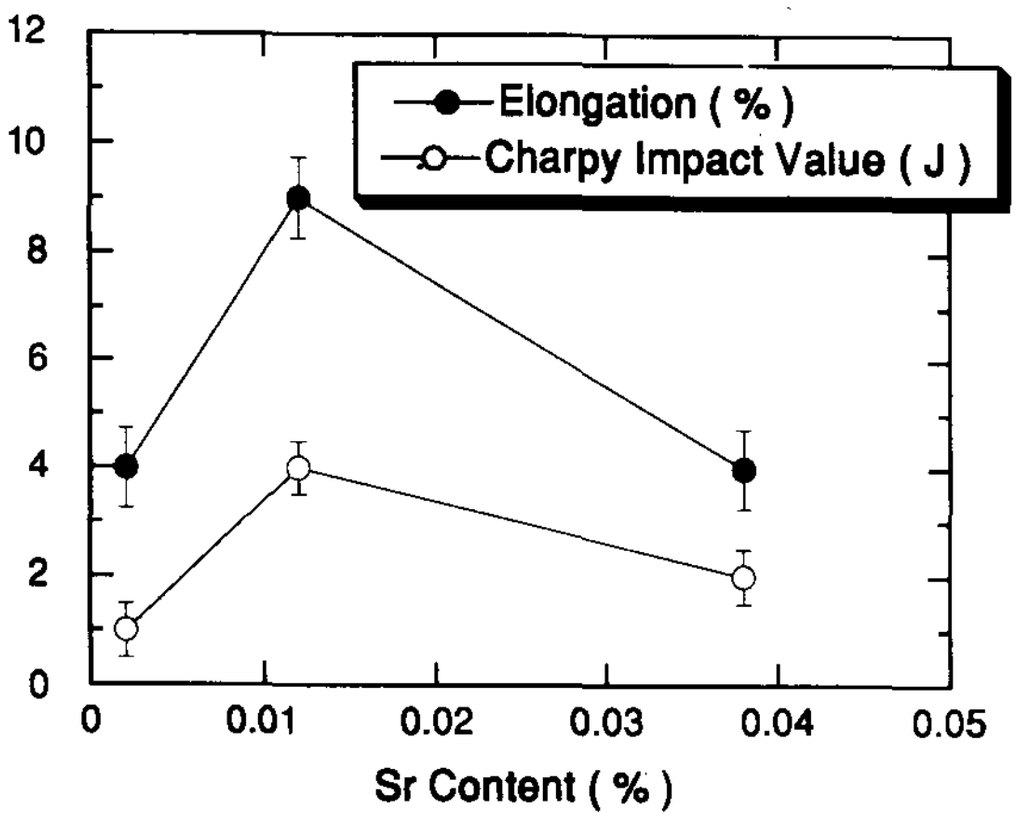


Fig. 5. Variation of elongation and impact value with Sr contents.

알 수 있으며 Sr이 0.038% 첨가된 C2 시료는 연신율이 개량처리되지 않은 시료 A와 유사하다. 또한 개량처리되지않은 A시료의 충격치는 1.2 Joule이나 개량처리된 시료 C1은 4 Joule로 인성이 크게 향상되었다. 이것은 개량처리에 의해 조대한 침상의 공정 Si들이 粒狀으로 미세하게 되었기 때문이다. 개량처리된 시료의 연성을 자세히 관찰하기 위하여 Photo 3.과 같이 인장시험후 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였는데 Sr을 각각 0.012% 및 0.038% 첨가하여 개량처리한 인장시편의 파면은 dimple들이 많이 관찰되는 연성파면이었지만 개량처리하지 않은 시료의 인장파면은 dimple들이 관찰되지 않는 입계파면으로 취성이 큰 재료임을 알 수가 있다.

Fig. 6은 Sr을 0.012% 첨가한 시료의 −20℃~

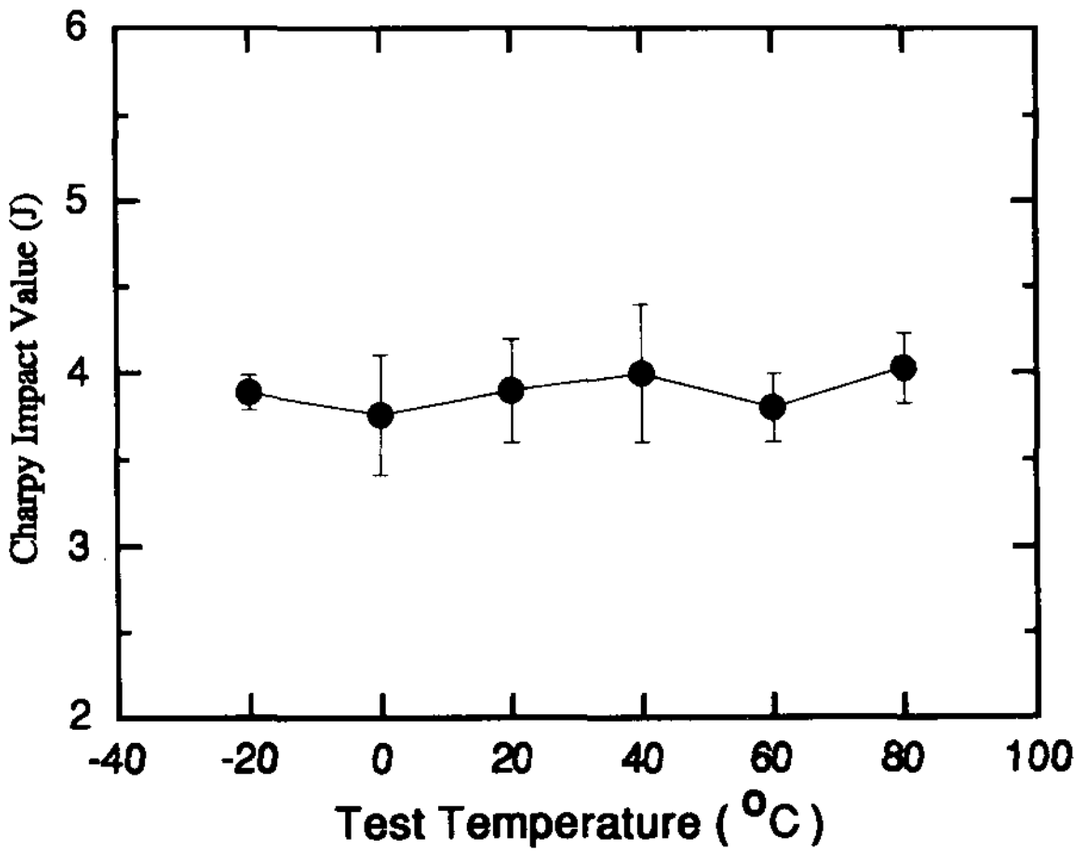


Fig. 6. Charpy impact value with test temperature on 0.012%Sr added specimens.

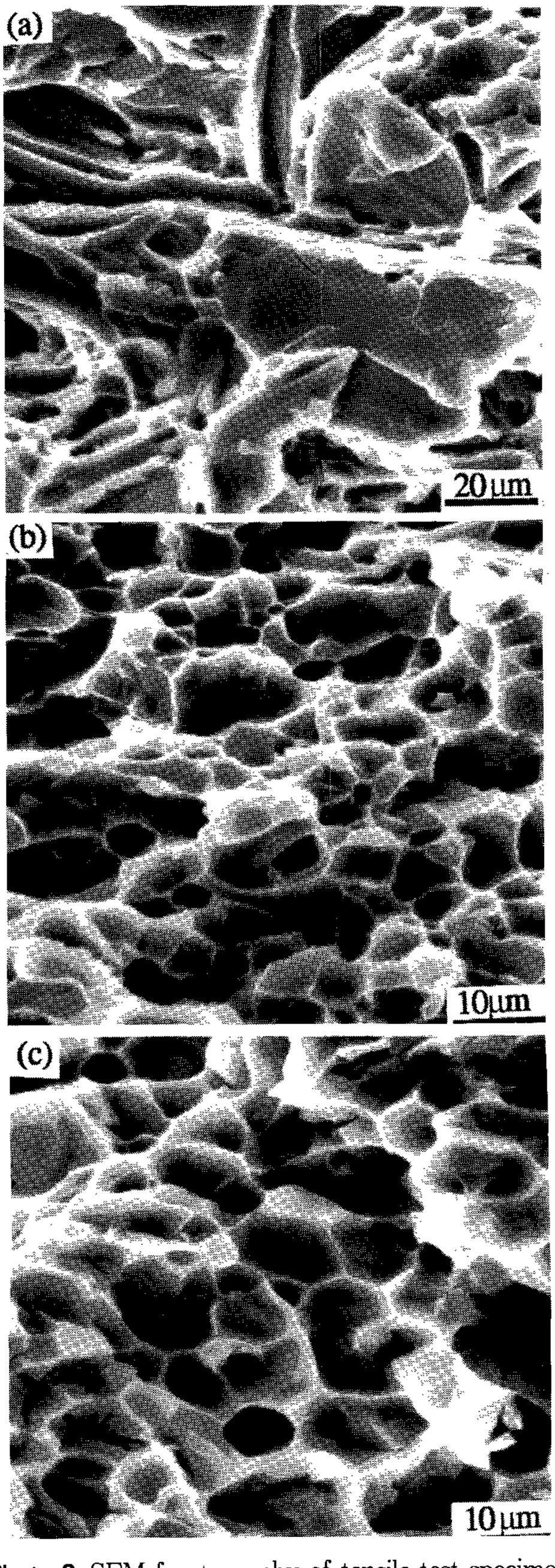


Photo 3. SEM fractography of tensile test specimen with Sr contents.
(a)0.002% Sr (b)0.012% Sr (c)0.038% Sr

80℃까지 충격인성을 관찰한 것으로 온도에 관계없이 3.5~4.5Joule로 일정함을 알 수가 있다. 이 알루미늄합금은 철강과는 달리 온도에 대한 민감성이 없고 안정함을 알 수가 있었다.

Photo 2.에 나타난 미세조직사진으로 미루어 Sr 첨가량이 0.012%이상일 경우 첨가량이 증가하여도 미세조직상의 변화는 없고 공정 Si 크기는 약간 더 감소한다(Fig. 2). 그러나 기계적 특성 시험 결과를 보면 과잉 Sr첨가로 제반 특성이 저하하는데 이로 미루어 적정개량처리는 조직관찰만으로는 어려운 것으로 생각되며 아공정 Al-Si합금의 개량처리시 Sr 첨가량을 0.01%~0.02%로 관리하는 것이 바람직하다고 생각된다.

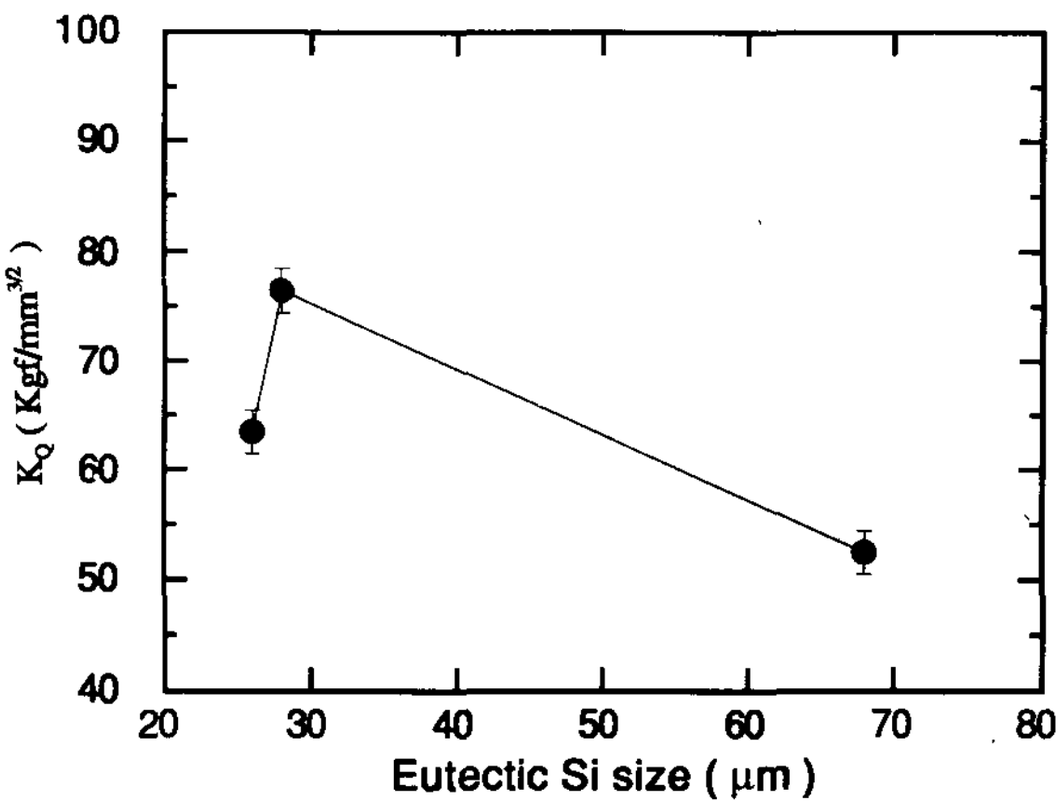


Fig. 7. Variation of fracture toughness with eutectic Si size.

3.3 Sr함량에 따른 파괴인성 (K_{IC})

Al-Si-Mg계 주조합금은 주조성도 양호하고 내열성, 내마모성 등 기계적 성질이 우수하여 대표적인 주조용 합금으로 알려져 있다.[5), 6)] 그러나 응고시 조대한 침상의 초정 Si, 또는 공정 Si이 생성되어 인성이 크게 저하하는 문제점이 있다. 여러 연구결과 Al-Si-Mg합금은 파괴시에 제 2상인 초정 또는 공정 Si에서 균열이 발생하여 그 균열의 전파로 파괴가 일어나는 것으로 알려져 있다.[7), 8)] 파괴인성은 개량처리에 의하여 크게 영향을 받으며, 제 2상의 미소공동 생성에 필요한 응력은 제 2상의 직경의 -1/2승에 비례하는 것으로 알려져 있으며, 직경이 작을수록 미소공동 생성에 필요한 응력이 커지므로 Si입자가 작아질수록 파괴인성이 커진다.[9), 10] 따라서 Al-Si-Mg계 주조용 합금에서는 Na, Sr 등을 첨가하여 공정 Si를 미세화하는 개량처리가 필수적이다.

Fig. 7은 Sr을 첨가하여 공정 Si의 크기를 미세화시킨 후 그 공정 Si의 크기에 따른 파괴인성의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Sr 0.012%인 C1에서 가장 높은 파괴인성치를 나타내고 있으며, Sr이 0.038%인 C2에서는 Sr 0.012%인 C1에 비해서는 오히려 낮은 값을 나타내고 있다. 공정 Si의 크기가 비슷함에도 불구하고 이런 낮은 값을 보이는 것은 Sr이 과잉으로 첨가되어 과개량되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 Sr량에 따른 파괴인성치의 변화를 나타낸 것으로 Fig. 7과 유사하게 Sr이 0.012% 첨가된 C1이 가장 높은 파괴인성치를 나타내고 있

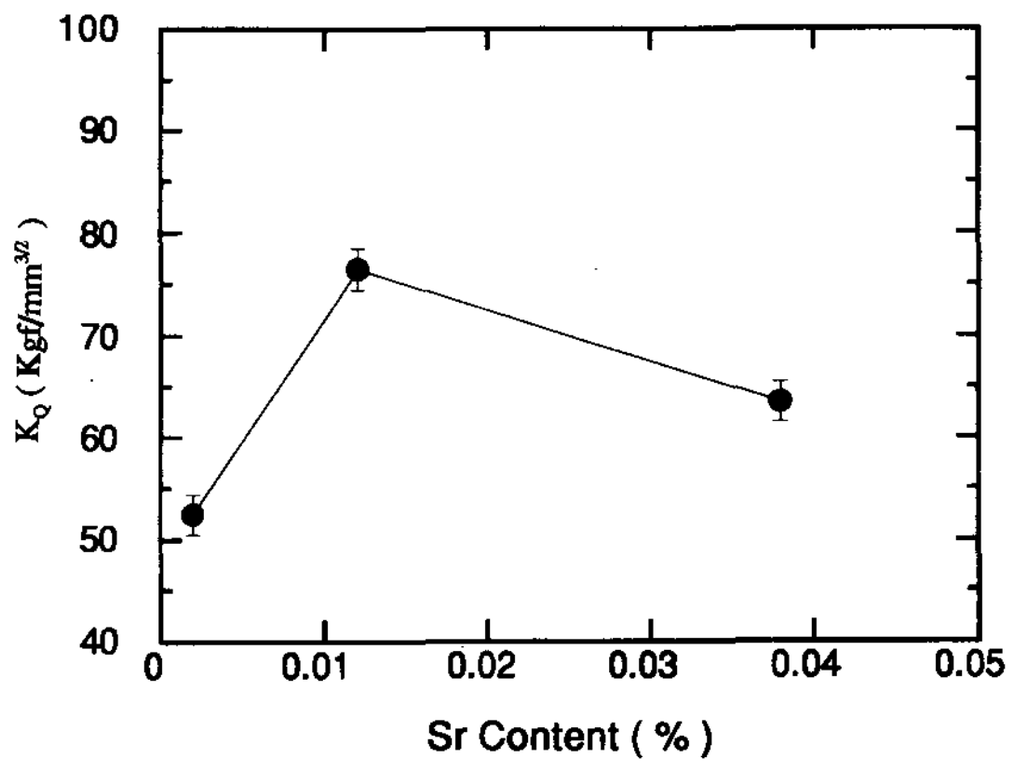


Fig. 8. Variation of fractrue toughness with Sr contents.

다. 일반적으로 개량처리하지 않은 것은 공정Si가 조대한 판상으로 존재하기 때문에 반복하중을 받을 시에 공정Si의 뾰족한 끝부분에서 균열이 시작되므로 피로강도가 저하된다.

Photo 4.는 CT시험편의 SEM조직사진으로 개량처리하지 않은 경우 완전한 취성파괴의 양상을 보여주며 Sr을 0.012% 첨가하여 개량처리한 경우에는 파괴표면은 완전한 연성파괴의 양상을 보여주고 있다. 사진 c)는 Sr 0.012% 첨가한 시편을 1,000배로 확대하여 관찰한 것으로서 전 면이 dimple로 이루어져 있어 연성이 우수함을 알 수 있다.

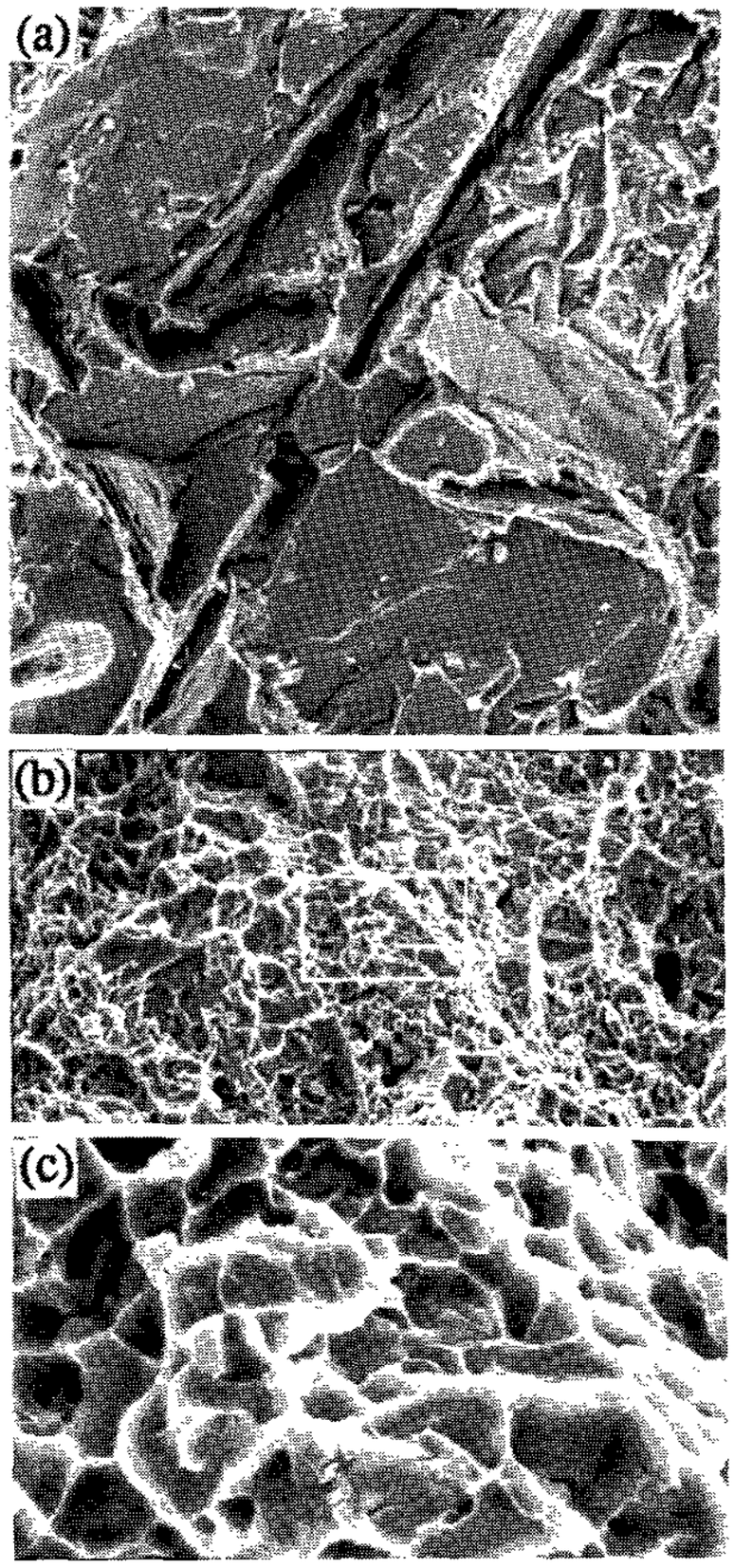


Photo 4. SEM fractography of fracture toughness test specimen with Sr contents.
(a)0.002% Sr (b)0.012% Sr (×220),
(c)0.012% Sr(×1000)

4. 결 론

1) 개량처리제인 Al-10%Sr-14%Si 합금을 용탕온도 720℃에서 50g 크기로 첨가하여 유지시간에 따른 시료의 성분을 분석한 결과 첨가후 적어도 30분이상 용탕을 유지한 다음 주입해야 하는 것으로 사료된다.

2) Sr첨가량에 따른 공정 Si의 크기 및 형상변화를 관찰한 결과 개량처리하지 않은 시료는 침상의 조대한 공정 Si을 보이고 있다. 한편 0.012% Sr 첨가가 및 0.038% Sr 첨가로 개량처리한 시료에서는 공정 Si들이 입상으로 미세해졌다. 또한 공정 Si들의 크기는 개량처리하지 않은 시료에서 68μm이나 Sr을 각각 0.012% 및 0.038% 첨가하여 개량 처리하였을 때에는 28μm, 26μm로 미세하였다.

3) 공정 Si 크기는 인장강도 및 항복강도, 연신율, 충격치와 비례적인 관계를 갖지 않았는데, 이는 Sr과잉첨가로 공정 Si 크기는 약간 감소하지만 과개량처리가 되어서 기계적 성질이 저하하기 때문이다.

4) G-AlSi10Mg합금에서 Sr을 0.012% 첨가시 적절한 개량처리가 이루어지며 개량처리하지 않은 시료와 비교하여 강도 상승은 미미하지만 연신율과 충격인성은 현저히 개선된다. Sr을 0.038% 첨가시 과개량처리되어 인장특성이 오히려 저하한다.

5) 파괴인성치(K_{IC})는 0.012% Sr로 개량처리한 시료가 가장 높으며 0.038%Sr에서는 Sr을 첨가하지 않은 것보다는 다소 높은 값을 보였지만 0.012%Sr인 시료에 비해서는 대단히 낮은 값을 나타내고 있다.

후 기

본 연구는 국민은행의 연구비 지원으로 수행된 과제의 일부임을 밝히며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 河野 紀雄, 渡邊 久藤, 室町 繁雄 : 輕金屬, 37 (1987) 146
2. 安達 充 : 輕金屬, 34(1984) 361
3. B. Closset and S.Kitaoka : AFS Transaction, (1987) 233
4. B. Closset and J.E.Cruzleski : AFS Transaction, (1982) 453
5. 照元弘行, 三宅秀和, 岡田 明 : 鑄物, 63 (1991) 671
6. A.A.Ryzhikov et al : Russian Casting Production, 1968, 387
7. C.B.Kim, R.W.Heine : J. of Inst. of Met., 92 (1963) 367
8. E.A.Boom : Metallurgical Abstracts, 20(1952) 81
9. B.M.Thall, B.Chalmers : J. of Inst. of Met., 77 (1950) 79
10. H.Fredriksson et al : J. of Inst. of Met., 101 (1973) 285