

技術資料

## Sr에 의한 아공정 Al-Si 합금의 개량처리

주대헌, 김명호

### Modification of Hypoeutectic Al-Si Alloys by Strontium

Dae-Heon Joo and Myung-Ho Kim

#### 1. 서 론

Al-Si 합금계는 고강도 경량합금으로서 일반적으로 주조성과 내식성이 우수하여 많은 분야에 널리 이용되고 있다. 이 합금계의 주조성과 기계적 성질은 합금성분, 응고속도, 미세조직, 건전성, 열처리 등의 몇가지 인자들에 영향을 받는다. 이러한 인자들 중 미세조직 특히 공정조직의 형상은 기계적인 성질에 매우 중요한 인자로 작용함이 알려져 있다. 1921년 Pacz가 Na을 이용하여 공정조직을 미세화 시킬 수 있다는 것을 발견한 이래 불순물을 이용한 공정개량처리에 대한 연구가 활발히 진행되었으며 현재 Na, Sr, Sb 등이 상업적인 개량처리제로 이용되고 있다. 이러한 개량처리제의 첨가로 Al-Si 합금계에서 공정 Si의 형상은 acicular 형태에서 lamellar나 fibrous 형태로 변화하게 되어 상당한 기계적 특성 향상을 얻을 수 있게 된다.

Al-Si합금에서 얼마나 손쉽고 재현성있고 경제적인 방법으로 공정개량처리를 할 수 있는가는 매우 중요하다. 이런 관점에서 볼때 Na은 실제적으로 많이 이용되는 개량처리제이지만 용탕처리 온도에서 급격한 반응성을 보이므로 정확한 첨가량을 보장하기가 어렵다. 또한 Na은 용탕온도에서 높은 증기압을 나타내게 되어 빠르게 개량처리 효과가 상실된다. 반면 Sb는 Na과 같은 첨가량 조절이나 fading의 문제는 발생하지 않지만 고유의 유독성으로 인해 premodified ingot 형태로만 이용된다. 최적의 Sb 처리로 얻을 수 있는 공정조직은 lamellar 형태이며 이 역시 냉각속도가 느린 경우에는 기대하기 힘들다.

Sr은 모합금의 형태로 많이 이용되며 처리량 조절이 쉽고 비교적 장시간 개량처리 효과를 유지하는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성으로 인해 Sr은 현재 북미와 유럽에서 널리 이용되고 있다. 그러나 Sr은 최적의 처리 효과를 나타내기 위해 한 두시간 정도의 "incubation time"이 존재하는 것으로 알려져 있으며 모합금의 특성을 파악하지 못하면 개량처리 효과를 제대로 얻을 수 없게 된다.

본 자료에서는 Gruzleski와 Closset이 저술한 "The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys"(AFS 발간)를 토대로 Sr 개량처리가 Al-Si 합금의 공정 미세조직에 미치는 영향과 Sr과 주물 건전성 문제에 대해 서술하고자 한다. 또한 전 세계적으로 다양한 개량처리제가 사용됨에 따라 발생할 수 있는 개량처리제의 혼입에 따른 문제점을 Sr을 중심으로 다루고자 한다.

#### 2. Sr의 분해

Al-Sr 상태도(Fig. 1)에서 몇 가지의 금속간 화합물이 발견되므로 이를 이용한 Al-Sr 모합금의 제조는 상당히 용이하다. Sr 첨가를 위해 이용되는 몇 가지 모합금의 형태를 살펴보면 다음과 같다.

Al-3.5%Sr

Al-10%Sr

Al-10%Sr-14%Si

Al-90%Sr

Sr은 순수한 형태로 개량처리에 이용되기도 하지만 이들은 공기나 수증기와 반응하여 짧은

시간내에 SrO, SrO<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, (CaSr)NO<sub>3</sub> 등의 혼합물로 둘러 쌓이게 된다. 이 층이 기계적으로 제거되지 않는다면 Sr의 완벽한 분해가 이루어지지 않으며 그 때문에 순수한 금속 Sr이 Al-Si 합금에 첨가되는 것은 적합하지 못하다. 45% 이하의 Sr을 함유한 모합금은 공기와 반응하지 않으므로 이들을 포장하고 저장하는데 큰 주의를 필요로 하지 않는다. 20%~60%Sr을 함유한 합금은 공기 중에서는 안정하지만 900°C 이상의 용점을 보이므로 실용화하기는 어렵다. 90%Sr-10%Al은 그 미세조직 내에 elemental Sr을 다소간 함유한다. 그러므로 이들은 순수한 Sr보다는 덜하지만 공기와 다소간의 반응성을 보인다. 이 때문에 이러한 모합금의 경우 불활성 가스 분위기로 봉입된 상태에서 저장되고 첨가된다.

Sr이 용탕첨가제로 사용될 경우 모합금 조성에 따라 첨가온도를 조절하는 것이 매우 중요하다. Sr의 분해가 적절한 조건하에서 이루어진다면 5분 이내에 완료될 수 있다. 예를들어 A356 합금에 90%Sr-10%Al 모합금을 첨가제로 이용할 경우 680°C~720°C가 최적의 온도범위로 알려져 있다. Sr은 매우높고 재현성있는 회수율(~90%)을 보인다. 그러나 그 분해특성이 복잡하므로 정확히 이해할 필요가 있다. Al-Sr 상태도 (Fig. 1)를 고려해 볼때 90%Sr-10%Al 합금과

같이 Sr 함유량이 높은 모합금은 Sr과 AlSr 화합물로 구성된 미세조직을 나타낸다. 반면 Al-10%Sr 합금과 같이 소량의 Sr을 함유하는 모합금의 경우에는 거의 순수한 Al과 AlSr<sub>4</sub>가 공존하는 미세조직을 보인다. 이와 같이 조성에 따라 형성되는 서로 다른 미세조직들은 모합금의 분해 특성에 영향을 준다.

다량의 Sr을 함유한 모합금은 반응성분해로 알려진 과정으로 용탕내에 첨가된다. 순수한 형태의 Sr은 용탕과 반응하여 새로운 금속간 화합물들을 형성하는 것으로 알려져 있다-금속간 화합물 AlSr 역시 같은 반응을 보일 것으로 예측된다. 형성되는 화합물에 대해 모두 알려져 있지는 않지만 SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>가 형성된다는 것은 알려져 있다. 특정온도 범위에서 이 반응은 매우 큰 발열반응이어서 모합금의 온도를 용탕온도 보다 100°C이상 과열시키게 된다. Fig. 2a는 650°C의 A356 합금용탕에 담겨진 90%Sr-10%Al 모합금 내부의 온도분포를 나타낸 것이다. 모합금은 빠르게 용점에 도달하게 되며 발열반응이 진행됨에 따라 모합금의 온도가 용탕온도 보다 약 100°C 정도 과열되는 현상을 보인다.

발열반응의 특성은 온도가 증가됨에 따라 그들의 반응력이 약해지는 것이다. 고Sr 모합금의 분해에서도 이와같은 특성이 나타난다. Fig. 2b,c에는 710°C와 740°C의 용탕온도에서 모합금의 온도거동을 묘사한 것이다. 발열량은 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 발열반응은 고Sr 모합금을 용탕 처리할 경우에 높은 회수율을 얻기 위해 필요한 것으로 보인다. Fig. 3은 A356 합금에 90%Sr~10%Al 모합금을 처리하여 얻은 회수율 곡선이다. 가장 큰 발열반응을 진전시키는 상태, 즉 낮은 용탕온도에서 모합금이 첨가된 경우에서 가장 높은 회수율을 보였다. 발열반응이 없는 경우에도 Sr은 용탕내에서 분해되지만 그 속도가 매우 느려진다.

고Sr을 함유한 모합금은 고온보다 저온에서 잘 분해되므로 첨가온도가 되도록 낮을 필요가 있다. 이 사실이 밝혀지기 전까지는 고온에서 Sr이 첨가되었으므로 그 분해는 잘 이루어지지 않았다. 그러나 적정온도로 용탕온도를 낮추는 것이 실제적으로 불가능하므로 소량의 용탕을 분리하여 Sr을 처리한 후 재주입하는 방식이 이용되

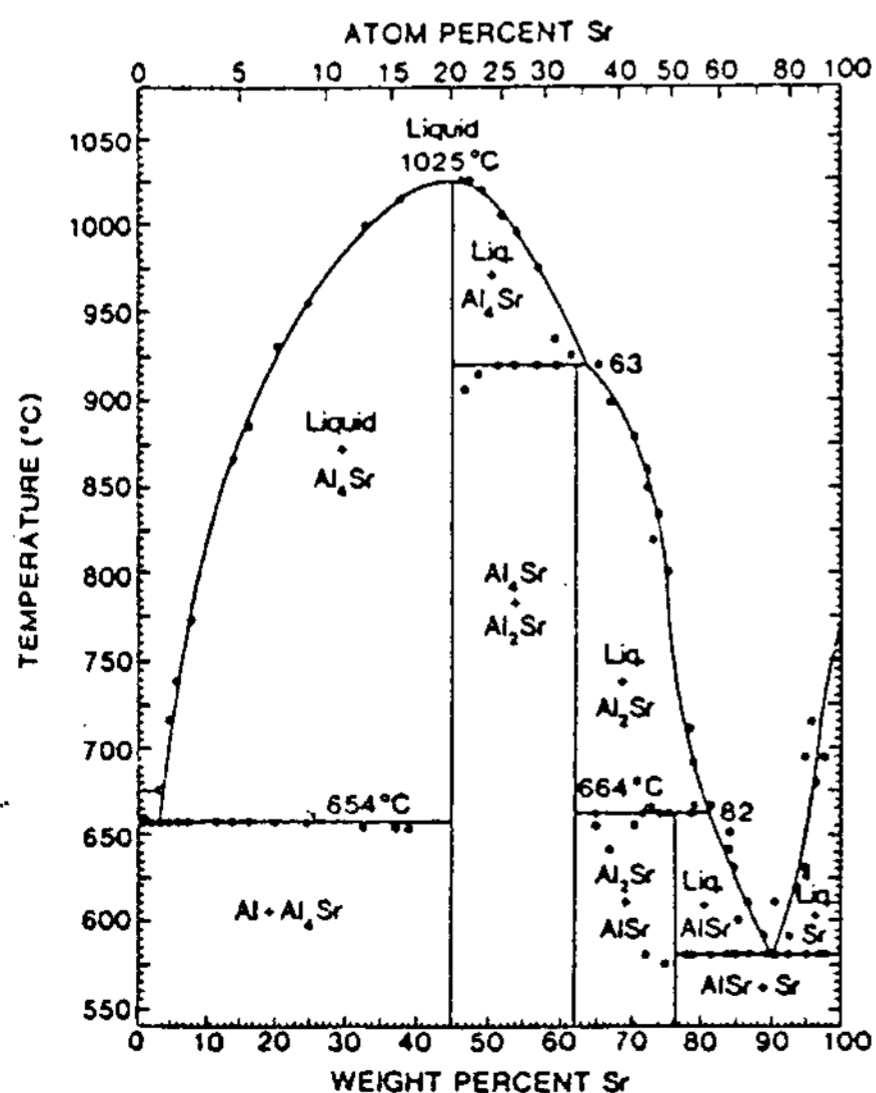


Fig. 1. The Al-Sr phase diagram.

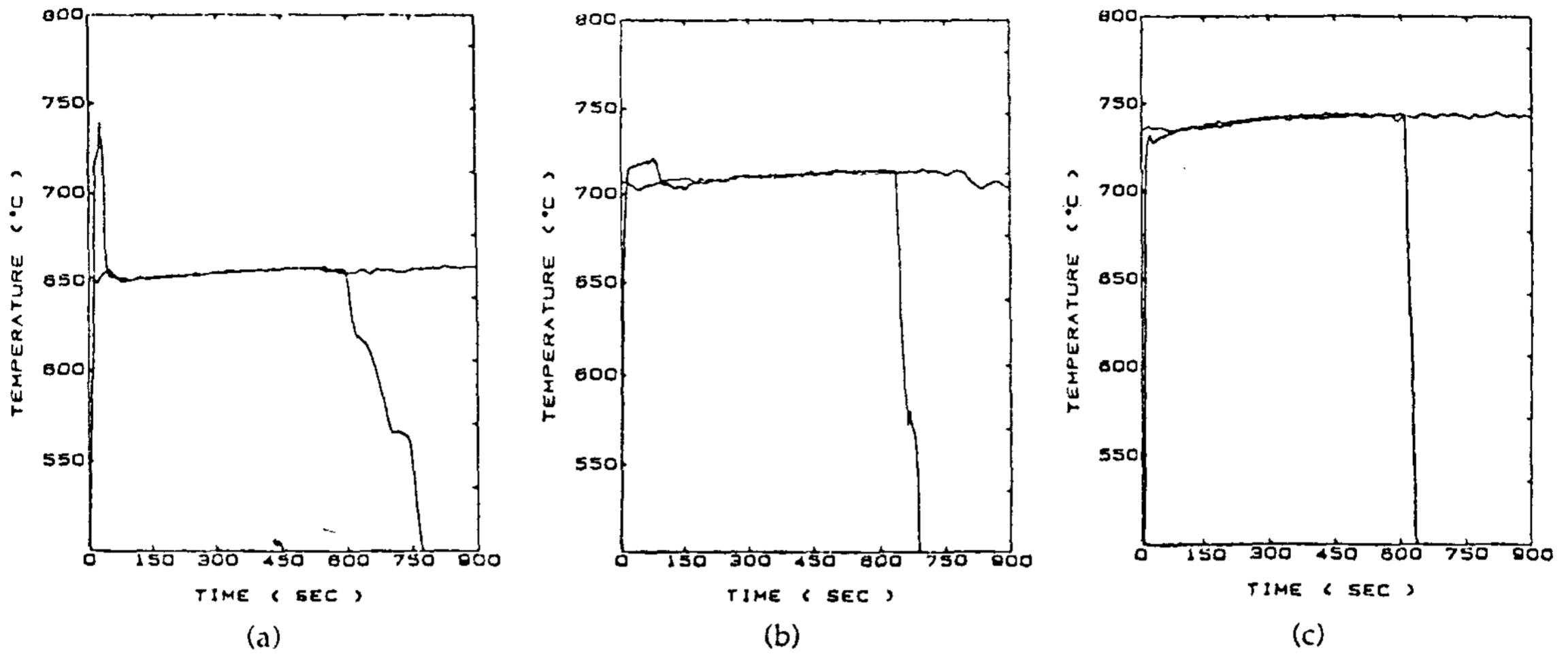


Fig. 2. Temperature at the center of a 90%Sr-10% Al master alloy dissolving in an A356 bath.  
 (a) melt temperature 650°C (b) melt temperature 710°C (c) melt temperature 740°C

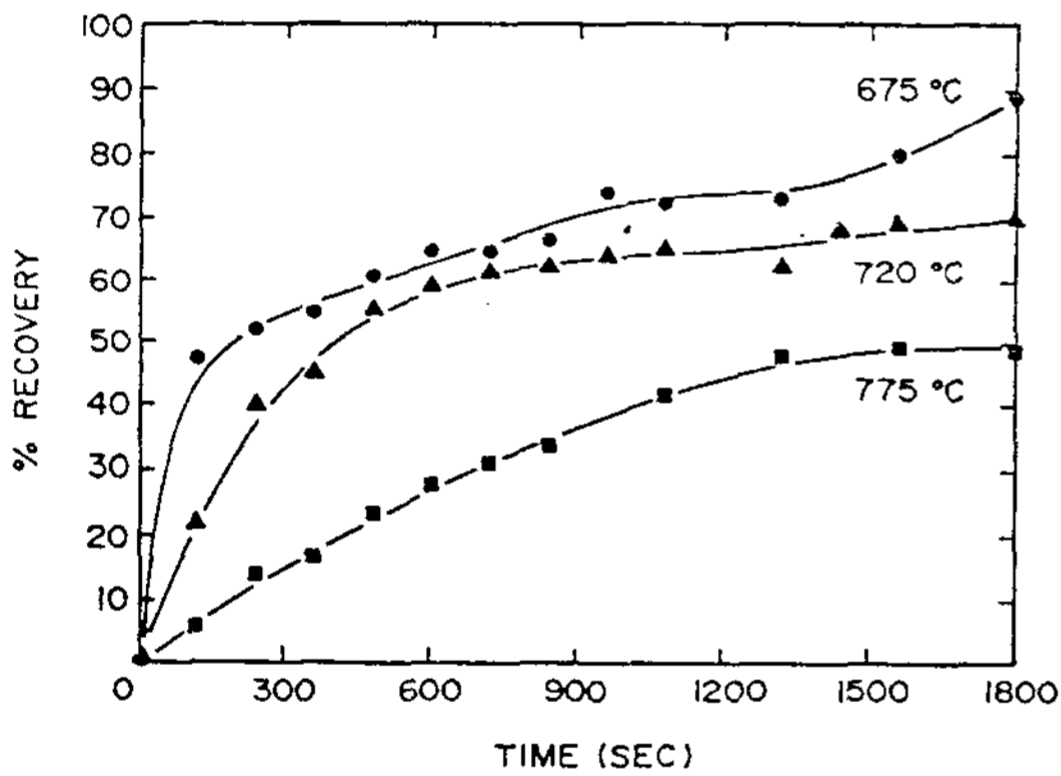


Fig. 3. The recoveries of strontium added as a 90% Sr-10%Al master alloy to A356 melts held at various temperatures.

고 있다.

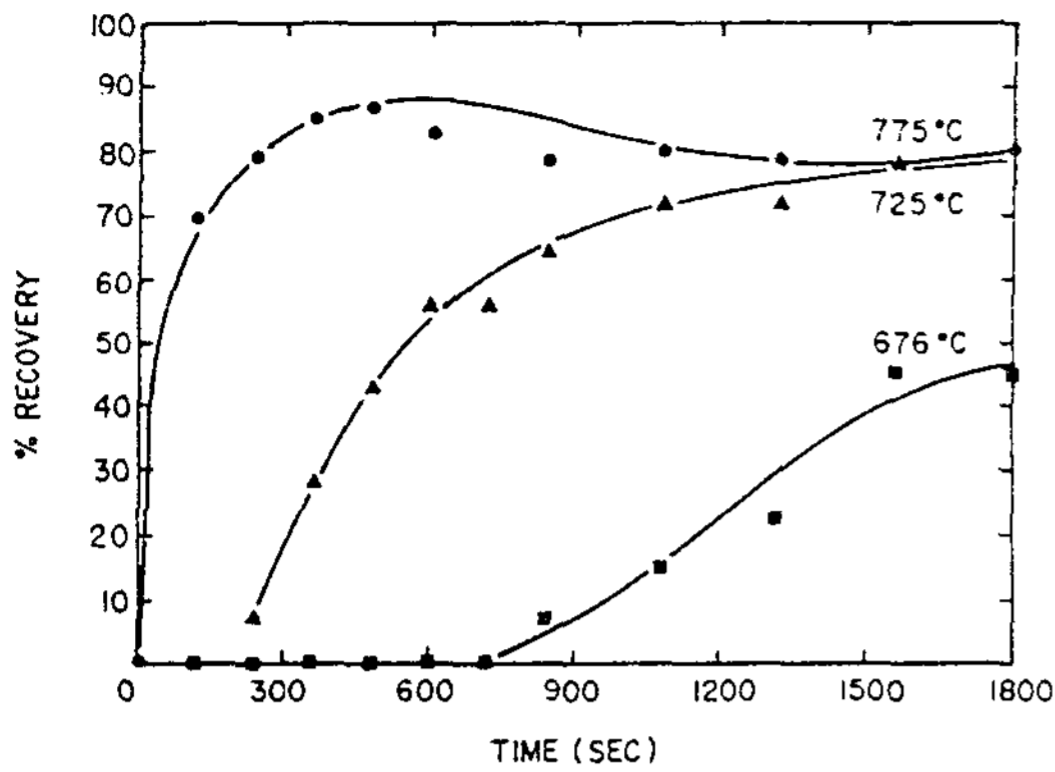
모합금 내에 Sr의 함유량이 적을 경우에 그 분해 양상이 고Sr 모합금의 경우와는 상이하며 일반적 분해거동을 보인다. 이들의 분해는 온도가 증가함에 따라 촉진된다. 저Sr 모합금내에서 대부분의 Sr은 금속간 화합물의 형태로 존재하므로 Sr의 첨가는 용탕내에서 금속간 화합물이 점차적으로 분해됨으로 이루어지는 간단한 분해 반응에 의해 진행된다. 결과적으로 Sr의 회수율은 용탕온도가 증가할수록 증대되며 용탕온도가 낮을 경우 그 회수율은 낮아지게 된다.

A356 합금에서 Al-10%Sr 모합금과 Al-10%Sr-14%Si 모합금의 분해양상은 Fig. 4에 잘 나타나 있다. 고Sr을 함유한 모합금의 경우에서 처럼 최적의 상태에서는 약90%의 Sr 회수율을 보이며 온도가 매우 낮아질 경우에는 이 회수율이 10% 정도로 감소함을 보인다. 또한 저온에서는 분해된 Sr의 양을 측정할 수 없는 잠복시간 (incubation time)이 존재하는 양상을 보인다. 모든 온도에서 Al-10%Sr 합금은 Al-10%Sr-14%Si 합금보다 2배 정도 빠르게 분해되는 것으로 나타났다. 이는  $Al_4Sr$ 상이  $Al_4Sr_4Si$ 상 보다 빠르게 분해됨을 반영한다고 볼 수 있다.

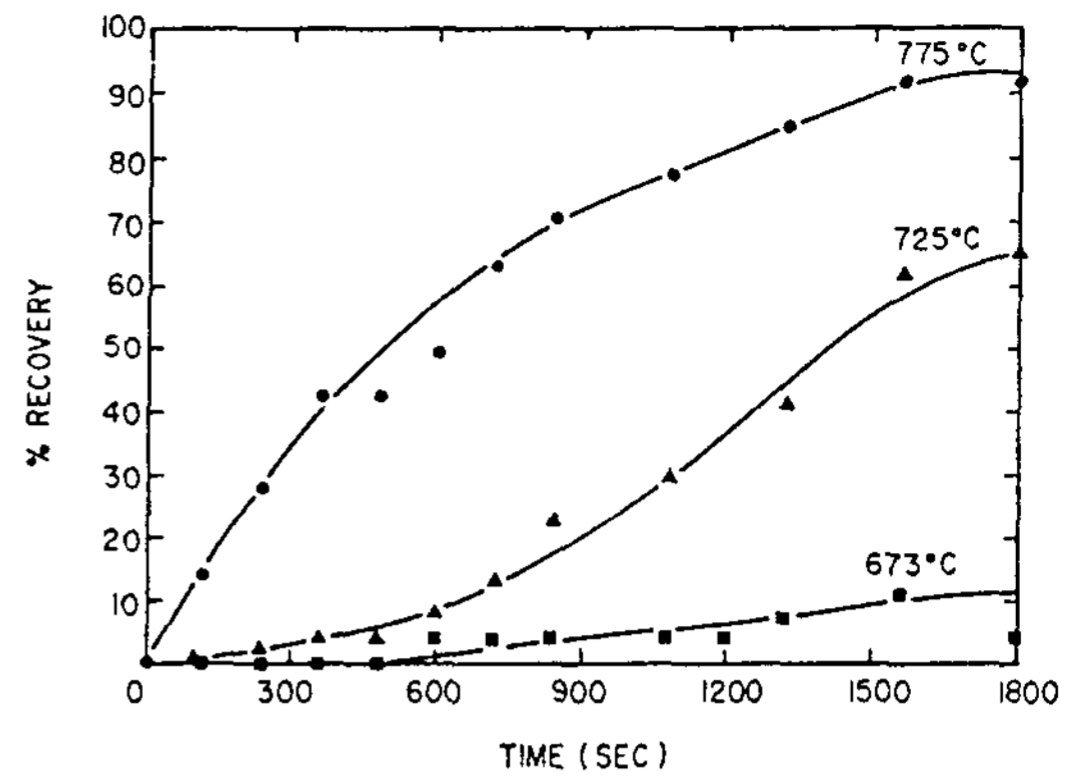
### 3. Overmodification과 Sr의 fading

Sr이 과다한 양 첨가된 경우에는 overmodification이 일어나며 이는 2가지 현상으로 구분할 수 있다. 그중 하나는 공정 Si의 조대화가 일어나게 되어 미세한 fibrous Si이 상호접촉된 관상 형태로 복귀되는 것이다. Fig. 5는 0.09%Sr이 처리된 356 합금의 미세조직을 나타내는 것으로 Si의 관상복귀를 명확히 관찰할 수 있다. 이러한 Si 형상 변화에 대해서는 아직 명확한 이유가 밝혀져 있지 않다. Sr의 overmodification에 의해 관찰되는 또다른 특징은 Fig. 6에 보여지는 바와 같이 미세조직 내에  $Al_4SrSi_2$  입자와 같은 Sr



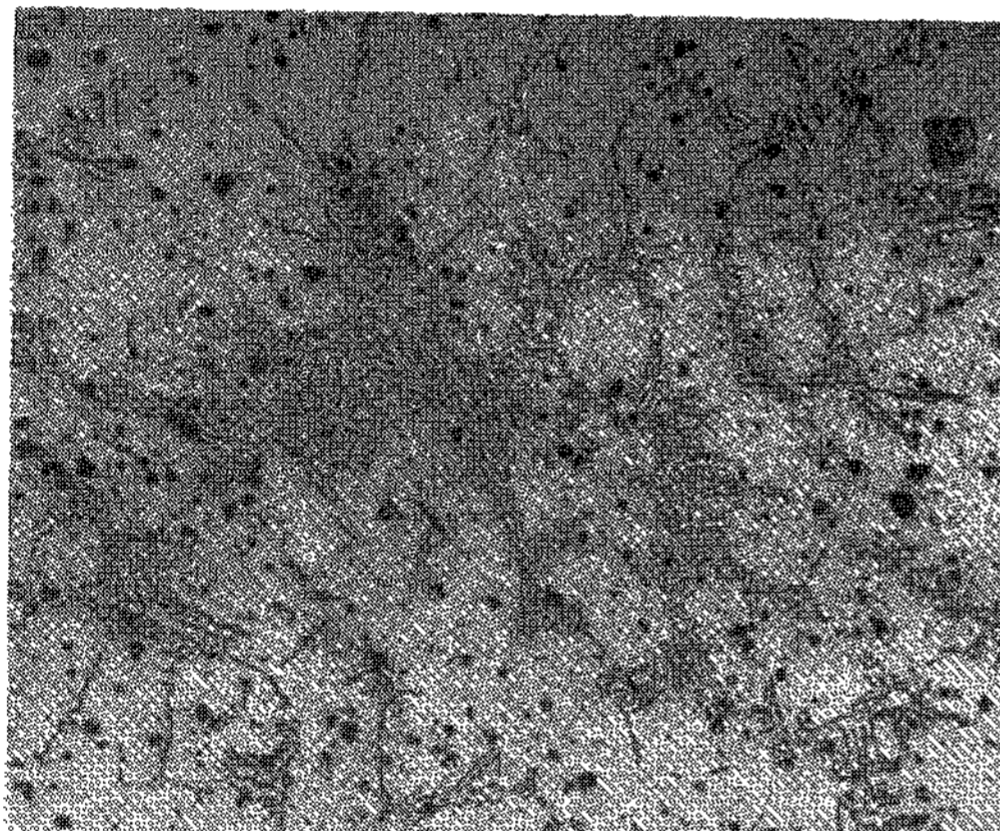


(a) 10%Sr-90%Al

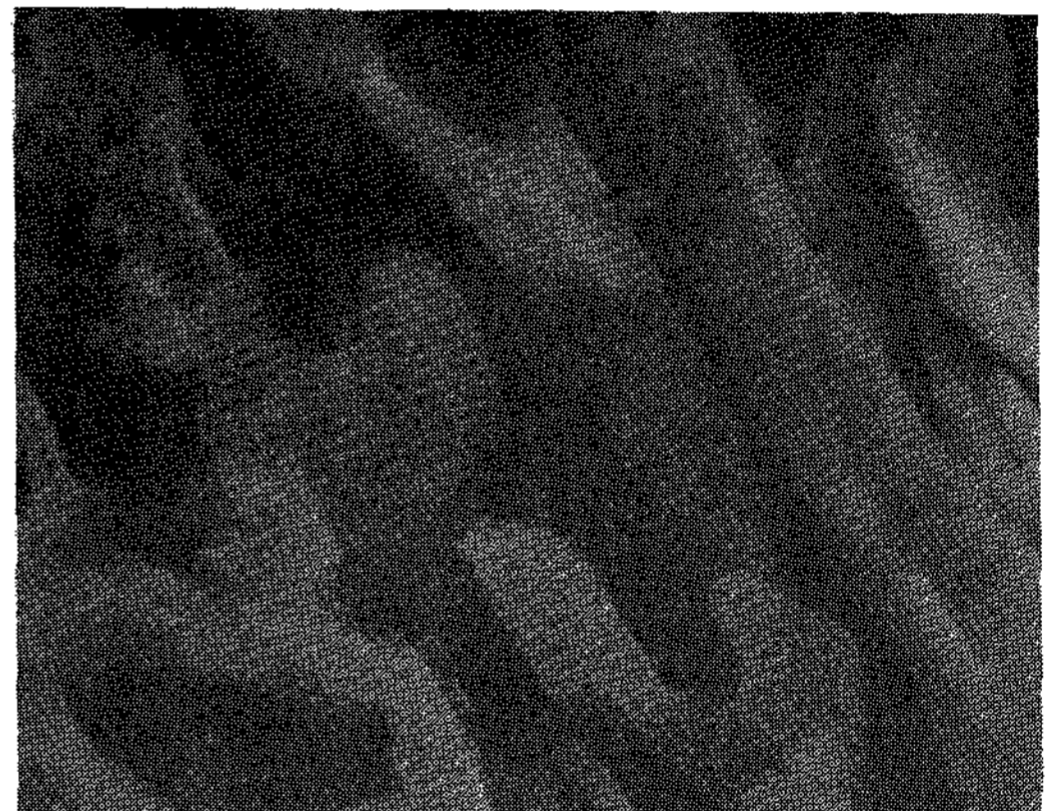


(b) Al-10%Sr-14%Si

Fig. 4. Recovery of low-strontium, high-aluminum master alloy in A356.



(a) optical micrograph( $\times 400$ )



(b) scanning electron micrograph( $\times 2000$ )

Fig. 5. Coarse silicon caused by overmodification with 0.09%Sr in an A356 alloy.

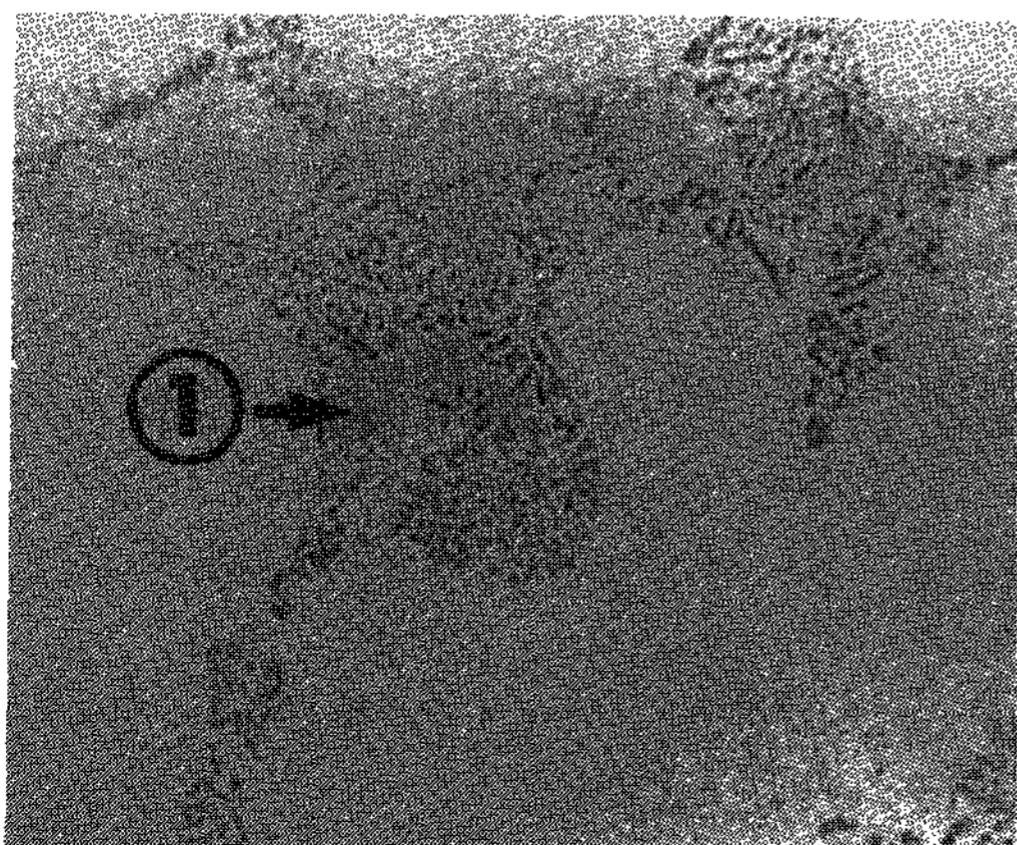
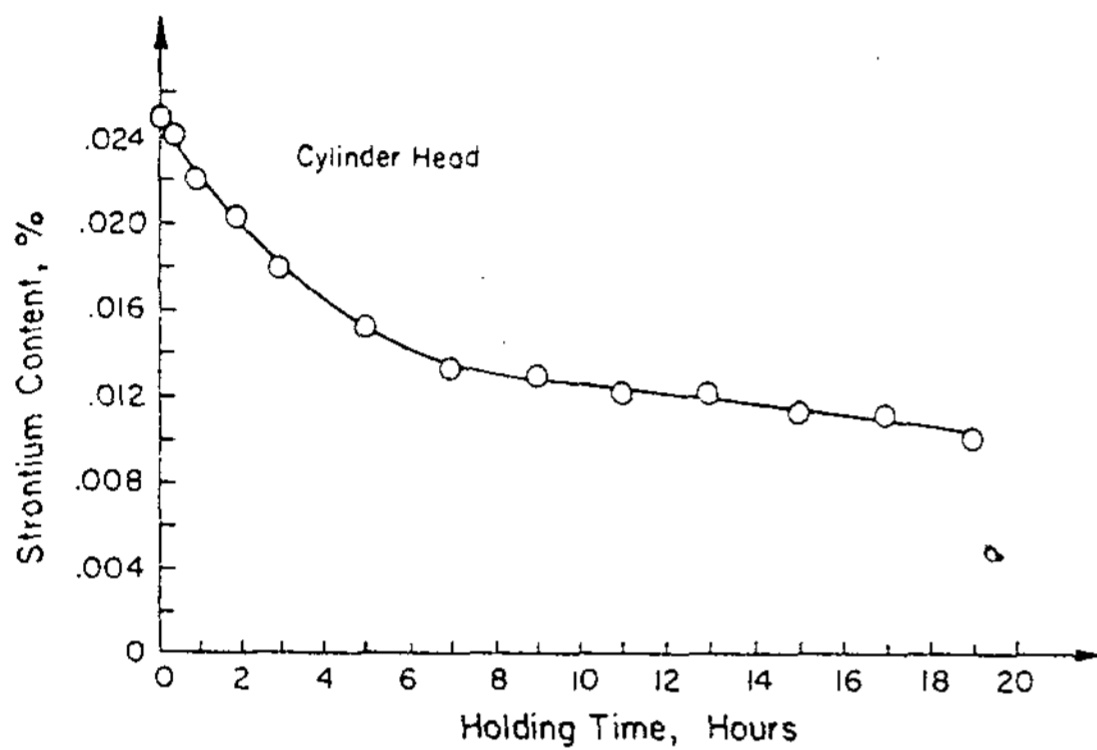


Fig. 6.  $Al_4SrSi_2$  phase ① caused by overmodification of 356 alloy.( $\times 270$ )

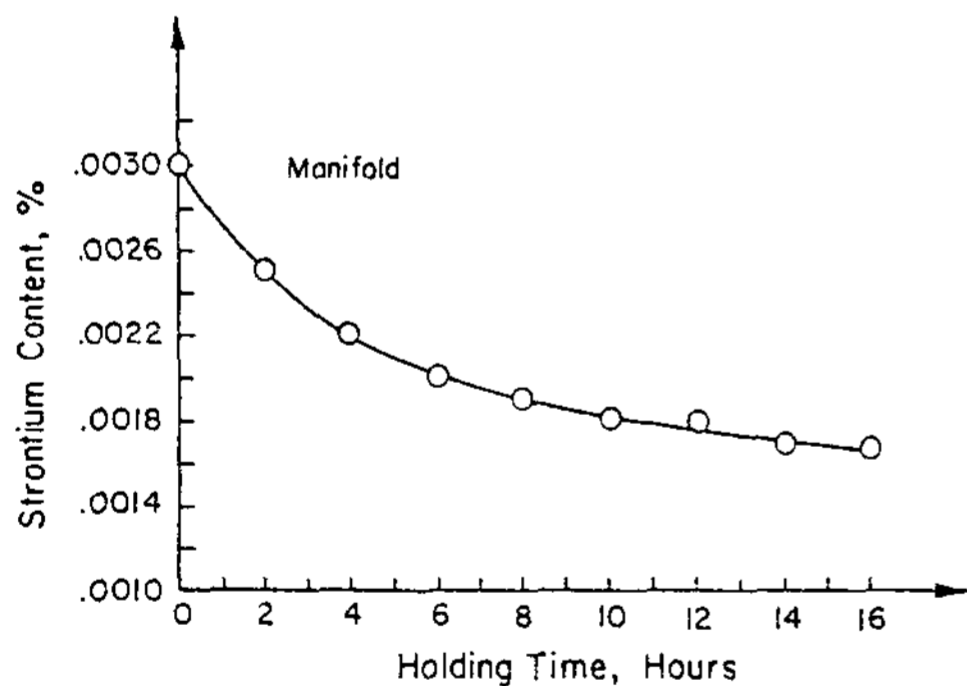
금속간 화합물이 형성되는 것이다. 각각 이러한 효과는 합금의 기계적 특성을 감소시키는 것으로 알려져있다. 이러한 현상들에 대해 거의 밝혀져 있지 않지만 한가지 흥미있는 사실은 이 두 가지 효과가 동시에 일어나지 않는다는 것이다. 즉  $Al_4SrSi_2$ 가 형성될 경우에는 Si의 조대화가 일어나지 않는다.

Sr의 fading은 상당히 느리게 일어나므로 Sr은 반영구적인 개량처리제로 간주된다. 용탕에서 Sr손실은 기본적으로 산화에 의해 일어나며 그 이유는 Sr의 산화물이 Al이나 Si의 산화물보다 용탕내에서 좀더 안정하기 때문이다. Fig. 7은 2가지의 초기 Sr 농도를 갖는 319.2 합금에서 나타나는 fading 곡선을 나타낸다. 이 경우에 좀더

얇은 횡단면을 갖는 부분이 좀더 빠르게 응고 되므로 두꺼운 cylinder head를 생산하기 위해 이용된 합금보다 개량처리에 필요한 Sr 량이 적어지게 된다. Sr의 초기농도가 0.025%일때 합금내에 그 잔류량이 초기농도의 반으로 줄어들기 위해서는 9시간 정도 걸리게 된다. 이는 비슷한 양의 Na이 fading 되는데 걸리는 시간인 20~30분과 비교하여 매우 긴 시간이다.



(a) for an initial concentration of 0.025% used to cast a cylinder head in 319.2 alloy



(b) for an initial concentration of 0.003% used to cast a manifolds in 319.2 alloy

Fig. 7. Some typical strontium losses during furnace holding.

#### 4. Sr 처리에 대한 P의 효과

P는 주조에서 이용되는 여러 가지 도구들에 의해 합금내로 유입되는 경우가 많으며, 또한 P는 다른 첨가제들에도 다양하게 들어있다. P효과에 대한 연구의 대부분은 프랑스에서 P 농도

를 조절한 다양한 각종 합금을 발전시킨 Pechiney에 의해 이루어졌다. 일반적으로 P는 Na, Sr, Sb를 사용한 개량처리의 효과를 감소시키는 것으로 알려져 있다. P를 많이 함유한 합금일수록 적당한 개량처리를 위해 많은 양의 개량처리제가 필요하게 된다. 그러나 P가 공정조직의 조대화에 영향을 미치는 이유에 대해서는 아직 알려져 있지 않다. 만약 Al-Si 주조용 합금에 1ppm 미만의 P가 함유되어 있다면 개량처리제를 첨가하지 않아도 lamellar Si을 얻을 수 있을 것이다. 그러므로 이들 합금의 자연스런 조직을 lamellar로 간주할 수도 있다. 그러나 상용합금에는 일반적으로 많은 양의 P가 포함되어 있으므로 이들은 acicular 형태의 Si이 형성된 미세조직을 갖게 된다.

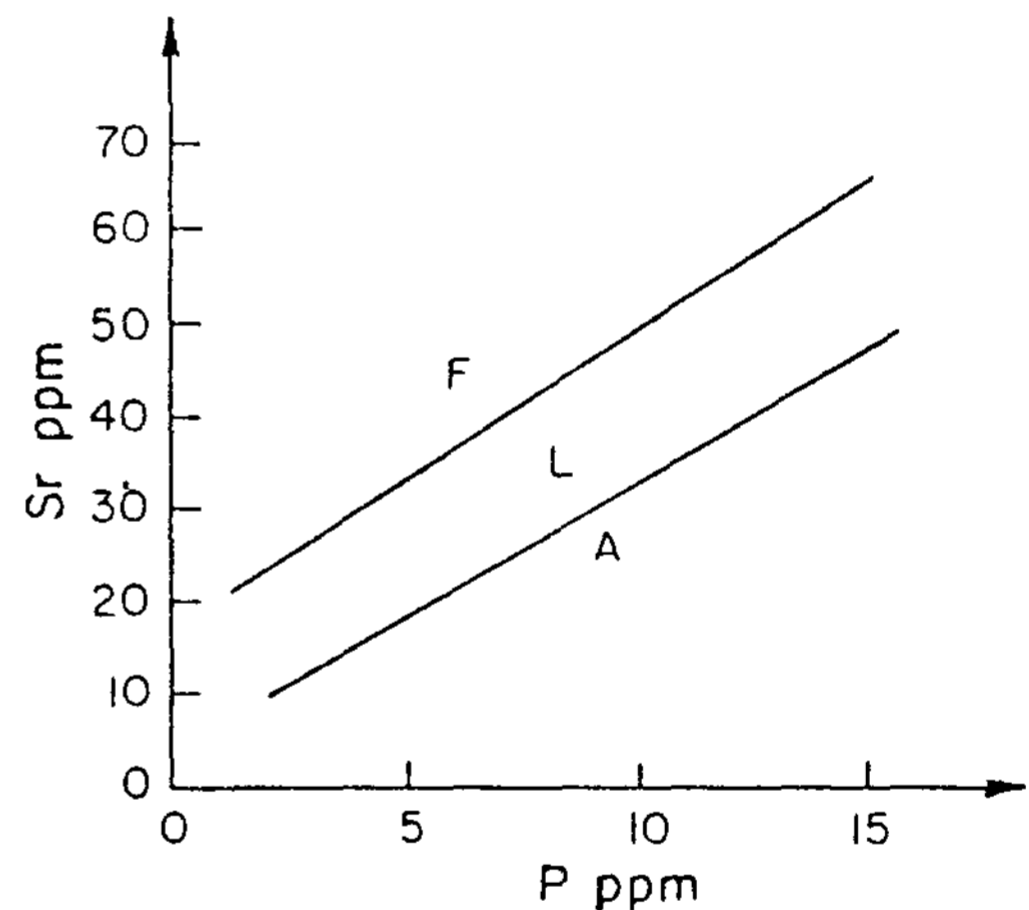


Fig. 8. Strontium-phosphorus interaction in A356 alloy; solidification time=60sec.(F=fibrous; L=lamellar; A=acicular).

적정한 개량처리제의 양은 합금에 함유되어 있는 P의 양에 영향을 받는다. 합금에 함유된 P의 양이 적어짐에 따라 필요한 개량처리제의 양은 적어지게 되며(Fig. 8) 응고속도에 대한 실험적 자료는 적으나 응고속도가 빨라짐에 따라 합금내 허용되는 P의 함유량은 증가하는 것으로 알려져 있다. 용탕에 많은 양의 P가 잔류하게 되면 필요한 개량처리제의 양이 증가하게 되어 결과적으로 fading에 대한 저항성을 감소시키는 역할을 하게 된다. 이 면에서 볼때 빠른 fading을 보이는 Na보다 fading시간이 상대적으로 느린 Sr이

상대적으로 P에 대한 저항성이 높다고 볼 수 있다.

P의 양이 증가함에 따라 필요한 Sr 양이 증가한다는 것은 이들 사이에 모종의 반응이 있음을 의미한다. Sr과 P 사이의 반응은 적어도 2가지의 가능성이 있다. Garat와 Scalliet는 측정 가능한 양의 P를 포함하는 Sr 처리된 합금에서 AlSiSr계 금속간 화합물을 발견했다. 이들 화합물은 고용체로서 P를 어느 정도 함유하게 되어 액상으로 부터 P를 제거하는 역할을 하는 것으로 가정되고 있다. 두번째 가능성은 Sr과 P의 직접 반응이 일어나 Sr-P 화합물을 형성하는 것이다. 그러나 아직까지 이를 뒷받침 할만한 인화물(phosphide)의 형성은 알려져 있지 않으므로 이 가능성은 고려의 대상으로 남아있다.

Sr을 사용한 개량처리에서 P의 효과는 잠복기

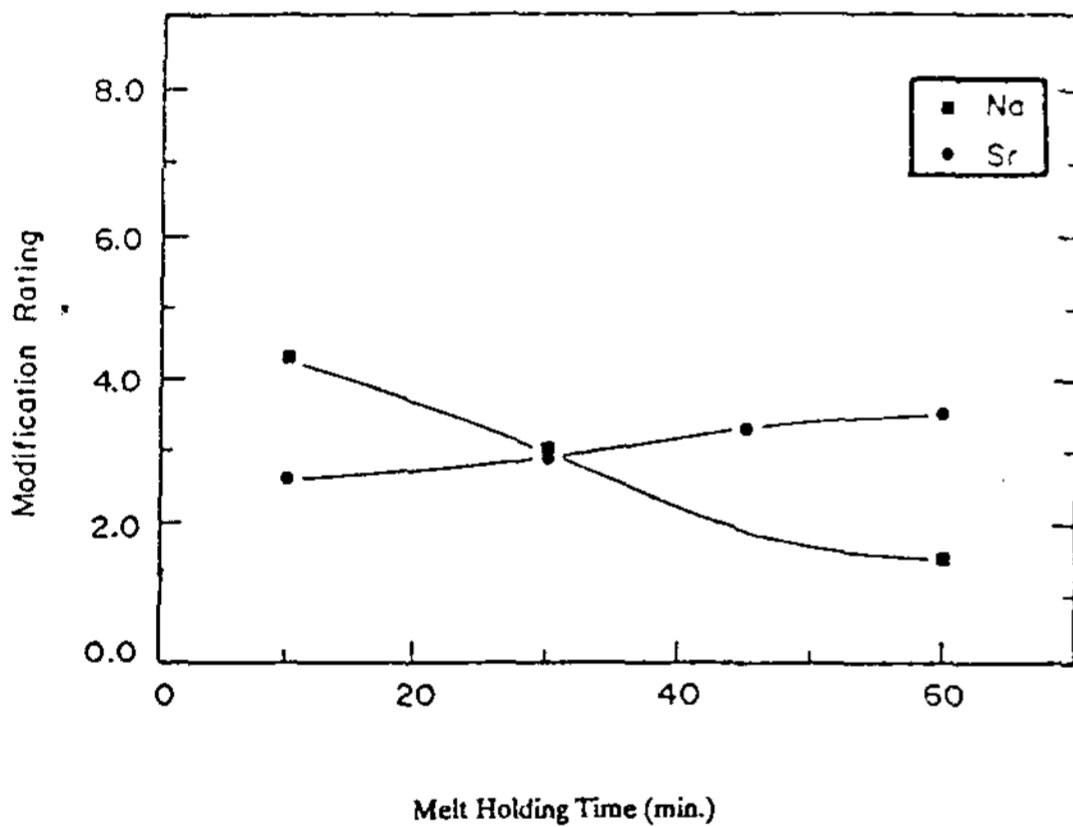


Fig. 9. The evolution of microstructure with time as measured by modification rating for Na- and Sr-modified A356 alloy.

(incubation period)가 존재함을 확인함으로써 알 수 있다. Sr 첨가후 처음 1~2시간 동안 개량처리 정도는 향상되는 것으로 관찰된다. 전형적인 incubation 효과는 Fig. 9에 보여지며 여기서는 Na과 Sr 처리된 합금의 개량처리율을 처리후 시간의 함수로서 표시하였다. Na 처리할 경우에는 fading이 진행됨에 따라 개량처리율이 저하되는 것을 볼 수 있다. Sr 개량처리에서 잠복기는 중요한 의미를 갖는다. Sr 첨가후 10분 경과되었을 때는 약간의 개량처리(M.R.=2.5)가 일어난 반면 한시간이 지난 후에는 개량처리율이 4로

변화하여 거의 완벽하게 fibrous Si이 형성됨을 볼 수 있다.

여기서 소개된 개량처리율(Modification Rate, M.R.)은 아공정 Al-Si 합금의 개량처리 정도를 정량화하기 위해 도입된 개념으로서 응고 중 형성된 공정조직을 6가지 등급으로 구분하고 각 등급에 그 면적비를 할당함으로써 계산된 결과이다. 예를 들어 3등급 20%, 4등급 50%, 5등급 30%로 형성된 합금의 개량처리율은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$M.R. = (0.2 \times 3) + (0.5 \times 4) + (0.3 \times 5) = 4.1$$

Al-Si 합금의 공정조직을 등급에 따라 분류할 경우 1등급은 acicular Si이며 lamellar Si은 2등급, fibrous Si은 5등급으로 구분한다. 3,4등급은 lamellar와 acicular Si이 혼합된 공정조직을 의미하는 것이다. 이외에도 매우 미세한 fibrous Si을 6등급으로 구분하지만 급냉조직 이외에서는 잘 형성되지 않으므로 큰 의미는 없다. 즉 5등급 정도면 충분한 공정개량처리가 이루어진 것으로 볼 수 있다.

Sr 처리에서 잠복기 현상을 발견한 초기에는 단순히 Sr의 분해속도가 느리기 때문으로 여겨졌으나, 정밀한 조사에 의하면 Sr 분해는 악조건 하에서도 30분 이내에 완료된다고 보고되고 있다. 최적의 분해 조건에서는 그 분해속도가 더욱 짧아질 것이다. 비록 이 현상에 대해 더 많은 연구가 필요하지만 incubation은 용탕에서 일어나는 Sr-P 반응과 관련된 것으로 추측되고 있다. 예를 들어 느린 Sr-P 형성 반응이 이러한 현상을 조력하게 될 것이다.

### 5. Porosity

Al-Si 합금의 공정조직을 미세화하기 위해 Na이나 Sr을 처리 하게되면 주물의 건전성이 저해된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 건전성 저하는 개량처리로 향상된 특성을 상쇄시키는 역할을 하게 되다. Fig. 10은 A356 합금을 인장 시험하여 얻을 연신을 변화를 도기한 것이다. 처리된 Sr 양이 적을 경우에는 충분한 개량처리가 이루어지지 않은 상태에서 주물의 micro pore의 양이 증대되므로 연신율의 급격한 저하가 나타나게 된다. 더 많은 양의 Sr이 첨가된 경우에는 공



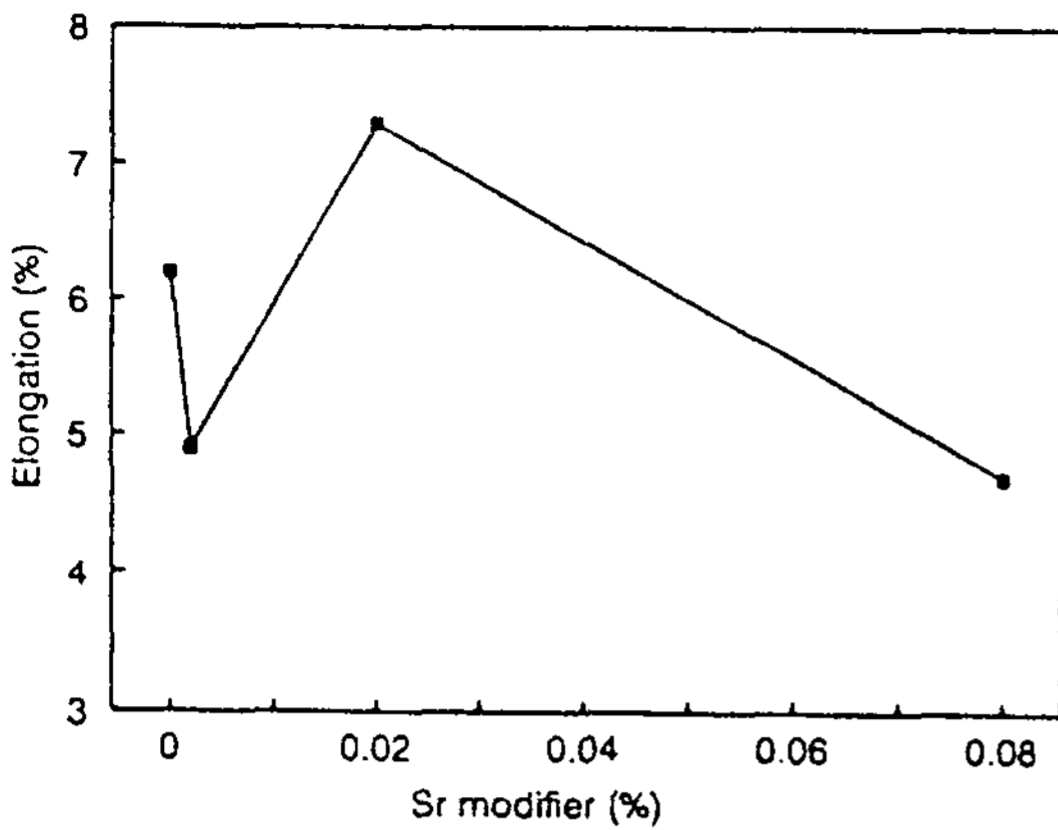


Fig. 10. Tensile elongation of A356 alloy measured on as-cast samples with various strontium concentrations.

정 Si의 미세화를 충분히 얻을 수 있으므로 연신율의 회복을 관찰할 수 있다. 그러나 개량처리되지 않은 합금보다 Sr 처리된 합금이 우수한 연신율을 나타내는 구간은 매우 제한적이다. 결과적으로 적절하지 못한 Sr 처리는 합금의 기계적 특성을 오염시키게 된다. 이와같은 주물의 건전성 저하는 Na과 Sr의 산업적 적용에 큰 문제점으로 지적되기도 한다.

개량처리할 경우 이러한 건전성 저하가 발생하는 이유로 우선 용탕내 수소 적층을 고려할 수 있다. A356 합금에서 Sr 처리 전후의 수소량 변화를 측정해본 결과 Sr 처리에 따른 용탕내 수소량 증가는 관찰되지 않으며(Fig. 11) 탈가스 처리된 용탕의 regassing 속도 역시 Sr 처리로 변화되지 않는다(Fig. 12)는 보고가 있다. 용탕내 분해된 수소량과 개량처리제와 상관관계가 없다면 개량처리에 의한 porosity 증가는 다음과 같은 다른 효과들 때문인 것으로 가정할 수 있다.

- ① 용탕의 표면장력 감소로 pore의 핵생성이 용이해진다.
- ② 개량처리된 합금의 응고구간이 증가되어 interdendritic 영역에서 용탕의 feeding이 어렵게 된다.
- ③ 개량처리된 용탕에서 개재물의 양이 증대되어 pore 핵생성을 용이해진다.

Sr 처리가 용탕내 분해된 수소량을 변화시키

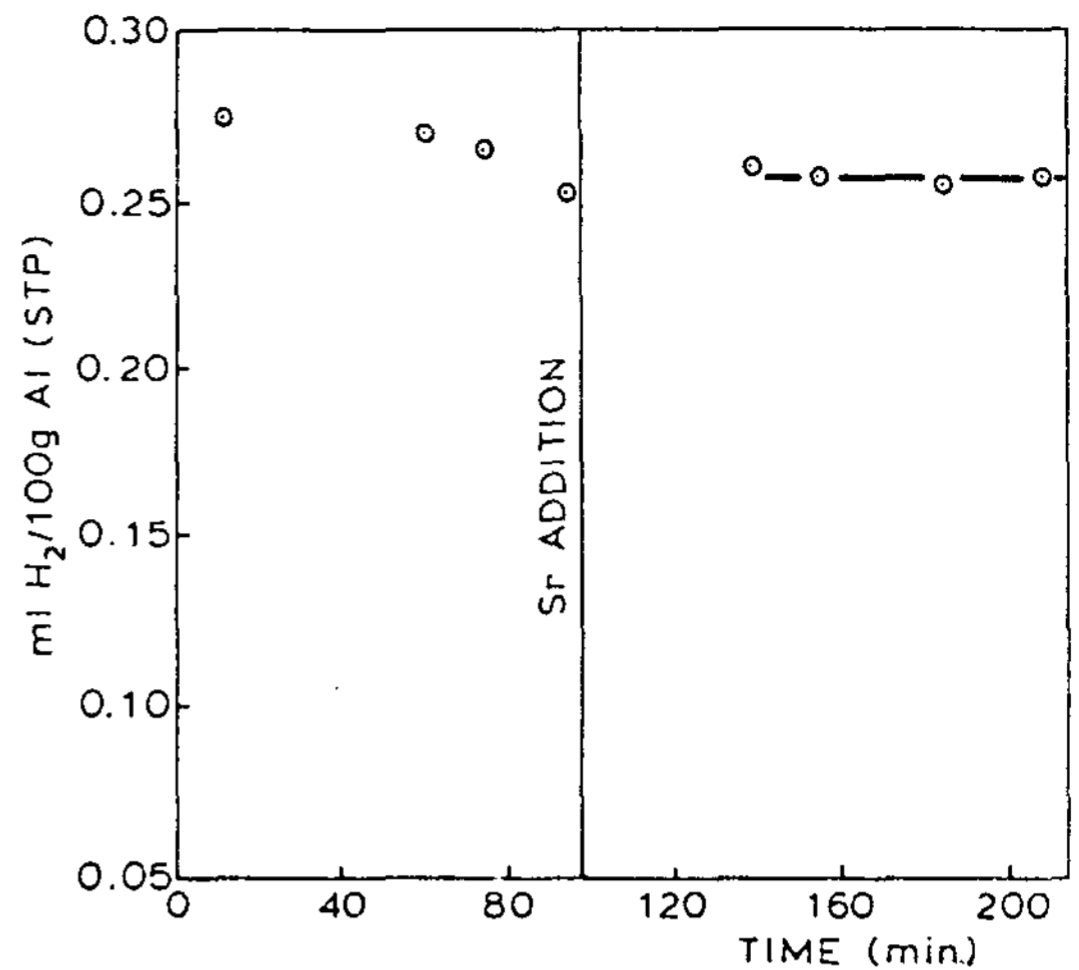


Fig. 11. Melt hydrogen measured after the addition of 0.03%Sr to a non-degassed A356 melt at 710°C. The strontium was added as a 90%Sr-10%Al master alloy.

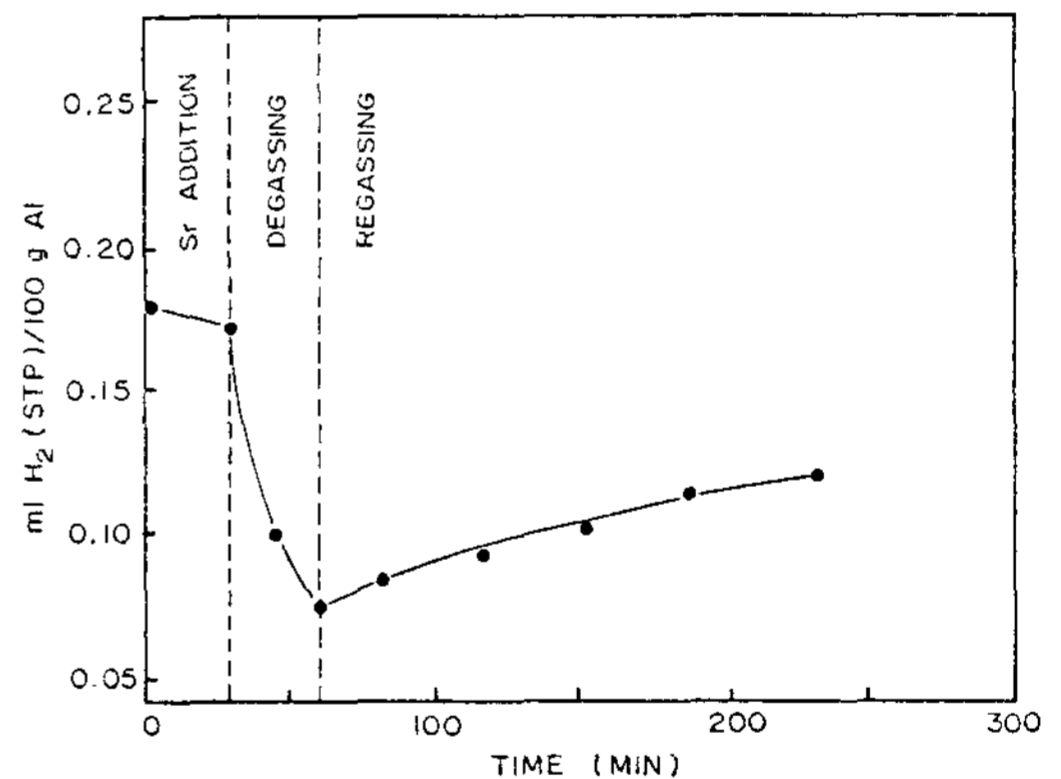


Fig. 12. Changes in hydrogen level during the degassing and regassing of an A356 melt to which a 0.01%Sr addition was made.

지 않는다는 관점에서 본다면 이러한 요소들이 주물의 건전성 저하에 좀더 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.

Tatur test로 실험한 결과에 의하면 주물의 전체 수축공은 개량처리에 의해 영향받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 이 수축공이 macro-piping과 micro-shrinkage로 분포하는 방법은 합금의 개량처리에 큰 영향을 받는다. Sr 처리는 초기 pipe를 감소시키고 micro pore의 양을 증가

시키는 원인이 된다. 즉 수축공은 Sr 처리가 이루어짐에 따라 재분포 된다.

최근에 일본에서는 개량처리된 합금에서 개재물의 역할에 대한 연구가 실시되었다. 그 결과를 보면 개량처리되지 않은 용탕보다 Sr 처리된 용탕에서 진공 탈가스가 더 어려웠으나 cleaning flux 처리 후에는 두 조건 모두에서 탈가스가 용이해 짐을 관찰할 수 있다(Fig. 13). 이는 용탕내 존재하는 Sr 산화물이 탈가스 효율을 저하시키기 때문이다.

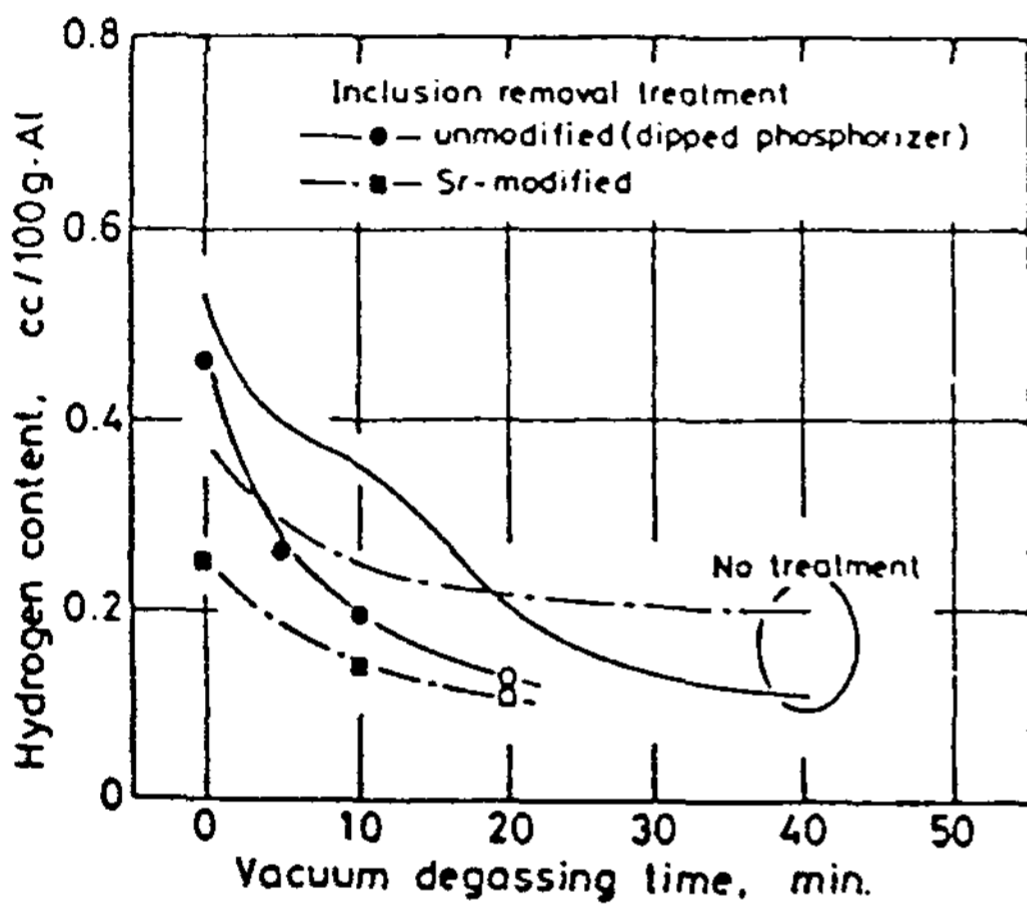


Fig. 13. Effect of inclusion removal treatment and vacuum degassing on the hydrogen level of unmodified and Sr-modified Al-7%Si melts.

Sr과 porosity 문제는 위에서 언급한 요인들이 복합적으로 작용하기 때문으로 여겨진다. 현재 Sr 처리된 합금에서 porosity 문제를 완전히 배제할 수는 없지만 형성되는 porosity를 긍정적으로 이용할 수 있으며 탕구방안을 개선하고 용탕 처리를 실시함으로써 Sr 처리된 주물에서도 상당한 건전성을 보장할 수 있게 된다.

위에서 언급한 바와같이 Sr 처리된 주물에서는 porosity 재분포가 일어난다. Fig. 14는 개량처리에 의한 porosity 재분포 양상을 chilling된 사형주조용의 밀도를 측정함으로써 정량화한 자료이다. 개량처리로 인해 주물이 전반적인 건전성 저하를 보이지만 엄격한 문제가 될 수 있는 큰 내부 수축공은 제거된다. 즉 개량처리를 함으로서 요구되는 기계적 특성을 감소시키지 않으면

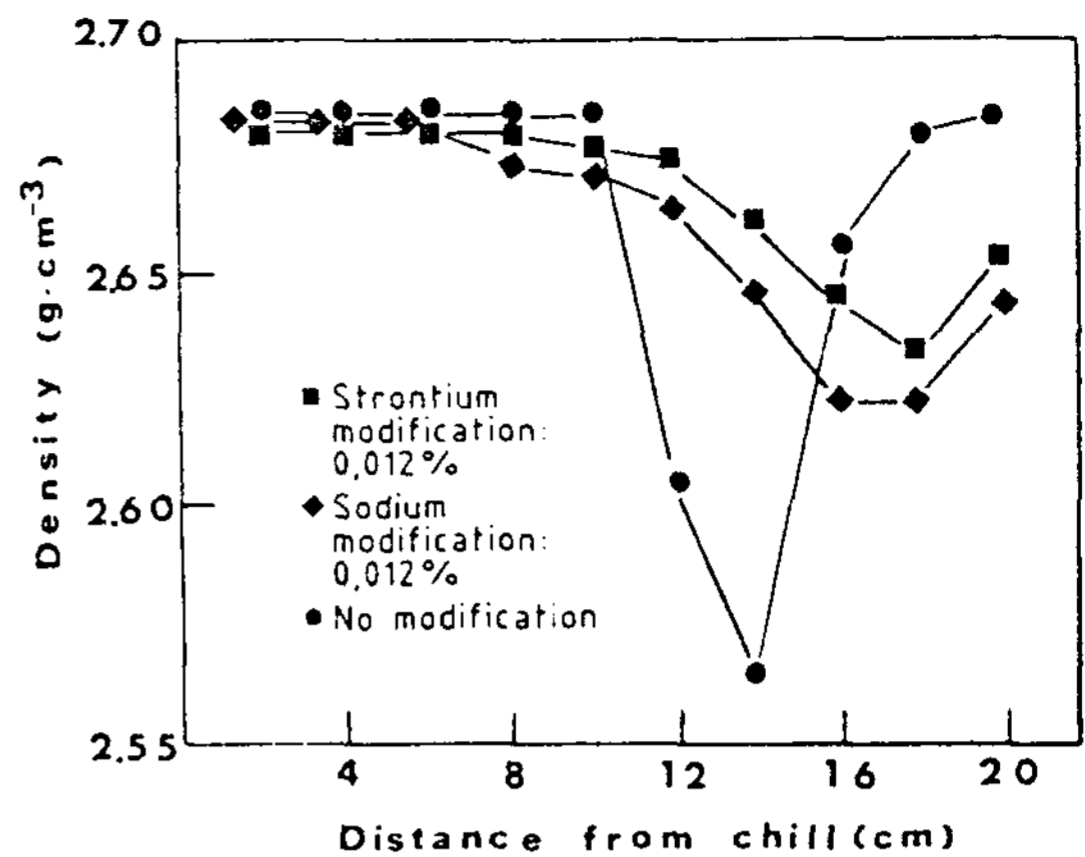


Fig. 14. Variation of density versus distance from graphite chill for sand cast bars.

서 다른 엄격한 문제를 일으키지 않는 잘 분산된 porosity를 형성하게 할 수 있다.

개량처리에 따른 porosity 문제를 완화할 수 있는 용탕처리 방안으로는 탈가스 처리와 cleaning flux 처리가 있다. Na 처리된 용탕은 Na의 높은 증기압 때문에 Na 처리 후 탈가스 처리가 불가능 하지만 Sr은 용탕내에서 비교적 안정하므로 개량처리 후 탈가스 처리가 가능하다. 탈가스 처리동안 Sr의 손실을 억제하기 위해 Sr 처리된 용탕에서는 Cl계 가스보다는 불활성 가스를 많이 이용한다. 또한 Sr은 타 합금원소에 비해 용탕내에서 산화성이 강하다. 용탕내에서 형성되는 Sr 산화물은 주조단계에서 개재물로 작용하여 porosity 형성의 요인이 될 수 있다. 이러한 Sr 산화물의 제거를 위해 cleaning flux를 이용하는 것이 유리하다.

Chill과 주조설계를 이용한 방향성 응고를 이용하여 용탕의 feeding을 용이하게 하면 porosity 형성을 억제시킬 수 있다. Fig. 15는 개량처리된 주물에서 porosity를 조절할 수 있는 약간의 개략적인 방안들을 제시한 것이다. 주물을 개량처리할 경우 주요한 위치에 chill을 이용하거나 압탕부 설계를 변경함으로써 개량처리에 따른 건전성 저하의 문제를 완화할 수 있게 된다. 결과적으로 porosity를 최소화하고 feeding을 최대화하기 위한 금형설계가 가능하기 위해서는 설계공정 초기에 개량처리제 사용유무를 결정하여야 한다.



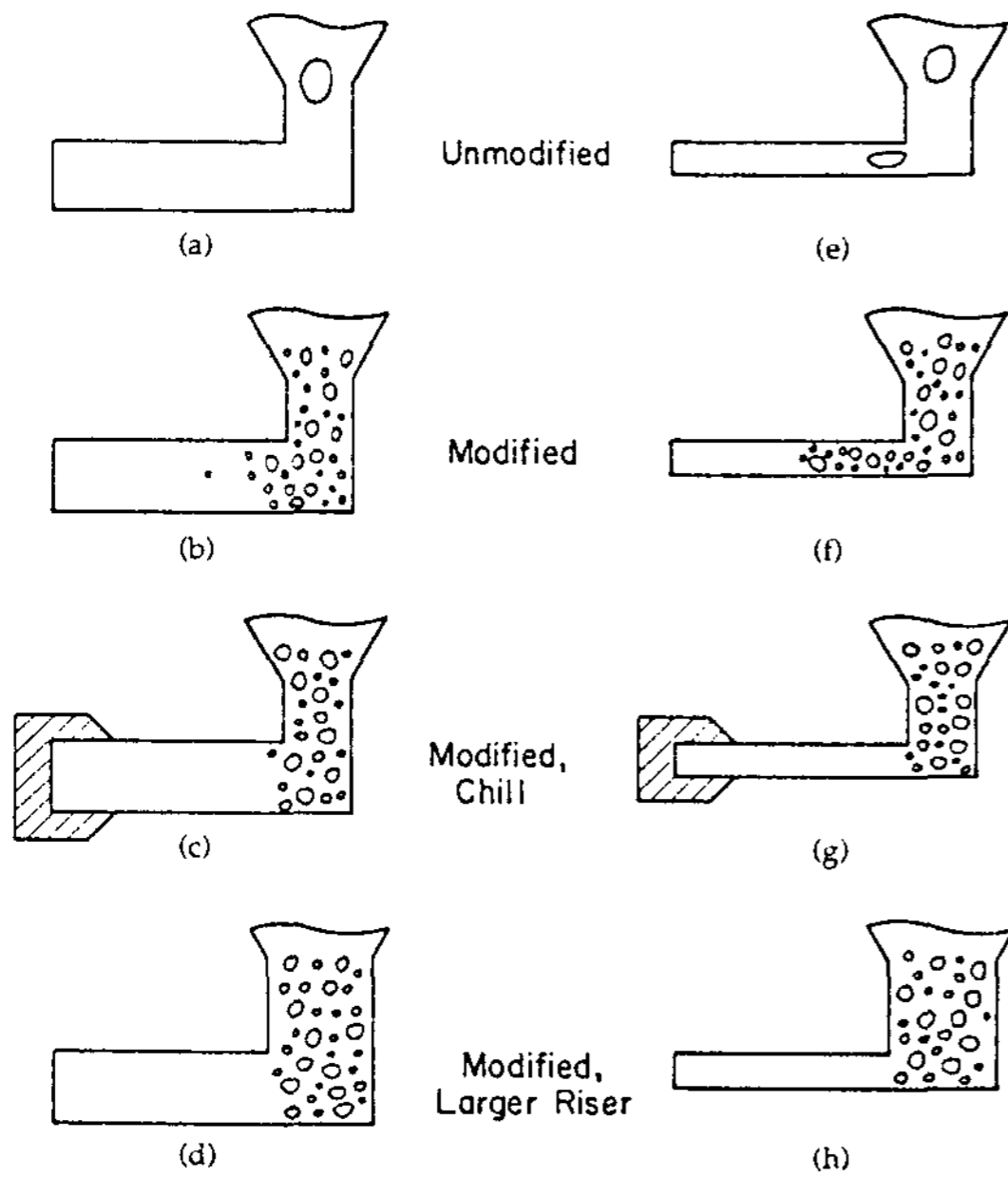
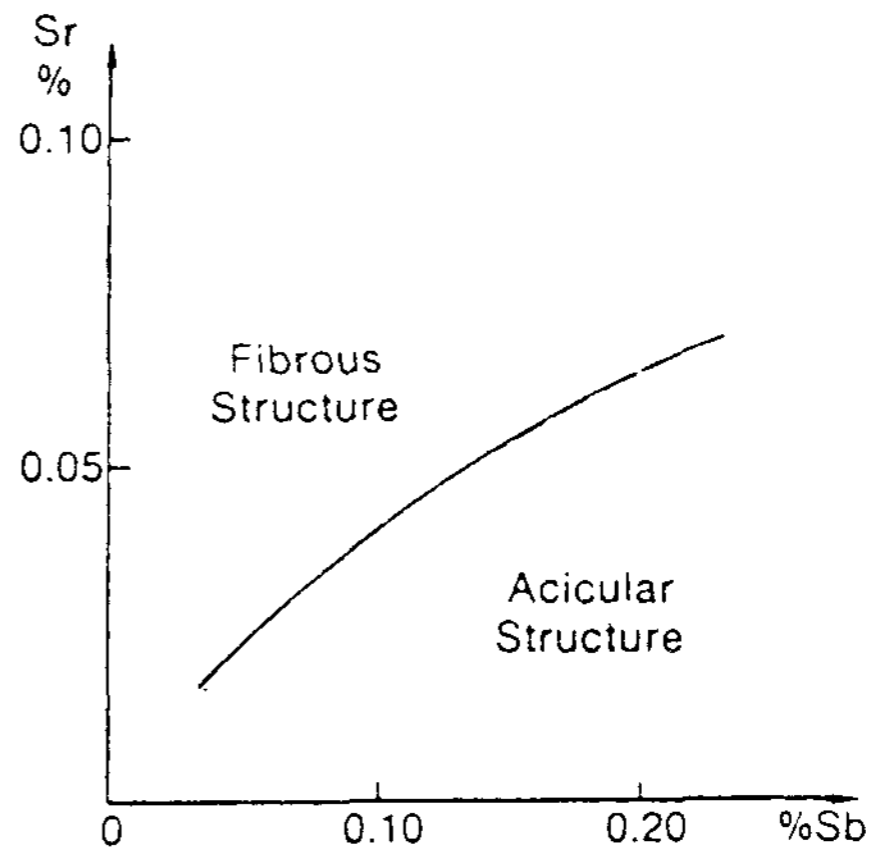


Fig. 15. Porosity control in a modified casting.

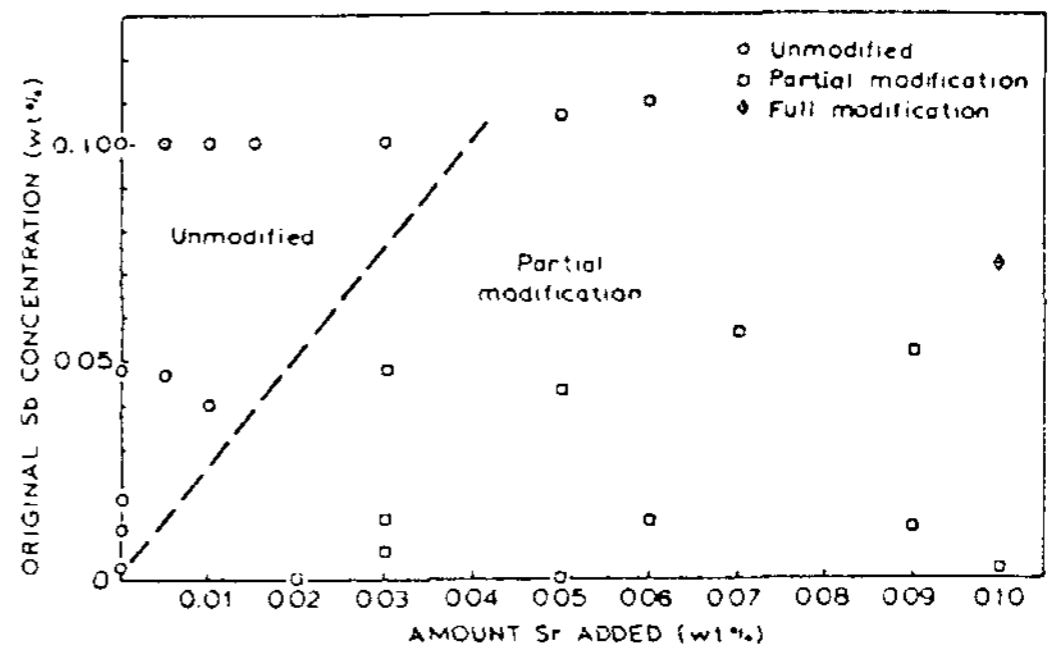
6. Sr-Sb 상호작용

Sb는 Al-Si 주조용 합금에 개량처리제로 처음 이용되던 때부터 Sr과 같이 사용될 수 없음이 알려져 있다. 용탕내에 Sb가 함유된 경우 Sr을 사용하여 개량처리하기 위해서는 더 많은양의 Sr이 필요하고 냉각속도가 느릴 경우에는 개량처리가 극도로 힘들어지게 된다. 이러한 거동은 Sb 농도와 이용되는 합금에 따라 차이가 있을 것이다.

미세조직적-화학적 상관관계(structure-chemistry relationship)에 대한 연구가 거의 이루어지지 않았지만 두가지 합금에 대해서는 부분적으로 조사된 결과가 있다. Fig. 16은 Sr과 Sb의 농도의 함수로서 Al-13%Si과 A356 합금의 미세조직 변화를 나타낸 것이다. Al-13%Si 합금(Fig. 16a)에 Sr과 Sb가 첨가 되었을때 acicular나 fibrous Si 형태만을 나타낼 뿐 lamellar 형태의 미세조직이 관찰되지 않는다. Sb가 함유된 A356 합금에서(Fig. 16.b)는 lamellar와 fibrous Si이 혼합된, 즉 부분적으로 개량처리된 미세조직이 관찰되었지만 전체적인 개량처리는 어려운 것으로 나타났다. 이러한 상관관계가 특별한 응



(b) in an A356 alloy cooled at 10°C/min. (solidification time over 5 min.)



(a) in an Al-13%Si alloy solidified in a time of 13sec.

Fig. 16. Eutectic structures observed in the presence of both strontium and antimony.

고속도 하에서만 이루어진다는 것에 주목해야 한다. 예를 들어 이 경우에 A356 합금은 매우 천천히 응고되었으며 보다 빠른 응고속도에서는 특정 Sr-Sb 농도에서도 잘 개량처리된 미세조직을 얻을 수 있다. Fig. 17은 다양한 Sb를 함유한 356 합금에서 Sr 첨가량에 따른 개량화율을 표현한 것이다. 여기서 이용된 Sb 함유량의 변화는 0%와 0.01%, 0.04%이다. 이 합금은 Fig. 16b에 소개된 경우보다 3배 빠르게 응고되었으며 각각 Sr 함유량이 증가할수록 개량처리 효과를 얻을 수 있었다. 일반적으로 용탕에 Sb가 없을 경우에는 0.01~0.02%의 Sr을 첨가하여 잘 개량처리된 미세조직을 얻을 수 있다. Sb가 0.1% 이상 용탕내 잔류하여야 미세화 효과를 얻을 수

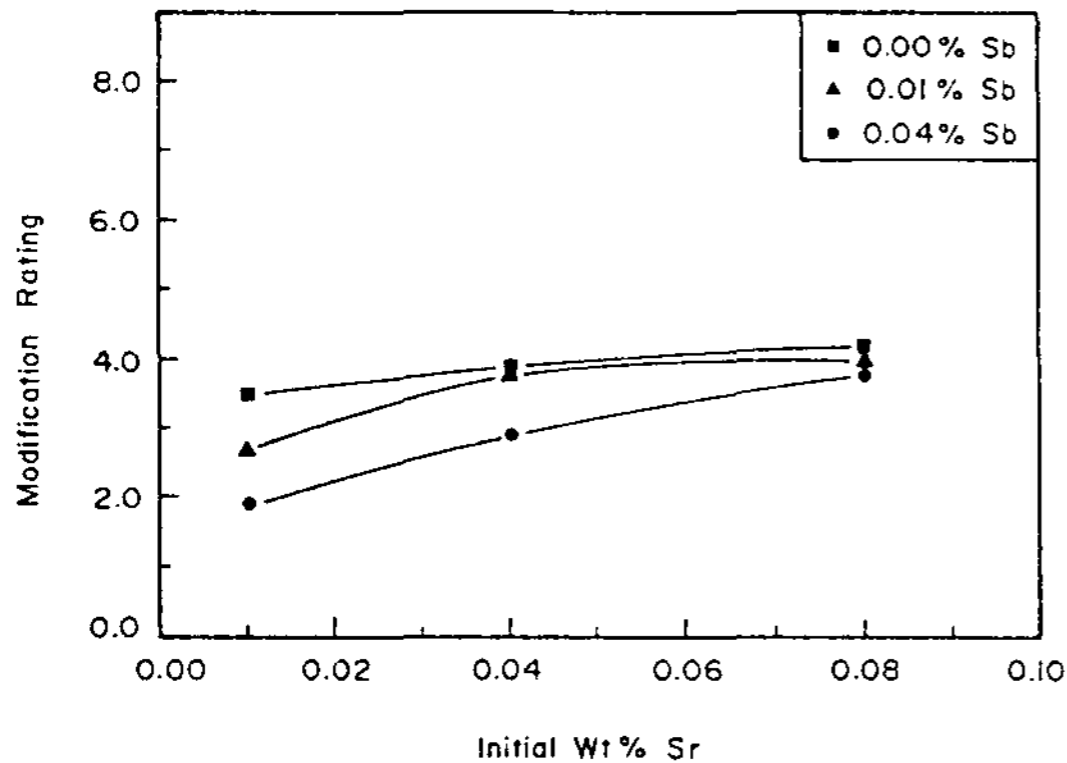


Fig. 17. Modification rating of strontium modified A356 containing antimony. These samples were cast one hour after the strontium treatment and cooled at 0.5°C/sec through the solidification range.

있는 것으로 볼때 이 실험에서 보이는 Sb 잔류량은 매우 적음에 주목해야 한다.

Sr과 Sb가 부정적 상호작용을 하는 것은 이들이 용탕내에서 화학반응하여 고상의 금속간 화합물을 형성하기 때문이다. 이들은 상황에 따라서 여러가지 금속간 화합물을 형성할 수 있지만  $Mg_2Sb_2Sr$ 는 Sb와 Sr을 함유한 A356 합금에서 발견되는 것으로 알려져 있다. 이러한 금속간 화합물의 형성은 Sr 원자를 화학적으로 구속하므로 Sr이 개량처리제의 역할을 하는 것을 방해한다. 물론 함유된 모든 Sb와 반응하기에 충분한 Sr이 첨가된다면 그 나머지는 개량처리제로서 그 역할을 잘 수행할 것이다. 그래서 Sb가 용탕에 존재할 경우 더 많은 양의 Sr이 필요하게 된다.

화합물  $Mg_2Sb_2Sr$ 은  $4.2g/cm^3$ 의 밀도를 갖게 되므로 액상 Al-Si 합금보다 약 2배 정도 무겁다. 그러므로 형성되는 즉시 이들은 용탕의 밀부분으로 가라앉게되어 로나 도가니의 바닥에 집중되게 된다. 이들은 Die Casting 합금에서 sludge와 비슷하게 거동하여 용탕의 바닥에 두꺼운 죽상영역(mushy region)을 형성하게 된다. 일반적인 경우 Sr의 회수율은 90%~95% 정도의 범위이다. 그러나 Sb가 용탕내에 존재할 경우  $Mg_2Sb_2Sr$ 의 형성때문에 회수율이 급격히 떨어지는 것으로 나타날 수 있다. 이는 실제로 Sr이 손실되는 것이 아니라 용탕 밀부분에 치밀한 화합물로

응집되어 있는 것이다.

물론 화합물을 형성하는 반응으로 용탕의 상부로 부터 Sb도 제거되며 Sr을 첨가한 경우 분석되는 Sb양이 급격히 떨어지게 된다. Sr 첨가후 20~30분 이내에 용탕 상부에서 Sb 농도가 가장 급격히 하락되는 것이 관찰되며 이는 Sr 분해에 필요한 시간과 일치한다.  $Mg_2Sb_2Sr$  형성을 위한 반응은 이 주기동안 계속해서 일어나게 되어 Sb 농도는 낮아지게 된다. 물론 Sr이 첨가되지 않는다면 Sb는 용탕내에서 매우 안정하여 거의 fading되지 않는다.

### 7. Na-Sr 상호작용

Na은 유지시간이 짧을수록 좋은 효과를 나타내며 시간이 지날수록 fading에 의해 그 효과가 감소되는 것으로 알려져 있다. 반면 Sr은 특유의 incubation 주기 때문에 일정시간이 지난 후에야 미세조직을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 합금에서 형성되는 Sr-Na 화합물에 대해서는 알려져있지 않으므로 이들은 상호작용을 보이지 않는 것으로 가정할 수 있다. Na-Sr 혼합물은 장시간동안 안정된 개량처리 효과를 보이며 이는 Na이 짧은 시간동안 효과적으로 그 역할을 수행하고 Sr이 충분한 분해시간을 가진 후에 개량처리제의 역할을 하기 때문이다.

이와 같은 조합처리의 효과는 Fig. 18에서 볼

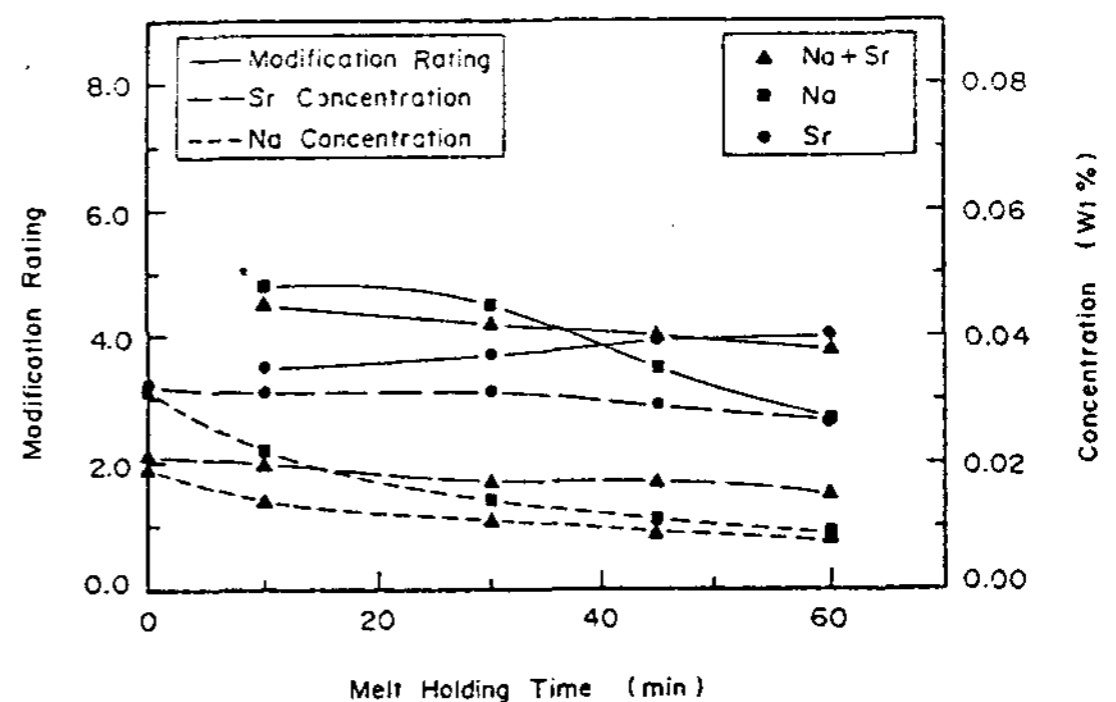


Fig. 18. The modification ratings obtained in A356 alloy modified with a sodium-strontium combination compared to modification ratings produced by individual sodium or strontium treatment.

수 있다. 개량처리율은 한시간 동안 일정하게 4~5의 범위를 유지한다. 동일한 주조조건 하에서 Na 단독처리는 40분 까지 비슷한 조직을 유지하지만 그 이후 fading에 의해 저하되게 된다. Sr 개량처리는 초기에 이와 같이 좋은 개량처리 효과를 주지 못하며 시간이 지남에 따라 개량처리율이 상승된다. 그러나 혼합된 개량처리제는 전체 시간 동안 유용하고 일정한 미세조직을 얻을 수 있게 한다. Na과 Sr을 동시에 함유한 상용 개량처리제는 현재 이용되지 않으며 몇몇 주물 생산자들이 서로 분리된 상태에서 이들을 첨가하는 경우는 있다.

## 8. 결 론

이상은 Sr을 이용하여 아공정 Al-Si 합금을 개량처리 하는데 있어서 고려해야 할 점들에 대해 서술한 것이다. 이들을 다음과 같이 간략히 요약해 볼 수 있다.

1) Al-Si 합금에 처리되는 Sr은 Al-Sr계 모합금 형태가 많이 이용되며 최적의 처리조건을 얻기 위해서는 모합금의 분해특성에 맞는 처리온도를 선정해야 한다. 즉 고Sr 모합금의 경우에는 저온에서 저Sr 모합금의 경우에는 고온에서 처리하는 것이 바람직하다.

2) 적절한 Sr 처리량은 주물의 응고속도, Si 함유량, 불순물 함유량 등에 영향을 받게되며 대략 0.02%~0.04% 정도로 알려져 있다.

3) Sr은 Na에 비해 회수율이 높고 fading에 민감하지 않으며 P에 대한 저항성이 높지만 최적의 처리 효과를 얻기 위해 1~2시간 정도의 incubation time이 존재하므로 주탕 직전에 처리하기 보다는 holding furnace에서 처리하는 것이 유용하다.

4) Sr 처리한 주물에서 porosity 형성을 억제하기 위해서는 Sr 산화물을 제거하는 cleaning flux처리와 탈가스처리를 병행하여야 하며 chilling과 압탕부를 고려한 금형설계가 요구된다.

5) Sb는 Scrap 재용해 과정에서 용탕내 잔류할 수 있으며 Sb가 함유된 용탕에 Sr을 처리할 경우 많은양의 Sr이 필요하게 된다. 그러나 Sr을 다량 첨가하는 것은 overmodification의 원인이 될 수 있으므로 주의를 필요로 한다. 이 부분에 대해서는 현재까지도 다양한 Al-Si 합금계의 Sb 함유량과 냉각속도에 따른 Sr 처리 양의 명확한 조건이 확립되어 있지 않은 실정이다.

6) Na과 Sr의 동시처리는 개량처리제 상호간의 결점을 보완하여 지속적인 개량처리 효과를 주게 된다.