

기계적합금화법에 의한 과공정 Al-Si 합금 미세화제 개발 및 개량효과에 관한 연구

박재영, 이재상, 나형용

A Study on the Manufacturing of Hypereutectic Al-Si Alloy Modifier by Mechanical Alloying Process and its Modification Effects

Jae-Young Park, Jae-Sang Lee and Hyung-Yong Ra

Abstract

Recently Al-Cu-P alloys are used to refine primary Si of hypereutectic Al-Si alloys. Because it has inside AlP compound that acts as nucleation site in the melt, Al-Cu-P alloy has good refinement effect in lower holding temperature and after shorter holding times. In this study Al-Cu-P refinement agent was made by mechanical alloying method. When Al-13.5wt%Cu-1.5wt%P was alloyed mechanically for 30hr in Ar atmosphere by high energy ball mill, it had the refinement effect that showed primary Si size of about 30 μ m in Al-20wt%Si at 760 $^{\circ}$ C, treated for 15min.

1. 서 론

과공정 Al-Si 합금의 초정 Si을 미세화하기 위하여 주조현장에서는 적린(Red P)이나 인동(Cu-P)을 첨가하고 있다[1]. 용탕에 첨가된 인은 Al과 반응하여 AlP를 생성하고 이 AlP가 초정 Si의 핵생성 자리로 작용하는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 충분한 미세화 효과를 얻기 위해서는 미세화제 첨가후 800~850 $^{\circ}$ C의 고온에서 한시간 이상의 용탕처리시간을 필요로 한다[1].

최근에는 보다 취급이 간편하고 낮은 용탕처리 온도와 보다 짧은 용탕처리시간으로 충분한 미세화 효과를 얻을 수 있는 미세화제로서 Al-Cu-P계 미세화제가 주목받고 있다. Al-Cu-P계 미세화제의 구체적인 제조방법에 대해서는 발표되고 있지 않으나 국내에서 Al과 Cu-P 혼합분말의 압출 및 열처리에 의해 Al-Cu-P계 미세화제를 제조한 바 있다[3]. 본 연구에서는 Al-Cu-P계

미세화제를 기계적합금화법(Mechanical Alloying)을 이용하여 제조하고자 하였다.

기계적합금화법은 1970년에 J.S.Benjamin[4]에 의해서 Ni기 초내열합금에 석출경화와 산화물 분산을 동시에 조합할 수 있는 방법으로 개발된 새로운 합금 제조기술이다. 고 에너지 불밀에 합금에 필요한 원료들을 분말상태로 장입한 후 고속교반시킴으로써 원료분말과 볼 사이의 충돌에 의한 강한 압축응력으로 인하여 원료 분말이 연신되고 파괴되며, 이에 따라 나타나는 청정면이 서로 냉간압접(cold welding)되어 입자가 커지게 되며 임계크기 이상된 분말들은 다시 파괴된다. 이러한 냉간 압접과 파괴의 무수한 반복으로 분산상이 기지내에 균일하고 미세하게 분산되어진 합금조직을 얻을 수 있으며, 고상확산반응에 의해 금속간 화합물이나 고용체를 얻을 수 있다[5].

본 연구에서는 Al과 Cu-P분말을 기계적으로

서울대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engr. Seoul National University)

합금화하여 압출과 열처리 과정을 거치지 않고 AIP를 얻을 수 있을 것으로 기대한다. 즉 냉간 압접과 파괴가 계속되는 동안 Al과 Cu와 P의 원자이동이 지속적으로 일어나고 이 과정에서 AIP의 생성이 일어날 수 있으며, 이렇게 생성된 AIP를 함유한 분말을 과공정 Al-Si합금용탕에 첨가하여 분말 내부의 AIP가 초정 Si의 핵생성 자리로 작용하게 함으로써 초정 Si을 미세화시킬 수 있다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 원료분말은 질소가스를 이용한 가스분무법(gas atomization)으로 Al(99.7%)분말과 Cu-10wt%P분말을 제조하여 사용하였다. 가스분무된 분말은 체분리하여 25~149 μ m 크기로 분급하고 이를 기계적합금화하였다.

본 실험에서 Al-Cu-P합금의 조성은 기존의 압출성형 및 열처리에 의해 제조[3]된 것과 같은 Al-13.5wt%Cu-1.5wt%P으로 택하였다. 기계적합금화를 위하여 Fig.1과 같은 attritor type의 고에너지 볼밀을 사용하였다. 용량 3ℓ의 stainless steel 용기속에 직경 3/8 inch의 강구 5kg과 Al(85g)과 Cu-10wt%P(15g)을 혼합한 원료 분말 100g을 장입하였다. 기계적 합금화 시간은 각각 6, 10, 20, 30, 40, 60시간으로 하

였으며 회전속도는 300rpm으로 고정하였다. 그리고 기계적합금화시 분말들간의 과잉 압접방지를 위하여 공정제어제로써 2wt%의 CH₃OH를 첨가하였다.

기계적합금화시 분말의 산화를 최대한 방지하기 위하여 용기내부를 Ar가스 분위기로 유지하였다.

기계적합금화한 Al-Cu-P분말들은 광학현미경과 SEM 및 EDX로 분석하여 그 미세조직의 변화와 기계적합금화 과정을 관찰하였다.

제조한 Al-Cu-P분말을 Al-20wt%Si 용탕에 첨가하여 초정Si의 미세화 효과를 비교하고 그 결과를 고찰하였다. 제조된 분말은 용탕에 용이하게 첨가하기 위하여 원통형으로 냉간압축하였다.

우선 Al-Cu-P분말의 기계적합금화시간에 따른 과공정 Al-Si합금의 초정 Si 미세화 효과를 관찰하기 위하여 용탕온도 800℃에서 미세화제를 첨가한 후 15분간 용탕을 유지하여 주조하였다. 주조된 시편을 연마하여 광학현미경으로 미세조직을 관찰하고 초정 Si의 크기를 측정하였다.

다음으로 미세화제 첨가시 용탕온도에 따른 미세화 효과를 관찰하기 위하여 720, 740, 760, 780℃로 용탕의 온도를 변화시키고 각 온도에서 30시간 기계적합금화한 Al-Cu-P 미세화제를 첨가한 후 15분간 유지하여 주조하였다.

또한 용탕유지시간에 따른 미세화효과를 관찰하기 위하여 용탕온도 760℃에서 30시간 기계적합금화한 미세화제를 첨가하여 용탕유지시간을 5, 10, 15, 30분으로 변화시켜 주조하였다.

주조시에 높이 70mm, 내경 30 ϕ , 외경 60 ϕ 의 일자형 금형을 사용하였으며 금형에 의한 급냉효과를 줄이기 위하여 400℃로 가열하여 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al-Cu-P분말의 기계적합금화 과정

Photo 1은 원료분말 및 기계적합금화 시간에 따른 분말의 외형을 SEM으로 관찰한 것이다. Photo 1의 (a)는 가스분무법으로 제조된 전형적인 구형의 모양을 나타내고 있다. 20시간 기계적

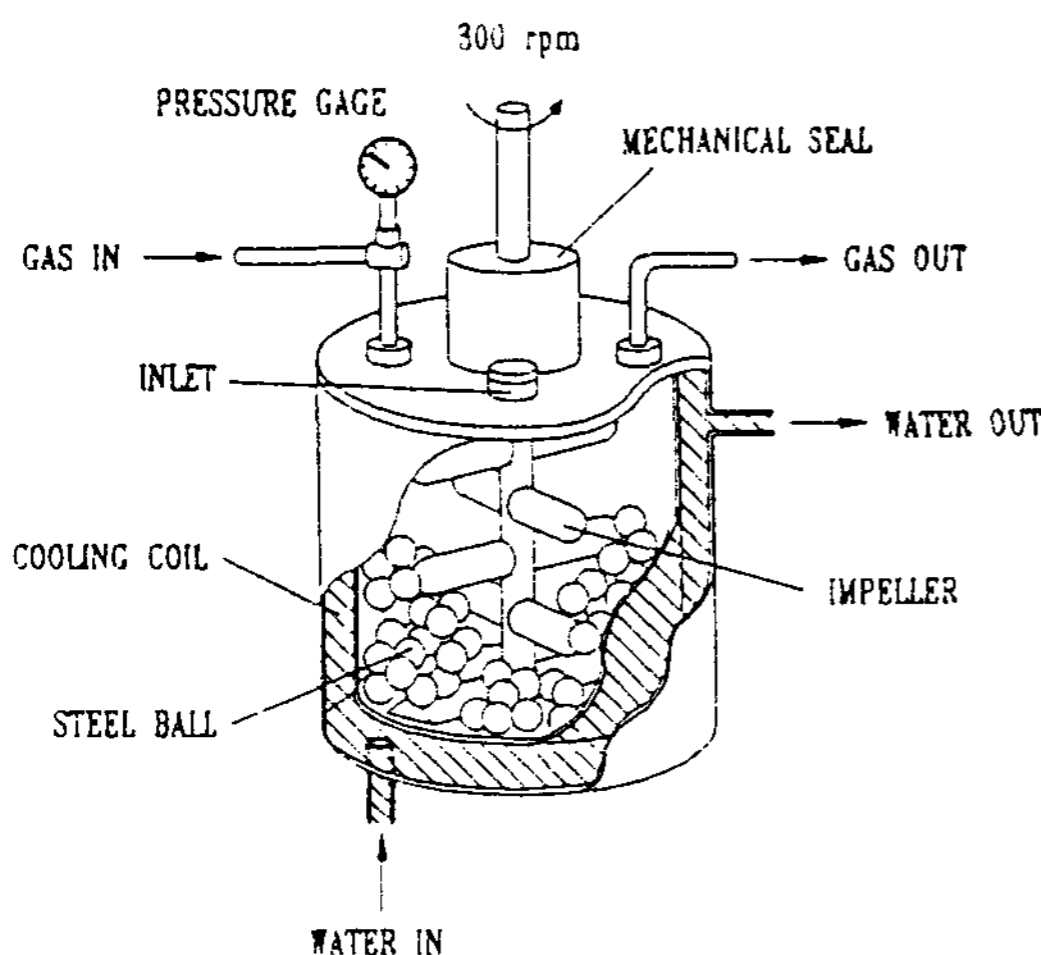


Fig. 1. Schematic diagram of high energy ball mill apparatus.

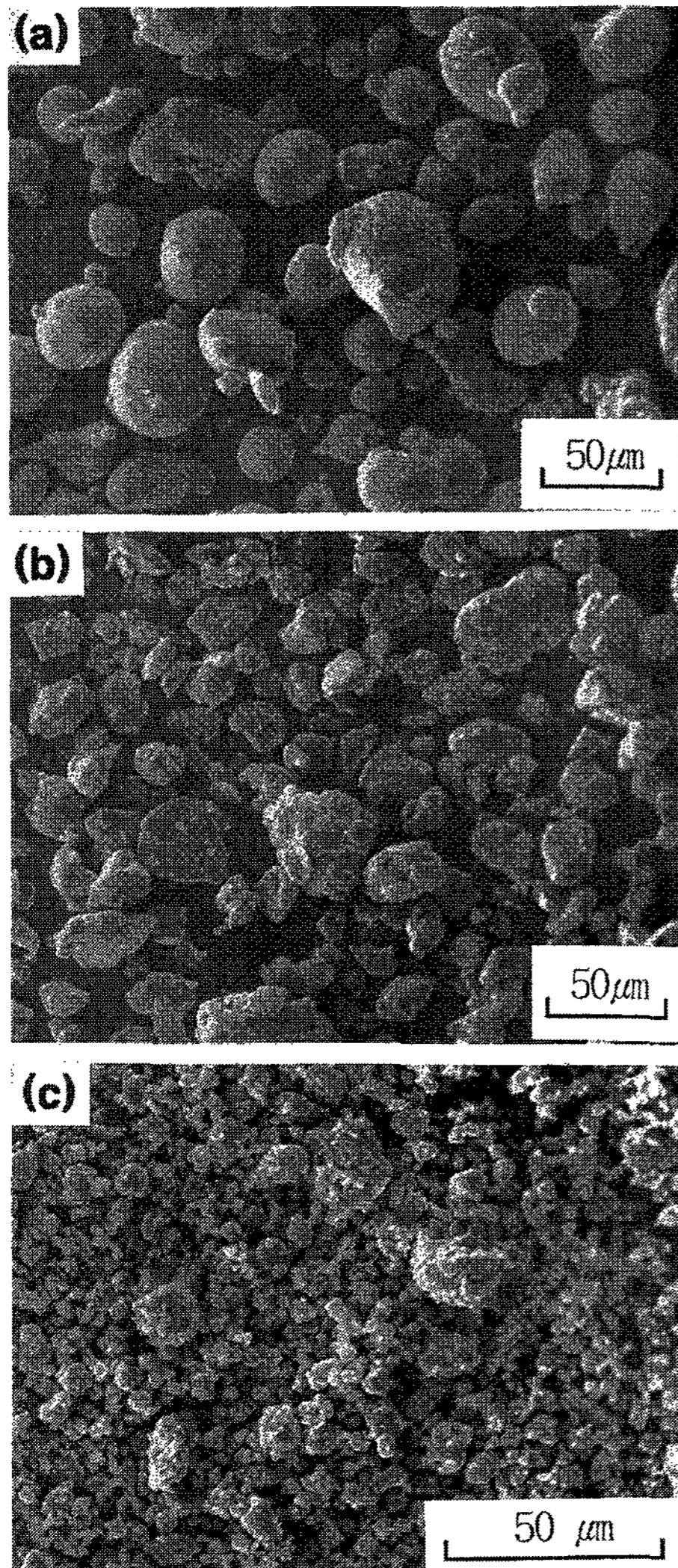


Photo 1. Powder Morphology with MA times
(a) 0hr (b) 20hr (c) 30hr

합금화를 진행할 때까지는 분말의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 30시간이상 기계적합금화한 경우에는 분말의 크기가 감소하였으며 더 이상의 크기변화가 나타나지 않았다.

기계적합금화 과정 중 초기에는 원료분말 압접이 우세하게 일어나고 분말의 크기가 증가한다.

그러나 계속되는 기계적합금화에 의해 분말은 가공경화가 일어나므로 더 이상의 압접이 곤란해지고 파괴과정이 압접과정과 균형을 이루게 되어 분말형상의 변화가 일어나지 않는다. 기계적합금

화시 이러한 단계를 정상상태라고 이른다[5]. 즉, 본 실험에서 30시간 기계적합금화한 경우 정상상태에 이르렀다고 볼 수 있다.

기계적합금화 시간에 따른 분말외형변화는 분말내부의 미세조직변화와 관계를 가진다. Photo 2는 기계적합금화 시간에 따른 분말내부의 미세조직을 관찰한 것이다. 기계적합금화 초기에는 Photo 2-(a)와 같이 분말내부에 Al과 Cu-P가 혼합된 층상조직을 보이고 있으나 정상상태에 이

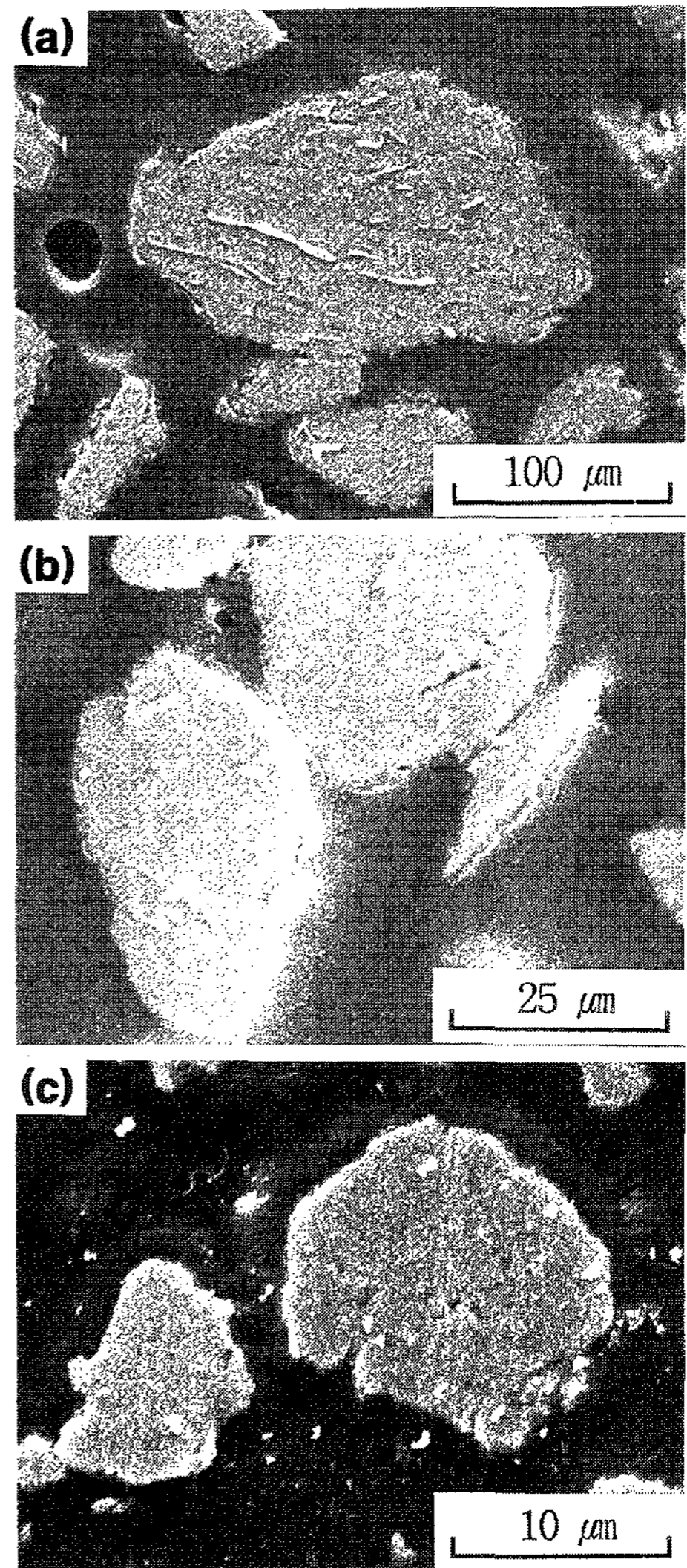
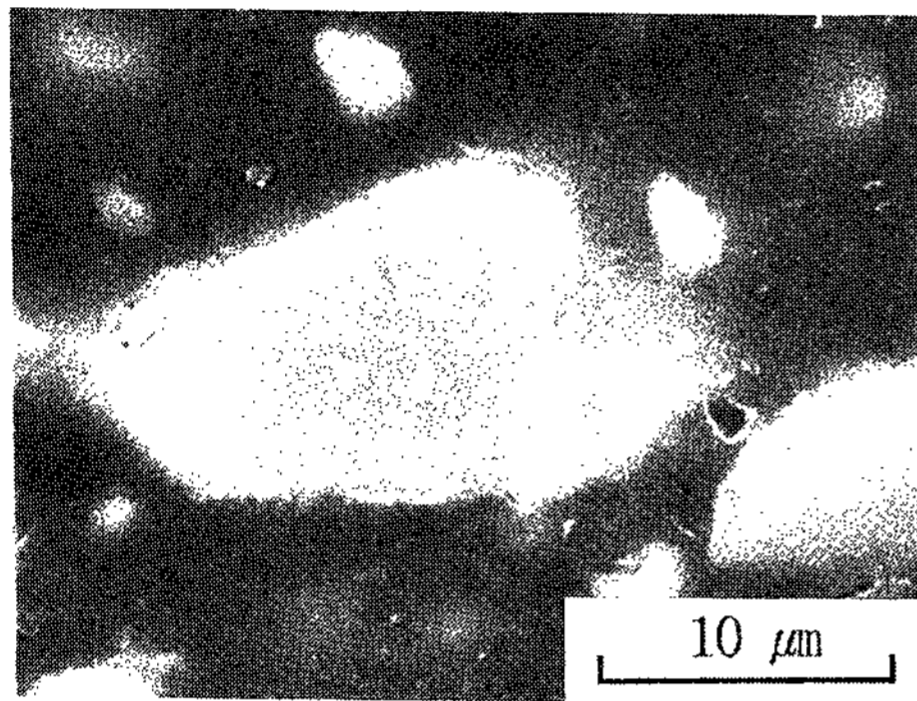


Photo 2. Microstructure of Powders with MA times.
(a) 6hr (b) 20hr (c) 30hr

큰 30시간 이상에서는 Photo 2-(c)와 같이 Al과 Cu-P영역이 광학조직상으로는 구분되지 않는 균일한 조직을 나타내고 있다.

Photo 3에서 30시간 이상 기계적합금화한 분말 내부의 임의의 지점에서 EDS분석한 결과를 나타내었다. 이로부터 30시간 이상 기계적합금화하면 P가 균일하게 미세분산된 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다.



23-MAY-95 22:52:30 SUPER QUANT
 RATE- 916CPS TIME- 45LSEC
 FS- 1262/ 1262 PRST- 45LSEC
 P -

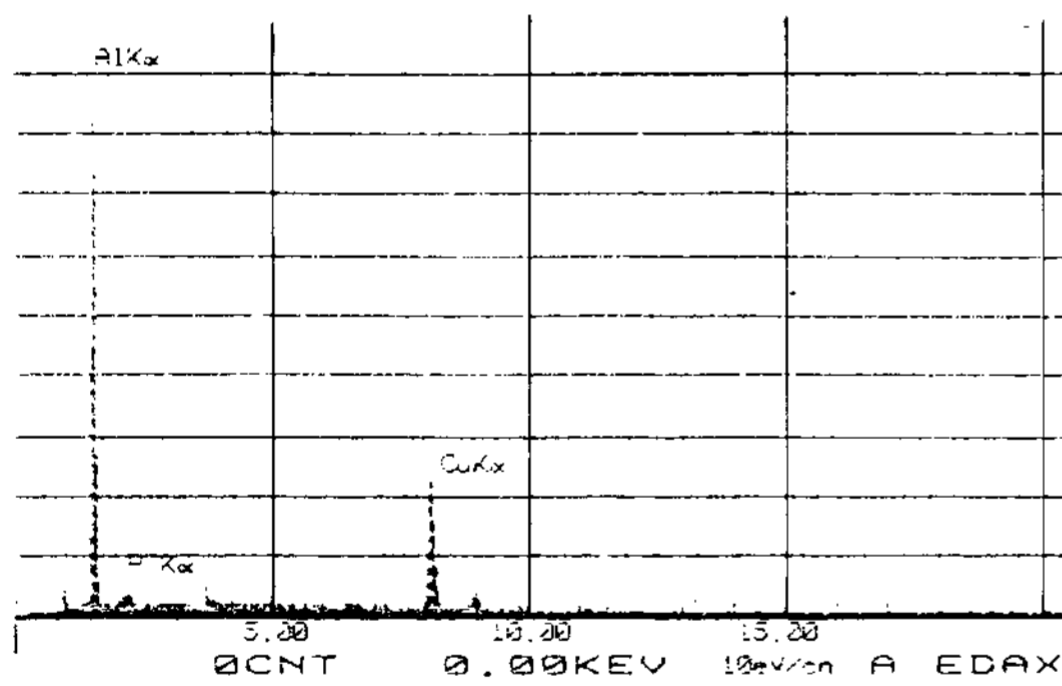


Photo 3. EDS analysis of Mechanically Alloyed powder

3.2 과공정 Al-Si 합금의 초정 Si 미세화효과

Fig. 2는 기계적합금화법으로 제조한 Al-Cu-P 분말의 기계적합금화 시간에 따른 과공정 Al-Si합금의 초정 Si의 미세화효과를 관찰한 결과이다. Al-Cu-P 분말의 첨가량은 P함량 기준으로 100ppm, 용탕의 온도는 800°C, 첨가후 용탕 유지시간은 15분간으로 고정하였다. 과공정 Al-Si의 주조시 첨가되는 P함량은 첨가제의 종류나 주조조건, Si의 양에 따라 달라질수 있으며 보통

30~200ppm정도의 P를 첨가한다. Al-Cu-P계 미세화제 첨가시에 30ppm이상에서는 그 효과가 일정하게 나타난다고 보고되므로[6] 본 실험에서는 첨가제가 분말의 압축상태이므로 용탕에 첨가시 부유하여 소실되는 양을 고려하여 충분한 P함량을 유지하기 위해 100ppm의 P를 첨가하였다.

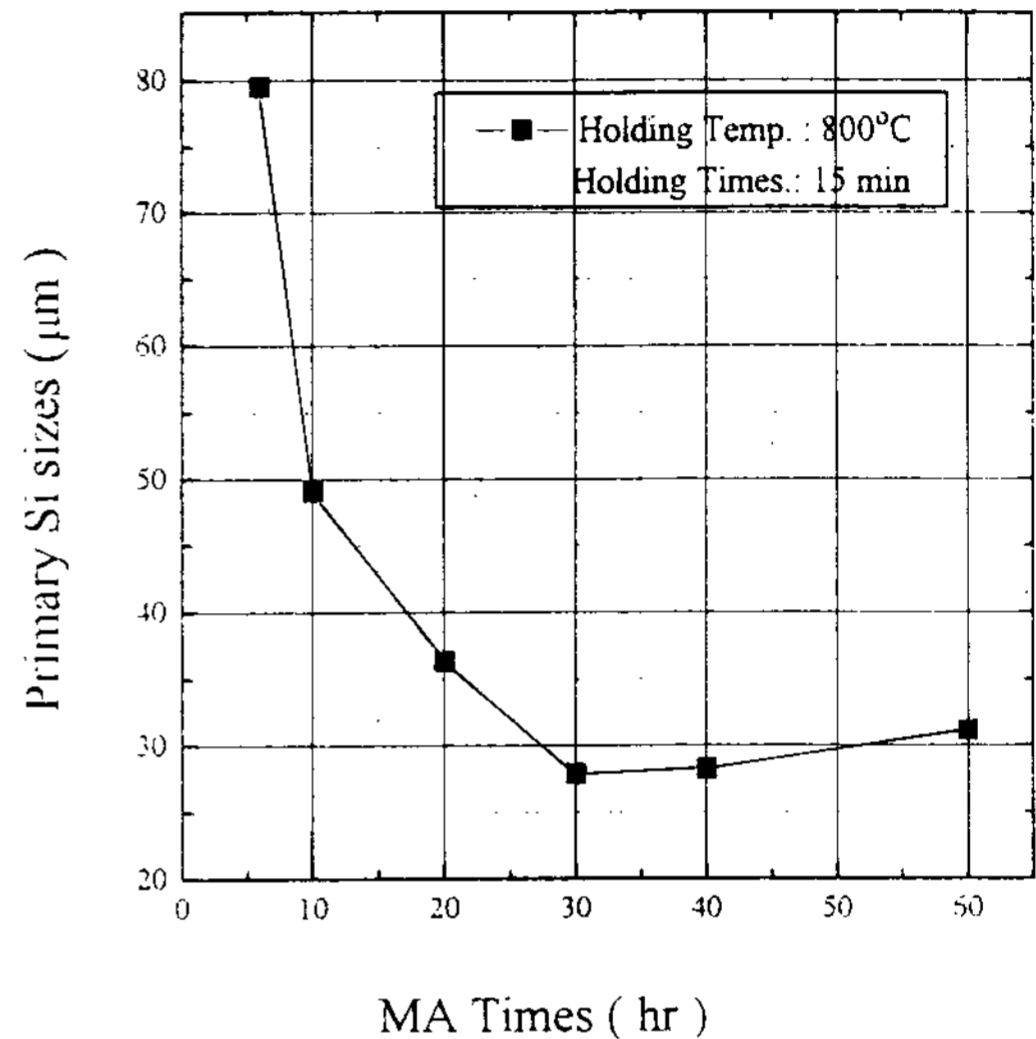


Fig. 2 .Primary Si sizes with MA times.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 첨가한 Al-Cu-P분말의 기계적 합금화 시간이 증가할수록 초정 Si의 크기는 감소하였으며 30시간 이상 기계적 합금화한 경우에는 30μm 이하로 미세화 되었다. 이러한 미세화 효과는 기계적합금화가 정상상태에 이르는 30시간 이후에는 더 이상 증가하지 않으며 거의 일정한 초정 Si의 크기를 보인다.

용탕온도에 따른 초정 Si미세화 효과를 살펴본 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가한 Al-Cu-P 분말의 기계적합금화 시간은 30시간, 첨가량은 P함량기준으로 100ppm, 첨가후 용탕 유지시간은 15분으로 고정하였다. 용탕온도 740°C 이상에서 처리한 시편에서 30μm 이하의 초정 Si 크기를 나타내어 우수한 미세화효과를 얻을 수 있었다. 그러나 용탕의 온도가 720°C로서 너무 낮은 경우에는 미세화효과가 나타나지 않았다.

일반적인 미세화제로 사용되는 인동(Cu-P)을 사용할 경우 용탕온도가 800~850°C로 유지되어야 함[1]을 볼 때 본 실험에서 제조된 Al-Cu-P

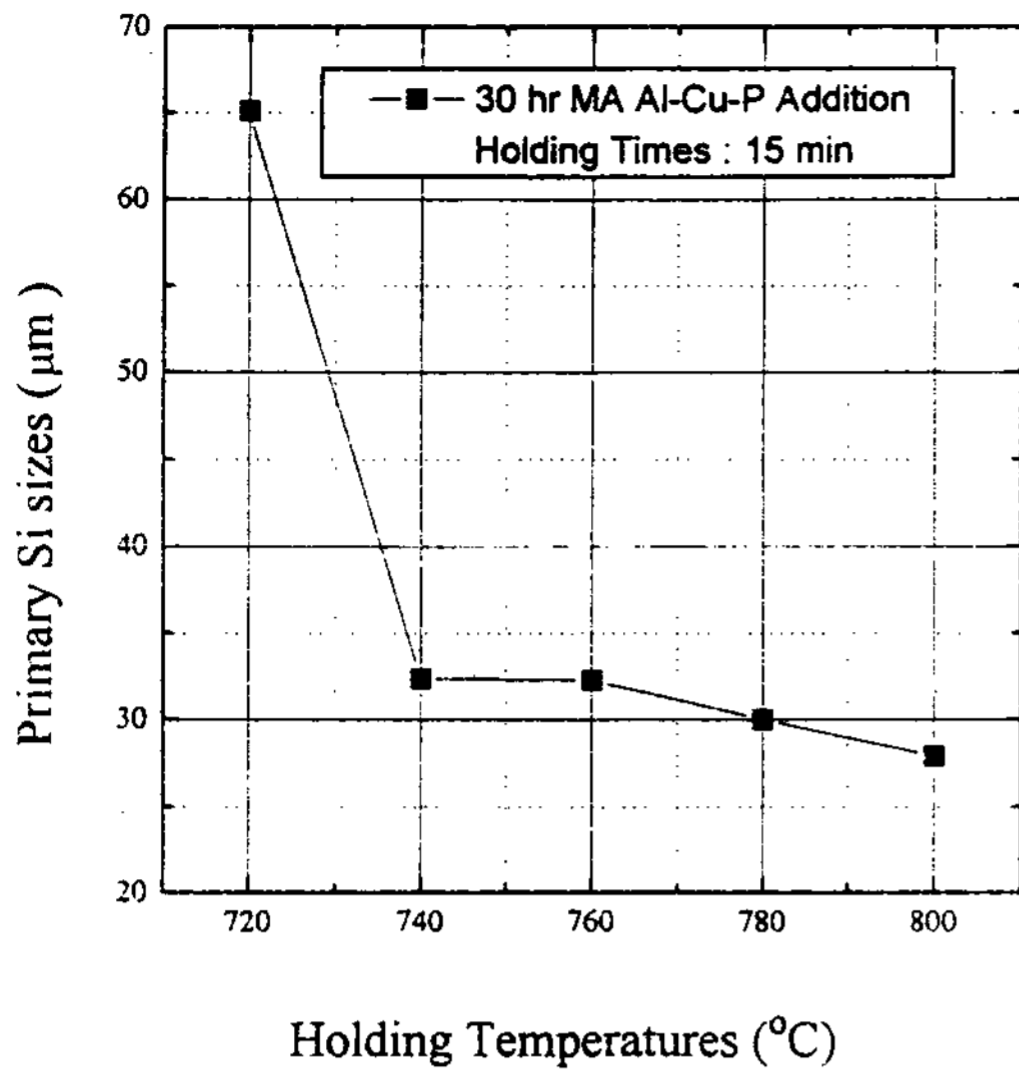


Fig. 3. Primary Si sizes with Holding Temp.

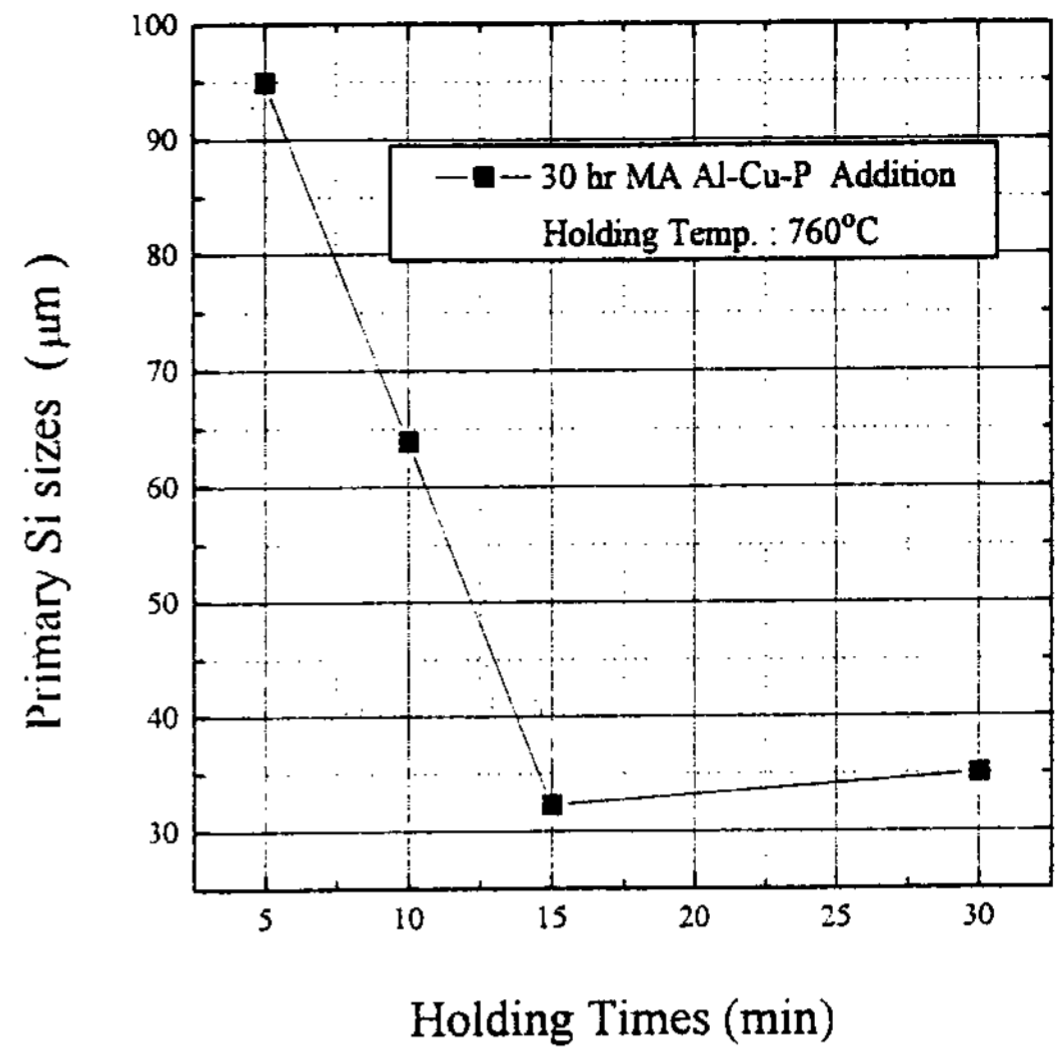


Fig. 4. Primary Si sizes with Holding Times.

계 미세화제는 상당히 낮은 온도에서도 우수한 미세화 효과를 나타냄을 알 수 있다.

30시간 기계적합금화한 분말을 용탕에 첨가하고 760°C에서 용탕유지 시간에 따른 초정 Si의 크기 변화는 Fig. 4에 나타나 있다. 용탕유지시간이 증가함에 따라 초정 Si의 크기가 감소하며 15분 이상 경과하면 30µm내외의 미세한 크기를 얻을 수 있고 더 이상 크기감소는 일어나지 않는다. 이것은 첨가한 미세화제가 용해되어 AIP 입자가 용탕내부에서 초정 Si의 핵생성 자리로 작용하기 위하여 균일하게 분포되려면 760°C에서 15분 정도의 용탕유지 시간이 필요함을 알 수 있다. Photo 4에서 760°C에서 15분간 용탕 유지시에 30hr 기계적합금화한 Al-Cu-P합금을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 초정 Si의 크기 차이를 확인 할 수 있다.

위의 결과와 같이 미세화제를 첨가하여 미세한 초정 Si를 얻은 경우와 미세화제를 첨가하지 않은 경우 Si의 응고잠열이 매우 크기 때문에 냉각 곡선의 차이를 통하여 미세화정도를 확인할 수 있다.

Fig. 5-(a)는 Al-20wt%Si 용탕의 냉각곡선을 나타낸 것이며 (b)에서는 제조된 미세화제를 첨가한 용탕의 냉각곡선을 나타내었다. 평형상태도에서 Al-20wt%Si의 초정 Si 정출온도는 약 680°C 이다. Fig. (a)으로부터 미세화제가 첨가

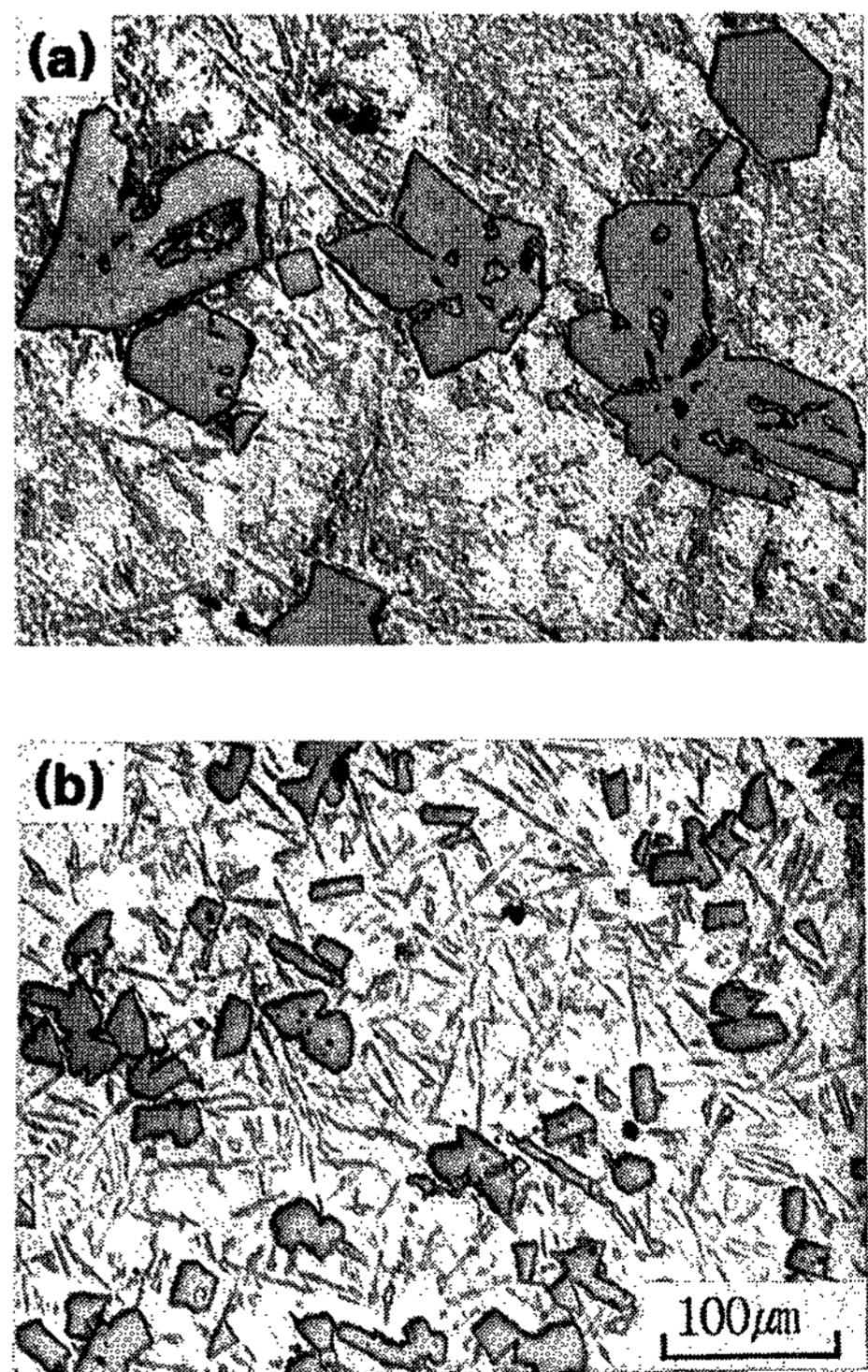
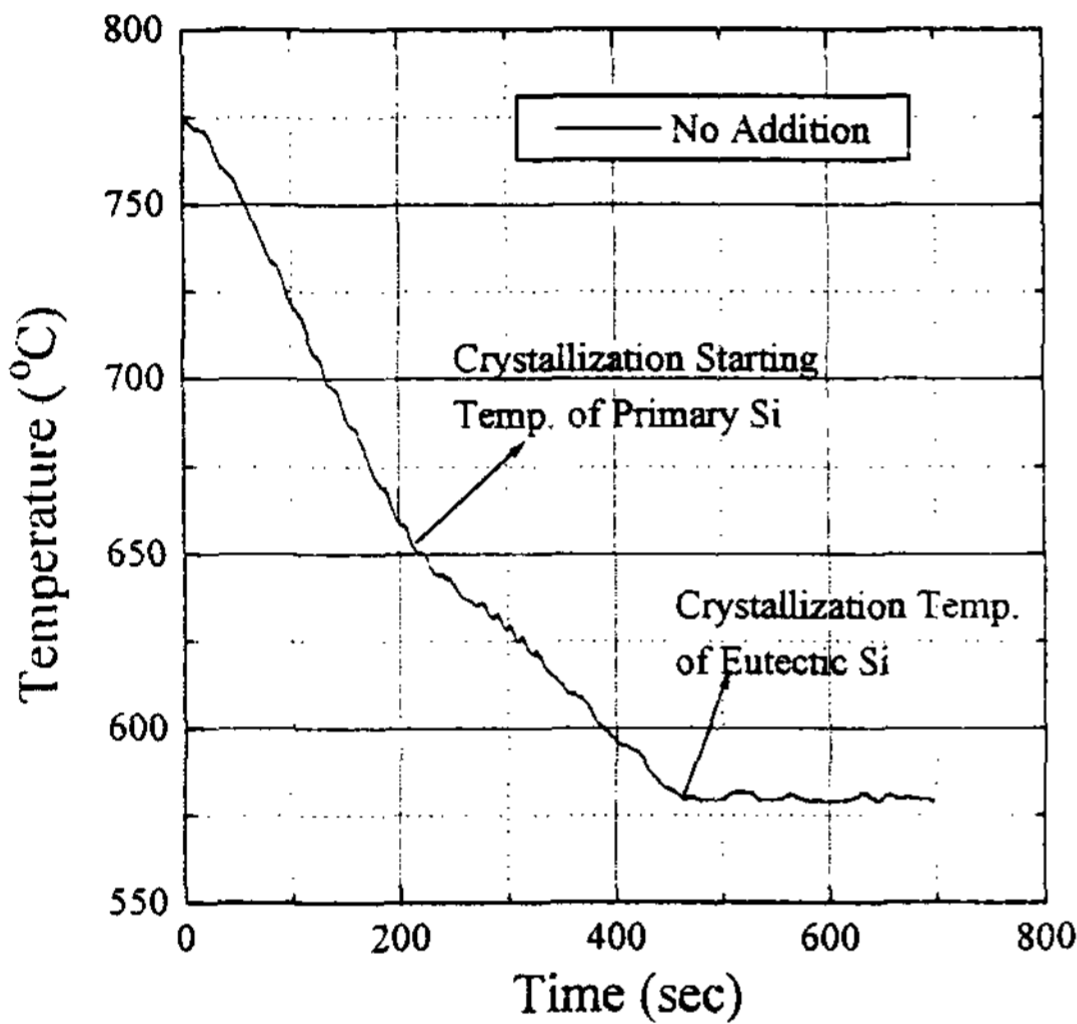
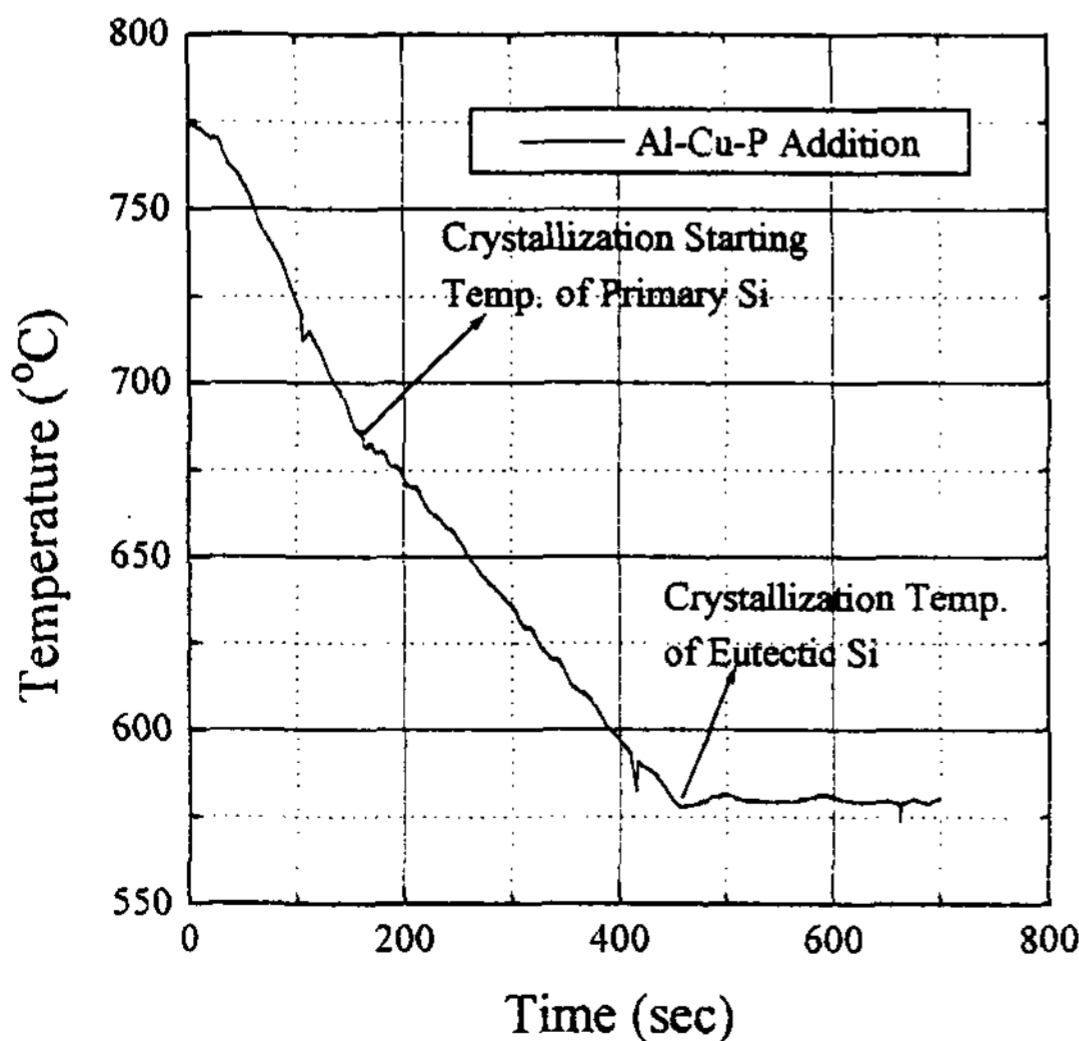


Photo 4. Effects on refinement of Primary Si in Al-20wt% Si alloy
(a) No addition (b) 30hr MA Al-Cu-P alloy Addition

되지 않았을 때 초정 Si이 정출하기 위해서는 35°C 이상의 큰 과냉이 요구됨을 알 수 있다. 그리고 미세화제를 첨가하므로써 그 과냉도는 거의 수°C 내외로 줄어든다는 것을 그림 (b)에서 알 수 있다. 이러한 결과는 미세화제를 첨가하면 용탕내부에서 보다 쉽게 핵생성이 일어난다는 사실을 확인해 준다. 또한 작은 과냉에 의해 생성된 핵의 성장 속도는 큰 과냉에 의해서 생성된 핵의 성장 속도보다 훨씬 작으므로 미세화제를 첨가하였을 때 미세한 초정 Si을 얻을 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. Cooling Curves of Al-20wt%Si Casting

4. 결 론

Al분말과 Cu-10wt%P분말을 혼합하여 기계적합금화법으로 과공정 Al-Si합금의 초정 Si미세화제를 제조하였으며 이를 Al-20wt%Si합금에 첨가하여 초정 Si미세화 효과를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al-13.5wt%Cu-1.5wt%P분말을 30시간 이상 기계적합금화한 경우 Al과 Cu-P가 균일하게 분포된 정상상태의 분말을 제조하였다.

(2) 30hr 기계적합금화한 Al-Cu-P합금을 Al-20wt%Si 합금용탕에 P함량 기준으로 100ppm 첨가하여 760°C 이상의 온도에서 15분간 유지하면 초정Si의 크기가 30 μ m내외로 미세화 되었다.

(3) 미세화제를 첨가한 경우 초정 Si의 핵생성이 촉진되며 이로 인하여 낮은 과냉도와 느린 성장속도를 얻어 초정 Si이 미세화됨을 주조시 냉각곡선으로부터 확인할 수 있다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 학술연구 조성비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Z. H. Xian, Z.M. Jie and C. R. Hui : The Mineral, Metals & Materials Society, (1991) 917
- [2] S.Ghosh and W.J.Mott : Modern Casting, Dec (1964) 721
- [3] 백승재 : 서울대학교 석사학위논문 (1994)
- [4] J.S. Benjamin : Met. Trans., 1 (1970) 2943
- [5] J.S. Benjamin and T.E. Volin : Met. Trans. 5(1974)1927
- [6] S.Ghosh and W.J.Mott : Modern Casting, Dec (1964) 721
- [7] Wolfgang Schneider : Light Metals (1993) 815