

技術資料

P에 의한 과공정 Al-Si 합금의 미세화처리

주대현, 김명호

Refinement of Hypereutectic Al-Si alloys by Phosphorous

Dae-Heon Joo, and Myung-Ho Kim

1. 서 론

Al-Si합금은 1921년 Pacz가 Na첨가로 공정 Si의 미세화를 얻게 되면서 주목받기 시작했다. 그러나 과공정 합금에서 정출하는 조대한 초정 Si을 Na으로 미세화시키지 못하므로 그후로도 상업적 합금으로 주목받지 못했다. 그러나 과공정 Al-Si 합금계의 낮은 열팽창 계수와 높은 경도, 우수한 내마모성은 잠재적인 발전 가능성을 내포하고 있었으며, 실제로 초정 Si 미세화와 특성 향상에 대한 많은 연구가 이루어져왔다.

과공정 합금에 대한 초기연구는 주로 초정 Si 미세화보다는 Cu, Co, Sb, Cr, Ni, Ti, Va 등의 첨가에 의한 기지조직 강화와 입도 미세화를 중심으로 이루어졌다. 그러나 이러한 연구로는 조대한 초정 Si에 의해 발생하는 가공성 문제를 해결할 수 없었으므로 그 흥미는 점차 사라지게 되었다.

2차 세계대전 이후 몇몇 합금원소들이 희귀해짐에 따라, 과공정 Al-Si합금은 다시 주목받게 되었다. 이 당시의 연구는 18~35%의 넓은 Si 조성에서 이루어 졌으며, 특히 21%Si 조성에서 활발히 진행되었다. 1993년 P첨가에 의한 과공정 합금의 초정 Si 미세화가 특허로 출원되었으며, 이후 1950년대에는 P첨가에 의한 과공정 합금의 가공성 향상에 대한 연구가 활발히 이루어 졌다.

과공정 합금계에 대한 본격적인 발전은 1960년대말 Reynolds Aluminum사에 의해 자동차 엔진용 390합금이 개발되면서 부터이다. 그후로

과공정 합금은 독자적인 연구 분야로서 새로운 합금개발과 제조 방법에 대한 연구가 꾸준히 확대되어 가고 있다.

과공정 Al-Si합금에서 Si의 고유의 높은 경도와 취성은 경도 증가와 내마모성 향상에 중요한 역할을 하는 반면 다량의 Si 함유에 의해 나타나는 인성 저하와 조대한 초정 Si이 형성될 경우 발생하는 국부적 응력집중으로 인한 강도 저하와 취성, 유동 저항에 따르는 주물의 건전성 저하 등의 문제들을 일으킬 수 있다. 그러나 이러한 문제들은 초정 Si의 미세화로 완화시킬 수 있으며 또한, 과공정 합금이 내마모성 소재로 개발되었기 때문에 고유의 취성은 큰 결함으로 작용하지 않는다.

과공정 Al-Si합금을 제조할 경우에는 일반적으로 초정 Si의 미세화를 위해 P를 첨가한다. 이외에도 S, Se와 같이 초정 Si 미세화에 효과를 보이는 원소들이 알려져 있다. 그러나 이들중 어떤 원소로도 P에서 얻는 만큼의 미세화 효과를 얻을 수 없으며 공정 개량처리 효과도 기대할 수 없다. 그러므로 이러한 원소들로는 P 처리로 얻을 수 있는 이점 즉, 첨가의 용이함, 적은 사용량, 오랜지속성, 저렴한 가격 등을 얻을 수 없다.

본 자료에서는 J.E. Gruzleski와 B.M. Closset가 저술한 "The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys"(AFS발간)를 중심으로 하고 기타 문헌들에서 얻어진 자료를 토대로 과공정 합금의 미세조직적 특성과 초정 Si 미세화제로 사용되는 P의 역할과 특징에 대해 정리하였다.

2. 과공정 합금의 미세조직

Al-Si합금에서 공정조성은 약 12%이다. 그러므로 12%보다 많은 Si을 함유한 모든 합금은 이원계 공정 기지조직과 초정 Si으로 구성된 과공정 미세조직을 갖게될 것이다. 그러나 실제로 응고가 일어날 때는 이보다 좀더 복잡한 미세조직이 빈번히 관찰되며 이런 현상을 평형상태로도 간단하게 설명하기는 어렵다. 환경에 따라 과공정 합금에서 발견되는 미세조직의 형태는 3가지로 분류할 수 있다.

- ①약간의 과공정 조성을 갖는 합금(12% < Si < 14%)에서는 초정 Al 수지상이 형성된다.
- ②0.1%Sr을 함유한 과공정 합금중에는 완전한 공정조직을 나타내는 경우도 있다.
- ③과공정 합금에서 초정 Si과 공정조직, 초정 Al 수지상이 형성되기도 한다.

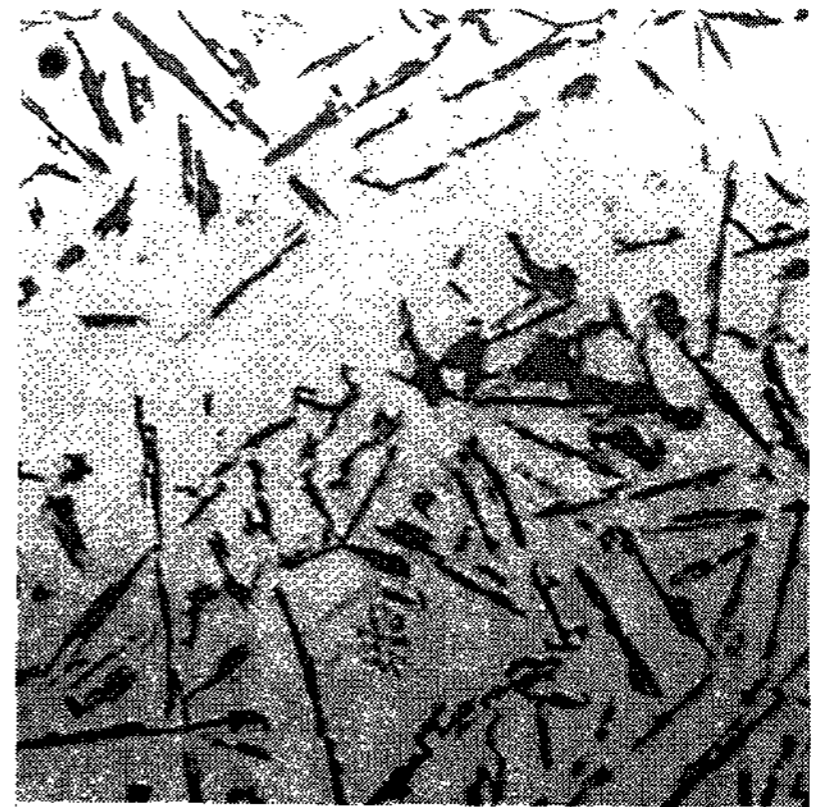
상태도와 상반되는 이와 같은 미세조직의 형성은 주물의 응고과정이 복잡하기 때문에 일어난다. 이들은 용탕처리나 주물의 응고속도에 영향을 받으며 관찰되는 미세조직에 따라 다음과 같이 구분할 수 있다.

①약간의 과공정 합금에서 나타나는 초정 Al 수지상

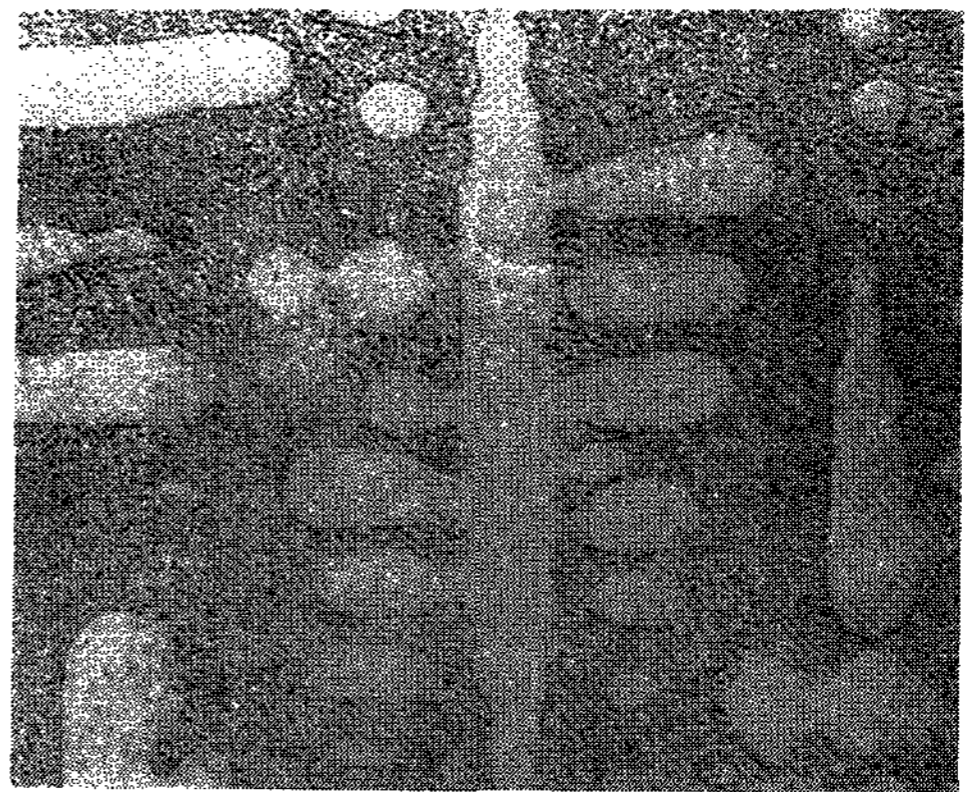
이와같은 미세조직은 Sr과 같은 개량처리제가 첨가되거나 응고속도가 빠를 경우에 관찰된다. 공정 개량처리나 빠른 응고속도는 공정점을 고Si 쪽으로 이동시키며 공정온도를 낮추는 효과를 나타낸다. 특히 공정점은 12%Si에서 14%Si로 이동하게 되고 공정온도는 10°C 정도 낮아지게 된다. 결과적으로 12~14%Si 조성을 갖는 합금은 개량처리제 첨가없이 냉각속도가 느릴 경우 과공정 미세조직을 나타내지만 Na이나 Sr이 첨가되거나 빠르게 응고되면 아공정 미세조직을 보일 것이다. 공정 합금에 0.02%Sr 처리 유무에 따라 변화되는 미세조직은 그림 1과 같다. Sr처리된 합금에서는 초정 Al 수지상이 명백하게 형성된다. 이러한 수지상의 형성은 그림 1(c)에 묘사된 바와같이 공정점의 이동 때문이다.

②완벽한 공정조직을 갖는 과공정 합금

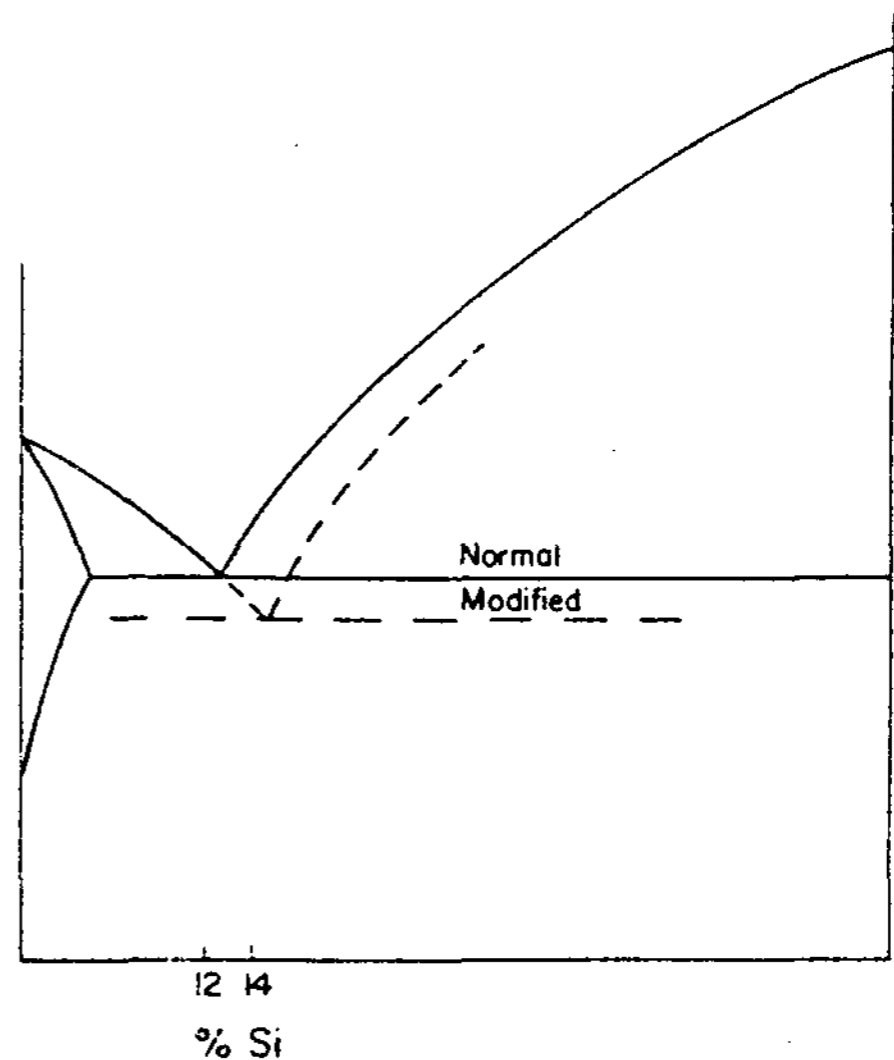
15%Si와 0.1%Sr을 함유하고 Cu, Ni, Fe등을 합금원소로 함유하는 3HA 합금은 높은 Si 함유량에도 불구하고 완벽한 공정조직을 형성한다.



(a) 공정합금의 미세조직(×100)



(b) 0.2%Sr이 첨가된 공정합금(×100)



(c) 공정점 이동을 계략적으로 나타내는 상태도

그림 1. 개량처리와 빠른 응고속도로 인한 공정점 이동

이 합금의 조직변화는 Sr과 다른 합금원소들에 의한 공정점 이동이 일어나기 때문으로 여겨진다.

③초정 Al과 초정 Si, 공정조직을 모두 포함하는 과공정 합금

이러한 미세조직은 15% 이상의 Si 조성을 갖는 합금이 금형주조나 Die Casting 등의 빠른 냉각속도에서 응고될 때 형성된다.(그림 2 참조) 이러한 미세조직이 형성되는 이유는 응고가 준평형상태(quasi-equilibrium)로 이루어지기 때문이다.

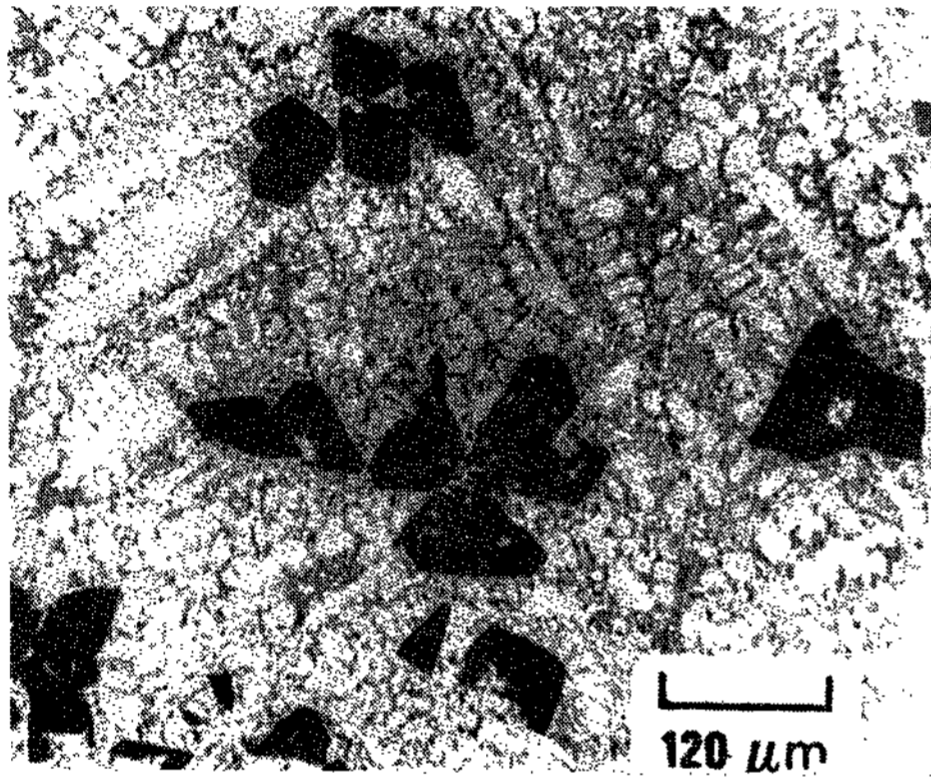


그림 2. 초정 Si과 Al수지상, 공정조직이 동시에 나타나는 chill-cast A390합금

응고순서는 그림 3에 묘사되어 있다. 즉, 초정 Si이 평형 액상선 이하의 온도에서 핵생성되어 성장하기 시작하면(그림 3의 점A) 성장하는 초정 Si 주위의 액상은 Al이 풍부해져서 점B로 액상선의 저하가 일어난다. 여기서 고상 Al이 핵생성 되어 초정 Si 주위에 halo처럼 응고하게 된다. 이 halo가 성장함에 따라 수지상을 형성하거나 Si에 감싸진 층으로 남게 된다. Al상이 성장함에 따라 주위의 액상에는 Si양이 증가되고 최종적으로 점B에서 공정이 핵생성 된다. 공정 응고가 완료될 때 합금은 전체적으로 고상이 되며 이 경우 최종 고상은 두개의 초정조직(초정 Si, 초정 Al)과 공정조직을 갖게 된다.

2.1 초정 Si 형상

과공정 합금에서 형성된 초정 Si은 여러가지 형태로 성장할 수 있으며, 같은 주물에서도 이러

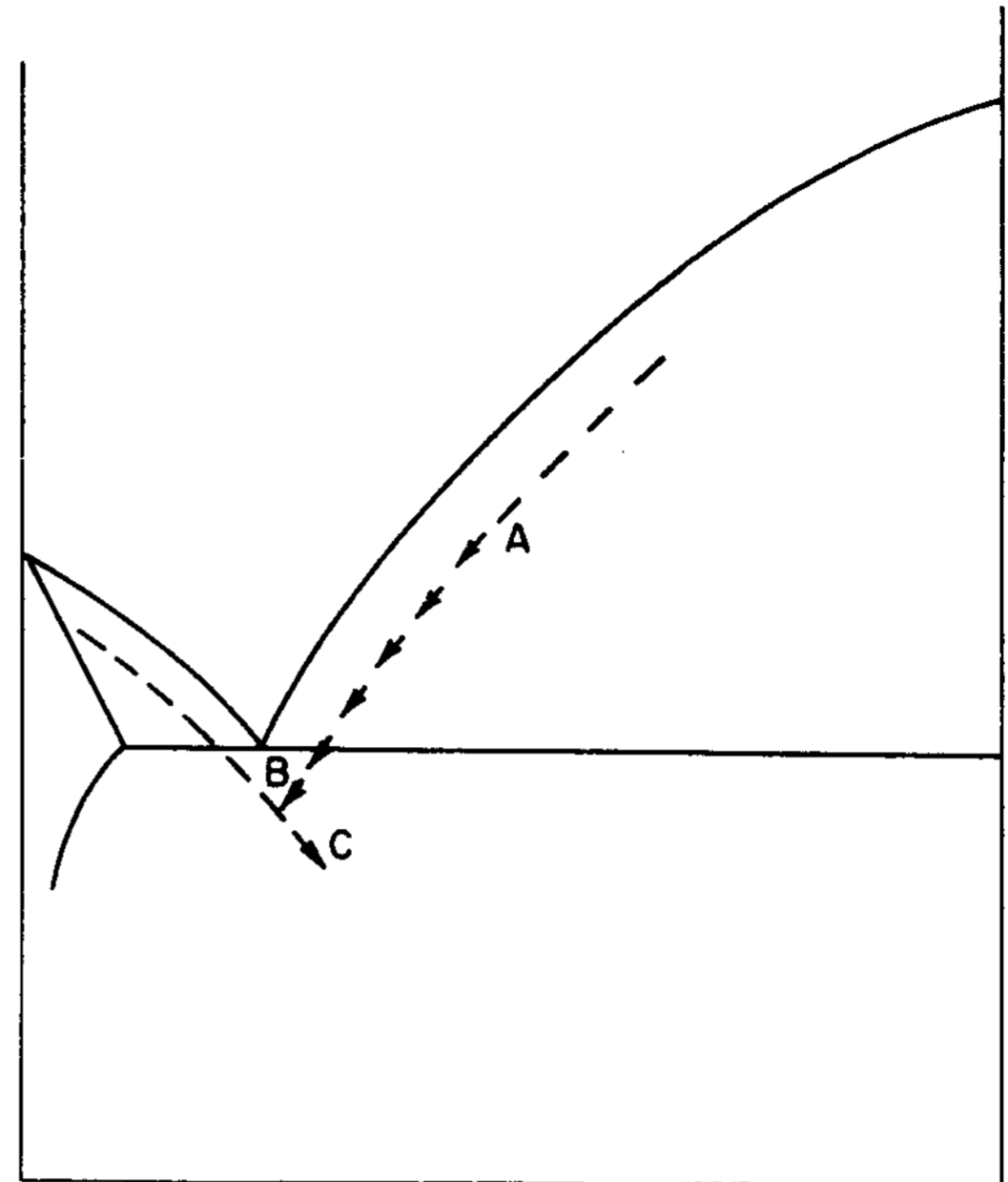


그림 3. 그림 2와 같은 미세조직을 나타내는 합금의 응고순서

한 현상은 흔하게 나타난다. Si 형상은 응고속도, 액상에서의 온도구배(gradient)와 같은 응고매개변수(parameter)에 영향을 받는다. 이러한 변화들은 모두 주물의 응고중에 연속적으로 일어나게 되므로 한 주물내에 다른 형상의 Si이 나타나는 것은 일반적인 현상이다. 일반적으로 형성되는 몇가지 Si의 형상을 살펴보면 다음과 같다.

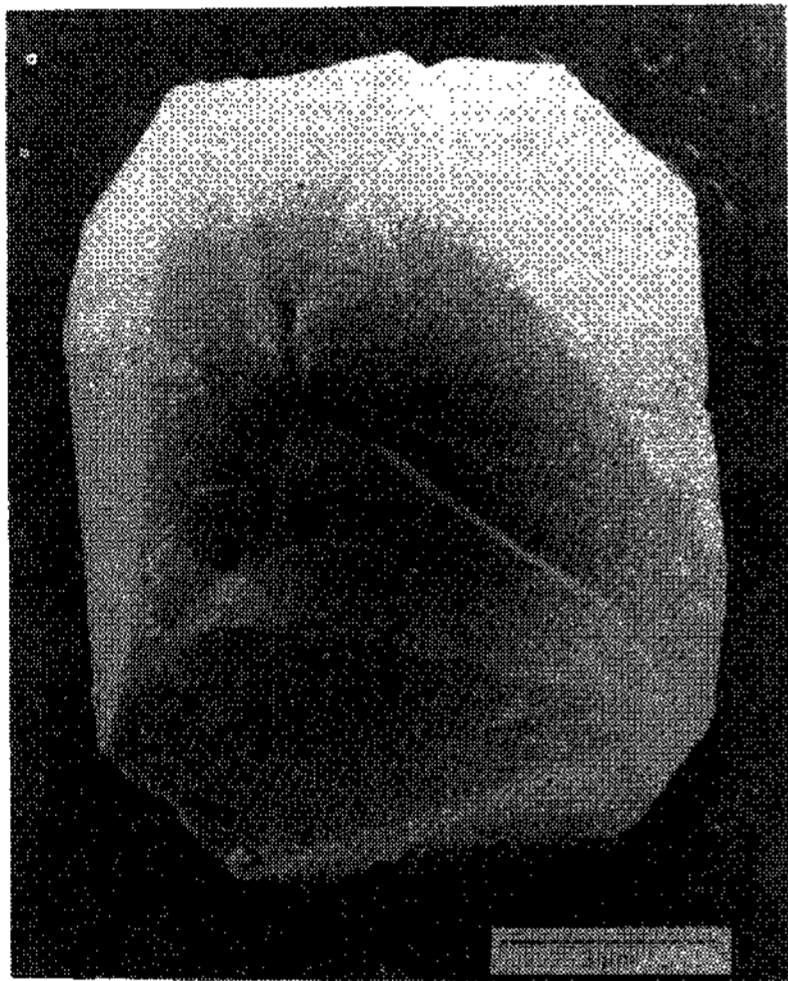
- ①하나의 핵으로 부터 형성되어 5개의 도끼가 모여진 형태를 갖는 star-shaped 초정 Si(그림 4(a))(몇가지 변형된 형태가 발견될 수 있다.)
- ②육각형이나 팔각형의 단면을 나타내는 polyhedral 초정 Si.(그림 4(b))
- ③아공정 합금에서 Al수지상의 형상을 닮은 dendritic 초정 Si(그림 4(c))

2.2 공정 Si 형상

과공정 합금에서 공정 Si은 아공정 합금에서와 비슷하게 acicular(plate-like)나 fibrous(modified)형태로 성장하며 국부적으로 lamellar eutectic이 관찰되기도 한다.(그림 5) 이들은 feathery, skeleton, web 등 다양한 이름으로 불리며 과공정 합금에서만 관찰된다.



(a) star-shaped



(b) polyhedral



(c) dendritic

그림 4. 몇가지 초정 Si의 형상(SEM)

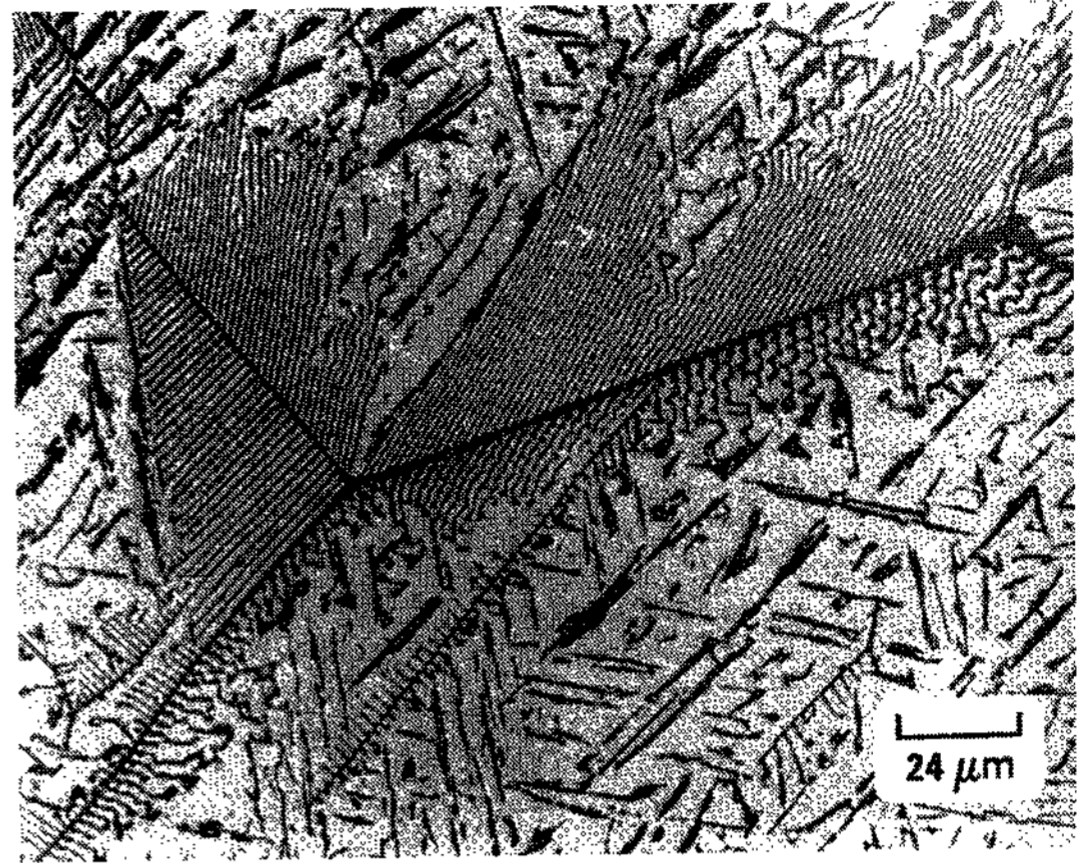


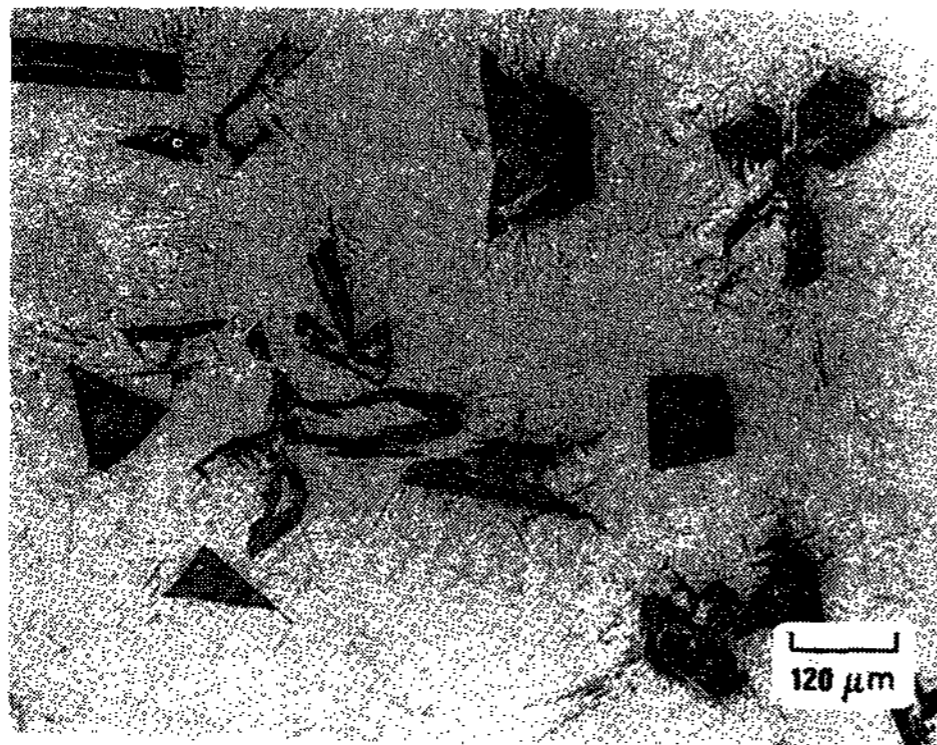
그림 5. 과공정 합금에서 발견되는 feathery 공정조직

3. P를 이용한 초정 Si의 미세화

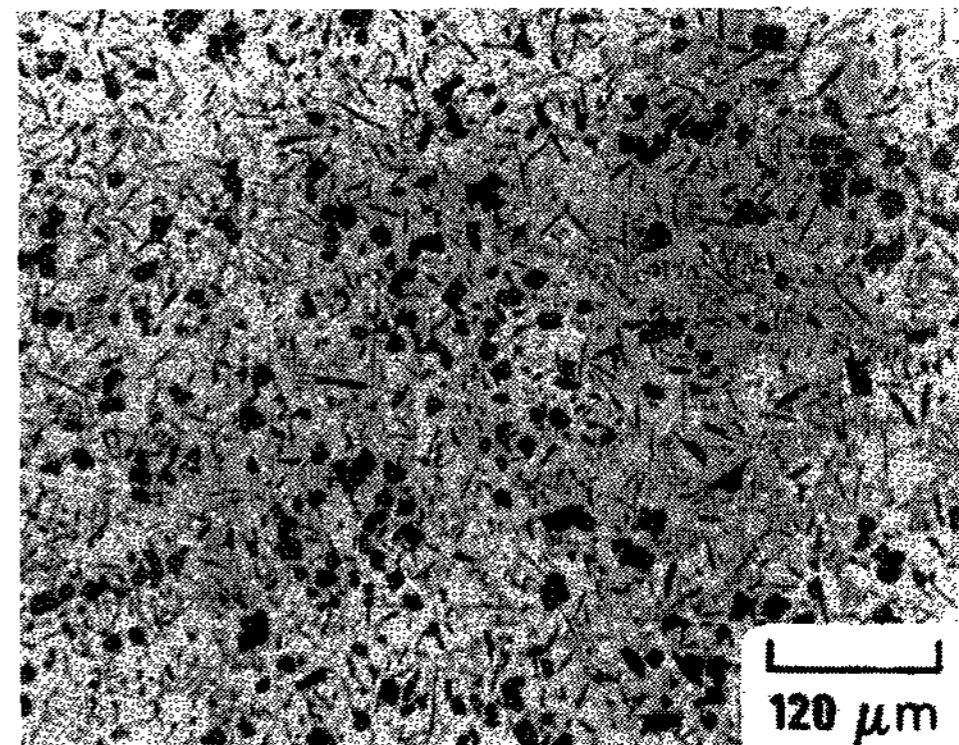
과공정 합금의 초정 Si상은 합금내에 함유된 불순물에 의해 핵생성되기 어렵다. 결과적으로 초정 Si은 액상선 온도 이하로 상당한 과냉(undercooling)이 형성된 후에야 결정화되기 시작한다. 핵생성 양이 적으면 상대적으로 적은 양의 초정 Si이 형성되므로 그림 6(a)와 같이 큰 초정 Si이 형성된다. 또한 이렇게 생성된 초정 Si은 상대적으로 액상보다 약간 가볍기 때문에 용탕 상부로 부유하려고 한다.

그 결과 사형 주조와 같이 응고속도가 느린 공정으로 생산된 주물에서는 Si의 중력편석이 일어나게 된다. 그림 7의 예로 보면 주물의 상부는 다량의 초정 Si을 함유하며 하부는 초정 Si이 없는 공정조직이 형성된다.

과공정 합금에서 형성되는 Si은 기지조직에 비해 상당히 경하므로 내마모성을 향상시킨다. 균일하고 재현성있는 내마모성을 갖는 주물을 생산하기 위해서는 초정 Si 입자의 거시편석을 억제해야 한다. 과공정 합금은 경한 초정 Si이 존재하므로 가공성 면에서 아공정 합금보다는 좋지 않다. 그림 6(a)와 같이 크고 불균일하게 분포된 초정 Si 입자는 특히 가공성면에서 좋지 않다. 그러므로, 과공정 합금에서 내마모성과 가공성을 향상시키기 위해서는 초정 Si을 미세하게 분포시켜야 한다. 과공정 합금에서 초정 Si을 미세화하기 위해서는 P와 같은 적당한 미세화제를 첨가

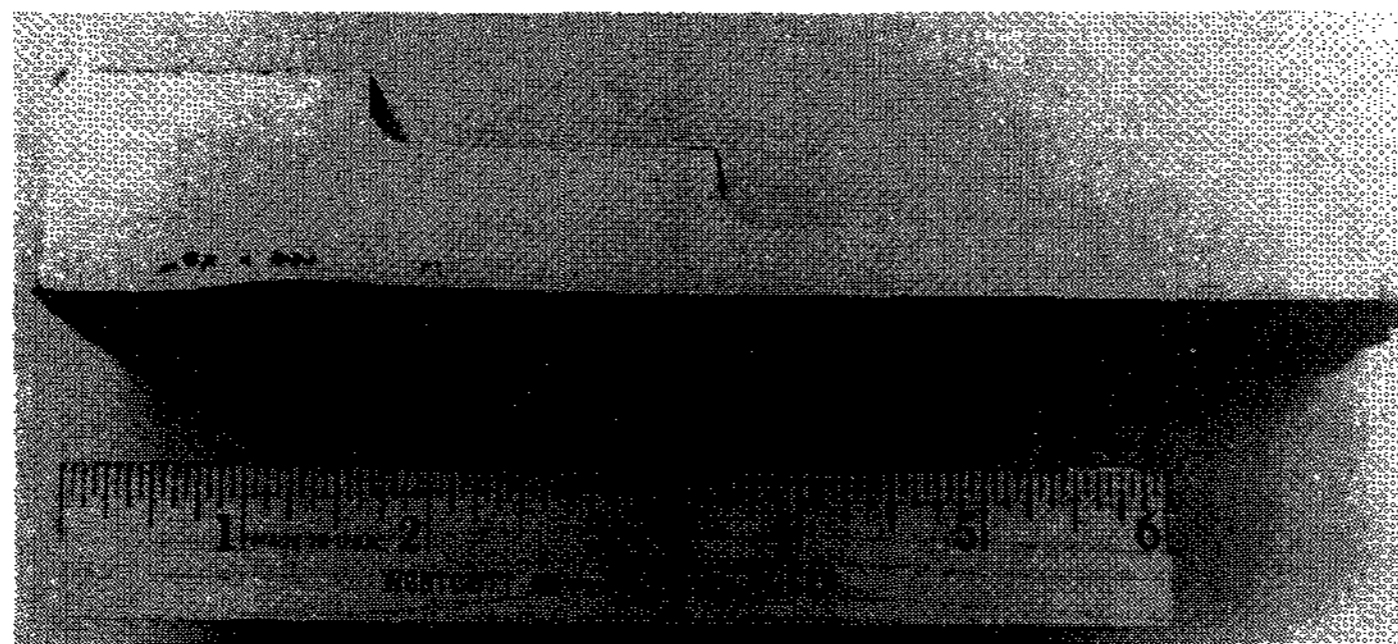


(a) 무처리

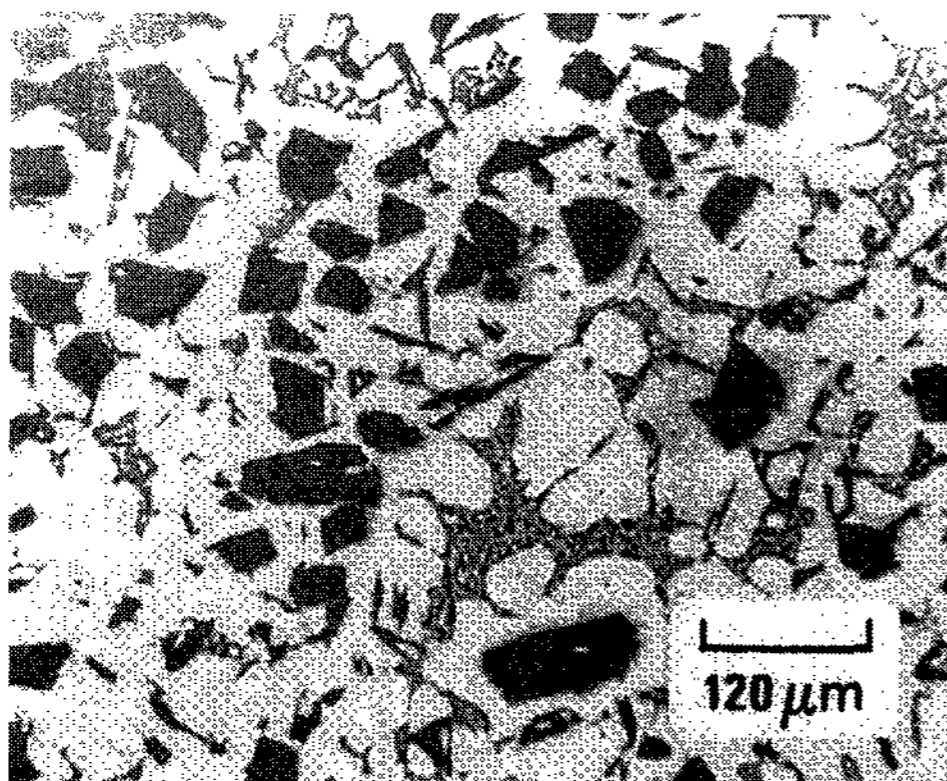


(b) 0.003%P 처리

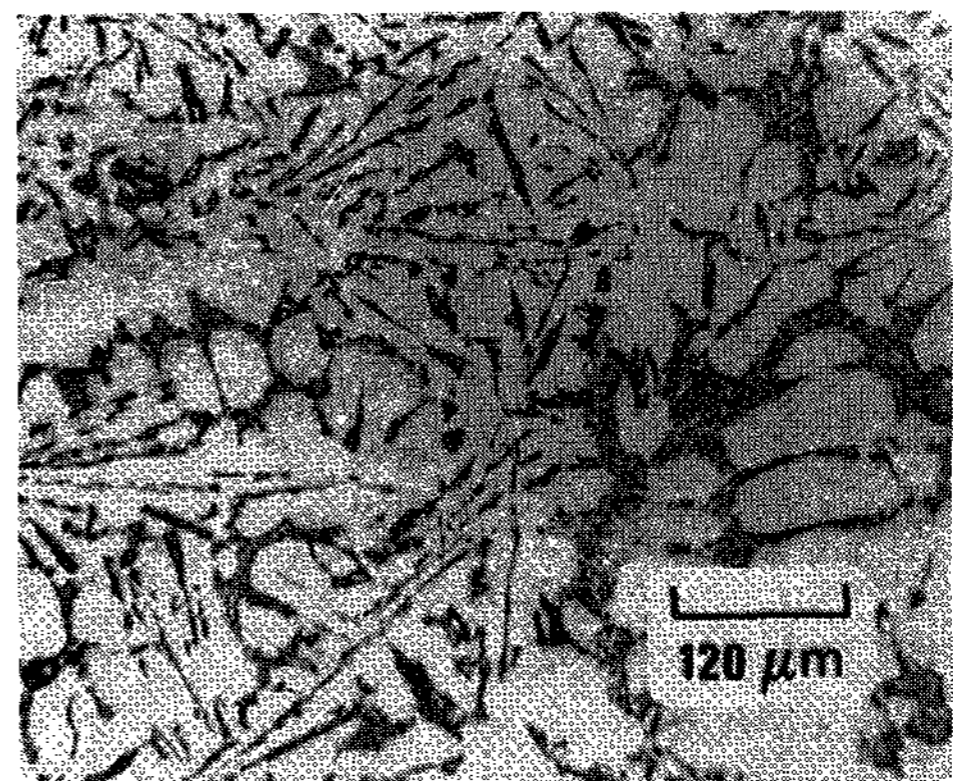
그림 6. 29°C/sec의 속도로 응고된 Al-17%Si 합금에서 발견되는 전형적인 미세조직



(a) 주물의 전체 절단면



(b) 주물 상부의 미세조직



(c) 주물 하부의 미세조직

그림 7. 사형주조한 A390 합금에서 발견되는 거시편석

하여 초정 Si의 핵생성을 촉진시켜야 한다. 과공정 합금에 P를 처리하면 그림 6(b)와 같은 미세조직을 얻을 수 있다.

Si의 핵생성을 촉진시키는 몇가지 방법이 있으나 초정 Si 미세화를 위해 가장 많이 이용되는

방법은 용탕에 P를 첨가하는 것이다. P는 알루미늄 용탕과 반응하여 AlP를 형성하며 이 결정구조는 Si와 유사하여 효과적인 불균일 핵생성자리를 제공하게 되므로 초정 Si을 미세화 시킨다.

3.1 첨가제의 형태

과공정 합금에 P를 첨가하는 것은 비교적 쉬우며 다양한 phosphorous나 P화합물들이 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 이용되는 첨가제의 형태에 따라 용탕처리과정에서 약간의 문제를 발생시키는 경우도 있다.

Elemental P를 이용하여 초정 Si 미세화처리를 하는 경우 0.5wt%첨가로 미세화 효과를 얻을 수 있는 것으로 알려지고 있다. 그러나 elemental P의 경우 용탕과 접촉시 급격한 연소가 일어나고 용탕을 요동시키므로 초정 Si 미세화처리를 위해서는 잘 이용되지 않는다.

Rod나 shot형태의 brazing 합금인 Cu-8%P 합금은 일반적으로 이용되는 첨가제의 형태이다. 물론 이러한 합금의 첨가는 용탕으로 상당히 많은 양의 Cu를 유입되게 한다. 많은 과공정 합금은 경화원소로 Cu를 함유하며 필요한 양 중 일부는 P 처리과정 동안 합금에 첨가될 수 있다. 그러나 Cu는 합금의 부식특성을 약화시키므로 염이나 물에서 이용되는 재료의 경우에는 Cu 함량이 엄격히 제한된다.

이 경우 다수의 특별히 고안된 상용 flux를 P 처리에 이용할 수 있다. 대부분의 flux는 red-P를 함유하고 있으며 용탕을 정화하고 탈가스 할 수 있는 원소들을 같이 함유하고 있다. 그러나 이러한 flux제에서 발생할 수 있는 문제로는 다량의 Cl₂ 가스가 발생하여 용탕표면을 요동시킴으로 해서 용탕내로 수소유입을 일으킬 수 있다는 것이다.

P 처리의 회수율은 이용되는 첨가제의 종류나 첨가기술에 따라 변화하지만 5%~20% 정도의 범위로 매우 낮다. 이면에서 Ni₃P는 회수율이 상당히 좋아 주목받고 있는 첨가제 중 하나이다.

또한 최근에는 Al-Cu-P 합금을 이용하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 이전까지는 초정 Si의 핵생성자리로 작용하는 AIP를 형성시키기 위해 첨가된 P와 용탕내의 Al의 반응을 유도했지만 Al-Cu-P 합금은 첨가단계에서 부터 일정량의 AIP가 형성되어 있는 것이 특징이다. 이러한 방법은 용탕처리온도를 낮추는 장점을 갖지만 아직 실용화되지는 않고 있다.

3.2 최적의 P농도

첨가에 필요한 최적의 P 농도는 많은 변수에 민감하지만 이 중 합금에 함유된 Si의 농도와 응고속도가 가장 중요하다. 미세화 처리된 합금에서 P를 분석하는 것이 어렵기 때문에 최적의 P 양을 정량화 하기는 어렵다. 주조조건에 따라 영향을 받겠지만 0.003%~0.015% 정도의 P가 미세화 처리에 효과적이다. P 처리량이 적절한지 알아보는 금속학적 조사방법은 일반적으로 P 첨가량이 불충분한 경우에 발견되는 star-shaped 초정 Si(그림 4(a))을 찾는 것이다.

과공정 합금에서는 Si의 함유량이 증가됨에 따라 초정 Si입자가 커지는 경향을 보인다. 예를 들어 일정한 응고조건 하에서 P 처리를 하지 않은 합금은 Si의 함유량이 12%에서 20%로 증가됨에 따라 초정 Si의 크기가 40 μ m에서 180 μ m로 증가된다. 그러므로 Si을 많이 함유한 합금일수록 초정 Si의 미세화에 필요한 P의 양은 증가되며 매우 많은 양의 Si(즉 30%Si)을 함유한 합금은 초정 Si의 미세화를 이루기가 어렵게 된다.

냉각속도가 빠른 경우에는 P를 첨가하지 않고도 초정 Si이 미세화될 수 있다. 390합금을 Die Casting할 경우에는 빠른 냉각속도를 얻을 수 있으므로 일반적으로 P를 처리하지 않는다. 반면 390과 같은 과공정 합금을 사형주조로 제조하는 것은 매우 어렵다. 매우 느린 속도로 응고가 진행되므로 P를 첨가하여도 조대한 초정 Si이 형성되어 주물의 상부표면으로 부유하게 된다. P 처리시 초정 Si 미세화에 미치는 응고속도의 영향은 그림 8에 묘사되어 있다. 초정 Si 입자의 크기는 15 μ m~20 μ m가 최적이며 이러한 초정 Si의 크기는 비교적 넓은 범위의 응고속도에서 얻을 수 있다. P 처리된 Al-22%Si합금에서 관찰된 초정 Si크기는 표 1에 요약되어 있다.

P를 과다하게 첨가하면 초정 Si이 약간 조대화되고 그 크기의 분포가 넓어지는 overrefinement 현상이 일어날 수 있다. 미세화 처리되지 않는 경우부터 overrefinement된 경우까지의 미세조직 변화는 그림 9에 묘사되어 있다. P를 첨가하지 않은 과공정 합금에서는 초정 Si이 20 μ m에서 120 μ m의 크기로 다양하게 분포된다. 0.003%~0.006%P를 첨가할 경우 최고의 미세화가 나타나 20 μ m크기의 초정 Si입자가 가장 많이 관찰되며 그 크기 편차도 적게 나타난다. P 첨가량

이 0.009%로 증가되면 overrefinement가 일어나 30 μ m 크기의 초정 Si이 가장 많이 분포되며 그 크기 편차도 넓어지게 된다.

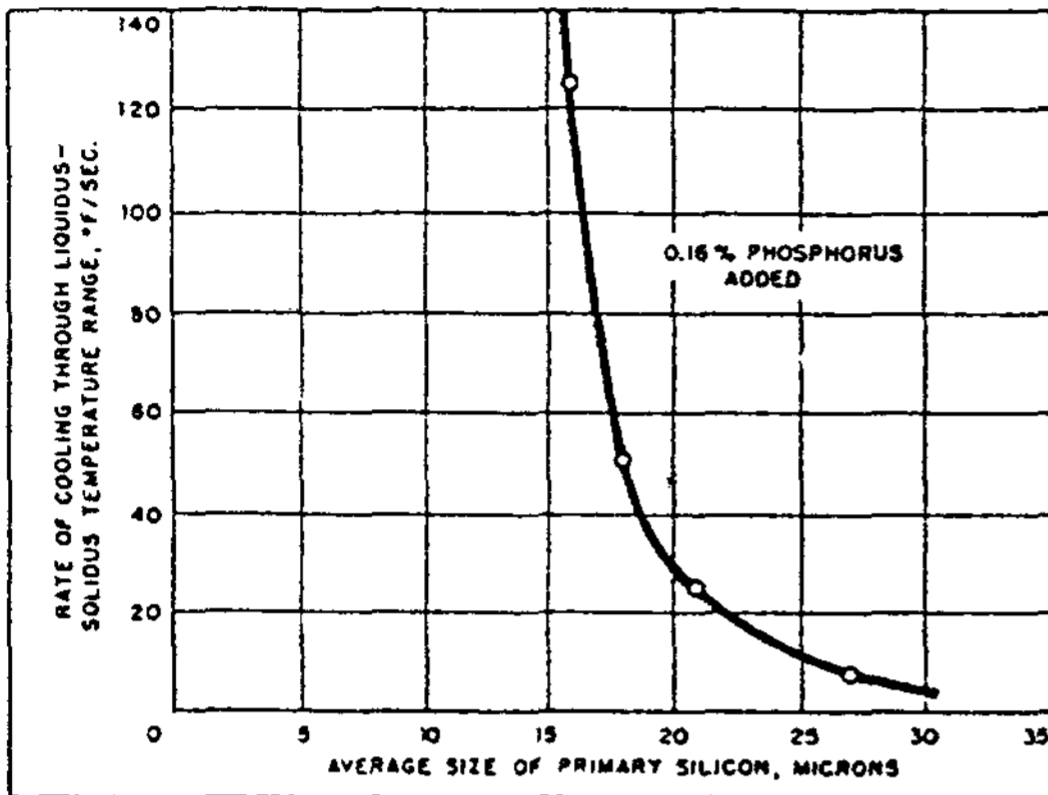


그림 8. P 처리된 Al-23%Si 합금에서 초정 Si크기에 대한 응고속도의 영향

표 1. Al-22%Si 합금을 다양한 주조방법으로 제조한 경우 발견되는 초정 Si크기

Casting	Measured Particle Size (μ m)
Conventional Pressure Die Casting	20
3/16 inch plate poured in a copper mold	15
1 inch diameter bar in cast iron mold	29
1-1/2 inch thick block in cast iron mold	48
1-1/2 inch thick block sand cast	78

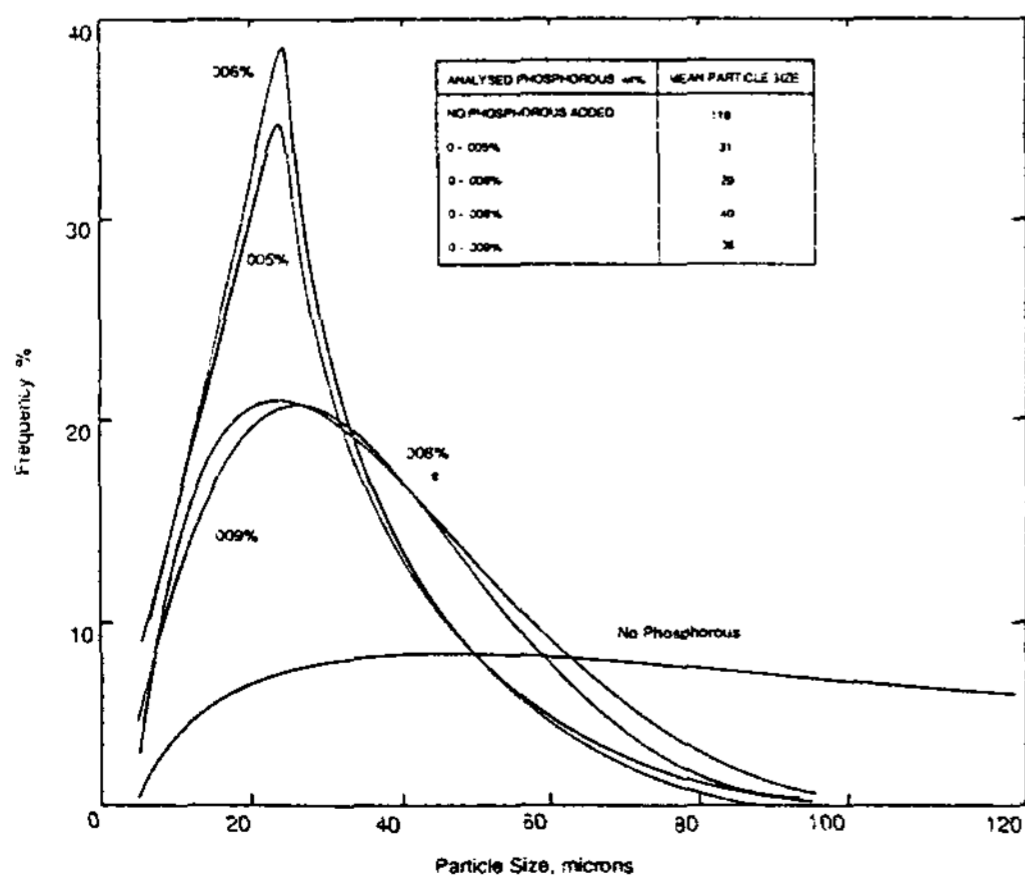


그림 9. P 처리된 과공정 합금의 초정 Si 크기분포

3.3 유지시간 및 재용해

많은 용탕첨가제와 마찬가지로 P도 시간이 지남에 따라 fading된다. 그러나 그속도는 Na보다 매우 느리다. P가 fading됨에 따라 초정 Si은 점차 조대화되나 이는 P를 다량 첨가하여 보충할 수 있다. P의 fading 기구는 생성된 AlP핵의 응집이다. 이로서 초정 Si의 가능한 핵생성 자리가 감소되고 그 결과로 Si의 조대화가 일어난다. Al-23%Si합금에서 P fading의 효과를 그림 10에 묘사하였다. 개량처리제가 다량 첨가되며 용탕이 860 $^{\circ}$ C에서 16시간 유지되어도 미세조직은 큰 영향을 받지 않는다. 심지어 P 첨가량이 적어도 엄격한 fading이 일어나기 전에 몇시간 정도의 여유가 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 P를 처리한 용탕은 3~5시간 유지되면 fading 문제가 일어날 수 있으므로 P를 재처리 할 필요가 있다.

P 처리된 ingot의 재용해는 P의 미세화 효과를 크게 변화시키지 않는다. 이러한 ingot는 초정 Si의 미세화 효과를 유지하며 5회까지 재용해 할 수 있다. 예를들어 0.016%P 처리한 Al-22%Si합금에서 초정 Si 크기는 약 33 μ m였으며

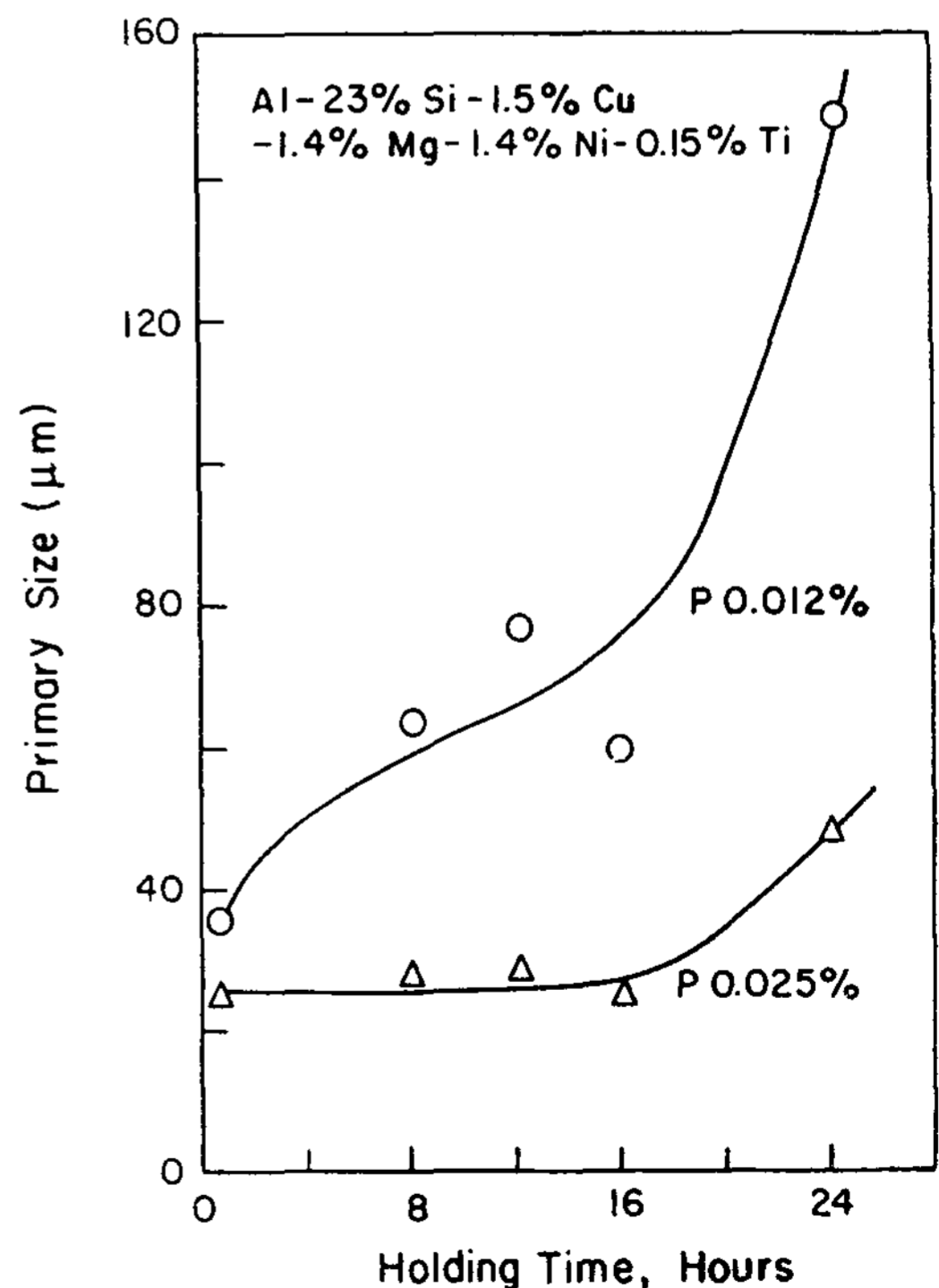


그림 10. P의 fading이 초정 Si크기에 주는 영향

그 크기는 1회 재용해로 45 μm 로 증가하였으며 4회까지 재용해 할 경우에도 50 μm 로 초정 Si의 크기가 유지되었다. 그러므로 P는 Na이나 Sr같은 공정 개량처리제와 비교하면 재용해 면에서 큰 문제를 일으키지 않는다고 볼 수 있다.

3.4 탈가스 효과

비록 Si이 알루미늄 용탕의 수소고용도를 다소 낮추는 효과를 보이지만 과공정 합금은 용해온도와 주조온도가 비교적 높아 수소의 분해가 촉진된다. 그러므로 탈가스 처리는 과공정합금의 주조시 매우 중요하다. 탈가스제로는 nitrogen-chlorine이나 pure nitrogen, pure argon, hexachloroethane의 다양한 혼합물들이 이용될 수 있다. 탈가스 처리를 하면 용탕내 P 잔류량이 감소되므로 그 처리시간을 최소화 하여야 한다. 그림 11은 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 탈가스 처리시 나타나는 초정 Si의 조대화율을 단순히 탈가스 처리 없이 용탕을 유지한 시편과 비교한 것이다. 탈가스제와 AIP사이의 상호작용에 대해서 아직 잘 알려져 있지 않지만 탈가스 처리에 의해 생성된 가스 기포가 AIP와 함께 용탕위로 부유하여 용탕내 P 잔류량이 감소하는 것으로 여겨진다.

탈가스 처리를 짧게 하였을 때는 오히려 미세화가 촉진된다는 보고도 있다. 이런 현상은 탈가스처리 자체에 관련된 것이 아니라 탈가스제에 의한 용탕교반 효과로 용탕내에서 AIP핵이 균일하게 분포되기 때문으로 여겨진다.

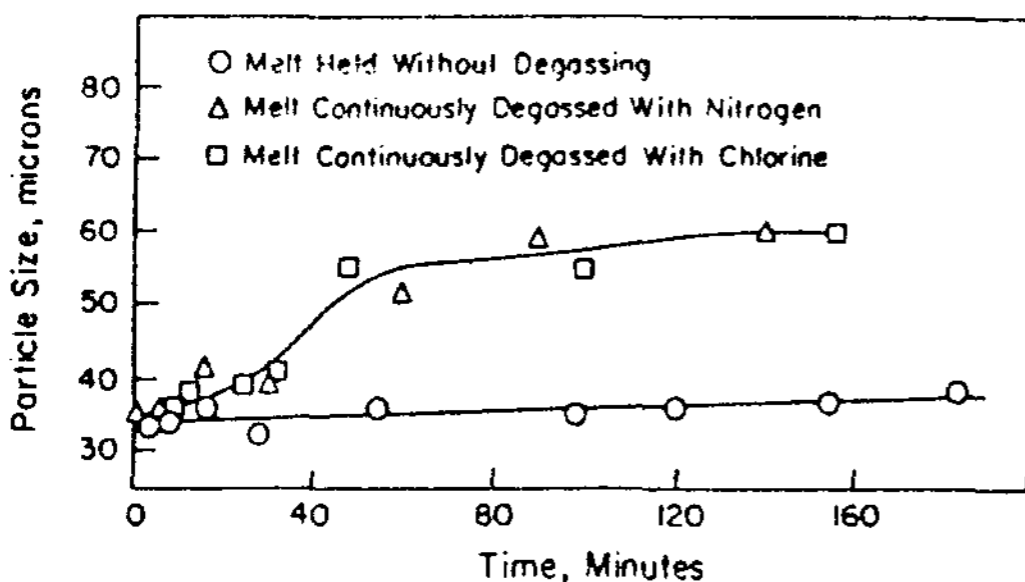


그림 11. Al-22%Si 합금에서 초정 Si크기에 대한 탈가스 처리의 영향

3.5 처리온도와 주조온도

AIP를 형성하는 용탕내 반응에 대해서는 상세하게 알려져 있지 않지만 실험적으로 관찰된

결과로는 저온에서 보다 고온에서 AIP분포가 잘 이루어지는 것으로 나타났다. 그러므로 P 처리온도와 주조온도는 비교적 높아야 한다. Tagami와 Yo는 0.02%P 처리한 Al-20%Si 합금을 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용탕처리한 후 주조한 경우가 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시한 경우보다 초정 Si이 미세화 된 것을 관찰하였다. P처리에 대한 온도의 효과는 그림 12에 잘 나타나 있다. 초정 Si의 크기는 처리온도에 매우 민감하며 저온보다 고온에서 P처리를 실시하는 것이 초정 Si 미세화에 효과적인 것을 볼 수 있다. P 처리되었지만 낮은 처리 온도로 인해 조대한 초정 Si을 얻은 합금을 재용해하여 고온에서 주조작업을 실시하면 초기 미세조직이 변화하여 미세한 초정 Si을 얻을 수 있다.

P처리하지 않은 과공정 합금을 Die Casting으로 제조할 경우에도 액상선 이하의 온도로 용탕을 유지하여서는 않된다. 용탕유지온도가 낮을 경우 용탕유지동안 초정 Si이 생성되어 금형내로 유입되고 그 결과 조대하고 미세한 Si이 혼합된 미세조직이 생성된다.

P 처리된 경우에도 초정 Si이 정출되기 전에

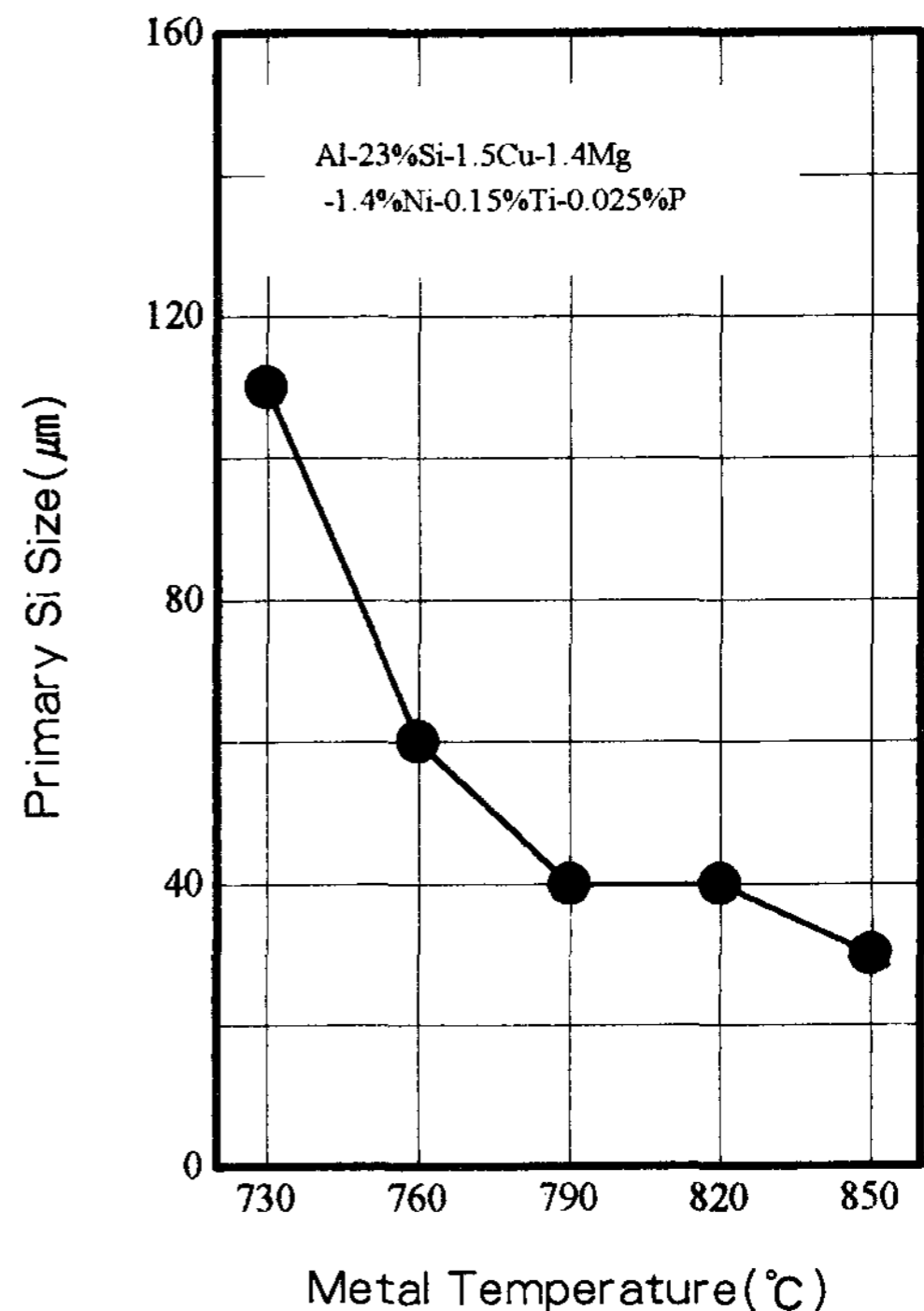


그림 12. 0.025%P 처리된 AC9A 합금에서 초정 Si 크기에 대한 용탕온도의 영향

용탕이 mold cavity를 충분히 채울수 있을 정도로 충분히 높은 온도에서 합금을 주조하여야 한다. 이렇게 되지 않으면 용탕이 Die Cavity를 채우는 과정에서 초정 Si이 형성되고 용탕 주입시 일어나는 강제대류로 인해 초정 Si의 clustering이 발생한다. 이 결과로 형성된 미세조직에는 Si 부유와 고갈 영역이 형성된다.

4. 미세화의 효과

4.1 유동성과 feeding

과공정 합금은 초정 Si상 고유의 높은 용융점 열 때문에 우수한 유동성을 갖는다. 그러나 초정 Si이 미세화되지 않는 상태에서는 커다란 초정 Si 결정들이 형성되며 이들이 응고 최종단계에서 맞물려 용탕의 feeding을 방해하게 된다. P 처리는 미세한 초정 Si을 형성하여 서로 맞물리는 경향을 감소시키므로 어느 정도 feeding을 향상시킨다. 그러나 과공정 Al-Si 합금이 갖는 큰 응고 구간의 영향으로 합금 고유의 feeding 능력이 좋지 않으므로 넓은 탕구와 chill을 이용하여야 한다.

4.2 인장특성

초정 Si의 미세화는 취약한 Si상을 미세하고 고르게 분포시켜 합금의 인장특성을 향상시킨다. 인장강도는 합금의 Si 함유량에 따라 10~100% 정도 향상된 값을 나타낸다. 공정조성 근처의 합금은 상대적으로 적은 양의 초정 Si을 함유한다. 이런 합금은 많은 양의 초정 Si을 함유하는 합금과 비교하여 인장특성에 대한 초정 Si 미세화의 영향이 적다. 물론 일반적인 인장강도는 합금의 Si 함유량이 많을 수록 감소하게 된다. 이러한 효과들을 그림 13에 도시하였다.

과공정 합금의 연성 역시 초정 Si 결정의 미세화로 수십배 이상 향상하는 것이 관찰된다. 즉, 미세화되지 않은 상태에서는 그 값이 0.05%보다 작지만, 미세화 처리를 함에 따라 연성은 약 1%로 증가하게 된다.

4.3 가공성

초정 Si의 미세화는 가공성 향상에 중요한 역할을 한다. 미세조직내에 조대한 초정 Si이 존재

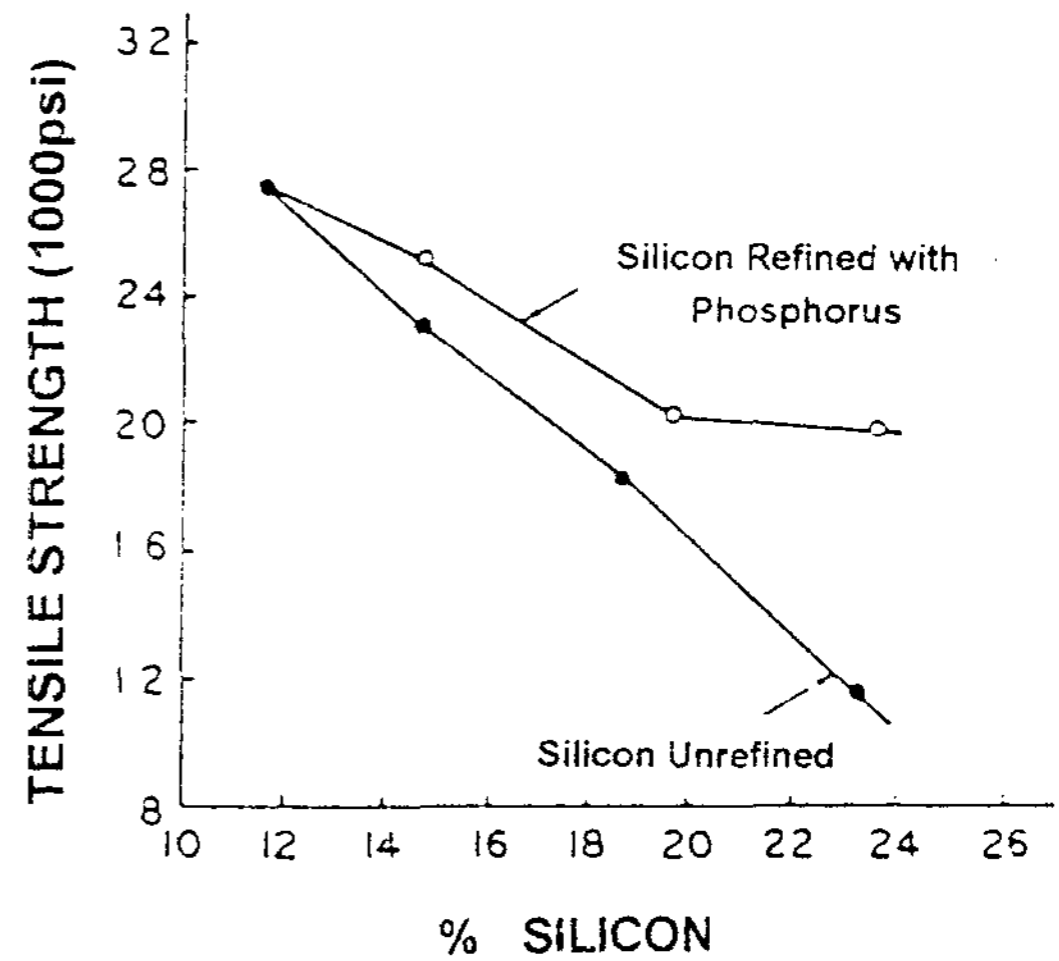


그림 13. P 처리 유무에 따른 인장강도 변화

할 경우 가공은 거의 불가능하게 된다. 가공성은 합금의 제조에 이용되는 주조공정에 영향을 받는다. Carbide공구를 사용하지 않는다면 공구 마모로 인해 상당한 가공비를 필요로 할 것이다. 또한 가공부위의 과열로 인해 가공에 의한 치수 조절이 힘들어지게 된다.

공구수명은 이용된 주조공정에 상당한 영향을 받을 것이다. 사형주물의 가공성은 개량처리에 의해 크게 향상되게 되며 이는 사형주조된 경우 미세화 처리 되지 않으면 Si 입자가 상당히 크고, 불균일한 분포를 갖기 때문이다. Die Casting으로 제조된 주물은 빠른 냉각속도의 영향으로 미세화 처리유무에 상관없이 초정 Si이 비교적 미세화되므로 미세화 처리로 인한 가공성 향상을 크게 기대할 수 없다. 과공정합금은 사형주조되는 경우는 거의 없고 Die Casting으로 제조될 경우 대부분 미세화 처리 공정이 불필요하므로 가공성 향상의 이점은 금형주조에서 가장 크다. 금형주조의 경우 미세화 처리에 의해 공구수명을 50% 향상시킬 수 있다. 더불어 미세화 처리로 표면 거칠기도 향상시킬 수 있다.

4.4 마모특성

과공정 합금은 마모저항이 요구되는 부분에 많이 적용된다. 그러나 초정 Si의 미세화가 마모성 향상에 어떤 영향을 주는지는 명백하지 않다. 이는 의미있는 마모시험을 수행하는 것이 어렵기

때문일 것이다.

과공정 합금의 마모특성에 대한 설명은 크게 2가지로 분류할 수 있다. 그 하나는 마모특성을 결정하는 것이 초정 Si의 형상보다는 Si의 전체 함유량이라는 입장이다. 즉, Si을 많이 함유한 합금일수록 내마모성이 향상된다는 것이다. 다른 견해는 내마모성에 주요한 영향을 주는 것이 초정 Si의 미세화라는 입장이다. 각각의 가설들을 설명하는 실험결과들은 보고되어 있다. 이러한 견해로 볼때 Si의 형상이나 크기가 마모성을 결정하는데 사소한 변수이고 그보다는 윤활이나 적용된 하중이 좀더 중요한 변수일 수 있다는 것을 의미한다. 마모와 관련하여 어떤 경우에서 보면 경도는 미세화에 의해 감소하고 다른 경우에는 경도가 증가하는 것으로 관찰된다. 이 차이는 크지 않으며 이런 모순적인 현상은 이러한 특성에 대한 다른 변수들의 영향이 있음을 의미한다. 과공정 합금이 자동차용 재료로 쓰일 경우 내마모성을 향상시키기 위해서 기지조직을 약간 부식시키는 방법이 이용되기도 한다. 표면을 부식시켜 표면에 돌출되는 초정 Si결정은 마모저항을 향상시키게 된다.

7. 결 론

이상에서는 과공정 Al-Si 합금의 초정 Si 미세화처리에 P를 이용함에 있어서 몇가지 주의할 사항 및 초정 Si 미세화로 얻을 수 있는 이점에 대해 서술하였다. 이들을 다음과 같이 간단히 요약해 볼 수 있다.

1) 초정 Si 미세화처리에 필요한 P의 양은 Si 함유량과 응고속도에 영향을 받지만 0.003%~0.015%가 적절한 것으로 알려져 있으며 합금내 Si 함유량이 많고 응고속도가 느릴수록 적절한 미세화처리를 위해 많은 양의 P가 필요하다.

2) 과공정 합금에 P를 과다한양 첨가하면 AIP의 응집을 일으켜 초정 Si이 조대화되는 overrefinement가 일어날 수 있으므로 최적의 미세화를 위해서는 합금과 주조조건에 적합한 P 처리량을 선정할 필요가 있다.

3) P는 Na, Sr과 같은 공정개량처리제에 비해 fading에 대한 문제가 크지 않으므로 처리 후 3~5시간까지 적정 미세화 효과를 유지할 수 있으며 P 처리한 합금을 재용해한 후에도 미세화 효과를 얻을 수 있다.

4) 초정 Si의 핵으로 작용하는 AIP를 형성시키기 위해서는 850°C 이상의 고온에서 용탕을 유지할 필요가 있다. 이와같은 높은 처리온도에서는 용탕내로 수소유입이 용이해지므로 주조전 탈가스처리하는 것이 좋다. 그러나 P 처리된 과공정 합금에서 장시간에 걸친 탈가스 처리는 초정 Si의 핵이되는 AIP의 손실을 일으키므로 탈가스처리시간은 짧은 것이 좋다.

5) 고온의 용탕처리온도에 따른 수소유입의 문제를 완화하기 위해 Al-Cu-P 처리에 대한 연구가 진행되고 있으나 아직 실용화되지는 않고 있다.

6) 주물에서 초정 Si의 clustering을 억제하기 위해서는 주조시 용탕이 금형내로 완전히 충전될 수 있도록 용탕을 과열시켜야 한다.