

|||||||
論 文
|||||||

Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금의 응고 및 미세조직에 미치는 Sr 첨가와 금형예열온도의 영향

권일수 · 김경민 · 윤의박

The Effect of Sr Addition and Mold Preheating Temperature on the Solidification and Microstructure of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg Alloy

Il-Soo Kwon, Kyoung-Min Kim and Eui-Pak Yoon

Abstract

The effect of mold preheating temperature on the microstructure such as grain size, eutectic silicon morphology was investigated for the Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy. Microstructural variations have been characterized as a function of Sr addition and cooling rate during solidification. Microstructures were correlated with cooling rate, local solidification time and eutectic nucleation temperature, etc. In this study, Sr addition caused increase of local solidification time, undercooling and reduction of eutectic plateau temperature. In logarithmic scale, local solidification time was in inverse proportion to cooling rate. Eutectic nucleation temperature was in inverse proportion to cooling rate of logarithmic scale. Increasing the cooling rate refined dendrite arm spacing and eutectic silicon. Dendrite arm spacing was logarithmically in inverse proportion to cooling rate. Without modifier addition, eutectic silicon was modified at cooling rate of 7°C/s or higher.

(Received November 12, 1997)

1. 서 론

Al-Si 합금의 기계적 성질은 개량화 처리 및 냉각속도 등에 기인하는 초정의 크기, 공정 Si의 형상 및 분포, DAS(dendrite arm spacing) 등의 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 원하는 미세구조와 특성을 가진 제품을 제조하기 위해서는 초정을 미세화시키고 공정 Si를 개량화시킬 필요가 있다. 특히, 아공정 Al-Si합금에서 공정 Si의 형상은 기계적 특성을 좌우하는 가장 중요한 요소중의 하나로서 공정 개량화가 이루어지지 않은 경우 공정 Si입자는 조대한 침상으로 존재하여 어떤 응력하에서 응력 집중 효과를 발생시켜 파괴의 시작점이 된다. 따라서 공정 Si의 형상을 조대한 침상에서 미세한 fibrous상으로 개량화시킬 필요가 있으며 여기에 대한 많은 연구가 되어 왔다[1-5]. 일반적으로 주조용 Al-Si합금의 응고조직을 미세화하고 개량화하는 방법에는 급냉에 의한 방법과 첨가제에 의한 방법이 있다. 공정 Si의 형상은 개량화제의 종류 및

양, 용탕내 불순물의 종류, Si의 양 등에 의해서 좌우되나 주형재료나 예열온도, 주조방법등 냉각조건의 차이에 의해서도 형태나 크기 및 분포상태가 현저히 달라지게 된다[3]. 개량화제로는 주로 IA족, IIA족 및 희토류 원소를 이용한 연구가 진행되어 왔으며 Na, Sb, Sr등이 상용화되어 있다. Na의 경우는 개량화 효과는 가장 좋으나 용탕온도에서 반응성이 커서 정확한 첨가량을 보장하기 어렵고 높은 증기압으로 인해 개량화를 지속시키는 시간이 1~2시간으로 짧다. Sb의 경우는 개량화를 지속시키는 시간은 가장 길지만 개량화 효과가 Na나 Sr에 비해 떨어진다. Sr은 개량화 효과도 비교적 좋고 개량화를 지속시키는 시간도 상당히 길어 많이 이용되고 있다[6-11]. 일반적으로 주금속이나 합금의 응고조직에 영향을 미치는 인자로는 용탕의 과냉도, 응고속도, 조성적 과냉 등 여러 가지 조건이 존재하며 주물의 경우에는 주형의 종류에 따른 열방출의 정도, 주탕온도, 각종 처리제의 영향등 여러 가지 요인이 있다. Al-Si계 합금의 응고시 주형의 조건에 따른 냉각

속도의 증가는 α 수지상, 초정 및 공정 Si 등 조직의 미세화에 기여하고 기계적 성질을 향상시키며, porosity 발생량을 감소시켜 수소가스에 의한 악영향을 완화시킨다고 알려져 있다[2].

본 연구에서는 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금을 대상으로 하여 Sr 개량화 처리와 금형예열 온도 변화에 따라 냉각 속도, 국부응고 시간(t_f), 공정 온도(T_E) 등을 측정하고 DAS, 공정 Si의 형상 등 미세조직을 관찰하여 그 상관 관계를 알아 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 열분석 실험

Sr 개량화 처리가 합금의 응고에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금 200 g을 $\psi 55 \times 85$ mm 크기의 흑연도가니에 담아 전기 저항로에서 750°C로 용융시킨 후 730°C로 온도를 낮추어 상온에서 공냉시키면서 개량화 처리를 행하지 않는 경우의 열분석 곡선을 얻었다. Sr 개량화 처리한 경우는 동일한 질량의 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금을 750°C로 용융시킨 후 730°C에서 Sr 개량화제로 Al-10wt%Sr을 Sr의 함량이 100 ppm이 되도록 첨가하여 Sr의 함량이 82ppm인 용탕을 얻었다. Table 1에 개량화 처리하지 않은 경우와 개량화 처리한 경우의 화학조성을 분석한 결과를 나타내었다. 이 용탕을 20분간 유지한 후 상온에서 공냉시켜 열분석 곡선을 얻었다. 열분석 곡선은 흑연도가니의 바닥에서 10 mm 위치에 k-type 열전대를 삽입하여 시간에 따른 온도 변화를 오실로 그래픽 레코더로 측정하였다. 또, 각 용탕에서 얻어진 시편으로부터 약 30 mg을 채취하여 깨끗하게 세척된 알루미나 도가니에 담아 시료와 상대재를 DSC 열분석기에 넣은 후, 승온 속도 20 K/min으로 800°C까지 승온시켰다. 이 온도에서 약 5분간 유지한 후 냉각 속도를 2 K/min 하여 냉각시키면서 초정 및 공정 온도를 측정하였다. 상대재로서 30 mg의 알루미나 분을 사용하였다. 이 때 분위기 가스로 Ar 가스를 50 ml/min로 공급하였다.

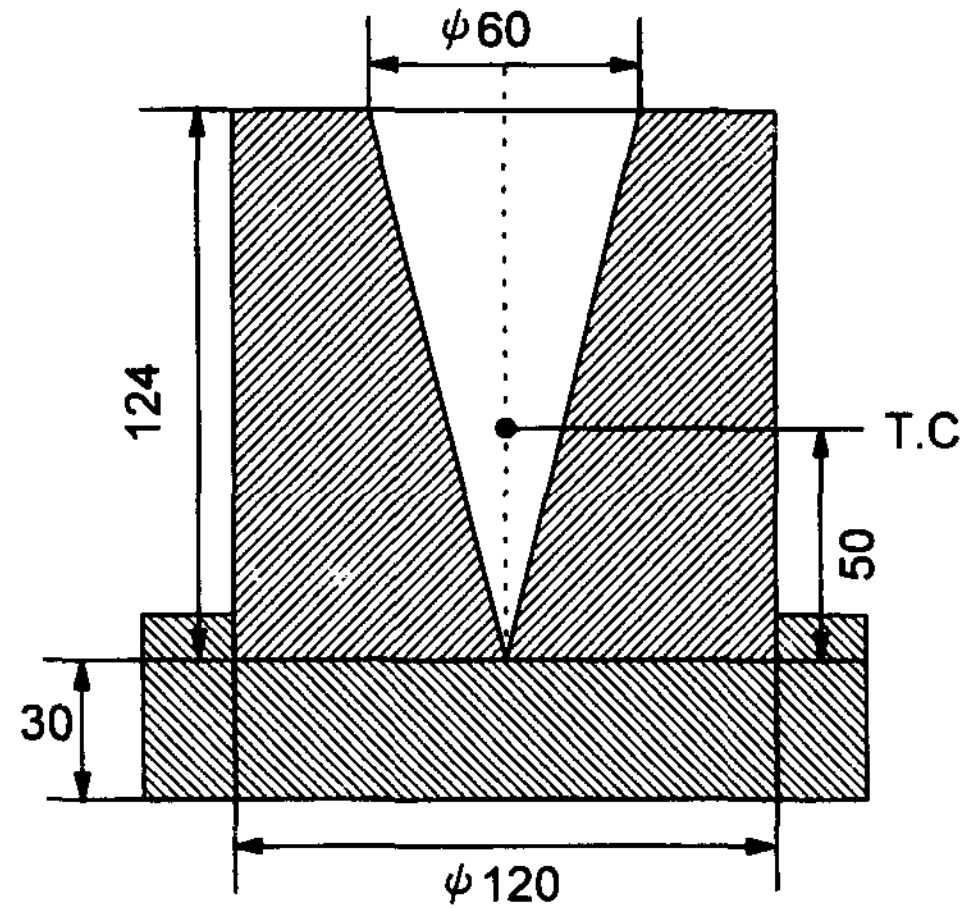


Fig. 1. Schematic diagram of metal mold.

2.2 금형예열 온도 변화 실험

Sr으로 개량화 처리한 용탕을 예열 온도가 각각 다른 금형에 주조하였다. 금형 주조시 주입 온도는 720°C로 일정하게 하고 금형예열 온도를 500, 300, 100°C 및 상온(25°C)으로 변화시켜 주조하여 냉각 속도를 측정하였다. 또 냉각 속도가 아주 느린 경우와도 비교하기 위해서 나머지 용탕을 로내에서 그대로 냉각시키며 냉각 속도를 측정하였다. 본 실험에서 사용된 금형은 Fig. 1과 같은 원추형 금형이며 재질은 저합금 주철재(3.2% C, 2.0% Si, 0.8% Mn, 0.6% Cr)이며 바닥에서 50 mm 되는 위치에 온도 변화에 민감한 직경 0.3 mm 크기의 열전대를 삽입하여 시간에 따른 온도의 변화를 측정하였다. 측정된 data로부터 냉각 속도, 국부응고 시간(Local solidification time, t_f), 응고시 과냉(ΔT_L), 공정 생성 온도(T_E), 공정 형성을 위한 과냉(ΔT_E), 공정 형성 시간(t_E), 초정 형성시의 재취 시간(recalescence time : t_{RL}) 및 공정 형성시의 재취 시간(t_{RE}) 등을 측정하였다.

2.3 냉각조건 변화에 따른 조직 변화 관찰

Table 1. Composition of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy

(wt%)

| Alloying elements | Si | Fe | Mn | Mg | Ni | Ti | Pb | Cr | Sr | Al |
|-------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| Unmodified | 6.96 | 0.076 | 0.004 | 0.332 | 0.007 | 0.119 | 0.002 | 0.001 | 0.0005 | bal. |
| Sr modified | 6.83 | 0.081 | 0.003 | 0.298 | 0.011 | 0.116 | 0.001 | 0.001 | 0.0082 | bal. |

금형 예열 온도에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 각각 주조된 시편에서 열전대가 설치된 부분을 절단하여 조직관찰용 시편을 채취하였다. 로냉 및 공냉의 경우도 동일한 방법으로 시편을 채취하여 금형냉각의 경우와 비교하였다. 또, 개량화 처리를 하지 않은 합금도 동일한 금형예열온도에서 주조하여 Sr 개량화 처리한 경우와 비교하였다. 미세조직의 관찰은 광학현미경과 SEM을 이용하였으며, 냉각속도의 차이에 의한 2차 수지상 사이의 간격(DAS)의 측정에는 절단법(intercept method)을 이용하였다. SEM관찰을 위해 70°C 1 mole의 NaOH용액에 25초간 deep etching하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Sr 개량화 처리에 따른 열분석 곡선상의 변화

Fig. 2는 개량화 처리하지 않은 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금과 Sr로 개량화 처리한 경우의 시간에 따른 온도변화와 냉각속도를 나타낸 열분석 곡선이다. 두 열분석 곡선의 분석으로 얻어진 값들을 Table 2에 나타내었다. Sr으로 개량화 처리한 경우 개량화 처리하지 않은 경우 보다 냉각속도가 약간 느려짐을 알 수

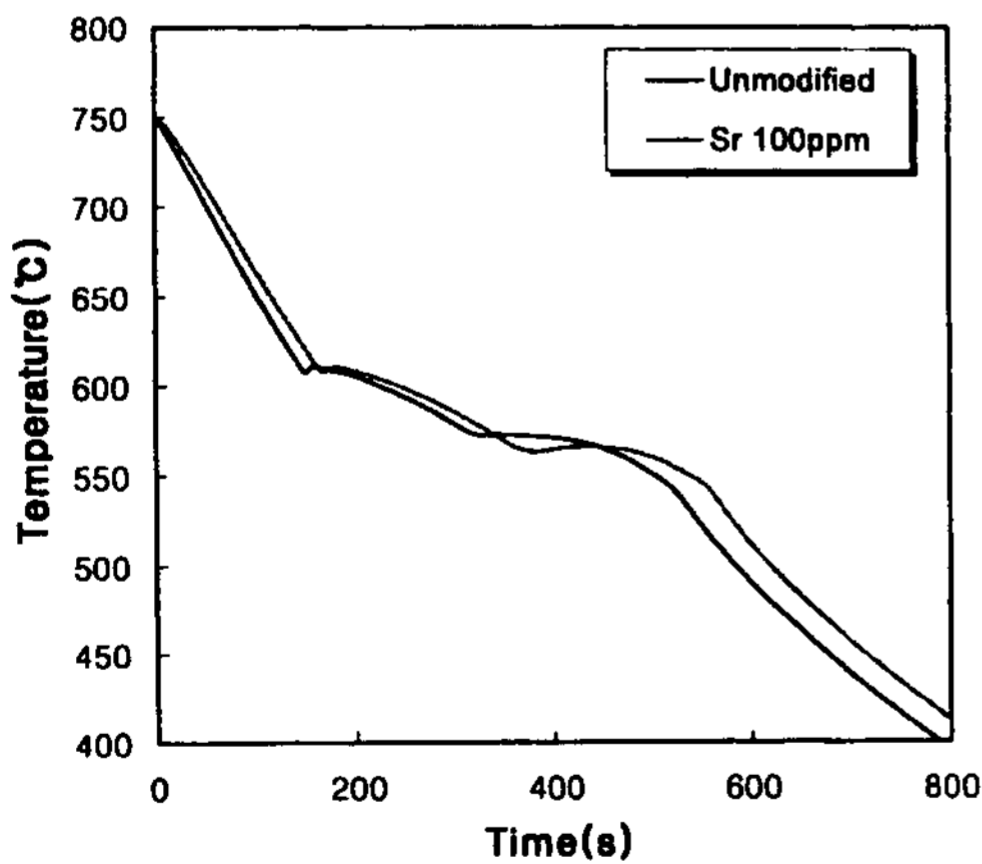


Fig. 2. Thermal analysis curves of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

Table 2. Results of thermal analysis

| | cooling rate (°C/s) | T _L (°C) | ΔT _L (°C) | t _{RL} (sec) | T _E (°C) | ΔT _E (°C) | t _f (sec) | t _e (sec) | t _{RE} (sec) |
|-------------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| unmodified | 0.95 | 608 | 2.8 | 9.5 | 572 | 0.2 | 203 | 31 | 17 |
| Sr modified | 0.85 | 608 | 2.7 | 10.5 | 563 | 3.0 | 313 | 100 | 51.5 |

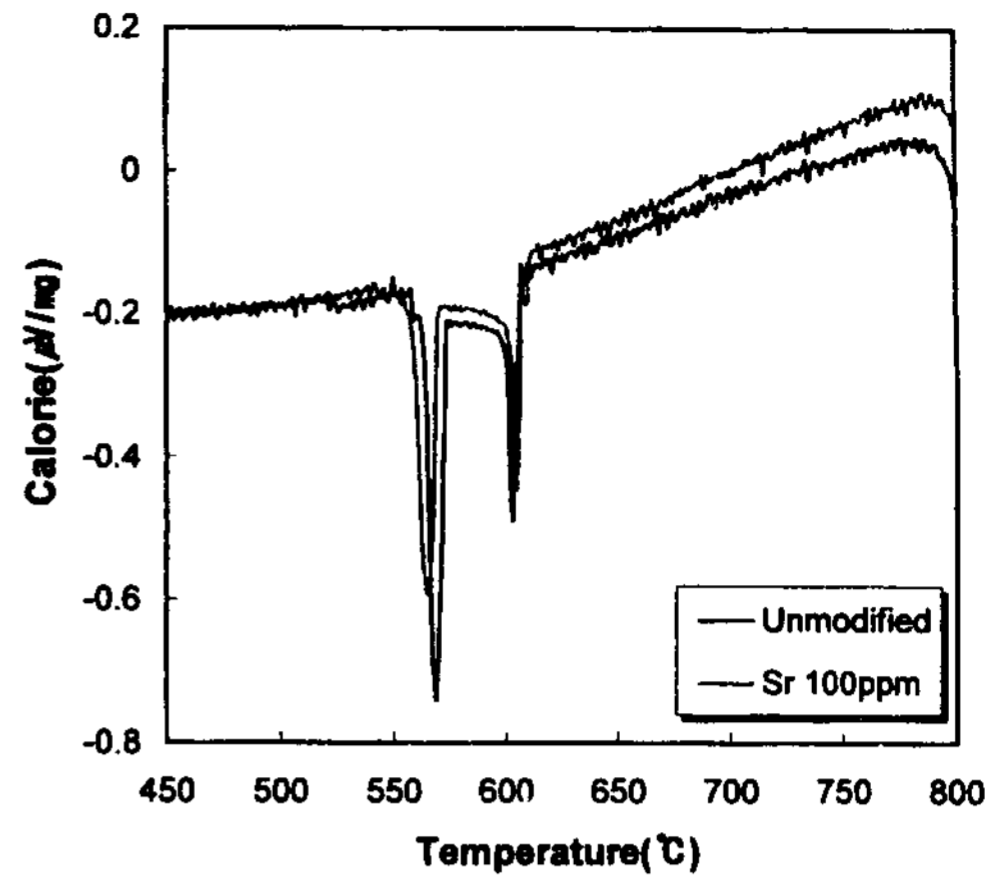


Fig. 3. DSC analysis curves of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

있었다. Sr으로 개량화 처리한 경우 공정 형성 온도가 개량화 처리하지 않은 경우에 비해 약 10°C 감소하여 공정 형성을 위한 과냉이 더 큰 것으로 나타났다. 또, 공정 형성 시간이 70초정도 증가하였으며, 공정 형성 시 재취 시간도 30초이상 증가하였다[12-15]. 이러한 공정 생성 온도의 저하, 공정 형성 시간 및 재취 시간의 증가는 Sr의 첨가로 인해 공정 Si의 핵생성이 억제되어 공정 Si의 핵생성을 위해 필요한 과냉이 증가되며, 생성된 Si핵의 선단에 Sr이 흡착하여 그 성장을 억제하여 잠열 방출이 느려지기 때문에 공정 형성 시간이 길어지는 것으로 생각된다[16-18]. Fig. 3은 냉각속도의 차이에 의한 오차를 없애기 위해 DSC를 이용하여 분석한 곡선이다. Sr 100 ppm첨가에 의해 초정

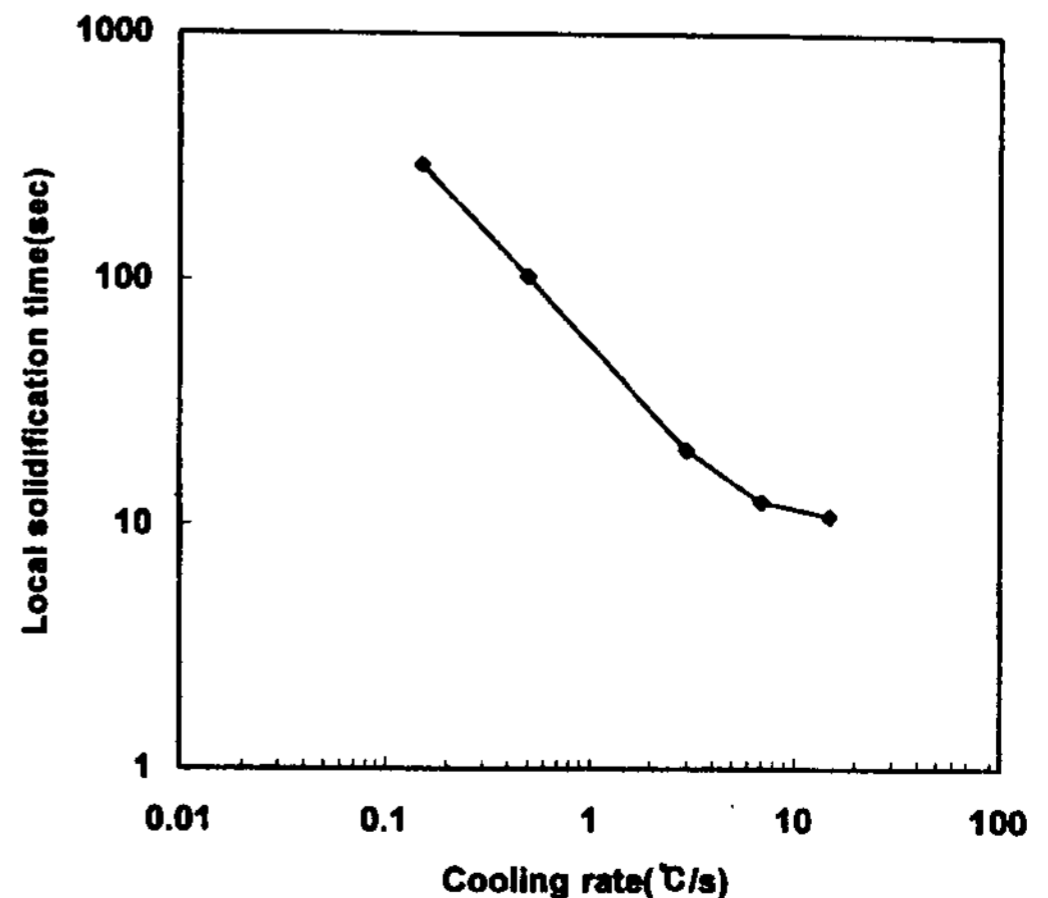


Fig. 4. Variation of local solidification time with cooling rates for Sr modified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

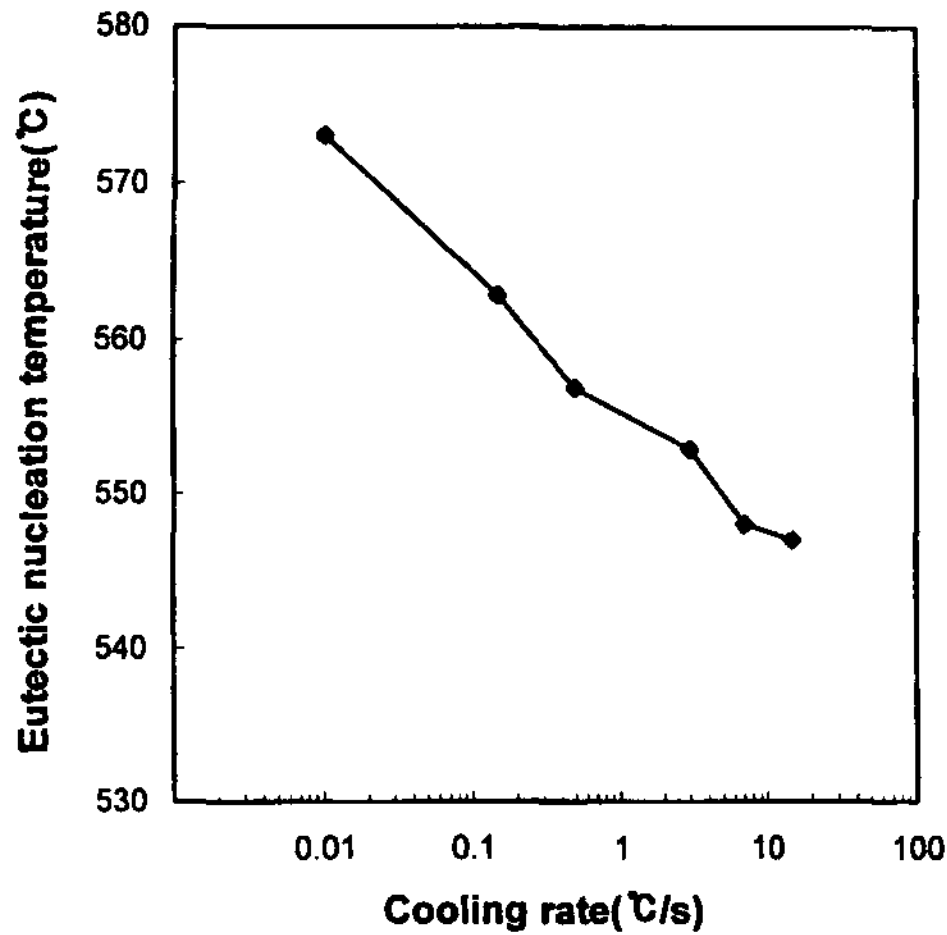


Fig. 5. Relationship between the cooling rate and eutectic nucleation temperature for Sr modified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

온도의 변화는 없으나 공정 온도는 감소함을 관찰할 수 있었다.

3.2 Sr 개량화 처리시 냉각조건의 영향

Fig. 4에 Sr 개량화 처리시 공냉 및 금형 예열 온도 변화에 따른 냉각속도와 국부응고시간과의 관계를 나타내었다. 국부응고시간은 냉각속도의 대수에 역비례함을 알 수 있다. 국부응고시간은 응고 개시에서 응고 완료 직전까지의 시간이며, 이 시간이 길어진다는 것은 응고시 잠열의 방출과 금형에서의 열손실이 평형을 이루는 시간이 길어진다는 것을 나타낸다. 그러므로 금형 예열 온도가 높을수록 냉각속도가 느리며 국부응고시간이 길어 지는 것은 응고시 방출되는 잠열이 금형을 통하여 빠르게 방출되지 못한다는 것이다. Fig. 5에 Sr 개량화 처리의 경우 냉각속도에 따른 공정 생성 온도의 변화를 나타내었다. 냉각속도가 증가함에 따라 공정 Si의 핵생성이 더 낮은 온도에서 이루어짐을 알 수 있다. 냉각속도가 빨라지면 핵생성을 위한 충분한 확산이 이루어지지 않아 임계핵 크기(r^*) 이상의 핵(nuclei)이 존재하기 어렵다. 따라서 온도가 더 낮아져 과냉도가 더 커져야 임계핵 크기가 감소하므로 핵생성이 일어날 수 있게 된다[19].

3.3 Sr 개량화 처리와 냉각조건에 따른 미세조직의 변화

Fig. 6과 7은 개량화 처리 하지 않은 Al-7wt%Si-

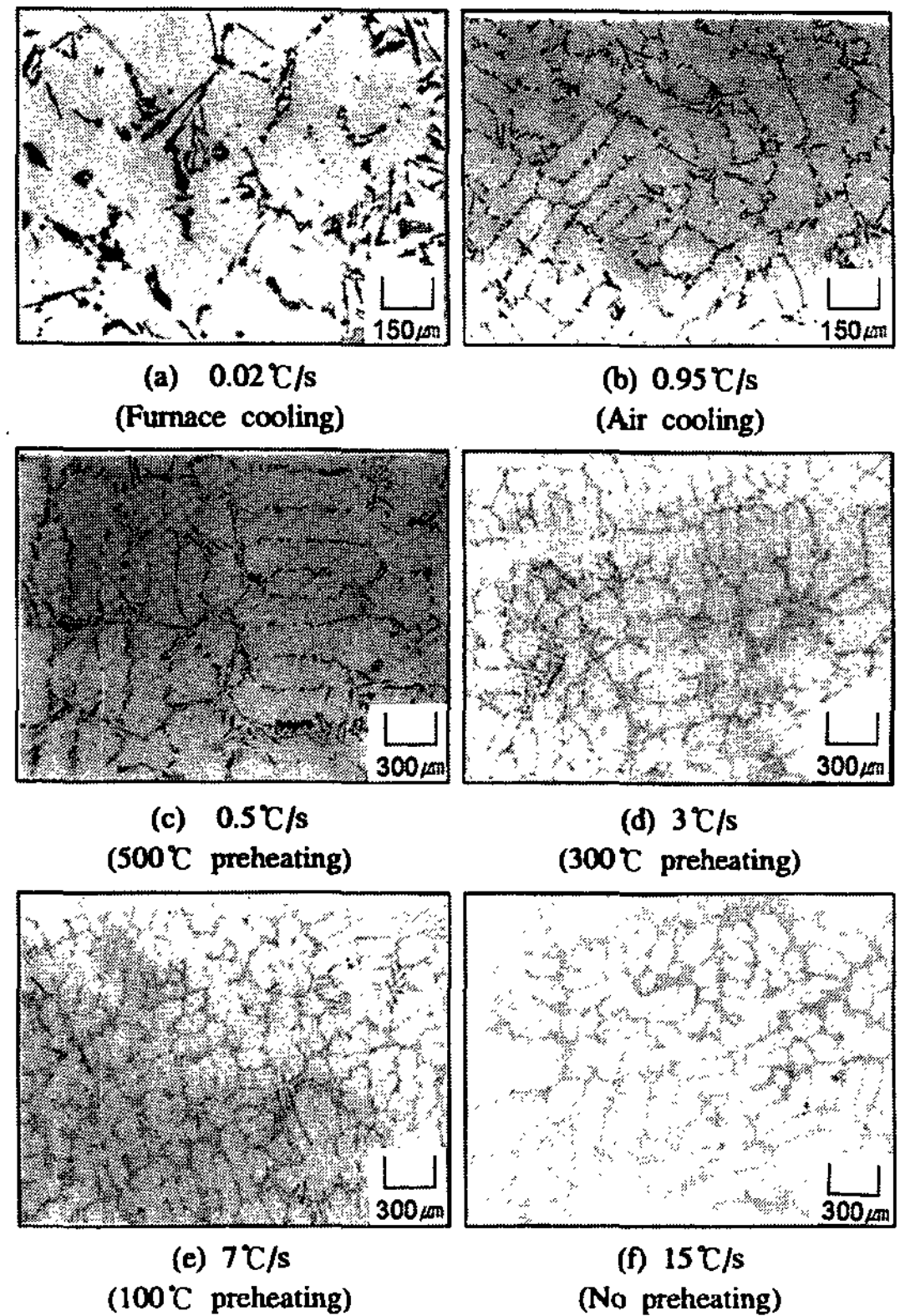


Fig. 6. Variation of the microstructures with cooling rates for unmodified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

0.3wt%Mg합금과 Sr로 개량화 처리한 합금의 냉각속도에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 개량화 처리를 하지 않은 경우 냉각속도가 0.02°C/s일 때 DAS가 약 200 µm이상인 것이 금형 예열을 300°C 이하로 한 경우 냉각속도가 3~15°C/s로 변함에 따라 40~25 µm정도로 크게 감소하였다. Sr로 개량화 처리한 경우에는 냉각속도가 0.01°C/s인 로냉의 경우 DAS가 200 µm이상인 것이 금형을 예열온도를 감소시킨 경우 냉각속도 3°C/s이상에서 40~35 µm정도를 나타내었다. 일반적인 주물에서 결정립의 크기와 DAS는 냉각속도에 의존하며 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg합금의 경우 DAS와 냉각속도의 관계는 $d=62.C^{-0.337}$ 으로 알려져 있다[20]. 수지상 형성의 구동력은 액상에서의 조성적 과냉이며 DAS는 액상내에 있는 용질의 확산에 의해 제어되며 냉각속도의 대수에 역비례한다[3, 14]. Fig. 8에 개량화 처리하지 않은 경우와 Sr으로 개량화 처리한 경우의 냉각속도와 DAS와의 관계를 나타내었다. 개량화를 하지 않은 경우와 개량화 처리를

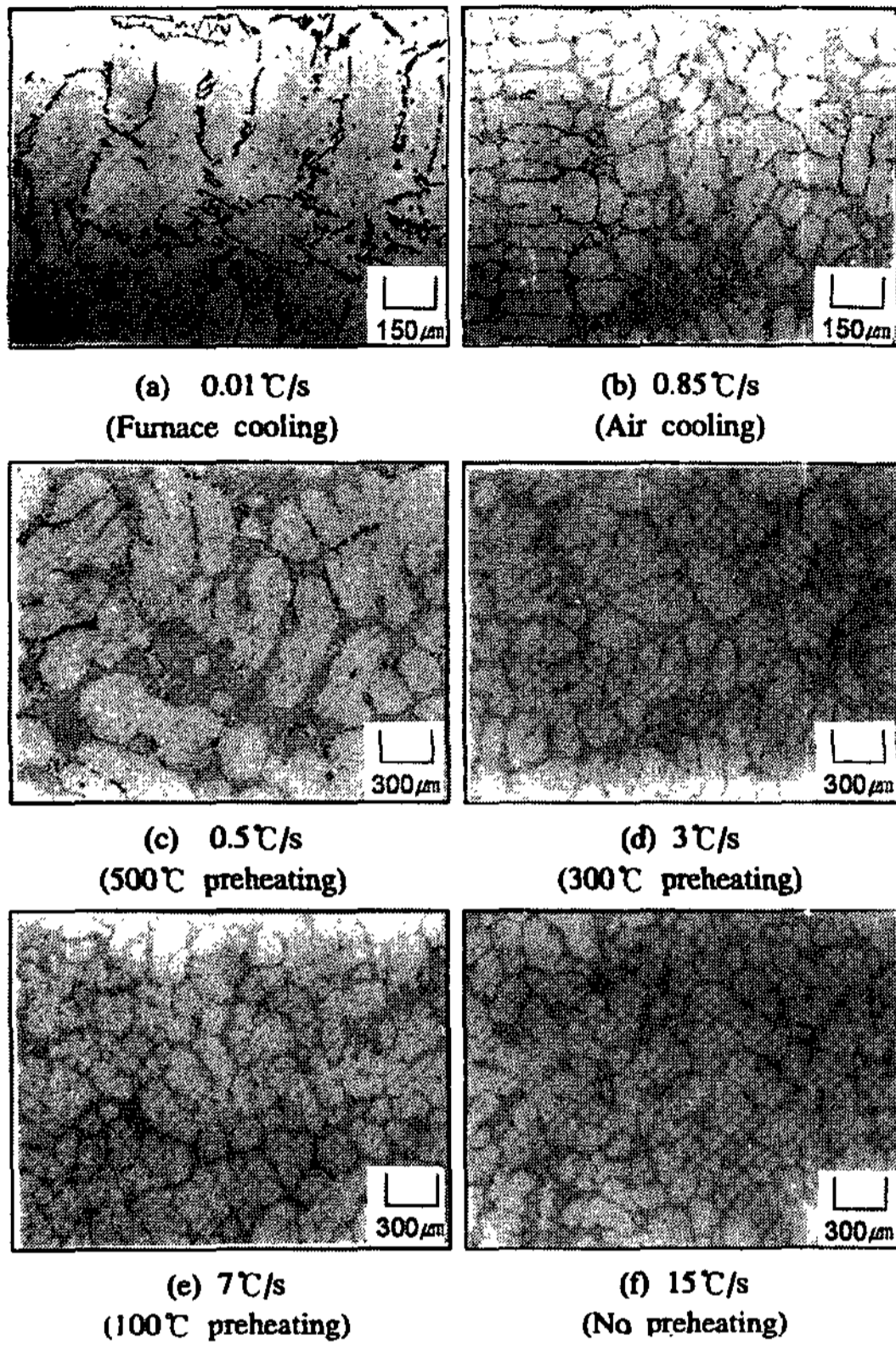


Fig. 7. Variation of the microstructures with cooling rates for Sr modified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

한 경우 모두 냉각속도가 증가함에 따라 DAS가 감소한 것을 잘 나타내고 있다. 또, Sr 개량화 처리는 DAS의 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수

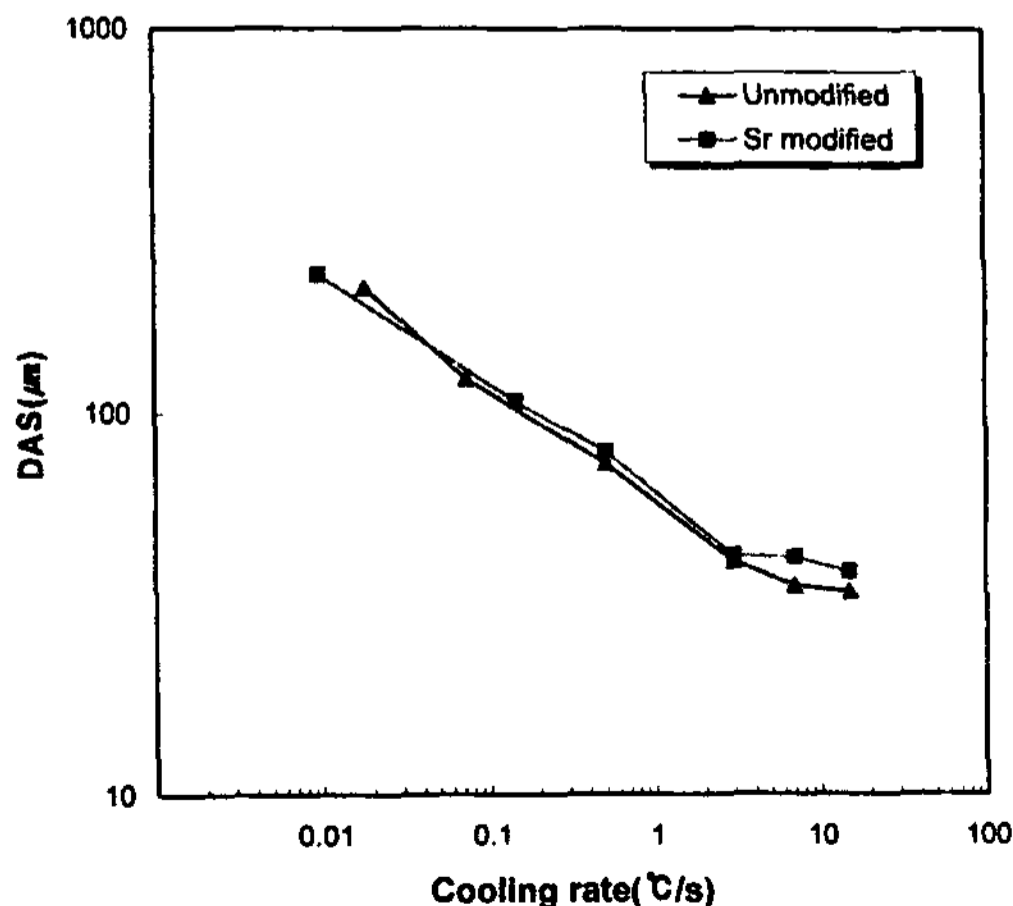


Fig. 8. Variation of the DAS with cooling rates for unmodified and Sr modified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

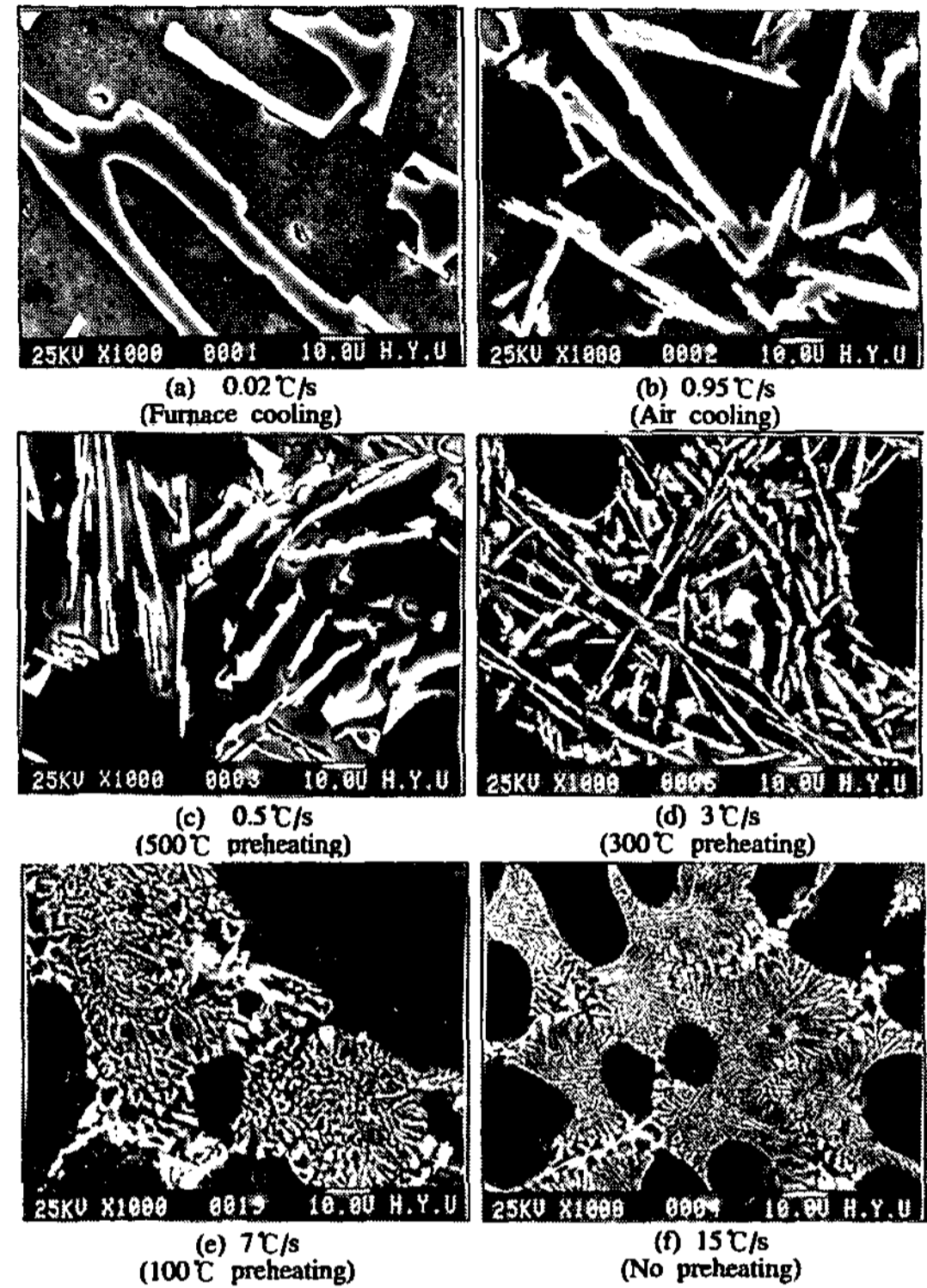


Fig. 9. Variations in SEM micrographs with cooling rates for unmodified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

있다. Fig. 9와 10은 개량화 처리를 하지 않은 경우와 Sr으로 개량화 처리를 한 경우의 냉각조건에 따른 공정 Si의 형상 변화를 나타낸 SEM사진이다. 개량화 처리를 하지 않은 경우 냉각속도가 0.02°C/s일 때 공정 Si이 아주 조대한 침상의 형태로 나타났으며 냉각속도가 증가함에 따라 공정 Si은 점점 미세해졌다. 특히, 냉각속도가 7°C/s이상에서는 개량화제를 첨가하지 않았음에도 미세하게 개량화된 조직을 나타내어 Sr으로 개량화 처리를 한 경우와 유사한 개량화 효과가 나타났다. 이러한 급냉에 의한 개량화의 원리는 Al-Si합금과 같은 nonfacet(α)-facet(Si)계 공정합금의 응고시 보통의 경우는 Si이 선행상으로 먼저 정출하나 급냉의 경우는 계면에너지의 변화에 의해 α 상이 선행상이 되어 Si은 α 상에 둘러싸여 성장이 억제된다고 알려져 있다[16].

Sr을 100 ppm첨가하여 개량화 처리를 한 경우는 냉각속도가 증가할수록 공정 Si의 크기는 감소하였으나 로냉과 공냉에서는 개량화 효과가 나타나지 않았다. 이것은 냉각속도가 아주 느려 과냉이 충분하지 않고

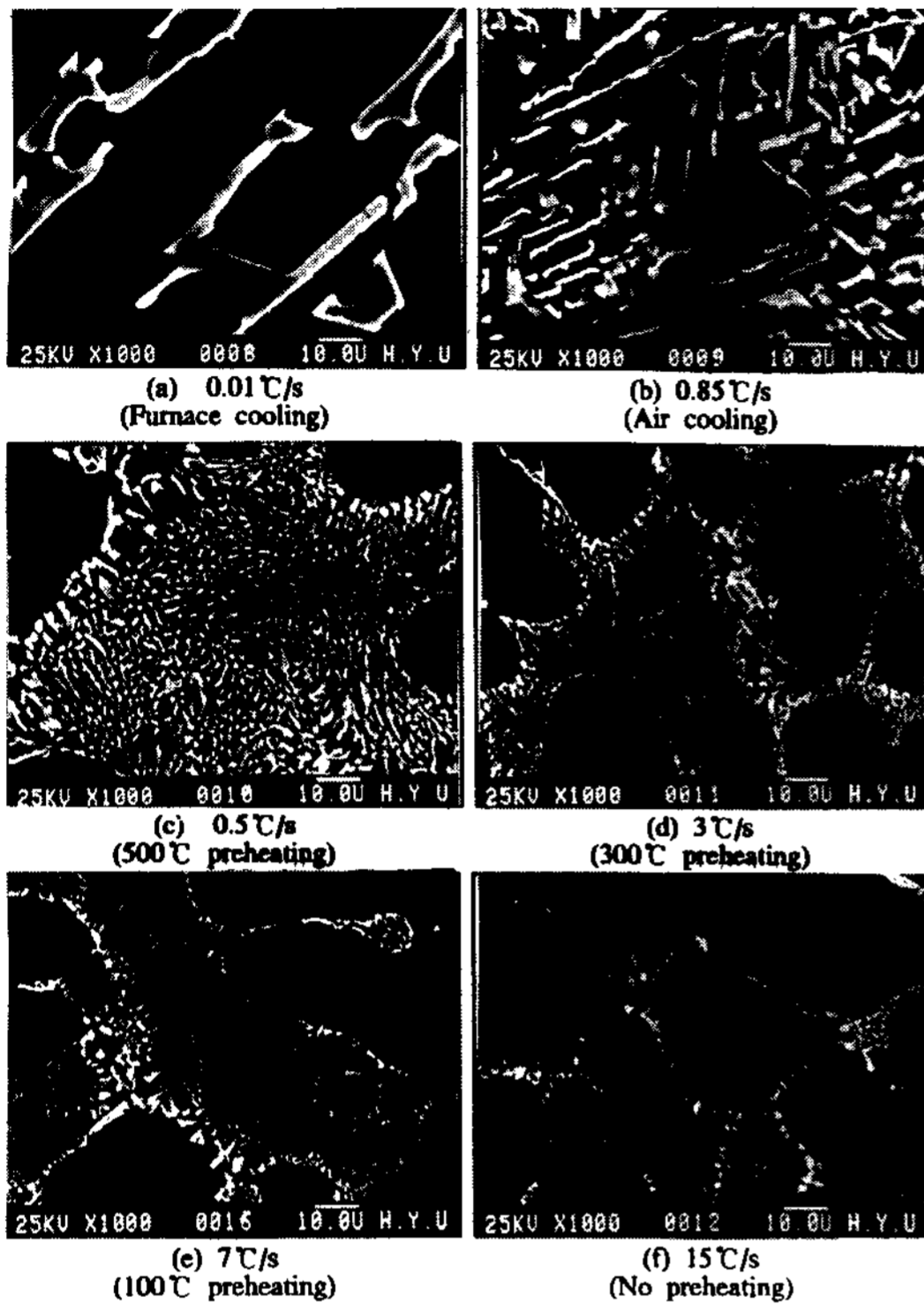


Fig. 10. Variations in SEM micrographs with cooling rates for Sr modified Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

공정 형성 시간이 길어 공정이 성장할 충분한 시간이 있었기 때문으로 생각된다. 금형에서 주조한 경우는 모두 개량화 효과가 나타났으며 금형 예열온도가 낮을수록 즉, 냉각속도가 빠를수록 공정 Si의 형상이 더 미세하게 개량화되었다. Lu와 Hellawell 등은 공정 Si이 개량화제의 첨가에 의해 개량화되는 이유를 개량화제가 성장하는 Si의 선단에 흡착되어 성장을 방해함으로써 쌍정을 형성시켜 Si의 형상을 변화시킨다는 impurity induced twinning 이론을 제시하였다[17, 18]. 이들은 개량처리에 의해 쌍정의 수가 많아지며 이러한 표면의 불안정성에 의해 쉽게 branching이 일어난다고 하였다. 또, 최근에 Song 등은 공정 응고시 Sr이 Si에 흡착되어 고액계면의 자유에너지를 감소시키고 Si의 확산을 어렵게 하여 고액계면에서 과냉을 형성시켜 공정 Si의 branching이 일어나 개량화된다는 새로운 계면에너지설을 주장하였다[16]. 그러나, 아직 개량화에 대한 통합적인 정설은 없는 실정이다.

개량화 처리를 하지 않은 경우와 Sr으로 개량화 처리를 행한 경우, 동일한 냉각속도에서 개량화제를 첨

가하지 않은 경우에 비해 Sr을 첨가한 경우의 공정 Si의 형상이 더 미세한 것은 공정 개량화제의 첨가로 공정 형성을 위해 필요한 과냉의 증가가 이루어지므로 더 미세한 공정 Si을 얻을 수 있다고 생각된다. 그리고, 같은 양의 개량화제를 첨가하여도 냉각속도를 증가시키면 공정 형성을 위한 과냉이 증가되고 공정 형성 온도를 감소시켜 더 낮은 온도에서 공정의 형성이 시작되므로 공정 Si의 형상이 보다 미세하게 된다는 것을 알 수 있다. 따라서 실제로 빠른 냉각속도에서는 동일한 양의 개량화제를 사용하더라도 상대적으로 우수한 조직을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 냉각조건을 잘 조절하면 개량화제를 사용하지 않거나 소량의 개량화제를 사용하여도 기대하는 조직을 얻을 수 있으므로 원가절감 효과도 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금에서 Sr개량화 처리 및 금형예열온도의 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Sr이 공정 Si의 개량화제로 첨가되면 공정 온도를 감소시키고 공정 형성을 위한 과냉을 증가시켜 공정 Si이 개량화됨을 알 수 있었다.
- 2) 예열온도가 다른 금형을 사용하여 냉각조건을 달리한 결과 국부응고시간은 냉각속도에 대수적으로 역비례함을 알 수 있었다.
- 3) 냉각조건에 따른 미세조직의 변화를 관찰함으로써 DAS는 냉각속도의 대수에 역비례하며 개량화제 첨가에는 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.
- 4) 개량화 처리를 하지 않은 경우에도 냉각속도가 7°C/s 이상일 때 개량화제를 첨가한 경우와 유사한 공정 Si의 개량화 효과가 나타났다. 따라서, 냉각속도를 잘 조절하면 개량화제를 사용하지 않아도 기대하는 조직을 얻을 수 있으므로 원가절감 효과도 있을 것으로 생각된다.
- 5) 빠른 냉각속도에서는 동일한 양의 개량화제를 사용하여도 상대적으로 우수한 조직을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] C. H. Caceres and J. R. Griffiths, Acta mater. 44 1

- (1996), 25.
- [2] 北岡 山治, 藤倉 潮三, 神尾 彰彦, 輕金屬 38 10 (1988), 426.
- [3] 市川 理衛, 池田 徹之, 大橋 照男, 鑄物 46 1 (1974), 25.
- [4] 藤井 則久, 藤井 滿, 森本 庄吾, 岡田 千里, 鑄物 56 7 (1984), 337.
- [5] 原全 雅行, 鈴木 敏夫, 福井 泉, 鑄物 55 12 (1983), 742.
- [6] 安達 充, 輕金屬 34 6 (1984), 361.
- [7] B. M. Closset, S. Kahn, TMS Light Metal (1990), 869.
- [8] 津村 善重, 原 秋策, 豊田 勝三郎, 石川 正武, 輕金屬 30 5 (1980), 239.
- [9] 小屋 美廣, 鑄物 52 9 (1981), 558.
- [10] 佃 誠, 鈴木 敏夫, 福井 泉, 原田 雅行, 輕金屬 30 2 (1980), 65.
- [11] 주대현, 김명호, 주조 15 3 (1995), 209.
- [12] L. Ananthanarayanan, F. H. Samuel, J. E. Gruzleski, AFS Transactions (1992), 383.
- [13] N. Tenekedjiev, J. E. Gruzleski, AFS Transactions (1991), 1.
- [14] "Microstructures and Thermal Analysis of Strontium-Treated Aluminum-Silicon Alloy" N. Tenekedjiev, H. Mulazimoglu, B. Closset, J. E. Gruzleski.
- [15] J. Charbonnier, AFS Transactions (1984), 907.
- [16] 宋基敬, 中江秀雄, 鑄造 工學 68 2 (1996), 148.
- [17] M. D. Hanna, Shu-Zu Lu, A. Hellawell, Metallurgical Transaction A 15A 3 (1984), 459.
- [18] Shu-Zu Lu, A. Hellawell, Metallurgical Transaction A 18A 8 (1987), 1721.
- [19] "Phase Transformations in Metals and Alloys" D.A. Porter and K.E. Easterling.
- [20] "アルミニウムのデンドライトア-ムスペ-シングと冷却速度の測定法" 輕金屬學會 研究委員會.