

論 文

과공정 Al-Si 합금의 반고상 재가열시 미세조직 변화

김인준 · 김도향

Microstructural Changes during Semi-solid State in Hypereutectic Al-Si Alloy

In-Joon Kim and Do-Hyang Kim

Abstract

Microstructural characteristics of hypereutectic Al-Si alloys during reheating at semi-solid temperature have been investigated. The size and morphology of primary Si particles in wedge-type mold-cast ingot has been compared with hot-rolled sheet and Si particulate reinforced Al composite. Effects of P and Sr addition on the morphological changes of primary Si particles have been also investigated. Observation of the solidification microstructures of the wedge-type mold-cast ingot at different cooling rates showed that alloying elements such as P and Sr affect the morphology of Si particles, especially in the area solidified at a slow cooling rate. Negligible change in the size of primary crystals was observed after reheating experiment, but α -halo formed around the Si particles and fine particles of Si precipitated in the surrounding area of the Si particles. In addition, there seemed to be no coarsening with increasing of holding time and the region of α -halo being decreased. Nucleation and recrystallization was accelerated with the addition of alloying elements during hot rolling resulting in a decrease of primary Si particle size. In the case of extruded specimens, morphological change of primary Si particles was not observed after reheating. No α -halo formation was observed in Si reinforced Al composite because of the oxide film formed on the Si particles which acted as a diffusion barrier between substrate and the primary Si particles. (Received June 30, 1998)

1. 서 론

합금을 고액공존 온도영역에서 성형할 경우, 고품질의 주조제품을 생산할 수 있고, 다이캐스팅, 저압주조 등 압력을 이용하는 주조법과 비교시 생산성, 불량율 및 정밀성 등에서 우수하다. 특히 고액구간 내에서 용탕이 유입되므로 성형시 에너지 소모와 금형과 기계에 대한 열적충격이 매우 낮기 때문에 공구와 기계의 수명 향상이 가능하다. 또한 near net 형상의 부품제조가 가능하다는 것은 반응고 가공법의 큰 장점이며, 새로운 특성을 가진 복합재료의 개발에도 널리 이용되고 있다[1].

성형시 구상화된 미세조직이 주조하기에 유리한 이유는 수지상정보다 구상화된 조직이 점도가 낮기 때문이다. [2] 이에 따라 반고상 성형을 용이하게 하기 위해 입자를 미세화시키는 방법이 연구되어지고 있으며, 교반, 진동 등에 의해 수지상을 파괴시키는 방법 외에도 SIMA(strain induced melt activated)법으로 대표되어지는 방법이 있다. 이미 제조되어진 합금을 고

상에서 압연 등에 의해 강력한 변형을 가한 후 온도를 고액공존 영역으로 가열하면 미세조직의 입자 미세화가 가능하다. 이는 몇몇 Al계 합금에서 시도되어져 왔으며, 소성변형에 의해 결정립이 변형되어 cell 하부 구조를 형성하고[3] 변형된 결정립에서 재결정에 의해 아결정립이 형성되면서 결정립계의 에너지를 증가시켜 결정립계에서 용해가 일어난다는 이론으로 어느 정도 설명이 가능하다.

본 연구에서는 이러한 방법을 통한 과공정 Al-Si 합금의 반고상 성형성 개선을 위해 냉각속도, 첨가원소에 의한 미세조직 변화와 가공, 계면 부여 등에 따른 미세조직 변화를 비교하여 각각의 방법에 따른 초정 Si 입자 미세화 경향과 이에 따른 α -halo의 형성을 관찰해 보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 과공정 Al-Si 합금은 각각 흑연

도가니 내에서 Al-25wt%Si 모합금에 Cu-15wt%P 모합금 또는 Al-10wt%Si-10wt%Sr 모합금을 첨가하여 전기저항로로 900°C에서 제조하였다. 제조된 합금의 목표조성은 Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.3wt%Cu-0.05wt%P, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.05wt%Sr, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 이었다.

냉각속도 및 P와 Sr의 첨가에 따른 미세화 경향을 관찰하기 위하여, 합금을 용해한 후 쇄기(wedge)형의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조하였다. 쇄기형 금형의 뾰족한 끝 부분에서는 10^2K/s order, 넓은 윗 부분에서는 1K/s order의 냉각속도를 가진 것으로 측정되었으며, 미세조직 관찰은 냉각 속도에 따라 세 부분에서 행하였다. 반고상 재가열시 미세조직학적 변화를 살펴보기 위하여 공정점 직상인 580°C에서 30분간 유지하며 합금 조성에 따른 초정 Si 형상의 변화를 관찰하였으며, Al-25wt%Si 합금을 580°C에서 각각 30분, 1시간, 2시간 동안 유지하면서 유지 시간에 따른 미세조직학적 변화를 관찰하였다.

가공에 따른 미세화 경향을 관찰하기 위하여, 합금을 용해한 후 폭 60 mm × 두께 16 mm × 길이 100 mm의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조하였다. 폭을 기준으로 반으로 절단하여 폭 30 mm × 두께 16 mm ×

길이 100 mm의 시료로 만든 뒤 이를 두께 8 mm (압하율 50%)까지 열간압연하였다. 압연 온도는 고상선 이하인 550°C였으며 한 pass 당 0.2 mm 정도씩 두께를 감소시켰다. 반고상 재가열시 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 공정점 직상인 580°C에서 30분 동안 유지하여 미세조직의 변화를 관찰하였다.

계면 부여에 의한 미세화 경향을 관찰하기 위하여 Si 입자 강화 Al기 복합재료를 제조하였다. 기지 금속은 순도 99.7%의 순 Al을 사용하였으며, 시약용 Si 분말을 복합재료로서 혼합하였다. 각 분말은 vibrating siever를 이용하여 크기별로 45 μm 이하와 45~75 μm 크기로 분류하였으며, Si의 체적분율이 20%가 되도록 넣은 다음 24시간 동안 V-mixer로 혼합하여 Al can에 장입한 후 프레스를 사용하여 이론 밀도의 약 70%로 충진하였다. 이와 같이 충진된 분말은 350°C에서 2시간 동안 탈가스 처리를 행하였으며, 350°C의 온도에서 약 100 kgf/cm²의 압출압과 17.1:1 (94.1%)의 압출비로 열간 압출을 행하여 직경 15 mm인 압출재를 얻었다.

분말의 분포상태 및 미세조직을 관찰하기 위해 광학현미경 및 영상분석기를 사용하였으며 시료를 부식시키지 않고 관찰하였다.

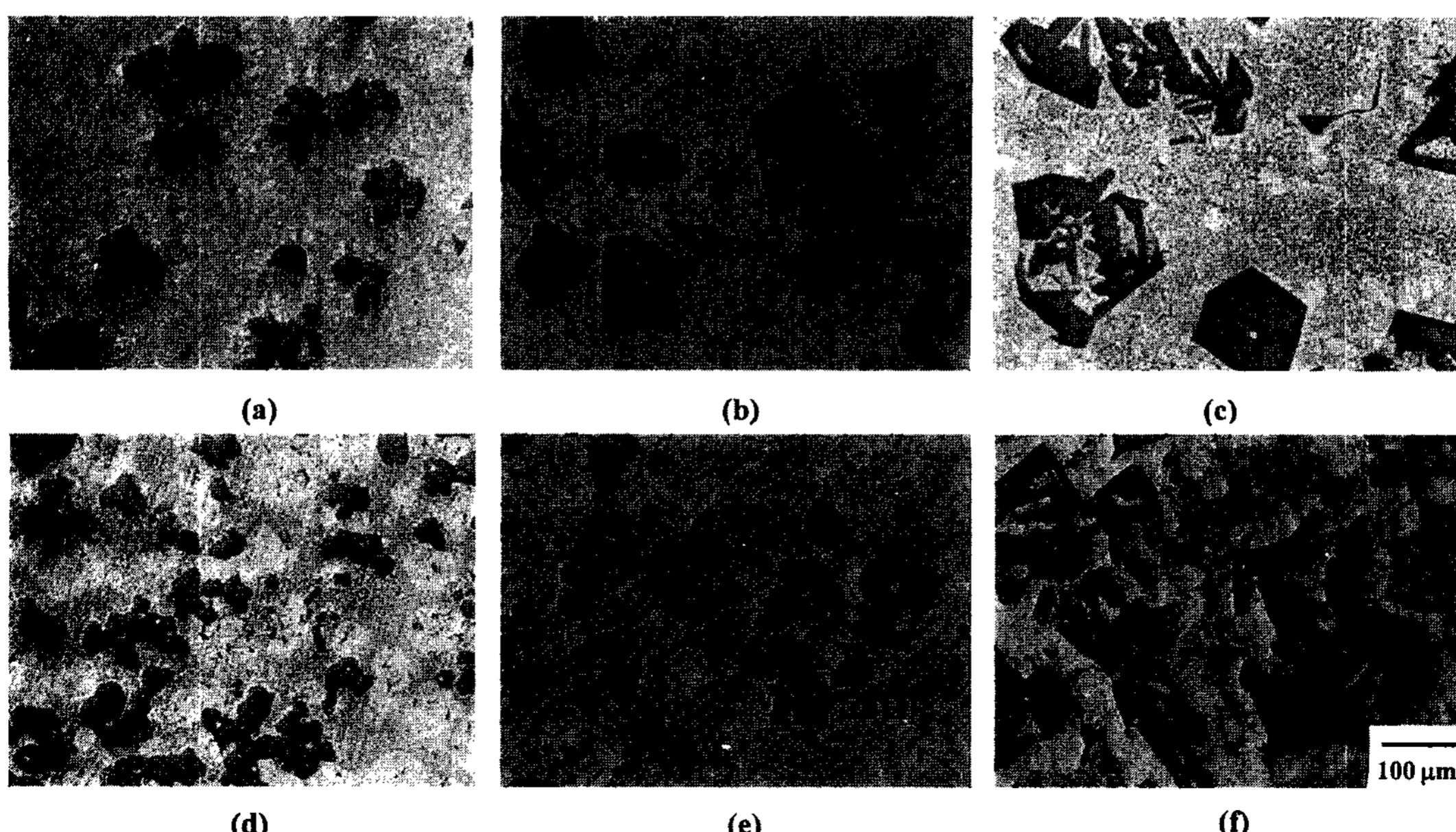


Fig. 1. Microstructural changes in Al-25wt%Si solidified with: (a) fast cooling rate; (b) intermediate cooling rate; and (c) slow cooling rate. (d), (e) and (f) show the microstructures corresponding to (a), (b) and (c) after semi-solid state reheating at 580°C for 30min.

3. 실험결과

3. 1 쐐기형 주조재의 반고상 재가열

Fig. 1은 Al-25wt%Si 합금을 용해한 후 쐐기(wedge)형의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조한 시료에서 냉각속도별로 얻어진 시료의 미세조직을 나타내고 있다. Fig. 1(a)에서 Fig. 1(c)까지는 각각 쐐기형 금형에서 냉각 속도가 빠른 부분과 냉각 속도가 중간 정도인 부분, 냉각 속도가 느린 부분에서의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 1(d)에서 Fig. 1(f)까지의 미세조직은 각각 Fig. 1(a)에서 Fig. 1(c)에 해당하는 시료를 고상선 직상인 580°C에서 30분간 유지한 후의 미세조직을 보여주고 있다. 냉각 속도가 느릴수록 초정 Si 입자의 크기가 크고, α -halo의 크기가 크고 구형에 가까운 것을 볼 수 있다. 반고상 재가열했을 경우 α -halo는 기지의 상당부분을 차지할 정도로 크게 성장하였으며, α -halo 주위에 직경 20 μm 이내의 미세한 초정 Si 입자들이 다량 존재하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 반고상 재가열시 기존의 초정 Si 입자들은 성장하였으나 미세한 Si 입자들의 형성으로 전체적인 Si 입자 크기의 평균은 낮아짐을 예상할 수 있다.

Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-

0.1wt%Sr 합금을 용해한 뒤 쐐기형의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조한 시료에서 냉각속도별로 얻어진 시료의 미세조직을 각각 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 Fig. 2(c), Fig. 3(a)에서 Fig. 3(c)는 쐐기형 금형에서 각각 빠른 냉각속도, 중간정도의 냉각속도, 느린 냉각속도를 보인 부분에서의 미세조직을 보여주고 있다. 입자 크기를 도시한 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 앞서의 2원계의 경우와 마찬가지로 빠른 냉각속도일 경우 52.89 μm , 35.8 μm 의 입자크기, 중간정도 냉각속도에서 67.06 μm , 48.08 μm , 느린 냉각속도에서 72.4 μm , 55.09 μm 의 입자크기를 보이며 냉각속도 감소에 따라 점차 입자 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 같은 그림에 도시된 Al-25wt%Si 합금에서의 입자 크기와 비교할 때 입자 크기의 증가 경향은 다소 작기 때문에 첨가원소의 초정 Si 입자 미세화 효과가 냉각속도가 느려짐에 따라 강해짐을 알 수 있다. Fig. 2(d)에서 Fig. 2(f), 그림 3(d)에서 Fig. 3(f)까지의 미세조직은 Fig. 2(a)에서 Fig. 2(c), Fig. 3(a)에서 Fig. 3(c)에 해당하는 시료를 고상선 직상인 580°C에서 30분간 유지한 후의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 5에 도시한 바와 같이 Al-25wt%Si 합금의 반고상 재가열시의 결과와 비교하여 볼 때, 초정 Si 입자의 크기는 냉각속

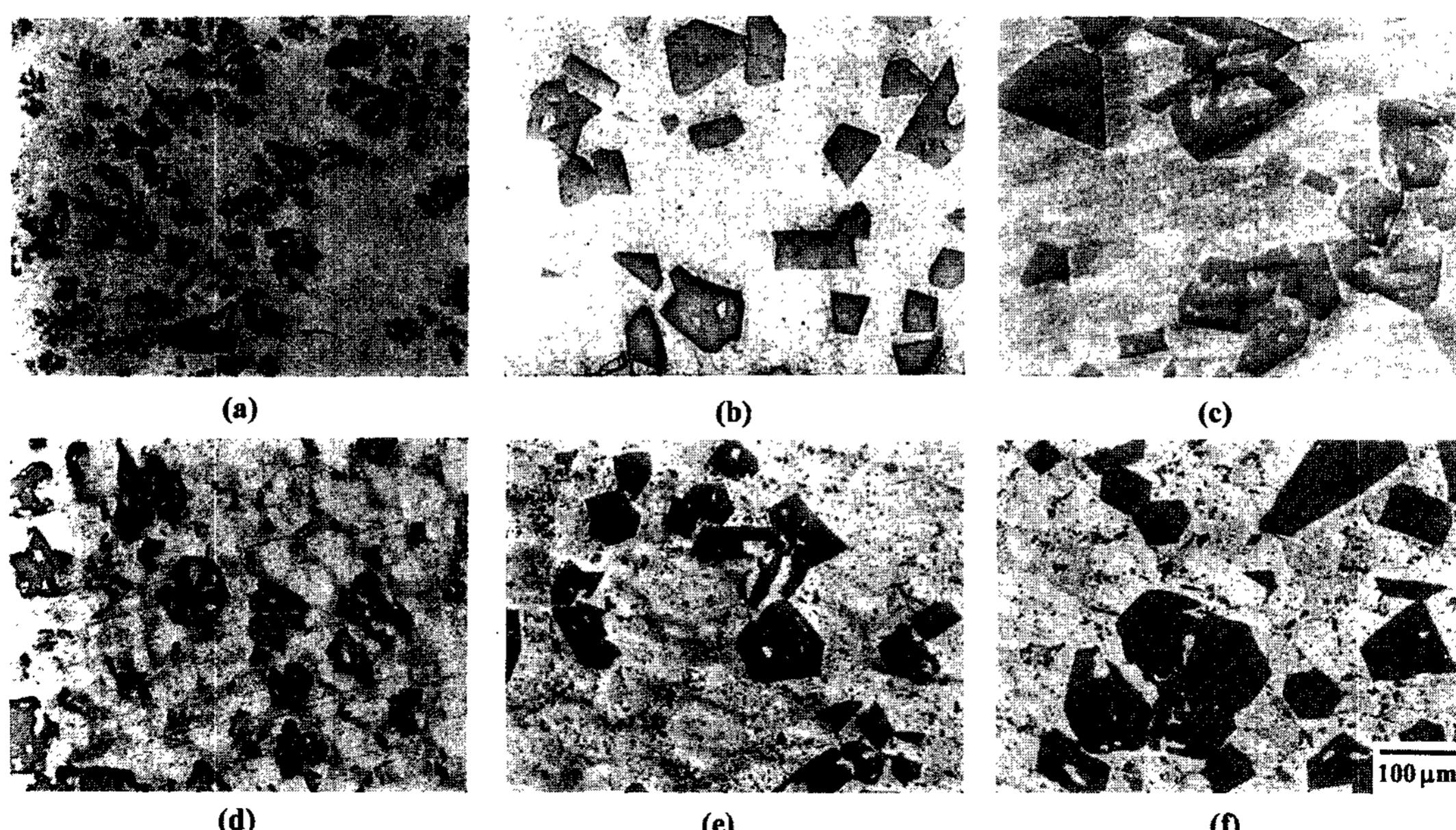


Fig. 2. Microstructural changes in Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P solidified with: (a) fast cooling rate; (b) intermediate cooling rate; and (c) slow cooling rate. (d), (e) and (f) show the microstructures corresponding to (a), (b) and (c) after semi-solid state reheating at 580°C for 30 min.

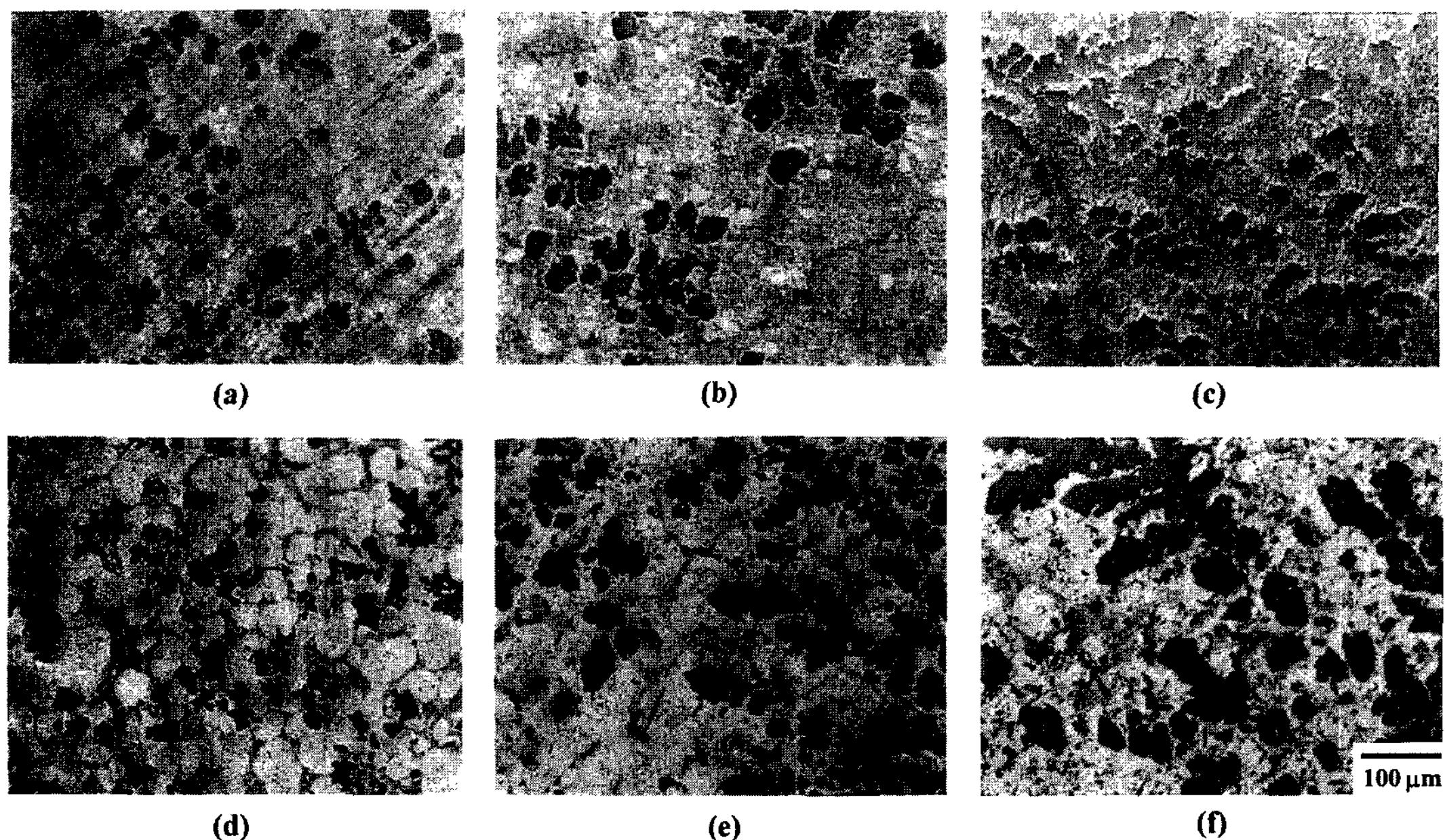


Fig. 3. Microstructural changes in Al-25wt%Si-0.1wt%Sr solidified with: (a) fast cooling rate; (b) intermediate cooling rate; and (c) slow cooling rate. (d), (e) and (f) show the microstructures corresponding to (a), (b) and (c) after semi-solid state reheating at 580°C for 30 min.

도가 빠를 때에는 거의 변화가 없으나(Al-25wt%Si-0.1wt%Sr에서 47.12 μm~binary에서 58.09 μm) 냉각 속도가 느린 경우에는 크게 미세화되는 경향을(Al-25wt%Si-0.1wt%Sr에서 57.57 μm~binary에서 98.22 μm) 보이고 있다. α -halo는 냉각속도에 따라 큰 변화가 없는 양상을 나타내었으나 반고상 재가열시와 마찬가지로 조대하고 구상에 가까운 α -halo가 형성된 것을 관찰할 수 있으며, 또한 주위에 직경 20 μm 이하의 미세한 Si 입자상들이 형성되어 있는 것도 볼 수 있다.

Al-25wt%Si 합금을 용해한 뒤 쇄기형의 금형에 용

탕을 주입하여 금형주조한 시료에서 중간정도의 냉각 속도를 가진 부분을 580°C에서 유지하면서 시간에 따른 초정 Si의 형상 변화를 관찰하여 Fig. 6에 도시하였다. 고상률이 낮기 때문에($f_s \approx 0.14$) 장시간 유지할 경우 시편이 점도가 낮고 액상에 가까운 형태로 변화하였다. 조대하던 α -halo가 유지시간의 증가에 따라 점차 감소되는 경향을 보였으며, Fig. 7에서 보인 것처럼 초정 Si 입자의 크기에는 큰 변화는 없지만 다소의 증가를 나타내었다.

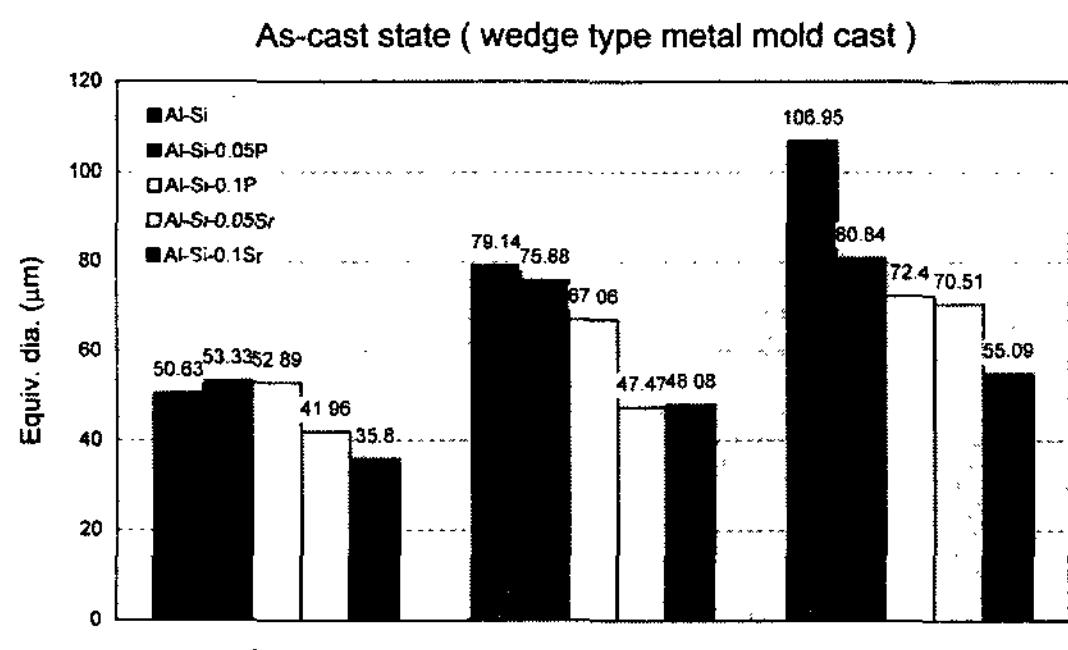


Fig. 4. Size distribution of Primary Si particles for wedge-type mold-cast Al-Si alloys.

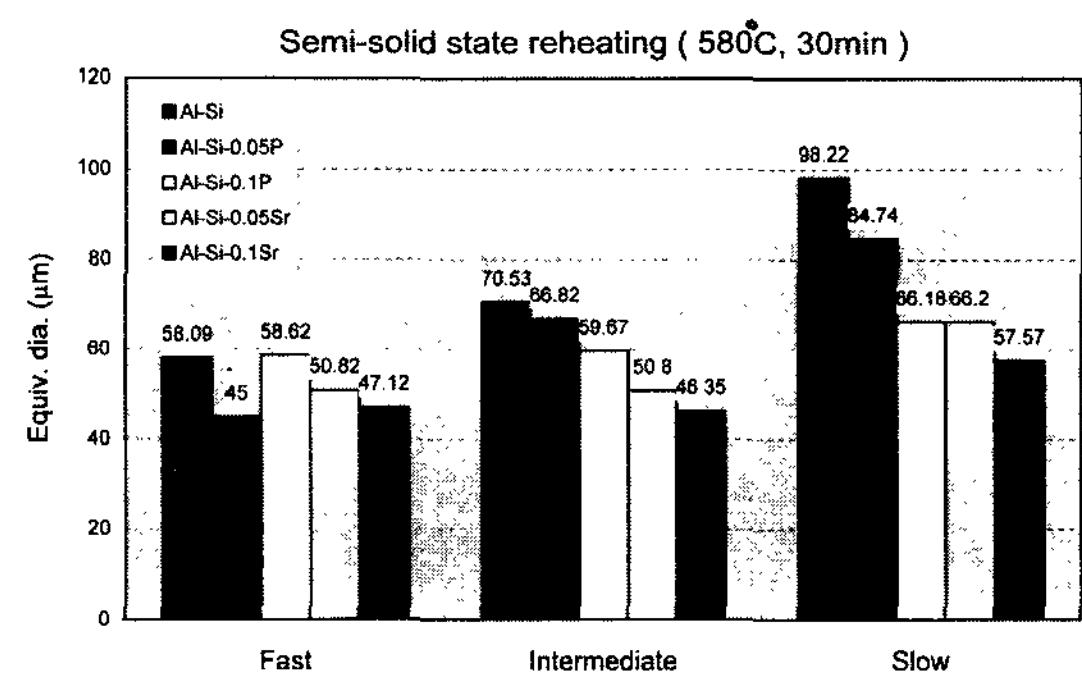


Fig. 5. Size distribution of Primary Si particles for wedge-type mold-cast Al-Si alloys after heat treatment at 580 °C for 30 min.

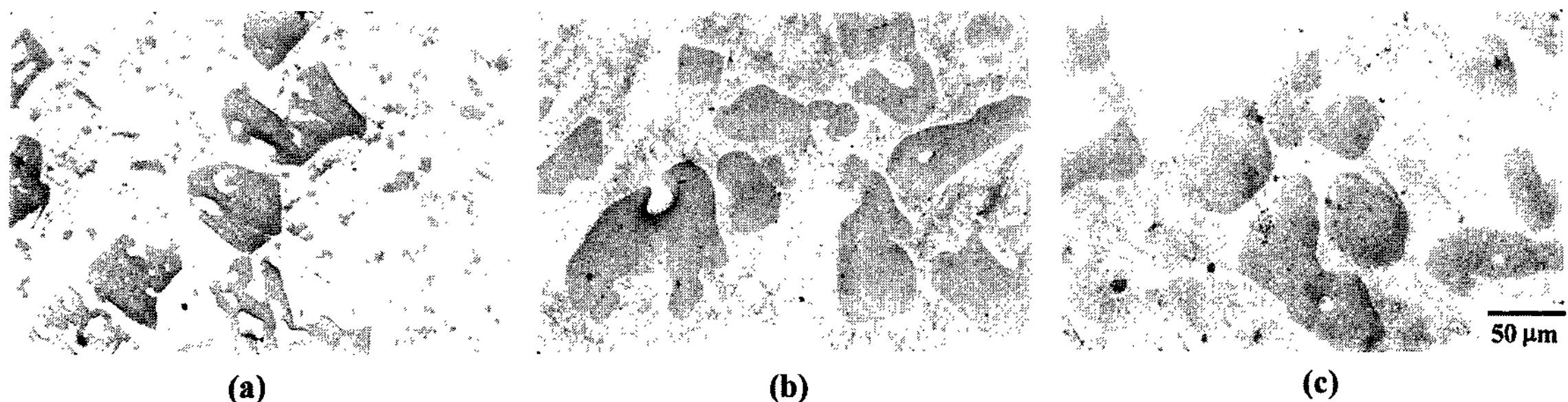


Fig. 6. Optical micrographs showing microstructure in wedge-type mold-cast Al-25Si after heat treatment at 580°C for (a) 30 min (b) 1 hr and (c) 2 hr.

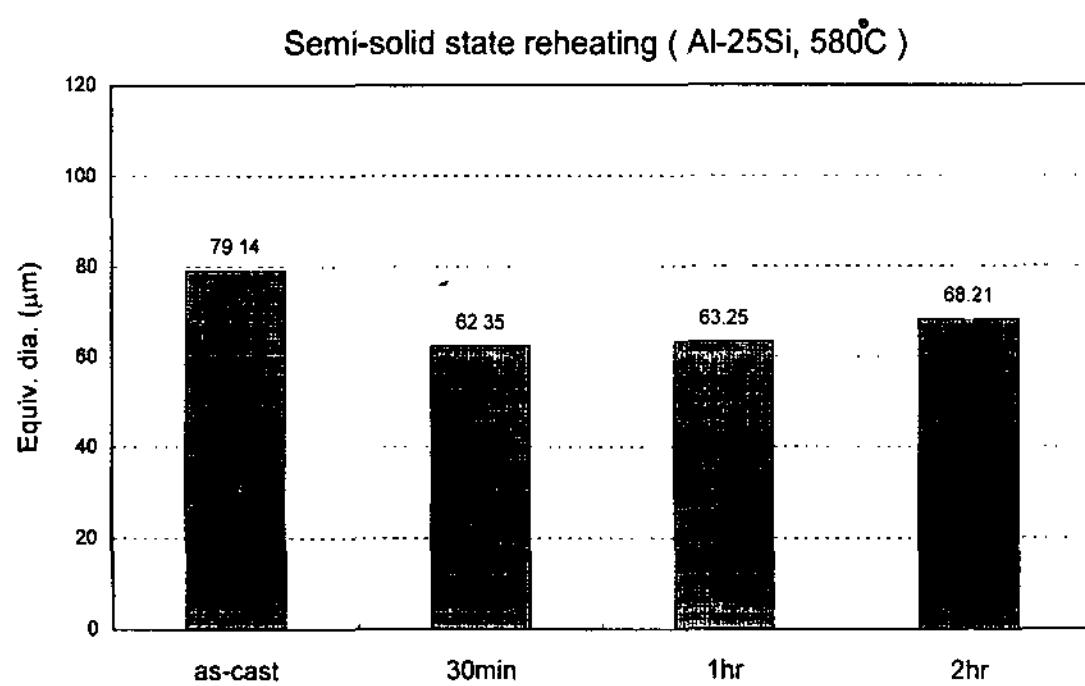


Fig. 7. Size distribution of primary Si particles for wedge-type mold-cast alloy with the variation of holding time.

3.2 압연 판재의 반고상 재가열

Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 합금을 용해하여 금형주조한 후 폭을 기준으로 반으로 절단하여 폭 30 mm × 두께 16 mm × 길이 100 mm의 시료로 만든 뒤 이를 두께 8 mm(압하율 50%)까지 열간압연하였을 때의 미세조직을 Fig. 8에 보였다. 압연 온도는 고상선 이하인 550°C였으며 한 pass 당 0.2 mm씩 두께를 줄여가면서 제조하였다. Fig. 8(a)에서 Fig. 8(c)까지에서는 각 합금을 압연한 직후에 얻어진 미세조직을 볼 수 있으며,

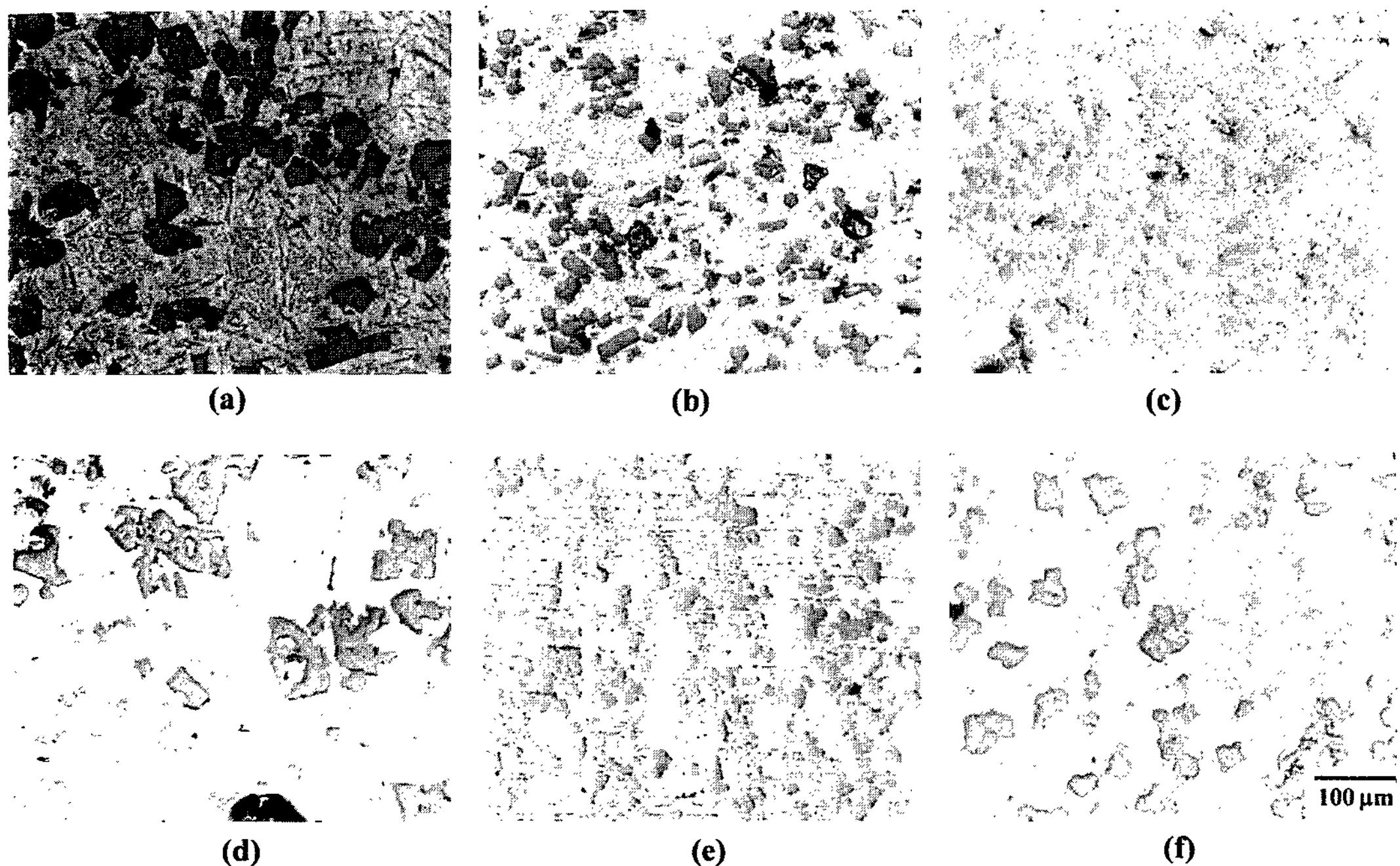


Fig. 8. Optical micrographs showing microstructure in hot-rolled sheet. (a) Al-25Si (b) Al-25Si-0.6Cu-0.1P and (c) Al-25Si-0.1Sr. (d), (e) and (f) show the microstructures corresponding to (a), (b) and (c) respectively after semi-solid state reheating at 580°C for 30 min.

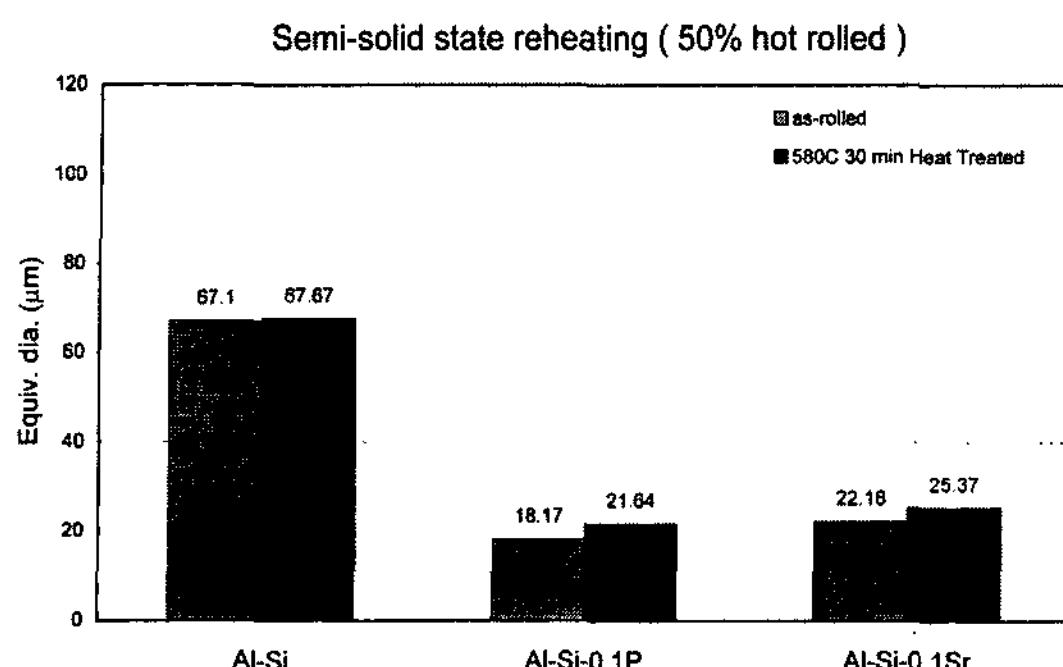


Fig. 9. Size distribution of primary Si particles for hot-rolled Al-Si sheet.

Fig. 8(d)에서 Fig. 8(f)까지는 각각의 압연된 시편을 580°C에서 30분간 반고상 재가열한 후의 미세조직을 나타내고 있다. 압연시 첨가원소 P와 Sr의 초정 Si 미세화 현상은 매우 강하게 나타났으며, 반고상 재가열 시 쇄기 형상에서의 경우와 마찬가지로 조대한 구상의 α -halo 와 미세한 Si 입자가 형성되었다. 입자 크기 변화는 Fig. 9에 도식적으로 보인 바와 같다. 반고상 재가열시 별다른 차이를 보이지는 않으나, 첨가 원소

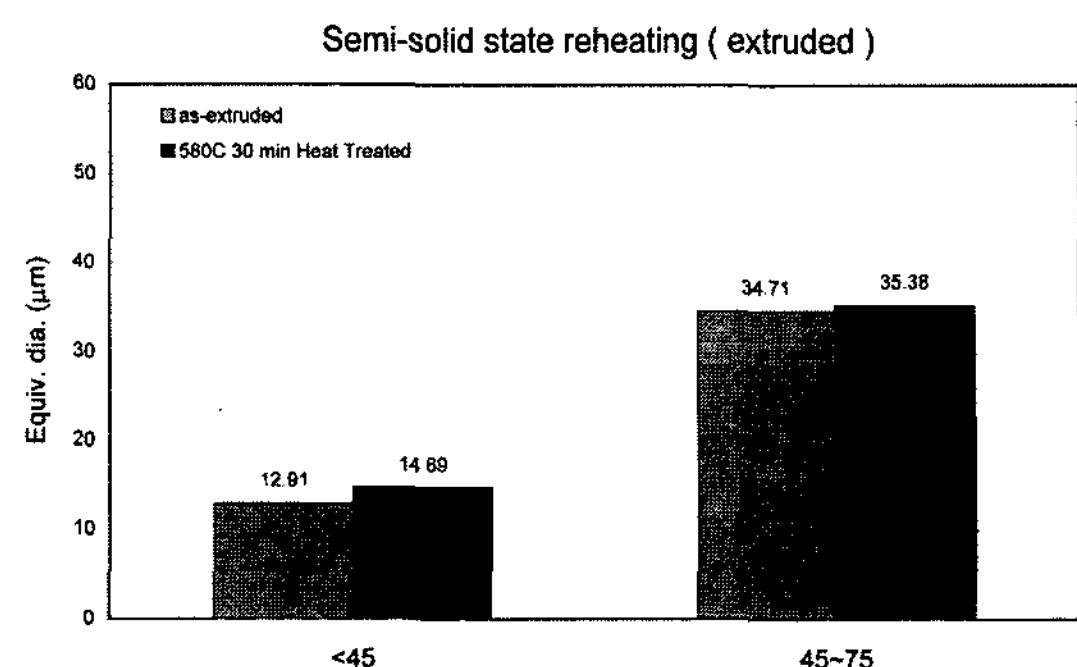


Fig. 11. Size distribution of primary Si particles for Si particulate reinforced Al composite.

에 의해서는 마찬가지로 입자 크기에 큰 차이(Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P에서 21.64 μm-binary에서 67.67μm)를 나타냄을 관찰할 수 있다.

3.3 Si 입자강화 Al기 복합재료의 반고상 재가열

Al 분말과 Si 분말을 80:20의 체적비로 혼합하여 압출온도 350°C에서 17.1:1 (94.1%)의 압출비로 압출을 행한 미세조직을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a),

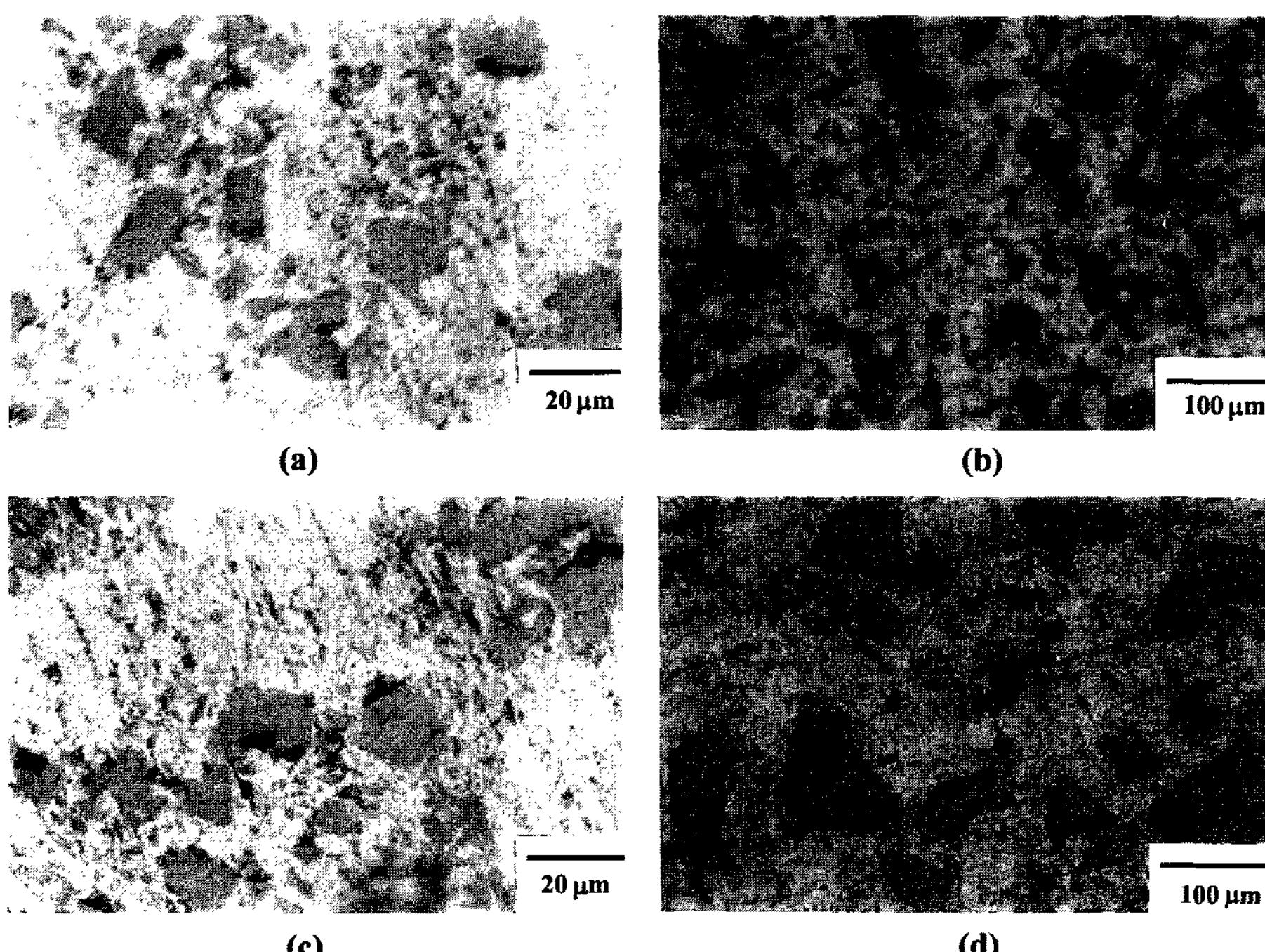


Fig. 10. Optical micrographs showing microstructure in Si particulate reinforced Al composite. (a) ~45 μ particles; and (b) 45~75 μ particles (c) and (d) show the microstructure corresponding to (a) and (b) respectively after heat treatment at 580°C for 30 min.

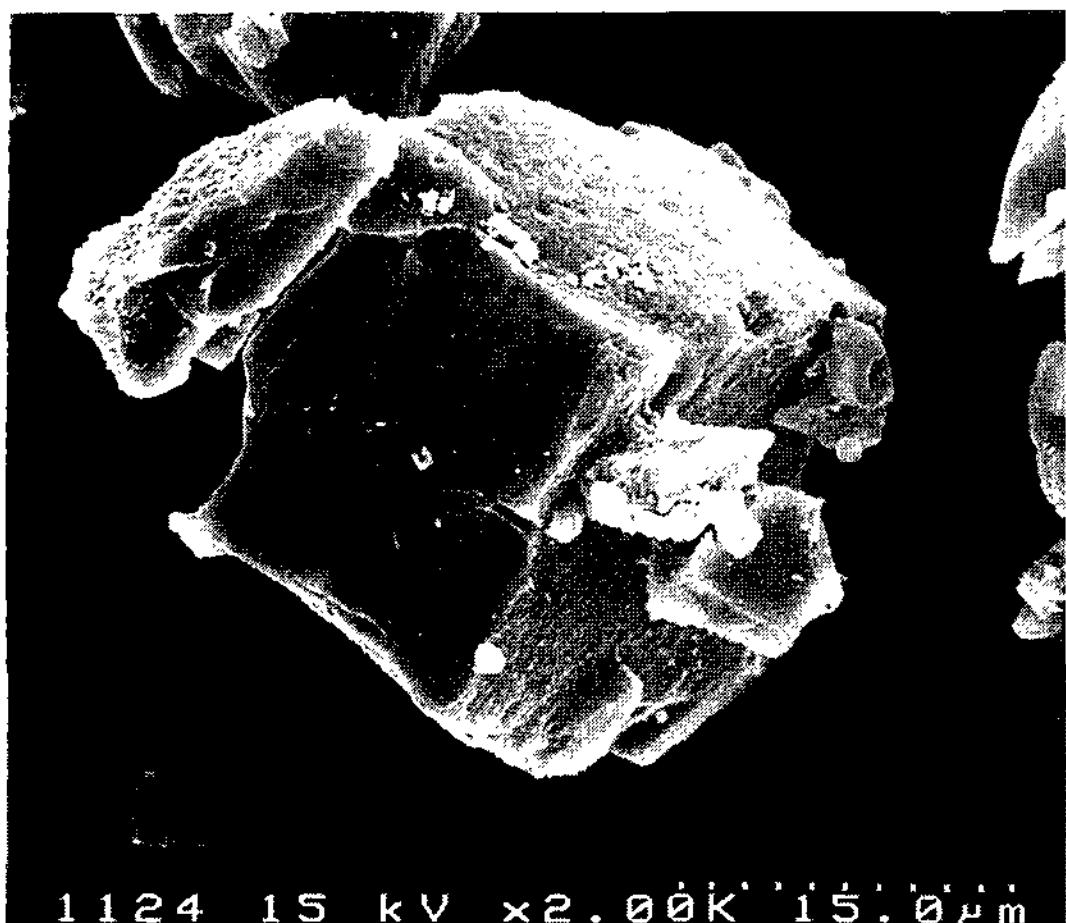


Fig. 12. Scanning Electron Microscopy images showing primary Si particle morphology.

Fig. 10(c)는 압출 직후의 미세조직, Fig. 10(b), Fig. 10(d)는 Fig. 10(a), Fig. 10(c)를 각각 580°C에서 30 분간 반응용처리한 경우의 미세조직을 보이고 있다. 다른 방법으로 제조된 경우와 달리 α -halo가 거의 형성되지 않음을 관찰할 수 있으며, 반고상 재가열시 초정 Si 입자의 크기는 Fig. 11에 나타내었다.

이러한 결과를 자세히 관찰해 보고자 580°C에서의 Si 입자의 형상과 계면 안정성을 조사하여 보고자 하였다. 압출재에 전해연마(전해액 : 67% H₂O+33% HNO₃, 전류 : 4A)를 행하고 주사전자현미경을 사용하여 Si 분말을 관찰하여 Fig. 12에 나타내었다. 580°C에서 24시간 유지한 후 분말을 관찰한 결과 Si 입자는 평활한 계면을 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 미세조직 경도측정

미세조직 변화기구에 대한 고찰 방법의 하나로 비커스 경도를 측정하여 보았다. Al α 상 내에 고용된 Si은 고용 강화 효과에 의해 경도를 높이며, 고용된 Si 조성이 커질수록 경도가 증가하게 된다. Al-25wt% Si 합금을 금형주조하여 580°C에서 30분 재가열해 준 시료에서, Si 입자로부터 Al α 상을 거쳐 공정상까지 약 10 μm 간격으로 비커스 경도를 10gf 중량으로 측정하였다. 측정점 간의 간격이 좁은 것을 감안하여 각각 다른 입자에서 수 차례 측정을 행하여 평균값을 취하였다. Fig. 13(a)는 경도 실험 위치를 도식적으로 나타낸 그림이며, Fig. 13(b)는 경도 측정 결과이다. 이 결과로부터 초정 Si 입자에 가까운 쪽으로부터 공정상

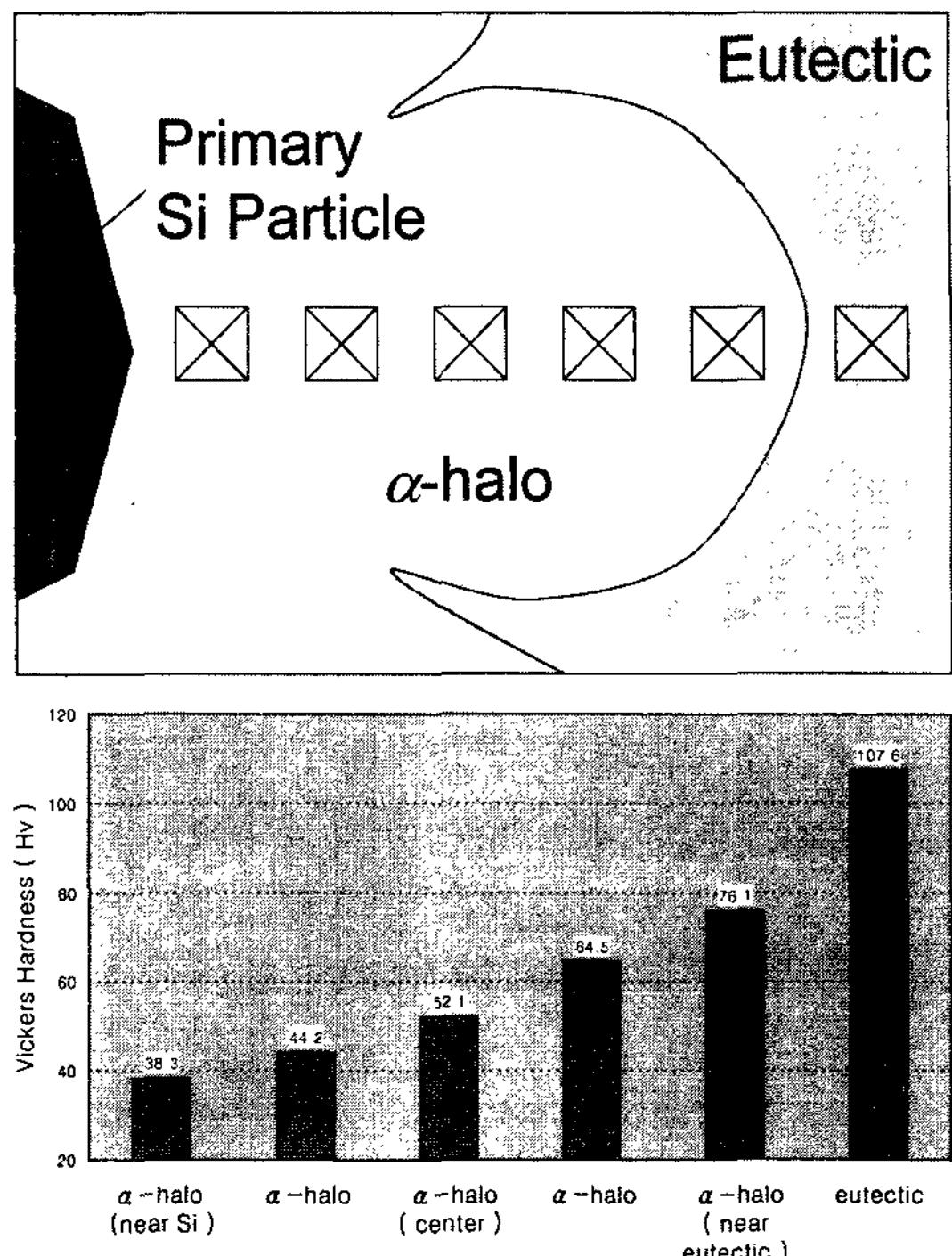


Fig. 13. (a) Schematic of indentation points for Vickers Hardness test (b) Vickers Hardness distribution in α -Al matrix.

쪽으로 가면서 경도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 같은 α 상 내에서도 Si 입자에 가까운 쪽이 Si 원소 함량이 낮음을 알 수 있다.

4. 고 칠

4.1 α -halo의 형성

쐐기 형상의 주조재에서, 냉각 속도가 느릴수록 초정 Si 입자의 크기가 커지는 것은 성장할 시간이 충분 했기 때문이며 α -halo의 크기 또한 조대화된다. 반고상 재가열했을 경우 α -halo는 기지의 상당부분을 차지할 정도로 크게 성장하였으며, α -halo 주위에 미세한 초정 Si 입자들이 다량 존재하고 있음을 볼 수 있다. 초정 Si 입자가 성장하면 입자 주위에 발생하는 국부적인 Si 성분 고갈로 인해 α -halo가 형성되고 Si 입자의 성장에 따라 α 상도 성장하게 된다[4]. 이 α 상의 성장에 의해 α 상 주위에 다시 국부적인 Al 성분 고갈이 발생하게 되어 미세한 Si 입자들을 형성하게 되는 것으로 사료된다. 또 재가열 상태에서의 시간이 흐름에 따라 이러한 미세한 Si 입자 주위에도 α -halo 영역이

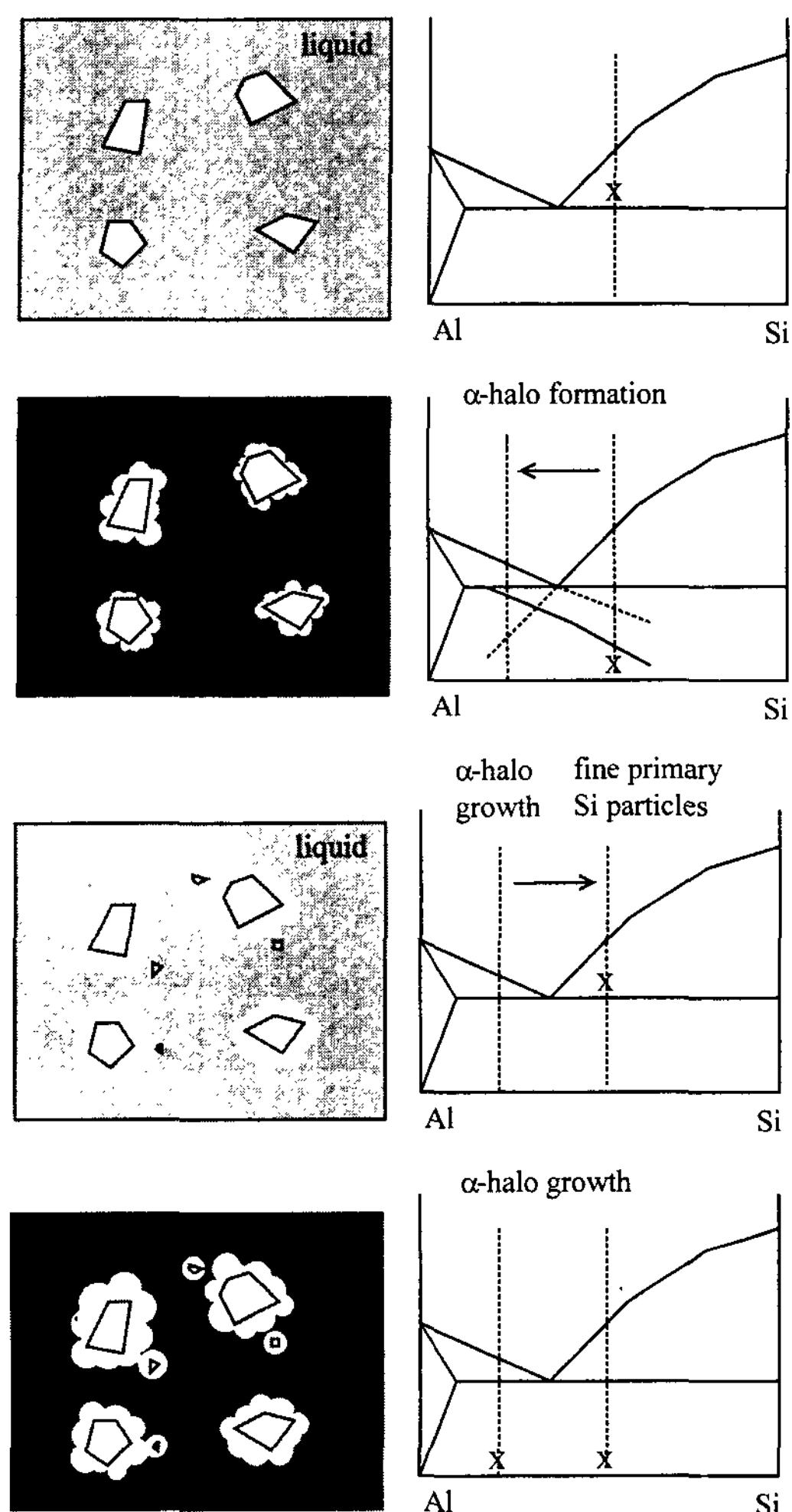


Fig. 14. Schematic of α -halo formation mechanism during semi-solid state reheating in Al-Si alloys.

형성되고 있다. Fig. 14는 이러한 조성의 변화를 상태도와 비교해 본 것이다. 평형 조건에서는 Si 입자 외 부분에서는 공정상이 형성되어야 하나, Coupled zone의 조성차에 의해 공정상과 함께 α 상이 형성된다.

고갈에 의한 α -halo의 형성에 대한 증거로서, 비커스 경도가 공정상 쪽으로 갈수록 증가하는 것을 들 수 있다. Si 초정의 성장으로 인해 초정 주위의 Si 성분이 고갈되므로 초정에 가까울수록 Si 함량이 낮고 이에 따라 미소 경도가 감소하게 되는 것으로 사료된다.

Al-25wt%Si 합금의 췌기 모양 주조재를 580°C에서 지속적으로 반고상 재가열하면, 고액공존 영역에서의 유지시간이 길어져 평형 고상률($f_s = 0.14$)에 가까워지면서 액상의 양이 증가하여 확산이 강해질 것이다.

유지시간이 길어질수록 α -halo의 영역이 감소하며 미세한 Si 입자가 소멸하는 현상을 보이는데, 미세한 Si 입자가 액상인 α -halo 내로 용해되어 공정상을 이루어 전반적인 α -halo의 영역을 좁아지게 하는 것으로 사료된다.

Si 입자 강화 Al기 복합재를 반고상 재가열시, 초정 Si 입자의 크기에는 큰 변화가 없었으며 특히 다른 방법으로 제조된 경우와 달리 α -halo가 거의 형성되지 않음을 관찰하였는데, 이는 압출한 분말이 산화막을 가지고 있어서 기지와 초정 Si 입자간 확산이 어려웠기 때문으로 사료된다.

4.2 초정 Si 입자의 미세화

Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 합금의 반고상 재가열된 췌기 모양 주조재에서, 초정 Si 입자의 크기는 냉각속도가 빠를 때에는 거의 변화가 없으나 냉각속도가 느린 경우에는 Al-25wt%Si 합금에 비해 P과 Sr이 첨가된 합금에서 미세화되는 경향을 보였는데, 이는 입자 성장이 시간의 함수이므로 충분한 시간이 있어야 첨가 원소의 미세화 효과가 분명하게 나타날 수 있기 때문인 것으로 사료된다. P을 첨가한 경우 초정 Si 입자와 기지는 facet 한 계면을 그대로 유지하나 Sr을 첨가한 경우 non-faceted 계면을 가지고 있는 것은, 이미 보고된 바와 같이 P을 첨가할 경우 핵생성이 촉진되는 작용에 의해 초정 Si 이 미세화되고, Sr을 첨가할 경우 준고상 선의 저하와 응고시 잔류액상의 점성증가의 영향에 의해 초정 Si 이 미세화되어 서로 다른 미세화기구를 가지고 있는 것에 기인한다고 보여진다.

5. 결 론

- 1) Si 입자의 크기는 냉각속도가 빠를수록 감소하였으며, 특히 P 및 Sr의 첨가에 의해서도 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 입자 크기 분포는 반고상 재가열 후에도 유사한 경향을 보였다.

- 2) 공정점 직상 온도로의 재가열시 Si 입자 형상에는 큰 변화가 없으나 구형에 가까운 α -halo 가 Si 입자 주위에 형성되고, 그 주위에는 미세한 Si 입자들이 나타난다. 이러한 α -halo 는 초정 Si 입자의 성장으로 인한 Si 성분의 고갈로 인해 형성되고, 이는 초정 Si 입자의 성장과 더불어 함께 성장한다. α -halo 가 조대화

되면 주위에는 2 차적인 Al 성분의 고갈이 생기고, 따라서 새롭게 미세한 Si 입자들이 석출된다.

3) 반고상 재가열 온도에서 장시간 유지하였을 경우 액상률 증가에 의한 강한 확산에 의해 미세한 Si 입자들은 소멸하고 α -halo의 크기 또한 감소한다. Si 입자에 산화막이 형성되어 있는 복합재료의 경우 확산이 어려워 α -halo가 거의 형성되지 않았다.

4) 재가열전 가공하였을 경우 Si 입자 크기가 감소되었으며, 특히 P 및 Sr을 첨가한 합금을 가공하였을 때에 가장 큰 미세화 효과를 나타내었다. 압연시 첨가 원소는 핵생성과 재결정을 촉진시켜 초정 Si 입자의 크기를 크게 감소시켰다.

참 고 문 헌

- [1] 이정일, 이호인 : “고액공존금속의 성형기술 심포지엄(I)”, 대한금속학회 외, (1996) 5.
- [2] D. B. Spencer, R. Mehrabian, and M. C. Flemings : Met. Trans., Vol. 3 (1972) 1925.
- [3] G. E. Dieter :Mechanical Metallurgy, 3rd Ed., McGraw-Hill, New-York (1990) 137.
- [4] G. A. Chadwick : “Metallography of phase transformations”, Butterworks, 126.
- [5] F. L. Arnold and J. S. Prestley : AFS Casting Congress Paper, AFS, (1961) 61.
- [6] 北岡山治 외 : “アルミニウムの組織と性質”, 輕金屬學會 (1991) 231.