

|||||||
論 文
|||||||

과공정 Al-Si 합금의 반응고 교반시 초정 Si 형상에 미치는 교반조건 및 개량원소 첨가 영향

김인준 · 김도향

Effects of Stirring Condition and Refining Element Addition on the Primary Si Particle Morphology of Hypereutectic Al-Si Alloys Semi-Solid State Processing

In-Joon Kim and Do-Hyang Kim

Abstract

Microstructural characteristics of semi-solid state processed hypereutectic Al-Si alloys have been investigated. Main concern of the present study is to investigate the effects of P and Sr addition on the size and morphology change of the primary Si particles. Refinement of the primary Si particles was observed with the addition of P and Sr at the early stage of semi-solid state processing, but such a refining effects became negligible resulting in Si particles with a near-spherical morphology with continuous stirring. This implies that the microstructural transformation mechanism became more dependent to stirring effects than to the alloying effects during semi-solid state processing. Brittle fracture and agglomeration were proposed as the mechanisms for microstructural alterations during semi-solid state processing.

(Received June 30, 1998)

1. 서 론

반응고 가공법(semi-solid state processing)은 주조공정과 열간가공공정을 복합시킨 제조법으로, 품질, 생산성, 비용 면에서 우수하고 최종 형상에 가까운 형상의 부품제조가 가능하다[1]. 1971년 미국의 Flemings [2-3]에 의해 기본 원리가 제시되었고, 1980년대 중반 미국의 Alumax사에서 알루미늄 마스터 실린더를 상용화한 이후 근래에는 상업화를 위한 부품제조에 많은 노력이 이루어지고 있으며, 자동차용 경량합금 소재 부품을 비롯하여 항공, 군사, 산업용의 각종 주·단조 제품에 적용되고 있다.

효과적인 반고상 성형을 위해서는 초기 미세조직에 수지상 조직이 존재하는 것보다 미세한 구형 입자가 균일하게 분포하는 것이 바람직하다. 미세한 구형 입자의 초정을 얻기 위해 이미 많은 연구가 이루어졌지만, Al-Si 합금에서 미세화 원소로 알려져 있는 P 이나

Sr의 첨가효과와 반응고 상태의 교반조직과의 관계는 아직 밝혀지지 않고 있다. 이에 본 연구에서는 과공정 Al-Si 합금을 반응고 가공시 P 및 Sr의 미세화 원소의 첨가 및 교반 공정인자의 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰하고 냉각 방법에 따른 변화 또한 비교해 보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 과공정 Al-Si 합금은 각각 850°C에서 Al-25wt%Si 모합금에 Cu-15wt%P 모합금 또는 Al-10wt%Si-10wt%Sr 모합금을 첨가하여 흑연도가니 내에서 제조하였다. 제조된 합금의 목표조성은 Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr(이후 각 합금의 명칭은 Al-25Si, Al-25Si-0.1P, Al-25Si-0.1Sr로 언급할 것임)이었다.

기계적 교반법에 의한 반응고 가공을 위하여 제작

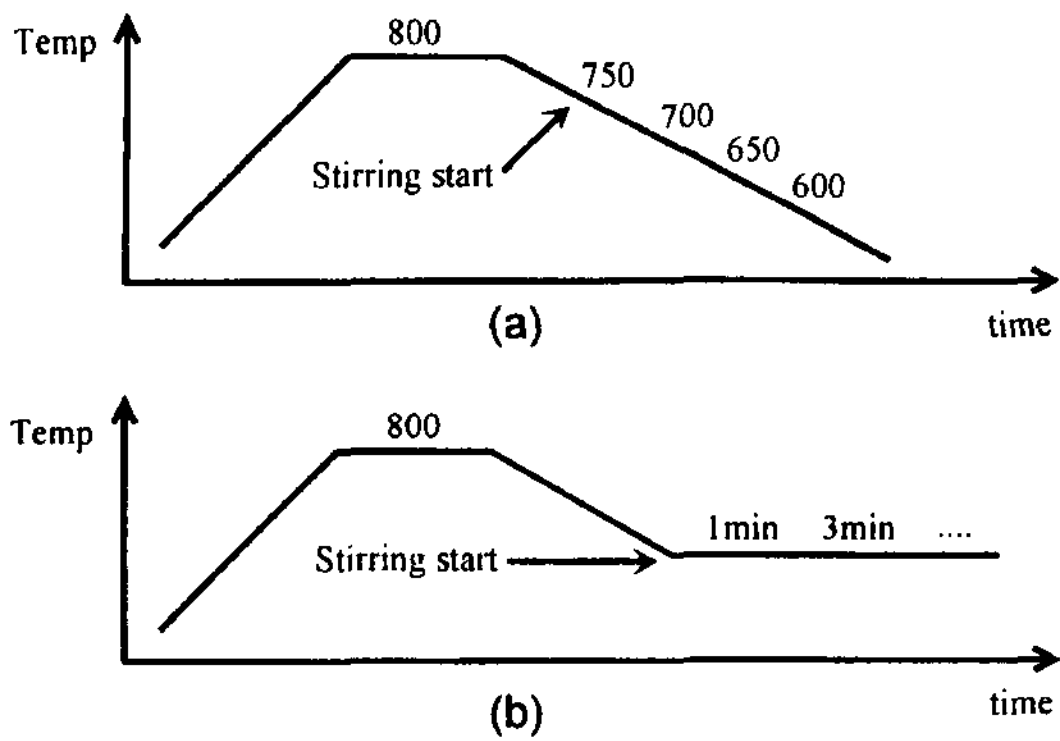


Fig. 1. Schematic of temperature changes during (a) continuous cooling; and (b) isothermal stirring.

된 교반로는, 스테인레스 지지대 위에 고정된 직경 50 mm × 높이 140 mm의 흑연도가니 내에 조성에 맞는 모합금을 넣고 대기 중에서 용융한 후, 냉각하면서 반응고 가공을 행하는 구조를 지니고 있다. 모터를 이용하여 폭 46 mm × 높이 80 mm × 두께 30 mm인 패들 (paddle)형의 교반자를 슬러리 내에 담가 교반을 행하였으며, 교반자의 속도는 300 ± 20 rpm으로 유지시켰고, 흑연 도가니에 수직으로 직경 3.5 mm × 깊이 100 mm의 구멍을 뚫고 K type 열전대를 삽입하여 용탕의 온도를 측정하였다. 반응고 가공은 두 가지 방법으로 행하였으며, 각각의 방법에서의 시간에 따른 온도 변화는 그림 1에 나타내었다. 연속냉각교반시 용융된 합금을 8°C/min로 냉각하면서 액상선에서부터 교반을 시작하였으며, 고상선에 이르기 직전인 580°C까지 연

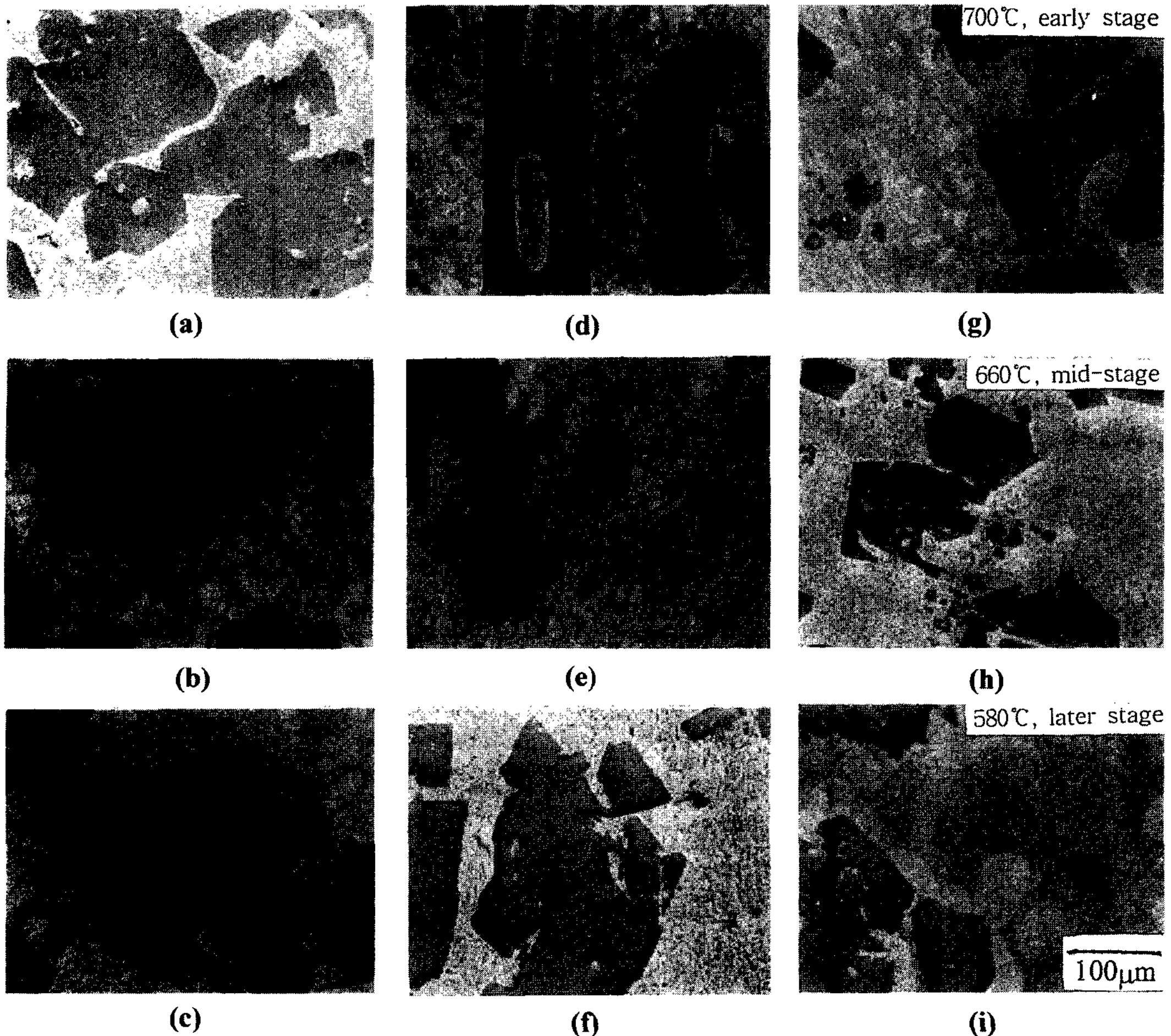


Fig. 2. Optical micrographs showing microstructural changes during continuous cooling: (a)~(c) Al-25Si; (d)~(f) Al-25Si-0.1P; and (g)~(i) Al-25Si-0.1Sr, respectively.

속적으로 냉각, 교반하며 온도와 시간에 따라 시료를 채취하였다. 등은 교반시 용융된 합금을 5°C/min로 냉각하여 640°C에 이르게 한 다음, 640±5°C의 온도를 유지하면서 교반을 행하였다. 시료는 시간에 따라 채취하였으며, 30분까지 교반을 행하였다.

광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였으며, 초정 Si 입자 형상의 변화를 관찰하기 위해서는 33% HNO₃ 용액에서 2A의 전류로 전해추출하여 입자를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 입자들의 크기 분포와 구상화 정도를 파악하기 위하여 영상분석기를 사용하였으며, 입자들의 크기 분포는 각 입자의 면적을 원으로 가정하였을 때의 지름 (equivalent diameter)으로 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 연속 냉각 교반

그림 2는 용융된 합금을 8°C/min로 냉각하면서 액상선에서부터 교반을 시작하여 580°C까지 연속적으로 냉각, 교반하는 연속냉각교반시 온도에 따라 채취한 시료의 미세조직을 보이고 있다. 그림 2(a)부터 그림 2(c)는 Al-25Si, 그림 2(d)부터 그림 2(f)는 Al-25Si-0.1P, 그림 2(g)부터 그림 2(i)는 Al-25Si-0.1Sr에서 얻어진 미세조직이며, 각각에 대해 700°C, 660°C, 580°C에서 채취한 시료의 미세조직을 차례로 나타내었다. P 과 Sr의 첨가 영향에 의해 초기에는 입자 크기가 감소하였음을 관찰할 수 있으며, 냉각이 계속됨에 따라 입자크기가 증가하고 첨가원소의 영향이 감소함을 볼 수 있다. 교반을 시작한지 얼마 되지 않은 700°C에서는 입자와 기지 간에 비교적 faceted 한 계

면이 형성하고 초정 Si 입자들은 plate 형상에 가까우나, 교반이 긴 시간 진행된 580°C에서의 경우 non-faceted 계면이 형성되어 있고 비교적 구형에 가까운 초정 Si 입자 분포를 보인다. 입자의 크기 변화는 그림 3에 정량적으로 도시하였다. 그림에서 보이는 것처럼 연속냉각 교반시 액상선 부근에서는 Al-25Si, Al-25Si-0.1P, Al-25Si-0.1Sr 의 입자크기의 평균값이 각각 99.61 μm, 82.6 μm, 67.63 μm였으나 고상선 부근에서는 각각 135.5 μm, 118.2 μm, 129.5 μm로 입자 크기의 차이가 줄어든 것을 관찰할 수 있다.

3.2 등은 교반

그림 4는 용융된 합금을 5°C/min 로 냉각하여 640°C에 이르게 하여 640±5°C의 온도를 유지하면서 교반을 행한 등은교반시 시간에 따라 채취된 시료의 미세조직을 나타내고 있다. 그림 4(a)부터 그림 4(d)는 Al-25Si, 그림 4(e)부터 그림 4(h)는 Al-25Si-0.1P, 그림 4(i)부터 그림 4(l)은 Al-25Si-0.1Sr 에서 얻어진 미세조직이며, 각각에 대해 무교반, 1분 교반, 3분 교반, 30분 교반시 얻어진 시료의 미세조직을 나타내었다. 연속냉각교반시의 결과와 마찬가지로 P과 Sr을 첨가하였을 경우 무교반 상태에서의 초정 Si 입자 크기는 감소하는 경향을 보였다. 또 교반을 시작하면서 1~3분 내에 입자 크기가 큰 폭으로 감소함을 볼 수 있으며, 이후 30분까지의 교반에서는 입자 크기에 큰 변화가 보이지 않았다. 등은 교반에 따른 미세화 경향은 그림 5에 정량적으로 도시하였다. 등은 교반시 1~3분 내의 초기에 입자크기가 상당히 감소하였으며, 이후 30분에 이르기까지 입자 크기에 큰 변화가 없고 30~50 μm의 입자 크기로 수렴해 가는 경향을 관찰할 수 있다.

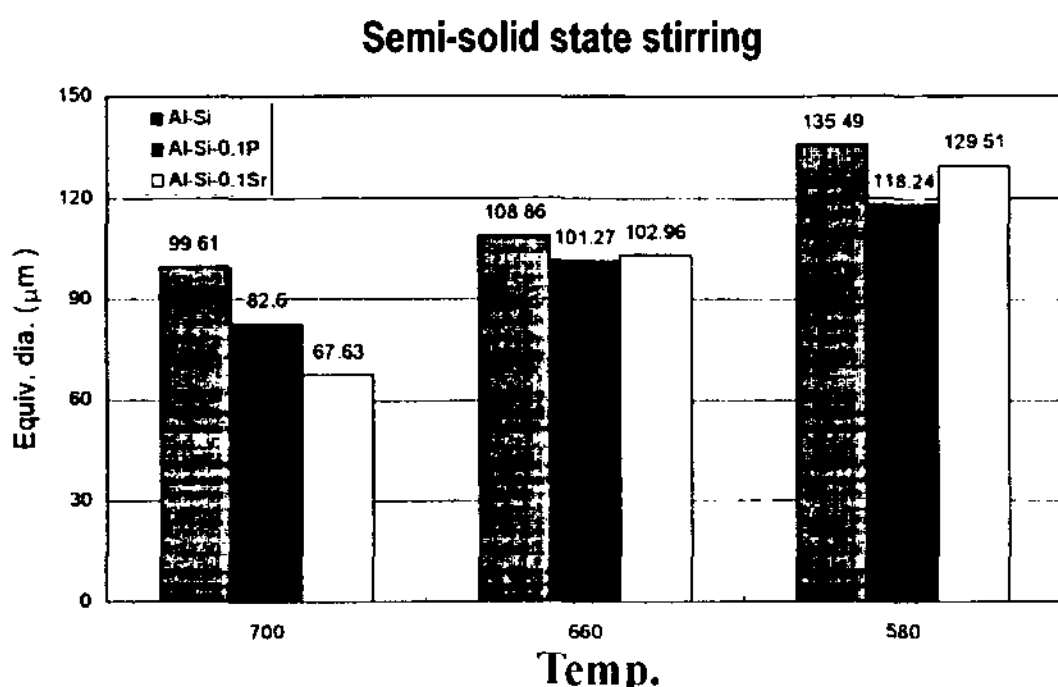


Fig. 3. Primary Si particle size distribution in continuous cooling

3.3 초정 Si 입자 형상 관찰

그림 6은 교반 전후의 Si 입자 형상의 변화를 관찰하고자 전해추출을 행하여 얻은 Si 분말의 주사전자현미경 관찰 결과이다. 그림 6(a)는 무교반시의 초정 Si 입자 형상이며, 그림 6(b)는 액상선에서부터 8°C/min로 냉각하면서 공정점 직상인 580°C에서 얻어진 초정 Si 입자 형상이다. Facet 계면을 가진 판상 형태의 초정 Si 입자가 파괴, 합체, 마모 등의 다양한 미세조직 변화 기구를 통해 non-facet 계면을 가진 구상에 가까운 형상의 입자로 변화한 것을 관찰할 수 있다. 특히 그림 6(b)에서 보이는 초정 Si 입자는, 구상에 가까운

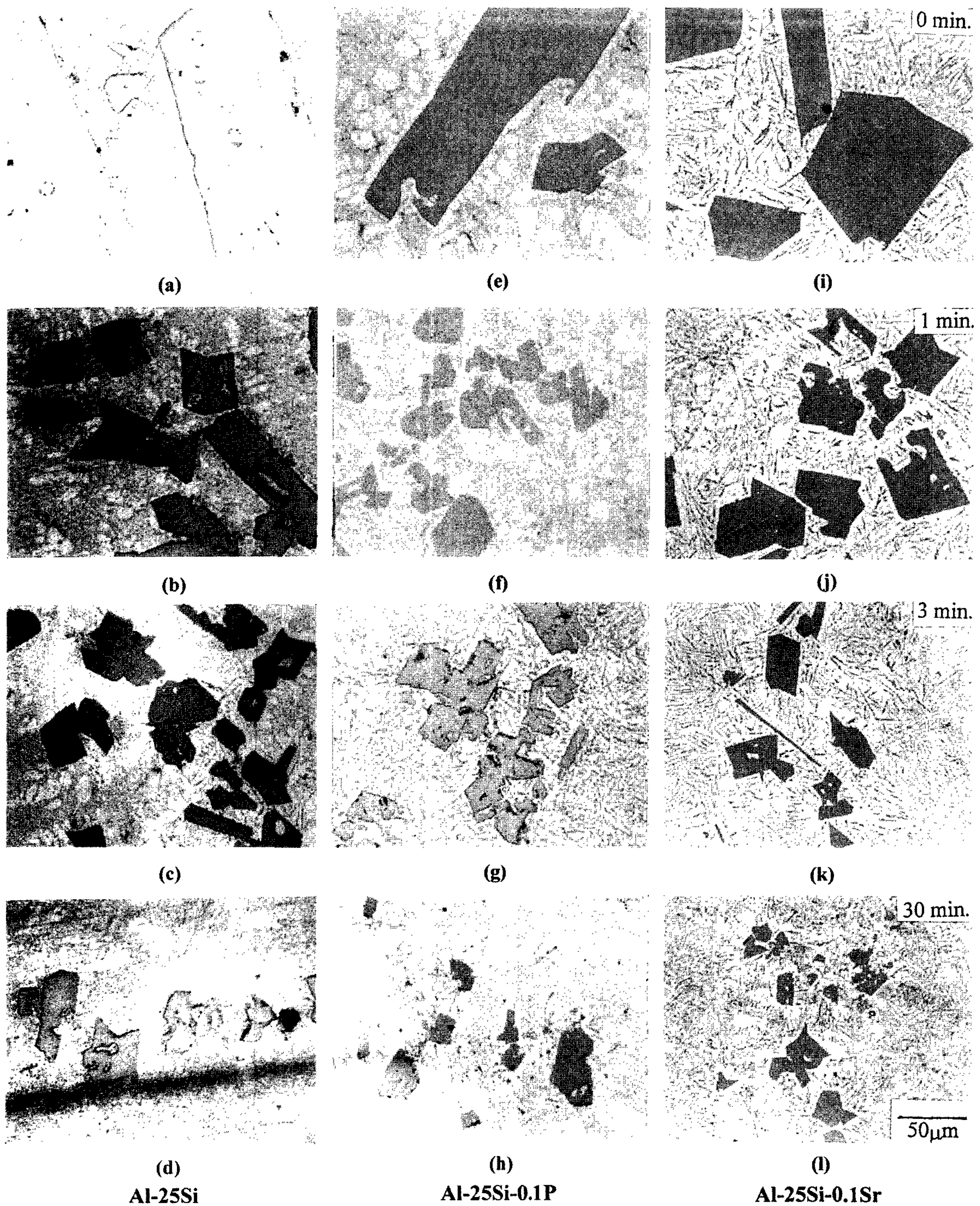


Fig. 4. Optical micrographs showing microstructural changes during isothermal shearing : (a)~(d) Al-25Si; (e)~(h) Al-25Si-0.1P; and (i)~(l) Al-25Si-0.1Sr, respectively.

입자 하나 안에서 많은 facet 계면을 관찰할 수 있다.

그림 7에는 Al-25Si 합금을 용해한 뒤 5°C/min로 냉

각하면서 액상선에서부터 교반을 시작하여 650°C에

서 얻어진 시료의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한

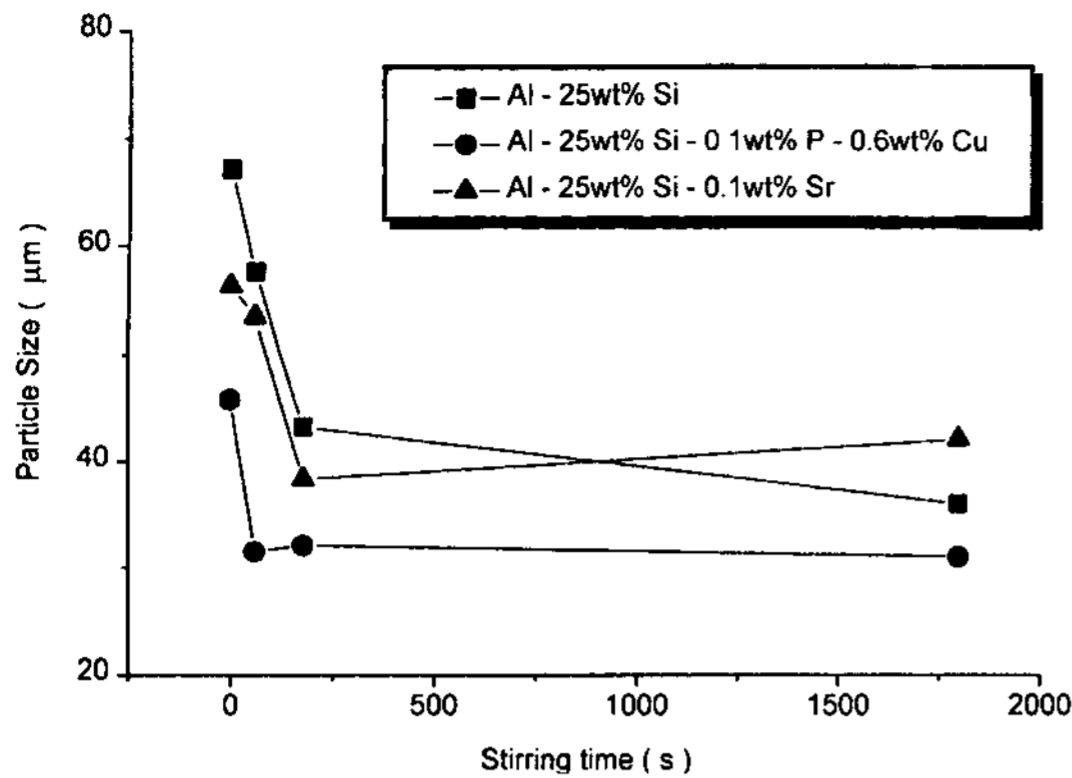


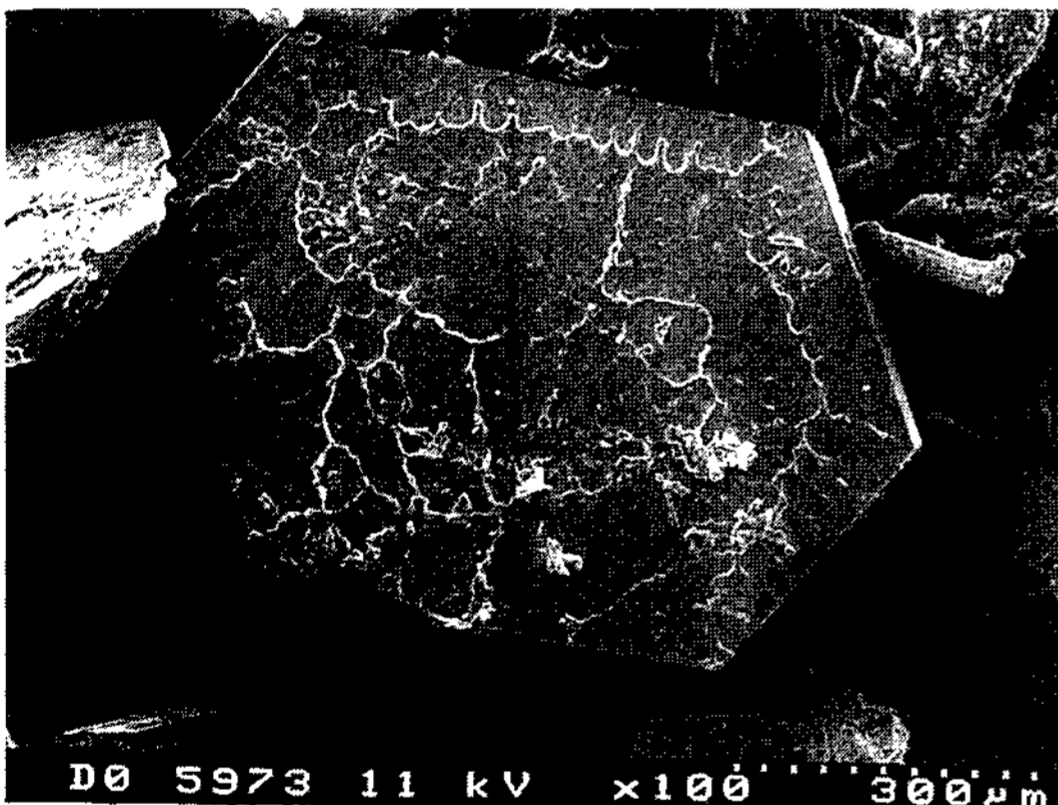
Fig. 5. Primary Si particle size distribution during isothermal shearing.

후, 수십 µm 씩 연마하고 같은 장소를 지속적으로 관찰하는 방법, 즉 연속 단면 관찰(serial sectioning)을 행한 결과를 나타내었다. 단면의 미세조직 영상은 영상 분석기를 사용하여 얻은 것으로, 그림 7(a)를 기준으로 하여 그림 7(b)부터 그림 7(f)까지의 미세조직은 각각 45 µm, 22 µm, 36 µm, 29 µm, 38 µm 연마 후 관찰한 것이다. 그림 7에서 보여진 미세조직을 Auto-CAD 소프트웨어를 사용하여 3차원적으로 재현하여 그림 8에 나타내었으며, 각각의 단면 미세조직에서 나타나는 입자군(粒子群)은 하나의 조대한 구형 입자의 형상을 띠고 있는 것을 볼 수 있다. 이로부터 입자군을 구성하는 입자들은 각각 일부 또는 전체가 입자군 내의 서로 다른 입자들과 합체하여 구형의 조대한 입자를 형성하는 것으로 예측할 수 있다.

4. 고찰

4.1 P 및 Sr의 첨가에 의한 초정 Si 입자 미세화 효과
과공정 Al-Si 합금은 경도, 내마모성 등 여러 가지 기계적 성질이 우수하나 냉각속도가 느릴 경우 조대하고(100 µm order) 취성이 강한 초정 Si 입자가 형성되어 기계적 성질을 열화시킨다. 따라서 초정 Si 입자의 미세화에 대해서는 많은 연구가 이미 진행되어져 있으며, 이미 보고된 바에 의하면 P를 첨가할 경우 핵생성이 촉진되어 초정 Si 입자가 미세화되고 Sr을 첨가할 경우 공정입자 미세화에 겸하여 초정 Si 입자가 미세화 된다고 알려져 있다[4-5]. 연속 냉각교반시 입자 크기가 P과 Sr 첨가에 의해 다소 감소한 것은 일반적인 중력주조시와 유사한 기구에 의한 것이고, 냉각이 계속됨에 따라 입자크기가 증가하는 것은 온도 하강에 따르는 고상율 증가와 Ostwald 성장에 기인하는 것이다. 교반 초기에는 첨가원소에 의한 미세화 경향이 강하게 나타났으나 교반이 지속되면서 첨가원소에 의한 핵생성, 재결정의 영향보다 교반에 의한 기계적 미세조직 변화의 영향이 강해지기 때문에 첨가원소의 미세화 효과가 감소한 것으로 사료된다.

등온교반시 교반 전에는 P과 Sr을 첨가하였을 경우 초정 Si 입자 크기가 감소하는 경향을 보였다. 그러나 교반이 진행됨에 따라 1~3분 내에 입자 크기가 큰 폭으로 감소하고 그 이후는 어느 정도 일정한 크기로 수렴함을 볼 수 있으며, 이는 교반력에 의한 미세조직 변화가 지배적으로 작용하여 일정한 평균 크기(본 연



(a)



(b)

Fig. 6. Morphological changes in primary Si particles: (a) unstirred primary Si particle; and (b) continuously stirred primary Si particle.

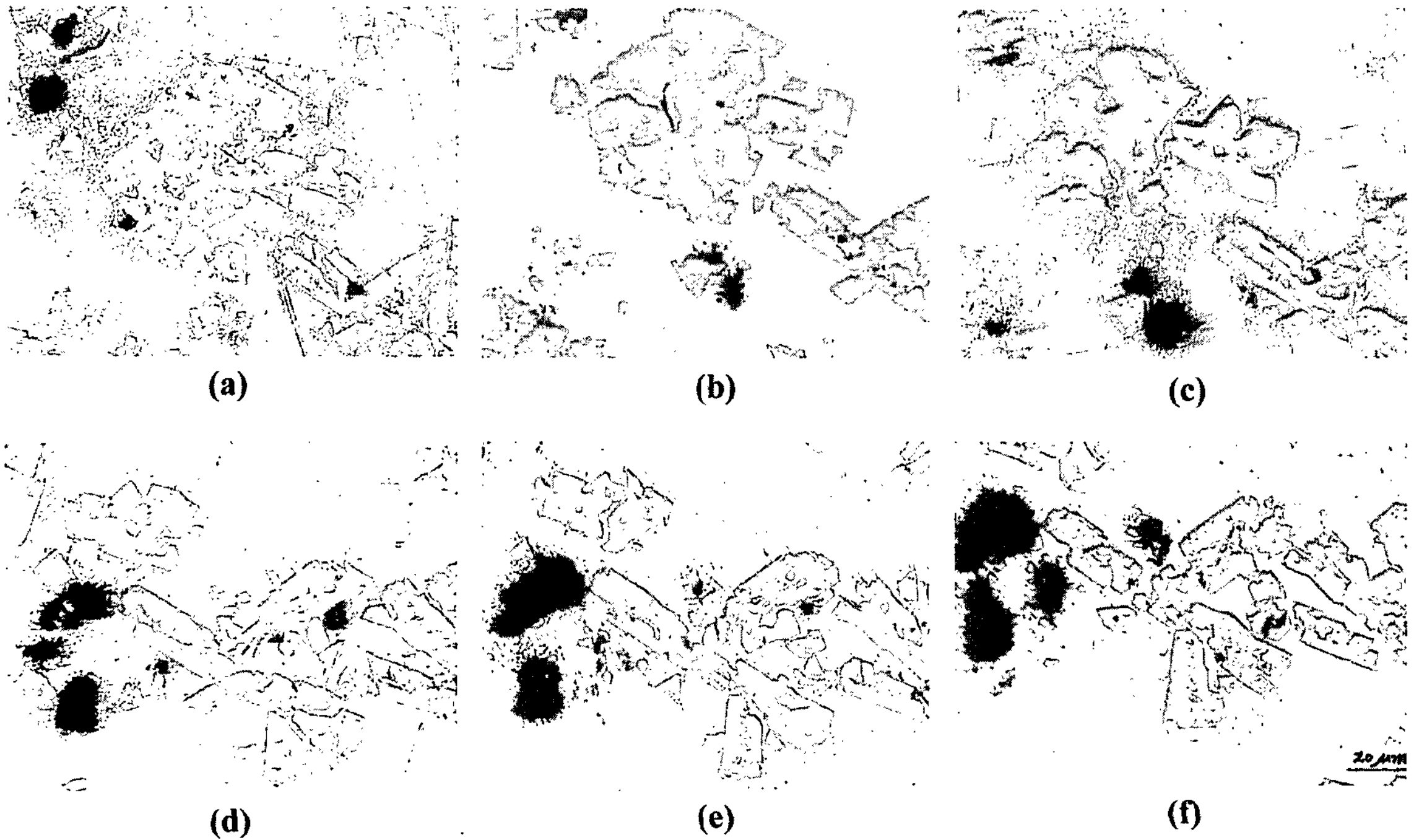


Fig. 7. Optical micrographs showing microstructure by serial sectioning: (a) 0 μm ; (b) 45 μm polished on (a); (c) 22 μm polished on (b); (d) 36 μm polished on (c); (e) 29 μm polished on (d); and (f) 38 μm polished on (e), respectively.

구에서는 300 rpm에서 약 30~50 μm)를 얻게 되는 것으로 사료된다.

4.2 초정 Si 입자의 형상 변화기구

4.2.1 파괴 기구

구상에 가까운 초정 Si 입자와 non-faceted 계면 형성은 교반 중 교반자와 입자간 충돌에 의한 파괴와 입자간 충돌에 의한 합체, 교반에 의해 가속된 Ostwald 성장 등의 기구에 의한 복합적인 요인이 작용한다.

이미 보고된 바에 의하면, 고액공존 상태에서 교반 시 Si 초정 입자상에 crack의 발생이 관찰되었으며, 또 특정 결정면을 따라 취성파괴를 일으키지 않았음을 보고하였다[6]. Brittle한 solid 입자의 fracture는 fluid flow에 의해 일어날 수 없음을 H. Garabedian 등이 보인 바 있으므로[7-8], 본 연구에서 나타난 초정 Si 입자의 fracture 역시 유체의 유동에 의한 것보다는 유동 중에 초정 Si 입자간 또는 교반자와의 충돌에 의해 발생된 것으로 사료된다.

또한, 강력한 충돌 에너지를 activation energy로 하여 두 입자가 계면 에너지가 줄어드는 방향으로의 합체를 이룰 경우, 계면 에너지가 높은 파단면이 facet

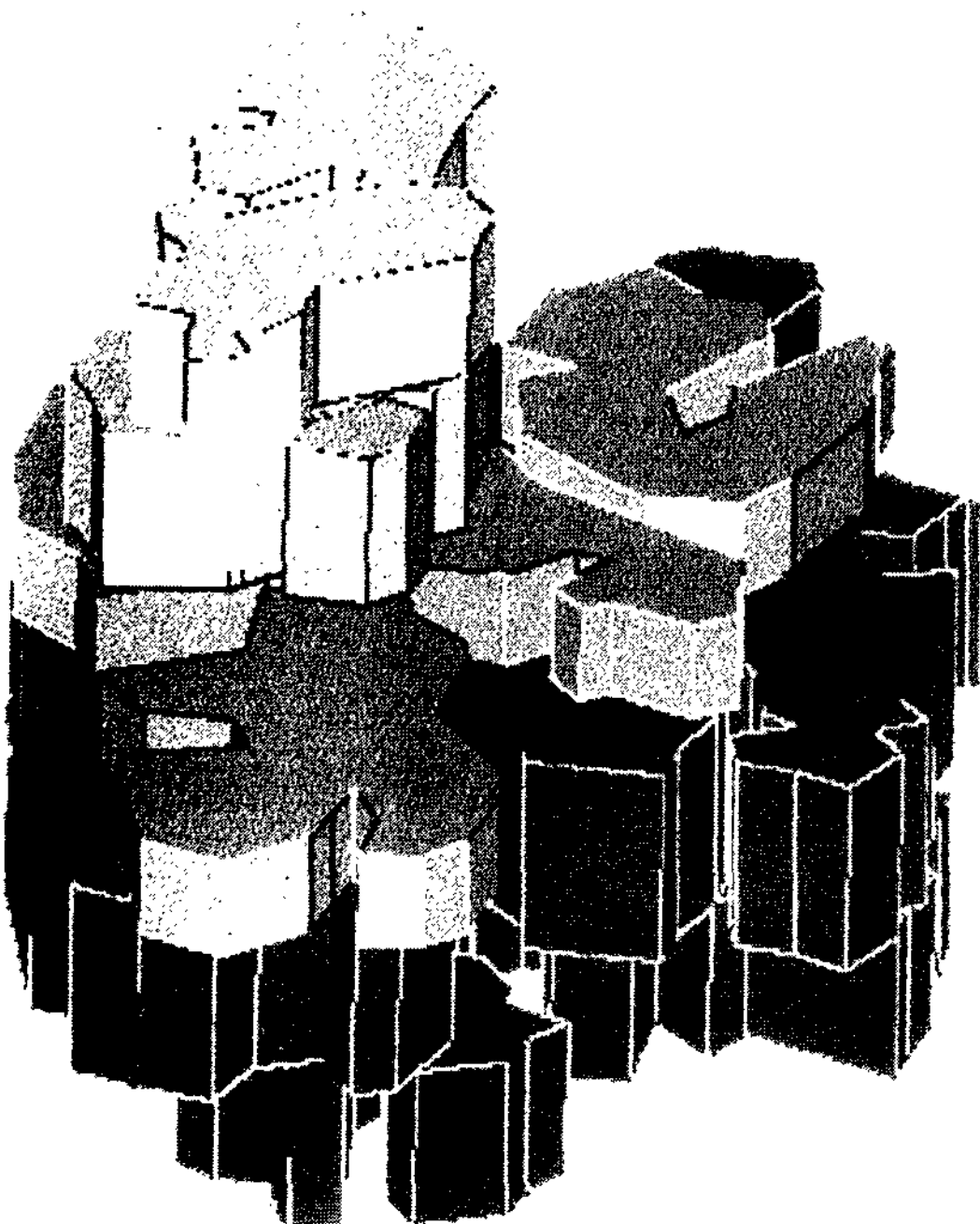


Fig. 8. 3D image simulation of primary Si particle shown in Fig. 7 by Auto-Cad.

한 입자면보다 합체에 유리할 것이다. 따라서 파괴는 입자간 충돌시 합체의 확률을 높인다는 점에서 합체 기구에의 필요조건이 될 것으로 사료된다.

4.2.2 합체 기구

교반 후의 입자를 관찰한 그림 6(b)에서는, 구상에 가까운 초정 Si 입자의 표면에 미세한 facet 한 면들이 다양한 방향으로 존재해 있음을 관찰할 수 있다. 이는 먼저 위에서 설명한 파괴 기구에 의해 facet 한 면을 가지고 있는 미세한 Si 입자들이 형성된 후에 이들의 합체로 인해 구상에 가까운 초정 Si 입자가 형성됨을 보이고 있는 것으로 사료된다. 즉 Si 입자는 일정크기 이하의 미세한 Si 입자들로 파괴되고 이들의 합체에 의해 구형의 Si 입자가 형성되며, 미세한 입자들만 존재하는 온도영역이 관찰되지 않으므로 이러한 파괴와 합체의 과정은 동시다발적으로 이루어짐을 미루어 알 수 있다.

5. 결 론

1. 과공정 Al-Si 합금에서 기계적 교반법을 이용한 반응고 교반을 행할 경우, 무교반시와 교반 초기에는 P 과 Sr 의 첨가에 의해 초정 Si 입자가 미세화되는 경향을 나타내었으나 교반이 지속되어 가면서 이러한 경향이 감소하였다. 이는 교반 중 첨가 원소에 의한 핵생성, 재결정 등으로 인한 미세화 효과와 교반력에

의한 파괴, 합체 등의 미세조직 변화 기구가 함께 작용하기 때문이며, 본 연구에서 사용한 교반력 범위 내에서는 교반력에 의한 미세조직 변화기구가 지배적이 었다.

2. 반응고 가공시 미세조직 변화에는 취성파괴, 합체 기구가 복합적으로 작용하였으며, 먼저 교반에 의해 미세하게 파괴된 초정 Si 입자들간의 합체에 의해 구형의 Si 입자를 형성하는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] M. C. Flemings : Met. Trans. A., 5 (1991) 957.
- [2] D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings : Met. Trans., Vol. 3, (1972) 1925.
- [3] P. A. Joly and R. Mehrabian : J. of Mat. Sci., Vol. 11, (1976), 1393.
- [4] F. L. Arnold and J. S. Prestley : AFS Casting Congress Paper, AFS, (1961) 61.
- [5] 北岡山治 외 : “알루미늄의組織と性質”, 輕金屬學會, (1991) 231.
- [6] 유영호, 김도향 : 한국 주조공학회지 15권, 5호 (1995) 483.
- [7] H. Garabedian and R. F. Strickland-Constable : J. Crystal Growth 13-14 (1972) 509.
- [8] H. Garabedian and R. F. Strickland-Constable : J. Crystal Growth 22 (1974) 188.
- [9] G. H. Kim, J. I. Lee, J. C. Lee and H. I. Lee : Scripta Materialia Vol. 37, No. 7 (1997) 929.