

|||||||
 論 文
 |||||

주조용 A356합금에서 Fe계 금속간화합물의 형상에 미치는 Be의 영향

이정근 · 박종성 · 김명호

Beryllium Effects on the Morphology of Iron Intermetallics in the A356 Aluminium Casting Alloy

Jeong-Keun Lee, Chong-Sung Park and Myung-Ho Kim

Abstract

Microstructure of A356 aluminium alloys cast in a permanent mold was investigated by optical microscope and image analyzer, with particular respect to the shape and size distribution of iron intermetallics known as β -phase (Al_5FeSi). Morphologies of the β -phase was found to change gradually with the Be:Fe ratio like these. In Be-free alloys, β -phase with needlelike morphology was well developed, but script phase was appeared when the Be:Fe ratio is above 0.2:1. With the Be:Fe ratios of 0.4:1-1:1, script phase as well as Be-rich phase was also observed. In case of higher Be addition, above 1:1, Be-rich phase was observed on all regions of the specimens, and increasing of the Be:Fe ratios gradually make the Be-rich phase coarse. It was also observed that the β -phase with needlelike morphology was coarsened with increase of the Fe content in Be-free alloys. However, in Be-added alloys, length and number of these β -phases were considerably decreased with the increased Be:Fe ratio. It was concluded that Fe impurity element to be crystallized into needlelike intermetallics was tied up by Be addition element, and new phases were crystallized into script or Be-rich intermetallics.

(Received January 23, 1998)

1. 서 론

A356합금은 용점이 낮고 기계가공성이 우수하며 유동성이 좋아서 얇고 복잡한 형태의 주물용 재료로 많이 이용되고 있다. 현재 사용되고 있는 A356합금의 경우 공정Si이 가장 중요한 크랙 발생원(crack initiator)으로 작용하며, 동일한 공정Si 개량처리 조건의 경우 불순물인 Fe에 의해 형성되는 취약한 Fe계 금속간화합물이 크랙의 발생원으로 작용하는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 Fe의 혼입은 scrap의 재순환 및 재용해시 그리고 주물공장에서 강제기구의 사용등으로 흔히 유입되며 비교적 느린 냉각속도에서 Fe의 함량이 증대되면 조대한 침상의 금속간화합물을 형성하게 된다. 이들은 주물 내에서 기지와 약한 결합력을 가지고 있을 뿐만 아니라 국부적으로 편석 되어있기 때문에 인장강도, 연신율, 충격강도와 같은 기계적 특성의 저하를 일으키는 원인이 된다[2-8]. 이러한 금속간화합물은 개량처리제의 첨가에 의해서도 큰 영향을

받지 않으며, 열처리시에도 조대한 금속간화합물은 공정Si처럼 미세화되거나 구상으로 쉽게 변화하지 않기 때문에 기계적 특성의 저하를 발생시켜 왔다. 그러나 과거에는 적정 강도 및 충격특성을 유지하기 위해서 주물품의 중량이 커짐에도 불구하고 사용하는데에는 큰 문제가 되지 않았다. 그러나 현재 고인성·경량화의 추세인 자동차 및 항공산업에서 알루미늄 합금의 특성을 개선하기 위하여 불순물인 Fe함량의 제어가 필수적이라 할 수 있으나, 현장에서 불순물로서 존재하거나 재용해시 유입되는 Fe함량의 증대를 억제하기는 실제적으로 매우 힘들다. 그러므로 현재 사용하고 있는 알루미늄 합금의 인성 향상을 위하여 외국에서는 Be, Mn, Cr, Ni, Co와 같은 합금원소를 첨가하여 Fe계 금속간화합물의 형상 및 기계적특성 변화에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 적절한 효과를 얻고 있다[2, 7-8]. 즉, Mn과 Fe의 비를 1:4를 기준으로 하여 그 비가 1:4보다 작은 경우는 주물내에서 침상의 금속간화합물을 형성하고, Mn/Fe비가 1:4에서 증가할수록

chinese-script와 star-like와 같은 구형상이 형성되어 주물의 특성저하를 감소시킬 뿐만 아니라 용탕내에서 편석정도를 감소시켜 실제 주물에서는 침상의 Fe계 금속간화합물이 감소된 상태를 얻을 수 있다[3]. 한편 Be은 Al합금에 첨가되어 ① 공정Si의 개량화, ② Fe계 금속간화합물의 형상변화, ③ 용탕청정효과, ④ 유동성증가, ⑤ 용탕의 회수율증가 등의 효과를 나타내어 강도 및 인성 향상의 특징을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[9].

따라서 본 연구에서는 Fe의 함량을 달리한 A356합금 용탕에 Be을 첨가하여 Be:Fe의 성분비에 따른 침상의 Fe계 금속간화합물(Al_3FeSi)의 형상, 길이 및 발생 빈도수 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편 제조

본 실험의 재료로 사용한 A356합금은 Fe함량이 0.07wt.%정도로 매우 적은 A356.2잉곳(ingot)를 사용하였으며, 이 잉곳의 합금조성은 Table 1과 같다. 시편 제조시 Fe 및 Be의 첨가는 Al-50wt.%Fe모합금과 분말압출(powder extrusion)한 Al-5wt.%Be모합금을 사용하였다.

전기저항로를 이용하여 A356.2잉곳 15 kg을 용해후 Al-Fe모합금을 소량씩 첨가하여 Fe의 함량이 평균 0.09, 0.12, 0.21, 0.33, 0.50, 0.68wt.%로 서로 다른 6조건 시편을 1차적으로 제조하였으며, Fe첨가에 따른 Be첨가의 영향을 알아보기 위하여 1차제조 시편을 재용해후 Al-Be모합금 첨가하여 금형주조를 실시하였다. 이때 모든 시편에서 동일한 냉각속도 즉, DAS (dendrite arm spacing)를 얻기 위하여 주조온도는 750°C로 하였고 금형의 온도는 300°C로 동일하게 유지하였다. 미세화처리는 Ti-B모합금을 이용하였으며, 탈가스 처리는 질소(N_2)가스를 이용하여 5분 동안 행하였다. 또한 공정 Si 개량처리는 탈가스처리후 Na을 이용하였으며, 이때 처리제의 양은 100~150 ppm정도였다. 금형은 상주법으로 설계한 분할형금형을 이용하였으며 길이 250 mm, 직경 35 mm의 봉상 시편을

Table 1. Chemical composition of the A356.2 ingot (wt.%)

| Si | Mg | Fe | Ti | Cu | Mn | Cr | Ni | Sr | Al |
|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|------|
| 7.10 | 0.34 | 0.07 | 0.14 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.0002 | Bal. |

얻을 수 있었다.

2.2 열처리

주조상태의 시편을 이용하여 540°C에서 6시간동안 용체화처리를 하였으며, 20°C의 물에 켄칭 후 140°C에서 6시간동안 인공시효처리를 행하였다.

2.3 성분분석 및 미세조직관찰

성분분석은 스펙트로미터 및 I.C.P.(KSD 1851-93) 분석기로 하였고, 광학현미경(Model HFX-IIA, Nikon, Japan) 및 주사전자현미경(Model X-650, Hitachi, Japan)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 미세조직 관찰시 시편은 1 μ m의 diamond paste로 연마한 후 modified Keller's solution으로 상온에서 약 10초 동안 에칭 하였다. 긴 needle형상의 Fe계 금속간화합물(β -phase)의 길이 및 발생 빈도수에 대한 정량화 작업은 영상분석기를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성분분석

성분분석은 모든 시편에 대해 건식법으로 실시하였으며, 건식법으로 측정이 곤란한 성분원소인 Be은 I.C.P.법을 이용하였다.

Fig. 1은 제조한 시편의 성분분석 결과를 Fe의 함량 변화에 따른 Be의 함량변화비로 나타낸 것이다. Be:Fe의 함량비에 따라 Be을 전혀 첨가하지 않은 조건, Be:Fe의 함량비가 0.2:1인 조건, 0.4:1인 조건, 1:1인 조건, 그리고 2:1인 조건으로 구분되어 진다.

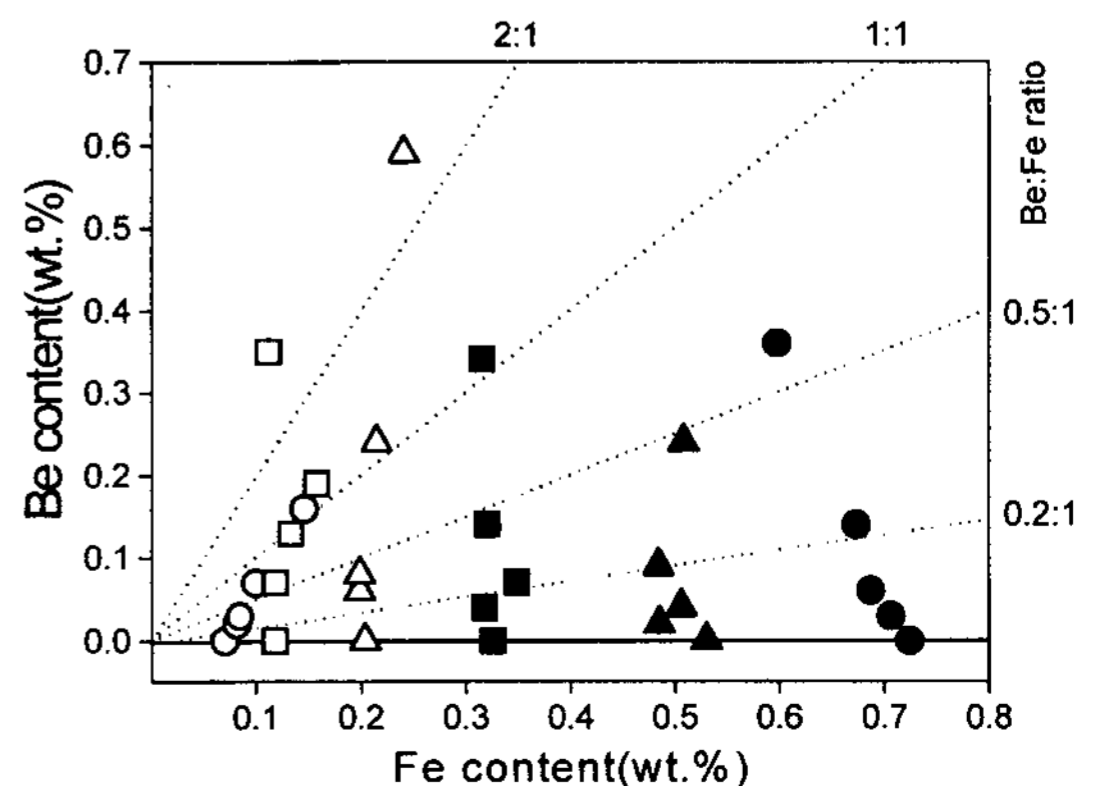


Fig. 1. Fe and Be content of the specimens(wt.%).

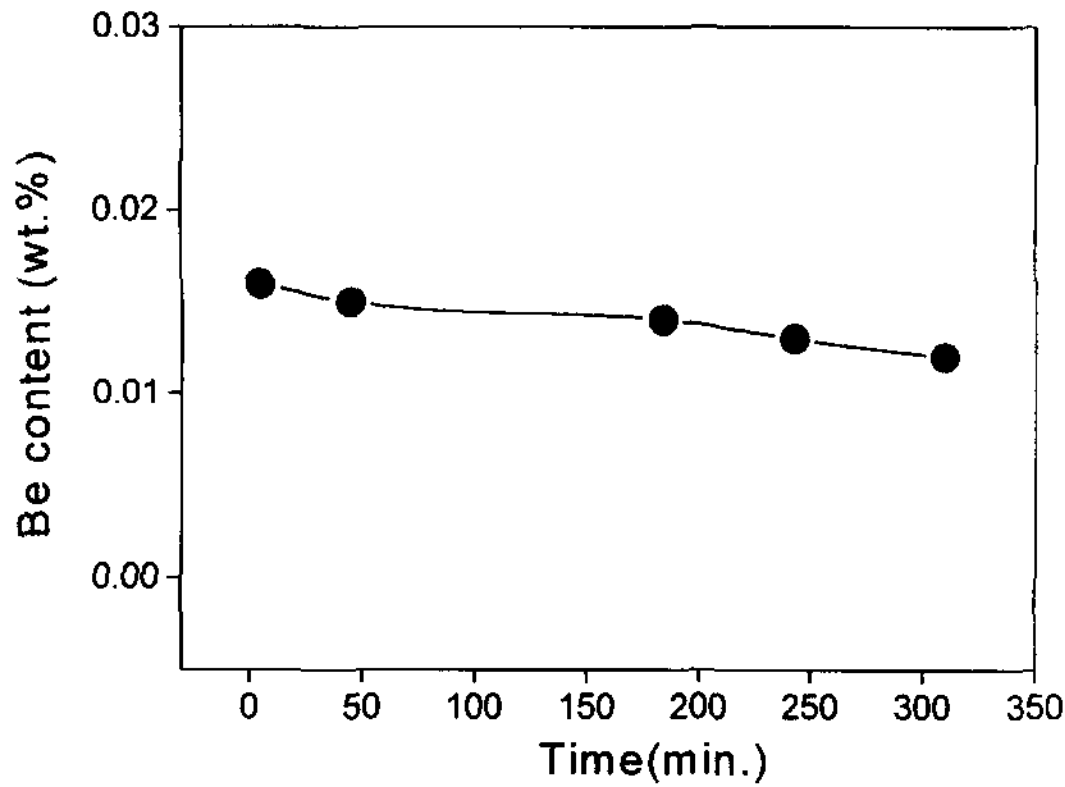


Fig. 2. Variation of the Be content with time for A356.2 melt(wt.%).

대부분의 첨가 금속원소 및 개량처리제는 용탕에 장시간 유지되는 경우 산화 또는 기화 등의 손실기구에 의해서 함량감소(fading)을 일으키게 된다. 따라서 본 실험에서 첨가원소로 사용한 Be의 손실정도를 알아볼 필요가 있을 것이다.

Fig. 2는 A356합금 용탕에 Be첨가후 용탕유지 시간에 따른 Be의 함량변화를 나타낸 것이다. Be의 함량은 Be첨가 직후 0.016wt.%에서 5시간 경과후 0.012wt.%로 약 25%감소된 것으로 측정되었다. 이러한 Be의 함량감소는 용탕 유지시간을 고려할때 매우작은 양으로, 장시간 용탕유지시 Be의 감소에 따른 추가 장입문제는 없을 것으로 여겨진다. Be의 함량감소는 Na과

같이 짧은 시간에 많은 함량감소를 유발하는 기화손실과는 다르게 산화손실 즉, 용탕표면에 쉽게 형성되는 산화물(BeO)등에 의한 함량감소[9]로 판단되며, 이에 대한 더욱 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2 Be첨가에 따른 미세조직 변화

Fe의 함량을 달리한 A356합금 용탕에 광학현미경으로 Fe계 금속간화합물의 형상을 관찰한 결과 침상(needle morphology), 후육상(thick phase), 활자상(script morphology), Be부화상(Be rich phase)의 금속간화합물이 관찰되었다.

Fig. 3은 주방상태의 시편에서 관찰된 Fe계 금속간화합물의 형상을 나타낸 것이다. (a)에 보이는 침상(β 상)은 Al_5FeSi , $Al_9Fe_2Si_2$ 로 이루어진 Fe계 금속간화합물이다[4, 6]. 이러한 β 상은 Fe의 함량증가에 따라 더욱 조대하고 길게 나타나며, 생성온도가 $575^{\circ}C$ 정도로 비교적 높기 때문에 열처리에 의해서도 쉽게 분해(dissolution)되지 않는것이 특징이다[1, 10]. (b)는 후육상의 화합물을 보이고 있는 것이다. 이러한 상은 광학상으로 옅은 회색으로 보이며 $Al_8Si_6Mg_3Fe$ 로 이루어져 있다[4, 6]. 화합물의 조성내에 Mg을 함유하므로 열처리시 분해되지 못하는 경우 강도특성에 기여하는 Mg_2Si 생성을 저하시키는 것이 특징이다[2, 9]. 또한 생성온도가 $567\sim 554^{\circ}C$ 정도[10]로 낮기 때문에 미세조직상으로 대부분 공정영역에 분포하고 있다. (c)의 활자

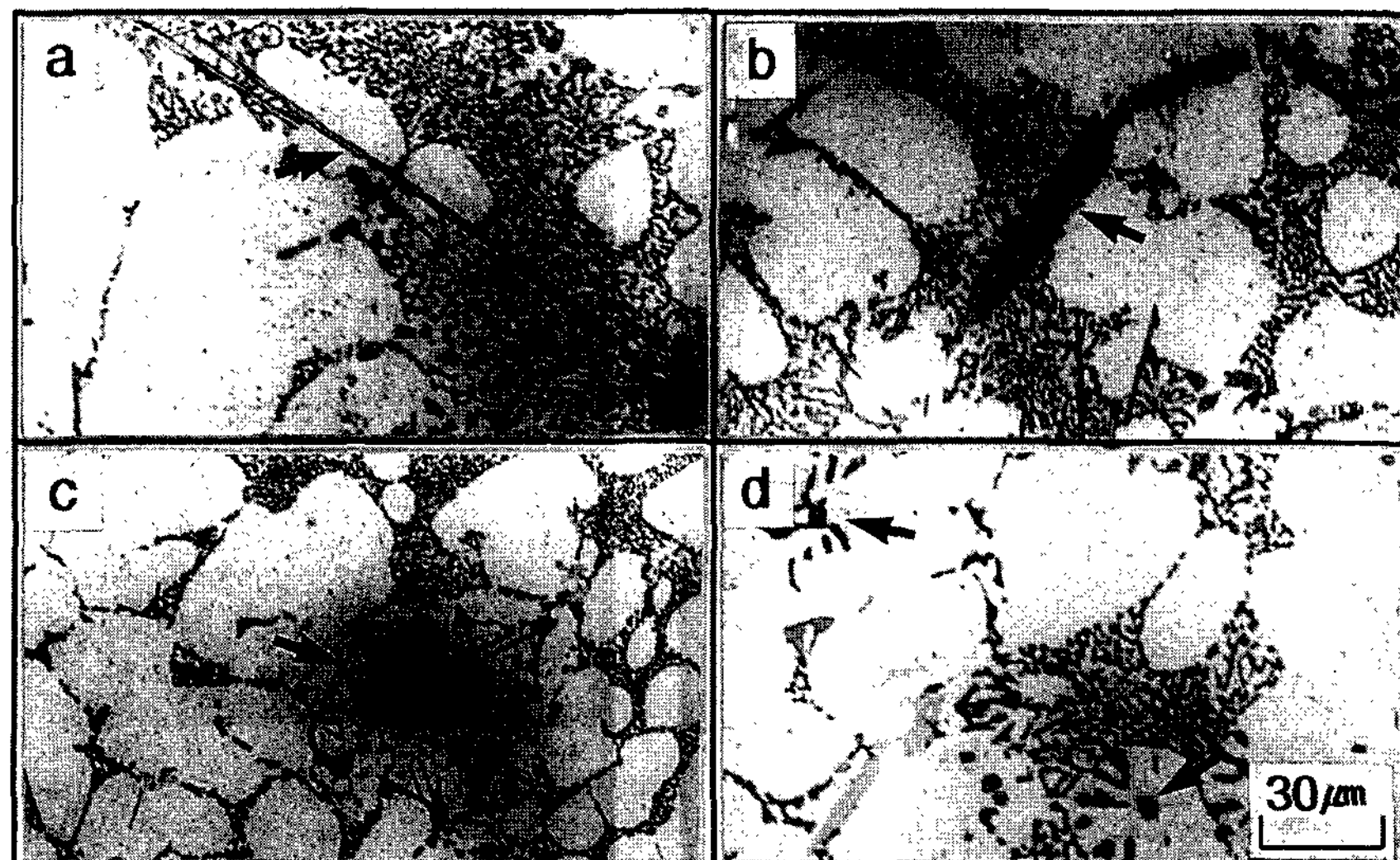


Fig. 3. Various morphologies of the iron intermetallics in non-Be added and Be added specimens; (a) needlelike morphology, (b) thick phase, (c) script morphology, and (d) Be rich phase.

상은 Be, Mn, Co, Cr등을 첨가하는 경우 생성되어지는 화합물이다[2, 8-9]. 이러한 화합물은 알루미늄 수지상(dendrite)내부에 형성되어지므로 기계적 특성에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 여겨진다. (d)의 Be부화상은 다량의 Be이 첨가되어지는 경우 형성되며, 그 조성은 일부 연구자들[9, 11]에 의해 $BeFeSiAl_5$,

$BeSiFe_2Al_8$ 로 알려지고 있다. 또한 Be부화상은 형성온도가 액상선근처로 매우 높기 때문에 포정반응(peritectic reaction)에 의해 수지상 내부에 형성되어지는 것으로 보고되어 진다[11].

주방상태의 조직변화

Fig. 4는 Fe를 0.68wt.%첨가한 시편에서 Be첨가에

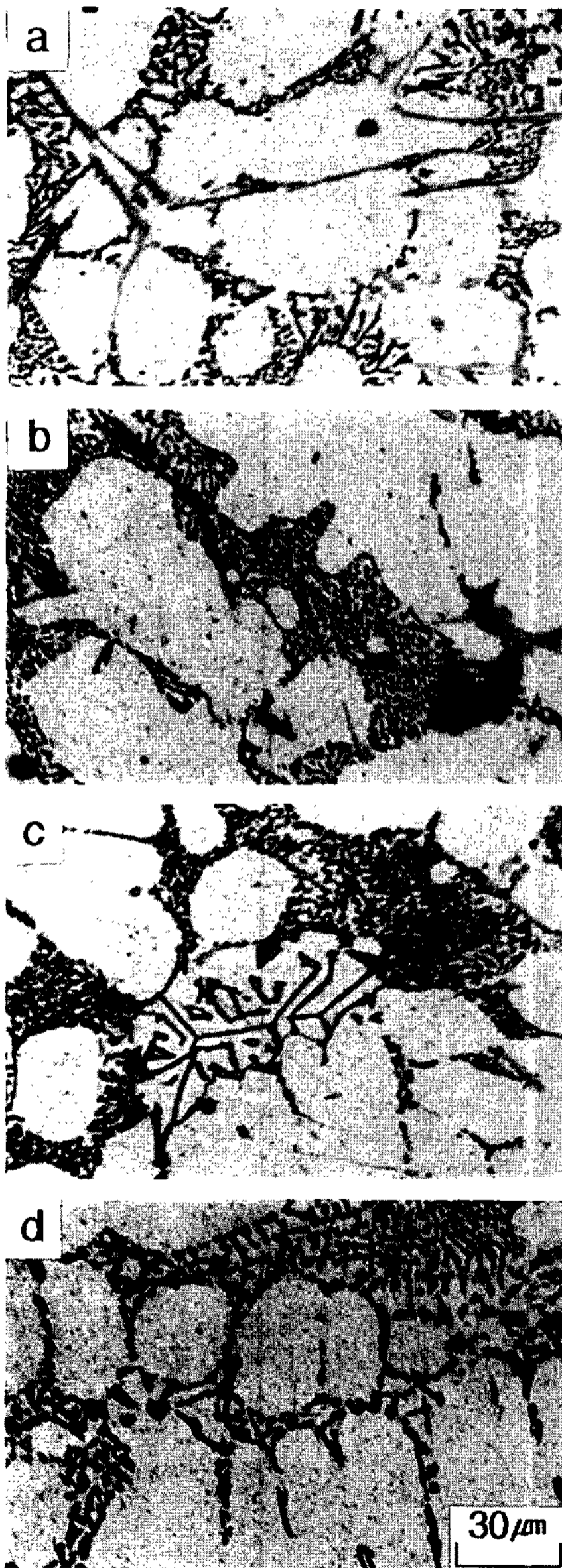


Fig. 4. Optical micrographs of the as-cast specimens contained 0.68wt.%Fe with various ratios of Be:Fe; (a) non-Be added, (b) Be:Fe=0.1:1, (c) Be:Fe=0.2:1, and (d) Be:Fe=0.6:1.

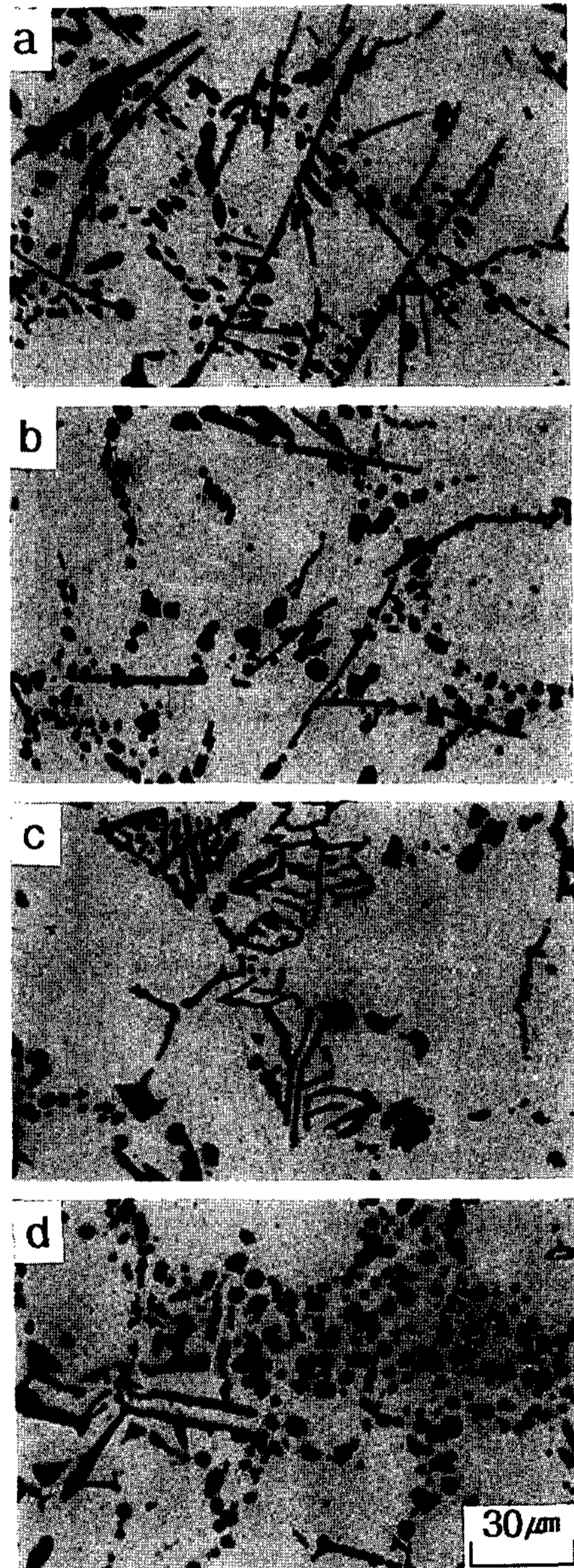


Fig. 5. Optical micrographs of the heat treated specimens contained 0.68wt.%Fe with various ratio of Be:Fe; (a) non-Be added, (b) Be:Fe=0.1:1, (c) Be:Fe=0.2:1, and (d) Be:Fe=0.6:1.

따른 Fe계 금속간화합물의 형상변화를 주방상태에서 관찰한 것이다. Be을 첨가하지 않은 경우 조대하고 두꺼운 침상의 β 상을 관찰할 수 있다. 또한 0.2:1비율의 Be첨가 조건부터 활자상이 나타나기 시작하고 있으며, 0.6:1비율의 경우 Be부화상이 부분적으로 나타나기 시작하고 있는 것을 알 수 있다.

열처리상태의 조직변화

Fe계 금속간화합물은 열처리시 분해되는 상과 분해되지 않는 상으로 구분할 수 있으며, β 상(FeSiAl₅)은 생성온도가 575°C로 높기 때문에 용체화처리시에도 쉽게 분해되어지지 않는 것으로 보고하고 있다[1].

Fig. 5는 Fe를 0.68wt.%첨가한 열처리 시편에서 Be첨가에 따른 미세조직 변화를 나타낸 것이다. 조대한 침상의 β 상, 활자상 및 Be부화상은 형성온도가 높기 때문에 열처리 후에도 변화하지 않고 수지상 내부에 그대로 존재하였다. 그러나 주조상태에서 미세하게 존재한 β 상 또는 형성온도가 낮은 상은 열처리에 의해 일부 분해한 것으로 나타났다. 열처리시 이러한 β 상의 용해거동은 확산에 의한 것으로 그 분해 기구를 Fig. 6에 도시하였다. β 상은 격자엇갈림 또는 소량의 갈라진 틈(crevices)을 포함하고 있으므로 불안정성을 가지고 있기 때문에 부분적으로 서로 다른 계면에너

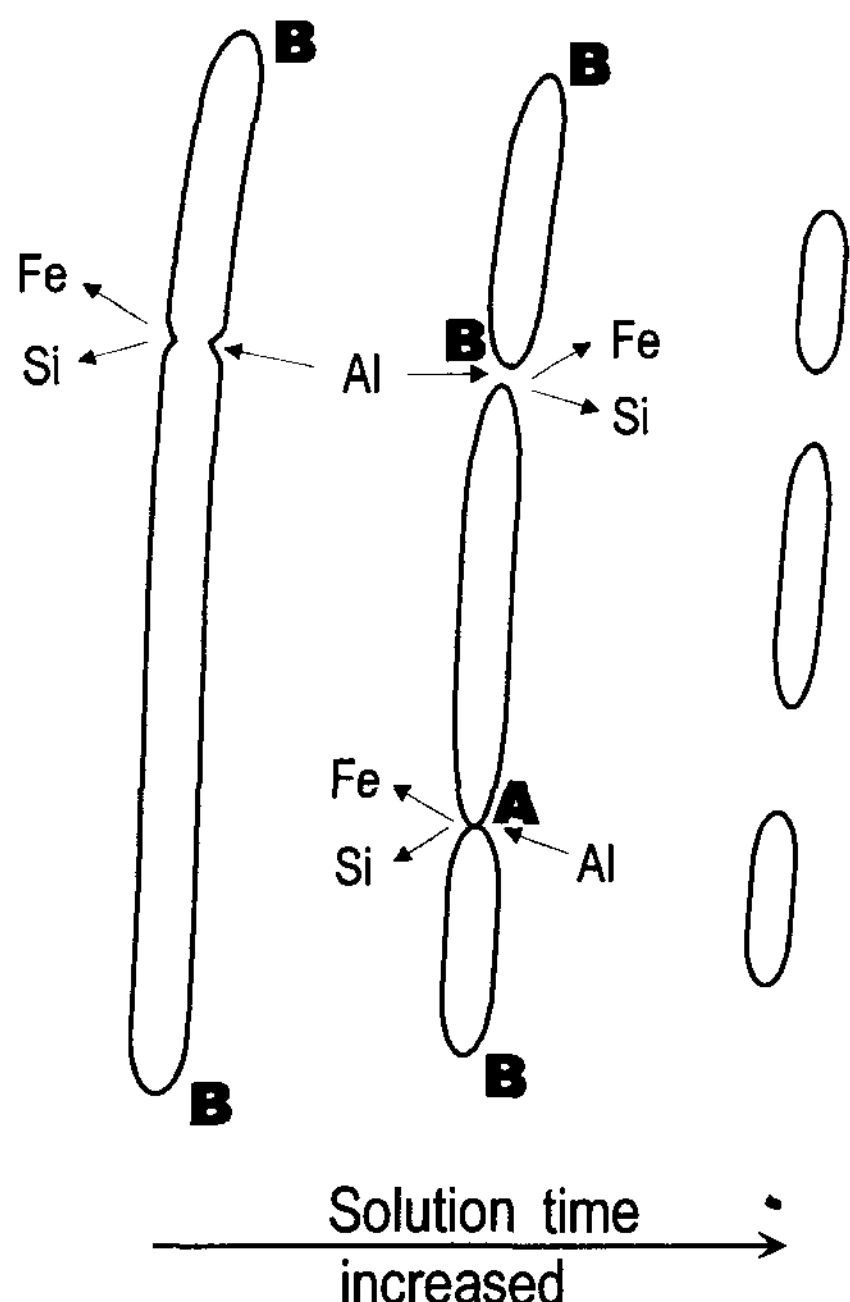


Fig. 6. Schematic illustration of the mechanism of β -phase fragmentation and dissolution.

지를 가지고 있다. 즉 높은 계면에너지를 가지고 있는 갈라진 틈(A)과 끝부분(B)에서 화합물의 용해도가 더욱 크다. 따라서 장시간 열처리시 β 상은 높은 에너지 부 부터 용질의 이동이 발생되며, Fe, Si, Al원자의 확산은 β 상의 용해를 일으키게 된다[1].

Be첨가에 따른 Fe계 금속간화합물의 형상변화

Fig. 7은 Fe계 금속간화합물의 형상변화에 대한 연구결과를 종합하여 나타낸 것이다. Be을 첨가함에 따라 Fe계 금속간화합물은 침상에서 활자상 그리고 Be부화상으로 변화되어가는 것으로 나타났으며, 이러한 형상변화는 Be:Fe의 비율에 따라 일정하였다.

Be:Fe 비율이 0.2:1이하에서는 긴 침상(long needle)의 Fe계 금속간화합물이 존재하였으며 짧은 침상(short needle)과 공존하고 있었다. 또한 국부적으로 Mg을 함유함으로써 생성되는 후육상이 관찰되었다. 그러나 열처리후 생성온도가 낮은 후육상은 분해되어 관찰되지 않았으며, 조대한 침상의 금속간화합물(β 상)만이 존재하였다. Be:Fe 비율이 0.4:1이하에서는 짧은 침상의 금속간화합물이 긴 침상 및 활자상과 함께 나타났다. 이러한 짧은 침상의 금속간화합물은 응고시 조대하게 성장하지 못했거나 열처리에 의해 분해된 상으로 여겨진다. Be:Fe 비율이 0.2:1~0.4:1범위에서는 첫번째 형상변화 조직인 활자상의 금속간화합물이 나타났다. 대부분 연성기지인 수지상 내부에 존재하였다. Be:Fe 비율이 0.4:1~1:1범위에서는 활자상과 조그마한 Be부화상이 공존하였고, 1:1이상의 범위에서는 전 영역에서 Be부화상만이 관찰되어졌다. 또한 Be의 첨가비율이 증가할수록 작은 크기의 Be부화상에서 조대한 육각의 Be부화상으로 성장하는 것을 관

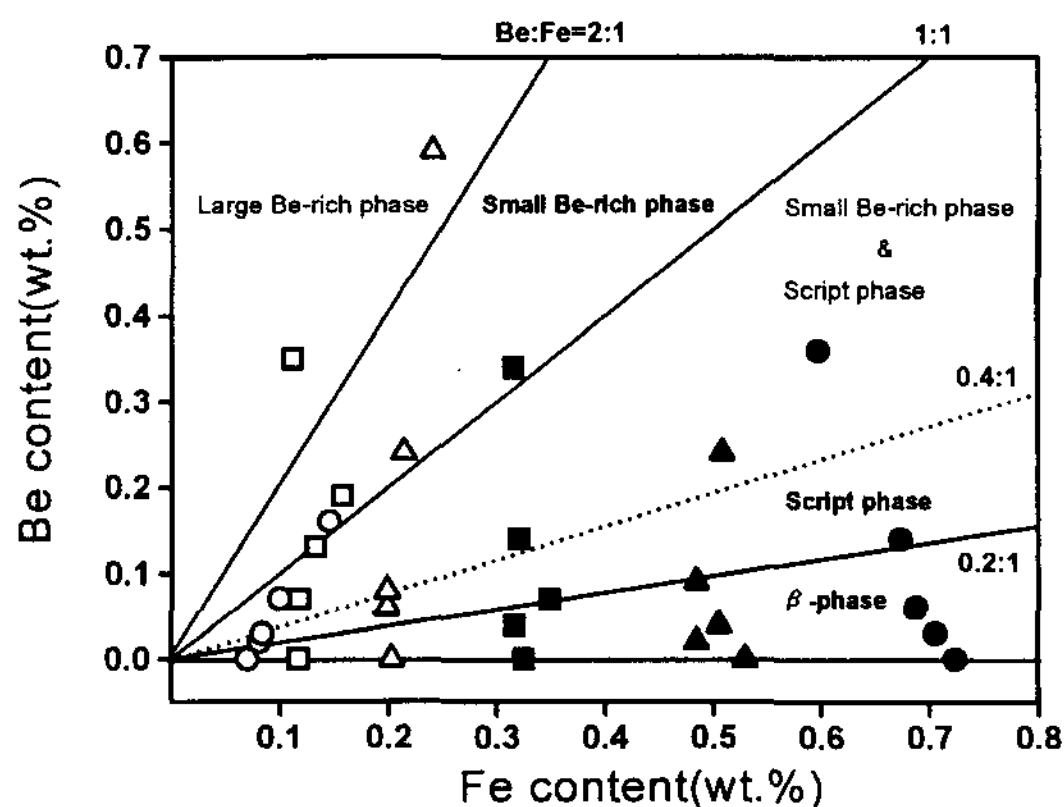


Fig. 7. The effects of Be addition on the morphology of iron intermetallics.

찰할 수 있었다.

3.3 β상의 양과 길이변화

지금까지는 Be의 첨가에 의한 Fe계 금속간화합물의 형상변화 측면을 고찰하였다. 본 절에서는 Be:Fe의 비율에 따라 β상(Al_5FeSi)의 길이와 발생빈도수의 변화를 고찰하여 보고자 한다.

Fig. 8는 β상의 길이와 발생빈도수 변화를 Be:Fe의 비율에 따라 나타낸 것이다. Fe함량이 0.09wt.%로 매우 낮은 경우 β상의 최대길이가 30 μm정도이며 평균 발생빈도수가 10 μm 전후로 나타나고 있다. 그러나 Fe의 함량이 0.68wt.%인 경우 최대 190 μm의 β상도 부분적으로 관찰되어지며, 발생빈도수가 매우 커짐을 알 수 있다. 이와같이 Fe의 증가는 취약한 β상의 양과 길이를 증가시키며, 이에 따른 기계적특성의 감소를 유발할 것으로 여겨진다. 그러나 동일한 Fe함량 조건에서 Be:Fe의 비율이 증가함에 따라 β상의 길이와 발생빈도수가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이와같이 Be을 첨가함으로써 β상이 감소하는 이유는 응고시 수지상형성 직후 β상보다 선행하여 형성되는 활자상 및 Be부화상의 형성에 Fe가 소모됨으로서 575°C의

온도에서 형성하는 β상의 형성에 필요한 Fe함량의 감소에 의한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Fe의 함량을 달리한 A356합금 용탕에 Be을 첨가하여 Be:Fe의 함량비에 따른 β상(Al_5FeSi)의 형상, 길이 및 발생빈도수 변화를 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Be을 첨가함에 따라 Fe계 금속간화합물의 형상은 침상(needle-like morphology)에서 활자상(script morphology)과 Be부화상(Be rich phase)으로 변화하는 것을 관찰하였다. 또한 이러한 형상변화는 Be:Fe의 비율에 따라 일정하게 변화함을 알 수 있었다.
2. Be:Fe의 함량비가 0.2:1이하에서는 침상의 Fe계 금속간화합물(β상)과 Mg을 함유함으로써 생성되는 후육상(thick phase)이 관찰되었다. 또한 0.2:1~0.4:1 및 1:1이상의 함량비에서는 각각 활자상(script morphology)과 Be부화상이 나타났다.
3. Be을 첨가함에 따라 β상의 길이 및 발생빈도수가 크게 감소하였다. 이렇게 Be을 첨가함으로써 β상

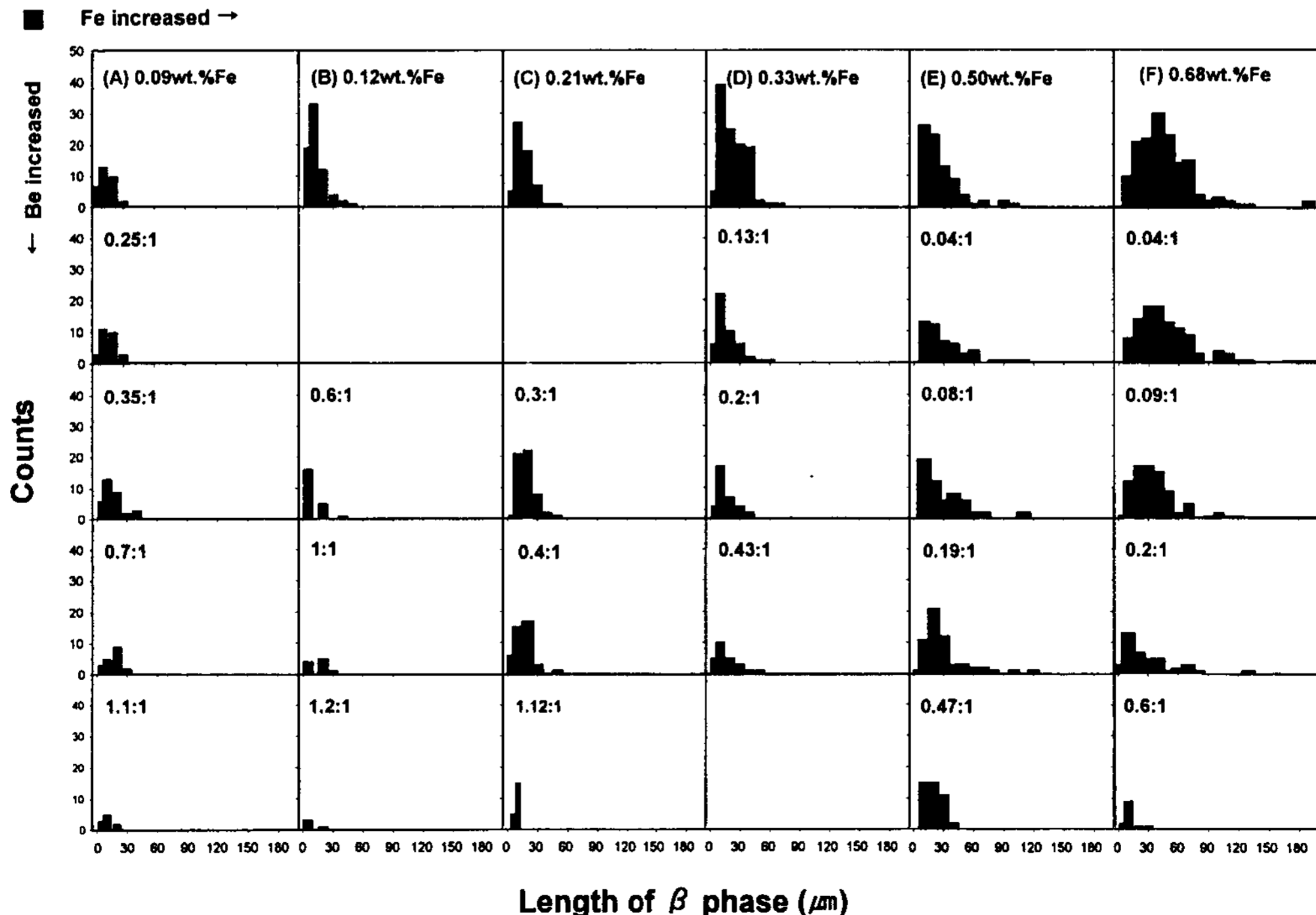


Fig. 8. Results of the image analysis as a function of Be:Fe ratio.

이 감소하는 것은 응고시 수지상형성 직후 β상보다 선행하여 형성되는 활자상 및 Be부화상의 형성에 Fe가 소모됨에 의한 것으로 여겨진다.

후 기

본 연구의 일부는 1997년도 인하대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L. Anantha Narayanan, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski, Metall Trans., 26A (1995), 2161.
- [2] L. Anantha Narayanan, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski, Metall Trans., 26A (1994), 1761.
- [3] S. G. Shabestari and J. E. Gruzleski, Metall Trans., 26A (1995), 999.
- [4] Yen-hung Tan, Sheng-Long Lee and Yu-Lom Lin, Metall Trans., 26A (1995), 1195.
- [5] Yen-hung tan, Sheng-Long Lee and Yu-Lom Lin : Metall Trans., 26A (1995), 2937.
- [6] D. A. Granger, R. R. Sawtell and M. M. Kersker, AFS Trans., 115 (1984), 579.
- [7] G. Davignon, A. Serneels, B. Verlinden and L. Delaey, Metall Trans., 27A (1996), 3357.
- [8] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop, Metall Trans., 17A (1986), 45.
- [9] K. G. Wikle, AFS Trans., 86 (1978), 513.
- [10] Lennart B ckerud, Guocai Chai and Jarmo Tamminen, AFS. v 2, Foundry alloys, 135.
- [11] S. Murali, K. S. Raman and K. S. S. Murthy, AFS Trans., 165 (1996), 1175.

한 · 독 기술 테크노마트 개최

- 일 시 : 1998년 9월 22~23일 매일 09:00~18:00시
- 장 소 : 부산대학교 본관 회의실
- 참가대상자 : 자동차 부품과 관련된 모든 업체, 또는 회원
- 참 가 비 : 무료
- 행 사 내 용 : 세미나 주제발표, 기술상담회
- 참 여 업 체 : (한국측) 대우정밀, 삼성자동차, 삼성전기, 동남정밀 등 50여개 업체
(독일측) Muller-Weingarten, Leibfried Mahle, French, Acheson 등 20여개 업체
- 주 체 : (사)부산경남자동차테크노센터(PKATEC), 부산광역시, 과학기술정책연구소(STEPI), 산업자원부
- 후 원 : (사)한국주조공학회, 한국다이캐스트공업협동조합, 부산대 ERC-NSDN, 포항공대 ERC-CAAM, 한독상공회의소
- 연 락 처 : PKATEC(전화:051-510-1480~90, 팩스:051-582-9833)
- ※ 세부적인 행사내용이 필요하거나 행사에 관련된 사항을 알고 싶은 회원은 위 연락처로 문의바랍니다.