

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

Al-7Si 합금의 결정립 미세화에 미치는 TiC 첨가의 영향

한운성[†] · 최창옥

Study on Grain Refinement of Al-7Si Based Alloys with TiC

Yun-Sung Han[†] and Chang-Ock Choi

Abstract

Al-Ti-C grain refiner form a relatively new alternative to the existing class of Al-Ti-B type grain refiners for achieving fine equiaxed structures in aluminum alloys during casting and solidification. The present study was carried out to investigate the influence of Al-Ti-C master alloys on the grain structure of Al-7Si alloys. The present study also investigates the relationship between grain refining efficiency and concentrations of Fe and Si in hypo-eutectic Al-Si alloys using Al-3Ti-0.13C master alloys. It is found that several parameters affect significantly the grain refining performance in silumin alloys. The present study reports the influence of various parameters such as alloy content, master alloy addition level, melt holding time and superheat on the grain refining efficiency in Al-7Si alloys.
 (Received November 20, 2002)

Keywords : Al-Si alloy, Grain refinement, Al-Ti-C master alloy

1. 서 론

주조한 합금에 있어서의 결정립의 크기는 기계적 성질에 중요한 영향을 미치고 있다. 따라서 결정립 미세화는 알루미늄과 그 합금의 주조에 있어서 하나의 중요한 공정이다. 지난 수십년간 알루미늄 합금의 결정립 미세화에 대한 많은 연구가 진행되어 왔는데 이러한 연구들은 대부분이 상업용 미세화제의 개발과 wrought 알루미늄에 관하여 진행 되었다[1,2]. Al-Si 합금은 우수한 주조성과 기계적, 물리적 성질이 좋아 특히 알루미늄 주조 합금에 있어서 매우 중요하다. 그러나, Al-Si 합금에 있어서 미세화제 첨가에 의한 결정립 미세화에 관한 연구는 현재까지 그렇게 많이 연구되어지지 않았다[3,4].

이전에 몇몇 아공정 Al-Si 합금의 결정립 미세화에 대하여 연구되었지만, 대부분이 Al-Ti, Al-Ti-B, 혹은 Al-B 미세화제의 첨가에 의해 연구되어 왔다[5-8].

하지만, 새로운 Al-Ti-C 미세화제를 사용한 Al-7Si 합금에 대해서는 발표된 바는 거의 없다. 그러므로, 본

연구에서는 낮은 비율의 Al-3%Ti-0.15%C 미세화제를 사용하여 아공정 Al-Si 합금의 미세조직에 미치는 Al-Ti-C 미세화제의 영향을 조사하였다[9].

알루미늄 합금에 있어서 주 불순물은 Fe와 Si 인데, 이러한 작은 양의 불순물은 미세화 효과에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다[10,11]. 그러나, Al-Ti-C 미세화제로 처리된 Al-Si 합금에 있어서 Fe에 의한 결정립 미세화 효과에 관한 조사는 진행되어지지 않았다. 그러므로, 본 실험에서는 미세화 효과에 미치는 Fe 함량의 영향에 대해서 연구하였다. 또한 알루미늄 합금의 미세화 효과는 여러가지 인자에 의해 영향을 받는데, 본 실험에서는 미세화제 첨가의 함량, 용탕의 주입 온도 및 보존시간 등에 관해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 준비

Table 1은 본 실험에서 사용된 알루미늄, 첨가원소 및 미세화제의 화학조성을 나타내었다. 본 실험에서 사

*동아대학교 금속공학과(Metallurgical Engineering, Dong-A University)

[†]E-mail : emxysh@hanmail.net

Table 1. Alloy composition as determined by chemical analysis.

Alloys	Ti	B	C	Fe	Si	Mn	Zn	Al
Al-Ti-C master alloy	3.09	0.01	0.13	0.97	0.05	0.01	0.01	bal.
High purity Al	0.001	-	-	0.05	0.03	0.001	0.005	bal.
Si					99.9999			
Fe					99.999			

용된 아공정 Al-7Si 합금은 각각 흑연 도가니에 300 g의 high purity aluminum(HPAI)에 7 wt.% Si를 첨가하여 전기저항로에서 1시간 동안 720°C 온도로 용해하였다. 이러한 용탕을 0.03 wt.% Sr로 개량화 처리한 후, 용탕을 주형에 주입하기 10분 전에 Al-Ti-C 미세화제(0.6 g per 300 g)를 첨가하였다. 또한 Al-7Si-0.9Fe 합금은 HPAI를 1시간 동안 720°C의 온도로 승온시킨 후 Fe (약 1 mm 두께, 2 mm 길이) 조각을 장입하였다. 이러한 용탕은 3 시간 동안 전기저항로에 유지하여 Fe가 완전히 용해된 후, 위의 Al-7Si 합금의 제조과정과 같이 용탕을 주형에 주입하기 전 개량화처리 후 미세화 처리하였다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

준비된 용탕을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 높이 100 mm, 지름 35 mm 두께 1.5 mm의 금형에 주입하였다. 이러한 금형은 750°C의 온도로 약 10분간 예열하였다. 주형의 바깥은 외부로부터 열의 소실을 막기

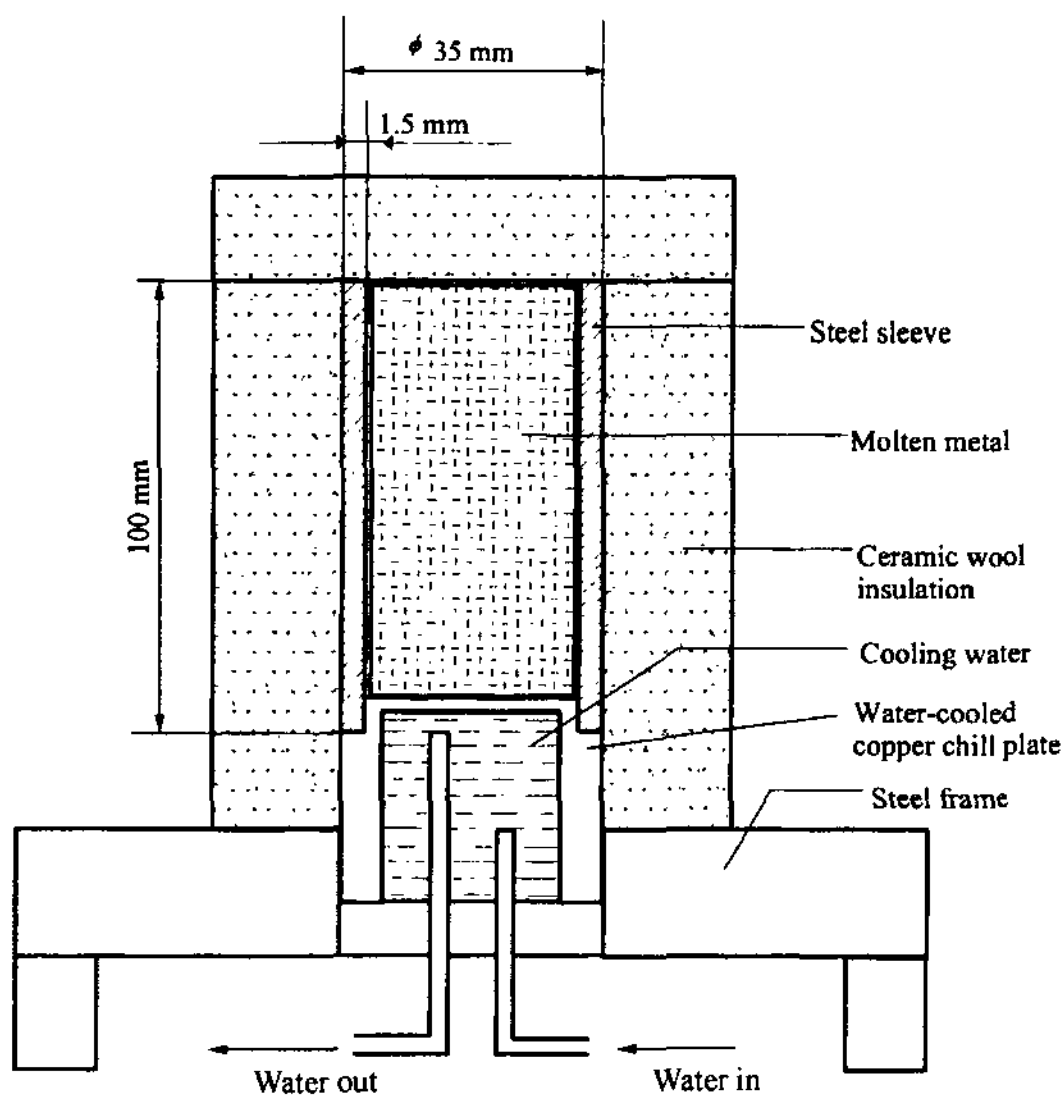


Fig. 1. Schematic of experimental set-up for grain refining test castings.

위해 세라믹 솜으로 감싸고 그 밑은 동냉각판에 부착시켜 일방향 응고를 하였다. 주입한 용탕의 냉각속도는 동냉각판으로부터 70 mm 위쪽으로 5.6 Ks⁻¹~0.4 Ks⁻¹ 측정되었다.

응고된 실린더 모양의 시편은 중심을 축으로하여 세로로 두 부분으로 절단한 후 한 쪽은 준비된 부식액(12 ml HCl, 6 ml HNO₃, 1 ml H₂O)으로 부식시켜 시편 표면의 마크로 조직을 광학 현미경으로 관찰하였다. 다른 쪽 시편은 (밑으로부터 70 mm 위쪽 부분)은 anodizing시켜 결정립 크기의 변화를 측정하고, 나머지 부분(60-70 mm)은 부식액(Dilute Keller's reagent)으로 부식시켜 SEM(scanning electron microscopy)으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정립 미세화에 미치는 Fe 첨가의 영향

Fig. 2의 (a)는 Al-7Si 합금에 Fe의 양을 변화시켜 구조한 마크로 조직사진을 나타내었다. 시편의 응고 조직은 그림에서 보이는 바와 같이 구리의 칠 판으로부터 주상정이 발달하고 그 윗쪽은 큰 등축정이 형성되어진 것을 볼 수 있다. Fe의 함량이 증가 할수록 이러한 주상정이 현저하게 나타나는데 칠판으로부터 3~5 mm에서 처음으로 형성되어진 것을 관찰할 수 있었다.

Al-7Si 합금에 Al-3Ti-0.13C의 미세화제를 첨가한 경우에는 주상정은 사라지고 전체적으로 시편의 밑으로부터 윗 부분까지 작은 등축정이 형성되어졌다. Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 0.3 wt.%의 Fe를 첨가한 시편의 경우 Fe를 첨가하지 않는 시편보다 더 작은 결정립을 관찰할 수 있었다. 그러나, Fe의 양을 0.3 wt.%보다 많이 첨가할 수록 결정립의 크기는 증가하였다. 이러한 현상은 polarized한 Fig. 3에서 보다 잘 관찰되어진다. 그러므로 0.3 wt.%의 Fe 첨가는 Al-7Si 합금의 미세화 처리를 도와주는 것으로 생각되어지며, 이 이상으로 첨가 할수록 Al-7Si 합금의 미세화의 효과를

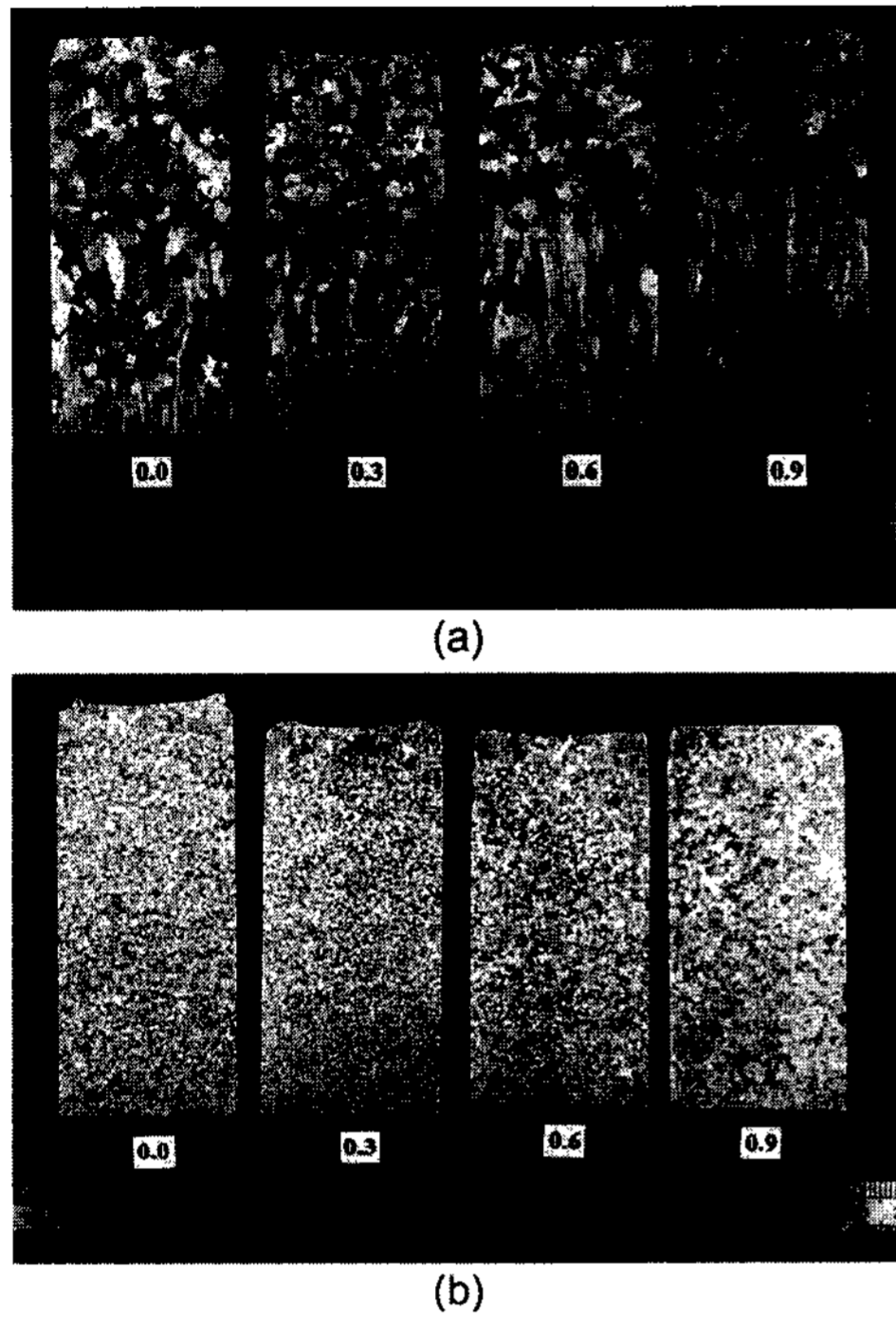


Fig. 2. Macrophotographs of grain refined Al-7Si alloy containing different Fe content (a) non-grain refined Al-7Si alloy (b) grain refined Al-7Si alloy (0.006wt.% Ti addition with Al-Ti-C master alloy)

감소시키는 것으로 조사되었다.

3.2. 결정립 미세화에 미치는 미세화제 첨가량의 영향

현재까지 발표된 연구결과에 의하면 Al-Si 합금은 wrought Al 보다 미세화 처리가 보다 어려운 것으로 조사되고있다[12]. 본 연구는 미세화제의 첨가량의 변화에 따른 Al-7Si 합금의 미세화 효과에 대해서 연구하였다. Fig. 4는 Al-7Si 합금과 Al-7Si 합금에 0.9 wt.% Fe를 첨가한 합금에 다른 함량의 미세화제를 첨가하여 750°C에서 용해 후 10분간 온도를 유지한 후 주입한 결정립의 크기를 나타내었다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금 모두 미세화제 첨가량이 증가 할수록 결정립의 크기는 감소하였다. 특히 작은 양의 첨가 (0.006 wt.% Ti)에서 결정립의 크기는 급격히 감소되어졌고 그 후 점 차적으로 감소하였다.

3.3. 결정립 미세화에 미치는 용탕온도의 영향

Fig. 5는 Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금을 0.006 wt.% Ti로 미세화 처리 후 용탕을 superheat(용융점보다 100, 150, 200 K 높게)처리한 다음 10분간 용탕

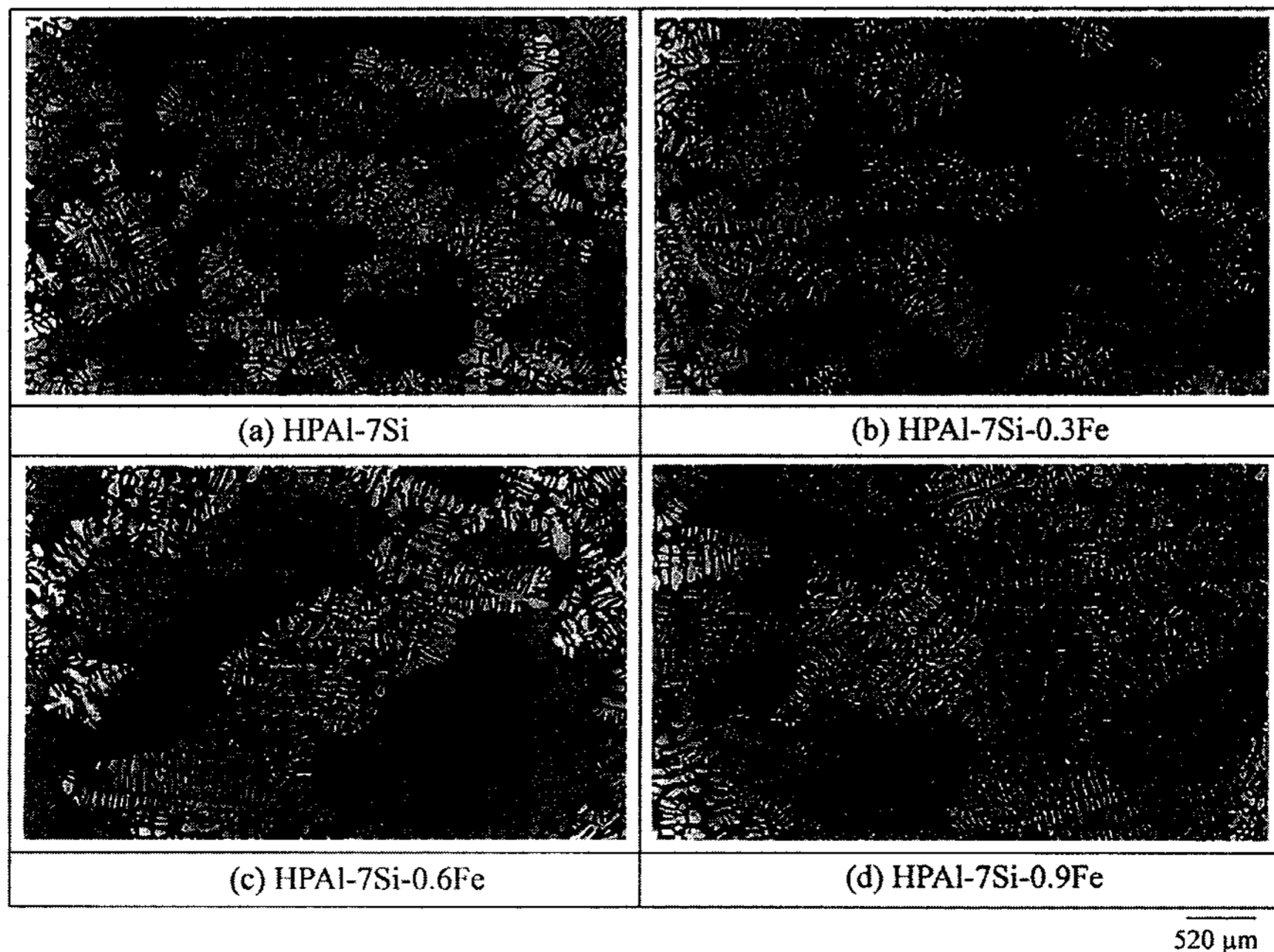


Fig. 3. Polarized light photomicrographs of anodised HPAI-7Si alloy with increasing level of iron concentrations showing the effect of grain refining (0.006wt.% Ti addition from Al-Ti-C master alloy) on grain size.

을 유지 시킨 후 각각의 준비된 주형에 주입한 시편의 결정립의 크기를 나타내었다. Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금은 용탕의 온도를 150 K 이상 높일 시에는

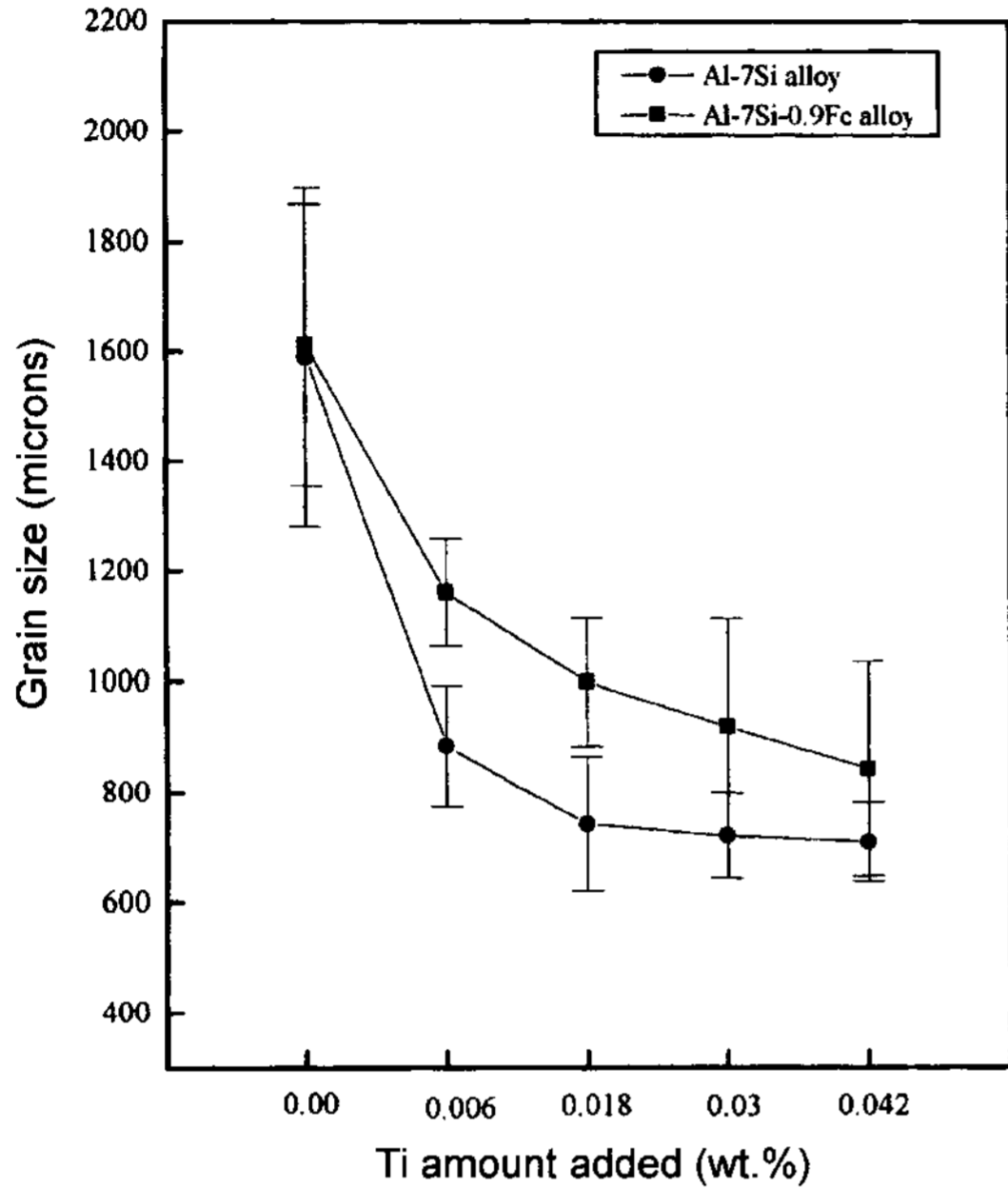


Fig. 4. The influence of master alloy addition on the grain size in HPAI-7Si and HPAI-7Si-0.9Fe-alloy.

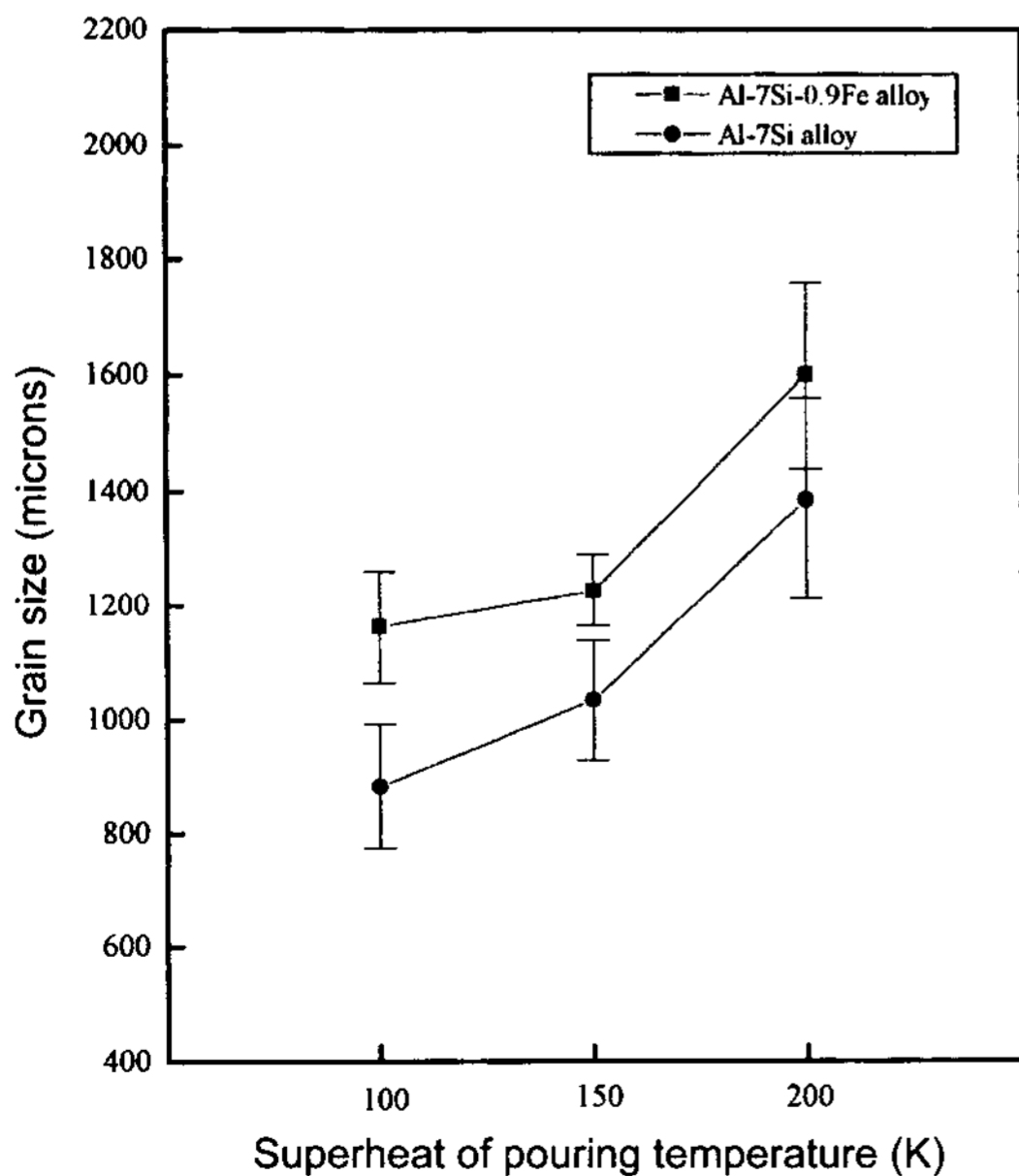


Fig. 5. The influence of superheat (above liquidus temp.) on the grain size in HPAI-7Si and HPAI-7Si-0.9Fe alloy.

결정립 미세화 효과는 감소되었다. 특히 주입온도를 200 K 이상 높일 시에는 이러한 미세화 효과는 완전히 상실되어지고 미세화제를 첨가하지 않는 합금의 경우와 같이 주상정 조직이 시편의 밑면의 철 표면으로부터 성장하고 그 윗부분은 커다란 등축정 조직이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6은 Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금을 0.006 wt.% Ti로 미세화 처리 후 용탕을 역시 다양한 온도로 superheat처리한 다음 용탕을 주형에 주입하기 전 용탕온도를 다시 100 K로 떨어뜨린 후 주조한 시편의 결정립을 측정된 크기를 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 비록 주입온도는 낮지만은 용탕을 높은 온도로 superheat로 처리한 시편의 경우 결정립의 크기는 증가되는 것을 관찰할 수 있었다.

3.4. 결정립 미세화에 미치는 용탕 보존시간의 영향

Fig. 7은 0.006 wt.% Ti로 미세화 처리한 Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금을 700°C로 용해한 후 용탕을 10, 30, 60, 120, 240분 동안 유지 후 주형에 주입한 결정립의 크기를 나타내었다. Al-7Si 합금의 경우 용탕의 보존시간(holding time)이 증가 할수록 결정립의

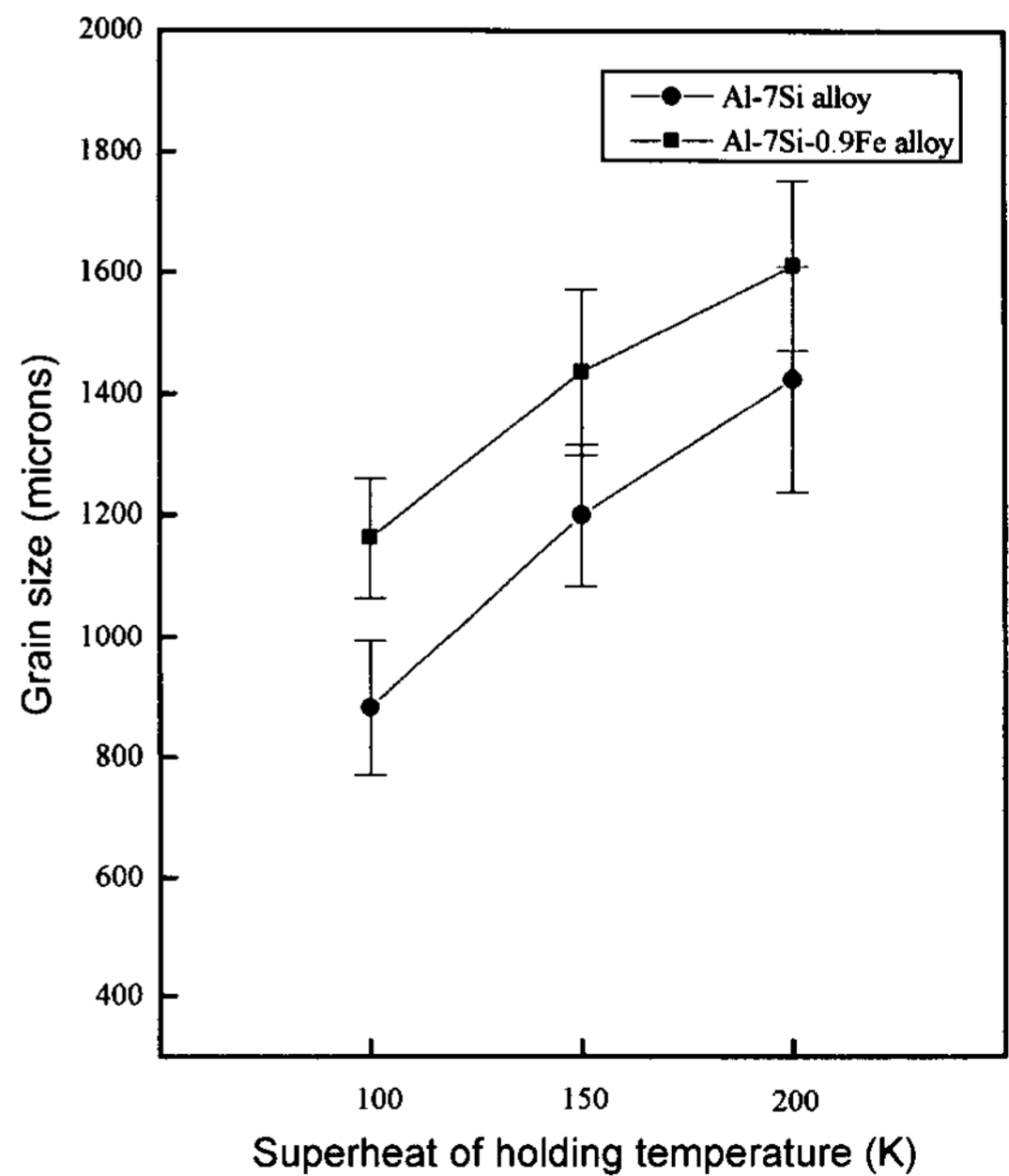


Fig. 6. The influence of holding temperature (above liquidus temp.) on grain size in HPAI-7Si and HPAI-7Si-0.9Fe alloy (samples were cooled to a constant superheat of 100 K before pouring).

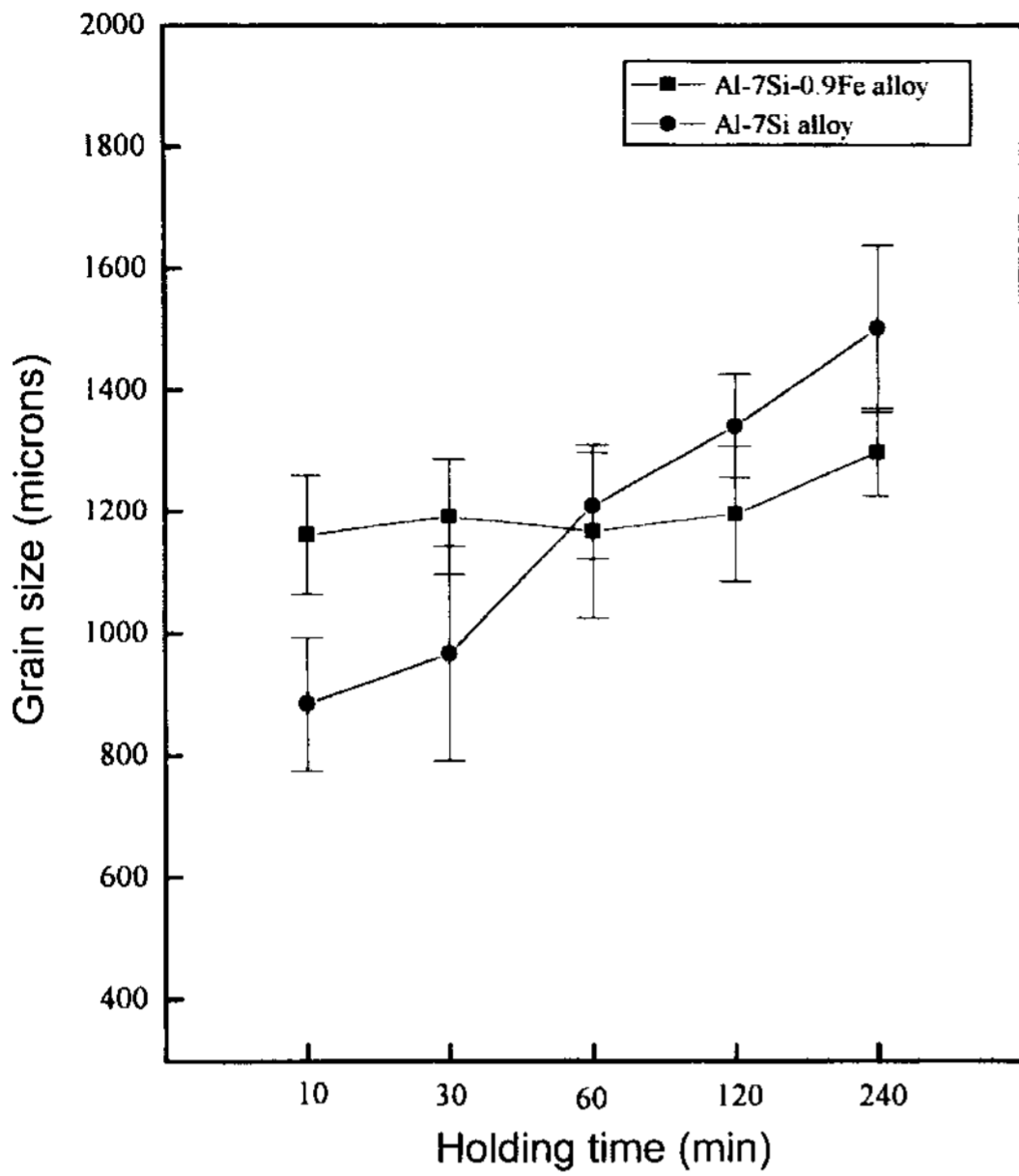


Fig. 7. The influence of the holding times on the grain size in HPAI-7Si and HPAI-7Si-0.9Fe alloy.

크기는 조대해졌다. 특히 30분 이상의 경우, 결정립의 크기는 매우 증가되었다. Al-7Si-0.9Fe 합금의 결정립 크기는 용탕보존 시간을 오래 유지한 경우나 그렇지 않는 것이나 거의 차이가 나지 않고, 단지 240분의 경우 약간의 결정립의 크기가 증가된 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로, 용탕을 미세화 처리한 후 오래 방치할수록 결정립 미세화의 효과는 나빠지며, 결정립의 크기는 증가되어지는 것을 알 수 있었다.

3.5. 미세조직 관찰

Fig. 8과 Fig. 9는 0.03 wt.% Ti로 미세화 처리한 Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금을 700°C에서 10분간 유지 후 주조한 시편을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 미세조직을 나타내었다. Fig. 8은 미세화 처리한 Al-7Si 합금의 미세조직 사진으로 Ti와 C가 많이 함유된 작은 입자들이 α-Al 안에서 발견되었다. 이러한 입자는 대부분 1~2 μm 내외의 구상입자로서 EDX(energy dispersive X-ray) 분석결과 TiC 입자로 생각된다. Fig. 9는 Al-7Si 합금에 Fe를 첨가한 미세조직 사진으로 긴 침상의 β상이 석출되었다. EDX 분석결과 β상은 57-65 wt.%, 15-18 wt.% Si, 21-25 wt.% Fe의 조성으로 Al₅SiFe 화합물로 생각되어진다. 이러한 β상은 interdendritic 영역에 석출되었고 그

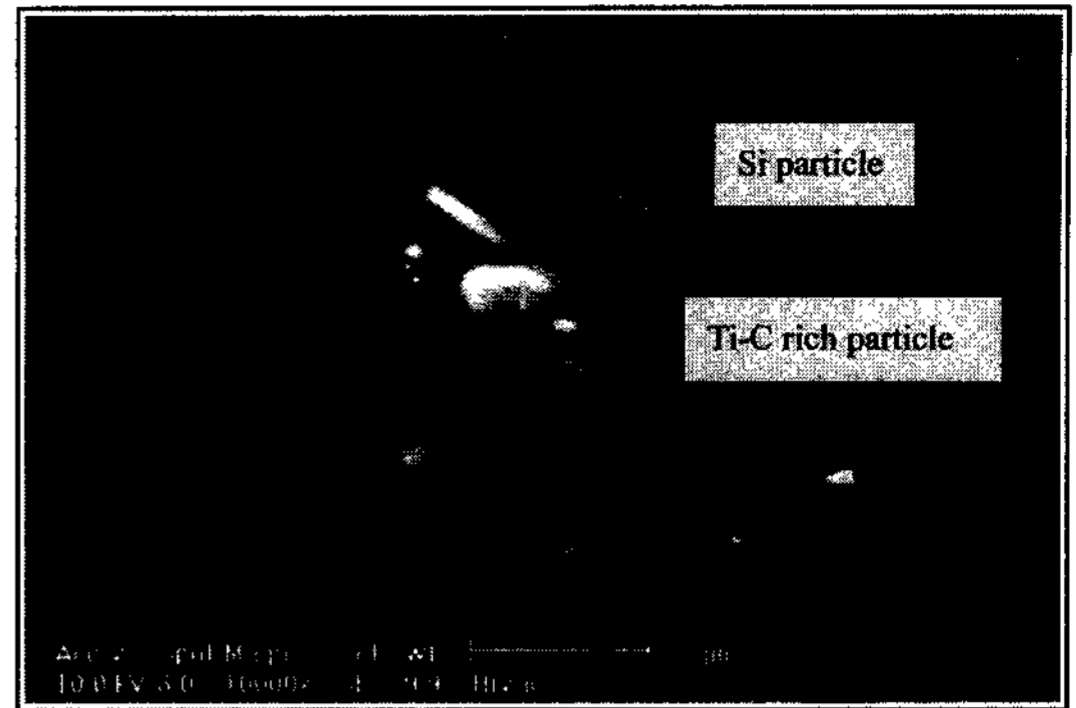


Fig. 8. SEM photograph of Ti-Rich particles in grain refined Al-7Si alloy (0.03wt.% Ti addition with master alloy).

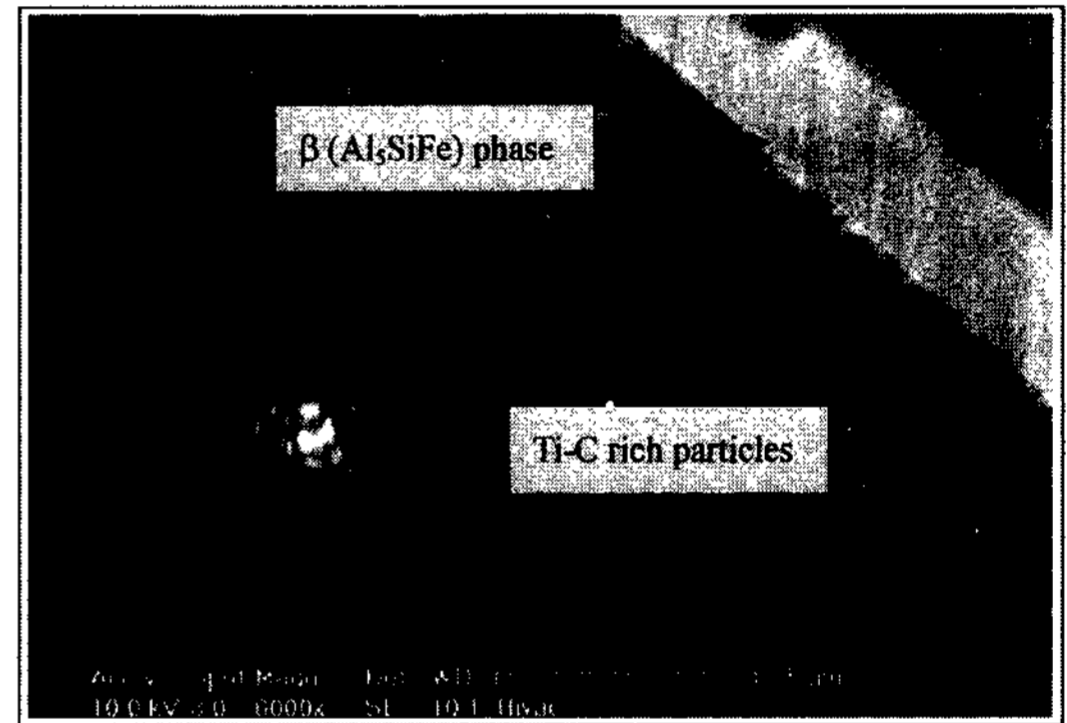


Fig. 9. SEM photograph of grain refined Al-7Si-0.9Fe alloy (0.03wt.% Ti addition with master alloy).

주위에 Ti와 C가 많이 함유된 입자들이 위치한 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로, 이러한 작은 입자들은 700°C에서 짧은 용탕 보존시간(10 min)에서는 용해되지 않고 존재하여 Al-Si 합금 및 Al-Si-0.9Fe 합금의 응고시 결정립 미세화에 관련되어지는 것으로 생각된다. Al-7Si 합금과 Al-7Si-0.9Fe 합금은 주입온도를 증가 할수록 미세화 효과는 낮아지는데, 시험편의 미세조직을 관찰한 결과 TiC와 같은 결정립 미세화를 촉진 시키는 입자들은 발견되지 않았으며, 이러한 입자들은 높은 온도에 의해 완전히 용해되어진 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al-3Ti-0.13C로 미세화 처리한 Al-7Si 합금에 있어서 Fe 함유량, 주입온도, 미세화제 첨가량 및 용탕보존 시

간에 따른 결정립 미세화에 미치는 조건에 관한 조사를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Al-7Si 합금의 응고시 생성되어진 주상정 및 거대한 등축정은 Al-3Ti-0.15C 미세화제 첨가함에 따라 주조한 전 시험편에 거쳐 미세한 등축정이 형성되었다.

2) 미세화제의 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기는 감소되었다.

3) 미세화 처리한 Al-Si 합금의 경우 Fe의 양이 증가 함에 따라 결정립 미세화 효과는 감소 하였으나, 0.3 wt.% 경우 결정립의 크기는 다소 감소 되어진 것을 알 수 있었다.

4) 미세화 처리한 후 용탕을 오래 방치하거나 용탕의 온도를 150 K 이상 높일시 결정립의 크기는 증가 하였다.

5) 일반적으로 TiC 입자는 interdendritic 지역 혹은 α-Al 안에서 위치하며, 이러한 입자들이 아공정 Al-Si 합금의 결정립 미세화 형성에 기인한 것으로 사료되었다.

참고 문헌

[1] T. S. Krishnan, P. K. Rajagopalan, B. R. Gund, J. Krishnan and D. K. Bose : Journal of Alloys and Compounds, "Development of Al-5%Ti-1%B master alloy", 269 (1998), 138-140.

[2] J. A. Spittle and S. Sadli : Materials Science and Technology, "Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminium with Al-Ti-B", 11 (1995), 533-537.

[3] Y. C. Lee, A. K. Dahle, D. H. StJohn and J. E. C. Hutt : Materials Science and Engineering, "The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in

hypoeutectic Al-Si alloys", A256 (1999), 43-52.

[4] J. E. C. Hutt, A. K. Dahle, Y. C. Lee and D. H. StJohn : "in Light Metals", "The Effects of Growth Restriction and Effective Nucleant Potency on Grain Size and Morphology in Al-Si and Al-Cu Alloys", edited by C. Edward Eckert, Warrendale, TMS-AIME, (1999), 685-691.

[5] H. T. Lu, L. C. Wang and S. K. Kung : Journal of Chinese Foundryman's Association, "Influence of Grain Refiner Master Alloy Addition on A-356 Aluminium Alloy", 29 (1981), 10-18.

[6] G. K. Sigworth and M. M. Guzowski : AFS Transactions, "Grain Refining of Hypoeutectic Al-Si Alloys", 93 (1985), 907-912.

[7] T. Sritharan and H. Li : Journal of materials Processing Technology, "Influence of Titanium to Boron Ratio on the Ability to Grain Refine Aluminium-Silicon Alloys", 63 (1997), No. 1-3, 585-589.

[8] S. A. Kori, B. S. Murty and M. Chakraborty : Materials Science and Engineering, "Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium", A283 (2000), 94-104.

[9] A. J. Whitehead and S. A. Danilak : "in Light Metals", "The Development of a Commercial Al-3%Ti-0.15%C Grain Refining Master Alloy" edited by R. Huglen, Warrendale, TMS-AIME, (1997), 785-793.

[10] M. Johnsson : Z. Metallkd, "Influence of Si and Fe on the Grain Refinement of Aluminium", 85 (1994), 781-785.

[11] H. E. Vatne and A. Hakonsen : "in Light Metals", "Experimental Investigations of the Effect of Various Alloying Elements on As-Cast Grain size of Wrought Al-Alloys", edited by C. Edward Eckert, Warrendale, TMS-AIME, (1999), 787-792.

[12] S. A. Kori, B. S. Murty and M. Chakraborty : Materials Science and Technology, "Influence of silicon and magnesium on grain refinement in aluminium alloys", 15 (1999), 986-992.