

반고상 가공 과공정 Al-Si 합금에서 α -halo 의 형성
 α -halo formation in semi-solid state processed hypereutectic Al-Si alloy

김 인준, 김 도향

In-Joon, Kim, Do-Hyang, Kim

Abstract

The microstructural characteristics, particularly α -halo formation, in semi-solid state processed hypereutectic Al-Si alloy was investigated. The microstructural changes during reheating of wedge type mold cast ingot, hot-rolled sheet, and Si particulate reinforced Al composite was compared with those occurred during stirring of semi-solid state hypereutectic alloy.

In the case of semi-solid state reheating of wedge type ingot and hot-rolled sheet, fine particles of Si as well as α -halo formed after heat treatment. Although there seemed to be no coarsening with variations of holding time, the region of α -halo decreased due to homogenization. Nucleation and recrystallization was accelerated with the addition of alloying elements during hot rolling resulting in primary Si particle size decrease and α -halo formation.

In the case of extruded specimens, very little morphological change of reinforcing Si particles was observed. Almost no α -halo formed during reheating because of the oxide film formed on the reinforcing Si particles which acted as a diffusion barrier between the matrix and the primary Si particles.

1. 서 론

마모에 강하며 열팽창이 적으며 열전달 특성이 우수한 과공정 Al-Si 합금은, 냉각에 수반되는 초정 Si 입자의 조대화로 인해 주조성, 절삭성이 떨어져 정교한 형상을 제조하기 어렵고, 낮은 기계적 특성을 지니는 단점을 지닌다. 기계적 특성의 열화를 방지하고 정교한 형상을 제조하는 방법으로서 고액공존 온도영역에서 성형을 행하는 반고상 가공(semi-solid state processing)이 제시되어질 수 있다. [1-5] 반고상 가공으로서의 부품 제조 기술은 주로 아공정 Al-Si 합금에 적용되어 왔으며[6-7], 과공정 합금에 대해서는 미세조직 단계에서의 기초 연구가 부족한 편이다. 본 연구에서 관찰된 과공정 Al-Si 합금의 미세조직에는, 초정 Si 입자 외의 기지 부분에 Al-Si 공정 조직이 존재할 뿐만 아니라 조대한 Al-rich α 상, 즉 α -halo 가 존재한다. α -halo 영역의 크기와 분포는 반고상 가공시 지대한 영향을 끼칠 것이며, 이에 따라 본 연구에서는 교반 주조시 α -halo 분포와 금형 주조, 열간 압연, 압출 후 재가열시의 α -halo 분포 등 여러 반고상 가공 조건에서의 α -halo 형성을 연구하였다. 이로써 반고상 가공시 α -halo 의 형성 기구를 고찰하여 과공정 Al-Si 합금의 반고상 가공시 기초 자료로서 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

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 850℃ 에서 제조하였다. 제조된 합금의 목표조성은 Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 이었다. 그림 1 에 나타냈듯이, Al-25wt%Si 합금은 공정온도 직상에서 $f_s = 0.14$ 의 낮은 고상률을 가져 장시간 유지할 경우 유동성이 높은 졸(sol)의 상태가 된다.

반고상 가공을 위하여 제작된 교반로를 그림 2 에 도식적으로 나타내었다. 스테인레스 지지대 위에 고정된 직경 50 mm × 높이 140 mm 의 흑연도가니 내에 조성에 맞는 모합금을 넣고 분위기 없이 용융한 후, 냉각하면서 반고상 가공을 행하였다. 모터를 이용하여 폭 46 mm × 높이 80

mm × 두께 30 mm 인 패들(paddle)형의 교반자를 하강시켜 슬러리 내에 담긴 다음 교반을 행하였으며, 시료를 채취할 때에는 잠시 교반자를 올려 놓은 다음 스테인리스 스푼을 이용하여 채취하여 수냉하고 다시 교반자를 하강시켰다. 교반 속도는 300 ± 20 rpm 으로 계속 유지시켰고, 흑연 도가니 내에 직경 3.5mm × 깊이 100mm 의 구멍을 뚫고 K type 열전대를 삽입하여 용탕의 온도를 지속적으로 체크하였다.

합금을 용해한 후 썰기(wedge)형의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조하였으며, 이 때 wedge type 의 뾰족한 끝 부분에서는 약 10^3 K/s order 의 냉각속도를 보였고, 폭이 넓은 주형 위쪽 부분에서는 약 10^0 K/s order 의 냉각속도를 보였다. 재가열 시간에 따른 변화를 관찰하기 위해 공정점 직상인 580℃에서 30분, 1시간, 2시간 유지하였다.

가공에 따른 미세화 경향을 관찰하기 위하여 합금을 용해한 후 폭 60mm × 두께 16 mm × 길이 100 mm 의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조하였다. 폭을 기준으로 반으로 절단하여 폭 30 mm × 두께 16 mm × 길이 100 mm 의 시료로 만든 뒤 이를 두께 8 mm(압하율 50%)까지 열간압연하였다. 압연 온도는 고상선 이하인 550℃ 였으며 한 pass 당 0.2 mm 정도씩 두께를 줄여가면서 수십 번의 pass 를 거쳐 제조하였고, 이를 공정점 직상인 580℃에서 30분 동안 유지하였다.

Si 입자강화 Al 기 복합재료 제조를 위해, 기지 금속은 순도 99.7%의 순 Al을 사용하였으며 시약용 Si 분말을 Si 의 체적분율이 20%가 되도록 넣은 다음 V-mixer 를 사용하여 24시간 혼합하였다. 이와 같이 혼합된 분말은 가공된 순 Al can 에 장입한 후 프레스를 사용하여 이론 밀도의 약 70%로 충전하였으며, 350℃에서 2시간 동안 탈가스 처리를 행한 후 압출하였다. 압출은 350℃ 의 온도에서 약 100 kgf/cm^2 의 압출압으로 17.1 : 1 (94.1%) 의 압출비로 열간 압출을 행하여 직경 15 mm 인 압출재를 얻었다. α -halo 의 형태 관찰을 위해서는 광학 현미경을 사용하였다.

3. 실험 결과

3-1. 반고상 가공시 α -halo 의 형상 변화

용융된 합금을 일정한 냉각속도($8^\circ\text{C}/\text{min}$)로 냉각하면서 액상선(750°C)에서부터 교반을 시작하여, 고상선(577°C)에 이르기 직전인 580°C 까지 연속적으로 냉각, 교반하는 연속냉각교반(continuous cooling)시 온도에 따라 채취한 시료의 미세조직을 그림 3 에 나타내었다. 그림 3 의 (a)부터 (c)는 Al-25wt%Si, 그림 3 의 (d)부터 (f)는 Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, 그림 3 의 (g)부터 (i)는 Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 에서 얻어진 미세조직이며, 각각에 대해 700°C , 660°C , 580°C 에서 채취한 시료의 미세조직을 나타내었다. Si¹의 국부적인 고갈로 인해 생성되는 α -halo 는 700°C 의 경우 작은 flake 형태의 상들이 다량으로 분포하고 있었으나, 580°C 에서는 구형의 조대한 상들이 분포하고 있는 것이 관찰된다. 이렇게 초정 Si 이외에 미세한 공정 Si 이 α -Al 내에 고르게 분포한 미세조직은 N. Apaydin 이 보고한 Al-Si 공정 조직과 유사하다.[8]

용융된 합금을 일정한 냉각속도($5^\circ\text{C}/\text{min}$)로 냉각하여 640°C 에 이르게 하여 약 5 분간 유지시킨 다음, $640 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하면서 교반을 행한 등온교반(isothermal shearing)시 시간에 따라 채취된 시료의 미세조직을 그림 4 에 보였다. 그림 4 의 (a)부터 (d)는 Al-25wt%Si, 그림 4 의 (e)부터 (h)는 Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, 그림 4 의 (i)부터 (l)은 Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 에서 얻어진 미세조직이며, 각각에 대해 무교반, 1분 교반, 3분 교반, 30분 교반시 얻어진 시료의 미세조직을 나타내었다. α -halo 는 최초로 형성되었던 작은 구형의 상들이 교반에 따라서도 큰 변화없이 유지되고 있음이 관찰되었다.

3-2. 반고상 재가열시 α -halo 의 형상 변화

그림 5 는 Al-25wt%Si 합금을 용해한 후 썰기(wedge)형의 금형에 용탕을 주입하여 금형주조한 시료에서 냉각속도별로 얻어진 시료의 미세조직을 나타내고 있다. 그림 5 의 (a)에서 (c)까지

는 각각 wedge type 에서 10^2K/s order 의 냉각속도를 가진 fast cooling 부분과 중간정도의 냉각속도를 가진 intermediate cooling 부분, 10^0K/s order 의 냉각속도를 보인 slow cooling 부분에서의 미세조직을 보여주고 있다. 냉각 속도가 느릴수록 초정 Si 입자의 크기가 크고, α -halo 의 크기가 크고 구형에 가까운 것을 볼 수 있다. 반응용 처리했을 경우 α -halo 는 기지의 상당부분을 차지할 정도로 크게 성장하였으며, α -halo 주위에 직경 $20\mu\text{m}$ 이내의 미세한 초정 Si 입자들이 다량 존재하고 있음을 볼 수 있다.

2원계 합금을 용해한 뒤 썰기형의 급형에 용탕을 주입하여 급형주조한 시료에서 중간정도의 냉각속도를 가진 부분을 580°C 에서 유지하면서 시간에 따른 미세조직의 변화를 그림 6 에 도시하였다. 고상률이 낮기 때문에 ($f_s \approx 0.14$) 장시간 유지할 경우 시편이 액상에 가까운 형태로 크게 변화하였다. 조대하던 α -halo 가 유지시간의 증가에 따라 점차 감소되는 경향을 보이고 있다.

Al-25wt%Si, Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, Al-25wt%Si-0.1wt%Sr 합금을 열간압연하였을 때의 미세조직을 그림 7 에 보였다. (a)에서 (c)까지는 각 합금을 압연한 직후에 얻어진 미세조직을 볼 수 있으며, (d)에서 (f)까지는 각각의 압연된 시편을 580°C 에서 30분간 반응용 처리한 후의 미세조직을 관찰할 수 있다. 반응용 처리시 썰기 형상에서의 경우와 마찬가지로 조대한 구상의 α -halo 와 미세한 Si 입자가 형성되었다.

Al 분말과 Si 분말을 80 : 20 의 체적비로 혼합하여 압출을 행한 미세조직이 그림 8 에 나타나 있다. (a), (b) 는 크기가 $45\mu\text{m}$ 이하인 분말을 사용한 경우이고, (c), (d) 는 $45\sim 75\mu\text{m}$ 크기의 분말을 사용한 경우를 보여준다. 여기서 (a), (c) 는 압출 직후의 미세조직이며, (b), (d) 는 압출 후 580°C 에서 30 분간 반응용처리한 경우의 미세조직을 보이고 있다. 반응용 처리시 다른 방법으로 제조된 경우와 달리 α -halo 가 거의 형성되지 않음을 관찰할 수 있다.

고액공존 상태에서 Si 입자의 형상과 계면 안정성을 조사하기 위하여 압출재에 전해연마(전해액 : $67\% \text{H}_2\text{O} + 33\% \text{HNO}_3$, 전류 : 4A)를 행하여 Si 분말을 추출하였고, 추출된 Si 입자의 형태를 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며 이는 그림 9 에 나타낸 바와 같다. 580°C 에서 24시간 유지한 후 분말을 관찰한 결과 Si의 계면은 580°C 에서 안정하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 고 찰

냉각이 계속됨에 따라 입자크기가 증가하는 것은 온도 하강에 따르는 고상률 증가와 Ostwald 성장이 원인인 것으로 보인다. 초정 Si 입자가 성장하면 입자 주위에 발생하는 국부적인 Si 성분 고갈로 인해 α -halo 가 형성되고, 이 기구를 그림 10 에 나타내었다. 공정온도 이하의 온도 구역에서는 넓은 조성범위에서 합금이 평활한 옹고계면을 가지고 공정응고를 한다. 초정 Si 입자가 성장할 때 주위에 공정조직이 형성되기 어려운 경우에는, 초정 Si 주위를 완전히 둘러싸면서 α 상이 성장하게 되는데 이를 halo 라 하며, coupled zone 의 형상이 비대칭인 경우(anomalous eutectic) 이러한 현상이 나타난다.

등온교반(isothermal shearing)시 α -halo 의 크기는 교반에 관계없이 큰 변화없이 유지되고 있는데, α -halo 의 성장이 초정 Si 의 성장에 기인하기 때문에 초정 Si 입자 크기가 작아지면 더 이상의 성장으로 인한 고갈이 발생하지 않아 α -halo 도 성장하지 않는 것으로 사료된다.

썰기 형상의 주조재에서, 냉각 속도가 느릴수록 초정 Si 입자의 크기가 큰 것은 성장할 시간이 충분했기 때문이며 앞서 언급한 바와 같이 Si 입자가 성장함에 따라 α -halo 가 성장하므로 냉각속도가 느릴수록 α -halo 의 크기는 커진다. 반응용 처리했을 경우 α -halo 는 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 -halo 가 형성되고 Si 입자의 성장에 따라 α 상도 성장하게 된다. 이 α 상의 성장에 의해 α 상 주위에 다시 국부적인 Al 성분 고갈이 발생하게 되어 미세한 Si 입자들을 형성하게 되는 것으로 사료된다. 이를 그림 11 에 도식적으로 보였다.

반고상 재가열 시간을 증가시켰을 경우, 고액공존 영역에서의 유지시간이 길어져 평형 고상률($f_s \approx 0.14$)에 가까워지면서 고상화산보다 액상화산에 가깝게 되어 확산이 용이하게 될 것이다. 이로써 Ostwald 성장이 강해질 것이며 농도의 불균형이 균질화(homogenization)되어 농도차가 점차 감소할 것이다. 먼저 미세한 Si 입자가 소멸하고, 같은 균질화 기구에 의해 조대하게 성장하던 α -halo 가 다시 작아진 것으로 사료된다.

Si 입자 강화 Al 기 복합재를 반응용 처리시, 조정 Si 입자의 크기에는 큰 변화가 없었으며 특히 다른 방법으로 제조된 경우와 달리 α -halo 가 거의 형성되지 않음을 관찰하였다. 이는 분말 첨가시 각 분말을 둘러싸고 있던 산화막이 확산장벽(diffusion barrier) 역할을 하여, Si 입자 성장이 없으므로 주위의 Al 성분 고갈 또한 이루어지지 않은 것이라고 사료된다.

5. 결 론

1. 연속 냉각교반시 교반과 온도 하강이 지속될수록 α -halo 는 구상에 가까운 형태로 변화하며 조대화 되었으나, 등은 교반시 α -halo 는 교반에 의한 미세조직 변화가 거의 없었다.
2. 금형주조시 냉각속도를 달리한 썬기 형상에서의 미세조직을 관찰한 결과 α -halo 가 형성되고 미세한 Si 입자가 생성되었다. 유지시간을 변화시킨 경우 Si 입자가 조대화 되는 경향은 거의 없었으나 고상을 감소에 따른 균질화의 영향으로 α -halo 는 전반적으로 감소하였다.
4. 압출한 시료를 반응용 처리한 경우 조정 Si 입자의 형상 변화는 거의 없었으며, Si 입자에 형성되어 있던 산화막이 기지와의 확산장벽을 형성하여 α -halo 가 거의 생성되지 않았다.

6. 참 고 문 헌

1. D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings : Met. Trans. A., Vol. 3, (1972) 1925
2. M. Suery and M. C. Flemings : Met. Trans. A., Vol. 13A, (1982) 1809
3. K. P. Young, D. E. Taylor, H. P. Cheskis and W. G. Watson : U.S. Patent, Vol. 4, 482, (1984) 012
4. P. W. Wilson and T. Z. Kattamis : J. of Mat. Sci., Vol. 23, (1988) 2882
5. M. C. Flemings : Met. Trans. A., Vol. 22A, (1991) 957
6. G. Chiarmetta : in Proc. on 4th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Ed. by D. H. Kirkwood and P. Kapranos, The Univ. of Sheffield (1996) 204
7. K. P. Young : in Proc. on 4th Int. Conf. on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, Ed. by D. H. Kirkwood and P. Kapranos, The Univ. of Sheffield (1996) 229
8. N. Apaydin : J. of Mat. Sci. Lett., Vol. 1, (1982) 39

그림 캡션

그림 1. Al-Si 상태도

그림 2. 실험 장치의 모식도

그림 3. 연속 냉각 교반시 온도에 따른 미세조직의 변화 : (a)~(c) Al-25wt%Si;
(d)~(f) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (g)~(i) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

그림 4. 등온 교반시 교반 시간에 따른 미세조직 변화 : (a)~(d) Al-25wt%Si;
(e)~(h) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, (i)~(l) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

그림 5. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조시 미세조직 변화 : (a) 빠른 냉각 속도; (b) 중간 정도의 냉각속도; (c) 느린 냉각 속도; (d) a를 580°C에서 30분간 재가열 (e) b를 580°C에서 30분간 재가열; (f) c를 580°C에서 30분간 재가열

그림 6. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조 후 580°C 재가열시 유지시간에 따른 미세조직 변화 (a) 30 분; (b) 1 시간; (c) 2 시간

그림 7. 압연 판재의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(d) Al-25wt%Si;
(b)(e) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (c)(f) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

그림 8. Si 입자강화 Al 기 복합재료의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(b) $\sim 45\mu\text{m}$; (c)(d) $45\sim 75\mu\text{m}$

그림 9. 초정 Si 입자 계면에서의 주사 전자 현미경 영상

그림 10. 변칙 공정 coupled zone 에서의 α -halo 형성 모식도

그림 11. Wedge-type 금형 주조 후 580°C에서 30분간 재가열시 공정에 따른 α -halo 형성 모식도

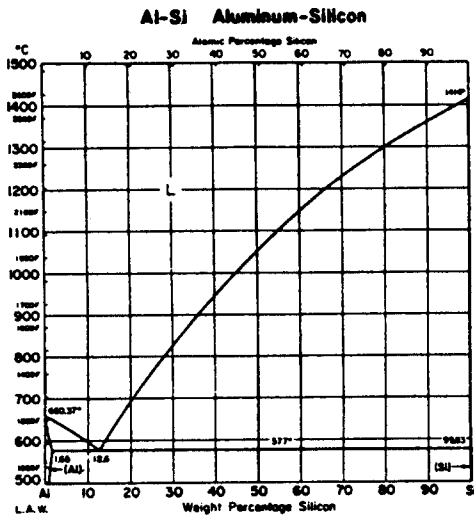


그림 1. Al-Si 상태도

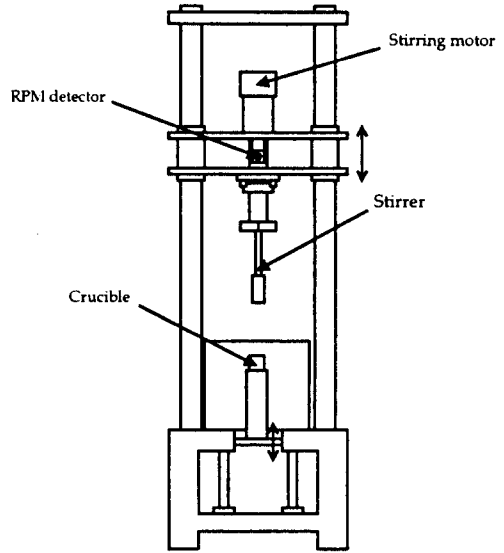


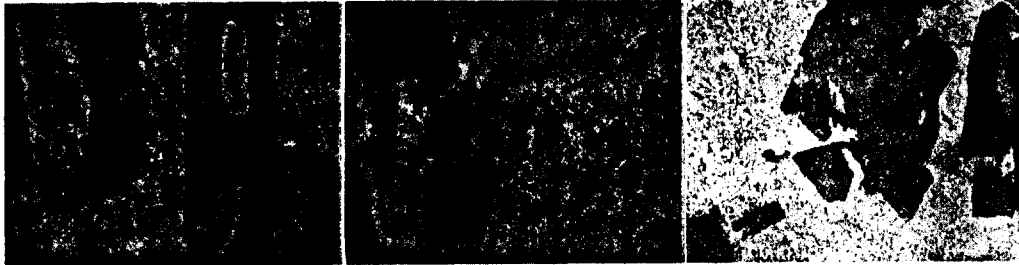
그림 2. 실험 장치의 모식도



(a)

(b)

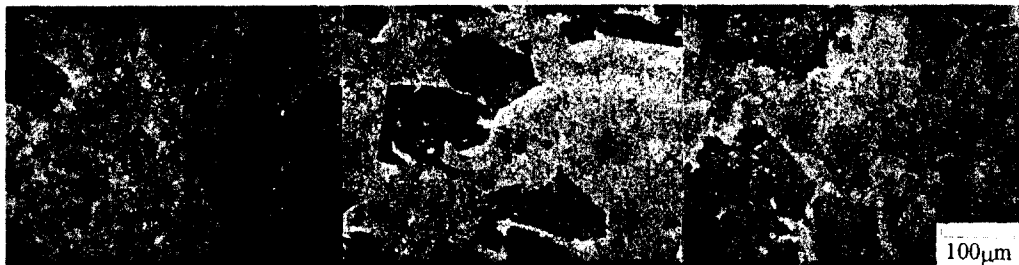
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

(i)

700°C

660°C

580°C

early stage

mid-stage

later stage

그림 3. 연속 냉각 교반시 온도에 따른 미세조직의 변화 : (a)~(c) Al-25wt%Si;

(d)~(f) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (g)~(i) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

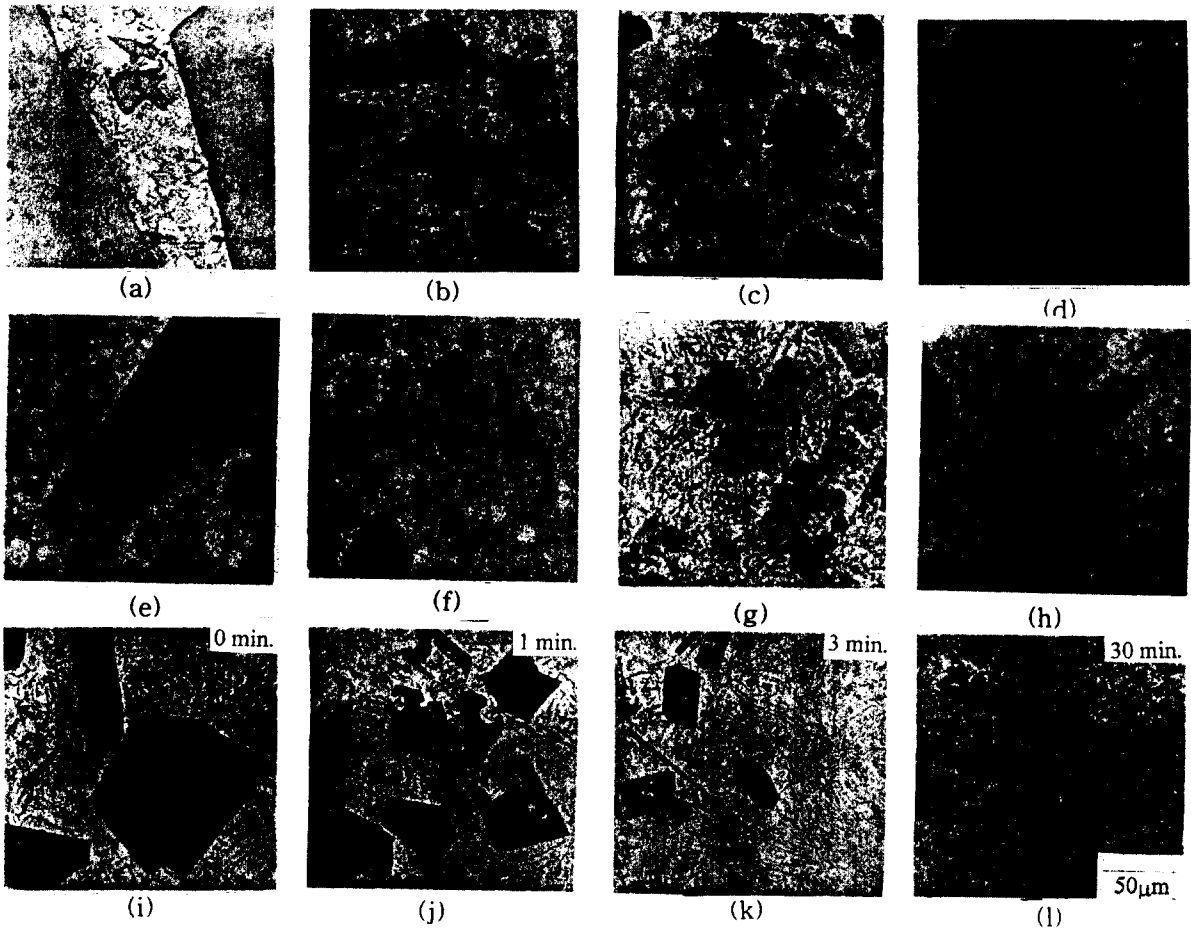


그림 4. 등온 교반시 교반 시간에 따른 미세조직 변화 : (a)~(d) Al-25wt%Si;

(e)~(h) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, (i)~(l) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

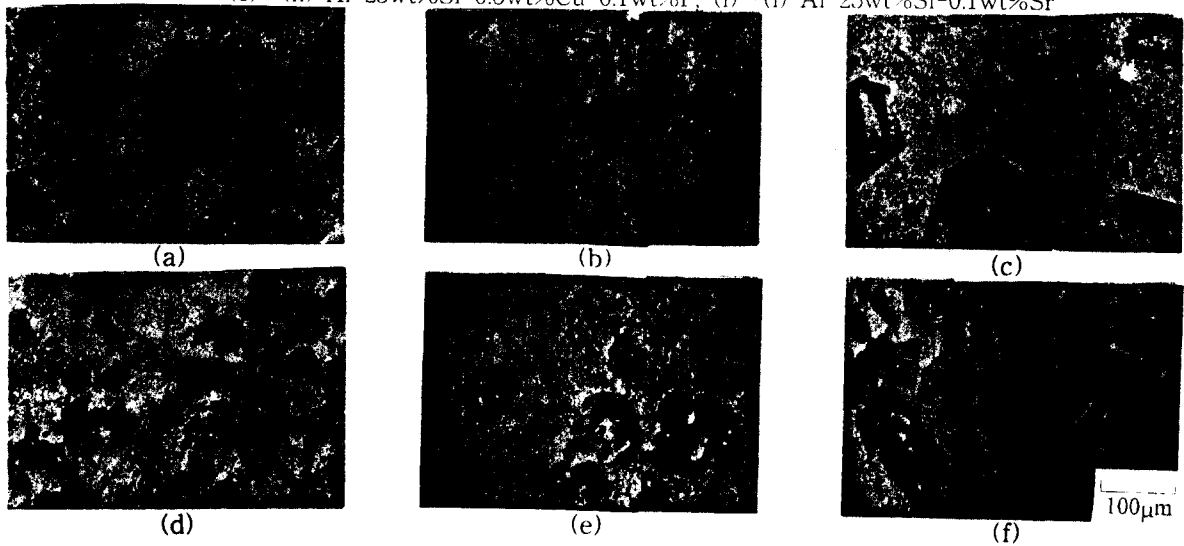


그림 5. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조시 미세조직 변화 : (a) 빠른 냉각 속도; (b) 중간 정도의 냉각속도; (c) 느린 냉각 속도; (d) a를 580°C에서 30분간 재가열 (e) b를 580°C에서 30분간 재가열; (f) c를 580°C에서 30분간 재가열

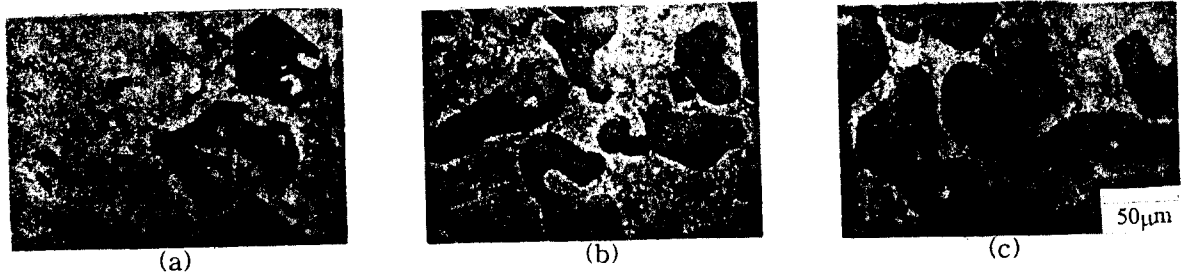


그림 6. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조 후 580°C 재가열시 유지시간에 따른 미세조직 변화 (a) 30 분; (b) 1 시간; (c) 2 시간

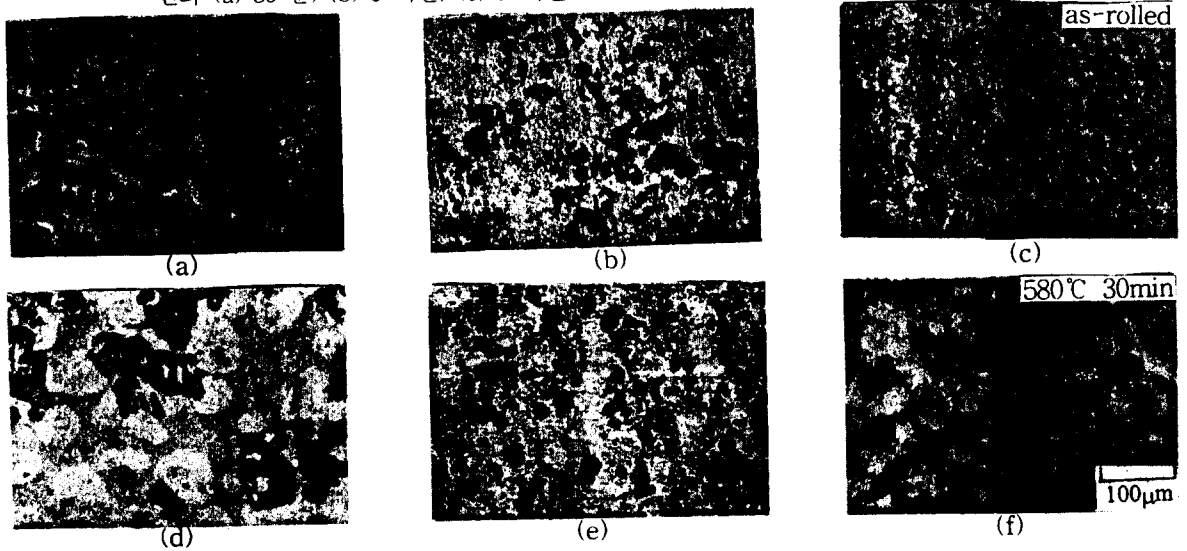


그림 7. 압연 판재의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(d) Al-25wt%Si; (b)(e) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (c)(f) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

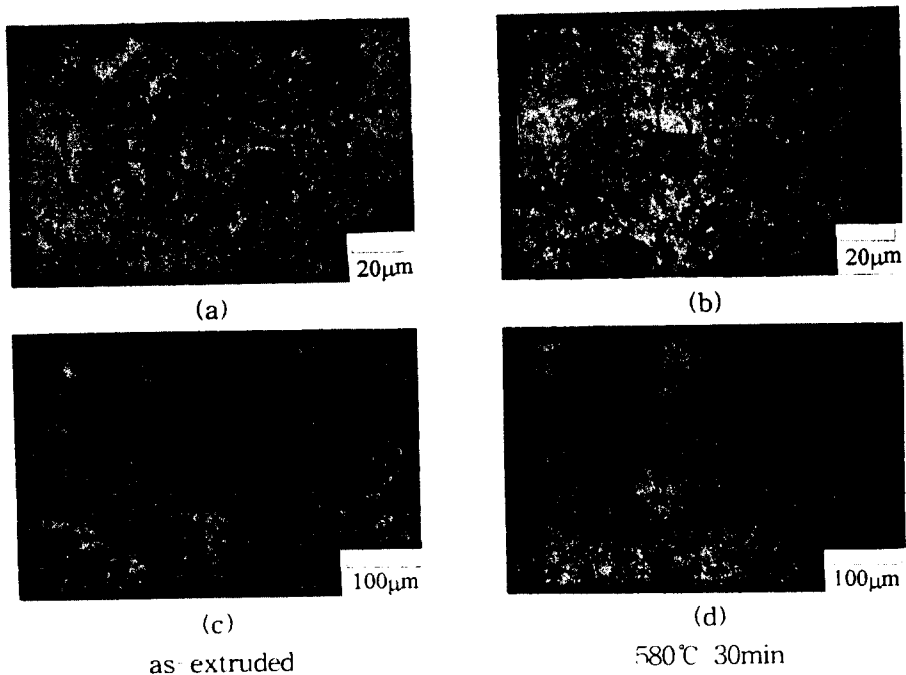


그림 8. Si 입자강화 Al 기 복합재료의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(b) ~45µm ; (c)(d) 45~75µm



그림 9. 초정 Si 입자 계면에서의 주사 전자 현미경 영상

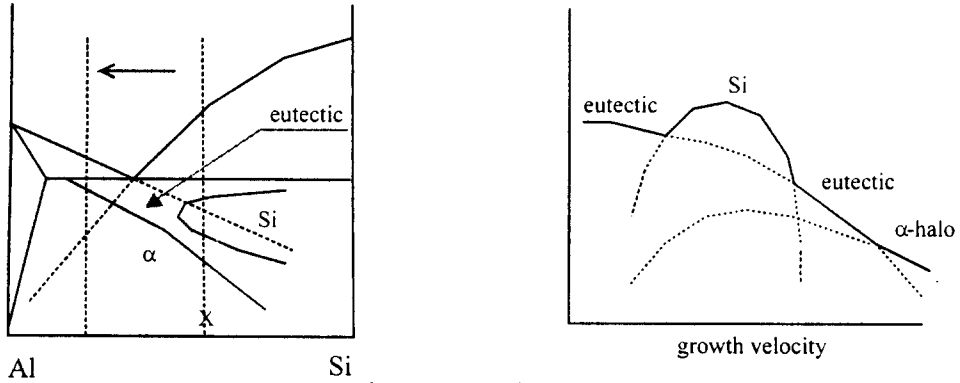


그림 10. 변칙 공정 coupled zone 에서의 α-halo 형성 모식도

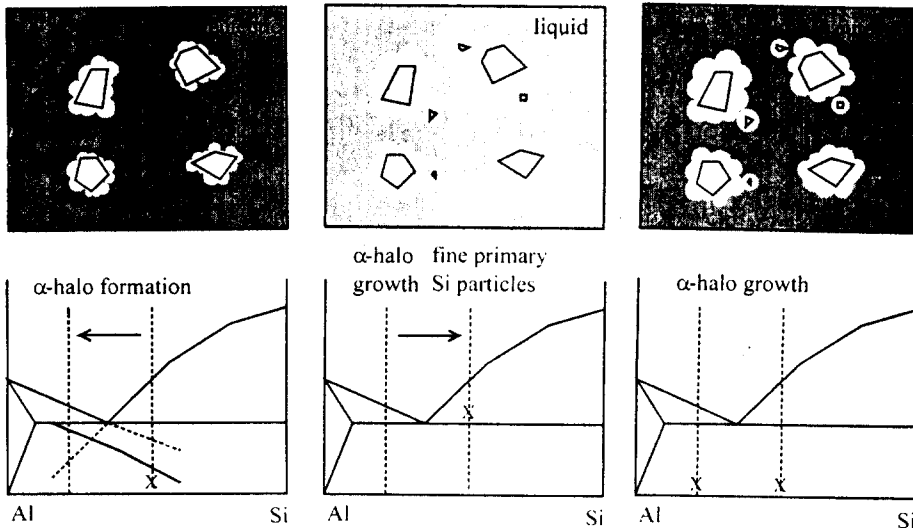


그림 11. Wedge-type 금형 주조 후 580°C에서 30분간 재가열시 공정에 따른 α-halo 형성 모식도

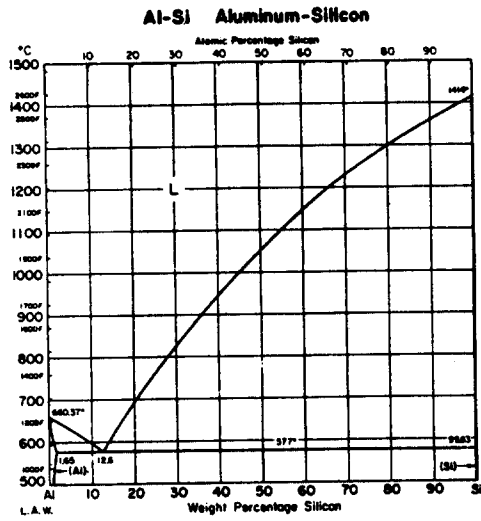


그림 1. Al-Si 상태도

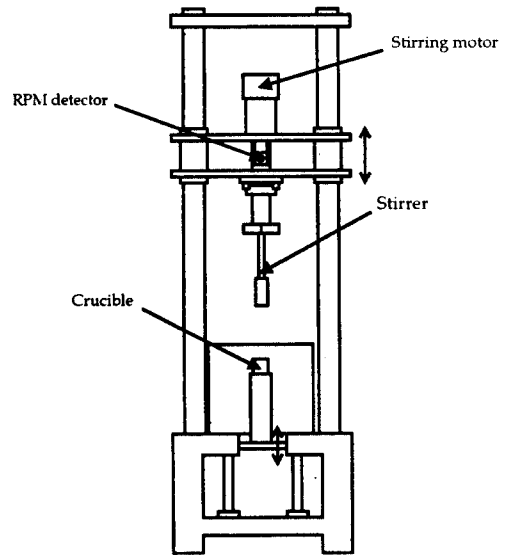


그림 2. 실험 장치의 모식도

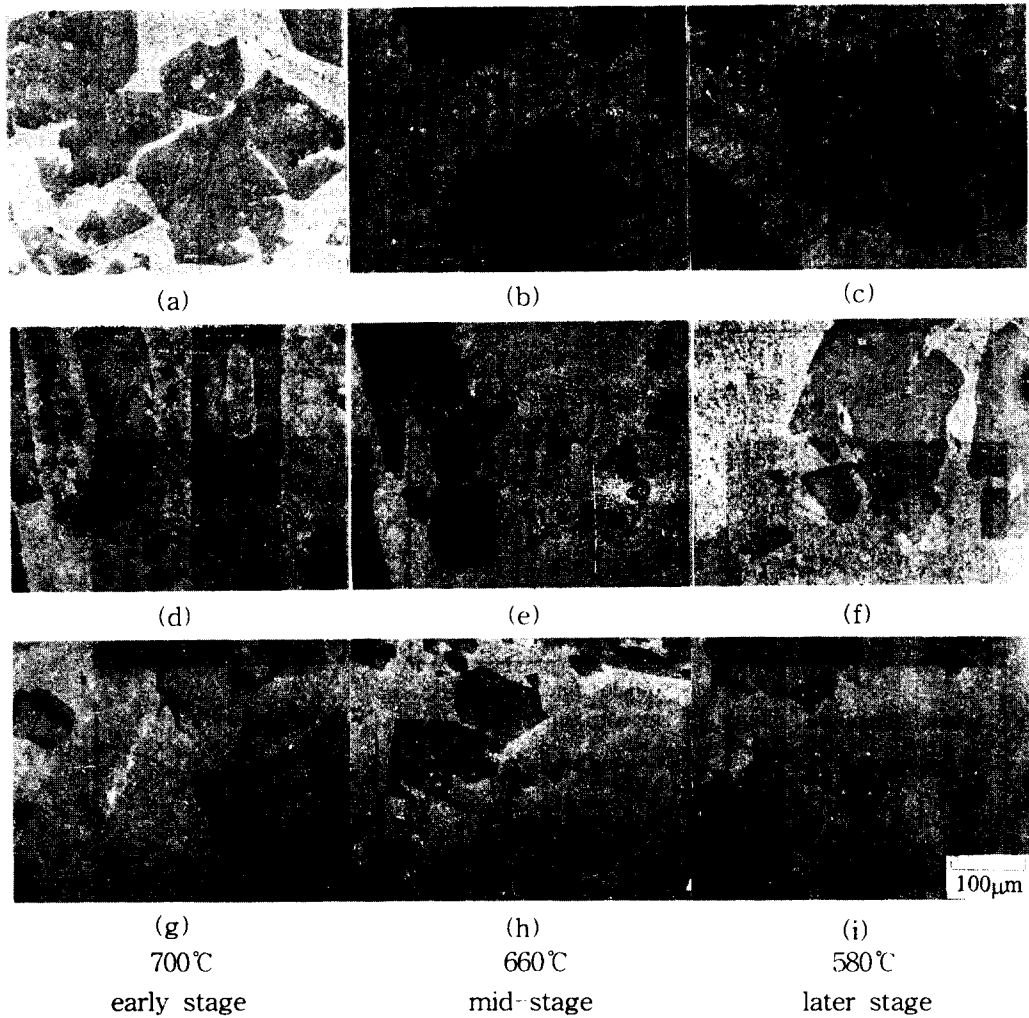


그림 3. 연속 냉각 교반시 온도에 따른 미세조직의 변화 : (a)~(c) Al-25wt%Si; (d)~(f) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (g)~(i) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

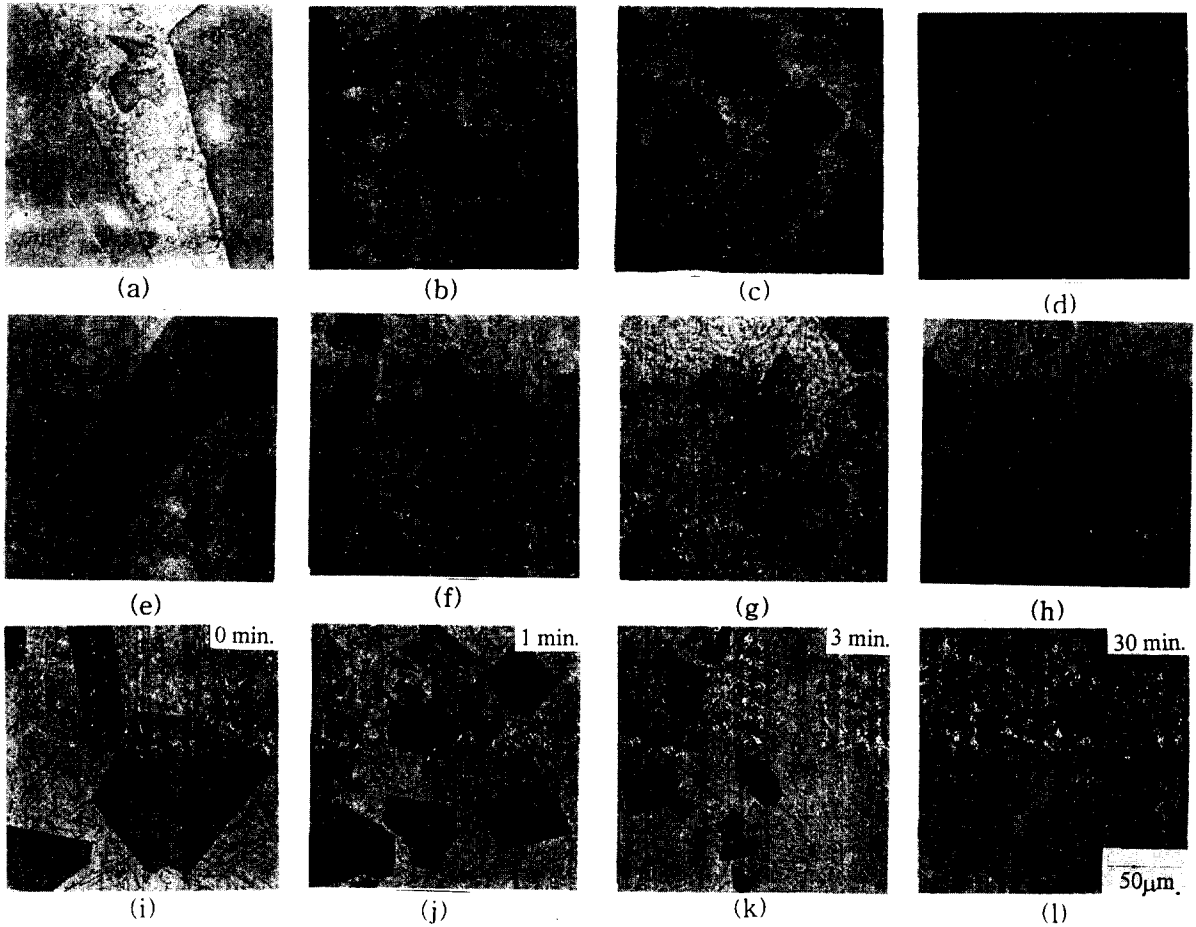


그림 4. 등온 교반시 교반 시간에 따른 미세조직 변화 : (a)~(d) Al-25wt%Si;

(e)~(h) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P, (i)~(l) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

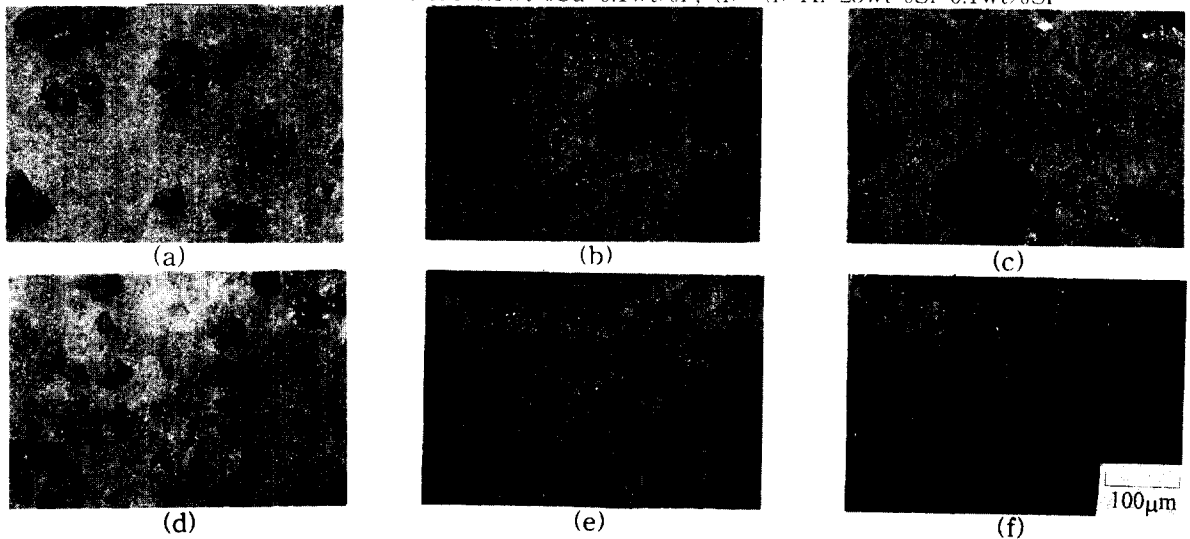


그림 5. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조시 미세조직 변화 : (a) 빠른 냉각 속도; (b) 중간 정도의 냉각속도; (c) 느린 냉각 속도; (d) a를 580°C에서 30분간 재가열 (e) b를 580°C에서 30분간 재가열; (f) c를 580°C에서 30분간 재가열

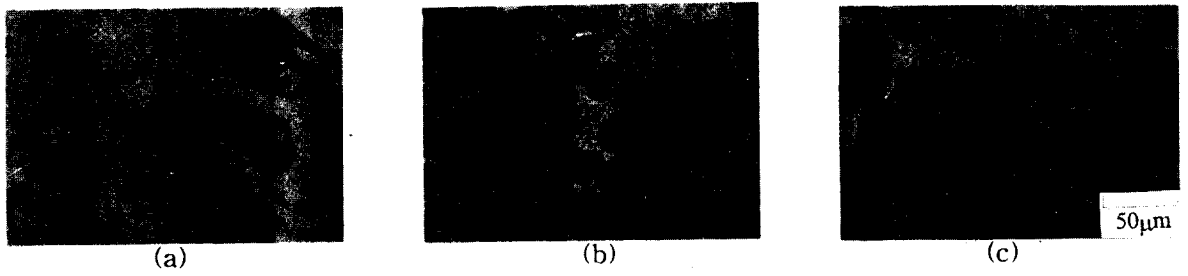


그림 6. Al-25wt%Si 합금의 wedge-type 금형 주조 후 580°C 재가열시 유지시간에 따른 미세조직 변화 (a) 30 분; (b) 1 시간; (c) 2 시간

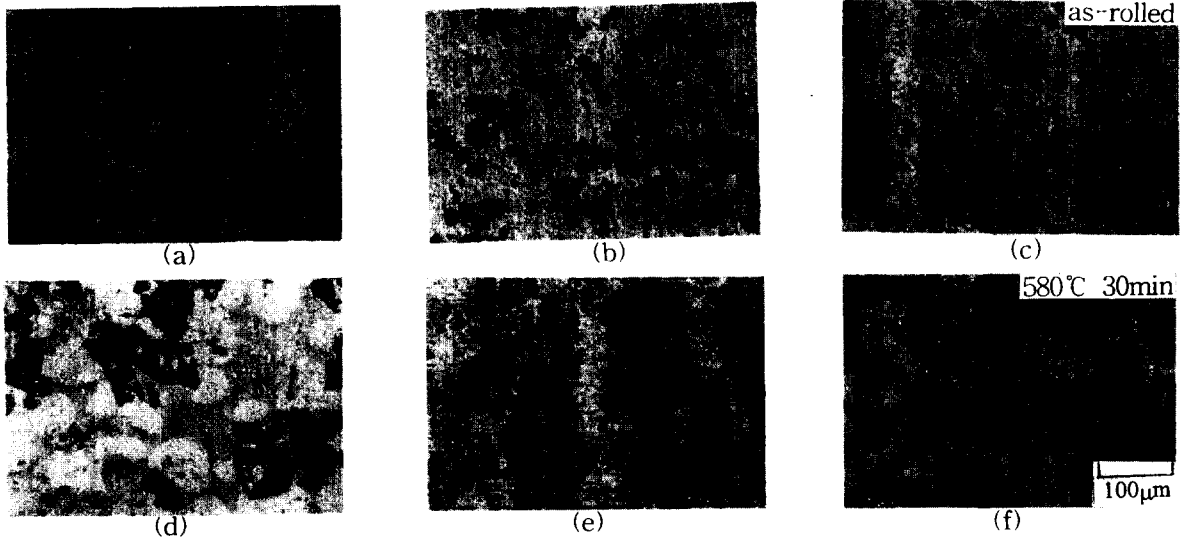


그림 7. 압연 판재의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(d) Al-25wt%Si; (b)(e) Al-25wt%Si-0.6wt%Cu-0.1wt%P; (c)(f) Al-25wt%Si-0.1wt%Sr

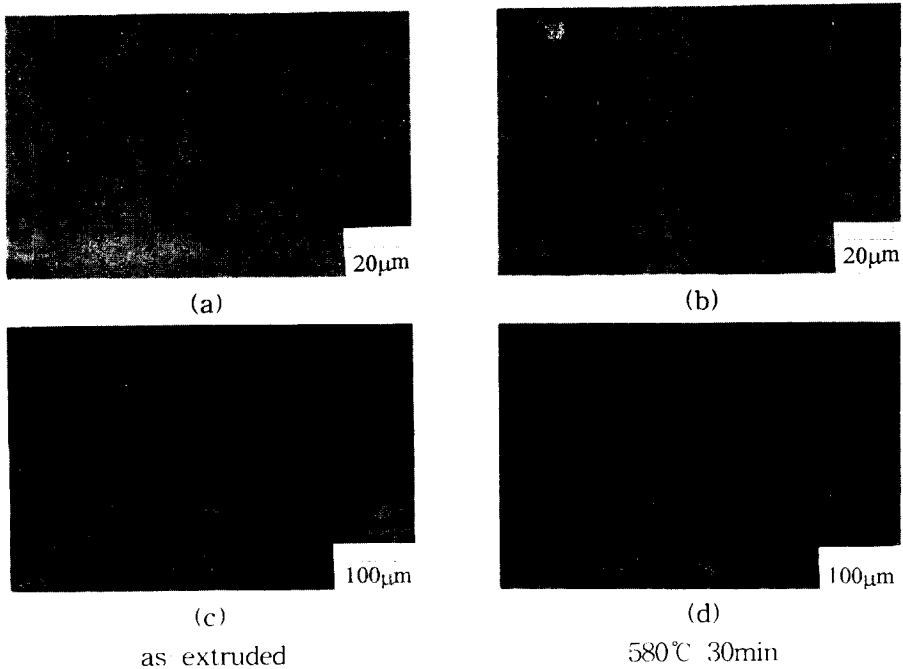


그림 8. Si 입자강화 Al 기 복합재료의 재가열시 미세조직 변화 : (a)(b) ~45µm; (c)(d) 45~75µm

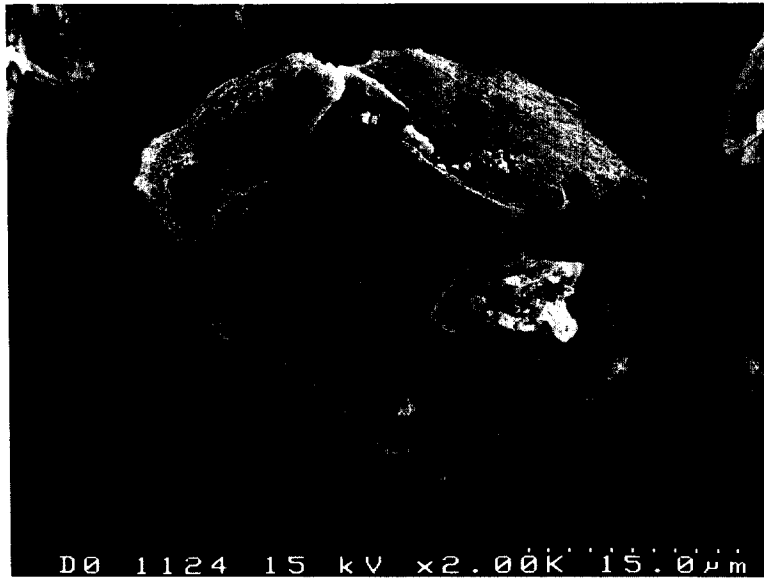


그림 9. 초정 Si 입자 계면에서의 주사 전자 현미경 영상

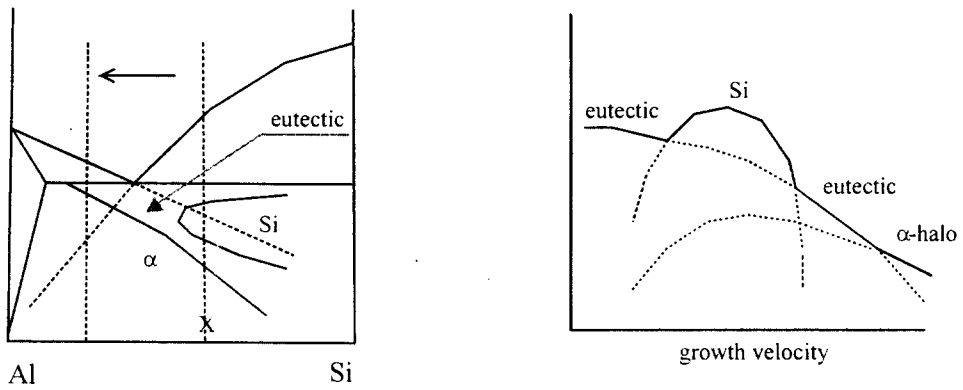


그림 10. 변칙 공정 coupled zone 에서의 α -halo 형성 모식도

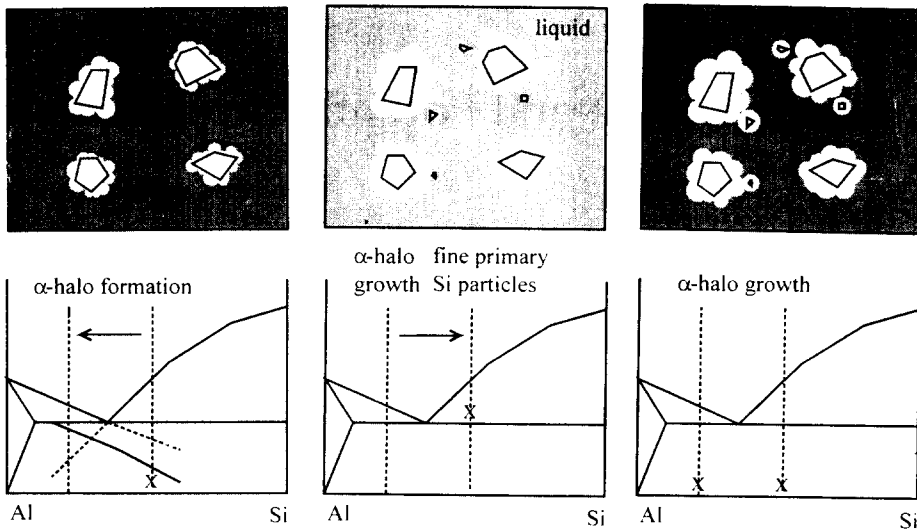


그림 11. Wedge-type 금형 주조 후 580°C에서 30분간 재가열시 공정에 따른 α -halo 형성 모식도