

|||||||  
 論 文  
 |||||

## Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금의 응고시 미세조직에 미치는 Ca 및 P의 영향에 관한 연구

권일수 · 김정호 · 김경민 · 윤의박

### A Study on the Effect of Ca and P on the Microstructure in Solidification of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg Alloy

Il-Soo Kwon, Jeong-Ho Kim, Kyoung-Min Kim and Eui-Pak Yoon

#### Abstract

In this study, the influence of impurity element Ca, P on solidification behavior and morphology of eutectic silicon was examined by observation of microstructure and by DSC analysis. In the case of 1.3 ppm P, eutectic Si was fine and fibrous when the added amount of Ca was 500 ppm, However, the modification of eutectic Si was depressed by formation of polygonal Ca-Si compounds when the addition amount of Ca was greater than 1000 ppm. The addition of Ca 500 ppm depressed the primary and eutectic temperature. The primary and eutectic temperature were depressed with Ca 500 ppm but rather ascended when the addition amount of Ca was more than 1000 ppm. When the content of P was 17.5 ppm, eutectic Si had modified morphology with Ca addition. DAS was increased, the primary temperature was ascended and eutectic temperature was depressed with Ca added. Eutectic Si appeared as coarse flake phase and DAS was decreased with the increase of P content. The existence of P in the melt depressed the primary temperature and ascended eutectic temperature.  
 (Received January 9, 1998)

#### 1. 서 론

Al-Si 합금은 고강도 경량합금으로서 주조성과 내식성이 우수하여 알루미늄 주물의 대부분을 차지하고 있다. 특히 Al-Si-Mg계 합금은 열처리에 의한 강도증가 효과가 커서 높은 비강도를 요하는 자동차 및 항공기용 재료로 사용되고 있다. 알루미늄 합금의 소비량과 응용 범위가 확대되면서 점차 고품질의 알루미늄 합금의 생산이 요구되고 있다[1].

아공정 Al-Si합금계의 경우 미세조직은 연성의 Al 기지와 취성의 공정 Si입자로 구성되며 응고시 공정 Si는 조대한 침상으로 정출하여 응력이 가해질 경우 주로 Si입자의 주위에 응력이 집중되어 파괴가 일어나게 된다[2]. 이러한 공정 Si의 형상은 불순물에 의해서도 많은 영향을 받는다. 이러한 성질을 이용하여 미량의 개량화 원소를 불순물로 첨가하여 기계적 특성을 향상시키기도 한다[1-3]. 여러 가지 불순물 중 Ca

의 경우는 내화물 등에 의해서도 혼입될 수 있으며 그 자체로는 약간의 개량화 효과가 알려져 있으나 점성을 증가시켜 주조성을 저하시키며 절삭성 등 기계적 특성을 감소시킨다고 알려져 있다[3-9]. 또, P는 주조에서 이용되는 여러 가지 도구들이나 각종 첨가제 등에 의해서도 합금 용탕내로 유입되며 알루미늄 스크랩의 재활용시에는 과공정 Al-Si합금의 스크랩이 포함된 용탕으로 아공정 Al-Si계 합금을 제조할 경우에 과공정 Al-Si합금의 초정 Si의 미세화제로 첨가된 P성분이 용탕내로 혼입되어 공정 Si의 형성에 영향을 미치게 된다[10-16]. 본 연구에서는 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금의 응고시 미세조직에 미치는 Ca과 P의 영향에 관하여 조사 연구하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 Ca 첨가 실험

Table 1. Composition of Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloys (wt%)

Alloying elements	Si	Mg	Fe	Na	Sb	P	Al
P-Low	7.11	0.33	0.10	0.0000	0.0001	0.00013	bal.
P-High	6.99	0.32	0.10	0.0001	0.0015	0.00175	bal.

본 연구에서 사용한 모합금은 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금으로 Na, Sr, Sb, Ca 등의 개량화 원소는 거의 함유되어 있지 않고 P의 함량이 1.3 ppm과 17.5 ppm인 두 종류의 합금을 사용하였으며 그 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 이 두 종류의 합금을 750°C로 용융시킨 후 730°C에서 탈가스 처리한 후 용탕을 15분간 진정시키고 동일한 온도에서 Ca의 양을 100~2000 ppm으로 변화시키면서 첨가하였다. Ca의 첨가는 Al-4.8wt%Ca 모합금의 형태로 하였으며 30분간 용탕을 유지한 후 720°C로 온도를 낮추어 200°C로 예열된 배형 금형에 주조하였다. 각각의 경우 시편을 채취하여 미세조직 관찰과 DSC분석을 행하였다.

2.2 P 첨가 실험

P의 함량이 1.3 ppm과 17.5 ppm인 두 합금을 25:29 및 2:11로 섞어 각각 P의 함량이 10 ppm과 15 ppm인 합금을 제조하였다. 또 P의 함량이 20 ppm인 경우는

Al-100 ppmP 모합금을 첨가하여 제조하였다. 각각의 합금을 750°C까지 온도를 상승시켜 용해시킨 후 730°C에서 탈가스 처리를 행한 후 용탕을 15분간 진정시켰다. 이 후 용탕의 온도를 720°C로 낮추어 200°C로 예열된 배형 금형에 주조하였다. 각각의 경우에서 시편을 채취하여 미세조직 관찰과 DSC분석을 행하였다.

2.3 미세조직 관찰

각 주조된 시편의 바닥에서 10 mm되는 위치에서 시편을 채취하여 광학 현미경을 이용하여 DAS(Dendrite Arm Spacing) 및 공정 Si의 형상을 관찰하였다. 동일한 냉각속도일 때의 시편을 채취하기 위해 배형 금형의 바닥에서 10 mm의 위치에 열전대를 설치하였다. 그때의 냉각속도는 약 2°C/s였다. 공정 Si형상의 관찰과 화합물분석을 위하여 EPMA를 사용하였다.

2.4 DSC 분석 실험

미세조직 관찰로부터 Ca 및 P이 공정 Si의 응고에 미치는 영향을 알아보기 위하여 미세 조직의 변화가 큰 경우를 선택하여 DSC분석 실험을 하였다. 각각의 시편에서 약 30 mg을 채취하여 세척된 알루미나 도가니에 넣은 후, 상대재로서 30 mg의 알루미나분을 사용하였다. 시료와 상대재를 DSC(Differential Scan-

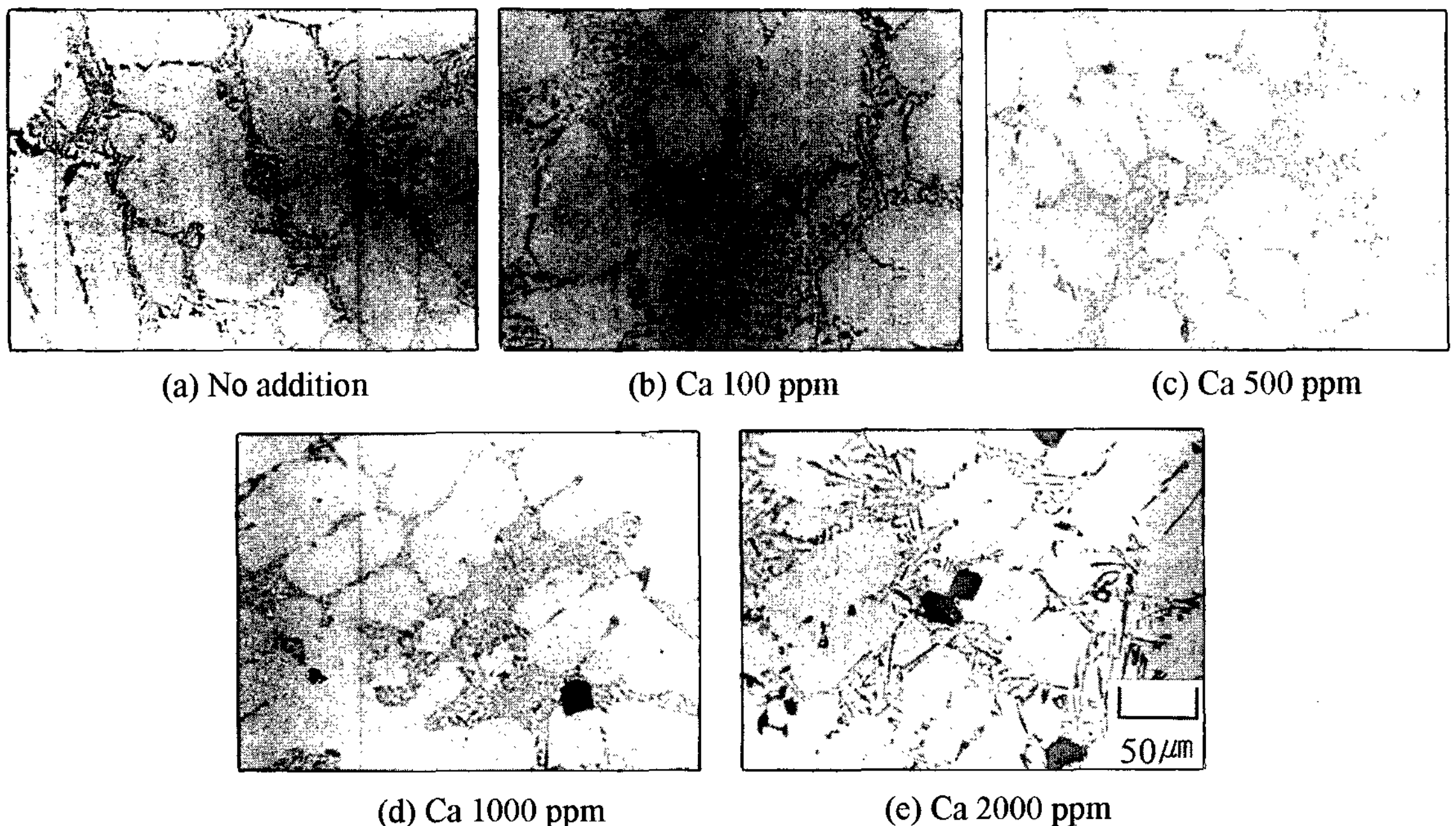


Fig. 1. Variation of microstructure with the amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 1.3 ppm).

ning Calorimeter) 분석기에 넣은 후, 승온속도 20 K/min으로 800°C까지 승온시켰다. 이 온도에서 약 5분간 유지한 후 냉각속도를 2 K/min하여 냉각시키면서 초정 및 공정온도를 측정하였다. 이때 분위기 가스로 Ar가스를 50 ml/min로 공급하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 Ca 첨가에 의한 미세조직의 변화

Fig. 1은 P의 함량이 1.3 ppm인 모합금에 Ca을 첨가하지 않은 경우와 Ca의 양을 100~2000 ppm으로 변화시켜 첨가하였을 때의 미세조직을 관찰한 결과이다. Ca이 100 ppm 첨가되었을 때에는 큰 변화는 없었으나 500 ppm 첨가되었을 경우에는 공정 Si이 미세하게 개량화된 형상을 나타내었다. 1000 ppm 이상 첨가되었을 경우에는 약 30 μm 크기의 다각형의 금속간 화

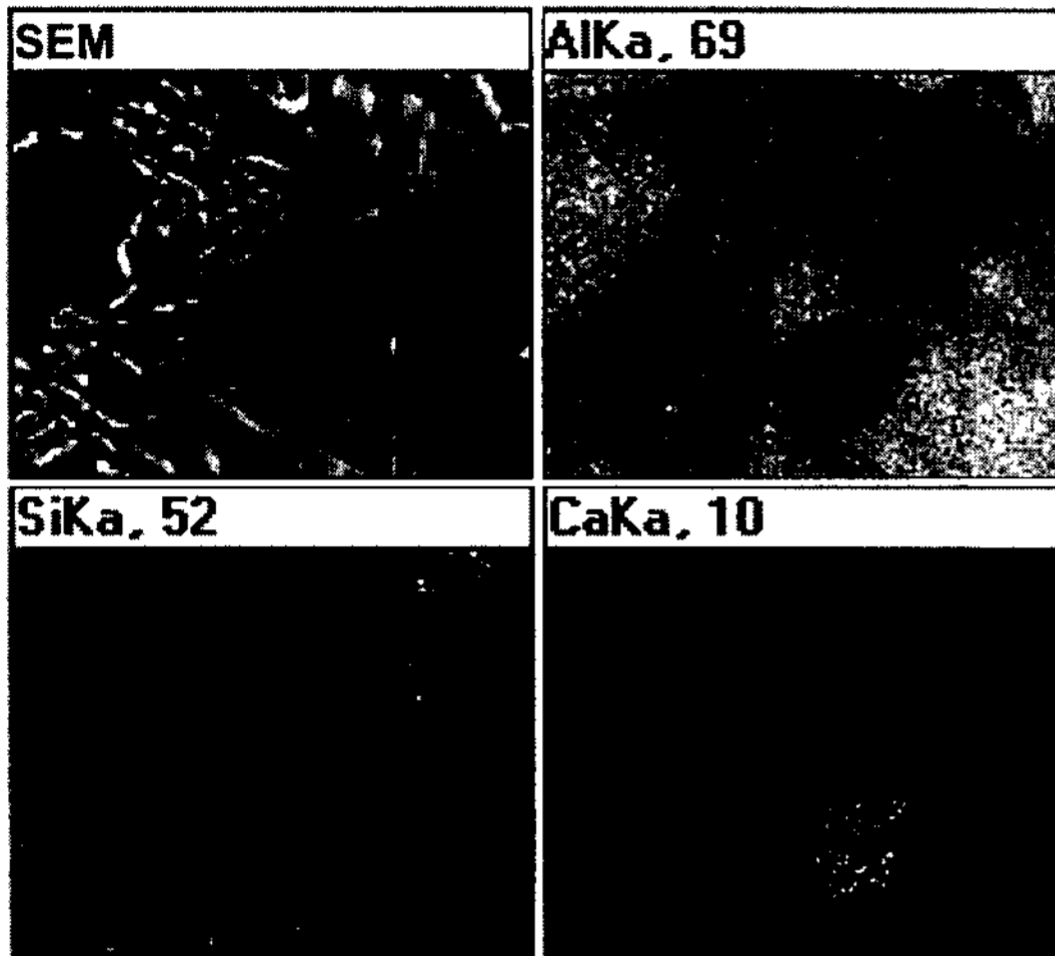


Fig. 2. X-ray micrographs of Ca-Si compound in Al-7wt% Si-0.3wt%Mg alloy.

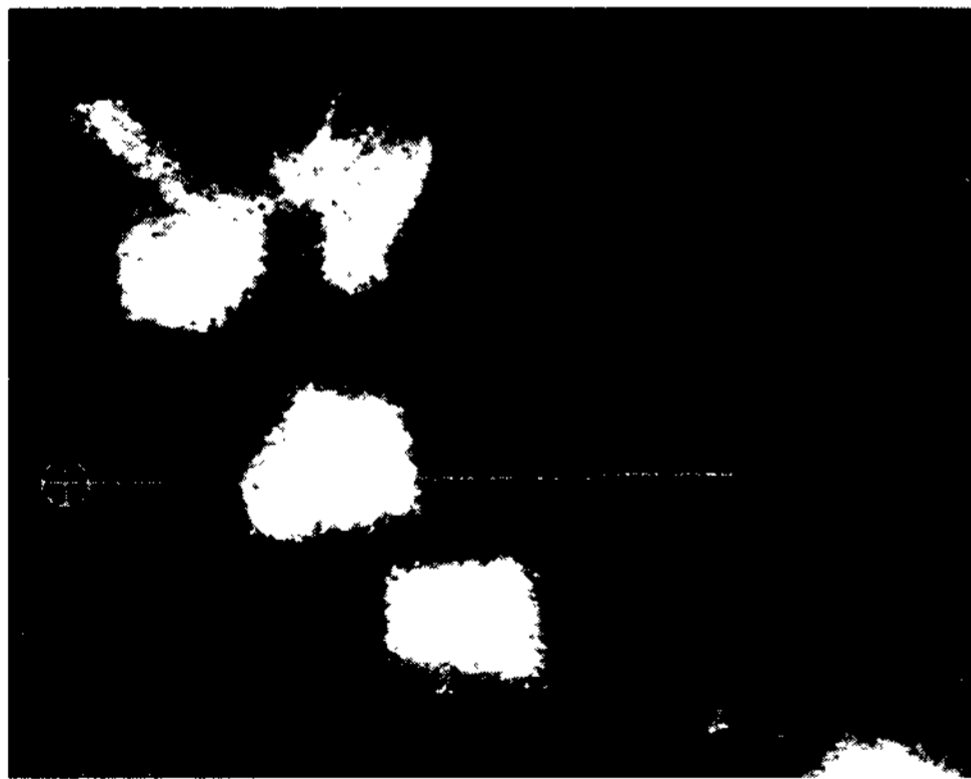
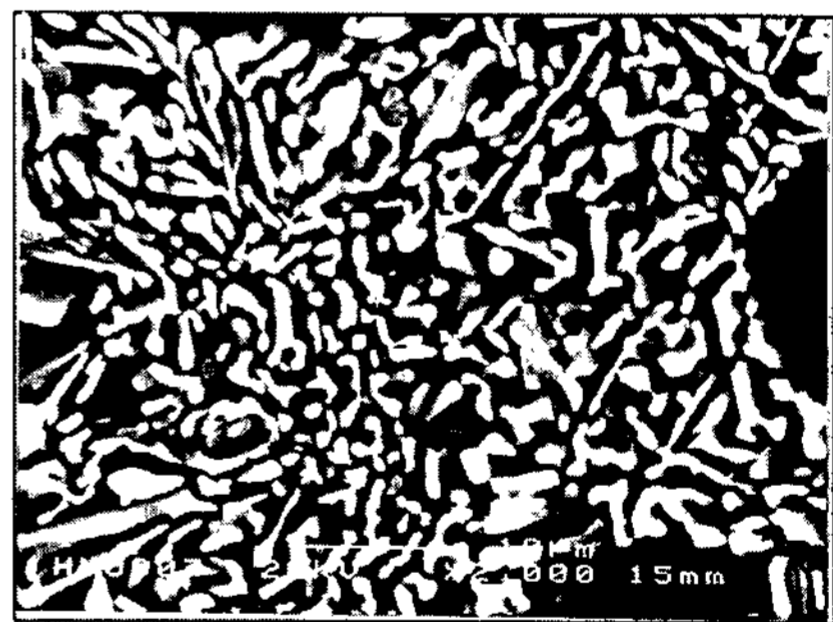


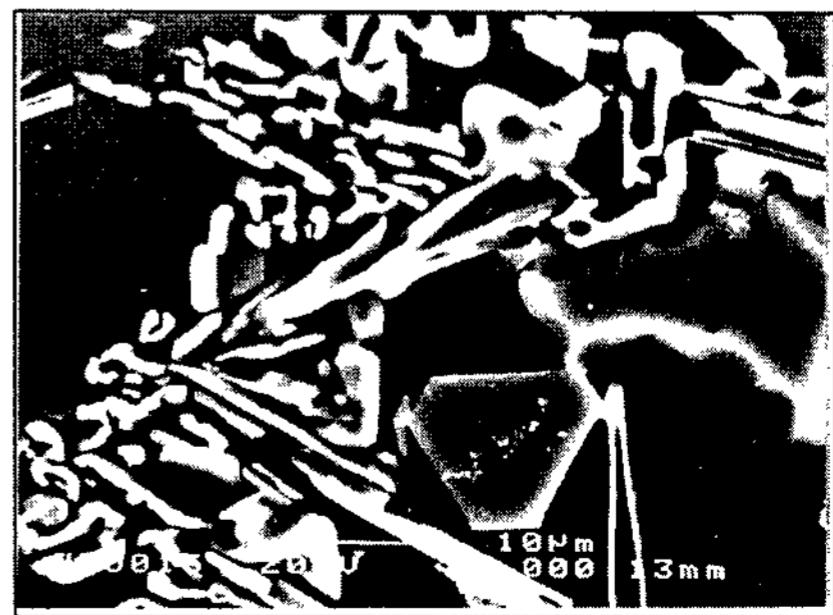
Fig. 3. EPMA image and line analysis for Ca-Si compound in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.



(a) No addition



(b) Ca 500 ppm



(c) Ca 2000 ppm

Fig. 4. Variation of eutectic morphology with the amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 1.3 ppm).

합물이 관찰되었으며, 2000 ppm 첨가되었을 경우에는 공정 Si의 개량정도가 감소하여 침상의 공정 Si도 관찰되었다. Fig. 2와 3은 Ca이 1000 ppm 이상 첨가되었을 경우에 발견된 다각형의 화합물을 EPMA로 분석한 결과이다. 이 화합물은 Ca과 Si의 화합물인 것을 알 수 있다. Fig. 4에 Ca을 첨가하지 않은 경우와 Ca를 500 ppm 및 2000 ppm을 첨가한 경우 공정 Si의 형상을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 공정 Si의 개량화에 대한 여러 가지 이론이 있으나 Lu와 Hellawell에 따르면 공정 Si이 개량화제의 첨가에 의해 개량화되는 이유는 개량화제가 성장하는 Si의 선단에 흡착되어 성장을 방해함으로써 쌍정을 형성시켜 Si의 형상을 변화시키는 impurity induced twinning 때문이라고 주장하였다[17-19]. 본 연구의 경우 Ca이 500 ppm 첨가되었을 경우에는 충분한 개량화 효과를 나타내지만 1000 ppm 이상 첨가되었을 경우에는 Ca이 개량화에 사용되는 것보다 Ca-Si 금속간 화합물을 형성하는 것이 더 안정한 상태가 되어 개량화 효과가 오히려 감소하는 것으로 생각된다[20, 21]. Fig. 5는 P의 함량이 17.5 ppm인 모합금에 Ca의 양을 100~2000 ppm으로 변화시켜 첨가하였을 때의 미세조직을 관찰한 결과이다. P을 17.5 ppm 함유한 경우 공정 Si의 형상은 1.3 ppm 함유한 경우와 비교할 때 상당히 조대한

침상의 형태를 나타내었으나, Ca이 100~2000 ppm으로 첨가되었을 경우 공정 Si의 형상은 약간 개량화되었으며 Ca의 첨가량에 따라서는 큰 차이는 없었다. Ca가 2000 ppm 첨가되었을 경우에 괴상의 화합물이 발견되었으나 크기는 약 15 μm 정도로 P이 1.3 ppm인 경우에 비해서 작았다. Fig. 6에 P을 17.5 ppm 함유한 모합금과 이 합금에 Ca이 500 ppm 및 2000 ppm 첨가되었을 경우의 공정 Si을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. P이 1.3 ppm 함유된 경우와 P이 17.5 ppm 함유된 경우를 비교하면 Ca의 첨가량이 1000 ppm으로 동일한 경우 P이 17.5 ppm 함유된 경우는 Ca-Si화합물이 관찰되지 않았으며, Ca이 2000 ppm 첨가되었을 경우 발견된 괴상의 화합물의 크기도 P이 1.3 ppm 함유된 경우에 비해서 작았다. 이와 같이 Ca의 첨가량이 동일한 경우 P의 함량이 달라짐에 따라 미세조직에 변화가 생기는 이유는 Ca과 P이 공존할 경우 상호반응에 의해서 Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 등의 화합물을 형성하여 공정 Si의 개량화 및 Ca-Si화합물 형성에 사용되는 Ca의 양이 감소하기 때문으로 생각된다[4, 21, 22]. Fig. 7은 각 경우의 DAS를 측정된 결과이다. P의 함량이 1.3 ppm일 경우에는 Ca이 500 ppm 첨가되었을 때 DAS가 감소한 후 1000 ppm 이상 첨가되었을 때는 다시 증가하였다. P의 함량이 17.5 ppm일 경우에는 Ca

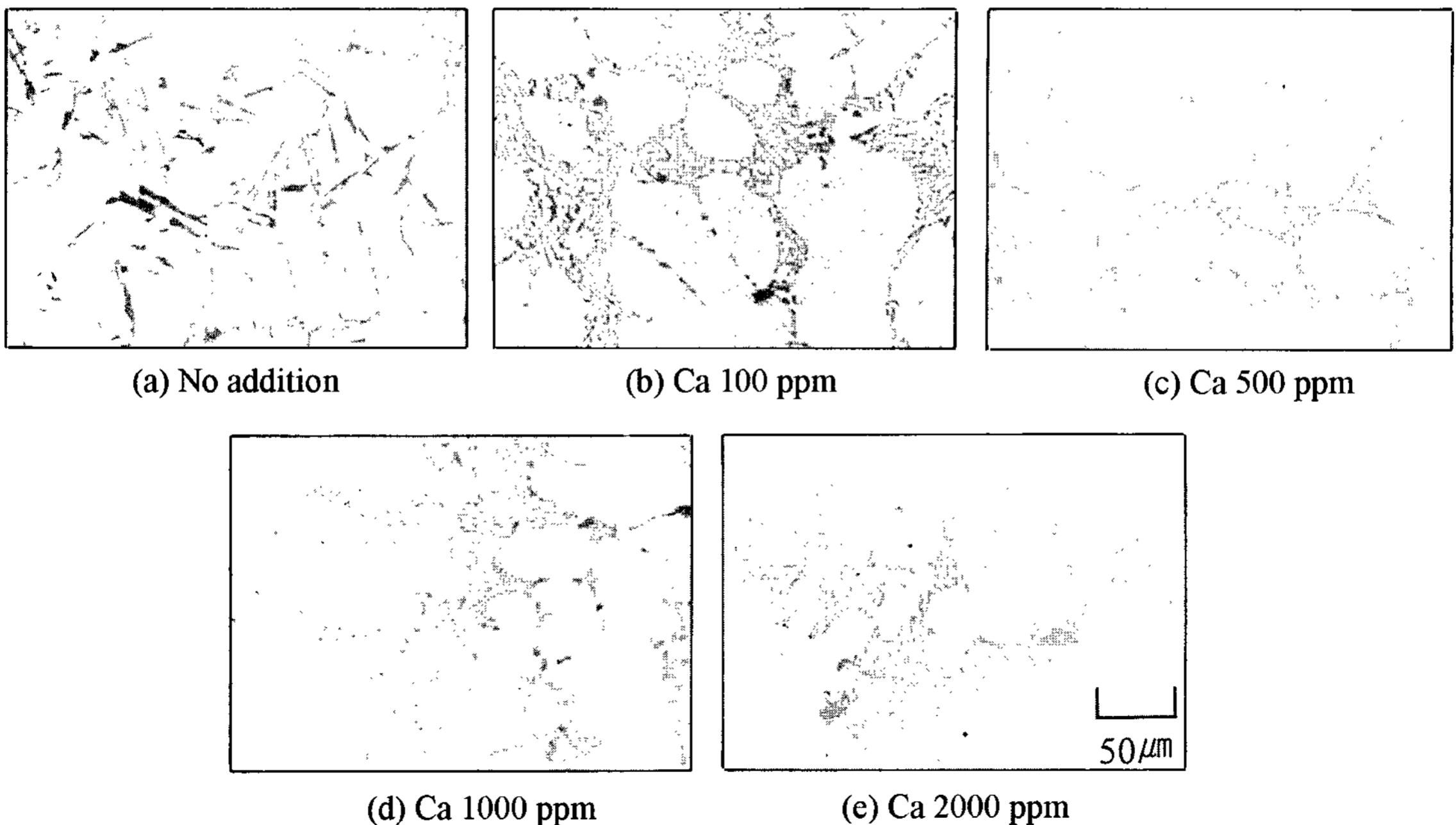
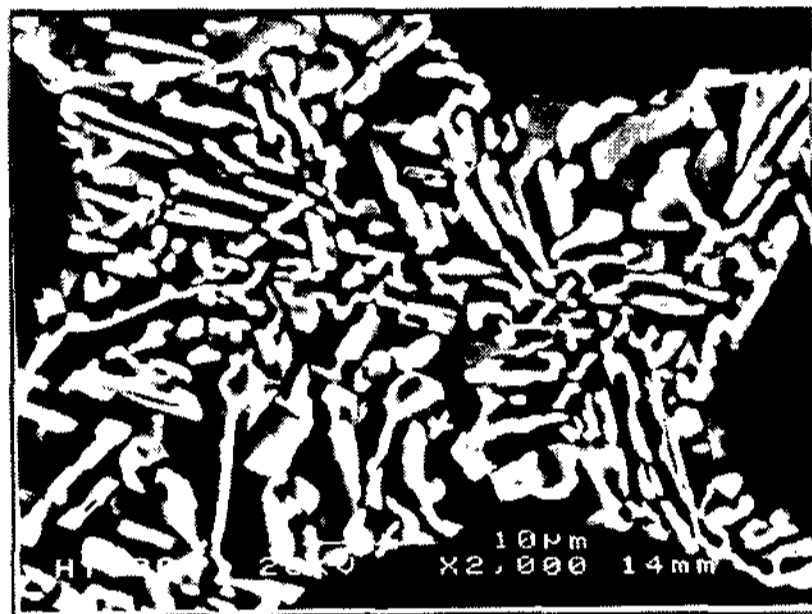


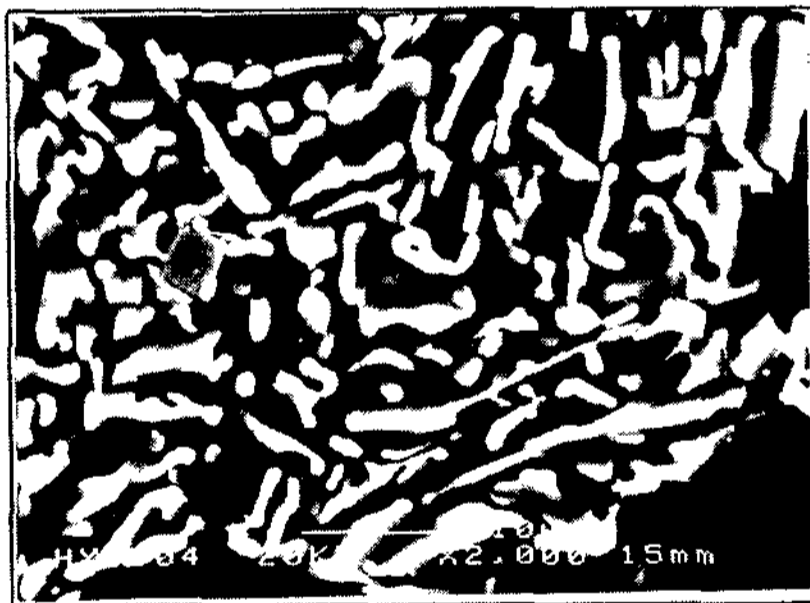
Fig. 5. Variation of microstructure with the amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 17.5 ppm).



(a) No addition



(b) Ca 500 ppm



(c) Ca 2000 ppm

Fig. 6. Variation of eutectic morphology with the amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 17.5 ppm).

첨가량에 따라 약간 증가하였다.

Fig. 8과 9에 P의 함량이 1.3 ppm과 17.5 ppm일 경우의 Ca 첨가량에 따른 DSC분석 곡선을 나타내었다. P이 1.3 ppm 함유한 합금의 경우 Ca가 첨가되지 않았을 경우 초정온도가 607°C, 공정온도가 570°C이었으나, Ca의 첨가량이 500 ppm일 경우 초정온도는 604°C로 공정온도는 565°C로 약간 낮아졌다. Ca의 첨가량이 2000 ppm일 경우에는 초정온도는 606°C, 공정온도는 569°C로 다시 무첨가의 경우와 비슷한 수준으로 상승하였다. 이것은 Ca이 500 ppm 첨가되었을 경우에는 Ca이 계면에너지를 상승시켜 핵생성을 위한

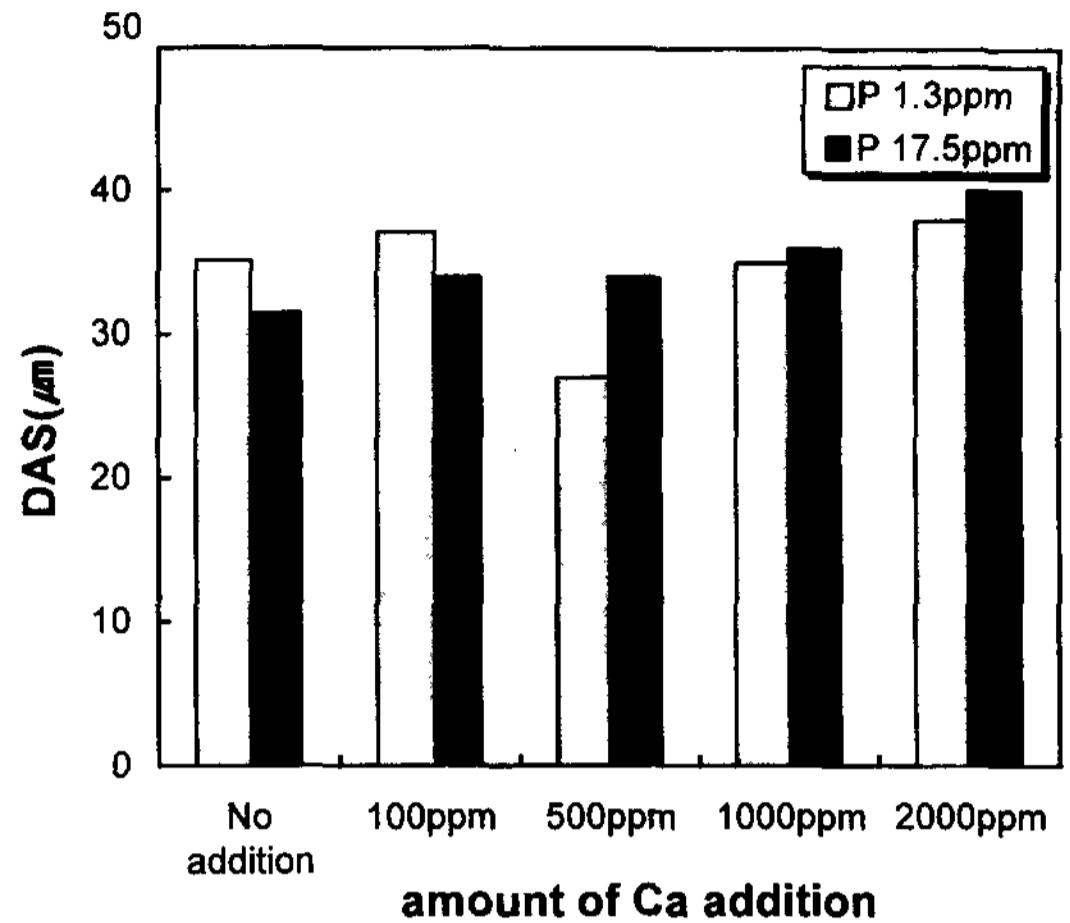


Fig. 7. Variation of DAS with the amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

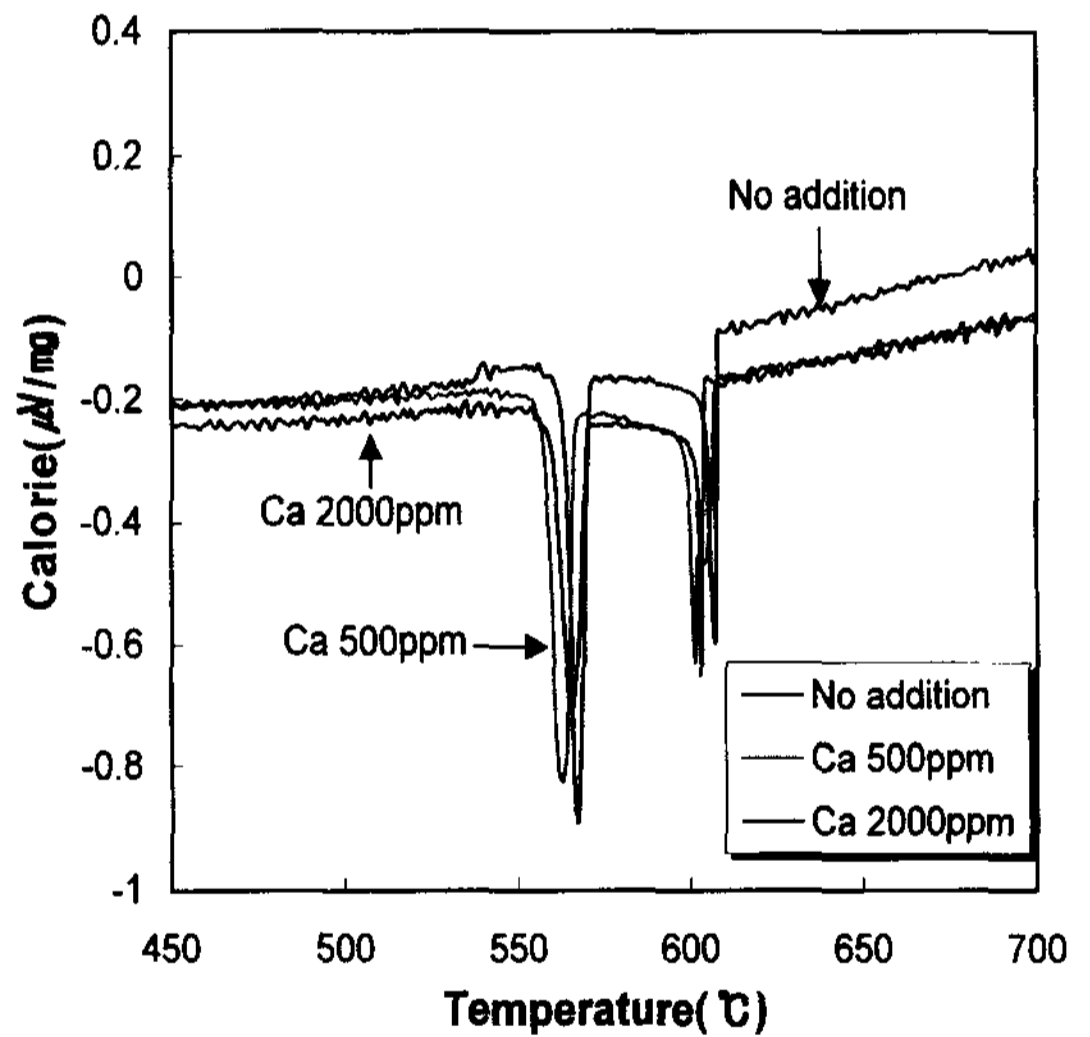


Fig. 8. Result of DSC analysis for various amount of Ca addition in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 1.3 ppm).

$\Delta G^*$ 를 증가시킴으로써  $\alpha$ 상 생성을 억제하는 역할을 하여 초정온도를 낮추고 따라서 DAS가 감소하며[23], 공정 Si의 형성시에는 개량화제로 작용하여 공정 Si에 흡착됨으로써 공정 Si의 성장을 억제하여 개량화가 이루어진다고 생각된다[3, 7, 17-19]. 반면에 Ca이 2000 ppm 첨가되었을 경우는 Ca의 대부분이 안정한 Ca-Si 화합물인  $Ca_2Si$ 을 형성함으로써 초정 및 공정온도에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. P의 함량이 17.5 ppm인 합금의 경우에는 초정온도가 606°C, 공정온도는 574°C로 P을 1.3 ppm 함유한 경우에 비해서 공정온도가 약 4°C 상승되었다. 따라서 P의 함유량

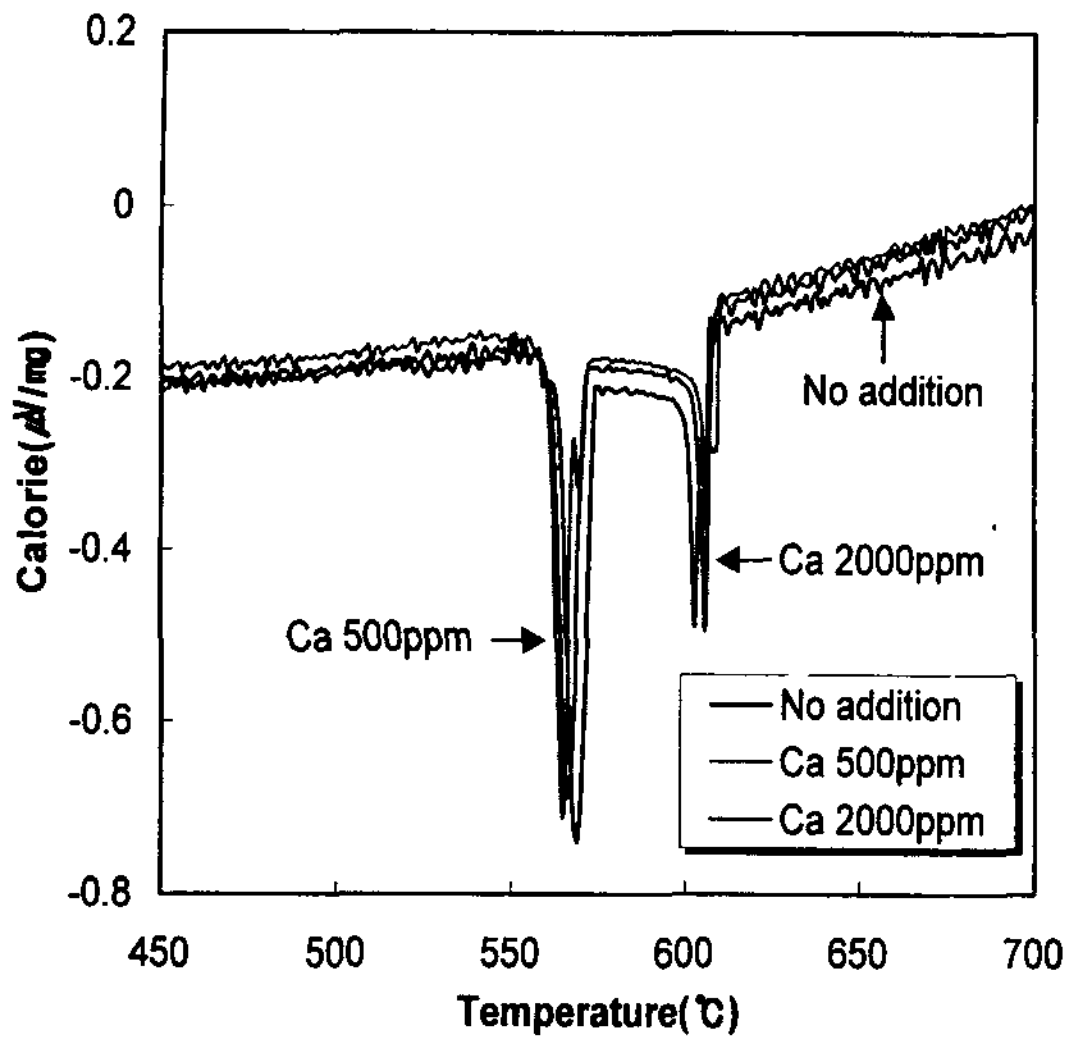


Fig. 9. Result of DSC analysis for various amount of Ca addition amount in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy (P 17.5 ppm).

이 많은 경우 용탕내에 존재하는 AlP가 공정 Si의 핵 생성 site로 작용하여 보다 높은 온도에서 즉, 보다 작은 과냉에서 Si상이 형성되어 성장하기 때문에 조대한 형상을 나타낸다고 생각된다. Ca이 첨가된 경우 무 첨가의 경우보다 초정온도는 607~609°C로 약간 상승

하였고 공정온도는 Ca 2000 ppm 첨가의 경우 570°C로 낮아졌음을 알 수 있다. P이 17.5 ppm 함유된 용탕에 Ca이 첨가되면 Ca과 P이 반응함으로써 P의 영향에 의해 낮아졌던 초정온도가 다시 상승하며 나머지 Ca이 공정 Si의 개량화제로 작용하여 공정온도를 낮추기 때문에 약간의 개량화 효과가 나타나는 것으로 생각된다[24, 25].

### 3.2 P 함량 변화에 따른 미세조직 변화

Fig. 10은 P함량이 1.3 ppm에 20 ppm으로 증가할 때 Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금의 미세조직을 관찰한 결과이다. P이 1.3 ppm 함유된 경우에는 공정 Si이 어느 정도 개량화되어 미세한 침상으로 존재하고 있다. 그러나 P이 10 ppm 이상 함유된 경우에는 공정 Si의 형상이 조대한 침상으로 존재함을 알 수 있으며 P이 20 ppm인 경우는 pro-eutectic으로 보이는 괴상의 화합물도 관찰되었다. Fig. 11에 P 함량에 따른 공정 Si의 형상을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. P의 함량이 증가할수록 공정 Si이 점차 조대해짐을 알 수 있다. Fig. 12는 P의 함량에 따른 DAS를 측정된 결과이다. P의 함량이 증가할수록 DAS는 약 35 μm에서 30 μm 이하로 점차 감소함을 알 수 있다.

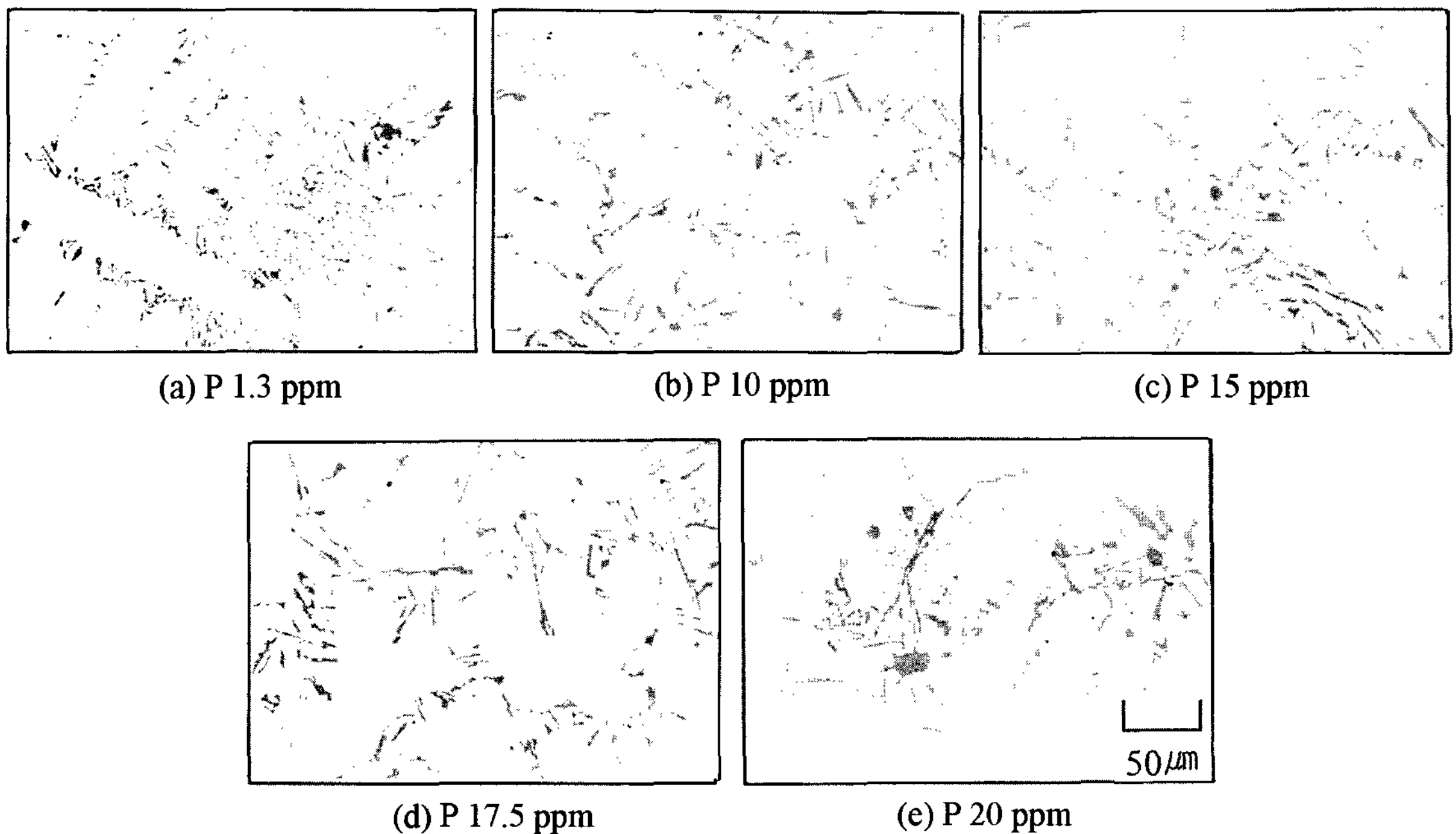
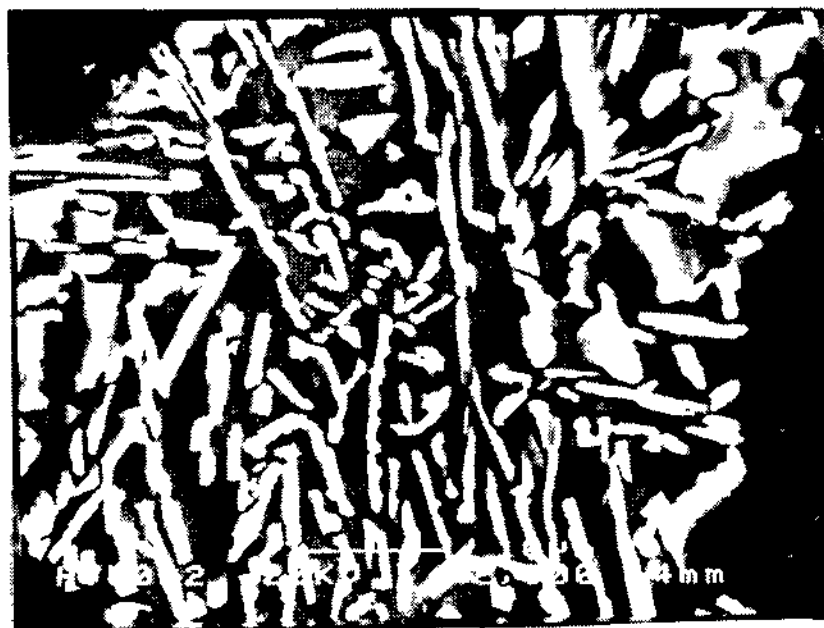
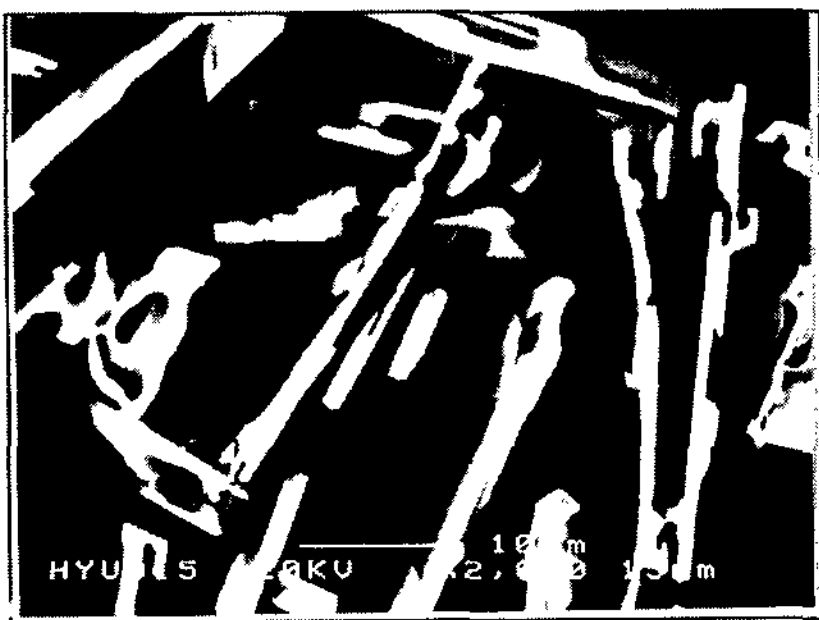


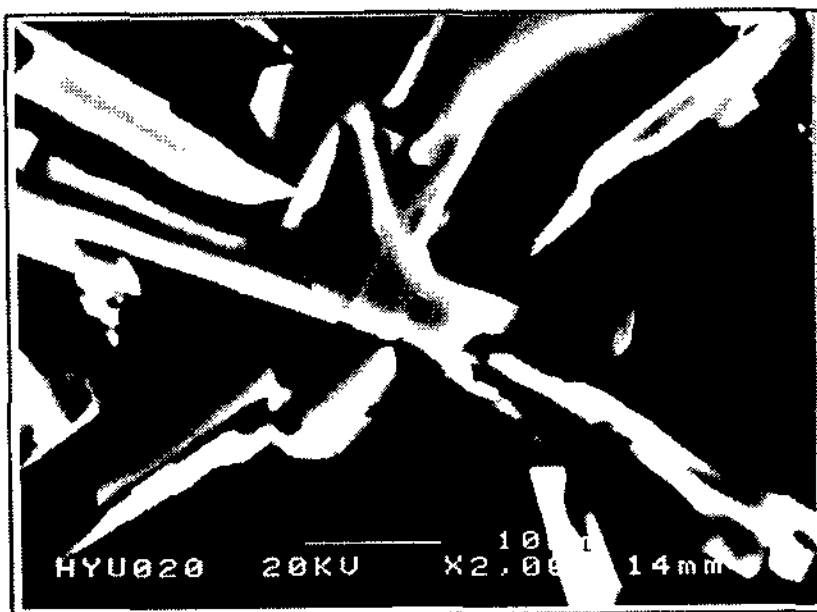
Fig. 10. Variation of microstructure with P content in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.



(a) P 1.3 ppm



(b) P 10 ppm



(c) P 20 ppm

Fig. 11. Variation of eutectic morphology with P content in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

Fig. 13은 P 함량에 따른 DSC분석 결과이다. P의 함량이 증가함에 따라 초정온도는 607°C에서 604°C로 점차 감소하였으며, 공정온도는 570°C에서 574°C로 점차 상승하였다. P은 Al 용탕 중에서 AIP로 존재하는데 AIP는 결정구조가 ZnS(B3)형 입방계로써 격자상수가  $a=5.451\pm 0.004 \text{ \AA}$ 이고 Si은 A4형 입방정계로 격자상수  $a=5.428 \text{ \AA}$ 으로 결정구조와 격자상수가 유사하여 AIP는 용탕중에서 Si이 정출할 때 초정 Si의 핵생성 site로 작용한다고 알려져 있다. P의 함량이 증가함에 따라 초정온도가 높아지는 것은 이 AIP가 고액 계면에너지를 상승시켜  $\alpha$ 상의 핵

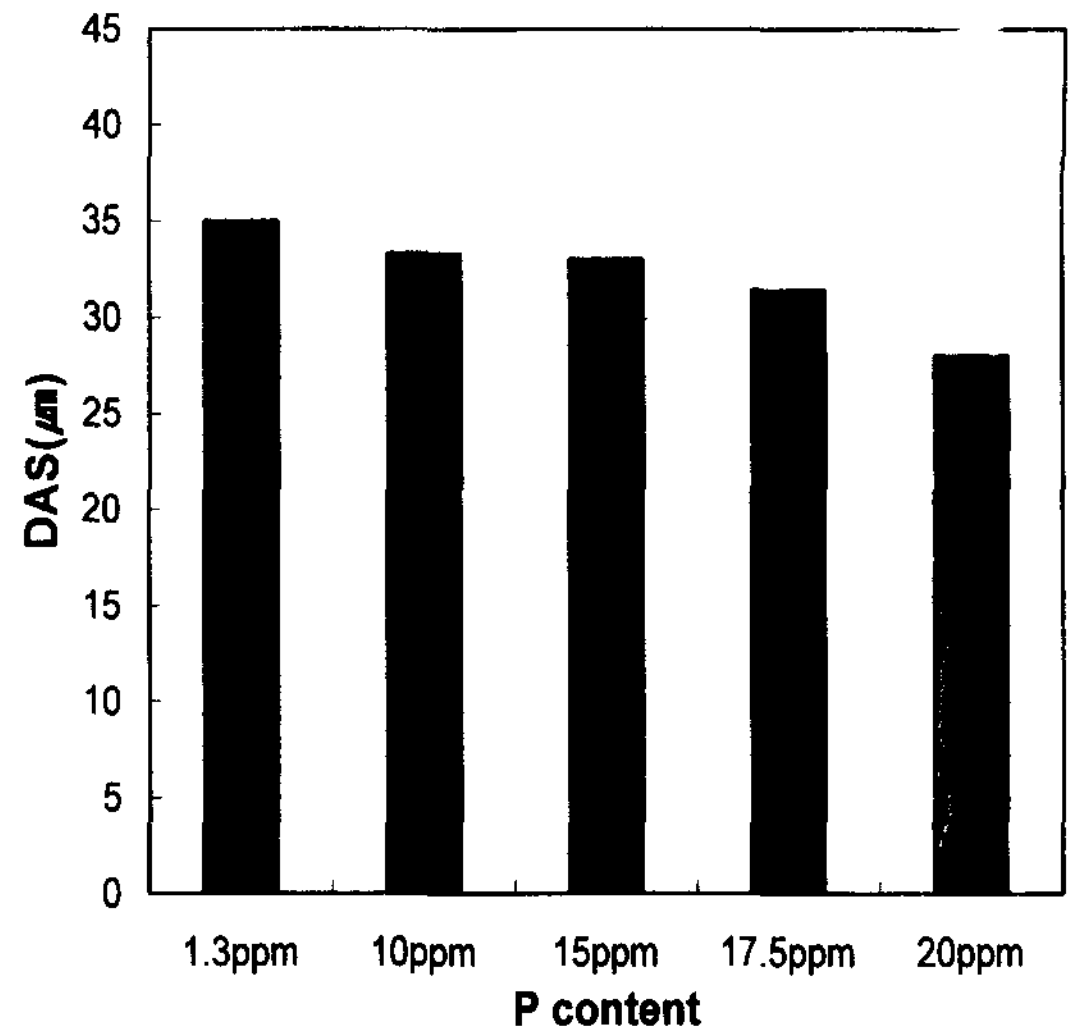


Fig. 12. Variation of DAS with P content in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

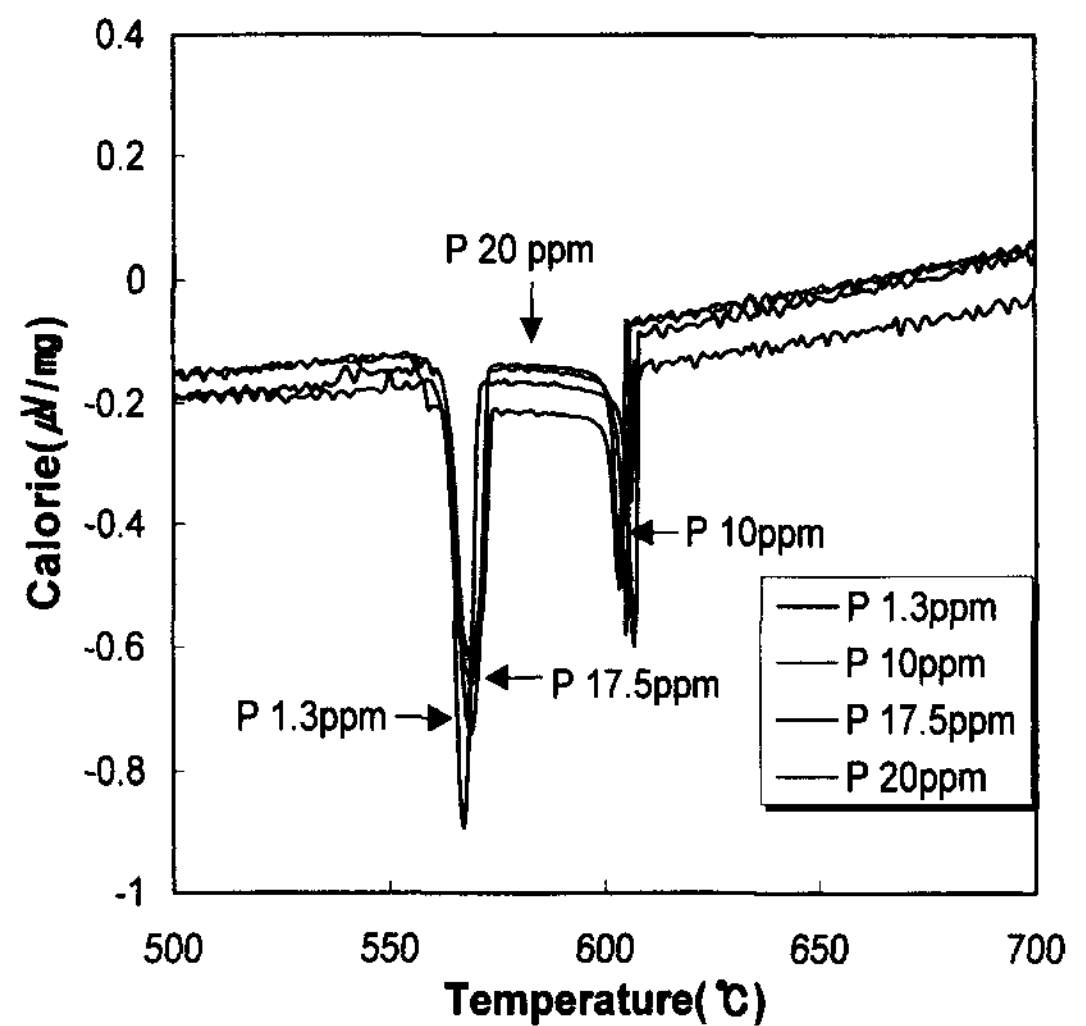


Fig. 13. Result of DSC analysis for various amount of P content in Al-7wt%Si-0.3wt%Mg alloy.

생성을 억제하기 때문이라고 생각된다[26, 27]. 또, 공정 온도가 증가하는 것은 P의 함량이 증가함에 따라 P이 공정 Si의 핵생성을 평형온도에 가까운 온도 즉, 과냉이 크지 않은 범위에서 이루어지게 함으로서 공정 Si이 조대화된다고 생각된다[10, 11]. 또, P의 함량에 따라 DAS가 약간 감소하는 것은 초정온도가 낮아지므로써 과냉이 증가하며 공정온도가 상승하여 실제적으로 초정형성과 공정형성 사이의 시간 즉,  $\alpha$ 상이 성장하는 시간이 줄어들기 때문이라고 생각된다[24-27].

#### 4. 결 론

Al-7wt%Si-0.3wt%Mg 합금의 미세조직에 미치는 미량원소 Ca, P의 영향을 조사한 결과 다음과 결론을 얻었다.

1) P이 1.3 ppm 함유된 경우는 Ca은 500 ppm 첨가 될 때까지는 개량화 효과가 나타났으나 1000 ppm 이상 첨가되면 Ca-Si화합물을 형성하며 개량화 효과는 감소되었으며 DAS도 Ca이 500 ppm 첨가되었을 경우가 가장 작았다. P이 17.5 ppm 함유된 경우는 Ca이 첨가되지 않았을 때에는 공정 Si의 형상이 조대한 flake 상을 나타내었으나 Ca이 첨가되면 약간의 개량화 효과가 나타났으며, DAS는 Ca의 첨가량이 많아짐에 따라 약간 증가하였다.

2) P이 1.3 ppm 함유된 경우에는 Ca이 500 ppm 첨가되었을 때 초정 및 공정온도가 감소하였다가 2000 ppm이 첨가되면 다시 상승하였으며, P이 17.5 ppm 함유된 경우는 Ca이 첨가되면 초정온도는 약간 상승하고 공정온도는 낮아졌다.

3) P의 함유량이 증가할수록 공정 Si의 형상은 조대해졌으며 DAS는 약간 감소하였다. 그리고, P의 함유량이 증가할수록 초정온도는 감소하였고 공정온도는 상승하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] "The Treatment of Liquid Al-Si Alloys", Gruzleski and Closset.
- [2] G. K. Sigworth : AFS Transactions (1983) 7.
- [3] 安達 充 : 輕金屬, 34 (1984) 361.
- [4] 友弘 一郎, 山本龍太郎, 藤澤佳根男 : 輕金屬 16 (1966) 30.
- [5] 津田 昌利, 江川 勝一, 德珍 洸三 : 輕金屬 22 (1988) 426.
- [6] H. Nakae, K. Song and H. Kanamori : Proceedings of the 3rd Asian Foundry Congress, (1995) 94.
- [7] 津村 善重, 原 秋策, 豊田勝三郎, 原 宗武 : 輕金屬 30 (1980) 239.
- [8] 宋 基敬, 中江秀雄 : 鑄物 66 (1994) 822.
- [9] 川原 博, 栗野 洋司 : 鑄造 工學 69 (1997) 556.
- [10] G. W. Boone and R. F. Carver : KB Alloys, Inc, Robards, KY, 3rd International Conference on Molten Aluminum Processing 301.
- [11] 加藤 銳次, 野村 宏之, 大城 直人 : 輕金屬 46 (1996) 377.
- [12] W. H. M. Alsem, P. C. van Wiggen, G. Chai and L. Backerud : The 3rd International Conference on Aluminium Alloys 75.
- [13] M. Garat and R. Scalliet : AFS Transactions (1978) 549.
- [14] Fred O. Traenkner : Casting Engineering & Foundry World (1981) 50.
- [15] J. Charbonnier, J. Perrier and R. Portalier : AFS International Cast Metals Journal (1978) 17.
- [16] 安達 充 : 輕金屬 34 (1984) 430.
- [17] D. C. Jenkinson and L. M. Hogan : Journal of Crystal growth 28 (1975) 171.
- [18] P. B. Crosley and L. F. Mondolfo : Modern Castings March (1966) 89.
- [19] Shu-Zu Lu and A. Hellawell : Metallurgical Transaction A 18A (1987) 1721.
- [20] M. Nagao, K. Oosumi and T. Nakamura : R&D Kobe Steel Engineering Rports, 47 (1997) 73.
- [21] D. J. Min and N. Sano : Metallurgical Transaction B 19B June (1988) 433.
- [22] 津村 善重, 原 秋策, 豊田勝三郎, 石川 正武 : 輕金屬 30 (1980) 239.
- [23] M. F. Hafiz and T. Kobayashi : Trans. of the Japan Foundrymen's Society 12 (1993) 115.
- [24] Ananthanarayanan, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski : AFS Transactions (1992) 383.
- [25] N. Tenekedjiev and J. E. Gruzleski : AFS Transactions (1991) 1.
- [26] 加藤 銳次, 野村 宏之, 大城 直人 : 輕金屬學會第90回春期大會講演概要集 (1996) 159.
- [27] 大城 直人, 鈴木 喬雄, 加藤 銳次 : 輕金屬 47 (1997) 341.
- [28] 原全 雅行, 鈴木 敏夫, 福井 泉 : 鑄物 55 (1983) 742.
- [29] 藤井 則久, 藤井 滿, 森本 庄吾, 岡田 千里 : 鑄物 56 (1984) 337.
- [30] C. H. Caceres and J. R. Griffiths : Acta mater. 44 (1996) 25.
- [31] 加藤 銳次, 上田 澁完, 松本 章宏 : 鑄物 62 (1990) 283.
- [32] 北川 英夫, 内本 徹雄, 永田佐登司 : 輕金屬 34 (1984) 547.