

Al-Si-Mg계 합금의 열처리에 의한 미세조직과 경도 변화

이세종 · 이성관* · 백남익**

경성대학교 재료공학과

*한국기계연구원

**선문대학교 재료금속공학부

A Study on the Microstructure and Hardness of Al-Si-Mg Alloys upon Heat Treatments

Se-Jong Lee, Sung-kwan Lee* and Nam-ik Baik

Department of Materials Sci. & Engr., Kyungsoong University, Pusan, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Kyungnam, Korea

**Department of Materials Sci. & Engr., Sunmoon University, Asan, Chungnam, Korea

Abstract The effects of heat treatments in Al-Si-Mg alloys on the microstructure and hardness have been investigated by the optical microscope, scanning electron microscope(SEM), and Rockwell hardness tester. The materials of various compositions are melted in a vacuum induction furnace under argon atmosphere. Five different Al alloys are prepared from commercial purity aluminium, magnesium and Al-25Si alloy. Two types of aging treatments are performed: i) Isothermal aging of the specimens at 150°C, 170°C and 190°C. ii) Pre-aging of the specimens at 60°C, 80°C and 100°C, and followed by final-aging at 170°C and 190°C. After the heat treatments, Rockwell hardness are measured with all the specimens.

(Received January 10, 2000)

Key words: Al-Si-Mg alloys, Mg_2Si , $FeMg_3Si_6Al_8$, Aging treatment.

1. 서 론

자동차 산업 및 항공산업의 발달에 힘입어 알루미늄 합금 주조재의 사용은 현저히 증가하는 추세에 있다. Si를 5~8% 함유한 아공정 Al-Si 합금이 생산품의 주종을 이루고 있으며, 14~20% Si를 함유한 과공정 Al-Si 합금도 주물용 재료로 이용되고 있다[1]. 또한 주조성이 양호한 Al-Si 합금에 소량의 Mg을 첨가하여 Mg_2Si 의 중간상 석출에 의하여 강도를 높이고 있다. Al-Si-Mg 주조 합금의 기계적 성질은 a) 알루미늄 기지 내에서 Mg_2Si 의 과포화 정도, b) 용고 중에 생성되는 Fe 화합물의 형상, c) 공정 Si의 형상과 분포에 의해 결정된다[2]. 알루미늄 합금에는 Fe이 불순물로서 존재 하며 이에 기인한 Fe 화합물은 매우 경하고 취성을 가진다[3,4]. 기계적 특성의 저하는 Fe 화합물의 형태, 크기 및 양에 의존하며, 이러한 Fe 화합물은 복잡한 결정 구조를 가지므로 합금의 표면 끝손질, 전기저항 및 부식 저항에 매우 큰 영향을 미친다. Fe 화합물은

다양한 형태로 형성되고, 침상의 β -FeSiAl₅상은 알루미늄 합금의 연성에 치명적인 악영향을 미치며 $FeMg_3Si_6Al_8$, $FeMg_4Si_4Al_{10}$ 과 같은 Fe 화합물은 조성 내에 Mg을 함유함으로써 열처리 시 분해되지 못하는 경우 강도에 기여하는 기지내의 Mg함량의 저하로 인하여 Mg_2Si 생성량이 감소하게 된다[5]. Mn, Cr 및 Be 같은 원소들을 첨가함으로써 Fe의 나쁜 영향을 감소시킬 수 있다[6,7].

시효처리에는 자연시효와 등온시효(고온시효)가 있지만, Al-Si-Mg계 합금은 자연시효로서는 대부분 경화하지 않기 때문에 보통 등온시효를 한다. 그리고 용체화 처리 후 등온시효를 하지 않고 상온에 방치 후 등온시효를 행하는 처리를 예비시효라 한다. 예비시효 시간이 증가할수록 항복강도, 인장강도와 경도는 감소하고, 연신률과 충격강도는 증가한다고 알려져 있다[5]. 본 실험에서는 주조시 생성되는 Fe 화합물과 Mg_2Si 의 용체화 처리에 따른 상변화와 상분해 과정을 관찰하고, 시효처리와 예비시효 처리에 의한 경도의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 Al-Si-Mg 합금은 순수한 Al, Mg 과 Al-25Si 합금을 진공 고주파 유도로를 사용하여 Ar gas 분위기에서 가열하여 760°C에 도달 후 copper mold를 이용하여 주조하였다. 제조한 합금의 조성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 때 Mg의 높은 증기압으로 인한 증발을 방지하기 위하여 Mg을 Al foil로 감싸서 장입하였다. 중력주조를 할 때 mold 표면에 냉각수를 흘려 보내면서 급속 냉각 주조하였다.

주조 후 균질화 처리는 진공 튜브로에서 직경 74 mm의 석영관에 시편을 넣고 4.5×10^{-5} Torr까지 진공 시킨 다음 Ar gas 분위기에서 실행하였으며, 용체화처리는 540°C에서 일정 시간 유지 후 상온의 물에 급냉하였다. 등온 시효처리는 170°C~190°C에서 일정 시간 유지 후 공냉하였다. 2단 시효에서 예비시효 온도

는 60°C~100°C에서 일정 시간 유지 후 즉시 최종 시효온도에서 시효처리 후 공냉하였다.

합금의 미세조직을 관찰하기 위하여 광학현미경(Nikon, EPIPHOT-TME)과 주사 전자현미경(Hitachi, S-2400)을 사용하였으며, 성분분석은 EDS(KeveX)를 이용하였다. 시편은 diamond paste를 이용하여 최종 연마 후 70~80°C로 유지된 에칭액(1% NaOH, 99% H₂O)으로 20~30초 동안 에칭 후 광학현미경을 이용하여 조직 관찰을 하였고, 주사전자현미경 관찰을 위한 시편은 조금 더 에칭 하여 관찰하였다. 성분분석은 시편을 에칭을 하지 않은 상태에서 하였다. 제조된 합금의 열처리에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 Rockwell 경도기(Masuzawa-RXT2)를 이용하여 시편당 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 과 Fig. 2는 본 연구에서 제조한 Al-6Si-0.5Mg, Al-6Si-1Mg, Al-6Si-2Mg, Al-15Si-0.5Mg, Al-15Si-1Mg 합금(Table 1)의 주조조직을 광학 현미경과 SEM으로 관찰한 미세조직을 나타낸 것이다. Fig. 2의 SEM 조직사진에서, Al에 동일한 양(6wt%)의 Si을 함유한 합금에 Mg의 함량이 각각 0.5, 1, 2wt%인 이공정 합금(I, II, III)을 비교해 보면, 합금 I에서는 수지상 조직과 공정조직 및 수지상 사이의 후유상(A)을 관찰할 수 있고, 합금 II에서는 합금 I에서 관찰할 수 없었던

Table 1. Chemical compositions of Al-Si-Mg alloys
(unit: wt %)

	Si	Mg	Fe	Al	alloy
I	6	0.5	-0.1	bal.	Al-6Si-0.5Mg
II	6	1.1	-0.1	bal.	Al-6Si-1Mg
III	13.2	1.9	-0.1	bal.	Al-6Si-2Mg
IV	15.7	0.5	-0.1	bal.	Al-15Si-0.5Mg
V	15.7	1.1	-0.1	bal.	Al-15Si-1Mg

* Fe: 주괴내의 불순물로 존재

Fig. 2. SEM micrographs of as-cast Al-Si-Mg alloys.

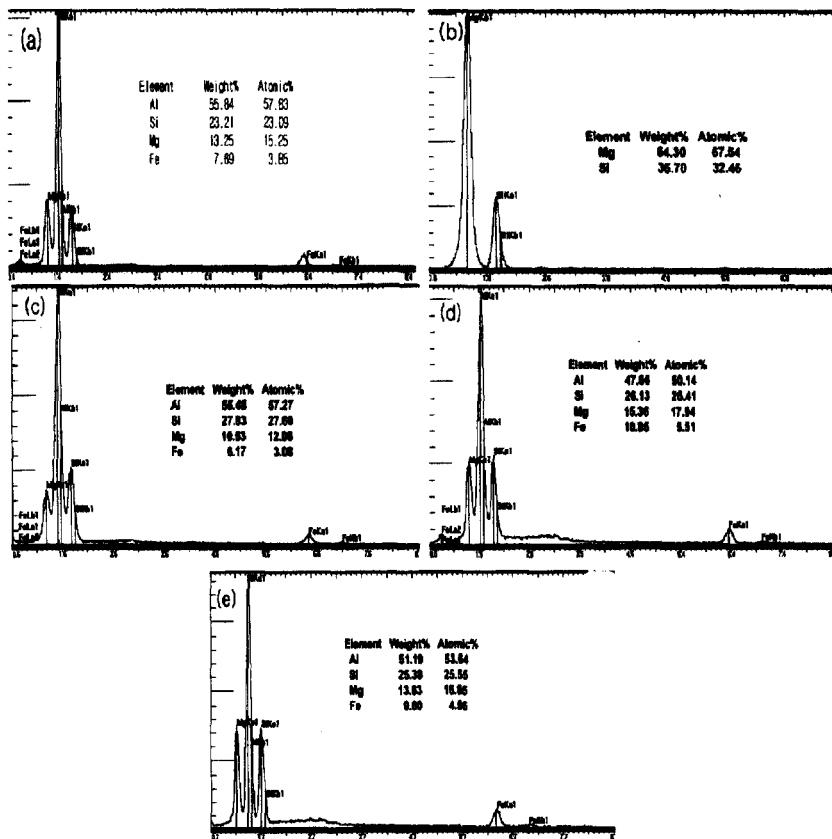


Fig. 3. EDS analyses obtained from the phases arrowed in Fig. 2.; intermetallic compound A(a), C(b), D(c), E(d) and G(e).

미세 화합물(B)이 공정조직내에 존재함을 Fig. 2의 SEM 조직사진을 통해 관찰 할 수 있었다. 합금 III에서는 합금 I, II에서 관찰할 수 없었던 화합물(C, D)이 수지상 사이에서 관찰되었다. 과공정 조성(15wt% Si)의 합금인 IV와 V의 조직을 살펴보면 합금 IV에서는 초정 Si, 공정조직 및 중국문자형상(E)의 화합물이 결정입계에서 관찰되었고, 합금 V에서는 합금 IV에서 관찰 할 수 없었던 수지상 형상의 화합물(F)과 침상의 화합물(G)이 공존하고 있는 것을 SEM 조직사진을 통해 볼 수 있었다. 또한 과공정 합금의 평형용고에서는 생성되지 않는 α -Al 수지상이 초정 Si상 주위에서 관찰되었다.

Fig. 3은 합금 I~V의 주조직에서 나타난 화합물을 EDS를 사용하여 분석한 결과이다. 합금 I의 후육상 화합물(A), 합금 III의 화합물(D), 합금 IV의 중국문자형상의 화합물(E) 및 합금 V의 침상의 화합물(G)은 $\text{FeMg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8(\pi)$ 상과 유사한 조성임을 알 수 있다. 합금 III의 수지상 사이의 수지상 형상의 화합물(C)은 Mg_2Si 로 간주된다. Fig. 4는 아공정 합금 II의 공정조직내의 미세한 화합물을 용체화처리 후 응집시켜 EDS mapping 분석한 것으로 이 화합물은 상당량의 Si과 Mg을 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. Mg의 함량이 0.5wt%로 적은 합금 I의 공정조직은 2원 공정반응(liquid \rightarrow Al+Si, 577°C)의 한 생성물이고, 합금 II(1wt% Mg)와 합금 III(2wt% Mg)의 공정조직은 3원 공정반응(liquid \rightarrow Al+Si Mg_2Si , 555°C)에 의한 생성

물임을 알 수 있다. 또한 Mg 함량이 많은 합금 III의 수지상 사이의 Mg_2Si 는 2원 공정반응(liquid \rightarrow Al+ Mg_2Si , 595°C)에 의한 반응물로 간주된다. 과공정 합금

Fig. 4. SEM-EDS element mapping photographs of a solutionized alloy II at 540°C for 5hours.

Fig. 5. Optical micrographs of Al-Si-Mg alloys after solution treatment at 540°C for 5hours.

V의 SEM 조직사진은 4원 공정 반응(liquid→Al+Si+Mg₂Si+FeMg₃Si₆Al₈, 550°C)에 의한 생성물을 나타내며 최종적으로 용고된 구역으로 생각된다[5,8]. 모든 합금에서 Fe 화합물이 관찰되었으며 이들은 수지상 사이와 결정입계에 존재하는 것을 관찰 할 수 있었다. 그 원인은 초정 α-Al과 공정조직의 용고과정에서 용질원자를 고상-액상 계면으로 추출하게 되어 특정 영역에서 Mg, Si과 Fe의 함량이 매우 높게 되고, 온도가 낮아짐에 따라 남아있는 액상에서 높은 함량의 Mg, Si과 Fe 이 화합물의 형성을 쉽게 하기 때문이다. Al합금의 용고 과정에서 Fe은 용고과정과 주조조직에 큰 영향을 미치며, Fe의 함량이 매우 낮을지라도 그 영향은 무시할 수 없다[9].

Al-Si-Mg계 합금은 Mg₂Si입자의 고용과 공정 Si의 구상화를 위해 용체화처리가 행하여지는데, Fig. 5는 각각의 시편들을 540°C에서 5시간 동안 용체화처리를 행한 것을 현미경으로 관찰한 조직 사진이다. 주조상태의 조직인 Fig. 1과 비교해 보면, 수지상이 아공정 합금 I에서는 소멸되지 않았으나 Mg함량이 높은 합금 II,III에서는 부분적으로 소멸됨을 알 수 있다. 합금 II,III의 공정조직에서 미세하게 존재하던 Mg₂Si는 성장하여 수지상 사이에 공정 Si과 공존하는 것을 알 수 있다. 공정 Si은 Mg함량이 적은 합금 I,IV보다 합금 II, III, V에서 조대한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 Mg의 함량이 증가하면 합금의 공정온도가 2원 공정반응

(577°C)에서 3원 공정반응(555°C) 또는 4원 공정반응(550°C)으로 변하면서 공정온도가 내려가기 때문이며,[5,10] 따라서 공정 Si의 조대화가 용이해 진다고 사료된다.

Fig. 6은 시편들을 540°C에서 열처리 시간을 12시간으로 증가하여 용체화처리한 후 현미경으로 관찰한 조직 사진이다. Mg함량이 적은 합금 I은 540°C에서 5시간 열처리한 조직과 큰 차이는 없음을 알 수 있지만, 합금 II, III, IV 및 V는 수지상이 소멸하였고 공정 Si은 조대화 되었으나, Mg₂Si와 Fe 화합물은 분해되지 않았다. Al 기지내에 Mg₂Si의 고용도는 Mg₂Si 벨런스 조성(Mg/Si=1.73)보다 과다한 Si 및 Mg의 존재에 의해 감소되며, 그 감소비율은 상당히 크다[8]. Mg의 함량이 많을수록 공정온도가 낮아짐으로

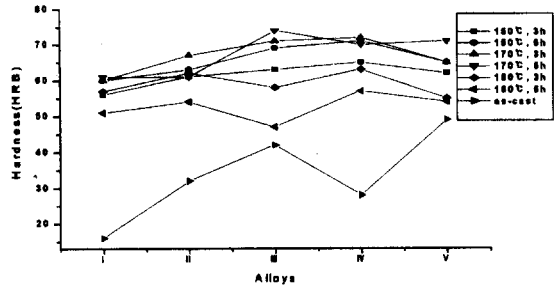


Fig. 7. Changes in hardness of Al-Si-Mg alloys after aging treatments at various temperatures.

Fig. 6. Optical micrographs of Al-Si-Mg alloys after solution treatment at 540°C for 12hours.

수지상의 소멸속도는 빨라지고 공정 Si의 구상화가 쉬워진다. 열처리에 의하여 공정 Si의 형상이 구상화되면 응력 집중의 효과가 감소되어 파괴 인성을 향상시킬 수 있다고 보고되어 있다[11].

Fig. 7은 합금 I~V를 주조상태의 합금과 540°C에서 5시간 용체화처리 후의 시효처리온도와 시효시간에 따른 경도값 변화를 보여주고 있다. 주조상태의 합금은 동일한 Si 조성에서 Mg의 함량이 증가할수록 경도값이 증가함을 알 수 있다. 최대 경도값을 나타내는 시효처리 온도는 170°C이었으며, 저온(150°C)에서는 시효시간이 증가할수록, 고온(190°C)에서는 시효시간이 감소할수록 경도값이 증가하였다. 150°C와 170°C에서 시효처리를 행한 아공정 합금은 Mg 함량이 증가할수록 경도값은 증가하였고, 과공정 합금IV는 시효온도에 관계없이 Mg(1wt%)의 함량이 높은 합금 V보다 경도값이 감소함을 알 수 있었다. Al-Si-Mg 합금에서 Si과 Mg의 함량에 따라 경도값의 차이는 있지만 주요 강화 요인은 용체화처리에 의하여 Al 기지내에 고용된 Mg와 Si의 시효처리에 의해 생성되는 β 과 β' 상에 따라 결정된다 [12-16].

Fig. 8은 Al-Si-Mg 합금의 예비시효 온도와 시간에 따른 경도의 변화를 나타낸다. Fig. 8-(a)에서는 과공정 합금 V의 경도값이 예비시효를 함으로서 증가하였고, 합금 IV는 큰 변화가 없었으나 아공정 합금 I,II,III의 경도값은 예비시효를 함으로서 감소하였다. Fig. 8-(b)에서 과공정(IV, V)의 경도값은 예비시효를 함으로서 증가하였고 아공정 합금은 감소함을 알 수 있었다. Fig. 8-(c)에서 예비시효를 행한 모든 합금의 경도값이 등온시효를 행한 합금의 경도값보다 증가함을 알 수 있었다. 2단시효의 경우 저온시효(60~100°C)에서 생긴 임계 크기 이상의 GP대가 고온시효에서 중간상의 핵생성 위치로 된다고 알려져 있다[9]. Al-Si-Mg계 합금에서는 60°C~100°C에서 시효처리를 행할 경우 Si-cluster와 GP대가 형성되는 것으로 알려져 있으며, 이러한 Si-cluster와 GP대는 Al-Si-Mg합금의 주 강화상인 β' 과 β 의 핵생성 위치로 작용한다. 예비시효 동안 미세한 Si-cluster와 GP 대가 생성되어서 이들이 최종 시효처리(170~190°C)시 주 강화상인 β' 과 β 의 핵생성 위치로 작용하여 미세한 석출물의 분포를 얻을 수 있지만, 170~190°C에서 등온시효는 미세한 Si-cluster와 GP대는 채용해되고 안정적인 Si-cluster와 GP대만이 성장하게 된다[17,18]. 따라서 2단시효는 등온시효 처리의 경우

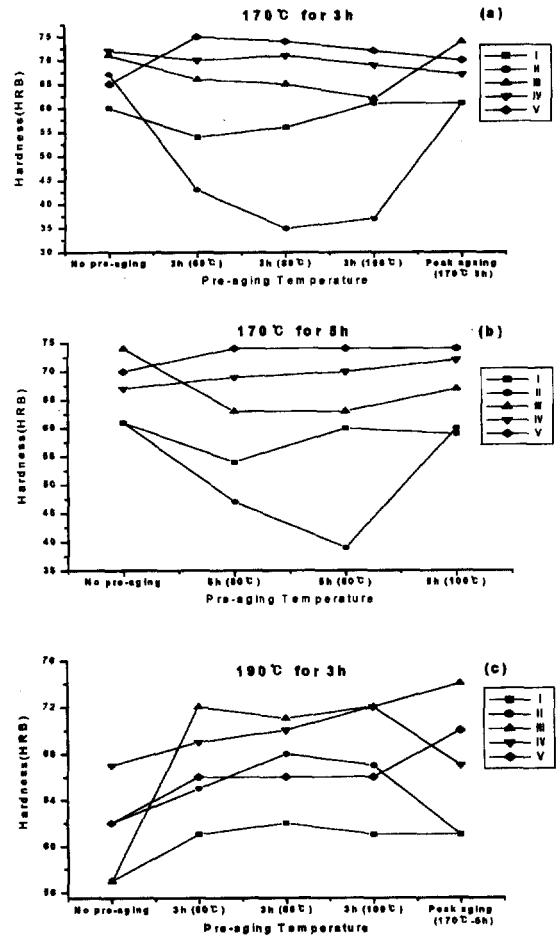


Fig. 8. Changes in hardness of Al-Si-Mg alloys upon pre-aging treatment at 170°C (a), (b) and 190°C (c).

보다 석출물의 밀도를 증가시키게 된다.

4. 요약

Al-Si-Mg 주조합금의 미세조직을 관찰하고 용체화처리와 등온시효처리 및 예비 시효처리에 의한 미세조직과 경도변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-Si-Mg 아공정 합금에서 공정조직의 미세한 화합물은 Mg_2Si 로 사료되며, 수지상 사이에 생성된 화합물은 Mg_2Si 와 Fe 화합물인 것을 알 수 있었고, 과공정 합금에서 최종 응고구역의 침상의 화합물은 Fe 화합물이고, 수지상 형상의 화합물은 Mg_2Si 로 생각된다.
2. Al-Si-Mg 합금은 540°C에서 용체화처리를 행할

경우 Mg의 함량에 따라 수지상의 소멸현상이 다르게 나타났다. 본 실험에서 조대한 Mg₂Si와 Fe 화합물은 분해되지 않았다.

3. 아공정 합금계는 Mg함량이 증가하면 시효처리에 따라 경도가 증가하였고, 과공정 합금계에서는 주어진 시효온도 범위에서 Mg함량이 증가할수록 경도가 감소하였다.

4. 190°C에서 3시간동안 등온시효처리를 행한 시편보다 2단 등온시효처리를 행한 시편에서 높은 경도값을 나타내었다.

후 기

본 연구는 경성대학교 학술 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Reynolds Metals Company: "Casting Aluminium" (1965) 9.
2. D. Apelian, S. Shivkumar & G. Sigworth: AFS Trans., 165 (1996) 357.
3. 유보종, 김영섭, 김동규: 대한금속학회지, 32 (1994) 665.
4. L. A. Narayanan & F. H. Samuel: Metall. Trans. 26A (1995) 2165.
5. G. Gustafsson, T. Thorvaldsson & G. L. Dunlop: Metall. Trans. 17A (1986) 45.
6. Y-H Tan, S-L Lee & Y-L Lin: Metall. Trans. 26A (1995) 1196.
7. A. H. Samuel, F. H. Samuel & H. W. Doty: J. Mater. Sci., 31 (1996) 5529.
8. L. F. Mondolf: "Aluminium Alloys : Structure and Properties" Butterworth, (1976) 369-370.
9. Y. L. Liu & S. D. Kang: J. Mater. Sci., 32 (1997) 1443
10. F. King: "Aluminium and its Alloys", Ellis Horwood, (1987) 113-117.
11. J. E. Gruzleski & B. M. Closset: "The Treatment of Liquid Aluminium-Silicon Alloys", AFS, (1990) 107-110.
12. 강민철, 구홍성, 윤인택, 강정윤, 김인배: 열처리공학회지, 11 (1998) 268.
13. K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujl, Y. Uetani & S. Ikeno : Metall. Trans. 26A (1998) 1161.
14. L. Zhen, W. D. Fei, S. B. Kang & H. W. Kim: J. Mater. Sci., 32 (1997) 1895.
15. G. A. Ddwards, K. Stiller & G. L. Dunlop: Acta, 46 (1998) 3892.
16. M. Takeda, F. Ohkubo, T. Shirai & K. Fukui: J. Mater. Sci. Tech., 33 (1998) 2385.
17. L. Zhen, S. B. Kang, & H. W. Kim: Mater. Sci. Tech., 13 (1997) 905.
18. M. Sagai & Y. Sasaki: The 5th International Conference on Aluminum Alloys, Ed. by J. H. Driver et al, Transtec Publicarions, (1996) 821-826.