

|||||
 論 文
 |||||

과공정 Al-Si 합금의 초정 Si 미세조직변화에 미치는 P 첨가와 fading 시간의 영향

박주열 · 김억수* · 이광학†

Effects of P Addition and Fading Time on the Primary Si Microstructure Changes of Hypereutectic Al-Si Alloy

Joo-Yul Park, Eok-Soo Kim* and Kwang-Hak Lee†

Abstract

Mechanical property of hypereutectic Al-Si alloy is changed according to size and distribution of primary Si. Consequently, the study on the refinement for primary Si is progressed for a long time. But, such effect of refinement comes out fading phenomena with the lapse of time. Therefore, this study investigated the optimum condition of primary Si refinement for hypereutectic Al-Si alloy. And we observed various primary Si size with P's fading phenomena. The experiment results were as follows. For experiment of primary Si refinement, we made hypereutectic Al-Si alloy with various amounts of P addition. As a result of experiment, we obtained the fine microstructure at 0.01 wt.%P. And the optimum condition of P addition, for preventing from growth of primary Si by P fading, is estimated 0.1 wt.%P.

Key words : Hypereutectic Al-Si Alloy, Refinement, P Addition, Fading Time

(Received December 26, 2003 ; Accepted May 12, 2004)

1. 서 론

지난 수십년 동안, 특히 자동차 및 항공기 등의 수송산업분야에 있어서 Al 합금 주물의 생산 및 사용량은 급격하게 증가하여 왔다. 이 중에는 Si을 약 5~13% 포함하는 과공정 Al-Si 합금이 그 상당부분을 차지하고 있었으나, 근래에 들어와서는 14~25% Si을 함유하는 과공정 합금에 대한 관심이 점차 증가하고 있다[1].

과공정 Al-Si 합금은 유동성이 뛰어나고 비강도가 높아서 자동차 및 항공산업의 경량화에 필요한 주물용 재료로 널리 이용되고 있다. 특히, 경질의 초정 Si에 의한 우수한 내마모성과 높은 열전달계수 및 낮은 열팽창계수 등의 우수한 성질을 갖고 있어 내마모성이 요구되는 자동차 실린더 블록, 에어 컴프레서와 펌프 등에 이용된다[2].

한편, 과공정 합금은 공정기지에 단단한 비금속 Si 초정 입자가 박혀있는 천연의 복합재료조직을 가지고 있다. Si은 비중이 2.33 g/cm³으로 Al의 비중 2.7 g/cm³보다 더 가벼우므로 합금 경량화에도 중요한 역할을 하는 원소이다. 또한, Si은 재료 본래의 아주 높은 경도 때문에 합금의 내마모성을 증가시키므로 Si의 함량이 많아질수록 합금의 내마모성은 증가하게 되며 열팽창 계수는 감소하는 경향이 있다. 또한, Si은 합금 용탕의 유동성을 증가시키는 효과도 가지고 있는데, 그 이유는 같은 부피의 Al의 잠열에 비하여 Si의 잠열이 약 4.5배정도 더 크기 때문이다[3]. 일반적으로 유동성은 응고시 수반되는 잠열의 양에 비례되는 것으로 알려져 있다. 과공정 Al-Si 합금의 응고시에 방출되는 열은 응고초기단계, 즉 매우 작은 분율의 초정 Si이 형성되는 단계에서 대부분 방출된다. 따라서 Si의 함량이

울산대학교 첨단소재공학부 (The school of materials Science and Engineering, Ulsan University, Ulsan 680-808, Korea)

*동남정밀(주) 생산기술연구소 (R&D Center, Dong Nam precision Co., Ltd., Ulsan 689-896, Korea)

†E-mail : kwanghak@mail.ulsan.ac.kr

증가할수록 잠열의 양도 증가하여 결과적으로 유동성이 증가하게 된다. 이러한 양호한 성질에도 불구하고 12.7%이상 Si를 첨가하게 되면 조대하게 성장한 초정 Si 입자가 생성되어 제품의 기계적 성질 및 절삭성에 악영향을 미치므로 기능성 소재로의 역할을 하기 위해서는 초정 Si 입자의 미세화처리가 필수적으로 요구된다.

따라서 초정 Si를 미세화하기 위하여 냉각속도의 증가[4] 및 미세화제의 첨가[5-7] 등의 방법들이 사용되어 왔으며, 냉각속도의 증가를 통한 미세화 기구는 냉각속도의 증가가 응고시에 용탕의 과냉도를 증가시켜 초정 Si의 균일 핵생성을 촉진시켜 초정 Si의 미세화가 이루어지는 것으로 판단된다[5]. 이러한 냉각속도의 증가를 통한 미세화는 기술적으로 다소 어려움이 있어 미세화제 첨가법이 주로 사용되고 있다.

미세화제 첨가법의 경우 P, S, As, Ti, Se 등과 같은 여러 가지 미세화제가 있으나 첨가의 용이함, 적은 사용량, 오랜 지속성, 저렴한 가격 등의 장점을 가지는 P가 가장 널리 사용되고 있으며[7], 그 기구는 P가 용탕에 첨가되어 AIP를 형성하고 이 AIP가 불균일 핵생성 자리로서 작용하기 때문인 것으로 보고되어 있다[8].

그러나, 많은 용탕첨가제와 마찬가지로 P도 시간이 지남에 따라 fading되고, P가 fading됨에 따라 초정 Si은 점차 조대해진다. P의 fading 기구는 생성된 AIP 핵의 응집으로 알려져 있으며, 이로 인해 P가 fading이 되면서 초정 Si의 가능한 핵생성 자리가 감소되고 그 결과로 Si의 조대화가 일어난다[4,9].

이러한 용탕의 유지시간에 따른 P의 fading 현상은 P를 다량 첨가함으로써 보충할 수가 있다[7]. 그러나 이에 관한 객관적이고 체계적인 연구는 아직 보고되지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 과공정 Al-Si 합금의 P에 의한 최적 미세화조건을 알아보고 지금까지 체계적으로 연구 보고되지 않았던 P첨가량에 따라 용탕을 유지하였을 때 나타나는 P의 fading영향을 초정 Si의 미세조직 관찰을 통하여 정량적으로 밝히고자 하였다. 또한, 기계적 성질을 평가하기 위해 경도시험, 인장시험 및 마모시험을 실시하였으며 이를 통해 P의 fading에 따

른 초정 Si의 조대화가 과공정 Al-Si 합금의 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 주조용 Al 합금은 Si이 약 11% 함유된 상용 ADC12(JIS)합금이며, 여기에 Si의 함량이 14.5~15.5wt.%가 되도록 Si를 추가로 용해하여 과공정 Al-Si 합금을 제조하였다. 첨가한 Si은 850°C에서 용해시켰으며 각 실험조건별 화학 조성을 동일하게 하기 위하여 Cu를 동시에 첨가한 후 750°C에서 유지시켰다. 이 합금의 조성을 Spark Emission Spectrometer (Atom Comp 181, Thermo Jarrell Ash Corp., USA)로 분석하여 목표조성을 위한 Si 및 Cu의 첨가량을 결정하였다.

이 과공정합금에서 조대하게 정출하는 초정 Si을 미세화하기 위한 미세화제로서 P를 사용하였으며, Cu-P의 합금형태로 첨가하였다. 이렇게 제조된 합금 및 미세화제의 화학 조성을 Table 1 및 2에 나타내었다.

먼저 과공정 합금의 초정 Si을 미세화처리하기 위한 최적의 P 첨가량을 알아보기 위해 합금 내 P함량을 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 및 0.2wt.%로 변화시키면서 첨가하고 약 30분간 진정시킨 후 200°C로 예열된 금형에 주탕하여 시편을 제조하였다. 또한 과공정 Al-Si 합금에서 미세화제로 사용된 P의 fading 현상을 알아보기 위해 P 첨가량에 따라 제조한 용탕에 대해 100시간의 유지시간을 부여한 후 10, 20, 50 및 100 시간대에 시편을 채취하였다. 제조된 시편의 형상은 3 cm×3 cm×10 cm의 직육면체 형상이며, 시편의 중심부에서 기계적 성질을 시험하기 위한 시험편(규격: JIS Z 2201 No.14A)을 채취하였다.

제조된 합금의 미세조직검사는 광학현미경(OLYMPUS, BX51M, Japan)을 사용하여 초정 Si의 조대화 정도를 관찰하였고, 경도시험은 브리넬경도기(BRINELL

Table 1. Chemical composition of hypereutectic Al-Si alloy for experiment (wt.%).

Elements	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Al	
Hypereutectic Al-Si Alloy	14.5~	15.5	4.0~4.5	0.2~0.3	0.7~0.8	0.5~0.7	0.1~0.2	0.1 ↓	bal.

Table 2. Composition of the primary Si refiner (wt.%).

Elements	P	etc.	Cu
Refiner	6.8~7.5	0.2 ↓	bal.

HARDNESS TESTER, DTB-600, DAEKYUNG TECH & TESTERS CO., LTD., Korea)를 사용하여 ball 직경 10 mm, 하중 3000 kg의 조건으로 행하였다.

또한, fading에 의한 초정 Si의 조대화가 소재의 기계적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장시험 및 마모시험을 실시하였다. 인장시험은 UTM (Universal Testing Machine, AG-250 kNE, Shimadzu, Japan)을 이용하여 3 mm/min의 속도로 행하였고, 마모시험은 ball-on-disc형의 마모시험기(R&B PD-102)를 사용하였으며, 상대 마모재는 직경 6 mm의 Si₃N₄ 및 Cr이 10% 함유된 베어링강을 사용하여 하중 10N, 속도 300 rpm의 조건에서 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 P에 의한 초정 Si의 미세화

본 실험을 위해 제조된 과공정 합금의 미세조직을 Fig. 1(a)에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 알 수 있듯이 과공정 합금은 매우 조대한 초정 Si이 나타남을 관찰할 수 있었다.

이 초정 Si를 미세화하기 위하여 P를 Cu-7wt.%P의 합금을 이용하여 합금 중의 농도가 각각 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 및 0.2wt.%가 되도록 첨가한 후 미세조직을 관찰하여 Fig. 1에 나타내었고, 각각의 초정 Si의 크기를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1과 2에서 보듯이 P의 첨가량이 0.001wt.%일 경우 미세화처리가 제대로 이루어지지 않은 양상을 보이며, 0.005wt.%가 첨가되었을 경우 비교적 양호한 미

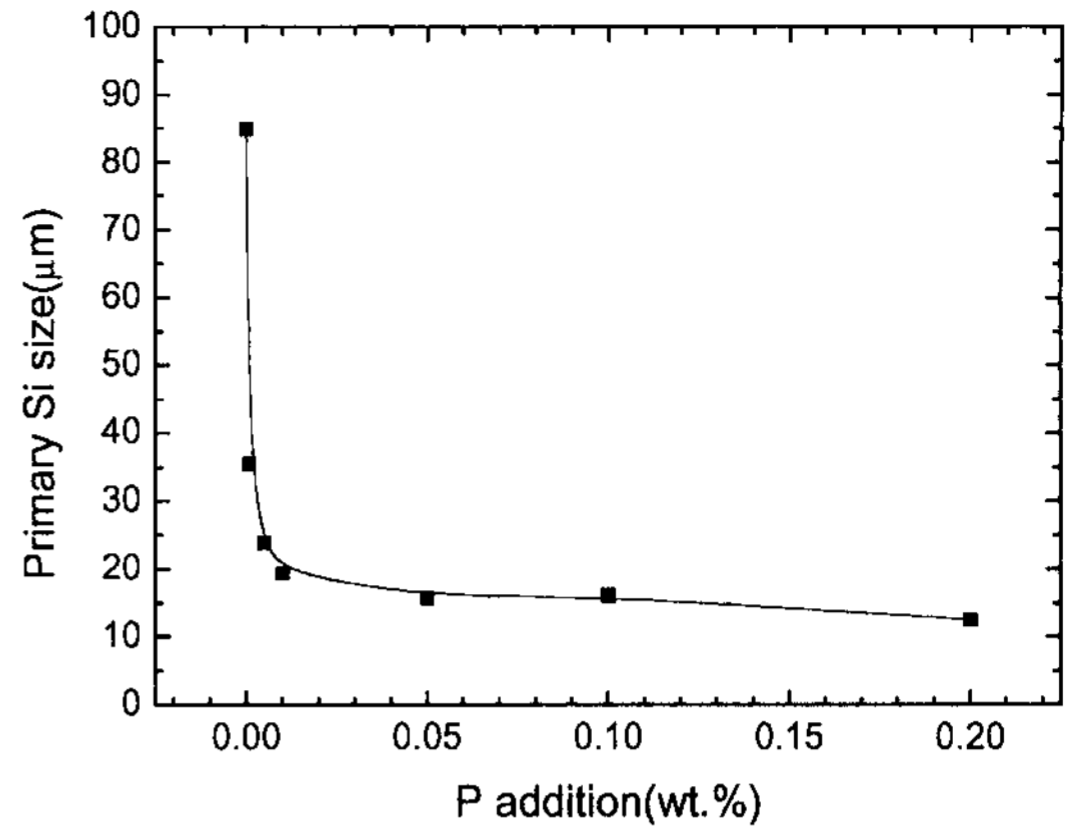


Fig. 2. Variations of primary Si size with P addition in hypereutectic Al-Si alloys.

세화효과를 나타냄을 알 수 있었다. 첨가량이 0.01wt.%일 때 초정 Si 크기는 20 μm 이하로 우수한 미세화효과를 보였다. 또한 0.05wt.%P에서는 10~15 μm 정도의 매우 우수한 미세화효과를 볼 수 있었으나 그 이상의 첨가에서는 뚜렷한 변화를 관찰할 수는 없었다.

이러한 P 첨가에 의한 초정 Si의 미세화 효과는 용탕에 첨가된 P가 Al과 반응하여 AlP를 형성하게 되며, 형성된 AlP가 초정 Si의 핵생성 자리를 제공함으로써 그 미세화가 이루어지는 것으로 알려져 있다[7,9,10].

3.2 유지시간에 따른 초정 Si의 미세조직변화

본 실험을 위해 Al-15wt.%Si 과공정 합금에 P를

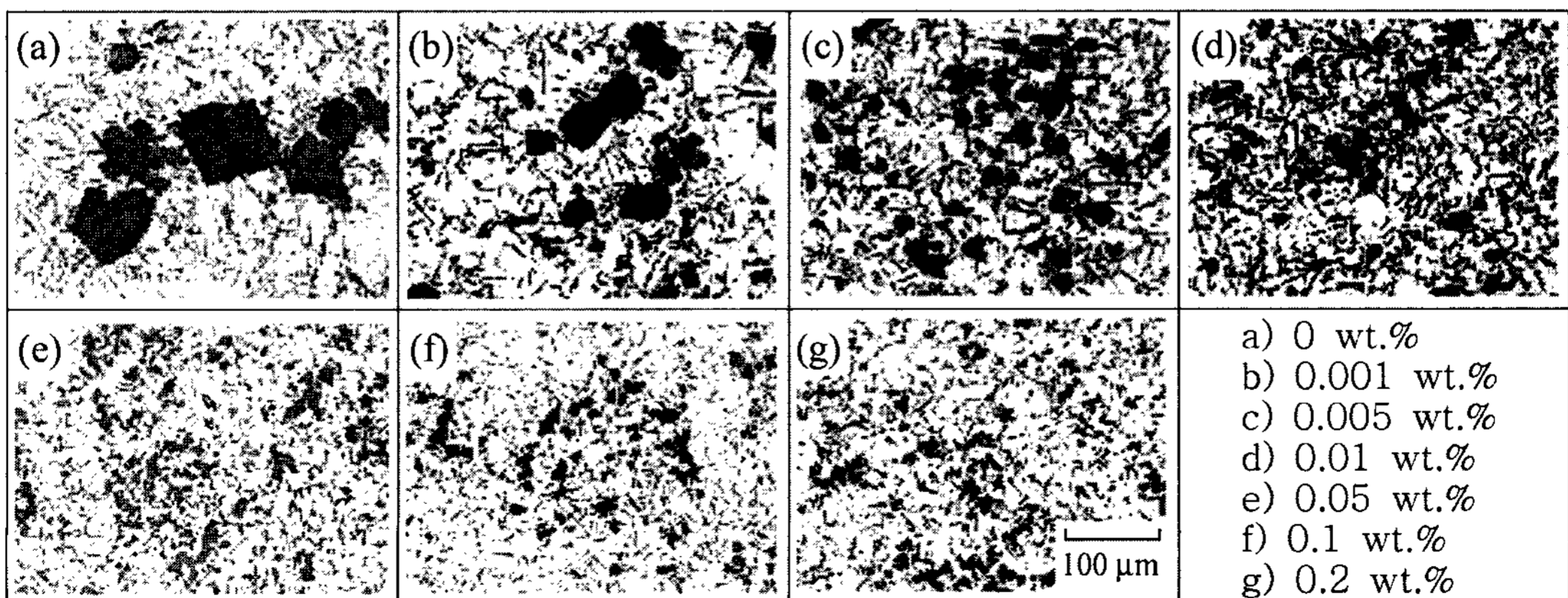


Fig. 1. Microstructure obtained with P addition in hypereutectic Al-Si alloys.

0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 및 0.2wt.%의 농도가 되도록 첨가하고 100시간까지 유지시켰다. 그리고 P용해직후, 10시간후, 20시간후, 50시간후 그리고 100시간후에 각각의 시편을 채취하고 미세조직을 관찰하여, 그 결과를 Fig. 3~8에 나타내었다.

Fig. 3은 P 첨가량이 0.001wt.%일 때의 초정 Si 조대화 정도를 관찰한 사진이다. 앞서 설명한 바와 같이 0.001wt.%P 첨가시 만족할 만한 미세화효과를 얻지 못하였으며, 유지시간에 따라 미세화 효과가 사라지는 것

을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 P 첨가량이 0.005 wt.%일 경우의 fading경향으로 P 투입직후 어느 정도의 미세화 효과를 얻을 수 있었으나 시간이 지나면서 미세화 효과가 사라지는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 앞서 초정 Si의 미세화 실험에서 최적의 미세화조건으로 판단하였던 0.01wt.%P를 첨가한 합금의 유지시간에 따른 조직사진이다. P용해 직후 20 μm 정도의 매우 우수한 미세화가 이루어졌으나 시간이 지남에 따라 조대화가 진행되어 10시간후에 30 μm, 50

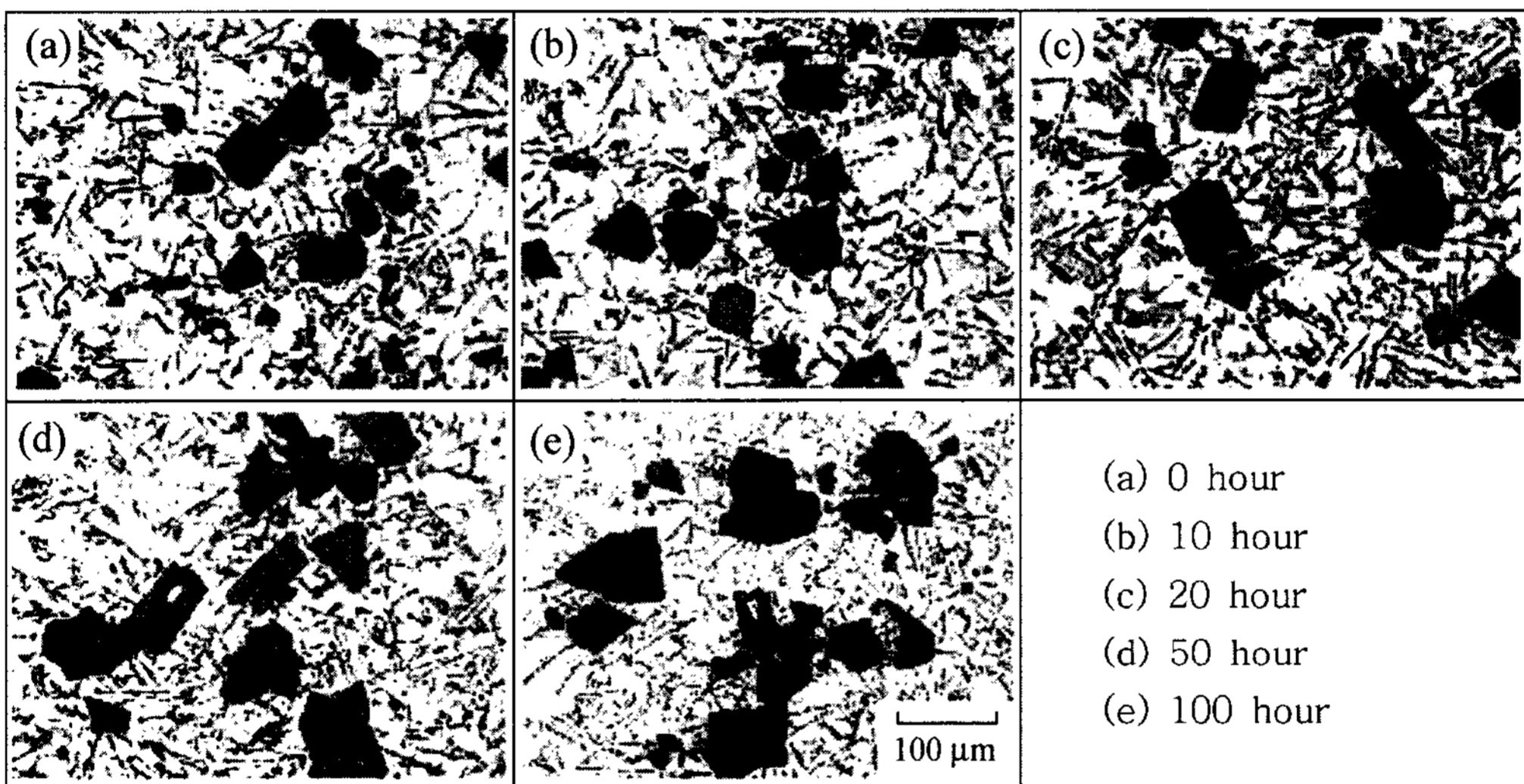


Fig. 3. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.001wt.%P addition.

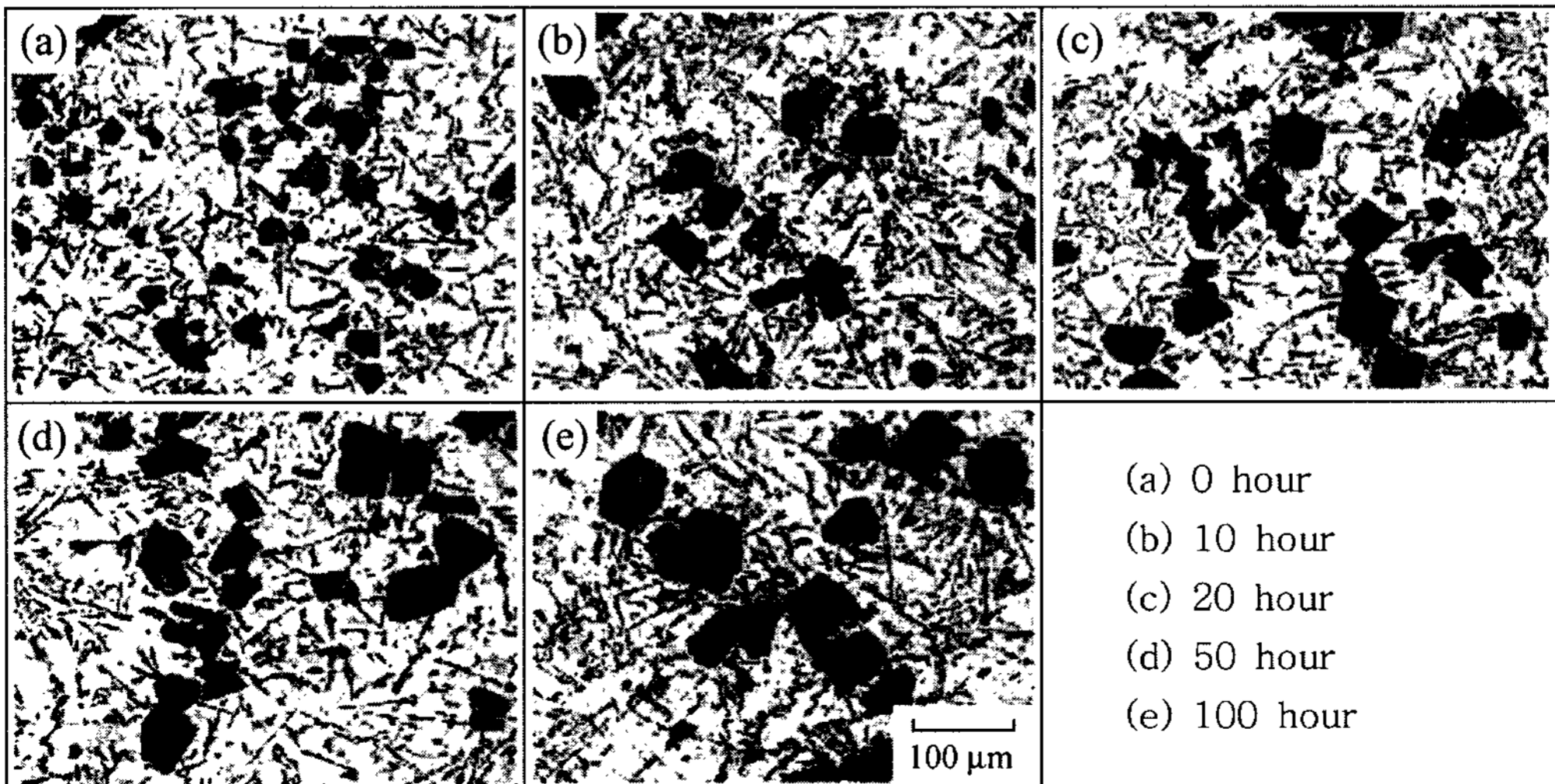


Fig. 4. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.005wt.%P addition.

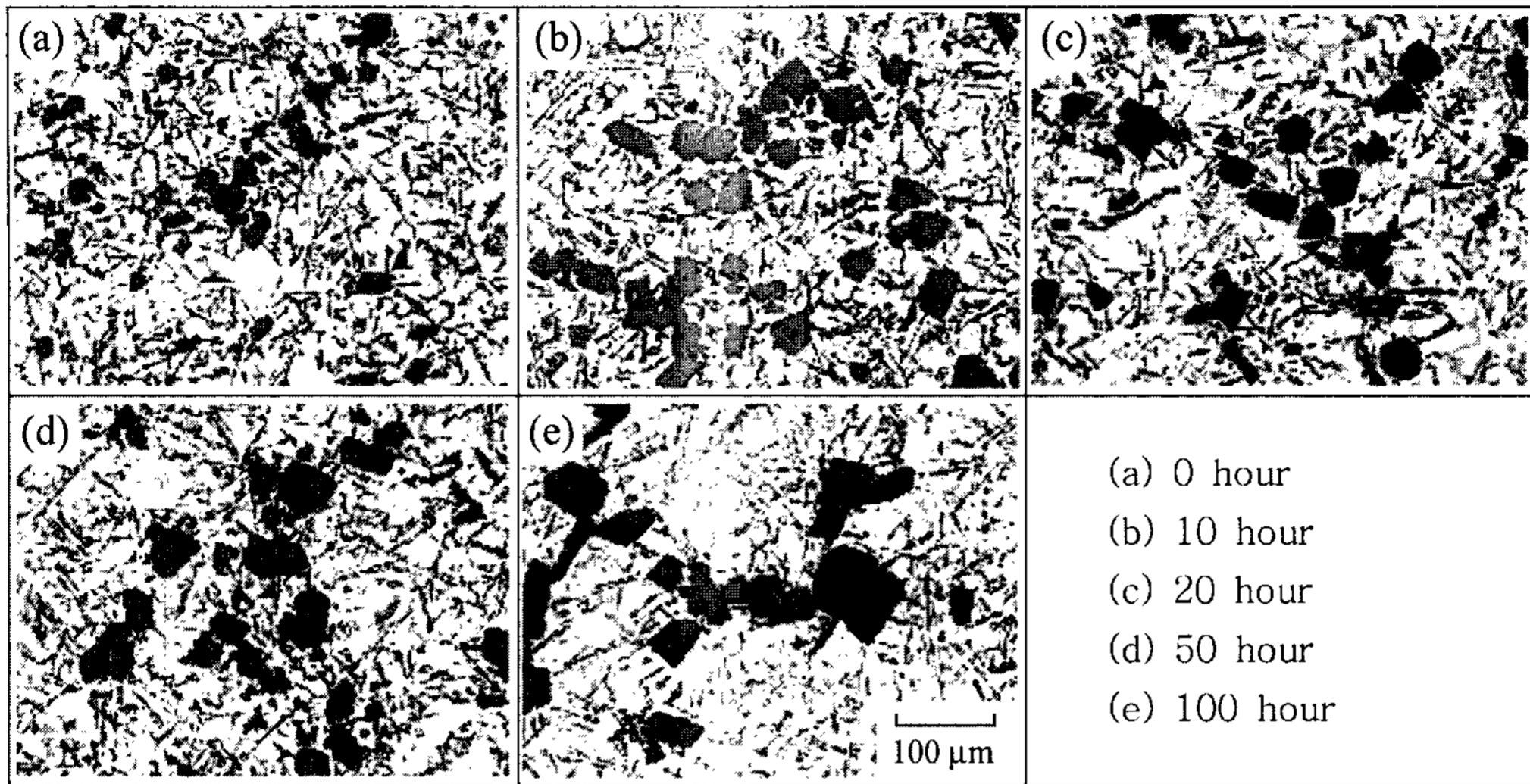


Fig. 5. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.01wt.%P addition.

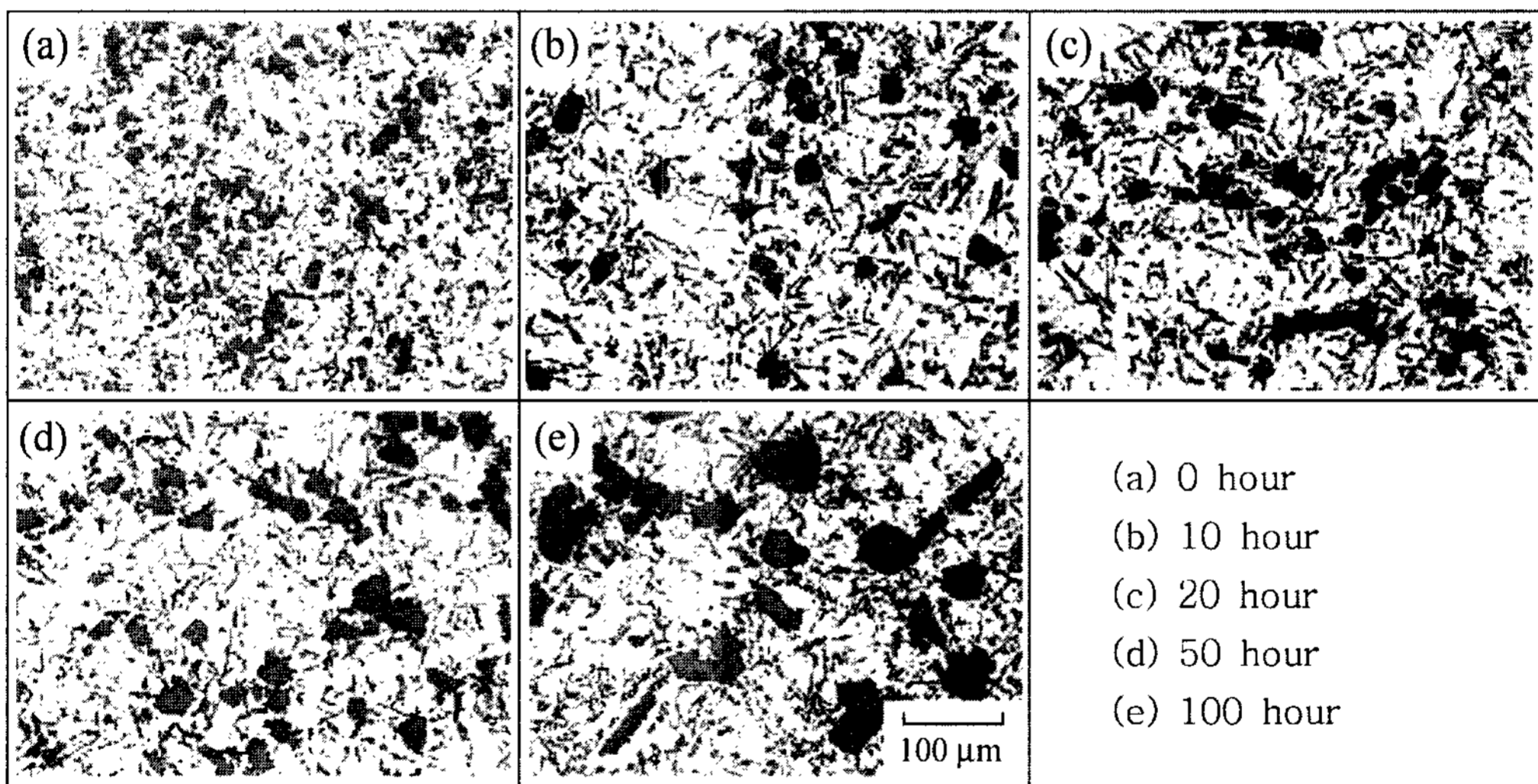


Fig. 6. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.05wt.%P addition.

시간 후에는 40 μm까지 조대화됨을 알 수 있다. Fig. 6은 P 첨가량이 0.05wt.%일 때의 조직사진으로 약 20 시간까지 미세화효과가 유지되었으나 그 이상 시간이 경과하면 fading 현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.

반면 Fig. 7은 0.1wt.%P를 첨가한 조직사진으로서 100시간의 유지시간에도 불구하고 초정 Si의 조대화가 거의 발생하지 않았으며, 그 이상 첨가한 경우(Fig. 8)에도 거의 변화가 없었다.

이상의 실험에서 얻은 각각의 조직사진으로부터 초정 Si의 크기를 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 0.1wt.%P 이하 첨가시 시간에 따른 fading 현상이 나타났으나 0.1wt.%이상 첨가할 경우 fading 시간에 관계없이 미세화 효과가 유지됨을 알 수 있었다.

3.3 P의 fading에 따른 기계적 성질 변화

P의 fading에 의한 초정 Si의 크기변화에 따른 과공정 Al-Si 합금의 기계적 성질의 변화를 알아보기 위해

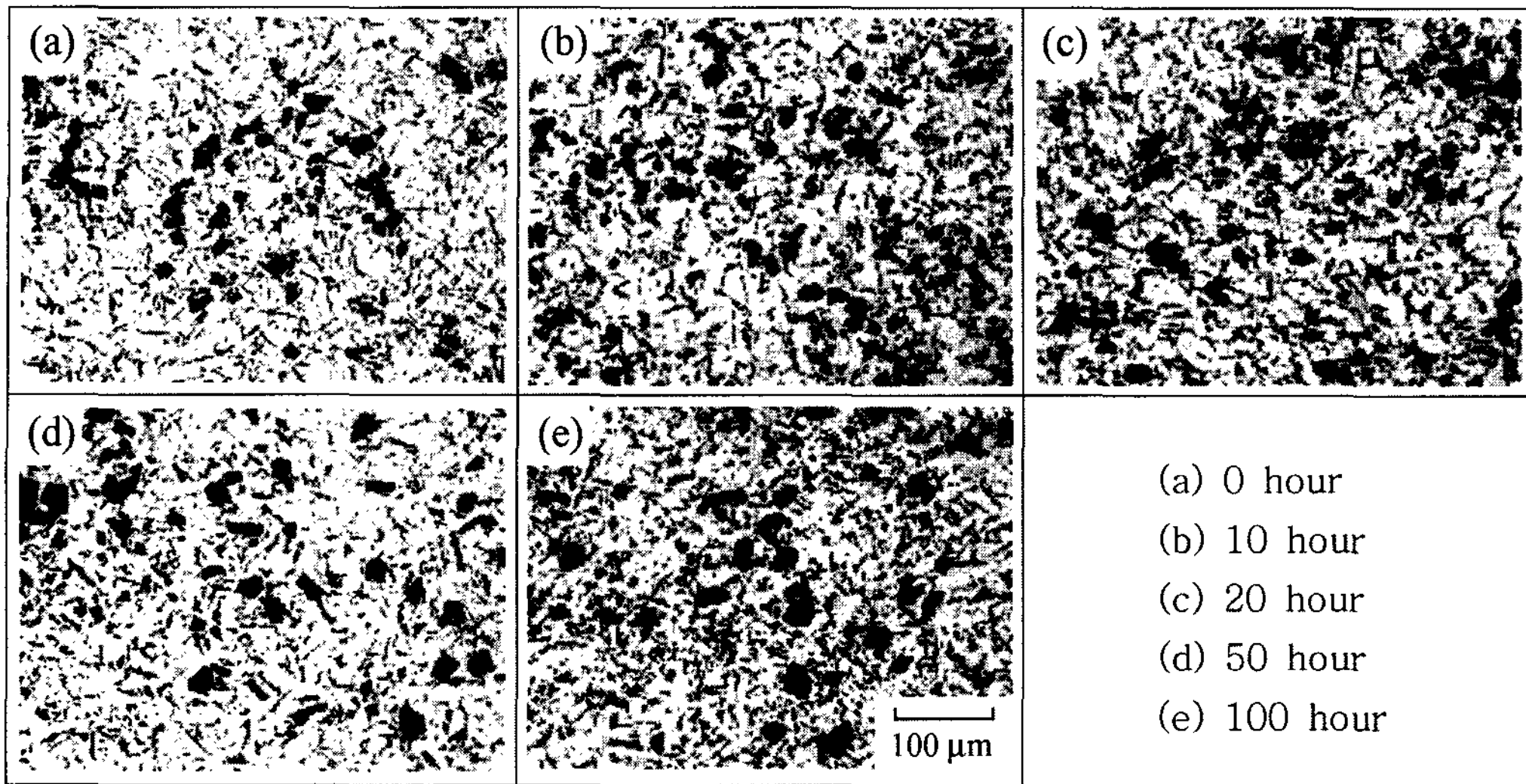


Fig. 7. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.1wt.%P addition.

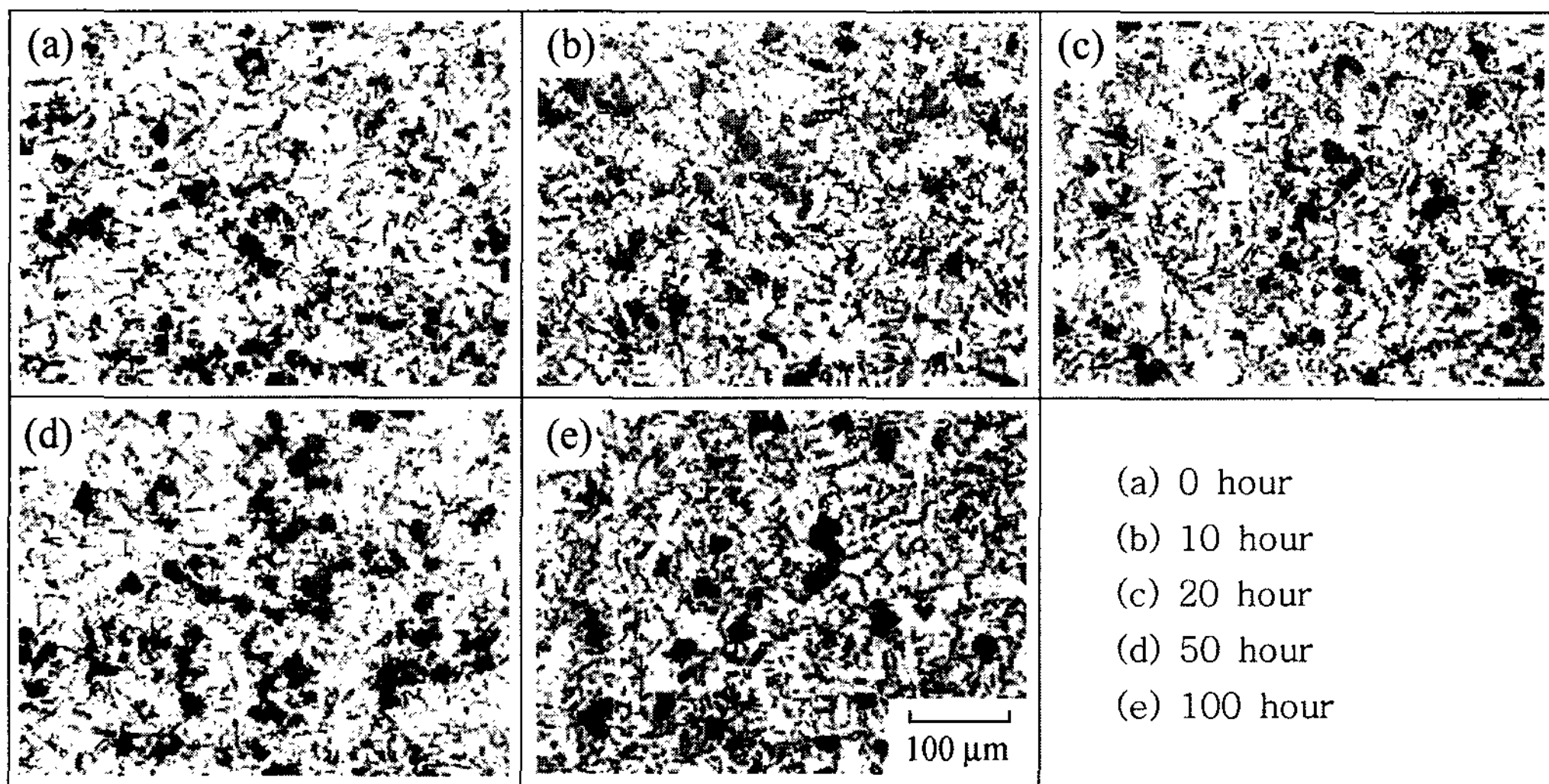


Fig. 8. Microstructure of specimens obtained with various fading time at 0.2wt.%P addition.

경도시험, 인장시험, 내마모시험을 실시하였다.

3.3.1 경도시험

먼저 fading에 의한 초정 Si의 크기변화에 따른 경도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

만족할만한 미세화효과가 얻어졌을 때의 경도는 약 120HB정도였고, 초정 Si의 조대화에 따라 약 90HB까지 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 P 첨가량이 0.01wt.% 미만일 경우 경도의 저하가 눈에 띄는데, 이는 초정 Si의 조대화와 그로 인한 Si의 편석 때문인

것으로 판단된다.

하지만 Fig. 10에서 보듯이 P의 첨가량이 0.1wt.% 이상일 경우 유지시간에 관계없이 경도가 일정한 것을 알 수 있는데 이는 P의 fading현상이 미미하여 초정 Si의 핵생성자리가 되는 AIP의 효과로 초정 Si의 수를 증가시키고, 합금 전체에 걸쳐 초정 Si를 균일하게 분산시키는 효과[11]때문인 것으로 사료된다.

3.3.2 인장시험

과공정 Al-Si 합금계에서 일반적인 인장강도는 합금

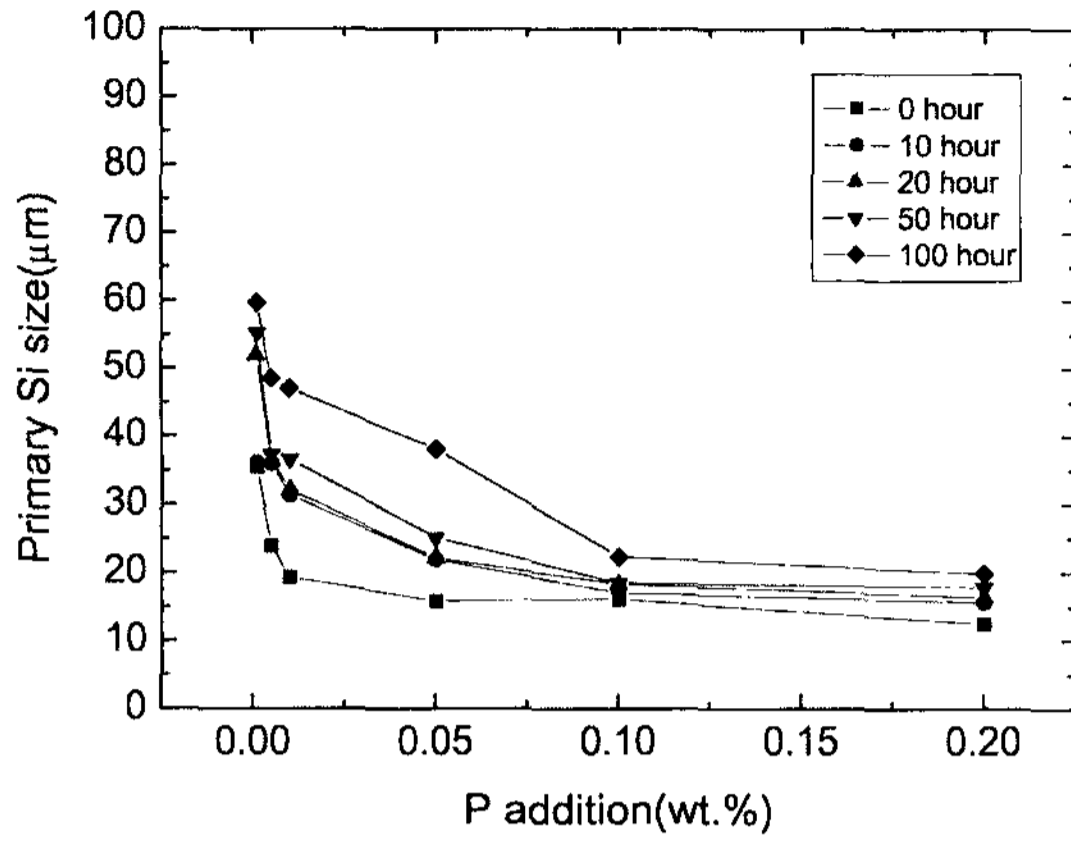


Fig. 9. Variations of primary Si size with P addition.

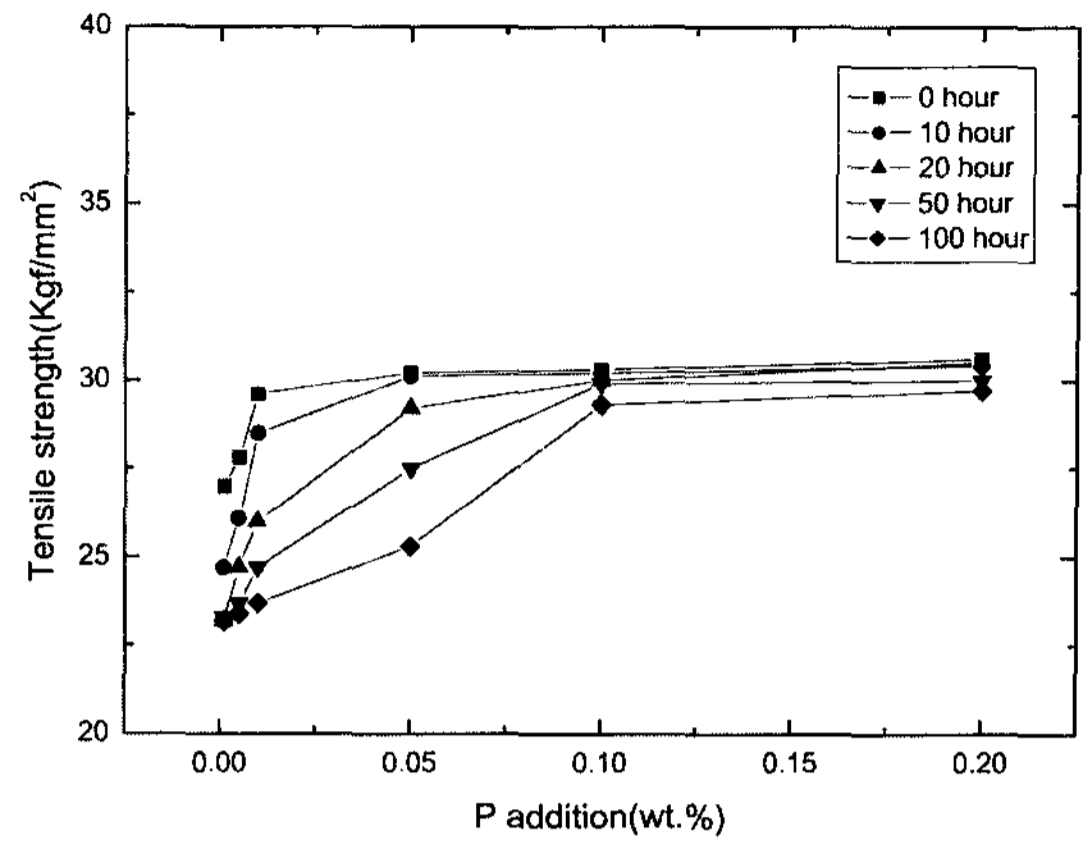


Fig. 11. Variations of tensile strength with P addition and holding time.

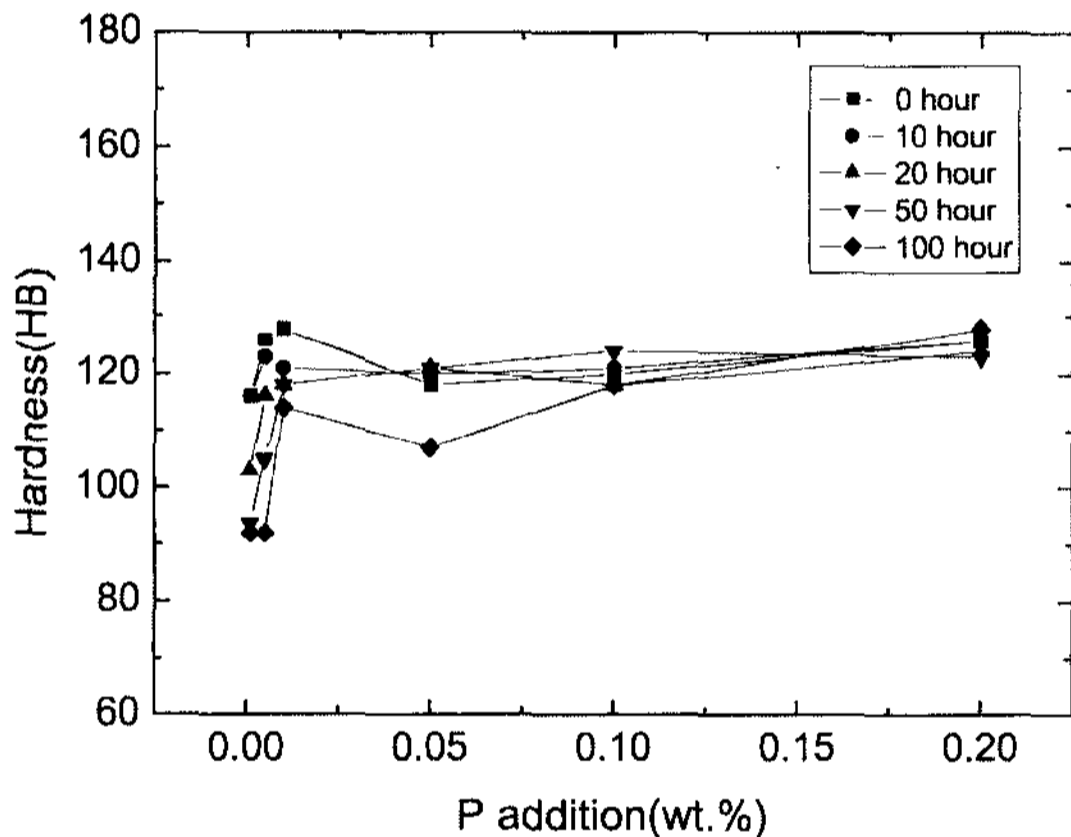


Fig. 10. Variations of hardness with P addition and holding time.

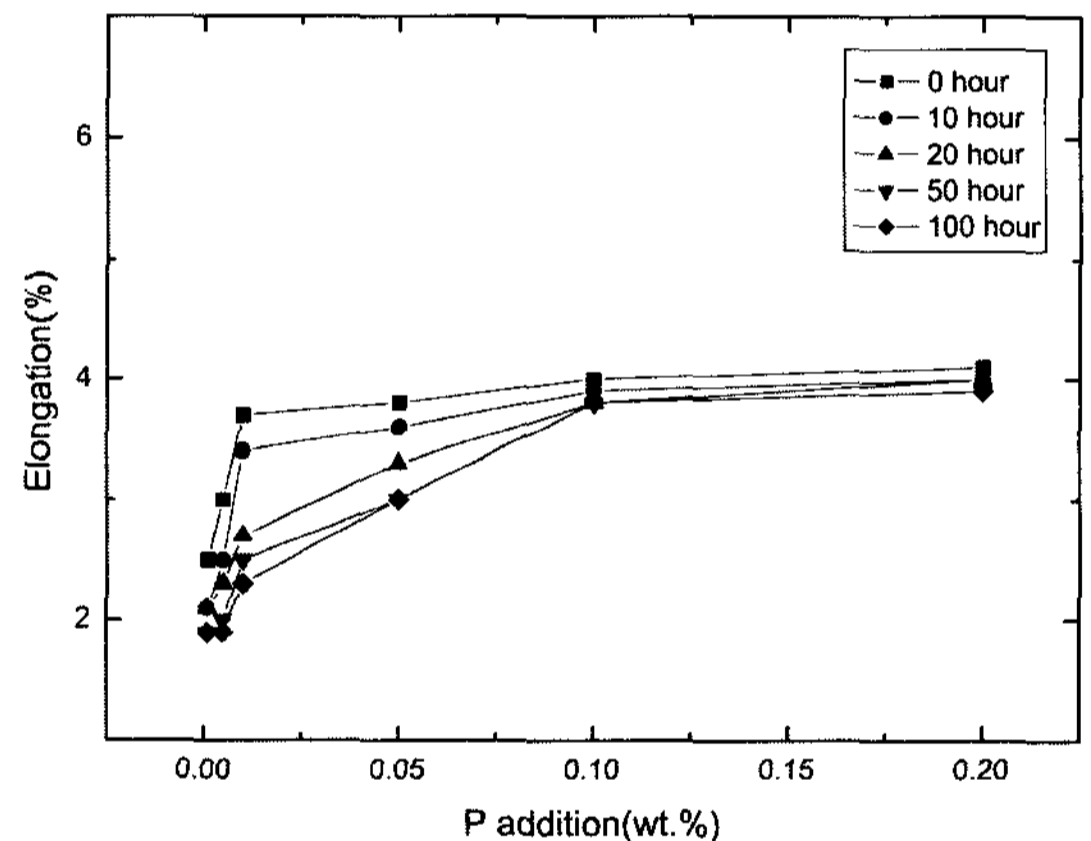


Fig. 12. Variations of elongation with P addition and holding time.

의 Si 함유량이 많을수록 감소하게 되지만 초정 Si의 미세화처리를 통해서 보완할 수가 있다.

초정 Si의 미세화는 취약한 Si상을 미세하고 고르게 분포시켜 합금의 인장특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[12].

먼저 Fig. 11에 fading에 의한 초정 Si의 크기변화에 따른 인장강도의 변화를 나타내었다. P의 첨가량이 최적으로 판단될 때의 인장강도는 약 30 kgf/mm²였으며, 유지시간이 지남에 따라 약 23 kgf/mm²까지 인장강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 P 첨가량이 0.1wt.% 이상일 경우 약 30 kgf/mm²의 인장강도를 유지하며 100시간에 걸친 fading 시간에 관계 없이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

한편, Fig. 12는 연신율의 변화를 나타낸 그래프이

다. 최적으로 판단되는 P 첨가량에서의 연신율은 약 4%이며, 초정 Si의 조대화에 따라 약 2%까지 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3.3 마모시험

과공정 Al-Si 합금은 마모저항이 요구되는 부분에 많이 적용된다. 이러한 과공정 합금의 마모특성에 대한 설명은 크게 2가지로 분류된다. 하나는 마모특성을 결정하는 것이 초정 Si의 형상보다는 Si의 전체 함유량이라는 것, 즉 Si를 많이 함유한 합금일수록 내마모성이 향상된다는 것이며, 또 다른 하나는 내마모성에 주요한 영향을 주는 것이 초정 Si의 미세화라는 것이다[7,9].

먼저 본 연구에 사용된 주조용 합금인 ADC12와 실험을 위해 제조한 A-15wt.%Si 과공정 합금의 마모량

을 비교하여 Fig. 13에 나타내었다. Si 첨가량의 증가에 따라 마모량이 약 65%까지 감소하여 내마모성이 우수해진 것을 알 수 있다. 이러한 과공정 Al-Si 합금의 초정 Si을 미세화하기 위해 P를 첨가할 때 P의 첨가량에 따라 내마모성이 향상되는 것을 Fig. 13에서 확인할 수 있으며, 특히 최적의 미세화조건으로 판단 하였던 P 첨가량이 0.01wt.% 이상일 경우 미세화처리를 하지 않았을 경우보다 약 60%정도 마모량이 감소한 것을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 14는 P의 fading에 따른 마모량의 변화를 나타낸 그래프이다. P의 fading에 따른 마모량의 증가를 관찰할 수 있으며 P 첨가량이 0.1wt.% 이상일 경우 fading 시간에 영향을 덜 받는 것을 볼 수 있다.

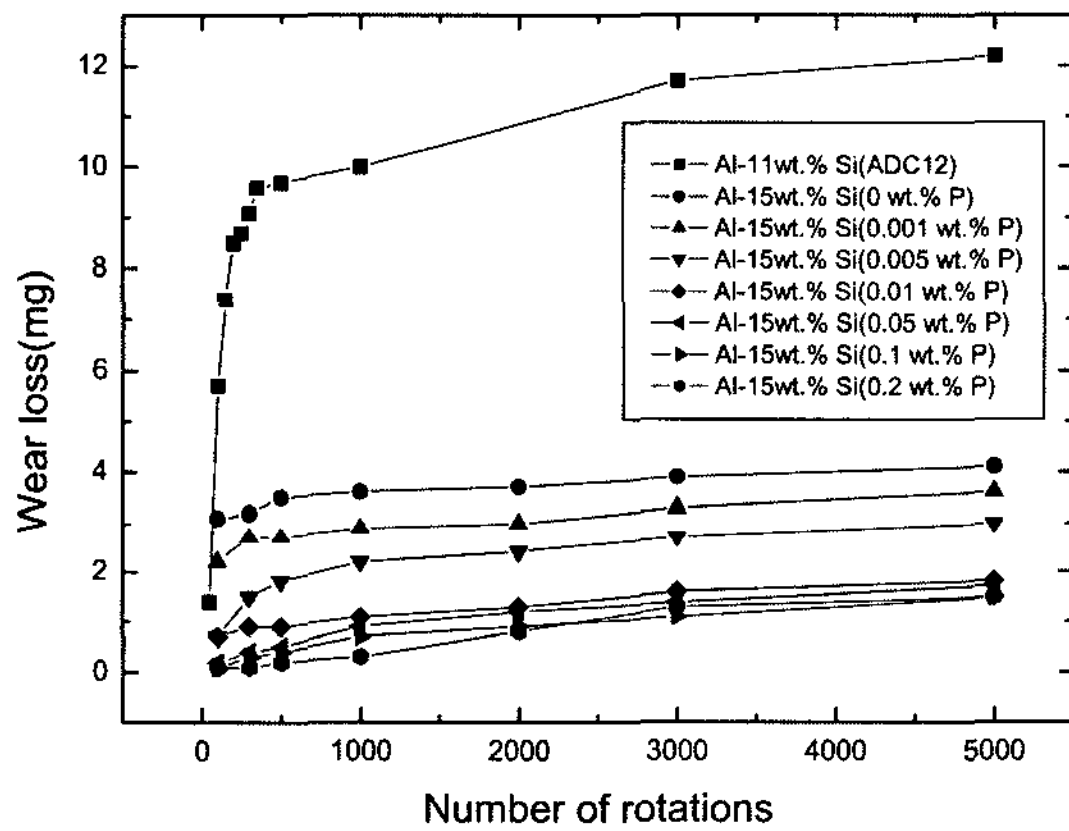


Fig. 13. Variations of wear resistance property with Si content and P addition.

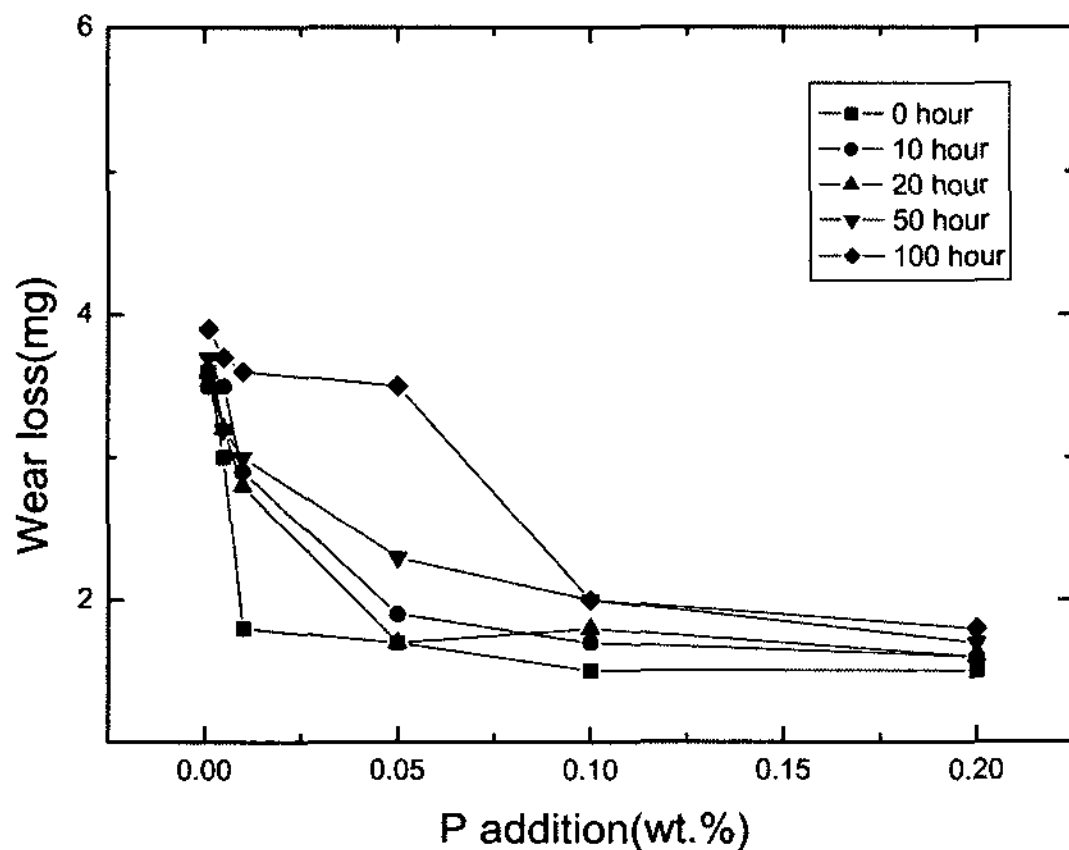


Fig. 14. Variations of wear resistance property with P addition.

이러한 결과로 미루어 볼 때 Si의 전체 함유량이 마모특성에 크게 영향을 미치기는 하지만 같은 조건의 Si 함유량에서 초정 Si의 입자크기가 합금의 내마모성에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

과공정 Al-15wt.%Si 합금의 미세조직 변화에 미치는 P 첨가와 fading 시간의 영향에 대한 실험을 행한 후 미세조직을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 과공정 Al-15wt.%Si 합금에서 조대하게 정출하는 초정 Si을 미세화하기 위해 P를 첨가한 결과 P의 첨가량이 약 0.01wt.%일 때 초정 Si의 크기가 약 20 μm 정도인 효과적인 미세조직을 얻을 수 있었다.

2) 용탕의 유지시간에 따른 초정 Si의 조대화를 방지하기 위한 최적의 P 첨가량을 알아본 결과 P 첨가량이 0.1wt.%일 때 100시간의 fading 시간에 영향을 받지 않고 초정 Si의 크기가 일정한 것을 알 수 있었으며, 그 이상의 첨가는 뚜렷한 미세화 효과의 증가가 없는 것을 확인하였다.

3) P의 fading에 따른 정도의 변화를 살펴본 결과, P의 fading 시간의 증가에 따라 초정 Si의 조대화와 편석으로 인하여 정도의 저하가 뚜렷이 나타났다. 그러나 P 함량이 0.1wt.% 이상일 경우에는 P의 fading에 의한 정도의 저하는 나타나지 않았다.

4) 기계적 성질의 변화를 알아보기 위해 인장시험을 실시한 결과 0.01wt.% 첨가의 경우 인장강도가 약 30 kgf/mm², 연신율이 약 4%로 우수하게 나타났지만 P가 fading됨에 따라 인장강도가 약 23 kgf/mm², 연신율이 약 2%까지 낮아졌다. 그러나 0.1wt.% 이상 첨가될 경우 fading시간에 영향을 받지 않았다.

5) 초정 Si의 입자 크기가 내마모성에 미치는 영향을 알아보기 위해 마모시험을 실시하였으며, 그 결과 초정 Si의 미세화처리에 의해 마모량이 약 60% 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 마모량은 fading에 따른 초정 Si의 조대화로 인해 증가하지만 P 첨가량이 0.1wt.% 이상일 경우 fading 시간에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구의 일부는 2003년 울산대학교 교내 연구비

지원에 의한 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S.-B. Hahn, J.-H. Kim, B.-S. You, W.-W. Park and B.-J. Ye : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Effect of Cooling Rate and the Amount of P Addition on the Refinement of Primary Si in Hypereutectic Al-Si Alloy", 17 (1997) 347-355.
- [2] K.-M. Kim, S.-W. Goh and E.-P. Yoon : Korean Journal of Materials Research, "A Study on the Effects of Addition Elements on the refinement of Primary si Particles in Hypereutectic Al-Si Alloys", 5, (1995) 412-419.
- [3] J. L. Jorstad and E. V. Balackman : AFS Trans., 79 (1971) 85-92.
- [4] S. Das, A. H. Yegneswaran and P. K. Rohatgi : J. Mat. Sci., 22 (1987) 3173-3180.
- [5] Adachi, M. : J. Jpn. Inst. Light Met., 34 (1984) 430-435.
- [6] G. K. Sigworth : AFS Trans., 82 (1987) 303-308.
- [7] D.-H. Joo and M.-H. Kim : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Refinement of Hypereutectic Al-Si Alloys by Phosphorous", 15 (1995) 449-458.
- [8] J.-H. Yoon : Thesis for a doctorate, University of Ulsan, "A Study on the Microstructure Changes and Mechanical Characteristics with Modification in Al-Si Alloy System for Application of Cast-Forging Process", (2002).
- [9] S.-B. Hahn, J.-H. Kim and B.-J. Ye : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Technical Lectures : Solidification of Al Alloys(3)-Characteristics of Modification in the Hypereutectic Al-Si Alloys", 18 (1998) 498-505.
- [10] W. J. Jung, K. T. Kim and S. H. Kim : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Hypereutectic Aluminum Silicon Casting Alloys", 13 (1993) 17-24.
- [11] H. Yamata, T. Tanaka and E. Okomu : J. Jpn. Inst. Light Met, 37 (1987) 83-88.
- [12] P. A. Tondel and L. Arnbery : The 3rd International Conference on Aluminium Alloys, 1 (1992) 129-135.