

Al-Si계 리오캐스팅합금의 초정입자의 응고조직 및 기계적성질

이 정 일 · 이 호 인 · 류 영 호* · 김 도 항* · 김 문 일**

한국과학기술연구원 금속연구부

*포항공과대학 재료금속과

**연세대학교 공과대학 금속공학과

Microstructural evolution of primary solid particles and mechanical properties
of Al-Si alloys by rheocasting

J. I. Lee, H. I. Lee, Y. H. Ryoo*, D. H. Kim* and M. I. Kim**

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791

*Dept. of Material Science and Metallurgical Engineering, Pohang University of Science and
Technology, Pohang, 790-784

** Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, Seoul, 120-749

ABSTRACT

The morphological changes of primary solid particles as a function of process time on Al-Si alloys during semi-solid state processing with a shear rate of 200s^{-1} were studied. In hypereutectic Al-15.5wt%Si alloy, it was observed that primary Si crystals are fragmented in the early stage of stirring and morphologies of primary Si crystals change from faceted to spherical during isothermal shearing for 60 minutes. In quaternary Al-12.5wt%Si-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg alloy system, it was observed both primary silicon and α -aluminum particles. Microstructural evolution of primary Si crystals was similar to that of the hypereutectic Al-Si alloy but equiaxed α -Al dendrites are broken into nearly spherical at the early stage of shearing and later stage of the isothermal shearing α -Al particles are slightly coarsened by Ostwald ripening.

Mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloy were compared to those from other processes (squeeze casting and gravity casting). After T6 heat treatment, comparable values of hardness were obtained while slightly lower compressive strength values were observed in rheocast alloy. The elongation, on the other hand, exhibited significant increase of 15% over gravity cast alloy.

1. 서 론

금속용탕을 응고시키는 도중에 강력한 교반력을 가

하여 액상과 고상이 미세하게 공존된 상태로 만들어 이를 직접 혹은 일단 응고 후 다시 고액공존영역 온도로 가열한 후 성형가공하는 공정인 반응고가공 프로세

스는 성형시 에너지절감, 미세편석과 기공의 감소, 특히 near net 형상의 제품을 제조할 수 있어 새로운 응고기술로써 주목을 받고 있다. 1970년부터 미국의 Flemings, Joly and Mehrabian^{1, 2)}에 의해 반용융합금(Slurry)제조와 리오로지저동 및 액상 기지내에서 고상입자들의 파괴기구가 제안되었으며, 현재까지도 주로 아공정의 Al합금들과 Pb-Sn합금에 대하여 많은 연구자들에 의하여 고상입자들의 파괴기구들과 리오로지특성과 주요 공정변수인 고상율, 냉각속도 및 전단변형율에 의한 영향들이 보고되고 있다. 본 연구는 아공정에 비하여 많은 연구가 되고 있지 않으며 또한 가공의 어려움, 낮은 기계적 특성들로 인하여 상대적으로 응용이 제한되고 있지만, 우수한 내마모, 내부식성과 낮은 열팽창계수 등으로 상업적 응용가능성이 높은 과공정 Al-Si계 합금과 열처리형합금인 Al-Si-Cu-Mg계 합금에 대하여 리오캐스팅법에 의한 교반시간에 따른 조직변화와 T6 열처리에 의한 기계적 성질 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 용해 및 리오캐스팅실험

본 연구에서 사용된 합금들의 제조는 순수알루미늄(순도 99.99%)과 Al-30wt%Si, Al-40wt%Cu 모합금을 적정량 첨가하여 저항로에서 850~900°C 범위에서 용융처리하였으며 Foseco제품의 degaser200을 사용하여 탈가스처리를 하였다. Al-Si-Cu-Mg계 합금은 Al-10wt%Sr 모합금으로 개량화처리를, Al-Ti-B 모합금을 사용하여 결정립 미세화처리를 하였다. 습식 분석결과 Al-15.5wt%Si, Al-12.5wt%Si-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg의 화학성분을 얻었다. 반용융합금제조를 위하여 배치타입 교반용고장치를 사용하였으며 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 리오캐스팅은 제조된 합금들을 지름 70mm 높이 150mm의 흑연도가니내에서 패들타입(paddle type)의 흑연교반자(graphite stirrer)를 이용하여 고액구간내에서 200s⁻¹의 전단변형율(shear rate)로 교반(stirring)하였다. 합금들은 액상선보다 약 50°C 이상에서 재용해되어 원하는 온도까지 연속교반하였으며 원하는 온도에 도달한 후 등온교반시키면서, 시간의 변화에 따른 조직변화를 관찰코저 스테인리스 주걱을 이용하여 초기 20분간은 2

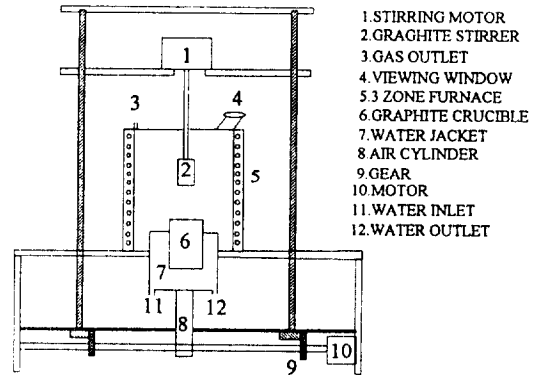


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

분간격으로 그후는 10분간격으로 시료를 채취하였다. 이때 교반 종료후 고상입자의 응집(sintering/aggregation)등의 조직의 변화를 방지하기 위하여 즉시 물속에 퀀칭하였다. 미세조직관찰은 Keller시약으로 에칭하여 광학현미경을 이용하였다. 초정입자들의 성분분석을 위하여 JEOL EPMA JXA 8600을 사용하였다.

2.2 열처리 및 기계적성질

열처리형합금인 Al-Si-Cu-Mg계 합금은 리오캐스팅후 510°C에서 4시간 용체화처리후 170°C에서 10시간 동안 시효처리하였다. 동일조성시료를 용탕주입 온도 750°C, 가압력 100MPa, 가압시간 60초 및 가압속도 20mm/초의 조건에서 50분 수직가압식 용탕단조 프레스를 이용하여 용탕단조실험을 행하여 외경 50mm × 길이 100mm의 시편을 제작하였으며, 동일조건으로 중력주조시편을 제작하였다. 두 시료는 리오캐스팅시료와 동일조건에서 T6 열처리한 후, 열간가공재현시험기(Fuji Electronic Industrial Co. Thermecmaster Z)를 이용하여 상온에서 5 × 10⁻³의 변형속도로 압축시험에서 얻은 압축강도와 브리넬경도시험을 하여 리오캐스팅 시료와 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 연속 및 등온교반 응고 합금의 조직특성

그림 2는 630°C에서 2°C/분의 냉각속도로 연속냉각후 580°C에서 물속에 퀀칭한 경우의 Al-15.5wt%Si합금의 조직사진으로 전형적인 비교반 응고 조직을

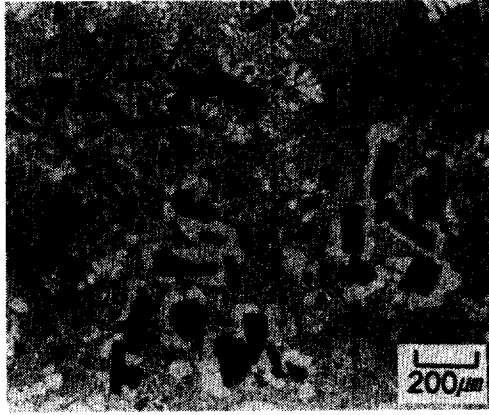


Fig. 2 Typical micrograph of unstirred Al-15.5wt% Si alloy which continuous cooled from 630°C to 580°C with a cooling rate of 2°C/min.

보여주고 있다. 폭 30~80, 길이 150~200 μm 크기의 전형적인 facet한 초정 실리콘 입자들과 초정주위의 halo-dendrite Al상들이 발달되어 있으며 flake형상의 공정 Si 및 수지상 Al 조직이 관찰된다. 조직사진상의 검은부분은 시료 채취 과정에서 생긴 기공들이다.

그림 3은 전단변형을 200s⁻¹, 냉각속도 2°C/분으로 630°C에서 연속교반후 580°C에서 60분동안 등온교반한 Al-15.5wt%Si합금의 교반응고 조직들이다. 그림 3(a)는 600°C에서 켜친한 교반응고조직으로 비교반조직인 그림 2의 조직과 비슷한 facet한 초정실리콘입자들이 주로 관찰되며, 그림 3(b)의 590°C에서는 일부 초정 실리콘입자의 파괴가 관찰된다. 580°C에서 60분까지 등온교반한 그림 3(c, d, e, f)경우 초정 실리콘입자의 파괴양상은 뚜렷하게 관찰되며, 60분동안 등온교반한 그림 3(f)에서 초정 실리콘입자는 초기의 facet한 형상에서 거의 구형에 가깝게 변화하였으며 그림 3(e)에서 관찰되는 파괴된 작은 초정 실리콘 입자들이 교반시간의 증가에 따라 서로 응집(agglomeration/sintering)되고있다.

그림 4는 전단변형을 200s⁻¹, 냉각속도 1.5°C/분으로 610°C에서 연속교반후 570°C에서 60분동안 등온교반한 Al-12.5wt%-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg합금의 교반응고 조직이다. 그림 4(a)는 580°C에서 초기 핵생성된 초정 실리콘입자들이 관찰되며 연속 및 등온교반이 진행되는 동안 초정 실리콘입자의 형상은 그림 3의

과공정 Al-Si합금의 경우와 같이 파괴/구형화/응집(fragmentation/spheroidization/aggregation)양상을 따르고 있다. 그러나 α -Al 초정 입자들은 다른 성장양상을 보이고 있으며 그림 4(c, d)에서 등축 수지상형상(equiaxed dendritic morphology)의 α -Al입자는 2분까지 등온교반이 진행된 동안 일부 파괴되어 구형의 형태를 가지고 있다. 그림 4(e)에서 등온교반이 10분동안 진행되면서 α -Al입자들은 등축수지상의 형태보다는 거의 구형에 가까운 형상을 하고 있다. 그림 4(f)는 등온교반이 60분동안 진행되면서 α -Al입자들은 더욱 구형화되었고 조대화(coarsening)현상이 관찰된다. 그림 5(a), (b)는 10% NaOH 용액에서 알루미늄을 제거한후의 초정 실리콘입자들의 형상이며, 그림 5(b)의 리오캐스팅후 초정 Si입자들은 그림 5(a)의 중력주조시료의 facet한 형상에 비해 매우 불규칙한 형상을 하고 있다. 리오캐스팅시료에 대해 EPMA분석 결과(그림 5(c), (d)) 초정 Si결정내에 알루미늄이 포획(entrapment/partitioning)되어 있는 것이 관찰된다.

아공정합금의 경우 리오캐스팅에 의한 초정 입자들의 조직변화에 관한 이론은 많은 연구자들에 의하여 제시되어졌다. Spencer^{2,3)}등은 높은 전단변형율에서 초정Al 입자의 형상이 수지상정에서 구형화되는 것을 초기변형에 의한 수지상정 조직의 파괴로 제안하였다. 반면 Vogel⁴⁾등과 Doherty⁵⁾등은 교반하는 동안 액상내의 수지상가지의 벤딩(dendrite arm bending)이 일어나고, 수지상내에 고경각계면이 형성되어 고경각계면에너지(σ_{db})가 고액계면에너지(σ_{sl})보다 2배이상 클 경우 수지상정이 파괴된다고 하였다. 이러한 아공정합금에 대한 초정입자의 여러 파괴기구들은 본 연구에 사용된 Al-Si계 합금에서 공정근처의 조성인 Al-Si-Cu-Mg계 합금의 α -Al입자의 파괴기구는 설명이 가능하나, 과공정 Al-Si계 합금의 초정 Si입자들의 파괴에 대해서는 적용이 어렵다. 이 이유로는 연성이 좋은 금속수지상과는 달리 초정 Si입자들은 본 실험온도 범위에서 매우 취성이 큰 강도를 가지고 있으며, Si단결정의 파괴강도는 본 실험에서 예측된 전단응력의 범위보다 크기 때문이다.⁶⁾ 따라서 보다 명확한 초정 Si입자의 파괴기구는 강력한 교반력에 의해 점성이 높은 액상 슬러리내의 불규칙한 형상의 Si입자들의 상호충돌에 의하여 파괴/마멸되고, 계속되는 마멸에 의해 파괴된 초정입자들의 형상은 좀더 규칙적이고 구형화되

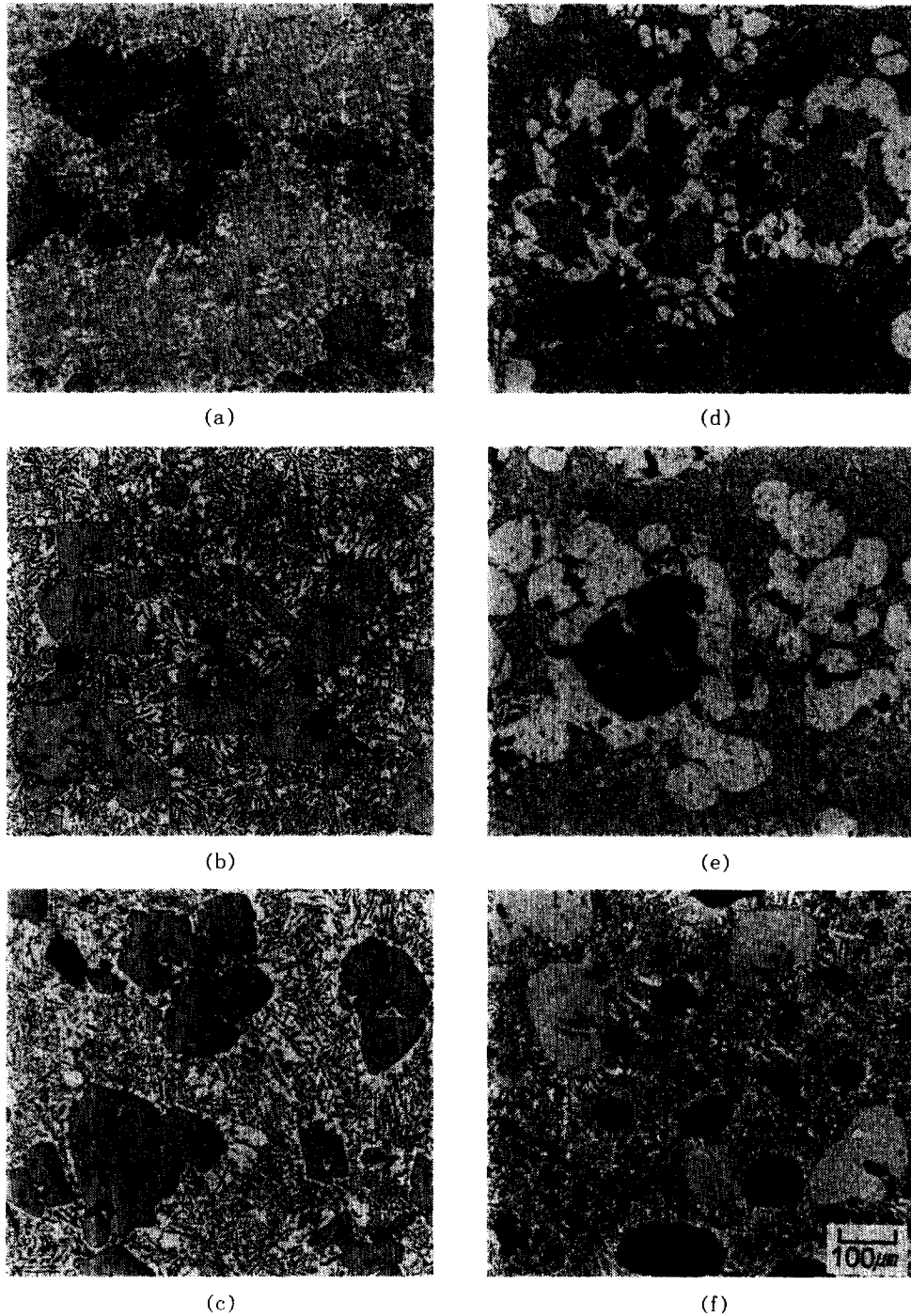


Fig. 3 Optical micrographs showing microstructural evolution during shearing of Al-15.5wt%Si alloy at a shear rate of 200s^{-1} : sheared during continuous Cooling from 630°C to (a) 600°C , (b) 590°C ; isothermal shearing at 580°C for (c) 1 minute, (d) 2 minutes, (e) 10 minutes, (f) 60 minutes.

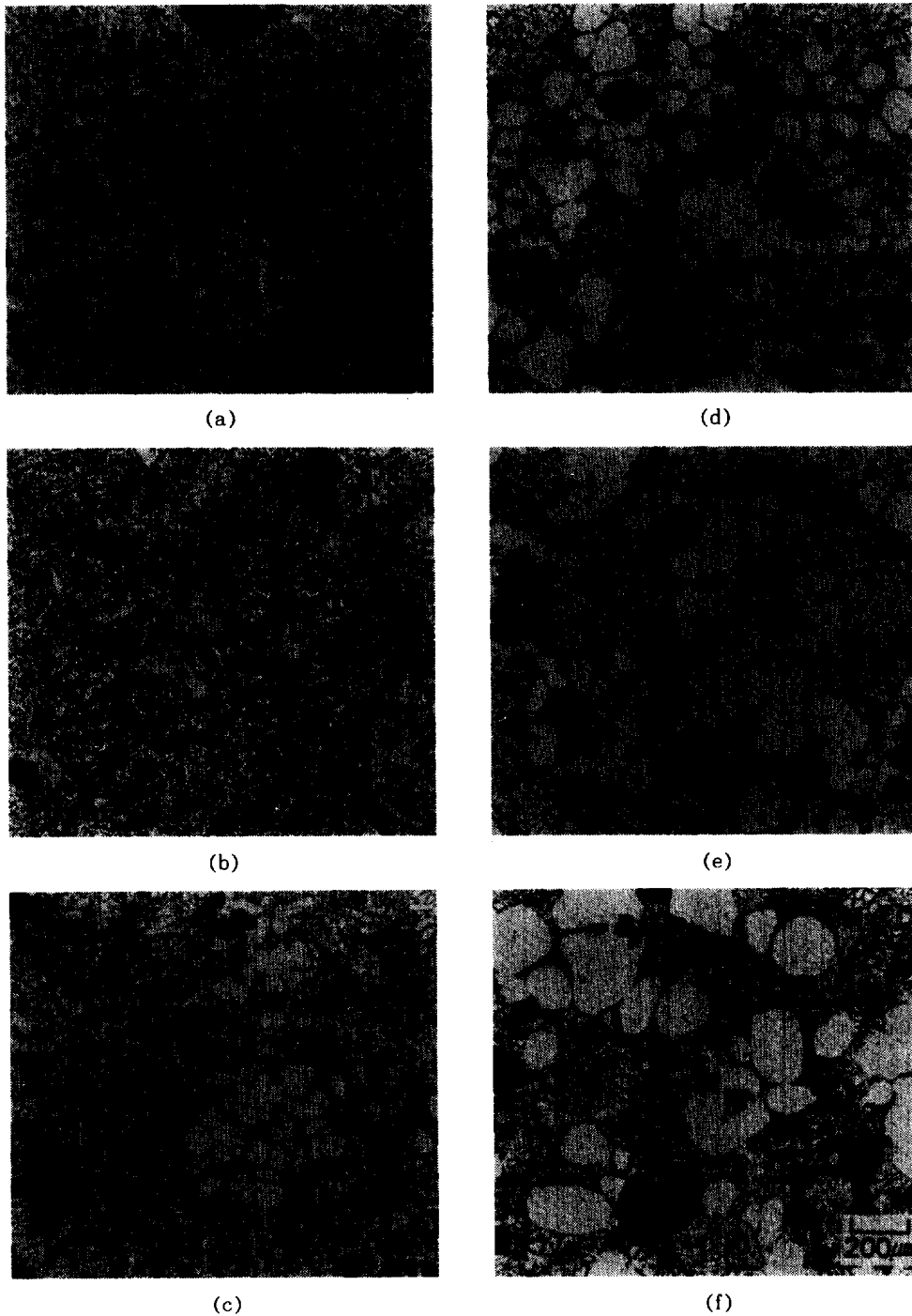


Fig. 4 Optical micrographs showing microstructural changes during shearing of Al-12.5wt%Si-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg alloy at a shear rate of 200S-1 : sheared during continuous cooling from 610°C to (a) 580°C, (b) 575°C : isothermal shearing at 570°C for (c) 1 minute, (d) 2 minutes, (e) 10 minutes, (f) 60 minutes.

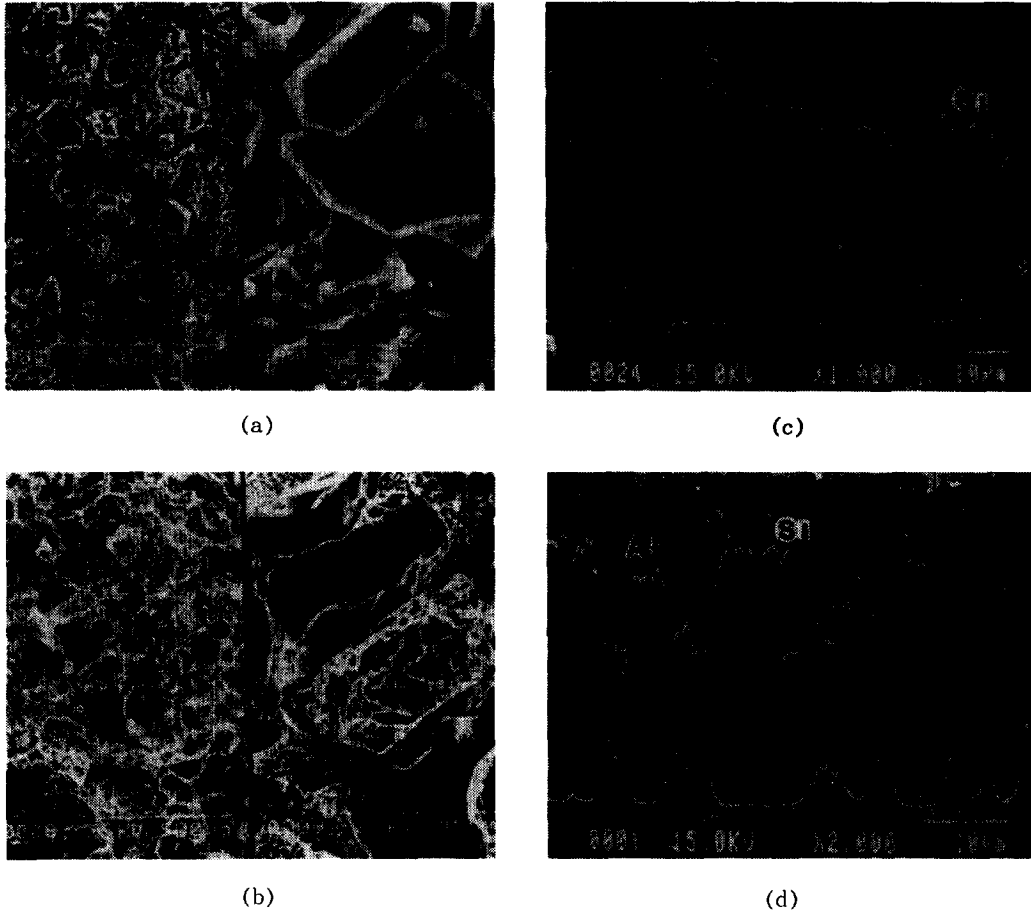


Fig. 5. SEM micrographs showing morphologies of deep etched primary Si crystals(a, b) and distribution profile of Si and Al(c, d) in the stircast Al-Si-Cu-Mg alloy. : Al removed in 10% NaOH solution (a) gravity casting, (b) rheocasting : (c) primary phase Al+eutectic+primary Si area, (d) primary Si area.

며, 파괴된 입자들은 액상의 표면장력에 의하여 응집 (agglomeration, sintering)된다고 할 수 있다. 60분간 등온교반한 경우인 그림 3(f), 4(f)에서 초정입자들의 마멸에 의한 구형화와 파괴된 입자의 응집이 잘 관찰된다. 이러한 초정실리콘입자의 파괴기구를 명확히 규명하기 위하여, 초정 Si입자들의 특정 방위에 따른 파괴기구와 초정 Si결정내의 Al의 고용이 초정입자의 파괴에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 투과전자현미경 분석을 통하여 연구가 진행 중이다.

3.2 T6 열처리에 의한 기계적 특성

그림 6은 Al-Si-Cu-Mg계 합금에서 중력주조, 용탕

단조 및 리오캐스팅한 시료를 주조재와 T6 열처리재에 대한 브린넬 경도값을 비교한 것이다. 주조재의 경우 모두 HB 100정도의 값을 가지나 T6 열처리후 브린넬경도값은 리오캐스팅시료는 132, 용탕단조시료는 136, 중력주조시료는 140으로 30~40% 증가하였다. 그림 7은 열간가공재현시험기에서 변형속도 5×10^{-1} /sec로 압축시험한 Al-Si-Cu-Mg계 합금의 진변형-진변형을 곡선이다. 주조재의 경우 리오캐스팅시료는 중력주조시료 보다 진변형율이 약 24% 증가하고 있으며, T6 열처리재의 경우 세가지 시료 모두 주조재에 비해 약 30%의 강도가 증가하였다. 진변형율은 중력주조 < 용탕단조 < 리오캐스팅시료 순으로 증가하였

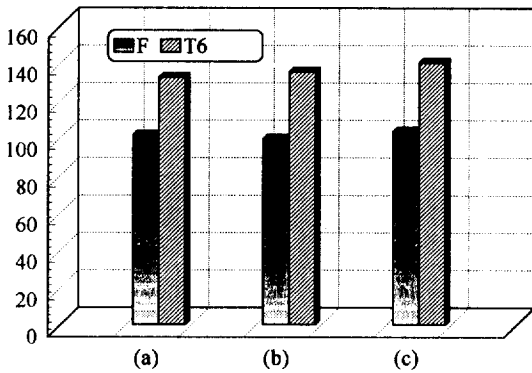
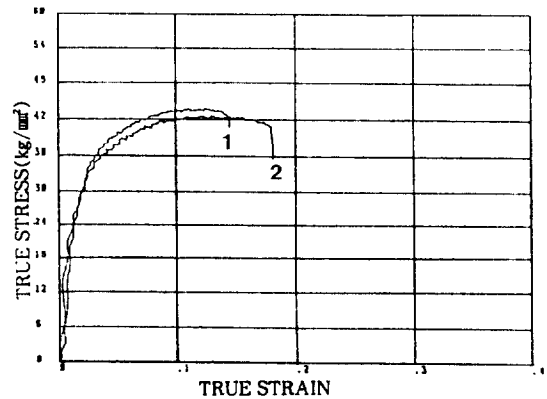


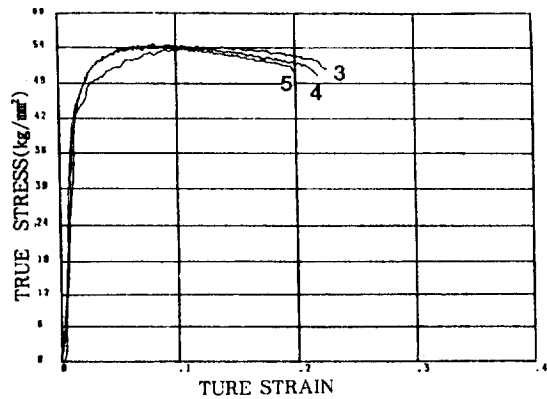
Fig. 6 Effect of T6 heat treatment on hardness of Al-Si-Cu-Mg alloy.
 (a) rheocasting, (b) squeeze casting, (c) gravity casting

으며, 전반적으로 T6열처리에 의해 연신율은 20~30% 증가하였고 특히 리오캐스팅시료는 중력주조시료에 비해 15%의 연신율증가를 보이고 있다.

Al-Si-Cu-Mg계 합금에서 생성하는 2차상들로서 $CuAl_2(\theta')$, $Mg_2Si(\beta)$, $Al_2CuMg(S')$ 상들이 있으며 이들은 응고와 용체화처리에 의해 알루미늄기지조직내에 Cu, Mg, Si들이 확산 고용되고 시효열처리에 의해 고용도차이에 따라 준안정상으로 석출분산되어 석출강화가 된다. 그림 8(b)의 T6 열처리후 압축시험한 조직사진에서, 그림 8(a)의 열처리전 조직에 비해 Cu화합물은 일부 조직내 고용되고 나머지는 공정Si과 같이 Al수지상 사이에 미세한 $CuAl_2(\theta')$ 상으로 정출되며⁷⁾, Sr과 Ti-B에 의한 개량화 및 미세화처리로 공정Si은 구형화되고 균일한 분포를 관찰 할 수 있다. 그림 6의 경도값과 그림 7의 압축강도증가는 이러한 T6 열처리에 의한 기지금속의 석출강화현상에 기인된 것으로 사료된다. 그림 7의 압축시험 결과 중력주조시료에 비해 리오캐스팅시료의 연신율 증가현상은 T6 열처리에 의한 기지금속의 강화나 개량화/미세화처리에 의한 공정 Si의 구상화, 또는 공정 Si의 파괴⁸⁾로는 설명이 곤란하다. 보다 타당한 결론은 그림 4, 그림 5 및 그림 8의 조직사진에서 설명이 가능하다. 그림 4에서의 초정알루미늄 입자의 구상화조직은 중력주조의 수지상정 조직보다 균열이 생기기 어렵다. 또한 그림 5에서 취성이 있는 비금속 초정실리콘 입자들은 리오캐스팅에 의해 파괴되고 내부에 연성이 높은 알루미늄이 포



(a)



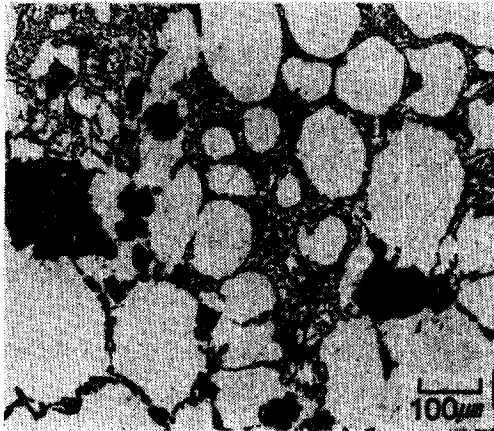
(b)

Fig. 7 True stress-true strain diagrams of Al-Si-Cu-Mg alloy at a strain rate of 5×10^{-3} 1/sec : (a) non heat treatment, (b) T6 heat treatment. (note : 1, 5. gravity casting, 2, 3. rheocasting, 4. squeeze casting)

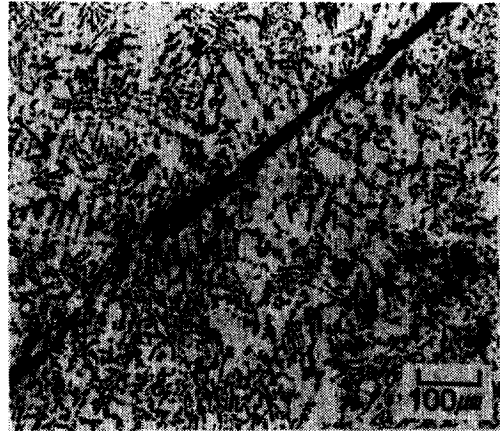
획되어 있으므로 상대적으로 균열전파가 용이하지 않다. 압축시험후의 단면조직인 그림 8(d)에서 리오캐스팅시료의 조직은 강한 기지조직에 비해 연한 구형의 알루미늄입자들이 압축력에 의해 찌그러져 있고, 그림 8(c)의 중력주조시료에서는 수지상정을 관통하여 균열이 전파되고 있다. 이러한 그림 5(b)와 그림 8(b), (d)조직은 리오캐스팅시료의 연신율증가 요인으로 사료된다.

4. 결 론

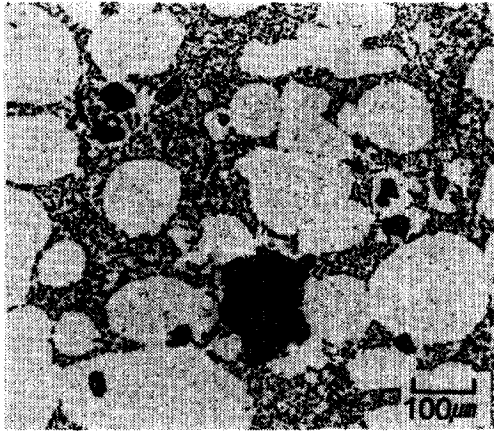
리오캐스팅한 Al-15.5wt%합금 및 열처리합금인 Al-12.5wt%Si-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg 합금에 대해 교반시간에 따른 응고조직의 변화와 T6열처리후의 기



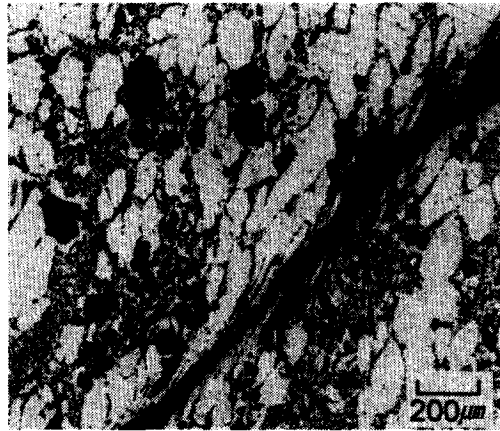
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 8 Micrographs of the Al-Si-Cu-Mg alloy after the compressive test :
 (a) non heat treatment : (b), (c), (d) T6 heat treatment :
 (c) gravity casting : (a), (b), (d) rheocasting.

계적 성질을 관찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 등온교반시간이 증가함에 따라 Al-15.5wt%Si 합금의 초정 Si입자의 파괴형상은 초기의 facet한 형상에서 60분 등온교반후 거의 구형에 가깝게 변화하였으며 파괴된 입자들의 응집현상이 관찰된다.

2) Al-12.5wt%Si-2.9wt%Cu-0.7wt%Mg 합금의 등온교반경우 초정 Si입자의 변화양상은 Al-15.5wt%Si의 변화와 동일하나, 초정 알루미늄의 용고조직은

60분간 등온교반시 Ostwald ripening에 의한 입자조대화 현상이 나타났다.

3) T6 열처리에 의하여 Al-Si-Cu-Mg계 합금의 브린닐경도 및 압축강도는 약 30% 증가하였으며 이는 기지금속의 석출강화에 기인한 것으로 사료된다. 또한 리오캐스팅에 의해 구상화된 알루미늄 입자들은 압축시험시 약 15%의 연신율증가의 주된 기구로 작용하였다.

후 기

본 연구는 1993년도 과학기술처 선도기술개발사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. A. Joly and R. Mehrabian : J. Mat Sci. vol. 11, (1976). 1393
2. D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings, Met. Trans. vol. 3, (1972), 1925
3. M. C. Flemings, Metallurgical Trans. A, vol. 22A, (1991), 957
4. A. Vogel, R. D. Doherty and B. Cantor, Proc. Int. Conf. on Solidification and Casting of Metals, Sheffield, Metal Society, (1979), 518
5. R. D. Doherty, H. I. Lee and E. A. Feest, Mat. Sci. & Eng. vol. 65(1), (1984), 181
6. H. Liebowitz, Fracure An advanced Treatise, vol. VII, Academic press, (1972), 157
7. 日本輕金屬學會 : 알루미늄의 組織과 性質, (1991), 147
8. N. Fat-Halla, S. Pascal and S. Michel, J. of Mat. Sci, vol. 23, (1988), 2419