

과공정 Al-Si합금의 초정 Si입자의 미세화에 미치는 첨가원소의 영향에 관한 연구

김경민* · 고승운** · 윤의박

한양대학교 금속공학과

*한양대학교 재료공학과

**대우중공업 기술연구소 신소재 개발부

A Study on the Effects of Addition Elements on the Refinement of Primary Si Particles in Hypereutectic Al-Si alloys

Kyoung-Min Kim*, Sung-Woon Goh** and Eui-Park Yoon

Dept. of Metallurgical Engineering, Hangyang University

*Dept. of Materials Engineering, Hangyang University

**Dept. of Material Research & Development Technical center, Daewoo Heavy Industry

초 록 과공정 Al-18wt%Si합금의 초정 Si입자의 미세화에 미치는 첨가원소의 영향에 관하여 조사하였다. 초정Si입자의 크기는 P량이 증가함에 따라 미세해졌으며 적정 P량은 40ppm이었다. 최적 주입온도는 AlCuP, CuP 경우 각각 750°C, 800°C이었으며 미세화 처리 후 10분 이상 경과 되어도 초정 Si입자의 크기는 변화가 없었다. 또한 WDS분석 결과 초정 Si내에 AIP가 핵생성 site로 존재함을 알 수 있었다.

Abstract The effects of addition elements on the refinement of primary Si particles in Al-18wt%Si alloy were studied. The size of primary Si particle was fined with increasing of content of P and the optimum content of P was about 40ppm. The optimum pouring temperature was 750°C for AlCuP and 800°C for CuP. After 10minutes elapsed from start, there was no changes in the size of primary Si particle. It was observed that AIP in the primary Si particle existed as the nucleation site by WDS analysis.

1. 서 론

과공정 Al-Si합금은 유동성이 뛰어나고 비강도가 높아서 자동차 및 항공산업의 경량화에 필요한 주물용 재료로 널리 이용되고 있다. 특히, 내마모성, 내식성, 고온강도 등이 우수하여 engine block, piston head 및 변속장치(transmission)등에 널리 사용되고 있다^{1~3)}. 그러나, 과공정 Al-Si합금은 다량의 Si을 함유하기 때문에 금형주조시 초정 Si이 조대하게 정출되어 주조성, 절삭성 및 기계적 성질이 양호하지 못하다. 따라서, 과공정 Al-Si합금의 주된 문제인 초정 Si입자의 미세화에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 연구 초기에는 급냉, 저온 주조법⁴⁾ 및 용탕 가압주조 등의 물리적 수단을 이용한 개량화 및 미세화

처리방법이 사용되어 왔으나, 최근에는 P, As, S, Ti, B 등과 같은 합금원소를 첨가하여 초정 Si입자를 미세화시키는 방법이 많이 연구되고 있다. 그 중에서 P을 첨가하는 경우, Al합금 용탕에서 AIP를 형성시켜 Si의 핵생성 장소를 제공하여 가장 효과적인 미세화 효과를 갖는 것으로 알려져 있다^{5~6)}.

그러나, 일반적으로 사용되고 있는 CuP 미세화제의 경우 신뢰성은 좋으나⁷⁾, 미세화효과를 얻기 위해 800°C~850°C에서 미세화 처리 후 약 40분이상을 유지해야 하기 때문에 용탕 내의 수소 gas혼입, 유독가스의 발생 및 회수율이 낮다는 단점이 있다⁸⁾. 따라서, 본 연구에서는 이러한 단점을 극복할 수 있는 AlCuP 미세화제를 사용하여 실험을 행하였으며⁹⁾, 과공정 Al-Si합금 내에 초정 Si입자가

미세하고 균일하게 분포할 수 있는 최적의 주조조건을 검토하여 실용가능한 과공정 Al-Si합금의 개발에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 재료는 Al(99.99%—불순물함량 : 60ppm이하)과 Si(99.999%—불순물함량 : 1ppm이하)를 혼합하여 Al-20%Si모합금을 만든후 Al을 첨가하여 고주파 용해로에서 과공정 Al-18wt%Si 2원계 합금으로 제조하였다.

실험에 사용된 금형은 그림 1과 같은 원추형으로 재질은 저합금 주철(3.2wt%C, 2.0wt%Si, 0.8wt%Mn, 0.6wt%Cr)을 사용하였으며, 금형의 내부면은 Boron Nitride spray(Shin-Etzu사, H type)를 0.1~0.2mm정도의 두께로 도포하였다. 용탕을 주입하기전에 금형을 250~300°C로 예열하여 실험을 행하였다.

각각의 과공정 Al-Si합금을 600g씩 용해하여, 탈가스 처리 후 3분간 진정시킨후 미세화제를 첨가하였다. 미세화제 첨가 후 첨가원소의 확산을 용이하게 하기 위하여 약 1분간 교반하였으며, 각 실험조건에서 그림 1의 원추형 금형에 주입하였다. 냉각속도를 측정하기 위하여 금형바닥에서 25, 50mm의 중심부분에 0.125mm ϕ 의 K-Type 열전대를 삽입하여 X-Y Recorder를 이용하여 열분석 곡선을 얻었다.

사진 1은 본 연구에서 사용된 AlCuP 및 CuP미세화제로 AlCuP는 rod형태의 압출재이고 CuP는 사각봉의 인발재를 사용하였다.

본 실험에 사용된 모합금 및 미세화제의 조성은 표 1에 나타내었다.

미세화제 첨가량은 용탕내의 P의 농도를 기준으로 10, 20, 30, 40, 100ppm으로 변화시켰으며, 용탕 주입온도는 660, 700, 750, 800, 850°C, 유지시간은 10, 30, 60, 120, 140분으로 각각 변화시켜 최적의 미세화 효과를 얻을 수 있는 최적의 주조조건을 얻고자 하였다.

Conventional Casting

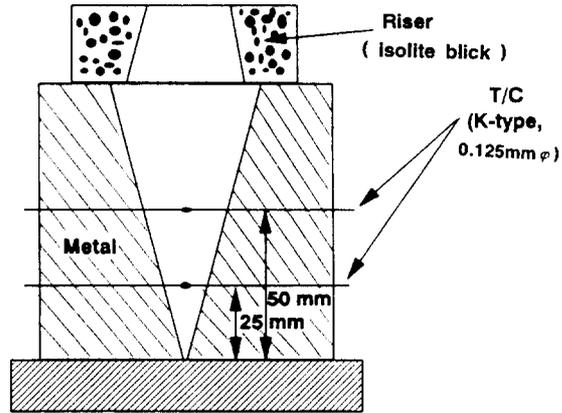
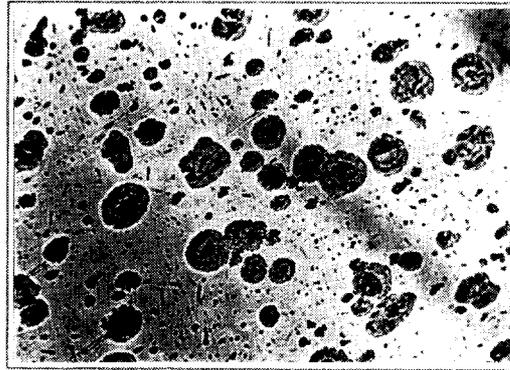
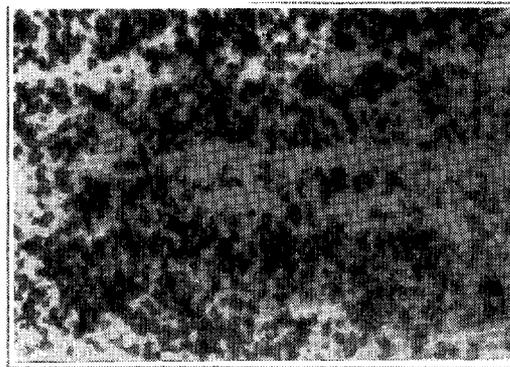


Fig 1. Schematic diagram of the cast iron mold



(a)



(b)

Photo 1. Microstructure of (a) AlCuP and (b) CuP.

Table 1. Chemical composition of master alloy and refiner.

(unit : wt%)

Alloys	Si	Cu	Fe	Mn	P	Ti	Zn	Al
Master alloy	18.07	0.042	0.136	0.014	-	0.08	0.129	Rem
CuP		Rem.			8			
AlCuP		20			1.4			Rem

3. 실험결과 및 고찰

사진 2는 P의 첨가량에 따른 조직을 관찰한 사진이다. 사진 2의 (a)는 미세화 처리를 하지 않은 경우로 기지인 Al과 Si의 공정조직과 coupled zone에 의한 α -Al 그리고 초정 Si으로 이루어진 과공정 Al-Si합금의 일반적인 응고조직이다. P의 첨가량이 10, 20, 30, 40, 100ppm으로 증가함에 따라 초정입자 크기가 감소하였다. 즉 P의 첨가량에 따라 조대한 초정 Si의 수가 감소하였으며 P의 첨가량

이 40ppm일때 평균입도 크기가 약 $40\mu\text{m}$ 이었다. 또한 P의 첨가량을 100ppm까지 증가하여도 초정 Si의 입자크기는 변화가 없었다.

AlCuP 첨가량 40ppm이상에서 초정 Si입자 크기의 변화가 없는 것은 주어진 주조조건에서 초정 Si입자의 불균일 핵생성 장소로서 임계크기 이상을 갖는 AIP양이 제한되었기 때문이라고 사료된다.

그림 3은 Al-18wt%Si합금에 미세화제인 AlCuP를 첨가한 경우 처리온도에 따른 조직 사진이다. 처리온도가 700°C 인 경우 조직의

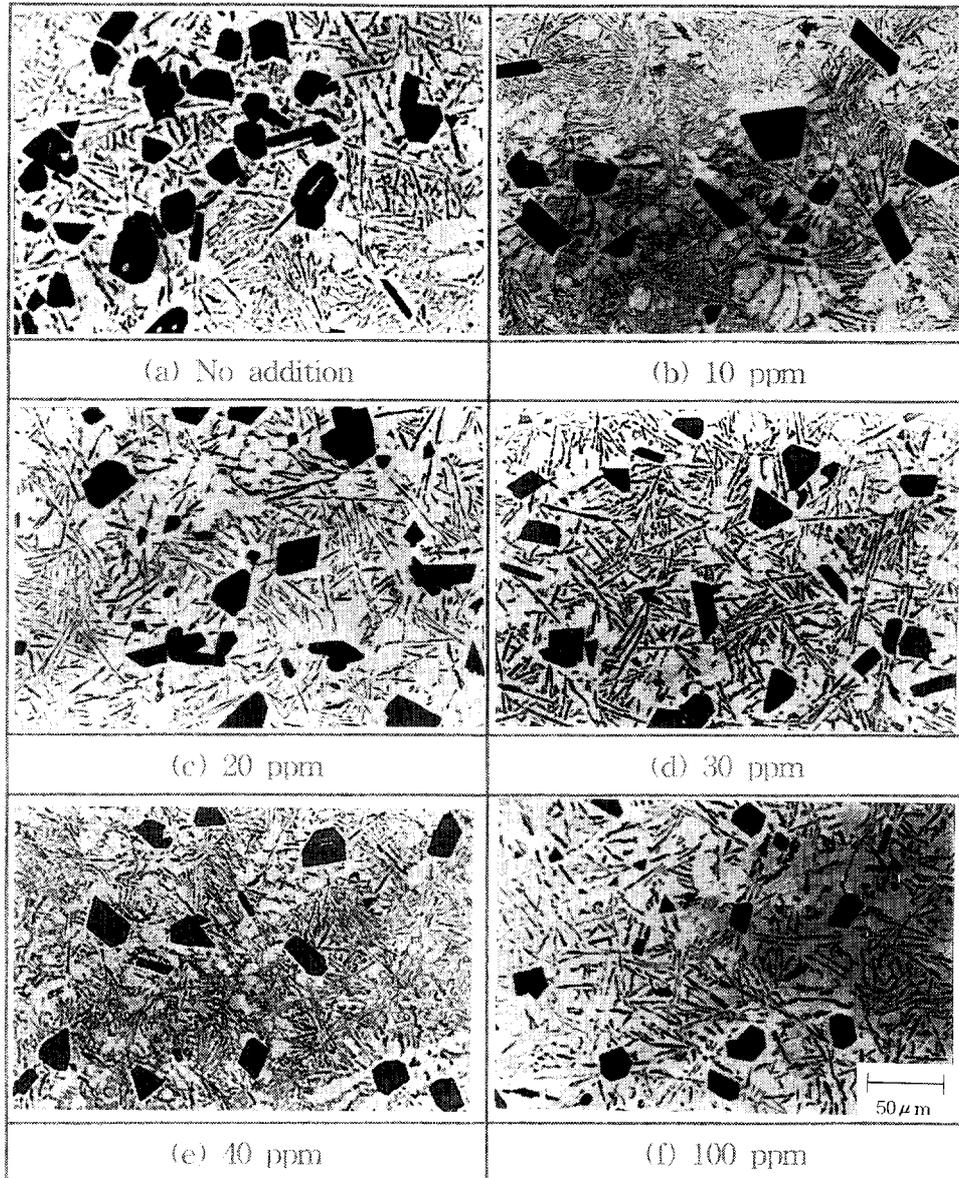


Photo 2. Microstructures of the Al-18wt%Si alloy with P content at 800°C (Cooling rate : 8°C/s).

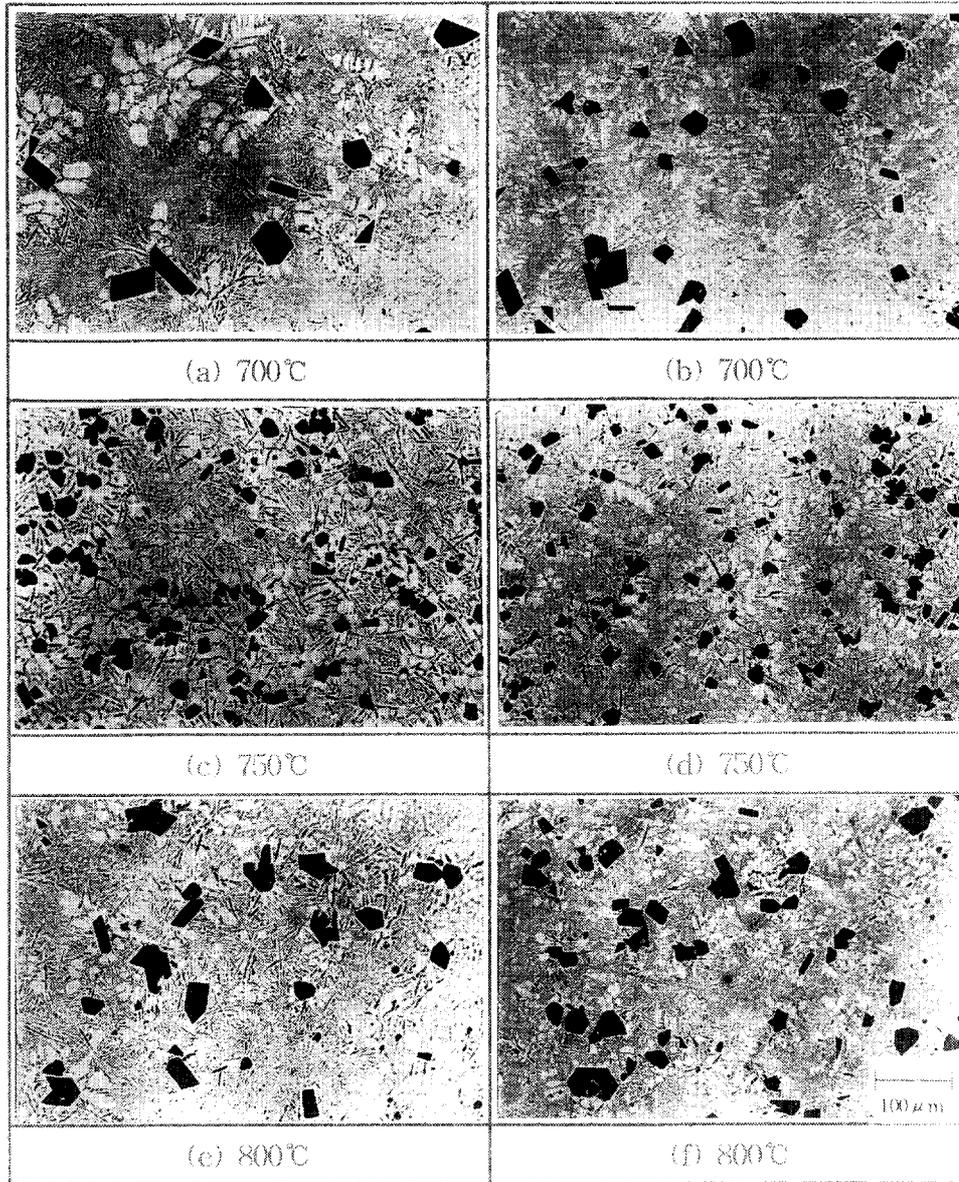


Photo 3. Microstructures of the Al-18wt%Si alloys with melt treatment temperature.
(Cooling rate : 2.15°C/s [a, c, e], Cooling rate : 8°C/s [b, d, f])

미세화는 나타나지 않았으나, 750°C에서는 초정 Si입자가 미세하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

그림 4는 Al-18wt%Si합금에 미세화제인 CuP를 첨가한 경우 미세화 처리온도에 따른 조직을 나타낸 사진이다. 660°C에서 처리한 경우 조직의 미세화는 거의 나타나지 않았으며, 700°C부터 미세화 효과가 현저하게 나타나기 시작하여 800°C에서 가장 효과적인 미

세화되었다. 특히, 냉각속도가 8°C/s인 경우 2.15°C/s인 경우보다 초정 Si입자의 크기가 작아지고 분산도가 증가하였음을 보여준다. 이는 빠른 냉각속도로 인하여 초정 Si입자의 성장이 억제되었기 때문이라 사료된다.

사진 5와 사진 6은 Al-18wt%Si합금에서 유리지간에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 사진이다. AlCuP 및 CuP 미세화제의 P첨가량은 40ppm으로 고정하였으며, 용탕처리온도는

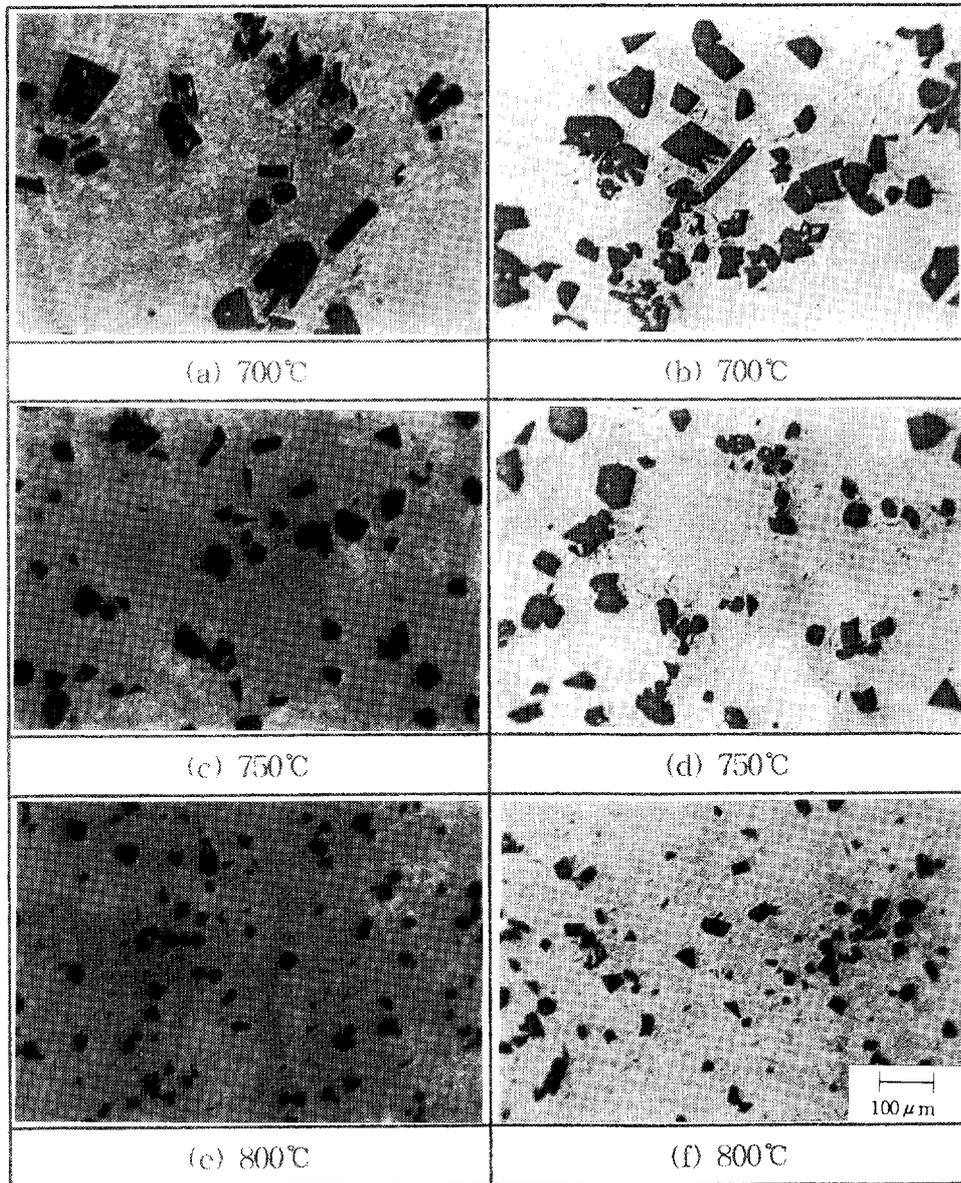


Photo 4. Microstructures of the CuP treated Al-18wt%Si alloys with melt treatment temperature.
(Cooling rate : 2.15°C/s [a, c, e], Cooling rate : 8°C/s [b, d, f].)

앞의 실험결과를 토대로 750°C, 800°C로 설정하였다. AlCuP 및 CuP 미세화제를 사용한 경우 모두 처리후 유지시간 10분부터 초정 Si 이 미세화 되었으나 유지시간이 30분 이상 경과함에 따라 초정 Si은 조대화 되었다. 이는 유지시간이 길어짐에 따라 용탕내의 P함량이 감소된 것으로 사료된다. 즉 CuP의 경우 미세화 처리시 높은 온도와 긴 유지시간을 필요로 하므로 P의 손실이 AlCuP의 경우보다

는 비교적 크지만, AlCuP의 경우 낮은 온도와 짧은 유지시간을 필요로 하므로 P의 손실이 작은 것으로 사료된다.⁹⁾

사진 7은 CuP, AlCuP로 미세화처리한 시편의 초정 Si의 조직사진이다. 일반적으로 P나 P화합물(CuP, AlP 등)의 첨가시 용탕내부에 AlP를 생성하여 이것이 Si의 불균일 핵생성 site로 제공된다고 알려져 있다. 그래서 AlCuP를 첨가하였을 때에도 역시 AlP의 존

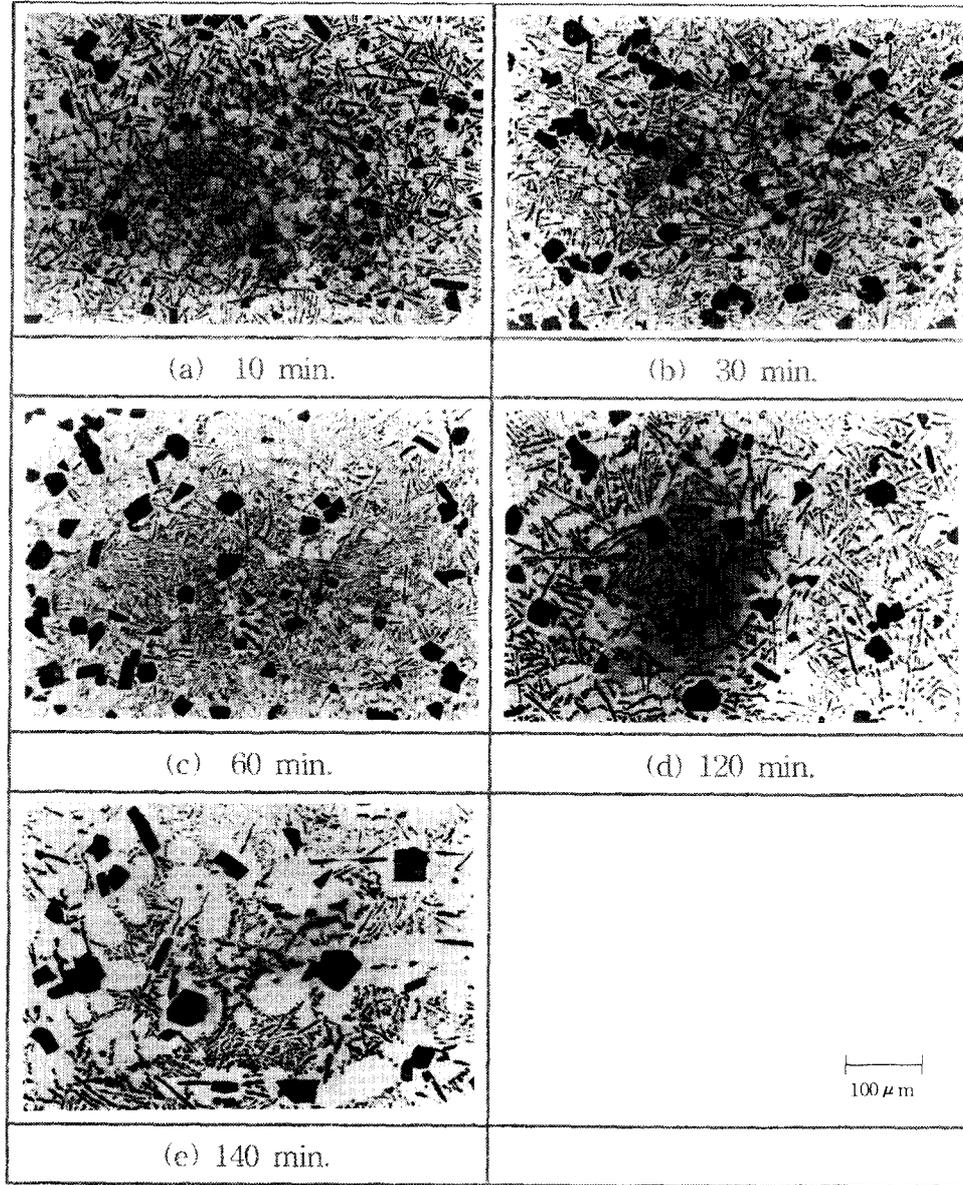


Photo 5. Microstructures of the AlCuP treated Al-18wt%Si alloys with holding time at 750°C (Cooling rate : 2.15°C/s).

재가 Si의 불균일 핵생성 site로 작용되고 있는지 알아보기 위하여 사진의 A부분의 상을 WDS를 이용하여 분석하였으며 그 결과는 사진 8과 같다. WDS분석결과 A부분에서는 Al, P의 함량이 높게 나타났으며 이 상은 초정 Si내에서 핵생성 site로 작용한 AlP임을 알 수 있었다. 이러한 핵생성은 초정 Si의 미세화 후 초정 Si의 중앙부에 나타나는 흑점의 존재로서도 관찰될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 과공정 Al-Si합금의 미세화제인 AlCuP, CuP를 사용하여 초정 Si입자가 미세하고 균일하게 분포할 수 있는 최적의 주조조건을 검토하여 다음과 결론을 얻었다.

1) P의 함량이 40ppm일 때 AlCuP로 미세화처리한 경우 처리온도가 750°C, CuP로 미세화처리한 경우는 800°C에서 초정 Si결정립

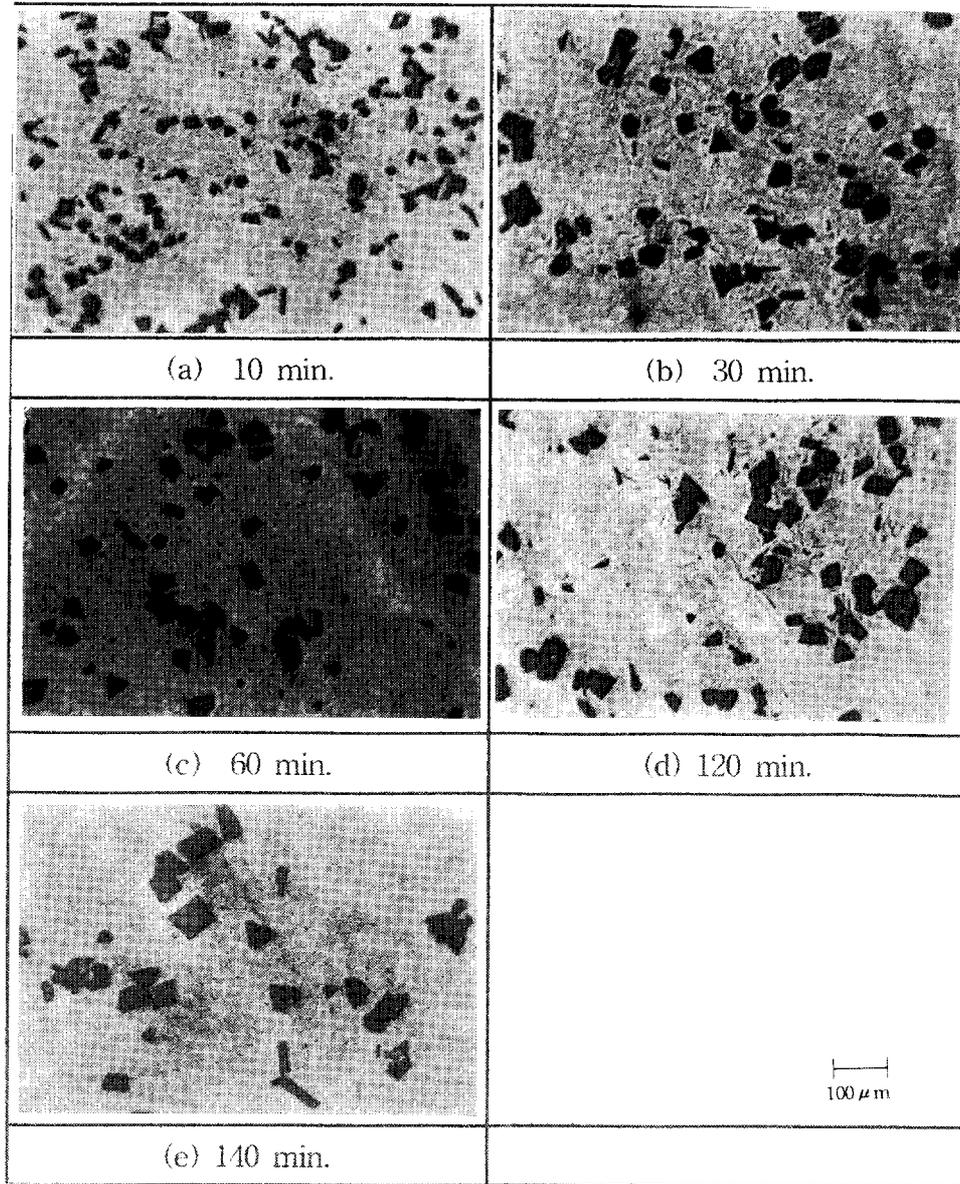


Photo 6. Microstructures of the CuP treated Al-18wt%Si alloys with holding time at 750°C (Cooling rate : 2.15°C/s).

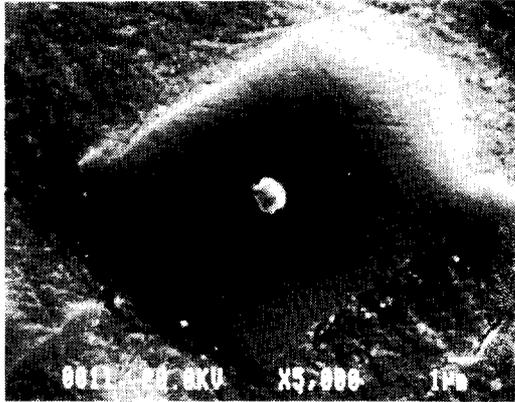
은 가장 미세하게 분포되었다.

2) AlCuP와 CuP로 미세화처리한 후 용탕 유지시간은 모두 10분에서 Si결정립의 크기가 가장 미세하고 분포되었다.

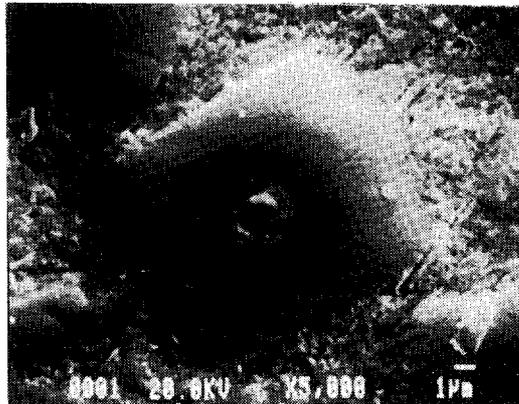
3) AlCuP 및 CuP미세화제로 미세화처리한 결과 초정 Si의 미세화에 기인하는 AlP가 초정 Si내에서 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. J. B. Andrews and M. V. C. Senerviratne, AFS Trans., 92, 209 (1984)
2. R. J. Kissling and O. Tichy, AFS Trans., 67, 347 (1959)
3. J. L. Jorsted, E. V. Balackman, AFS Trans., 79, 85 (1971)
4. 大橋, トヨタ技術, 12, 57 (1960)
5. G. Mascré, Foundry Trade Journal, 94, 725 (1953)
6. 官手, 鑄物, 45, 105 (1973)
7. G. A. Colligan, M. A. Gunes, AFS Trans.,



(a)



(b)

Photo 7. Microstructure of AlP in primary Si (a) CuP treatment (b) AlCuP treatment.

91, 359 (1973)

8. M. D. Hanna, Shu-Zu Lu and A. Hellawell, Met. Trans. A., 15, 459 (1984)

9. Wolfgang Vogel and Wolfgang Schneider, Al-, 20 (1992)

후 기

본 연구는 1995년도 한양대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

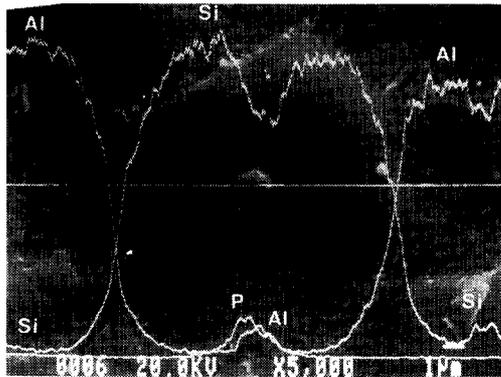


Photo 8. WDS line profile of AlP in primary Si(AlCuP treatment at 750°C).