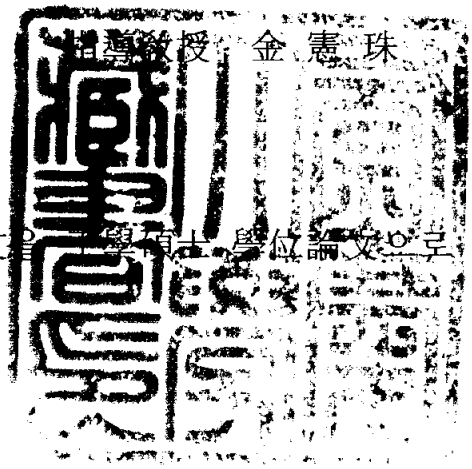
工學碩士 學位論文

B.390 알루미늄 합금의 Si 입자크기에 미치는 Ca의 영향

指導敎授 金 憲 珠



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

金 應 鎭

金 應 鎭의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月

主　　審　工學博士　金 漢 軍　(印)

委　　員　工學博士　吳 伊 植　(印)

委　　員　工學博士　金 憲 珠　(印)

목 차

Abstract ····· 1

1. 서 론 ····· 2

2. 이론적 배경 ····· 3
2. 1. 과공정 Al-Si 합금에서 Si의 핵생성 및 응고 ····· 3
2. 2. Si형상과 영향인자 ····· 7
2. 3. 초정 Si의 편석 및 미세화 처리 ····· 8
2. 4. 열분석법 ····· 11

3. 실험방법 ····· 14
3. 1. 시료제조 ····· 14
3. 2. 미세화 처리 ····· 15
3. 3. 조직관찰 ····· 16

4. 실험결과 및 고찰 ····· 19
4. 1. 초정Si 입자크기에 대한 Ca의 영향 ····· 19
4. 2. 초정Si 입자크기에 대한 냉각속도의 영향 ····· 32
4. 3. 초정Si 입자크기와 열분석 곡선 ····· 34
4. 4. 중복 미세화에 의한 초정Si 미세화 영향 ····· 37
4. 5. 복합 미세화에 의한 초정Si 미세화와 공정Si의 영향 ····· 41

5. 결 론 ····· 46

참 고 문 헌 ····· 47

Effect of Ca content on the Particle Size of Primary Si in B.390 Aluminum alloys.

Kim, Eung-Jin

Department of Metallurgical Engineering,
Graduate School of Industry, Pukyong National University

Abstract

Refinement of primary silicon particles of hypereutectic Al-Si alloy, B.390 alloy, was examined. Various processes have been devised to refine the particles, such as rapid cooling, pressure casting, ultrasonic vibration, addition of refining agent, etc. Among those, addition of refining agent was known as an effective and became popular method.

This work focused on the modification processes of B.390 alloy for the refinement of primary silicon particles.

In the present investigation, a very effective and new method, that is, a control of calcium content in the melt was developed. Primary Si particle size has been refined as calsium content of the melts decreased and cooling rate increased. A control of calcium content by addition of $CuCl_2$ to the melt was the most efficient in the refinement of primary silicon particles. The minimum size of primary silicon particles obtained in this study was 12.4㎛ when a residual content of calcium element in the alloy was 5ppm. Application of this method gave a satisfactory result to refine the particles; the microstructure composed of very fine 12.4㎛ primary silicon particles as compared to that of 21㎛ primary silicon particles by AlCuP method which is known as the most effective method at present.

Primary Si particle size was refined as primary Si crystallization temperature increased, which was attributed to the decrease of Ca content in the melts.

1. 서 론

과공정 Al-Si 합금은 Al에 Si이 공정 조성인 12.6wt% 이상 함유된 합금으로 Si이 포함되어 있으며, 합금 내의 Si은 밀도가 2.33 g/㎤으로 합금의 경량화에 도움이 될 뿐만 아니라 용융 잠열이 약 50.6 KJ/㏖로 Al의 용융 잠열에 비해 5배 정도 더 크기 때문에, Al 합금의 주조성을 향상시킨다. 특히 Si의 경도 값이 대단히 높아 Al 합금에 Si을 공정 이상 다량 함유시키면 주조 할때 Si이 초정으로 정출되어 합금의 고온강도와 내마모성, 내식성이 우수하며 열팽창계수가 적고 비강도가 커서 주철로 사용되어져 온 자동차 실린더 블록을 대신할 수 있는 경량화 소재로서 실제 응용되어져 있고, 또한 컴프레서와 펌프 등에 이용된다[1, 2].

그러나, 과공정 Al-Si 합금에서의 초정Si은 고유한 성질인 높은 용융 엔트로피로 인해 facet한 형태로서 조대하게 성장하여 주조할 때 거시 편석이 발생되고 기계적 성질, 주조성 및 절삭성을 저하시키므로 이러한 초정Si을 미세화 시키기 위한 방법과 그 기구에 대한 연구가 꾸준히 이루어져 왔다.

과공정 Al-Si 합금은 비금속 초정Si 입자가 기지금속에 분포되어 있는 복합재료의 조직특성을 유지하고 있어, 합금개발적 측면에서 초정Si 입자를 미세하고 균일하게 분포시키는 방안이 개발된다면 기존의 고가 알루미늄기 복합재료의 특성을 유지하면서 간단한 제조공정과 복합재료를 재활용시 발생되는 강화재처리 문제가 발생되지 않는 환경 친화적이며 저렴한 알루미늄기 복합재료가 될 수 있다.

이런 장점을 지닌 합금으로 활용되기 위한 선결조건은 보다 효과적인 초정Si 입자미세화 기술의 개발이다. 기존의 초정Si 입자미세화 기술은 냉각속도를 제어하기 위한 용탕의 급냉[3], 저온주조[4], 가압주조 등의 방법이 있으며, 현재 비교적 널리 이용되고 있는 방법으로 미량원소 첨가에 의한 초정Si의 불균질 핵생성 장소를 제공하는 방법으로 P성분을 함유한 AlCuP 미세화제 첨가가 국내외에서 널리 사용되고 있다[5].

Ca원소는 금속Si에 불순원소로 함유되어 있으며, 일반적으로 Sr, Na 등과 함께 Al Si합금의 공정Si 개량효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[6, 7]. 그러나, 과공정 Al Si합금 제조시 다량 첨가되는 금속Si에 혼입되어 용융금속의 Ca함량을 높이고 있으나 그동안 Ca영향을 조사한 연구가 거의 없다는 사실에 주목하여 B.390합금의 미세조직에 미치는 Ca의 영향을 조사하였다.

본 연구는 용탕의 Ca함량 제어를 통해 초정Si 입자크기 영향을 관찰하여 B390합금의 초정Si 입자미세화 가능성을 조사하였다. 또한, 간편하고 실용적인 용탕 Ca성분 제어를 위해 선정한 미세화제의 효과를 비교하여 B.390합금의 초정Si 입자미세화 효과를 극대화하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2. 1. 과공정 Al-Si 합금에서 Si의 핵생성 및 응고

Fig. 1에 Al-Si계 평형상태도를 나타내었다. 공정조성은 12.5~12.7%Si 범위로 실험에 따라 약간의 차이가 발생되는데, 이것은 초정Al상과 초정Si상의 억류온도(arrest temperature)와 공정온도가 냉각속도에 영향을 받기 때문이다[8].

용탕상태의 Al-Si합금에서 Si는 tetrahedron형태로 존재하며 이 형태의 Si입자들은 응집에 의해 핵생성 된다고 보고 되고 있으나 정확한 Si 핵생성에 대해서는 알려져 있지 않다. 초정Si상과 공정 Si rich상은 순수 Si이며, 매우 경하고(KHN 1100 이상) 취성을 지닌다. 연한 Al rich상(KHN 180 부근)은 Si rich상이 존재하는 공정온도에서 1.65wt% Si를 포함한 고용체이다[9].

Al rich상은 FCC구조를 나타내며, Si rich상은 diamond cubic구조를 갖는다. 초정Si상은 facet형태로 성장하며, 이것은 결정표면에 나타나는 쌍정면의 증식에 의해서 일어난다[10]. 우선적인 성장은 쌍정면이 결정표면에 도달하는 요각에서 발생한다. 한 개의 쌍정면이 존재한다면 쌍정면이 급히 소멸되기 때문에 성장은 곧 멈춘다.

그러나, 한 개 이상의 쌍정면이 결정표면에 존재하면, 요각이 항상 존재하기 때문에 성장은 Fig. 2와 같이 계속할 수 있다. 그러므로 결정의 쌍정화는 초정Si 입자성장과 관련된 주요한 성장기구이다.

서냉된 과공정 Al-Si 합금은 조대한 초정Si결정을 나타내는데, 이 결정은 완전한 8각형[3]이 되기 위해 {111}면을 따라 <112>방향으로 facet성장을 한다. 그러나, 초정Si입자는 뭉툭한 형상(blocky) 에서 별모양(star shape) 결정까지 다양한 형상으로 발견될 수 있다. 초정Si입자의 양이 합금조성에 의존하는 반면, 입자의 크기와 분포는 냉각속도와 합금내의 미세화제의 종류와 양과 같은 공정변수에 의존한다. 빠른 냉각속도에서 초정Si입자는 αAl dendrite에 둘러싸인 형태로 자주 관찰된다. [11-13].

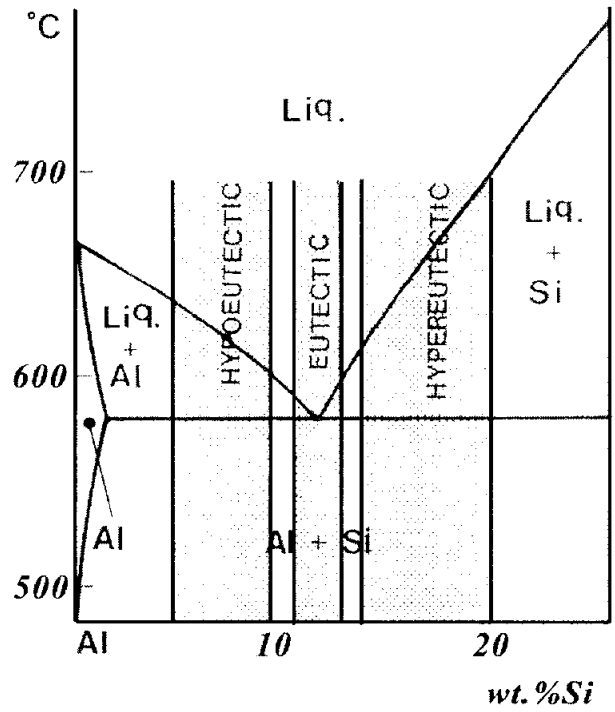


Fig. 1 Equilibrium phase diagram for the binary Al-Si diagram.

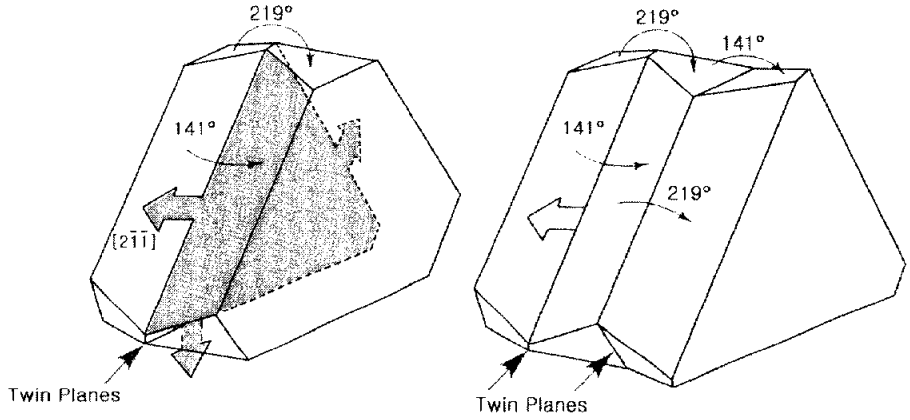


Fig. 2 Schematic representation of the growth of an acicular silicon crystal from the melt.

2. 2. Si형상과 영향인자

일반적으로 과공정 Al-Si합금의 미세조직에는 두가지 중요한 특징이 있는데, 초정과 공정조직이다. 초정은 거의 순수한 Si결정으로 이루어져 있으며, 공정은 주로 Si, Cu와 Mg이 함유된 Al 고용체와 공정 Si로 구성되어 있다.

초정 및 공정Si의 형상, 크기와 분포는 냉각속도, 불순물과 핵생성 등의 응고조건에 따라 합금의 특성이 현저하게 변화되기 때문에 건전한 주물을 얻기 위하여는 응고 및 주조공정에 대한 정밀한 조절이 필요하다[14].

실제 주조 작업시 일어나는 응고현상은 복잡하기 때문에 미세조직도 복잡하게 된다. 따라서 Si의 형상에 대한 체계적인 연구는 주로 일방향응고법을 이용하여 진행되어 왔지만, 어떤 형상의 조직이 초정이며 공정인지에 대해서는 연구자들에 따라 아직 의견이 일치되고 있지 않다. 이는 Si의 형상이 성장 속도, 온도구배 및 조성등의 응고조건에 아주 민감하기 때문이다. 하지만 일반적으로 주물에서 관찰되는 Si형상을 다음과 같은 9가지로 간단히 요약할 수 있다[15].

1. Star-like primary Si : 합금원소가 첨가되지 않고, 냉각속도가 느릴 때의 전형적인 조직으로 하나의 핵에서 생성되어 5개의 축방향으로 성장하다[16].
2. Polyhedral primary Si : P가 첨가된 합금의 전형적 조직으로 단면은 육각 또는 팔각형이다.
3. Plate-like Si : 이 Si의 형태는 아직 초정 또는 공정인지 확실히 분류되지 않았다[12].
4. Dendritic primary Si : 이것은 Na와 Sr이 첨가된 합금이 비교적 큰 과냉도를 가지고 응고할 때 발생한다.
5. Spheroidal primary Si : Na이 첨가된 합금이 빠른 냉각속도로 응고할 때 생긴다.
6. Feathery Si : skeleton, web, fishspine, lamellar, feathery, dendritic Si등의 여러 가지 이름으로 불리워 진다. 공정 Si으로 보고되기도 했으나[12], 아직 정확히 규

명되지는 않았다. 과냉도가 크고 Si의 농도가 작을 때 형성된다. 3차원적으로 이 Si결정은 다면체를 형성하며, 내부에서는 단범위 확산에 의한 lamellar 성장을 한다.

7. Y like Si : angular Si이라고도 불리우며, 공정 Si으로 분류된다[17].
8. Flake like eutectic Si : 다른 합금원소가 첨가되지 않고 P가 첨가된 합금에서 발견되며, 단면은 물결 또는 침상으로 보인다.
9. Fibrous eutectic Si : 개량처리된 합금에서 나타나며, 그 형상은 단면에서 구형 입자로 보인다.

미량원소가 첨가되지 않은 2원계 과공정 Al-Si합금의 미세조직은 전형적으로 Al 기지내에 수 ㎜크기의 조대하고 불규칙한 형상의 초정 Si결정과, flake형상의 공정 Si로 구성되어 있다. 이러한 종류의 조직에서는 초정 및 공정 Si이 응력집중부로 작용하기 때문에 나쁜 기계적 성질을 나타낸다.

2. 3. 초정 Si의 편석 및 미세화 처리

15% 이상의 Si을 함유하는 합금에서의 가장 큰 문제점은 사형주조에서와 같이 냉각속도가 느릴 때 발생하는 Si의 중력편석이다. 비록 Al과 Si의 입자크기와 밀도 차이가 아주 작더라도, Si입자의 편석은 일어난다[14, 18, 19].

P에 의하여 미세화된 합금에서의 초정 Si의 핵생성은 보통 미세화되지 않은 합금보다 약 20℃정도 위에서 일어난다. 이에 따라 온도가 높고 점성이 낮은 용탕에서는 Si의 편석시간이 더 길어지게 된다. 또한 Sr은 초정 Si의 크기를 감소시키고 응고 온도 구간을 좁히는 효과가 있다. 이러한 효과를 이용하여 편석을 줄일 수 있으며, 또한 응고 중 냉각속도를 15℃/sec 이상으로 하면, 편석이 완전하게 제거될 수 있다.

초정 Si의 편석은 P가 첨가된 합금에서도 상당히 나타난다. 미량 합금원소가 첨가되지 않은 합금에서는 초정 Si의 크기가 상당히 커지게 되고, P 첨가재의 경우는

적절한 미세화 처리가 되지 않으면 초정의 응집현상이 나타나게 된다.

과공정 Al-Si합금에서 P첨가는 초정Si의 크기, 형상 및 분포에 큰 영향을 미친다. P가 첨가되면 우선 초정Si의 크기가 약 5-10배정도 미세화된다. 또한 P는 초정Si의 수를 증가시키며, 합금전체에 걸쳐 초정Si을 균일하게 분산시키는 효과도 가지고 있다. 더욱이, P는 불규칙한 초정Si의 형상을 다면체로 변화시킨다.

현재 비교적 널리 이용되고 있는 방법으로 미량원소 첨가에 의한 초정Si의 불균질 핵생성 장소를 제공하는 방법으로 P성분을 함유한 AlCuP 미세화제 첨가함으로써, 과공정 Al-Si합금의 경우 조대한 Si입자는 더욱 고르게 분산되어 faceted granular형상으로 미세화 된다[20].

일반적으로 초정 Si결정은 비교적 순수한 상태로 합금원소의 영향을 별로 받지 않는다[21]. Fe는 Si, Al과 반응하여 needle형 금속간 화합물을 형성하며, Cr, Mn, Ni, Co Mo 등은 Chinese script 형태로 변화시킨다고 알려져 있다[13, 22, 23].

초정Si은 냉각속도를 증가시키거나 P와 같은 미세화제를 첨가함으로써 개량화 시킬 수 있다. 약간의 P을 첨가하면 초정 Si입자는 더 작아지고 polyhedral 또는 granular형상이 되며 분포가 고르게 된다[21]. 첨가된 P를 정확하게 분석하는데 어려움이 있지만, 미세화에 필요한 P의 양은 0.5% P 정도로 보고되고 있으며[13, 21-23], 첨가량이 적을수록 다른 공정변수, 예를 들면 super-heat, 유지시간, 냉각속도, 첨가시의 온도 등이 중요하며, 미세화를 위해서는 빠른 냉각속도가 필요하다고 보고되었다[21].

P 첨가에 의한 미세화 기구는 첨가된 P가 용탕의 Al과 반응하여 금속간 화합물 AlP를 형성하고 이것이 불균일 핵생성 자리로 작용하여 초정 Si상을 효과적으로 핵생성 시키는 것으로 인식되고 있다. 이것은 Table 1에 나타낸 것처럼, AlP와 Si의 결정구조와 격자상수가 유사한 점으로 볼 때 타당성이 있는 것으로 받아들여지고 있다.

Table 1 Crystallographic property of nucleation catalysts.

	Structure	Lattice constant	Melting point
Si	Diamond Cubic	5.4173Å	1430℃
AlCuP	Cubic	5.42Å	>1000℃

P의 효과를 정리해보면, 초정Si입자를 polyhedral형태로 변화시켜 입자모양을 보다 균일하게 한다[24]. Si입자의 핵생성 속도를 증가시켜서 Si상의 성장속도를 억제한다.

다른 미세화제로는 Ge, Ga, Se, Be, Te, Li, Cd, Zn, Mn, V, Bi, Mo, Hf, S와 이 원소들이 결합된 형태들이 있다. 그러나 효과 면에서 보면 미흡한 것으로 보이며, 결정립 미세화제로 알려져 있는 Ti, B의 경우도 자체보다는 P와 함께 미세화 효과를 조장시키는 합금원소로 알려져 있다.

IA, IIA족과 희토류 금속은 Al Si합금의 공정조직 개량화 처리에 사용되어 많은 연구가 행해졌다. 개량화 처리에 의해 공정 Si구조는 flake상 또는 needle-like plate상에서 광학현미경상에서 globular로 나타나는 fiber상 구조로 변화하지만 실제로는 cell내에서 서로 연결되어 있는 것으로 밝혀졌다[25, 26].

몇 가지 원소 (Sr, Sb, Na, Li 등)가 공정구조를 변화시킬 수 있으며[27], 가장 효과적인 원소는 Na로 알려져 있다. 그러나, P에 의한 미세화 처리와 Na에 의한 개량화 처리가 동시에 이루어지면 각 원소로 얻을 수 있는 효과가 상쇄된다. 이것은 고온에서 Na의 증발손실과 함께 Na와 P가 반응하여 NaP, Na3P 화합물이 형성되어 용탕을 빠져나감으로써 첨가된 P의 양을 줄이고 결과적으로 Na가 AlP의 형성을 방해하기 때문으로 해석하고 있다[28, 29].

2. 4. 열분석법 (Thermal analysis technique)

Al합금에서 용탕을 장시간 유지 시 산화 및 기화등에 의하여 용탕의 질이 계속적으로 변화하기 때문에 실제적으로 이의 관리가 매우 어렵다. 그래서 주물을 주조하기 전에 용탕의 질을 빠르게 평가할 수 있는 열분석법이 발전되어왔다[30].

이러한 열분석을 이용하여 결정립 미세화에 대한 연구를 행하였으며 냉각곡선과 결정립 미세화 사이의 연관성을 밝혔다[31]. Al-Si합금의 열분석에 의하면 개량화처리한 합금의 냉각곡선은 미개량처리한 합금과는 다른 핵생성 온도와 공정온도를 가지고 있음을 알 수 있었다[32].

이러한 열분석의 원리를 간략히 서술하면, 응고 중인 시료의 온도는 완전한 액체상태에서 응고구간을 거쳐 완전한 고상으로 변화될 때까지 연속적으로 기록된다. 결과적으로 시간에 따른 온도의 변화를 나타내는 곡선은 열분석으로 얻어지는 기본자료이다. 소위 냉각곡선(cooling curve)라고 불리는 이 곡선의 모양은 응고 중에 형성되는 상에 따라 변할 것이다. 응고 중 고상이 형성되는 동안은 열이 방출되므로 응고속도가 감소된다.

응고가 진행되기 위해서는 응고 반응에서 측정 가능할 정도의 과냉이 필요하다. 열역학적인 구동력으로 표현되는 이러한 과냉을 냉각곡선 상으로 보면 온도가 평형온도 이하로 저하된 것으로 나타난다. 일단 응고 반응이 시작되면 잠열이 발생되며 평형 응고점 근처까지 온도 상승이 발생된다. 이러한 재가열 공정은 recalecence로 알려져 있다. recalecence을 동반하는 과냉은 초정상과 공정의 응고에서 모두 발생한다.

Fig. 3은 과냉이 존재하는 전형적인 합금의 냉각곡선을 도시한 것이다[33]. ΔT는 초정상 형성과 관련된 과냉이며 ΔT_E는 공정 응고의 시작과 관련된 과냉이다. 이러한 과냉의 정도는 주조한 미세조직의 평가에 매우 중요하다.

합금을 개량처리할 경우 냉각곡선의 3부분(공정 평탄부의 온도, 공정응고 시작에 필요한 과냉, 이 과냉의 지속시간)이 변화할 수 있다. 개량처리로 인해 공정온도는

낮아지고 공정 핵생성에 필요한 과냉은 증가하며, 이 과냉의 주기는 길어진다.

이러한 특징 중 열분석에 의한 공정 개량처리 조절에 가장 많이 이용되는 것은 공정온도의 저하이다. 완전한 개량처리가 이루어지면 미개량 처리된 경우보다 6~8℃ 정도 낮아진다. 일반적으로 이 낮아지는 온도의 양을 △T라고 표기하며 과냉이라 한다. 따라서 개량처리가 이루어짐에 따라 과냉은 증가하고 개량처리가 너무 지나치게 됨에 따라 감소한다.

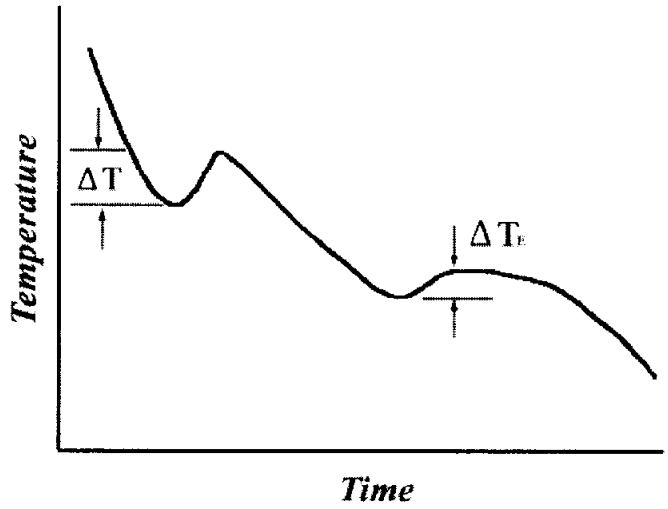


Fig. 3 The cooling curve of hypereutectic Al-Si alloys.

3. 실험방법

3. 1. 시료제조

본 실험에 사용된 재료는 Aluminum Association(AA) B.390합금으로 분류되며 발광분석기(Spark emission analyzer)로 측정된 화학조성은 Table 2와 같다.
용해작업은 4번 흑연도가니를 사용한 실리코니트 전기로에서 행하였으며, 잉고트 용락이 일어나는 온도에서 용재를 도포하고 800℃에서 Ca함량 변화 미세화처리를 행하였다. 미세화처리 후, 750℃에서 30분간 진정시켰으며, 쉘몰드(Shell mold pouring cup)와 SKD강의 금형 열분석용 컵에 용탕을 주입하고 냉각곡선을 측정하였다.

Table 2 Chemical composition of B.390 alloys.

(Wt.%)

	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Fe	Al
B.390 Standard	17.0	4.5	0.55	<1.5	<0.5	<1.3	Rem.
B.390 Used	18.7	4.0	0.56	0.68	0.13	1.0	Rem.

Fig. 4는 응고 열분석을 위한 냉각곡선 측정장치 구성도이다. 용탕의 Ca함량에 따른 응고과정 변화를 조사하기 위하여 냉각곡선을 측정하였다. 동일한 칫수로 제작된 쉘몰드 주형재료 주형컵(Shell mold pouring cup)과 SKD금형강 열분석 컵에 용탕을 주입하고 냉각속도 차이에 따른 냉각곡선을 측정하였다.

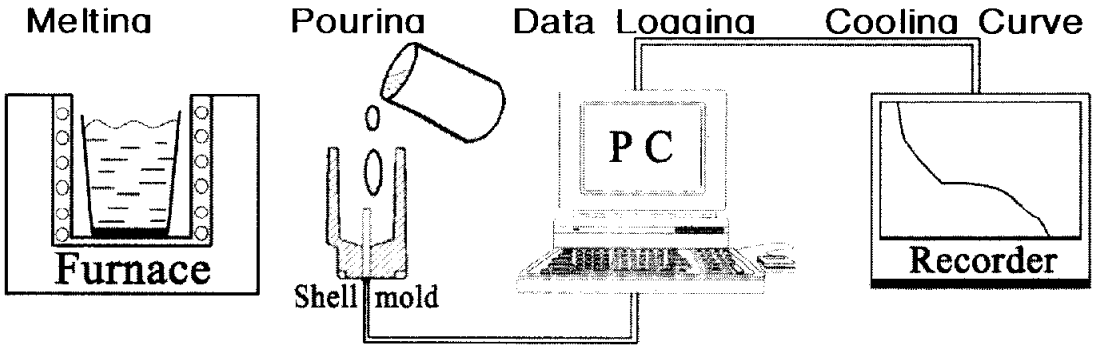


Fig. 4 Schematic illustration of apparatus construction for measuring cooling curve.

3. 2. 미세화 처리

본 실험에 사용된 B390합금에서 초정Si 입자크기 변화에 대한 Ca원소의 영향을 조사하기 위하여 용탕 내 Ca성분 함량을 조절하였다.

첫째, 인위적으로 Ca함량을 용탕 내에 첨가하고 초정Si 입자크기 변화를 조사하였다. 불순물 원소로 함유되는 Ca성분이 초정Si 입자크기에 미치는 영향에 주목하여, 용탕 Ca함량을 변화시켜 B390합금의 초정Si 입자 미세화 영향을 조사하였다. Al-4.5 wt% Ca 모합금을 적정량 첨가하여 용탕의 Ca함량을 증가시켰다. 용탕의 탈 Ca처리는 용융금속의 용해온도 구간에서 Ca와 친화력이 큰 염화물[36]로 칼슘염화물($CaCl_2$)을 형성시켜 Ca성분을 감소시켰으며, 탈 Ca용 첨가제로 사용된 Ti_2Cl_6와 $CuCl_2$ 화합물의 1회 첨가량은 용탕량의 0.6 wt%였다.

둘째, B390합금의 미세조직 개선을 위해 초정Si 입자를 미세화 시키기 위한 미세화 처리를 행하였다. 미세화 처리는 AlCuP 미세화제로 800℃ 용탕에 30ppm의 P가 첨가되도록 하는 방법과, Fig. 5와 같이 용탕의 Ca함량을 감소시키는 방법으로 미세화처리를 행하고, 미세화처리를 행하지 않은 As-cast재료와 초정Si 미세화 정도를 비교하였다.

예비실험의 결과로부터 초정Si미세화 정도에 미치는 Ca의 영향을 조사하기 위하여 Table 3과 같이 Ca의 량을 각각 달리 첨가하였다. 또한, 염화물 성분의 탈 Ca용 첨가제로 Ti_2Cl_6와 $CuCl_2$ 화합물을 각각 여러번 용탕에 첨가하여 용탕의 잔류 Ca량을 변화시켜 초정Si 미세화에 대한 잔류 Ca의 영향을 조사하였다. 미세화 처리된 시료는 유도결합 플라즈마 분광법(ICP)으로 Ca함량을 분석하여, 시료의 Ca함량과 초정Si 입자크기의 상관성을 비교하여 초정Si 입자미세화에 대한 Ca의 영향을 조사하였다.

초정Si 입자 미세화 정도를 높이기 위해 탈 Ca용 첨가제를 첨가한 용탕에 AlCuP 미세화제를 첨가시켜 중복 미세화 효과를 검증하였다.

초정Si 입자 미세화와 공정Si 개량화를 동시에 이루기 위한 목적으로 탈 Ca용 첨

가제와 일정량의 Sr원소를 첨가시킨 복합 미세화 처리를 행하였다.

Table 3 Description of Modification procedure.

Treatment	Modification procedure	Remark
Change of Primary Si size	Addition of Al-Ca master alloy	Increasing Ca content in melts
Refining of Primary Si	1 and/or 4 times of modification treatment by Ti_2Cl_6 / $CuCl_2$ agents	Reducing Ca content in melts
Double refining of Primary Si	4 times of modification treatment by Ti_2Cl_6 / $CuCl_2$ agents followed by addition of AlCuP	Reducing Ca content followed by P addition in melts
Continuous refining of Primary Si and Eutectic Si	4 times of modification treatment by Ti_2Cl_6 / $CuCl_2$ agents followed by addition of Al-Sr master alloy	Reducing Ca content followed by Sr addition in melts

3. 3. 조직관찰

용탕의 Ca함량 정도에 따른 초정Si 입자의 크기변화를 조사하기 위하여 Ca함량과 냉각속도가 각각 상이한 시료의 조직을 비교하였다. B.390합금의 현미경 미세조직 관찰을 위해 0.5% HF 부식액을 사용하여 시료를 준비하였다.

미세화효과 확인을 위해 사용된 시료들은 일정한 위치에서 채취하여 냉각속도 영향을 배제하였다. 시료들을 100배율의 광학현미경으로 5군데 부위를 관찰하고, 화상해석 프로그램으로 처리하여 초정Si 입자크기를 정량적으로 평가하였다. 이때 환산된 초정Si 입자크기는 구상을 가상하여 직경으로 환산된 값이다. 미세화 처리된 시료는 유도결합 플라즈마 분광법(ICP)으로 Ca성분을 분석하였으며, 시료의 Ca함량과 초정Si 입자크기의 상관성을 비교하여 초정Si 입자미세화에 대한 Ca의 영향을 조사하였다. 또한, Ca함량이 각기 다른 용탕의 냉각과정을 열분석하여 용탕의 Ca함량에 따른 초정Si 및 공정Si 정출온도 변화를 모니터링하여 입자크기와의 관련성을 조사하였다. 냉각곡선 측정은 크로멜-아로멜 열선을 사용한 Fig. 6의 쉘몰드 컵을 사용하였다.

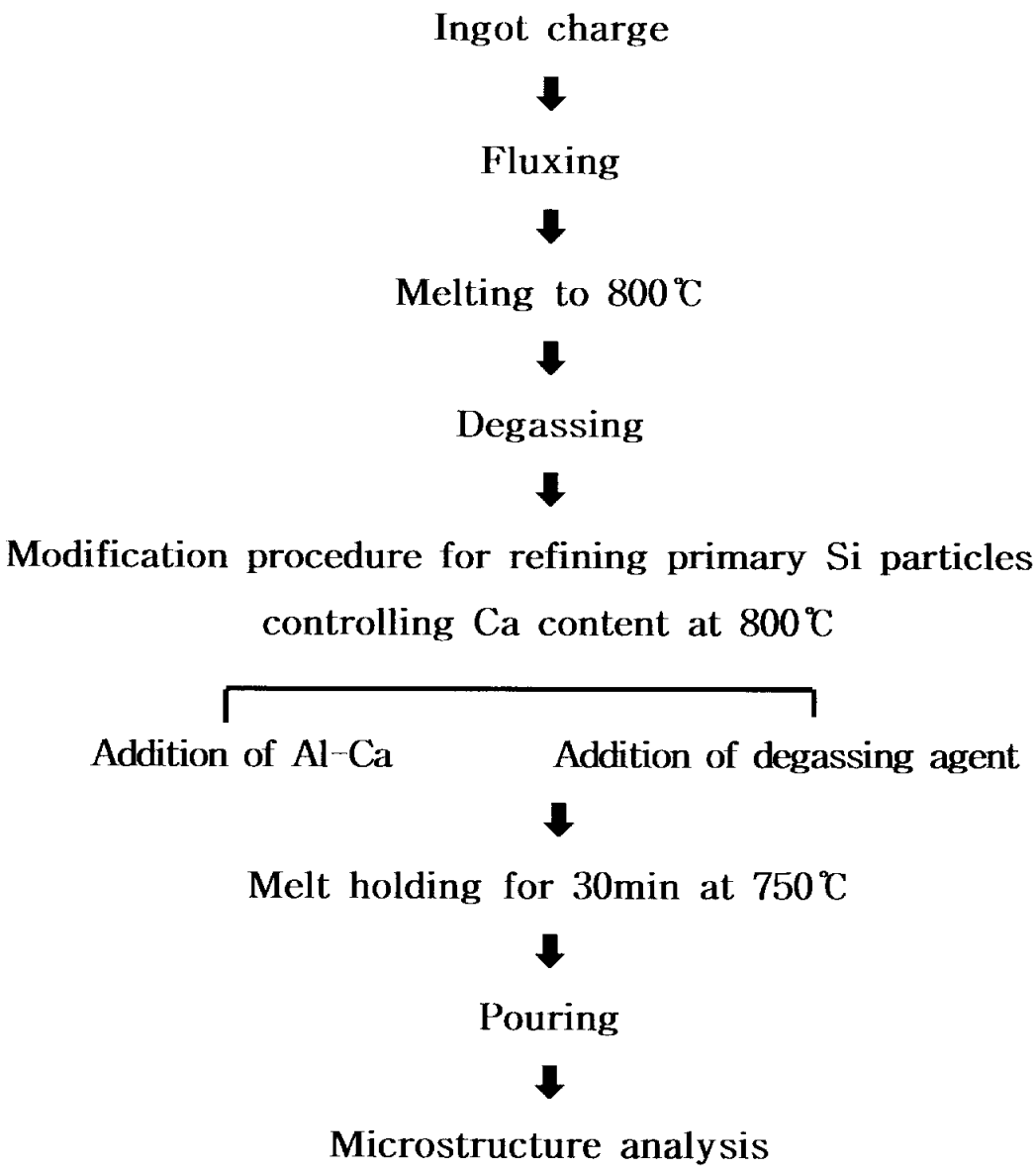


Fig. 5 Flow chart of melting and modification procedure.

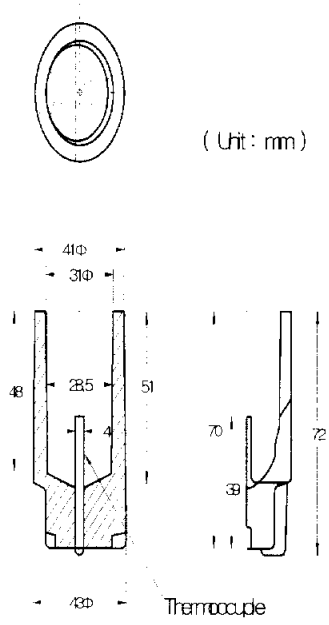


Fig. 6 Schematic drawing of pouring cup.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 초정Si 입자크기에 대한 Ca의 영향

알루미늄합금 용해과정에서 플럭스, 용해로의 내화물 및 금속Si 원재료에 함유되어 불순원소 Ca이 용탕으로 유입되고 있다. Ca은 과공정 Al-Si계 합금에서 Si 원재료로부터 특히 많이 유입되어 이 재료의 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 이와 같이 과공정 Al-Si계 합금에 있어 Ca의 영향, 특히 초정Si 입자크기에 대한 영향에 주목하여, 용탕 내 Ca함량 제어를 통해 B.390합금의 초정Si 입자 미세화 영향을 조사하였다.

B.390합금에 Table 4과 같이 잔류 Ca량이 각기 다른 시료들을 쉘몰드 주입컵(Shell mold pouring cup)에 주조한 시편의 초정Si 입자크기를 Table 5에 각각 나타내었다.

Table 4 Result of composition analysis according to different Modification treatment conditions.

Modification treatment	Retained content	
	P	Ca
Addition of Al-Ca alloy	NA*	190 ppm
Addition of Al-Ca alloy	NA*	140 ppm
Addition of Al-Ca alloy	NA*	45 ppm
As received from ingot	11 ppm	34 ppm
1 times of modification by Ti_2Cl_6 agents	8 ppm	26 ppm
4 times of modification by Ti_2Cl_6 agents	7.7 ppm	16 ppm
1 times of modification by $CuCl_2$ agents	6 ppm	16 ppm
4 times of modification by $CuCl_2$ agents	5 ppm	5 ppm

NA* : No Application

Table 5 Result of primary Si size according to different Modification treatment conditions in shell mold cast B.390 alloys.

Modification treatment	Primary Si size(㎛)	Ca content(ppm)
#3 Ca addition	85.0	190
#2 Ca addition	75.5	140
#1 Ca addition	56.5	45
No treatment	49.5	34
1 times Ti_2Cl_6 modification	47	26
1 times $CuCl_2$ modification	44	16
4 times $CuCl_2$ modification	41	5

잔류 Ca량이 다른 B.390합금 시료들을 쉘몰드 열분석 컵에 주입한 시편의 미세조직을 Fig. 7에 나타내었다. 시료의 잔류 Ca량을 ICP분석한 결과와 쉘몰드 주조 조직에서 Al-Ca합금을 첨가하여 잔류 Ca량이 많을수록 초정Si 입자가 조대하였다.

초정Si을 미세화시키기 위해 탈 Ca처리한 시료의 초정Si 입자크기와 비교해 보면, 잔류 Ca량과 초정Si 입자크기의 관련성이 명확히 나타났다. B390합금에 함유된 Ca원소는 초정Si 입자를 조대화시키므로, 초정Si 입자 미세화를 위해서 용탕 Ca함량을 줄이는 탈 Ca처리가 필요하였다. 잔류 Ca량을 감소시키기 위한 탈 Ca처리는 용탕에 함유되어 있는 Ca원소와 친화력이 큰 화합물을 용탕과 반응시키는 방법을 택하였다.

Fig. 7에서 사진(B), (C)는 쉘몰드 컵에 무처리 주조한 시료와 탈 Ca처리한 시료의 미세조직을 나타내었다. 탈 Ca용 첨가제는 과공정 Al-Si계 주조합금 용탕의 용해온도 구간에서 Ca원소와 친화력이 큰 염화물인 Ti_2Cl_6와 $CuCl_2$ 화합물을 선정하여, 칼슘염화물을 형성시켜 Ca성분을 제거하였다.

시료의 잔류 Ca량은 Ca와 친화력이 다른 화합물의 종류와 첨가량에 따라 좌우되는 것으로 사료된다. 초정Si 입자크기를 최대한 미세화시키기 위해서 용융금속의 용

해옹도 구간에서 Ti_2Cl_6 보다 Ca와 친화력이 강한 $CuCl_2$ 화합물[34]을 사용하여 용탕에 수회 반응시켰을 때, Fig. 7의 사진(C)와 같이 잔류 Ca량이 더욱 감소함에 따라 초정Si 입자가 미세하게 되었다.

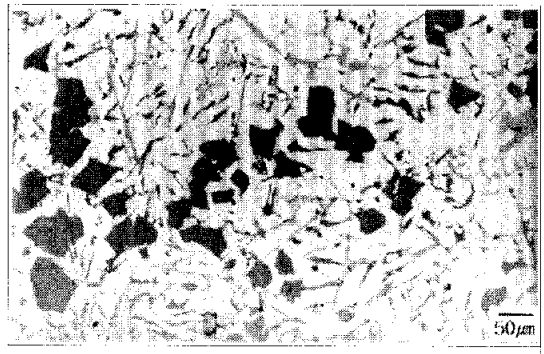
실험에 사용된 B390합금 시료의 Ca성분 분석결과와 쉘몰드 주입 시료의 초정Si 입자크기를 종합하여, 초정Si 입자크기에 미치는 잔류 Ca량의 영향을 Fig. 8에 나타내었다.

190ppm Ca

140ppm Ca

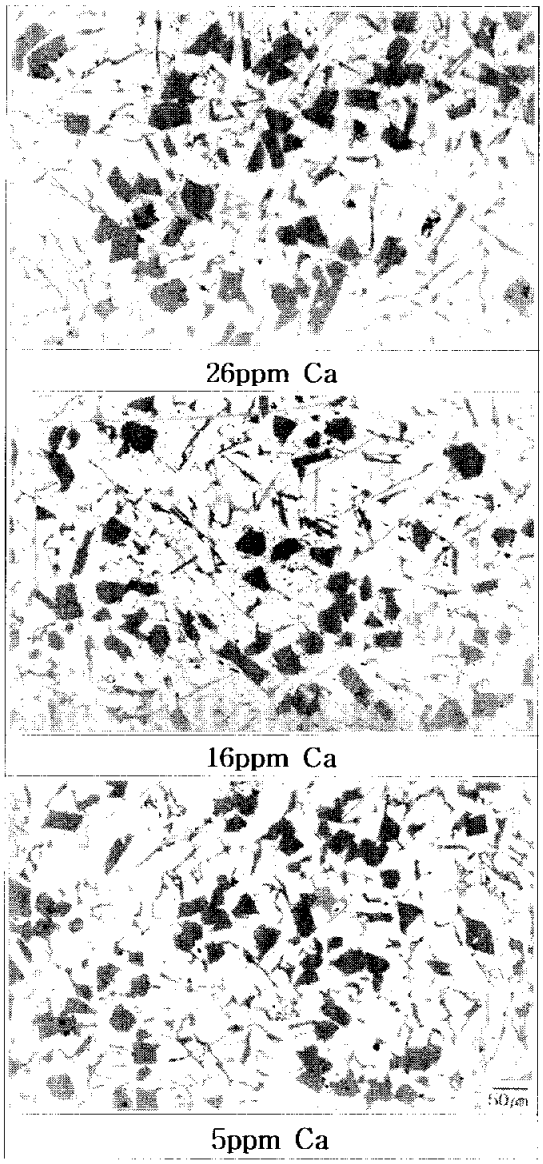
45ppm Ca

(A) Ca added specimens



34ppm Ca

(B) Non treated specimen



(C) Ca removed specimen

Fig. 7 Effect of retained Ca content on primary Si size in shell mold cast B.390 alloys.

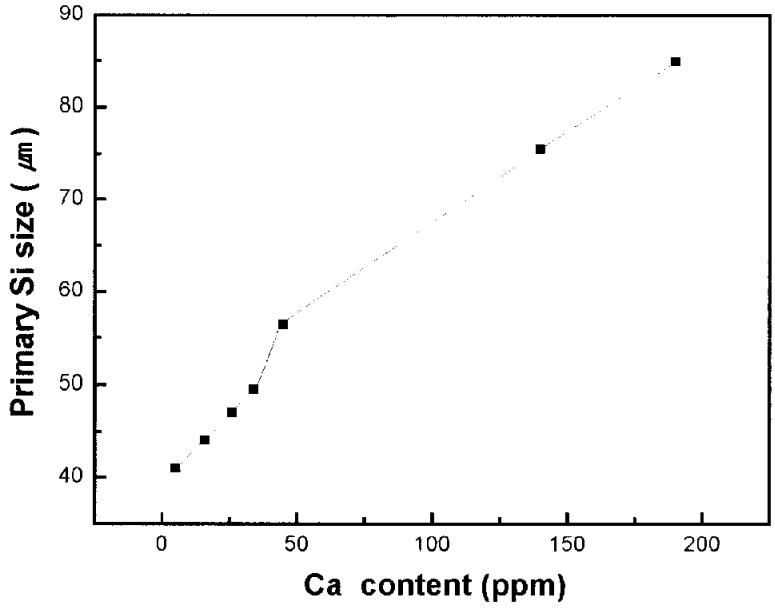


Fig. 8 Effect of Ca content on primary Si size in shell mold cast B.390 alloys.

Al Ca 모합금 첨가량 이외의 모든 조건을 동일하게 쉘몰드주형과 금형주형에 Ca 함량을 각기 달리 한 용탕을 주입하고 초정Si 입자크기를 측정한 결과 Fig. 9와 같이 확인되었다.

모든 시료에서 용탕의 Ca함량이 감소됨에 따른 초정Si 입자 미세화효과는 금형주입 시료보다 쉘몰드주입 시료에서 더욱 크게 나타났다. Ca원소를 첨가하여 잔류 Ca량이 190 ppm인 쉘몰드주입 시료의 경우 초정Si 입자직경은 85.0 ㎛이며 동일조건의 금형주입 시료의 초정Si 입자직경은 54.7 ㎛인 반면, $CuCl_2$ 화합물로 용탕을 4번 탈 Ca처리한 시료의 잔류 Ca량은 약 5 ppm으로 쉘몰드주입 시료의 경우 초정Si 입자 직경은 41.0 ㎛이며 금형주입 시료의 초정Si 입자직경은 12.4 ㎛로 가장 미세하였다. 잔류 Ca량이 5 ppm 실험조건에서, 금형주입 시료의 초정Si 입자크기는 쉘몰드주입 시료 초정Si 입자크기의 약 1/3 정도이다. 이것은 용융금속의 응고구간에서 금형으로 급속한 열전달로 금형주입 시료가 쉘몰드주입 시료보다 빠른 냉각속도로 용탕급냉 효과에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 10은 탈 Ca처리를 달리하여 잔류 Ca량이 각기 다른 용탕을 금형주조한 시료의 미세조직 사진이다. 동일한 용탕 조건에서 쉘몰드 주형 미세조직 사진 Fig. 7과 금형주조한 Fig. 10은 앞에서 언급한 것과 같이 냉각속도 차이로 인하여 초정Si 입자 크기가 변화되었고, 냉각속도가 빠를수록, 즉 금형주입한 시료의 초정 Si입자 크기는 감소되었다.

이상의 실험결과에서, 과공정 Al-Si합금에 함유된 Ca원소는 초정Si 입자크기를 조대화시키는 작용을 하여, 초정Si 입자 미세화를 위해서는 용탕의 Ca함량을 줄이는 탈 Ca처리가 필요함을 알 수 있다.

알루미늄합금에서 일반적으로 알려진 Ca원소의 영향은 Na, Sr 등에 비해 약하지만 공정Si 개량화효과를 지닌 것으로 알려져 있다[6, 7]. 아공정 Al-Si합금에서 Ca원소는 개량효과가 있으나, 과공정 Al-Si합금에서 Ca의 영향은 지금까지 알려져 있지 않지만 상당량 함유되어 합금의 조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 연구할 필

요성이 있다.

탈 Ca용 미세화제 선정은 과공정 Al Si계 주조합금 용탕의 용해온도 구간(850℃ ~ 500℃)에서 Ca와 친화력이 큰 염화물인 Ti_2Cl_6와 $CuCl_2$ 화합물[34]을 미세화제로 첨가하여, 칼슘염화물($CaCl_2$)을 형성시켜 용탕으로부터 제거하였다. 이 과정에서 형성되는 $AlCl_3$화합물의 기화작용으로 용탕 내 수소개스의 탈개스처리 효과도 부수적으로 얻을 수 있었다.

이와 같은, 용탕 내의 탈 Ca처리는 초정Si의 핵생성에 필요한 P성분의 손실을 사전에 예방하여 초정Si의 불균질 핵생성 seed인 AlP의 분포를 증대시켜 초정Si을 미세화시키는데 기여하게 되는 것으로 사료된다.

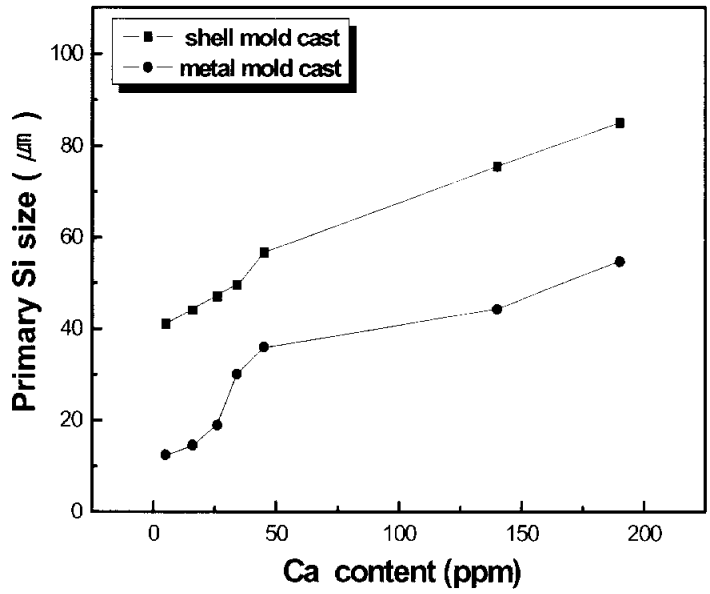
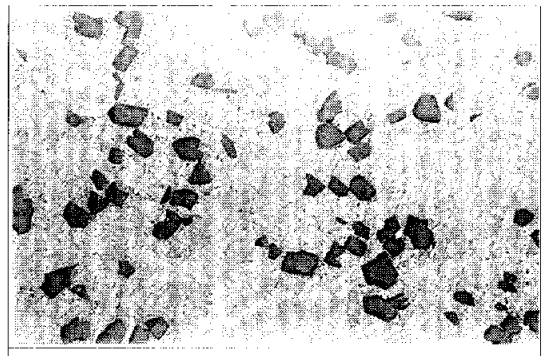
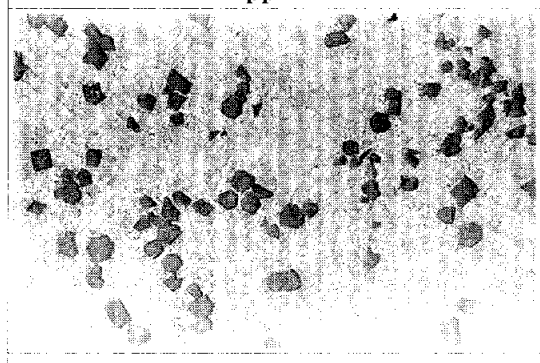


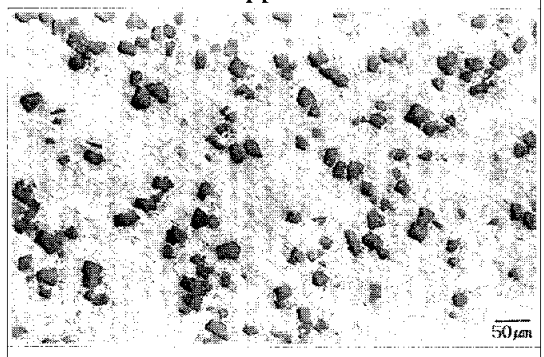
Fig. 9 Variation of Primary Si size with the changes of mold materials and Ca in B.390 alloys.



190ppm Ca

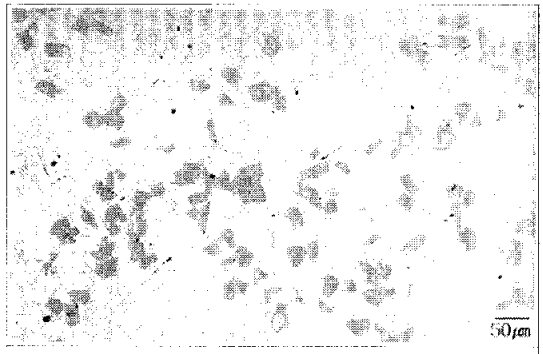


140ppm Ca



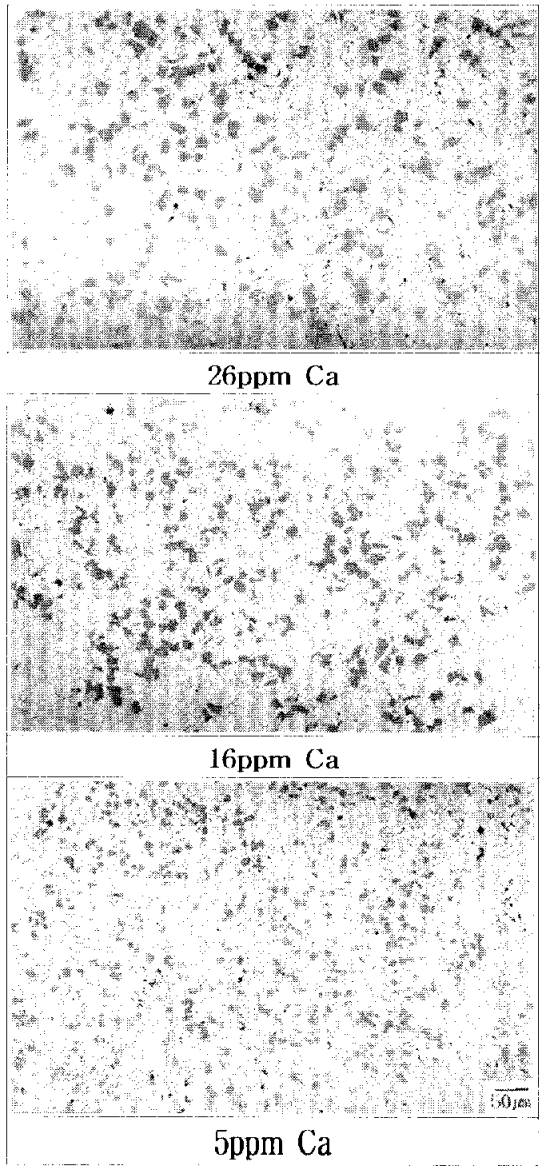
45ppm Ca

(A) Ca added specimens



34ppm Ca

(B) Non treated specimen



(C) Ca removed specimen

Fig. 10 Effect of retained Ca content on primary Si size in metal mold cast B.390 alloys.

4. 2. 초정Si 입자크기에 대한 냉각속도의 영향

과공정 Al-Si계 합금에 있어 초정Si 입자미세화를 위해 널리 사용되는 방법으로 앞에서 언급한 용융금속의 Ca함량 제어 외에, 초정Si의 불균질 핵생성 장소를 제공하기 위한 P원소 미량 첨가[35]와 냉각속도 제어 방법[3]이 있다. 일반 주조공정에서 용융금속의 냉각속도를 극대화하는 것은 적용되는 경우에 따라 한계가 있지만 냉각속도 조절에 의한 초정Si 미세화효과는 매우 우수하다.

본 실험에서도 냉각속도가 초정Si 입자크기에 미치는 영향을 조사하기 위해 쉘몰드 주형의 열분석용 컵과 동일 치수의 금형 열분석용 컵을 제조하여 주입 직전에 금형 열분석용 컵을 25℃, 100℃, 200℃로 예열하고 용탕을 주입하였다. Ca의 영향을 배제시키고 순수 냉각속도의 영향을 평가하기 위해서 5 ppm Ca B.390합금을 대상으로 초정 정출온도와 공정온도 구간에서 측정된 냉각속도에 따른 초정Si 입자크기를 Fig. 11에 나타내었다. 동일한 용탕 조건에서 쉘몰드 주형과 예열온도를 달리하는 금형에 주입된 용탕의 냉각속도 차이로 인하여 초정Si 입자크기는 변화되어, 응고구간의 냉각속도가 빠를수록 초정Si 입자크기는 감소되었다.

Table 6 Result of cooling rate on primary Si size of the B.390 alloy with 5 ppm Ca.

Modification treatment : 5ppm Ca		
	Primary Si size(㎛)	Cooling rate(℃/sec)
shell mold 25℃	41	0.28
metal mold 25℃	15	7.71
metal mold 100℃	20.5	6.65
metal mold 200℃	22.2	6.51

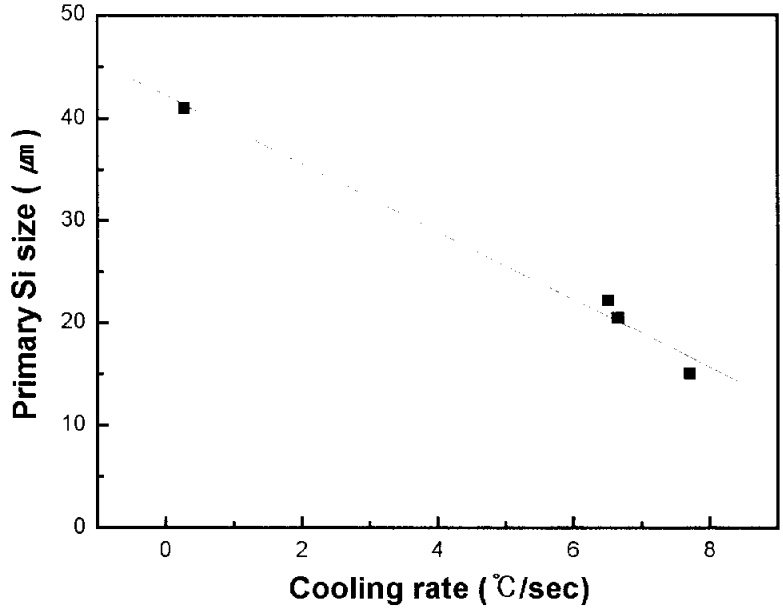


Fig. 11 Effect of cooling rate on primary Si size of the B.390 alloy with 5 ppm Ca.

4. 3. 초정Si 입자크기와 열분석 곡선

용탕 Ca함량에 따른 B390합금 초정Si 입자크기 변화를 응고과정의 열분석곡선에 나타난 초정Si 응고거동 변화와 관련시켜 해석하였다. 용탕 냉각과정을 열분석하여 Ca함량 변화에 따른 초정Si 정출온도 변화를 초정Si 형성과 관련된 응고거동 변화로 생각하여, 초정Si 정출온도 변화와 초정Si 입자크기의 관계를 조사하였다.

Fig. 12는 쉘몰드주형 컵에서 측정된 열분석곡선으로, 탈 Ca처리에 의해 초정Si 입자크기가 미세할수록 초정Si 정출온도가 높게 나타났다. 액상금속에서 정출되는 초정Si이 불균질 핵생성 기구에 의해 형성되는 것을 가정하면[32], 탈 Ca처리에 의해 용탕 Ca함량이 적은 시료의 초정Si 정출온도가 높은 것은 초정Si 핵생성을 위한 임계핵 생성이 Ca함량이 많은 시료보다 용이하다는 것을 의미한다.

N. Tenekedjiev 등의 열분석실험에서 초정Si 입자가 조대화될 때 액상선온도가 저하된 실험결과와 일치한다. Al 17% Si합금에서 Sr이 첨가되면 P와 반응한 결과, 유효 P함량이 감소하여 초정Si 핵생성이 어려워 초정Si 입자크기가 조대화되면서 액상선온도가 저하되었다[36].

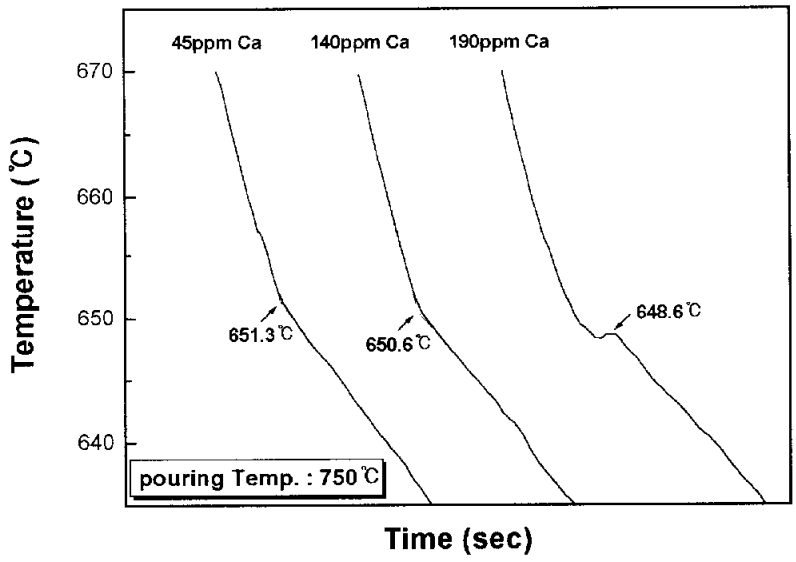
Table 7은 용탕의 Ca함량을 달리하여 쉘몰드주형 컵과 금형주형 컵에 주입하여 측정된 초정Si 정출온도와 공정온도를 정리한 것이다. 냉각속도가 빠른 금형주형 컵의 시료에서 동일 Ca함량 쉘몰드주형 컵 시료보다 초정Si 정출온도는 상당히 높아져, 초정Si 입자크기가 미세할수록 초정Si 정출온도가 증가하는 관계를 나타내었다.

Table 7 Effect of Ca content on crystallization temperature of primary Si and Si eutectic temperature of B.390 alloys.

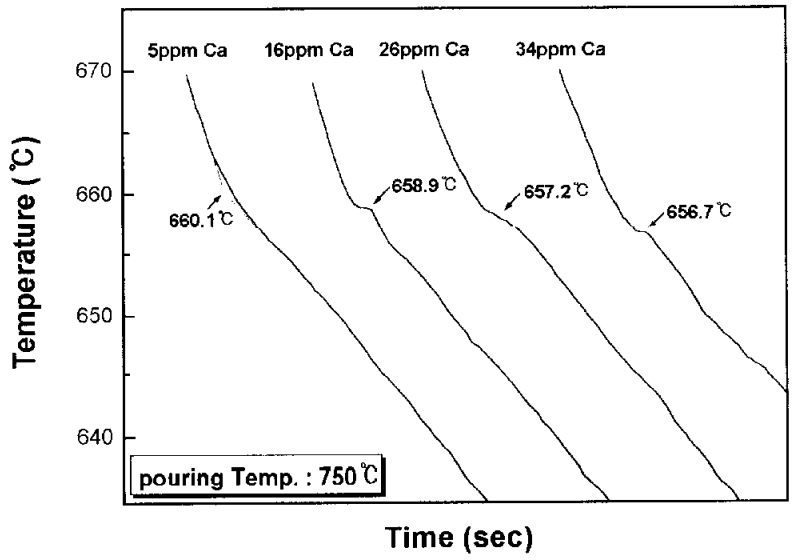
Crystallization Temperature		Specimens (Retained Ca Content(ppm))						
		5	16	26	34	45	140	190
Primary Si (℃)	Metal Mold	681.7	671.7	666.3	662.4	658.4	655.5	649.1
	Shell Mold	660.1	658.9	657.2	656.7	651.3	650.6	648.6
Eutectic Si (℃)	Metal Mold	566.0	564.8	568.5	561.0	558.9	563.5	559.3
	Shell Mold	564.8	564.7	564.0	562.5	553.9	556.2	563.5

이와 같은 결론은, 초정Si이 핵생성될 때 AlP와 같은 불균질 핵생성 seed로부터 형성된다면 Ca원소가 이 seed의 크기와 분포에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

용탕의 Ca함량이 높을 때, Ca와 P성분이 반응하여 Ca_3P_2를 형성하여 소모됨으로써, 초정Si 미세화에 필요한 AlP 형성에 유효한 P량이 용탕 내에 감소된다. 따라서 용탕 내의 탈 Ca처리로 P 성분 소모를 사전에 예방하여 유효한 AlP 분포를 증대시켜 초정Si을 미세화시키는 것으로 사료된다.



(A) Ca added specimens



(B) Ca removed specimens

Fig. 12 Effect of Ca content on crystallization temperature of Primary Si in shell mold cast B.390 alloys.

4. 4. 중복 미세화에 의한 초정Si 미세화 영향

B390합금의 응고과정에서 정출되는 초정Si 입자를 미세화시키기 위한 한가지 방안은 초정Si 정출을 촉진하는 불균질 핵생성 장소를 제공하는 것이다. P성분 첨가에 의한 미세화 기구는 첨가된 P가 용탕의 Al과 반응하여 AlP 불균질 핵생성 자리에 초정Si상을 핵생성 시키는 것으로 인식되고 있다.

이것은 AlP와 Si의 결정구조와 격자상수가 유사한 점으로 볼 때 타당성이 있는 것으로 받아들여지고 있다. 효과적인 미세화제로 P성분을 함유한 AlCuP 미세화제가 현재 국내외에 널리 이용되고 있다.

이 미세화제는 CuP분말과 Al분말을 소결하고 AlP를 형성시켜, 이미 형성된 Si의 불균질 핵생성 자리 AlP를 용탕에 제공하여 초정Si상의 정출을 촉진시켜 초정Si 입자를 미세화시키는 역할을 한다.

앞서 언급된 용탕의 탈 Ca처리에 의해 초정Si 입자 미세화가 실험적으로 입증되었다. 이 연구결과는 용탕내에 Ca함량이 높을 때, 용탕에 함유되어 있는 P성분이 Ca와 반응하여 Ca_3P_2를 우선적으로 형성시킴으로써[37], AlP를 형성하여 초정Si을 미세화시키는 유효한 P량이 용탕에서 감소되어 미세화 작용이 감소되는 것을 탈 Ca처리로 사전에 예방하는 것으로 해석될 수 있다.

이 같은 해석으로부터 탈 Ca처리된 용탕에 추가적으로 AlCuP 미세화제를 첨가함으로써 P의 회수율을 높여, 유효한 초정Si 불균질 핵생성 자리를 많이 제공해 준다면 더욱 미세한 초정Si 입자를 얻을 가능성이 있다. 이 가능성을 검증하기 위해서 탈 Ca처리시킨 용탕에 AlCuP 미세화제를 첨가하는 중복 미세화를 행하였다.

예비실험 결과로부터 Ti_2Cl_6화합물을 용탕에 첨가하여 탈 Ca반응을 진행한 후, 용탕의 잔류Ca량을 16 ppm으로 감소시켰다. 탈 Ca처리된 용탕에 첨가량 0.3 wt% AlCuP 미세화제를 첨가온도 750℃, 주입온도 700℃로 처리하였다. Fig. 13과 Fig. 14는 상기 처리된 용탕의 쉘몰드 냉각곡선과 조직사진이다.

예상과 달리 Fig. 14에서 나타내는 것과 같이 중복 미세화에 의한 초정Si 입자크기는 54 ㎛이고 Ti_2Cl_6화합물에 의한 탈 Ca반응의 초정Si 입자크기는 44 ㎛로 중복 미세화에 의한 초정Si의 입자미세화를 감지할 수 없었으며, 냉각곡선으로부터 측정된 초정Si 정출온도는 3℃정도 감소되어 초정Si 입자가 조대화되는 경향을 나타내는 것으로 해석된다.

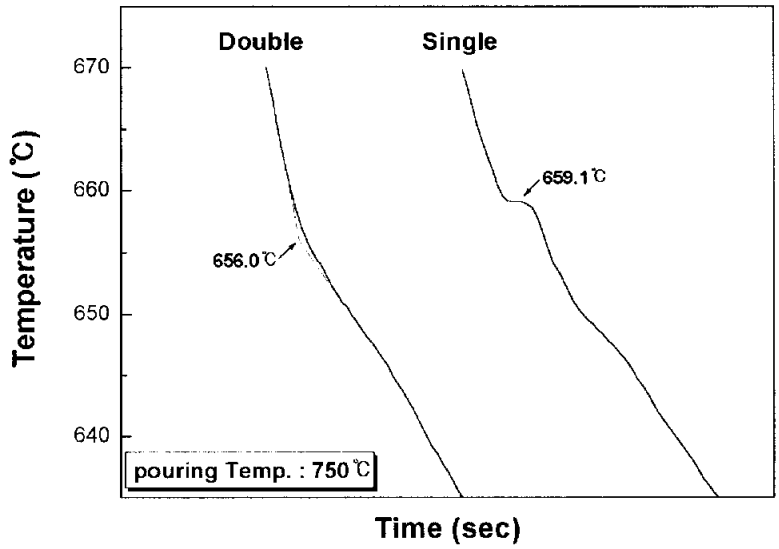
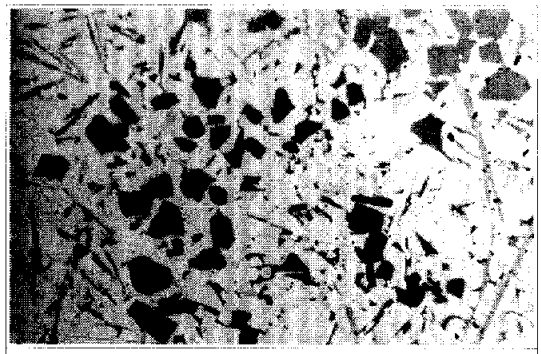
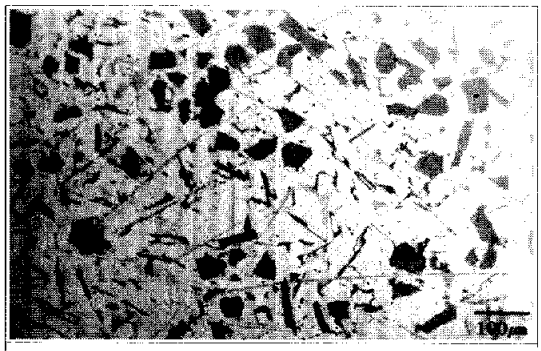


Fig. 13 Effect of Double refining treatment on crystallization temperature of Primary Si in shell mold cast B.390 alloys.



(A) Double refining treated specimen
(4 times Ti_2Cl_6 modification + AlCuP)



(B) Single refining treated specimen
(4 times Ti_2Cl_6 modification)

Fig. 14 Effect of Double refining treatment on primary Si size in shell mold cast B.390 alloys.

Table 8에 나타낸 것 같이 중복 미세화 시편의 성분분석 결과에 의하면, P의 함유량은 10 ppm, 잔류 Ca량은 43 ppm으로 분석되었다. 탈 Ca처리를 동일하게 실시하고 AlCuP 미세화제를 첨가하지 않은 4회 Ti_2Cl_6 미세화처리 시료의 P의 함유량은 7.7 ppm, 잔류 Ca량은 16 ppm이었다. 중복 미세화의 AlCuP 미세화제 첨가에 의해 시료의 P함량은 근소한 증가를 나타내나, Ca함량이 2.5배 이상 증가되어 초정 Si 입자 미세화를 이루지 못한 것으로 판단된다.

Table 8 Result of composition analysis according to Double refining treatment

Refining treatment	Retained content		Remark
	P	Ca	
Single refining treated (4 times Ti_2Cl_6 modification)	7.7ppm	16ppm	Condition of Before Double refining treatment
Double refining treated (4 times Ti_2Cl_6 modification + AlCuP)	10ppm	43ppm	Condition of after Double refining treatment

4. 5. 복합 미세화에 의한 초정Si 미세화와 공정Si의 영향

일반적으로 공정 Al-Si계 합금에서는 침상의 공정 Si이 형성되면 연신율의 저하가 크므로 Na, Sr, Sb, Ca 등을 첨가하여 형상개량을 도모하는 개량화 처리(Modification Treatment)를 행한다[38].

과공정 Al-Si계 합금은 초정Si과 공정조직이 주요 구성조직이며, 초정Si 입자 미세화와 더불어 공정Si 형상개량이 중요하다. 따라서, 과공정 Al-Si계 합금인 B.390 합금에서 초정Si과 공정Si을 동시에 개량화시키는 복합 미세화를 시도한다.

그러나, P에 의한 미세화 처리와 Na, Ca에 의한 개량화 처리가 동시에 이루어지면 각 원소로 얻을 수 있는 효과가 상쇄된다. 이것은 고온에서 Na의 증발손실과 함

께 용탕 내 Na, Ca과 P와 반응하여 NaP, Na_3P, Ca_3P_2 화합물이 형성되어 첨가된 P의 유효량을 줄이고 결과적으로 Na, Ca가 초정Si 불균질 핵생성 장소로 작용하는 AlP의 형성을 방해하기 때문으로 해석된다[28, 29]. 또한, 초정Si의 미세화를 위해서 탈 Ca처리를 행하면 공정Si 개량화에 유효한 Ca량이 감소되는 문제점이 있으므로 제3의 공정Si 개량화 원소를 사용하는 복합 미세화를 시도하였다. Ti_2Cl_6 화합물을 용탕에 첨가하여 탈 Ca반응을 진행한 후, 용탕의 잔류Ca량을 16ppm으로 감소시켜 탈 Ca처리된 용탕에 첨가량 0.1 wt%의 Sr(Al 10 wt% Sr합금)을 첨가온도 800℃, 주입온도 750℃로 미세화 처리하였다.

Fig. 15과 Fig. 16는 상기 처리된 용탕의 쉘몰드 냉각곡선과 조직사진이다. 예상과 달리 현미경조직에 나타난 초정Si 입자는 상당히 조대화되어 있으며, 냉각곡선에서 측정된 초정Si 정출온도도 18℃ 정도 감소되어 초정Si 입자가 조대화되는 경향을 나타내는 것으로 해석된다.

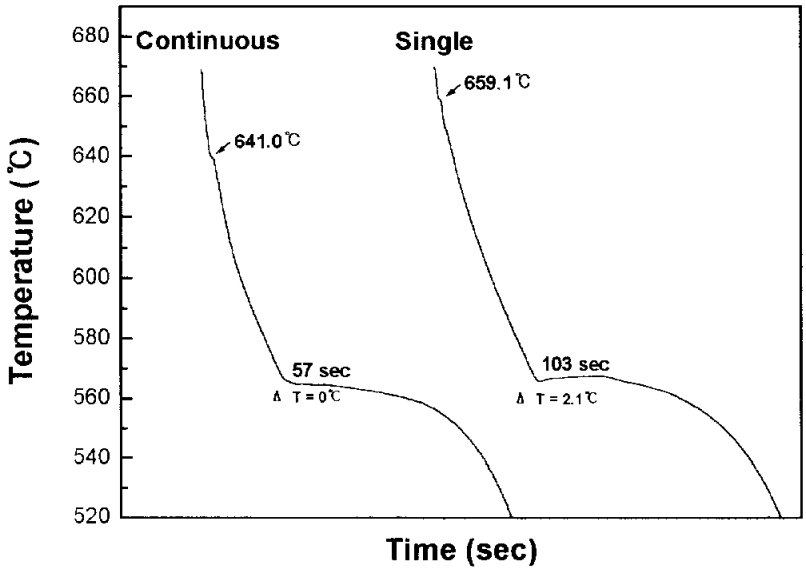
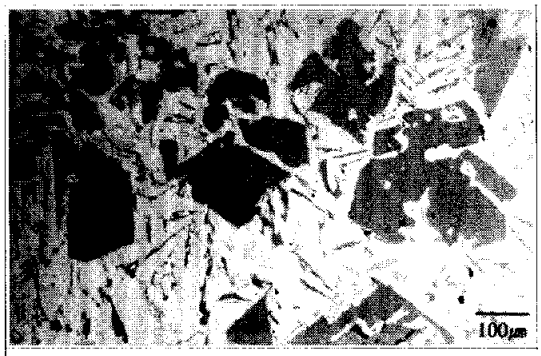


Fig. 15 Effect of Continuous refining treatment on cooling curve in shell mold cast B.390 alloys.



(A) Continuous refining treated specimen
(4 times Ti_2Cl_6 modification + Al-Sr alloy)

(B) Single refining treated specimen
(4 times Ti_2Cl_6 modification)

Fig. 16 Effect of Continuous refining treatment on microstructure in shell mold cast B.390 alloys.

Table 9에 나타낸 것 같이 복합 미세화처리 시편의 성분분석 결과에 의하면, P의 함유량은 8.0 ppm, 잔류 Ca량은 53 ppm으로 분석되었다. 탈 Ca처리를 동일하게 실시하고 Sr 개량화제를 첨가하지 않은 4회 Ti_2Cl_6 미세화처리 시료의 P의 함유량은 7.7 ppm, 잔류 Ca량은 16 ppm이었다. 복합 미세화의 Sr 개량화제 첨가에 의해 시료의 P함량은 변화를 나타내지 않았으나, Ca함량이 3배 이상 증가되어 초정Si 입자 미세화를 이루지 못한 것으로 판단된다.

Table 9 Result of composition analysis according to Continuous refining treatment

Refining treatment	Retained content			Remark
	Ca	Na	P	
Single refining treated (4 times Ti_2Cl_6 modification)	16ppm	1.0wt%	7.7ppm	Condition of before Continuous refining treatment
Continuous refining treated (4 times Ti_2Cl_6 modification + Al-Sr alloy)	53ppm	1.0wt%	8.0ppm	Condition of after Continuous refining treatment

한편, 냉각속도가 느린 쉘몰드 주조시편에서 관측되는 공정Si은 Sr 개량화제의 첨가에도 불구하고 형상개량이 이루어지지 않았다. 공정Si 반응이 나타나는 냉각곡선을 분석해 보면, Sr을 첨가한 복합 미세화된 시료의 경우 과냉은 일어나지 않고 공정 유지시간은 57초를 나타내었다.

반면, 탈 Ca처리를 동일하게 실시하고 Sr 개량화제를 첨가하지 않은 4회 Ti_2Cl_6 미세화처리 시료에서 2.1℃의 과냉과 공정 유지시간 103초를 나타내었다. Sr 개량화제 첨가에 의해 공정Si은 과냉 없이 정출되며 공정Si 형상개량효과는 나타내지 않았다.

5. 결 론

과공정 Al Si계 합금에 있어 초정Si 입자크기에 대한 Ca원소의 영향에 주목하여, B390합금을 대상으로 용탕의 Ca함량 제어를 통한 초정Si 입자미세화 영향을 조사한 실험을 통하여 다음 결과를 얻었다.

1. 용탕의 Ca함량이 높을수록 초정Si 입자가 조대하였으며, 초정Si 입자미세화를 위해서 용탕의 Ca함량을 줄이는 탈 Ca처리가 필요하였다. 시료의 잔류 Ca량이 190 ppm인 경우 금형주조한 시료의 초정Si 입자 직경이 54.7 ㎛였으며, $CuCl_2$ 화합물로 용탕을 최적 미세화 처리한 시료의 잔류 Ca량은 약 5 ppm으로 초정 Si 입자 직경은 12.4 ㎛로 본 실험에서 가장 미세하였다.

2. 탈 Ca처리는 용해온도 구간에서 Ca원소와 친화력이 큰 $CuCl_2$ 화합물을 용탕에 첨가하고 반응에 의한 칼슘염화물을 형성시켜 용탕의 Ca성분을 제거하였다. 용탕의 Ca성분이 감소 될 수록 냉각곡선에서 초정Si 정출온도가 증가하였으며 초정Si 입자크기가 미세하였다.

3. 용탕 내 탈 Ca처리를 통한 초정Si 입자미세화 방안은, 초정Si의 핵생성에 필요한 P성분의 손실을 사전에 예방하여 초정Si의 불균질 핵생성 seed인 AlP의 역할을 증대시켜 초정Si을 미세화시키는데 기여하게 되는 것으로 사료된다.

4. 동일한 Ca함량 조건에서 용탕의 냉각속도가 빠를수록 초정Si 입자크기는 미세하였다. 탈 Ca처리에 의해 Ca함량 5 ppm인 조건에서 금형주조한 시료의 초정Si 입자크기는 쉘몰드주입 시료의 초정Si 입자크기의 약 1/3 정도이다.

5. 초정Si 입자를 미세화시키기 위해 용탕의 탈 Ca 처리가 AlCuP 미세화제 첨가보다 더 효과적인 미세화 방법이었다.

참 고 문 헌

[1] J. L. Jorstad : Transaction, "Refinement of Hypereutectic Al-Si Alloys", 95(1987)303-314.

[2] J. B. Andrews : AFS Transactions, "A New, Highly Wear-Resistant Aluminum -Silicon Casting Alloy for Automotive Engine Block Applications" 92(1984)209-216

[3] J. Zhou, J. Duszczyk and B. M. Korevaar : J. Mater. Sci., 26(1991)3041.

[4] E. L. Rooy : AFS Trans., 80(1972)421.

[5] Wolfgang Schneider : 'Light Metals', ed. Subodh K. Das, The Minerals, Metal, and Materials Society (1993)815.

[6] T. Kobayashi, H. J. Kim and M. Niinomi : Materials Science and Technology, 13(1997)497.

[7] T. Kobayashi, M. Niinomi, M. Yamaoka, Y. Shimomura and T. Harata : J. Jpn Inst. Light Met., 43(1993)581.

[8] A. Hellawell : Prog. of Metals. Sci., 15(1973)1

[9] K. F. Kobayashi, L. M. Hogan : J. Crystal Growth, (1985)1961

[10] G. A. Colligan, M. A. Gunes : AFS Trans., 91(1973)359

[11] M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, Inc(1974)

[12] H. Fredricksson, M. Hillert, N. L. Lange : J. Inst. Metals, 101(1973)285

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

[14] S. Ghosh, W. J. Mott : AFS Trans., 72(1964)721

[15] R. Elliot : "Eutectic Solidification Processing" Butterworths, London, 1983

[16] J. C Weiss and C.R. Loper, Jr., : AFS Trans., 95(1987)51

[17] O. A Atasoy, F. Yilmaz and R. Elliott : J. Crystal Growth, 66(1984)137

[18] C .R Loper, Jr., C.B. Kim, K.M. Htun and R.W. Heine : AFS Trans., 75(1967)520

[19] M. G Urdea and Y.P Telang : Met. Eng. Quat., 1(1961)54

[20] C. B. Kim, R.W. Heine : J. Inst. Metals, 92(1963-4)367

[21] M. G. Day, A. Hellawell : Proc. Royal Soc., Series A, 305(1968)473

[22] F. L. Arnold, J. S. Prestly, AFS Trans., 69(1961)520

[23] E. E. Stonebrook, AFS Trans., 68(1960)397

[24] W. Bonsack, ASTM Bulletin, (1943)41

[25] R. J. Kissling and O. Tichy : AFS Trans., 67(1959)347

[26] B. A. Parker, D. S. Saunders, J. R. Griffiths : Metals Forum, 5(1982)48

[27] H. A. H. Steen, A. Hellawell, Acta Metal., 20(1972)363

[28] Y. P. telang, AFS Trans., 71(1963)232

[29] M. G. Day : J. Inst. Metals, 98(1970)57

[30] C. M. Yen, W. J. Evans and R. S. Cole : AFS Trans., 98(1985)199

[31] A. Cibula : J. Inst. Metals, 80(1951~1952)1

[32] P. B. Crossley and L. F. Mondolfo : Modem Casting, 49(1966)53

[33] J. E. Gruvleski and B. M. Closset : The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys, The American foundrymen's Society, Inc., (1990)

[34] JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed., ACS, Midland, Michigan, USA, 14(1985)696.

[35] Sterner-Rainer : U. S. Patent 1, 940, 922, Dec.26, 1993.

[36] N. Tenekedjiev, D. Argo and J. E. Gruzleski : AFS Transactions, "Sodium, Strontium, and Phosphorus Effects in Hypereutectic Al-Si Alloys", 97(1989)127.

[37] Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH, (1992)340.

[38] Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, ASM, Metals Park, OH., USA, (1984)346.

감사의 글

뒤늦게 전공에 흥미를 느끼고 김현주교수님의 지도를 받으면서 석사과정을 마치는 이 시점에서 되돌아보면 너무나 힘들고 어려웠지만, 지금에서야 이런 힘들고 어려운 시기가 나를 조금이나마 성장할 수 있는 계기의 발판이라고 생각을 합니다.

너무나도 부족한 저를 위해, 많은 질책과 가르침을 주신 김현주 교수님께 3년 동안 지도해 주신 것에 깊은 감사를 드리는 것과 함께 교수님의 기대에 만족스러운 모습을 못 보여 드려서 죄송할 따름입니다. 그러나 앞으로의 취업전선에서도 교수님의 연구자세를 잊지 않고 노력하는 모습을 보여드리도록 하겠습니다.

더불어, 석사과정 동안 많은 전공지식과 조언을 아낌없이 해 주신 김창규, 오이석, 김한군, 이종문, 강창룡 교수님께도 감사를 드립니다.

괴롭거나 힘들 때 언제나 나의 길동무가 되어준 김성재와 상훈이 형, 김호성, 김윤현 동기들과 정상훈, 이원희 아우들에게도 감사의 마음을 전합니다.

아울러 같은 실험실 생활을 하면서 본 논문을 수행함에 있어 바쁘거나 힘들 때 언제나 도움을 주신 임종민 선배와 박정욱, 김성일, 이지원, 김성환, 배유명, 조치만, 주덕관, 김우천, 장우민, 김효중 후배들에게 감사를 드리고, 실험실 선배로서 많은 조언을 해 주신 손광진, 천진호 선배님들에게도 감사드립니다.

오늘의 제가 석사과정을 수료하기 전까지 어렵고 힘든 생활속에서도 정성으로 후원해 주신 아버님, 어머님께 끝없는 감사를 드립니다.

2004년 2월

김 응 진