

論 文

鑄型粘結材에 의한 Al-Cu合金의 凝固組織에 관한 研究

崔昌鈺*, 李啓完**

Effects of Mold Binders on Solidification Structures of Al-Cu Alloys

Chang Ock Choi*, Kye Wan Lee**

ABSTRACT

The effects of various kind of molds on cast structures were studied in Al-4.5% Cu and Al-8% Cu alloys. Five kinds of sand molds which were mixed with different binders and a metal mold were used. Density, dendrite arm spacing and dendrite arm length of the cast alloys were greatly affected by quantities and materials of mold binders. The macrostructures examined were entirely equiaxed grains with little influences of types of molds. It is possibly due to the separation of growing crystals from the mold wall at the initial stage of solidification.

1. 緒 論

鑄物の 機械的 및 物理的 性質에 크게 영향을 미치는 凝固組織으로서의 結晶의 크기, 形態, 方位, 合金元素의 分布, 晶出物 및 氣孔 등을 대상으로 열거할 수 있을 것이다. 이와 같이 凝固組織에 영향을 미치는 要因으로서 凝固條件이나 合金成分 등에 대하여 많은 研究가 이루어지고 있으나 아직 不明한 點이 많다. 凝固條件으로서의 鑄型材의 熱的 性質이 크게 영향을 미치는 것으로 結晶遊離說¹⁾에 의하면 鑄型에 熔融金屬을 鑄込하면 鑄型의 材質에 따라서 鑄型壁內面으로부터 熱流速이 다르므로 鑄型壁面에서 結晶의 生成, 遊離 및 遊離된 結晶의 再熔解에 의하여 鑄造組織이 變化하는 것으로 보고하고 있다.²⁾ 또한 鑄造材는 不純物相과 合金成分의 非平衡相이 존재하여 이들 相의 分布나 量은 dendrite의 크기와 더불어 機械的 性質에 현저히 영향을 미치고 있다.³⁾ 鑄型에 鑄込된 熔融金屬은 鑄型壁面上에서 不均質核生成이 일어나며 또한 生成된 結晶의 遊離 및 成長은 熔融金屬의 溶質 및 不純物에 의하여 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. ⁴⁾ 그러므로 각종 鑄型粘結材가 開發, 利用됨

에 따라 여러가지 鑄型에 鑄込된 熔融金屬은 凝固時 동일한 鑄型의 骨材(硅砂)라 하여도 사용하는 粘結材의 종류에 의하여 鑄型壁으로부터 結晶의 生成, 遊離에 미치는 영향에 關하여 鑄塊의 密度, dendrite의 크기, 偏析 등에 注目하여 凝固組織을 조사하고자 하였다.

따라서 本 研究에서는 Al-Cu系合金 중에서 鑄物用合金인 ACIA種의 基本組成으로 사용량이 많은 時效硬化性을 갖는 Al-4.5% Cu合金과 또한 Cu濃度가 통상의 溶體化溫度에서 固溶可能한 이상의 高組成인 Al-8% Cu亞共晶合金에 대하여 각종 鑄型에 鑄込, 凝固함에 따라 凝固組織에 미치는 鑄型粘結材의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 實驗方法

本 實驗에 사용한 Al-4.5% Cu合金 및 Al-8% Cu合金은 工業用 純Al(99.7%) 및 Al-35% Cu母合金을 사용하여 熔解하였다. 또한 熔解된 熔融金屬은 Fig 1에 표시한 크기의 각종 砂型과 鑄鐵製金型에 鑄込하였다. 砂型은 生型, CO₂型, 시멘트型, 후란型 및 셀型으로 이들의 配合比는 Table 1과 같다. 한편 合金의 熔解 및 鑄込은 Fig. 2에 표시한 종래

* 東亞大學校 副教授
** 漢陽大學校 教授

사용한 裝置 5) 와 동일한 自然落下方式의 것을 이용하였다.

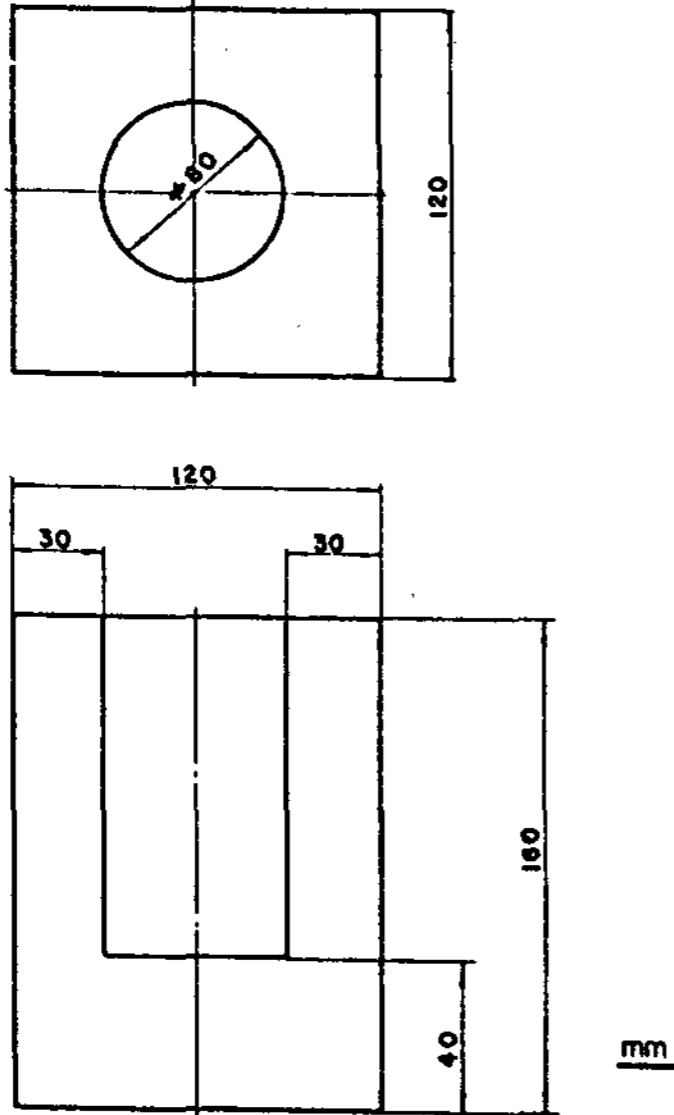


Fig.1 Mold dimensions.

3에 표시한 바와 같이 A부분은 macro 와 B부분은 micro 組織을 관찰하였으며 Fig 4에 표시한 A 및 B부분은 密度를 測定하고 B₁ 부분에 대해서는 鑄塊의 위치에 따라 Cu의 偏析을 조사하였다.

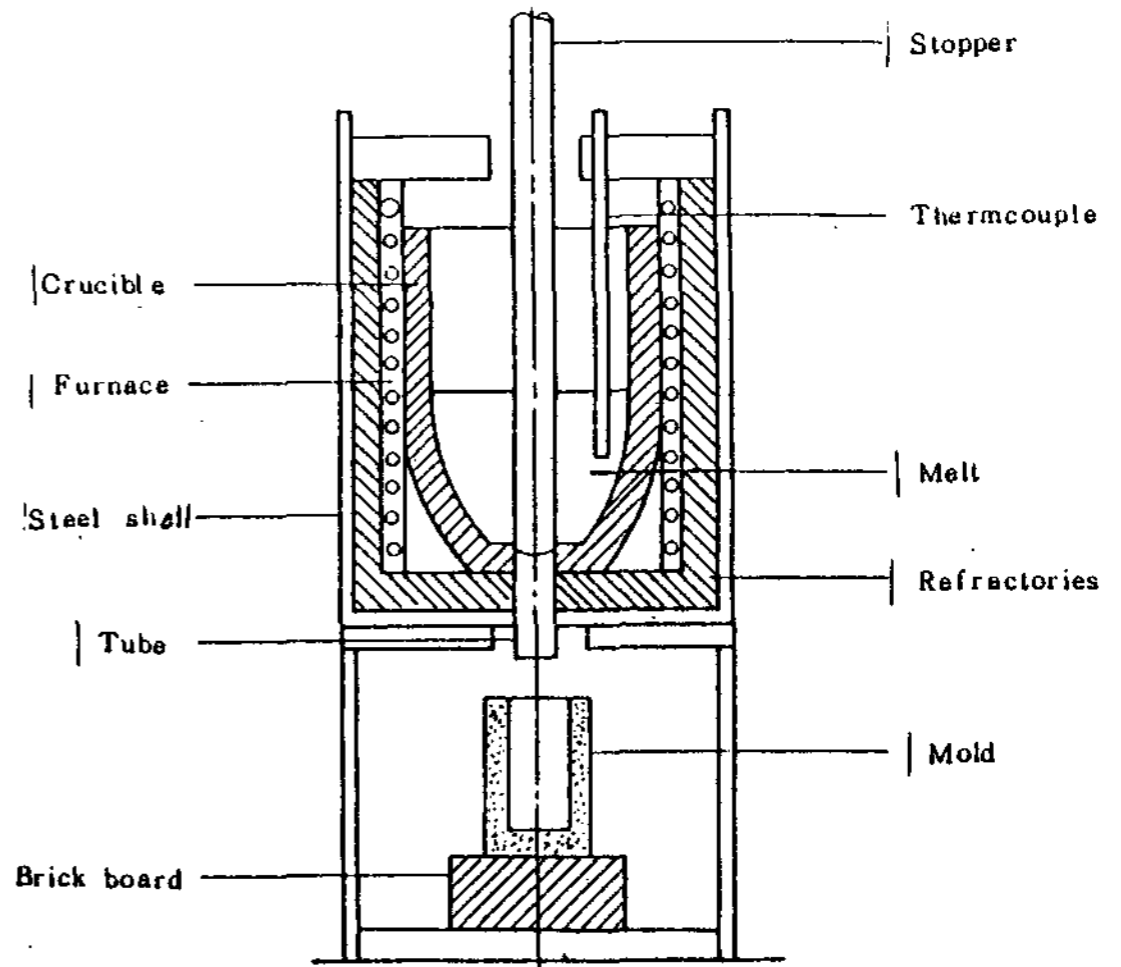


Fig.2 Experimental apparatus.

Table.1 Molding sand mixtures

(wt. %)

Mold	Sand	Binders	Additives
Green Mold	silica 100	bentonite 8	water 6
CO ₂ Mold	silica 100	water-glass 6	CO ₂ gas 8
Cement Mold	silica 100	cement 10	water 8
Furan Mold	silica 100	furan resin 1.5	catalyst 50
Shell Mold	silica 100	phenol resin 3	rosin 0.3
Metal Mold	grey castion	-	-

熔融金屬의 鑄込溫度는 Al-4.5% Cu 合金의 경우는 680°C 및 760°C로 하고 Al-8% Cu 合金의 경우는 680°C와 720°C로 하였으며 이들 合金의 化學成分分析의 예는 Table 2와 같다.

凝固 후 얻은 鑄塊의 크기는 대략 60mmφ × 120mm로 이를 중앙에서 수직으로 中心軸上을 切斷하여 Fig

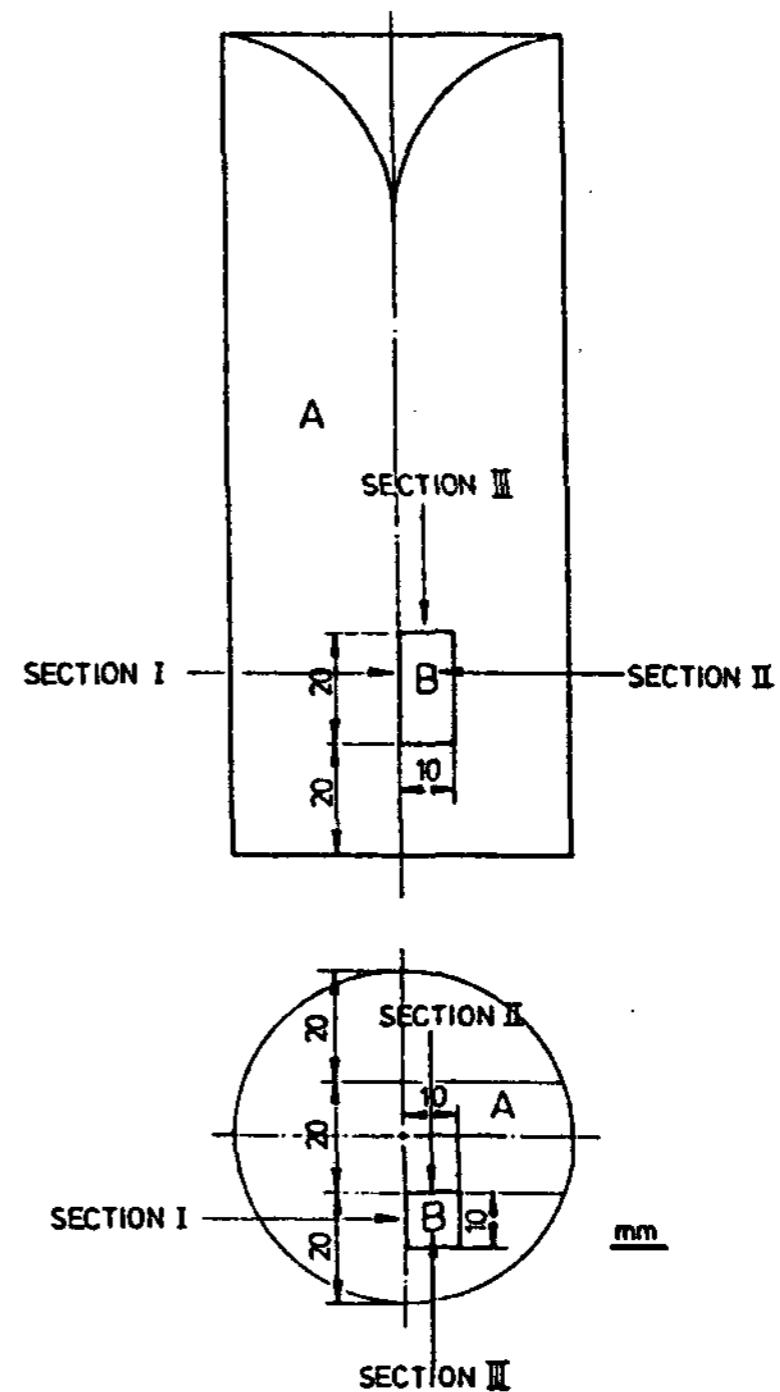


Fig.3. Location and details of specimens taken for micro- and macroexamination.

Table. 2 Chemical composition of Al-Cu alloy ingots.

Kind	(wt : %)											
	Al	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr	Sn	Pb
Al - 4.5 % Cu	95.07	4.46	0.06	-	tr	0.31	tr	0.02	tr	0.02	0.04	0.02
	95.19	4.48	0.05	-	tr	0.28	-	tr	tr	tr	tr	tr
Al - 8.0 % Cu	91.55	7.96	0.14	-	tr	0.32	tr	0.01	tr	tr	0.01	0.01
	91.47	8.02	0.07	-	tr	0.36	tr	0.03	tr	0.03	0.01	0.01

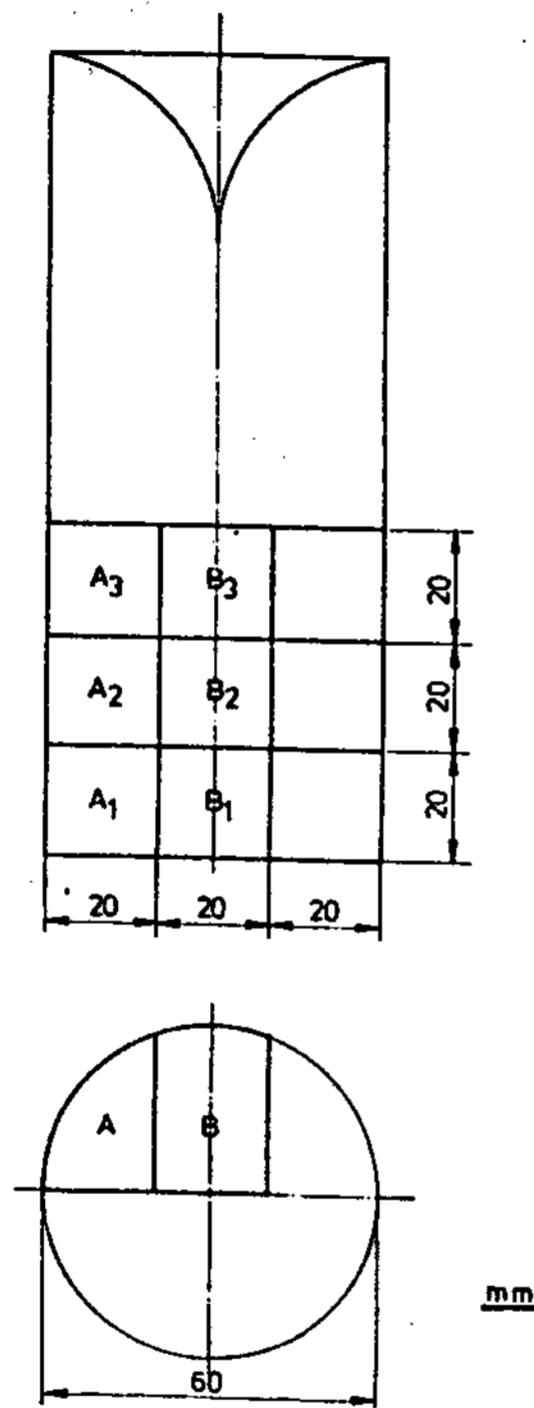


Fig.4 Location and details of specimens taken for density measurement.

3. 實驗結果 및 考察

3-1 鑄塊의 密度變化

使用한鑄型의種類 및鑄込溫度別鑄塊의密度測定結果를 Al-4.5% Cu合金에 대해서는 Fig.5에 표시하고 Fig.6은 Al-8.0% Cu合金에 대하여鑄塊의測定位置別로 나타내었다. 또한鑄塊의位置別密度的 평균값은 Fig.7에 나타낸다.

Fig.5에 표시한 바와 같이 Al-4.5% Cu合金에 대하여 CO₂型, 시멘트型, 셸型 및 후란型에 있어서는鑄込溫度가 낮은 경우가 密度가 높고鑄込溫度가

높으면 密度가 낮으나 生型과 金型에 있어서는 이와 반대로鑄込溫度가 높은 760°C에서는 密度가 높고鑄込溫度 680°C에서는 密度가 낮은 값을 나타낸다.

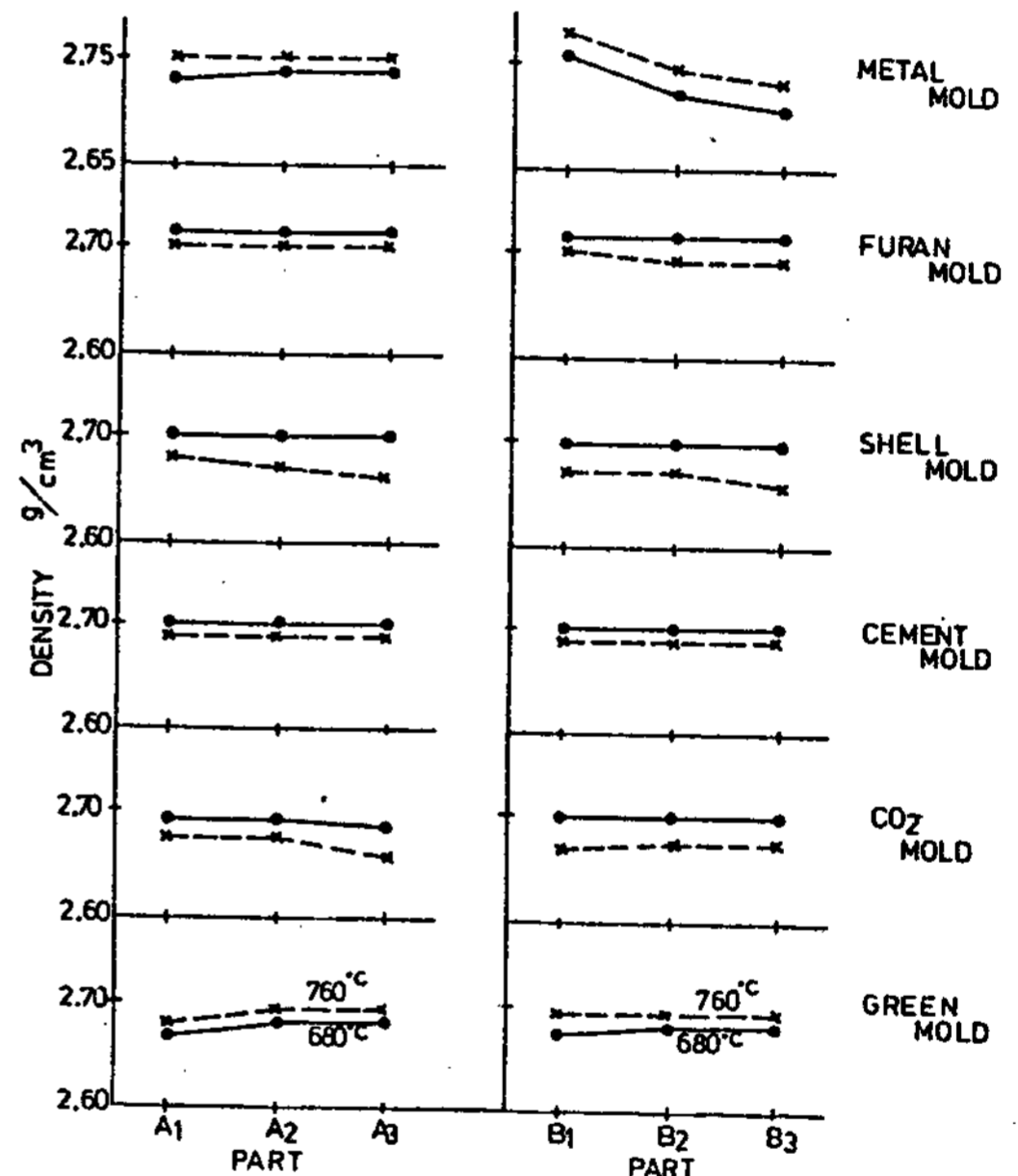


Fig.5 Effects of kind of molds and pouring temperatures on density of Al-4.5% Cu alloy.

또한 Fig.6에 표시한 바와 같이 Al-8% Cu合金에 있어서는 Al-4.5% Cu와 같은 경향을 나타내고 있으나 CO₂型에 있어서는 生型과 같은 경향을 나타내고 있다.

Al-Cu系合金에 있어서鑄塊의密度變化는鑄塊에 함유되어 있는微細한氣孔에 의존하는 것으로鑄塊에氣孔의量이 증가하면密度는 감소하게 된다.

Al合金熔湯의凝固時에 있어서樹枝狀晶間에는 많

은 氣孔이 生成하는 것으로 이와 같은 氣孔의 量은 高純度 Al에 비하여 Fe, Si 등의 不純物元素 혹은 Cu, Mg, Si 등과 같은 合金元素의 添加에 의하여 현저히 增加하며 또한 凝固冷却速度가 적으면 增加한다. 6) 凝固冷却速度가 크면 熔湯中の 水素는 固相에 過飽和 固溶하여 氣孔의 量이 감소하는 것이 豫상된다. 따라서 Al 合金에 있어서 氣孔의 原因은 主로 水素 gas 에 의한다.

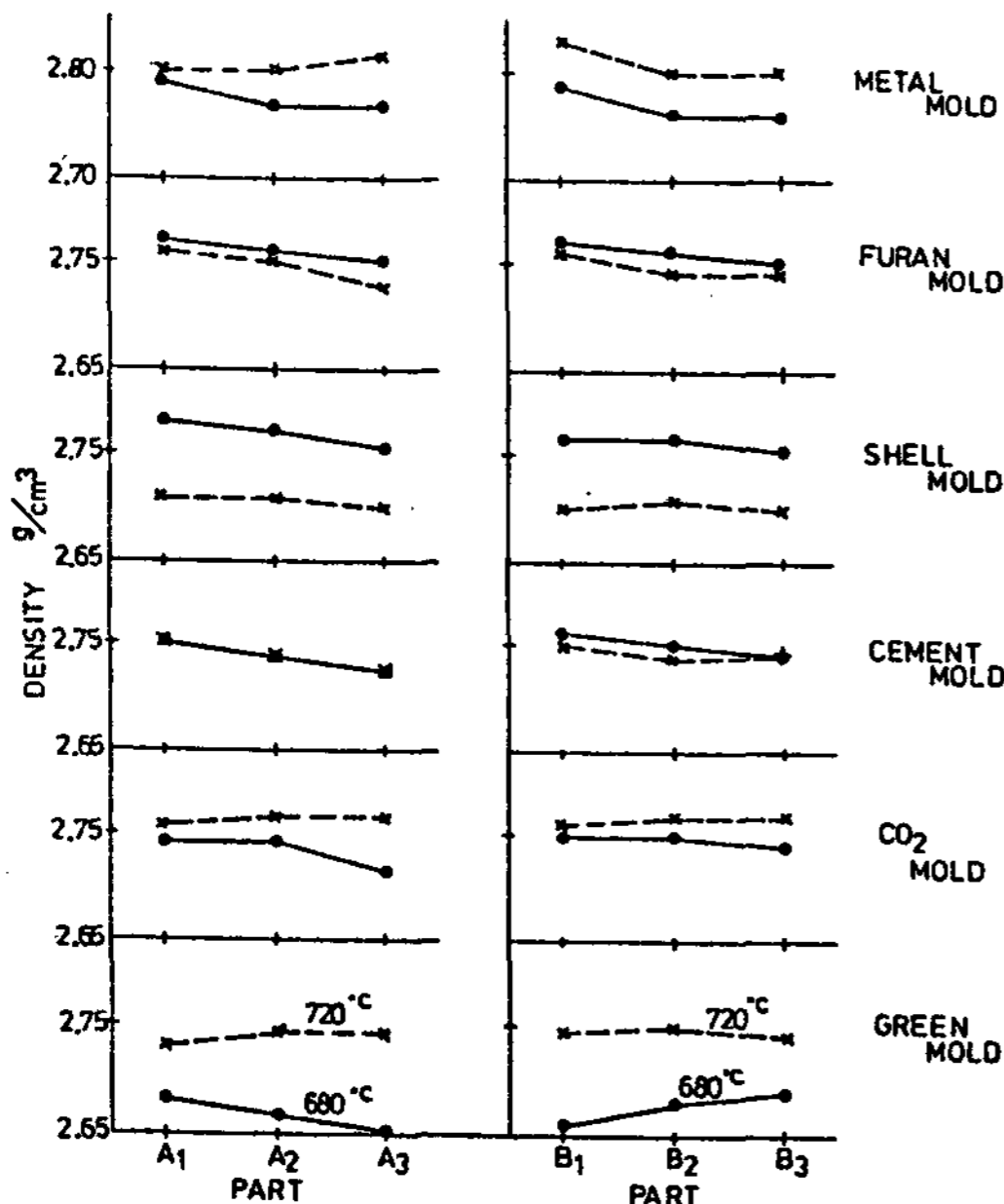


Fig.6 Effects of kind of molds and pouring temperatures on density of Al-8.0% Cu alloy.

Al 合金에 있어서 水素溶解量의 특징은 Al을 熔湯으로부터 凝固하여 鑄塊가 되는 때에 커다란 水素gas의 過飽和狀態를 갖게 되어 鑄塊 中에 氣孔을 발생하거나 收縮巢缺陷을 조장하는 요인이 된다. Al 熔湯中에 함유하는 水素源은 대부분이 물(水)과 Al이 다음과 같은 化學反應⁶⁾에 의하여 발생하는 水素이다. $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$ 大氣 中의 水分도 Al과 高溫이 되면 급격히 反應하여 Al 中의 水素量을 증가시킨다. 따라서 熔融金屬 鑄造時 水素가스의 根源은 熔湯中の 水素의 근원 이외에 鑄型으로 인한 水素의 根源도 고려하여야 할 것이다. 그러므로 鑄型中の 水素가스의 根源으로서는 ① 鑄物砂의 混練時 가해지

는 水分 ② 각종 有機粘結材 및 補助材의 分解 ③ 粘土類의 結晶水 ④ 再吸濕水分 등을 열거할 수 있을 것이다. 7)

한편 각종 鑄型의 가스 發生量은 Table.3⁸⁾와 같다. 鑄型의 수소가스 발생량이 많으면 密度가 낮은 경향을 나타내고 있으므로 Al 鑄塊의 密度와 鑄型의 수소가스 발생량은 어떤 관계를 갖고 있다. 또한 鑄込溫度에 따른 密度의 變化는 鑄込溫度가 높으면 가스의 溶解度가 증가하여 密度가 낮은 값을 나타내고 있으나 冷却速度가 증가하면 水素는 固相에 過飽和 固溶하므로 氣孔의 양이 감소한 것으로 추정한다. 또한 Al 合金에 있어서 水素의 溶解度는 合金元素의 종류에 의하여 변화하는 것으로 Opie 등⁹⁾에 의하면 Cu, Si에 대해서는 함유량이 증가할수록 熔湯中の 水素溶解度가 감소하므로 Fig.7에서 보인 바와 같이 Al-4.5% Cu 合金과 Al-8% Cu 合金을 비교하면 Al-8% Cu 合金이 높은 값을 갖는 것은 合金成分으로 인한 水素溶解度 감소에 의한 것으로 사료된다.

한편 鑄塊表面部가 中心보다 密度가 높게 나타나는 것은 鑄塊表面部에서 Cu의 含有量이 높은 (Fig.10 참조) 逆偏析에 의한 요인으로 생각한다.

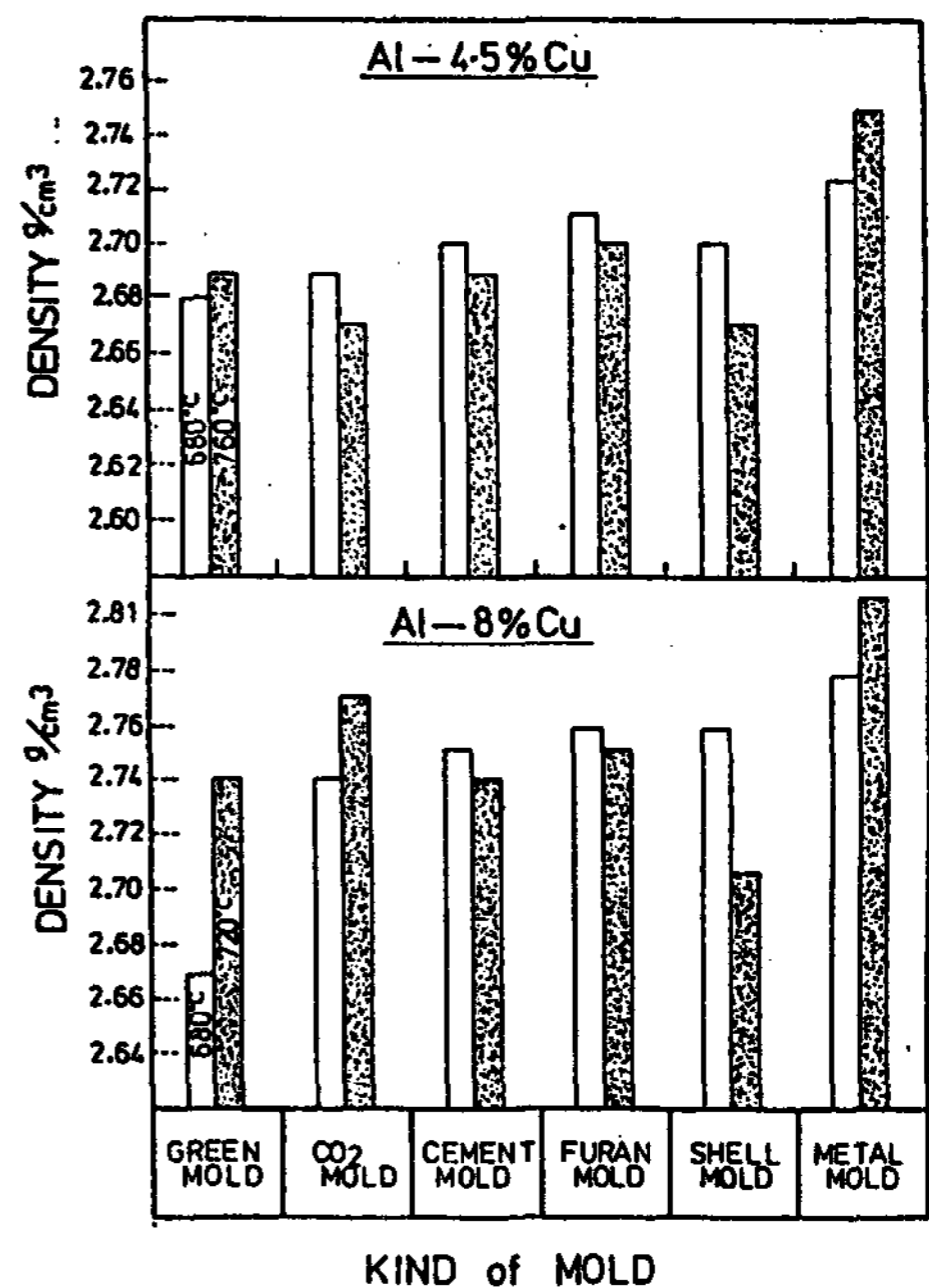


Fig.7 Effects of kind of molds and pouring temperatures on density of Al-Cu alloy ingots

Table.3 Gas volume of molds 8)

Kind of Mold	Gas Volume (ml)		
	H ₂	CO	CH ₄
Green Mold	110	57	-
CO ₂ Mold	81	53	-
Cement Mold	20	16	-
Furan Mold	82	54	7
Shell Mold	56	34	20

3-2 鑄塊의 凝固組織

각종 粘結材에 의한 鑄型에 Al-Cu 系合金의 熔湯을 鑄込, 凝固한 鑄塊를 절단하여 凝固組織을 관찰한 결과를 Al-4.5% Cu 合金과 Al-8% Cu 合金에 대하여 각각 Fig.8 및 Fig.9에 나타내었다. Fig. 8 및 Fig. 9에서 보인 바와 같이 鑄込溫度에는 무관하게 모두 微細한 等軸晶으로 보이고 있으나 冷却速度가 빠른 金型은 鑄塊 外柱部에는 柱狀晶을 나타내고

있다. 鑄造組織에 있어서 等軸晶의 生成은 凝固의 초기 즉 安定凝固殼의 形成以前의 단계인 鑄型壁上에서 結晶의 生成, 遊離에 의한 것으로 이는 ① 溶質 및 不純物 ② 冷却速度 ③ 熔融金屬의 移動 ④ 鑄込溫度 등에 관계하므로 따라서 鑄型壁上에서 結晶의 生成은 不均質核生成과 熔融金屬의 溶質 및 不純物 등에 의하여 生成된 結晶이 遊離되어 成長하므로 等軸晶으로 나타나는 것으로 사료된다.

鑄型壁上에서 不均質核生成이 일어날 때 不均質核生成의 臨界核半徑 r^* 및 이때 自由 energy 變化 ΔG^*_{hetero} 는 다음 式으로 주어진다. 6)

$$r^* = -2(\sigma_{LC} \sin \theta) \times T_m / \Delta H_v \cdot \Delta T \dots ①$$

$$\Delta G^*_{hetero} = (16 \pi \sigma_{LC}^3 T_m^2 / 3 \Delta H^2 \Delta T^2) \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 4 \dots \dots \dots ②$$

따라서 液相으로부터 核의 原子移動의 活性化 energy ΔG_a 라 하면 核生成速度는 다음 式으로 나타낸다.

$$I = K_{exp} (-\Delta G_a / KT) \exp (-\Delta G^*_{hetero} / KT) \dots \dots \dots ③$$

그러므로 微細한 等軸晶은 不均質核生成에 의해서 核生成이 많이 일어나 遊離되는 것으로 凝固時의 不均質核生成場所는 鑄型壁이 된다.

共晶系合金에 있어서 凝固組織은 Al-Cu 系의 亞共

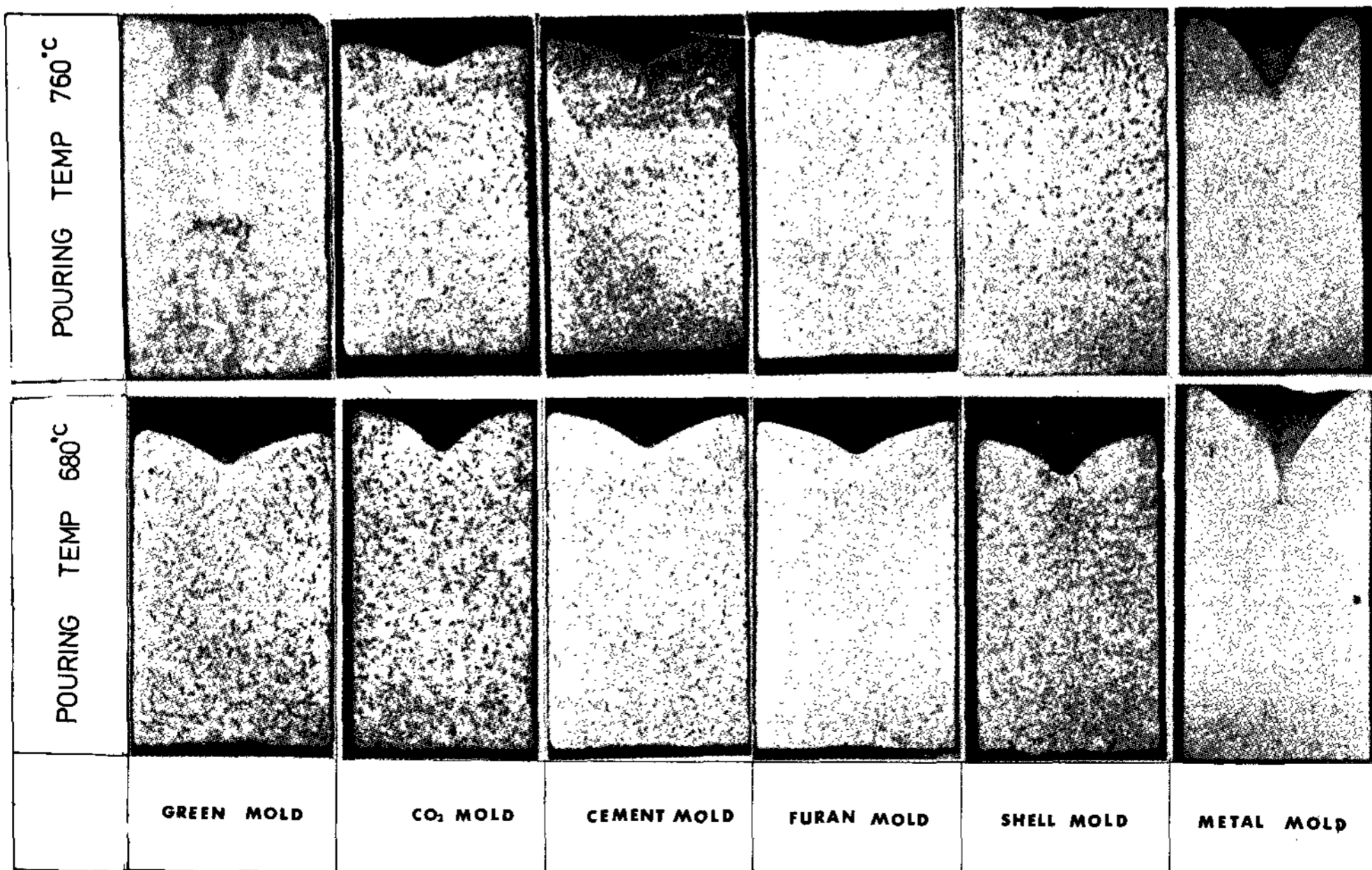


Fig. 8 Macrostructures of Al-4.5% Cu alloy ingots solidified in various mold poured at 680°C and 760°C

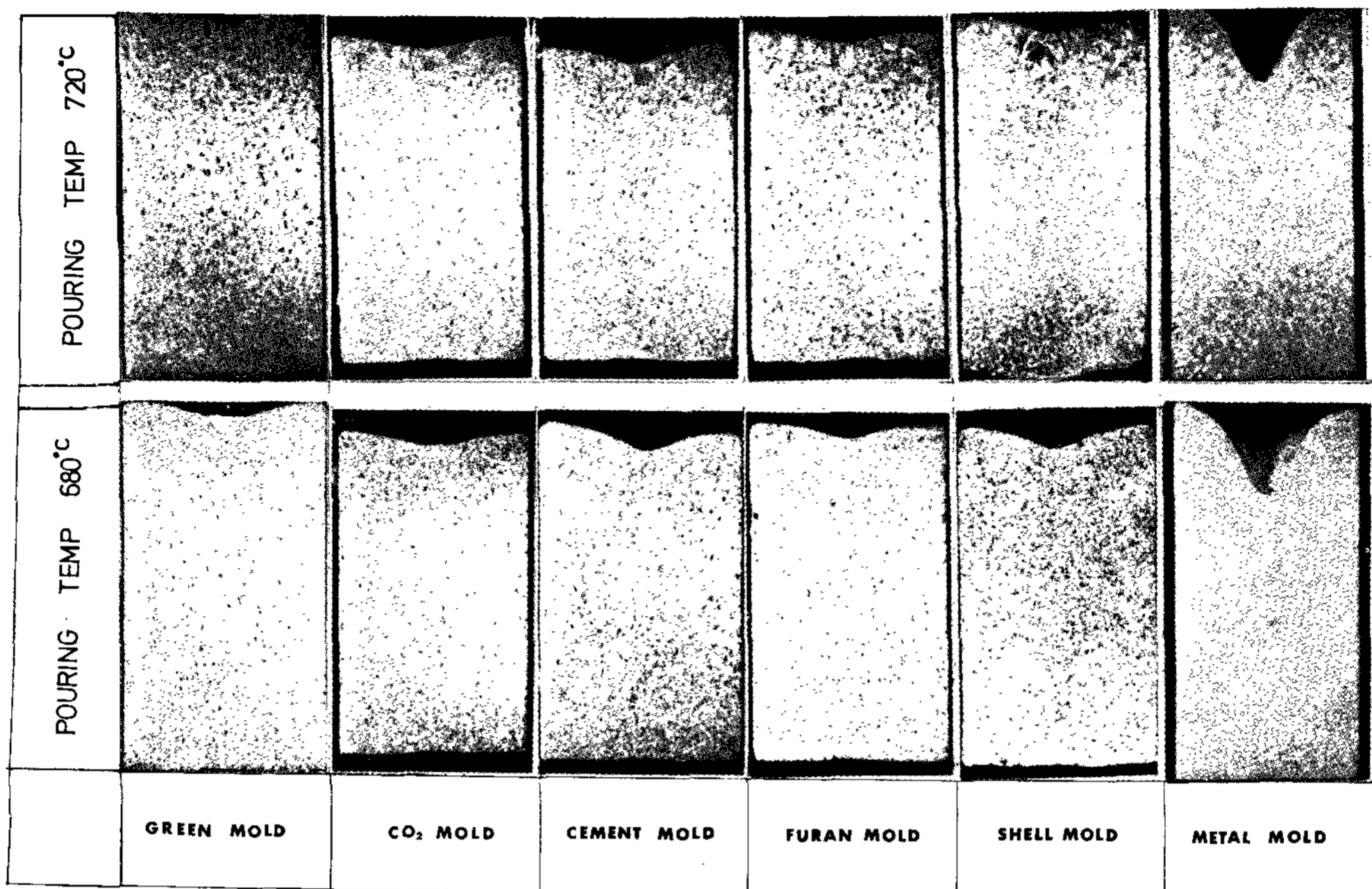


Fig.9 Macrostructures of Al-8% Cu alloy ingots solidified in various mold poured at 680°C and 720 °C

晶合金에서는 初晶 α 인 Al가 鑄型壁面上에서 生成, 遊離하여 鑄塊의 中央으로 이동되며 鑄型内에서 初晶이 遊離된 다음 殘液의 溫度가 그 合金의 共晶溫度에 최초로 도달하는 장소는 鑄型壁面上이므로 여기서 共晶의 結晶核이 生成되며 이때 鑄型壁 근방의 熔湯中에 不純物이나 또는 溶質과 熔湯의 강한 交互작용에 의하여 安定한 凝固殼을 형성하기 이전에 遊離되어, 初晶이 共晶先行相이 아니므로 熔湯中에 부유하는 初晶과 무관하게 等軸晶粒으로 成長하는 것으로 사료된다. 따라서 Fig.8 및 Fig.9에서 보인 바와 같이 初晶은 白色部分으로 나타내며 共晶은 黑色부분으로 나타내고 있다.

Al 合金의 凝固는 共晶組成의 合金을 제외하고 通常 α -dendrite의 生成과 成長으로서 進行한다. 溶質元素 및 不純物元素의 Cu, Mg, Zn, Si, Mn 및 Fe 등과 같이 分配係數 $k < 1$ 인 合金에서는 α -dendrite 形成과정에서 있어서 溶質 및 不純物元素가 凝固界面前方의 液相 中에 배출되어 凝固완료시에는 一般으로 非平衡相을 晶出하여 結晶偏析을 나타내어 溶質의 不均一分布가 생기게 된다. 따라서 鑄塊의 위치별 Cu 分析結果는 Fig.10과 같다. 이들 結果로부터 鑄型壁面上에서 生成된 結晶은 遊離되어 鑄塊

内部로 이동하여 우선적으로 成長되어 凝固하므로 鑄塊의 중심부분 보다 鑄塊의 外柱部가 Cu의 濃도가 높은 逆偏析으로 나타나는 것으로 사료된다.

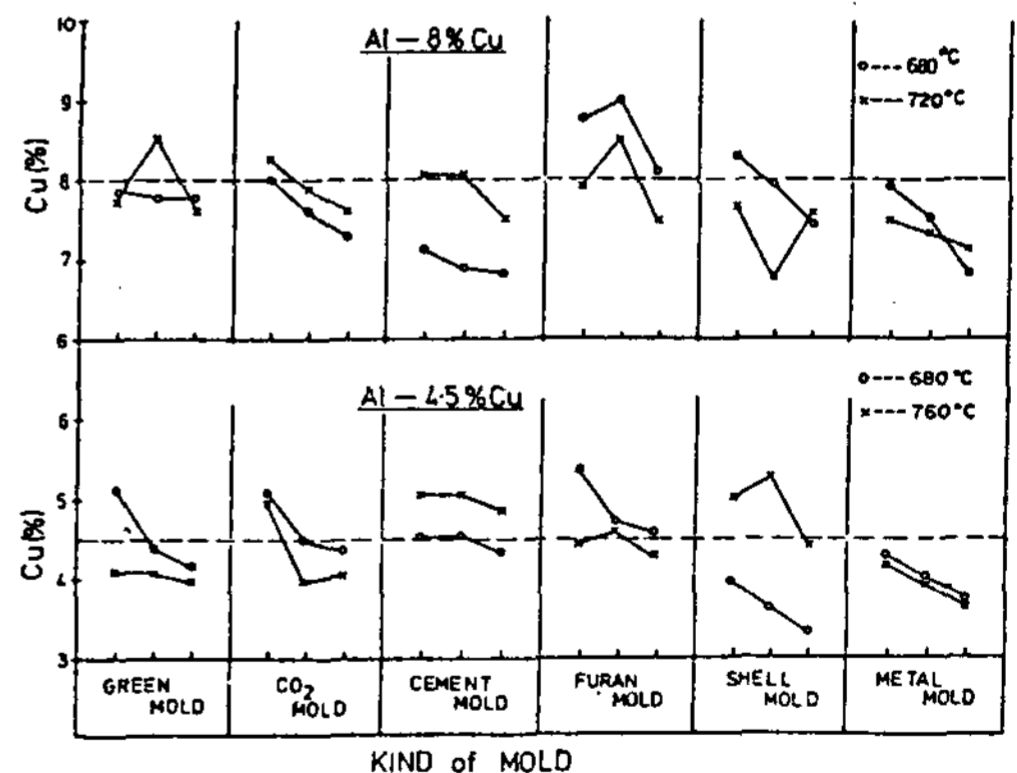


Fig.10 Variation in the Cu concentration in Al-Cu alloy ingots. The cross section taken from surface to center of ingot.

3-3 鑄造組織의 微細化

Al-Cu 系合金에 있어서 Cu 濃도가 通常의 溶體化 溫度에서 固溶可能한 Al-4.5% Cu 合金과 固溶限

以上の 高組成인 Al-8% Cu 合金에 대하여 鑄込溫度別 凝固組織에 미치는 鑄型粘結材의 影響을 검토하였다.

Fig.11 및 Fig.12는 Al-4.5% Cu 合金에 대하여 鑄込溫度別 各種 鑄型에 鑄込한 鑄塊의 위치별 (Fig.3) 顯微鏡 組織을 표시하며 Fig.13 및 Fig.14는 Al-8% Cu 合金에 대한 鑄塊의 顯微鏡組織을 나타낸다. 모두 樹枝狀凝固를 하였음을 알 수 있다. Al 合金에 있어서 樹枝狀組織은

$$G < \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0} \approx \frac{G}{R} < \frac{mC_o(1-K_o)}{DK_o} \dots\dots\dots ④$$

- 여기서 G : 液相중의 界面前方에 있어서 溫度勾配
- T_L : 平衡한 液相線溫度
- X : 界面으로부터의 거리
- R : 界面의 前進速度
- D : 液相중의 溶質의 擴散係數
- K_o : 平衡分配係數
- C_o : 平均組成 K_o < 1 일때
- m : 液相線의 勾配

$$\frac{G_L}{R_2} \leq A \frac{C_o}{K_o} \dots\dots\dots ⑤$$

여기서 A : 정수

상기 ④式 또는 ⑤式을 만족할 때 組成的 過冷이 일어나고 不安定相이 생겨서 樹枝狀型界面을 형성하며 성장한다.

Dendrite 組織에 대한 凝固條件의 影響에 대하여 적절하고 광범위하게 사용하는 척도는 dendrite arm spacing (DAS) 이다. 따라서 一次 dendrite arm 의 크기는 核生成에 이어 凝固前半의 冷却速度, 2次 dendrite arm spacing 및 dendrite shell 크기는 凝固개시로부터 共晶反應개시 까지의 凝固過程의 冷却速度에 의존한다.

그러므로 2次 dendrite arm spacing 을 冷却速度 또는 局部凝固時間에 대하여 나타내면 다음 식과 같다.

$$d = at_f^n = bc^{-n} = b \frac{1}{(GR)^n} \dots\dots\dots ⑥$$

- 여기서 d = 2次 DAS
- t_f = 局部凝固時間
- c = 凝固時의 冷却速度
- n = $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{3}$
- a, b = 상수

따라서 2次 DAS는 冷却速度가 증가함에 따라 짧게 된다. Dendrite arm 周邊液相에서 組成的過冷度가, 예를 들면 冷却速度가 증가하여 높게 되면 arm 이 不安定하게 되어 枝分을 만들어 組成的 過冷을 低減하여 arm間隔은 짧게 된다. 역으로 冷却速度가 저하하면 組成的 過冷度가 감소하여 arm 中에서 비교적 늦게 成長한 arm가 成長을 중지하여 arm 間隔이 증가한다.

따라서 Al-Cu 系合金에 대하여 2次 dendrite arm spacing(DAS) d 및 dendrite arm length (DAL) ℓ의 測定 (Fig.15) 결과 및 d/ℓ의 비를 Fig.16에서 Fig.19까지 나타낸다.

Fig.16 및 Fig.17에서 보인 바와 같이 Al-4.5% Cu 合金에 있어서 2次 DAS는 鑄込溫度에는 관계 없이 鑄型の 종류에 따라 金型이 가장 짧고 다음은 CO₂型, 生型, cement型 순으로 크게 shell型이 가장 크다. 한편 DAL은 CO₂型 및 生型이 길고 金型이 가장 짧다. 따라서 ℓ/d의 비는 金型이 제일 크고 다음은 CO₂型, cement型, furan型, 生型の 순이며 shell型이 가장 짧다.

또한 Al-8% Cu 合金인 Fig.18 및 Fig.19에 있어서도 Al-4.5% Cu 合金과 유사한 경향을 보이고 있다.

따라서 DAS는 熔融金屬의 凝固速度에 의존하며 DAL는 凝固時間에 따라 다소 變化하는 것으로 鑄込溫度가 높으면 DAL는 길게 나타내고 있다.

이상의 결과로서 DAL와 DAS는 鑄型的 粘結材에 의하여 變化하며 ℓ/d의 비가 큰 것이 dendrite가 微細化 함을 나타낸다. 따라서 2次 dendrite의 크기는 鑄型粘結材의 종류에 의하여 變化함을 알 수 있다. 또한 Al-Cu系 亞共晶合金의 構成相은 α-Al dendrite, 非平衡二元共晶 α+θ(Cu Al₂) 및 Al-Fe系化合物로 되어있다.

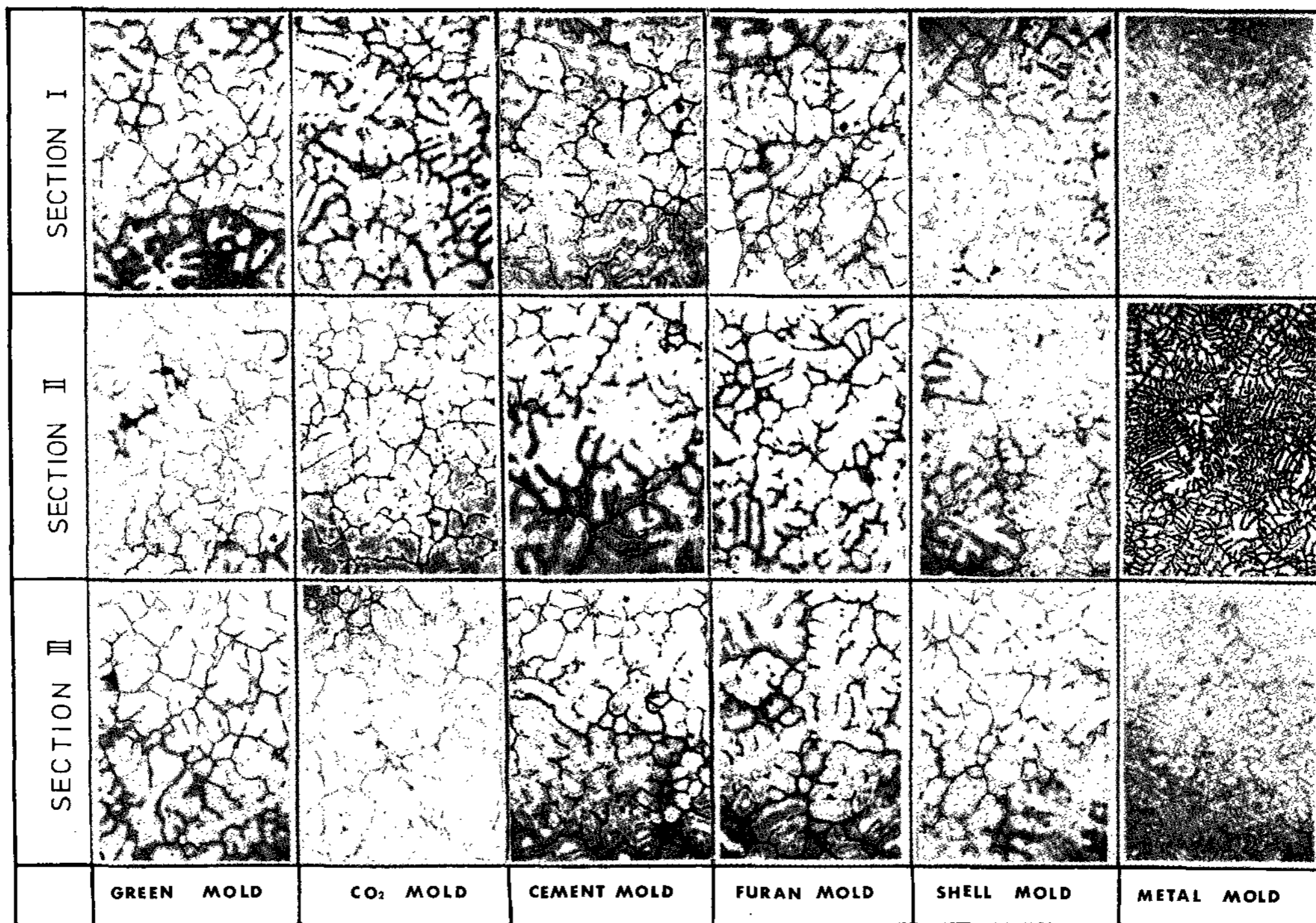


Fig.11 Microstructures of Al-4.5% Cu alloy ingots solidified in various mold poured 680 °C

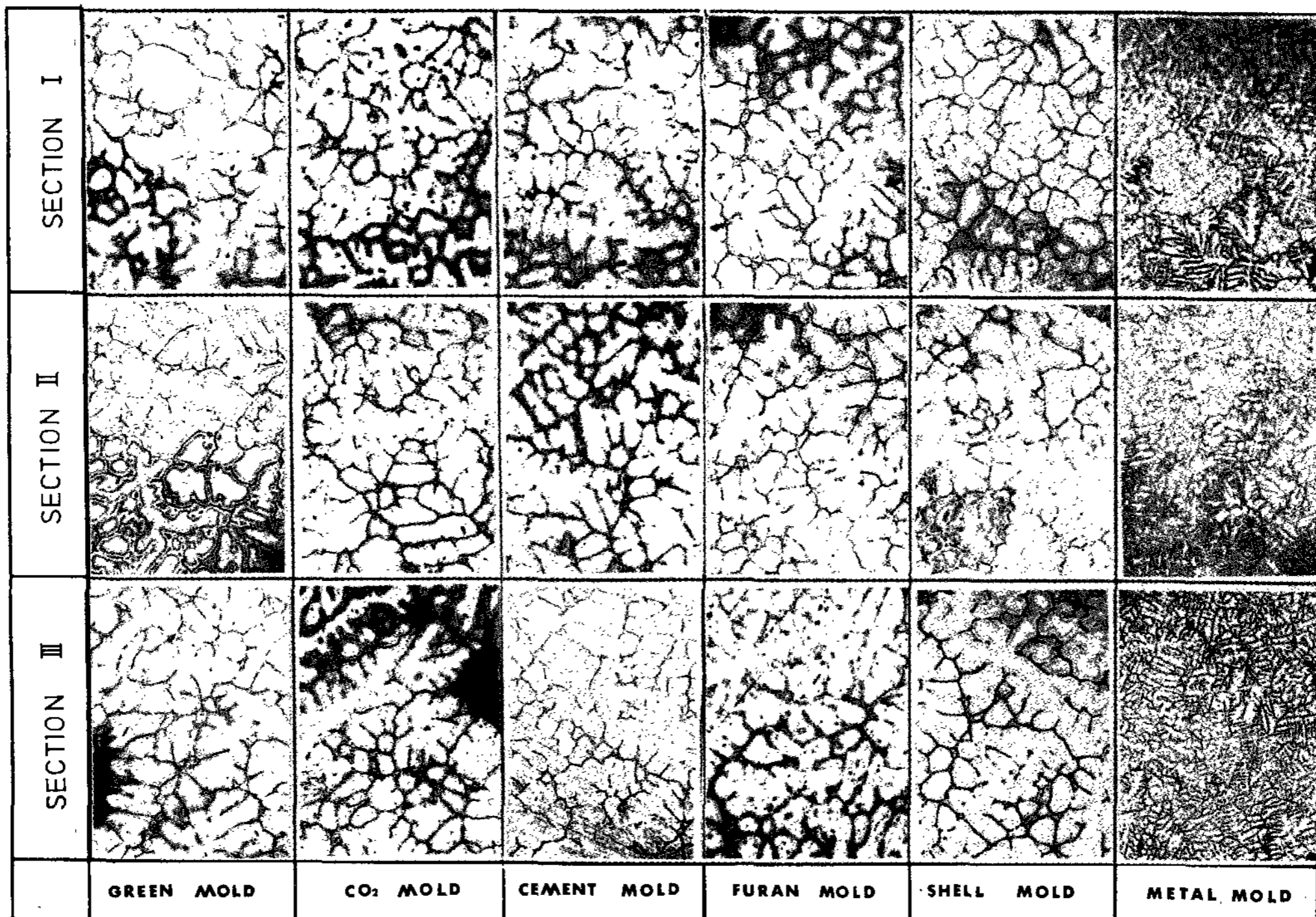


Fig.12 Microstructures of Al-4.5 Cu alloy ingots solidified in various mold poured at 760 °C

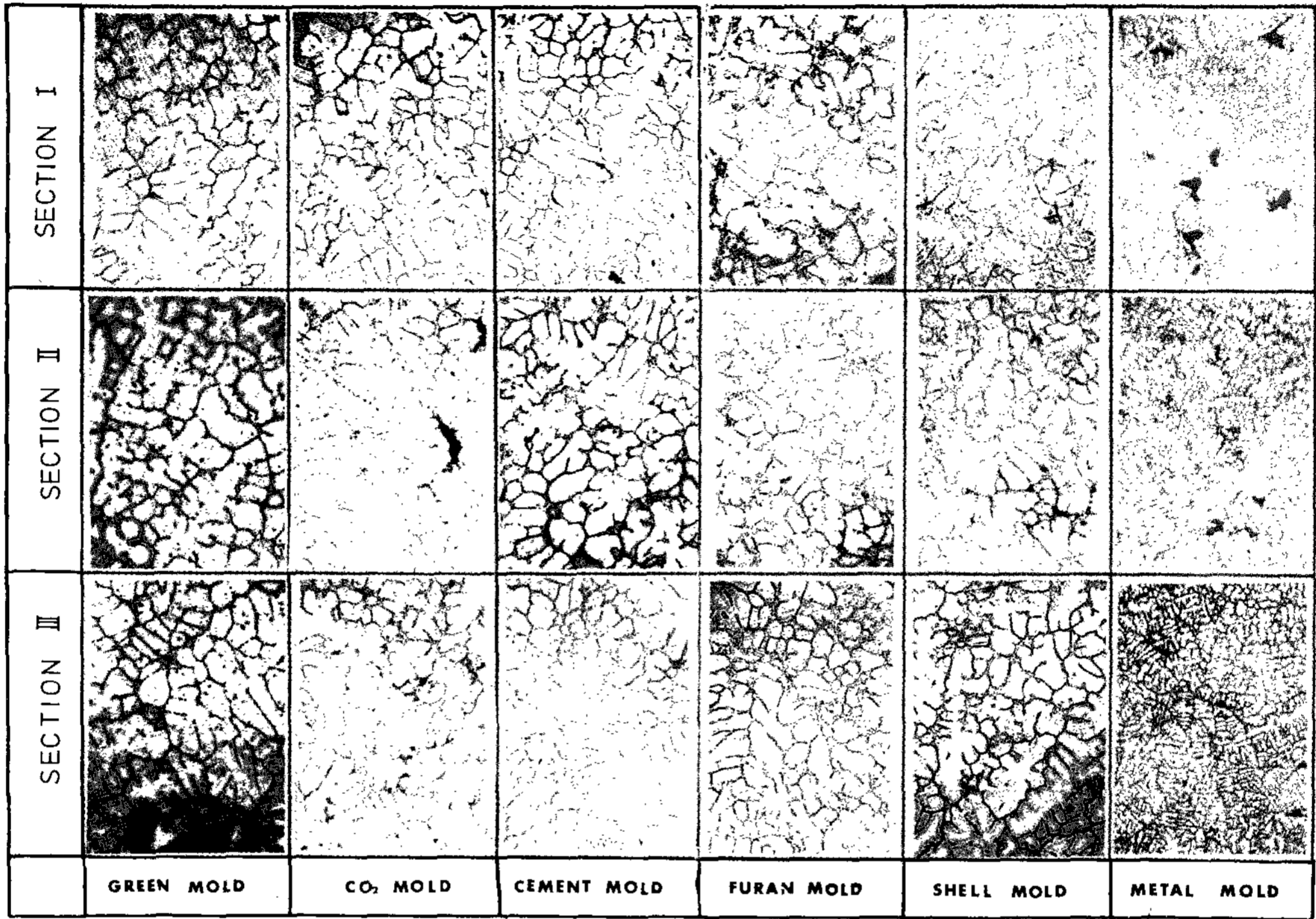


Fig.13 Microstructures of Al-8% Cu alloy ingots solidified in various mold poured at 680 °C

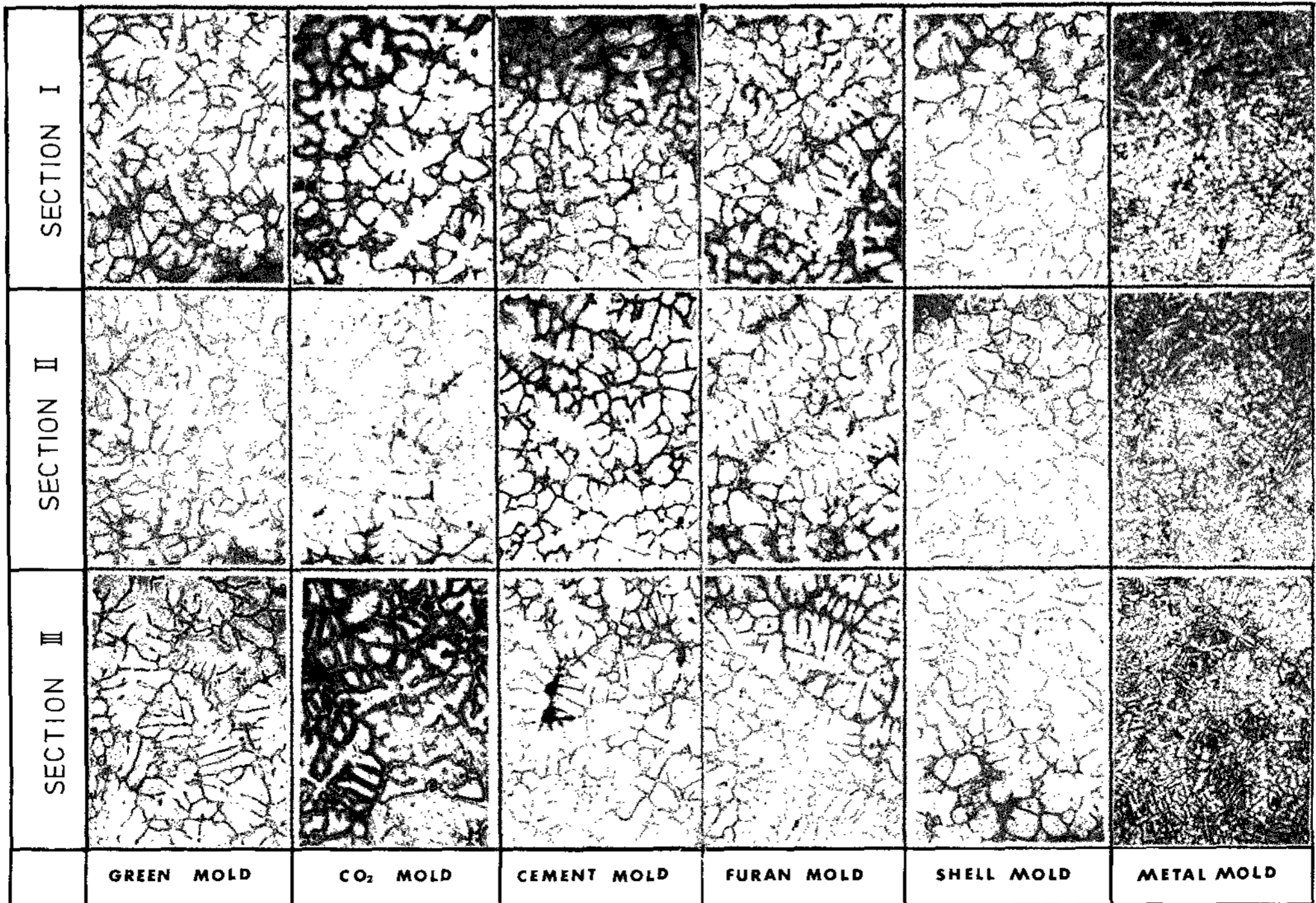


Fig.14 Microstructures of Al-8% Cu alloy ingots solidified in various mold poured at 720 °C

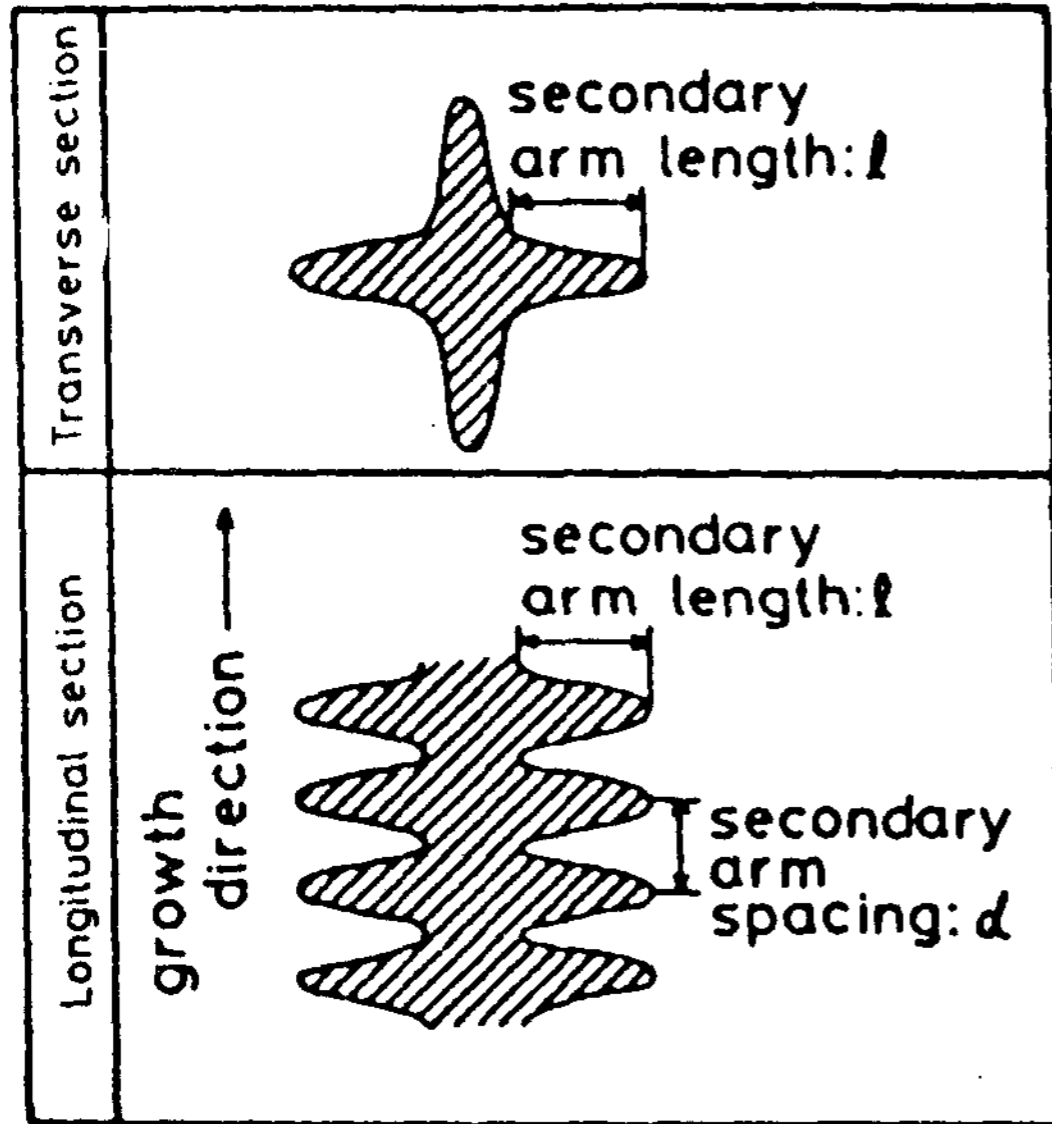


Fig.15 Measure of shape of secondary dendrite arm.

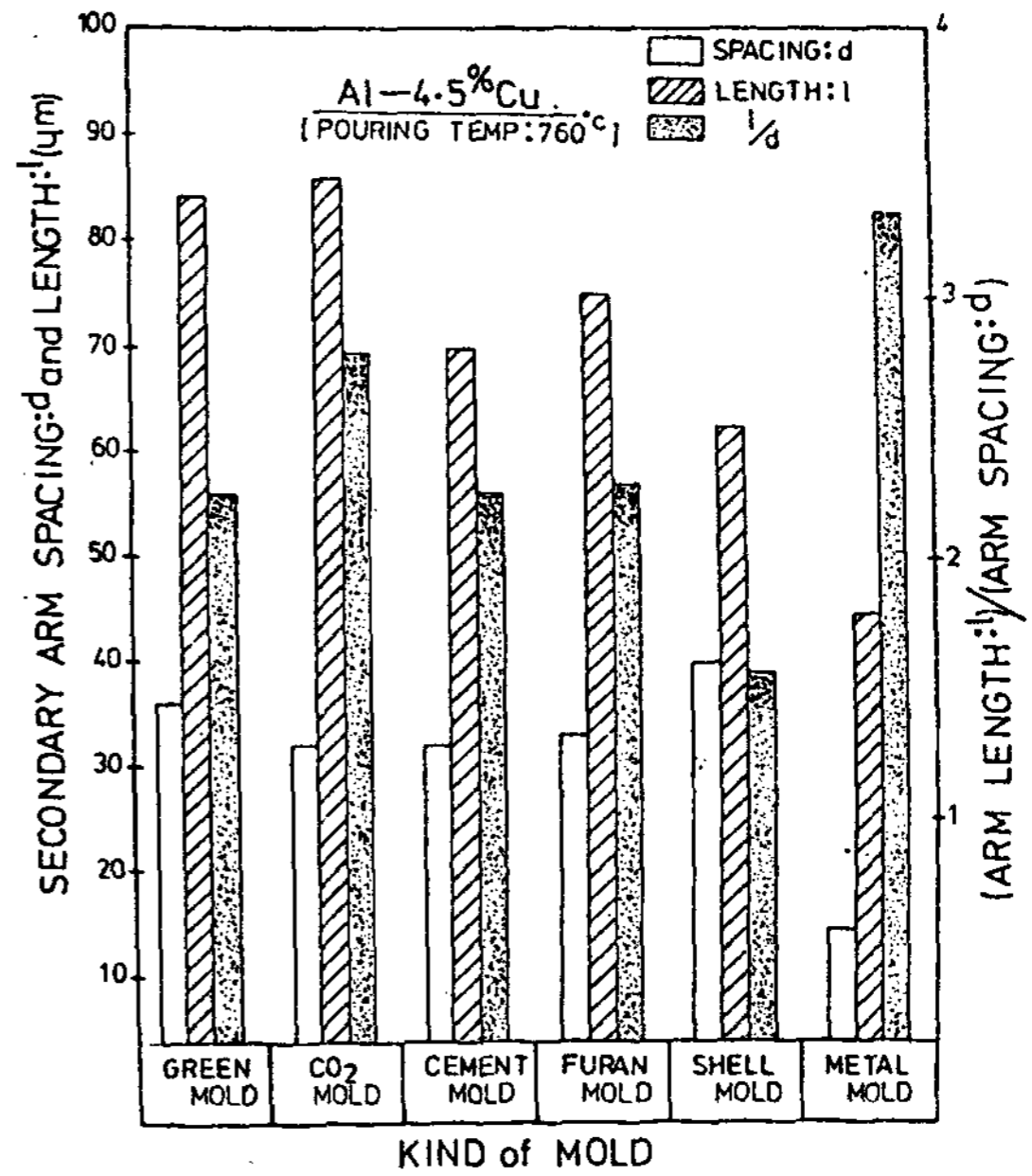


Fig.17 Secondary arm shape of α -dendrite measured in various mold solidifying structures of Al-4.5% Cu alloy poured at 760 °C

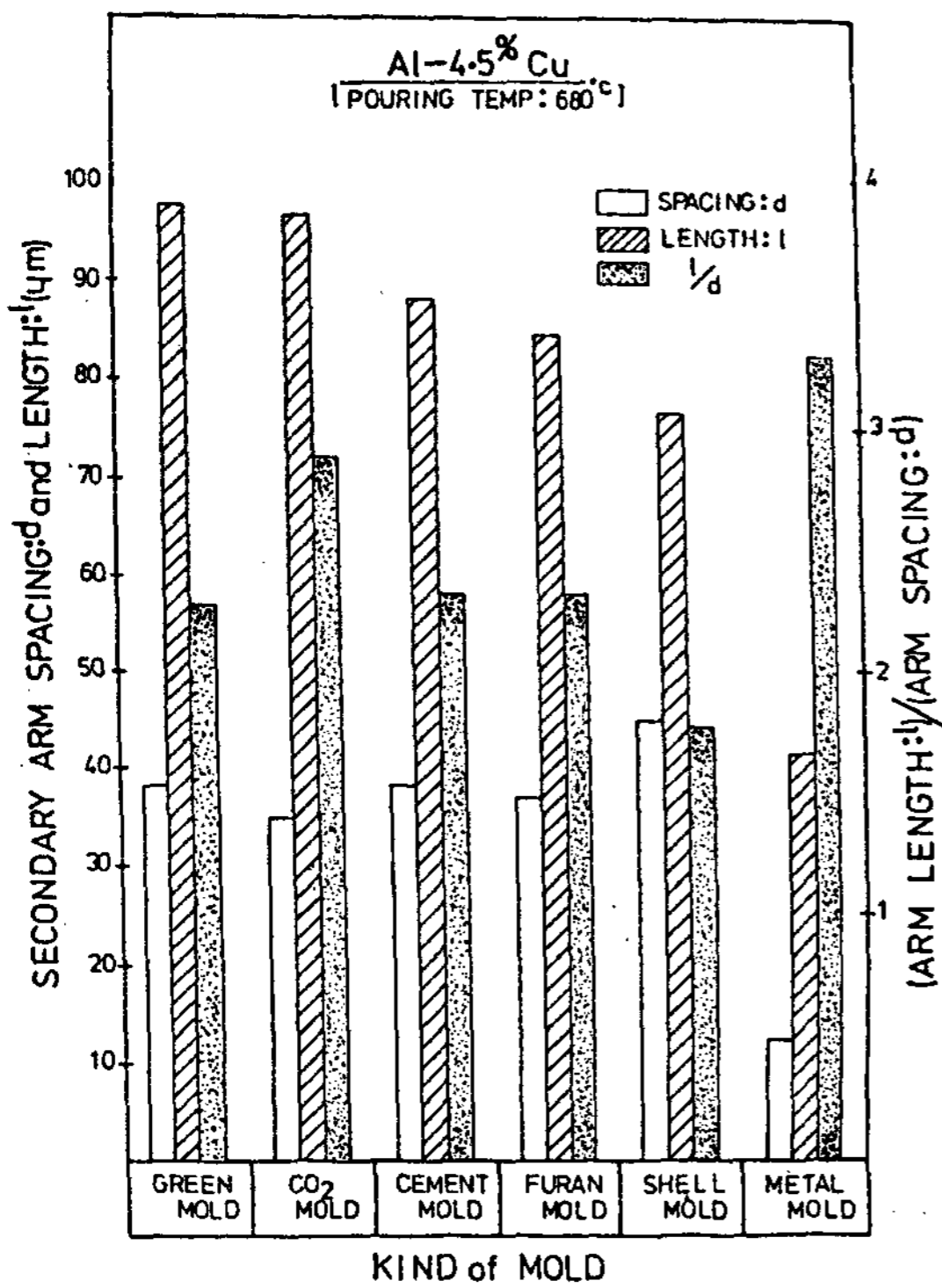


Fig.16. Secondary arm shape of α -dendrite measured in various molds solidifying structures of Al-4.5% Cu alloy poured at 680 °C

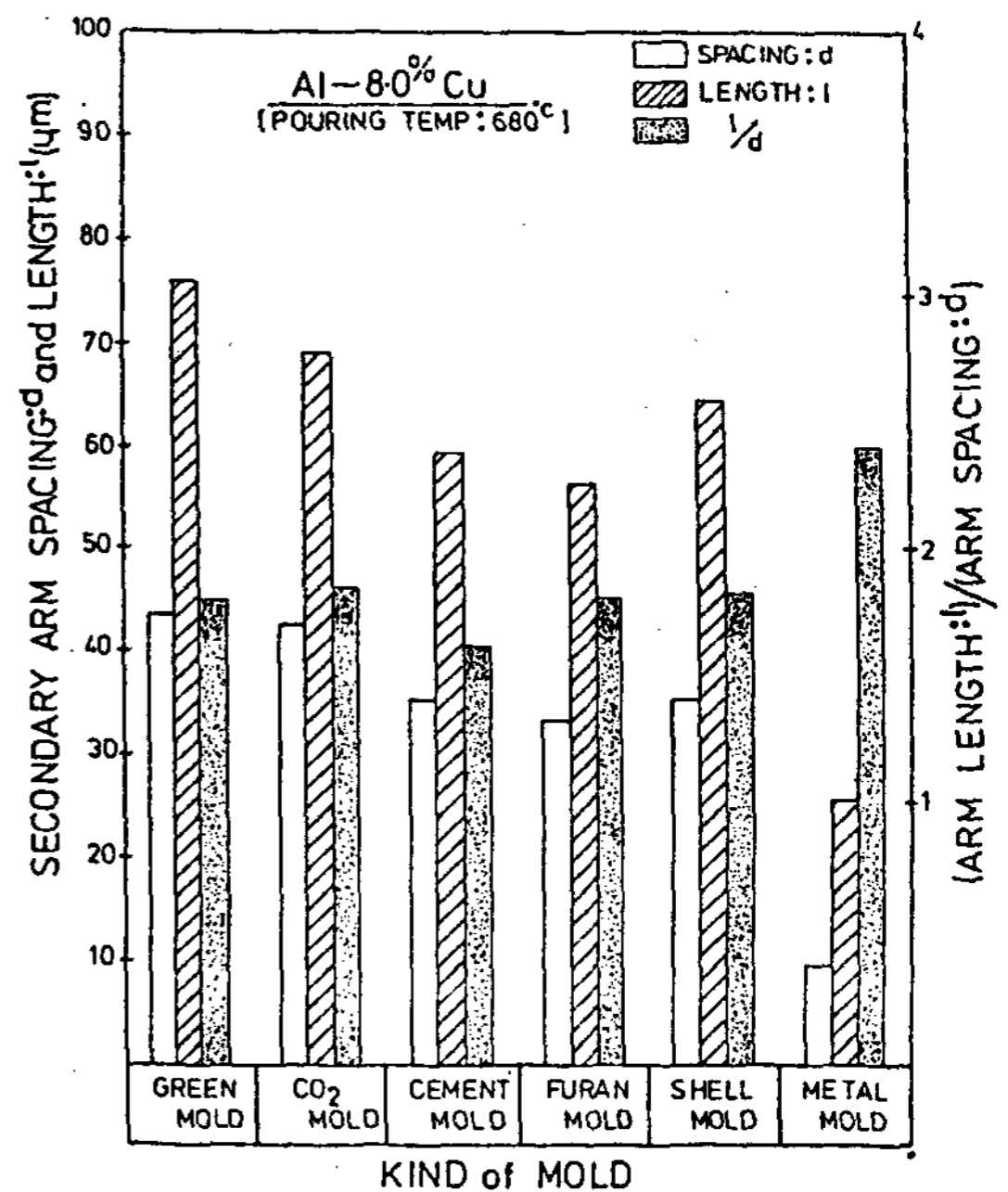


Fig.18 Secondary arm shape of α -dendrite measured in various mold solidifying structures of Al-8.0% Cu alloy poured at 680 °C

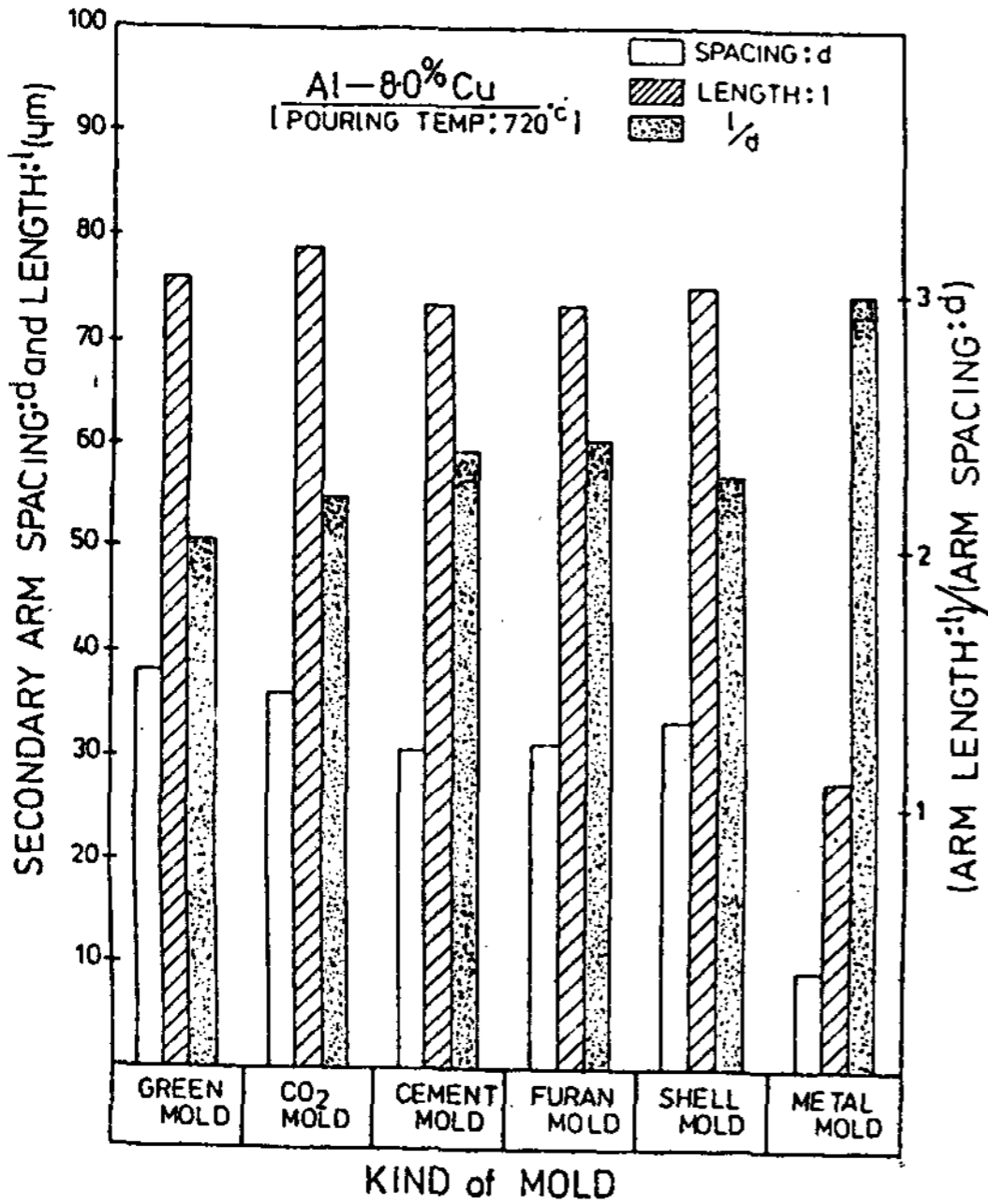


Fig.19 Secondary arm shape of α -dendrite measured in various mold solidifying structures of Al-8.0% Cu alloy poured at 720 °C

4. 結 論

Al-Cu系合金에 있어서 Al-4.5% Cu合金 및 Al-8% Cu合金을 각종鑄型에鑄込,凝固하여鑄型粘結材에 의한鑄造組織의 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은結論을 얻었다.

1)鑄型粘結材의 종류에 따라서鑄塊의 密度는 變化하는 것으로 水素가스 發生量이 많은鑄型일수록 密度는 낮은 값을 나타내었다.

2)熔融金屬의 鑄込溫度에 의한鑄塊의 密度는鑄型粘結材의 종류에 의하여 變化하였다.

3)鑄塊의 鑄造組織은 α -Al dendrite와 2元共晶 $\alpha + \theta$ (Cu Al₂)合金의 等軸晶으로 成長하여鑄塊의 外柱部에 Cu濃도가 높은 逆偏析現狀을 나타내었다.

4)2次 dendrite의 크기의 척도로 DAS 또는 DAL는鑄型粘結材의 종류에 따라 變化하였다.

- 후 기 -

본 연구를 수행함에 있어 助言을 해주신 日本千葉工業大學의 大野篤美 教授에게 감사를 드린다.

參 考 文 獻

1. 大野 : 金屬凝固學 (1980)
2. 大野, 南, 金谷 : 鑄物 53 (1981) 7,347-350.
3. 日本鑄物協會 : Al合金鑄物の 組織과 機械的 性質 (1983).
4. Ohno, Motegi : AFS Cast Metals Research J.6(1975) 45 ~ 46.
5. 崔昌鈺, 李啓完 : 구조 5 (1985) 1,35
6. 輕金屬協會 : Al材料의 基礎와 工業技術 (1985)
7. 大韓金屬學會 : 鑄造原理 (1981) 29
8. 鑄造技術普及協會 : 鑄型造型法 (1977)
9. 大, 堀内 : 日本金屬學會誌 36(1972) 504
10. 大野, 茂木, 石橋 : 日本金屬學會誌 42 (1982) 2
11. 日刊工業新聞社 : 非鐵合金鑄物 (1969) 119
12. 綜合鑄物센터 : 鑄造技術의 基礎 (1978) 60
13. Flemings : Solidification Processing (1974)
14. John J. Burke : Solidification Technology (1972) 53
15. B. Chalmers : Principles of Solidification. (1964)