

論 文 <본 연구는 한국과학재단의 연구비지원에 의하여 수행되었으며 그 보고서의 일부임>

# 黑鉛을 分散시킨 Al-Si 合金의 流動性에 關한 研究

權赫茂\*, 申世均\*\*, 張忠根\*\*\*, 崔勝平\*\*\*\*

A study on the fluidity of graphite dispersed Al-Si alloy

Hyuk Moo Kwon\*, Se Kyoon Shin\*\*,  
Choong Kun Chang\*\*\*, Seung Pyung Choi\*\*\*\*

## ABSTRACT

The spiral fluidity of graphite-dispersed Al-Si alloys has been investigated as a function of contents of Si and graphite, and of particle size of graphite.

The dispersion of uncoated graphite is carried out by the vortex process of preheat-treated graphite into molten metal.

The fluidity of hyper-eutectic Al-Si alloys is observed to be better than that of hypo-eutectic ones.

In the case of graphite-dispersed Al-Si alloys the fluidity increases in hypo-eutectic alloys and decreases in hyper-eutectic ones in comparison with that of the corresponding undispersed alloys.

Fluidity decreases with an increase of amount of dispersed graphite particles and inversely proportional to the total surface area of graphite particles.

## 1. 序 論

Al-Si 合金은 比重이 가볍고 Al 合金 중에서 熱膨脹係數가 작으므로 內燃機關用 피스톤이나 엔진부품의 材料로 많이 쓰이고 있다. 최근에는 이 合金에 吸振性を 부여하고 耐磨減性を 向上시키기 위하여 吸振性이 크며 固體潤滑劑의 일종인 黑鉛을 이 合金중에 分散시켜서 分散型複合材料로 만드는 研究가 進행되어 왔다.<sup>1~15)</sup>

이제까지 이에 대한 研究는 1969년에 F.A.Badia<sup>1~2)</sup> 등이 Ni 을 被覆한 黑鉛을 N<sub>2</sub> 가스로 熔湯中에 注入하여 分散시키는 方法을 發表한 이후, 1972 年에는 A. M. Patton<sup>3)</sup>과 A.F.Campbell<sup>4)</sup> 이 각각 Vortex 方法에 의하여 黑鉛을 分散시키는 方法을 發表하였고, 1974 年에는 B.C.Pai<sup>5)</sup>가 黑鉛에 Cu 를 被覆하여 分散시키는 方法을 發表하였으며, 1981 年에는 B.P.Krishnam<sup>13,14)</sup> 등이 非被覆黑鉛을 豫熱處理함으로써 Al 熔湯

中에 分散시킬 수 있음을 報告하였다. 이제까지 이들의 研究내용은 Al 合金의 熔湯中에 黑鉛을 分散시키는 方法과 黑鉛이 分散된 合金의 機械的性質 등에 關한 研究이었고, Al-Si 合金에 黑鉛을 分散시킨 被覆材料를 工業적으로 活用하기 위하여는 이 材料의 製造時 鑄造性에 대한 研究가 필요하다.

本 研究에서는 Al-Si 合金의 熔湯에 非被覆黑鉛을 Vortex 方法으로 分散시켜 蠟들이 鑄型에 注入하여 熔湯의 流動性を 調査하였다. 非被覆黑鉛을 熔湯中에 分散시키기 위하여는 黑鉛을 分散시키기 직전에 豫熱處理를 하였으며 이때의 적합한 時間과 溫度는 示差熱分析機(TGA)로 黑鉛을 分析하여 求하였다. 實驗에 使用한 Al-Si 合金의 Si 含有量은 6~18%까지 變化시켜 亞共晶, 共晶 및 過共晶組成에 걸쳐 調査하였으며, 分散시키는 黑鉛의 量은 1~5%까지 調査하였고, 黑鉛의 粒度 및 熔湯의 過熱溫度를 變化시켜 流動性を 調査하였다.

## 2. 實驗方法

### 2.1 試料의 製造

純度 99.8%인 Al 을 고주파유도로에서 熔解한 후

\* 忠南大學校 工科大學 副教授  
\*\* 同 大學院 博士科程  
\*\*\* 同 自然科學大學 教授  
\*\*\*\* 朝鮮大學校 工科大學 副教授

純度 99%인 金屬 Si 을 添加하고 1,000 °C로 加熱하여 Si 의 함유량이 33.25%인 Al-Si 母合金을 만들었다. 이 母合金과 純Al 를 다시 配合하여 電氣抵抗爐에서 再熔解하여 Si 의 함유량이 각각 6, 9, 12, 15 및 18%인 Al-Si 合金熔湯을 만들고, 이 熔湯에 습기와 산소를 제거한 N<sub>2</sub> 가스를 3분간 통과시켜 脫가스處理를 하였다.

熔湯중에 黑鉛을 分散시키는 方法은 前報<sup>15)</sup>와 같은 方法으로서, φ 6mm Al 관속에 黑鉛粉末을 충전시키고 이 Al 관이 직접 熔湯중에 熔解되면서 黑鉛이 分散되도록 하였으며 이 裝置의 개략도는 Fig.1 과 같다.

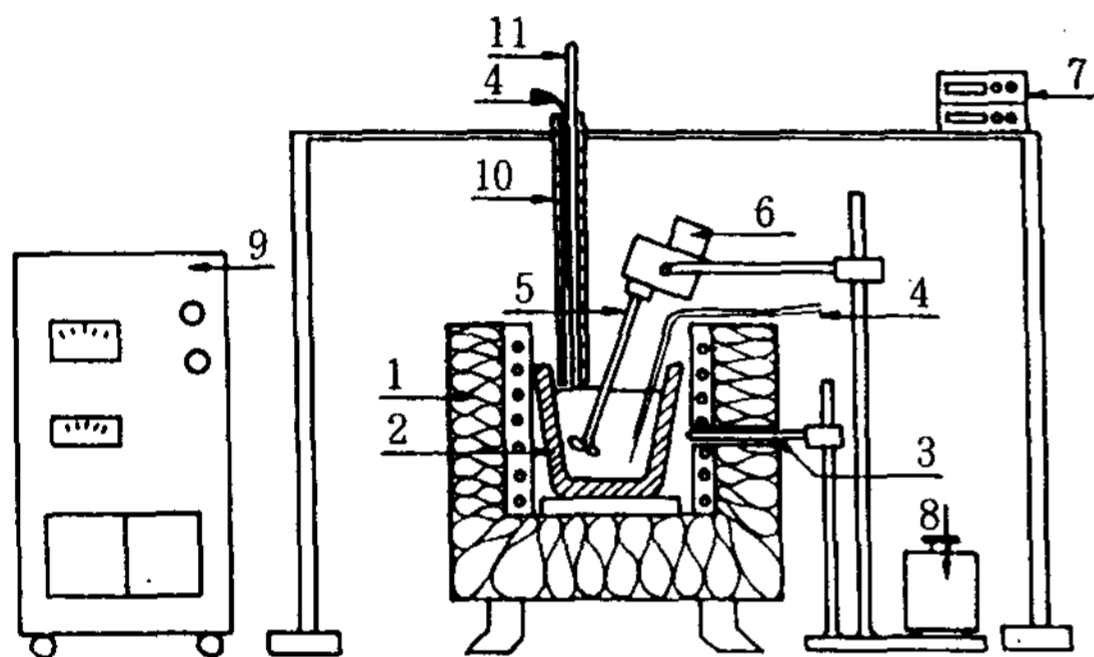


Fig 1. Schematic figure of Compoasting apparatus  
 1. Electric Crucible furnace. 2. Graphite crucible.  
 3. Pt-Rh thermocouple. 4. CA thermocouple.  
 5. Impeller 6. Shaft stirrer(30-2400rpm)  
 7. Thermometer. 8. Slidax  
 9. Control box. 10. Graphite heating element.  
 11. Aluminum tube.(6mmφ)

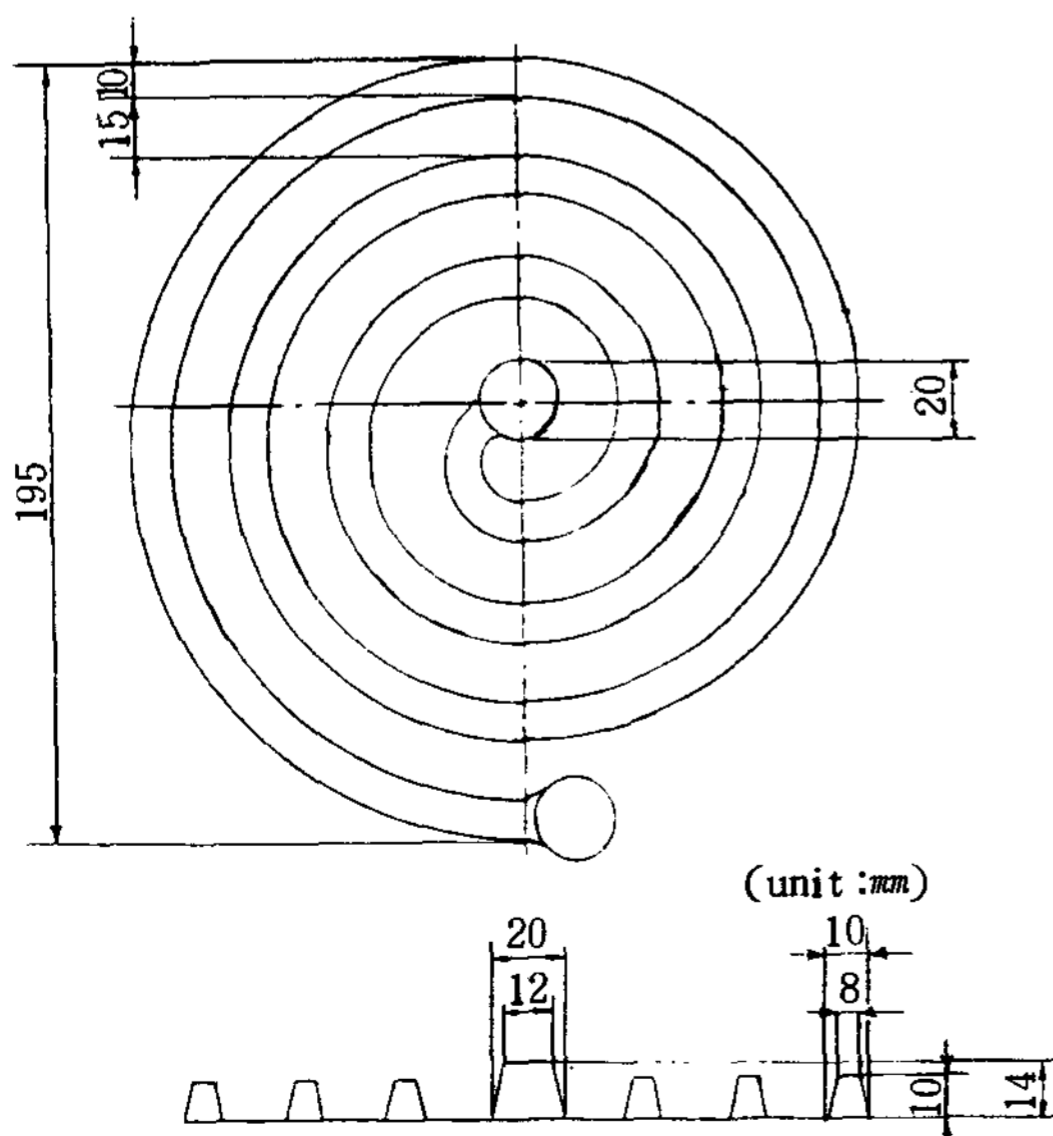


Fig 2. Schematic figure of spiral mold.

### 2.2 流動性實驗

준비된 熔湯은 Fig.2와 같은 CO<sub>2</sub> 가스鑄型으로 된 蠟들이鑄型에 주입하였고, 蠟들이鑄型은 蠟의 斷面積이 90 mm<sup>2</sup>이며 蠟의 길이는 120 cm이다.

이때 熔湯의 주입온도는 合金의 組成에 따라 液狀線보다 45 °C 및 90 °C로 過熱 시켰으며, 黑鉛의 分散量은 黑鉛을 전혀 分散시키지 않은 것에서부터 1, 3 및 5%를 分散시킨 것에 대하여 流動性을 調査하였고, 또한 黑鉛粒子的 크기가 105, 149 및 210 μm인 것에 대하여 流動性을 調査하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3.1 黑鉛의 豫熱溫度

Al-Si 合金에 黑鉛을 分散시키기 위하여 添加하는 黑鉛을 豫熱處理하지 않으면 黑鉛에 부착한 水分이나 熔湯의 溫度에서 揮發할 수 있는 揮發成分의 影響으로 健全한 合金을 만들 수 없다. 그러나 공기중에서 黑鉛을 豫熱하는 동안에 黑鉛이 酸化될 수 있으므로, 적합한 黑鉛의 豫熱溫도와 加熱時間을 미리 調査할 필요가 있다. 이와 같이 黑鉛의 加熱溫도와 時間이 黑鉛의 무게변화에 미치는 影響을 系統적으로 調査하기 위하여 示差熱分析機(TGA)로 黑鉛을 공기중에서 加熱시키

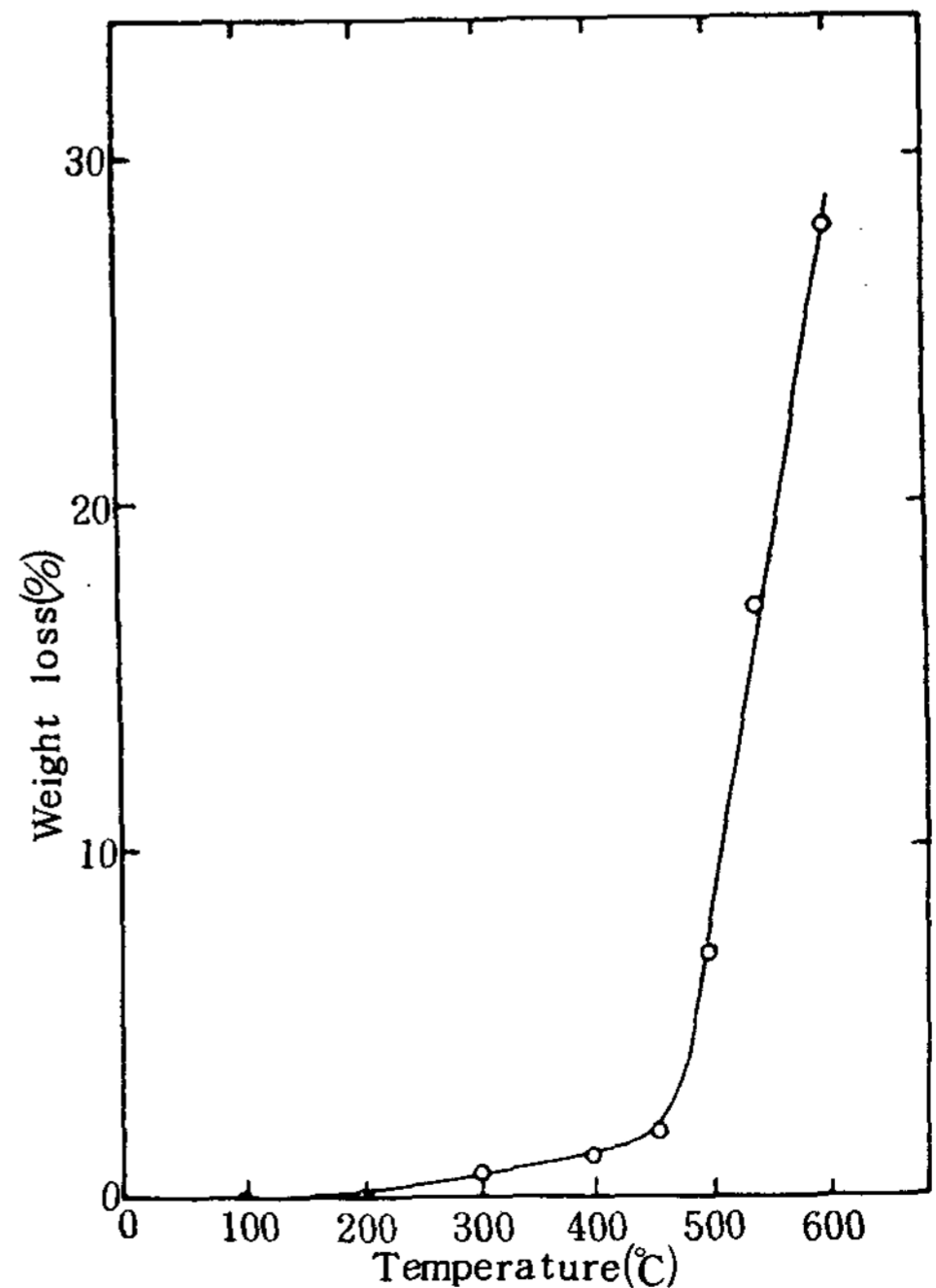


Fig 3. Weight loss of graphite powder vs heating temperatures (heating rate : 5°C/min)

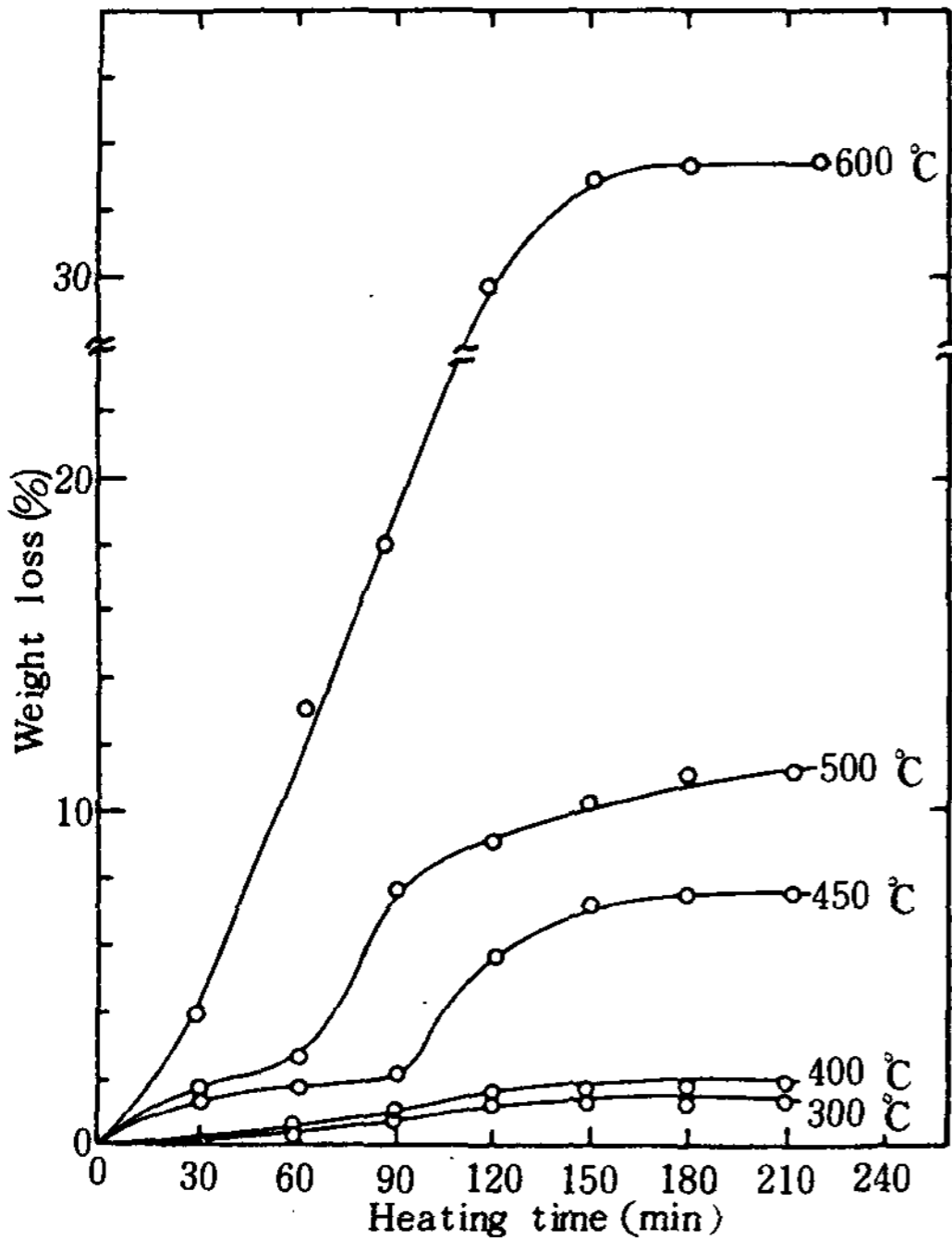


Fig 4. Weight loss of graphite powder vs heating time at various temperatures.

며 그 무게減量を 調査한 結果 Fig.3 및 Fig.4와 같다.

Fig.3은 黑鉛을 5 °C/min의 加熱速度로 상온에서 부터 600 °C까지 가열하면서 무게減量を 調査한 것이다. 그림에서 常溫에서부터 450 °C까지는 무게減량이 약 2 %이내이지만 그 이상의 溫度에서는 무게減량이 急激히 增加하였다. 이는 450 °C까지는 黑鉛에 부착된 水分이나 揮發性物質이 除去되거나 500 °C이상에서는 黑鉛自體의 酸化<sup>14)</sup>가 일어나기 시작하여 무게減량이 急增하는 것으로 생각된다.

Fig.4는 黑鉛을 300, 400, 450, 500 및 600 °C로 각각 等溫加熱하였을때 加熱時間과 무게減량의 關係를 나타낸 것이다. 加熱溫度가 300 °C와 400 °C인 경우에는 120分에서 210分까지 加熱하여도 무게減량이 變化없이 일정한 값을 보이나, 450 °C에서는 加熱時間이 90分이 지나면 무게減량이 急激하게 增加하며, 500 °C에서는 60分, 600 °C에서는 30分이후에 무게減량이 急增하였다.

Fig. 3과 Fig.4의 結果를 종합하여 보면 Al-Si合金熔湯에 黑鉛을 分散시키기 이전에 黑鉛을 豫熱하는 條件은 450 °C에서 1時間동안 豫熱하므로써 黑鉛의 무게減량은 약 2 %로 恒量이 됨을 알 수 있으며, 이 溫度

와 時間을 本 實驗에서의 黑鉛의 豫熱處理基準으로 하였다.

### 3.2 Al-Si 合金의 流動性

Al-Si合金의 熔湯에 黑鉛을 分散시킨 경우의 流動性和 黑鉛을 分散시키지 않은 경우를 比較檢討하기 위하여, 黑鉛을 分散시키지 않은 Al-Si合金에서 Si含有量에 따른 流動性을 調査한 結果 Fig.5와 같다. Fig.5에서 熔湯의 주입온도는 각시료의 組成에 따른 液狀線의 溫度보다 45 °C 높게 하였고, 流動性は Fig.2와 같은 蠟들이鑄型에 주입된 流動거리로 나타내었다.

Fig.5에서 Si含有量과 流動性的 關係는 이 合金의 平衡狀態圖에서 固液共存區間의 變化와 無關係를 볼 수 있다. 즉 亞共晶組成範圍에서는 6 % Si에서 共晶點 부근인 12 % Si까지 Si含有量이 增加함에 따라 固液共存區間이 좁아지고 流動性도 이에 反比例하여 增加하므로 Flinn<sup>16)</sup> 등의 中心線注湯抵抗 (CFR)에 대한 總래의 理論과 일치하는 傾向을 보이고 있다. 그러나 過共晶組成範圍에서는 12 % Si에서 18 % Si까지 Si含有量이 增加하여 固液共存區間은 넓어짐에도 이에

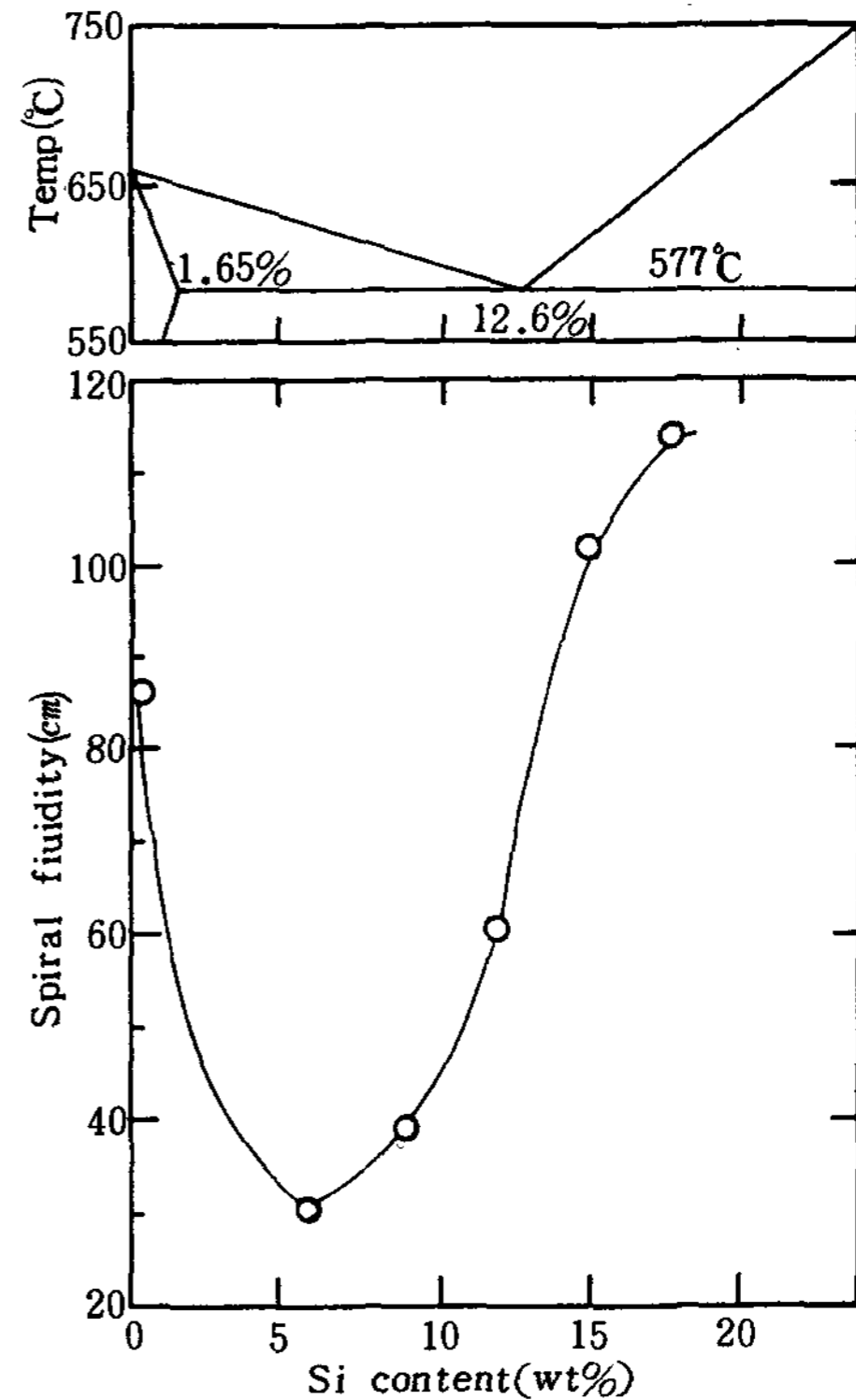


Fig 5. Spiral fluidity vs Si contents of Al-Si alloys. (pouring temperature : liquidus line + 45 °C)

比例하여 流動性이 增加하므로 앞의 CFR理論과는 相反되는 傾向이다. 이와 같은 이유에 대하여는 著者<sup>17)</sup> 등이 本誌에 報告한 Al-Si合金의 CFR과 MDE(Mushy Degree of Eutectic Solidification)에 대한 調査結果로 說明할 수 있다. 즉 過共晶 Al-Si合金의 MDE 값은 50~60으로 극도의 Mushy型 凝固를 하는 合金이며 CFR%는 98%~100%정도이다. 그러므로 이 合金은 鑄型에 주입되는 동안 凝固開始가 주입구 부근의 鑄型壁面에서 Skin型凝固가 進行되어서 주입구 쪽에서 給湯路가 폐쇄되어 熔湯의 주입이 중단된다고 볼 수 없으며, 오히려 鑄型의 첨단부熔湯이 鑄型空隙部를 흐르는 동안 冷却되어 粘性이 增加되어서 流動이 中止되는 凝固形態를 갖는 合金으로 思料된다. 이러한 觀點에서 Fig.5를 볼때, 12% Si의 試料는 주입온도가 622℃이었고, 18% Si인 試料는 주입온도가 液相線보다 45℃ 높은 720℃이었으나 이들의 固相線은 다같이 577℃이므로 前者에 비하여 後者の 流動길이가 크게 되는 것이다.

3.3 黑鉛을 分散시킨 Al-Si 合金의 流動性

3.3.1 Si 含有量과 流動性

Al-Si合金의 熔湯에 黑鉛粒子의 크기가 105, 149 및 210μm인 黑鉛을 分散시키고 熔湯의 液相線보다 45℃過熱된 熔湯을 鑄型에 주입하여 流動性을 調査한 結果, 合金의 Si 含有量과 流動性의 關係는 Fig.6, Fig.7 및 Fig.8과 같다. Fig.6, 7, 8은 각각 黑鉛의 分散量이 1, 3 및 5%인 경우이다. 그림에서 Si 含有量이 12%인 共晶組成과 15% 및 18%인 過共晶組成範圍에서는 黑鉛을 1~3% 分散시키면 黑鉛을 分散시키지 않은 合金에 비하여 流動性이 減少하는 것을 알 수 있으며, Si 含有量과 流動性의 關係는 黑鉛을 分散시킨 경우도 黑鉛을 分散시키지 않은 Fig.5와 같은 傾向이다. 이와 같이 黑鉛을 分散시키면 流動性이 減少하는 이유는 熔湯이 흐르는 初期條件부터 固相分率<sup>18)</sup>을 크게하기 때문이라고 思料된다.

그러나 Si 含有量이 6% 및 9%인 亞共晶組成範圍인 경우에 黑鉛을 分散시킨 것은 黑鉛을 分散시키지 않은 것에 비하여 流動性이 오히려 增加된 傾向이다. 즉, 黑鉛을 分散시키지 않은 Al-6% Si合金의 流動길이는 31cm인데 비하여, 黑鉛을 1%分散시킨 것의 流動길이는 43~52cm로 增加하였고 3%分散시킨 경우는 33~40cm이며 5%分散시킨 경우가 23~32cm로 전혀 黑鉛을 分散시키지 않은 것보다 다소 流動性이 減少되는 정도로서, 1%정도의 微量의 黑鉛添加는 流動性을 增

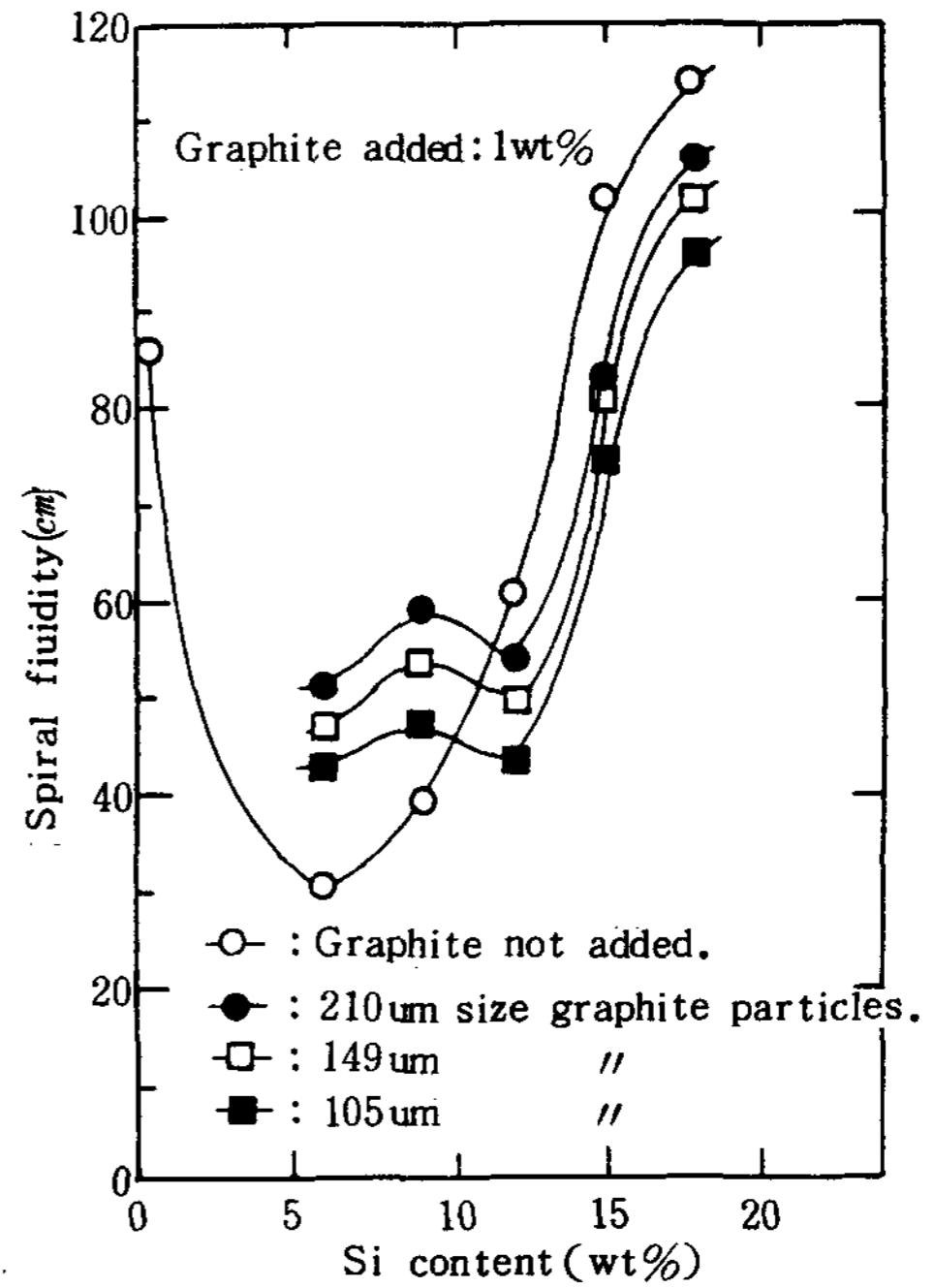


Fig 6. Spiral fluidity vs Si contents of graphite dispersed Al-Si composites. (pouring temperature: liquidus line+45℃)

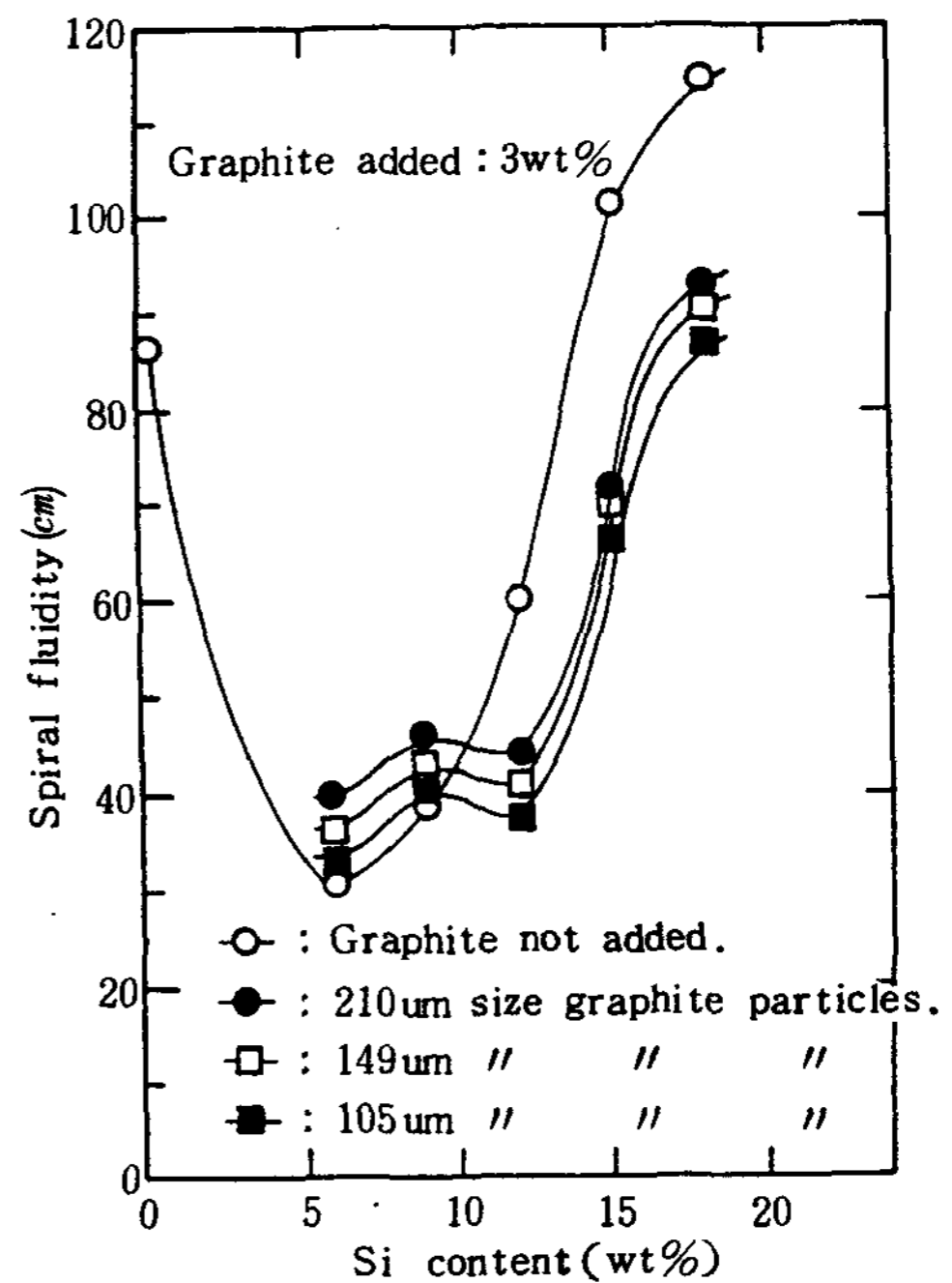


Fig 7. Spiral fluidity vs Si contents of graphite dispersed Al-Si composites. (pouring temperature: liquidus line+45℃)

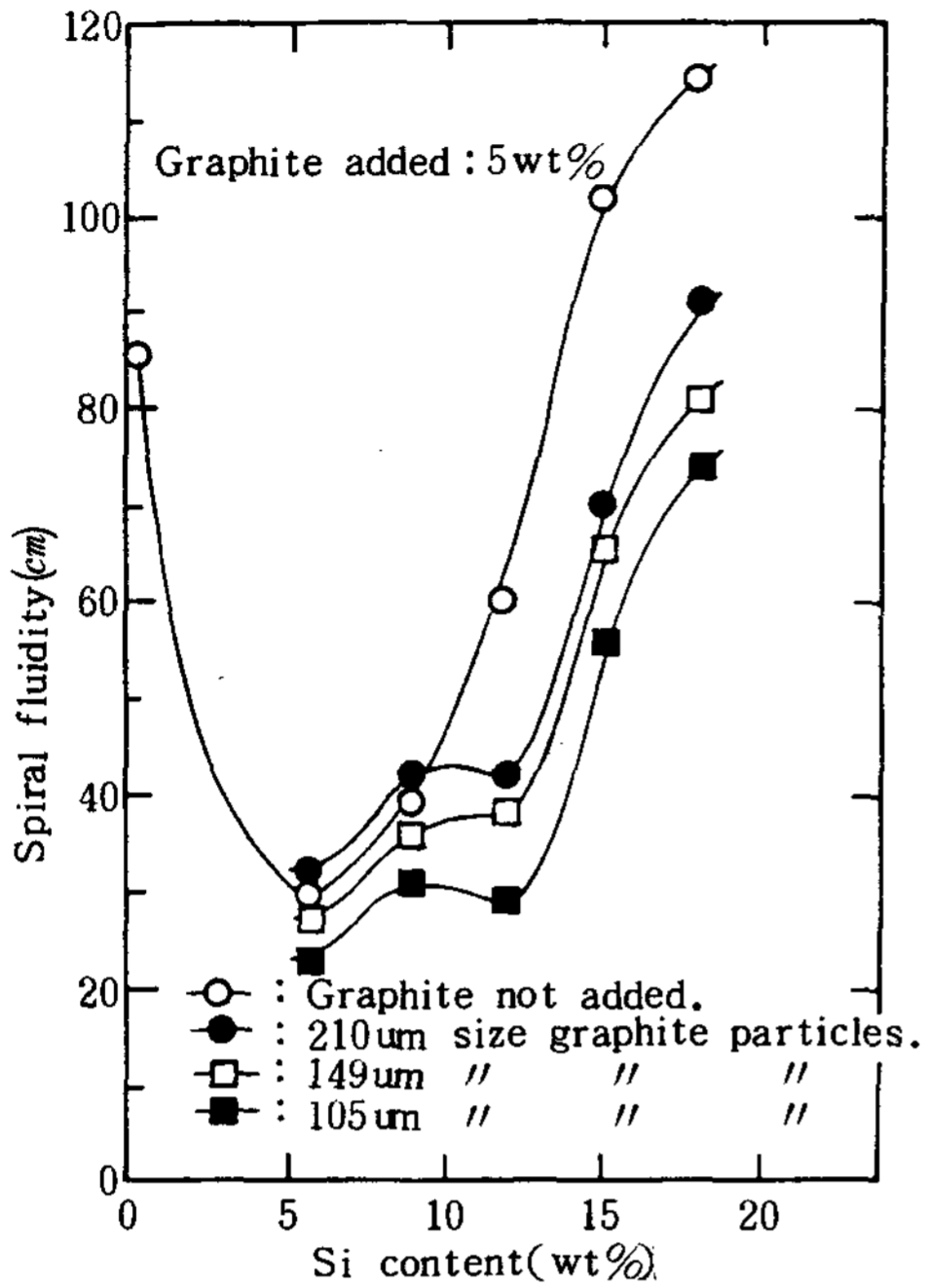


Fig 8. Spiral fluidity vs Si contents of graphite dispersed Al-Si composites. (pouring temperature : liquidus line+45°C)

가시키는 것을 알 수 있다. 이와같은 이유를 찾아보기 위하여 Al-6%Si 合金의 凝固時冷却曲線으로부터 MDE 값을 계산한 결과 MDE 값은 5~10 범위로서 共晶 및 過共晶組成인 것의 MDE 값이 90~60인 것에 비하여 현저하게 낮은 값을 가지며, 또한 그 凝固後 顯微鏡組織은 Photo.1 과 같다. Photo.1에서 過共晶組成인 (c) 와 (d)는 각각 鑄몰이 주형의 주입구측과 첨단부의 組

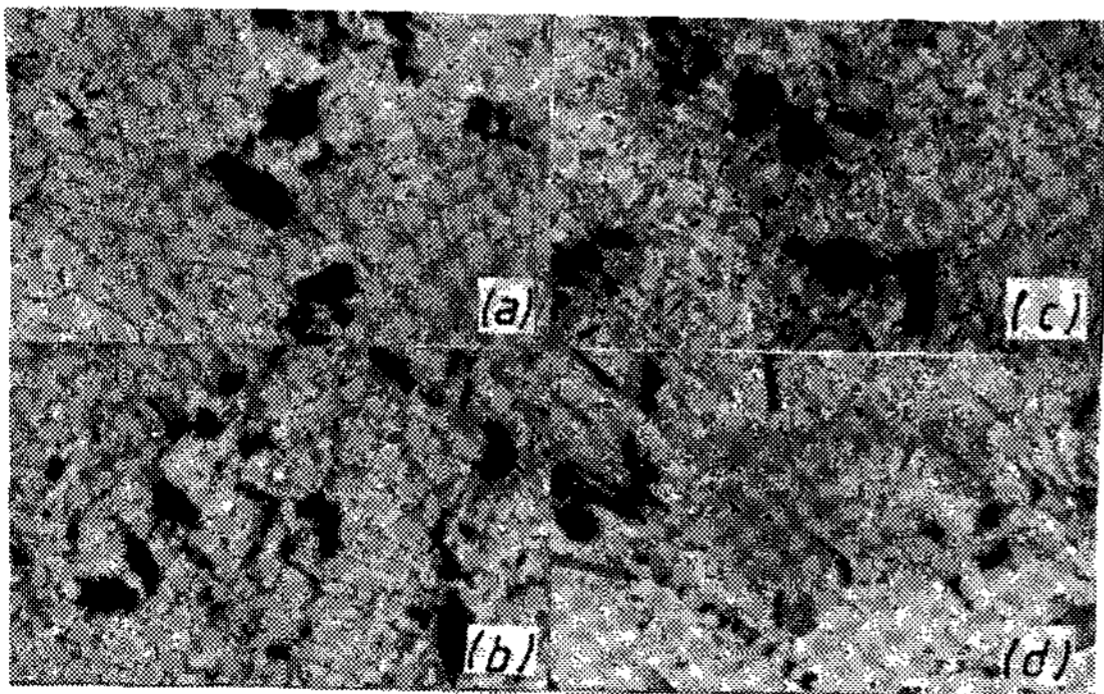


Photo 1. Microstructures of inlet and tip graphite dispersed Al-Si composites casted in spiral mold (x200)  
 (a) Al-6wt%Si inlet (b) Al-6wt%Si tip  
 (c) Al-15wt%Si inlet (d) Al-15wt%Si tip  
 NOTE dispersed graphite 3wt%, 149um

織이며 初晶 Si이 方向性이 없이 晶出하여 완전한 Mushy 型凝固合金임을 확인할 수 있고, 亞共晶組成인 (a) 와 (b)의 경우는 初晶 α가 다소 方向性이 있는 수지상 정으로 晶出하였음을 볼 수 있다. 그러나 이상과 같은 凝固時冷却曲線의 解析이나 顯微鏡組織의 관찰로서는 亞共晶組成에서 初晶 α의 晶出機構에 微量의 黑鉛이 어떻게 기여하여 流動性을 增加시켰는지를 명확히 규명할 수는 없었고, 다음 기회의 實驗에서 이에 대하여 구체적으로 調查하고자 한다.

한편, Photo.1에서 黑鉛이 分散된 狀態는 鑄몰이鑄型의 주입구측 [(a), (b)] 과 첨단부측 [(b), (d)] 에 큰 차이점이 없으며 Al-Si 合金熔湯에 黑鉛을 分散시킨 후 주입시 湯口系內에서 黑鉛이 부상하는 등의 문제점이 본 實驗에서는 발견되지 않았다.

3.3.2 주입온도와 流動性

黑鉛의 粒度가 149 μm인 黑鉛을 熔湯中에 3%分散시키고 주입온도를 液相線以上 45°C인 경우와 90°C인 경우의 流動性을 調查한 결과 Fig.9 와 같다.

Fig.9에서 주입온도가 液相線보다 45°C 過熱된 熔湯보다 90°C 過熱된 熔湯의 경우는 流動性이 일정한 범위로 增加되었다. 즉, 熔湯의 過熱溫度가 45°C 增加함

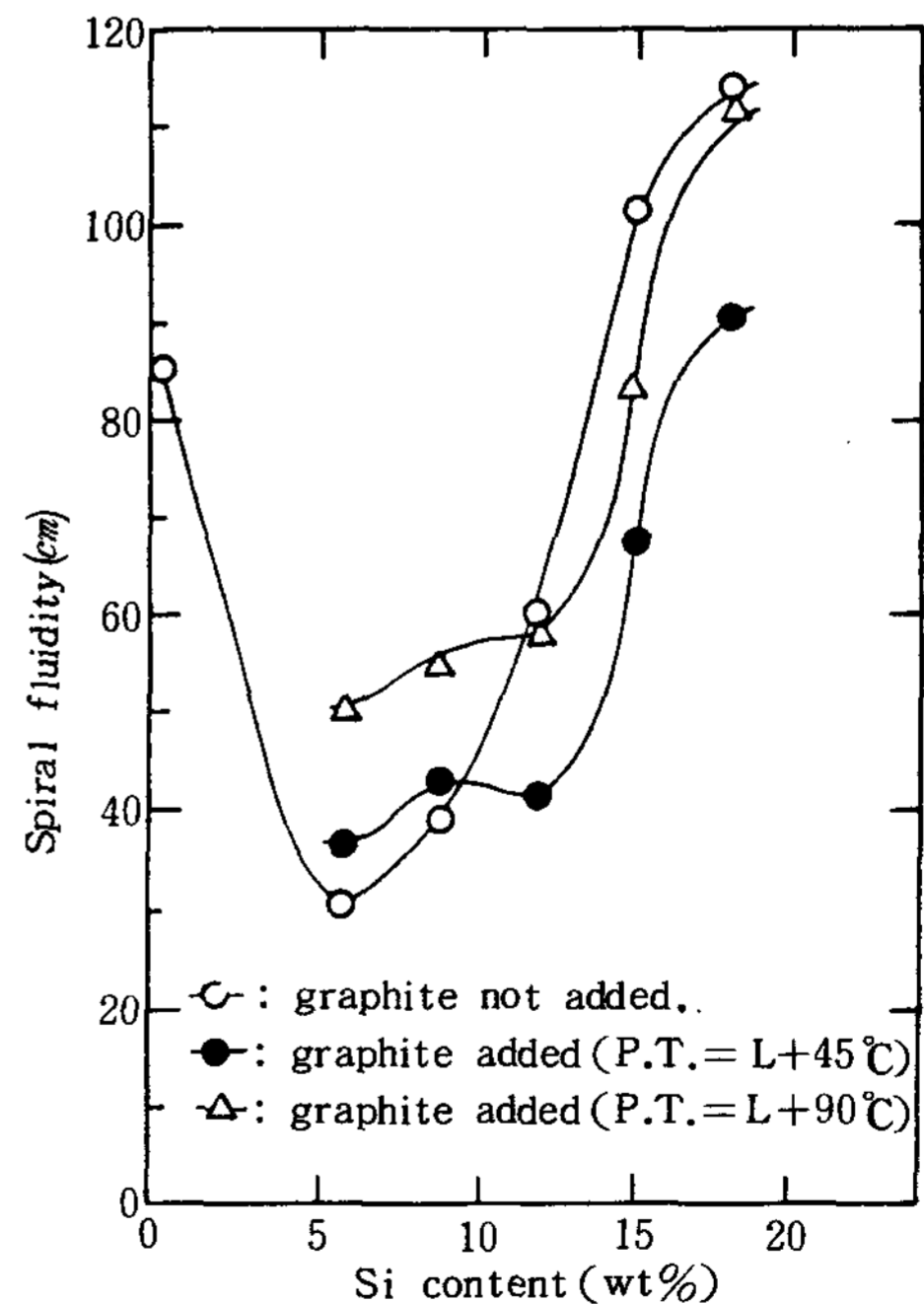


Fig 9. Spiral fluidity vs Si contents of Al-Si alloys and their composites. (graphite added : 149um, 3wt%)



에 따라 亞共晶組成範圍에서는 流動길이가 약 13 cm 增加하였고 共晶組成인 것은 15 cm 增加하였으며 過共晶組成範圍에서는 15 ~ 20 cm 增加하였다. 따라서 黑鉛을 分散시킨 Al-Si 複合材料의 製造時에 黑鉛의 分散에 따른 熔湯의 流動性減少에 대한 문제는 熔湯의 過熱溫度를 上昇시켜서 상쇄시킬 수 있음을 알 수 있다.

3.3.3 黑鉛粒子的 表面積과 流動性

本 實驗에서는 流動性을 膜돌이鑄型에서의 流動길이로 표시하였으므로 物理化學에서 定義하는 流動性과는 工學的單位에 차이가 있다. 그러나 膜돌이鑄型內에서의 熔湯의 흐름은 레이놀드수와 관련된다.

$$N_R = \frac{e \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (1)$$

- 여기서  $N_R$  : 레이놀드수
- $e$  : 流體의 密度 ( $g/cm^3$ )
- $v$  : 流速 ( $cm/sec$ )
- $d$  : 通路의 지름 ( $cm$ )
- $\eta$  : 流體의 粘性係數

이다. 熔湯에 黑鉛을 分散시키면 (1)식의  $\eta$ 에 영향을 준다. 한편, 膜돌이鑄型의 空隙部에서 熔湯이 흐르는 方向에 垂直한 壁面에 작용하는 内部摩察力은 通路의 斷面積과 流體의 速度勾配의 積에 비례한다. 즉,

$$F = \eta \cdot S \cdot du/dz \quad (2)$$

- 여기서  $F$  : 壁面에 작용하는 内部摩察力
- $S$  : 通路의 斷面積
- $du/dz$  : 速度勾配

이다. (2)식에서 流體의 粘性係數  $\eta$ 는 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\eta = F / (S \cdot du/dz) \quad (3)$$

物理化學에서 定義하는 流體의 流動性은 粘性係數의 逆數를 의미<sup>19)</sup>하므로 流動性  $f$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$f = S / F \cdot du/dz \quad (4)$$

(4)식에서 熔湯의 流動性은 壁面에 작용하는 内部摩察力에 反比例하는 것을 알 수 있다.

本 實驗에서 熔湯에 分散시킨 黑鉛粒이는 湯道를 흐르는 동안 空隙部의 壁面과의 摩察力을 增加시킬 수 있으며 그 增加되는 摩察力은 分散된 黑鉛의 表面積에 比例할 것으로 思料된다. 이와같은 개념에서, 本 實驗에서 얻은 '黑鉛의 粒度別 添加量과 流動性의 關係'로부터 黑鉛의 表面積을 算出하여 '黑鉛의 表面積과 流動性의 關係'로 정리한 결과 Fig.10과 같다.

Fig.10에서 橫軸은 黑鉛粒이를 球型으로 가정하여 黑鉛의 全表面積으로 나타낸 것이다.

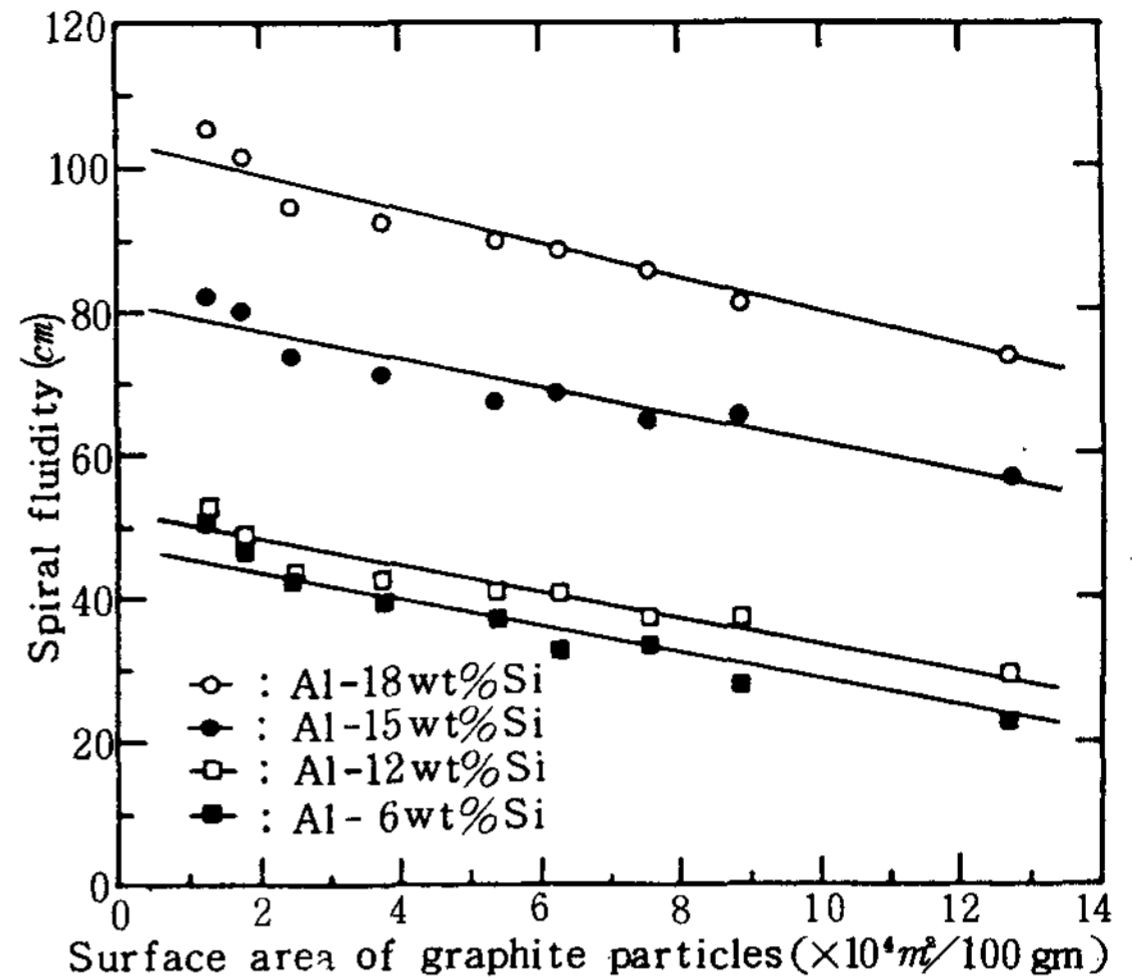


Fig 10. Spiral fluidity vs surface area of graphite ( $\times 10^4 m^2/100 gm$ ) of graphite dispersed Al-Si composites.

Fig.10에서 分散시킨 黑鉛의 表面積이 增加하면 流動性은 直線的으로 減少하며, 그 減少率은 Si含有量이 6 ~ 18%인 것까지 거의 일정한 값을 나타낸다. Fig. 10에서 熔湯 100 g 當 分散시킨 黑鉛의 全表面積이  $2 \times 10^4 m^2$ 에서  $12 \times 10^4 m^2$ 까지 增加하면 流動性的 減少率은 合金의 組成別로 다음과 같다.

- Al - 18% Si ; 22cm /  $10 \times 10^4 m^2/100g$ -alloy
- Al - 15% Si ; 20cm /  $10 \times 10^4 m^2/100g$ -alloy
- Al - 12% Si ; 19cm /  $10 \times 10^4 m^2/100g$ -alloy
- Al - 6% Si ; 19cm /  $10 \times 10^4 m^2/100g$ -alloy
- 平均 ; 20cm /  $10 \times 10^4 m^2/100g$ -alloy

즉 熔湯 100 g 當 分散시킨 黑鉛의 全表面積이  $10 \times 10^4 m^2$  增加하면 流動거리는 平均 20cm가 減少한다.

이와 같이 黑鉛의 表面積이 커지면 流動性이 直線的으로 減少하는 이유는 (4)식이후에서 기술한바와 같이 分散시키는 黑鉛의 表面積이 커지면 内部摩察力이 커지고 (4)식과 같이 流動性은 内部摩察力에 反比例하기 때문이다.

4. 結 論

黑鉛을 分散시킨 Al-Si 合金의 流動性을 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 非被覆黑鉛을 Al-Si 合金에 分散시키는데 適當한 黑鉛의 豫熱溫度는 450°C에서 1時間이다.
- 2) Al-Si 合金에 黑鉛을 分散시키면 亞共晶組成에

서는 流動性이 다소 增加하고 共晶 및 過共晶組成에서 는 流動性이 減少한다.

3) 黑鉛의 粒度는 微細할수록 流動性이 減少하고 黑鉛의 分散量이 많아지면 流動性이 減少하며, 流動性은 分散시킨 黑鉛의 全表面積에 反比例한다.

參 考 文 獻

1) F.A.Badia, P.K.Rohatgi ; Trans. AFS 77 (1969) 402-406

2) F.A.Badia, D.F.McDonald, J.R.Person ; Trans, AFS 79(1971) 265-268

3) A.M.Patton ; J. Inst. Met. 100, 7(1972) 197-209

4) A.F.Campbell, F.J.Ansuini, R.D.Schelleng ; Trans. AFS 81(1973) 278

5) B.C.Pai, P.K.Rohatgi ; Trans. Indian Inst. Met. 27, 2(1974) 97-101

6) B.C.Pai, P.K.Rohatgi ; Mater. Sci. Eng., 21, 2(1975) 161-167

7) B.P.Krishnan, H.R.Shetty, P.K.Rohatgi ; Trans. AFS 84, 2(1976) 73-80

8) 諏訪 正輝, 小室 勝博, 漆野 浩 ; 日本金屬學會誌 40, 10(1976) 1074-1081

9) H.Tokisue, G. J. Abbashian ; Mater. Sci. Eng., 34(1978) 75-78

10) 湯 榮二, 師 利政 ; 塑性と加工 22, 224(1981) 482-487

11) 주웅길, 흥주화 ; 大韓金屬學會誌 17, 6(1979) 474-483

12) 諏訪 正輝, 小室 勝博, 漆野 浩 ; 日本金屬學會誌 講演概要(1981) 232

13) B.P.Krishnan, N.Raman, K.Narayagaswamy ; Wear 60, 1(1980) 205-215

14) B.P.Krishnan, M.K.Surappa, P.K.Rohatgi ; J. Mater. Sci. 16(1981) 1209-1216

15) 權赫茂, 張忠根, 申世均 ; 韓國鑄造工學會誌 6, 1 (1986) 5-11

16) R.A.Flinn ; Trans. AFS 64(1965) 665

17) 權赫茂, 金水泳 ; 韓國鑄造工學會誌 4, 4(1984) 260-265

18) D.Spencer, R.Mehrabian, M.C.Flemings ; Met. Trans. 3(1972) 1925

19) R.A.Flinn ; Fundamentals of metal casting, Addison-Wesley Publ.Co., (1963) 87