

技術資料

주물의 기계적 결정립 미세화

박 익민

Mechanical Grain Refining Methods

I. M. PARK

주물의 응고과정을 적절히 제어하여 결정립을 미세화시키면 표 1의 예와같이 재료특성들이 향상된다. 결정립 미세화 기술의 중요성은 새삼스레 더 이상 강조할 필요도 없을 것이다.

본 보고에서는 결정립 형성이론에 관한 간략한 자료와 함께 결정립 미세화 방법중 기계적 방법을 중심으로 한 최근의 진보를 소개한다.

표 1. 결정립 미세화에 따른 주조 재질 특성 향상

합 금 계	결정립 미세화의 잇점
Mg - Zn - Zr	미세기공의 감소, 피로강도의 향상
Al - Cu	열간균열의 감소, 강도 및 연성의 향상
Sn - Sb	강도향상
Ni-Al청동	주조회수율 증가, 불량율의 감소
오스테나이트강	열피로강도향상, 입간내식성의 향상
고B강	강도 및 연성향상
Ni기합금	creep강도 향상, 정밀주조시의 균열감소.

1. 결정립의 형성과정

과열된 액상의 용탕을 주괴또는 주형에 주입시의 열분석 곡선에는, 통상 액상선 온도 이하에서도 응고가 일어나지 않는 일시적 과냉 현상을 보인다. 이는 자유 에너지의 측면에서 고려하면, 고체상태가 액체상태보다 융점이하에서는 낮은 체적 자유 에너지를 가지지만 핵생성에 따른 표면 에너지의 증가가 필요하기 때문이다.

주형벽에서의 최초의 응고층(chill zone)에서는, 열적 과냉이 크므로 불균일 핵생성 온도 T_n 이하까지 쉽

게 저하해서, 또는 주벽에서의 적당한 핵생성제의 존재로 다량의 새로운 핵이 생성되어 미세한 결정립을 형성한다.

이렇게 핵생성이 이루어지면, 잠열이 발생하면서 주벽온도가 평형응고온도 직하까지 상승하면서 용탕에서의 온도구배가 낮아진다. 순금속의 경우는 응고계면이 평면을 유지하면서 columnar zone을 형성하지만, 합금화된 대부분의 실용재료에서는 계면에서 용질의 재분배와 함께 수지상정(dendrite)을 형성하면서 열 이동 방향에 따라 주벽에 수직방향인 columnar zone을 형성한다. 주벽에서의 열방출 속도가 아주 빠른 급냉 응고의 경우는 용질의 재분배 없이 chill 결정립 중심에 pre-dendritic nuclei가 형성된다.

주벽에서 멀어질수록 용탕의 온도구배가 낮아져, 용질의 재분배로 인해 변화된 평형응고온도의 계면온도구배보다도 저하되면, 조성적 과냉이 일어나고 계면에서의 수지상정 형성을 가속화시킨다. 이러한 응고 과정중 용탕의 대류(convection)의 영향 또한 무시할 수 없고, 대류의 영향으로 정상적인 수지상정의 성장이 방해받기도 한다. 또한 수지상정의 arm의 분리 및 부분적인 재용해 현상도 일어난다. 이와같은 영향으로 주벽에서 멀어진 곳에서 미세 등축정의 형성이 가능한데, 이에 대한 기구 설명으로 조성적 과냉설, 수지상정 분리설 등으로 설명되어 왔으나, 최근은 주형 벽에서의 결정 분리설(seperation theory)로도 설명되고 있고, 실용주물의 결정립으로 바람직한 미세 등축정을 얻기 위해선 $|1-k|$ (분배계수)가 큰 결정립 미세화제의 첨가, 용탕의 진동, 낮은 주입온도, 요철이 있는 주벽 표면이 중요하다고 보고 하고 있다.

2. 결정립 미세화 기술

전술한 바와 같은 과정으로 결정립이 형성되므로, 결

표 2. 결정립 미세화 방법 및 요인

열적	용탕의 과열제어 과냉 조절 냉각속도 제어 chill핵 생성 장소 조절	A B C A C A B C A
기계적	주형진동 용탕교반(전자장교반, 가스 주입 기계적 교반) 용탕의 초음파 진동 급탕형상 및 표면 요철 조절	C A C A C A C
화학적	합금원소 첨가 입자접종 주형 도포 접종	A B A C A

정립의 미세기구는 다음의 3요인으로 나눌 수 있다.

- A. 많은 핵생성 장소의 유도
- B. 존재하는 핵의 재용해 방지
- C. 결정립의 분리에 의한 증식

실용합금 주물에 적용되고 있는 결정립 미세화 기술은 표 2와 같이 열적, 기계적, 화학적 방법으로 분류할 수 있고, 유효한 결정립 미세기구를 A,B,C로 표시했다.

열적, 기계적 방법은 수지상정의 분리 또는 주형벽 결정의 분리이동에 의한 결정립 증식에 특히 유효함을 알 수 있다. 그러나 열적 방법은 충분한 급탕의 관점에서 적용제한을 받는다.

화학적 결정립 미세화 방법은 주물인에게는 매력적인 방법으로, 용탕에 소량첨가 함으로서, 미세 분산고상의 석출이 유효한 핵생성 장소를 창출해 준다. 실용되고 있는 결정립 미세화제의 예를 표 3에 나타낸다. 그러나 미세한 결정립의 형성은 핵생성 장소의 다소에만 의존하는 것이 아니므로, 기계적 미세화 방법을 응용하면 더

표 3. 화학적 결정립 미세화제의 예

합금	미세화제	합금	미세화제
Al 계	Ti, Ti+B, Nb, C ₂ Cl ₆	Pb	As, Te
Mg-Al	C ₂ Cl ₆ , FeCl ₃ , C	Cu-Zn	Fe, ZrS
Mg-Zn	Zr, Ti	Cu-Al	Mo, Nb, W, V
Ti	La, Y, Ni, Co, Pd,	Fe-3Si	TiB ₂
Sn	Ge, In	Fe-13Mn	CaCN ₂ N ₂
Si-Al	P	Co기합금	Co ₃ O ₄ , CoO

욱 미세화가 가능한 것이다.

3. 기계적 방법

수지상정의 부분적 재용해 및 분리(그림 1) 또는 주형벽에서의 결정의 분리 이동등을 조장시켜 결정립을 미세화시키는 방법으로, 기계적 교반(vibration, oscillation, rotation), 전자기적 교반, 초음파 교반, gas bubbling에 의한 교반등을 들 수 있다.

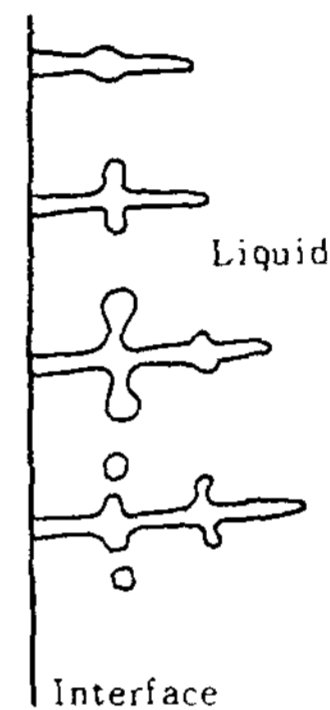


그림 1. 수지상정의 재용해 및 분리

주벽결정의 분리에 대해 separation theory를 인용하여 조금 자세히 설명하면, 그림 2와 같이 가령 고액계면이 과냉에 의해 돌출되면서 A영역에 용질이 많이 편석 존재한다면 평형응고 온도는 A영역이 B영역에 비해 낮을 것이고, 조성적 과냉정도도 A영역이 낮을 것이다. 이렇게 되면 B는 더욱 돌출하고 neck부분은 재용해되어 분리가 가능해 진다. 여기에 기계적 진동을 가하면 더욱 더 분리 이동이 쉬워져 결정립이 미세화 되는 것이다.

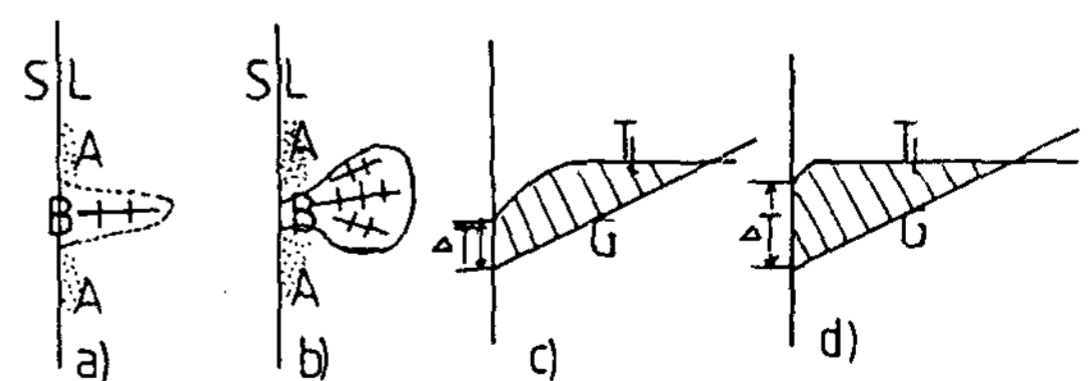


그림 2. 주벽의 결정분리 과정 (by Ohno)

(a) 계면돌출 (b) neck형성 분리 (c) 용질 편석 많은 A계면 영역의 조성적 과냉도 (d) 용질 편석 적은 B계면 영역의 조성적 과냉도
(Tl : 평형응고 온도, G : 액상온도 구배)

어느 정도의 기계적 진동이 필요한가에 대해서는, Campbell의 자료에 의하면, 수지상정적으로 응고하는 Al, Fe-C, Bi 합금계에서의 50%결정립 미세화의 임계진동역은 그림. 3에 나타난 것과 같이 $fa \sim 2 \times 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$ 전후임을 알 수 있다. 여기서 f 는 진동수(Hz)이고, a 는 진폭(m)이다.

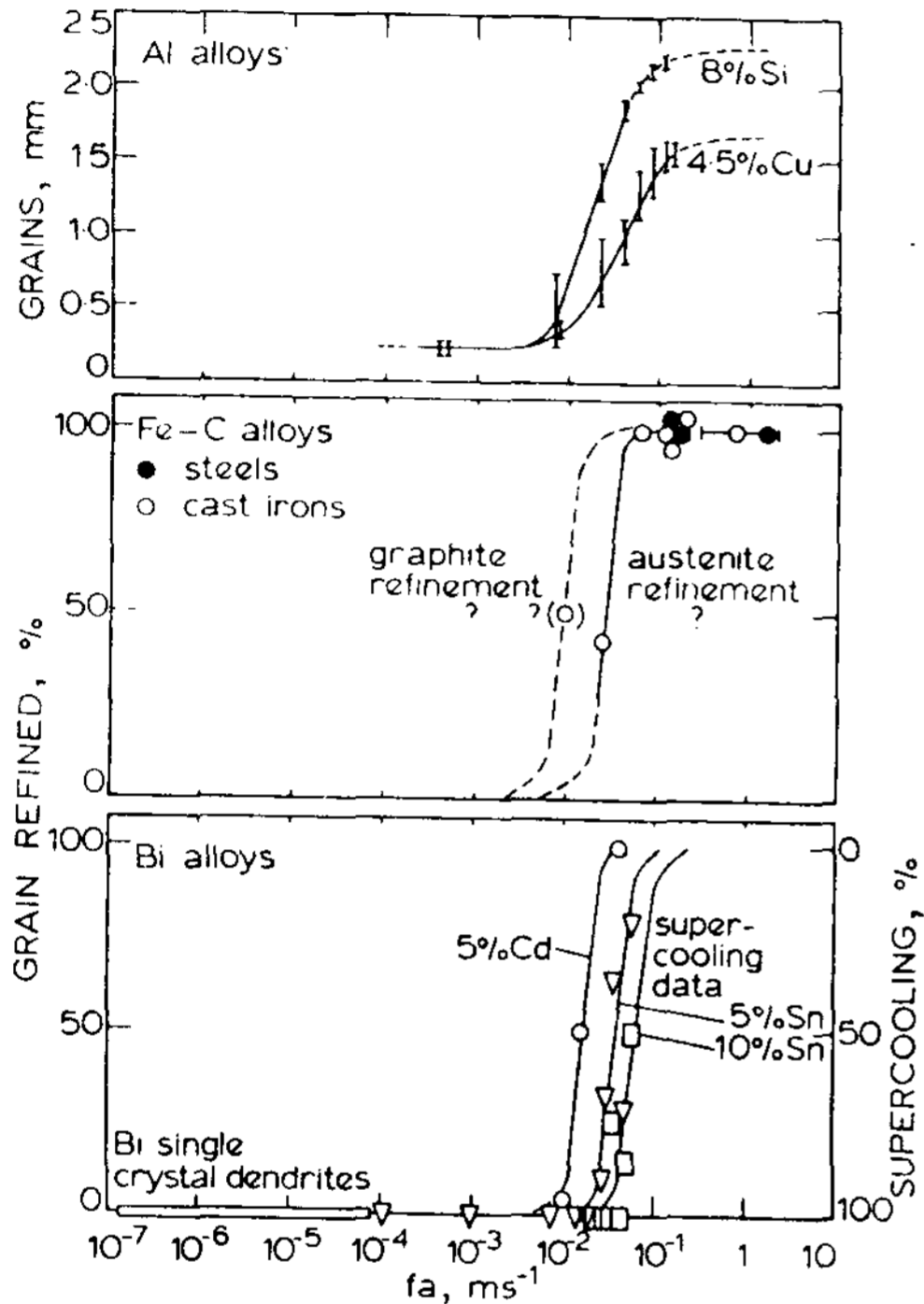


그림 3. 진동정도(fa)에 따른 각 합금에서의 결정립 미세화율 변화 (f : 진동수 a : 진폭)

Fonseca는 냉각도중, 즉 mushy zone 영역에서 진동을 주면 안정한 표피 고상층의 형성을 막고, 용탕의 대류이동을 주어 표층에서 응고된 작은 결정립을 계속적으로 용탕속으로 운반 응고 함으로서 궁극적으로 결정립이 미세화 됨을 보고하고 있다. 특히 torsional oscillation을 적당히 주면 화학적 접종때 보다도 좋은 결정립 미세화 효과를 얻을 수 있다고 보고하고 있다.

여기서 용융금속중에 고상금속이 혼재하는 mushy zone 상태에서의 진동 또는 가압을 응용하는 방법을 Rheocasting (그림 4, a)이라 하는데 이는 Rheology(유동학)과 Casting의 합성어이다. 고액공존상태에서는 고상율이 작을 경우 유동성이 있어 주조가 가능하고, 클 경우에도 고상에 비해 변형저항이 적어 가공이 용이하

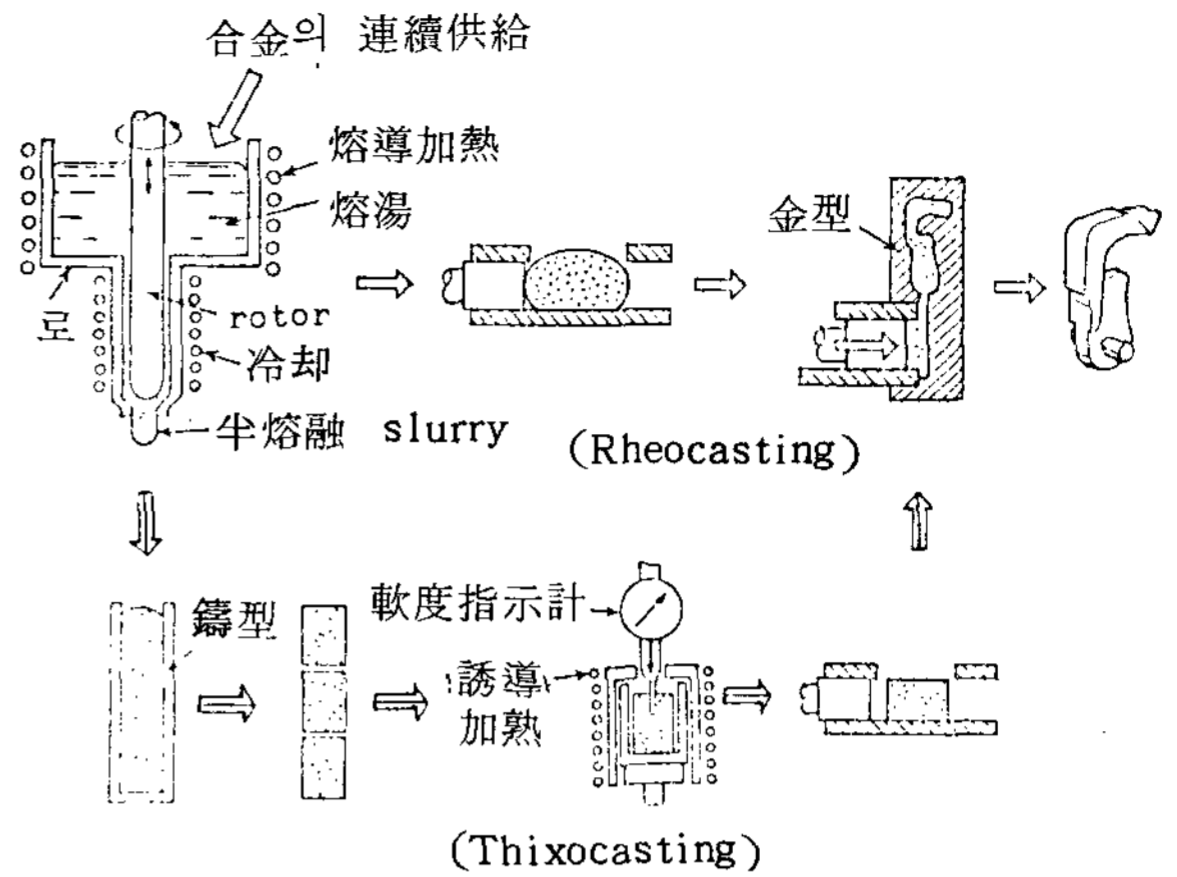


그림 4. Rheocasting과 Thixocasting의 개략도

다. 더우기 고액공존 상태에서의 가공은 응고수축 및 가스결함, 편석등을 방지할 수 있어, 연속적 띠강(strip) 생산에의 적용 연구가 기대되고 있다. (그림 5).

수지상정적 응고의 경우 높은 고상율에는 유동성이 적어지지만, 고상이 미세한 구상의 경우는 고상율이 70%에 달해도 유동성이 있다. 이를 이용해서 미세한 구상의 고상을 용탕에 균일 분산시킨 반응용 slurry를 이용하는 복합재료 주조법(Compcasting)이 발전 보급되고 있다.

온도변화없이 기계적 충격만으로 sol-gel이 가역 변화하는 현상을 Thixotropy라고 하는데 이를 이용한 주조법을 Thixocasting (그림 4.b)이라 하고, 이는 Rheocasting 한 것을 재가열하여 die casting하는 것으로 Rh-

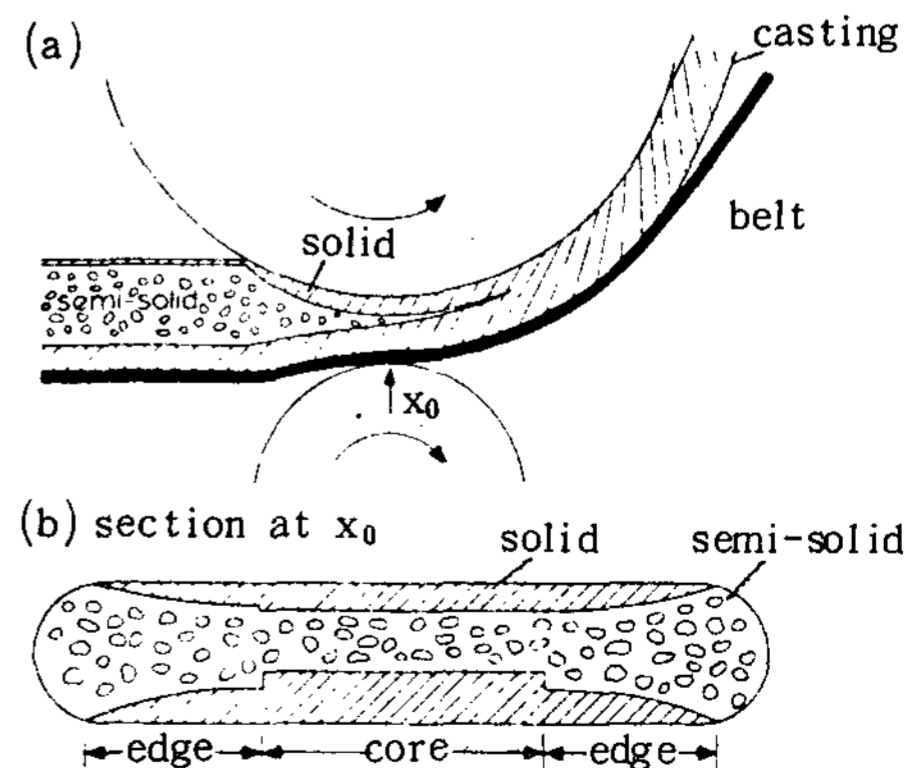


그림 5. Rheocasting의 응용
a) Rheocasting에 의한 연속 strip생산
b) 연속 strip 생산의 모델

eocasting 에 비해 에너지 소비는 많아도 수지상정의 분리에 의한 결정립 미세화가 가속화되는 주조법이다.

이러한 Rheocasting 방법은 결정립 미세화 효과외에도 용탕과열이 적고, 주조온도가 낮고, 응고잠열이 적어 금형에 대한 열충격이 적은 장점등으로 앞으로 많은 진전이 예상된다 하겠다.

참 고 문 헌

1. M.C. Flemings: Proceedings of Solidification Technology in the foundry and cast house, The Metal Society, London(1980):Process modelling and process development, p3.
2. J. Campbell:ibid:Grain refinement of solidifying metals by vibration, p61.
3. E.A. Feest:ibid:Coated particles for structural control, p112.
4. A.C. Fonseca et al:ibid:Rheocasting techniques applied to grain refinement of Al alloys, p.143.
5. A. Ohno and T. Motegi:ibid:Grain size control in castings, p171.
6. R. Elliot:“Eutectic Solidification Processing”, Butterworths M.M. (1983)
7. M.C. Flemings:“Solidification Processing”, McGrawhill(1974)
8. J. Campbell: International Metals Review, 26, No. 2 (1980): Effect of vibration during solidification.
9. D.B. Spencer et al: Met. Trans. AIME, 3, p1925(1972) : Rheological behavior of Sn-Pb in the crystallization range.
10. P.A. Joly et al: J. Mat. Sci., 11, p1393(1976): The rheology of a partially solid alloy.
11. K.P. Young et al: Metals Technology, 6, p130(1979) :Structure and properties of thixocast steels.
12. M.C. Flemings: AFS International Cast Metals J., 1, p11(1976): Rheocasting Processes.
13. 大野篤美:新訂金屬凝固學, 地人書館(1978)
14. 日本鑄物便覽(改訂4版); 最近의 特殊鑄造法 p1109(1985)

國內外鑄物關係行事

1987
 10월 16일
 Association Techniquz De Fonderie
 Late Jorknee Nationale A.T.F.
 Ala Maison De La Chimie, 75007 Paris
 10월 4일 ~ 10월 7일
 日本鑄物協會
 제 112회 전국강연대회
 金澤大學, 金澤市, 日本
 12월 7일 ~ 12월 8일
 The Institute of British Foundrymen
 Institute · Organises Majok Inter National Conference
 8th Flook, Bridge House, 121 Smallbrook

Queensway, Blrmingham B5 40p, EnglAnd
 10월 24일 ~ 10월 25일
 대한금속학회
 1987년도 정기총회 · 추계학술강연 및 발표대회
 국민대학교 정능동, 서울시
 11월 22일 ~ 11월 26일
 CIATF
 54th International Foundry Congress
 Vieyan Bhavan, New Delhi, India
 11월 7일 한국 주조 공학회
 1987년도 정기총회 학술발표 및 기술강연대회
 중소기업회관, 여의도동, 영등포구, 서울시