論　文

알루미늄의 결정입자 미세화에 미치는 AlTi5B1첨가의 영향

김 정 근*

The Effects of AlTi5B1 Additions on the Grain Refinement of Aluminium

Chung-Kun Kim*

Abstract

Titanium-Boron-Aluminium master alloys are used extensively to grain-refine a wide range of aluminium alloys. This experiment was performed by various amounts of AlTi5B1 addition to the technical aluminium alloys, and also by changing cast temperature and hold time of the melts.

The macrostructures were shown that with increasing the addition of AlTi5B1 to the melts, the grain became finer.

In the case of cast temperature high enough over 900℃, the grain became coarser, but hold time change not affected on the grain refinement.

Particles of $TiAl_3$ and TiB_2 were found in the grains and grainboundaries.

The important role of grain refinement in this experiment were mainly $TiAl_3$ and also TiB_2 those have been confirmed in TEM, SEM, EDS, WDX and X-ray diffraction.

1. 서　론

결정입자 미세화는 우선 용탕이 응고될때 핵생성과 성장과정에서 얻을수 있다. Astatoet al[1, 2] 등은 Cu, Sb, Ag 합금에서 결정입자미세화 이론을 개발하였는데, 이것은 포정반응에 근거를 두고 있다. 이 이론은 용탕을 냉각할 때 초정상을 정출하며 이것이 액상과 포정 온도하에서 반응하여 낮은 온도에서 안정한 상인 α로 변화한다. 포정반응에서 일부 초정이 2차상(α)으로 변태하며 이것이 잔류용탕에서 핵으로 작용한다.

즉 포정반응에서 초정과 그 반응생성물(α)은 분리되어 핵으로 될 수 있다. 미세한 수지상 결정은 쉽게 분리되어 핵으로 될 수 있으며 따라서 입자미세화가 잘 이루어진다.[3]

한편, AlTiB모합금에 의한 Al의 결정입자미세화는 오늘날 많이 이용되고 있으나 입자미세화 과정 즉, 결정입자미세화 기구는 아직 분명하지 않다.

여기에는 두가지 이론이 있는데 하나는 포정반응이론 즉, $TiAl_3$가 포정에 의하여 핵으로 작용한다는 것으로 첨가된 B가 Al-Ti계에서 평행상태선을 Ti함량이 낮은 쪽으로 이동 시켜 낮은 Ti 함량에서도 $TiAl_3$가 초정정출을 일으킬 수 있게 한다는 것이다. 또다른 이론은 AlTiB 합금을 용탕에 첨가하므로서 TiB_2가 핵생성을 일으킨다는 것이다. 그러나 두 이론 모두 Ti와 B를 함유한 Al의 결정입자미세화 기구를 충분히 설명하지는 못한다. 포정이론을 근거로 한 실험에는 현장에서 입자 미세화로 사용하는 량보다 많은 Ti와 B를 첨가 하게 된다.

또한 순수한 Al에서는 TiB_2의 입자 미세화가 이루어질 수가 없는데 이것은 입자미세화에는 합금원소가 필요하다는 것을 의미한다. 따라서 입자미세화는 합금원소 함량이 많으면 개선될 수 있다. 상기 연구내용을 근거로 하여 본실험에서는 AlTi5B1를 알루미늄(99.7%Al)에 그 함량을 달리하여 첨가하고, 주입온도 및 용탕의 유지시간을 달리하여 결

*창원기능대학(Changwon Industrial Masters' College)

정입자미세화에 미치는 영향등을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2-1. 시편제작

본 실험에서는 Al의 결정입자미세화 관찰을 위하여 99.7%Al을 100g씩 평량하여 Al_2O_3제(지름 50mm×길이 70mm)도가니에 넣고 muffle로에서 용해하고 조건을 달리하여 외경 80mm, 내경 40mm, 높이 35mm metal mould에 주입하여 시편을 제작하였다. 본 실험에 사용한 Al 및 AlTi5B1 합금의 화학조성은 Table 1과 같다.

그리고 시편제작조건(A그룹, B그룹, C그룹)은 다음과 같다.

A-용탕온도 750℃에서 AlTi5B1 모합금 함량을 달리하여(0.1-1.0wt.%) 첨가한 후 10분간 유지 교반하여 주입하였으며

B-AlTi5B1 첨가량을 일정하게(0.2wt.%)하고 주입온도를 변화시켜(700-1000℃), 각 온도에서 10분간 유지한 후 교반 주입하였고

C-주입온도를 750℃, AlTi5B1 첨가량을 일정(0.1wt.%)하게 하고 유지시간을 합금첨가 후 1, 5, 10, 20, 40 및 60분등으로 변화시켜 주입 하였다.

주조된 시편을 공냉한 후 시편바닥으로 부터 15mm되게 절단하여 절단면을 #1200 에머리페이퍼로 연마하고 예비부식[Flick부식액 : 90ml H_2 , 15ml HCl, 10ml HF(40%)]한 후 연마포에서 2% Al_2O_3 현탄액(Tonerde Alumine)을 사용하여 연마하였다.

Micro 조직관찰을 위하여 부식(부식액 : 120ml H_2O, 30ml HCl, 30ml HNO_3, 5ml HF, 부식시간 : 5분)한 후 세척 건조하였다. Micro조직 검사를 위한 시편은 1μm다이어몬드 paste로 연마후 부식(부식액 : 1gHNO_3, 99ml H_2O, 부식시간 : 1분) 하였다.

2-2. 실험 방법

준비된 시편의 Macro 및 Micro 조직을 관찰하였으며, 광학현미경에서 결정입자크기를 측정하였다. 또한 결정화 핵을 SEM에서, 핵생성기구를 알아보기 위해서 TEM(PHILIPS : Tracor northern EM430)에서 각각 관찰하였다. A그룹에서 1.0wt.% AlTi5B1를 함유한 시편을 얇게(0.3mm두께) 연마하여 지름 3mm로 펀칭하고 2분간 chemical thinning (strues tenupol 16mA) 중심부에 구멍을 내어 TEM 시편으로 사용하였으며 이것을 EDS로 분석 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Macro조직과 결정입자크기

Photo. 1은 AlTi5B1 모합금을 0.1-1.0wt.% 첨가하여 제작한 시편(A그룹)의 macro조직을 나타낸 것이며 0은 AlTi5B1 모합금을 첨가하지 않은 시편의 조직이다.

AlTi5B1 첨가량이 증가될수록 입자가 미세화된 것을 볼 수 있다. Photo. 2는 B그룹의 조직인데 주입온도가 850℃까지는 입자크기가 감소하다가 900℃부터는 조직이 조대해져 1000℃에서는 매우 조대한 조직으로 변화되어 입자미세화 효과가 소멸되고 있음을 볼 수 있다. Photo. 3은 C그룹의 조직으로 AlTi5B1 모합금 첨가후 용탕후 유지 시간과는 큰 차이를 나타내지 않았으나 5분정도 유지한 경우가 비교적 결정입자미세화가 잘 이루어졌다.

한편 이들 시편을 재연마 부식하여 결정입자크기를 광학현미경에서 측정한 결과는 Fig. 1과 같다.

3-2. 입자미세화 인자

본실험에 사용된 입자미세화재가 AlTi5B1이었으므로 결정입자미세화 기구를 규명하는데는 Al-

Table 1. Chemical composition of aluminium and AlTi5B1 master alloy.

Alloy	Analysis in wt. %										
	Ti	Fe	Si	Cu	Mg	Zn	Cr	V	Zr	B	trace
Al 99.7	0.02	0.17	0.33	0.01	0.008	–	–	–	–	–	0.07max.
AlTi5B1	5.68	0.18	0.22	0.01	0.01	–	–	–	–	1.08	0.2max.

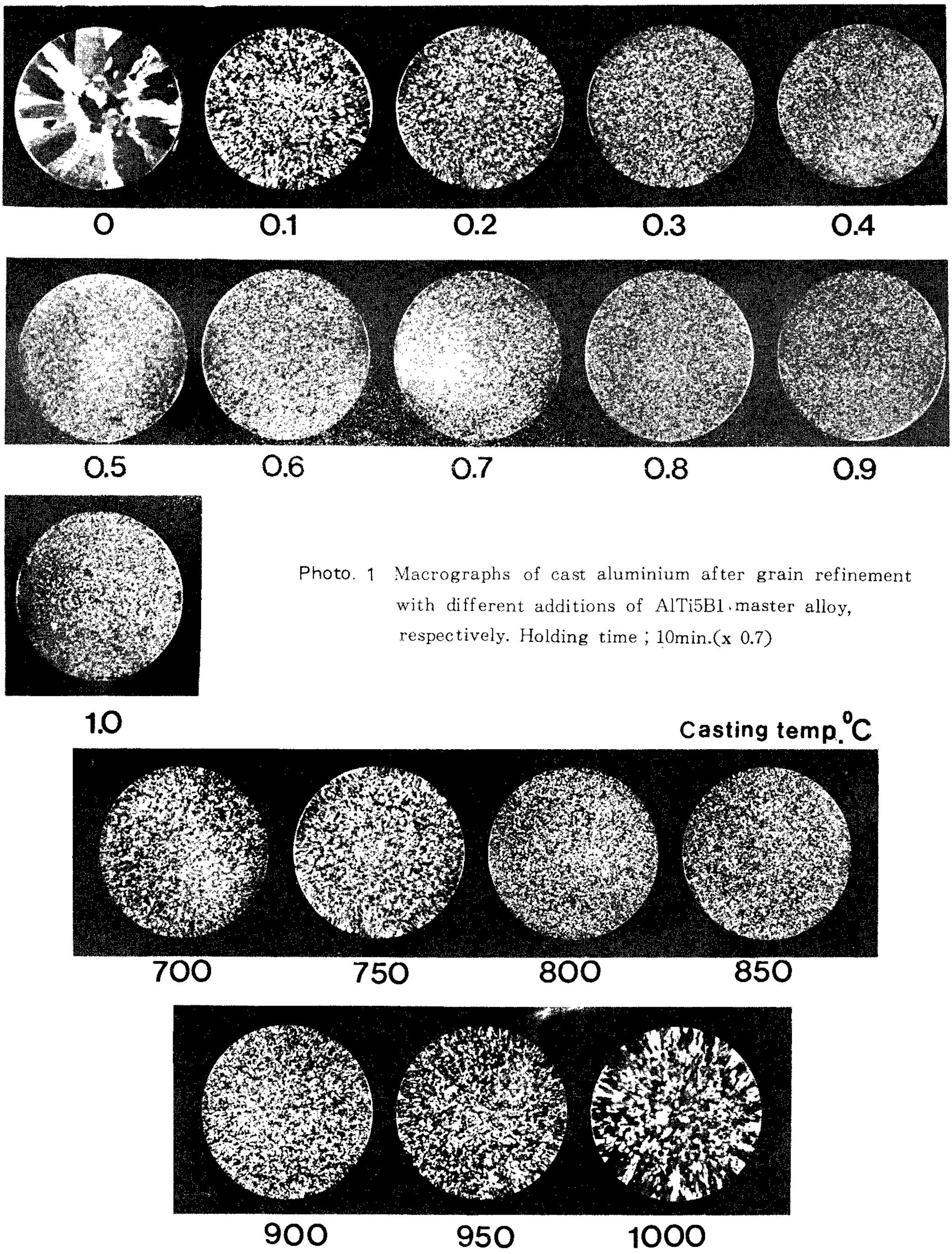

Photo. 1　Macrographs of cast aluminium after grain refinement with different additions of AlTi5B1 master alloy, respectively. Holding time ; 10min.(x 0.7)

Photo. 2　Macrographs of cast aluminium after different casting temperatures.(x 0.7)

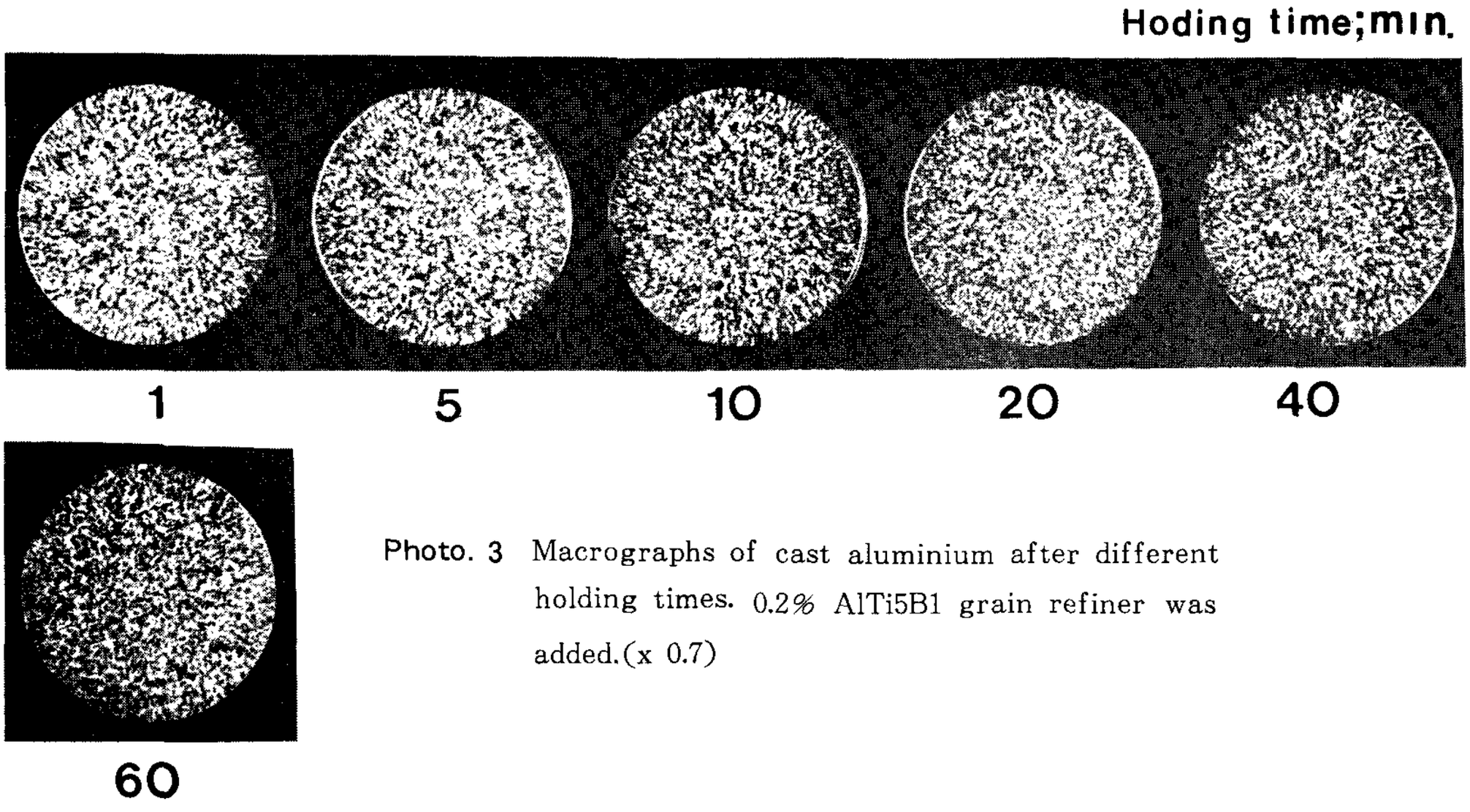

Photo. 3 Macrographs of cast aluminium after different holding times. 0.2% AlTi5B1 grain refiner was added.(x 0.7)

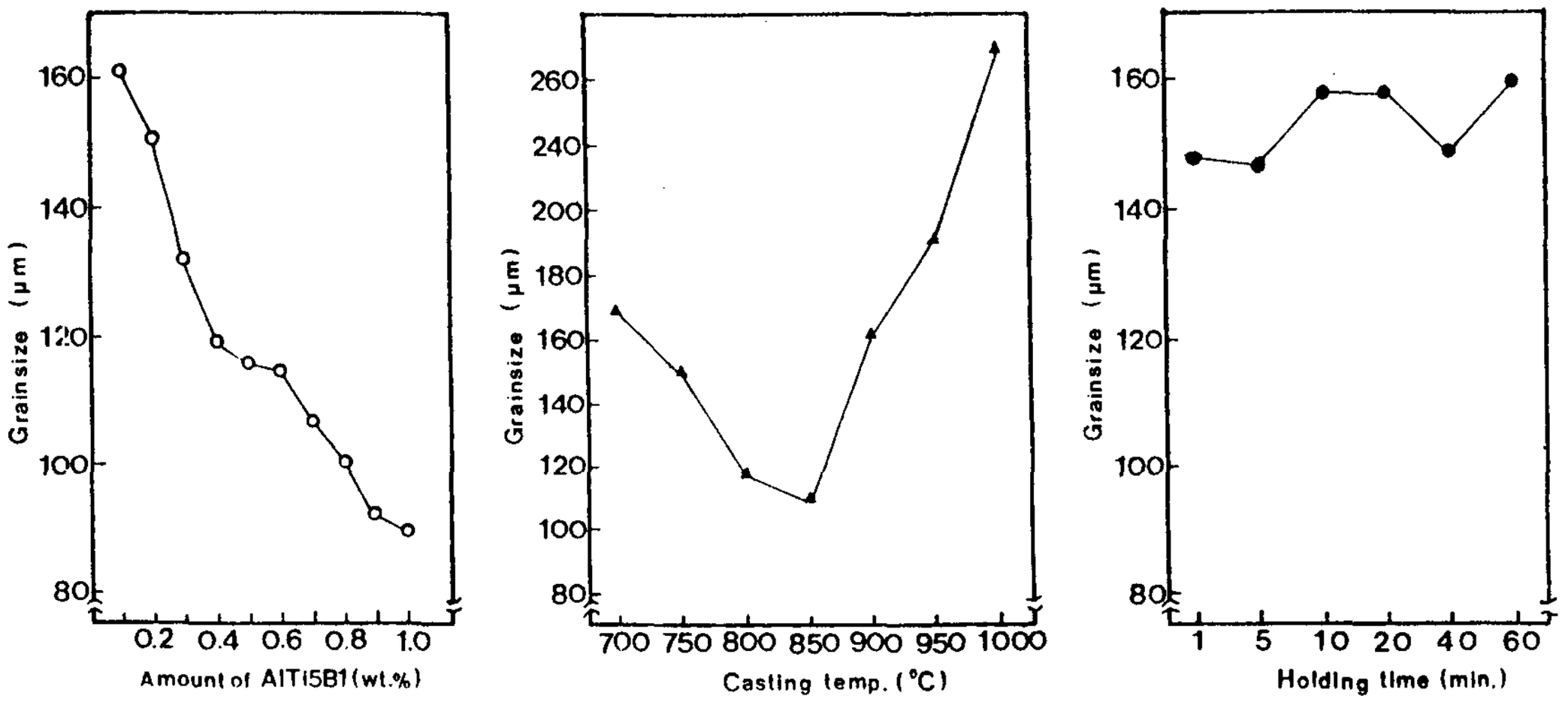

Fig. 1 Grain size distributions according to the specimen conditions.

Ti계 상태도(Fig. 2)를 고려해야 한다. 금속간화합물 $TiAl_3$는 Ti함량이 약 38%이상인 경우, Melt+TiAl(γ-phase)→$TiAl_3$(β-phase)+TiAl(γ-phase)의 포정반응을 통하여 생성될뿐, Melt에서는 직접 생성되지 않으나 Ti함량이 약 38% 이하인 때는 melt에서 직접 $TiAl_3$(β-phase)가 정출하고 또 melt의 조성이 0.15%이하의 Ti함량으로 되면 936°C에서 α-Al(1.15%Ti)이 정출되며 온도강하에 따라 Ti의 용해도가 감소하여 $TiAl_3$(2차 β-phase)가 석출된다.

또한 고용체의 용해도는 800K까지 0.2-0.3%Ti로 감소되고 $TiAl_2$(2차) 석출이 편석상으로 나타난다.[4, 5] 1차 입자가 α-Al 결정에 매우 유효한 핵이라는 것은 일반적으로 알려져 있다. 그래서 Ti>0.15%(여기서 $TiAl_3$ 초정이 용탕에서 정출된다)를 Al용탕에 첨가하면 결정의 입자크기가 현저하게 감소된다.

Al입자미세화에는 Ti가 가장 강력한 원소라고

알려져 있지만 0.15% Ti이하의 적은 함량에서는 급격히 그 효과가 감소되는데 이 경우에는 1차정출이 생기지 않고 포정반응도 더 이상 일어날 수가 없다. 이와같은 조성에서는 B가 Ti와 결합하여 포정영역 이하에서 좋은 입자미세화를 이룰 수가 있다.

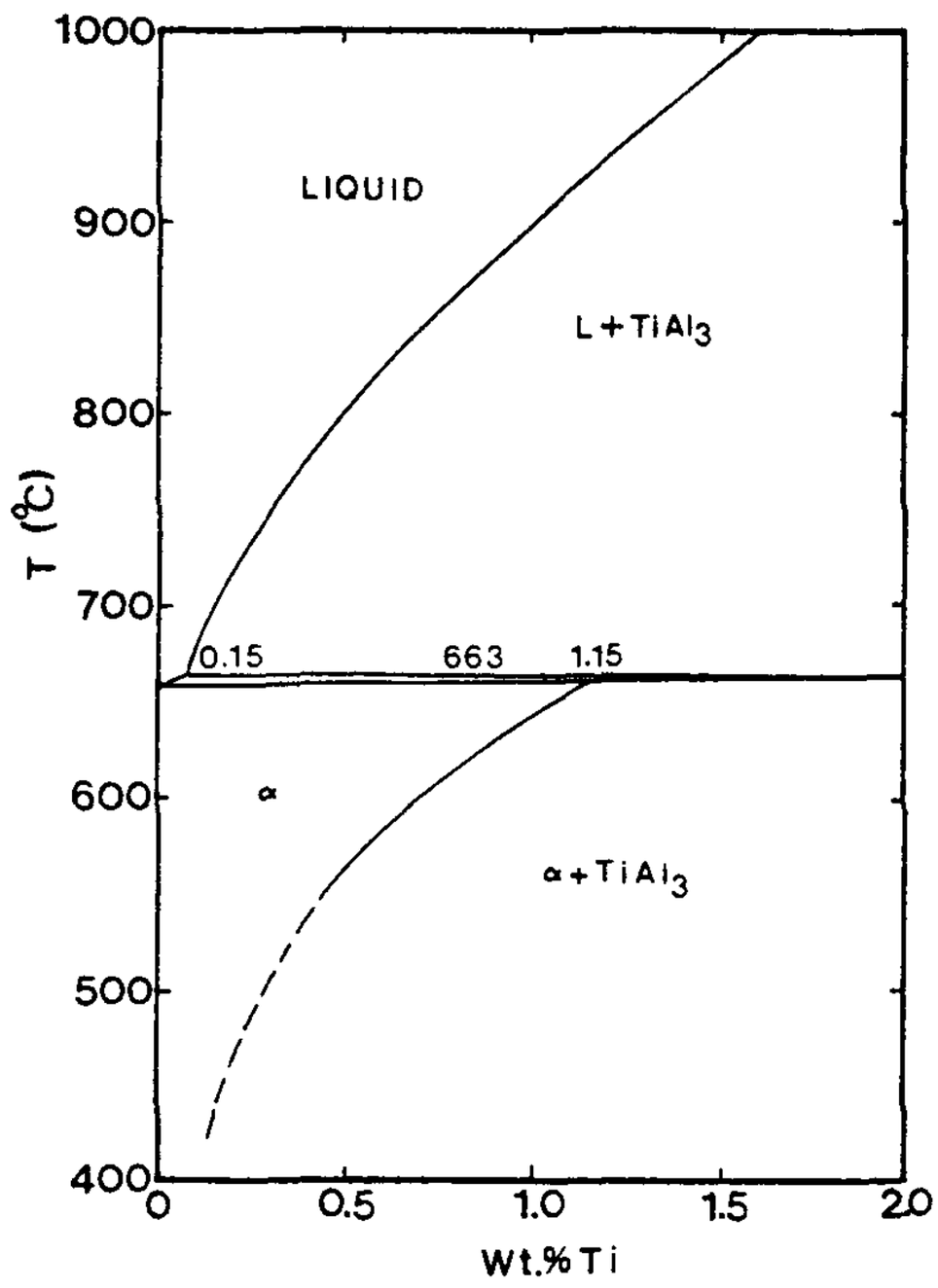

Fig. 2 The aluminium-rich side of the Al-Ti phase diagram.

또한 모합금에서 $TiAl_3$의 생성은 제조방법과 Al 용탕의 과열, 냉각속도 및 조성에 의하여 좌우된다. 즉 Arnberg, Backerund 및 Klang[6]은 $TiAl_3$가 모합금제조시의 온도에 따라서 3가지 다른 형태를 갖는다고 보고하였는데, 고온으로 부터 포화 고용체가 급냉되면 꽃잎상, 고온으로 부터 서냉되면 편상, 낮은 온도에서 화학반응을 일으키면 "blocky"상 $TiAl_3$ 결정이 생긴다고 하였다.

그리고 $TiAl_3$의 형상에 따라 입자미세화효과가 달라진다고 하였다. 즉 blocky상 결정은 작용이 빠르나 그 효과는 빨리 사라지며 꽃잎상과 판상조직은 보다 늦게 작용하나 입자미세화 효율은 시간과 더불어 개선되며 오래 지속된다. 또한 여기서 $TiAl_3$ 외에도 TiB_2도 작용하며 이 결합이 뭉치는 경향이 강하므로 각 입자크기와 cluster의 분포에 영향을 미친다.

모합금의 작용을 평가하는 중요한 관점은 용탕에 모합금을 첨가한 후 유지할 때 입자미세화의 fading(소멸) 성질이다.[7, 8]

어떤 모합금은 첨가후 1-3분내에 최대효과를 가져 오는가하면 어떤 경우에는 같은 미세효과를 얻기위해서 30-60분 이상이 소요된다.

용탕의 유지시간은 미세한 입자크기에 도달하기 위해서 필요한데 이것을 "접촉시간"이라고 한다. Fig. 3은 상용 입자미세화재의 대표적인 입자크기-유지시간곡선을 나타낸 것이다. 입자크기가 처음에는 유지시간이 길어질 수록 감소하며 "접촉시간"에서 최소값에 도달한다. 그 후 "fading"에서는 입자 조대화가 나타난다. 곡선의 꼭지점인 접촉시간은 모합금에 함유된 $TiAl_3$ 상의 형태에 따라 왼쪽으로 또는 오른쪽으로 이동될 수 있다. 따라서 본 실험에 사용된 결정입자미세화 모합금 AlTi5B1은 Blocky상조직(Photo. 4)으로 짧은 접촉시간이 소요되었다.

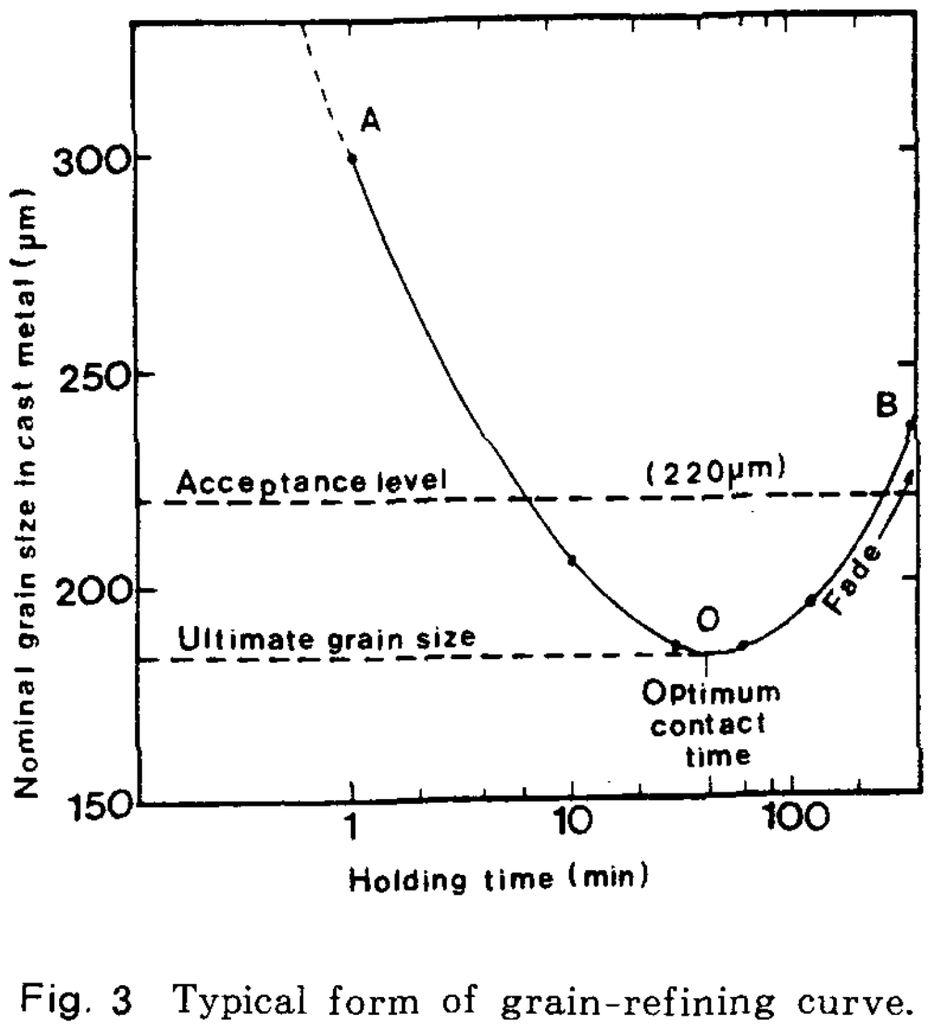

Fig. 3 Typical form of grain-refining curve.

3-3. 결정입자 미세화 기구

Photo. 5는 AlTi5B1 모합금의 1.0wt.% 함유된 시편을 부식하여 SEM에서 분석한 것인데 EDX1은 결정입 경계, EDX2는 입내 흰점, EDX4는 입내

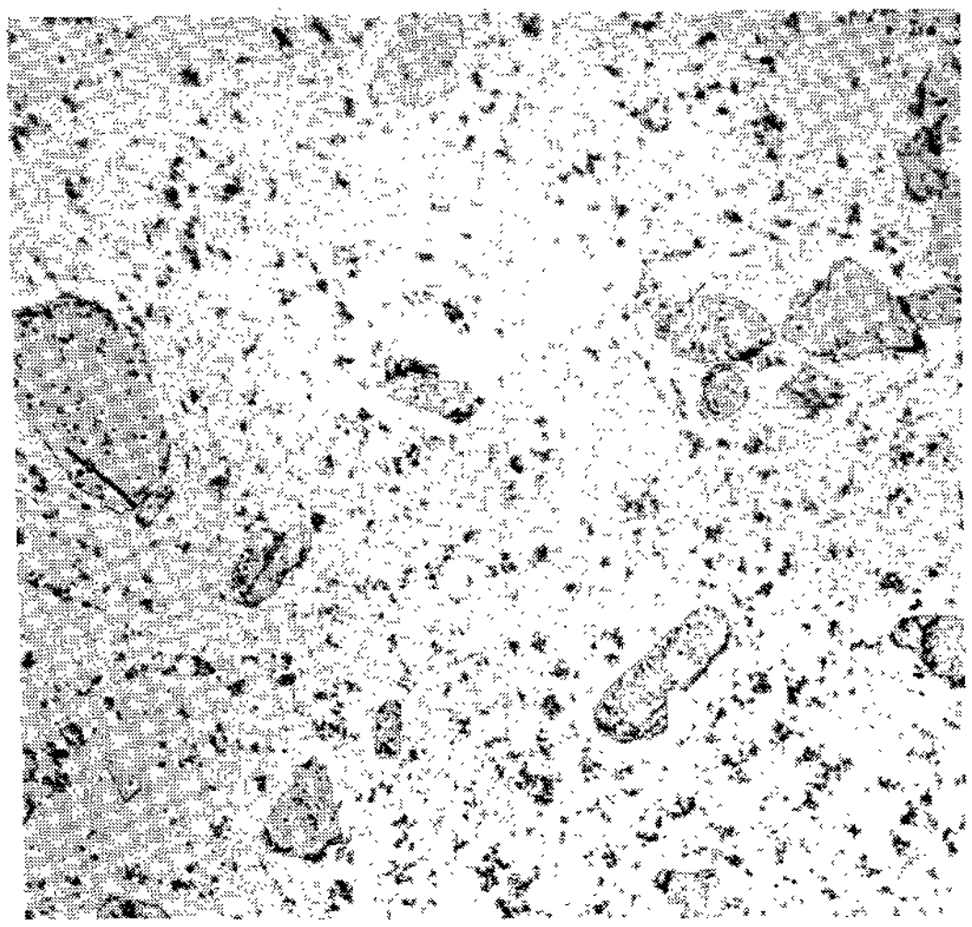

Photo. 4 Micrograph of AlTi5B1 showing blocky $TiAl_3$ primary particles.(x 200)

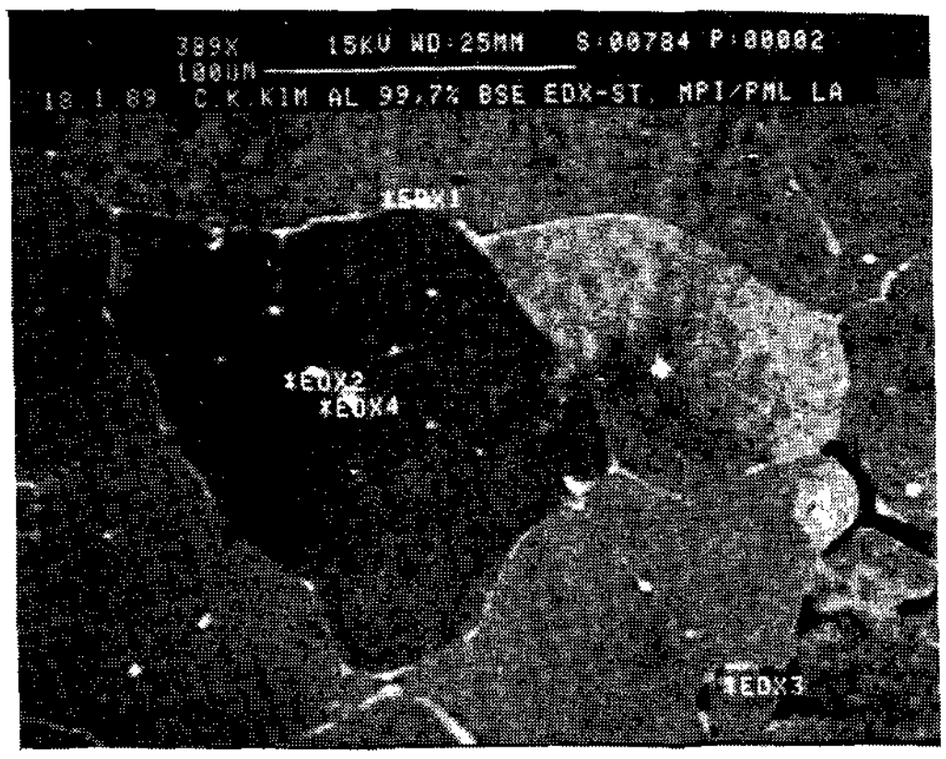

Photo. 5 SEM view of cast Al99.7%, grain refined with 1.0% addition of AlTi5B1 master alloy.

기지, EDX3는 결정입계에서 검게 보이는 부분을 각각 나타낸 것이다.

한편 반 정량적인 WDX 분석에서 10초간 세어 본 결과 Ti와 B가 미량분포 되어 있음을 확인할 수 있었으며, 한편 Photo. 6은 TEM 조직으로 $TiAl_3$ 또는 TiB_2 화합물로서 결정입내 또는 입계에 존재함을 볼 수 있었고, 이것을 EDS에서 뒷받침해 주고 있다.(Fig. 4)

또한 결정입계에는 Al_6Fe 석출물이 존재하고 결

Photo. 6 TEM view of $TiAl_3$ or TiB_2 in grains, grain refined with AlTi5B1 master alloy.

정입내에는 극히 미량의 Cr, Ni, Fe 등도 존재 하였다. 따라서 본 실험에서 결정입자 미세화는 $TiAl_3$ 및 TiB_2가 그 주된 인자로 작용한 것으로 판단된다.

4. 결 론

결정입자 미세화재로 AlTi5B1 모합금을 Al99.7% 기지금속에 첨가하여 첨가량, 주입온도 및 용탕의 유지시간등을 변화시켜, 제조한 시편의 macro조직 및 결정입자 미세화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 주입온도와 용탕의 유지시간을 일정하게 하고 AlTi5B1 첨가량을 증가 시킴에 따라 결정입자는 현저하게 미세화 되었다.

(2) AlTi5B1 첨가량을 일정하게(0.2wt.%)하고 주입온도를 높게함에 따라 850℃까지는 결정입자가 미세해졌으나 900℃부터는 조대해져서 1000℃에서는 첨가효과가 거의 소멸하였다.

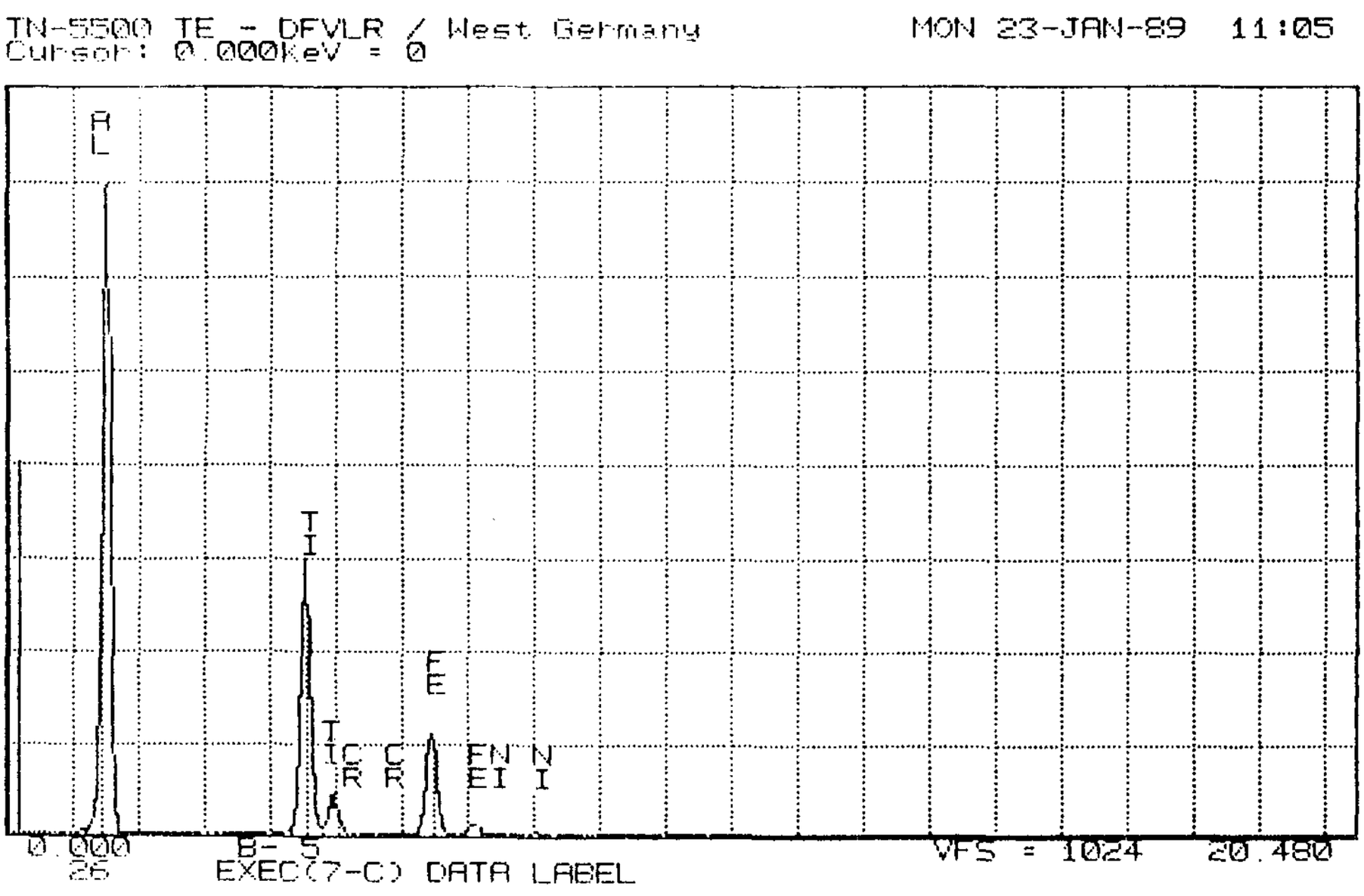

Fig. 4 EDS-Analyses of cast Al99.7%, grain refined with 1.0% addition of AlTi5B1 master alloy.

(3) 주입온도를 750℃로, AlTi5B1 첨가량을 일정하게(0.1wt.%) 하였을 때 AlTi5B1 첨가 후 용탕의 유지시간은 결정입자 미세화에 큰 영향을 미치지 않았으나 5분정도 유지한 경우가 결정입자미세화 효과가 비교적 양호 하였다.

(4) 결정입자 미세화 기구에는 $TiAl_3$ 또는 TiB_2가 그 주된 인자로 작용함을 알 수 있었다.

후　　기

본 실험을 가능하게 해 주신 Berlin공대 W. Reif 교수와 분석을 도와준 독일우주항공 연구소(DLR)의 이용태박사 및 Stuttgart Max-Planck 연구소의 K. G. Knoch박사께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1) J. Asato ; Kinzoku no Kenya 9(1932) p. 392
2) K. Iwase, J. Asato and N. Nasu ; Kinzoku no Kenya 13(1936) p. 213
3) F. A. Crossley and L. F. Mondolfo ; (Trans. AIME) J. Metals 3(1951) p. 1143
4) W. L. Fink, K. R. Van and P. M. Budge ; Trans. AIME 93(1931) p. 421
5) H. W. L. Phillips ; Equilibrium Diagrams of Aluminium Systems, Information Bulletin 25, Aluminium Development Association, London (1976) p. 36
6) L. Arnberg ; L. Baeckerud and H. Klang ; Metals Techn. 9(1982) p. 1—14
7) G. P. Jones and J. Pearson ; Met. Trans. 7B (1976) p. 223
8) J. Pearson and M. E. J. Birch ; J. Metals Nov.(1979) p. 27