

技術講座

Al 합금의 응고 (IV)  
-아공정 Al-Si 합금의 개량화 특성-

김원배 · 김지훈 · 예병준

Solidification of Al alloys (IV)  
- Characteristics of Modification in the Hypoeutectic Al-Si Alloys -

Won-Bae Kim, Ji-Hun Kim and Byung-Joon Ye

1. 서 언

지난번 연재에서 과공정 Al-Si 합금의 초정 Si 개량화 처리에 대하여 간단하게 설명한 바가 있으며, 마지막 연재로 개량화처리의 중요한 나머지 한 부분인 아공정 Al-Si 합금에서의 공정 Si의 개량화에 대하여 그 기구를 간단히 설명한 후, 실제 사용되는 개량화제를 중심으로 그 사용법과 특징, 이에 따른 주조성, 기계적 성질에 미치는 영향 등에 대해서 정리하고자 한다. 이와 함께 아공정 합금의 주요 응고 상이며, 기계적 성질에 영향을 미치는 초정 Al 수지상의 미세화처리에 대해서도 Ti 첨가를 중심으로 다루고자 한다.

2. 아공정 합금의 미세조직

아공정 합금은 Si이 공정조성인 11.6 wt% 이하로 포함되어 있어서 액상선에서 초정인 α-Al 고용체상이 정출되고, 공정온도인 577°C에 이를 때까지 성장한 후 수지상간영역에서의 Si 농도가 공정조성에 이른 액상으로부터 등온변태인 共晶반응으로 Al과 Si의 공정조직이 생성됨으로서 응고가 종료된다. 그러므로 2원계 합금의 평형응고라면 2가지의 응고상만이 존재하여야 하지만, 상용의 A356합금 (Al-Si-Mg)에서는 이 두 상 외에 555°C에서 응고가 종료되는 삼원계 공정상인 Al-Mg<sub>2</sub>Si-Si가 관찰되고 냉각곡선상에도 공정변태후에 그 흔적이 나타나는 것에 대하여 이미 설명한 바 있다[1]. 초정 α-Al 고용체상은 전형적인 수지상형

태로 나타나고 공정조직에 나타나는 Si는 (111)면들이 쌍정면을 이루면서 <112> 방향으로 성장하여 2 차원적으로 서로 연결된 침상형태로, 입체적으로는 판상 형태로서 공정 Al 과 층상을 이루는 형태를 보인다. 그러나 이러한 Si의 모양이 용탕중 불순물의 종류나 양 혹은 냉각조건에 따라 다양한 형태로 변하기 때문에, 이를 이용하여 공정 Si의 개량화처리가 가능하다. 그림 1에는 전형적인 아공정 Al-Si계 합금의 주조조직을 보여주고 있다. a)는 아무런 용탕처리를 하지 않은 경우이고, b)는 공정 Si을 개량화한 조직이다.

3. 공정 Si 개량화

아공정 Al-Si 합금에서 공정 Si의 형상은 기계적 특성을 좌우하는 가장 중요한 요소 중의 하나로서 공정 Si의 개량화가 이루어지지 않을 경우, 공정 Si 입자는 조대한 침상으로 존재하여 임계의 응력하에서 응력 집중 효과를 발생시켜 파괴의 시작점이 된다. 따라서 공정 Si의 형상을 조대한 침상(acicular)형태에서 그림 1의 b)에서 같이 미세한 섬유상(fibrous), 층상(lamellar) 형태로 개량화 시킬 필요가 있으며, 여기에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다[2]. 공정 Si의 개량화제로는 주로 IA족, IIA족 및 희토류 원소들로 이들 중 그 효과가 뛰어난 Na, Sb, Sr 등이 여러 형태로 상용화되어 실제 주조공정에 사용되고 있다.

3.1 개량화 기구

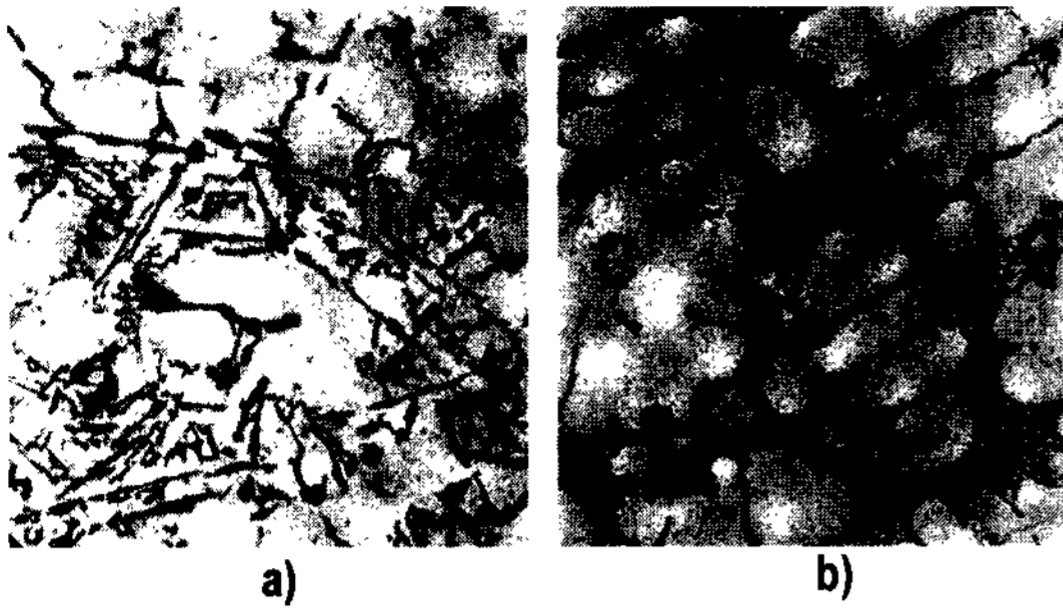


그림 1. A356합금의 주조조직(x100). a) 용탕처리 전, b) Na 개량화처리 후.

초정 Si의 개량화가 첨가된 P에 의해 만들어진 용탕중의 AIP에서의 불균일 핵생성에 기인하는 것에 비해, 공정 Si의 개량화는 공정 Si의 최조밀면인 (111)면에서 <112>방향으로의 고유한 facet성장시에 첨가된 Na, Sr 원자들이 Si의 성장면에 우선 접촉하여 결합함으로써 Si 원자가 에너지적으로 안정한 또 다른 면으로 결합하도록 하는데 기인한다. 이것이 Si의 결정의 성장방향이 틀어지는 bending과 가지의 갈라짐을 일으킴으로 미세조직상에서 침상의 공정 Si이 섬유상형태로 나타나게 된다. 거시적으로 볼 때는 공정 Si이 facet한 성장특성을 잃어버린 것 같지만 좀더 확대할 경우, 개량화제에 의한 성장억제에 따라 성장방향이 계속해서 바뀌는 microfacet한 Si의 면이 관찰되고, 실제로 투과전자현미경으로 개량화처리된 공정 Si을 관찰하면 성장억제에 의한 쌍정밀도가 급격히 증가된 것이 관찰된다. 즉 공정 Si의 미세화는 불순물에 기인한 Si의 성장 억제 때문으로 요약된다[3]. 이것을 그림 2에 성장 모식도로 비교하였는데 개량화처리한 b)에서는 억제된 Si의 성장에 의해 Al의 성장이 고액계면을 주도하는 것을 알 수 있다[4].

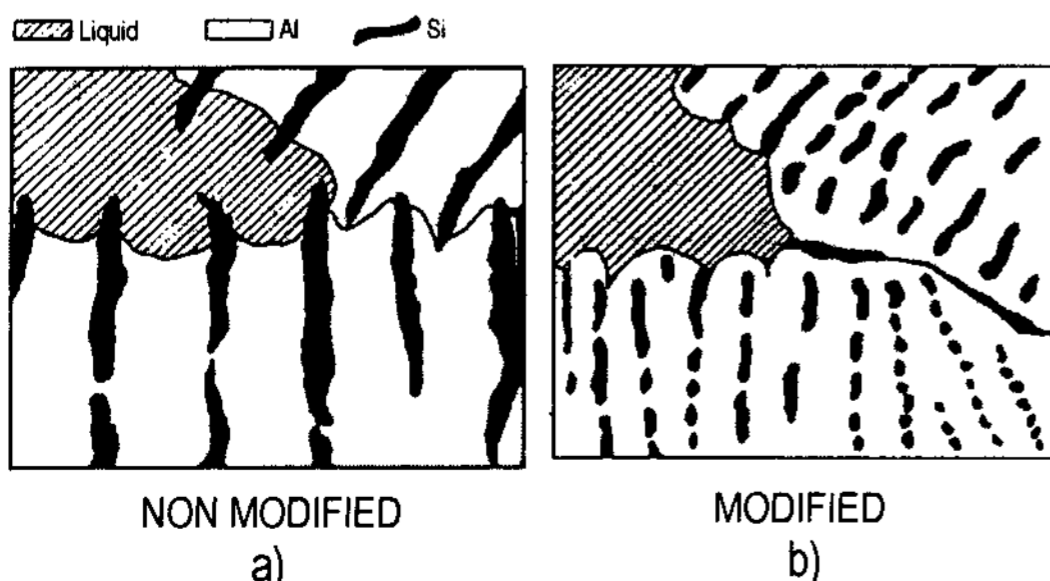


그림 2. Al-Si 공정합금의 응고 모식도. a) 개량화처리 전, b) 개량화처리 후.

이러한 공정 Si의 효과적인 개량화가 되기 위해서는 몇가지 공통적인 선택의 인자가 있다.

1. 효과적인 불순물 유도형 쌍정생성을 위한 Si원자와의 적절한 원자반경비 (개량화제 원자:Si 원자 = 1.65 : 1)
2. 높은 증기압과 낮은 용융점에 기인한 용탕중 빠른 분해정도
3. Al보다 낮은 산화성에 기인한 용탕중 안정성.
4. Al에 대한 낮은 용해도
5. Si원자와의 강한결합성에 기인한 Si-X형태의 Sillicide의 형성 등이다.

### 3.2 개량화제의 종류

개량화제로 주로 사용되고 있는 Na, Sr, Sb의 효과에 대하여 비교하여 설명하면 다음과 같다. Sb는 첨가량의 조절이나 페이딩의 문제는 발생하지 않지만 고유의 유독성으로 인해 개량화 전처리된 주괴의 (premodified ingot) 형태로만 이용된다. 최적의 Sb 처리로 얻을 수 있는 공정조직은 층상(lamellar)형태이며, 이것 역시 냉각속도가 느린 경우에는 기대하기 힘들다.

Na은 실제적으로 많이 이용되어온 개량화제이지만 용탕처리 온도에서 급격한 반응성을 보이며 정확한 첨가량을 보장하기가 어렵다. 또한 Na은 용탕온도에서 높은 증기압을 나타내므로 개량처리 효과가 급속히 상실된다. 첨가형태는 순 Na, flux형태의 Na 화합물 등이 있으며 순 Na은 물과 급격한 반응을 하므로 유기화합물 용제인 kerosene안에 보관하여만 하고, 첨가 시에는 Al 캔에 넣어 plunger를 사용하여 용탕에 첨가한다. Na은 첨가후 용탕을 20분간 유지후 주입해야하고, 개량화 효과가 일정 시간이 지난 후에는 급격히 소멸되는 특징이 있다. 그리고 용탕의 표면에서 산화물을 쉽게 형성하여 개량화 효과를 저하시키고, 때때로 과도한 첨가에 의해 발생하는 과 개량화현상 (over modification)이 자주 관찰된다. 재용융등의 반복 용융이 필요한 경우에는 Na이 회수율이 낮고 소멸경향이 크므로 추가의 개량화 처리가 필요하다.

Sr은 모합금의 형태로 많이 이용되며 처리량의 조절이 쉽고 비교적 장시간 개량처리 효과를 유지하는 장점이 있다. Sr은 순수한 형태로 개량화 처리에 이용되기도 하지만 이들은 공기나 수증기와 반응하여 짧은 시간 내에 SrO, SrO<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> 등의 혼합물로 둘러

쌓이게 된다. 이 층의 완벽한 분해가 이루어지지 않으므로 순수한 금속 Sr은 공정 Si의 미세화 형태로는 부적합하다. Sr 첨가를 위해 이용되는 몇 가지 모합금의 형태는 Al-3.5 %Sr, Al-10 %Sr, Al-10 %Sr-14 %Si, Al-90 %Sr 등이 있으며 rod, waffle 형태로 첨가된다. rod 형태는 용해시간이 짧아 개량화 속도가 빠른 반면, waffle 형태는 용해시간이 비교적 길다. 형태에 따른 최적의 개량화를 나타내는 시간은 첨가후 rod 형태는 15~20분, waffle 형태는 30~45분 유지시킨 후 주입할 때이다. Sr이 용탕 첨가제로 사용될 경우 모합금 조성에 따라 첨가온도를 조절하는 것이 매우 중요하고, 그 소요시간은 Sr의 분해가 적절한 조건하에서 이루어진다면 5분 이내에 완료될 수 있다. 예를 들면 A356 합금에 Al-90 %Sr 모합금을 첨가제로 사용할 경우 680~720°C가 최적의 온도범위로 알려져 있다. Sr은 매우 높고 재현성 있는 회수율(~90 %)을 보이고, Na과 같은 보관 및 취급상의 문제가 없어 널리 사용되고 있다.

### 3.3 개량화제 첨가에 따른 미세조직의 변화

아공정 Al-Si 합금의 공정 조직은 개량화제의 종류, 용탕중의 불순물, 개량화제의 첨가량, 응고속도, 합금중의 Si량에 따라 결정되어진다.

Na, Sr은 미세조직 전체에 걸쳐서 공정 Si이 섬유상(fibrous)형태로 개량화가 균일하게 일어나도록 하고, Na은 Sr에 비해 적은 첨가량으로 균일하게 개량화를 이룰 수 있다. 이에 반해 Sb는 단지 lamellar한 형태로

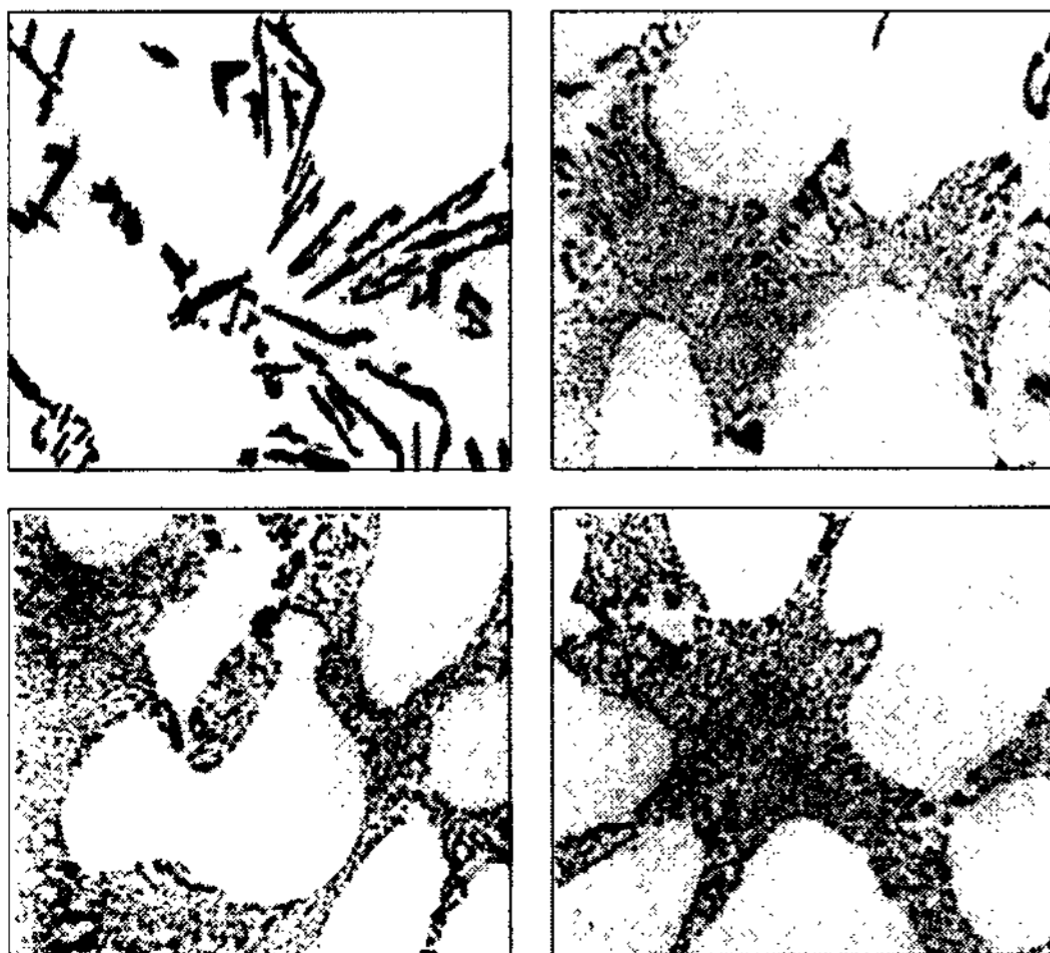


그림 3. Sr 첨가량에 따른 A356합금의 미세조직 변화. a) 0.0013% (x350), b) 0.0035% (x350), c) 0.052% (x350) and d) 0.097% (x350).

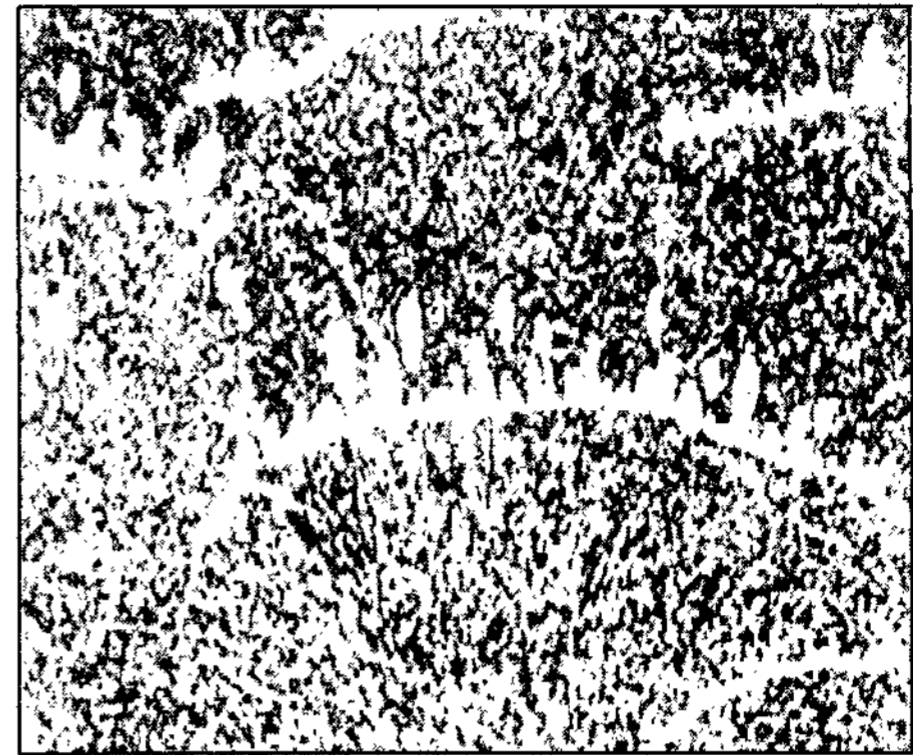


그림 4. Na첨가에 의해 과 개량화된 공정합금.

공정 Si를 변화시킨다.

이들 개량화 원소와 용탕중의 불순물들은 반응하여 금속간 화합물( $\text{NaSi}_2$ ,  $\text{AlSiSr}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ )등을 형성하여 개량화 작용을 저하시키므로, 용탕중에 존재하는 불순물량이 많은 경우 첨가제의 양을 적정량 이상 첨가하여야 원하는 미세조직을 얻을 수 있다. 그러나 그 첨가량의 선택에 관한 문제나 용탕처리의 복잡성을 야기시키므로 이러한 불순물의 영향을 최소화 하기위해서 용탕의 청정도 유지가 필요하다.

개량화제의 첨가량에 대해서는 첨가량이 증가할수록 그림 3과 같이 미세조직이 더욱 균일하게 개량화되지만, 너무 많은 양을 첨가하면 그림 4와 같이 over modification이 일어날 수 있어 적정량의 첨가가 필요하다[5, 6]. 개량화제의 적정 첨가량은 응고시에 냉각속도가 빠를 수록 Si 합량이 적을 수록 적은 양으로 균일하게 개량화를 이룰 수 있다. 그래서 사형주물에 비해서 냉각속도가 상대적으로 빠른 금형주물에서 그러하고, Si이 7 %에서 11%로 증가하면 Sr의 첨가량을 50 %까지 증가시켜야한다.

### 3.4 개량화제의 페이딩 효과

페이딩(fading)이란 용탕에 첨가한 개량화제의 첨가량이 시간이 지남에 따라 감소하는 현상으로, 고온의

표 1. Na와 Sr의 페이딩 현상 비교

	Na	Sr
Vapor pressure at 730 °C	0.2 atom	$10^{-3}$ atm
Dominant reaction	Vaporization	Oxidation
Fading rate	Fast	Slow than Na
Remelting loss (pre-modified alloy)	2/3	30~50%

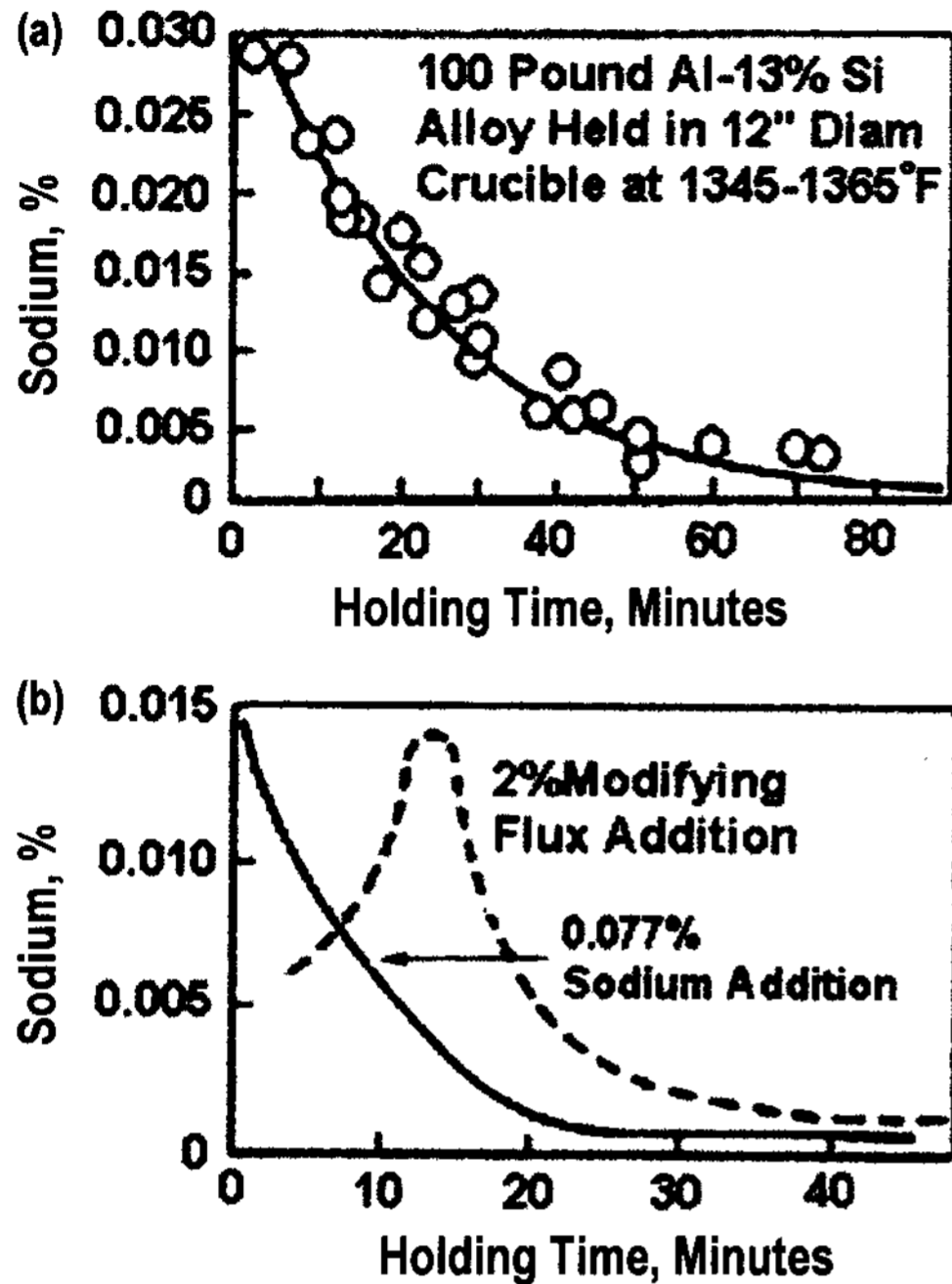


그림 5. 유지시간에 따른 Na 소실량 변화. a) 유지시간 동안의 Na의 소멸거동, b) 순금속 및 flux 형태로 첨가될 때 Na의 소실량 비교.

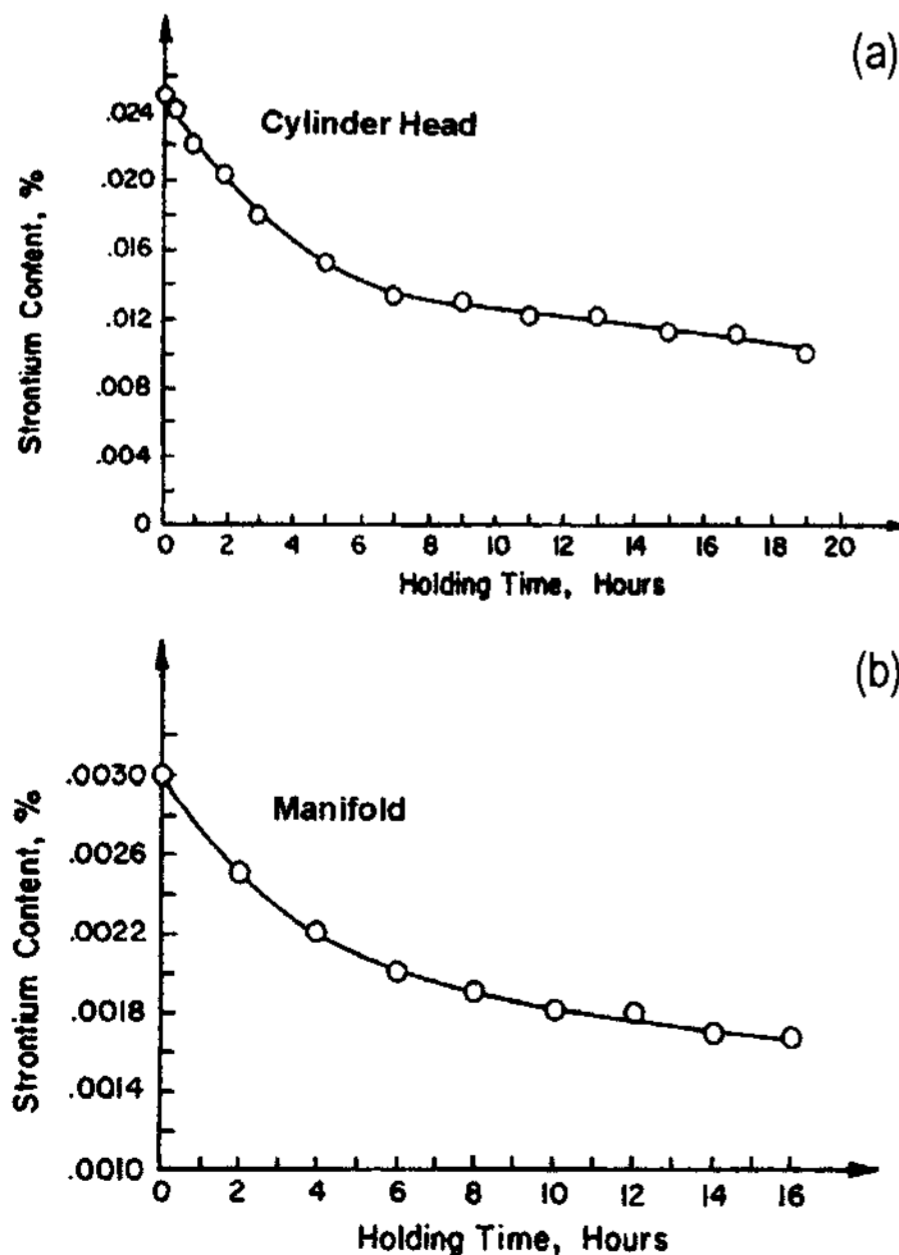


그림 6. 용탕내에서의 유지시간에 따른 Sr 소실량 변화. a) 319.2 합금으로 주조한 실린더 헤드에서 초기 첨가량이 0.025%Sr일 때 유지시간에 따른 소실량 변화, b) 319.2 합금으로 주조한 복사기에서 초기 첨가량이 0.003%Sr일 때 유지시간에 따른 소실량 변화.

용탕에서 높은 증기압으로 인한 첨가제의 증발과 산소와의 큰 친화력이 주원인이다. Sb는 화학적으로 매우 안정하여 페이딩 현상이 거의 일어나지 않지만, Na와 Sr은 페이딩 현상이 일어나며 표 1과 같이 비교할 수 있다.

그림 5와 6은 Na와 Sr의 페이딩을 나타낸 것으로 Na는 첨가 후 빠르게 페이딩이 일어나고, Sr은 상당시간 이후에도 용탕속에 잔류하는 것을 볼 수 있다[7]. 효과적인 개량화를 이루기 위해 Na과 Sr을 같이 첨가하여 페이딩 현상을 줄이는 경우도 있다. Sr은 Na에 비해 페이딩이 상당히 느리게 일어나서 반영구적인 개량화제로 간주된다.

### 3.5 개량화 처리와 Porosity

결론적으로 말하면 Al-Si 합금의 공정조직을 개량화하기 위해 Na이나 Sr을 처리하게되면 주물의 건전성이 저하된다. 개량화 처리를 할 경우 건전성 저하의 발생은 다음과 같은 원인들 때문이다.

- ① 용탕의 표면장력 감소로 공공의 핵생성이 용이해진다.
- ② 개량화 처리된 합금의 응고구간이 증가되어 수지상사이로 용탕의 공급이 어렵게 된다.
- ③ 개량화 처리된 용탕에서 개재물의 양이 증대되어 공공의 핵생성이 용이해진다.

Tatur test[6]로 실험한 결과에 의하면 주물의 전체 수축공은 개량처리에 의해 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 이 수축공이 macro-piping과 micro-shrinkage로 분포하는 방법은 합금의 개량처리에 큰 영향을 받는다. Sr 처리는 초기 pipe를 감소시키고 micro pore의 양을 증가시키는 원인이 된다. 즉 수축공은 Sr처리가 이루어짐에 따라 재분포된다.

최근에 일본에서는 개량처리된 합금에서 개재물의 역할에 대한 연구가 실시되었다. 그 결과를 보면 개량처리되지 않은 용탕보다 Sr 처리된 용탕에서 진공 탈가스가 더 어려웠으나 cleaning flux 처리 후에는 두 조건 모두에서 탈가스가 용이해 짐을 관찰할 수 있다(그림 7)[3]. 이는 용탕내에 존재하는 Sr 산화물이 탈가스 효율을 저하시키기 때문이다.

이상과 같은 개량화 처리에 따른 수축공 문제를 해결할 수 있는 방안은 다음과 같다.

- ① 탈가스 처리

Na 처리된 용탕은 Na의 높은 증기압 때문에 탈가스



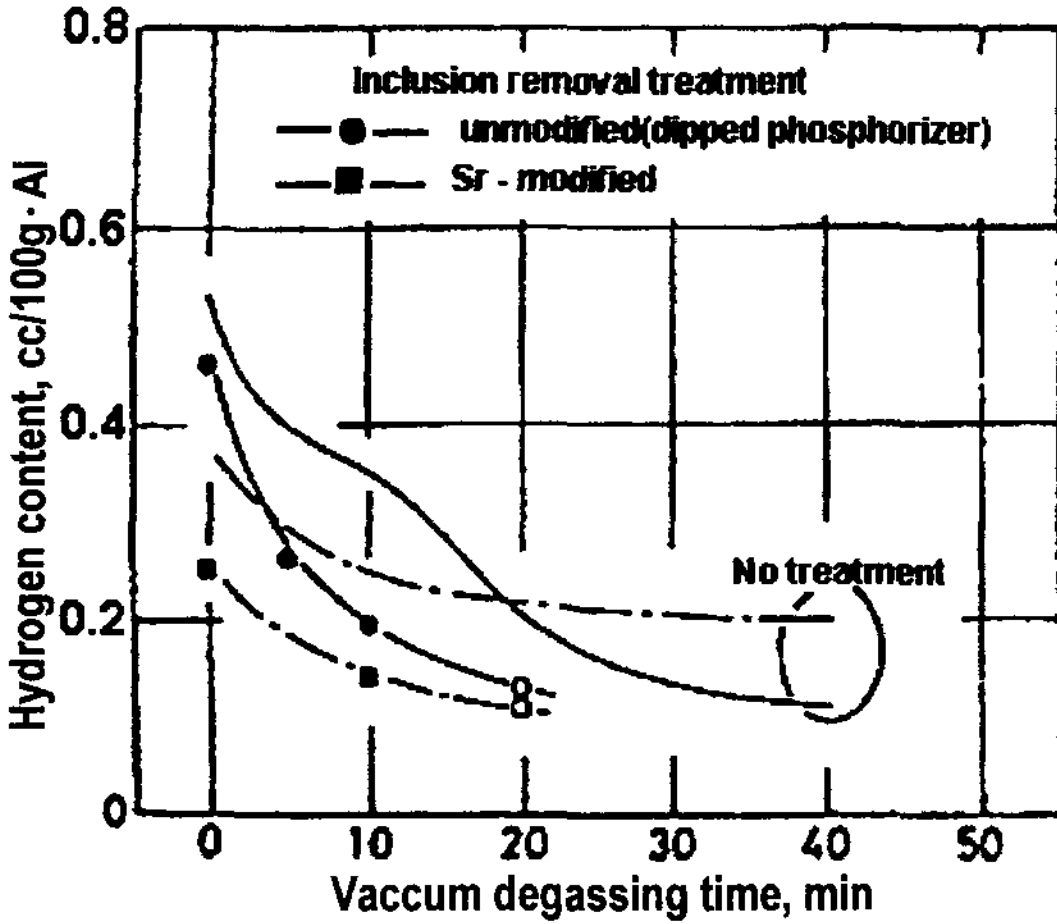


그림 7. Al-7%Si합금의 개량화처리에 따른 수소가스 농도.

처리가 불가능 하지만 Sr은 용탕내에서 비교적 안정하므로 개량처리 후 탈가스가 가능하다. 탈가스 처리 동안 Sr의 손실을 억제하기 위해 불활성 가스분위기를 이용한다.

② Cleaning flux 처리

Sr 산화물은 주조단계에서 개재물로 작용하여 수축공 형성의 요인이 될 수 있다. 이러한 산화물의 제거를 위해 이 처리가 이용된다.

③ 냉금(chill)과 적절한 주조방안을 이용한 방향성 응고를 이용하여 용탕의 공급을 용이하게 되면 수축공의 형성을 억제시킬 수 있다.

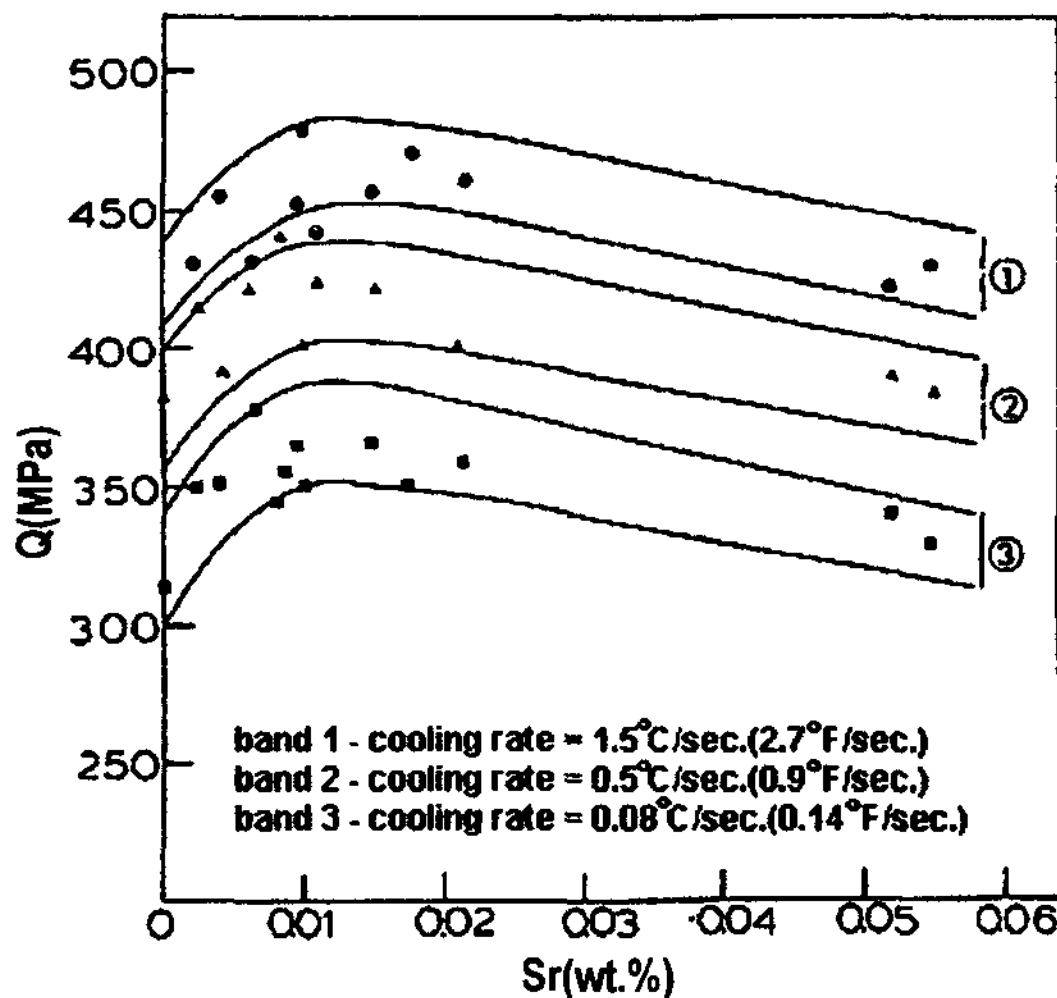


그림 8. A356 합금의 냉각속도에 따른 Sr 첨가량과 인장특성, Q의 변화.

3.6 첨가량과 냉각속도

개량화제의 종류에 관계없이 주조조직 또는 열처리 조직은 첨가량에 따라 그 미세조직이 달라진다. 일정한 냉각속도에 대해 개량화는 최적의 첨가량을 가지는데, 첨가량이 적을 경우에는 미개량화(undermodification), 많을 경우에는 과개량화(overmodification)이 일어나는 것은 상식적인 일이지만 그 기준이 냉각속도에 따라 바뀌게 되는점에 주의하여야 한다. 대체적으로 냉각속도가 클때에 더 소량의 첨가량으로도 만족할만한 개량화 효과를 얻을 수 있다. 미세조직은 개량화제의 첨가량에 따라 변하고, 인장특성도 변한다. 그림 8에서 Q는 인장특성을 나타내는 지표로서 인장강도, 연신율, 항복강도의 상호관계에서 구한다[8].

$$Q = UTS + (k) \log \text{elongation}$$

A356합금의 경우 계수 k는 150정도이다. Sr의 첨가량이 많을 경우가 적을 경우에 비해 인장특성의 변화가 느리고, 주물의 냉각속도가 감소할수록 인장특성은 감소하는데, 이것은 주조조직의 변화 때문이다. 냉각속도가 느릴수록 미세한 주조조직을 얻기 힘들고, 주물의 건전성이 저하된다. 하지만, 냉각속도가 느린 경우에도 개량화제의 첨가에 의해서 향상된 인장특성을 얻을 수 있다.

3.7 공정 Si 개량화 효과

(1) 인장특성

인장특성은 Si의 형상에 크게 영향을 받기 때문에 Si의 형상이 비슷하면 개량화제 종류에 상관없이 비슷한 성질을 얻을 수 있다. 아래표에서와 같이 공정 Si의 모양이 섬유상형태인 경우가 침상인 경우에 비해 높은 인장특성 값을 보이고 있다

(2) 충격강도

충격강도는 시험방법에 따라 크게 달라지지만, 개량

표 2. 다양한 개량화제로 처리된 A356 합금의 기계적 성질

Modifier	Structure	As-Cast		Heat Treated*		
		UTS (Mpa)	E (%)	UTS (Mpa)	E (%)	Q (Mpa)
None	acicular	180	6.8	304	11.8	465
Na	fibrous	195	16.4	292	15.1	469
Sr	fibrous	196	15.9	301	14.4	475
Sb	lamellar	201	11.9	293	16.5	475

\*Solution treated at 540°C for 10 hr, quenched, aged 6 hr at 160°C.

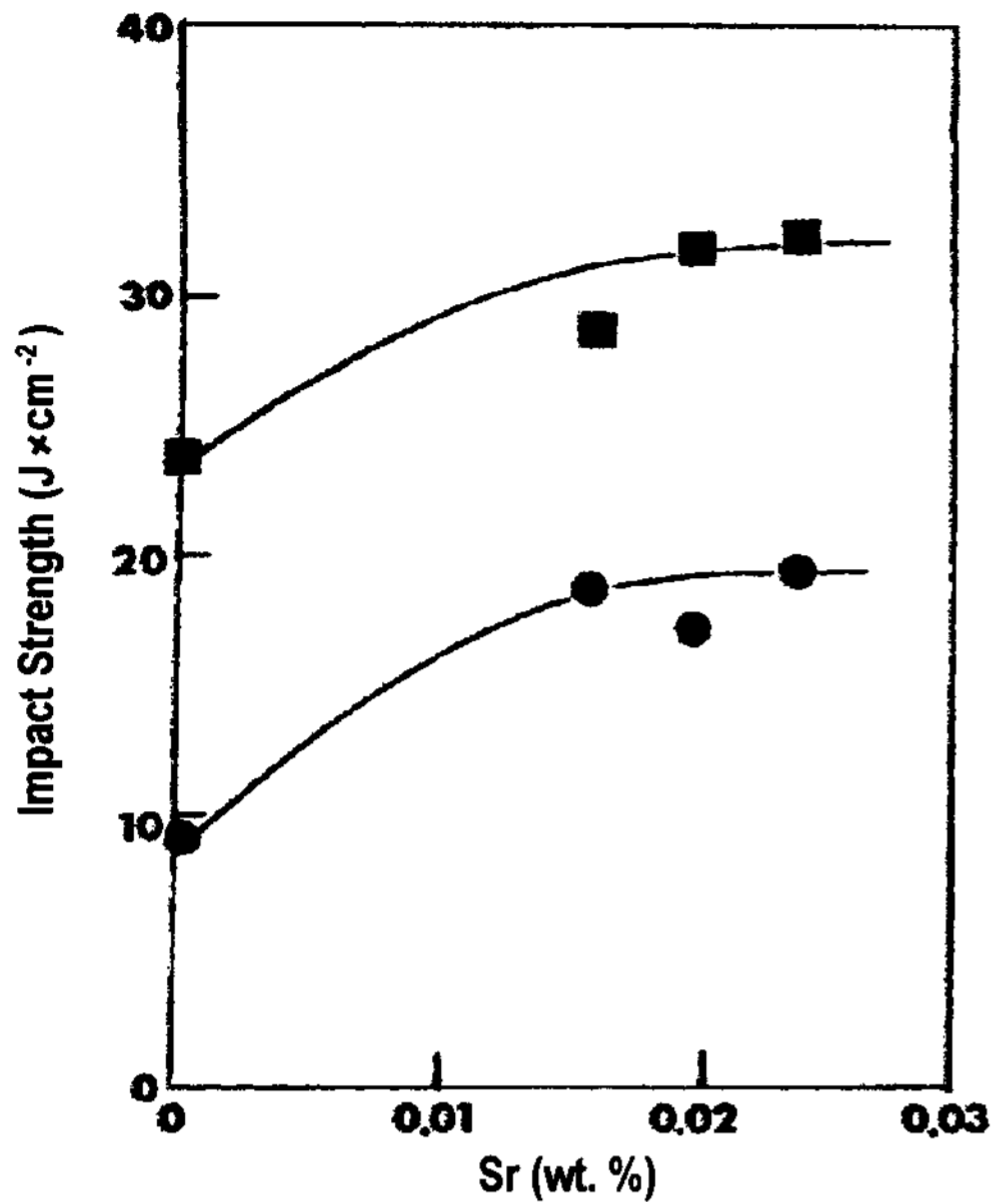


그림 9. A356 합금의 Sr 개량화처리에 따른 충격강도의 변화 (●; 주조상태, ■; T6).

화 및 열처리에 의해 크게 증가한다(그림 9)[6]. 충격강도는 연성의 Al 기지와 분산된 Si상에 의해 결정된다. Si상의 입자크기를 줄이거나 균일하게 분산되면 충격강도는 향상된다. 개량화 처리는 Si 입자크기를 줄이고, 열처리는 조대한 Si 입자를 균일하게 분산시킨다.

(3) 열충격

개량화 처리는 열충격에 저항성을 크게 증가시킨다. 충분히 개량화된 합금에서는 균열을 야기하는데 필요한 열사이클 수가 증가한다(그림 10). 열충격 저항성

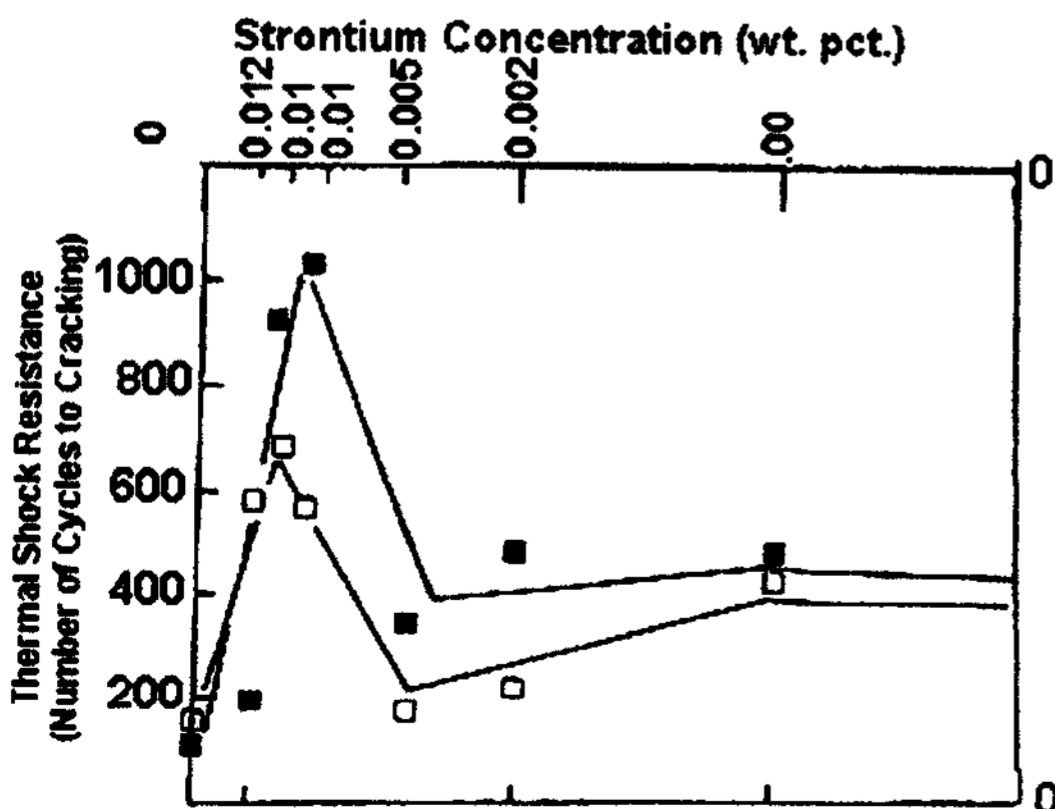


그림 10. Sr 개량화처리된 319 합금의 열충격 저항성의 변화(주형온도; ■ 250°C, □ 400°C).

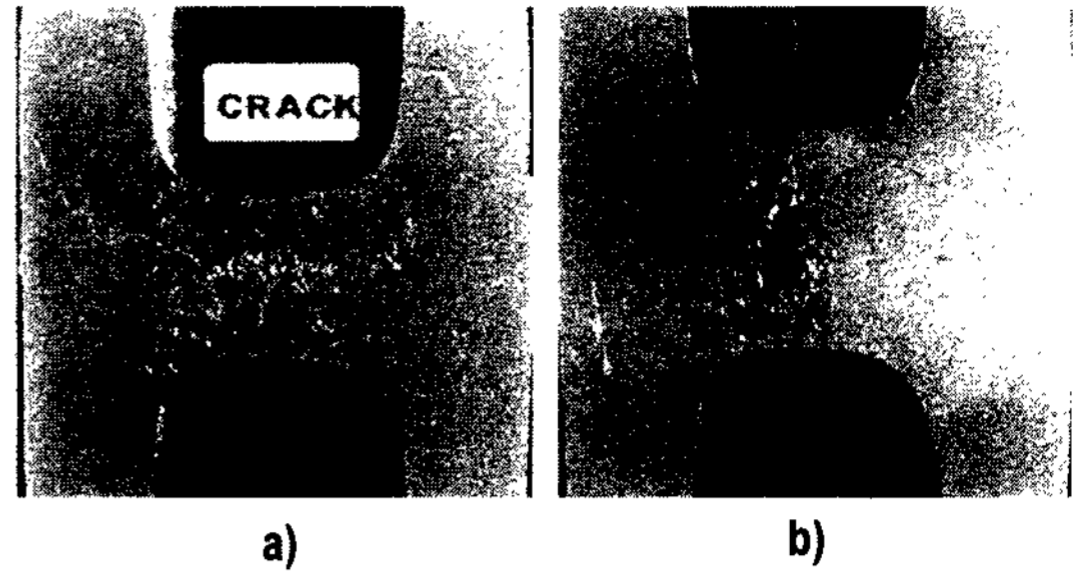


그림 11. 개량화처리에 의한 열간 균열의 변화.

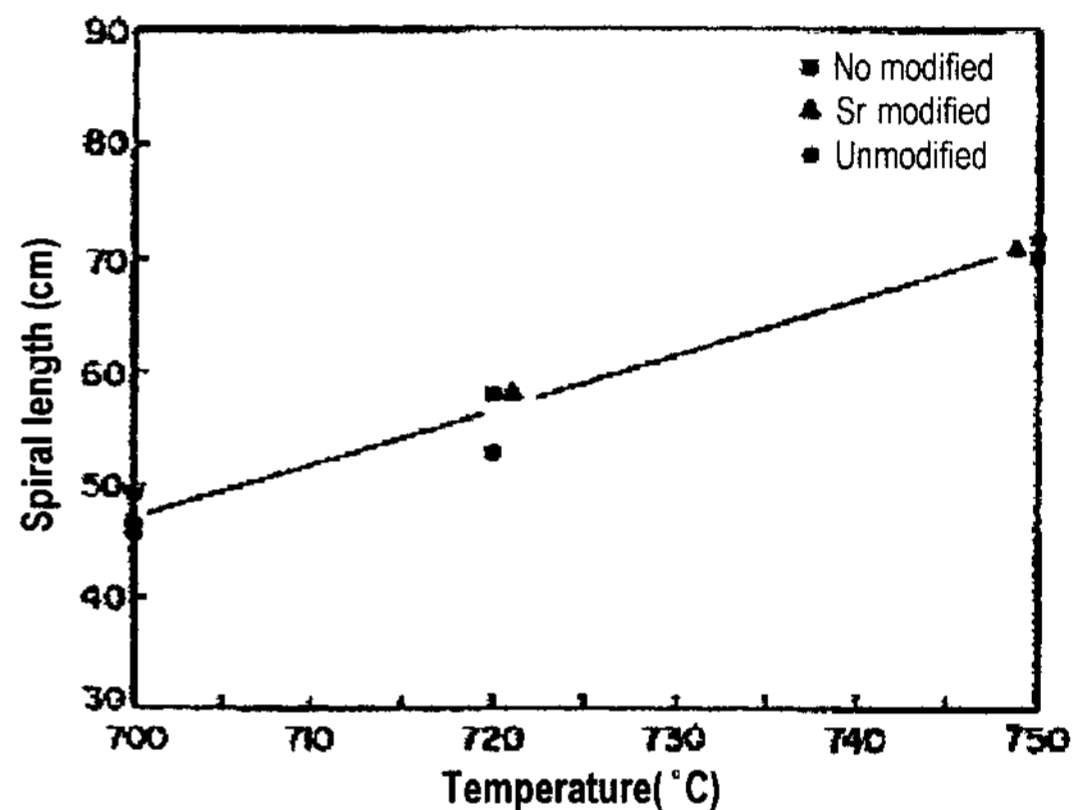


그림 12. A356 합금의 개량화처리에 따른 유동도의 변화.

항은 미세조직에 민감한 반응을 나타낸다. 따라서 개량화률이 감소하면 열충격에 대한 저항은 감소한다.

(4) 열간균열

Al-Si 합금은 열간균열에 대한 내성이 큰 것으로 보고되어져 있지만, 제품의 형상에 의해 열간균열이 발생할 수 있다. 그림 11과 같은 "H" 형상의 주물에서 접합부에서 응고 수축이 저지되어 균열이 발생하지만, 0.02 %Sr이 첨가되었을 때 균열이 완전히 제거되는 것을 볼 수 있다[6]. 즉 개량화 처리에 의해 열간균열에 대한 저항성이 증가한다.

(5) 유동도

개량화 처리에 따른 유동도의 변화는 크지 않다. Na 처리를 하면 유동도가 10~20% 감소되고, Sb는 아무런 영향도 미치지 않는다. 그림 12에서 700~750°C 사이에서 개량화 처리 전후에 유동도 차가 ±10%로 큰 변화가 없다[9].

4. 초정 Al 미세화

결정립 미세화는 용질원소가 많아지면 이루어지나

Ti, B, Zr, Cr, V 등이 미량으로 존재할때도 그 효과가 높은 것으로 알려져 있다. 특히 Ti 단독 혹은 Ti-B 복합 첨가시에 미세화효과가 탁월하다.

공업규격으로는 Ti의 성분이 합금에 따라 차이가 있으나 주조재가 0.25 wt% 이하로 규정되어 있으나, 실제 첨가되는 것은 0.15 wt% 정도로 낮다. 가장 일반적으로 Al-5 wt%Ti-1 wt%B의 형태이다. 미세화제는 와이어, 주괴 등의 형태를 가지며 첨가시기도 다르다. 미세화제도 페이딩현상을 가지고 있어서, 750°C에서 30분 유지하면 미세화 효과가 크게 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 시기와 형태의 적절한 선정이 필요하며, 미세화 처리후 용탕 청정을 위해 필터링을 하면 미세화제가 걸려져 효과가 역시 떨어진다.

4.1 Ti-B 미세화제의 미세화 기구

Ti 첨가에 의한 대표적인 결정립 미세화 기구로서, Cibula[10] 등이 제창한 Carbide 설과 Mondolfo[11] 등이 제창한 포정반응설 등이 있다.

Carbide 설이란 Ti이 용탕에 첨가시 Al 주괴에 이미 존재하고 있는 Carbon과 Ti이 반응하여 TiC를 형성, 이것들이 핵으로 작용한다는 이론으로 TiC가 Al에 대하여 핵으로 작용할 수 있는 근거로, 첫째,  $[Ti]_{Al} + C \rightarrow TiC \Delta G^{\circ}_{TiC} = -43,750 + 2.41T$  (cal)의 반응에서 형성 자유에너지가 작고 융점(3250°C)이 높기 때문에 안정하며, 둘째, TiC의 구조는 NaCl 구조로써  $\alpha$ -Al (fcc)의

구조와 유사하여 격자정수의 차가 작다라는 점을 제시하고 있다.

포정반응설이란 그림 13에서의 Al-Ti의 상태도에서와 같이 Al과 Ti간의 포정반응( $(L) + [\beta]_{TiAl_3} \rightarrow [\alpha]_{Al}$ )에 의하여 액상 Al과 공존하는  $TiAl_3$ 가 핵으로 작용한다는 이론으로  $TiAl_3$ 가 Al에 대하여 핵으로 작용할 수 있는 근거로 첫째,  $TiAl_3$ 의 구조가 tetragonal 구조로 Al (fcc)의 구조와 유사하며, 둘째, Al과  $TiAl_3$ 간의 결정학적 관계는  $(111)Al // (110)TiAl_3$ ,  $[011]Al // [011]TiAl_3$ 로 partial epitaxy의 관계라는 점을 제시하고 있다[11]. 그리고 1970년대 접어들어 앞에서 언급한 이론들은 microprobe analysis를 통하여 발전하였는데, Mondolfo와 Marcantonio 등은 Al-Ti 계에 B 첨가시에 미세화가 증진되는 현상은 Boride( $AlB_2$ ,  $TiB_2$ )형성에 기인하는 것이라기보다는 B 첨가에 의한 2가지 효과, 즉 첫째,  $TiAl_3$ 의 형성영역이 Al측 Ti의 조성이 낮은 쪽으로 확장되어 Ti 첨가량이 적은 경우에도 미세화되는 것이며, 둘째, 액상선의 기울기를 크게 하여 액상에서의 과냉을 증가시켜  $TiAl_3$ 의 핵생성 및 다른 물질에 의한 핵작용을 용이하게 하기 때문에 미세화가 증진된다[13].

4.2 Ti-B 미세화제의 첨가 형태

Ti, B의 첨가형태로서는 원소 Ti, B, Ti-B, Al-Ti-B가 있으며, 이중 이원계 Ti-B와 삼원계 Al-Ti-B에 Ti가 10% 까지 포함된 모합금으로 제조하여 사용하는 것이 일반적이다. Ti/B의 비율에 따라 Al-Ti-B 모합금의 조성이 달라지게 된다. 모합금은 waffle, wire, button, briquet 등의 여러 가지 형태로 제조된다. Briquet 형태는 밀도가 커서 용탕의 바닥에 가라앉고, 높은 회수율을 가지고, waffle 형태는 여러 가지 형상으로 제조 가능하다는 장점을 가진다.

4.3 냉각속도와 결정립 크기와의 관계

그림 14는 99.7 wt%Al 잉고트를 사용한 경우 각각의 Ti-B 첨가량에 대하여 chill plate로부터의 거리 h, 즉 냉각속도에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸 것으로 냉각속도가 증가함에 따라 결정립 크기는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 99.9 wt%Al 잉고트를 사용한 경우도 같은 경향을 나타냈다. 그림 15는 그림 14를 각각의 h에 대하여 Ti-B 첨가량에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸 것으로 Ti-B 첨가량이 0.15~0.021 wt%일 때 가장 미세하고, Ti-B 첨가량이 증가시

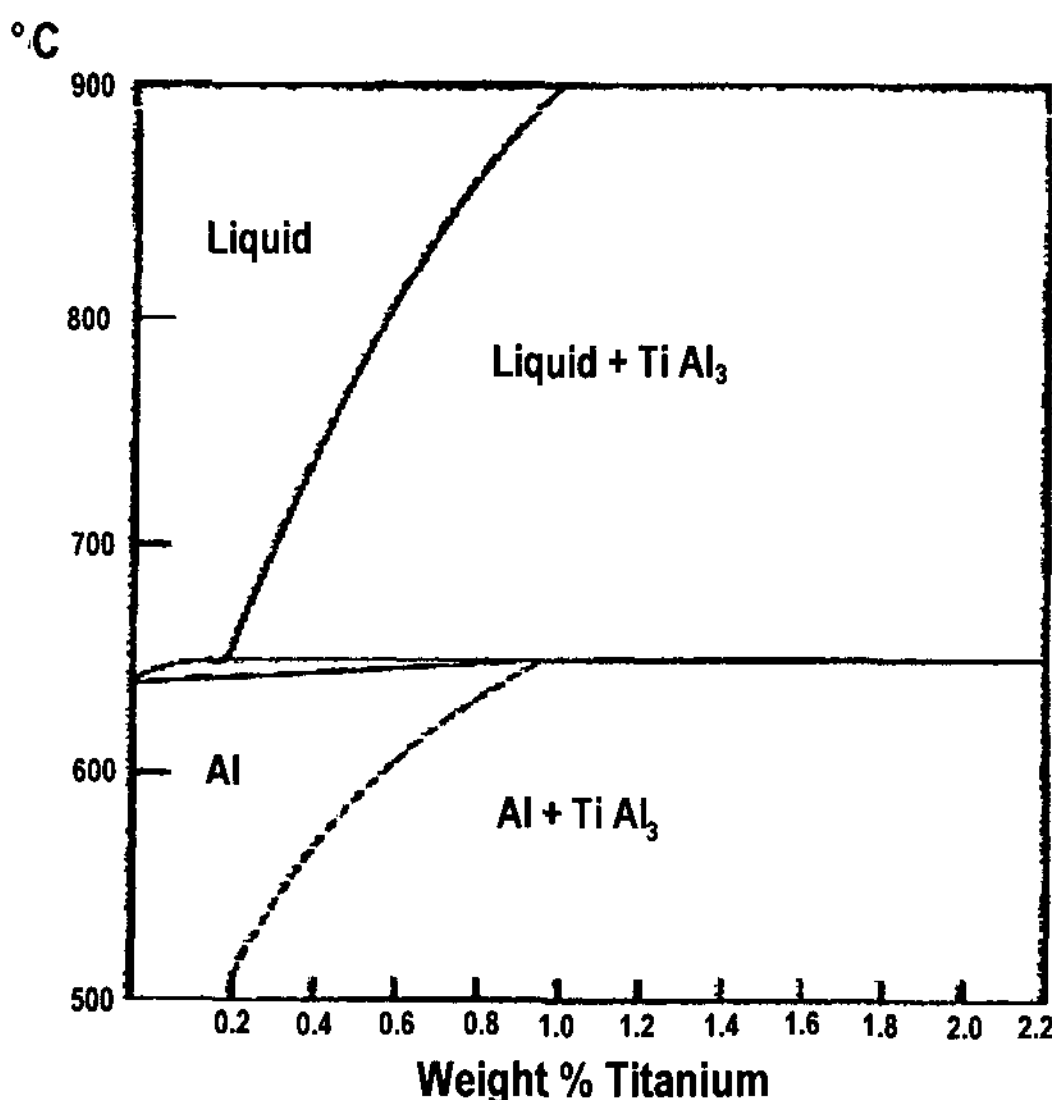


그림 13. Al-Ti 이원계 상태도.

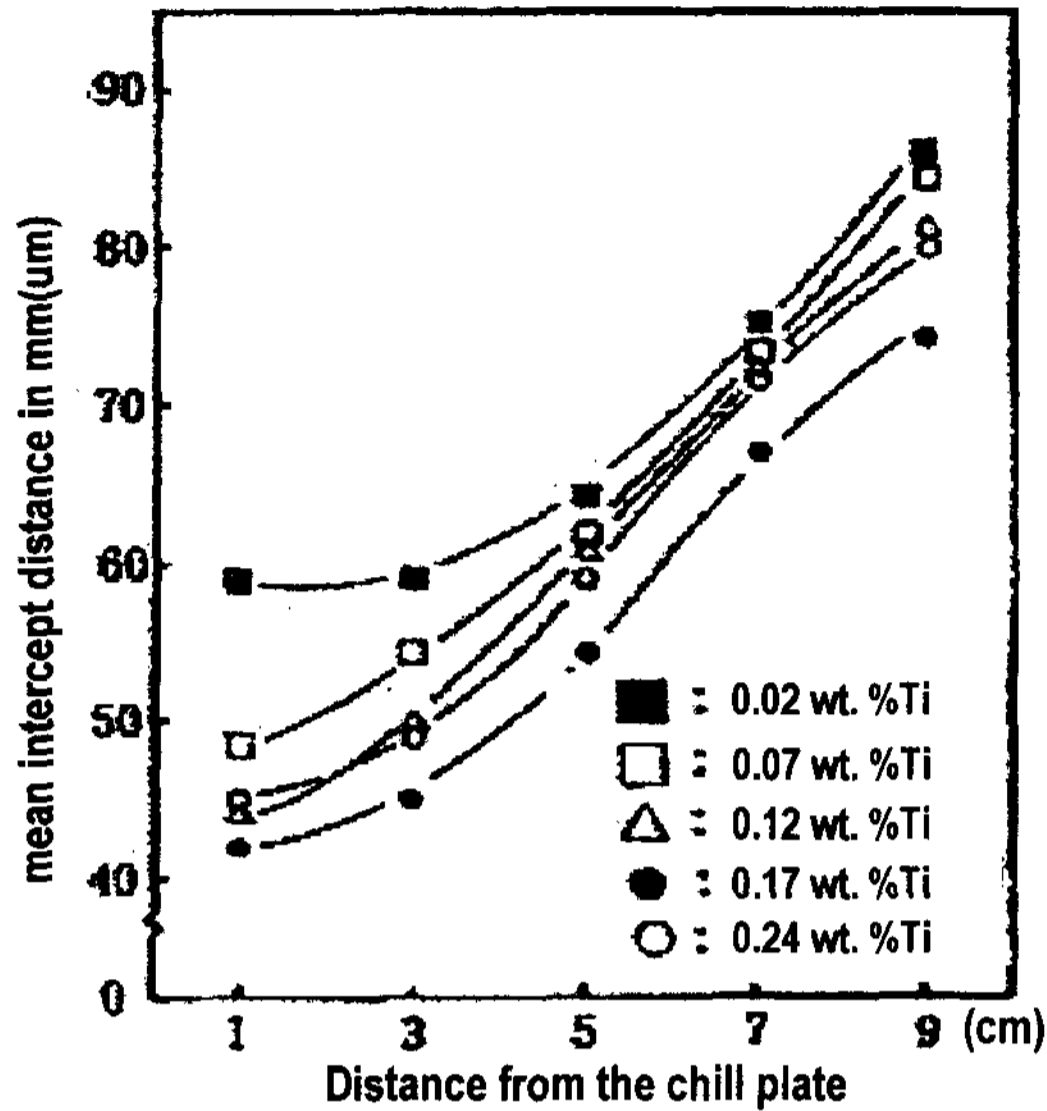


그림 14. 냉각속도에 따른 결정립 크기의 변화(Ti/B=7/1).

결정립은 오히려 조대해짐을 보인다. 이러한 조대화 경향은 냉각속도가 느릴수록 더욱 현저해지는 경향을 나타내고 있다. 이 사실은 Ti의 첨가량이 0.2 wt% 이상이 되면 액상 Al중에서 Ti의 확산이 매우 느린 까닭에, 수지상 가지의 선형적인 성장이 억제되어 α상의 형상이 꽃잎형상(petal-like)으로 되는 현상에 기인하여 결정립은 조대해진다. 이 현상은 냉각속도가 느릴수

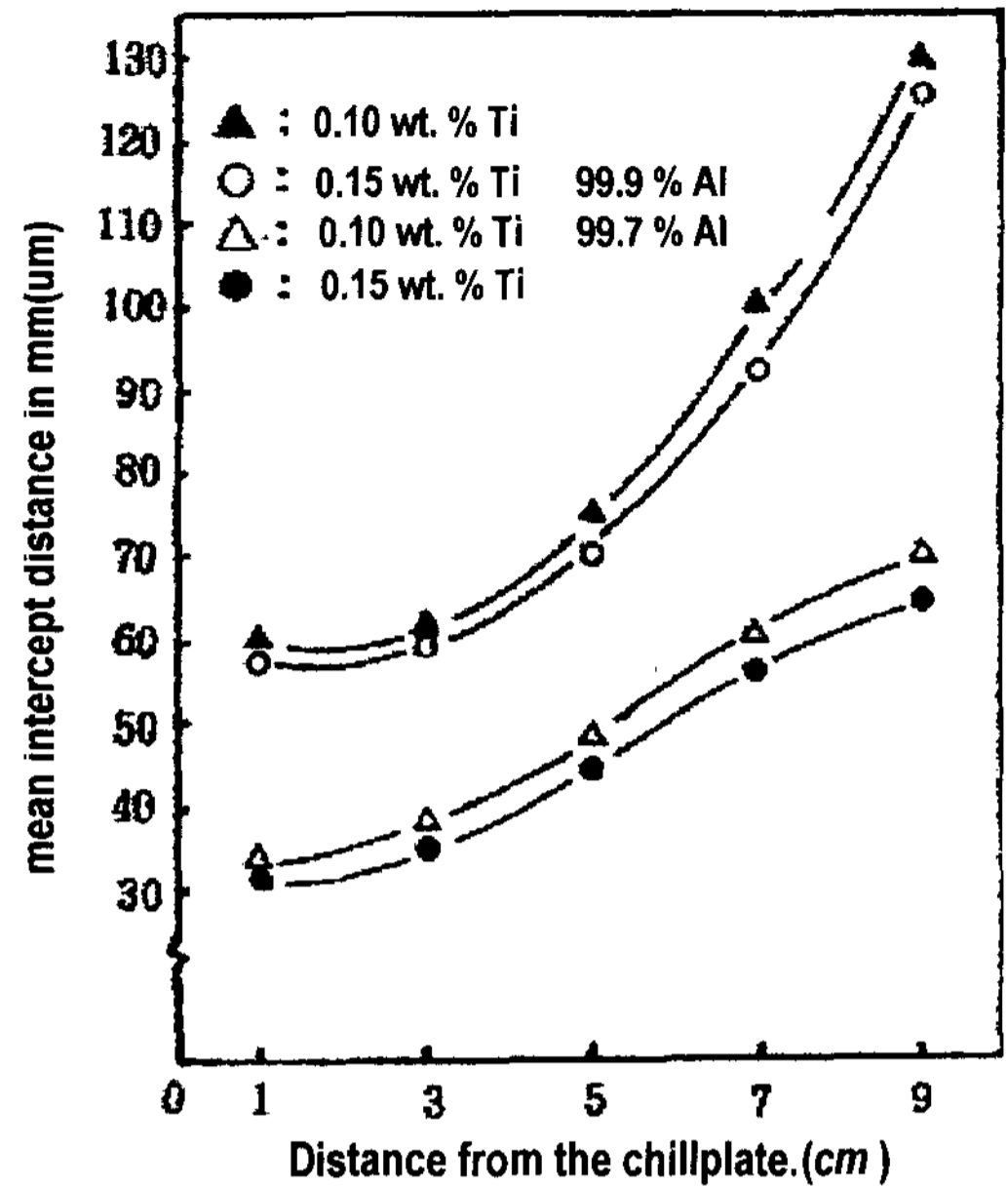


그림 16. Ti-B와 미량원소에 의한 결정립 크기의 변화(Ti/B=7/1).

록 핵으로 작용하는 β상이 조대해지고 그 분포도 균일해지기 때문에 더욱 현저해진다는 Akihiko[14]의 보고와 일치하는 결과이다.

그림 16은 99.9 wt%Al 및 99.7 wt%Al 주괴를 사용한 경우 Ti-B 첨가량이 각각 0.1~0.014 wt%인 합금과

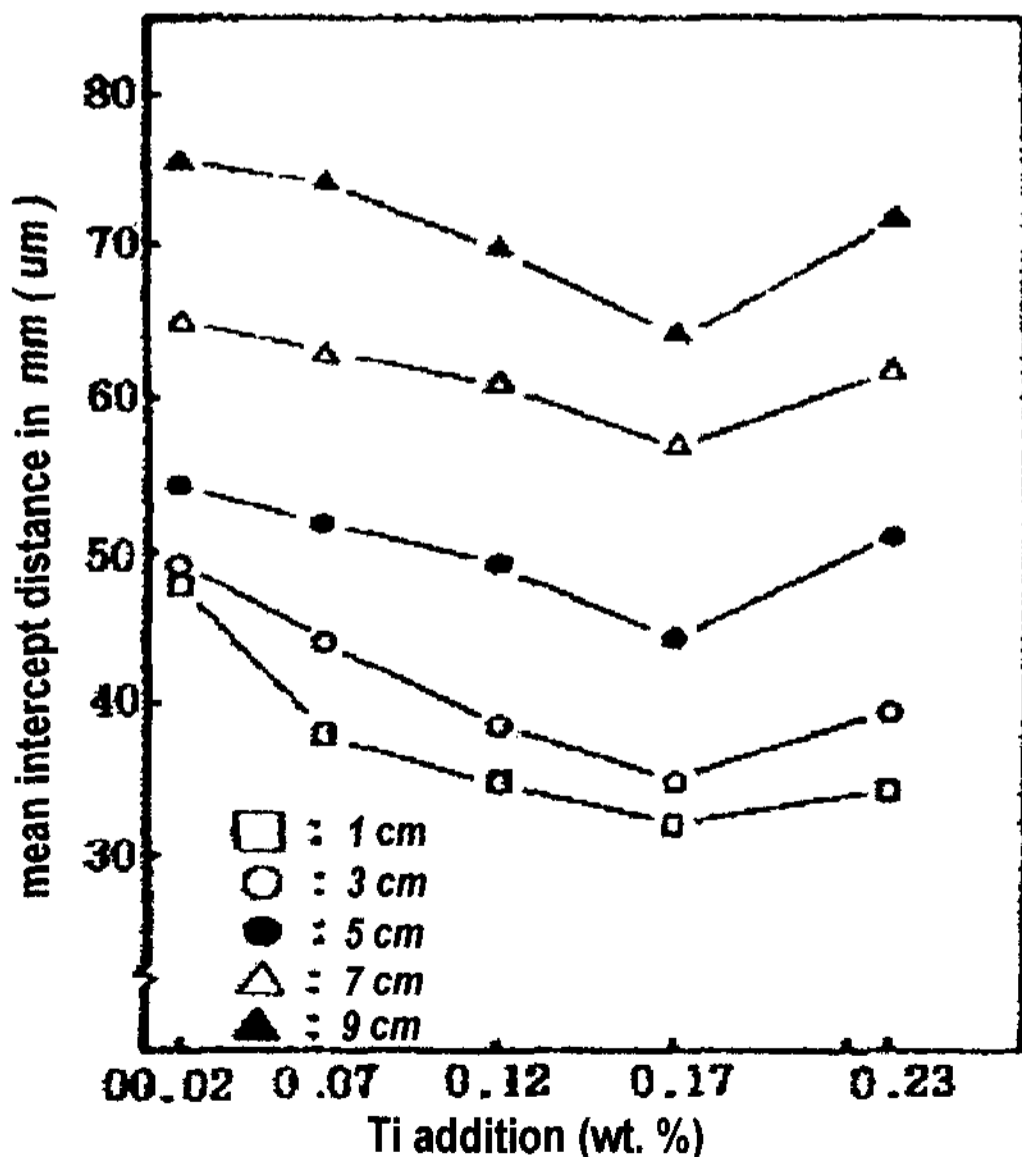


그림 15. Ti-B 첨가에 의한 결정립 크기의 변화(Ti/B=7/1).

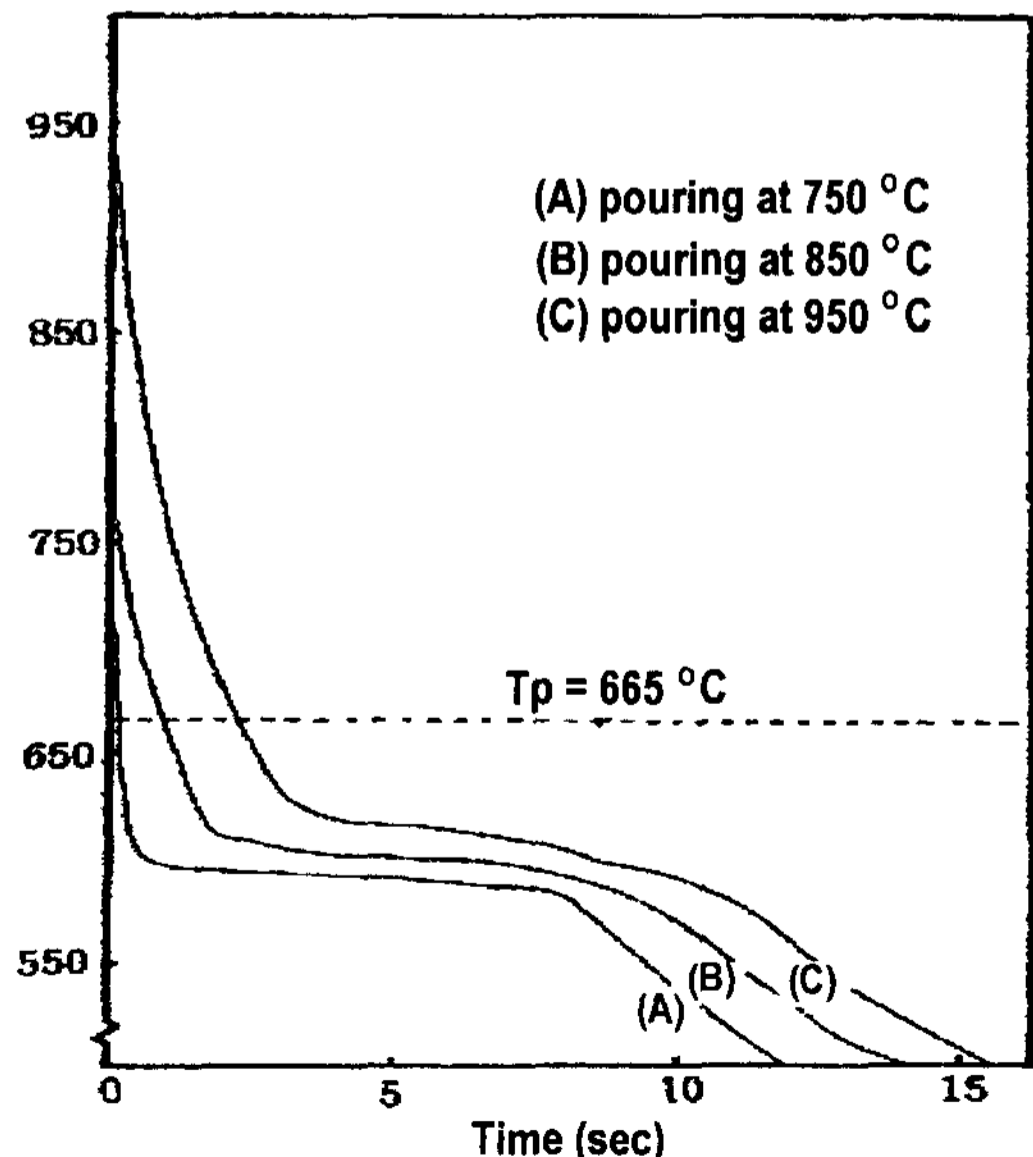


그림 17. 주입온도에 따른 Al-0.2wt%B합금의 냉각곡선.



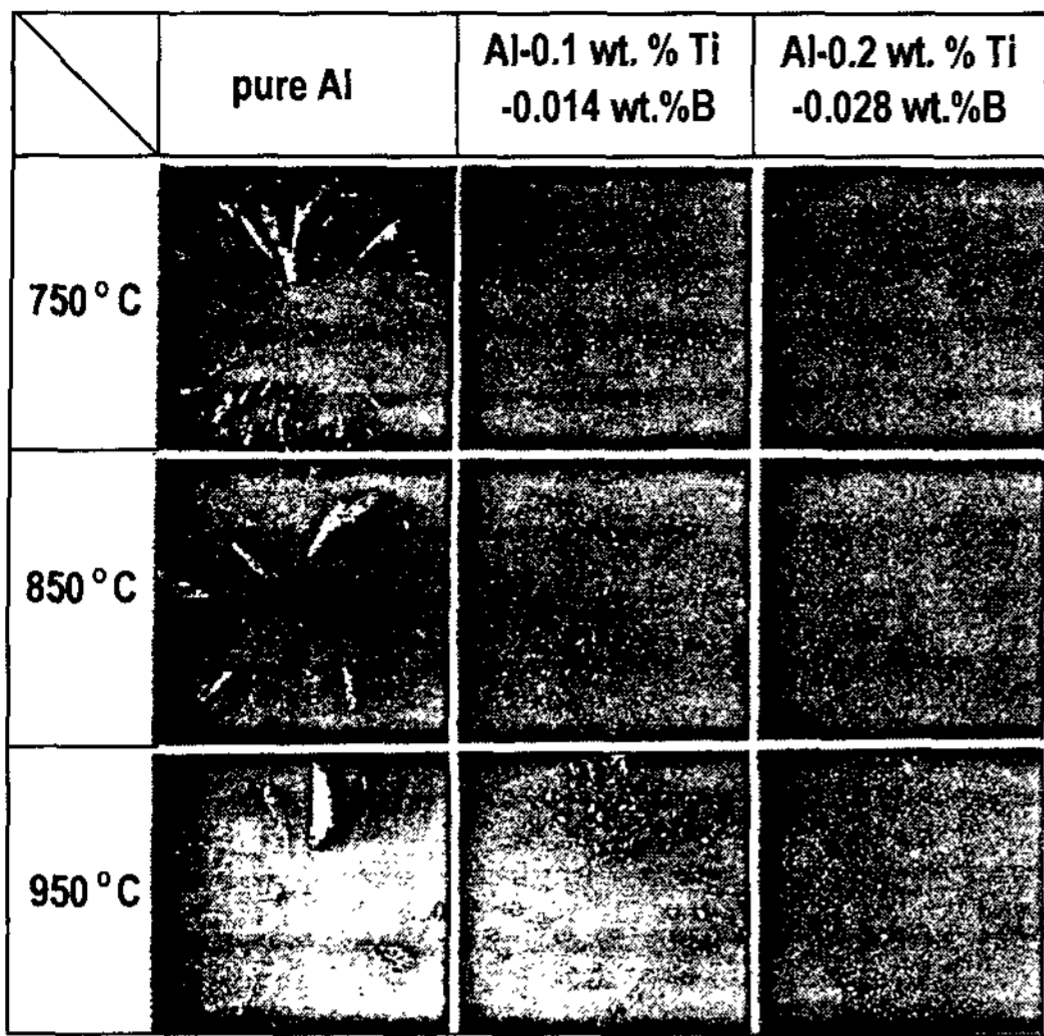


그림 18. 주입온도에 따른 순 Al과 미-Ti-B합금의 미세조직.

0.15~0.021 wt%인 합금의 결정립 크기를 비교한 것으로 99.7 wt%Al 주괴의 경우가 99.7 wt%Al 주괴의 경우보다 현저히 미세함을 나타내고 있다. 이것은 미량 불순물, 특히 Si과 Mg이 존재할 때 Ti 첨가에 의한 미세화효과가 증진된다는 Sasaki[14]의 보고와 일치하는 결과이다.

#### 4.4 주입온도와 결정립 크기와의 관계

그림 17은 Ti-B 첨가량이 0.2~0.028 wt%일 때 주입 온도를 750°C, 850°C, 950°C로 각각 변화시키면서 흑연 주형에 주입한 경우의 열분석 곡선으로, 주입온도가 높을수록 냉각속도가 느리며 과냉도 또한 작아짐을 나타내고 있다. 이것은 과열도(superheating)가 클수록 용탕이 가지는 열에너지가 크기 때문에 흑연 주형으로의 열 흐름(heat flow)이 늦어지기 때문이다.

그림 18은 주입온도를 750°C, 850°C, 950°C로 변화시킬 때 순 Al과 Ti-B 첨가량이 0.1~0.014 wt%, 0.2~0.028 wt%인 경우 미세조직이다. 순 Al과 Ti-B 첨가량이 0.1~0.014 wt%인 경우는 주입온도가 상승함에 따라 조대화되었으나, Ti-B 첨가량이 0.2~0.023 wt%인 경우는 주입온도의 영향을 받지 않았다. 이것은 Ti-B 첨가에 의하여 Al 용탕에 존재하는 핵들이 효과적으

로 작용하게 되는 임계온도가 존재한다는 Sasaki 및 Takahashi[15]의 보고와 일치하는 효과로 생각된다.

이상에서 아공정 Al-Si계 합금의 주요 응고상인 공정 Si과 초정 α-Al상의 개량화 및 미세화에 대하여 간단히 알아보았다. 이러한 미세조직의 조절을 통해서 우수한 기계적 성질을 얻을 수 있었으나, 이에 반하여 주조특성에 일부 악영향을 미치기도 하였다. 그러므로 개량화처리의 효과와 함께 양호한 주조성을 유지하기 위해서 제시한 방법들에 대한 처리 작업자의 주의가 필요할 것이며, 이러한 측면에서 이 글에서는 간단히 그 방법만을 제시한 것으로서, 미흡하지만 그 의의를 두고자한다.

### 참 고 문 헌

- [1] 김지훈, 예병준 : 주조, 18, 4 (1998) 402.
- [2] C. H. Caceres, J. R. Griffiths : Acta. Mater., 44, 1(1960) 25.
- [3] J. E. Gruzleski, B. M. Closset : The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys, AFS, Illinois (1990) 27.
- [4] P. B. Crosley, L. F. Mondolfo : Mod. Castings, 49 (1966) 53.
- [5] B. M. Closset, J. E. Gruzleski : Utilisation du Strontium Metallique dans la Modification des Alliages Al-Si-Mg. Fonderie-Fondeur d' Aujourd'Hui, no. 16 (1982) 41.
- [6] H. Friedriksson, H. Hillert, N. Lange : J. Inst. Metals, 101 (1973) 285.
- [7] A. Lstkowski : Strontium as a Modifier for Al-Si Alloys, Archiwum Hutnictwam, 28 (1983) 187
- [8] Lu, Shu-Zu, A. Hellawell : Met. Trans., 18A (1987) 1721.
- [9] D. H. Morrell : The Effect of Degassing Treatment on the Sodium Content of Al-Si Alloys, Foseco Foundry Developments, no. 6 (April 1960) 20.
- [10] A. Cibula : J. Inst. Metals, 76 (1949) 321.
- [11] F. A. Crossley, L. F. Mondolfo : Trans. AIME, 191 (1951) 1143.
- [12] M. D. Eborall : J. Inst. Metals, 76 (1949) 295.
- [13] J. A. Marcantonio, L. F. Mondolfo : J. Inst. Metals, 98 (1970) 23.
- [14] Akihiko, Hiroyasu : 鑄物, 51, 7 (1978) 34.
- [15] Takahashi : 輕金屬, 25, 4 (1975) 134.