

|||||||
論 文
|||||||

알루미늄 Droplets 합체거동에 미치는 Salt Flux 및 합금원소 첨가의 영향

김예식 · 윤의박 · 김기태* · 정운재* · 조덕호**

Effects of Salt Flux and Alloying Elements on the Coalescence Behaviour of Aluminum Droplets

Ye-Sik Kim, Eui-Pak Yoon, Ki-Tae Kim*, Woon-Jae Jung*, and Duk-Ho Jo**

Abstract

The remelting for recycling of thin aluminum scrap, such as aluminum chip generally involves melting of these pieces submerged in molten salt flux. In this study, the effects of salt flux compositions and alloying elements on the aluminum droplets coalescence and oxide film removal were studied in 99.8%Al, Al-1.01%Cu, Al-1.03%Si, and Al-1.38%Mg alloys as a function of holding time at 740°C Salt fluxes based on NaCl-KCl(1:1) with addition of 5wt.% fluorides(NaF, Na₃AlF₆, CaF₂) or 5 wt.% chloride(MgCl₂, AlCl₃) were used. The experimental results show that NaCl-KCl(1:1) with addition of 5 wt.% fluorides exhibits better coalescence ability than that with chlorides. The oxide film is not removed by NaCl-KCl(1:1) with addition of 5 wt.% chlorides, while it is removed by NaCl-KCl(1:1) with addition of 5 wt.% fluorides. The aluminum droplets coalescence and oxide film removal by salt fluxes are related to interfacial tension between metal and salt flux. (Received February 7, 2000)

1. 서 론

최근 수송기계의 경량화 및 전기, 전자부품에 알루미늄의 사용량이 급증하면서 완제품 가공시 발생하는 알루미늄 chip의 발생량도 증가하여 이의 재활용에 대한 관심이 고조되고 있다. 알루미늄 chip을 용해하여 알루미늄 용탕을 효과적으로 얻기 위해서는 알루미늄 chip 표면을 덮고 있는 산화피막이 제거되어야 하고, 산화피막이 제거된 알루미늄 droplets이 서로 합체되어야 한다. 일반적으로 알루미늄 chip 용해시 salt flux를 사용하게 되는데, salt flux의 종류와 알루미늄 chip의 합금원소 첨가에 따라 산화피막 제거효과 및 알루미늄 droplets의 합체거동이 달라지게 된다[1].

알루미늄 chip 용해시 사용되는 salt flux의 역할은 첫째, 용탕 산화작용의 진행을 억제하고 둘째, 알루미늄 chip표면의 산화피막을 제거하며 셋째, 알루미늄 droplets의 합체를 증진시키고 넷째, 용탕내 산화물 및

기타 불순물을 부유시켜 깨끗한 용탕을 회수할 수 있게 한다[2]. 그러나 최근까지의 salt flux의 선택은 과학적인 이해를 통한 것보다는 작업자의 경험에 의존해 왔다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 스크랩 용해시 사용되는 salt flux가 알루미늄 조각의 표면 산화피막 제거와 알루미늄 droplets의 합체거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 salt flux는 기본조성을 NaCl-KCl(1:1)로 하고 여기에 5 wt.%의 불화물과 염화물을 각각 첨가하여 제조하였고, 알루미늄 조각은 99.8%알루미늄과 알루미늄에 1.01%Cu, 1.03%Si, 1.38%Mg을 각각 첨가하고 일정한 크기로 절단하여 준비한 다음 740°C의 용융염에 일정수량을 투입하고 시간의 경과에 따른 알루미늄 droplets의 합체거동과 표면 산화피막의 제거거동을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

한양대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Hanyang University)

* 한국생산기술연구원(Korea Institute of Industrial Technology)

** 대전산업대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Daejeon National Univ. of Tech.)

2.1 실험장치 제작

본 연구에서 제작한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 이 실험장치는 실험하는 동안 용융염의 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 전기저항식 칸탈로로 설계 하였으며, 알루미늄 droplets의 합체를 촉진시키기 위해 도가니의 바닥을 반구형으로 직경 50 mm, 높이 70 mm, 두께 20 mm의 고순도 흑연으로 제작하였다. 실험하는 동안 용융염의 온도 손실을 막기 위하여 내화벽돌로서 도가니를 둘러쌌으며, 용융염의 온도측정은 K-type 열전대를 용융염에 설치하여 측정하였다.

2.2 실험시료

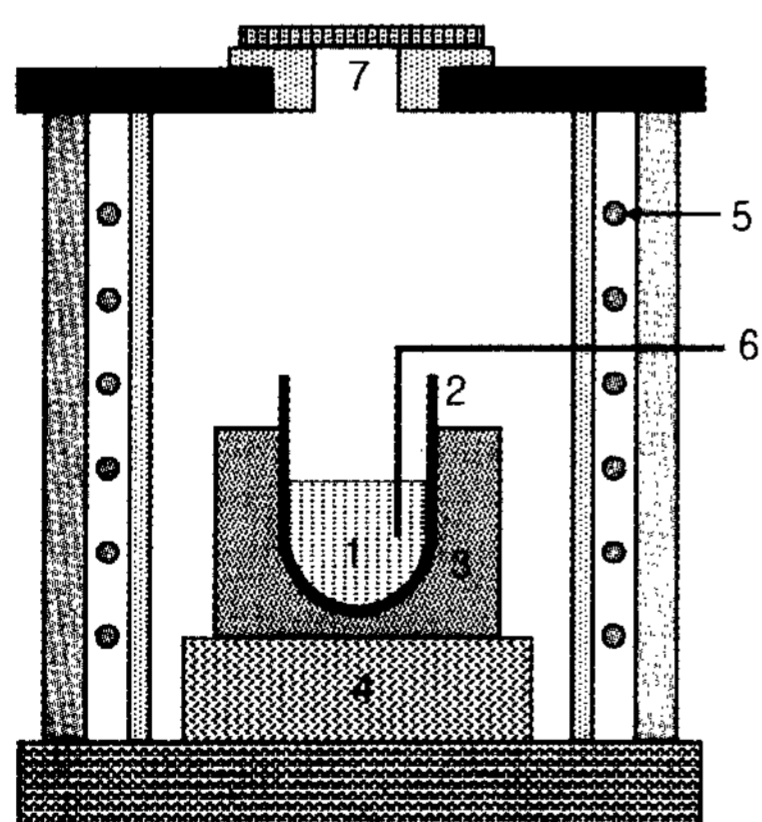
본 실험에 사용된 알루미늄 조각의 종류와 화학조성은 Table 1과 같다. 초기 실험시료의 조건을 동일하게 하기 위하여 ingot를 주조하였고, Ø8 mm의 wire로 열간 압출하였으며, Ø3.2 mm로 냉간 인발을 한 후 3 mm씩 절단하여 동일한 크기와 무게로 준비하였다. 또한 알루미늄 조각의 표면상태를 균일하게 하기 위하여 600°C에서 1시간동안 가열하여 인공적인 산화피막을 형성하였다.

일반적으로 사용되는 flux의 기본성분은 NaCl과 KCl의 혼합물로서, NaCl은 가격이 싸고 KCl은 낮은

점성과 표면장력으로 flux의 유동성을 증가시킨다. NaCl-KCl의 혼합비를 50:50으로 했을때 용융온도가 658°C로서 이들 혼합물의 조성 중 가장 낮다[7]. 따라서 본 실험에서의 salt flux 제조는 기본조성을 NaCl-KCl(1:1)로 하고, 첨가물로서 불화물과 염화물을 각각 5 wt.%첨가하여 제조하였다. 첨가된 혼합물은 불화물로 NaF, Na₃AlF₆(cryolite), CaF₂를 사용하였고, 염화물은 MgCl₂, AlCl₃를 선택하여 제조하였다. 각 실험조성에 따라 제조한 salt flux 혼합물은 convection oven을 이용하여 250°C에서 10시간 건조하여 수분을 제거하였다.

2.3 실험방법

본 실험의 공정을 개략적으로 나타낸 순서도는 Fig. 2와 같다. 실험시료별로 알루미늄 합금을 주조하여 동일한 크기와 무게로 알루미늄 조각을 준비하였고, Salt flux는 NaCl-KCl(1:1)을 기본조성으로 하여 불화물과 염화물을 각각 5 wt.% 혼합하여 제조하고 수분을 충분히 제거한 30g을 바닥이 반구형인 고순도 흑연도가니에 넣은 후 740°C로 용해하였다. 용융염의 온도가 740°C로 일정하면 알루미늄 조각 50개를 동시에 투입하고 유지시간을 실험조건에 따라 15초에서 60분까지



1. Molten salt flux 2. Graphite crucible 3. Refractory block
4. Insulation 5. Heating elements 6. K-type thermocouple
7. Input glass

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. The chemical compositions of test specimens

Test specimen	순 Al	Al-Cu	Al-Si	Al-Mg
Composition(wt.%)	>99.8Al	1.01Cu	1.03Si	1.38Mg

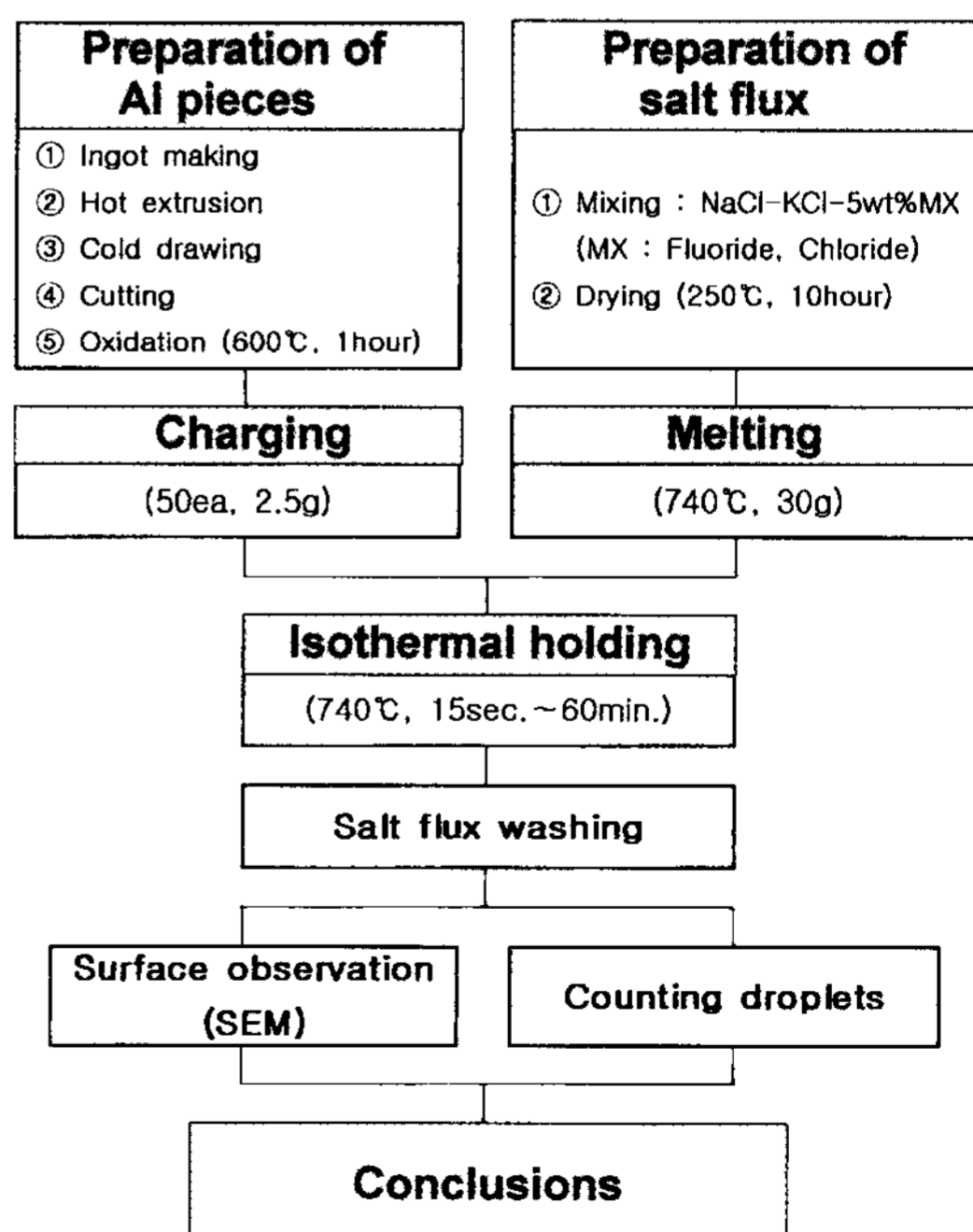


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure.

등은 유지하였다. 유지시간이 경과되면 로의 전원을 차단하고 고순도 흑연도가니를 유동이 없도록 조용히 꺼내어 신속히 냉각시키고 수돗물을 이용하여 염용제 혼합물을 씻어낸 다음 알루미늄 droplets을 회수하였다. 회수 알루미늄 droplets의 수량을 측정하고, 주사전자 현미경으로 표면형상을 관찰하여 salt flux의 종류와 합금원소 첨가에 따른 알루미늄 droplet의 합체거동과 표면 산화피막 제거거동을 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 NaCl-KCl(1:1)에서 합체결과

Salt flux의 종류에 따른 합체거동의 실험결과는 Table 2와 같다. Fig. 3은 기본조성인 NaCl-KCl(1:1)에 첨가물이 없는 경우, 네 가지 실험시료의 합체거동을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 합체능력은 대체적으로 좋지 않았다. 99.8%Al 시료의 경우 60분 유지시 하나의 droplet으로 합체되었으며, Al-1.01%Cu 및 Al-1.03%Si합금의 경우는 10~15개의 알루미늄 droplet을 회수할 수 있었다. 그러나 Al-1.38%Mg합금의 경우 60분 유지시에도 초기투입 수량인 50개가 그대로 회수되어 합체능력이 가장 나쁜 것으로 나타났다. Fig. 4는 기본조성의 salt flux에서 99.8%Al과 Al-1.38%Mg합금의 회수 알루미늄 droplets의 형상을 나타낸 그림이다. 99.8%Al의 경우 유지시간이 길어짐

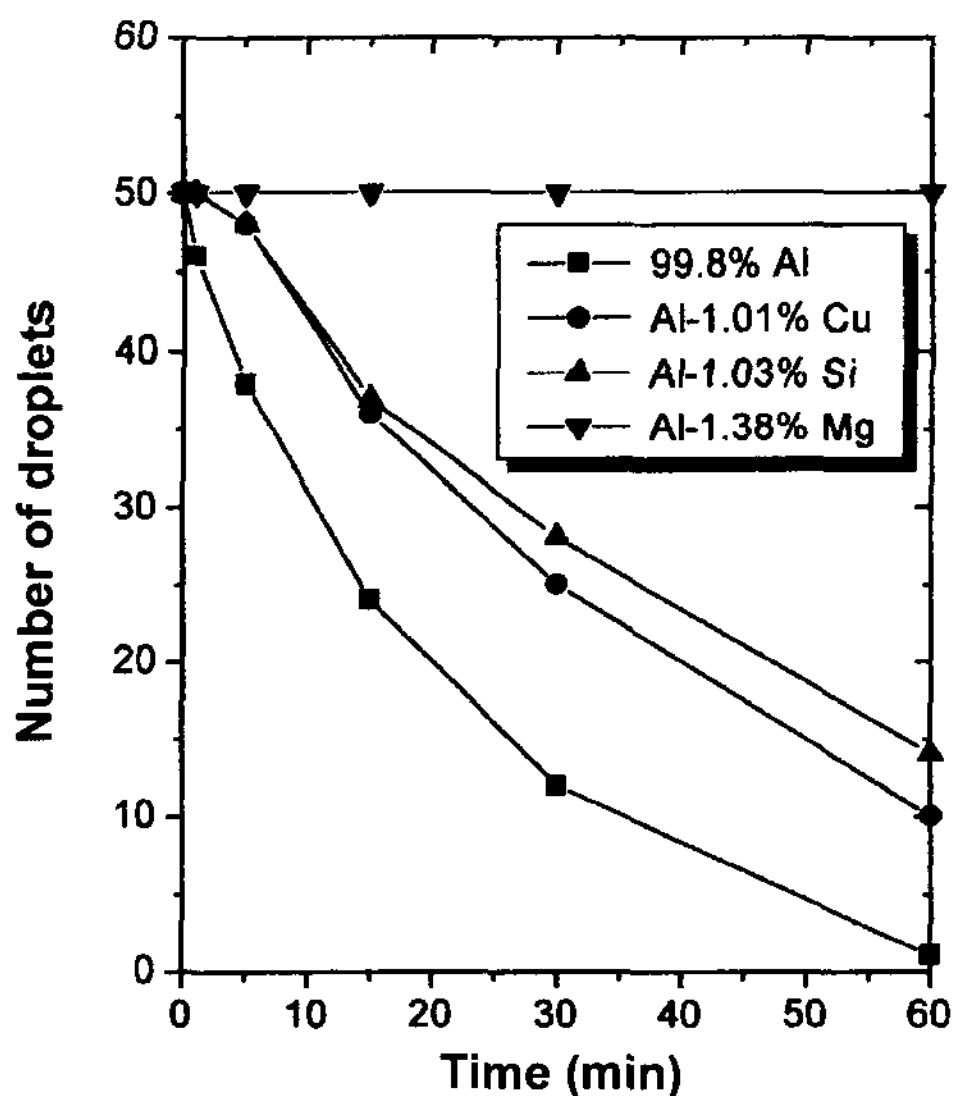


Fig. 3. Variations of number of droplets as a function of holding time in 50NaCl-50KCl salt flux.

Table 2. Qualitative assessment of flux added to 50NaCl - 50KCl salt system(740°C)

Additive (5wt.%)	Coalescence	Colour of Flux	Gas Formed	Time (sec.)
None	None	Clear	None	>900
MgCl ₂	None	Slightly cloudy	Small	>900
AlCl ₃	Poor	Clear	Small	>300
CaF ₂	Fair	Clear flux, grey precipitates	Small	>120
Na ₃ AlF ₆	Good	Hazy, blue fog, white precipitates	Moderate	<60
NaF	Excellent	Clear, blue fog around droplet	Heavy	<15

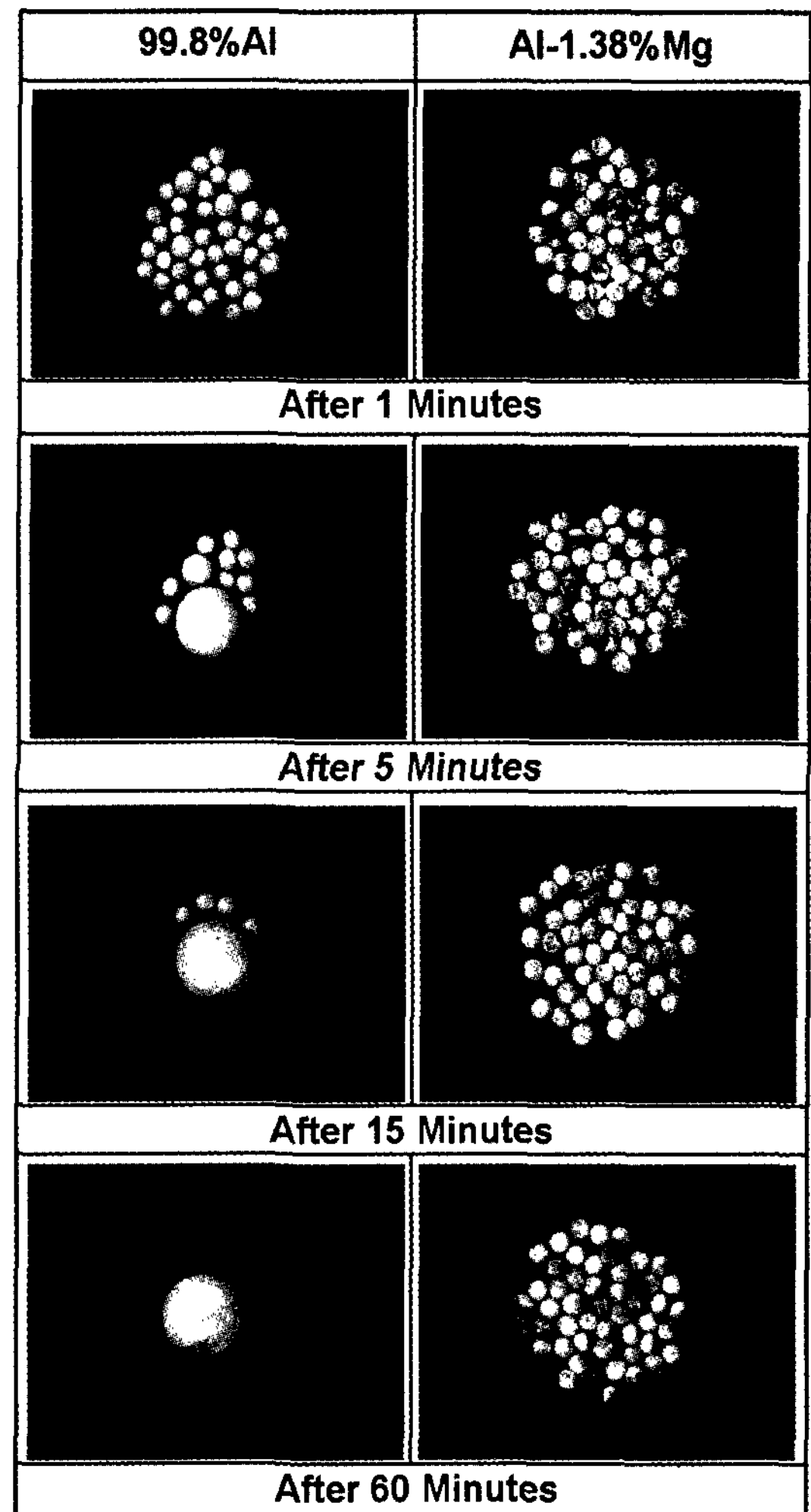


Fig. 4. Recovered droplets of 99.8%Al and Al-1.38%Mg alloy specimen after holding for different times in 50NaCl-50KCl salt flux.

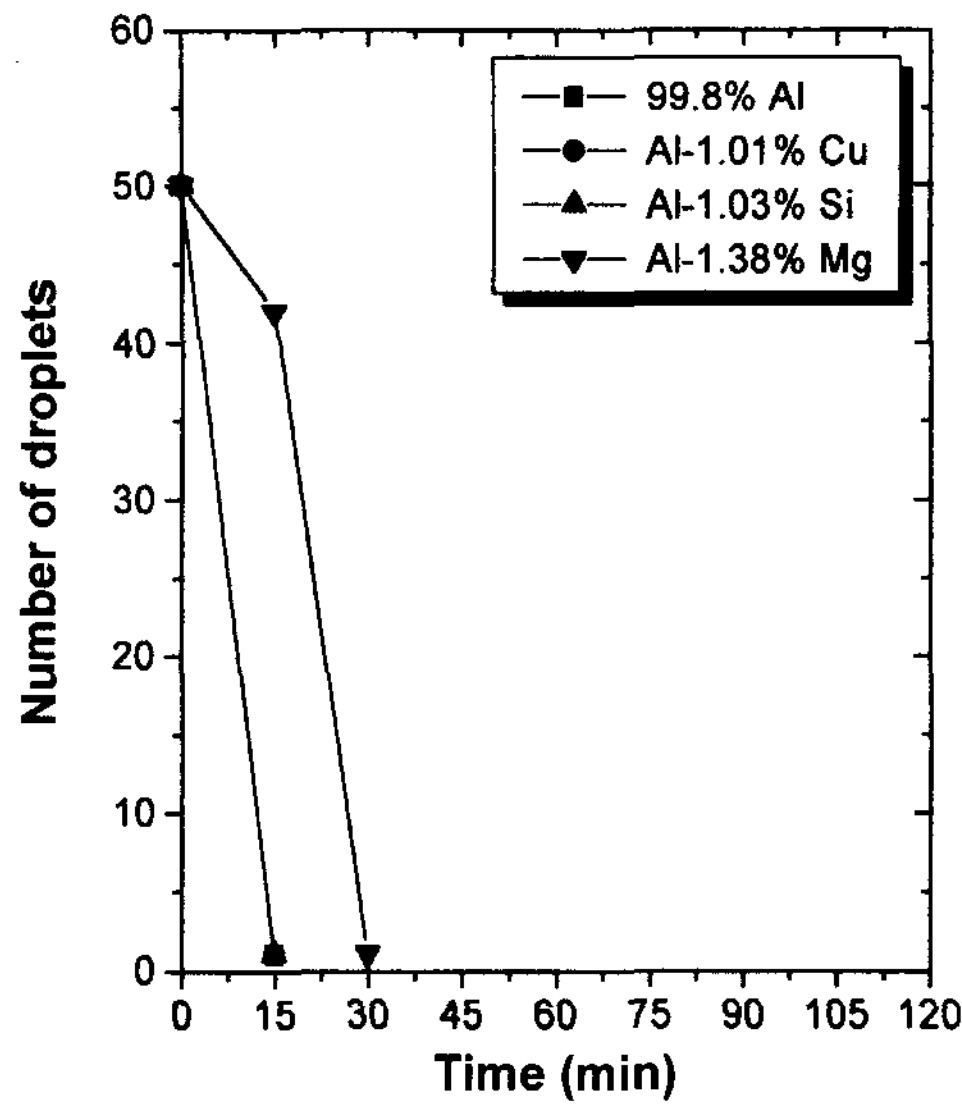


Fig. 5. Variations of number of droplets as a function of holding time in 47.5NaCl-47.5KCl-5NaF.

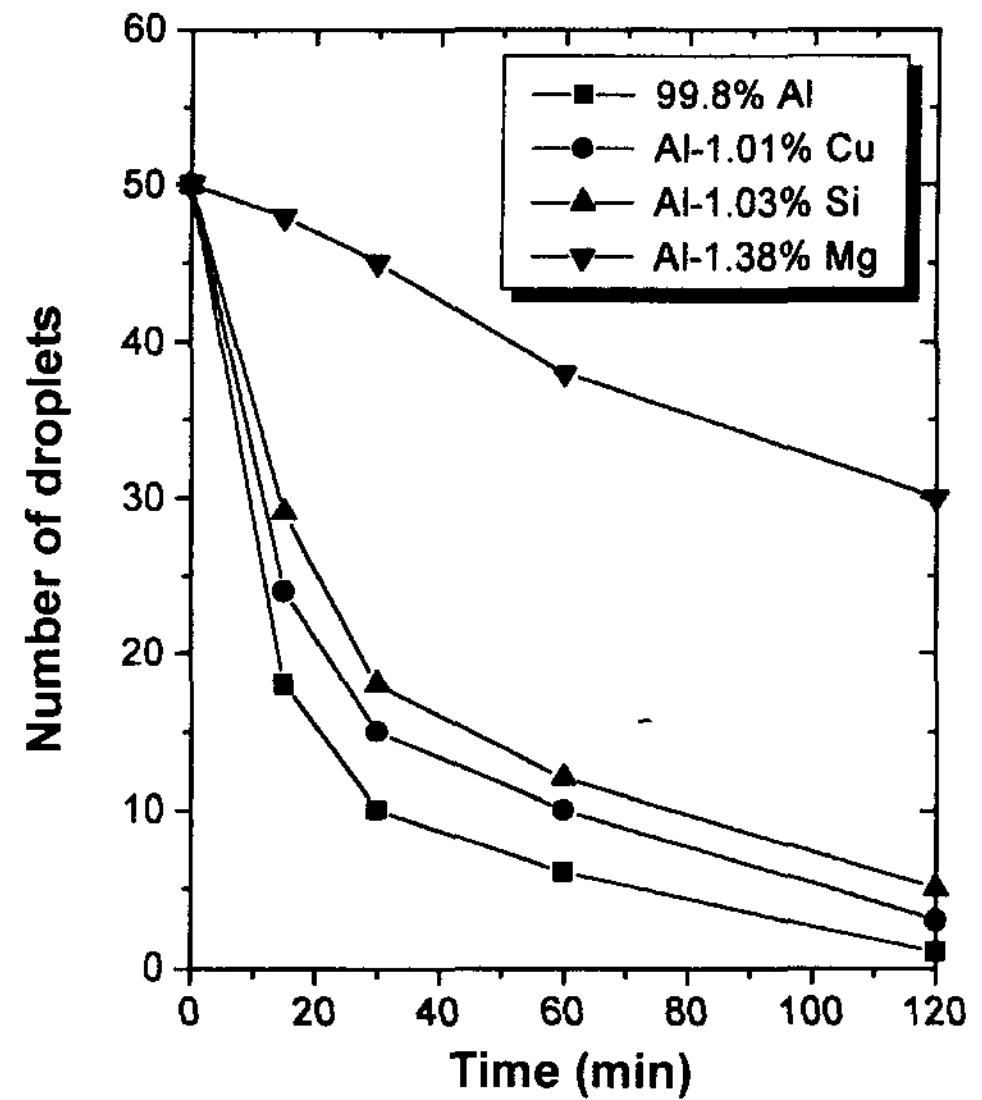


Fig. 7. Variations of number of droplets as a function of holding time in 47.5NaCl-47.5KCl-5CaF₂.

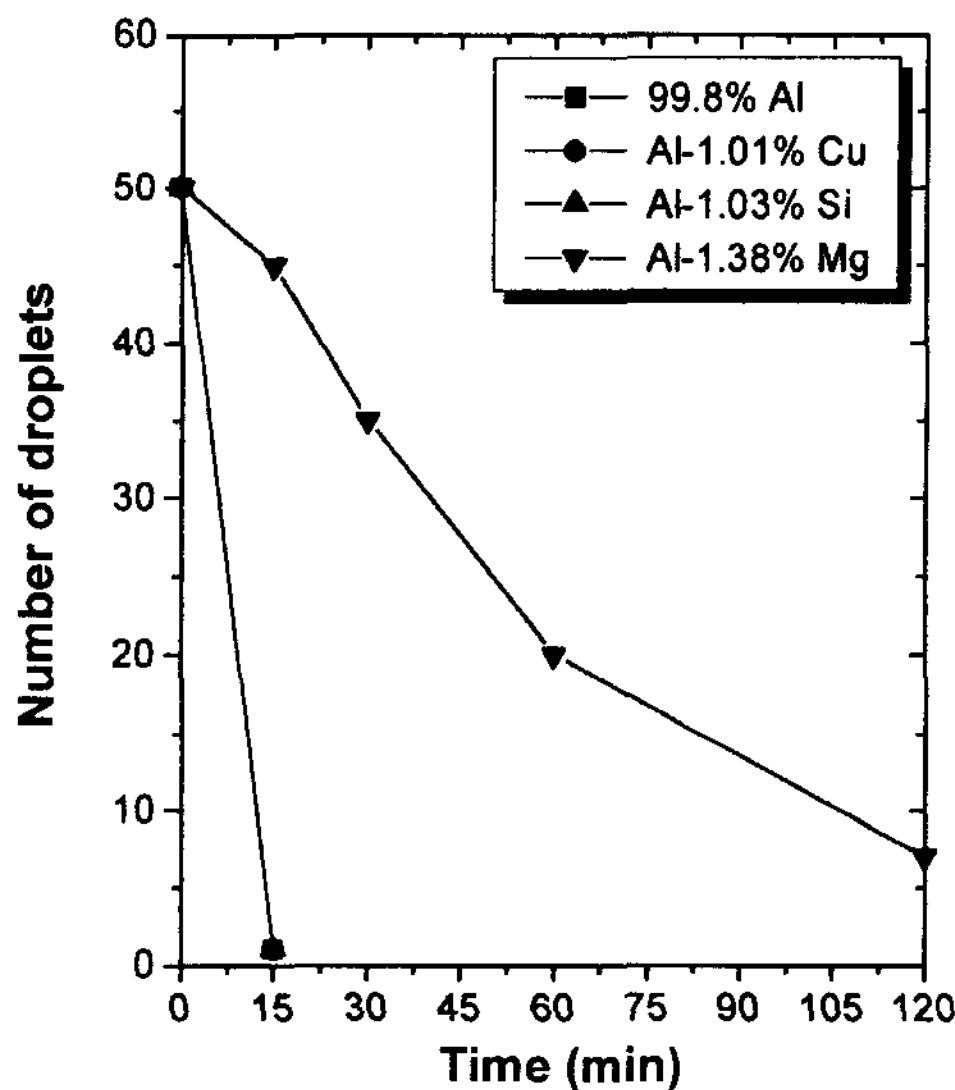


Fig. 6. Variations of number of droplets as a function of holding time in 47.5NaCl-47.5KCl-5Na₃AlF₆.

에 따라 회수 droplets의 수량은 감소하였고 또한 알루미늄 droplets의 크기가 증가함을 볼 수 있었으나, Al-1.38%Mg합금의 경우 시간이 경과하여도 회수 알루미늄 droplets의 수량은 변화가 없음을 볼 수 있었다.

3.2 NaCl-KCl에 불화물 첨가시 합체결과

Fig. 5-7은 NaCl-KCl(1:1)에 불화물인 NaF, Na₃AlF₆, CaF₂를 각각 5 wt.% 첨가했을 경우 알루미늄 droplets의 합체거동을 나타낸 것이다. 일반적으로 불화물 첨가했을 경우 염화물 첨가시보다 합체능력이 좋은 것으로 나타났다. Fig. 5의 NaF첨가시 모든 시료에서 합체능력이 나쁘게 나타났던 Al-1.38%Mg합금의 경우에도 30초 유지시 하나의 droplet으로 합체되는 아주 좋은 합체능력을 보였으며, Fig. 6의 Na₃AlF₆첨가시 Al-1.38%Mg합금을 제외하고는 15초유지시 하나의 droplet으로 합체되는 좋은 합체능력을 보였다. Fig. 7의 CaF₂첨가시는 불화물 중에서 가장 나쁜 합체능력을 보였으며, Al-1.38%합금을 제외한 99.8%Al, Al-1.01%Cu합금과 Al-1.03%Si합금의 경우 약간의 차이는 있지만 거의 비슷한 합체거동을 나타냈다.

3.3 NaCl-KCl에 염화물 첨가시 합체결과

NaCl-KCl(1:1)에 염화물인 MgCl₂와 AlCl₃첨가시 알루미늄 droplets의 합체실험 결과는 Fig. 8, 9와 같다. Fig. 8은 MgCl₂ 첨가시의 합체실험 결과이며, 네 가지 시료 모두 합체능력이 좋지 않았다. 특히 Al-1.38%Mg합금은 60분유지시에도 초기 투입수량인 50개가 그대로 회수되어 가장 나쁜 합체능력을 보였다.

Fig 9의 AlCl₃첨가시 합체는 염화물 첨가원소 중에서 가장 좋은 합체능력을 보였는데, 5분유지시 Al-

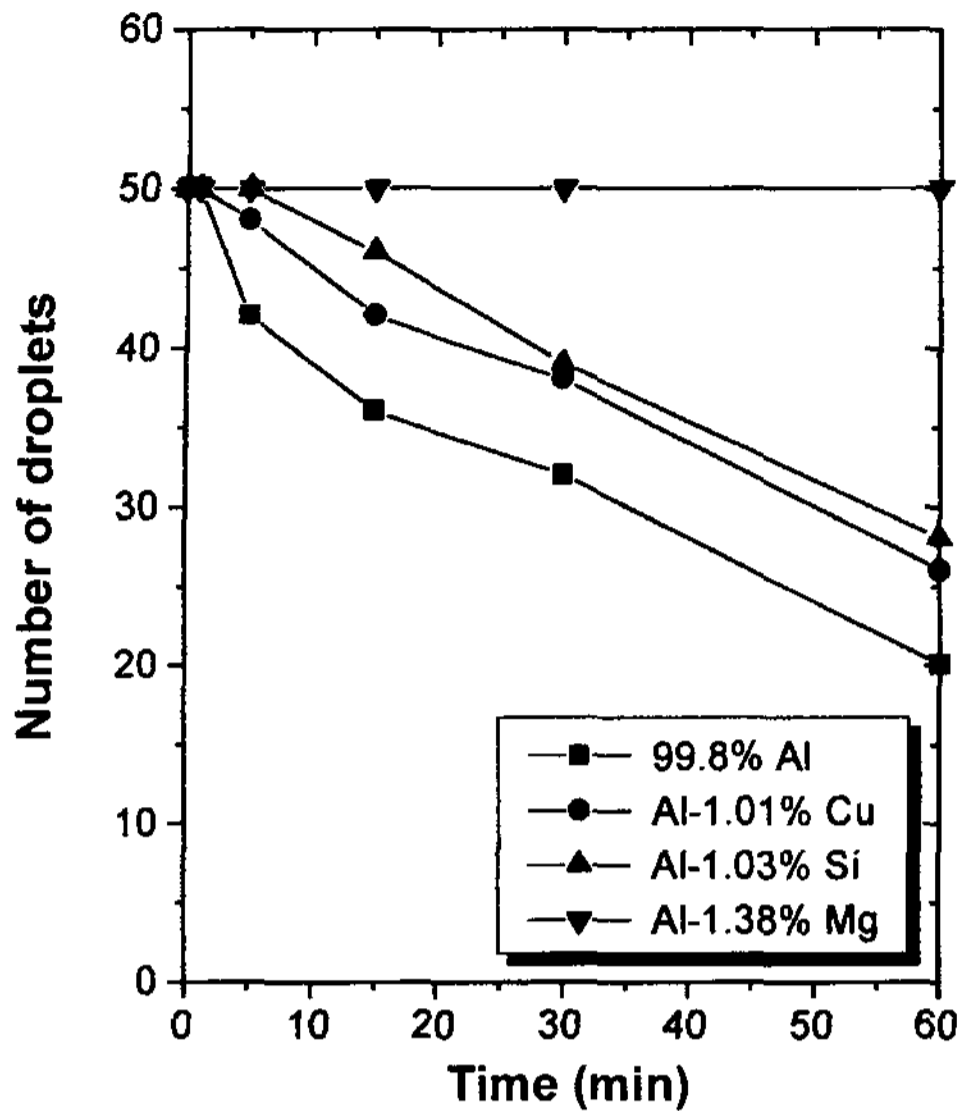


Fig. 8. Variations of number of droplets as a function of holding time in 47.5NaCl-47.5KCl-5MgCl₂.

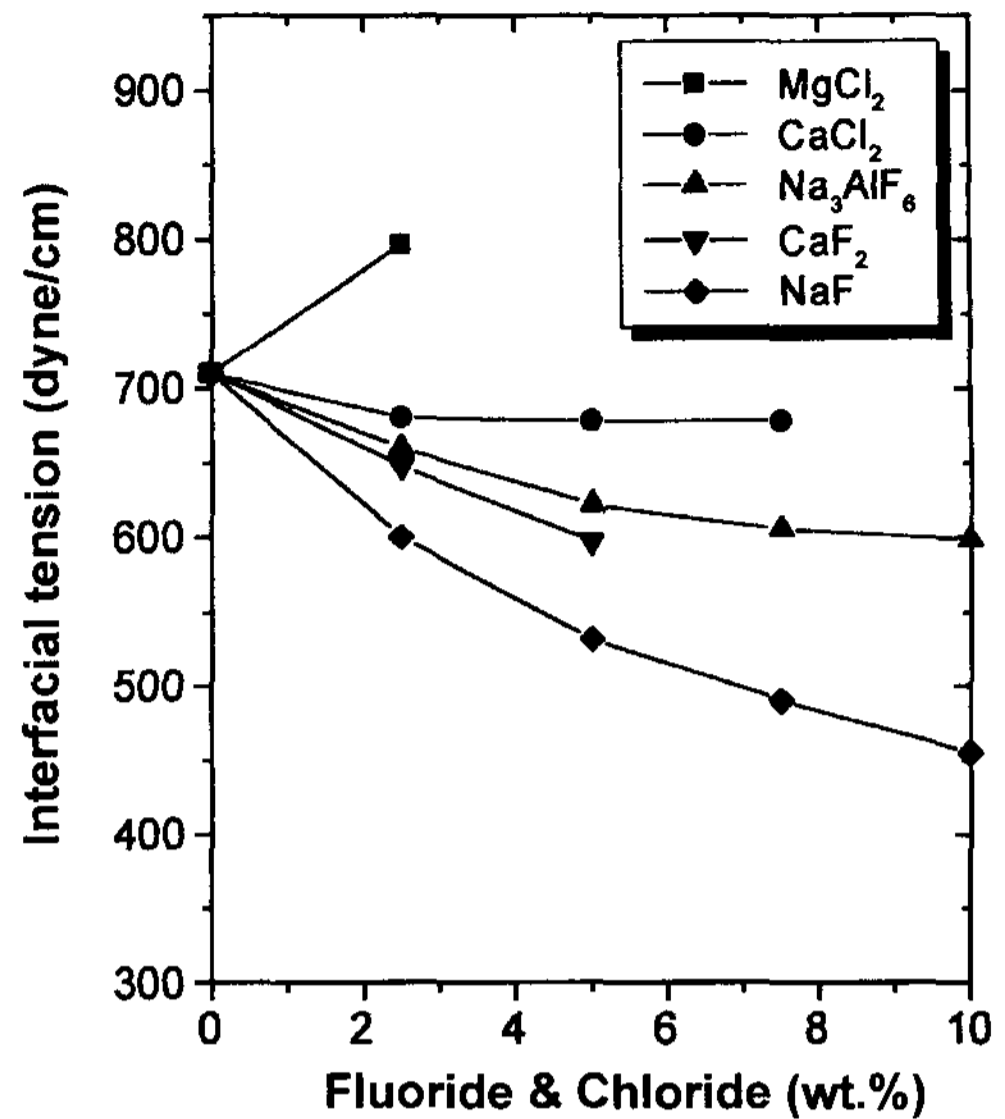


Fig. 10. Variations of the interfacial tension of aluminum/NaCl-KCl(1:1) salt as a fluoride and chloride additions at 740°C[3].

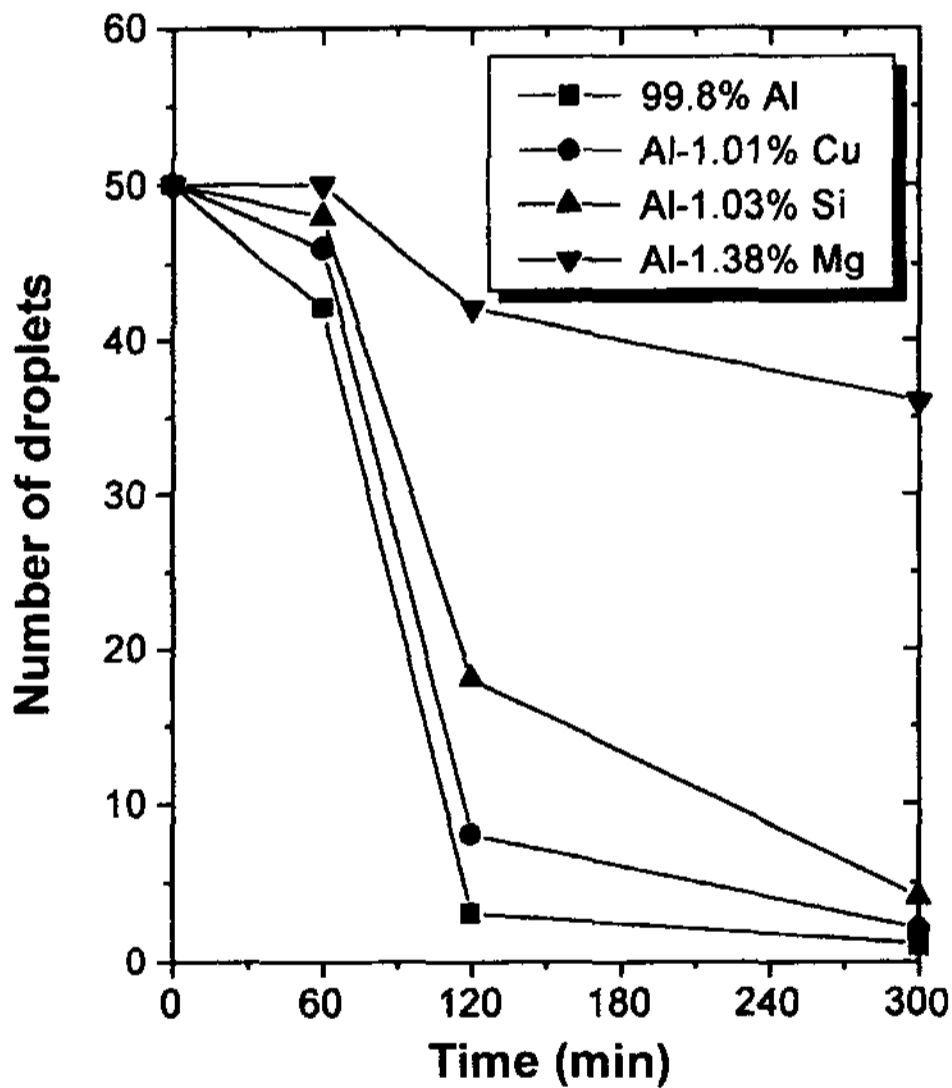


Fig. 9. Variations of number of droplets as a function of holding time in 47.5NaCl-47.5KCl-5AlCl₃.

1.38%Mg합금을 제외한 세가지 시료 모두 5개이하의 알루미늄 droplets을 회수할 수 있었다.

이상과 같은 실험 결과에서 보면 기본 조성인 NaCl-KCl(1:1)에 5 wt.%불화물 첨가시 네 가지 실험시료 모두 좋은 합체능력을 보였는데, 이것은 알루미늄과 염 사이의 계면장력의 변화와 깊은 관계가 있는 것으로

생각된다. Fig. 10은 NaCl-KCl(1:1)에 첨가원소에 따른 알루미늄과 염사이의 계면장력 변화를 나타낸 그래프이다[3]. 기본조성인 NaCl-KCl(1:1)의 계면장력은 710 dyne/cm인데, 여기에 불화물을 첨가하면 계면장력은 감소하게 되는 반면에 염화물을 첨가하면 거의 변화가 없거나 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 계면장력의 감소효과를 본 실험의 결과와 비교해 보면 계면장력의 감소효과가 클수록 합체능력은 향상되었음을 알 수 있었다. 이것은 알루미늄과 염사이의 계면장력 감소효과가 클수록 염은 알루미늄과 산화피막 사이로 침투가 용이하게 되며, 이에 따라 알루미늄과 염사이의 화학반응은 더욱더 활발하게 일어나 산화피막 제거효과를 증진시키기 때문인 것으로 사료된다.

3.4 회수 알루미늄 droplet의 표면형상 관찰

Salt flux의 종류에 따른 합체거동 실험 후 합체를 방해하는 요인으로 표면의 산화피막인 것으로 판단하여 회수한 알루미늄 droplet의 표면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 11, 12와 같다.

Fig. 11은 기본조성인 NaCl-KCl(1:1)에서 회수 알루미늄 droplet의 표면형상 관찰결과이다. 1분유지시 네 가지 실험시료의 회수 알루미늄 droplet 표면형상은 일부 산화피막이 제거되어 dendrite cell이 형성되어 있

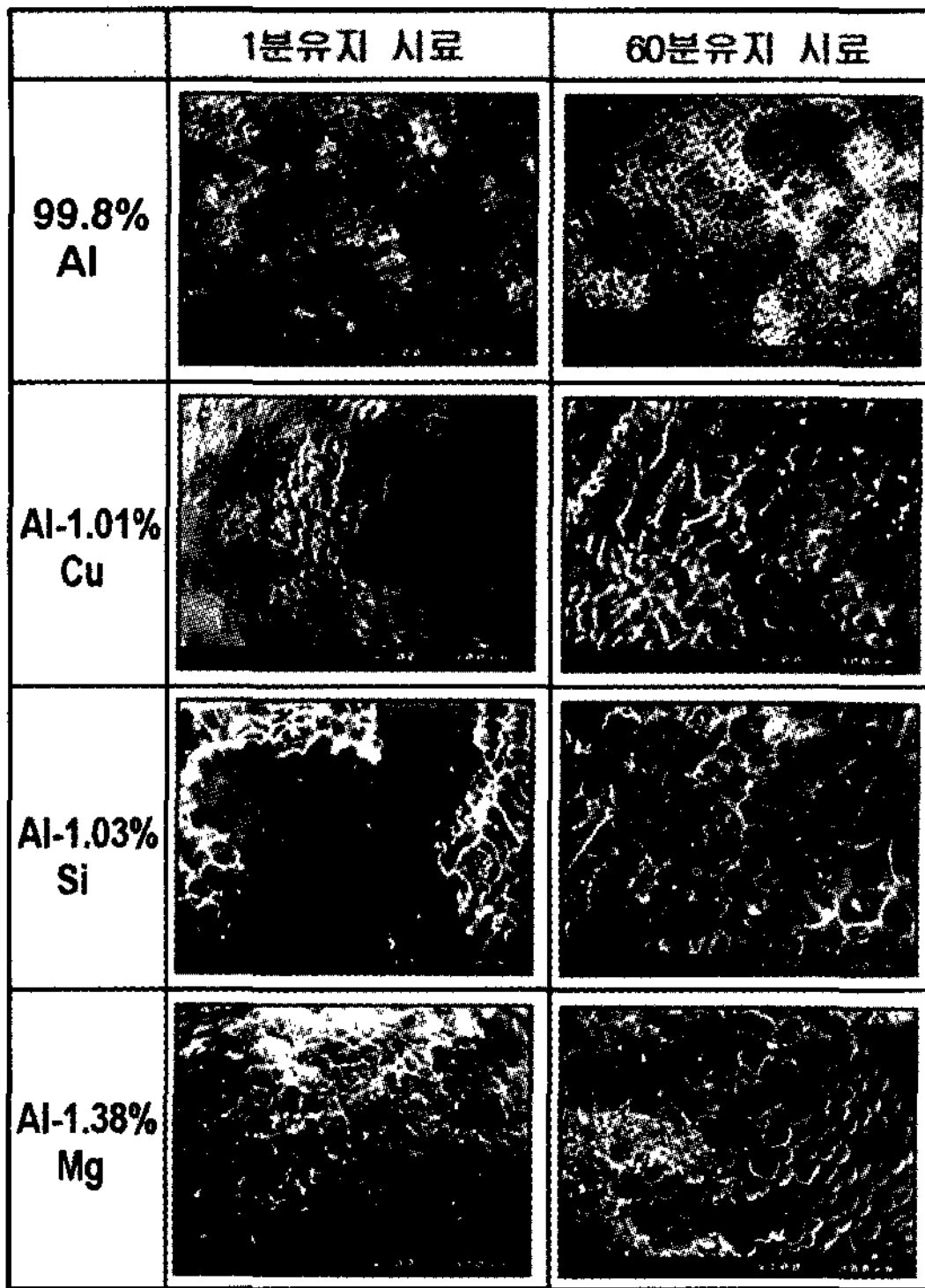


Fig. 11. Micrographs showing surface of recovered droplet after holding in 50NaCl-50KCl flux at 740 °C.

으나 거의 모든 부분이 산화피막으로 덮여있음을 관찰할 수 있었고, 60분유지시 99.8%Al, Al-1.01%Cu합금, Al-1.03%Si합금은 산화피막이 거의 제거되어 합체가 진행된 반면 Al-1.38%Mg합금은 거의 모든 부분이 산화피막으로 덮여있으며 합체실험 결과에서도 초기시료 수량인 50개가 그대로 회수되어 합체가 진행되지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 12는 NaCl-KCl(1:1)에 5wt.% Na₃AlF₆첨가시 네 가지 합금시료별 회수 알루미늄 droplet의 표면형상 관찰결과이다. 99.8%Al, Al-1.01%Cu합금, Al-1.03%Si합금은 합체실험 결과가 거의 유사한 경향으로 나타났는데 표면형상 관찰결과 15초 유지시료의 경우 응고시 발생하는 dendrite cell 균일하게 형성되었으며 표면에 산화피막이 완전히 제거되었음을 관찰할 수 있었다. 그러나 합체능력이 좋지 않았던 Al-1.38%Mg합금의 표면형상을 보면 15초유지시 50개의 droplets이 그대로 회수되었는데 표면관찰결과 완전히 산화피막으로 덮여있었다. 유지시간이 경과함에 따라 응고시 발생하는 dendrite cell이 일부 형성되었으며 15분유지 시료의 경우 합체가 완료되어 표면의 산화피막이 완전히 제거되었음을 관찰할 수 있었다. 이상과 같은 회수 알루미늄 droplet의 표면형상 관찰 결과에서 99.8%Al이나 Al-1.01%Cu합금 그리고

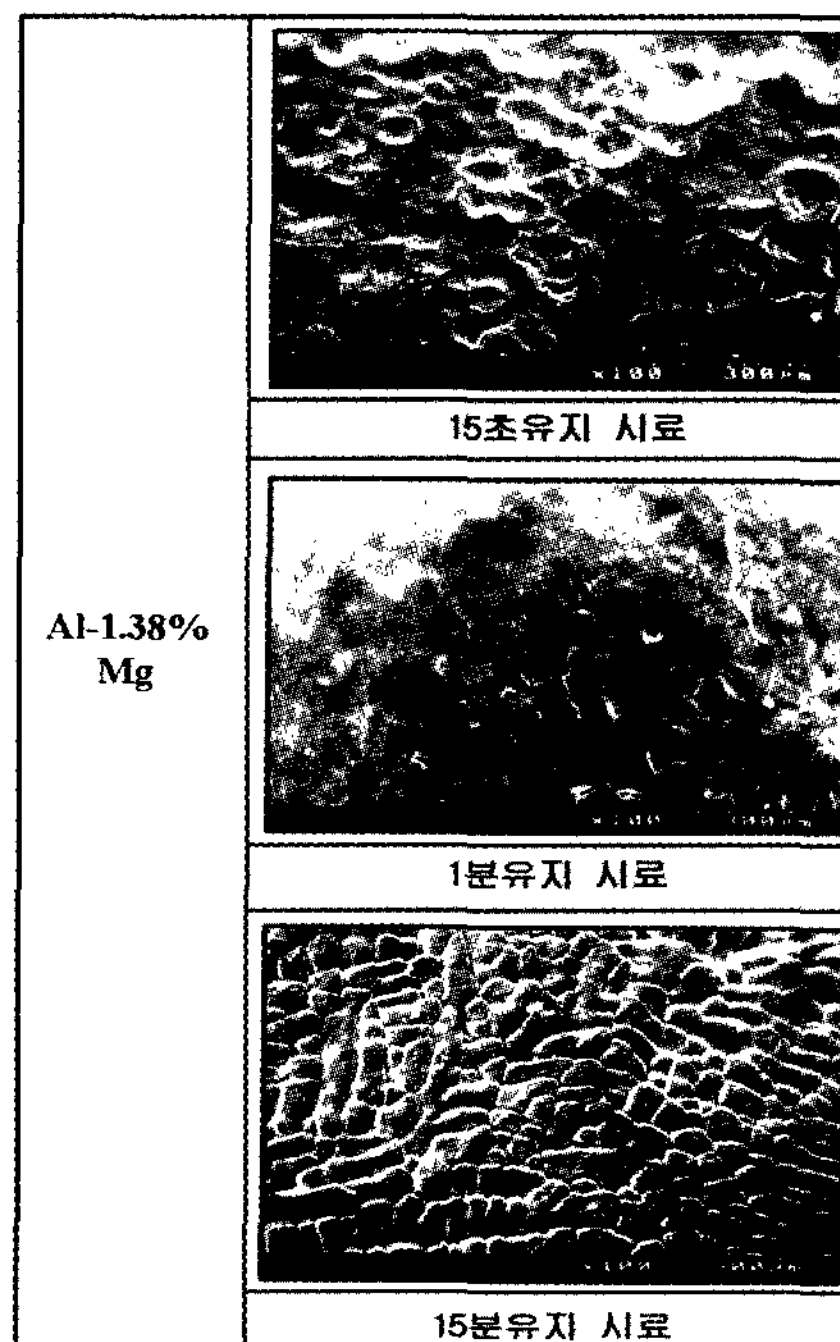
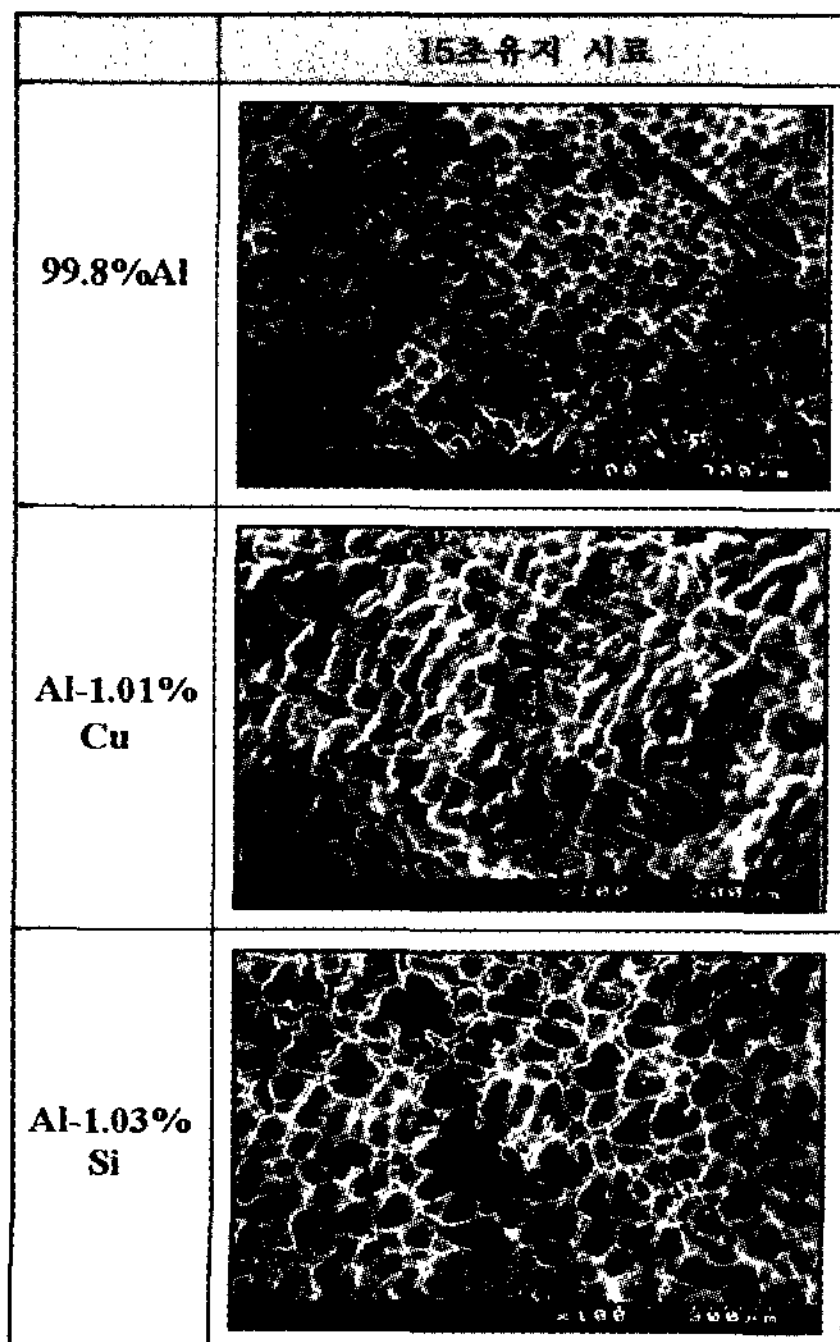


Fig. 12. Micrographs showing surface of recovered droplet after holding in 47.5NaCl-47.5KCl-5Na₃AlF₆ flux at 740 °C

Table 3. Equilibrium constants of chemical reactions between aluminum and salt[1]

Chemical Reaction	Keq	
	X = F	X = Cl
$Al + 3KX = AlX_3 + 3K$	2.50×10^{-8}	2.31×10^{-27}
$Al + 3NaX = AlX_3 + 3Na$	6.95×10^{-9}	6.08×10^{-24}
$Al + 3LiX = AlX_3 + 3Li$	9.98×10^{-17}	1.31×10^{-25}
$Mg + 2KX = MgX_2 + 2K$	8.42	5.29×10^{-11}
$Mg + 2NaX = MgX_2 + 2Na$	3.59	1.01×10^{-8}
$Mg + 2LiX = MgX_2 + 2Li$	2.12×10^{-5}	7.80×10^{-10}

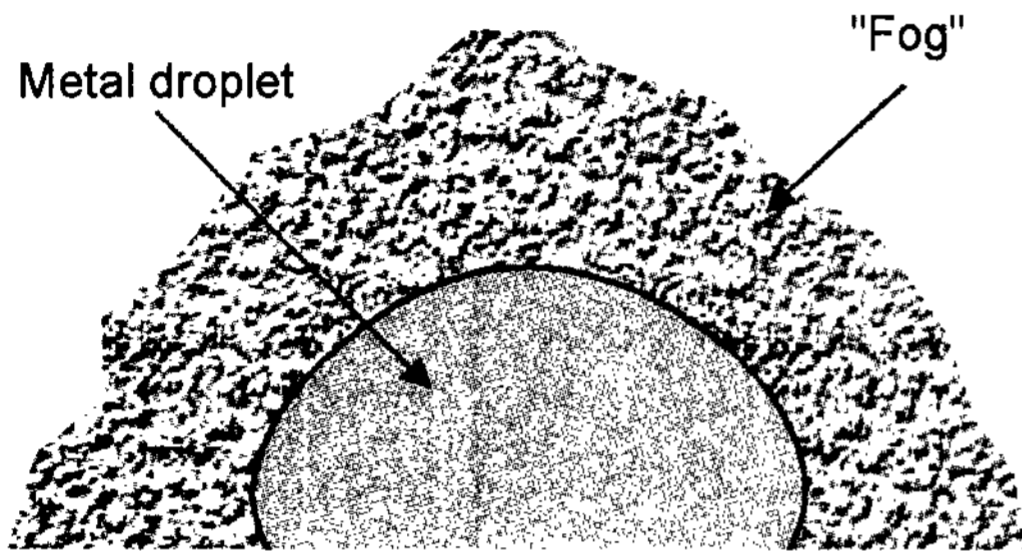


Fig. 13. Schematic of fog formation[6].

1-1.03%Si합금의 경우는 산화피막의 제거가 빠르므로 합체능력도 좋은 것으로 생각된다. 그러나 Al-1.38%Mg합금은 산화피막의 제거도 느리며 합체능력도 좋지 않음을 알 수 있었다. 이것은 Ye와 Sahai 그리고 Revet가 제시한 바에 의하면, 금속이 용융염에 첨가되면 금속과 염사이의 화학반응에 의해 금속주위의 용융염의 색상이 푸른빛을 띠는 자주색으로 변화하며, 이를 fog라고 하였다[1,4,5,7]. 이 fog의 형성은 Table 3과 같은 화학반응으로 용융염안의 droplet 주위에 Na나 K가 분해되어 형성된다. 알루미늄과 알루미늄에 약 1%의 Cu나 Si을 첨가한 경우 알루미늄 droplet주위에 fog형성에는 거의 영향을 주지 않은 반면, Mg을 첨가하면 fog형성이 촉진되며, 또한 표면에 더욱더 두꺼운 산화피막을 형성함에 따라 알루미늄 droplets의 합체를 방해하는 요인으로 작용한다고 하였다. 이 fog형성의 개략도는 Fig. 13과 같다[6].

3.5 Salt flux에 의한 산화피막 제거

Salt flux에 의한 알루미늄 droplets의 합체거동은 먼저 표면의 산화피막이 제거되고 알루미늄 droplets이 서로 접촉하여 합체가 이루어진다. 이때 산화피막의 제거는 합체능력을 지배하는 중요한 요인으로 작용한다.

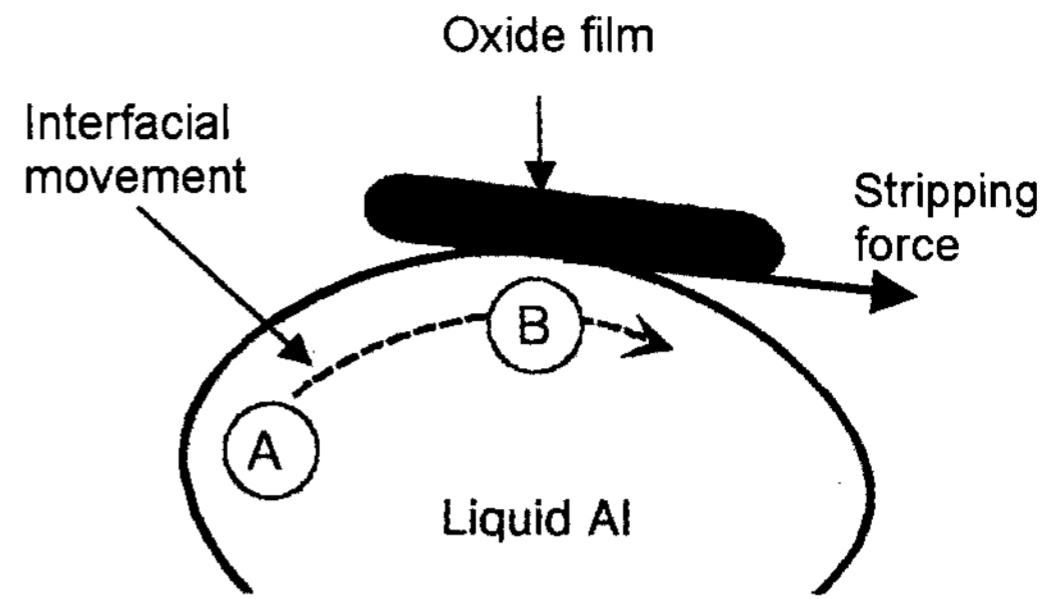


Fig. 14. Driving force of interfacial movement of liquid droplet[7]

산화피막 제거과정은 알루미늄 조각이 용융염에 투입되면 염이 산화피막으로 덮인 알루미늄 조각을 둘러싸게 되며, 알루미늄 조각은 용융염의 반응열과 발열체의 가열에 의해 용해되는데, 이때 알루미늄의 열팽창 계수는 산화피막의 열팽창계수보다 크기 때문에 산화피막에 미세균열이 발생된다. 알루미늄 조각은 용해되면서 구형으로 형상이 변화되고 용융시의 부피팽창에 의해 미세균열 발생이 증가한다. 이때 용융염은 미세균열의 틈으로 침투하게 되며 알루미늄과의 화학반응에 따른 계면운동의 발생이 표면산화피막을 제거시키는 구동력이 된다[1]. 산화피막 제거의 구동력이 되는 계면운동발생 기구를 개략적으로 나타내보면 Fig. 14와 같다[7]. 여기서 A부분은 미세균열의 발생이 많아 염의 침투가 활발하여 염의 농도가 높은 부분이고, B부분은 그의 반대로서 두 부분에서 염의 농도구배에 따라 응력차가 발생하게 되는데 이것이 산화피막 제거의 구동력인 계면운동을 발생시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

알루미늄 droplets 합체거동에 미치는 여러 가지 조성의 salt flux와 합금원소 첨가의 영향을 알아 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 알루미늄 droplets의 합체능력은 기본조성인 NaCl-KCl(1:1)에 불화물계 flux 첨가시 염화물계 flux 첨가시보다 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 이것은 알루미늄과의 화학반응이 염화물보다 불화물의 경우 더욱더 활발하게 일어남에 따른 표면 산화피막 제거효과를 증진시키기 때문인 것으로 사료된다.

2) 알루미늄 droplets 합체거동에 미치는 합금원소 첨가의 영향은 알루미늄에 1.01%Cu나 1.03%Si을 첨가

한 경우, 모든 조성의 salt flux에서 99.8%Al과 유사한 좋은 합체능력을 나타내어, 합체거동에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러나 알루미늄에 1.38%Mg을 첨가한 경우 합체 능력은 나쁘게 나타났으며, 특히 염화물을 첨가한 flux의 경우 740°C에서 60분 유지 후에도 초기 투입시료의 수량이 그대로 회수되어 가장 나쁜 합체능력을 보였다.

3) 알루미늄에 1.38%Mg을 첨가한 경우 합체능력이 모든 조성의 salt flux에서 나쁘게 나타난 것은, Ye와 Sahai 그리고 Revet가 제시한 알루미늄과 염과의 화학반응에 따른 알루미늄 droplet주위의 fog형성 이론에서 Mg첨가가 fog형성을 촉진시키는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] K. J. Friesen and T. A. Utigard : Light Metals, (1997) 857
 [2] R. D. Peterson : Second International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials, (1990) 69
 [3] D. B. Masson and M. M. Taghiei : Materials Trans., JIM, 30 (1989) 411
 [4] J. Ye and Y. Sahai and Revet : Light Metals (1996) 1225
 [5] J. Ye and Y. Sahai : Materials Trans., JIM, 37 (1996) 175
 [6] J. Ye and Y. Sahai : Materials Trans., JIM, 37 (1996) 1479
 [7] Y. Sahai : Aluminum Melt Treatment & Casting, (1993) 265
 [8] T. A. Utigard : Extraction, Refining and Fabrication of Light Metals, (1991) 353
 [9] A. H. Sully, H. K. Hardy and T. J. Heal : J. Inst. Metals, 82 (1953) 49
 [10] M. F. Jordan and D. R. Milner : J. Inst. Metals, 85 (1965-67) 33
 [11] F. K. Ho and Y. Sahai : Second International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials, (1990) 85
 [12] M. Makyta and T. A. Utigard : Scand. J. Metallurgy, 23 (1994) 164
 [13] S. W. Song, J. H. Kim, K. M. Kim, J. S. Kim and E. P. Yoon : J. Kor. Foundryman's society, 18 (1998) 35
 [14] R. R. Roy and T. A. Utigard : Metall. Trans. 29B, (1998) 821