技術資料

열분석에 의한 Al-Si 합금의 미세조직 판정 기술

김명호†

Assessment of Microstructure in Al-Si Alloys by Thermal Analysis

Myung-Ho Kim†

1. 서 언

Al-Si합금에 있어 결정립미세화(grain refinement)와 공정 개량처리(modification)의 2가지 용탕처리 공정은 주조품의 질(quality)을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 그러나 용탕을 장시간 유지할 경우 용탕처리제는 산화 및 기화 등에 의하여 쉽게 소실(fading)되기 때문에 용탕의 질이 계속적으로 변화하게 되어 실제적으로 이의 관리가 매우 어렵게 된다.

용탕처리가 불충분할 경우에는 주물의 미세조직에 그 영향이 가장 크게 나타난다. 따라서 결정립미세화나 개량처리의 효과는 금속을 주조하기 전에 용탕상태에서 조사되어야 한다. 이러한 조사를 위한 하나의 방법으로 작은 시편을 주조하여 이를 미세조직학적으로 평가하는 방법이 있다[1]. 그러나 이러한 방법은 상당한 시간을 필요로 하기 때문에, 이 시간 동안 용탕의 질이 크게 저하될 수 있다. 더구나 많은 주물공장에서는 금속조직학적 평가설비나 이러한 기술을 가진 전문인력이 부족한 실정이다. 따라서 용탕의 질을 조절하는 측면에서 조직학적인 평가법을 대체할 수 있는 신속한 평가기술을 도입한다면 상당한 잇점을 얻을 수 있을 것이다[2].

최근 수년동안 주물을 주조하기 전에 용탕의 질을 신속히 평가할 수 있는 열분석법(thermal analysis technique)이 발전되어왔다[3]. 열분석의 주요원리는 수백년 전부터 알려져 있었으나, 알루미늄 합금의 미세조직을 연구하기 위해 1950년대 초 Cibular가 처음으로 열분석 기술을 사용하였다[4]. 그는 열분석을 이용하여 결정립미세화에 대한 연구를 행하였으며 냉각곡선과 결정립미세화 사이의 연관성을 명백히 밝혔다. 최근 Crossley와 Mondolfo는 Al-Si합금의 응고현상을 열분석을 통하여 연구하였는데, 이들에 의하면 개량처리한 합금의 냉각곡선은 미개량처리한 합금과는 다른 핵생성 온도와 공정성장온도를 가지고 있음을 알 수 있었다[5]. 이에 따라 알루미늄 합금의 결정립미세화와 개량처리에 대한 열분석법의 기술적 기초가 그후 20년 동안 정립되었다. 1970년대에 Backerud에 의해서 처음으로 언급된 미분곡선은 열분석을 통한 조직판정의 또 다른 많은 정보를 제공하고 있다[6]. 또한 열분석시 하나 이상의 열전대를 이용함으로서 미세조직의 형성과정을 예측하는 것이 가능해졌다. 이러한 중요한 기술들은 1969년도에 Backerud와 Chalmers에 의해 알루미늄 합금에 실제로 적용되었다.

1970년대 후반 신속한 분석속도를 제공할 수 있는 마이크로프로세서(microprocessor)와 AD컨버터가 개발됨에 따라 열분석 기술이 널리 적용 가능하게 되었다. 현재 주물공장에 보급되어 사용되는 열분석 장치는 냉각곡선을 단순하고 편리하게 분석할 수 있도록 되어있다. 이러한 열분석 기술이 극히 유용하고 빠른 분석도구로 발전하는 동안 PC는 상대적으로 가격이 매우 저렴하여졌기 때문에 이를 이용한 분석 기술은 매우 유용하게 되었다. 이에 따라 이 기술은 초기에 철강산업계에서 주로 발전되어 왔으나 현재는 세계 수 백여 곳의 알루미늄 공장에서 널리 이용되고 있다. 그러나 국

인하대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Inha University)
†E-mail : mhkim@inha.ac.kr

내의 경우 일부 주물공장에서 열분석 장치의 도입 및 사용을 시도하고 있으나, 이의 원리를 잘 이해하지 못하여 이를 효과적으로 활용하는 공장은 아직까지 드문 실정이다.

따라서 본고에서는 열분석 기술의 국내 보급과 활성화를 위하여 열분석에 의한 Al-Si합금의 조직판정 기술에 대해 소개하고자 한다. 특히 열분석의 개념 및 기본 원리에 대한 여러분의 이해를 돕고자 열분석 방법, 열분석의 원리, 냉각곡선 및 미분곡선의 해석법 그리고 열분석의 응용을 중심으로 설명하였다.

2. 열분석 방법

열분석을 위한 시험재료는 용해로에서 용해된 후 소정의 시험온도에서 유지되어야 한다. 시험용 흑연 도가니는 용탕속에 침적시키는 방법으로 용탕이 충분히 채워져야 되며, 이때 도가니와 용탕이 열 평형에 도달할 때까지 용탕속에서 그대로 유지되어야 한다. 도가니가 시험위치로 옮겨진 후 액상의 샘플(sample) 내에 두 개의 열전대(thermocouple)가 내벽(w)과 중심부(c)에 그림 1과 같이 각각 설치되어야 한다. 이때 열전대의 끝(tip) 부분은 시험용 도가니의 바닥에서 10 mm 상부에 유지되도록 설치한다. 또한 열전대는 입력 조절장치(input conditioner)에 연결되어 있으며, 정보의 저장 및 분석을 위해서 증폭기와 AD컨버터를 경유하여 최종적으로 PC에 연결되어 있다. 열전대로부터 측정된 정보는 온도/시간 데이터(data)로 기록되고 다양한 방법에 의해 계산되어 인쇄된다. 그림 2는 열분석

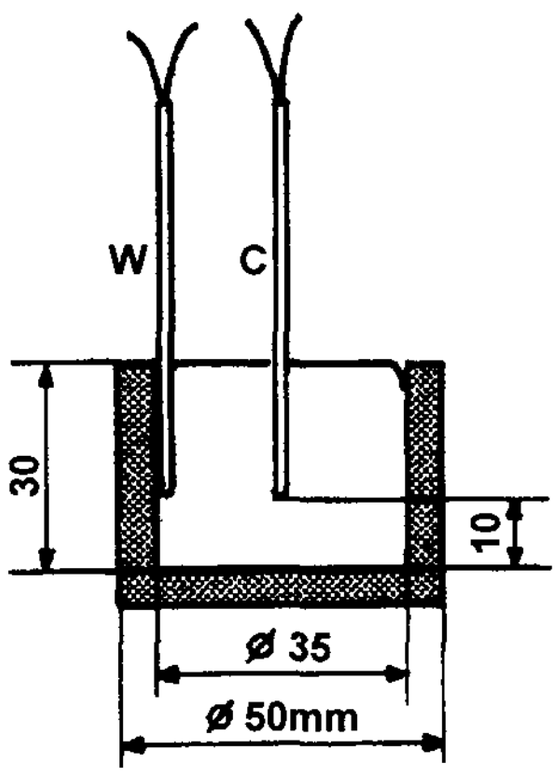


그림 1. 열전대가 설치된 시험용 주형의 개요도.

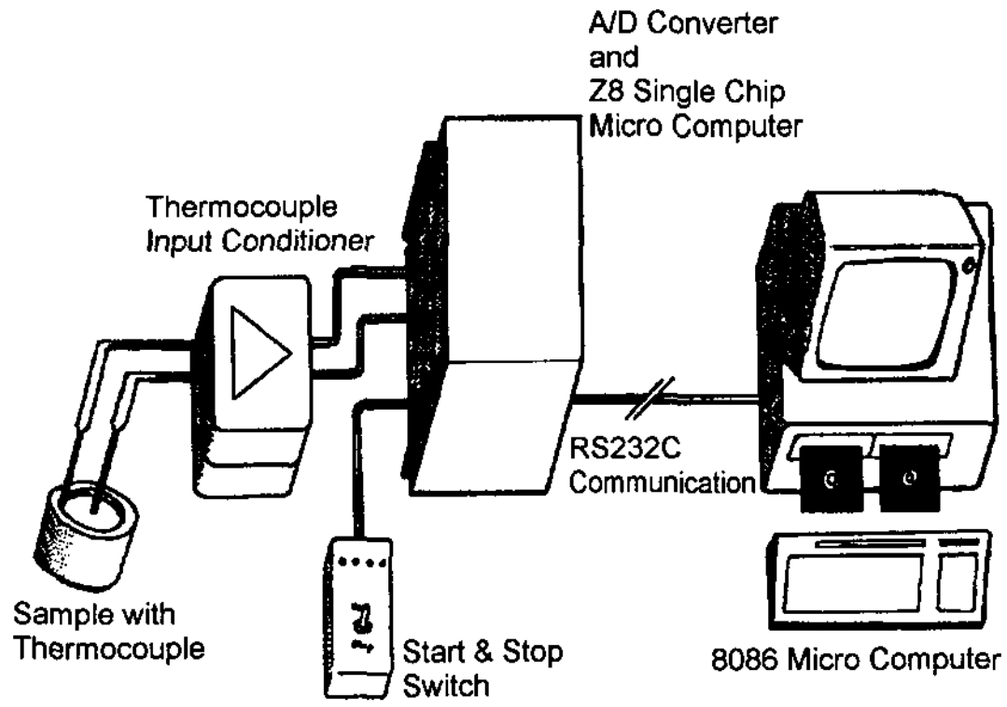


그림 2. 열분석 장치의 개요도.

장치의 개요도를 나타낸 것이다[7].

3. 열분석의 원리

열분석시 응고중인 시료의 온도는 완전한 액상상태에서 응고구간을 거쳐 완전한 고상으로 변화될 때까지 연속적으로 기록된다. 시간에 따른 온도의 변화를 나타내는 곡선은 열분석으로 얻어지는 기본 자료이다. 소위 냉각곡선(cooling curve)이라 불리는 이 곡선의 모양은 응고 중에 형성되는 상에 따라 변화한다. 즉, 응고가 진행됨에 따라 고상이 형성되는 동안은 응고잠열이 방출되므로 응고속도가 감소하게 된다.

3.1 이론적 냉각곡선

그림 3은 몇가지의 단순화된 냉각곡선을 나타낸 것이다[1]. 응고현상이 발생되지 않는 고체에서는 Newtonian 냉각에 의한 냉각이 진행된다(그림 3(a)). 초기에는 온도저하가 빠르게 발생하나 시간이 지날수록 점차적으로 느려지며, 점진적으로 외부온도에 접근하기 때문에 냉각속도의 급격한 변화는 발생되지 않는다. 순금속들은 단일 온도에서 응고되며 이들의 냉각곡선은 그림 3(b)에 보이는 것과 같이 평탄부(plateau)가 나타나는 특징을 가지고 있다. 응고는 (a)에서 시작되며 (b)에서 완료된다. 시간 (a)전의 액상과 시간 (b)후의 고상은 각각 Newtonian 냉각거동을 보인다. 평탄부의 온도가 금속의 응고점이며, 순수 알루미늄의 경우 이 온도는 660°C이다. 그림 3(c)에 보이는 바와 같이 고용체 합금은 특정의 온도구간에서 응고가 진행된다. 응고가 시작될 때(액상선 온도, 점 a) 잠열이 발생

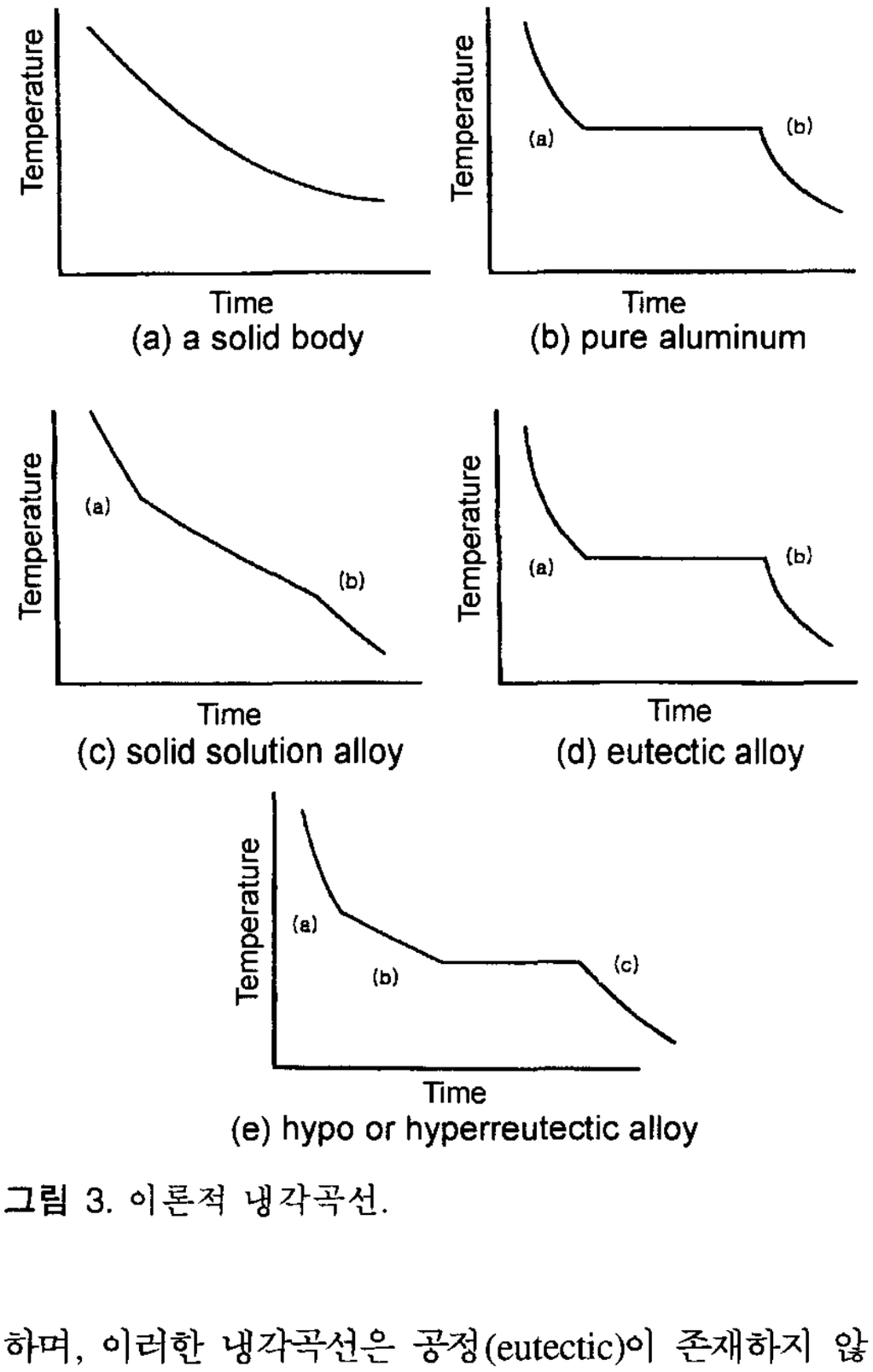


그림 3. 이론적 냉각곡선.

하며, 이러한 냉각곡선은 공정(eutectic)이 존재하지 않는 합금에서 전형적으로 나타난다. 비록 공정 합금들은 둘 이상의 고상을 갖지만, 이들의 냉각곡선(그림 3(d))은 순금속과 유사하다. 공정응고는 (a)에서 시작되어 (b)에서 끝난다. 평탄부의 온도는 공정온도이며, Al-Si합금의 경우 578°C이다. 아공정이나 과공정 조성의 합금들은(그림 3(e)) 특정 온도구간에서의 초정응고 이후에 공정응고가 발생한다. 이들의 냉각곡선은 고용체와 공정합금의 조합된 형태를 보인다. 초정응고는 액상선 온도(점 a)에서 시작되어 공정응고가 일어나는 평탄부(b~c)까지 계속되고 응고는 (c)에서 완료된다.

3.2 실제 냉각곡선

액상의 금속이 응고되기 위해서는 응고 반응시 측정 가능할 정도의 과냉이 필요하다. 열역학적인 구동력으로 표현되는 이러한 과냉은 냉각곡선에서 보면 반응을 위한 평형 온도 이하까지 온도가 저하된 것이다. 일단 응고 반응이 시작되면 잠열(latent heat)이 발생되며 평형 응고점 근처까지 온도가 상승하게 된다. 이러한 재가열 공정은 재휘(recalecence)로 알려져 있다. 재휘를

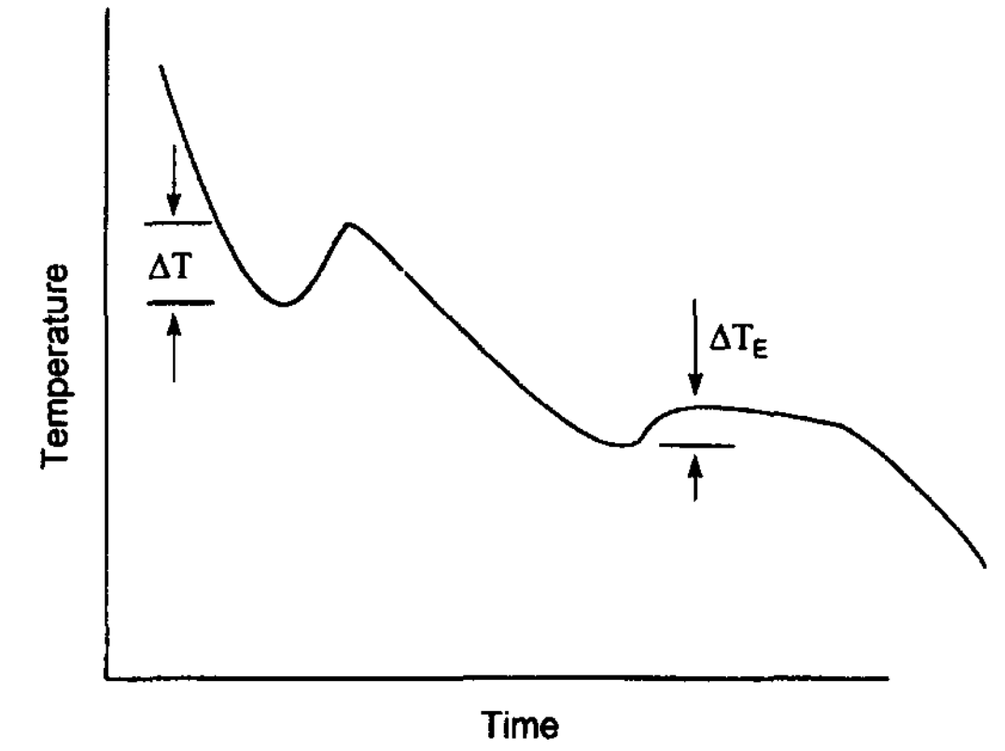


그림 4. 공정조성을 벗어난 합금의 냉각곡선.

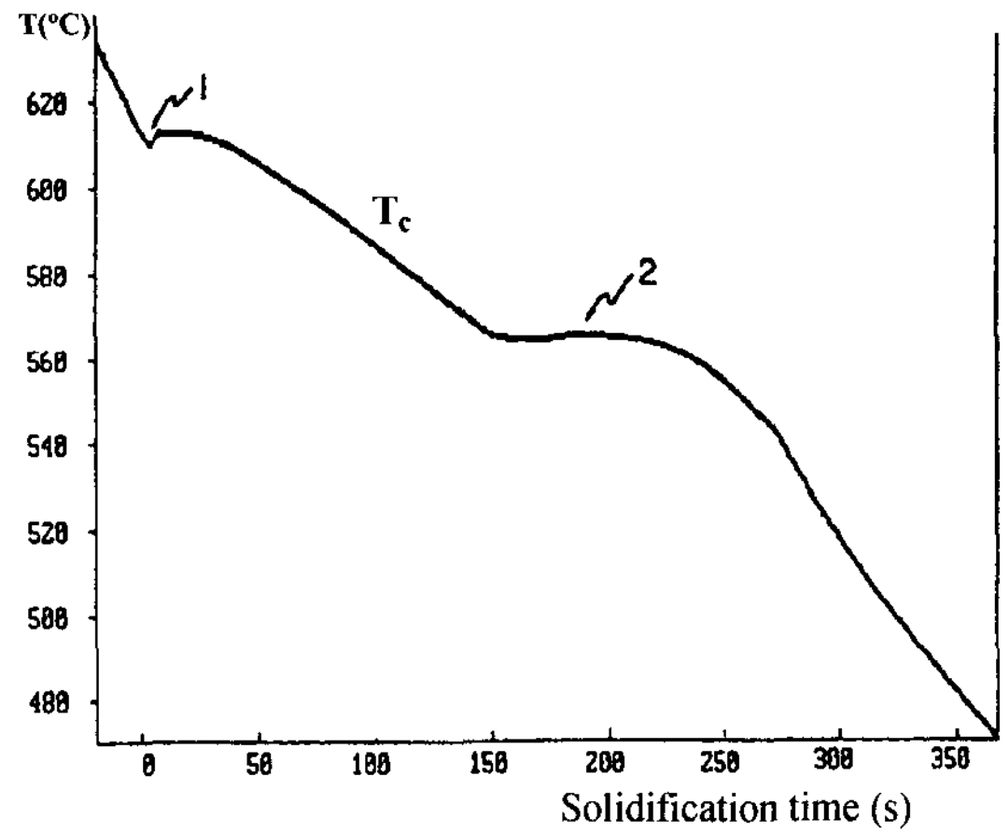


그림 5. A356합금의 냉각곡선.

동반하는 과냉은 초정상과 공정의 응고에서 모두 발생된다. 그림 4는 과냉이 존재하는 전형적인 공정조성을 벗어난 합금의 냉각곡선을 도시한 것이다[1]. ΔT는 초정상의 형성과 관련된 과냉이며, ΔT_E는 공정 응고의 시작과 관련된 과냉이다. 이러한 과냉의 정도는 주조재의 미세조직 평가에서 매우 중요하다.

대부분의 주조용 합금은 다양한 원소로 구성되어 있으며, 이들은 냉각곡선의 모양에 영향을 준다. 그 예로서 6.7%Si, 0.2%Fe, 0.3%Mn, 0.35%Mg, 0.01%Ti을 함유한 A356합금으로부터 얻어진 냉각곡선을 그림 5에 나타내었다[8].

이 합금은 기본적으로 아공정 조성이며 냉각곡선은 이러한 합금의 일반적인 형태를 반영하고 있다. 그러나 합금내에 존재하는 미량 원소로 인해 냉각곡선은 미묘한 변화가 나타나게 된다.

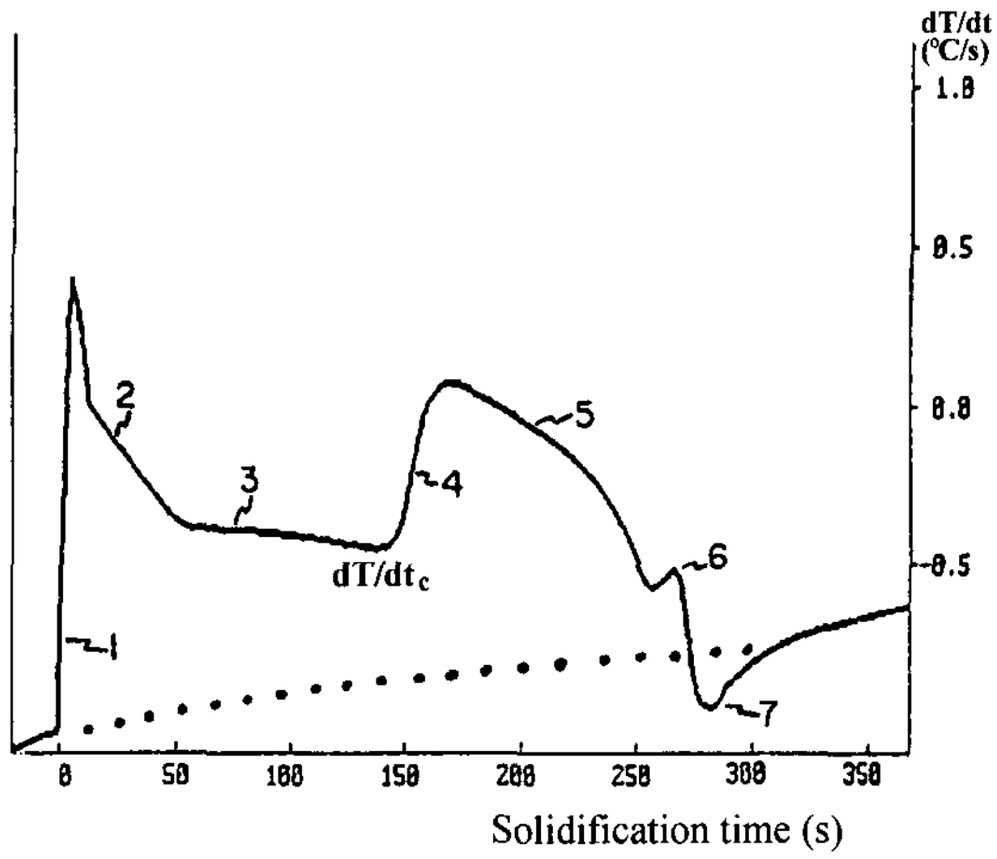


그림 6. 그림 5의 미분곡선.

4. 열분석 곡선의 해석

4.1 냉각곡선 및 미분곡선

그림 5는 샘플 중앙에서 측정한 A356합금의 단순한 냉각곡선을 나타낸 것이다. 그림 4에서 (1)은 응고과정의 시작(수지상의 발달)이고 (2)는 공정반응을 나타낸다. 응고과정에 관한 더 자세한 정보는 그림 6에서 보여지듯 냉각곡선의 미분곡선을 계산함으로써 얻을 수 있다[8]. 곡선의 각 점에서 미분곡선은 냉각곡선 기울기를 수치적으로 나타내는 것으로, 이는 샘플이 응고됨에 따른 냉각속도의 변화를 의미하는 것이다. 미분값(dT/dt)이 증가한다는 것은 응고잠열을 방출하는 새로운 상(phase)의 출현을 암시하는 것으로써, 그 결과 냉각속도가 느려지게 된다.

그림 6에서 미분곡선이 시작 될 때 샘플의 상태는 완전한 액상이며, 이 경우 냉각속도는 약 0.9°C/s이다. 이때 결정화가 일어나지 않는다면 그림에서 점선으로 표시된 것처럼 냉각속도는 점차적으로 조금씩 감소될 것이다. 점선은 복사(radiation)와 도가니를 둘러싼 공기의 대류(convection)에 의한 자연적인 냉각속도의 변화를 나타낸 것으로 샘플의 기선(base line)이라 한다. 여기에서 기선의 냉각속도는 샘플과 그 주변과의 온도차이에 기인되는 함수이기 때문에 냉각속도는 시간이 지남에 따라 절대값이 작아진다.

기선값과 비교하여 미분곡선 1은 급격한 온도 상승을 보이고 있으며, 이는 최대값 +0.4°C/s의 속도로 뜨거워짐을 의미하는 것이다. 이렇게 빠른 온도상승은 샘플내부에서 알루미늄 결정의 갑작스런 핵 생성에 의해 야기된 것이다. 시간이 지남에 따라 핵 생성 속도는 느려지며, 알루미늄 수지상(dendrite)은 벽 부근에서부터 샘플의 중앙으로 성장한다(곡선의 2구역). 약간의 시간경과 후에 수지상이 주물을 채우며 수지상의 또 다른 성장은 측면으로만 일어난다(수지상의 두께성장은 3구역에서 일어난다). 미분곡선이 여전히 기선보다 위에 있다는 것은 알루미늄 결정들의 연속적인 성장에 의해 잠열이 계속적으로 방출된다는 증거이다. 곡선 4에서 미분값이 다시 증가되는 것은 공정 Si결정의 핵생성에 의한 것이다. Si의 성장(또한 공정안에 포함된 고상 Al의 성장포함)은 곡선의 5구역에서도 계속된다. 구역 4와 5에서 알루미늄 결정립들의 형성과 비슷하게 Si성장은 처음에는 빠르다가 응고가 진행됨에 따라 느려짐을 볼 수 있다. 마지막으로 곡선 6에서 Mg_2Si상이 출현한다. 이러한 상의 출현은 원래의 열분석 곡선에서는 거의 알아보기 힘들지만 냉각곡선을 미분함으로써 확실하게 알 수 있다.

구간 7에서 응고가 끝났을 때 미분곡선은 오히려 기선이하까지 저하되어 고랑을 형성하게 된다. 이러한 현상은 그 이유를 알기 전까지는 수수께끼였다. 열전대는 원통모양의 도가니 중앙에 놓여있다. 응고 말기에 이르러 결정화에 의한 잠열발생은 갑자기 멈추며, 온도구배의 정상화가 샘플의 중앙에서 주형 벽 쪽으로 급속히 이루어진다. 이러한 순간적인 온도평형이 발생됨에 따라 곡선의 고랑부분이 나타나는 것이다.

4.2 도가니의 벽과 중앙에 설치한 열전대의 이용

열분석에서 또 하나의 중요한 발전은 도가니의 벽과 중앙에 설치된 열전대를 이용하는 것이다. 2절에서 언급했듯이 도가니는 용탕 내부에서 충분히 예열되었기 때문에 열분석시 표면에서의 칠(chill)은 나타나지 않는다. 그림 7은 도가니의 벽과 중앙에서 측정된 냉각곡선을 보이고 있는 것이다. 예상했듯이 금속은 도가니의 중앙(T_C)보다 벽 부분(T_W)에서 더욱 온도가 낮다. 이 차이의 크기는 $T_W - T_C$이며, 이를 도식화하여 그림 8에 나타내었다[8-9].

고상과 액상 알루미늄의 열전도율은 비슷하기 때문에 응고 전후에서의 열 기울기는 약 2°C 차이로 서로 같음을 알 수 있다(그림 7). 알루미늄의 핵생성이 시작될 때(1구역) 표면온도(T_w)는 우선적으로 상승하며 이에 따라 온도차이 곡선은 솟아오른다. 핵생성과 성장

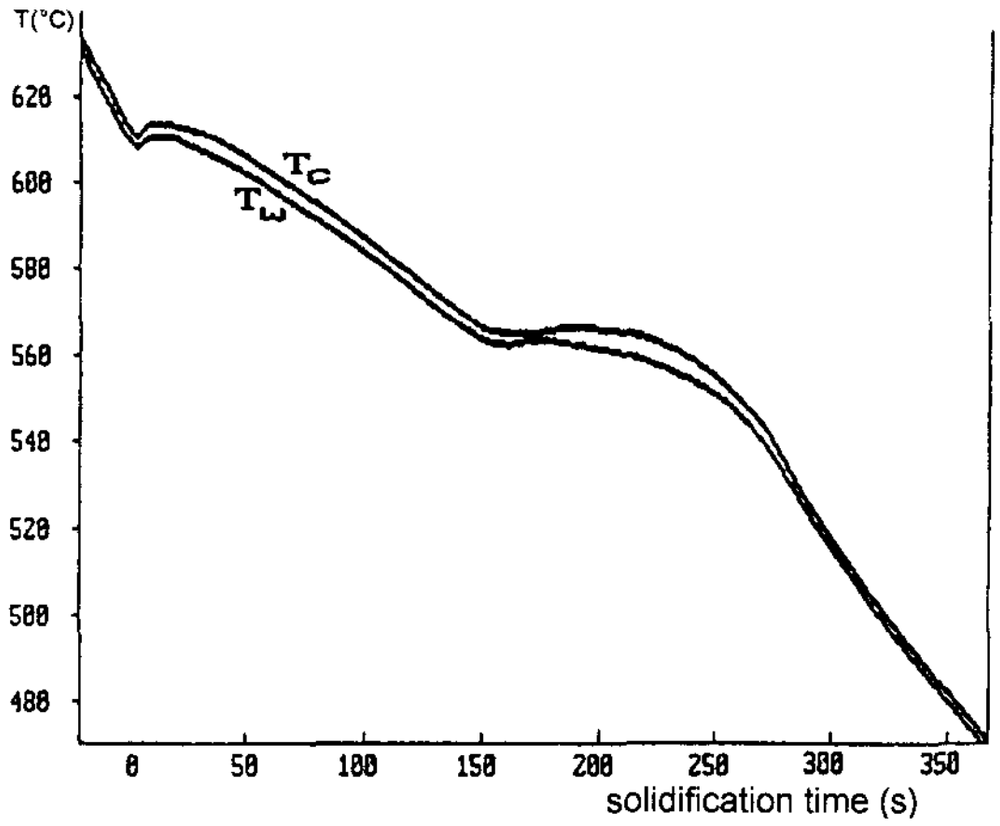


그림 7. 주형의 벽 및 중앙에서 측정한 A356합금의 냉각 곡선.

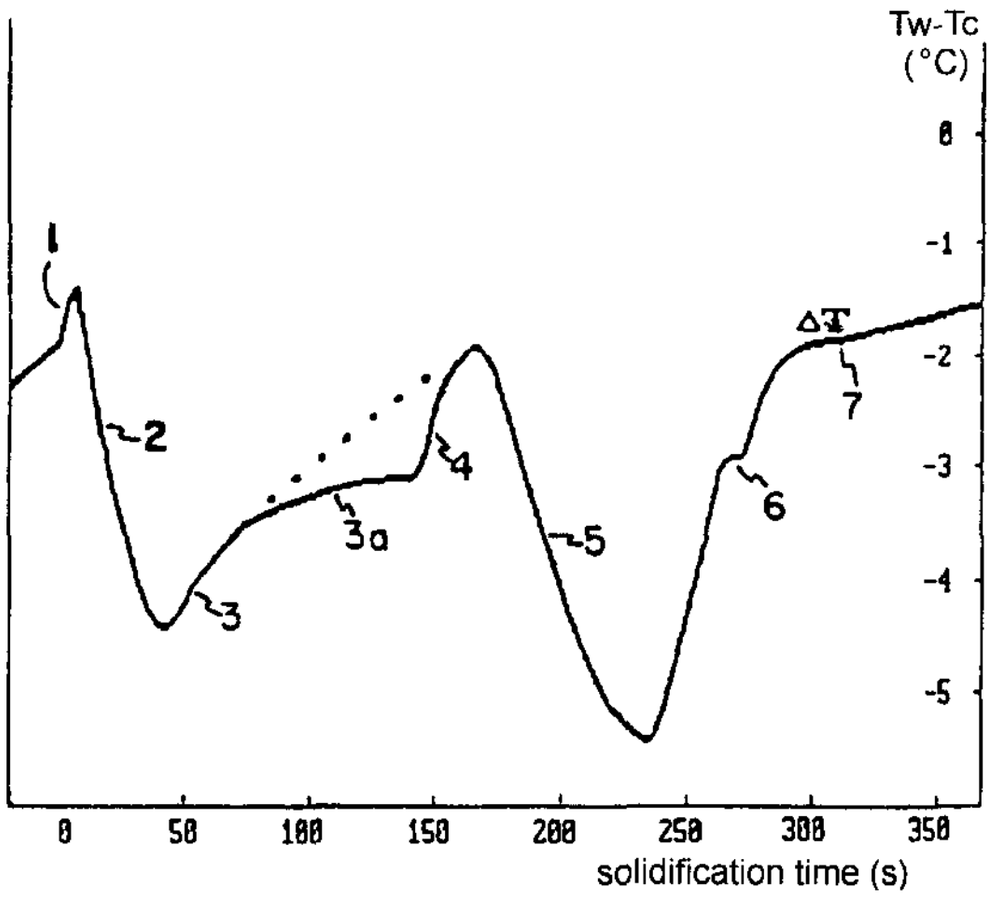


그림 8. 주형의 벽과 중앙사이의 온도차 곡선.

이 도가니의 내부로 진행됨에 따라 표면에서 보다 중앙에서 더 많은 열이 발생되어 그 차이 곡선은 내려간다. 그 후 알루미늄 수지상이 주형을 채움에 따라(이 시험의 실험조건에서 35초, 또는 곡선의 2와 3구역의 사이)곡선은 약 2°C의 초기 열 기울기 값으로 돌아가기 시작한다. 다시 말해 샘플은 35초 동안 알루미늄 수지상들로 채워지며 수지상들의 두께성장(또는 측면성장)은 곡선 3구역에서 고르게 일어남을 의미하는 것이다. 곡선은 원래의 안정된 상태 값으로 돌아가지 않고 있으나, 이를 점선과 같이 쉽게 예측해볼 수는 있다. 여기서 곡선이 점선을 따르지 않는 이유는 또 다른 반응이 3a구역에서 시작됨을 의미하는 것이다. 이

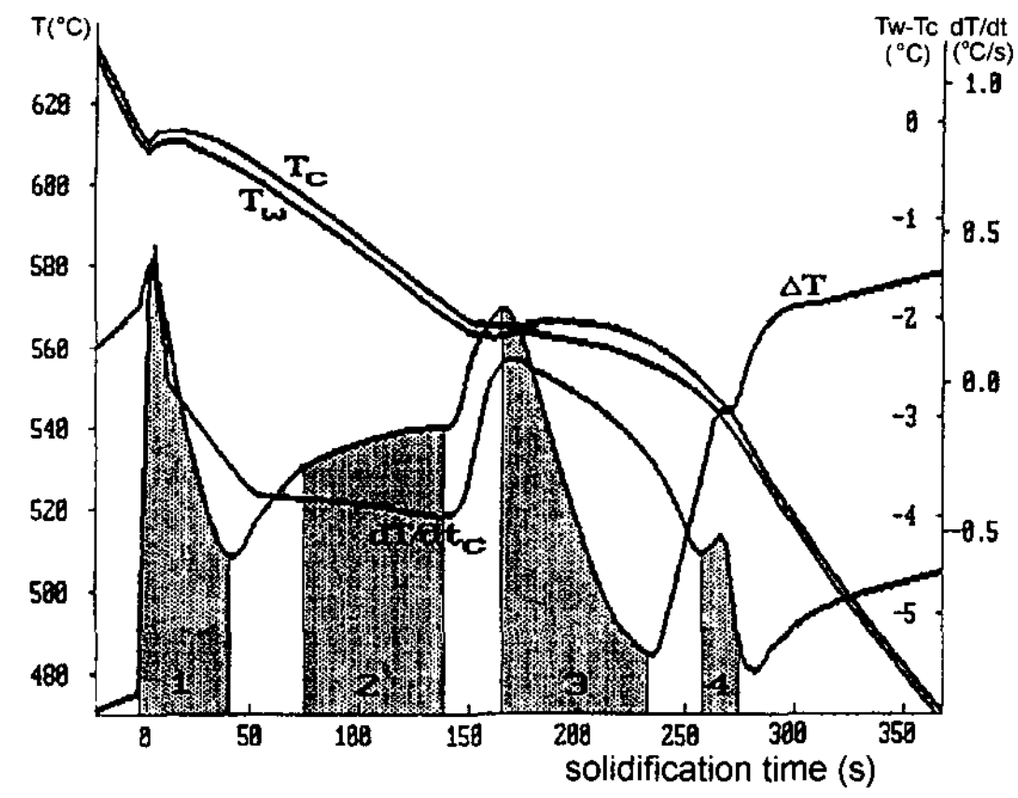


그림 9. A356합금의 열분석 결과.

표 1. A356 합금의 응고반응

Reaction No.	Reaction
1	Development of a dendritic network
2a	Liquid → $Al+Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$
2b	Liquid → $Al+Al_5FeSi$
3a	Liquid → $Al+Si+Al_5FeSi$
3b	Liquid+$Al1_5(Fe,Mn)_3Si_2$ → $Al+Si+Al_5FeSi$
4	Liquid → $Al+Si+Mg_2Si$
5*	Liquid → $Al+Si+Mg_2Si+Al_8FeMg_3Si_6$

*Detected only at high cooling rate

반응은 수지상 사이의 액상에서 철(Fe)을 함유한 상이 정출되는 반응이다. 이 반응이 냉각곡선이나 미분곡선에서는 관찰되지 않는다는 것을 주목하면, 열분석시 두 개의 열전대를 사용함으로써 또 다른 정보를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 기타 일련의 반응들(구역 4에서 7)은 위 그림 6에서 설명한 것과 동일하며, 이는 두 그림을 비교하면 더욱 명확히 알 수 있다.

4.3 열분석 곡선의 해석

그림 9는 열분석에 의해 측정한 A356합금의 냉각곡선과 냉각곡선으로부터 계산한 미분곡선 및 온도차곡선을 함께 나타낸 것이다. 그림에서 분석된 4개의 주요 응고반응은 음영으로 표시하였으며, 이때의 반응들은 표 1에 요약하였다[8,10]. Al-Si합금에서 Al과 Si에 대한 열역학적인 상수들은 잘 알려져 있기 때문에 상기의 결과들을 이용할 경우 응고과정은 쉽게 모델화될 수 있다. 또한 기선을 기준으로 열이 빠져나가는

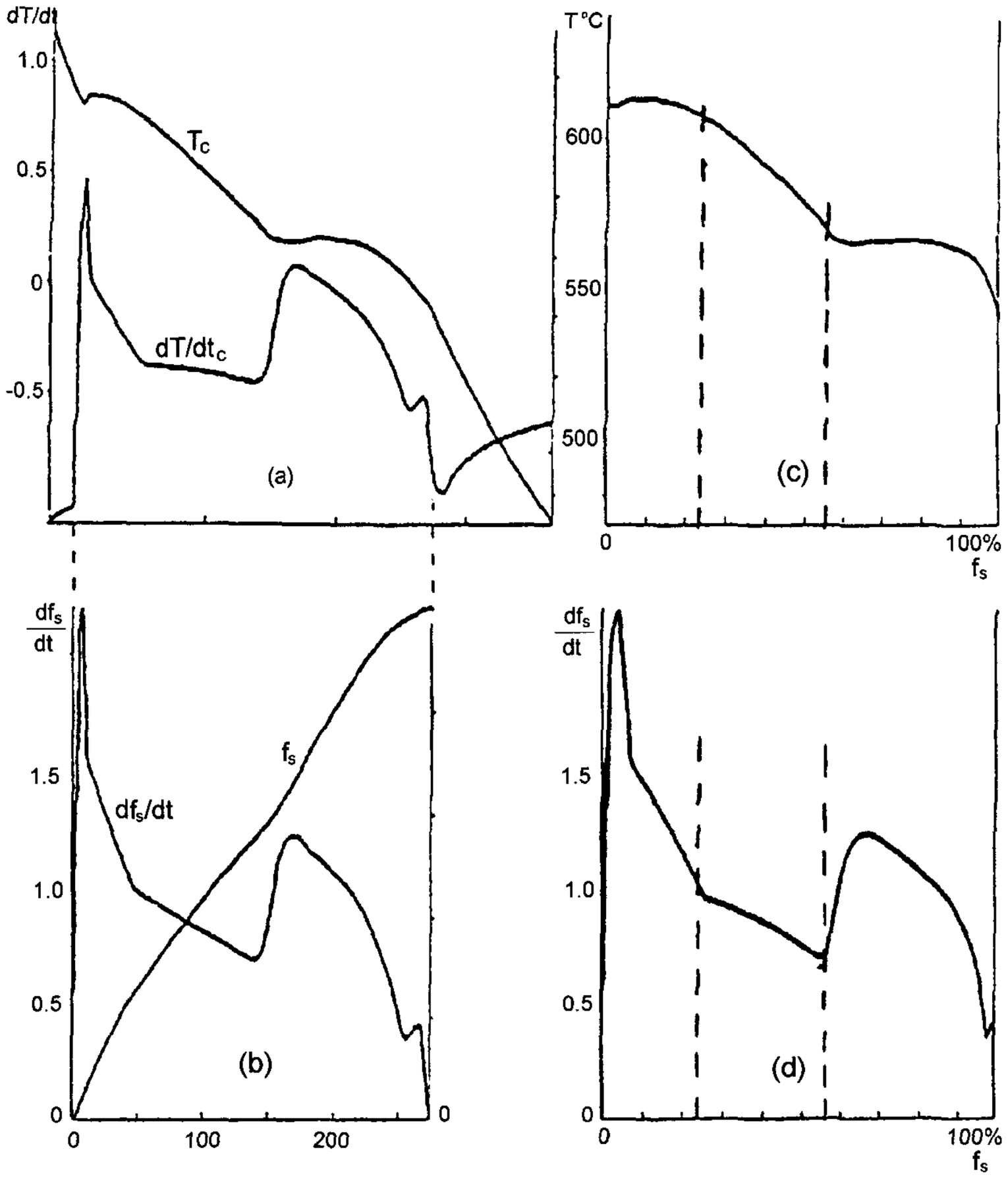


그림 10. 0.6°C/s의 냉각속도로 측정한 A356합금의 열분석 곡선 (a) 샘플의 중앙에서 측정한 냉각곡선 및 미분곡선 (b) 시간에 따른 응고비율 (f_S) 및 응고속도 변화 곡선 (c) 온도에 따른 응고비율 변화 곡선 (d) 응고비율에 따른 상의 형성 속도 곡선.

모든 속도를 쉽게 알 수 있으므로, 샘플의 응고비율(f_S)은 어떤 시간에서도 쉽게 계산될 수 있다[7]. 이러한 계산 결과들은 그림 10에서 다양하게 보여진다[8]. 여기서 가장 주목할 만한 것은 응고과정동안 국부적인 응고속도가 상당히 다양하다는 사실이다. 또한 시간과 온도에 따라 액상이 주형을 어떻게 채우느냐 하는 방법이 더욱 자세히 표현 될 수 도 있다. 위에서 언급했듯이 이 합금은 35초 시간경과시 알루미늄 수지상들에 의해 주형을 완전히 채우게 된다. 이때 그림 10(d)로부터 f_S가 0.23이고, 그림 10(c)로 부터 주형내 이 점에서의 온도가 600°C정도로 상당히 높음을 알 수 있다. 또한 f_S가 0.58이고 온도가 566°C 일 때 공정 Si은 처음으로 형성됨을 알 수 있다. 열분석 곡선의 미분곡선을 계산하고 주형내에서 열파동의 진행을 열전대를 이용하여 측정함으로써 액상의 응고가 주형 내에서 어떻게 전개되는지를 훨씬 더 자세히 이해할 수 있다.

5. 열분석의 응용

5.1 결정립 크기

5.1.1 미세화제를 첨가하지 않은 용탕

상업용 순 알루미늄은 자연적으로 단위 체적당 제한된 수의 핵생성 입자들(particles)을 함유한다. 그러나 이러한 입자들은 핵생성 잠재력(nucleation potency)을 거의 가지고 있지 않아 3~4°C정도의 높은 과냉이 있을 경우 핵으로서 작용할 수 있다[4]. 그림 11은 용탕

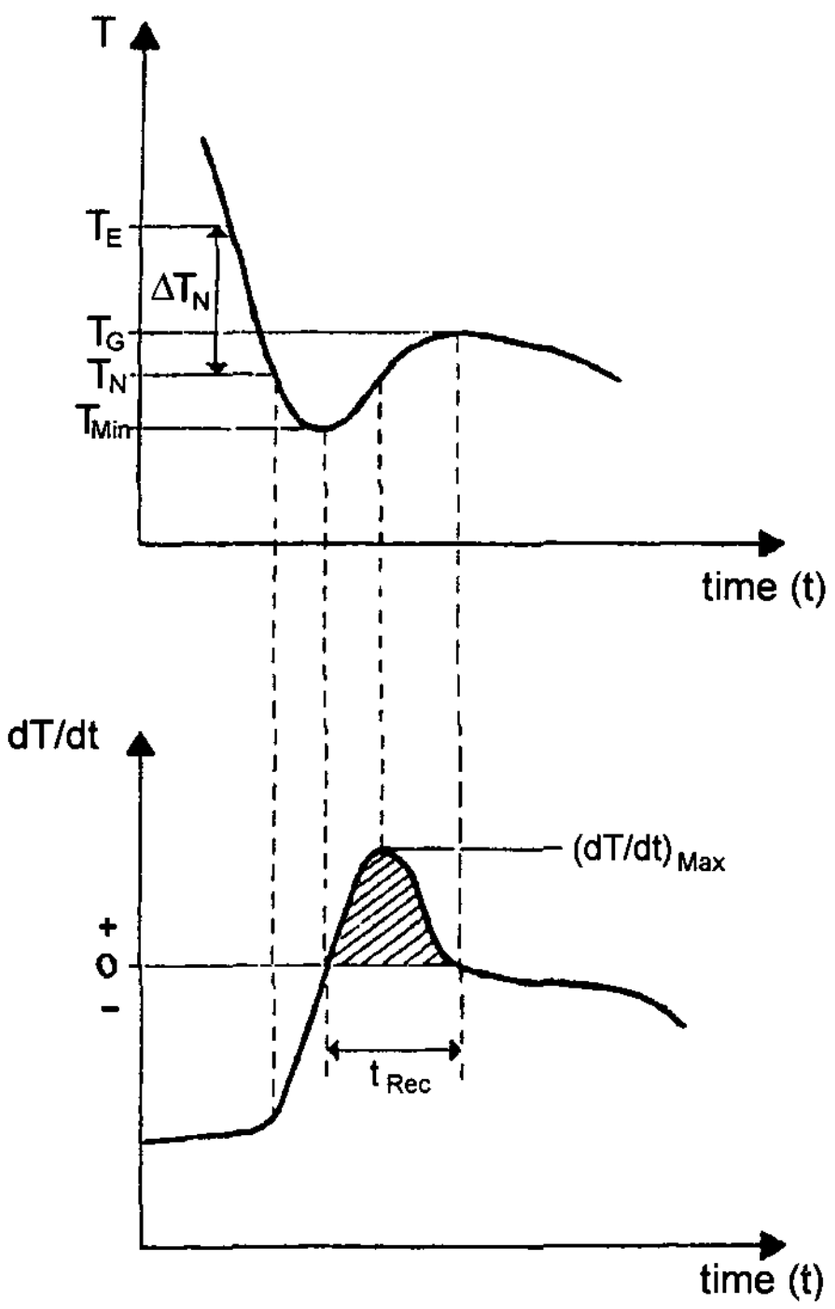


그림 11. 주조재의 주형 벽 근처에서 얻은 냉각곡선과 미분곡선.

이 가장 효과적으로 냉각되는 주형벽 가까이에서 열분석한 냉각곡선의 첫 번째 부분(초정 Al수지상의 성장 부분)이다[10]. 여기에서 열분석 곡선상에 나타나는 점(point)들과 의미는 다음과 같다.

T_E : 평형 액상선의 온도

T_G : 용탕의 안정상태 성장온도

T_N : 핵 생성의 시작. T_N은 용탕에 존재하는 핵생성 입자의 잠재력(potency)이라고 일컬어진다. 그림에서 알 수 있듯이 이 점은 미분값의 갑작스런 변화가 발생되는 부분이다.

T_{Min} : 새롭게 핵생성된 결정들로부터 유리(liberation)된 잠열과 샘플로부터 외부로 방출되는 열이 균형을 이루는 점(point)이다. 이후 용탕은 사실상 안정상태 성장온도(T_G)까지 가열된다. 이때 가열을 위해 필요한 시간주기를 재휘(recalescence)의 시간주기(t_{Rec})라고 부른다.

실제 주조에서 주형 벽과 접촉된 부분들은 중심부에 비하여 충분한 과냉을 일으킬 수 있기 때문에 새로운 알루미늄 입자들이 핵생성 될 수 있는 부분들이다. 이렇게 주형 벽을 중심으로 핵생성된 입자들은 상당한

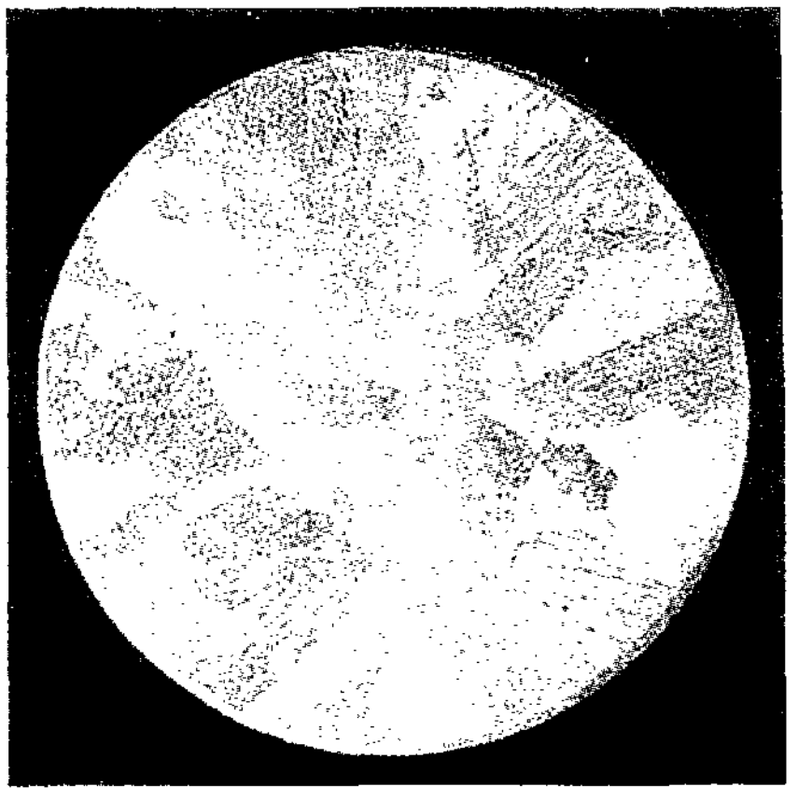


그림 12. 미세화제를 첨가하지 않은 샘플의 조대한 결정립.

크기로 성장되면서 재휘현상을 발생시키며, 전체내부의 액상온도는 실제 성장온도(T_G)까지 이르게 된다. 이에 따라 또 다른 새로운 알루미늄 입자들은 핵생성 될 수 없다. 따라서 응고는 최초로 핵생성된 소수 입자의 성장에 의해서 진행되기 때문에 미세화 처리되지 않은 합금은 조대한 결정립을 가지게 된다(그림 12). 주어진 조성과 한정된 체적의 샘플에서 미분곡선의 플러스(+) 부분(곡선의 빗금친 부분), 미분곡선의 최대값($(dT/dt)_{Max}$), 재휘의 시간주기(t_{Rec}또는 t로 표현)는 핵생성 될 수 있는 입자들의 수에 연관된다. 이에 대한 더욱 자세한 사항들은 아래에서 설명될 것이다.

5.1.2 미세화제를 첨가한 용탕

사형주조와 같이 느린 냉각속도에서 Al-Si합금의 성장과냉(ΔT_G)은 1~2°C이다. 위에서 언급했듯이 알루미늄 합금에 자연적으로 존재되는 핵생성 입자들은 3~4°C의 과냉이 있어야 활성화될 수 있기 때문에, 사형주조한 Al-Si합금은 조대한 결정립을 가지고 성장된다. 그러나 높은 핵생성 잠재력을 가지고 있는 입자인 Ti-B 또는 탄화물(단지 0.1~0.2°C의 과냉에서도 활성화됨)이 Al-Si합금에 첨가되면 그림 13과 같은 종류의 냉각 곡선이 얻어진다[10-11].

곡선에서 보여지는 것처럼 평형 성장온도(T_G)이상에서 핵생성(T_N)이 시작된다. 이것은 주형의 냉각 벽에 처음으로 접촉된 용탕에서 뿐만 아니라 주형 내부로 성장되는 결정의 전방에 있는 액상에서도 새로운 결정들이 핵형성 됨을 의미한다. 그림 14는 $Al_3\%Ti_3\%B$ 모합금이 첨가된 샘플의 미세한 결정립을 보이고 있는 것이다. 이는 작은 과냉도에서도 많은 수의 알루미늄

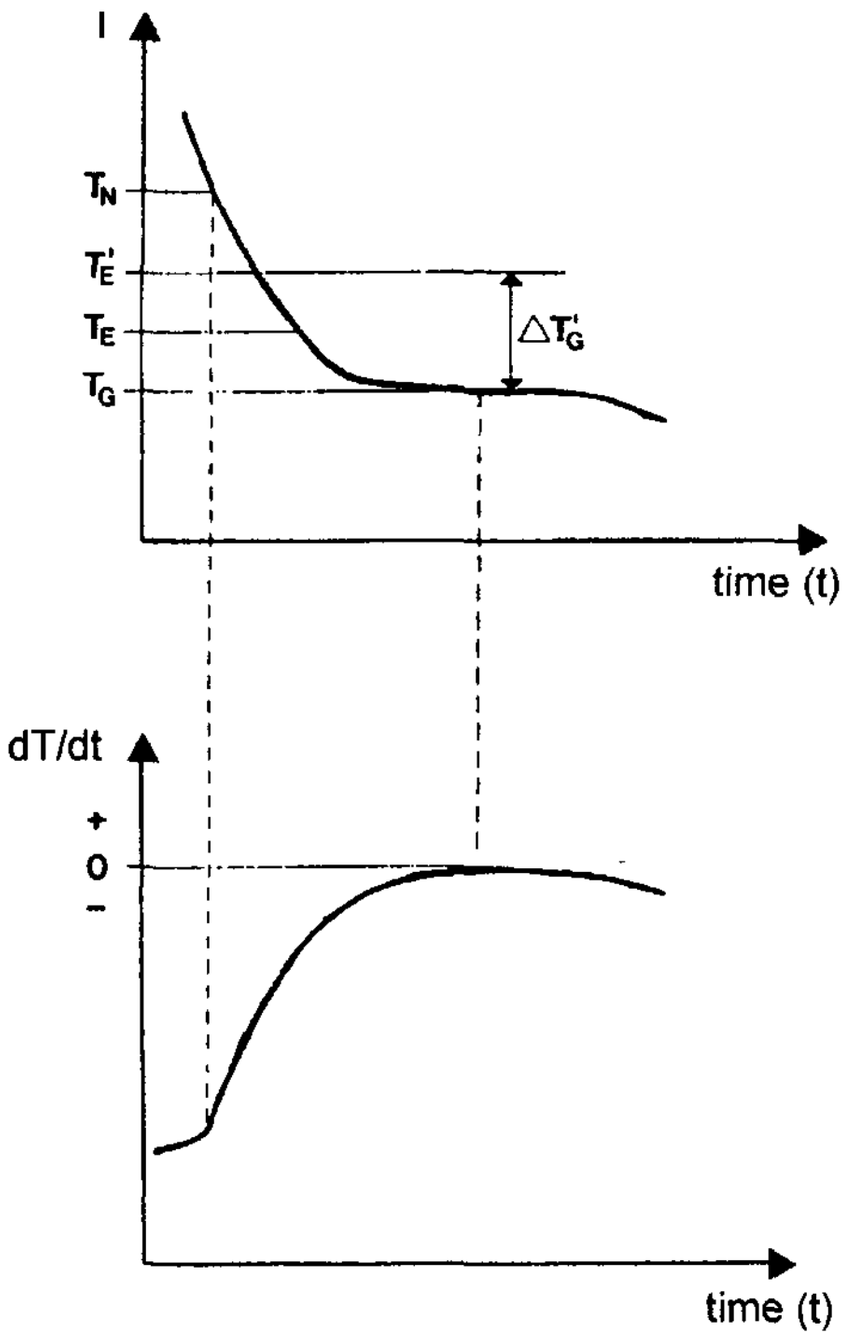


그림 13. Ti-B 모합금을 첨가한 샘플의 냉각곡선과 미분곡선.

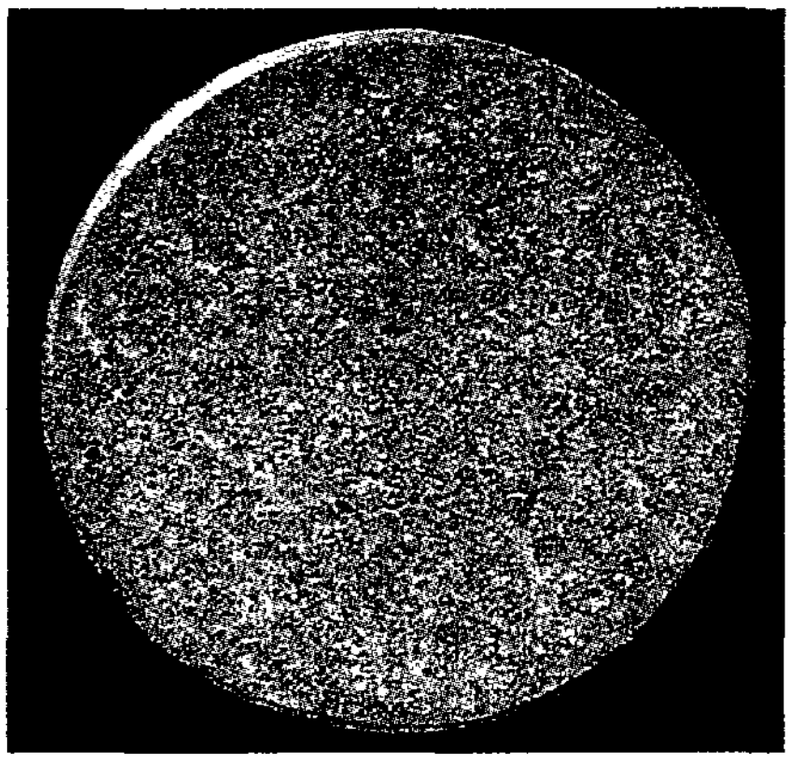


그림 14. Ti-B모합금을 첨가한 샘플의 미세한 결정립.

결정을 효과적으로 핵생성 시킬 수 있는 입자들을 많이 함유하고 있기 때문이다[10]. 여기에서 다음의 3가지 특징은 주목할 만하다.

1. 핵생성은 평형 액상선 온도(T_E)보다 훨씬 위에서 발생한다.

2. 용탕에 과도한 Ti이 첨가된 경우 합금의 평형 액상선 온도(T_E) 보다 약 10°C정도 높은 새로운 액상선 온도 T_E'을 유발한다.

3. 실질적인 성장 온도에 이르기 전에 과냉은 없으며 이에 따라 재휘현상도 없다.

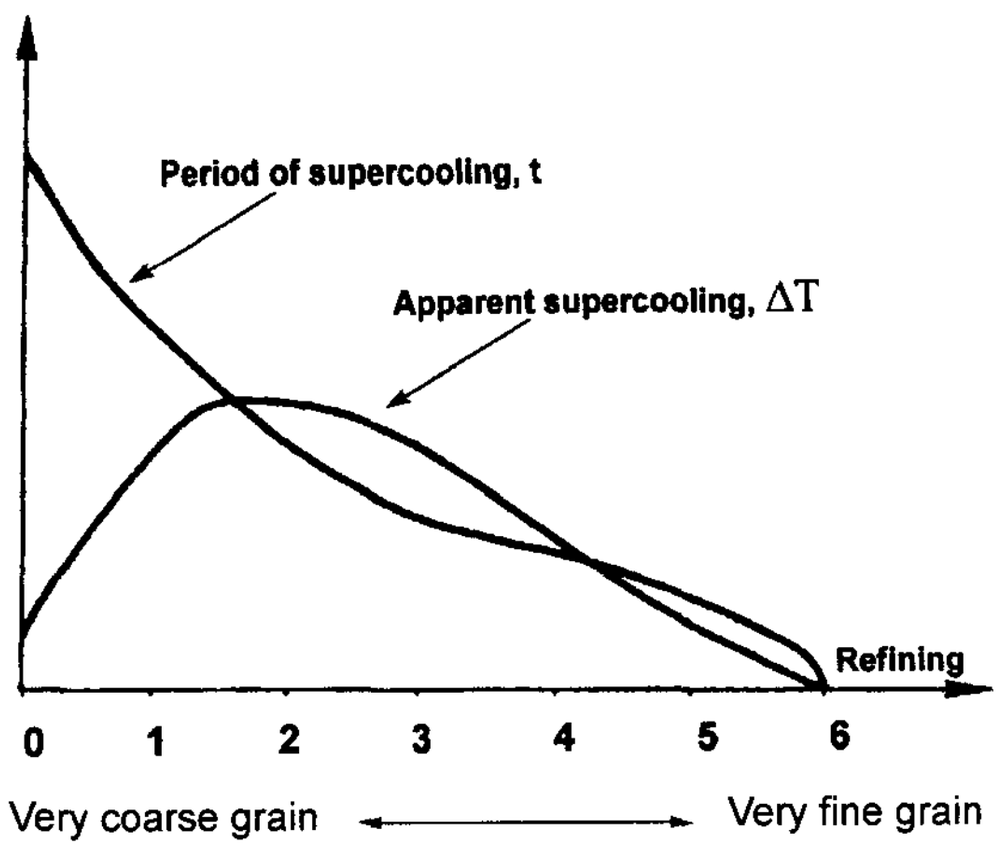


그림 15. 과냉도(ΔT) 및 과냉의 시간주기(t)에 따른 결정립 크기 변화.

열분석에 의한 결정립 크기의 결정은 냉각곡선에서 초정응고가 시작된 부분을 이용한다. 다량의 핵생성 입자가 포함된 용탕(예를 들어 결정립미세화된 용탕)에서는 핵생성에 대한 장애가 적기 때문에 과냉이 거의 없는 냉각곡선이 얻어 진다. 그러나 용탕내에 핵이 적다면 초정 결정립의 응고에 상당한 과냉이 요구되어 진다[9]. 따라서 외견상의 과냉인 ΔT 값이 크면 결정립 크기가 클 것이고 ΔT 값이 0에 가까워지면 결정립이 미세한 재료가 된다.

특히 조대한 결정립 크기를 갖는 합금에 있어서 조금 더 정확하게 결정립 크기를 결정할 수 있는 방법으로는 그림 11에서 t_{Rec}또는 t로 표현되는 외견상 과냉의 주기를 측정하는 방법을 들 수 있다. 결정립 크기가 큰 경우 과냉이 특별히 크지는 않지만 그 시간주기는 증가되는 경향을 갖기 때문에 결정립 크기가 큰 경우 이 방법이 유리하다. 이것은 핵생성에 필요한 시간요인 때문이다. 아공정 Al-Si 합금에 대한 외견상의 과냉과 과냉의 주기, 결정립 크기에 대한 상관관계를 그림 15에 묘사하였다[9]. 좀 더 정교하게 결정립 크기를 결정하기 위해서 많은 분석자들은 이와 같은 자료를 기초로 하는 연산방식을 많이 이용한다.

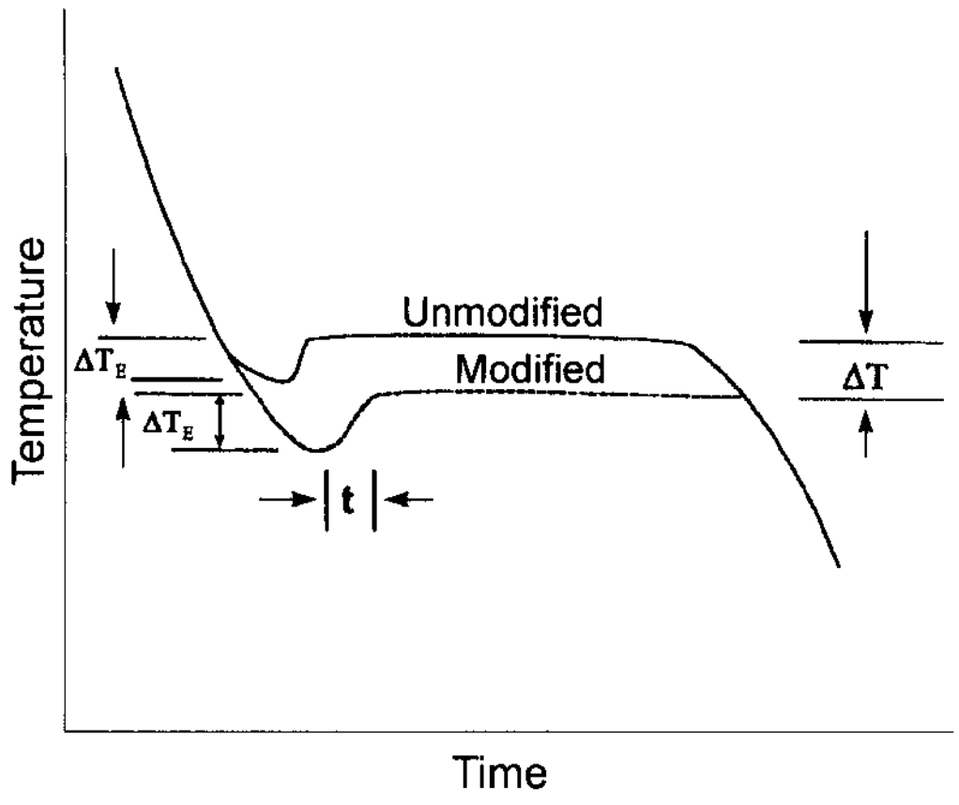


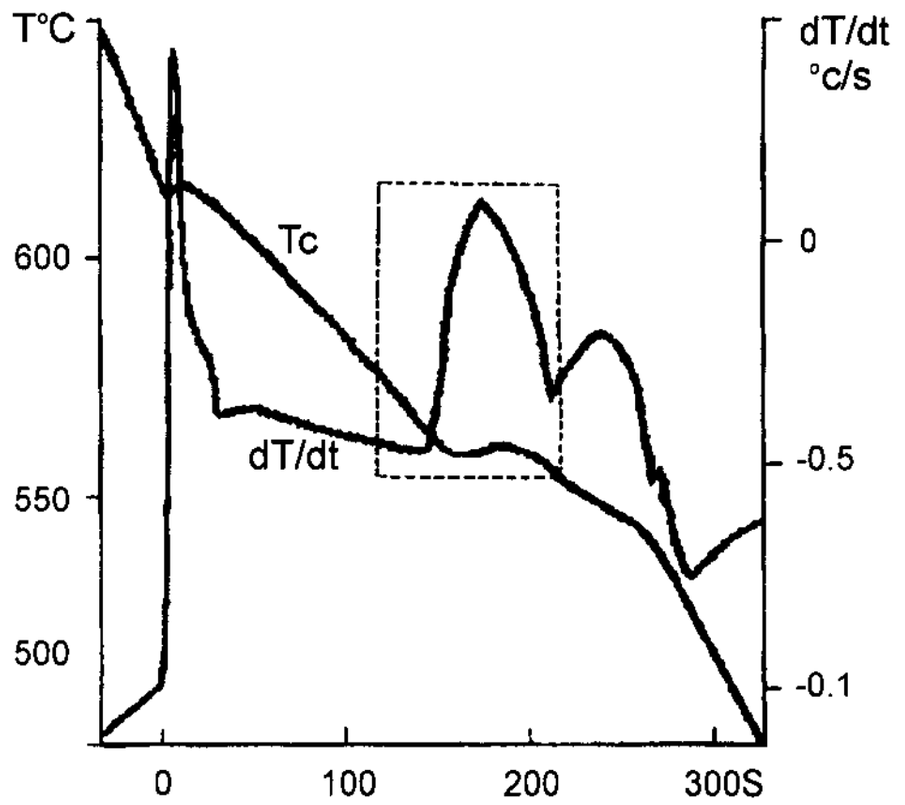
그림 16. 개량처리한 합금과 미개량처리한 합금의 공정부 냉각곡선 비교.

5.2 공정 개량처리

합금을 개량처리할 경우 핵생성온도(T_N), 최소온도(T_{Min}) 및 성장온도(T_G)의 변화가 발생되기 때문에 냉각곡선에 있어서 공정온도는 낮아지고, 공정 핵생성에 필요한 과냉은 증가되며, 과냉의 시간주기는 길어지는 특징을 가지고 있다(그림 16). 여기서 열분석에 의한 공정 Si의 개량처리를 알아보기 이전에 핵생성온도, 최소온도, 성장온도에 대해서 정의해야 할 필요가 있으며, 이는 그림 17의 냉각곡선 및 미분곡선으로부터 쉽게 알 수 있다[10].

핵생성온도(T_N)는 처음 Si 결정이 핵생성되고 성장을 시작하는 점으로써 이는 냉각곡선을 미분한 곡선의 굽혀진 부분에서 잘 나타난다(그림 17(b)). 여기서 굽혀진 부분의 결정은 미분곡선에서 두 곡선의 접선이 만나는 점으로 한다. 또한 최소온도(T_{Min})는 공정반응에서 알루미늄과 함께 새롭게 핵생성된 결정들이 성장과정 동안에 방출한 잠열과 계(system)로부터의 열의 흐름이 균형을 이루는 범위까지 성장해온 점(point)이다. 그리고 성장온도(T_G)는 재휘 이후 잠열의 유리(liberation)가 계(system)로부터의 열 추출을 넘어서는 동안 새로운 열 균형이 얻어지는 부분이다.

A356 합금에서 완전한 개량처리가 이루어지면 미개량처리된 경우보다 공정온도가 6~8°C 정도 낮아진다(그림 18). 공정온도는 쉽게 측정이 가능하므로 주물공장에서 용탕의 개량처리 유무를 알아보기 위해 이러한 방법을 많이 이용한다. 일반적으로 이 양을 ΔT라고 하며 미개량처리된 경우부터 과개량처리된 경우까지 미



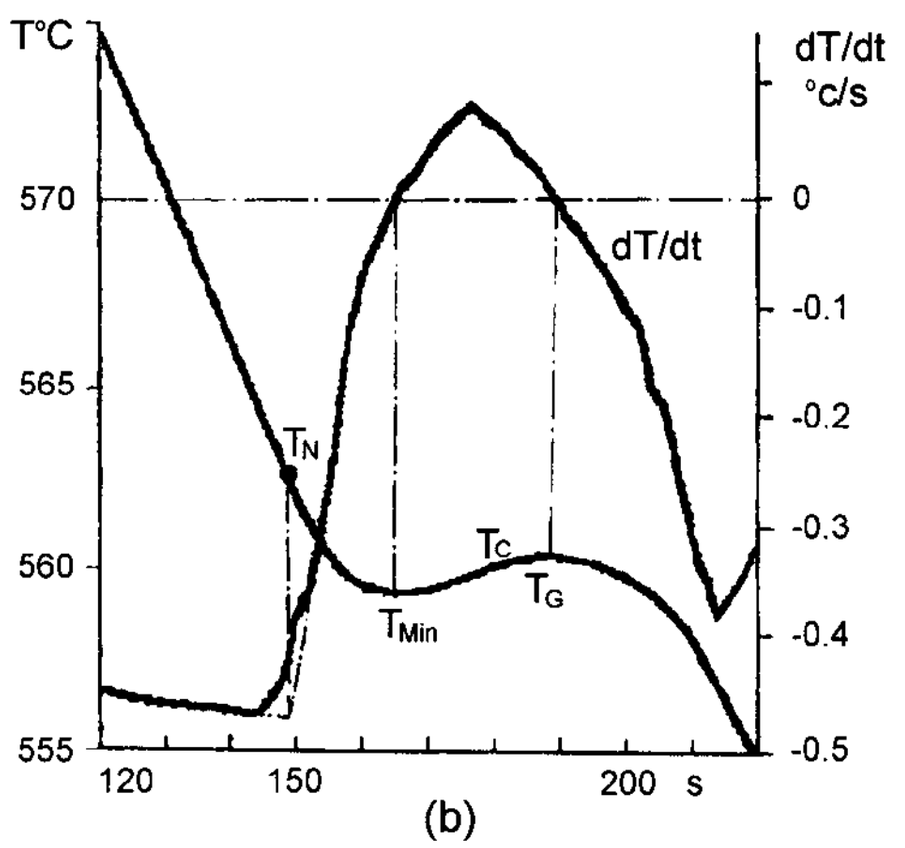


그림 17. A356합금으로부터 얻은 냉각곡선(a)및 공정반응이 일어나는 부분의 확대(b).

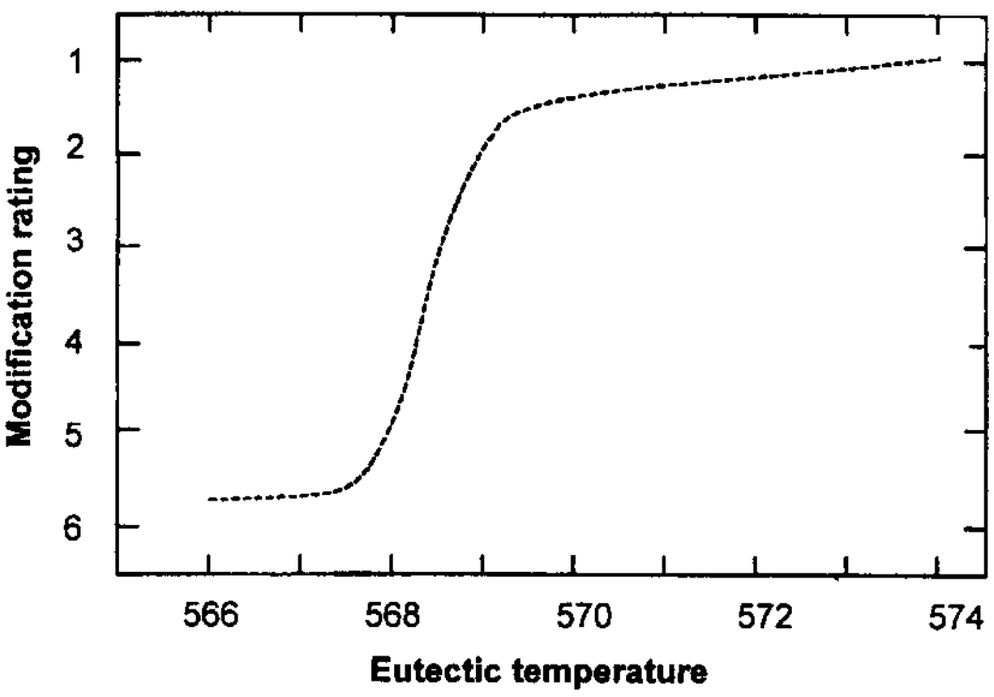


그림 18. A356합금의 개량처리율 및 공정온도 변화.

세조직의 변화에 대해 이러한 값을 계산한 예는 표 2와 같다[12].

표 2. A356합금의 개량처리에 미치는 과냉의 변화.

Structure	Eutectic nucleationtemp. T_N (°C)	Eutectic growthtemp. T_G (°C)	Undercooling $\Delta T_E = T_G - T_N$	Undercooling $\Delta T = T_E$ (nonmodified)-T_E (°C)
Non-modified	573.7	576.2	2.5	0
Under-modified	569.1	573.4	4.3	2.8
Modified	568.8	572.2	3.6	4.0
Modified	568.5	571.9	3.4	4.3
Modified	568.5	571.7	3.2	4.5
Over-modified	570.2	571.7	1.5	4.5
Over-modified	571.7	572.5	0.8	3.7

실제적으로 개량처리 조절을 좀 더 정교하게 하기 위해 열분석이 이용될 수 있다[4]. 만일 공정온도 저하만이 적정한 개량처리의 기준으로 이용된다면 과개량처리된 조직을 알아내는 것은 어렵게 된다. 이는 미개량처리와 개량처리 사이에서 가장 큰 온도 변화가 발생하기 때문이다. 따라서 이 경우 공정응고의 시작에 필요한 핵생성온도(T_N)를 고려하는 것이 필요하다. 개량처리가 이루어짐에 따라 과냉 ΔT_E는 증가하다가 과개량처리됨에 따라 감소하게 된다. 따라서 과개량처리에서 나타난 값($\Delta T_E = 0.8 \sim 1.5$)은 개량처리된 조직에서 나타나는 값($\Delta T_E = 3.2 \sim 3.6$)보다 상당히 낮으므로 이들을 서로 구분하는 것이 가능하다.

6. 열분석의 적용예

6.1 열분석에 의한 결정립 크기의 판정

주조용 알루미늄 합금의 미세조직 조절을 위해 열분석의 효과를 이용한 흥미로운 예가 그림 19~그림 21에 나타나 있다[10]. 1 kg의 A356합금을 전기저항로를 사용하여 800°C의 온도로 용해 후 미세화 처리제(Al_5Ti_1B 모합금)의 양을 다르게 첨가하여 열분석 및 미세조직 관찰을 실시하였으며, 실험결과를 표 3 및 그림 19에 나타내었다. 미세화제의 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기는 크게 감소되었으며, 과냉은 점차적으로 감소되었다. 또한 동일한 시편에서 주형쪽의 과냉(ΔT_W)이 중심부의 과냉(ΔT_C)보다 다소 적게 나타났다.

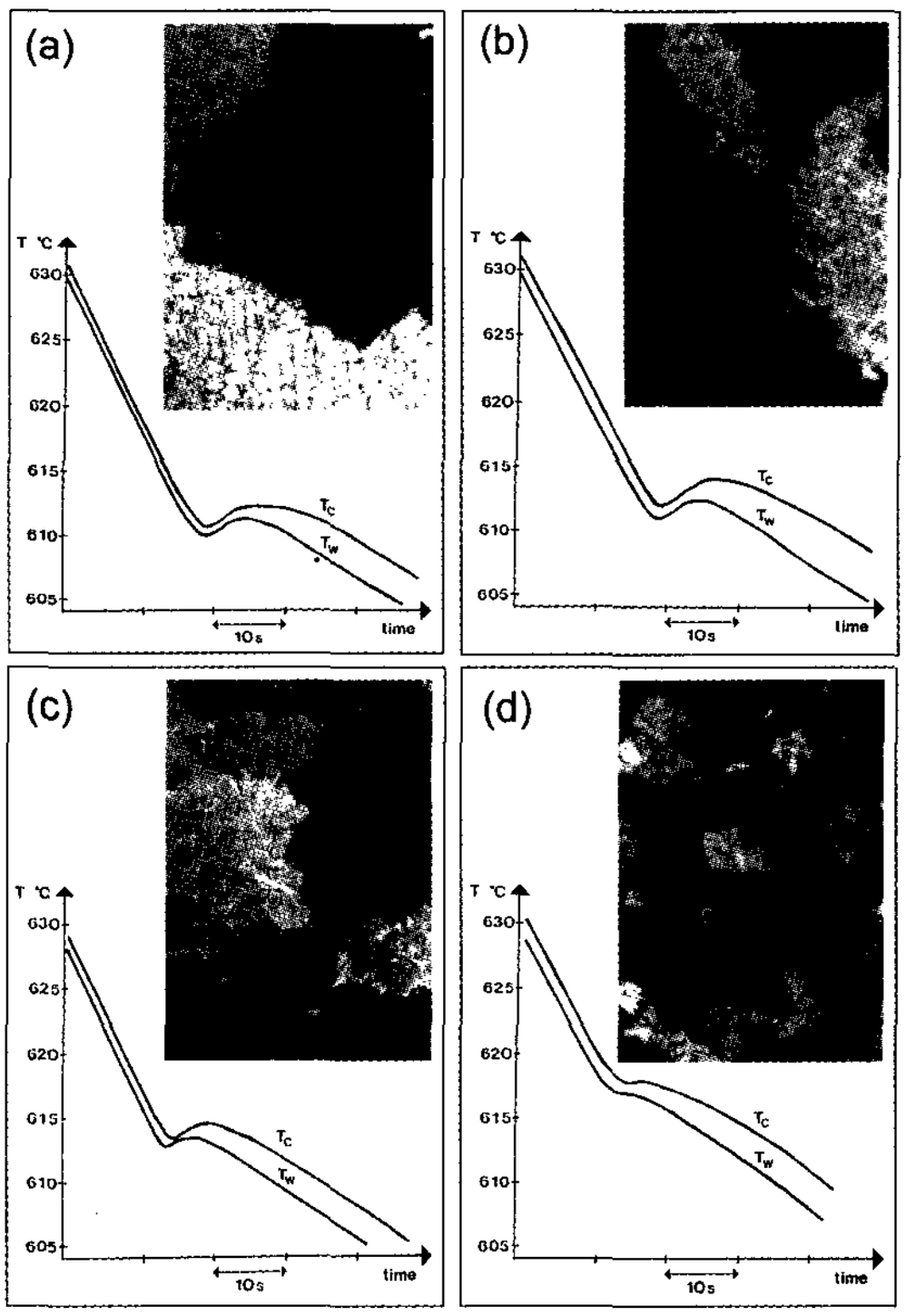


그림 19. 미세화 처리에 따른 A356합금의 미세조직 및 냉각곡선 변화 (×56) (a) 미세화 처리하지 않은 시편, (b) 0.025%Ti 첨가, (c) 0.05%Ti 첨가, (d) 0.1%Ti 첨가.

6.2 열분석에 의한 공정 개량처리의 판정

A356합금을 전기저항로를 사용하여 750°C의 온도로 용해한 후 열분석을 실시하였다. Al-3.5%Sr모합금을 사용하여 A356용탕을 개량처리 후 5분에서 6시간동안의 열분석 결과 및 미세조직을 얻었다. 그림 20 및 그

표 3. 열분석 및 미세조직 관찰결과 요약.

Added amount as wt.%Ti	Grain sizemm	ΔT_w *°C	ΔT_c *°C
-	3.5	1.4	1.6
0.025	1.7	0.7	1.5
0.05	1.0		
0.1	0.5	< 0	0.8

*ΔT_W와 ΔT_C는 시편의 주형에 가까운 측면부와 중심부에서 측정한 과냉.

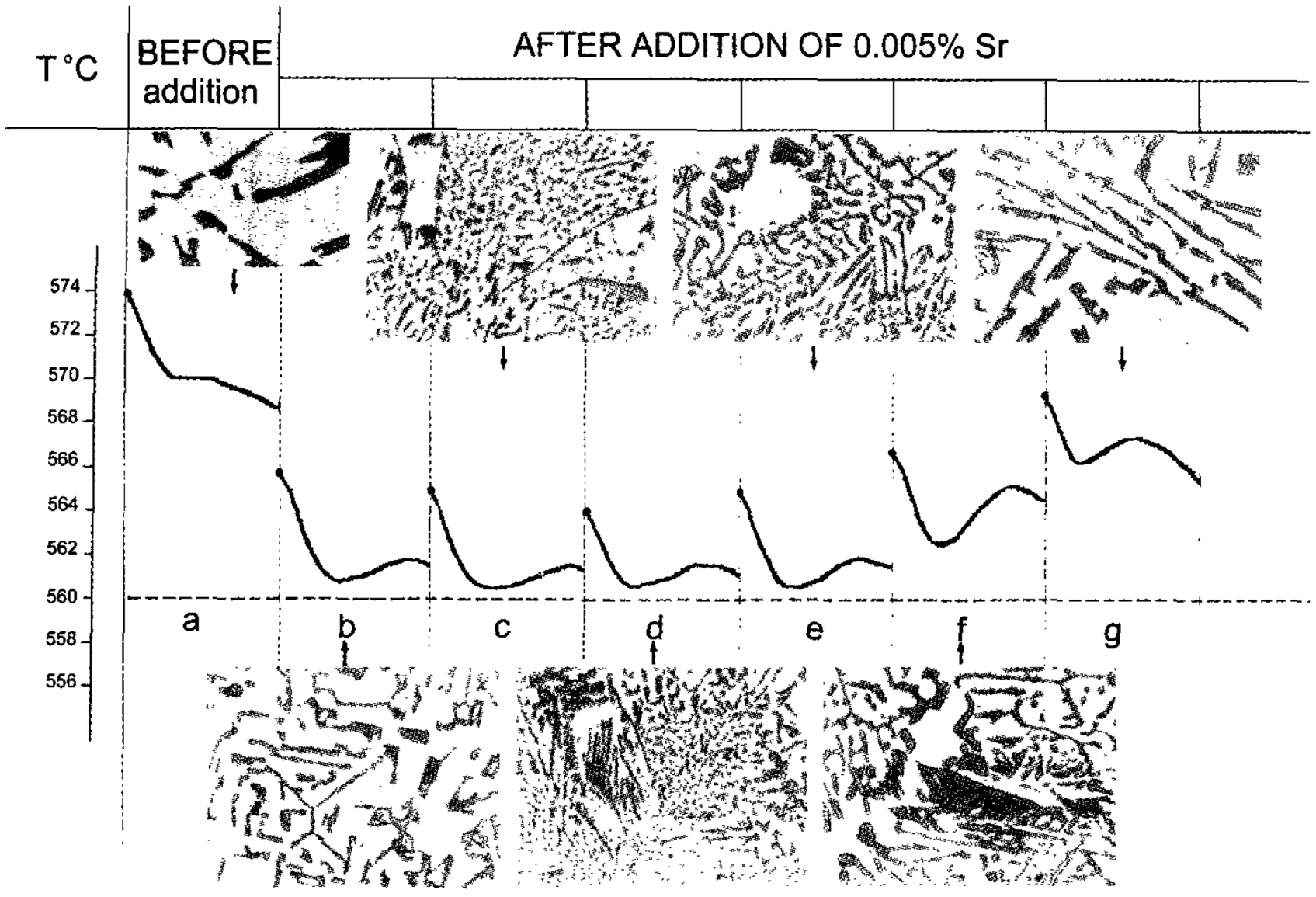


그림 20. 0.005%Sr처리한 A356합금의 용탕유지에 따른 미세조직 및 냉각곡선 변화 (×560).

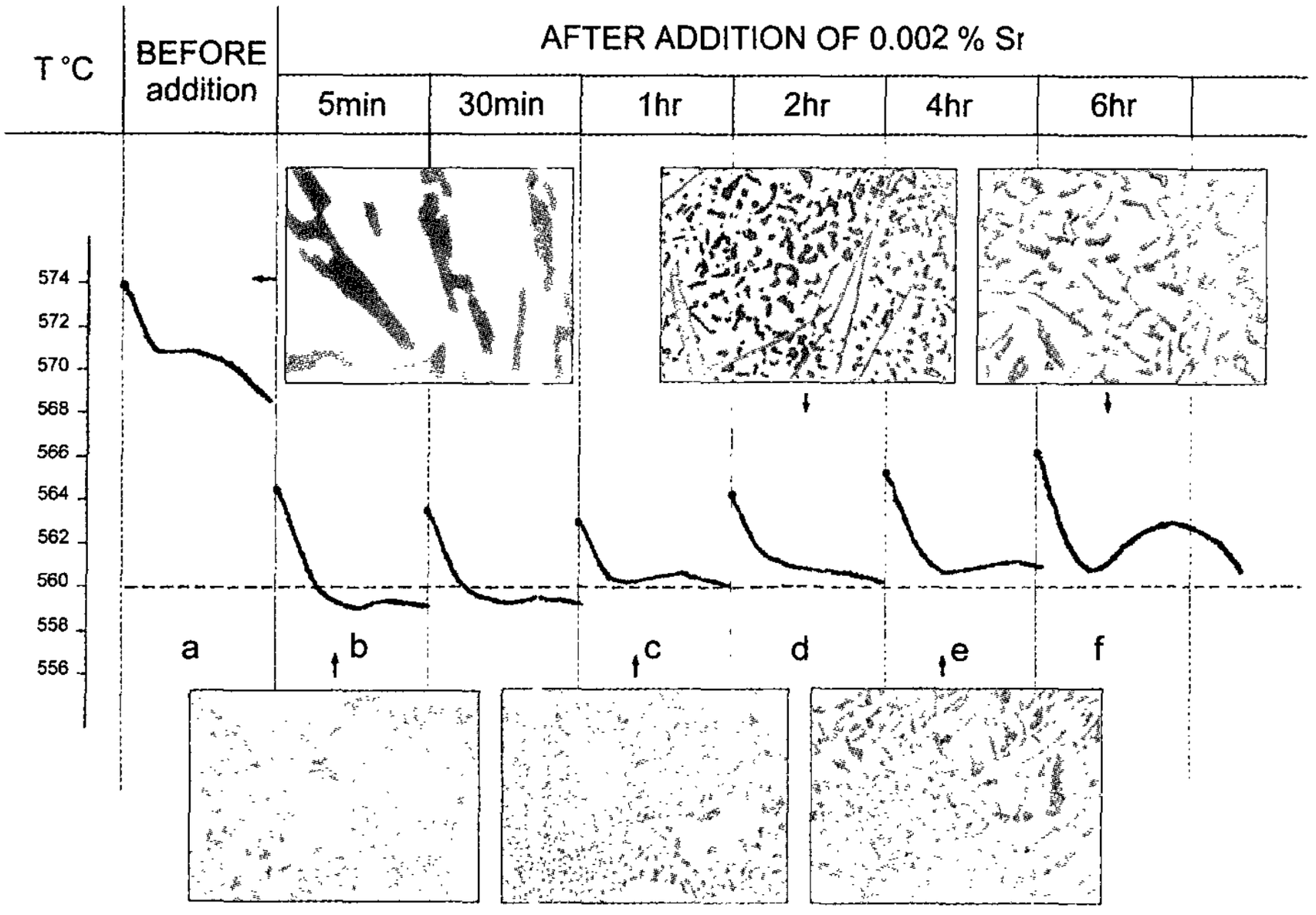


그림 21. 0.02%Sr처리한 A356합금의 용탕유지에 따른 미세조직 및 냉각곡선 변화 (×560).

림 21은 0.005% 및 0.02% Sr개량처리한 A356합금의 미세조직 및 냉각곡선 변화를 시간에 따라 나타낸 것이며, 표 4는 개량처리제의 첨가량 및 용탕 유지시간 변화에 따른 A356합금의 열분석 결과를 요약하여 정리한 것이다[10-13]. 이때 공정의 핵생성온도(T_N)는 점(·)으로 표시되었으며, 표에서 최적의 개량처리 범위는 테두리선으로 표시되었다.

개량처리 정도가 Sr의 첨가량에 따라 뚜렷하게 변화

표 4. 개량처리 전후에 열분한 곡선으로부터 측정한 T_N, T_{Min}, T_G 값 .

Addition level of Sr	Measured temp °C	Before addition	After addition					
			5min	30min	1hr	2hr	4hr	6hr
0.005%	T_N	575	568	567	566	567	569	572
	T_{Min}	571	563	563	563	563	565	569
	T_G	571	564	564	564	564	567	570
0.01%	T_N	576	-	564	563	562	566	567
	T_{Min}	571	-	561	561	559	562	562
	T_G	571	-	561	561	559	563	563
0.02%	T_N	574	565	564	563	565	566	567
	T_{Min}	571	560	560	561	562	562	562
	T_G	571	560	560	561	562	562	562
0.05%	T_N	574	565	565	564	566	565	565
	T_{Min}	571	561	561	561	563	562	561
	T_G	571	562	561	561	564	563	563

하지 않는다는 사실은 흥미로우나, 개량처리제를 소량 첨가하면 이의 소실속도가 매우 빠름을 알 수 있다. 상기의 그림 및 표의 정보로부터 개량처리를 함으로써 다음의 사실을 알 수 있다. ① 공정의 핵생성온도(T_N) 및 성장온도(T_G)는 개량처리제를 첨가함에 따라 약 10°C정도 감소됨을 알 수 있다. ② 공정의 핵생성온도(T_N)는 잠복기(incubation period)이후 가장 낮은 값을 나타내었다(30분~2시간). ③ 최적의 개량처리가 이루어 질 때 냉각곡선은 평탄하거나 약간 기울어진 평탄부를 보였다. ④ 개량처리제 소실이 발생한 직후부터 공정의 핵생성온도(T_N) 및 성장온도(T_G)는 증가되었으며, 재휘는 점차적으로 크게 나타났다. 또한 개량처리 효과가 최적인 시간동안 냉각곡선은 다음을 사실을 나타내었다. ① 565°C이하의 낮은 핵생성온도(T_N)를 갖는다. ② 562°C이하의 낮은 성장온도(T_G)를 나타낸다. ③ 재휘현상은 거의 나타나지 않는다(T_G-T_{Min} < 1°C). 이상의 결과로부터 주물 생산자들은 주물의 질을 조절하는 방안으로서 화학분석과 더불어 열분석을 이용하여 미세조직을 보증하는 개념을 계속적으로 발전시켜야 할 것이다.

7. 맺음말

Al-Si합금에 있어 용탕처리 공정은 주조품의 질을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 그러나 용탕을 장시간 유지할 경우 용탕처리제는 산화 및 기화등에 의하여 쉽게 소실되기 때문에 용탕의 질이 계속적으로 변화되어 실제적으로 이의 관리가 매우 어렵게 된다. 현재까지 용탕처리의 정도를 결정하기 위하여 성분분석 및 미세조직학적으로 평가하는 방법이 흔히 사용되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 상당한 시간을 필요로 하기 때문에 이 시간 동안 용탕의 질이 크게 저하될 뿐만 아니라 많은 양의 불량품을 생산할 수 있는 문제점을 가지고 있다. 더구나 많은 주물공장에서는 이러한 평가설비 및 평가기술을 가진 전문인력이 부족한 실정이다. 그러나 열분석법을 이용하여 용탕의 질을 평가할 경우 주조전에 용탕의 질을 신속하게 평가할 수 있으며, 열분석법에 대한 기본지식 및 자료를 가지고 있으면 누구나 쉽게 용탕의 질을 판별할 수 있는 장점을 가지고있다. 따라서 앞으로 국내에서 이러한 열분석법의 이해와 연구의욕이 증진되어 우수한 연구성과가 발표될 것을 기대하며, 가까운 미래에 현장에서 용탕관리의 수단으로서 많이 이용될 것을 믿어 의심치 않는다.

참고문헌

[1] J. E. Gruzleski and B. M. Closset : The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys, The American Foundrymen's Society, Inc., (1990)
[2] R. J. Moreau : Measurement and Control in Liquid Metal Processing, Martinus Nijhoff Publishers, (1987)
[3] C. M. Yen, W. J. Evans and R. S. Cole : AFS Trans., 98 (1985) 199
[4] A. Cibula : J. Inst. Metals, 80 (1951~1952) 1
[5] P. B. Crossley and L. F. Mondolfo : Modern Casting, 49 (1966) 53

[6] L. Backerud and B. Chalmers : Trans Met Soc. AIME, 245 (1969) 809
[7] Lennart Backerud, Ella Krol and Jarmo Tamminen : Solidification Characteristics of Aluminum Alloys - Volume 1. Wrought Alloys, AFS/Skanaluminium, (1986)
[8] S. L. Backerud and G. K. Sigworth : AFS Trans., 97 (1989) 459
[9] E. Fras, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko and H.F. Lopez : AFS Trans., 101 (1993) 505
[10] Lennart Backerud, Guocai Chai and Jarmo Tamminen : Solidification Characteristics of Aluminum Alloys - Volume 2. Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, (1990)
[11] J. Charbonnier : AFS Trans., 92 (1984) 907
[12] S. Argyropoulos, B. Closset, J.E. Gruzleski and H. Oger : AFS Trans., 91 (1983) 351
[13] J. K. Lee and M. H. Kim : J. of Kor. Foundrymen's Soc., 19 (1999) 291