

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

소실모형 주조시 알루미늄 합금 용탕의 수소 용해에 관한 연구

신승렬 · 최현진* · 이경환* · 이진형†

Hydrogen Gas Pick-Up of Al-alloy Melt During Lost Foam Casting

Seung-Ryoul Shin, Hyun-Jin Choi*, Kyong-Whoan Lee* and Zin-Hyoung Lee†

Abstract

The hydrogen gas pick-up problem that can occur during Lost Foam Casting was investigated by reduced pressure test and practical Lost Foam Casting. The proper test pressure of reduced pressure test was determined by experiments not to use polystyrene and gas contents of the melt were calculated from density measurement results. The results showed that the hydrogen pick-up increased with the increased amount of polystyrene that was replaced by melt. The hydrogen pick-up was larger in the case of no degassed melt than that of degassed melt. So the hydrogen pick-up depended on the initial hydrogen content of the melt and the contact time of the melt with the decomposed gas phase. The mold evacuation decreased the hydrogen pick up and increased the flow length of melt during Lost Foam Casting. And the error of calculated hydrogen pick-up was calculated by numerical method.

(Received June 12, 2002)

Key words: Lost Foam Casting, Hydrogen Pick-Up, Aluminum Alloy, Polystyrene, Reduced Pressure Test.

1. 서 론

소실모형주조(Lost Foam Casting Process)는 복잡한 형상을 가진 산업용 주물 부품들의 생산에 있어서 현재 전세계적으로 선호되고 있는 주조방법 중의 하나이며, EPC(evaporative pattern casting process)라고도 불려지고 있다. LFC는 kg당 생산원가는 더 높으나 코어를 생략할 수 있고, 주물 설계를 바꾸어 절삭가공, 조립 등에서 절약할 수 있으므로 종래의 주조법에 비하여 주조공정이 간소할 뿐만 아니라 Near-net shape로 대량생산이 가능하여 최종 제품의 단가를 줄일 수 있다.

현재 소실모형주조에 의해서 가장 많이 생산되어지고 있는 Al-base 자동차용 주물품으로는 Inlet manifold를 들 수 있으며, 이외에도 Brake pump housing, Cylinder head, Engine block(four cycle-four stroke) 등이 이 주조법에 의해서 생산되어지고 있다. 또한 Lost Foam Casting Process는 Exhaust manifold, Brake

caliper, Brake disk 등의 자동차용 주물품 생산에도 많이 활용되어지고 있고, 특히 최근에는 자동차용 Al 복합재료 주물품들의 생산에도 Lost Foam Casting Process의 활용이 적극 검토되고 있다[1].

LFC에 주로 사용되는 재료인 폴리스티렌은 Fig. 1의 분자구조를 가지며 탄소 92 wt%, 수소 8 wt%로 구성되어 있다. 폴리스티렌을 구성하는 벤젠환은 비교적 안정한 구조로써 라디칼($\text{CH}=\text{CH}_2$)이 먼저 분해하는 경향이 커서 잔류하는 벤젠환은 C_6H_5 이고, 이것이 철계 합금의 주조에 탄소계 결합을 일으키는 것으로 알려져 왔으며, 결과적으로 PMMA(PolyMethylMethAcrylate)와 PS(PolyStyrene)의 중합체가 철계 합금의 주조를 위해 개발되었다[2,3]. 그러나 폴리스티렌은 다량의 수소원자도 포함하고 있으므로 수소분자로 분해될 경우 특히 수소를 잘 흡수하는 Al 합금을 주조할 경우에는 수소결합을 야기시킬 것으로 판단된다. 그러나 아직까지 이에 대한 연구가 미비한 상태이므로 본 연구에서

한국과학기술원(Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST)

*한국생산기술연구원(Korea Institute of Industrial Technology)

†E-mail : zhlee@kaist.ac.kr

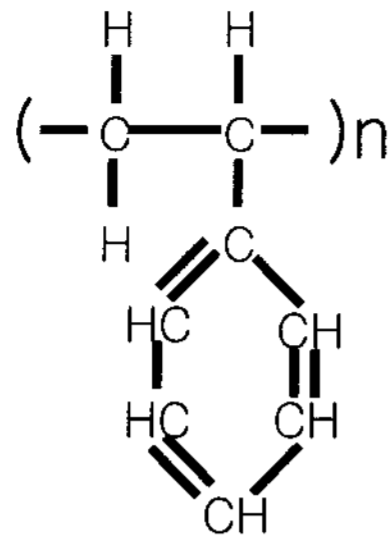


Fig. 1. The polymer structure of polystyrene polymer[2]

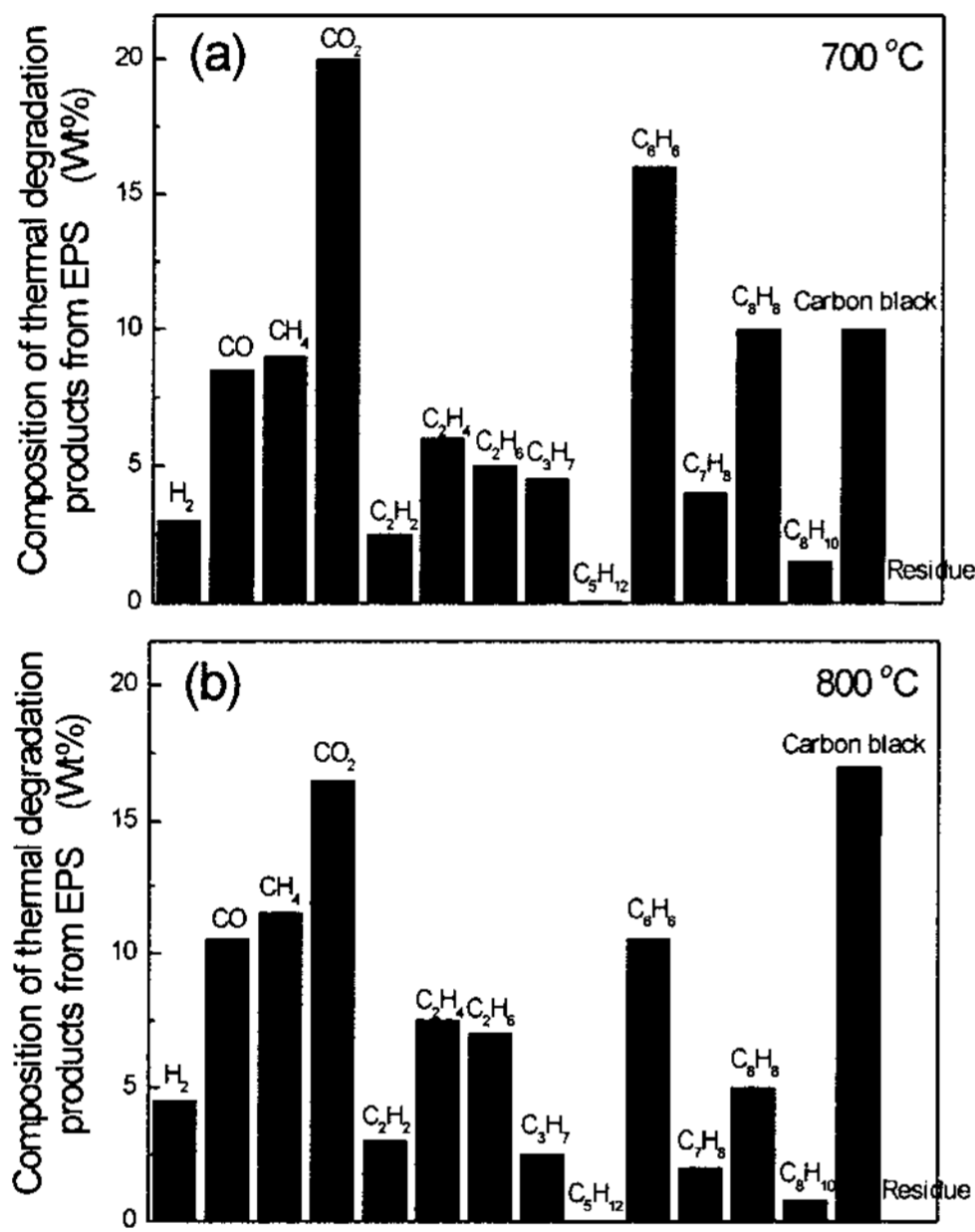


Fig. 2. Composition of thermal degradation products from EPS (in wt%) at 700°C and 800°C [4]

는 LFC에서 발생하는 가스가 알루미늄 합금의 기포결함에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2에 Al합금의 주조온도구간인 700°C와 800°C에서 분해되는 가스의 종류와 양을 나타내었고, 700°C에서 800°C로 증가함에 따라 수소가스의 양이 상대적으로 증가하고, 고분자량의 기체가 감소하는 대신에 상대적으로 저분자량의 기체가 증가하는 것을 알 수 있다.[4]

2. 실험방법

2.1 감압 응고시험(Straube-Pfeiffer-Test)

감압 응고시험은 Al 주조공장에서 수소 가스량을 측

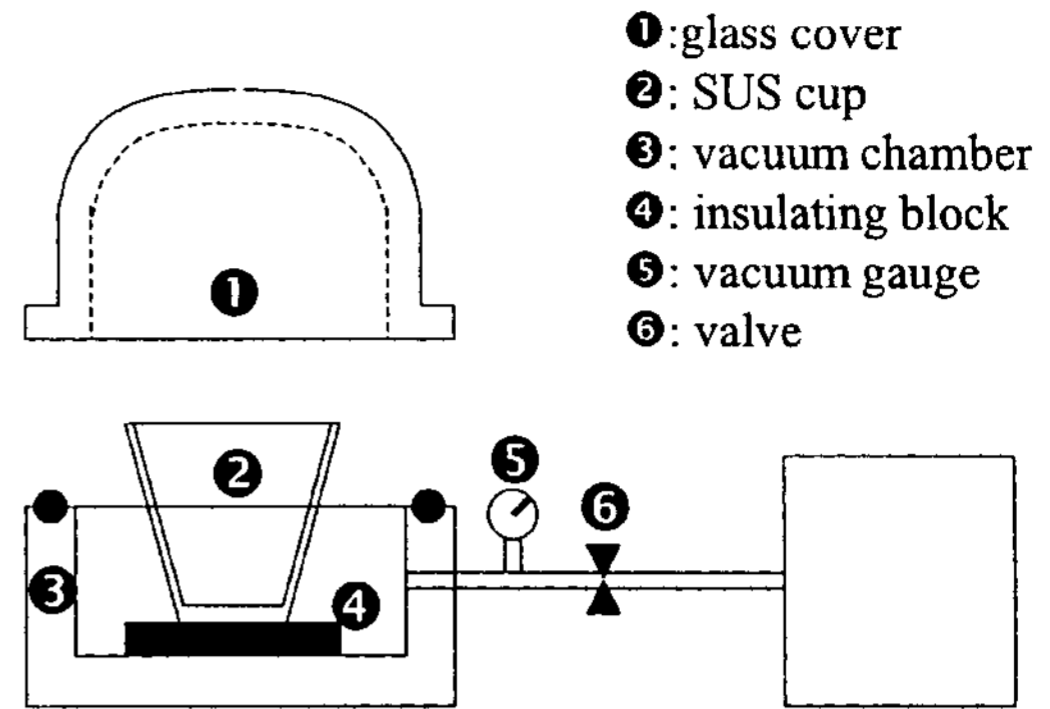


Fig. 3. The schematic apparatus of reduced pressure test set.

정하기 위하여 널리 사용되는 방법으로 기공 형성을 크게 하기 위해서 부분 진공 하에서 시편을 응고시켜 대기압에서 응고가 진행된 경우보다 더욱 기포가 많은 시편을 제조하는 시험이다. 이것은 용탕 안에 실제적으로 용해된 수소의 양에 대한 밀도측정의 민감성을 향상시키는 효과를 갖는데, Fig. 3에 본 실험에서 사용된 감압 시험용 장치의 대략도를 나타내었다. 시편을 응고시킬 주형으로 1 mm 두께의 SUS 컵을 사용하였으며, 250 g 정도의 A356합금을 주입할 수 있고, BN 분말을 주형 벽에 0.2 mm 두께로 코팅하였다. 이렇게 준비된 주형을 챔버내에 위치시키고, 밀도와 무게가 측정된 폴리스티렌 조각을 SUS컵에 넣고, 원하는 온도로 용해된 금속을 100 g 주입한 후 즉시 원하는 압력으로 감압하여 응고시켰다. 적정감압압력은 시편을 여러 압력의 감압 하에서 응고시킨 후 Open pore가 생기지 않으며 밀도변화가 확연히 드러나는 절대압력 260 mmHg를 선택하였으며, 감압실험시 목표압력에 도달하는 시간이 5초 이내인 것을 확인하였다. 주조온도로 선택한 710°C의 A356합금 용탕의 주형 컵 내에서의 응고시간을 측정한 결과 8분 정도 소요되는 것으로 관찰되었고, 이 시간은 목표 압력치에 도달하는 시간에 비해 충분히 긴 시간이므로 거의 모든 응고는 적용된 압력 하에서 응고한 것으로 사료되었다.

2.2 Archimedes 방법에 의한 밀도측정의 오차

시편에 대한 평가는 첫번째로 시편의 밀도 및 기공도를 아르키메데스 방법을 이용하여 구했고, 용탕수소 농도를 계산하기 위해 계산된 밀도로 수소농도를 계산하였다[5-7].

두번째로 시편을 반으로 잘라서 #1200의 연마지로

플라싱하여 내부 기공 량의 시각적 분포를 조사하였다.

수소량의 계산은 시편의 이론밀도(Dt)를 알고, 실제 밀도(Ds)를 알면 다음 (1)식에 의해 수소 가스 농도를 알 수 있었다.

$$mlH_2/100 gmAl = P_2/P_1 \times T_1/T_2 \times 100 \times (1/D_s - 1/D_t) \tag{1}$$

단, P₂ = the solidification pressure, eg., 260 mmHg

P₁ = atmospheric pressure, 760 mmHg

T₂ = the alloy solidus temperature in oK

T₁ = 273°K

이 식의 사용은 용탕 안에 용해된 모든 수소들이 감압된 시편안에 기공으로 존재한다는 것을 가정하였다.

본 실험에서의 밀도 계산은 시편만의 무게인 건조 무게(W_d), 시편의 무게에서 물의 부력을 제외한 무게인 현수무게(W_b)를 정함으로써 기공의 양과 밀도를 알 수 있었다. 밀도와 기공도를 구하는 식을 다음 (2), (3)에 나타내었다.

$$\rho_b = (W_d \times \rho_w) / (W_d - W_b) \tag{2}$$

$$\text{Porosity} = (1 - \rho_b / \rho_{th}) \times 100 \tag{3}$$

W_d = dried weight

W_b = suspended weight

ρ_{th} = theoretical density of A356 alloy
= 2.658 g/cm³

ρ_w = density of water

ρ_b = bulk density

밀도 측정에 대한 오차는 식 (2)를 전미분한 다음의 (4)식을 이용하여 계산한 결과 Table 1과 같은 정도의

값을 가졌다.

$$d\rho_b = \frac{\rho_w(W_d - W_b) - W_d\rho_w}{W_d - W_b} \times dW_d + \frac{W_d}{W_d - W_b} \times d\rho_w + \frac{W_d\rho_w}{(W_d - W_b)^2} \times dW_b \tag{4}$$

여기에서 건조무게에 대한 오차요인은 저울의 정밀도를 0.001 g으로, 물의 온도에 대한 오차요인은 아침의 20°C, 오후의 25°C에 대해 각각 물의 밀도, 0.99823 g/cm³, 0.99695 g/cm³을 적용하여 계산하였다. 현수무게의 오차요인은 시편을 물에 담구었을 때 약 4 mm 상승한다고 가정하고, 이때 약 0.005 g이 하강하는 것을 관찰하였고 이 값을 대입하였다. 계산결과 물의 온도가 변함에 따른 오차가 가장 크게 나타났으며, 저울의 정밀도에 의한 오차는 그리 크지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 본 실험에서는 시편전체에 걸쳐 물의 온도를 재고, 이에 대한 물의 밀도 값을 적용하였다. 이와 같은 방법을 이용할 경우 밀도치의 정확도를 소수점 셋째 자리까지 맞출 수 있었다.

2.3 소실모형주조실험

실험을 통해 소실모형 주조 중 발생하는 가스로 인해 증가된 시편의 수소함유량을 계산하고, 부분진공을 플라스크에 만들어 주었을 때 수소함량이 얼마나 감소하는지 분석하였다. 주조패턴의 모양과 패턴의 밀도, 체적을 Fig. 10(a)에 나타내었으며, 패턴에 부착된 시편의 세 가지의 다른 체적을 그림에 나타내었으며, 패턴은 단열 및 통기성 코팅(EBACOTE)으로 약 0.43 mm의 두께로 균일하게 코팅하였다. 코팅된 패턴은 플라스크 내에 비점결사에 의해 고정되었으며,

Table 1. The calculation of density measurement error factors (g inweight).

$\frac{\rho_w(W_d - W_b) - W_d\rho_w}{W_d - W_b}$	$\frac{W_d}{W_d - W_b}$	$\frac{W_d\rho_w}{(W_d - W_b)^2}$	
0.03229	2.56534	0.14652	W _d = 44.914 g
dW _d	dρ _w	dW _b	W _b = 27.406 g
0.001	0.001275	0.005	
$\frac{\rho_w(W_d - W_b) - W_d\rho_w}{W_d - W_b} \times dW_d$	$\frac{W_d}{W_d - W_b} \times d\rho_w$	$\frac{W_d\rho_w}{(W_d - W_b)^2} \times dW_b$	Total dρ _b
3.22905e-5	0.00327081	0.00073262	0.0040357

770°C의 A356 합금 용탕으로 플라스크 내에 대기압과 710 mmHg의 감압조건 두 가지로 주조하여 비교하였다.

3. 실험결과 및 검토

감압실험을 위한 적절한 압력을 결정하기 위하여 여러 가지 압력에서 응고실험을 하였으며, 그 밀도측정 결과를 Fig. 4(a)에, 이 데이터로 식 (1)에 의해 계산된 수소량을 Fig. 4 (b)에 나타내었다. 이론적으로 용탕의 수소량은 어느 압력에서나 일정하게 나와야 하지만 80~260 mmHg 사이에서 약 0.35 ml/100 g Al로 비교적 일정하게 나온 것을 알 수 있었다. 0.5 mmHg의 값은 너무 낮은 압력값이 식에 적용되었고, 또한 심각한 탈가스를 초래하여 측정된 밀도값은 용탕의 실제 수소량을 나타내지 못한 결과로 사료되었다. 탈가스 공정을 적용한 경우에는 수소량이 약 0.15 ml/100g Al 정도로 탈가스를 하지 않은 경우보다 낮은 압력 범위인 80~120 mmHg 사이에서 평형구간이 나타났고, 이것은 감압시험시 용탕내 수소량이 적을수록 낮은 시험 최적압력을 적용해야 된다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 감압실험에서 얻은 시편을 반으로 절단한 면의 기공분포를 나타내었다. 그림에서 절대 압력이 76 mmHg 보다 더 작아지면 너무 기공이 크게 생겨 응고도중 기포의 이탈이 크게 문제가 되고, 560 mmHg 이상에서는 기공이 너무 작게 형성되었다.

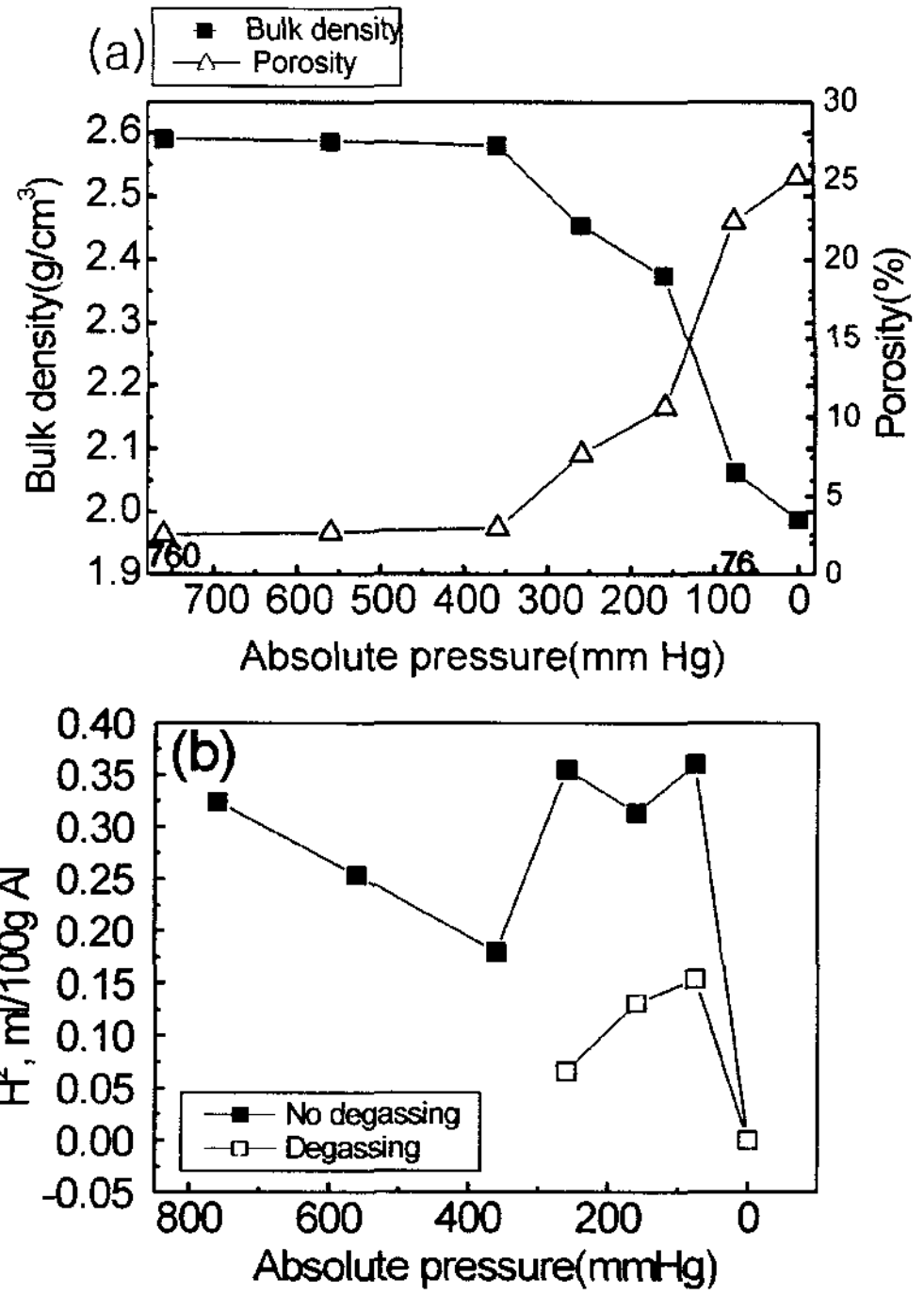


Fig. 4. (a) The effect of absolute pressure on the density of cast ingot of A356 alloy not to use polystyrene in the condition of "without degassing" of reduced pressure test and (b) the calculated hydrogen concentration of melt:

Fig. 6은 용탕과 반응한 폴리스티렌 양에 따른 수소량의 변화를 나타내며, 사용된 폴리스틸렌의 양이 증가할수록 수소함량의 증가가 확연히 드러나는 것을 알

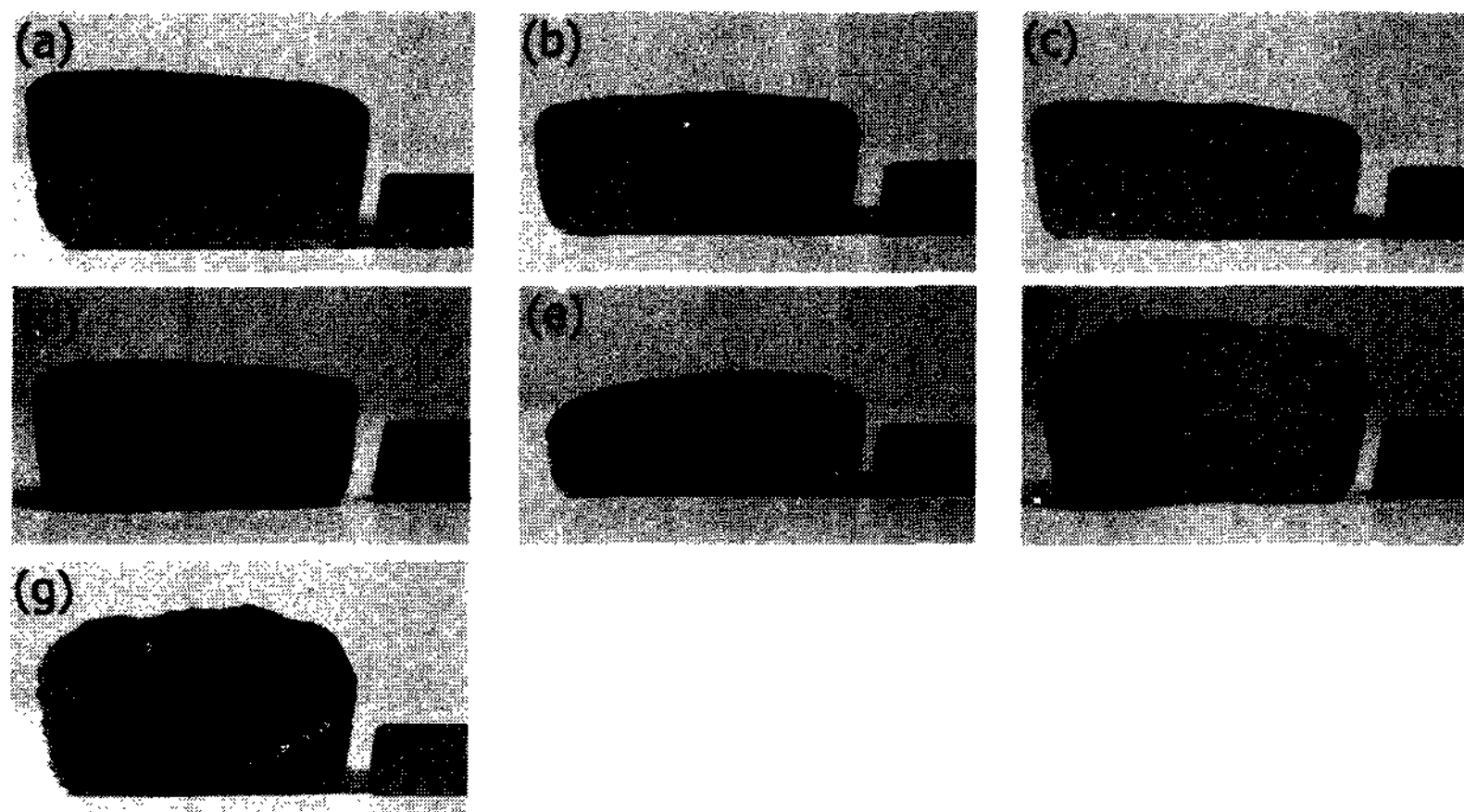


Fig. 5. The macro structure of reduced pressure test specimen in various absolute pressures; pouring T = 710°C, SUS mold thickness = 1 mm, mold T = 165°C, BN coating thickness = 0.2 mm: (a) 760 mmHg (b) 560 mmHg (c) 360 mmHg (d) 260 mmHg (e) 160 mmHg (f) 76 mmHg (g) below 1 mmHg.

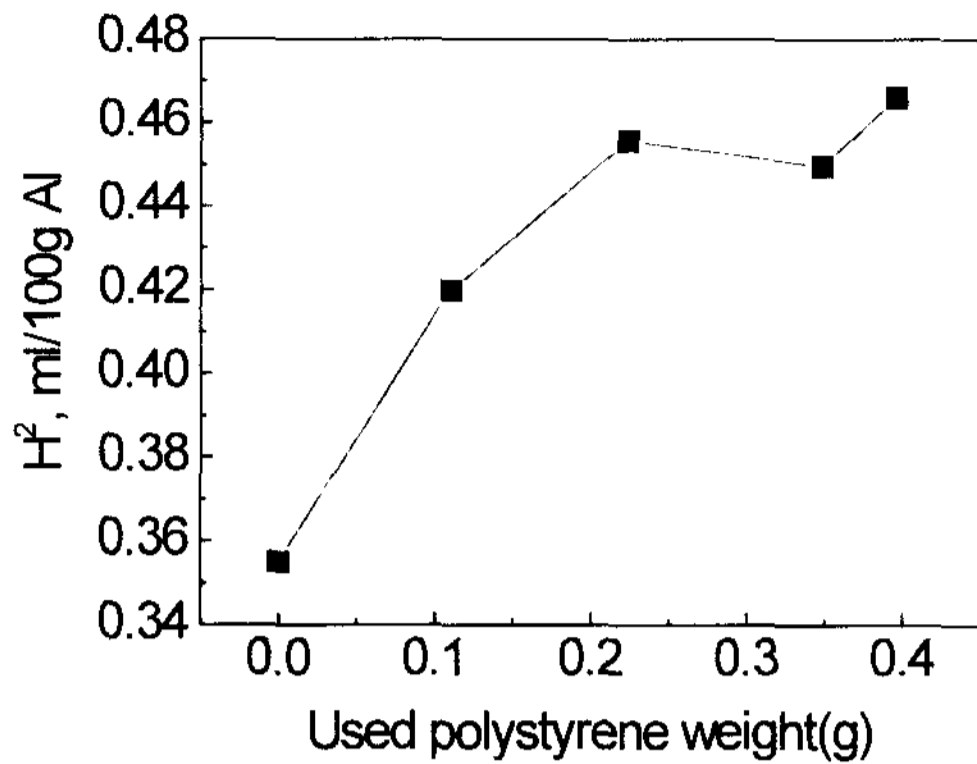


Fig. 6. The effect of used polystyrene amounts; pouring T = 710°C, SUS mold thickness = 1 mm, mold T = 165°C, BN coating thickness = 0.2 mm, the reduced absolute pressure = 260 mmHg; As the used polymer weight increased, the Hydrogen pick-up increased.

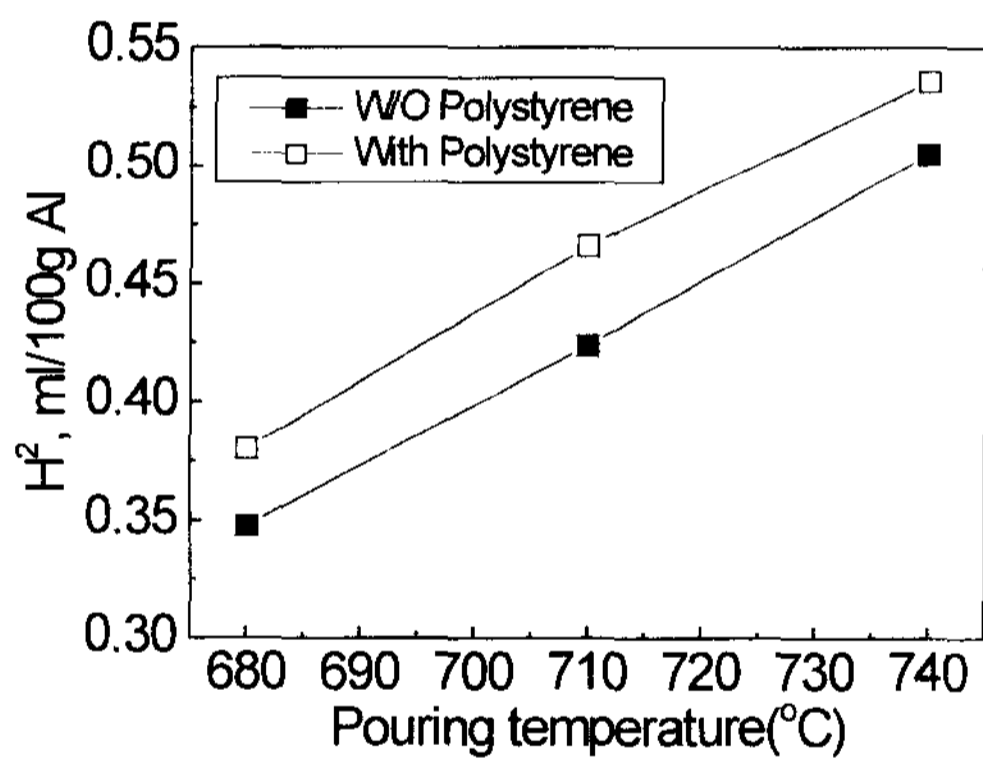


Fig. 7. The effect of pouring temperatures; SUS mold thickness = 1 mm, mold T = 165°C, BN coating thickness = 0.2mm, the reduce dabsolute pressure = 260mmHg, used polystyrene weight = 0.40 g

수 있었다.

일반적으로 알루미늄 합금에서 용탕의 온도가 증가할수록 수소 용해도가 급격히 증가한다. 그러므로 폴리스티렌을 첨가할 경우 용탕의 온도가 증가할수록 폴리스티렌의 분해로 생긴 수소에 대한 용해도도 증가할 것으로 사료되어 폴리스티렌을 첨가한 경우와 안 한 경우에 온도증가에 따른 수소량 차이가 더 커질 것으로 예측되었으나 실험결과는 Fig. 7과 같이 용탕의 온도와 무관하게 약 0.035 ml/100 g Al의 일정한 수소량 차이를 보였다. 이것은 실험온도 구간에서 이미 가장 낮은 온도에서도 폴리스티렌이 모두 기화하여 용탕에

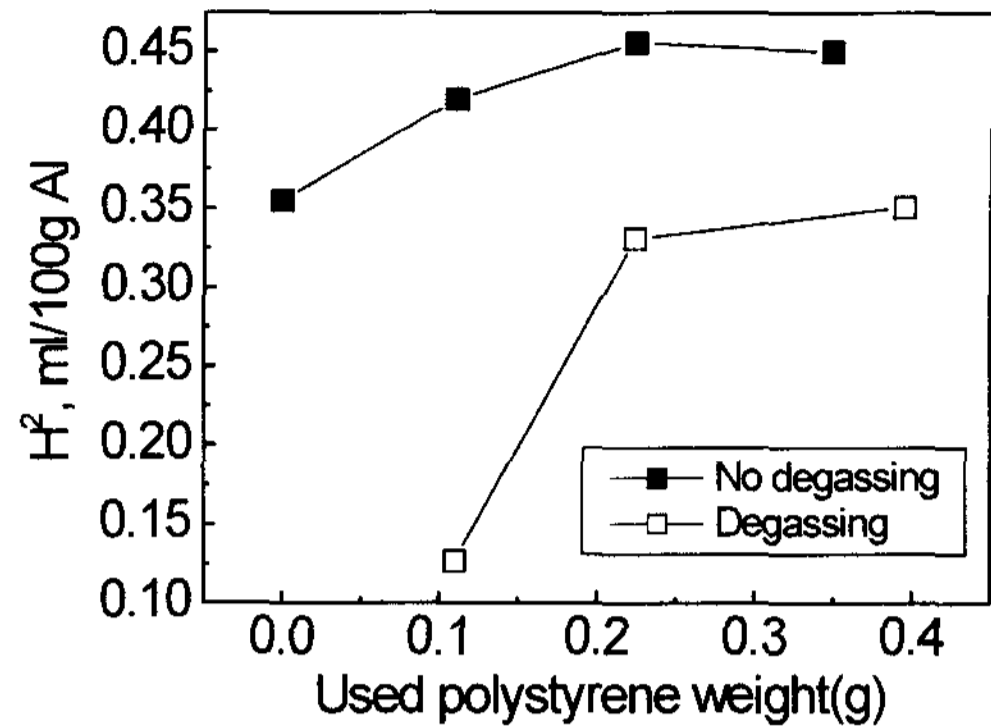


Fig. 8. Various used polystyrene weight condition; pouring T = 710°C, mold T = 165°C, degassing gas = Ar, degassing time = 30 min., gas flow = 5.0 L/min, the reduced absolute pressure = 260 mmHg

모두 용해되었거나 폴리스티렌의 분해로 형성된 수소 가스와 용탕의 반응시간이 너무 짧았기 때문에 사료되었다.

Fig. 8은 탈가스 한 경우와 안 한 경우에 용탕의 온도를 710°C로 일정하게 하고 폴리스티렌의 양을 변화시켰을 때 수소량의 변화를 나타내었다. 전체적인 수소량은 탈가스 하지 않은 경우에 더 높은 값을 가지나 탈가스 한 경우에 첨가한 폴리스티렌 양이 증가할수록 급격한 수소증가를 나타내었다. 이것은 수소용해에 대한 구동력이 탈가스 안 한 경우에 비해 더 크게 작용한 것으로 보였다.

Fig. 9는 실제 시편을 소실모형 주조한 것을 보여주며, 770°C에서 주형 내에 감압하지 않은 것(b)과 710 mmHg로 부분진공(c)을 주었을 때 주조된 상태를 보여준다. 단면적이 큰 24.5×17.5×160 mm의 시편(모듈 = 4.946 mm)의 경우에는 모든 조건에서 완전한 충전이 이루어졌으며 단면적이 중간크기인 19.5×11.5×160 mm (모듈 = 3.537 mm)인 경우에는 부분진공을 준 경우에 완전 충전이 이루어졌다. 단면적이 가장 작은 19.5×6.5×60 mm 시편(모듈 = 2.4 mm)의 경우에는 두 조건 모두 채워지지 않았으나 진공을 준 경우에 더 긴 충전길이를 가졌다.

단면적이 가장 큰 시편의 길이에 걸친 수소량의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 두 조건 모두 시편의 끝으로 갈수록 수소량이 증가하는 경향을 보였으나, 진공을 준 경우에 더욱 낮은 수소량이 측정되었다. 시편의 끝으로 갈수록 수소량이 증가하는 것은 용탕이 흐

르는 도중에 더 많은 수소가 축적 용해된 것이며 감압을 한 경우에는 충전이 더 빨리 이루어져 분해된 가스 와 반응시간이 단축되어 수소용해가 더 적게 일어난 것으로 사료된다. 0~4 cm 구간의 높은 수소량은 sprue 의 영향으로 응고시간이 늦어져서 기포가 크게 형성되어 수소가 많이 나타난 것으로 보인다. 즉 알루미늄합금의 소실모형 주조시 감압을 하지 않는 경우도 있으나 조금의 감압이라도 적용함으로써 제품의 기공량을 줄일 수 있으며, 감압을 할 경우 용탕의 유동거리를 증가시킬 수 있었다.

Table 2에 Fig. 10의 감압하지 않은 시편의 데이터를 이용하여 수소량의 측정오차를 구한 결과를 나타내었다. 계산은 밀도측정의 오차를 계산하기 위하여 식 (2)를 전미분하여 구한 것처럼 식 (1)을 전미분하여 구하였다. 표에서 dDs는 물의 온도가 25°C로 측정되더라도 25.5°C까지 변할 수 있음을, 즉 측정에 0.5°C의 오차는 있을 수 있음을 가정하고 그 때의 두 온도간의 물의 밀도차 0.0001275 g/cm³을 식 (4)에 대입하여 구

한 값이며, 수소량의 오차는 k와 dDs의 곱으로 구하였다. 표에서 수소값의 에러는 약 0.005의 값을 가지므로 Fig. 10에서의 값과 비교하면 Fig. 10의 데이터가 의미를 가질 수 있음을 파악할 수 있었다.

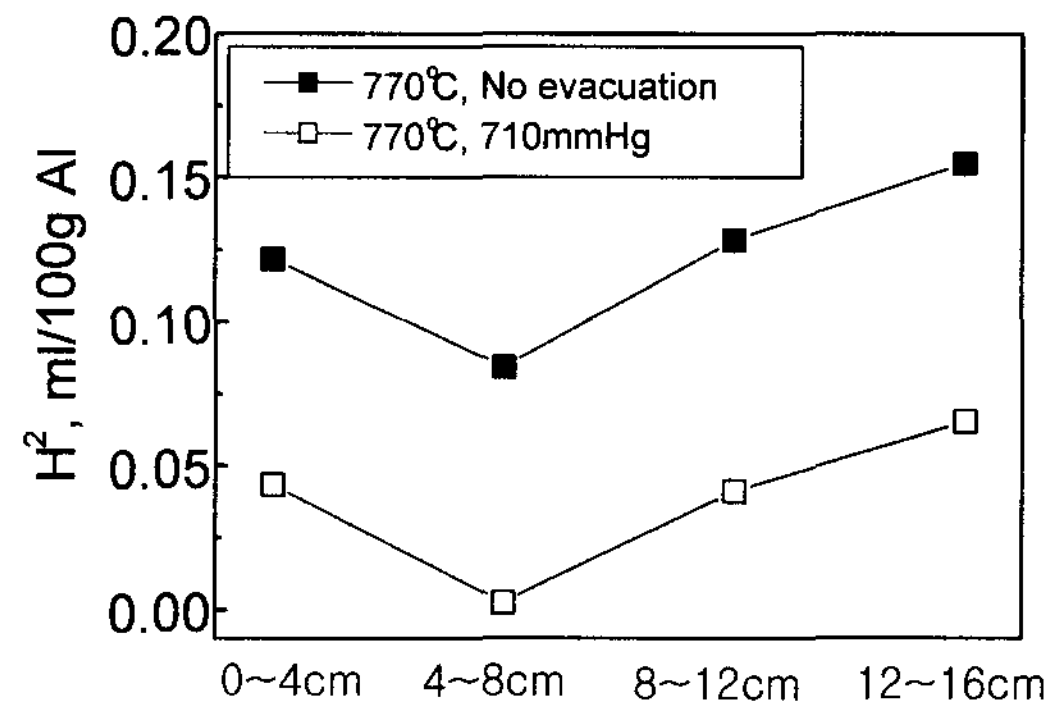


Fig. 10. The hydrogen concentration of the specimen with 24.5 × 17.5 × 160 mm dimension along the specimen length without evacuation condition(■) and under 710 mmHg evacuation condition(□).

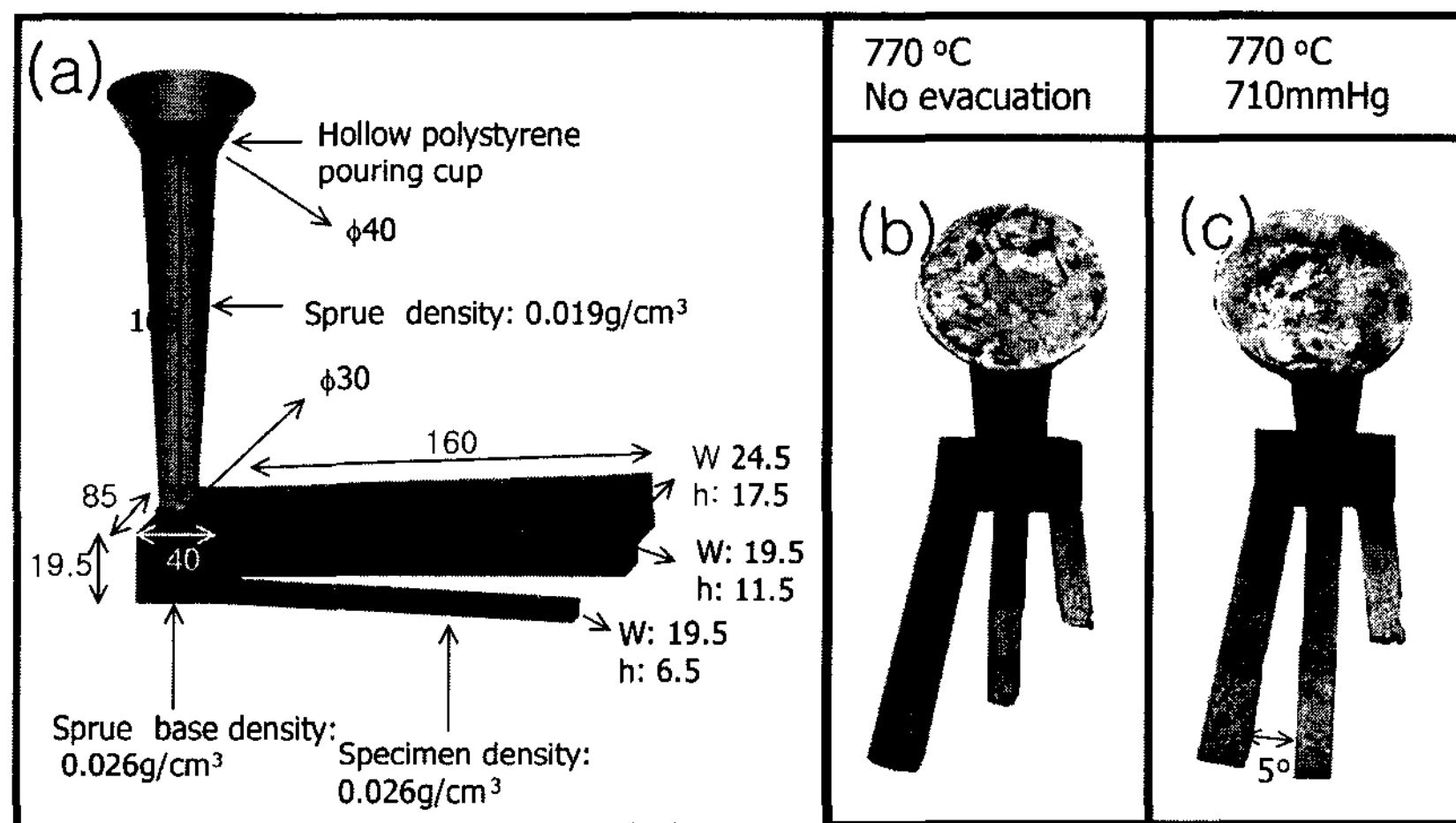


Fig. 9. The shape of cast A356alloy specimen by lost foam casting (unit:mm) (a) Dimension of casting, (b) 770°C, No evacuation, (c) 770°C, 710 mmHg evacuation: The specimens of 24.5 × 17.5 × 160 mm dimension were fully formed in all condition and the specimen of 19.5 × 11.5 × 160mm dimension was fully formed in 710 mmHg evacuation condition.

Table 2. The calculation of hydrogen measurement error factor by Fig. 10 (g in weight).

Condition	Location (cm)	Measured bulk density (g/cm ³)	$P2/P1 \times T1/T2 \times 100 \times \{Ds^2\}=k$	dDs	Delta [H ₂]
770°C no evacuation	0~4	2.632	4.758	0.001091	0.005191
	4~8	2.640	4.729	0.001091	
	8~12	2.631	4.763	0.001091	0.005196
	12~16	2.625	4.783	0.001091	0.005218

4. 결 론

1) 밀도측정시 오차는 물의 온도가 변함에 따라서 생기는 오차가 가장 크게 나타났고, 물의 온도를 정확히 측정하여 실제 물의 온도에 대한 물의 밀도를 적용하여 측정오차를 최대로 줄일 수 있었으며, 이때 계산된 밀도오차를 이용하여 수소량을 계산할 때 나타날 수 있는 오차를 구하였다.

2) 탈가스 하기 전에는 수소량이 0.35 ml/100 gAl 정도였으며 감압시험 시 최적압력범위는 80~260 mmHg 이었다. 탈가스 한 후에는 0.15 ml/100 g Al 정도로 수소량이 감소하였으며 최적압력범위는 더 낮은 압력인 80~120 mmHg이었다.

3) 폴리스티렌의 첨가량이 증가할수록 용탕에 용해되는 가스량이 증가하였으며, 탈가스를 하지 않은 경우에 탈가스를 한 경우보다 더 많은 가스 용해가 관찰되었다. 그러나 탈가스 한 경우에 수소용해에 대한 구동력이 탈가스 안 한 경우보다 크기 때문에 첨가한 폴리스티렌 양이 증가할수록 탈가스 안 한 경우에 비해 급격한 수소증가를 나타내었다.

4) 일정한 무게의 폴리스티렌을 첨가한 경우와 폴리스티렌을 사용하지 않은 경우에 온도증가에 따른 수소량 차이는 짧은 반응시간 등의 이유로 일정하게 나타났다.

5) 770°C에서 주입한 소실모형 구조에서 흐르는 용탕이 분해가스와 오래 접촉할수록 수소가스 용해량이 증가하였으며, 주형을 감압한 경우 유동도를 증가시켰

고, 수소가스 용해량도 감소하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부에서 시행한 2001년도 국가청정생산기술사업과 BK21사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. Y. Park, S. H. Kim : Journal of the Korean Foundrymen's Society, "The Influence of Casting Process Parameters on the Formation of Casting Defects in Castable Al MMC (Duralcan) Material Cast by Lost Foam Casting Process", 16 (1996) 5.
- [2] I. M. Park, J. C. Choe, T. W. Nam : Journal of the Korean Foundrymen's Society, "Casting Defects in Evaporative Pattern Casting", 12 (1992) 285-290.
- [3] S. Shivkumar : AFS Transactions, 101(1993) 519-524.
- [4] A. I. Kobzar and E. G. Ivanyuk : translation from Liteinoe Proizvodstvo "Thermal Degradation Products of Foundry Foamed Polystyrene", 7 (1975) 31-32.
- [5] Rosenthal, H. and S. Lipson : AFS Transactions, "Measurement of Gas in Molten Aluminum", 64 (1955) 301-305.
- [6] Sulinski, H. V. and S. Lipson : AFS Transactions, "Sample for Rapid Measurement of Gas in Aluminum", 67 (1959) 56-64.
- [7] Church, J. C. and K. L. Herrick : AFS Transactions, "Quantitative Gas Testing for Production Control of Aluminum Casting Soundness", 78 (1970) 277-80.