

표 1. 알루미늄 합금중의 개재물

개재물	형태 (현미경상)	밀도 (g/cm ³)	두께 (μm)	길이 (μm)	광학현미경관찰	
산화물계	Al ₂ O ₃	필름상, 필름집합체	3.3-	0.05-2	10-2000	흑색, 회색
		침상, 직사각형	3.98	1-10	3-50	흑색, 투명
		괴상, 입자분산상		0.1-10		흑색, 밝은 회색, 투명
	MgO	입상, 입상집합체	3.58	0.2-1		흑색, 회색, 저배율에서는 황색
		필름상, 두꺼운 피막		0.5-5	5-100	흑색
	Al ₂ MgO ₄	필름상, 판상		1-20	5-500	흑갈색, 입상의 구성입자가 보임
		구상, 괴상	3.6	5-200		흑갈색, 입상의 구성입자가 보임
Fe ₂ O ₃	괴상, flake	5.1	1-50	3-200	진회색	
내화물	괴상, 직사각형, 구상		10-200		흑색, 회색, 투명, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO	
탄화물계	탄소	flake	2.25	1-20	3-100	흑색
	Al ₄ C ₃	육각형, 직사각형	5.36	0.2-15	1-30	회색, 대기중에서 화학변화
	Al ₄ O ₄ C	괴상		0.5-10		진회색
	Al ₄ C ₄ B	침상, 장방형		0.2-5	1-30	
	TiC	부정형		0.1-50		회색
붕화물계	AIB ₂	육각, 다각형, 직사각형	3.17	1-20		황회색
		침상, 장방형		1-10	5-50	황회색
	AIB ₁₂	괴상, 괴상의 연속	2.60	2-30		진회색
	TiB ₂	괴상, 부정형, 직사각형	4.5	0.05-10		회색으로 저배율에서 핑크
	TiVB ₂					미세화제의 입자는 대단히 미세하나 그 이외에는 비교적 큰 입자
VB ₂	5.1					
기타	AlN	두꺼운 피막	3.26	1-500	20-2000	회색, 복잡한 형상
	AIP	육각, 3각형	2.4	0.5-20		회색, 대기중에서 변질하여 기공
	AlOC ₁	구상, flake		1-20		회색, 투명
	MgCl ₂	구상, 직사각형, 부정형	1.98	0.5-10		투명, 물로 연마하면 기공 형성
	NaCl	육각형	2.17			

3. 비금속개재물의 발생원

3.1 원재료

알루미늄합금의 용탕에 개재물이 혼입되는 원인으로서는 원재료에 포함된 개재물을 들 수 있다. 원재료에는 전해지금 이외에 모합금, 첨가합금, 미세화제 등이 있으며, 넓은 의미로는 플럭스와 탈가스 처리용 가스도 포함된다. 또한, 효율적으로 합금화를 하기 위하여 고농도의 모합금을 사용하는 경우가 많은데, 모합금 중에는 거대한 금속간 화합물이 존재한다. 일반적으로, 거대 금속간 화합물은 알루미늄 용탕 중에 첨가되면 재용해되어 제품에는 해가 없는 미세한 금속간 화합물로 정출한다. 그러나, 용해와 주조 온도 등이 부적절한

경우에는 재용해되지 않고, 거대한 금속간 화합물로 주괴 중에 잔존하는데, 이것도 일종의 개재물이라 할 수 있다.

3.2 용해분위기와 반응

알루미늄합금의 용해시 일반적으로 중유, 등유, LPG, LNG등의 가스연료가 사용되기 때문에 용해 및 유지 중에 CO₂, H₂O등의 연소가스가 발생하는데, 알루미늄합금 용탕은 이런 분위기에 노출된다. 따라서, 연소가스와 알루미늄합금 용탕과의 반응에 의해 산화물, 탄화물이 생성될 가능성이 있다.

3.2.1. 산화물

합금의 용해 상태에서 산화현상은 산화피막의 수축

표 2. 알루미늄 합금 용탕중의 개재물

개재물	형태	크기* (μm)	광학현미경관찰	
Al_2O_3	필름상	$t = 0.1-5$	진회색, 흑색	
	필름집합체	$d = 10-1000$	황갈색	
	입상, 피상	$d = 1-300$	투명	
MgO	입상	$d = 0.2-1$	흑색	
	입상에서 생성된 필름상	$t = 1-5$ $d = 10-1000$	적녹 기미를 보이기도 함	
Al_2MgO_4	각형 입자	$d = 0.1-5$	투명, 진회색	
	후막필름입자군	$t = 1-6$ $d = 10-1000$		
SiO_2	피상, 구상	$d = 10-1000$	흑색, 투명	
규산염	피상, 구상	$d = 10-1000$	밝은 회색(Ca) 갈색(K)	
Al-Si-O	피상, 입상	$d = 10-1000$	청회색, 투명	
FeO	필름집합체	$t = 0.1-1$	적색	
Fe_2O_3	피상	$d = 50-1000$		
복합산화물	두꺼운 피막상	$t = 10$ $d = 50-1000$	투명 진회색	
탄화물계	Al_4C_3 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	직사각형, 육각형판	$t < 1$ $d = 20-50$	회색
	흑연탄소	장형입자	$d = 1-50$	갈회색
붕화물계	AlB_2 AlB_{12}	육각, 직사각형판	$t < 10$ $d = 20-50$	암갈색 회색
	TiB_2	육각, 직사각형판	$d = 1-50$	회갈색
	VB_2	육각, 직사각형판	$d = 1-20$	회색
	Al_3Ti	침상	$l = 1-30$	밝은 회색
기타	Al_3Zr	침상, 입상	$d = 1-150$	밝은 회색
	CaSO_4	침상	$l = 1-5$	회색
	AlN	필름상	$t = 0.1-3$ $d = 10-50$	흑색
	할로젠 화합물	입상	$d = 1-50$	회색, 흑색

(* t = 두께, d = 지름, l = 길이)

균열과 용탕 표면의 불균일 또는 첨가원소의 우선 산화 등에 의해 발생한다. 산화물은 개재물 중에서 가장 많이 관찰되는 것으로 용해시 용탕의 이동시 또는 주조공정 중에 용탕의 자유표면에서 형성된다. 대표적인 산화물로서 Al_2O_3 , MgO, Al_2MgO_4 등을 들 수 있다.

Al_2O_3 는 산화물계의 개재물 중 가장 일반적인 개재물로, 형상은 피막상, 침상, 피상 및 입자상 등이 있다. 피막상 Al_2O_3 는 용해 원재료 중 또는 그 표면의 산화 피막의 혼입과 용해 중 용탕표면에서 산화한 피막, 용탕의 이송 중, 용탕의 교반 중에 말려 들어가 생성된

다.

MgO는 Mg을 함유한 합금에서 생성되는 산화물로, 형태적으로 입상과 피막상이 있다. Mg은 용탕의 기액 계면에서 선택적으로 산화되어 산화피막을 형성하며, 이것이 용탕으로 혼입되어 개재물이 된다. 피막상의 MgO는 Al_2O_3 피막에 비해 두꺼운 것이 많고, 저농도의 마그네슘을 포함하는 합금계에 많이 나타나며 주로 저온에서 생성되는 것으로 추정된다.

Al_2MgO_4 은 Mg을 함유한 알루미늄합금 용탕의 표면이 775°C 이상의 고온이 될 때 생성되는 것으로, 두

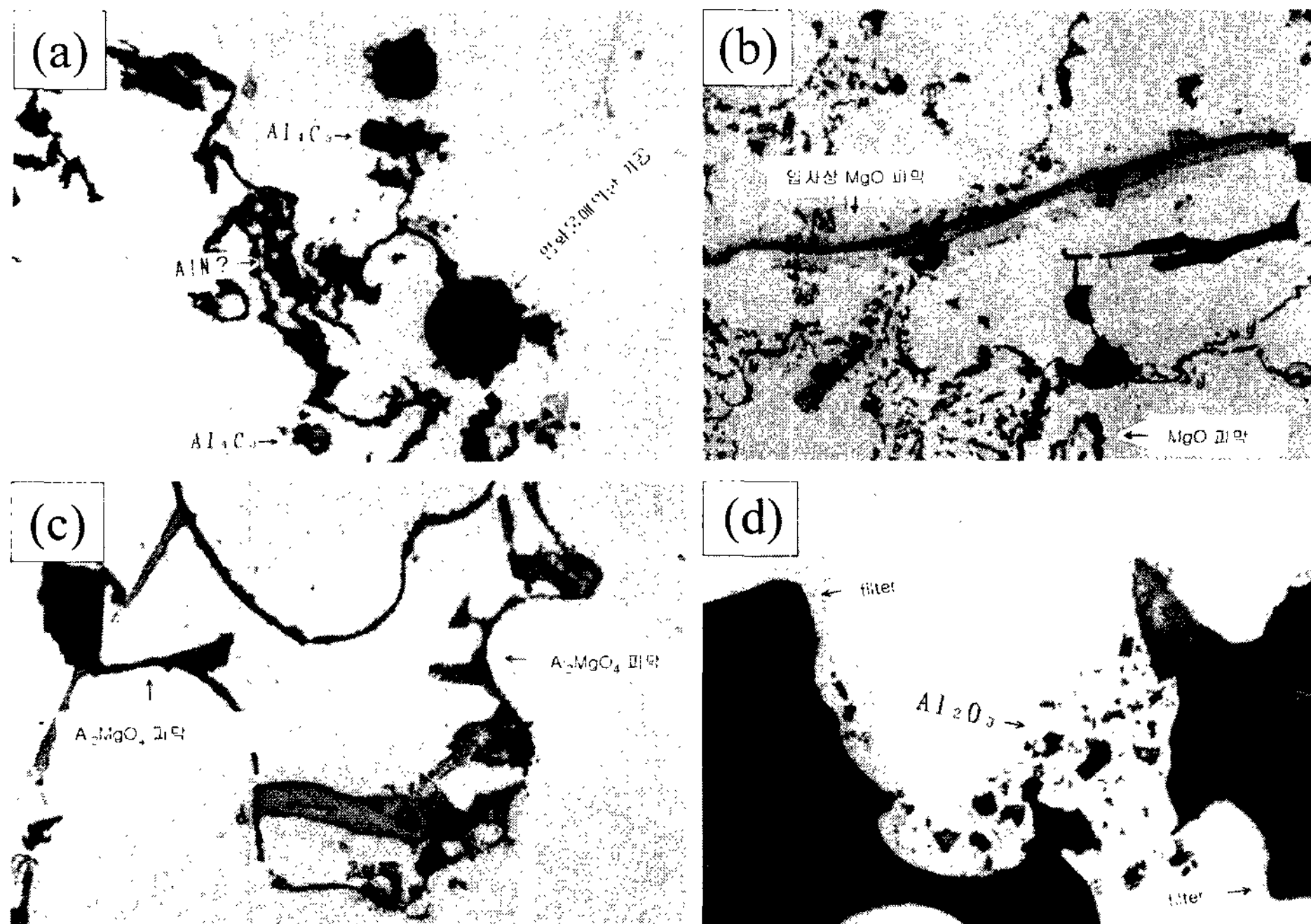


그림 1. 알루미늄 합금에서 관찰되는 개재물의 미세조직 사진 (a) A6060 합금 중의 Al_4C_3 계 개재물 (b) AC4C 합금 중의 MgO계 개재물 (c) AC4C 합금 중의 Al_2MgO_4 계 개재물 (d) 순알루미늄중의 Al_2O_3 계 개재물

꺼운 피막상, 판상, 구상, 피상 등이 있다. 용탕 표면에 Al_2MgO_4 이 생성되면 산화피막에 균열이 발생하여 산화가 내부까지 계속 진행된다. 구상, 피상은 이와 같은 상황에서 생성되어 용탕으로 혼입된다.

3.2.2. 탄화물

Al_4C_3 는 탄화물계 화합물의 대표적인 것으로, 재용해 시에 스크랩에 부착된 기름, 페인트 및 연료에서의 C가 용탕 중에 용해해서 Al_4C_3 로서 석출한다. 또한, 탈가스 처리재로 사용되는 육염화에탄(C_2Cl_6)의 염화반응에서도 Al_4C_3 가 혼입된다.

3.2.3. 질화물

AIN은 질화물계 개재물의 대표적인 것이며, 용탕 중으로의 질소취입에 의해 생성된다고 생각되나, 이의 생성에 대해서는 아직 불명확한 점이 많다.

3.3 내화물과의 반응

용해주조시 공정 전 부분에서 내화물을 사용하고 있다. 내화물은 일반적으로 산화물과 탄화물, 질화물로 구성된 경질재료이다. 내화물은 주로 입자상의 골재가 가열 소성된 것으로, 비교적 높은 취성을 가지고 있다. 따라서 용탕 중에 그 파편이 혼입될 가능성이 크며,

실제 내화물이 개재물로서 혼입되는 예가 많다.

또한, 내화물은 알루미늄 용탕과 반응하는 것이 알려져 있으며, 반응의 결과 초기의 색, 형상, 마이크로조직, 함유원소, 경도 등이 현저히 변화한다. 특히, 소성온도가 낮은 내화물은 마그네슘성분을 함유한 용탕과 반응해서 성질을 변화시킨다.

4. 비금속개재물의 측정법

알루미늄합금 중에 어떤 개재물이 어느 정도 함유되어 있는가, 또한 용탕 처리에 의해 어느 정도의 개재물이 제거되었는가를 아는 것 즉, 용탕 청정도의 평가는 아주 중요하다. 용탕의 청정도에는 용탕을 직접 평가하는 것과 제품으로 평가하는 것이 있다. 전자는 주조전 또는 주조중의 용탕에서 개재물을 직접 조사하는 것으로, 용탕에서 채집한 시험편을 신속히 조사하여 용탕 품질을 온라인으로 파악할 수 있다. 후자는 제품에 클레임이 발생한 때에 실시하는 것으로, 반제품 또는 제품 중의 개재물 양을 조사하여 용탕 청정도를 추정하는 것이다. 다수의 용탕 청정도 평가법이 알려져 있는데, 이에 대하여 간단히 기술하면 다음과 같다.

4.1 여과법

용탕의 청정도를 직접 평가하는 방법으로 여과법이 가장 일반적이다. 용탕을 가압하여 필터를 통과시킨 후 필터에 남겨진 개재물을 현미경을 관찰하여 계수하는 직접 평가법과, 일정압력에서 여과한 후, 여과 속도에서 개재물 양을 추정하는 간접 평가법이 있다. 여과에 의해 용탕의 청정도를 평가하는 방법으로서 Alcan사의 PoDFA, Union Carbide사의 LAIS가 있다.

그림 2에 PoDFA의 원리도를 보인 것으로, 바닥에 필터를 장착한 도가니에 샘플 용탕을 넣고 가압하여 여과시킨다. 여과후 필터를 세로로 2단 분리하고 필터에 남겨진 개재물이 점유하는 면적을 현미경으로 측정하여, 개재물량을 mm²/kg로 표시한다. 이렇게 측정된 값은 용탕 중의 개재물의 절대값이 아닌 상대값이며, 개재물의 종류는 필요에 따라 EDS 등으로 분석할 수 있다.

그림 3은 LAIS의 원리를 보인 것이다. LAIS는 기공이 많은 흑연 디스크를 용탕에 침적한 후 감압하여 용탕을 흡인하여 필터하는 방법으로 그 이후의 과정은 PoDFA와 유사하다.

4.2 전기저항법

용탕 중에 개재물이 존재하면 전기저항이 변화하는 것을 이용한 방법으로, Alcan사가 개발한 LiMCA가 있다. 그림 4는 LiMCA의 원리도를 보인 것이다. 개재물을 함유한 용탕이 오리피스스를 통해 전기적으로 절

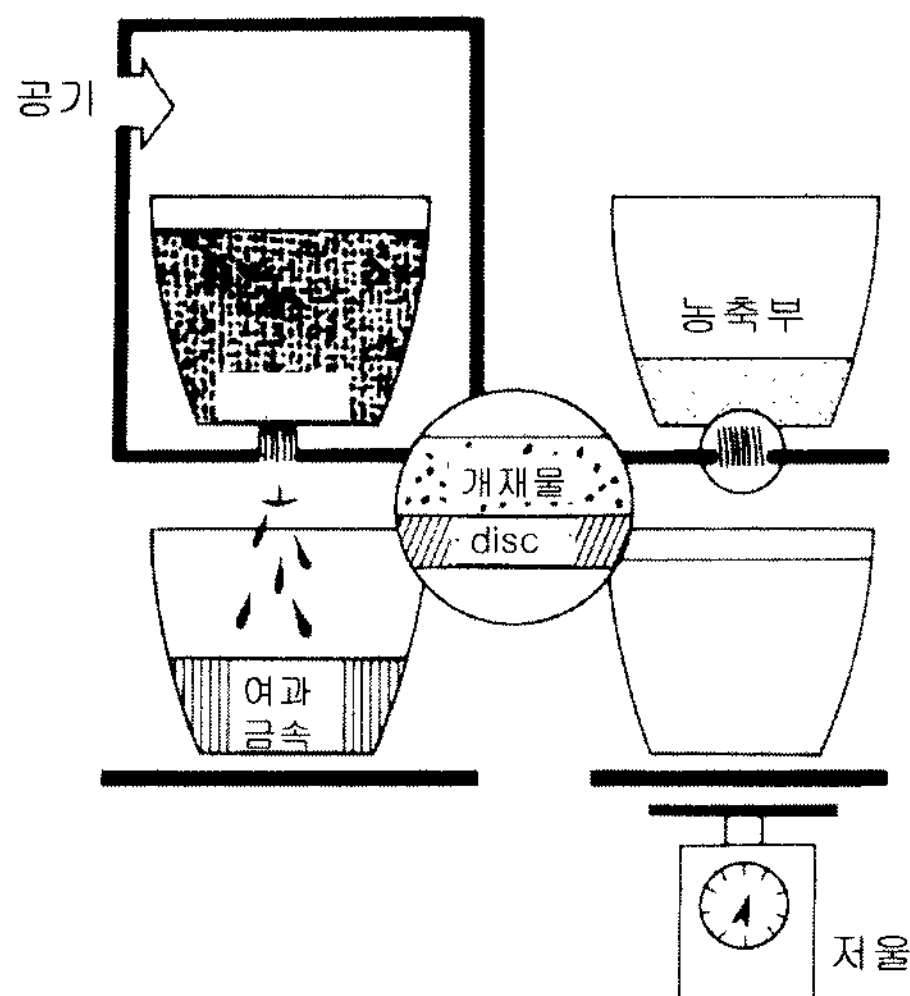


그림 2. PoDFA의 원리

연된 베셀 내로 들어간다. 오리피스에는 정전류가 흐르고 있으며 개재물이 통과하면 전기저항이 변화하므

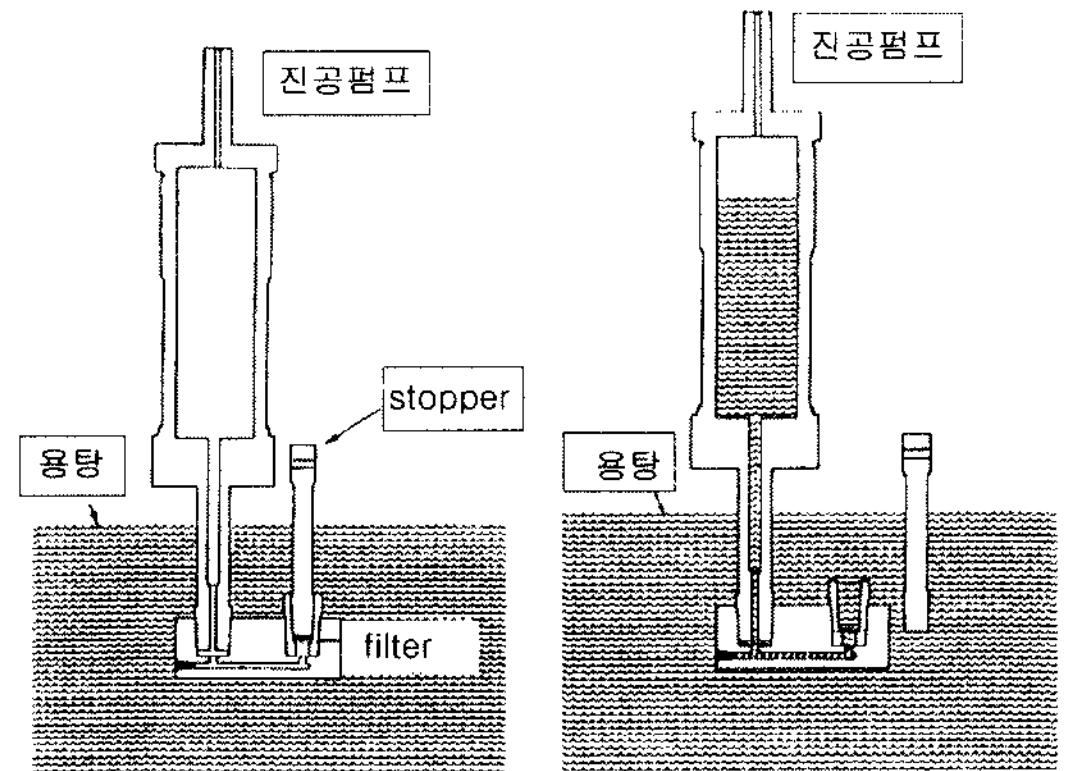


그림 3. LAIS의 원리

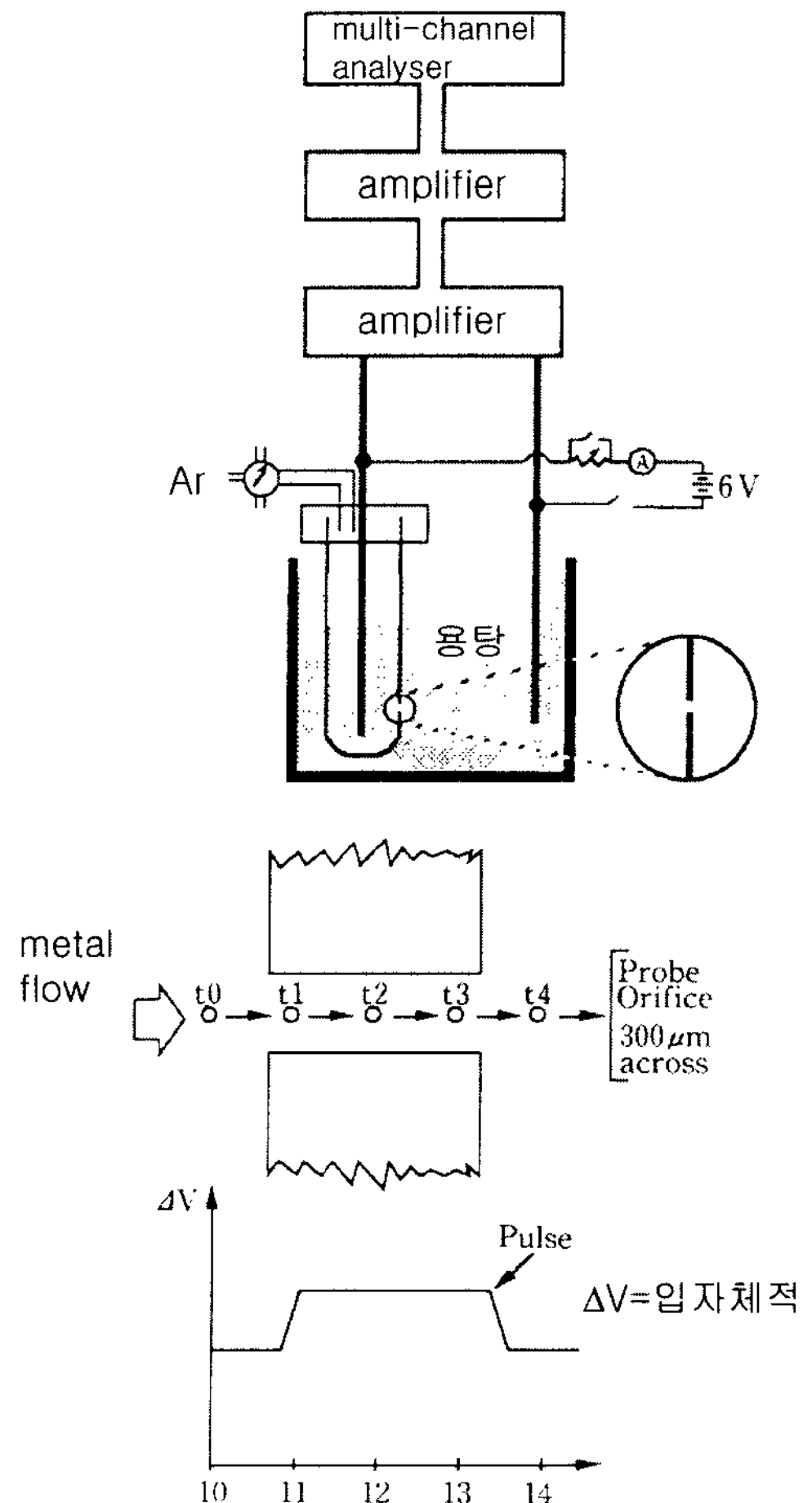


그림 4. LiMCA의 원리

로 전압이 펄스상으로 변화한다. LiMCA를 이용하여 개재물의 수와 크기 분포를 측정하는 것이 가능하다.

4.3 원심분리법

원심분리법은 용탕에 원심력을 가하여 개재물을 분리하고, 화학분석, XRD, 전자현미경 등으로 분석하여 청정도를 평가하는 방법이다.

4.4 용해 잔사법

용해 잔사법은 산과 유기용매로 알루미늄을 용해하여 불용성의 용해 잔사를 추출하고, 이를 분석하는 방법이다. 이 방법은 분석할 수 있는 개재물의 종류에 한계가 있다. 개재물 이외의 유해한 금속간 화합물의 추출에도 적용된다. 산을 이용하는 경우는 TiB_2 , Al_2O_3 , 공정 Si 및 초정 Si 등에 한정된다. 열폐놀을 이용하는 경우에는 Al-Mn계, Al-Fe계, Al-Fe-Si계 등의 금속간 화합물 추출이 가능하다. 또한, 브롬메탈과 염화수소를 이용하면 Al_2O_3 의 추출이 가능하다.

4.5 면삭면이나 파면의 관찰

비금속 개재물을 반정량적으로 분석하는 방법으로 파면관찰법이 있는데, 주괴나 제품을 파단하여 파면을 관찰하는 방법이다. 그림 5는 오염된 금속을 필터에 통과 시키기 전후의 용탕에서 채취한 시험편의 파면을 보인 것이다. 파면 관찰시에 적당한 침적액에 넣어 관찰하면 관찰이 용이하다. 이 방법으로 상용화된 것은 (주)日輕技研에서 개발하여 시판중인 K-몰드가 있다. 측정하고자 하는 용탕을 K-몰드에 주입하고, 주괴를 몇 개로 파단하여 파면을 육안 또는 저배율 현미경에서 관찰하며 개재물을 계수하는 방법이다.

개재물을 반정량적으로 평가하는 또 다른 방법으로, 주괴나 제품을 면삭하고 그 표면을 육안과 현미경 등으로 관찰하는 방법도 있다. 면삭에 의한 방법은 화학

적 방법과 병행하여 사용하는 경우가 많다.

4.6 평가법의 비교

각종 용탕 평가법의 특징을 비교하여 표 3에 정리하였다.

제조 공정의 분석과 품질관리를 효율적으로 수행하기 위해서는 온라인으로 연속적인 측정법이 바람직하다. 지금까지 보고된 평가법 중에서 온라인으로 연속 측정이 가능한 방법에는 전기저항법이 있다. 전기저항을 이용한 평가법으로 현재까지 보고된 것은 LiMCA 뿐이다. LiMCAII에는 $20\mu m$ 이상의 개재물의 수와 분포가 연속적으로 측정되고 화면에 디스플레이된다. 그러나, LiMCA는 장비가 고가라는 점과 개재물의 종류를 식별할 수 없다는 단점이 있다.

연속측정은 할 수 없지만 온라인으로 사용할 수 있는 평가법으로 여과법, 원심분리법, 용해잔사법 및 그 외의 간이평가법 등이 있다. 여과법은 금속 중에 존재하는 $5\mu m$ 이상의 개재물을 측정할 수 있고 그 종류를 판별할 수 있는 점에서 주목할 만한 평가법이다. 개재물의 판별에는 EDS 등에 의한 조사가 필요하나, 데이터를 축적하면 색과 형상 등을 보고 판별할 수 있다. 원심분리법도 이와 동등한 정도의 효과를 가지고

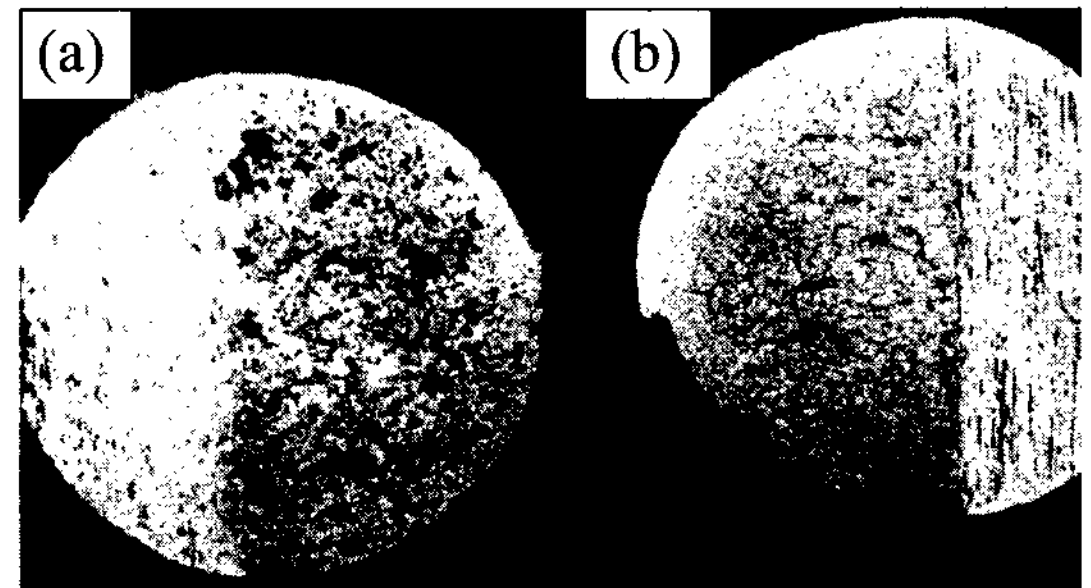


그림 5. Filter 통과전후에 채취한 시험편의 파단면 (a) filter 통과전 (b) filter 통과후

표 3. 개재물 평가법의 특징 비교

개재물 평가방법		양	종류	크기	측정	비용
여과법	여과속도단면검사	△	×	×	불연속	◎
	PoDFALAIS	○	◎	△	불연속	○
원심분리법	용해잔사	○	△	◎	불연속	△
	단면검사	△	◎	△	불연속	○
용해잔사법	산용해잔사법	△	TiVB	◎	불연속	◎
	유기용해법	△	○	○	불연속	○
전기저항법	LiMCA	◎	×	◎	연속	○

있지만 알루미늄 용탕보다 무거운 개재물과 가벼운 개재물을 정량적으로 평가하는 방법이 아직 확립되어 있지 않다.

면삭면과 파면을 관찰하는 방법은 정밀도는 낮지만, 특정한 제품이나 반제품에 대해서 개재물의 양을 반정량적으로 조사하는 데는 상당히 넓게 이용될 수 있다.

현재, 용탕에 존재하는 개재물의 크기, 분포 및 종류를 동시에 연속적, 온라인으로 측정하는 기술은 없다. 전기저항법으로 개재물의 크기와 분포를 연속적으로 관찰하고, 필요에 따라 여과법이나 원심분리법 등을 사용하여 종류를 파악하여 정보를 보완하는 것이 최선의 방법이다.

5. 용탕 처리의 효과

알루미늄 합금에서 용탕처리에 따른 비금속개재물의 양과 기계적 특성의 변화에 대한 정량적인 해석은 아직까지 잘 보고되고 있지 않다. 그러나, 최근 Samuel

등[12-14]은 주목할 만한 결과를 발표하였는데, 그들은 알루미늄 합금 주조용해시에 실시하는 다양한 용탕 처리를 A356.2 합금에 적용하여, 25 kg의 용탕을 사용하여 다양한 용탕 처리를 실시하였다. 여기서 얻어진 시험편을 PoDFA를 사용하여 개재물의 양을 정량적으로 분석하고 기계적 특성을 분석하였다. 다음에는 그들의 결과를 간단히 요약하여 정리하였다.

표 4에 용탕 처리 조건과 인장 시험 결과를 나타내었다. 중요한 용탕 처리 변수로는 원재료의 종류 (virgin, scrap), 진정시간, 기계적 교반 유무, 탈가스 처리 유무, filter의 사용(filter size) 유무 및 입자 미세화제와 개량처리제의 첨가유무이다. 다양한 용탕 처리 후에, PoDFA 시험을 실시하여 개재물의 총량 및 유해한 개재물의 양($3\mu\text{m}$ 이상의 Al_4C_3 와 분산된 Al_2O_3 , MgO , Al_2MgO_4 등)을 구하고 SEM/EDS로 개재물을 분석하였으며, 기계적 특성을 평가하여 주조 용해시에 주의할 사항으로 다음과 같은 결론을 유도하였다.

표 4. A356.2 합금의 용탕처리 조건과 인장특성

Melt treatment conditions							Tensile properties			
Type of charge	Additive	Settling time (hr)	Stirring speed (rpm)	Stirring time (min)	Degassing time (min)	Filtersize (ppi)	Y.S (MPa)	T.S (MPa)	EI (%)	
Fresh	-	72	-	-	-	-	106.5	264.5	13.2	
	-	0	125	20	-	-	111.9	279.2	11.0	
	-	0	125	-	45	-	116.7	288.7	17.6	
	-	4	125	-	45	-	111.2	277.6	11.4	
	-	0	-	-	-	10	116.1	286.3	10.4	
	-	0	125	-	45	10	116.8	289.0	12.4	
	TiB	1	125	15	-	-	114.9	286.9	8.9	
	TiB	0	125	-	45	-	117.9	294.2	10.3	
	Sr	0	125	15	-	-	112.3	280.4	9.8	
	Sr	0	125	-	45	-	106.1	264.9	8.5	
	-	0	-	-	-	10	112.7	281.2	8.9	
	-	0	125	-	45	-	104.5	261.0	5.9	
	Scrap	-	0	-	-	-	-	108.7	262.9	9.3
		-	72	-	-	-	-	111.8	279.2	12.4
-		0	125	20	-	-	111.1	268.9	9.4	
-		0	125	-	45	-	114.5	285.2	12.5	
-		72	125	15	-	-	94.2	253.9	10.5	
-		0	125	-	45	-	92.4	249.1	10.6	
-		0	-	-	-	10	109.9	274.7	9.6	
-		0	125	-	45	10	112.0	279.8	10.4	

i) 단순한 기계적 교반은 용탕을 오염시키는 주요한 인자이다. 그러나, GBF를 통한 탈가스 처리는 개재물을 부유시켜 개재물 제거에 아주 효과적이다.

ii) Ceramic foam filter는 산화막의 제거에 효과적이며, 이 효과를 극대화하기 위해서는 filter를 장착한 pouring cup과 sprue의 간격을 최소화하여 2차 산화 효과를 최소화하여야 한다.

iii) 알루미늄의 합금화 (Sr, Fe, Mn, Cr, Be 등의 첨가시)에 기계적 교반을 하지 않으면 이들이 유해한 개재물을 생성시키지는 않는다. 보다 효과적으로 합금화하기 위해서는 탈가스 처리를 하며 합금화하는 것을 권장한다.

iv) 진정 시간을 증가시키면 개재물이 침전하여 개재물 제거에 도움이 된다. 그러나, Mg를 함유한 용탕에서는 장시간 유지시에 Mg를 함유한 산화피막이 표면에 생성되므로 주의를 요한다.

v) virgin을 사용하는 경우: 진정시간이 증가하면 개재물이 침전되어 기계적 특성이 향상된다. GBF에 의한 탈가스 처리는 수소농도와 개재물 양을 감소시켜 기계적 특성을 효과적으로 향상시킨다. 또한, 10 ppi나 20 ppi의 ceramic foam filter는 기계적 특성 향상에 도움이 된다. 개재물중에서 산화피막은 다른 개재물보다 기계적 특성에 악영향을 미친다.

vi) scrap의 경우 : scrap을 사용하는 경우에 용탕을 장시간 유지하면 virgin을 사용하는 경우와 동일한 정도의 청정도를 얻을 수 있지만, 산화피막의 형성이 많아지므로 보다 적절한 탈가스 처리가 병행되어야 한다.

6. 결 론

지금까지 알루미늄 합금의 용탕에 존재하는 개재물

의 종류와 발생원을 검토하고 이를 평가할 수 있는 기법을 살펴보았다. 아울러, 알루미늄 합금의 주조 용해시에 용탕에 실시하는 다양한 용탕 처리가 비금속 개재물의 농도 및 그로 인해 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 보다 건전한 알루미늄 주조품을 얻기 위하여서는 원재료의 선택에서부터 용탕 처리 및 용해부자재의 관리에 이르기까지 세심한 노력이 경주되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] Y. S. Han and H. I. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., 19 (1999) 384.
- [2] J. H. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., 6 (1986) 242.
- [3] Y. S. Han : J. Kor. Foundrymen's Soc., 18 (1998) 426.
- [4] S. W. Park and J. G. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., 8 (1988) 185.
- [5] S. S. Kim, J. S. Lee and Y. W. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., 6 (1986) 63.
- [6] J. K. Lee and D. I. Yoon : J. Kor. Foundrymen's Soc., 8 (1988) 266.
- [7] Y. Shinada and Y. P. Yoon : J. Kor. Foundrymen's Soc., 11 (1991) 110.
- [8] S. Kitaoka : J. Kor. Foundrymen's Soc., 15 (1995) 127.
- [9] K. Y. Kim and M. S. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., 14 (1994) 205.
- [10] S. Shivkumar, L. Wang and D. Apelian : J. Metals, (1991) 26.
- [11] 日本輕金屬學會 研究報告書 No.29, 알루미늄中の介在物の生成舉動と缺陷事例集 (1995).
- [12] L. Liu and F. H. Samuel : J. Mat. Sci., 32 (1997) 5901.
- [13] L. Liu and F. H. Samuel : J. Mat. Sci., 32 (1997) 5927.
- [14] L. Liu and F. H. Samuel : J. Mat. Sci., 33 (1998) 2269.