

論 文

Ti-B 添加에 의한 Al의 凝固組織에 관한 研究

성연수, 이계완

The Effects of Ti-B Addition on the Unidirectional Solidification of Al

Yeon Soo Song,\*\* Kye Wan Lee\*

ABSTRACT

To investigate the grain refining mechanism of Al by the addition of Ti-B, the unidirectional solidifications of 99.9%Al and 99.7%Al were performed under the condition of varying the pouring temperature. The solidification modes of Al were studied by the cooling curve analyses, metallographic and microprobe examinations. The results were as follows;

- 1) Grains were most refined with an addition of 0.15wt.%Ti-0.021wt.%B but the grain size with 0.2wt.%Ti-0.028wt.%B was increased.
- 2) The grain size of 99.7wt.%Al was even more refined than that of 99.9wt.%Al with the same amount of Ti-B.
- 3) As the pouring temperature increased, the grain size of pure Al and an alloy with 0.1wt.%Ti-0.014wt.%B was increased. However, an alloy with 0.2wt.%Ti-0.028wt.%B did not show any effects of temperature.
- 4) TiC(Al-Ti) and (Al-Ti-C) were identified as nucleants for Al.

1. 緒 論

凝固時 鑄造組織의 均一微細化는 鑄物用合金은 물론 鍛造用合金의 機械的性質에 있어서 대단히 중요한 것이다.

結晶粒微細化의 方法으로 結晶粒微細化劑를 添加하는 方法, 急冷하는 方法등이 있는 데, 이 중에서 가장 효과적인 方法은 結晶粒微細化劑를 添加하는 方法이다.

Ti 및 B을 添加하여 Al의 grain이 微細해진다는 사실은 1950년대부터 널리 알려졌고, 현재 工業적으로 Al 및 Al 合金 鑄造時 광범위하게 적용되고 있는 데 반하여 그의 微細化機構는 오늘날까지 정확히 밝혀 지지 않고 있다.

따라서 本 研究에서는 Al에 대하여 結晶粒微細化劑인 Ti 과 B을 동시첨가하여 그의 微細化機構를 比較 檢討하였다.

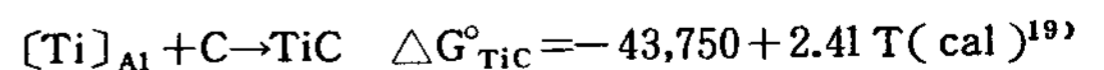
Ti 添加에 의한 대표적인 結晶粒微細化機構로서,

- 1) Cibula 등이 제창한 Carbide 설.<sup>1)</sup>
  - 2) Mondolfo 등이 제창한 포정반응설.<sup>2)</sup>
- 등이 있다.

本 研究에서는 Ti와 B의 添加量을 변화시키면서 一方向凝固 및 無方向凝固를 行하여 冷却速度와 注入溫度에 따른 Al의 凝固樣相을 調査하여 그의 微細化機構를 檢討하였다.

2. 理論的 考察

Carbide 설이란 Cibula 등이 제창한 理論으로서 Ti 添加時 Al ingot에 불순물로 先在하고 있는 Carbon 과 Ti이 반응하여 TiC를 형성, 이것들이 核으로 작용한다는 理論으로 TiC가 Al에 대하여 核으로 작용할 수 있는 根據로 첫째,



Formation Free Energy가 작고 熔點(3250°C)이 높기 때문에 안정하며 둘째, TiC의 구조는 NaCl 구조

한양대학교 금속공학과

로써 Al (FCC)의 구조와 유사하여 lattice parameter의 差異가

$$\frac{a_0(\text{TiC})}{a_0(\text{Al})} = \frac{4.329}{4.041} = 1.07$$

정도이며 세째, Al과 TiC의 結晶學的關係는  $(001)_{\text{Al}} // (001)_{\text{TiC}}$ ,  $[001]_{\text{Al}} // [001]_{\text{TiC}}$ 로 complete epitaxy의 關係라는 점을 提示하고 있다.

포정반응설이란 Mondolfo 등이 제창한 理論으로써 Al과 Ti간의 포정반응



에 의하여 Liq. Al과 共存하는  $\text{TiAl}_3$ 가 核으로 작용한다는 이론으로  $\text{TiAl}_3$ 가 Al에 대하여 核으로 작용할 수 있는 根據로 첫째,  $\text{TiAl}_3$ 의 구조가 Tetragonal 구조 ( $a_0 = 3.84$ ,  $c_0 = 8.58$ )로 Al (FCC)의 구조와 유사하며 둘째, Al과  $\text{TiAl}_3$ 간의 結晶學的 關係는  $(111)_{\text{Al}} // (110)_{\text{TiAl}_3}$ ,  $[011]_{\text{Al}} // [001]_{\text{TiAl}_3}$ 로 partial epitaxy의 關係라는 점을 提示하고 있다.

1970년대에 접어들어 前述한 理論들은 microprobe-analysis를 통하여 더욱 발전되었다.

Mondolfo와 Marcantonio<sup>7)</sup> 등은 Al-Ti계에 B添加時 微細化가 증진되는 現象은 Boride ( $\text{AlB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ )형성에 기인하는 것이 아니고 B添加에 의한 2가지 효과, 즉 첫째,  $\text{TiAl}_3$ 의 형성영역이 Al측 Ti의 조성이 낮은 쪽으로 확장되어 Ti添加量이 적은 경우에도 微細化되는 것이며 둘째, 액상선의 기울기를 크게 하여 Liq.에서의 過冷을 증가시켜  $\text{TiAl}_3$ 의 核生成 및 다른 물질들에 의한 核作用을 容易하게 하기 때문에 微細化가 증진된다고 보고하였다.

Cisse<sup>10,11)</sup> 등은 核으로 작용한 물질에 대하여 microprobe-analysis를 통하여 定性的 및 定量的으로 分析한 結果, Al-Ti계에서 포정반응개시조성(0.15wt.% Ti)以下에서는 TiC가 核으로 작용하고 그 以上에서는 TiC 및 TiC에 의하여 核生成된  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$  형태의 비평형상이 核으로 작용한다고 보고하였다.

Table.1 Chemical composition of material (wt.%)

comp. / Mat.	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Cr	Ni	Zn	Ti
99.9% Al ingot	0.0046	0.0038	0.0027	0.0292	-	0.0016	0.0570	-	-
99.7% Al ingot	0.0234	0.1462	0.0014	0.0334	0.0009	0.0091	0.0269	0.0023	0.0240

### 3. 實驗方法

#### 3-1 試料 및 實驗裝置

本 研究에서 使用한 Al ingot는 99.9 wt.%와 99.7 wt.% 2종류이며 그의 化學組成은 Table 1과 같다.

Ti과 B의 添加는 母合金 使用時 수반되는 불순물의 混入을 방지하기 위하여 Ti 14wt.%-B 2wt.%의 nucleant를 사용하였다. 시편의 용해는 흑연도가니 사용시 도가니와 용탕간의 反應가능성을 배제하기 위하여 알루미늄도가니 내에서 용해하여 Ti-B의 組成이 각각 (0.05-0.007), (0.10-0.014), (0.15-0.021), (0.20-0.028) wt.%가 되도록 添加하였다.

Table 2는 제작한 시편용 ingot를 Colorimetric method<sup>20)</sup>로 濕式分析한 結果로서 99.9 wt.% Al ingot의 경우에는 Ti이 검출되지 않았음에 반하여 99.7 wt.% Al ingot의 경우는 이미 0.02 wt.% 정도의 Ti이 존재하고 있었다.

實驗裝置는 一方向凝固의 경우 Fig.1의 自由落下注湯式 一方向凝固裝置를 使用하였다. Mold는 단열 castable을 내경 20mm, 외경 90mm, 높이 120mm의 크기로 제작하여 豫熱爐內의 두께 3mm의 水冷式 Cu chill plate 위에 설치하여 시편용 ingot를 제작하였고, 鑄 방향으로부터의 凝固를 억제하기 위하여 mold의 예열 온도와 용탕의 注入溫度는 760°C로 하여, Ti-B添加量과 冷却速度에 따른 Al 응고조직의 微細化樣相을 調査하였다.

Table.2 Chemical composition of specimen

Ti wt. %	Nominal		0.0	0.05	0.1	0.15	0.2
	Actual	99.9% Al	-	0.048	0.09	0.149	0.198
	99.7% Al	0.024*	0.075	0.123	0.178	0.243	

(\* About 0.02 wt.% Ti was already contained in 99.7 wt.% Al.)

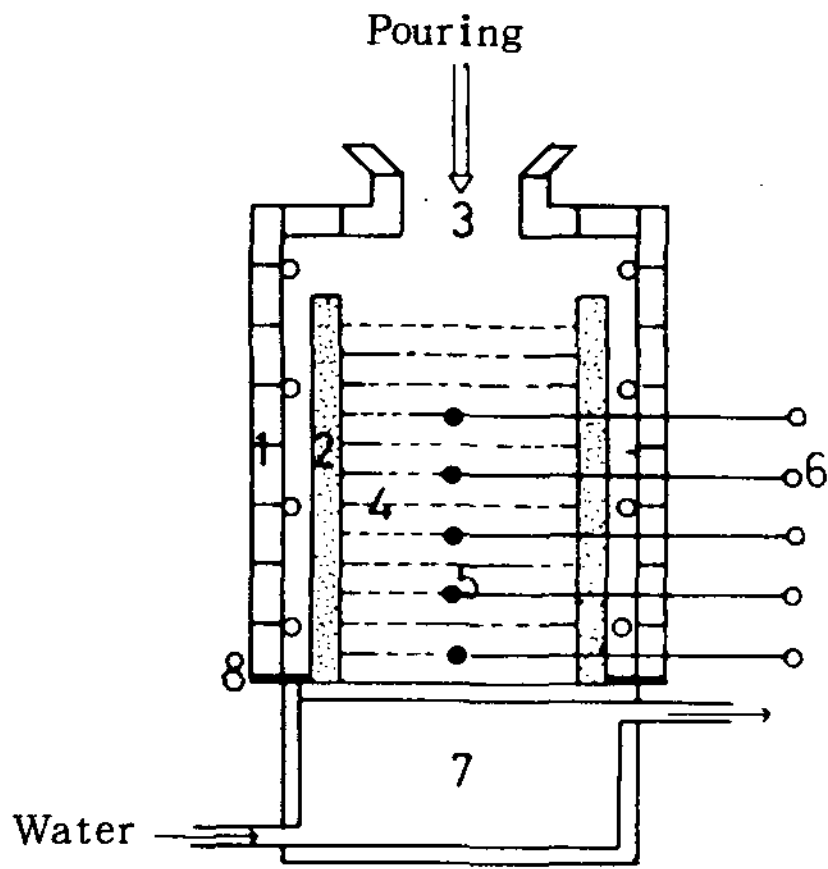


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for unidirectional solidification.

1. Preheating furnace
2. Mold
3. Sprue
4. Ingot
5. C A thermocouple
6. RW-11T recorder
7. Water cooled copper chill
8. Asbestos

또한 無方向凝固의 경우, 내경 20 mm, 외경 60 mm, 깊이 50 mm의 크기로 흑연 mold를 제작하여 注入溫도를 750°C, 850°C, 950°C로 변화시키면서 注入溫度에 따른 Al 응고조직의 微細化樣相을 調査하였다.

3-2 熱分析

시편의 熱分析은 0.65 mm K type CA thermocouple을 chill plate로부터 1 cm, 3 cm, 5 cm, 7 cm, 9 cm 위치의 mold 중심부위에 설치하고, RW-11T thermal recorder에 연결하여 자동기록하였다. 熱分析曲線의 補正은 cold junction을 연결하고 99.99wt.% pure Pb를 용해하여 行하였다.

3-3 組織觀察 및 測定

시편용 ingot를 종단면으로 절단하여 macrostructure를 觀察하여 一方向凝固가 되었음을 확인한 후 chill plate로부터 1 cm, 3 cm, 5 cm, 7 cm, 9 cm 위치에서 응고방향에 수직인 단면을 試驗片으로 채취하여 (HClO<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 용액으로 電解研磨하고(HBF<sub>4</sub>-dist.H<sub>2</sub>O) 용액으로 電解腐蝕하여 microstructure

를 觀察하였다. grain size는 ASTM의 結晶粒 測定方法중, Abrams method<sup>21)</sup>로 5회이상 測定하여 평균치로써 구하였다.

3-4 EDAX 分析 및 X-ray回折

結晶粒微細化의 核으로 작용하는 物質을 究明하기 위하여 SEM으로 觀察한 후 EDAX 分析하였고, Al-Ti 계에서 포정반응개시조성 (0.15 wt.% Ti)을 기준으로 Ti-B添加量이 (0.1-0.014) wt.%인 合金과 (0.2-0.028) wt.%인 合金을 X-ray回折 實驗하였다.

4. 實驗結果 및 考察

4-1 凝固條件

Al 과 Ti은 Fig.2와 같이 포정반응을 하며 포정반응온도는 665°C이고 포정반응개시조성은 0.15 wt.% Ti이다.

Fig.3은 chill plate로부터의 거리 h가 9 cm일 때 pure Al, Al-0.1wt.% Ti-0.014 wt.% B 合金과 Al-0.2wt.% Ti-0.028 wt.% B 合金에 대한 熱分析曲線이며, 각각의 위치에서 얻어진 熱分析曲線으로부터 다음과 같이 凝固條件을 定하였다.

초정 dendrite의 先端이 각 위치의 熱電對線을 通過하기 直前의 曲線의 勾配를 平均冷却速度 V<sub>a</sub>로 하고, 凝固速度 R은 chill plate로부터의 거리 h와 pouring 후 凝固開始까지의 시간 t로부터 구한 實驗式

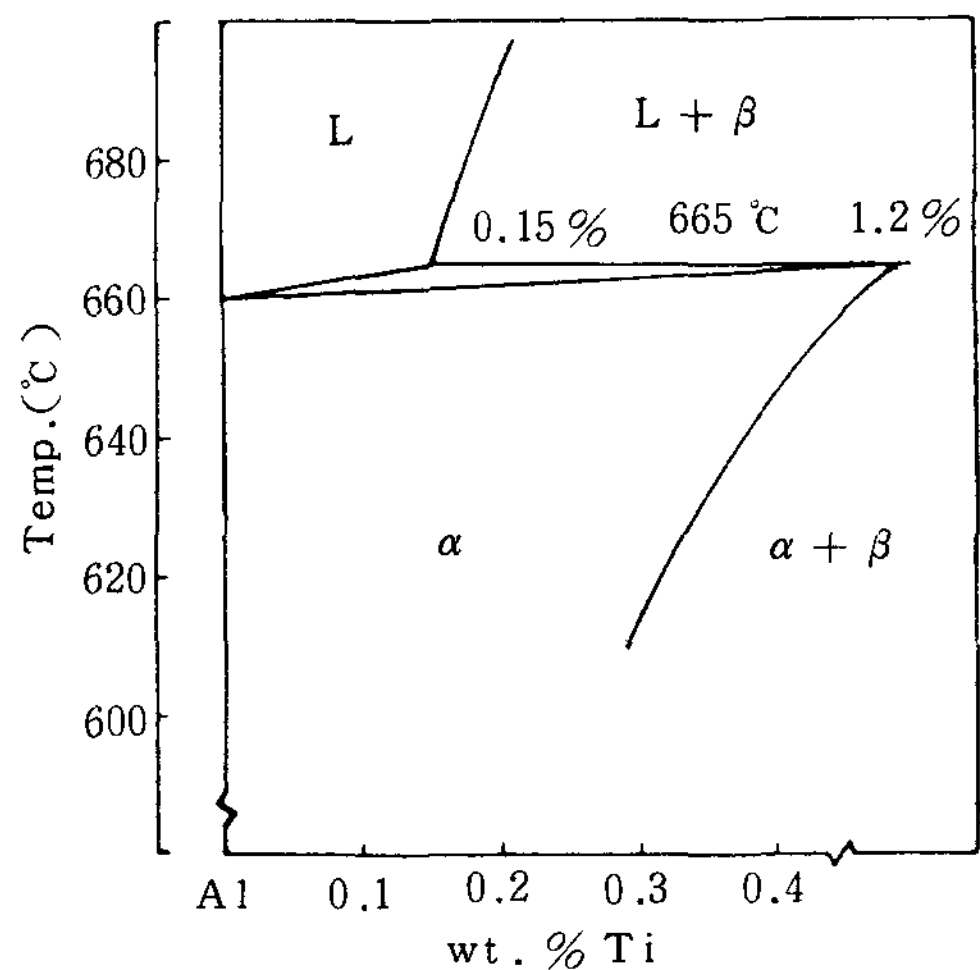


Fig.2 Schematic phase diagram of Al-Ti alloy.

$h = a \sqrt{t} + b^{18)}$  를 시간  $t$  로 미분하여 얻어진  $dh/dt$  로부터 구하였다.

以上の定義에서 각 凝固條件의 변화를 chill plate 로부터의 거리  $h$  에 대하여 구하면 Fig.4 와 같다. chill plate 로부터의 거리  $h$  가 증가할 수록 平均冷却速度  $V_a$  와 凝固速度  $R$  은 포물선적으로 감소하였는 바,  $V_a$  는  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 9.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$  이었으며,  $R$  은  $0.5 \text{ mm}/\text{sec} \sim 2.5 \text{ mm}/\text{sec}$  이었다.

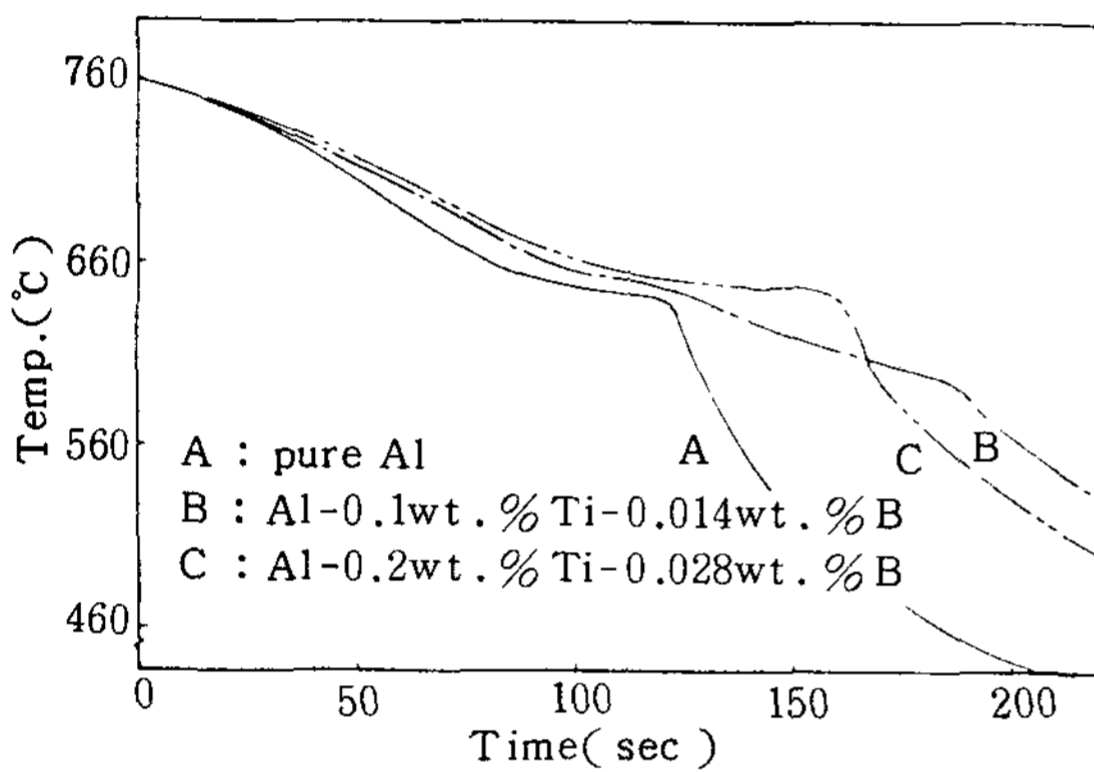


Fig.3 Cooling curves of the unidirectionally solidified pure Al and Al-Ti-B alloy at 9 cm from the chill plate.

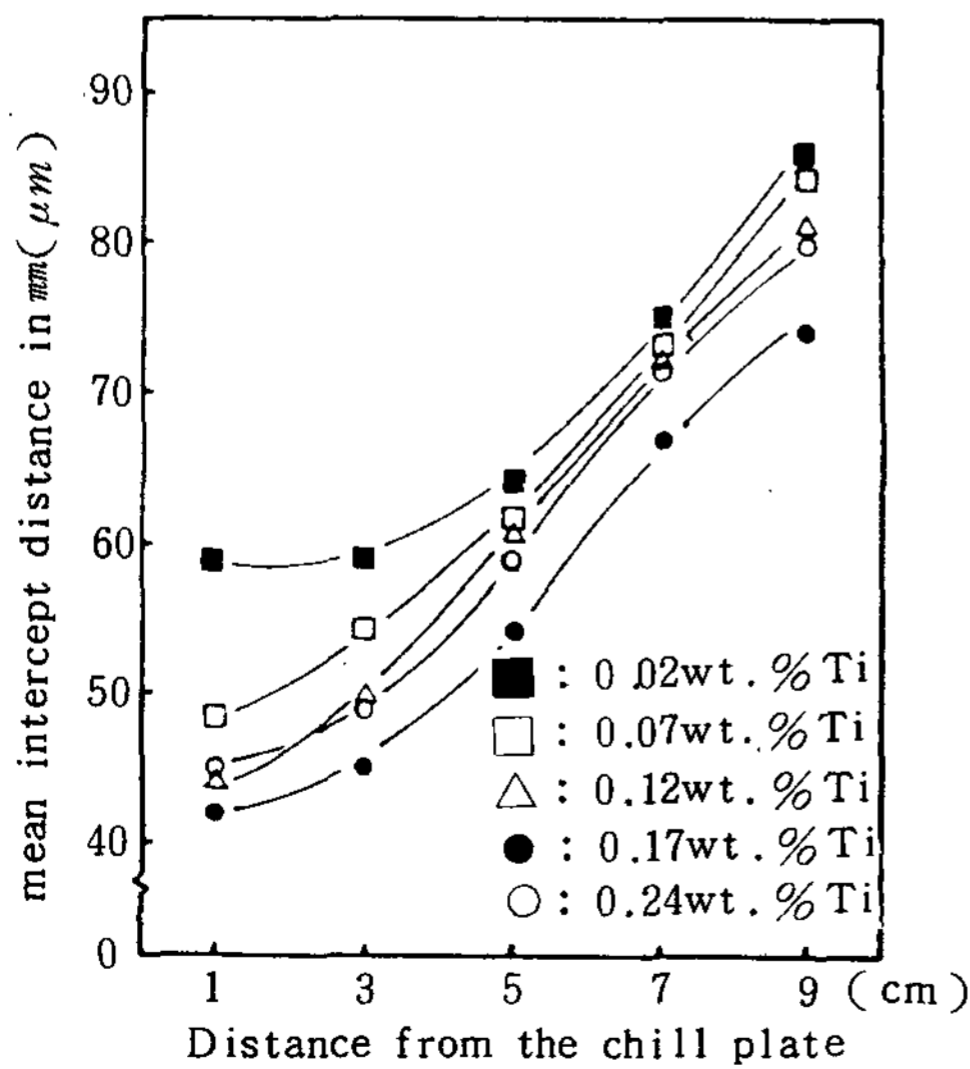
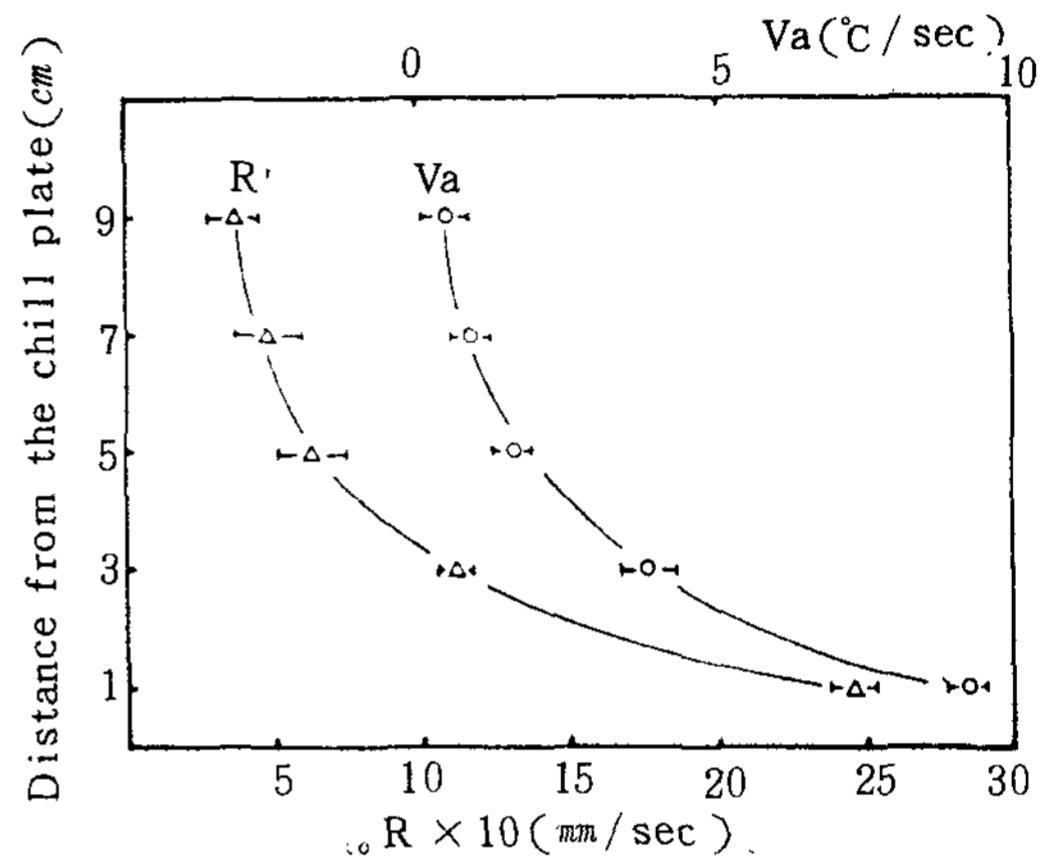


Fig.5 The variation of grain size by cooling rate. (Ti/B = 7/1)

4-2 . 冷却速度와 Grain size와의 關係

Fig.5 는 99.7wt.%Al ingot 를 사용한 경우 각각의 Ti-B添加量에 대하여 chill plate 로 부터의 거리  $h$ , 즉 冷却速度에 따른 grain size 의 변화를 나타낸 것으로 冷却速度가 증가함에 따라 grain size 는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 99.9wt.%Al ingot 을 사용한 경우도 같은 경향을 나타냈다.

Fig.6 은 Fig.5 를 각각의  $h$  에 대하여 Ti-B 添加



$R$  : Solidification rate  $V_a$  : Average cooling rate

Fig.4 Relation between each solidification parameter ( $R, V_a$ ) and distance from the chill plate.

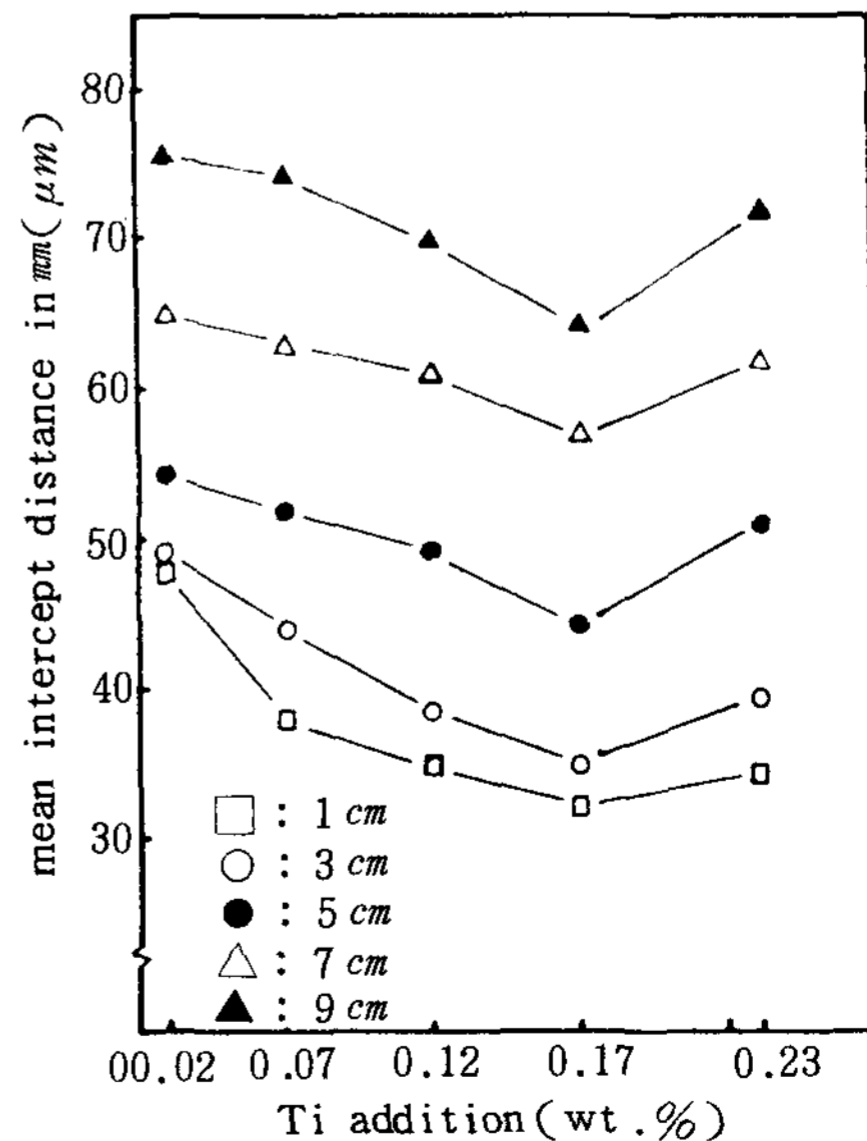


Fig.6 The variation of grain size by Ti-B addition. (Ti/B = 7/1)

量에 따른 grain size의 변화를 나타낸 것으로 Ti-B 添加量이 (0.15-0.021)wt. %일 때 가장 微細하고 Ti-B 添加量이 증가시 Grain은 오히려 粗大해짐을 나타내고 있다. 이러한 조대화 경향은 冷却速度가 느릴 수록 더욱 현저해지는 경향을 나타내고 있다.

이 사실은 Ti의 添加量이 0.2wt.% 이상이 되면 L-*iq.*Al 중에서 Ti의 확산이 매우 느린 까닭에 dendrite arm의 線成長이 억제되어 α相의 형상이 petal-like shape로 되는 現象에 기인하여 grain은 粗大해지며, 이 現象은 冷却速度가 느릴 수록 核으로 작용하는 β相이 粗大해지고 그 분포도 균일해지기 때문에 더욱 현저해진다는 Akihiko<sup>16)</sup>의 보고와 일치하는 결과이다.

Fig.7은 99.9wt.% Al ingot 및 99.7 wt.% Al ingot를 사용한 경우 Ti-B 添加量이 각각 (0.1-0.014) wt. %인 合金과 (0.15-0.21)wt. %인 合金의 grain size를 비교한 것으로 99.7 wt.% Al ingot의 경우가 99.9wt.% Al ingot의 경우보다 현저히 微細함을 나타내고 있다.

이 사실은 미량불순물, 특히 Si과 Mg이 存在할 때 Ti 添加에 의한 微細化效果가 증진된다는 Sasaki<sup>16)</sup>의 보고와 일치하는 결과이다.

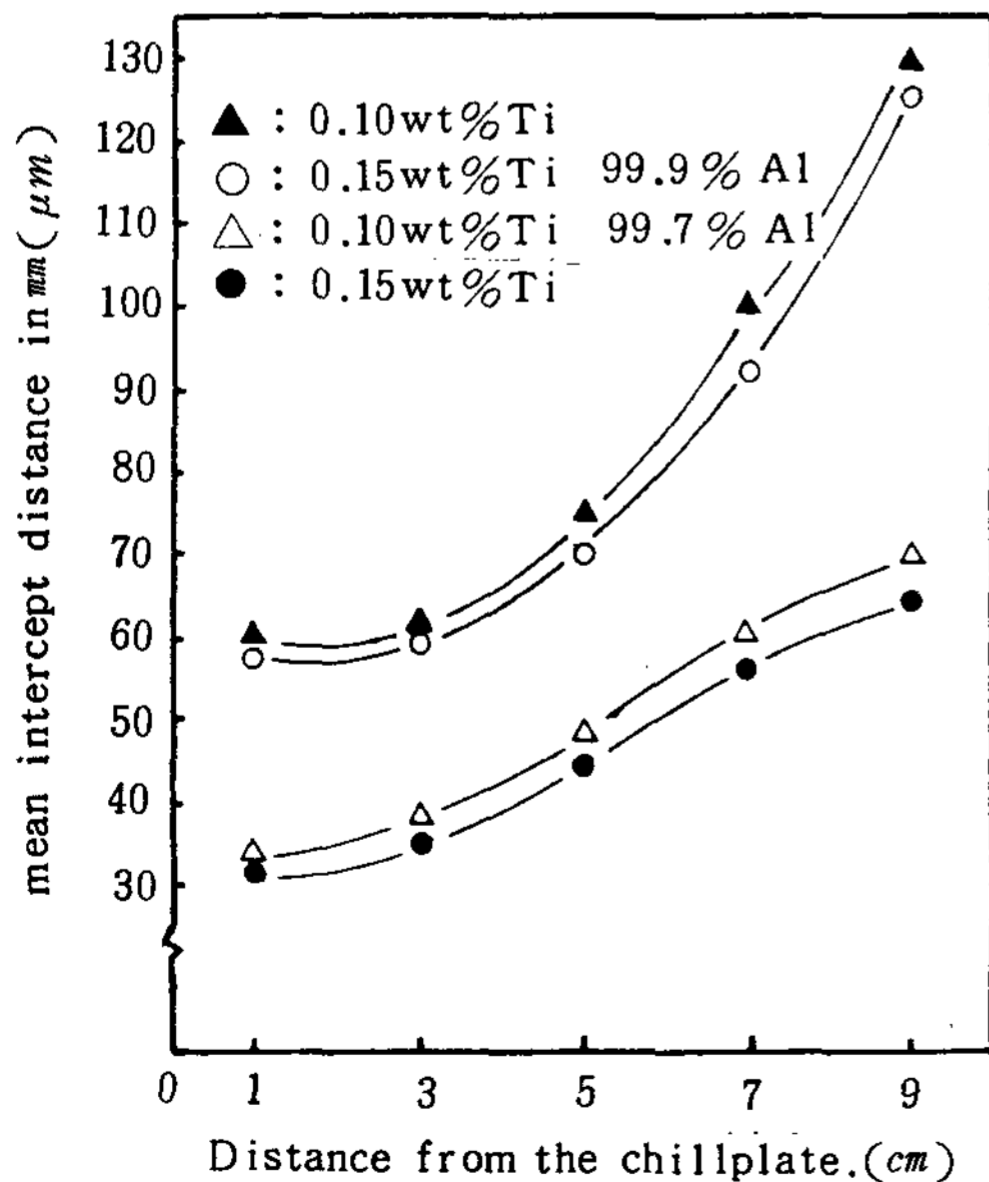


Fig.7 The effect of minor impurity on the grain size besides Ti-B addition.(Ti/B = 7/1)

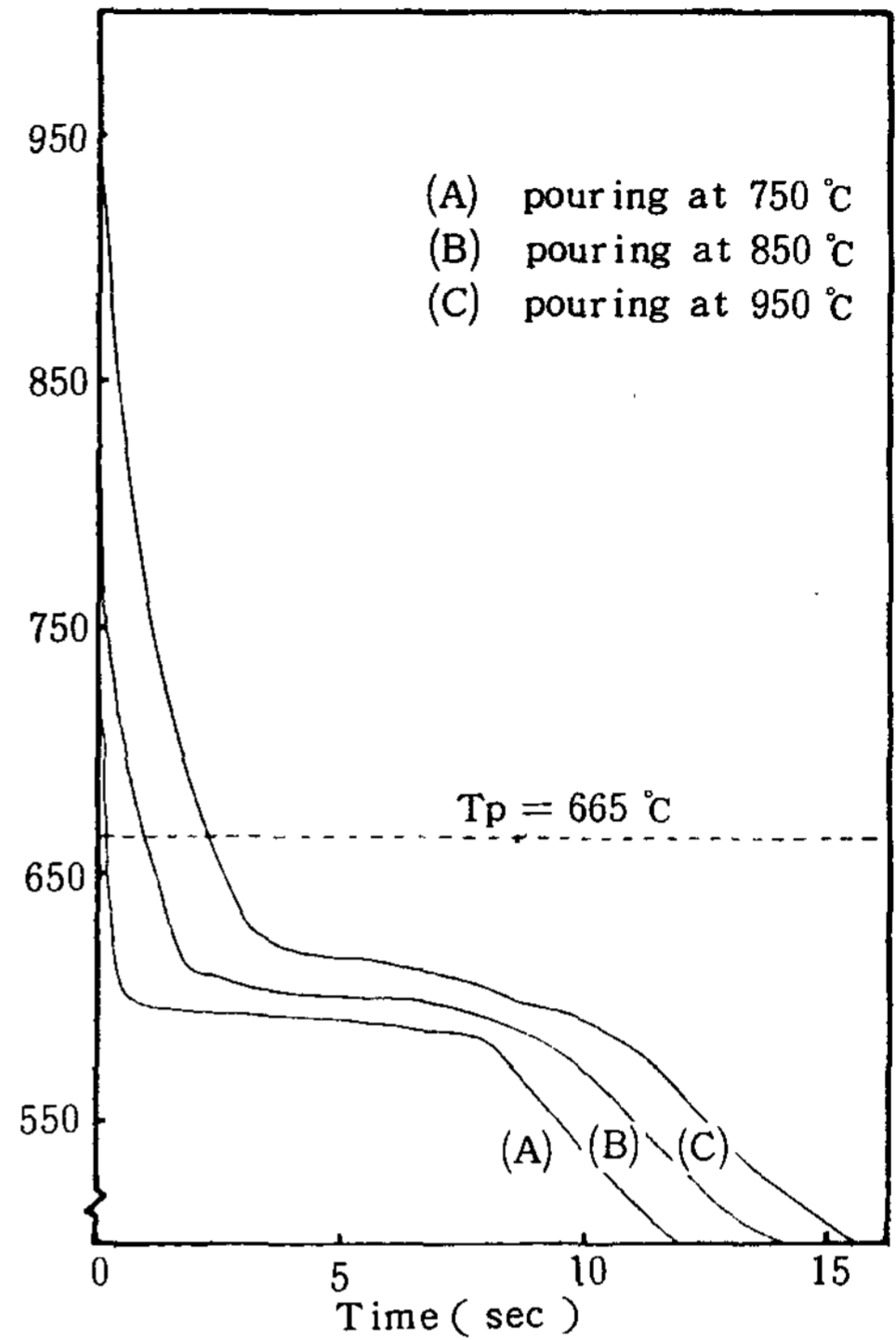


Fig.8 Cooling curves of Al-0.2wt%B alloy with different pouring temperature.

Photo.1은 99.9wt.% Al ingot와 99.7wt.% Al ingot를 사용하여 Ti-B 添加量 (0.1-0.014)wt.%, (0.15-0.021)wt. %, (0.2-0.028)wt. %일 때 chill plate로부터의 거리 h가 3cm, 7cm일 때의 microstructure로써 99.7wt.% Al ingot를 사용한 경우가 99.9wt.% Al ingot를 사용한 경우보다 微細하며 Ti-B 添加量이 (0.15-0.021)wt. %일 때 가장 微細함을 나타내고 있다.

#### 4-3. 注入温度와 Grain size와의 關係

Fig.8은 Ti-B 添加量이 (0.2-0.028)wt. %일 때 注入温度를 750°C, 850°C, 950°C도 변화시키면서 흑연 mold에 pouring한 경우의 熱分析線으로 注入温度가 높을 수록 冷却速度가 느리며 過冷度 또한 작아짐을 나타내고 있다.

이 사실은 過熱(superheating)이 클수록 용탕이 갖는 熱에너지가 크기 때문에 흑연 mold로의 heat flow가 늦어지기 때문이라고 思料된다.

Photo.2는 注入温度를 750°C, 850°C, 950°C로 변화시킬 때 pure Al과 Ti-B 添加量이 (0.1-0.014)wt. %

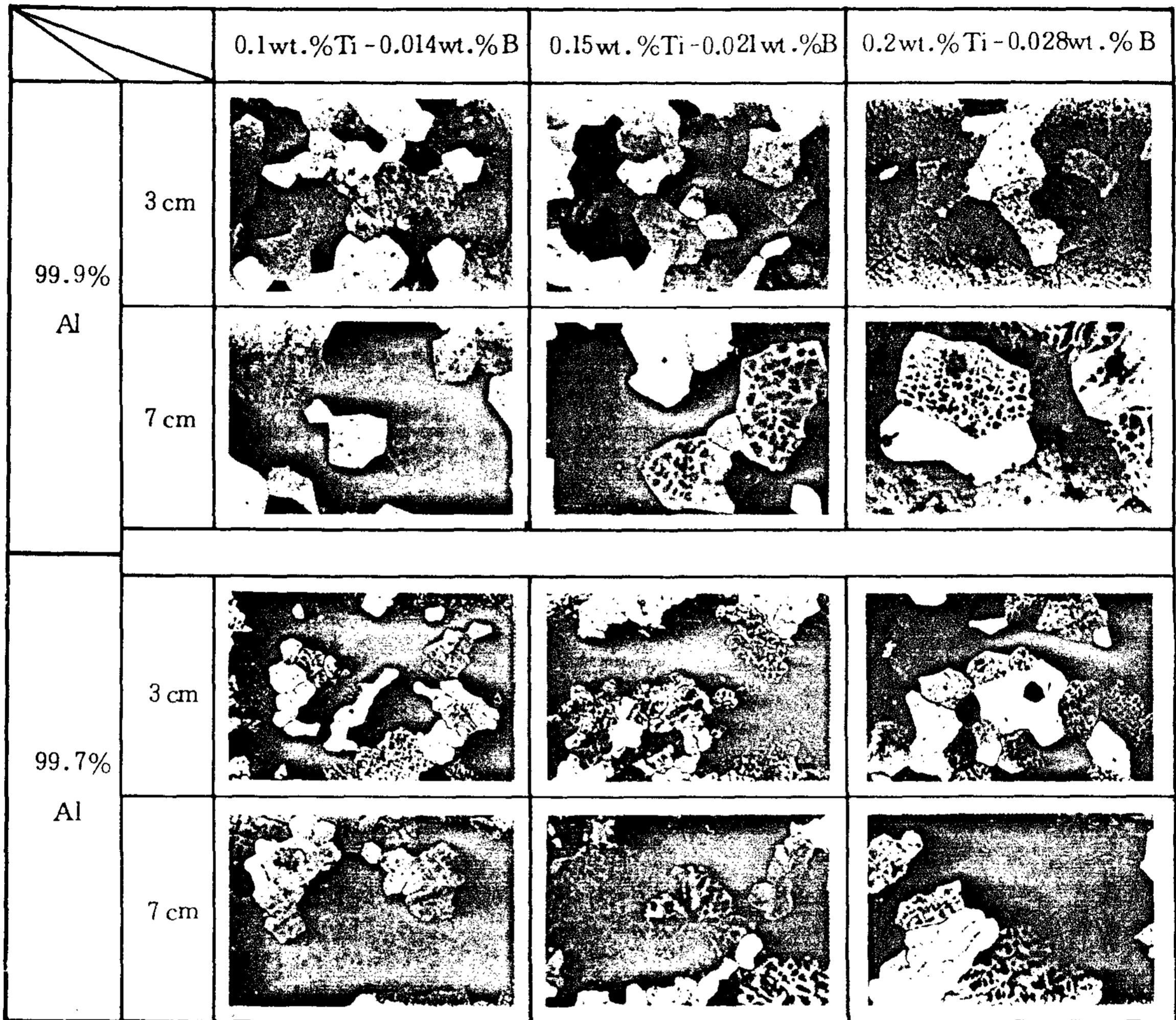


Photo.1 Microstructures of Al-Ti-B alloys with Ti-B addition and cooling rate.( X 100 )(h = 3 cm, 7 cm)

( 0.2-0.028 ) wt. %인 경우인 macrostructure 로써 pure Al 과 Ti-B添加量이 (0.1-0.014)wt. %인 경우는 注入溫度가 상승함에 따라 粗大化되었으나, Ti-B添加量이 (0.2-0.028)wt. %인 경우는 注入溫度의 영향을 받지 않았다.

이 사실은 Ti-B添加에 의하여 Al 용탕에 존재하는 핵들이 効果적으로 작용하게 되는 임계온도가 존재한다는 Sasaki 및 Takahashi<sup>15)</sup> 의 보고와 일치하는 結果라고 思料된다.

4-4 . 結晶粒微細化機構

Photo.3의 (A)는 핵으로 작용하였다고 생각되는 물질을 中心으로 α相이 結晶學的方向을 갖고 成長하였음을

나타내는 optical microstructures이며, (B)는 이 물질을 SEM으로 觀察한 것이다. 그 結果, 이 물질은 비교적 結晶의 형태를 갖고 있음을 알 수 있으며, EDAX 분석결과 이 물질은 Ti-B添加量이 (0.2-0.028)wt. %인 試片임에도 불구하고 Al 과 Ti간의 금속간화합물이 아닌 것으로 判明되었다.

이 사실은 Al 에 대한 Ti의 結晶粒微細化機構로서 carbide설의 타당성을 입증하는 結果라고 思料된다.

Table.3는 Ti-B添加量이 (0.1-0.014)wt. %, (0.2-0.028)wt. %인 경우 冷却速度가 각각 0.5℃/sec, 9.2℃/sec일 때의 試片에 대한 X-ray回折 實驗結果로서 Al-Ti계에서 포정반응개시조성이 0.15wt. % Ti 임에도 불구하고 Ti-B添加量이 (0.1-0.014)wt. %인

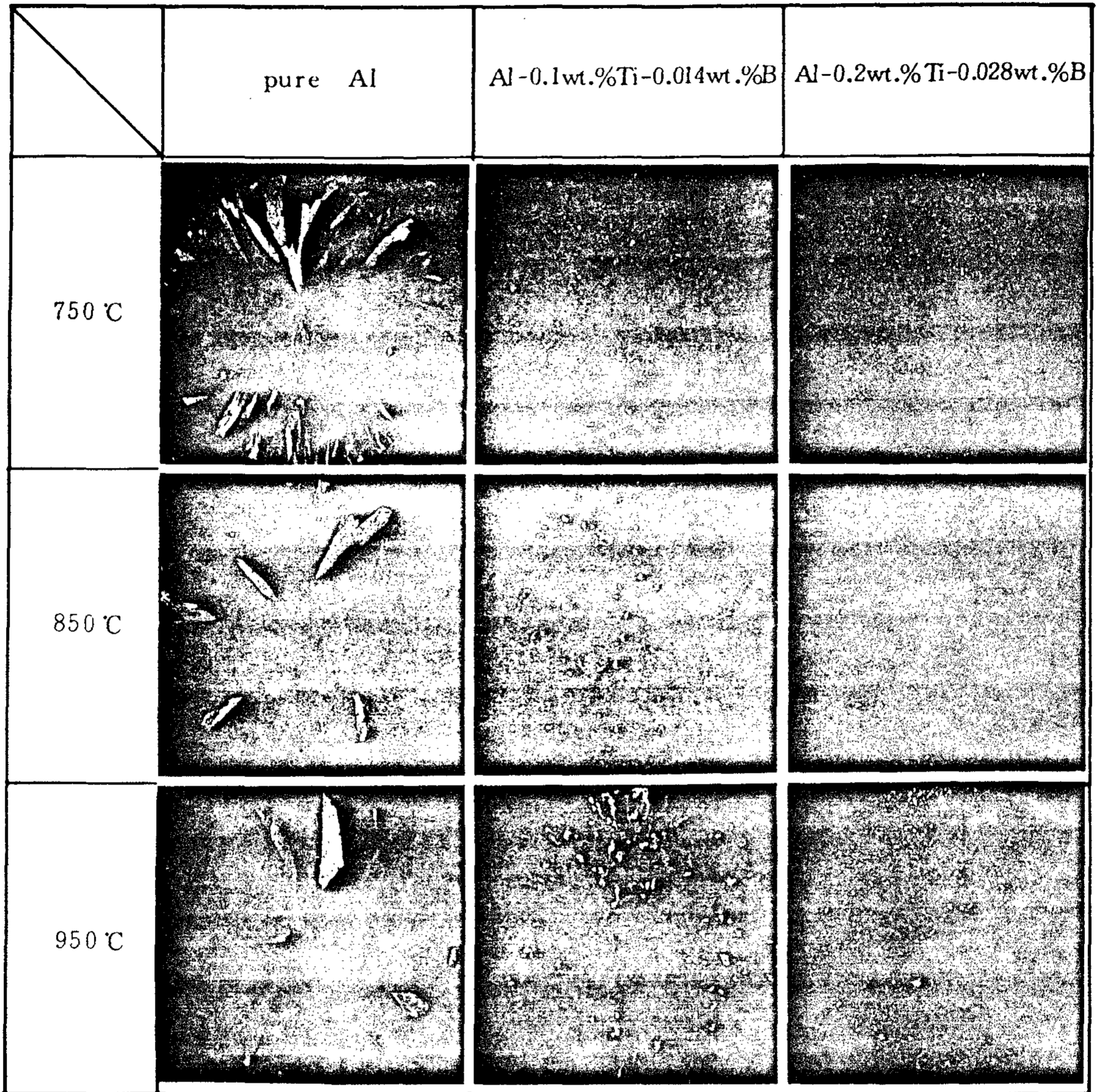


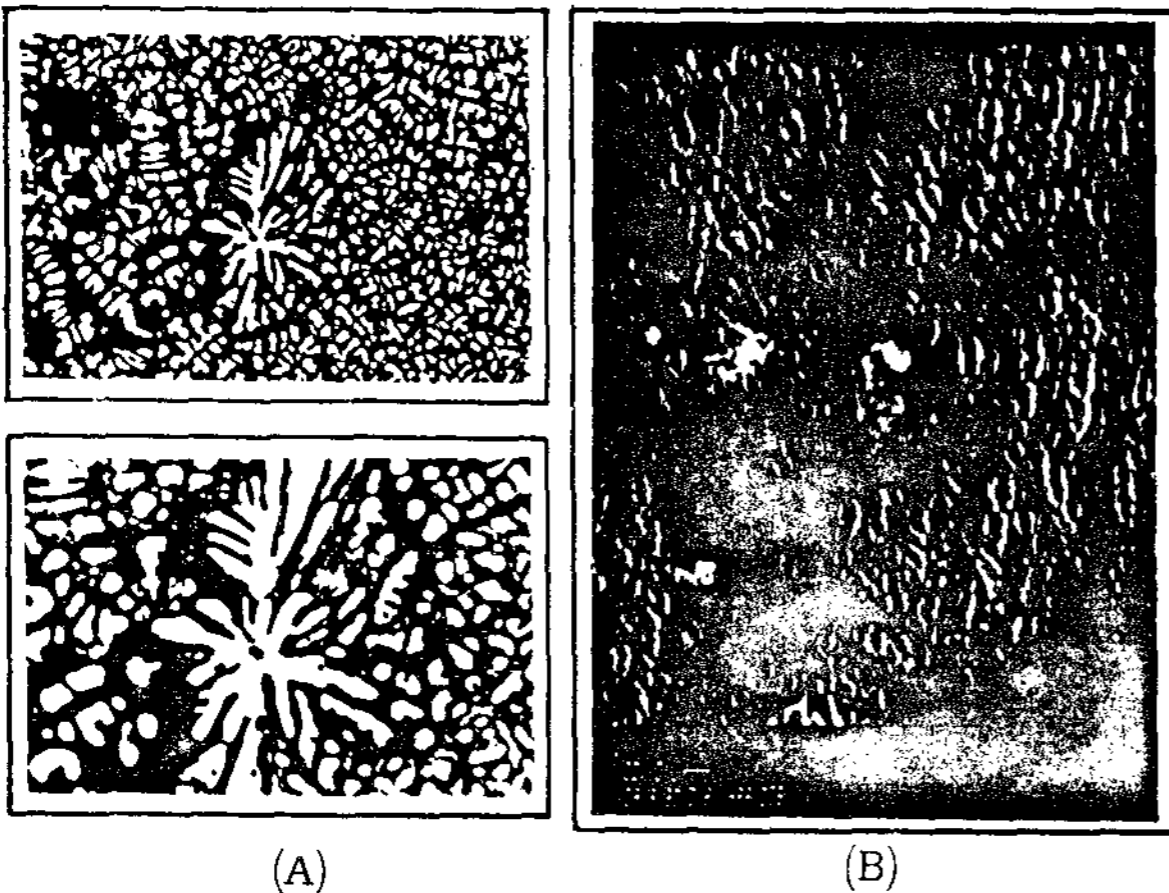
Photo.2 Macrostructures of pure Al and Al-Ti-B alloys with different pouring temperature.

Table 3 X-ray diffraction analysis.

	Cooling rate (°C/SEC)	
Al-0.2wt.% Ti -0.028wt.% B	9.2 0.5	TiB <sub>2</sub> TiC Al-Ti Al-Ti-C TiB <sub>2</sub> - - Al-Ti-C
Al-0.1wt.% Ti 0.021wt.% B	9.2 0.5	- TiC Al-Ti Al-Ti-C - - - Al-Ti-C

경우에서도 Al 과 Ti 간의 포정반응에 의한 금속간 화합물인 (Al-Ti)화합물이 검출되었으며, (Al-Ti-C) 형태의 화합물도 검출되었다.

이 사실은 B에 의하여 TiAl<sub>3</sub>의 형성영역이 Al측 Ti의 조성이 낮은 쪽으로 확장된다는 Mondolfo 및 Davies<sup>8)</sup>의 보고와 일치하며, 포정반응개시조성(0.15wt.%Ti) 이하에서는 TiC가 핵으로 작용하고 그 이상에서는 TiC 및 TiAl<sub>3</sub>와 (Al-Ti)비평형상이 핵으로 작



(A) O.M. ( X 100, X 200 ) (B) S.E.M. ( X 3000 )

Photo.3 Microstructures of Al-0.2wt.% Ti-0.028 wt.% B alloy at 5cm from the chill plate

	composition		
	wt. %	at. %	% S.E.
Al :	0.06	0.11	0.38
Ti :	99.94	99.89	1.99

용하며, (Al-Ti) 비평형상은 TiC에 의하여 핵生成되기 때문에 (Al-Ti-C) 형태의 화합물이 존재하게 된다는 Cisse의 보고와 일치하는 결과이다.

## 5. 結 論

以上の 研究에서 얻은 結論은 다음과 같다.

1) grain 은 Ti-B 添加量이 (0.15-0.021) wt. % 일 때 가장 微細하였고, (0.2-0.028) wt. % 로 증가시 오히려 粗大하였다.

2) grain 은 99.7wt. % Al 을 사용한 경우가 99.9 wt. % Al 을 사용한 경우보다 현저히 微細하였다.

3) 注入溫度가 상승할 수록 pure Al 과 Ti-B 添加量이 (0.1-0.014) wt. % 인 경우는 粗大化하였으나, (0.2-0.028) wt. % 인 경우는 注入溫度의 영향을 받지

않았다.

4) 結晶粒微細化의 核으로 작용하는 화합물로서 TiC, (Al-Ti-C) 가 검출되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) A. Cibula; J. Inst. Metals, 76 (1949-50) 321
- 2) F.A. Crossley & L.F. Mondolfo; Trans. AIME 191 (1951) 1143
- 3) M.D. Eborall; J. Inst. Metals, 76 (1949-50) 295
- 4) J.F. Wallace; J. of Metals May (1963) 372
- 5) Nakatani & Shimizu; 輕金屬 vol. 13 no.6 (1966) 134
- 6) Sasaki et al; 輕金屬 vol. 16 no.3 (1966) 134
- 7) J.A. Marcantonio, L.F. Mondolfo; J. Inst. Metals 98 (1970) 23
- 8) I.G. Davies, J.M. Dennis, a. Hellowell; Met. Trans. 1 (1970) 275
- 9) G.W. Delamore, R.W. Smith; Met. Trans. 2 (1971) 1733
- 10) J. Cisse, G.F. Bolling, H.W. Kerr; J. cryst. Growth 13-14 (1972) 777
- 11) J. Cisse, G.F. Bolling, H.W. Kerr; Met. Trans 5 (1-974) 633
- 12) Kaneko; 輕金屬 vol. 23 no.5 (1973) 218
- 13) Ohno, Motegi; 日本金屬學會誌 vol. 33 (1969) 1040
- 14) Ohno, Motegi; AFS Cast Metals Research J. June (1975) 45
- 15) Takahashi; 輕金屬 vol. 25 no.4 (1975) 134
- 16) Akihiko, Hiroyasu; 鑄物 vol. 51 no.7 (1978) 34
- 17) I. Maxwell, A. Hellowell; Met. Trans. 3(1972) 1487
- 18) M.C. Flemings; "Solidification Processing", McGraw-Hill Book company, (1974)
- 19) M.V. Lancker; "Metallurgy of Aluminium alloys" John Wiley & Sons Inc. (1967)
- 20) K. Kodama; "Method of Quantitative Inorganic Analysis", p.360-364 (1963)
- 21) ASTM E112 p. 186-220