

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 22, No. 4, Dec., 1989

〈연구논문〉

熔融 Al-10wt.%Si 合金의 酸化皮膜 形成에 미치는 添加元素의 影響

崔宰榮* · 梁重植** · 白英男*

慶熙大學校 機械工學科*, 慶熙大學校 化學科**

The Effects of Additive Elements on the Formation of Oxide Skins of Al-10wt.% Si Alloy Melts

Jae-Young Choi*, Joong-Sik Yang**, Young-Nam Paik*

Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee University*

Department of Chemistry, Kyung Hee University **

This study seeks to the morphological changes in the oxide skin of the Al-10wt.%Si alloy melts. These changes depend on the oxidation time and the temperature of the molten alloy, as well as the effects of adding Mg, Cu and Ni. These affects are observed by X-ray diffractometer(XRD) and scanning electron microscope(SEM)

Very little oxide skins on Al-10wt.%Si alloy melts can be detected by XRD because it is less than the measuring capability of the XRD, or the formation of noncrystalline oxide skins. oxide skins can be detected by SEM. The addition of 1%Mg and 1%Cu-1%Mg-2.5%Ni to the base alloy crystallized the structure of the oxide skins and increased the oxidation in proportion to the length of time, but adding 3%Cu had hardly any affect at all on the crystal structure of the oxide skins.

1. 序 論

熔融 狀態의 알미늄 合金은 다른 金屬과 쉽게 結合하며 gas, 혹은 大氣 中의 酸素(O₂)와의 직접적인 化學反應으로 酸化皮膜을 形成한다. 이러한 酸化皮膜은 表面에 둘러붙어 떨어져 지지 않아 더 이상의 環境에 의한 浸蝕에 대하여 保護作用을 하기도 하나 鑄造 時에 熔融 狀態의 알미늄 酸化皮膜이 鑄造物 皮膜에 介在物로 存在하거나 혹은 용탕의 表面張力을 크게 하여 鑄造物의 表面을 나쁘게 한다.¹⁾ 따라서 溶湯의 酸化皮膜은 連續鑄造와 鑄型鑄造에서 실 際적인 관심의 대상이 되며 특히, 連續 鑄造에 있어

서는 오히려 빠른 時間 內에 두껍고 치밀한 酸化皮膜이 形成되는 것이 要求되기도 한다.

溶湯의 酸化皮膜의 表面張力은 添加合金元素와 大氣에 매우 민감하며 酸化皮膜의 形成을 막기 위하여 대부분의 실험은 不活性 gas 內²⁾에서, 혹은 10⁻³bar정도의 眞空 狀態에서 行해졌으나 만족할 만한 結果를 얻지 못하였고 理論적인 考察로 부터 酸化皮膜의 形成過程을 豫測하려는 시도는 오히려 酸化層의 反應機構 및 morphology研究에 있어 혼란을 가져오는 結果를 낳았다³⁾. 酸化에 대한 研究도 주로 固體狀態에서의 O₂나 특정 gas와의 反應에 대해서만 行하여져 왔고, 일반적인 鑄造條件인 大

氣중에서의 熔融狀態의 酸化反應에 대한 研究는 매우 빈진한 상태이다.

최근 Kahl과 Fromm이 회전 die를 이용하여 再現性이 우수한 溫度, 酸化時間에 따르는 皮膜強度의 測定方法을 提示하였고 Al-5wt.%Mg 合金의 酸化에 미치는 添加元素(Ca, Li, Na, Be, Si 등)의 添加效果도 광범위하게 調査^{4, 5, 6)}한 바 있으나 대부분의 實用合金에 대해서는 그 調査가 全無한 상태여서 계속된 研究를 해야할 필요성이 있다고 본다.

본 研究에서는 自動車 피스톤의 鑄造用 알루미늄 合金중 많이 쓰이는 Al-10wt.%Si 合金에 대하여

1) 溫度와 時間에 따른 酸化皮膜의 morphology의 변화

2) Mg, Cu, Ni, 등의 첨가가 酸化皮膜 形成에 미치는 영향을 X-線 回折器(X-ray diffractometer : XRD) 및 전자 현미경(Scanning electron microscope : SEM)으로 相互 比較 分析하여 最適 鑄造條件을 구할 수 있는 基礎資料를 얻고자 하였다.

2. 實 驗

實驗裝置의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 6kw 용량의 자체 제작한 도가니 爐(furnace)를 사용하였으며 加熱 時間을 절약하기 위하여 transformer는 단지 熔融溫度(600°C 이상)에 도달하기까지만 사용하였으며 완전히 熔融된 후에 transformer를 끄고 溫度 controller로 溫度를 조절하였다. 溫度測定은 R type(Pt Vs. Pt-13%Rh)의 thermocouple을 사용하였으며 thermocouple이 熔融 狀態의 合金에 잠기도록 하였다. 溫度의 보정(補正)을 위하여 DC potentiometer를 함께 사용하였으며 誤差의 범위가 測定 溫度 값이 ±10°C 이하로 된 때 부터 實驗을 시작하였다.

母合金을 제조는 알루미늄을 熔融시킨 뒤 무게비로 Al : Si = 9 : 1로 한 Si 덩어리를 800°C에서 熔融 Al에 첨가시켰다. Al-10wt.%Si 合金은 약 600°C 이상에서 용융 상태의 擴散(diffusion)으로 얻어

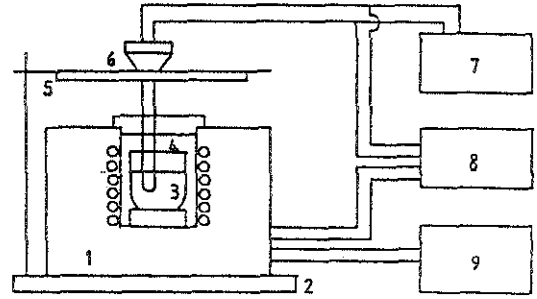


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

1. furnace 2. Base table 3. Alloy melt 4. Graphite crucible 5. cooling water jacket 6. Thermocouple 7. DC-potentiometer 8. Temperature controller 9. Voltage regulator

여 Si가 용탕으로 용해가 되며, 충분히 용해되고 난 후(약 10시간), 일정 크기로 鑄造한 다음 組織이 均質化 되도록 570°C에서 24시간 동안 均質化 處理⁷⁾를 하였고 表面을 모두 같은 크기가 되도록 깎아내었다.

알루미늄은 工業用(純度 99.8%)을 사용하였으며 Si의 純度は 98.5%이다. 첨가원소는 모두 일본 林純藥工業株式會社의 1級 試藥用 粉末(powder)을 사용하였으며 각각의 純度は Cu : 99.9%, Mg : 98.5%, Ni : 99.9%이다.

본 實驗에서 사용한 알루미늄의 EDS에 의한 分析結果를 Table 1에 나타내었으며, 이후의 모든 化學的인 分析도 EDS 分析法을 이용하였다.

Table. 1 Chemical composition of aluminium

ELMT	Al	Fe	Si	Ga	V
wt %	99.8	0.15	0.02	0.02	0.01

이렇게 제작한 母合金의 조성은 Table. 2와 같다.

Table. 2 Chemical composition of base alloy

ELMT	Al	Si	Fe	K
wt %	88.168	11.145	0.312	0.021

X-선 회절기와 전자 현미경에 사용되는 시편을 凝固 狀態의 合金에서 동일 부분의, 평활도가 가장 좋은 부분을 같은 크기로 채취하여 제작하였으며 酸化時間은 測定 溫度에 도달한 후 스테인레스 강재 주격으로 기존의 酸化皮膜을 熔融狀態의 合金에서 제거한 시점으로 부터 용탕을 furnace에서 꺼내기 직전까지의 시간으로 정하였다.

기존의 皮膜을 제거하는 데에 소요되는 시간은 약 5초, 이때의 溫度 下落은 약 10°C였으며 원래의 測定 溫度 감성 도달하는 時間은 溫度 controller의 조작으로 1분 미만이 되도록 하였다. furnace에서 용탕을 꺼낸 뒤 공기 중에서 凝固하는 데에 소요되는 시간을 최소화하기 위하여 blower를 사용하였으며 이때의 응고 소요 시간은 3분 미만이었다.

Al-10wt.%Si 合金의 熔融 溫度 이상인 640~790°C의 온도 범위를 변수로 하여 酸化 皮膜의 morphology변화를 조사하였다. thermocouple이 용융합금에 잠기는 깊이는 모두 약 5mm가 되도록 하였으며 용융상태에서의 표면과 내부(5mm 깊이)의 온도 차는 거의 같은 값이었으므로 용융 합금의 내부와 피막의 온도는 같은 값으로 간주하였다.

母合金이 800°C에 도달하였을 때 合金元素들(Cu, Mg, Ni)을 첨가하였으며, 용탕표면에서의 분말이 보이지 않게 되면 확산에 의하여 균질화된 것으로 생각하였다.⁸⁾

合金 元素를 添加한 試片에 대한 조성을 Table. 3에 나타내었다.

Table. 3 Chemical composition of alloys

Alloys	Si	Mg	Cu	Ni	Fe
3%Cu	12.884	-	2.838	-	0.885
1%Mg	13.266	0.962	-	-	0.572
1%Cu-1%Mg-2.5%N	14.188	0.984	1.050	2.450	0.663

熔融 알미늄 合金의 酸化에는 습도가 중요한 인자로 작용하므로 가능한한 습도가 비슷하도록 세심한 주의를 하였는데, 기존의 皮膜을 제거한 순간에 습도를 기록하였으며 평균습도는 72%, 편차는 3.7%였다.

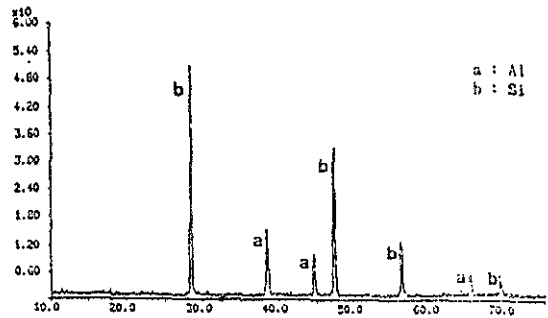
본 실험에서 사용한 X-ray 회절기는 일본 Rikagu 社의 제품으로 사용 X-선은 CuK α_1 ($\lambda=1.54\text{\AA}$) 특성 X-선이고 Scan speed는 0.08°/sec이었다.

3. 實驗 結果 및 考察

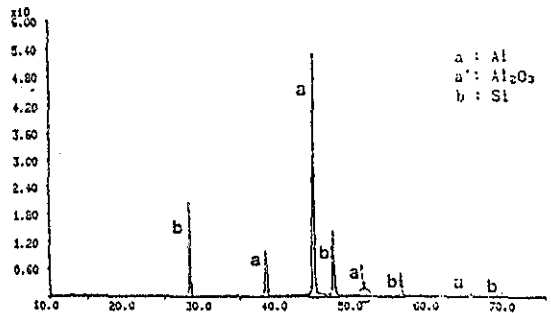
본 實驗의 測定 溫度 범위인 640°C~790°C에서의 Al과 Si의 대표적 酸化物의 해리압⁹⁾을 Ellingham 圖로 부터 구하여 보면 Al₂O₃는 10⁻⁵⁴~10⁻⁴⁸ atm, SiO₂는 10⁻⁴¹~10⁻³³ atm으로서 안정한 비휘발성이므로 용융 상태에서 산화피막이 대기 중으로 휘발되는 손실은 없다.

Al-10wt.%Si합금의 溫度와 酸化時間의 變化에 따른 X-線 回折 分析 및 SEM 사진분석 結果, 酸化物은 거의 검출되지 않았고 검출된 경우에도 酸化物의 양은 매우 작은 값이었다.

Fig. 2 및 Photo. 1은 3%Cu를 添加하여 740°C-

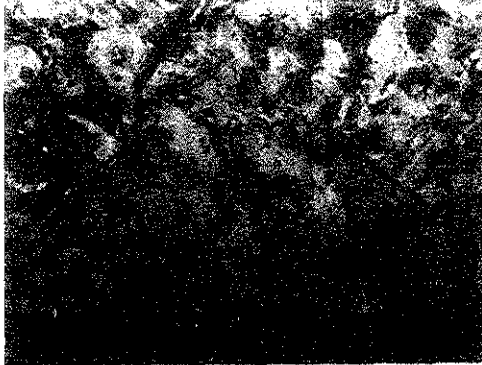


(a) 740°C-30min



(b) 740°C-150min

Fig. 2 X-ray diffraction pattern(addition of 3%Cu)



(a)740 C-30min.



(b)740°C-150min

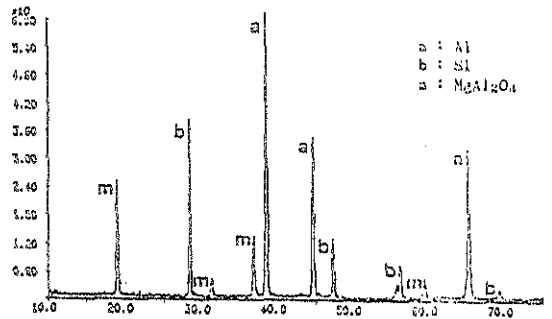
Photo. 1 SEM of surface of alloy (addition of 3%Cu)

30min.의 조건으로 酸化시킨 용탕표면의 X-線 回折 및 SEM 사진이다. 3%Cu의 添加는 Al과 Si의 peak에만 약간의 變化를 줄 뿐, 酸化물은 거의 檢出되지 않았다. 이는 生成되는 酸化물의 量이 X-線 回折器의 檢출한계(0.1~1%) 정도, 또는 그 이하이거나 非晶質 酸化물을 生成하기 때문인 것으로 생각된다.

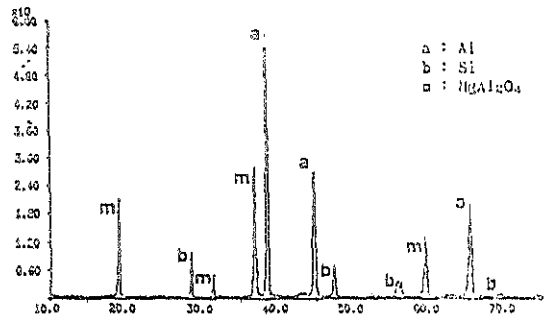
Fig. 3은 1%Mg를 添加하여 같은 條件으로 酸化시킨 後의 X-線 回折 分析 結果로서 Fig. 2와 比較하여 보면 Al, Si peak가 줄어 들면서 酸化物(Magnesium Aluminum Oxide: MgAl₂O₄)이 현저하게 增加하는 것을 볼 수가 있는데, Photo. 2에서

의 表面 SEM 사진이 확실히 이를 뒷바침하고 있다. 이상으로 Mg가 複合 酸化物의 形成 및 酸化物의 結晶化에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

自動車 피스톤 用의 實用 合金에 가장 가까운 組織인 1%Cu-1%Mg-2.5%Ni를 添加한 경우는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 MgAl₂O₄의 소량의 NiAl₂O₄(Nickel Aluminum Oxide)가 檢出되는데 Ni의 添加가 Al-10wt.%Si 合金의 酸化에 Mg만큼은 影響을 미치지 못하지만 Cu 보다는 影響을 더 미치는 것으로 생각된다. Photo. 3은 1%Cu-1%Mg-2.5%Ni의 合金元素를 添加하여 實驗한 後 morphology 變化를 촬영한 것인데, Mg만큼 添加하였을 때와 morphology 變化는 거의 類似하였으나 結晶이 時

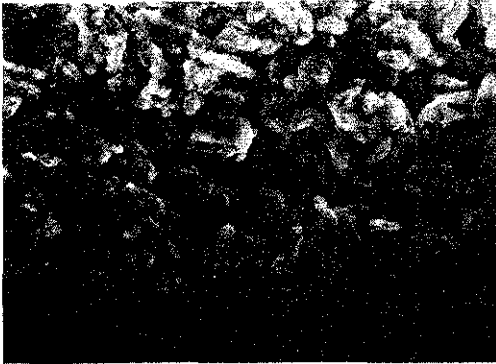


(a)740°C-30min



(b)740°C-150min

Fig. 3 X-ray diffraction pattern (addition of 1%Mg)



(a) 740°C-30min



(a) 740°C-30 min.



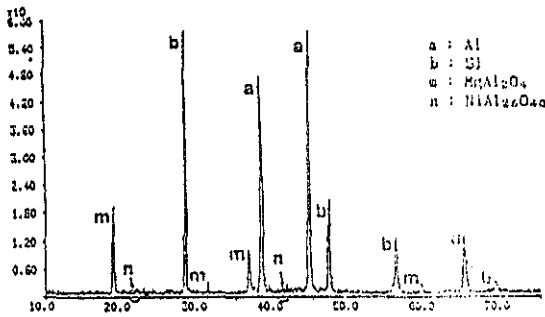
(b) 740°C-150min



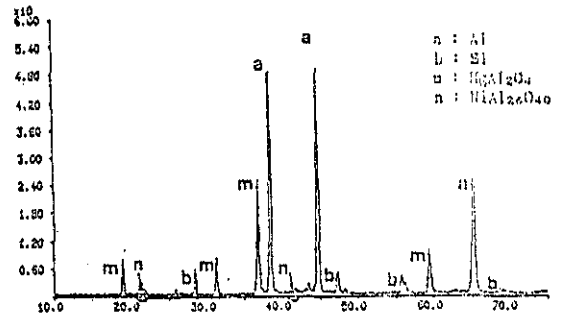
(b) 740°C-150min

Photo. 2 SEM of surface of alloy
(addition of 1%Mg)

Photo. 3 SEM of surface of alloy (addition
of 1%Cu-1%Mg-2.5%Ni)



(a) 740°C-30min



(b) 740°C-150min.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern (addition of 1%Cu-1%Mg-2.5%Ni)

問에 따라 보다 크게 성장하는 것으로 보아 Ni의 添加는 Mg 만큼 影響을 미치지 않지만 Cu보다는 影響을 더 미치는 것을 알 수 있다.

4. 結 論

Al-10wt.%Si 合金의 熔融 狀態에서의 時間과 溫度에 다른 酸化皮膜의 morphology 變化와 Cu, Mg, Ni등의 첨가가 酸化皮膜의 形成에 미치는 影響에 대하여 檢討한 結果, 그 중요한 內容을 要約하여 把握하여 보면 다음과 같다.

熔融 狀態에서의 Al-10wt.%Si 合金에 대하여

1) Cu의 添加는 酸化物의 生成 및 morphology 變化에 거의 影響을 미치지 못한다.

2) Mg의 添加는 酸化物의 形成 및 morphology 變化에 현저히 影響을 주며 酸化皮膜의 結晶도 時間에 따라 현저히 成長한다.

3) Cu-Mg-Ni의 添加의 경우, 酸化物의 生成 및 morphology의 變化는 Mg만을 添加하였을 때와 거의 類似하였으나 結晶의 크기와 酸化物이 약간 增加하는 것으로 보아 Ni의 添加는 Cu와 Mg의 중간 정도의 影響을 미치는 것으로 생각된다.

4) 이상의 結論으로, 빠른 時間內에 단단하고 치밀한 皮膜의 形成을 要求하는 連續鑄造의 경우에는 時間이나 溫度의 조절에 의존하기 보다는 添加 元素에 의존하는 것이 바람직하다.

후 기

本 研究를 위하여 재정적 뒷바침을 하여주신 韓國科學財團과 X-線 回折器, 전자 현미경 및 EDS 分析을 도와주신 韓國뉴세라믹스研究所의 김 증거 씨, 조 인철씨, 특히 장 영권씨에게 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. ASM : Metals Handbook vol. 5, 395 (1970)
2. 石田制一 外1人 : 金屬組織と缺陷, 日刊工業新聞社, 8 (1970)
3. L. F. Mondolfo : Aluminum Alloys : Structure & Properties, Butterworth, 49, 759(1976)
4. W. Kahl, E. Formm : Z. Metallkun, 75 (1984)
5. W. Kahl, E. Fromm : Metallurgical Transaction B vol. 16 B(1985)
6. W. Kahl : Verfahren zur Bestimmung des Festigkeitsverhältnisses von Oxidauten auf Aluminiumschmelzen, Dr. Theis, Univ. Stuttgart(1983)
7. Smith : Structure & Properties of Engineering Alloys. McGraw-Hill, 165 (1981)
8. 長 降郎 外 2人 : 熔融アルミニウム中への粒子分散 挙動に及ぼす合金元素の影響, 輕金屬 (1988)
9. 腐蝕防蝕協會編 : 金屬材料の高温酸化と高温腐蝕, 丸善株式會社 22 (1982)