

|||||||
 論 文
 |||||

알루미늄합금 용탕중의 산화개재물 형성

임정호 · 김기배* · 윤우영** · 윤의박

Formation of Oxide Inclusions in the Molten Aluminium Alloys

Jeong-Ho Lim, Ki-Bae Kim*, Woo-Yung Yoon** and Eui-Pak Yoon

Abstract

Formation of oxide inclusions in the molten aluminium alloys during solidification is investigated. The oxidation tendency of both Al-4.5wt%Cu and Al-7wt%Si alloys is increased with melt temperature, particularly over 700°C. However, an Al-5wt%Mg alloy exhibits a decreasing mode over 800°C. The oxidation behavior with holding time shows the S curve shape for all of the alloys. It is shown that the mechanism of oxidation of Al-5wt%Mg alloy has a two step process different from that of Al-4.5wt%Cu and Al-7wt%Si alloys. The species and morphology of oxide inclusions in each alloy is also shown. The microstructure was more coarsened during solidification when the melt contains a large amount of oxide inclusion than when it doesn't. This result can be explained in terms of both the hindrance of heat extraction by oxide film formed on the aluminium melt and the difference of heat capacity between the aluminium melt and oxide inclusion during solidification. (Received March 2, 1998)

1. 서 론

지난 수십 년간 알루미늄합금 개발은 다양한 분야로 복잡하게 발전되어 왔고, 특히 최근에는 환경보존과 에너지 절약 기술의 일환으로 경량화와 저밀도 고탄성, 고온 고강도, 내마모 및 내식성을 크게 증대시키는 방향의 연구 및 개발이 국내외에서 매우 다양하게 전개되어오고 있다. 그 한 예로 Table 1에 나타낸 항공기재료 개발 과정은 지금까지의 알루미늄합금 개발에 관한 주목할 만한 특징을 보여주고 있는데, 1943년에 개발된 7075Al계와 그로부터 30~40년 후에 개발된 최신에 항공기재료인 7475나 7010합금, 또는 1995년 Boeing777기에 사용된 7055합금의 조성을 자세히 살펴보면 주강화기구인 Zn, Cu, Mg 등의 성분원소의 차이는 거의 없고 다만 알루미늄의 주요 불순물인 Si과 Fe의 성분만을 보다 철저히 억제해 왔다는 것을 알 수 있다[1]. 이처럼 지난 수십 년간 알루미늄합금 개발의 방향이 개발 초기에 미처 알려지지 않았던 합금성분원소의 철저한 제어로써 이루어져 온 것과 같이 앞

으로의 기술개발은 지금껏 이루어져 온 성분원소의 제어 뿐만 아니라 합금주조시 그 발생원인과 영향이 아직까지도 정확히 알려지지 않은 가스 및 개재물까지도 정확하게 제어함으로써만이 이룩될 수 있을 것이다.

일반적으로 알루미늄합금은 용융상태에서 가스흡수 및 산화물을 생성하기 쉽기 때문에 이로 인하여 제품의 품질, 원료의 손실, 더 나아가서는 제품가격에 큰 영향을 미친다. 특히, 주조용 알루미늄합금에서 개재물은 합금의 화학적조성 및 가스함량과 더불어 용탕의 품질을 결정하는 주요한 변수로서 주조 중 얇은 부분(thin section)의 충전과 유동불량, 기계가공면에서의 hot spot을 일으킬 뿐만 아니라 주조중 가스에 의한 기공의 불균질 핵생성 위치로 작용함으로써 파괴인성 및 연성과 비강도 등의 기계적 성질을 감소시켜 주조재의 품질을 악화시키는 주 원인이 된다. 알루미늄합금 용탕 중의 개재물은 그 발생원인에 따라 다음과 같이 외생(exogenous)개재물과 내생(in-situ)개재물로 분류된다[2]. 외생개재물은 일차주괴나 이차주괴에서 흑

한양대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Hanyang University)

*한국과학기술연구원 금속연구부(Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology)

**고려대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Korea University)

Table 1. Alloying elements of aircraft materials in 7000 Al system¹⁾

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
7055	≤0.12	≤0.15	2.3	-	2.05	-	8.1	≤0.06	-	
7010	≤0.12	≤0.15	1.5/2.0	≤0.10	2.1/2.6	-	5.7/6.7	≤0.06	0.10/0.16	
7475	≤0.10	≤0.12	1.2/1.9	≤0.06	1.9/2.6	0.18/0.25	5.2/6.2	≤0.06	-	
7050	≤0.12	≤0.15	2.0/2.6	≤0.10	1.9/2.6	≤0.04	5.7/6.7	≤0.06	0.08/0.15	bal.
7075	≤0.40	≤0.50	1.2/2.0	≤0.30	2.1/2.9	0.18/0.25	5.1/6.1	≤0.02		
								Ti+Zr≤0.25		

은 그 사이에서 흡입된 입자들과 침식된 오염내화물질이 용탕과 반응하여 생성된 것으로 AlC_4 나 TiB_2 또는 SiO_2 등이 있다. 그러나 일차주괴나 이차주괴에서 이미 함유되어 있는 개재물은 대부분 부주의한 용탕 관리로 인해 발생하는 경우가 많으므로 여기서는 용융주조시 문제가 되는 개재물에 대해서만 취급하기로 한다. 용해, 주조과정 과정에서 용해분위기와 합금과의 화학적반응에 의해 생성되는 개재물은 Al_2O_3 , MgO , Al_2MgO_4 등과 같이 산화피막의 생성에 따른 것과 응고 결정립 미세화제에 포함된 TiB_2 , 미용해된 Al_3Ti , 또는 fluxing처리에 사용한 염소 등에 의한 할로겐화물 등이 있으며, 이들은 합금의 용점보다 높은 온도에서 고체상태로 존재하거나, 혼합되지 않는 (immiscible)액상으로 용탕 중에 존재하게 되며, 그 평균 입자의 크기는 수 micron에서 수백 micron에 까지 이르고, 농도는 ppm단위에서 %단위까지 존재하며, 그 형태 또한 구형상 및 필름형상 등 매우 다양한 형태를 띄고있다. 또한 이와 같은 개재물의 악영향이 알려지면서 이를 제거하기 위한 노력이 가스로 인한 pin-hole의 방지책으로 이용되고 있는 탈가스법과 함께 알루미늄합금의 용탕처리 기술로서 발전되어 왔다. 질소나 아르곤과 같은 불활성가스나 염소가스 및 염소물계 flux를 용탕내에 투입함으로써 개재물을 부상분리 시키는 fluxing처리[3]나 filtering을 통한 개재물의 흡착, 분리[4,5] 등이 연구되어 오고 있으며, 특히 최근에는 전자기력을 이용한 개재물의 분리, 제거에 대한 연구[6,7]도 활발히 진행 중에 있다. 그러나 이러한 개재물들을 효과적으로 제거하기에 앞서 먼저 이들 개재물이 어떻게 발생하고 생성되는가를 정확히 파악하고, 또 이들이 응고시 주조품의 미세조직에 어떤 영향을 미치게 되는가를 알아내는 것은 그 무엇보다 선행되어야 할 과제일 것이다.

따라서 본 연구에서는 현재 주조용 Al합금으로 널리 사용되고 있는 Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-

7wt%Si합금을 소재로 하여 응고시 많은 악영향을 미치는 개재물에 대하여 여러 가지 용탕처리조건에 따른 산화경향을 분석하고 이들의 생성기구 및 종류와 형태를 알아보았으며, 나아가 이들 개재물들이 응고시 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지를 알아봄으로써 지금까지 문제시 되어왔던 알루미늄 합금 중의 개재물에 대한 이해를 도모함과 동시에 주조성을 개선하고 용탕의 청정도를 높일 수 있는 방안을 마련하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 산화경향 측정

용융알루미늄은 대기 중에서 쉽게 산화되어 산화막을 형성하고 이러한 산화경향은 단위 면적당 중량 증가치로 표현하는 것이 통례이나 본 실험에서처럼 용탕산화물이 고체금속표면의 산화막과 같이 안정한 표면상태를 드러내는 것이 아니고 그 형상이 시간과 더불어 변화될 경우에는 산화전의 시료중량에 대한 중량증가율(%)로 표현하는 것이 바람직하다[8]. 먼저 Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si의 모합금을 제작하고, 각 합금으로부터 실험시편을 직경 $\phi 19$ mm, 높이 20 mm의 원통형으로 가공하여 SiC 연마지로 1000 mesh까지 연마한 후 실험 전에 메탄올, 아세톤으로 탈지, 세척처리하여 충분히 건조시켜 준비하였다. 준비된 시편은 외경 $\phi 28$ mm, 내경 $\phi 20$ mm, 높이 30 mm의 원통형 스틸도가니에 넣어 내부 크기가 가로 150 mm × 세로 100 mm × 길이 380 mm인 중형관상전기로에서 각 실험조건에 따라 실험하였다. 먼저 유지온도의 영향을 알아보기 위해 각 합금의 시편을 용탕 온도 650~850°C까지 50°C 간격으로 3시간씩 유지한 후 공냉하여 산화량을 측정하였고, 다음은 유지시간의 영향을 알아보기 위해 용탕온도 750°C에서 각각 1, 3, 5, 10시간 유지시킨 후 공냉시켜 산화경향을 알

아보았다. 이때 승온시와 냉각시의 반응의 진행을 억제하고 동시에 산화물 채취량의 정확성을 도모하기 위해 승온속도는 30°C/min으로 하였고, 냉각속도는 약 100°C/min으로 하였으며 산화증량(%)은 반응전후의 증량변화를 10^{-4} 까지 측정가능한 전자저울로 측정하여 구하였다.

2.2 산화물의 생성기구 및 종류와 형태

Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si의 각 합금에 대하여 700°C와 800°C에서 각각 3시간 유지시킨 시편을 가지고 AES와 XRD분석을 통하여 산화막의 생성기구를 규명하고자 하였다. Al용탕의 산화는 용탕의 자유표면에서 가장 심하게 일어나므로 AES분석은 이곳에서부터 시편 중심부로 sputter해가며 sputter시간에 따라 검출되는 원자%로 나타내었다. 이때 문제가 되는 것은 산화시료 표면의 평면성이다. 특히 Al-5wt%Mg 합금의 경우 유지온도가 높을수록 표면에 심한 요상굴곡을 보이기 때문에 AES 분석시 통상 행하는 산화피막의 두께측정은 이 경우 용이하지 못하고, 또 산화막의 생성기구를 규명하는 데는 피막의 두께가 아닌 성분변화가 중요하므로 본 연구에서는 가능한 평탄한 면을 택하여 깊이로 따른 성분분석을 행함으로써 산화막의 생성기구를 규명하고자 하였으며, 이를 좀더 정확히 분석하기 위하여 AES분석시와 같은 조건의 시편표면부에 대한 XRD분석을 통해 정확한 상의 변화를 알아보았다.

또한 본 실험에서 관찰된 개재물의 종류와 형태는 각 합금에 대한 산화시편의 종단면을 절단하여 연마한 후 에칭없이 SEM과 WDX분석을 통하여 알아보았다.

2.3 개재물이 미세구조에 미치는 영향

개재물이 응고시 미세구조에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 Al-7wt%Si합금을 각각 200 g씩 같은 크기의 흑연도가니에 넣고 전기로에서 다음의 두 가지 경우에 대해 실험하였다. 먼저 용탕온도 및 유지시간을 850°C, 10시간으로 하여 2시간 간격으로 용탕을 교반하므로써 생성된 산화피막을 충분히 혼입시킨 후 700°C로 내린 경우(a)와 유지시간없이 용탕온도 700°C로 가열한 경우(b)의 두 종류의 용탕을 700°C에서부터 같은 조건으로 로냉시키면서 오실로그래픽 레코더로 열분석하여 각각의 용탕에 대한 냉각곡선을

측정하였다. 미세조직관찰은 얻어진 두 조건의 시편을 종단면으로 절단한 후 같은 부위를 연마하고 에칭 없이 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 산화경향

알루미늄합금 용탕에서 가장 일반적인 개재물은 산화물이며, 이는 용해분위기와 용탕의 직접적인 반응에 의한 산화나 어떠한 합금원소의 산화 그리고 불안정한 산화물이 안정한 산화물로 바뀌는 교환반응에 의해 발생하고 용탕의 이송, 장입 등에 의해서 촉진될 수 있으며 이로 인해 용탕내로 혼입되어 개재물이 된다. 이러한 산화경향에 영향을 미치는 인자는 용탕의 온도, 유지온도 및 유지시간[9]이며, 이밖에도 합금원소[10] 등에 따라서도 달라진다고 보고되고 있다.

Fig. 1은 본 연구에서 행한 산화실험 중에서 각각의 합금에 대하여 용탕온도 700°C와 800°C에 대하여 3시간 유지시킨 시편의 표면부 사진으로서 윗부분부터 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si, Al-5wt%Mg합금을 나타내고 있으며, 각 합금에 따라 반응후의 표면 색깔 및 형상변화가 나타나고 있음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2와 3은 Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si 합금에 대하여 용탕온도를 650~850°C까지 50°C 간격

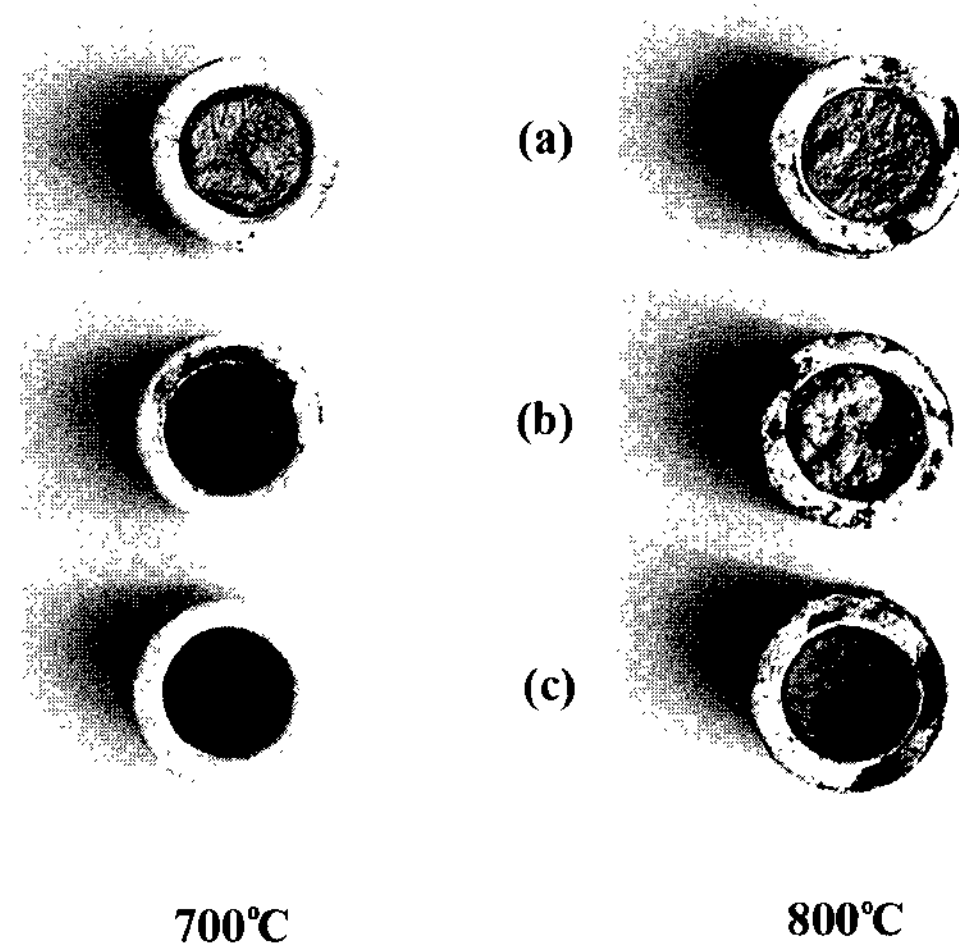


Fig. 1. The change of surface morphology of oxidation specimen with melt temperature; (a) Al-4.5wt%Cu, (b) Al-5wt%Mg, and (c) Al-7wt%Si alloys, respectively.

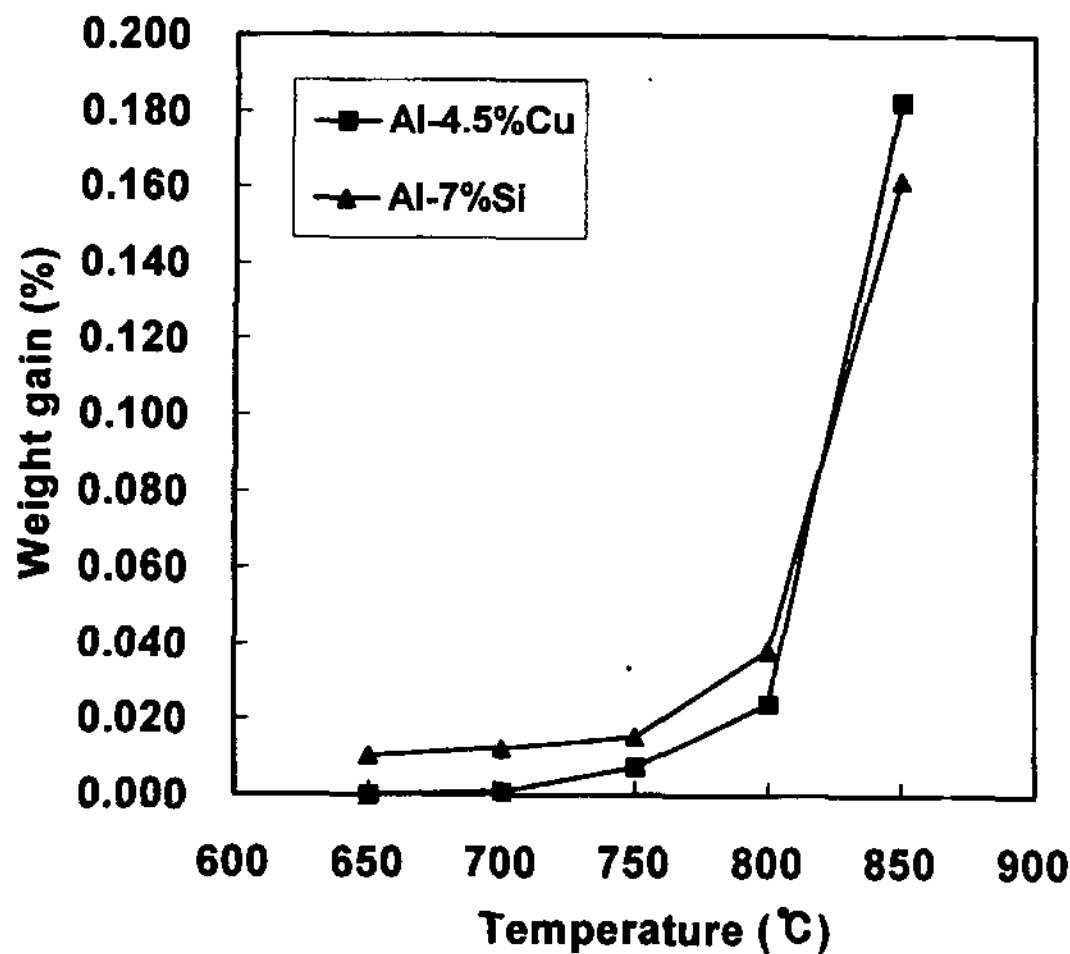


Fig. 2. The oxidation behavior of Al-4.5wt%Cu and Al-7wt%Si alloys with melt temperature (holding time of 3hr).

으로 변화시켜 가며 용탕온도에 따른 산화증가량을 측정 한 그래프이다. Fig. 2의 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금의 경우 모두 산화증가량은 용탕온도가 750°C 이하에서는 거의 관찰되지 않았으나, 용탕온도 750°C 이상에서는 크게 증가하였고 특히 800°C 이상에서는 급격하게 증가되었다. 이것은 이 두 합금의 경우 생성된 산화피막이 생성 초기에 치밀한 보호성을 띄는 준안정상인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (밀도 : $3.42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)로부터 750°C 부근에서 안정상인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (밀도 : $3.95\sim 4.10 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)으로 변태되면서 체적수축에 따르는 피막의 균열이 용탕을 다시 분위기 중의 수분과 반응하게 하여 가스의 흡수 및 산화를 더욱 더 증가시키기 때문 [10, 11]이며, 이러한 산화경향은 고온부로 갈수록 피막의 성장으로 인하여 더욱 더 현저하게 나타났기 때문이라 사료된다. Fig. 3의 Al-5wt%Mg합금 용탕의 경우는 위의 두 합금보다 더욱 현저한 산화거동을 보여 주고 있다. 이는 마그네슘이 첨가된 합금의 경우 위의 두 합금에서와는 달리 Mg산화물이 Al산화물보다도 낮은 자유에너지를 가지고 있어서 산화가 상대적으로 더욱 쉽게 발생[12]하고, 이 경우 산화피막에 의한 보호작용이 떨어지는 구상의 MgO 및 MgAl_2O_4 피막이 형성되기 때문이다[13]. 즉, 산화초기에 용탕표면에는 먼저 구상의 MgO가 형성이 되고 700°C와 800°C 사이에서 spinel상인 MgAl_2O_4 가 생성되어 산화피막에 균열이 발생하고 산화가 내부까지 가속되기 때문이라 여겨진다.

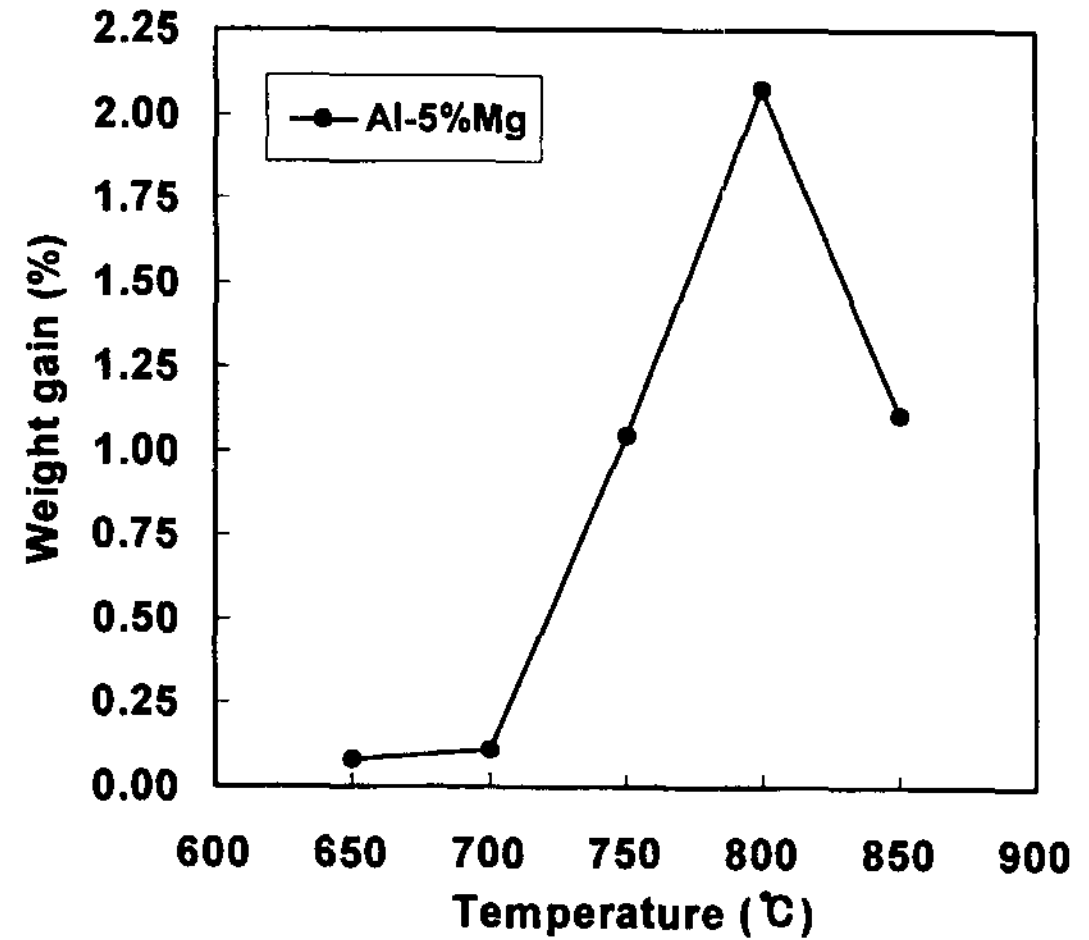


Fig. 3. The oxidation behavior of Al-5wt%Mg alloy with melt temperature (holding time of 3hr).

실제로 앞서 보인 Fig. 1의 시편표면 관찰로부터 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si의 두합금에서와는 달리 Al-5wt%Mg의 산화피막의 형태는 700°C까지는 주름형태의 약간의 굴곡만을 보였으나 800°C 이상에서는 피막이 터져나온 부분이 눈에 띄고, 특히 내부로 움푹 들어간 요상굴곡부가 관찰됨으로써 이것이 용탕의 내부 산화를 촉진시켜 결국 위의 두 합금에 비해 큰 산화증량을 보이는 것이라 사료된다. 특히 이 합금에서 주목해야 할 것은 850°C에서의 산화증가율로서 800°C 이후 곡선의 증가율이 둔화된 것을 볼 수 있는데, 이는 몇 가지의 복합적 영향이 상호 작용하기 때문이라 여겨진다. 즉, 이와 같은 고온부에서는 분위기 중의 수분과 용탕과의 반응에 의한 산화량의 증가라는 측면과 저융점합금인 Mg의 증발로 인한 산화량의 감소라는 측면의 상반된 두 가지 원인이 동시에 나타나게 된다는 점 등이 복합적으로 작용하여 나타난 결과라고 사료되며, 이는 이미 Al-Mg합금에 대해 보고된 바[14]에 비하면 약간 저온 측에서 일어나긴 했지만 대개 일치하는 결과이다.

Fig. 4와 5는 같은 합금을 사용하여 용탕의 유지온도를 각각 1, 3, 5, 10시간으로 하여 각 합금에 따른 산화증량을 측정 한 그래프이다. Fig. 4의 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금의 경우 5시간 유지시까지는 급격한 증가율을 보이다가 이후 둔화되는 S자 모양의 증가경향을 나타내었다. Fig. 5의 Al-Mg합금의 경우에 고온산화기구에 관련된 많은 연구가 고체상태[15, 16] 및 고액공존상태[17]에 관하여 행해져 왔지만, 본 실험에서

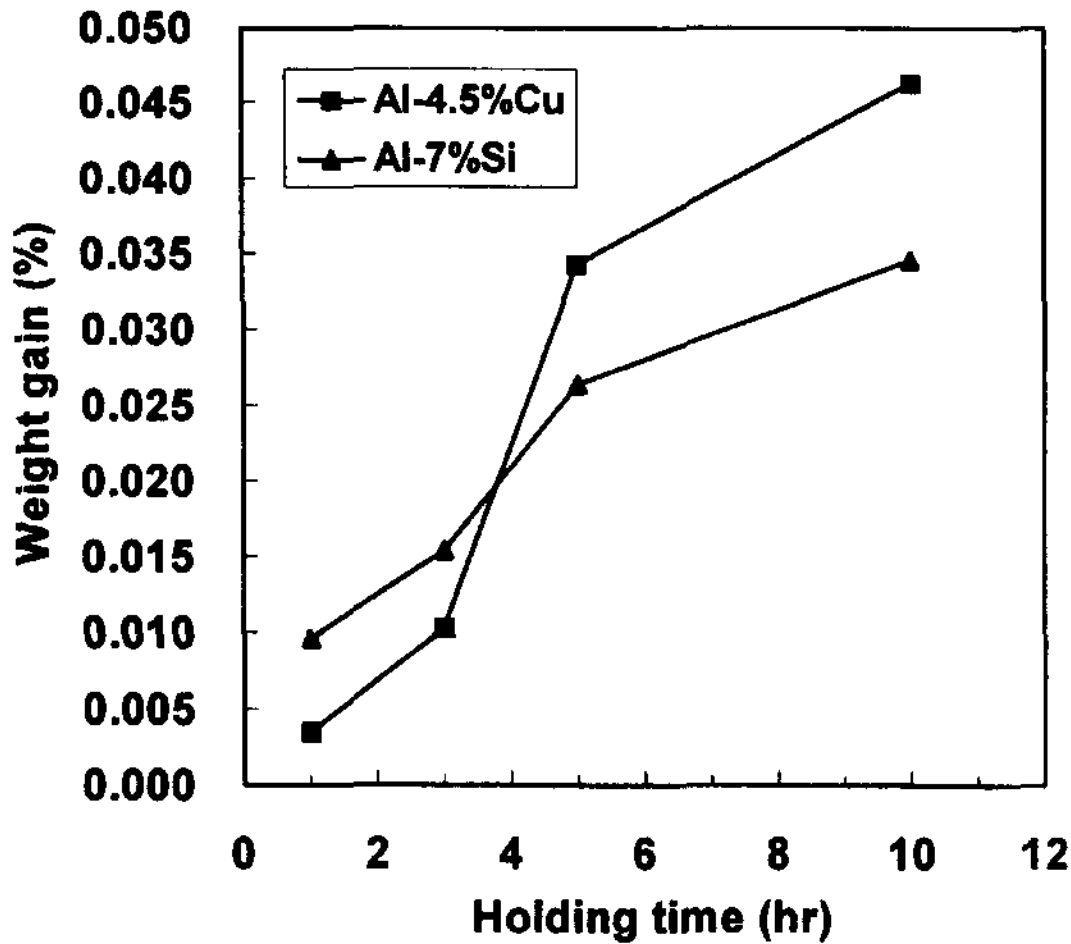


Fig. 4. The oxidation behavior of Al-4.5wt%Cu and Al-7wt%Si alloys with holding time (melt temperature of 750°C).

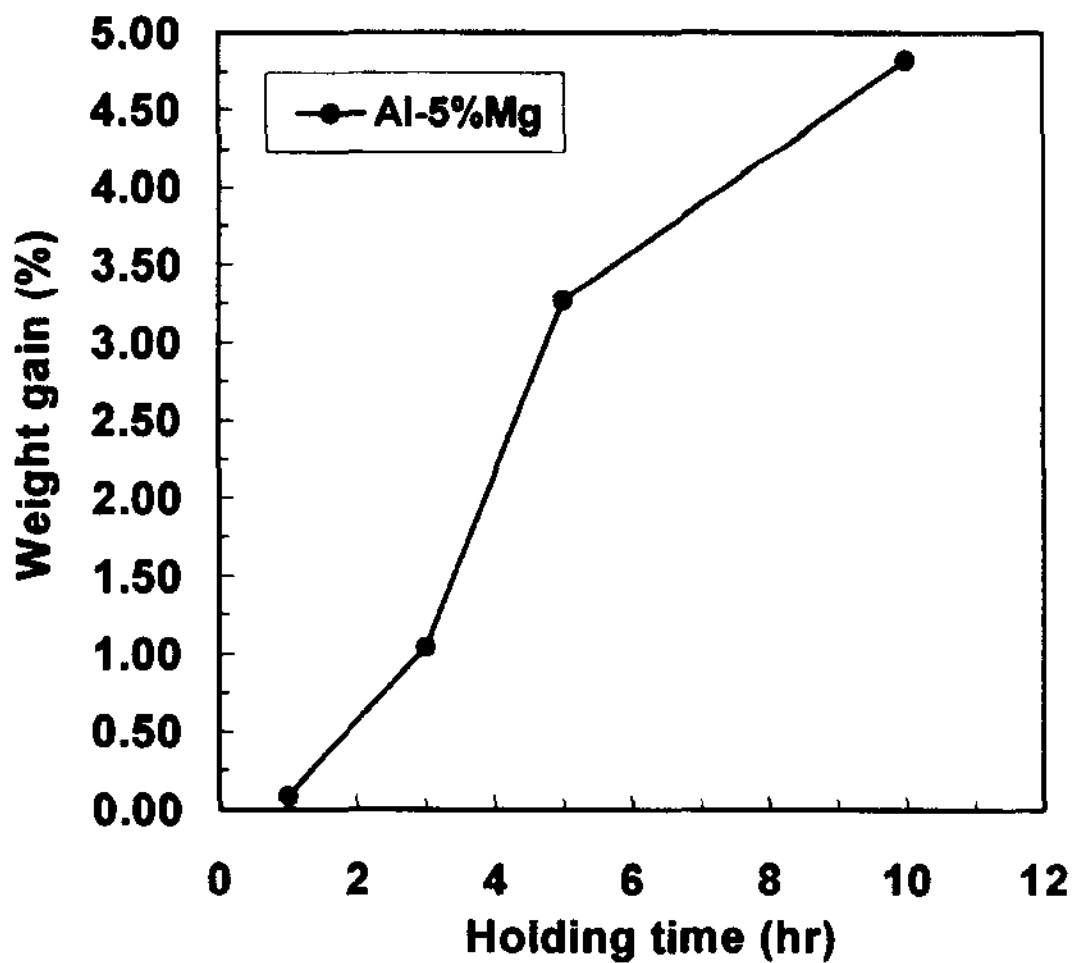


Fig. 5. The oxidation behavior of Al-5wt%Mg alloy with holding time (melt temperature of 750°C).

와 같이 용융상태에서 보호유지한 경우에 관해서는 지금까지 일관된 견해가 얻어지지 않고 있다. 다만, Thiele[11]가 Al-Mg(3~20%)합금을 700°C 및 800°C에서 170시간까지 보호유지한 결과로서 보호유지과정의 어떠한 기간에 대단히 복잡한 반응을 하기 때문에 전체과정은 간단한 시간법칙에 따르지 않는다고 보고하고 있으나, 본 실험에서와 같이 750°C에서 1, 3, 5, 10시간 보호유지한 결과 Fig. 5에서 보이듯이 위의 두 합금에 비하면 큰 산화증량을 보임과 동시에 그 형태에 있어서는 마찬가지로 뚜렷한 S자 모양의 증가경향을 나타내었다.

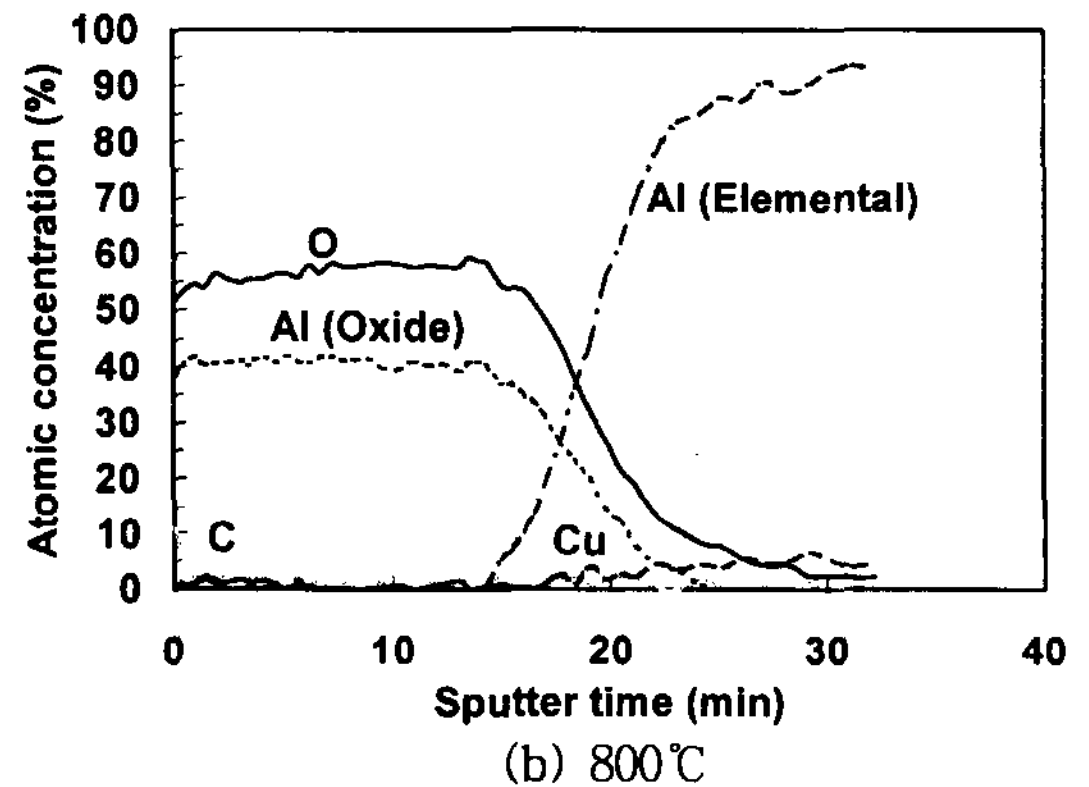
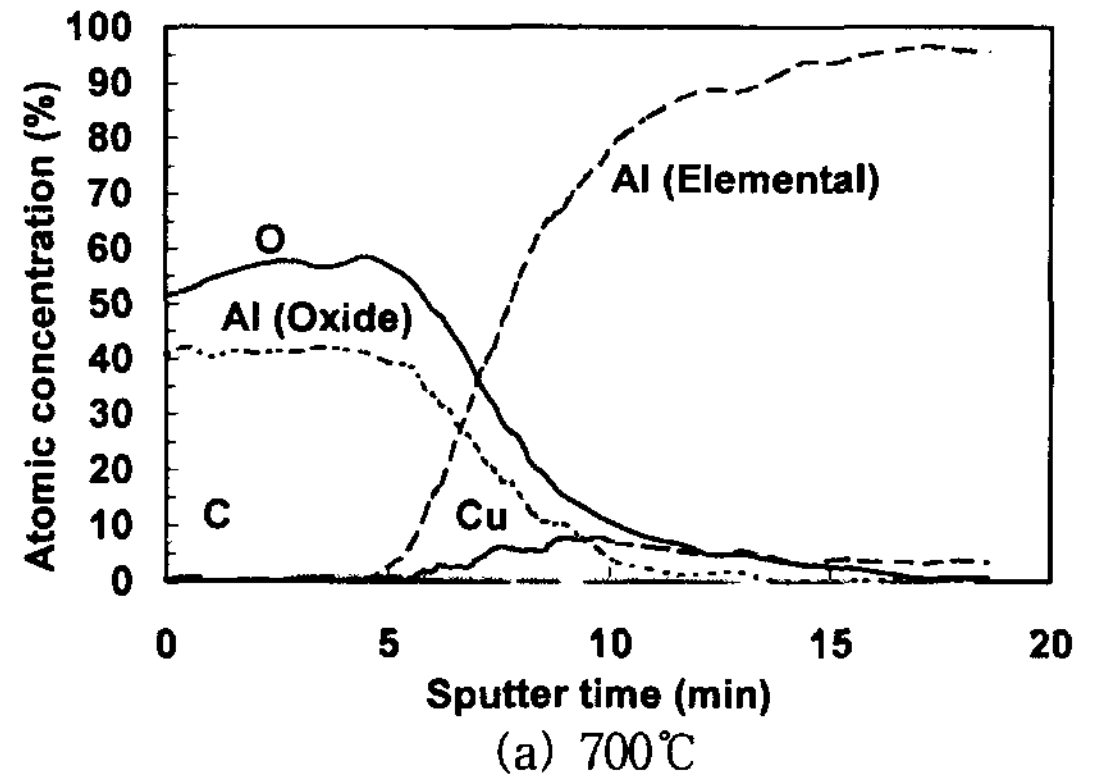


Fig. 6. Auger depth profiles of an Al-4.5wt%Cu alloy; (a) 700°C and (b) 800°C, respectively.

3.2 산화막의 생성기구

Fig. 6~8은 각 합금별로 700°C와 800°C에서 각각 3시간 유지시킨 시편을 AES분석을 통하여 sputter시간에 따른 산화막의 성분변화를 분석한 것이다. Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si합금 모두 용탕은 700°C에서보다 800°C에서 sputter시간이 길었으며 이것은 앞서 언급한 산화경향에서의 증량증가와 일치하는 결과이다. 우선 위의 세가지 합금 모두에 대하여 시편 표면부에 C이 검출되는 것은 시편의 오염으로 인한 것으로 실험전 주의와 함께 여기서는 논외로 취급되어야 한다.

Fig. 6의 Al-4.5wt%Cu합금의 경우 대기에 접한 자유표면층 부근에서는 Al, O 성분이 검출되었고 일정 sputter시간 이후에는 O성분은 감소하고 기저Al과 Cu성분이 검출된 것으로 보아 산화피막은 Al₂O₃이라고 추정된다.

Fig. 7의 Al-7wt%Si합금의 경우에서도 sputter시간이 약간 길어졌다는 것 뿐 마찬가지로 표면층 부근에

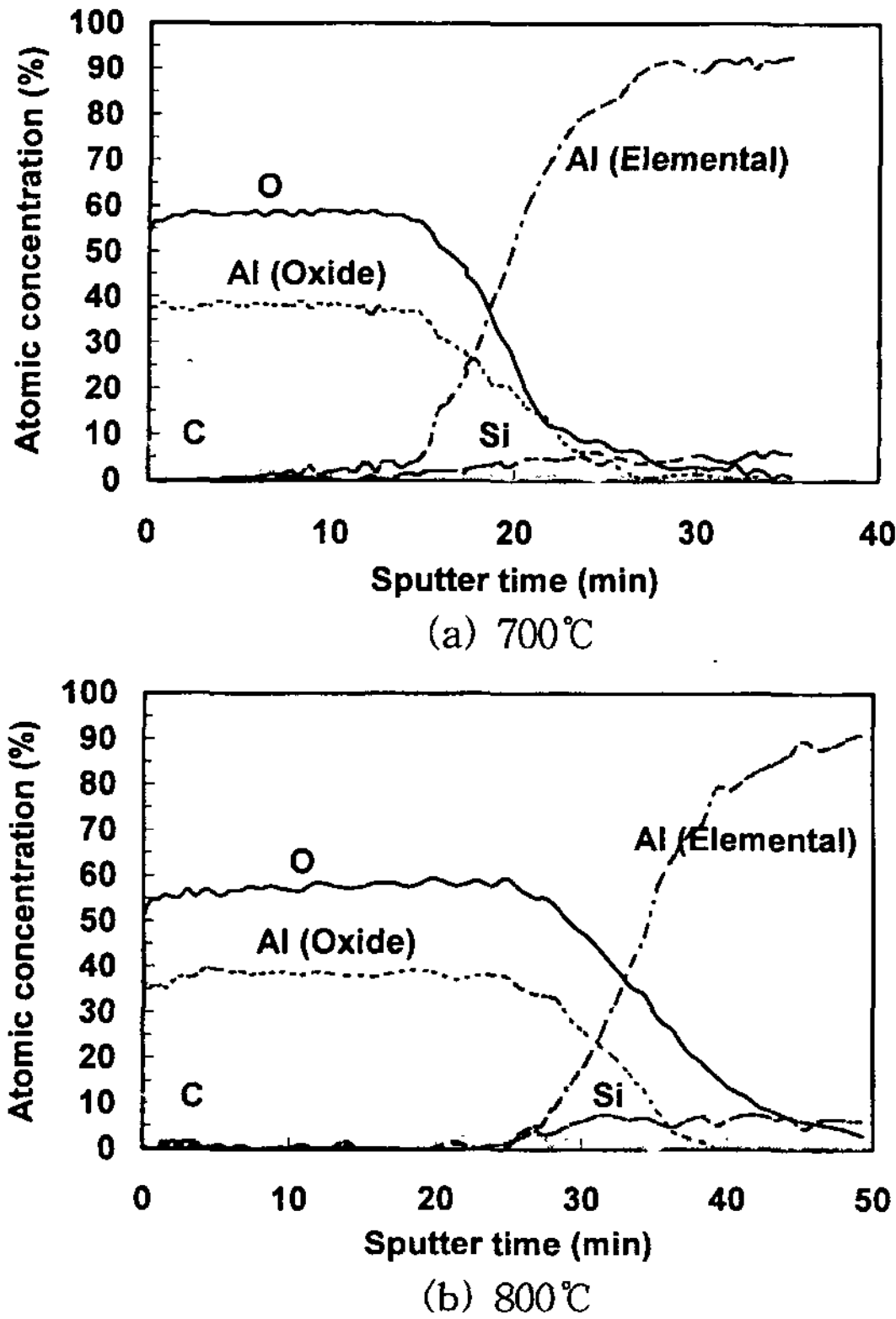


Fig. 7. Auger depth profiles of an Al-7wt%Si alloy; (a) 700°C and (b) 800°C, respectively.

서 Al, O성분이 검출되고 일정 sputter시간 이후에는 O성분은 감소하고 기지Al과 Si성분이 검출되는 AES 분석 결과를 얻었으며, 이로부터 이 두합금의 경우에 있어서 산화막의 형성은 모두 Al_2O_3 에 의한 것이라 사료된다.

Fig. 8은 Al-5wt%Mg합금에 대한 AES분석 결과로서 위의 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금에 비해 sputter시간이 상당히 길어지며 이는 Al-Mg합금의 경우 위의 두합금에서 보다 산화증가량이 현저하다는 것을 나타내는 것이라 할 수 있다. 먼저 700°C의 경우 표면층부근에서 Mg, O성분이 관찰이 되고 있으며, 일정 sputter시간 이후에는 이 두 성분은 감소하고 기지Al과 약간의 Mg이 검출되었다. 그러나 800°C의 경우 표면층에서 Mg, O뿐만 아니라 Al도 검출되고 있는 것으로 보아 이는 spinel상인 $MgAl_2O_4$ 이 생성된 것이라고 볼 수 있다. 형성된 MgO와 $MgAl_2O_4$ 의 융점은 각각 2,800°C 및 2,137°C로 매우 높고[18] 본 실험의 온도범위에서는 어느 것도 고체상태로 존재하게 된다.

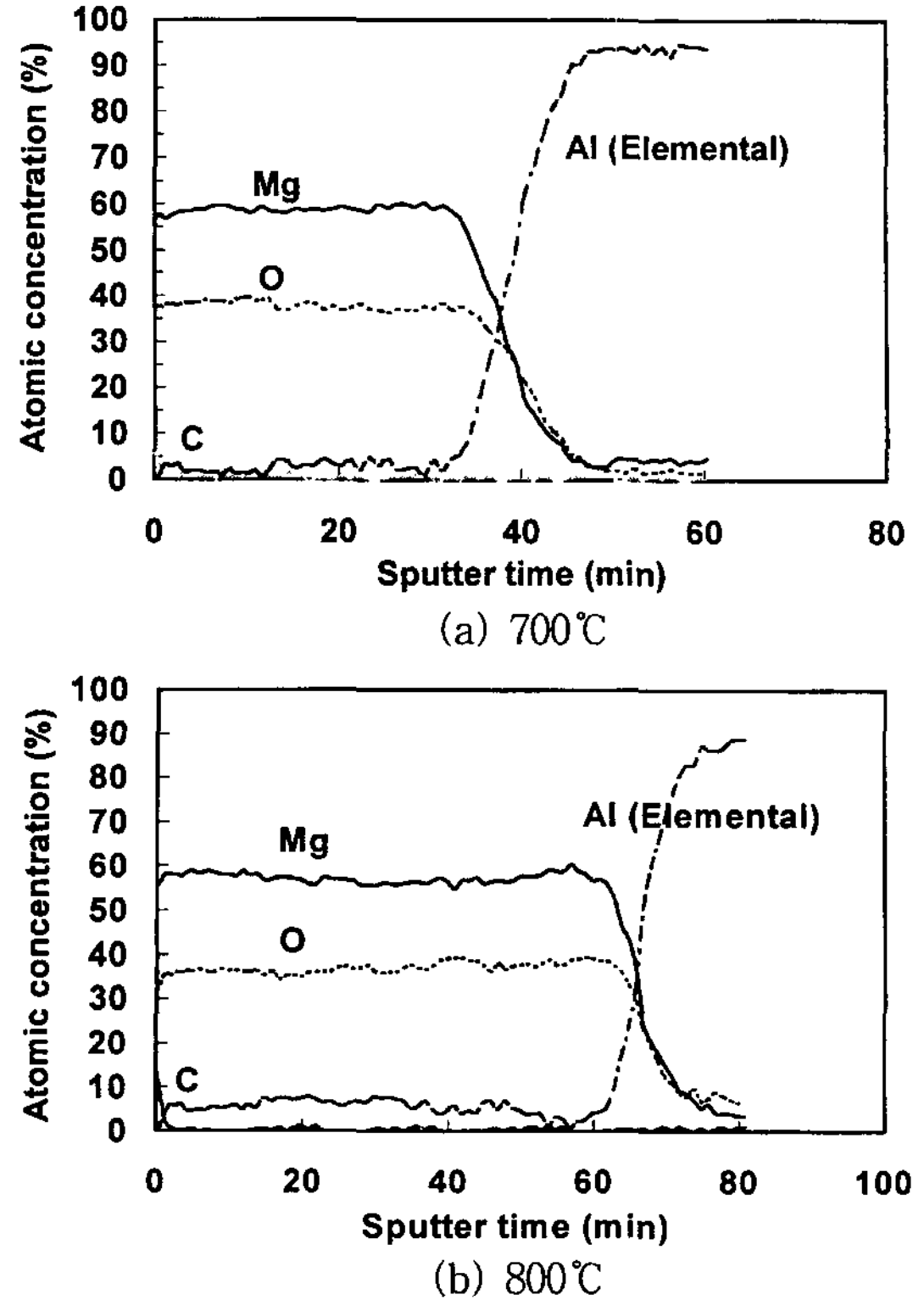


Fig. 8. Auger depth profiles of an Al-5wt%Mg alloy; (a) 700°C and (b) 800°C, respectively.

여기서 용탕온도 700°C에서 관찰되는 초기 MgO생성 반응은 액상금속과 기상의 O가 반응하여 고상의 MgO가 생성이 되는 것이라 여겨지며, 이들의 융점은 매우 높으므로 용탕온도 800°C에서 주로 $MgAl_2O_4$ 가 관찰되는 것은 $MgAl_2O_4$ 가 MgO의 생성반응을 경유한 연속반응에 의해 생성되기 때문이라고 볼 수 있다. 즉, 저온에서 생성된 고상산화물인 MgO가 고온으로 갈수록 액상금속인 Al의 계면에 기상 O가 작용해서 고상산화물인 $MgAl_2O_4$ 를 생성하게 되는 복잡한 불균일계 반응이라는 것을 알 수 있다[19]. 여기서 좀더 주의 깊게 살펴볼 필요가 있는 것은 고온부에서 나타나게 되는 심한 요상굴곡부의 역할이다. 이것은 이미 보고된 바[20]에 따르면 초기에 생성된 MgO피막은 Al_2O_3 피막에 비해 보호작용이 떨어지는 구상의 형태를 띠기 때문에 시간이 흐를수록 구상입자 사이로 산소가 확산하여 용탕과 반응하게 됨으로서 새로운 산화물을 생성시키게 되고, 이처럼 새롭게 생성된 산화물은 기존의 산화물과 제한된 공간내에서 서로간의 응력을 발생시켜 피막을 용탕표면의 상부 또는 하부로 국부

적으로 이동시키게 되고 이로 인해 결국 심한 요상굴곡을 생기게 한다는 것이다. 이처럼 발생된 피막의 요상굴곡부는 용탕내의 공기 도입구 역할을 하여 용탕의 내부산화를 촉진시키게 되고 이것은 유지온도와 유지시간이 증가함에 따라 더욱 심하게 나타나게 되기 때문에 Al-Mg합금의 경우 위의 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금과는 다른 생성기구를 가지게 되고 이로 인해 산화증량 역시 현저히 다르게 나타난다고 보여진다.

이와 같은 결과는 Fig. 9의 (a)~(c)에 나타난 XRD분석을 통한 상변화에 의해 더욱 명확히 나타나게 된다.

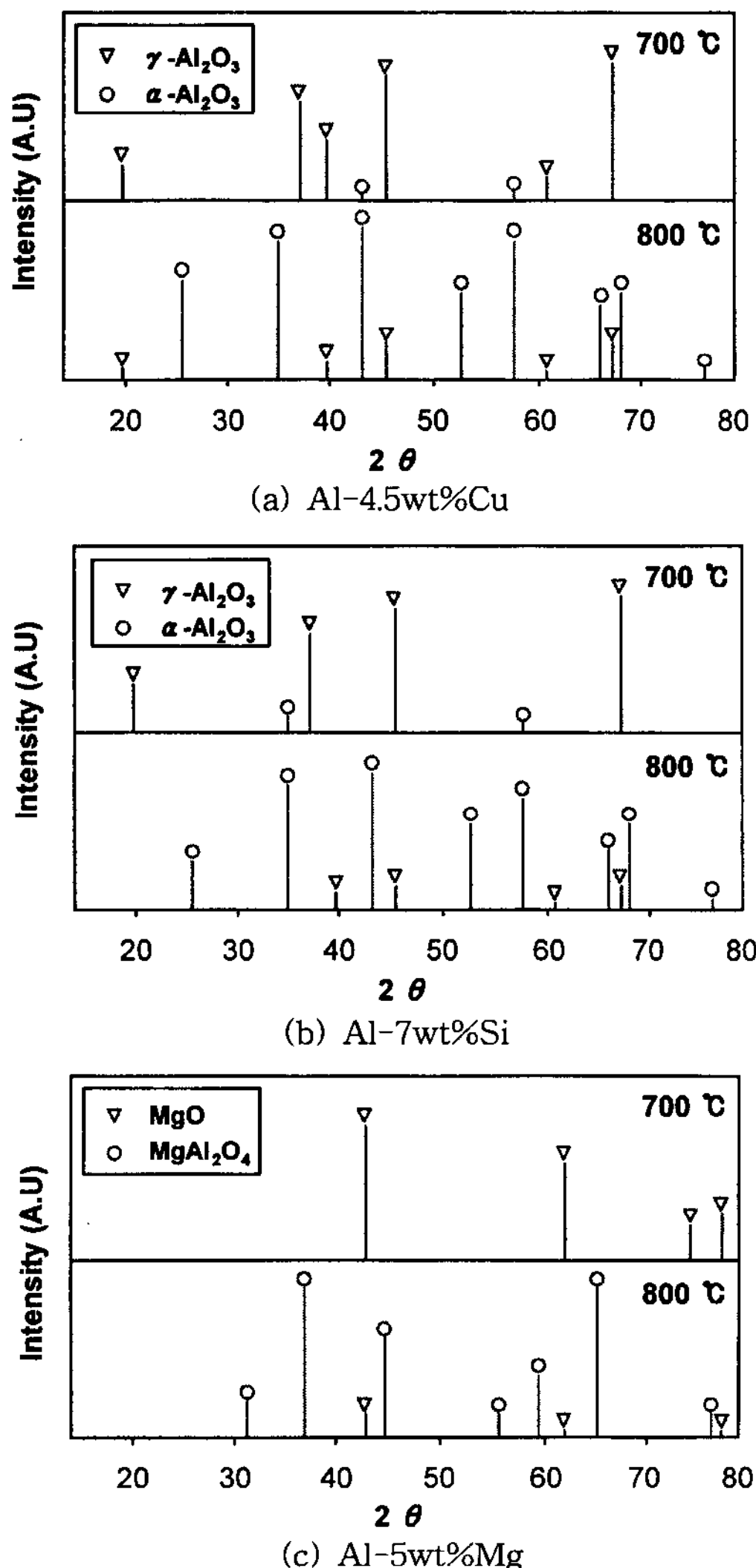
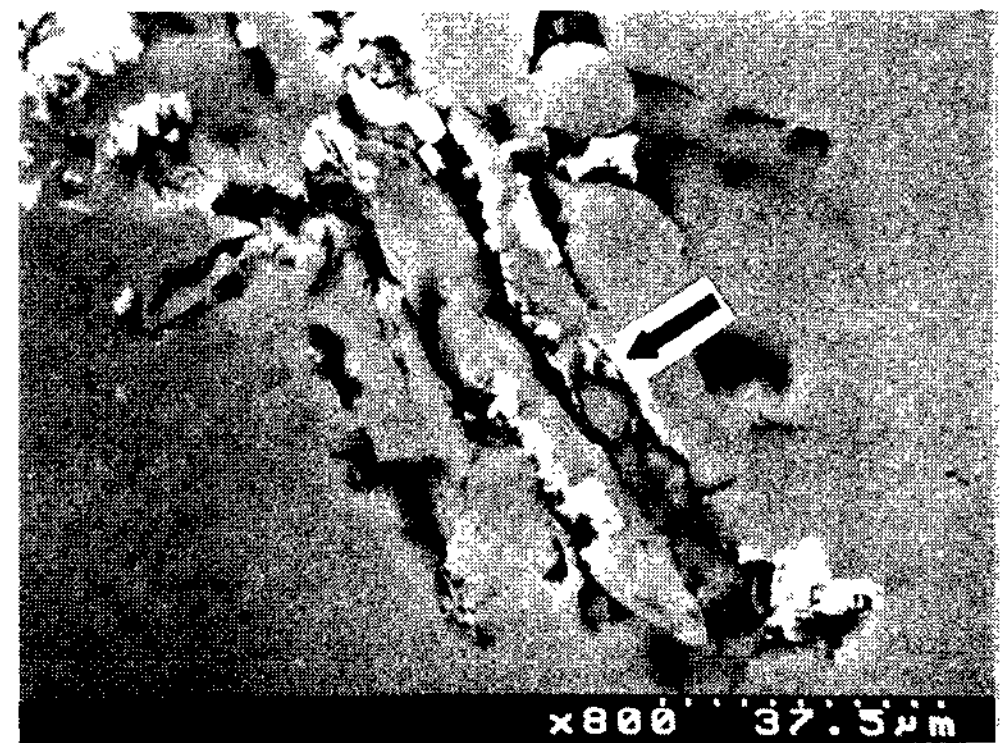
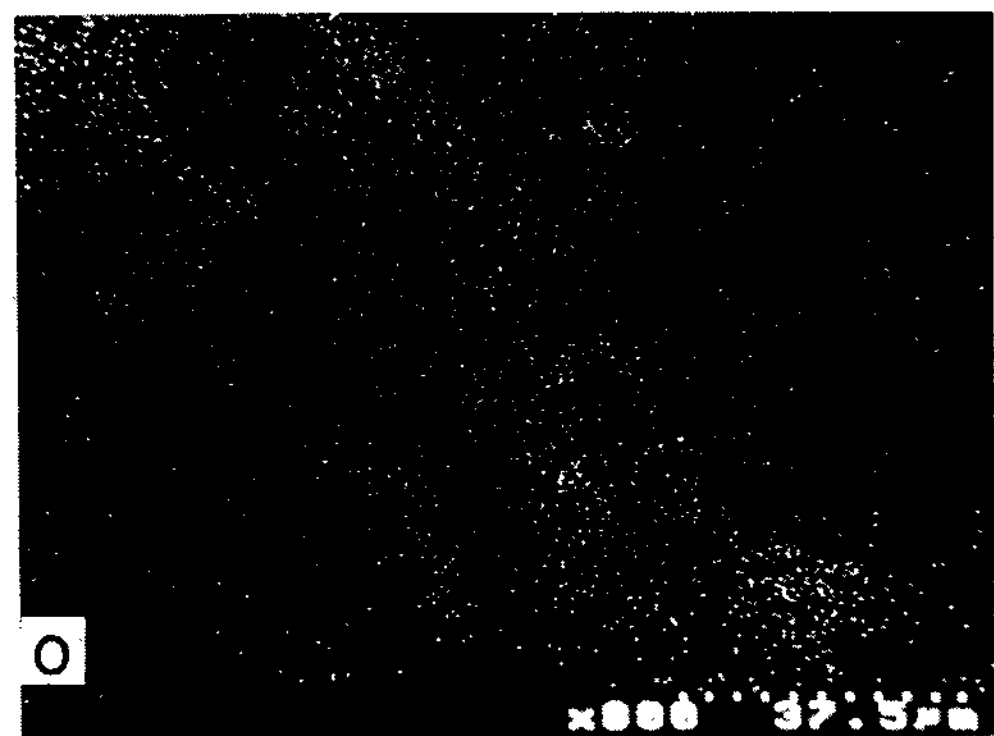


Fig. 9. XRD pattern of oxide film, (a) Al-4.5wt%Cu, (b) Al-7wt%Si, and (c) Al-5wt%Mg alloys, respectively.

Fig. 9의 (a), (b)는 Al-4.5wt%Cu과 Al-7wt%Si합금에 대한 700°C에서의 XRD분석 결과이다. 두 합금 모두 700°C에서는 거의 γ - Al_2O_3 가 관찰된 반면 800°C에서는 주로 α - Al_2O_3 가 관찰되었다. Al_2O_3 는 용점이 2050°C로 매우 높기 때문에[21] 본 실험의 온도범위에서는 고상상태로 존재하게 된다. 따라서 XRD분석에 의해 관찰된 결과는 초기에 액상금속과 기상 O와의 반응에 의해 생성된 γ - Al_2O_3 가 용탕온도 및 유지시간이 길어짐에 따라 α - Al_2O_3 로 상변화를 일으키게 된 것이라 볼 수 있다. Fig. 9(c)는 Al-5wt%Mg합금에 대한 XRD분석 결과이다. 용탕온도 700°C에서 3시간 유지한 시편의 경우 시편표면부는 약간의 물결무늬의 표면굴곡을 가지고는 있으나 대체로 평탄한 표면상태를 보였고 이 시편에서는 MgO만이 관찰되는 반면 심한 요상굴곡을 보이는 800°C에서 3시간 유지한 시편의 경우에는 대부분의 $MgAl_2O_4$ 와 약간의 MgO가 관찰됨으로써 $MgAl_2O_4$ 가 MgO의 생성반응을 경유한 연속



(a)



(b)

Fig. 10. (a) SEM and (b) WDX mapping photograph of Al_2O_3 , respectively.

반응에 의해 생성된 것임을 알 수 있었다.

Fig. 10~12은 Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si합금에서 관찰되는 개재물의 종류와 형태를 나타낸 SEM사진 및 WDX분석 결과이다.

Fig. 10(a)의 SEM사진은 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금에서 대부분 관찰된 필름상의 개재물을 보여주는 사진으로서 화살표로 표시된 부분에서 알 수 있듯이 기지금속에 비해 상대적으로 옅은 색깔로 보이고, 특히 이들 필름상의 개재물들이 두합금 모두에서 주로 기공 주위에 몰려있는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 금속의 응고시 고상형태를 띠고 있는 개재물과 액상 금속간의 수축 차이로 인하여 개재물이 기공의 생성을 용이하게 한다는 사실을 뒷받침해주는 결과라고 볼 수 있다. 이들 필름상의 개재물을 Fig. 10(b)의 WDX분석결과 Al K α 및 O K α radiation이 검출되고 이로부터 이들 개재물이 산화물계인 Al₂O₃임을 알 수 있었다. 또한 이들은 주로 표면근방에서 관찰되었으며, 간혹 내부에서도 관찰되었는데 이는 용탕의 흔들

림 등에 의해 내부로 말려들어 간 것으로 보여진다.

Fig. 11(a)의 화살표로 표시된 부분은 Al-5wt%Mg합금에서 주로 관찰되는 구상의 개재물로서 Fig. 11(b), (c), (d)의 WDX분석결과 Mg K α , O K α radiation이 검출되었고 이로부터 이들 개재물이 MgO라는 것을 유추할 수 있다.

Fig. 12(a)는 Al-5wt%Mg합금에서 관찰되는 필름상의 개재물로서 Fig. 12(b), (c), (d)의 WDX조성분석결과 Mg K α , Al K α , O K α radiation이 검출되었고 이로부터 이들 개재물이 MgAl₂O₄이라는 것을 알 수 있었다. Al-Mg합금에서 주로 존재하는 MgO 및 MgAl₂O₄ 두 종류의 산화물은 Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금의 Al₂O₃가 대부분 기상과 접촉하고 있는 표면부근에서 피막의 형태를 띠고 필름상으로 관찰되는 것과는 달리 연속반응에 의해 생성되기 때문에 혼성상태에 있을 뿐만 아니라 시편의 표면도 고온부로 갈수록 거칠고 심하게 굴곡되어 동일 시편상에 있어서도 극히 불균일한 분포상태를 보였다. 우선 분위기에 접한 표면층

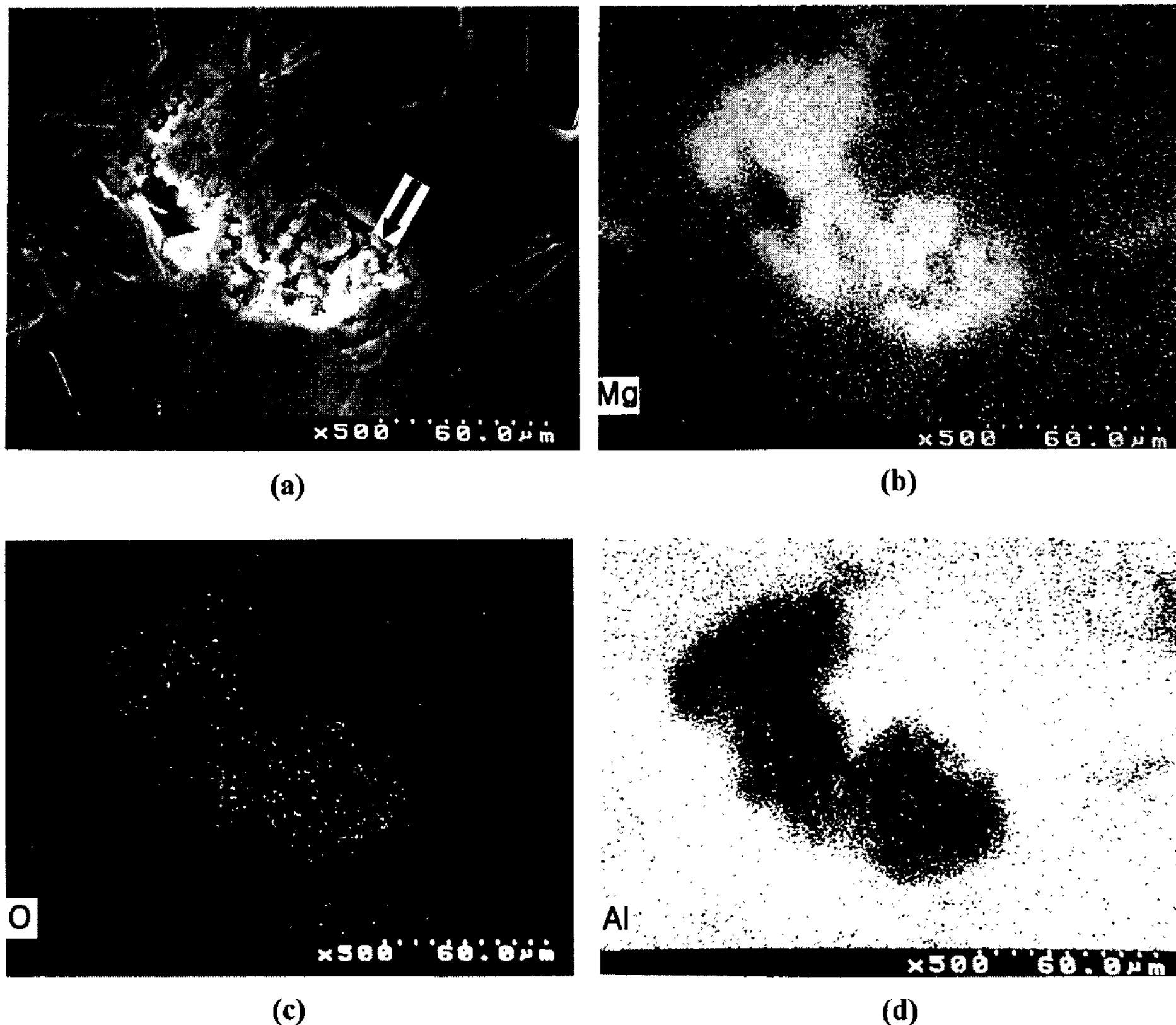


Fig. 11. (a) SEM and (b)~(d) WDX mapping photographs of MgO; (b) Mg, (c) O, and (d) Al, respectively.

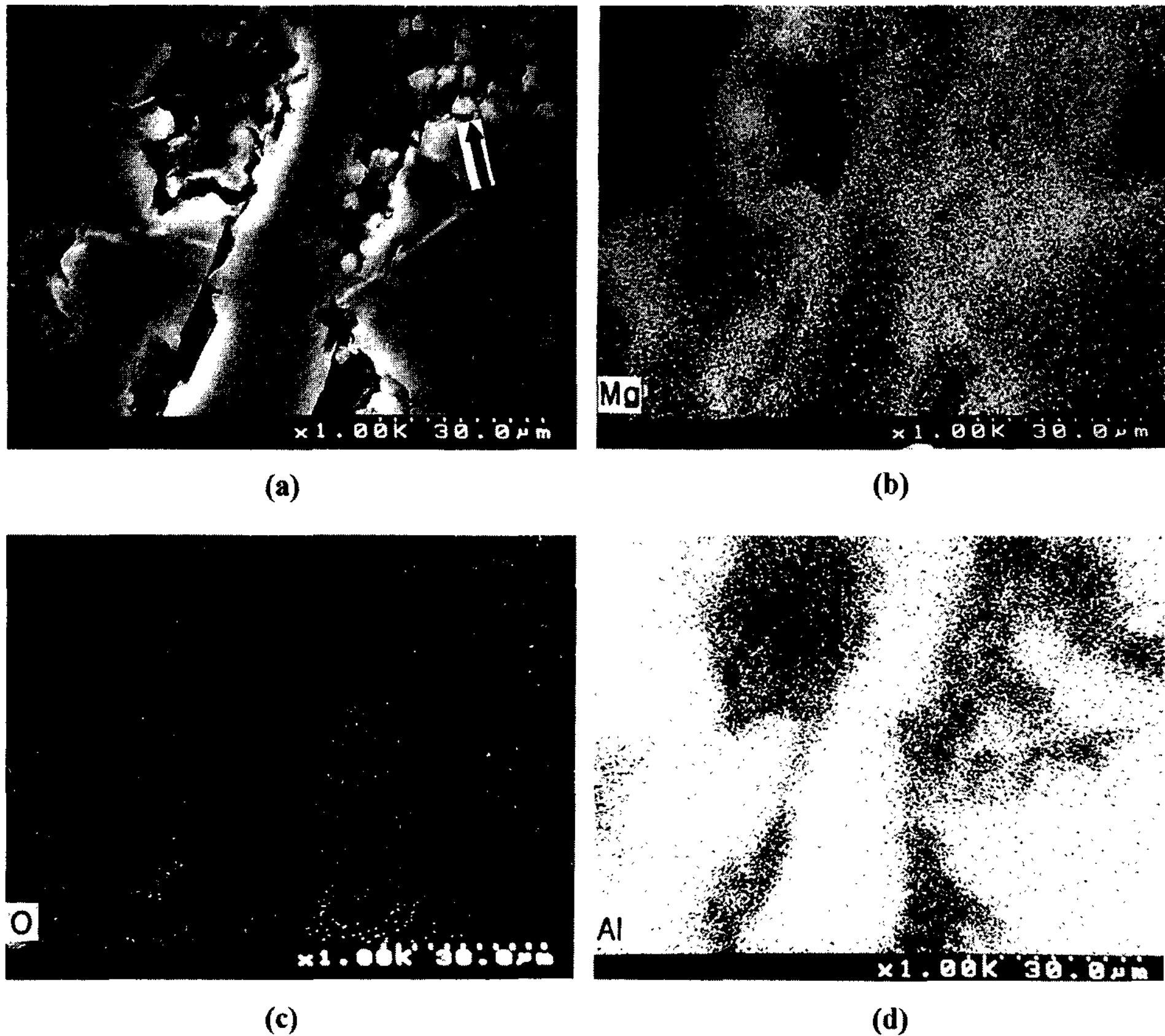


Fig. 12. (a) SEM and (b)-(d) WDX mapping photographs of $MgAl_2O_4$; (b) Mg, (c) O, and (d) Al, respectively.

에서는 대부분의 $MgAl_2O_4$ 이 관찰되었고, 또 피막과 기지 Al의 계면부근이나 산화막의 파괴로 인해 새롭게 피막을 형성하게 되는 내부 요상골곡부분에서 약간의 MgO가 관찰되었다.

3.3 개재물이 미세구조에 미치는 영향

Fig. 13은 Al-7wt%Si합금을 각각 200g씩 흑연도가 니에 넣고 용탕온도 $700^{\circ}C$ 로 가열하고 유지시간 없이 바로 로냉시킨 청정한 용탕의 경우 (a)와 용탕온도 $850^{\circ}C$ 에서 10시간 유지시키는 가운데 용탕을 교반하여 산화막을 형성, 혼입시키고 $700^{\circ}C$ 로 냉각한 다음 (a)의 경우와 같은조건에서 로냉시킨 경우 (b)의 두 종류의 용탕에 대한 열분석 곡선이다. 이들 두 용탕의 열분석 결과에서 특징적인 차이점은 상대적으로 청정한 용탕 (a)보다 개재물을 많이 함유하고 있는 용탕 (b)의 경우에서 냉각곡선이 완만해 졌다는 것이다. 여기서 두 조건의 용탕은 모두 같은 온도인 $700^{\circ}C$ 에서

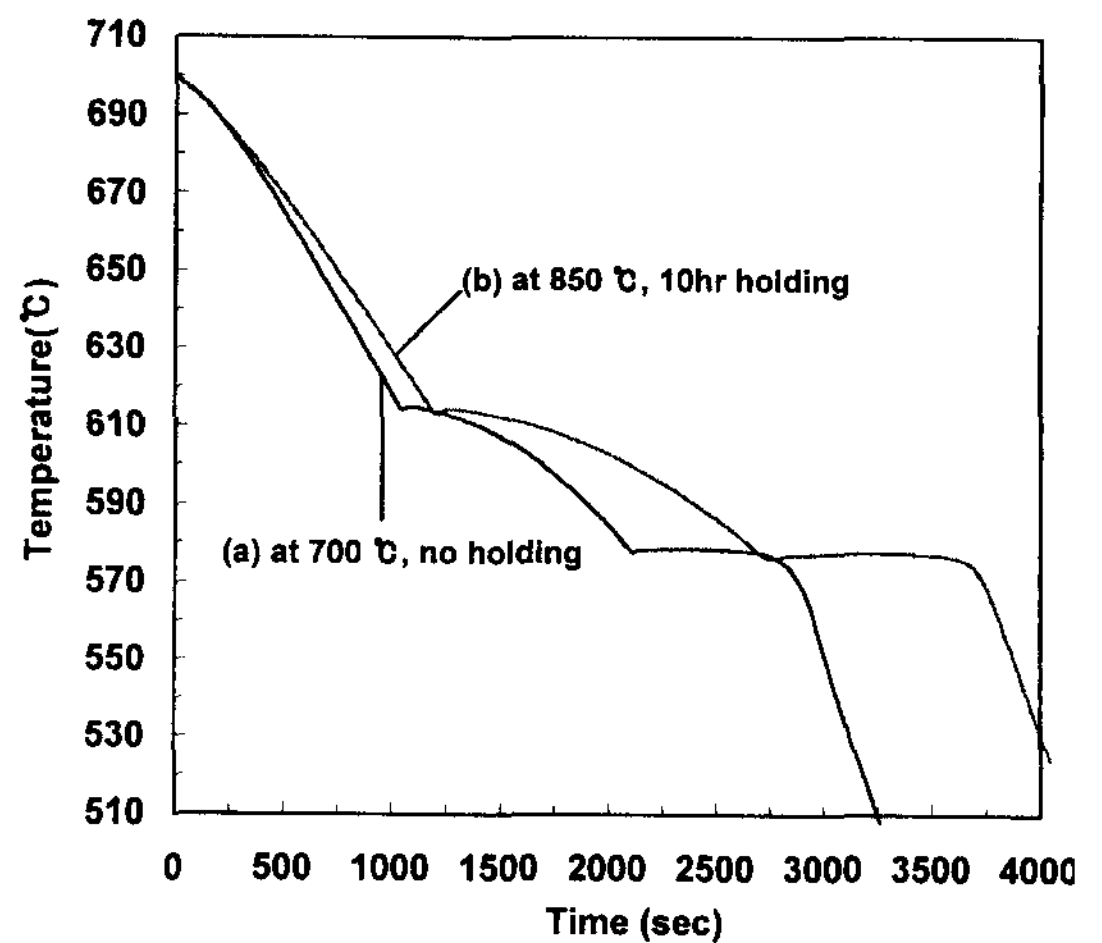


Fig. 13. The thermal analysis curves of an Al-7wt%Si alloy with inclusion amount.

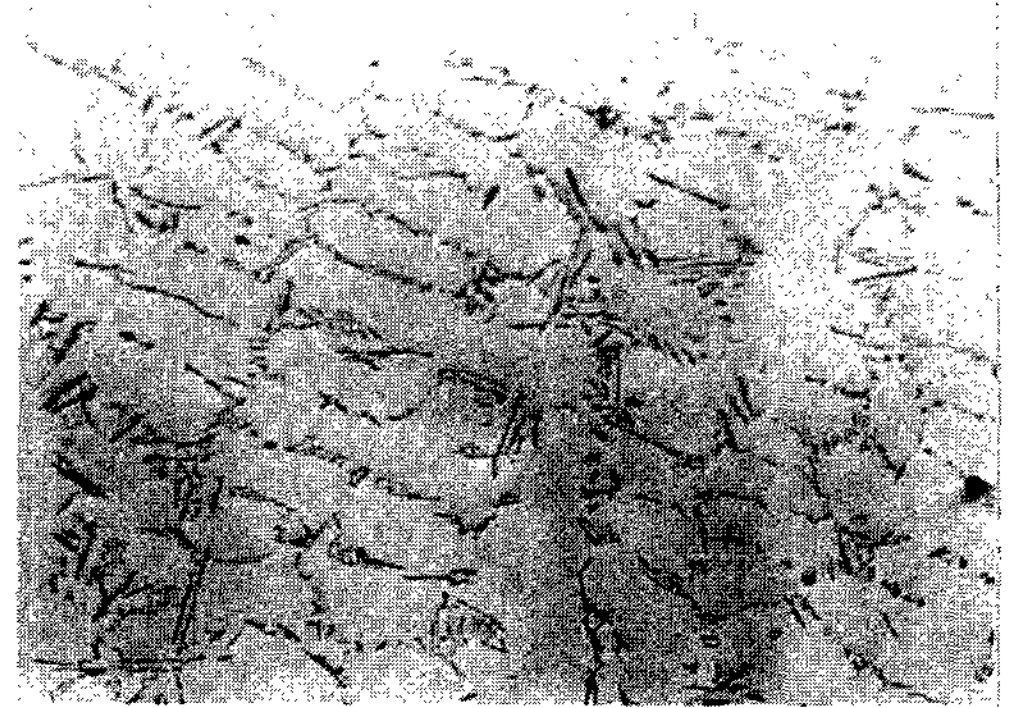
부터 동시에 로냉되었기 때문에 냉각곡선이 완만해지는 것은 개재물의 영향이라 볼 수 있으며, 이것은 다

음과 같은 두 가지 영향에 의한 것으로 사료된다. 첫째로 고려해야 할 것은 상대적으로 청정한 용탕의 경우인 (a)와 달리 산화개재물을 많이 생성시킨 용탕인 (b)의 경우에 용탕온도를 850°C로 하여 10시간 유지시켜 충분히 산화시킨 후 용탕을 교반하여 산화개재물을 내부로 혼입되게 만들었음에 불구하고 응고시 상당량은 다시 용탕상부로 부상하게 됨으로써 이것이 표면막을 형성하게 되고 결과적으로 열축출을 차단하는 역할을 담당했다는 점이다. 둘째로 고려해야 할 것은 용탕과 산화개재물사이의 비열(c_p)차가 크다는 점이다. 실제로 Al-7wt%Si합금에서 개재물은 거의 대부분 산화물인 Al_2O_3 이고 이들의 용점은 2050°C로서 본 실험의 온도 범위에서는 고상상태로 존재하게 되며 이들의 비열을 응고온도 범위인 700~530°C까지 살펴보면 약 120.91~116.47 joules/(degree · mole)로서 용융 알루미늄의 29 joules/(degree · mole)나 고상Al의 32.77~30.66 joules/(degree · mole)에 비하여 상당히 높은 값을 나타낸다 [22]. 이처럼 Al_2O_3 산화물의 상대적으로 높은 비열은 응고시 용탕의 온도를 떨어뜨리지 못하게 하는 인자로 작용함으로써 이것이 결국 앞의 첫째 인자와 더불어 응고시 냉각곡선을 완만해지게 하는 인자로서 작용하게 되는 것으로 사료된다. 이 두 가지 인자의 영향은 결국, Fig. 14(a)의 미세조직사진처럼, 유지시간없이 용탕온도 700°C로 가열한 상대적으로 청정한 용탕이 응고후 잘 배열된 수지상형태를 나타내고 있는데 반하여, Fig. 14의 (b)~(c)에서처럼 개재물을 많이 함유하고 있는 경우에는 앞선 Fig. 14(a)와는 달리 상대적으로 조대한 수지상과 긴 침상형태를 띄고있는 많은 양의 공정을 보이는 조직을 보이게 되었다.

4. 결 론

1) Al-4.5wt%Cu, Al-5wt%Mg, Al-7wt%Si합금의 산화증량(%)은 용탕의 유지온도에 따라 모두 증가하였다. 특히 Al-5wt%Mg합금의 경우 800°C 이하에서 매우 큰 산화증가량을 보인 반면 800°C 이상에서는 오히려 둔화되는 경향을 보였다. 또한 위의 세 합금모두 유지시간에 따른 산화경향은 모두 S자 형태의 증가경향을 띄었다.

2) Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금의 경우, 산화피막의 생성은 일정기간내에 용탕온도에 따라 불안정한 $\gamma-Al_2O_3$ 가 안정한 $\alpha-Al_2O_3$ 로 상변화를 일으킴으로서



(a)



(b)



(c)

Fig. 14. The change of microstructure of Al-7wt%Si alloy with inclusion amount during solidification; (a) less inclusion and (b), (c) much inclusion.

진행되었다. 반면 Al-5wt%Mg합금의 경우는 700°C 이하에서는 보호성이 없는 구상의 MgO가 형성되고, 750°C 이상 고온부에서는 시편표면에 심한 요상굴곡부를 보이며 표면층에 spinel상인 $MgAl_2O_4$ 가 생성되고 요상굴곡부 내부에 약간의 MgO가 검출되는 점으로 미루어 두 단계를 경유한 생성반응을 보인다는 것

을 알 수 있었다.

3) Al-4.5wt%Cu, Al-7wt%Si합금의 경우 생성된 산화개재물은 WDX분석결과 거의 대부분 필름상의 Al_2O_3 였으며, Al-5wt%Mg합금의 경우에는 $700^\circ C$ 이하에서는 구상의 MgO가 $750^\circ C$ 이상에서 필름상의 $MgAl_2O_4$ 가 주로 관찰되었고 이들 개재물들은 어느 것이나 기공주위에서 관찰되는 것으로 보아 이들이 기공의 형성에 관여한다는 사실을 알 수 있었다.

4) 상대적으로 많은 양의 개재물들을 함유하는 용탕의 경우, 응고시 개재물들은 용탕의 온도를 떨어뜨리지 못하게 하는 역할을 담당함으로써 냉각곡선을 완만해지게 하였으며, 이는 결과적으로 개재물이 많이 함유된 용탕의 경우 응고후 조대한 미세조직을 보이게 하였다.

후 기

본 연구는 1997년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 신명철, KIST, Private Conversation.
[2] C. E. Eckert, Modern Casting, April (1991) 28-30.

- [3] C. Celik and D. Doure : Light Metals, (1989) 793.
[4] L. C. Blyden and K. J. Brondyke : J. Metals 26 (1974), No 2, 25.
[5] 小高 幹雄, 佐藤 鐵男, 木村 康夫 : 輕金屬 30 (1980).
[6] P. Marty and A. Alemany : Proceedings of Symposium of IUTAM [The Metal Society], (1984) 245.
[7] Kensuke Sassa, Shigeo Asai : 2nd Int. Symp. on Met. Proc. for 2000 and Beyond, San Diego, U.S.A (1994) 221.
[8] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 24 (1974) 365.
[9] 大隅研治 : 輕金屬學會 第74回 春期大會講演概要, P9 (1988).
[10] 萩野谷 生郎, 福迫達一 : 鑄物 54 (1982).
[11] W. Thiele : Aluminium, 38 (1962) 780.
[12] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 24 (1974) 364.
[13] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 26 (1976) 131.
[14] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 24 (1974) 366.
[15] W. W. Smelzer : J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 67.
[16] R. A. Hine, R. D. Guminski : J. Inst. Metals, 89 (1960-61) 417.
[17] M. Whitaker : J. Inst. Metals, 82 (1953-54) 107.
[18] 日本化學會編 : "化學便覽" 基礎編 I, 丸善 (1966) 50.
[19] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 24 (1974) 370.
[20] 萩野谷 生郎 : 輕金屬, 26 (1976) 136.
[21] L. I. Sokol'skysya : "Gases in light metals", Pergamon press, London (1961) 23.
[22] D. R. Gaskell : "Introduction to metallurgical thermodynamics" McGRAW-HILL (1981) 587.