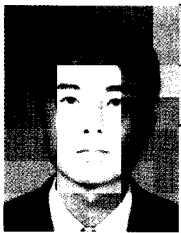


알루미늄합금의 용탕제어기술(1)

- 수소가스거동 및 탈가스 기술 -



이 태 호

(KIMM 재료기술연구부)

- '90-'94 한양대학교 금속공학과(학사)
- '94-'96 한양대학교 금속공학과(석사)
- '96-현재 한국기계연구원 연구원

김 경 현
(KIMM 재료기술연구부)



- '70~'74 울산대학교 재료공학과(학사)
- '87~'89 경북대학교 금속공학과(석사)
- '77~'78 조일알루미늄(주) 근무
- '78~'79 효성알루미늄(주) 근무
- '84~'85 독일연방재료연구소(BAM) 연구원
- '79~현재 한국기계연구원 책임연구원



윤 의 박

(한양대학교 금속공학과)

- '62~'67 한양대학교 금속공학과(학사)
- '74~'76 일본 나고야대학교 금속공학과(석사)
- '77~'79 일본 나고야대학교 금속공학과(박사)
- '79~'81 성균관대학교 금속공학과 부교수
- '81~'91 한양대학교 재료공학과 교수
- '91~현재 한양대학교 금속공학과 교수

최근 환경문제가 세계적인 관심사로 대두되면서 기존의 중량금속을 경량금속으로 대체하고자 하는 연구와 함께 합금의 재활용에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 이러한 요구로 최근 알루미늄 합금 및 마그네슘 합금에 관한 연구가 활발히 진행 중이며 가장 대표적인 경량재료인 알루미늄 합금의 경우 합금원소 첨가를 통한 미세조직 제어 및 열처리기술을 이용한 기계적 특성 향상 그리고 알루미늄 합금의 주조시 문제가 되고있는 수소가스 및 비금속개재물의 제어에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다.

알루미늄 중에 포함된 가스는 90~95%가 수소이고, 수소의외의 가스는 산화 알루미늄의 형태로 함유된 산소를 제외하면 그 영향은 무시할 정도로 적다. 산화 알루미늄은 고온에 있어서도 극히 안정하기 때문에 응고과정에서 환원되어 기공, pin-hole등과 같은 결함을 발생시키지 않는다. 따라서 알루미늄 및 알루미늄 합금에서 결함의 원인이 되는 것은 수소 뿐이다.^[1-2] 수소 화합물은 일반적인 조건하에서는 생성되지 않기 때문에 알루미늄의 주요한 결함은 응고시 알루미늄에 함유된 수소로 인해 생성된 기포로 생각할 수 있다. 이러한 수소는 pin hole, 가스 기공을 발생시켜, 주물의 기계적 성질, 물리적, 화학적 성질에 영향을 주는 이외에, 주물의 내압성과 기계 가공후의 마무리면에도 영향을 미치기 때문에 미소한 가스결합의 발생을 억제하는 대책이 요구되어왔다.^[2]

이 글에서는 알루미늄 합금의 주조결합의 주된

요인인 수소가스의 거동 및 탈가스 기술과 기본 원리에 대해 살펴보았다. 먼저 알루미늄 합금 중의 수소고용도와 수소가 용탕내에 유입되는 요인, 이러한 수소를 정량적으로 측정하는 방법과 수소와 주조결함인 porosity의 연관성 그리고 마지막으로 이러한 수소가스를 효율적으로 제어하는 탈가스 방법에 대해 언급하고자 한다.

1. 알루미늄 합금 중의 수소^[1-6]

1.1. 수소고용도

1.1.1 순수 알루미늄에서의 수소고용도

수소는 용융 Al에서 고용도를 보이는 유일한 기체며, Al 용탕내에서 쉽게 분해되며, 대기중에 풍부하기 때문에 모든 용융 Al은 어느 정도의 분해된 수소를 함유한다. 대기압하에서 순수한 Al에서의 수소고용도는 그림 1.에 나타내었으며, 이는 Opie와 Grant에 의해 제안된 다음의 식으로 표현되어진다.^[3]

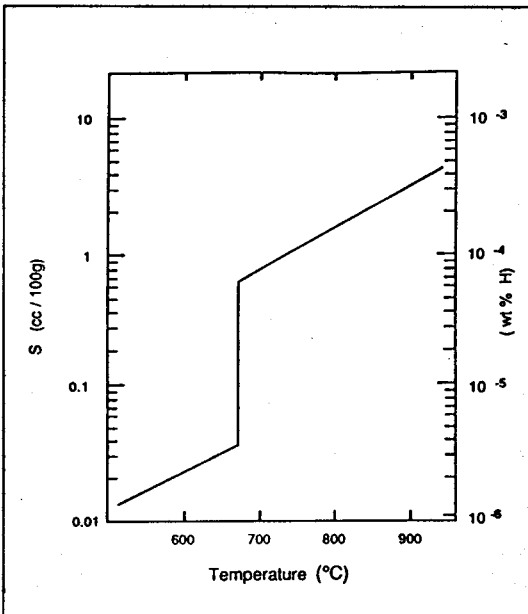


Fig. 1. The solubility of hydrogen at one atmosphere in pure aluminum

$$\log_{10}S = \frac{-2550}{T} + 2.62 \quad (1)$$

여기서 S : 수소농도(ml H₂/100g Al), T : Kelvin 온도이다.

알루미늄 용탕에서 수소고용도가 문제를 일으키는 이유는 그림 1에 나타낸 바와 같이 1) 액상 Al에서 수소고용도는 온도에 민감하게 변화하며, 2) 고상에서 낮은 수소고용도, 그리고 3) 용점에서 수소고용도가 크게 변하는 것 등의 특성때문이다.^[3-5] 이러한 수소고용도의 특징 중 2)와 3)은 응고완료 후 액상에 고용되어 있는 수소의 많은 양이 고상에 고용되지 않고 남을 수 있음을 의미한다.

그러므로 수소는 고액 응고계면에서 밀려나와 액상에 적층되면 porosity형성에 큰 역할을 하게 된다.^[2]

1.1.2 합금원소의 영향^[1-6]

수소고용도는 합금원소가 첨가되면 변화하는

Table 1. Hydrogen solubility in some binary alloys

Alloy	Solubility(ml/100g Al)
Al-2%Cu	$\log_{10}S = \frac{-2950}{T} + 2.90$
Al-4%Cu	$\log_{10}S = \frac{-3050}{T} + 2.94$
Al-8%Cu	$\log_{10}S = \frac{-3150}{T} + 2.94$
Al-16%Cu	$\log_{10}S = \frac{-3150}{T} + 2.83$
Al-32%Cu	$\log_{10}S = \frac{-2950}{T} + 2.57$
Al-2%Si	$\log_{10}S = \frac{-2800}{T} + 2.79$
Al-4%Si	$\log_{10}S = \frac{-2950}{T} + 2.91$
Al-8%Si	$\log_{10}S = \frac{-3050}{T} + 2.95$
Al-16%Si	$\log_{10}S = \frac{-3150}{T} + 3.00$

데, 합금원소중 Si, Zn, Cu, Mn 등은 수소고용도를 감소시키며 Mg, Ti, Ni, Li 등은 합금내 수소고용도를 증가시킨다. 표 1은 중요한 주조용 합금인 Al-Cu와 Al-Si합금의 Cu 및 Si 함량에 따른 수소고용도를 나타낸 것이며^[3], 그림 2는 상용 356합금과 319합금의 수소고용도를 순 알루미늄의 수소고용도와 비교하여 나타낸 것이다.^[4]

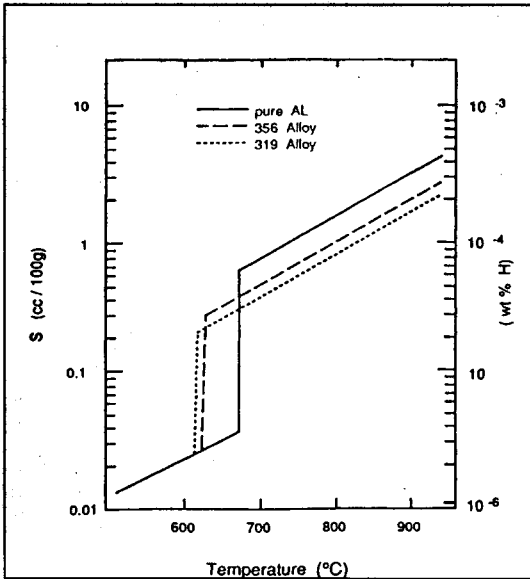
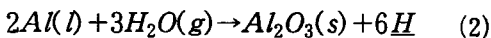


Fig. 2. The estimated solubility of hydrogen in 356 and 319 alloys compared to the solubility in pure aluminium

1.2. 수소의 발생원

용융 Al내에 함유되는 대부분의 수소는 다음과 같은 반응에 따라 액상 Al 표면에서 수증기가 분해하여 유입된다.^[2]



알루미늄 합금 용탕내 수소가 유입되는 요인을 살펴보면 다음과 같다.^[2-6]

- 1) 대기(atmosphere) : 대기 중에 존재하는 수분은 수소가스의 유입에 가장 중요한 근원이다.
- 2) flux : 일반적으로 주조공정에서 사용되는

flux는 흡습성 염이며 이들은 대기중에서 자연스럽게 수분을 유입할 수 있다. 만약 이러한 flux가 용탕에 첨가된다면 용탕내 잔류 수소량이 크게 증가하므로 flux는 조심스럽게 포장되고 저장되어야 한다.

3) 도가니(crucible) : 새로운 도가니는 항상 pore에 수분을 함유하므로 용해작업 중에 용탕에 많은 가스를 유입시킬 수 있다. 이러한 수분의 일부는 예열에 의해 제거될 수 있다. 또한 용해시 plunger나 ladle과 같은 주조용 공구는 충분히 예열되지 않으면 수소가스의 유입에 결정적인 역할을 하기도 한다.

4) 장입재료 : 장입재료의 pore와 crevice 혹은 장입제 표면에 함유된 수분을 통해 수소를 유입할 수 있다. 이들은 또한 수증기 이외의 source로도 수소를 유입시킬 수 있다. 예를들어 scrap은 grease나 절단유를 통해 수소를 유입할 수 있으며 이러한 오염물들은 연소를 통해 부분적으로 제거될 수는 있으나 완전한 제거는 어렵다.

이러한 수소유입을 피하기 위해서는 용해시 세심한 주의가 필요하다. Flux, 공구, 도가니, 장입재료를 조심스럽게 건조시켜 가능한 수소의 source를 제거해야 한다. 용탕 dross는 수소유입의 효과적 장벽이므로 dross의 파괴가 빈번하게 일어나지 않도록 주의하고, 주입은 낙하거리와 용탕유동을 최소화하는 방법으로 시행되어야 한다.

2. 수소량 측정 방법^[6-13]

용탕내 수소량 조절을 위해서는 고용된 수소량을 정확히 측정하는 것이 중요하다. 다음은 실험실적 규모나 실제 주조현장에서 사용되어지는 수소측정방법을 요약한 것이며, 이들 측정방법 중 재순환 기체법(recirculating gas method), 고진공 추출법등의 방법들은 직접적으로 수소농도를 측정할 수 있게 한다. 다른 방법들은 간접적인 측정방법으로 밀도나 기포의 형성과 관련된

약간의 물리적 특성을 측정하고 이로부터 수소 농도를 추정해가는 방식이다.^[6-7]

2.1. 간단한 밀도측정 기술

이 방법은 합금내 수소량을 간접적으로 측정하는 방법 중 가장 간단하고 저렴한 방법이다.

표준시편을 주조하여 Archmedes 원리를 이용하여 그 밀도로 수소량을 계산하는 방법인데, 시편내에 모든 porosity가 수소때문이라고 가정하면 이때의 수소부피는 다음의 식과 같이 주어진다.

$$m\ell H_2/100gAl = 100 \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_t} \right) \quad (3)$$

여기서 D_s : 시편의 밀도, D_t : 그 시편의 이론적 밀도

이 방법은 용탕내 수소량을 측정하는 준정량적인 방법으로 모든 내부 porosity가 수소에 의해 형성되었다는 가정을 토대로 한다. 그러나 실제로 porosity의 대부분은 gas와 수축공의 조합으로 형성되므로 이 형태의 밀도측정은 용탕의 수소량을 실제보다 높게 평가한다는 점과 수소농도 차이로 나타나는 밀도변화가 상대적으로 작기 때문에 이 기술의 정확성은 크지않다.^[6-7]

2.2. 감압법 (Reduced pressure test or strube-pfeiffer test)

이 방법은 주조산업에서 수소량 조절을 위하여 가장 널리 이용되는 방법이다. 이는 용탕상부에서 대기압을 감소시켜 진공상태에 가까운 분위기하에서 시편을 응고시키면 시편내 pore가 핵생성하면서 낮아진 압력 때문에 팽창할 것이며 일반 대기압하에서 응고된 시편보다 더욱 많은 기공을 함유하게 된다. 그림 3은 전형적인 감압 측정장치의 개략도를 나타낸다. 이 장치는 진공 봉인된 용기에 결합된 몇 개의 간단한 기계적 진공 pump와 창으로 구성되어 있다. 응고된 시

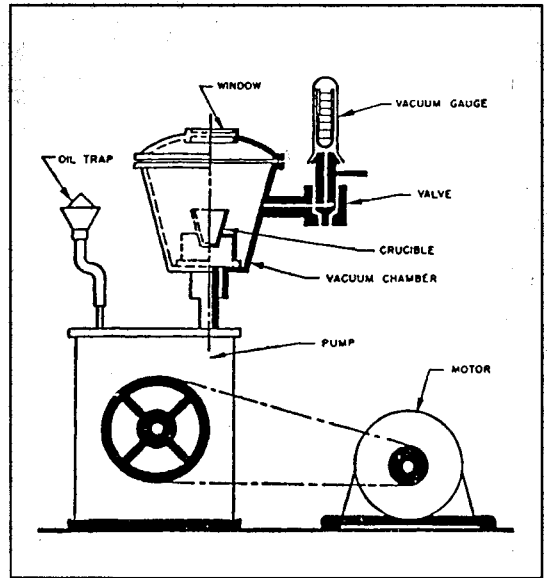


Fig. 3. A typical reduced pressure test apparatus

편에서 관찰된 결과 압력에 매우 민감하므로 동일한 압력하에서 얻어진 시편만을 서로 비교할 수 있다.^[6, 8-9]

감압법에서 pore의 부피와 수소농도의 연관성을 계산함으로써 수소농도를 정량화하려는 시도가 많이 이루어졌다. 감압법을 이용한 정량화가 상업적으로 널리 이용되지는 않지만 이것은 분해된 수소량을 현장에서 결정하기 위한 저렴한 빠른 방법이다. 이론적 밀도와 실제밀도가 측정되면 다음식으로 부터 수소가스의 농도를 계산할 수 있다.

$$m\ell H_2/100gAl = \frac{P_2/P_1 \times T_2/T_1 \times (1/D_s - 1/D_t)}{\quad} \quad (4)$$

여기서 P_1 (대기압) : 760mmHg, P_2 (응고압) : 75mmHg, T_1 : 273K, T_2 : 고상선 온도이다.

이 공식을 이용하기 위해서는 용탕에 분해되어 있는 모든 수소가 감압시편에서 porosity로 형성된다는 가정이 필요한데 여기에는 1) porosity양은 용탕의 청정도에 민감하므로 불순물을 많이 함유한 용탕은 실제 보다 높은 수소 농도를 나타낸다는 점과 2) 응고중 진공 pump

에 의해 약간의 수소가 제거되기 때문에 실제보다 낮은 수소량을 나타낸다는 문제점이 있다. 이에 대한 보정을 위해 대기압에서 시편을 응고시켜 그 밀도를 측정하고 그 수소량(H_2)을 결정하여 얻은 교정인자를 곱하여 보정할 수 있다.^[6, 9]

$$\text{교정인자} = H_2/H_1 \quad (5)$$

2.3. First bubble test

이 방법은 소량의 합금을 진공챔버에서 용해한 후 용탕의 표면을 육안으로 관찰하며 챔버내의 압력을 점차적으로 감소시킨다. 압력이 임계저에 이르면 수소기포가 용탕의 표면을 벗어나게 되는 온도와 압력을 기록한 후 초기 기포가 형성되는 챔버의 압력이 용탕내 수소의 분압과 같다고 가정하면 수소농도는 Sievert법칙에 따라 다음과 같이 계산할 수 있다.^[10-11]

$$S = \sqrt{P} \exp(-k/T) \quad (6)$$

여기서 S : 수소농도 (ml H_2 /100g Al), P : chamber의 압력, k : 상수, T : 온도

상수 k는 실험적으로 측정되므로 수소농도를 측정하는 것은 간단하다. 이 방법으로 빠른 수소농도의 분석이 가능하고, 몇가지 상용화된 제품이 판매되고 있지만 재현성의 결여라는 문제점을 갖고 있다.^[12-13]

2.4. 재순환 기체법 (recirculating gas method)

이 방법은 약 20년전에 개발되었으며, 두가지 형태 (Telegas와 Alscan)의 상용장비의 기초가 된다. 이 장치는 용탕으로 소량을 질소를 재순환시켜 질소가 용탕과 접촉함에 따라 질소량이 용탕내 수소량과 평형이 될 때까지 질소가스에 수소가 적층될 것이다. 질소에서 수소의 분압은 용탕내 수소분압과 같아지게 되며 이때 질소-수소 혼합물의 열전도도를 측정하면 수소분압을 결정

할 수 있다. 용기에 담긴 수소-질소가스 혼합물을 미리 준비하여 측정을 실시한 후 Sievert법칙을 이용하여 분해된 수소농도를 결정할 수 있다. 이 방법은 알루미늄 제련공장이나 실험실규모로 사용되고 있지만 용탕에 담겨지는 ceramic probe가 깨지기 쉬울 뿐 아니라 고가이며 용탕내 산화물이나 다른 입자에 의해 막히기 쉽다는 단점으로 주요공정에서는 널리 되고있지는 못하지만 최근에는 이 probe의 발전이 이루어지고 있어 주요산업에서 재순환 기체법법의 이용을 넓히고 있다.^[6, 9] 그림 4는 이러한 방법에 의해 고안된 실용장비로 상용 B390합금의 수소함량을 온도에 따라 측정한 결과이다.^[13]

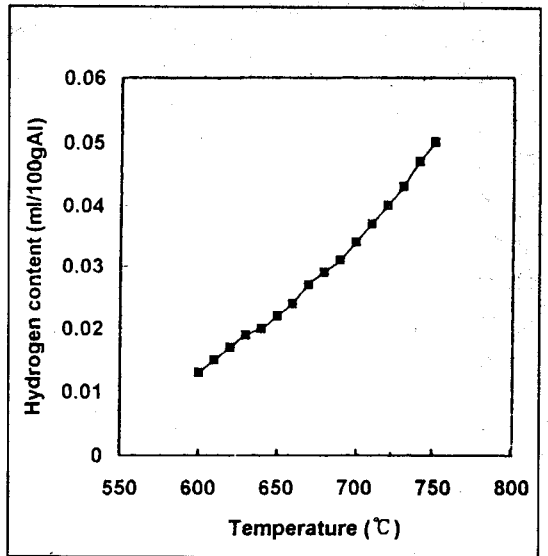


Fig. 4. Variation of hydrogen gas content in B390 alloy as a function of temperature

2.5. 고진공 추출법 (vacuum fusion method)

이들은 매우 정확한 수소분석을 할 수 있는 실험실규모의 측정방법이다. 따라서 다른 방법의 정확도를 평가하고 측정값들의 타당성 여부를 조사하기 위해 이용된다. 각각 sub-fusion과 vacuum fusion에서 수소는 높게 chilling된 시편

으로 부터 진공 분위기에서 추출된다. 이 시편을 제작하기 위해 특별히 고안된 동이나 흑연 주형을 이용하며 이 시편은 porosity가 형성되지 않으면서 고상에 모든 수소가 남을 만큼 충분히 빠르게 응고되어야 한다. 추출된 수소를 주위의 가스로부터 분해시킨다. 수소의 분리는 고립된 챔버내로 가열된 palladium tube를 통해 수소가 확산하도록 한다. 이 챔버에서 압력의 증가나 약간의 물리적인 측정을 통해 수소농도를 측정할 수 있다. vacuum fusion이 sub-fusion분석보다 빠르지만 주조용 합금과 같이 휘발성 원소들(Mg, Zn, Na 등)을 함유한 합금에서는 sub-fusion법이 더 적당하다. 이는 휘발성 원소들이 기화하여 장비에 응축할 수 있기 때문이다.^[6-8]

그림 5는 현재 한양대학교 금속과에서 보유하고 있는 수소가스분석장치이다. 이는 이 고진공 추출법으로 위에서 언급한 원리를 이용하여 수소 가스량을 정량적으로 측정하는 방법으로 현재까지 언급된 여러 가지 방법 중 가장 정확한 평가 방법으로 알려져 있다. Ransley 등에 의해 제시된 이 장비는 일정 부피의 분석계를 10^{-6} mmHg의 고진공 상태로 하고 시편을 가열하여 방출되는 수소압을 측정, 이를 정량치로 환산하는 방법이다. 장치의 주요 부위는 경질의 pyrex로 연결되어 있으며, 시편의 가열부위인 추출관은 개량된 석영관으로 이루어져 있으며 총모양으로 되어

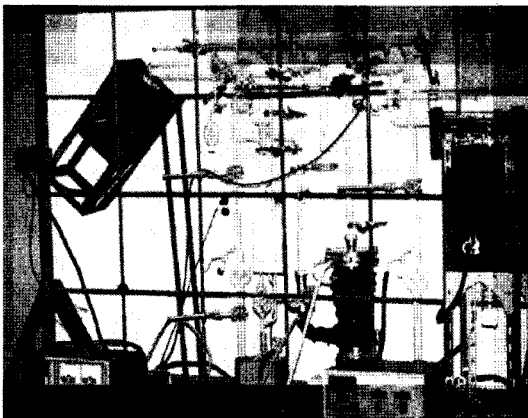


Fig. 5. Ransley hydrogen gas analyzer

있으므로 1회실험으로 여러개 시편의 가스량을 측정할 수 있다는 장점이 있다.^[9]

3. 기공발생(porosity)^[14-19]

Porosity는 주물에서 발견되는 가장 일반적인 결함으로 제품을 못 쓰게 하는의 주요 원인이 된다. porosity는 그 원인에 따라 가스나 수축공 porosity로 구분되지만 실제로 발견되는 대부분의 porosity들이 gas와 수축공의 조합으로 형성된다.^[14-15]

1) 수축공 porosity(그림 6. (a))

주물에서 발견되어지는 큰 void는 대부분 용탕의 feeding이 좋지않아 생기는 수축공 때문에 발생한다. 이 수축공 porosity는 주물의 표면에서 형성되는데, 넓은 응고구간을 갖는 합금의 응고시 수지상 사이에 존재하는 액상 channel이 주물 표면까지 확장되고 이러한 channel이 응고함에 따라 수축되어 액상이 표면으로부터 수축되어 pinhole pore가 형성된다.

2) 가스 porosity(그림 6. (b))

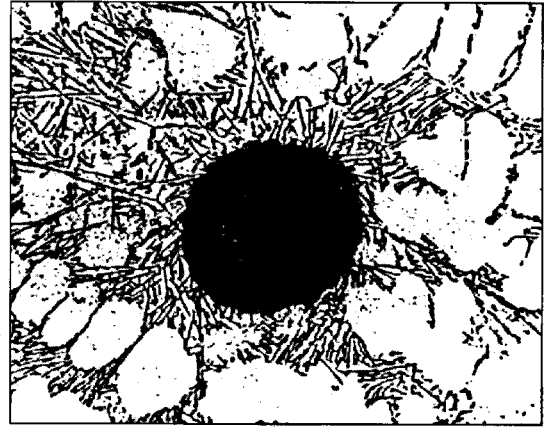
단지 가스에 의해서만 형성되는 pore는 응고하는 고체에 가스기포의 적층에 의해 형성된다. 정상적으로 용탕을 다루고 탈가스한 주물에서는 자유로운 수소기포가 형성되기 어렵기 때문에 일반적으로 순수한 수소기포는 예상되는 것보다 매우 적다.

3) 가스와 수축공이 조합된 porosity(그림 6. (c)(d))

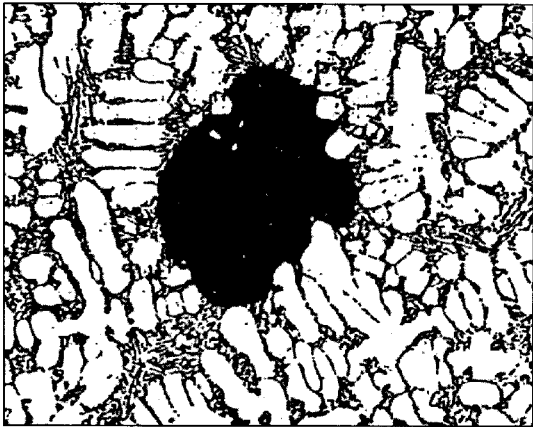
주물에 형성되는 대부분의 microporosity는 가스와 수축공의 조합으로 이루어진다. pore들은 주물의 최종 응고단계인 수지상 사이에서 형성되는데, 수 μ m에서 수백 μ m의 다양한 크기를 지니며 한 개내지 두 개의 수지상에 인접한다. 이러한 예를 그림 6에 나타내었다. 이러한 porosity



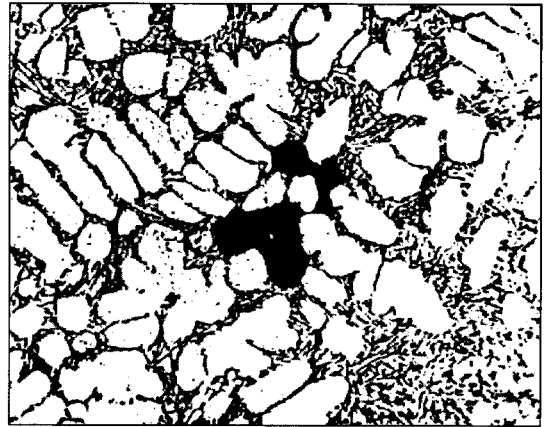
(a) shrinkage pore found within a casting



(b) gas pore in an Al-8% Si alloy^[2]



(c) microporosity (gas plus shrinkage)



(d) microporosity (gas plus shrinkage)

Fig. 6. Typical porosity in cast aluminum alloys

는 주물의 최종 응고부에서 형성되며 응고중인 금속계에서 pore의 핵생성이 극도로 어렵기 때문에 수축공과 분해된 수소를 필요로 한다.

대부분의 porosity가 최종 응고부에서 형성되고 gas와 수축공과 연관되는 이유는 pore가 안정되는 조건을 나타내는 간단한 식에 의해 설명될 수 있다. pore가 존재하기 위해서는 pore의 내압 (P_i)이 pore의 형성을 방해하는 1) 용탕표면에 작용하는 대기압 (P_{atm}), 2) metallosstatic head pressure (P_H), 3) pore에 접촉하는 고상과 액상간의 표면장력에 의한 힘 등의 모든 외력을 극복하여야 한다.^[14]

$$P_i \geq P_{atm} + P_H + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7)$$

대부분의 주조작업에서 P_{atm} 과 P_H 는 작으나 금속의 표면장력은 매우 크며 pore가 형성되기 시작할 때 곡률반경 r_1 과 r_2 는 극도로 작아야 한다. 그러므로 $\gamma(1/r_1 + 1/r_2)$ 항은 매우 크며 pore를 형성하기 위해서는 매우 큰 내압이 필요하다. 이러한 내압은 일반적으로 1) P_G , 내부 가스(수소)압력과 2) P_s , 수축공의 압력으로 나타낼 수 있으므로, 결국 pore가 안정되게 성장하기 위해서는 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

$$P_G + P_S \geq P_{atm} + P_H + \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (8)$$

위의 조건은 응고의 최종단계에서만 만족될 수 있으므로 대부분의 porosity가 그림 6의 (c), (d)에서 보여지는 것과 같이 interdendritic 형태를 보인다. 일반적으로 가스압력(P_G)과 수축공압력(P_S)의 합은 핵생성하기에 불충분하므로 실제로 이중입자가 pore의 불균일 핵생성을 보조하여야 한다.^[15-16]

3.1. Porosity형성에 영향을 미치는 주조변수^[6, 14-17]

1) 냉각속도 : 냉각속도가 증가함에 따라 전체 porosity양과 평균 pore 크기는 감소하게 된다. 이는 응고속도의 증가됨에 따라 수소가 수지상 사이의 공간으로 확산할 수 있는 시간적 여유가 적어짐으로 P_G 는 감소되며, 온도구배가 커질수록 응고속도가 빠를 것이며 이들은 수지상의 망상 조직의 길이를 제한하여 feeding을 쉽게 한다. 즉 P_S 값은 감소하여 porosity형성이 어려워질 것이다.

2) 용탕내 수소농도 : 그림 7에 묘사된 것처럼 냉각속도가 일정할 경우 수소농도가 증가됨에 따라 porosity양이 증가되지만, 냉각속도가 매우 빠른 경우(28°C/s) pore 부피에 대한 수소농도의 영향이 거의 없다.

3) 결정립 미세화 : 결정립 미세화로 전체 porosity의 양을 낮추는 효과는 있으나, 주된 이점은 미세한 pore들의 균일한 분포가 이루어진다는 것이다. 이는 결정립 미세화로 feeding이 향상되는 이유도 있으나 결정립 미세화제에 의해 유입되는 금속산화합물 상에 의해서 pore의 불균일 핵생성이 향상되었기 때문이다.

4) 개량처리제의 첨가 : 개량처리제가 첨가됨으로 수축 pipe로부터 porosity의 재분포가 일어난다. 개량처리된 주물은 개량처리되지 않은 주

물보다 분산된 microporosity의 양이 많아지는 경향을 보인다. 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 수소농도가 일정한 경우에 특정 냉각속도 범위에서 이 사실이 합당함을 보여준다. porosity 분포에 의한 개량처리제의 영향은 고액상 표면에너지의 감소 때문이다.

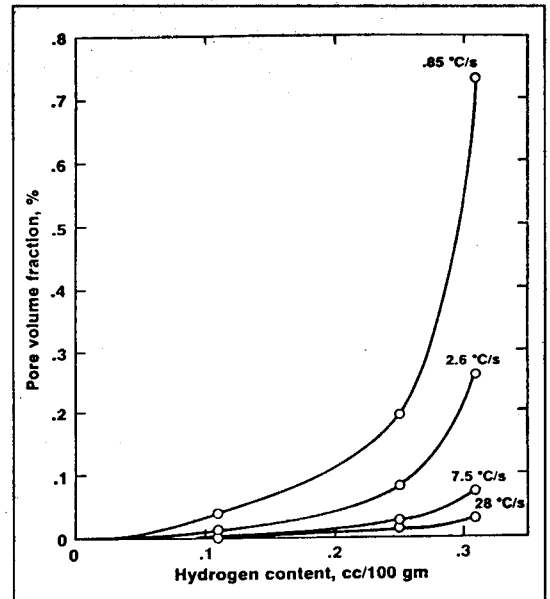


Fig. 7. Pore volume fraction in grain-refined A356 alloy as a function of melt hydrogen content at different cooling rate

3.2. 주물의 특성에 대한 porosity의 효과^[18-19]

대부분의 경우 microporosity는 주물의 중요한 특성을 감소시키므로 주조조직에서 바람직하지 못하다. 그러나 이들이 hot tearing을 감소시키거나 필요한 risering을 감소시키는 면에서 유용한 효과를 보기도 한다.

1) 인장특성 : 인장특성은 수소에 의해 형성되는 porosity 함량에 좌우된다. 그림 8은 사형주조된 356합금의 인장강도에 대한 수소의 효과를 나타낸 것인데, 수소함량이 증가됨에 따라 인장강도는 감소하나 항복강도는 거의 영향을 받지

않는다. 이는 항복강도가 조직의 결함보다는 AI 기지의 금속학적 상태에 관련이 있기 때문이다.

미세조직의 미세화로 얻을 수 있는 모든 이점이 porosity형성으로 손실되므로 연실율은 높은 응고속도에서 특히 영향을 받는다.

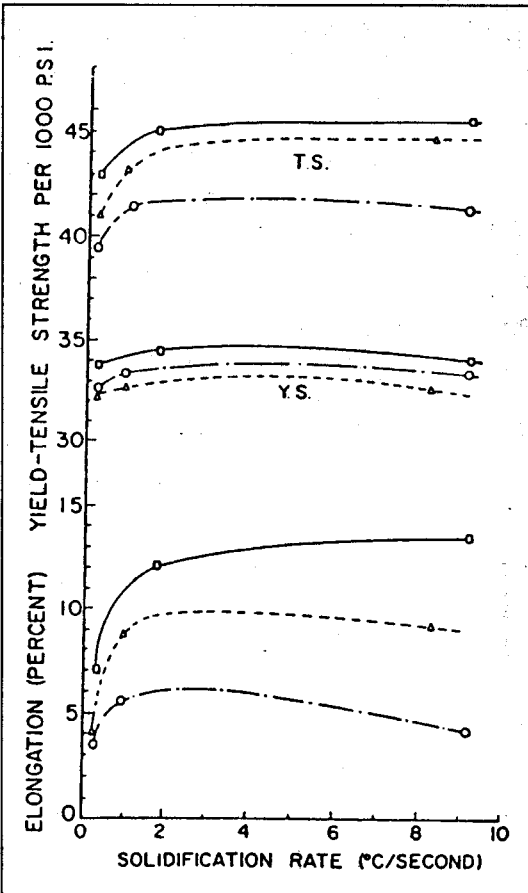


Fig. 8. Tensile properties of 356 alloy sand casting with various hydrogen levels.

2) 피로 및 충격특성 : porosity는 피로균열의 발생원인이 되고 있으므로 porosity가 주물의 피로저항성을 감소시킨다. 이와 유사하게 표면이나 내부 pore는 충격하중을 받는 동안 응력을 집중시켜 합금의 충격강도를 저하시킬 것이다.

3) 압력기밀성 : 내부에서 서로 연결된 porosity는 주물의 내외부면을 완전히 관통

할 수 있다. 이것은 압력하에서 액상이나 가스를 차폐시키는데 필요한 주물의 압력 기밀성에서 손상을 주게 된다. 또한 이는 산화막과 가스가 조합되어 형성되기도 한다.

4) surface appearance : porosity는 특히 가공된 표면에 나타나 외관이 중요한 주물에서는 불량률의 원인이 된다. 연마되거나 도금된 표면은 porosity에 의해 형성되는 결함에 민감하다.

5) Hot tearing : hot tearing에 대한 저항성은 수소를 함유함으로써 향상된다. porosity형성은 일반적으로 hot tearing을 일으키는 인장응력을 상쇄시킬 수 있는 국부응력을 형성시킨다.

6) Blistering : porosity를 많이 함유한 주물은 pore내에 적층된 가스의 팽창 때문에 열처리할 때 blistering을 형성하게 된다. 탈가스 용탕이 사형이나 금형주조로 제조된 경우에는 큰 문제가 되지 않지만 다이캐스팅의 경우에는 분해된 수소에 의해서가 아니라 용탕주입동안 유입된 공기의 영향으로 큰 어려움이 있다.

4. 주조용 알루미늄 용탕의 탈가스^[6, 20-24]

수소 조절의 기초 단계는 초기에 수소의 유입을 막는 것이다. 용탕내 수소를 제거하는 것은 어렵기 때문에 수소 유입의 원인을 예방하여야 한다. 탈가스 처리의 유무나 탈가스 처리기술은 요구되는 수소량에 따라 다르다. 양질의 항공기 재료와 같은 특별한 적용을 위해서는 주물의 건전성이 크게 요구되며 재현성있고 보증할 만한 기계적 특성이 필요하다. 이러한 주물들은 압탕부의 비중이 커서 주물의 회수율이 낮으며 재료비가 주물의 전체비용에서 차지하는 비가 적다.

이러한 것을 고려할 때 수소량을 가능한 낮추어야 하고 정교한 탈가스 기술을 이용하여야 한다.^[6, 20]

탈가스 처리를 통해 수소가 용탕내에서 제거되는 단계를 살펴보면 다음과 같다. 1) 수소가 정화가스 기포의 표면으로 이동한다. 이 단계는 확산과 대류의 조합으로 이루어진다. 2) 기포 표면에 형성되는 얇은 액상 정체층을 통해 수소원자가 확산하여 이동한다. 3) 기포표면에 수소원자들이 화학적으로 흡착된다. 4) 수소원자들이 반응에 의해 수소분자가 형성되며 수소분자들이 기포표면에 재흡착된다. 5) 기포내로 수소분자들이 확산해 간다. 6) 수소분자를 함유하는 기포가 용탕 밖으로 제거된다. 이러한 원리를 이용하여 용탕내 가스를 제거하는 탈가스 방법과 탈가스 처리시 일어나는 화학적 변화에 대해 살펴보면 다음과 같다.^[20-23]

4.1. 탈가스 방법

알루미늄 용탕은 다양한 방법으로 탈가스될 수 있지만 이들은 1) 자연적 탈가스, 2) 가스정화 그리고 3) 진공 탈가스의 3가지로 분류될 수 있다. 이 중 가스정화만이 주조산업에서 널리 이용되므로 이 종류의 공정에 대해 집중적으로 다룰 것이다.

4.1.1 자연적 탈가스

용탕에 수소가 과포화되어 있다면 용탕으로부터 대기중으로 수소의 유출이 자연스럽게 일어날 것이다. 이런 자연적 탈가스는 매우 천천히 진행되며, 유용한 탈가스 효과를 얻기 위해서는 많은 시간이 필요하게 된다. 그러므로 이는 실제로 이용하기에는 매우 어려운 방법이다. 또한 자연적 탈가스를 위해서는 용탕이 과응축되어야 하므로 모든 경우에 자연적 탈가스가 진행되는 것은 아니다.^[9, 21]

4.1.2 가스정화^[6, 9, 22]

불활성 가스나 반응성 가스 혹은 이들을 조합한 가스 등을 이용한 탈가스 처리를 가스정화라

고 한다. 실제로 주조에서 실시되는 모든 탈가스 처리는 이 범주에 포함된다. 가스정화를 이용한 탈가스처리 원리는 그림 9에 나타내었다. 수소는 용탕내에서 원자형태로 분해되어 있으므로, 결합하여 수소가스 분자를 형성해야 용탕밖으로 유출될 수 있다. 그러나 액상내에서 가스기포를 형성하는 것은 매우 어려우므로 수소를 함유하지 않는 가스기포를 용탕에 공급하여 이 문제를 해결할 수 있다. 이렇게 가스기포를 용탕에 공급할 경우 수소원자는 용탕에 공급된 기포로 확산해 갈 것이며 가스상이 이미 존재하기 때문에 쉽게 진행되며 $H+H \rightarrow H_2(gas)$ 반응에 의해 기포가 용탕표면으로 올라감에 따라 수소는 용탕밖으로 밀려나게 된다.(그림 9)

용탕에 공급되는 가스의 형태나 기포의 형성 방법에 따라 탈가스처리 기술을 분류한다. 탈가

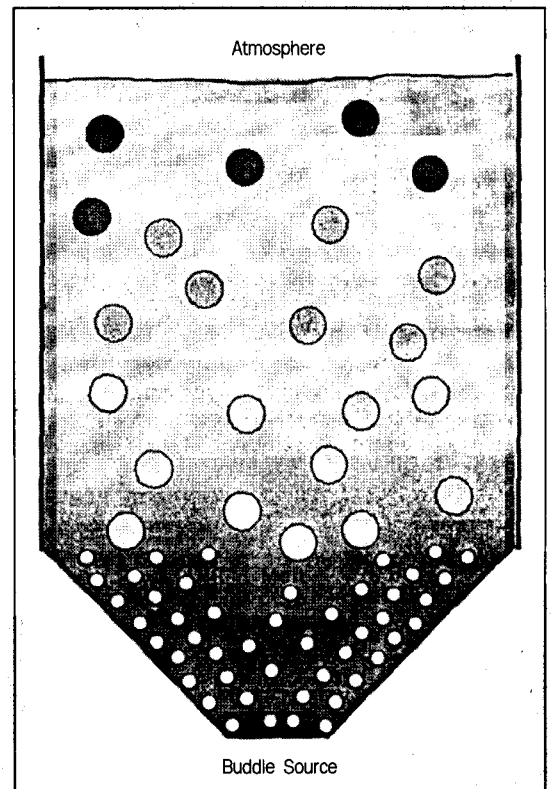
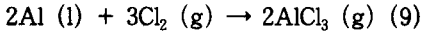


Fig. 9. The principle of gas purging

스 처리를 위해 사용되는 가스는 2가지로 분류할 수 있다. 첫째로 Ar이나 N₂ 등과 같은 불활성 가스로 액상 Al과 거의 반응하지 않는 가스를 사용하는 방법과 둘째는 반응성 가스로 Cl₂, freon, F₂와 이들과 불활성 가스와의 혼합물 등이 있다. 반응성 가스는 용탕처리 과정 중액상 Al이나 몇가지 합금원소들 혹은 용탕처리를 위해 첨가되는 첨가제들과 반응하게 된다. 반응성 가스처리에서 가장 중요한 화학반응은 chlorine과 aluminum이 반응하여 aluminum chloride를 형성하는 것으로 이때 생성물은 183°C 이상에서 기체로 존재한다.



이 반응으로 형성된 AlCl₃ 가스기포는 용탕위로 상승하게 되고 이전에 언급된 탈가스 원리에 따라 수소를 제거하게 된다. 그러나 Cl₂ 가스의 이용은 오염이나 부식문제와 공해 및 작업환경에 심한 문제를 일으킨다. 이것의 원인은 AlCl₃가 상승하여 용탕위에 습기찬 공기와반응하여 염산과 AlCl₃의 혼합된 하얀 연기를 분출하기 때문이다. Cl을 직접 용탕에 처리하지 않고 hexachloroethane이나 freon 12의 화학적 분해를 이용하여 Cl을 간접적으로 용탕에 첨가할 수 있다. 그러나 hexachloroethane도 역시 유독한 연기를 분출시키며, freon 12 역시 분해하여 탄소, 염소, 불소를 형성하므로 주의 하여야 한다. 이와 같이 형성되는 탄소는 poros diffuser system을 막는 역할을 하여 탈가스 효율을 저하시킨다.

불활성 가스와 반응성 가스 중 무엇을 선택할 것인지는 간단한 문제가 아니다. 탈가스 동안 용탕청정이 우선된다면 반응성 가스를 이용해야 한다. 그러나 우수한 filtration system이 용탕의 청정화를 위해 이용될 수 있다는 것을 기억해야 한다. 용탕 청정화가 중요하지 않다면 사용할 탈가스 장치의 효율을 고려하여 가스를 선택하여야 한다. 비 효율적인 장치에는 반응성 가스가 별 이득을 주지 못한다. 최근에는 불활성가스 주

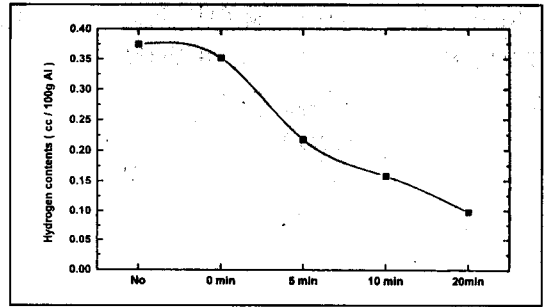


Fig. 10. Variation of hydrogen gas content in A356 alloy with vacuum holding time

입과 Cl이 함유된 powder를 동시에 투입하여 탈가스 효과를 크게 높이고 있다.

4.1.3 진공 탈가스

진공 탈가스는 유럽의 일부 대규모 공장들에서 이용되고 있다. 이는 용탕상부의 대기압을 제거하여 용탕내부의 수소기포 형성을 촉진시키고 용탕 밖으로 빠져나온 수소기포를 pumping system을 이용하여 배출시키는 것이다. 탈가스는 완전히 수소를 함유하지 않은 분위기하에서 촉진된다. 이 방법으로 적당한 시간 내에 탈가스 처리를 완료하기 위해 lance를 이용하여 용탕저부에 질수소 가스를 유입시키기도 한다. 유입된 가스는 용탕을 교반하고 기포상승을 돕는 효과를 보인다. 그림 10은 진공처리시 상용 A356합금의 유지시간에 따른 수소가스함량을 나타낸 것이다.

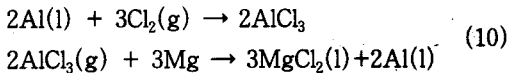
이러한 방법으로 탈가스 처리를 하면 환경오염없이 0.08ml H₂/100gAl의 잔류수소량을 얻을 수 있으나, 장치비가 많이 드는 단점이 있다.^[6, 22]

4.2. 탈가스 동안 화학변화

탈가스 처리동안 수소뿐만 아니라 다른 원소까지 제거되어지는데 이러한 합금원소 중 Mg가 가장 큰 영향을 받는다. 이외에도 Sr이나 Na같은 개량처리제가 탈가스 처리 중에 제거되어지는데, 이는 탈가스 처리동안 용탕의 요동이 커지게 되어 Na나 Sr의 fading이 가속되기 때문이다.

Na의 기화도 쉽게 촉진되지만 가스 기포에 의해서도 Na가 제거될 것이다. 이 영향은 매우 크므로 일반적으로는 Na첨가 후에는 탈가스 처리를 행하지 않는다. Na의 개량처리의 경우 개량 처리전에 탈가스 처리를 실시해야 한다. 불활성 가스처리는 용탕에 잔류하는 Sr의 산화를 촉진시켜 Sr fading속도를 증가시킨다. 탈가스 처리의 유무에 따라 Sr의 fading 속도가 약 3배정도 차이를 보이는 것으로 측정된다. 그러나 Sr의 fading속도가 비교적 느리므로 탈가스 처리 이전에 충분한 양의 Sr을 첨가하면 큰 문제가 되지는 않는다.^[6]

수소의 제거를 위해 반응성 가스를 이용할 경우 용탕조성에 가장 큰 변화가 일어난다. 그러나 주조용 알루미늄 합금은 합금조성이 특별하게 고정되어 있기 때문에 이러한 변화가 바람직하지 못하다. 탈가스 처리동안 손실되는 원소들은 합금조성을 유지하기 위하여 다시 첨가되어야 하며 탈가스 처리로 인해 개량처리와 같은 용탕 처리 효과가 상실될 수 없다. 반응성 가스를 사용하였을 경우 적당한 비율의 염소와 불소를 함유하므로 탈가스 동안 chloride나 fluoride가 형성되어 합금조성이 변하게 된다. 형성된 chloride와 fluoride는 탈가스 온도에서 액상이나 고상이며 부유되거나 dross로 제거될 것이다. 이렇게 chloride와 fluoride 형성으로 제거되는 원소 중 Mg의 경우는 가장 많이 연구되었으며^[24] aluminum chloride 가스기포와 다음과 같은 반응을 통하여 용탕밖으로 제거된다.



염소에 의한 Mg의 제거는 710°C에서 매우 효과적이어서 약 90% 이상의 Mg이 제거될 수 있다. 이 온도이하에서는 반응기구가 변화하여 Mg의 제거량은 약 20%이하로 저하된다.^[24]

7. 요약

이상에서 알루미늄 합금의 주조시 가장 문제가 되어온 수소의 거동, 수소의 유입요인과 알려진 여러 수소가스측정방법과 이러한 수소를 용탕으로부터 제거하는 방법에 대해 조사해 보았다.

알루미늄 용탕내에 수소는 여러 가지의 요인에 의해 함유될 수 있으며, 이에 따라 형성된 porosity는 주물의 건전성 및 기계적 특성을 저해하는 큰 요인이 된다. 이러한 수소의 거동을 보다 명확히 밝히기 위해 최근 여러 가지 방법에 의해 합금내 수소함량을 측정할 수 있는 기술과 장비가 개발되었으며, 이러한 방법을 통해 보다 효과적으로 수소를 제어하는 연구가 활발히 진행 중이다. 차후에는 수소가스와 함께 알루미늄 합금의 건전성을 저해하고 기계적 특성에 부정적인 영향을 미치는 개재물의 형성과 종류 그리고 개재물을 정량적으로 정성적으로 분석할 수 있는 여러 장비와 이를 통한 알루미늄 용탕의 효율적인 청정화 방안에 대해 살펴볼 계획이다.

참고 문헌

- [1] C. J. Siemensen, "An Analysis of Inclusions and Hydrogen in Al and Mg", Ph. D. thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, March 1982
- [2] L. I. Sokol'sksya, "Gases in light metals", Pergamon press, London (1961)
- [3] W. R. Opie and N. J. Grant, Trans. AIME, 188 (1950) 1237
- [4] N. A. Galaktionova, 金屬内の水素, 日ソ通信社, (1972)
- [5] 大南海男, 金屬の水素, 日本金屬學會, (1974) 54
- [6] J. E. Gruzleski and B. M. Closset, "The Treatment of Liquid Al-Si Alloys", AFS, 1990.
- [7] H. Rosenthal and S. Lipson, AFS Transations, 64 (1955) p. 301

- [8] J. C. Church and K. L. Herrick, AFS Transactions, 78 (1970) p.277
- [9] 윤의박, 한국주조공학회 하계기술강연대회, 한국주조공학회 (1997) p.109
- [10] Sieverts, Ztsch. Metallkunde. 21 (1929) 37
- [11] Y. Dardel, Trans. AIME 175 (1948) p.497
- [12] M. H. Mulazimogolo, N. Handiak, J. E. Gruzleski, AFS Transaction, 97 (1989) p.225
- [13] 이태호, 임성철, 김정호, 이창희, 윤의박, 한국주조공학회지, Vol. 16, No. 4 (1996) p.297
- [14] R. A. Entwistle, J. E. Gruzleski and P. M. Thomas, Solidification and Casting of Metals, The Metals Society, 192 (1979) p.345
- [15] V. Kondic, The Metallurgist, 8 (1976) p.321
- [16] J. Campbell, Cast Met. Research J., 4 (1969) 1
- [17] J. Campbell, Trans. Met. Soc., AIME 239 (1967) p.138
- [19] T. W. Piwonka and M. C. Flemings, Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) p.1157
- [18] M. F. Jordan et al., J. Inst. Met., 91 (1962) p.48
- [19] Q. T. Fang and D. A. Granger, AFS Transactions, 97 (1989) p.989
- [20] G. K. Sigworth, Modern casting 3 (1988) p.42
- [21] G. K. Sigworth and T. A. Engh, Met. Trans., 138 (1982) p.447
- [22] T. A. Engh and T. Pedersen, Light metals 1984 (1984) p.1329
- [23] G. K. Sigworth, "A scientific basis for degassing aluminum", 95 (1978) p.73
- [24] L. V. Whiting and J. O. Edward, AFS Transactions, 82 (1974) p.189