

Al 용탕 중의 수소함량이 주물의 미세기공에 미치는 영향

최봉근* · 박 순
첨단소재공학부

<요 약>

Al 주물의 기공발생 원인을 이론적으로 규명하고, Al 용탕 중의 수소함량을 직접 측정하여 탈가스의 효과와 주물품의 미세조직변화를 관찰하였다. 그 결과, 다이캐스팅용 합금으로 많이 사용되는 Al-7.5%Si-0.4%Mg 합금에서 기공이 전혀 발생하지 않을 용탕 중의 최소수소농도는 $0.1\text{cm}^3/100\text{g}$ 이며, 용탕 중의 수소는 장입물 속의 수분에 의해서라기 보다는 주로 용해 중의 분위기로부터 침투한다는 사실을 알았다. 또한 탈가스 효과는 초기 수소농도가 높을수록, 용탕의 온도가 낮을수록 더 좋다는 결론을 얻었다.

The Effects of Hydrogen Contents in Al Melt on the Porosity of Al Castings

Bong-Gun Choi* · Soon Park
School of Materials Science and Engineering

<Abstract>

We studied theoretically the formation of porosities in Al castings, and observed by experimentally the hydrogen contents in Al melts and the changes of microstructures in Al castings. As results, we know that the minimum hydrogen content which will not generate the porosity in Al-7.5%Si-0.4%Mg diecasting alloy is $0.1\text{cm}^3/100\text{g}$ and, the hydrogen penetrates into the Al melts by the melting atmospheres rather than by the moistures in Al scrap. Also, we know the facts that the initial hydrogen contents are

* 첨단소재공학부 대학원생

higher and the temperature of melts are lower, the effect of degassing is superior.

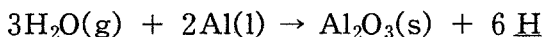
I. 서 론

자동차공업에서 알루미늄 주물품은 엔진의 실린더 헤드커버, 트랜스미션 하우징 및 클러치 부품 등 여러 곳에서 사용되고 있다. 그런데 대부분의 알루미늄 주물품 속에는 가스에 의한 작은 기공들이 많이 존재한다. 이 기공들은 재료의 피로성질을 나쁘게 하고 주물의 기밀성을 저하시키며, 특히 주물의 표피 근처에 존재하게 되면 절삭가공을 할 때 표면에 기공이 노출되어 제품을 불량화 시킨다. 따라서 알루미늄 주물품들은 이러한 기공들이 발생하지 않게끔 또는 불가피하게 발생하더라도 그 양을 최소화시키든가 발생위치를 변경시켜주어 주물에 치명적인 피해가 없도록 품질관리를 해야 할 필요가 있다. 본 연구에서는 이러한 기포계 결함에 의한 불량을 줄이기 위하여 기공발생의 원인을 이론적으로 규명하고, 기공발생에 직접적으로 관계되는 Al 용탕 중의 수소함량을 측정하고자 한다. 또한 탈가스의 효과와 수소함량에 따른 Al 주물의 조직변화를 알아 봄으로써, 그 자료로부터 기포계 결함을 줄이기 위한 방안을 제시한다.

II. 이론적 고찰

2.1. Al 합금에 대한 수소용해도

알루미늄 용탕 중에 실질적으로 용해되는 가스는 수소뿐이다[1]. 산소는 Al과 반응해 전부 Al_2O_3 로 변하여 드로스(dross)로 존재하고 질소나 일산화탄소 등 나머지 가스들의 용해도는 매우 미미하다. 수소는 주로 용탕 위에 존재하는 수증기에 의해 다음 식과 같이 반응하여 침투된다.



이 수증기의 주된 공급원으로는 공기 중의 습기나 용해로의 연소생성물 및 장입물에 포함된 수분 등을 들 수 있다. 수증기는 연소생성물로서 용해로의 분위기 중에 다량 존재하므로 출탕될 때 용탕 중에는 이미 수소가 상당량 함유되어 있다.

고체나 액체 알루미늄에 대한 수소의 용해도는 직접적으로 기체상 중의 수소분압, 용탕의 온도 및 조성 등에 의존한다. 이중 수소분압에 의한 용해도의 변화는 Sivert의 법칙[2]으로 나타낼 수 있다.

$$H_2(g) = 2H$$

$$S = [H] = k\sqrt{P_{H_2}} \dots \dots \dots (1)$$

여기서 S는 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 단위로 나타내는 수소의 용해도이고, k는 온도와 조성에 의존하는 상수이며 P_{H_2} 는 torr 단위($1\text{atm}=760\text{ torr}$)로 나타내는 수소의 분압이다.

용해도의 온도 의존성은 알루미늄-수소 시스템과 같은 흡열반응계에서는 온도가 올라감에 따라 용해도도 증가하며 일반적으로 다음의 식으로 표시된다.

$$S = C \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right) \dots \dots \dots (2)$$

위 식에서 C는 상수이고 ΔH 는 분자상 수소의 용해열이며 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도이다. 따라서 온도와 압력에 비례하는 용해도는 (1)식과 (2)식을 묶어서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\log S = \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} - \frac{A}{T} + B$$

여기서 A와 B는 상수이며 순수한 알루미늄(99.99%)에서의 값은 다음과 같다. 즉, 고체 알루미늄에서의 용해도[2]는

$$\log S = \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} - \frac{2080}{T} - 0.712$$

액체 알루미늄에서는[3]

$$\log S = \frac{1}{2} \log P_{\text{H}_2} - \frac{2000}{T} + 1.28$$

로 주어진다. Fig. 1은 P_{H_2} 가 1기압(760 torr) 일 때의 평형수소용해도이다. 이 그림을 보면 알루미늄이 응고될 때 수소의 용해도가 약 1/20 정도로 크게 감소한다는 것을 알 수 있다. 한편, 수소의 용해도는 합금의 조성에 의해서도 달라지며 Al에 Si이나 Cu가 포함되면 수소의 용해도가 감소한다. 조성에 따른 수소분압 1기압에서의 액체 알루미늄에 대한 용해도 값이 Anyalebechi[4][5]의 논문에 나타나 있다.

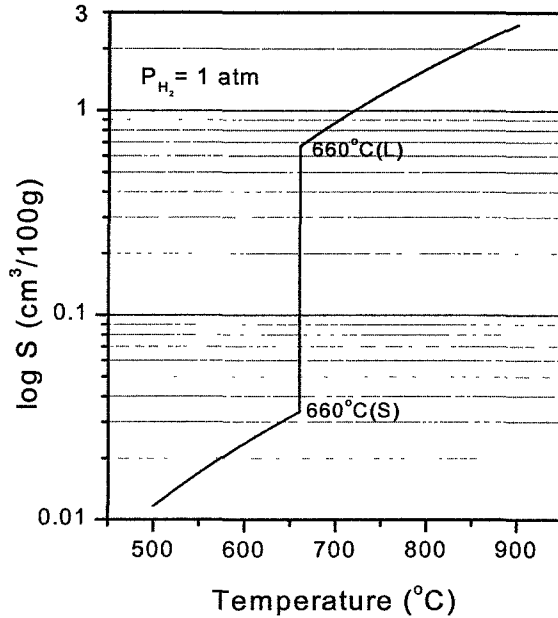


Fig. 1. Hydrogen solubility of solid and liquid aluminum.
(Al purity: 99.99%, hydrogen partial pressure: 1 atm)

2.2. 기공의 핵생성과 성장조건

Fig. 1을 보면 알루미늄의 융점인 660°C에서 고상이 액상으로 바뀔 때, 수소용해도는 수소분압이 1기압일 때 0.68에서 0.034 cm³/100g으로 격감됨을 알 수 있다. 따라서 응고과정에서 수소원자들은 액상쪽으로 몰려 액상의 수소농도가 점차 높아지게 된다. 이 수소농도가 어느 임계값을 넘으면 액상으로부터 기공이 핵생성되고 성장하게 된다. 그러나 핵이 생성될 때의 임계수소농도가 얼마인지를 정확히 계산하는 문제는 매우 어렵다. 다만 액상 중에서 직접 기공이 생기는 균질핵생성(Homogeneous Nucleation)에서는 그 값이 대단히 높지만 고-액 계면이나 Al₂O₃ 등의 불순물과의 계면에서 핵생성되는 즉 불균질핵생성(Heterogeneous Nucleation)에서는 그리 높지 않은 보다 현실적인 값이 될 것이다. 참고로 Campbell[6]은 Al용탕에서 기공이 균질핵생성될 때의 기공압력은 이론적으로 거의 30,500 기압이 된다고 보고하고 있으므로 실제 시스템에서 균질핵생성은 거의 일어나지 않을 것이다.

한편 핵생성된 기공이 성장(Growth)하는 문제는 비교적 정량화하기 쉽다. Fig. 2에서처럼 기공 내의 압력을 P_g 라 할 때 이 P_g 가 임계압력 P_c 보다 크게되면 기공은 성장한다. 이 임계압력 P_c 는 대기압과 같은 주변 분위기로부터 받는 압력과 Al 용탕으로부터 받는 압력, 응고수축에 의한 압력 및 표면장력에 의해 받는 압력의 총합이 된다. 즉,

$$P_g \geq P_c \dots\dots\dots(3)$$

$$P_c = P_0 + P_M + P_S + P_\gamma \dots\dots\dots(4)$$

$$= P_0 + \rho gh + P_S + \frac{2\gamma}{r}$$

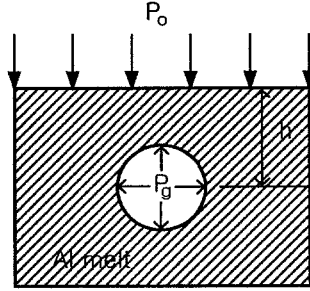


Fig. 2. Various forces exerting on porosity in Al melt.

여기서 P0는 주변 분위기의 압력이고 PM은 기공이 받는 용탕의 무게, 즉 ρgh (ρ : Al의 밀도, g : 중력가속도, h : 용탕 표면으로부터의 깊이) 이다. 또한 기공의 주위가 응고수축되면 기공은 팽창되려는 힘을 받으므로 PS는 음압(negative pressure)이 되며 이 힘은 전체적으로 Pc를 감소시켜 비교적 낮은 압력에서도 기공이 잘 성장할 수 있게 하므로 응고말기에 중요한 역할을 한다. 한편 표면장력에 의한 힘은 잘 알려진 2γ/r로 나타낼 수 있다[7]. 여기서 γ는 기공의 표면장력이고 r은 기공반경이다.

2.3. 기공발생의 임계수소용해도

고체나 액체 알루미늄 속에 용해되는 수소의 양은 Sivert의 법칙으로 표현된다.

$$[H]_S = K_S \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots(5)$$

$$[H]_L = k_L \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots\dots(6)$$

그런데 액상 속에 녹아있는 수소의 양이 고상에서의 포화용해도보다 작다면 응고가 진행되더라도 액상에서의 수소농도는 증가하지 않을 것이다. 왜냐하면 수소는 모두 고체 Al 속에 고용되기 때문이다. 이렇게 되면 기공도 발생하지 않게 되므로 기공을 발생시키지 않는 수소의 최대용해도 [H0]c는 식(5)와 식(3),(4)로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[H_0]_c = K_S \sqrt{P_c} \dots\dots\dots(7)$$

여기서 KS는 고상에 대한 평형상수로서 Al-7.5%Si-0.4%Mg(A356, KS AC4A와 유사) 합금의 경우 0.062 cm³/100g 이다[8]. 응고 초기의 경우 용탕의 공급이 원활할 것이므로 식

(4)의 PS를 0으로 두고 $P_0 = 1 \text{ atm}$, $\rho = 2.45 \text{ g/cm}^3$, $h = 0.2 \text{ m}$, $\gamma = 0.79 \text{ N/m}$ 의 값[8]을 대입하면 $P_c = 2.75 \text{ atm}$ 이 된다. 따라서

$$\begin{aligned} [H_0]_c &= 0.062 \cdot \sqrt{2.75} \\ &= 0.1 \text{ cm}^3/100\text{g} \end{aligned}$$

즉, 용탕중의 수소농도가 $0.1 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 이하가 되면 기공은 발생하지 않는다는 것을 보여준다. 단, 주의할 점은 임계수소농도는 합금의 조성에 따라 달라지므로, 위의 값은 A356(KS AC4A) 합금에 대한 값으로서 다른 조성일 경우는 근사적인 기준치로서 이해해야 한다. Thomas와 Gruzileski[9]는 Al-8%Si 합금에 대해 수소의 용해도가 $0.09 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 이하이면 기공이 생기지 않는다는 것을 실험 데이터를 통해서 보여주고 있다.

한편, 액상에서의 수소농도가 같은 온도의 고상에서의 수소포화용해도보다 더 클 경우는 응고가 진행됨에 따라 수소가 액상 쪽으로 몰려 액상의 수소농도는 점차 높아지게 된다. 응고가 많이 되면 필수록 액상에서의 수소농도도 높아질 것이므로 응고분율과 농도와의 관계는 lever rule로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$[H_0] = (1 - f_s) \cdot [H_L] + f_s \cdot [H_s] \dots \dots \dots (8)$$

여기서 $[H_0]$ 는 초기 수소농도, f_s 는 고상비(응고분율)를 나타낸다. 응고가 진행됨에 따라 용탕중의 수소농도가 높아져서 마침내 기공을 형성하게되는 임계응고량 f_c 는 식(8)에 $[H_L]$ 과 $[H_s]$ 의 값으로 식(5), 식(6) 및 식(7)를 대입하여 f_s 즉 f_c 에 대해 정리하면

$$f_c = \frac{\frac{K_L}{K_S} - \frac{[H_0]}{K_S \sqrt{P_C}}}{\left(\frac{K_L}{K_S} - 1\right)}$$

이 된다. 이 식을 $[H_0]$ 에 대해 그래프로 나타내면 Fig. 3과 같다. 이 그래프를 보면 Al 용탕 중에 약 $0.3 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 정도의 수소가 들어 있을 때 미세기공은 대략 80%가 응고한 후 발생한다는 것을 알 수 있다.

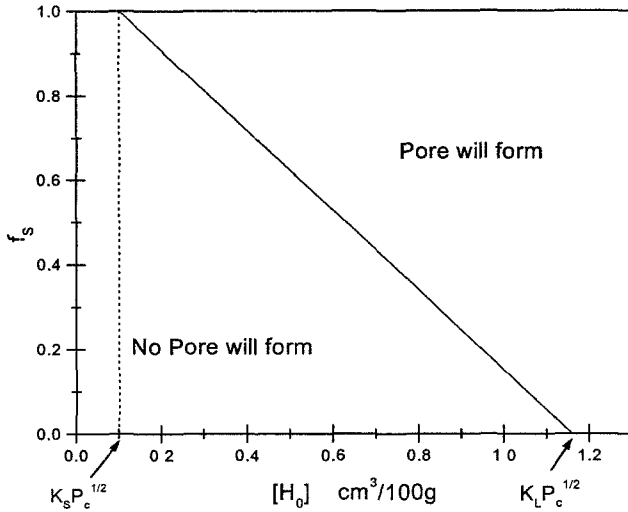


Fig. 3. Critical amount of solidification for formation of porosity.

2.4. 압력의 영향

주변압력을 증가시키면 식(4)로부터 임계압력이 증가하므로 기공의 생성을 억제시킬 수 있다. 다이캐스팅의 경우와 같이 Al 용탕에 높은 압력을 가하면 기공을 형성시키는 임계용해도도 증가하므로 대기압에서 기공이 생성되는 수소농도에서도 기공발생을 막을 수 있다. 다이캐스팅의 전형적인 작동압력 774.3 atm (800 kgf/cm²)을 식(7)에 대입하면 [H₀] = 1.73 cm³/100g을 얻는다. 즉, 이것은 초기수소농도가 용탕 100g당 1.73 cm³(STP) 이하일 경우는 기공이 발생하지 않는다는 것을 의미한다. 수소농도와 기공발생의 임계압력과의 관계는 식(7)를 변형하면

$$\begin{aligned}
 P_c &= \left(\frac{[H_0]}{K_s} \right)^2 \\
 &= K [H_0]^2 \\
 &= 1.033 \times K [H_0]^2
 \end{aligned}$$

마지막 식에서 1.033을 곱해준 것은 atm 단위를 kgf/cm² 단위로 고치기 위함이다. 이 관계를 Fig. 4에 그래프로 나타내었다. 일반적으로 다이캐스팅과 같은 고압주조법에서는 수소의 용해도가 높아 수소에 의한 기공발생이 작을 것으로 생각되지만 다이캐스팅 금형 표면의 수분, 이형제 및 윤활제 등으로부터 다량의 수소가 들어감으로 수소에 의한 피해는 역시 크다.

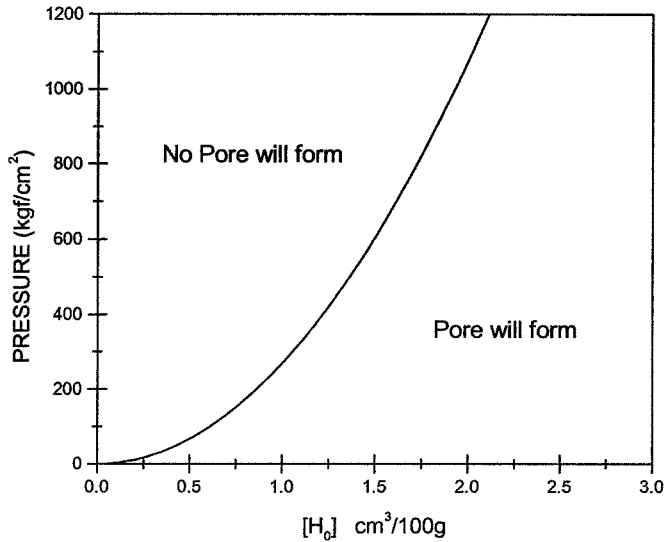


Fig. 4. The relationship between initial hydrogen contents and critical pressure.

III. 실험장치 및 방법

알루미늄 용탕 중의 수소를 직접 측정할 수 있는 장치는 Telegas[10], Alcan[11] 및 CHAPEL[12] 등 몇 가지가 상업적으로 판매되고 있다. 본 실험에서는 그 중 스위스의 FMA(FEINMECHANIK & ELEKTRONIK AG)에서 제작한 CHAPEL portable을 사용하였다. 이 장치의 특징은 수소의 분압을 비교적 신속히 측정할 수 있다는 장점이 있으나 탈가스 환경 등에서 용탕 중에 수소외에 또 다른 가스가 존재할 때는 사용할 수 없다는 단점도 있다. 측정원리는 다음과 같다. Fig. 5와 같이 SiN와 graphite disc로 만든 프로브를 용탕 속에 담근 후 프로브 내부를 진공으로 만들어 주면 용탕 중의 수소가 프로브 내부로 들어와 (이 때 알루미늄은 porous graphite를 통과하지 못한다.) 수소분자를 형성한다. 이 수소분자 H_2 가 용탕 중의 수소 H와 평형을 이룰 때의 압력을 측정해서 II장의 식과 같은 Sivert식에 의해 용해도를 구한다. 즉,

$$\log S = \frac{1}{2} \log P_{H_2} - \frac{A}{T} + B$$

여기서 상수 A, B의 값은 미리 장치 내부의 컴퓨터에 입력되어 있어서 사용자가 용탕의 조성만 입력해주면 자동으로 용해도 S를 계산하여 준다. 본 장치의 측정범위는 0~9.99 $cm^3/100g$ 이고 측정오차는 $\pm 0.015 cm^3/100g$ 이다.

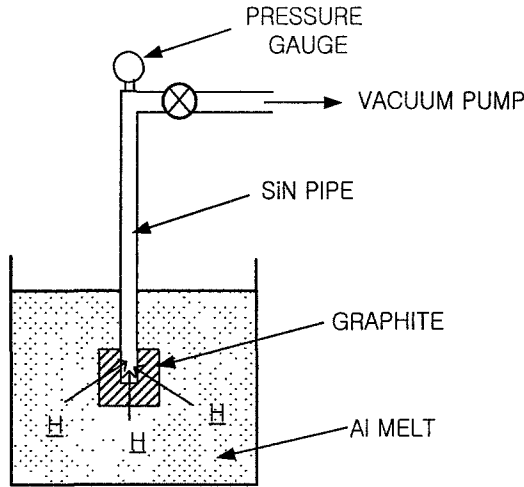


Fig. 5. CHAPEL hydrogen analyzer for Al melt.

실험방법은 다음과 같다. 약 20kg의 ALDC7 (JIS ADC10) 인고트를 전기저항로에서 용해시킨 후 수소농도를 측정하고 현미경 조직검사를 위한 시편을 채취하였다. 본 실험에 사용한 ALDC7(JIS ADC10)의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of ALDC7(JIS ADC10). (unit: wt%)

Comp	Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr
wt%	8.83	2.98	0.29	0.23	0.68	0.05	0.63	0.07	0.02	0.03	0.019

수소농도에 따른 조직 변화를 관찰하기 위하여 원 용탕의 농도보다 수소를 높힐 필요가 있을 때는 Sodium Tetraborate Decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 시약을 용탕 속에 투입하였고 반대로 수소농도를 낮출 필요가 있을 때는 알루미늄 탈가스제의 투입과 N_2 가스에 의한 버블링처리를 병행하였다. 이 때 사용한 탈가스제의 성분은 Table 2와 같다.

Table 2. Composition of degassing flux of Al melt.

Ca	Na	TiO_2	K	B
35~40 %	45~50 %	8~12 %	2~4 %	1~2 %

한편, 수소농도 조정 후의 응고는 대기압응고와 감압응고법의 두가지 방법을 사용하였다. 감압응고는 RPT(Reduced Pressure Test)장치를 사용하여 약 50Torr의 압력에서 응고시켰으며, Fig. 6에 장치의 모형을 나타내었다. 응고 후의 조직사진을 위한 시편은 채취한 용탕을 Fig. 7과 같은 원통형의 금형몰드에 주입하여 응고시킨 후, 길이 방향으로 3등분해서 그 중 가운데 토막을 Fig. 7과 같이 반으로 잘라 현미경 관찰용 시편으로 사용하였다. 이와같이 제작된 시편을 sand paper로 연마한 다음 2% Hydrofluoric acid + 98% H_2O 의 에칭용액에 10초간 에칭 시킨 후 관찰하였다.

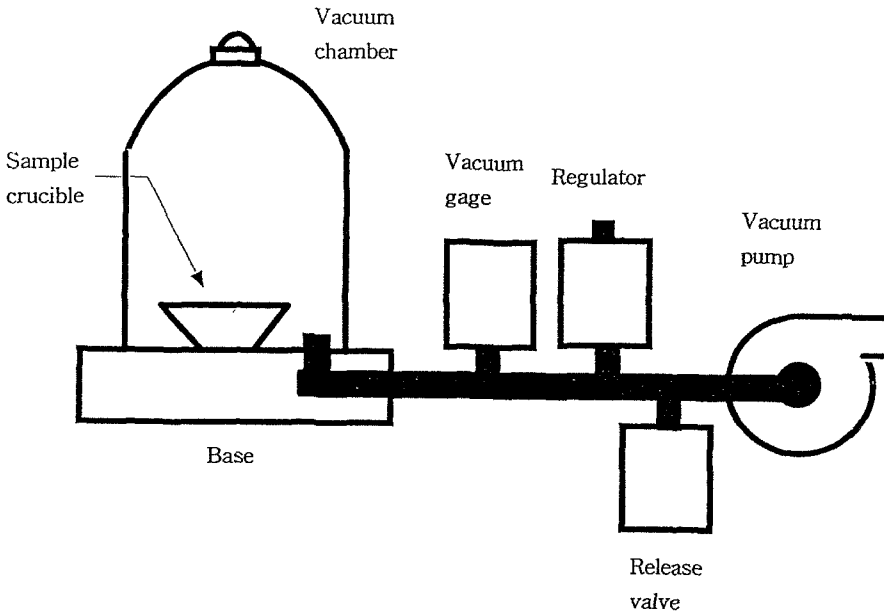


Fig. 6. Reduced pressure test(RPT) apparatus.

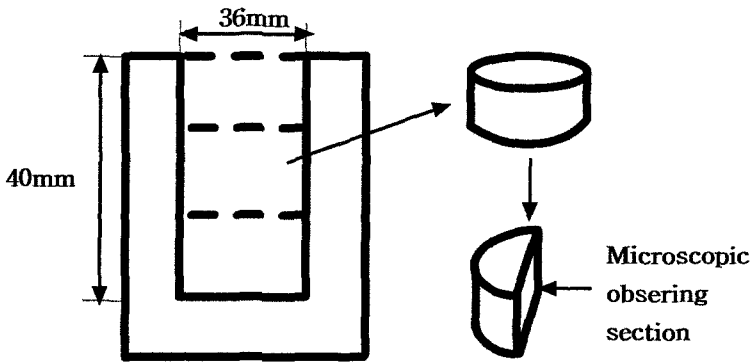


Fig. 7. Metallographic sampling

IV. 실험결과

4.1. 수소농도에 따른 기공의 변화

4.1.1. 초기 수소농도의 변화

ALDC7(JIS ADC10) 인코트와 인코트 및 스크랩을 7 : 3으로 섞은 장입물을 전기저항로

로 용해시켜서 장입물이 최초로 녹았을 때의 수소농도를 알아보았다. 이때 장입물의 양은 두 경우 모두 20kg 이었고, 용탕의 온도는 700°C에서 710°C로 정하였으나 전기로의 온도를 제어하기가 어려워 690°C에서 720°C 사이에서 측정되었다.

Fig. 8은 ALDC7 ingot의 온도에 따른 초기 수소농도의 결과를 보여주고 있다. 이 그림으로부터 초기 수소농도는 0.26 cm³/100g ~ 0.27 cm³/100g 사이의 값을 보이고 있으며 또한 인고트만 용해한 경우와 인고트와 스크랩을 섞은 장입물을 용해한 경우의 수소농도는 별 차이가 없음을 알 수 있었다. 그림에서 ■은 인고트만을 용해한 경우이고 *는 인고트와 스크랩을 7 : 3으로 섞은 경우이다. 각 경우의 전형적인 조직사진을 Fig. 9에 실었다. 이 조직사진은 수소농도의 측정이 끝난 후 III장에서 설명한 방법에 따라 시편을 채취하여 촬영한 것으로서 두 사진으로부터도 기공의 양과 크기는 서로 비슷한 것을 알 수 있다.

스크랩을 섞어 사용해도 초기 수소농도가 인고트만을 사용한 경우와 같다는 사실은 용탕 중의 수소가 주로 용해과정에서 도입된 것이지 인고트로부터 온 것은 아니라는 것을 의미하므로 인고트와 스크랩을 섞어 사용하는 편이 보다 경제적이다. 초기 수소농도는 인고트가 원래 가지고 있던 수소량과 용해 도가니와 대기로부터 들어온 양의 합이나 후자의 양이 훨씬 더 많다. 그러나 주의할 점은 이 초기 수소농도는 용해방법에 따라서 달라진다는 점이다. 위의 값은 전기저항로에서 용해했을 때의 값으로, 중유 등 화석원료를 사용하는 용해로에서는 연소생성물 때문에 농도가 훨씬 더 높아질 것이다.

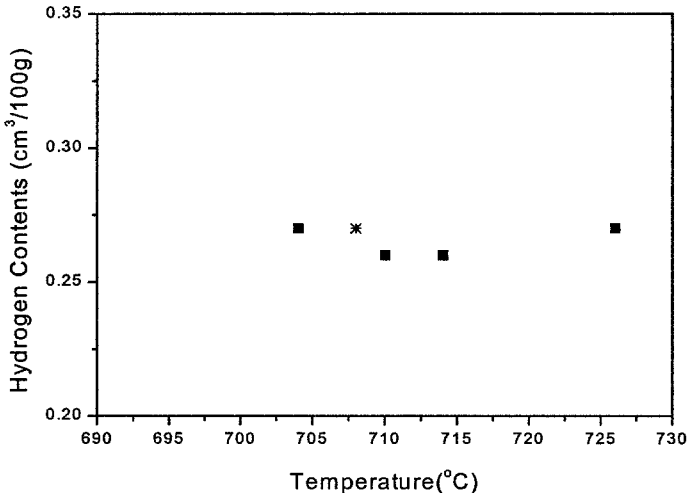
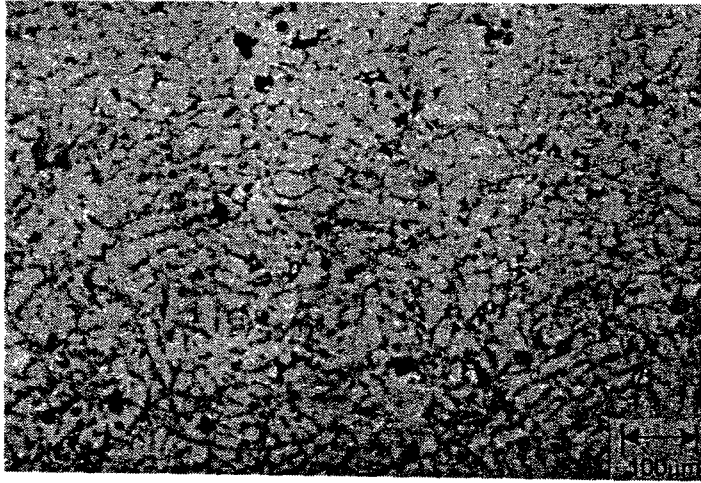
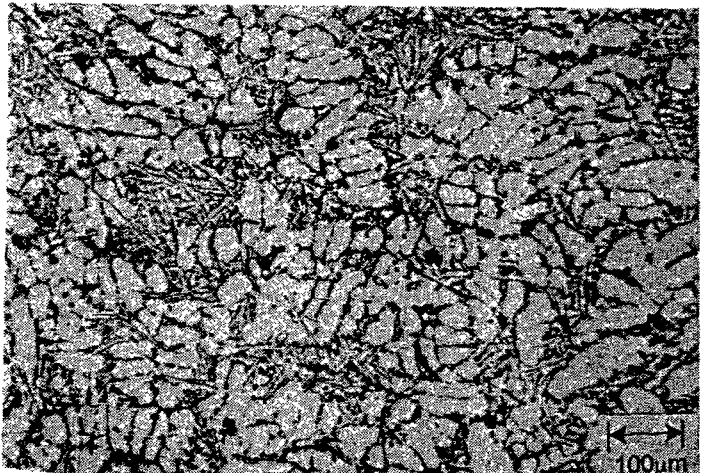


Fig. 8. Initial hydrogen contents in ALDC7 Melt.



(a)



(b)

Fig. 9. Comparison of microstructures between the ingot melting sample and ingot + scrap melting sample.

(a) Ingot melting sample : $0.27 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 726°C , X100

(b) Ingot + scrap melting sample : $0.27 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 704°C , X100

4.1.2. Sodium Tetraborate Decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)의 투입 효과

ALDC7(ADC10) ingot 20kg을 용해한 후, 초기 수소농도 $0.27 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 로 측정된 시료에다가 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 시약을 각각 200g, 600g 및 800g을 투입하여 수소농도의 변화를

측정하였다. 측정방법은 시약을 용탕온도 690 °C에서 각각의 양을 알루미늄 호일로 감싸서 장입한 후 약 10분간 교반을 하였다. 그 다음 용탕을 15분간 진정시킨 다음 수소농도를 측정하였다. 이때 측정온도는 각각 조금씩 변하여 700°C~720°C 사이였다. Fig. 10에 그 결과를 나타내었다. Fig. 10을 보면 시약 200g을 넣었을 때 수소의 농도가 0.27 cm³/100g에서 0.30 cm³/100g으로 0.03 cm³/100g 상승하였고 600g을 투입하였을 때는 0.32 cm³/100g, 800g을 넣었을 때는 0.38 cm³/100g으로 0.11 cm³/100g 상승하였다. 따라서 시약 100g당 약 0.012 cm³/100g 정도 증가함을 알 수 있다.

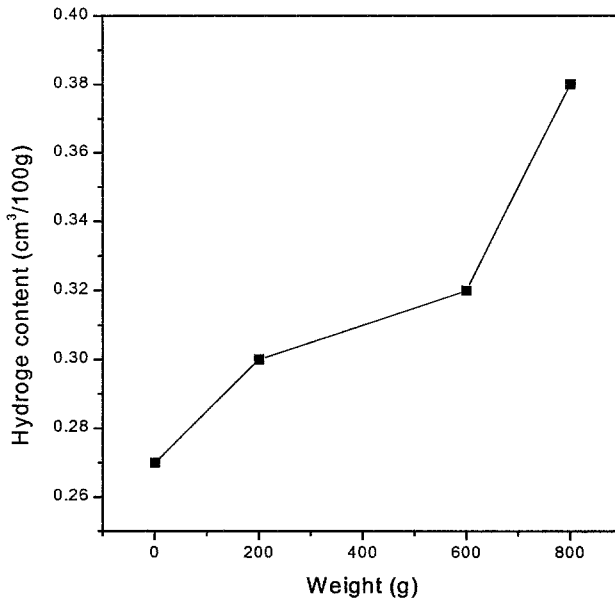


Fig. 10. Effect of the amounts(Weights) of Na₂B₄O₇·10H₂O on hydrogen contents in ALDC7 melts.

수소의 농도가 0.38 cm³/100g일 때 여기에다가 같은 방법으로 시약 200g을 더 첨가한 후에 측정 해보았으나 더 이상의 수소농도의 변화는 없었다. 이 사실로부터 용탕온도가 약 710°C 일 때 대기중에서의 포화수소농도가 약 0.4 cm³/100g쯤 될 것이라는 것을 짐작할 수 있다.

4.2. 탈가스제와 가스버블링의 효과

Al 용탕 중의 수소농도를 낮추기 위한 탈가스처리의 효율을 알아보기 위하여 알루미늄 탈가스용 플럭스와 질소가스에 의한 버블링의 효과를 검토하였다. 우선 앞 절에서 설명한 방법으로 수소의 농도를 원하는 만큼 상승시킨 다음 플럭스 200g을 용탕에 투입하고 15분

간 진정시킨 후 수소의 농도를 측정하였다. N_2 에 의한 버블링처리는 13 l (STP)/10min 씩 15분 동안 버블링을 실시 한 후에 마찬가지로 진정시간을 15분씩 준 후 측정하였다.

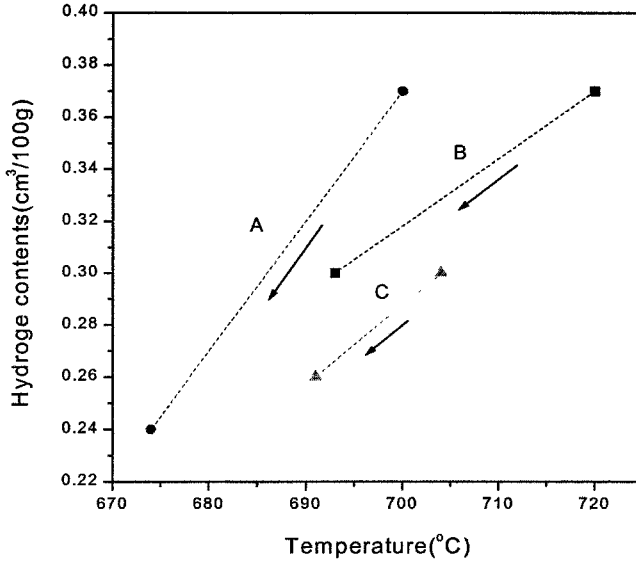


Fig. 11. Effects of degassing flux treatment.

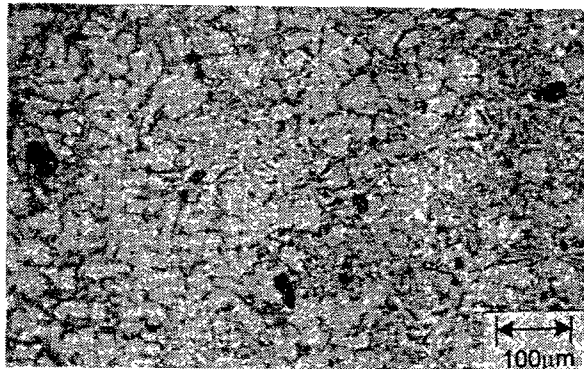
우선 초기 수소농도가 서로 다른 용탕들에서 먼저 플럭스만의 효과를 실험하였으며 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 실험에서 올바른 효과를 확인하기 위해서는 일정한 온도에서의 플럭스처리 전 후의 수소농도를 비교하여 보아야 하나 플럭스를 투입하고 드로스 (dross)를 제거하는 동안 용탕의 온도는 떨어지며 한번 떨어진 온도는 사용 노의 특성상 다시 원래의 온도로 환원시키기가 매우 어려웠다. 그래서 플럭스처리와 진정처리가 끝난 후 곧 수소의 농도를 측정하였다. 그림에서 첫 번째(Fig. 11의 A) 용탕의 경우는 수소농도가 $0.37 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 에서 $0.24 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 로 떨어졌고, 두 번째(B)는 $0.37 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 에서 $0.29 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 로, 세 번째(C) 용탕은 $0.3 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 에서 $0.26 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 으로 각각 떨어졌다. 이 결과는

1. 초기 수소농도가 클수록 탈가스 효율이 좋다.
2. 용탕의 온도가 낮을수록 탈가스 효율이 좋다.

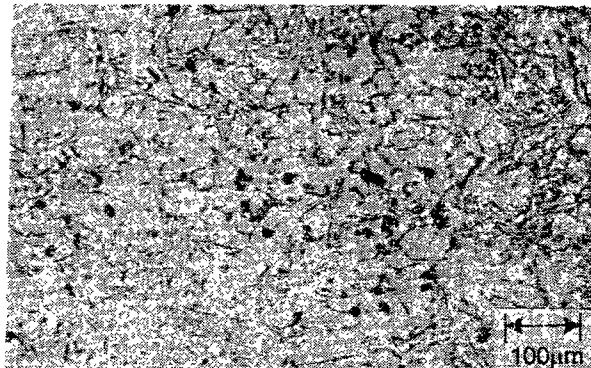
는 사실을 보여준다. 그러나 이 경우 온도가 너무 낮으면 점성이 커져 오히려 효율이 떨어질 수도 있다. Fig. 12는 C 시료에 대한 탈가스 전 후의 조직사진이다.

한편, N_2 가스에 의한 버블링은 단독으로 15분간 처리했을 때는 별다른 효과가 없었고 플럭스와 병행해 처리했을 때는 초기농도 $0.32 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 일 때 $0.19 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 로 떨어지는 긍정적인 효과를 얻었다. 그러나 본 CHAPEL장치는 가스 버블링 후에 농도를 측정하면 자주 믿기 힘든 값들을 나타내었다. 본 장치의 측정원리는 알루미늄 용탕중에는 오직 수소만이 존재한다고 생각하고, 용탕과 평형을 이루는 프로브 내의 기체상의 전압력을 측정해

서 농도를 Sivert 식으로 계산하는 것이다. 그런데 버블링 등의 환경에서 용탕 내에 수소 이외의 다른 가스가 존재하면 이들도 프로브 내로 들어와 압력값에 기여하므로 수소의 압력은 틀리게 된다. 따라서 제대로 측정하기 위해서는 N_2 가스 및 반응물들이 전부 사라질 때까지 충분한 진정시간을 준 후 측정해야 할 것이다. 버블링 후의 수소농도측정은 더 많은 실험과 시행착오를 겪어 보아야 하지만, 여러 실험자료들을 종합해 볼 때 플럭스 투입과 버블링을 같이 한 탈가스법이 단독으로 한 경우보다 더 효율이 좋고 대략 $0.2\text{cm}^3/100\text{g}$ 까지는 탈가스가 가능한 것 같다.



(a)



(b)

Fig. 12. Microstructures of before and after flux treatment.

(a) Before : $0.30\text{ cm}^3/100\text{g}$, 704°C , X100

(b) After : $0.26\text{ cm}^3/100\text{g}$, 691°C , X100

4.3. 수소농도에 따른 미세조직의 변화

4.3.1. 대기압응고

앞에서 설명한 방법에 의해 용탕 중의 수소농도를 높이거나 낮출 수 있으므로 수소농도의 변화에 따른 조직(기공)의 변화를 관찰할 수 있었다. Fig. 13은 수소농도를 달리한 여러 용탕을 대기압에서 응고시켰을 때 나타나는 조직 변화의 사진이다. Fig. 13의 각 시편에 대한 농도와 측정온도를 Table 3에 나타내었다.

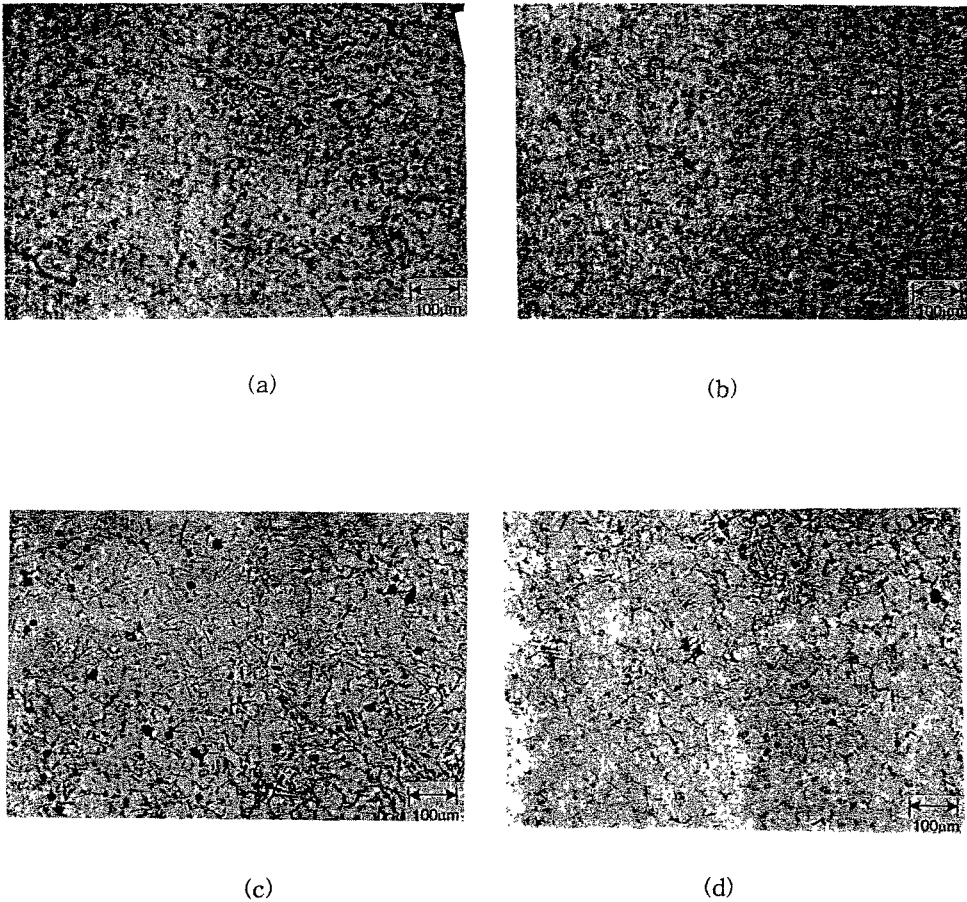


Fig. 13. Change of microstructure according to initial hydrogen contents
- atmospheric pressure.

- (a) $0.38 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 710°C , X100
- (b) $0.30 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 706°C , X100
- (c) $0.26 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 691°C , X100
- (d) $0.22 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 670°C , X100

Table 3. Pouring temperature and hydrogen contents
- atmospheric pressure

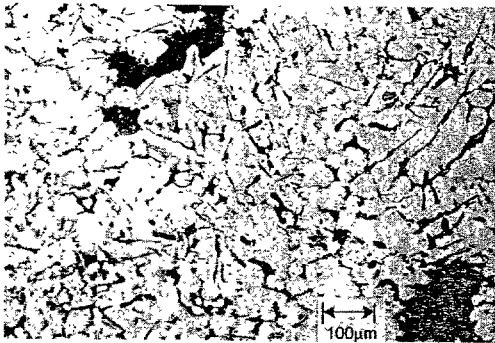
	a	b	c	d
Temp. (°C)	710	706	695	670
H contents(cm ³ /100g)	0.38	0.30	0.26	0.22

Fig. 13을 보면 수소농도가 높을수록 기공의 수는 증가하나 크기는 비례하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이것은 용탕 중의 수소농도가 높을수록 핵생성속도가 커서 많은 수의 기공이 발생하므로 개개 기공의 크기는 오히려 작아질 수도 있는 것으로 생각된다. 다만 이와 같은 조직사진은 어느 부위를 사진 찍느냐에 따라 상당히 다르게 보일 수 있다. 본 실험에서는 III장에 설명한 방법대로 응고시편 중 비교적 조직의 변동이 적은 가운데 부분을 골라 찍었다. 그 윗 부분은 기공이 가운데 부분보다 크지만 시편에 따라 상당히 변화가 심하여 피했다.

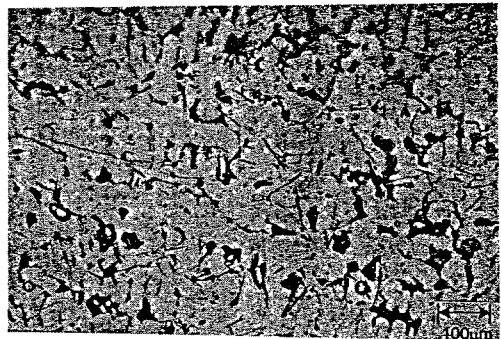
4.3.1. 감압응고

감압상태에서 응고시키면 기공이 잘 생겨날 뿐만 아니라 크기도 커진다. II장의 식(4)에서 보는 바와 같이 주변압력 PO가 작아지면 임계압력 PC가 낮아져 쉽게 핵생성되고 성장한다.

본 실험에서는 RPT장치를 이용해 압력을 약 50Torr 정도 낮춘 후 응고시켰다. Fig. 14에 기공의 분포가 비교적 균질한 시편 중간부에 대한 수소농도변화에 따른 기공분포의 변화를 나타내었다. 이 경우 같은 수소농도에 대해 대기압 응고보다 확실히 기공의 수와 크기가 증가한 것을 알 수 있다. Table 4에 Fig. 13의 각 시편에 대한 농도와 측정온도를 나타내었다.



(a)



(b)

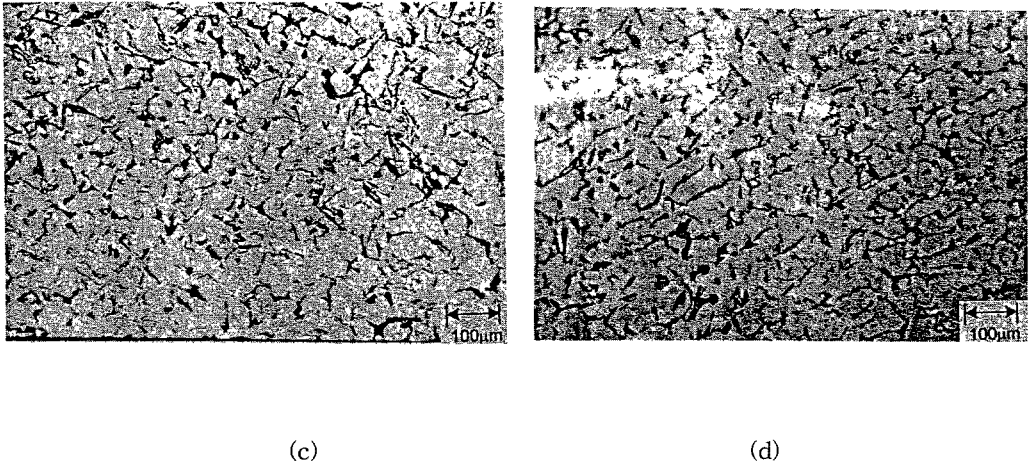


Fig. 14. Change of microstructure according to initial hydrogen contents

- low pressure.

(a) $0.38 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 704°C , X100

(b) $0.30 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 693°C , X100

(c) $0.24 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 674°C , X100

(d) $0.12 \text{ cm}^3/100\text{g}$, 690°C , X100

Table 4. Pouring temperature and hydrogen contents

- low pressure

	a	b	c	d
Temp. ($^\circ\text{C}$)	704	693	674	690
H contents($\text{cm}^3/100\text{g}$)	0.38	0.30	0.24	0.12

V. 결 론

이상의 이론적 고찰과 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al 합금의 기공은 초기에 응고한 부분보다 나중에 응고한 부분에 많이 생기며, 압력을 증가시키면 기공의 발생량을 감소시킬 수 있다. 또한 다이캐스팅용으로 많이 사용되는 Al-7.5%Si-0.4%Mg 합금의 용탕 중에서 기공이 전혀 발생하지 않을 최소수소 농도는 $0.1\text{cm}^3/100\text{g}$ 이다.
2. 인고트만 용해한 경우와 인고트와 스크랩을 7 : 3으로 섞어 용해한 경우의 용탕중 수소 농도는 양쪽이 모두 같았다. 이 사실은 수소는 장입물 속의 수분에 의해서라기 보

다는 주로 용해 중의 분위기로부터 용탕 속에 침투한다는 것을 의미한다.

3. 플럭스 투입에 의한 탈가스는 초기 수소농도가 높을수록, 용탕의 온도가 낮을수록 더 효율이 좋다.
4. 용탕 중의 수소농도가 증가할수록 기공의 수는 증가하지만 기공의 크기는 꼭 비례해서 증가하지는 않는다. 수소의 농도가 $0.3 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 이상의 고농도에서는 농도가 높을수록 기공의 크기는 오히려 작았다. 이것은 용탕 중의 수소의 농도가 높을수록 핵생성속도가 커서 많은 양의 기공이 생기므로 개개 기공의 크기는 작아지는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. M. C. Flemings, "Solidification Processing", McGraw-Hill, N.Y., 1974, p205
2. Sake Kato and Masaya Imai, 住友輕金屬技報, **27**, 23 (1986)
3. D. E. J. Talbot and P. N. Anyalebechi, Mater. Sci. Technol., **4**, 1 (1988)
4. P. N. Anyalebechi, Light Metals, 1991, A.I.M.E, 1990, New York, NY, 1991, pp1025-46
5. P. N. Anyalebechi, D. E. Talbot and D. A. Granger, Met. Trans. B, **19B**, 227, (1988)
6. J. Cambell, Proceeding of the conference on "The Solidification of Metals", The Iron and steel Institute, London, 1967, p18
7. D.A. Porter and K.E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Chapman & Hall, 1981, p45
8. D. Emadi, J. I. Gruzleski, and J. M. Toguri, Met. Trans., B, **24B**, 1055 (1993)
9. P. M. Thomas and J. E. Gruzleski, Met. Trans., B, **9B**, 139 (1978)
10. C. E. Ransley, D. E. J. Talbot, and H. C. Barlow, J. Inst. Met., **86**, 212 (1957-58)
11. J. P. Martin, F. Tremblay, and G. Dube, Light Metals, 1989, AIME, 1988, New York, NY, 1989, pp903-12
12. E. Fromm, Aluminium, **65**, 1240 (1989)