



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2020년 2월
석사학위논문

A356과 ADC12 합금 용탕의 수소함량이 수축 결함에 미치는 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 창 근

A356과 ADC12 합금 용탕의 수소함량이 수축 결함에 미치는 영향

The effect of hydrogen content on shrinkage defect in
A356 and ADC12 alloy

2020년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 창 근

A356과 ADC12 합금 용탕의 수소함량이 수축 결함에 미치는 영향

지도교수 김 희 수

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2019년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 창 근

김창근의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김 선 중 (인)

위 원 조선대학교 교수 장 희 진 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 희 수 (인)

2019년 11월

조선대학교 대 학 원

목 차

LIST OF FIGURES	iii
ABSTRACT	vi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	2
2.1 주조 결함	2
2.1.1 수축공	2
2.1.2 수축 다공성	2
2.1.3 가스 다공성	4
2.2 기공의 핵 생성 및 성장	5
2.2.1 기공의 균일 핵 생성	5
2.2.2 기공의 불균일 핵 생성	6
2.2.3 기공의 성장	7
2.3 감압응고시험	8
2.4 탈 가스	9

제 3 장 실험방법	16
3.1 시험편 제작	16
3.1.1 주조	16
3.1.2 탈 가스	16
3.1.3 감압응고시험	16
3.2 시험편 분석	17
3.2.1 염색침투탐상	18
3.2.2 미세조직 분석	18
3.2.3 이미지 분석	18
3.2.4 컴퓨터를 이용한 주조 시뮬레이션 분석	18
제 4 장 결과 및 고찰	22
4.1 수소함량	22
4.2 미세조직	22
4.3 염색침투탐상 이미지 결과	23
4.4 주조 시뮬레이션 결과	23
4.5 염색침투탐상 이미지 및 시뮬레이션 결과 비교	24
제 5 장 결론	36
참 고 문 헌	37

LIST OF FIGURES

<p>Figure 2.1 Schematic illustration of three shrinkage (a) Solid contraction (b) Solidification Contraction (c) Liquid contraction</p>	<p>10</p>
<p>Figure 2.2 Development of center line shrinkage in an ingot (a) initial stage of solidification (b) partially solidified, and (c) completely solidified</p>	<p>10</p>
<p>Figure 2.3 Causes of Formation of micro shrinkage</p>	<p>11</p>
<p>Figure 2.4 Formation of micro shrinkages (a) liquid remaining in the space between dendrites (b) micro shrinkage</p>	<p>11</p>
<p>Figure 2.5 Five feeding mechanisms in a solidifying casting</p>	<p>12</p>
<p>Figure 2.6 The solubility of hydrogen at one atmosphere pressure in pure aluminum</p>	<p>12</p>
<p>Figure 2.7 Surface and volume energies in a liquid total energy</p>	<p>13</p>
<p>Figure 2.8 Geometry of a bubble in contact with a solid: (a) Poor wetting (b) Medium wetting (c) Good wetting where cohesion of the liquid to the solid is high</p>	<p>13</p>
<p>Figure 2.9 Relative difficulty of nucleating a pore as the contact angle with the solid changes from wetting to non-wetting</p>	<p>14</p>
<p>Figure 2.10 Forces exerting on porosity in Aluminum melt</p>	<p>14</p>

Figure 2.11 Mechanism of hydrogen removal by inert gas injection in Aluminum melt15

Figure 3.1 Schematic drawings of Hycal measurement19

Figure 3.2 Schematic of (a) mold and (b) the cast product used in this study19

Figure 3.3 (a) Schematic of the casting process. (b) Schematic of the Gas bubbling filtration process20

Figure 3.4 Image measuring area of Casting sample21

Figure 4.1 RPT hydrogen content calculation value and hydrogen content measurement using a Hydrogen analyzer25

Figure 4.2 OM images of A356 Alloy (a) GBF (B) 700℃ (C) 750℃ (D) 800℃26

Figure 4.3 OM images of ADC12 Alloy (a) GBF (B) 700℃ (C) 750℃ (D) 800℃27

Figure 4.4 Graph of Gas Porosity and SDAS Size Measurements28

Figure 4.5 OM images in Hydrogen content and Cooling rate according to melting temperature29

Figure 4.6 Porosity distribution Analysis of Casting Sample using color pit30

Figure 4.7 Hydrogen content and Gas Porosity area according to melting temperature.31

Figure 4.8 The sample section of the simulation result32

Figure 4.9 Hydrogen content and shrinkage volume according to melting temperature33

Figure 4.10 Section Comparison of Simulation and Experimental sample :34

Figure 4.11 Comparison of Experimental and Simulation results35

Abstract

The effect of hydrogen content on shrinkage defect in A356 and ADC12 alloy

By Chang-Geun Kim

Advisor: Prof. Hee-Soo Kim, DPhill.

Dept. of Advanced Materials Engineering,

Graduate School of Chosun University

A356 and ADC12, Aluminum alloy for casting, are excellent in fluidity, casting crack prevention, reduced solidification shrinkage and wear resistance due to high Si content. But when hydrogen concentration in the molten metal is high, pores are generated and enlarged to produce solidification shrinkage defects. Many previous studies have analyzed the effect of hydrogen on the shrinkage through experiments or simulations to suppress casting defects. In this study, we tried to find out the effect of various concentrations of hydrogen on the shrinkage defects.

When melting aluminum, if the generated hydrogen exceeds the critical solubility in the melt, the gas pressure increases during solidification. Then pores are generated when the hydrogen gas pressure is greater than the external pressure. After the pores are formed, if the pores are surrounded among dendrites, they become shrinkage defects when solidification is completed. According to Sievert's law, the solubility of hydrogen increase in liquid aluminum as the temperature increases. Using this phenomenon, hydrogen concentration was controlled by the melt temperature in this study. Then we analyzed the shrinkage distribution induced by hydrogen.

제 1 장 서론

자동차 산업에서 배출 가스 저감에 따른 연비 향상이 요구됨으로써, 세계 각국에서 차량 배출 가스 및 연비에 대한 규제가 구체적으로 제시되고 있다. 이를 충족시키기 위해 자동차 소재의 경량화 연구가 진행되고 있으며, 특히 경량화 재료인 알루미늄 합금이 많이 사용되고 있다. 알루미늄 합금은 제조 방법에 따라 분류하며 주조용, 가공용 합금으로 나누어진다. 주조용은 유동성이 우수하여 자동차 엔진, 실린더 헤드 등 복잡한 형상의 제품을 비교적 간단한 공정으로 제품을 만들 수 있어서 경제적으로 우수하다. 주조용 알루미늄 합금에서 Al-Si 합금이 가장 많이 사용되며 Si 첨가로 인해 유동성, 내마모성, 열전달계수가 증가하는 우수한 특징이 있다. Al-Si합금에 Mg, Cu 첨가한 A356(Al-Si-Mg), ADC12(Al-Si-Cu)합금은 높은 Si 함량으로 유동성, 주조 균열 방지, 응고 수축 저하, 내마모성 등이 우수하다. A356, ADC12 합금은 주조법 중 다이캐스팅에 사용될 뿐만 아니라 일반 주조인 중력 주조에서도 많이 사용된다 [1-3]. 그러나 주조 공정 중 발생하는 수소 가스로 인해 가스 다공성이 생성되어 응고 수축 결함으로 확대된다. 수축 결함을 억제하기 위해 많은 선행 연구들은 실험 및 시뮬레이션을 통해 수소가 수축 결함에 미치는 영향을 연구 분석하였다. 본 연구에서는 다양한 수소함량이 수축 결함에 미치는 영향을 알아내고자 노력하였다.

알루미늄을 용해하는 동안, 대기 중에 존재하는 수분과 알루미늄이 반응하여 산화피막 및 수소가스가 생성된다. 생성된 수소 가스는 원자 형태로 용융물에 용해된다. 용융 금속이 응고 과정 중, 발생하는 수소 가스가 용해도를 초과하면 기공이 생성된다. 기공이 생성된 후, 가스 압력이 임계 압력보다 높아짐에 따라 기공이 성장한다. 기공이 성장하는 과정에서, 이차수지상정에 둘러싸이면서 성장이 멈추게 되며 응고가 완료되면 가스 다공성에 의한 수축결함이 발생된다. Sievert's law에 따르면 1atm 일 때, 온도에 따른 순 알루미늄의 수소 용해도를 나타낼 수 있다. 순 알루미늄의 수소용해도는 온도에 따라 수소함량이 증가한다 [4-6]. 이러한 현상을 이용하여 A356, ADC12 합금의 용해 온도를 변수로 수소 함량을 제어 후 중력 주조하였다. 수소 함량에 따라 주물 시편에서 발생하는 가스 다공성에 의한 수축 분포를 관찰하고자 가스 다공성 면적을 측정하였으며, 상용주조해석 프로그램인 AnyCasting 프로그램을 이용하여 가스 다공성에 의한 수축 양을 실험결과와 해석결과를 비교 분석하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 주조 결함

2.1.1 수축공

Fig. 2.1은 세 가지 유형의 수축을 그래프로 나타내었다. 금속이 응고 과정 중에 발생하는 수축은 응고 수축에 해당된다. 응고 수축은 용탕의 용융 금속이 액상 온도 T_L 에서 고상 온도 T_S 로 인해 상변화 과정에서 액체와 고체의 밀도 차로 인해 발생하는 결함을 수축공(Shrinkage)이라고 한다[7].

수축공 형태는 응고 온도 범위에 따라 달라진다. 일반적으로 응고 영역이 짧은 합금에서 발생하며, Fig. 2.2와 같이 금형 벽면에 접촉한 용융 금속이 외부로 열 방출을 통하여 응고가 시작되면서, 액체/고체 밀도 차이로 의해 부피가 줄어드는 과정에서 잉곳의 윗부분이 수축으로 인해 Pipe 또는 Cavity가 발생한다.

반면에 응고 범위가 긴 합금은 용융 금속이 응고될 때, 핵 생성 후 성장함에 따라 생성되는 수지상정이 Fig. 2.3에 나타낸 봐와 같이 서로 얽히게 되면서 액상의 공급을 방해하게 된다. 수지상정 사이에 갇혀 있는 액상은 응고 과정이 끝나서 고체가 됐을 때 Fig. 2.4와 같이 기공이 발생하게 된다. 이러한 기공은 응고 수축에 의해 발생하는 다공성의 미세 수축공(Micro Shrinkage) 또는 미세 다공성(Micro porosity)이라고 한다[8,9]. 미세 다공성은 수축 다공성, 가스 다공성으로 나누어지며, 형성 원인에 대해 알아보하고자 한다.

2.1.2 수축 다공성

금속 합금이 응고될 때, 핵 생성 후 수지상정이 성장한다. 고액공존영역에서 고상분율이 높아짐에 따라 수지상정 사이의 액상 공급이 어려워진다. 그로 인해 수지상정 사이에 액상이 잔류함으로써 응고될 때, 밀도차로 인해 수축 다공성(Shrinkage porosity)이 발생하게 된다. 수축 다공성 발생하는데 두 가지 중요한 변수가 영향을 미치게 되

는데 첫 번째는 최종 응고 시 액체 / 고체분율 이며, 두 번째는 합금의 응고 온도 범위가 있다. 본 연구에서 사용되는 알루미늄 합금은 응고 과정 중 긴 응고 온도 범위에 속하게 되며, Campell의 5가지 공급(Feeding) 메커니즘 중 Interdendritic Feeding에 속하게 된다.

Campell의 공급 메커니즘은 Liquid Feeding, Mass Feeding, Intradendritic Feeding, Solid Feeding, Burst Feeding으로 나눈다. Fig. 2.5은 5가지 공급(Feeding) 메커니즘을 개략도로 나타냈다. 5가지 공급(Feeding) 메커니즘이 주조 과정 중에 모두 발생하는 것이 아니지만, 실제 주조 과정에서 발생할 수 있는 순서에 따라서 메커니즘을 설명하고자 한다[10-12].

1. Liquid Feeding

Liquid feeding은 다른 feeding 보다 먼저 발생한다. 액체 금속은 점도가 낮기 때문에 무시할 수 있을 정도로 작은 압력 구배에서 발생하게 된다.

2. Mass Feeding

Mass Feeding은 실질적인 저항이 없는 상태에서 발생하는 액체 이동이다. 응고 계면에서의 압력과 라이더 시스템에서의 압력은 본질적으로 동일하며, 압력 차로 인해 공급이 방해가 된다.

3. Interdendritic Feeding

Mass Feeding로 인해 interdendritic 공급은 Mass Feeding과 응고하는 수지상정 네트워크를 통한 액체 흐름이 더 이상 발생하지 않으며, 저항이 발생하는 지점 사이의 간격에서 발생한다. 수지상정 네트워크의 점진적인 발달 및 국부적인 응고는 응고 전면에서의 압력이 0으로 감소될 때까지, 유체 흐름에 대한 저항력이 증가한다.

4. Solid Feeding

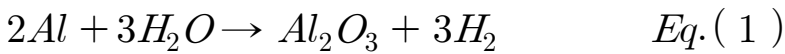
Solid feeding은 변형에 의한 고체 물질의 feeding을 의미하는데, 고상분율이 증가할수록 Interdendritic 네트워크의 투과성이 감소한다. 수지상정에서 발생하는 응력이 증가함에 따라 네트워크가 붕괴된다. 이에 따라 액상의 이송 능력이 증가됨으로써, 재료의 항복 강도가 낮은 고상선 직상 온도에서 발생한다.

5. Burst Feeding

Burst feeding은 응고 수축에 의해 증가하여 압력에 의해 네트워크 강도가 더 이상 견딜 수 없을 경우에 나타나게 된다. Campbell은 Burst feeding이 발생하는 지점이 고상분율이 68%가 되는 지점이라고 하였으나, 합금의 조성 및 주조 조건에 따라 이 지점은 가변적이다.

2.1.3 가스 다공성

알루미늄이 고온에서 용융되는 과정에서 화학적 반응을 하여 액체 금속은 수소, 산소, 질소 등 기타 가스가 흡착되기 쉽다. 산소는 알루미늄과 반응하여 Al_2O_3 이 생성되어 드로스(dross)로 존재하며, 질소 및 기타 가스는 액체 금속 표면에 화합물을 형성한다. 실질적으로 알루미늄에서 용해되는 가스는 수소가스다. 수소가스는 제품의 기계적 성질에 영향을 미치는 불순물이며, 제품불량 발생의 원인 중 하나이다[13]. 알루미늄을 용해하는 동안, Eq. (1)와 같이 반응하여 Al_2O_3 형성되며, 수소 분자는 Eq. (2)와 같이 수소 원자 형태로 용융물에 용해된다.[14,15]



수소의 용해도는 수소분압, 용탕의 온도 및 조성에 의존한다. 수소 분압에 의한 수소 용해도는 Sievert's law로 Eq. (3)으로 나타내었다. P_{H_2} 는 수소의 분압이다, K는 온도와 조성의 상수, S는 수소용해도를 의미한다[16].

$$S = K\sqrt{P_{H_2}} \quad Eq.(3)$$

$$S = C \exp\left(-\frac{\Delta H}{2RT}\right) \quad Eq.(4)$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log P_{H_2} - \frac{A}{T} + B \quad Eq.(5)$$

용해도의 온도 의존성은 알루미늄-수소시스템과 같은 흡열반응계에서는 온도가 올라감에 따라 용해도가 증가하여 Eq. (4)으로 표시한다. 온도와 압력에 비례하는 용해도는 Eq. (3)과 Eq. (4)을 묶어서 Eq. (5) 나타 낼 수 있다. A와 B는 합금 조성에 따른 상수, T는 절대 온도(K)이다. Fig. 2.6은 수소 분압이 1 atm 일 때, 온도에 따른 순

알루미늄의 수소 용해도를 나타내었다[17].

Fig. 2.6에 나타낸 바와 같이 알루미늄의 수소용해도는 온도에 따라 증가한다. 또한 용해온도가 660℃일 때, 순 알루미늄이 고상인 경우 수소함량은 $0.036\text{cm}^3/100\text{g}$ 이다. 반면에 액상일 때, $0.68\text{cm}^3/100\text{g}$ 으로 수소함량이 고액공존영역에서 급격하게 증가한다. 가스 다공성은 용융 금속이 응고 과정 중, 발생하는 수소 가스가 용해도를 초과하면 기공이 생성된다. 기공이 생성된 후, 가스 압력이 임계 압력보다 높아짐에 따라 기공이 성장한다. 기공이 성장하는 과정에서, 이차수지상정에 둘러싸이면서 성장이 멈추게 되며 이차수지상정 사이에서 가스 다공성(Gas Porosity)이 발생한다[18,19].

2.2 기공의 핵 생성 및 성장

2.2.1 기공의 균일 핵 생성

기공의 생성은 액체로부터 고체의 핵 생성 이론과 유사한 공식 이론이며, 핵 생성과 성장의 법칙을 따른다. Campbell은 Fisher가 기공의 핵 생성이 필요한 조건 이론을 사용하여 균질 핵생성 접근법에 따르면, γ 이 계면에너지일 때, A의 표면적을 갖는 기공과 용탕간의 계면에 생성되기 위해서는 $A\gamma$ 의 일을 필요하게 된다. 기공의 부피 V 의 내부를 P_i 의 압력을 갖는 가스로 채우는데 $P_i V$ 의 일을 필요로 하게 된다. P_e 액체의 내부 압력은 기공의 부피 V 을 생성하기 위해서는 $P_e V$ 만큼 액체를 밀어내기 위해 위한 일의 양이 필요하게 된다. 여기서 일은 액체 속에 있는 기공은 가역적인 형성과 관련이 있다. 따라서 기공을 발생하는데 필요한 ΔG 은 Eq. 6과 같이 나타 낼수 있다[7].

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= A\gamma + P_e - P_i \\
 &= A\gamma + P_e V - P_i V \\
 &= A\gamma + \Delta P V \\
 &= (4\pi r^2)\gamma + \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\Delta P \qquad \text{Eq. (6)}
 \end{aligned}$$

Fig. 2.7은 반경이 r 인 구형의 핵이 균일 핵 생성할 때 자유 에너지 변화이다. 압력 차로 인해 자유에너지가 최대가 될 때, 고상의 반지름 r^* 존재한다. $r < r^*$ 는 고상이 용해되어 자유에너지가 낮아지고 embryo라고 불린다. $r > r^*$ 는 고상이 성장함에 따라 자유에너지가 낮아지고 핵(nuclei)이라 한다. Eq. 7은 ΔG^* 은 임계 반경이 생성 할 때 필요한 임계 핵 생성 자유에너지며, r^* 은 기공이 생성될 때 필요한 임계 핵생성 반지름이다.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta P)^2} \qquad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta P^*} \qquad \text{Eq. (7)}$$

액체 내에서 기공이 성장을 하려면 앞서 말한 임계반경 r^* 보다 큰 반경을 가져야 한다. 만약 임계반경보다 작으면 기공의 핵생성은 발생하지 않는다. campbell에 의하면 임계 반경 및 기공 생성의 압력은 31,000 atm 이상일 때 균일 핵생성이 발생된다. 이에 따라 31,000 atm 압력 조건으로 균일 핵생성으로 인해 기공 형성은 현실적으로 발생하지 않는다[20].

2.2.2 기공의 불균일 핵 생성

Fig. 2.8은 몰드와 액체 사이의 접촉각 θ 은 젖음성을 의미한다. Fig. 2.8 (a) $\theta = 180^\circ$ 는 젖음을 의미하고, (c) $\theta = 0^\circ$ 는 액체가 몰드에 젖음성이 없는 것을 의미한다. 기공의 핵 생성은 젖음성이 떨어질수록 생성되며, 균일 핵생성과 불균일 핵생성의 관계를 Eq. 8으로 나타낼 수 있다[21].

$$\frac{p_{het}^*}{p_{hom}^*} = 1.12 \left[\frac{(2 - \cos \theta)(1 + \cos \theta)^2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \quad Eq. (8)$$

Fig. 2.9은 $\frac{p_{het}^*}{p_{hom}^*}$ 와 접촉각의 관계를 나타낸 것이다. 고체 표면에서의 핵 생성은 접촉각이 $60^\circ \sim 70^\circ$ 초과되기 전까지 균일 핵생성에 비해 핵생성이 발생하기 어렵다. 이에 따라 접촉각만 고려하면 몰드와 젖음성이 비교적 높은 응고 선단의 고체표면에서 기공의 발생은 용이하지 못한다. 응고 과정 중 발생하는 수소 가스가 용해되어, 수소 원자로 인해 표면 장력을 낮추어 기공 발생이 용이하다. 최대 접촉각은 160° 이며, 젖음성이 낮은 산화물, 개재물 등으로 인해 발생하는 불 균일 핵생성이 나타나기 위해 필요한 압력은 균일 핵생성일 때 요구되는 압력의 1/20 이다[7,22].

2.2.3 기공의 성장

기공이 성장하는 조건은 Eq. 9으로 나타낼 수 있으며, Fig. 2.10은 용융 상태에서 기공에 작용하는 힘을 개략도로 나타내었다. P_G 기공 내부 압력이 P_C 임계 압력보다 크게 되면 압력의 차이로 인해 기공은 성장하게 된다. 여기서 P_C 임계 압력은 P_A 대기압, P_M 용탕의 압력(ρ :알루미늄의 밀도, g :중력가속도, h :용탕 표면으로부터 깊이), P_S 수축 압력, P_r 표면 장력(γ :기공의 표면 장력, r :기공의 반경)에 의해 받는 압력의 총 합이 된다. P_G 와 P_C 는 기공 형성의 주된 추진력으로 작용한다. P_S 는 음압으로 P_C 임계 압력을 낮추어 보다 낮은 압력에서 기공이 성장한다[7,10,23].

$$P_G > P_C$$

$$P_C = P_A + P_M + P_S + P_r$$

$$P_C = P_A + \rho gh + P_S + \frac{2\gamma}{r} \quad Eq. (9)$$

2.3 감압응고시험

알루미늄 합금 용탕 내의 수소 함량을 측정하는 방법으로는 legas 법, CHAPEL 법 등의 프로브(probe), 불활성 가스 캐리어 추출법, 진공 용융 추출법, 감압응고시험이 있다. 이중 감압 응고 시험은 수소가스와 개재물에 민감한 시험법이며, 수소함량을 측정하기 위해 가장 많이 사용되고 있는 방법이다[24,25].

감압 응고시험은 부분 진공 하에서 시편의 기공 형성을 유도한다. 기공이 핵 생성 과정에서 낮은 압력으로 감압 응고하여 시편을 제작한다. 감압 하에 응고 완료되면, 가스 기공이 팽창하여 육안 관찰 할 수 있게 된다. 감압응고시험 시편을 이용하여 수소 함량을 측정하기 위해서는 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도를 측정 후, 수소 계산식에 대입하여 수소 함량을 계산한다. 아르키메데스 원리에 의한 밀도 식 Eq. 10을 이용하여 밀도를 측정하였다[26].

$$d_{\text{sampel}} = \frac{W_a}{W_a - W_w} \quad \text{Eq. (10)}$$

d_{sampel} = 감압응고시편 밀도, W_a = 대기 중의 시편 무게, W_w = 수중의 시편 무게

Eq. 11은 용탕 내에서 발생하는 기체는 수소가스이며, 기체가 이상기체 거동하는 가정 하에 감압응고시편 밀도를 수소함량으로 환산하는 계산식이다.[27]

$$C_H = \frac{P_2 \times T_1}{P_1 \times T_2} \times \left(\frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_{th}} \right) \quad \text{Eq. (11)}$$

위의 식에서 C_H 은 감압응고시편 100g당 수소 함량이며, 단위는 [ml/100g Al]이다. P_1, P_2 은 대기압, 응고 압력(mmHg), T_1, T_2 은 273K, 응고온도이다. Eq. 10으로부터 계산한 시편의 밀도를 Eq. 11에 대입하여 용탕 내의 수소함량을 계산한다. 이때 d_{th} 은 수소함량이 없는 감압응고시편의 무게이다.

2.4 탈 가스

용탕 내의 수소 가스를 제거하는 탈 가스(gas bubbling filtration) 공정은 Natural Degassing, Tablet Degassing, Ultrasonic Degassing, Vacum Degassing, Gas purging 로 나누어진다. Natural Degasing은 특별한 장비 없이 온도에 따라 수소의 용해도 차를 이용하여 온도를 조절함으로써 수소를 제거하는 방법이다. 이론적으로 수소 가스 조절이 가능할지라도 실질적으로는 효율이 낮아 사용하지 않는다. Tablet Degasing은 Flux를 염화물계를 용탕 내에 첨가함으로써 수소를 제거하지만, 유독성 가스를 발생시켜 사용되고 있지 않다. Ultrasonic Degasing은 수소 가스 버블을 높은 진동수를 갖는 초음파에 의해 확산을 촉진시킨다. 이에 따라 작은 버블을 응집시켜 수소를 제거하는 방법이다. Vacum Degasing은 진공으로 용탕의 분위기를 조절하여 수소가스를 제거하는 방법이다. Gas purging은 불활성 가스 Ar, N₂, Cl₂ 등을 용탕에 주입함으로써 용탕 내의 수소분압 차이로 수소를 제거한다. Natural, Tablet Ultrasonic, Vacum Degassing은 조건의 범위가 한계가 있어 효율이 낮다. 반면에 Gas purging은 주조 산업 현장에서 많이 사용하고 있다. Gas purging은 파이프를 통해 용탕 중에 불활성 가스를 주입함으로써 수소를 확산시켜 제거하는 방법, 불활성 가스를 회전자를 통해 불활성 가스를 미세한 버블을 용탕에 주입함으로써 수소가스를 확산시켜 제거하는 방법, 할로젠 물질 (주로 6염화에탄) 등을 이용하여 용탕에 염소가스를 주입함으로써 탈 가스 Flux를 화학 반응 및 버블에 수소 확산으로 제거하는 방법이 있다[28]. Fig. 2.11은 수소가스를 제거하는 메커니즘을 개략도로 나타냈으며 간략하게 설명하고자 한다. 용탕 안의 수소 원자가 대류 및 확산으로 통해 불활성 가스 버블의 주변으로 이동하여, 수소원자는 버블의 확산 층을 통해 버블 표면으로 확산된다. 그로 인해 버블 표면은 탈착 및 화학적 흡착이 발생되며, 수소의 분압 차이로 인해 버블을 통하여 수소 분자로 확산함으로써 수소가 제거된다[29-32].

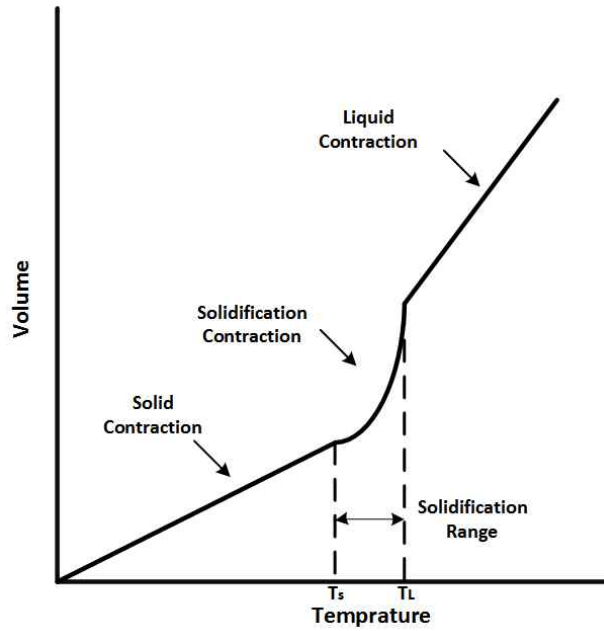


Figure 2.1 Schematic illustration of three shrinkage : (a) Solid contraction (b) Solidification Contraction (c) Liquid contraction [7].

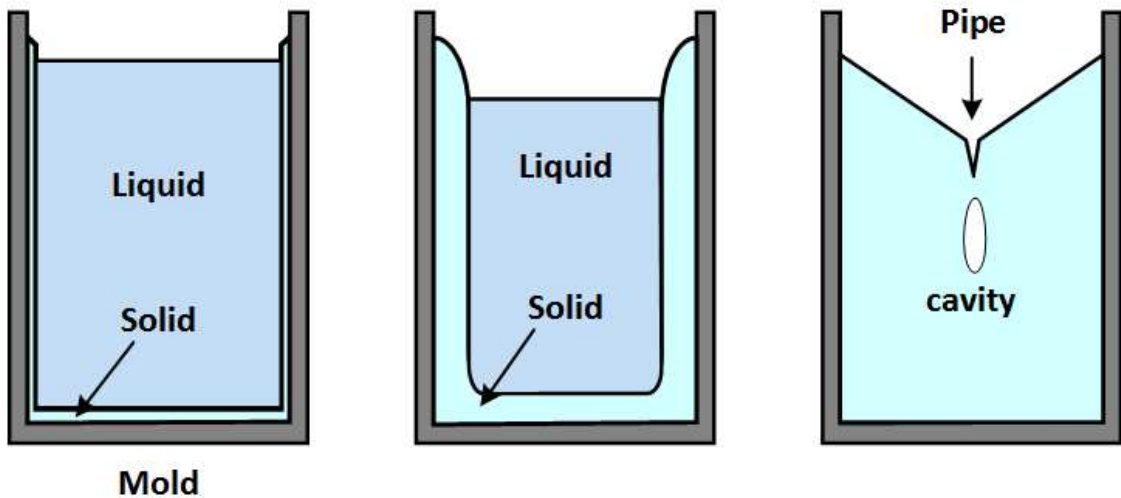


Figure 2.2 Development of center line shrinkage in an ingot (a) initial stage of solidification, (b) partially solidified and (c) completely solidified.

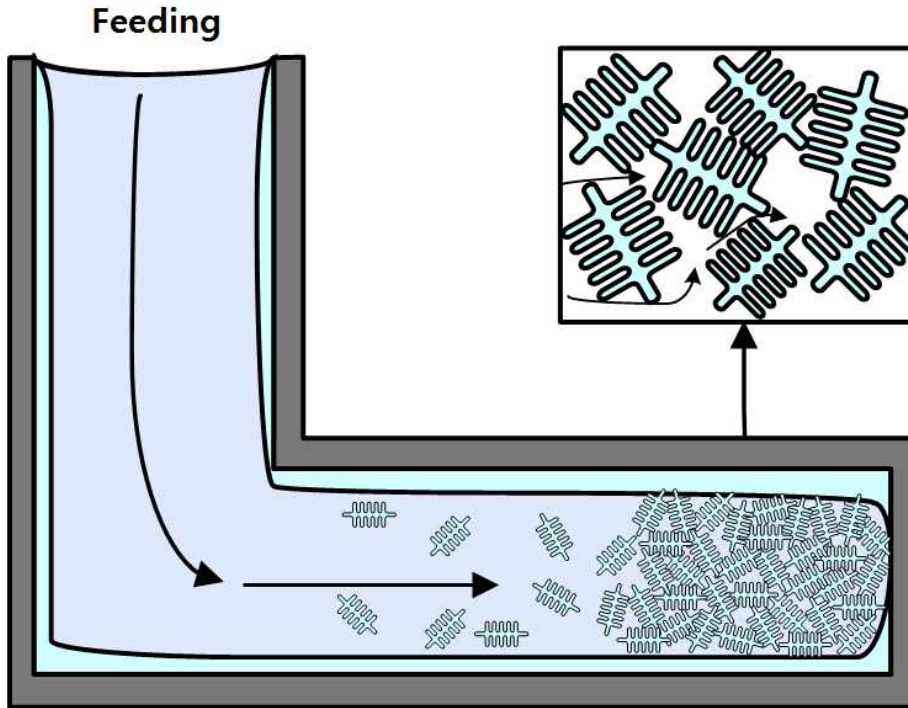


Figure 2.3 Causes of Formation of micro shrinkage [10].

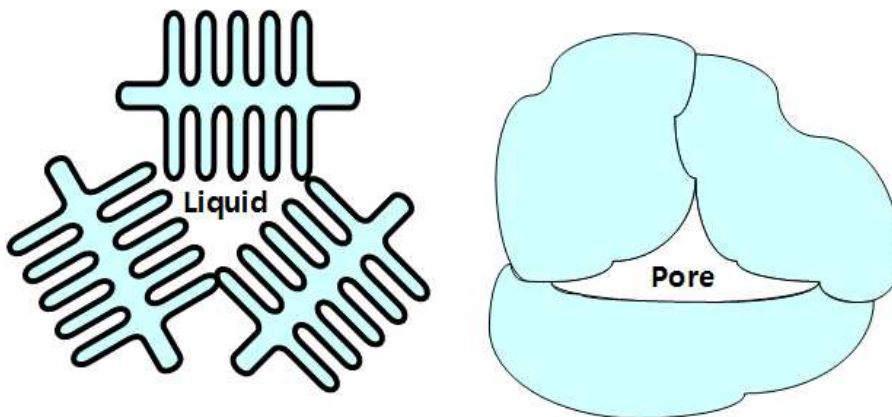


Figure 2.4 Formation of micro shrinkages : (a) liquid remaining in the space between dendrites, (b) microshrinkage.

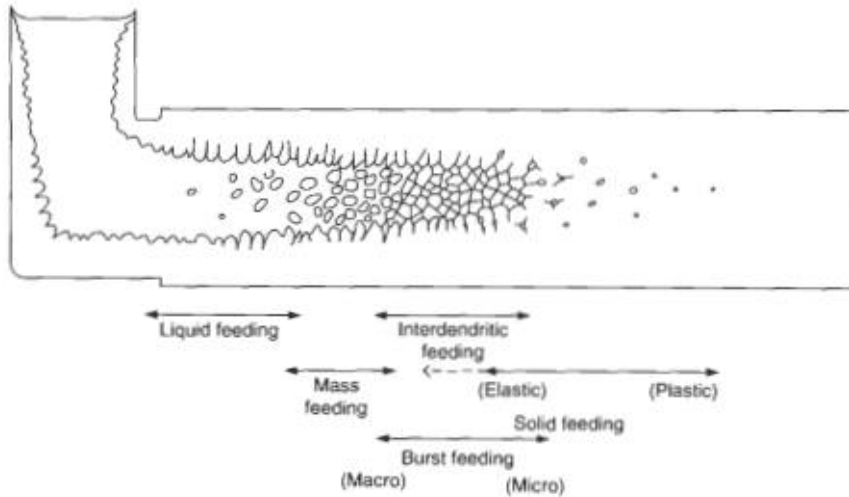


Figure 2.5 Five feeding mechanisms in a solidifying casting [7].

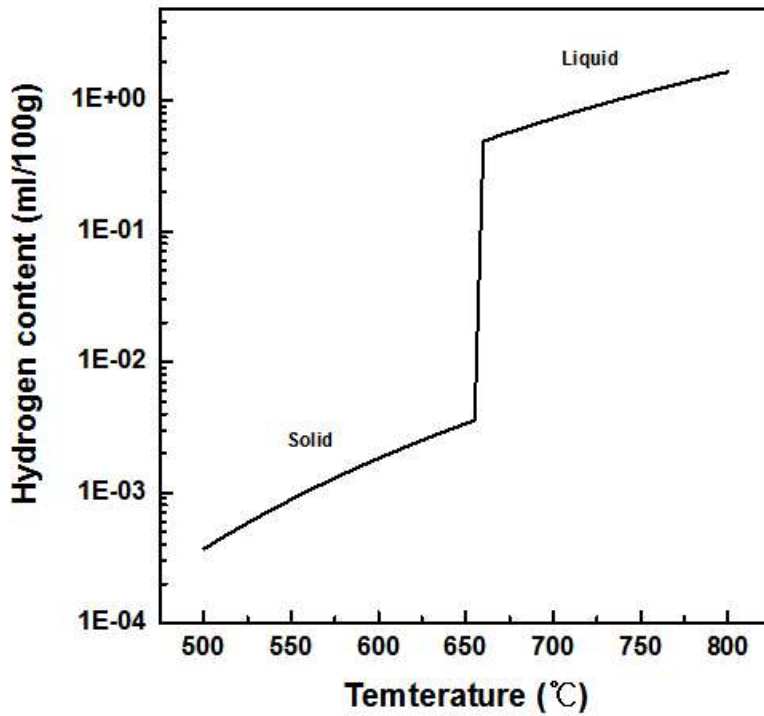


Figure 2.6 The solubility of hydrogen at one atmosphere pressure in pure aluminum.

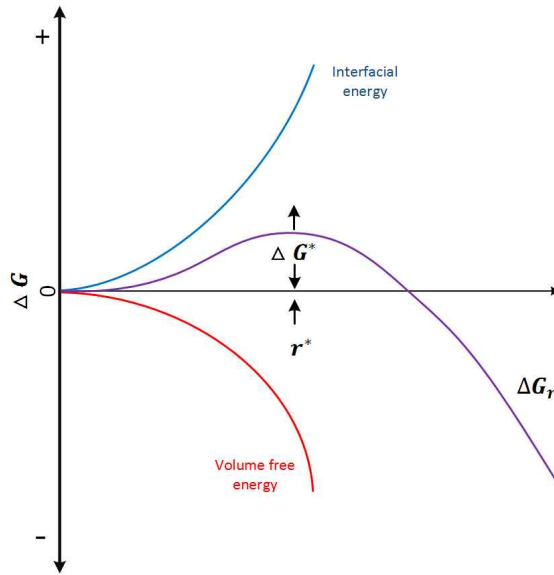


Figure 2.7 Surface and volume energies in a liquid total energy.

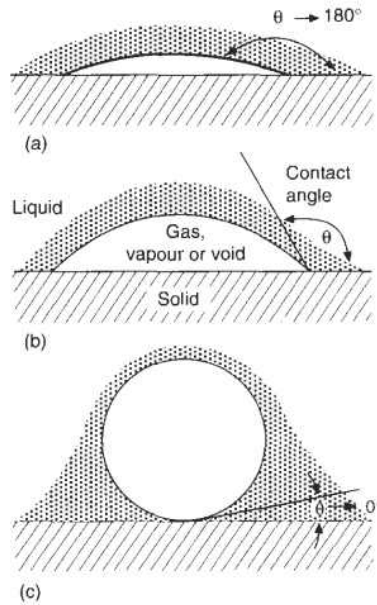


Figure 2.8 Geometry of a bubble in contact with a solid (a) Poor wetting (b) Medium wetting (c) Good wetting where cohesion of the liquid to the solid is high [7].

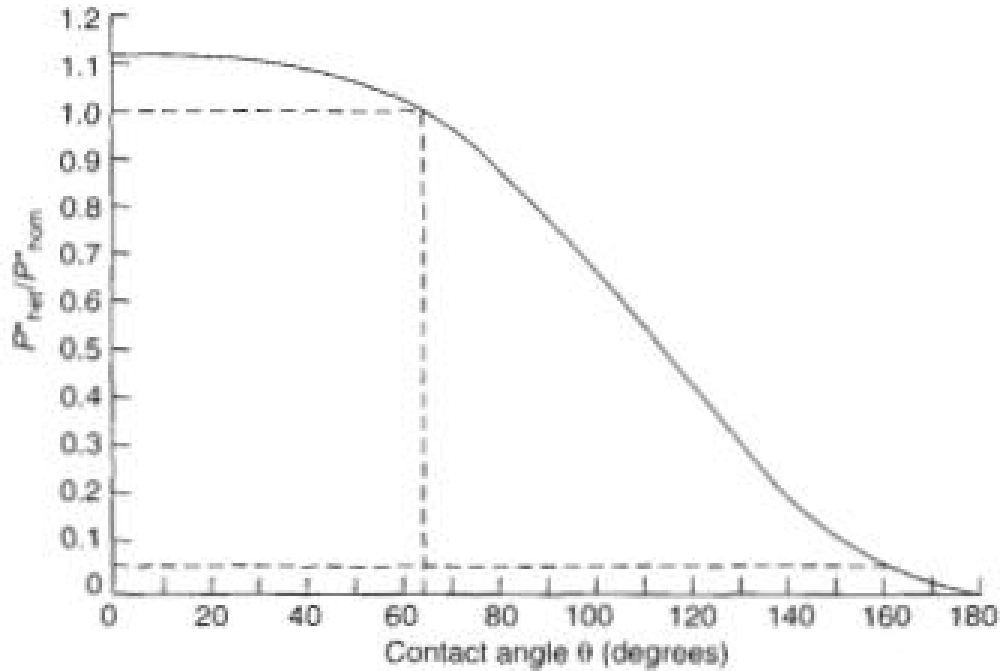


Figure 2.9 Relative difficulty of nucleating a pore as the contact angle with the solid changes from wetting to non-wetting [7].

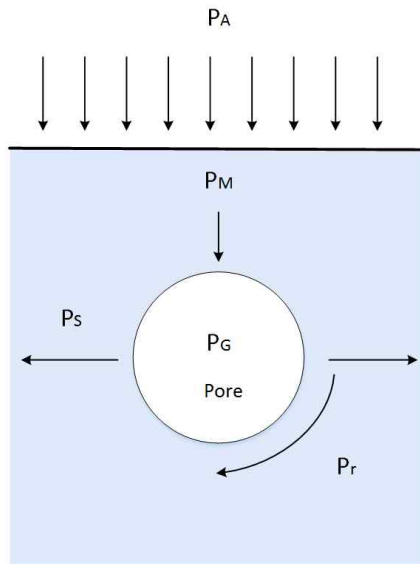


Figure 2.10 Forces exerting on porosity in Aluminum melt [7,10].

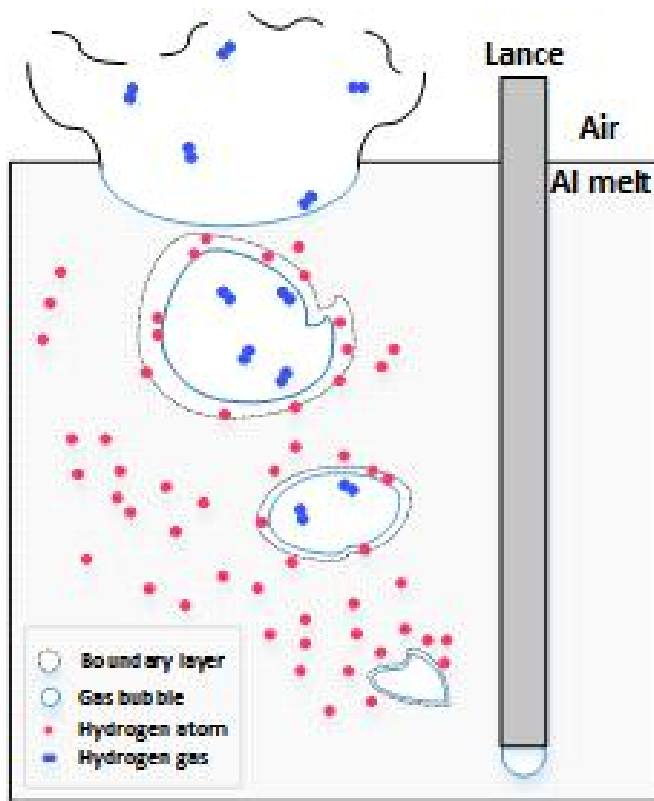


Figure 2.11 Mechanism of hydrogen gas removal by inert gas injection in Aluminum melt [29-31].

제 3 장 실험방법

3.1 시험편 제작

3.1.1 주조

알루미늄 합금의 용해 온도를 각각 700℃, 750℃, 800℃로 설정하였다. 전기 유도로를 이용하여 5 kg 양의 알루미늄 합금을 온도 조건까지 용해하였다. 온도 조건에 도달 후, 10분간 유지하여 수소를 포화시켰다. 주입 온도 700℃까지 냉각하는 동안 Fig. 3.1에 나타낸 보와 같이 수소측정 장비인 Hycal을 이용하여 온도, 수소함량, 냉각 속도를 측정하였다. 주입 온도 700℃ 일 때 용탕에서 감압 응고시험 시편 채취 후, 중력 주조하여 금형에 주입하였다. 금형은 SKD61 재질로 제작되었으며, 자세한 금형의 설계는 Fig. 3.2에 나타내었다. 금형표면에 수분 및 이물질을 제거하기 위해 약 200℃로 예열하였다. 주조 과정을 Fig. 3.3 (a)에 간략하게 도식화하였다.

3.1.2 탈 가스

알루미늄 합금의 5kg 양을 전기 유도로를 이용하여, 700℃까지 용해하였다. 용해 후, 20분간 파이프 통해 아르곤 가스를 용탕에 침투시켰다. 이때 탈가스 실험 조건은 탈 가스 flow는 8분, 1510 RPM으로 설정하였다. 이후 3.1.1 주조 실험 조건과 동일하게 실험을 진행하였으며, Fig. 3.3 (b)에 간략하게 탈 가스 과정을 도식화하여 나타내었다.

3.1.3 감압응고시험

3.1.1 주조에서 용탕을 금형에 주입하기 전에, 용탕에서 알루미늄 합금을 채취 후 감압 응고 시험에서 사용되는 시편 컵에 주입하였다. 이때 사용된 시편의 컵은 이형제로 도포 후 약 500℃ 예열하였다. 감압 하에 약 6분간 응고시켜 감압응고시험 시편을 제

작하였다. 응고가 완료 된 시편은 절단 후 sic 연마지를 이용하여 #400~#2000까지 조연마하였다. 조 연마 후 감압응고시편을 이용하여, Eq.10을 통해 시편 밀도를 측정하였다. 이후 Eq.11을 통해 수소함량을 계산하였다.

3.2. 시험편 분석

3.2.1 염색침투탐상(Color Pit)

주물 시편 표면의 가스 다공성에 의한 수축 분포를 관찰하기 위해서 주물 시편을 절단하였다. 절단된 시편은 sic 연마지를 이용하여 #400 ~ #1500까지 조 연마하였다. 조 연마 후, 시편 표면의 결함 부분에 이물질 제거하기 위해서 세척액을 도포하여 세척하였다. 세척액을 건조시킨 후 시편 표면에 도포하였다. 시편 표면의 결함 부분 이외에 도포된 적색침투액은 세척액으로 제거하였다. 결함부에 침투된 적색침투액을 관찰하기 위해 백색 현상액을 시편 표면에 도포하였다. 도포된 백색 현상액이 건조됨에 따라 결함부에 침투된 적색침투액을 흡수하여, 백색분말상 위에 선명한 적색으로 나타나게 된다. 이에 따라 가스 다공성 결함 분포를 관찰하였다.

3.2.2 미세조직 관찰

미세조직을 관찰하기 위해 주물을 절단 후, 주물 하부의 중앙 위치에서 시편을 채취하였다. 채취한 시편은 sic 연마지를 이용하여 #220 ~ #4000까지 조 연마 후, 1 μ m 알루미나파우더(Al₂O₃)를 이용하여 미세 연마하였다. 미세 연마 후 Keller's reagent (중류수 47.5ml + nitric acid 1.25ml + hydrochloric acid 0.75ml + hydrofluoric acid 0.5ml)로 에칭하였다. 에칭 후 가스 다공성을 관찰하기 위해 광학현미경(OM, Optical Microscope, Zeiss, AXIO Lab.A1)을 이용하였다. 또한 Image analysis 프로그램인 I-Solution을 이용하여 가스 다공성의 크기 및 이차수지상간격(Secondary dendrite arm spacing)을 측정하였다.

3.2.3 이미지 분석

주조 후 수소함량에 따른 주물 시편에 나타난 가스 다공성의 면적을 관찰하기 위해 염색침투탐색 된 시편을 이용하였다. 시편 표면의 결함부에 침투된 적색침투액으로 인해 가스다공성에 의한 수축 분포가 뚜렷하게 나타났으며, Fig. 3.4와 같이 이미지 분석 프로그램을 이용하여 측정하였다.

3.2.4 컴퓨터를 이용한 주조 시뮬레이션 분석

주조 후 A356, ADC12 합금의 최종 응고에서, 수소 가스로 인해 발생하는 가스 다공성이 수축 결함에 미치는 영향을 비교 분석하고자 상용주조해석 프로그램인 AnyCasting을 이용하였다.

AnyCasting 프로그램을 이용하여 가스 다공성에 의한 수축 분포를 예측하였으며, 이미지 분석과 동일하게 주물 하부를 기준으로 수축 양을 측정하였다. 해석에 사용된 금형 및 주물은 Fig. 3.2과 동일하게 3D 모델링하였다.

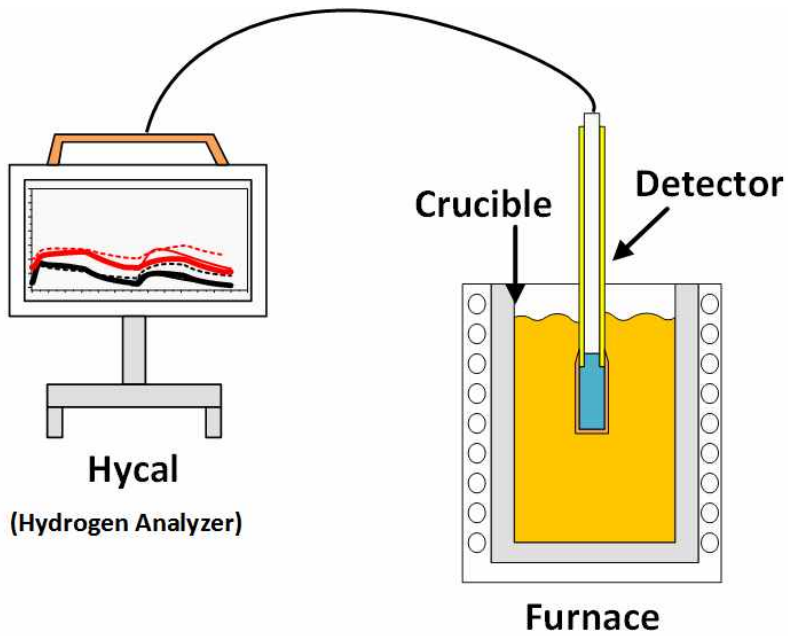


Figure 3.1 schematic drawings of Hycal measurement.

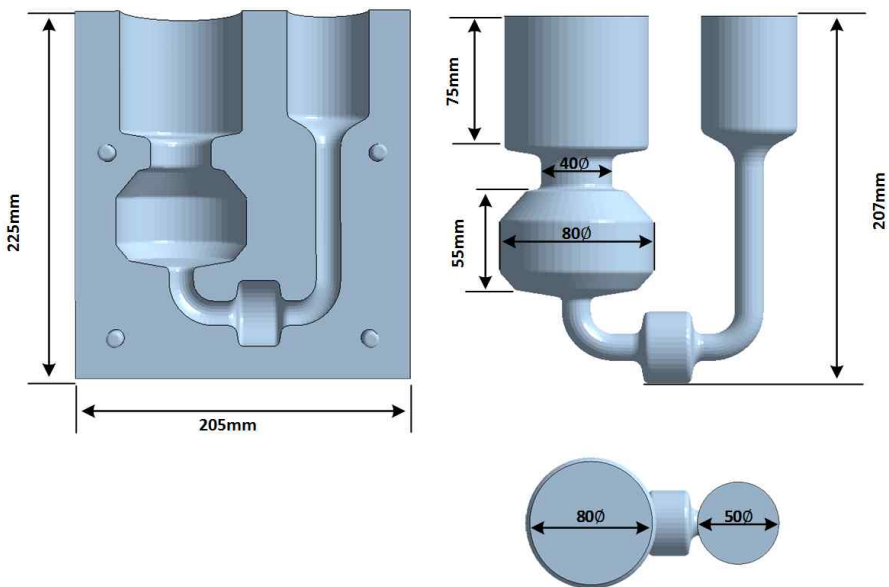


Figure 3.2 Schematic of (a) mold and (b) the cast product used in this study.

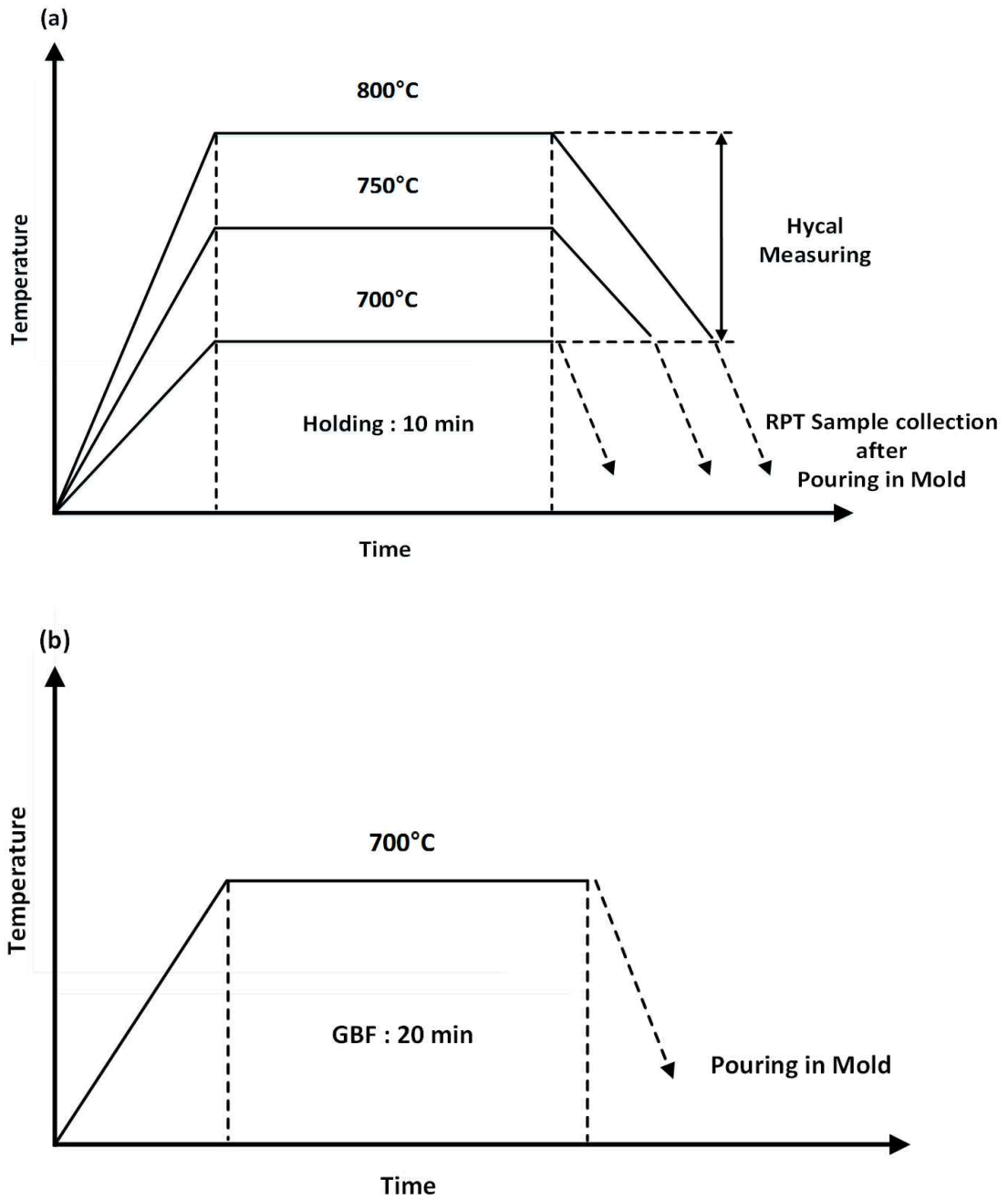


Figure 3.3 (a) Schematic of the casting process.

(b) Schematic of the Gas bubbling filtration process.

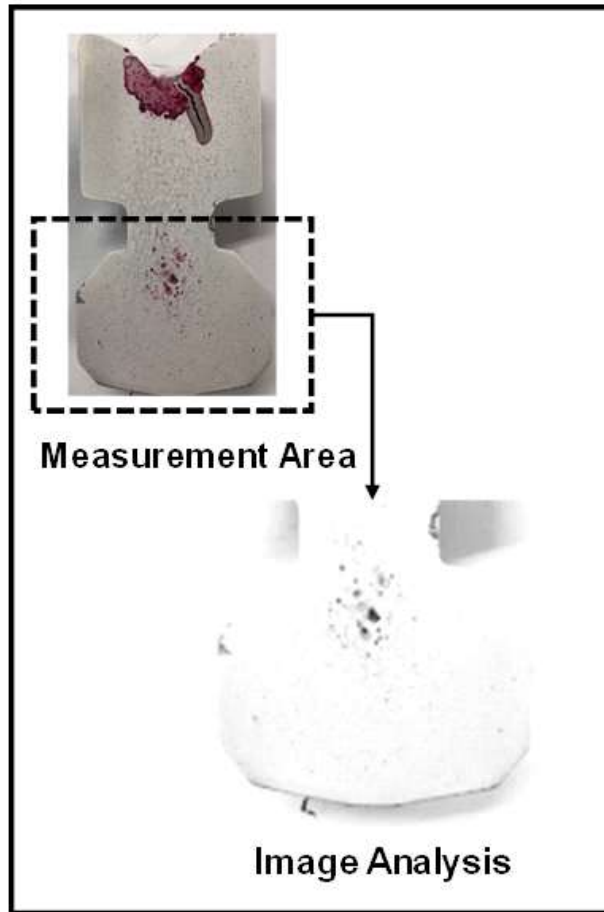


Figure 3.4 Image measuring area of Casting sample.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 수소함량

Sievert's law에 따르면 수소용해도는 고액공존영역에서 수소함량이 급격하게 상승하며, 온도에 따라 수소함량이 증가하였다. 이 현상을 이용하여 A356, ADC12합금의 용융 온도를 변수로 수소함량을 측정하였다. 온도에 따라 수소함량이 증가하는지 확인하고자, 수소함량을 두 가지 방법으로 측정하였다. 수소 측정 장비 Hycal 및 감압응고시험을 시편을 이용하여 Eq.10으로부터 밀도 계산 후 Eq.11에 대입하여 수소함량을 계산하였다. Fig. 4.1은 A356, ADC12 합금의 수소함량을 나타냈다. 용해 온도에 따라 수소함량이 증가하며, ADC12 합금의 수소함량이 A356합금보다 비교적 높게 나타났다. 이는 Gruzleski John E and Bernard M.[8]에 따르면, 합금의 용융점으로 인해 수소용해도의 고액공존영역이 다르므로 용융점이 보다 높은 ADC12 합금의 수소함량이 비교적 높게 측정된 것으로 판단된다.

4.2 미세조직

Fig. 4.2,4.3은 A356, ADC12 합금의 주물 하부 중심에 나타난 가스 다공성을 광학현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 탈 가스 공정을 실시한 미세조직에서 수축공이 발견되었으며, 이는 최종응고부위인 이차수지상정간격(SDAS)에서 나타난 것으로 판단된다. 반면에 탈 가스 공정을 실시하지 않은 미세조직은 이차수지상정간격에서 가스 다공성이 나타났으며, 대체적으로 등방성이 높게 나타났다. 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 SDAS에서 발생하는 가스다공성의 크기가 비례적으로 증가하는지 관찰하고자, SDAS 및 가스 다공성의 크기를 측정하였다. Fig. 4.4은 용해온도에 따른 SDAS 및 가스 다공성의 크기를 측정한 그래프이다. 용해 온도에 따라 수소함량은 증가하였으나, SDAS 및 가스 다공성의 크기는 증가하지 않았다.

Lihong Shang[10]에 따르면 가스 다공성은 이차수지상정간격에서 발생한다. 수지상정사이간격은 냉각속도에 따라 변하여 가스 다공성의 크기에 영향을 미친다. 이에 따라 냉각속도가 빠르면 수지상정 사이 간격이 줄어들며, 수소 가스가 수지상정사이간격

으로 확산되는 시간이 감소하게 된다. 그로 인해 냉각속도가 빠를수록 가스 다공성의 크기가 줄어든다. Fig. 4.5은 용해 온도에 따른 수소함량 및 냉각속도를 나타낸 미세조직 사진이다. 냉각 속도는 차이가 크지 않아서, 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록, 가스 다공성의 크기가 비례적으로 증가하지 않은 것으로 판단된다.

4.3 염색침투탐상 이미지 분석 결과

Fig. 4.6은 염색침투탐상(Color Fit)을 통해 주물 시편 표면의 가스 다공성에 의한 수축 분포를 관찰하였다. 용해 온도가 높아질수록 주물 내부의 결함 분포가 증가하였으나, 시편 상부 압탕 부분의 파이프 수축공 크기는 큰 변화가 나타나지 않았다. 시편의 제품부분인 하부 중심에 나타나는 가스 다공성에 의한 수축 분포를 관찰하였다. 수소함량이 증가함에 따라 가스 다공성에 의한 수축 분포가 증가하는 경향이 나타났다. 이에 따라 가스 다공성에 의한 수축 분포를 측정하고자, 주물 하부에서 발생한 가스 다공성의 면적을 이미지 분석을 통해 측정하였다. Fig. 4.7은 용해 온도에 따른 수소함량 및 가스 다공성의 면적을 나타낸 그래프이다. 수소함량이 증가할수록 가스 다공성의 면적은 증가하였으나, ADC12 합금의 가스 다공성 면적은 수소함량과 비례적으로 증가하지 않았다.

4.4 주조 시뮬레이션 결과

일반적으로 수축 결함을 예측하는 응고 해석 방법은 Niyama법, 잔류용탕 모듈러스 등을 제시되었다. 본 연구에서 사용한 Any casting 주조 시뮬레이션은 용탕 내에 발생하는 가스 다공성에 의한 수축결함을 예측하는 모델로서, 수소함량을 변수로 응고 해석 등을 이용할 수 있는 시뮬레이션이다. 이에 따라 Hycal 장비를 이용하여 측정한 수소함량 데이터로 주조 시뮬레이션 하였다. Fig. 4.8은 시뮬레이션 결과의 시편 단면이다. 용해 온도에 따라 가스 다공성에 의한 수축 분포가 증가하여 주물 하부의 가스 다공성에 의한 수축 양을 측정하였다. Fig. 4.9은 용해 온도에 따른 수소함량 및 수축 양을 나타낸 그래프이다. 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 수축 양은 비례적으로 증가하였다.

4.5 염색침투탐상 이미지 분석 및 시뮬레이션 결과 비교

Fig. 4.10은 염색침투탐상 및 시뮬레이션 결과의 시편 단면을 나타냈다. 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 가스 다공성에 의한 수축 분포는 증가하였으나, 수소함량과 상관없이 가스 다공성은 시편 중앙 위치에서 발생하였다. Fig. 4.11은 용해 온도에 따른 수축 양 및 가스 다공성 면적을 나타낸 그래프이다. 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 가스 다공성에 의한 수축 양 및 가스 다공성 면적은 증가하였으나, ADC12 합금의 가스 다공성 면적은 비례적으로 증가하지 않았다. 이에 따라 ADC12 합금의 경우 추가적인 실험 및 분석이 필요하다고 판단된다.

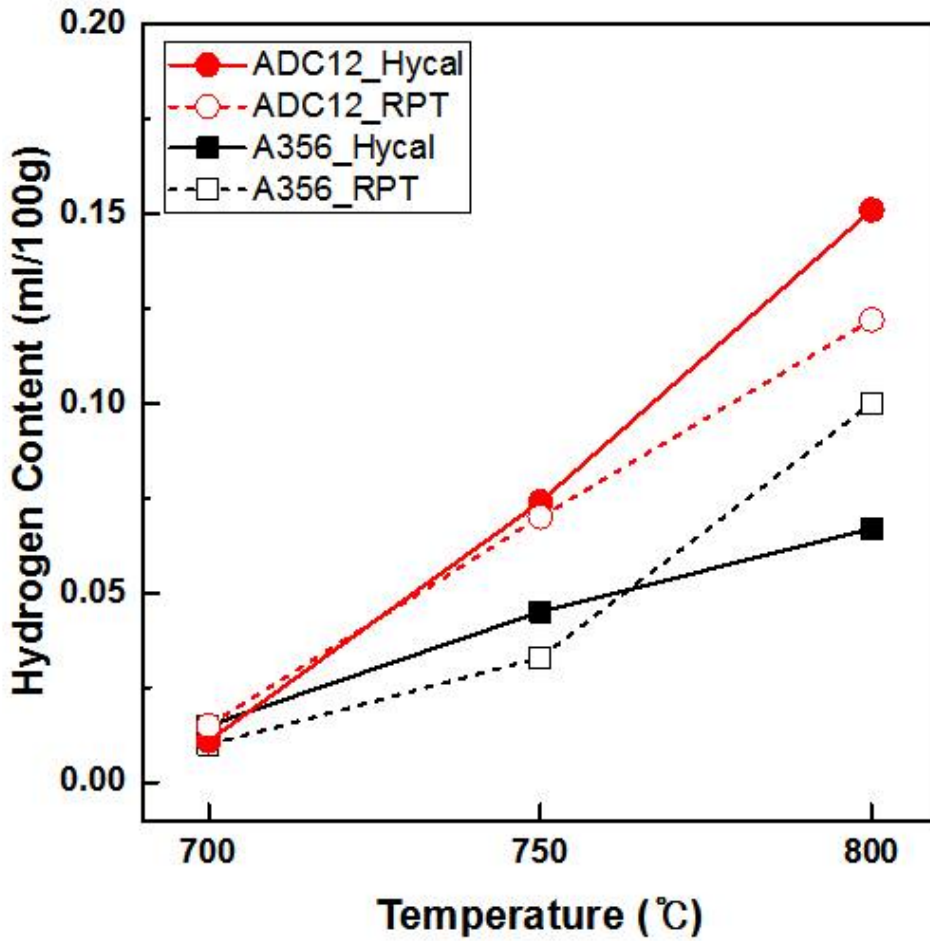
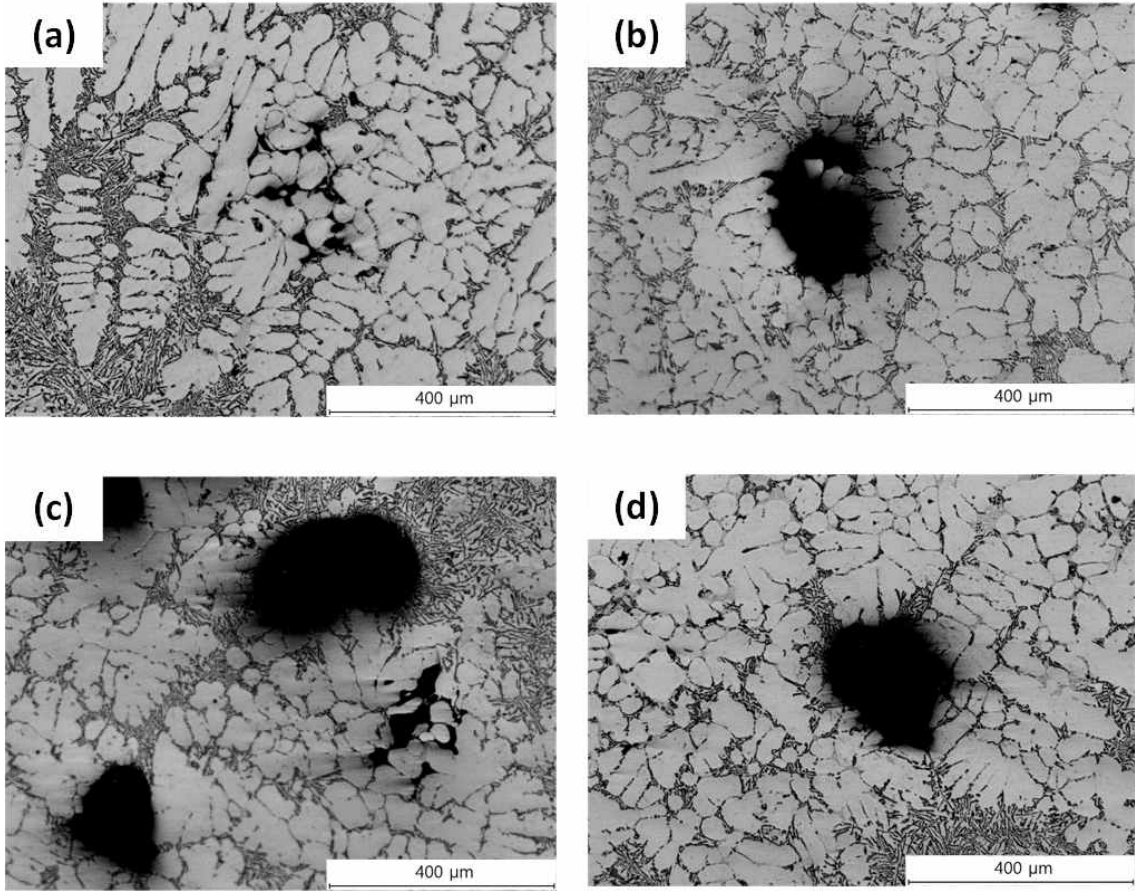


Figure 4.1 RPT hydrogen content calculation value and hydrogen content measurement using a Hydrogen analyzer.



**Figure 4.2 OM images of A356 Alloy (a) GBF (B) 700°C (C) 750°C
(D) 800°C**

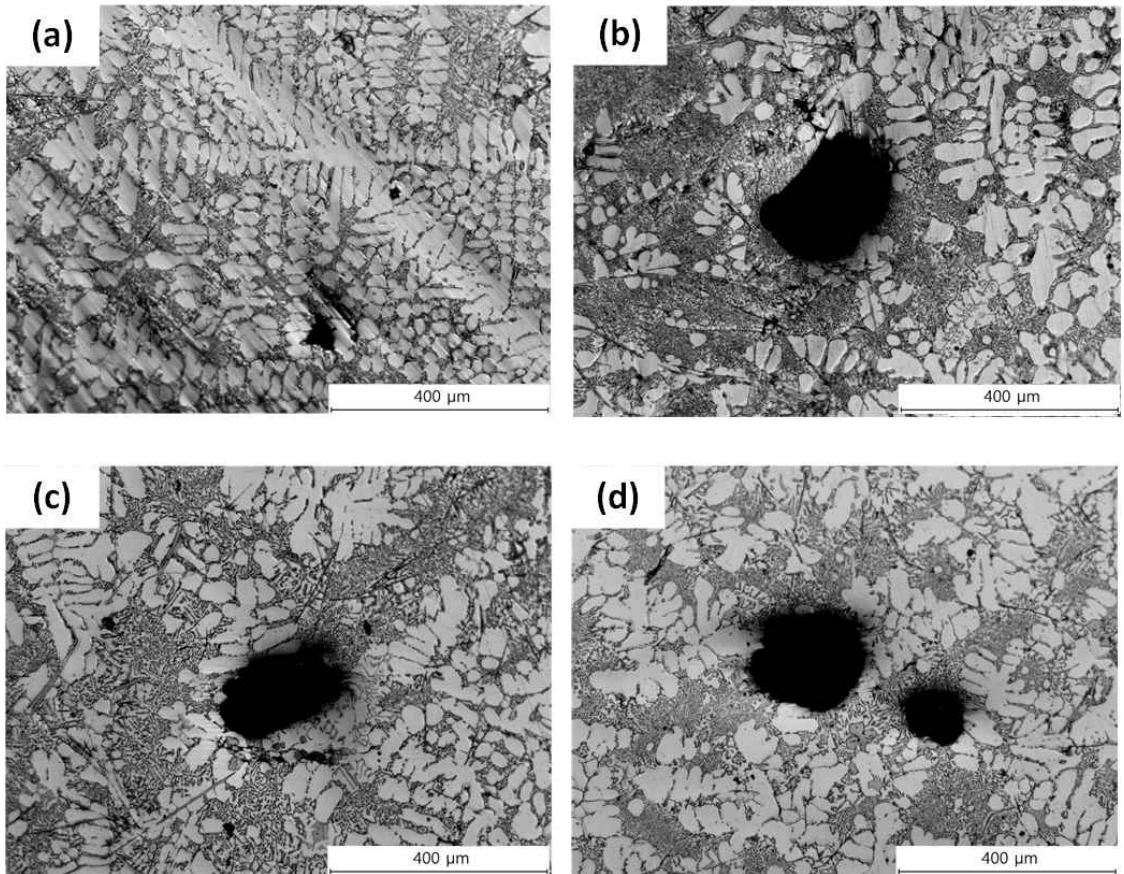


Figure 4.3 OM images of ADC12 Alloy (a) GBF (B) 700°C (C) 750°C (D) 800°C

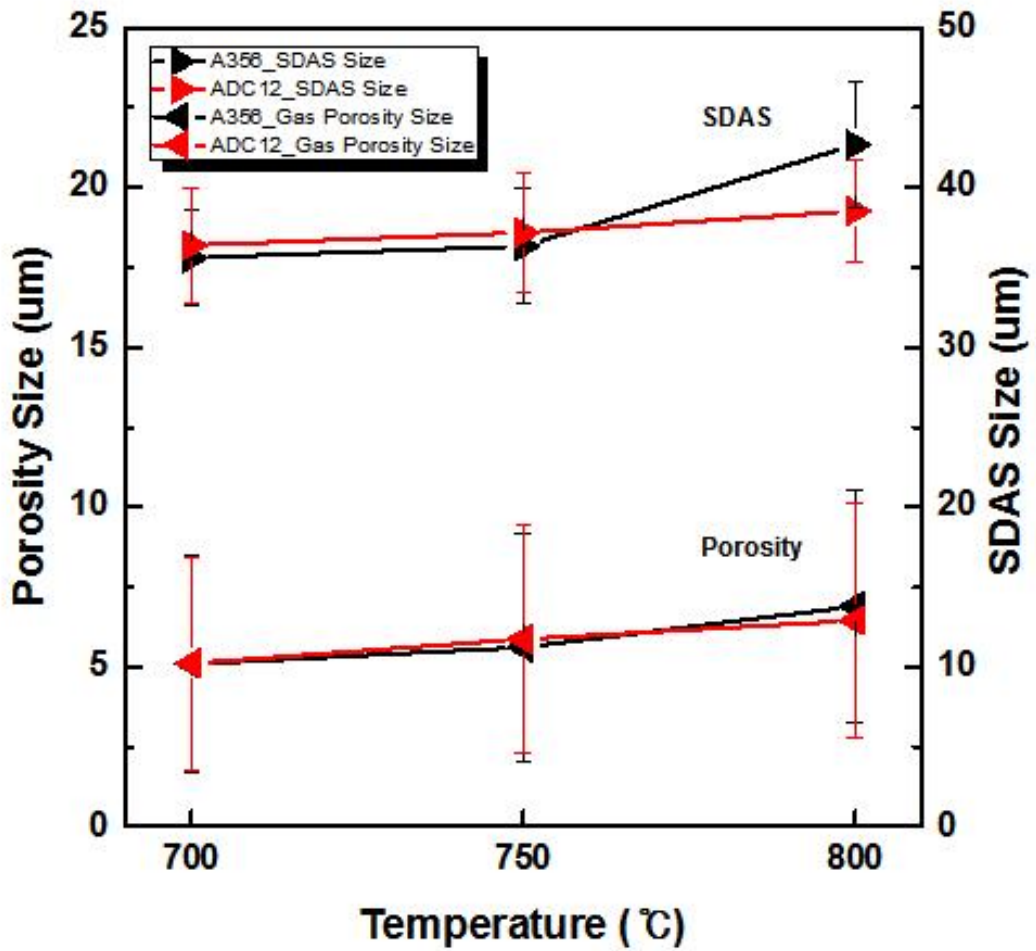


Figure 4.4 Graph of Gas Porosity and SDAS Size Measurements.

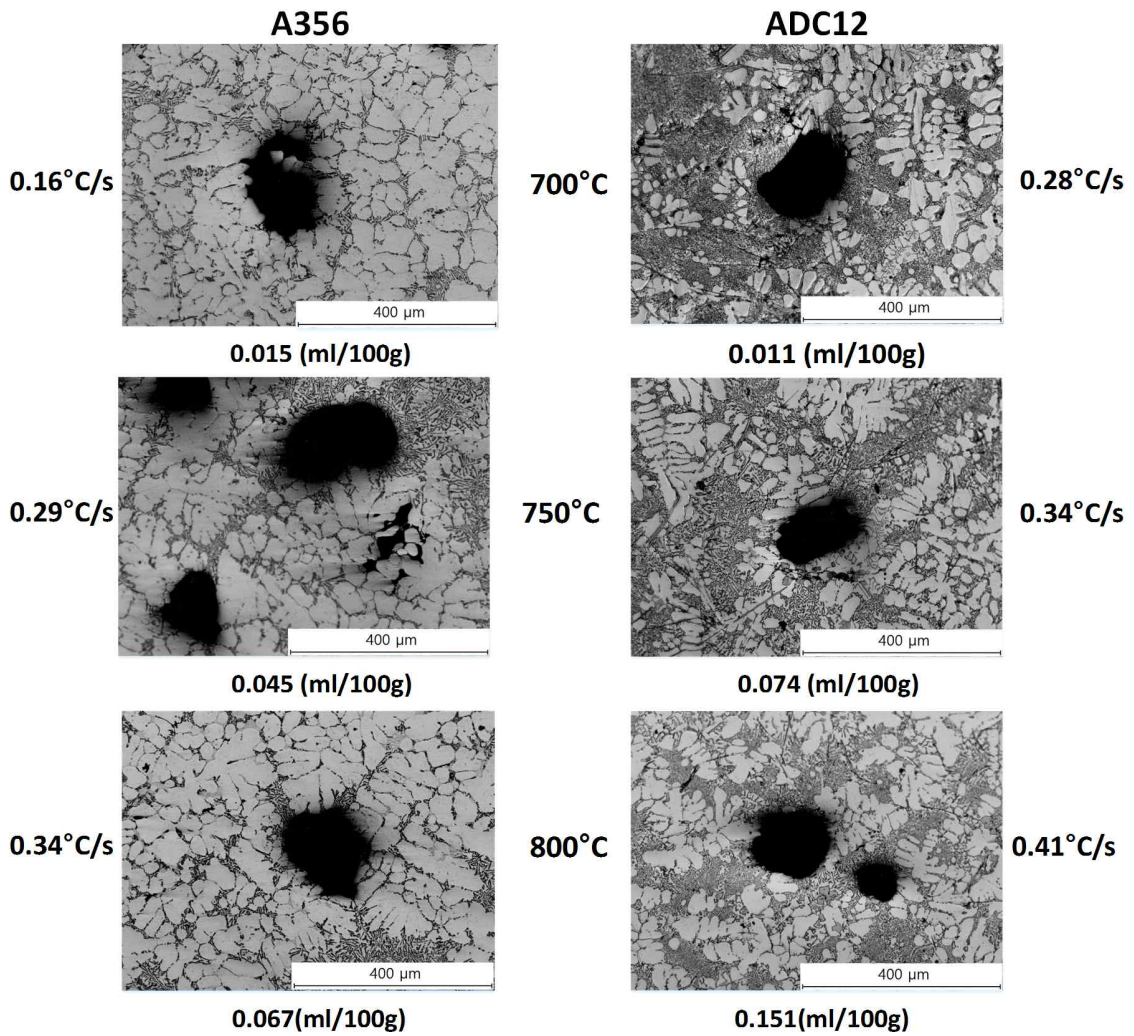


Figure 4.5 OM images in Hydrogen content and Cooling rate according to melting temperature.

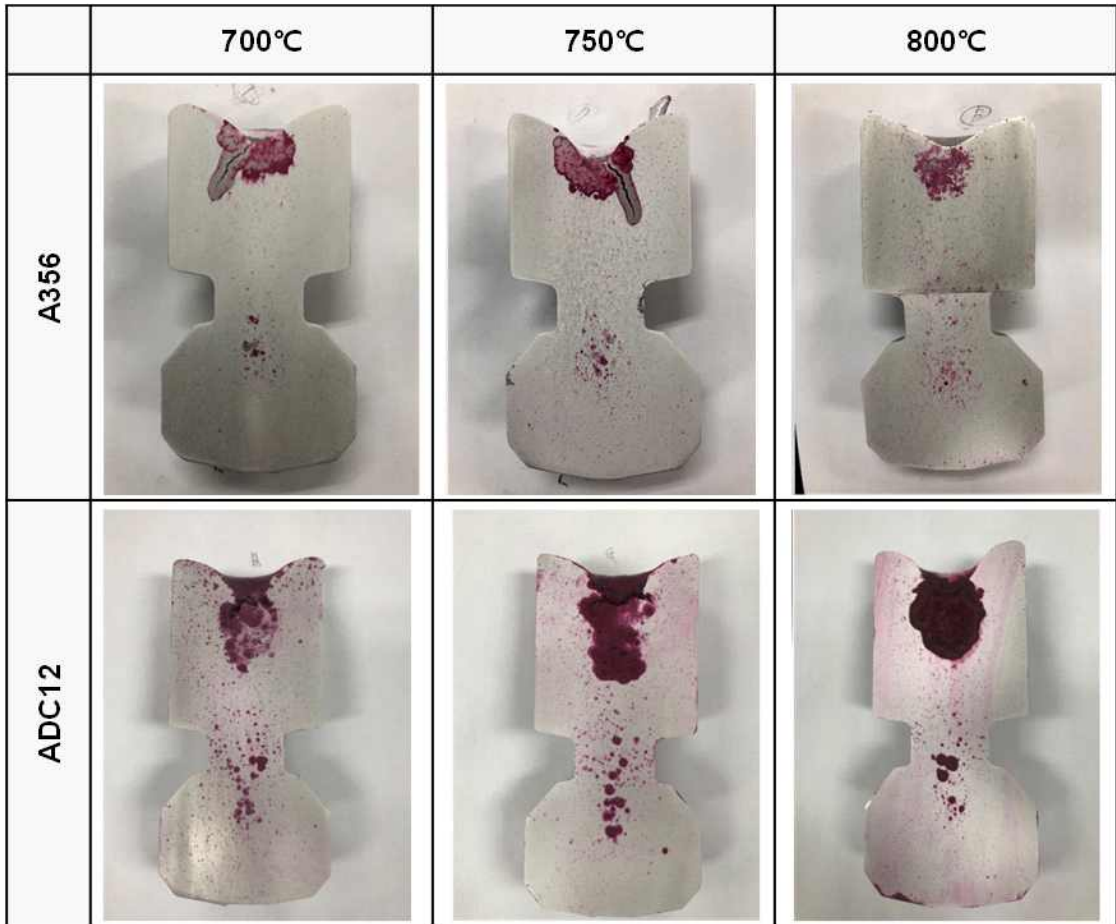


Figure 4.6 Porosity distribution Analysis of Casting Sample using color pit.

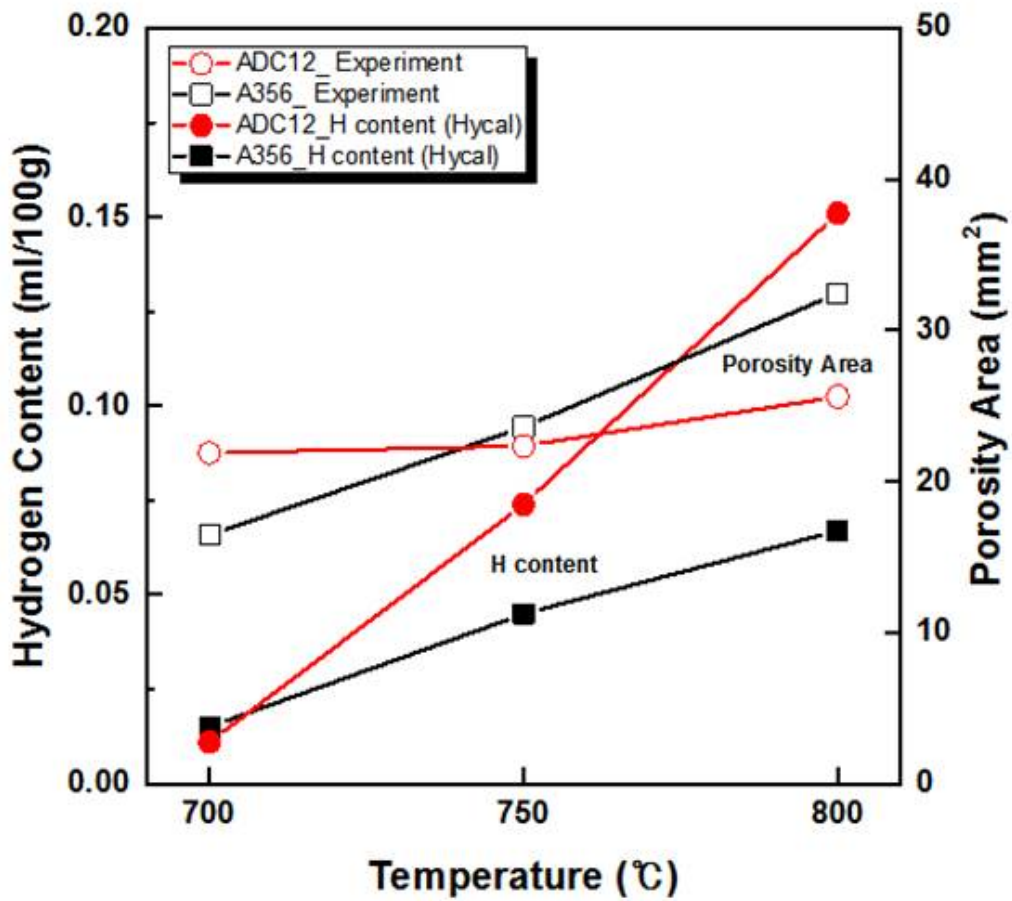


Figure 4.7 Hydrogen content and Gas Porosity area according to melting temperature.

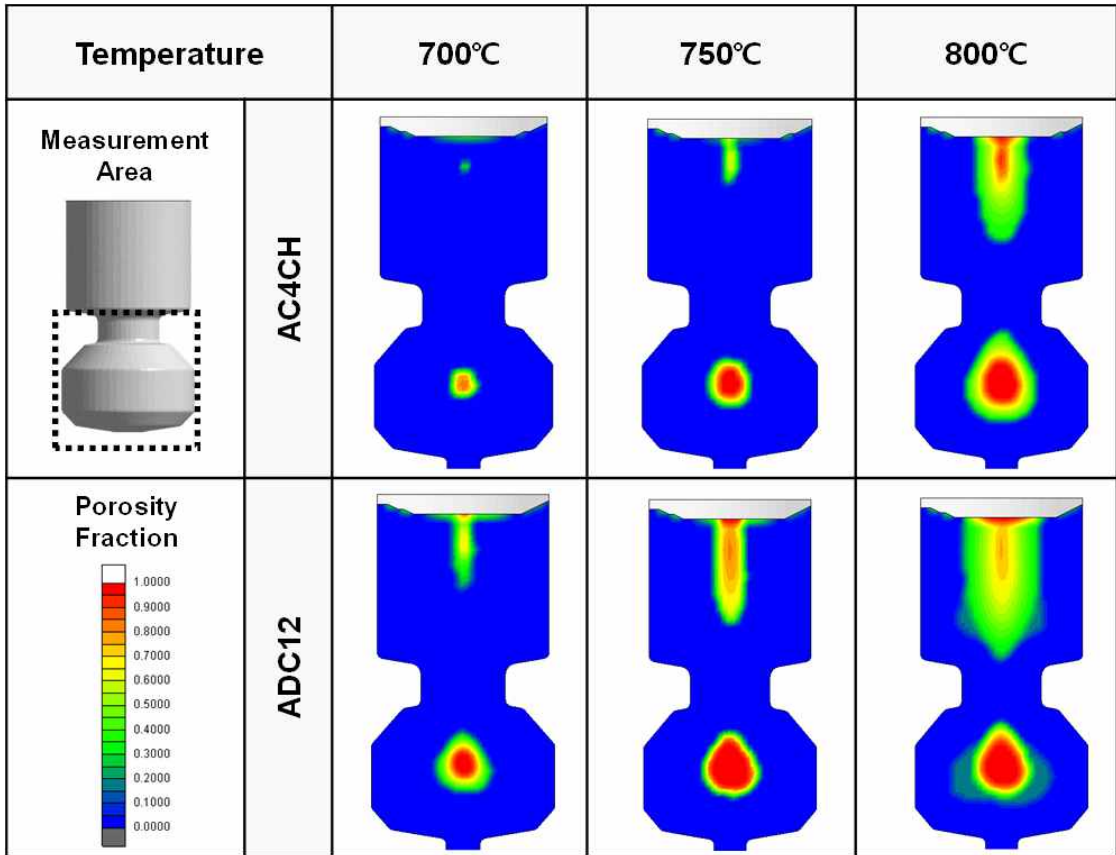


Figure 4.8 The sample section of the simulation result.

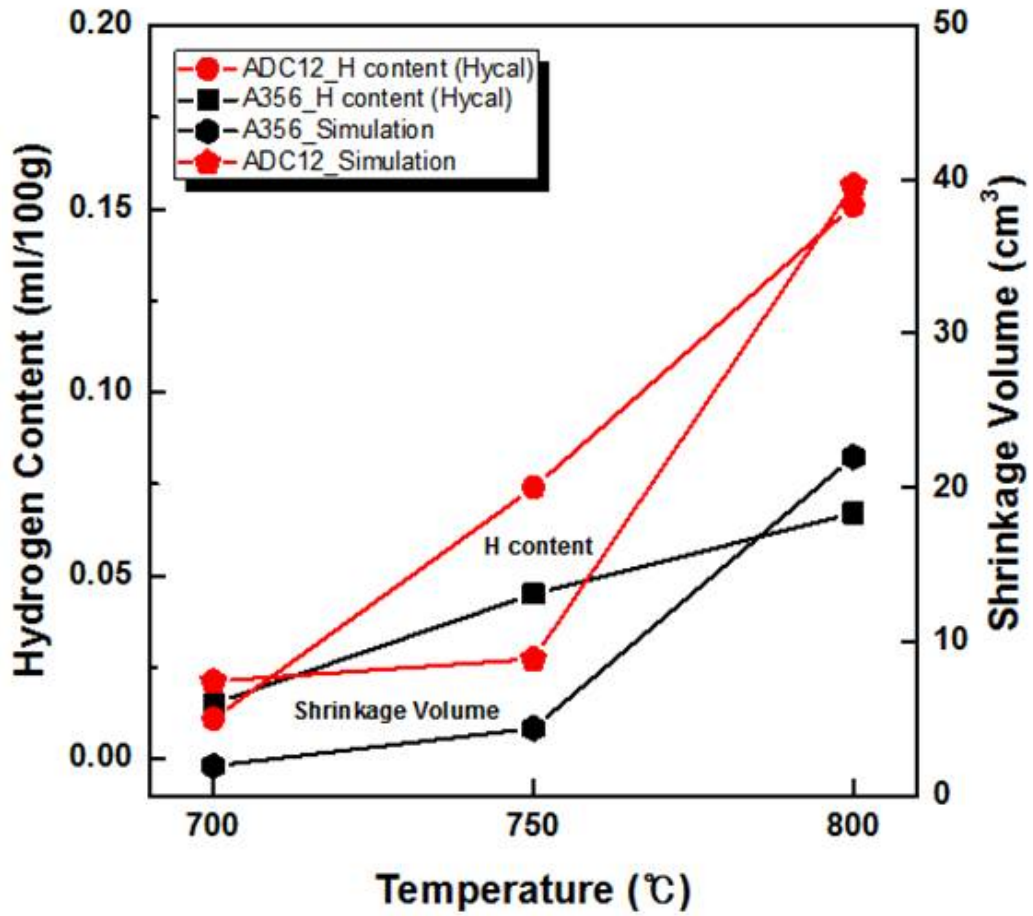


Figure 4.9 Hydrogen content and shrinkage volume according to melting temperature.

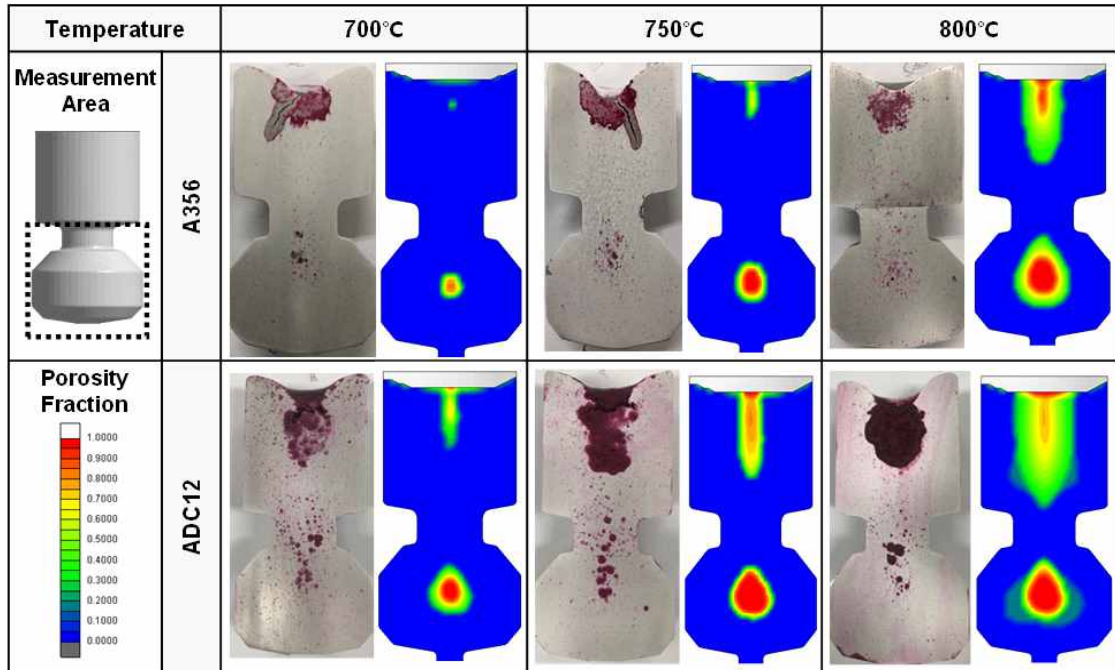


Figure 4.10 Section Comparison of Simulation and Experimental sample.

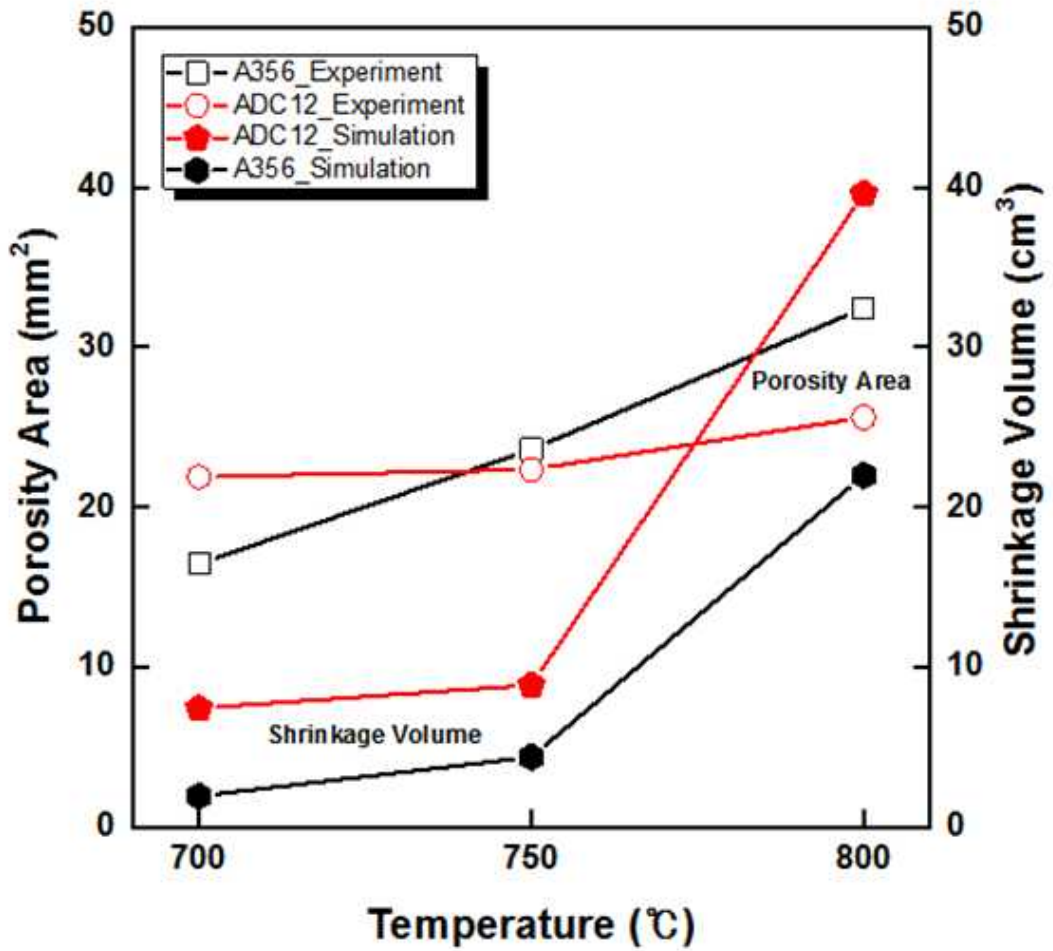


Figure 4.11 Comparison of Experimental and Simulation results.

제 5 장 결 론

A356, ADC12 합금의 용탕 내에서 발생하는 수소 가스의 양에 따라 발생하는 가스 다공성이 수축결함에 미치는 영향을 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) RPT 및 Hycal로 측정된 수소함량은 오차범위가 있었지만, 용해 온도에 따라 수소 함량이 증가하였다.
- 2) 두 합금의 수소함량을 비교하였을 때, ADC12 합금의 수소함량이 비교적 높게 나타났다. 합금의 용융점으로 인해 수소용해도의 고액공존영역이 다르므로, 용융점이 보다 높은 ADC12 합금의 수소함량이 비교적 높게 측정된 것으로 판단된다.
- 3) 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 가스 다공성 크기는 증가하지 않았다. 냉각 속도는 차이가 크지 않아서, 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 가스 다공성의 크기가 비례적으로 증가하지 않은 것으로 판단된다.
- 4) 용해 온도에 따라 수소함량이 증가할수록 가스 다공성에 의한 수축 분포는 증가하였으나, 수소함량과 상관없이 가스 다공성은 시편 중앙 위치에서 발생하였다.
- 5) 용해 온도가 증가함에 따라 수소함량이 증가할수록 수축 양 및 가스 다공성 면적은 증가하였으나, ADC12합금의 가스 다공성 면적은 수소함량과 비례적인 관계가 나타나지 않았다. 이에 따라 ADC12 합금은 추가적인 실험과 분석이 필요하다고 판단된다.

참고 문헌

- [1]. Al-Alawi, Baha M, and Thomas H. B : Appl. Energy 2014;113;1323
- [2]. Francois R. Mollard, Merton C. Flemings and Eisuke F. Niyama : Journal of Metals, November 1987;34
- [3]. 홍성길 , KFS, 2008;28;1
- [4]. Talbot, D. E. J. "Effects of hydrogen in aluminium, magnesium, copper, and their alloys." International Metallurgical Reviews 20.1 (1975): 166-184.
- [5]. C.J. Vreeman, etc., Int'l J. of Heat & Mass Transfer, 43 (2000) 677.
- [6]. Ch. Pequet, M Gremaud and M.Pappaz, Metallurgical & Materials Trans. A, 33A, (2002) 2095.
- [7]. Campbell, John. Castings. Elsevier, 2003.
- [8]. Harding, Richard A.and John Campbell. "TALAT Lecture 3207: Solidification Defects in Castings." (2010).
- [9]. Jae-kyung Lee, Jeong-Kil Choi and Chun-Pyo Hong 1998
- [10]. Shang, Lihong. Prediction of Microporosity in Aluminum Silicon Castings Using Criteria Functions. Diss. McGill University Libraries, 2004.
- [11]. Patel, Akash, and Laurentiu Nastac. "Mathematical modeling of microshrinkage formation during solidification of A356 castings." International Journal of Metalcasting 8.1 (2014): 21-27.
- [12]. Mirzaei, Behzad. Oxide Hydrogen Interaction and Porosity Development in Al-Si Foundry Alloys. MS thesis. Institut for materialteknologi, 2011.
- [13]. Kaufman, John Gilbert, and Elwin L. Rooy. Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications. Asm International, 2004.
- [14]. Gruzleski, John E. and Bernard M. Closset. The treatment of liquid aluminum-silicon alloys. Amer Foundry Society, 1990.
- [15]. Dispinar, Derya. Determination of metal quality of aluminium and its alloys. Diss. University of Birmingham, 2006.

- [16]. Yousefian, Pedram. "Pore Formation in Aluminum Castings: Theoretical Calculations and the Extrinsic Effect of Entrained Surface Oxide Films." (2017).
- [17]. Bong Gun choi, Soon Park : Journal of Eninring Univrsity of Ulsan, (2002)
- [18]. K. Y. Kim and M. S. Lee, 1994: Determination of Gas Content in Aluminium Alloy Melt, J. Kor. Foundry Soc.14(3), pp. 205-211.
- [19]. Lee, P. D., A. Chirazi, and D. See. "Modeling microporosity in aluminum-silicon alloys: a review." Journal of light metals 1.1 (2001): 15-30.
- [20] Chen, X. -G. and Engler, S. Formation of Gas Porosity in Aluminium Alloys. Aachen : Aachen University of technology (RWTH Aachen).
- [21]. Engh, T. A. Principles of Metal refining. s.l. : Oxford University Press Inc., 1992. 0-19-856337-X.
- [22]. Akhtar, Sh. Hydrogen Porosity in Al-Si Foundry Alloys. Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim : s.n., 2010. PhD Thesis. 978-82-471-1946-4.
- [23]. A.M. Samuel, F.H. Samuel, Porosity factor in quality aluminum castings. AFS Transactions, 1992. 100: p. 657-666.
- [24]. Seung-Yul Shin. A study on hydrogen gas pick-up of Al aloy and Mg aloy - meltduring Lost Foam Casting , 204, 212
- [25]. K. Y. Kim and M. S. Lee, 1994: Determination of Gas Content in Aluminium Alloy Melt, J. Kor. Foundry Soc. 14(3), pp. 205-211.
- [26]. Gruzleski, John E., and Bernard M. Closset. The treatment of liquid aluminum-silicon alloys. Amer Foundry Society, 1990.
- [27]. Sulinski, H. V., and S. Lipson. "Sample for rapid measurement of gas in aluminum." AFS Trans 67 (1959).
- [28]. T. A. Utigard, K. Friesen, R. R. Roy, J. Lim, A. Silny and C. Dupuis, 1998: The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing, JOM 50(11), pp. 38-43.
- [29]. W. S. Lee, 2004: Refining Processes of molten aluminium using solid flux, ReSEAT report, pp. 1-7.
- [30]. A. M. Samuel and F. H. Samuel, 1993: The Reduced Pressure Test as a Measuring Tool in the Evaluation of Porosity/Hydrogen Content in Al-7 wt pct. Si-10 Vol pct. SiC(p) Metal Matrix Composite, Metall. Trans. A 24(8), pp.1857-1868

- [31]. W. S. Lee and B. J. Ye, 1999: The Variation of Pore Distribution Behavior according to Melt Treatments for Al Alloys, J. Kor. Foundry Soc. 19(2), pp. 134-141.
- [32]. W. B. Kim, J. H. Kim and B. J. Ye, 1998: Solidification of Al alloys (IV): Characteristics of Modification in the Hypoeutectic Al-Si Alloys, J. Kor. Foundry Soc. 18(6), pp.604-612.