

|||||
 論 文
 |||||

Cu-5% Sn合金의 鑄造組織에
 미치는 塗型材의 影響에 關한 研究

崔永昇*, 崔昌鈺**

Effect of Mold Coatings on the Macrostructures of Cu-5%Sn Alloy

Young-Sung CHOI, Chang-Ock CHOI

ABSTRACT

This study has been carried out to examine into wettability of Cu-5%Sn alloy in Al₂O₃, MgO, SiO₂ and graphite, respectively and investigated into the change in macrostructure of Cu-5%Sn alloy according to kind and mixing rate of mold-coating.

The results obtained from the experiment are summerized as follows;

1. Cu Cu-5%Sn alloy, wettabilities of Al₂O₃ and MgO were good, on the other hand, wettabilities of SiO₂ and graphite were bad.
2. The fine equiaxed zone was created because of the role of Al₂O₃ and MgO as preferential nucleation sites.
3. Notwithstanding change of mixing rate of SiO₂ in mold coating the equixed zone was not created.
4. The area of equiaxed zone was varied according to mixing rate in the case of using Al₂O₃ and MgO in mold-coating.

1. 緒 論

熔融金屬을 鑄型에 鑄込하면 鑄型壁面에서 우선적으로 凝固가 시작되는 것은 잘 알려져 있다.^{1~3)} 따라서 鑄型壁面の 性狀과 凝固組織의 關係를 明白히 하는 것이 鑄造組織의 調節에 있어서 대단히 중요하다.

一般的으로 鑄造組織에 있어서 等軸晶帶를 增加시키거나 또는 等軸晶粒을 微細化하는 데는 그 合金에 適合한 結晶微細化劑가 選擇되어 熔融金屬에 添加되고 있다.

Al 合金의 微細化에 Ti 과 B의 添加가 有效하다는 것을 Nachtigall⁴⁾ 은 指摘했으며, Cu 合金에 對해서

는 Fe와 Co의 添加가 有效⁵⁾ 하며 Mg 合金에 對해서는 Zr이 有效⁶⁾ 한 것으로 알려지고 있다. 그러나 熔融金屬에 結晶微細化劑를 添加하지 않고 塗型材에 여러가지 金屬 또는 化合物의 粉末을 混入하면 鑄物의 結晶粒이 微細化되는 것으로 발표하고 있다. 이때에 混入하는 粉末은 核生成劑로서 效果⁷⁾⁸⁾ 가 있는 것으로 銅鑄物에 있어서는 Fe, TiC, ZrC 및 酸化Co 混合物⁹⁾, Ni 基 및 Co 基合金鑄物에는 알민산Co 나 규산Co¹⁰⁾ 등이다.

따라서 本 實驗에서는 Cu-5% Sn 合金을 鑄造함에 있어서 黑鉛을 基本材料로 하여 Al₂O₃, MgO 및 SiO₂ 를 각각 混合한 塗型材를 鑄型壁에 均一하게 塗布해서 塗型材의 種類와 配合比에 따라 等軸晶의 生成

* 前東亞大學校 大學院生

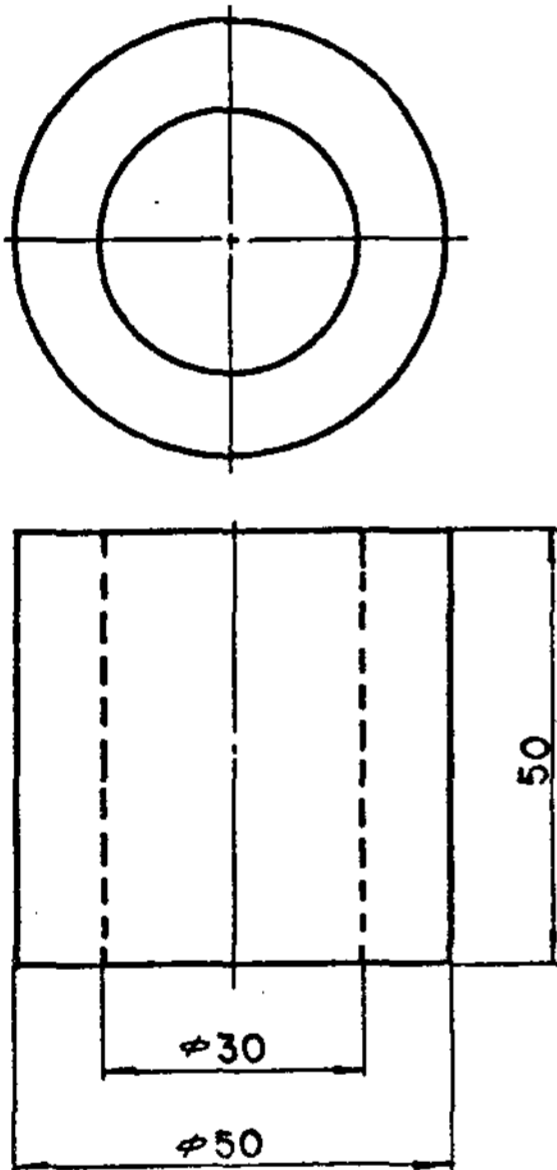
** 東亞大學校 工科大學 教授

에 미치는 影響에 대하여 고찰하였다.

2. 實驗方法

2-1 鑄型製作

本 實驗에서는 乾燥矽砂 100%, 粉末레진 3%의 配合比로 레진混合砂를 만들어서 이를 鑄鐵製 金型에 鑄진 加熱硬化시켜 矽鑄型¹¹⁾으로 만들어 사용하였다. 사용한 矽鑄型的 크기는 Fig.1에 表示하였다. 乾燥矽砂의 化學成分 및 粒度分布는 Table.1 및 Table.2와 같다.



(Unit: mm)
Fig 1. Dimension of mould

Table1. Chemical composition of molding sand (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LOI
94.7	2.97	0.19	0.01	0.01	0.36

Table2. Sieve analysis of molding sand

Mesh No	6	12	20	30	40	50	70
wt. %	-	-	0.1	0.1	0.6	2.7	21.4
Mesh No	100	140	200	270	pan	AFS GFN	
wt. %	43.1	22.4	5.8	1.5	0.5	72.2	

2-2 塗型材의 混合 및 塗布

Table.3,4,5에 나타낸 바와 같이 各種材料를 所定의 混合比率로 塗型材를 만들어서 矽鑄型壁에 붓으로 약 1mm 두께로 均一하게 塗布하여 이것을 常溫에 방치한 후 乾燥爐에서 乾燥하였다.

2-3 鑄造實驗

本 實驗에 使用한 Cu-5%Sn合金은 凝固區間이

Table3. Mixing ratio of graphite-Al₂O₃ mould coating

Graphite (wt. %)	100	99.5	99	95	90	80	70	60	50
Al ₂ O ₃ (wt. %)	0	0.5	1	5	10	20	30	40	50
Methanol (cc)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Bentonite (wt. %)	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Table4. Mixig ratio of graphito-Mgo mould coating

Graphite (wt. %)	100	99.5	99	95	90	80	70	60	50
MgO (wt. %)	0	0.5	1	5	10	20	30	40	50
Methanol (cc)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Bentonite (wt. %)	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Table5. Mixig ratio of graphito-SiO₂ mould coating

Graphite (wt. %)	100	99.5	99	95	90	80	70	60	50
SiO ₂ (wt. %)	0	0.5	1	5	10	20	30	40	50
Methanol (cc)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Bentonite (wt. %)	10	10	10	10	10	10	10	10	10

인 合金으로서 Table.6에 表示한 바와 같은 化學成分을 가진 材料를 使用하였다. 熔解用 裝置로는 高周波誘導熔解爐 (Fuji社: 100 KHZ, 10 KW)를 利用하여 保護用 마그네시아도가니를 外裝하고 直徑 38mmφ의 熔解用 黑鉛도가니를 充分히 加熱한 後 豫熱한 전기銅을 裝入, 熔解한 다음 朱錫을 添加하여 完全히 熔

Table6. Chemical composition of materials

component (wt.%) materials	Cu	Sn	As	Sb	Si	Fe
Cu metal	99.96	—	—	—	0.02	0.02
Sn metal	0.03	99.90	0.03	0.02	—	0.02

解한 후 脱개스劑를 使用하지 않고 1,100℃에서 200℃로 예열한 矽鑄型에 鑄込하였다. 鑄込한 鑄塊의 化學成分은 Table.7에 나타낸다. 鑄造後 주방상태에서

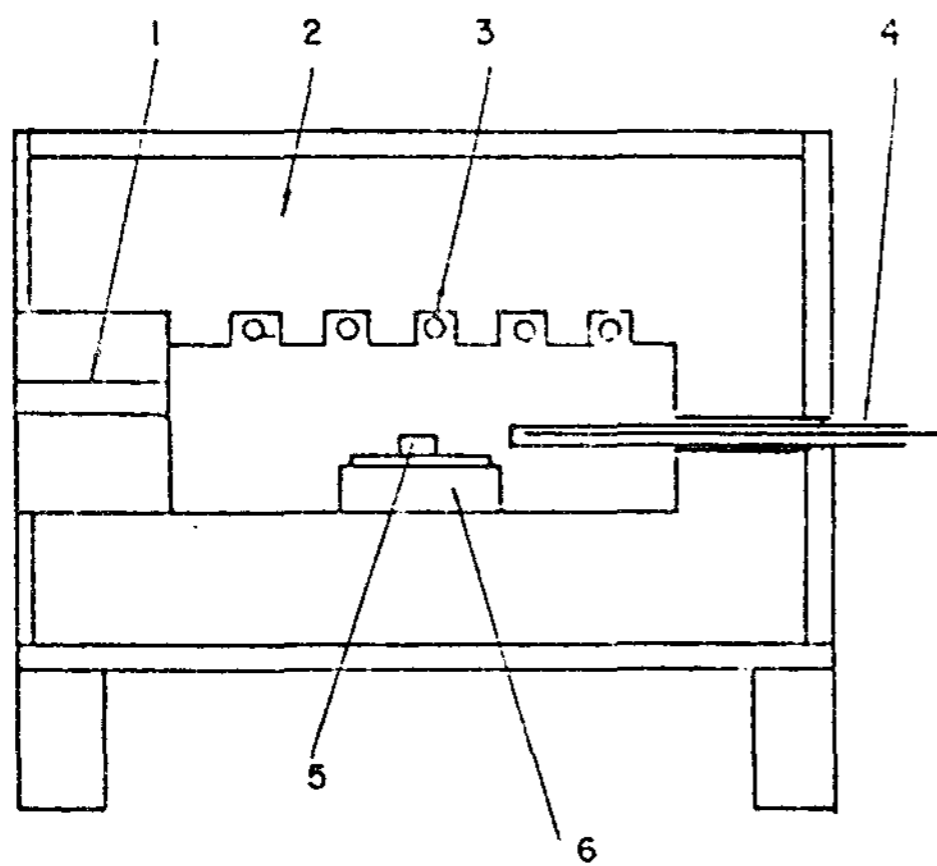
Table 7. Chemical composition of Ingots

(wt. %)					
Cu	Sn	Fe	As	Sb	Si
94.2	4.9	0.02	0.02	0.01	0.01

鑄塊의 縱斷 中心面을 切斷하여 濕式研磨 後 FeCl₃ 40 gr, HCl 12ml, ethanol 200ml 를 配合한 腐蝕液으로 腐食시켜 鑄造組織을 觀察하였다.

2-4 濕潤性 (Wettability) 試驗

黑鉛, Al₂O₃, MgO 및 SiO₂ 를 各各 2 gr 과 ethanol 10 ml 를 混合하여 알루미나板과 黑鉛은 黑鉛板에 均一하게 塗布한 뒤 200 ± 5℃의 온도



- 1. observation window
- 2. Refractory brick
- 3. Siliconit
- 4. pt-pt Rh Couple
- 5. Specimen
- 6. Chamotte brick

Fig 5. Siliconit furnace for wettability test

로 건조後 chamotte煉瓦위에 設置해서 濕潤性試驗板으로 使用했다. 다음에 5×5×5mm 크기의 Cu-5% Sn合金의 試驗片을 만들어 板의 中央에 두고 Fig. 2에 나타낸 siliconit 爐에 넣어서 1,100 ± 5℃의 溫度로 加熱하여 試驗片이 完全히 熔解後 5분간 유지한 다음 試驗板을 끄집어 내었다. 그 후 試驗板에 널려진 Cu-5% Sn合金의 狀態를 Fig.3에 나타낸 濕潤性 判別圖에 바탕을 두어 濕潤性 (wettability)을 評價하였다.

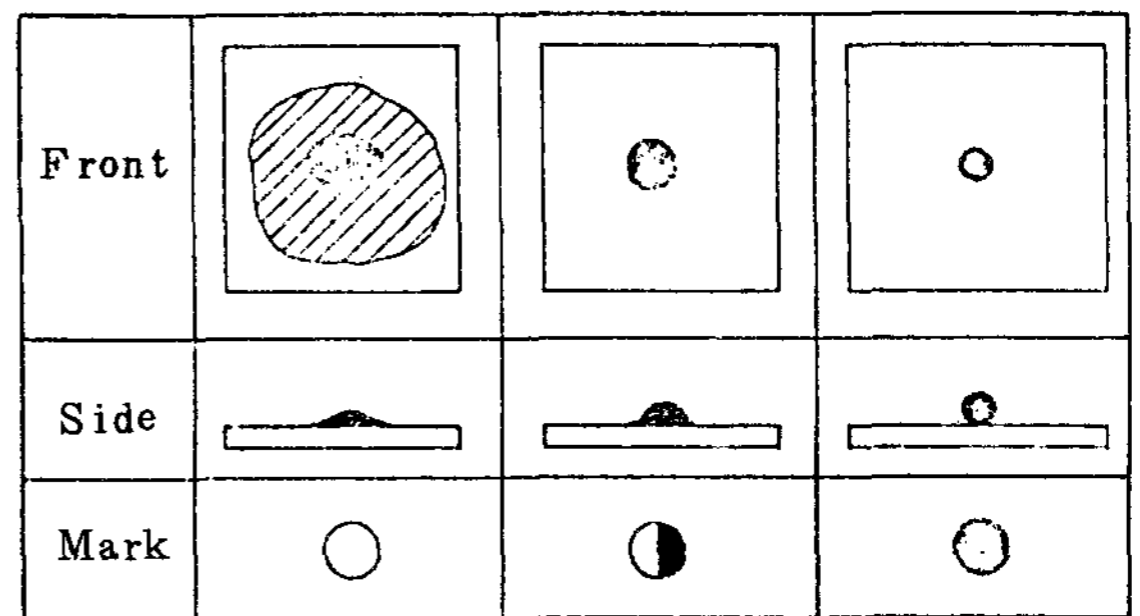


Fig 6. Schematic sketch of wettability distinction

3. 實驗結果 및 考察

3-1 濕潤성에 미치는 塗型材의 影響

Cu-5% Sn合金에 대하여 塗型材의 種類別 濕潤性 試驗結果를 Photo.1에 나타내었다. 또한 이들 結果를 濕潤性判別圖 (Fig.3)에 의하여 評價한 濕潤性의 程度를 Table.8에 表示하였다. Photo.1(a) 및 Photo.1 (b)는 Al₂O₃ 및 MgO를 各各 塗布한 結果로서 濕潤性이 우수함을 보이고 있으며 Photo.1 (c)는 SiO₂ 를 塗布한 것으로 Cu-5% Sn合金이 熔解後 熔融物이 미미하게 퍼져 있어 濕潤性이 불량함을 보이며 Photo.1 (d)는 黑鉛板위에 黑鉛粉末을 塗布한 경우로 Cu-5% Sn合金이 용해후 全然 濕潤되지 않고 粒狀으로 되어 冷却함에 따라 黑鉛板으로 부터 떨어졌다. 따라서 本 濕潤性試驗을 大氣中에서 실시하였으므로 熔融된 Cu-5% Sn合金의 表面은 當연 산화되어 熔融酸化物로서, 塗布한 塗型材와 反應이 일어나게 될 것이다. 이때 反應이 진행되는 塗型材의 경우는 濕潤性이 우수하며 또한 濕潤性이 不良한 塗型材의 경우는 熔融酸化物과 反應이 일어나지 않고 粒狀

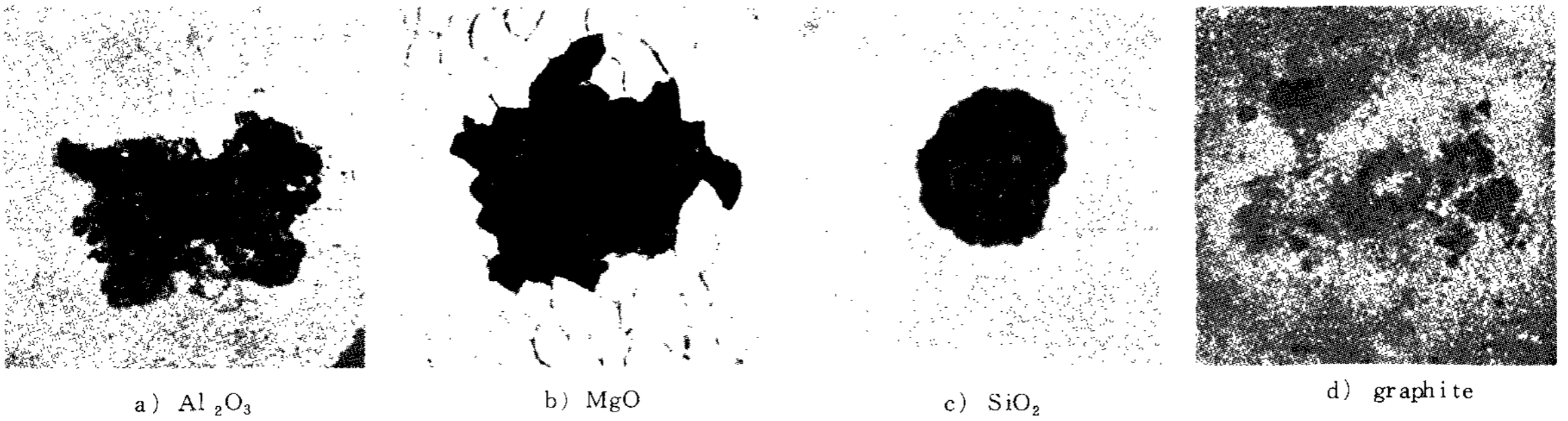


photo 1. Wettability of Cu-5% Sn alloy

Table 8. Wettability of Cu-5% Sn alloy in Al₂O₃, MgO, SiO₂ and graphite

Material	Cu-5% Sn
Al ₂ O ₃	○
MgO	○
SiO ₂	◐
graphite	●

으로 存在하게 될 것이다. 따라서 熔融金屬을 주형에 주입한 경우 熔融金屬은 鑄型壁에 接하여 우선적으로 核生成이 일어나는 것으로 이는 不均質核生成으로서 이때 熔融金屬의 鑄型表面에 있어서 濕潤은 (1)式과 같이 自由에너지 변화로 決定된다.¹³⁾

$$G = H - TS \dots\dots\dots(1)$$

- 여기서 G : 자유에너지
- H : 엔탈피
- T : 변태온도
- S : 엔트로피

한편 不均質核生成에 있어서 臨界核의 크기 (r*)와 自由에너지의 변화 (ΔG*)를 살펴보면 다음과 같다.¹⁴⁾

$$r^* = 2 \Delta F / \Delta G_v = 2 \Delta F \cdot T_M / \Delta H \cdot \Delta T \dots\dots(2)$$

$$\Delta G^* = \frac{4 \pi \Delta F}{3 \Delta G_v^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \dots\dots(3)$$

- 여기서 ΔF : 界面에너지
- ΔG_v : 體積에너지
- θ : 접촉각
- ΔT : 과냉도
- T_M : 평형온도

式(3)에서 θ = 0° 로 될 때 즉 완전히 濕潤될 때 ΔG* = 0이 되어 核生成의 구동력은 필요없게 되고 過

냉없이도 쉽게 核이 生成한다. 그러나 θ = 180°, 즉 全然 接觸하지 않을 때는 核生成의 效果가 없어진다. 그러므로 不均質核生成에 있어서 必要한 過冷은 접촉각 (θ)에 依存하므로 塗型材중에 접촉각과 濕潤의 정도가 다른 수종의 粒子가 混在한다면 접촉각이 작고 濕潤성이 우수한 粒子의 表面에서 核生成이 용이하게 된 것이다. 또한 接觸角이 큰 粒子는 核生成에 參與하지 않은 것으로 생각할 수 있다.

3-2 鑄造組織에 미치는 塗型材의 影響

黑鉛을 基材로 하여 Al₂O₃를 소정의 配合比로 混合한 塗型材를 鑄型에 塗布하여 Cu-5% Sn 合金을 鑄込, 凝固한 鑄塊의 鑄造組織을 Photo.2에 나타내었다. 黑鉛粉만을 塗布한 경우, 黑鉛의 濕潤성이 불량하고 우선적인 核生成자리가 없어 安定한 凝固殼을 形成하므로 粗大한 柱狀晶으로 成長하는 것으로 思料된다.

그러나 Al₂O₃의 混合比가 증가하면 等軸晶의 生成이 증가하나 Al₂O₃의 配合比가 20% 以上이 되면 等軸晶의 生成은 오히려 減少하는 傾向을 보였다. 이는 Al₂O₃가 濕潤성이 우수하여 우선적으로 核生成이 일어나 等軸晶으로 成長하지만 그러나 Al₂O₃의 含有量이 一定量 以上으로 增加하면 安定凝固殼을 形成하여 柱狀晶으로 成長하는 것으로 추정된다.

Photo.3은 黑鉛과 MgO를 소정의 配合比로 한 塗型材를 使用하여 鑄造한 Cu-5% Sn 合金의 鑄造組織을 나타낸다. 濕潤性 試驗結果에서 보인 바와 같이 MgO는 Cu-5% Sn 合金에 대하여 濕潤성이 우수하므로 MgO의 添加量이 증가함에 따라 等軸晶 구역은 增大하다 減少傾向을 보이거나 MgO의 使用量이 더욱




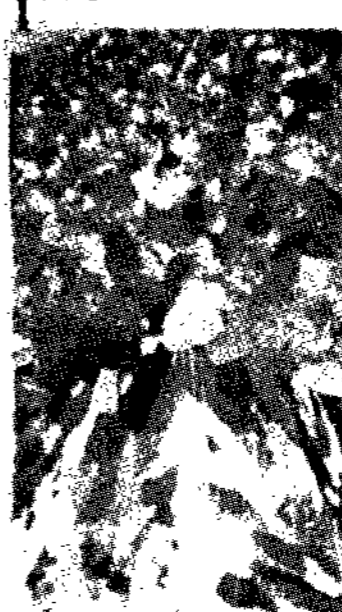


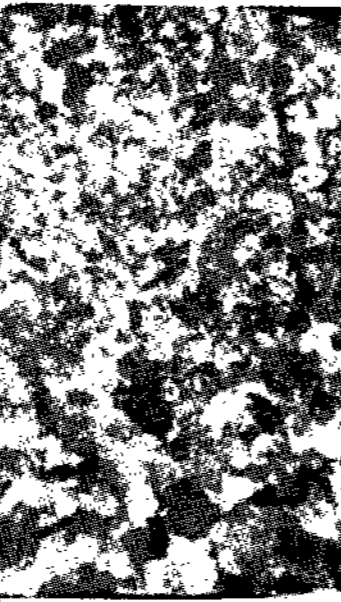


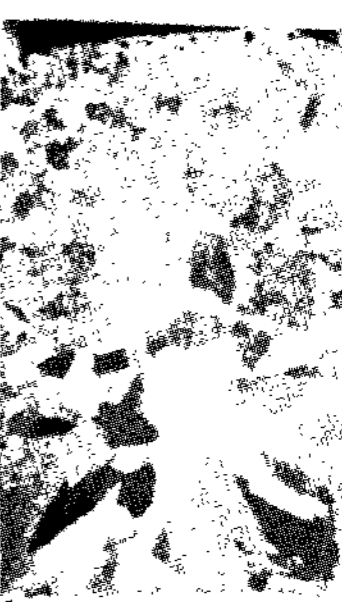
Macro - Structure					
Al ₂ O ₃ (wt.%)	0	0.5	1	5	10
Macro - Structure					
Al ₂ O ₃ (wt.%)	10	20	30	40	50

Photo 2. The variation of macro-structure of Cu-5% Sn alloy according to the mixing ratio of graphito-Al₂O₃ mould coating







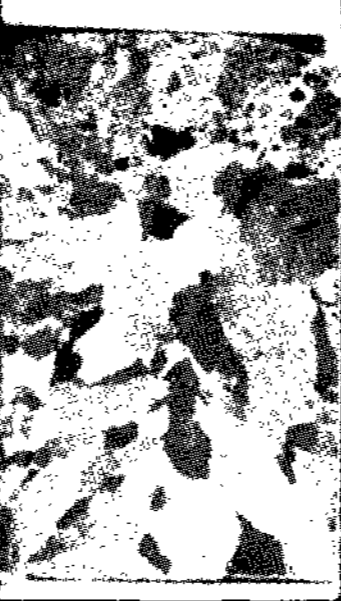



Macro - Structure					
MgO(wt.%)	0	0.5	1	5	10
Macro - Structure					
MgO (wt.%)	10	20	30	40	50

Photo 3. The variation of macro-structure of Cu-5% Sn alloy according to the mixing ratio of graphite-MgO mould coating

Macro - Structure					
SiO ₂ (wt.%)	0	0.5	1	5	10
Macro - Structure					
SiO ₂ (wt.%)	10	20	30	40	50

Photo 4. The variation of macro-structure of Cu-5% Sn alloy according to the mixing graphite-SiO₂ mould coating

증가하면 氣孔의 발생과 더불어 다시 增大함을 나타내고 있다.

한편 濕潤性이 불량한 黑鉛과 SiO₂ 를 coating한 塗型材를 사용한 鑄型에 주입한 Cu-5% Sn 合金의 鑄造組織을 Photo.4 에 나타내었다. SiO₂ 의 混合比를 변화하여도 等軸晶生成에는 거의 影響을 미치지 않고 粗大한 柱狀晶으로 成長하였다. 한편 鑄型壁面에 塗型材를 塗布했을 경우 熱傳達變化에 대해서는 塗型的 두께가 一定하면 동일한 鑄型에 있어서는 熱傳達係數는 塗型層內的 공기層에 強하게 支配되기 때문에 塗型材의 種類에는 關係없이 一定한 값이 된다고 報告^{15) 16)} 되고 있으므로 熱傳達係數는 一定하다면 本 實驗에서 鑄型壁面에 塗布한 塗型材의 種類와 配合比에 따라 鑄塊의 凝固組織이 變化한 것으로 濕潤性이 우수한 塗型材를 配合한 境遇 우선적으로 鑄型壁面에서 核生成이 일어나 等軸晶生成에 關한 結晶遊離說^{17) 18) 19) 20)} 에 의한 熔融金屬 内部로 結晶이 遊離되어 等軸晶으로 成長되는 것으로 思料된다.

3-3 等軸晶의 面積率과 塗型材의 配合比

黑鉛-Al₂O₃ 塗型材의 混合比에 따른 等軸晶의 面積率을 Fig.4 에 나타내었다. 鑄型壁에 Al₂O₃ 가 存在하면 熔融金屬 表面의 산화물이 Al₂O₃ 와 濕潤性이 우수하므로 Al₂O₃ 가 存在하는 자리에서 우선적으로 核이 生成하고 結晶이 熔融金屬의 流動에 의해

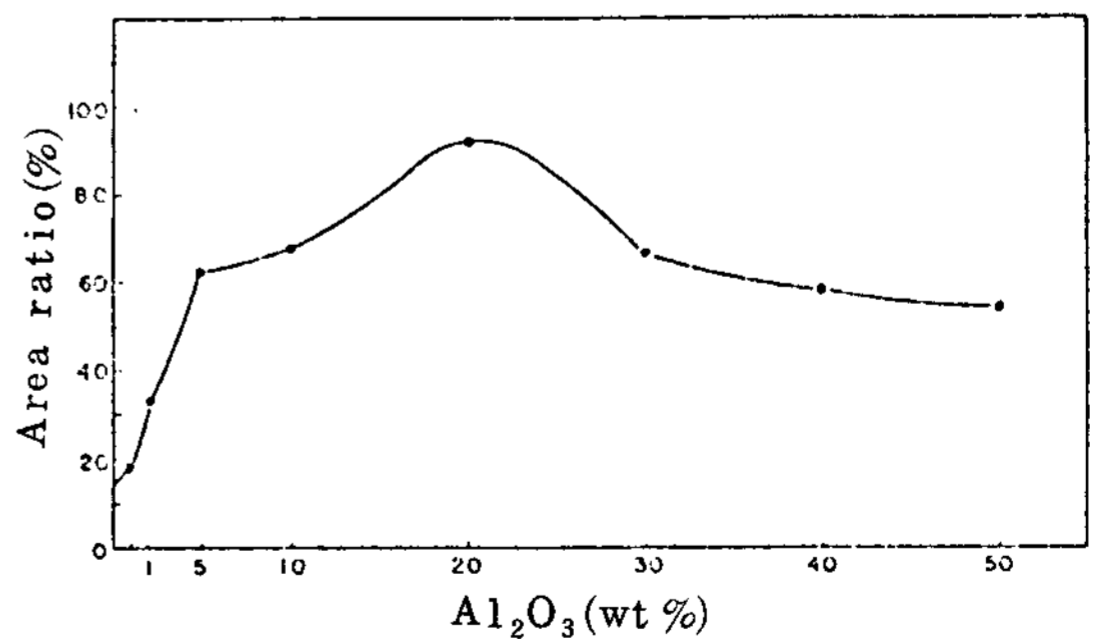


Fig 4. Variation of area ratio of equiaxed zone in Cu-5% Sn alloy with mixing ratio of graphite-Al₂O₃

유리되어 等軸晶으로 성장되는 것으로 塗型材 中에 濕潤性이 우수한 Al₂O₃ 가 적당量 存在하는 경우에는

黑鉛만을 塗布한 경우보다도 等軸晶의 生成에 有效한 核生成 site 數가 증가해서 等軸晶의 面積率이 增加되는 것으로 思料된다. 그러나 Al_2O_3 의 混合比率이 증가하면 等軸晶의 面積率이 減少하는 것은 熔融金屬表面과 鑄型壁面이 조밀히 接觸 核生成 site가 많아져

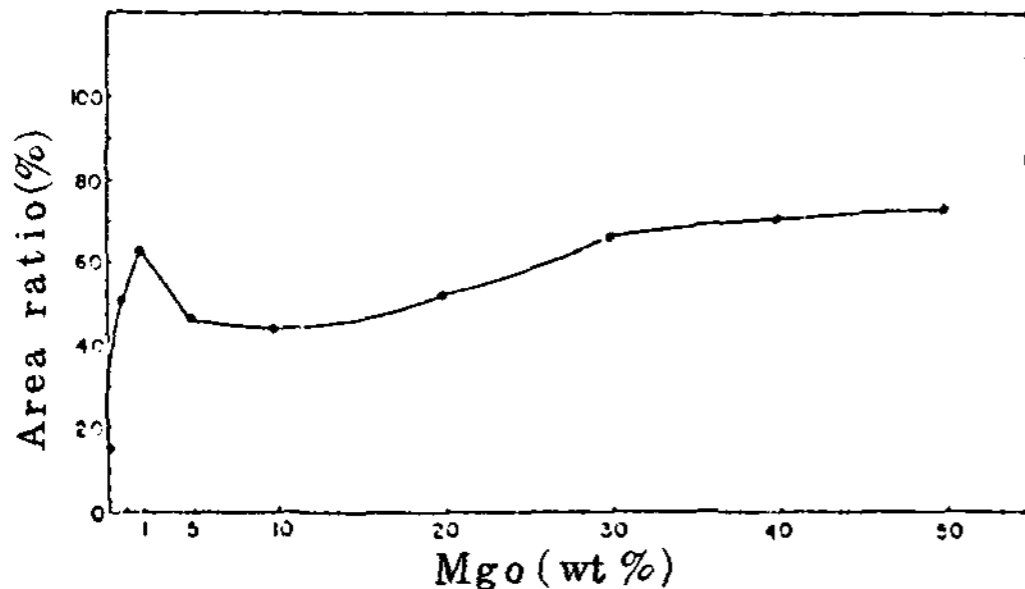


Fig 5. Variation of area ratio of equiaxed zone in Cu-5% Sn alloy with mixing ratio of graphite-MgO

서 生成한 結晶이 成長하는 단계에서 쉽게 이웃의 結晶과 接觸해서 安定한 凝固殼을 形成하여 結晶의 遊離를 억제하므로 等軸晶의 面積率 減少 또는 生成되지 않는 것으로 推定된다. Fig.5는 黑鉛-MgO의 塗型材를 使用한 鑄型에 있어서 MgO의 混合比率에 따른 等軸晶의 面積率變化를 나타내었다. 최초 MgO의 混合比率을 증가시키면 等軸晶의 面積率이 增加하는 것은 Al_2O_3 를 사용한 경우와 같이 MgO가 核生成에 有效한 자리로 作用하기 때문에 생각된다. 그러므로 MgO의 사용량이 增加하면 鑄型壁에 많은 MgO가 存在하여 凝固時 安定한 凝固殼을 形成하여 結晶의 遊離에 의한 等軸晶의 增加는 없으나 MgO의 混合比率이 더욱 增加하면 鑄造組織은 氣孔의 發生과 더불어 等軸晶의 面積率이 增加함을 나타낸다. 이는 MgO의 添加量이 增加되면 氣泡를 發生하여 鑄型壁面에 安定凝固殼의 形成을 저지해 鑄型壁에서 結晶의 遊離를 促進하여 等軸晶의 面積率이 增加하는 것으로 推定된다. 따라서 鑄塊의 等軸晶面積率은 使用하는 塗型材의 種類와 配合化에 의하여 관리가 可能할 것이다.

4. 結 論

Cu-5% Sn合金을 熔解하여 黑鉛을 基材로 Al_2O_3 , MgO 및 SiO_2 를 각각 所定の 配合比率로 混合하여 만

든 各種 塗型材를 塗布한 鑄型에 鑄込, 凝固한 후 鑄造組織을 觀察한 結果 다음과 같은 結果를 얻었다.

- 1) Cu-5% Sn合金에 대하여 Al_2O_3 및 MgO를 각각 配合한 塗型材는 濕潤性이 우수하였다.
- 2) 濕潤性이 우수한 塗型材인 Al_2O_3 및 MgO는 우선적인 核生成자리 役割을 하므로 微細한 等軸晶으로 成長되었다.
- 3) SiO_2 를 配合한 塗型材는 配合比率를 變化하여도 等軸晶은 生成되지 않았다.
- 4) Al_2O_3 및 MgO를 配合한 塗型材의 경우에는 配合比率에 따라 等軸晶의 面積率이 變化되었다.

後 記

本 研究를 遂行함에 있어서 많은 指導를 해주신 日本 千葉工業大學의 大野篤美 教授에게 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) B.Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley and Sons, p.259(1964)
- 2) M.C.Flemings : Solidification of processing, McGraw-Hill, p.134(1974)
- 3) A.Ohno : The Solidification of Metals, Chijin Shokan, p.11 (1976)
- 4) E.Nachtigall : Aluminium, 42, p.688(1966)
- 5) K.Lohberg, Giessereitechn-Wiss Beihefte, 16, p.41 (1964)
- 6) K.Lohberg, G.Schmidt : Giess Forch, 27, p.75 (1975)
- 7) J.A.Reynolds, C.R.Tottle : J. Inst, Metals, 80, p.93 (1951)
- 8) 田口長兵衛 : 銅合金, p.25 (1973)
- 9) G.K.Turnbull : Trans, AFS, 69, p.792 (1961)
- 10) R.C.Feagin : U.S.Patent 3, p.259
- 11) ASM : Metals Handbook 5, pp.219-235 (1970)
- 12) 日刊工業新聞社 : 普通鑄型, pp.219-235

- 13) 新日本鑄鍛造協會 : 完全鑄型製作, pp.210-215(1980)
- 14) 대한금속학회 : 구조원리, pp.65-72(1981)
- 15) 梶山正孝 : 鑄物, 46,9, pp.820-826(1973)
- 16) 梶山正孝 : 鑄物, 47,3, pp.178-183(1974)
- 17) W.C.Winegard, B. Chalmers : Trans, ASM46, p.1214(1954)
- 18) A.Papetrou : Z.Krist A 92, p.89(1935)
- 19) A. Ohno, T. Motegi : Trans, ISIJ, p.18(1971)
- 20) R.T.Southin : Trans, Met, Soc AIME 239, p.220(1967)