

반응용성형용 빌렛제조기술 Raw materials production for Semi-solid process

김 기 배, *윤 의 박, **문 희 경
한국과학기술연구원 금속부
*한양대학교 재료금속공학부
**산업과학기술연구소 박판주조연구팀

1. 서론

반응고가공법은 주조와 단조를 혼합한 복합가공법으로서 1971년에 MIT에서 개발되어 rheocasting, thixocasting 또는 stircasting으로 부르고 있다.¹⁾ 반응고가공법의 핵심은 금속에서 유변학적(rheology) 특성이 나타난다는 것이며, 따라서 반응고모재(slug)는 용기없이 독자적으로 형상을 유지할 수 있으며, 또 줄칼로 절단이 가능하다는 것이다.²⁾ 그러므로 고액공존상태에서도 로보트장치에 의해 이송이 가능하고 자동화와 정밀공정조정이 가능해 생산성이 증가하게 된다. Rheocasting법은 현재 상업화가 이루어지지 못하는 못하였지만, 반면에 반응용성형법은 유변학적특성을 가진 반응고빌렛을 제조할 수 있게 된 1981년에 상업적인 생산이 시작되었다.

오늘날 반응용성형법은 미세한 등축정조직을 가지는 반응고금속의 상업적인 공급에 크게 의존하고 있으며,³⁾ 1992년 반응고가공용 소재에 대한 특허권의 시효가 말소되어 반응용성형용 소재의 생산공급이 이루어짐으로서 상업화가 급속하게 진행되어, 반응고 알루미늄단조품은 우주항공, 자동차, 국방 및 기계요소부품으로 넓혀가고 있다.⁴⁾ 이러한 반응고가공법은 알루미늄합금계뿐만 아니라 동합금계, 마그네슘합금계, 아연합금계, 철합금계, 티타늄계 및 초합금 등 대부분의 공업용 소재에도 적용이 가능한 것으로 알려져 있고, 최근에는 금속기복합재료의 제조에도 이용되고 있다.⁵⁾ 현재 알루미늄합금에 대해서는 전자기교반장치를 이용하여 주조물드 내에서 직접 야기되는 교반력으로 columnar dendrite의 성장을 억제시켜 미세한 등축정조직을 가지는 빌렛을 수직 또는 수평식 연속주조장치에서 봉 형태로 제조되고 있다. 이와같이 반응용성형용 소재가 유변학적인 특성을 가질 수 있는 것은 반응고상태에서 저용점합금의 액상기지내에 구형의 고상입자들이 분포되어 있는 특이한 조직때문이며, 이러한 구형의 비수지상조직은 금속용탕을 응고시키는 과정에서 강력한 교반력을 가하여 수지상 가치를 파괴하여 미세하고 균일한 구형의 고상입자와 액상이 혼재된 상태에서 얻어진다. 따라서 반응고금속의 조직 다시말해 유변학적 특성은 교반강도(전단속도), 냉각속도, 교반유지시간 및 고상입자의 구형화정도와 덩어리화정도 등 공정변수 및 조직에 커다란 영향을 받는다.

2. 반응고금속의 조직과 유변학적특성

2.1 반응고금속의 조직

반응고합금의 점도감소는 금속용탕의 회전으로 응고중인 반응고합금에 전단응력이 가해져 조직이 수지상의 성장이 억제되고 대신 구형화된 고상입자가 형성됨으로서 액상사이에서 구형의 고상입자들이 미끄러짐으로 인하여 점도가 낮아지게 된다는 것은 잘 알려져 있지만 이러한 사실이 발견 이후 약 20년이상동안 많은 연구가 있음에도 불구하고 아직 조직형성기구나 재료의 유변학적 특성에 대해서는 명확하게 이해되고 있지 않는 실정이다.⁶⁾

그러나 대체적으로 이러한 비수지상조직의 형성은 응고초기의 교반에 의해 수지상정절단기구에 의해 수지상정이 파괴되기 때문으로 알려져 있으며, 수지상정 절단기구(Dendrite fragmentation

mechanism)로는 (a)수지상 가지가 유동에 의한 힘에 의해 절단되거나, (b)고상울이 진행하면서 수지상 뿌리가 채용해되어 절단되며, 여기서 유동의 역할은 단지 절단된 수지상 가지를 멀리 이동시키는 기능을 하거나, (c)유동에 의한 와류발생으로 심한 열적불균일로 수지상 뿌리가 채용해되어 절단되거나, (d)고상울이 진행하면서 수지상 뿌리가 채용해되어 절단되고, 유동에 의한 힘에 의해 수지상 뿌리로 힘이 전달되어 수지상 가지의 절단이 가속화되거나, (e)유동에 의한 와류발생으로 심한 열적불균일로 수지상 뿌리가 채용해되어 절단되며, 수지상 뿌리쪽의 고상에 높은 용질 농도로 절단이 가속화되거나, (f)유동에 의한 힘으로 재결정이 일어나고, 새로운 결정립 경계사이로 유동의 힘에 의해 액상이 급속하게 침투되어 결정이 미세화된다는 여러 가지 이론이 제시되어 있지만 명확하게 밝혀진 것은 없다.

반응고합금에서 비수지상조직의 형성과정은 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 응고가 시작될 때 강력한 교반은 수지상정절단기구에 의해 새로운 결정립이 생성되고(a), 절단된 각각의 수지상정은 성장초기에는 계속 수지상정으로 성장된다(b). 응고되면서 수지상 가지는 계속 성장되고 전단력과 다른 결정립과의 마모로 인해 수지상정의 형태는 장미꽃(rosette) 형상으로 변화된다(c). 더욱 냉각되면서 고상울이 증가된다(d). 충분한 서냉과 높은 전단응력을 가하면 고상입자는 구형화(때로는 타원형)되고 고상입자내에 포획된 액상도 적어지게 된다(e). 이러한 조직의 구형화정도는 전단속도와 교반시간이 증가하거나, 냉각속도가 감소할수록 증가하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 고액공존영역에서 교반후 급냉시킨 반응고합금의 미세조직은 수지상결정이 파괴되어 생성된 구상 혹은 장미꽃 모양의 고상입자와 그 주변에는 액상금속이 급냉으로 정출된 미세한 수지상 혹은 공정상으로 구성되어 있다. 이러한 각각의 고상입자크기는 전단속도에는 약간 영향을 받을 뿐 거의 냉각속도(특히 응고초기에서의 냉각속도)에 커다란 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

그림 2는 임의의 고상울에서 등은 교반시 Sn-15%Pb 및 Al-Cu 반응고합금에서 조직관찰결과 측정된 고상입자크기를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 반응고합금에서 냉각속도(액상상태에서의 냉각속도)가 증가하면 고상입자크기는 감소하며, 냉각속도가 $0.42Ks^{-1}$ 로 큰 경우 고상입자크기는 $50 \pm 20\mu m$ 정도로 고상울 0.5에서 전단속도($115-750s^{-1}$)에는 거의 영향을 받지 않고 단지 고상입자사이의 보충되는 액체는 전단속도가 클수록 작아지나, 냉각속도가 작으면 전단속도가 높아짐에 따라 고상입자크기는 감소한다고 보고하였다.⁷⁾ 또한 반응고합금의 고상입자크기는 동일한 냉각속도에서 교반하지 않은 합금의 1차수지상 가지의 간격과 거의 유사하며, 이것은 수지상의 절단 주기는 응고계면에서의 성장하는 1차수지상 가지의 수와 관련이 있다는 것을 암시한다.

2.2 유변학적 특성

앞에서 반응고합금 슬러리의 점도를 연속적으로 냉각시키면서 측정하면 점도가 전단속도와 냉각속도에 큰 영향을 받는다고 하였다. 다시말해 전단변형속도가 높거나 냉각속도가 낮으면 고상입자들은 보다 밀도있고 원형에 가까운 입자들이 되며, 따라서 주변의 액상속에서 고상입자들끼리의 이동이 수월하게 되고, 따라서 반응고합금 슬러리는 전단속도가 증가할수록 유체의 유동저항인 점도는 감소하게 되는 비뉴턴유체의 의가소성(Pseudoplastic) 특성을 가지게 된다.⁶⁾

이런 관계는 power law 모델에 의해 식(1)과 같이 간단하게 표현된다.

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \text{ ----- (1)}$$

여기서 η 는 점도, $\dot{\gamma}$ 는 전단속도, n 은 power-law 지수이며, K 는 상수이다. 지수값이 작으면 의가소성이 증대된다. 점도의 전단속도의 의존성은 그림 1과 같은 비가역적인 조직변화로 완전히 설명되지는 않는다. 이것은 결정방향이 유사한 고상입자들끼리 충돌과 합체에 의해 조대화가 일

어나며, 따라서 반응고합금의 정상상태의 조직은 고상입자의 조대화와 전단에 의한 결정립의 절단과의 균형점이다.

그림 3는 여러 가지 다른 조건에서 전단속도에 따른 고상을 0.4에서의 점도를 나타내고 있다. 그림 상에서 제일 윗선은 액상선에서 약 300초동안 냉각시켜 고상을 0.4에 도달한 직후에 측정된 점도이며, 선위의 그림은 조직형태를 나타내고 있다.⁸⁾ 냉각속도가 빠른 경우 낮은 전단속도에서는 결정립이 아직 수지상정 형태이고 또 결정립이 덩어리형태로 뭉쳐져 있어 높은 점도값을 가지나, 전단속도가 증가하면 결정립들이 보다 장미꽃형태로 되고, 결정립들 사이사이로 액상이 끼여 들어 침투함에 따라 덩어리로 뭉쳐져 있는 현상이 감소하게 되어 점도가 상당히 감소하게 된다. 또한 그림 상의 중간선은 매우 천천히 냉각시키고 고상을 0.4에 도달한 후에도 오래동안 등온유지시키면서 계속 교반시킨 후에 도달한 점도이며, 따라서 이 점도값은 보다 더 서냉하거나 교반유지시간을 증가하여도 거의 변하지 않기 때문에 정상상태의 점도값이라고 할 수 있다. 이런 정상상태에서 결정립은 고밀도의 구형의 고상입자들이며, 전단속도가 낮으면 덩어리로 뭉쳐있게 되고 높은 전단속도에서는 주위에 액상금속이 둘러싸인 독립된 조직을 가져 점도가 감소하게 된다. 다시 말해 동일한 전단속도에서도 고상입자들의 형상과 분포에 따라 점도크기가 10배 차이가 나타난다.

제일 아래선은 고상을 0.4에서 전단속도 $900s^{-1}$ 로 등온교반하다가 임의의 전단속도로 순간적으로 감소시킨 직후 측정된 점도이다. 이 순간점도값은 동일한 전단속도로 오랫동안 교반시킨 정상상태의 점도값 보다도 낮게 나타났다. 이것은 조직이 새로운 전단속도에 알맞는 조직으로 변화하기 위해서는 시간이 필요하며, 따라서 시간이 지나면 덩어리화가 진행되어 다시 정상상태의 점도값을 유지하게 된다. 이와같이 점도의 시간의존성을 디스토로픽 특성이라고 하며, 순간점도값과 정상상태의 점도와의 차이가 슬러리의 디스토로피의 정도를 나타내며, 조직적으로는 덩어리화된 고상입자의 와해와 고상입자의 덩어리화로 인하여 나타난다.

이와같이 반응고합금의 점도는 전단속도에 따라 변화하며, 수백 또는 수천 정도의 poise(버터정도의 점도)이던 것이 강력하게 교반하여 전단을 가하면 50poise(5.0Pas) 이하(기계유탄유 점도)까지 감소한다. 그림 4는 여러 점도값에 해당하는 물질과 반응고합금의 전단속도에 따른 점도분포를 보여주고 있다. 고상을 0.4인 반응고합금의 점도값은 전단속도 $0.001s^{-1}$ 에서는 10^6Pas 이나, 전단속도 $5s^{-1}$ 에서는 10^2Pas , 전단속도 $200s^{-1}$ 에서는 $10^{-1}Pas$ 정도의 점도값을 가진다.

따라서 반응고합금의 점도는 전단속도뿐만아니라 고상율, 고상입자의 형상 및 고상입자들의 덩어리화 등 조직에 매우 민감한 것으로 나타났다. 따라서 반응고합금의 유변학적 거동을 완전히 이해하기 위해서는 반응고합금의 점도가 공정변수에 따라 어떻게 영향을 주는 지를 아직까지 상세하게 밝혀지지 못하고 있다. 그러므로 반응고합금의 구성방정식은 식(2)와 같이 확대되어야 한다고 보고되어 있다.

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, f_s, m, s) \quad \text{----- (2)}$$

여기서 m 은 고상입자의 형상에 관한 변수이며, s 는 고상입자들의 덩어리화를 나타내는 변수이다.

3. 반응고금속 제조방법⁹⁾

반응고금속은 반응용성형시 디스토로픽 특성을 가지기 위해서는 고액공존구간에서 저용점합금의 액상기지내에 구형의 고상입자들이 균일하게 분포되어 있어야 하며, 따라서 어느 정도의 잔류미세편석이 존재하여 액상과 고상의 용점이 다르게 되어야 한다. 현재 반응고금속의 제조방법은 여러 가지 방법이 시도되고 있으나, 상업적으로 이용되고 있는 방법은 전자기적 교반(Electromagnetic stirring)법과 SIMA(strain induced, melt activated)법이다.

3.1 교반(stirring)법

액상금속의 응고시 고액계면전방에서의 유동은 수지상정 절단기구에 의해 수지상정이 절단되어 비수지상 조직을 가지게 된다. 그림 5는 액상금속내에 유동을 주기 위한 여러 가지 교반법을 보여주고 있으며, 교반자의 회전을 통한 기계적인 힘으로 유동을 주는 기계적 교반법, passive 교반법 및 전자기력을 이용한 전자기적 교반법 등이 있다.

3.1.1 기계적 교반법(Mechanical stirring)

기계적교반법은 그림 5 (a)에서와 같이 액상금속내에 교반자를 넣어 회전하는 상태에서 응고시키는 방법으로 원리가 간단하여 초기의 MIT에서 시도되었다. MIT에서는 서냉되고 있는 도가니내에 간단한 eggbeater type 교반장치에서부터 철강이나 초합금에서 사용할 수 있도록 불활성가스로 보호되는 복잡한 고온연속교반장치까지 개발하였다. 연구결과 직경 150mm의 반응고가공용 알루미늄합금을 제조하기 위하여 pilot수준으로 양산설비가 제작되었으나 이 설비는 너무 크고 조잡하여 상업적으로 가동되지는 못하였다. 기계적교반시 주요공정변수는 응고속도와 전단속도(교반력)이며, 빠른 응고속도에서 평균고상입자크기가 미세하게 조절되며, 고상입자의 구형형상화는 높은 전단속도에서 보다더 구형화된 고상입자형태와 고상입자들이 덜 덩어리화 된다. 결정립의 크기는 알루미늄합금의 경우 일반응고속도에서는 100-400 μ m가 얻어진다고 보고되어 있다.

기계적교반법은 간단한 원리로 높은 전단력을 낼 수 있고 구형화조직을 쉽게 얻을 수 있는 등의 장점은 있으나, 교반자의 마모, 불순물의 개입, 품질의 저하, 공정제어의 난이성, 경제성 등의 측면에서 제약이 있다. 또 교반자와 교반용기 사이에 형성된 제한된 공간으로 인해 슬러리의 유동성이 낮아 현실적으로 연속주조가 힘들다. 기계적교반법은 고상분율이 0.6이상이면 교반이 용이하지 않으며, 반대로 0.3이하이면 유동성은 개선되나 응고중에 수지상조직이나 과도한 입자성장의 가능성이 커진다.

3.1.2 Passive법

초기 연구자들은 반응고금속에서 얻어지는 미세조직에 주안점을 두었고, 기계적교반법에서 아주 양호한 구형의 비수지상조직이 나타나기 때문에 때때로 나타나는 산화물개재물, 교반자에서 떨어져서 나온 이물질, 용탕표면을 통한 공기의 취입 등에는 별로 관심을 두지 않았다. 그러나 기계적교반장치는 교반자를 회전시키는 장치가 필요하기 때문에 크고 복잡하였다. 따라서 그림 5 (b)에서 보는 바와 같이 냉각되는 금속관속에 구형 세라믹볼을 채워놓고 액상금속을 강제로 통과시키는 passive법을 개발하였다. 이 방법은 교반자에 의한 마모 및 이물질오염을 없앨 수 있으며, 교반자를 회전시키는 장치가 필요없기 때문에 기계적교반법에 비해 기계장치가 어느 정도 단순화되었으나, 주요한 공정변수인 전단속도를 조절하지 못하는 단점을 가지고 있다.

3.1.3 전자기적 교반법(Electromagnetic stirring)

반응용성형법을 사용하여 국방, 우주항공 및 자동차의 특수보안부품 등에 상업적으로 적용하기 위해서는 소재의 고품질화가 요구되어 기체, 산화물 및 비금속개재물과 다른 이물질의 제거의 필요성이 인식되었다. 이러한 요구에 부응하고 기계적교반법의 단점을 보완하기 위하여 일반 DC 주조법에서 수냉모ULD 주위에 유도전류를 흐르게 하여 이로 인한 전자기력으로 용탕을 교반하는 전자기적교반법이 개발되었으며, 그 개략도는 그림 5의 (c)와 (d)에 나타내었다. 전자기적교반법에는 전자기력의 발생방법에 따라 교류유도전자교반, 직류자장이용법, 회전자계이용법 등이 있으며, 이에 관한 많은 장치들이 최근까지도 특허로 발표되고 있다. 현재 전자기적교반장치는 수직 및 수평식 연속주조장치에 설치되어 직경 38-152mm의 미세한 조직을 가진 반응용성형용 알루미늄

합금 빌렛을 생산하고 있다.

그림 6은 그 한 예로서 수평식 연속주조장치의 수냉금형주위에 전자기교반장치를 설치하여, 텀다쉬의 정지상태인 표면 맨 아래쪽에 여과(filtering) 및 탈가스 처리된 용탕을 수냉금형속으로 흘러 보내서 금형벽 주위에 설치된 수냉통에 의해 열전달되어 응고가 일어나며, 응고점근처에 있는 합금은 금형속에서 필요한 전단작용을 발생시키는 이동자계에 의해 강력하게 교반되도록 하였다. 따라서 전자기교반법은 열추출속도와 전단작용을 정확하게 조절할 수 있어 반응용성형용 알루미늄합금 빌렛을 경쟁력있는 속도로 제조할 수 있다.

이 빌렛의 필수적인 요구조건은 미세한 결정립의 비수지상조직과 산화물, 비금속개재물 및 기포가 없어야 되며, 주조장치는 열추출속도/응고속도 및 전단작용을 조절가능하도록 특별한 관심을 가지고 설계되어야 한다. 이러한 전자기교반법에서의 주조공정변수는 전자기력(전단력), 용탕의 합금성분, 용탕온도, 용탕주입온도, 용탕주입속도, 냉각수온도, 냉각수유량, 윤회유유량속도, 탈가스설비, 여과기술, 금형의 열전도 등이며, 표 1은 실제 생산시의 공정조건을 보여주고 있다. 이러한 공정변수를 정확히 조절해야만 반응고빌렛의 품질을 일정하게 만족할 수 있는 빌렛특성을 얻을 수 있으며, 품질검사는 금속조직학적인 검사와 화학적검사를 통하여 합금성분, 고상형태, 결정립크기, porosity, 비금속개재물, 산화물 등이 규격검사가 이루어진다.

이와같이 전자기교반법은 gas, 불순물 및 산화물 등의 개입을 억제할 수 있고 정확한 전단력과 열의 제거를 예측 제어할 수 있어, 제조된 반응고 알루미늄합금에서 고상입자의 크기는 기계적교반법에 비해 매우 작은 약 30 μ m 정도까지 얻어졌으며, 그러므로 경쟁력있는 주조속도로 고품질의 반응고조직을 얻을 수 있다. 따라서 현재 상용화되고 있는 반응고금속 제조장치는 대부분 전자기교반법을 이용하고 있다.

3.2 SIMA(strain induced, melt activated)법

SIMA법은 그림 7에서 보는 바와 같이 입자의 구형화를 위해 고체상태의 합금을 열간 혹은 냉간 가공을 통해 충분한 소성가공을 가해준 후 고액공존온도로 가열하여 구형화된 조직을 얻는 방법으로 액상금속을 반응고영역으로 냉각시켜 얻는 것이 아니고 고상합금으로부터 반응고합금을 제조하는 기술이다.

이 방법은 전자기교반법을 이용하여 반응고합금의 소형빌렛(38mm, 1.5in이하)을 제조하기에는 값이 비싸고 또한 주조성이 없는 가공용 알루미늄소재는 hot crack에 매우 민감하기 때문에 전자기교반법으로 제조가 힘들다. 따라서 이러한 소재의 반응고금속을 제조하기 위해 1981년에 개발된 방법이다. SIMA법은 충분한 변형을 받은 재료를 반응고상태로 가열하면 조직이 아주 미세하고 균일하며, 비수지상의 구형조직으로 변태하게 되며, 조직변화는 재결정과정과 관련이 있는 것으로 생각되고 있으나 아직 명확하게 밝혀지지 않고 있다. SIMA법으로 제조된 합금봉의 반응용단조는 알루미늄, 마그네슘, 동합금 및 철계합금 등 대부분의 금속합금에 사용가능하며, 1983년이후 반응용가공용 소형 알루미늄빌렛과 동합금에 상용화되었다. SIMA법은 기술적으로는 더 큰 소재의 제조도 가능하나 제조비용이 전자기교반법에 비해 경쟁력이 없다.

3.3 결정립미세화제 첨가법

현재 반응고금속 제조방법은 30년전 MIT에서 발표한 고전적인 완전 구형고상입자의 미세조직을 가진 빌렛을 제조하는 것이 아니라 반응용성형을 하기 위하여 재가열시 고액공존상태에서 액상이 고상주위를 둘러싸고 있는 유용한 반응고조직으로 변태할 수 있으면 된다. 미세한 결정립을 가진 등축정조직은 응고특성상 미세편석이 존재하게 되어 결정립경계 부근에는 저용점합금이 존재하게 되어 고액공존구간으로 재가열시 조대화(coarsening)와 합체(coalescence)를 통해 재가열하는 6-8분동안 결정립경계의 부근은 액상이 되고 적당한 양의 액상이 고상사이에 존재하게 되어 덕소

트로픽 특성을 가질 수 있는 반응고가공에 적절한 미세조직으로 된다. 따라서 기존의 용탕처리나 주조법을 사용하여 미세한 결정립의 등축정조직을 가진 빌렛을 제조하여 반응고가공용 소재로 사용하고자 하는 방법이다.

따라서 미세화제 첨가법은 기존 설비를 그대로 사용할 수 있으나 Al7SiMg 합금과 같은 조성을 갖는 소재에 대해서는 조직미세화를 위해 상당히 많은 양의 첨가원소가 요구되는 단점이 있으며, 가공용 알루미늄합금소재에 대해서는 비교적 적은 양의 미세화원소를 첨가해도 충분한 효과를 볼 수 있기 때문에 주조성이 없는 가공용 소재의 반응고가공용 합금제조로는 매우 적절한 방법이라고 볼 수 있다. 최근에는 다이캐스팅에서 발생하는 봉형태의 비스킷부위를 반응용가공용 소재로 직접 사용하는 경우도 있다.

3.4 급냉용고법

용고속도가 빠를수록 입자가 미세하고 구형의 균일한 조직이 얻어진다는 점을 이용한 것으로 빌렛을 제조할 수 있는 급냉용고법이 이용되고 있으며, 대표적인 것으로 분말야금법 및 적층용고법 등이 있다. 따라서 급냉용고법은 기존 반응고가공용 합금 제조방법으로는 미세한 조직의 제조가 불가능한 합금의 제조에 효과적이다.

3.5 진동법

오래전부터 용고중인 용탕에 진동을 주거나 교반을 실시하면 주괴에서는 등축정영역이 확대되고 또한 결정이 미세화되는 것으로 알려져 있으며, 결정미세화는 용탕중에 정출된 결정이 진동에 의해 파괴되어 세분화되기 때문이라고 생각되어져 왔다. 진동에 의한 결정립미세화는 주형전체에 강한 진동을 주는 것보다는 탕면 주변만을 움직여주는 것이 효과적인 것으로 알려져 있으며, 용고 초기에 안정용고층이 형성되기 이전단계에 주어야 효과가 있다. 러시아에서는 DC 모듈드내의 용탕의 탕면에 초음파진동자를 설치하여 비수지상조직을 가진 직경 280mm 반응고가공용 빌렛을 제조하였으며, 그 개략도는 그림 8과 같다. 빌렛의 조직은 수지상과 비수지상이 혼합된 형태로 나타났으나, 재가열하여 반응고상태에서 디스토로픽 특성이 나타났다고 보고하였다.¹⁰⁾

3.6 분말교반법(Powder agitation casting)¹¹⁾

분말교반법은 Ti 합금으로 생체재료를 제조하기 위하여 개발된 반응고가공법이다. 일반적으로 Ti 합금은 고융점(약 1650℃)이며 도가니내화재료의 침식이 심하다. 그런데 Ti 합금에 Co나 Cu 원소를 첨가하면 액상선온도가 크게 떨어지고 고액공존구간도 확대된다. 따라서 각각의 분말을 혼합하여 냉간가공한 후 액상선온도에서 유지하면 확산에 의해 분말사이에는 부분용해가 일어나고 이때 교반을 실시하면 액상기지속에 50 μ m의 Ti 구형고상입자가 존재하는 반응고합금이 된다. 이 합금을 용고시켜 반응고성형용 소재로 사용한다. 분말교반법을 사용하여 반응고성형된 Ti 합금의 기계적특성은 기존 다이캐스팅 Ti 합금보다도 연신율은 5배, 강도는 20%정도가 향상되었다.¹²⁾

3.7 반응고가공용 소재의 리사이클

반응고성형품의 총 단가중 원소재비가 차지하는 비율이 50%정도이며, 현재 시판되고 있는 반응고금속은 일반 소재보다 20-30% 정도 비싸다. 이와같이 반응고성형용 모재 가격이 현재 비싸기 때문에 제품가격을 조절하기 위해서는 부품제조시 발생하는 biscuit, 런너 및 게이트부위는 리사이클링이 되어야 하며, 따라서 리사이클기술이 앞으로 핵심기술로 될 것으로 생각된다. 리사이클된 반응고알루미늄합금빌렛은 합금원소 Mg이 감소되고 수소가스와 산화물의 양이 증가하기 때문에 재용해시 Mg양의 보충과 효과적인 탈가스 및 용탕청정기술이 요구된다.¹³⁾

Buhler사에서는 A356/357합금의 게이트 및 런너를 리사이클하기 위하여 전자기교반장치가 설치

된 수평식 연속주조기를 제작하여 리사이클링 pilot 설비를 세웠으며, 그림 9는 연속주조기에서 사용한 DC mold의 개략도를 보여주고 있다. 이 리사이클링설비에서 주조속도가 5-25m/h로 낮을 경우 graphite mold를 사용하고, 주조속도가 30-50m/h로 높을 경우는 금속몰드를 사용하였다. 또한 평균결정립크기는 소재상태에서는 50 μ m이나, 재가열하면 65-90 μ m로 나타났다. 알루미늄필이나 아주 중요한 보안부품등은 1차모재를 사용하고, 리사이클링된 2차모재는 고압하우징이나 브레이크시스템부품을 제조하는데 사용가능하다.

4. 국내의 반응고소재 제조현황

반응고합금을 이용한 반응용성형(단조 및 다이캐스팅)법은 고품질의 알루미늄과 마그네슘부품에 적용되어 약 35%의 에너지절감, 부품중량감소, 부품의 고강도 및 고품질화, 치수정밀도와 표면상태 향상 등의 장점이 있어 특히 자동차업계에 많이 적용되고 있다. 과거에는 반응고금속의 상업적인 공급이 이루어지지 않아 반응용성형법의 개발에 어려움이 있었으나, 현재에는 몇몇 알루미늄제조업체에서 반응고금속을 상업적으로 판매하고 있으며, 향후 반응용성형에 의한 부품시장이 계속 성장하고 있어 더 많은 업체에서 소재개발 및 판매를 검토하고 있다.^{14,15)}

현재 반응고금속의 제조방법은 대부분 전자교반장치가 부착된 연속주조설비에서 봉형태로 제조되고 있으며, 각 회사마다 여러 가지의 교반장치나 방법에 대한 특허권을 가지고 독자적으로 제조하고 있다. 세계적으로 반응고알루미늄소재를 제조하고 있는 업체는 Alusuisse-Lonza 및 Buhler(Switzerland), Stampal(Italy), Efu GmbH(Germany), Aluminium Pechiney(French), SAG(Austria), Ormet(USA), Alumax(USA), Northwest Aluminium(USA) 등이 있으나, 대부분 자체회사에서 반응용성형품을 제조하는데 사용하고 있고, 생산판매는 Aluminium Pechiney와 SAG사가 유럽에서, Ormet와 Northwest Aluminium가 미주지역에 상업적으로 공급하고 있는 실정이다. 아시아에서는 Aluminium Pechiney사의 자회사인 일본 Pechiney사가 모기업에서 제조된 빌렛을 판매하고 있다. 국내에서는 반응고금속제조나 반응고성형품이 제조되었다는 보고는 없으며, KIST, KIMM 및 부산대에서 기초연구를 수행하고 있는 실정이다.⁴⁾

해외의 반응고금속 제조업체의 현황을 살펴보면, Missouri주 Louis에 본부가 있는 Alumax Inc.의 100%자회사인 AEMP(Alumax Engineered Metal Processes)에서는 Alumax에서 특허권을 가지고 있는 반응용단조법을 사용하여 연간 5000만파운드의 부품을 제조할 수 있는 공장을 Tennessee주 Jackson에 7500만\$을 들여 건설하였으며, 현재 자동차회사에 전면 또는 후면의 공기정화컴프레샤헤드를 생산 납품하고 있다. 이를 위한 소재제조는 Washington주 Ferndale에 있는 Alumax's Intalco에서 두 대의 60,000 파운드용 킬링유지로에서 전자교반법을 이용한 6개와 8개 strand용 수평식연속주조설비에서 6" 빌렛을 16ft로 절단하여 공급하고 있다.

스위스 Chippis에 있는 Alusuisse-Lonza Services Ltd.는 전자교반장치가 부착된 2개 strand짜리 수평식 DC연속주조설비(그림 6)에서 3-4인치 반응고 A356합금 빌렛을 제조하여 자체 가공설비에서 사용하고 있다. Mold중심부에서의 자속밀도는 250-260Gauss정도이었으며, 결정립미세화제 AlTi₂B₂를 첨가하여 빌렛의 평균결정립크기 100 μ m, 편차는 30 μ m이다.

이탈리 Caselette에 있는 Stampal S.p.A.에서는 수직형 반응고주조설비를 설치하여 A356, 357 및 AlSi5Cu3Mg합금을 직경 .90-110mm, 길이 최고 4000mm로 제조하고 있다. 독일 Simmerath에 있는 EFU GmbH에서는 수직형 연속주조장치의 수냉몰드 주위에 전자교반용 코일을 설치하여 회전자계에 의한 교반을 실시하여 직경 75-110mm의 AlMgSi1, AlSi7Mg합금을 1994년봄부터 생산하고 있으며, 그림 10은 수직형 연속주조장치를 그림 11은 전자교반장치와 수냉몰드를 개략적으로 보여주고 있다. 현재 대구경빌렛제조와 다른 합금종류의 빌렛제조 및 소구경에 적당한 수평식연속주조설비개발에 연구를 집중하고 있다. 오스트리아 Lend에 있는 Salzburger Aluminium AG에서는 전자교반법을 사용한 수평식 연속주조장치에서 A356/357합금의 120 μ m 고상입자크기를

가진 직경 3", 4" 및 5" 빌렛을 제조하여 자체 다이캐스팅기계에서 제품생산하고 있다. Aluminium Pechiney사는 linear motor를 이용한 전자교반장치를 개발하여 특허권을 가지고 있다. 이 전자교반장치는 DC 주조장치의 hot top에 있는 용탕회전을 torus형태의 회전을 일으키도록 되어있다(그림 5(c)). 교반실내의 이런 용탕흐름으로 핵생성된 응고핵은 hot top내의 고온의 용탕과 접촉하여 부분적으로 재용해되고 고액계면전방에 침적되지 않는다. 직경 3", 4", 5" 및 6" 의 A356/357 및 AlSi6Cu3Mg 반응용성형용 합금을 프랑스 Venthon공장에서 제조하여 상품명 ALTHIX로 판매하고 있으며, 과공정 Al-Si합금인 A390의 반응용성형용 합금에 대한 연구개발을 끝내고 현재 생산준비중에 있다고 보고하고 있다.(표2) 미국 Ohio주 Hannibal에 있는 Ormet는 Aluminium Pechiney사로부터 특허권을 사들여 1996년 8월 1500만\$을 투자하여 Velvetflow라는 상품명으로 직경 3" 및 4" A356/A357합금을 북미지역에 공급하고 있다. 앞으로는 5", 6" 짜리도 제조 공급할 예정이다. 스위스의 Buhler A.G.는 반응고합금의 다이캐스팅설비를 개발하여 판매하면서 런너와 게이트 등의 비스킷트부를 재활용할 수 있는 리사이클링설비를 전자교반장치를 부착한 수평식 연속주조설비를 개발하여 공급하고 있다. 이 설비에서는 결정립크기 50 μ m인 A356/357합금을 직경 3" bar 형태로 제조할 수 있다.³⁾ 이와같은 해외의 반응고금속 제조업체의 현황을 요약하면 표 3과 같다.

마그네슘합금의 경우 Thixomat Inc.가 몇 년동안 사출성형장치에서 사용될 수 있는 독특한 마그네슘칩과 펠렛을 공급하고 있으며, Norsk Hydro사에서는 최근 연속주조법에 의한 반응고가공용 빌렛을 개발하였으나, 아직 상업적인 판매는 하고 있지 않지만 반응고가공에 적절한 것으로 판단되고 있다.

6. 결 론

오늘날 반응용성형법으로 고품질의 부품제조가 가능하며 다이캐스팅법보다도 가격경쟁력이 있는 것으로 판단되고 자동차업계 특히 Big 3에서의 반응용성형품을 채택함에 따라 주단조업계에서의 공법전환이 급속히 이루어지고 있다. 따라서 국내 주단조업계의 많은 관심과 특히 자동차업계에서의 지속적인 투자가 기대된다.

반용용성형법은 재가열시 덕스트로픽 특성을 가질 수 있는 미세한 등축정조직을 가지는 반응고금속 소재의 상업적인 공급에 크게 의존하고 있다. 과거에는 반응고금속의 상업적인 공급이 이루어지지 않아 반응용성형법의 개발에 어려움이 있었으나, 현재에는 몇몇 알루미늄제조업체에서 반응고금속 소재를 상업적으로 판매하고 있으며, 각 회사마다 여러 가지의 교반장치나 방법에 대한 특허권을 가지고 독자적으로 제조하고 있다. 따라서 국내에서의 반응용성형용 소재를 제조하기 위해서는 소재제조방법 및 장치에 관한 특허권의 획득이 우선적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다. 또한 소재를 구입하여 사용하더라도 현재 소재가격이 다소 비싸기 때문에 다른 주조법과 경쟁력을 가지기 위해서는 비록 스크랩이 적게 발생되지만 리사이클된 2차소재의 사용이 요구되고 있어 리사이클링기술의 개발도 요구되고 있다.

또한 유변학적 특성을 조직과 연계시킨 구성방정식의 도출, 전자계에 의한 응고조직변화에 관한 연구 등의 기초연구에서부터 교반과 냉각속도의 적절한 제어, 실험장치에 사용되어질 재료의 선정, 고상율의 연속제어기술은 반응고소재의 연속제조기술을 위한 필수과제이다. 특히 현재 사용되고 있는 전자기교반장치가 설치되는 수평식 연속주조장치는 간접냉각방식의 연속생산이 아니라 단속적으로 생산되고 있어 수평식 연속주조기술 및 모듈드설계기술도 생산적인 측면에서 매우 중요한 기술로 이에 대한 연구가 필수적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다.

7. 참고문헌

- 1) D.B.Spencer, R.Mehrabian, and M.C.Flemings : Metallurgical Transactions, 3(1972), p.1925-32.
- 2) M.C.Flemings : Metallurgical Transactions B, 22B(1991), p.269-293.
- 3) A.I.Nussbaum : Light Metal Age, June(1996), p.6-22.
- 4) S.P.Midson and K.Brissing : Modern Casting, February(1997), p.41-43.
- 5) M.P.Kenney et. al : Metals Handbook 9ed., Vol. 15, p.327-338.
- 6) H.I.Lee : Ph.D. Thesis, University of Sussex, Sussex, U.K., 1982.
- 7) P.A.Joly and R.Mehrabian : J. Mater. Sci., 11(1976), p.1393-1418.
- 8) H.K.Moon : Ph.D. Thesis, MIT, Cambridge, MA, 1990.
- 9) D.H.Kirkwood and P.Kapranos : Proc. 4th Int. Conf. on Semi-solid processing of Alloys and Composites, The University of Sheffield, 19-21 June(1996), Sheffield, England, Ch.4, p.153-202.
- 10) V.I.Dobatkin and G.I.Eskin : Proc. 4th Int. Conf. on Semi-solid processing of Alloys and Composites, The University of Sheffield, 19-21 June(1996), Sheffield, England, p.193-196.
- 11) J.V.Wood and B.Toloui : B. Proc. Conf. on Designing with Titanium, Institute of Metals, 1986, p.50-57.
- 12) D.H.Kirkwood and P.Kapranos: Metals and Materials, January(1989),p.16-19.
- 13) K.P.Young : Proc. North American Die Casting Conf., Indianapolis, June 19(1995).
- 14) M.Kikuchi, M.Saito, and S.Matsuno : アルトピア,12(1996), p.9-15.
- 15) R.Shibata et. al : Proc. 4th Int. Conf. on Semi-solid processing of Alloys and Composites, The University of Sheffield, 19-21 June(1996), Sheffield, England, p.296-300.

Table and Figure captions

Table 1. Typical parameters used for the different Al alloys in an electromagnetic stirring method.⁹⁾

Table 2. Mechanical properties of semi-solid Al billet(ALTHIX) produced by Aluminium Pechiney

Table 3. Al raw materials producers and suppliers for SSM.

Fig. 1. Schematic illustration of evolution of structure during solidification with vigorous agitation: (a) initial dendritic fragment, (b) dendritic growth, (c) rosette, (d) ripened rosette, and (e) spheroid.²⁾

Fig. 2. Effect of revolution rate of stirrer on primary particle size.⁷⁾

Fig. 3. Viscosity vs shear rate for Al-6.5 wt pct Si alloys at 0.4 fraction solid. Sketches are of microstructures corresponding to the viscosity measurements.⁸⁾

Fig. 4. Some typical viscosities.

Fig. 5. Stirring methods investigated in continuous rheocasting applications and examples of industrial or trial use.⁹⁾

Fig. 6. Horizontal billet casting with EM-stirring.⁹⁾

Fig. 7. Schematic diagram of SIMA process.⁹⁾

Fig. 8. Diagram of ultrasonic melt treatment in the mold upon continuous casting of ingots from light alloys; (1) ultrasonic source (2) ultrasonic tool (3) mold (4) ingot (5) holding furnace¹⁰⁾

Fig. 9. Mold design of horizontal continuous casting for recycling of semi-solid Al ingot⁸⁾

Fig. 10. Vertical continuous rheocasting facility for casting aluminium and copper alloys.⁹⁾

Fig. 11. Continuous rheocasting process in the mould and electromagnetic stirrer section, with data on stirrer and hydraulic caster setpoint ranges.⁹⁾

Table 1. Typical parameters used for the different Al alloys in an electromagnetic stirring method.⁹⁾

Alloy	Billet Dia. (mm)	Casting speed (mm/min)	Water flow (l/min)	Lubricant quantity (ml/h)	Melt temp. (°C)	Stirring device current (A)
A356	85	360	50	25	665±5	17
AA5754	85	310	50	25	665±5	18
AA6081	85	450	50	25	700±5	20
AA7075	85	350	50	25	670±5	17

Table 2. Mechanical properties of semi-solid Al billet (ALTHIX) produced by Aluminium Pechiney

Alloys	HT	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Production	ALTHIX model
AlSi7Mg0.3Sr (A356)	T6	220-240	290-320	13-19	3", 5", 6" bar	67S
AlSi7Mg0.6Sr (A357)	T6	280-300	340-350	9-11	3", 5", 6" bar	67S1
	T5	200-210	270-280	9-11		
AlSi6Cu3Mg	T6	310-330	400-410	4-7	3", 4", 6" bar	86S

Table 3. Al raw materials producers and suppliers for SSM.

Company	Location	Alloy	Size	Process	Remarks
Alumax's Intalco	Ferndale Washington		6"	EM, H	6 and 8 strand
Alusuisse-Lonza	Chippis Switzerland	A356	3-4"	EM, H	2 strand 100±30µm
Stampal S.p.A.	Caselette Italy	A356/357 AlSi5Cu3Mg	90-110 mm	EM, V	L 4000mm
Efu GmbH	Simmerath Germany	AlMgSi1 AlSi7Mg	75-110 mm	EM, V	
SAG	Lend Austria	A356/357	3", 4", 5"	EM, H	120µm commercial supplier
Pechiney	Venthon French	A356/357 AlSi6Cu3Mg A390	3", 4", 5", 6"	EM, V	Althix, patented commercial supplier
Ormet	Hanibal Ohio	A356/357	3", 4"	EM, V	Velvetflow, patent by Pechiney commercial supplier
Buhler	Switzerland	A356/357	3"	EM, H	Recycling
Northwest Aluminium	USA				commercial supplier in America

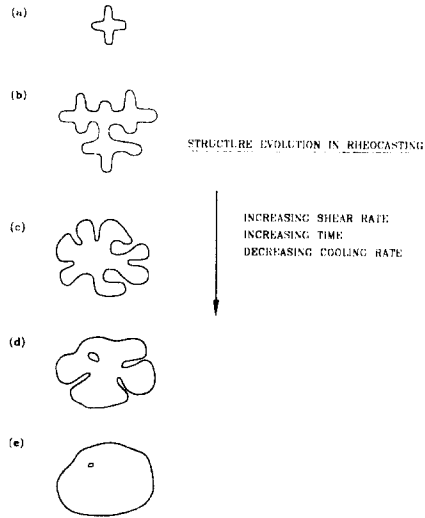


Fig. 1. Schematic illustration of evolution of structure during solidification with vigorous agitation: (a) initial dendritic fragment, (b) dendritic growth, (c) rosette, (d) ripened rosette, and (e) spheroid.²⁾

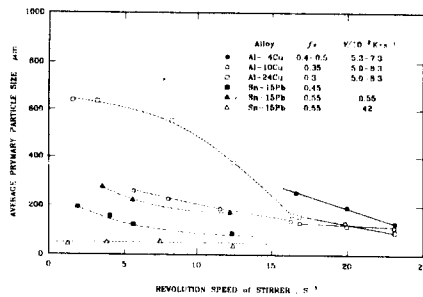


Fig. 2. Effect of revolution rate of stirrer on primary particle size.⁷⁾

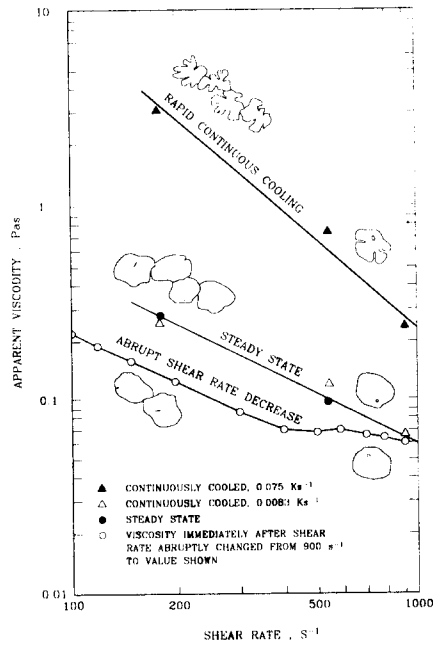


Fig. 3. Viscosity vs shear rate for Al-6.5 wt pct Si alloys at 0.4 fraction solid. Sketches are of microstructures corresponding to the viscosity measurements.⁸⁾

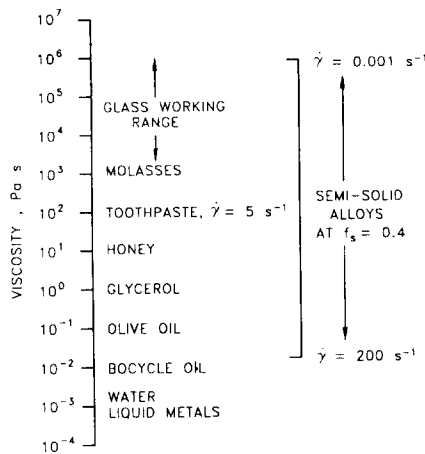


Fig. 4. Some typical viscosities.

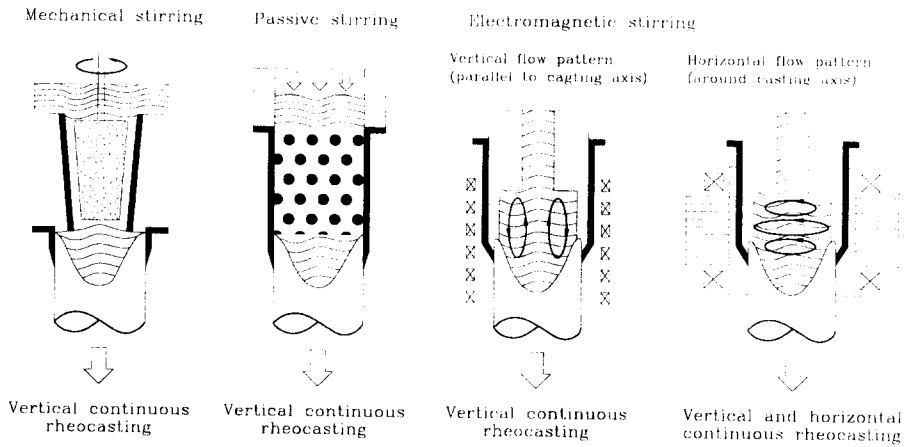


Fig. 5. Stirring methods investigated in continuous rheocasting applications and examples of industrial or trial use.⁹⁾

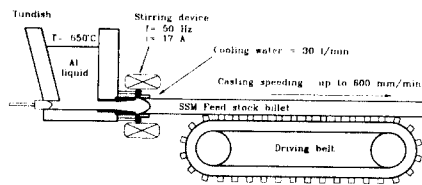


Fig. 6. Horizontal billet casting with EM-stirring.⁹⁾

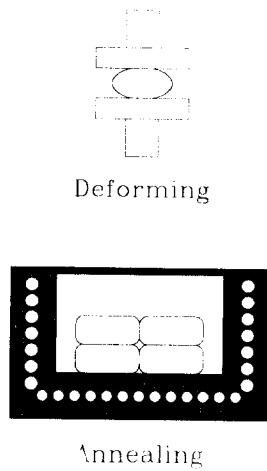


Fig. 7. Schematic diagram of SIMA process.⁹⁾

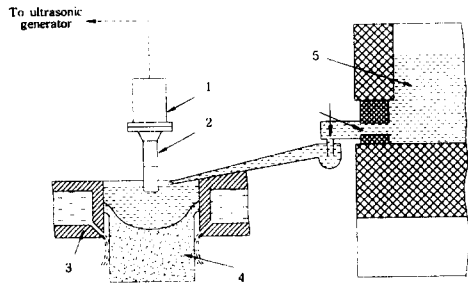


Fig. 8. Diagram of ultrasonic melt treatment in the mold upon continuous casting of ingots from light alloys; (1) ultrasonic source (2) ultrasonic tool (3) mold (4) ingot (5) holding furnace¹⁰⁾

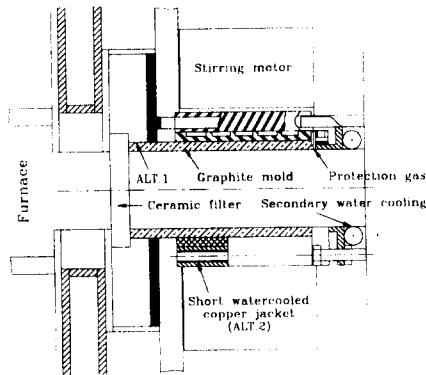


Fig. 9. Mold design of horizontal continuous casting for recycling of semi-solid Al ingot⁸⁾

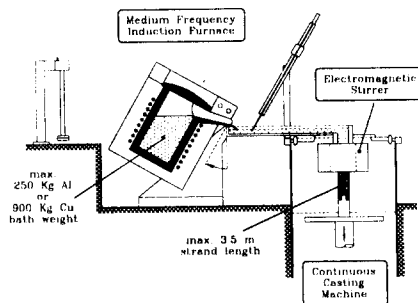


Fig. 10. Vertical continuous rheocasting facility for casting aluminium and copper alloys.⁹⁾

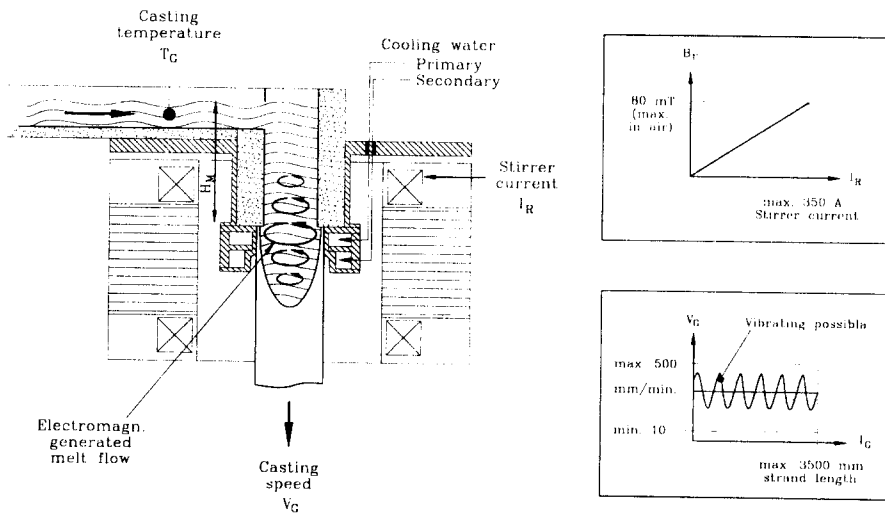


Fig. 11. Continuous rheocasting process in the mould and electromagnetic stirrer section, with data on stirrer and hydraulic caster setpoint ranges.⁹⁾