

技術資料

Al기 합금의 급냉응고법과 그 응용

沈東燮*, 崔正喆*, 朴翊昊**

Rapid Solidification Processes and Its Application to Aluminium Alloys

D. S. Shim*, J. C. Choi*, I. M. Park**

1. 서론

최근 급냉응고법에 의한 새로운 재료의 개발 및 연구가 각국에서 활발히 진행되고 있다. 이러한 급냉응고법은 기존의 ingot metallurgy법에 의한 평형응고법으로는 얻지 못하는 초미세조직 혹은 비정질(amorphous)이 얻어지며, 용질원소의 편석이 최소화 또는 저지되므로 조대한 금속간화합물의 형성이 저지될 것으로 기대된다. 또한 높은 응고 속도에 의한 고용도의 증가로 합금화에 보다 많은 자유가 주어지므로 우수한 성질의 합금재료를 개발하는데 유용하다. 특히 aluminium 합금계는 비정질이 거의 될 수 없고 초미세조직의 응용이 고려되며, 일반적인 평형응고법으로 1at%의 낮은 고용도밖에 얻지 못하는 합금계에 있어서도 급냉응고법에 의하여 제조하는 경우 표 1에 나타낸 것처럼 상당히 높은 고용도를 얻게되므로 고장력화등 합금설계의 폭이 그만큼 확장되는 잇점이 있다. 또한 재료의 결정립 및 정출화합물의 미세화를 꾀할 수 있어 기존의 방법으로는 얻지 못했던 새로운 재료의 개발이 가능하게 됐다.

본 학회지의 1989, Vol 9, No. 1, No. 4 및 No. 5에 각각 '급속응고법에 의한 박판주조기술', '결정형 급속응고의 기초적이론'과 '육상 차량용 급속응고 알루미늄합금'에서 박판주조기술, 급속응고이론 및 급속응고기술의 육상차량용의 응용에 대한 언급이 있으므로, 본 자료에서는 지금까지 개발된 aluminium 합금계의 급냉응고법중에서 급냉분말제조법과 급냉박막제조법을 중심으로한 제조

법의 소개와 그 특성을 고찰해 보기로 한다. 더불어 그 응용범위에 대하여 개괄적으로 언급하기로 한다.

2. 급냉응고 방법

급냉응고를 얻는 일반적인 방법은 응용금속으로부터 열방출을 효과적으로 촉진시키기 위하여 응용금속을 냉매에 순간적으로 접촉시키는 방법들이다. 이러한 방법들을 제조된 시편의 형태에 따라 분류하여 보면 급냉분말을 제조하는 방법들, 급냉박막형태로서 얻어지는 방법들과 그외의 방법들로서 구분될 수 있으며 본 자료에서는 앞의 두방법에 대하여 고찰하기로 한다. 그림 1에 기존의 평형응고법과 급냉응고법에 있어서의 냉각속도의 차이를 dendrite arm spacing으로서 나타내었다. 또한 각 응고방법에 있어서의 냉각속도의 범위를 표 2에 나타내었다.²⁾

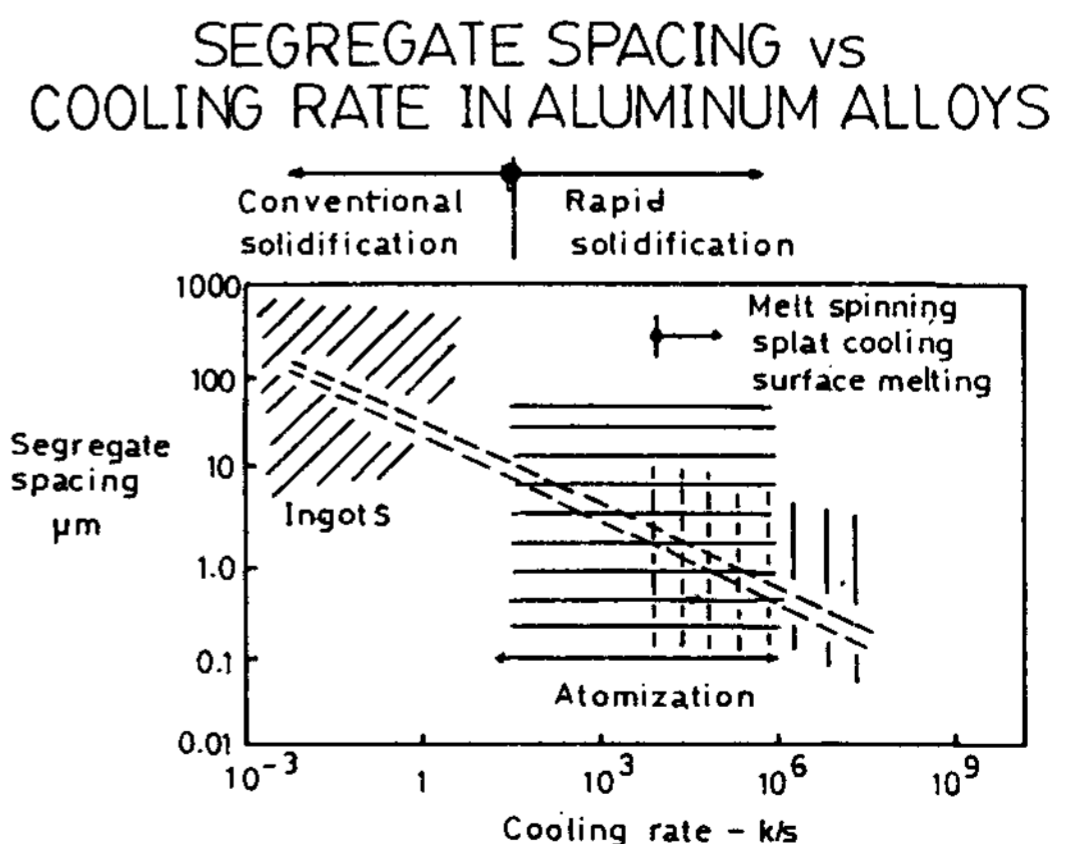


그림 1. 각 응고방법에서 주상정기지 간격으로 측정된 편석거리대 냉각속도

* 아주대학교 재료공학과
** 부산대학교 금속공학과

표. 1 Al 이원합금계의 평형응고와 급냉응고시의 고용한 (at%)

Solute	Equilibrium		Maximum Extended Solubility
	Maximum Solubility	Ce or Cp ^a	
Eutectic			
Zn	66.4	88.5	38-43.5
Ag	23.8	37.0	25-40
Mg	16.3	36.4	36.8-40
Cu	2.5	17.5	17-18
Si	1.6	12.0	10-16
Mn	0.9	0.95	6-10
Fe	~0.02	0.9	4-6
Co	<0.01	0.45	0.05-5
Ni	~0.02	2.8	1.2-7.7
Ce	~0.01	2.6	1.9
Peritectic			
Ti	0.6	0.06	0.2-2
Cr	0.4	0.19	5-7
V	0.25	0.05	1.4-2
Zr	0.09	0.03	1.2-1.5
Mo	0.07	0.03	1.0-1.5
W	0.02	0.01	0.9-1.9

^aCe=eutectic composition.

Cp=peritectic composition

표. 2 각 응고공정의 냉각속도범위

Cooling Rate (K / s)	Production Processes	Dendrite Arm Spacing (μm)
10 ⁻⁴ ~10 ⁻²	Large castings and ingots Small castings and ingots, continuous castings, die castings, strip castings, and coarse powder atomization.	5000~200
10 ⁻² ~10 ³		200~5
10 ³ ~10 ⁹	Fine powder atomization, melt spinning, spray deposition, electron beam or laser surface melting.	5~0.05

2-1. 급냉분말의 제조법

Aluminium합금의 급냉응고법에 대한 많은 연구 개발이 급냉응고분말의 제조에 대하여 이루어지고 있다. 이는 급냉응고법 자체보다는 최종적으로 얻어진 급냉응고분말을 이용하여 항공기용재료등의 사용에 적합하게 하는 분말야금법으로의 관심이 더욱 집중되고 있다. 이런 급냉분말의 제조법

으로는 여러가지방법이 있으나 여기에서는 기체분무법(Gas Atomization)과 원심분무법(Centrifugal Atomization)을 중심으로 고찰해본다.

2-1-1. 기체분무법(Gas Atomization)

기체분무법에는 사용하는 기체의 종류에 따라 공기분무법, 불활성기체분무법으로 또 분무기체의

압력에 따라 고압gas분무법, 중압gas분무법, 진공분무법으로 나눌 수 있다. 또한 용탕의 유출상황에 따라 분류해 보면, 자유공간으로 유출된 용탕을 분무하는 자유류분무법 (Free fall or Open type), 용탕유출관 출구부에서 바로 분무하는 구속류분무방식 (Confined or Closed type)과 여기에 shock wave generater를 이용한 초음속기체분무법 (USGA, Ultrasonic Gas Atomization)으로 분류할 수 있으며(그림 2 참조) 분무방향의 상태에 따라 아래방향, 윗방향, 수평방향으로 각각 분류할 수 있다.³⁾

4)

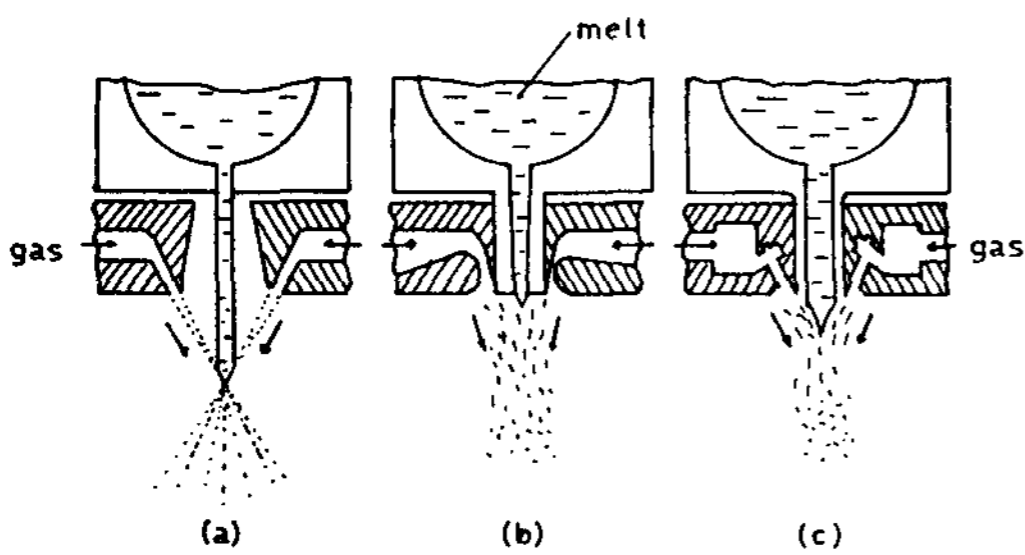


그림 2. 아래방향으로의 gas분무법

- (a) 자유류 분무방법
- (b) 구속류 분무방법
- (c) 구속류 분무방법(USGA)

이러한 Gas분무법에서는 급냉효과를 얻기 위하여 될수록 미세한 분말을 얻는것이 필요하다. 그러나 경제적인 이유로 자유류분무방식에 중압기체분무법 (Gas 압력은 1-4MPa 정도)을 혼용한 방법이 많이 쓰인다. 이 방법에는 일반적으로 입자의 크기는 상당히 넓은 범위로 얻어지며, 입자의 형상은 상당히 불규칙하며 산화피막이 덮이는 상태로 얻어진다고 보고된다.⁵⁾ 사진 1에 gas분무법에 의하여 얻어진 미세한 powder를 나타내었다.¹⁵⁾

한편 보다 미세하고 균일한 입자를 얻기 위해서는 통상 초음속기체분무법 (USGA) 및 불활성기체 (Ar, He, etc)를 이용한 고압기체분무법 (Gas 압력은 4-20MPa 정도)을 이용한 연구가 진행되고 있다.^{6) 7)} 이 경우 자유류분무법보다는 구속류분무법이 채용되고 있다. 그러나 이러한 방법은 공정 제어가 용이하지 않으며, 용탕에 균일한 압력이 걸리지않는 등의 단점이 있다. 이 방법으로 최적화된 조건에서는 50 μ m 정도의 입자크기가 얻어진다.

한편 aluminium은 상당히 활성이 크므로 산화피

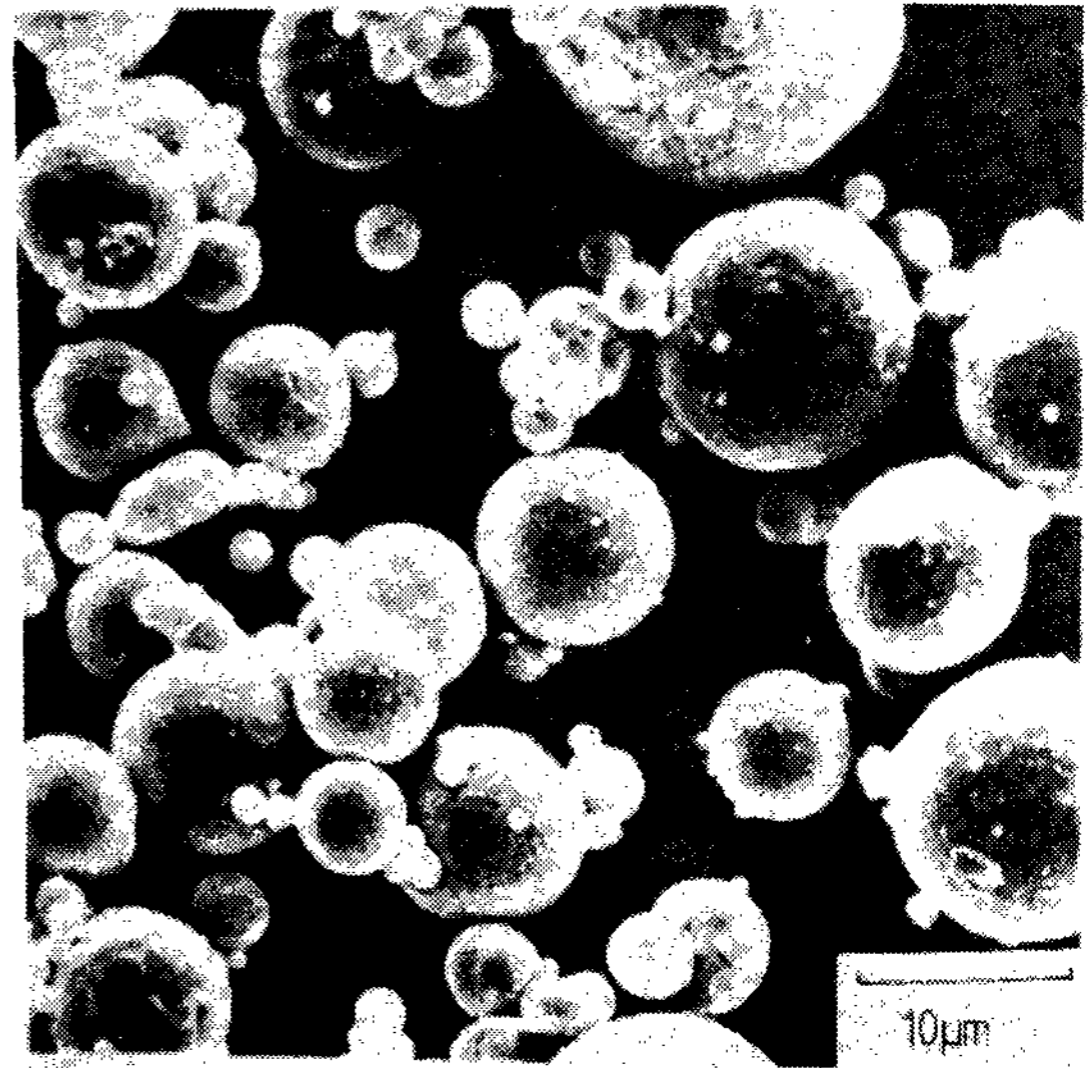


사진 1. 고압 gas 분무법에 의하여 제조된 Al-Li-Cu-Mg-Zr 급냉응고 합금 분말의 SEM사진

막이 용이하게 생성되고 또한 aluminium의 미세한 입자는 폭발성이 있으므로 취급시 세심한 주의가 요구된다. 생산공정에서 일정한 입도분포의 깨끗한 분말을 얻기 위해서는 기체의 양과 금속의 양을 독립적으로 일정히 조절해 주어야 하며, 용탕 온도의 일정한 유지 및 적절한 용탕온도(용질손실의 방지), 그외 분무조건의 최적화, 용탕오염의 방지 등이 요구된다.³⁾

2-1-2. 원심분무법 (Centrifugal Atomization)

원심분무법에서는 연속적인 용탕의 흐름을 원심력을 이용하여 분쇄시킴과 동시에 급냉분말입자가 형성된다. 일반적인 원심분무법에서는 빠르게 회전하는 도가니, 판 또는 디스크로부터 용융된 금속이 방울로서 분무되어 나온다. 방울은 수집장치내에서 순간적으로 냉각되거나, 회전캐리어 (Rotating carrier)에 떨어지는 경우 gas에 의해서 냉각된다. 그림 3에 원심분무법을 간단한 그림으로 나타내었다.⁸⁾

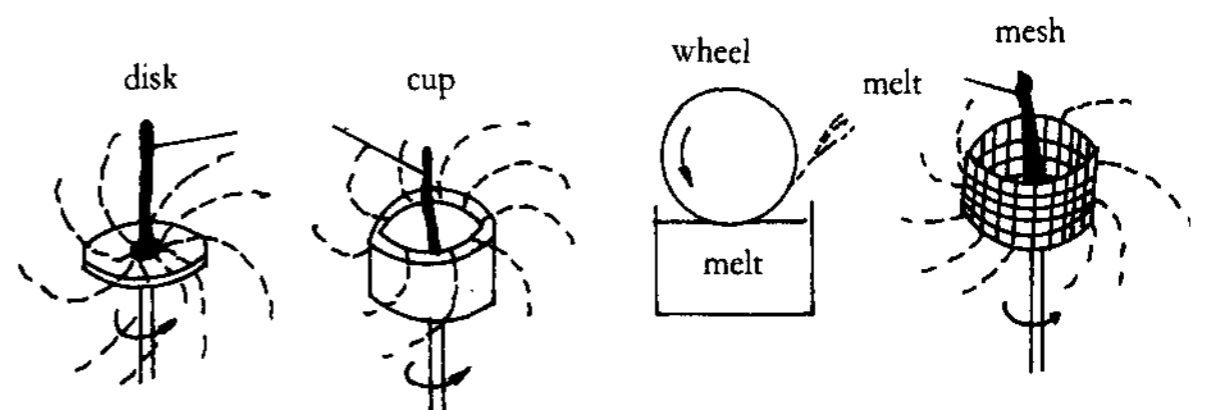


그림 3. 전형적인 원심 분무법들

각 입자의 모양은 구형에서 플레이크(Flake)상 태까지 다양하며, 입자의 크기는 대략 $200\mu\text{m}$ 로 얻어진다. 10^4K/s 이상의 급냉을 실현하기 위해서는 He gas 등의 사용이 필요하고, 장치 및 운전비가 높으며 디스크 표면의 거칠기 등으로 구조용 aluminium 합금용으로는 실용적인 방법이 아닌 것으로 생각된다.

2-2. 급냉박막제조법

급냉응고된 박막을 얻는 일반적인 방법은 용융 금속으로부터 효과적으로 열방출시키기 위하여 열전도성이 높은 금속에 용융금속을 순간적으로 접촉시키는 것으로, aluminium 합금에서는 냉매 금속으로 Cu 합금을 주로 사용한다. 이러한 방법들중에서 순간적으로 금속표면을 용융시킨 후 응고시키는 surface melting 법(정확히는 박막의 제조가 아닌 표면처리법의 일종이나)과 일정한 흐름의 용융금속을 회전하는 single 또는 twin roll에 접촉시켜 급냉응고시키는 회전 roll 법, 용탕의 방울을 냉매에 순간적으로 접촉시켜서 얇은 박막을 얻는 splat quenching 법등을 중심으로 고찰하기로 한다.

2-2-1. 회전 roll 법

이 방법은 연속적인 흐름을 가진 용융금속이 빠르게 회전하는 roll에 접촉되어 얇은 ribbon 형태의 시편이 얻어진다. 이 방법은 회전 roll의 형태에 따라 single roll 법, twin roll 법으로 대별된다. 그림 4에 회전 roll 법을 간단한 그림으로 나타내었다.

Single roll 법은 용융금속의 연속적인 흐름을 상당히 빠른 속도로 회전하는 single roll 위에 떨어

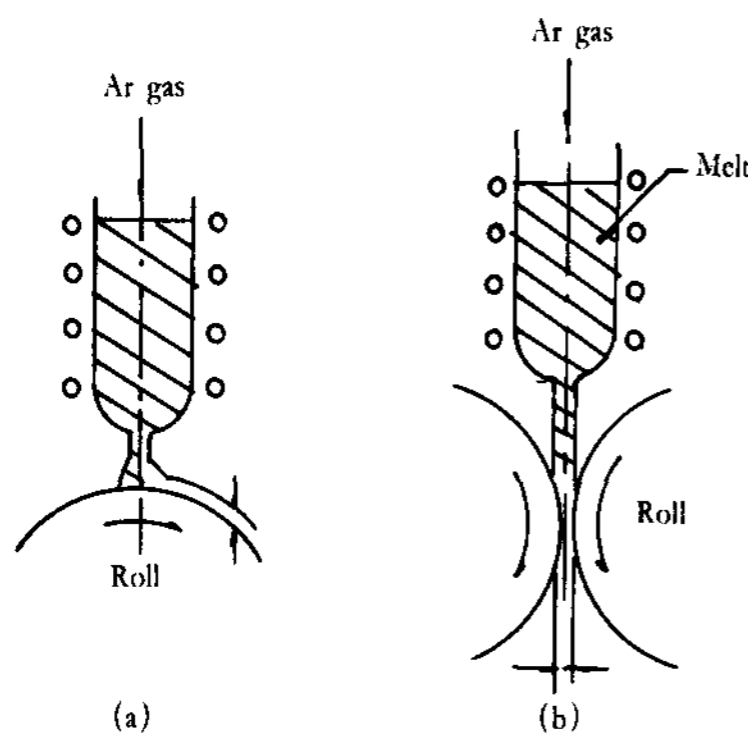


그림 4. 회전 roll 법 (a) single roll 법
(b) twin roll 법

뜨려 폭이 수 mm 내지 10cm 정도이고, 두께가 수십 μm 인 ribbon 형태의 시편을 얻는다.^{9) 10)} 사진 2에 single roll 법으로 얻어진 ribbon의 단면 사진을 나타내었다. 이 방법은 다른 방법에 비하여 빠른 냉각속도(10^6K/s 정도)를 얻는다는 장점이 있으나 최종생산품을 얻기 위해서는 ribbon을 부수는 후처리를 행해야 하는 등의 고려가 필요하다. 분사 방식에 따라 free jet melt-spinning 과 planar flow casting 으로 나누기도 한다.¹¹⁾ (그림 5 참조)

Twin roll 법은 용융금속의 흐름을 회전하는 두 개의 roll 사이의 틈으로 흐르게하여 순간적인 급냉을 얻는다. 시편의 형태는 single roll 법에서와 같이 ribbon 형태로 얻이며, single roll 법보다는 ribbon의 양면이 미려하다. 이 방법에 의하면 ribbon의 폭은 비교적 넓으나 얇은 두께를 얻는데는 어느정

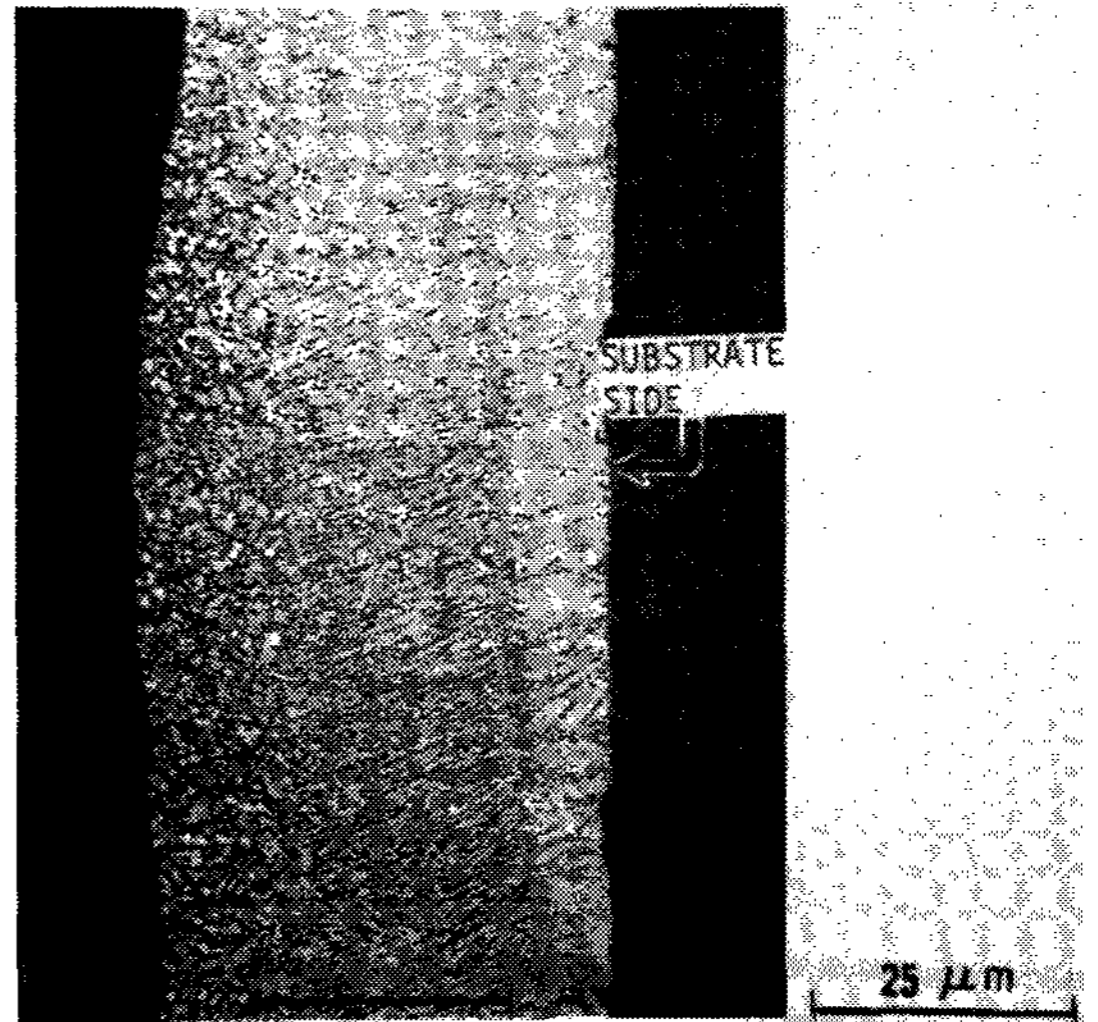


사진 2. Single roll 법에 의하여 제조된 Al-Li-Cu-Mg-Zr 합금의 급냉응고된 Ribbon

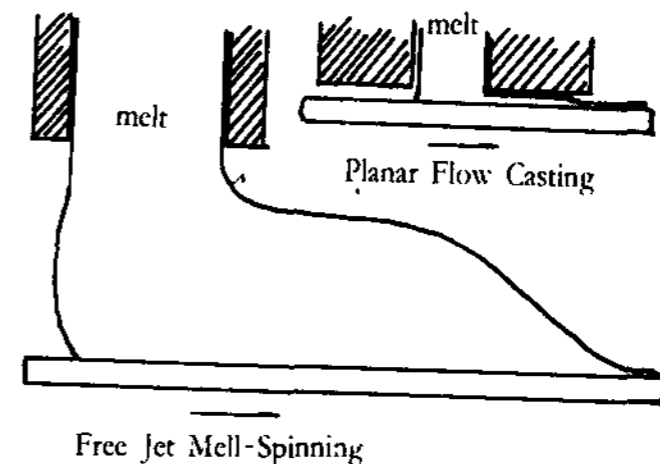


그림 5. Single roll metal spinning 법에 있어서의 2가지 형태

도 한계가 있다. 이때 얻어지는 냉각속도는 $10-10^4$ K/s 정도이며 대략 0.5~5mm 두께의 광폭 제조용으로 적합한 방법이다.

2-2-2. Splat Quenching법

그림 6에 이 방법의 원리를 간략하게 표현하였다. 용융금속의 방울들이 준비된 회전하는 single roll에 떨어지는 순간 single roll법과 비슷한 원리에 의하여 급냉응고된 flake 형태로 시편이 얻어다. 각 flake의 길이는 수 mm~수십 mm, 너비는 수 mm 정도이며, 수십 μ m 정도의 두께를 가진다고 보고된다.¹²⁾

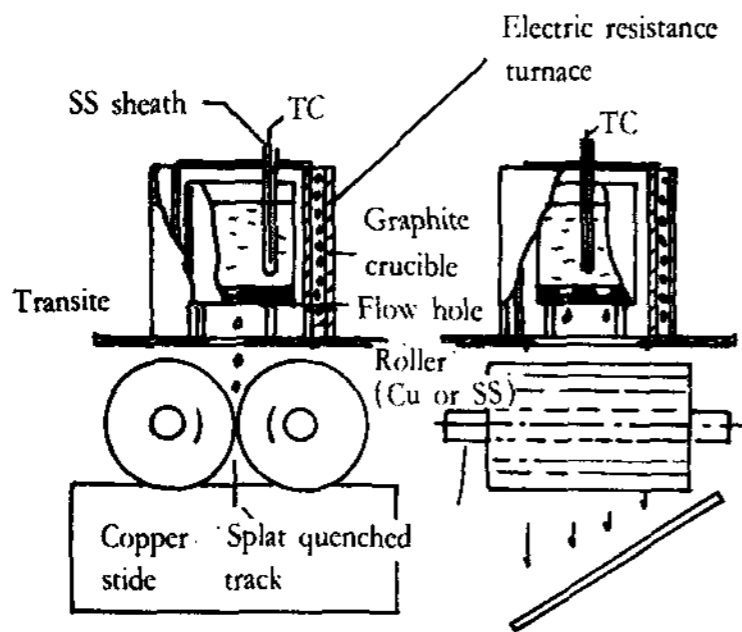


그림 6. splat quenching 장치
 SS: Stainless steel
 TC: Thermocouple

2-2-3. Surface Melting법

엄밀히는 급냉박막제조라기 보다는 표면처리법의 일종으로 내마모성, 내식성, 내열성 등의 향상을 주목적으로하는 aluminium합금의 표면개량에 주로 쓰인다.¹³⁾ 이 경우 laser 및 electron beam을 aluminium 합금의 표면에 조사하여 타원소를 피복한 표면층을 용해하여 급냉응고표면층을 얻는 방법과 표면(일반적으로 1μ m 이하)에 타원소의 ion을 주입하여 준안정상을 형성하는 방법이 있다. 이 방법은 비교적 고가의 장비들이 이용되므로 실용화에 많은 어려움이 있다.

한편 분말제조후의 가공공정도 매우 중요하나 그 내용이 광범위하고 응고공정이후의 과정이므로 여기서는 생략한다.

3. 급냉응고된 aluminum합금의 응용

급냉응고된 aluminium합금의 응용은 시편이 결정질로서 얻어지는 경우 다음의 세가지 경우로 대

별된다. 먼저 고강도 및 높은 부식저항에 사용되는 경우와 비교적 고온에서의 사용에 쓰이는 경우 및 저밀도의 용도로 Li를 함유하는 경우등 세가지이다. 급냉응고법 자체가 비교적 고가의 제조법이므로 주된 용도는 항공기 산업등으로 한정되어 있다. 가장 많이 사용되는 합금계는 2XXX, 7XXX 계열의 합금들이다.¹¹⁾

고강도 및 높은 부식저항의 용도에서는 7000계열의 합금에 Co, Ni, Zr, Mn 등이 소량첨가된 7090, 7091 등 7XXX 계열의 급냉응고합금이 Boeing 757의 door actuator link, C141B Longeron extrusion과 Web rib closed die forgings 등에 주로 사용된다.

고온에서 사용되는 급냉응고합금은 주로 불용성의 천이원소계열이나 희토류원소가 첨가되어 안정한 dispersoids를 형성하게 된다. 이러한 것들은 aluminium 합금이 고온에서 사용되는 것을 가능하게 해준다. 이들은 마하 3 이상의 전투기에서 titanium 이 쓰이는 impellers, rib web parts에 사용될 경우 비행기 전체무게의 약 15%의 무게감소 효과가 기대된다.

마지막으로 Li를 함유한 급냉응고 aluminium합금은 초창기부터 밀도감소의 이유로 연구되어 왔다. 기존의 IM Al-Li합금에 비하여 급냉응고하는 경우 고용도의 증가로 Li의 함유량이 증가되므로 그만큼 무게감소의 효과가 커지게 된다. 더우기 이 합금계에 Be를 첨가하여 그 효과를 더욱 증가시켜서 전투기의 상부날개 skin재로 사용하려는 시도가 있다.¹⁴⁾

4. 맺음말

이상으로 급냉응고된 aluminium합금의 제조방법과 그 응용에 대하여 간략히 설명하였다. 위에 언급한 급냉응고법외에도 많은 방법들이 있으나 여기서는 생략하였다. 살펴본 것처럼 조직의 미세화, 고용도의 증가와 조대한 금속간화합물 형성의 저지등 많은 장점이 있으나 공정제거가 어렵고, 급냉응고중의 산화물 생성 문제, 급냉응고공정뒤 후처리가 뒤따른다는 것과 기존의 평형응고법에 비하여 비싼 공정이므로 경제성의 문제가 크다고 하겠다. 따라서 이러한 문제점의 해결에 대해서 보다 많은 연구가 이루어져야 되겠다. 다변화와 기술혁신이 이루어지고 오는 주조 응고분야에 발맞추어 산업체에서는 미래지향적으로 이 분야에 대한 연구개발이 활발해지기를 기대한다.

참고문헌

1. F. H. Froes, Young-Won Kim and F. Hehmann : Journal of Metals, (1987), August, 14.
2. Metallurgical Society : Rapidly Solidified Crystalline Alloys, M. Cohen and M. C. Flemings, (1985), 3.
3. 大中 逸雄 : 輕金屬, 39 (1989), 514.
4. J. J. Dunkley : Powder Metallurgy, 29 (1986), No. 1, 10.
5. J. Duszczyk and P. Jongenburger : Powder Metallurgy, 29 (1986), No. 1, 20.
6. S.H. Kang and N. J. Grant : Metallurgical Transaction A, 18A (1987), 2037.
7. R. A. Ricks, N. J. E. Adkins and T. W. Clyne : Powder Metallurgy, 29 (1986) No. 1, 27.
8. ASM : Processing of Structural Metals by Rapid Solidification, A. Laley, (1987), 31.
9. 神尾 彰彦, 手塚 裕康, 里 達雄, T. T. Long, 高橋 桓夫 : 輕金屬, 35 (1985), 275.
10. 小林雄二郎, 汲川雅一, 新宮秀夫 : 日本金屬學會誌, 49 (1985), No. 1, 59.
11. ASM : Processing of Structural Metals by Rapid Solidification, G. H. Narayanan, W. H. Graham, W. E. Quest, A. L. Wingert and T. M. F. Ronald, (1987), 321.
12. K. K. Sankaran and N. J. Grant : Materials Science and Engineering, 44 (1980), 321.
13. 村用 享男 : 輕金屬, 38 (1988), 485.
14. F. H. Froes and R. Carbonara : Journal of Metals, (1988), February, 20.
15. Institute of Metals : Aluminum-Lithium Alloys3, R. A. Ricks, P. M. Budd, P. J. Goodhew, V. L. Kohler and T. W. Clyne, (1985), 97.

헝가리 주물공장 · 연구소 견학 안내

헝가리 광산 금속학회(Hungarian Mining and metallurgical Society)로 부터 헝가리와 한국의 주조관계자 간의 상호교류를 도모하고자 아래와 같은 일정의 헝가리의 주물공장 및 연구소 견학을 희망하는 안내문이 접수되었기에 공지하오니 희망회원은 당 학회로 연락바랍니다.

일 정

제 1 일 : 헝가리 Budapest 도착
 제 2 일 : Budapest 시내 관광, 주물박물관 견학
 제 3 일 : Reserch and Development Enterprize of the Steel Industry 방문
 Csepel Works Iron and Steel Foundry 방문 (자동차 주물공장)
 The Engineering Factory 방문 (특수 기계공장)
 제 4 일 : Budapest ————— Ajka
 The Aluminium Foundry of Ajka 방문 (다이캐스팅 공장)
 Ajka Kisore Foundry sand mine and classifying plant of Kisore (220,000ton / Y 주물사생산)
 Kisore ————— Siofok

제 5 일 : Siofok ————— Kecskemet
 Enamel and Bathtub Factory of Kecskemet 방문
 (bath-tubs 22~24 만개 / 년 생산)
 Hungarian Puszta 방문
 제 6 일 : Kecskemet Miskoic-Diosgyor
 Engineering Factory DIGEP (각종 기계공장)
 Steel Foundry of the Lenin Metallurgical Works (주강공장)
 제 7 일 : Foundry Institute of the Technical University for Heavy Industry 방문
 Aluminium Foundry Qualital in APC (다이캐스팅공장)
 Miskole Budapest
 제 8 일 : Budapest 출발, 귀국