

技術資料

용탕단조법에 의한 금속복합재료의 제조기술

박익민 · 신광선* · 이명호**

Development of Metal Matrix Composites by Squeeze Casting Technique

I. M. Park, K. S. Shin and M. H. Rhee

1. 서 론

용탕단조법은 초기에는 extrusion casting으로 명칭되는 방법으로, 최근에는 squeeze casting으로 통상 불리워지는 방법이다. 용탕을 가압하는 대표적인 기술로는 다이캐스팅을 들 수 있고, 이는 박육주물을 고속고압주조하 방법으로서 가전제품 등을 중심으로 크게 발전시킨 주조공법이다. 이에 비해 용탕단조방법은 다이캐스팅의 1초 정도의 아주 짧은 용탕가압유지시간 보다 상당히 긴 용탕가압유지시간을 부여하는 방법으로, 비교적 최근에 후육부분을 포함하는 대량생산 부품, 금속복합재료 부품을 중심으로 크게 발전하고 있는 주조공법이다.

금속복합재료는 금속과 세라믹 강화재를 복합하여 비강도, 비강성, 내마멸성 등의 특성향상을 목적으로 설계하여 만드는 맞춤재료이다. 1960년대 초기의 금속복합재료의 개발적용은 B/Al과 같이 화학증착법으로 제조된 고가의 B장섬유 강화재와 단층 Al박판을 튜브압연과 HIP으로 구성된 값비싼 제조방법으로 수행되었기 때문에 타재료와 가격경쟁을 이루지 못하였다. 1980년대부터는 보다 값싼 세라믹 강화재의 개발과 near-net-shape 제품의 생산기술, 간단하고 신속한 제조공정개발에 역점이 두어지게 되었고, 최근에는 간단하고 대량생산에 적용할 수 있는 용탕단조등과 같은 주조기술에 의한 복합재료 생산기술이 본격적으로 개발 적용되고 있다. 금속복합재료의 실용화 예로 자동차의 piston, 제트 엔진의 impeller, gun tube, mis-

sile guidance system, space station truss 등이 있는데 이들의 대부분은 용탕단조법으로 제조되고 있다. 또한 경량 합금재료 및 복합재료의 자동차산업에의 응용과 관련하여 자동차 부품에의 적용에 많은 연구개발이 이루어지고 있다[1, 5].

본 자료에서는 용탕단조에 따른 기초적 현상, 금속복합재료의 주조제조기술을 간략히 소개하고 용탕단조법에 의한 금속복합재료의 최근의 연구개발동향을 정리하여 보았다.

2. 용탕단조에 따른 특성변화

2.1 단열압축에 의한 온도상승

용탕단조법은 용융 혹은 반용융상태에서 급격히 액상을 압축해서 고압상태로 유지하는 것으로 열역학적으로는 단열적 압축에 해당된다. 액상을 냉각도중 높은 압력으로 급격히 압축하면 온도상승 현상이 나타난다. 단열적 압축에 의한 온도상승 T는 다음 식으로 나타내어진다.

$$\Delta T = \int^P (\partial T / \partial P)_s dP$$

순 Al용탕의 경우 100MPa가압의 경우 약 4도, 200MPa가압의 경우 약 8도의 단열압축에 따른 온도상승이 보고되고 있다. 용탕의 가압개시온도에 따라서도 온도상승 폭은 변화된다.

2.2 응고점온도의 상승

부산대학교 금속공학과 (Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University)

*서울대학교 재료공학과 (Division of Materials Science and Engineering, Seoul National University)

**자동차 부품연구원 경량소재실 (Korea Automotive Technology Institute)

금속용탕을 급격히 고압 압축하면 응고점온도가 상승한다. 압력변화에 따른 응고온도의 변화는 다음의 Clausius-Clayperon식으로 계산될 수 있다.

$$dP/dT = \Delta H/T(V_1 - V_s)$$

용탕의 경우 100MPa가압의 경우 약 6도, 200MPa가압의 경우 약 12도의 응고점 온도 상승이 보고되고 있다.

2.3 응고핵생성

고압 하에서의 응고핵생성시의 임계핵반경은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$r^* = -2\sigma V^s/G_v, \text{ 단 } \sigma = \sigma_0(1+2aP/3)$$

임계 핵반경은 압력증가에 따라 약간 증가함이 보고되고 있고, 고압 하에서의 핵생성이 약간 어려워짐이 예상된다. 그러나 이러한 임계핵생성반경의 변화는 통상 용탕단조 수백 MPa의 경우에는 미미하다. 용탕단조시의 과냉정도는, 그림 1과 같이, 응고점온도의 압력에 따른 상승 분에서 단열압축에 따른 온도상승의 차로서 표현될 수 있는데, 이 과냉은 용탕에의 압력증가에 따라 증가하여, 결국 핵생성을 크게 촉진하여 응고조직을 미세화 시킨다고 보고된다[11].

2.4 조직미세화로 인한 기계적 성질의 향상

순 Al의 경우, 응고점보다 충분히 높은 온도에서부터의 가압응고는 주괴외부에 주상정을 발달시키나, 응고점도달직후 부터의 가압응고시는 등축정이 형성되는데, 이는 급격가압에 따른 과냉에 의해 핵생성이

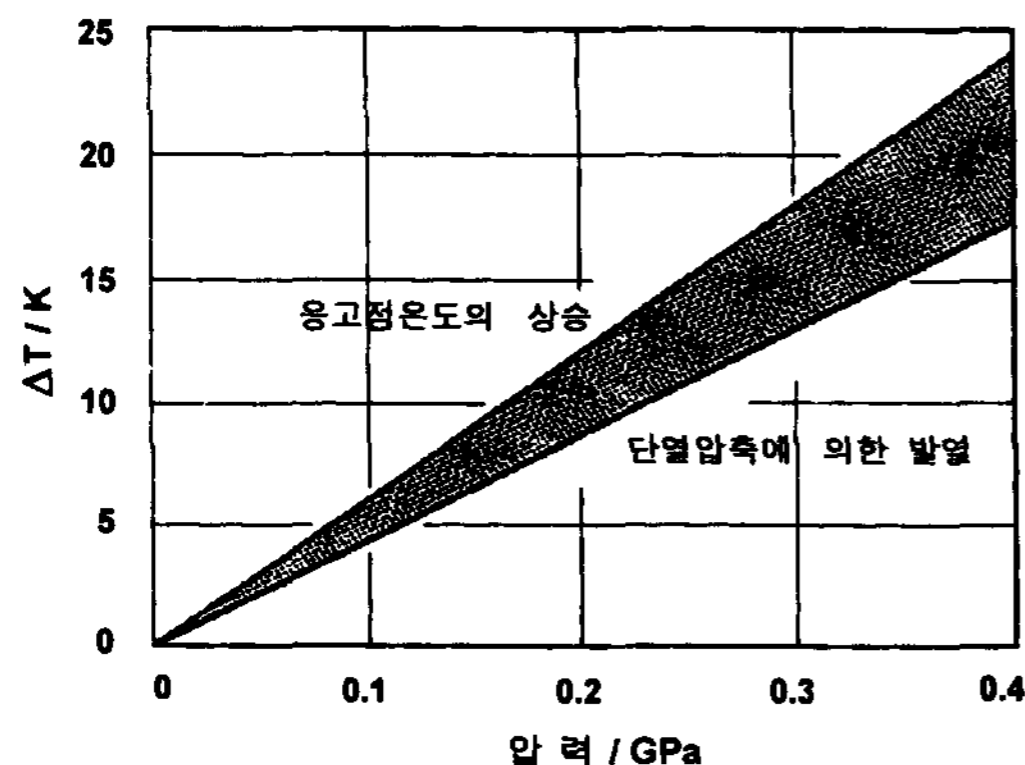


그림 1. 단열압축에 따른 액상 Al의 발열과 응고점 온도상승의 차에 의한 과냉부분.

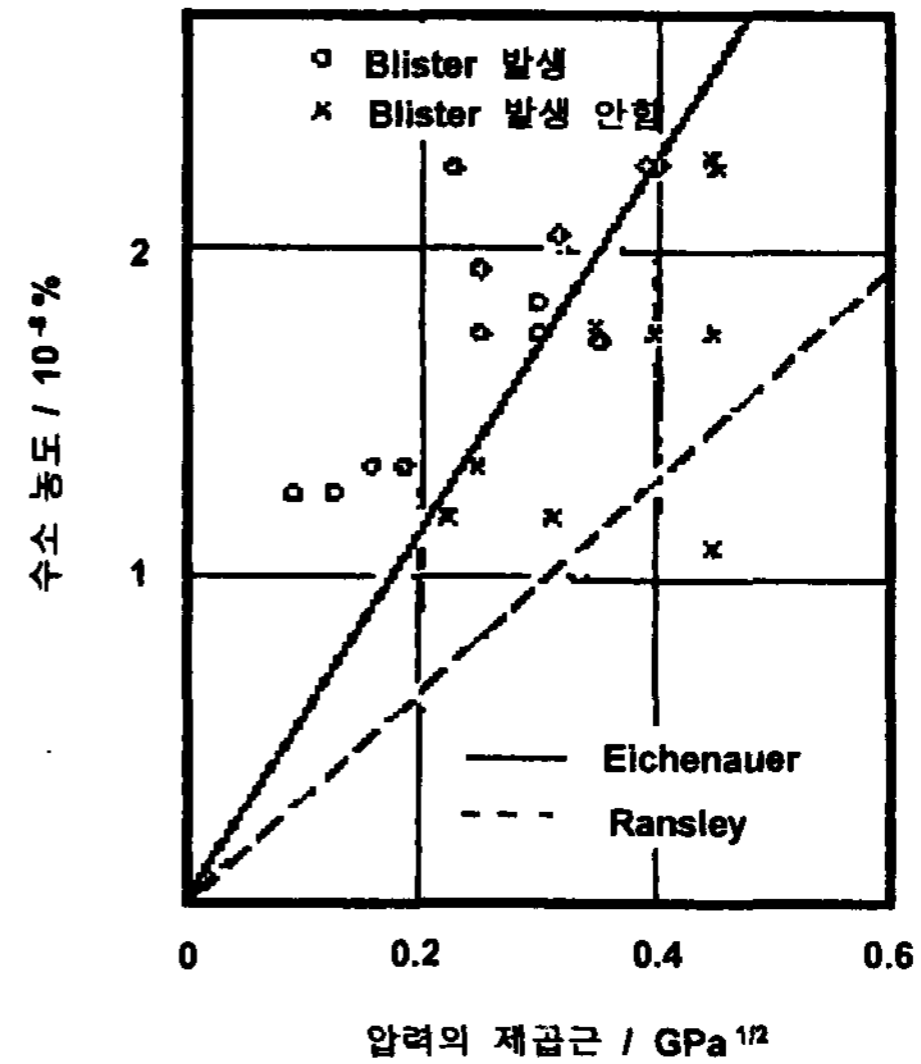


그림 2. 가압력과 수소량의 변화에 따른 blister의 발생상황.

쉬워지기 때문, 혹은 압력충격에 의한 핵생성의 촉진 등으로 보고되고 있다. 과공정 Al-Si합금의 경우 액상선 온도보다 높은 온도에서의 가압응고로 초정 및 공정의 미세화가 가능함이 보고되고 있다.

2.5 가스고용한의 증가에 의한 응고중의 가스결함 감소

응고시 가압으로 가스의 고용한을 확대시킴으로서 가스 결함이 적은 주물의 생산이 가능하다. 수소가스와 같은 2원자로 되는 가스분자가 순금속에 용해되면 다음의 Sieverts법칙이 성립한다.

$$1/2H_2(\text{gas}) = H(\text{metal}) \quad [H] = K(P_{H_2})^{1/2}$$

이 식은 고압하에서도 성립이 예상되고, 순 Al을 각종 압력하에서 응고하여, 이 시료를 압연소둔하면 가스 결함의 존재를 blister의 발생으로 관찰할 수 있다 (그림 2).

2.6 급속한 열전달로 인한 급냉효과

용탕단조를 행하면 가압력에 따라 주물과 금형간의 열저항치가 급격히 감소하면서(그림 3) 급속한 열방출이 이루어진다. 도형제 두께에도 열저항치는 변화되고, 도형이 얇을수록 급격한 열전달이 이루어진다.

2.7 가압력으로 인해 수축공, 미세기공의 감소

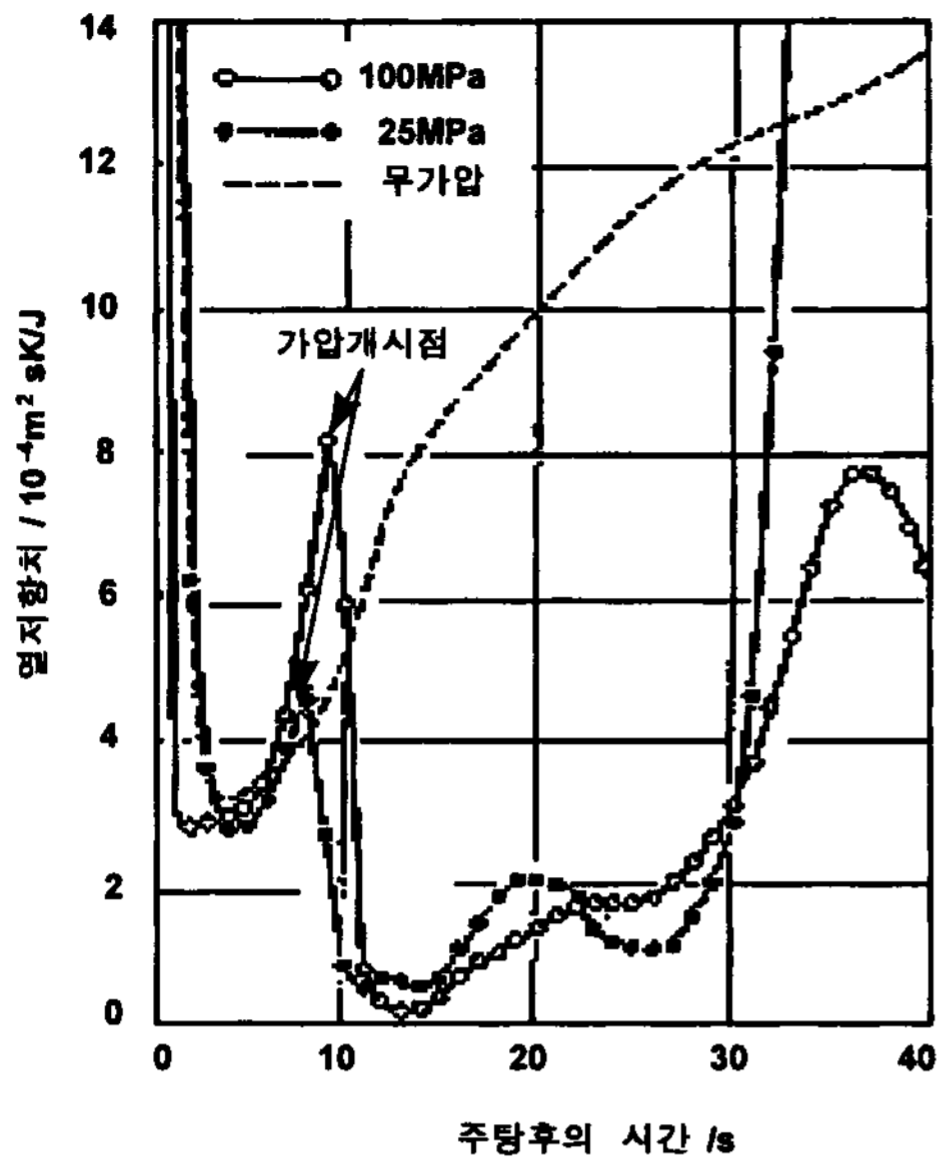


그림 3. 주형-금형간 열저항치에 대한 가압력의 영향.

금형내벽에서의 급속한 열방출에 의한 air gap의 감소, 반응용 혹은 액상의 용탕가압에 따른 미세수축공 및 가스기공의 감소를 초래한다.

용탕에의 가압력 전달은, 가압력손실에 따라 직접 가압방식의 경우는 약 80%, 간접가압방식의 경우 60~70%정도로 보고되고있다[11].

3. 금속복합재료의 주조제조기술 동향

3.1 주조제조기술

1) 교반주조방법

강화입자 혹은 단섬유를 금속용탕 혹은 반응용 상태의 금속에 첨가하여 교반하고 그 슬러리를 주형에 주입주조하는 방법으로, 사형주조, 금형 주조, 원심주조 및 다이캐스팅 등이 가능한 방법이다. 용융상태에서의 교반주조방법은 stir-casting법으로, 반응용상태에서 교반주조방법은 compocasting으로 통상 불린다. Duralcan사에서는 stir-casting방법을 이용하면서, 적절한 강화재의 예비처리, 용탕 난류의 최소화, Ar 및 SF₆ 가스에 의한 탈가스 및 용제처리 등을 행하면서 SiC/Al ingot를 생산 공급하고 있다.

2) 가압침투방법

세라믹 강화재의 예비성형체에 용탕을 가압 침투시키는 방법으로 squeeze casting, 혹은 pressure infiltra-

tion방법으로 불린다. 자세한 내용은 후술한다.

3) 무가압 침투방법

Lanxide사에서 개발한 제법으로 Al₂O₃ 혹은 SiC 입자 베드 상에 Mg함유 Al합금을 설치하고, 질소분위기에서 800~1000°C로 가열하여 용탕이 자발적으로 입자베드로 침투하게 하는 방법으로 pressureless spontaneous infiltration방법으로 불린다. 이와 같은 금속복합재료제조를 위한 PRIMEX(pressureless metal infiltration)방법과 세라믹복합재료제조에 이용되는 DIMOX(direct metal oxidation) 방법으로 대별된다. 높은 체적율의 SiC 강화 Al복합재료의 제조 가능으로, 전자패키징재료의 제조에 이용되고 있다.

4) XD 공법

Martin Marietta사가 개발한 제법으로 Al용탕에 Ti 입자와 carbon을 각각 첨가하여 in-situ로 TiC강화입자를 형성시키는 방법이다[7].

5) 분무 적층 성형방법

용탕과 강화입자를 동시에 분무시켜서 반응용 상태의 액적으로 적층 복합화 시키는 제법으로 spray codeposition방법으로 불린다.

6) Mixalloy방법

서로 다른 조성의 용탕을 단열 이송하여 설계된 혼합챔버내에서 적정의 유속으로 turbulent eddy를 형성시키면서 혼합시켜 in-situ화학반응으로 nanoscale의 TiB₂/Cu복합재료를 제조하는 방법으로 liquid-metal mixing 방법으로 불리기도 하는 방법이다.

이상과 같이 여러 가지 주조제조방법이 제안 개발되고 있다. 이들 주조제조기술중 특히 대량생산에 응할 수 있는 near-net-shape의 주조기술로는 교반주조후 다이캐스팅하는 방법과 세라믹 강화재의 예비성형체에 금속용탕을 가압침투 응고시키는 용탕단조방법이 주목받고 있다.

3.2 금속복합재료의 강화재료

금속복합재료의 강화재로는 연속섬유, 휘스카, 단섬유입자 등이 있으나, 최근 자동차용 금속복합재료를 중심으로 저가격의 입자강화재 혹은 단섬유가 주요 적용 대상으로 되고 있다. 강화재의 선택기준은 그 강화재의 적용시의 비강도, 비강성의 향상이 우선 고려되고 있다. 단섬유로는 고가의 SiC 휘스카보다는 가격이 저렴하고 계면 반응성이 적은 Al₂O₃ 혹은 Al₂O₃·SiO₂ 단섬유가 채용되고 있고, 최근에는 가격이 1/10

수준으로 현저하게 저렴하면서 특성이 우수한 티탄산 카리($K_2O_6TiO_2$), 알루미늄 보레이트($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) 휘스카 등이 적극적으로 개발 채택되고 있다[8]. 입자의 경우 mica, 알루미나, SiC, zircon 등이 검토되었으나, 자동차용으로는 가격이나 특성 면에서 SiC 입자와, 알루미나 입자로 압축되고 있다. 이외에도 강화입자 선택시 강도에도 영향을 주는 열팽창계수가 고려되어야 하고, 열전도도도 적용부품에 따라 고려되고 있다.

복합재료의 제조공정에 따라 강화재의 선택은 달라진다. 주조제조공정의 경우 우선 강화재와 기지 용탕과의 계면반응성 여부가 고려되어야 한다. SiC는 Al과 반응하여 Al_4C_3 를, 알루미나는 Mg을 함유하는 Al용탕과 반응하여 Al_2MgO_4 의 반응층을 형성하는데 과도한 반응층 형성은 기계적 성질을 저하시킨다. 또한 입자의 크기도 중요하여 일반적으로 조대한 것이 주조제조에 유리하지만, 조대입자는 용탕 처리중 침강하기 쉽고, 너무 미세하면 용탕의 점성이 증가되어 제조가 어려워지므로 통상 10~20 μm 의 범위가 이용된다.

3.3 금속복합재료의 계면

복합재료의 주조제조기술의 개발에도 불구하고 주조방법이 크게 발전하지 못한 것은 금속용탕과 강화재와의 젖음성 및 계면반응문제, 강화재의 편석문제, 주조가스결함 등 어려운 점이 지적되어 왔기 때문이다.

3.3.1 젖음성

금속용탕과 세라믹 강화재와의 젖음성은 금속판 상에 용탕을 떨어뜨렸을 때의 접촉각(θ)을 측정하는 정적법으로 주로 평가된다. 고체, 액체 및 고체-액체의 표면에너지를 각각 γ_{sv} , γ_{lv} , γ_{sl} 이라하면 다음 식으로 주어진다.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

열역학적으로 $\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$, 즉 접촉각 $\theta < 90^\circ$ 이면 자발적으로 젖음이 가능하고, 고상과 액상의 결합력을 나타내는 흡착 일은 다음과 같이 정의된다.

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta)$$

윗 식에서 알 수 있듯이 젖음성향상을 위해서는 γ_{sv} 의 증가, γ_{sl} 의 저하가 요구된다.

1) 강화재의 표면에너지(γ_{sv}): 산화물계 강화재의 γ_{sv} 는 일반적으로 작고, 흑연 및 탄화물의 γ_{sv} 는 산화물보다 큰 표면에너지를 갖는다. 또 MC형 탄화물의 경우

는 표면생성 자유에너지가 큰 안정한 탄화물일수록 γ_{sv} 는 저하된다.

2) 금속용탕의 표면에너지(γ_{lv}): γ_{lv} 는 표면 활성원소에 의해 크게 변화한다. Al용탕은 산소와의 친화력이 커서 표면에 Al산화물이 형성되기 때문에 γ_{lv} 는 통상 낮게 측정된다. Al용탕의 γ_{lv} 는 Cu, Zn, Cd, Mg, In, Sn, Ca, Sr, Sb, Li 등의 첨가에 의해 저하되는 것으로 연구 보고되고 있으나, 실용 금속복합재료의 젖음성향상을 위해서는 Mg, Sb, Li 등이 주로 이용되고 있다.

3) 강화재와 용탕의 계면에너지(γ_{sl}): 산화물강화재와 금속용탕의 γ_{sl} 은 본질적으로 커서 좋지 못하지만, 금속용탕 중의 성분의 현저한 영향을 받는다. 예로 저산소 분압(10-16atm)에서는 Al_2O_3 -Cu계에서 $\gamma_{sl} = 2000 \text{ mJ/m}^2$, Al_2O_3 -Ag계에서 $\gamma_{sl} = 1600 \text{ mJ/m}^2$ 으로 높지만, 고산소 분압(10-2atm)에서는 800~1000 mJ/m^2 정도로 계면층 반응에 의해 γ_{sl} 이 저하하여 젖음성이 향상된다.

Al_2O_3 -Al계의 경우 고진공 고온하의 Al_2O_3 표면에서는 AlO 혹은 Al_2O 등 Al_2O_3 보다 저산소의 산화물층이 존재함이 보고되고 있고, Al_2O_3 -Al간의 접촉각(θ)은 1% Mg, Ca \leq 2% 첨가에 의해 저하함이 보고되고 있다. 반응층은 Al_2O_3 -Al-Ca계에서는 CaO, Al_2O_3 -Al-Mg계에서는 MgO 및 $MgAl_2O_4$ 등이 보고되고 있다. 이처럼 젖음성을 향상시키는 성분은 계면에 반응층을 형성해서 γ_{sl} 을 저하시키고 있다.

탄소 혹은 탄화물과 금속용탕의 계면 에너지(γ_{sl})는 탄소의 결정학적 형태에는 의존성이 적고, 주기율표상의 위치에 크게 의존한다. Ib-VIb족의 4~6주기 금속은 $W_a = 70 \sim 300 \text{ mJ/m}^2$ 로 작고 탄소와 불활성이나, 알칼리 금속(Li, Na)은 흑연과 반응하고 반응열은 높지 않지만 γ_{lv} 가 100~400 mJ/m^2 로 낮기 때문에 젖음성이 양호하다. Al용탕에의 탄소섬유의 젖음성은 900°C 이하에서 통상 인정되지 않고 그이상의 온도에서는 접촉각(θ)이 감소하여 젖음-비젖음의 천이온도가 인정된다. 이 현상은 Al산화물 층이 형성되어 Al용탕과 탄소섬유의 접촉을 막고 확산장벽으로 작용하기 때문으로 온도상승이나 합금원소 첨가로 젖음이 가능해진다. Mg 등의 원소첨가는 산화물 층의 Al과 치환하여 확산장벽 층을 약하게 하기 때문에 젖음이 향상되는 것으로 추정되고 있다. 천이금속은 탄소섬유와 강한 반응을 보여 W_a 는 2000~3000 mJ/m^2 에 달하고 온도가 증가할수록 또 d각 전자수가 감소할수록(Ti > V > Ni) W_a 는 증가한다. 천이금속의 탄화물은 공유결합의 탄

화물보다 젖음성이 우수하다. SiC의 금속용탕과의 젖음성은 SiO₂층의 확산장벽 존재로 방해되어 젖음-비젖음의 천이온도가 관찰되는 경우가 많다. 이 천이온도는 산화물 층의 금속의 확산에 의존하는 것으로 보고되고 있고 합금원소 첨가에 따라 변화가 가능하다.

3.3.2 젖음성 향상기술

금속복합재료의 젖음성 향상을 위해 실제 적용되는 기술은 강화재의 예열처리와 금속용탕의 화학성분조절로 대별된다.

강화재의 예열처리는 세라믹 강화재의 표면에 흡착되어 있는 산소, 수분 등을 제거해서 표면화학 조성을 조절함으로써 γ_{sv} 를 증가시키려는 처리이다. 예로, Al₂O₃, graphite 입자를 적절히 예열 처리하면 강화재 표면에 흡착된 가스가 탈착됨에 기인해서 젖음성이 향상됨을 들 수 있다. 그러나 강화재의 고온유지는 강화재의 열화를 초래하므로 유의해야 한다.

금속기지의 화학조성조절 방법은 용탕과 강화재와의 계면반응을 어느 정도 촉진시키려는 의도와 산화물 층의 화학조성을 개조해 젖음성 향상을 시키려는 의도로 대별된다. 전자의 예로, SiC 및 알루미늄 함유 강화 복합재료의 제조시 Al용탕에의 Li의 첨가, 탄소 함유 강화 Al재의 제조시 용탕에의 Ta, Hf, Cr, Zr의 첨가, 탄소입자강화 Al재의 제조시 Si의 첨가 등을 들 수 있다. 후자의 예로, 대부분의 모든 강화재에 대해서 유효한 Mg의 Al용탕에의 첨가, 탄소함유 강화재에 유효한 Li첨가 등을 들 수 있다. Li, Mg, Ca의 첨가는 젖음-비젖음의 천이온도를 저하시키고, Be는 반대효과를 보이는 것이 지적되고 있다.

젖음성 향상을 위한 강화재의 표면처리로서 Al합금계의 경우, 강화재에의 Ni, Cu 등의 금속표면처리가 유효하다. 표면 처리 층은 금속용탕의 산화층과 Al의 용제인 K₂ZrF₆의 얇은 층으로 둘러싸인 함유강화재의 표층과 활성반응을 보이면서 산화층을 파괴한다. 알루미늄 입자강화 Al 복합재료의 제조시 행하는 MgO표면처리는 또 다른 예로, 계면화학반응과 금속의 산화물 층의 파괴로 젖음성을 향상시키는 방법이다. 계면 반응성은 전술한 Li, Mg첨가가 계면에서 spinel을 형성하면서 젖음성 향상에 기여하는 예와 같이 유효하게 작용한다. 그러나 필요이상의 계면화학반응은, 대표적으로 Gr/Al계에서 Al₄C₃ 생성에 따른 복합재료의 특성저하를 들 수 있듯이, 기계적 성질을 현저히 저하시키므로 유의해야 한다. 또한 계면반응 중에서도 예

비성형체제작시의 실리카계의 결합재와의 반응도 고려되어야 한다. 심한 계면화학반응을 나타내는 경우는 그 방지책으로, 용탕온도의 저하, 빠른 냉각속도, 용탕 처리시간의 단축이 요구되고, 이점에서는 용탕 단조방법이 특히 유효하다. 또 다른 방지책으로 CVD 법 등에 의한 불활성층 표면처리도 실시되고 있다.

3.3.3 강화재편석 및 복합재료의 응고거동

복합재료의 주조제조시의 다른 문제점으로 강화재가 불균일분포하는 편석문제를 들 수 있다. 강화재의 편석은 강화재와 금속용탕의 비중 차에 의한 부유침강에 의한 것, 젖음성의 부족에 의한 것, 응고편석에 의한 것 등을 들 수 있다.

용탕가압침투방법의 적용 시에는 젖음성이 불충분하면 강화재가 불균일분포하게 되는데, 강화재의 체적비를 섬유인 경우 50~60% 까지 입자의 경우 30%까지 증가시키는 방법도 제기 되었으나, 이는 복합재료의 강도조절 등의 유연성을 없게 할 뿐 아니라 강화재-강화재의 접촉을 증가시켜 응력집중에 의한 기계적 강도의 현저한 저하를 초래한다. 따라서 이러한 현상을 방지할 목적으로, SiC섬유에 SiC 입자 및 휘스카를 동시에 첨가하여 하이브리드화 함으로서 섬유분리 효과를 꾀하는 방법도 이용되고 있다.

입자형태의 강화재의 경우 성장하는 수지상전방에

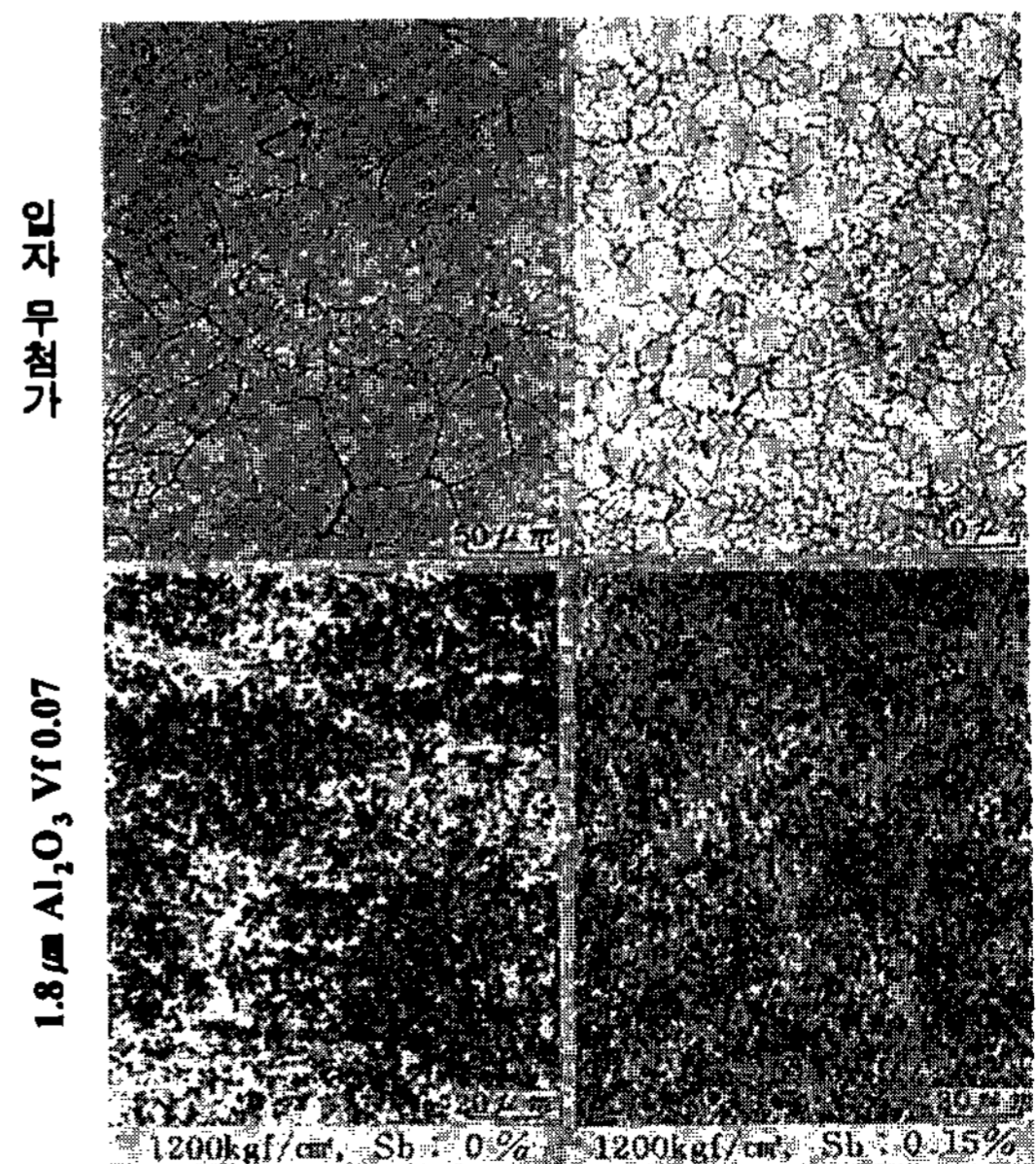


그림 4. Sb첨가시 지지조직 미세화에 따른 Al₂O₃ particle의 분산.

밀려 “particle pushing” 효과를 보이면서 입자가 없는 영역이 생기고 interdendritic 영역에 강화 입자가 집중 분포 하여 낮은 파괴인성 및 연성을 나타내는 원인이 되기도 한다. 이러한 “particle pushing” 현상은 교반주조법에 의한 복합재료 제조시 이러한 입자응집현상이 두드러져, 주조응고시 냉각속도를 빠르게 하는 방법 혹은 Sb 첨가에 의한 균일 분산을 꾀하는 방법 등이 보고된다(그림 4).

금속복합재료제조시의 응고거동의 특이한 현상으로 수지상형태의 변화, 미시편석의 감소(그림 5), 핵생성장소의 변화 등이 보고되고 있다. 알루미늄 함유 강화 Al-4Cu 복합재료의 연구에 의하면 핵생성이 강화재 사이에서 시작되어 수지상성장이 강화재쪽으로 향하기 때문에 섬유계면 근방에 용질이 농축되는 현상이 보고되고 있다. 이 현상은 예컨대 섬유자체가 불균일 핵생성 장소로 작용하여 강화재 사이로 수지상이 성장될 것 같은 추측과는 반대로, 분배계수가 1이하인 경우 금속기지와 강화재의 계면에 비평형응고상의 농축가능성으로 설명된다고 보고되고 있다. 그러나 강화재의 예열온도와 용탕온도에 따라 이와 상반되는 보고도 많다.

수지상 및 결정립의 크기는 통상 핵생성 속도, 냉각 속도 및 용탕유동에 의한 결정립의 복사에 의해 결정된다. 복합재료의 경우는 강화재의 예열온도가 낮은 경우 통상 결정립이 미세하게 되는데, 이는 찬 강화재에서의 불균일 핵생성과 응고중 강화재에 의한 수지상정의 가지분리 등에 의한 것으로 설명되고 있다. 또한 복합재료의 경우 기지내 용질의 미시편석이 감소하여 균질화처리시간을 단축시킬 수 있다.

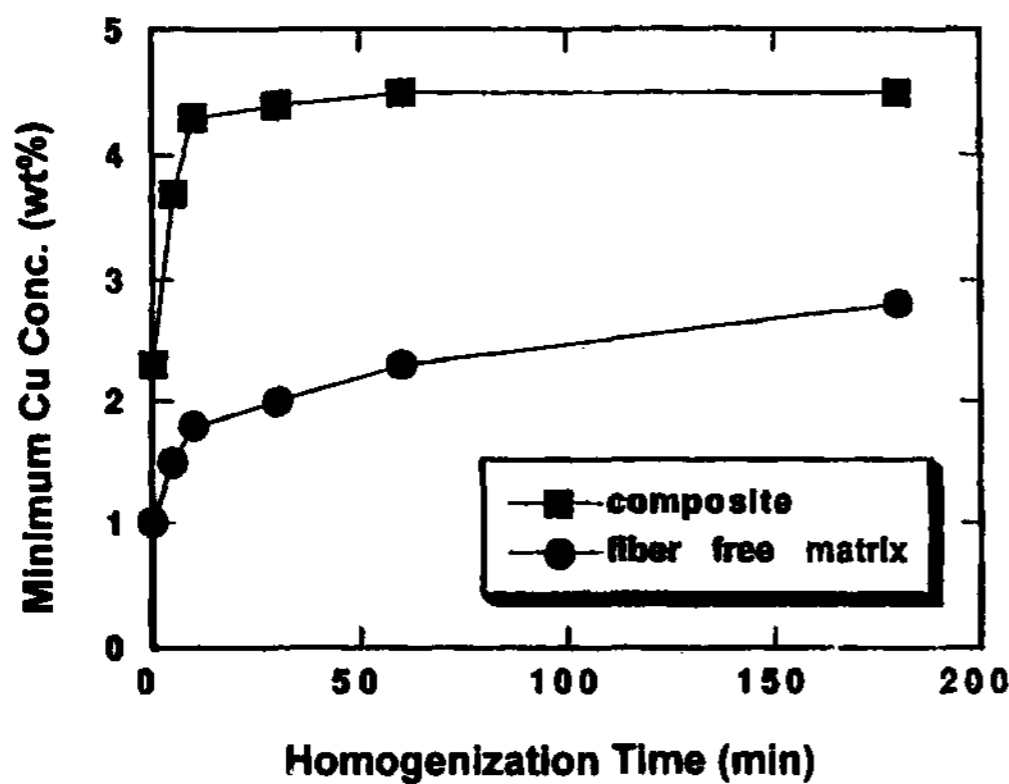


그림 5. SiC/Al-4.5Cu 복합재료에서의 균질화 처리에 따른 Cu용질 편석.

복합재료의 주조응고시의 또 다른 문제점은 기공잔존문제이다. 예비성형체로의 불충분한 용탕침투 혹은 교반 주조시의 가스흡입에 따른 기공문제는 쉽게 해결되지 않아 5%미만의 기공잔존을 보고하는 결과도 많은 실정이다. 용탕 급탕에 따른 기공문제는 기본적으로 압탕 쪽으로 높은 온도구배를 가지게 하는 지향성 응고방법과 높은 가압력으로 기공을 제거시키는 용탕 단조법이 유효하다. 또 종래의 탈수소, 탈산소법으로 적용되고 있는 질소, 진공분위기 조절방법이 유효하다. 이러한 탈기공 처리에도 불구하고 잔존하는 기공은 압연, 압출 등의 후가공 공정에서 제거되고 있다.

3.4 용탕단조법

용탕단조 혹은 용탕가압 침투방법으로 불리는 이 방법은 유기 및 무기 바인더를 사용하여 세라믹 강화재의 예비성형체를 만들고, 예비성형체상에 용탕을 가압침투 응고시켜 제조하는 방법이다. 용탕단조법은 크게 그림 6에서와 같이 용탕을 예비성형체위에 직접 주입하는 직접법과 간접적으로 밀어 올리는 간접법의 두가지 형태로 대별된다[2].

3.4.1 용탕단조용 예비성형체

용탕단조법을 이용하여 금속복합재료를 제조함에 있어서 균일한 강화재의 분포를 가지면서 용탕단조시 가압력에 따른 변형이 적은 예비성형체를 제조하는 기술이 핵심기술이다. 예비성형체의 제조방법은 크게 press forming 및 suction forming으로 대별되는데[5], 양호한 예비성형체를 제조하기 위해서는 건조 및 고

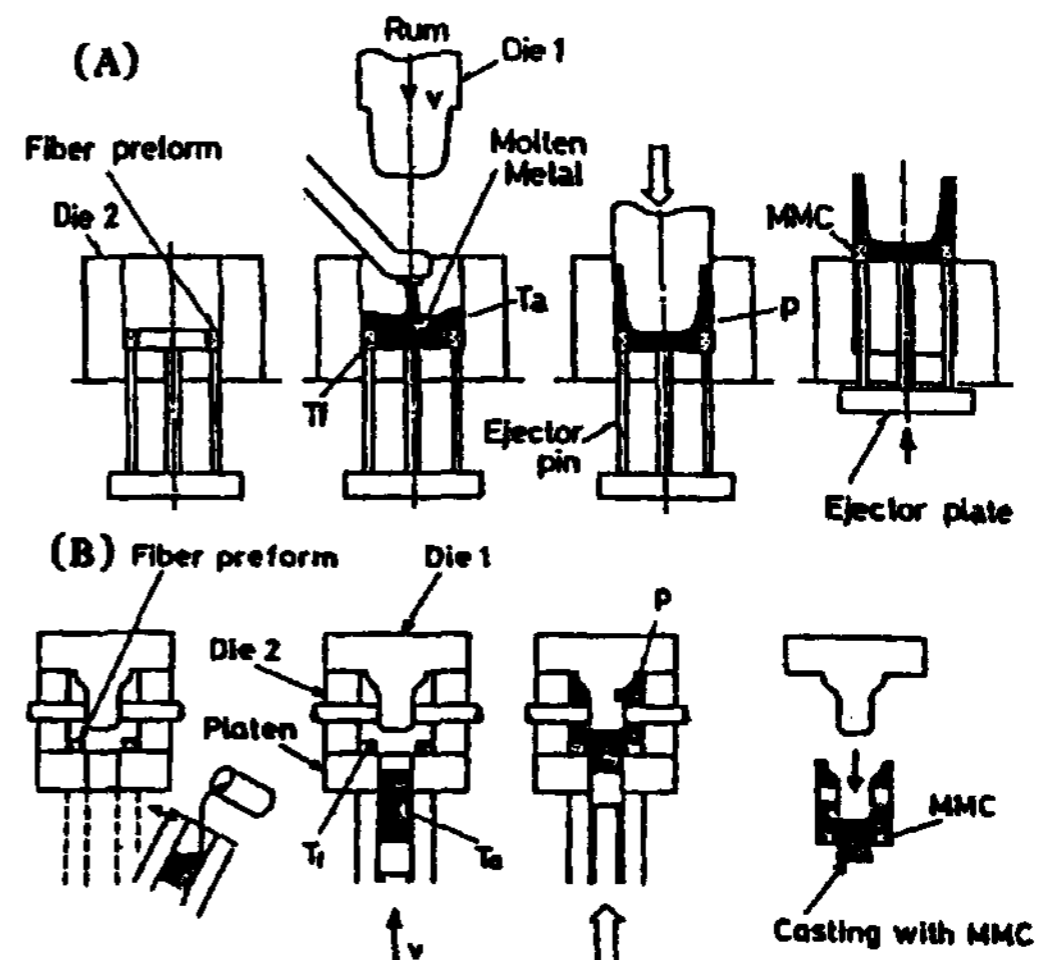


그림 6. 직접 용탕단조법(A)와 간접 용탕단조법(B).

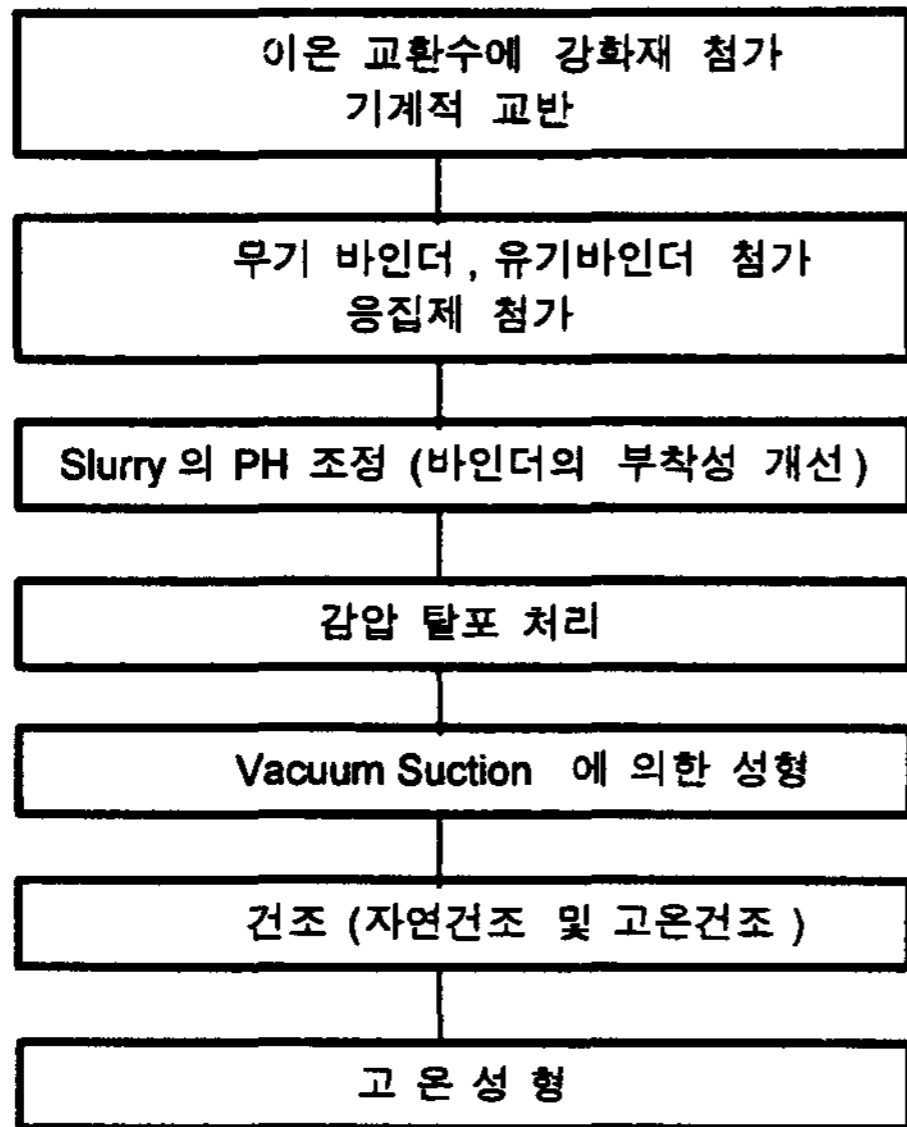


그림 7. 예비성형체 제조과정.

온소성 등의 제조공정 인자와 바인더, 분산제 등의 첨가제에 대한 많은 연구가 선행되어야 한다. 그러나 실제 예비성형체의 제조기술에 대해서는 know-how가 많고, 문헌에 거의 나와 있지 않은 상태여서 본 자료에서는 부산대에서 행하고 있는 주요내용을 이하에 소개한다[14-25].

현재 vacuum suction법을 이용하여 예비성형체를 제조하는 순서는 그림 7과 같다. 여기서 유기, 무기 바인더, 응집제 등의 각종 첨가물의 혼합조건은 강화재의 종류 및 분율에 따라 각기 상이하므로 각각의 최적 조건을 찾는 것이 중요하다. 표 1에서는 슬러리에 더해지는 각종 첨가물이 예비성형체의 제조특성에 미치는 영향을 나타내었다. 건조는 예비성형체의 바인더가 내, 외부에 걸쳐 균일하게 분포하도록 오븐 내에서

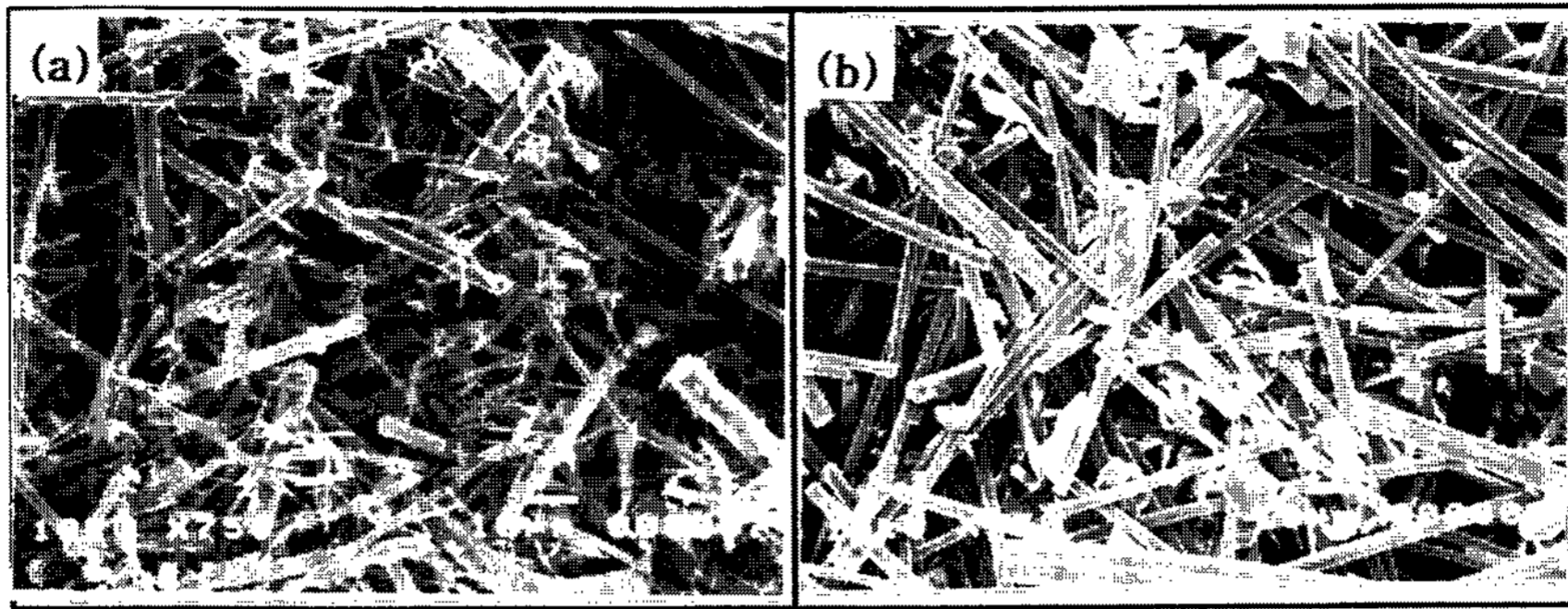
실시하는 것이 보통이며 고온 소성을 통해 성형체의 강도 향상 및 불순물 제거, 그리고 비정질 단섬유의 경우 결정화를 통한 기계적 특성향상을 꾀할 수 있다. 그리고 슬러리에 소포제 첨가 및 진공감압 탈포를 행함으로써 예비성형체내 잔류하는 기공에 의한 주조결함을 억제할 수 있다. 그림 8에는 단섬유에 휘스카 및 입자강화재를 부착시킨 하이브리드 예비성형체의 예를 나타내는데, 상기와 같은 적정 첨가제의 사용으로 양호한 결과를 얻고 있다.

용탕 단조시에 예비성형체가 가압력을 견디지 못할 경우 심한 수축 변형과 함께 강화재의 손상에 기인한 기계적 특성 저하를 가져온다. 일례를 들면 AZ91 Mg/Kaowool 복합재료의 경우 용탕단조 가압력이 증가함에 따라 조직이 미세화 되고, 섬유체적율이 증가되었는데도 불구하고, 굽힘 강도 및 파괴인성이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 SEM In-situ fracture 시험으로 강화재가 용탕단조시 손상을 받아 하중부하와 동시에 자체파괴로 강도저하를 나타내는 것으로 판명되었다. 이러한 문제는 예비성형체 제조시의 바인더의 양을 조절하고 적정온도에서의 소성을 통해 예비성형체에 적정 강도를 부여함으로써 해결할 수 있었다. 예비성형체의 강도가 유지되는 경우의 파괴는 그림 9에서와 같이 기지와 강화재 계면에서의 분리와 균열전파로 진행된다[12].

과다한 무기바인더의 첨가는 주조결함 및 계면취약성을 유발시키므로 그 양을 최소화 하면서 예비성형체가 적정 강도를 유지하도록 혼합비를 조절하는 것이 좋다. 그림 10에는 강화재의 적정 바인더 혼합조건을 설정하는데 유용한 기초자료가 될 수 있도록, 각기 다른 유기, 무기 바인더의 혼합비로 제조된 Saffil 단섬유 예비성형체의 표면경도변화를 비교하여 나타내었다.

표 1. Effects of the additives in the slurry (◎: excellent, △: good, ▽: bad)

Additives	분포	강도	여수성	배향성 억제	반응성	고온열처리 후 잔류여부
Cation starch	◎	△	-	△	-	×
KSC361 latex	-	◎	▽	△	-	×
Silica colloid	-	◎	-	-	severe	○
Polyvinylalcohol	-	△	-	△	-	×
cationic polyacrylamide	-	-	△	◎	-	×
Deionized water	△	-	-	-	-	×
Doecylbenzene sulfonate	-	-	▽	-	-	×
Acetic acid	-	-	-	-	-	×



(a) $Al_{18}B_4O_{33}$ whisker+ Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 short fiber (b) Al_2O_3 short fiber+ $6.5 \mu m$ SiC particle
그림 8. 하이브리드 예비성형체에서의 강화제 분포.

3.4.2 제조공정인자

용탕단조방법에 의해 양질의 금속복합재료를 얻기 위해서는 가압력, 용탕온도와 보강섬유의 예열온도, 함침속도 등과 같은 제조공정인자들의 정확한 제어가 필요하다. 가압력은 주조시의 응고수축공을 보충하고 기지재료와 보강섬유의 젖음성을 향상시키는 가장 중요한 인자이다. 용탕단조시에 발생하는 가압력 손실은 표면장력으로 인한 압력감소와 금형과의 마찰저항의 합으로 나타낼 수 있다. 표면장력으로 인한 압력감소는 다음의 Kelvin식으로부터 구할 수 있다.

$$\Delta P = 2\gamma/r_f$$

γ : 계면 에너지 r_f : 곡률 반경

마찰저항은 다음의 Blake-Kozeny식으로부터 구할 수 있다.

$$dp/dz = 16.8[V_f/R_f(1 - V_f)]u\eta$$

η : 용탕의 점도

따라서, 이론적인 최소 가압력은 윗식의 합으로부터 구할 수 있다. 높은 가압력은 보강섬유와 기지재료간의 젖음성을 향상시켜 복합재료의 인장강도를 증진시키나 적정이상의 가압력은 보강섬유의 표면을 손상시켜 기계적 성질의 저하를 초래한다.

복합재료의 최대인장강도를 얻기 위한 용탕온도와 보강섬유예열의 온도의 적정영역이 존재한다. 만약 보강섬유 온도(T_f)와 용탕온도(T_a)가 너무 높으면 보강섬유의 열화에 의해 높은 강도의 복합재료를 얻을 수 없고, T_a 와 T_f 가 너무 낮다면 용탕은 보강섬유 주위를 흐를 수 없게 되어 비함침영역이 형성된다. 그러므로, T_a 와 T_f 는 최소 임계값보다는 높아야 하고, 이 온도영역은 응고층이 형성되더라도 용탕이 보강섬유 사이를 흐를 수 있는 최소 통로를 확보해준다.

용탕단조시의 함침속도와 플런저의 속도는 매우 밀접한 관계가 있다. 용탕 선단부의 함침속도는 다음과 같이 주어진다.

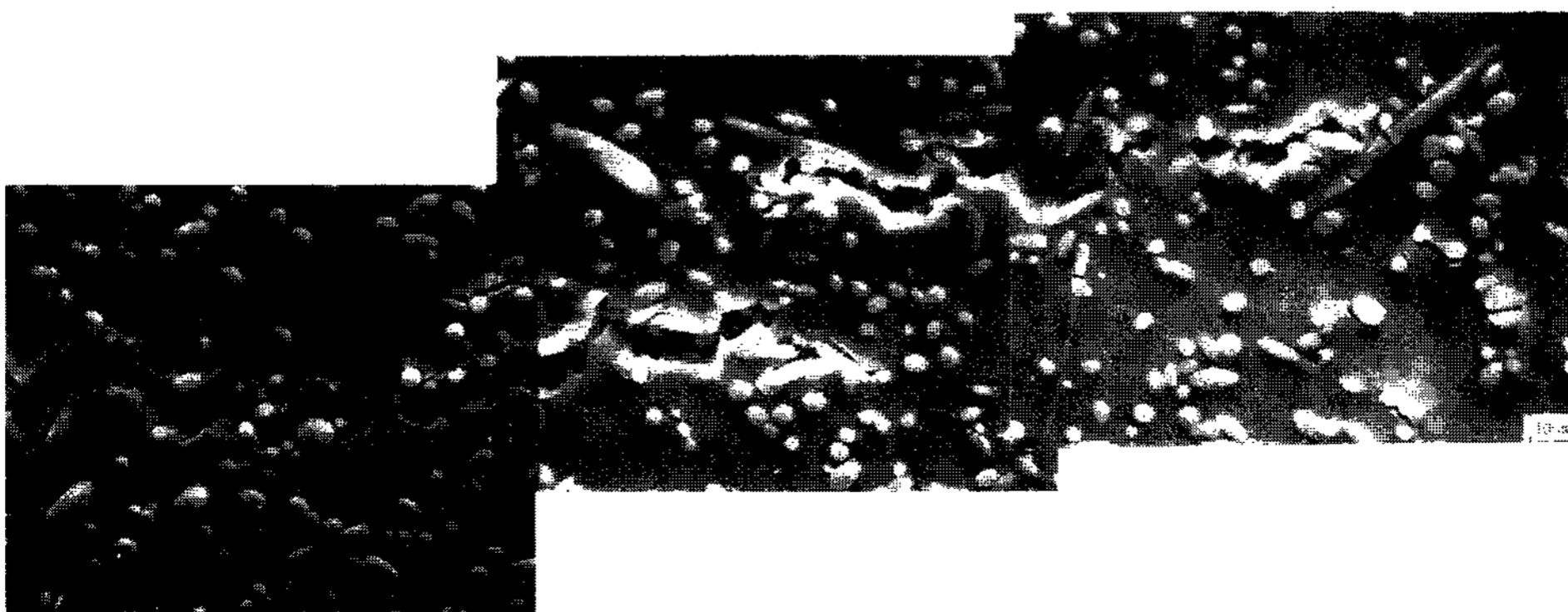


그림 9. $Al_2O_3/AZ91$ Mg 복합재료에서의 SEM in-situ 파괴거동.

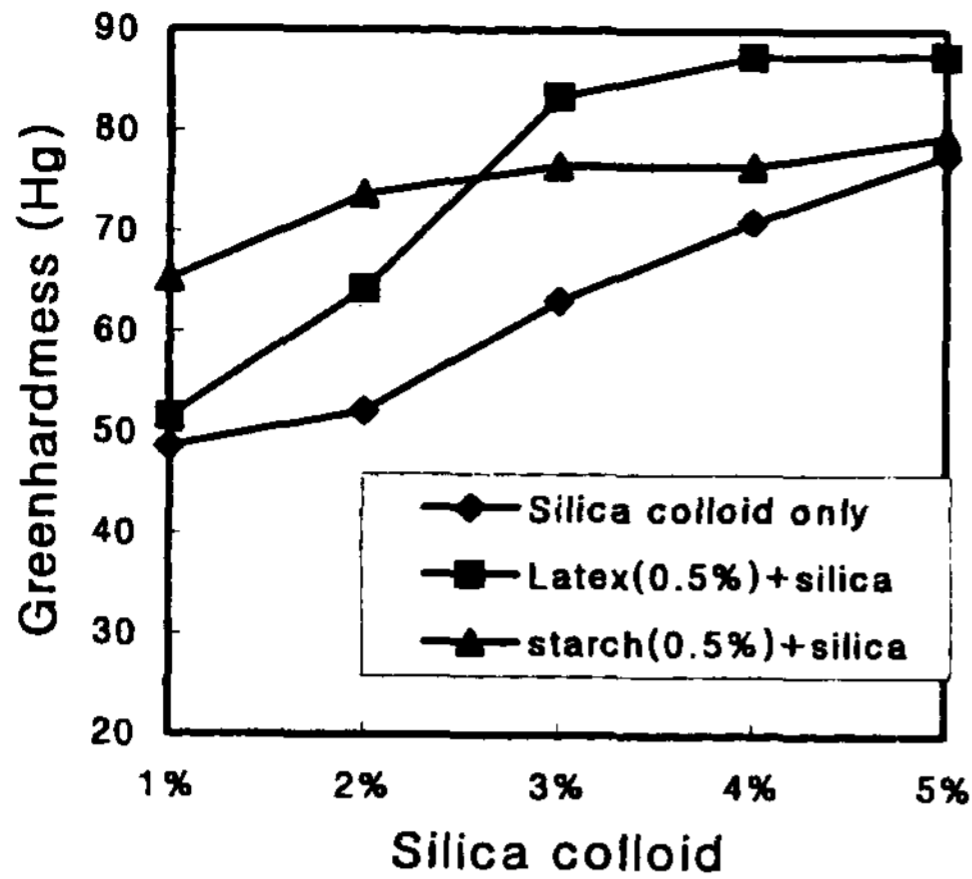


그림 10. 바인더 종류 및 첨가량에 따른 예비성형체의 경도.

$$U = A \cdot V / S(1 - V_f)$$

A: 플런저 직경

V: 플런저 속도

S: 예비성형체내의 용탕선단면의 면적

V_f : 섬유체적율

침투속도는 침투압력과 관련되므로 동시에 두 인자를 조정할 수는 없다. 섬유사이의 용탕흐름은 많은 경우 Reynold 수가 100이하인 laminar flow로 용탕과 섬유사이의 정수압 상호작용은 적다. 예로, 플런저 속도만을 변화시킨 SiC/Al(V_f 38%)의 경우 함침속도가 1~5 cm/sec일 경우에는 기계적 성질에 크게 영향을 미치지 않는 것이 보고되고 있다. 그러나, 예비성형체의 압축강도 부족이나 예비성형체의 섬유 체적율이 작은 경우에는 예비성형체 변형방지를 위한 임계 함침속도가 존재함을 유의해야 한다[5].

3.4.3 반응용탕단조법

반응용탕단조법(reaction squeeze casting)은 금속복합재료의 고온특성과 내마모성의 향상을 위해 용탕단조시 금속분말, 금속산화분말을 첨가하여 금속용탕과의 in-situ 반응을 일으키게 하여 고경도의 금속간 화합물을 형성시키는 방법이다. Al합금기지의 경우, 주로 TiO_2 , NiO 산화물입자 또는 Ni, Fe, Cu 금속분말 등을 첨가하여 melt front에서 in-situ반응을 일어나게 하여 $NiAl_3$, $TiAl_3$ 등의 금속간 화합물을 형성시키는 방법이다. 그림 11에는 반응용탕단조법으로 제조된 복합재료의 조직사진 예를 나타낸다[25].

4. 개발동향

용탕단조법으로 제조된 금속복합재료의 적용현황을 표 2에 나타냈다. 용탕단조에 의한 금속복합재료의 개발적용의 대표적 예로는 Toyota 자동차에서의 피스톤제조를 들 수 있다(그림 12). 1983년 자동차용 디젤엔진의 피스톤 top groove부분에 알루미늄-실리케이트 단섬유 Kaowool 혹은 Saffil강화 AC8A Al복합재료를 실용화한 이래, 1987년에는 Kaowool섬유의 결정화 열처리(1200~1300°C)를 통한 Mullite의 고경도 결정을 형성시켜 저가격 복합재료의 제조에 성공하였고, 1988년에는 Ni입자를 첨가하면서 반응용탕단조를 행하여 in-situ 금속간 화합물 $NiAl_3$ 를 형성시킴으로서 고강도화 시켜, 저가격이고 고온 내마모성이 우수한 피스톤 생산을 계속하고 있다[13].

또한 용탕단조법으로 crankshaft damper pulley hub를 구상흑연 주철에서 Al_2O_3 /AC8A Al복합재료로 대체하는 연구를 통해 hub의 무게를 40%, pulley 전체의 20% 경량화를 달성시켰다. 이 결과 엔진허용회전수를 더 증가시킬 수 있어서 엔진 성능향상을 가져오고, 소



그림 11. 반응용탕단조법에 의해 제조된 복합재료의 미세조직.

(a) Al_2O_3 /Al (b) (Al_2O_3+Ni) /Al (c) $(Al_2O_3+TiO_2)$ /Al

표 2. Practical application of MMC for commercial products

Product	MMC system	Method of manufacture	Characteristics of applied MMC	Year (Maker)
Vane, pressure side of oil vane pump	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ /AC4C	Squeeze casting (S.C.)	Wear resistance, noise damping	1987 (Hiroshima Aluminum)
Ring groove reinforced piston	Al ₂ O ₃ /Al-alloy	"	Light weight, wear resistance at high temp.	1983(Toyota)
Golf goods Face of screwdriver	SiC _{pac} /Al-alloy	"	Light weight, abrasion resistance	1984 (Nippon Carbon)
Connecting rod of gasoline engine	SUS fiber/Al-alloy	"	Specific strength	1985 (Honda)
M6-8bolt	SiC _w /6061	S.C. Extrusion Tread rolling	Neutron absorption high temperature strength, little degassing	1986 (Toshiba)
Joint of aerospace structure	SiC _w /7075	S.C. Rolling	Specific strength, low thermal expansion	1988 (Mitubishi)
Rotary compressor vane	SiC _w /Al-17%Si-4%Cu alloy	S.C.	Specific strength, wear resistance, low thermal expansion	1989 (Sanyo)
Shock absorber cylinder	SiC _p /Al-alloy	Compo-casting S.C. Extrusion	Light weight, wear resistance, thermal diffusivity	1989 (Mitubishi Aluminum)
Bicycle frame	SiC _w /6061	Powder metallurgy HIP, Extrusion	Light weight, high specific rigidity	1989 (Kobe steel)
Diesel engine piston	SiC _w /Al-alloy	S.C.	Light weight, wear resistance	1989 (Nigata)
Cylinder liner	Al ₂ O ₃ , CF/Al-alloy	Low pressure S.C.	Wear resistance, light weight	1991 (Honda)

음과 진동을 크게 감소시킬 수 있다. 일반적으로 crankshaft pulley의 주기능은 엔진의 전장품과 파워스티어링 펌프와 같은 엔진소요부품을 작동시키는 역할과 crankshaft의 비틀림 진동과 굴곡진동을 감소시키는 역할을 한다. 여기서의 경량화는 크랭크샤프트의

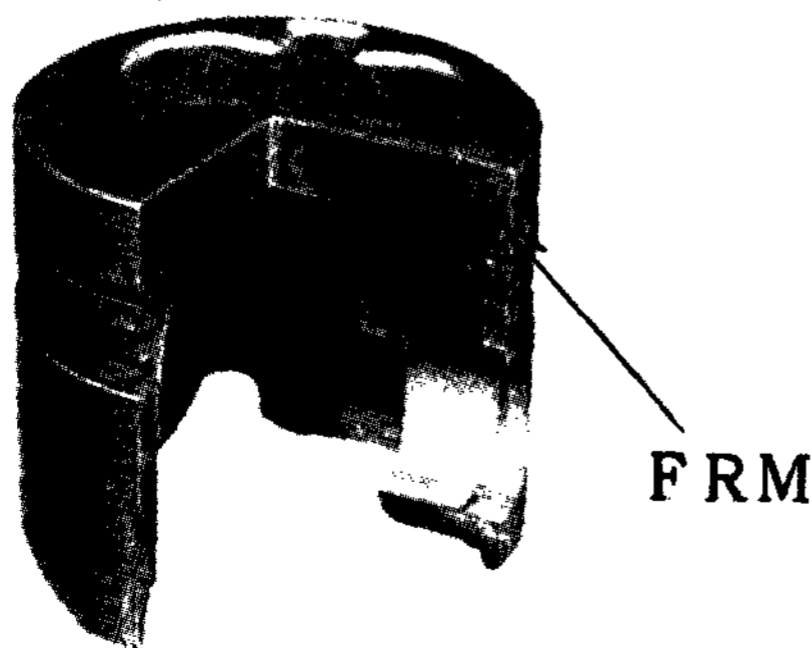


그림 12. 용탕단조법으로 제조된 섬유강화 복합재료의 피스톤 적용 예.

진동감소에 목적이 있다. 즉 폴리허브의 무게를 경량화함으로써 damper pulley의 관성모멘트를 감소시키고, 크랭크샤프트 회전방향의 비틀림 진동을 무리 없이 엔진허용회전수를 높여줄 수 있는 상태로 맞춰줄 수 있다. 따라서 더 빠른 엔진회전이 가능하여 성능향상이 가능하다. 1991년 8월부터 양산하고 있다.

Honda자동차에서는 새로운 가압주조법(low pressure squeeze casting)으로 알루미늄 엔진모노블록을 개발하였다. 알루미늄엔진블록은 주철라이너 삽입 알루미늄엔진블록, 과공정 Al-Si 합금엔진 모노블록 및 세라믹스 강화 알루미늄 엔진 모노블록으로 크게 나눌 수 있다. 주철라이너 삽입 알루미늄 엔진블록과 과공정Al-Si합금엔진모노블록은 소실모형주조, 저압주조 또는 다이캐스팅 방법으로 제조를 시도하고 있으며, 세라믹강화 알루미늄엔진모노블록은 용탕단조법으로 실용화하고 있다. Honda사에서는 MMC/Al 엔진모노블록을 새로운 가압주조 방법으로 연구하였는데,

하이브리드 예비성형체의 제조기술 및 경제적 생산방안에 대한 기술이 개발되었고, 금속복합재료부분인 실린더 라이너 내부의 기계가공 특히 honing가공에 있어서 공구의 선정과 가공조건 및 가공기기의 설계 제작과 생산성에 대한 연구가 이루어져서 가능하게 되었다고 보고된다.

Bohn Engine & Foundry사에서는 고성능 디젤엔진 피스톤 head bowl을 부분 복합화 하였는데 고온고압에 견디며 경량화와 기존의 가격을 동시에 만족시킬 수 있는 방법을 사용하였다. 이 회사는 가격 대비 고온강도와 물성을 위해서 10~20 vol% (80%Al₂O₃+20%SiO₂) 단섬유를 SAE339합금에 용탕단조하였고, 이로 인하여 피스톤의 강성과 내열성이 향상되었고 연비개선에 효과적으로 대응할 수 있었다고 보고된다. Wellworthy에서는 피스톤crown bowl을 10-20 vol% saffil 단섬유로 용탕단조하여 부분 복합화 하였다. 또 top ring부위도 함께 복합화 하는 피스톤의 제조가능성을 검토하였고, 이 부분을 기존의 Ni resist 주철과 함께 동시에 사용도 보고하고 있다. Mahle사도 용탕단조법으로 saffil 단섬유와 SiC 휘스카를 사용하여 피스톤의 crown과 연소실 bowl edge를 복합 강화시키고, ring groove는 기존의 Niresist 또는 steel foam 복합재를 사용하여 고성능 디젤엔진용 피스톤을 개발하였다고 보고하고 있다.

Izumi사는 독자적으로 Hi-Cast법을 개발하고 SiC 휘스카로 강화한 연소실 bowl edge의 고성능 디젤엔진용 피스톤을 개발하였다. Hi-Cast법으로 개발한 디젤 피스톤은 고부하의 열과 기계적 반복충격에 강하여 105 반복하중에서 30% 이상 높은 피로강도를 가진다고 보고하고, 가솔린 피스톤은 Hi-Cast법으로 제작되어 보다 경량화 되었다고 보고하였다. Zoller사도 용탕단조법으로 고성능 FRM 디젤 피스톤을 개발하여 1992년부터 양산을 시작하고 있다. 그 내용은 10~15% 알루미늄 단섬유를 crown부위에 복합성형하고, 25% 밀도의 다공성 주철재(foamed cast iron)를 ring groove에 삽입후 용탕단조로 복합 제조하였다. 엔진시험에서 내열성과 내구성이 우수하게 나타났다고 보고하고 있다. Mazda사에서도 디젤엔진피스톤의 crown bowl과 top ring groove에 강화 복합재의 사용을 보고하고 있다.

국내에서는 기아자동차가 금강사와 공동으로 AC 8A 기지에 저가격Al₂O₃·SiO₂-ZrO₂ 단섬유를 강화시킨

damper pulley와 피스톤개발을 보고하고 있고, 현대자동차에서는 섬유강화 가솔린엔진피스톤의 개발을 1992년 9월부터 시작하였으며, 용탕단조법으로 시제품 제조를 하고 엔진시험평가를 해본바, 엔진배기 가스 특히 HC가스의 10~20% 감소를 보고하고 있다. 또한 damper pulley hub와 FRM cylinder liner의 개발도 보고하고 있다[4].

5. 결 언

용탕단조기술은 금속복합재료의 주조기술 중에서 높은 생산성과 뛰어난 성형성으로 크게 활용되고 있는 분야이다. 용탕단조기술에 의한 금속복합재료의 개발은 선진외국에 비해 기초물성 데이터와 실용 부품에의 적용 know-how 등이 매우 부족한 것이 우리나라의 현실이다. 용탕단조 금형 설계, 가압응고용 합금 설계 및 조직의 제어조건 등에 관한 기본 기술데이터들이 부족하고 양산을 위한 유압장치 설계, 자동제어 시스템 기술 등이 그러하다. 그러나 복합재료의 적용 범위를 고려해 볼 때 우주항공, 방위산업, 자동차, 고속전철, 전자산업, 레저산업 등 많은 부분에 성능향상과 수명연장의 목적성을 가질 수 있으므로 보다 적극적인 관련 산·학·연 공동 연구 개발이 있어야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] 박익민, 최정철 : 복합재료, 반도출판사, 개정1판(1994).
- [2] 박익민, 신광선, 윤의박 : 한국주조공학회지, 8(1988) 412.
- [3] 이호인 : 대한금속학회보 9(1996) 2, 89.
- [4] 박익민, 김부섭 : 대한금속학회보 9(1996) 2, 112.
- [5] 박익민 : 제2회 응고기술 심포지움, 서울, KIM-KFS, (1991), 86.
- [6] H. Fukunaga : Proc. of the 9th ICCM, Madrid, (1993) 355.
- [7] Martin Marietta Corp. : US Patent4915908 (1990).
- [8] K. Sukanuma : Proc. of Light Materials for Transportation Systems, Kyungju, (1993), 747.
- [9] C. M. Gabryel and A. D. Mcleod : Metall. Trans., (1992), 23A, 1279.
- [10] P. Rohatgi and R. Asthana : J. of Metals, 5(1991) 35.
- [11] T. Hikosaka, K. Miki and Y. Nishida : J. of JFS(Imono), 61(1989) 780.
- [12] S. Lee, K. S. Shon, I. M. Park, K. M. Cho, Metals and Materials Vol. 1, No. 1 (1995), 37-46.
- [13] T. Sukanuma and A. Tanaka : Tetsu-to-Hagane, 75(1989),

- 1790.
- [14] K. M. Cho, IkMin. Park, S. S. Jhung, S. Lee and N. J. Kim : Proc. of the 9th ICCM, Madrid (1993) 247.
- [15] 김민수, 조경목, 박익민 : 한국주조공학회지, 14(1994) 3, 258-266.
- [16] S. Lee, K. S. Shon, I. M. Park, K. M. Cho : Metals and Materials, 1(1995) 1, 37-46.
- [17] 박익민, 전은갑, 최정철 : 한국주조공학회 비철분과심포지움, 안산, 1994/5/26, pp. 1-21
- [18] S. K. Hong, S. H. Hwang, J. C. Choe, I. M. Park, H. Tet-suka, T. Sato, A. Kamio Proc. of the 5th ICAA, (1996) July 1-5, Grenoble, France.
- [19] K. C. Kim, Y. S. Cho, I. D. Choi and Ik-Min Park : Proc. of the 3rd Asian Foundry Conference, (1995) Nov. 8-10, Kyungju.
- [20] Y. Choi, K. Cho, Ikmin Park, K. Shin, S. Lee : Proc. of the 10th ICCM, p. 51-58, 1995, August 14-18 Whistler, Canada.
- [21] E. K. Jeon, M. J. Kim, I. D. Choi, K. M. Cho, Ikmin Park : PRICM-2 June 18-22, 1995, Kyongju, Korea.
- [22] 김광천, 조영서, 이성학, 박익민 : 한국주조공학회지, 16(1996) 6, 537-549.
- [23] 전은갑, 김광천, 최일동, 박익민 : 한국복합재료학회지, 9(1996) 2, 15-22.
- [24] 최일동, 김성준, 박익민 : 한국주조공학회지, 16(1996) 1, 61-68.
- [25] S. S. Kim, S.M. Kang, Ikmin Park, S. J. Kim, I. D. Choi : Proc. of the 11th ICCM, July 14-18 (1997), Gold Coast, Australia.