

|||||||  
技術講座  
|||||||

## Al 합금의 응고 (II)

김지훈\* · 예병준\*\*

### Solidification of Al alloys (II)

Ji-Hun Kim\* and Byung-Joon Ye\*\*

#### 1. 서 언

건전한 Al 합금 주물을 얻기 위해서는 다음의 몇 가지 고려사항을 주지할 필요가 있는데, 그것은 응고수축(solidification shrinkage)의 최소화, 적절한 유동도(fluidity)의 확보, 주조균열(hot tearing, cracking)의 방지, 용탕 중 가스 용해도 및 드로스(drossing)의 최소화 등으로써 주물의 건전성과 특성을 결정 짓게 된다[1]. 그런데 이러한 고려사항은 주입온도, 주형의 종류 및 형상 등의 실제 주조조건과 더불어 합금원소의 종류와 조성에 따라서 그 최적 조건이 좌우되며, 매우 복잡하고 경험적인 면이 강하므로, 우선 Al과 주요 합금원소인 Cu, Mg, Si, Zn 등과의 이원계 합금들을 중심으로 응고과정에 대한 이해가 선행되어야 할 것으로 생각된다. 물론 이들 합금원소 외에도 Ti, Cr, Fe 등의 주조성 및 기계적 성질에 대한 영향도 다루어야 할 부분이다. 주조특성에 대한 합금원소들의 영향 중에서 간단한 예를 들자면, 금형 주조된 아공정 Al-Si 합금은 비교적 큰 냉각속도에 의해 조직이 미세하고, 구성상들 간의 수축경향의 차이에 의해 다른 Al 합금들에 비해 최소의 응고 수축량을 보이며, 응고 구간이 좁을수록 수축량은 감소한다. 다음으로 응고시 점도 및 표면장력, 초정상의 형상에 의존성을 가지는 유동도도 큰 용융 잠열을 보이는 고 Si 합금에서 우수하며, 이에 따라 균열 저항성도 크다. Al-Mg계 합금에서는 Mg의 큰 산화성으로 말미암아 가스 및 산화물 드로스의 용탕 혼입을 방지하기 어렵다는 것 등이 있다[1, 2].

그리고 실제 용해과정에서 용탕 내부로의 산화물 혼입과 수소 등 가스성분의 용해도를 최소화하기 위

해 다음과 같은 점들을 준수하는 것이 필요한데, 이것은 합금원소 첨가 효과를 제대로 얻기 위한 선행조건으로써 대부분의 Al 합금에 적용된다[1].

- 확인된 깨끗한 금속재료의 사용
- 깨끗한 용해장비의 사용
- 용탕의 온도는 주입 시까지 낮게 유지할 것
- 용융상태에서의 유지시간을 최소화할 것
- 가능한 한 수증기나 수소를 포함한 가스와의 접근을 피할 것
- 꼭 필요 할 때를 제외하고는 용탕을 짓거나 교반하지 말 것
- 적절한 flux만을 사용할 것
- 주입 직전에만 표면의 산화물 층을 제거 할 것
- Al 용탕의 주입 시 난류를 억제하여 드로스의 생성과 수소가스의 용해를 억제 할 것.
- 최적의 주입온도와 주입설비를 사용 할 것 등이 있다.

#### 2. 알루미늄 - 구리 합금의 응고

알루미늄-구리의 이원계 합금은 그림 1의 이원계 상태도에서 보는 바와 같이 금속간화합물인  $\theta$ (Cu<sub>2</sub>Al)와 알루미늄 고용체 간의 공정(eutectic; 548°C, 33.2 wt%Cu)을 이룬다. Cu의 최대 고용도는 548°C의 5.65 wt%으로써, 대부분의 알루미늄-구리간의 합금들은 이 합금 본래의 고강도 고인성의 특성을 얻기 위해 2~5 wt%의 조성을 가지는데, 이 조성 이상에서는 열처리 시에  $\theta$ 상의 과도한 석출에 의한 취성으로 말미암아 인성 및 연성 등이 감소하게 된다. 고용석출시의

\*경북대학교 대학원 금속공학과 (Dept. of Metallurgical Eng. Graduated School Kyungpook Nat. Univ.)

\*\*경북대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng. Kyungpook Nat. Univ.)

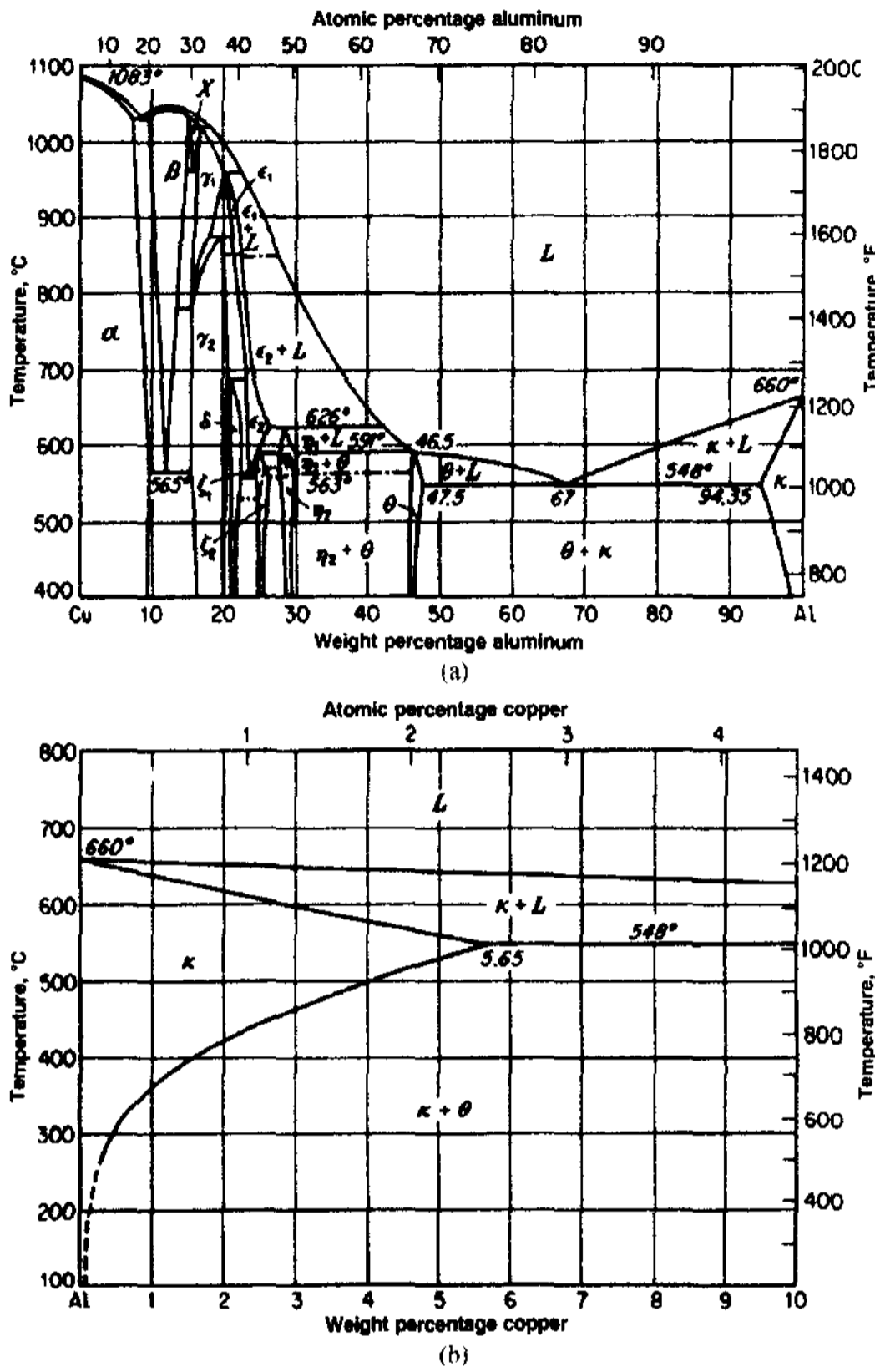


그림 1. Al-Cu 이원계 상태도.

최대강도를 보이는 이러한 조성범위에서 고액공존 구간이 최대가 되므로, 응고될 때 발달된 수지상들 사이에서 액상의 유동도(fluidity)가 떨어지고, 응고 수축에 따른 주조균열의 발생이 용이하며, 다량의 기공 등이 생성되는 등 나쁜 주조성을 가진다[2]. 그림 2는 고온 균열(hot tearing) 거동에 대한 주조조건 및 미세화처리의 영향을 Cu 농도에 따라 보여주고 있다. 주조조건에 따라 다소 차이는 있지만 상용 Al-Cu 합금 조성범위에서 큰 균열 발생경향을 보이는 반면, 잔류액상이 공정변태를 하게 되는 최대 고용도 이상의 Cu 농도에서는 균열 면적분율이 급격히 감소되어 결국 균열은 발생하지 않게 된다. 다음으로 주입온도를 낮추어 과열도가 작을 경우에는 균열이 발생하는 Cu 농도범위가 저 농도 쪽으로 축소되고, 균열의 발생 경향도 감소되었 으며, 과열도가 250°C로 큰 경우에는 미세화제의 첨가가 과열도의 감소와 유사한 효과를 나타낸다, 이것은 결정립의 미세화가 균열 발생을 억제한다는 것을 보여주는 결과이다[3]. 아공정 조성인 10 wt%Cu일

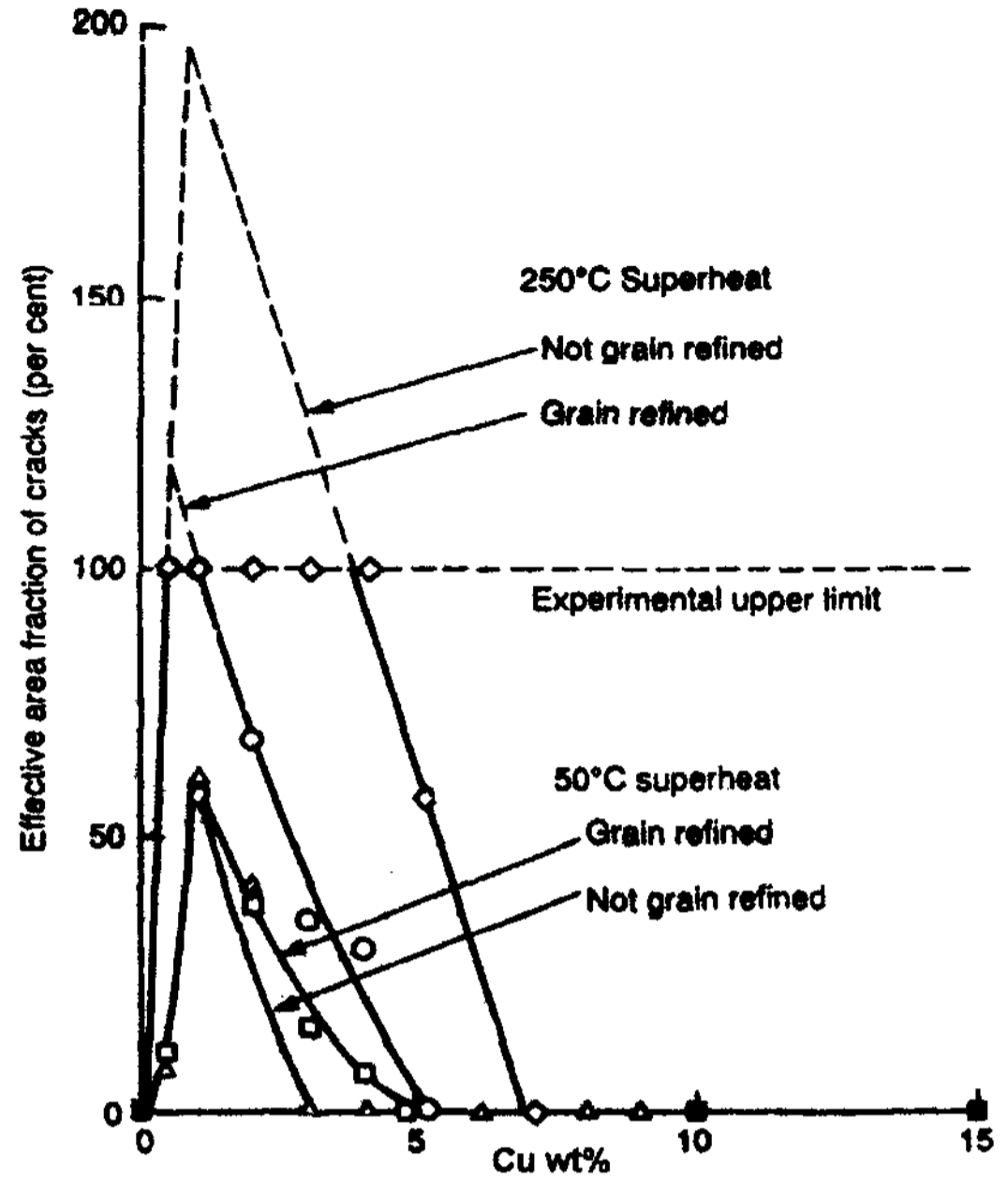


그림 2. Al-Cu 합금에서 Cu 농도, 과열정도 및 미세화처리에 따른 hot tearing 양상.

때, 용탕의 온도가 627°C(1160 F)에 이르면 액상으로부터 그림 3(a)와 같이 초정 알루미늄이 수지상 형태로 성장하기 시작한다. 이때의 수지상의 초기 조성은 2 wt%로 계속적인 냉각으로 수지상의 성장과 함께 그 농도도 증가되어 공정온도인 548°C에 접근되면 5.7 wt%Cu로 되고, 33 wt%Cu의 잔류액상과 공존한다(그림 3(b)). 공정온도에서 잔류 액상은 52.5 wt%Cu 조성의  $\theta$ 상과  $\alpha$ -Al상으로 이루어진 전형적인 총상의 공정을

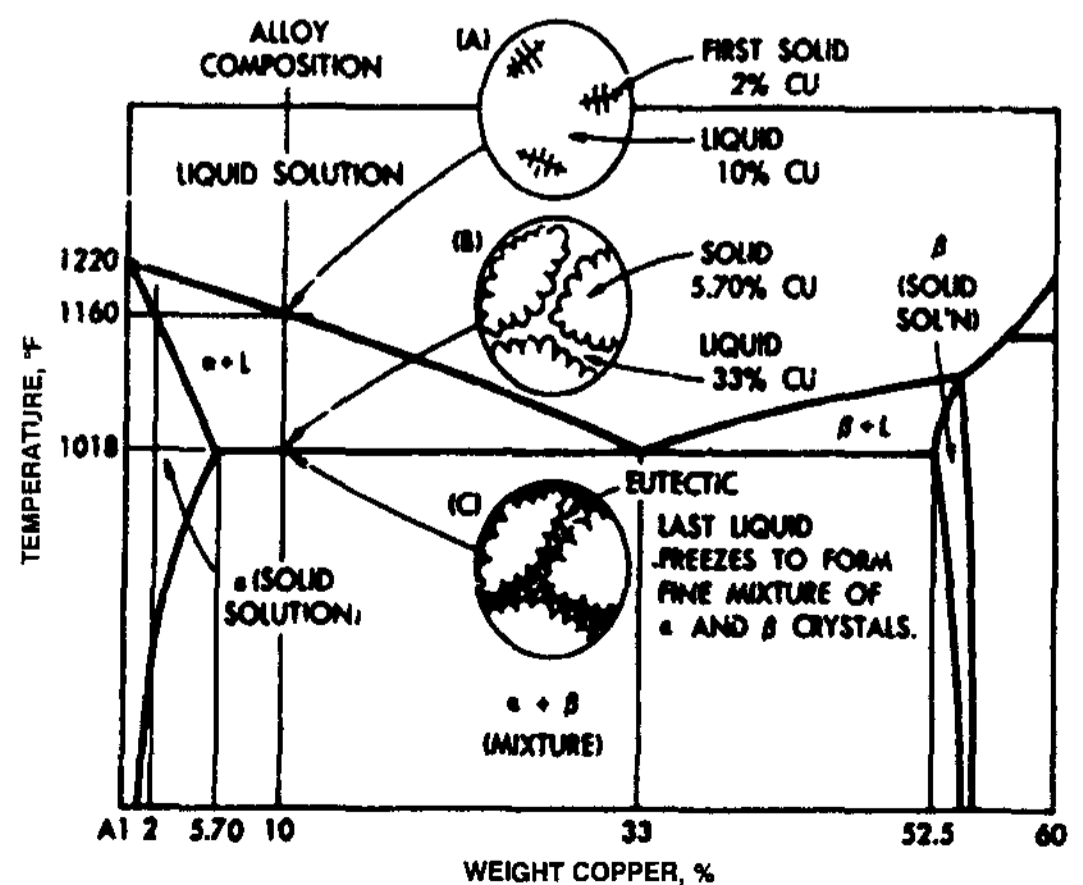


그림 3. Al-Cu 합금의 평형응고 거동.

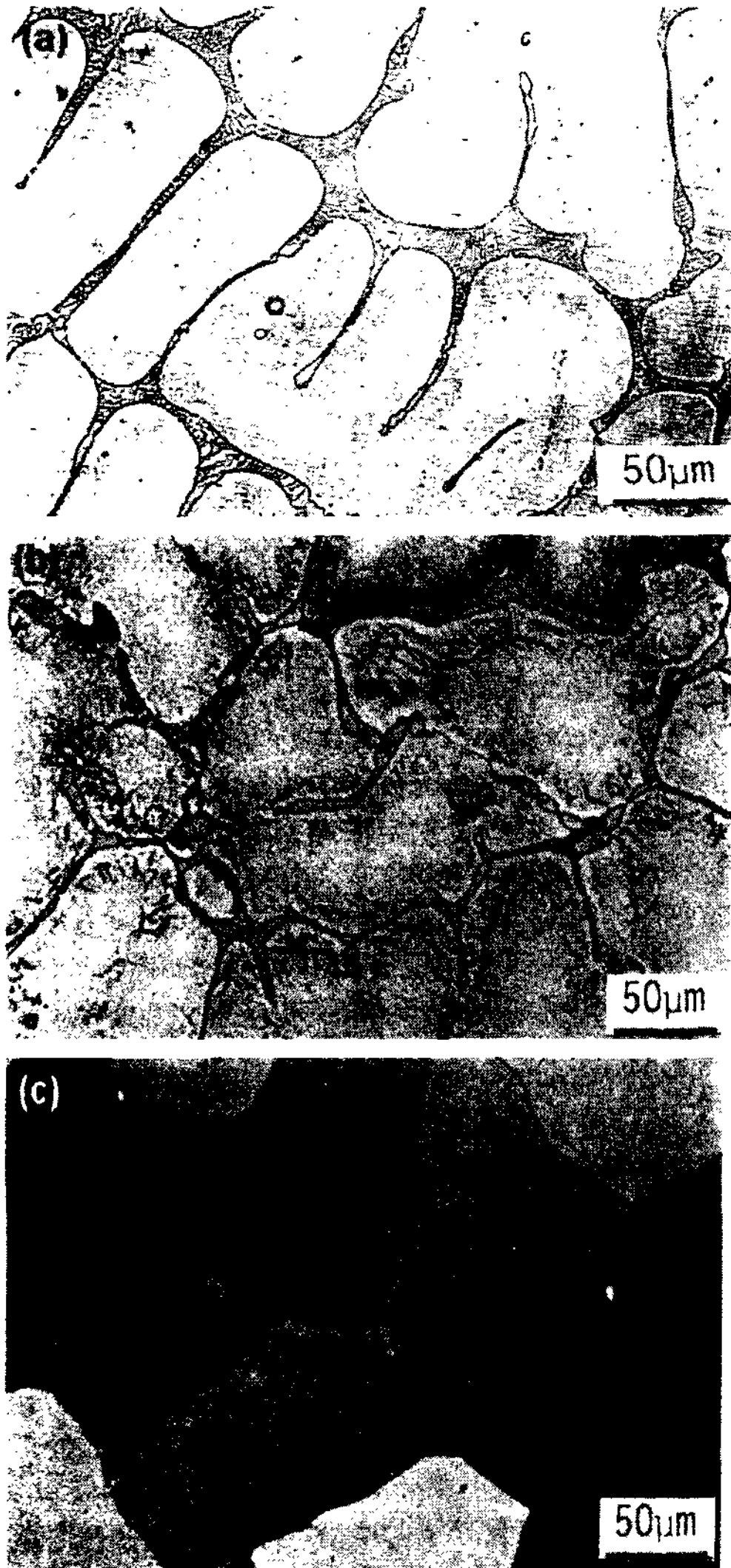


그림 4. Al-Cu 합금의 미세조직 (a) 10 wt%Cu 합금의 응고 조직, (b) 4 wt%Cu 상용합금의 응고조직, (c) 4 wt% Cu 상용합금의 T6 열처리 조직.

조직으로 응고를 완료하여 그림 4(a)와 같은 주조조직이 나타난다. 이것을 그림 5의 응고시의 냉각곡선을 통해 살펴보면, 각 상의 생성과 성장에 대한 시점과 온도를 통해 미세조직의 분석 시에 응고이력을 추정할 수 있다[4]. 고용도한 이내인 4 wt%인 경우에도 그림 4(b)와 같이 공정조직이 나타나게 되는데, 이는 이미 설명하였던 비평형 응고 모델(고액계면에서의 제한적 평형)에 따라 실제 응고가 일어나게 되므로[6-9] 용질원자의 편석에 따라 수지상 내부에는 코어링 (coring)이 나타나고, 잔류액상의 조성이 공정조성에

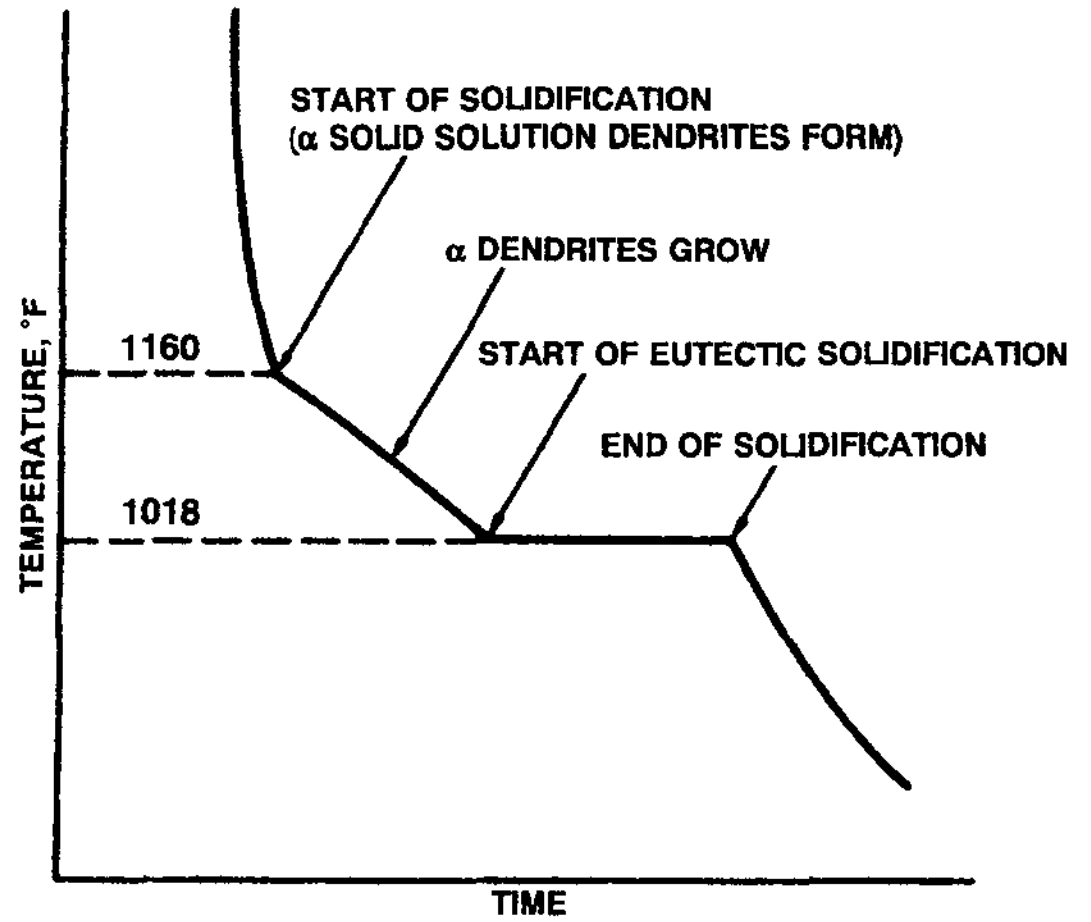


그림 5. Al-10 wt%Cu 합금의 응고와 냉각곡선.

이르게 되어 수지상간 영역에서 공정조직의 생성이 가능하게 된다. 이를 비평형 공정이라 부르며, 용체화 처리 시에 코어링의 소멸과 함께 대부분 고용체상으로 바뀌므로(그림 4(c)), 기계적 성질 향상 측면에서 Al-Si 합금에서와 같은 공정조직의 개량화처리 효과가 이 합금에서는 기대할 수 없다. 그러므로 주조 시에 Al-Ti-B 등의 초정 미세화제를 첨가함으로써 초정상의 핵생성을 촉진시켜 결정립을 미세화하고, 고액공

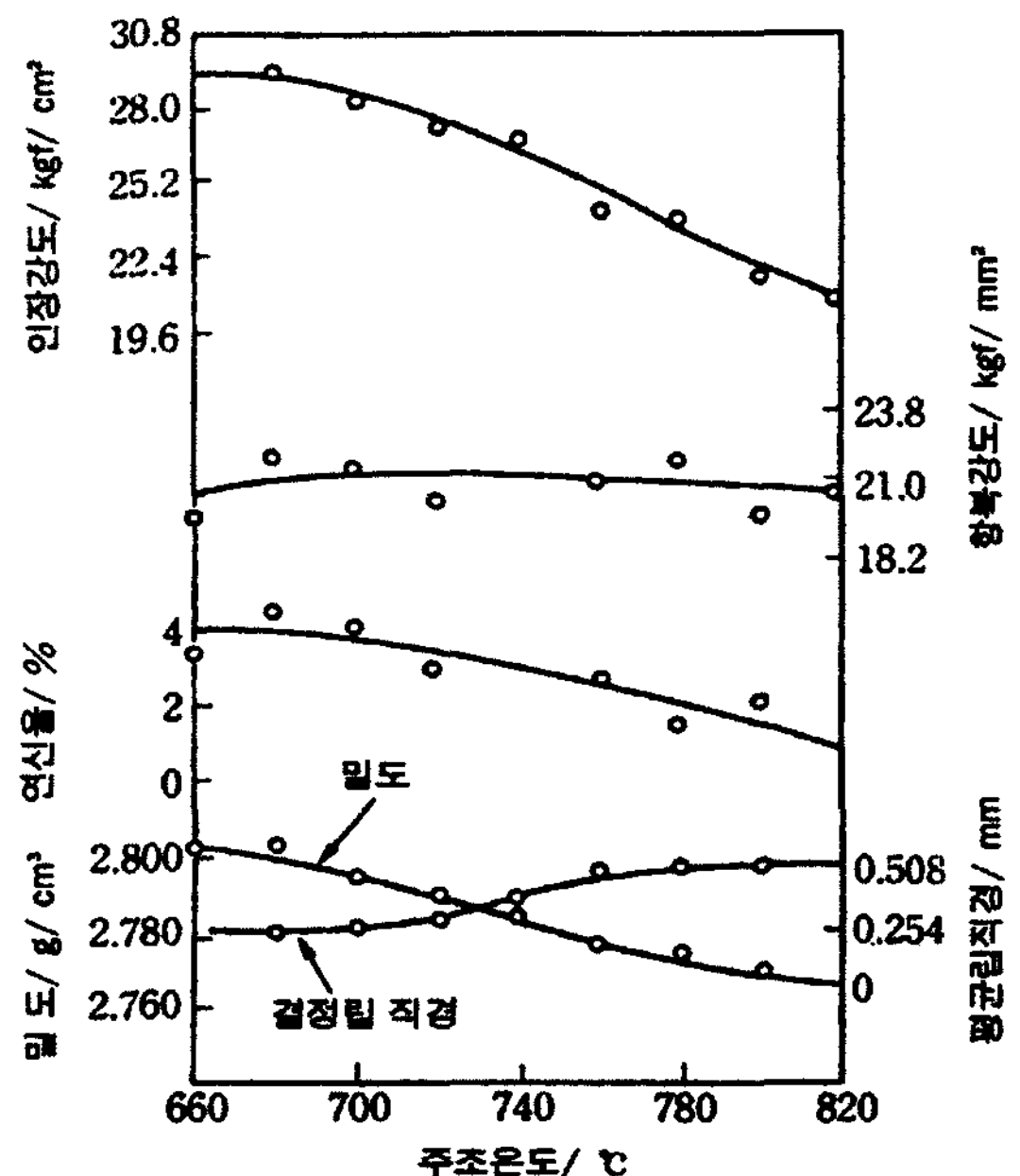


그림 6. Al-Cu 합금(AC1A) 주물의 밀도, 결정립 크기 및 기계적 성질에 미치는 주조온도의 영향.

정구간을 축소시켜 주조성도 향상시키는 방법이 널리 이용되고 있다[2, 5]. 실제로 응고 시에 냉각속도의 주요 조절인자인 주조온도에 따라 미세조직 및 기계적 성질이 바뀌게 되는데, 그림 6과 같이 주조온도가 낮아지면 냉각속도가 증가되고, 이에 따라 결정립은 미세해지고, 기공감소 등으로 밀도는 증가되어, 인장강도와 연신율이 향상하게 된다. 이렇게 용해 및 주조조건을 조절하여 응고조직을 미세화 함으로써, 증가된 단위체적당 입계 면적과 완화된 용질 편석경향이 용체화 및 시효처리 시에 균일한 석출상의 분포를 가능하게 한다. 상용 합금으로는 이원계 Al-Cu계 합금의 주조성을 향상시키기 위해 수%의 실리콘이 첨가된 Al-Cu-Si 합금계(AC2A, AC2B) 및 고강도를 위해 1% 이하의 마그네슘이 포함된 Al-Cu-Mg 합금계(AC1A, AC1B, AC5A) 등이 있다[1, 7, 10]

### 3. 알루미늄 - 마그네슘 합금의 응고

그림 7의 Al-Mg 이원계 합금 상태도는 고용도를 가지는 금속간화합물 β상( $Al_3Mg_2$ )과 451°C에서 14.9 wt%의 최대 고용도를 가지는 α-Al 고용체의 공정(451°C, 33 wt%)을 보이므로 Al-Cu의 경우와 유사하다[1]. 상태도에 따라 β상을  $Mg_5Al_8$ 로 표시한 경우가 있는데, 이 상은  $5 \times 10^{-6}$  °C/h 이상의 냉각속도로 비평형 응고 될 때 생성되는 준안정상으로써, 330°C 이하에서 매우 큰 취성을 가지는 것으로 확인되었다. 그리고, 상온에서는 마그네슘의 고용도가 2.9 wt%로 온도가 낮아짐에 따라 마그네슘의 고용도가 줄어드는 석출형 상태도를 보이므로, 마그네슘도 알루미늄에 대하여 구리와 비슷한 조성효과를 가짐을 알 수 있다.

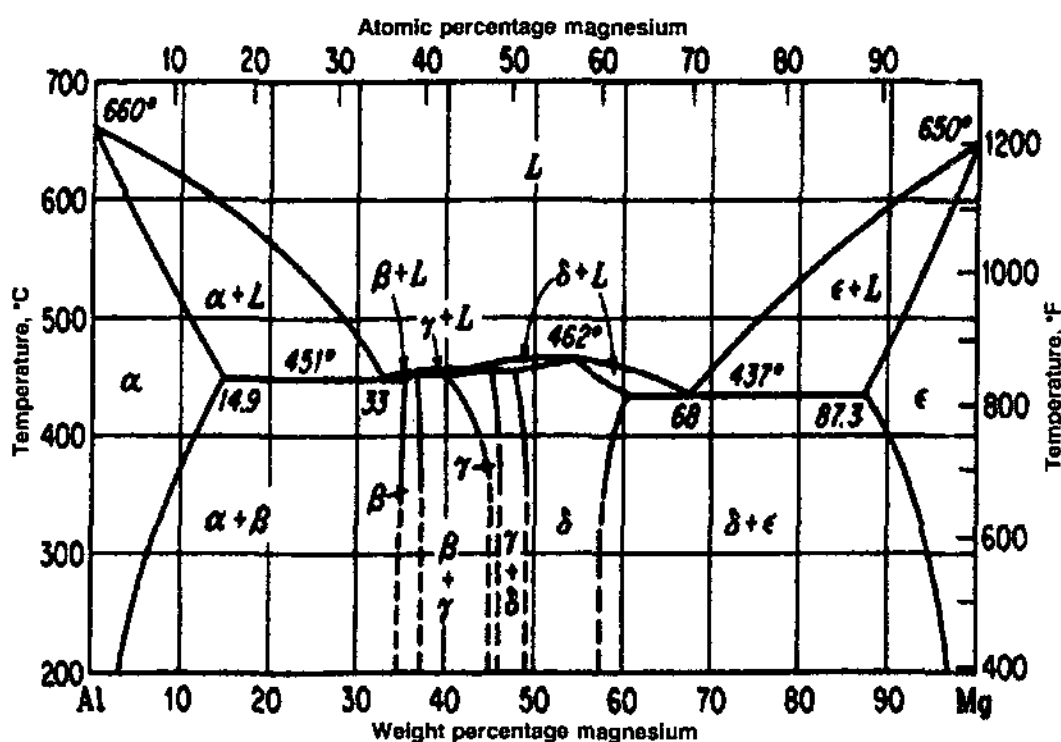


그림 7. Al-Mg 이원계 평형상태도.

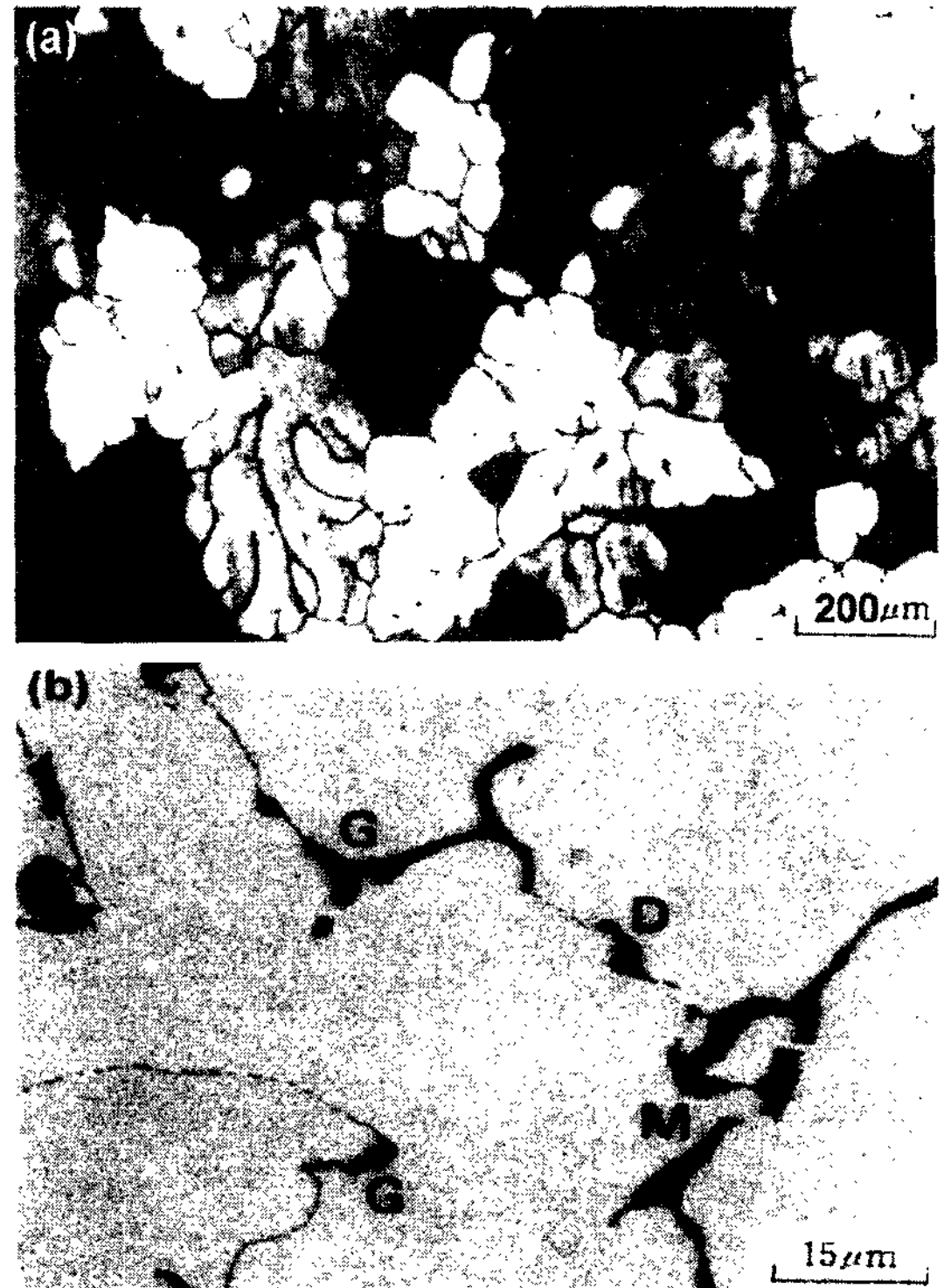


그림 8. Al-Mg 합금의 미세조직; (a) 5083 합금 주괴의 응고 조직, (b) 5083 합금 주괴의 450°C, 6시간 균질화조직, G: Mg<sub>2</sub>Si, M: Al<sub>6</sub>(Mn, Fe), D: Al<sub>12</sub>(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si.

그렇지만 이 합금의 특성을 Al-Cu합금과 비교한다면 다소 강도는 낮은 반면 내식성 및 성형가공성, 용접성 등은 우수하다. 건전한 주물을 얻기 위해서는 용해 시에 나타나는 큰 산화성을 고려하여야 하며, 주입과정 및 압탕의 위치와 크기 등에 주의를 기울여야 하고, 냉금(chill) 사용의 확대가 필요하다. 그림 8(a)는 4~4.9 wt%Mg의 전신용 5083합금의 주조조직으로써 잘 발달된 등축정 α-Al 수지상이 관찰되고, 이 합금에 마그네슘 외에도 강도향상과 재결정립 미세화를 위한 1 wt% 이하의 Mn, Cr와 함께 Cu, Si, Fe 등이 존재하므로, 공정온도에서 균질화 하게 되면 입계에 3 종류의 화합물들을 관찰할 수 있다(그림 8(b)). Al-Mg계 합금에 첨가된 Cr이나 Mn 등은 조대한 화합물을 생성하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 화합물은 α-Al 고용체의 응고이전에 생성되는 화합물인 Al<sub>7</sub>Cr에 기인하는 것으로 확인되었다. 또한 Cr은 미세편석에도 영향을 미치게 되는데, 주괴의 결정립은 미세화 되고 수지상의 셀 크기는 변화가 없으며, 수지상간 영역에서의 마그네슘의 농도를 낮추며, 비평형상의 생성을

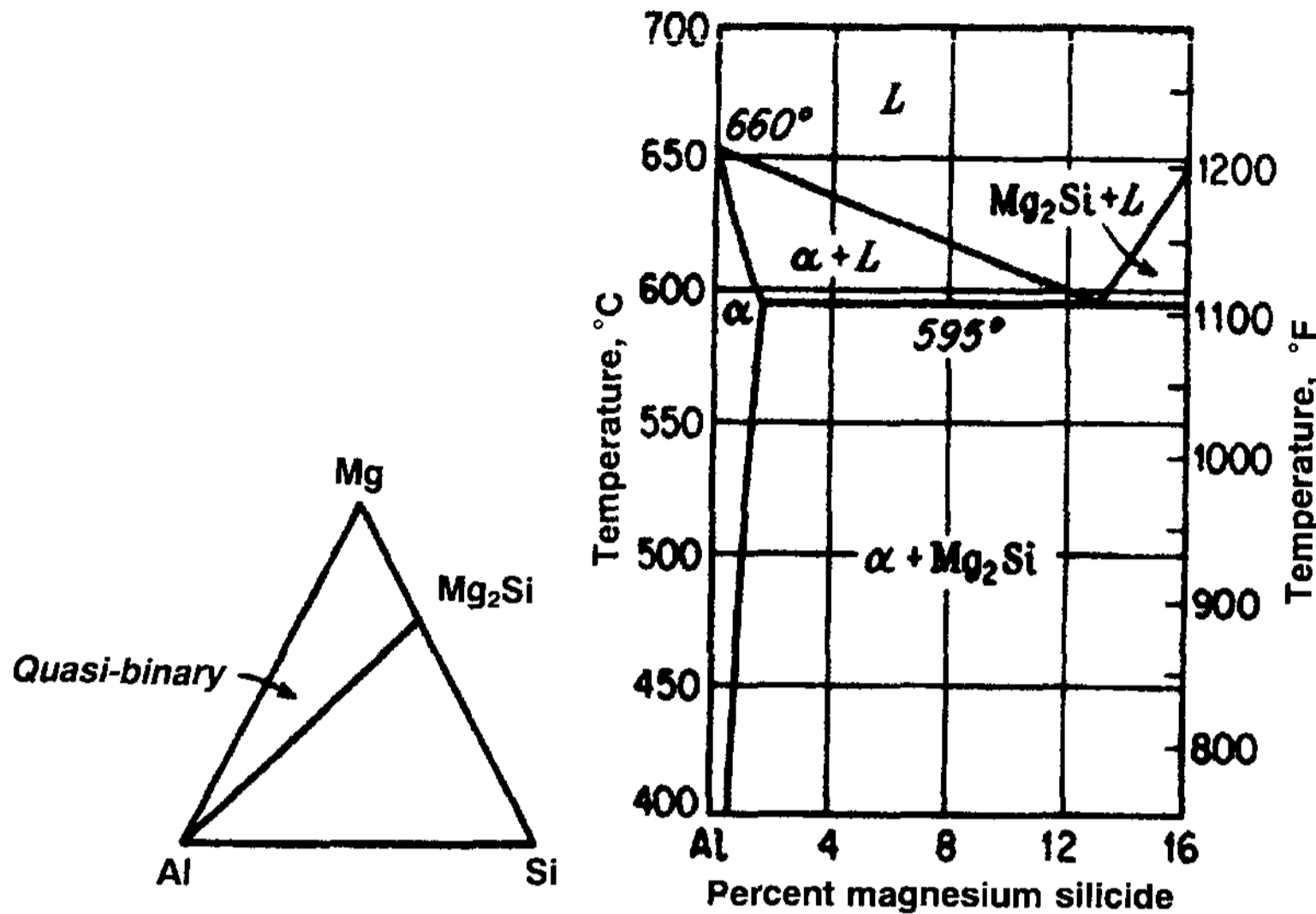


그림 9. Al-Mg-Si 삼원계 및 Al-Mg<sub>2</sub>Si 이원계 상태도.

촉진하는 것으로 보고되고 있다[2, 5].

356 및 357 등으로 대표되는 주조용 Al-Si-Mg계 합금은 그림 9의 상태도와 같이 Mg<sub>2</sub>Si과 Al 고용체 간의 이원계(quasi-binary) 공정형 합금으로, 공정액상의 조성은 595°C에서 8.15 wt%Mg, 4.75 wt%Si으로 Al 고용체(1.18 wt%Mg+0.67 wt%Si)와 평형상태를 이룬다[1, 2, 5]. 상용합금은 실리콘이 6~8 wt%이고 마그네슘이 0.3~0.7 wt%로써 Al-Si계 아공정 합금의 응고 거동을 따르며, 550°C에서 Al-Si-Mg<sub>2</sub>Si의 삼원계 공정을 가진다. 그리고 공정형 응고 시에 Mg<sub>2</sub>Si 형성 외의 과도한 Si의 존재로 인해 Al-Si계 합금과 같은 뛰어난 주조특성을 보이고, 열처리(T5, T6)효과에 말미암은 비교적 높은 강도를 얻을 수 있는 장점을 가진다. 그러나 0.1 wt%정도의 불순물로 존재하는 마그네슘은 오히려 경질의 Mg<sub>2</sub>Si 화합물을 형성함으로써 인장강도의 감소를 야기한다.

#### 4. 알루미늄 - 아연 합금의 응고

이 합금은 미국 알루미늄협회 분류상 7xx.x로써 Mg, Mn, Cr, Cu 등이 포함되어 있으며, 이원계 상태도인 그림 10에서 보는 바와 같이 Al 중의 최대 고용도는 49 wt%로써 이원계 Al 합금 중 최대이고 β(ZnAl)상은 fcc 구조인 α-Al과 구조도 같고 격자상수도 비슷하다[5]. 그리고 86 wt%Zn에서 포정반응(peritectic)을

보이고, Zn 고농도 영역에서 β와 Zn간의 공정반응(eutectic 655 K, 94.9 wt%)을, 548 K, 78 wt%에서 Al과 Zn 고용체 간의 공석(eutectoid)변태를 한다. 상용합금은 Al-Zn-Mg계로써 용체화처리 하지 않은 상온의 주조상태에서도 수일 정도의 기간 동안에 자기시효현상(self-age)이 나타나서 석출 경화가 일어나고, 이것이 주조 상태에서 최고 기계적 성질을 얻는 것을 가능하게 한다. 실제로 더욱 강화시키기 위해서 T6, T7 열처리를 하게 되는데, 용체화처리 후 급냉 시에 균열 및 뒤틀림을 제어하기가 어려운 점이 있다. 무엇보다도 건전한 주물을 얻기 위해서, 사형 주조(sand casting)할

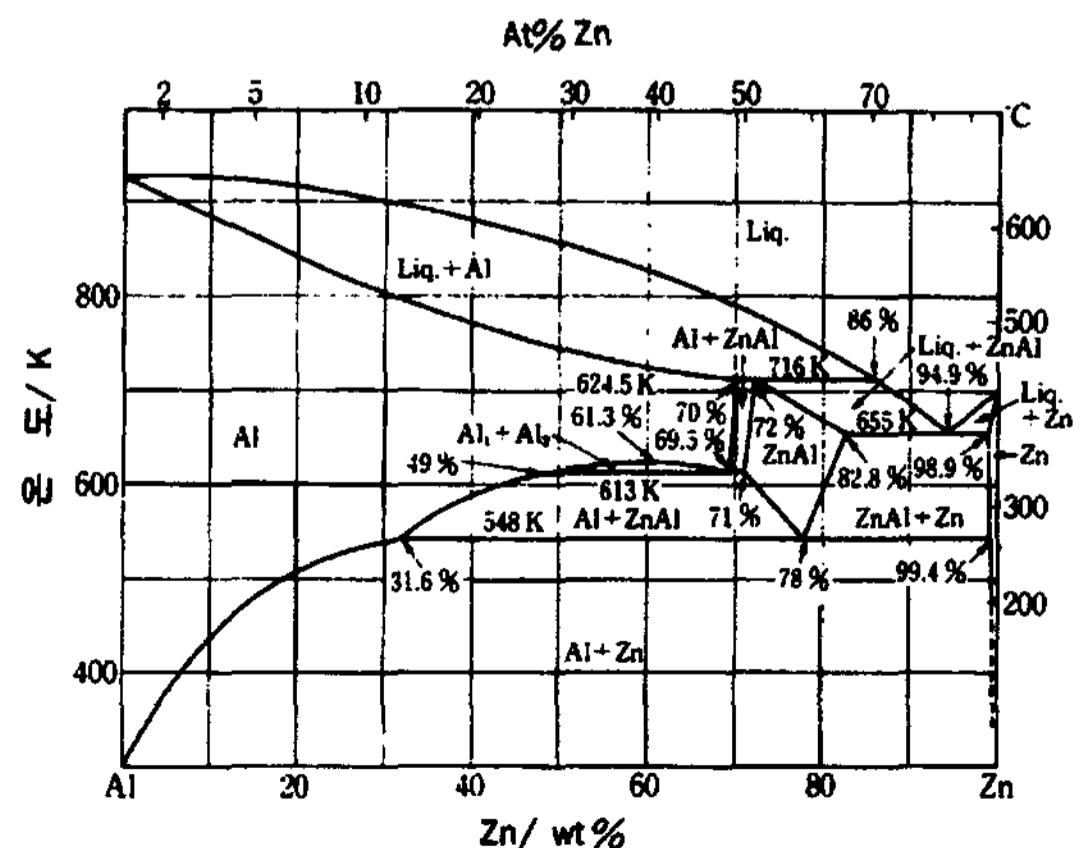


그림 10. Al-Zn 이원계 평형상태도.



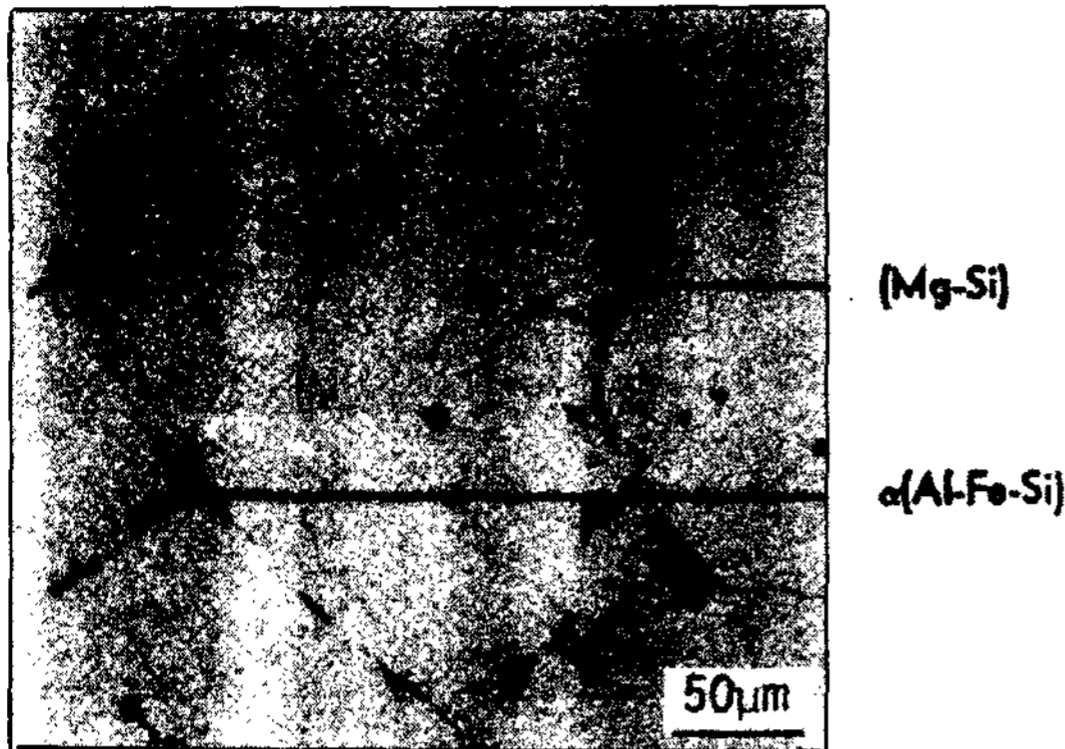


그림 11. 사형 주조한 Al-Zn-Mg 합금(710.0)의 응고조직.

때 적절한 용탕 공급과 방향성응고를 위한 적절한 용탕 주입 설계(gating design)가 필요하고, 간단한 형상에서조차 고온균열(hot cracking)경향이 큰 관계로 금형주조(permanent mold casting)는 곤란하다[7]. 이 합

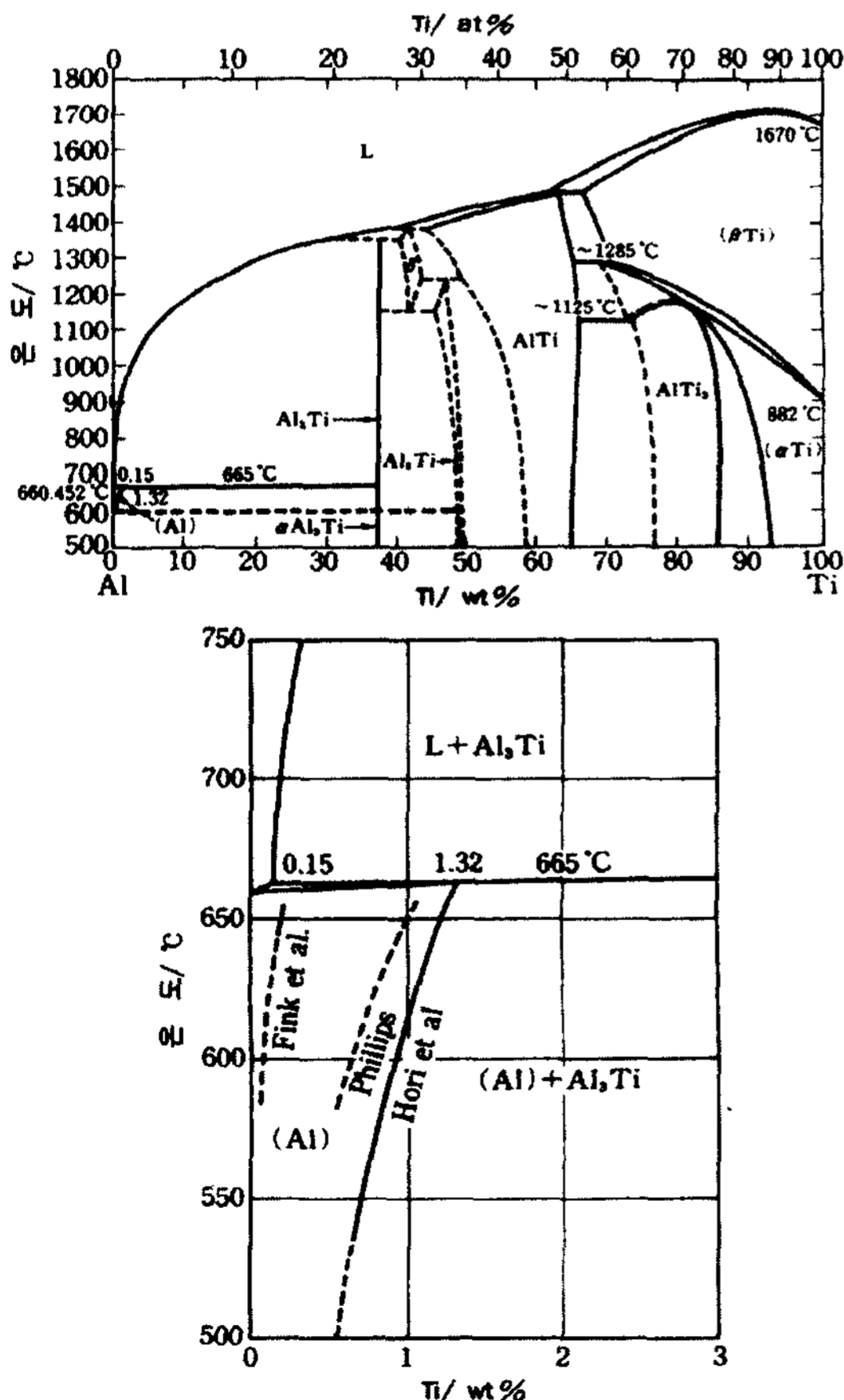


그림 12. Al-Ti 이원계 평형상태도.

금에서는 주조시 합금원소 및 불순물 원소에 따라 편석경향이 구분되는데, 일반적으로 Cr, Zn 등은 초정상 내에 고용되고, 주요 용질원소인 Mg, Cu 및 불순물 Fe Si 등은 최종 응고부에 고농도로 편석되어  $Cu_2FeAl_7$ ,  $Fe_3Si_2Al_{12}$ ,  $Mg_2Si$ 를 형성하여, 열처리 후에도 1  $\mu m$  이상의 입자로 잔류한다[2,5]. 그림 11은 사형 주조된 710.0 합금(6~7 wt%Zn, 0.6~0.8 wt%Mg, 0.35~0.65 wt%Cu, 0.5 wt%Fe, Si, Mn, Ti 등)의 주조 조직을 보이고 있는데, 수지상간 입계에 최종 응고시 생성된 화합물상들이 관찰된다[4].

5. 알루미늄 - 티타늄 합금의 응고

알루미늄-티타늄 이원계 평형상태도는 그림 12에 나타낸 것처럼 Al측에 포정반응을 가지며, Ti가 증가함에 따라 뛰어난 내열성을 가지는 금속간 화합물상들( $Al_3Ti$ ,  $AlTi$ ,  $AlTi_3$ )이 존재한다. Ti의 최대 고용도에 대해서는 연구자들에 따라 0.28에서 최근의 1.32까지 큰 차이를 보이는데, 이는 Al 중의 Ti의 확산 속도가 작아서 쉽게 평형상태를 얻기 어렵기 때문이다[2,5]. 이 합금에서 냉각속도에 따라 비평형상들이 나타나는데, 그림 13에 냉각속도와 Ti의 농도에 따른

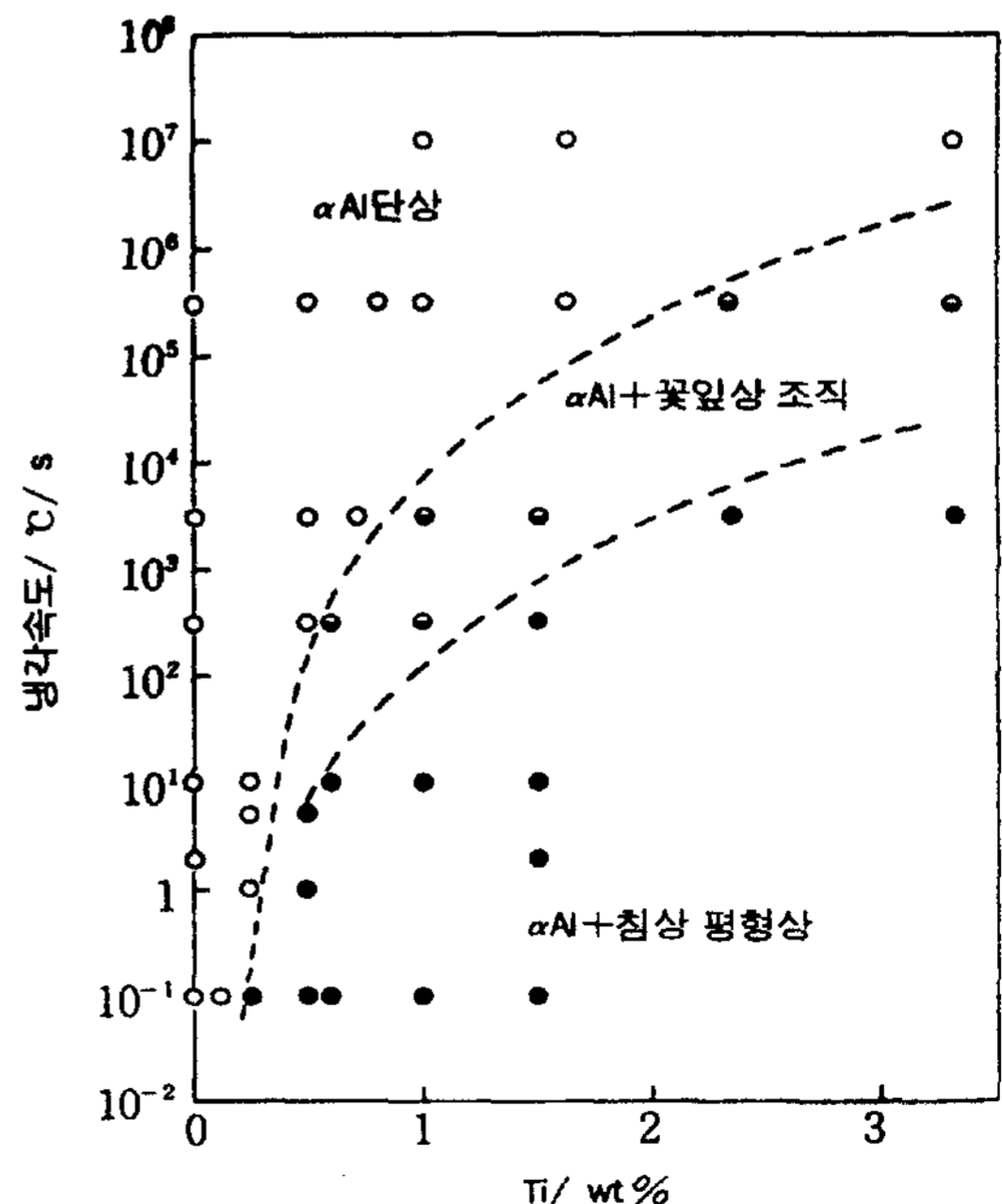


그림 13. Al-Ti 합금에서 Ti 농도 및 냉각속도에 따른 응고 조직의 변화.

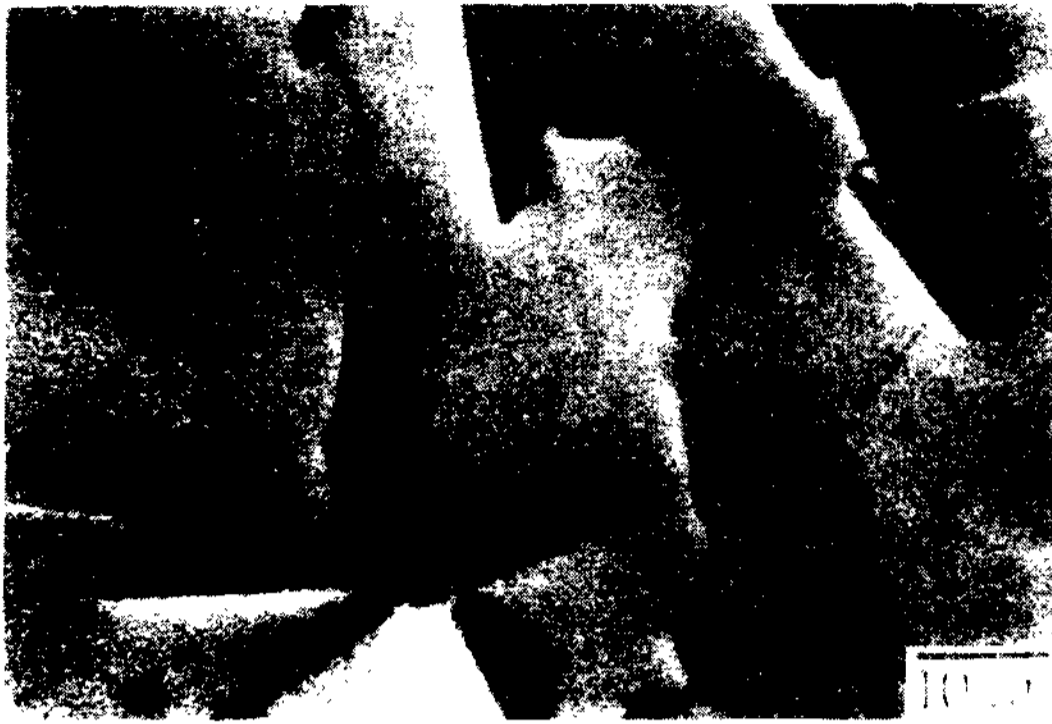


그림 14. 10°C/sec로 응고된 Al-1.6 wt%Ti 합금 미세조직에서 관찰되는 침상 평형상과 수지상 셀.

응고상들의 변화를 나타내었다. 1.6 wt% Ti 합금 용탕을 10°C/sec 정도로 냉각시키면 그림 14처럼 침상의 평형상 Al<sub>3</sub>Ti가 생성되고 그 주위에 포정반응에 따라 수지상의 셀이 나타난다. 냉각속도가 3×10<sup>3</sup>°C/sec로 커지면 그림 15(a)에서처럼 초정은 침상에서 꽃잎모양으로 바뀌고, 수지상 셀이 보다 뚜렷하게 관찰되고, 그림 15(b)의 요오드 메탄을 용액으로 과부식 시킨 뒤 주사전자현미경으로 관찰한 조직에서 이들 상이 확실히 나타난다. 더 큰 냉각속도에서는 완전한 α-Al 단상만이 나타나며, Ti 농도가 증가할수록 단상영역은 큰 냉각속도 쪽으로 이동되고 α-Al과 침상인 평형상의 복합상이 더욱 안정해지는 것을 상태도에서 쉽게 예상할 수 있다. 그림 16은 Ti 농도에 따른 각 냉각속도에서의 결정립 크기 변화를 보여준다. 알루미늄 용탕 중에 고용된 Ti 농도의 증가와 동시에 알루미늄 결정립은 현저하게 미세화 되는 반면, 비교적 느린 냉각속도에서 나타나는 침상의 평형상인 Al<sub>3</sub>Ti상의 미세화는 뚜렷하지 않다. Ti 외에도 Al과 포정반응을 하는 IVa족의 Zr, Hf 등도 결정립 미세화 효과를 보이지만 Ti 만큼 크지 않다.

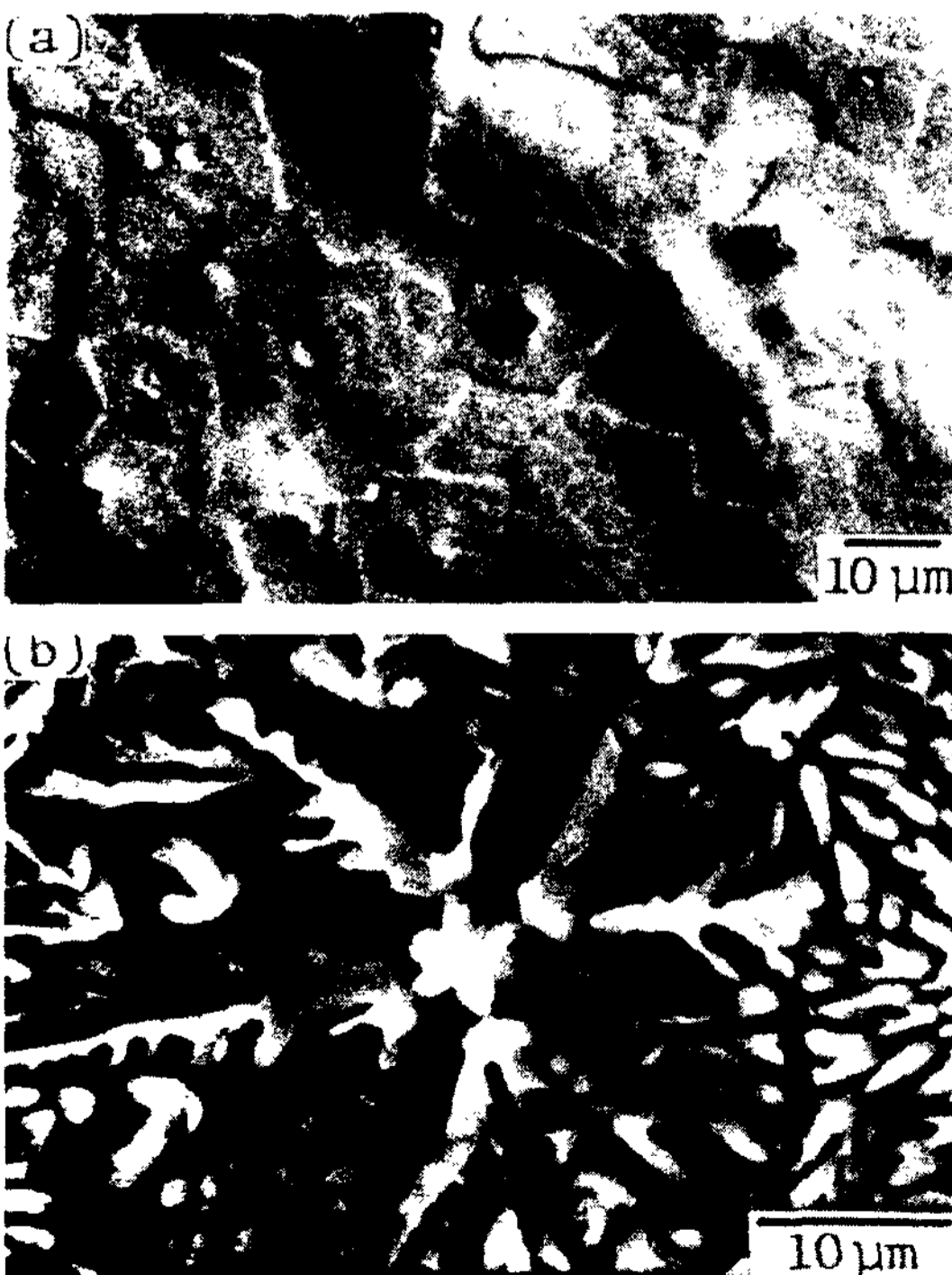


그림 15. 3×10<sup>3</sup>°C/sec로 응고된 Al-1.6 wt%Ti 합금의 미세조직; (a) 광학현미경 조직, (b) 과부식하여 관찰한 SEM조직.

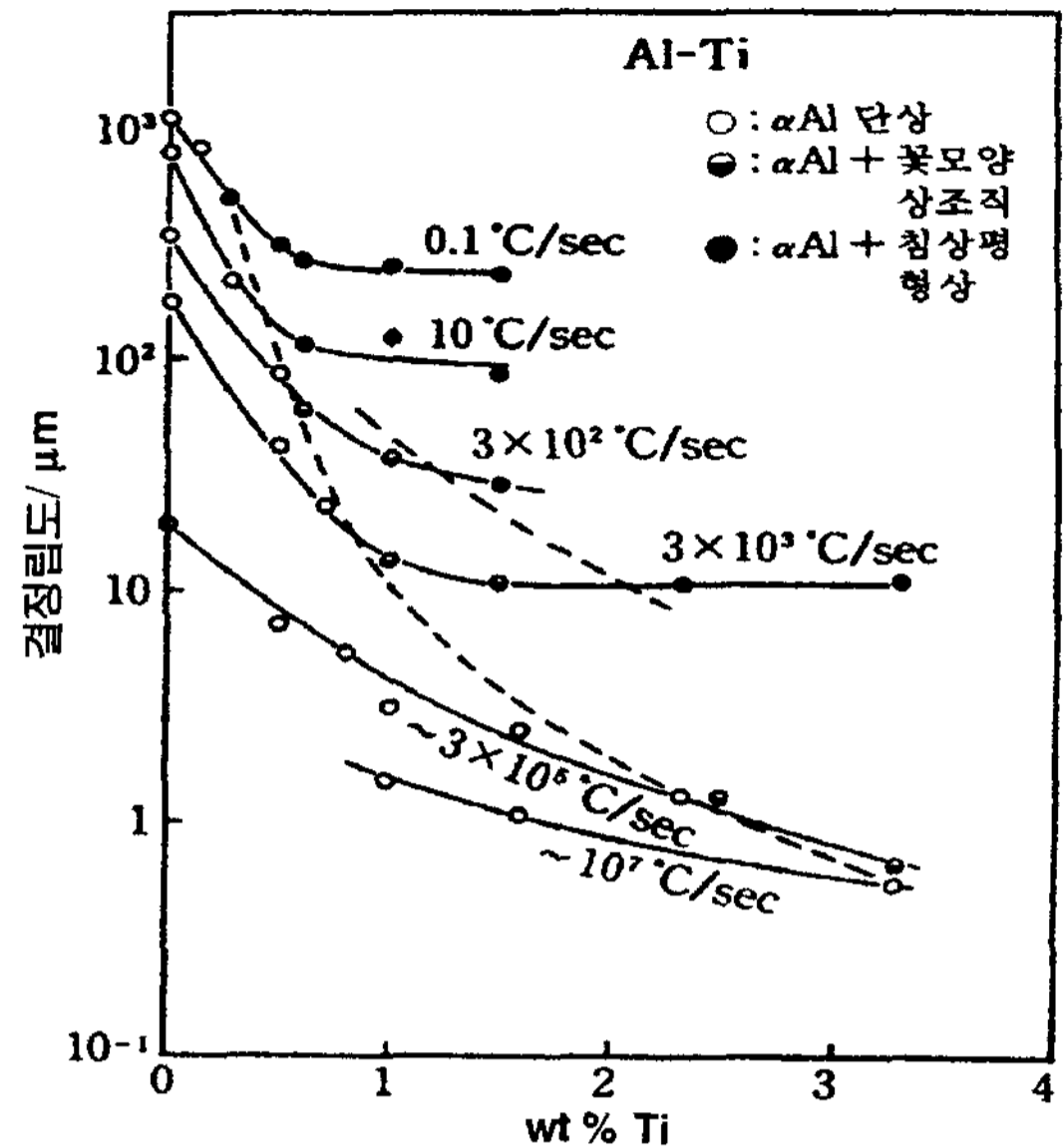


그림 16. 다양한 냉각속도로 응고된 Al-Ti 합금의 결정립 크기에 미치는 Ti 농도의 영향.

히 나타난다. 더 큰 냉각속도에서는 완전한 α-Al 단상만이 나타나며, Ti 농도가 증가할수록 단상영역은 큰 냉각속도 쪽으로 이동되고 α-Al과 침상인 평형상의 복합상이 더욱 안정해지는 것을 상태도에서 쉽게 예상할 수 있다. 그림 16은 Ti 농도에 따른 각 냉각속도에서의 결정립 크기 변화를 보여준다. 알루미늄 용탕 중에 고용된 Ti 농도의 증가와 동시에 알루미늄 결정립은 현저하게 미세화 되는 반면, 비교적 느린 냉각속도에서 나타나는 침상의 평형상인 Al<sub>3</sub>Ti상의 미세화는 뚜렷하지 않다. Ti 외에도 Al과 포정반응을 하는 IVa족의 Zr, Hf 등도 결정립 미세화 효과를 보이지만 Ti 만큼 크지 않다.

## 6. Al 합금에서 불순물의 영향

### 6.1 규소(Si)

Al 합금에서 가장 보편적인 불순물로서 수 %까지 존재하게 되며, 유동도와 용탕 공급성을 증가시켜 고온균열 저항성(hot tearing resistance)을 향상시킨다. 그러나 Mg이 0.3 wt%이상 공존하게 되면 경질인 Mg<sub>2</sub>Si의 생성에 의해 취성을 가지게 된다[1, 11].

### 6.2 철(Fe)

Fe는 용해 및 주조 과정에서 레들, 로체 내부 등으

로부터 Al 용탕으로 용해되어 0.8~2 wt% 정도 존재하며, 고온균열 저항성을 향상시키고, 다이캐스팅시에 금형에 용탕이 흡착되는 것을 방지한다. 그러나  $Al_3Fe$ ,  $\alpha AlFeSi$  상들을 형성하여 연성을 떨어뜨리고, 과도한 Fe가 용탕 중에 존재할 경우 주조조직상에 결정립의 조대화가 관찰된다[1, 7].

### 6.3 크롬(Cr)

$CrAl_7$ 의 화합물을 생성하며, 매우 낮은 고용도를 가지고, 결정립 성장을 억제시킨다. 다이캐스팅용 합금에 구성원소로 이용되나, 중력주조용 합금에는 사용되지 않고, 고농도일 경우 켄칭 민감도가 증가된다[11].

### 6.4 붕소(B)

Ti와  $TiB_2$ 의 붕소 화합물을 만들어 효과적인 핵생성 자리를 공급하여 결정립을 미세화 시킨다. 고농도일 경우 각종 금속 원소와의 붕소 화합물들이 노 내부를 변형시키고, 불순물 입자들을 흡착하여 주조시 개재물 생성을 야기하기도 하지만, 주물 전동기 회전작을 만들 때 포정반응을 하는 Al 합금에 첨가되면 전기 전도도와 순도를 향상시킨다[11].

이 외에도 Pb, Sn, Cd 등이 약 0.05~0.1 범위 이상에서 불순물 효과를 보이며[1], Al-Si 합금에서 Al 용탕과 AIP를 형성하여 초정 실리콘을 미세화 시키는 P와 공정 Si를 미세화 시키지만, 과량 첨가시에는 오히려

초정 Si를 조대화 시키는 Na, Sr 등 중요한 개량화 원소들이 있으며[6, 7, 11, 12], 이러한 Al-Si 합금의 개량화 처리에 대해서는 다음에 상세히 설명하고자 한다.

## 참 고 문 헌

- [1] R. W. Heine, C. R. Loper, Jr. and P. C. Rosenthal, Principles of Metal Casting, McGraw-Hill, New-York (1967).
- [2] アルミニウムの組織と性質, 輕金屬學會, 東京 (1991).
- [3] J. Campbell, Casting, Butterworth-Heinemann, Oxford (1991).
- [4] A. B. Deross, Aluminum casting technology, AFS, Illinois (1986).
- [5] 이지환, 이정중, 김병일, 차헌배, 비철금속재료, 원창출판사, 인천 (1993).
- [6] M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New-York (1974).
- [7] J. H. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM, Ohio (1984).
- [8] 김지훈, 예병준, 주조, 18, 3 (1998) 89.
- [9] D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold, New-York (1981).
- [10] 福原元一, JIS Handbook: Non-Ferrous Metals & metallurgy, JSA, Tokyo (1992).
- [11] D. M. Stdfanesu, J. R. Davis, Metals Handbook: 9th Ed., Vol. 15, Casting, ASM, Ohio (1988).
- [12] J. E. Gruzleski, B. M. Closset, The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys, AFS, Illinois (1990).