

논문

CrW 전용고용체 첨가 내열 알루미늄 합금에 관한 연구

김진평 ^{***†} · 성시영 ^{*} · 한범석 ^{*} · 김상호 ^{**}

^{*}자동차부품연구원, ^{**}한국기술교육대학교

The Study of Heat Resistant Aluminum Alloy with CrW Homogeneous Solid Solution

Jin-Pyeong Kim^{***†}, Si-Young Sung^{*}, Beom-Suck Han^{*} and Sang-Ho Kim^{**}

^{*}Metal Materials & Processing Engineering Center, Korea Automotive Technology Institute

^{**}School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

Abstract

Recently, heat-resistant aluminum alloy has been re-focused as a downsizing materials for the internal combustion engines. Heat-resistant Al alloy development and many researches are still ongoing for the purpose of improving thermal stability, high-temperature mechanical strength and fatigue properties. The conventional principle of heat-resistant Al alloy is the precipitation of inter-metallic compounds by adding a variety of elements is generally used to improve the mechanical properties of Al alloys. Heat resistant aluminum alloys have been produced by CrW homogeneous solid solution to overcome the limit of conventional heat resistant aluminum alloy. From EPMA, it is found that CrW homogeneous solid solution phases with the size of 50-100 μm have been dispersed uniformly, and there is no reaction between aluminum and CrW alloy. In addition, after maintaining at high temperature of 573 K, there is no growth of hardening phase, nor desolved, but CrW still exists as a homogeneous solid solution.

Key words: Heat resisting aluminium alloy, Homogeneous solid solution, Solid solution strengthening, Dispersion strengthening, Casting Al alloy

1. 서 론

알루미늄 합금은 건축용 구조재에서 부터 자동차, 전기전자, IT 및 스포츠 레저 분야까지 지속적으로 사용량이 증가하고 있으며, 특히 자동차 분야에서는 환경 및 연비 규제가 종전의 권고에서 강제이행으로 변경되어 감에 따라서 자동차 선진국 및 선진메이커를 중심으로 적용이 증가하고 있다[1,2]. 한편, 갈수록 경쟁이 치열한 자동차 산업에서는 단순한 경량화만이 아니라 기존의 내연기관의 열효율 한계를 극복하고, 출력과 연비를 모두 상승시키고, 또한 내연기관의 작동 온도를 올리면서 크기를 줄이는 다운사이징이 반드시 필요하다. 현재까지 개발된 내열 알루미늄 합금의 경우 고온에서 일정한 특성을 유지하기 위하여, 초기에는 과공정 Al-Si[3] 합금에서 출발하여, Al-Si-

Cu[4] 합금에서는 Al-Cu 사이의 금속간화합물을 이용한 합금이 개발되었으며 일본의 도요타에 의해서 Al-Si-Cu-Mg-Ti-Fe-Sb 합금까지 개발되었다. 도요타의 Al-Si-Cu-Mg-Ti-Fe-Sb 합금은 단순한 합금 조성을 제어한 합금이 아니라, Ti 와 Sb를 이용하여 2차 SDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing)를 40 μm 이하로 제어하며, 열처리를 통하여 최적의 내열 특성을 발휘하도록 개발되었으며, 러시아의 VIAM 에서는 최근에 VAL 10 및 VAL 12 종의 합금 보다 내열 특성이 우수한 Al-Cu-Mg-Ag 계 합금을 개발하였다. 그러나 현재까지 개발된 내열 알루미늄 합금은 대부분 알루미늄 기지에 금속간화합물을 정출 및 석출로 제어하는 방식이기 때문에, 내연기관의 부품과 같이 장시간 고온에서 유지되는 것이 반복되는 경우에는 강화상으로 존재하고 있는 금속간화합물이 열역학적으로 평형을 유

Received: April 22, 2013 ; Accepted: June 24, 2013
[†]Corresponding author: Jin-Pyeong Kim (KATECH)
Tel: +82-41-559-3336, Fax: +82-41-559-3288
E-mail: jpkim@katech.re.kr

Journal of Korea Foundry Society
2013. Vol. 33 No. 3, pp. 122~126
<http://dx.doi.org/10.7777/jkfs.2013.33.3.122>
ISSN 1598-706X

© Korea Foundry Society, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지하기 위하여 기지금속인 알루미늄과 반응하여 새로운 중간상을 형성하거나, 금속간화합물이 결정립 조대화 또는 분해가 일어나 내열 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기존의 내열 알루미늄 합금과는 다르게 알루미늄과 고용한이 없으면서, 알루미늄 용점 이상에서 서로 전율고용체를[5] 형성하는 2 원 합금을 첨가하여, 고온에서도 기지금속인 알루미늄과 서로 반응하지 않고 안정한 합금의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Cr-W 전율고용체 합금 제조

본 연구에서는 전율고용체를 형성하는 2 원계 합금 중에서 알루미늄과 고용한 없는 Cr 과 W를 전율고용체 형태로 제조하였다. Cr 및 W의 용점이 각각 2,179 K 와 3,694 K 으로 일반적인 대기중의 전기로에서 합금화가 불가능하기 때문에 Fig. 1(a) 에 나타낸 Plasma Arc Melting(PAM) 방법으로 합금화를 하였으며, PAM 장치를 (b) 에 나타내었다. CrW의 제조는 wt% 비율로 50 : 50 으로 각각 250 g 씩 99% 이상의 순도 소재로 준비되었으며, 5,000 K 이상의 고온 플라즈마 아크로 용융하였다. 고온 플라즈마의 아크 열로 인한 Cr의 휘발을 최소한으로 줄이기 위하여, Granular 형태로 수냉동 도가니의 하단에 Cr이 장입되고, 그 위에 W를 장입하는 순서로 1차 용융시에는 W의 용융열로 Cr을 용융시키는 방법을 적용하였다. Cr과 W이 장입된 후에는 PAM의 챔버를 진공펌프를 이용하여 1.33×10^{-1} Pa 까지 배기 후, Ar 가스를 1.5×10^5 Pa 로 가압한 상태에서 버튼의 형태로 1차 합금화

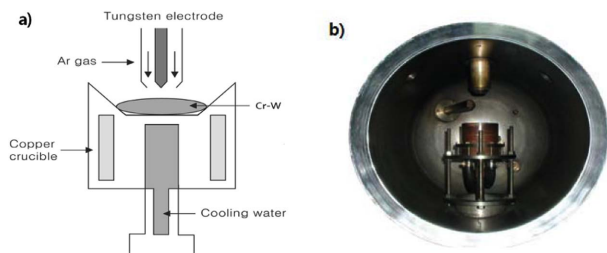


Fig. 1. Photograph of a Processing and Production method of CrW; (a) Plasma Arc Melting (PAM), (b) Vacuum induction melting furnace.

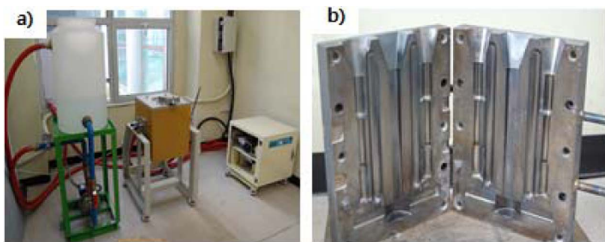


Fig. 2. Experimental facilities; (a) Induction Heating System, (b) The mold of specimens.

하였다. PAM을 이용한 합금화 과정에서 Cr의 휘발 손실을 최소화 하기 위하여 Ar 가스 가압 및 적층 순서에 의한 방법으로 Cr의 손실이 0.1% 미만으로 미미하였으며, 충분한 합금화 위하여 PAM 과정을 총 5회 반복하여 재용융으로 합금화하였다.

2.2 Al-3 wt% CrW 전율고용체 내열 알루미늄 합금 제조

본 연구에서는 PAM의 방법으로 합성된 크롬-텅스텐(CrW)의 모합금을 첨가하여 전율고용체 내열 알루미늄 합금을 제조하였다. CrW 전율고용체 모합금의 첨가 함량에 따른 합금화 및 내열 특성을 평가하기 위하여, 모합금을 3 wt% CrW의 조성으로 전율고용체 내열 알루미늄 합금을 제조하였다. Al-3 wt% CrW 합금은 CrW의 용점이 2,000 K 이상이기 때문에 일반적인 전기로가 아닌 Fig. 2(a)와 같은 20 kHz, 20 kW 급의 직접 유도 용융로를 이용하여 주조하였다. Al-3 wt% CrW 합금의 용융 및 주조 응고 과정에서 발생하는 결함을 최소한으로 줄이기 위하여, 유도용융에 사용된 알루미늄 계열의 클레이 도가니를 1,173 K에서 2시간 이상 예열하여 수분을 완전히 제거하였으며, 6 kg 정도의 순알루미늄을 673 K으로 예열한 후 용융을 하였다. 직접 유도용융을 통하여 용융된 알루미늄 용탕은 953 K 도달 한 후, 523 K으로 예열된 3 wt% CrW 전율고용체 모합금을 투입하였으며, 첨가된 모합금이 완전히 용융된 것을 확인한 후 용탕의 온도를 993 K에서 1분정도 유지하고, (b)에 나타낸 ASTM B 108 규격의 금형에 주조를 하였으며, 주조결함을 줄이기 위하여 금형의 내부를 523 K로 예열하였다. 제조된 3 wt% CrW 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 미세조직 관찰을 위하여, 주조 합금을 금형에서 분리하여 20 mm 정도 절단된 시편을 미세연마 후 98% 증류수에 2% 불산(HF) 희석용액을 이용하여 에칭 후 광학현미경을 사용하여 분석하였으며, 첨가된 전율고용상의 상분석을 위하여 EPMA (Electron probe X-ray microanalyzer) 및 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al-3 wt% CrW 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 미세조직 관찰 및 상분석

본 연구에서 제안하는 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 고온강화기구는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 M과 N의 합금

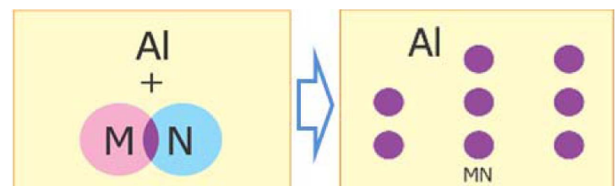


Fig. 3. The condition of heat resisting aluminium alloys.

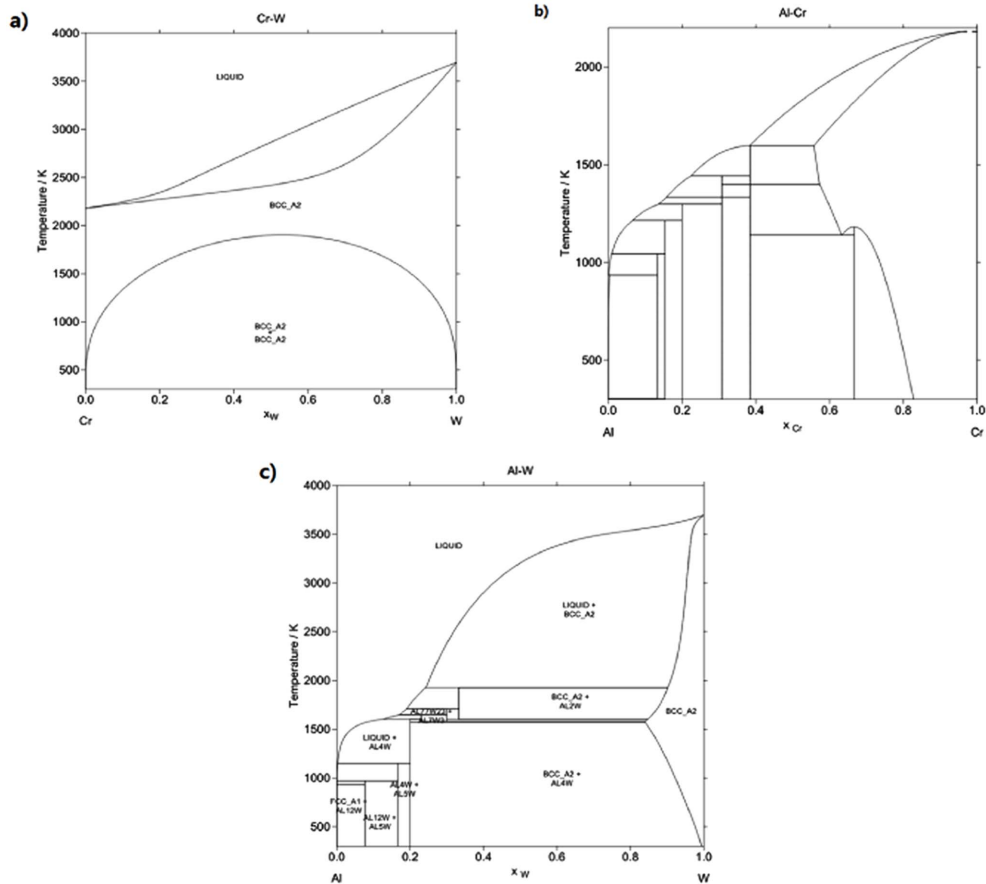


Fig. 4. Design of homogeneous solid solution alloys Al-CrW; (a) Two phase of alloy CrW, (b) Phase of alloy Al-Cr, (c) Phase of alloy Al-W.

원소를 단일상으로 제조하여 알루미늄 기지에 분산제어하는 방법으로 고온에서도 단일 상으로 안정한 전용고용체를 형성하면서 알루미늄 기지와는 반응하지 않는 2 원계의 첨가 내열 알루미늄 합금이다.

본 연구에서 주목한 전용고용체 내열 알루미늄 합금의 조성은 Cr-W 의 2 원계 전용고용체를 선정하였다. 그 이유는 Cr-

W 전용고용체는 Fig. 4(a) 의 Cr-W 2 원계의 상태도에서 확인할 수 있듯이 전용고용의 단상으로 용점이 2,000 K 이상으로 높기 때문에, 전용고용체를 형성한 후에는 고온까지 안정한 단일 상을 유지할 수 있는 것을 확인할 수 있었으며, 알루미늄 용탕과의 반응성에 있어서는 (b) 에 나타난 Al-Cr 및 (c) 에 나타난 Al-W 의 2 원계 상태도에서 확인할 수 있듯이 알루미늄과 금속간화합물을 형성하지만 알루미늄에 고용한이 거의 존재하지 않기 때문에, Cr-W 을 전용고용체로 합성하여 알루미늄 기지에 첨가할 경우 AlCr 및 AlW 계열의 금속간화합물의 상으로 분해가 어려울 것으로 예측되었기 때문이다.

Fig. 5 는 Al-3 wt% CrW 내열 알루미늄 합금의 미세조직을 나타내었다. 기지금속인 알루미늄 합금에 Facet 형태의 상들이 관찰되었으며, 크기는 약 50~150 μm 로 복합재료의 강화상과 같이 기지인 알루미늄과는 다른 것을 확인할 수 있었다. Facet 형태의 상의 종류는 미세조직 상에서는 단일상으로 판단된다. 그러나, Fig. 5 의 미세조직에서 확인된 Facet 형태의 상이 전용고용체를 형성하고 있는 CrW 의 단일 조성으로 이루어져 있는 것인지를 확인하기 위하여 EPMA 분석을 하였다. EPMA 분석 결과는 Fig. 6 에 나타냈으며, 각진 Facet 형태의 상에서 Cr 과 W 이 균일한 농도로 분포되고 있으며,

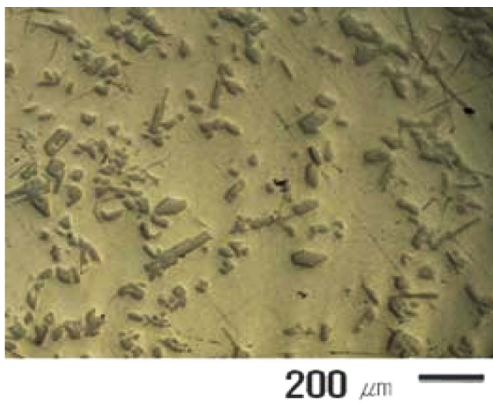


Fig. 5. Microstructure of homogeneous solid solution alloys Al-3 wt% CrW.

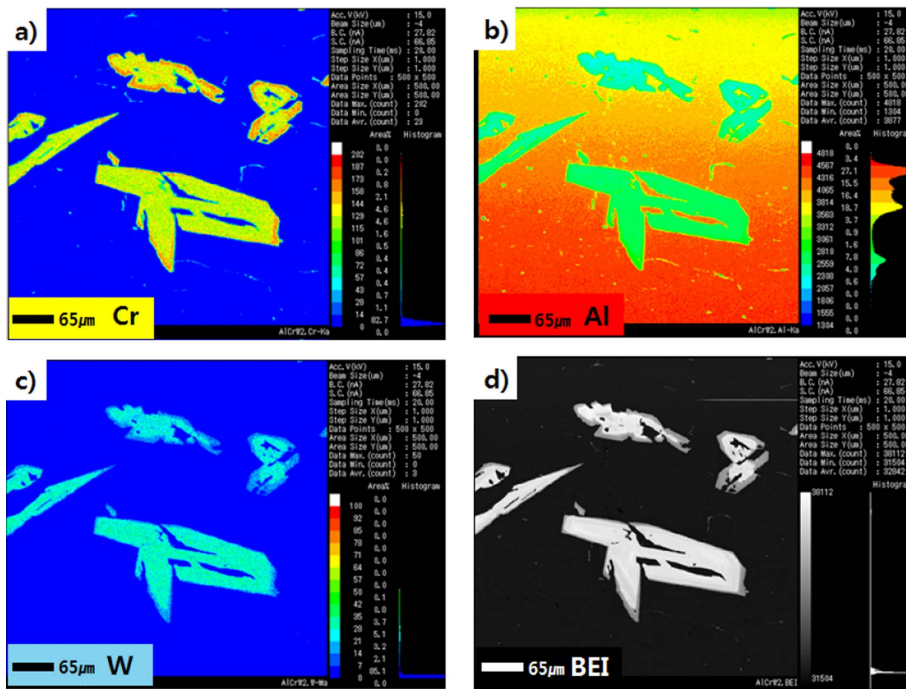


Fig. 6. EPMA of homogeneous solid solution alloys Al- 3 wt% CrW; (a) Phase Cr, (b) Phase Al, (c) Phase W, (d) BEI.

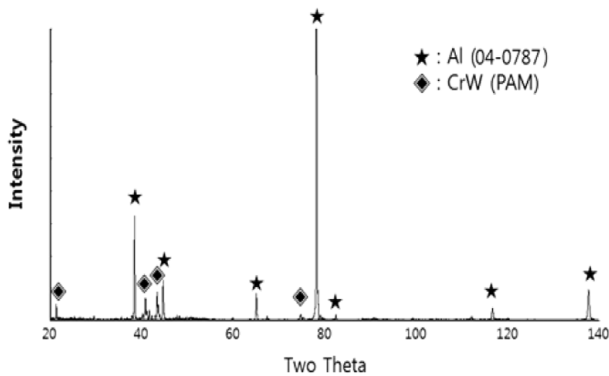


Fig. 7. XRD analysis result of casting Al-3 wt% CrW alloys.

동일한 부위에서 Al 의 농도는 현저하게 낮아지는 것을 확인 하였다. 이러한 결과를 토대로 Cr 과 W 합금을 전율고용체로 합금화하여 첨가하였을 때 단일상으로 존재할 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 Al-3 wt% CrW 내열 알루미늄 합금의 Facet 형태의 상을 CrW 전율고용체 단일상임을 명확히 하고자 XRD 상분석을 실시하여 관찰하였다. XRD 에 의한 상분석을 진행하기 위하여, JCPDS 카드 상에서 Al, Cr 및 W 3 원계의 조성으로 형성될 수 있는 상들인 Al, Cr, W, AlCr₂, Al₈Cr₅, Al₄W, Al₁₂W 에 대한 결정학적 데이터가 확인될 수 있었지만, CrW 전율고용체의 경우에는 XRD 분석을 위한 데이터가 존재 하지 않기 때문에, 50 : 50 wt% 비율로 CrW 모합금을 제조하여 비교 평가하였다. XRD 분석 조건을 20°에서 140°의 각도

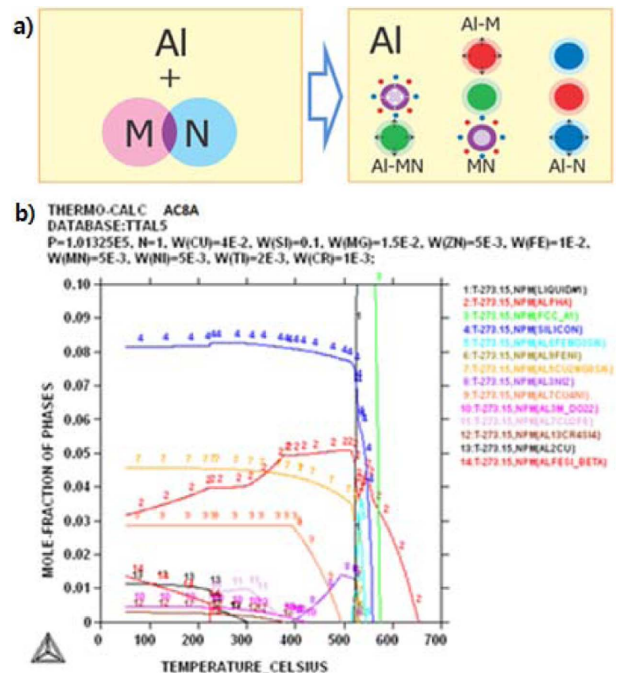


Fig. 8. The conventional of heat resistant aluminium alloy ; (a) Effects of heat resistant aluminium alloys and (b) Simulation of temperature phase AC8A.

를 분당 2°간격으로 Scan 분석 하였다. XRD 분석의 결정학적 데이터를 활용하여 Fig. 7 의 결과에서 확인할 수 있듯이 순수한 알루미늄과 CrW 전율고용체로 이루어진 합금임을 확인

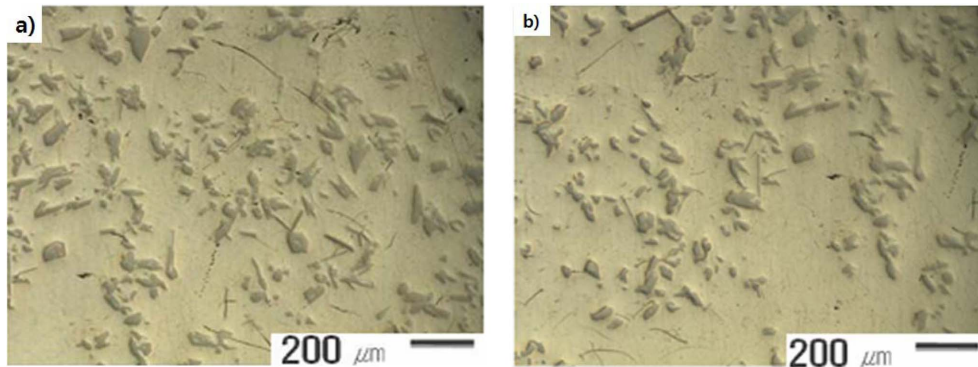


Fig. 9. Typical microstructure of Al-3 wt% CrW alloys; (a) Heat treated specimen with 573 K, 200/h (b) Remelting specimen.

할 수 있었다. 따라서 EPMA 와 XRD 분석을 바탕으로 알루미늄 기지금속에 CrW 전율고용체만으로 이루어진 합금의 제조가 가능한 것을 확인할 수 있었다.

3.2 Al-3 wt% CrW 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 고온 거동

기존의 내열 알루미늄 합금은 Fig. 8(a) 에 나타난 것과 같은 방법으로 알루미늄 기지 금속에 M 과 N 의 합금 원소를 첨가하여, 응고와 열처리를 통하여 미세한 석출물의 형태로 분산제어하여 내열 특성을 나타내었다. 그러나, 내열합금이 고온에서 지속적으로 유지될 경우 열역학적으로 평형을 이루기 위하여 M 과 N 합금이 각종 반응을 일으켜서 결정립 조대화 및 분해가 일어나는 현상이 있다. 이러한 열역학적 특성을 관찰하기 위하여 (b) 에 나타난 Thermo-calc 상분석 프로그램을 이용하여 현재 피스톤 소재로 사용되고 있는 AC8A 소재에 대하여 상분석을 실시하였다. 열역학적 상분을 변화에 대한 계산으로 확인된 바와 같이, 523 K 이하에서 다양한 상들의 분율 변화를 확인할 수 있으며, 특히 373 K 에서 523 K의 구간에서 상들의 분율 변화가 심하기 때문에 상용합금의 경우 내열 한계 온도를 373 K 정도로 제한을 두고 있다.

Al-3 wt% CrW 내열 알루미늄 합금이 기존의 내열 알루미늄과 달리 고온에서 전율고용체가 안정한 상으로 존재하는지를 확인하기 위하여, 기존 내열 알루미늄 합금의 내열 한계인 423 K 보다 150 K 이상 높은 573 K 에서 200 시간을 유지한 후에 미세조직을 관찰하였다. Fig. 9(a) 관찰 결과 Fig. 5 의 열처리 이전 주조시편과 차이가 없었으며, (b) 는 Al-3 wt% CrW 조성의 내열 알루미늄 합금을 재용융 한 후에 미세조직을 나타내었다. 1차 주조한 시편과 2차로 재용융 주조 시편에서 CrW 상들의 변화가 없이 동일한 것을 확인할 수 있었다.

Al-3 wt% CrW 내열 알루미늄 합금에 첨가한 CrW 전율고용체의 경우 용점이 알루미늄 합금보다 1,200 K 이상 높기 때문에 재용융시에도 전율고용체의 변화가 없던 것으로 사료된다. 이러한 결과를 바탕으로 Al-3 wt% CrW 의 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 가능성을 확인을 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 전율고용체 첨가 내열 알루미늄 합금 제조를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 전율고용체 내열 알루미늄 합금 제조 시 첨가 합금이 기지 금속과 반응하여 불안정한 화합물을 형성하지 않음을 확인하였다.
- 2) 573 K 이상의 고온에서 장시간 유지 시 첨가된 강화상이 분해되거나 결정립 조대화 되지 않음을 확인 할 수 있었다.
- 3) 전율고용체 내열 알루미늄 합금의 용융시 Cr 과 W 첨가 원소가 전율고용체 단일 상으로 존재하고 있음을 확인하였다.

참고문헌

[1] J. S. Park, S. Y. Sung, B. S. Han, C. H. Jung, K. A. Lee, Kor. J. Met. Mater. 48, 1, (2010).
 [2] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Hazler, A. Vieregge, Mater. Sci. Eng. A 280 (2000).
 [3] M. A Suarez, I. Figueroa, A. Cruz, A. Hernandez, J. F. Chavez, Mater. Res. 15 (2012).
 [4] W. F. Smith, Structure and properties of engineering alloys, 2nd Ed. McGraw-Hill, 178-238.
 [5] S. Y. Sung, B. S. Han, Heat resistant aluminum alloy, and method for manufacturing same, EN (2010).