

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C22C 21/02 (2006.01)
C22C 21/04 (2006.01)
F02F 1/24 (2006.01)
F16J 10/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0034288
(43) 공개일자 2006년04월21일

(21) 출원번호 10-2006-7000647

(22) 출원일자 2006년01월10일

번역문 제출일자 2006년01월10일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2004/001759

(87) 국제공개번호 WO 2005/007911

국제출원일자 2004년07월07일

국제공개일자 2005년01월27일

(30) 우선권주장 03/08438 2003년07월10일 프랑스(FR)

(71) 출원인 알루미늄 빼쉬니
프랑스 에프-38340 보레브 뒤 아리스띠드 베르제 725

(72) 발명자 라슬라 제라르
프랑스 에프-38570 르 세이라 루뜨 뒤 메르시에 714
가라 미셸
프랑스 에프-38430 무아랑 슈맹 데 뒤리에 5

(74) 대리인 김성기
김진희

심사청구 : 없음

(54) 내고온가공성이 높은 성형 AL-SI-CU 알루미늄 합금성분

요약

본 발명은 하기로 이루어진 알루미늄 합금(중량%)으로 제조된, 230-380℃의 온도 범위에서 높은 가온 공정의 기계적 강도 및 높은 크립 강도를 갖는 주형 성분에 대한 것이다: Mg < 0.1, 및 바람직하게는 < 0.03; Si: 4.5 - 10; Cu: 2.0 - 5.0 및 바람직하게는 3.0 - 4.0; Ni < 0.4 및 바람직하게는 < 0.1; Ti: 0.05 - 0.25 및 바람직하게는 0.08 - 0.20; Zr: 0.05 - 0.25 및 바람직하게는 0.12 - 0.20; Fe: < 0.9 및 바람직하게는 < 0.3; Zn < 0.3 및 바람직하게는 < 0.1; 임의로는 V: 0.02 - 0.30 바람직하게는 0.04 - 0.20; Mn: 0.1 - 0.5 바람직하게는 0.15 - 0.40; Hf, Nb, Ta, Cr, Mo 및/또는 W: 0.03 - 0.30; 각각의 기타 원소 < 0.10 및 총 < 0.30, 나머지는 알루미늄. 보다 구체적으로, 본 발명은 내연 기관 실린더 헤드에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 높은 열적 및 기계적 응력에 영향받기 쉬운 알루미늄 합금, 특히 내연 기관의 실린더 헤드, 보다 구체적으로는 가솔린 또는 디젤 연료로 구동되는 터보과급(turbo-charged) 엔진에 관한 것이다.

배경기술

두 부류의 알루미늄 합금이 엔진 실린더 헤드의 제조용으로 보통 사용된다:

1) 5 내지 9%의 실리콘, 3 내지 4%의 구리 및 마그네슘을 포함하는 합금. 이들은 보통 0.5% 내지 1%의 철 함량 및 꽤 높은 함량의 불순물, 특히 망간, 아연, 납, 주석 또는 니켈 함량을 갖는 2차 합금이다. 이들 합금은 보통 열처리(템퍼, temper F)없이 사용되거나 단순히 안정화된다(템퍼 T5). 이들은 특히 꽤 낮은 열적 응력을 갖는 가솔린 기관의 실린더 헤드 제조용으로 사용된다. 먼저 0.3% 미만의 철 함량을 갖는 용융 합금은 디젤 또는 터보-디젤 엔진으로 의도되며, 템퍼 T6(최대 기계적 강도까지 어닐링) 또는 T7(과에이징)까지 열처리된 보다 큰 응력을 갖는 부분에 사용된다.

2) 터보-디젤 엔진을 위해 의도된 것과 같은 보다 높은 응력 부위를 위해 7% 내지 10%의 실리콘 및 템퍼 T6 또는 T7로 처리된 마그네슘을 포함하는 1차 합금.

이들 두 주요한 합금 부류들은 상이한 사용 특성 사이에서 다른 절충안으로 이어진다: 기계적 강도, 연성, 내크립성 및 내피로(fatigue)성. 상기 문제점은 예를 들어 R. Chuimert 및 M. Garat에 의한 논문에 기술되어 있다: "Choice of aluminium casting alloys for highly stressed diesel cylinder heads", SIA Review 에 출판, March 1990. 상기 논문은 3개의 다른 연구된 합금들의 특성을 하기와 같이 요약하고 있다:

- AlSi5Cu3MgFeO.15 T7: 높은 강도 - 높은 연성
- AlSi5Cu3MgFeO.7 F: 높은 강도 - 낮은 연성
- AlSi7MgO.3FeO.15 T6: 낮은 강도 - 극도의 연성

제1 및 제3 합금-템퍼 조합물은 고도로 응력화된 실린더 헤드에 사용될 수 있다. 그러나, 강도와 연성 사이의 보다 나은 타협을 위한 작업은 계속 지속되고 있다. 1992년 본 출원인에 의해 출원된, 특허 FR 2690927 는 4 내지 23%의 실리콘, 원소 마그네슘 (0.1 - 1%), 구리 (0.3 - 4.5%) 및 니켈 (0.2 - 3%), 및 0.1 내지 0.2%의 티타늄, 0.1 내지 0.2%의 지르코늄, 및 0.2 내지 0.4%의 바나듐 원소 중 하나 이상을 포함하는 내크립성의 알루미늄 합금을 기술한다. 향상된 내크립성이 250°C에서 측정된 현저한 신장 손실 없이 300°C에서 관찰된다.

F. J. Feikus 에 의한 논문 ("Optimization of Al-Si cast alloys for cylinder head applications" AFS Transactions 98-61, pp.225-231)은, 내연 기관의 실린더 헤드 제조를 위하여 AlSi7MgO.3 합금에 0.5% 내지 1%의 구리를 첨가하는 것을 연구하였다. 냉수에서의 퀴칭을 수반하는 525°C에서 5시간 동안의 용체화 열처리(solution heat treatment) 및 165°C에서 4시간 동안의 어닐링을 포함하는, 템퍼 T6 까지의 통상적인 처리 후에 실온에서 항복 강도(yield strength) 또는 경도의 향상이 조금도 관찰되지 않았지만, 구리의 첨가는 150°C 초과 온도에서 항복 강도 및 내크립성의 현저한 향상을 보여주었다.

본 출원인에 의해 2002년 6월 25일 출원된 특허 출원 02-07873 는 하기 조성(중량%)을 갖는 합금으로부터 제조된, 높은 내크립성을 갖는 주형 부품, 특히 실린더 헤드 또는 엔진 블록을 기술한다:

Si: 5 - 11 및 바람직하게는 6.5 - 7.5

Fe < 0.6 및 바람직하게는 < 0.3

Mg: 0.15 - 0.6 및 바람직하게는 0.25 - 0.5

Cu: 0.3 - 1.5 및 바람직하게는 0.4 - 0.7

Ti: 0.03 - 0.25 및 바람직하게는 0.08 - 0.20

Zr: 0.05 - 0.25 및 바람직하게는 0.12 - 0.18

Mn < 0.4 및 바람직하게는 0.1 - 0.3

Zn < 0.3 및 바람직하게는 < 0.1

M < 0.4 및 바람직하게는 < 0.1

본 발명의 목적은 또한 국소적으로 고온에 영향받기 쉬운 부분, 특히 실린더 헤드(밸브 사이의 브릿지)에 대해 230-380°C 온도 범위 내에서 기계적 강도 및 내크립성을 향상시키는 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명의 목적은 하기로 이루어진 알루미늄 합금(중량%)으로 제조된, 높은 가온 공정의 기계적 강도 및 230-380°C의 온도 범위에서 높은 크립 강도를 갖는 주형 부품이다:

Mg < 0.1 및 바람직하게는 < 0.03

Si: 4.5 - 10

Cu: 2.0 - 5.0 및 바람직하게는 3.0 - 4.0

Ni < 0.4 및 바람직하게는 < 0.1

Ti: 0.03 - 0.25 및 바람직하게는 0.08 - 0.20

Zr: 0.05 - 0.25 및 바람직하게는 0.12 - 0.20

Fe: < 0.9 및 바람직하게는 < 0.3

Zn < 0.3 및 바람직하게는 < 0.1

임의로는 V: 0.02 - 0.30 바람직하게는 0.04 - 0.20

Mn: 0.1 - 0.5 바람직하게는 0.15 - 0.40

Hf, Nb, Ta, Cr, Mo 및/또는 W: 0.03 - 0.30

기타 원소 각각 < 0.10, 총계 < 0.30, 나머지는 알루미늄.

발명의 상세한 설명

본 발명은 2 내지 5%의 구리를 마그네슘 없이 첨가, 및 0.05 내지 0.25%의 지르코늄 첨가에 기재한 Al-Si 유형의 주형에서 구조적 경도를 회합시킴으로써 기존의 합금으로 가능했던 것보다 고온, 특히 230°C 내지 380°C의 온도에서 현저하게 보다 양호한 강도 특성을 획득할 수 있다는 본 출원인의 관찰에 기초한 것이다.

본 발명자들은 고온에서 열처리된 부분의 양호한 기계적 특성은 용체화 열처리 동안 형성된 지르코늄 분산상 및 Al₂Cu 칩 전계로부터 유도된 준안정 θ'-θ" 구리상을 동시에 포함하는 미세구조의 결과로 여기고 있다. 이러한 상들은 마그네슘의 존재 하에서 어닐링 동안 형성된 Mg₂Si 및 AlCuMgSi λ'λ" 4차 상에 기재한 β'β" 2차상 보다 더 안정적이다.

구리 함량의 선택에 의해, 고온에서 기계적 특성 및 연성의 상이한 절충이 가능하다. 따라서 구리 함량을 2% - 5% 사이의 낮은 중량부로 제한함으로써 A-S7G 와 같은 아주 연성인 합금을 갖는 본 발명에 따른 합금에 양호한 연성을 수득하는 것이 가능하다.

엔진의 실린더 헤드의 제조용으로 의도되는 모든 합금에서와 같이, 철은 0.9% 미만으로 유지되는데, 이는 하기와 같이 1차 또는 2차 합금이 사용된다는 의미이다; 이 제한은 0.3% 미만(1차 합금), 및 바람직하게는 높은 과탄신율이 요구되는 경우 0.2% 로 낮아질 수 있다.

합금은 열처리 후 최적의 분산질 함량을 수득하기 위해 0.05 내지 0.25% 함량, 바람직하게는 0.12 내지 0.20% 함량의 지르코늄을 함유해야 한다.

티타늄 함량은 상기 유형의 합금에 대해 아주 통상적인, 0.03 내지 0.25% 로 유지된다. 티타늄은 고형화 동안 1차 마쇄의 정련에 기여하지만, 본 발명에 따른 합금의 경우 이는 지르코늄과 관계하여 효과가 있으며 또한 마그네슘 상에서는 덜하지만 상기 온도에서 용합이 중요한 구리 구조적 경화상과는 달리, α -Al 고형액의 중심에 위치하고 300°C 초과에서 안정적인, 주형 부품의 용체화 열처리 동안 아주 미세한 AlSiZrTi 분산질($< 1\mu\text{m}$)의 형성을 초래한다.

상기 합금은 또한 0.02 내지 0.30%, 및 바람직하게는 0.04 내지 0.20% 함량의 바나듐, 및 0.03 내지 0.30% 함량으로 기타 포정(peritectic) 원소, 예컨대 하프늄, 니오븀, 탄탈륨, 크로뮴, 몰리브데늄 또는 텅스텐을 포함할 수 있다. 알루미늄에서의 이들의 용해도 곡선 및 이들의 낮은 확산 계수로 인해, 이들 원소는 또한 용체화 열처리 동안 고온에서 안정한 분산질을 형성한다.

0.1% 이상의 함량에서, 망간은 250°C 내지 380°C에서 기계적 강도에 있어 긍정적인 효과를 가지지만, 이 효과는 0.5% 초과 함량에서는 추가로 증대되지는 않는다.

마그네슘의 존재가 보통 필요하거나 수용되는 실린더 헤드용 합금과는 달리, 본 발명에 따른 합금부는 507°C 이상의 고상화 온도 및 연소 온도를 가진다. 결과적으로, 0.2% 이상의 마그네슘을 갖는 동일한 유형의 합금은 507°C에서 연소의 위험으로 변하지 않는 4차 공용물을 형성하면서, 이들은 임의의 특별한 조치 없이 즉, 서서히 온도를 높이거나 중간정도의 일정한 온도일 필요없이 구리 함량에 따라 515 내지 525°C의 용체화 열처리 온도로 T6 또는 T7 템퍼까지 열처리 될 수 있다.

515°C 이상에서 열처리의 가능성은 여러 이점을 가진다: 보다 양호한 실리콘상의 구상화 및 보다 완전한 지르코늄상 및 기타 포정 원소의 침전을 갖는 구리상의 보다 큰 균질화도를 수득하는 것이 가능하다.

마지막으로, 이러한 유형의 조성물의 다른 이점은 용체화 열처리 후 Al-Si-Mg 및 Al-Si-Cu-Mg 유형의 합금보다 퀴칭 속도에 대해 덜 민감하다는 것이다. 이들은 표준 기술을 사용하여 몰로서 퀴칭될 수 있지만, 이러한 합금들은 종래의 마그네슘 합금에 대하여 상당히 낮은 기계적 특성의 상대적 손실을 갖는 연성 퀴칭(물 분무, 유체층에서의 퀴칭, 공기흐름에 의한 퀴칭)의 더 큰 가능성을 가진다.

부품들은 통상적인 주형 방법, 특히 실린더 헤드용 금형 주조법(permanent mold gravity casting) 및 저압 다이 주형(low pressure die casting), 및 샌드 주형(sand casting), 단조(squeeze casting, 특히 복합물의 삽입을 위한), 로스트 발포 주형(lost foam casting)을 사용하여 제조된다.

이러한 부품들은 또한 종래의 합금 부품 또는 두 개의 다른 합금들로부터 제조된 이중 주형 부품을 위한 인서트로서 사용될 수 있다.

열처리는 515 내지 525°C의 온도에서 보통 1시간 내지 10시간 지속되는 용체화 열처리, 바람직하게는 냉수에서의 퀴칭 또는 연성 퀴칭, 및 150 내지 250°C의 온도에서 0.5 내지 10시간 어닐링을 포함한다. 어닐링 온도 및 지속 시간은 엔진 실린더 헤드용으로 흔히 사용되는 최대 기계적 강도(T6)까지의 어닐링 또는 과에이징(over-ageing)를 수득하기 위해 조절된다.

본 발명에 따른 부품, 특히 자동차 엔진 또는 비행기 엔진용 실린더 헤드, 은 엔진 케이싱 통(engine casing sump), 스크롤(scroll) 및 기타 고온에 영향받기 쉬운 항공 장비들은 가온되었을 경우 우수한 기계적 강도를 가지며, 230-380℃ 온도 범위에서 선행 기술에 따른 부품보다 양호한 크립 강도, 및 구리 함량에 제한이 있는 경우 우수한 연성을 가진다. 반면, 실온 또는 적당한 온도에서 기계적 성능은 Al-Si-Cu-Mg 합금에 대한 동등한 성능에 비해 약간 낮다.

실시예

100 kg 전기로 중 실리콘 카바이드 도가니에서 표 1 에 기재된 조성(중량%)으로 10개의 합금을 제조하였다. 이러한 조성은 유도 플라즈마 방출 분광 분석기에 의해 측정된 구리 및 지르코늄을 제외하고는 방광 분광 분석기에 의해 측정되었다.

[표 1]

합금	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zr	V	Ti
1	5	0.15	3.1	0.30				0.10
2	5	0.15	3.1	0.30		0.14	0.25	0.10
3	7	0.15		0.30				0.10
4	7	0.15		0.30	0.12	0.14	0.15	0.10
5	7	0.15	0.5	0.38				0.10
6	7	0.15	0.5	0.38		0.14		0.10
7	5	0.15	4.1	<0.05	0.15	0.14	0.25	0.14
8	7	0.15	3.0	<0.05	0.20	0.14	0.25	0.14
9	7	0.15	2.4	<0.05	0.19	0.14	0.25	0.14

AFNOR 금형 인장 시험편(permanent mold tensile test piece)을 각 합금에 대해 주조하였다. 상기 시험편을 표 2 에 정의된 조건 하의 용체화 열처리를 포함하는 열처리를 거치게 하고, 냉수에서 퀀칭하며, 실온에서 24시간 동안 숙성시키고 160℃ 내지 200℃에서 5시간 동안 어닐링하였다.

상기 시험편을 실온, 250℃ 및 300℃에서의 기계적 특성(MPa 중 실패저항 R_m , MPa 중항복 강도 $R_{p0.2}$, 파단신율 A(%))을 측정하기 위해 기계 인장 시험편 및 크립 시험편으로 사용하였다.

[표 2]

합금	20℃			250℃			300℃		
	R_m	$R_{p0.2}$	A	R_m	$R_{p0.2}$	A	R_m	$R_{p0.2}$	A
1	358	311	2.5	111	92	16	62	47	30
3	299	257	9.9	61	55	35	43	40	34
4	294	255	9.7	62	56	35	43	41	34
5	327	275	9.8	73	66	35	44	40	35
6	324	270	9.8	68	63	35	45	42	35
7	367	287	1.9	126	103	16	72	63	23
8	313	165	12.3	100	80	33	64	54	34
9	281	140	15.3	94	75	37	60	51	44

1, 2 용체화 열처리 10시간 495℃, 냉수 퀀칭, 어닐링 4시간 210℃

3, 4 용체화 열처리 10시간 540℃, 냉수 쿨링, 24시간 대기, 어닐링 4시간 210℃

5, 6 용체화 열처리 4시간 500℃ + 10시간 540℃, 냉수 쿨링, 24시간 대기, 어닐링 4시간 210℃

7, 8, 9 용체화 열처리 10시간 515℃, 냉수 쿨링, 어닐링 4시간 210℃

7 비스 용체화 열처리 10시간 495℃, 냉수 쿨링, 어닐링 4시간 210℃

열처리가 507℃의 연소 위험때문에 495℃ 정도의 온도에서만 수행되는 종래의 구리 및 마그네슘 합금 1 및 2와는 달리, 마그네슘이 없는 구리 및 지르코늄을 함유하는 본 발명에 따른 합금 7, 8 및 9 는 515℃에서 용체화 열처리된다.

상기 합금 7 내지 9 에 대해서, 하기 결과는 250 및 300℃에서의 항복 강도 및 파괴 강도 수준이 선행 기술에 따른 합금 1 및 2 에 대해 동등한 값에 비해 매우 높음을 보여준다. 따라서, 합금 7 내지 9로 제조된 시험편의 항복 강도는 50 MPa를 초과하는 반면, 합금 1 내지 6으로 제조된 시험편의 항복 강도는 이 수준보다 매우 낮다.

250℃ 및 300℃에서의 크립성 시험 결과에서, 이 온도에 100시간 노출 후 0.1%의 변형을 초래하는 응력(MPa)을 나타내는 계수 $\sigma_{100h}^{0.1\%}$ 를 이용하여 상기와 동일한 효과가 증명된다. 결과를 하기 표 3 에 나타내었다.

[표 3]

합금	σ 250℃	σ 300℃
1	60	26
2	61	28
3	39	22
4	40	24
5	39	22
6	41	22
7	53	32
7 비스		29

300℃에서 시험편 7 에 대한 크립성 시험에서 마그네슘을 포함하는 합금 1 내지 6 으로 제조된 시험편에 대해 측정된 내 크립성보다 현저히 높은 32 MPa의 내크립성을 나타내었다.

495℃에서 동일한 열처리에 대해서, 시험편 7 비스는 마그네슘을 포함하지만 지르코늄을 포함하지 않는 합금 1 및 2의 크립 강도보다 약간 높은 29 MPa 크립 강도를 가진다. 시험편 7 에 대한 515℃에서의 열처리는 3 MPa의 추가적 증가를 가능하게 한다.

최종적으로, 고온에 대한 우수한 수치의 내성과는 별도로, 시험편 8 에 대한 결과는 3% 정도의 구리 함량으로 높은 파단신율 수치가 가장 연성인 마그네슘 합금 3 내지 6으로 수득된 수치보다 동일한 수준 및 때로는 보다 양호함을 나타낸다. 동일한 연성에 대해서, 본 발명에 따른 시험편의 항복 강도 Rp0.2 는 250℃에서 약 20% 이상 및 300℃에서 30% 이상이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 조성(중량%)을 갖는 합금으로 제조된, 높은 내크립성을 갖는 주형 부품:

Mg < 0.1

Si: 4.5 - 10

Cu: 2.0 - 5.0

Ni < 0.4

Ti: 0.03 - 0.25

Zr: 0.05 - 0.25

Fe < 0.9

Zn < 0.3

임의로는 V: 0.02 - 0.30

Mn: 0.1 - 0.5

Hf, Nb, Ta, Cr, Mo 및/또는 W: 0.03 - 0.30

기타 원소 각각 < 0.10, 총계 < 0.30, 나머지는 알루미늄.

청구항 2.

제1항에 있어서, 마그네슘 함량이 0.03% 미만인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 구리 함량이 3 내지 4% 인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈 함량이 0.1% 미만인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 철 함량이 0.3% 미만인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 함량이 0.1% 미만인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 지르코늄 함량이 0.12% 내지 0.20% 인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 티타늄 함량이 0.08% 내지 0.20% 인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 바나듐 함량이 0.04% 내지 0.20% 인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 망간 함량이 0.15% 내지 0.40% 인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 종래의 합금 부품의 가열된 부분에 대한 인서트인 것을 특징으로 하는 주형 부품.

청구항 12.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 내연 기관에 대한 실린더 헤드인 것을 특징으로 하는 주형 부품.