Al-Zn-Mg 반응용 압출재의 용체화처리

김대환 · 김희경* · 엄정필** · 임수근†

공학연구원, *경상대학교 나노·신소재공학부, 동일메탈, **(재) 경남테크노파크

The Solution Treatment on Thixo-extrudates of Semi-solid Al-Zn-Mg Alloy

Dae-Hwan Kim, Hee-Kyung Kim*, Jeong-Pil Eom**, Su-Gun Lim†

Engineering Research Institute, School of Materials Science and Engineering Gyeongsang National University,
Jinju 660-701, Korea

*Dongil-Metal, 796-10 Ulju-ungchonmyeon daedaeri, Ulsan Metropolitn, Korea

**Gyeongnam Technopark, Changwon 641-460, Korea

Abstract In the present study, the microstructure and solution treatment response of Al-Zn-Mg alloys bars by thixo-extrusion was investigated. The alloy bars were solution treated at 400, 430, 460 and 490°C for various times. In order to examine the microstructures and phase analysis of the samples after solution treatment, it was performed by optical and scanning electron microscopy. And, Vickers hardness and electrical conductivity was measured on the solution treated samples for each condition to investigate the solution treatment response of extruded bars during solution treatment. The results show that the optimum solution heat treatment conditions of thixo-extruded Al-Zn-Mg alloy for minimization of the grain growth and degradation promotion of the second phase is a temperature of 460°C and holding time of 0.5 to 2 h.

(Received December 28, 2012; Revised May 16, 2013; Accepted June 3, 2013)

Key words : Al-Zn-Mg alloy, Semi-solid, Thixo-extrusion, Solution treatment, Equixed grain

1. 서 론

최근 환경 규제 강화 및 연비 효율에 대한 관심이 증가함에 따라 자동차 산업을 중심으로 수송기기 부품을 경량화하려는 노력들도 증가 추세에 있다. 이에 따라 경량, 고강도 특성을 지니는 소재에 대한 요구가 증가하고 있으며, 기존의 철강소재 부품을 대신하여 알루미늄 합금 부품 소재로의 대체를 목표로 하는 많은 연구들이 진행되고 있다. 이에 Al-Zn-Mg계 합금은 알루미늄 합금 중 기계적 특성이 우수하여 그 적용 및 사용이 증가하고 있다[1]. 그러나 이 합금은 낮은 성형가공 특성으로 인하여 압출 및 단조 등의 소성 공정 시 과도한 하중이 부여되고 금형 및 빌렛 간의 마찰이 증대되어 복잡한 형상 대한 제한성, 금형 수명의 단축, 금형 손상에 따른 제품 결함의 증가 등의 문제로 합금의 적용에는 많은 제

한이 있어왔다. 이러한 단점을 해소하기 위하여 반응고/반용용 성형 등의 새로운 소성 공정이 시도되고 있다[2-4]. 반응고/반용용 성형이란 금속의 고/액 슬러리 상태에서 성형하는 것으로서 기존의 고상 성형 공정에서보다 금속의 유동성이 증가하여 성형 시 금형의 충전성이 향상되고, 낮은 압력에서도 성형이 가능해 금형의 수명을 증가시킨다. 또한 압연, 압출, 단조 등의 2차 가공 시 낮은 하중에서 성형이 가능하며, 복잡한 형상의 부품을 보다 쉽게 성형할 수 있는 장점이 있다[5]. 하지만 이러한 반응고/반용용 성형은 고/액 공존 계면에서의 용융, 응고가 반복되고 활발한 확산으로 인해 국부적으로 용질 원자의 농도가 변화하게 된다[6]. 이 때문에 Al-Zn-Mg 합금의 주 합금원소인 Zn와 Mg이 고액 계면에 존재하게 되어, 미세 편석과 조대한 금속간 화합물을 형성하게 되고, 이러한 미세 편석 및 금속간 화합물로

†Corresponding author. E-mail : suglim@gnu.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Chemical compositions of the Al-Zn-Mg alloy

(wt.%)

Elements	Zn	Mg	Cu	Mn	Fe	Si	Al
Composition	6.2	2.5	0.4	0.3	0.1	0.02	Bal.

인해 합금 부품의 기계적 특성을 저하시킬 수 있다. 따라서 반응고/반응용 성형에 의한 Al-Zn-Mg 합금 소재 및 그 부품의 기계적 특성 향상을 시키기 위해서는 국부적으로 분포하는 미세 편석 및 금속간 화합물의 제어가 필요하며, 이는 열처리를 통하여 해결할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 반응용 Al-Zn-Mg 합금 압출재를 제조한 후 합금의 내부에 존재하는 미세 편석과 금속간 화합물을 알루미늄 기지내로 고용시키기 위한 용체화 열처리를 실시하였으며, 열처리 조건에 따른 합금의 미세조직 변화와 경도 및 전기전도도 측정을 통해 미세 편석을 효율적으로 제어할 수 있는 최적의 용체화 열처리 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금은 Al-Zn-Mg계 알루미늄 합금으로 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 먼저, 반응용 압출을 위한 반응고 합금 빌렛을 제조하기 위하여 냉각관법[7, 8]을 적용하였으며, Al-Zn-Mg 합금을 750°C로 설정된 전기 저항로에서 용해 후 주입온도 650°C, 금형 온도 600°C, 경사 냉각관 각도 30°, 유지시간 60초 조건으로 반응고 빌렛을 제조하였다. 반응고 Al-Zn-Mg 합금의 반응용 압출은 제조된 빌렛을 580°C까지 재가열 후 압출 컨테이너 온도 500°C, 램 속도 4 mm/s, 압출비 27:1 조건에서 실시하여 직경 10 mm의 봉상 압출재를 제조하였다. 제조된 압출재의 용체화 열처리 특성을 조사하기 위한 시료는 직경(ϕ)10 × 길이(L)10 mm 크기로 제작하였다. 용체화 열처리 전 온도 설정을 위하여 합금에 대한 냉각 곡선을 측정하였으며, 온도 편차를 최소화하기 위하여 합금을 용해 후 로냉을 통하여 결과를 산출하였다. 그리고 결과는 Fig. 1에 나타내었으며, 이 합금의 주요 상의 경우 465°C 부근에서 분해되는 것으로 보고되고 있어[9] 용체화 처리 온도는 합금 고상선 온도 이하인 400°C, 430°C, 460°C와 고상선 이상의 온도인 490°C로 설정하여

Fig. 1. Cooling curves of the Al-Zn-Mg alloy.

열처리를 실시 하였다. 비교적 균일한 용체화 처리를 위해 염욕을 사용하였고, 각 용체화 온도에서 온도 측정 결과 오차범위는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 용체화처리 온도 및 시간에 따른 반응용 압출재의 특성을 조사하기 위하여 시료는 표면 연마 한 후 경도 및 전기 전도도를 최소 7회 이상 측정하였으며, 각 결과는 산술평균하여 나타내었다. 그리고 용체화 조건에 따른 압출재의 미세조직 변화는 열처리한 압출재의 압출 방향에서 시료를 채취하여 이를 연마 후 Dix-Keller(95 ml H_2O , 2.5 ml HNO_3 , 1.5 ml HCl , 1.5 ml HF)용액에 수초 동안 에칭 후 광학현미경을 이용하여 그 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응용 압출재 제조

Fig. 2는 반응용 Al-Zn-Mg 합금 압출재의 종단면(Fig. 2(a))과 횡단면(Fig. 2(b))의 미세조직을 나타낸 것이다. Fig. 2의 반응용에 의한 압출재의 미세조직은 고/액 공존 영역에서의 성형에 의하여 생성된 등축의 결정들이 균일하게 분포하고 있었다. 그러나 압출 방향의 미세조직(Fig. 2(a))에서는 합금의 응고과정에서 생성된 일부 불균질하게 분포한 상에 의해 압출 방향으로 연신된 조직이 나타났다. 이는 Al-

Fig. 2. Microstructure of Al-Zn-Mg alloy bar by thixo extrusion; (a) Longitudinal section (b) Transverse section.

Zn-Mg 합금의 주 합금원소인 Zn, Mg, Cu 등이 응고 중 불균질하게 분포하다 최종 응고 시 미세 편석함으로써 $\eta(\text{MgZn}_2)$, $\text{T}(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$ 그리고 $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ 등과 같은 상을 형성하게 되고[10-13] 이러한 상들이 압출됨으로써 연신된 것으로 보여진다. H.V. Atkinson[14] 등은 압출비가 16:1인 일반적인 Al 7075 압출재를 이용하여, 온도변화에 따라 재가열 시 재결정 거동을 관찰하였으며, 가열온도 582°C에서 10분 가열 시 미세한 등축정 조직을 얻을 수 있었다. 이는 충분한 압출비에서 결정립계와 아결정립 면적이 많아 핵생성 지역으로 발전될 확률이 높고 재료의 에너지를 높여 재결정 구동력을 향상시키기 때문이라고 보고하였다. 본 실험에서 반응용 압출 시 압출비가 27:1로서 비교적 높은 압출비였고, 빌렛에 충분한 전단응력이 가해짐에 따라 압출재 내에 많은 결정립계와 아결정립의 발생을 야기시켜 핵생성 사이트로 발전하여 등축정 조직을 얻을 수 있었다고 사료된다.

3.2 반응용 압출재의 최적 용체화처리

3.2.1 용체화 처리 조건에 따른 경도 및 전기전도도

Fig. 3은 각 용체화처리 온도 및 시간에 따른 경도 변화이다. 용체화처리 전 반응용 압출재의 경도 값은 145.0 Hv로 나타났으며 용체화처리 온도가 400°C인 조건에서 0.5 h이 경과한 후의 경도 값은 76.6 Hv로 급격히 감소하였다. 1 h, 2 h, 3 h이 경과한 후의 경도 값은 각각 73.4 Hv, 74.0 Hv, 73.8 Hv로 별다른 차이점을 보이지 않았으며, 각 온도조

Fig. 3. Changes in vickers hardness of thixo-extruded Al-Zn-Mg alloy bars during the solution treatments with different heat treatment conditions.

건에서도 유사한 결과를 나타내었다. 한편 용체화처리 시간 0.5 h일 때 온도에 따른 경도 값은 400°C, 430°C, 460°C, 490°C에서 각각 76.6 Hv, 76.0 Hv, 75.9 Hv, 72.4 Hv로 온도가 증가함에 따라 경도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 용체화 온도가 증가함에 따라 합금 내부의 결정립 성장에 의해 전위의 이동을 방해하는 장애물인 결정립의 수가 감소 함에 따라 전위의 이동이 용이해진 것으로 사료된다.

Fig. 4는 각 용체화처리 온도 및 시간에 따른 전기전도도 변화이다. 용체화처리 전 반응용 압출재의 전기전도도 값은 25.9%IACS로 나타났으며 용체화처리 온도 400°C에서 0.5 h이 경과한 후의 전기전도도 값은 29.2%IACS로 급격히 증가하였다. 1 h, 2 h, 3 h이 경과한 후의 전기전도도 값은 각각 29.2%IACS,

Fig. 4. Changes in electrical conductivity of thixo-extruded Al-Zn-Mg alloy bars during the solution treatments with different heat treatment conditions.

29.6%IACS, 29.5%IACS로 거의 일정하였다. 다른 온도조건에서도 400°C와 마찬가지로 용체화 처리 시간 0.5 h에 전기전도도 값이 급격히 증가한 후 거의 일정하였다. 용체화 처리 시간 0.5 h 동안 전기전도도가 급격히 증가하는 이유는 전위가 소멸함에 따라 전자가 적게 산란되기 때문이다. 일반적으로 재료에 전장이 가해지게 되면 자유전자들이 힘을 받아 전장과는 반대방향으로 된다. 전장이 가해지는 한 모든

자유전자들은 계속 가속되고 전류는 시간과 더불어 증가하게 된다. 그러나 실제로 전장이 가해지는 순간 전류는 어떤 상수 값에 도달하게 되는데 이는 외부 전장에 의한 자유전자의 가속을 저해하는 마찰력이 존재하기 때문이다. 이 마찰력은 불순물 원자, 공공, 침입형 원자, 전위 그리고 원자 자신의 열 진동을 포함하는 결정격자 내의 결함으로 인한 전자들의 산란에 연유한다[15]. 개개의 산란작용은 전자의 운동 에너지를 잃게 만들며 전기전도도는 감소하게 된다. 열간가공(반응용 압출)으로 인한 동적 재결정이 전위의 밀도를 상당히 낮추기는 하지만 재료 내부에는 여전히 전위가 존재하게 된다. 용체화 처리 온도가 높아짐에 따라 활성화 된 전위는 점차 안정한 배열로 변하게 되는데 전위가 소멸함에 따라 전자들의 산란이 적어지게 되어 전기전도도는 증가한다. 따라서 온도가 증가함에 따라 경도는 감소하게 되고 전기전도도는 증가하는 경향을 나타내게 된다.

3.2.2 용체화 처리 조건에 미세조직 변화

용체화처리 온도가 400°C인 조건에서 시간변화에 따른 미세조직을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 0.5 h가 경과한 후의 미세조직사진으로 제 2상이 기지내에 고용되지 않고 압출재 방향을 따라 연신되

Fig. 5. Microstructures of Al-Zn-Mg alloy bars by thixo-extrusion solution treated at 400°C for various times; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 3 h (Observed region of the extrusion direction).

Fig. 6. Microstructures of Al-Zn-Mg alloy bars by thixo-extrusion solution treated at 430°C for various times; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 3 h (Observed region of the extrusion direction).

Fig. 7. Microstructures of Al-Zn-Mg alloy bars by thixo-extrusion solution treated at 460°C for various times; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 3 h (Observed region of the extrusion direction).

어 있음을 확인 할 수 있었다. Fig. 5의 (b), (c), (d)는 각각 1 h, 2 h, 3 h 경과 후의 미세조직사진으로 0.5 h 조건과 마찬가지로 제 2상이 고용되지 않고 여전히 남아 있음을 관찰 할 수 있었다. 이는 용체화처리 온도가 낮아 제 2상이 고용되지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 6은 용체화처리 온도 430°C인 조건에서 시간 변화에 따른 미세조직이다. Fig. 6의 (a)는 0.5 h가 경과한 후의 미세조직 사진으로 용체화처리 온도가 400°C인 조건에 비해 제 2상의 양이 줄어들었음을 관찰 할 수 있었다. 또한 용체화 처리 시간이 경과함에 따라 제 2상이 알루미늄 기지내로 고용되어 제

Fig. 8. Microstructures of Al-Zn-Mg alloy bars by thixo-extrusion solution treated at 490°C for various times; (a) 0.5h, (b) 1h, (c) 2h and (d) 3h (Observed region of the extrusion direction).

2상의 양이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다(그림 6(b)~(d)).

Fig. 7은 용체화처리 온도 460°C인 조건에서 시간 변화에 따른 미세조직이다. Fig. 7의 (a)는 0.5 h가 경과한 후의 미세조직 사진으로 용체화처리 온도가 400°C, 430°C인 조건들과 비교해 보았을 때 상대적으로 제 2상이 알루미늄 기지내로 더 많이 고용됨을 관찰 할 수 있었다. 용체화처리 시간이 길어짐에 따라 제 2상이 알루미늄 기지내로 고용되어 제 2상의 양이 점차 감소하였으며(그림 7(b)~(d)), 3 h 경과 후의 시편에서는 제 2상은 거의 찾아 볼 수 없었다. 그러나 용체화 처리 시간이 지남에 따라 결정립이 성장하는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 8은 용체화처리 온도 490°C인 조건에서 시간 변화에 따른 미세조직이다. Fig. 8의 (a)는 0.5 h가 경과한 후의 미세조직 사진으로 제 2상의 고용된 정도는 용체화처리 온도 460°C 조건과 유사하였으며, 시간이 경과함에 따라 제 2상은 거의 찾아 볼 수 없었다(그림 8(b)~(d)). 또한 용체화 처리 온도 460°C와 마찬가지로 결정립이 성장하는 것을 관찰 할 수 있었다.

용체화 처리 온도 및 시간에 따른 결정립 크기 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 용체화 처리 전 반응용

Fig. 9. Variation of average grain size of thixo-extruded Al-Zn-Mg alloy bars during the solution treatments with different heat treatment conditions.

압출재의 결정립의 크기는 51 μm로 나타났다. 용체화처리 온도 400°C, 0.5 h 조건에서 결정립의 크기는 59.8 μm로 용체화 처리 전 반응용 압출재의 상태에 비해 결정립이 약 9 μm 성장한 것을 볼 수 있었다. 그러나 시간이 1 h, 2 h, 3 h 지남에 따라 결정립의 크기는 59.9 μm, 60.4 μm, 60.6 μm로 결정립이 거의 성장하지 않았다. 용체화 처리 온도 430°C에서 시간이 지남에 따라 결정립의 크기는

63.2 μm , 63.6 μm , 62.8 μm , 63.2 μm 로 400°C와 마찬가지로 시간에 따른 결정립 성장은 적었다. 그러나 460°C에서 시간에 따른 결정립 크기가 64.1 μm , 62.9 μm , 63.7 μm , 66.8 μm 로 시간이 지남에 따라 결정립이 비교적 크게 성장하였다. 490°C에서 시간에 따른 결정립 크기는 66.8 μm , 67.1 μm , 68.1 μm , 72.2 μm 로 결정립이 크게 성장하였다. 한편 용체화 처리시간이 0.5 h 일 때 각 온도별에 따른 결정립의 크기는 각각 60 μm , 63.2 μm , 64.1 μm , 66.8 μm 로 온도가 증가함에 따라 결정립이 성장한 것을 관찰 할 수 있었다. 반응용 압출에 의해 발생한 동적 재결정이 완료된 후 재료를 높은 온도에 두면 변형률이 없는 결정립은 성장을 하게 된다. 결정립은 에너지를 가지고 있으므로 결정립 크기가 증가함에 따라 결정립 수는 감소하게 되고 결정립 면적은 감소하게 되어 총 에너지의 감소를 가져온다. 이러한 총 에너지의 감소는 결정립 성장의 원동력으로 작용한다[16]. 일반적으로 결정립 성장의 구동력은 재결정의 구동력보다 훨씬 작기 때문에 재결정이 쉽게 일어나는 온도에서도 결정립 성장은 서서히 일어난다. 그러나 결정립 성장은 온도에 따라 크게 달라지므로 금속의 재결정된 결정립을 보다 고온에서 가열하면 결정립은 크게 성장한다[17].

용체화 처리의 최적화 조건은 결정립의 성장이 적 으면서도 제 2상의 고용이 충분히 이루어져야 한다. 400°C와 430°C에서는 결정립의 크기가 작은 대신 제 2상의 고용이 충분히 이루어 지지 않았다. 460°C, 490°C에서는 제 2상이 충분히 고용하였으나 결정립 크기가 성장하였다. 430°C, 3 h 조건에서의 결정립 크기와 460°C, 0.5 h 조건에서의 결정립 크기가 비슷하였으나 430°C, 3 h 조건에서는 제 2상이 충분히 고용되지 않았고 460°C, 0.5 h 조건에서는 제 2상이 충분히 고용하였으므로 미세조직관찰 결과 460°C, 0.5 h가 용체화처리 최적조건이라고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Al-Zn-Mg 계 알루미늄 합금을 이용하여 반응용 압출을 실시하여 압출재를 제조하였으며, 이 압출재의 내부 미세 편석과 금속간 화합물을 알루미늄 기지내로 고용시키기 위한 용체화 열처리를

실시하여 반응용 압출재에 대한 적절한 열처리 조건을 찾기 위한 기초 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응용 압출에 의한 Al-Zn-Mg 합금 압출재는 압출 방향 및 압출 방향에 수직한 면에 대한 미세 조직 관찰 결과 비교적 균질하며 유사한 크기의 등축 조직을 형성하는 것으로 보아 이 합금의 열간 압출에 의한 압출재에 비해 합금의 이방특성이 감소 될 것으로 판단된다.

2. 400°C와 430°C에서 용체화 처리한 합금 압출재는 결정립의 크기가 작고 용체화 시간의 증가에 따라 결정립 성장이 적었으나 제 2상 들의 고용이 충분히 이루어지지 않았으며, 460°C, 490°C에서는 제 2상이 충분히 고용하였으나 시간에 지남에 따라 결정립 크기가 성장하였다. 따라서, 용체화 처리 시 결정립은 크게 성장하지 않고 제 2상의 분해 및 기지내로의 고용이 충분히 이루어져야 하므로 반응용 Al-Zn-Mg 합금 압출재의 최적의 용체화 처리 조건은 460°C, 0.5-2시간 이내가 적당할 것으로 판단된다.

References

1. H. I. Lee, Y. S. Han, D. H. Kim and Y. T. Kim : Understanding and Utilization of Aluminum Application Technologies, Korea Metal Journal, (2005) 38-41.
2. M. C. Flemings : Metall. Trans, **22** (1991) 957-981.
3. Z. Fan : Int. Mater. Rev., **47** (2002) 49-85.
4. M. Kiuchi and R. Kopp. : Ann. CIRP, **51** (2002) 653-670.
5. S. Kamado and Y. Kojima : J. Japan Inst. Light Met, **50** (2000) 682-688.
6. S. K. Kim, Y. O. Yoon, D. I. Jang and H. H. Jo : J. Kor. Foundrymen's Soc., **26** (2006) 211-216.
7. S. Y. Shim, D. H. Kim, Y. R. Seong and S. G. Lim : Mater. Trans., **52**(5) (2011) 862-867.
8. D. H. Kim, Y. R. Sung, S. Y. Shim, S. Y. Lee, K. S. Kim, and S. G. Lim : J. Kor. Foundrymen's Soc., **29**(3) (2009) 144-149.
9. A. K. Mukhopadhyay : Trans. Indian Inst. Met. **62** (2009) 113-122.
10. T. Ohba, Y. Kitano and Y. Komura : Acta Cryst. **40** (1984) 1-5.
11. X. Fan, D. Jiang, Q. Meng and L. Zhong : Mater. Lett. **60** (2006) 1475-1479.
12. X. M. Li and M. J. Starink : Mater. Sci. Technol. **17**

- (2001) 1324-1328.
13. Y. L. Deng, L. Wan, L. H. Wu, Y. Y. Zhang and X. M. Zhang : J. Mater. Sci. **46** (2011) 875-881.
 14. H. V. Atkinson, K. Burke and G. Vaneetveld : Mater. Sci. Eng. A, **490** (2008) 266-276.
 15. William D. Callister, Jr. : Fundamentals of Materials Science and Engineering, WILEY & SON. New York (2005) 341.
 16. William D. Callister, Jr. : Fundamentals of Materials Science and Engineering, WILEY & SON. New York (2005) 205.
 17. G. E. Dieter : Mechanical Metallurgy, 3rd ed, McGraw-Hill New York (1997) 117.