

급냉응고한 Al-Zn-Mg-Zr합금의 시효거동과 인장특성에 미치는 Mn의 영향

이영호* · 장준연 · 유재은* · 문인기 · 맹선재* · 최종술**

한국과학기술연구원 금속연구부
*한양대학교 공학대학 금속재료공학과
**연세대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Mn Additions on Age Behavior and Tensile Properties of Rapidly Solidified Al-Zn-Mg-Zr Alloy

Y.H.Lee*, J.Y.Chang, J.E.Yoo*, I.G.Moon, S.J.Maeng* and C.S.Choi**

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

*Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791

**Dept. of Metals, Yonsei University, Seoul 120-749

초 록 급냉응고법을 이용하여 고용한도 이상으로 Mn량을 첨가할 때 Mn량에 따른 인장특성의 변화와 시효특성을 조사 하였다. 원심분무법으로 Al-4.7%Zn-2.5%Mg-0.2%Zr합금에 Mn량을 각기 달리 첨가한 급냉응고 분말을 제조 하였다. 이 분말을 냉간압축, 진공 탈가스처리를 한 후 압출비 15:1로 압출하여 봉상 시편을 만들었다. 분말의 미세조직은 α -Al수지상과 수지상간 편석부로 이루어져 있으며 Mn첨가에 따라 조직의 변화는 관찰되지 않았다. 빠른 냉각속도로 인하여 2.0%Mn을 첨가한 경우에도 초정 Mn상을 발견할 수 없었다. 압출재의 미세조직은 아결정립으로 이루어져 있으며 약간의 제2상들이 관찰되었다. 대부분의 Mn분산상은 압출후 용체화처리 과정에서 형성되었으며 시효경화량은 Mn양에 관계없이 일정하였다. 460°C에서 1시간 용체화처리하고 120°C에서 24시간 시효처리한 경우 최대의 시효경도값을 나타내었다. 인장강도는 Mn첨가량에 따라 증가 하였는데 이것은 Mn분산상의 밀도증가에 의한 것으로 확인되었다. 2.0%Mn을 첨가한 합금의 시효후 인장강도는 590MPa, 연신율은 4%를 보였다.

Abstract The effect of manganese content on age behavior and tensile properties of Al-4.7%Zn-2.5%Mg-0.2%Zr alloy was investigated when the excess manganese over the equilibrium solubility was added by the rapid solidified method. Powder of the alloy containing different amounts of manganese was produced by the centrifugal disc atomization. Consolidation of the powder was carried out by cold pressing, vacuum hot degassing and hot extrusion at a reduction ratio of 15:1 subsequently. The microstructure of powder consisting of α -Al dendrite and interdendritic phase is little changed despite the addition of manganese. None of Mn primary phase was observed in any powder owing to rapid cooling rate. After extrusion, the microstructure of extrudates shows the subgrain structure containing some second phase. It is found that the manganese dispersoids are mainly formed during S.H.T. The peak hardness of the extrudates was obtained by the solution treatment at 460°C for an hour followed by the aging at 120°C for 24hours. The tensile strength is increased with the addition of manganese up to 2.0%Mn. This trend is due to the increase in the density of the Manganese dispersoid. The tensile strength of aged alloy containing 2.0%Mn was 590MPa and elongation was about 4%.

1. 서 론

7075, 7090 Al합금등은 가벼우면서도 높은 강도를 갖기 때문에 이 합금이 개발된 이후부터 현재까지 널리 사용되고 있다. 그러나 이 합금에서 주요 강화원소인 Cu의 소입민감도가 낮아 용접성이 불량하므로 용접이 필수적으로 이용되는 수송기용 구조재등에는 사용이 매우 어려운 실정이다. 용접이 가능한 Al합금으로는 Cu의 양을 줄인 7039나 7017합금등이 있으나 강도가 낮아서 그 사용범위가 매우 한정적이다. 그러므로 7075합금과 같은 수준의 강도를 갖으며 아울러 7039합금과 같은 용접성을 동시에 갖춘 합금

의 개발이 절실히 요구되고 있다.

최근 이와 같은 목적으로 7075합금에서 용접성을 해치는 Cu를 제외하고 천이원소인 Mn을 첨가하여 미세한 Mn분산물을 균일하게 분산시킴으로써 강도의 저하없이 용접성의 향상을 꾀하는 주조합금 개발연구가 이루어진 바 있다¹⁾. 이 결과에 의하면 0.7%Mn첨가합금까지는 Mn량에 따라 급격한 강도의 증가가 일어나나 그 이상 첨가(1.2%Mn)합금에서는 0.7%Mn합금과 거의 비슷한 강도값이 관찰되었다. Mn의 고용도가 658.5°C에서 1.82wt.%이나 온도 감소에 의해 급히 감소함을 고려할때 주조합금에서 0.7% 이상 첨가된 Mn은 주조공정의 느린 냉각속도로 인해 초

Table 1. Chemical composition of powder prepared in this study.

| Alloy | Composition(wt%) | | | | |
|-------|------------------|------|------|------|------|
| | Al | Zn | Mg | Zr | Mn |
| 0.5Mn | bal. | 4.76 | 2.78 | 0.24 | 0.45 |
| 0.8Mn | bal. | 4.49 | 2.63 | 0.22 | 0.72 |
| 1.2Mn | bal. | 4.41 | 2.72 | 0.21 | 1.11 |
| 2.0Mn | bal. | 4.31 | 2.63 | 0.20 | 1.98 |

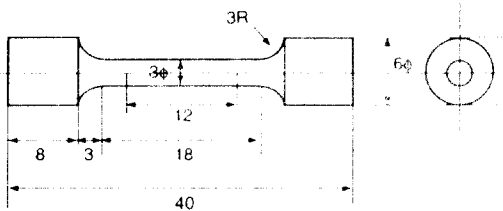


Fig. 1. The dimension of tensile test specimen.

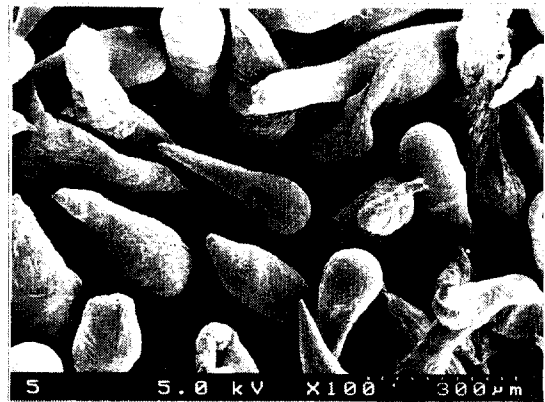
정 Mn량을 형성하여 강화효과에 기여하지 못한 것으로 이해된다.

한편 분말야금법은 주조법에서 실현하지 못했던 빠른 냉각속도를 도입함으로써 알루미늄에 용해도가 낮은 원소들

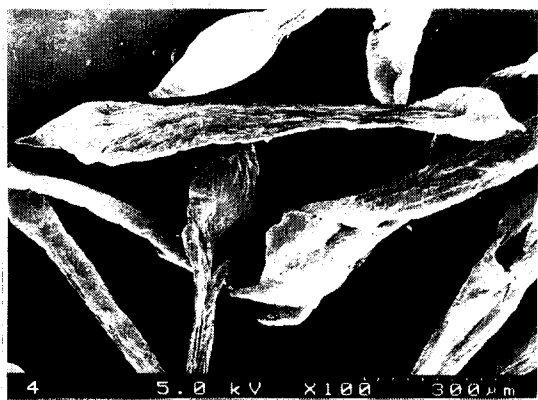
을 용해도 이상으로 과잉 첨가할 수 있는 결정립 미세화³⁾, 원소의 강인화 등의 효과를 얻을 수 있다. 이런 분말야금법의 장점은 이론하면 조대한 Mn 조성량의 형성이 미세되어 Mn함량을 더 높일 수 있으나, 용련후 후속 열처리 공정에서 미세한 Mn 분산물을 분포시켜 이에 따른 강화효과도 기대할수 있다. 이와 같은 점에 착안하여 본 연구에서는 주조법에서 관찰된 Mn량(1.2wt.%) 이상을 첨가하여 계속적으로 강도가 증가하는지를 확인하고자 하였다. 이를 위해 Mn 함량을 0.5wt.%에서 2.0wt.%까지 변화시킨 분말야금 분말을 만들어 분말의 크기, 모양, 미세조직 등을 관찰하였고 용련후 열간시험과 미세조직을 조사하여 분말야금에서 Mn의 강화효과를 조사 하였다.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. SEM micrographs of rapidly solidified (a) 0.5wt.% Mn powder (b) 0.8wt.% (c) 1.2wt.% (d) 2.0wt.%

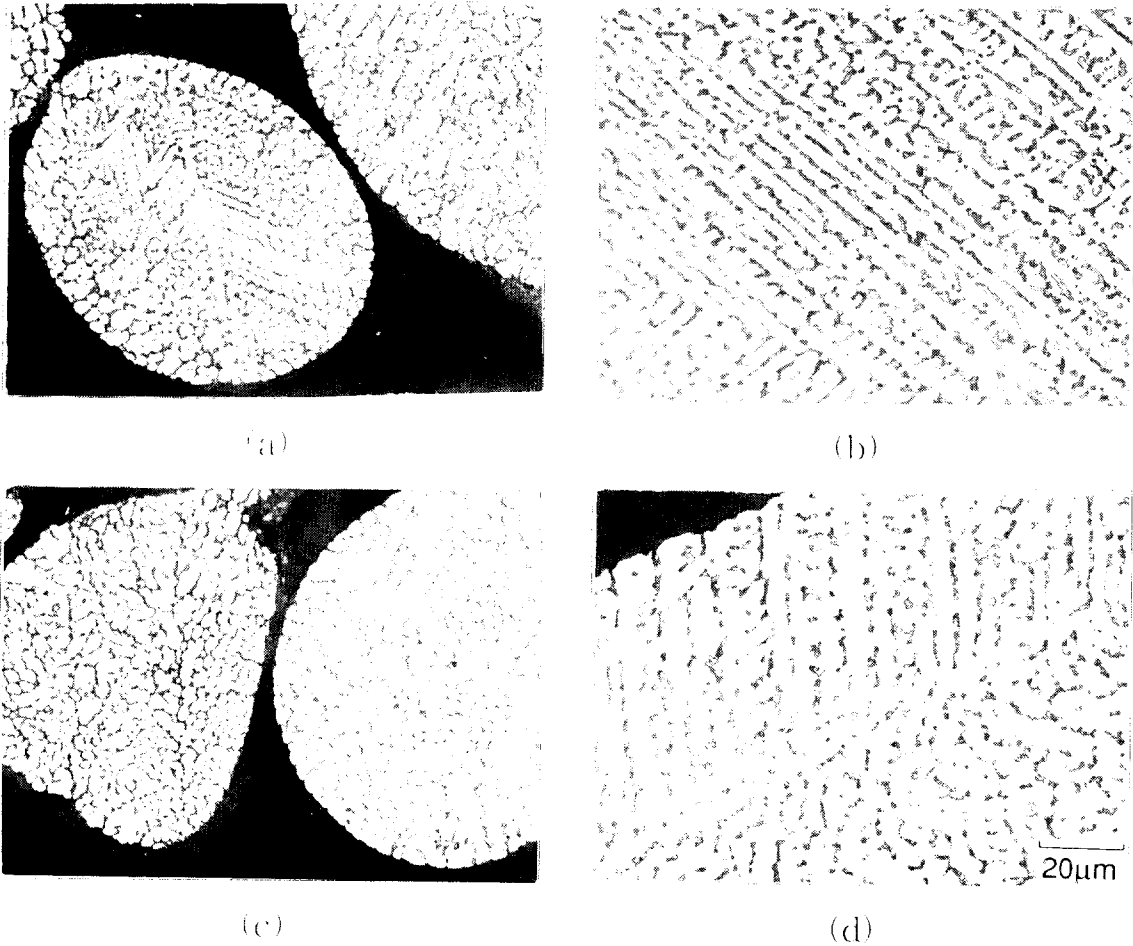


Fig. 3. Optical micrographs of rapid solidified powder (a) 0.8Mn, 63µm (b) 0.8Mn, 212µm (c) 2.0Mn, 63µm (d) 2.0Mn, 212µm

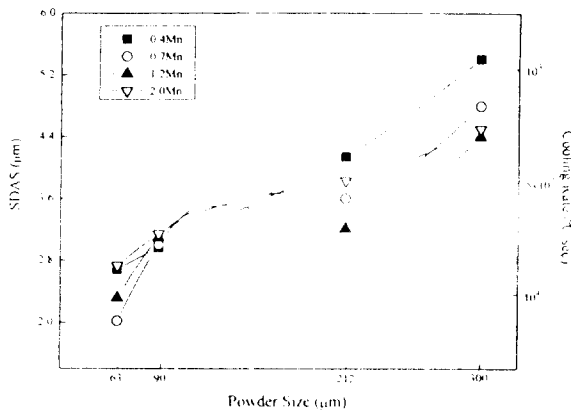


Fig. 4. Variation of SDAS and cooling rate with powder size

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금은 7075 합금을 기본 조성으로 하여 여기에 용접성을 해치는 Cu를 제외하고 대신 Mn을 첨가 하였다. 인장강도에 미치는 Mn 함량의 영향을 조사하기 위하여 Mn량을 0.5, 0.8, 1.2, 2.0%로 변화시켰다. 고주파 용해로에서 Al-10%Mn, Al-5%Zr 포함합금과 Mg, Zn순금

속을 사용하여 목표한 합금을 주조하고 다시 용해하여 원심 분무법으로 급냉용고 분말을 만들었다. 급냉분말을 제조할 때 용탕을 800℃ 이상으로 가열하여 주조시 형성된 Mn 초침상을 완전히 용해하였고, 탈가스 처리를 한후 노즐에 주입하였다. 이때 주입속도는 17g/sec, 회전원반의 직경은 50mm, 회전속도는 30,000rpm, 노즐 직경은 3mm였다. 분말에 주조하직 제조성분식 결과는 표1과 같다. 250µm이하 크기의 분말만 사용하여 충전율 65%로 냉간압축하여 봉상(Φ27×25mm) 빌렛(billet)을 만들고 460℃에서 진공탈가스처리(9×10⁻⁴ torr.)후 같은 온도에서 압출비 15:1로 열간압출을 하여 직경 7mm의 봉상 압출재를 제작 하였다. 특히 본 연구에서는 공정수를 줄이기 위해 캐닝(canning) 공정을 생략하고 압출하였다.

압출재의 직경한 용제화처리온도와 시효온도를 결정하기 위하여 430~520℃사이에서 30℃간격으로 1시간 열처리 후 소둔하고 80~200℃에서 40℃간격으로 1시간 시효처리 후 경도값을 측정 하였다. 압출재를 460℃에서 1시간 용제화처리후 120℃에서 등온시효하여 이 합금의 시효경화곡선을 구하였다. 분말과 압출재의 미세조직은 광학현미경과 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 광학현미경 시료는 0.01mm알루미나로 최종 연마후 Keller 시약으로 부식하였으

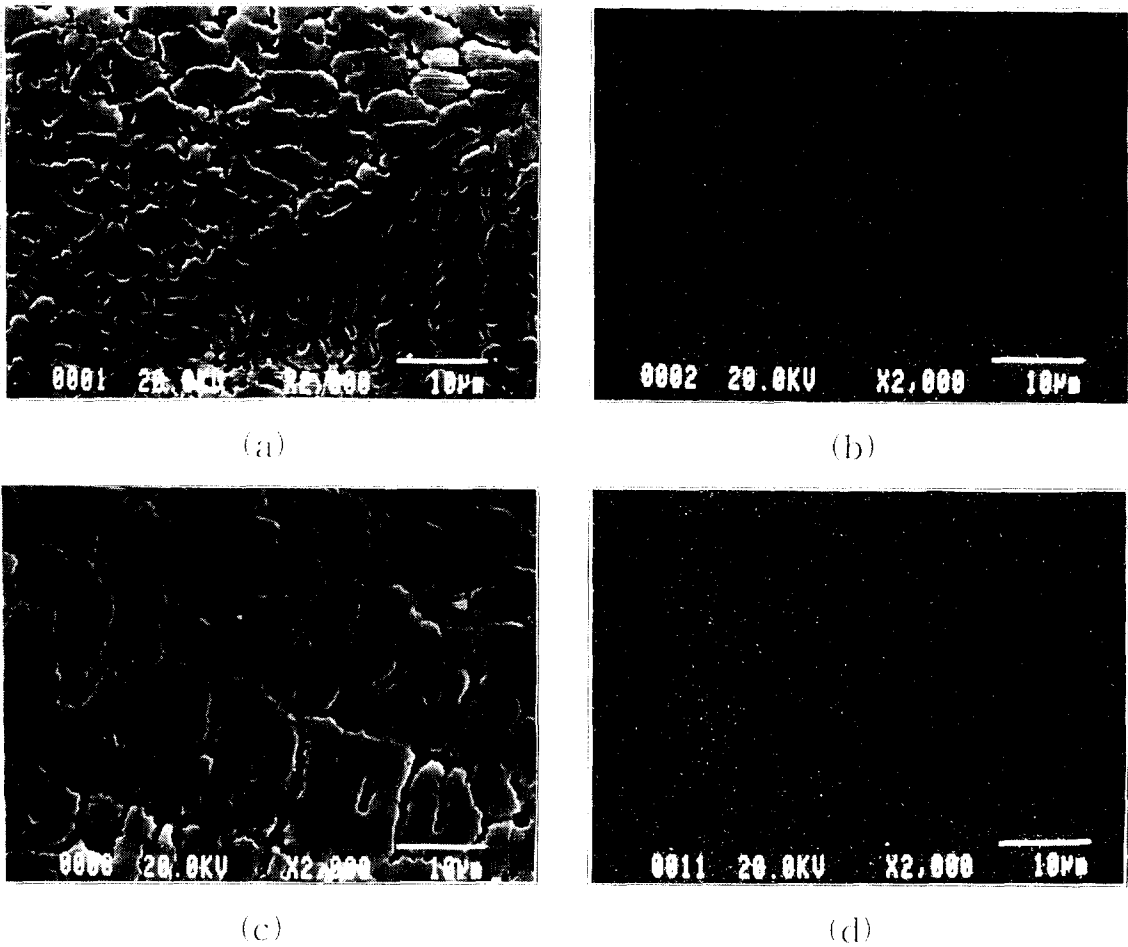


Fig. 5. The results of dot mapping of Mn element in 2.0Mn powder. (a), (b) 63 μ m (c), (d) 21 μ m

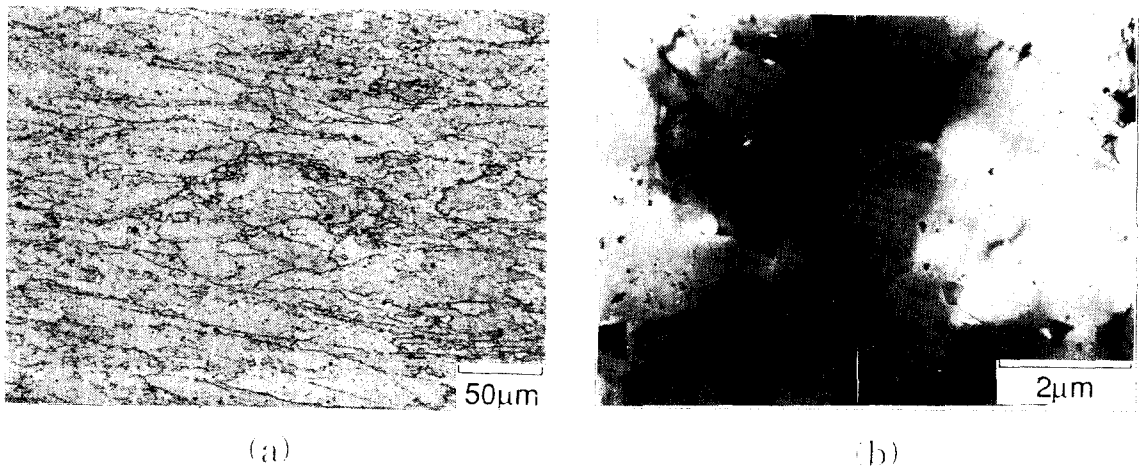


Fig. 6. OM and TEM micrographs of 2.0Mn extrudate.

며 전자현미경 시료는 80 μ m 두께까지 기계적으로 연마하고 -30 $^{\circ}$ C로 냉각한 30% Nitric acid - 70% Methanol 혼합액으로 twin-jet 연마 하였다. 분말 시료는 ion beam milling 기를 이용하였다.

압출, 용체화처리, 시효처리 직후 각 시료를 Fig. 1과 같은 표점거리 12mm의 subsize 인장 시편으로 가공하였고

10t 하중의 Shimatsu 사(AG-10TE) 인장기를 이용하여 각 합금의 인장강도와 연신율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

분말의 미세조직

Fig. 2는 원심분무법으로 제조한 분말의 형상을 주사전자

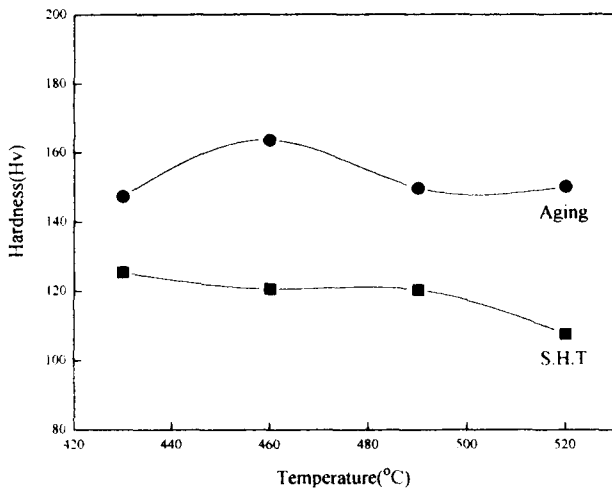


Fig. 7. Effect of solution heat treatment on hardness of 2.0Mn alloy.

현미경으로 관찰한 것으로써, (a)63 μ m, (b)90 μ m는 침상이나 눈물방울형을 가지며, (c)150 μ m는 측비(aspect ratio)가 큰 ligament형, (d) 212 μ m는 더 긴 고리모양형을 가지고 있다. 분말 대부분이 주로 비구형의 형상을 보이는데, 이는 본 실험의 회전디스크속도가 다소 느리고 대기중에서 분말을 제조했기 때문이라고 생각된다. 이들 분말의 급냉응고 조직은 Fig. 3과 같다. (a)와(b)는 0.7Mn합금에서 (c)와 (d)는 2.0Mn합금에서 분말의 크기가 각각 +63, +212 μ m인 분말의 조직이다. 응고조직은 모두 α 수지상과 그 사이의 수지상간 조직으로 이루어져 있는데 분말의 크기가 커질수록 수지상의 크기도 증가하고 있다. 2차수지상의 크기와 냉각속도와의 관계식을 이용하여⁵⁾ 2차수지상의 크기 변화로부터 각 합금에 대하여 냉각속도를 계산하였다.(Fig. 4) 분말의 2차 수지상간격(Secondary Dendrite Arm Spacing)은 Mn의 함량과는 관련성이 없으나, 분말크기에 따라서는 증가한다. 63 μ m분말의 SDAS는 약 2.0~2.8 μ m정도이며 212 μ m분말은 3.2~4.1 μ m의 SDAS값을 갖는다. SDAS값으로 추정된 분말의 냉각속도는 63 μ m분말은 10⁴ °C/sec, 90~250 μ m분말은 10³ °C/sec 정도로 급냉응고 수준에 도달하는 반면 300 μ m이상의 분말은 냉각속도가 10⁴ °C/sec이하인것도 관찰되어 급냉응고법의 냉각수준을 만족하지 못하므로 압출 실험에서는 90~250 μ m 사이의 분말들만을 사용 하였다. 이 범위의 냉각속도(10³~10⁴ °C/sec)하에서 Mn편석의 형성여부를 확인하기 위해 2.0Mn분말조직의 여러부위를 EPMA로 Mn element에 대해서 Dot mapping 하였으나 Fig. 5와 같이 편석된 부위는 관찰되지 않았다. 이로 보아 응고시 10³~10⁴ °C/sec의 빠른 냉각속도에서는 2.0%wt.Mn까지는 충분히 고용되는 것을 알 수 있다.

압출재의 조직과 시효거동

열처리형 Al합금인 2xxx, 7xxx계 주조합금의 경우 용체화처리와 시효처리를 통해 기계적 성질의 향상을 꾀하는데 분말 합금의 경우도 석출강화 효과이외에 과포화 고용된

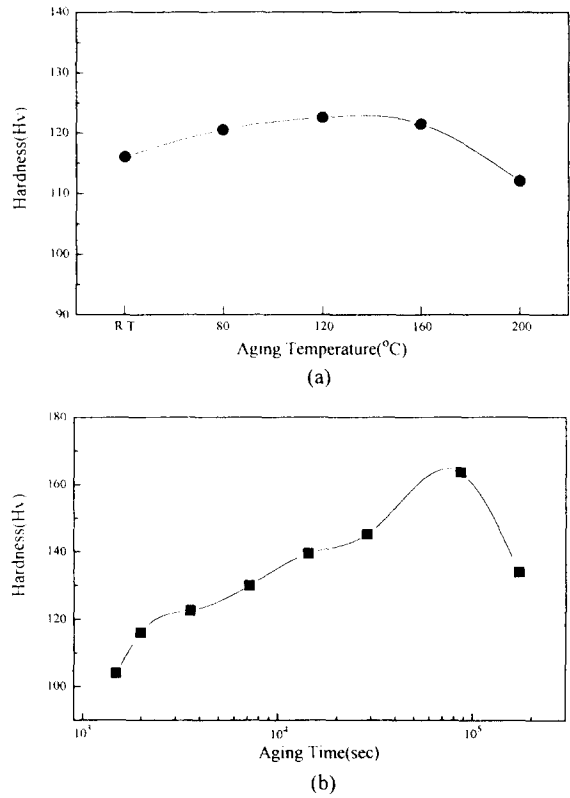


Fig. 8. Hardness change in isochronal and isothermal aging of 2.0Mn extrudates solution treated at 460°C for 1hr. (a) isochronal aging for 1hr. (b) isothermal aging at 120°C.

천이원소들을 미세한 분산상으로 석출시킴으로써 추가적인 강화효과를 얻으려는 목적에서 이와 같은 열처리를 하게 된다. 따라서 최대의 기계적 성질을 얻기 위하여는 우선 최적의 용체화처리조건과 시효조건을 확립하는 것이 매우 중요하다. Fig. 6은 2.0Mn합금의 압출재를 광학현미경과 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 압출로 인해 길게 늘어난 변형조직이 관찰되며 그 내부조직은 분말의 cell조직이 붕괴되고 2 μ m이내의 작은 크기의 아결정립조직으로 이루어져 있고 제2상들이 일부 관찰된다. Fig. 7은 2.0Mn압출재를 여러 용체화처리온도(430~520°C)에서 1시간 가열후 수냉한 시편과 이를 다시 120°C에서 시효처리한 시편의 경도값을 각각 측정한 것이다. 용체화처리한 상태(S.H.T)에서는 낮은 온도인 430°C에서 가장 높은 경도값을 보이며 온도가 증가할수록 서서히 감소하며 온도에 따른 경도변화는 그다지 크지가 않다. 시효처리한 상태에서는 이와는 달리 460°C에서 용체화한 경우 가장 높은 경도값을 보이고 그 외는 대략 같은 값을 보이고 있다. 용체화처리한 상태에서의 경도변화는 이 온도에서 형성된 Mn분산물에 의한 것으로 기대된다. 급냉응고하여 압출한 Al-4.5%Mn합금을 여러 온도에서 가열후 경도값을 측정한 실험결과에 의하면⁶⁾ 약 300°C부터 경도가 증가하여 450°C에서 정점을 보인후 그 이상의 온도에서는 감소하는데 이와 같은 경도값의 변화

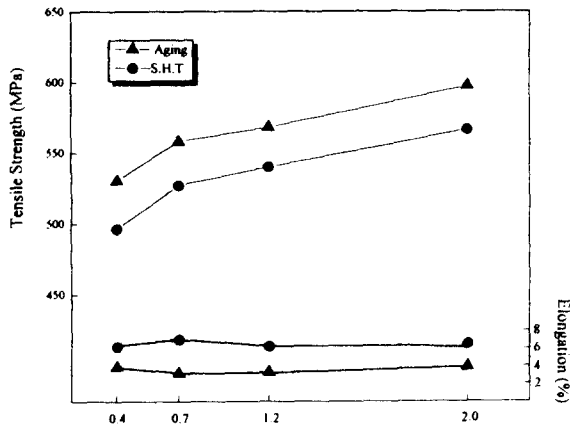


Fig. 9. The change in tensile strength and elongation with Mn contents at different heat treatment conditions.

는 Mn분산물의 형성과 조대화에 의한 것으로 밝혀지고 있다. 따라서 용체화처리한 상태에서의 경도변화는 430℃에서 미세한 Mn분산물이 형성되며, 온도가 증가할수록 이것이 조대화되어 경도에 기여하지 못하기 때문으로 사료된다. 한편 시효처리후에는 460℃에서 용체화처리한 경우 최고 경도가 관찰되는데 이는 Mn분산물 이외에 시효처리시 형성된 Zn, Mg 등의 석출물과 관련이 있을 것으로 판단된다. 용체화처리 온도가 낮으면 석출경화형 원소인 Zn, Mg 등이 완전히 고용되지 못하며 이 때문에 430℃에서 시효경화량이 낮은 것으로 여겨진다. 한편 용체화처리 온도가 높으면 Zn, Mg 등은 완전히 고용되어 석출경화량은 높으나 반대로 Mn분산물의 조대화가 일어나 경화효과가 상쇄되어 높은 경도값을 보이지 못할 것으로 판단된다. 그러므로 Mn분산물이 작은 크기로 균일하게 분포되며 여기에 Zn, Mg 등이 완전 고용되었다가 석출할 수 있는 최적의 용체화처리 온도를 결정해야 할 것이다. 시효처리조건을 결정하기 위해서 Fig. 8의 (a)는 460℃에서 1시간용체화처리후 등시간(1시간), (b)는 등온(120℃) 시효처리후 경도값을 보여주는 것이다. 120℃ 시효온도와 24시간 시효시간에서 최대 경도를 보인다. 이 결과로부터 본 합금의 경우는 460℃에서 1시간 용체화처리시킨 다음 상온에서 24시간 자연시효 후 120℃에서 인공시효처리를 하는 열처리공정을 선택했다.

압출재의 인장성질

압출재를 용체화처리 및 시효처리한 상태에서 인장시험한 후 Mn량의 변화에 따른 인장강도와 연신율의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 시편의 상태에 상관없이 Mn량이 증가함에 따라 강도도 증가하고 있다. 이와 같은 강도증가는 주조법에서는 얻을 수 없었던 결과로 급냉응고법에서는 주조합금에서 강도 증가의 한계로 여겨지던 0.7% 이상에서도 계속적인 강도 증가가 이루어짐을 알 수 있다. 시효처리한 것과 용체화처리한 상태에서의 강도차이인 시효경화량은 실험한 합금 모두 첨가된 Zn와 Mg량이 같으므로 그 값은 일



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. TEM micrographs of solution heat treated extrudates. (a) 0.4Mn (b) 1.2Mn (c) 2.0Mn

정하게 나타난다. 연신율은 용체화처리 후는 약 6%, 시효처리 후는 약 4%를 나타내고 있는데 강도변화와는 달리 Mn량에 따라 연신율의 변화가 거의 관찰되지 않으며 다만 강도가 높은 시효처리재의 연신율이 약 2% 정도 떨어지는 것으로 나타나고 있다. 이는 본 실험에서 압출비가 낮아 분말의 결합이 충분치 못하여 전반적으로 낮은 변형량에서 파괴가 일어나 재료의 변형저항을 충분히 반영하지 못했기 때

문이라 생각된다. Mn량에 따른 강도증가의 원인을 조사하기 위하여 용체화처리한 합금의 미세조직을 조사하였다. (Fig. 10) 용체화처리한 상태의 시편을 관찰한 것은 시효경화량이 모든 합금에서 동일하므로 Zn, Mg 등 시효석출물을 고용시켜 Mn분산물의 영향만을 쉽게 확인하기 위함이다. 약 0.5 μ m크기 이내의 상들이 입내 또는 입계에서 관찰된다. 이 상들의 형상은 구형에서 벗어나 길쭉한 모양이며, Mn량이 증가함에 따라 이들의 수도 증가하나 모양과 크기에는 큰 변화가 없다. Mn 분산상으로 여겨지는 이 상들의 밀도 증가에 의해 인장강도가 증가하는 것으로 확인되었다.

주조합금의 경우 0.7%Mn이하에서는 첨가된 Mn량에 비례하여 강도가 증가하나 0.7%Mn을 경계로 강도 증가의 한계를 보였다¹⁾. 급냉응고법을 이용한 본 연구에서는 그 한계를 넘어 2.0%Mn까지 연속적으로 강도가 증가하였다. Mn의 최대고용한계가 660°C에서 1.25% (0.62at.%)이나 온도 감소에 의해 급격히 감소하여 고용량이 극히 작음을 감안할 때²⁾ 주조합금에서 관찰된 0.7%를 경계로 한 강도 증가 한계는 충분히 예기되는 현상이다. 즉 고용한계 이상 첨가한 Mn은 느린 냉각속도로 인하여 주조시 Mn초정을 형성하며 따라서 강도에 기여하는 Mn분산상의 수를 증가시키지 못하므로 강도는 일정한 값을 갖는 것이다. 반면 급냉응고법을 이용할 경우 2%Mn까지 충분히 고용되었고 후속 열처리 공정에서 미세한 Mn 분산상이 형성되어 0.7% 이상의 Mn량에서도 계속적인 강도의 증가가 관찰되었다. 그러므로 급냉응고법을 이용하여 과잉Mn 첨가시 강도 증가의 여부를 확인하려는 본 실험의 목적은 충분히 달성되었으며 빠른 냉각속도를 갖는 분말제조법을 채택하여 초정 Mn상의 형성을 억제할수 있다면 본 연구에서 확인한 2%Mn이상으로 Mn을 첨가하더라도 계속적인 강도의 증가를 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

급냉응고법으로 제조한 Al-4.7%Zn-2.5%Mg-0.2%Zr 합금에서 Mn첨가에 의한 시효특성 및 기계적 성질 변화를 조사하기 위하여 Mn량을 2%이내에서 변화시킨 분말을 원심분무법으로 제조, 압출, 열처리하고 인장시험을 하여 얻

은 결론은 다음과 같다.

- 1) 분말의 응고조직은 α 수지상과 수지상간 조직으로 이루어져 있는데 2차수지상의 크기는 2~4 μ m로 분말의 크기가 작을수록, 냉각속도가 클수록 작아졌으며 Mn첨가량에 따라서는 변화가 없었다.
- 2) 2차 수지상의 크기로부터 계산된 분말의 응고속도는 $10^3 \sim 10^4$ °C/sec였으며 이 냉각속도에서 2.0%Mn까지 Mn 초정상 형성없이 모두 고용되었다.
- 3) 압출재의 시효특성을 조사한 결과 460°C에서 용체화처리하고 120°C에서 24시간 시효처리하는 조건에서 가장 높은 경도값을 나타내었다.
- 4) 2.0%Mn까지 Mn합량에 따라 강도가 증가하였으며 가장 높은 강도를 보인 2%Mn합금에서 인장강도는 590MPa, 연신율은 4%였다.
- 5) Mn량에 따른 강도의 증가는 용체화처리동안 주로 형성되는 Mn분산상으로 여겨지는 상들의 밀도증가에 의한 것이다.

참 고 문 헌

1. D.S. Park, S.W. Nam : J.Mat.Sci., Vol.30 (1995) 1313
2. H. Jones, C. Suryanarayana : J. Mat. Sci., Vol.8 (1973) 705
3. J.D. Embury, D.J. Lloyd, T.R. Ramachandran : Aluminum Alloys-contemporary re-search and applications, edited by A.K. Vasudevan, R.D. Doherty, Academic press (1989) 562
4. F. Sato, M. Abo : 住友輕金屬技報 Vol.32. No.2 (1991) 108
5. M.C. Flemings, D.R. Poider, R.V. Barone, H.D. Brody ; J.Iron Steel Inst., 208 (1970) 371
6. Dr. Fedorov ; private communication. All Russia Institute of Light Alloys
7. Aluminum Vol. I : edited by K.R. Van Horn, American Society for Metals (1967), 375