

|||||||  
**論 文**  
 |||||

## 7075 및 7050 알루미늄 합금의 응고 거동 및 편석에 미치는 냉각 속도의 영향

최정윤 · 권영동 · 이주원 · 이진형†

### The Effect of Cooling Rate on the Solidification Behavior and Segregation of 7075 and 7050 Aluminum Alloys

Jeong-Yun Choi, Young-Dong Kwon, Joo-Won Lee and Zin-Hyoung Lee

#### Abstract

The effect of cooling rate on the solidification microstructure and segregation behavior of 7075 and 7050 aluminum alloy was investigated. Samples were solidified with cooling rates from 0.3 to 17°K/sec. Using the cooling curves of each sample, liquidus, eutectic and intermetallic reaction temperatures were estimated. The microstructures were characterized in terms of dendrite arm spacing and eutectic volume fraction. The segregation behavior of each alloying element of these alloys in various cooling rates was discussed.  
 (Received December 31, 2001)

**Key words :** Aluminum alloy, 7075, 7050, Cooling rate, Segregation, Cooling curve, Microstructure

#### 1. 서 론

응고 공정에서 일어날 수 있는 제품 불량률의 주요 원인 중의 하나로 용질의 편석을 들 수 있다[1]. 주조품의 기계적 성질에 미치는 편석의 영향은 매우 커서, 덴드라이트 내에 농도 분포가 불균일해짐에 따른 물리적 성질의 불균일화는 물론이고 취약한 비평형 제 2상을 형성시킬 수 있고, 재료에 기공이나 균열 등을 유발하기도 하며, 또한 액상에서 개재물을 형성하기도 한다. 이로 인해 인장 강도와 연성이 매우 저하되며[2,3], 특히 미시편석은 주조재의 기계적, 화학적 성질은 물론이고, 응고시 열간균열의 원인이 된다.

7xxx 계열 및 2xxx 계열의 고강도 알루미늄 합금은 높은 비강도를 나타내므로 군수산업 및 수송(항공, 고속철도, 자동차 등)산업 등의 경량화를 위한 핵심 소재로 사용되고 있다. 상기 산업의 필요 부품들은 중간소재에 압연, 압출, 단조 등의 방법을 사용하여 제조되

는데, 현재 전 세계적으로 이 중간소재인 판재나 빌렛의 대형화에 관심이 모아지고 있다. 이는 중간 소재의 대형화로 인하여 가공 공정의 생산성을 향상시켜 부품 원가를 줄일 수 있고, 용접 또는 접합 공정이 존재해서는 안 되는 미사일 케이스등의 대형 특수 안전 부품의 제조가 가능하기 때문이다. 그러나 알루미늄 합금의 경우에 대량 함유된 석출경화형 원소(Zn, Cu)의 미세 편석에 기인하여 응고구간이 넓어져 열응력에 기인한 응고결함(균열)이 빈번하게 발생하므로 건전한 대형 구조용 중간 소재(원형 billet의 경우 직경 500mm 이상)의 제조가 극히 곤란하고, 특히 잉곳이 대형화될수록 응고 및 냉각 도중에 온도 구배가 커지고 또한 Zn, Cu 등 편석이 심한 합금 원소가 많을수록 응고구간이 더욱 넓어져서 균열이 생기기 쉽다.

특히, 일반적으로 많이 이용되는 제조공정인 연속주조의 경우 잉곳의 각각 다른 부분에 걸쳐서 0.1~20 K/sec 범위의 넓은 냉각 속도 범위를 나타낸다. 이러한

한국과학기술원 재료공학과(Department of Material Science and Engineering, KAIST)

†E-mail : Zhlee@kaist.ac.kr

재료들이 일차 주조공정 후, 압연이나 압출의 이차 공정을 대부분 거치게 될지라도, 열적, 기계적인 처리 동안의 미세 구조 변화는 응고 미세구조에 의해 크게 좌우된다. 이처럼 냉각 속도가 주조품의 각 부분에서 다를 경우 재료의 표면을 거칠게하고 성형성을 감소시키므로, 주조품에서 이러한 원치 않는 현상을 피하기 위해서는 이들 합금의 응고 거동의 충분한 이해가 필요하다. 냉각 속도는 응고 후의 결정립 크기, 상 조성, 그리고 수지상 간격에 영향을 미친다. 냉각 속도가 클수록 응고 중의 과냉도가 증가하고 또한 용질이 확산할 수 있는 시간이 줄어들기 때문에 생성되는 핵의 수가 훨씬 많아진다. 따라서 결정립 크기는 감소하게 되고 수지상 간격도 감소하게 된다. 또한 냉각 속도의 변화는 이차상의 종류 뿐 아니라, 부피분율, 모양, 크기까지 영향을 미친다[4]. 이것은 최종 미세구조와 그에 따른 재료의 성질에 중요한 영향을 끼치는 요소들이다.

따라서 우선적으로 이러한 고강도 합금의 냉각 조건에 따른 응고 조직의 변화와 미세편석도 변화에 관한 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 7075와 7050 알루미늄 합금의 여러 냉각 속도 조건 하에서의 응고 거동과 미세구조, 그리고 이 합금의 주요 합금 원소인 Zn, Cu, Mg의 미세편석 거동을 조사하였다.

## 2. 실험방법

고주파 유도 용해를 이용하여 알루미늄 7075 합금과 7050 합금을 제조하였다. 합금 제조에는 Al, Zn, Mg, Cu의 순 금속과 Al-Cr, Al-Zr 모합금을 제조하여 사용하였다. 모합금은 Al-20 wt.%Cr과 Al-20 wt.%Zr을 아크 용해법으로 제조하여 알루미늄 7075와 7050의 합금 제조에 사용하였다. 제조된 알루미늄 7075와 7050합금의 조성을 질량 분석기로 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

알루미늄 7075 합금의 응고거동 조사를 위해, 제조된 합금 약 1.5 kg을 저항로에서 약 850°C까지 가열하여 용해시키고, 예열된 흑연 도가니(외경 = 46.5 mm,

내경 = 35.6 mm, 높이 35 mm)로 채취하여 세라믹 벽돌 위에 위치시킨 후, 응고 중의 냉각 온도를 측정하였다. 냉각 곡선 측정을 위하여 두 개의 K type 열전대를 각각 흑연 도가니의 중앙과 벽에, 도가니 바닥에서 약 10 mm 높이에 위치시켰다. 도가니 내의 알루미늄이 응고하는 동안, 0.1초의 간격으로 온도를 측정하여 데이터로 저장하였다.

제조된 알루미늄 7075와 7050 합금의 응고 속도에 따른 응고 조직 관찰을 위해, 두께가 25 mm, 6 mm인 판상 주물을 금형에 주조하였다. 예열된 스틸 몰드에, 약 850°C의 알루미늄 7075와 7050 합금 용탕을 주입하여, 대기 중에서 냉각시키면서, 응고 중의 온도를 측정하였다.

알루미늄 합금의 미세조직을 관찰하기 위하여, 앞서 서로 다른 냉각 속도로 응고된 시편들을 0.1 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 연마한 뒤, Keller's etchant(10 ml HF + 15 ml HCl + 25 ml HNO<sub>3</sub> + 950 ml H<sub>2</sub>O)로 약 15초간 에칭하였다. 광학현미경을 이용하여 이 시편들의 조직을 관찰하고, 또한 상 분석기와 random intercept method[5] 를 이용하여 이차 수지상정 간격을 측정하였다.

제조한 알루미늄 7075와 7050 합금의 냉각 속도에 따른 미세편석 경향을 측정하기 위해서 EDS 분석을 하였다. 정확한 분석을 위하여 에칭을 하지 않은 상태에서 한 수지상정의 중심에서 이웃 수지상정의 중심까지 7점을 분석하였다. 분석의 정확성을 위해서 가능한 한 크기가 큰 수지상정을 분석 시 선정했다. 각 냉각 속도에서 얻은 에칭하지 않은 시편의 SEM 상을 얻고, 상 분석기를 이용하여 공정상 부피 분율을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

흑연 도가니 내에서의 알루미늄 7075 합금의 응고를 통해 얻은 냉각 곡선 결과를 Fig. 1에 나타내었다. T<sub>c</sub>와 T<sub>w</sub>은 각각 흑연 도가니의 중앙 부분과 벽 부분의 온도를 나타내며, 이는 약 1°C 이하의 매우 적은 차이

Table 1. Analyzed composition of the aluminum 7075 and 7050 alloys and standard composition of these alloys in parenthesis.

	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Fe	Si
AA7075	5.42 (5.1-6.1)	2.42 (2.1-2.9)	1.57 (1.2-2.0)	0.18 (0.18-0.28)	- (-)	0.40 (<0.50)	0.18 (<0.40)
AA7050	6.27 (5.7-6.7)	2.20 (1.9-2.6)	2.55 (2.0-2.6)	- (<0.04)	0.15 (0.08-0.15)	0.15 (<0.15)	0.05 (<0.12)

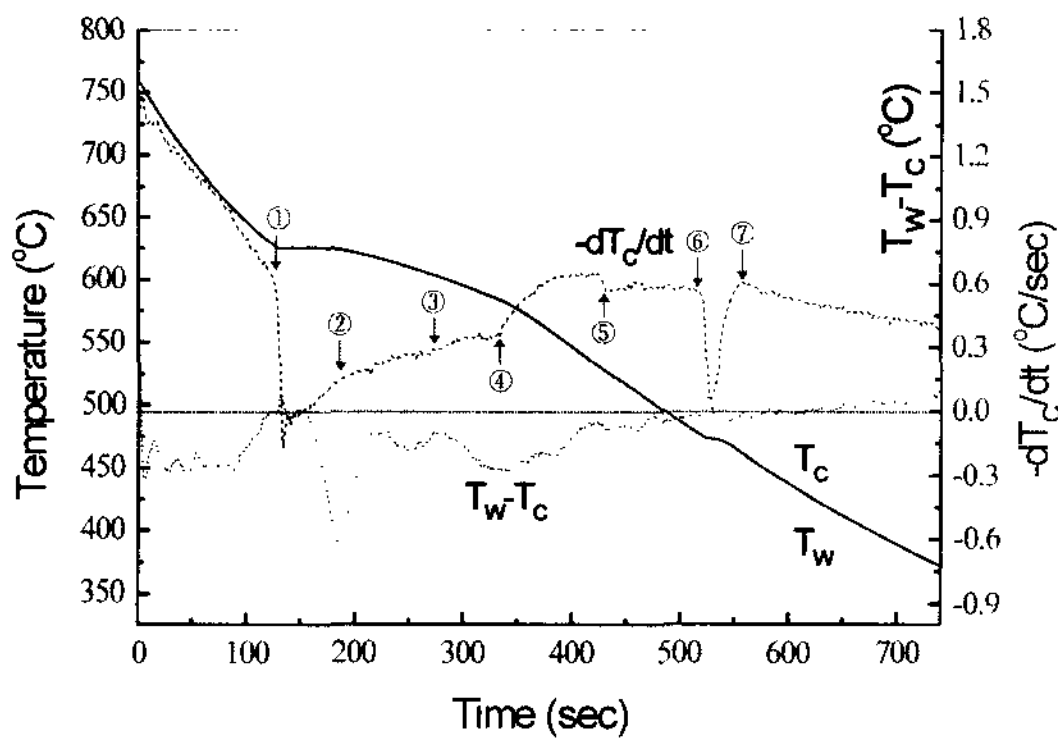


Fig. 1. Cooling curve of aluminum 7075 alloy during solidification in the graphite mold.

를 보이므로 Fig. 1의 냉각 곡선 상에서는 구별이 힘들다.  $-dT_c/dt$ 는 도가니의 중앙 부분의 온도의 시간에 대한 미분값, 즉 응고시의 냉각 속도를 나타내며,  $T_w - T_c$ 는 흑연 도가니의 벽 온도와 중앙 온도의 차를 나타낸다.

흑연 도가니 중앙에서의 냉각 곡선( $T_c$ )에서, 미분 곡선이 급격히 감소하기 시작하는  $627^\circ\text{C}$ 에서 응고가 시작되며, 도가니의 벽에서부터 알루미늄의 수지상이 자란다.  $476^\circ\text{C}$ 에서 공정 반응이 시작하며 액상선 온도는  $627^\circ\text{C}$ , 응고 종료 온도는  $464^\circ\text{C}$ 이다. 이 응고 시험에서, 응고 개시( $627^\circ\text{C}$ )부터 응고 종료( $464^\circ\text{C}$ )까지 약 425 sec의 시간이 소요되었으며, 따라서 액상선 온도와 응고 종료 온도 사이의 평균 냉각 속도는 약  $0.38^\circ\text{C}/\text{sec}$ 이다.

미분 곡선의 값이 감소하는 것은 냉각 속도의 감소를 나타내며, 따라서, 새로운 상의 형성에 의한 열의 발산을 나타낸다. 한편, 용탕의 온도가 낮아질 수록 그 냉각 속도는 서서히 감소하므로 냉각 도중 아무런 상이 나타나지 않는다면, 기본적으로 미분 곡선은 완전한 곡선으로 나타날 것이다. 이는 흑연 도가니 주위의 공기로의 열의 복사와 자연 대류에 의한 것이고, 용탕과 그 주위의 온도차의 함수이며, 냉각 속도의 절대값을 감소시킨다. 그러나 문헌에 나타난 것과 같이[5], 응고 시작 전의 미분 곡선과, 응고 종료 후의 미분 곡선을 이어서, 이를 상변태가 없을 경우의 미분 곡선으로 가정하는 것은 무리가 있다. 미분곡선은 응고 중 발생한 잠열로 인해 냉각 속도가 감소하므로, 상변태가 없을 경우를 가정할 때 미분 곡선은 Fig. 1의 응고 종료 후의 미분 곡선 보다 동일한 시간에 더 낮은 값

을 갖게 된다.

Fig. 1의 ①의 부분에서 급격한 냉각 속도의 감소로부터 과냉된 액상에서 갑작스러운 핵생성이 일어나고 수지상이 성장하기 시작하는 것을 알 수 있으며 이후에 냉각 속도는 다시 서서히 증가한다. 이 핵생성이 후에 ②까지 알루미늄 수지상이 성장한다. 이는 온도차 곡선을 통해서 확인할 수 있는데 일반적으로 도가니 중앙보다 벽 쪽이 더 빨리 냉각하므로  $T_w - T_c < 0$ 이 된다. 온도가 점차 냉각되어 도가니 벽쪽의 핵생성으로 인한 열방출이 일어나면  $T_w$ 가 올라가므로  $T_w - T_c$ 는 급격히 상승하여 최고치를 이루며, 수지상이 점점 자라서, 수지상 선단이 도가니 중앙까지 자라게 되면 도가니 중앙에서 온도가 상승하므로  $T_w - T_c$ 는 최저치를 갖게 된다 (②). 알루미늄 수지상이 흑연 도가니의 벽 쪽에서 중앙까지 성장이 끝나면(①→②), 수지상은 더 이상 앞쪽(도가니의 중앙 방향)으로 전진하지 못하고, 수지상의 두께가 두꺼워지는 측면 성장이 일어난다. ③에서도 미분 곡선과 온도차 곡선으로 보았을 때

새로운 상의 생성으로 인한 반응( $603^\circ\text{C}$ )이 있음을 짐작할 수 있다. ③의 반응은 온도차 곡선으로 미루어 볼 때 ④에서 종료되며, ⑤에서도 미분 곡선을 볼 때 새로운 상이 형성( $533^\circ\text{C}$ )됨을 짐작할 수 있다. ⑥에서는 마지막으로 공정상이 벽에서 형성된다. 모든 응고 과정이 종료되고 나면, 결정화에 의한 열 발산이 멈추게 된다. Fig. 1의 냉각 곡선으로부터 얻은 열 분석 결과를 Table 2에 정리하였다.

보다 빠른 냉각 속도를 위해 25 mm와 6 mm 두께의 판을 금형 주조한 알루미늄 7075와 7050 합금 시

Table 2. Thermal analysis result of aluminum 7075 and 7050 alloys in graphite mold.

	AA7075	AA7050
Cooling rate ( $^\circ\text{C}/\text{sec}$ )	약 0.38	약 0.37
1st reaction T ( $^\circ\text{C}$ ) (liq. $\rightarrow$ Al, dendrite network)[5]	627	631
2nd reaction T ( $^\circ\text{C}$ ) (liq. $\rightarrow$ Al+Al <sub>3</sub> Fe)[5]	603	605
3rd reaction T ( $^\circ\text{C}$ ) (liq. $\rightarrow$ Al+Mg <sub>2</sub> Si)[5]	556	
4th reaction T ( $^\circ\text{C}$ ) (liq. $\rightarrow$ Al+Al <sub>2</sub> Cu+MgZn <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub> )[5]	476	466
End of solidification T ( $^\circ\text{C}$ )	464	456
Solidification range ( $^\circ\text{C}$ )	163	175
Solidification time (sec)	425	476

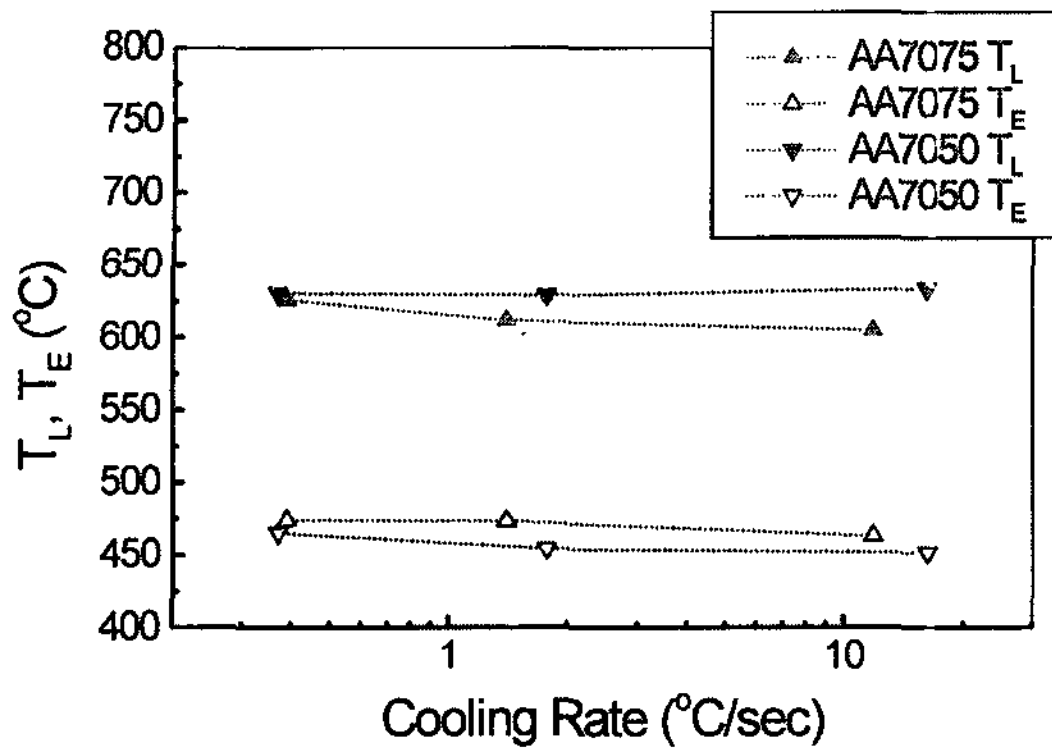


Fig. 2. Liquid and eutectic temperature of aluminum 7075 and 7050 alloys varies with cooling rate.

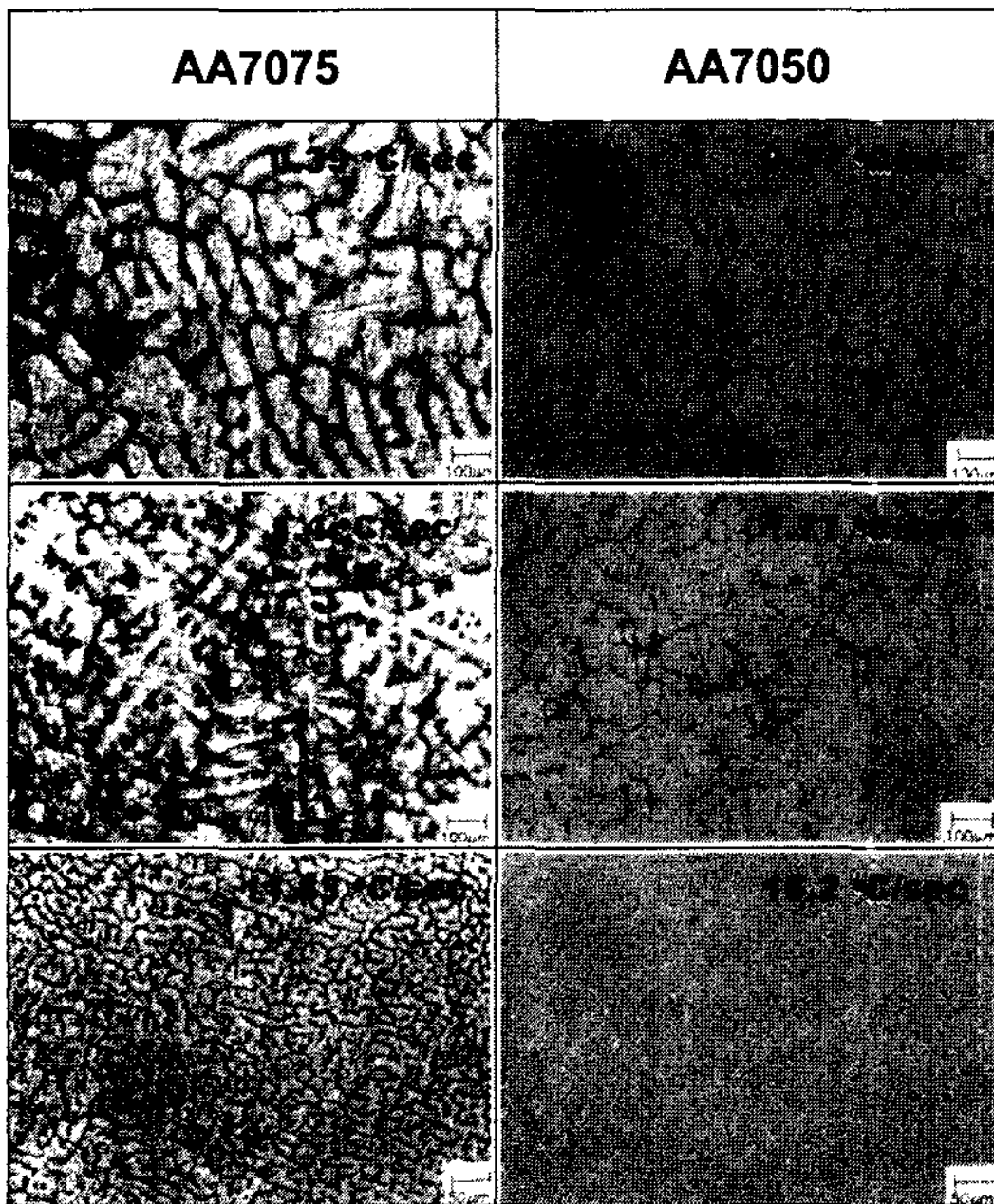


Fig. 3. Microstructure of aluminum 7075 and 7050 alloys.

편들의 냉각 곡선과 그 냉각 속도를 구하고 이상과 동일한 방법의 열분석을 행하였다. 측정된 각 시편들에 대한 액상선 온도와 공정 반응 온도를 Fig. 2에 나타내었다, 냉각 속도의 증가에 따라 초정 응고의 시작과 응고 종료 온도가 모두 감소함을 알 수 있었고, 또한 이 결과를 통해 알루미늄 7075 합금보다 7050 합금의 응고 구간이 더 넓은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 각각의 냉각 속도로 응고된 알루미늄 합금 시편의 광학 현미경 사진이다. 이 사진을 통해서, 냉각

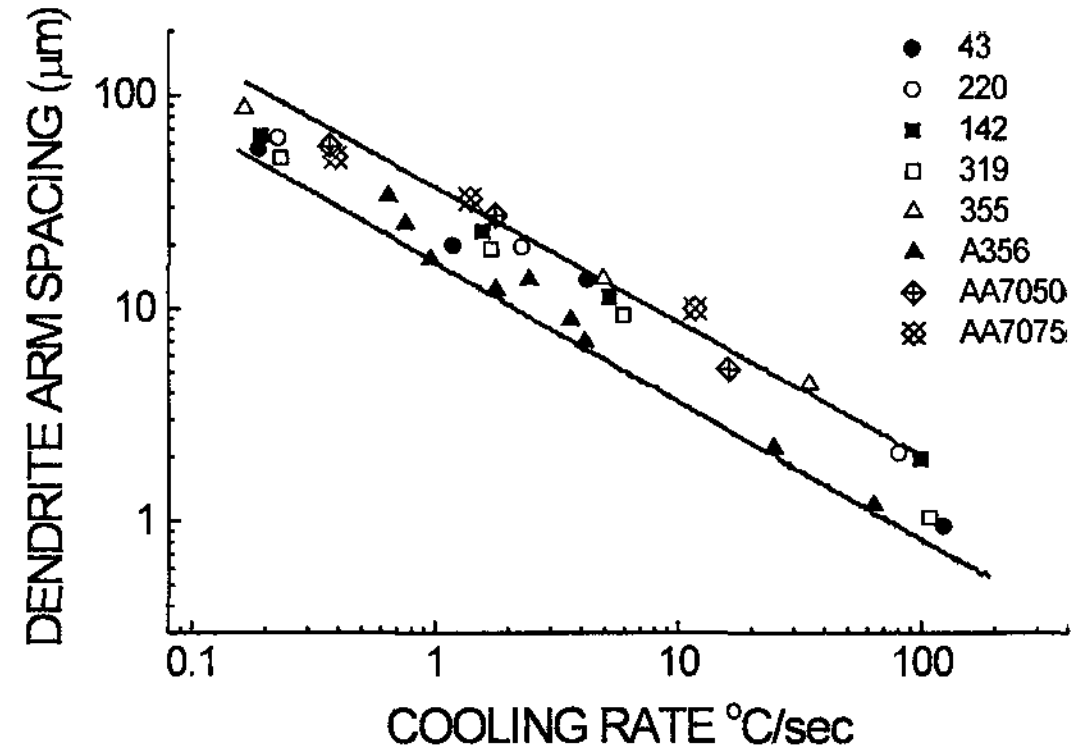


Fig. 4. Dendrite arm spacing of aluminum 7075 and 7050 alloys.

속도가 증가함에 따라 조직이 현저하게 조밀해짐을 확인할 수 있으며, 수지상 형태의 조직을 관찰할 수 있다. 이 미세 조직 사진을 통해서 측정된 평균 냉각 속도에 대한 2차 수지상정 간격의 결과를 기존에 알려진 다른 알루미늄 합금들의 실험 결과[3]와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 두 합금에서의 결과가 모두 다른 알루미늄 합금들의 수지상정 간격 측정 결과 범위 내에 잘 맞음을 확인할 수 있다. 이 측정으로부터 얻을 수 있는 평균 냉각 속도와 2차 수지상정 간격 간의 관계는 다음과 같은 수식으로 나타내어진다.

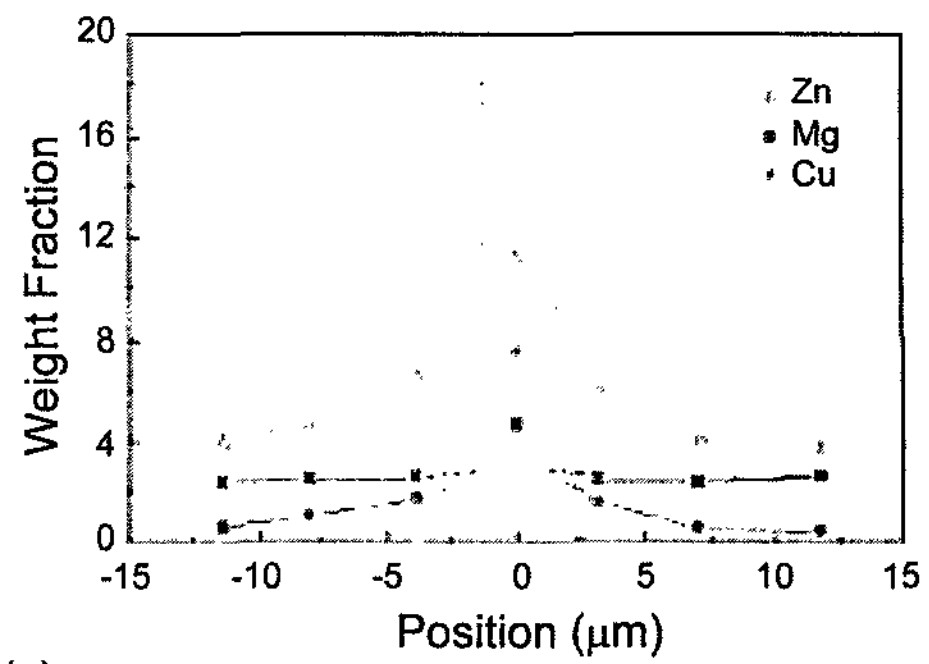
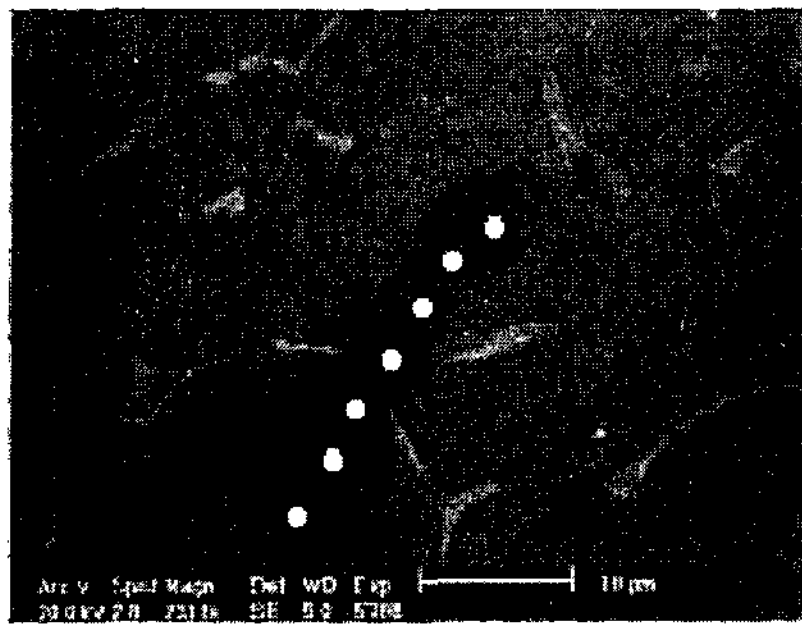
$$d = 1.55(GR)^{-0.48} \text{ (AA7075)} \quad (1)$$

$$d = 67.3(GR)^{-0.65} \text{ (AA7050)} \quad (2)$$

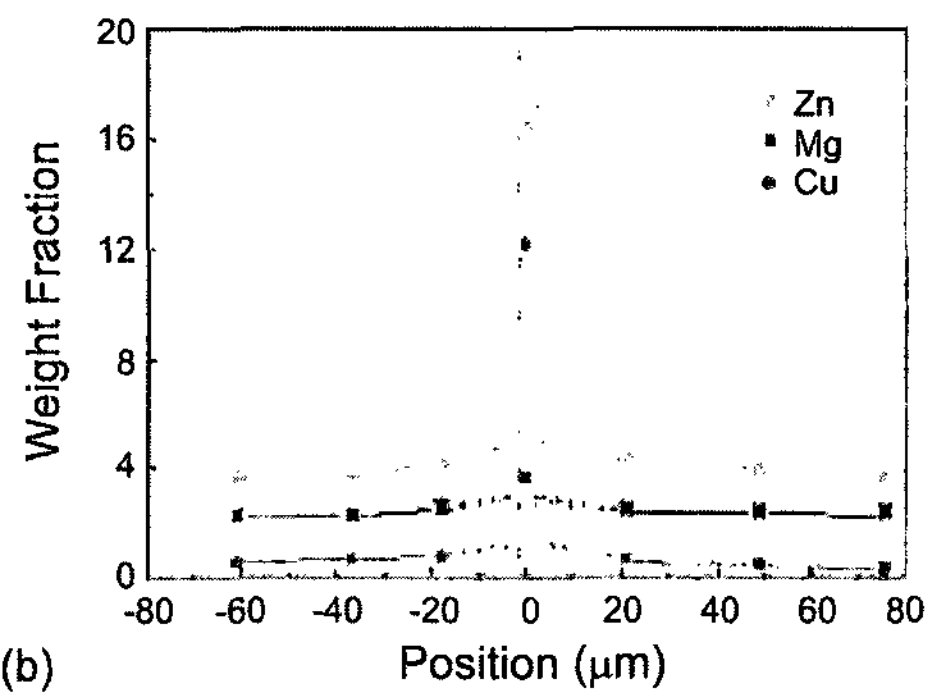
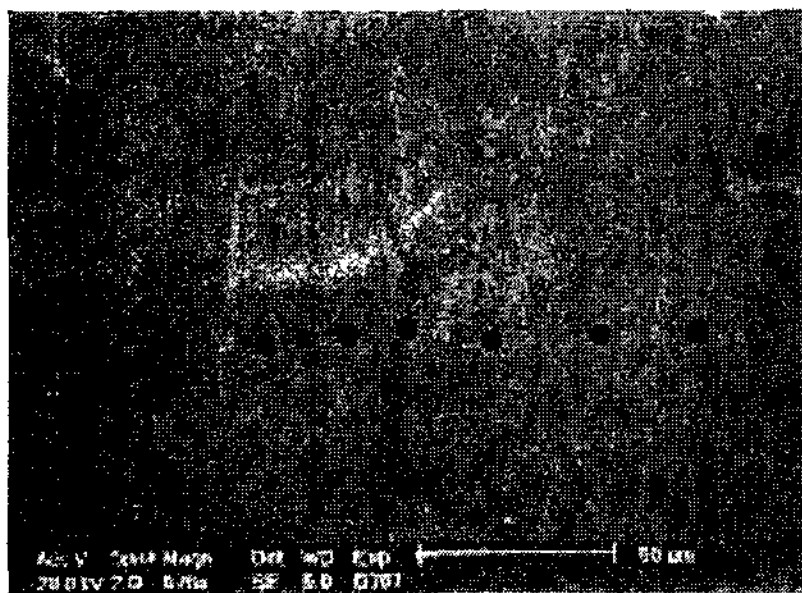
여기서,  $d$ 는 2차 수지상정 간격( $\mu\text{m}$ ),  $GR$ 은 평균 냉각 속도( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )를 나타낸다.

Fig. 5와 6에서 알루미늄 7075와 7050 합금의 두가지 냉각 속도로 응고된 시편들의 미세편석 측정 위치와 그 결과를 보여주고 있다. 이 이미지 상 모두에서 덴드라이트 사이에 정출물이 선명하게 관찰이 되었다. 각 시편의 SEM 이미지 상에서 비교적 크기가 크고 이웃한 수지상정을 선택하여 한 수지상의 중심에서 이웃 수지상의 중심까지 7점에서 EDS 점분석을 하였다.

Fig. 5와 6의 SEM 이미지 상에서의 이차상의 두께를 측정하여 EDS 분석 결과와 함께 그래프로 표시하고, 이차상 위치까지  $\alpha$ 상 내의 농도 그래프를 대략적으로 연장하여 나타내었다. 위치 0은 두 수지상정의 경계의 중심을 나타내며, 수지상 내부의 농도는 양쪽으로 거리의 함수로 나타내었다. 수지상 중심에서의 합

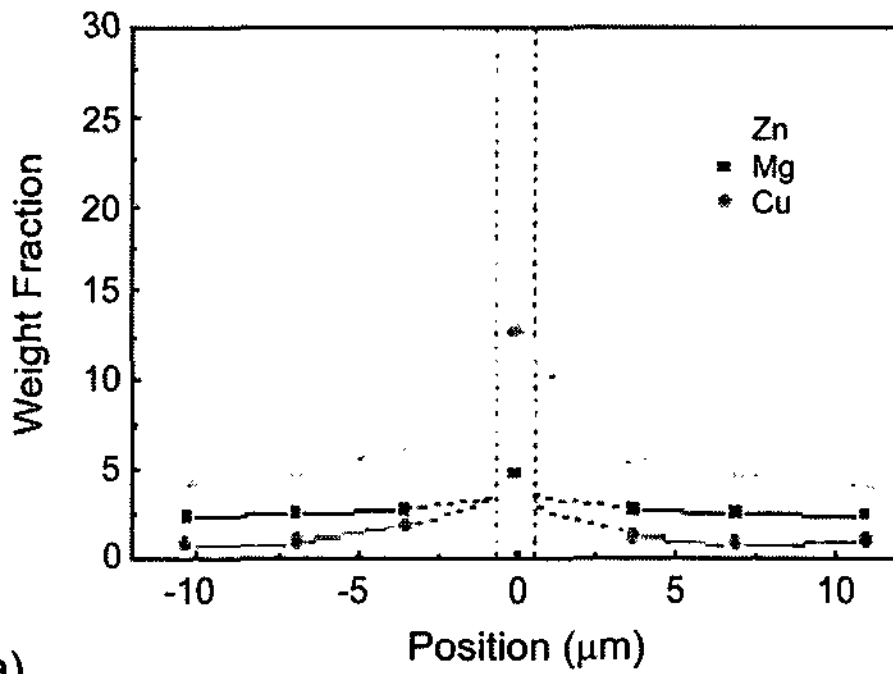
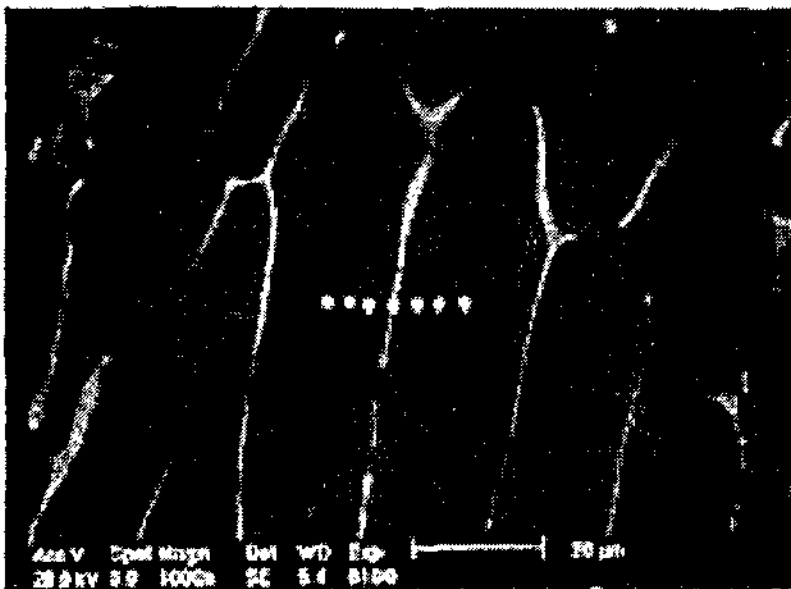


(a)

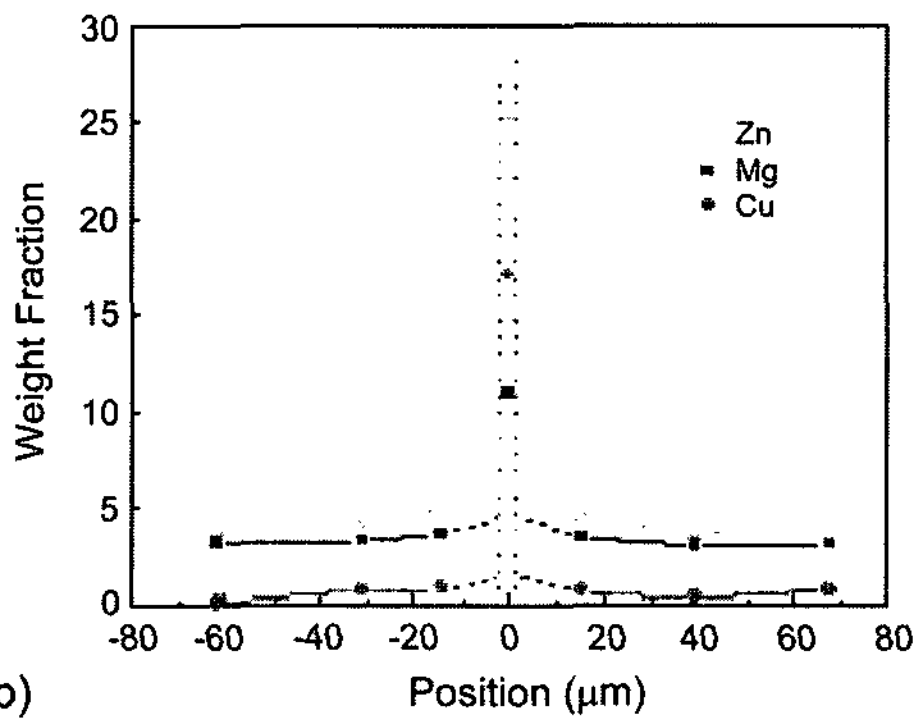
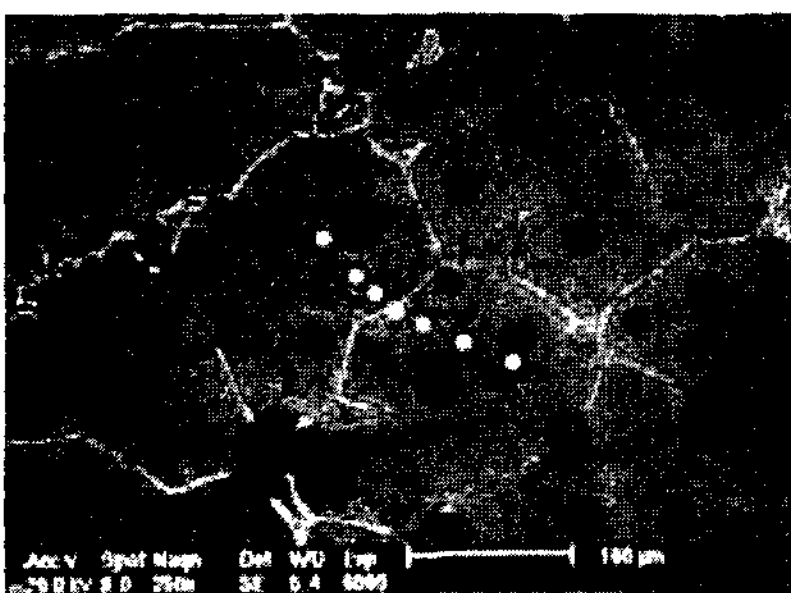


(b)

Fig. 5. Microsegregation of aluminum 7075 alloys solidified with (a) 11.83 °C/sec and (b) 0.38 °C/sec.



(a)



(b)

Fig. 6. Microsegregation of aluminum 7050 alloys solidified with (a) 16.2 °C/sec and (b) 0.37 °C/sec.

금 원소의 농도는 냉각 속도에 거의 무관하였으나, 수지상 중심에서 경계부근으로 갈수록 Zn와 Cu의 조성은 냉각 속도가 빠를수록 크게 증가했으며 Mg의 경우는 그 변화가 적었다. 이외의 Cr, Zr, Fe, Si 등은 소량이기 때문에 검출이 되지 않았다. 이는 합금 원소의 분배계수, 용해도와 확산 속도 등의 영향에 의한 것으로 볼 수 있다. 고상선 기울기의 절대값이 작고, 확산 계수가 작을수록 편석 경향이 커진다. 한편, 확산 계수가 클수록, 냉각 속도가 달라짐에 따라 역확산에 의한 편석차이도 커진다[4]. Fig. 5와 Fig. 6에서 분석한 합금 원소의 고상선 기울기를 비교해 볼 때, 평형 상태 상에서의 Zn, Mg, Cu의 고상선 기울기의 절대값은 Zn가 Mg과 Cu에 비해 월등히 작다. 따라서 냉각 속도가 커서 역확산의 영향이 없을 때 Zn의 편석이 가장 심한 것을 알 수 있다. 그리고 이들 원소의 알루미늄 내에서의 확산 계수는 약 560°C에서  $5.0 \times 10^{-9}$ ,  $4.39 \times 10^{-9}$ ,  $13.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 Zn와 Mg은 비슷하나, Cu의 확산 계수는 현저히 크다[6]. 그러므로 냉각속도가 감소했을 때, 역확산에 의해서 Cu의 편석 정도는 감소할 수 있다. 따라서, Zn와 Cu에 비해 Mg의 편석 경향은 냉각 속도의 변화에도 불구하고 현격한 변화를 보이지 않는다고 볼 수 있다.

각 응고 조직의 이차상 부피 분율을 상 분석기를 이용하여 측정하고, 그 결과를 냉각 속도의 함수로 Fig. 7에 보였다. 이 결과에서 두 합금의 경우 모두 냉각 속도의 증가에 따라 공정상의 양은 다소 증가하는 경향을 보였다. 7075 합금은 0.38°C/sec의 냉각 속도 하에서의 이차상의 부피 분율이 약 1.3 vol.%이나, 냉각 속도가 증가하여 11.83°C/sec일 경우, 이차상 부피 분

율은 약 1.7 vol.%가 되었다. 7050 합금의 경우도 냉각 속도가 0.37°C/sec일 때, 이차상 부피 분율은 약 1.9 vol.%이나, 냉각 속도가 16.2°C/sec로 증가하면, 이차상 부피분율은 3.17 vol.%로 증가하였다. 이는 이 연구에서 조사한 냉각 속도(0.37~16.2°C/sec) 하에서는 계면에서 평형상태가 유지되면서, 냉각속도가 증가할수록 역확산이 일어날 시간이 짧아지기 때문이다[4].

#### 4. 결 론

알루미늄 7075와 7050 합금을 제조하고 0.3~17K/sec의 냉각 속도 하에서, 응고 거동을 측정하고 미세조직을 관찰하였다. 이로써 각 합금의 냉각 속도에 따른 액상선, 고상선 온도 및 금속간 화합물 생성 반응 온도를 측정하였다. 또한 냉각 속도의 증가에 따라 감소하는 수지상간 거리를 정량적으로 측정할 수 있었다.

알루미늄 7075 합금에 비하여 7050 합금의 응고 구간이 더 넓고, 냉각 속도 증가에 따라 응고 구간은 다소 증가하였으며, 이로부터 냉각 속도가 증가함에 따라 알루미늄 7075 합금보다 7050 합금에서 편석도가 심해질 것을 예상할 수 있다.

알루미늄 7075와 7050 합금의 미시편석 측정 결과, 냉각 속도가 증가함에 따라 Cu와 Zn의 경우, 편석도가 크게 증가하였다 또한 7075 알루미늄 합금의 냉각 속도가 0.38°C/sec에서 11.3°C/sec으로 증가할 때, 이차상 부피 분율이 1.3 vol.%에서 1.7 vol.%으로 증가하였으며, 7050 알루미늄 합금의 경우도 마찬가지로 냉각 속도가 0.37°C/sec에서 19°C/sec로 증가할 때, 이차상 부피 분율이 1.9 vol.%에서 3.2 vol.%로 증가하였다.

알루미늄 수지상 내에서, 냉각 속도 증가에 따라 고상선 기울기의 절대값이 작은 Zn와 확산 계수가 큰 Cu의 편석도는 크게 증가하였으나, 상대적으로 고상선 기울기가 크고 확산 계수가 낮은 Mg의 편석도는 크게 변하지 않았다. 이로 인해 냉각 속도 증가에 따라 응고 중 수지상 사이의 액상 내에 Zn와 Cu의 함량이 상대적으로 커질 것을 예상할 수 있다.

#### 후 기

본 논문은 한국과학재단 전자패키지재료연구센터의 지원으로 수행하였습니다.

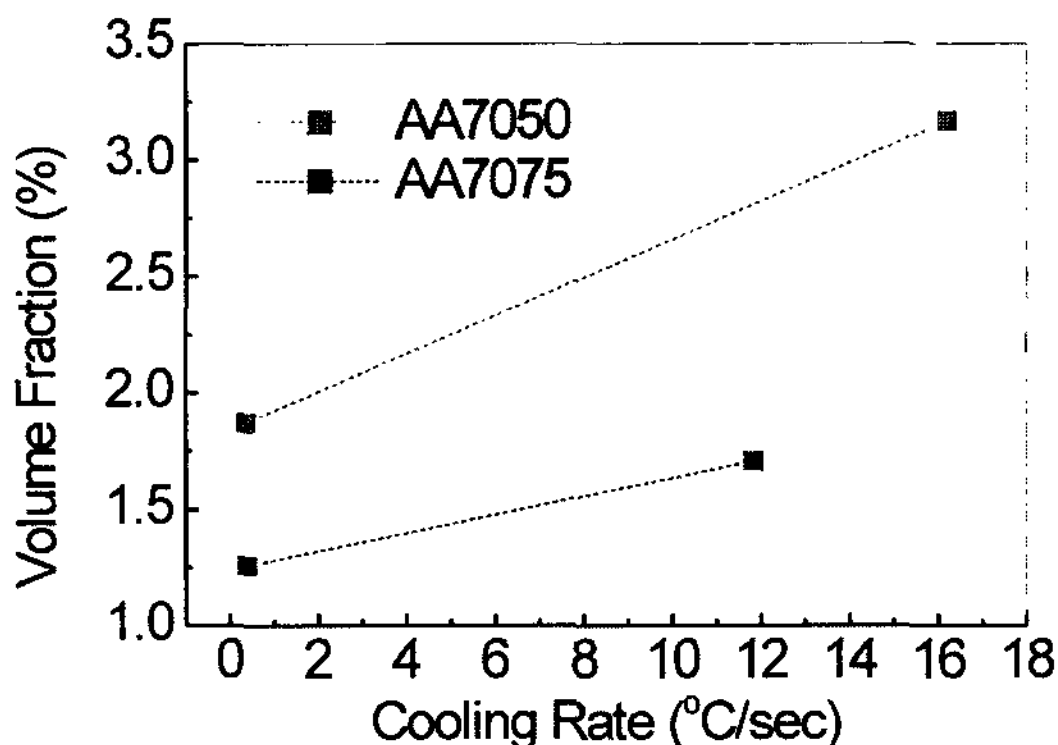


Fig. 7. Volume fraction of interdendritic phase vs. cooling rate.

**참고문헌**

- [1] T. P. Battle : international Materials Reviews, 37 (1992) 249
- [2] W. Kurz and D. J. Fisher : Fundamentals of solidification, 1984, Aedermannsdorf, Switzerland, Trans Tech Publications
- [3] M. C. Flemings : Solidification Processing, 1974, New York, McGraw-Hill
- [4] B. Dutta and M. Rettenmayr : Materials Science and Engineering A, A283 (2000) 218-224
- [5] Lennart Backerud, Ella Krol and Jarmo Tamminen : Solidification Characteristics of Aluminum Alloys - Volume 1. Wrought Alloys, AFS/Skanaluminium, (1986)
- [6] E. A. Brendes : Smithells Metals Reference Book, 6th edi., Butterworths & Co. (1983)