

Sc과 Misch Metal을 첨가한 Al-Mg 합금의 고온 변형 거동

우기도 · 유용석 · 김석원 · 김동건 · 양창호*
전북대학교 신소재공학부, 신소재개발연구센터, *(주)큐빅테크

High temperature deformation behavior of Sc and Misch metal added Al-Mg alloys

K.D. Woo, Y.S. Rhy, S.W. Kim, D.G. Kim and C.H. Yang*

Division. of Advanced Materials Engineering and the Research Center of Advanced Materials, Engineering of Research Institute at Chonbuk National University, Chonju 561-756 Korea
*Cubictek Co. Ltd., Seoul 157-721, Korea

Abstract In this work, the effect of Sc and Mm(misch metal) on the high temperature behavior of Al-Mg alloys was observed. Hardness was increased due to appearance of fine Al_3Sc precipitates. The elongation of Al-Mg-Sc alloy at high temperature was higher than that of Al-Mg-Sc-Mm alloy because Al-Mg-Sc alloy has finer grain sizes than Al-Mg-Sc-Mm alloy. The strain rate sensitivity factor, "m" of Al-Mg-Sc and Al-Mg-Sc-Mm alloys at $475^\circ C$ and $1 \times 10^{-2} s^{-1}$ were 0.33 and 0.46, respectively. The activation energies of Al-Mg-Sc and Al-Mg-Sc-Mm alloys for superplastic deformation were 133KJ/mol and 103KJ/mol, respectively. The elongation of Al-Mg-Sc alloy at high temperature was decreased by the addition of Mm, but the strength at high temperatures and low strain rate was improved.

(Received November 18, 2003)

Key words: Al-Mg-Sc-(Mm) alloy, High temperature deformation, Superplasticity, Misch metal, Microstructure, High temperature strength

1. 서 론

차량 및 항공 분야의 경량화를 위한 소재로서 Al-Mg계 합금이 각광 받고 있다. Al-Mg합금은 비강도가 좋고 가공성이 우수하여 여러 분야에 광범위하게 사용되고 있다.

Sc은 가장 가벼운 천이원소로서, Al합금에 첨가시 $L1_2$ 타입의 안정한 정합의 Al_3Sc 를 석출하여 강도를 증가시키며, 재결정 온도를 높이고, 응력부식균열(stress corrosion crack) 저항성, 용접성과 크립성을 개선하고, 초소성 가공도 가능하도록 조직을 미세화시키는 원소로 알려져 있다. 초소성에 대한 예로 Al-4Mg-0.5Sc 합금과 Al-6Mg-0.3Sc합금을 들 수 있으며, 그 원인은 미세한 Al_3Sc 의 석출에 의한 결정립의 미세화에 기인한 것으로 보고 되고 있다[1, 3]. 또한 Al계 합금의 첨가원소로 Mm(Misch metal)이 주목 받고 있다. Mm은 Al계 합금에서 구조조직의 개량화뿐만 아니라, 석출거동의 제어를 위해서도 사용되고 있다[4-5].

그러나 초소성 특성을 얻기 위한 방법으로 수 차례의 강가공과 어닐링 처리에 의한 결정립이 $10 \mu m$ 이하의 초미세 결정립을 얻거나 구속전단변형(Equal-channel angular pressing)과 같은, 대량 생산이 어려운 가공공정을 대상으로 연구가 진행되어 왔다[6-10].

따라서 본 연구에서는 Al-Mg 합금에 있어서 Sc를 첨가한 경우와 Sc과 Mm을 동시 첨가한 합금을 대량 생산 공정에서 사용 가능한 일반적인 열간 및 냉간 가공을 통해 $25 \sim 75 \mu m$ 정도 크기의 결정립을 갖는 소재로 만들어 이들 합금에 대한 고온 특성에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편의 제조를 위하여 고순도(99.9%)의 Al과 Mg, Mm, Al-1.7%Sc 모합금을 이용하여 주어진 설계 조성으로 정량 후 전기로에서 $850^\circ C$ 에서 아르곤 가스를 주입하면서 용해한 후

Table 1. Chemical compositions of the specimens (wt.%)

Alloy \ Comp.	Al	Mg	Sc	Si	Zn	Ce	La	Nd	Pr
A alloy (Sc, Mm addition)	Bal.	4.33	0.40	0.69	0.14	1.01	0.44	0.32	0.13
B alloy (Sc addition)	Bal.	4.21	0.40	0.37	0.01	-	-	-	-

C_2Cl_6 를 이용하여 탈가스를 하였다. 예열된 금형에 합금의 용탕을 주입하여 120×60×60(mm) 크기로 주조한 후 450°C에서 24hr 동안 균질화 처리하였다. 주조 후 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 이 잉곳의 표면에 형성되어 있는 산화층을 제거하기 위하여 표면을 2 mm씩 절단한 후 각각 15.5, 9, 6 및 4 mm의 두께로 하여 450°C에서 열간가공에 의해 모든 시편을 2.5 mm로, 그리고 냉간가공에 의하여 최종 두께가 1.5 mm가 될 때까지 압연하였다. 이 시편에 대해 게이지의 길이가 10 mm이고 게이지 폭이 6 mm인 인장 시편을 제작하였다. 고온인장시험은 20°C에서 승온하여 425, 450, 475 및 500°C에서 10분간 유지후 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} s^{-1}$ 의 변형 속도로 인장 시험을 하였다.

균질화처리한 시편과 고온 인장 시험을 행한 시편을 이용하여 기계적 및 전해 연마하여 투과전자현미경(JEOL-200CX)으로 미세 조직관찰을 하였다. 전해 연마는 전해연마장치를 이용하여 25%질산과 75%메탄올의 혼합한 전해연마액을 -30°C로 냉각 후 10~15V의 전압을 이용하여 수행하였다. 투과전자현미경 관찰시 가속전압은 200KV로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조직과 기계적 성질

Sc과 Mm을 동시 첨가한 Al-Mg-Sc-Mm 합금(A 합금)과 Sc만을 첨가한 Al-Mg-Sc 합금(B 합금)의 주조재 및 균질화재의 광학현미경 조직관찰에 의하면 주조재의 경우는 A 합금의 경우 결정립 크기가 58 μm 로 B 합금의 결정립 50 μm 보다 조대하였다. 그러나 균질화처리 후 A 합금과 B 합금의 결정립 크기가 각각 62 μm 및 60 μm 로서 유사하였다. 균질화 처리재의 경우 주조재에 존재한 정출상이 대부분 재고용되었다. 주조 및 균질처리재의 경도를 측정할 결과 주조재 A 합금과 B 합금의 경도는 각각 55

및 54HRF인 반면 균질화 처리재의 경우 오히려 경도가 증가한 76 및 75HRF가 되었다. 이와 같이 균질화처리에 의하여 경도 값의 증가는 Fig.1에서와 같이 미세하면서도 열적으로 안정한 Al_3Sc 상의 석출상의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 고온인장시험하기 전 냉간가공 한 합금의 결정립 크기를 냉간가공량의 변화에 따라 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2 고온강도

두 시편에 대해 각각의 변형 속도에 따라 응력-변형 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 475°C의 온도에서 $1 \times 10^{-1} s^{-1}$ 와 같이 변형 속도가 빠를 때에는 Sc와 Mm을 동시 첨가한 A합금보다 Sc만을 첨가한 B합금의 경우가 더 높은 강도를 갖지만 $1 \times 10^{-2} s^{-1}$ 와 같이 느린 변형속도에서는 A합금 보다 B합금이 오히려 낮은 강도를 보이고 있다. 또한 B합금의 경우 빠른 변형속도($5 \times 10^{-2} s^{-1}$ 이상) 구간과 상대적으로 느린 변형속도 ($1 \times 10^{-2} s^{-1}$) 구간의 강도 차이가 A합금의 경우보다 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 Mm의 첨가에 의하여 Mm에 포함된 다량의 Si이 Mg_2Si 와 같은 석출물을 형성 및 기타의 원소들(Ce, La, Nd, Pr)이 Al과 Al_3Mm , 금속간화합물을 형성하여 고온 강도를 향상시키기 때문으로 생각된다[11].

Fig. 3에서는 두 시편에 대하여 일정한 변형속도

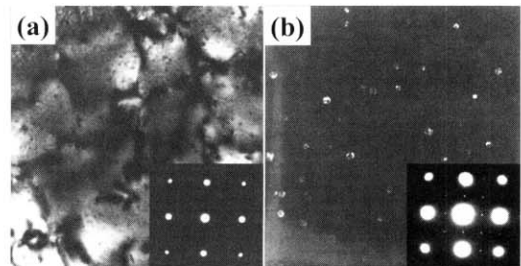


Fig. 1. TEM micrographs of the B alloy; (a) As-cast alloy and (b) As homogenized alloy (DFI of Al_3Sc).

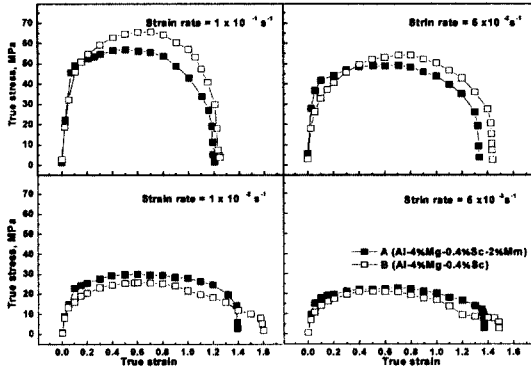


Fig. 2. True stress - true strain curves of A alloy and B alloy with 90.3% reduction ratio at different strain rates (T=475°C).

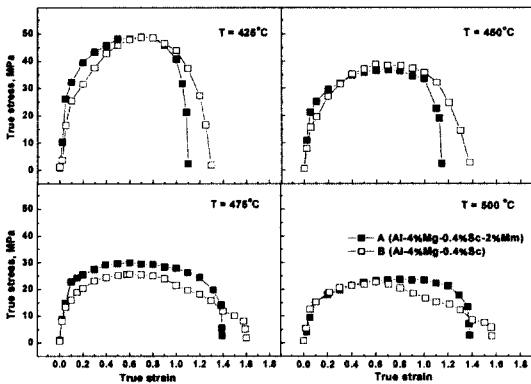


Fig. 3. True stress - true strain curves of A alloy and B alloys with 90.3% reduction ratio at different temperatures ($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-2} s^{-1}$).

($1 \times 10^{-2} s^{-1}$)에서 변형온도의 변화에 대한 응력-변형곡선을 나타내었다. 주어진 온도 내에서 상대적으로 낮은 온도인 425~450°C에서는 Sc만을 첨가한 B합금의 경우가 A합금과 비슷한 강도를 갖지만 고온인 475~500°C에서는 오히려 B합금의 강도가 A합금보다 낮은 것을 볼 수 있다. 즉 Mm을 첨가한 A합금이 고온에서 고강도를 나타내는 것으로 보아 내열성이 B합금보다 우수하다고 할 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 고온에서 Mm을 첨가하므로써 안정성이

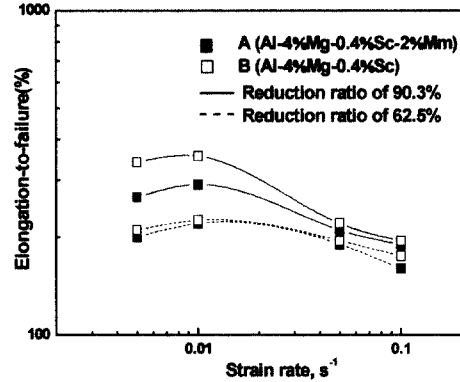


Fig. 4. Elongation to failure as a function of strain rate ($\dot{\epsilon}$) for the alloys with reduction ratio of 90.3% and 62.5% at 475°C.

증가하였고 이는 Mm의 첨가에 의한 고온에서 안정한 금속간화합물의 생성에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 475°C에서 A합금과 B합금의 변형속도에 따른 연신을 변화를 나타내고 있다. 변형속도가 빠를 때는 A합금과 B합금의 연신을 차이가 크게 나타나지 않았지만 느린 변형속도($1 \times 10^{-2} s^{-1}$ 이하)에서는 B합금이 A합금 보다 큰 연신율을 나타내고 있다. 이것은 Fig.3에서 기술한 바와 같이 Sc와 Mm을 동시에 첨가한 A합금의 강도가 Sc만을 첨가한 B합금의 경우보다 더 높은 강도를 나타내는 것으로부터 알 수 있다. 또한 냉간 압연율이 높은 90.3% 가공한 경우가 Table 2에서와 같이 더욱 미세한 결정립으로 인해 62.5% 가공한 시편 보다 더 높은 연신을 갖는 것을 알 수 있었다. 이것은 일반적인 초소성 재료의 입자크기에 따른 연신을 변화의 경향과 유사하다. 특히 Fig. 2에서와 같이 응력 값이 급격히 저하되는 변형속도 $1 \times 10^{-2} s^{-1}$ 에서 가장 높은 연신율을 보이다가 이보다 느린 변형속도 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 에서는 오히려 연신율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 변형속도가 너무 늦기 때문에 공동의 성장을 촉진시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 90.3%의 압연율을 갖는 시편에 대해

Table 2. The variation of grain size for A alloy (Al-Mg-Sc-Mm) and B alloy (Al-Mg-Sc) with reduction ratio in rolling

Reduction ratio(%)		62.5	75	83.3	90.3
3D grain size (μm)	A alloy	50×35×30	60×25×20	65×20×15	75×13×5
	B alloy	45×28×23	55×20×15	60×15×10	67×10×5

$1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도에서 온도에 따른 과단연신율의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 연신율이 증가하며, 역시 Fig. 3에서 나타난 경향과 유사하게 응력 값이 급격히 낮아지는 475°C에서 최대 연신율을 보이다가 그 이상의 온도에서는 오히려 연신율이 감소하였다. 이와 같은 현상은 500°C는 너무 고온이므로 고온인장 시험 중에 결정립의 성장이 급격히 발생하고 특정온도를 기점으로 공동의 형성이 촉진되어 빠르게 파괴가 일어나기 때문으로 알려져 있다[12].

Fig. 6(a)는 Fig.4를 이용하여 얻은 진변형이 0.65 일 때의 응력을 475°C에서 변형속도에 따라 나타낸 것으로 빠른 변형속도에서 Sc만을 첨가한 B합금의 경우가 Sc와 Mm를 동시 첨가한 A합금의 경우보다 높은 강도를 갖고 이 보다 느린 변형속도에서는 오히려 A합금보다 더 낮은 강도를 보였다. 즉, Sc을 첨가한 B합금의 경우에서 앞서 설명한 초소성적 특성이 나타나고 있지만 Mm를 첨가하므로서 초소성 특성을 억제하였다. 이를 식 $\sigma = k \dot{\epsilon}^m$ 에 의해 m (strain rate sensitivity) 값으로 나타낸 것이 Fig. 6(b)이다. 여기서 σ 는 유동응력이고, $\dot{\epsilon}$ 는 변형속도,

k 는 온도에 의존하는 상수이고 이 식으로부터 변형속도 민감 지수 m 을 구할 수 있다[13].

빠른 변형속도 영역(III)에서의 연신율의 저하는 응력증가에 따른 cavitation의 활성화로, 느린 변형속도 영역(I)에서의 연신율 저하는 동적 결정립 성장에 의한 m 값 저하로 나타난다[14, 15]. 최대 m 값을 갖는 II구간에서 A합금과 B합금의 경우 m 값이 각각 0.33과 0.46으로 나타났다. 즉 B합금의 경우 초소성의 조건($m=0.5$)에 가까운 값을 갖으며 더 높은 연신율을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은, 비록 초소성 특성의 주요 인자인 입자의 미세화가 충분하지 않았지만 Sc만을 첨가한 합금의 경우 일반적인 초소성 재료의 특성과 유사하다. 반면 A합금의 경우는 일반적인 Al-Mg계 합금의 m 값과 일치하였다. 이와 같은 이유로는 Sc을 첨가한 B합금의 경우가 Fig. 7의 투과전자현미경 조직에서와 같이 A합금보다 결정립이 미세하였기 때문이다. 즉 Al-Mg-Sc-Mm 합금과 Al-Mg-Sc합금에서 많은 수의 미세 석출상들이 분포해 있고(b, d) 석출물에 의한 입계 및 전위의 pinning 현상(d)도 나타나고 있다. 특히 (c)의 경우 미세한 sub-grain이 형성되어 이들이 A합금에 비해 B합금이 초소성 특성을 나타낸 것으로 생각된다. 즉 초소성 특성이 발생하는 구간인 475°C, $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 에

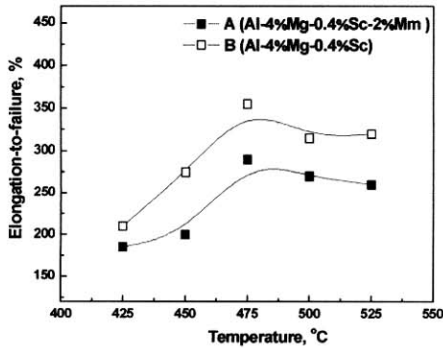


Fig. 5. Elongation to failure at strain rate of $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ as a function of deformation temperature for the alloys with reduction ratio of 90.3%.

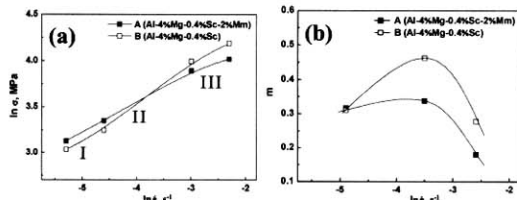


Fig. 6. Strain rate sensitivity(m) as a function of strain rate with reduction ratio of 90.3% at 475°C ($\epsilon=0.65$).

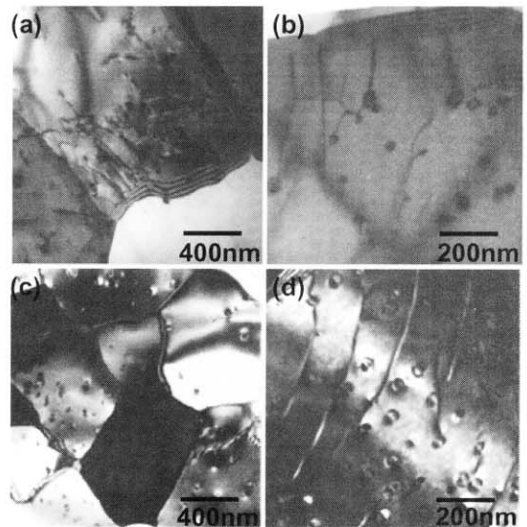


Fig. 7. TEM micrographs of A alloy ((a), (b)) and B alloy ((c), (d)) after deformation at 475°C temperature and $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ with reduction ratio of 90.3%.

서 강도가 감소하고 연성이 증가하여 적은 힘으로도 성형 및 가공이 용이하다. 반대로 낮은 온도 (~450°C) 및 빠른 변형속도(~ $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$)에서는 강도가 우수하여, Sc이 첨가된 Al합금을 사용하면 생산성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

진변형율이 0.65일 때 A합금과 B합금의 고온 인장 변형의 활성화 에너지를 Fig. 8에서와 같이 식 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$ 에 의하여 $\ln\sigma$ 와 $1/T$ 의 관계를 이용하여 나타내었다. 여기서 A는 상수이고, $\dot{\epsilon}$ 는 변형률, Q는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 m의 역수이다. 이때의 활성화 에너지는 A합금과 B합금이 각각 133KJ/mol과 103KJ/mol로 나타났다. 즉 B합금이 A합금보다 고온에서 변형이 쉽게 일어날 수 있다는 것을 보여준다.

3.3 고온 인장시험 후의 조직

A 합금과 B 합금의 인장 전후의 상태를 Fig. 9에

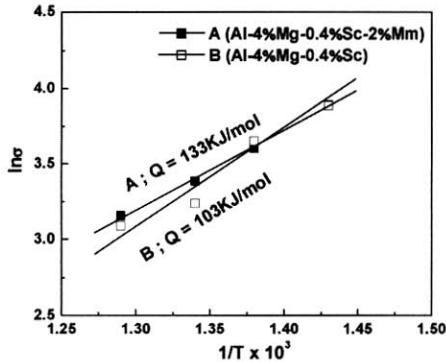


Fig. 8. The activation energy of deformation in A alloys and B alloys.

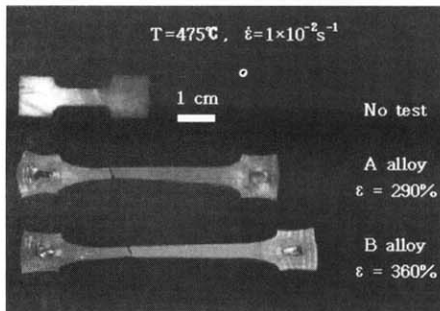


Fig. 9. Tensile specimens before and after loading for the A alloy and B alloy at 475°C and $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ with reduction ratio of 90.3%.

나타내고 있다. 최대 연신 조건 즉, 90.3%의 압연율을 갖는 재료를 475°C, $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 의 조건에서 시험한 후의 상태로 Sc만을 첨가한 B합금의 경우가 더 큰 연신 상태를 보여주고 있다. 압연을 90.3%를 갖는 시편에 대해 475°C에서 $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 의 변형속도로 인장 시험을 행한 후의 게이지와 그립부분의 공동을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그립 부분의 조직은 변형 없이 475°C에서 인장 시험 동안 유지되지만 게이지 부분은 고온 인장응력을 받게 된다. 게이지 부분에서 Sc와 Mm을 동시 첨가한 A합금은 Sc만을 첨가한 B합금에 비해 상대적으로 크고 많은 공동이 형성된 것을 볼 수 있다. 이들 공동의 발생이 입계를 따라 일어나고 이러한 조대하고 많은 공동들이 연신에 악영향을 미치는 것으로 사료된다[12, 13, 16].

4. 결 론

1. 균질화 처리시 Sc 첨가로 인한 미세한 Al_3Sc 석출상의 발생 및 미세 분포로 인해 A 합금과 B 합금 모두 주조재보다 경도(HRF)가 20이상의 높은 값을 나타내었다.

2. 고온 인장시험 결과 Sc만을 첨가한 B합금의 경우가 Sc와 Mm을 동시 첨가한 A합금의 경우보다 더 높은 연신율을 나타냈다. 이들의 변형률 민감 지수 m 값은 475°C, $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 의 실험 조건에서 A합

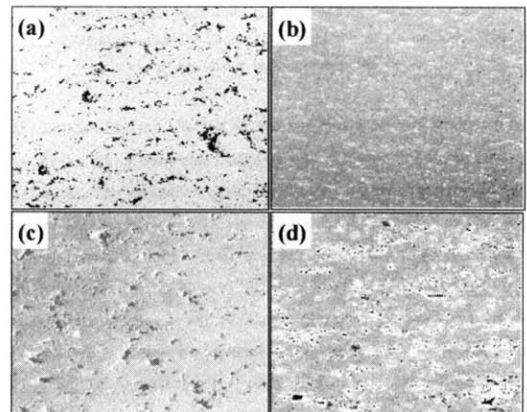


Fig. 10. Cavitations of gage part and grip part for A alloy (a), (c) and B alloy (b), (d) with reduction ratio of 90.3% at 475°C and $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$.

금과 B합금이 각각 0.33과 0.46으로 A합금은 일반적인 Al-Mg계 합금의 m 값과 유사하다. 이때 B합금은 초소성 특성을 갖는 재료의 m 값(=0.5)에 근접하고 있다.

3. A 합금에 비해서 Sc만을 첨가한 B합금의 경우 475°C로 고정된 온도에서 빠른 변형속도인 $1 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ 과 $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 의 조건에서는 더 높은 인장강도를 갖지만 느린 변형속도인 $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} \sim 5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 의 조건에서는 오히려 더 낮은 강도를 나타냈다. 즉, 일반적 초소성 재료의 특징으로, 초소성 특성을 보이는 구간에서는 더 적은 힘으로도 성형 및 가공의 용이함을 보여준다.

4. 고온 인장 시험 후에 나타난 이들 재료의 공동은 Sc와 Mn을 동시 첨가한 A합금의 경우가 더욱 조대하고 많은 수가 생성되어 결정립계 sliding과 관련하여 Sc만을 첨가한 B합금에 비해 상대적으로 적은 연신율을 갖는 것으로 사료된다.

5. 간단한 가공열처리 공정에 의하여 제조된 25~75 μm 정도의 결정립 크기의 소재를 이용하여도 고온인장시험에서 높은 신율(290-360%)을 나타 내었으며 이 가공공정을 현장의 판재 생산에 적용시 생산 공정을 크게 단축할 것이다.

후 기

이 논문은 전북대학교 공학원 신소재연구개발연구센터의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다. 아울러 본 연구에 큰 도움을 주신 한밭대학교의 박경태 교수님과 대학원생들에게도 감사드립니다.

참고문헌

1. E. A. Marquis, D. N. Seidman and D.C. Dunand, *Acta Mater.*, 51 (2003) 4751.
2. T. G. Nieh, L. M. Hsiung, J. Wadsworth and R. Kaibyshev., *Acta Mater.* 46 (1998) 2789.
3. D. S. Chung, C. H. Lee and H. K. Cho, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* 35 (1997) 704.
4. S. D. Park, B. G. Kim and H. W. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 39 (2001) 381.
5. Y. Umakoshi, W. Fujitani, T. Nakano, A. Inoue, K. Ohtera, T. Mukai and K. Higashi, *Acta Mater.*, 46 (1998) 4469.
6. M. Furukawa, A. Utsunomiya, K. Matsubara, Z. Horita and T. G. Langdon, *Acta Mater.*, 49 (2001) 3829.
7. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita and T. G. Langdon, *Acta Mater.*, 50 (2002) 553.
8. S. Komura, P. B. Berbon, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, *Scr. Mater.*, 38 (1998) 1851.
9. R. Z. Valiev, D. A. Salimonenko, N. K. Tsenev, P. B. Berbon and T. G. Langdon, *Scr. Mater.*, 37 (1997) 1945.
10. I. C. Hsiao and J. C. Huang, *Scr. Mater.*, 40 (1999) 697.
11. G. H. Kim, Ph. D. thesis, Kyungpook National University, (1999)
12. D. H. Shin and K. T. Park, *Mater. Sci. & Eng.*, A268 (1999) 55.
13. H. J. Koh et al., *Mater. Sci. & Eng.*, A201 (1995) 118.
14. S. I. Hong, *Metal. & Mater. Inter.*, 6 (2000) 103.
15. D. H. Shin, K. T. Park and E. J. Lavernia, *Mater. Sci. & Eng.* A256 (1998) 208.
16. C. H. Caceres and D. S. Wilkinson, *Acta Metall.*, 32 (1984) 423.