

---



---

 논문
 

---



---

## 냉각판으로 제조된 Al-Zn-Mg-Cu계 반응고 알루미늄 합금의 RRA 처리

김대환 · 심성용 · 김영화 · 임수근<sup>†</sup>

i-Cube Center, 공학연구원, 경상대학교

### RRA Treatment of Semi-Solid Al-Zn-Mg-Cu Al Alloy Fabricated by Cooling Plate

Dae-Hwan Kim, Sung-Yong Shim, Young-Hwa Kim, and Su-Gun Lim<sup>†</sup>

i-Cube Center, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701 Korea

#### Abstract

The optimum RRA heat treating conditions and SCC (stress corrosion cracking) resistance of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy fabricated by inclined cooling plate were compared with those of conventional mould cast alloys. The non-stirring method characterized by using a cooling plate can effectively eliminate dendritic structure and form a fine globular semisolid microstructure in as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy and the SCC resistance of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy was higher than that of conventional mold cast alloy. Also, after retrogressed treatment at RRA heat treatment of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy, retrogressed treatment time has increased more than 10 minutes at 180°C to recovery the T6 heat treatment strength.

**Key words:** Al-Zn-Mg-Cu alloy, Semi-solid, RRA, Cooling plate, SCC.

(Received November 6, 2009 ; Accepted December 7, 2009)

#### 1. 서 론

반응고 금속은 고/액 공존영역에서 반응용/반응고(Thixo/Rheo) 가공은 가공성을 향상시킬 수 있으며 near-net-shape 가공이 가능한 장점이 있다[1]. 이러한 반응고 금속 가공에 적용되는 소재를 제조하는 방법에는 용융 합금에서 성장하는 수지상이 절단될 수 있도록 용탕을 기계적 혹은 전자기적으로 교반시킴으로써 구형의 초정을 생성하는 교반법[2-3]과 성장하는 수지상의 절단 없이 구형의 초정을 가지도록 하는 무교반법이 있다.[4-6] 무교반법을 이용한 방법 중 결정 유리선에 착안한 냉각판법은 A. Ohno와 T. Motegi[7-8]에 의해 발표된 결정 유리선에 의한 것으로, 수냉된 냉각판 위에 용융 금속을 흘려주어 구형의 초정을 형성시켜 아주 간단한 방법으로 반응고 금속을 제조하는 방법이다. 본 연구에서는 이 방법을 응용하여 하부 로에서 초정을 성장시킴으로써 구형의 초정을 가지는 반응고 금속을 제조 하였다.

반응용/반응고 가공을 위한 빌렛의 제조 방법에서 종래에는 고/액 공존 영역이 넓고, 저용점 주조용 합금에 대한 연구가 진행 되어왔으나, 반응용/반응고 금속 가공에 보다 넓은 반응고 합금의 적용을 위해서 Al-Zn-Mg계 등의 고강도 알루미늄 합금에 대한 연구가 필요한 실정이다. 그러나 Al-Zn-Mg-Cu계

알루미늄 합금은 T6 처리를 통하여 높은 강도를 확보할 수 있어 고강도 합금으로서 널리 적용되고 있으나, 부식조건하에서의 낮은 응력부식균열(stress corrosion cracking) 저항성이 문제점으로 인식되고 있다[9].

따라서, 응력부식균열 저항성을 향상시키기 위하여 과시효(T73, T76) 처리로 T6 처리시의 항복강도의 10~15% 정도의 강도를 저하시켜 사용되고 있으며, 이러한 과시효로 인한 강도 감소 없이 응력 부식 균열 저항성을 향상시키기 위한 열처리 방법으로 RRA(Retrogression and re-aging) 처리는 Al-Zn-Mg-Cu계 등의 응력부식균열에 민감한 합금 등에 대하여 효과적으로 T6 강도의 감소없이 효과적으로 응력부식균열 저항성을 향상시킬 수 있다[10-11]. 이러한 RRA 처리는 최고 강도 시효 조건(T6)으로 시효 처리된 Al-Zn-Mg-Cu 합금을 T6 시효 온도 보다 높은 온도에서 짧은 시간 동안 유지하는 퇴화처리(Retrogression)와 이를 다시 T6 시효 조건으로 재시효하는 공정으로 이루어진다. Ohinishi[10]와 Rajan[12]은 이러한 RRA 처리를 행하여 열처리 된 Al7075 합금의 응력부식균열 저항성이 크게 향상된다고 보고하였다. 또한, 최근에는 짧은 퇴화처리 시간을 요구하는 문제점을 해결하기 위하여 천이원소를 첨가하여 퇴화처리 공정 시간을 확보하는 연구가 진행되었다[13-14].

따라서 본 연구에서는 Al-Zn-Mg-Cu 합금에 대하여 반응용/

<sup>†</sup>E-mail : suglim@gnu.ac.kr

반응고 잉곳의 구형의 초정을 가지는 제조 조건을 설정하고 RRA 처리를 실시하여 RRA 처리 거동과 그에 따른 응력부식 균열 저항성을 합금의 전기 전향 변화로서 알아보고자 하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 Al-5.6Zn-2.6Mg-1.4Cu의 조성을 가지는 시효경화성 알루미늄 합금을 이용하여 지름 50 mm × 길이 300 mm 크기의 반응고 잉곳을 제조하였다. 반응고 잉곳의 제조 조건은 660°C, 680°C, 700°C, 720°C의 주조온도에서 제조하였고 구형을 초정을 가지는 주입온도를 설정하도록 하였다 [1]. 제조된 합금은 미세조직 관찰을 위하여 하부에서 10 mm 부분을 채취하여 미세 연마를 행한 후 광학 현미경으로 관찰하였고, 빌렛의 중심부로부터 외각까지의 미세조직 관찰 결과를 바탕으로 화상분석 장치를 이용하여 결정립 크기와 구상화도(F)를 구하였다. 열처리 조건은 T6 처리는 480°C에서 2시간 용체화 처리 후 120°C 24시간 조건으로 인공시효를 수행하였다 [13]. T6 처리된 시험편은 T6 강도를 회복할 수 있는 퇴화 처리 시간을 알아보기 위하여 180°C, 200°C, 220°C로 유지된 염욕에서 일정시간 유지한 후 수냉하여 T6 조건으로 재시효 처리 하였다. 각 열처리 공정에서의 강도 변화를 알아보기 위하여 미세경도기(Vickers hardness tester)를 이용하여 5회 측정 후 산술평균 하였다. 응력부식 균열 저항성의 경우 합금내의 석출과 밀접한 관계를 가지고 있어 전기저항 측정함으로써 간접적으로 확인할 수 있어 [15] 본 연구에서는 KEITHLEY 2182 Nanometer와 224 Programmable Current Source를 이

용하여 전기 저항을 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 냉각판법으로 제조된 반응고 금속의 조직

Fig. 1은 일반주조와 냉각판으로 제조된 반응고 금속의 미세 조직을 나타내는 것으로, Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이 일반 주조재의 경우 수직상 조직을 가지는 일반적인 응고조직을 관찰할 수 있는 반면에 냉각판을 사용하여 제조된 합금에서는 수직상 조직이 없어지고 등축정으로 이루어진 조직을 볼 수 있다. Fig. 1의 (b), (c) 그리고 (d)에서, 주조온도가 증가함에 따라 등축정의 크기는 증가되었으며 그 분포 또한 낮은 주조 온도에서보다 불균일한 분포를 나타내었다.

Fig. 2는 각 주조온도에 따른 초정의 크기와 구상도를 나타낸 것으로 결정립 크기(D)는  $2(A/\pi)^{1/2}$ 식을 이용하였으며 구상화도(F)는  $4\pi A/P^2$ 으로 구하였다. 여기서, A는 미세조직상의 초정의 평균면적이며, P는 초정의 원둘레를 나타내며, 구상화도는 1에 가까울수록 구형임을 의미한다. Fig. 1에서 확인하였듯이 주조온도가 증가함에 따라 초정의 크기는 증가하였으며, 680°C에서 주조된 잉곳의 평균 결정립 크기는 약 58 μm 크기로 나타났다. 이는 용탕의 과냉도가 낮을 때, 즉 낮은 주입온도에서는 상대적으로 낮은 주형의 벽에서 초정이 생성되고 응고가 진행됨에 따라 주형벽과 생성된 초정의 접촉부분에서 용질편석에 의해 성장이 억제되어 결과적으로 주형벽과 초정의 접촉부위가 잘록해져 불안정 하게 되고 그 결과 용탕의 대류에 의해 주형벽으로부터 분리되어 등축정을 형성한다는 결정유리설 [7]을

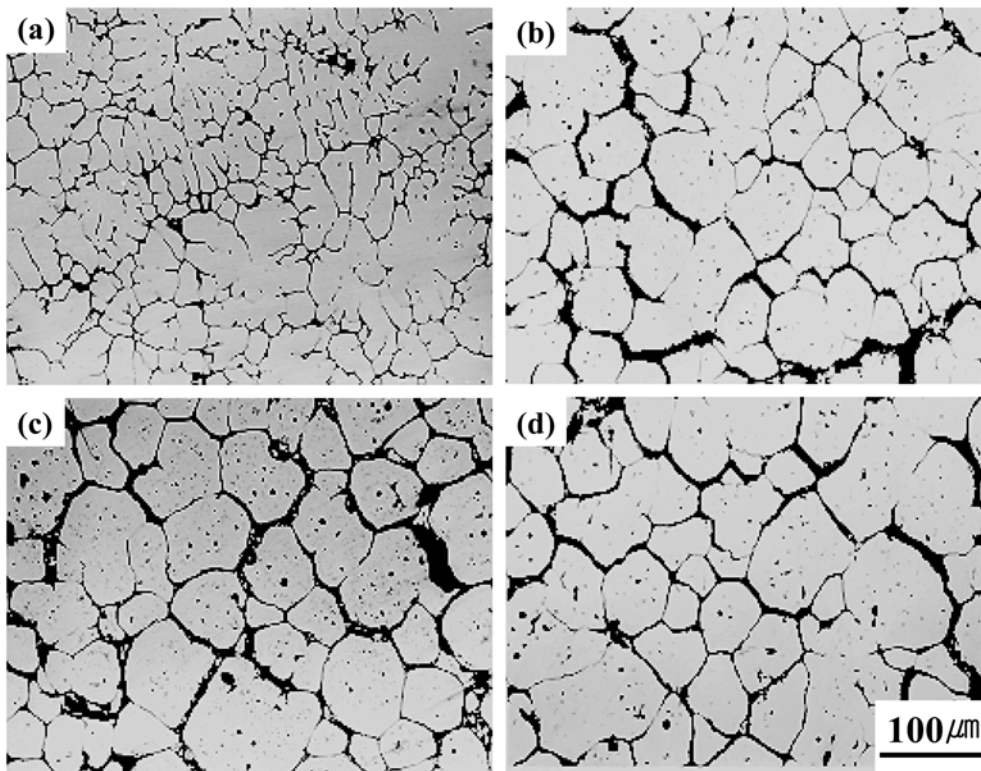


Fig. 1. Microstructures of conventional mould cast and Semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy fabricated by cooling plate. (a) conventional mold cast, (b) pouring at 680°C, (c) pouring at 700°C, (d) pouring at 720°C.

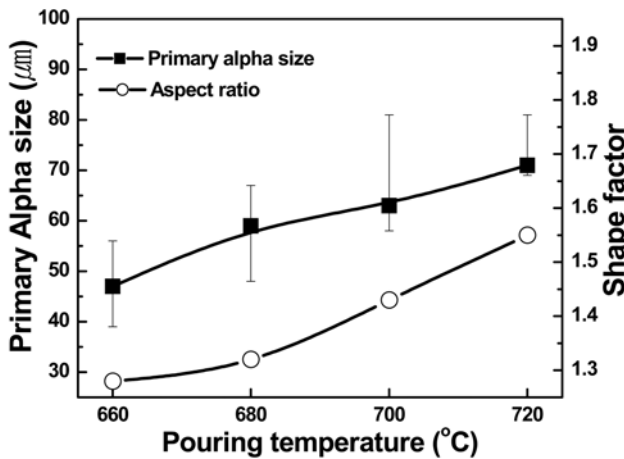


Fig. 2. Primary  $\alpha$  size and aspect ratio of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy with various pouring temperature.

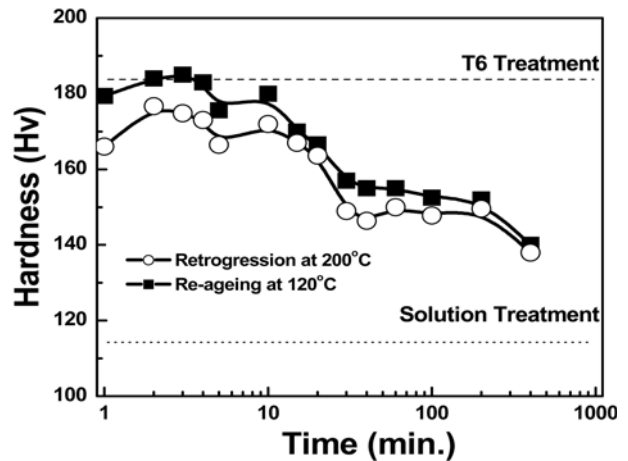


Fig. 4. Hardness variation of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy retrogressed at 200°C and re-aged at 120°C.

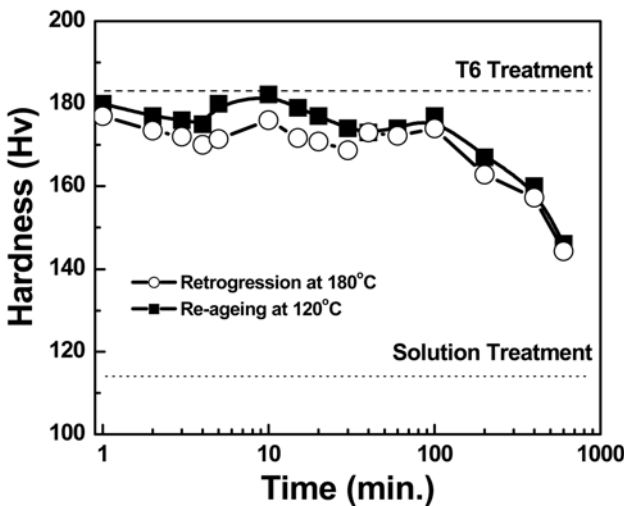


Fig. 3. Hardness variation of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy retrogressed at 180°C and re-aged at 120°C.

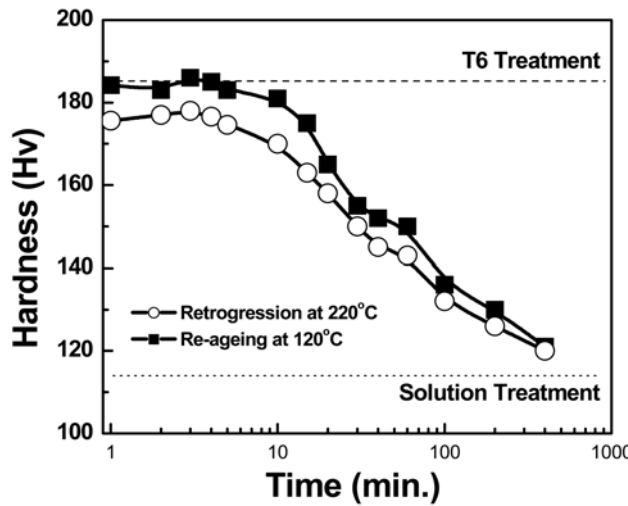


Fig. 5. Hardness variation of semi-solid Al-Zn-Mg-Cu alloy retrogressed at 220°C and re-aged at 120°C.

기초로 하여, 주형벽에서의 등축정의 생성을 촉진하는 냉각관을 사용함으로써, 냉각관과 용탕의 접촉면에서 다수의 등축정이 형성되고 낮은 주조온도로 인하여 생성된 초정미립이 주형 내에서 채용해 되지 않고 잔존, 성장한 결과라 할 수 있다. 따라서 낮은 주조온도가 구형의 미세한 초정미립을 가지는 반응고 금속 제조에 유리할 것으로 본다. 그러나 본 연구에서는 주조온도 660°C에서 미세한 초정미립을 얻을 수 있으나, 주입시에 냉각관 위에서의 응고를 방지하기 위하여 본 연구에서는 주입온도를 680°C로 설정하였다.

### 3.2 퇴화처리 및 재시효 처리 효과

주조온도 680°C에서 제조된 빌렛에서 채취한 시험편은 RRA 열처리에 따른 경도 변화를 알아보았다. T6 처리 후 180°C, 200°C, 220°C의 퇴화처리 온도에서 유지시간에 따른 경도 변화와 각 퇴화처리 시간에서 수냉한 다음, 곧바로 T6 시효조건으로 재시효한 시험편의 경도값의 변화를 Fig. 3, 4, 5에 각각 나타내었다. 세 온도에서 모두 퇴화처리의 경도 변

화는 퇴화처리 초기에 경도 감소가 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 그 후에 최고 경도값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 T6 처리시에 생성된 잔존 GP zone이 퇴화처리 초기에 재고용됨에 따라 경도 감소가 발생하고, 퇴화처리 시간이 증가할수록 다시 강화 석출상인 준안정상의  $\eta'$  ( $MgZn_2$ )으로 석출로 경도가 증가하는 것으로 보인다[16]. Fig. 3의 180°C의 경우에는 퇴화 처리 후 T6 강도를 회복할 수 있는 최대 퇴화처리 시간은 10분으로 나타났고, Fig. 4와 Fig. 5의 200°C와 220°C에서는 각각 5분으로 나타났다. 퇴화처리 온도가 증가함에 따라 재석출 속도가 석출물 성장 속도 보다 낮게 되어 T6 강도로 회복할 수 있는 시간은 단축된다[11-12]. 선행 연구결과에서는 일반주조 후 가공된 Al-Zn-Mg-Cu계 알루미늄 합금의 경우 일반적으로 T6 처리시의 경도로 회복 가능한 퇴화처리 시간은 ~1분으로 보고된 것과 달리, 본 연구에서는 180°C에서는 최대 10분 일반적인 퇴화처리 온도인 200°C에서는 5분으로 나타났다. 이는 반응고 주조제의 경우에는 비평형 응고로 인한 입계와 입내의 고용원자의 농도 차이가 발생하고, 그 결

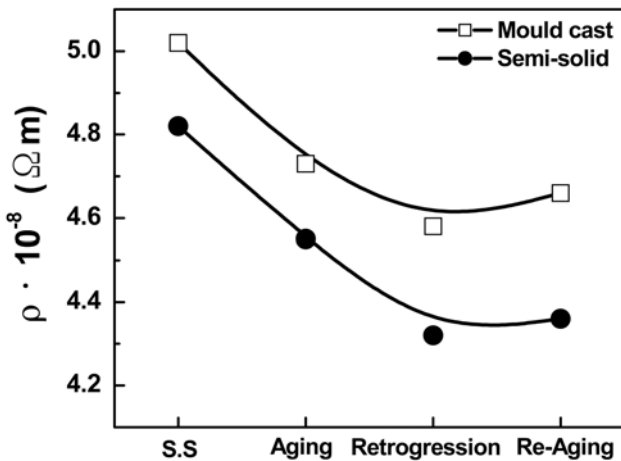


Fig. 6. Specific electrical resistivity of semi-solid and mould cast Al-Zn-Mg-Cu alloy.

과 T6 처리 및 퇴화처리시에 고용원자의 농도가 상대적으로 높은 입계에서 입내로의 확산과 고용이 일반 주조재에 대해 활발하게 일어났기 때문에 재시효 시 T6 강도를 회복 할 수 있는 퇴화 처리 시간이 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 각 시험편의 용체화 처리 직후, T6 처리, 그리고 퇴화처리와 재시효 조건에서의 전기저항을 측정된 결과를 보여 준다. 일반적으로 전기저항은 용체화 처리시 용질원자의 고용에 따라 기지내의 전기 저항이 증가하고, 시효가 진행됨에 따라 석출상 형성으로 용질원자의 농도가 감소하게 되어 전기 저항은 감소하게 되고, 과시효시 석출물의 조대화로 인하여 기지와의 정합성을 잃게 되면 더욱 급격한 전기저항의 감소를 나타내게 된다. Fig. 6에서 보면, 열처리 공정을 거치면서 퇴화 처리까지는 일련의 재고용과 석출로 인하여 용질원자의 농도차이에 의하여 일반 주조재와 반응고 Al-Zn-Mg합금의 전기 저항은 지속적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 T73 열처리 시 전기 저항은  $4.8 \times 10^{-8} \Omega$ 인 것을 감안할 때 재시효 시 일반 주조재와 냉각판으로 제조된 반응고 Al-Zn-Mg-Cu 합금은 모두 응력부식균열 저항성이 향상된 것을 알 수 있다. 그러나 제조 방법이 다른 두 합금의 비교에서는 냉각판으로 제조된 반응고 합금의 경우에 RRA 처리 후의 전기 저항은 T6 처리시와 비교 및 일반 주조재의 전기저항보다 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. 따라서, 전기저항을 통한 내응력부식균열 저항성 관점에서, 냉각판을 통한 반응고 Al-Zn-Mg-Cu 합금은 일반 주조재보다 현저히 작은 미세한 구형의 초정으로 이루어져 있고, 이는 상대적으로 작은 입계 석출물을 형성에 기여함으로써 응력부식균열 저항성을 향상 시키는 것으로 본다 [17].

#### 4. 결 론

냉각판법으로 제조된 Al-Zn-Mg-Cu 합금을 이용하여 RRA 처리를 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 냉각판법에 의해 제조된 반응고 Al-Zn-Mg-Cu 합금은 낮은 주조온도에서 냉각판을 통과시켜 비교적 간단하게 반응고

금속을 제조 할 수 있었으며, 이때의 결정립 크기는 약  $58 \mu\text{m}$  이고, 구상화도는 약 1.35 이었다.

2. 반응고 Al-Zn-Mg-Cu 합금의 RRA시 퇴화처리 후 T6 강도를 회복할 수 있는 퇴화처리 시간은  $180^\circ\text{C}$ 에서 10분 이상으로 증가하였고, 이는 RRA 처리의 문제점인 퇴화처리 시간의 연장을 해결함으로써 상용 열처리 방법으로 적용할 수 있을 것으로 본다.

3. RRA 처리 된 반응고 Al-Zn-Mg-Cu 합금에서 일반 주조재보다 낮은 전기 저항값을 나타내었으며, 이는 응력부식균열 저항성이 향상됨을 의미한다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

#### 참고문헌

- [1] K. S. Kim, S. G. Lim, J. Kor. Inst. Metals, "Microstructure of A356 Semi-Solid Metal Fabricated by Inclination Cooling Plate" 38, (2000) 529-533.
- [2] C. P. Hong, J. M. Kim, M. S. Kim, JP Patent No.3496833 (2003).
- [3] Chang Dong Yim and Kwang Seon Shin, J. Kor. Foundrymen's Soc., "Microstructural Change in Rheocast AZ91D Magnesium Alloys with Stirring Rate and Isothermal Stirring Temperature" 23, (2003) 130-136.
- [4] D. B. Spencer, R. Mehrabian, and M.C. Flemings, Metallurgical Transaction B, "Rheological behavior of Sn-15 pct Pb in the crystallization range" 3, (1972) 1925.
- [5] Sung Yong Shim, Su Gun Lim, Solid State Phenomena, "Microstructure and Aging Behavior of AZ91 Mg Alloy Fabricated by Inclined Cooling Plate", 116-117 (2006) 350-353.
- [6] Dae-Hwan Kim, Young-Rock Sung, Sung-Yong Shim, Sang-Yong Lee, Kwang-Sam Kim and Su-Gun Lim, J. Kor. Foundrymen's Soc. "The Microstructures and hot extrudability of semi-solid AM100A magnesium alloy fabricated by cooling plate, 29 No.3 (2009) 144-149.
- [7] A. Ohno, "The Solidification of Metals", Chijin, Shokan. (1976).
- [8] T. Motegi, E. Yano, N. Wada, Y. Tamura, Materials Science Forum. "Continuous casting of semi-solid Mg-Al-Zn alloy", 419, (2003) 605-610.
- [9] C. J. Kim, J. M. Lee, Kor. J. of Materials Research., "Effects of Low Temperature Retrogression on RRA Treatment of 7075 Al Alloy" 4, (1994) 24-30.
- [10] T. Ohnishi, Y. Ibaraki, J. of Jpn. Inst. Light Metals., "Improvement in stress corrosion resistance of 7075 aluminum alloy by RRA process" 40, (1990) 82-87.
- [11] M. B. Cina, Metallurgical Transaction A, "Retrogression and Reaging and the Role of Dislocations in the Stress Corrosion of 7000-Type Aluminum Alloys, 20A (1989) 2087-2092.
- [12] K. Rajan, W. Wallace, J. C. Beddoes, J. Mater. Sci. "Microstructural study of a high-strength stress-corrosion resistant 7075 aluminium alloy 17, 2817 (1982).
- [13] Sung Yong Shim, Su Gun Lim, J. of the Korean Society for Heat Treatment, "Age Hardening and Mechanical Property of Extruded Al-Zn-Mg-(Cu) Al alloys with Sc addition", 20,

- No.5 (2007) 243-249.
- [14] S. G. Lim, Y. S. Jung, S. S. Kim, Scripta Mater. "CHARACTERISTICS OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al 7075-xwt.%Mn ALLOYS" 43, (2000) 1076-1081.
- [15] SAE AMS4170C(1986).
- [16] J. K. Park, A. J. Ardell, Metal. Trans. A, 15A, "Effect of Retrogression and Reaging Treatments on the Microstructure of Al-7075-T651 (1984) 1531-1543.
- [17] T.C. Tsai, T.H. Chang, Mater. Sci. Eng., "Effect of Retrogression and Reaging Treatments on the Microstructure of Al-7075-T651 A225, (1997) 134-144.