論 文

Fe과 Si의 첨가가 주조용 고강도 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd 합금의 시효경화거동에 미치는 영향

김철효 · 이정무 *† · 김경현 * · 김인배

Effects of Fe and Si Additions on the Ageing Behaviors for High Strength Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd Casting Alloys

Chul-Hyo Kim, Jung-Moo Lee*†, Kyung-Hyun Kim* and In-Bae Kim

Abstract

Fe and Si are common impurity elements in the aluminum alloys. In this investigation, the effects of the addition of Fe and Si on the age-hardening behaviors of the Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd casting alloys were examined through hardness measurements, calorimetric techniques and observation of the transmission electron microscopy. The addition of Fe depresses the formation of GPII and θ', and thus retards the peak aging time and reduces the peak hardness of the Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd alloys. On the contrary, the addition of Si accelerates the formation of GPII and θ', and thus accelerates age-hardening behaviors of the Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd alloys.

Key words : casting, Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd, Fe, Si, ageing

(Received December 23, 2003 ; Accepted February 15, 2004)

1. 서 론

알루미늄 합금은 강도가 높고 비중이 낮으며, 마그네슘에 비해서 내식성, 기계적 특성이 우수하고 플라스틱에 비해서는 기계적 특성 및 고온특성이 뛰어나다. 이러한 이유로 인해서 알루미늄 및 그 합금은 항공기나 수송기 부품, 미사일, 각종 병기, 구조물, 기계장비 등에서부터 일반 생활용품에 이르기까지 경량화 부품 소재로 널리 사용되고 있다. 최근 환경문제가 세계적인 관심사로 대두되면서 에너지 저감과 공해방지 목적으로 철강에 비해 약 1/3정도의 비중(2.7 g/cm^3)을 가진 알루미늄 합금이 경량 재료로서 각광을 받고 있다. 알루미늄 합금을 주조 공정으로 제조할 경우 단조 공정에 의한 제품 생산보다 단가가 훨씬 낮을 뿐만 아니라 단조 공정으로는 제조할 수 없는 복잡한 형상의 부품 제조가 가능하고 금형 내로 완전 충진이 가능하다는 장점이 있다.

그러나 주조품은 가공품에 비해 기계적 성질이 떨어지는 단점이 있으며, 이를 개선하기 위하여 최근에는 여러 가지 열처리 조작이나 적절한 합금원소를 첨가하여 주조품의 기계적 성질을 향상시키고 이의 사용을 확대하려는 연구가 수행되고 있다[1,2]. 그 결과 미국에서는 A201(Al-4.7Cu-0.5Mn-0.5Mg-0.5Ag-0.3Ti)이라는 주조용 고강도 알루미늄 합금을 개발하였다. 그러나 이 합금은 성분 중에 Ag가 다량 첨가되어 있어 생산단가가 높은 단점이 있기 때문에 사용범위가 제한적이었다. 이를 개선하기 위하여 Al-Cu-Mn의 합금 조성에 강도와 연성 향상에 효과적인 Cd, Ti, Zr을 첨가한 새로운 합금계가 개발되었으며, 이 합금계의 시효거동 및 일반적인 특성은 이미 보고하였다[3-6].

일반적으로, 주조 현장에서는 알루미늄합금의 scrap을 사용한다. 또한, 주로 철계의 용해 치구들을 사용한

부산대학교 금속공학과(School of Material Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)
*한국기계연구원 재료기술연구부(Dep. of Material Eng., Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea)
†E-mail : jmoolee@kmail.kimm.re.kr

다. 따라서, 알루미늄 합금 주조 용해시 Fe과 Si 등과 같은 원소들이 불가피하게 용탕 내에 잔존하는데, 잔존하는 불순물은 주조품의 기계적 특성을 저하시키는 경우가 많기 때문에, 상용 주조용 알루미늄 합금에서는 불순물의 농도를 일정 이하로 관리하도록 규정하고 있다.

그러나, 새로이 개발된 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd 합금에서는 아직까지 이와 같은 규정이 마련되어 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd계 합금에서 불순물로 혼입될 수 있는 Fe과 Si의 한계 첨가량을 알아보기 위하여, 이 원소들의 함량을 달리하여 이들 원소가 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd 합금계의 시효경화특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

대기 중의 전기로에서 순 알루미늄을 용해한 후 Al-Cu, Al-Mn, Al-Ti, Al-Zr, Al-Cd 및 Al-Fe, Al-Si 모합금을 첨가하여 Table 1과 같은 조성을 갖도록 합금을 제조하였다. 개재물 제거와 탈가스 처리를 위해 GBF(Gas Bubbling Filtration) System을 이용하여 용탕을 약 15분 동안 Ar gas bubbling 처리를 하였으며 dross를 제거한 후 주철 주형에 주조하였다. 주형은 용탕을 주입하기 직전까지 약 300°C에서 예열하였으며 주입 시 용탕온도는 약 760°C이었다.

시효경화특성을 조사하기 위해 제조된 시험편에 대하여 T6 열처리를 하였다. 제조된 각각의 주괴에서 동일한 부위를 채취하여 543°C에서 13시간 동안 용체화 처리한 후 수냉한 다음 ±1°C의 오차를 갖는 silicon oil bath를 사용하여 170°C에서 시간을 달리하여 최대 168시간까지 시효처리 하였다. 시효처리에 따른 경도 변화를 측정하기 위해 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 하중 300 g, 부하시간 10초로하여 표면에서 중심쪽으로 1 mm 간격으로 10회 측정한 후 최대 및 최소값을 각각 2개씩 버리고 산술평균 하였다.

주조 및 열처리에 따른 조직변화를 관찰하기 위하여 Keller reagent 용액(2 mlHF, 3 mlHCl, 5 mlHNO$_3$, 90 mlH$_2$O)으로 에칭하여 광학현미경 조직을 관찰하였다. 또한, TEM 관찰용 시편은 기계적 연마에 의해 두께를 90 μm 이하로 연마한 후 20%perchloric acid + 80%methanol 용액에서 전류밀도 10 Acm^{-2}, 전압 60 V, 온도 -30°C의 조건으로 twin-jet polishing하였다.

시차주사열량계(DSC: Differential Scanning Calorimetry)를 사용하여 시효과정에서의 상변화를 조사하였다. 열분석용 시편은 용체화 처리 상태의 시편을 지름 5 mm, 두께 1 mm 정도의 디스크 형태로 가공하여 준비하였으며, 측정시에 시편의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스를 유속 60 ml/min으로 주입하였다. 열분석 시험은 50~450°C의 온도 구간에서 승온 속도를 5, 10, 20°C/min로 달리하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조조직

Fig. 1은 base합금과 Fe과 Si이 각각 0.6%, 0.7% 첨가된 합금의 조직을 비교한 사진이다. Fe이나 Si의 첨가에 따른 광학 현미경 조직상에서는 차이가 보이지 않았다. Base 합금, Fe을 첨가한 합금 및 Si을 첨가한 합금에서 모두 주조상태에서 수지 상정이 관찰되었다.

3.2 시효경화곡선

Fig. 2는 543°C에서 용체화 처리하고 170°C에서 시효 처리한 경우 Fe 첨가량에 따른 시편의 미소 경도값 변화를 나타낸 것으로서, Fe의 첨가량이 증가함에 따라 경도의 증가가 이루어지는 시작점이 지연되고 있으며, 최대 경도에 도달하는 시간이 지연됨을 알 수 있다. 또한 최대 경도값을 고려하여 보면 base 합금과 Fe이 0.3% 첨가된 합금은 유사한 경도값을 가지는데 이는 base 합금과 Fe이 0.3% 첨가된 합금은 Fe의 함유량이 비슷하기 때문으로 판단된다. 반면 Fe이 0.6%

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

	Cu	Mn	Cd	Ti	Zr	Fe	Si	Al
Base	5.13	0.63	0.085	0.24	0.030	0.20	0.04	Bal.
0.3Fe	5.02	0.60	0.065	0.27	0.031	0.27	0.10	Bal.
0.6Fe	5.18	0.60	0.084	0.32	0.036	0.59	0.07	Bal.
0.3Si	5.03	0.62	0.071	0.25	0.032	0.18	0.27	Bal.
0.7Si	5.04	0.61	0.079	0.19	0.034	0.19	0.69	Bal.

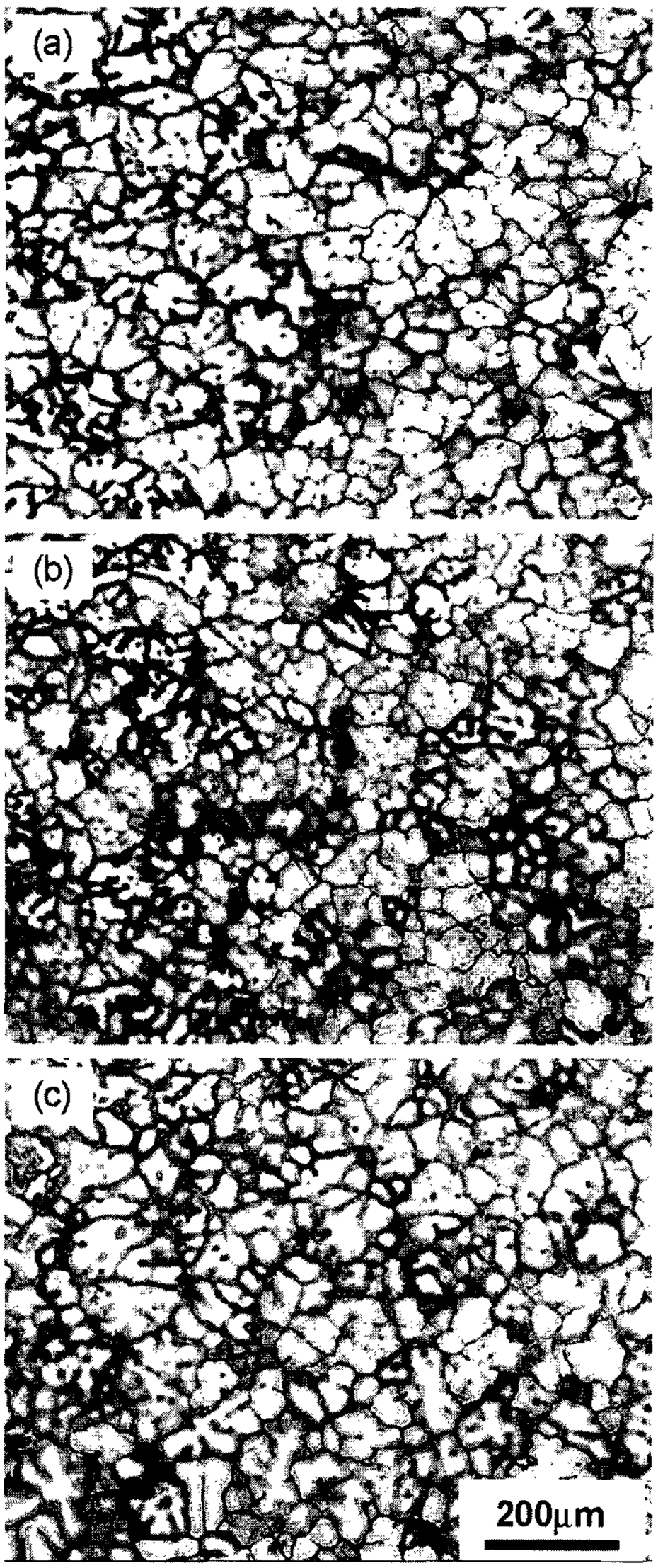

Fig. 1. Optical micrographs of the as-cast specimens. (a) base (b) 0.6Fe (c) 0.7Si.

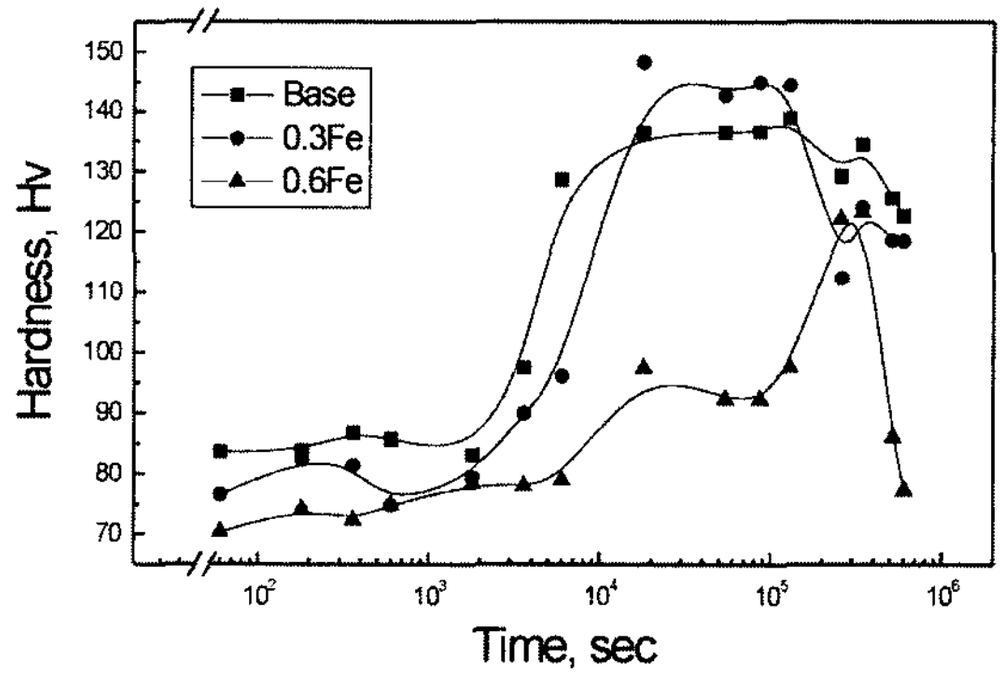

Fig. 2. Changes in hardness with ageing time for the Fe containing Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd alloys aged at 170°C.

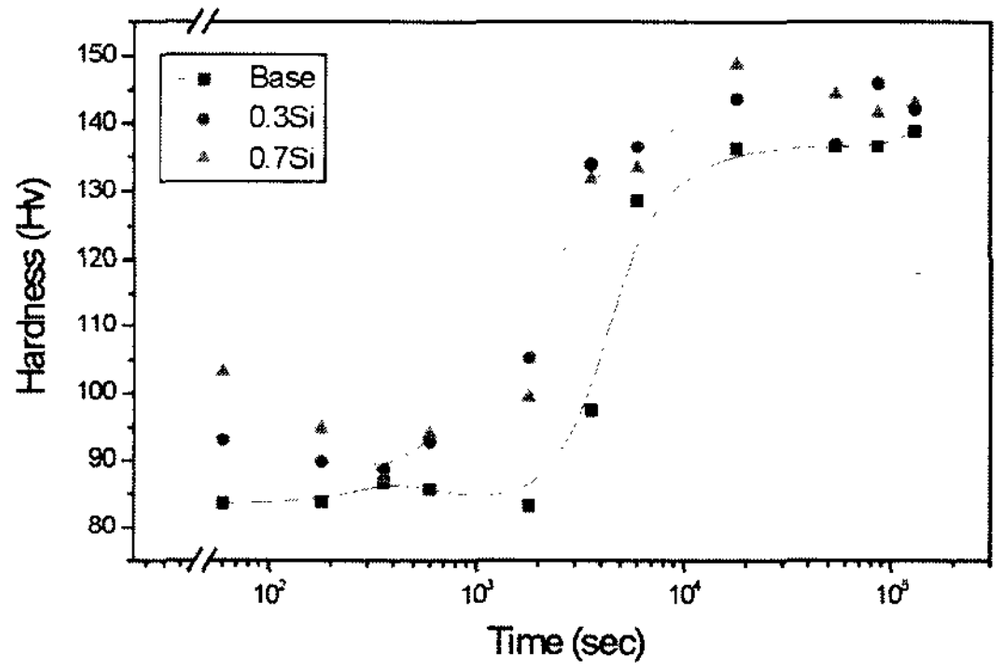

Fig. 3. Changes in hardness with ageing time for the Si containing Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd alloys aged at 170°C.

첨가된 합금은 base 합금에 비하여 상당히 낮은 경도값을 나타내고 있다.

Fig. 3은 543°C에서 용체화 처리하고 170°C에서 시효 처리한 경우 Si의 첨가량에 따른 시편의 미소 경도값 변화를 나타낸 것으로서, Si의 첨가량이 증가함에 따라 경도의 증가가 이루어지는 시작점이 단축되고 있으며, 최대 경도에 도달하는 시간이 단축됨을 알 수 있다. 또한 최대 경도값을 고려하여 보면 base 합금과 비교해 첨가되는 Si의 양이 증가할수록 최대 경도값은 증가한다.

일반적으로 최대 경도값에 도달하는 시효처리 시간은 시효온도와 재료내의 석출 상황에 따라 달라지는데, 본 연구의 경우 시효온도를 170°C로 고정하였기 때문에 석출물의 생성 및 분해거동이 Fe과 Si의 첨가에 따라 달라진 것으로 예상되며, 본 연구시료의 경우 Cd이 $\theta'(CuAl_2)$상의 핵생성 사이트의 역할을 하며[3,7] 시효경화 속도를 늦추는 원소인 Fe과 또 다른 불순물 원소인 Si이 $\theta'(CuAl_2)$상의 석출에 영향을 미쳐 시효 경화 거동을 변화시키는 것으로 판단된다.

3.3 시효석출과정

Fig. 4는 base합금과 Fe과 Si이 각각 0.6%, 0.7% 첨가된 합금에서 최대경도를 나타내는 열처리 조건으

로 시효 처리한 경우의 TEM 조직 사진이다. Base합금의 SADP에서 보면 θ'상에 의해 $<200>_{Al}$ 방향으로 불연속적인 streak가 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있으며, 이를 분석한 결과 이 석출물은 격자상수가 a = 4.04Å, c = 5.80Å인 tetragonal 구조의 준안정상인 $\theta'(CuAl_2)$상임을 알 수 있었다. 또한, $\{400\}_{\theta'}$면이 기지의 $\{200\}_{Al}$ 방향을 따라 형성된 것으로 보아 모상과 석출물 사이에는 다음과 같은 방위 관계를 가지는 것을 알 수 있다.

$$\{100\}_{Al} \parallel \{100\}_{\theta'}$$
$$<100>_{Al} \parallel <100>_{\theta'}$$

Fe이 0.6% 첨가된 합금에서는 base 합금에 비하여 석출물이 상당히 조대해진 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 4의 b). 반면 Si이 0.7% 첨가된 합금에서는 θ'상의 생성이 촉진되어 석출물의 밀도가 증가한 것을 관찰할 수 있다.

시효 경도 변화와 전자현미경조직의 관찰 결과을 바탕으로 Fe과 Si의 첨가가 석출물의 상변태 과정에 어떠한 변화를 일어나게 했는지 알아보기 위하여 시차열분석기(DSC)를 사용하여 석출물의 흡열 및 발열과정을 살펴보았다.

DSC 분석은 용체화 처리한 시험편에 대하여 실시하였는데, Fig. 5는 Fe이 0.3% 첨가된 합금을 승온 속도 10°C/min로 분석한 DSC 곡선으로, 다른 시편에서도 이와 동일한 양상의 곡선을 얻을 수 있었다.

일반적으로 Al-Cu합금에서 과포화고용체로부터 안정상까지의 석출과정[8-10]은 다음과 같은데,

과포화고용체 → G.P(I) zone → G.P(II) zone(θ'')
→$\theta'(CuAl_2)$→ θ'상

본 연구에서도 이와 동일한 석출과정을 보였다. 즉 Fig. 5의 DSC곡선에서 각 피크는 발열A: GP I zone의 형성, 흡열B: GP I zone의 재고용, 발열C: GP II

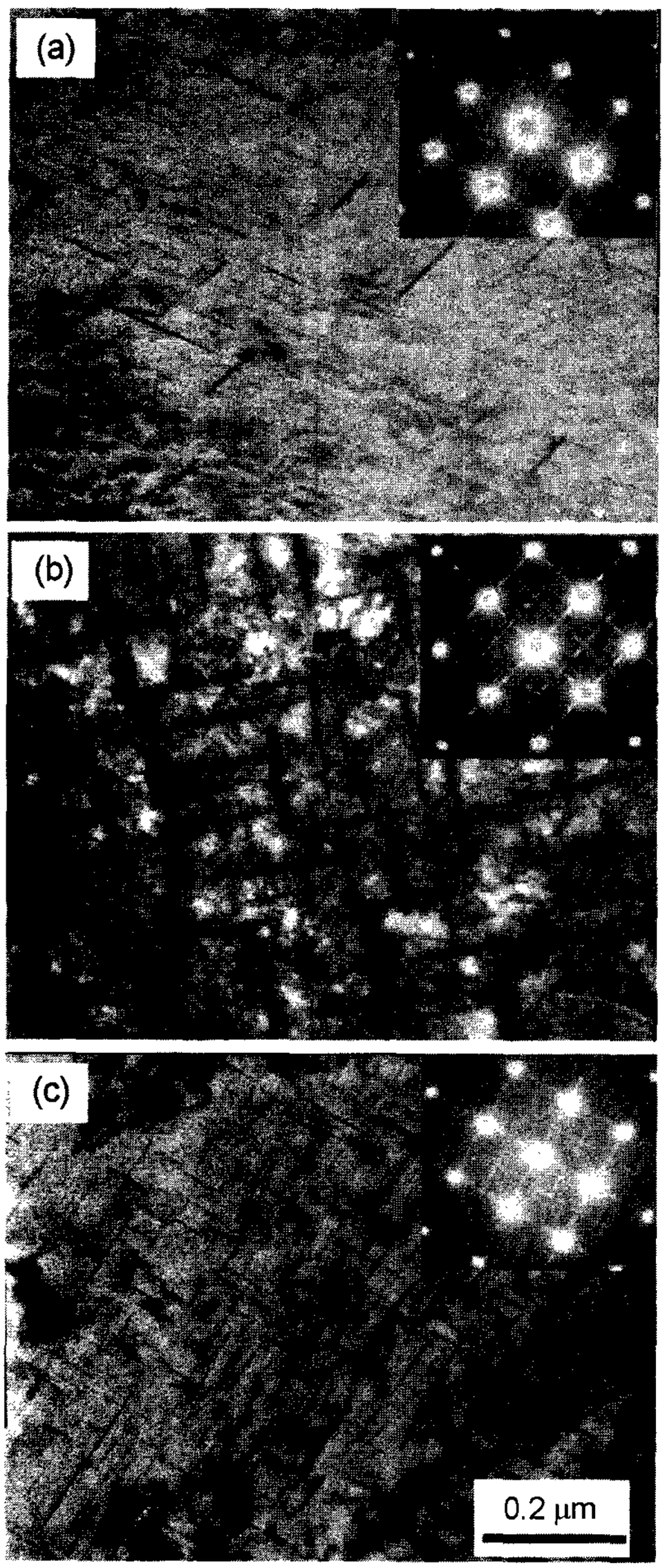

Fig. 4. Transmission electron micrographs of the specimens aged for peak hardness at 170°C. (a) base (b) 0.6Fe (c) 0.7Si

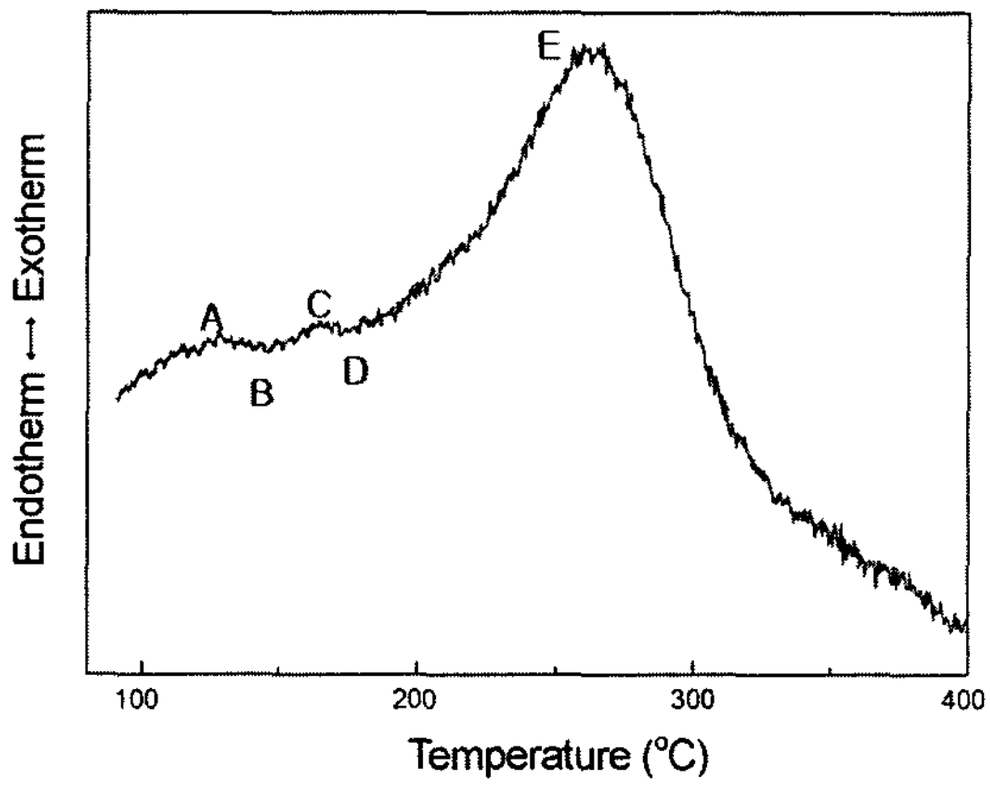

Fig. 5. DSC curves of the specimen 0.3Fe. (heating rate : 10°C/min)

zone의 형성, 흡열D: GP II zone의 재고용, 발열E: 중간상 θ'의 석출에 대응한다.

시효 경도 곡선에서 Fe, Si의 첨가에 따라 시효가 지연되거나 촉진되는데, 이러한 현상을 열역학적으로 고찰할 필요가 있다. DSC시험 결과, 각 석출상의 생성 및 분해의 피크온도는 승온 속도에 따라서 변화하며 이러한 비등온열분석의 결과를 수학적으로 해석하는 방법을 Augis와 Bennett[10]가 제안하였다. 먼저 등온조건하에서 진행하는 반응의 대부분은 Johnson-Mehl-Avrami의 식 [11]을 따르는 것으로 알려져 있다.

$$x = 1 - exp[-(Kt)^n] \tag{1}$$

여기서, x는 반응생성물의 체적률, K는 유효총괄 반응속도, t는 반응시간, n은 성장기구나 생성물의 크기에 의존하는 지수이다. 식 (1)을 2차 미분하면

$$d^2x/dt^2 = [d^2u/dt^2u - (du/dt)^2(nu^n - n + 1)]$$
$$nu^{n-2}(1-x) = 0 \tag{2}$$

단 u = Kt이다. 여기서,

$$du/dt = (1/K \cdot dK/dt + 1/t) \tag{3}$$

만약 K가 Arrhenius 형의 온도의존성을 가진다면

$$K = K_0 exp(-E/RT) \tag{4}$$

여기서, K_0는 반응상수, E는 활성화에너지, R은 기체상수이다. 따라서 식 (3)과 (4)로부터

$$du/dt = u(1/t + dT/dt \cdot E/RT^2) \tag{5}$$

여기서, dT/dt(= Q)는 승온속도이다. 또한 dt/du에서 u에 대해 풀면 $u \fallingdotseq 1$이 얻어진다. 이것을 피크온도 T_p에 대해서 풀고 대수로 표시하면

$$lnK_0 - E/RT_p + ln[(T_p - T_0)/Q] = 0 \tag{6}$$

따라서 $ln[(T_p - T_0)/Q]$를 $1/T_p$에 대하여 plot하면 얻어지는 직선의 기울기로부터 반응의 활성화 에너지 E를 구할 수 있다. 여기서 T_p는 반응의 피크온도, T_0는 측정개시온도이다.

Table 2. Data for calculation of activation energies for the formation of G.P.(I) zone, G.P.(II) zone and θ' phase.

Material	Heating rate(°C/min)	Peak temperature(°C)		
		GP I zone	GP II zone	θ' phase
Base	5	98.0	166.6	251.6
	10	118.1	186.8	268.8
	20	137.7	207.9	287.2
0.3Fe	5	101.1	158.3	248.9
	10	117.5	174.3	266.8
	20	136.8	192.1	288.1
0.6Fe	5	103.7	173.5	258.2
	10	118.4	185.8	271.8
	20	134.9	198.8	288.1
0.3Si	5	103.9	165.3	244.4
	10	119.5	185.8	261.8
	20	137.1	208.7	280.7
0.7Si	5	101.2	164.9	239.1
	10	117.9	185.3	259.3
	20	136.9	207.8	279.0

Table 2는 각각의 합금의 DSC 분석 곡선에서 얻어진 피크온도를 정리한 것으로, 이 데이터를 이용하여 GP II zone 및 θ'상의 $ln[(T_p - T_0)/Q]$를 $1/T_p$에 대하여 plot하였으며, 그 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다.

Fe의 첨가량에 따른 GP II zone의 활성화 에너지는 base 합금과 Fe이 0.3% 첨가된 합금의 경우 46.6 kJ/mol, 55.0 kJ/mol로 유사한 값을 가지나 Fe이 0.6% 첨가된 합금의 경우 83.1 kJ/mol로서 매우 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 또한 θ'상 생성의 활성화 에너지도 base 합금과 Fe가 0.3% 첨가된 합금은 84.0 kJ/mol, 75.1 kJ/mol로 유사한 값을 가지나 Fe이 0.6% 첨가된 합금의 경우는 112.4 kJ/mol 매우 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이와 같은 활성화 에너지의 변화로부터 Fe의 첨가는 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd계 합금에서 GP II zone과 θ'상의 생성을 억제시킴을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2의 경도 곡선에서 Fe의 첨가로 경도 증가의 시작점이 지연되고 최대 경도값이 감소된 것으로 판단된다.

Si의 첨가량에 따른 GP II zone의 활성화 에너지는 base 합금과 Si이 각각 0.3%와 0.7% 첨가된 합금의 경우 46.6 kJ/mol, 43.6 kJ/mol, 43.2 kJ/mol로서 Si의 첨가량이 증가할수록, 미소하나마 그 값이 작아짐을 확

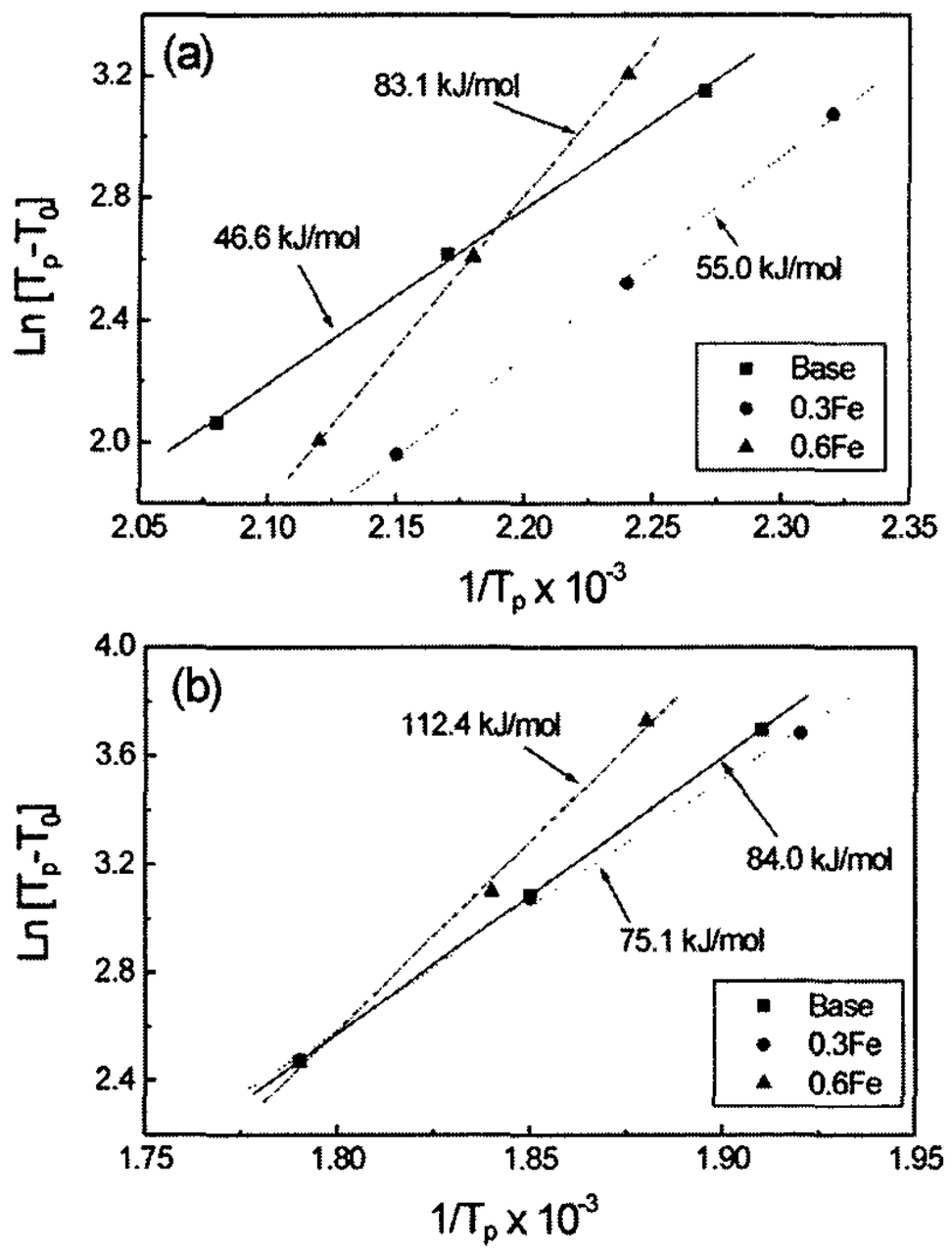

Fig. 6. The plot of $\ln[T_P-T_0/Q]$ versus $1/T_P$ for (a) G.P.(II) zone and (b) θ' phase formation of the Fe containing alloys.

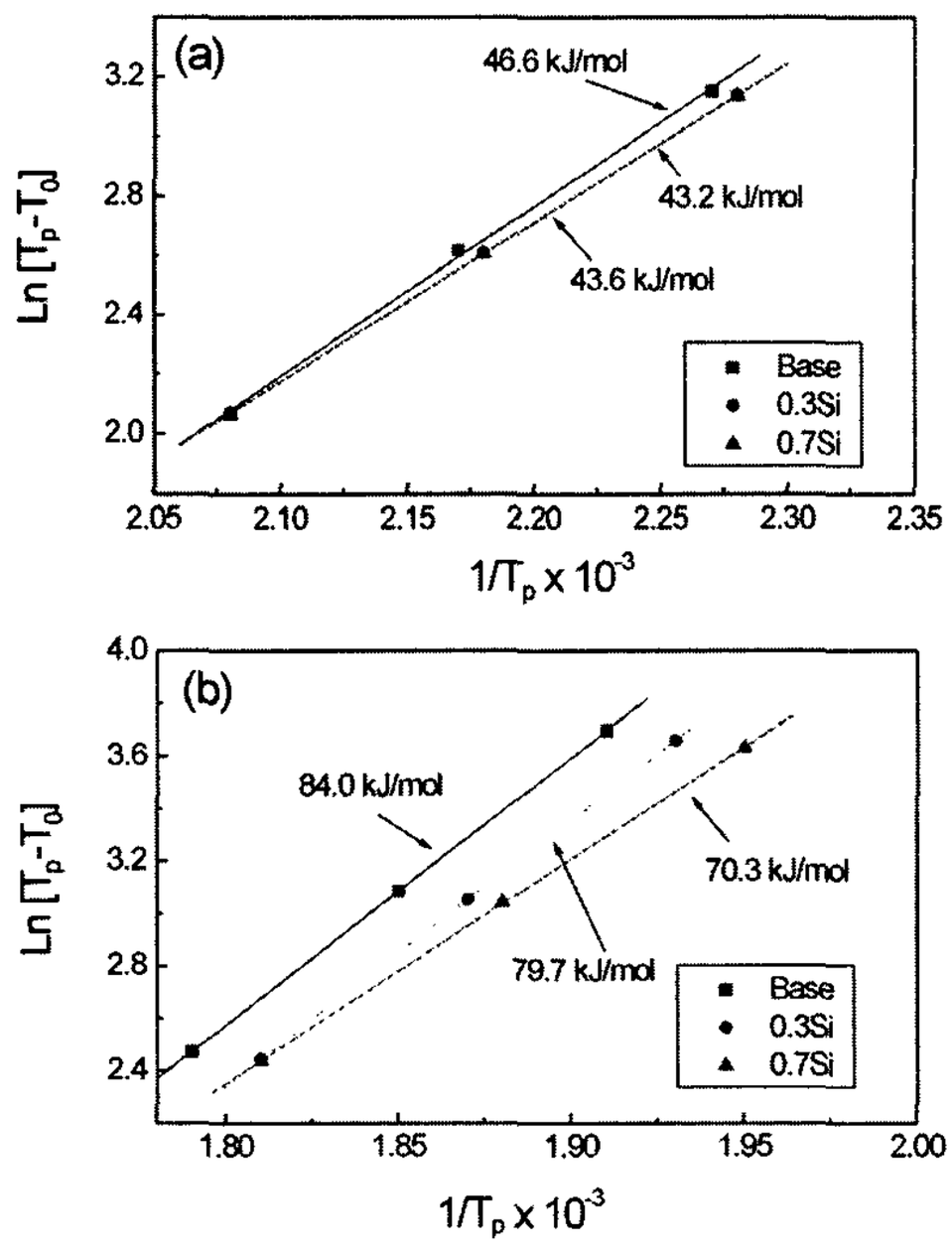

Fig. 7. The plot of $\ln[T_P-T_0/Q]$ versus $1/T_P$ for (a) G.P.(II) zone and (b) θ' phase formation of the Si containing alloys.

인할 수 있었으며 또한 θ'상 생성의 활성화 에너지도 각각 84.0 kJ/mol, 79.2 kJ/mol, 70.3 kJ/mol로서 Si의 첨가량이 증가할수록 그 값이 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 활성화 에너지의 변화로부터 Si의 첨가는 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd계 합금에서 GP II zone과 θ'상의 생성을 촉진시킴을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3의 경도 곡선에서 경도 증가의 시작 시점이 단축되고 최대 경도값도 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결　론

주조용 고강도 알루미늄 합금인 Al-Cu-Mn-Ti-Zr-Cd계 주조합금의 시효거동에 미치는 Fe, Si 첨가의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Fe의 첨가는 GP II, θ'의 활성화 에너지를 증가시켜 최대 경도에 이르는 시간을 지연시키는 효과를 가지며, Si은 이와 상반되는 효과를 보였는데, Si의 첨가로 GP II, θ'의 활성화 에너지가 감소되어 최대 경도에 이르는 시간이 단축되었다.

(2) 시효경화거동의 관점에서, Fe의 첨가량은 0.3% 정도까지는 허용되나 그 이상 첨가시 시효경화 특성에 악영향을 미치므로 첨가량을 제한하여야 한다. 반면, Si는 0.3% 이상 첨가하여도 시효경화특성에 나쁜 영향을 미치지 않으며 오히려 시효를 촉진시키는 효과를 보였다.

참 고 문 헌

[1] T. Din, J. Campbell : Mat. Sci. Tech., "High Strength Aerospace Aluminum Casting Alloys-a Comparative Study", 12 (1996) 644-650.

[2] T. Din, A. k. M. B. Rashid, J. Campbell : Mat. Sci. Tech., "High Strength Aerospace Aluminum Casting Alloys-Quality Factor Assessment", 12 (1996) 269-273.

[3] K. H. Kim, T. H. Lee, J. G. Park, I. B. Kim : J. Kor. Inst. Met. Mat., "Effects of Cd Addition on the Aging Behaviors of Al-Cu-Mn-Ti-Zr alloy", 37 (1999) 142-149.

[4] K. H. Kim, S. Z. Han, Y. S. Ahn, I. B. Kim : J. Kor. Inst. Met. Mat., "Effect of Mn Addition on the Lattice Relation Between CuAl2 Intermetallic Compound and Al Matrix", 37 (1999) 129-134.

[5] K. H. Kim, J. D. Kim, I. B. Kim : Kor. J. of Mat. Res., "Effect of Sn Addition on the Fatigue Properties of Al-Cu-Mn Cast Alloy", 12 (2002) 248-253.

[6] K. N. Kim, I. B. Kim, K. H. Kim : Kor. J. of Mat. Res., "Effect of Sn Addition on the SCC Properties of Al-Cu-Mn

Cast Alloy", 12 (2002) 436-441.
[7] B. Noble : Actra Met., "θ' Precipitation in Al-Cu-Cd Alloys" 16 (1968) 393-401.
[8] M. Takeda, Y.Maeda, A. Yoshida, K. Yabuta, S. Konuma, T. Endo : Scripta Mat., "Discontinuity of G.P.(I) Zone and θ' Phase in an Al-Cu Alloy" 41 (1999), 643-649.
[9] H. Suzuki, M. Kanno and O. Kanoh : J. Jpn. Inst. Light Met., "θ' Structure in Relation to Nucleation Sites for θ' Phase in Al--Cu Alloys" 32 (1982) 86-91.
[10] T. Kamijo, T. Komatsubara and M. Sato : J. Jpn. Inst. Light Met., "Driving Force for G.P. Zone Formation in an Al-Cu Alloy" 37 (1987) 742-747.
[11] J. A. Augis and J. E. Bennett, J. Thermal Anal., "Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method" 13 (1978) 283-292.