

ECAP 강가공에 의한 마그네슘 AZ31합금의 결정립 미세화 및 미세조직 불안정성

김호경 · 정강* · 현창용**

서울산업대학교 자동차공학과

*여수대학교 기계공학과

**서울산업대학교 신소재공학과

Grain Refinement and Microstructural Instability of an AZ31 Mg Alloy by Severe Plastic Deformation Using ECA Pressing

H. K. Kim, K. Chung* and C.Y. Hyun**

Department of Automotive Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Yosu National University 550-749, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology Seoul 139-743, Korea

Abstract Equal channel angular pressing (ECAP) technique had been adapted to the Mg alloy (AZ31) for achieving effective grain refinement through severe deformation. The average grain size of 2.5 μm could be obtained after 4 passes. The stability of the ECAPed structure at elevated temperatures was examined by annealing the ECAPed materials over a wide range of temperature between 473 and 748 K. The average activation energy, Q , for static grain growth of 1, 2 and 3 passes was 33.7 kJ/mole ($=0.25Q_L$, activation for lattice diffusion). The abnormally low Q value in the lower temperature range may indicate that grain growth occurs in the unrecrystallized microstructure where non-equilibrium grain boundaries containing a large number of extrinsic dislocations exist. The yield stresses of the ECAPed alloys decreased whereas the elongations increased after the ECAP process. These results should be related to the modification of texture for easier slip on basal plane.

(Received 8 March 2004; accepted 10 May 2004)

Keywords : ECAP(Equal Channel Angular Pressing), AZ31 alloy, Activation energy, Texture anisotropy

1. 서 론

Mg 합금은 우수한 비강도, 비강성으로 인하여 자동차, 항공기, 가전 산업에 적용이 확대되고 있다¹⁾. 특히, 압출 및 압연 가공한 Mg 합금의 경우 주조 Mg 합금에 비하여 기계적 특성이 우수하여 관심이 집중되고 있다. Mg 합금은 육방조밀격자 구조를 가진 합금으로 제한된 슬립 시스템으로 단조와 같은 소성가공보다는 주조법에 의해 기계 부품으로 제작되고 있는 실정이다. 따라서, Mg 합금의 산업에서의 적용을 확대하기 위해서는 결정립 미세화에 관계하는 강도와 가공성의 개선이 필요하다.

ECAP(Equal Channel Angular Pressing)법은 초미세립의 재료를 대량으로 제조가 가능한 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다^{2, 3)}. ECAP법은 Fig. 1

에서와 같이 재료를 동일한 단면을 갖는 두개의 통로를 각도 Φ 로 교차하는 다이로 통과시킨다. 또 다른 각도 Ψ 는 두 통로의 교차점의 외곽을 연결하는 곡선부의 각도이다. 재료가 통로의 교차부를 통과시 순수 전단에 의해 소성 변형을 일으킨다. 동일한 재료를 반복해서 다이를 통과시킬 경우 단면적의 변화가 없이 큰 변형률이 축적된다. ECAP법은 알루미늄²⁾, 철강³⁾, 구리⁴⁾의 강도를 증가시키는데 효과적임이 입증되었다. 그러나 ECAP 방법을 적용한 상용 Mg 합금에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Mg 합금의 강도와 성형성 향상을 목적으로 ECAP 공정을 적용하여 Mg 합금의 결정립 미세화 효과를 조사하고자 하였다. 이를 위하여 대표적인 압출용 Mg 합금인 AZ31 합금을 ECAP 가공하여 가공 횟수의 변화에 따른 미세 조

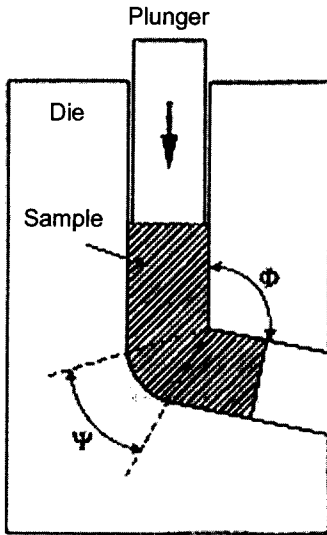


Fig. 1. Schematic illustration of the ECAP facility showing the angles Φ and Ψ .

직의 변화와 미세조직의 안정성에 대한 온도의 효과를 파악하고 미세조직의 변화가 기계적 성질에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

상용 압출재인 AZ31합금(2.56% Al, 0.89% Zn, 0.39% Mn, 0.02% Si, 0.007% Ca, 0.007% Fe, 0.06% Cu, 0.003% Ni, bal Mg)을 직경 14.5 mm 길이 90 mm의 봉재로 가공하여 692 K에서 2시간 용체화 처리를 한 후 수냉하였다. ECAP 다이는 Fig. 1과 같이 내각 Φ 가 90도, 바깥각 Ψ 가 30도이며 SKD61 공구강으로 제작하여 실험을 하였다. 본 다이를 사용할 경우 다음과 같은 식(1)에 의해 1 pass 당 유효 변형률은 약 100%에 해당한다²⁾.

$$\epsilon = \frac{2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \cos ec\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

ECAP 가공시 Molybdenum disulphide(MoS_2)를 윤활제로 사용하였으며 모든 실험은 램 속도를 2 mm/s로 실시하였다. 동일한 시편을 반복적으로

ECAP가공 하였으며 모든 시편은 ECAP 다이를 통과해서 나온 시편을 다시 다이 입구에서 통과 직전의 시편위치에서 길이방향으로 90도 회전하여 다이를 통과시키는 B 경로법을 적용하였다²⁾. 이는 경로 B가 고경각 결정립으로 이루어진 초미세 결정립을 만드는데 최적의 공정으로 알려져 있기 때문이다⁵⁾. 참고로 A 경로법은 다이를 통과해서 나온 시편을 통과전의 입구 위치에서 시편을 회전시키지 않고 그대로 다시 다이를 통과시키는 방법이며 C 경로법은 다이를 통과해 나온 시편을 180도 회전시켜 다이를 다시 통과시키는 방법이다²⁾. AZ31 Mg 합금 봉재를 10분간 ECAP 온도에서 유지한 후 미리 동일한 온도로 가열한 다이를 통과시켰다. 일반적으로 ECAP 온도는 낮을수록 결정립 크기가 작아진다. 그러므로 1차 및 2차 패스는 593K에서 실시하였으며 그 후 조직이 어느 정도 미세화한 후 3차 및 4차 ECAP 온도는 각각 523K, 473K에서 실시하였다.

ECAP으로 가공된 AZ31 Mg 합금의 경도 및 연신율을 평가하기 위하여 미소 경도 및 인장실험을 실시하였다. 비커스 미소 경도값은 길이방향과 수직인 면에 대하여 하중을 500그램, 시간을 10초간 가하여 측정하였다. 인장 시험편은 ECAP 가공한 봉재로부터 길이 방향과 시편의 게이지길이 방향이 평행하도록 가공하였으며 표점 거리는 20 mm, 직경은 4.76 mm, 그립부의 곡률 반경은 5 mm로 하였다. 인장 실험은 인장 시험기(Instron 8516)를 사용하여 상온에서 cross-head 속도를 5 mm/min으로 실시하였다. 인장 시험시 변형률을 측정하기 위하여 게이지 길이 12.7 mm의 extensometer를 부착하여 수행하였다.

ECAP 가공한 시편은 5 mm 두께로 절단하여 ECAP 가공한 길이방향과 수직인 면의 미세조직을 관찰하였다. 절단한 시편은 0.05 μm 의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 사용하여 연마하였으며, 10 ml 초산, 4.2 gr 피크린산, 10 ml 물, 70 ml 에탄올의 부식액을 사용하여 에칭을 하였다. 200개 이상의 결정립을 기록하여 평균 결정립 크기를 결정하였다. 광학 조직사진으로부터 결정립 크기 분포도를 결정하기 위하여 화상 해석 프로그램인 Matrox Inspector 2.2를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세 조직 관찰

Fig. 2(a)~(e)는 각각 AZ31 합금을 0 패스 (= unECAPed), 1, 2, 3, 4 패스 가공한 광학 조직사진을 나타낸 것이다. ECAP 가공한 후 미세 조직은 대체적으로 불균일하며 커다란 결정립이 3 패스까지는 그대로 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 4 패스 이후에는 미세조직이 거의 균일하고 등축성이며 평균 결정립 크기는 $2.5 \mu\text{m}$ 인 것으로 나타났다. 이는 ECAP 가공 중에 동적 재결정이 일어났거나 다음 패스를 위하여 ECAP 가공에 필요한 온도로 가열 중에 정적 재결정이 일어났음을 시사한다. ECAP 가공한 것과 가공하지 않은 합금의 평균 결정립 크기는 Table 1과 같다. 실험 결과 본 실험에 사용한 ECAP 기술은 AZ31 합금의 결정립의 미세립화에 효과적인 것으로 증명되었다. 그러나 ECAP 가공한 AZ31 합금의 결정립은 동일한 ECAP 가공 변형률을 적용한 다른 ECAP 가공한 알루미늄 합금의 결

정립 ($0.5 \sim 1 \mu\text{m}$)^{5, 6)}에 비하여 큰 것을 알 수 있다. 이는 부분적으로 ECAP 가공 온도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 예를 들어, AI의 경우 ECAP 온도는 통상적으로 473 K 이하로 선택한다^{5, 6)}. 본 실험의 경우 473 K와 523 K에서 표면에 균열현상이 없도록 ECAP을 시도하였으나 실패하여 이보다 높은 온도에서 가공하였다. Fig. 3 (a)~(d)는 화상 해석의 결과로 ECAP으로 1, 2, 3, 4 패스한 AZ31 합금의 결정립 분포를 각각 나타낸 것이다. Fig. 3(d)는 4 패스 후 재결정으로 결정립 분포가 균일함을 알 수 있다.

3.2 정적 어닐링 거동

고온에서 결정립 조직의 안정성을 ECAP으로 1-4 패스한 각각의 시편을 473~748 K까지의 온도 범위에서 30분간 가열하여 조사하였다. 정적 어닐링 효과는 주로 어닐링 온도에 좌우된다. Fig. 4는 결정립 크기 (d)와 어닐링 절대 온도 (T)와의 관계를 나타내었다. 결정립 성장 거동에 있어서 1, 2, 3 패

Fig. 2. Typical microstructures of (a) unECAPed, (b) 1-passed, (c) 2-passed, (d) 3-passed and (e) 4-passed AZ31 alloys.

Table 1. Average grain size of the unECAPed and ECAPed AZ31 alloys

Condition	unECAPed	1 passed	2 passed	3 passed	4 passed
Grain Size(μm)	48.3	8.1	6.3	4.3	2.5

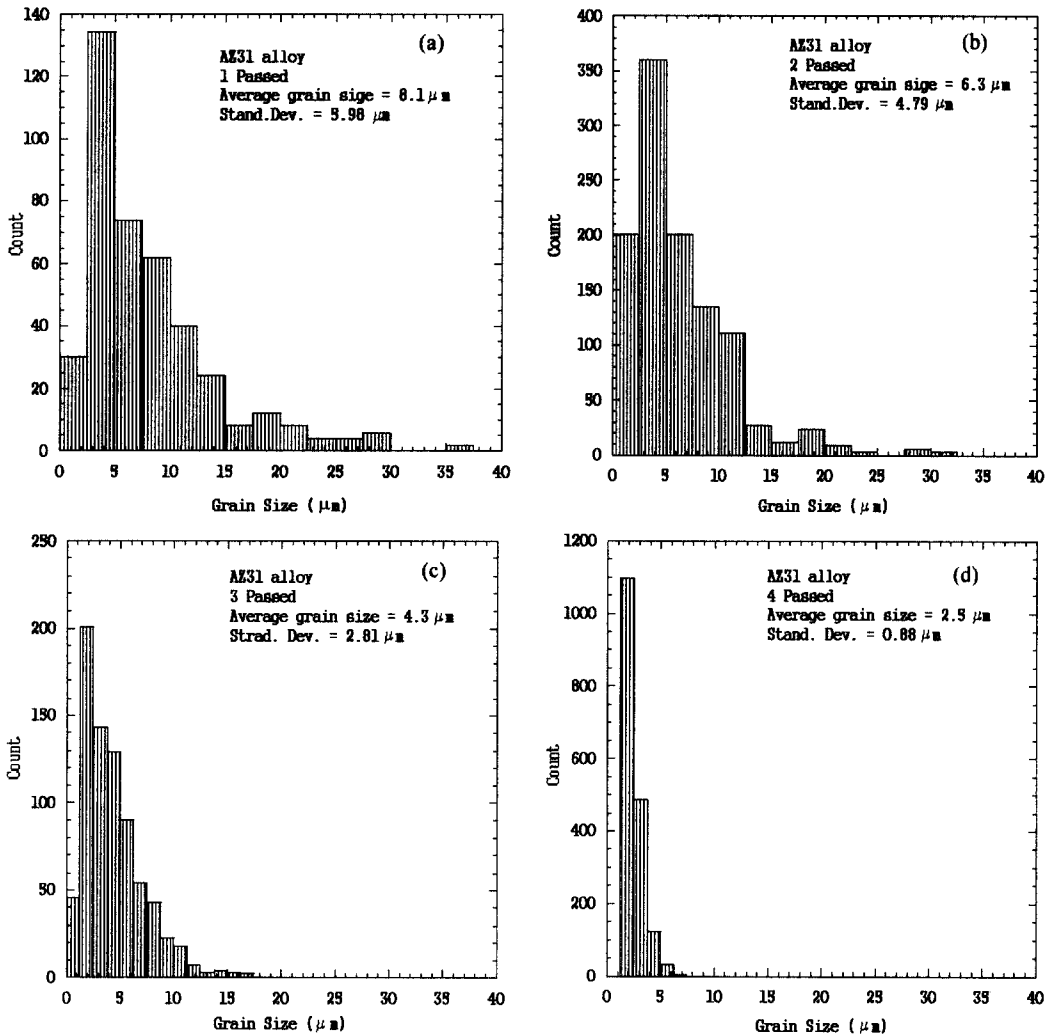


Fig. 3. Grain size distribution of (a) 1-passed, (b) 2-passed, (c) 3-passed and (d) 4-passed ECAPed AZ31 alloys.

스의 경우 온도가 증가하면서 점차적으로 결정립이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 4 패스의 경우 낮은 온도 구역(473~673 K)에서는 1, 2, 3 패스의 경우처럼 점차적으로 온도가 증가하나 높은 온도 구역(673~748 K)에서는 결정립 증가 속도가 급격히 증가하는 것으로 관찰되었다. 즉, 673 K 이상의 온도에서 4 패스 ECAP 가공한 초미세립 조직은 불안정하였다. 따라서 이 온도는 ECAP 가공한 초미세립 AZ31 합금의 소성 성형 공정의 상한선으로 판단된다. 그러나 만일 소성 가공중에 나타나는 동적 결정립 성장을 고려한다면 온도 상한선은 673 K 이하

가 될 것이다.

어닐링 중에 결정립이 성장하는 것을 파악하기 위하여 결정립 성장에 대한 활성화 에너지를 구하였다. 우선, 일정 온도 구간에서의 결정립 성장 거동은 다음과 같은 결정립 성장에 대한 일반적인 공식을 적용하여 구하였다.

$$d^n - d_0^n = K_0 t \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

여기서 d 는 주어진 어닐링 시간에서의 결정립 크기이며 d_0 는 초기 결정립 크기, t 는 어닐링 시간, Q 는 결정립 성장에 대한 활성화 에너지, R 은 가스 상수, T 는 어닐링 온도이며 n 은 2로 결정립 성장이

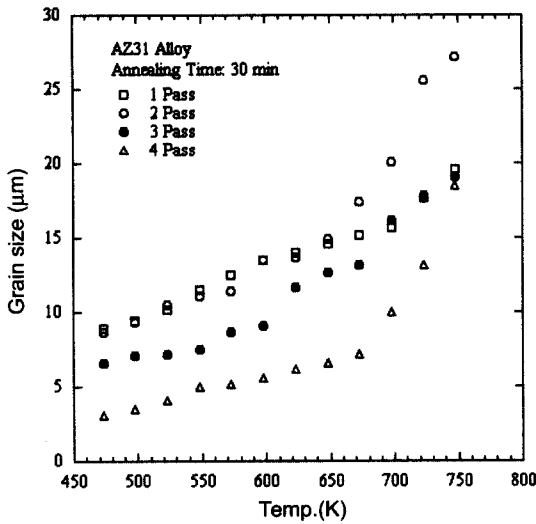


Fig. 4. Grain size against annealing temperature for annealing time of 30 min.

포물선 관계를 가지는 것으로 가정한다. 식(2)를 이용하여 동일한 시간에서 $(d^2 - d_0^2)$ 와 $(1/T)$ 의 그래프를 반 로그 형식으로 그린 후 이때 Q는 직선의 기울기가 $Q/2.3R$ 에 해당하는 사실을 이용하여 결정하였다. Fig. 5는 이와 같은 방법으로 작성한 그래프로서 여기서 초기 결정립 크기 d_0 는 Table 1의 초기 결정립 크기로 선택하였다. 본 합금의 경우 미세

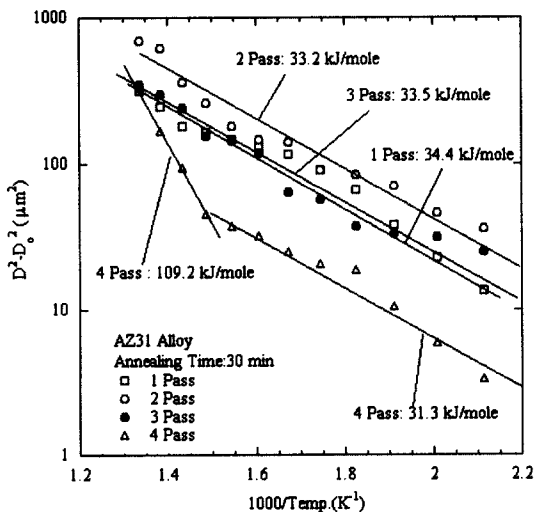


Fig. 5. Plot of $\log(d^2 - d_0^2)$ against $1/T$ for the estimation of the activation energy for grain growth of the ECAPed AZ31 during annealing.

조직은 균일하며 복합조직(dual phase) 형성의 증거는 없다. Fig. 5로부터 활성화 에너지 Q는 1, 2, 3 패스 시편의 경우 각각 34.4, 33.2, 33.5 kJ/mole로 거의 비슷한 값이며 이들 값의 평균은 33.7 kJ/mole이었다. 이와 같은 값은 순수 Mg의 자기확산 활성화 에너지($=135 \text{ kJ/mole}$)⁷나 결정립계 확산 활성화 에너지($=92 \text{ kJ/mole}$)⁸와 비교하여 매우 낮은 값이다. 그러나 4 패스의 경우 2개의 구간으로 구분되었다. 즉 낮은 온도 구간(273~673K)에서는 31.3 kJ/mole로서 1, 2, 3 패스에서의 활성화 에너지와 유사한 값을 나타냈으며, 높은 온도 구간(673~748K)에서는 109.2 kJ/mole로 나타났다.

Wang 등은 ECAP 가공한 초미세립 Al-Mg 합금의 연구에서 재결정이 일어나지 않았거나 재결정이 일어난 온도 영역에서 어닐링 중에 결정립 성장에 대한 활성화 에너지는 순수 알루미늄의 자기확산 활성화 에너지 Q_L 값의 약 0.2이며, 결정립계 확산 활성화 에너지 Q_{gb} 와 거의 근사하다고 발표하였다⁹. 본 연구에서는 1, 2, 3 패스 시편의 경우 473~773 K에서 이들 활성화 에너지의 평균은 33.7 kJ/mole로 Mg의 자기확산 활성화 에너지의 약 0.25 Q_L 에 해당한다. 앞서 3.1에서 서술한 바와 같이 3 패스 이후에 정적 혹은 동적 재결정이 일어났음을 시사하고 있어 3 패스까지는 대부분의 결정립계가 ECAP 가공한 직후 불평형 상태의 특성을 지니며 많은 외적 전위를 포함한 것으로 예상된다. 강소성 변형(severe plastic deformation)에 의한 결정립계의 불평형 상태는 약간의 소성 변형이 가해진 소재에 비하여 높은 원자 유동성을 가질 것이며 결과적으로 결정립 성장에 대한 활성화 에너지가 낮아진 것으로 판단된다. 그러나 4 패스의 경우 낮은 온도 구간(473~673 K)에서의 어닐링시 결정립 성장에 대한 활성화 에너지는 Mg의 자기확산 활성화 에너지의 약 0.23 Q_L 에 해당한다. 4 패스의 경우 673~773 K 온도구간에서의 활성화 에너지는 109.2 kJ/mole로서 0.81 Q_L 에 해당하며 1, 2, 3패스 경우보다 훨씬 큰 값으로 나타났다.

3.3 상온에서의 기계적 성질

Fig. 6은 ECAP 가공하지 않은 것(=0 패스)과 ECAP 가공한 AZ31 합금(1-4 패스)의 공칭 응력과

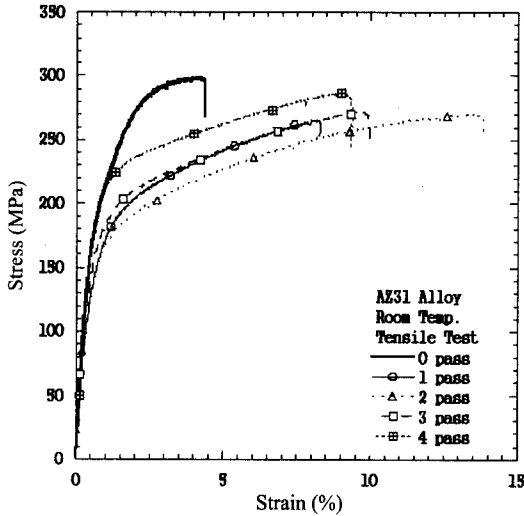


Fig. 6. Stress-strain curves for the unECAP and ECAP processed AZ31 alloys.

변형을 곡선을 나타낸 것이다. 항복강도(YS), 최대 인장강도(UTS), 연신율을 미소 경도값과 함께 Table 2에 요약하였다. 인장 및 경도시험 결과를 토대로 ECAP 가공한 합금의 항복강도는 ECAP 가공하지 않는 합금보다 낮으며, 반면에 ECAP 가공한 합금의 경도는 ECAP 가공하지 않는 합금의 경도보다 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 사실은 항복강도와 경도와의 상관관계를 갖는 다른 ECAP 가공한 AI 합금의 거동과는 일치하지 않는 것이다.

항복강도가 경도 실험 결과와 일치하지 않는 이유는 분명하지는 않다. 그러나 이러한 사실은 ECAP 공정중에 단계적으로 발생하는 집합조직(texture)의 천이로 설명할 수 있다. AZ31 합금의 각 결정립은 ECAP 가공중 우선배향(preferred orientation)을 갖

는 경향, 즉 집합조직이 형성된다. 상온에서 Mg은 기저면인 (0001)면에서 가장 조밀한 방향인 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 으로 1차 슬립이 일어난다. 순수 Mg이나 Mg 합금의 경우 기저면은 압출 후 압출방향과 평행하는 경향이 있다¹⁰. 이는 기저면에서의 슬립이 어려워지며 제한된 기저면 이외의 면에서의 슬립 활동으로 강도는 증가하게 된다. 김 등은 ECAP 가공한 AZ61 합금의 경우 ECAP 가공중에(0001) 기저면에서의 Schmid factor는 basal pole이 압출방향으로 약 45도 회전하여 기저면에서의 항복강도가 낮아진다는 것을 보고하였다¹¹. 따라서, 경도의 경우 결정립 미세화에 의한 강화 효과가 조직의 이방성에 의한 연화 효과보다 크다고 판단할 수 있으며, 항복강도의 경우는 경도와 반대로 조직의 이방성에 의한 연화 효과가 결정립 미세화에 의한 강화 효과보다 크다고 판단된다.

4. 결 론

상용 AZ31 Mg합금을 1, 2패스는 593 K에서 3, 4패스는 각각 523 K, 473 K에서 ECAP 가공하였다. ECAP 가공한 후 미세 조직은 대체적으로 불균일하며 커다란 결정립이 3 패스까지는 그대로 존재하였으나, 4 패스 후에는 미세조직이 거의 균일하며 등축정인 것으로 나타났으며 그 크기는 2.5 μm 이었다. 이것은 3 패스 이후에 ECAP 가공 중에 동적 재결정이 일어났거나 다음 패스를 위하여 ECAP 가공에 필요한 온도로 가열 중에 정적 재결정이 일어난 것으로 판단된다. 또한 1, 2, 3 패스 시편의 경우 473~773 K에서 이들 결정립 성장에 대한 활성화 에너지의 평균값은 33.7 kJ/mole로 Mg의 자기 확산 활성화 에너지의 약 0.25 Q_L 에 해당하여, 강소성 변형에 의한 결정립계의 불평형 상태로 높은 원자 유동성에 의해 활성화 에너지가 낮아진 것으로 판단된다. 그러나 4 패스의 경우 473~673 K에서의 활성화 에너지는 약 0.23 Q_L 이며 673~773 K 온도 구간에서의 활성화 에너지는 109.2 kJ/mole로서 0.81 Q_L 로 나타났다. 경도는 패스 수의 증가에 따라 증가하지만 항복강도는 경도와 반대로 조직의 이방성에 의한 연화 효과가 결정립 미세화에 의한 강화 효과보다 큰 관계로 패스 수가 증가하여도 지속적으

Table 2. Mechanical properties of unECAPed and ECAPed AZ31 alloys at room temperature

Condition	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)	Hardness (Hv)
unECAPed	298.2	182.5	4.3	44.5
1 passed	265.2	172.5	8.3	56.4
2 passed	270.3	167.5	13.8	57.2
3 passed	271.9	183.3	10.0	59.4
4 passed	286.6	215.3	9.4	64.1

로 증가하지 않는 것으로 나타났다.

후 기

이 논문은 에너지관리공단인 학술진흥사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Stalmann, W. Sebastian, H. Friedrich, S. Schumann and K. Drder: *Adv. Eng. Mat.*, 3 (2001) 969.
2. A. Yamashita, M. Furukawa, Z. Horita and T. G. Langdon: *Metal. Mat. Trans.*, 29A (1998) 2245.
3. D. H. Shin, W. J. Kim and W. Y. Choo: *Scripta Mater.*, 41 (1999) 259.
4. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, N. F. Kuzmina, Y. Li and T. G. Langdon: *Nanostruct. Mater.*, 12 (1999) 35.
5. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T.G. Langdon: *Acta Mater.*, 46 (1998) 3317.
6. J. Wang, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, R. Z. Valiev and F. G. Langdon: *Acta Mater.*, 44 (1996) 2973.
7. P. G. Shewman: *Trans. AIME*, 206 (1956) 918.
8. H. J. Frost and M. E. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford, (1982) 44.
9. J. Wang, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, R.Z. Valiev and F.G. Langdon: *Acta Mater.*, 44 (1996) 2973.
10. T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe and K. Higashi: *Scripta Mater.*, 45 (2001) 89.
11. W. J. Kim, C. W. An, Y. S. Kim and S. I. Hong: *Scripta Mater.*, 47 (2002) 39.