

시효 열처리 된 Al-Si-Mg-Cu-(Ti) 합금의 고온 열팽창 계수 변화

최 세 원[†]
한국생산기술연구원

Changes in High-temperature Coefficient of Thermal Expansion of Artificial Aging Heat-treated Al-Si-Mg-Cu-(Ti) Alloys

Se-Weon Choi[†]

Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Republic of Korea

Abstract The relationship between precipitation and coefficient of thermal expansion of Al-6%Si-0.4%Mg-0.9%Cu-(Ti) alloy (in wt.%) after various heat treatments were studied by the thermodynamic analyzer (TMA) and differential scanning calorimetry (DSC). Solution heat treatment of the alloy was carried out at 535°C for 6 h followed by water quenching, and the samples were artificially aged in the air at 180°C and 220°C for 5 h. The coefficient of thermal expansion (CTE) curve showed some residual strain and decreased with increasing aging temperature. The CTE curves changed sharply in the temperature range of 200°C to 400°C, and the corresponding peak shifted for the aged samples due to the change in the precipitation behavior of the secondary phase. These transformation peaks in the aged sample are related to the volume of the precipitation of the Si phase as determined by DSC analysis. The change in CTE is mainly caused by the precipitation of the Si phase in the Al-Si alloy, and the size of the change occurs simultaneously with the size of the precipitate.

(Received September 1, 2021; Revised September 9, 2021; Accepted September 15, 2021)

Key words : Al-Si-Mg-Cu alloy, Thermal expansion, Precipitation, Heat treatment, Thermomechanical analyze, Aging heat treatment

1. 서 론

알루미늄 합금의 온도가 증가하면 재료에 있는 원자의 열 진동이 커지고 인접한 원자 사이의 평균 거리가 증가한다. 일반적으로 주어진 방향에서 재료의 전체 길이 L 은 온도 T 가 증가함에 따라 커진다. 대부분의 자동차 엔진 부품은 현재 최대 350°C의 사용 온도에서 작동하고 있으며 디젤 엔진은 훨씬 더 높은 온도에서 작동한다[1, 2]. 이러한 사용 온도는 입자 균열과 같은 미세 구조 손상 과정을 촉진한다 [3, 4]. 예를 들어, Al-Si 합금의 피로는 주로 Si 상 또는 Al 매트릭스 주변의 미세 균열의 핵 생성 및 전파에 의해 유발된다[3]. Al 기지 내에서 Si의 분리도 발생하고, 미세 균열은 일반적으로 이러한 사이트에서 시작되어 전파된다. Chen et al.[4]는 고온 X선 회절에 의한 다성분 Al-Si 합금의 열 균열 형

성에 대한 열팽창 불일치의 영향을 조사하였다. 그들은 Al 기지와 Si 입자 사이의 큰 열팽창 불일치로 인해 모든 시험편에서 입자 균열이 발생했다고 보고하고 있다. 반복되는 가열 또는 냉각 동안 Al 기지와 석출물 사이의 열팽창 불일치로 인해 열응력이 발생할 수 있다. 주기적인 열 응력은 부품의 수명을 단축시키고 고장의 원인이 될 수 있다. 열팽창 불일치는 인공 시효 열처리 과정에서 2차 상의 석출로 인해 발생할 수도 있다. Kasprzak et al.[5]는 용체화 된 Al-7%Si-1%Cu-0.5%Mg 합금의 치수 변화가 팽창계 분석 동안 250°C와 350°C 사이에서 관찰되었다고 보고하고 있다. 그들은 이 치수 변화가 S상 (Al_2CuMg)의 석출과 관련이 있다고 보고하고 결론 짓고 있다. 또한 Chaudhury et al.[6]은 가열 속도가 다른 Al-Si-Mg 합금의 길이 변화를 조사했다. 그들은 재결정의 원동력을 제공하는 Al 상과 Si 입

[†]Corresponding author. E-mail : choisw@kitech.re.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Chemical composition (in wt.%) of the alloys used in the experimental work

	Al	Si	Mg	Cu	Fe	Ti	Sn	B
0C0T	Bal.	6.5	0.44	-	0.12	-	0.02	0.00043
0C1T	Bal.	6.4	0.44	-	0.11	0.1	0.02	0.00031
9C0T	Bal.	6.6	0.43	0.9	0.12	-	0.02	0.00031
9C2T	Bal.	6.3	0.44	0.9	0.11	0.2	0.02	0.0050
A10C	Bal.	-	-	1.0	0.04	-	-	0.00052

자 사이의 열적 불일치로 인해 열 응력이 발생했다고 보고하고 있다. 그러나 Al-Si-Mg-Cu 합금의 열팽창과 관련된 이전 연구들에서는 Al 기지와 석출 후 발생한 열팽창 계수의 변화 원인에 대해서는 언급하고 있지 않다[7]. 따라서 석출 거동의 변화가 Al-Si-Mg-Cu 합금의 열팽창 계수에 미치는 영향은 아직 완전히 밝혀지지 않고 있다. 자동차 엔진 부품으로 사용하기 위해서는 고온에서의 열팽창 계수의 변화가 작은 것이 바람직하며, 고온에서의 석출에 따른 열팽창계수의 변화에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 열역학적 분석기(TMA)와 열량계를 사용하여 시효 열처리 온도 변화에 따른 Al-Si-Mg-Cu 합금의 석출 거동이 열팽창계수 변화에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위해 사용된 합금은 Al-Si-Mg-Cu-(Ti) 합금으로 일반적인 상용 등급 A356 합금을 용융하여 시험편을 제조하였다. 순수 Cu(99.9 wt.%) 및 Al-5wt.%Ti-1wt.%B의 모합금을 용융물에 첨가하여 조성을 추가하였다. 시험편의 화학적 조성은 Table 1

Table 2. Heat treatment conditions in this study

	Holding Time	Temperature
Solution treatment	6 h	535°C
Quenching	10 min	80°C
Artificial Aging	5 h	180, 220°C

에 나타났다. 시험편의 용체화 처리는 535°C에서 6 시간 동안 유지시킨 후 80°C의 따뜻한 물에서 급냉하였다. 인공 시효 열처리는 대기 중에서 180~220°C의 온도에서 수행되었다. 열처리 조건은 Table 2에 나타났다. 열팽창계수 변화는 분해능이 0.125 nm인 열기계 분석기(Netzsch, TMA 402 F3)를 사용하여 측정하였다. 시험편 표면은 가공 노치 효과를 제거하기 위해 미세 연마하였다. 표준시험편은 인조 사파이어를 사용하였고, 시험편에 50 mN의 일정한 하중을 가하고 팽창 측정 Δl(T)을 25~500°C의 온도 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 수행하였다. 건조된 질소 가스(50 ml/min)를 사용하여 시험편을 산화로부터 보호하였고, 시험편을 용융 실리카 베이스에 놓고 표준 팽창 프로브를 사용하여 길이 변화를 측정하였다. TMA 기기의 교정은 온도 교정으로 구성된 ASTM 표준 방법 E831에 따라 수행되었다.

Table 3. Test conditions for the thermal properties

Test	Apparatus	Test condition	Specimen geometry	Comments
Dilatometry	Netzsch, TMA 402 F3	The test was performed with a constant load of 50 mN over a temp. range of 25–500°C	6 mm in dia. and 25 mm in height	
Differential scanning calorimetry	Netzsch, DSC 404	Scanning rate of 10°C/min under a protective N ₂ atmosphere	5.2 mm dia. and 1.5 mm thickness	ASTM E1269-11 Sapphire as a reference material The variability in the thermal measurements was less than ±5%

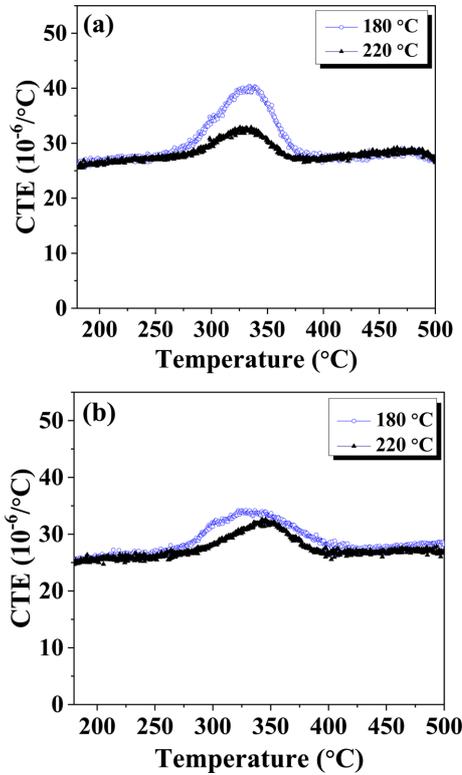


Fig. 1. Coefficient of thermal expansion curves of Al-Si-Cu-Mg-(Ti) alloys after aging treatment during isochronal heating from 25°C to 500°C in the following conditions: solution-treated, water quenched and aged for 5 h within temperatures that varied between 180°C and 220°C: (a) 9C0T, (b) 9C2T.

$\Delta L(T)$ 곡선의 수치 도함수를 수행하여 순시 선형 열 팽창 계수(CTE)를 같이 계산하였다. CTE 계산에 사용된 식은 식(1)에 나타내었다[8]. 열적 특성에 대한 석출의 영향은 시차 주사 열량계(DSC)를 사용하여 분석하였다. 시험편의 형상 및 자세한 측정 조건은 Table 3에 나타냈다.

$$CTE(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (1)$$

3. 실험결과

시효 열처리된 Al-6%Si-0.4%Mg-0.9%Cu-(Ti) 합금의 CTE 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 200~400°C 온도 범위에서 CTE 곡선의 피크가 관찰되었다. Cu가 없는 0C0T 및 0C1T 합금에서도 Fig. 2와 같이

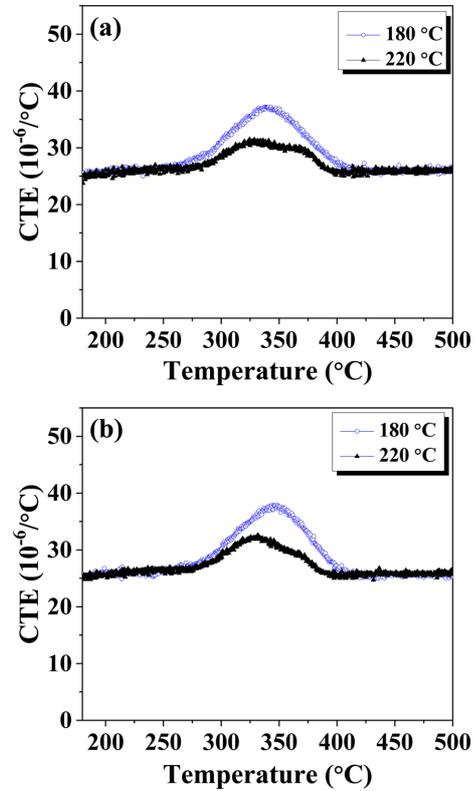


Fig. 2. Coefficient of thermal expansion curves of Al-Si-Cu-Mg-(Ti) alloys after aging treatment during isochronal heating from 25 to 500°C in the following conditions: solution-treated, water quenched and aged for 5 h within temperatures that varied between 180 and 220°C: (a) 0C0T, (b) 0C1T.

유사한 경향을 보였다. 하지만 순수 Al과 Si 첨가되지 않은 A10C에서는 Fig. 3과 같이 피크가 관찰되지 않았다.

고온에서 석출물의 종류를 알아보기 위해 9C0T 및 9C2T 합금에 대해 DSC 분석을 수행하였다. DSC는 고체 상태 반응을 특성화하고 석출 순서를 분석하는 데 유용하게 사용된다. Fig. 4은 용체화 처리 후 서로 다른 온도에서 인공 시효 처리 후 온도 상승 동안 Al-6%Si-0.4%Mg-0.9%Cu-(Ti) 합금의 일반적인 DSC 분석 결과를 보여준다. 발열 피크가 200~400°C 온도 범위에서 관찰되었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 180°C에서 시효 처리된 합금에서 3개의 발열 피크가 관찰되었다. 첫 번째 발열 피크 #1은 θ' -Al₂Cu 상의 석출에 해당한다[9]. 두 번째 발열 피크 #2는 β'' -Mg₂Si 상에서 β' -Mg₂Si 상으로의

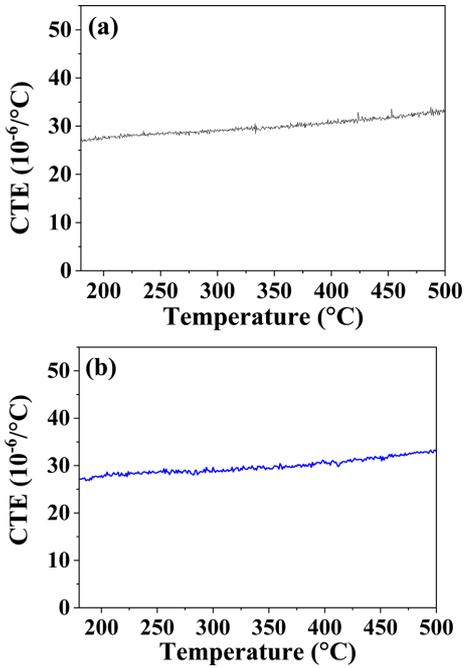


Fig. 3. Coefficient of thermal expansion curves of alloys aging treatment during isochronal heating from 25 to 500°C: (a) pure Al (99.8 wt.%), (b) Al-0.4%Mg-1%Cu alloy aged at 180°C for 5 h.

전이에 해당한다[10]. 시효처리 온도가 180°C에서 220°C로 증가하면 θ' -Al₂Cu 상의 석출 현상, β'' -Mg₂Si 상에서 β' -Mg₂Si 상으로의 전이는 시효 처리 동안 완료되어 발열 피크는 Si 상의 석출에 의한 #3 만 관찰되었다[11]. 열처리에 의한 이러한 석출 및 2차 상의 전이는 해당 온도 범위에서 CTE의 변화와 일치하였다.

Fig. 5에 각 시험편의 서로 다른 시효 처리 후 합금에서 얻은 CTE 곡선 변화를 나타냈다. Fig. 5(a)에서 255°C 부근의 피크 A(β'' -Mg₂Si 상의 피크)는 용체화 처리 직후의 Cu-free Al-6%Si-0.4%Mg 합금(0C0T 합금)에서 나타났다. 발열 피크 A'(β'' -Mg₂Si 상의 피크와 Q' 상의 피크)는 약 270°C에서 용체화 처리 된 9C0T 합금에 나타났다(Fig. 5(b)). 300°C 부근의 CTE 피크 B(Fig. 5(a)-(c))는 0C0T 합금 및 9C0T 합금에서도 관찰되었으며, 이는 β'' -Mg₂Si 상에서 β' -Mg₂Si 상으로의 전이에 해당한다 [12, 13]. 약 320°C의 CTE 피크 C(Fig. 5(a)-(d))는 Si 상의 석출에 해당한다[11]. Fig. 5의 CTE 곡선

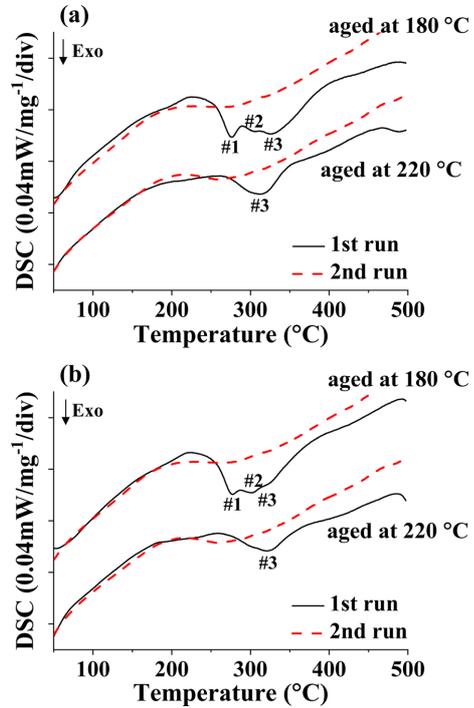


Fig. 4. DSC curves of Al-Si-Mg-Cu-(Ti) alloys after different aging treatment at 180 (upper curves) and 220°C (lower curves) for 5 h, respectively. The measurement was twice repeated: (1st run) heated at 10°C/min to 500°C, and cooled rapidly at 30°C/min; and (2nd run) re-heated at 10°C/min to 500°C, and cooled rapidly at 30°C/min: (a) 9C0T, (b) 9C2T.

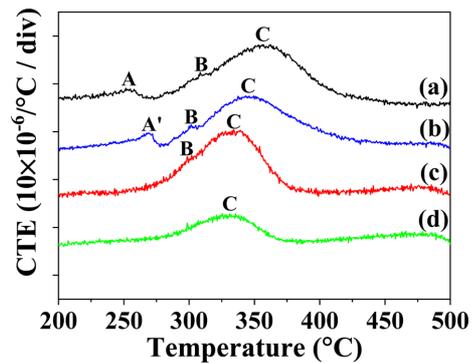


Fig. 5. Variation of the coefficient of thermal expansion curves in the 9C0T alloy after different heat treatment: (a) as-quenched Cu-free Al-6%Si-0.4%Mg alloy (0C0T), (b) as-quenched 9C0T alloy, (c) aged 9C0T alloy at 180°C, (d) aged 9C0T alloy at 220°C.

결과로부터 CTE 변화의 주요 원인은 Si 상의 석출임을 알 수 있다.

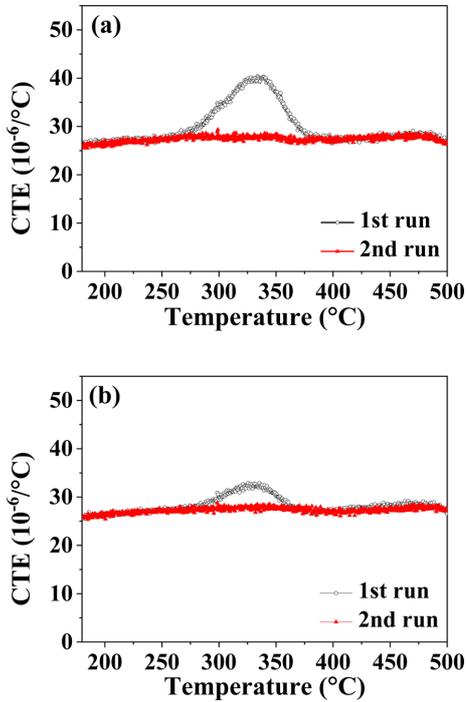


Fig. 6. Variation in the CTE of the different aging temperature during the first and second heating steps for 9C0T. The measurement was twice repeated: (1) heated at 10°C/min to 500°C, and cooled rapidly at 30°C/min; and (2) re-heated at 10°C/min to 500°C, and cooled rapidly at 30°C/min: (a) aged at 180°C, (b) aged at 220°C.

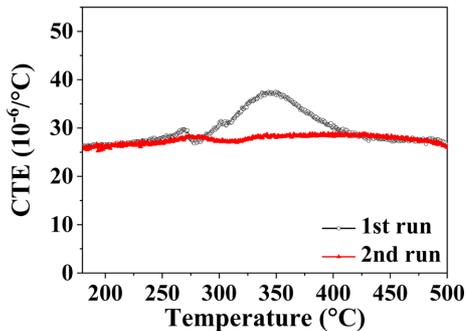


Fig. 7. Coefficient of thermal expansion curves of 9C0T alloy during isochronal heating from 25°C to 500°C in the following conditions: solution-treated for 6 h and water quenched.: (a) CTE curves of the as-quenched condition, (b) repeat measurement of 9C0T alloy.

25°C에서 최대 500°C까지 반복적으로 온도를 변화시켜 석출 완료 후 CTE 피크의 변화를 조사하였다. Fig. 6는 첫 번째와 두 번째 가열 주기 동안 시효

Table 4. The precipitate type and temperature at which the phase transition occurred

Precipitate type	DSC Peak temperature	CTE Peak temperature
β'' -Mg ₂ Si	-	255°C
β'' -Mg ₂ S + Q'	-	270°C
θ' -Al ₂ Cu	275°C	-
β'' -Mg ₂ Si → β' -Mg ₂ Si	307°C	300°C
Si	327°C	320°C

온도가 다른 9C0T 합금의 CTE 변화를 보여준다. CTE의 피크는 500°C까지 상승하는 첫번째 측정 동안 2차 상의 석출이 완료되었기 때문에 재가열 과정에서 관찰되지 않았다. Fig. 7과 같이 용체화 처리된 상태의 9C0T 합금에서도 유사한 경향이 나타났다. Table 4에 DSC와 CTE 피크가 발생된 온도 및 상전이 종류를 정리하였다.

4. 고찰

본 연구에서는 2차상의 석출이 열팽창계수에 미치는 영향을 조사하였다. 시효 석출 열처리와 관련된 가장 중요한 치수 변화는 석출물의 형성이다[14]. 석출된(다이아몬드 구조) Si의 원자 부피는 Al-기지내에 용해될 때보다 21.4% 더 크다고 알려져 있다[11, 15]. 시험편 온도 상승으로 인한 Si 상의 석출은 CTE의 증가에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 과학적, 산업적 중요성 때문에 Al 합금의 Si 석출에 대해 여러 유형의 연구가 수행되었다[11, 16-18]. Lasagni et al.[11]은 팽창계와 DSC를 사용하여 다양한 열처리 후 Al-1.7wt.% Si 합금에서 Si의 석출 동역학을 조사하였다. Al-1.7wt.%Si 합금의 시험편을 540°C에서 1시간 동안 용체화 처리한 후 T4 열처리를 하면 540°C에서 용해된 모든 1.2wt.%Si가 Al 기지내에 고용되고, 이후의 석출과정에서 해당 팽창이 0.25 vol.%(선팽창에서 ≈0.08%)에 도달할 수 있다고 보고하고 있다. 따라서 Si 석출물의 핵 생성 및 성장은 합금의 순수 Al보다 추가 팽창을 유발하고 Si 상의 용해로 인해 CTE가 감소하게 된다. Fig. 1와 2에서 볼 수 있듯이 상 변환이 발생하면 CTE 대 T 곡선에서 피크가 관찰된다. 모든 시험편에서 관찰되는 약 320°C에서의 CTE 피크는 시험편

의 온도가 상승하면서 추가적인 2차 상 석출이 발생하여 원래 상에 비해 팽창이 더 발생하였기 때문에 나타난 결과이다. 또한 시효 처리 온도가 높을수록 220°C에서 시효 된 시험편이 180°C에서 시효 된 시험편보다 시효과정에서 먼저 석출된 Si이 석출물이 더 많기 때문에 추가적인 석출로 인한 CTE 피크는 더 작게 관찰된다. Ti가 없는 합금(Fig. 1(a))과 비교하여, Ti 함량이 0에서 0.2 wt.%로 증가함에 따라 피크의 크기가 감소하였다(Fig. 1(b)). Fig. 3과 5의 CTE 곡선 결과로부터 CTE 변화의 주요 원인은 Si 상의 석출임을 알 수 있다. Si를 함유한 모든 시험편은 320°C 부근에서 동일하게 추가적인 CTE 피크가 나타났지만, 순수 Al 및 Si-free Al-0.4%Mg-1%Cu 합금은 추가적인 석출에 의한 CTE 피크가 관찰되지 않았다. CTE 측정 동안 보여지는 피크의 발생은 과포화 α 고용체에서 Si 석출에 의한 것임을 알 수 있다. 물리 야금학적 관점에서 시효 처리가 완료된 자동차 엔진 부품은 작동 온도 범위 내에서 후속 가열 및 냉각 주기 동안 더 이상의 석출이 발생하지 않아야 한다. 그러나 180~220°C 사이의 시효 열처리는 Si 상의 석출을 완료할 수 없어 작동 온도 범위에서 추가 석출로 인한 CTE 변화가 일어나고 부품 구성 요소의 치수적인 불안정한 상태를 유발할 수 있다.

Fig. 6는 반복 측정동안 시효 열처리 온도가 다른 9C0T 합금의 CTE 변화를 나타낸다. 시효 처리된 시험편에서도 시효 처리 중 Si 석출이 완료되지 않아 시험편의 온도가 상승하면 추가적인 Si 상의 석출이 발생하고 있다. 시효 열처리 후에도 잔류하고 있는 Si 상의 석출은 상온에서 500°C까지 등시성 가열 조건과정에서 완료되어, 두 번째 측정 사이클에서는 Si 상의 석출에 의한 CTE의 피크가 관찰되지 않았다. 용체화 처리 된 상태의 9C0T 합금도 첫 번째 측정 과정에서 Si 석출이 완료되었기 때문에 두 번째 측정에서는 피크가 나타나지 않았다(Fig. 7 참조). 예상대로 Fig. 4의 DSC 반복 측정 결과에서도 500°C까지 시험편 온도가 상승하는 동안 2차 상의 석출이 완료되었기 때문에 재 측정 과정에서는 석출에 의한 발열 피크가 관찰되지 않았다. Rooyen et al.[18] 은 액상의 급속 응고 및 고상을 고온에서 어닐링한 후 급냉한 합금의 열량 분석을 통해 Al-Si

합금에서 Si의 석출을 조사했다. 그들은 첫 번째 DSC 측정이 완료된 후 ($T=823\text{ K}$), 시험편이 실온으로 천천히 냉각되고(약 10 K/min의 냉각속도) 모든 Si가 석출된다고 보고하고 있다. 실온에서 Al에서 Si의 평형 고용도는 무시할 수 있으며, 따라서 두 번째 DSC 측정에서 발열 피크가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Fig. 4의 DSC 반복측정 결과와 잘 일치한다.

5. 결 론

본 연구에서는 다양한 열처리 온도에서 시효 처리된 Al-6%Si-0.4%Mg-0.9%Cu-(Ti) 합금에 대한 열팽창 계수(CTE)의 석출 의존적 변화를 조사하였다.

1. 합금의 경우 DSC를 통해 2차상의 석출을 확인하였으며, TMA에서 CTE 피크의 발생은 석출에 의해 발생하였다. 용체화 처리된 상태에서 합금의 TMA 및 DSC 분석 결과는 200~400°C 사이의 피크 발생은 Si 상의 석출이 주요한 원인임을 나타낸다.

2. Al-Si-Mg-(Cu) 합금을 자동차 엔진 부품으로 사용하는 경우, 고온 환경에서 사용되는 실제 제품에서는 시효 열처리 후 잔류 용질 Si의 석출로 인한 추가 팽창이 문제가 될 수 있다. 고온 환경에서 추가적인 팽창을 방지하기 위해서는 시효 처리 과정에서 Al 기지내에 용해된 Si 상을 충분히 석출시키는 것이 필요하다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 지역본부대표과제(과제번호 : JA210005) “스마트모빌리티 핵심 요소 기술 개발(2/6)”의 지원을 받았습니다.

References

1. C. Jeong : Mater. Trans. **53** (2012) 234-239.
2. M. Hamzwhei and M. Rashidi : Therm. Eng. Environ. **2006** (2006) 153-158.
3. H. Ye : J. Mater. Eng. Perform. **12** (2003) 288-297.
4. C. Chen and R. C. Thomson: Intermetallics. **18** (2010) 1750-1757.
5. W. Kasprzak, B. Shalchi, and M. Niewczas : J. Alloys Compd. **595** (2014) 67-79.

6. S. K. Chaudhury, V. Warke, S. Shankar, and D. Apelian : Metall. Mater. Trans. A. **42** (2011) 3160-3169.
7. C. Y. Jeong : Mater. Trans. **54** (2013) 588-594.
8. R. E. Smallman and R. J. Bishop : Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sixth, Butterworth-Heinemann, Oxford (1999).
9. A. Biswas, D. J. Siegel, and D. N. Seidman : Acta Mater. **75** (2014) 322-336.
10. E. Sjölander and S. Seifeddine : J. Mater. Process. Technol. **210** (2010) 1249-1259.
11. F. Lasagni, B. Mingler, M. Dumont, and H. P. Degischer : Mater. Sci. Eng. A. **480** (2008) 383-391.
12. R. X. Li, R. D. Li, Y. H. Zhao, L. Z. He, C. X. Li, H. R. Guan, and Z. Q. Hu : Mater. Lett. **58** (2004) 2096-2101.
13. E. Sjölander and S. Seifeddine : Mater. Sci. Eng. A. **528** (2011) 7402-7409.
14. Joseph R. Davis : Aluminum and Aluminum alloys, ASM International, Ohio (1993) 324.
15. P. van Mourik, T. H. de Keijser, and E. J. Mittemeijer : Scr. Metall. **21** (1987) 381-385.
16. F. Lasagni, M. Dumont, C. Salamida, J. A. Acuna, and H. P. Degischer : Int. J. Mater. Res. **100** (2009) 1005-1013.
17. N. Afify, A. Gaber, M. S. Mostafa, and G. Abbady : J. Alloys Compd. **462** (2008).
18. M. van Rooyen, and E. J. Mittemeijer : Metall. Trans. A. **20** (1989) 1207-1214.