

Al-Mg-Si합금의 페인트 베이킹 경화성에 미치는 예비시효 및 합금원소의 영향

진 선 화¹⁾, 최 일 동²⁾

The effect of pre-aging treatment and alloying elements on
the paint bake response in Al-Mg-Si alloy

Sun-Hwa Jin, Il-Dong Choi

ABSTRACT

Al-Mg-Si alloys are capable of providing a good combination of formability and paint bake hardening response. High strength of 6000 series alloys is reached by artificial aging. However, the holding time between solution heat treatment and artificial aging is usually unavoidable. The effects of natural aging on hardness and strength of artificial aged alloys are deleterious. Effects of pre-aging treatment and addition of Cu-In and Cu-Sn alloying elements on the aging behavior and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy during the paint bake cycle have been studied. By addition Cu-In and Cu-Sn the rate of natural aging greatly reduced over the first 700minutes of natural aging. These results are consistent with the fact that In and Sn trapping vacancies, thus slowing down the rate of diffusion of Mg and Si and hence reducing the rate of cluster hardening. By pre-aging treatment performed immediately after water quenching, the deleterious effect of clustering process during natural aging is inhibited.

1) 한국해양대학교 재료공학과 석사과정 재료공학 전공
2) 한국해양대학교 재료공학과 재료공학과 교수

1. 서 론

점차 심각해지는 환경 및 대기오염으로 인한 각종 공해방지에 대한 관심이 크게 고조되고 있는 가운데 미국은 지구 규모의 환경문제(이산화탄소가스 증가에 따른 오존층 파괴로 인한 지구 온난화 현상)를 배경으로 한 CAFE(Corporate Average Fuel Economy : 기업별 평균 연비 규제 - 1975년 12월 발효)연비규제 강화 법안을 제정하였다. 이 법안으로 세계 각국의 자동차 제조회사는 연비 향상 대책을 위해 많은 관심과 노력을 기울이고 있다. 일반적으로 연비를 향상시키기 위한 방안으로는 엔진 효율 향상, 설계에 따른 주행중의 공기 저항 감소, 차체 경량화 등을 들 수 있는데, 이 중 가장 효과적인 방법이 차체 경량화이다. 이러한 배경에서 자동차 경량화의 한 방법으로 자동차 부재에 알루미늄 합금 사용이 주목을 받고 있다. 알루미늄 합금은 기존의 자동차 소재인 강에 비하여 약 1/3의 비중을 갖고 있어 경량화 효과가 아주 크게 기대되는 소재이다.

자동차 차체용 알루미늄 합금으로 지금까지 여러 합금계가 개발되었는데 그 중에서도 알루미늄 6000계 합금이 주목을 받고 있다. 이 합금은 열처리가 가능함과 동시에 고강도, 고성형성 및 내식성이 요구되는 분야에서 중요하다. 알루미늄 6000계 합금의 고강도는 알루미늄 합금 판재의 제조공정 중 페인트 베이커리라는 인공시효로써 얻을 수 있다. 그러나 실제사용에 있어서 이러한 인공시효는 용체화처리 후 즉시 행해지지 못하며 대개 인공시효전 상온방치가 불가피하게 된다. 용체화처리 후 인공시효하기 전에 제품이 상온방치 될 경우 즉시 시효처리하는 경우보다 합금의 시효특성은 저하된다고 알려져 있다. 이처럼 용체화처리 후 인공시효하기 전 상온방치로 인한 자연시효가 합금의 경도 및 강도에 미치는 영향이 최근의 연구^{1, 2)}에서 주요관심사이다.

따라서, 본 연구에서는 자연시효의 영향을 억제시키기 위한 방법으로 공공과 결합력이 강한 합금 원소인 In 및 Sn을 Cu와 동시에 첨가하고, 용체화처리 후 수냉하여 자연시효시키기 전에 행하는 안정화 열처리법인 예비시효처리를 이용하여 Al-Mg-Si합금의 페인트 베이커 경화성을 높이하고자 하였으며, 공업적으로 이용가능한 안정화 열처리법인 예비시효 온도 및 시간설정에 대한 기초적 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조 및 열처리

본 실험에서 사용한 합금의 기본조성은 Al-0.95Mg-1.35Si-0.3Mn-0.1Zr(wt.%)으로 베이킹 경화성에 미치는 합금원소의 영향을 알아보기 위해 0.3%Cu와 0.1%In 또는 0.3%Cu와 0.1%Sn을 첨가하여 대기중의 전기로에서 용해, 주조하였다. Table 1은 이들 3합금에 대해 성분분석한 실제 화학적 조성을 나타낸 것으로 각각 A, B, C로 명기하였다. 주조된 잉곳은 530°C에서 20시간 동안 균질화처리하여 공냉하였고, 그 후 열간 및 냉간압연하여 두께 1mm의 판재로 만들었다. 냉간압연한 시편은 550°C의 염속중에서 30분 동안 용체화처리한 후 상온에서 수냉하였다. 페인트 베이킹처리시 합금의 시효경화성을 알아보기 위해 수냉한 시편의 일부를 180°C에서 인처리하여(T6) 시간에 따른 강도변화를 측정하였다. 용체화처리 후 제품이 상온방치 될 경우 베이킹 경화성에 미치는 자연시효의 영향을 조사하기 위해 1, 3주의 상온방치 후 다시 인공시효 처리하여 얻은 강도변화를 T6상태와 비교하였다. 그리고 용체화처리 후 수냉하여 즉시 90°C, 120°C, 150°C의 온도에서 30분, 1시간, 5시간 및 10시간 동안 예비시효한 후 다시 180°C에서 인공시효하는 2년 시효처리에 의해 얻은 강도변화를 T6상태와 비교함으로써 예비시효가 베이킹 경화성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 각 시효조건에 따른 강도값은 MXT 70 디지털 미소경도기를 사용하여 하중 100g, 부하시간 15초의 조건으로 7회 측정된 후 최대 및 최소값을 버리고 평균하여 구하였다.

Table 1. Chemical compositions of alloys.

(단위 : wt.%)

Alloy	Mg	Si	Mn	Zr	Cu	In	Sn	Al
A	1.01	1.27	0.26	0.10	-	-	-	bal.
B	1.04	1.35	0.27	0.09	0.22	0.10		bal.
C	0.98	1.34	0.26	0.10	0.23	-	0.13	bal.

합금의 기계적 성질을 조사하기 위해 상온 인장시험을 행하였다. 용체화처리 후 수냉한 뒤 150℃에서 5시간 예비시효 처리하고 다시 180℃에서 30분간 인공시효 한 시편에 대해 인장시험을 실시하여 베이크 경화성에 미치는 예비시효의 영향에 대해 알아보았고, 인공시효 이전에 상온방치될 경우 자연시효가 베이크 경화성에 미치는 영향에 대해서도 알아보았다. 이것의 결과를 종래의 열처리법에 의한, 즉 용체화처리 후 수냉한 뒤 상온방치 하여 인공시효 하였을 때 얻은 베이크 경화성과 비교하였다. 상온방치는 1주간 실시하였다. 인장시편은 Fig. 1과 같이 ASTM E-8M규격에 따라 subsize형태로 압연방향과 일치하도록 가공하였으며, 인장시험기(INSTRON Model 4200)에서 cross head speed 2.5mm/min의 조건으로 인장시험 하였고 연신율은 25 mm extensometer를 이용하여 측정하였다.

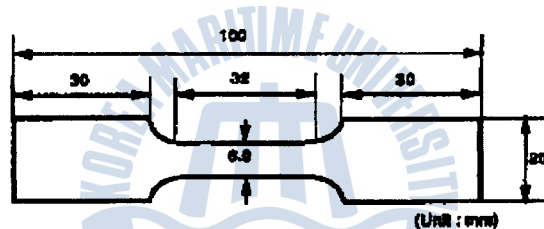


Fig. 1. Dimensions of tensile specimens.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 3합금에 대한 상온에서의 시효 경화 곡선을 나타낸 것이다. 3합금 모두 자연시효 시간이 증가할수록 경도값이 계속적으로 증가하였다. 합금원소를 첨가하지 않은 A합금의 경우 자연시효 시간에 따른 경도값이 느린 속도로 증가되는 반면 합금원소를 첨가한 B, C합금의 경우 자연시효시간 약 700분까지 빠른 속도로 증가하였다. 용체화처리 직후의 경도값에 있어서 합금 B, C가 합금 원소를 첨가하지 않은 A합금에 비해 약 ΔHv 값이 15 내지 20정도 낮은값을 나타내었고, 자연시효 시간 증가에 따른 경도값도 700분 이전까지는 합금 A에 비해 더 낮게 나타났다. 그러나 700분 이상의 자연시효 시간에서는 3합금 모두 거의 같은 경도값을 나타내었다. 시효경화 속도는 700분 이전보다 상대적으로 느렸지만 경도값은 계속해서 증가되었다

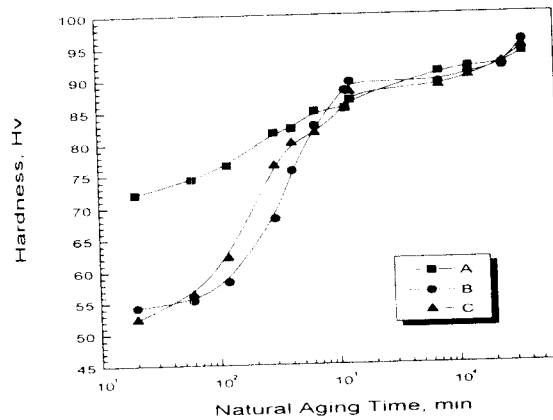
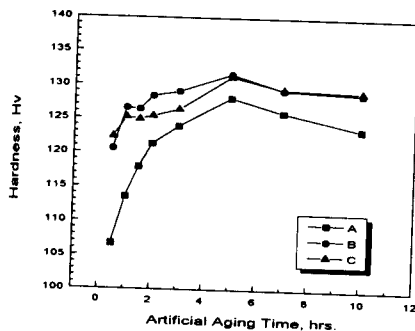


Fig. 2. Room temperature age hardening curve for A, B, and C alloys.

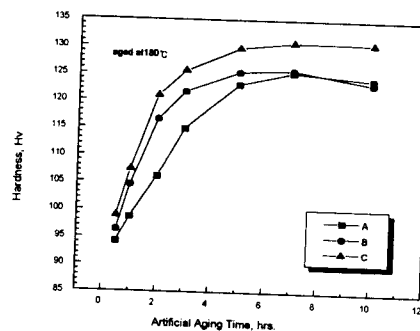
Fig. 3은 180°C에서 인공시효 처리한 시편의 경도값에 미치는 자연시효의 영향에 대해 나타낸 경도곡선이다. 용체화처리 후 수냉한 뒤 바로 180°C에서 시효하였을 경우 3합금 모두 시효시간 5시간에서 최대 경도가 나타났으며 최대 경도값은 각각 128.2Hv, 131.7Hv 및 131.3Hv로 합금원소를 첨가한 경우가 약간 더 높게 나타났다. 그러나 시효시간에 따른 경도값은 대체적으로 합금 B, C에서 더 높게 나타났고, 특히 초기 인공시효 조건인 180°C, 30분의 시효 경도값이 더 높게 나타난 것으로 보아 A합금에 비해 더 빨리 시효가 진행되었다고 판단된다. 인공시효하기 전에 상온방치 될 경우 3합금의 최대 경도값은 용체화처리 후 수냉하여 바로 시효시키는 경우 보다 더 낮아졌으나, In이나 Sn을 첨가한 합금 B, C의 경우 합금원소를 첨가하지 않은 합금 A에 비해 다소 높은 경도값을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 페인트 베이크처리 조건인 180°C, 30분의 경도값은 합금 A와 크게 차이 나지 않았다.

자동차 차체 관널용 합금에 대한 필수 요건 중의 하나는 합금이 페인트 베이크 처리되는 동안에 석출 경화되어야 한다는 점이다. 또한 이러한 경화는 인공시효하기 전 관널이 상온에서 보관되거나 성형되는 동안에는 발생하지 않아야 된다. 이처럼 인공시효 이전에 상온방치 될 경우 경화되지 않으면서 페인트 베이크 처리하는 동안에 강화상 석출에 의해 경화되기 위해서는 상온에서의 시효경화에 기여하는 크러스터 형성이나 G.P. zone형성을 억제하는 것이다. 그 이유는 이러한 크러스터나 G.P. zone은 퀴칭시 생긴 과포화 용질원자와 과잉공공이 결합하여 생성

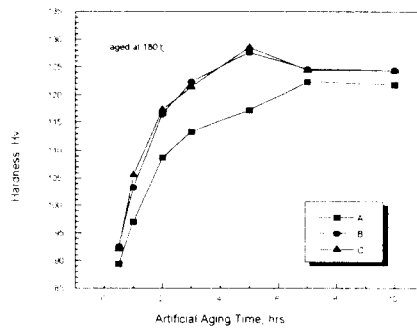
된 것으로 자연시효 동안에 계속적으로 용질원자나 과잉공공을 소모하여 생성되거나 성장하므로 오랜 상온방치에 후 인공시효 하더라도 시효경화성을 향상시키기 어렵기 때문이다. 이전의 보고³⁾에 의하면 용체화처리 후 즉시 수냉하여 자연시효시킬 경우 퀘칭시 생긴 과포화 Mg 및 Si용질원자들이 퀘칭시 생긴 과잉공공과 결합하여 자연시효되는 동안에 내부 규칙성을 갖지 않는 Mg 및 Si 크러스터를 형성하고 낮은 온도에서는 이들의 재고용이 어려워 페인트 베이킹처리 동안에 강화상 석출에 필요한 용질원자 및 공공농도를 감소시켜 합금의 베이킹 경화성을 저하시킨다고 하였다. Sn 및 In은 알루미늄 합금에서 공공과 강하게 결합하는 것으로 알려져 있으며, 공공과의 결합에너지 In>Sn>Si>Mg순으로 커진다고 보고되기도 한다.^{4, 5)} 이러한 관점에서 보면 In 및 Sn의 첨가가 유효하게 작용한 듯하다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 용체화처리 후 즉시 수냉하여 자연시효시킬 경우 In 및 Sn을 첨가한 B, C합금이 합금 원소를 첨가하지 않은 A합금에 비해 자연시효가 처음 약 700분까지 상당히 억제되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 In 및 Sn이 공공과 우선적으로 반응하여 Mg 및 Si의 확산속도를 느리게 함으로써 크러스터 형성을 억제시켜 준 것으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 700분 이상의 자연시효 시간에서는 3합금 모두 시효시간 증가에 따른 경도 차이는 거의 없어진다. 따라서 In 및 Sn 첨가로 인해 자연시효 초기에는 이러한 크러스터 형성을 억제시킬 수 있지만 Fig. 3의 결과에서도 알 수 있듯이 합금원소를 첨가한 경우라도 상온에서의 오랜 방치 후에는 크러스터 형성을 억제하지 못한다고 판단된다.



(a)



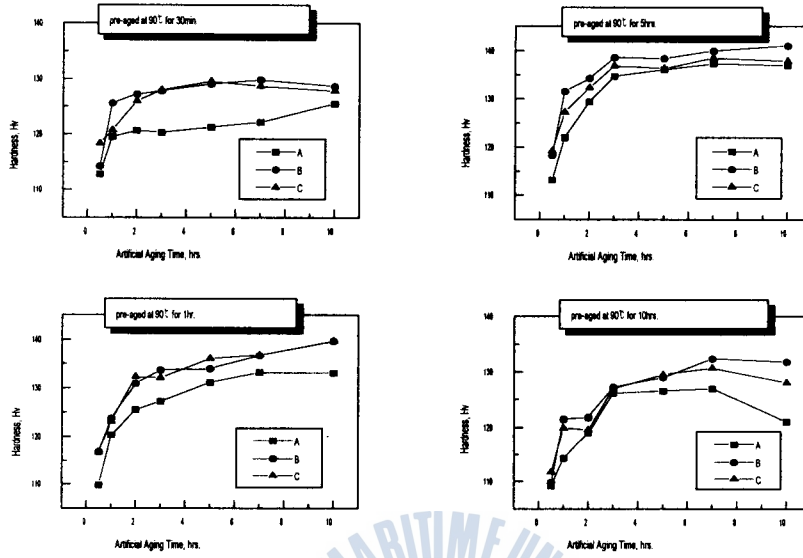
(b)



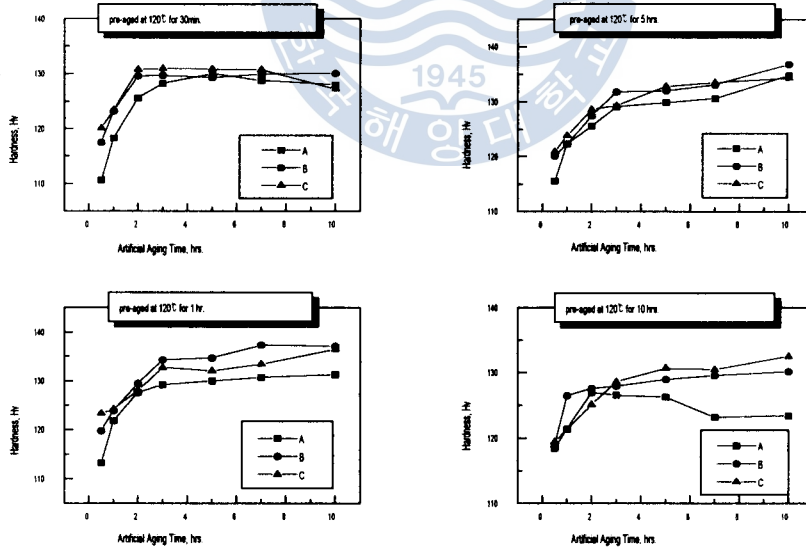
(c)

Fig. 3. Age hardening curves for A, B, and C alloys artificial aged at 180°C (a) immediately after quenching, after naturally aged at room temperature for (b) 1week and (b) 3weeks.

Fig. 4는 용체화처리 후 수냉한 시편에 대해 자연시효의 영향을 억제하기 위해 실시한 예비시효처리 후 다시 180°C로 인공시효함으로써 얻은 시효경화 곡선이다. 전체적으로 합금 A에 비해 합금 B, C의 경우가 180°C, 30분의 페인트 베이크처리 조건에서의 경도값이 약간 높게 나타났으며 인공시효 시간 30분 이상에서도 대체적으로 높은 경도값을 나타내었다. 그러나 그 차이는 크지 않았다. 예비시효 시간이 길어질수록 또한 예비시효 온도가 증가할수록 페인트 베이크처리 조건인 180°C, 30분에서의 경도값이 예비시효 했을때와 비교해 크게 높아지지 않음을 알 수 있으며 150°C에서 10시간 예비시효한 경우 다시 인공시효 하더라도 이러한 초기 시효조건에서 얻어지는 경도 상승효과는 없었다. 이처럼 10시간의 예비시효 시간으로는 인공시효에 의한 경도 상승효과가 그 이하의 시간에 비해 상대적으로 적거나 오히려 낮아지는 경향으로 보아 각각의 예비시효 온도에서 10시간 이상으로 예비시효하는 것은 적절하지 못한 조건임을 알 수 있다.



(a)



(b)

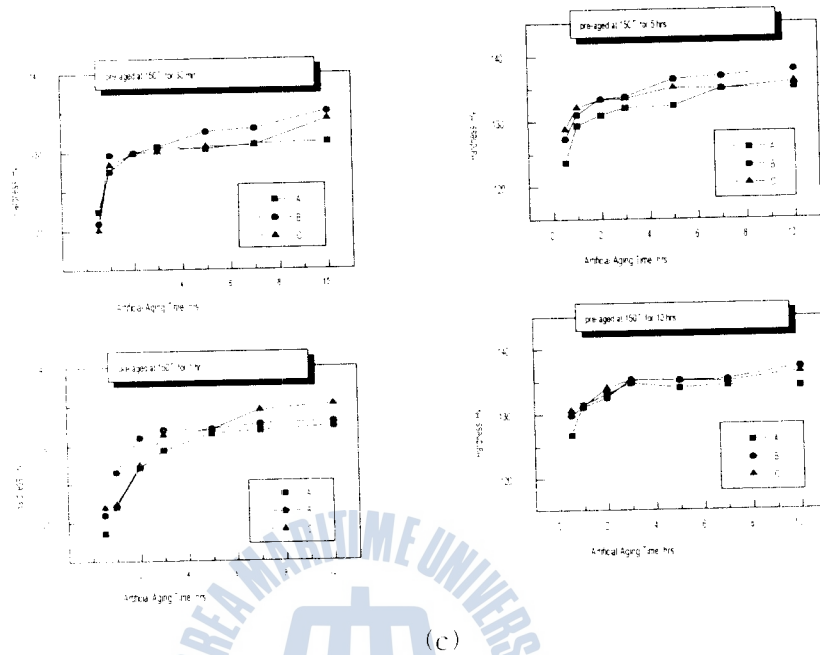
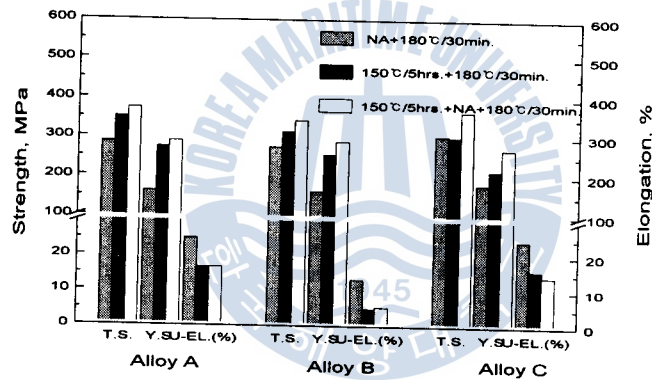


Fig. 4. Age hardening curve at 180°C for A, B and C alloys pre-aged (a) at 90°C, (b) at 120°C, (c) at 150°C.

Nes⁶⁾의 연구에 의하면 용체화처리 후 수냉하여 즉시 행한 몇 분의 예비시효 처리에 의해 자연시효동안에 일어날 수 있는 크러스터링(cluster)이 효과적으로 억제되어 인공시효시 석출경화상인 β'' 의 석출밀도를 높여 베이크 경화성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 본 실험에서도 용체화처리 후 수냉하여 즉시 행한 여러 가지 조건의 예비시효 처리에 의해 인공시효하기 전 상온방치 될 경우 일어날 수 있는 시효특성을 효과적으로 방지할 수 있음을 알 수 있었다. 이는 인공시효시 강화상 석출에 필요한 용질원자 및 공공 농도를 감소시키는 크러스터 및 G. P. zone형상이 예비시효처리에 의해 효과적으로 억제되어 베이크 경화성을 향상시킬 수 것으로 여기진다. 그러나 적정 예비시효 온도 및 시간 설정에 대해서는 더 자세한 실험이 이루어 질 필요가 있다고 생각된다.

Fig. 5는 예비시효 처리한 경우와 하지 않은 경우 인공시효 처리된 합금 A, B, C의 상온 인장특성에 미치는 자연시효의 영향에 대해 나타낸 것이다. 합금 종류에 관계없이 용체화처리 후 수냉한 뒤 예비시효하여 인공시효 처리하는 열처리법을 이용한 경우 예비시효한 합금은 종래의 열처리법의 자연시효한 합금과 비교해

인장강도 및 항복강도가 크게 높아졌음을 알 수 있다. 또한, 인공시효하기 전 상온방치가 불가피한 현 실정을 고려하여 예비시효처리 후 상온방치한 경우에도 상온방치 후 베이킹처리에 의한 인장강도 및 항복강도는 크게 높아졌다. 이는 종래의 열처리방법으로 시효처리된 경우보다도 항복강도에 있어서는 합금 A, B, C가 각각 129.1MPa, 127.2MPa 및 90MPa정도 더 높게 나타났고, 인장강도는 각각 87MPa, 67.8MPa 및 62.9MPa정도 더 높게 나타났다. 이처럼 용체화처리하여 수냉한 뒤 즉시 예비시효하게 되면 예비시효 후 상온방치 되더라도 인공시효 처리에 의해 높은 강도 증가를 얻을 수 있었는데 이는 예비시효 처리에 의해 자연시효 동안에 발생하는 크러스터형성이 효과적으로 억제된 것으로 판단된다.



※NA-naturally aged for 1 week.

Fig. 5. Comparison of tensile properties of A, B and C alloys aged at 180°C for 30minutes after pre-aged at 150°C for 5 hours.

4. 결 론

1. Al-0.95%Mg-1.35%Si-0.3%Mn-0.1%Zr(wt.%)합금에 Cu와 In, Cu와 Sn의 미량 합금원소 첨가는 용체화처리 후 수냉하여 상온방치 될 경우 생길 수 있는 크러스터(cluster)형성을 효과적으로 억제시켜 주었다. 이는 공공과 결합력이 강한 합금원소 첨가에 의해 용체화처리에 의해 생긴 과잉공공들이 이들 합금원소인

- In 및 Sn 원자와 우선적으로 결합하여 기지내에 과포화된 용질원자들의 확산속도를 늦춤으로써 자연시효 동안에 일어나는 크리스터 형성을 효과적으로 억제시켜준 것으로 판단된다.
- 용제화처리 후 수냉하여 90°C, 120°C 및 150°C에서 즉시 행한 예비시효처리에 의해 합금의 페인트 베이킹 경화성을 향상시킬 수 있었다. 그러나 각 예비시효 온도에 대해 10시간 이상 시효처리 할 경우 베이킹처리 하더라도 180°C, 30분에서의 시효경도값은 높아지지 않았다. 따라서 10시간 이상의 시간은 예비시효 시간으로 적절하지 못함을 알 수 있다. 합금의 페인트 베이킹 경화성을 높이기 위해 실시하는 예비시효처리에 대한 적정 온도 및 시간설정에 대해서는 아직까지 많은 실험이 이루어질 필요가 있다고 생각된다.
 - 용제화처리 후 수냉한 뒤 바로 예비시효 처리하여 인공시효 하게 될 경우 자연시효로 인해 저하될 수 있는 시효 경도 및 강도를 효과적으로 향상시킬 수 있었다. 이러한 예비시효처리 후에는 합금이 상온방치 되더라도 베이킹처리시 강도 저하는 발생하지 않았으며 오히려 예비시효처리 하지 않은 경우와 비교해 인장강도는 합금 A, B, C에 대해 각각 87MPa, 67.8MPa 및 62.9MPa 정도 상승되었고 항복강도는 각각 129.1MPa, 127.2MPa 및 90MPa 정도의 매우 높은 상승효과를 나타내었다. 이러한 결과는 예비시효 처리에 의해 크리스터나 G. P. zone형성없이 적절 석출경화상인 β'' 가 석출된 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

- M. Tamizifar, G. W. Lorimer : Proc. of the 3rd Inter. Conf. on Aluminum Alloys, L. Armberg, O. Lohne, E. Ness and N. Ryum eds., Trondhiem, Norway: SINTEF, 1 (1992) 220.
- D. W. Pashley, J. W. Rhodes, A. Sendorek : J. Inst. Met., 16 (1967) 51.
- L. Zhen, S. B. Kang and H. W. Kim : Met. Sci. Technol. accepted.
- 木村 宏 : 日本金屬學會會報, 5 (1966) 690.
- A. J. Perry, et al. : J. Inst. Metals, 96 (1968) 344.
- E. Nes : Acta Met., 20 (1972) 499.

