

논문 20-12-16

Al-0.11Fe계 합금에서의 Zr, Sc원소 미세첨가에 따른 연속주조재 및 압연재의 특성

The Effect of Zr Element on the Properties of Continuous Casting and Rolling Materials for Al - 0.11 wt.%Fe Alloy

김병걸¹, 김상수^{1,a}, 김성규², 김지상³, 김진한⁴
(Byung-geol Kim¹, Shang-shu Kim^{1,a}, Sung-kyu Kim², Ji-sang Kim³, and Jin-han Kim⁴)

Abstract

In order to develop non-heated STAI(super thermal resistant Aluminum alloy) for ampacity gain conductor, the systematic research was carried out. Especially, the effect of a very small amount of Zr, Sc element in EC grade Al ingot on mechanical and electrical properties was our priority. As a result, it was found that the strength and recrystallization temperature of designed alloy was gradually increased with Zr, Sc addition up to 0.3 wt.%. However, the electric conductivity showed no drastic change. The tensile strength and recrystallization temperature, 17.75~20.05 kgf/mm² and 420~520 °C, was obtained at 0.3 wt.% Zr, Sc addition, respectively. Particles of the Al₃Zr and Al₃Sc phase affected the ambient and elevated-temperature strength of the alloys.

Key Words : Zr, STAI, EC grade, Tensile strength, Recrystallization temperature, Electric conductivity

1. 서론

현재 국내는 대도시의 고밀도화와 함께 생활수준의 향상, 산업의 발전으로 전력수요가 매년 10% 가까이 급증하고 있다. 전력수요 증가에 대응하기 위해서 발전용량증대뿐만 아니라 발전소에서 사용치인 대도시나 공업단지 등에 증산된 전력을 원활히 공급하기 위한 송전선로의 용량증대가 요구되고 있다. 이런 이유로 우리나라의 한국전력은 90년대 후반부터 STACIR(Super Thermal-resistant Aluminum-alloy Conductors, Invar Reinforced)류 대용량 송전선을 부하가 급증한 지역에 설치하여

운영하고 있다. STAI을 적용한 STACIR전선은 동일 규격의 ACSR전선과 비교할 때, 약 두 배 가까이 송전용량을 증가시킬 수 있다. STAI은 내열성 향상원소로서 0.25~0.3 wt.%의 Zr원소를 첨가하여, 고온에서 장시간 열처리하여 수십~수백 nm 크기의 미세한 Al₃Zr 준안정상을 Al기지 내에 균일하게 석출시켜 고온에서도 결정입계의 이동을 억제함으로써 높은 내열특성을 달성하고 있다. Zr 원자의 원자반경은 16 nm로 Al의 14.3 nm에 비해 상당히 크고, 용점 또한 대단히 높기 때문에, 열처리 시 그 확산속도가 매우 느려, Al₃Zr 준안정상을 석출시키기 위해서는 450 °C의 고온에서 48시간 이상의 장시간 열처리가 필요하다. STAI은 에너지 다소비형 제품이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 STAI 제조 시, 첨가원소의 편석을 최소화하고, 석출상 형성을 위한 열처리공정이 필요하지 않는 비열처리형 STAI을 개발하는 것을 목적으로 한다. 열처리공정이 생략됨으로 인하여 제조효율의 증가와 더불어 제조단가가 약 30% 정도 하락이 예상된다.

1. 한국전기연구원 재료응용연구단
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 부경대학교 공과대학 재료공학부
3. KTC(주)
4. 부산울산지방중소기업청 시험연구지원팀
a. Corresponding Author : shangshu@hanmail.net
접수일자 : 2007. 9. 21
1차 심사 : 2007. 11. 23
심사완료 : 2007. 11. 24

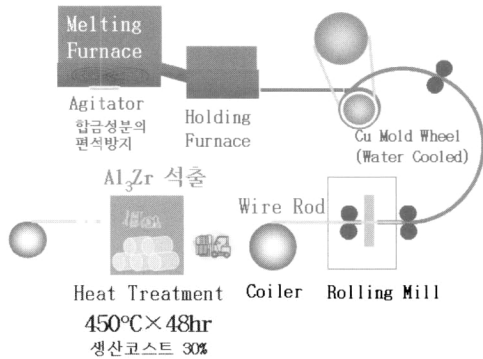


그림 1. 비열처리형 STAl합금 제조과정.
Fig. 1. Production process of STAl alloys.

표 1. EC Al grade의 화학조성.

Table 1. Composition of EC grade Al.

Al	Si	Fe	Ni	Zn	Ti	V	Ga	B	Na
99.84	0.04	0.11	0.006	0.001	<0.001	0.001	0.015	0.006	0.002

2. 실험

비열처리형 초내열 Al합금을 개발하기 위하여 99.8 %Al의 EC(Electrical Conduct) Al합금을 사용하였다. 그림 1에 STAl합금의 제조공정을 나타내었으며, 표 1에 EC Al의 화학조성을 나타내었다. Zr과 Sc을 최대 0.3 wt%까지 첨가하여 연속주조, 연속다단압연, 냉간압연 공정을 거쳐 시험편을 제조하여 기계적 특성, 내열성, 도전율을 측정하였다.

열간다단압연은 13pass로 압연하였다. 평균압연율은 20%정도이며 최종압연율은 약 93.4 %이다. 열간압연의 개시온도는 490 °C이며 각 단계별로 온도를 조절하였으며 종료온도는 280 °C가 되도록 하였다.

냉간가공은 열간가공을 한 후 상온에서 최종 가공율이 78.6 %로 가공하였다. 각 pass당 압연율은 20~25 %이다.

3. 결과 및 검토

3.1 주조온도

그림 2는 Al의 주조온도에 따른 편석과 재결정 온도를 나타내 것이다. Zr, Sc 등을 첨가하는 초내열 도체의 경우 불순물 용탕가스는 전기전도도의 저하 뿐아니라 신선과정에서의 단선의 원인이 되기

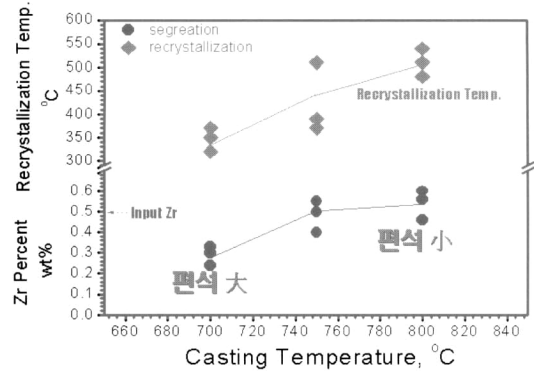


그림 2. 주조온도에 따른 편석과 재결정 온도.
Fig. 2. Recrystallization temperature and segregation of Zr in accordance with cast temperature.

때문에 첨가물의 편석에 유의하여야 한다. Zr의 함량을 0.5 %로 첨가하여 각 온도에서의 편석거동을 조사한 결과 740 °C 이하의 온도에서는 편석이 발생이 심화되었으며 이 온도이상에서는 거의 편석이 발생되지 않았다. 또한 재결정온도도 주조온도가 높을수록 높은 값을 나타내었다. 이는 용탕온도가 높을수록 Al에 Zr 등과 같이 첨가원소를 가능한 많이 강제 고용시켜 내열성과 재결정온도를 향상시키기 때문이다[4,5]. 그러나 주조온도가 너무 높으면 Al 산화물의 형성, 노벽 내화물의 혼입, 용탕의 유동성에 문제가 있으며, 740 °C 미만의 주조 온도에서는 조대한 정출물이 정출하여 Al matrix 내에서 Zr의 고용량이 충분하지 않아 후에 이루어지는 과정에서 석출하는 Zr량이 부족하여 내열성과 강도가 얻어지지 않았다. 최적의 주조온도는 740 °C로 주조하였다.

3.2 Cast bar의 제조

용해로에서 출탕된 용탕이 압연기에 들어가기 전까지의 공정에서 Al은 용융상태에서 응고하여 450 °C ~ 550 °C의 cast bar로 응고한다. 이 과정에서 전선용 도체의 기본적인 물성과 주조결함의 발생여부가 거의 결정되므로 세심한 관리가 필요한 공정이다. 응고속도는 냉각수의 양과, 냉각수 온도, mold ring의 회전속도, mold ring과 steel belt의 재질에 따른 열전도도, 용탕의 온도 등 여러 가지가 복합적으로 작용하고, 최종적으로 cast bar의 온도가 이들의 영향에 대한 결과로 나타난다. mold ring의 온도를 최대 550 °C로 유지하였으며

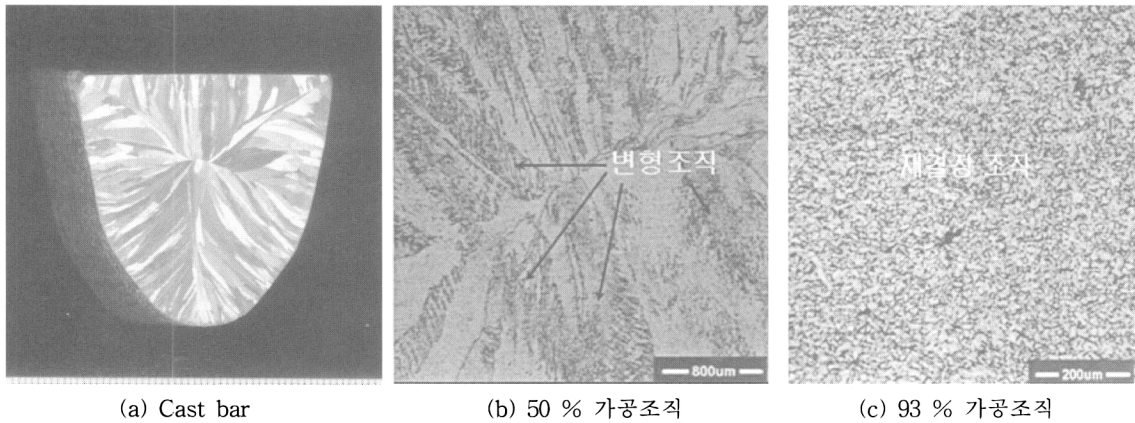


그림 3. 제조공정에 따른 조직변화.

Fig. 3. Microstructure of EC Al in accordance with process.

주조된 cast bar의 온도는 460 °C ~ 490 °C이다. cast bar의 온도가 과도히 낮을 때에는 다음과정인 연속다단압연에서 압착불량에 의한 균열의 위험성이 높아지고, cast bar의 온도가 과도히 높을 때에는 압연은 용이하나 cast bar의 중앙부에 미세 수축공의 발생의 위험이 높아진다. 미세수축공이 압연과정에서 압착되지 못하면 차후 신선과정에서 중앙부 단선의 원인이 된다.

3.3 연속다단압연

연속다단압연 roll은 13strand로서 각 roll의 압연비, 압연속도가 중요하고, 특히 압연유의 온도, 윤활제(emulsion)의 첨가량 등이 중요하다. 압연유의 온도는 cast bar의 압연시 냉각속도에 크게 영향을 주고, 압연유의 온도가 낮으면 균열의 원인이 되거나 압연된 직경 9.5 mm의 선이 낮은 전기전도도를 나타내나 인장강도는 증가한다. 연속다단압연시 시작온도는 약 490 °C이며 13pass를 거치며 각 단계별의 압연율은 평균적으로 25 %로 직경 9.5 mm로 권치기에 coiling될때의 온도는 250 °C ~ 290 °C를 나타내었다. 윤활제의 온도는 40 °C ~ 50 °C로 계면활성제를 사용한다. cast bar을 열간압연하는 것은 주조조직을 파괴하고 정출한 Zr, Sc, Fe등을 포함한 조대한 정출물을 분쇄하여 균일하고 미세하게 분포시켜 강도를 향상시킴과 동시에 신선후 처리에 있어서 Zr, Sc, Fe 등의 석출 site가 되는 전위를 증식시키기 위해서 이다. 열간가공온도를 550 °C이하에서 시작하여 350 °C이하에서 가공을 종료하는 이유는 열간가공 개시 온도가 550 °C를 초과하면 Zr, Sc, Fe 등의 강제 고용된 합금원소가 조대하게 석출되어 내열성과 강도

등의 특성향상에 기여하지 않는 현상이 발생되었으며 열간가공의 종료온도가 350 °C 이상에서는 Zr의 석출site가 되는 전위의 증식이 충분하지 않았다.

또한 열간 가공시 단면감소율을 92 %로 하였다. 이는 단면감소율이 80 %미만에서는 주조조직의 파괴, 조대한 정출물의 분쇄, 전위의 증식 등이 충분히 일어나지 않았기 때문이다.

3.4 EC Al합금의 특성

그림 3은 각 제조공정에 따른 미세조직 변화를 나타낸 것이다. 그림 3(a)의 cast bar는 응고방향을 따라 수직상 조직이 잘 발달되어 있었으며 중심부에서 수직상의 폭이 크며 표면부에서의 폭은 밀집되어 있다. 그림 3(b)는 연속다단압연공정과정 주의 조직으로 주조조직은 파괴되기 시작하여 변형조직으로 발달 형성되고 있었다. 그림 3(c)는 열간공정을 마친 후 조직사진으로 되어 주조조직은 모두 파괴되어 가공조직으로 변형되었다. 소성가공으로 축적되는 변형에너지에 의해 변형조직이 형성, 동정재결정이 일어난다. 즉 가공에 의해 다양한 슬립 시스템(slip system)에서 전위가 생성되어 밀도가 증가하며, 이후 결정립형태의 cell을 생성과 동적회복이 일어나 안정한 subgrain이 생성된다. 가공량이 커질수록 결정립이 등축으로 되는 동적재결정이 일어난다. 압연가공 방향으로는 가공 texture가 생성되었다[1-3].

합금에서 석출물은 cast bar의 중심부보다 표면부에서 더욱 미세하고 적게 형성되어 표면부의 재결정온도는 중심부보다 높은 반면에 전기저항측면에서는 중심부의 전기저항이 더 낮다[3,4].

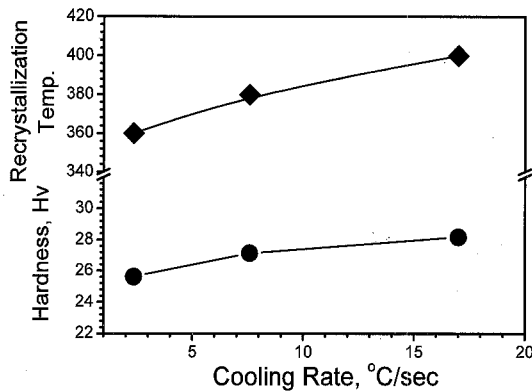


그림 4. 냉각속도에 의한 경도와 재결정온도의 변화.
Fig. 4. Hardness and recrystallization temperature by cooling rate.

그림 4는 냉각속도에 따른 경도와 재결정온도를 나타낸 것이다. 재결정 온도는 인장강도가 50 % 감소하는 온도로 결정하였다. 냉각속도에 따라 경도와 재결정온도는 다소 증가하였다. 냉각속도 2.36 °C/s에서 경도는 25.63 Hv이며 재결정온도는 360 °C, 냉각속도 17 °C/s에서 경도와 재결정온도는 28.2 Hv, 400 °C로 다소 증가하였다. 냉각속도가 클수록 조직이 치밀해지고 결정립이 미세화되어 경도와 재결정온도가 다소 증가하였다.

3.5 Al-0.11Fe-Zr합금의 특성

그림 5는 EC Al에 Zr원소 첨가량에 따른 인장강도와 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. EC Al의 인장강도는 16.6 kgf/mm²으로 전선용 Al합금의 강도기준을 만족하였다. Zr을 첨가하면 그림에 나타난 것처럼 강도는 점차적으로 증가하였으며, Al-0.3 wt%Zr합금의 인장강도는 17.85 kgf/mm²으로 상당히 높게 나타났다. 그러나 강도가 증가하면 전기전도도는 감소하게 된다. EC Al에 Zr을 약 0.3 wt% 첨가한 합금의 전기전도도는 60.72 %IACS에서 55.4 %IACS로 감소하였다. 이는 강도와 도전율은 반대되는 요소로 Zr의 첨가로 주조나 연속단압연 중에 Al₃Zr이 정출되므로 인해 강도는 증가하지만 전기전도도는 감소하게 된다[4-8].

EC Al Casting bar의 전기전도도는 63.0 %IACS에서 연속단압연과 냉간가공에 의해 60.7 %IACS로 가공에 의한 전기전도도는 2~3 %IACS 감소하였다. Al-0.3 %Zr합금의 경우 57.0 %IACS에서 가공에 의해 55.4 %IACS로 감소하였다. 이는 가공 중에 형성된 전위 등의 결함에 의해 증가된 것이다[6,7].

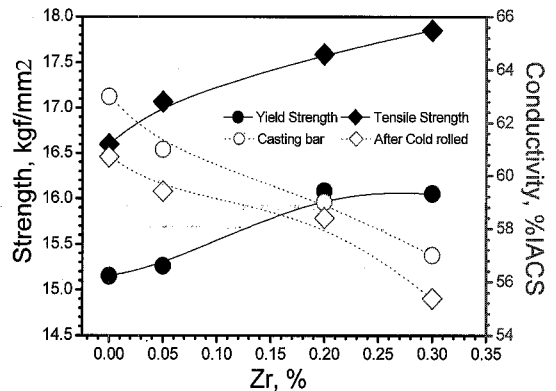


그림 5. Zr함량에 대한 강도, 전기전도도 변화.
Fig. 5. Strength and conductivity by added Zr.

표 2. Zr첨가에 의한 재결정온도 및 전기전도도.
Table 2. Conductivity and recrystallization temperature by added Zr.

조 성	재결정온도 °C	전기전도도 %IACS
EC Al	360	62.88
Al-0.05 wt%Zr	382	60.57
Al-0.2 wt%Zr	390	59.0
Al-0.3 wt%Zr	420	59.0

Zr함량에 따른 재결정온도를 표 2에 나타내었다. 재결정온도는 200 °C에서 500 °C까지 각 100 °C단위로 1시간 동안 열처리 후 상온 인장강도가 50 % 연화하는 온도로 결정하였다. Zr을 첨가할수록 고용강화와 시효석출 등에 의해 재결정온도는 증가하였다. EC Al합금의 재결정온도는 약 360 °C이며, 0.3 wt%Zr합금의 경우 약 420 °C로 증가하였다. 반대로 400 °C에서 한 시간 유지한 후 상온 전기전도도는 2~5 %IACS증가하였다. 이는 Zr, Fe을 포함한 Al₃Zr과 Al₃Fe정출물이 분쇄되어 균일하고 미세하게 분포됨과 동시에 열처리하는 동안 재료내부에 포획되어 있던 Zr과 Fe가 석출되었기 때문인 것으로 사료된다[4,5].

3.6 Al-0.11Fe-Sc합금의 특성

Sc은 1827 K의 높은 용융점을 가지며 비중은 3.02로 Fe, Cr, Mo과 같은 일반전이 원소보다 작다. Al에 대한 고용도가 매우 낮아 소량의 첨가로 현저한 Al합금의 시효경화효과를 얻을 수 있다.

Al-Sc 이원계 합금에서는 Al_3Sc 상이 석출 또는 정출하는데 이상들은 Al matrix내에 미세하게 분산되어 합금의 강도를 증가시킨다.

그림 6은 Al-0.11Fe합금에 Sc의 첨가량에 따른 인장강도와 도전율을 나타내었다. Zr첨가 거의 동일한 효과가 발생하였다. Sc을 약 0.2 % 첨가한 Al-0.11Fe-0.2Sc합금의 인장강도는 20.05 kgf/mm²으로 Zr을 0.2 % 첨가한 Al-0.11Fe-0.2Zr합금의 인장강도 17.59 kgf/mm²에 비하여 약 12 % 우수한 강도특성을 나타내었다. Sc첨가에 의한 강도효과는 Zr첨가에 얻어지는 것보다 우수하였다. Sc을 첨가한 합금에서는 주조상태에서 Al_3Sc 가 형성되며 이로 인해 주조상태에서부터 Zr을 첨가한 합금보다 더욱 미세해진다. 석출물을 확인한 결과 Al_3Sc 과 Al_3Fe 상이 단독으로 존재하였으며 주조상태에서는 결정립 또는 결정립계에 원형과 판상형으로 존재하고 있었으며 크기는 약 수십 nm에서 200 nm 정도이다. Al_3Sc 상과 Al_3Fe 상은 이후 연속다단압연공정과 같은 반복 시 파단 및 분쇄되어 미세하게 분산된다. 정출된 Al_3Sc 상과 Al_3Fe 상은 온갖 반복변형 시 전위 및 결정립계의 이동을 억제하는 역할을 하는 것을 관찰할 수 있다. 다시 말해서 Al-Fe 합금에 결정립 미세화 원소인 Sc을 합금 내에 첨가시키면 합금 내에서 Al_3Sc 와 Al_3Fe 과 같은 미세한 석출상들이 형성되며, 이들 석출상들이 가공시 형성되는 전위들의 이동을 억제시킴으로 동적회복보다는 동적재결정이 발생되어 미세한 결정립이 생성되며 추후 생성된 입계의 이동을 억제함으로써 열적안정성이 우수한 초미세립 구조를 나타낸다고 판단된다[6,8].

그림에 Sc첨가량과 도전율의 관계는 Zr첨가 효과와 거의 동일하였다. 0.05Sc첨가 합금의 전기전도도는 58.9 %IACS, 0.2Sc합금 전기전도도는 약 54.8 %IACS이다. Sc 첨가와 도전율관계는 거의 직선적으로 감소하며 그관계는 28.9 %IACS/wt%로 나타났다. 강도와 전기전도도는 반비례의 관계를 나타내고 있으며, 전선용 초내열 알루미늄합금도체로 사용되기 위해서는 인장강도 16.2 kgf/mm²과 도전율 60.0 %IACS를 만족하여야 한다. Sc을 첨가한 합금에서는 이러한 조건을 충족하기 위해서는 Sc첨가량이 0.02 wt% 이하이어야 한다.

Sc첨가에 의한 재결정온도와 내열성 효과는 Zr보다 우수하게 나타났다. 약 0.05Sc합금의 재결정온도와 내열성은 385 °C, 86 %이며 0.2Sc합금은 522 °C와 102.5 %로 증가하였다. 0.2Zr합금의 재결정온도보다 약 120 °C이상 높게 나타났다. 이때의 도전율은

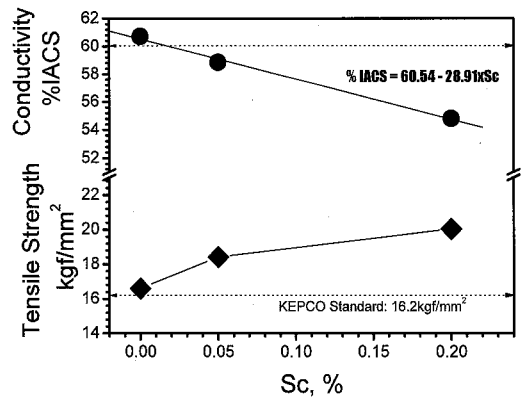


그림 6. Sc함량에 대한 강도, 전기전도도변화.

Fig. 6. Strength and conductivity by added Sc.

60.0 %IACS로 열처리에 의한 도전율의 증가는 Sc의 함량이 높을수록 크게 나타났다. 이는 파포화 고용되어 있던 Sc가 열처리로 인해 Al_3Sc 상으로 시효석출되었기 때문인 것으로 판단된다. 앞서 강도측면에서 언급한 효과에 의해 Zr보다는 Sc 첨가에 의해 우수한 고온열적안정성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 초내열 알루미늄(STAI) 제조 시, 열처리 공정이 생략되는 비열처리형 STAI개발에 있어 Zr과 Sc첨가에 따른 합금의 특성을 연구한 결과 다음과 같다.

1) 연속주조 시 주조 bar의 압연성과 주조결함 등을 고려한 최적의 조건은 mold ring의 온도를 최대 550 °C로 유지하였으며 주조된 cast bar의 온도는 460 °C ~ 490 °C이다.

2) 연속다단압연 시작온도는 약 490 °C이며 coiling 온도는 250 °C ~ 290 °C를 나타내었다. 열간가공 개시 온도가 550 °C를 초과하면 Zr의 강제 고용된 합금원소가 조대하게 석출되어 내열성과 강도 등의 특성향상에 기여하지 않는 현상이 발생되었으며 열간가공의 종료온도가 350 °C 이상에서는 Zr과 Sc의 석출site가 되는 전위의 증식이 충분하지 않았다.

3) EC Al합금의 인장강도와 재결정온도는 16.6 kgf/mm², 360 °C며 Zr과 Sc첨가에 따라 인장강도와 재결정온도는 고용강화, 석출 등에 의해 증가하였다. 약 0.3Zr 합금의 인장강도와 재결정온도는 17.75 kgf/mm², 420 °C로 상승하였다. 이는 Zr, Fe

을 포함한 Al_3Zr 과 Al_3Fe 정출물이 분쇄되어 균일하고 미세하게 분포에 의한 것으로 사료된다.

4) Sc을 약 0.2 % 첨가한 Al-0.11Fe-0.2Sc합금의 인장강도와 재결정온도 및 내열성은 20.05 kgf/mm², 522 °C와 102.5 %로 Zr합금에 비하여 우수한 고온특성을 나타내었다. Sc첨가에 의한 열적 효과는 Zr첨가에 얻어지는 것보다 우수하였다.

참고 문헌

- [1] 김상수, 김병걸, 박주환, "고강도저손실 가공용 전선 개발(I)-기계적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 18권, 12호, p. 1152, 2005.
- [2] 김상수, 김병걸, 박주환, "고강도저손실 가공용 전선 개발(I)-전기적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 18권, 12호, p. 1159, 2005.
- [3] 박종우, 임차용, "강소성 가공에 의한 고강도 나노벌크소재 제조기술", 재료마당, 16권, 5호, p. 10, 2003.
- [4] C. B. Fuller and D. N. Seidman, "Temporal evolution of nanostructure of Al(Sc, Zr) alloy: Part-II-coarsening of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precoatates", Acta Materialia, Vol. 53, p. 5415, 2005.
- [5] C. B. Fuller, D. N. Seidman, and D. C. Dunand, "Mechanical properties of Al(Sz, Zr) alloys at ambient and elevante temperatures", Acta Materialia, Vol. 51, p. 4803, 2003.
- [6] J. D. Robson, M. J. Jones, and P. B. Prangnell, "Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys", Acta Materialia, Vol. 51, p. 1453, 2003.
- [7] M. J. Jones and F. J. Humpherys, "Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al_3Sc on the recryatallization behaviour of deformed aluminum", Acta Materialia, Vol. 51, p. 2149, 2003.
- [8] H. Yamada, "Effect of precipitation treatment on the recrystallization temperature of Al-Zr and Al-Zr-Misch Metal alloy", J. of Japan Institute of Light Metals, Vol. 31, No. 1, p. 3, 1981.