

마그네슘합금의 반고상 가공 기술

임 창 동, 신 광 선

서울대학교 재료공학부, 항공재료연구센터

1. 서론

최근 들어 에너지 자원의 효율적 이용과 제품 생산의 효율성 및 제품 성능의 향상을 위하여 기존의 제조 공정을 대체할 새로운 제조 공정을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그중 가장 주목받고 있는 제조 공정으로 주조 공정과 열간 가공 공정을 결합한 반고상 가공 공정을 개발, 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 반고상 가공 공정은 완전 액상이나 고상에서 제품을 제조하는 기존의 제조 공정과는 달리 고상과 액상이 혼재되어 있는 합금 슬러리를 이용하여 제품을 제조하는 공정이다. 반고상 가공 공정은 합금 슬러리를 제조하는 방법에 따라 크게 반응고 가공 공정과 반응용 가공 공정으로 분류할 수 있다. 반응고 가공 공정은 합금이 응고하는 도중에 고액 공존 영역에서 기계적 또는 전자기적 교반을 행하여 성장하는 초정입자에 전단력을 인가함으로써 일반적인 주조 조직에서 관찰되는 수지상 조직 대신에 구형의 초정입자가 액상 내에 미세하고 균일하게 분산된 슬러리를 제조한 후 이를 직접 금형에 주입하여 제품을 성형하는 공정이다. 반응용 가공 공정은 교반법, 과열처리, 소성변형 등의 여러 가지 방법으로 제조한 원소재를 고액 공존 영역 내의 온도로 재가열한 후 제품을 성형하는 공정이다. 이러한 반고상 가공 공정은 기존의 주조, 단조, 압연, 압출 등의 공정과 비교하여 다음과 같은 특징을 갖는다.¹⁻³⁾

- 기존의 주조품에 비하여 표면품질이 양호하며, 수축관, 중심선 수축공 등의 결함이 감소된 우수한 품질의 제품을 제조할 수 있다.
- 단일성형공정으로 기공이 없는 열처리 가능한 제품을 제조할 수 있다.
- 정밀단조 및 기계가공을 시행하지 않고, 최종제품에 근접한 제품의 제조가 가능하다.
- 합금 슬러리는 액상과 고상이 공존한 상태이므로 가공시 균일한 변형이 용이하며, 응고 잠열의 방출에 따른 열충격을 감소시켜 장치의 수명을 연장시킬 수 있다.
- 대기와의 반응성이 큰 마그네슘합금의 발화 위험성을 감소시킬 수 있다.

마그네슘합금은 밀도가 1.81 g/cm^3 으로 상용 구조용 금속 재료 중 가장 가벼울 뿐만 아니라 비강도 및 비강성이 우수하고, 주조성 및 기계 가공성, 전기 및 열전도도, 충격·진동 흡수능이 탁월하여 자동차 및 전자 산업에 적용범위가 급속히 확대되고 있다. 특히, 철과의 반응성이 적고 응고범위가 넓어 반고상 가공 공정을 적용하기가 용이하다. 마그네슘합금 부품

의 경우 종래에는 다이캐스팅 공정에 의하여 제조된 부품이 대부분이었으나, 최근 들어 반고상 가공 공정을 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히, 마그네슘합금은 용융 상태에서 대기와의 강한 반응성 때문에 용탕 표면을 보호하기 위한 부가 설비가 요구된다. 그러나, 반고상 가공 공정의 경우 기존의 다이캐스팅 공정에 비하여 상대적으로 액상의 양이 적을 뿐만 아니라 조업 온도도 낮아 제조 공정상에 매우 큰 이점을 갖게 된다. 현재까지 실용화가 이루어진 마그네슘합금 반고상 가공 공정으로는 Dow Chemical Co.가 기존의 다이캐스팅 공정과 플라스틱 사출 성형 공정을 결합하여 개발한 틱소몰딩 공정(thixomolding process)이 있으며, 소형 자동차 부품 및 전자 제품의 생산에 적용되고 있다. 그러나, 마그네슘합금의 경쟁 재료인 알루미늄합금의 반고상 가공 공정에 대한 기초 연구 및 상업화 정도에 비하면 아직까지 체계적인 연구 개발이 이루어지지 않고 있는 상황이다. 본 논문에서는 현재까지 진행된 마그네슘합금 반고상 가공 공정의 기초 연구 및 상업화에 관한 연구 결과를 정리하고 향후 연구 개발 방향에 대하여 논의하고자 한다.

2. 미세조직

반응고 주조재는 일반적인 주조재에서 관찰되는 수지상 조직 대신에 구형에 가까운 미세한 초정입자가 기지 내에 고르게 분산되어 있는 미세조직을 나타낸다. 응고 초기에 형성되었던 수지상 조직은 고액 공존 영역에서의 기계적 또는 전자기적 교반에 의하여 별도의 결정립으로 분리되고, 이후 연속적인 교반에 의하여 구형에 가까운 초정입자로 성장하게 된다. 이와 같이 고액 공존 영역에서의 교반에 의하여 수지상 가지가 분리되는 기구에 대해서는 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직까지 명확한 기구는 제시되지 않고 있다. 수지상 가지로부터 분리된 입자는 교반에 의해 서로 합체되거나 또는 일련의 조대화 과정을 거쳐 성장하게 된다.

그림 1은 액상 영역으로부터 고액 공존 영역으로 200rpm의 교반속도로 교반을 행하면서 연속적으로 냉각한 후 15분간 등온교반한 후 수냉한 AZ91D 마그네슘합금 반응고 주조재의 미세조직을 교반온도에 따라 나타낸 것이다. 초정입자의 부피분율은 교반온도가 감소함에 따라 증가하였으며, 초정입자의 크기는 증가하였다. 이는 교반온도가 감소함에 따라 초정입자의 부피분율이 증가하여 초정입자간의 충돌기회가 증가함에 따라 초정입자간 합체에 의한 초정입자의 성장 가능성이 증가하기 때문이다.^{4,5)} 또한, 초정입자간 충돌에 의하여 초정입자는 보다 구형에 가까운 형상을 나타낸다. 고액 공존 영역에서의 교반시 초정입자간 충돌 현상은 초정입자 내에 형성되는 쌍정으로부터 간접적으로 확인할 수 있다. 일반적으로 충격 하중이 가해질 때 재료는 쌍정에 의한 변형을 받기 쉬우며, 초정 α -Mg는 쌍정에 의한 변형을 받기 쉬운 hcp 구조를 이루고 있다. 유영호 등은 기계적 교반법으로 제조한 AZ91D 마그네슘합금 반응고 주조재 내의 α -Mg 입자에 대한 투과전자현미경 관찰을 통해 초정입자 내의 쌍정 형성을 관찰하였으며, 이는 교반시 초정입자간의 충돌에 기인하는 것이라고 설명하였

다.⁶⁾

그림 2는 교반온도를 580℃로 일정하게 유지하면서 교반속도를 100rpm에서 400rpm으로 변화시키면서 제조한 AZ91D 마그네슘합금 반응고 주조재의 미세조직을 나타낸 것이다. 교반속도가 증가함에 따라 초정입자의 크기는 감소하였으며, 초정입자는 보다 구형에 가까운 형상을 나타내었다. 이는 교반속도가 증가함에 따라 초정입자에 인가되는 유효변형속도(effective shear rate)가 증가하였기 때문이다.

3. 기계적 특성

반응고 주조재의 미세조직은 일반적인 주조재에서 관찰되는 수지상 조직 대신에 구형에 가까운 연한 초정입자가 단단한 기지 내에 고르게 분산되어 있는 역복합재료(inverse composite material)와 유사한 미세조직을 나타낸다. 따라서, 반응고 주조재의 기계적 특성은 초정입자의 크기 및 부피분율에 큰 영향을 받는다. 반응고 주조재의 경도 및 인장강도는 초정입자의 분율 및 크기가 감소함에 따라 증가한다. 이러한 반응고 주조재의 기계적 특성의 변화는 변형된 혼합율(rule of mixture)을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{7~9)}

$$Hv = 69(1 - f_s) + [37 + 193d^{-1/2}]f_s \quad (1)$$

$$\sigma_{UTS} = 124(1 - f_s) + [72 + 547d^{-1/2}]f_s \quad (2)$$

여기서 f_s 는 초정입자의 부피분율이며, d 는 초정입자의 크기(μm)이고, Hv 는 Vickers경도 값, σ_{UTS} 는 인장강도(MPa)를 나타낸다.

그림 3은 실험적으로 측정된 Vickers경도 및 인장강도와 식 (1) 및 (2)에 의하여 예측한 값 사이의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 반응고 주조재의 경도 및 인장강도는 변형된 혼합율에 의하여 잘 예측됨을 알 수 있다.

4. 부식 특성

그림 4는 기계적 교반법으로 제조한 AZ91D 마그네슘합금 반응고 주조재의 정전위실험 결과를 교반속도 및 교반온도의 함수로 나타낸 것이다. 교반온도가 증가함에 따라 전류밀도, 즉 부식속도는 증가하지만 교반속도에 따라서는 부식속도에 큰 차이가 없었다. 표면에서 어느 정도 부식이 진행된 후에도 전류밀도의 급속한 감소는 나타나지 않는데 이는 AZ91D 합금의 주요 석출상인 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 상이 액상 용고 영역에서 연속적으로 분포하지 못하여 부식진행에 대하여 효과적인 장애물 역할을 하지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 5는 시효시간에 따른 반응고 주조재의 정전위실험 결과를 나타낸 것으로 중력 주조재와 비교하여 볼 때 4시간 시효처리한 경우 전류밀도는 약간 감소하였으나, 48시간 이상 시효처리한 경우에

는 전류밀도가 급속히 감소하였다. 침지시험을 행한 후 단면조직을 관찰하여 보면 초정고상 입자들이 응집되어 있는 영역과 액상이 응고하여 수지상 조직을 나타내는 영역에서의 부식공의 성장이 다른 양상을 나타내는 것을 알 수 있다. 초정고상입자가 응집한 영역에서는 석출물이 입자들의 경계를 따라 비교적 연속적으로 분포하고 있어 어느 정도 기지가 부식된 후에는 부식 진행속도가 감소하는 상태에 도달하게 된다. 그러나, 액상이 응고한 수지상 조직에서는 석출상이 불연속적인 분포를 하고 있어 부식공이 석출물을 피하여 지속적으로 성장할 수 있으므로 상대적으로 부식 진행에 대한 장애물 역할이 감소한다.^{8,9)}

5. 유변학적 특성

그림 6과 7은 AZ91D 합금과 AM50 합금에 대해서 각각의 고상율에서 전단변형율이 점성도에 미치는 영향을 나타낸 것이다.¹⁰⁾ 일반적으로 반응고 합금 슬러리의 점성은 $\eta = m(f_s) \cdot \gamma^{-n}$ 의 식을 만족시키며, 그림 6과 7에 나타낸 바와 같이 마그네슘합금의 경우도 같은 관계식에 의해 나타낼 수 있다. 여기서 η 는 점성도, m 은 고상율에 따라 결정되는 상수, γ 는 전단변형율(s^{-1}), 그리고 n 은 지수이다. 그림 6과 7에서 보면 고액 공존 상태에서 합금 슬러리의 점성은 전단변형율이 증가함에 따라 감소하는데 이와 같은 현상은 의가소성(pseudoplasticity)에 기인한다. 즉, 전단변형율이 낮으면 초정입자간의 합체가 진행되어 액상이 입자 사이에 포획되면서 겔보기 고상율을 증가시켜 점성이 증가하게 되고 전단변형율이 증가하면 입자간 합체 현상이 감소되어 슬러리의 유동이 증가함에 따라 점성이 감소하게 된다. 전단변형율이 충분히 증가하여 입자간 합체 현상이 발생하지 않으면 슬러리의 점성은 일정한 값으로 수렴하게 된다. 한편, 합금 슬러리의 점성은 전단변형율 뿐만 아니라 슬러리 내에 존재하는 초정입자의 고상율에도 의존하며, 이러한 고상율에 대한 합금 슬러리의 점성의 준도는 $\eta = a \cdot 10^{b \cdot f_s}$ 로 나타낼 수 있다. 그림 8과 9는 AZ91D 합금과 AM50 합금의 점성변화를 고상율의 함수로 나타낸 것이다. 고상율이 0.3 이상인 경우에는 연속 냉각의 경우나 등온교반의 경우 점성도의 변화가 거의 비슷하지만, 고상율이 0.3 이상인 경우에는 점성도의 차이가 커지게 된다. 이와 같은 불일치는 등온교반의 경우 점성도가 일정치에 도달하기 위한 임계시간이 존재하기 때문이며, 임계 시간은 고상율이 증가하거나 전단변형율이 감소할수록 증가하게 된다. 등온교반에 비하여 연속 냉각의 경우 정상상태에 도달하기 위한 시간이 부족하여 등온 교반한 경우에 비하여 높은 점성을 나타내며, 이러한 경향은 고상율이 증가함에 따라 증가한다.

6. 가공 공정

반응용 가공 공정을 이용한 제품 제조의 기초 연구와 상업화 연구가 체계적으로 진행되고 있는 알루미늄합금에 비하여 마그네슘합금 반고상 가공 공정의 상업화에 대한 연구는 매

우 미미한 상황이며, Dow Chemical Co.에서 개발한 텍소몰딩 공정(thixomolding process)에 의하여 일부 소형 제품의 제조가 이루어지고 있다. 텍소몰딩 공정은 금속 제품 제조에 적용되는 다이캐스팅 공정과 플라스틱 제품 제조에 적용되는 사출 성형 공정을 조합한 반고상 가공 공정으로 그림 10에 나타낸 바와 같이 칩(chip) 형태로 가공한 합금을 고액 공존 영역으로 가열하는 동안 고속, 고온의 스크류와 배럴을 이용하여 전단력을 인가하여 구형의 고상 입자가 액상 내에 혼재된 슬러리를 제조한 후 제품을 성형하는 공정으로 다음과 같은 특징을 가진다.¹¹⁻¹⁴⁾

- 합금의 용해 및 용융 상태의 금속을 취급하기 위한 설비 투자가 필요하지 않다.
- 일반 다이캐스팅 공정에 비하여 작업이 간단하고 안전하다.
- 반응용 상태에서 제품의 성형이 이루어지므로 응고 수축이 적어 정형 성형(near-net shape forming)이 가능하다.
- 슬러리 충전시 와류 발생이 적어 기체의 혼입에 의한 기공 발생이 적다.
- 제품 내에 기공이 적어 기계적 특성 향상을 위한 열처리가 가능하다.

그러나, 텍소몰딩 공정의 경우 초기 설비 투자 및 원소재 가격이 비싸고, 제품 품질이 균일하지 못할 뿐 아니라, 대형 부품에 제조에는 적합하지 못하다. 따라서, 최근에는 알루미늄 합금에 적용되고 있는 반응용 가공 공정을 마그네슘합금에 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 교반법을 이용한 슬러리 제조 공정과 기존의 다이캐스팅 공정을 결합한 반응용 가공 공정을 개발하기 위한 연구도 진행되고 있다.

7. 결론

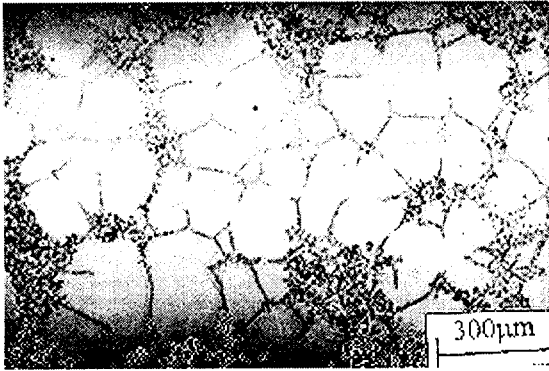
마그네슘합금 반고상 가공 공정은 기존의 다이캐스팅법을 대체할 새로운 제품 제조 공정으로 최근 연구 개발이 활발하게 진행되고 있는 제조 공정이다. 반고상 상태에서의 미세조직 형성에 대해서는 비교적 많은 연구가 진행되었으나, 반고상 합금 슬러리의 점성 거동 및 성형 공정, 그리고 반고상 성형 제품의 특성 평가에 대한 연구는 매우 미미한 상황이다. 표 1은 향후 마그네슘합금 반고상 가공 기술의 상업화를 위하여 요구되는 연구 분야를 나타낸 것이다. 주요 분야로는 반고상 성형에 적합한 미세조직 제어, 반고상 합금 슬러리의 변형 거동, 반고상 성형 공정의 모델링, 반고상 성형 제품의 특성 평가 및 적용 합금의 다양화 등을 들 수 있다. 최근 경량 소재로서 마그네슘합금에 대한 관심이 크게 증가하였고, 그 동안의 연구 결과에 비추어 볼 때, 향후 표 1에 제시된 예와 같은 분야에서 활발한 개발 연구가 집중적으로 이루어질 경우 마그네슘합금의 반고상 가공 기술은 본격적인 부품제조를 위한 생산 공정으로 자리잡을 수 있게 될 것이다.¹⁵⁾

8. 참고문헌

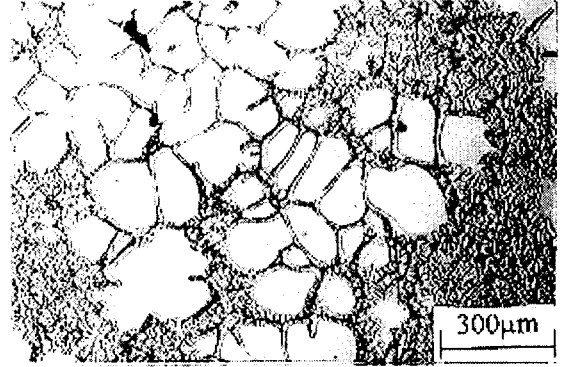
1. M. C. Flemings : Metall. Trans. A, 22A (1991) 957.
2. 김도향, 한요섭, 이호인 : 구조, 12 (1992) 108.
3. D. H. Kirkwood : Inter. Mat. Reviews, 39 (1994) 173.
4. C. D. Yim, C. S. Kang and K. S. Shin : Proc. of the Second Pacific Rim Int. Conf. on Advanced Materials and Processing, K. S. Shin, J. K. Yoon and S. J. Kim (Eds.), The Korea Institute of Metals and Materials, Kyongju, Korea (1995) 2269.
5. A. Tisser, D. Apelian and G. Regazzoni : J. of Mat. Sci., 25 (1990) 1184.
6. 류영호, 김도향 : 대한금속학회지, 33 (1995) 437.
7. 임창동, 장민용, 신광선, 이형규, 최성철 ; 대한금속학회회보, 10 (1997) 795.
8. C. D. Yim, K. S. Shin, I. H. Lee, H. G. Lee and D. H. Kim : Proc. of the 1998 Korea-Germany Technomart for Automotive Technologies, Busan-Kyongnam Automotive Technocenter, Busan, Korea (1998) 223.
9. K. S. Shin, Y. G. Na, C. D. Yim, S.C. Park and D. H. Kim : Proc. of Korea-China Symp. on Rare Earth Materials, Transportation Materials, Semiconductors, and Characterization, Korea-China Advanced Materials Cooperation Center, Cheju, Korea (1999) 391.
10. D. Ghosh, R. Fan and C. VanSchilt : Proc. of the Third Int. Conf. on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, M. Kiuchi (ed.), Institute of Industrial Science, Tokyo, Japan (1994) 85.
11. R. F. Decker, N. B. Bradley and P. S. Frederick : Proc. of the First Int. Conf. on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, Regie Renault Vielle Montagne-France, Sophia-Antipolis, France (1990) 28.
12. L. Pasternak, R. Carnahan, R. R. Decker and R. Kilbert : Proc. of the Second Int. Conf. on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, S. B. Brown and M. C. Flemings (eds.), MIT, Cambridge, U. S. A. (1992) 159.
13. R. D. Carnahan : Proc. of the Third Int. Conf. on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, M. Kiuchi (ed.), Institute of Industrial Science, Tokyo, Japan (1994) 65.
14. R. F. Decker, R. D. Carnahan, R. Vining and E. Eldener : Proc. of the 4th Int. Conf. on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, D. H. Kirkwood and P. Kapranos (eds.), University of Sheffield, Sheffield, U. K. (1996) 221.
15. 김도향 : 대한금속학회회보, 10 (1997) 175.

표 1. 마그네슘합금 반고상 가공 기술의 향후 기초 연구 분야.

연구 분야	세부 사항
미세조직 제어	합금 원소 첨가에 의한 초정입자 미세화 미세조직 형성 기구 규명 미세 결정립 빌렛 제조
반고상 슬러리 변형거동	반응고 합금 슬러리의 점성 거동 규명 재가열 빌렛의 변형 저항 규명 반고상 성형시 금형 내 반고상 합금 유동 규명 반고상 성형의 constitutive 모델링
반고상 성형 공정 모델링	슬러리 내 고상/액상 상호작용 기구 반고상 합금 성형시 constitutive simulation 고상율 제어 및 simulation
반고상 가공 제품의 특성 평가	반고상 가공 제품의 특성 database 구축 공정조건 및 미세조직과 특성과의 상관관계 규명
적용 합금 다양화	첨가원소에 따른 고액공존 영역 변화 AM, AS계 합금에의 적용 가공용 마그네슘합금에의 적용



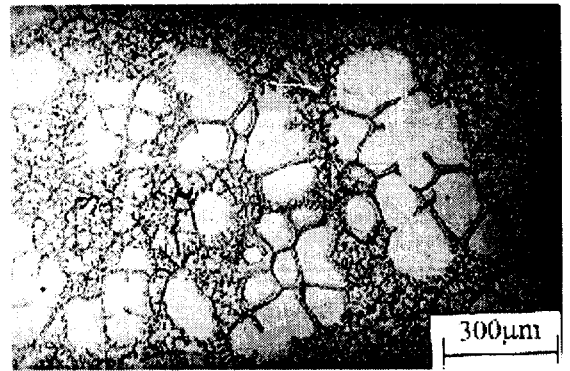
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 1. The change in the microstructure of the rheocast as a function of T_S at $V_S=200\text{rpm}$; (a) $T_S=575^\circ\text{C}$, (b) $T_S=580^\circ\text{C}$, (c) $T_S=585^\circ\text{C}$ and (d) $T_S=590^\circ\text{C}$.

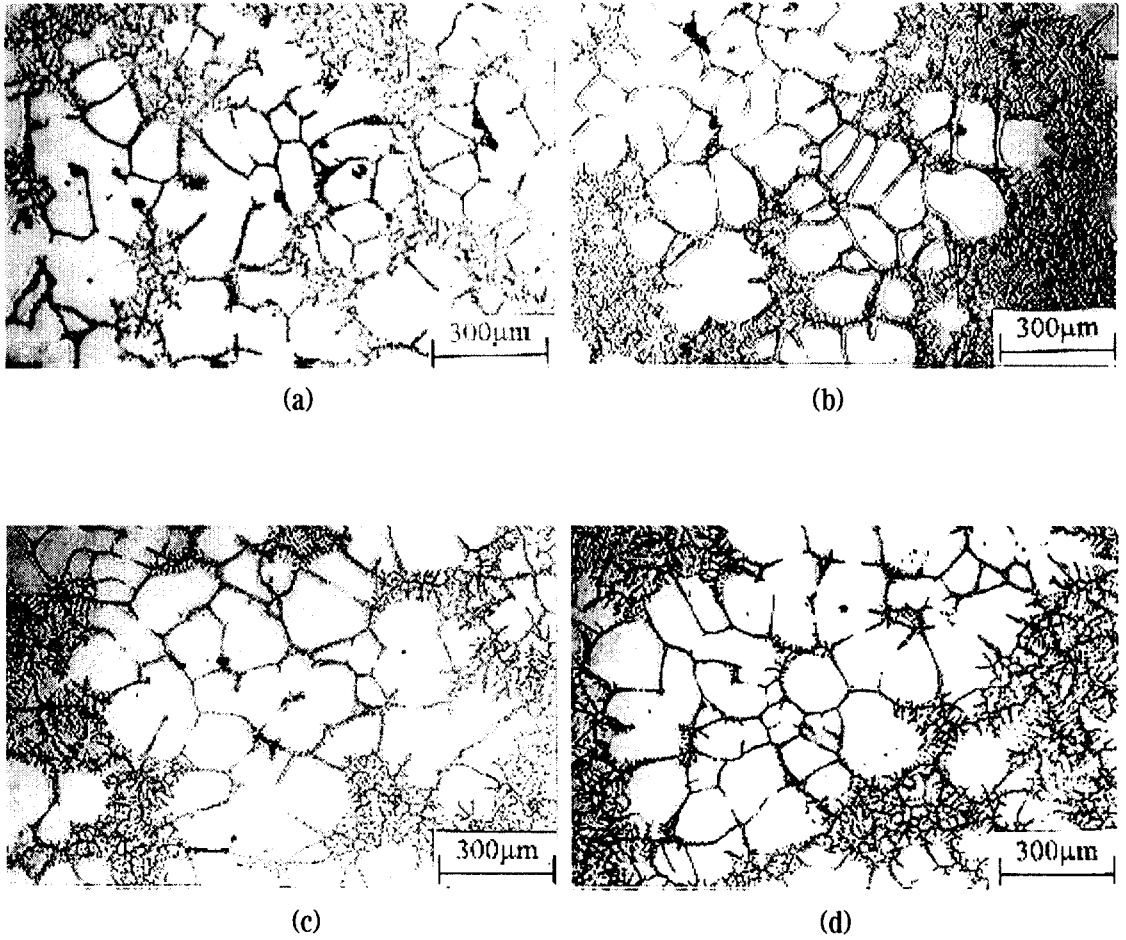
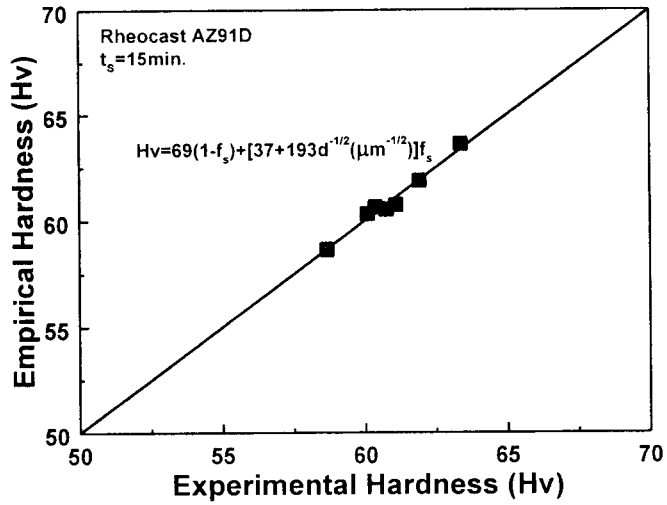
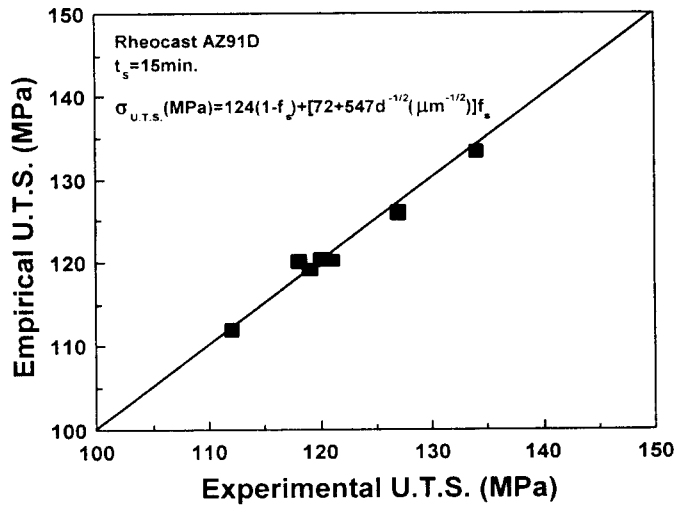


Figure 2. The change in the microstructure of the rheocast as a function of V_s at $T_s=580^\circ\text{C}$; (a) $V_s=100\text{rpm}$, (b) $V_s=200\text{rpm}$, (c) $V_s=300\text{rpm}$ and (d) $V_s=400\text{rpm}$.

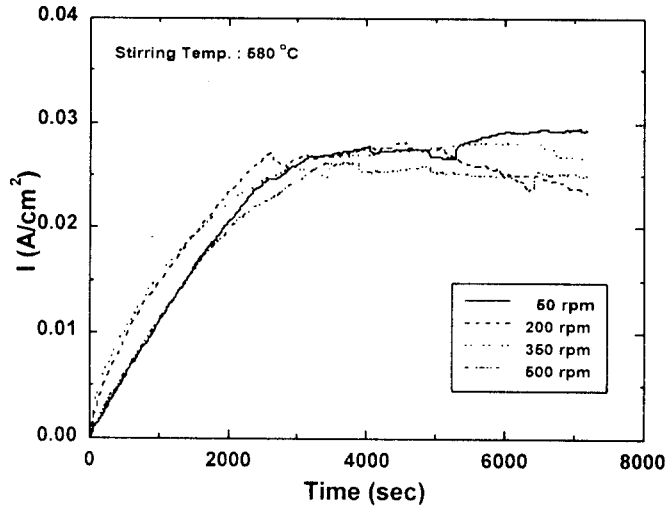


(a)

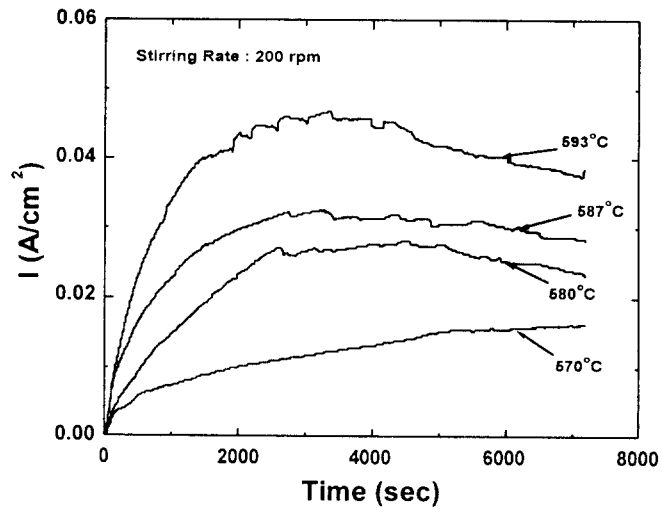


(b)

Figure 3. Relationship between the empirical and the experimental values.
 (a) Hardness (b) Ultimate tensile strength



(a)



(b)

Figure 4. The change in the current density with processing variables during the potentiostatic test.

(a) Stirring rate (b) Stirring temperature

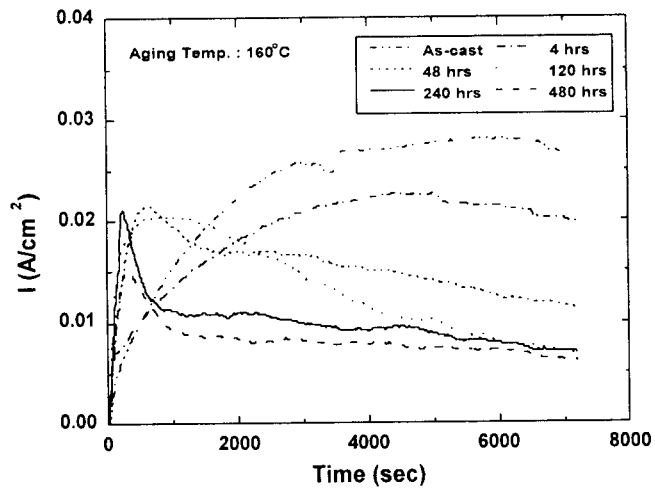


Figure 5. The change in the current density with aging time.

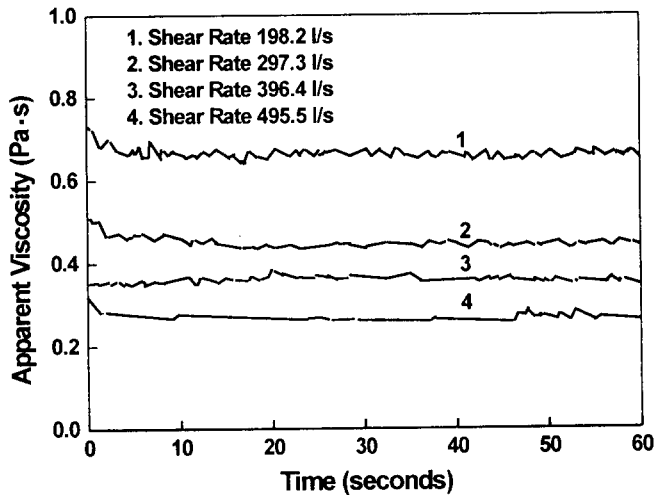


Figure 6. Apparent viscosity vs. isothermal holding time at constant temperature of 560°C and at various shear rates for the AZ91D alloy.

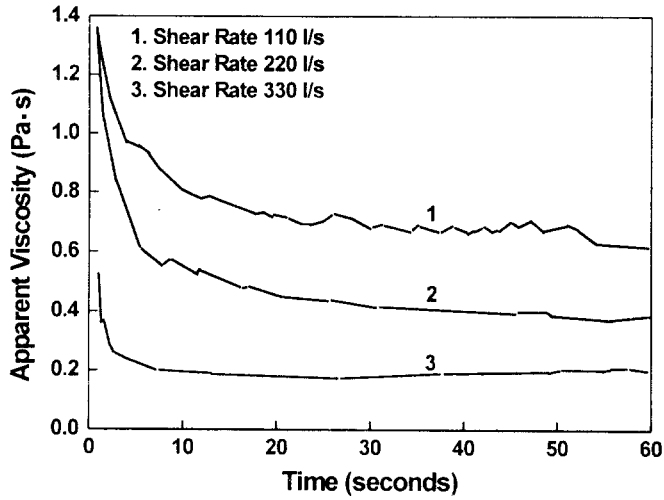


Figure 7. Apparent viscosity vs. isothermal holding time at constant temperature of 600°C and at various shear rates for the AM50 alloy.

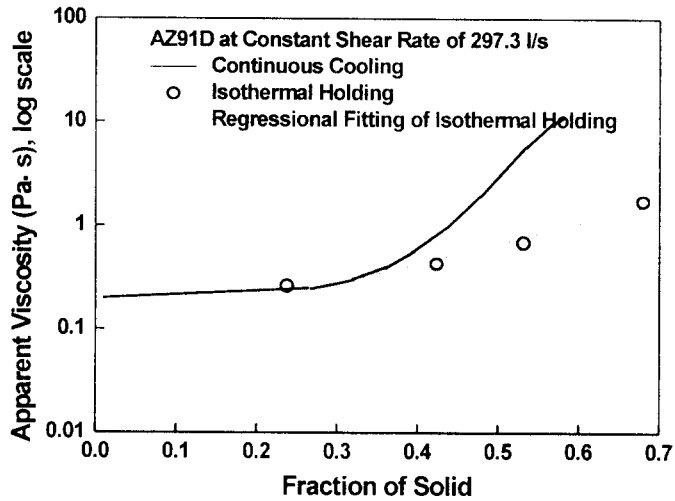


Figure 8. Semi-log plot of apparent viscosity vs. solid fraction of AZ91D under constant shear rate of 297.3 s⁻¹.

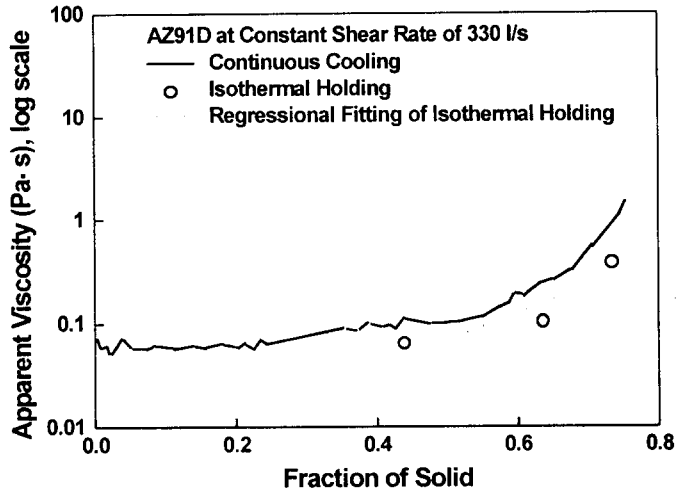


Figure 9. Semi-log plot of apparent viscosity vs. solid fraction of AM50 under constant shear rate of 330 s^{-1} .

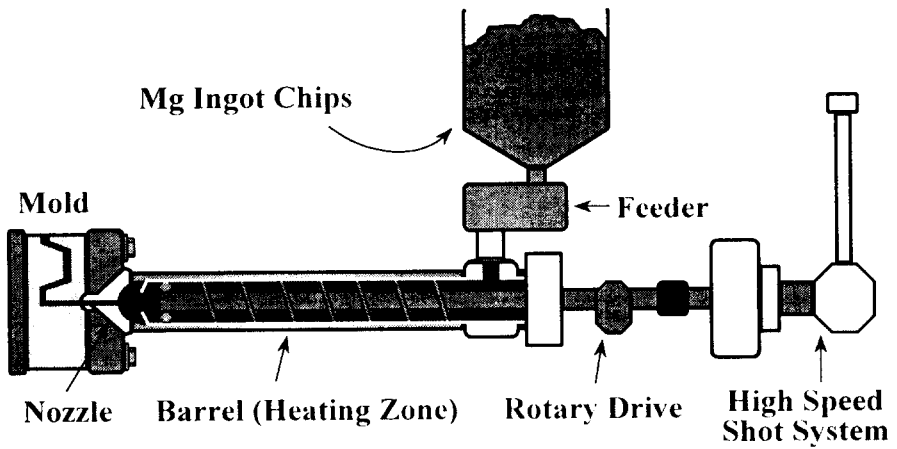


Figure 10. Schematic diagram of a thixomolding machine.