

Mg-Li-Al합금의 가공성 및 시효거동

강민철 · 김순호 · 정해용* · 이정무** · 김경현** · 김인배

부산대학교 금속공학과

*부산공업대

**한국기계연구원

Workability and Aging Behavior of Mg-Li-Al alloys

M.C.Kang, S.H.Kim, H.Y.Jeong*, J.M.Lee**, K.H.Kim**, I.B.Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Dept. of Materials Eng., Pusan National University of Technology, Pusan 608-020

**Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon 641-010

초 록 Li의 양과 Al의 양을 달리한 α (HCP) 단상 및 α (HCP)+ β (BCC) 2상 조직인 Mg-Li-Al 합금을 시료로 하여 이 합금의 가공성과 시효경화특성을 조사한 결과 α 단상보다는 $\alpha+\beta$ 2상 조직이, $\alpha+\beta$ 2상조직에서는 Al양이 많을수록 가공성이 증가하였으며 Mg-8.08Li-4.26Al의 경우 가공한계값은 62%였다. 이와같이 가공성이 증가한 이유는 basal plane뿐만 아니라 pyramidal plane과 prism plane에서도 슬립이 일어났기 때문이다. α 단상의 경우 $MgLi_2Al(\theta)$ 의 석출이 일어나지 않았으나 $\alpha+\beta$ 2상 조직의 경우 β 상 내에서 θ 의 석출에 의한 피크경도값이 나타났으며, 2상 조직의 경우 경도값은 Al양이 많을수록 증가하였는데 이것은 Al양의 증가에 따른 Al partition에 의한 α 상의 강화와 β 상에서의 석출물 증가에 의한 것으로 생각된다.

Abstract Workability and aging behavior of Mg-Li-Al alloys have been investigated with variation of Li and Al contents. It was found that α (HCP)+ β (BCC) two phase structure reveals better workability than α (HCP) single phase structure. Increase of workability is attributed to the additional slip on pyramidal and prism planes besides the slip on basal plane of HCP Mg. Workability of $\alpha+\beta$ two phase structure is improved with increased amount of Al. Among alloys studied in the present study, reduction limit up to 62% was obtained for Mg-8.08Li-4.26Al. $MgLi_2Al(\theta)$ aging precipitation was observed in $\alpha+\beta$ two phase structure, while it was not in α single phase structure. Result of microhardness reveals peak hardness for $\alpha+\beta$ two phase structure due to θ precipitate in β phase. In $\alpha+\beta$ two phase Mg-Li-Al alloys, hardness increased with increasing amount of Al. It is believed that addition of Al raised the amount Al partition in α phase and θ precipitation in β phase.

1. 서 론

Mg은 밀도가 1.74g/cm³으로서 밀도가 2.7g/cm³인 Al보다도 훨씬 작다. 이러한 Mg에 밀도가 0.53g/cm³인 Li이 합금될 경우 밀도는 더욱 감소되어 16wt%의 Li이 첨가된 Mg-Li 합금의 밀도는 1.3g/cm³이 되어 기존의 항공기구조재인 Al합금의 대체재료로 활발히 연구되고 있는 대표적인 Al계 경량합금인 Al-Li계 합금비중의 절반에 지나지 않을 뿐 아니라 비강도와 비강성도 기존의 Mg-Al-X, Mg-

Zn-X계 합금보다 높은 초경량 재료가 됨으로써 항공기, 로켓트, 미사일 등 우주항공용 구조재로서 혹은 고속열차 및 잠수장비용 재료로서 활용가능성이 매우 크다.

Mg에 Li이 첨가되면 밀도를 감소시킬 뿐 아니라 Mg의 결정구조가 변화된다. 즉 Li양이 6wt%까지는 α (HCP)단상이나 11wt% 이상의 Li이 첨가되면 β (BCC)단상이 되고 6-11 wt%Li의 범위에서는 $\alpha+\beta$ 의 2상 구조를 갖는다. 이와 같이 Li의 첨가에 따라 결정구조가 HCP에서 BCC로 변화됨으로서 냉간가

공성이 증대된다.^{1,2)}

초기에는 β 단상인 Mg-Li 합금이 주연구대상이었으나 Mg-Li에 Al, Ag, Zn, Cd 등이 첨가됨으로서 $MgLi_2X$ ($X=Al, Ag, Zn, Cd$)의 석출물이 석출됨으로서 강화된다^{3,4,5)}는 사실이 밝혀진 이후 이들 합금원소가 첨가된 고강도 Mg-Li계 합금의 개발이 1960년 NASA를 중심으로 항공기 제작업체 등에 의해 추진되어 LA 91(Mg-9Li-1Al), LA 141A 합금(Mg-14Li-1Al), LAZ 933(Mg-9Li-3Al-3Zn) 등의 실용합금이 개발^{6,7,8,9)}되었으나 그 이후 Li이 고가이고 Mg합금의 내식성 및 용해문제 등으로 인하여 다른 경량합금에 비하여 연구가 활발하게 진행되지 못하였다. 그러나 1980년대 중반 이후부터 경량합금의 요구추세에 따라 새로운 제조기술인 급냉응고방법을 적용하거나 혹은 Nd, Y, Ce 등의 희토류원소를 첨가시킴으로서 혹은 가공열처리 공정의 연구를 통하여 내식성과 내산화성을 향상시키고 가공성 및 기계적 강도특성이 우수한 Mg-Li계 합금의 개발을 위한 연구가 제한적이기는 하나 비교적 활발히 수행 중이다.^{10,11,12,13)}

이와 같은 Mg-Li계 합금의 개발동향에 따라 β 단상 Mg-Li계 합금에 비해 연구보고도 적고 체계적인 조사연구가 부족한 $\alpha+\beta$ 2상 Mg-Li계 합금에 관한 연구의 일환으로서 Li와 Al의 양을 달리한 α 단상 및 $\alpha+\beta$ 2상 합금을 시료로 하여 이 합금의 가공성과 시효경화특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

합금의 용해는 진공유도로를 이용하여 Mg와 Al을 연강재 도가니에 미리 장입한 후 진공펌프로 10^{-4} Torr 정도의 진공도를 유지시킨 다음 아르곤 가스를 주입하여 산화를 최대한 억제하였다. Mg와 Al이 용해된 후 Li을 용탕속으로 투입하였으며 용해온도는 780°C , 주입온도는 700°C 로 하였다.

이와 같이 제조된 시료는 편석이나 개재물 등의 화학적 불균일부를 제거하기 위해 370°C 에서 4시간 동안 아르곤분위기 하의 노중에서 균질화처리를 하였으며 용해주조된 Mg-Li-Al 합금의 화학조성은 Table 1.과 같다.

Table 1. Chemical composition of Mg-Li-Al alloys. (wt%)

element specimens	Li	Al	Mg	remarks
L4(Mg-4Li-2Al)	3.85	2.51	bal.	α
Al(Mg-8Li-1Al)	8.18	1.38	bal.	$\alpha+\beta$
A2(Mg-8Li-2Al)	7.94	1.98	bal.	$\alpha+\beta$
A4(Mg-8Li-4Al)	8.08	4.26	bal.	$\alpha+\beta$

2.2 열간압연 및 냉간압연

균질화처리된 7mm 두께의 시편은 pass당 5%의 압하율로 370°C 의 압연온도에서 50% 열간 압연한 후 수냉하였으며 열간압연된 시편의 표면산화막을 제거하기 위하여 표면연마를 하여 3-3.2mm 두께의 시편을 제조하였다. 이와 같이 제조된 시편을 상온에서 pass당 2%의 압하율로 reverse rolling하였다.

2.3 가공성 조사

가공성 조사는 시편을 pass당 2%의 냉간압하율로 reverse rolling하였을 때 미세한 가장자리 균열이 형성되었을 때의 냉간압연율을 가공한계값(reduction limit)으로 채택하였고 집합조직은 $10 \times 10\text{mm}$ 의 시편을 이용하여 두께의 반이 되는 곳에서 (0002) 극점도를 조사하였으며 Mo 타게트를 사용하여 Schultz반사법으로 하였다.

2.4 시효경화특성 조사

시효경화특성은 Li 및 Al양의 변화와 냉간압연율에 따른 시효경화특성을 조사하기 위하여 50, 75, 100°C 의 시효온도에서 등온시효하였으며 시효에 따른 시편의 경도변화는 마이크로비커스경도기를 사용하여 하중 15g, 부하시간 10초로 하여 경도값을 측정하였다.

2.5 미세조직 검사

냉간압연에 따른 조직의 변화를 조사하기 위하여 Nital 5% 용액으로 부식시켜 광학현미경에 의하여 조사하였으며, 시효에 따른 석출물의 거동을 관찰하기 위하여 TEM 관찰을 수행하였다. TEM 관찰은 시편을 $100\mu\text{m}$ 정도로 연마한 다음 시료의 표면부식을 최대로 방지하기 위해 온도 -30°C , 전압 40V의 조건으로 Nital 10% 액에서 jet polishing하여 즉시 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가공성조사

Fig. 1은 Al양은 2wt%내외로 비슷하고 Li의 양이 3.85wt%인 L4와 7.94%인 A2의 냉간가공성을 나타낸 것으로서 L4의 경우는 가공한계값이 32%이고, A2의 경우는 43%임을 알 수 있다. 즉 단상인 α 만으로 된 LA보다 $\alpha + \beta$ 의 2상조직인 A2의 경우가 가공성이 더 좋았다. 이것은 HCP 단상의 경우는 슬립계의 수가 작고, 슬립계의 수가 작음에 따라 쌍정 변형이 수반되는데 (Fig. 9) 이때 쌍정계면이 균열생성장소의 역할¹⁴⁾을 하기 때문에 가공성이 불량하나 Li이 6wt% 이상 첨가됨에 따라 BCC 구조의 β 상이 형성됨으로서 전체적인 슬립계의 수가 증가되어 가공성이 증가한 것으로 판단된다.¹⁵⁾

이러한 슬립계의 수의 증가에 의한 가공성의 증대는 합금원소의 첨가에 의해서도 이루어지지만 가공온도의 증가에 의해서도 이루어진다. L4를 포함한 본 연구 시료의 경우 모두 다 열간가공성은 아주 좋아 50% 열간압연시까지는 아무런 결함이 발견되지 않았다.

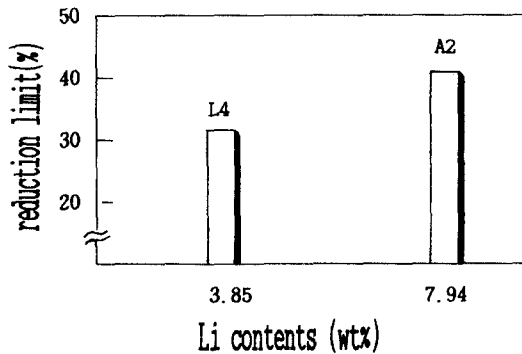


Fig. 1. Changes of reduction limit with the Li contents in Mg-Li-Al alloys.

Fig. 2는 Li양이 8wt% 내외의 일정한 값을 갖고 Al양이 1.38-4.26wt%인 A1, A2, A4시편의 가공한계값을 나타낸 것으로 Al양이 1.38과 1.98wt%인 A1, A2 시편은 40%대 수준으로서 L4와 비교해 볼때 Li양의 증가에 의한 가공성 향상이 이루어졌음을 볼 수 있고

Al양이 4.26%인 A4의 경우 가공한계값이 가장 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 Mg-Li계 합금에서 Al의 첨가는 가공성을 향상시킨다는 것을 알 수 있으며 강도증가 목적으로 첨가시킨 Al이 가공성까지 증가시키는 역할을 한다는 결과가 주목되며 이에 관한 체계적인 조사가 요망된다.

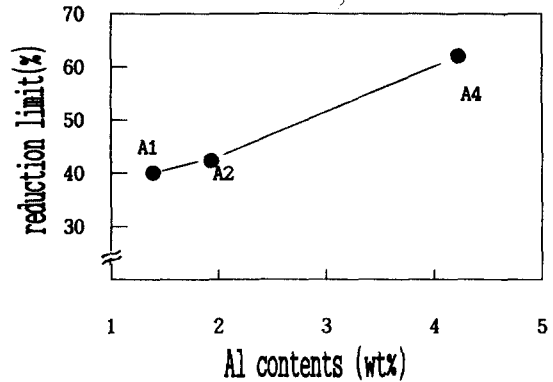


Fig. 2. Changes of reduction limit with the Al contents in Mg-Li-Al alloys.

3.2 집합조직 및 c/a 축비

HCP 구조에서 basal plane에서 슬립이 일어나는 경우 최대극밀도가 RD(압연방향)로 기울어진 형태의 집합조직을 가지는 반면 prism plane에서 슬립이 일어나면 최대 극밀도가 TD(압연방향의 수직방향)로 기울어진 형태의 집합조직이 되고¹⁶⁾ 또는 이상적인 HCP 구조의 축비는 1.633인데 축비가 이상값보다 큰 경우 슬립이 basal plane에서 주로 일어나나 이상적인 값보다도 많이 작은 경우 pyramidal이나 prism plane에서도 슬립이 일어난다고 알려져 있다.¹⁷⁾

Fig. 3은 L4 시편의 집합조직을 (0002)극점도를 나타내었으며 Fig.4는 A4시편의 극점도를 나타낸 것으로 L4시편에서는 냉간압연시 RD로 기울어진 형태의 집합조직을 갖는 반면 A4 시편에서는 냉간 압연시 RD로 기울어진 형태의 집합조직 성분 외에도 TD로 기울어진 형태의 집합조직 성분도 관찰되었으며 Fig.5는 Li의 첨가량에 따른 c/a 축비의 변화를 나타낸 것으로 Li이 첨가됨에 따라 축비는 감소하고 있다.

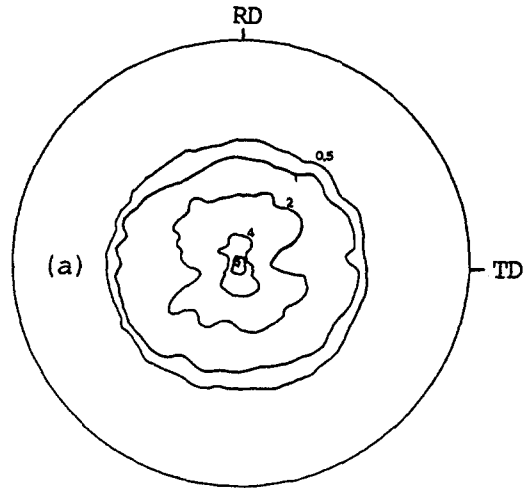
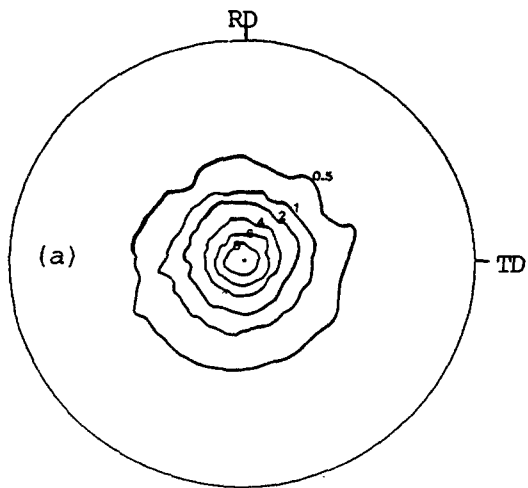


Fig. 3. (0002) pole figures of Mg-3.85Li-2.51Al alloy for cold rolled. (a)0% (b)30%

이와 같은 집합조직의 형태와 c/a축비의 변화 결과로 보아 Li양이 작은 α 단상인 L4의 경우는 슬립이 basal plane에 국한되어 가공한 계값이 32% 정도의 작은 값을 보이는 반면에 $\alpha+\beta$ 2상인 A4의 경우 basal plane뿐만 아니라 prism plane과 pyramidal plane에서도 슬립이 일어났기 때문에 62%의 높은 가공한 계값을 나타낸 것으로 판단된다.

3.3 시효경화 특성

Fig. 6은 α 단상인 L4 시편의 시효온도와 시간 및 냉간가공도에 따른 미소경도의 변화를

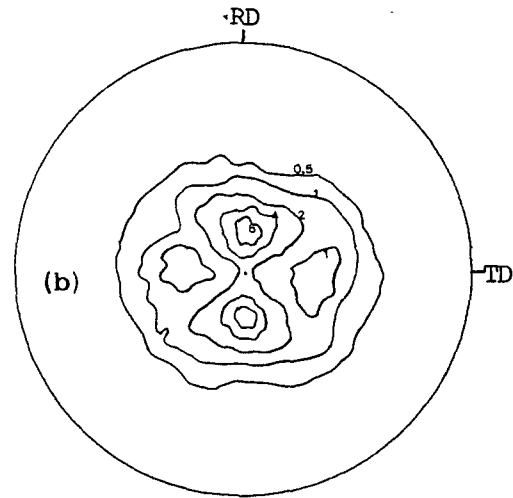


Fig. 4. (0002) pole figures of Mg-8.08Li-4.25Al alloy for cold rolled. (a)0% (b)60%

나타낸 것으로 일정 시효온도에서는 시효시간이 증가함에 따라 미소경도값이 감소하며 시효온도가 증가할수록 경도값의 감소폭이 컸다. 이것은 Li양이 3.85wt%로 작은 L4의 경우 Mg-Li-Al계 합금에서의 시효경화의 석출상의 석출이 일어나지 않음을 의미하고 시효온도의 증가와 시효시간의 증가에 따른 경도값의 감소는 시효에 따른 회복의 결과로 생각되며 각 시효온도에서 경도값의 변화가 거의 일정해지는 시효시간 즉 안정화 상태가 존재하고 시효온도가 증가할수록 안정화 상태에

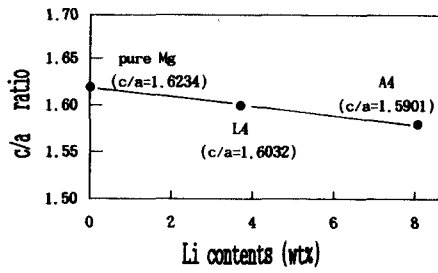


Fig. 5. Changes of c/a ratio of Mg with Li contents.

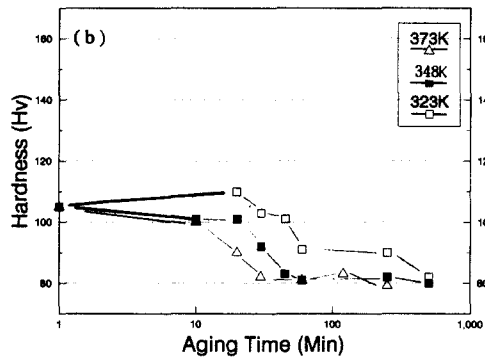
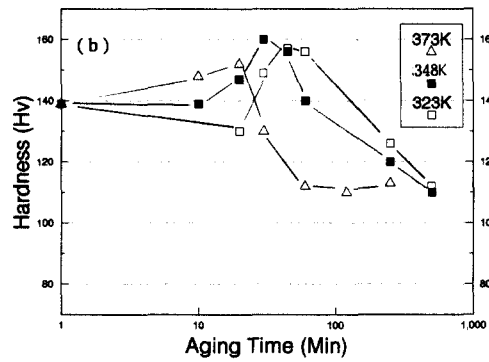
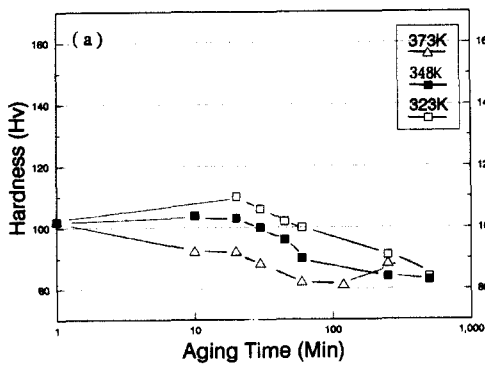
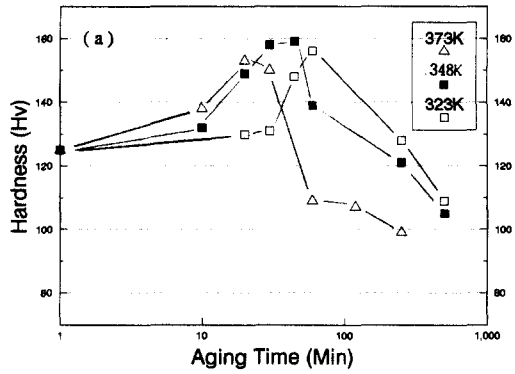


Fig. 6. Aging curves of Mg-3.85Li-2.51Al alloy at various temperatures for cold rolled. (a)20% (b) 30%

Fig. 7. Aging curves of Mg-8.08Li-4.26Al alloy at various temperatures for cold rolled. (a)20% (b) 40%

이르는 시간은 짧아진다는 것을 알 수 있다. 한편, 냉간가공도에 따른 곡선의 변화는 차이 점을 발견할 수 없었다.

Fig. 7은 A4 시편의 시효온도와 시간 및 냉간가공도에 따른 미소경도의 변화를 나타낸

것으로서 경도치의 피크값이 존재함으로써 시효석출이 일어난다는 것을 알 수 있다. 석출에 의한 피크경도값은 시효온도가 증가함에 따라 단시간쪽으로 이동한 결과로부터 시효온도가 증가함에 따라 석출이 빨리 일어난다는 것을 알 수 있으며, 냉간가공도의 증가에 따라 피크경도값에 이르는 시간이 단시간이나 단축되었음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Al의 양의 변화 및 시효시간에 따른 A1, A2, A4 등 $\alpha+\beta$ 상합금의 경도값의 변화를 나타낸 것으로서 Al양이 증가할수록 전반적인 경도값이 증가하였으며 동일 시효조건(이 경우 323K)에서의 피크경도를 나타내는 시효시간은 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Al 양의 증가에 따른 Al partition에 의한 α 상의 강화효과와 $MgLi_2Al$ 석출물량의 증가에 의한 것으로 생각된다.^{12,13)}

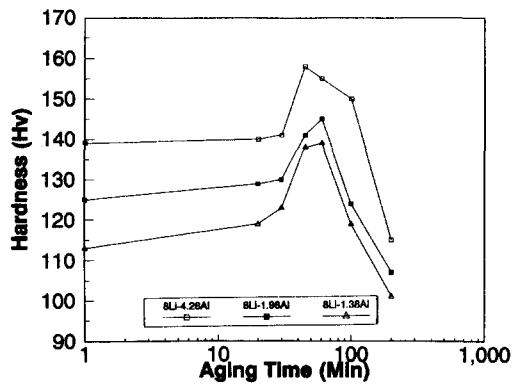


Fig. 8. Aging curves at 323 K with Al content.

상조직을 보이고 있으나 20% 압연조직에서는 많은 기계적쌍정이 관찰되었다. 이와 같이 쌍정이 형성된 이유는 HCP 구조인 α 단상의 경우 슬립계의 수가 작아 쌍정이 중요한 소성 변형기구가 되었기 때문이다.

Fig.10은 $\alpha+\beta$ 2상 조직인 A4의 구조조직과 60% 냉간압연조직을 나타낸 것으로 Li이 Mg보다 전기화학적으로 active하기 때문에 Li고용체인 β 상이 우선적으로 부식되어 사진에서 검게 나타났으며 Mg고용체인 α 상은 밝게 나타남으로서 Fig.9의 α 단상조직과 구분된다. 그리고 60% 냉간가공한 시편은 압연방향으로 길게 연신된 조직을 보이고 있으며 α 단상에서 관찰되었던 기계적 쌍정은 관찰되지 않았다.

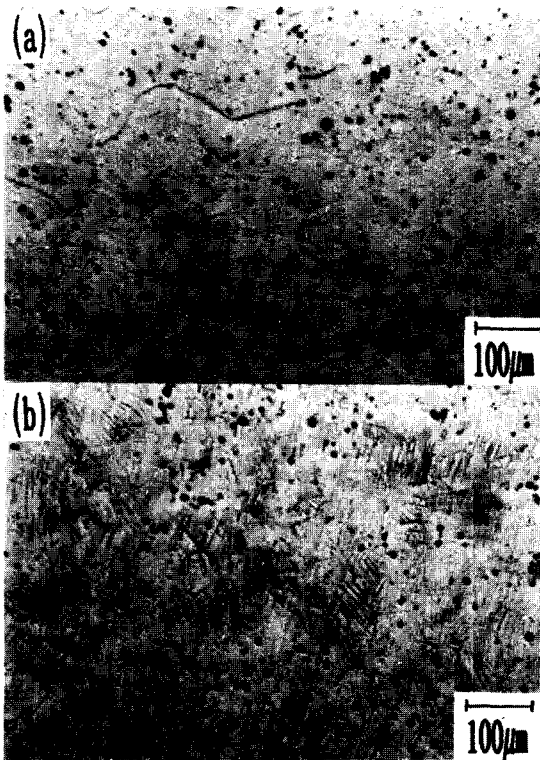


Fig. 9. Optical micrographs of Mg-3.85Li-2.51Al alloy. (a) as cast (b) 20% cold rolled

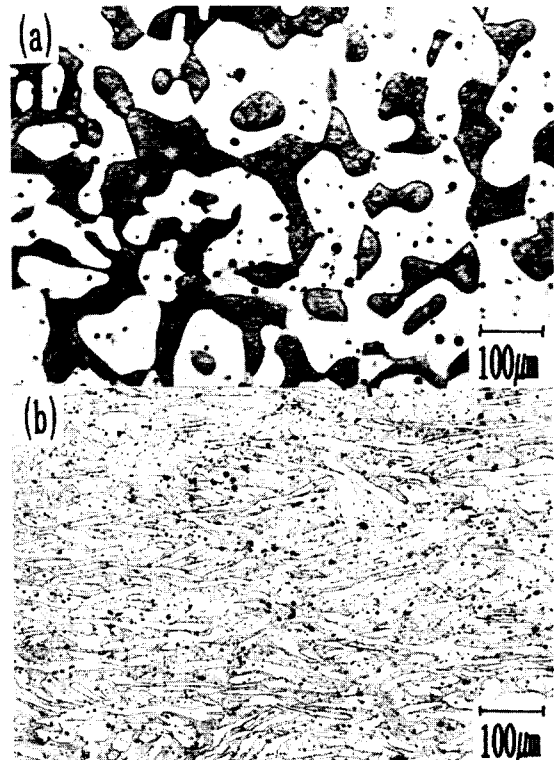


Fig.10. Optical micrographs of Mg-8.08Li-4.25Al alloy. (a) as cast (b) 60% cold rolled

3.4 미세조직의 변화

Fig.9는 α 단상인 L4의 구조조직과 20% 냉간 압연조직을 나타낸 것으로서 두 경우 모두 단

이 경우 쌍정이 관찰되지 않은 이유는 Li양의 증가에 따른 $\alpha+\beta$ 2상조직이 형성됨으로서 슬립계의 수가 증가되었기 때문인데 이러한

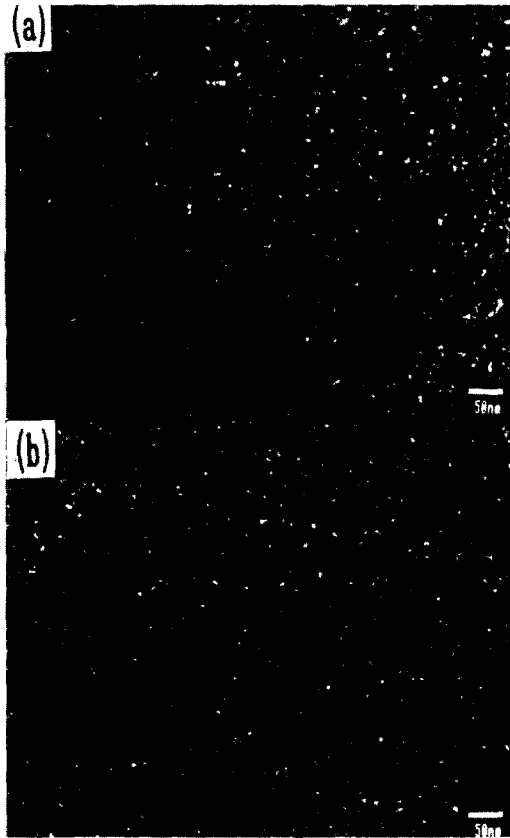
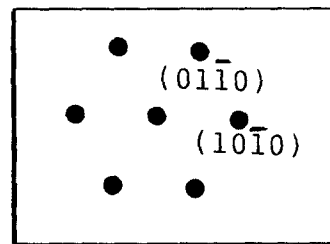


Fig. 11 TEM dark field images of Mg-7.94Li-1.98Al alloy with temperature and aging time. (a) 348K, 1hr (b) 348K, 2hr

결과는 2상조직의 경우 RD뿐만 아니라 TD로도 집합조직성분이 나타나고, c/a축비가 감소됨으로서 슬립계의 수가 증가되었다는 Fig.3, 4,5의 결과와 잘 부합된다.

Fig. 11은 A2 시편의 TEM 사진으로서 (a)는 피크 정도 부근의 시효조건 (132Hv) 즉 348K에서 1시간 시효시킨 경우의 조직이고 (b)는 경도치가 110Hv 정도로 감소된 시효조건 즉 348K에서 2시간 시효한 경우의 조직이다. 사진에서 보는바와 같이 미세하게 분산분포된 $MgLi_2Al(\theta)$ 석출물이 석출되었음을 알 수 있으며 이 θ 석출물의 크기는 Matsuzawa 등¹²⁾이 보고한 20-30nm보다 훨씬 작은 5-8nm 정도의 크기이었다. 그리고 시효시간이 1시간에서 2시간으로 증가되었음에도 θ 석출물의 크기가 변화하지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 경도의 감소에도 불구하고 θ 석출물의 크기가 변화하지 않은 것은 경도감소의 원인이 석출물의 성장에 의한 것이라기 보다는 시효에 따른 회복의 결과라고 생각된다.

Fig. 12는 L4의 TEM 조직사진으로서 패턴상에 나타난 바와 같이 α 단상이었으며 Fig. 13은 β 기지내에서 석출된다는 것을 알 수 있으며 이 θ 석출물은 준안정 석출상으로서 격자상수가 6.9Å인 NaTl type의 입방정구조인데



α matrix
Z=[0001]

Fig. 12. TEM bright field image and SADP of Mg-3.85Li-2.51Al alloy aged at 348K for 1hr.

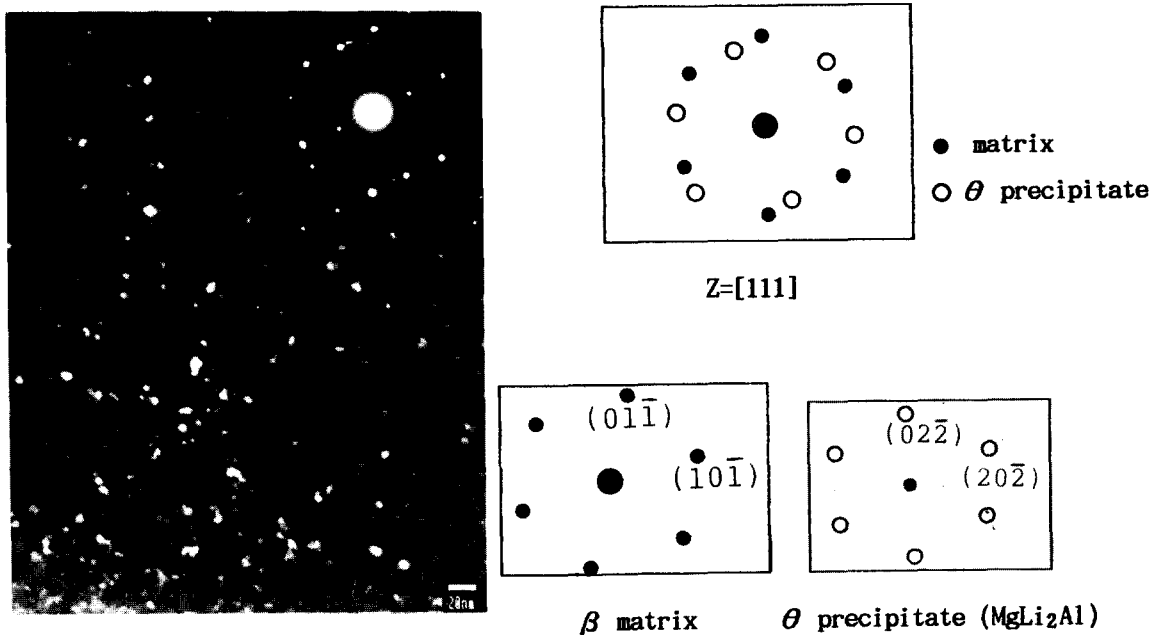


Fig. 13. TEM dark field image and SADP of Mg-7.94Li-1.98Al alloy aged at 348K for 1hr.

장시간 시효할 경우 평형상인 AlLi으로 변화 되는 것으로 알려져 있다.^{18,19,20)}

5. 결 론

Li의 양과 Al의 양을 달리한 α (HCP) 단상 및 α (HCP)+ β (BCC) 2상 조직인 Mg-Li-Al 합금을 시료로 하여 이 합금의 가공성과 시효 경화특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Li이나 Al양에 관계없이 열간가공성은 우수하였으며 α 단상보다는 2상 조직인, 2상 조직에서는 Al의 양의 많을수록 가공한계값이 증가하였으며 Mg-8.08Li-4.26Al의 경우가 가공한계값은 62%이었다. 이와 같이 가공성이 증가한 이유는 basal plane뿐만 아니라 pyramidal plane과 prism plane에서도 슬립이 일어났기 때문이다.

2. Li 양이 적은 α 단상의 경우 MgLi₂Al(θ)의 석출은 일어나지 않았으며 시효온도와 시효시간의 증가에 따라 회복에 의하여 정도값이 감소되었다.

3. $\alpha+\beta$ 2상 조직의 경우 β 상에서 θ 의 석출에 의한 피크 정도값이 나타났으며 시효시

간에 따른 정도의 감소는 θ 의 조대화에 의한 것이라기 보다는 시효에 따른 회복에 의한 것이라고 생각된다.

4. $\alpha+\beta$ 2상 조직에 있어서 Al양이 많을수록 정도값이 증가하였는데 이것은 Al양의 증가에 따른 Al partition에 의한 α 상의 강화효과와 석출물양의 증가에 의한 것으로 생각된다.

후 기

이 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구비에 의해 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.E.Drits, Metallovedeniye Splvov Legkikh Metallov, V.I.Dobatkin, ed., Nauka, Moscow, USSR, 171(1970)
2. M.E.Drits, Z.A.Sviderskaya and V.F. Trokhova, Tsvetnye Met., **10**,77(1966)
3. J.H.Jackson, P.D.Frost, A.C.Looney, L.W. Eastwood and C.H.Lorig, Metall. Trans., 149(1949)

4. W.R.D.Jones and G.V.Hogg, *J.Inst.Met.*, **85**, 255(1956)
5. A.Alamo and A.D.Banchik, *J.Mat. Sci.*, **15**, 222(1980)
6. R.J.Jackson and P.D.Frost, *NASA SP-5068*(1967)
7. J.C.McDonald, *Trans.ASM*,**61**, 505(1968)
8. J.C.McDonald, *J.Inst.Met.*,**97**, 353(1969)
9. J.C.McDonald, *J.Inst.Met.*,**99**, 24(1971)
10. 김도향, 한요섭, 이호인, *대한금속학회지*, **29**(12)(1991)
11. 大西忠一, 伊藤太一郎 : *輕金屬*, **39**(1), 15 (1989)
12. 松澤和夫, 越原俊夫, 小島陽 · *輕金屬*, **39** (1), 45(1989)
13. H.G.Paris and W.H.Hunt, *Advances in magnesium alloys and composites*, pp.25, TMS, Pennsylvania, U.S.A.,(1988)
14. B.I.Ovechkin and Z.A.Yeremina, *Fiz.Metal. metalloved.*, **26**(6), 1096(1968)
15. F.F.Hauser, P.R.Landon and I.E.Dorn, *Trans.ASM* **50**,856(1958)
16. D.Charquet and G.Blanc, 7th International Conf. of Textures of Materials, pp.485 (1984)
17. J.Weertman, *Elementary dislocation theory*, pp.113, Macmillan, (1964)
18. G.Komovsky and A.Maximow, *Z.Krist.* **A92**, 275(1935)
19. J.Klark and L.Sturkey, *J.Inst. Metals*, **86**, 272(1957-58)
20. D.Levinson and D.McPherson, *Trans.ASM* **48**, 689(1956)