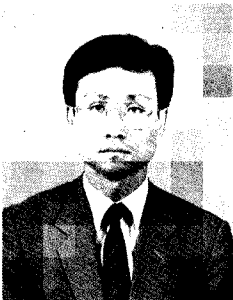


급냉응고법에 의한 항공기용 Mg계 경량재료 개발동향



최 철 진

(재료공정연구부
급냉응고그룹)

- '84.2 서울대학교 금속공학과 학사
- '86. 2 한국과학기술원 재료공학과 석사
- '86.3-현재 한국기계연구원 선임연구원



박 원 옥

(재료공정연구부
급냉응고그룹)

- '78.2 서울대학교 금속공학과 학사
- '81.2 서울대학교 금속공학과 석사
- '85.2 서울대학교 금속공학과 박사
- '89-'90 The University of Sheffield 연구원
- '85-현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

최근 항공산업의 급속한 진보에 따라 항공기용 경량구조 재료에 대한 개발요구는 에너지 절감 및 고속화 측면에서 점점 높아지고 있다. 항공기 성능의 제약 요인중의 하나인 항공기용 구조재료의 무게는 비중이 매우 낮은 Mg합금을 사용함으로써 크게 개선할 수 있으나 현재까지 응용 분야는 극히 제한되어 있다. 이같이 Mg합금의 응용을 크게 제한시키는 이유는 크게 두 가지가 있다. 첫째는 기계적 성질, 즉 강도와 연성이 모두 낮다는 점이다. 이같은 이유는 Mg이 hcp 결정구조이기 때문에 slip의 증식이 어렵고, 석출경화와 같은 강화기구가 제한되기 때문이다. 두번째 요인은 Al합금과는 달리 보호성 산화피막이 형성되지 않기 때문에 부식성이 매우 취약하다는 점이다. 지금까지 이용되는 제조공정은 주로 고압 및 저압 die casting으로서, 국내외의 경우 자동차용 실린더 헤드커버, 트랜스미션 케이스, 디스크 휠, 오일 팬 등이 산업화 및 대량생산 단계에 있으나, 요구 특성이 까다로운 항공기용 Mg계 합금은 Thixocasting, Squeeze casting 및 Permanent mould casting 등의 신공정에 대한 활발한 연구에도 불구하고 실용화가 거의 제한되어 있는 상태이다.

그러나 최근에 들어서는 급냉응고법의 장점- 결정립 미세화, 고용도 증가, 화학적 균일성 증가-을 활용하여 Mg합금의 기계적 성질 및 부식성이 현저히 향상됨에 따라 항공재료로서의 광범위한 응용이 크게 기대되고 있다. 그 예로서, Mg-Al-Zn 합금계에서 높은 인장강도 및 연성이

얻어졌으며, 또한 내부식성도 종래의 Mg합금보다 월등히 개선되어 Al합금의 내식성과 거의 유사한 결과를 얻었다. 이러한 결과는 자동차 및 항공산업에 이용 가능성이 매우 높음을 시사한다.

따라서 본 고에서 국내 항공산업발전에 부응하기 위하여 항공기용 경량 신소재로서 개발 가능성이 매우 높은 급냉응고법을 이용한 Mg합금의 제조공정과 현재까지 개발된 급냉응고 Mg합금의 특성에 관해 살펴보고자 한다.

2. 급냉응고 Mg합금의 제조공정

급냉응고법을 응용한 Al합금에 대한 많은 연구에서와 같이, Mg합금에도 이의 적용이 원칙적으로 가능하다. Mg합금은 산화하기 쉽기 때문에 보호성 분위기에서 용해작업을 해야하며, Al합금보다 열전도율이 낮기 때문에 과냉하기 어려운 단점이 있다. 예를 들면 Al합금의 경우는 gas atomization법에 의해 용이하게 급냉응고분말을 얻을 수 있어 과포화 고용체의 분해와 준안정상의 생성에 관해 수 많은 연구가 행해졌으나, Mg합금의 경우는 용융금속의 반응성이 온도에 따라 급격히 증가하고 850°C 이상에서 깨끗한 표면에서는 자발적으로 타버리는 위험성이 있어 공정제어가 비교적 까다로운 편이다.

따라서, Mg합금의 급냉응고의 경우, atomization법의 적용은 불가능하며, melt spinning법이나 쌍 roll법에 의해 제조가 가능하다. 여기서는 Mg합금의 melt spinning에 의한 급냉응고에 관해 살펴보고자 한다.

2-1. Melt spinning

Mg합금의 급냉응고리본을 얻기 위해서는 2가지 melt spinning방법이 사용된다. 즉 free jet melt spinning(jet casting)과 planar flow casting(PFC)법이다. jet cast에서는 용융금속이 crucible 밑의 작은 구멍을 통해 회전하는 wheel에 분사됨으로써, 연속적인 리본이 얻어진다. jet casting은 넓은 범위의 조성에 응용될 수 있지만, 리본 폭이 5mm이하로 제한된다. 이러한 단점은 PFC법을 채택함으로써

개선할 수 있다. PFC공정은 Fig.1과 같이 분사 nozzle을 회전하는 chill block에 매우 근접시키고, 직사각형 형상의 orifice를 사용한다. 회전하는 chill block에 안정한 melt pool을 형성시키기 위해 용융금속의 표면장력과 용융금속에 가해지는 분사압력을 적절히 조절할 필요가 있다. 또한 용융금속 표면의 산화 및 공기 포획(air entrapping)을 방지하기 위해 보호성 분위기가 필요하다.

이러한 PFC법을 이용하여 폭 50mm 이상의 Mg합금 리본을 대량 생산할 수 있다.

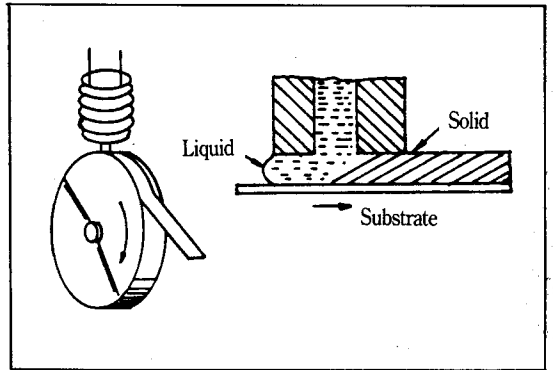


Fig.1 Planar Flow Casting법의 개략도

2-2. 분쇄

melt spinning 후 리본은 -35~-60mesh의 크기로 분쇄된다. 일반적으로 최종 분말은 원래 리본의 두께와 비슷한 두께를 가지며, 형상은 불규칙적인 판상을 띠고 있다. Gas atomization에 의한 급냉응고분말은 입도 분포가 넓고, 높은 냉각속도는 미세한 분말에 국한되는데 비해, 이 방법으로 만든 분말은 분말의 크기에 관계없이 균일한 미세조직을 갖는 장점이 있다.

2-3. 성형

분말의 성형은 종래의 분말야금공정과 같으며, 분쇄공정을 거치지 않고 리본상태에서 바로 성형되기도 한다. 분말은 can에 넣어 degassing하여, 200~300°C에서 1~24시간동안 진공 열간 성형(vacuum hot pressing)한다. can은 직접 압출되거나

또는 진공열간성형공정을 거친 후 압출되는데, 압출하기 전에 can을 압출온도에서 1/2~4시간동안 유지시킨 후, 200~300°C에서 압출비 14:1~18:1로 사각형 및 원형으로 압출한다. 성형후에 얻어지는 미세조직은 합금조성 및 성형조건에 따라 결정된다. 지나친 온도 및 장시간 처리는 미세한 결정립 및 석출물을 최적 크기 이상으로 조대화시켜 기계적 성질을 저하시킨다. 급냉응고한 Mg 합금에서는 안정한 분산물이 결정립 성장을 억제시켜 고온 성형시 조대화를 방지시킨다. 따라서 성형후의 미세조직은 매우 미세한 결정립으로 이루어져 있다.

3. 급냉응고 Mg합금의 특성

3-1. 첨가원소의 영향

Al합금과 달리 Mg은 고용도가 큰 합금원소가 많다. 예를 들면 Mg에 대한 Al의 최대 고용도는 11.8at% 정도이며 Li는 17at%, Ag는 3.8at%, Zn은 3.3at%, Y는 3.8at% 등이 된다. 이 같이 많은 합금 원소들이 대부분의 ingot cast된 Mg합금의 주요 합금원소로 쓰이고 있다. Mg에 Al, Zn, Mn을 첨가하면 내식성에 가장 큰 악영향을 미치는 Fe의 tolerance limit를 증가시킴으로써 Mg의 내식성을 향상시킬 수 있다. 하지만 종래의 ingot casting방법을 이용한 합금원소 조절에 의한 강도 및 내식성 증가에는 한계가 있다. 따라서 Mg계 합금의 특성향상을 위한 급냉응고법의 응용은 매우 관심이 높은 연구가 되고 있다.

급냉응고법을 사용함으로써 Mg합금의 성질을 크게 향상시킬 수 있는데, 가장 중요한 approach는 열적으로 안정한 분산물을 이용하여 강도를 증

Table 1. Characteristics of alloying element in magnesium

	Max. Solid Solubility (at %)	Mg rich Second Phase		Electrochemical Potential(V)
		Identity	Melting Point(°C)	
Mg				-2.375
Y	3.8	Mg ₂₄ Y ₅	>620	-2.37
Nd	0.1	Mg ₃ Nd	>640	-2.246
Pr	0.09	Mg ₁₂ Pr	>602	-2.2
Al	11.8	Mg ₁₇ Al ₁₂	462	-1.706
Zr	1.04	Mg ₂ Zr	-	-1.43*
Mn	0.996	α-Mn	-	-1.029
Si	0.0028	Mg ₂ Si	1085	-0.84*
Zn	3.3	Mg ₇ Zn ₃	350	-0.763
Fe	0.00043	α-Fe	-	-0.409(Fe ⁺²) -0.036(Fe ⁺³)
Co	Low	MgCo ₂	>970	-0.28
Ni	<0.04	Mg ₂ Ni	>760	-0.23
Sn	3.35	Mg ₂ Sn	778	-0.1364
Ge	0.003	Mg ₂ Ge	1117.4	0.12*
Sb	<0.04	Mg ₃ Sb	1245	0.1445**
Cu	0.013	Mg ₂ Cu	568	0.340(Cu ⁺²) 0.522(Cu ⁺)

*MO₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → M + 2H₂O

**M₂O₃ + 6H⁺ + 6e⁻ → 2M + 3H₂O

가시키는 것이다. 이러한 분산물은 앞서 언급한 바와 같이 고온성형시 입계의 이동을 억제시킴으로써 미세한 결정립을 유지시켜 Mg합금의 강도, 연성 및 내식성을 향상시킨다. Mg합금의 내식성은 electrochemical potential이 Mg과 비슷한 합금원소를 첨가함으로써 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한 용도에 사용될 수 있는 여러 합금원소들이 Table 1에 나타나 있는데 Co, Sn, Ge, Si과 Sb등은 아주 작은 고용도를 가지고 있으며, 또한 Mg과 반응하여 고용점의 안정한 분산상을 형성할 수 있다. 이 중에서 특히 Si과 Mg의 화합물인 Mg₂Si는 비중이 비교적 낮아 가장 유망하다. Mg₂Si분산상을 이용하여 강도(Y.S.~393MPa) 및 연성(~9%)을 현저히 증가시킨 합금이 개발되었다. 이들 합금은 해수 분위기에서도 우수한 내식성을 나타낸 것으로도 알려지고 있다. 또한, Y, Pr, Nd과 같은 희토류 원소들은 electrochemical potential이 Mg과 비슷하고, 특히 Pr과 Nd는 Mg과 열적으로 안정한 고용점의 분산상을 형성한다.

3-2. 기계적 성질 및 부식성

기존의 Mg합금은 크게 나누어 주조용 합금(casting alloy)과 가공용 합금(wrought alloy)으로 대별되는데, Table 2에는 용도별 합금의 화학성분과 기계적 특성에 대하여 나타내었다. 가장 많이 사용되는 기존 합금은 Mg-Al-Zn과 Mg-Zn-Zr계 합금으로서, 주로 die casting과 압출에 의해 구조재료 성형되어 항공기 및 육상 수송기기, 포터블 기기에 널리 사용되나, 미흡한 특성들로 인하여 사용 용도가 크게 제한되고 있다. 이에 비해, 급냉응고법으로 제조된 Mg합금은 우수한 기계적 성질과 내식성을 보유하고 있어 항공기용 경량재료로서의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. Table 3은 지금까지 개발된 급냉응고합금과 기존재료의 특성을 비교한 것으로 급냉응고 Mg합금은 특성이 월등하여 고강도 Al합금인 2000계 및 7000계 합금과 비슷한 것으로 나타났다. Mg합금계에 있어 숫자뒤에 붙는 A, B, C등은 같은 합금계에서 조성의 함유가 약간씩 다른 것을 나타낸 기호이다. 그러나, EA55RS 합금 등은 기존 주조재료보다

우수한 특성을 나타내고 있지만, Nd 성분이 국부적인 부식을 촉진시켜 내식성을 떨어뜨리고, 기계적 성질의 개선 등의 문제점을 안고 있으므로 최근에는 AZ91합금에 Ca, Mn, Misch Metal 및 Sr 등의 원소를 새로 첨가하여 급냉응고재료를 새로이 개발하려는 연구가 추진되어, 더 나은 특성의 부여가 가능한 것으로 전망되고 있다. Table 4는 유럽을 중심으로 개발중인 합금의 물성을 정리한 것으로서, RS AZ91+2Ca 합금은 강도 및 연성, 피로강도 뿐만 아니라 내식성도 매우 우수한 것으로 분석되었으며, RS Mg-9Al-6.5Ca 합금은 항복강도와 인장강도가 EA55RS 합금보다 높은 것으로 발표되었다. 이와 함께, 연신률 증가원소로서 Sr의 영향에 대한 연구가 수행되고 있으며, 내식성 향상을 위한 Mn의 첨가도 관심의 대상이 되고 있다.

한편 McDonell Douglas사의 Meschter 등은 고비강도의 합금을 얻기 위해 Mg-Li계 합금에 대해 검토하였다. $\alpha(\text{hcp}) + \beta(\text{bcc})$ 조직을 갖는 LA91 (Mg-9wt%Li-1wt%Al) 및 LAZ933(Mg-9wt%Li-3wt%Al-3wt%Zn) 합금은 가공성이 좋고 비중이 낮기 때문(1.45~1.56Mg/m³)에 높은 비탄성계수(28~32GPa·m³/Mg)를 나타낸다. 이에 비해 ingot cast된 Mg-5.4Zn-0.72Zr 합금 및 2024 Al합금의 비탄성계수는 각각 25, 26.1 GPa·m³/Mg으로 상대적으로 급냉응고 Mg-Li 합금이 높은 값을 보이고 있다. 그러나 이들 합금은 강도가 낮고 creep 강도가 낮은 결점이 있다. 하지만 합금조성의 적절한 선택이 이루어진다면 새로운 고비강도 급냉응고 합금의 개발 가능성은 밝다고 하겠다.

급냉응고 Mg-Al-Zn-RE합금의 기계적 성질은 그림 2, 3과 같이 온도 및 strain rate에 매우 의존적이다. 일정한 온도에서 strain rate가 증가하면 인장강도는 증가한다. 또한 강도의 strain rate 의존성은 온도가 증가함에 따라 증가한다. 고온 및 낮은 strain rate에서 실험하면 연성이 증가하는 경향이 있다. 종래의 Mg합금과는 달리 150°C 정도의 온도에서 1×10⁻³/s 이하의 strain rate로 실험하면 100% 이상의 연신율을 얻을 수 있다. 이는 급냉응고에 의한 미세결정립 및 분산상에 기인하는 것으로 해석된다.

Table 2. Nominal composition, typical tensile properties and characteristics of selected magnesium alloys

Application	ASTM designation	British designation	Nominal composition				Condition	Tensile properties			Characteristics
			Al	Zn	Mn	Zr		0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	
Casting alloys	AZ63		6	3	0.3	—	As-sand Cast T6	75 100	180 230	4 3	Good room temperature strength and ductility
	AZ81	A8	8	0.5	0.3	—	As-sand cast T4	80 80	140 220	3 5	
	AZ91	AZ91	9.5	0.5	0.3	—	As-sand cast	95	135	2	General purpose alloy used for sand and die castings
							T4	80	230	4	
							T6	120	200	3	
							As-chill cast	100	170	2	
							T4	80	215	5	
T6	120	215	2								
ZK51	Z52	4.5	—	—	0.7	T5	140	235	5	Sand castings, good room temperature strength and ductility	
WE54	WE54	Mg-3Nd-5.25Y				T6	200	285	2	High strength and good corrosion resistance	
Wrought alloys	M1	AM503	—	—	1.5	—	Sheet,	70	200	4	Low to medium strength alloy, weldable, corrosion resistant
							Extrusions	130	230	4	
	AZ31	AZ31	3	1	0.3 (0.20 min)	—	Sheet,	120	240	11	Medium-strength alloy, weldable, good formability
							H24	160	250	6	
							Extrusions	130	230	4	
							Forgings	105	200	4	
AZ61	AZM	6.5	1	0.3 (0.15 min)	—	Extrusions	180	260	7	High-strength alloy, weldable	
						Forgings	160	275	7		
AZ80	AZ80	8.5	0.5	0.2 (0.12 min)	—	Forgings T6	200	290	6	High-strength alloy	

Table 3. Chemical composition and mechanical properties of RS & conventional Mg-based alloys

Designation	Alloy composition (wt.%)	Density (g cm ⁻³)	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (%)	K _q (MPa m ^{1/2})
EA65RS	Mg-5.0Al-5.0Zn-5.9Y	1.94	460	515	5.0	-
EA55RS	Mg-5.1Al-5.0Zn-4.9Nd	1.94	425	475	14.0	10
EA55RS ^a	Mg-5.1Al-5.0Zn-4.9Nd	1.85	360	435	15.0	17
AZ91HP	Mg-8.7Al-0.5Zn-0.2Mn ^b	1.81	131	276	5.0	30
ZK60A	Mg-5.4Zn-0.7Zr ^b	1.83	303	365	11.0	-

^aAfter an annealing treatment.

^bCommercial ingot metallurgy alloys.

Table 4. Properties of RS extrusions obtained in different techniques: *lubricated direct; **indirect; ***non lubricated direct. The fatigue strength was evaluated in rotating beam tests at 10⁷ cycles and toughness in short bar tests(K_{IC}) in the conventional L-T direction.

Alloys	Extrusion size (mm)	YS (MPa)	UTS (MPa)	e (%)	Fatigue strength (MPa)	Toughness (MPa√m)	Weight loss (mod)
AZ91	φ10*	416	486	9			0.4
	48×25**	296	379	11	148	19	
AZ91+2Ca	φ10*	405	466	9.5			0.1
	48×15**	346	416	16.5	165	23	
Mg-9Al-6.5Ca	φ10*	542	575	4.6			0.3
3Zn-0.6Mn	48×15**	415	456	5	169	5.9	
Mg-5Al-4Ca	φ12***	464	475	4.5			
0.7Zn-1.8MM							
Mg-5Al-2.5Ca-3Sr	φ10*	545	562	3.3			0.3
AZ91+2Sr	φ10*	408	467	17			0.3

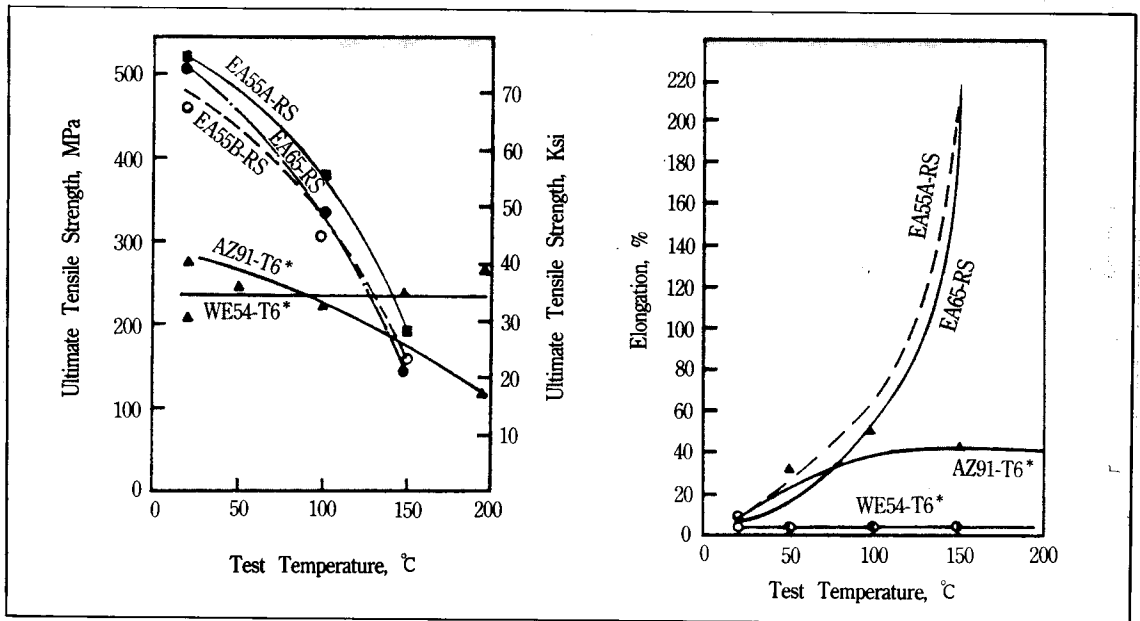


Fig.2 A comparison of elevated temperature properties of as-extruded RS Mg-Al-Zn-RE alloys with commercial ingot cast magnesium alloys* (a) tensile strength (b) ductility.

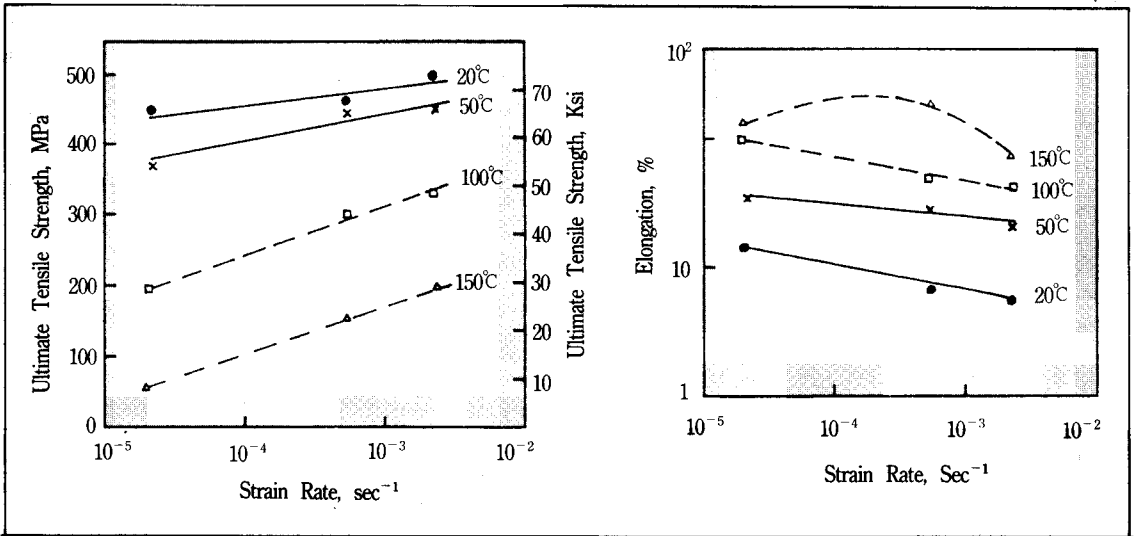


Fig.3 Effect of strain rate on the tensile properties of EA55R RS extrusions (a) tensile strength (b) ductility.

한편 부식성에 대한 연구로서, salt fog(3% NaCl)에서 무게감량으로 계산한 상온 부식성 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 급냉 응고 Mg합금은 종래의 Mg에 비해 내부식성이 월등하고 Al합금의 내식성에 거의 근접한다.

이러한 급냉응고 Mg합금의 내부식성과 우수한 기계적 성질을 다른 경량재료와 비교·예시한 Fig. 5에서와 같이 종래 Mg합금보다 월등함은 물론 Al-Li합금의 인장강도와 거의 필적하고 있는 것을 알 수 있다.

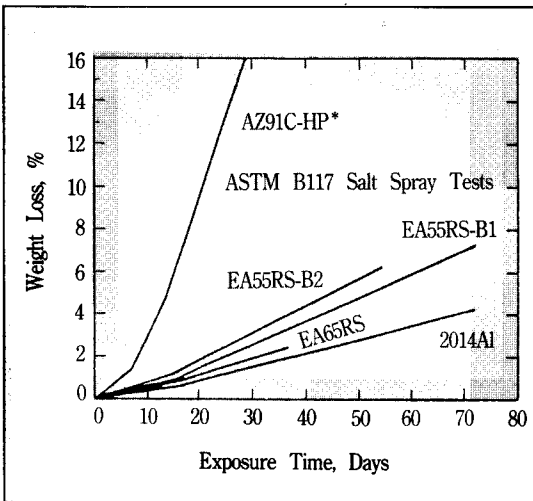


Fig.4 Corrosion rates of RS magnesium alloys as determined by salt spray testing (ASTM B117), relative to a corrosion resistant commercial magnesium alloy* and a common aluminum alloy.

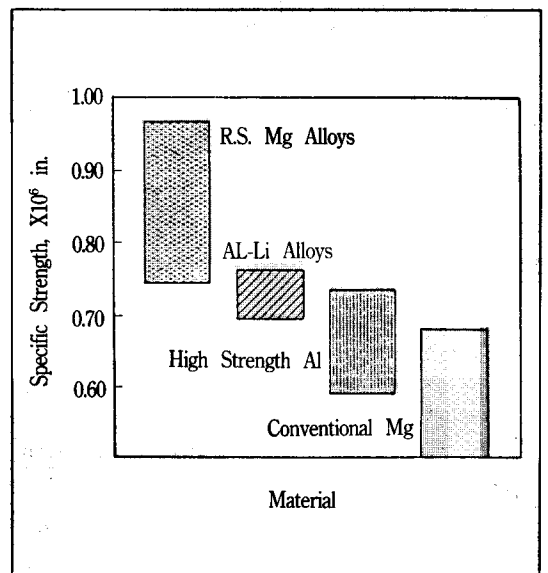


Fig.5 Comparison of specific strength of rapidly solidified Mg alloys with competing metallic systems.

Table 5. Tensile properties of as-forged EA55B RS extrusions.

Extrusion Speed	Forging		Y.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	El. (%)
	Speed	Temp.(°C)			
Low	Low	190	483	540	6.8
	Moderate	230	467	537	7.3
Moderate	Low	150	444	499	10.2
	Moderate	220	451	516	13.0

3-3. 성형성

Mg합금은 hcp 결정구조를 가지고 있는 다른 합금과 같이 slip system이 제한되어 있다. 종래의 Mg합금은 crack를 방지하기 위한 최소성형 온도와 연화를 방지하기 위한 최대 온도와의 온도범위가 매우 좁다. 가공경화율도 크기 때문에 냉간 가공성이 나쁘고 실용적으로 10~20% 정도가 가공의 한계이다. 하지만 150°C 정도의 낮은 온도에서 압출한 급냉응고 Mg-Al-Zn-RE 합금의 경우 flow stress를 낮게하고 연성을 높게 조합하면, 고온단조와 같은 near-net shape forming을 가능하게 한다. closed die에서 낮은 속도로 단조성형하면 복잡한 형상도 crack 발생없이 높은 정밀도로 한 step으로 성형이 가능하다. 하지만 같은 단조조건 하에서 ZK60A와 같은 종래의 합금은 심한 균열이 발생한다. 이에 비해 절삭가공성은 대단히 양호해서 고속절삭이 가능하고 마무리면도 우수하다. 다만, 부스러기가 미세하면 절삭열로 발화할 염려가 있다. 한편 단조품의 기계적 성질은 Table 5와 같이 압출재와 거의 비슷한 성질을 나타내고 있다.

4. 맺음말

급냉응고분말을 이용한 Mg계 경량구조재료의 개발은 공정자체의 이점으로 인하여 항공재료 연구분야에서 두드러진 성과를 거두고 있으며, 기계적 성질 및 내식성 향상 면에서 실용화에 근접한 상태이다. 그러나 아직까지 고온에서의 creep 성질이 미흡하고 이에 대한 연구도 부족한 상태이며, 250°C 이상에서의 초소성 현상의 방지 등에 관한 문제는 지속적으로 해결해야 할 분야로

보인다. 따라서 급냉응고재료의 실용화를 위해서는 미세한 세라믹 분말 또는 fiber를 같이 혼합하여 복합재료화하는 것도 탄성, 인장강도, creep 및 저열팽창 특성의 향상을 위하여 바람직한 것으로 생각되며, 내식성 향상을 위하여 대량생산이 가능한 부식방지용 코팅기술의 개발이 동시에 수행되어야 잠재된 수요를 충족시킬 수 있을 것으로 전망된다.

References

1. F.H. Froes. et al., Metal Powder Report, June (1988) 392
2. S.K. Das and L.A. Davis, Mater. Sci. and Eng., 98(1988) 1
3. C.F. Chang et al., Proc. 2nd Inter. SAMPE Met. Conf., August (1988) 345
4. 小原 久, 金屬, 6月 (1987) 18
5. S.K. Das and C.F. Chang, in "Rapidly Solidified Crystalline Alloys", TMS Warrendale, PA 1985, 137
6. P.J. Meschter and J.E. O'Neal, Met. Trans., 15A (1984) 237
7. C.F. Chang et al., Metal Powder Report, 41 (1986) 302
8. R.Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1960
9. E.F. Emley, Principles of Magnesium Technology, Pergamon, Oxford, 1966
10. R.S. Busk and T.I. Leontis, Trans. TMS, 188, (2), (1950) 297