

Mg-Li-Al-Zr 합금의 시효거동

현양기* · 강민철 · 김순호 · 김인배

*한국기계연구원
부산대학교 금속공학과

Aging Behaviors of a Mg-Li-Al-Zr Alloy

Yang-Ki Hyun, Min-Cheol Kang, Soon-Ho Kim and In-Bae Kim

*Dept. of Testing & Evaluation, KIMM, Changwon 641-010

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

초 록 Zr이 0.03wt% 함유된 Mg-8.14Li-3.93Al 합금의 시효거동을 미소경도와 미세조직의 변화, 열분석 등으로 조사하였다. Zr의 첨가로 인하여 3원계 Mg-8.23Li-4.02Al에 비하여 조직이 미세화되었으며 모든 시효조건에서 경도값이 높게 나타났다. 열분석결과 발열피크는 준안정 석출상인 $MgLi_2Al(\theta)$ 의 석출과 θ 상에서 안정상인 AlLi으로의 변화와 관련된 것이고, 흡열피크는 θ 와 AlLi상의 재용해에 대응되는 것으로 판단되었다. 피크 경도값(103 Hv)은 θ 의 석출이 완료되는 393K에서 0.5시간 시효시 나타났으며 피크 경도조건에서의 미세조직은 β 기지에 θ 와 AlLi상이 공존하고 있음을 투과식 전자현미경으로 확인하였다.

Abstract Aging behavior of a Mg-8.14Li-3.93Al alloy containing 0.03wt% Zr was investigated by microhardness measurement, differential scanning calorimetry(DSC) and transmission electron microscopy(TEM). It was found that the Zr containing alloy had finer microstructure and higher hardness than those of the Zr-free alloy at all aging conditions. One exothermic and one endothermic peaks were detected in the DSC analysis. The exothermic peak corresponded to $MgLi_2Al(\theta)$ and $\theta \rightarrow AlLi$ transformation, while the endothermic peak corresponded to the dissolution reactions of θ and AlLi precipitates. Peak hardness(Hv 103) was obtained for 0.5hr at 393K aging treatment which coincided with the finishing point of θ precipitation. With TEM analysis, it was confirmed that θ and AlLi phases in β matrix coexisted at the peak aged condition.

1. 서 론

Mg은 밀도가 $1.74g/cm^3$ 으로서 밀도가 $2.7g/cm^3$ 인 Al보다 가벼운 대표적인 경량 원소이다. 이러한 Mg에 밀도가 $0.53g/cm^3$ 인 Li를 첨가한 Mg-Li계 합금은 밀도가 구조용강의 1/5에 불과하고 현재 항공기 구조재로 활발히 연구되고 있는 Al-Li계 합금의 2/3에 지나지 않을 뿐만 아니라 비강도와 비강성이 우수하고 진동, 충격, 전자파동에 대한 흡수성이 뛰어나 자동차, 고속열차, 그리고 항공기, 로켓, 미사일 등의 구조재에 활용 가능성이 매우 높은 초경량화 소재이다¹⁻⁴⁾.

Mg-Li 2원계 상태도⁴⁾에서 Li이 5.5wt% 이하 첨가되면 HCP구조의 α (Mg고용체) 단상조직을, 10.5wt%Li 이상에서는 BCC구조의 β (Li고용체) 단상조직을 가지며, 5.5~10.5wt% 사이에서는 $\alpha + \beta$ 2상조직을 갖는다. 이와 같은 Mg-Li 2원계 합금은 원자 반경이 각각 3.20 Å, 3.04 Å으로 size factor($(d_{Mg} - d_M)/d_{Mg}$)가 5%밖에 되지 않아 고용강화효과가 거의 없기 때문에 제3원소(Al, Ag, Zn, Cd)를 첨가하여 $MgLi_2X(X=Al, Ag, Zn, Cd)$ 등의 시효석출물을 형성함으로써 강화되는 시효석출경화형 Mg-Li-X 합금이 개발^{9,10)}되었으며 그 중 $\alpha + \beta$ 2상구조인 Mg-8Li-Al 합금이 주목을

Table 1. The chemical compositions of Mg-Li-Al-Zr alloys.

specimen	element	Li	Al	Zr	Mg	Microstructure
Mg-Li-Al		8.23	4.02	-	bal.	$\alpha + \beta$
Mg-Li-Al-Zr		8.14	3.93	0.03	bal.	$\alpha + \beta$

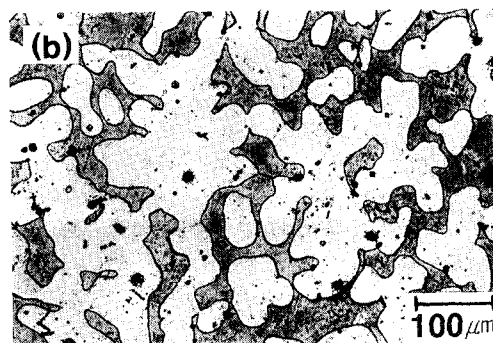
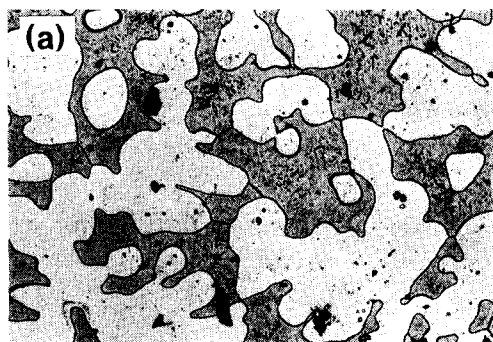


Fig. 1. Optical microstructure of (a) Mg-8.23Li-4.02Al (b) Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr after solution treatment at 623K for 1hr.

받고 있다. 그러나 Mg-Li-Al 합금은 알카리 토류에 속하는 Mg의 내식성이 불량한데 Mg보다 더 활성금속인 Li를 첨가함으로써 대기 또는 해수 중에서 특히 Li고용체인 상영역이 불안정하여 순수 Mg보다 내식성이 떨어지는 것과 주 강화상인 $MgLi_2Al(\theta)$ 석출상이 비교적 저온인 373~473K에서 단시간내에 과시효에 이르러 고온 기계적 성질이 불량한 것이 단점으로 지적되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 연구가 최근 진행되고 있는데 희토류원소, Zr 혹은 Si과 같은 고용점 금속을 첨가할 경우 조직미세화 효과 및 고온강화 효과에 따라 고온에서도 안정하여 고온성질을 개

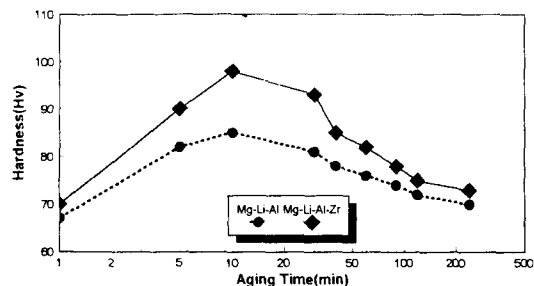


Fig. 2. Aging curves of Mg-8.23Li-4.02Al and Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr aged at 423K.

선하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다^{11~14)}.

이러한 연구동향과 관련하여 본 연구에서는 $\alpha + \beta$ 2상 조직을 갖는 Mg-Li-Al 합금계에 결정립 미세화 효과와 고온강도 증가 효과가 있는 것으로 알려진 Zr을 미량첨가한 4원계 Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr 합금의 시효거동을 Mg-8.23Li-4.02Al과 비교하여 미세조직 및 시효거동을 열분석기, 투과식 전자현미경 등으로 조사하였다.

2. 실험 방법

시편의 제조 및 열처리

본 연구에서 사용한 Mg-Li-Al-Zr합금의 용해는 진공유도용해방법을 사용하였으며, flux의 사용에 따른 잔류염소에 의한 내식성의 감소를 방지하기 위하여 fluxless용해방법으로 제조하였다. Boron nitride 도가니를 사용하여 Mg와 Al을 약 10^{-4} torr 진공도에서 아르곤 가스를 주입하고 용해한 후 Li를 장입하였으며, Zr의 첨가는 Mg-Zr모합금을 이용하였다. Mg, Li, Al과 Zr의 용점 및 비중차이가 크기 때문에 1차 용해한 후 시편을 거꾸로 위치시켜 2차 용해하는 방법을 택하였다. 이러한 방법으로 제조된 합금의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

제조된 합금은 편석이나 계재물등의 화학적 불균일부를 제거하기 위하여 진공상태에서

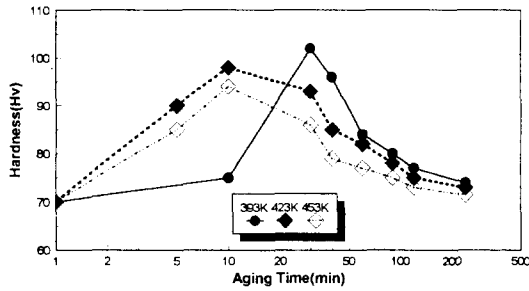


Fig. 3. Aging curves of Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr at various aging temperatures.

623K에서 1시간동안 균질화 처리를 한 후 실리콘 오일 베스에서 393K, 423K, 453K에서 등온으로 각각 시효 열처리를 행하였다.

미세조직 관찰

광학현미경 조직은 5% Nital용액으로 에칭하였으며 TEM관찰은 시편을 mechanical thinning에 의하여 100 μ m정도로 연마한 후 jet polishing하였다. Jet polishing시 시료의 표면 부식을 최대로 방지하기 위하여 온도 243K, 전압 35V의 조건으로 하여 즉시 관찰하였다.

열분석 및 경도측정

열분석은 각 조건의 시편을 단열형의 열 보상형 열분석기를 사용하여 비열변화를 조사하였으며, 이때 시편의 산화를 방지하기 위하여 고순도의 아르곤 가스를 미량 흘리면서, 실온에서 673K까지 5K/min의 승온속도로 가열하면서 행하였다. 경도는 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 하중 25g, 부하시간 10초로 하여 15회 이상 측정하여 산술평균하였다.

3. 결과 및 고찰

균질화처리 후 미세조직

Fig. 1은 Mg-Li-Al 3원계 합금과 Mg-Li-Al에 Zr을 0.03wt% 첨가한 4원계 합금을 623K에서 1시간 균질화처리한 후 퀴칭한 광학현미경 조직으로서 (a), (b)모두 밝은 영역의 상과 어두운 영역의 상으로 2상 조직을 하고 있다. 밝은 영역의 상은 Mg고용체인 α 상이며 어두운 영역의 상은 Mg에 비해 전기화학적으로 active하여 α 상에 비해 우선적으로 부식된 Li고용체인 β 상이다. Zr을 첨가한 (b)의 경우가 Zr-free의 3원계보다 조직이 미세화 되었음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 입자미세화 원인으로 알려진 Zr의 효과가 본 합금에

서도 잘 나타난다는 것을 확인하였으며 그 이유는 Mg($a = 3.20 \text{ \AA}$, $c = 5.20 \text{ \AA}$)의 격자상수와 Zr($a = 3.23 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$)의 격자상수가 거의 일치하고 Zr이 고용점 금속이기 때문에 Zr-rich particle이 합금 응고초기에 생성되어 응고과정에서 불균질 핵생성 site로 작용하여 조직이 미세화되는 것으로 알려져 있다.^{4, 12, 13)}

시효열처리에 따른 미소경도 변화

Fig. 2는 423K에서 5~240분 시효열처리한 3원계 시편과 4원계시편을 시효시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로서 시효 전범위에서 Zr을 첨가한 4원계 시편이 더 높은 경도값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 미량이지만 Zr이 첨가됨에 따라 Zr이 불균질 핵생성 site역할을 하여 조직이 미세화된 것과 Zr의 고용강화 효과에 의한 결과라고 생각된다. 그리고 최대경도값을 보이는 시효조건은 두 시편 모두 423K 10분이었으며 경도값은 4원계 합금은 98Hv, 3원계 합금은 84Hv였다.

393K 및 453K에서의 시효에서도 Zr이 첨가된 4원계 시편이 3원계 시편보다 전 시효시간에서 경도값이 높게 나타났으며 온도가 높을수록 시효 피크에 이르는 시간은 짧게 나타났다.

Fig. 3은 4원계 시편을 393K, 423K, 453K에서 각각 시효열처리한 시효곡선으로 393K에서 423K 이상으로 시효온도가 증가함에 따라 최대경도값에 이르는 시간이 감소함을 보여준다.

이 4원계 합금에서 가능한 시효석출상에는 $\text{MgLi}_2\text{Al}(\theta)$ 과 Al_3Zr 을 생각할 수 있으며 시효에 따른 이들 석출상의 석출시기는 서로 다를 것으로 예상된다. 따라서 본 연구 합금에 있어서 석출강화상으로서 이들 두상이 모두 존재 하였다면 시효에 따른 경도변화곡선상의 피크가 두개로 나타날 것으로 예상하였으나 두 시편 모두에서 하나의 피크로 나타났다. 이러한 결과는 0.03%의 미량의 Zr이 첨가된 본 연구 합금의 경우 Al과 Zr의 양이 작고 본 연구에서 채택한 시효처리조건은 Al_3Zr 의 석출이 일어나는 시효조건(453K 2h 이상)¹⁴⁾이 아니어서 본 연구 합금의 주된 석출가능상은 Al_3Zr 이라기 보다는 MgLi_2Al 이라고 생각된다. 준안정 석출상인 θ 상은 격자상수가 6.72 \AA 으로

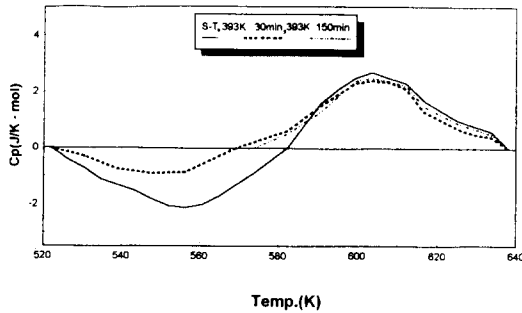


Fig. 4. DSC curves for Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr alloy at various aging conditions.

정합 strain이 크기 때문에 시효전 70Hv내외에서 최대경도값 103Hv내외로 급격히 증가했으며 시효시간과 시효온도가 증가함에 따라 경도값이 급격히 감소하는 것은 θ 상에서 정합 strain이 작은 격자상수 6.36 Å인 안정상 AlLi으로 변태^(15~17)하기 때문으로 생각되는 바 이를 확인하기 위하여 열분석과 투과전자현미경을 통한 석출상 분석을 행하였다.

열분석

Fig. 4는 Zr을 첨가한 시편을 균질화처리한 후 켈칭한 시편과 최대경도값을 보이는 393K에서 30분간 시효열처리한 시편, 그리고 393K에서 150분간 과시효열처리한 시편을 각각 DSC분석한 곡선이다.

곡선의 아래부분인 발열반응 면적은 석출된 석출물의 양과 관련된 것으로, 시효처리에 따라서 이 영역의 넓이가 줄어들거나 사라졌다고 하는 것은 그 면적의 차이만큼 석출물이 시효중에 이미 일정량이 석출되었거나, 시효중에 석출이 완료된 것을 의미한다. 본 연구합금의 비열변화곡선은 시효처리하지 않고 균질화처리후 급냉시킨 시료의 경우 저온에서 θ 상의 석출에 따른 발열반응 및 재고용에 따른 흡열반응, 고온영역에서 AlLi상의 석출 및 재고용에 따른 발열·흡열반응 등 4개의 열량 변화 부분으로 나타날 것으로 예상하였다. 그러나 Fig. 4에서 보듯이 저온 영역에서 발열, 고온영역에서 흡열반응이 각 1개씩 나타났다. 이러한 사실은 θ 상과 AlLi상이 분리되어서 석출·재고용되는 것이 아니라 θ 상의 석출이 일어난 후 곧이어 상이 안정상인 AlLi으로의 변태가 일어나고 있기 때문에 θ 의 석출과 관련된 피크와 $\theta \rightarrow$ AlLi으로의 변태와 관련된

피크가 중복되었기 때문이라고 생각된다. 따라서 ΔC_p 가 음의 값을 가지는 발열반응 부분은 θ 상의 석출과 θ 석출상에서 AlLi상으로 상변태되는 것과 관련된 부분이며, ΔC_p 가 양의 값을 가지는 흡열반응 부분은 θ 석출상과 AlLi 상의 재고용과 관련된 부분으로 해석된다. 최대 경도값을 나타내는 시효조건인 393K 30분 시효처리한 시편의 비열변화 곡선의 경우 θ 의 석출이 완료되었기 때문에 DSC 곡선상에 발열 반응이 나타나지 않을 것으로 예상하였으나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 발열반응이 나타났다. 따라서 이 발열반응은 θ 의 석출과 관련된 것이 아니고, $\theta \rightarrow$ AlLi으로의 변태와 관련된 발열반응이라고 생각된다. 그러나 393K에서 150분 시효처리한 경우에는 발열반응이 나타나지 않았으며 이러한 결과는 393K 150분의 시효처리에 의해서는 $\theta \rightarrow$ AlLi의 상변태까지 완료되었음을 의미한다. 그리고 573K 내외에서 시작되는 흡열반응은 θ 와 AlLi의 재고용에 대응되는 반응으로 해석된다.

투과전자현미경 조직관찰

Fig. 5(a)는 피크경도가 나타나는 393K에서 30분간 시효한 시편을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 조직사진으로 구형의 석출상(A)이고밀도로 분산 석출되어 있으며, 구형 석출상 주변에 타원형태의 석출상(B)이 함께 혼재되어있다. 구형 석출상을 회절 패턴 (b)을 분석한 결과 $MgLi_2Al(\theta)$ 상으로 확인되었으며 이 상의 크기는 20~40nm로 미세하여 β 기지(Li고용체)의 패턴과 함께 나타났다. 이는 Mg-Li계에서 Al이 첨가됨으로서 α 상에서는 θ 상의 석출이 일어나지 않으며 $\alpha + \beta$ 2상 구조에서 β 상에서 θ 상이 석출된다는 Alamo⁽¹⁸⁾, Matszawa⁽¹⁹⁾, 강⁽²⁾ 등의 연구결과와 잘 부합되고 있다. 타원형태의 석출물은 준안정상태의 θ 상이 상변태한 안정상인 AlLi상으로 생각되며, 최대경도값을 나타내는 시효조건에서 θ 와 AlLi이 공존한다는 것은 θ 상은 석출이후 비교적 단시간내에 AlLi상으로 변태한다는 DSC분석 결과와 일치하고 있다. 또한 시효경도곡선에서 경도의 급격한 증가는 정합 strain이 큰 θ 상의 석출에 의한 것이며 경도의 감소는 상에 비해 정합 strain이 작은 AlLi상에 의한 것이라는 사실과도 일치하고

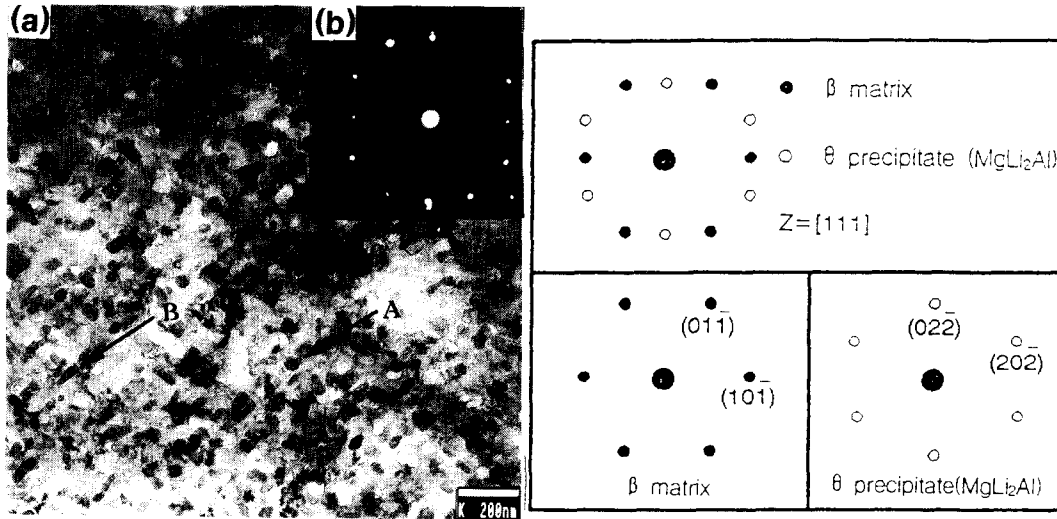


Fig. 5. TEM bright feild image and SADP of Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr alloy aged at 393K for 0.5hr.

있다.

4. 결 론

Mg-8.14Li-3.93Al-0.03Zr 합금의 시효거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미량의 Zr첨가로 인하여 조직이 미세화되었으며 그 결과 Mg-Li-Al합금에 비해 시효 전 범위에서 높은 경도값을 나타내었다.

2) 393K, 30분의 시효조건에서 최대경도값(103HV)을 나타내었으며 시효온도가 증가함에 따라 최대경도값을 나타내는 시효시간은 감소하였다.

3) DSC에 의한 비열변화를 조사한 결과 MgLi₂Al(θ)상의 석출과 $\theta \rightarrow$ AlLi상으로의 변환에 대응되는 1개의 발열반응과 θ 석출상과 AlLi상의 고용에 대응되는 1개의 흡열반응 이 확인되었으며, θ 의 석출이 완료되는 시효조건은 393K, 30분이며, $\theta \rightarrow$ AlLi으로의 상변태가 완료되는 시효조건은 393K, 150분이었다.

4) 최대경도값을 보이는 시효조건에서의 미세조직은 MgLi₂Al(θ)상과 AlLi상이 혼재한 조직이었는데 이와같이 두상이 혼재하는 것은 준안정상인 θ 상이 안정상인 AlLi으로의 상변태가 상당히 빨리 일어나고 있음을 의미한다.

참 고 문 헌

1. Charlie R. Brooks, Heat Treatment, Struc-

ture & Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, **235** (1982)

2. M.C. Kang, S.H. Kim, H. YJeong, J.M. Lee, K.H. Kim, I.B. Kim, Korean Journal of Materials Research **2**(6), 389 (1992)

3. R.K. Wyss, Advances in Magnesium alloys and Composites, **25** (1988)

4. I.J. Polmear, Light Alloys, 2nd ed., Edward Arnold, **169** (1989)

5. C.S. Roberts, Magnesium and its alloys, John Wiley & Sons, Inc., 56 (1960)

6. J.C. McDonald, J. Inst. Met., **97**, 353 (1969)

7. J.C. McDonald, J. Inst. Met., **99**, 24 (1971)

8. J.F. King and F. Hehmann, DGM Conf., 309 (1992)

9. D.L. Albright, Proceedings of IMA 52, 30 (1995)

10. T.G. Basner. M. Evan and D.J. Sakkinen, SAE Technical Paper No.930419

11. M. Almed, G.W. Lorimer, R. Pilkington and P. Lyon, DGM Conf., 251 (1992)

12. F. Sauerwald, Z. Metallk., **40**, 41 (1949)

13. W.P. Saunders, F.P. Strierter, Trans. AFS, **60**, 581 (1952)

14. P.K. Singh and R.S. Mishra, Scripta Metallurgica and Materialia, **24**, 451

- (1990)
15. D. Levinson and D. McPherson, Trans. ASM **48**, 689 (1956)
16. J. Klark and L. Sturkey, J. Inst. Metals, **86**, 272 (1957~58)
17. G. Komovsky and A. Maximow, Z. Krist. **A92**, 275 (1935)
18. A. Alamo and A.D. Banchik, J. Mat. Sci., **15**, 222 (1980)
19. K. Matsuzawa, T. Koshihara etc, 輕金屬, **40**(9), 695 (1990)
17. G. Komovsky and A. Maximow, Z. Krist.