

|||||||  
論 文  
|||||||

### 급냉응고에 의한 Mg-5wt%Zn 합금의 결정립 미세화

김연욱 · 이은종 · 허보영\*

#### Grain Refinement of Mg-5wt%Zn Alloy by Rapid Solidification Process

Yeon-Wook Kim, Eun-Jong Lee and Bo-Young Hur\*

#### Abstract

In spite of the fact that magnesium has low density and good machinability, its applications are restricted as a structural engineering material because of the poor strength, ductility, and corrosion resistance of the conventional ingot metallurgy alloys. Such properties can be improved by microstructural refinement via rapid solidification processing. In this study, Mg-5wt%Zn alloys have been produced as continuous strips by the melt overflow technique. In order to evaluate the influence of the cooling rate on the grain refinement and mechanical properties, seven different thickness strips were produced by means of controlling the speed of the cooling wheel. Then the microstructural observations were undertaken with the objective of evaluating the grain refinement as function of the cooling rate. The tremendous increase in hardness of Mg-Zn alloy was mainly due to the refinement of the grain structure by the effect of rapid solidification. The formation of intermetallic phases on the grain boundaries may have a positive effect on the corrosion resistance. Therefore, despite competition from many other developments, the rapid solidification process emerges as a valuable method to develop superior and commercially acceptable magnesium alloys.  
(Received February 28, 1997)

#### 1. 서 론

마그네슘은 구조용 재료로 활용할 수 있는 금속 중에서 최고의 경량성을 갖으며, 마그네슘합금은 높은 비강도와 비강성 때문에 자동차 및 항공재료에 적용할 수 있는 고기능 구조용 합금으로 주목을 받고 있다 [1-3]. 그러나 마그네슘 합금은 현재 가장 많이 상용되고 있는 경량재료인 알루미늄합금에 비교할 때 낮은 절대강도와 내부식성 때문에 상업용 적용 범위가 극히 제한되어 왔다[4,5]. 일반적으로 마그네슘 합금의 취성을 개선하기 위하여 미량의 합금원소 첨가 및 열처리 기술, 복합재료 등에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, AZ91, HK31 등은 알루미늄 합금에 버금가는 내식성과 강도를 갖는 마그네슘 합금으로 개발되었으며 자동차 산업에 적용 시키는 데 기여를 하였다.

합금설계 기술 외에 중요한 마그네슘 합금의 개량화 방법으로는 급냉응고법이 있다. 급냉응고법을 마그네슘 합금의 개발에 적용하여 얻을 수 있는 장점으로서 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질

및 미세 분산상의 형성 등에 의한 절대강도의 향상과 열적 안정성을 기대할 수 있으며[6,7], 고순도 합금의 제조와 준안정상의 형성으로 내부식성도 해결할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 melt-overflow 급냉응고장치 [8-10]를 이용하여 Mg-Zn계 합금 스트립을 제조하였다. 회전하는 냉각휠의 정상점에 설치된 밀폐된 도가니의 가압에 의하여 노즐을 통하여 냉각매체에 용탕이 분사되는 chill block melt spinning이나 planar flow casting법[11]과는 달리, melt-overflow법은 냉각휠의 후면에 설치된 턴디쉬(tundish)에서 용탕이 표면장력에 의하여 회전하는 냉각휠에 끌려들어가 냉각매체에서 강제냉각시켜 스트립을 제조하기 때문에 제조공정이 비교적 간단하며 연속적으로 대량생산이 용이하다.

마그네슘에 Zn를 첨가하면 344°C에서 6.2%까지 고용하며 온도가 낮아짐에 따라 급격히 감소하여 상온에서 약 1.7%로 감소하며, 준안정상의 석출현상에 의하여 강도와 내식성의 향상을 얻을 수 있다[12]. 일반적으로 마그네슘 합금의 기계적 성질에 가장 큰 영향을 주는 요인은 결정립의 미세화 정도이다[13]. 따라

계명대학교 재료공학과(Dept. of Materials Science & Eng., Keimyung Univ.)  
\*경상대학교 금속재료공학과(Dept. of Metallic Materials Eng., Gyeongsang National Univ.)

서 Mg-Zn합금을 급냉응고시킴으로서 응고조직의 미세화, 고용강화, 석출강화 현상들을 극대화하여 기계적 강도의 상당한 증가를 기대할 수 있다. 본 논문은 melt overflow 급냉응고법을 이용한 고강도 고내식성 마그네슘합금을 개발하기 위한 기초연구로서 냉각휠의 회전속도에 따른 스트립의 두께 변화, 냉각속도(스트립 두께)에 따른 결정립 미세화를 응고조직관찰에 의하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

Melt-overflow를 이용해서 급냉응고된 마그네슘 합금 스트립을 제조하기 위하여, 마그네슘의 산화 방지와 냉각휠에 용탕공급이 용이하도록 고안된 턴디쉬에서 Mg-5wt%Zn을 직접 용해하였다. 99.8%의 Mg 잉곳트는 적정 크기로 절단한 후 초음파세척기로 세척하여 건조하였고, 99.99%의 Zn는 버튼 형태로 저항로가 설치된 턴디쉬의 도가니에서 목적조성의 합금으로 용해하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 melt overflow 급냉응고장치의 개략도이다. 턴디쉬는 노즐부위와 도가니를 분리할 수 있도록 설계되었으며 마그네슘과 반응이 없는 연강으로 제작되었다. 지름 30 cm, 폭 12 cm인 냉각휠은 구리로 제작되었으며 100에서 1200 rpm으로 회전할 수 있는 모터와 연결되었다.

이 장비를 이용하여 스트립을 제조하는 순서는 다음과 같다. 먼저 턴디쉬의 노즐과 도가니를 이형제

BN으로 얇게 코팅하고 300°C에서 가열하여 충분히 건조한 후에 준비된 시료를 약 250 g 장입하여 턴디쉬에 설치된 2 kw의 저항로에서 SF<sub>6</sub>와 Ar의 혼합가스 분위기 하에서 800°C까지 가열하여 용해하였다. 용해 중에 노즐부위로 용탕유입을 차단하기 위하여 도가니 중심에 stopper를 설치하였고 stopper의 중간에 부착된 blade를 이용하여 용탕을 교반하였다. 스트립을 제조하기 전에 다시 용탕을 780°C까지 냉각시켰으며 이와 동시에 냉각휠을 원하는 속도로 조정하였다. 냉각휠의 후면에 위치한 턴디쉬는 핸들 조작으로 전진시킨다. 이때 노즐은 냉각휠의 정상에서 약 10 cm 하단에 위치하게 되며 stopper를 제거하면 용탕이 외부 압력이 없는 상태에서 노즐에 흘러가도록 턴디쉬가 설계되었다. 냉각휠과 턴디쉬의 노즐부위와의 간격은 0.5 mm로 제한하여 회전하는 냉각휠의 후면에서 melt pool을 형성하며 얇은 스트립을 연속적으로 제조하였다. 이 때 노즐의 크기는 10 mm×5 mm로 하였다.

본 실험에서 melt overflow 급냉응고장치의 공정변수를 평가하기 위하여, 냉각휠의 회전속도를 300-700 rpm의 범위에서 조절하면서 마그네슘합금 스트립을 제조한 후 냉각휠의 속도에 따른 스트립의 두께 변화를 마이크로미터로 측정하였다. 그리고 스트립 두께 변화에 따른 급냉응고 효과를 관찰하기 위하여 각각의 스트립을 두께 중간부위까지 연마한 후 2 ml HF (48%), 2 ml HNO<sub>3</sub>, 96 ml H<sub>2</sub>O의 부식액으로 약 10초간 etching하여 광학현미경으로 응고조직을 관찰하였다. 이 실험에서 주로 냉각휠의 회전속도에 따른 스트립두께 변화와 결정립미세화를 조사하였다. 또한 냉각속도 변화에 따른 결정립미세화 효과와 기계적 강도의 관계를 조사하기 위하여 마이크로비커스 경도계 (Mitutoyo AT-201)를 이용하여 경도시험하였다.

급냉응고에 의하여 결정입계와 기지조직내에 생성되는 금속간화합물들의 크기와 분포는 주사전자현미경(AMRAY 1810)으로 조사하였으며, 금속간화합물의 화학적조성은 energy dispersive X-ray spectrum (NORAN 5502N)을 이용하여 분석하였다. 미세하게 생성된 분산상의 형상과 분포 및 결정구조를 분석하기 위하여 마그네슘합금 스트립을 투과전자현미경(TEM)에서 관찰하였다. TEM 시편은 twin-jet electropolishing unit(Metalthin MK3)를 이용하여 다음과 같이 준비하였다. HNO<sub>3</sub>를 ethanol에서 30퍼센트 농도로 희석하여 전해용액을 준비한 후, 액체 질소를 이용

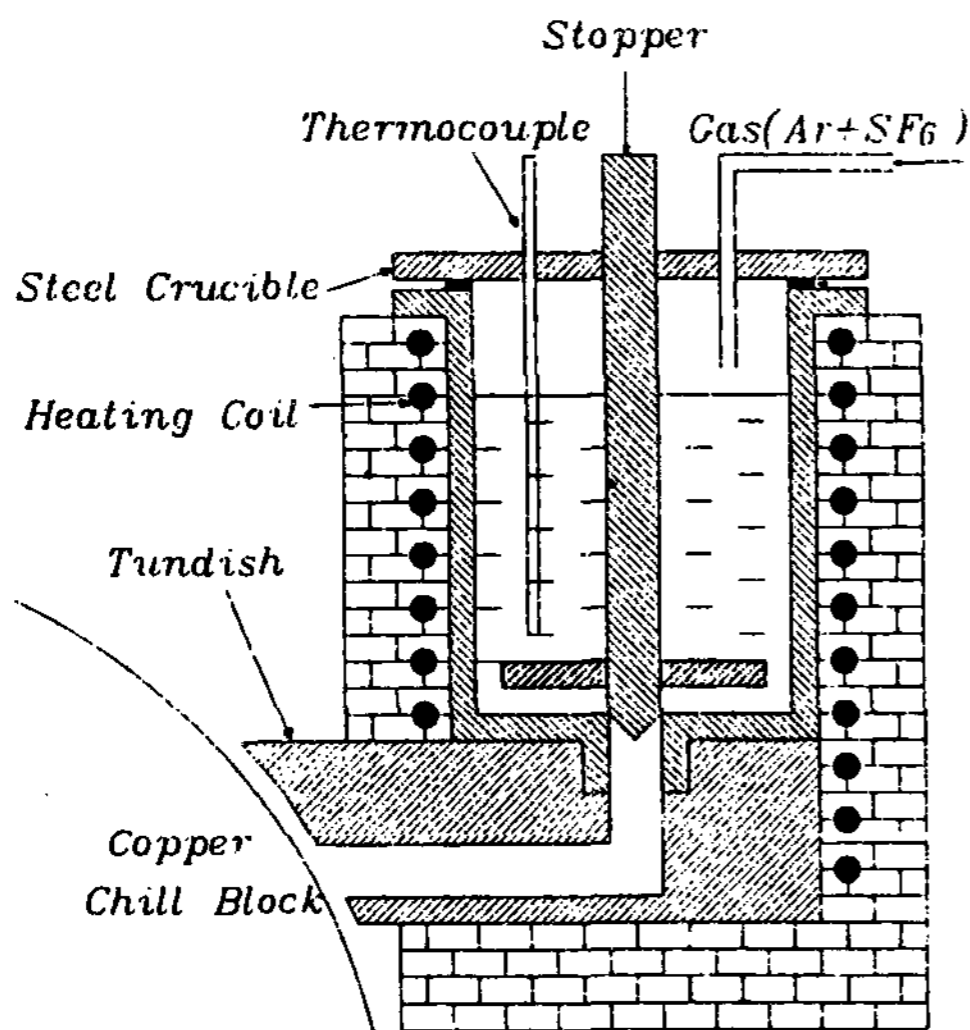


Fig. 1. Schematic diagram of the melt overflow system.

하여 -15°C로 냉각시켜 3 mm 디스크 시편과 전해용액에 70-90 mAmps 전류를 공급하고 일정한 jet stream speed 하에서 얇은 마그네슘 합금 시편을 제작하였다. 마그네슘 합금 TEM 시편은 대기 중에서 급격히 산화하기 때문에 ethanol에 보관하여 즉시 JEOL 2010 투과전자현미경에서 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Melt overflow법은 터티쉬에서 용융금속이 가압조건 없이 노즐로부터 냉각휠에 흐르면서 급냉응고됨으로 스트립의 평균 두께는 냉각휠의 속도에 좌우된다. 따라서 Mg-Zn합금의 급냉응고 시 냉각휠의 회전속도, 즉 기관의 표면선속도가 스트립의 두께에 미치는 영향을 알아보기위해 휠의 회전속도를 300 m/min(300 rpm)에서 700 m/min(700 rpm)까지 변화시켜 가면서 스트립의 두께를 측정 후, Fig. 2에서 휠의 회전속도에 따른 제조된 스트립 두께의 변화를 그래프로 나타내었다. 용탕온도, 노즐크기, 휠과 nozzle과의 간격 등의 일정한 제조변수에서 냉각휠의 회전속도만의 변화에 따라 스트립은 약 520 μm에서 250 μm 정도의 두께를 갖고 있었고, 회전하는 속도가 증가할수록 스트립의 두께는 감소하였다.

Melt overflow법을 이용하여 얇은 스트립이 생성될 때 일반적으로 냉각속도는 스트립 두께의 제곱근에

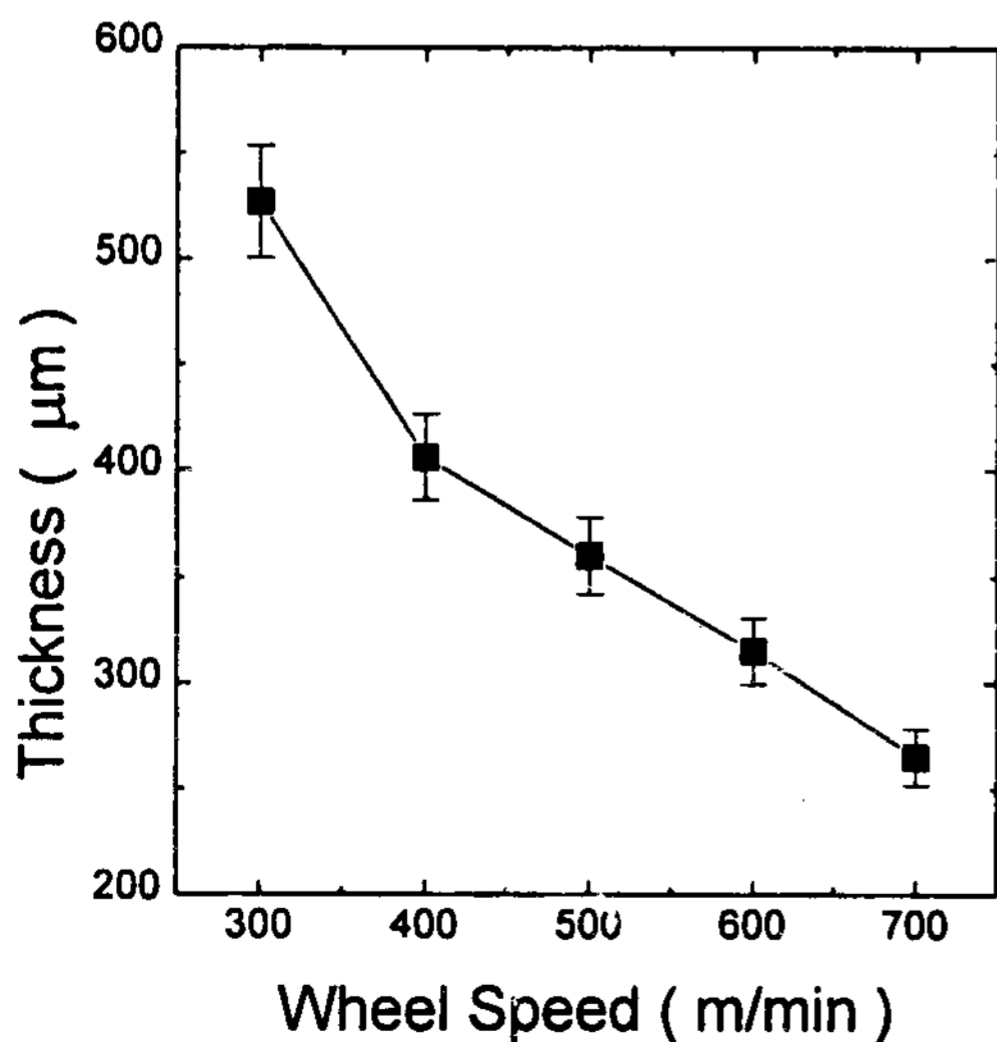


Fig. 2. Variation of strip thickness with the cooling wheel speed in Mg-5wt%Zn alloy.

반비례한다[14]. 따라서 냉각휠의 속도가 증가할수록 스트립 두께는 감소하며, 냉각속도는 증가하여 응고조직은 더욱 미세하게 된다. 이러한 냉각속도의 변화가 응고조직에 미치는 영향을 구체적으로 확인하기 위하여 각각의 냉각휠 속도로 응고된 Mg-5wt%Zn합금 스트립의 미세조직을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3의 광학현미경 응고조직사진에서 비교조사하였다. Fig. 4의 그래프는 Fig. 3의 응고조직사진에서 Hilliard의 결정립 크기 측정법을 이용하여 결정립 크기를 측정 후, Fig. 5에서 냉각속도에 따른 결정립 크기의 변화를 그래프로 나타내었다. 이 실험결과, 300 m/min 속도로 제조된 약 520 μm 두께의 Mg-5wt%Zn합금 스트립에서는 평균 17 μm의 결정립을 가지며, 스트립의 두께가 감소할수록(휠속도의 증가) 결정립은 미세하게 되어, 700 m/min 속도로 제조된 약 250 μm 두께의 스트립에서 결정립은 평균 8 μm 이하로 급격히 감소하게 된다. 일반주조된 Mg-5wt%Zn합금의 경우 100 μm 이상의 결정립을 가지는 사실과 비교할 때, melt overflow 급냉응고법으로 제조된 Mg-Zn합금 스트립은 약 10배 정도 결정립이 미세화된다는 사실을 알 수 있다. 따라서 우수한 기계적강도를 기대할 수 있다.

Fig. 5는 Mg-Zn합금에서 냉각속도(냉각휠 속도) 변화에 따른 경도변화를 보여주며, 냉각속도가 증감함에 따라 경도가 증가한다는 사실을 보여준다. 다이캐스팅주조된 동일 조성의 합금에서 경도가 약 35 Hv인 것과 비교하면 급냉응고의 효과로 기계적강도가 2배 이상 증가된다는 사실을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 4에서 냉각속도가 증가함으로써 결정립이 미세해진다는 사실과 비교해 볼 때, 마그네슘합금의 기계적 성질은 결정립 크기와 아주 밀접한 관계가 있다는 것을 반영한다. Mg-5wt%Zn합금 스트립에서 냉각휠속도가 증가하면서 결정립의 크기는 거의 직선적으로 감소고, 경도는 거의 포물선 모양으로 증가한다. 따라서 Fig. 4과 Fig. 5에서 grain size와 경도의 관계는 아래의 Hall-Petch의 관계식, 즉 경도는 결정립 크기의 제곱근에 비례한다는 사실과 잘 일치한다[13,14].

$$H = H_0 + k_H D^{-1/2}$$

이와 같은 실험결과는 마그네슘합금의 주요 강화기구는 결정립 미세화임을 확인할 수 있다. 일반적으로 급냉응고에 의하여 생성된 미세한 금속간화합물의 분산상 역시 합금의 기계적 특성 및 내식성에 중요한 역할을 기대할 수 있기 때문에 급냉응고된 마그네슘합



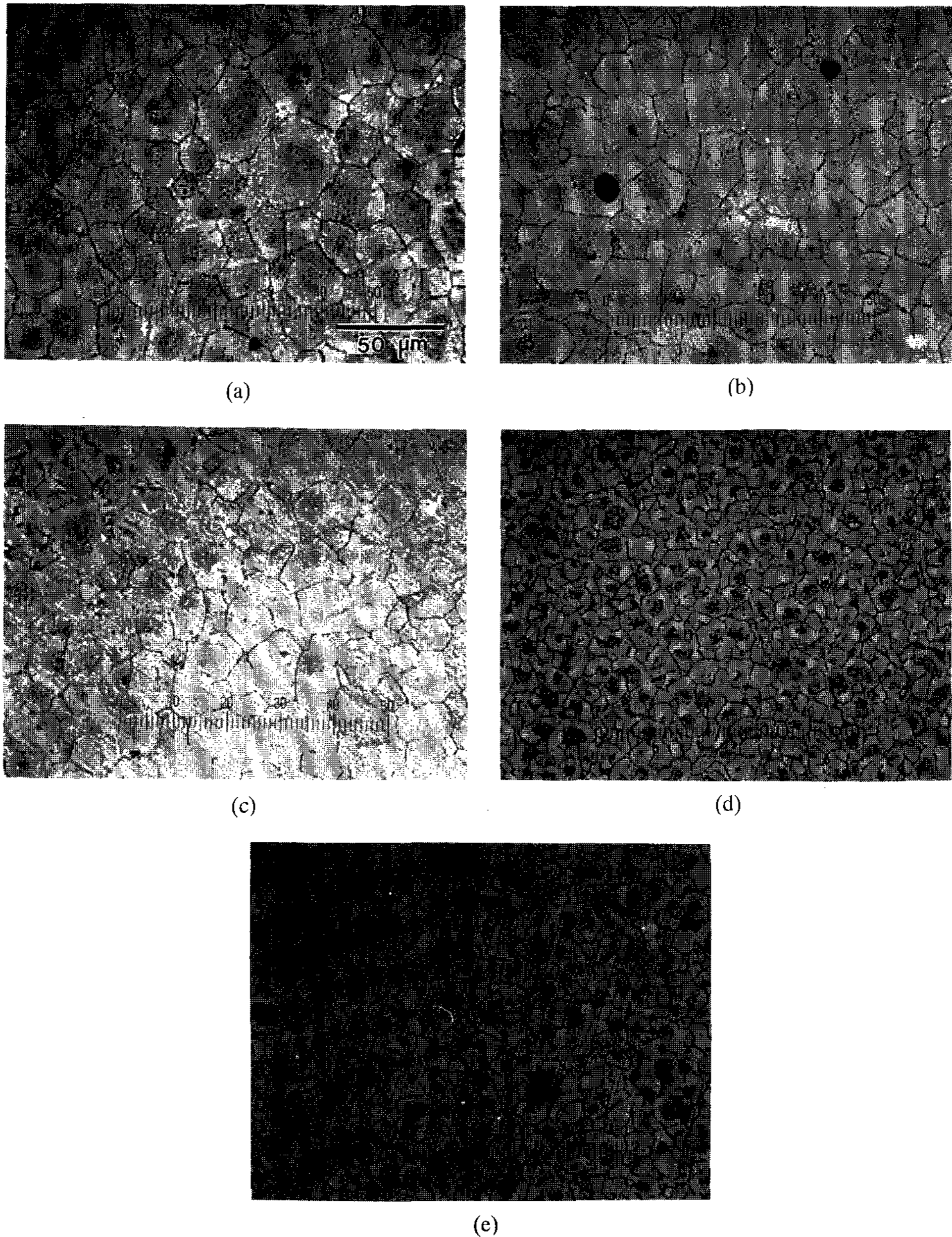


Fig. 3. Optical micrographs of Mg-5wt%Zn alloy strips with the cooling wheel speed of (a) 300, (b) 400, (c) 500, (d) 600, and (e) 700 m/min.

금의 미세응고조직을 전자현미경으로 관찰할 필요가 있다.

Fig. 6(a)와 (b)는 melt overflow에서 500 rpm 냉각휠 속도로 제조된 Mg-5wt%Zn합금 스트립의 SEM에 의한 secondary electron image와 back-scattered electron image의 미세조직을 보여주고 있다. 급냉응고에 의하

여 생성된 검은색의 조대한 금속간화합물이 결정입계를 따라서 불연속적으로 분포됨을 관찰할 수 있으며, Fig. 6(c)의 EDS x-ray 분석결과 이 입자상의 화학적 조성이 67wt% Mg, 33wt% Zn의 Mg-Zn 금속간화합물인 것을 알 수 있다. Fig. 6(d)의 EDS x-ray spectrum은 기지조직의 평균조성을 나타내며 4wt% 이상의 Zn가

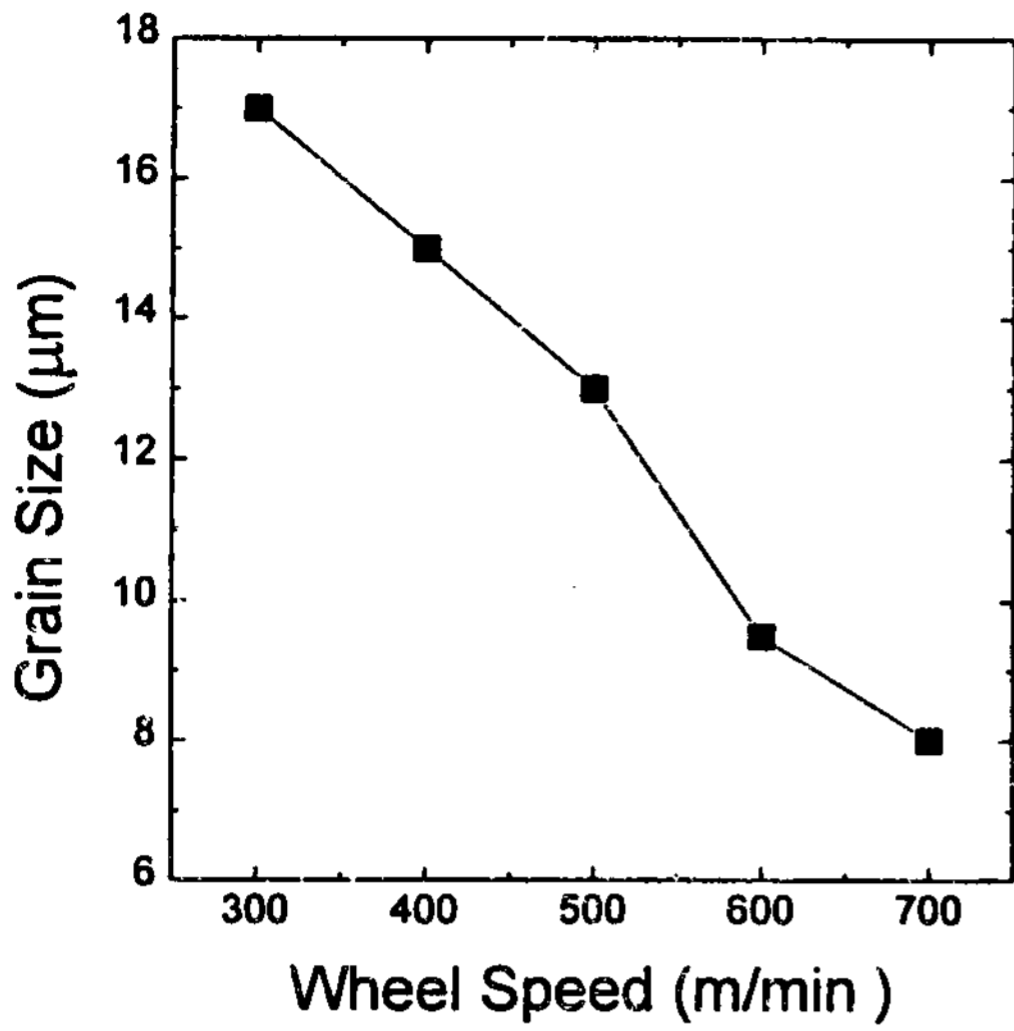


Fig. 4. Variation of grain size with the cooling wheel speed in rapidly solidified Mg-5wt%Zn alloys.

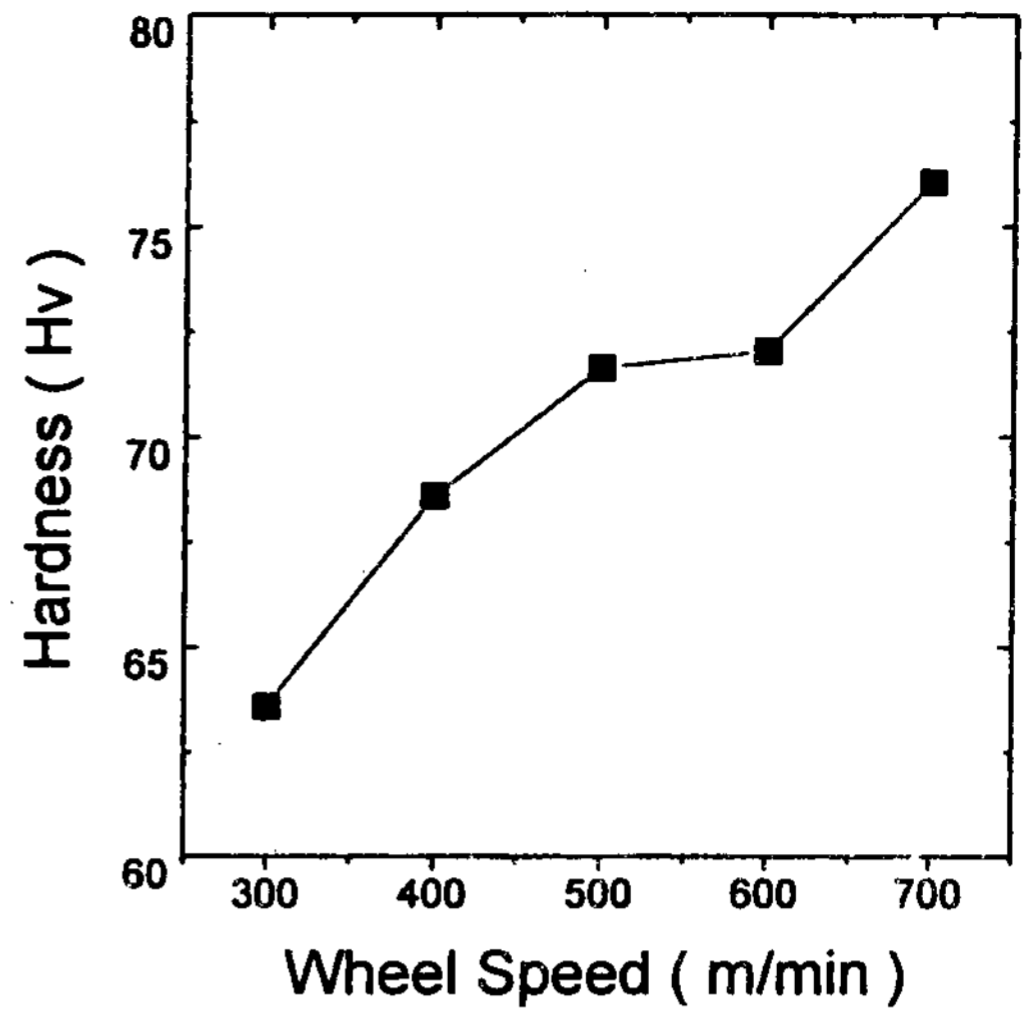
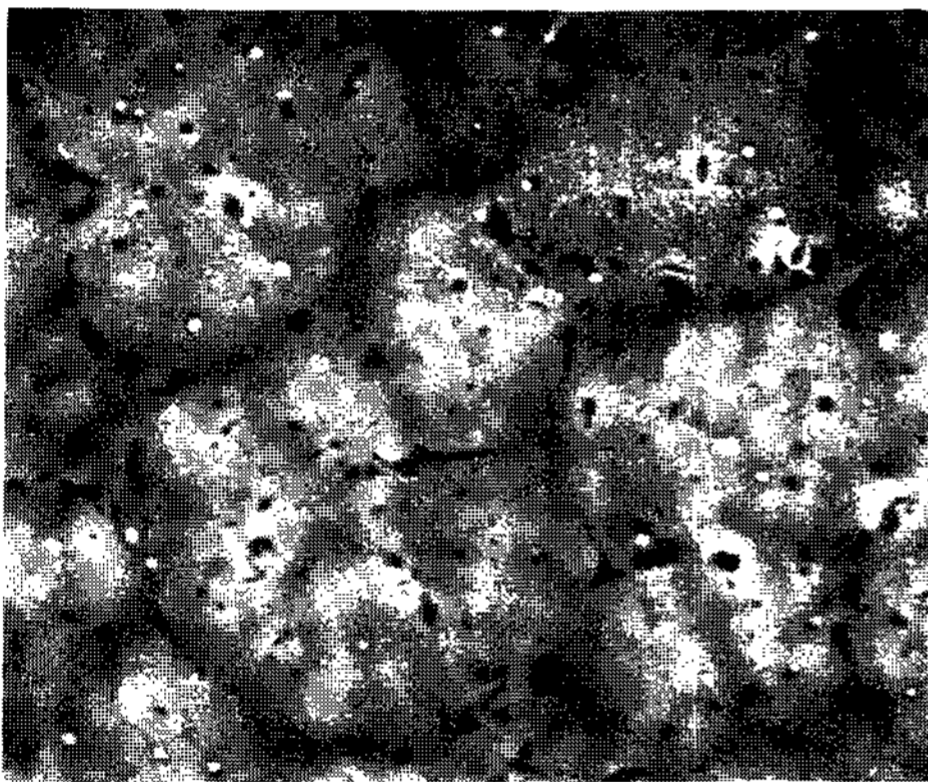
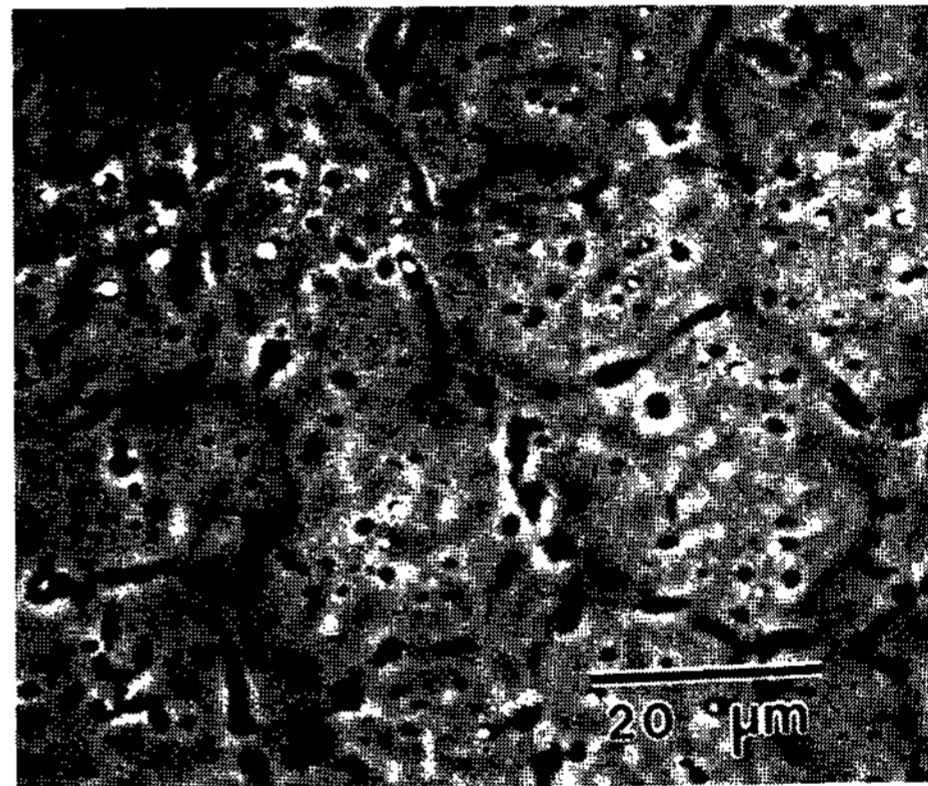


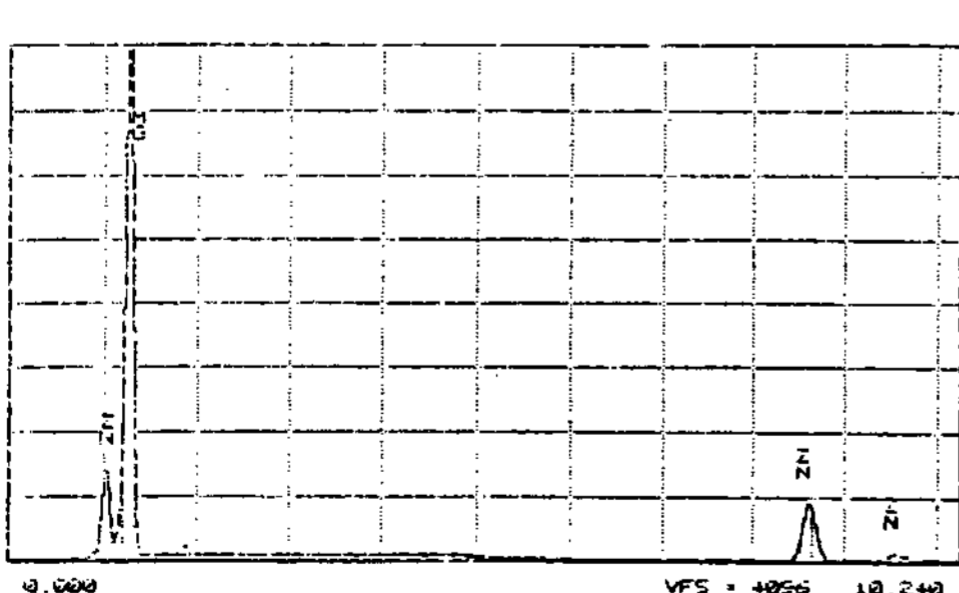
Fig. 5. Variation of hardness with the cooling wheel speed in rapidly solidified Mg-5wt%Zn alloys.



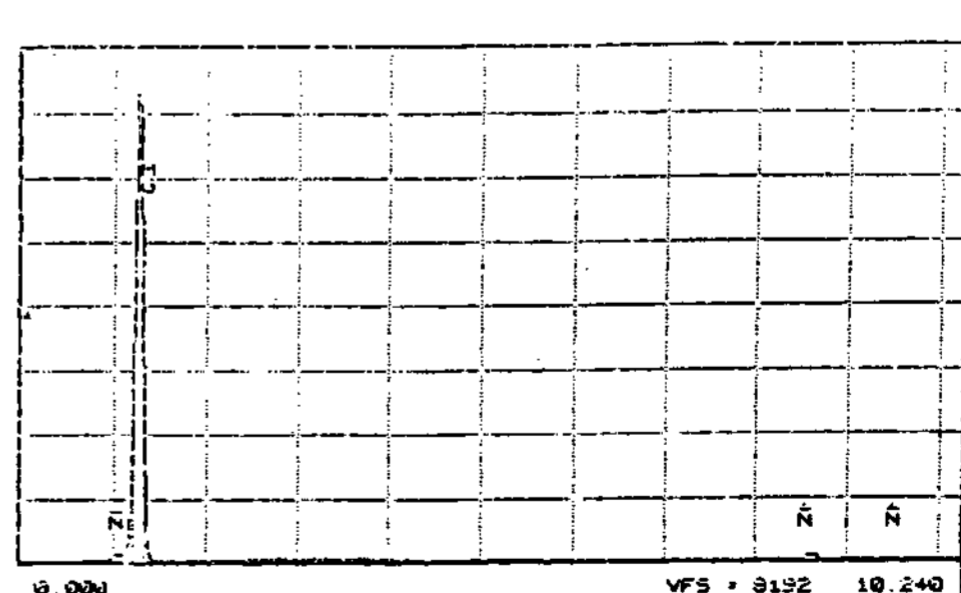
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. (a) Secondary electron SEM image and (b) back-scattered electron SEM image of Mg-5wt%Zn alloy strip. EDS x-ray spectrums (c) from the black intermetallic phase at grain boundary and (d) from  $\alpha$ -Mg matrix.

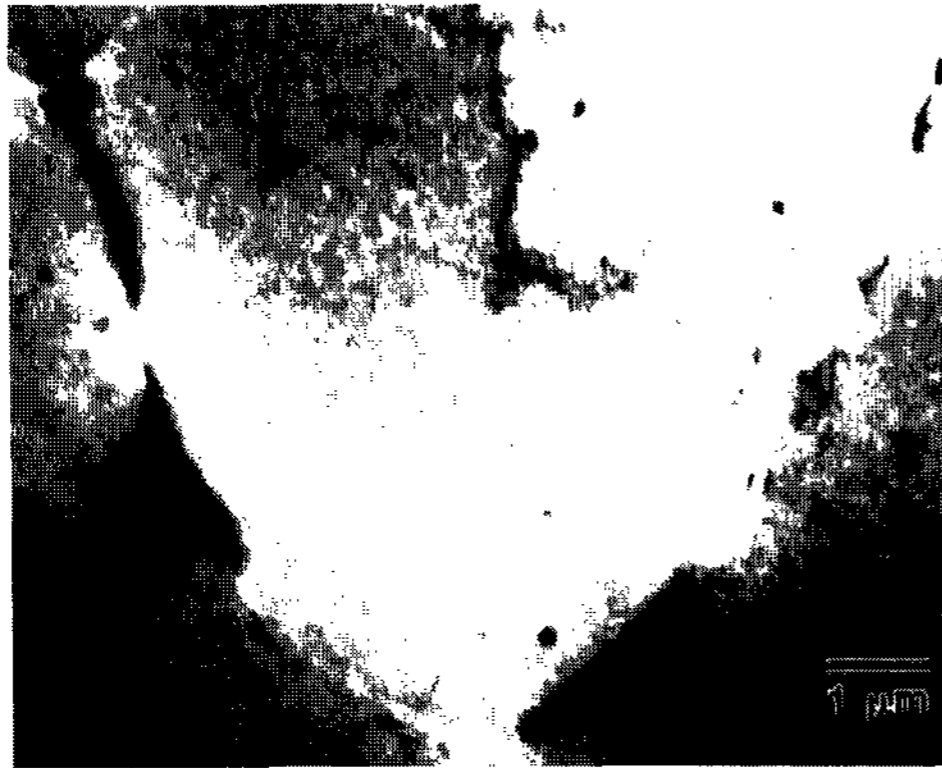
분석되었다. Mg-Zn 상태도에 따르면 상온에서 Zn는 1.7wt% 이하로 고용한다는 사실과 비교하면, 기지조

직에 미세하게 분포된 MgZn계 금속간화합물 입자상에 의한 기여가 고려되더라도 급냉응고에 의하여 상

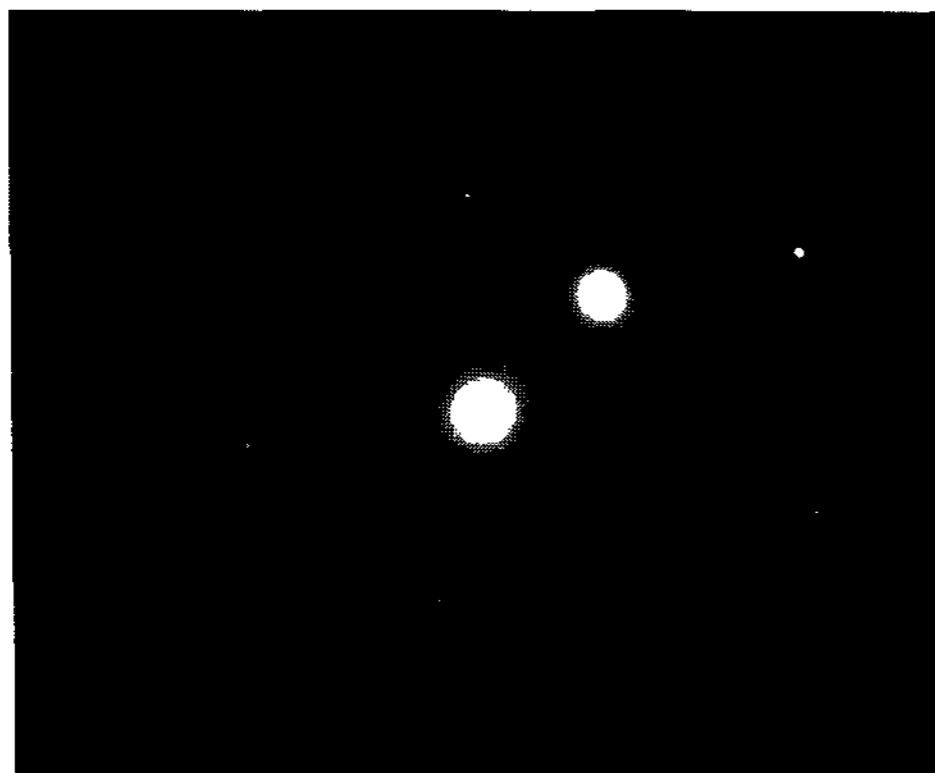


당량의 Zn가  $\alpha$ -Mg 기지조직에 과포화된 사실을 잘 반영한다.

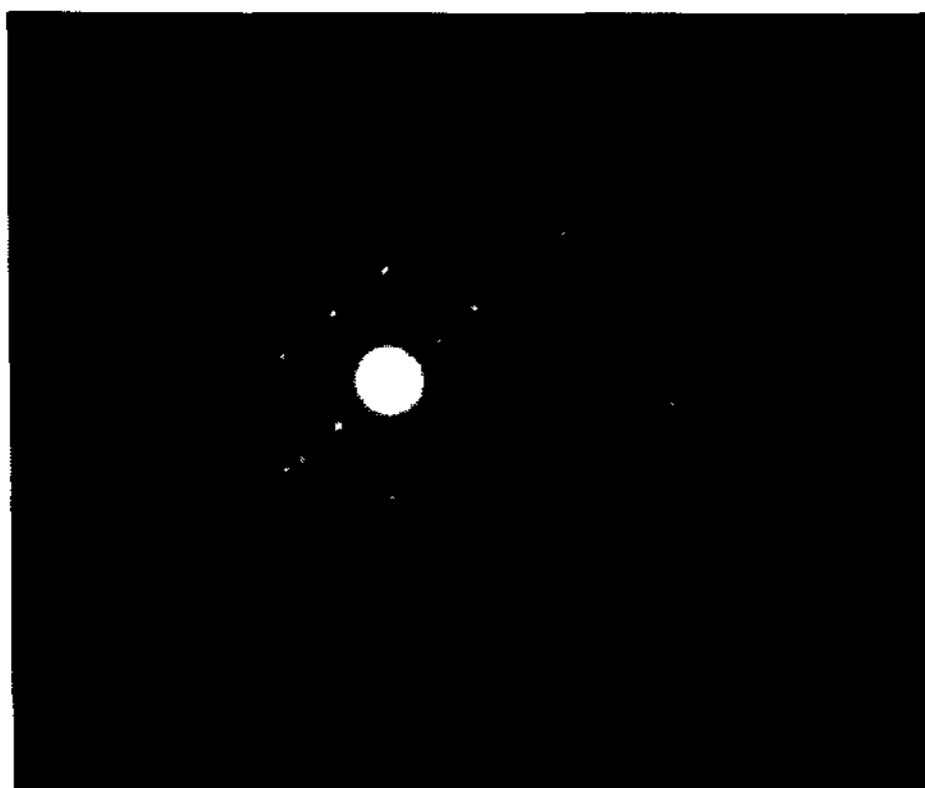
Fig. 7(a)는 Mg-5wt%Zn합금의 급냉응고조직을 보여



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. (a) TEM micrograph of Mg-5wt%Zn strip and SAED patterns showing (b) [01 10] zone axis of  $\alpha$ -Mg matrix and (c) [233] zone axis of  $Mg_{51}Zn_{20}$  intergranular phase on the grain boundary.

주는 TEM bright field image이다. Fig. 6(a)의 SEM 미세조직 사진과 유사하게 Mg-Zn합금의 급냉응고조직은 주로 과포화 고용체,  $\alpha$ -Mg로 구성되어 있으며, 결정입계에 금속간화합물의 입자상이 불균질하게 존재하고 있고 기지조직에서도 분산상들이 미세하게 분포되어 있다. Fig. 7(b)는 기지조직  $\alpha$ -Mg으로 얻어진 selected area electron diffraction pattern을 나타냈으며, cph 결정구조의 [0110] zone axis로 분석된다. 또한 결정입계에 형성된 금속간화합물의 결정구조를 분석하기 위하여 이들로 부터 얻어진 selected area electron diffraction pattern은 Fig. 7(c)에서 나타냈으며,  $Mg_{51}Zn_{20}$  결정상의 [233] zone axis를 보여준다.  $Mg_{51}Zn_{20}$ 상은 orthorhombic 결정구조로서 격자상수는  $a=14.083 \text{ \AA}$ ,  $b=14.486 \text{ \AA}$ ,  $c=14.025 \text{ \AA}$ 인 것으로 알려졌다[15,16].

급냉응고에 의하여 생성된 화합물들은 마그네슘 합금에서 기계적강도와 내식성에 중요한 역할을하게 된다. 일반적으로 마그네슘 합금에서 발견할 수 있는 부식특성은 결정입계에서 부식이 집중적으로 일어난다는 사실이다. 그러나 AZ91 마그네슘 합금의 경우 입계에 안정하게 생성된 시효상때문에 입내보다 입계에 Al의 농도가 더 높게되어 입계부식을 방지하며 내식성을 증대시키는 역할을 한다고 알려져 있다[17,18]. 따라서 급냉응고된 Mg-Zn합금에서 발견할 수 있는 입계화합물은 형상과 화학조성의 특성으로 입계부식을 억제하여 내식성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 기지조직내에 미세하게 분포된 화합물은 분산강화 효과를 기대할 수 있다.

#### 4. 결 론

마그네슘합금의 용해와 용융금속의 공급장치를 개선한 턴디쉬를 이용하여 melt overflow 급냉응고법으로 Mg-5wt%Zn합금 스트립을 제조하였고, 이 때의 응고조직 관찰과 경도시험을 수행한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Melt overflow법의 공정변수인 냉각률의 회전속도를 300-700 m/min(rpm)으로 조절하여 600-250  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 마그네슘 합금 스트립을 연속적으로 제조할 수 있었다.

(2) 냉각률의 회전속도가 증가할수록 스트립의 두께는 감소하는 경향이 있고, 또한 냉각속도는 스트립 두께의 제곱근에 반비례함으로 스트립의 두께가 작을

수록 결정립 크기는 직선적으로 감소한다는 사실을 미세조직을 관찰함으로써 알 수 있었다.

(3) 마이크로비커스경도계를 이용한 경도시험결과, Mg-5wt%Zn합금 스트립의 경도는 grain size의 제곱근에 반비례하여 급냉응고에 의한 결정립 미세화의 효과로 같은 조성의 일반주조 합금보다 2배 이상의 높은 경도값을 갖는다.

(4) 결정입계와 기지조직내에 미세하게 형성된 화합물은 orthorhombic 결정구조를 갖는 Mg<sub>51</sub>Zn<sub>20</sub>상으로서 마그네슘합금의 내식성과 기계적특성에 크게 기여할 수 있다.

### 후 기

본 연구는 한국과학재단 특정연구 과제(93-0300-07-01-3)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

[1] G. B. Evans, "Magnesium Technology", The institute of metals, London (1987) 103.  
 [2] Shotaro Morozumi, J. of Japan Inst. Light Metals, 35 (1986) 453.  
 [3] D. L. Modike and F. Hehmann, "Magnesium Alloy and Their Application" (1992).  
 [4] R. S. Busk and Marcel Dekker, "Magnesium Products Design" (1987) 259.  
 [5] H. P. Goddard, "The Corrosion of Light Metals" (1967) 257.

[6] Terrence M. Mackey and Thomas F. Kelly, "Compositional Profile of Rapidly Solidified Cellular Structures", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 62 (1986).  
 [7] Yeon-Wook Kim, Hong-Ming Lin and Thomas F. Kelly, "Solidification Structures in Submicron Spheres of Iron-Nickel: Experimental Observations", Acta Metallurgica, 36, 9 (1988) 2525.  
 [8] T. Gasper, L. E. Hackman, S. W. Scott, D. J. Chronist and W. A. T. Clark, Progressing of Structural Metals by Rapid Solidification, F. H. Fores and S. J.Savage Eds. (1987).  
 [9] T. A. Gasper, U. S. Patent 4705095 (1987).  
 [10] L. E. Hackman, T. A. Gasper and W. A. Baeslack, Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, 3 (1988) 591.  
 [11] S. Kavesh, Metallic Glasses, ASM Metal Park, Ohio (1978) 36.  
 [12] J. B. Clark, Acta Metall., 16 (1968) 141.  
 [13] G. Nussbaum, G. Regazzoni and H. Gjestland, Proc. 47th IMA Conference, Cannes, France (1990) 130.  
 [14] Gasper, Thomas, Hackman, Lloyd, Sahai, Yogeshwar, Mozhi, and Clark, Nasa Contract NSN1-17978, Final Report (1985).  
 [15] I. Higashi, N. Shiotani, M. Udo, T. Mizoguchi and H. Katoh, J. Solid State Chem., 36 (1981) 771.  
 [16] J. B. Clar, L. Zabdyr and Z. Moser, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Ed., T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and Kacpzak Eds., ASM International, Materials Park, Oh (1990) 2571.  
 [17] 김경호, 김기원, 임수근, 안효준, 허보영, 대한금속학회지, 33-12 (1995) 1609.  
 [18] M. Frebel and K Behler, Metallurgical Transaction, 8A (1977) 621.