

技術資料

마그네슘 합금의 반응용 성형가공

김세광 · 김영직

Semi-liquid forming of Magnesium Alloys

S.K. Kim, Y.J. Kim

1. 서 론

신재료, 신소재 개발에 대한 필요성이 증대되어가고 있는 가운데, 종래의 가공법, 즉 완전 고체상태를 취급하는 소성가공 혹은 완전 액체상태에서의 응고가공으로는 이들 요구를 만족시킬 수 없게 되었다. 이러한 배경으로 부터, 금속 slurry의 thixotropic 성질을 이용하여 새로운 공정으로서 고체와 액체가 공존하는 상태에서의 성형가공에 대한 기대가 높아지고 있다. 금속 slurry의 thixotropic 조직은, 그림 1에서 보듯이 액상율이 거의 100% 가까이 되어야만 변형저항이 급격히 감소하는 일반적인 주조재의 dendritic 조직의 성질과는 달리, 액상율이 50~60%만 되어도 액체와 같은 변형거동을 갖는 조직이다.

고/액 공존상태에서 주조가공하는 방법으로는, 완전 용융상태에서 소정의 온도로 응고시키면서 교반을 행하여 미세한 입상의 thixotropic 조직을 갖는 slurry를 직접 성형가공 하는 반응고 가압성형법(semi-solid forming)[1, 2]과 먼저 slurry를 billet으로 제조하고 소

정의 온도로 가열, 유지하여 thixotropic 조직을 갖는 slurry를 성형가공하는 반응용 가압성형법(semi-liquid forming)[3-5]이 있다.

반응고/반용용 성형가공법으로는 압연법, 단조법, 압출법, die-casting법, squeeze casting법이 있으며[6-8], 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 저융점[9, 10] 금속 뿐만 아니라, 동합금, 주철(2.5%C), 중탄소강(0.6%C), 스테인레스강[11, 12] 및 금속기 복합재료[13] 등의 성형가공에도 연구, 검토가 진행되고 있다.

본 고에서는 지금까지 본 연구실에서 수행해온 AZ 91HP Mg합금의 반응용 성형가공법에 대한 연구 중에서

- 반응용 slurry의 제조기술
- 액화 기구규명
- 압출공정 조건

를 중심으로 몇가지 결과를 요약 소개하고자 한다.

반용용 성형가공 기술은, 많은 장점을 가지고 있으면서도 활성금속이기 때문에 용융상태에서 산화 및 연소가 심하고, 냉간가공이 어려운 Mg합금의 성형가공 기술로서 가장 적합하다고 사려된다.

2. 반응고 및 반응용 성형가공법

반응고법의 연구는 기존의 기계적 교반, passive 교반, 전자기적 교반에 의하여 반응고 thixotropic slurry를 제조하여, 전단변형속도와 냉각속도에 따른 점도나 변형응력변화와의 상관관계, 고상율, 고상입자의 형상 및 분포 등의 slurry 조직에 따른 점도변화, 또한 고상의 파괴, 성장, 구형화 및 합체의 기구에 대한 규명에 주목하고 있다.

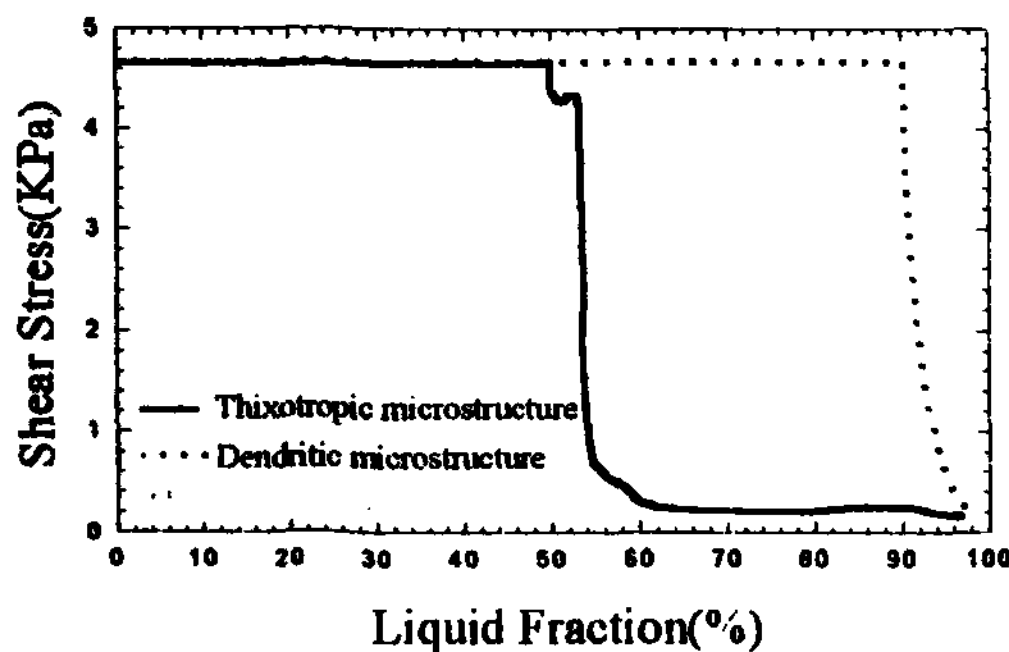


그림 1. 수지상 조직 합금과 덩스트로픽 조직 합금의 이상 점성 거동.

이와 달리, 반응용법은 일반적인 교반법, SIMA (strain induced melt activation), 결정립 미세화제 첨가법, 급속응고법 등 여러방법에 의하여 반응용 성형가공을 위한 billet을 주조하고, 적당한 길이의 slug으로 절단 후 반응용 상태로 재가열하여 최종 제품을 제조한다.

반응용법의 핵심 요소기술은 조직제어 기술, 급속 균일 가열하는 재가열 기술, 그리고 성형가공기술(압연, 단조, 압출, thixomolding 등)의 3가지로 대별되며, 재가열 과정에서 용질분포와 결정입도의 영향, 액상 율변화 과정과 입내액상의 조대화 과정, 고상 입자의 형상변화 및 성장, 합체, 용질원소 재분배 과정 등이 주요 변수가 된다.

반응용 slurry의 특징을 요약하면 다음과 같다.

- 고상입자간에 액상성분이 존재하여 고상입자간의 결합력은 거의 없으며 따라서 거시적인 변형 유동에 대한 저항은 현저히 저하된다.
- 반응용금속은 고상성분이 고르게 분산되어 있고 액상성분이 고상입자를 결합하게 되는 형태가 되어 외형의 변화없이 이송, 유지가 가능하다.
- 고상성분, 액상성분이 공존하여 양자의 계면에서 용융, 응고가 반복되고 활발한 확산이 일어나기 때문에, 용질 원소의 국부적인 농도는 계속 변화하며, 성형가공을 하였을 때 고상성분과 액상성분의 접촉조건, 형태가 계속 변화한다.
- 반응용금속에서 액상율이 30%가 되어도 교반이 가능하며 액상율이 더욱 증가(50%)하면 이중재분말, 섬유 등의 혼입이 용이하다. 더욱이 slurry 내의 고상입자의 마찰로 인해 이중재의 뭉침현상을 물리적 힘으로 감소시키므로 양호한 복합재료를 만드는 것이 가능하다.

위와 같은 반응용 slurry의 특징은 성형가공시 기술적, 경제적 측면에서 많은 이점을 부여하며, 이에 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다.

- 에너지 효과적이며, 자동화가 용이한 가공공정이다.
- 충류 유동의 충전거동을 하며, 이에 따라 가스의 혼입이 방지되며, 따라서 열처리와 용접이 가능한 제품을 얻을 수 있다.
- 적은 응고잠열에 의하여 미소 응고수축이 감소하며, 보다 향상된 기계적 특성을 얻을 수 있다.
- 금형의 열충격을 감소시켜 금형수명의 연장을 기

대할 수 있으며, 고용점 재료의 성형가공이 기대된다.

- Mg 합금과 같은 활성금속의 성형가공시 안정한

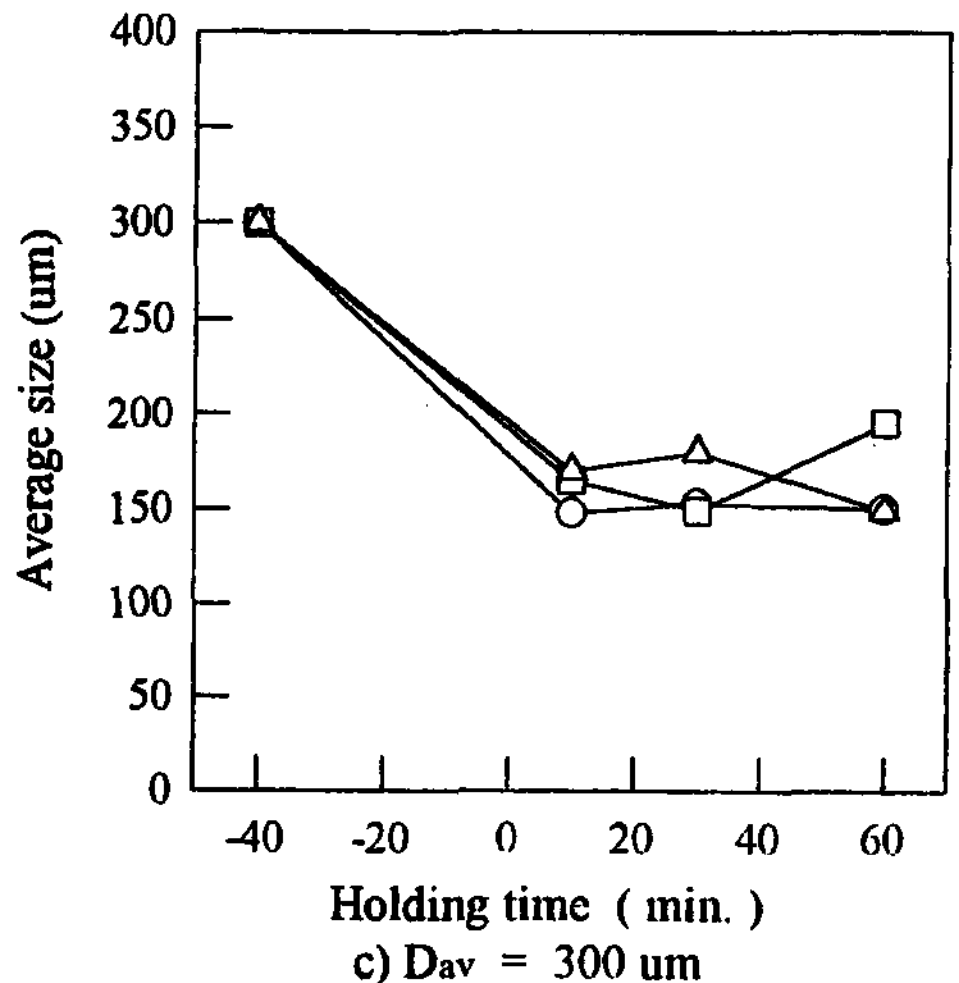
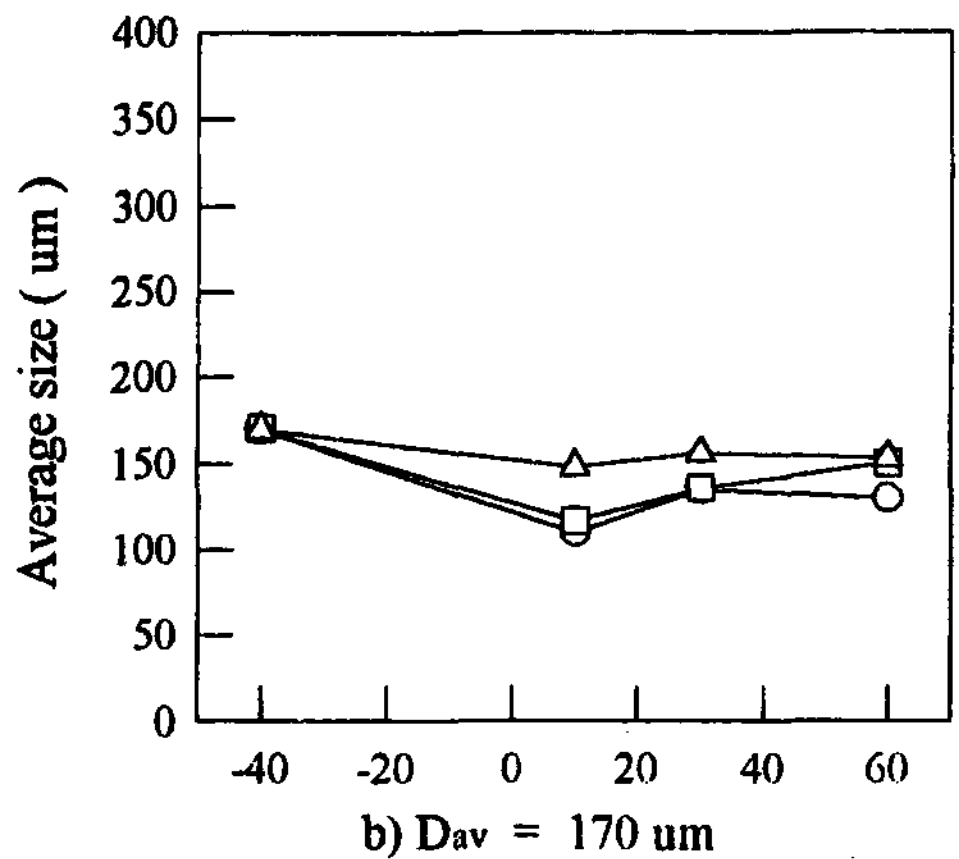
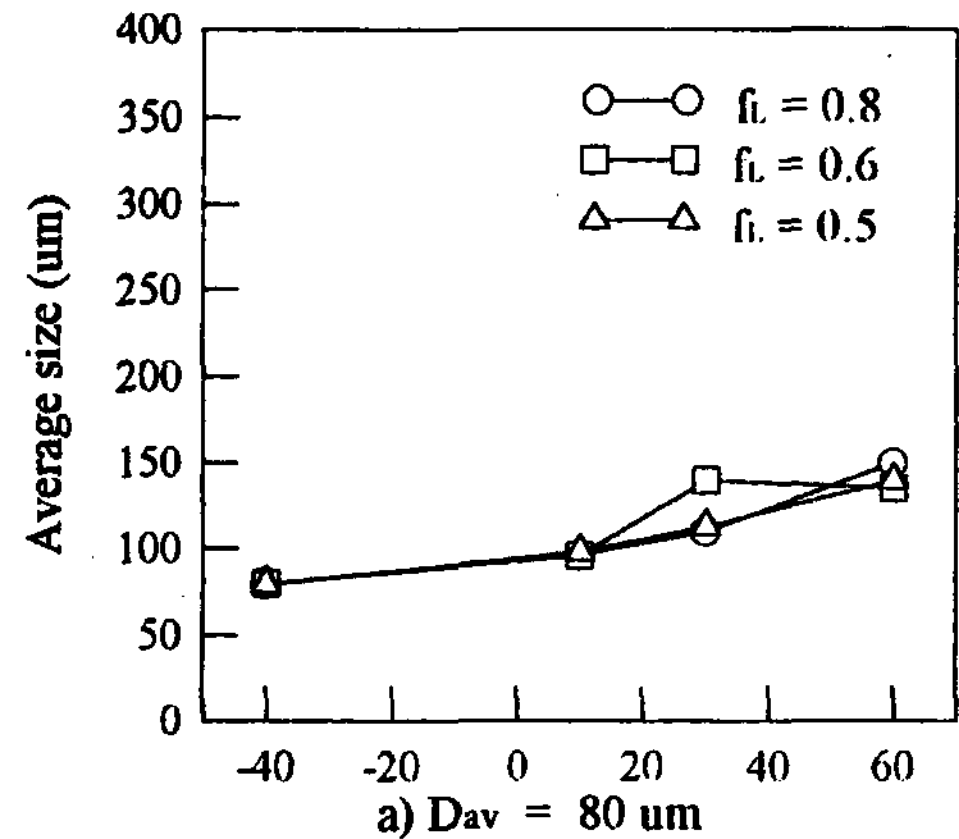


그림 2. 평균결정립 크기에 미치는 유지시간의 영향.

조업이 가능하다.

### 3. 반응용 slurry 제조기술

본 내용에서는 응고제어에 의하여 결정립 미세화된 billet을 제조하여, 단순 가열, 유지에 의하여 thixotropic microstructure로 조직제어의 가능성 여부 및 유지온도, 유지시간에 따른 slurry의 조직 변화, 액상 기구 등과 같은 본질적인 내용에 대하여 설명하였다.

#### 3.1 결정입도의 영향

그림 2에 반응용 상태에 있어서 유지시간 변화에 따른 결정입도의 변화를 조사한 결과를 나타내었다. 평균결정입도가 170 μm인 일반 금형 주조재의 경우 액상율 및 유지시간 증가에 따라 조대화는 확인되지 않았다. 한편, 평균결정입도가 300 μm인 도형재를 도포한 금형에 주조한 시료의 경우, 유지시간 증가에 따른 조대화 현상은, 반응고의 경우와는 달리, 전혀 나타나지 않았으며, 오히려 유지시간 증가에 따라 결정입경이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 결정입의 재용해와 조대화가 병행해서 나타나기 때문이라 사려되나, 이에 수반되는 현상은 복잡하며, 현재 이에 관련한 결과 해석 및 고찰을 진행중에 있다. 다만, 초기의 결정입도 크기에 관계없이, 반응용법으로 제조한 slurry중의 고상입자는 유지시간 증가에 따라, 평균입도가 약 150 μm의 평형값에 근접함을 알 수 있었다.

그림 3은 초기 평균입도를 조절한 시료를 소정의 반응용 상태로 가열한 경우, 유지시간 경과에 따른 액상율 변화를 조사한 결과이다. 어떤 경우에 있어서도, 상태도상의 액상율 온도로 유지하여도 60분 정도의 유지로는 목적하는 액상율에 도달할 수 없음을 알 수 있었다. 그러나, 평균결정입도가 작을 수록 액상율의 증가가 현저히 일어났으며, 이것은 결정입도가 작을 수록 용해과정에 있어서 필요한 자유표면인 계면이 증가하기 때문이라 사려된다.

#### 3.2 반응용상태의 조직전개 과정

그림 4는 소정의 온도에서 소정시간 유지하였을 때 입계액상율의 변화, 그림 5는 입내 액상율의 변화, 그리고 그림 6은 입내액상율과 입계액상율의 변화를 전체 액상율로 나타낸 것이다.

입계액상율은 온도가 증가해짐에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 유지시간에 대하여 살펴 보면 30분 까지 그 증가의 경향이 뚜렷하였고, 그 이후에는 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 입내 액상율은 입계

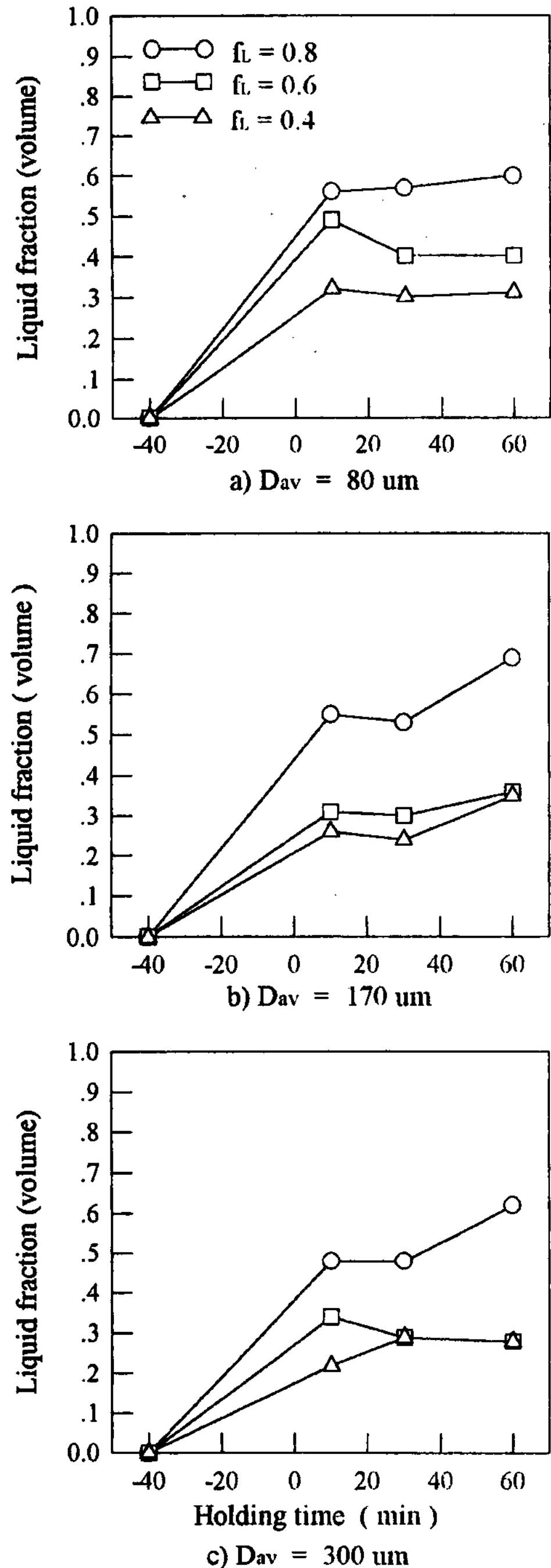


그림 3. 액상률에 미치는 유지시간의 영향.

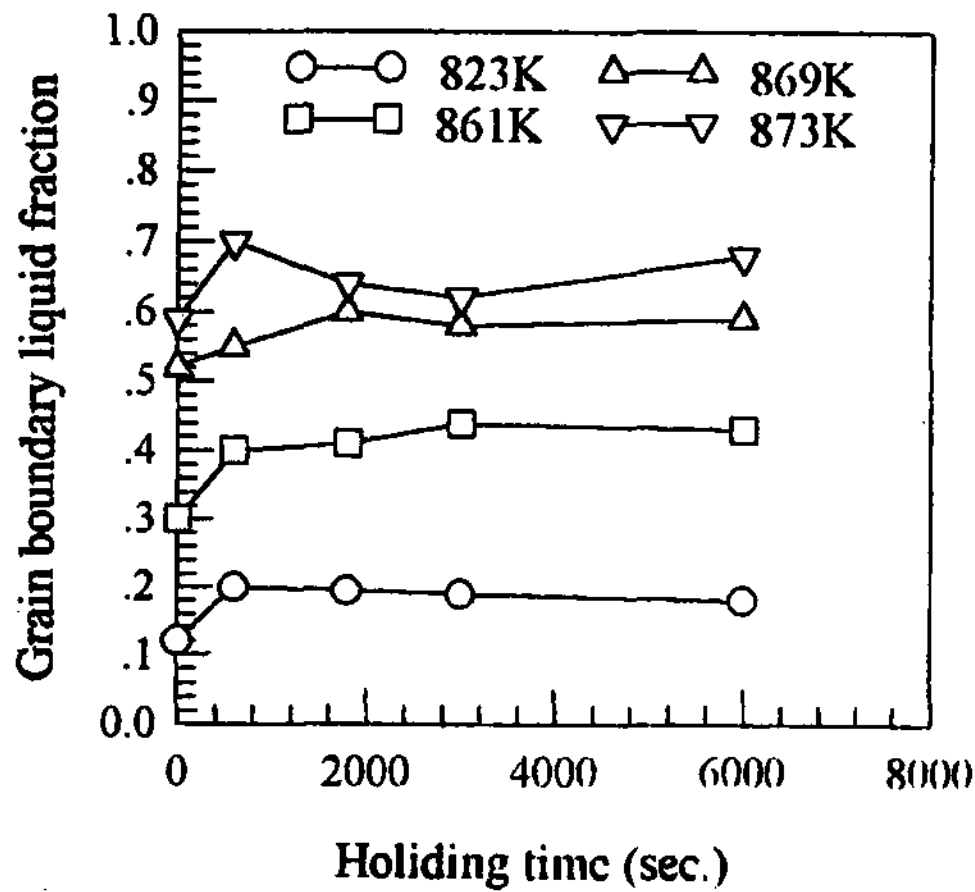


그림 4. 유지시간에 따른 입계 액상률 변화.

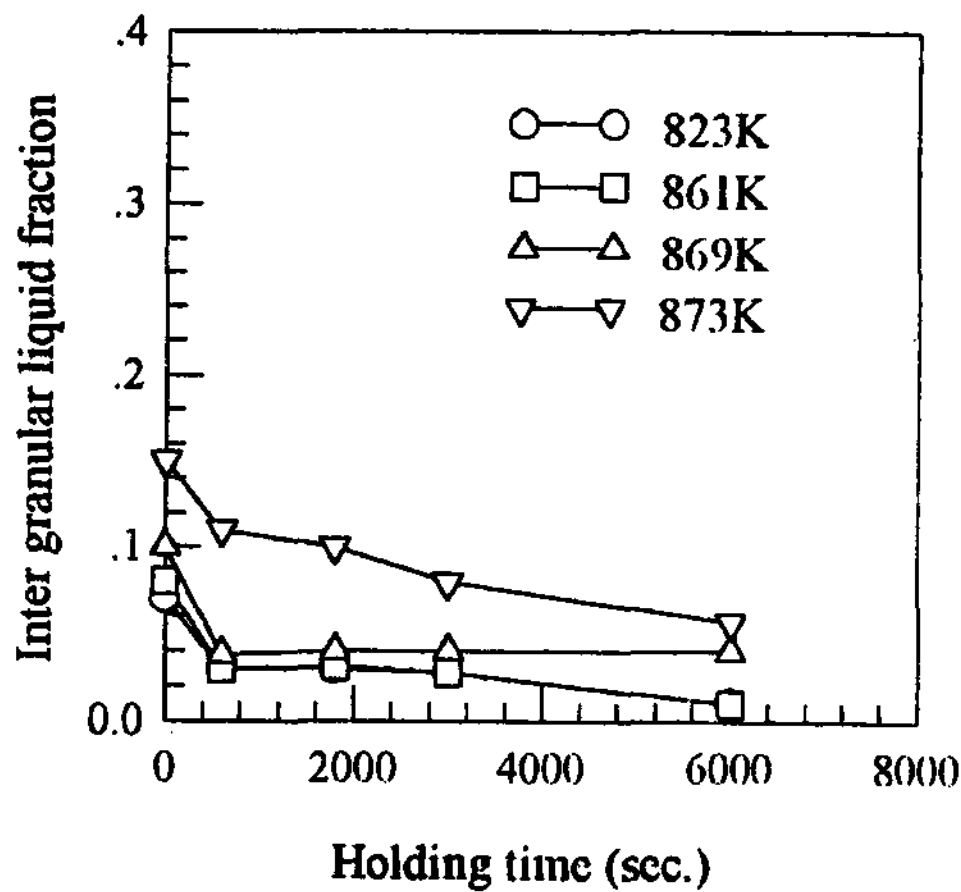


그림 5. 유지시간에 따른 입내 액상률 변화.

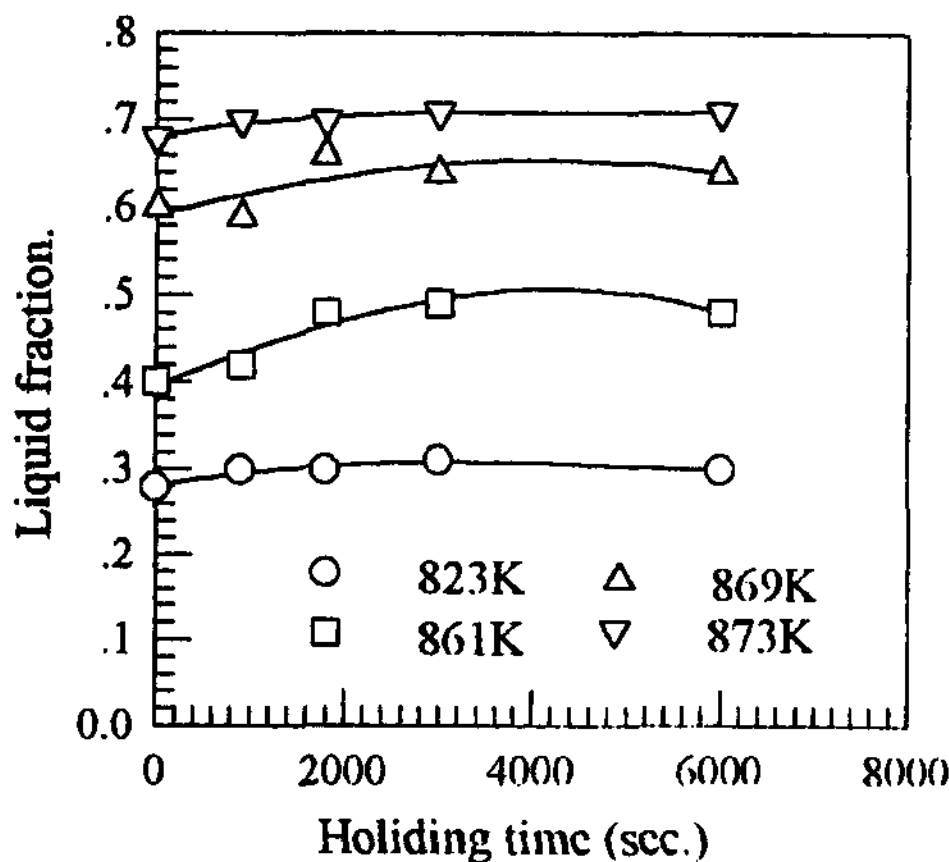


그림 6. 유지시간에 따른 총 액상률 변화.

액상율과는 달리 온도가 증가해감에 따라 감소하고 있다.

이는 용질원소의 과포화도가 큰 부분은 계속적으로 액화가 일어나 액상 영역이 증가하며 액상부는 온도구배를 따라 이동하여 인접한 액상부와 서로 합체화하는 반면, 과포화도가 작은 부분은 일단 액화가 일어났다가 유지시간이 증가하면서 용질분포가 평형상태에 도달하게 되면 상당량의 역활산이 고상쪽으로 일어나서 액상부가 재응고[14]하기 때문에 입내 액상율은 유지시간이 경과함에 따라 감소하는 것으로 사려된다.

전체적으로는, 온도가 증가해감에 따라서 액상율은 증가하고 있으며, 유지시간에 대하여 살펴 보면 30분까지는 액상율이 증가하는 경향을 보이며 그 이후에는 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것을 볼 수 있다.

그림 7은 Sv(Sv: 유지시간 t에서의 고상입자의 원둘레/면적의 평균값)와 유지시간의 관계를 나타낸 것으로 시간이 증가해감에 따라 Sv는 감소하고 있다. 각 온도에서 t=0일 때의 Sv는  $12.0 \times 10^9/m$ (880 K),  $9.6 \times 10^9/m$ (884 K),  $6.3 \times 10^9/m$ (887 K),  $4.6 \times 10^9/m$ (889 K)이다. 따라서 시간이 경과해감에 따라 고상입자는 점진적으로 구형화되는 것을 알 수 있으며 일정시간 이후에는 거의 구형의 형태를 갖추게 된다.

그림 8은 유지시간에 따른 고상입자 크기의 변화과정을 정량화한 것으로, 유지시간이 증가 할수록 고상입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

그림 7과 8을 통해 시간이 경과해 감에 따라 고상입자는 계속 구형의 형태를 유지하면서 조대화 되고 있는 것을 볼 수 있다.

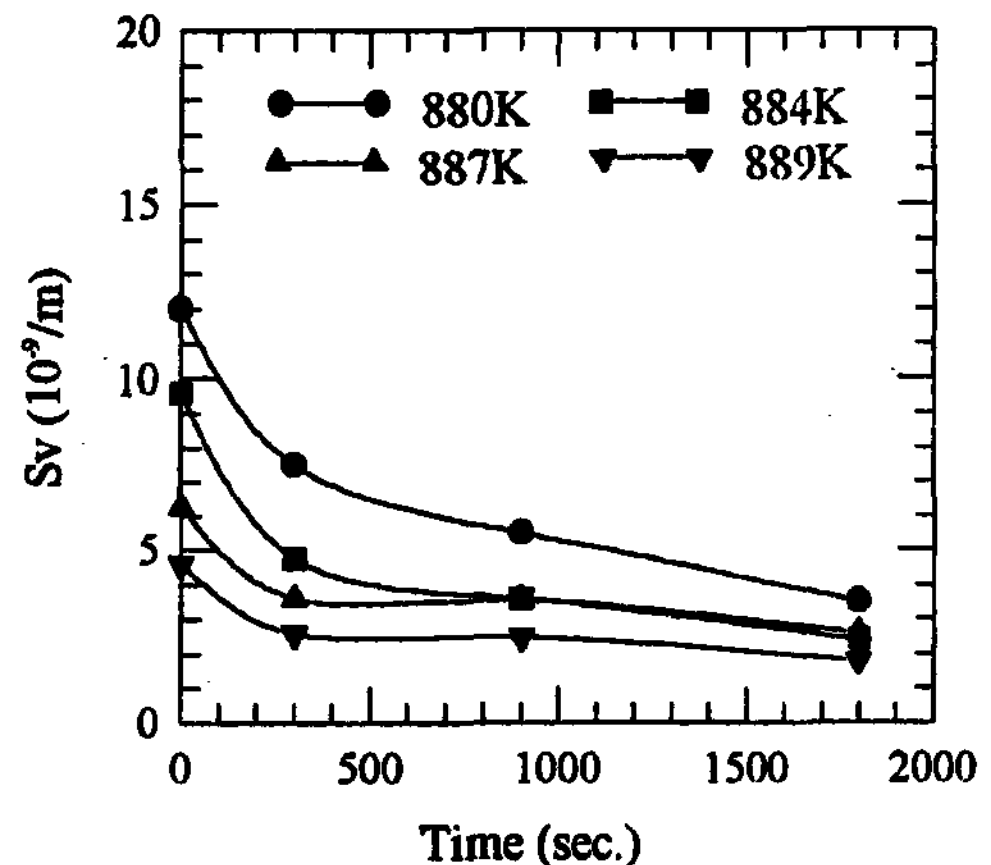


그림 7. 유지시간에 따른 입자 형상계수 변화.

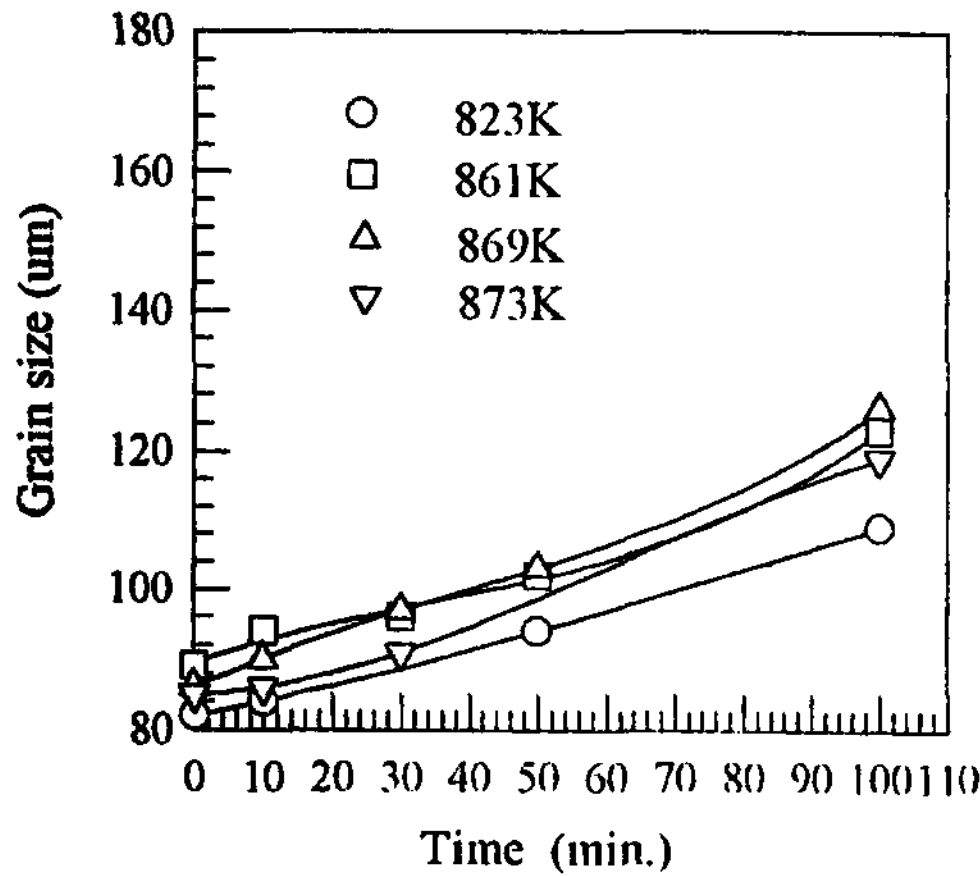


그림 8. 유지시간에 따른 결정립 크기 변화.

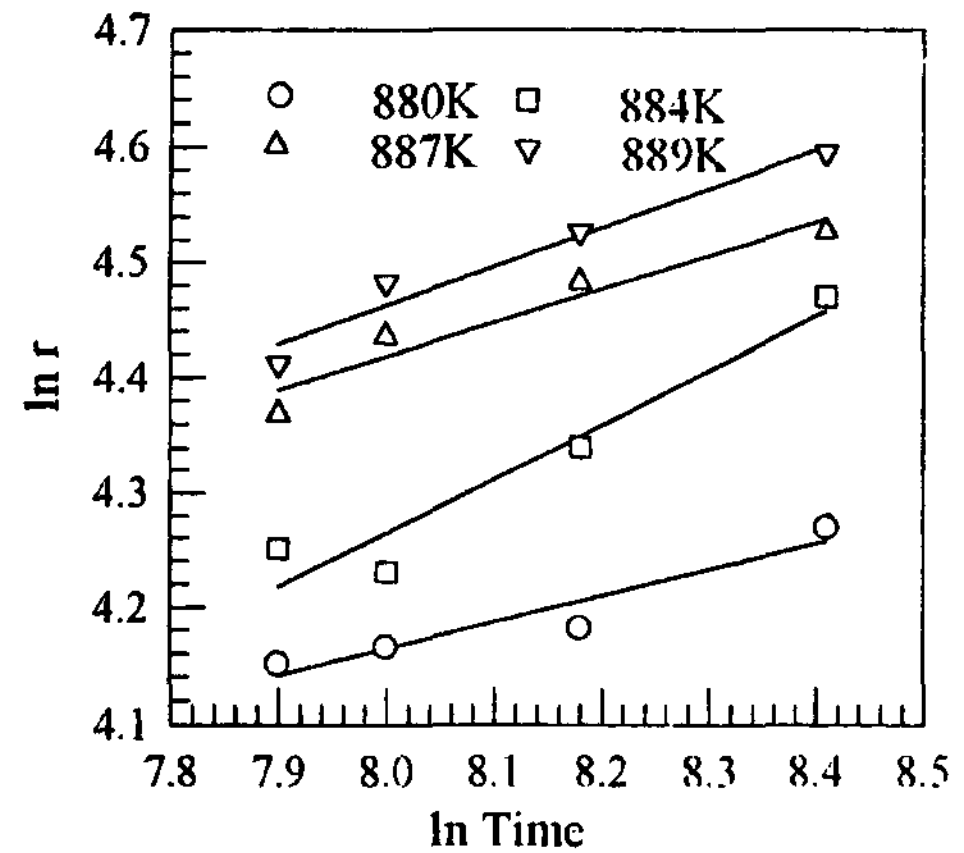


그림 9. 유지시간에 따른 고상입자 평균반경 변화.

이는 유지시간이 증가 할수록 고/액 계면의 negative curvature 영역에 용질원소들이 편석되어 arm 간격이 점진적으로 감소하며, 결국에는 dendrite arm 이 합체되며 고상입자는 구형에 가까운 형상을 하기 때문이라 사려한다[15]. Arm의 합체로 인해 구상화된 입자는 계속 구상의 형태를 유지하면서 조대화 하는데 이는 Mg합금의 축비(c/a=1.624)가 이상적인 값(c/a=1.633)에 가장 가까운 HCP 구조이며 이방성이 없는 [16] 상태이기 때문이다. 따라서, 모든 임의의 방향으로 성장이 일어나며 구형의 형태로 조대화 하는 것으로 사려된다.

이러한 현상은 재료내부의 고상과 액상간의 물질과 열이동에 의한 조대화 현상으로 예측할 수 있으며, 이를 정량화하기 위하여 Ostwald ripening[17, 18]에 의한 LSW(1)이론[19, 20]에 적용시켜 보았다. LSW이론은 모상이 액상으로 이루어져 있을 경우 입자의 형상이 완전 구형이라는 가정하에 dilute system에서 적용이 되는 식이며, Lifshitz, Slyosov, Wagner가 이론적 해석을 한 것이다.

$$r^n - r_0^n = Kt \tag{1}$$

K: 조대화 속도상수 t: 유지시간 n: 조대화 지수  
 $r_0$ : t=0에서의 고상입자 초기 평균반경  
 r: t에서의 고상입자 평균반경

조대화 속도상수 K(2)는 정량적으로 다음과 같다.

$$K = \frac{8T\alpha_L D \gamma_{SL}}{9L\{DL/C - (1-k)mC_L \alpha_L\}} f(Vv) \tag{2}$$

T: 온도  $\alpha_L$ : 열확산도 D: 이원계의 내부확산계수  
 $\gamma_{SL}$ : 고/액 계면에너지  $C_L$ : 액상에서의 용질농도  
 k: 분배계수 L: 잠열 f(Vv): Volume fraction

그림 9는 LSW이론에 의해 조대화지수 n값을 얻기 위해 ln r에 대해 ln t의 관계로 plot한 결과이다. 조대화지수 n은 각각 4.3(880 K), 2.3(884 K), 3.2(887 K), 2.8(889 K)이었다. LSW 이론에 의하면 고상입자의 평균반경은  $t^{1/n}$ 에 비례하여 증가하게 되나[21-23], 본 실험에서 생긴 오차는 LSW이론에서 가정한 것보다 고상율이 높은 상태로, 서로 neck를 형성하여 접촉하고 있는 고상입자들이 있기 때문이다. 즉, LSW 이론은 용질원소의 이동에 의한 고상입자의 조대화 현상이지만, 본 실험에 있어서 일부 관찰되어지는 입자 접촉에 의한 합체, 조대화 현상은 Ostwald ripening과 구별하여 coalescence ripening이라 부르고 있다[24-26]. 따라서, 본 실험에서의 고상입자 조대화 과정은 Ostwald ripening이 주된 mechanism이 되며 coalescence ripening도 어느 정도 기여를 하고 있다고 볼 수 있다.

### 3.3 반응용조직의 조직제어범위

반응용법에 의해 얻은 data를 보고되어 있는 반응고법에 의한 조직제어 data와 비교하여 그림 10에 나타내었다. 전형적인 응고에 있어서는 dendritic arm이나 dendritic tip 사이에서 과냉각과 함께 고/액 계면이 평형을 유지하고 있으므로, 특수한 경우를 제외하고는 mushy zone내에서의 국부지역의 액체조성은 합금계의 액상선에 따라 결정되므로, 반응고법의 고상율은

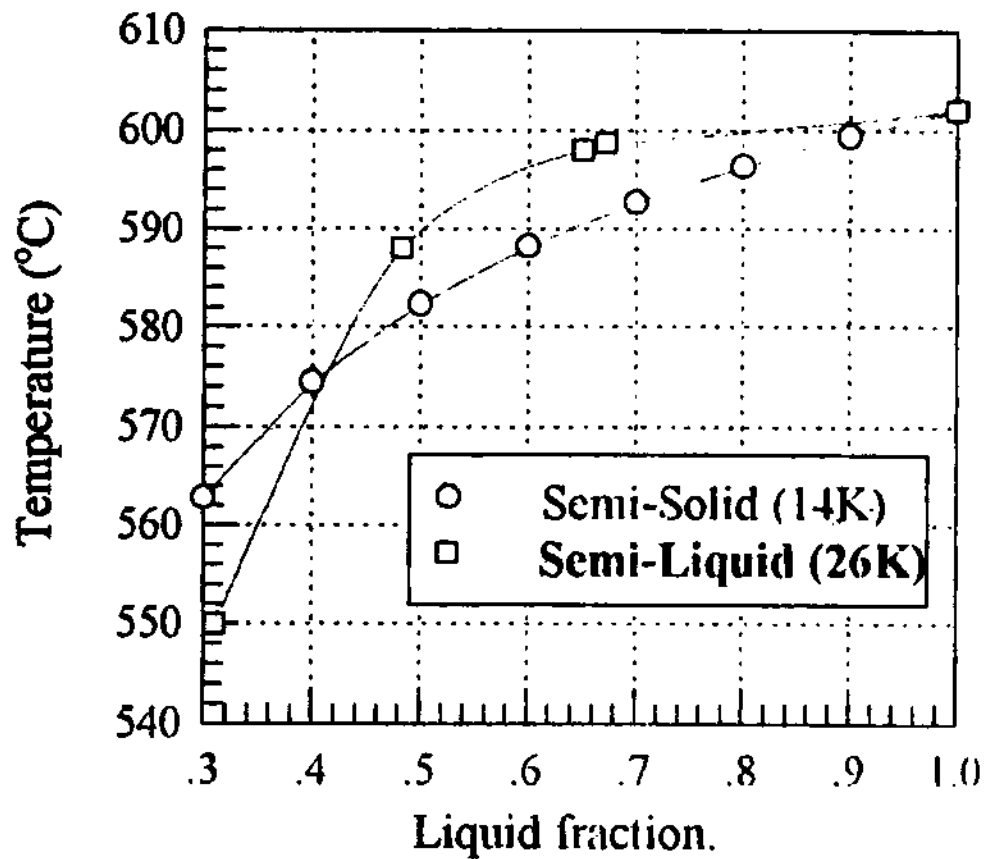


그림 10. 온도에 따른 액상률 변화.

Scheil equation과 같은 값을 갖음을 알 수 있다.

반응고법의 성형가공을 위한 조직제어의 온도제어 범위는 14 K의 좁은 온도제어 범위를 갖게 된다. 그러나 반응용법의 경우에 있어서는 반응고법의 거의 2배의 값인 23 K의 넓은 온도제어 범위를 갖고 있으므로 반응고법에 비하여 조직제어가 훨씬 용이하다는 것을 알 수 있다.

### 3.4 액화 원인

결정입내의 액화의 원인으로서는 그림 11에 나타낸 바와 같이 시편을  $T_1$ 의 온도에서 가열하고 있다면 시편은  $T_1$ 에 대한 용질농도 즉,  $C_1$ 의 조성에서 용융되어야 한다. 그러나, 용질원소는 시편 전체에 걸쳐 고르게 분포되어 있지 않으며 과포화 되어 있는 부분이 존재하고 있다. 그림상에 표시한  $C_2$ 의 조성으로 용질원소

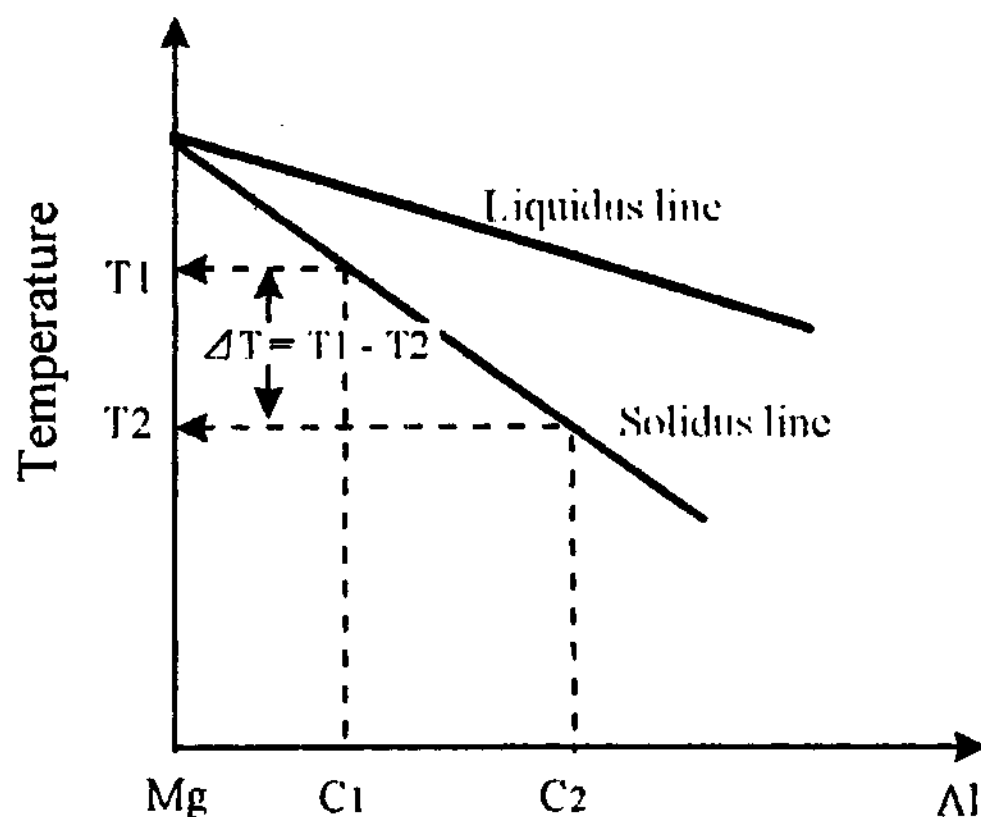


그림 11. 입계 액상의 핵생성 설명도.

가 과포화 되어 있다면 용질원소는 고상확산을 하고 있으므로 확산속도는 상당히 느리기 때문에  $C_2$ 의 조성을 유지하게 되며 결과적으로 실제 가열 온도  $T_1$  이 아닌  $T_2$ 의 온도에서 용융이 시작된다. 즉,  $\Delta T$ 만큼의 과열효과를 얻음으로서 입내의 액화가 일어나게 되는 것이다.

결정입내에 액화를 일으키는 핵생성 site로[14] 작용하는 것은 여러가지가 있으며, 액화가 되기 위해서는 액상 핵생성을 위한 barrier를 극복할 수 있는 에너지가 공급되어야 한다. 균질 핵생성인 경우 과열의 정도는 수백도가 필요하지만 본 실험에 있어서는 그 정도의 과열이 얻어지지 않았으므로 불균질 핵생성에 의해 입내액화가 일어났다고 예측할 수 있다. 즉, 액화가 석출물, dislocation 등에서 액화가 개시되었을 경우 과열의 정도는 약 10 K~50 K정도[22]가 필요하며 이 정도의 과열이 얻어진다면 석출물, dislocation 등은 액화의 핵생성 site로 작용한다.

## 4. 반응용 성형 가공성에 미치는 가공변수의 영향

본 내용에서는 응고제어에 의하여 효과적으로 결정립 미세화한 AZ91HP Mg합금을 두께가 다른 계단형 cavity를 갖는 금형에 반응용 압출하여, 주형 충전성에 미치는 액상율, 압출속도, 금형예열 온도에 대한 영향에 대하여 설명하였다.

### 4.1 충전성 거동

그림 12에 압출속도가 300 mm/s로 일정할 때, 각 조건에서 가압 성형가공한 충전시료의 액상율 및 금형온도의 영향을 정리하여 표시하였다. 두께 1 mm의 cavity까지 완전충전이 가능한 조건으로는 액상율 0.55~0.6에 대해 금형온도가 495°C인 경우이었으며, 금형온도가 이보다 낮은, 예를 들어 400°C인 경우에는 두께 4 mm의 cavity 밖에 충전되지 않았다. 비교재로서 액상 상태에서 300°C의 금형에 가압한 경우에는 1 mm의 cavity까지 완전 충전하였다. 즉, 반응용 상태의 slurry를 이 정도의 압출속도에서 완전충전하기 위해서는 금형온도를 495°C 이상으로 예열할 필요가 있음을 알았다. 그러나, 금형온도를 이와같이 높게 한다는 것은 금형의 수명을 현격하게 감소시키며, 실용화라는 관점에서 볼때 문제가 된다. 금형온도는 die-casting법에 있어서도 250°C전후이므로 실용화를 위해서

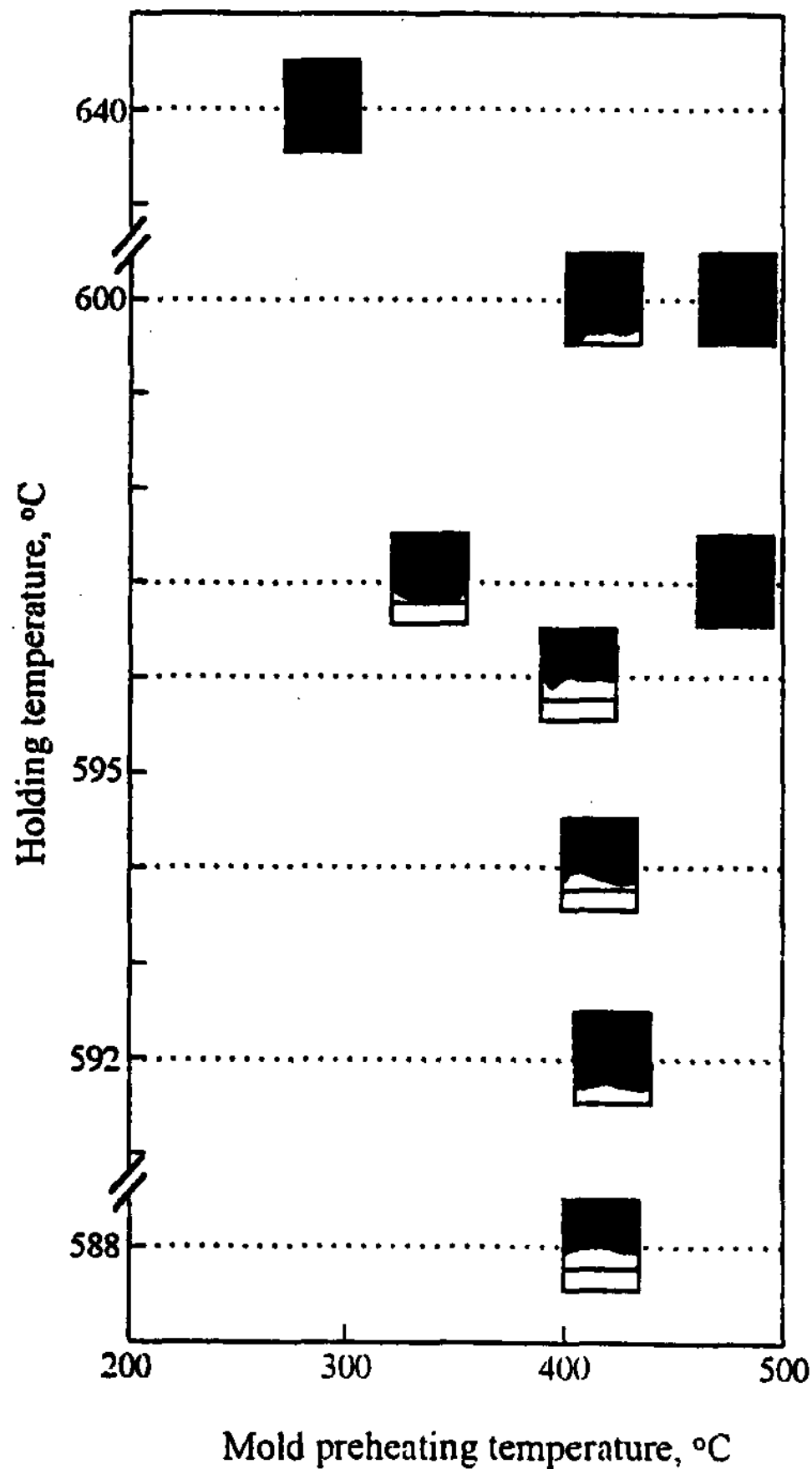


그림 12. 충전 거동에 미치는 액상률 및 금형 예열온도의 영향(압출 속도: 300 mm/s).

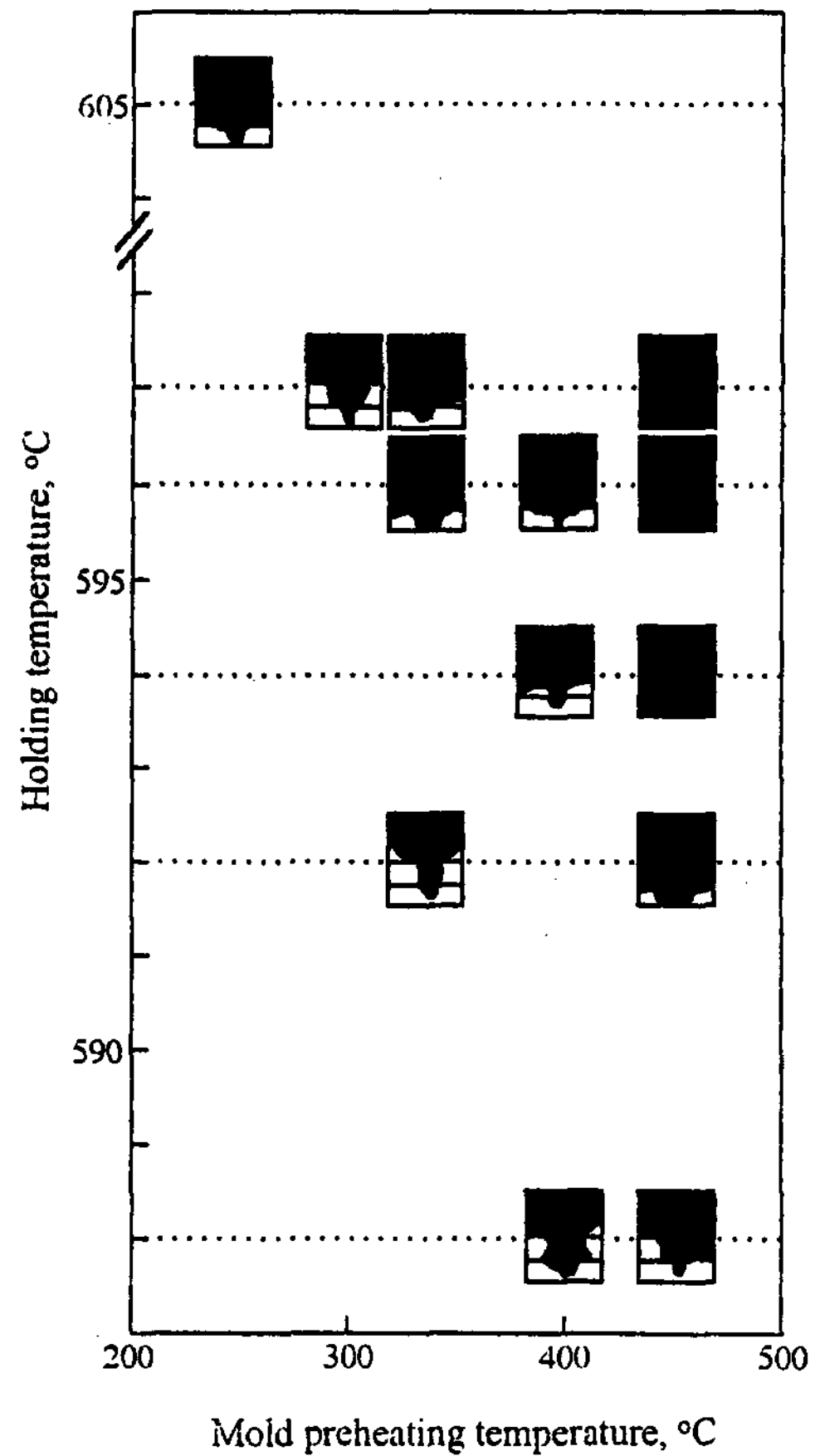


그림 13. 충전 거동에 미치는 액상률 및 금형 예열온도의 영향(압출 속도: 3000 mm/s).

는 이 정도까지 낮출 필요가 있다.

그림 13에 압출속도가 3000 mm/s인 경우 각 조건에서 가압 성형가공된 충전시료의 충전 거동에 미치는 액상률 및 금형예열온도의 영향을 정리하여 표시하였다. 두께가 1 mm의 cavity까지 완전 충전이 가능한 조건은 액상률 0.55~0.6에 대해 금형온도가 약 450°C인 경우 있었다.

그림 14에 지금까지 언급한 1 mm 두께의 cavity까지 완전 충전이 가능한 조건을 정리하여 나타내었다. 압출속도를 약 10배 증가시켜도 금형온도를 300°C까지 낮추는 것은 곤란 하였다. 이와같이 완전 용융상태의 경우와는 달리 반응용 slurry 상태에서 가압성형하는 경우에는 이와같이 완전용융상태의 경우와는 달리 반응용 slurry 상태에서 가압성형 하는 경우에는 과열도가 전혀 없다는 것 이외에, 시료 자체의 응고

잠열이 작은 이유 등으로 금형온도의 영향을 크게 받음을 알았다. 다만, 이상의 결과로부터, 압출속도를 빠르게 함으로써 양호한 금형 충전성을 얻을 수 있는 액상률의 범위를 넓힐 수 있으며, 또한 금형 온도를 저온측으로 넓힐 수 있다는 것이 정량적으로 명백하게 되었다.

### 5. 맺음말

신소재 개발에 관한 중요성과 병행하여, 새로운 성형 process에 관심이 점차로 고조되고 있다. 중량비 강도가 가장 큰 Mg 합금 주조품은 진동감쇄능, 절삭성, 칩수안정성이 뛰어나고, 열중성자 흡수단면적이 작다는 등 우수한 특성을 가진 신금속재료로 부각되고 있으나, 활성금속이기 때문에 완전용융상태에서 산화



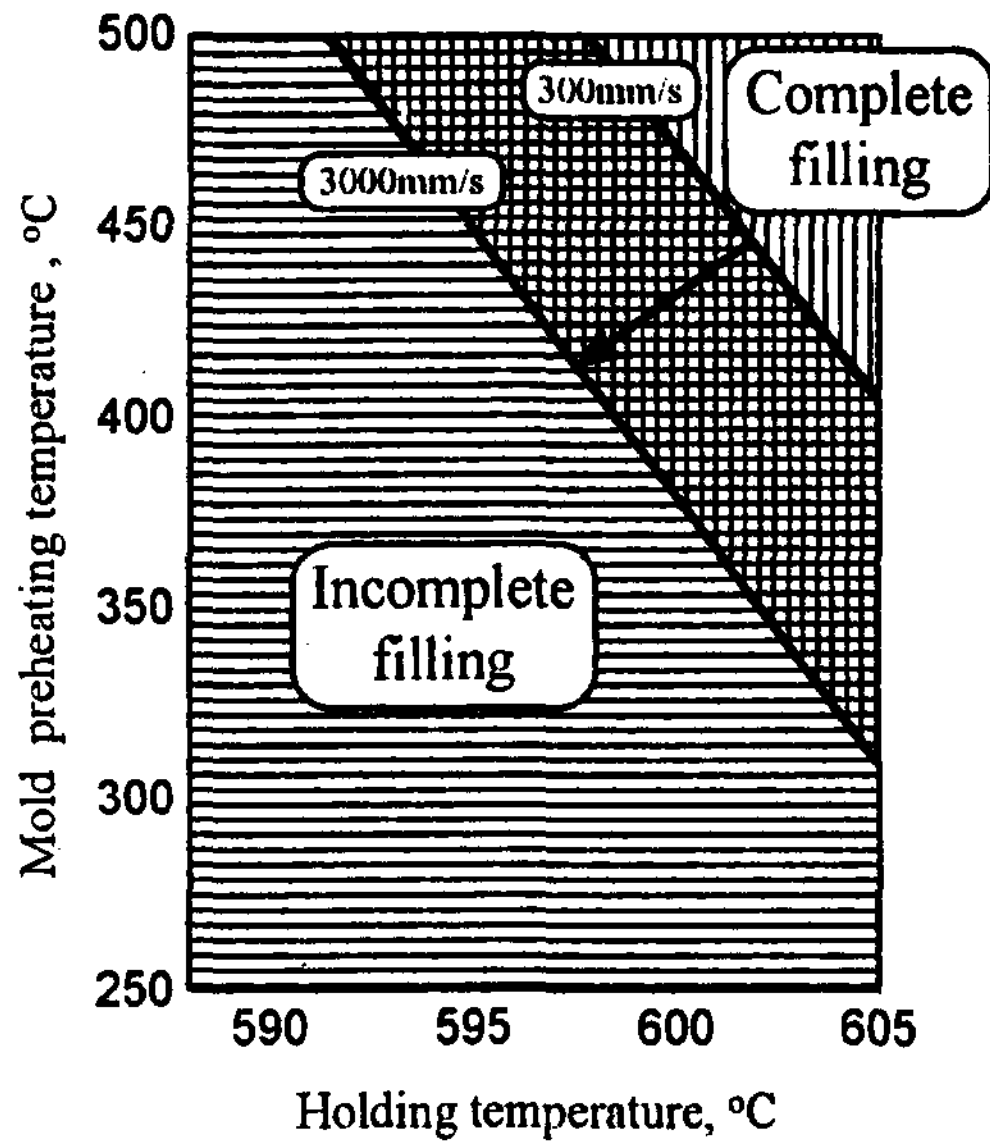


그림 14. 충전 거동 총괄도.

및 연소가 심하고, 냉간 가공이 곤란하다는 점 등이 실용화에 문제점으로 지적되고 있다.

현재, Mg합금 주조품의 생산 process로는 hot-chamber 다이캐스팅법, cold-chamber 다이캐스팅법, thixomolding법, 금형 · 사형주조를 병행한 저압주조법과 반응용법, 반응고법 등을 들 수 있으며, 그 중에서 이번 기술자료에서는 대표적 주조용 Mg 합금인 AZ 91HP의 반응용 성형가공에 관하여 저자들이 수행해 온 반응용 slurry 제조기술, 가압성형가공 기술을 중심으로 소개하였다.

반용용법에 관해서는 국내외 학계 및 연구기관에서 지속적인 연구가 수행중에 있어서[27], 가까운 장래에 경쟁력 있는 성형가공 process로 정착되리라 기대된다.

후 기

본 기술자료 게재된 연구결과의 일부는 에너지 절약기술 개발사업에 의해 이루어진 것임.

참 고 문 헌

[1] Bradley et al: US Pat. 5,040,589 1991.  
 [2] P. W. Wilson and T. Z. Kattamis: J. Mater. Sci, 23 (1988) 2882  
 [3] K. P. Young, D. E. Tyler, H. P. Cheskis and W. G. Watson: US Pat 4,482,012, 1984 [4] M. C. Kenney, R. D. Evans and K. P. Young: Metals Handbook 9th ed., ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, 15(1988) 327  
 [5] P. M. Bralower: Die Casting Engineer(192) 42  
 [6] M. Kiuchi: 生産研究, 42(1990) 319  
 [7] M. Kiuch: Proceedings of 165th 塑性加工 symposium, 1995.  
 [8] A. Namba: Light Metal, 45(1995) 446.  
 [9] A. Tissier: J. Mater. Sci., 25, 1984  
 [10] T. Z. Kattamis nd T. J. Piccone: Mater. Sci. Eng., A131 (1991) 265.  
 [11] K. P. Young and J. A. Chery: Metall. Trans. A, 17A (1986) 2049.  
 [12] P. A. Joly: J. Mater. Sci., 11 (1976) 1393.  
 [13] M. Suery, W. R. Loue, L. Nguyen Thanh and T. G. Nguyen: The Minerals, Metals, and Maters Society.  
 [14] R. M. K. Young and T. W. Clyne: Acta Metall 37(1989) 663.  
 [15] A. Mortensen: Metall trans. A, 20A( 1989) 247.  
 [16] G. A. Chadwick: Solidification, Ed. by Charer, chap. 4, 99.  
 [17] P. W. Voorhees and M. E. Glicksman: Metall. trans A, 15A(1984) 1081.  
 [18] P. W. Voorhees: Metall. trans. A, 21A(1984) 1990.  
 [19] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Pysics. Chem Soem. Solids, 19(1961) 35.  
 [20] C. Wagner: Z. elektrochem, 65(1961) 581.  
 [21] M. E. Glicksman, S. P. Marsh and R. N. Smith: Metall. Trans A, 23A (1992) 659.  
 [22] D. R Poirier and S. Ganesan: Mater. Sci. and Eng., A148 (1991) 289.  
 [23] 田代均, 平野賢一: 輕金屬, 29 (1979) 322.  
 [24] S. Sannes and L. Amberg: The 3rd INTL CONF. on semi-solid processing of alloys and composites. 6, 1994.  
 [25] Gang Wan and P. R. Sham: Acta Metall. mater, 38(1990) 967.  
 [26] Gang Wan and P. R. Sham: Acta Metall. mater, 38(1990) 2367.  
 [27] 金道郷: 大韓金屬學會報, 10(1997) 175.