

|||||||
 技術資料
 |||||

Mg-Al-Zn합금에 있어서의 용탕단조와 그 조직

최정철 · 최영두

The Squeeze Casting and Its Structure of Mg-Al-Zn Alloy

J. C. Choi and Y. D. Choi

1. 서 론

마그네슘은 밀도가 1.74 g/cm³로 가장 가벼운 구조용 금속으로서 Al, Zn, Zr, Mn, 희토류 원소등과 합금화시킬 경우 알루미늄합금의 2/3, 티타늄합금의 1/4, 철강재료의 1/5수준의 밀도를 가지게 된다. 마그네슘합금은 비강도가 우수하고 치수안정성, 기계가공성, 진동흡수능, 전자파의 차폐성 등이 뛰어나 수송기계 및 전자부품 등 구조용 재료로서 주목을 받고 있다[1]. 그러나 기타 경량재료에 비하여 내식성이 떨어지고 합금 용해시의 높은 산화력, 고온강도 불량, 조밀육방정구조에 따른 가공성 불량 등의 문제로 인해 응용분야에 제약을 받아왔다. 그러나 80년대 중반 이후 환경문제의 심각성과 에너지 자원문제가 대두되면서 소재 경량화로서 에너지 절감효과를 가져다 줄 수 있는 마그네슘 합금계가 주목을 받기 시작했으며 합금의 설계 및 제조와 관련된 기술도 상당히 발전하였다.

최근의 연구 내용들을 살펴보면, 기존의 마그네슘합금이 고온 특성이 불량한데 희토류원소나 Si, Zr등을 합금원소로 첨가시켜 150~350°C에서 사용가능한 고온용 마그네슘합금개발[2]과, 주조조직 및 주조결합등을 극복하여 기계적 성질을 향상시키기 위해 Ca, Sr등을 첨가하거나 사형 및 금형주조 등 기존의 주조방법 외에 저압 및 고압금형주조, 용탕단조법, 반응용 주조법, 급냉응고방법 등의 프로세스 개발이 주류를 이루고 있다. 주조공정에서 기계적 성질을 좌우하는 요소로는 합금의 성분과 조성, 입도와 입도크기분포, 주형벽의 두께, 불균질 개재물, 수축공, 가스공 등의 주조결합들이 있다.

이 중 용탕단조방법은 주형 내에 급탕된 금속이 완

전히 녹아 있거나 반응용 상태에 있을 때 프레스에 의한 높은 기계적 가압(50~200 MPa)을 유지하는 공정으로 액상단조법, 반응용단조법이라고 불리우며 급탕, 가압, 응고, 수축의 과정을 거친다. 이 공정이 가지는 장점으로서는 첫째, 높은 가압이 작용하기 때문에 기포와 수축공 등 주조결합을 제거할 수 있고, 둘째, 조직의 균질화와 미세화, 양호한 주물표면, 셋째, 정형에 가까운 정밀성으로 후처리 기계가공이 필요없는 등 기존의 주조방법에 의한 것보다 상온 및 고온에서의 기계적 성질이 뛰어날 뿐만 아니라 피로강도 및 크리프 강도가 양호한 제품이 얻어진다[3].

Mg-Al-Zn 주조합금은 경량이고 강도가 크며 Mg합금의 내식성을 견비하였기 때문에 대단히 공업적으로 중요하다. Mg-Al-Zn합금계(AZ합금)는 마그네슘 합금에서 대부분을 차지하는 주요 실용합금으로 AZ 91, 92, 82, 63, 31등이 있는데 특히 AZ91이 다이 캐스팅용으로 널리 사용되고 있다. 이것은 다이캐스팅법에 이 합금이 가장 적당하기 때문이다. AZ합금에서 Al은 Mg₁₇Al₁₂(β)상을 형성하는 석출강화원소로 첨가되며 Zn은 고용강화 원소로 미량의 Mn은 Fe와 안정한 화합물을 형성하여 내식성을 증대시키는 원소로 첨가된다[1]. Al과 Zn의 양은 기계적 성질뿐만 아니라 주조성에도 큰 영향을 미치는데 Al의 양이 많을수록 유동성이 우수해 치밀하고 정밀한 제품을 만들 수 있으나 Zn의 양이 2~8wt%일 때는 액상선과 고상선의 범위가 넓어 열간 균열 현상을 유발한다. Al의 양이 많을수록 보다 많은 β상을 석출하여 강도는 증가하나 β상의 용융점이 437°C에 불과하여 쉽게 연화되고 조대화되어 고온성질이 불량하여 100°C 이하에서만 사용가능한 것이 단점으로 지적할 수 있다.

본 조사에서는 AZ91 합금보다 인성이 우수하여 압출, 단조 등 가공품 또는 열처리하여 사용되고 있는 Mg-6Al-xZn(x=0, 1, 2)합금을 용탕단조방법에 의해 제조하여 Zn의 첨가량과 시효처리에 따른 미세조직 및 경도와 강도 등 기계적성질의 변화를 조사함으로써 고강도, 고인성 AZ합금개발의 기초자료를 마련하고자 했다.

2. Mg-Al-Zn합금의 용탕단조(고압주조, Squeeze casting)

용탕단조란 프레스에 의해 주형내의 용탕에 높은 기계적 압력을 가하여 제품을 성형하고, 응고가 완료되기까지 가압을 유지하는 방법이다. 이 방법은 주물의 성형에 압력을 이용하는 다이캐스팅법과 기술적으로는 비슷하지만 가압방식은 기본적으로 다르다. 다이캐스팅은 주형내에 용탕을 고속, 고압으로 압입하여 주물을 단시간에 대량 생산하는 방법으로 정의되고 있다. 다이캐스팅에서 용탕은 옆에서 좁은 탕구를 통하여 압입되는 것이 특징으로서, 압력으로 응고시키는 것은 부차적인데 대해, 용탕단조법은 압력하에서 응고시킨다고 하는 점에서 큰 차이가 있다[4, 5]. 그림 1은 용탕단조기의 개략도를 나타내고 있다. 용탕단조법의 기본 공정은 ① 금형 예열 및 설치, ② 정량주탕, ③ 용탕충진 및 가압개시, ④ 응고완료까지의 가압유지, ⑤ 가압제거, 금형분리, ⑥ 제품 꺼내기의 6개 공정으로 되어 있다. 또한 건전한 제품을 생산하는데 있어서의 용탕 단조의 제조 인자로는 가압력, 가압유

지시간, 가압속도, 용탕 온도, 금형 온도등을 들 수 있는데 이런 인자들은 상호 관련성이 있으며 여기에 제품의 형상, 치수, 금형구성, 사용합금 등에도 영향을 받으며 개개의 제품에 관한 최적 제조 조건은 실험적으로 결정할 필요가 있다.

용탕단조법의 장점으로서는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

- (1) 응고시에 생기는 수축공에 대한 용탕 보급이 충분히 이루어진다.
- (2) 기공(porosity)의 원인인 수소의 용해한도가 고압에서 증가하여 기공발생량을 감소시키고, 기공의 미세화와 균일 분산에 의해 기공 결함을 배제할 수 있다.
- (3) 용탕이 금형에 밀착하여 air gap이 없으므로, 그 결과 주물의 응고 속도가 빨라, 생산성을 향상시킬 수 있으며 결정립 미세화에 의한 강도 향상을 꾀할 수 있다.
- (4) 단열압축으로 인해서 용점이 상승한다.
- (5) 확산계수가 감소한다
- (6) 열전도가 증가하며 강화재와 기지 금속과의 고액 계면에서의 젖음성이 개선되어 주조결함을 없앨 수 있다.

이상과 같이 용탕단조법은 용탕을 가압함에 따라 금속조직과 기계적 성질을 개선하는 한편 용탕에서 직접 제품을 성형할 수 있으므로 공정의 단축과 원료에 대한 제품회수율의 향상으로 재료의 절약 등 여러 가지 장점이 있다.

본 연구에 사용된 합금의 용해 및 주조는 연강제도 가니를 사용하여 고순도 AZ91D 모합금과 순수Al과 Zn을 첨가시켜 아르곤 분위기에서 780°C까지 가열 후 30분간 유지하여 200°C로 예열된 금형에 용탕을 주입하여 75 MPa의 압력으로 가압하였다.

3. 용탕단조한 Mg-Al-Zn합금의 조직

그림 2는 용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-1Zn합금의 주조조직을 나타낸 것이다. 주조조직은 수지상 조직으로서 초정 α(Mg 고용체)와 공정으로 구성되어 있는데 공정조직은 흰 부분의 과포화 α와 검은 부분의 화합물 β상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 응고 과정에서 형성된 β상은 주로 수지상 경계를 따라 분포하였다[4]. 경도는 Zn가 첨가되지 않은 AM60의 경

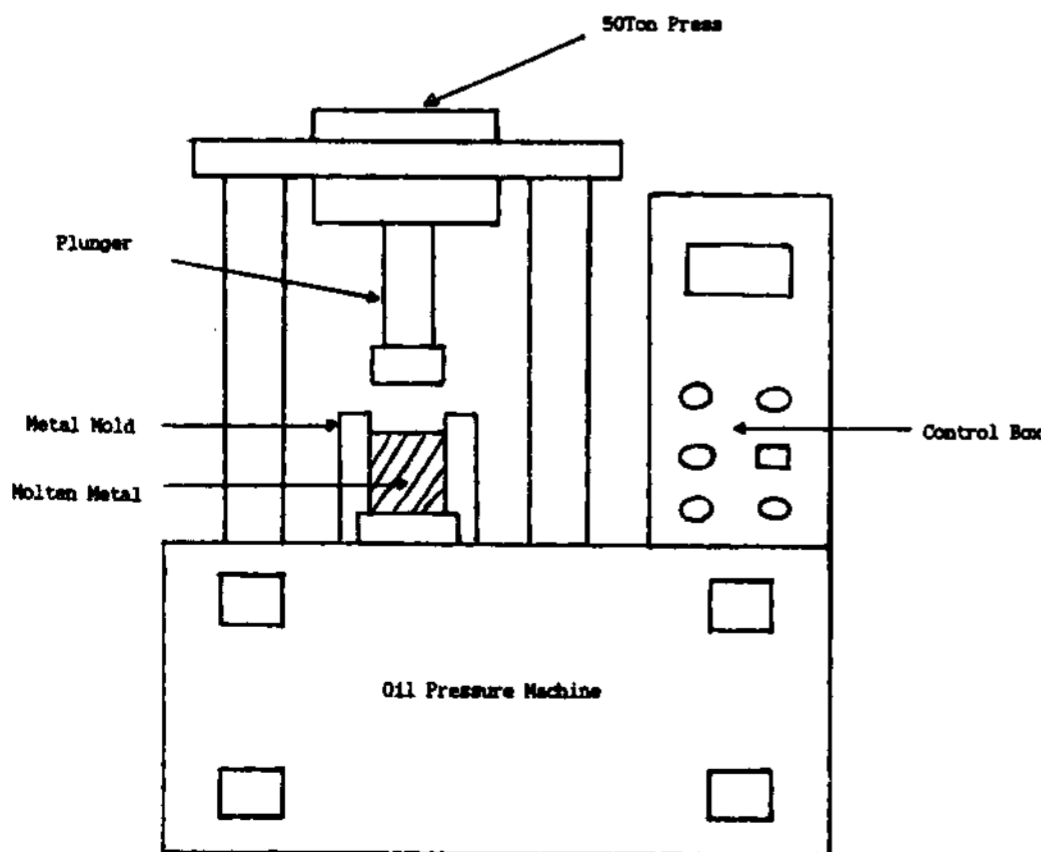


그림 1. Schematic illustration of experimental equipment of squeeze casting.

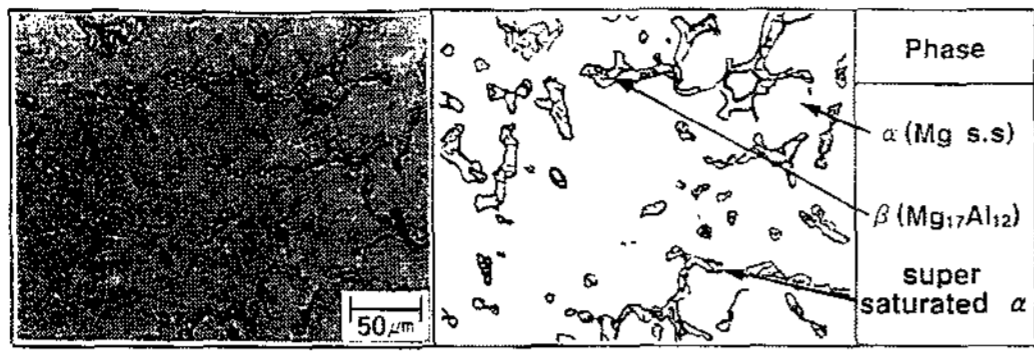


그림 2. Micrograph and schematic of as squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy.

우 60.6Hv, 1% 및 2%의 Zn가 첨가된 경우에는 63.8, 64.3Hv를 각각 나타내어 Zn첨가량에 따라 경도값이 높게 나타났다[8].

Mg-Al-Zn합금계에서는 용탕 자체가 가지는 낮은 비중과 Zn첨가에 따라 고액 공존역이 넓어지기 때문에 시료표면 또는 내부에 주조결함이 나타나기 쉬운 경향이 있으나 용탕단조법에 의해 제조된 시료의 경

우 주조결함이 거의 나타나지 않는다. 이는 용탕이 받는 압력이 커짐으로서 주조결함의 원인이 되는 기공의 발생이 억제되기 때문이라고 해석할 수 있으며, 또한 고/액 계면에서 가압에 의해 수지상 사이에 액상의 충전이 용이하고 고상과 액상간의 젖음성이 향상되기 때문이라고 해석할 수 있다.

그림 3은 Mg-6Al-1Zn합금의 주조상태 및 용체화처리(405°C에서 1시간)상태에서 주사전자현미경 조직 및 EDS분석 결과를 나타낸 것이다. (a)의 주조조직에서 수지상 조직내에서는 Al의 피크가 낮아지고 수지상 경계에서는 Mg과 화합물을 형성하는 Al의 피크가 높음을 알 수 있다. (b)의 1시간 열처리에서는 Al과 Mg의 농도가 균일해졌는데 이것은 Al과 Zn이 Mg기지에 고용되었음을 의미하며 β화합물이 재용해되어 균질화가 완료되어 있음을 의미한다[1].

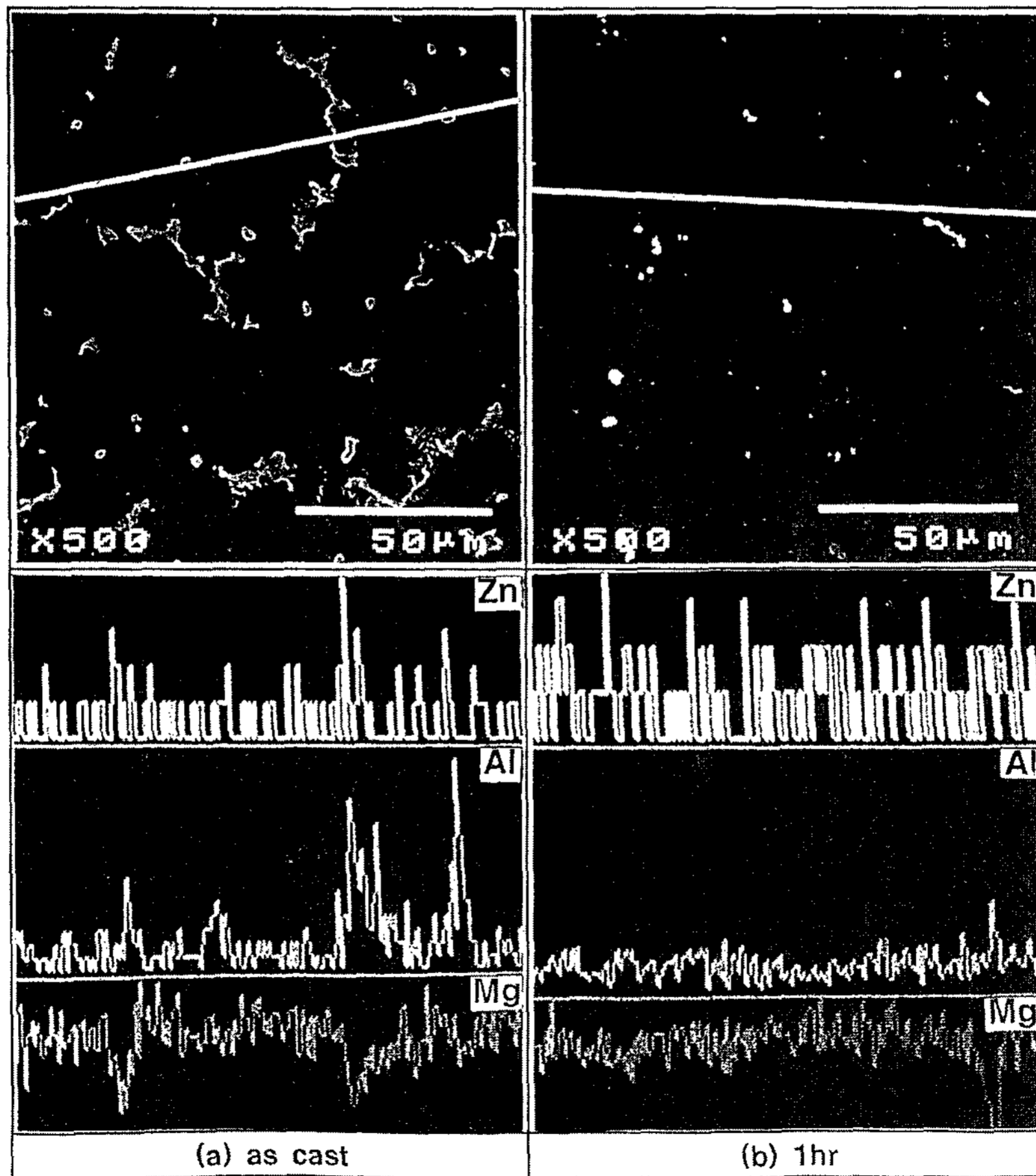


그림 3. SEM micrographs and EDS analyses of squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy (a) as cast and (b) solid solution treated at 405°C for 1 hr.

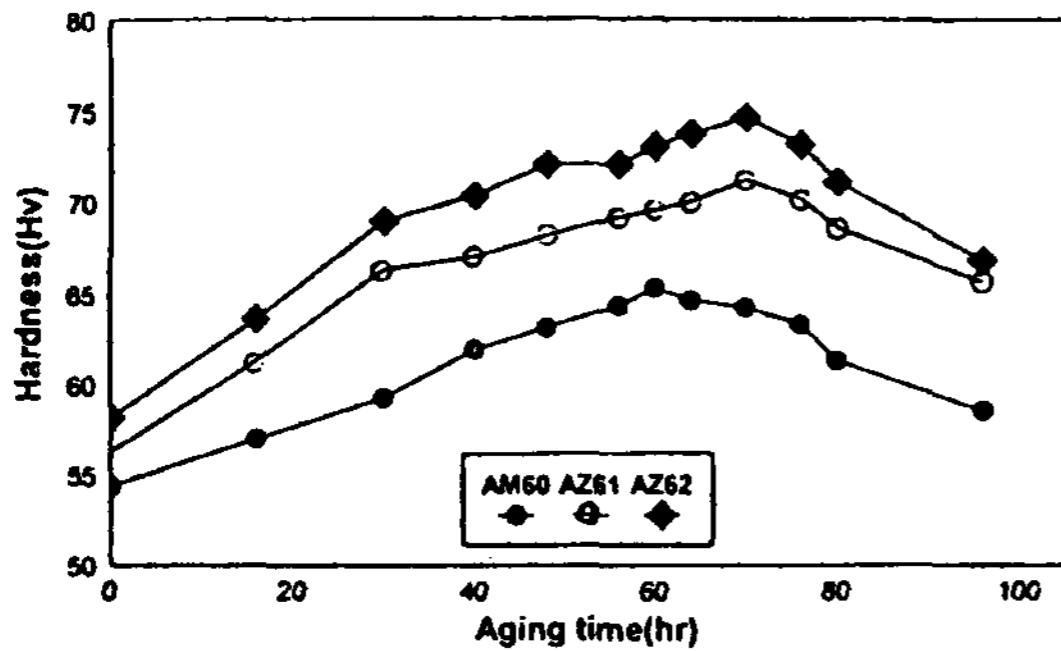


그림 4. Aging curves for Mg-6Al-xZn alloys aged at 200°C.

그림 4는 Mg-6Al-xZn합금을 200°C에서 시효할 때 나타나는 시효경화곡선으로서 세 시편 모두 피크 경도값을 나타내었는데 Zn-free의 경우 65.2Hv, 1% 및 2%의 Zn가 첨가된 경우에는 71.2와 74.6Hv를 각각 나타내었다[8]. Mg-6Al계에서 Zn첨가량이 증가할수록 전 시효구간에서 경도값이 높았는데 이는 Mg기지에 비해 Zn의 원자반경차에 의한 크기효과로서 고용 강화에 의한 것이다.

한편, 본 시료보다 Al의 첨가량이 높은 Mg-9Al-2Zn합금의 경우는 200°C에서 24시간에서 피크 경도값을 나타내었는데 Mg-6Al-2Zn 합금의 경우는 70시간에서 최대경도를 나타내어 Mg-9Al-2Zn합금보다 2.9배 이상의 장시간이 소요되었는데[8] 이것은 Mg-Al-Zn합금에서 주강화상을 이루는 Al양이 상대적으로 작기 때문에 시효에 따른 경화현상이 지체되기 때문으로 해석되어진다.

240°C에서 시효열처리한 시효경화곡선은 그림 5에 나타내었는데 피크 경도값에 이르는 시간은 세 시편 모두 32~40시간으로 200°C에 비해 단시간으로 이동하였음을 알 수 있다[8]. 200°C의 시효와 비교해 보면

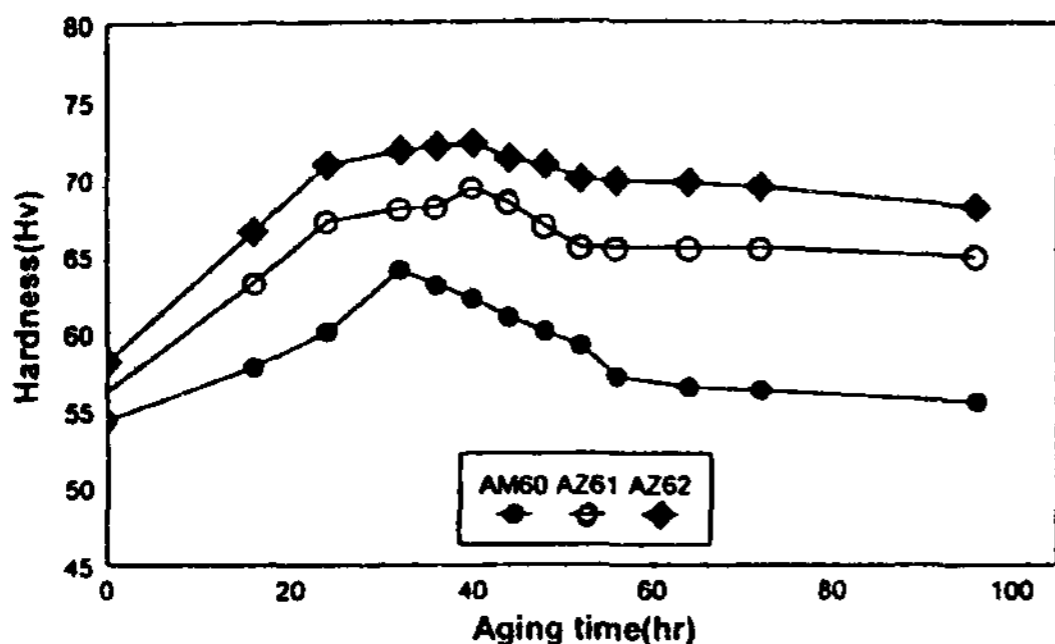


그림 5. Aging curves for Mg-6Al-xZn alloys aged at 240°C.

최고경도값은 약간 낮으나 장시간 시효시 경도의 감소폭은 낮게 나타났다. 이러한 이유는 석출물의 형상과 관련된 것으로서 그림 6과 관련지어 설명하고자 한다.

Fig. 6은 200°C의 시효온도에서 Mg-6Al-1Zn합금의 시효시간에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 피크경도값을 나타내기 전단계인 30시간의 시효 열처리의 미세조직으로서 석출상이 일부 수지상 경계에서 석출되어 수지상과 수지상 사이로 성장하고 있음을 알 수 있고, (b)는 피크 경도값을 나타내는 조건(70시간)의 미세조직으로서 30시간 시효한 조직보다 석출상의 분율이 증가되어 있음을 알 수 있으며 수지상 사이에 석출물이 골고루 분포되어 있음을 관찰할

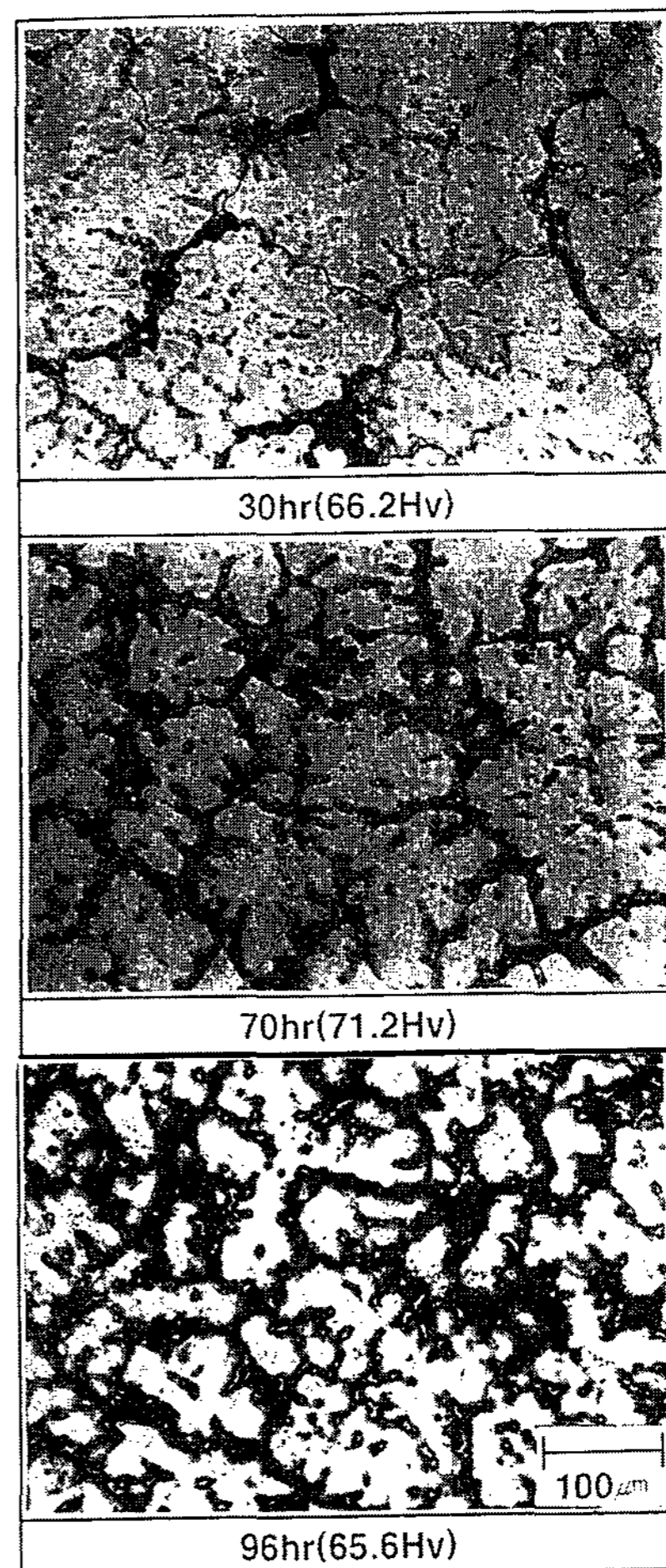


그림 6. Micrographs of squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy aged at 200°C for various times.

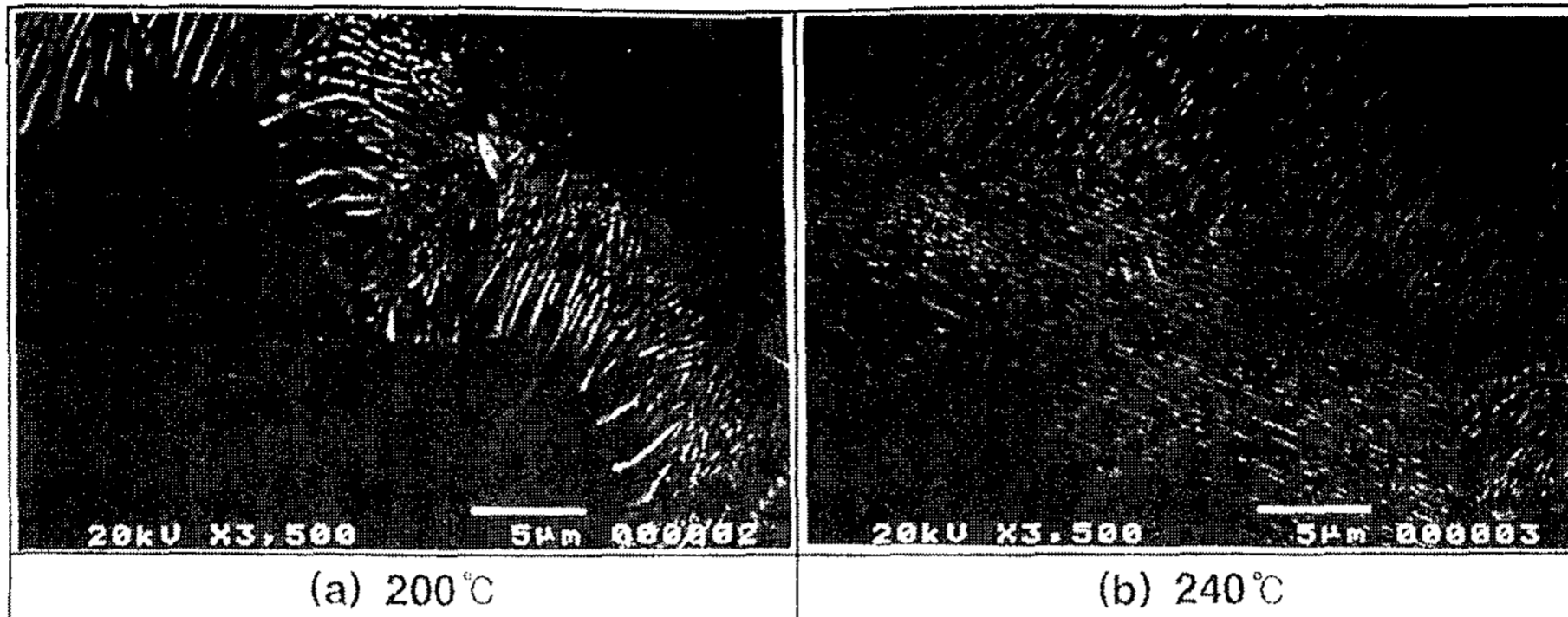


그림 7. SEM micrographs of Mg-6Al-1Zn alloys aged at 200°C and 240°C.

수 있다. Mg-Al-Zn계에서 주된 석출강화상은 $Mg_{17}Al_{12}$ (β)상으로서 결정구조는 $A12(\alpha-Mn)$ 타입으로 격자상수가 8.89\AA 인 입방정 구조로 알려져 있다[4]. (c)는 96시간의 과시효 조건의 조직으로서 β 상이 수지상 사이뿐만 아니라 수지상 내부까지 석출되어 있음을 알 수 있다.

그림 7은 시효석출상을 관찰하기 위해 200°C 및 240°C에서 피크 정도값을 나타내는 조건에서의 Mg-6Al-1Zn합금의 주사 전자현미경조직을 나타낸 것이

다. (a)는 200°C에서 시효한 조직으로서 lamella 또는 세포상 형태의 불연속석출물의 형태를 보여주고 있으며 수지상 경계에서 시작하여 α 기지내로 석출하는 형태를 보여주고 있다. 이에 반해 240°C에서 시효한 조직(b)을 관찰하면 일부 수지상 경계에서 불연속 석출물 형태를 지나 전체적으로 수지상 경계에서 시작되는 연속 석출물이 대부분을 차지하고 있다.

그림 8은 240°C에서 40시간 시효시킨 경우의 TEM 조직을 나타낸 것으로서 α 기지에 구형 및 막대 형태

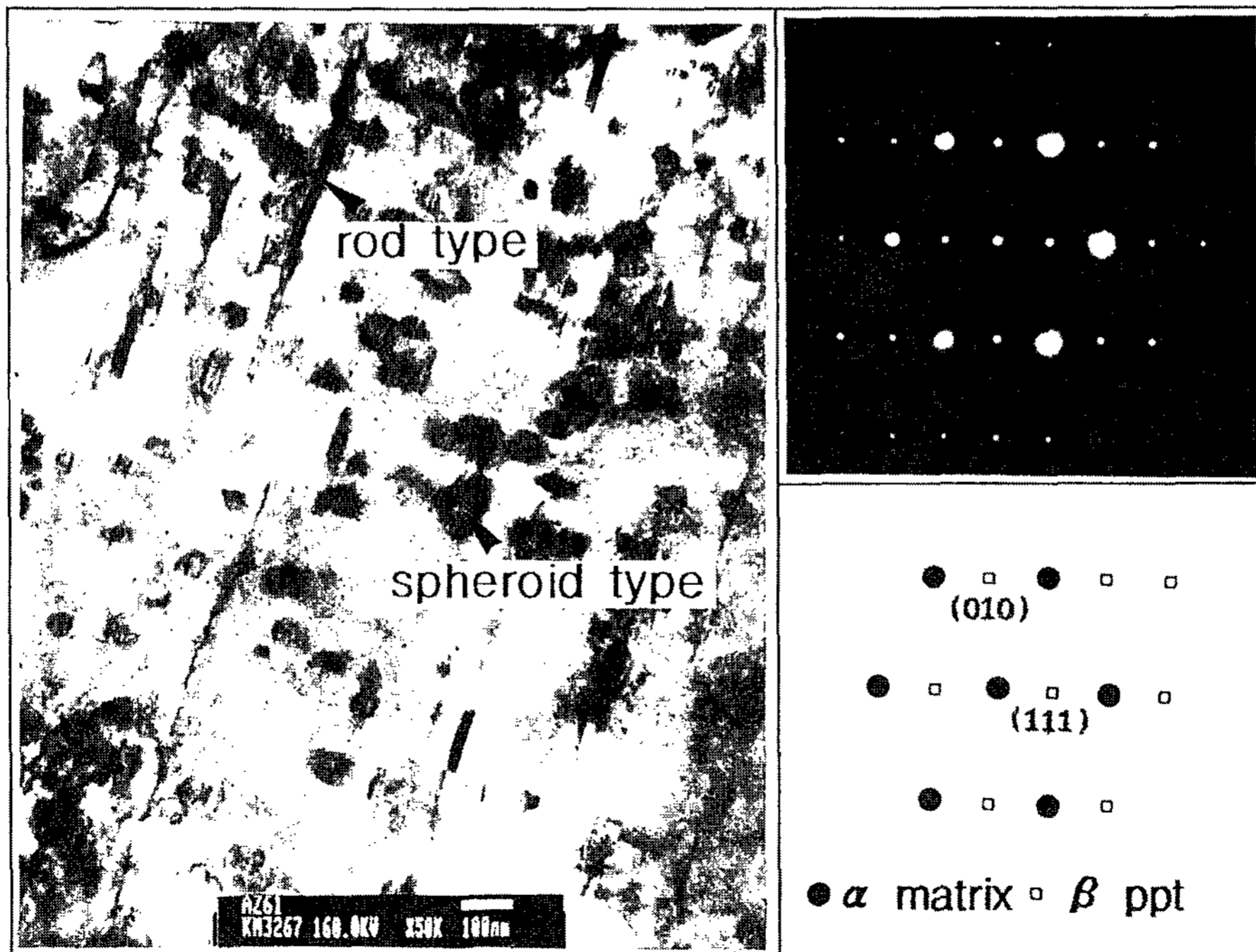


그림 8. TEM images and SADP of Mg-6Al-1Zn alloy aged at 240°C for 40 hrs.

의 석출물을 관찰할 수 있으며 이들 석출물들은 SADP분석결과 $Mg_{17}Al_{12}$ 상으로 확인되었다. 이들 석출물 중 막대형태의 석출물들은 방향성을 가지고 있음을 확인할 수 있으며 방향성은 기지의(0001)과 {1120}면에 평행하게 석출하며, 이들 석출물이 기계적 특성에 미치는 영향은 석출물이 미세할수록 상온에서 인장특성이 우수하다고 알려져 있다[7].

이들 석출물의 형상은 장시간 시효시 기계적 특성에도 큰 영향을 미치는데 앞서 200°C 및 240°C의 시효경화곡선에서 관찰된 바와 같이 연속석출물이 대부분을 차지하는 240°C의 경우 과시효시에도 경도값의 저하가 비교적 적게 나타난 것으로 보아 석출물 형태가 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 석출물의 조대화속도가 석출물의 형태와 분포 상태에 따라 달라지고 결정입계에 존재하는 불연속 석출물의 조대화 속도보다 미세분산분포된 연속석출물의 조대화 속도가 빠르다는 조대화 속도 이론과 잘 일치하고 있다[4].

그림 9는 T6 열처리 후 Mg-6Al합금의 Zn의 첨가량에 따른 인장성질의 변화를 나타낸 것이다. Zn의 첨가량에 따라 항복강도 및 최대인장강도가 증가함을 알 수 있다.

용탕단조법에 의해 제조된 시료의 경우 Mg-6Al-2Zn합금이 최대인장강도 248.4 MPa, 연신율 4.6%의 값을 나타내었는데 사형주조법에 의해 제조된 AZ91합금(인장강도 200 MPa, 연신율 4%)보다 우수한 기계적 특성을 나타내었으며 AZ61의 압출재(인장강도 260 MPa, 연신율 7%)에 비해서는 약간 낮은 인장특성을 나타내었다[8].

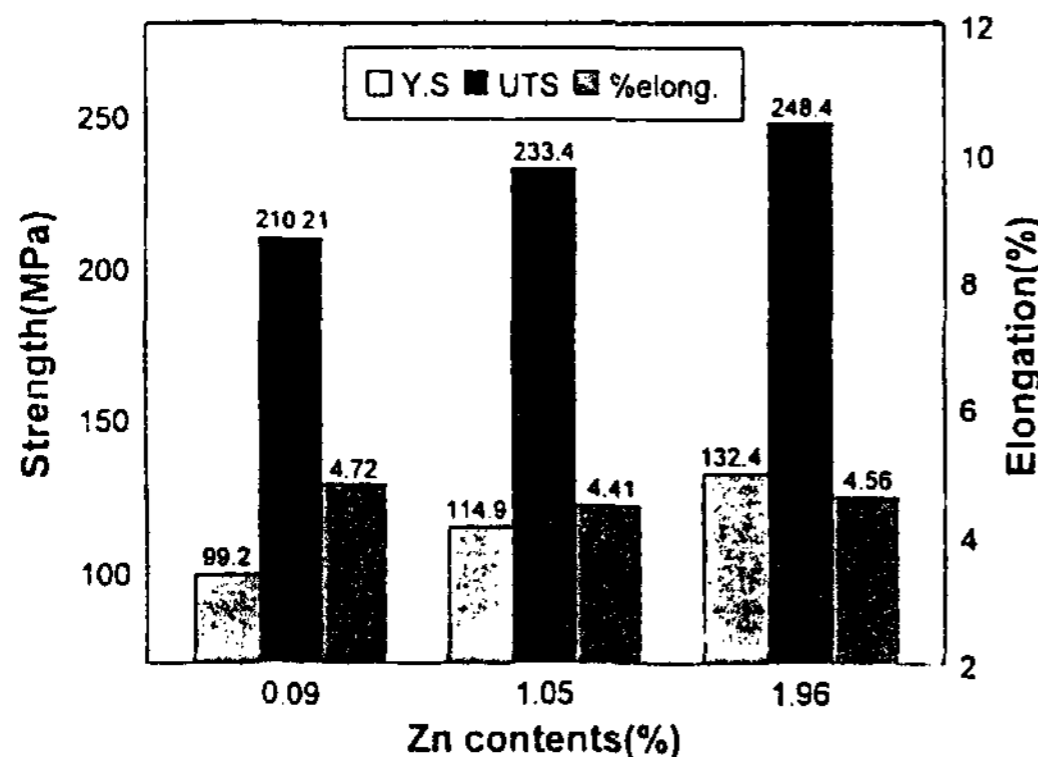


그림 9. Mechanical properties of T6 heat treated Mg-6Al-xZn alloys as a function of zinc contents.

본 조사시료의 경우 항복강도 및 최대인장강도가 Zn첨가량에 따라 증가하였음에도 연신율은 4.5% 내외로 큰 변화가 없었는데 이러한 결과는 용탕에 기계적 고압을 사용하는 용탕단조법이 채택됨으로서 Zn첨가량이 증가하였음에도 열간균열 등 구조결합의 효과적인 제거가 가능하였고 Zn의 첨가가 강도의 향상을 유발시키며 연신율을 저하시키지 않는 유익한 원소로 작용하였기 때문이다.

T4열처리된 시료의 인장시험결과와 비교해보면 항복강도와 최대인장강도는 평균 8.6 MPa, 40.2 MPa의 증가가 나타났으며 연신율은 평균 6.4%의 감소를 보였다. 이러한 강도의 증가는 앞서 기술한 바와 같이 수지상 경계에서 시효석출된 연속 및 불연속 β상에 따른 것으로 생각된다.

4. 요 약

용탕단조방법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn(x=0, 1, 2)합금의 기계적 성질에 미치는 시효열처리의 영향을 조사한결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 구조조직을 관찰한 결과 미세한 수지상조직을 나타냈으며 초정α, 과포화 α, β상 등 세가지 상으로 구성되어 있었다.
- (2) Mg-6Al-xZn합금은 시효경화성을 나타내었으며 Zn의 첨가량이 증가할수록 전시효구간에서 경도값이 높게 나타났다.
- (3) 시효조직을 관찰한 결과 200°C의 시효시에는 불연속 석출물이 대부분 차지했으나 240°C의 시효온도에서는 수지상 경계에서 시작되는 미세분산된 연속 석출물이 대부분 이었다.
- (4) 240°C에서 시효열처리 한 시편은 연속석출물이 석출됨으로서 200°C에서의 시효열처리된 시편에 비하여 과시효되는 경향이 작았다.
- (5) T6열처리 후 인장시험 결과 Zn 첨가량에 따라 강도가 증가하였는데 Mg-6Al-2Zn합금의 경우 인장강도는 248.4 MPa를 나타내었으며 Zn양에 따른 연신율의 감소는 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

[1] 한봉희 : 금속재료, (1994) 517, 반도출판사.
 [2] 홍종휘 : 비철금속재료, (1993) 151, 보성문화사.

- [3] 강춘식 : 주조공학, (1993) 228, 개문사.
- [4] 최정철, 홍준표 : 주조응고, (1996) pp. 313-316, 반도출판사.
- [5] 윤중열 : "고압주조 SiC_w 및 Al₂O₃-SiO₂ 단섬유강화 Al합금기 복합재료의 조직과 기계성질", 아주대학교 석사학위논문, (1996) pp. 4-5.
- [6] Robert B.Gordon : "Structure and Properties of Engineering Materials", (1978) pp. 111-113, McGRAW HILL.
- [7] Charlie R.Brooks : "Nonferrous Alloys", (1982) 255.
- [8] "Metal Handbook", Vol. 2 (1990) pp. 491-496, 10th edition, ASM.

國內外鑄物關聯行事

1997

11월 2일 ~ 11월 5일
ARABCAST-1997
Alexandria, 이집트

11월 3일 ~ 11월 6일
제19차 국제 다이캐스팅
대회 및 전시회
Minneapolis, 미국

11월 6일 ~ 11월 7일
한국주조공학회 정기총회,
추계학술발표 및 기술강연대회
경주교육문화회관, 경주

11월 26일 ~ 11월 29일
SHIN-SOKEIZAI FAIR '97
Yokohama, 일본