J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol. 11, No. 1, March, pp.10~16

《論 文》

Mg-Li-Al(-Zr) 합금의 연화현상

김영우, 황영하, 임용진*, 김도향, 홍준표
연세대학교 금속공학과
*국방과학연구소

The softening behavior of Mg-Li-Al(-Zr) alloys

Y.W. Kim, Y.H. Kwang, Y.J. Lim, D.H. Kim, and C.P. Hong
Department of Metallugical Eng., Yonsei University,
134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, Korea, 120-749
*Agency for Defence Development
Yuseong-Ku, P.O.Box 35-4, Taejon, Korea, 305-600

ABSTRACT

The softening behavior of squeeze cast Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Zr alloys have been investigated. The highest hardness values of Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Zr alloys were obtained after solution treatment at 400℃ for 1 hour. The hardness value, however, decreased as the aging temperature and time increased. Microstructural and calorometric analyses showed that quenched-microstructure changed from primary (α and β)+secondary α to primary(α and β)+secondary $\alpha+\theta$ after aging. The softening during aging was due to the coarsening of θ precipitates.

1. 서 론

높은 비강도를 갖고 있는 Mg 합금은 최근 구조재로서의 응용이 점차 증가추세에 있으며 특히 초경량 원소인 Li을 첨가한 Mg-Li계 합금은 밀도를 현저하게 낮추어(1.3~1.5g/cm^3) 비강도를 더욱 높일 수 있으므로 항공기 및 우주공항 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 또한 Mg에 Li을 16% 이상 첨가할 경우 결정구조가 조밀육방(hcp) α구조에서 체심입방정(bcc) β구조로 변화되어 가공성을 향상시킬 수 있다[1]. Mg-Li계 합금의 경우 1950년 초기에 β단상을 기지로 하는 합금에 대한 연구가 시작된 후 Ag, Al, Cd, Zn등과 같은 제3원소의 첨가에 의해서 Mg-Li합금을 강화할 수 있음이 확인되었으며 LA141A 등의 합금이 실용화 된 바 있다[2]. Mg-Li-Al 합금에서 일어나는 강화현상은 주로 석출강화로 설명되어져 왔는 바 McDonald 등[3]은 준안정상인 θ상이 분해되면서 안정상인 δ(AlLi)상의 석출에 의해서 연화현상이 일어난다고 보고한 바 있으나 강화상이라고 생각된 θ상의 존재를 최대경치를 갖는 시편에서 직접 관찰하지 못하였고 단지 과시효된 시편에서 평형상인 δ상만을 관찰 하였다. 그후 Alamo 등에 의해서 θ상의 존재가 Mg-14Li-1Al합금에서 확인된 바 있다. 한편 최근에 이르러서 Al을 5%

함유한 Mg-Li-Al합금에서 일어나는 강화현상을 Spinodal 구조의 형성에 의해서 설명한 바 있다[4-5]. Al을 이용하여 강화시킨 Mg-Li-Al 합금계의 경우 상온에서도 과시효가 진행되어 강도가 저하되는 것이 큰 문제점의 하나이기 때문에 방지하기 위해서는 연화현상에 대한 명확한 이해가 필요하다고 할 수 있다. 그리고 Mg-Li-Al 합금계의 일어나는 강화현상에 대한 연구가 대부분 β단상의 구조를 갖는 합금을 대상으로 하여 이루어진 반면 $\alpha+\beta$ 2상 성분계를 갖는 합금에 대한 연구는 상대적으로 미흡하다. 본 연구에서는 용탕단조법을 이용하여 2상 성분계를 갖는 Mg-8.5Li-5Al 합금을 제조하여 Mg-Li-Al 계 합금에서의 연화현상을 규명코자 하였으며, 또한 크립강도를 증가시킨다고 알려진 Zr을 첨가[6]하여 연화현상을 억제할 수 있는지 살펴 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 용해 및 주조

용탕단조는 고순도 Mg(99.9%), Li(99.9%), Al(99.9%)을 사용하여 진공유도로에서 Mg-Li-Al 모합금을 제조한 후 본 연구진에 의해 확립된 최적 용탕단조에 의해 주조 하였다[7]. 불순물의 유입을 억제하기 위해 BN코팅한 흑연 도가니에 장입한 후 고주파 유도용해로에서 용해 하였다. Zr의 첨가는 Mg-34wt%Zr모합금을 사용하였으며, Mg-Li-Al 합금을 먼저 용해한 후 용탕온도 750℃에서 첨가하였다. 용탕온도를 800℃로 유지한 후 직경 120mm, 높이 145mm 금형에 용탕을 주입하여 목표조성의 Mg-Li-Al 모합금을 제조하였다. 제조된 모합금은 표면의 산화층을 제거한 후 용탕단조를 하기 위해 BN으로 코팅한 흑연도가니에 장입한 뒤 대기 고주파로에서 재용해하였다. 대기 고주파 용해시 용탕표면의 산화를 억제하기 위해 아르곤 가스를 흘려 주었다. 용탕을 30ppi 두께 20mm의 알루미나포머 필터가 장착된 주입컵을 통하여 예열된 금형에 주입한 후 30톤 규모의 수직가압방식의 유압프레스를 이용해서 80초 동안 가압하였다. 잉고트의 크기는 지름 50㎜ × 길이 100㎜의 봉상으로 주조하였다.

2.2 조직관찰

시편의 미세조직은 주조 및 열처리한 상태에서 Nital로 부식한 뒤 광학현미경 및 JEOL사 model 주사전자 현미경을 사용하여 분석하였다. 투과전자현미경은 JEOL사 400 FX를 이용하였으며 시편은 3%Nital을 283K로 유지시킨 후 100mA에서 Jet Polishing한 후 동일한 용액에서 약 20초 화학연마하여 준비하였다.

2.3 X선 회절분석

본 연구에서 제조된 시편에 존재하는 상을 분석하기 위해서 Cu-Ka 선으로 X선 회절분석을 행하였으며 사용된 장비는 JEOL사 JDX 8030 이었다.

2.4 기계적 성질 측정

시편의 경도는 로크웰 경도계 (Rockwell hardness B scale-1/16" ball)와 미소 경도계(Microvickers hardness, Zwick사)를 사용하였으며 각 5회 측정후 평균값을 취하였다.

Table 1. Chemical composition of Mg-Li-Al alloys(wt.%)

Alloy	Li	Al	Zr	Mg
Mg-Li-Al	8.25	4.44	-	bal.
Mg-Li-Al-Zr	8.67	4.66	0.15	bal.

3. 결과 및 고찰

3.1 시효에 따른 미세구조변화

Fig. 1은 Mg-Li-Al과 Mg-Li-Al-Zr합금을 400℃, 1시간 용체화 열처리후 75℃에서 시효처리한 시편의 경도 변화를 보여주고 있다. Mg-Li-Al합금의 경우 용체화 처리 직후 최대의 경도를 보였으며 시효 초반 경도가 급속히 감소하여 12000분 후

에는 최대경도 대비 약 1/2의 수준까지 감소하였다. Zr을 첨가한 합금의 경우도 동일한 경향을 보였으며 단지 Zr을 첨가하지 않은 경우보다 약 2~4정도 높은 경도를 나타내었다.

Fig. 2는 Mg-Li-Al 합금을 X-ray 회절분석한 결과이다. Fig.2(a)는 용체화처리한 후 퀜칭한 시편으로서 주조조직에서 관찰된다고 알려진 δ상이 완전히 용해되고 단지 α 와 β상만이 관찰되었다. 이 결과로서 본 합금은 400℃에서 $\alpha+\beta$이상 영역에 속한다는 것을 알 수 있었다. 한편 특기할 만한 사실은 (200) β피크의 좌우에 나타나는 작은 사이드 밴드로서 이것은 기지상의 일부가 Li-rich상과 Li-lean상으로 분리되었음을 시사한다. Matsuzawa등[4]은 Mg-8Li-5Al 및 Mg-13Li-5Al 합금계에서 이와같이 동일한 형태의 피크를 관찰한바 있으며 그 생성은 스피노달 구조의 형성에 기인한다고 보고한 바 있다.

Fig. 2(b)는 75℃에서 2시간 시효를 행한 시편으로서 (200) β피크의 폭이 넓어지는 경향과 함께 θ 피크가 관찰되었으며 72시간 시효했을 경우 (Fig.2 (c)) (200) β피크의 폭이 좁아지면서 θ피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 따라서 본 합금의 경우 퀜칭시 형성되었던 미세한 용질원자의 편석(Li-rich와 Li-lean부분)이 시효과정에 의해서 소멸된다고 볼 수 있다.

Fig. 3과 4는 퀜칭한 Mg-Li-Al합금의 β기지

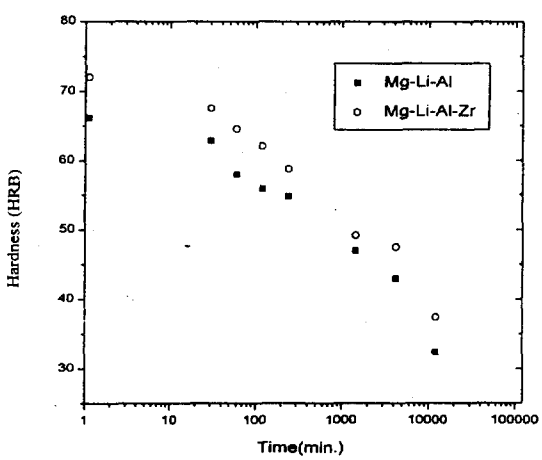


Fig. 1 Hardness changes during aging at 75℃ for the Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Zr alloys.

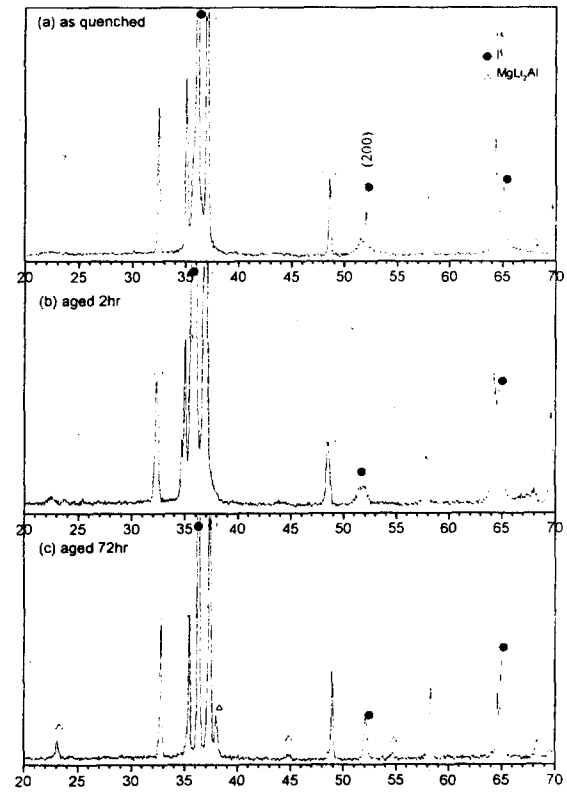


Fig. 2 X-ray diffraction spectra obtained from the Mg-Li-Al alloy at different heat treatment conditions;(a) as quenched, (b) aged for 2 hours, and (c) aged for 72 hours.

Fig. 3 TEM mirograph near [001] Z.A. from the as-homogenized Mg-Li-Al alloy.

상의 얻은 투과전자 현미경 사진으로서 G.P.Zone 형상을 갖는 석출물을 보여주고 있다. 회질분석 결과 이 석출상은 α로 확인되었다. 이러한 secondary α 상의 석출은 용체화 온도와 상온에서의 α와 β상의 분율변화에 기인한 것이며 퀜칭과정중 생성되었다고 볼 수 있다. 석출된 secondary α는 또한 β기지상의 강도증가에 기여할 것이라고 사료된다. 그러나 투과전자 현미경에 의해서 스피노달 구조의 존재를 명확히 확인하기 어려웠다.

한편 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와같이 Zr을 함유한 Mg−Li−Al−Zr 합금의 경우도 Zr을 함유하지 않은 Mg−Li−Al 합금과 마찬가지로 퀜칭시 Li−rich와 Li−lean구조가 관찰되었으며 시효처리한 시편에서 θ상이 관찰되었고 72시간 시효한 시편의 경우 δ상 피크도 나타났다. 그러나 크립강도를 증가시킨다고 알려진 Al_3Zr 석출물은 관찰되지 않았다. 이와같은 결과를 고려해볼 때 Zr의 첨가는 용질원자의 양을 증가시켜 평형상인 δ상 석출반응을 촉진한다고 생각할 수 있다.

Fig. 6은 Mg−Li−Al 합금의 광학 현미경 조직 사진이다. 균질화 상태(Fig.6(a))에서 침상의 α상이 관찰되고 있으며 시효처리한 경우 미세한 입자들이 기지에서 석출되었음을 잘 보여주고 있다. X−ray회절시험 결과와 관련시켜 볼 때 이 석출물들을 θ상이라고 해석할수 있었다.

지금까지 Mg−Li−Al계 합금의 강화현상은 주로 시효강화로 설명되어져 왔다. McDonald등[3]은 Li을 14% 함유한 β단상계 Mg−Li 합금에 약 1%의 Al을 첨가할 경우 시효시 준안정상인 θ상의 석출에 의해서 강화현상이 일어난다고 하였으며 이 합금은 최대 경도치에 도달한 후 과시효시 안정상인 δ상의 석출에 의해서 경도가 저하된다고 보고하고 있다. 한편 Frost 등[6]은 Al함유량이 4% 이상일 경우 시효강화 현상이 관찰되지 않고 오히려 균질화 처리온도에서 퀜칭하는 과정중 석출이 일어날 수 있기 때문에 최대경도가 균질화처리 직후 나타난다고 할 수 있다. 그러나 두 경우 모두에서 최대경도를 갖는 조건에서

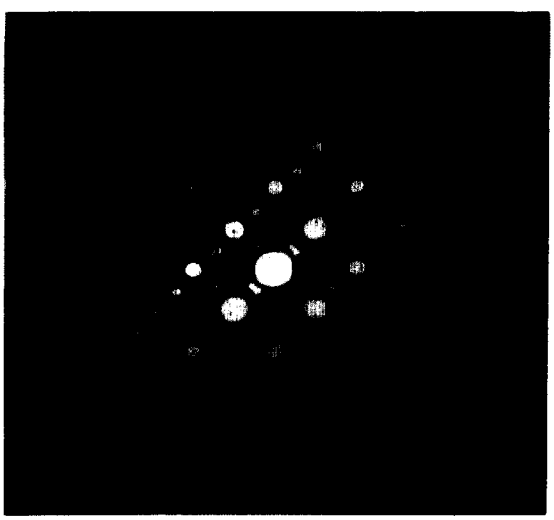


Fig. 4 SADP at [001] Z.A. from the as−homogenized Mg−Li−Al alloy.

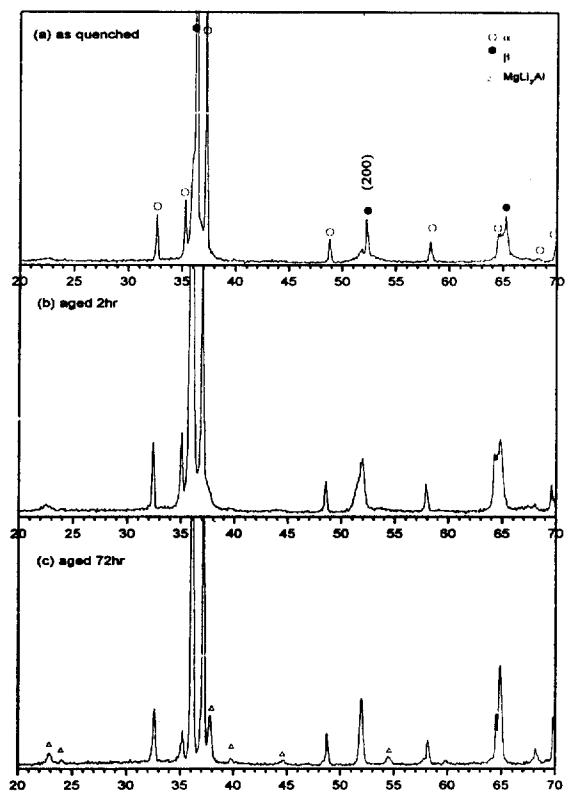


Fig. 5 X−ray diffraction spectra obtained from the Mg−Li−Al−Zr alloy at different heat treatment conditions; (a) as quenched, (b) aged for 2 hours, and (c) aged for 72 hours.

θ상이 존재하는 것을 직접 제시하지 못하였다.

Al을 4.8% 함유한 본 합금에서 시효시 뚜렷한 강화현상을 관찰할 수 없었던 것은 세가지 가능성을 갖는다고 할 수 있다. 첫째 석출강화에 기여한 석출물들이 퀜칭시 석출되어 더 이상의 석출이 일어나지 않거나, 둘째 석출반응이 일어나서 강화가 일어났지만 실험적으로 측정할 수 있는 시간보다 빨리 일어나서 경도측정이 시작될 때 이미 최고 경도치를 지났을 경우, 그리고 셋째, 석출강화 이외의 다른 강화기구가 존재할 때라고 할 수 있다. 본실험의 경우 퀜칭직후 최대경도를 보인 본 합금에서 θ상의 존재가 확인되지 않았고 오히려 시효가 진행됨에 따라서 θ상이 석출되면서 경도가 지속적으로 감소하였다. 또한 secondary α상에 의한 석출강화를 고려한다고 하더라도 Frost등이 사용하였던 β단상계에서 일어나는 연화현상을 설명할 수 없으므로 본 합금에서는 세번째의 가능성, 즉 석출강화 이외의 다른 강화기구 존재가 높다고 할 수 있을 것이다.

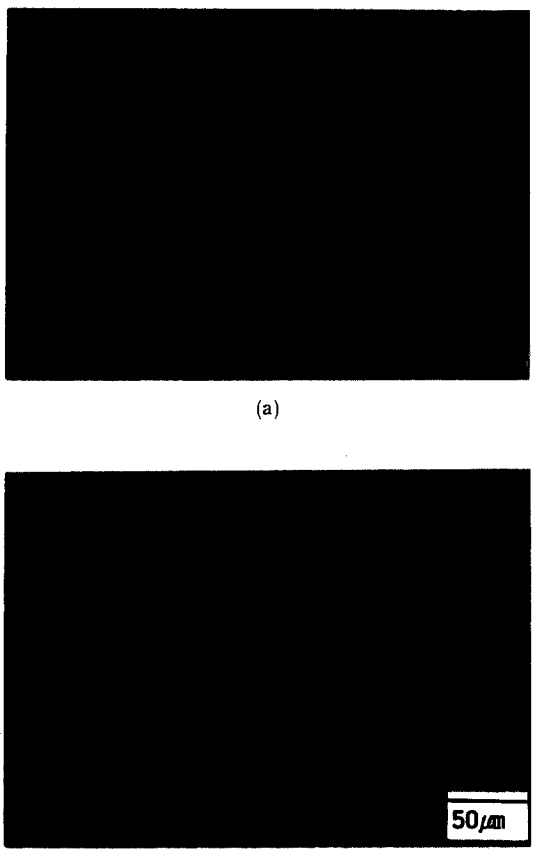


Fig. 6 Optical mirographs of the squeeze cast Mg−Li−Al alloy ; (a) homogenized at 400℃ for 1 hr and (b) aged at 75℃ for 70hrs after homogenized at 400℃ for 1 hr.

3.2 시효에 따른 Al 원자의 거동

Fig. 7은 Mg−Li−Al합금에서 시효에 따른 경도와 β기지상의 격자상수 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 시효가 진행됨에 따라서 경도가 감소하면서 격자상수가 증가하는 경향을 명확히 알 수 있다. 격자상수의 증가는 β상에 고용되어 있던 상대적으로 Mg이나 Li에 비해서 원자반경이 작은 Al 원자가 β격자에서 빠져나와 θ상을 형성하는데 소비되는 것에 기인한다고 할 수 있다. 따라서 Al원자의 고용강화 효과가 상당히 크게 작용함을 알 수 있다.

Fig.8(a) 및 8(b)는 각각 퀜칭상태와 시효한 상태의 Mg−Li−Al합금에서 Al농도를 나타낸 것이다. Al의 농도는 열처리 상태와 관계없이 항상 침상의 α에서 높게 나타나고 있는 것으로 보아서 Al은 Li−rich상인 β에 비해 Mg−rich 상인 α에 더 많이

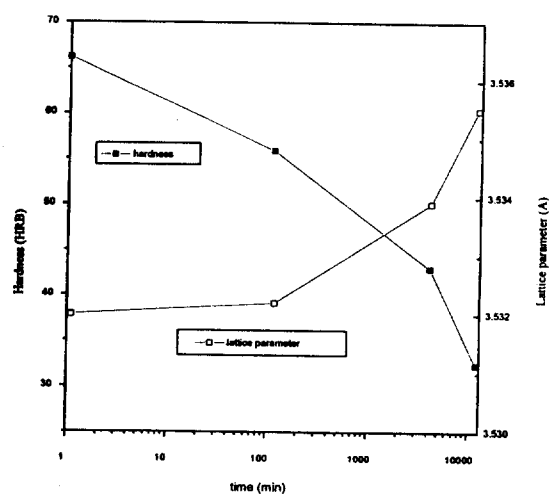
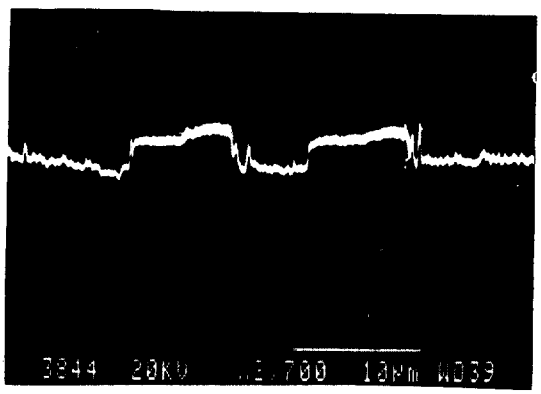


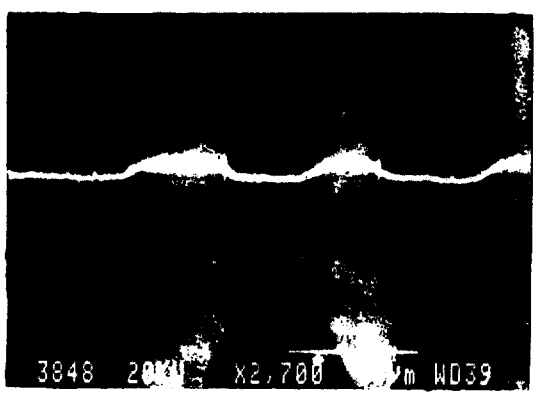
Fig. 7 Variation of lattice parameter and hardness of β grain in Mg−Li−Al alloys.

용해됨을 알 수 있으며 이것은 Wyss[8]등이 연구한 결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 Fig. 8(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 Al용해도 차이는 시효처리에 의해서 점차 감소되는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 Al원자가 α상으로부터 β상으로 이동한 것으로 판단되는데 3.1절에서 논의했던 미세조직 결과와 관련지어 볼 때 다음과 같은 과정에 기인한다고 생각해 볼 수 있다.

즉 퀜칭시 존재하였던 primary α상과 secondary $\alpha+\beta$ 조직에서 시효시 primary α상과 secondary $\alpha+\beta+\theta$상으로 조직으로 변화하는 과정에서 α



(a)



(b)

Fig. 8 SEM micrographs of line profile from the Mg−Li−Al alloy ; (a) homogenized at 400℃ for 1hr and (b) aged at 75℃ for 70hrs after homogenized at 400℃ for 1hr.

상의 경우는 아무런 상변태가 일어나지 않았지만 β상의 겨우에서는 새로운 θ상이 생성되므로 θ상 형성에 필요한 Al을 β상 및 primary α상에서 공급하는 과정에서 발생하였다고 볼 수 있다.

표2는 Mg−Li−Al과 Mg−Li−Al−Zr합금에서 각각 α와 β의 경도를 측정한 값이다.

Table 2. Hardness of α and β in the Mg−Li−Al (Zr) alloys in homogenized and aged conditions

Alloy	phase	as-homogenized	aged at 75℃, for 72h
Mg−Li−Al	α	51	32
	β	81	43
Mg−Li−Al−Zr	α	72	50
	β	125	74

균질화 직후 및 시효상태에서 Mg−rich hcp 상인 α의 경도는 Li−rich bcc상인 β에 비해서 항상 낮게 나타났다. Mg−Li합금의 경우 Al양이 증가함에 따라서 강도가 증가한다고 알려졌기 때문에 Al이 더 많이 고용된 α상의 강도가 β상에 비해서 높다고 예상하였으나 오히려 β상이 더 높게 나타났다. Al농도에 대한 α와 β상의 강도의존성이 다른 것은 α상의 경우 단순히 Al원자에 의한 고용강화 효과만이 있으나 β상의 경우 미세한 secondary α상의 석출에 의한 강화와 Al원자에 의한 고용강화가 복합적으로 작용하기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 Al이 전혀 첨가되지 않은 경우에는 Mg−rich상인 α의 강도가 Li−rich β상 보다 높지만 복합강화기구가 작용하는 β상이 Al의 첨가농도에 비례해서 상대적으로 급격한 강도 증가가 예상되므로 5%Al을 함유했을 경우에는 β의 경도가 α에 비해서 높다고 볼 수 있다. 이는 Jackson 등[9]의 실험결과를 재구성한 Fig.9와도 잘 일치한다. 즉 α상은 Al첨가에 의해서 고용강화 효과로 완만한 강도증가를 하는 반면에 β상은 Al첨가로 인해 급격히 강도가 상승하는 모습을 보여준다. 다만 Jackson등의 실험에 사용된 합금이 as−extruded

상태이었으므로 Al이 다량 함유된 경우 extrusion을 완료후 θ상이나 δ상의 석출에 의한 Al 용질원자의 감소를 피할 수 없었기 때문에 Al의 강화효과가 저농도의 Al첨가시 보다 상대적으로 적게 나타났다고 볼 수 있다. 한편 Wyss등[8] 도 이상계 Mg-Li-Al 합금에서 α 및 β의 경도를 각각 측정하였으나 본 연구결과와는 달리 α의 경도가 β에 비해서 높게 나타난다고 보고한 바 있다. 그 원인은 Wyss등이 사용한 시편의 미세조직(primary α, $\beta+\delta+MgLiA_{12}$) 및 Al의 함유량(6.1%)이 본 실험에 사용된 시편의 미세조직(primary α, β+secondary $\alpha+\theta$)과 Al의 함유량(4.44%)의 차이에 기인한다고 사료된다.

이상과 같은 결과를 요약해 볼 때 과시효시 나타나는 연화현상은 Al원자가 α상 으로부터 β상으로 이동함에 따라서 α상의 고용강화 효과가 감소하며 β 기지상에서도 강화에 기여한 Al원자가 석출하여 θ상을 형성함에 따라서 고용강화 효과가 감소하는 것에 기인한다고 사료된다.

4. 결 론

1. Mg-Li-Al 및 Mg-Li-Al-Zr합금은 모두 400℃에서 용체화처리 후 퀜칭한 직후 최대경도를 보였으며 75℃에서 시효하였을 때 준안정상인 θ상이 석출하면서 경도가 급격히 감소하였다.

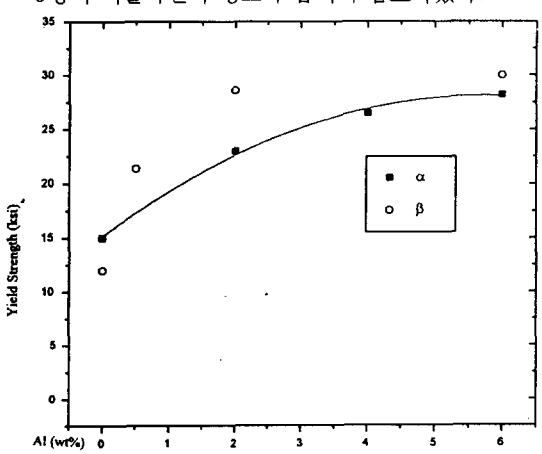


Fig. 9 Yield strength of the α and β phase with Al content.[9]

2. Zr첨가는 Mg-Li-Al합금의 경도를 약간 증가시켰으나 과시효에 의한 연화 현상을 억제하지 못하였다.
3. Mg-Li-Al합금은 퀜칭시 primary α, β+secondary α 미세조직이 되며 시효에 의해서 primary α, β+secondary $\alpha+\theta$ 조직으로 변화한다.
4. 시효연화 현상은 고용강화에 기여한 Al 용질원자의 감소에 기인한다고 할 수 있는데, 72시간 시효한 경우 Al원자는 α상으로부터 β상으로 이동하고 β상에서 θ상이 석출되면서 급격한 연화현상이 나타났다.

본 연구는 국방과학연구소의 연구비(계약번호 : UD960018AD)의 지원에 의하여 수행된 연구 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1) K. Matsuzawa, T. Koshihara, and Y. Kojima, 경금속 39 (1989) 45
2) A. Alamo and A. Banchik, J. of Materials Sci. 15 (1980) 222
3) J. McDonald, J. Inst Metals, 97 (1969) 460
4) K. Matsuzawa, T. Koshihara, S. Ochiai, and Y. Kojima, 경금속 40 (1990) 659
5) 김영우, 황영하, 박태원, 김도향, 홍준표, 대한금속학회지 vol.35, 12 (1997) 1609
6) P. Frost, J. Kura and L. Eastwood, Trans. AIME 188 (1950) 1277
7) 한창화, 황영하, 김영우, 김도향, 홍준표, 주조 vol.17, 3(1997)267
8) R. K. Wyss, Advances in Magnesium Alloys and Composites, edit. H. Paris and W. H. Hunt, TMS, (1988) 25
9) J. H. Jackson, P. D. Frost, A. C. Loonam, L. W. Eastwood, and C. H. Loring, Trans. AIME (1949) 149