

|||||||  
 論 文  
 |||||

## 급냉응고와 원소첨가에 의한 Mg-Zn합금의 미세조직 제어

김연욱 · 허보영\*

### Microstructural Control of Mg-Zn Alloys by Rapid Solidification and Elemental Addition

Yeon-Wook Kim and Bo-Young Hur\*

#### Abstract

Interest in rapid solidification of magnesium alloys stems from the fact that conventional ingot metallurgy alloys exhibit poor strength, ductility, and corrosion resistance. Such properties can be improved by microstructural refinement via rapid solidification processing. In this study, Mg-Zn alloys have been produced as continuous strips by melt overflow technique. In order to evaluate the influence of additional elements on the grain refinement and mechanical properties, Th and Zr were added in rapidly solidified Mg-5wt%Zn alloy. Then the microstructural observations were undertaken with the objective of evaluating the grain refinement as function of the cooling rate and the additional elements. The tremendous increase in hardness of Mg-Zn base alloys was mainly due to the refinement of the grain structure by the effect of rapid solidification and alloying elements. 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 processing of magnesium alloys emerges as a valuable method to develop superior and commercially acceptable magnesium alloys. (Received May 14, 1998)

#### 1. 서 론

마그네슘의 가장 중요한 물리적 성질은 밀도가 1.74 g/cm<sup>3</sup>로서, 현재 까지 실용화된 구조용 금속재료로서는 가장 경량이다. 따라서 자동차 및 항공기 산업의 급속한 진보에 따라 에너지 절감 및 고기능성 측면에서 큰 주목을 받고 있다[1-3]. 그러나 우수한 비강도와 기계가공성의 잇점에도 불구하고 절대강도가 알루미늄 등의 다른 경량재료에 비해 낮고, 부식저항 역시 취약하여 적용범위가 극히 제한을 받아왔다. 최근들어 수송기기의 소재 경량화 추세에 따라 마그네슘 합금의 단점을 보완하려는 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히 합금용탕으로 부터의 급냉응고법은 종래의 주조법 보다 넓은 범위의 합금조성 제조와 미세조직 제어가 가능하게 되어, 마그네슘 합금의 개발에 적용하면 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질 및 미세 분산상의 형성 등에 의해 절대강도의 향상을 기대할 수 있고 열적으로 안정한 석출상

의 형성으로 고온특성의 개선도 예견된다[4,5]. 또한 급냉응고로 형성되는 균질하고 과포화된 기지조직은 갈바닉부식을 억제하며, 새로운 준안정상의 석출은 부식거동을 개선하게 되어 내식성이 우수한 마그네슘 합금 개발을 기대할 수 있다[6].

따라서 본 연구는 melt-overflow 급냉응고장치를 이용하여 Mg-Zn계 합금 스트립을 연속적으로 제조하였다. 냉각률의 회전속도를 변화시켜 스트립의 두께를 조절하는 방법으로 냉각속도에 따른 미세조직을 제어하였고, Th 및 Zr을 첨가하여 급냉응고시킴으로서 얻어지는 미세조직을 Mg-Zn 합금 스트립과 비교 관찰하였으며 이에 따른 제3의 원소 첨가에 의한 급냉응고 합금설계 가능성을 검토하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에 사용한 합금은 Mg-5wt%Zn과 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr의 두 종류로서, Mg-Zn합금은

계명대학교 공과대학 재료공학과 (Dept. of Materials Science & Eng., Keimyung University)

\*경상대학교 공과대학 금속재료공학과, RECATT (Dept. of Metallic Materials Eng., RECATT, Gyeongsang National University)

99.8%의 Mg과 99.99% Zn로 직접 제조하였으며 Mg-Zn-Th-Zr합금은 HK31합금(Mg-3wt%Th-1wt%Zr)에 Zn을 첨가하는 방법으로 합금시편을 제조하였다. Melt overflow 급냉응고장치에서 마그네슘과 반응이 없는 연강 도가니에 제조된 합금 잉곳트를 적정 크기로 절단한 후 약 250 g을 장입하여 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 충분히 교반하였다. 스트립을 제조하기 전에 다시 용탕을 780°C까지 냉각시켰으며 이와 동시에 Cu로 제작된 지름 30 cm, 폭 12 cm의 냉각휠을 원하는 속도로 조정하였다. 냉각휠의 후면에 위치한 턴디쉬는 핸들 조작으로 전진시킨다. 이때 노즐은 냉각휠의 정상에서 약 10 cm 하단에 위치하게되며 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 스트립으로 응고한다 자세한 실험장치 및 방법은 전보[7]에서 기술하였다. 이와 같은 melt overflow법[8-10]은 melt spinning법[11]과 유사하나 제조공정이 간단하며 높은 스트립 생산속도를 얻을 수 있어 상업적으로 활용할 수 있는 유용한 급냉응고기술이다. Melt spinning의 경우 일정량의 시료를 밀폐된 도가니에서 용융하여 가압압력 하에서 하단부의 제한된 크기의 노즐을 통하여 냉각휠에 수직으로 분사하는 방법으로 연속적인 조업이 불가능하며 공정이 복잡하다. 그러나 시료의 연속 공급이 가능한 턴디쉬에서 용융금속이 가압조건 없이 노즐을 통하여 냉각휠에 흐르는 melt overflow법은 공정조건이 간단하며 스트립의 평균 두께는 냉각휠의 속도에 좌우된다.

스트립 두께 변화에 따른 급냉응고 효과와 첨가원소의 영향을 관찰하기 위하여 스트립을 두께 중간부위까지 연마하여 미세조직을 관찰하였다. Mg-Zn합금은 2 ml HF(48%), 2 ml HNO<sub>3</sub>, 96 ml H<sub>2</sub>O의 부식액으로 약 10초간 에칭하고, Mg-Zn-Th-Zr합금 스트립은 glycol부식액(1 ml HNO<sub>3</sub>, 24 ml H<sub>2</sub>O, 75 ml ethylene glycol)으로 약 40~50초간 에칭하여 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다. 마그네슘 합금의 첨가원소와 냉각속도 변화에 따른 미세조직의 변화가 기계적 성

질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 경도시험을 실시하였다. 경도시험은 마이크로비커스 경도계(Mitutoyo AT-201)를 이용하여 하중 10 g에서 각 합금 스트립의 비이커스 경도를 측정하였다.

마그네슘 합금 스트립에서 첨가원소의 분포상태 및 금속간화합물의 화학적조성은 Energy Dispersive X-Ray Spectrum(NORAN 5502N)을 이용하여 분석하였다. 미세하게 생성된 분산상의 형상과 분포 및 결정구조를 분석하기 위하여 마그네슘합금 스트립을 TEM(JEOL 2010)에서 관찰하였다. TEM 시편은 HNO<sub>3</sub>를 ethanol에서 30퍼센트 농도로 희석한 전해용액을 액체 질소를 이용하여 -15°C로 냉각시키면서 70~90 mA 전류에서 twin-jet electropolishing unit(Metalthin MK3)을 이용하여 준비하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Melt overflow 급냉응고법에서 용탕온도, 노즐크기, 휠과 노즐과의 간격 등의 제조변수가 일정하면 냉각휠의 회전속도, 즉 기판의 표면선속도가 증가할수록 스트립의 두께는 감소한다. Mg-5Zn합금에서 냉각휠의 회전속도가 300, 400, 500, 600, 700 m/min로 증가하면서 스트립의 두께는 520, 400, 360, 300, 250 μm으로 거의 직선적으로 감소하였다. 이와 같이 얇은 스트립을 제조할 때 냉각휠의 속도가 증가할수록 스트립 두께는 감소하며, 일반적으로 냉각속도는 스트립 두께의 제곱근에 반비례하기 때문에 응고조직은 더욱 미세하게 된다[12]. 이러한 냉각속도의 변화가 응고조직에 미치는 영향을 구체적으로 확인하기 위하여 각각의 냉각휠 속도로 응고된 Mg-5Zn합금 스트립에서 냉각속도(냉각휠의 속도)의 변화에 따른 응고조직의 미세화 정도를 그림 1의 광학현미경 응고조직사진에서 관찰하였다. 그림 2는 그림 1의 응고조직사진에서 Hilliard 결정립크기 측정법을 이용한 결정립 크기의 측정결과를 보여준다. 이 실험결과 300 m/min 속도로 제조된 약 520 μm 두께의 Mg-5Zn합금 스트립에서는 평균 17 μm의 결정립을 가지며, 스트립의 두께가 감소할 수록(휠속도의 증가) 결정립은 미세하게 되어, 700 m/min 속도로 제조된 약 250 μm 두께의 스트립의 결정립 크기는 평균 8 μm 이하로 급격히 감소하게 된다. 일반주조된 Mg-5Zn합금의 경우 100 μm 이상의 결정립을 가지는 사실과 비교할 때[13] melt overflow

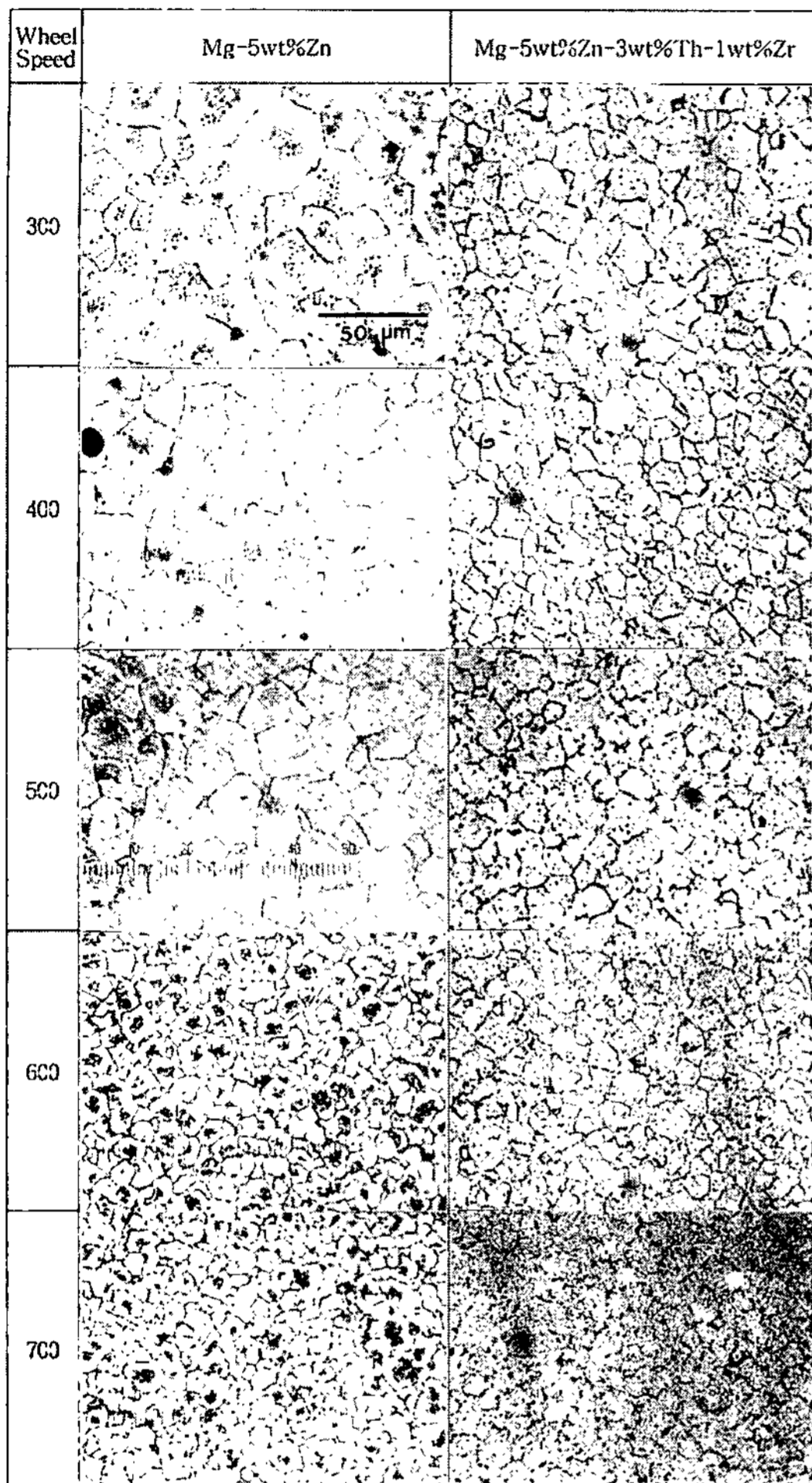


Fig. 1. Optical micrographs of Mg-5Zn and Mg-5Zn-3Th-1Zr alloy strips with the cooling wheel speeds of 300, 400, 500, 600, and 700 rpm.

급냉응고법으로 제조된 Mg-5Zn합금 스트립은 약 10배 정도 결정립이 미세화된다는 사실을 알 수 있다.

그림 1에서 Mg-5Zn-3Th-1Zr합금 스트립의 응고조직사진은 냉각속도에 따른 미세조직의 변화를 보여주며, 결정립 크기를 냉각률 속도(냉각속도)의 함수로 표시한 그래프는 그림 2에서 Mg-5Zn합금의 경우와 비교하여 나타냈다. Mg-5Zn-3Th-1Zr합금의 경우 300 m/min의 속도로 스트립을 제조하면 약 9.5 μm의 결정립크기를 갖게 된다. 또한 냉각속도가 증가할 수록 결정립은 미세해져 700 m/min 속도로 제조된 스트립의 결정립 크기는 약 5.5 μm으로 측정되었다. 이 결과를 Mg-5Zn합금 스트립의 응고조직과 비교하였을 때, 비교적 작은 냉각속도에서 스트립을 제조하면 Th 및 Zr

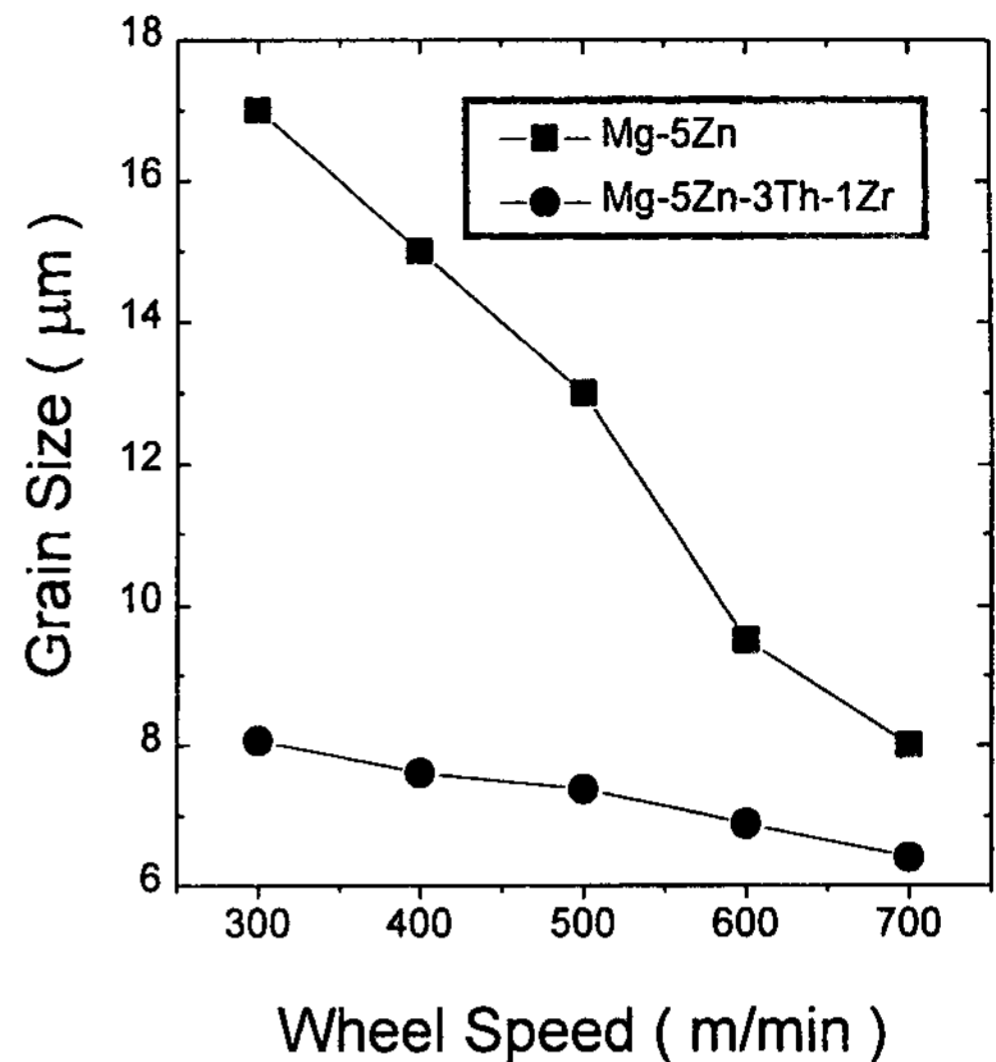


Fig. 2. Variation of grain size with the cooling wheel speed in rapidly solidified Mg-5Zn and Mg-5Zn-3Th-1Zr alloys.

을 첨가함으로써 약 2배 정도의 결정립 미세화 효과를 얻을 수 있었다. Mg-5Zn-3Th-1Zr합금에서 냉각속도에 따라 결정립크기는 감소하게 되지만, 첨가원소에 의한 결정립 미세화에 때문에 냉각속도에 의한 효과는 그만큼 적어 보이게 되는 것이다. 특히 Zr은 일반 주조용 마그네슘합금에서 결정립 미세화를 위한 첨가원소로 활용할 수 있다는 사실을 잘 반영하고 있다.

본 실험에서 급냉응고와 원소첨가에 의한 응고조직의 미세화가 Mg-Zn계 합금의 기계적특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 각각의 냉각속도로 제조된 Mg-5Zn합금과 Mg-5Zn-3Th-1Zr합금 스트립의 경도시험을 수행하였다. 그림 3은 Mg-Zn계 합금에서 냉각속도(냉각률 속도) 변화와 첨가원소에 의한 결정립 미세화 효과에 따른 경도변화를 보여준다. Mg-5Zn합금 스트립에서 냉각속도가 증가함에 따라 결정립미세화에 의하여 경도는 증가한다. 이 결과는 그림 2에서 냉각속도가 증가함으로써 결정립이 미세해진다는 사실과 비교해 볼 때 마그네슘 합금의 기계적성질은 결정립 크기와 아주 밀접한 관계가 있다는 것을 반영한다. 냉각률속도가 증가하면서 결정립의 크기는 거의 직선적으로 감소하고, 경도는 거의 포물선 모양으로 증가한다. 따라서 그림 2와 그림 3에서 결정립크기와 경도의 관계는 Hall-Petch의 관계식, 즉 경도는 결정립 크기의 제곱근에 비례한다는 사실과 잘 일치한다[14]. Mg-

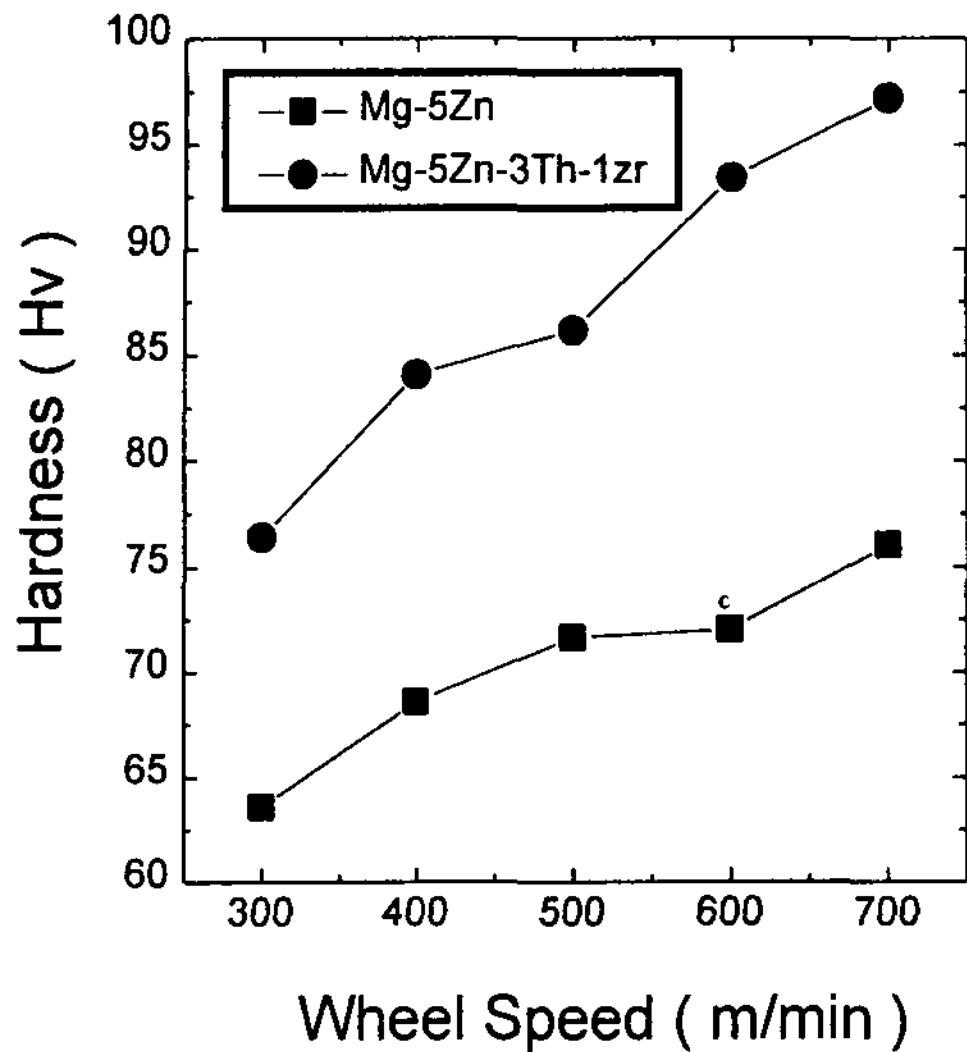


Fig. 3. Variation of hardness with the cooling wheel speed in rapidly solidified Mg-5Zn and Mg-5Zn-3Th-1Zr alloys.

5Zn-3Th-1Zr합금 스트립의 경우에도 냉각속도에 따른 결정립 크기의 미세화에 의하여 경도 역시 증가하게 된다. 그러나 Mg-5Zn합금에서 결정립 미세화에 의한 경도 변화 보다, 두께가 얇은 Mg-5Zn-3Th-1Zr합금 스트립에서 급격한 경도값 증가를 보여준다. 이와 같이 마그네슘 합금에서 첨가원소에 따라 경도의 급격한 변화는 결정립 미세화 효과 뿐만 아니라 급냉응고에 의하여 생성된 미세한 금속간화합물의 분산상 역시 중요한 강화기구인 것을 알 수 있다. 따라서 급냉응고된 마그네슘합금의 미세응고조직을 전자현미경으로 관찰할 필요가 있다.

그림 4(a)와 (b)는 500 rpm 냉각휠 속도로 제조된 Mg-5Zn합금 스트립의 SEM에서 secondary electron image와 TEM에서 bright field image에 의한 미세응고 조직을 보여주고 있다. 그림 4(a)에서 급냉응고에 의하여 생성된 검은색의 조대한 금속간화합물이 결정입계를 따라서 불연속적으로 분포됨을 관찰할 수 있으며, 이와 같은 분산상의 분포는 그림 4(b)의 TEM 미세조직 사진에서 더 자세하게 관찰할 수 있다. Mg-5Zn합금의 급냉응고조직은 주로 과포화 고용체, α-Mg로 구성되어 있으며 결정입계를 따라 불규칙한 모양의 금속간화합물의 입자상이 불연속적으로 존재하고 있고 기지조직에서도 분산상들이 미세하게 분포되어 있다. 결정입계에 형성된 금속간화합물의 결정구조를 SADP를 이용하여 분석하면, orthorhombic 결정

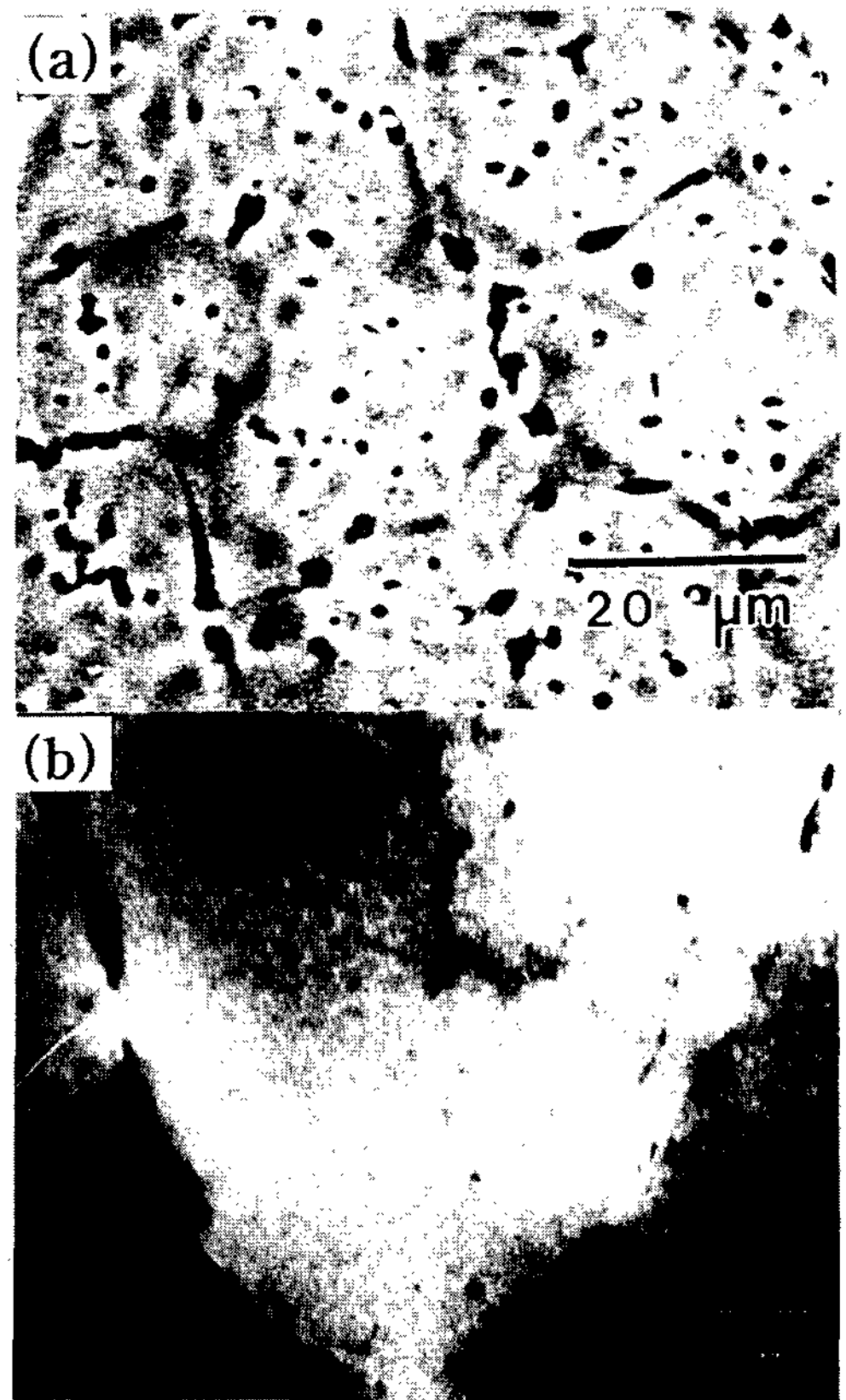


Fig. 4. (a) Secondary electron SEM image and (b) bright field TEM image of Mg-5Zn alloy strip.

구조의  $Mg_{51}Zn_{20}$ 상으로 분석되었다[15, 16].

같은 실험조건에서 제조된 Mg-5Zn-3Th-1Zr합금 스트립의 SEM 미세조직은 그림 5(a)에서 보여주고 있다. 그림 5(b)의 EDS x-ray spectrum은 기지조직의 평균조성을 나타내며 많은 양의 Zn이 α-Mg 기지조직에 과포화되었다는 사실을 보여준다. SEM 미세조직사진에서 급냉응고에 의하여 생성된 하얀색의 금속간화합물 입자상이 결정입계와 기지조직내에 많이 분포된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 급냉응고 조직은 TEM에서 더 자세히 조사할 수 있으며, 그림 6(a)의 TEM bright field image에서 과포화 된 α-Mg 고용체에 조대하고 불규칙한 형상의 입자상 뿐만 아니라 미세한 분산상이 관찰되며, 경도시험에서 Mg-5Zn 보다 우수한 기계적강도는 이것의 결과로 사료된다. 또한 상당히 두꺼운 금속간화합물 층이 결정입계를 따라 거의 연속적으로 형성된 것을 볼 수 있다. 그림 5(c)의 EDS x-ray 분석결과 이 입자상의 화학적 조성이

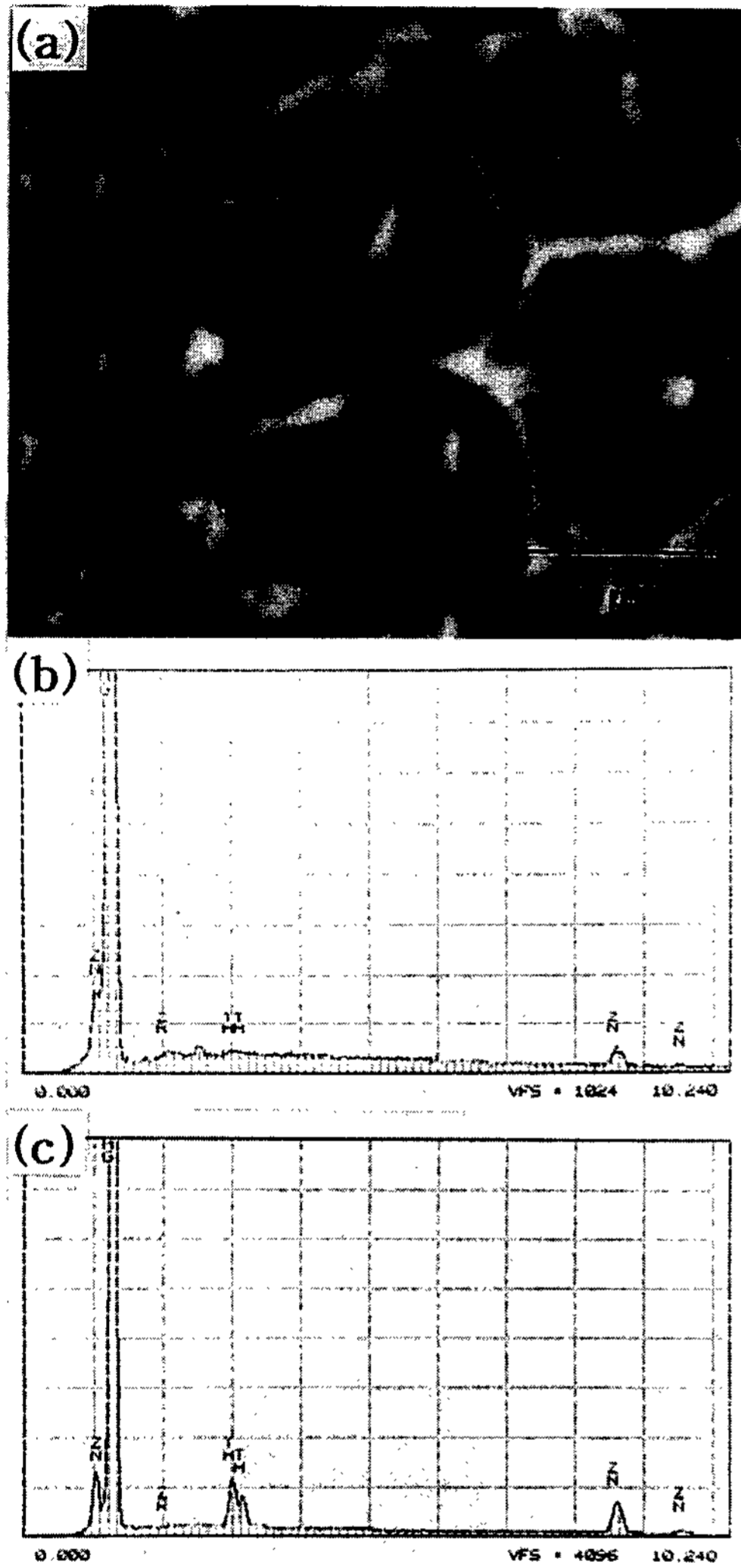


Fig. 5. (a) Back-scattered electron SEM image of Mg-5Zn-3Th-1Zr alloy strip. EDS x-ray spectrums (b) from  $\alpha$ -Mg matrix and (c) from white intermetallic phase on the grain boundary.

72wt% Mg, 13wt% Zn, 15%Th의 Mg-Zn-Th 3원계 금속간화합물인 것을 반영한다. 그림 6(b)는 기지조직  $\alpha$ -Mg으로 얻어진 전자회절패턴(SADP)이며, cph 결정구조의  $[12\bar{1}0]$  zone axis로 분석된다. 결정입계에 형성된 금속간화합물의 결정구조를 분석하기 위하여 이들로 부터 얻어진 SADP는 그림 6(c)에서 보여주며,  $a_0=11.75\text{\AA}$ 인 cubic 결정구조의 금속간화합물로서 회절패턴은  $[122]$  zone axis로 분석된다. 이 결정상 분석에서 기지조직  $\alpha$ -Mg의 회절패턴 분석결과인 98 cm의 camera length를 이용하였으며, 분석된 결정구조는 현

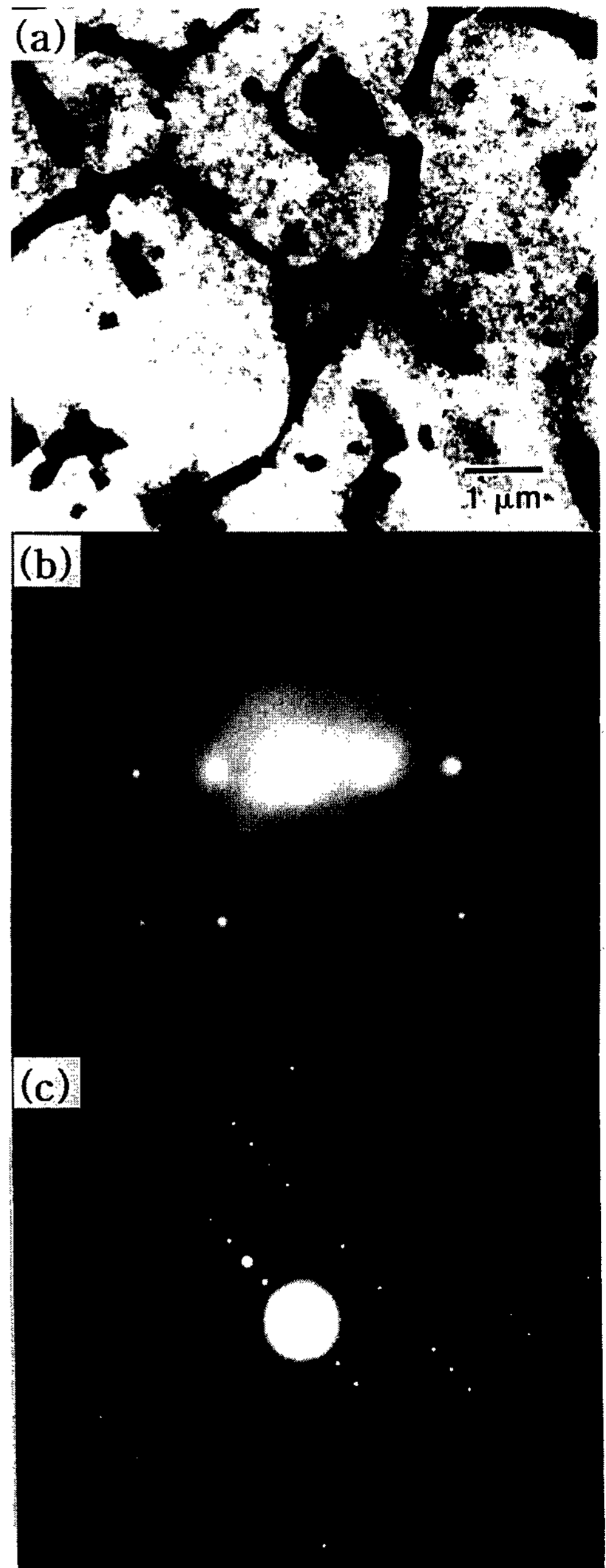


Fig. 6. (a) TEM micrograph of Mg-5Zn-3Th-1Zr strip and SAED patterns showing (b)  $[12\bar{1}0]$  zone axis of  $\alpha$ -Mg matrix and (c)  $[122]$  zone axis of intergranular phase (cubic,  $a_0=11.75\text{\AA}$ ) on the grain boundary.

재 까지 보고되어 있지 않지만 Mg-Th의 2원계 화합물인  $\text{Mg}_2\text{Th}(a_0=8.57\text{\AA})$ [17]과  $\text{Mg}_{23}\text{Th}_6(a_0=14.27\text{\AA})$ [18]과 유사하다.

Mg-5Zn합금과 비교하여 급냉응고된 Mg-5Zn-3Th-

1Zr합금의 미세응고조직에서 발견할 수 있는 가장 큰 특징은 상당히 두껍고 균일한 화합물이 결정입계를 따라 연속적으로 분포되어 있다는 사실이다. 일반적으로 마그네슘합금에서 발견할 수 있는 부식특성은 결정입계에서 부식이 집중적으로 일어난다. 그러나 급냉응고된 Mg-5Zn-3Th-1Zr합금에서 발견할 수 있는 Mg-Zn-Th의 3원계 입계화합물은 형상과 화학조성의 특성으로 입계에서 갈바닉부식을 억제하여 내식성의 향상을 기대할 수 있다. 실제로 응고조직관찰을 위한 에칭실험에서 Mg-5Zn 보다 4배 이상의 시간이 필요하다는 것이 관찰되었다. 또한 희토류금속이 포함된 Mg-Zn-Th 화합물은 고온에서 안정하여 스트립의 열간압출 등의 성형과정 중 결정립성장을 억제할 수 있는 중요한 역할을 하게 되어 압출재에서도 급냉응고 특성을 그대로 유지할 수 있게 되며 고온강도 역시 기대할 수 있다.

#### 4. 결 론

Melt overflow 급냉응고법을 이용하여 Mg-5wt%Zn 합금과 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금 스트립을 제조하였고, 이 때의 응고조직관찰과 경도시험을 수행한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg-5wt%Zn합금에서 냉각속도의 회전속도가 증가할 수록 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.

2) 급냉응고된 Mg-5wt%Zn합금 스트립의 경도는 결정립크기의 제곱근에 반비례하여 급냉응고에 의한 결정립미세화의 효과로 같은 조성의 일반주조 합금보다 2배 이상의 높은 경도값을 갖는다.

3) Mg-5wt%Zn합금에 Th과 Zr이 첨가되면 2배 정도의 결정립미세화 효과를 얻어 경도가 증가함을 알 수 있으며, 희토류금속이 포함된 화학적 및 열적으로 안정한 금속간화합물이 결정입계를 따라 연속적으로 생성됨으로서 마그네슘합금의 입계부식을 방지하여 우수한 내식성과 고온특성을 기대할 수 있다.

4) Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금 스트립의 결정립계에 형성된 금속간화합물은  $a_0=11.75\text{\AA}$ 의 격자상수를 갖는 입방정계 결정구조로 분석되었다.

#### 후 기

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

#### 참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, Y. W. Kim, and S. Krishnamurthy : Mater. Sci. Eng. A117 (1989) 19.
- [2] G. B. Evans : Magnesium Technology, The Institute of Metals, London, (1987) 103.
- [3] Shotaro Morozumi : J. of Japan Inst. Light Metals, 35 (1986) 453.
- [4] Terrence M. Mackey and Thomas F. Kelly, Compositional Profile of Rapidly Solidified Cellular Structures, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., B. H. Kear(Ed.), North-Holand, Newyork, (1986) 62.
- [5] Yeon-Wook Kim, Hong-Ming Lin and Thomas F. Kelly : Acta Metallurgica, 36(9) (1988) 2525.
- [6] T. S. Srivatsan, Li We and C. F. Chang : J. of Materials Science, 30 (1995) 1832.
- [7] Y. W. Kim, E. J. Lee, and B. Y. Hur : J. Kor. Foundrymen's Soc., 17(3) (1997) 86.
- [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 (Ed.), USA, (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, B. H. Kear (Ed.), North-Holand, Newyork, 3 (1988) 591.
- [11] S. Kavesh: Metallic Glasses, ASM Metal Park, Ohio, (1978) 36.
- [12] Gasper, Thomas, Hackman, Lloyd, Sahai, Yogeshwar, Mozhi, and Clark : Nasa Contract NSN1-17978, Final Report (1985).
- [13] J. P. Eom, S. G. Lim, and B. Y. Hur : J. Kor. Foundrymen's Soc., 16(4) (1996) 74.
- [14] G. Nussbaum, G. Regazzoni, and H. Gjestland : Proc. 47th IMA Conference, Cannes (France), 130 (1990).
- [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 (Ed.), ASM International, Materials Park, Oh, (1990) 2571.
- [17] Stewa : Solid State Communications, 30 (1979) 709.
- [18] Grady : Soviet Physics-Crystallography, 6 (1961) 615.