

## 진공가스분무한 AZ31+1%MM합금 분말의 미세조직 특성

김 연 옥

계명대학교 공과대학 재료공학과

### Microstructural Characterization of Vacuum Gas Atomized AZ31+1%MM Alloy Powders

Yeon-Wook Kim

Dept. of Materials Science & Eng., Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received July 2, 1999)

**Abstract** In this study, the characteristics of gas atomized Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM alloy powders under vacuum condition were investigated. In spite of the low fluidity and easy oxidation of the molten magnesium, the spherical powders could be successfully produced by using a modified three pieces nozzle attached to the gas atomization unit. It was found that most of the solidified powders less than 50  $\mu\text{m}$  in diameter were single crystal and the solidified structure showed a typical dendritic morphology due to supercooling prior to nucleation. The secondary dendrite arm spacing decreased as the size of powders decreased. The Mg-Al-Ce intermetallic compounds with chemically stable phase were found in the interdendritic regions of  $\alpha$ -Mg. It is considered that formation of the chemically stable phase may possibly affect to improve the corrosion resistance. Therefore, it is expected that the materials formed of these Mg-Al-Zn-MM alloy powders shows better mechanical properties and corrosion resistance due to the structural refinement.

### 1. 서 론

마그네슘 합금은 현재 상용되고 있는 금속 중에서 가장 낮은 밀도를 갖고 있으며 높은 비강도와 비강성 때문에 자동차 및 항공재료에 적용할 수 있는 경량 고기능 구조용합금으로 주목을 받고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 마그네슘은 hcp 결정구조를 갖고 있어 슬립의 증식이 어렵고 석출경화 등의 강화기구가 제한을 받기 때문에 기계적 성질 즉, 강도와 연성이 모두 낮고, 알루미늄과는 달리 보호성 산화피막이 형성되지 않기 때문에 내식성이 매우 취약하여 많은 장점에도 불구하고 그 응용이 크게 제한되어 왔다.<sup>4,5)</sup> 그러나 최근에 급냉응고법이 종래의 잉곳트 주조법과 비교하여 합금설계 및 미세조직 제어가 용이하여 기계적 특성의 추가적인 향상을 기대할 수 있다는 사실이 보고됨에 따라, melt spinning 등의 급냉응고법을 이용하여 기계적성질과 부식성이 현저히 향상된 마그네슘 합금의 제조가 가능해져 광범위한 산업적 응용이

크게 기대되고 있다. 특히 희토류 원소가 첨가된 마그네슘합금을 급냉응고시킴으로서 미세하고 균질한 응고조직이 형성되어 기계적 강도뿐만 아니라 부분적 갈바닉 셀의 효과를 억제하여 내식성이 크게 향상된 것으로 보고되었다.<sup>6-8)</sup>

마그네슘은 대기중에서 산화하기 쉽기 때문에 보호성 분위기에서 용해작업을 해야한다. 따라서 현재까지는 진공 혹은 분위기 조절이 용이한 melt spinning법으로 소량의 리본을 제조하고 분쇄하여 성형하는 과정을 주로 이용하였다. 또한, 가스분무법은 구형의 분말을 제조하여 성형성이 좋고 대량생산이 용이하지만 마그네슘 합금의 경우는 용융금속의 반응성이 온도에 따라 급격히 증가하고 800 °C 이상에서 미세한 분말은 자발적으로 발화할 위험성이 많아 공정제어가 극히 까다롭다는 단점이 제기되어 왔다. 그러나 진공과 적절한 불활성 분위기에서 용해하여 가스분무하고, 고온에서 안정한 상을 형성할 수 있는 합금설계를 병행하면 표면이 깨끗하고 기계적 성질

이 우수한 분말을 제조할 수 있다고 여겨진다. 또한, 일반적으로 마그네슘 합금에 희토류 원소를 첨가하여 급냉응고시키면 고온에서 안정한 미세 분산상을 형성하여 분말의 압출 성형시 미세조직의 조대화를 억제할 수 있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 상용 마그네슘 합금인 AZ31에 1% misch metal을 첨가하여 진공가스분무법으로 분말을 제조하여, 급냉응고된 미세조직과 석출물의 특성을 고찰하였고, 기계적 특성 및 내식성을 예상하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM (MM=misch metal)합금은 상용 다이캐스팅 마그네슘 합금 AZ31을 진공고주파용해로에서  $10^{-4}$  torr 이상의 고진공에 SF<sub>6</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합가스로 분위기를 조성한 후 흑연도가니에서 제조하였다. 이 때 사용한 misch metal의 조성은 48wt%Ce, 16-26wt%La, 12-19wt%Nd, 4-6wt%Pr, 0.5wt%Er의 희토류 원소가 혼합된 합금이다. 모합금은 진공 가스분무장치에서 재용해하여 분말을 제조하였다. 마그네슘과 반응성이 없는 연강 도가니와 오리피스(orifice)에 이형재 BN를 얇게 코팅하고 300 °C에서 가열하여 충분히 건조한 후에 준비된 모합금을 약 700 g 장입하고, 확산펌프를 이용하여  $5 \times 10^{-5}$  torr 정도의 진공을 만들고 SF<sub>6</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합가스를 400 mmHg 압력으로 분위기를 조성한 후 2kw의 칸탈 저항로에서 800 °C까지 가열하여 용해하였다. 용융 금속은 오리피스의 사전 용탕누출을 차단하고 용탕의 안정화를 위하여 도가니 중심에 설치한 stopper를 제거하여 5 mm 직경의 오리피스를 통과하여 흐르고 동시에 분사압 1 Mpa의 고압 아르곤 가스의 분사에 의한 충돌로 수  $\mu\text{m}$ 에서 300  $\mu\text{m}$  직경의 분말로 제조되었다. 이 때 진공챔버에 부하되는 압력은 로터리펌프로 제거함으로써 대기의 유입을 차단하여 분무된 액적이 진공 및 불활성 분위기에서 응고되도록 하였다.

제조된 분말의 미세조직은 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)에 의해 분석되었다. 주사전자현미경으로 응고조직 관찰을 위해 분말을 에팍시에 마운팅하여 기계적으로 연마한 후 2 ml HF(48%), 2 ml HNO<sub>3</sub>, 96 ml H<sub>2</sub>O의 부식액으로 약 10초간

처리하였다. 이 때 석출물의 화학적조성은 주사전자현미경(JEOL 5410)의 부속설비인 WDX(Oxford WDX400) 분석설비를 이용하였다. TEM 시편은 tripod를 이용하여 기계적으로 연마하여 전자가 투과할 수 있는 박판으로 제조하였다.<sup>9)</sup> 분말을 G1 에팍시(Gatan)와 50 대 50 비율로 섞어 판상으로 만들어 50 °C에서 1시간 curing시킨 후 한쪽 면에 분말이 반정도 노출되도록 연마한 후 tripod jig에 연마면을 부착시킨다. Tripod에서 시편에 경사를 주어 3, 1, 0.5  $\mu\text{m}$  diamond lapping paper로 차례로 연마한 후 cyton으로 마무리하여 췌기 모양의 시편을 3 mm TEM grid에 부착하였다. 마그네슘합금 TEM 시편은 대기 중에서 급격히 산화하기 때문에 에탄올에 보관하고, 시편을 관찰하기 전 ion miller(Gatan PIPS 691)에서 5분 동안 산화피막을 제거한 후 JEOL 2010 투과전자현미경에서 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

가스분무법에서 제조된 분말의 크기와 균일성은 가스의 유동특성에 좌우되며, 분말의 응고조직과 기계적성질은 가스와 분말 사이의 열전달 속도에 크게 의존한다. 특히 마그네슘 합금은 알루미늄 합금 보다 유동성이 좋지 못하고 열전도율이 낮기 때문에 가스분무법으로 분말을 제조하는데 어려움이 있으며, 용탕과 고압 분사 기체와 반응하는 노즐과 오리피스의 기하학적 구조는 마그네슘합금 분말 제조의 성패를 좌우한다. P.I. Espina<sup>10-12)</sup> 등의 실험적 연구에 의하면 오리피스의 돌출 길이(orifice tip extension length)와 오리피스 끝의 경사각(orifice tip taper angle)에 따라 분사 가스의 유동 특성과 용탕의 흡인 압력이 변한다고 보고하였다. 따라서 오리피스 끝 저면에서 용탕이 흐르는 중심과 기체가 분사되는 모서리 사이의 압력 차이에 의하여 용탕의 방출을 가속시킬 수 있다.<sup>13)</sup> J. Mi<sup>14)</sup> 등은 가스가 분사되어 압력변화가 급격히 발생하는 노즐 주위에서 오리피스와 노즐의 기하학적 구조 변화에 따른 용탕의 흡인력과 가스유동을 수치해석적 방법으로 고찰하였다. 오리피스 돌출 길이가 증가할수록 흡인력은 증가하나 용탕이 바깥쪽으로 분산되어 미세한 분말의 제조가 어렵고, 오리피스 끝의 경사각이 작을수록 안정된 용탕 흡인 조건을 얻을 수 있으나 경사각이 크면 오리피스 저면

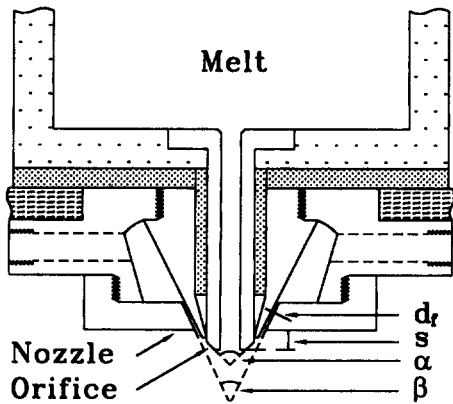


Fig. 1. Schematic diagram of the 3 piece nozzle system in vacuum gas atomization.

의 압력차가 증가하여 분무 효율이 좋아지기 때문에 상호보완적인 요인이 존재한다고 보고하였다. Fig. 1은 본 실험에 적용한 3 piece nozzle system으로서, 위의 연구 결과를 이용하여 설계하고 반복적인 실험



Fig. 2. SEM micrograph of the gas atomized Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM (MM:misch metal) powder showing surface microstructure.

을 수행하여 마그네슘합금 분말 제조에 최적의 조건 즉, 오리피스의 돌출 길이와 오리피스 끝의 경사각을 결정하였다. 여기서 가스분사각( $\beta$ )은  $72^\circ$ 이며, 오리피스 경사각( $\alpha$ )은  $45^\circ$ , 오리피스의 돌출 길이( $s$ )는 1.5 mm, 오리피스 내경( $d_o$ )과 외경( $d_e$ )은 각각 10 mm와 5 mm로 하였다. 이와 같은 조건에서  $300\ \mu\text{m}$  이하의 분말을 장입시료 비 약 70% 정도의 회수율을 얻을 수 있었다. 이 결과는 유동성이 나쁜 마그네슘 합금의 경우에도 비교적 효율적이고 안정적인 가스분무 작업을 수행하였다.

Fig. 2는 분말 표면의 응고조직을 주사전자현미경으로 촬영한 것으로서 가스분무법으로 제조된 약  $60\ \mu\text{m}$  직경의 전형적인 분말의 형상을 보여준다. 일반적으로 큰 분말의 주위에 아주 작은 분말들이 응착된 소위 위성분말(satellite powder)을 발견할 수 있다. 또한 확대된 사진에서 분말의 윗쪽 부분에서 고상의 핵이 형성되어 아래쪽으로 방사형태로 성장해 온 분말임을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 AZ31을 합금을 금형에 주조한 응고조

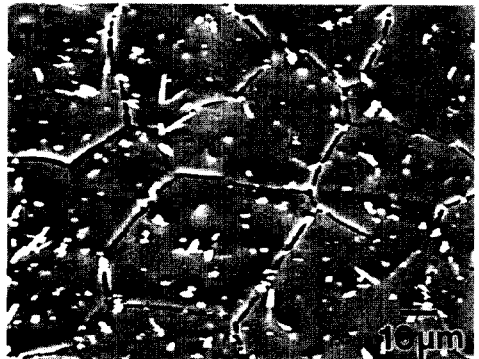
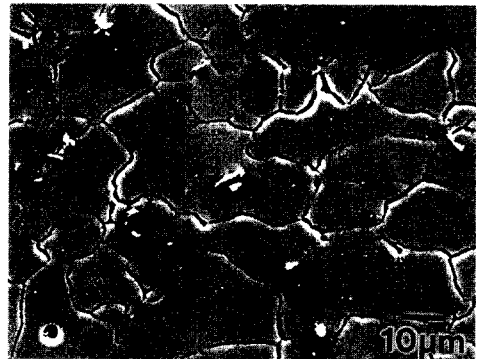


Fig. 3. SEM microstructures of (a) Mg-3wt%Al-1wt%Zn alloy and (b) Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM alloy ingot.

직이며 Fig. 3(b)는 분말과 같은 조성으로서 AZ31에 1wt% misch metal을 첨가한 주조조직이다. 두 조성의 합금 모두에서 성장계면의 형태는  $\alpha$ -Mg cell 조직으로 구성되어 있으며 석출물이 기지조직 내에 불규칙적으로 존재하고 있다. Melt spinning법과 planar flow casting법으로 급냉응고된 AZ91 및 AZ91+0.9%MM 리본<sup>15)</sup>에서도 cellular 조직을 보여주며, Mg-Al-Nd 합금<sup>16)</sup>의 급냉응고 조직 역시 전형적인  $\alpha$ -Mg cell 조직으로 구성되며 cell 경계 부근에  $Mg_3Nd$  상이 존재한다고 보고되었다. 그러나 마그네슘 합금 분말에서 응고조직의 성장계면은 주조조직 및 급냉응고된 리본의 응고조직과 다른 형태를 보여준다. 급냉응고된 AZ31+1wt%MM 합금분말의 응고조직은 Fig. 2와 같이 수지상정형 성장계면을 보여준다. 용탕을 냉각휠에 분사하는 melt spinning법과 같은 급냉응고법으로 제조된 리본의 경우 차가운 기판으로 연전달 효과가 크기 때문에 가스분무된 분말 보

다 냉각속도가 훨씬 크다고 알려졌다. 그러나 분말이 응고할 때 액상에 존재하는 불균질핵생성제(heterogeneous nucleation catalyst)가 효과적으로 제거되어 응고전에 큰 과냉도를 얻을 수 있다. T.F. Kelly의 연구 결과에 따르면 직경이 50  $\mu m$  이하의 분말은 상대적으로 적은 분율의 분말에 불균질핵생성제가 격리되고 대부분 균질핵성에 의하여 핵이 형성되어 응고하기 전에 높은 과냉(undercooling)을 얻을 수 있다고 보고하였다.<sup>17)</sup> 따라서 급냉응고된 분말이 응고할 때 큰 과냉량에 의하여 고액계면은 불안정해지며, 급냉응고된 리본 보다 상대적으로 냉각속도는 작기 때문에 고액계면에서 온도구배(temperature gradient)는 작아 수지상정이 잘 발달되는 것으로 사료된다.

분말의 단면 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 Fig. 4에서 어둡게 보이는 곳이  $\alpha$ -Mg 기지조직이며 밝은 곳은 희토류 원소가 포함된 석출물이다. Hcp 결정구조를 갖는 마그네슘에서 2차수지상정이

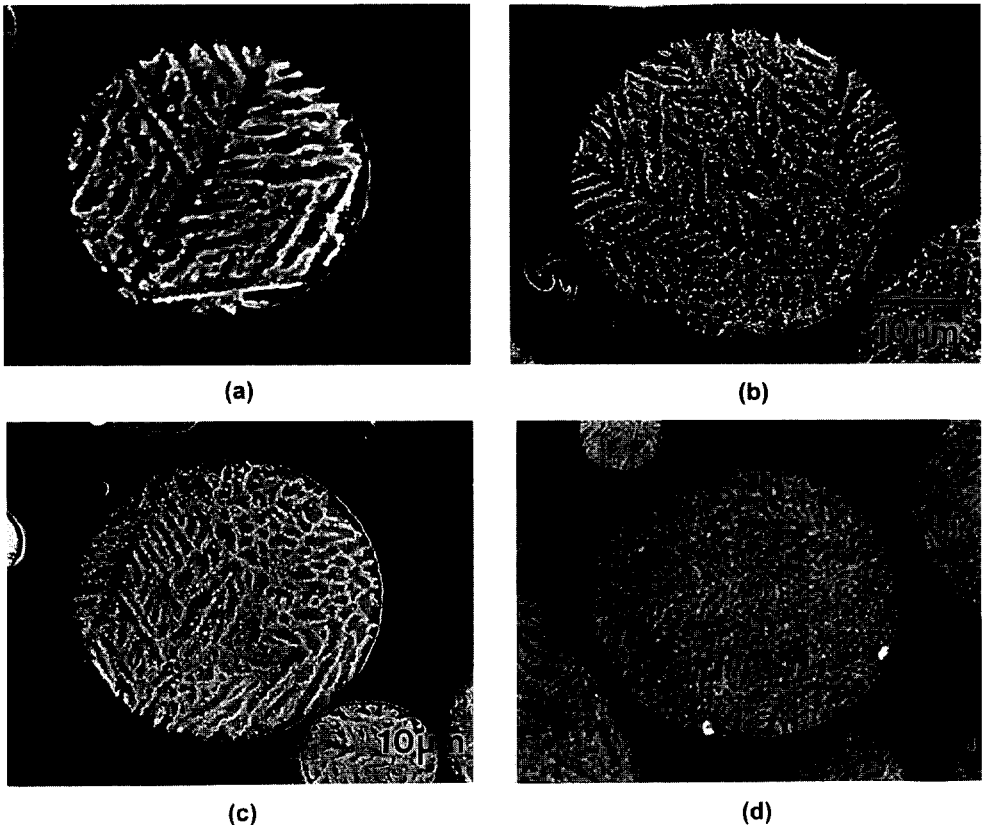


Fig. 4. Etched cross section of the gas atomized Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM powders showing dendrite structure.

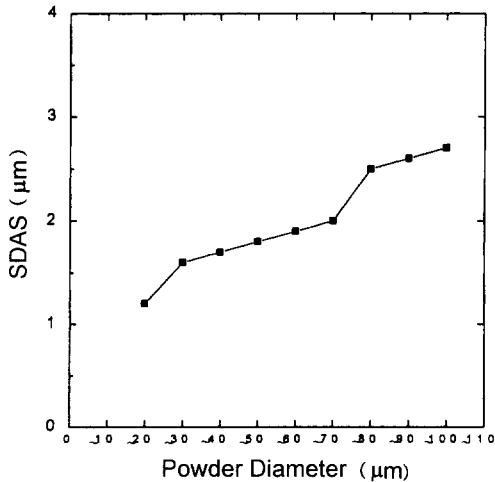


Fig. 5. Effect of powder diameter on secondary dendrite arm spacing(SDAS) in the gas atomized Mg alloy powders.

120도로서 조밀한 결정방향으로 선택 성장하는 것을 보여주며 수지상정 경계 부위에 금속간화합물이 존재하고 있다. 직경이 각각 20 μm과 40 μm인 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)의 분말은 단결정으로서 한 개의 핵이 또 다른 핵이 생기기 전에 빠른 속도로 응고된 것을 보여주며, T.F. Kelly<sup>17)</sup>의 미세 분말에서 불균질핵생성체의 격리 효과를 잘 반영해 주고 있다. 그러나 Fig. 4(c)와 (d)에서 직경이 50 μm 이상인 분말에서는 2개 이상의 결정립이 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 분말 크기에 따른 2차수지상정의 간격(SDAS)의 변화를 보여주는 그래프로서 20-100 μm의 분말을 10 μm 직경 범위에서 5개의 분말을 측정하여 평균값을 나타냈다. Fig. 4의 조직사진에서와 같이 분말의 직경이 작아질수록 2차수지상정의 간격은 감소함을 알 수 있다. 분말이 응고할 때 크기가 작을수록 체적에 대한 표면적 비율이 크기 때문에 열축출이 용이하여 냉각속도가 증가하여 수지상정이 빠르게 성장한 결과이다. 가스분무된 알루미늄과 구리 분말의 2차수지상정의 간격을 측정하여 냉각속도를 이론적으로 계산한 McDonnell<sup>18)</sup>의 결과에 의하면 1 μm의 수지상 간격에서 알루미늄은  $5 \times 10^{-5}$  K/sec이며 구리는  $5 \times 10^{-6}$  K/sec이다. 마그네슘 합금의 경우 위의 두 금속 보다 열전도율이 낮지만 2차수지상정 간격이 약 1 μm인 20 μm 이하의 분말에서 높은 냉각속도를 얻을 수 있다.

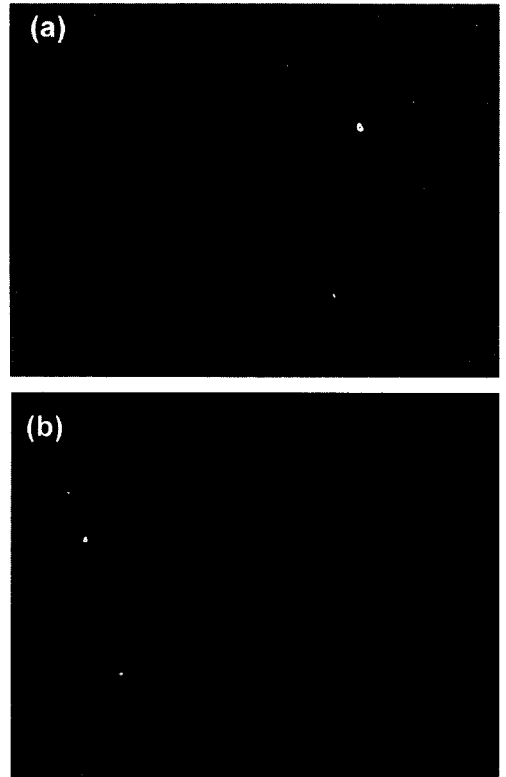


Fig. 6. (a) Bright field image showing dendrite structure of the gas atomized Mg alloy powder, and (b) selected area electron diffraction pattern obtained from the area shown in (a).

수지상정 경계 부위에 생성된 석출물의 화학적 조성을 WDX를 이용하여 분석한 결과 24wt%Mg, 26wt%Al, 6wt%Zn, 25wt%Ce, 13wt%La, 3wt%Nd, 2wt%Pr이였으며, 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하였으나 α-Mg 기지조직에 비하여 화합물의 양이 적은 관계로 회절 peak이 나타나지 않았다. 따라서 아래와 같이 투과전자현미경을 이용하였다. Fig. 6(a)는 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM 합금 분말의 급냉응고조직을 보여주는 TEM 명시야상(bright field image)이다. Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)의 돌출 부위에서 얻어진 전자회절패턴(selected area electron diffraction pattern:SADP)을 나타냈으며, hcp 결정구조의 [0001] zone axis로 분석된다. 따라서 TEM 시편은 (0001) 결정면의 박편이며, 돌출 부위는 2차수지상정이  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  방향으로 성장하고 있는 것을 보여준다. Fig. 7(a)는 2차수지상정 내부의 기지조

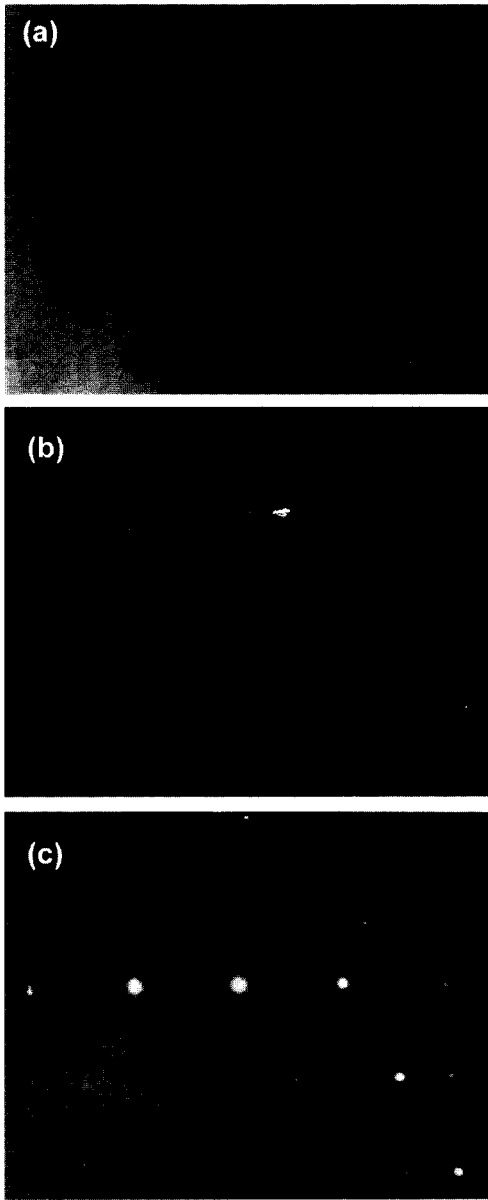


Fig. 7. (a) Bright field image showing  $\alpha$ -Mg matrix of the gas atomized Mg alloy powder, and selected area electron diffraction patterns obtained from (b) the matrix and (c) the intermetallic compound particle shown in (a).

직을 관찰한 것이며,  $\alpha$ -Mg 기지에 직경이  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 구형 석출물이 미세하게 분산되어 있다. Fig. 7(b)는  $\alpha$ -Mg 기지조직으로부터 얻어진 전자회절패턴이며  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  zone axis를 보여준다. Fig. 7(c)는 석출물의 전자회절패턴으로서 강한 회절강도의 회절점

은 Fig. 7(a)와 같은  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  zone axis를 나타냈으며, 약한 회절강도의 회절점은 석출물의 결정구조를 보여준다. 지금까지 보고된 결정상으로는 분석을 할 수가 없었다. 문헌에 보도된 Mg-Al-Ce 화합물은 hexagonal 결정구조로서 격자상수는  $a=5.52\text{\AA}$ ,  $c=8.89\text{\AA}$ 인 것으로 알려졌다<sup>19)</sup> 이 것으로 적절한 지수매기기가 행해질 수 없었다. 따라서 이 석출물은 급냉응고에 의한 준안정상으로서 사료된다. 급냉응고에 의하여 생성된 이와 같은 화합물들은 압출 성형 시 응고조직의 조대화를 억제하며 분산강화 효과로 기계적 강도의 향상을 기대할 수 있다.

#### 4. 결 론

가스분무법을 이용하여 급냉응고된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금 분말의 제조하였고, 미세조직 변화에 관한 연구를 수행한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 진공 가스분무장치에서 가스젯 스트림 각( $\beta$ )은 72도, 오리피스 경사각( $\alpha$ ) 45도, 오리피스의 돌출 길이(s) 1.5 mm, 오리피스 내경( $d_0$ )과 외경( $d_b$ )을 각각 10 mm와 5 mm로 하는 3 piece nozzle system으로  $300 \mu\text{m}$  이하의 분말을 장입시료 대비 약 70% 정도의 회수율로 제조하였다.

2. 마그네슘 합금 분말에서 응고조직의 성장계면은 Mg-Al계 일반 주조조직 및 급냉응고된 리본의 경우 전형적인  $\alpha$ -Mg cell 조직을 보이지만, 진공 가스분무법으로 제조된 분말에서 응고조직의 성장계면은 수지상정으로 관찰되었다.

3. 마그네슘합금 분말이 응고할 때 크기가 작을수록 표면적 대체적 비율이 크기 때문에 열축출이 용이하여 냉각속도가 증가하며 수지상정이 빠르게 성장한 결과로 분말의 직경이 작아질수록 2차수지상정의 간격은 감소한다.

4. 수지상정 경계 부근과 기지조직내에 미세하게 형성된 Mg-Al-Ce 화합물은 압출 성형 미세조직의 조대화를 억제하며 분산강화 효과로 기계적 강도의 향상을 기대할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 제공해

자동차부품기술개발센터의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다.

## 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. G. V. Raynor: Int. Met. Rev., **22** (1977) 65.
4. D. J. Stratford and L. Beckley: Met. Sci. J. **6** (1972) 83.
5. F. Hehmann and H. Jones: In Mgnesium Technology, The Inst. of Metals, London, (1987) 83.
6. A. Joshi and R. E. Lewis: In Advanced in Magnesium Alloys and Composites, H. Paris and W. H. Hunt eds., Warrendale, Pa., The Metallurgical Society (1988) 89.
7. F. Hehmann, R. G. Edyvean, H. Jones and F. Sommer: In Proc. PM Aerospace Materials, Lucerne, Nor., Shrewbury MPR Publ., (1988) 46.1.
8. C. F. Chang, S. K. Das, A. Brown and D. Raybould: Met. Powd. Rep. **41** (1986) 302.
9. D. F. Dawson-Elli, M. A. Turowski, T. F. Kelly, Y. W. Kim, N. A. Zreiba, C. M. Teng and Z. Mei: Mat. Res. Sco. Symp. Proc., R. Ansderson Eds., Materials Research Society, **199** (1990) 75.
10. P. I. Espina, S. A. Osella, S. D. Ridder, F. S. Biancanello and G.E. Mettingly: In P/M in aerospace, Defence, and Demending Applications, APMI, Princeton, NJ, (1993) 101.
11. I. E. Anderson and R. S. Figliola: In Modern Development in Powder Metallurgy, P. U. Gummenson and D. A. Gustafson Eds., APMI, Princeton, NJ, (1988) 205.
12. I. E. Enderson, R. S Figliola and H. Morton: Materials Science Engineering, **148** (1991) 101.
13. J. Mi, R. S. Figliola and I. E. Anderson: Materials Science Engineering, **208** (1996) 20.
14. J. Mi, R. S. Figliola and I. E. Anderson; Metallurgical Transaction B, **28B** (1997) 935.
15. H. Gjestland, G. Nussbaum and G. Regazzoni: Light Weight Alloys for Aerospace Applications, E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim Eds., (1989) 139.
16. 박익민, 박 현, 김도향, 김낙중: 대한금속학회지, **31** (1993) 1593.
17. T. F. Kelly, M. Cohen and J. B. Vander Sande: Metall. Trans., **15A** (1984) 819.
18. V. G. McDonel, E. G. Lavernia and G. S. Samoelsen: In Advanced in Characterization and Diagnostics of Ceramics and Metal Particulate Processing, E. J. Lavernia, H. Henein and I Anderson Eds. Minerals and Marerials Society, Warrendale, PA (1989).
19. P. Villas and L. D. Carlvert: In Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH, (1985) 923.