

논문

교반속도 및 등온교반온도에 따른 AZ91D 마그네슘합금 반응고
주조재의 미세조직 변화

임창동[†] · 신광선^{*}

Microstructural Change in Rheocast AZ91D Magnesium Alloys with
Stirring Rate and Isothermal Stirring Temperature

Chang Dong Yim[†] and Kwang Seon Shin^{*}

Abstract

Rheocasting of AZ91D magnesium alloys yielded the microstructure consisted of the spherical primary particles in the matrix which is different from conventional casting. Rheocast ingots were produced under various processing conditions using batch-type rheocaster. Morphology of primary particles was changed from rosette-shape to spherical shape with increasing stirring rate (V_s) and decreasing isothermal stirring temperature (T_s). With increasing V_s , more effective shearing between the particles occurred rather than the agglomeration and clustering, so the primary particle size decreased. But with decreasing T_s , primary particle size increased mainly due to sintering and partially Ostwald ripening. The sphericity of primary particles increased with increasing V_s and decreasing T_s due to enhanced abrasion among the primary particles. The uniformity of primary particle size increased with increasing V_s and T_s . (Received April 7, 2003)

Key words : Magnesium Alloy, Rheocasting, Stirring Rate, Stirring Temperature, Microstructure

1. 서 론

재료성능의 다양화 및 고도화와 생산성 향상 및 에너지 절감에 대한 사회적 요구가 증대함에 따라 전 세계적으로 새로운 공정을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그중 가장 주목받고 있는 공정 중의 하나가 열간가공공정과 주조공정을 결합한 반응고 가공공정(semi-solid process)이다.

1970년대 초에 Flemings 등은 합금의 응고시에 고액공존영역에서 강력한 기계적 교반을 행할 경우 일반적인 주조조직에서 관찰되는 수지상 조직 대신에 장미꽃형 또는 구형의 초정입자들이 공정기내에 고르게 분포되는 것을 관찰하였다[1] 고액공존영역에서 교반에 의해 형성되는 합금슬러리는 일반적인 주조공정에 적

용할 수 있을 만큼 충분히 낮은 점성을 가지고 있다. 이와 같이 반응고 상태의 합금슬러리를 직접 주조하여 제품을 제조하는 반응고 가공공정을 레오캐스팅 공정(rheocasting process)라고 한다[2]. 레오캐스팅법은 교반에 의하여 주조품 내의 거시적·미시적 편석을 감소시켜 기존의 주조품에 비해 우수한 품질의 제품을 제조할 수 있다. 또한, 합금이 부분적으로 응고한 상태에서 조업이 행하여지므로 응고잠열의 방출이 적어 금형에 가해지는 열충격을 감소시켜 금형의 수명을 연장할 수 있으며, 응고시 수축량이 적어 복잡한 형상의 제품을 원하는 형상에 근접한 형태로 제조할 수 있는 장점이 있다[3,4].

마그네슘합금은 밀도가 약 1.8 g/cm^3 으로 현재까지 개발된 구조용 합금 중에서 최소의 밀도를 가짐과 동

서울대학교 재료공학부(School of Materials Science and Engineering, Seoul National University)

*항공재료연구센터(Center for Advanced Aerospace Materials)

†한국기계연구원 재료기술연구부(Dept. of Materials Technology, Korea Institute of Machinery & Materials)

E-mail : cdyim03@kmail.kimm.re.kr

시에 우수한 비강도 및 비탄성 계수를 가지고 있다. 특히 진동, 충격 등에 대한 흡수성이 탁월하고, 전기 및 열전도도, 가공성 및 고온에서의 피로, 충격 특성 등이 우수하여 구조용 재료로서 그 적용범위가 나날이 확대되고 있다. 또한, 마그네슘합금은 주조성이 우수하고, 응고범위가 넓을 뿐만 아니라, 용융상태에서 철과의 반응성이 매우 작으므로, 특수한 장비 없이 쉽게 반응고 가공공정을 적용할 수 있다.

본 연구에서는 우수한 기계적 특성과 주조특성으로 인하여 마그네슘합금 중 다이캐스팅용으로 가장 널리 사용되고 있는 AZ91D 합금을 레오캐스팅법으로 제조하여 교반속도 및 등온교반온도가 반응고 주조재의 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료 및 장비

본 연구에서는 Norsk Hydro 社로부터 구입한 AZ91D 마그네슘합금을 사용하였으며, 1회 장입량은 2 kg으로 하였다. 표면에 게재되어 있는 여러 오염물질을 제거하기 위하여 아세톤 용액 내에서 15분간 초음파 세척을 행한 후 용해를 행하였다. 표 1에 합금의 화학적 조성을 나타내었다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 배치식 레오캐스터를 개략적으로 나타낸 것이다. 가열방식은 전기저항식을 채택하였으며, 용융상태에서 마그네슘합금의 산화 및 발화를 방지하기 위하여 약 375°C에서 CO₂:SF₆=300:1의 보호가스를 100 cc/min의 속도로 주입하였다.

2.2. 레오캐스팅 과정

그림 2는 본 연구에서 수행한 레오캐스팅 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. AZ91D 합금 2 kg을 φ110 × L260 mm 저탄소강 도가니에 장입하고 200°C까지 약 10°C/sec의 속도로 가열한 후 30분 동안 유지하여 잉고트를 예열하였으며, 예열 후 620°C까지 가열하여 완전히 용해한 후 도가니 내의 용탕의 온도분포를 균일하게 하기 위하여 5분 동안 등온에서 유지하였다. 용융마그네슘합금의 온도가 안정된 후 미리 정한 등온교

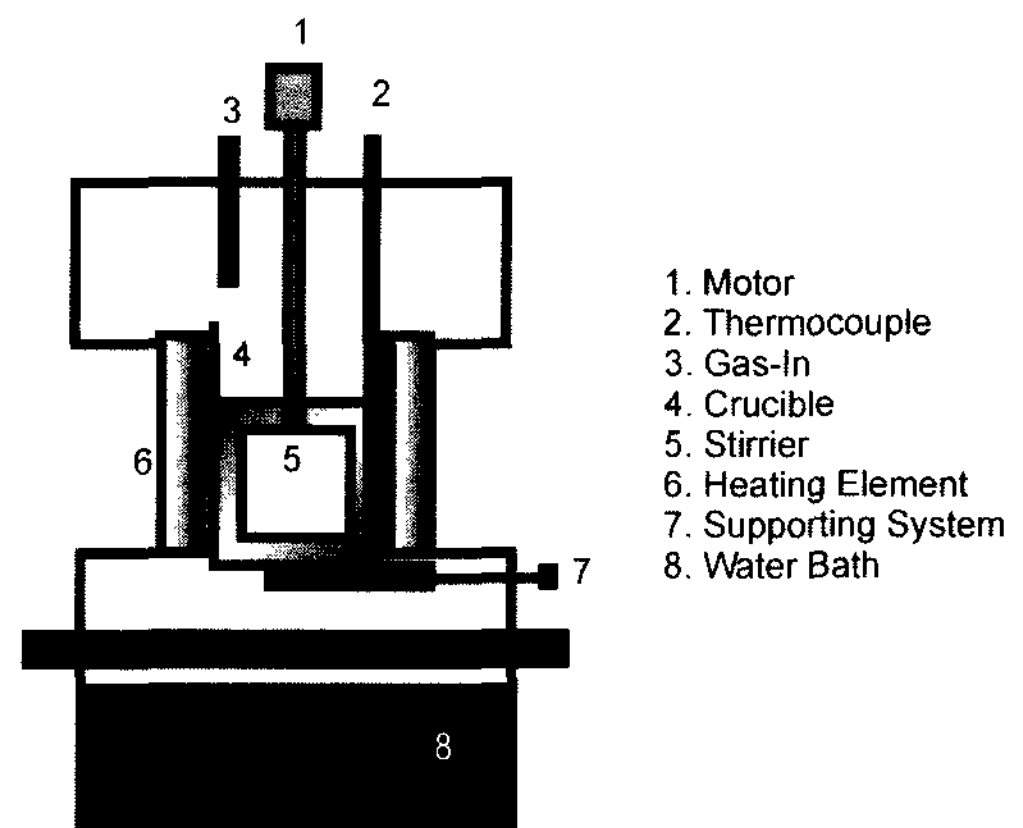


Fig. 1. Schematic drawing of a batch-type rheocaster.

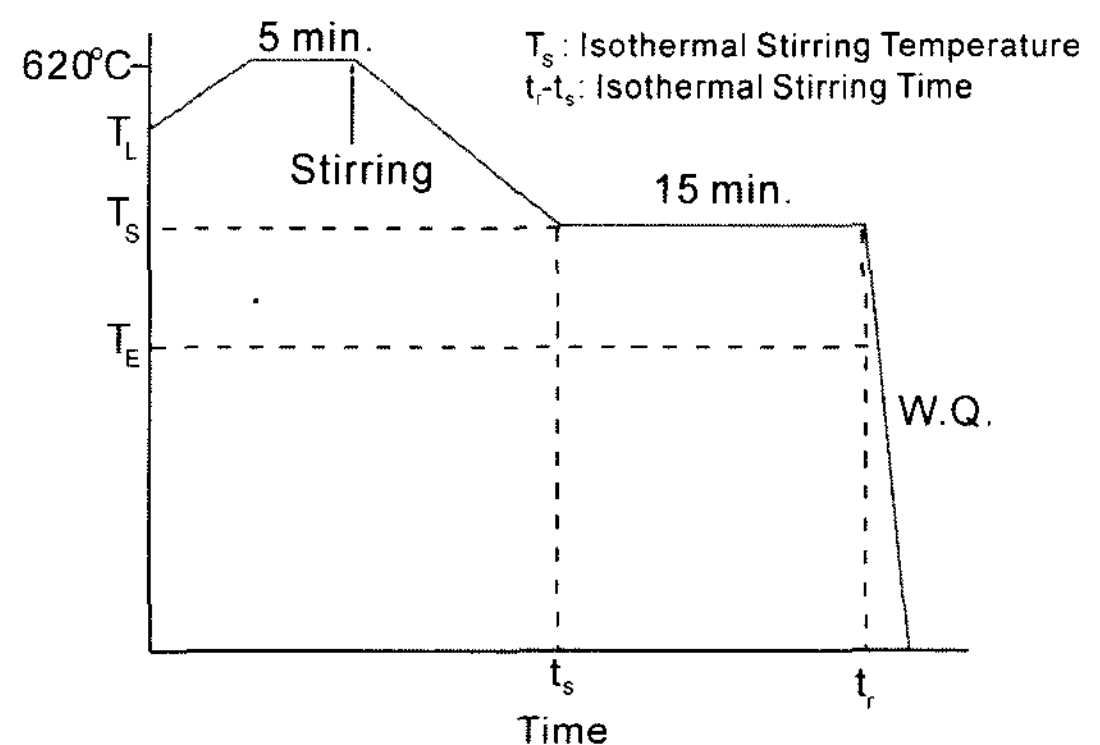


Fig. 2. Schematic diagram of rheocasting procedure.

반온도까지 약 0.033°C/sec의 냉각속도로 냉각하고, 15분 동안 정해진 교반속도로 교반을 행하였으며, 교반이 끝난 후 교반자를 제거하고 도가니를 직접 수조에서 수냉하였다. 반응고 주조재의 미세조직에 미치는 교반속도의 영향을 관찰하기 위하여 등온교반온도를 580°C로 일정하게 유지하면서 교반속도를 100, 200, 300 및 400 rpm으로 변화시켰다. 또한, 등온교반온도의 영향을 관찰하기 위하여 교반속도를 200 rpm으로 일정하게 유지하면서 등온교반온도를 575, 580, 585 및 590°C로 변화시켰다. 각각의 실험조건에 대하여 교반시간은 15분으로 일정하게 유지하였다.

Table 1. Chemical composition of AZ91D magnesium alloys.

성분	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Mg
합량(%)	9.0	0.78	0.21	0.08	0.01	0.001	0.001	7(ppm)	bal.

2.3. 미세조직 관찰

교반속도와 등온교반온도에 따른 반응고 주조재의 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 레오캐스팅한 시험편으로부터 시편을 채취하여 0.3 μm 알루미나 분말을 이용하여 기계적 연마를 행하였다. 기계적 연마를 행한 시험편을 ethylene glycol 60 ml + acetic acid 20 ml + water 20 ml + nitric acid 1 ml의 혼합용액으로 15 초 동안 에칭한 후 Nikon Model XN Optiphot 광학 현미경 및 BMI Plus 화상분석기로 미세조직을 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1. 공정변수에 따른 초정입자 크기의 변화

교반속도가 반응고 주조재의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 등온교반온도를 580°C로 일정하게 유지하면서 교반속도를 100, 200, 300 및 400 rpm으로 달리하여 레오캐스팅한 시험편의 미세조직의 변화를 그림 3에 나타내었다. 그림 4는 교반속도에 따른 반응고 주조재의 초정입자 크기의 변화를 나타낸 것이다. 초정입자의 크기는 화상분석기를 이용하여 동

일한 조사면적으로 10회 측정된 평균값으로 결정하였다. 그림 3과 그림 4로부터 알 수 있듯이 교반속도가 증가함에 따라 초정입자의 크기는 감소하였다.

그림 5와 그림 6은 등온교반온도가 반응고 주조재의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 교반속도를 200 rpm으로 일정하게 유지하고 등온교반온도를 575, 580, 585 및 590°C로 변화시키면서 레오캐스팅한 시험편의 미세조직 및 초정입자 크기의 변화를 나

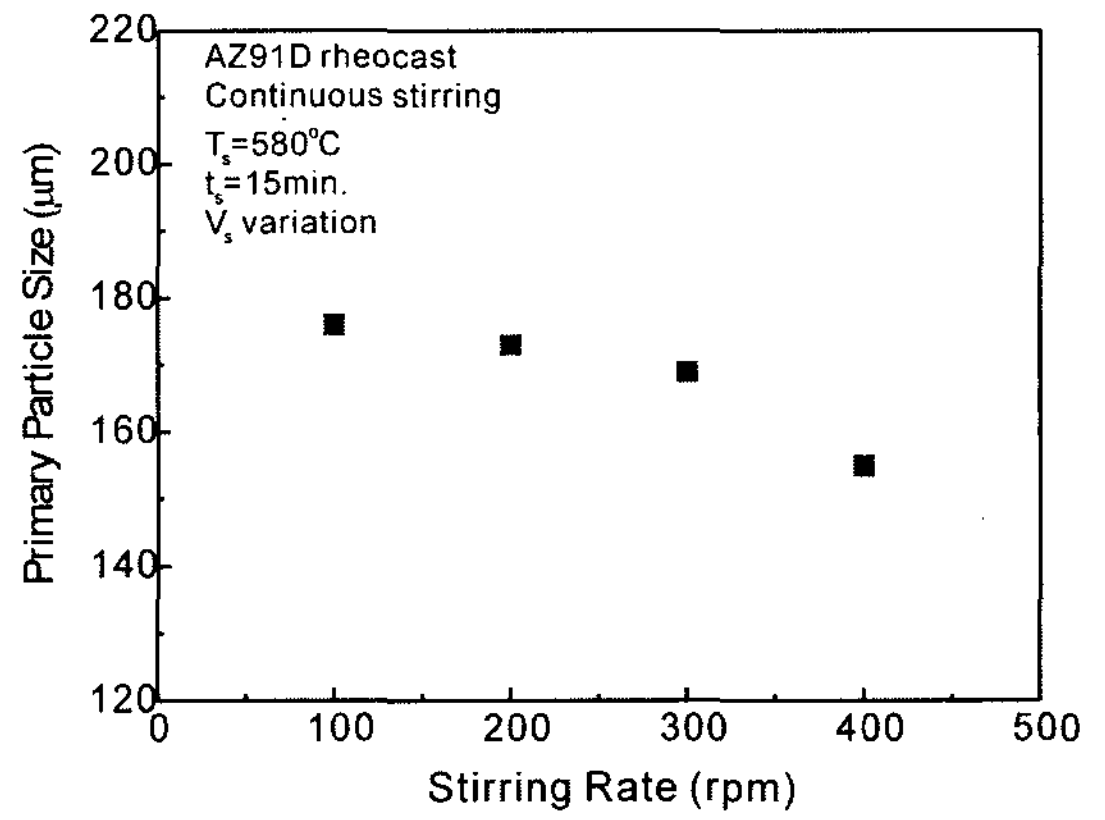


Fig. 4. Effect of stirring rate on the primary particle size.

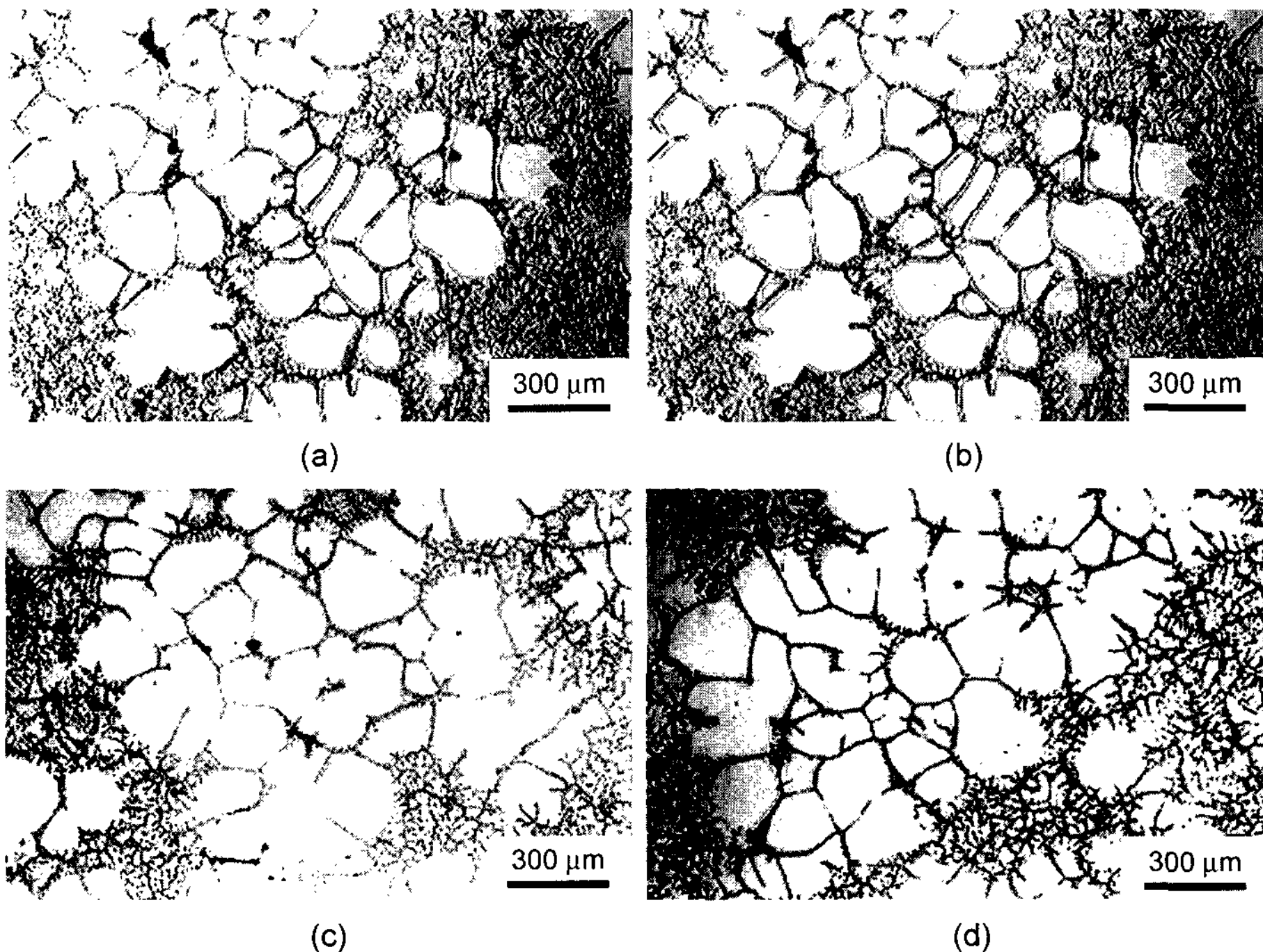


Fig. 3. The change in the microstructure of the rheocast as a function of V_s at $T_s=580^\circ\text{C}$; (a) $V_s = 100$ rpm, (b) $V_s = 200$ rpm, (c) $V_s = 300$ rpm and (d) $V_s = 400$ rpm.

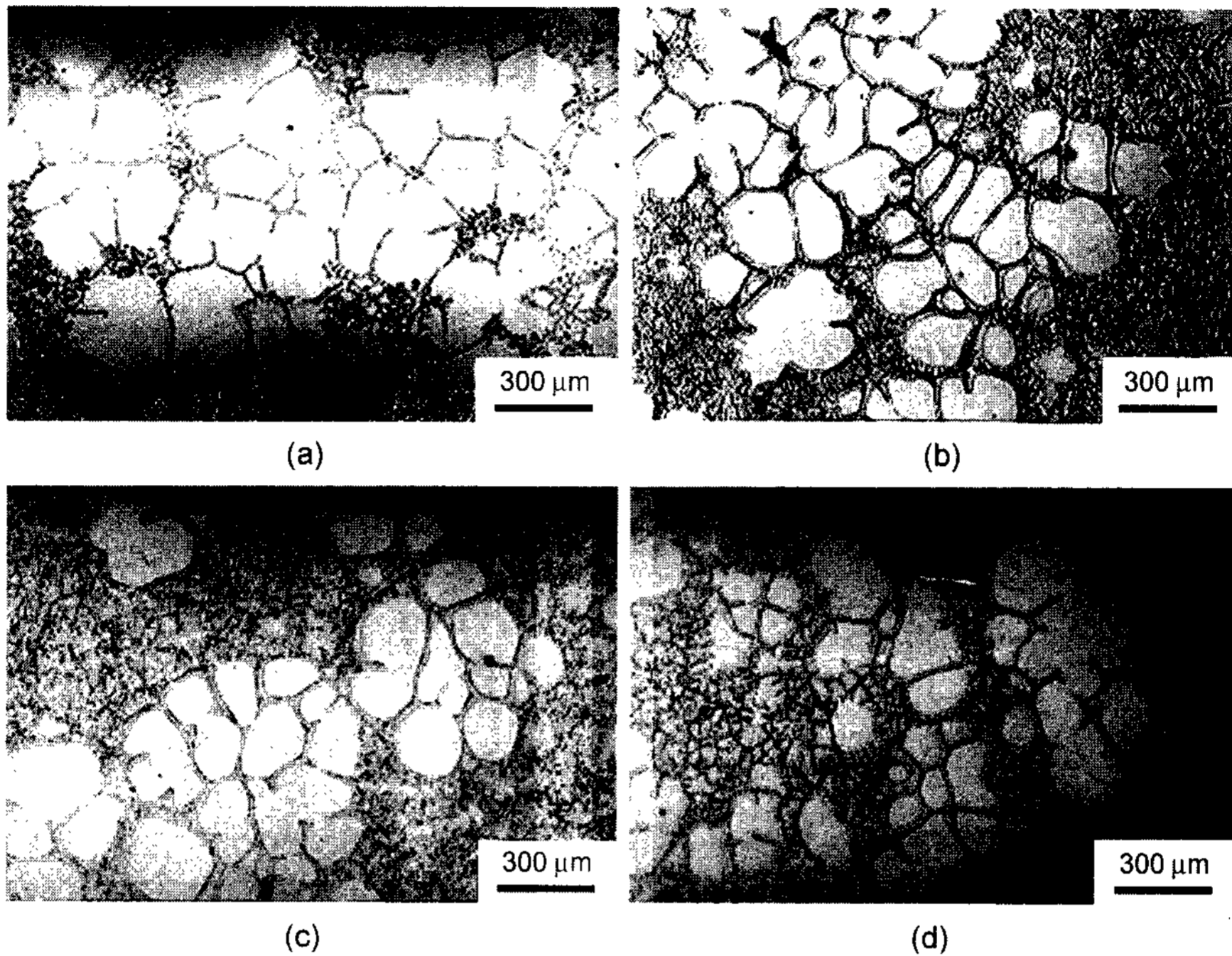


Fig. 5. The change in the microstructure of the rheocast as a function of T_s at $V_s = 200$ rpm; (a) $T_s = 575^\circ\text{C}$, (b) $T_s = 580^\circ\text{C}$, (c) $T_s = 585^\circ\text{C}$ and (d) $T_s = 590^\circ\text{C}$.

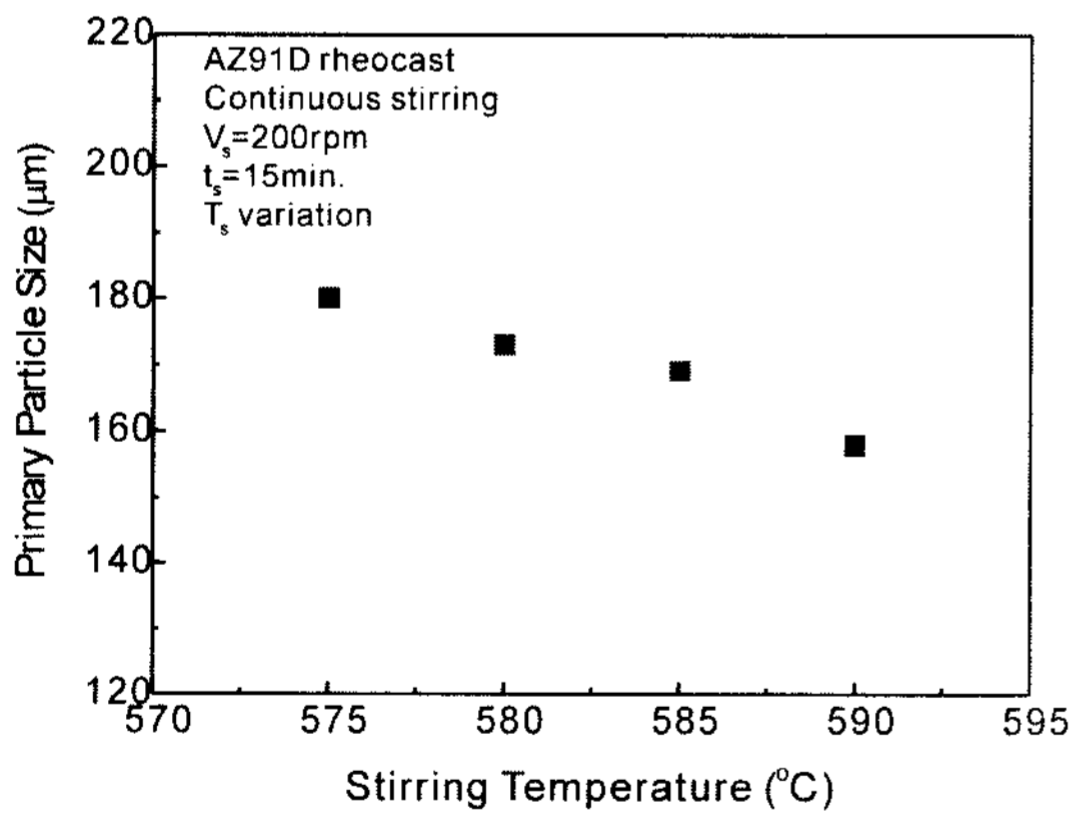


Fig. 6. Effect of stirring temperature on the primary particle size.

타낸 것이다. 그림 5와 그림 6으로부터 알 수 있듯이 등온교반온도가 감소함에 따라 초정입자의 크기는 증가하였다.

그림 7은 교반속도와 등온교반온도에 따른 초정입자 크기의 분포를 나타낸 것으로, 교반속도와 등온교반온도가 증가함에 따라 초정입자의 크기는 균일한 분포를 나타내었다.

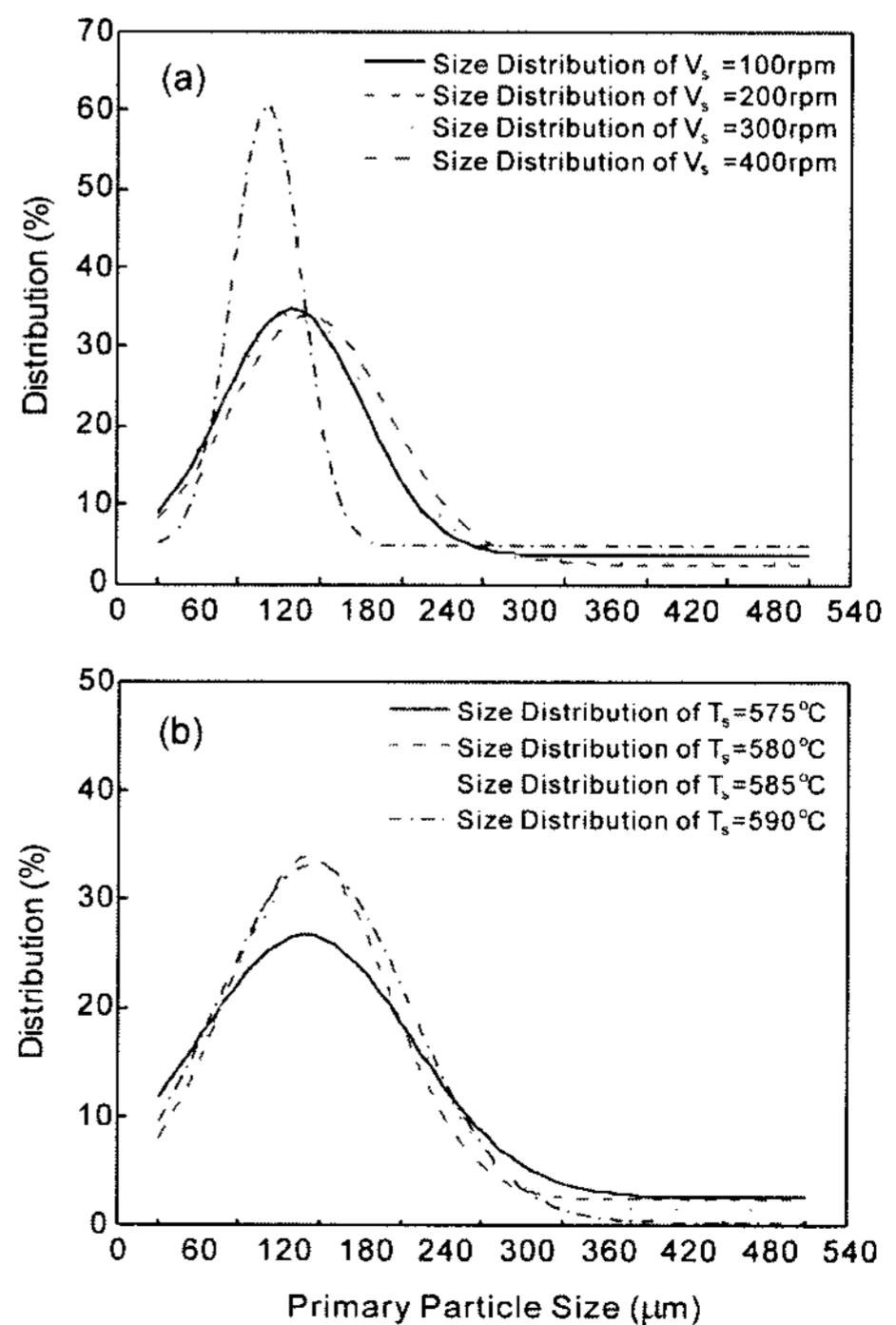


Fig. 7. Effect of processing variables on uniformity of primary particle size; (a) effect of stirring rate ($T_s = 580^\circ\text{C}$) (b) effect of isothermal stirring temperature ($V_s = 200$ rpm).

3.2. 공정변수에 따른 초정입자 형상의 변화

그림 8은 등온교반온도를 일정하게 유지하면서 교반 속도를 달리하여 레오캐스팅한 시험편의 초정입자의 구형도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3과 그림 8에서 알 수 있듯이 교반속도가 100 rpm인 경우에 초정입자는 장미꽃 형상을 나타내었으나, 교반속도가 200, 300 및 400 rpm으로 증가함에 따라 구형에 가까운 형상을 나타내었다.

그림 9는 교반속도를 일정하게 유지하면서 등온교반 온도를 달리한 경우 반응고 주조재의 초정입자의 구형도가 변화하는 양상을 나타낸 것이다. 등온교반온도가 감소함에 따라 초정입자의 부피 분율과 구형도는 증가하는 경향을 나타내었다.

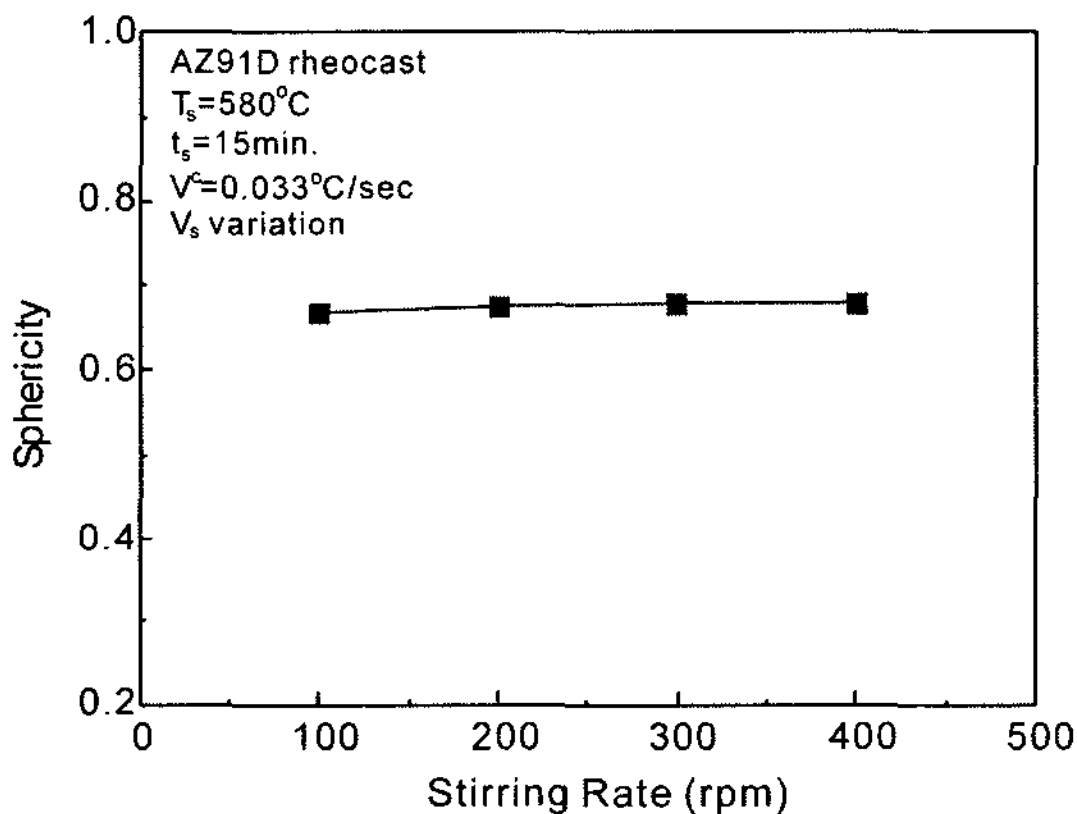


Fig. 8. Effect of stirring rate on the sphericity of primary particles.

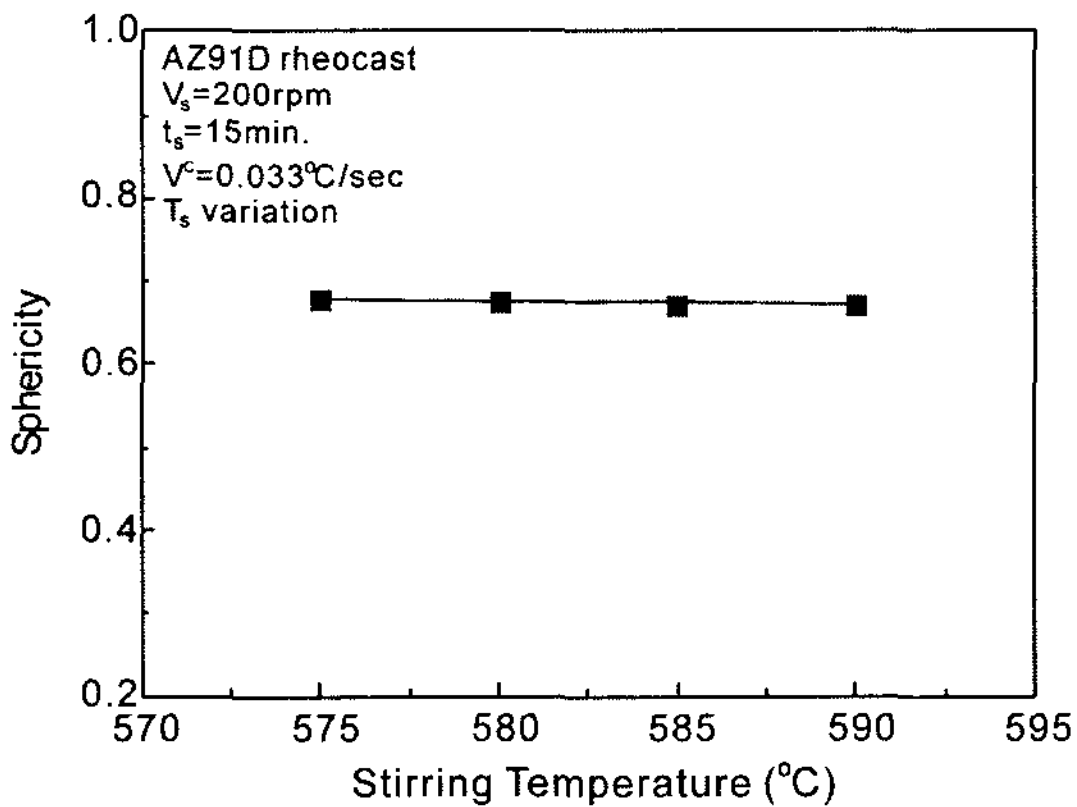
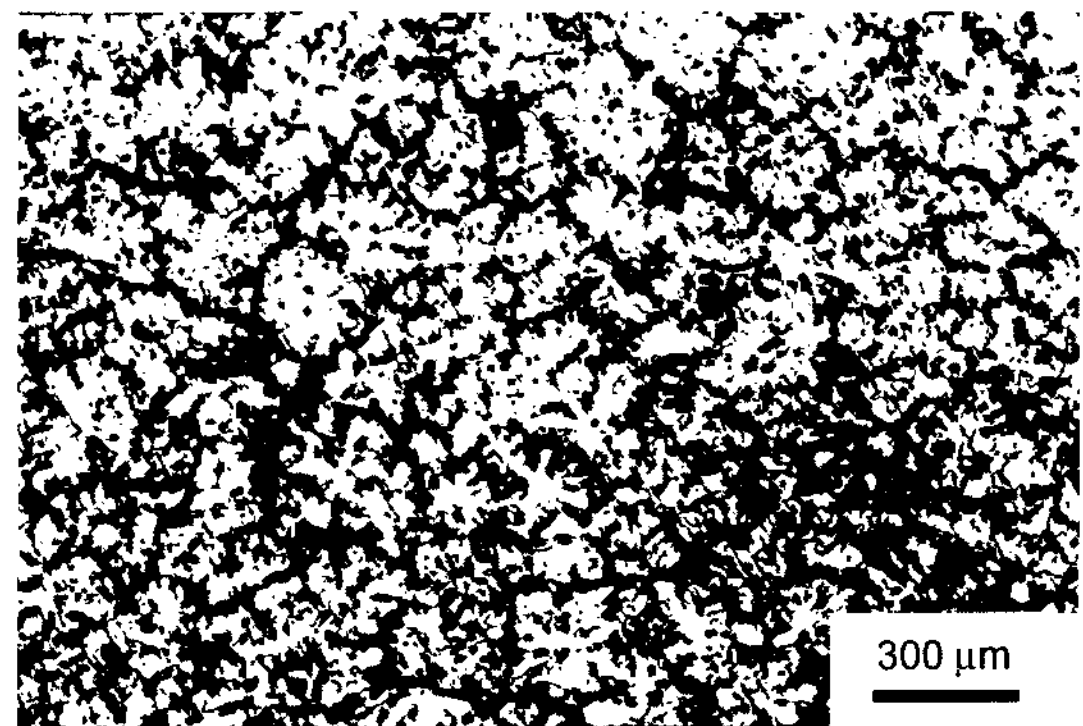


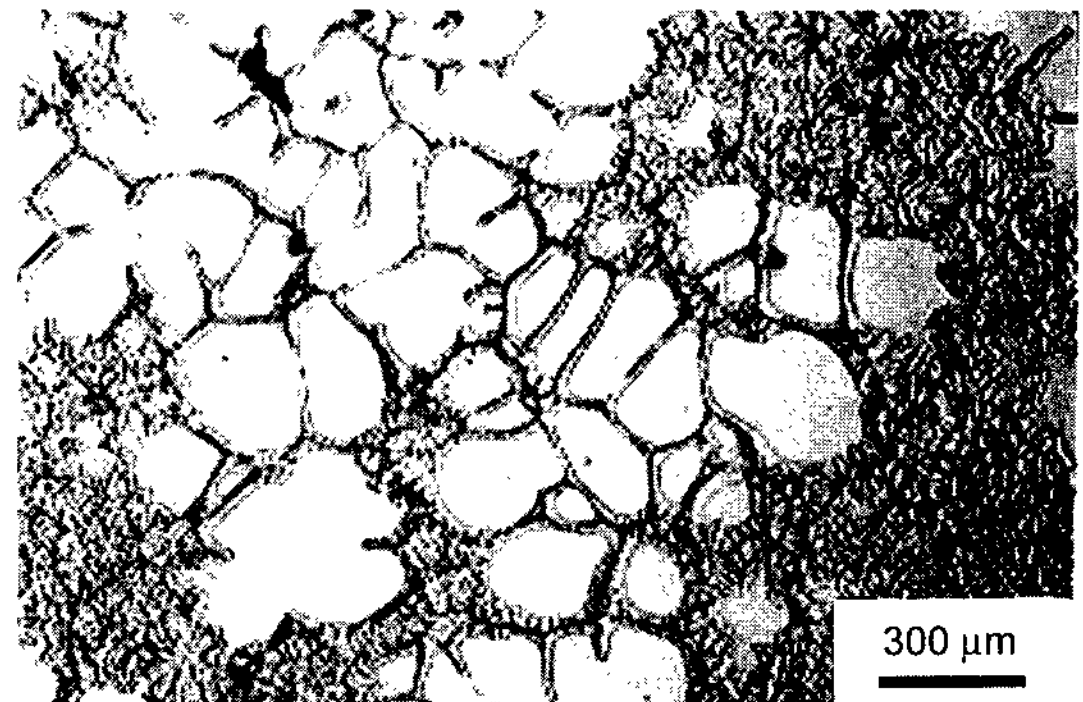
Fig. 9. Effect of stirring temperature on the sphericity of primary particles.

4. 고찰

그림 10(a)는 580°C에서 교반을 행하지 않고 수냉한 주조재의 미세조직을 나타낸 것이며, 그림 10(b)는 580°C에서 200 rpm으로 15분간 등온교반한 후 수냉한 반응고 주조재의 미세조직을 나타낸 것이다. 교반을 행하지 않고 수냉한 주조재는 등축정 수지상 조직을 나타내었으나, 고액공존영역에서 기계적 교반을 행한 후 수냉한 반응고 주조재는 거의 구형에 가까운 초정입자가 기지 내에 분산되어 있는 미세조직을 나타내었다. 용융상태의 금속합금을 등온교반온도까지 연속적으로 냉각하는 동안 형성된 초기 수지상 조직은 고액공존영역에서 교반자의 회전에 의하여 액상유동이 유발됨에 따라 수지상 가지(dendritic arm)의 소성변형과 재용해에 의하여 미세한 새로운 결정립으로 파괴된다[4]. 새롭게 형성된 결정립은 크기 및 형상이 불균일하나 교반이 지속됨에 따라 입자간 충돌에 의하여 장미꽃형



(a)



(b)

Fig. 10. The comparison of microstructures between the as-cast and rheocast; (a) as-cast quenched at 580°C (b) rheocast produced with $T_s = 580^\circ\text{C}$ and $V_s = 200$ rpm.

또는 구형을 나타내게 된다[4-6]. 교반초기에 초정입자의 크기 및 그 분포는 주로 액상영역으로부터 등온교반온도까지 냉각하는 동안 생성된 수지상 조직의 파괴에 의하여 지배되나, 교반이 지속되어 초정입자가 어느 정도 구형에 가까워지면 크기가 다른 초정입자의 용해도 차이로 인하여 작은 입자로부터 큰 입자로 용질이 이동하여 초정입자의 크기 및 그 분포는 균일하게 된다[7].

등온교반온도를 일정하게 유지하면서 (즉, 초정입자의 부피 분율을 일정하게 유지하면서) 교반속도를 달리한 경우 교반속도가 증가함에 따라 액상유동이 더욱 격렬하게 진행되어 초정입자간의 충돌이 증가하게 된다. 교반속도가 증가할수록 액상유동에 의해 초정입자에 가해지는 전단력(shear force)은 증가하여 입자간 충돌에 의해 형성된 응집체(agglomerate)의 결합력보다 크게 된다[8]. 따라서, 교반속도가 증가할수록 입자간 충돌에 의한 합체보다는 마모효과가 증가하여 초정입자의 크기는 감소한다[9-12].

교반속도가 일정한 경우 등온교반온도가 감소하여 합금슬러리 내에 존재하는 초정입자의 분율이 증가하면, 교반에 의한 입자간 충돌에 의하여 서로 다른 두 초정입자가 일련의 소결기구에 의하여 합체될 기회가 증가하게 된다. 따라서, 등온교반온도가 감소할수록 반응고 주조재의 초정입자의 크기는 증가하게 되며, 교반이 지속됨에 따라 Ostwald ripening에 의하여 초정입자의 성장이 이루어진다[9,11-15].

교반속도와 등온교반온도가 증가함에 따라 초정입자의 크기는 보다 균일한 분포를 나타내었다[15]. 이는 교반속도와 등온교반온도가 증가함에 따라 일련의 소결기구에 의하여 크기가 불균일한 응집체가 형성될 기회가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

교반속도가 증가하거나 등온교반온도가 감소함에 따라 초정입자의 구형도가 증가하였다. 그림 11의 A 지역은 $T_s = 580^\circ\text{C}$, $V_s = 200 \text{ rpm}$ 의 조건하에서 제조한 반응고 주조재의, 교반시에 고상 내에 포집된 액상영역을 나타낸다. 일반적으로 결정립의 평형형상(equilibrium shape)은 고상 내에 액상이 독립적으로 존재하는 negative crystal의 형상으로 판단할 수 있다. 따라서, 그림 11에 나타난 고상내의 액상영역의 형상으로부터 580°C 의 등온교반온도에서 초정입자의 평형형상은 구형임을 알 수 있으며, 다른 등온교반온도에서도 동일한 결과를 관찰하였다. 그러므로, 등온교반온도가 감소

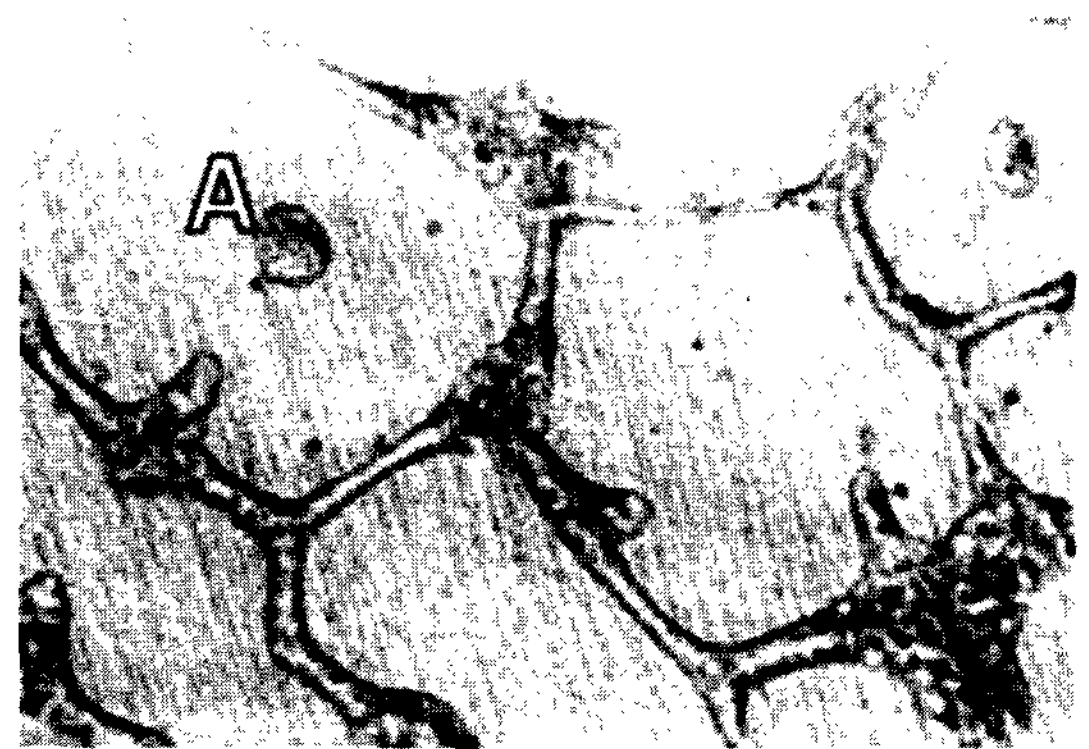


Fig. 11. Microstructure of rheocast with $T_s = 580^\circ\text{C}$ and $V_s = 200 \text{ rpm}$.

하여 합금 슬러리 내의 부피 분율이 증가하거나 교반속도의 증가에 의하여 교반시 입자간 충돌에 의한 마모효과 증대와 계면에너지를 최소화하기 위하여 평형형상으로 변화하려는 현상에 의하여 초정입자의 구형도가 증가하는 것으로 판단된다.

5. 결 론

교반속도 및 등온교반온도를 달리하여 레오캐스팅법으로 제조한 AZ91D 마그네슘합금 반응고 주조재의 미세조직을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 등온교반온도를 일정하게 유지하면서 교반속도를 달리하여 제조한 반응고 주조재의 초정입자의 크기는 교반속도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 교반속도가 증가함에 따라 액상유동에 의해 초정입자에 가해지는 전단력이 증가하여 입자간 충돌에 의해 형성된 응집체가 파괴되기 때문이다.

2. 교반속도를 일정하게 유지하면서 등온교반온도를 달리하여 제조한 반응고 주조재의 초정입자의 크기는 등온교반온도가 감소함에 따라 증가하였다. 이는 합금슬러리 내에 초정입자의 분율이 증가함에 따라 초정입자들이 일련의 소결기구에 의해 합체되어 응집체 또는 집합체를 형성하기 때문이다.

3. 교반속도와 등온교반온도가 증가함에 따라 반응고 주조재의 초정입자의 크기는 보다 균일한 분포를 나타내었는데, 이는 초정입자들이 상호 충돌하여 일련의 소결기구에 의해 불균일한 응집체나 집합체를 형성할 기회가 감소하기 때문이다.

4. 교반속도가 증가하거나 등온교반온도가 감소함에

따라 초정입자의 구형도가 증가하였는데 이는 교반시 입자간 충돌에 의한 마모효과의 증대와 계면에너지를 최소화하려는 경향에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 민군겸용기술사업(Dual Use Technology Program) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] M. C. Flemings, R. G. Riek and K. P. Young : Mater Sci. & Eng., "Rheocasting", 25 (1976) 103-117.

[2] M. C. Flemings : Metall. Trans. A, "Behavior of metal alloys in semisolid state", 22A (1991) 957-981.

[3] D. H. Kim, Y. S. Han and H. I. Lee : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Development of semi-solid state process (I)-basic principles and characteristics", 12 (1992) 108-116.

[4] D. H. Kirkwood : Int. Mat. Rev., "Semisolid metal processing", 39 (1994) 173-189.

[5] R. D. Doherty, H. I. Lee and E. A. Feest : Mater. Sci. & Eng., "Microstructure of stir-cast metals", 65 (1984) 181-189.

[6] Y. H. Yoo and D. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Microstructure changes during isothermal shearing of semi-solid state Mg-Al-Zn alloys", 33 (1995) 437-446.

[7] G. Wan and P. R. Sahm : Acta Metall. Mater., "Ostwald ripening in the isothermal rheocasting process", 38 (1990) 967-972.

[8] P. R. Prasad, S. Ray, J. L. Gaindhar and M. L. Kapoor : Z. Metallkde, "Microstructure of rheocast hypoeutectic Al-Cu alloys", 73 (1982) 714-716.

[9] C. D. Yim, C. S. Kang and K. S. Shin : Proc. of the 2nd Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials and Processing, K. S. Shin, J. K. Yoon and S. J. Kim (Ed.), The Korean Institute of Metals and Materials (1995) 2269-2273.

[10] A. Assar, N. El-Mallawy and M. A. Taha : Metals Technology, "Influence of processing variables on structure and porosity in stir-casting Al-Cu alloys", 9 (1982) 165-170.

[11] A. Tissier, D. Apelian and G. Regazzoni : J. Mater. Sci., "Magnesium rheocasting : a study of processing-microstructure interactions," 25 (1990) 1184-1196.

[12] P. R. Prasad, S. Ray, J. L. Gaindhar and M.L. Kapoor : Z. Metallkde, "Effect of processing condition on the microstructure of rheocast Al-Cu alloys", 80 (1989) 425-427.

[13] P. R. Prasad, S. Ray, J. L. Gaindhar and M.L. Kapoor : J. Mater. Sci., "Relation between processing, microstructure and mechanical properties of rheocast Al-Cu alloys", 23 (1988) 823-829.

[14] G. Wan and P. R. Sahm : Acta. Metall. Mater., "Particle growth by coalescence and Ostwald ripening in rheocasting of Pb-Sn", 38 (1990) 2367-2372.

[15] W. Nan, S. Guangji and Y. Hanguo : J. Mater. Sci., "Formation and growth of solid particles in shear flow", 25 (1990) 2185-2187.