

Al-5%Mg-1%Mn-x%Zn합금의 미세조직 및 기계적 성질

김정민[†] · 성기덕 · 유정훈* · 전중환 · 김기태 · 정문재

한국생산기술연구원 경량소재팀

*창원대학교 금속재료공학과

Microstructure and Mechanical Properties of Al-5%Mg-1%Mn-x%Zn Alloys

Jeong-Min Kim[†], Ki-Dug Seong, Jung-Hoon Yoo*

Joong-Hwan Jun, Ki-Tae Kim and Woon-Jae Jung

Light Materials Team, Korea Institute of Industrial Technology, 994 Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-310, Korea

[†]Department of Metallurgy and Materials Science, Changwon National University,

9 Sarim-dong, Changwon, 641-773 Korea

Abstract Effects of Zn and Zr additions on the microstructure and mechanical properties of Al-5%Mg-1%Mn alloys were investigated. As Zn content increased in the Al-Mg-Mn-Zn alloys, the tensile strength and ductility of as-cast alloys rather decreased while the tensile strength of the heat-treated alloys significantly increased mainly due to the precipitation of fine MgZn₂ phases. Small amount of Zr was added to the 3%Zn alloy to further enhance the mechanical properties, and it appeared to increase the strength and ductility, especially in as-cast state.

(Received 4 November 2004; accepted 6 December 2004)

Key words: Al-Mg alloy, Microstructure, Mechanical properties, Zn, Zr

1. 서 론

Al-Mg계 합금은 내식성, 용접성, 성형가공성 등이 우수하기 때문에 건축용 내외장재 및 수송기계용 재료로 널리 사용되고 있으며, 또한 열처리없이 어느 정도의 강도와 더불어 매우 우수한 연성을 갖기 때문에 이러한 장점을 활용할 수 있는 많은 분야에서 잠재수요를 가지고 있다. 그러나 Al-Mg계 합금에 있어서 Mg의 함량은 용도에 따라 다르나 응력부식 균열 등의 이유로 보통 5~7%이하로 제한하는 경우가 많으며[1,2], 함량을 줄이면 Mg의 고용강화효과가 감소하기 때문에 높은 강도를 기대하기는 어렵다. 특히, 구조용 합금의 경우 추가적인 가공강화효과가 없기 때문에 높은 강도를 요구하는 분야에서는 활용하기가 곤란하다. Al-Mg계 합금의 경우 충분한 연성을 가지고 있기 때문에 만약 새로운 합금원소를 적절히 첨가한다면 고강도합금으로의 전환이 가능하다고 보이며, 이에 따라 활용범위는 급격히 확대될 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 Al-5%(이하

wt%)Mg합금을 기초로 기계적 성질 및 구조특성을 저하시키지 않으면서도 고용강화효과를 갖는 것으로 관찰된 Mn[3]을 1% 첨가하였고, 열처리를 통한 석출강화가 가능해지고 또한 응력부식저항성을 증가시키는 것으로 알려진[4] Zn를 1~3%로 변화시키며 구조상태와 열처리 후의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 영향을 비교, 분석하였다. 또한 소량(1%)의 Zr을 추가로 첨가하면서 기계적 성질의 개선여부를 조사하였다.

2. 실험방법

순도 99.8% 이상의 상용 Al, Mg, Zn 순금속 및 Al-5%Zr, Al-20%Mn 모합금을 장입재로 사용하여 목표 조성에 맞도록 전기저항로에서 용해하였으며, Mg의 첨가에 따른 용탕의 산화를 최소화하기 위하여 SF₆와 CO₂혼합가스를 용탕상부에 지속적으로 흘려주었다. 합금원소가 완전히 용해되면 Ar의 교반을 통한 탈가스 처리 후 150°C로 예열된 금형에 100°C 과열

[†]E-mail : jmk7475@kitech.re.kr

도를 가진 용탕을 주입하여 100×60×24 mm의 판재 형태로 주조시편을 제조하였으며, 합금들의 화학조성에 대한 ICP분석결과는 Table 1에 나타내었다. 화학조성에 따른 액상선, 고상선 및 예상되는 상들은 DSC 및 상용 열역학 모델 프로그램인 Thermo-Calc(데이터베이스 TTAL)를 이용하여 측정 또는 예측하였다.

Al-5%Mg-1%Mn합금에서 Zn함량이 1~3%로 변화함에 따른 열처리효과를 평가하기 위하여 용체화 처리 후 160°C(예비시험에서 결정)에서 시효시간에 따른 미소경도를 측정하였으며, 최고의 경도치를 얻은 조건으로 시편을 열처리한 후 인장시험을 실시하였다. 주조시편에 대한 인장시험도 동시에 실시하여 열처리 전과 후의 기계적 성질을 비교하였으며, 시험은 ASTM B557규격에 따라 이루어졌다. 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향을 규명하기 위하여 주조 및 열처리 시편의 미세조직은 광학현미경, SEM으로 관찰하였으며, 상분석은 XRD, SEM-EDS 및 TEM을 사용하여 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

선행연구[3]를 통해 비열처리형 주조합금으로서 우수한 성질이 관찰된 Al-5%Mg-1%Mn-1%Zn를 기초 합금조성으로 선정하였으며, 시효에 따른 미소경도의 변화를 Zn의 함량에 따라 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 1%Zn에서는 시효시간이 경과하여도 경도가 거의 변화하지 않은데 반하여 2%와 3%Zn에서는 약 15시간 후에 경도가 뚜렷하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 시효 전 초기 미소경도가 Zn함량에 따라 증가하는 이유는 Zn의 첨가에 따른 일부 고용 강화효과와 Thermo-Calc계산과 문헌조사[5]를 통해 예측되는 $Al_2Mg_3Zn_3$ 상의 형성에 기인한 것으로 추정된다. Fig. 2는 Fig. 1의 결과에 근거하여 열처리

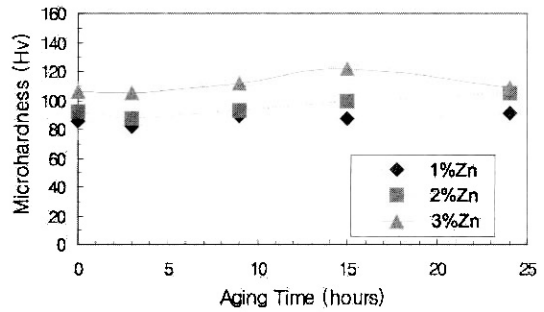


Fig. 1. Effect of aging time on the microhardness of Al-5%Mg-1%Mn-x%Zn alloys (aging temperature: 160°C).

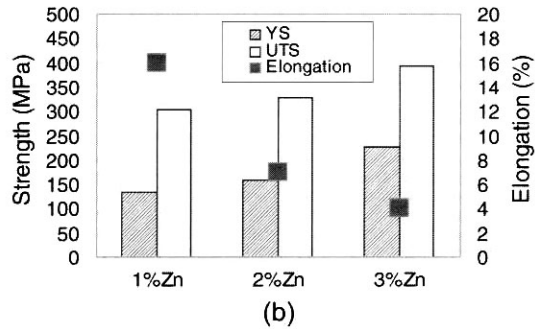
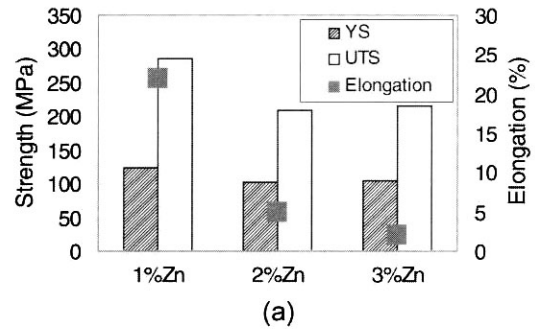


Fig. 2. Tensile properties of Al-5%Mg-Mn-Zn alloys: (a) as-cast and (b) T6 heat-treated.

를 수행한 후 열처리 전, 후의 인장성질을 비교한 것으로서 주조상태에서는 Zn함량을 증가시킴에 따라

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys (wt%)

Alloy	Mg	Mn	Zn	Zr	Al
5Mg-1Mn-1Zn	5.06	0.92	0.80	-	balance
5Mg-1Mn-2Zn	5.05	1.00	1.94	-	"
5Mg-1Mn-3Zn	5.05	0.99	2.79	-	"
5Mg-1Mn-3Zn-1Zr	4.85	1.48	2.68	0.93	"

강도 및 연신율이 오히려 감소하였으나 열처리 후에는 Zn함량이 높을수록 강도의 증가가 더욱 현저한 것을 알 수 있다. 주조상태에서 Zn첨가량에 따라 강도와 연성이 모두 감소하는 것은 비교적 조대하고 brittle한 $Al_2Mg_3Zn_3$ 상이 다량 형성되었기 때문으로 생각된다. Fig. 3의 XRD분석결과를 보면 1%Zn에서는 $Al_2Mg_3Zn_3$ 상에 대한 peak가 거의 관찰되지 않으나 2, 3%Zn에서는 점차 명확하게 나타나는 것을 알 수 있으며, high-Zn 합금에서 관찰되는 $Al_2Mg_3Zn_3$ 상의 전형적인 모습은 Fig. 4에 나타내었다.

High-Zn 합금의 열처리 전과 후의 TEM 미세조직은 Figs. 5와 6에서 알 수 있듯이 명확한 차이를 보인다. 즉, 열처리 전의 조직에서는 전위밀도가 비교적 높은 것으로 나타났으며, 크기가 수~수십 μm 로 비교적 조대한 $Al_6(Mn, Fe)$ 또는 $Al_6(Mn, Fe)$ 상 및 $Al_{57}Mn_{12}$ 상들이 관찰되었다. 이에 비하여 열처리 후에는 기지의 전위밀도가 극히 낮은 것을 알 수 있

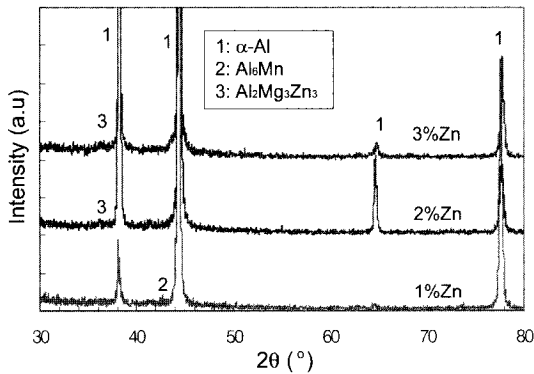


Fig. 3. XRD analysis results of Al-5%Mg-1%Mn-xZn alloys.

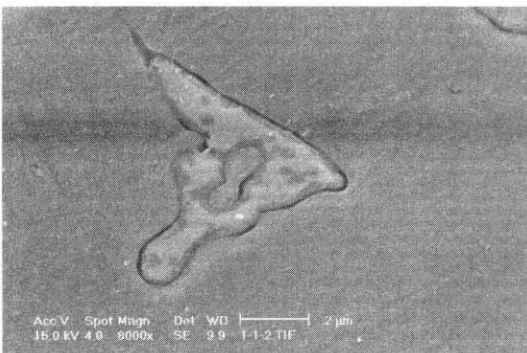
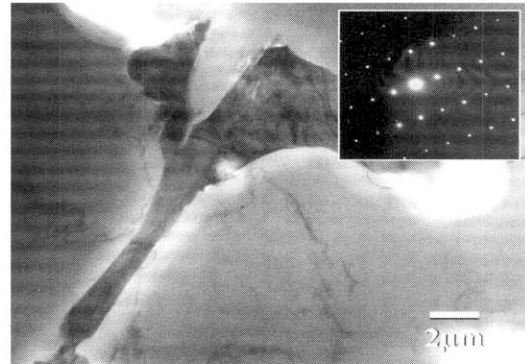


Fig. 4. SEM micrograph of $Al_2Mg_3Zn_3$ phase.



(a)



(b)

Fig. 5. Typical TEM micrograph of as-cast Al-Mg-Mn-Zn alloys: (a) $Al_6(Mn, Fe)$ and (b) $Al_{57}Mn_{12}$.

으며, 주조상태에서 관찰할 수 있는 조대한 상들 이외에도 크기가 약 30 nm로 매우 미세한 $MgZn_2$ 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 시편에서는 크기가 수백 nm로 비교적 미세한 $Al_6(Mn, Fe)$ 상 및 $Al_{57}Mn_{12}$ 상들이 동시에 존재하는 것을 발견할 수 있었는데, 이러한 Mn-상은 크기나 분포균일성을 고려할 때 석출강화에 있어서는 $MgZn_2$ 상에 비하여 크게 기여하지 않을 것으로 추측된다. 실제 예비실험에서는 기초합금 조성에서 Mn함량을 추가로 최고 3%까지 높인 후 열처리 전, 후의 인장특성을 측정하였는데, 1%Mn 이상에서는 조대한 Mn-상이 다량 형성됨으로 인하여 주조 및 열처리 시편 모두에서 기계적 성질이 오히려 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 다만, Al기지에서 Mn의 확산속도는 Mg이나 Zn에 비하여 월등히 빠르기 때문에[6] Mn-상의 석출 및 조대화가 다른 상들에 비하여 상

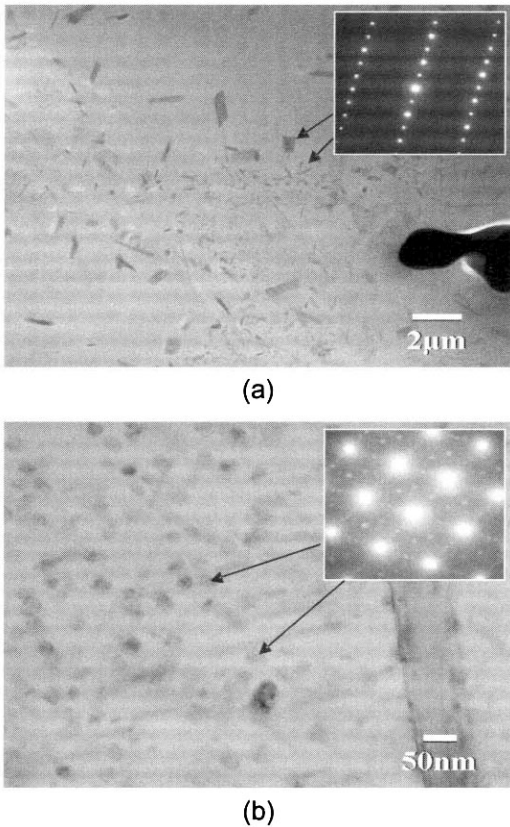


Fig. 6. Typical TEM micrograph of heat-treated Al-Mg-Mn-Zn alloys: (a) fine Al-Mn-(Fe) phases (b) $MgZn_2$.

대적으로 용이할 것으로 예상되며, 이를 고려한 적절한 열처리가 수행된다면 강도향상에 기여할 수 있으리라 사료된다. 한편, 강도증가에 상당히 기여할 것으로 예상한 미세한 $Al_2Mg_3Zn_3$ 상은 TEM관찰에서 발

견할 수 없었으며[5,7], 이에 대해서는 확인을 위해 좀더 세밀한 분석이 필요하다고 사료된다. Table 2에는 high-Zn합금의 미세조직 분석결과를 열처리 전과 후로 나누어 정리하였다.

Zn함량을 1%에서 3%로 증가시키기에 따라 열처리 후의 강도가 현저히 증가하지만 심각한 연신율의 저하도 수반됨으로 강도증가를 위해 3%이상의 Zn를 첨가하는 것은 실용적이지 못하다고 생각된다. 따라서 추가적인 강도의 증가를 피하고 연성의 개선을 위해 Zr을 추가로 첨가하여 그 효과를 파악하였다. Al-Mg합금에 Zr을 소량 첨가함에 따라 주조상태에서의 결정립 미세화현상이 관찰된 바 있으며[8], 새롭게 형성되는 Al_3Zr 상에 의한 추가적인 석출강화효과가 기대되기 때문이다[8,9]. Table 3에서는 Al-5Mg-1Mn-3Zn 합금과 여기에 추가로 1%Zr을 첨가한 합금의 열처리 전, 후의 기계적 성질을 비교하여 나타내었다. Zr의 첨가로 인하여 주조상태의 항복강도 및 최대인장강도가 뚜렷하게 향상된 것을 알 수 있으며, 특히 연신율의 증가가 두드러지게 나타났다. Zr의 첨가여부에 따른 주조상태의 결정립크기를 비교하기 위하여 주조시편을 macro-etching한 후 저배율 현미경으로 관찰한 결과 Zr이 첨가되지 않은 합금의 경우 약 1000 μm 로써 비교적 조대하였으나 Zr을 첨가한 경우에는 200~400 μm 로 미세해지는 경향을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결정립 미세화에 의하여 강도 및 연성이 동시에 개선된 것으로 추정된다.

주조상태의 경우와 비교하여 불 때 열처리 후의 인장강도에 미치는 Zr의 영향은 크지 않았는데, 항복강도만 약간 향상시키는 것으로 관찰되었다. Fig. 7에서

Table 2. Phases observed in the as-cast and heat-treated alloys

phases	as-cast	heat-treated (T6)
coarse phase (~tens μm)	$Al_6(Mn, Fe)$, $Al_{57}Mn_{12}$, $Al_2Mg_3Zn_3$	$Al_6(Mn, Fe)$, $Al_{57}Mn_{12}$, $Al_2Mg_3Zn_3$
fine ppt (100~500 nm)	--	$Al_6(Mn, Fe)$, $Al_{57}Mn_{12}$
very fine ppt (~30 nm)	--	η or η' $MgZn_2$

Table 3. Effect of Zr addition on the mechanical properties of Al-5%Mg-1%Mn-3%Zn alloy

Alloy	YS(MPa)		UTS(MPa)		Elongation(%)	
	as-cast	T6	as-cast	T6	as-cast	T6
5Mg-1Mn-3Zn	104	226	216	394	2	4
5Mg-1Mn-3Zn-1Zr	163	238	295	389	8	6

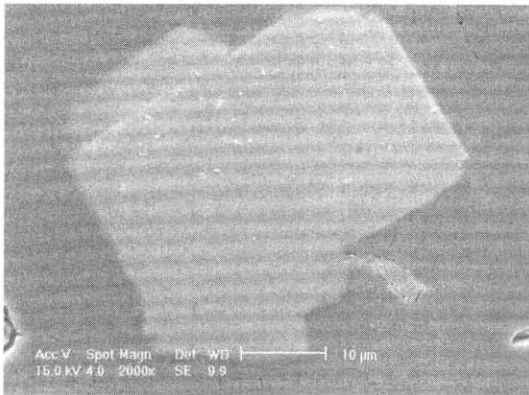


Fig. 7. SEM micrograph of coarse Al_3Zr phase.

는 Zr첨가 합금에서 관찰되는 조대한 Al-Zr상을 보여주고 있으며, EDS분석결과 원자%비가 Al:Zr=73:27로 나타나 Al_3Zr 상임을 알 수 있었다. 이처럼 비교적 조대한 석출상으로는 효과적인 강도강화가 어렵다는 것을 고려할 때 얻어진 결과는 다소 설득력을 갖는다. 참고로 문헌[9]에 따르면 Al-Mg합금에서 $Al_3(Sc,Zr)$ 입자의 강화효과를 APB(anti-phase boundary) 및 Orowan 모델에 근거하여 계산하면 입자의 크기가 약 20~25 nm일 때 이론적으로 강화효과가 가장 크다.

보다 미세한 석출상의 관찰을 위해 Zr첨가 합금의 미세조직을 TEM으로 관찰한 결과 주조상태 및 열처리 후 모두 Zr이 첨가되지 않은 합금과 거의 동

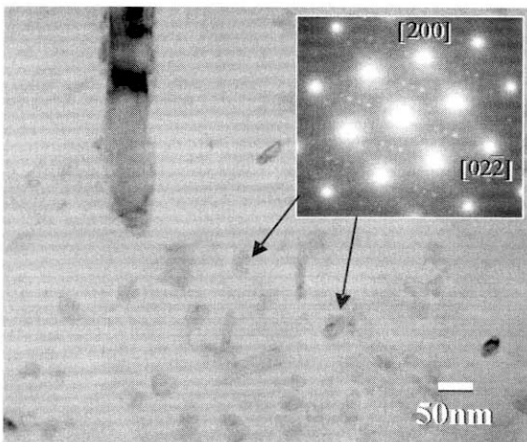


Fig. 8. TEM micrograph with the diffraction pattern showing the existence of Al_3Zr as well as $MgZn_2$.

일한 석출상들을 관찰할 수 있었다. 다만, 다른 점은 Fig. 8에서 나타내었듯이 [011] beam direction에서 기록한 회절패턴에서 $\{011\}_{Al}$ 와 $\{100\}_{Al}$ 의 위치에 extra 회절점이 관찰된 것으로, 이는 미세한 Al_3Zr 입자들에 의한 것으로 사료된다[10]. 확인을 위해서는 추가적인 연구가 필요하겠으나 Al_3Zr 상이 조대한 형태뿐만 아니라 매우 미세한 형태로도 존재한다는 것을 추정할 수 있으며, 이처럼 미세한 Al_3Zr 상들의 효과적인 석출방안에 대한 연구가 수행될 가치가 있다고 보인다.

4. 결 론

Al-5%Mg-1%Mn합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 Zn 및 Zr의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zn의 첨가량이 1%에서 3%로 증가함에 따라 점차 시효열처리에 의한 미세경도의 증가가 뚜렷하게 관찰되었다.
2. Zn가 첨가됨에 따라 주조상태에서는 강도와 연성 모두 감소하지만, 열처리 후에는 강도가 뚜렷이 증가하는 경향을 보이며, 그 원인은 주로 η' 및 η ($MgZn_2$)상의 형성에 기인한 것으로 사료된다.
3. Al-5%Mg-1%Mn-3%Zn합금의 기계적 성질을 추가로 개선하기 위해 1%Zr을 첨가한 결과 주조상태에서 강도와 연신율이 모두 향상되었으며, Zr첨가로 인한 결정립미세화에 의한 것으로 생각된다.
4. 열처리 후의 기계적 성질을 비교한 결과 Zr첨가합금의 경우 비교적 조대한 Al_3Zr 상들의 형성으로 인하여 base합금과 비교해 기대한 만큼의 강도향상을 관찰할 수 없었으나 미세한 Al_3Zr 상들이 다량 석출하도록 제한한다면 뚜렷한 강도증가를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Aluminum and Aluminum Alloys : ASM Specialty Handbook, edited by J.R. Davis, ASM international (1999) 31.
2. M. Popovic and E. Romhanji, J. of Mater. Process. Tech., 125-126 (2002) 275.
3. J.M. Kim, K.D. Seong, J.H. Jun, K.T. Kim and W.J.

- Jung, J. of Korean Foundrymen's Society, 24 (2004) 138.
4. M. Nakai and M. Hirano, Proc. of Int. Conf. On Recent Advances in Sci. & Eng. of Light Metals (Tokyo, 1991) 419.
 5. A. Barbucci, P.L. Cabot, G. Bruzzone and G. Cerisola, J. of Alloys and Compounds 268 (1998) 295.
 6. Y. Du, Y.A. Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He and F.Y. Xie, Mater. Sci. & Eng. A363 (2003) 140.
 7. Handbook of Aluminum : Vol.1, edited by G.E. Totten and D.S. Mackenzie, Marcel Dekker (2003) 160.
 8. Z. Yin, Q. Pan, Y. Zhang and F. Jiang, Mater. Sci. & Eng. A280 (2000) 151.
 9. K.L. Kendig and D.B. Miracle, Acta Materialia 50 (2002) 4165.
 10. J.C. Werenskiold, A. Deschamps and Y. Brechet, Mater. Sci. & Eng. A293 (2000) 267.