

교반관법으로 제조한 Mg-Al-Zn-X합금의 기계적 특성

이정일*[†] · 이주호* · 김영호* · 홍태환* · 이후인** · 박진태** · 김준수** · 박형규**

*충주대학교 신소재공학과

**한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Al-Zn-X Alloys Fabricated by Rotation-Cylinder Method

Jung-Il Lee*[†], Joo-Ho Lee*, Young-Ho Kim*, Tae-Whan Hong*, Hoo-In Lee**,
Jintae Park**, Joon-Soo Kim**, Hyungkyu Park**

*Dept. of Materials Science and Engineering/Nano Tech. Lab., Chungju National University,
123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

**Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

Abstract Development of Rotation-Cylinder Method(RCM) is given for Mg-Al-Zn-X(X = Sr) alloys, identifying some of the key factors that need to be controlled and indicating subsequent casting processes. Effects of Sr addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and T6 heat-treated Mg-Al-Zn-X alloys fabricated by the RCM were investigated. The microstructural and mechanical characterizations were performed by utilizing optical microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope, hardness test and ultimate tensile test. The solution and aging treatment time was varied to optimize the T6 heat treatment conditions, and experimental results were discussed. The grain size of Sr containing alloys was refined by increasing Sr content, but the tensile and yield strengths were increased by addition up to 1 wt% Sr.

(Received February 24, 2006; accepted March 13, 2006)

Key words: Mg-Al-Zn-X alloy, Rotation-Cylinder Method, T6 heat treatment

1. 서 론

마그네슘 합금은 알루미늄 합금에 비해 2/3정도의 비중과, 비강도, 감쇄능, 전자파 차폐능이 우수한 재료이다[1-5]. 마그네슘 합금 또는 SiC입자로 강화시킨 마그네슘 합금 복합재는 이러한 실용화된 합금 중 가장 가볍고 우수한 물성으로 최근 자동차 경량화의 요구에 부응할 수 있는 재료로서 각광받고 있다. 마그네슘 합금 또는 마그네슘 복합재료를 제조할 수 있는 방법 중 실용화에 가장 가까운 공정은 용탄단조법과 용탕교반법[2] 등이 있으며, 진공하에서 vortex 생성 없이 조업하는 Duralcan process[3]와 달리 대기 중에서 일반적인 교반자를 이용하여 합금 또는 복합재를 제조할 경우, 용탕의 낮은 점성으로 인하여 입자의 부유, 젖음성 불량이 발생하며 이를

제어하기 위해 강한 교반이 필요하나 이럴 경우, 가스나 입자가 몽친 상태에서 혼입되어 결함이 발생하게 된다. 강한 교반력 하에서도 안정한 U자형 용탄 표면을 형성하여 강화상의 양호한 젖음성을 도모하고, 강화상의 몽침 및 기포 혼입을 방지하며 용탕의 발화의 위험 및 난류를 방지하여 건전한 재료의 제조가 가능한 교반관법(Rotation-Cylinder Method, RCM)을 이용하여 소재를 제조하였다[4-7].

실용적인 마그네슘합금은 다른 경량소재에 비해 강도 및 연신율이 낮고 부식에 취약한 단점을 가지고 있으며, 이를 보완한 합금개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 내부식성에 영향을 주는 Fe, Cr, Ni 등의 함유량을 최소화함으로써 고순도 AZ91합금(AZ91-HP)을 제조하거나, Zr, Mn, Ca 또는 희토류(Rare Earths, RE) 금속 등을 첨가함으로써 기존

[†]E-mail : jilee@chungju.ac.kr

마그네슘 합금에 비해 향상된 고온 물성이나 내부식성을 얻을 수 있다고 보고되고 있다[8-12]. 희토류 원소는 마그네슘 합금에서 주조특성, 고온특성 및 부식성을 높일 수 있는 첨가 원소로서 매우 중요하며, Sr은 Mg-Al계 합금에서 결정립 미세화 원소로서 잘 알려져 있다. 일반적으로 희토류를 포함하는 마그네슘 합금은 Mg-Zn-RE-Zr, Mg-Ag-RE-Zr, Mg-Y-RE-Zr, Mg-Al-RE계 합금들로 보고되고 있다[13-18].

본 논문은 상용화된 마그네슘 합금 중에서 주조특성이 우수하다고 알려진 AZ91합금을 기본 조성으로 하여, 희토류 원소인 Sr을 첨가하여 결정립 미세화와 강도 향상에 따른 물성 향상을 꾀하였다. 교반관법으로 Mg-Al-Zn-Sr계 합금을 제조하였고, Sr원소 첨가와 열처리 시간 변화에 따른 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금은 AZ91합금을 기본 조성으로 하여, 4N의 Mg, Al, Zn 및 희토류 원소인 Sr을 첨가하여 SF₆가스 및 CO₂가스 1:100의 분위기에서 용해하였다. 용탕의 도가니는 연강(mild steel)을 사용하였다. 용탕은 약 700°C에서 30분간 유지 후 주조하였으며, 몰드 온도는 약 200°C로 고정하였다. Mg-Al-Zn-Sr계 합금의 합금설계는 Al의 첨가량을 6-20 wt%, Sr의 첨가량을 0.1-1.7 wt%로 변화시켰으며, 각각의 시편은 Mg-6 wt%Al-1 wt%Zn, Mg-14 wt%Al-1 wt%Zn-1 wt%Sr, Mg-20 wt%Al-1 wt%Zn-1.7 wt%Sr, Mg-9 wt%Al-(0.1, 0.3, 0.5, 1.0)wt%Sr의 화학 조성에 기준으로 주조되었다. Fig. 1은 교반관법을 이용한 본 연구 장치의 개략도이며, 시편의 편석 방지 등의 교반관법의 장점을 검증하기 위해 상용 AZ91합금에 평균 입자가 7 μm인 고순도 SiC 입자를 250°C에서 열처리를 한 후 800 rev/min의 회전 속도로 교반중인 도가니에 4-8 g/min의 속도로 30 wt%까지 첨가하였으며 Fig. 2에서와 같이 균일하게 분포된 SiC입자들을 관찰할 수 있었다[19].

제조된 시편은 T6 열처리를 위해 410°C에서 16시간 용체화처리후 퀴칭처리하고, 170°C에서 16시간을 시효처리를 기준으로 하였다. 시간의 따른 열처리효과를 관찰하기 위해 용체화처리시 8, 16, 24시간

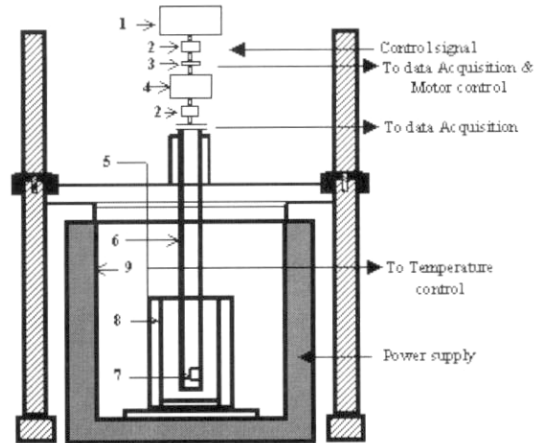


Fig. 1. Schematic of Rotation-Cylinder Method apparatus; 1: servo motor, 2: flexible coupling, 3: magnetic pickup and teeth wheel, 4: torque detector, 5: thermocouple, 6: rotation cylinder, 7: stirrer, 8: steel crucible, 9: electronic resistance furnace.

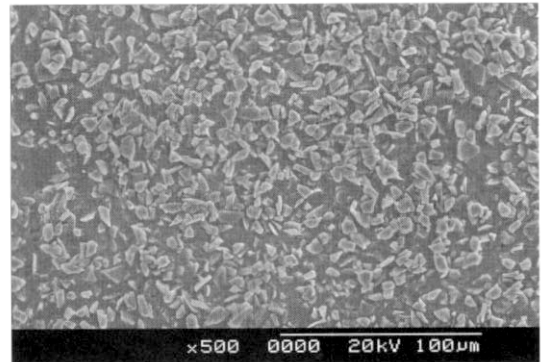


Fig. 2. Micrograph of the AZ91 Mg composite reinforced with 30 wt% SiC particulates.

간격으로, 시효처리시 10, 13, 16, 19, 22, 30, 60 시간 간격으로 시편을 제작하였다. 열처리 후 경도시험 조건은 하중 100 gf, 유지시간 5초로 5회 반복 측정하여 최대, 최소값을 제외한 3회에 대한 평균값을 얻었다. 미세조직 관찰은 410°C에서 24시간 용체화처리 후 퀴칭처리하고, 170°C에서 16시간 시효처리한 시편을 광학현미경, 주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM)을 통하여 관찰하였고, 동일 열처리한 시편에 대해 인장시험(Instron 4485)을 행하였다.

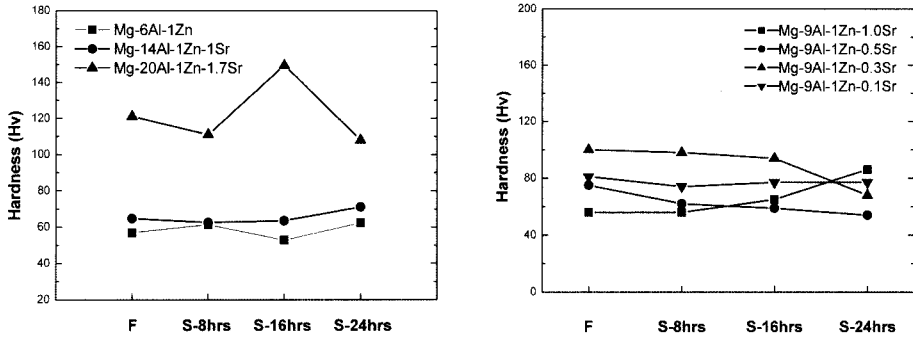


Fig. 3. Effects of solution treatment on hardness for Mg-Xwt%Al-1 wt%Zn-Ywt%Sr (a) and Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr systems.

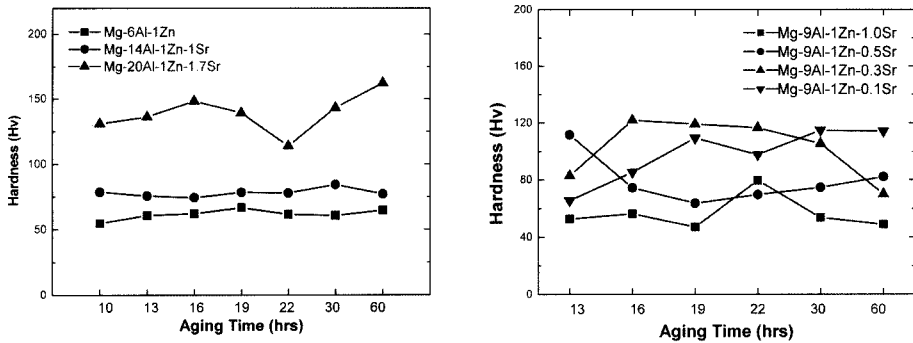


Fig. 4. Effects of aging treatment on hardness for Mg-Xwt%Al-1 wt%Zn-Ywt%Sr (a) and Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr systems.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 Mg-Xwt%Al-1 wt%Zn-Ywt%Sr계 및 Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr계 합금의 용체화처리 시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 3(a)는 Al첨가량을 6, 14, 20 wt%로 Sr첨가량을 0, 1, 1.7 wt%로 변화시켰고, Fig. 3(b)는 Al첨가량을 9 wt%로 Sr첨가량을 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 wt%로 변화시킨 경도값의 변화를 나타내었다. Fig. 3(a)의 결과 Mg-20 wt%Al-1 wt%Zn-1.7 wt%Sr계 합금을 410°C에서 16시간 용체화한 경우가 가장 높은 Hv 150의 경도값을 가지나, Fig. 3(b)의 Sr첨가량을 변화시킨 경우의 경도값 및 미세조직과, 상용 AZ60, AZ91 합금의 경도값이 Hv 65-70인 점을 고려하여, 일반적인 용체화처리 시간인 410°C에서 24시간을 본 실험의 용체화처리 시간으로 설정하였다.

Fig. 4는 Fig. 3(a), (b)의 동일 합금에 대해 410°C

에서 24시간 용체화처리 후, 시효처리 시간의 변화에 따른 열처리효과를 나타내었다. Fig. 4(b)의 결과 Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-0.1, 0.3 wt%Sr계 합금의 경우 170°C에서 16, 19시간 동안 시효처리한 경우가 가장 높은 Hv 80-130의 경도값을 가짐을 알 수 있고, 이를 바탕으로 상용합금의 시효처리 시간인 170°C에서 16시간을 본 실험의 시효처리 시간으로 설정하였다.

Fig. 5는 Figs. 3, 4의 동일 합금에 대해 410°C에서 24시간 용체화처리 후, 170°C에서 16시간 시효처리한 시편의 인장시험 결과이다. Mg-14 wt%Al-1 wt%Zn-1 wt%Sr계 합금의 경우 가장 높은 약 221 MPa의 인장강도값을 나타내었고, Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr계 합금의 경우 0.1, 0.3 wt%Sr 첨가시 약 200-210 MPa의 인장강도값을 나타내었다. 본 실험 결과인 Fig. 5의 인장시험 결과는 상용 AZ91C합금의 최소 인장특성 요구치인 인장강도 약

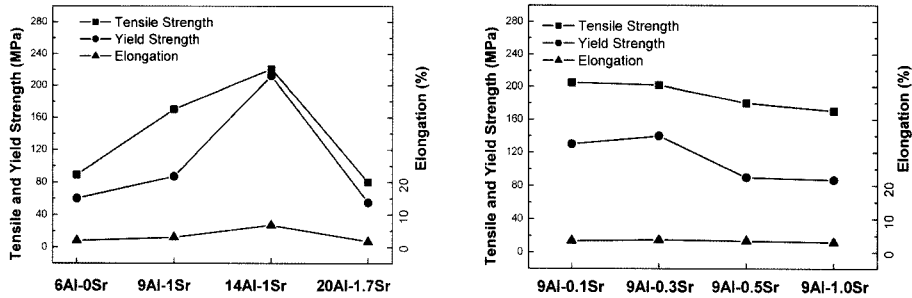


Fig. 5. Effects of Sr additions on tensile test for T6 heat-treated Mg-Xwt%Al-1 wt%Zn-Ywt%Sr (a) and Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr systems.

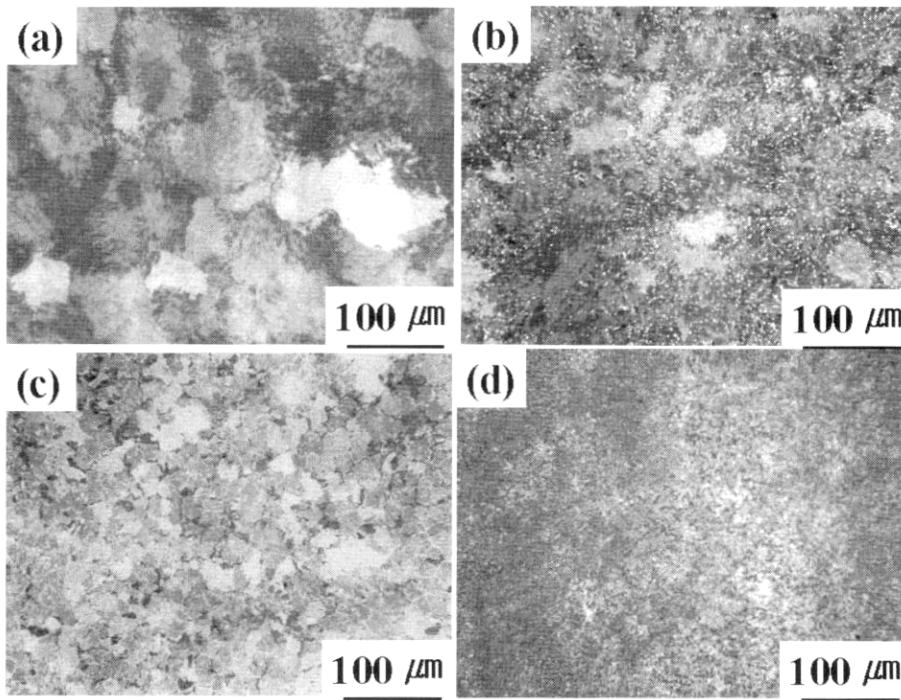


Fig. 6. Optical photographs of T6 heat-treated Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr alloys: (a) 0.1 wt%Sr, (b) 0.3 wt%Sr, (c) 0.5 wt%Sr and (d) 1 wt%Sr.

234 MPa, 항복강도 약 110 MPa에는 미치지 못하였으며, 이 이유는 합금 성분 용해시 용해온도, 유지 시간 등의 적절치 못한 설정 또는 용탕내의 불순물, 기포 등의 제거가 충분치 못하였다고 판단된다.

Fig. 6은 Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr계 합금의 T6 열처리 후 광학현미경 조직사진이며, Fig. 7은 동일 시편에 대한 투과전자현미경 조직사진이다. Fig. 6(a)의 Sr첨가량이 0.1 wt%의 경우 결정립 크기는 약 100-110 μm이나, Fig. 6(c)에서 Sr첨가량

이 0.5 wt%로 증가할 경우 결정립 크기는 약 10-20 μm로 현격히 작아지며, Fig. 6(d)의 Sr첨가량이 1.0 wt%인 경우 결정립 크기의 측정이 어려울 정도로 작아졌다. Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr계 합금의 미세조직에서 관찰 가능한 상은 α-Mg 고용체와 Mg₁₇Al₁₂화합물 등이 있으며, 일반적으로 Zn첨가량이 적은 조성에서는 Mg₁₇Al₁₂화합물이, Zn첨가량이 많아지면 Mg₃₂(Al, Zn)Al₄₉화합물이 정출한다고 알려져 있다[20-22]. 본 실험 범위인 약 1 wt%Zn

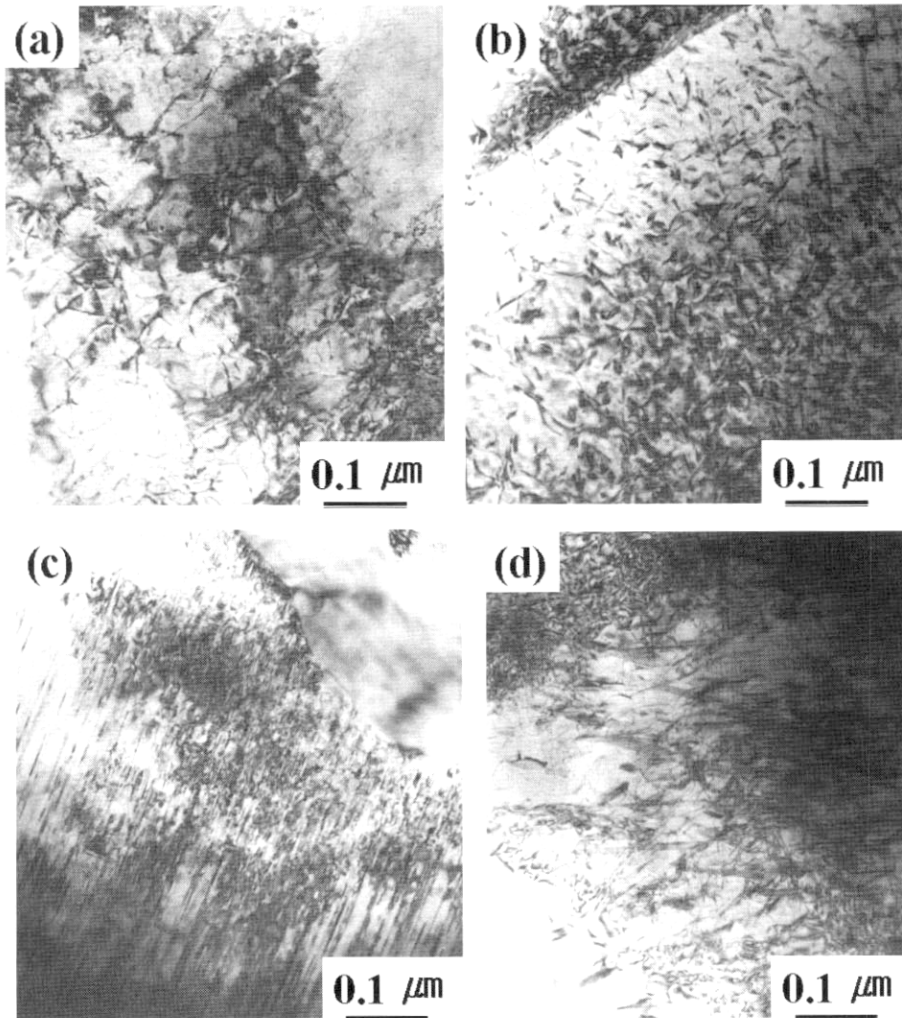


Fig. 7. TEM bright field images of same specimen as shown in Fig. 6 showing needle type Mg-Sr compound incrementation by adding Sr content.

첨가시 계면에서 생성가능한 상은 $Mg_{17}Al_{12}$ 화합물이며, 이 $Mg_{17}Al_{12}$ 상은 결정립계에 불연속적으로 조대하게 정출 또는 석출되어 응력부식파괴(stress corrosion cracking)를 야기한다고 보고되고 있다 [20]. Sr 원소 첨가시 결정립 미세화가 일어나며, 결정립 미세화의 주요 요인은 Mg_2Sr 상, $Mg_{17}Sr_2$ 상 또는 $Al_{11}RE_3$ 상으로 알려져 있다 [21, 22]. Fig. 7은 Fig. 6의 동일 시편에 대한 TEM 조직사진이며, TEM에 부착된 에너지 분산 X선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) 분석 결과 주된 화합물은 첨가의 Mg-Sr 화합물임을 알 수 있었

다. Fig. 7의 TEM 조직에서 Sr 첨가량이 증가할수록 Mg-Sr 화합물량은 증가함을 관찰할 수 있으며, 이러한 화합물들이 결정립 미세화와 기계적 특성 강화의 주된 요인임을 알 수 있다. 그러나 Sr 원소의 첨가는 결정립 미세화에는 크게 기여하나, 결정립계를 따라 생성 가능한 $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 기지 방향으로의 공석반응에 의한 성장보다 결정립계를 따라 석출하여 결정립계를 취약하게 만드는 석출거동의 변화로 입계 파괴 형태로의 파괴 진행이 가능하여 파괴인성을 포함한 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다 [21, 22]. 이상의 본 실험에 의한 경도, 인장시험 및 미세

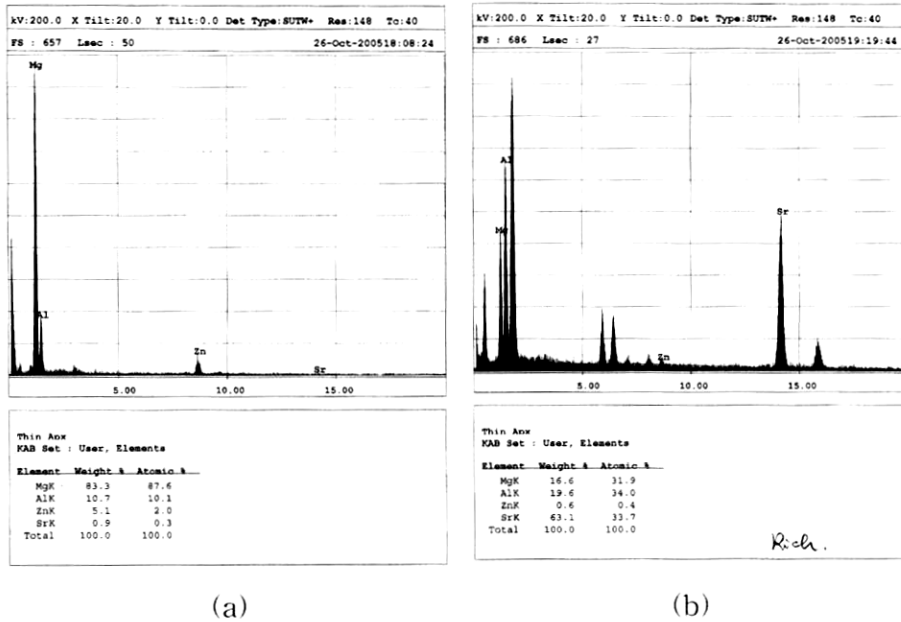


Fig. 8. EDS spectra obtained from the specimen as shown in Fig. 7. : (a) matrix region, and (b) Mg-Sr compound rich region.

조직 관찰결과로 적절한 Al첨가량은 약 9 wt%, Sr 첨가량은 약 0.1-0.5 wt% 범위로 판단되나, 추가적인 9-14 wt%Al 및 0.5 wt% 이하Sr 등 첨가원소의 최적화 실험에 대한 보완이 필요하다.

4. 결 론

교반관법으로 만들어진 Mg-Al-Zn-X(X = Sr)계 합금의 기계적 특성 및 미세조직 관찰 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg-14 wt%Al-1 wt%Zn-1 wt%Sr계 합금의 경우 가장 높은 약 221 MPa의 인장강도값을 나타내었고, Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn-Xwt%Sr계 합금의 경우 0.1, 0.3 wt%Sr을 첨가시 약 200-210 MPa의 인장강도값을 나타내었다. 경도 및 인장시험 결과 합금계에 따라 차이는 있으나, 본 실험에서 적정 T6 열처리 조건은 용체화처리는 410°C에서 24시간, 시효처리는 170°C에서 16시간이었다.

2) Sr원소의 첨가는 결정립 미세화에 크게 기여하며, Sr첨가량이 0.1 wt%의 경우 결정립 크기는 약 100-110 μm , Sr첨가량이 0.5 wt%로 증가할 경우

결정립 크기는 약 10-20 μm 로 현저히 작아졌으나, 결정립계를 따라 생성 가능한 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 상의 석출거동의 변화로 입계파괴 진행이 가능하여 파괴인성을 포함한 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치게 된다. 본 실험 결과, 적정 Al첨가량은 약 9 wt%, 적정 Sr첨가량은 약 0.1-0.5 wt% 범위였다.

후 기

본 연구는 2003년도 에너지관리공단의 에너지·자원기술개발사업(과제번호 2003-R-ME02-P-01-3-010-2004)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. S. Busk : Magnesium Product Design, Marcel Dekker Inc., New York (1987) 41.
2. D. J. Lloyd : Int. Mat. Rev., **39** (1994) 1.
3. M. D. Skibo and D. H. Schuster : US Patent 4786467 (1988).
4. K. T. Lee, H. S. Ha and Y. J. Kim : Met. & Mater., **34**(12) (1996) 1651.

5. S. K. Kim and Y. J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater. Met. & Mater., **6** (2000) 359.
6. B. H. J. Lugt : Vortex Flow in Nature and Technology, John Wiley & Sons, New York (1983).
7. S. K. Kim and Y. J. Kim : Mat. Sci. Tech., **16** (2000) 877.
4. A. Sanschagrin, R. Tremblay and R. Angers : Mat. Sci. & Eng., **A220** (1996) 69.
5. I. J. Polmear : Mat. Sci. Tech., **10** (1994) 1.
6. Y. Li and H. Jones : Mat. Sci. Tech., **12** (1996) 81.
7. K. S. Nair and M. C. Mittal : Mater. Sci. Forum, **30** (1998) 89.
8. E. F. Emley : Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, London (1966) 218.
9. A. J. Murphy and R. J. M. Payne : J. Inst. Metals, **73** (1947) 105.
10. L. Y. Wei : Ph.D Thesis, Chalmers Univ. of Technology, Goteborg, Sweden (1990).
11. G. Foerster : Conf. 33rd Inter. Magnesium Association Annual Meeting, (1976) 35.
12. S. H. Lee, S. Lee and D. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34**(5) (1996) 585.
13. Z. P. Luo, D. Y. Song and S. Q. Zhang : J. Alloys and Compounds, **230** (1995) 109.
14. I. A. Anyanwu, Y. Gokan, A. Suzuki, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida: Mat. Sci. and Eng., **A380** (2004) 93.
15. F. Audebert, S. Rozenberg and M. Galano: J. Non-Crystalline Solids, **287** (2001) 45.
16. Y. Lü, Q. Wang, X. Zeng, W. Ding, C. Zhai and Y. Zhu: Mat. Sci. and Eng., **A278** (2000) 66.
17. Y. Wang, Q. Wang, C. Ma, W. Ding and Y. Zhu : Mat. Sci. and Eng., **A342** (2003) 178.
18. J. I. Lee, T. W. Hong, Y. J. Kim, J. S. Kim and H. K. Park: Mater. Sci. Forum, **510-511** (2006) 182.
19. J. I. Lee and Y. J. Kim : Kor. J. Electron Microscopy, **29**(3) (1999) 281.
20. S. L. Coleman, V. D. Scott and B. McEnaney : Mat. Sci., **29** (1994) 2826.
21. W. J. Park, H. Park, D. H. Kim and N. J. Kim : Mater. Sci. Eng., **A179-180** (1994) 637.
22. W. J. Park and N. J. Kim: Scripta Metall., **32** (1995) 1747.