

## Mg-Nd-Y-Zr-Zn 주조합금의 인장특성에 미치는 시효처리의 영향

김현식 · 예대희\* · 강민철\* · 김인배†

부산대학교 재료공학부  
\*한국마그네슘기술연구조합

### Effect of Aging Treatment on the Tensile Properties of Mg-Nd-Y-Zr-Zn Casting Alloys

Hyun Sik Kim, Dea Hee Ye\*, Min Cheol Kang\* and In Bea Kim†

School of material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735  
\*Korea Magnesium Technology Research Association, Changwon 641-831

(2008년 4월 13일 접수 : 2008년 5월 8일 채택)

**Abstract** Magnesium alloys are alloyed with rare earth elements (Re, Ca, Sr) due to the limited use of magnesium in high-temperature conditions. In this study, the influences of Zr and Zn on the aging behavior of a Mg-Nd-Y alloy were investigated. magnesium alloys containing R.E elements require aging treatments. Specifically, Nd, Y and Zr are commonly used for high-temperature magnesium alloys. Various aging treatments were conducted at temperatures of 200, 250 and 300°C for 0.5, 1, 3, 6, and 10 hours in order to examine the microstructural changes and mechanical properties at a high temperature (150°C). Hardness and high-temperature (150°C) tensile tests were carried out under various aging conditions in order to investigate the effects of an aging treatment on the mechanical properties of a Mg-3.05Nd-2.06Y-1.13Zr-0.34Zn alloy. The maximum hardness was 67Hv; this was achieved after aging at 250°C for 3 hours. The maximum tensile, yield strength and elongation at 150°C were 237 MPa, 145 MPa and 13.6%, respectively, at 250°C for 3 hours. The strengths of the Mg-3.05Nd-2.06Y-1.13Zr-0.34Zn alloy increased as the aging time increased to 3 hours at 250°C. This is attributed to the precipitation of a Nd-rich phase, a Zr-rich phase and Mg<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>.

**Key words** high-temperature tensile property, rare earth element, Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy, aging treatment.

### 1. 서 론

최근 환경 보존, 에너지 절약 등에 대한 관심이 증가됨에 따라 경량 소재에 대한 연구 및 개발이 본격적으로 진행되고 있다. 그 중 마그네슘합금은 자원이 풍부할 뿐만 아니라 순마그네슘의 경우 밀도가 1.74 g/cm<sup>3</sup>로 가장 가벼운 구조용 금속으로서 Al, Zn, Mn, Y, 희토류원소등과 합금을 시킬 경우 알루미늄합금의 2/3, 티타늄합금의 1/4, 철강재료의 1/5 수준의 밀도를 가지게 된다. 마그네슘 합금은 비강도가 우수하고 치수안정성, 기계가공성, 진동흡수능, 내 텐트성, 전자파차폐성 등의 물성이 뛰어나 수송기계, 전자부품 등의 구조용 재료로서 주목을 받고 있다.<sup>1,4)</sup> 그러나 기타 경량재료에 비해 내식성이 떨어지고 합금 용해시 높은 산화력, 고온강도 불량 그리고 HCP 구조에 따른 소성가공성의 불량으로 인해 응용분야에서 제한적이었기 때문에 기존의 경량재료인 알루미늄

합금에 비해 연구가 많이 되지 않는 못했다. 그러나 내식성에 치명적인 영향을 미치는 Fe, Ni, Cu 등의 유해 불순물에 대한 제어를 통한 고온도 합금개발과 용탕의 산화를 억제할 수 있는 SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>의 혼합가스를 이용한 고온 산화성을 억제하는 용해/주조기술과 SF<sub>6</sub>가스의 환경유해성에 따른 대체가스의 개발, 그리고 마그네슘합금의 내열성향상을 위한 다이캐스팅 및 사형주조합금의 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>5-11)</sup>

마그네슘의 여러 합금계중에서 Mg-Al-Zn계 합금계가 널리 사용되고 있으며 이들 합금계는 주조성이 우수하여 다이캐스팅용으로 상용되고 있으나 이 합금계의 주강화상인 β(Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) 상은 고온에서 쉽게 연화되고 조대화되므로 고온성질이 불량하여 케이스나 하우스링류와 같이 비교적 하중의 영향이 적고 100°C 이하에서만 사용하는 부품에 적용이 가능하다는 단점이 있다. 그러나 최근 들어 자동차의 파워트레인 부품 및 우주항공 부품등의 고온 고강도 특성이 요구되는 부위에 마그네슘 합금을 적용하기 위하여 새로운 내열 마그네슘 합금에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다.<sup>4,8,9)</sup> 특히 자동차 부품의 엔

†Corresponding author

E-Mail : pnuibkim@hanmail.net (I. B. Kim)

진블럭, 오토트랜스미션하우징, 오일팬 등의 고온 사용부품에 대한 마그네슘합금의 적용을 위해 Si, Zr, Ag, Th, Y, Sc, 희토류 원소 등을 첨가하여 고온에서도 안정한 석출상을 형성하는 고온용 다이캐스팅용 합금개발이 활발히 이루어지고 있고 이들 다이캐스팅용 내열합금의 경우 약 150~200°C의 사용온도를 목표로 하고 있다.<sup>9,10)</sup> 이러한 다이캐스팅용 내열합금보다 높은 사용온도인 200~300°C의 온도에서 사용가능한 합금들은 사형주조용 합금으로 개발이 이루어지고 있고 QE 합금, HZ 합금, Mg Sc 합금 등이 개발되었고 헬리콥터 tail gear housing 등에 대한 적용이 이루어지고 있으나 이들은 모두 고가의 Ag, Th, Sc 등의 원소를 함유하고 있어 합금의 높은 가격에 따라 상용부품에 적용하는 데는 한계를 보인다.<sup>8,11)</sup>

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 Y과 희토류 원소를 첨가한 고온용 마그네슘 사형주조합금이 개발되었고 그 대표적인 합금이 WE계 합금과 MRI series 합금이다. 이들 합금계는 200°C 이상의 온도에서 사용이 가능한 사형주조합금이고 주 첨가원소는 Y, Nd 그리고 Zr으로 Y는 고온강도와 내식성을 향상시키는 효과가 있고 Nd는 상온 및 고온강도를 향상시키며 Zr은 결정립 미세화효과가 뛰어나고 Zn의 경우 고용강화효과가 있다고 알려져 있다. 그러나 이들 고온 Mg 합금의 정확한 조성은 물론 기계적성질과 미세조직간의 상관관계에 관한 정보는 아직 부족한 실정이다.<sup>11,12,13)</sup>

이에 따라 본 연구에서는 그간 내열마그네슘의 합금원소로 자주 사용되는 Nd, Y, Zr등과 함께 Zn가 첨가된 사형주조 합금인 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금을 시료로 하여 이 합금이 시효조건에 따라 보이는 인장특성과 미세조직의 변화에 대한 상관관계를 조사함으로써 고강도 내열 마그네슘 합금 개발의 기초자료를 제공하고자 했다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 요구하는 시편의 제조를 위해 전기저항로를 사용하여 마그네슘 잉고트 용해 및 합금하였다. 사용된 도가니는 스테인레스 304재질이 사용되어 제작되었다.

먼저 순마그네슘 ingot(99.9%)를 용해로에 장입하여 용해를 실시하였고 0.3% SF<sub>6</sub>+25% CO<sub>2</sub>+dried air (bal.)의 보호가스 분위기에서 마그네슘 용탕의 산화를 방지하면서 진행하였다. 용해후 먼저 약 0.3%정도의 pure Zn를 용탕에 투입하여 10분정도 교반을 실시하고 약 770°C로 승온하여 20분정도 용탕을 유지시킨 후 Mg-15%Nd 모

합금과 Mg-15%Y 모합금을 용탕에 투입하였다. 이후 약 10분간 수동교반을 실시하였고 교반이후 15분정도 용탕을 진정시켰다. 진정후 상기의 방법으로 예열된 Mg-15%Zr 모합금을 적정량 용탕내에 투입하여 10분정도 수동교반 시킨 후 20분 용탕진정 후 시험편을 주조하였으며 성분분석 결과는 Table 1에 나타내었고 사형주조시 사용되었던 모래 배합비는 Table 2에 나타내었다.

합금의 제조 후 해당 시험편은 Ar 가스의 분위기 속에서 535°C에서 5시간동안 용체화 처리를 실시하였으며, 용체화 처리 후 약 80°C의 물에 급랭시켰다. 시효온도 및 시간에 따른 고온인장강도 변화와 미세조직 변화를 조사하기 위해서 200, 250, 300°C에서 각각의 시험편을 0.5시간에서 10시간까지 시효처리를 실시하였다. 시효처리 이후의 시료에 대한 경도측정은 마이크로비커스 경도기를 사용하였고 고온인장시험은 150°C에서 2 × 10<sup>-4</sup>/min의 변형률속도로 고온인장시험을 실시하였다.

각각의 시료에 대해 폴리싱과 nital부식액(1.5 wt% nitric acid+ethanol)으로 15초동안 에칭후 광학현미경(OM) 및 주사식전자현미경(SEM)을 미세조직 및 석출물 관찰을 시행하고 EDS분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 200, 250, 300°C의 시효온도 및 시효시간에 따른 상온 경도 변화를 나타낸 것으로서 200°C에서 시효처리한 시료의 경우 1시간 시효처리시 경도값이 71.2 Hv로 가장 낮은 경도값을 보이다가 시효시간에 따라 경도값이 증가하여 최종 10시간에서 가장 높은 경도값인 88.2 Hv를 보인다. 그리고 300°C에서 시효처리한 경우에는 반대로 1시간에서 가장 높은 경도값인 81.8Hv를 보이고 이후 시효처리시간이 증가함에 따라 경도값이 감소하여 최종 10시간에서는 가장 낮은 경도값인 73.7 Hv를 보였다. 그러나 250°C의 시효처리의 경우 시효가 진행하면서 서서히 경도값이 증가하여 3시간에서 89.7 Hv의 최대 경도값을 보이다가 3시간이후 서서히 감소하는 경도값 패턴을 보이고 각각의 온도에서 최대 경도값을 비교해 보면 250°C 시효온도에서 3시간을 유지하였을 때 가장 높

Table 1. Chemical compositions of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy

	Mg	Nd	Y	Zr	Zn
Composition (wt%)	bal.	3.05	2.06	1.13	0.34

Table 2. Compositions of sandcasting mold

sand	sulfur	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	KBF <sub>4</sub>	D.E.G(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	total (Kg)
76.6	10	2.4	2.0	3.0	6.0	1	101.0

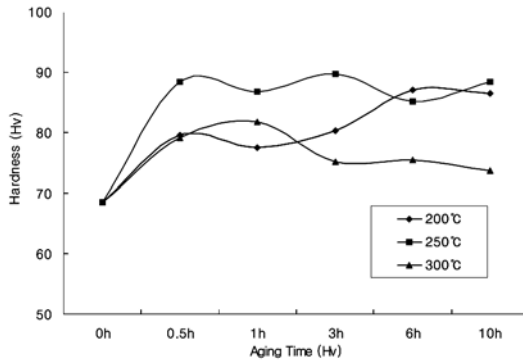


Fig. 1. Hardness changes of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy at various aging conditions.

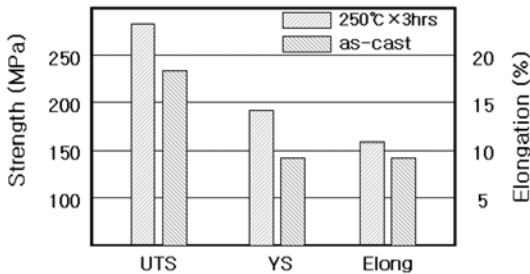
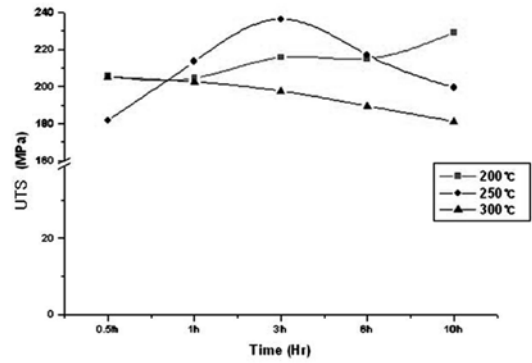


Fig. 2. Comparison of tensile properties of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy aged at 250°C for 3 hrs and as-cast alloy.

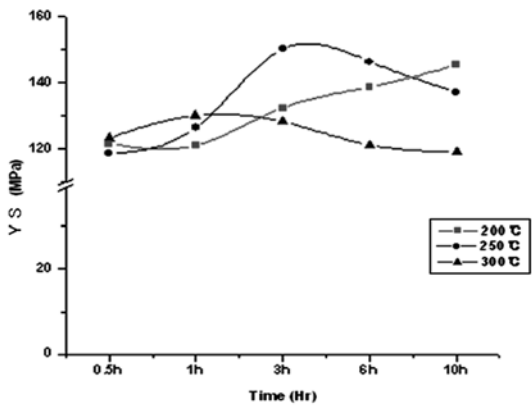
은 경도값을 보인다. 이는 시효처리에 따라 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금내에 석출물의 양이 증가함에 따라 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 2는 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금의 주조상태와 최적 T6 열처리조건인 250°C-3시간의 열처리를 통해 얻어진 시효처리 시료에 대한 인장시험결과를 나타내었다. 주조 상태의 인장시험결과 인장강도 235 MPa, 항복강도 147 MPa, 연신율 8.7% 등의 기계적특성을 보이고 있고, T6 열처리 이후 인장강도 279 MPa, 항복강도 183.4 MPa 및 연신율 11.3%로 주조상태보다 향상된 기계적특성을 보인다. 인장강도와 항복강도가 증가한 것으로 보아 Fig. 1의 경도 변화 결과에서 보는 바와 같이 시효처리에 따라 주요 석출상들이 조직내 미세분포된 것으로 판단되며 이는 미세조직관찰을 통하여 확인하였다.

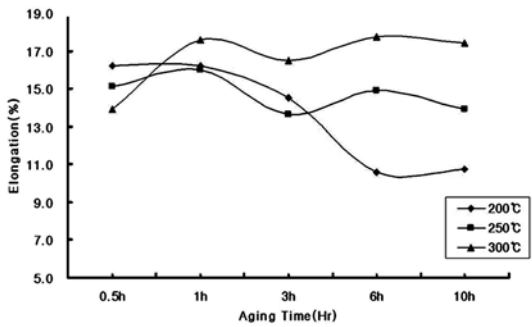
Fig. 3은 200, 250, 300°C의 온도에서 여러 조건으로 시효처리 하였을 때 150°C의 고온인장시험에 따른 항복강도와 인장강도의 변화를 나타내었다. 각각의 시효온도에서 시간에 따른 변화를 살펴보면 200°C에서는 10시간 시효처리했을 때 235 MPa의 최대 인장강도값을 나타내었고 250°C에서는 3시간, 300°C에서는 0.5시간 시효처리했을 때 각각 237 MPa, 205 MPa의 최대 인장강도 값을 나타내었다. 또한 항복강도는 200°C 경우 10시간 시효처리시, 250°C의 경우 3시간 시효처리시 각각 142 MPa,



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. 150°C high temperature tensile properties of Mg-Nd-Zr-Zn alloy, (a) UTS, (b) YS and (c) elongation, at Various aging conditions.

145 MPa의 최대 항복강도를 보이고 300°C에서는 다소 다르게 1시간의 시효처리에서 130 MPa의 최대항복강도를 보였으나 전체적으로 인장강도와 유사한 강도변화 패턴을 보였으며 고온 인장강도와 항복강도의 강도변화 추이가 대체적으로 Fig. 1의 상온 경도값의 변화 패턴과 매우 유사한 결과를 나타내었다. 이와 같은 고온인장시험을 통해 얻어진 결과를 살펴보면 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금은 주어진 시효유지시간(0.5 h~10 h)에서 인장 및 항복강도의 기복이

발생하는 적절한 시효온도로는 경도시험과 같은 250°C로 볼 수 있고 시효시간은 3시간이 최적의 조건으로 볼 수 있으며 이 때의 237 MPa. 고온 인장강도값은 현재 고온용 재질로서 주로 사용되고 있는 고온강도가 우수한 WE43 (Mg-4 wt.%Y-3 wt.%Nd-0.7 wt.%Zr) 합금의 150°C 고온인장값인 240 MPa와 비교한다면 동등한 고온강도값을 나타내었다. 그러나 본 연구의 마그네슘합금의 경우 Nd, Y, Zr 등의 합금량이 약 6 wt.%인데 반해 WE43 합금의 경우 약 8 wt.% 정도이므로 합금양에 따른 석출물의 양을 고려한다면 본 연구의 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금이 우수하다고 볼 수 있다.

또한 시효조건에 따른 연신율변화를 Fig. 3의 (c)에 나타내었는데 각각의 시효온도 및 유지시간에 따라 앞서 언급한 인장강도 및 항복강도와는 다른 상승기복을 보이며 각각의 시효온도에서 강도가 증가할수록 연신율이 떨어지는, 강도와는 반비례하는 패턴을 보이고 있으며 전체적인 연신율 값은 마그네슘 주조용 합금으로는 다소 높은 10%~18%정도의 값을 전 구간에서 보이고 있다.

Fig. 4에 주사식전자현미경사진과 각각의 석출물에 대한 EDS 성분분석 자료를 나타내었다. as-cast의 경우 주조시에 발생한 공정상과 제2상이 입계 및 입내에 많이 존재하고 있는 것을 볼 수 있고 용체화처리 이후 (b)에는 입계의 편석 및 제2상이 기지내로 고용되어 감소함을 알 수 있다. Ben-Hamu<sup>14)</sup>의 연구결과에 따르면 이러한 Nd, Y, Zr 등의 원소를 함유한 마그네슘 합금의 경우 용체화처리에 따라 주조시에 생성된 Nd-rich 상을 줄여주고 분

리되어 구형화된 석출물로 존재한다고 하였고 또 용체화시에 관찰되는 중요한 현상으로는 Zr-rich 미세 석출물이 기지내에서 구형의 클러스터형태로 합체된다고 하였는데 이러한 현상을 Fig. 4에서 관찰할 수 있다.

용체화처리이후 250°C의 온도에서 0.5시간, 3시간, 10시간(아시효, 피크, 과시효)시효처리한 시료에 대한 조직사진 및 석출물에 대한 EDS 분석을 실시하였다. 각각의 시효시간에 따라 석출물의 석출거동을 Fig. 5에서 살펴볼 수 있는데 먼저 시효가 진행됨에 따라 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금은 용체화처리시 마그네슘기지내로 용해되어 고용되었던 화합물이 Nd-rich 형태로 결정립계로의 석출이 진행되고 이와 더불어 침상의 석출물 cluster가 시효시간에 따라 점차 증가하나 피크시간(3시간)이후에는 석출물이 조대해지면서 이러한 침상의 cluster들이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이러한 cluster에 대한 EDS 분석결과, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 Nd, Y, Zr, Zn의 조성이 나타나고 이들 석출물은 Mg-Zn-Nd-Y-Zr 합금에 대한 Qiang Li<sup>15)</sup>의 연구결과에 따라 W 상인 Mg<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> 등의 화합물이 주된 석출상으로 예상된다.

또한 시효시간이 증가함에 따라 용체화처리시 기지면으로 흡수되었던 합금원소들이 입계에 석출되기 시작하고 3시간이후부터 입계에 미세하게 분포하기 시작한다. 이러한 작은 입자들의 균일한 분산은 마그네슘 합금의 상온 및 고온강도를 증가시킬 뿐만 아니라 더 일정한 변형을 가능하게 해 파괴 인성을 높여준다. 이후 시효시간이 증가함에 따라 보다 많은 Nd-rich 상의 석출이 관찰되고 Fig. 7과 같이

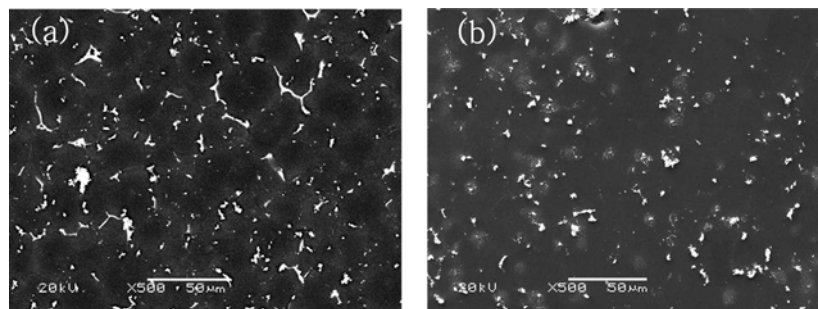


Fig. 4. SEM microstructures of (a) as-cast and (b) solution-treated Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy.

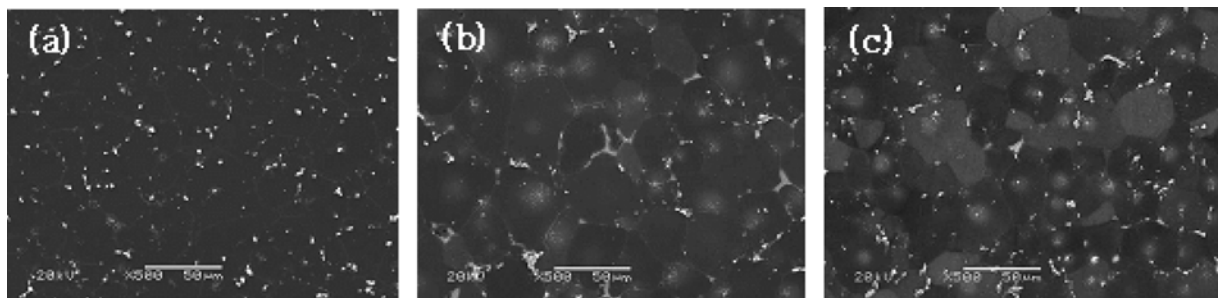


Fig. 5. SEM microstructures of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy aged at 250°C for various aging times (a) 0.5 hr, (b) 3 hrs and (c) 10 hrs.

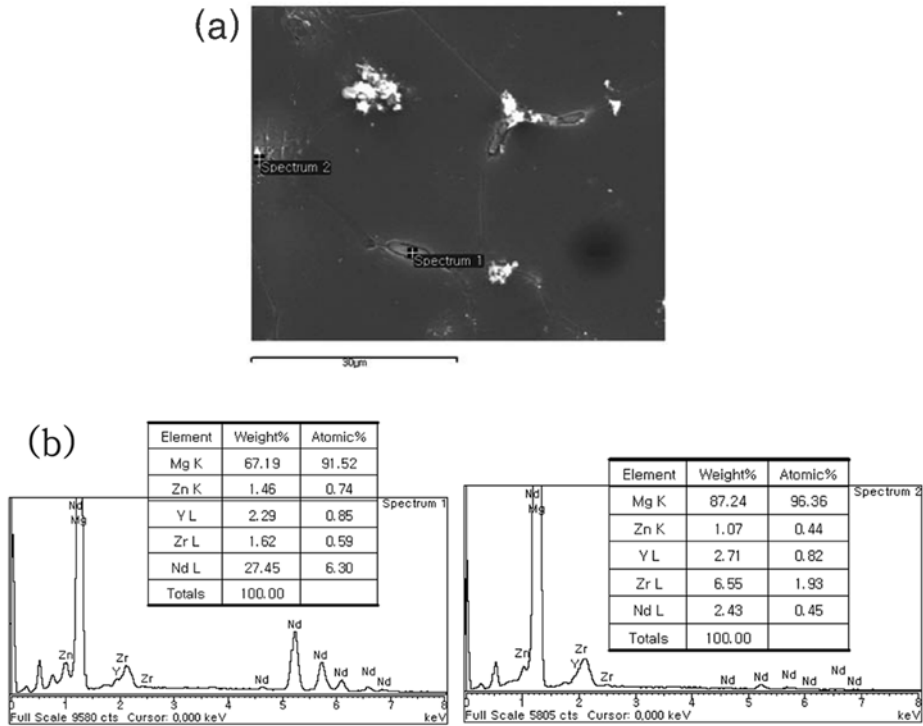


Fig. 6. (a) SEM microstructure of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy aged at 250°C for 1hr and (b) EDS analysis of precipitates.

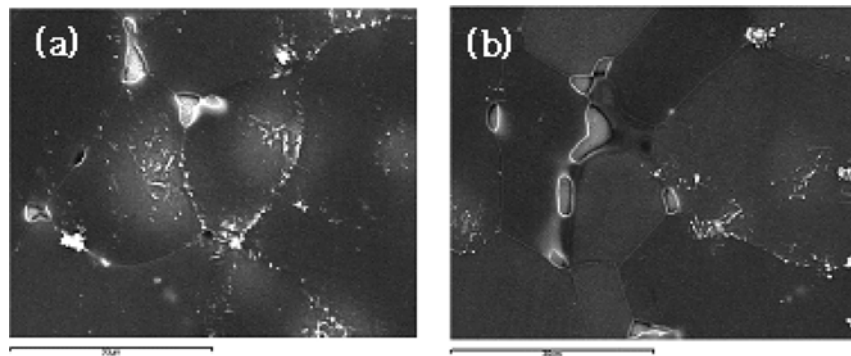


Fig. 7. SEM microstructures of Mg-Nd-Y-Zr-Zn alloy aged at 250°C for (a) 3 hrs and (b) 6 hrs.

조대하게 성장하게 된다. 이와 같은 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7의 결과를 통해 보면 Mg-Nd-Y-Zr-Zn 합금은 시효시간에 따라 점차 증가하는 침상석출물 cluster와 Zr-rich 석출물 그리고 입계에 석출하는 Nd-rich 상의 미세석출물 인해 고온강도증가효과를 보이고 있고 이는 Mg 합금내에 Zr-rich 클러스터가 넓게 분산되므로써 creep 강도가 증가하게 된다는 Ben-Hamu<sup>14)</sup>의 연구결과와 일치한다. 3시간의 피크시효시간이후 시효시간이 경과함에 따라 과시효가 진행되면서 침상석출물 cluster가 합체되면서 조대석출물이 형성되고 또한 입계에 미세 석출되던 Nd-rich 상이 조대해짐에 따라 고온강도가 감소하는 경향을 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 마그네슘합금에 대해 내열성을 향상시키기 위해높이기 위해 Nd, Y, Zr, Zn 등의 합금원소를 첨가하여 내열성을 확보할 수 있는 마그네슘 합금을 제조하였고 이에 대해 적절한 시효처리 조건의 설정을 위해 경도, 상온 및 고온인장등의 결과를 얻었다.

1. Mg-Nd-Y-Zr-Zn 계 주조합금의 최대 경도를 나타내는 시효조건은 250°C-3시간이었으며 이때의 최대 경도값은 89.7 Hv 로 나타났다.

2. Mg-Nd-Y-Zr-Zn 계 주조합금의 150°C 고온 인장시험

결과 최대 항복강도 및 인장강도를 나타내는 시효조건은 250°C에서 3시간이었으며 인장강도는 237 MPa, 항복강도는 145 MPa의 값을 보이고 13.6%의 높은 연신율을 나타내었고 고온용 마그네슘 합금인 WE43의 240 MPa과 유사한 값을 나타내었다.

3. Mg-Nd-Y-Zr-Zn 계 주조합금의 다양한 시효조건에 따른 강도변화 및 내부조직관찰 결과 시효에 따라 증가하는 Zr-rich 구형석출물과 Nd-rich 석출물 및  $Mg_3Y_2Zn_3$  침상 석출물에 의해 강도가 증가함을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. E. Ghali, Proc. First Nagaoka International Workshop on Magnesium Platform Science and Technology, Ed. by Y Kogima, T. Aizawa and S. Kamado, Nagaoka, p. 261(2000).
2. T. J. Ruden and D. L. Albright, Adv. Mater. Proc., **6**, 28 (1994).
3. A. Finkel, M. Regev, E. Aghion, M. Bamberger, A. Rosen, D. Eliezer(Eds), First Israeli Conference on Magnesium Science and Technology, Magnesium Research Institute, Beer-sheva, Israel, p.121 (1997).
4. S. Celotto, Acta Mater., **48**, 1775 (2000).
5. I. J. Polmear, Light Alloys, 2nd ed., Edward Arnold, p.170 (1989).
6. P. J. Meschter and J. E. O'Neal, Met. Trans., **15A**, 237 (1984).
7. T.K. Aune and H. Westengen, SAE Technical paper No.930418.
8. F. sato and Y. Asakawa, J. of Light Metals, **44** (2), 104 (1994).
9. M. Ahmed, Ph.D. Thesis, Manchester Univ. (1993).
10. A. Joshi, R.D. Adamson, and R.E. Lewis, Magnesium alloys and their applications, DGM Conf, 495 (1992).
11. S. M.Zhu, J.F.Nie, Scripta Mater., **50**, 51 (2004).
12. A. Wu, C. Xia, Material and Design (2006).
13. J. F. Nie and B. C. Muddle, Scripta Mater., **40** (10), 1089 (1999).
14. G. B. Hamu, D. Eliezer, K. S. Shin, S. Cohen, J. alloys. Comp., **431**, 269 (2007).
15. Q. Li, Q. Wang, Y. Wang, X. Zeng, W. Ding, J.alloys. Comp., **427**, 115 (2007).