

## Mg-Zn-(Zr) 합금의 미세조직과 결정립의 안정성

전 중 환<sup>†</sup>

한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구본부

### Microstructures and Grain Stabilities of Mg-Zn-(Zr) Alloys

Joong-Hwan Jun<sup>†</sup>

Production Technology R&D Division, Korea Institute of Industrial Technology

7-47 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

**Abstract** Microstructures and grain growth behaviors at elevated temperatures have been investigated for extruded Mg-2%Zn and Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys, in order to clarify the role of Zr in grain stability of Mg-Zn alloy. The grain size of Zr-free alloy increased continuously with an increase in annealing temperature, when isochronally annealed for 60 min from 573 to 723K, while the grains of the Zr-containing alloy were relatively stable up to 723 K. The activation energies for grain growth ( $E_g$ ) between 573 and 723 K were calculated as 77.8 and 118.6 kJ/mole for the Mg-2%Zn and Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys, respectively, which indicates that grains in the Zr-added alloy possess higher thermal stabilities at elevated temperatures. TEM observations on the annealed Mg-2%Zn and Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys revealed that enhanced grain stability resulting from Zr addition into Mg-Zn alloy would be ascribed to the restriction of grain growth by stable Zn-Zr nano-precipitates distributed in the microstructure.

(Received September 3, 2010; Accepted October 21, 2010)

**Key words** : Mg-Zn alloy, Zr, grain growth, thermal stability

### 1. 서 론

알루미늄(Al) 또는 Al 합금에서 지르코늄(Zr)의 첨가는 상온 강도, 내열 특성 및 초소성(Superplasticity) 등을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있는데[1-3], 이는 조직 내에 생성된  $Al_3Zr$  나노 석출물이 결정립을 미세화하고 고온에서 결정립계를 고착, 성장을 효과적으로 억제함으로써 결정립의 열적 안정성(Thermal stability)을 높이기 때문이다[4-6]. Zr은 Al과 마찬가지로 마그네슘(Mg) 및 Mg 합금에서도 유용한 결정립 미세화 원소이다[7-8]. Zr에 의한 결정립 미세화 기구는 Al과 달리 주조 중 용탕에 고용된 Zr 입자가 Mg 초정의 핵생성처로 작용하거나, 고용되지 않은 Zr 입자의 경우 포정 반응(Peritectic reaction)에 의해 초정을 미세화하는 것으로 보고되어 있다[7, 8]. Zr은 Al과 안정한 화합물을 형성하여 용탕에서 제거됨으로써 결정립 미세화 효과가 사라지는 Mg-Al계를 제외한 Mg-Zn, Mg-RE 등의 합

금계에서는 조직을 미세화시킴과 동시에 결정립 크기의 균일도를 향상시키기 때문에 강도 및 연성의 향상을 위해 거의 필수적으로 첨가되고 있다[9-11]. 지금까지 Zr이 첨가된 다양한 Mg 합금에 대한 많은 연구에도 불구하고 Al 합금에서와 같이 고온에서 결정립 안정성에 미치는 영향에 대해서는 거의 보고되어 있지 않다. 저자는 이전 연구를 통해 순 Mg에 Zr을 첨가할 경우 조직 내에 분포된 미세한 Zr 입자들이 결정립의 성장을 방해하여 결정립 성장의 활성화 에너지를 증가시켜 결과적으로 열적 안정성을 향상시킴을 보고한 바 있다[12].

본 연구는 후속적인 것으로, 대표적 소성가공용 합금계인 Mg-Zn 합금에서 결정립의 고온 성장 거동에 미치는 Zr 첨가의 영향을 조사하고자 하였다. 이 연구를 수행하기 위해 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 압출재를 제조하여 573K~723 K의 온도 구간에서 60분 동안 어닐링하면서 결정립 크기의 변화를 조사, 비교하였다. 이 결과로부터 Mg-2%Zn 및

<sup>†</sup>E-mail : jhjun@kitech.re.kr

Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금에서 결정립 성장의 활성화 에너지를 계산하였으며, 그 차이를 Zr 첨가에 따른 미세조직 변화와 연관지어 분석하였다.

## 2. 실험방법

Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금은 99.9%Mg, 99.98%Zn, Mg-15%Zr 모합금을 목적 조성으로 평량한 후 전기저항로를 이용하여 대기 중(SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub>) 보호성 분위기하에서 용해한 다음 금형에 주조하였다. 주조된 잉곳트는 직경 150 mm, 길이 250 mm의 원통 형태를 가지며, 이를 573 K로 가열한 후 10 mm/s의 속도에서 9.8:1로 압출하여 10 mm 두께의 판재를 제조하였으며, 이로부터 미세조직 분석에 필요한 시편들을 가공하여 마련하였다. 제조된 합금의 실제 조성은 ICP를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 결정립의 성장 거동을 파악하기 위해 시료를 573 K에서 723 K의 온도 범위에서 60분 동안 열처리한 후 공냉하였으며, 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화는 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(TEM)으로 분석

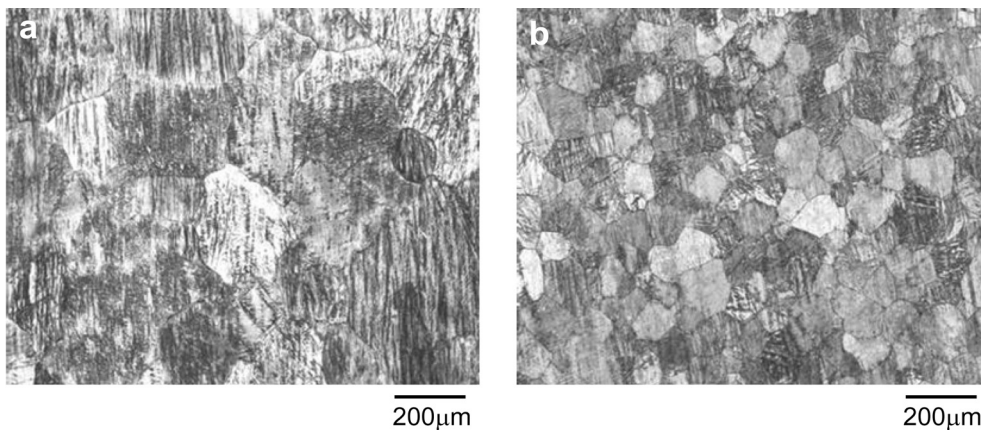
하였다. 평균 결정립 크기는 광학현미경 조직 사진을 Linear Intercept법으로 분석하여 정량화하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조상태의 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금에 대한 광학현미경 미세조직이다. Mg-2%Zn 합금은 평균 약 400  $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 조대한 조직이 관찰되는 반면, Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금은 첨가된 Zr의 미세화 효과에 의해 평균 결정립 크기가 100  $\mu\text{m}$ 로서 더욱 미세하고 균일한 조직을 나타내고 있다. Fig. 2는 2가지 합금에 대한 압출재의 미세조직을 나타내고 있다. Zr이 첨가된 합금의 조직이 압출 후 훨씬 미세한 것을 확인할 수 있는데, 이것은 주조 상태에서 초기 조직이 더 미세하고, 또한 압출하는 도중 동적재결정(Dynamic recrystallization) 후 결정립의 성장이 Zr 첨가에 의해 억제되는 등 2가지 요인이 복합적으로 작용하였기 때문으로 생각된다. Fig. 3은 각각 673, 723 K에서 60분 동안 어닐링한 Mg-2%Zn 합금과 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금의 광학현미경 미세조직을 서로 비교하여 나타낸 것이다. 동일한 열처리 조건에서 미세조직을 비교해 보면 Zr을 첨가하지 않은 합금이 훨씬 조대한 것을 쉽게 알 수 있어, 이전에 보고한 순 Mg에서와 마찬가지로 Mg-Zn 합금에서도 결정립의 열적 안정성이 Zr 첨가에 의해 향상됨을 확인할 수 있다.

**Table 1.** Chemical compositions of experimental alloys.

Alloy	Chemical composition (wt.%)		
	Zn	Zr	Mg
Mg-2%Zn	1.84	-	bal.
Mg-2%Zn-0.3%Zr	1.83	0.29	bal.



**Fig. 1.** Optical microstructures of (a) Mg-2%Zn and (b) Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys in as-cast state, respectively.

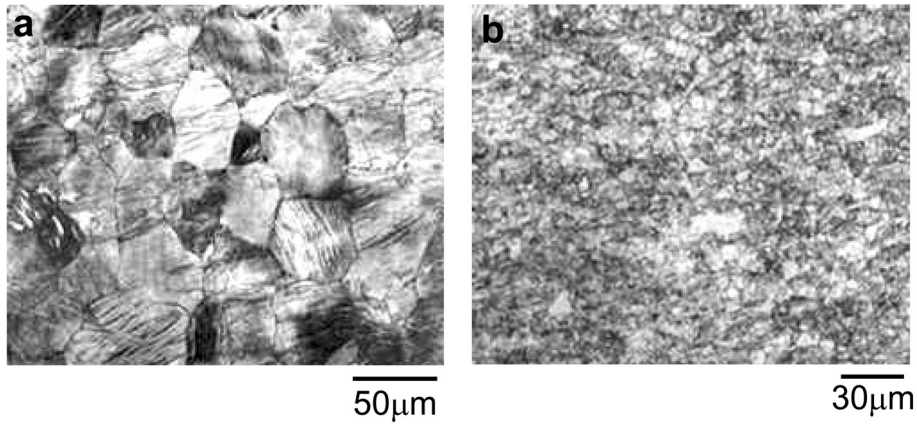


Fig. 2. Optical microstructures of (a) Mg-2%Zn and (b) Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys in as-extruded state, respectively.

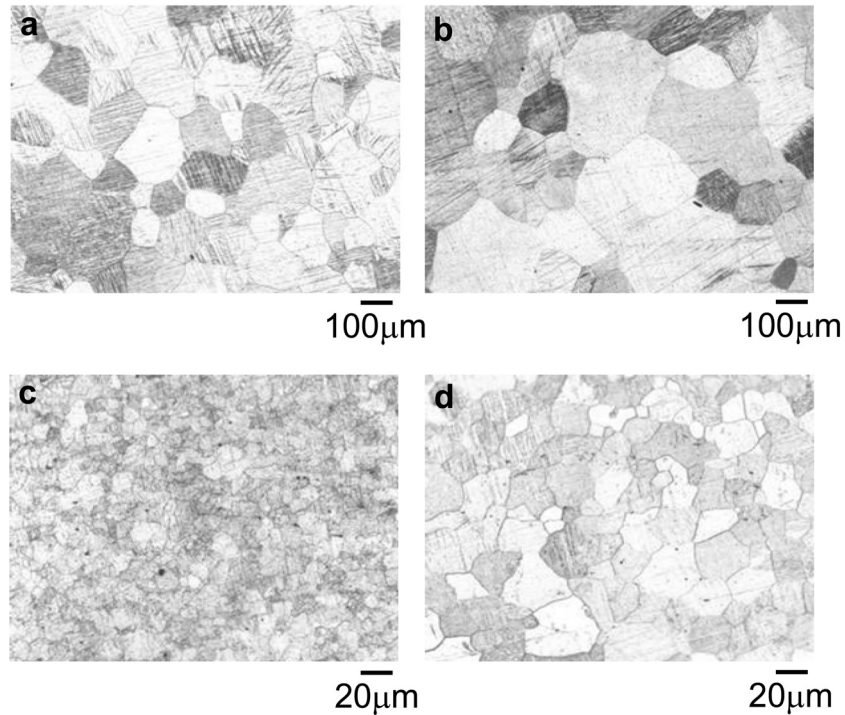


Fig. 3. Optical microstructures of Mg-2%Zn (a, b) and Mg-2%Zn-0.3%Zr (c, d) alloys annealed at 673 and 723 K, respectively. (a) and (c) : annealed at 673K, (b) and (d) : annealed at 723 K.

Fig. 4는 573K~723 K의 온도 구간에서 50 K 간격으로 60분 동안 어닐링한 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금 압출재에서 온도에 따른 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 Mg-2%Zn 합금의 경우 어닐링 온도가 상승함에 따라 결정립의 성장

속도가 점차 증가하여 압출상태에서 39 μm인 결정립 크기가 723 K에서 어닐링한 후 225 μm에 달하는 반면, Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금의 경우 723 K까지 35 μm 이하에서 결정립이 서서히 증가하면서 상대적으로 미세한 조직을 유지함을 확인할 수 있다.

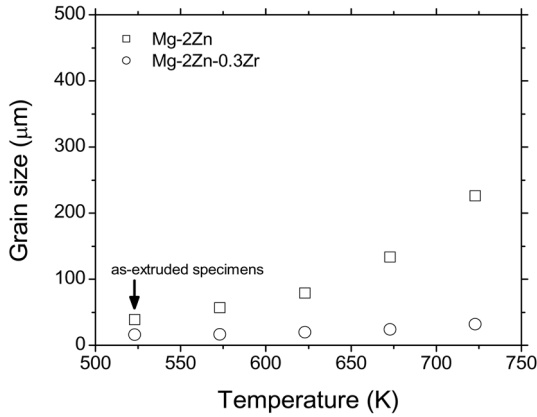


Fig. 4. Change in grain size with annealing temperature in Mg-2%Zn and Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys.

Mg-Zn 합금에서 Zr이 결정립의 열적 안정성에 미치는 영향을 분석하기 위해 Fig. 4의 결정립 크기 데이터를 이용하여 상기 2가지 합금에 대해 결정립 성장의 활성화 에너지를 계산하였다. 등시간 (Isochronal) 열처리의 경우 결정립 성장 Kinetics는 다음과 같이 쓸 수 있다[13].

$$(D^n - D_0^n) = kt \quad (1)$$

여기서,  $D$ 와  $D_0$ 는 각각 온도  $T$ 에서  $t$ 시간 동안 열처리한 후의 평균 결정립 크기와 열처리 전 초기 평균 결정립 크기,  $k$ 는 열처리 온도  $T$ 에 의존하는 결정립 성장 속도(Grain growth rate) 상수이고,  $n$ 은 결정립 성장 지수(Grain growth exponent)이다. 결정립 성장이 포물선 형태의 양상을 보일 경우  $n$ 값은 2로 정할 수 있다[13]. 식 (1)에서 결정립 성장 속도 상수인  $k$ 는 Arrhenius 형태로 온도에 의존하여 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_g/RT) \quad (2)$$

여기서,  $k_0$ 는 pre-exponential term,  $R$ 은 가스상수,  $E_g$ 는 결정립 성장의 활성화 에너지(Activation energy)이고  $T$ 는 절대온도이다. 식 (2)를 (1)과 합하면 다음과 같은 식이 만들어 질 수 있다.

$$(D^2 - D_0^2) = kt = k_0 t \cdot \exp(-E_g/RT) \quad (3)$$

이를 상용로그 형태로 바꾸면 식 (4)와 같이 표현이 가능하다.

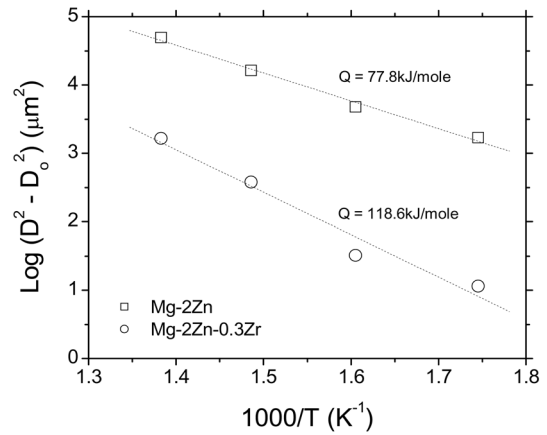


Fig. 5. Plots of  $\log(D^2 - D_0^2)$  against  $1000/T$  for Mg-2%Zn and Mg-2%Zn-0.3%Zr alloys.

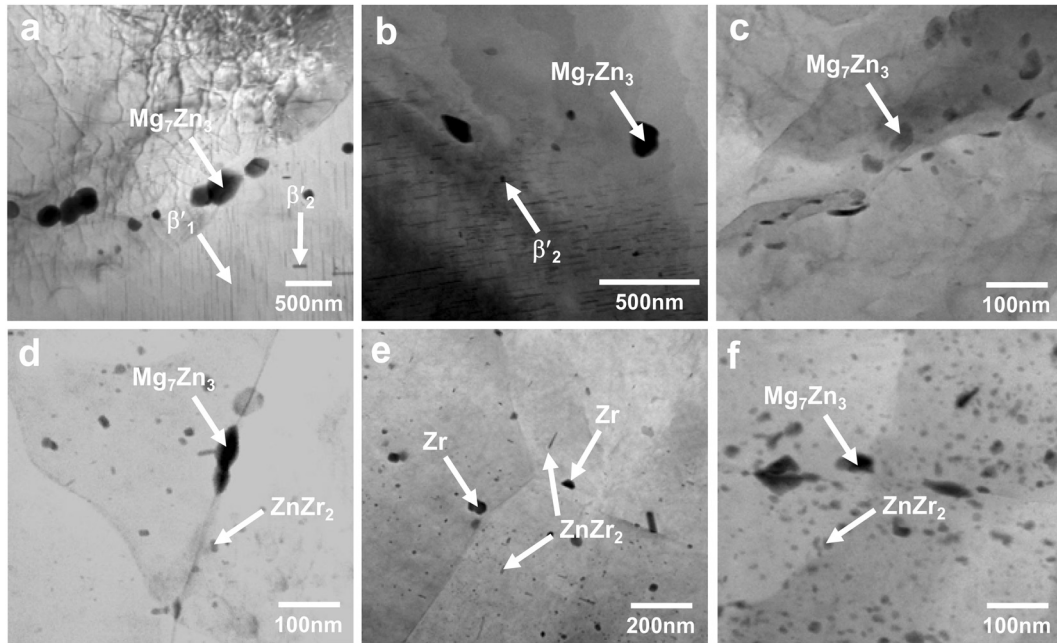
$$\log(D^2 - D_0^2) = \log(k_0 t) - (E_g/2.3R) (1/T) \quad (4)$$

식 (4)에 의하면  $\log(D^2 - D_0^2)$ 값을  $(1/T)$ 의 함수로 플롯하면 기울기가  $(-E_g/2.3R)$ 에 해당하므로 이로부터  $E_g$ 를 구할 수 있다. Fig. 5는 Mg-2%Zn 합금과 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금에 대하여  $\log(D^2 - D_0^2)$  값을  $(1000/T)$ 의 함수로 플롯한 것이다. 이 그림으로부터 얻은 Mg-2%Zn 합금과 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금의 기울기는 각각  $-4.07$ ,  $-6.20$ 으로 다음과 같이  $E_g$ 를 구할 수 있다.

$$E_g(\text{Mg-2\%Zn}) = 4.07 \times 8.314 \times 2.3 \times 1000 = 77.8 \text{ kJ/mole}$$

$$E_g(\text{Mg-2\%Zn-0.3\%Zr}) = 6.20 \times 8.314 \times 2.3 \times 1000 = 118.6 \text{ kJ/mole}$$

이로부터, Mg-2%Zn 합금에 Zr을 소량 첨가함에 의해 결정립 성장의 활성화 에너지가 30 kJ/mole 이상 증가한 것을 확인할 수 있으며, 이는 Zr 첨가에 의해 결정립의 열적 안정성이 향상되었음을 의미한다. 그 원인을 알아보기 위해 압출 상태 및 다양한 온도에서 1시간 동안 어닐링한 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금의 미세조직을 TEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Mg-2%Zn 압출재에서는 (Fig. 6(a)), 결정립계를 따라서 50~300 nm의 다양한 크기를 갖는 상들이 존재하는데, 크기나 형태로 보아 이것은 압출 과정에서 석출된 것이 아니라 주조 중 초정 결정립계에 정출된



**Fig. 6.** TEM images of Mg-2%Zn (a, b, c) and Mg-2%Zn-0.3%Zr (d, e, f) alloys, respectively, (a) and (d) : as-extruded state, (b) and (e) : annealed at 573K, (c) and (f) : annealed at 623 K.

Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>상이 압출 중 분쇄되어 조직 내에 분산된 것으로 생각된다[14]. Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>상은 면심사방정(Body-centered orthorhombic) 구조를 가지며, 613 K에서 공정 반응(Eutectic reaction,  $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_7\text{Zn}_3$ )에 의해 생성되는 것으로 보고되어 있다[14]. 압출 상태의 Mg-2%Zn 조직을 자세히 살펴보면 결정립 내에 가느다란 봉형태(Rod-shaped)의 미세한 상과 그에 직각을 이루는 판형태(Plate-shaped)의 상을 관찰할 수 있다. 이 상은 각각 Mg-Zn 합금에서 생성될 수 있는 여러 석출상 중에서 열역학적으로 안정한  $\beta$ 상(MgZn 또는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>) 이전에 중간 단계에서 생성되는 육방정(Hexagonal) 구조의  $\beta'_1$ (MgZn<sub>2</sub>) 및  $\beta'_2$ (MgZn<sub>2</sub>)인 것으로 생각된다[15, 16].  $\beta'_1$ 상은 장축이 모상인  $\alpha$ 상의  $[0001]_\alpha$  방향과 평행하며,  $\beta'_2$ 상은 이와 수직으로  $(0001)_\alpha$ 면에 생성된다[15, 16]. 573 K에서 어닐링한 조직을 살펴보면(Fig. 6-(b)),  $\beta'_1$ 상이 사라지는 대신 판상 또는 래스(Lath) 형태의  $\beta'_2$ 상이 Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>상과 함께 관찰되고 있다[15]. 623 K에서 1시간 동안 어닐링한 경우(Fig. 6-(c)), 미세한  $\beta'_1$  및  $\beta'_2$ 상이 모두 사라지고 결정립계를 따라 불규칙한 형태를 갖는 상들만이 관찰되고 있다. 623 K의

열처리 온도에서  $\beta'_1$  및  $\beta'_2$ 상이 조직 내에서 보이지 않는 것은  $\beta'_1$  및  $\beta'_2$ 상의 분해 온도가 623 K 이하 이어서 어닐링 중 고용되기 때문이며[17], 결정립계를 따라서 존재하는 상들은 상대적으로 조대하여 어닐링 중 다 재고용되지 않은 상태의 Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>인 것으로 판단된다. Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금은 압출 상태에서 Mg-2%Zn 합금과 다른 미세조직을 보이고 있다(Fig. 6-(d)). 결정립계에 Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>상이 일부 존재하지만 결정립 내부에서는 Mg-Zn 합금에서 관찰되는  $\beta'_1$ ,  $\beta'_2$ 상 대신 타원 및 큐빅(Cubic) 형태의 상들이 소량 관찰되고 있으며, Pelcova 등[18]의 연구 결과를 감안하면 이것은 ZnZr<sub>2</sub>상으로 판단된다. 573 K에서 1시간 동안 어닐링한 Mg-Zn-Zr 합금의 미세조직에서는(Fig. 6-(e)), 침상 및 타원형태를 갖는 ZnZr<sub>2</sub> 화합물의 존재가 명확히 드러나며 그 밀도도 압출 상태에 비해 약간 증가한 것이 관찰된다. 또한, 조직 내에 50 nm 이하의 불규칙한 형태를 갖는 입자들도 발견되는데 이것은 고용되지 않은 Zr 입자들이다[7]. 623 K에서 1시간 어닐링한 조직에서는(Fig. 6-(f)), 더욱 높은 밀도의 ZnZr<sub>2</sub> 석출물이 관찰되고 있으며, 573 K에서와는 다르게 침상의 형

태를 갖는  $ZnZr_2$ 상은 거의 보이지 않고 대부분 타원형태를 갖는 상들만이 존재한다. 조직 내에 일부 조대한  $Mg_7Zn_3$ 상도 또한 소량 관찰되고 있다. Fig. 6의 TEM 조직사진으로부터, Zr 첨가에 의해 Mg-Zn 합금 결정립의 열적 안정성이 향상되는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Mg-Zn 합금의 경우 고온에서 어닐링 시 강도 향상 및 결정립계의 이동을 억제에 기여하는  $\beta'_1$  및  $\beta'_2$ 상이 분해되면서 결정립이 불안정해지는 반면, Zr이 첨가되면 Mg-Zn 석출물 대신 더욱 열적 안정성이 우수한  $ZnZr_2$  석출물이 조직 내에 형성되고 고온에서 어닐링 중 그 밀도가 더욱 증가하면서 결정립의 이동을 효과적으로 억제하여 Mg-Zn 합금에 비해 결정립의 열적 안정성을 크게 향상시키는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Mg-Zn 합금에서 결정립의 열적 안정성에 미치는 Zr 첨가의 영향을 조사하기 위해 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 소성가공재에서 어닐링에 따른 결정립 성장 거동을 비교·분석하였다. 주조 및 압출 상태에서는 Zr 첨가에 의해 Mg-Zn 합금의 결정립 크기가 감소함과 동시에 조직의 균일도가 향상되었다. 573 K에서 723 K의 온도 구간에서 1시간 동안 어닐링한 후 결정립 성장 거동을 조사한 결과, Mg-2%Zn 합금은 573 K에서부터 결정립 크기가 급격히 증가한 반면, Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금은 723 K까지 결정립의 급격한 성장 없이 상대적으로 안정하였다. 573~723 K 온도구간에서 결정립 성장의 활성화 에너지는 Mg-2%Zn 및 Mg-2%Zn-0.3%Zr 합금이 각각 77.8, 118.6 kJ/mole로 계산되었다. Zr 첨가로 인한 결정립 성장의 활성화 에너지 증가는 결정립의 안정성이 향상되었음을 의미하며, 그 원인은 Mg-Zn-Zr 합금에서는 Mg-Zn 합금에서 관찰되는  $\beta'_1$  ( $MgZn_2$ ),  $\beta'_2$  ( $MgZn_2$ ) 및  $\beta$ 상 ( $MgZn$  또는  $Mg_2Zn_3$ )

과 같은 Mg-Zn 석출상 대신 열적 안정성이 보다 우수한  $ZnZr_2$  석출상이 생성되어 고온에서 결정립의 성장을 효과적으로 억제하기 때문으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita and T.G. Langdon : *Acta Mater.*, **50** (2002) 553.
2. R. Z. Valiev, D. A. Salimonenko, N. K. Tsenev, P. B. Berbon, and T. G. Langdon : *Scripta Mater.*, **37** (1997) 1945.
3. K. E. Knipling, D. C. Dunand and D. N. Seidman : *Acta Mater.*, **56** (2008) 114.
4. J. L. Ning and D. M. Jiang : *Mater. Sci. Eng. A*, **452-453** (2007) 552.
5. P. Sepehrband, R. Mahmudi and F. Khomamizadeh : *Scripta Mater.*, **52** (2005) 253.
6. Z. Jia, G. Hu, B. Forbord and J. K. Solberg : *Mater. Sci. Eng. A*, **483-484** (2008) 195.
7. M. Qian and A. Das : *Scripta Mater.*, **54** (2006) 881.
8. Y. C. Lee, A. K. Dahle and D. H. StJohn : *Metall. Mater. Trans. A*, **31** (2000) 2895.
9. M. Shahzad and L. Wagner : *Scripta Mater.*, **60** (2009) 536.
10. W. N. Tang, R. S. Chen and E. H. Han : *J. Alloy. Comp.*, **477** (2009) 636.
11. M. Sun, G. Wu, W. Wang and W. Ding : *Mater. Sci. Eng. A*, **523** (2009) 145.
12. J. H. Jun, Submitted to *J. Korean Society for Heat Treatment*.
13. H. K. Kim and W. J. Kim : *Mater. Sci. Eng. A*, **385** (2004) 300.
14. X. Gao and J. F. Nie : *Scripta Mater.*, **57** (2007) 655.
15. J. S. Chun and J. G. Byrne : *J. Mater. Sci.*, **4** (1969) 861.
16. C. J. Bettles, M. A. Gibson and K. Venkatesan : *Scripta Mater.*, **51** (2004) 193.
17. H. Okamoto : "Phase diagrams for binary alloys", ASM International, Materials Park, OH, p. 558.
18. J. Pelcova, B. Smola and I. Stulikova : *Mater. Sci. Eng. A*, **462** (2007) 334.