

《論 文》 “이 논문은 1992년도 교육부지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

Mg-Al계 합금의 기계적 성질에 미치는 Al의 영향

맹완영*·백정하**·오인상**·남태운**

*원자력 연구소

**한양대학교 금속재료 공학과

The effects of aluminium contents on the mechanical
properties of magnesium-aluminium alloy

W. Y. Maeng*, J. H. Bac**, I. S. Oh**, T. W. Nam**

*Korea Atomic Energy Research Institute

*Hanyang University

ABSTRACT

In the molten state, magnesium alloys vigorously react with oxygen in the air, is protected from oxidation and burning by the addition of SF₆ to CO₂ atmosphere over the melt. The mechanical properties and metallographic examination have made of Mg-Al alloys containing 3, 6, 9% in the solution treated state and precipitated state, comparing mechanical properties obtained during unidirectional solidification with mechanical properties obtained during conventional casting. For a given solution treatment, a higher aluminum contents produce more or less fine grains in conventional casting. For a given artificial aging treatment, a higher aluminum contents produces much precipitates at the grain boundary as well as within the grain in unidirectional solidification. As a result of this experiment, for a given heat treatment, the higher is aluminum contents the higher is the ultimate tensile strength, yield strength, hardness while the lower the elongation. Also the mechanical properties of unidirectional solidification is larger than that of conventional casting.

1. 서 론

최근 부각되고 있는 에너지 절약, 환경보호, 자동차 산업의 경우 CAFE 규제에 대한 대응차원에서 경량소재에 대한 필요성이 커짐에 따라 실용 금속중 가장 낮은 밀도 및 높은 비강도, 진동 흡수성능이 우수한 마

그네슘합금이 자동차, 항공기, 방위산업, 전기기기등 각방면에 널리 이용되고 있다. 그러나 마그네슘합금은 실온에서 낮은연성, 고온용해시 용탕의 극심한 산화와 알루미늄에 비하여 많은 수소개스를 흡수하기 때문에 마그네슘 합금 개발이 지연되고 있는 실정이다.^{1) 2)} 이러한 단점을 극복하기 위해서 최근 마그네슘 주조 기

슬래깅에 박차를 가하고 있는 실정이며 그중에서도 Mg-Al합금은 주로 주물재로 사용하고 있으며 용탕을 850-900°C까지의 온도 범위에서 10-15분간 유지한후 주조온도까지 급냉시키는 이른바 과열처리에 의한 결정립 미세화로 기계적 성질을 향상시켰다.⁴⁻⁷⁾ 과열처리방법외에 C_6Cl_6 , CaC_2 , $CaCN_2$ 등의 탄소점중제를 적당한 방법으로 용탕에 0.1-0.5% 정도 첨가시켜 10-30분이내에 주조하여 결정입도를 현저히 미세화시키는 탄소점중처리 방법이 있다.^{4,7)} 본 연구에서는 주조성이 양호하고 기계적성질이 우수한 Mg-Al합금계를 선정하여 알루미늄의 양을 3, 6, 9%로 변화시켜서 주조하였고 주조조직을 미세화시키기 위해 일반주조재는 T₁ 열처리를, 일방향응고재는 T₁ 열처리를 행하여 그 조직의 특성과 인장 강도, 항복 강도, 경도, 연신율 등의 기계적성질을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2. 1. 용해 및 일방향 응고 실험장치

마그네슘은 용해시에 공기와의 반응으로 극심하게 산화되므로 용탕의 산화 방지를 위해서 SF_6 와 CO_2 개스를 1:100으로 혼합시켜 용탕의 산화방지를 피하였으며 노의 온도는 760°C로 유지하고 교반을 행하면서 동시에 탈가스처리를 행하였고 용탕을 10분동안 진정시킨뒤 슬래그를 제거하고 유황을 용탕표면에 도포하면서 금형에 주조하였다. 합금 원소로서 사용된 시편은 Mg 99.8%, Al 99.9%, Zn 99.9%, Al -5%Mn 모합금을 이용하여 제조하였으며 여기서 얻은 시편의 화학 조성은 I.C.P 분석을 행하여 표1에 나타냈다.

Table 1. Chemical composition of the specimen (%)

	Al	Zn	Mn	Ca	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
Al 3%	3.1	0.6	0.2	0.04	0.1	0.008	0.05	0.001	bal
Al 6%	5.2	0.5	0.2	0.05	0.3	0.005	0.03	0.004	bal
Al 9%	8.3	0.8	0.3	0.02	0.2	0.007	0.03	0.002	bal

한편 본 실험에서 사용한 일방향응고장치는 로체구동형의 수직 Bridgeman 방식으로 water spray법으로 제작하였다. 또한 SF_6 와 CO_2 개스의 보호분위기하에서 용해시키기 위해서 가열로 안에 직경 60mm의 석영관을 이용하여 용탕과 공기와의 접촉을 방지하면서 용해

하였다. 가열로 및 water chamber의 이동을 위하여 DC motor를 사용하여 이동속도를 변화시켰다. 일방향 응고는 water chamber내에 있는 파이프의 노즐을 통해서 물을 분사시켜 도가니 저면부터 냉각하여 일방향 응고시켰으며 냉각 곡선을 구하기 위해서 길이가 170 mm, 직경이 11mm인 도가니에 저면에서 부터 6cm, 8cm에 각각 열전대를 삽입한 다음 이것을 chart recorder에 연결하여 응고중의 온도 변화를 위치별로 기록한 결과로부터 용탕의 냉각 속도, 온도 구배(G), 고액계면 이동속도(R)를 구한것을 표2에 나타냈다.

Table 2. Solidification conditions

	Al 3%	Al 6%	Al 9%
liquidus Tem.	635	612	599
solidus Tem.	604	520	428
응고 온도 범위	31	92	171
G(°C/cm)	55	54	56
R(cm/sec)	0.03	0.03	0.03
cooling rate	2.05	2.13	2.21

2. 2 열처리

Mg-Al계는 437°C에서 Al 32%에 공정 반응이 있으며 이때의 금속간화합물로서 β상은 $Mg_{17}Al_{12}$ 이고 알루미늄에 대한 마그네슘의 고용한도는 437°C에서 12.7%이지만 100°C에서는 2%로 감소하게 된다. 일반주조재는 410°C에서 20hr동안 SO_2 보호분위기하에서 용체화처리한 후 공냉을 실시하였으며 저융점의 eutectic melting을 방지하기 위해서 낮은 온도범위로 용체화 처리온도까지 2hr동안 서서히 상승시켰다. 반면 일방향 응고재는 410°C에서 20hr동안 용체화 처리한후 80°C 물에 수냉을 실시하였고 oil bath에서 175°C, 18hr동안 인공 시효처리를 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 구조조직

그림 1은 일반주조재 시편의 단면 조직을 조성별로 관찰한 현미경 사진이다. 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 알루미늄의 양이 적은 3%에서도 β상이 나타나는데 이것은 응고하는 동안에 잔류액상이 공정조성을 가지게 됨으로써 공정화합물(α+β)로 정출된 것이다.⁸⁾

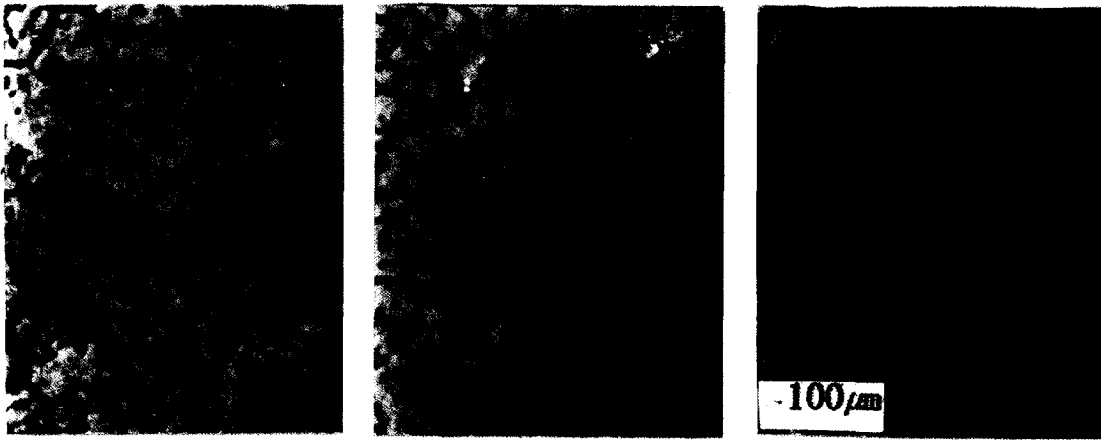


Fig. 1. Microstructures of Mg-Al alloy in conventional casting
(a : 3% Al, b : 6% Al, c : 9% Al)

또한 알루미늄의 양이 증가할 수록 공정화합물이 많이 존재하는 것을 관찰할 수 있으며 또한 초정 α 가 nondendritic structure의 경향을 관찰할 수 있다. 한편 그림 2는 일반항응고재의 단면 조직사진으로 이 조직사진을 관찰해보면 알루미늄양이 적은 시편에서는 공정화합물이 점 상태로 존재하는 반면에 알루미늄양이 많을수록 가늘고 긴형태의 공정화합물이 관찰되고 있다. 한편 그림 4의 C는 그림 2의 노들을 500배로 촬영한 사진으로 Mg-Al합금의 평형상태도에 따르면 α 용체중의 Al 및 Zn의 고용도가 온도가 감소함에 따라서 급격히 저하되기 때문에 Al 및 Zn를 과포화하고 있는 α 용체로부터 입계 석출에 따라서 α 와 $Mg_{17}Al_{12}$ 이 층상구조를 하고있는 것을 관찰할 수가 있다.¹⁾ 또한 공정화합물의 양을 일반항응고재와 일반주조재를 비교해보면 일반주조재가 같은 조성일지라 하더라도 공정화합물이 많이 존재하는 것을 관찰할 수가 있다. 즉 이것은 일반항 응고가 용탕냉각 속도가 빨라 과포화 응고하므로서 공정화합물이 적게 정출된 것이라고 생각된다.

3. 2. 용체화 처리조직

그림 4는 일반 주조재의 용체화처리 상태의 조직을 나타낸 것이다. 일반적으로 마그네슘합금은 알루미늄합금과는 달리 용체화처리온도에서 실온까지 급냉시킬 때 용질원자의 석출속도가 느리기 때문에 수냉을 하지 않고 공냉으로도 과포화용체를 얻을 수 있다.¹⁰⁾

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 용체화 처리 상태에서 의 결정립은 등축다각형의 α 결정립으로 이루어져 있으며 알루미늄의 양이 많을수록 입계의 형태는 더욱 불규칙한 형태를 관찰할 수 있는데 이것은 용체화처리 온도에서 실온까지 공냉되는 동안에 입계에서부터 부분적으로 석출이 일어나 알루미늄의 양이 많을수록 과포화도가 크기 때문에 더욱 입계가 불규칙하게 나타난 것으로 생각된다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 공냉한시편과 수냉한시편의 미세구조를 비교 관찰하기 위해서 그림 4에 Al 9%의 일반항응고재(a)와 일반주조재를 T₁ 열처리한 조직(b)을 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 공냉한 시편에서는 냉각속도가 비교적 느리기 때문에 입계에 석출물이 생기게되어 결정입계가 불규칙한 모양을 하고 있는 반면에 수냉한 시편에서는 냉각 속도가 빠르기 때문에 덜 불규칙한 형태를 나타내고 있다. Busk에 의하면 이러한 냉각속도차이로 인해서 『입내석출물/입계석출물』의 비가 수냉한시편에서 더 크기 때문에 기계적성질이 우수하다고 보고하였다.¹³⁾

3. 3. 시효처리조직

그림 5는 일반항응고재의 용체화처리후 시효시킨 단면조직 사진이며 b는 a를 확대한 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시효과정중 석출된 $Mg_{17}Al_{12}$ 상은 알루미늄양이 많을수록 입내 및 입계에 다량으로 석출된조직을 관찰할 수 있으며 이에 의하면 입내 및

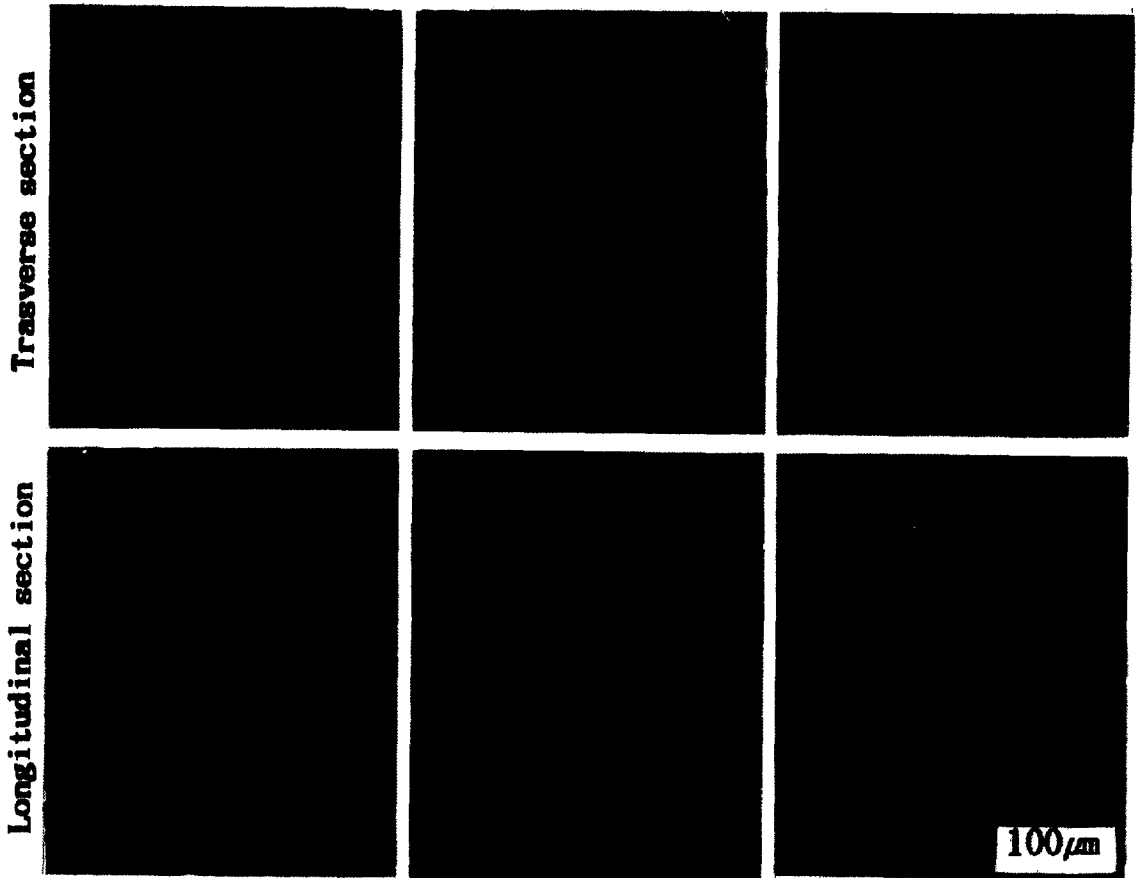


Fig. 2. Microstructures of Mg-Al alloy in unidirectional casting
(a,b : 3% Al, c,d : 6% Al, e,f : 9% Al)

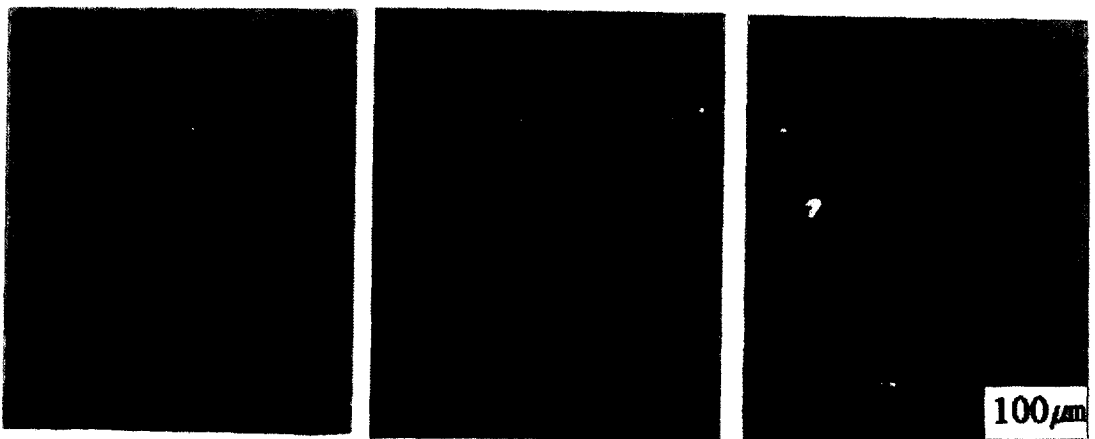


Fig. 3. Microstructures of Mg-Al alloy in conventional casting(T, heat treatment)
(a : 3% Al, b : 6% Al, c : 9% Al)

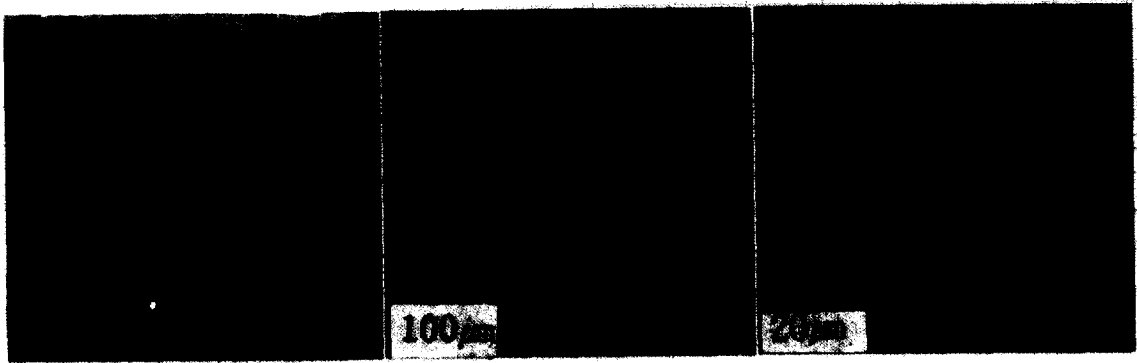


Fig. 4. Microstructures of Mg-Al alloy(9% Al)

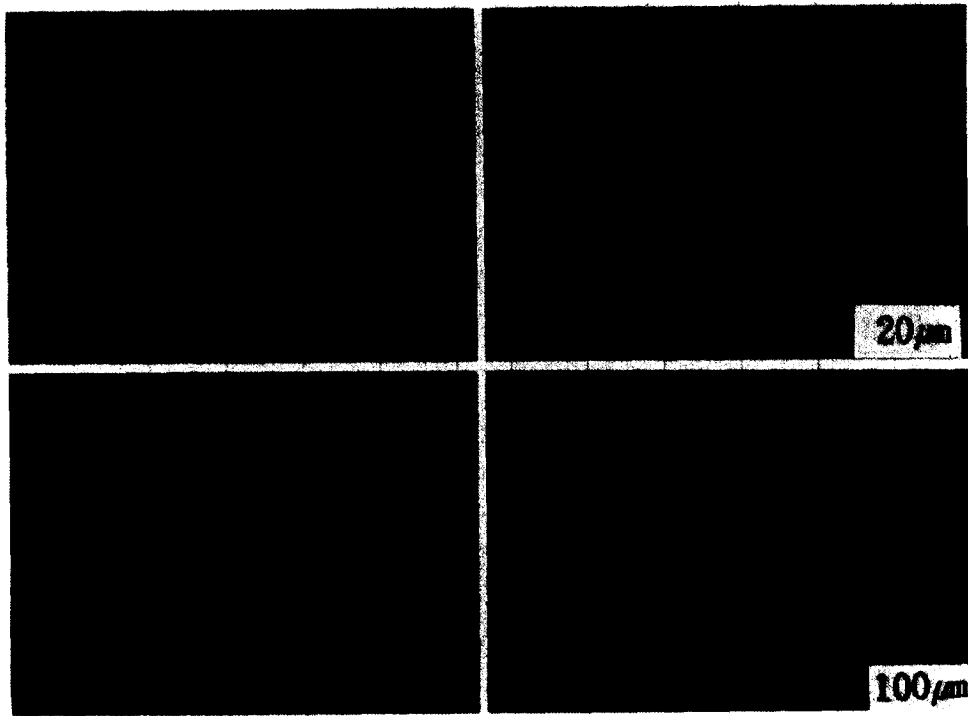


Fig. 5. Microstructures of mMg-Al alloy in unidirectional casting(T_b)
(a,b : 9% Al, c : 6% Al, d : 3%)

입계에 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 석출한 조직이 가장 경도가 높은 상태의 조직이라고 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 한편 알루미늄의 양이 3%인 경우에는 미세구조가 거의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 마그네슘 격자속의 알루미늄의 고용도가 200℃에서 3%이기 때문에 거의 고용되었기 때문이라고 생각된다. 입계에 석출하는 이른바 세포상석출물은 이웃한 결정립으로 이동하면서

석출물이 성장하게 되는데 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물과 마그네슘고용체가 층상구조를 하며 석출하게 되며 입계가 불규칙한 모양을 하고 있는 것은 석출물이 입계의 이동을 방해하여 국부적인 이동을 하기 때문이다. 한편 입내석출물이 입계의 이동을 방해하여 국부적인 이동을 하기 때문이다. 한편 입내석출물은 평형상인 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 마그네슘 고용체의 저면에 판상으로 석출하는데

아직 G.P zone 혹은 $Mg_{17}Al_{12}$ 천이상에 대한 실험적 근거는 확인되지 않고 있으며 전위에 의해 판단되지 않는다.^{15, 18)} 이에 의하면 acetic glycol 용액에 부식시키면 입내에 석출이 일어난 부분은 흑색으로 된다고 보고된 바 있으며 주목할 것은 입내석출물이 많이 존재하고 있다는 것이다. 현재까지 알려진 『입내석출물/입계석출물』의 비를 높일 수 있는 첫째 방법으로는 용체화 처리후 공냉보다는 수냉을 실시하는 것이며¹³⁾ 둘째방법으로는 시효하기 이전에 냉간가공(T_4)을 실시하는 방법으로 시효 경화속도가 빠르게 되고 쌍정형성과 아울러 할주 전위가 쌍정에 집적하게 되어 입내 석출물의 핵생성 site로 제공되고 또한 이 쌍정이 입계 석출물의 노들 성장에 대해 장애물로서 작용한다. 셋째방법으로는 용탕의 냉각 속도를 크게 하는 것으로 입내 석출물이 많은 부분을 살펴보면 용고시에 공정화합물이 존재한 부근과 거의 일치하고 있으므로 이는 용탕냉각속도가 큰 경우 공정화합물이 수지상 사이에 정출하기 때문에 입내에 석출물이 많아지게 되는 것이다.

3. 4. 기계적 성질

상온 인장시험, 항복강도, 연신율, 경도를 일반주조재와 일방향용고재로 구분하여 그림 6, 7에 각각 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 알루미늄양이 많을수록 인장강도, 항복강도, 경도가 증가하고 있는 반면 연신율은 감소하는 경향을 나타내고 있다. T_4 열처리한 일반주조재의 경우 그림 8에 ASTM방법으로 평균결정립의 크기를 나타냈는데 알루미늄양이 많을수록 감소하는 경향을 관찰할 수 있었고 기계적성질이 향상된 원인은 결정립 미세화와 아울러 고용강화도 기인한 것이라고 생각된다. 반면에 T_6 열처리한 일방향용고재의 경우 알루미늄양이 많을수록 기계적성질이 향상된 것은 일정시효온도에서 과포화도가 크기 때문에 다량의 석출물이 입내 및 입계에 석출하여 강도와 경도가 더욱 증가했다고 생각된다.

3. 5. 파단면 관찰

그림 9는 인장시험후 파단면을 주사전자현미경으로 가속전압 10kv로 관찰한 사진이다. 그림 f는 일방향용고재의 Al 9%로서 전형적인 입내 연성 파괴가 주

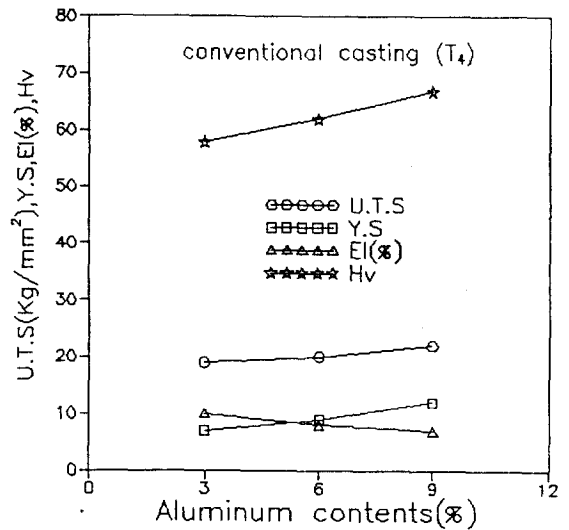


Fig. 6. Mechanical properties of conventionally solidified Mg-Al alloy

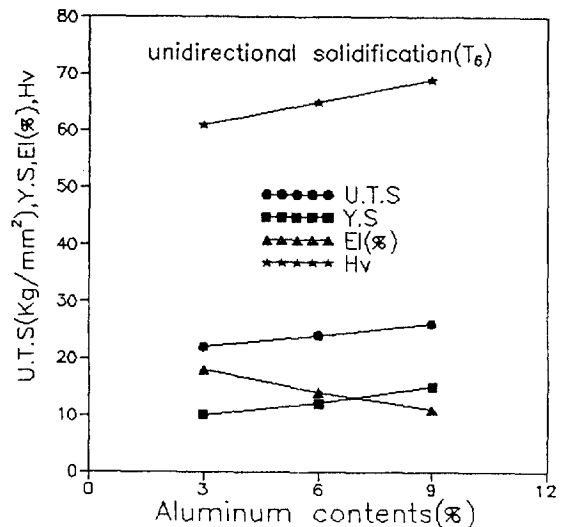


Fig. 7. Mechanical properties of unidirectionally solidified Mg-Al alloy

류를 이루지만 우측상단에는 입내 벽계 파괴의 형태인 river pattern이 관찰되고 있으며 이웃한 결정립과의 방위차이와 basal slip으로 인해 결정입계가 부분적으로 관찰되고 있다. 한편 일반주조재의 Al 9%의 경우는 결정입계에서 균열의 발생 및 전파경로가 된 것으로 사료된다. 알루미늄양이 적은 시편일수록 파단면을 관찰해보면 인장응력방향으로 dimple이 연신되어 있

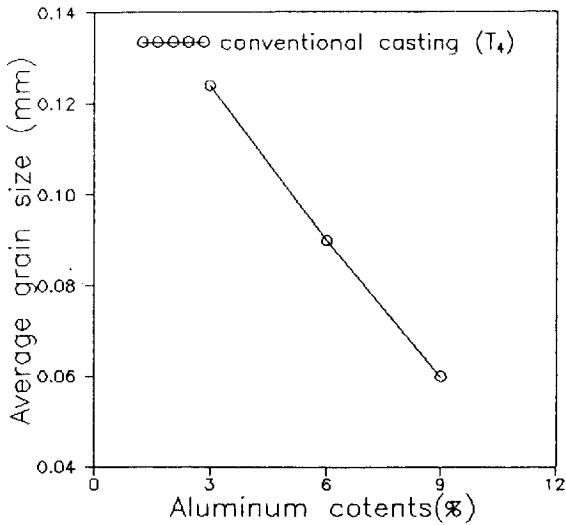


Fig. 8. Average grain size

고 많이 변형된 것을 관찰할 수가 있는데 이는 알루미늄 양이 적은 시편일수록 연신율이 증가한 것과 일치하는 경향을 관찰할 수 있다. 시편의 전체적인 파면의 형태는 dimple 바닥에 보이는 산화물로 인한 공동의 생성 및 성장에 의한 dimple의 복합적인 입내 연성 파괴형태가 관찰되고 있다.

4. 결 론

1. 일반주조조직의 경우가 일방향 용고재의 경우보다 공정화합물이 많이 존재하였다.
2. 공냉한 시편의 경우 수냉한 시편보다 결정입계가 불규칙하게 되었다.
3. 알루미늄량이 증가할수록 시효과정중 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 입내 및 입계에 많이 석출하였다.
4. 알루미늄량이 증가할수록 인장강도 경도는 증가하나 연신율은 감소하였다.

참 고 문 헌

1. C. F. Chang, S. K. Das, D. Raybould : J. Mat. Eng, 9(1987)p146
2. 일본마그네슘위원회 : Magnesium(1990)
3. 김도향, 이호인, 윤의박 : 대한 금속학회 회보, 4 (1991)p331
4. 일본마그네슘위원회 : Magnesium(1987)
5. F. A. Fox, E. Lardner : J. Inst. Met, 71(1945) p1

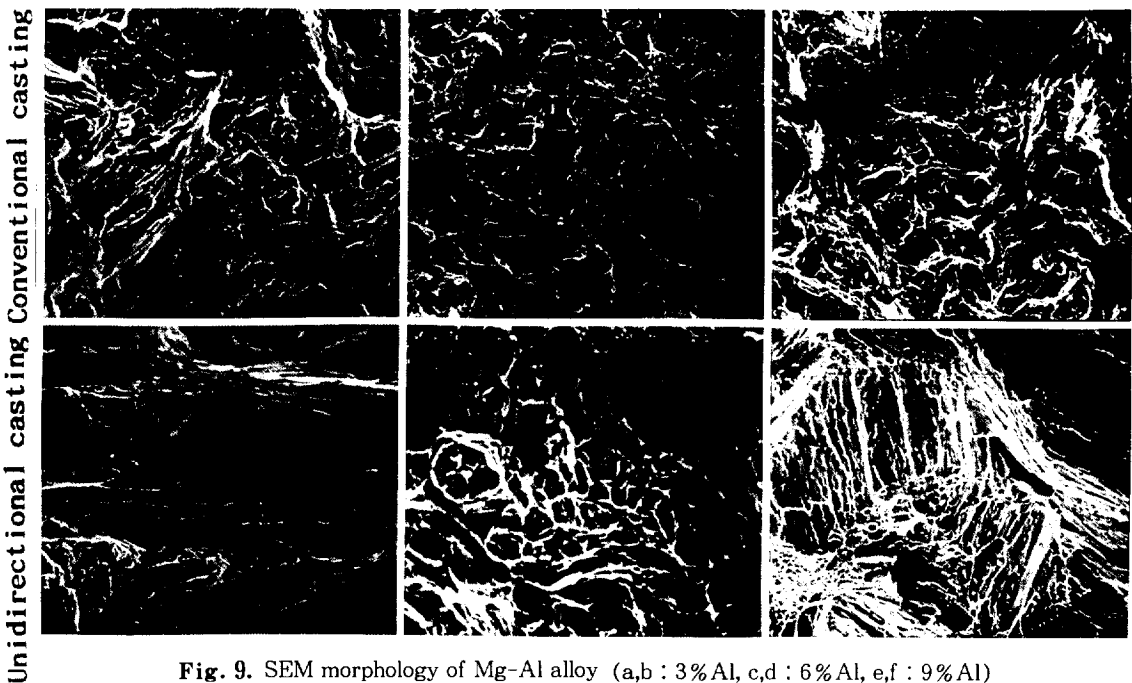


Fig. 9. SEM morphology of Mg-Al alloy (a,b : 3% Al, c,d : 6% Al, e,f : 9% Al)

6. F. A. Fox : J. Inst. Met, 71(1945)p415
7. J. D. Hanawalt : Transaction of the metallurgical society of AIME 221(1961)p540
8. F. A. Fox, E. Lardner : J. Inst. Met, 69(1941) p373
9. 徳富 : 日本 輕金屬, 37(1987)P714
10. A. F. S recommened practice for sand casting aluminum and magnesium alloy : heat treatment of magnesium alloy casting, chap. 10 (1965)p52
11. T. E. Leontis C. E. Nelson : Journal of Met, 189 (1951)p120
12. C. A. Fisher : J. Inst. Metal, 67(1941)p289
13. R. S. Busk, R. E. Anderson : Tras. AIME, 161 (1945)p278
14. 西 : 日本金屬學會誌, 17(1957)p89
15. J. B. Clark : Acta Metallurgica, 16(1968)p141
16. A. F. Crawley, K. S. Milliken : Acta Metallurgica, 22(1974)p557
17. B. Lagowski : Metallurgical Trans, 5(1974) p949
18. B. Lagowski : Trans. Amer. Foundrymen's Soc, 79(1971)p115