

Cu 및 Si첨가에 의한 Mg-Zn합금계의 입자미세화 및 시효경화

황진환 · 남태현 · 안인섭 · 김유영 · 허경철 · 허보영

경상대학교 금속재료공학과

Grain Refining and Age Hardening of Mg-Zn Alloys by Addition of Cu and Si

Jin-Hwan Hwang, Tae-Hyun Nam, In-Shup Ahn,

Yoo-Young Kim, Kyung-Chul Hur, Bo-Young Hur

Dept. of Metallurgical & Materials Engineering, Gyeongsang National University

Gajwa-Dong 900, Chinju, Gyeongnam, 660-701

초 록 Mg-Zn합금계의 입자미세화를 위하여 0.5-6 wt.% 조성범위의 Cu 및 Si를 첨가하였다. 합금 잉곳트는 4×10^{-4} Torr의 진공의 BN을 내벽에 바른 석영관내에서 제조하였다. 제조된 합금을 435°C에서 8시간 용체화처리한 후 결정립크기와 경도를 측정하였다. 측정결과 Mg-6wt.%Zn합금의 입자미세화효과는 Cu가 2wt.%첨가될때, Si은 1.5wt.%가 첨가될 때가 최적의 조건이었다. Mg-6wt.%Zn과 Mg-6wt.%Zn-2wt.%Cu 및 Mg-6wt.%Zn-1.5wt.%Si합금을 시효열처리하여 시효거동을 조사하였다. 입자미세화에 의한 경도증가효과는 Mg-Zn-Cu합금계에서 크게 나타났으며 시효에 의한 경도증가효과는 Mg-Zn-Si합금계에서 크게 나타났다.

Abstract In order to refine the grain size of Mg-Zn alloy 0.5 to 6wt.%Cu or Si elements were added. Alloy ingot was made under vacuum atmosphere of 4×10^{-4} Torr in the quartz tube coated by BN. Grain size and hardness were measured after solution treatment for 8 hours at 435°C. Optimal condition for grain size refining effect was obtained at the minimum composition of 2wt.%Cu or 1.5wt.%Si addition to Mg-6wt.%Zn alloy. Age hardening behavior was experimented at the optimal compositions of the Mg-6wt.%Zn, Mg-6wt.%Zn-2wt.%Cu and Mg-6wt.%Zn-1.5wt.%Si. The hardness increment due to fine grain size was higher at the Mg-Zn-Cu alloy system, but that due to age hardening was higher at the Mg-Zn-Si alloy system.

1. 서 론

Mg기합금은 현재 실용합금중 가장 비강도 및 비강성이 높을 뿐만 아니라 방진성, 절삭성 등이 우수하므로 수송기계의 경량화라는 측면에서 경량고강도 재료의 개발이 요구되는 자동차, 항공기 산업의 추세에 비추어 볼 때 매우 유망한 합금이다^{1,2)}. 이러한 Mg기합금은 고강도 알루미늄합금 개발에³⁾ 밀려 연구가 침체되었다가, 최근 세계적으로 에너지 절약 및 환경공해 규제가 대폭 강화됨에 따라 자동차, 항공기 수송수단의 소재 경량화에 관한 연구가 활발히 진행되기 시작했으며, 특히 최경량합금으로서의 마그네슘합금은 매우 중요한 위치를 차지하게 되었다⁴⁾.

일반적으로 Mg기합금의 제반 물성향상을 위한 연구는 주로 미량의 합금 원소첨가, 열처리 기술, 주조 기술의 개선등에 의해 이루어지고 있다⁵⁾. 이 중에서 마그네슘 제품의 고강도화를 위해서 Mg에 석출강화효과가 있는 Zn을 첨가하여 강도의 향상을 얻었는데 Mg-Zn이원합금은 입자가 조대하고 취약하여 여기에 Zr을 첨가하여 입자미세화를 꾀하였다⁶⁾. Zr을 첨가하는 방법은 Mg-Zn이원합금에 있어서 입자미세화의 대표적인 방법으로서 보통 Mg합금에서 Zr을 0.6-0.7wt% 첨가하면 액상에서 냉각시 Zr이 먼저 석출하여 핵생성제 역할을 하게 되어 입자가 미세화 되며 강도와 연신율이 증가하게 된다. 그런데 이러한 Zr이 첨가된 3원 합금은 미세수축을 일으키고 용

접성이 나빠 사용에 제한이 따르고 또한 Zr 첨가방법은 Mg보다 매우 높은 용점을 갖으므로 이 원소의 첨가방법은 기술적으로 많은 어려움이 따른다^{7, 8)}. 그러므로 최근에는 이러한 Mg기합금의 고강도화를 위해 입자미세화의 한 방법으로 Cu첨가방법이 주목을 받고 있다⁹⁾. 그러나 입자미세화 기구규명을 포함하는 체계적인 연구는 아직 충분히 이루어져있지 않은 실정이다. 한편 Al합금의 입자미세화에 효과가 있는 원소로서 알려진 Si를 첨가한 Mg-Zn-Si 합금¹⁰⁾에 관해서도 연구가 진행되어 기계적성질이 향상됨이 보고되어 있지만 입자미세화에 관한 체계적인 연구는 아직 수행되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 제3원소로 Cu 및 Si을 0.5wt%-6wt%첨가하여 Cu 및 Si농도변화에 따른 입자미세화효과를 계통적으로 조사하고 입자미세화 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

Mg-Zn-(Cu,Si) 삼원계 합금을 제작하기 위하여 먼저 순도 99.8%의 Mg와 순도 99.8%의 Zn을 준비하고 Cu 및 Si는 용해시 반응성을 높이기 위하여 100 μ m크기의 분말을 준비하였다. Zn 및 Mg의 잉곳트는 절단한 후 불순물을 제거하기 위하여 초음파세척기로 세척하여 사용하였다. 용해는 내부에 BN을 도포한 석영관에 조성을 변화시키면서 시료를 장입하고 진공봉입하여 용해하였다. 이때의 진공도는 4×10^{-5} Torr이었다. 얻어진 잉곳트는 일정한 크기로 절단한후 435 $^{\circ}$ C에서 8시간동안 용체화처리를 행한후 수냉하였다.

주조 및 용체화처리한 시편의 Cu 및 Si첨가에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 광학현미경 관찰을 행하였다. 광학현미경 관찰용 시료는 연마후 초음파세척기로 세척하였으며 10% Nital(HNO₃ in ethanol)용액으로 15초 동안 부식하였다.

용체화처리후 온도 및 시간에 따른 시효거동을 알아보기 위하여 경도시험을 행하였다. 시효열처리는 180 $^{\circ}$ C에서 행하였다. 또한 Mg-Zn-(Cu,Si) 합금계에서 생성된 정출물을 분석하기 위하여 SEM(scanning electron microscope)관찰 및 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Cu첨가에 의한 Mg-Zn합금의 입자미세화

Fig. 1은 Mg-6Zn 2원합금의 미세조직에 미치는 Cu첨가의 영향을 조사하기 위하여 각 합금을 435 $^{\circ}$ C에서 용체화처리 한 후 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸다. Fig. 1(a)는 Mg-6Zn 2원합금의 결과이고, Fig. 1(b)-(f)는 Mg-6Zn 합금에 Cu를 1-5% 첨가한 Mg-Zn-Cu 3원합금의 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 Cu가 첨가되지 않은 (a)에서는 입계 및 입내에 제 2상이 관찰되지 않지만 Cu가 첨가된 (b)-(f)에서는 입계에 다수 관찰된다. 또한 그 양은 Cu 농도가 증가함에 따라 증가하여 제 2상에 의해 구분되는 영역의 크기는 감소하는 경향을 나타낸다.

Mg-Zn-Cu 합금의 제 2상에 의해 결정된 영역경계와 결정입계와의 관계를 명확히 나타내기 위하여 그림 1(f)를 확대한 결과를 그림 2에 나타낸다. 그림으로 부터 알 수 있듯이 제 2상 입자는 주로 결정입계에 존재한다.

Fig. 1 및 Fig. 2의 Mg-Zn-Cu 합금에 생성된 제 2상을 SEM 및 EDS를 이용하여 분석하고 얻어진 결과중 대표적인 예를 Fig. 3에 나타낸다. 그림 3(a)는 SEM상을 나타내고, (b), (c) 및 (d)는 각각 Mg, Zn, Cu원소를 분석한 결과이다. Mg은 입계 보다는 주로 입내에 분포하고 있지만 Zn 및 Cu의 농도는 입계 쪽이 더 높음을 알 수 있다. 따라서 Mg-Zn-Cu 합금에 생성된 제 2상은 Mg₂Cu⁽¹¹⁾에 Zn가 일부 고용된 화합물이라고 생각된다.

Fig. 4는 그림 1의 광학현미경 조직사진으로부터 선분석법을 이용하여 직접 결정립크기를 측정한 결과이다. Cu 첨가량이 1wt.%까지는 결정립크기가 급격히 감소하다가 2wt.%이상으로 증가하면 크기변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 입자미세화를 위한 최적의 Cu농도는 2wt.%이다. Cu를 첨가함에 의해 결정립이 미세화되는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 용액으로부터 응고가 시작되면 Mg-Zn의 고용체의 용점이 Mg₂Cu 화합물의 용점보다 높으므로 먼저 Mg-Zn의 고용체가 생성된다. Cu는 Mg에 전혀 고용되지 않으므로 응고가 진행됨에 따라 고상 주위의 Cu농도는 점차 증가하여 Mg₂Cu가 생성되고 그 결

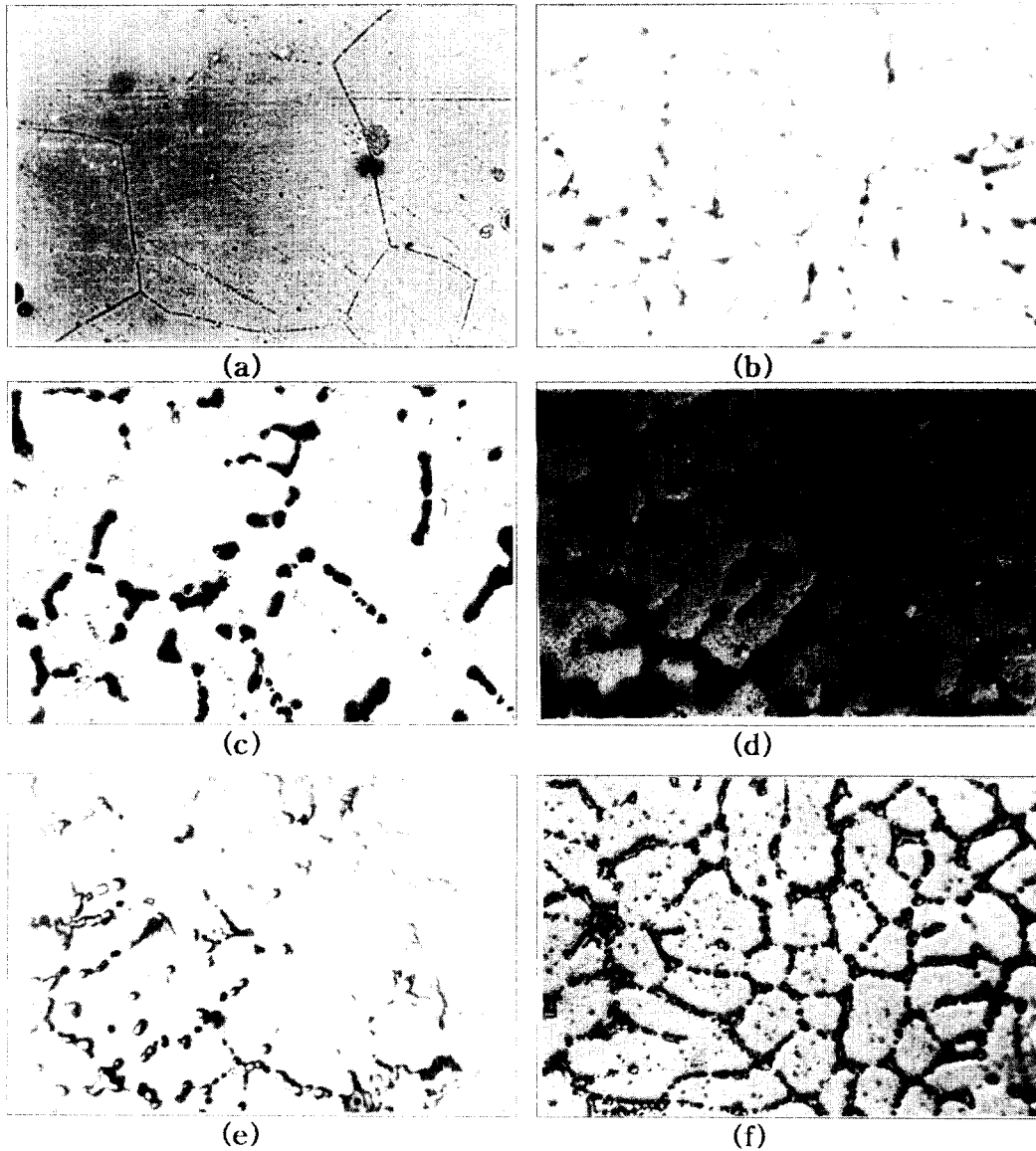


Fig. 1. The microstructures of solution treated Mg-6Zn-xCu alloys for 8 hours 435°C. ($\times 400$)

(a) x=0%Cu (b) x=1%Cu (c) x=2%Cu
(d) x=3%Cu (e) x=4%Cu (f) x=5%Cu

과 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은 cell경계가 형성된다. Mg,Cu화합물은 소량이라 할지라도 Fig. 1 (b)로부터 알 수 있듯이 결정입계에 존재하여 결정립 성장을 억제하므로 결정립이 미세화되는 것으로 생각된다. 한편 결정립미세화 효과가 Cu농도는 2wt.%에서 포화되는 것은 Cu농도가 증가함에 따라 Mg,Cu 화합물의 생성량도 증가하지만 추가적으로 생성되는 화합

물은 Fig. 1(c)-(f)와 같이 결정입계상의 화합물과 화합물의 사이에 존재하므로 결정립미세화 효과가 더 이상 진행되지 못하기 때문이라 생각된다.

Mg-Zn-Cu 합금의 입자미세화에 미치는 Zn농도의 영향을 조사하기 위하여 Cu농도를 그림 4로부터 입자미세화가 포화되는 2wt.%로 고정시키고 Zn의 농도를 1wt.%에서 6wt.%

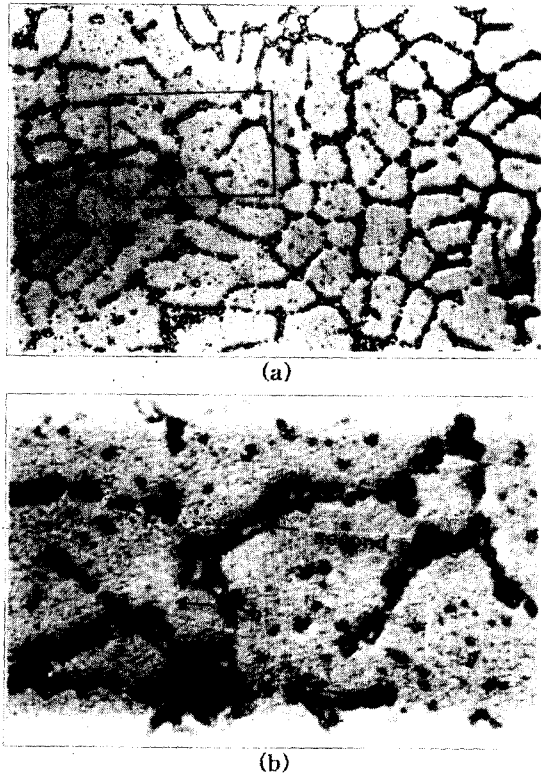


Fig. 2. Enlarged microstructure of Fig. 1(f) to show the second phases on the grain boundaries.
 (a) Fig. 1(f)
 (b) Enlarged microstructure of Fig. 1(f)

까지 변화시킨 Mg-Zn-Cu 합금을 제작한 후 435°C에서 용체화처리하여 결정립의 크기를 측정하였다. Fig. 5는 얻어진 결과를 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 Zn농도가 증가함에 따라 결정립크기는 감소하지만 감소량은 매우 적다. 따라서 Mg-Zn-Cu 합금에서 Zn는 입자미세화에 거의 영향을 미치지 못한다고 결론 지을 수 있다.

Fig. 6은 용체화처리한 Mg-Zn-Cu합금의 경도측정결과를 나타낸다. Mg-Zn 2원합금에 Cu를 1wt%첨가함에 따라 경도는 크게 증가하지만, Cu농도가 그 이상 증가하여도 경도변화는 거의 없다. 이와같은 경도와 Cu농도와의 관계는 그림 4의 결정립크기와 Cu농도와의 관계와 잘 일치한다. 즉 Mg-Zn 2원합금에 1wt.%의 Cu를 첨가하면 결정립이 급격하게 미세화되고 그 결과 경도도 급격히 상승하지만, Cu농도가 그 이상이 되면 Mg₂Cu의 양이

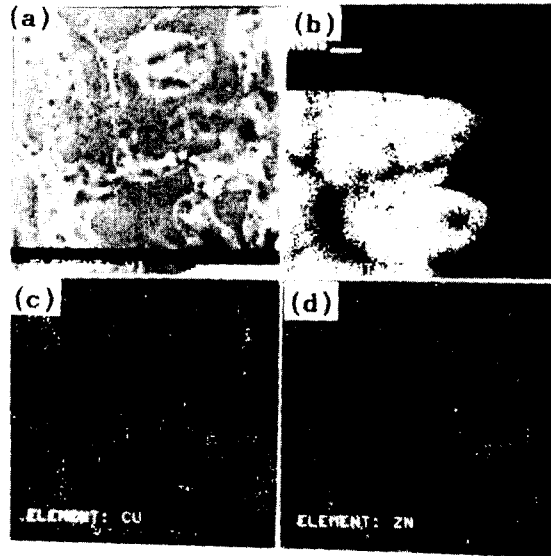


Fig. 3. EDS mapping of Mg-6Zn-5Cu alloys solution treated for 8 hours at 435°C.
 (a) SEM microstructure (b) Mg mapping
 (c) Cu mapping (d) Zn mapping

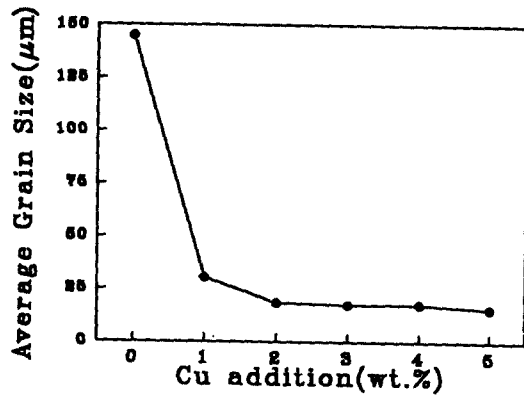


Fig. 4. The effects of Cu addition on the average grain size of Mg-6Zn alloys solution treated for 8 hours at 435°C.

증가하여도 결정립미세화효과가 포화되므로 그 결과 경도값도 포화치에 이른다. 따라서 Mg-Zn합금에 Cu를 첨가하여 경도가 상승하는 것은 결정립미세화에 기인한다.

Si첨가에 의한 Mg-Zn합금의 입자미세화

Fig. 7은 Mg-6Zn 2원합금의 미세조직에 미치는 Si첨가의 영향을 조사하기 위하여 각 합금을 435°C에서 용체화처리 한 후 광학현미

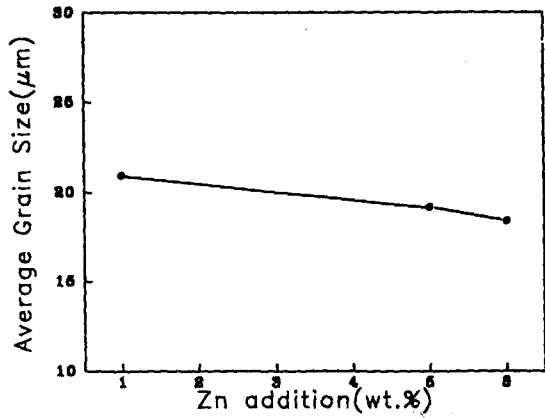


Fig. 5. The effects of Zn additions on the average grain size of Mg-2Cu alloys solution treated for 8 hours at 435 °C.

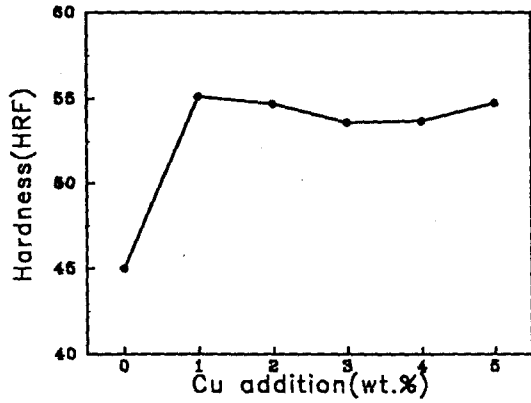
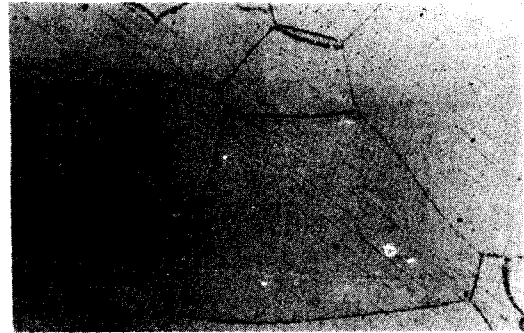
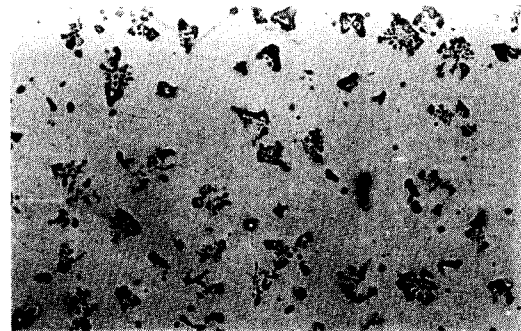


Fig. 6. The relationship between hardness and Cu addition of Mg-6Zn alloys solution treated for 8 hours at 435 °C.

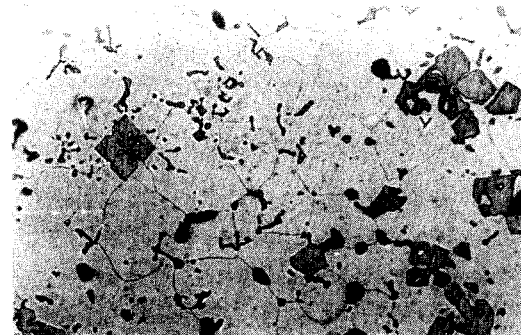
경으로 관찰한 결과의 대표적인 예를 나타낸다. Fig. 7(a), (b) 및 (c)는 각각 Mg-6Zn-0.5Si, Mg-6Zn-1.5Si, Mg-6Zn-6Si 합금의 미세 조직이다. Si량이 0.5wt%인 (a)에서는 제 2상이 관찰되지 않지만 (b) 및 (c)에서는 제 2상이 관찰된다. 한편 Fig. 1의 Mg-Zn-Cu 합금에 나타난 제 2상과 Mg-Zn-Si 합금에 나타난 제 2상을 비교하면 모양과 분포에 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 전자는 계면이 곡선적이고 입계에 분포하고 있지만, 후자는 계면이 직선적이고 입계 및 입내에 고루 분포되어 있다. 또한 Si량이 증가함에 따라 제 2상



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Optical micrographs of solution treated Mg-6Zn-xSi alloys for 8 hours 435 °C. (×400)
(a) x=0.5%Si (b) x=1.5%Si (c) x=6%Si

은 크게 성장함을 알 수 있고 이는 Fig. 1에서 Cu농도가 증가하여도 화합물의 크기는 거의 변화하지 않은 사실과 대조적이다.

Mg-Zn-Si 합금에 생성된 제 2상을 SEM 및 EDS를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타낸다. Fig. 8(a)는 Mg-6Zn-2Si, Fig. 8(b)는 Mg-6Zn-6Si의 결과이다. 그럼으로부터 (b)의 제 2상은 $Mg_2Si^{[2]}$ 화합물임을 알 수 있다. 한편 (a)의 제 2상도 Mg, Si으로 구성된 화합

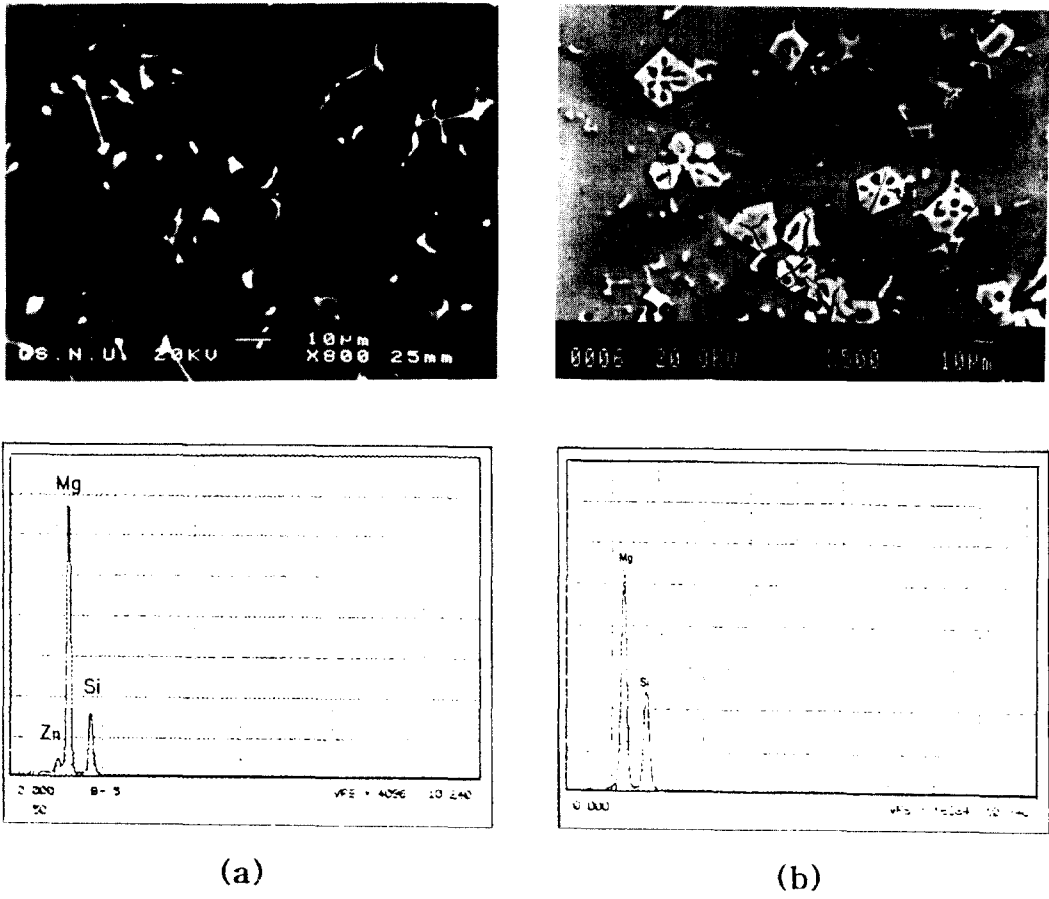


Fig. 8. EDS analysis of second phases of Mg-6Zn-xSi alloys solution treated for 8 hours at 435 °C. (a) x=1.5% Si (b) x=6% Si

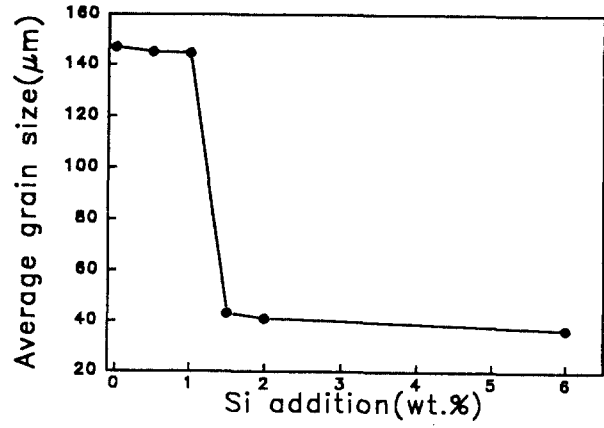


Fig. 9. The effects of Si addition on the average grain size of Mg-6Zn alloys solution treated for 8 hours at 435 °C.

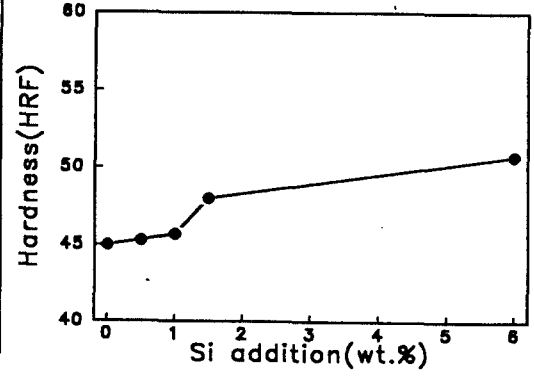


Fig. 10. The relationship between hardness and Si addition of Mg-6Zn alloys solution treated for 8 hours at 435 °C.

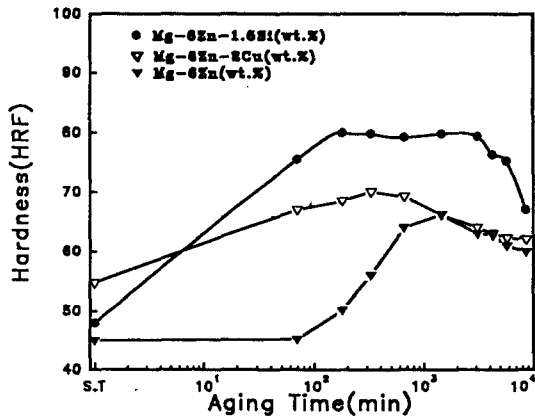


Fig. 11. The relationship between aging time and hardness of Mg-6Zn-1.5Si, Mg-6Zn-2Cu and Mg-6Zn alloys after solution treatment for 8hours at 435°C.

물이지만 Si량이 (b)에 비하여 현저하게 낮음을 알 수 있다. 이는 (b)의 화합물은 초정 생성물임에 반하여 (a)의 화합물은 공정생성물임에 기인한다. 즉 공정반응에 의해 생성되는 경우 Mg₂Si와 Mg(Zn)고용체의 혼합조직이 생성되므로 EDS분석시 두 상이 동시에 전자선에 노출되어 평균조성이 측정되고 그 결과 Si농도가 감소된다.

Fig. 9는 광학현미경 조직사진으로부터 선 분석법을 이용하여 직접 결정립크기를 측정된 결과이다. Si농도가 1wt.%까지는 결정립크기는 거의 변화가 없지만 1.5wt.%가 되면 급격히 감소하고, 그 이상 Si농도가 증가하여도 결정립크기는 거의 변화하지 않는다. 따라서 입자미세화를 위한 최적의 Si농도는 1.5wt.% 이라고 결론 지을 수 있다. Si를 첨가함으로써 입자가 미세화되는 이유는 공정반응에 의하여 입계에 정출되는 Mg₂Si가 입계의 이동을 방해하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 용체화처리한 Mg-Zn-Si합금의 경도측정결과를 나타낸다. Mg-Zn 2원합금에 Si를 1wt.%까지 첨가하여도 경도는 거의 변화하지 않지만 1.5wt.%가 되면 증가하고 Si농도가 그 이상이 되면 증가율이 감소한다. 이와같은 경도와 Si농도와의 관계는 Fig. 9의 결정립크기와 Si농도와의 관계와 잘 일치한다.

Mg-Zn, Mg-Zn-Cu, Mg-Zn-Si 합금의 시효경화

Mg-Zn, Mg-Zn-Cu, Mg-Zn-Si 합금의 시효경화거동을 비교조사하기 위하여 용체화처리 후 입자미세화에 대하여 최적조성으로 판명된 Mg-6Zn-2Cu, Mg-6Zn-1.5Si 합금을 180°C에서 시효 열처리를 하였다. Fig. 11은 이들 합금의 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸다. 합금조성에 관계없이 전형적인 시효경화거동을 보여준다. 시효전의 초기경도는 입자미세화효과로서 Cu를 첨가한 경우가 Si를 첨가한 경우보다 높음을 알 수 있다. 그러나 시효에 의한 최대경도치는 Si를 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 더 높게 나타났다. 이와같이 Si를 첨가한 합금이 초기경도치는 Cu를 첨가한 합금보다 낮음에도 불구하고 시효에 의한 최대경도치는 오히려 더 높은 것은 Si를 첨가한 합금에 생성되는 화합물에는 Zn가 포함되지 않았지만, Cu를 첨가한 합금의 화합물에는 Zn가 포함되어 있다는 사실에 기인한다. 즉 Mg-Zn계 합금의 시효경화는 Mg과 Zn의 석출물 생성에 기인하므로 Zn의 양이 감소하면 석출물의 양이 감소하여 최대경도가 저하한다. Cu를 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn의 일부가 고용되므로 기지내의 Zn의 농도가 감소하고 그 결과 시효경화량도 감소한다. 이는 Mg-Zn 2원합금의 최대시효경화량이 HRF21임에 반하여 Mg-Zn-Cu합금의 최대시효경화량은 HRF15로 더 적다는 사실에 의해 증명된다. 한편 Si를 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn가 거의 고용되지 않으므로 기지내의 Zn의 농도감소는 발생하지 않고 그 결과 최대시효경화량의 감소도 발생하지 않는다. 즉 Mg-Zn 2원합금의 최대시효경화량보다 약간 많은 HRF32 이다.

4. 결 론

Mg-Zn 2원합금에 1wt.%의 Cu를 첨가하면 결정립이 급격하게 미세화되고 경도의 급격한 상승을 가져오며, Cu농도가 증가하여도 결정립크기의 감소가 발생하지 않았다.

Mg-Zn 2원합금에 Si이 1.5wt.%가 되면 결정립이 급격히 감소하고 그 이상 Si농도가 증가하여도 결정립크기는 거의 변하지 않았다.

Mg-Zn계 합금의 시효경화는, Cu를 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn의 일부가 고용되어 기지내의 Zn의 농도가 감소함으로써 인하여 시

효경화량이 감소하였으며, Si을 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn가 거의 고용되지 않으므로 최대시효경화량의 감소도 발생하지 않았다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비지원(93-03-00-11)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김경현, 이정무, 機械와 材料,, 4(3), pp. 78-79, (1992, 秋)
2. 김도향, 한요섭, 이호인, 대한금속학회지, 29(12), (1991).
3. I. J. Polmear, RWK Honeycombe and P. Hancock, Light alloy (Metallurgy and Materials Science), pp. 182, (1980).
4. I. J. Polmear, RWK Honeycombe and P. Hancock, Light alloy (Metallurgy and Materials Science), pp. 186, (1980)
5. W. Unsworth and J. K. King, Magnesium Technology, pp. 25, (1986)
6. Robert S. Busk, Magnesium Pproducts Design, pp. 149-172, (1986)
7. 일본주물협회, 주물편람, pp. 1422-1411, (1979)
8. 김도향, 이호인, 윤의박, 대한금속학회회보, pp. 340, (1991).
9. E. Ivanov, B. Bokhonov, I. Konstanchuk, Journal of Materials Science, pp. 1409-1411, (1991).
10. Toshiyuki Sato, Junichi Kaneko and Makoto Sugamata, 輕金屬, vol.42, No.12, pp. 720 (1992).
11. A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, Binary alloy phase diagrams, 2th ed., vol. 2, pp. 1433-1434, (1988)
12. J. A. Juarez-Islas, Materials Science and Engineering, A134, pp. 1193-1196, (1991)