

〈 論 文 〉

## 용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) 합금의 용체화처리조건 규명

강민철 · 윤일성 · 김인배  
부산대학교 금속공학과

Determination of Solid Solution Treatment Condition of  
Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) Alloys Fabricated by Squeeze Casting Method

Min-Cheol Kang, Il-Sung Yoon and In-Bae Kim  
Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

### ABSTRACT

This study has been investigated the influence of solid solution treatment on the microstructure of Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) alloys fabricated by squeeze casting process. The products having clean surface and fine microstructure are fabricated by adopting the liquid metal forging method. The microstructures of as-fabricated state show  $\beta$ (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) precipitates between the dendrite boundaries. It is found that the hardness of the alloys is increased with increasing amount of zinc due to the solid solution hardening effect of zinc. In the changes of microstructure upon solid solution treatment time at 405°C,  $\beta$  phases are dissolved in  $\alpha$  matrix up to 1hr and the microstructure are coarsened rapidly after 2hrs. The microhardness are decreased rapidly until 1hr of solution treatment time and then stabilized. From the above results, it is concluded that the optimum solid solution treatment condition for Mg-6Al-xZn alloys is at 405°C for 1hr. The solution treatment time is greatly reduced comparing to conventional casting(at 385~418°C for 10~14hrs) due to the formation of the super-saturated solid solution by liquid metal forging.

### 1. 서 론

화석연료를 사용하는 현 산업구조가 대기오염의 주범으로 등장함에 따라 대체에너지를 사용하려는 움직임과 함께 수송기계의 경량화를 통한 배기가스 저감에 관심이 모아지고 있다. 따라서 Al, Ti 합금 등 경량소재의 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 비중이 1.8g/cm<sup>3</sup> 내외의 마그네슘계 경량합금이 주목을 받고 있다<sup>1-3)</sup>.

마그네슘 합금은 HCP구조에 따른 가공성의 불량, 용해시 높은 산화력, 해수와 대기 중에서 내식성이 불량하여 그 사용이 제한적이었기 때문에 Al 합금에 비해 연구가 많이 되지 못했다. 이 문제점들은 마그네슘 합금의 내부식성에 치명적인 영향을 미치는 Fe, Ni, Cu 등의 불순물의 함량을 극도로 낮춘 고순도 합금개발로 부식성의 향상에 획기적인 진전이 있었으며 용해상의 문제점들은 flux를 사용하지 않고 SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> 혼합 가스를 사용하여 고온 산화성을 막고 제조공법의

다양화에 의하여 이들 문제점들을 극복함으로써 자동차, 전자부품 등으로 사용량이 급증하고 있다<sup>4~7)</sup>.

Mg-Al-Zn 합금계(이하 AZ 합금)는 마그네슘 합금에서 대부분을 차지하는 주요 실용합금으로 AZ 91, 92, 82, 63, 31 등이 있는데 특히 AZ 91이 다이캐스팅용으로 널리 사용되고 있다. AZ 합금에서 Al의 첨가는  $Mg_{17}Al_{12}(\beta)$ 상을 형성하는 석출강화원으로 첨가되며 Zn은 고용강화 원소로, 미량의 Mn은 Fe와 안정한 화합물을 형성하여 내식성 증대에 기여한다<sup>8)</sup>.

Al과 Zn의 양은 기계적 성질뿐만 아니라 주조성에도 큰 영향을 미치는데 Al의 양이 많을수록 유동성이 우수해 치밀하고 정밀한 제품을 만들 수 있으나 Zn의 양이 2~8wt%일 때는 액상선과 고상선의 범위가 넓어 열간 균열 현상을 유발한다<sup>9)</sup>. Al의 양이 많을수록 보다 많은  $\beta$ 상을 석출하여 강도는 증가하나  $\beta$ 상의 용융점이 473℃에 불과하여 쉽게 연화되고 조대화되어 고온성질이 불량하여 100℃ 이하에서만 사용가능한 것이 단점으로 지적할 수 있다.

최근의 연구 내용들을 살펴보면, 기존의 마그네슘 합금이 고온 특성이 불량한데 희토류원소나 Si, Zr 등을 합금원소로 첨가시켜 150℃~350℃에서 사용 가능한 고온용 마그네슘합금개발<sup>10,11)</sup>과 주조조직 및 주조결합 등을 극복하여 기계적 성질을 향상시키기 위해 Ca, Sr 등을 첨가하거나 사형 및 금형주조 등 기존의 주조방법 외에 저압 및 고압 금형주조, 용탕단조법, 반응용주조법, 급랭용고방법 등의 프로세스 개발<sup>12,13)</sup>이 주류를 이루고 있다.

주조 공정에서 기계적 성질을 좌우하는 요소에는 ① 합금의 성분과 조성, ② 입도와 입도크기분포, ③ 주형벽의 두께, ④ 불균질 개재물, ⑤ 수축공, 가스공 등의 주조결합들이 있다.

이 중 스퀴즈 캐스팅 방법은 주형 내에 급탕된 금속이 완전히 녹아 있거나 반응용 상태에 있을 때 프레스에 의한 높은 기계적 가압(50~200MPa)을 유지하는 공정으로 용탕단조법, 액상단조법, 반응용단조법이라고 불리우며 급탕, 가압, 응고, 사출의 과정을 거친다. 이 공정은 러시아에서 50여년 전에 개발되어

서방에서는 보편화된 공정으로서 이 공정이 가지는 장점으로는 ① 높은 가압이 작용하기 때문에 기포와 수축공 등 주조결합을 제거할 수 있고, ② 조직의 균질화와 미세화, 양호한 주물표면, ③ 조직의 균질화와 고밀도화를 얻을 수 있기 때문에 기존의 주조방법보다 상온 및 고온에서의 기계적 성질이 뛰어날 뿐만 아니라 피로강도, 크리프 강도가 양호한 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

압출, 단조 등 가공품 또는 열처리하여 사용되고 있는 Mg-6Al계 합금의 사형주조재의 열처리에 대한 연구는 많이 진행되어 각 규격에 규정되어 있지만 용탕단조법에 의해 제조된 제품의 열처리 조건은 규명되어 있지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 AZ 91합금보다 연성이 우수한 Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) 합금을 용탕단조 방법에 의해 제조하여 T6 열처리의 전단계인 용체화 처리에 따른 미세조직, 경도변화 등을 조사하여 최적 용체화 처리 조건을 규명하고 고강도, 고인성 AZ 합금개발의 기초자료를 마련하고자 했다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금의 용해 및 주조는 연강제도 가니를 사용하여 고순도 AZ 91D 모합금과 순수 Al과 Zn를 첨가시켜 아르곤 분위기에서 780℃까지 가열 후 30분간 유지하여 200℃로 예열된 금형에 용탕을 주입하여 75MPa의 압력으로 가압하였다. 본 연구에 사용된 합금의 조성은 Al의 양을 고정시키고 Zn의 양을 0~2wt%로 변화시켰는데 Table 1에 조성을 나타내었다.

용체화처리 온도는 405℃로 고정하였으며 열처리 시간을 0.5~12시간으로 변화시켜 주조상태에서의 공정량을 영상분석기로 조사하고 용체화시간에 따른 광학현미경조직, 경도, X선 회절을 조사하였다. 수직상 경계에서의 용질농도의 변화는 SEM의 부속장치인 EDS를 사용하여 Al 및 Zn 농도변화를 관찰함으로써 적절한 용체화처리 시간을 결정하고자 하였다.

**Table 1.** The chemical compositions of Mg-6Al-xZn alloys.

	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
Mg-6Al(AM 60)	6.11	0.09	0.25	0.021	0.003	0.001	0.002	bal
Mg-6Al-1Zn(AZ 61)	6.01	1.05	0.19	0.025	0.002	ND	0.001	bal
Mg-6Al-2Zn(AZ 62)	5.97	1.96	0.22	0.018	0.002	0.001	0.001	bal

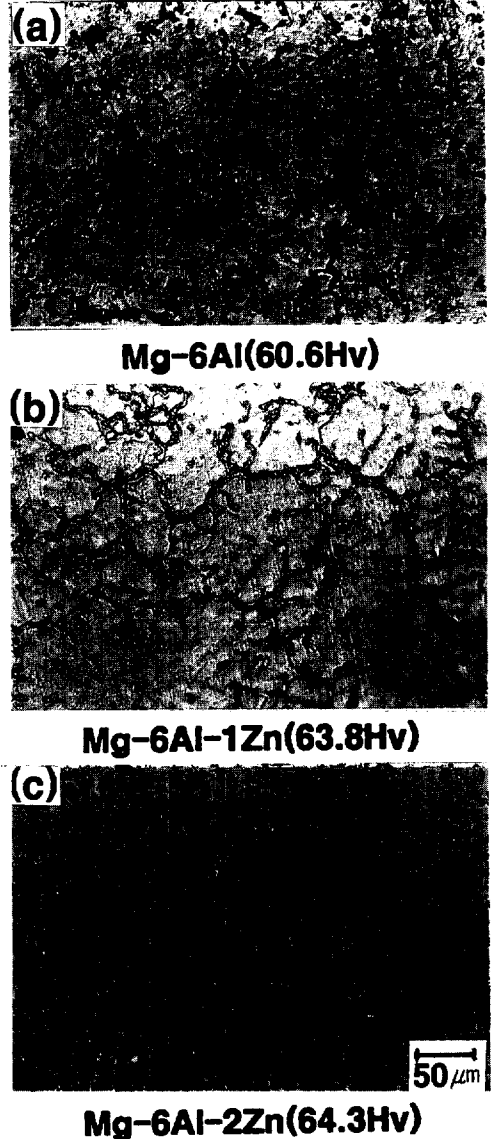
### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Mg-6Al에 Zn의 양을 변화시켜 용탕단조법에 의해 제조된 시편의 주조조직을 나타낸 사진으로서 전형적인 수지상 조직을 나타내고 있으며  $\alpha$ (Mg 고용체) 기지에 고용된 Zn 량의 증가에 따라 경도값이 증가하였다. 응고과정에서 형성된  $\beta$ ( $Mg_{17}Al_{12}$ )상은 주로 수지상 경계를 따라 분포하였으며  $\beta$ 상 분율을 영상분석기로 분석한 결과 7% 내외의 값을 나타내었는데 이 값은 상태도상의  $\beta$ 상 평형분율 11%보다 낮은 값으로서, 이러한 결과는 용탕단조방법이 적용됨으로써 급랭에 의하여 사형주조의 경우보다 4%의  $\beta$ 상이 더 고용됨으로써 과포화 고용된 상태가 되었음을 의미한다. 수지상의 대략적인 크기는 20~40 $\mu m$  정도로 사형주조방법으로 제조된 150 $\mu m$ 에 비해 미세한 조직을 나타내고 있다. 이는 액상 또는 고·액 상태에서 가압할 경우 고려될 수 있는 현상으로서 Clapeyron 식<sup>15)</sup>으로 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = -\frac{\Delta H}{T_m \Delta V}$$

위의 식에서  $\Delta V$ 는 체적변화율,  $\Delta H$ 은 응고잠열로서 액상에서 고상으로 상변태시 체적은 감소, 잠열은 증가하므로 가압에 따라 용점  $T_m$ 은 증가되어 과냉이 촉진된다. 아울러 용융금속에 압력을 가하면 원자간 평균거리는 짧아져 열전도율이 증가하고 따라서 냉각이 촉진되는 것으로 해석할 수 있으며 응고온도 상승으로 과냉현상을 촉진하고 그 결과 응고속도는 증가한다.

Mg-Al-Zn 합금계에서는 용탕 자체가 가지는 낮은



**Fig. 1** Micrographs of as squeeze cast Mg-6Al alloys upon zinc contents.

비중과 Zn 첨가에 따라 고액 공존역이 넓어지기 때문에 시료표면 또는 내부에 주조결함이 나타나기 쉬운 경향<sup>8,9)</sup>이 있다. 그러나 용탕단조법에 의해 제조된 본 시료의 경우 주조결함이 관찰되지 않았다. 이는 가압력이 증가하면 용탕내에 존재하는 가스에 의한 기포 반경은 감소하고 고상화됨에 따라 점성이 증대된다. 그 결과 용탕의 표면장력도 증가하여 결과적으로 기포가 받는 압력이 커짐으로서 주조결함의 원인이 되는 기공의 발생이 억제되기 때문이라고 해석할 수 있으며, 또한 고/액 계면에서의 가압에 의해 수지상 사이에 액상의 충전이 용이하고 고상과 액상간의 젖음성이 향상되기 때문이라고 해석할 수 있다.

Fig. 2는 Mg-6Al-1Zn 합금의 주조 상태에서의 주사식 전자현미경 조직 및 EDS분석 결과를 나타낸 것이다. 화합물로 관찰되는 상들은 대부분 수지상경계에 존재하였으나 수지상내에도 관찰되었는데 A영역은 Al과 Mg의 피크가 같이 나타난 것으로 보아  $\beta$ 상으로 판단되었으며 B영역은 Mg고용체인  $\alpha$ 상으로 판별하였다.

주조상태에서 X선 회절시험 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 전 시료 모두  $\alpha$  및  $\beta$ 상이 나타났으며 Zn가 함유된 합금의 경우 미약한  $\gamma$ (Mg<sub>32</sub>(Al·Zn)<sub>49</sub>)도 나타났다.

Fig. 4는 Mg-6Al-1Zn합금의 용체화 처리시간에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것으로서 30분간 열처리한 결과 수지상 경계에 존재하던  $\beta$ 상이 사라진 것으로 보아서  $\beta$ 상이  $\alpha$ 기지에 재고용되고 있다는 것을 알 수 있으며 용체화처리 시간이 1시간 이후부터는 조직이 급격히 조대화되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 조직의 급격한 조대화는 Suman이 보고<sup>16)</sup>하고 있는 바와 같이 응고시 압력부하에 의한 잔류변형의 영향에 의한 것이다.

Mg-6Al-xZn 합금을 용체화처리 시간에 따른 경도 변화를 Fig. 5에 나타내었는데 세 가지 시편 모두 용체화 처리 시간이 1시간까지는 경도값이 급격히 감소한 후 안정화되는 경향을 보이는데, Mg-6Al-2Zn 합금의 경우 주조상태에서의 경도값이 64.3Hv이었던

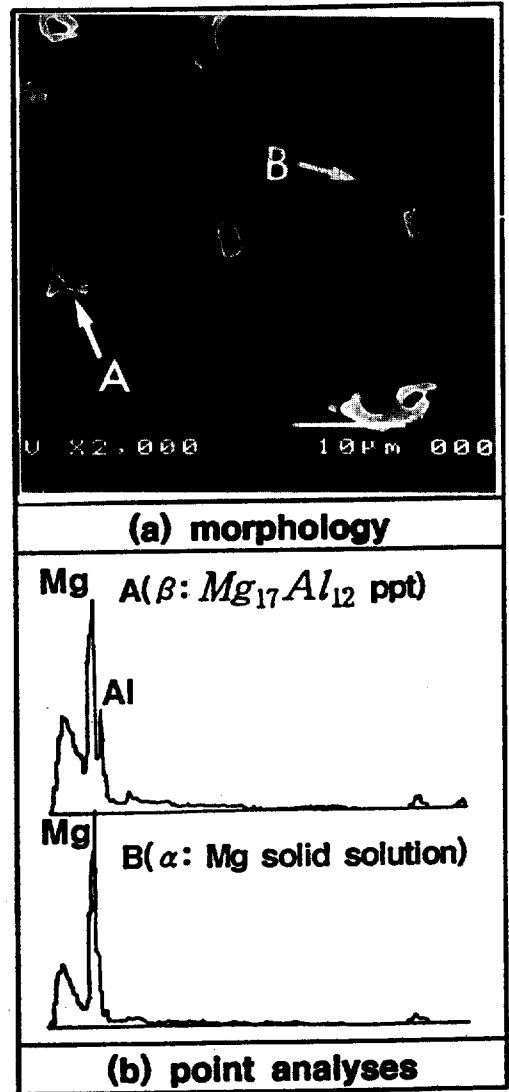


Fig. 2 SEM micrograph and EDS analyses of as cast Mg-6Al-1Zn alloy.

데 1시간 용체화 처리시에는 57.1Hv로 감소한 이후로는 경도값이 안정화되었다.

Fig. 6은 Mg-6Al-1Zn합금의 용체화처리 시간에 따른 주사전자현미경 조직 및 합금원소의 용질농도 profile을 나타낸 것이다. (a)의 주조조직에서는 수지상 조직내에서는 Al의 피크가 낮아지고 수지상 경계에서는 Mg과 화합물을 형성하는 Al의 피크가 높음을

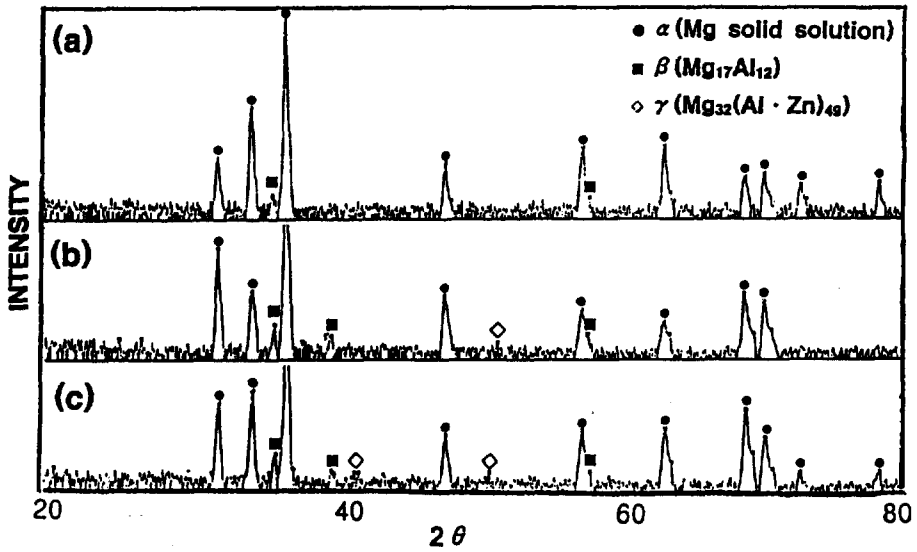


Fig. 3 XRD analyses of as cast Mg-6Al alloys upon zinc contents.  
 (a) Mg-6Al (b) Mg-6Al-1Zn (c) Mg-6Al-2Zn

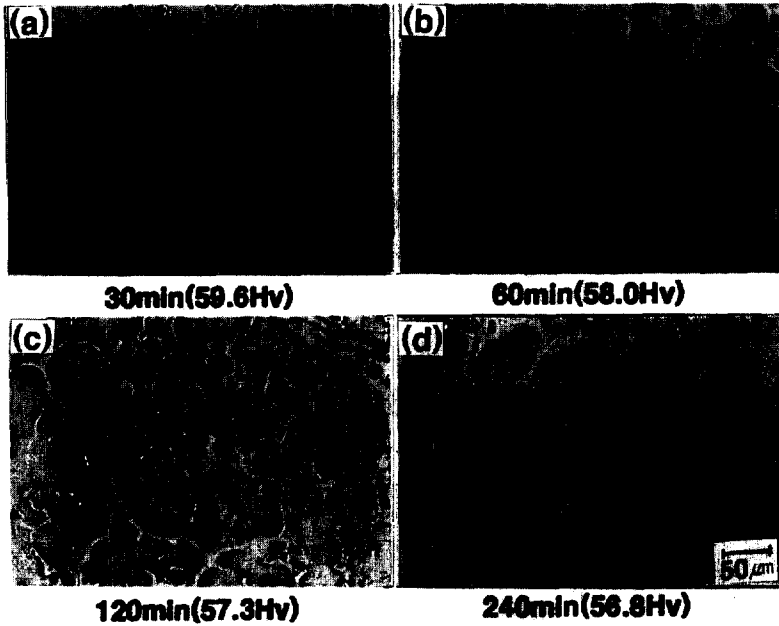


Fig. 4 Micrographs of Mg-6Al-1Zn alloys upon solid solution treatment time at 405°C.

알 수 있다. 이에 반해 용체화처리시간이 30분인 (b) 의 경우 일부 Al 피크만 나타난다가 (c)의 1시간 열

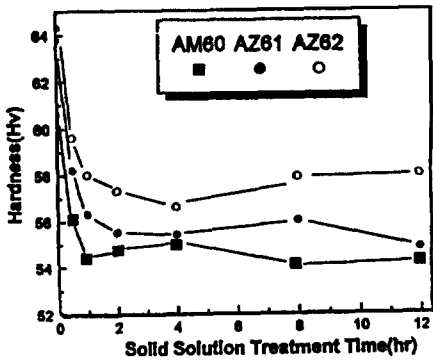


Fig. 5 Microhardness variations of Mg-6Al-xZn alloys upon solid solution treatment time at 405°C

처리에서는 Al과 Mg의 농도가 균일해졌는데 이것은 Al과 Zn가 Mg기지에 고용되었음을 의미하며 따라서 1시간 용체화처리에 의하여 β화합물의 재용해가 완료된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 1시간 용체화처리한 시료의 X선 회절 분석 결과로서 구조상태에서 나타났던 β 및 γ 화합물들이 재고용되고 α상만 나타나 있음을 알 수 있으며 이러한 결과는 Fig. 6의 EDS 분석과도 잘 일치하고 있다.

ASTM<sup>17)</sup>에서는 사형주조품의 용체화처리 조건으로 385~418°C에서 10~14시간으로 규정하고 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 용탕단조방법을 적용하게 되면 사형주조의 경우보다 동일온도에서 훨씬 짧은 시간에 용체화가 완료된다. 이러한 결과는 용탕단조시 용탕의 가압에 의한 급랭으로 인하여 β상이 과포화되었기 때문이다. 한편, 균질화에 대한 특성완료시간<sup>18)</sup>  $t$ 는  $t = l^2/\pi^2D^2$ 으로 주어지는데 사형주물의 수지상 크기는 150μm 정도이고 본 시료의 경우 20~40μm로서 확산에 의한 용체화처리시간을 비교하면 용탕단조의 경우 사형주물의 1/10~1/12의 시간이 요구됨으로서 1~1.4시간으로 계산된다. 이러한 계산 결과는 본 실험에서의 소요시간인 1시간 잘 일치하고 있다.

따라서 용탕단조법에 의해 제조된 적정 용체화처리

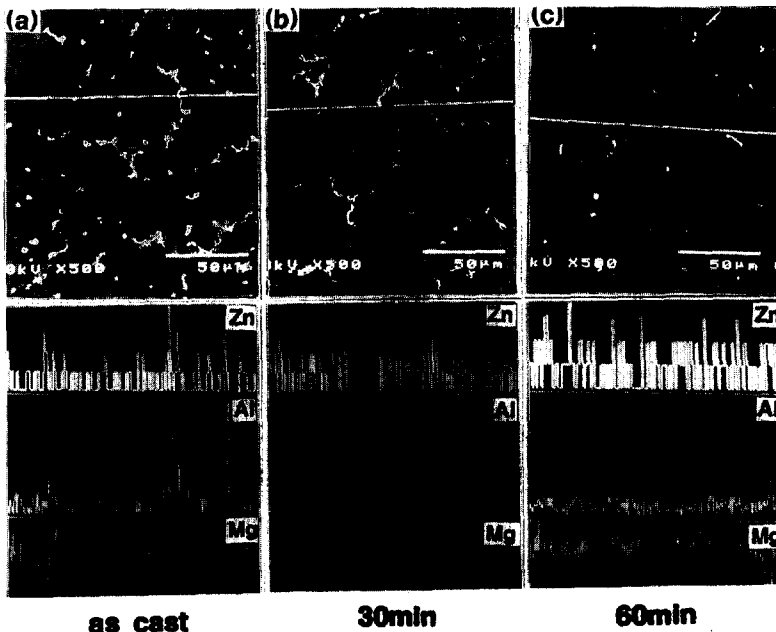


Fig. 6 SEM micrographs and EDS analysis of Mg-6Al-1Zn alloys upon solid solution treatment time at 405°C.

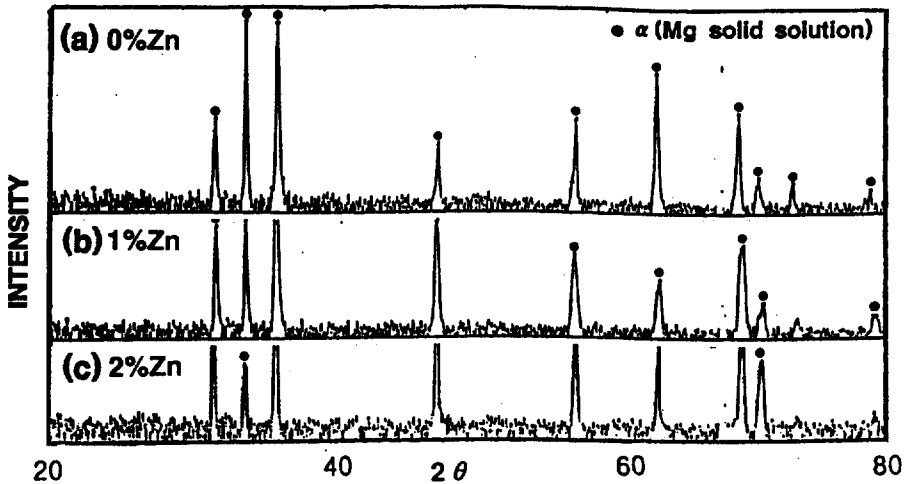


Fig. 7 XRD analyses of Mg-6Al-xZn alloys of solid solution treated at 405°C for 1hr.

조건은 조직의 조대화가 일어나지 않고 Al의 농도가 일정해지는 405°C 1시간의 용체화처리가 최적이라고 사료된다.

#### 4. 결론

용탕단조방법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn ( $x=0,1,2$ ) 합금의 최적 용체화처리조건을 미세조직 관찰, 경도측정 등에 의하여 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 주조직을 관찰한 결과 미세한 수지상 조직을 나타냈으며 용고과정에서 형성된  $\beta$ 상의 분율은 7% 내외로서 상태도상의  $\beta$ 상 평형분율 11%보다 낮게 나타났으며 주로 수지상 경계입계를 따라 분포하였다.
2. 용체화 처리시간 30분부터  $\beta$ 상의 상당량이 재용되어 있음이 관찰되었으며 1시간 이후부터는 수지상 조직은 급격히 조대화되었다.
3. EDS 선분석방법으로 주조직의 수지상 경계에서 Al의 농도가 높은 상태를 보이다가 1시간의 용체화 처리로 농도 profile이 일정해졌다.

4. 경도값을 조사한 결과 Zn의 첨가량이 많을수록 경도값이 높았는데 이는 Zn의 고용강화에 따른 것이었으며 용체화처리 시간이 1시간까지는 급격히 감소하다가 그 이후로는 일정한 값을 나타내었다.
5. 조직의 조대화가 일어나지 않고 Al과 Zn의 농도가 일정해지는 405°C에서 1시간의 용체화처리가 최적 용체화처리조건이라고 생각된다.

#### 참고문헌

1. J.G. Mezzoff, *Advances in Magnesium Alloys and Composites*, Pro. of a symposium sponsored by TMS, San Diego, (1988)1
2. T.J. Ruden and D.L. Albright, *Advanced Materials & Process*, (1994)6
3. G.A. Chadwick and Bloyce, *Magnesium Alloys and Their Applications*, DGM Conf., (1992)93
4. W. Unsworth and J.K. King, *Magnesium Technology*, (1986)25
5. P.J. Meschter and J.E. O'Neal, *Met. Trans.*, Vol.15A(1984)237

6. T.K. Aune and HaKon Westengen, Magnesium Alloys & Their Applications, DGM, Conf., (1992)221
7. G. S. Cole, R. A. Finstad and J. C. Grebetz, IMA 52 Proceodings, (1995)1
8. I. J. Plomear, Light Alloys, 2nd ed., (1989) 169
9. G.S.Foerster, IMA 33 Proceodings, (1976)44
10. W.E. Mercer, SAE Technical paper No. 900788
11. J.S. Waltrip, IMA 47 Proceodings, (1990)124
12. Hakon Westengen, Magnesium Alloys & Their Applications, DGM, Conf., (1992)77
13. P.S. Fredrick, N.L. Bradley and S.C. Erickson, Adv. Mat. and Processes, 10(1988)53
14. Metal Handbook 9th ed., Vol.15, ASM (1988) 323
15. D.R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd ed., McGraw-Hill, (1981)166
16. C. Suman, SAE Technic Paper No.890207 (1989)
17. Metal Handbook 9th ed., Vol.4, ASM (1988) 744
18. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, (1956)67