

용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) 합금의 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향

강민철 · 윤일성 · 김경현* · 김인배

부산대학교 금속공학과

*한국기계 연구원

Effect of Aging Treatment on the Mechanical Properties of Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) Alloys Fabricated by Squeeze Casting

Min-Cheol Kang, Il-Sung Yoon, Kyung-Hyun Kim* and In-Bae Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

*Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon 641-010

(1996년 10월 14일 받음, 1997년 1월 10일 최종수정본 받음)

초 록 용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) 합금의 기계적 성질에 미치는 시효열처리의 영향을 조사하였다. 구조상에서의 미세조직은 초정 Mg 고용체, 과포화된 상태의 Mg상, 응고과정에서 형성된 β (Mg₁₇Al₁₂)화합물 등 3개의 상으로 구성되어 있었다. 용체화처리 후 200℃ 및 240℃에서 시효열처리한 결과 Mg-6Al-xZn 합금은 β 석출물에 의한 피크 경도값이 나타났으며, 석출물의 형태는 200℃에서는 lamella 형태의 불연속 석출물이, 240℃에서는 미세분산분포된 연속석출물의 형태를 보였다. 용탕단조방법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn 합금의 기계적 성질은 사형주조법에 비해 인장강도 및 연신율에서 우수한 특성을 보였으며 Zn의 첨가량이 증가함에 따라 Zn의 고용강화 효과에 따라 강도값이 증가되었다.

Abstract This study has investigated the effects of aging treatment on the mechanical properties of Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) alloys fabricated by the squeeze casting process. The microstructures of as-squeeze cast were composed of pro-eutectic α magnesium solid solution, super saturated α solid solution and β (Mg₁₇Al₁₂) compound. Aged at both 200℃ and 240℃, Mg-6Al-xZn alloys showed the peak hardness due to the formation of β (Mg₁₇Al₁₂) precipitates. The discontinuous precipitates of the lamella type are predominant at 200℃ aging treatment, while the finely dispersed continuous precipitates were major type at 240℃ treatment. Mg-6Al-xZn alloys fabricated by the squeeze casting process had the better combination of tensile strength and elongation compared to the conventionally cast alloys. As increased zinc contents, the tensile strength was increased by the solid solution strengthening effect of zinc.

1. 서 론

마그네슘은 밀도가 1.74g/cm³로 가장 가벼운 구조용 금속으로서 Al, Zn, Zr, Mn, 희토류 원소 등과 합금화시킬 경우 알루미늄합금의 2/3, 티타늄합금의 1/4, 철강재료의 1/5 수준의 밀도를 가지게 된다. 마그네슘 합금은 비강도가 우수하고 치수안정성, 기계가공성, 진동흡수능, 전자과의 차폐성 등이 뛰어나 수송기계 및 전자부품 등 구조용 재료로서 주목을 받고 있다¹⁻³⁾. 그러나 기타 경량재료에 비하여 내식성이 떨어지고 합금 용해시의 높은 산화력, 고온강도 불량, 조밀육방정구조에 따른 가공성 불량 등의 문제로 인해 응용분야에 제약을 받아왔다. 그러나 80년대 중반 이후 환경문제의 심각성과 에너지 자원문제가 대두되면서 소재 경량화로서 에너지 절감효과를 가져다 줄 수 있는 마그네슘 합금계가 주목을 받기 시작했으며 합금의 설계 및 제조와 관련된 기술도 상당히 발전하였다.

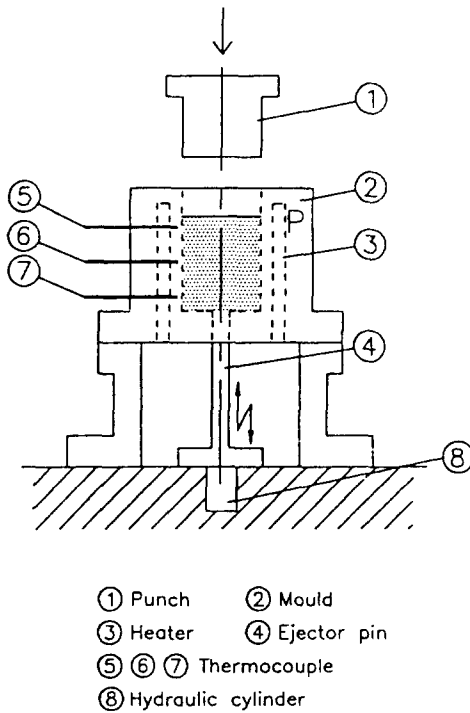
최근의 연구 내용들을 살펴보면, 기존의 마그네슘합금이

고온 특성이 불량한데 희토류원소나 Si, Zr 등을 합금원소로 첨가시켜 150℃~350℃에서 사용가능한 고온용 마그네슘합금개발^{4,5)}과, 구조조직 및 구조결합 등을 극복하여 기계적 성질을 향상시키기 위해 Ca, Sr 등을 첨가하거나 사형 및 금형주조 등 기존의 주조방법 외에 저압 및 고압 금형주조, 용탕단조법, 반응용주조법, 급냉응고방법 등의 프로세스 개발^{6,7)}이 주류를 이루고 있다. 구조공정에서 기계적 성질을 좌우하는 요소로는 합금의 성분과 조성, 입도와 입도크기분포, 주형벽의 두께, 불균질 개재물, 수축공, 가스공 등의 구조결합들이 있다.

이 중 용탕단조방법은 주형 내에 급탕된 금속이 완전히 녹아 있거나 반응용 상태에 있을 때 프레스에 의한 높은 기계적 가압(50-200MPa)을 유지하는 공정으로 액상단조법, 반응용단조법이라고 불리며 급탕, 가압, 응고, 사출의 과정을 거친다. 이 공정이 가지는 장점으로는 첫째, 높은 가압이 작용하기 때문에 기포와 수축공 등 구조결합을 제거할 수 있고, 둘째, 조직의 균질화와 미세화, 양호한 주물표

Table 1. The chemical compositions of Mg-6Al-xZn alloys.(wt%)

	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



① Punch ② Mould
 ③ Heater ④ Ejector pin
 ⑤ ⑥ ⑦ Thermocouple
 ⑧ Hydraulic cylinder

Fig. 1. Schematic of experimental press for squeeze casting

면, 셋째, 정형에 가까운 정밀성으로 후처리 기계가공이 필요없는 등 기존의 주조방법에 의한 것보다 상온 및 고온에서의 기계적 성질이 뛰어날 뿐만 아니라 피로강도 및 크리프 강도가 양호한 제품이 얻어진다^{8~12}.

Mg-Al-Zn 합금계(AZ 합금)는 마그네슘 합금에서 대부분을 차지하는 주요 실용합금으로 AZ 91, 92, 82, 63, 31 등이 있는데 특히 AZ 91이 다이 캐스팅용으로 널리 사용되고 있다^{13~15}. AZ 합금에서 Al은 $Mg_{17}Al_{12}$ (β)상을 형성하는 석출강화원소로 첨가되며 Zn은 고용강화 원소로, 미량의 Mn은 Fe와 안정한 화합물을 형성하여 내식성을 증대시키는 원소로 첨가된다¹⁶. Al과 Zn의 양은 기계적 성질 뿐만 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 유발한다¹⁷. Al의 양이 많을수록 보다 많은 β 상을 석출하여 강도는 증가하나 β 상의 용융점이 437°C에 불과하여 쉽게 연화되고 조대화되어 고온성질이 불량하여 100°C 이하에서만 사용가능한 것이 단점으로 지적할 수 있다.

본 연구에서는 AZ 91합금보다 인성이 우수하여 압출,

단조 등 가공품 또는 열처리하여 사용되고 있는 Mg-6Al-xZn($x=0,1,2$) 합금을 용탕단조방법에 의해 제조하여 Zn의 첨가량과 시효처리에 따른 미세조직 및 경도와 강도 등 기계적성질의 변화를 조사함으로써 고강도, 고인성 AZ 합금개발의 기초자료를 마련하고자 했다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금의 용해 및 주조는 연강제 도가니를 사용하여 고순도 AZ 91D 모합금과 순수 Al과 Zn을 첨가시켜 아르곤 분위기에서 780°C까지 가열 후 30분간 유지하여 200°C로 예열된 금형에 용탕을 주입하여 75MPa의 압력으로 가압하였다. 용탕단조장치는 100톤 용량의 유압식 프레스에 금형예열장치, 금형, 펀치 등을 부착한 것으로서 Fig. 1에 개략도를 나타내었다. 본 연구에 사용된 합금의 조성은 Al의 양을 고정시키고 Zn의 양을 0~2wt%로 변화시켰는데 Table 1에 화학적 조성을 나타내었다.

용체화처리는 405°C에서 1시간으로 고정하였으며 시효 열처리는 실리콘 오일베스에서 160, 200, 240°C 등 3가지 온도를 설정하여 1~72시간 시효시켜 미소경도를 측정하였다. 미세 조직은 2g oxalic acid + 100ml H₂O로 부식시켜 광학 및 주사전자현미경으로 관찰하였으며 TEM 조직 관찰은 시편을 80~100 μ m 정도로 연마한 후 -30°C, 전압 40V의 조건으로 jet polishing한 후 산화피막의 형성이전에 관찰하였다. 기계적 성질은 T4(용체화처리) 및 T6(용체화 + 시효열처리) 조건에서 열처리한 다음 단면적 28 \pm 0.5mm², 표점거리 6 \pm 0.1mm의 봉상형태의 인장시편을 사용하여 크로스헤드 스피드를 0.5mm/min로하여 인장시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-1Zn 합금의 주조조직을 나타낸 것이다. 주조조직은 수지상 조직으로서 초정(α (Mg 고용체)와 공정으로 구성되어 있는데 공정 조직은 흰 부분의 과포화 α 와 검은 부분의 화합물 β 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 응고과정에서 형성된 β 상은 주로 수지상 경계를 따라 분포하였으며 공정량을 영상분석기로 분석한 결과 7% 내외의 값을 나타내었는데 이 값은 상태도상의 β 상 평형분율 11%보다 낮은 값으로서, 이러한 결과는 용탕단조방법이 적용됨으로서 급냉에 의하여 사형 구조의 경우보다 4%의 β 상이 더 고용됨으로써 과포화 고용된 상태가 되었음을 의미한다. 경도는 Zn가 첨가되지 않

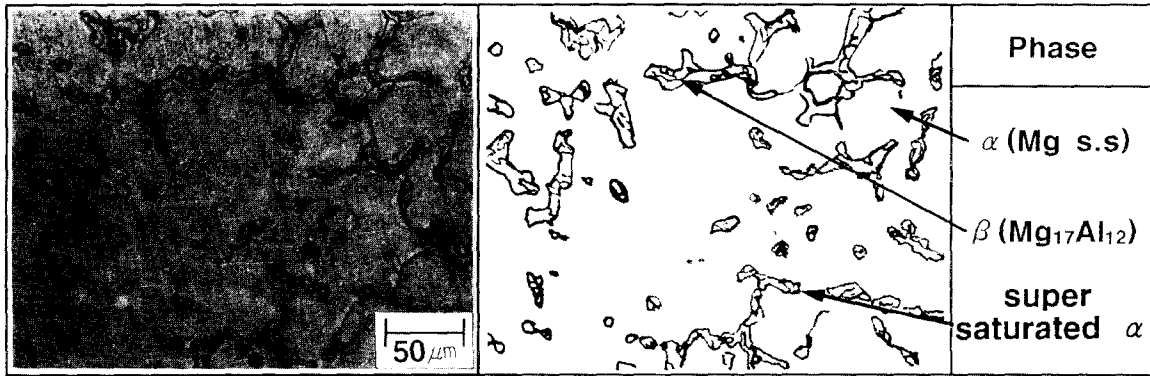


Fig. 2. Micrograph and schematic of as squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy.

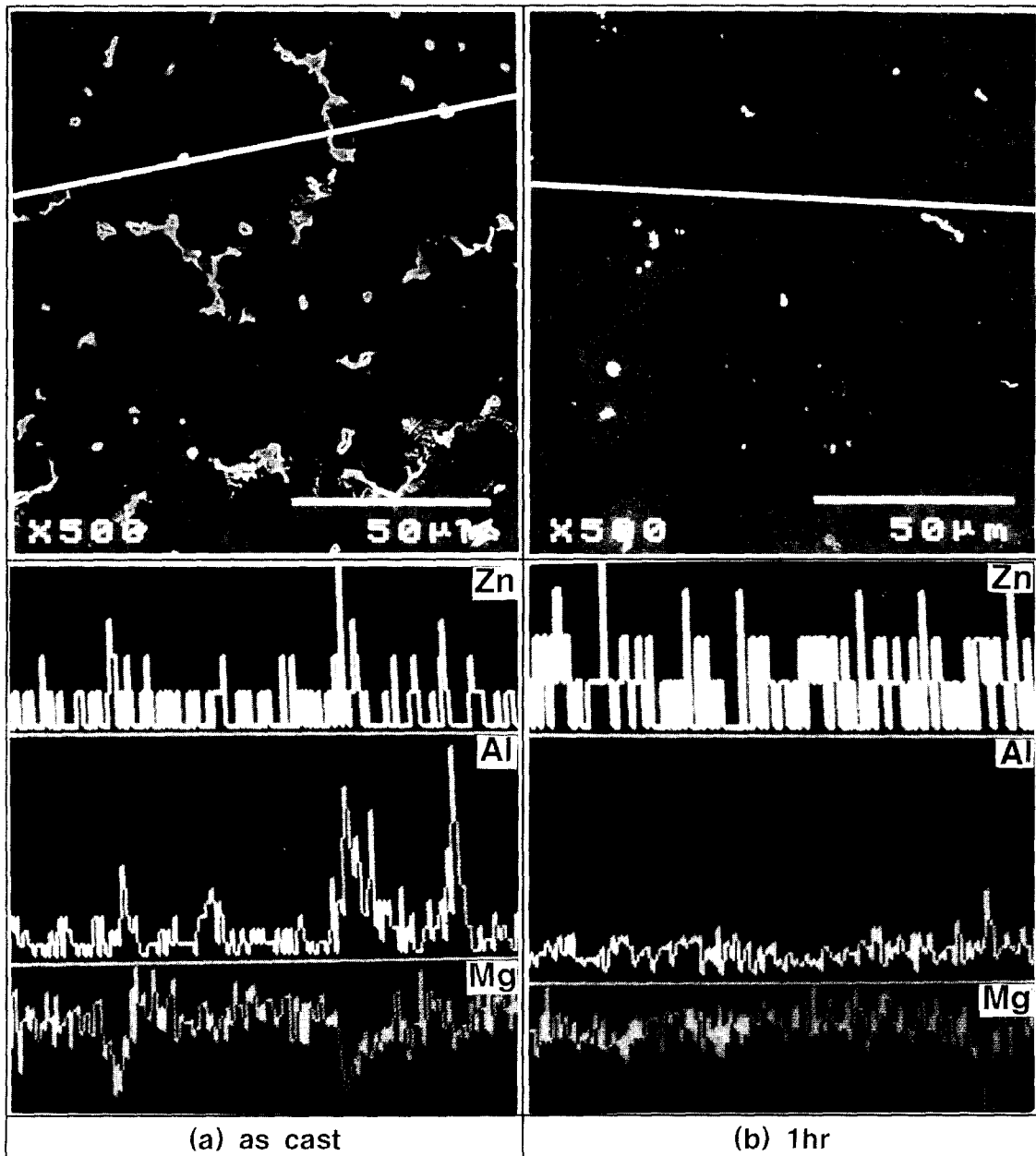


Fig. 3. SEM micrographs and EDS analyses of squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy (a) as cast and (b) solid solution treated at 405°C for 1hr.

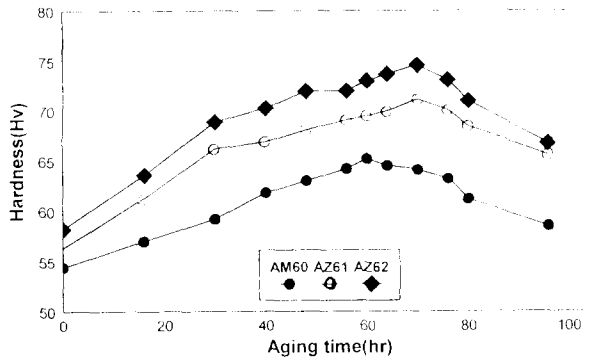


Fig. 4. Aging curves for Mg-6Al-xZn alloys aged at 200°C

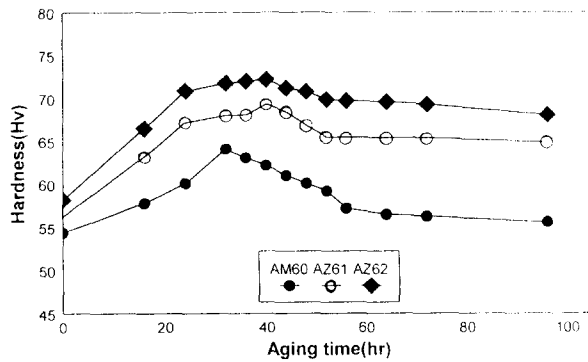


Fig. 5. Aging curves for Mg-6Al-xZn alloys aged at 240°C

은 AM 60의 경우 60.6Hv, 1% 및 2%의 Zn가 첨가된 경우에는 63.8, 64.3Hv를 각각 나타내어 Zn첨가량에 따라 경도값이 높게 나타났다.

Mg-Al-Zn 합금계에서는 용탕 자체가 가지는 낮은 비중과 Zn 첨가에 따라 고액 공존역이 넓어지기 때문에 시료 표면 또는 내부에 주조결함이 나타나기 쉬운 경향이 있으나 용탕단조법에 의해 제조된 본 시료의 경우 주조결함이 관찰되지 않았다. 이는 용탕이 받는 압력이 커짐으로서 주조결함의 원인이 되는 기공의 발생이 억제되기 때문이라고 해석할 수 있으며, 또한 고/액 계면에서 가압에 의해 수지상 사이에 액상의 충전이 용이하고 고상과 액상간의 젖음성이 향상되기 때문이라고 해석할 수 있다.

Fig. 3은 Mg-6Al-1Zn 합금의 주조상태 및 용체화처리 (405°C에서 1시간) 상태에서 주사전자현미경 조직 및 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. (a)의 주조조직에서는 수지상 조직내에서는 Al의 피크가 낮아지고 수지상 경계에서는 Mg과 화합물을 형성하는 Al의 피크가 높음을 알 수 있다. (b)의 1시간 열처리에서는 Al과 Mg의 농도가 균일해졌는데 이것은 Al과 Zn이 Mg기지에 고용되었음을 의미하며 β화합물이 재용해되어 균질화가 완료되어 있음을 의미한다.

Fig. 4는 Mg-6Al-xZn 합금을 200°C에서 시효할 때 나타나는 시효경화곡선으로서 세 시편 모두 피크 경도값을 나타내었는데 Zn-free의 경우 65.2Hv, 1% 및 2%의 Zn가

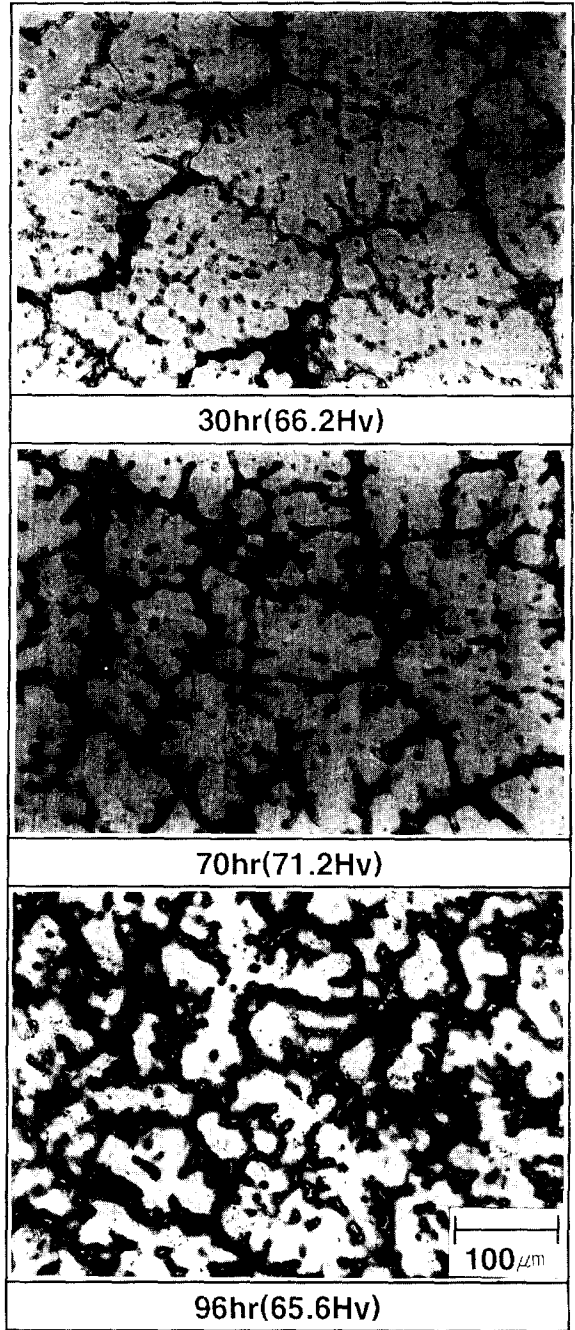


Fig. 6. Micrographs of squeeze cast Mg-6Al-1Zn alloy aged at 200°C for various times.

첨가된 경우에는 71.2,와 74.6Hv를 각각 나타내었다. Mg-6Al계에서 Zn 첨가량이 증가할수록 전 시효구간에서 경도값이 높았는데 이는 Mg기지에 비해 Zn의 원자반경차에 의한 크기효과로서 고용강화에 의한 것이다.

한편, 본 시료보다 Al의 첨가량이 높은 Mg-9Al-2Zn 합금의 경우(12)는 200°C에서 24시간에서 피크 경도값을 나타내었는데 Mg-6Al-2Zn 합금의 경우는 70시간에서 최대경도를 나타내어 Mg-9Al-2Zn 합금보다 2.9배 이상의 장시간이 소요되었는데 이것은 Mg-Al-Zn 합금에서

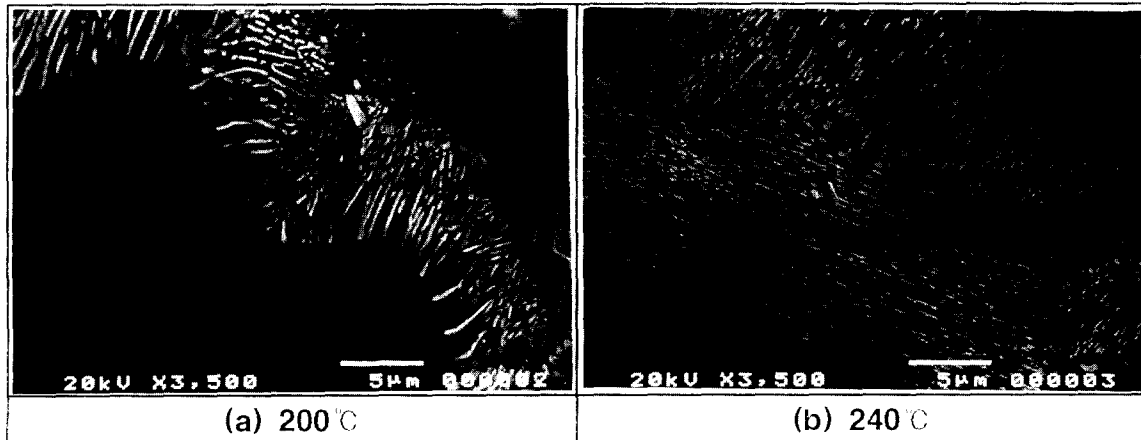


Fig. 7. SEM micrographs of Mg-6Al-1Zn alloys aged at 200°C and 240°C.

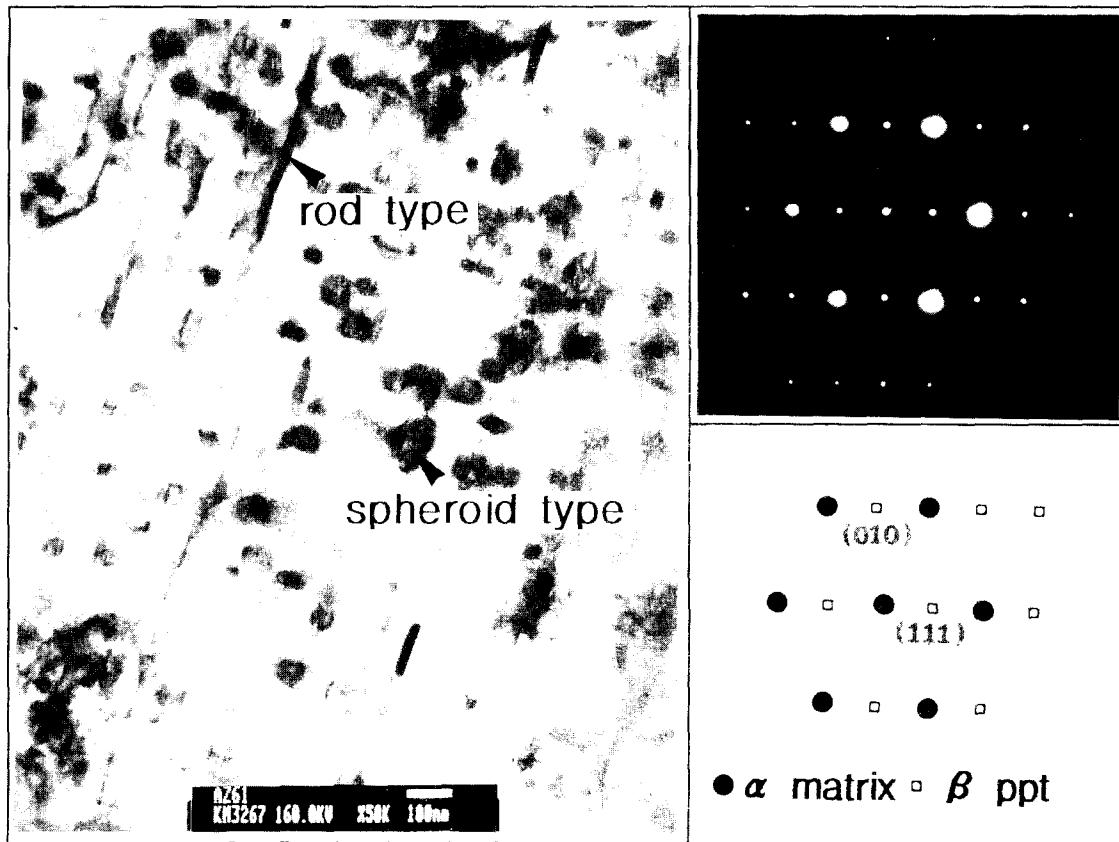


Fig. 8. TEM images and SADP of Mg-6Al-1Zn alloy aged at 240°C for 40hrs.

주강화상을 이루는 Al량이 상대적으로 작기 때문에 시효에 따른 경화현상이 지체되기 때문으로 해석되어진다.

240°C에서 시효열처리한 시효경화곡선은 Fig. 5에 나타내었는데 피크 경도값에 이르는 시간은 세 시편 모두 32~40시간으로 200°C에 비해 단시간으로 이동하였음을 알 수 있다. 200°C의 시효와 비교해 보면 최고경도값은 약간 낮으나 장시간 시효시 경도의 감소폭은 낮게 나타났다. 이러한 이유는 석출물의 형상과 관련된 것으로서 Fig. 7과 관련

지어 설명하고자 한다.

Fig. 6은 200°C의 시효온도에서 Mg-6Al-1Zn 합금의 시효시간에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 피크경도값을 나타내기 전만개인 30시간의 시효열처리의 미세조직으로서 석출상이 일부 수지상 경계에서 석출되어 수지상과 수지상 사이로 성장하고 있음을 알 수 있고, (b)는 피크 경도값을 나타내는 조건(70시간)의 미세조직으로서 30시간 시효한 조직보다 석출상의 분율이 증가되어 있

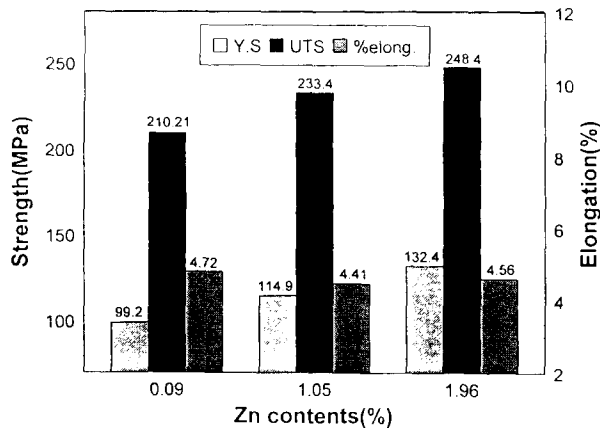


Fig. 9. Mechanical properties of T6 heat treated Mg-6Al-xZn alloys as a function of zinc contents.

음을 알 수 있으며 수지상 사이에 석출물이 골고루 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. Mg-Al-Zn 계에서 주된 석출 강화상은 $Mg_{17}Al_{12}$ (β) 상으로서 결정구조(18)는 $A12(\alpha-Mn)$ 타입으로 격자상수가 8.89 \AA 인 입방정 구조로 알려져 있다. (c)는 96시간의 과시효 조건의 조직으로서 β 상이 수지상 사이뿐만 아니라 수지상 내부까지 석출되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 시효석출상을 관찰하기 위해 200°C 및 240°C 에서 피크 경도값을 나타내는 조건에서의 Mg-6Al-1Zn 합금의 주사 전자현미경조직을 나타낸 것이다. (a)는 200°C 에서 시효한 조직으로서 lamella 또는 세포상 형태의 불연속석출물의 형태를 보여주고 있으며 수지상 경계에서 시작하여 α 기지대로 석출하는 형태를 보여주고 있다. 이에 반해 240°C 에서 시효한 조직(b)을 관찰하면 일부 수지상 경계에서 불연속 석출물 형태를 가지나 전체적으로 수지상 경계에서 시작되는 연속 석출물이 대부분을 차지하고 있다.

Fig. 8은 240°C 에서 40시간 시효시킨 경우의 TEM 조직을 나타낸 것으로서 α 기지에 구형 및 막대 형태의 석출물을 관찰할 수 있으며 이들 석출물들은 SADP 분석결과 $Mg_{17}Al_{12}$ 상으로 확인되었다. 이들 석출물 중 막대형태의 석출물들은 방향성을 가지고 있음을 확인할 수 있으며 방향성은 기지의 (0001)과 {1120}면에 평행하게 석출하며, 이들 석출물이 기계적 특성에 미치는 영향은 석출물이 미세할수록 상온에서 인장특성이 우수하다고 알려져 있다⁽⁸⁾.

이들 석출물의 형상은 장시간 시효시 기계적 특성에도 큰 영향을 미치는데 앞서 200°C 및 240°C 의 시효경화곡선에서 관찰된 바와 같이 연속석출물이 대부분을 차지하는 240°C 의 경우 과시효시에도 경도값의 저하가 비교적 적게 나타난 것으로 보아 석출물 형태가 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 석출물의 조대화속도가 석출물의 형태와 분포상태에 따라 달라지고 결정입계에 존재하는 불연속 석출물의 조대화 속도가 미세분산분포된 연속 석출물의 조대화 속도가 빠르다는 조대화속도 이론⁽¹⁹⁾과 잘

일치하고 있다.

Fig. 9는 T6 열처리 후 Mg-6Al 합금의 Zn의 첨가량에 따른 인장성질의 변화를 나타낸 것이다. Zn의 첨가량에 따라 항복강도 및 최대인장강도가 증가하였는데 본 시료의 경우 Zn의 양과 강도사이에는 아래와 같은 직선관계가 존재하며 Zn의 첨가는 최대인장강도의 증가에 크게 기여함을 알 수 있다.

$$YS(\text{MPa}) = 11.3 \times (\%Zn) + 109.1$$

$$UTS(\text{MPa}) = 20.3 \times (\%Zn) + 210.0$$

용탕단조법에 의해 제조된 본 시료의 경우 Mg-6Al-2Zn합금이 최대인장강도 248.4MPa, 연신율 4.6%의 값을 나타내었는데 사형주조방법에 의해 제조된 AZ 91합금(인장강도 200MPa, 연신율 4%)보다 우수한 기계적 특성을 나타내었으며 AZ 61의 압출재(인장강도 260MPa, 연신율 7%)에 비해서는 약간 낮은 인장특성을 나타내었다⁽²⁰⁾.

본 연구시료의 경우 항복강도 및 최대인장강도가 Zn 첨가량에 따라 증가하였음에도 연신율은 4.5% 내외로 큰 변화가 없었는데 이러한 결과는 용탕에 기계적 고압을 사용하는 용탕단조법이 채택됨으로서 Zn 첨가량이 증가하였음에도 열간균열 등 주조결함의 효과적인 제거가 가능하였고 Zn의 첨가가 강도의 향상을 유발시키며 연신율을 저하시키지 않는 유익한 원소로 작용하였기 때문이다.

T4 열처리된 시료의 인장시험결과와 비교해보면 항복강도와 최대인장강도는 평균 8.6MPa, 40.2MPa의 증가가 나타났으며 연신율은 평균 6.4%의 감소를 보였다. 이러한 강도의 증가는 앞서 기술한 바와 같이 수지상 경계에서 시효석출된 연속 및 불연속 β 상에 따른 것으로 생각된다.

4. 결 론

용탕단조방법에 의해 제조된 Mg-6Al-xZn(x=0,1,2) 합금의 기계적 성질에 미치는 시효열처리의 영향을 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 주조조직을 관찰한 결과 미세한 수지상 조직을 나타냈으며 조성 α 과포화 α 상 등 세가지 상으로 구성되어 있었다.

2) Mg-6Al-xZn 합금은 시효경화성을 나타내었으며 Zn의 첨가량이 증가할수록 전시효구간에서 경도값이 높게 나타났다.

3) 시효조직을 관찰한 결과 200°C 의 시효시에는 불연속 석출물이 대부분 차지 했으나 240°C 의 시효온도에서는 수지상 경계에서 시작되는 미세분산된 연속 석출물이 대부분이었다.

4) 240°C 에서 시효열처리 한 시편은 연속석출물이 석출됨으로서 200°C 에서의 시효열처리된 시편에 비하여 과시효되는 경향이 작았다.

5) T6 열처리 후 인장시험 결과 Zn 첨가량에 따라 강도가 증가하였는데 Mg-6Al-2Zn 합금의 경우 인장강도는

248.4MPa을 나타내었으며 Zn양에 따른 연신율의 감소는 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. J.G. Mezzoff, Advances in Magnesium Alloys and Composites Pro. of a symposium sponsored by TMS, San Diego, 1 (1988)
2. T.J. Ruden and D.L. Albright, Advanced Materials & Processes, 6, 28(1994)
3. G.A. Chadwick and Bloyce, Pro. of "Magnesium Alloys and Their Applications", Garmisch-Partenkirchen(FRG), 93(1992)
4. W.E. Mercer, SAE Technical paper No. 900788 (1990)
5. J.S. Waltrip, Pro. of 47th International Magnesium Association, 124(1990)
6. H. Westengen, Pro. of "Magnesium Alloys and Their Applications", Garmisch-Partenkirchen(FRG), 77(1992)
7. P.S. Fredrick, N.L. Bradley and S.C. Erickson, Advanced Materials & Processes, 10, 53(1988)
8. Metal Handbook 9th ed., Vol.15, ASM, 323(1988)
9. F. Klein, Pro. of "Magnesium Alloys & Their Applications", Garmisch -Partenkirchen(FRG), 53 (1992)
10. S.O. Shool, SAE technical paper No.900790 (1990)
11. G.A. Chadwick, Magnesium Technology, 75(1986)
12. M.C. Kang, Y.H. Kim and I.B. Kim, Pro. of HNTTI at Dangdong, China, 624(1996)
13. I.J. Pomear, Light Alloys, 2nd ed., Edward Arnold, 169(1989)
14. P.J. Meschter and J.E. O'Neal, Met. Trans., 15A, 237(1984)
15. T.K. Aune and H. Westengen, Pro. of "Magnesium Alloys & Their Applications", Garmisch-Partenkirchen(FRG), 221(1992)
16. L. Ciaghi, L. Fedrizzi, F. Deflorian and P.L. Bonora, Pro. of "Magnesium Alloys & Their Applications", Garmisch-Partenkirchen(FRG), 151(1992)
17. G.S. Foerster, Pro. of 33rd International Magnesium Association, Montreal, Canada, 44(1976)
18. C.S. Roberts, Magnesium and Its Alloys, John Wiley & Sons, Inc., 120 (1960)
19. J.W. Martin, Micromechanisms in Particle-hardened Alloys, Cambridge University Press, 25(1980)
20. I.J.Pomear, Light Alloys, 2nd ed., Edward Arnold, 174(1989)