

## Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si 합금의 미세조직 및 석출거동

김유영 · 안인섭 · 남태현

경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품기술연구소

### Microstructure and Precipitation Behaviour of Mg-6Zn-2Cu and Mg-6Zn-1.5Si Alloys

Yoo-Young Kim, In-Shup Ahn and Tae-hyun Nam

Dept. of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts Technology,  
Gyeong Sang University, Chinju, Gyeong Nam, 660-701

(1997년 10월 8일 받음, 1998년 2월 16일 최종수정본 받음)

**초 록** Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si(wt%) 합금의 미세조직 및 석출거동을 조사하였다. 합금은  $4 \times 10^{-4}$ 의 진공분위기에서 제조하였고 용체화처리는 435°C에서 8시간 행하였다. Mg-6Zn합금에 2wt.%Cu를 첨가한 합금에서는 입계에 1 $\mu$ m~2 $\mu$ m 크기의 구형의 MgZn<sub>2</sub>와 Mg<sub>2</sub>Cu상이 존재하였고, Mg-6Zn합금에 1.5wt.%Si를 첨가한 합금에서는 입계 및 입내에 10 $\mu$ m~20 $\mu$ m 크기의 chinese script 형태의 Mg<sub>2</sub>Si상이 존재하였다. 시효경화거동은 용체화처리된 Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si합금에서 조사되었다. 결정립 미세화에 의한 경도증가효과는 Mg-6Zn-2Cu합금계에서 크게 나타났으나, 시효에 의한 경도증가효과는 Mg-Zn-Si합금계에서 크게 나타났다. 시효처리후 생성된 석출상들은 투과전자현미경 분석결과 Mg-6Zn-2Cu 합금에서는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>이었고 Mg-6Zn-1.5Si 합금에서는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>이었다.

**Abstract** The microstructure and precipitation behavior of Mg-6Zn-2Cu and Mg-6Zn-1.5Si alloys were investigated. Alloy ingot was made under the vacuum of  $4 \times 10^{-4}$  torr, and solution treated at 435°C for 8 hours. Addition of 2wt.%Cu to Mg-6Zn alloy results in the formation of spherical type MgZn<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Cu of 1 $\mu$ m~2 $\mu$ m mean size at the grain boundary. Addition of 1.5wt.%Si to Mg-6Zn alloy results in the formation of chinese script type Mg<sub>2</sub>Si of 10 $\mu$ m~20 $\mu$ m size at the grain boundary and in the martrix. Age hardening behavior was investigated at the compositions of the solution heat treated Mg-6Zn-2Cu and Mg-6Zn-1.5Si alloys. The hardness increment due to fine grain size was higher at the Mg-6Zn-2Cu alloy. But the hardness increment due to age hardening was higher at the Mg-6Zn-1.5Si alloy. Precipitation phases formed after aging treatment were confirmed as Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> in Mg-6Zn-2Cu alloy and Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> in Mg-6Zn-1.5Si alloy by transmission electron microscope analysis.

### 1. 서 론

Mg 제품의 고강도화를 위한 방법으로서의 미량의 합금원소 첨가는 결정립 미세화 효과, 구조성 그리고 고용강화의 효과등으로 그 기계적 성질을 높여주는데 아주 중요한 방법이다.<sup>1)</sup> 그 중 Mg-Zn계 합금은 구조, 가공용 합금으로서 다른 Mg 합금보다 강도 특성 및 내식성이 우수하여 수송기계의 경량화에 적합한 합금으로 차세대 경량합금의 개발에 있어 연구가 활발하게 진행되고 있다. Mg-Zn 이원합금에서 Zr의 첨가는 액상에서 냉각시 먼저 석출한 Zr이 핵생성제 역할을 하게되어 입자가 미세화 되고 강도와 연신율은 증가시키지만 이 합금은 미세수축을 일으키고 용접성이 나빠 사용에 제한이 따른다.<sup>2~4)</sup> 따라서 최근에는 이러한 Zr을 대신하면서도 용접이 높아 냉각시 핵생성위치로 작용하여 결정립 미세화 효과를 기대할 수 있는 Cu첨가방법이 주목을 받고 있으며 또한 Al합금의 결정립 미세화에 효과가 있는 원소로서 알려진 Si를 첨가한 합금에 관해서도 연구가 진행되어 기계적성질이 향상됨이 보고되고 있다.<sup>5~6)</sup> 진공 용해하여 제조된 Mg-Zn합금에서의 제3원소로 Cu 및 Si

의 첨가는 구조조직의 조대화 및 열간균열 등의 문제해결과 결정립미세화 및 열처리효과 그리고 제 2상에 의한 강도의 증가와 시효에 의한 강도의 증가를 가져왔다. 그러나 이러한 석출상에 대한 정확한 석출거동의 규명은 아직까지 체계적으로 연구되어있지 않은 상태이다. 본 연구에서는 대표적인 Mg-Zn계 합금인 Mg-6wt.%Zn 합금에 제 3원소로 Cu 및 Si를 첨가하여 얻어지는 정출물 및 석출상을 투과전자현미경(transmission electron microscope)으로 분석하고, 시효시간에 따른 석출거동을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 Mg-6wt.%Zn합금에 결정립 미세화의 최적조성으로 판명된<sup>7)</sup> 2Cu 및 1.5Si를 첨가한 두 종류이다. 용해는 내부에 BN을 도포한 석영관에 시료를 장입하고 진공도  $4 \times 10^{-4}$  torr로 유지시키면서 가스토키로 봉입한 후 석영관을 교반하면서 가열하여 760°C에서 10분간 시료를 용해하였으며 얻어진 잉곳트는 일정한 크기로 절단한 후 435°C 온도에서 8시간동안 용체화처리를 하여 수냉하였다. 합금의 조직관찰은 435°C 온도에서 8시간동안

용체화처리한 시편 및 자연시효는 상온 (25°C) 에서, 인공시효는 180~200°C 온도범위에서 행하였다. 용체화처리는 산화방지를 위해 시편을 석영관에 넣은 다음 진공봉입 (진공도:  $10^{-5}$  torr) 하여 행하였으며, 시효처리는 실리콘유욕 (silicon oil bath) 로에서 등온 시효하였다. 광학현미경조직은 용체화처리한 시료를 연마한 후 3%나이트 (HNO<sub>3</sub> in ethanol) 용액으로 부식하여 관찰하였다. 시편을 이온코팅한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다. 생성된 화합물은 EDS (energy dispersive spectrometer) 분석을 하였다. 시효처리한 시료의 석출상을 분석하기 위하여 X-선회절시험

을 행하였다. 투과전자현미경 관찰 시편은 전처리과정으로 최적조성을 가진 각 합금계의 용체화처리 시편 및 최대시효 정도를 가진 시편을 직경 3mm, 두께 0.25mm의 박판으로 만들어 미세연마한 후 30%나이트 용액에서 전해연마하였다. 관찰에 사용된 투과전자현미경은 JEOL사의 JEM 2010이었고 가속 전압은 200kV 이었다.

3. 결과 및 고찰

용체화처리후의 조직 및 상분석

그림 1 (a) 및 (b) 는 각각 Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-

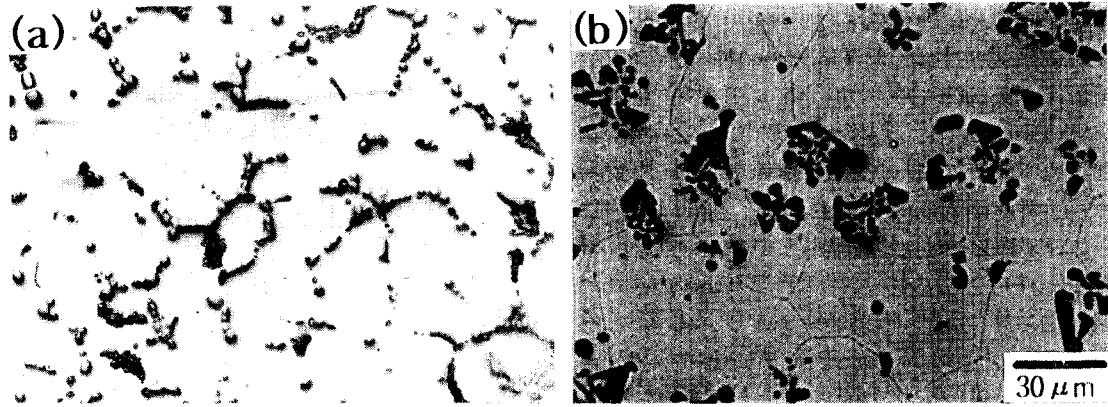


Fig. 1. Optical micrographs: (a) Mg-6Zn-2Cu and (b) Mg-6Zn-1.5Si alloys after solution treatment for 8hours at 435°C.

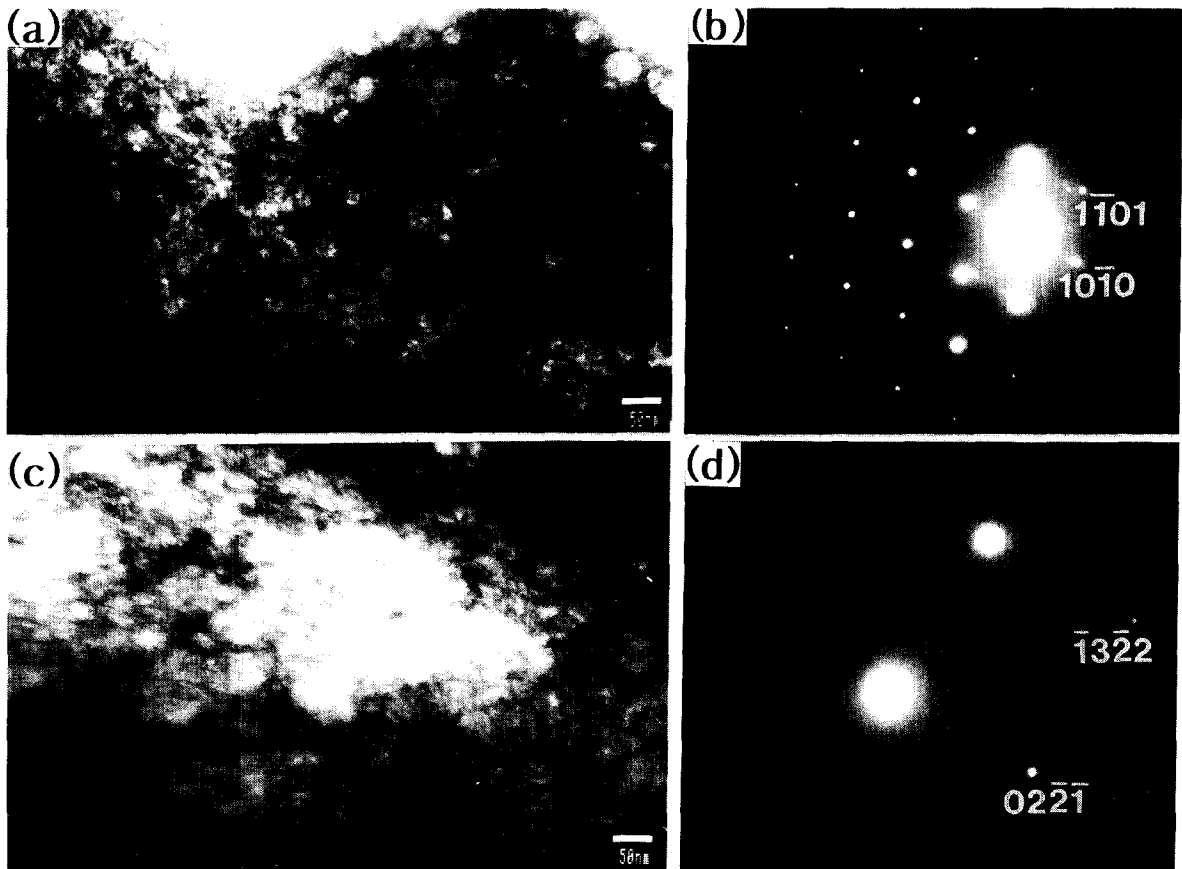


Fig. 2. Bright-field TEM micrographs: (a) Mg-6Zn-2Cu and (c) Mg-6Zn-1.5Si alloys in matrix after solution treatment for 8hours at 435°C; and selected area electron diffraction patterns: (b) showing an  $[01\bar{1}]_{Mg}$  zone in (a), and (d) showing  $[7182]_{Mg}$  zone in (c).

1.5Si합금을 용체화처리한 후의 조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 그림 1(a)의 Mg-6Zn-2Cu합금의 광학현미경조직은 평균입도가 20 $\mu$ m이며, 구형의 정출물이 입계에 분포되어 있음을 보여주고 있다. 그림 1(b)의 Mg-6Zn-1.5Si합금의 광학현미경조직은 그림 1(a)의 Cu를 첨가한 합금과 비교해서 입자의 크기가 다소 큰 평균입도 40 $\mu$ m이며, 다소 큰 chinese script 형태의 정출물이 입계 및 입내에 고루 분포하고 있음을 보여주고 있다.

그림 2(a)~(d)는 Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si합금을 용체화처리한 후의 기지조직을 보여주는 명시야상 및 제한시야 전자선회절패턴이다. 그림 2(a)는 Mg-6Zn-2Cu합금의 기지조직을 보여주는 명시야상이고 그림 2(b)는 그림 2(a)의 명시야상으로 부터 얻은 제한시야 전자선회절패턴을 분석한 결과이다. 기지상은 그림 2(b)의 패턴상에 표시한 바와 같이 h.c.p. 결정구조의  $[0\bar{1}1\bar{1}]_{Mg}$  존에 잘 부합하였으며 그외의 다른 회절패턴은 관찰할 수 없었다. 그림 2(c)는 Mg-6Zn-1.5Si합금의 기지조직을 보여주는 투과전자현미경의 명시야상이고 그림 2(d)는 그림 2(c)의 명시야상으로 부터 얻은 제한시야 전자선회절패턴을 분석한 결과이다. 그림 2(d)의 패턴상에 표시한 바와 같이 기지상은 h.c.p. 구조의  $[71\bar{8}2]_{Mg}$  존에 잘 부합하였다. 따라서 Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si합금을 용체화처리한 후의 기지조직은 Mg 임을 확인하였다.

그림 3(a)와 (b)는 Mg-6Zn-2Cu합금을 용체화 처리

한 후의 정출물을 보여주는 명시야상이며, 그림 3(c)와 (d)는 제한시야 전자선회절패턴이다. 그림 3(a)는 그림 1(a)의 입계에 분포되어 있는 정출물의 명시야상으로 입계를 따라 생성된 구형의 정출물이 1 $\mu$ m~2 $\mu$ m 크기를 보이고 있다. 그림 3(b)는 그림 3(a)의 A 지역을 확대하여 나타낸 명시야상이다. 그림 3(b)로부터 얻은 전자선회절패턴을 그림 3(c)에 나타내었다. 그림 3(c)에 나타나는 산만산란은 산화물에 의하여 발생한 것으로 생각된다. 그림 3(c)의 회절패턴을 분석한 결과를 그림 3(d)에 나타내었다. 그림 3(d)의 회절패턴을 분석한 결과 두상이 서로 중첩되어 있음을 알 수 있다. 정출물중 하나는 h.c.p. 결정구조의  $[\bar{3}584]_{MgZn_2}$  존에 잘 부합하는  $MgZn_2$  임을 확인할 수 있었고, 다른 하나는 orthorhombic 결정구조의  $[12\bar{1}]_{Mg_2Cu}$  존에 잘 부합하는  $Mg_2Cu$  임을 확인할 수 있었다. 그림 3(d)의 회절패턴에서 표시된  $MgZn_2$ 와  $Mg_2Cu$ 의 방위관계는  $(\bar{2}22)_{Mg_2Cu} // (\bar{1}3\bar{2}3)_{MgZn_2}$ ,  $[12\bar{1}]_{Mg_2Cu} // [\bar{3}584]_{MgZn_2}$ 이며, 따라서  $Mg_2Cu$ 상과 일정한 방위 관계를 만족하는  $MgZn_2$ 상이 존재함을 보여주고 있다.

그림 4(a) 및 (b)는 Mg-6Zn-1.5Si합금을 용체화 처리한 후의 정출물을 보여주는 명시야상 및 제한시야 전자선회절패턴이다. 그림 4(a)는 크기가 10~20 $\mu$ m이며 계면이 직선인 정출물을 보여주고 있다. 그림 4(a)의 회절패턴의 분석결과를 그림 4(b)에 나타내었다. 그림 4(b)의 회절패턴은 h.c.p. 결정구조의  $[0\bar{1}1\bar{1}]_{Mg}$  존에 잘 부합하는  $Mg_2Si$  임

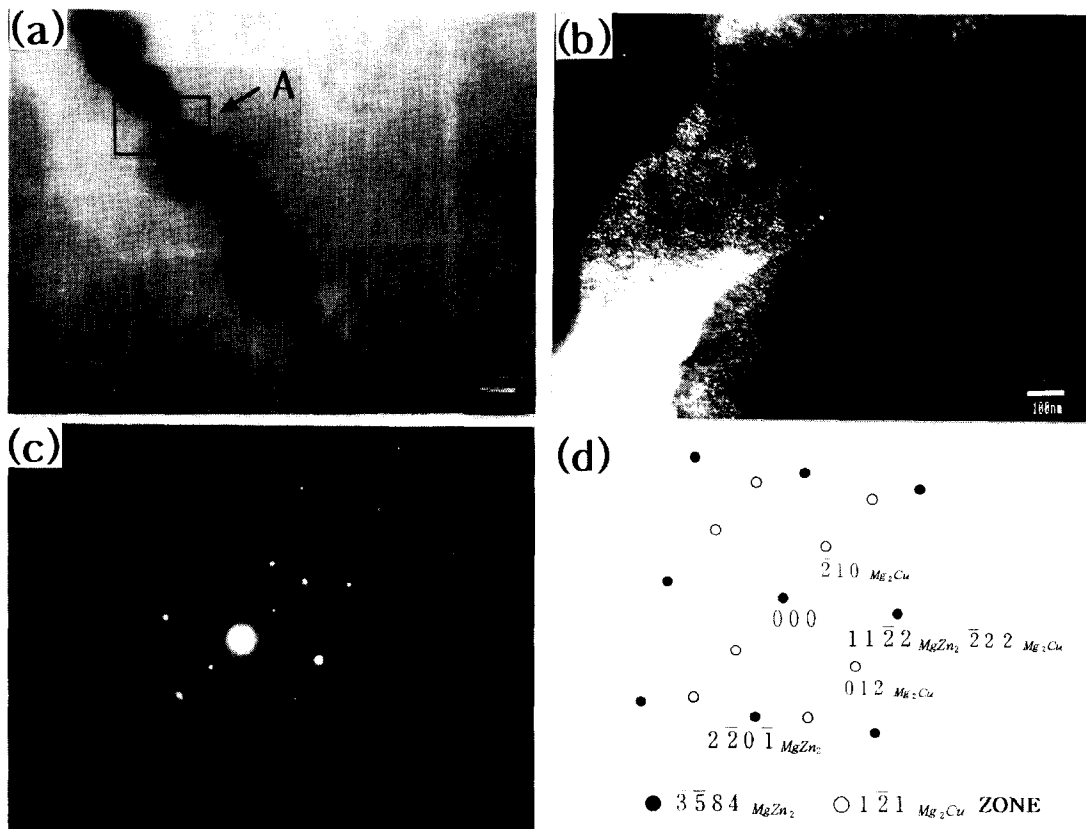


Fig. 3. (a)(b) Bright-field TEM micrographs of Mg-6Zn-2Cu alloy in crystallization phases after solution treatment for 8hours at 435 $^{\circ}$ C; and (c) superimposed  $[\bar{3}584]_{MgZn_2}$  zone and  $[12\bar{1}]_{Mg_2Cu}$  zone diffraction patterns in (b), and (d) schematic diffraction patterns for analysis of the diffraction pattern in (c).

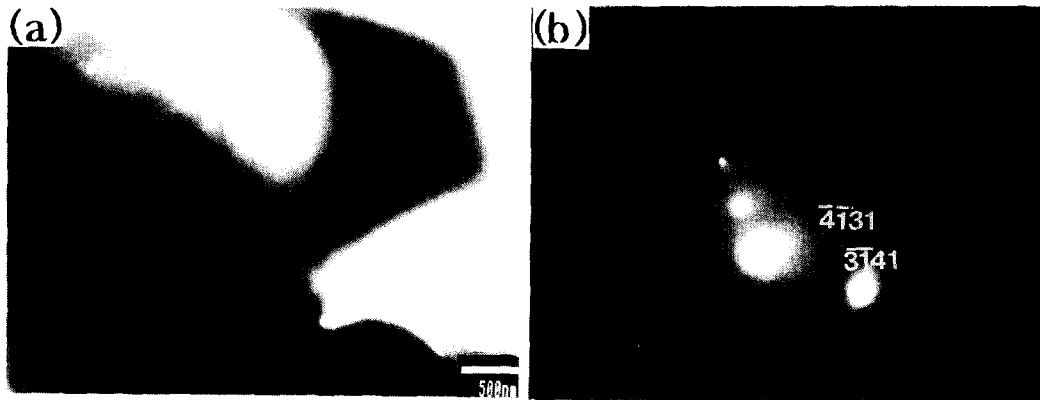


Fig. 4. (a) Bright-field TEM micrographs of Mg-6Zn-1.5Si alloy in crystallization phase after solution treatment for 8 hours at 435 °C, and (b) selected area electron diffraction patterns showing  $[01\bar{1}]_{Mg_{2}Si}$  zone in (a).

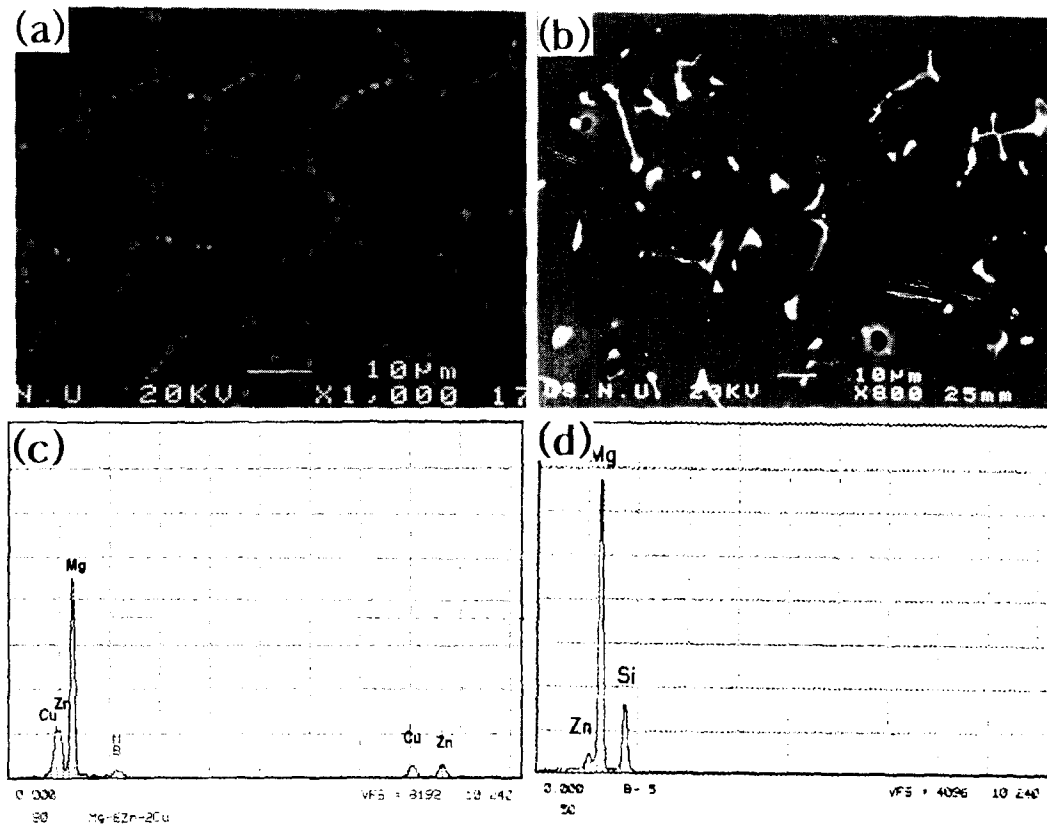


Fig. 5. SEM micrographs: (a) Mg-6Zn-2Cu and (b) Mg-6Zn-1.5Si alloys after solution treatment for 8 hours at 435 °C, and EDS analysis of crystallization phases: (c) Mg-6Zn-2Cu; and (d) Mg-6Zn-1.5Si alloys after solution treated for 8 hours at 435 °C.

을 확인할 수 있었다.

그림 5(a) 및 (b)는 Mg-6Zn-2Cu합금과 Mg-6Zn-6Si합금에서 생성된 정출상을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이며, 그림 5(c) 및 (d)는 각각 Mg-6Zn-2Cu합금과 Mg-6Zn-6Si합금의 EDS분석 결과이다. 그림 5(a)의 Mg-6Zn-2Cu합금에서 알 수 있듯이 구형의 정출물이 입계에 존재하고 있음을 알 수 있으며, 정출물의 EDS분석한 결과를 그림 5(c)에 나타내었다. 그림 5(c)에서 알 수 있듯이 Mg와 Zn 및 Cu의 화합물이 존재하고 있음을 보여주고 있으며, 이러한 결과는 그림 3의 전자선회절분석에서 확인된  $Mg_2Cu$ 상과  $MgZn_2$ 상이 존재하는 것과 일치한다. 그

림 5(b)의 Mg-6Zn-6Si합금은 chinese script 형태의 정출물이 입계 및 입내에 고루 분포하고 있음을 보여주고 있으며, 정출물의 EDS분석한 결과를 그림 5(d)에 나타내었다. 그림 5(d)에서 알 수 있듯이 이 정출물은 Mg와 Si의 화합물임을 알 수 있으며, 이것은 그림 4의 전자선회절분석에서 확인된  $Mg_2Si$ 상과 일치한다. 그리고 소량의 Zn가 보이지만 이것은 기지상에서 측정된 것으로 사료된다.

#### 시효거동 및 석출상 분석

그림 6은 Mg-Zn-Cu합금과 Mg-Zn-Si합금의 시효경화거동을 비교 조사하기 위하여 용체화 처리후의 결정립 미세화에 대하여 최적조성으로 판명된 Mg-6Zn-2Cu, Mg-

6Zn-1.5Si 합금<sup>7)</sup>을 180°C에서 시효열처리한 후 이들 합금의 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸 결과이다. 합금조성에 관계없이 전형적인 시효경화거동을 보여주고 있으며 Mg-6Zn-2Cu합금은 320분에서, Mg-6Zn-1.5Si합금은 180분에서 최대 경도를 나타낸다. 시효전의 초기경도는 결정립 미세화효과로서 Cu를 첨가한 경우가 Si를 첨가한 경우보다 높음을 알 수 있다. 그러나 시효에 의한 최대경도치는 Si를 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 더 높게 나타났다. Mg-Zn계 합금의 시효경화는 Mg과 Zn의 석출물 생성에 기인하므로 Zn의 양이 감소하면 석출물의 양이 감소하여 최대경도가 저하한다. 따라서 Cu를 첨가한 합금에서 용체화처리시 생성된 MgZn<sub>2</sub> 화합물에는 Zn가 포함되어 있어 기지내의 Zn의 농도가 감소하고 그 결과 시효경화량도 감소하는 반면 Si를 첨가한 합금에서의 Zn가 포함되어 있지 않아서 Cu를 첨가한 합금과 비교하여 기지내의 Zn의 농도의 감소가 거의 없다. 그 결과 최대 시효경화량의 감소도 발생하지 않는다. 이는 Mg-Zn 2원합금의 최대 시효경화량이 HRF21임에 반하여 Mg-Zn-Cu합금의 최대 시효경화량은 HRF15로 더 적다는 사실에 의해 증명된다.

그림 7(a)는 Mg-6Zn-2Cu시편을 시효온도 180°C에서 최고시효경도시간인 320분동안 시효처리한후의 X-선회절분석 결과이다. 용체화처리 후에 생성된 정출상은 Mg<sub>2</sub>Cu상과 MgZn<sub>2</sub>상임을 알 수 있으며, 이것은 그림 3의 전자선회절분석에서 확인된 Mg<sub>2</sub>Cu상과 MgZn<sub>2</sub>상과 일치한다. 또한 시효후 Mg-6Zn-2Cu합금에서 생성된 석출상은 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>임을 알 수 있다. 그림 7(b)는 Mg-6Zn-1.5Si시편을 시효온도 180°C에서 최고시효경도시간인 180분동안 시효처리한 후의 X-선회절분석 결과이다. 용체화처리 후에 생성된 정출상은 Mg<sub>2</sub>Si상임을 알 수 있으며, 이것은 그림 4의 전자선회절분석에서 확인된 Mg<sub>2</sub>Si상과 일치한다. 그리고 Mg-6Zn-1.5Si합금에서 시효후에 생성된 석출상은 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>임을 알 수 있다. 따라서 Mg-6Zn-2Cu 및 Mg-6Zn-1.5Si합금에서 시효처리후 생성된 석출상은 각각 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> 및 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>임을 알 수 있다.

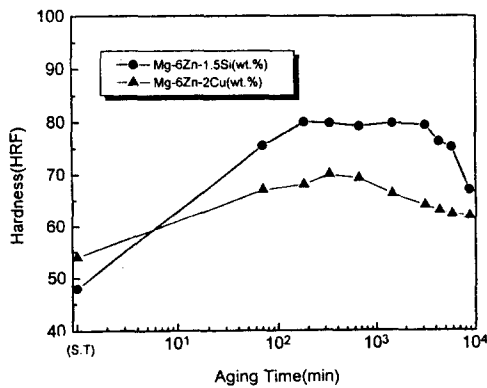


Fig. 6. The relationship between aging time and hardness of Mg-6Zn-2Cu and Mg-6Zn-1.5Si alloys after solution treatment for 8hours at 435°C.

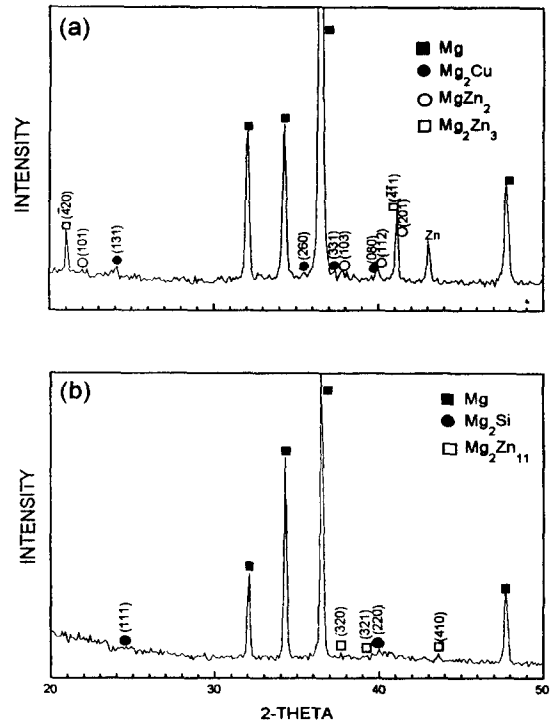


Fig. 7. XRD patterns: (a) Mg-6Zn-2Cu alloy after aging treatment for 320min. at 180°C, and (b) Mg-6Zn-1.5Si alloy after aging treatment for 180min. at 180°C.

그림 8(a) 및 (b)는 Mg-6Zn-2Cu시편을 180°C에서 최고시효경도시간인 320분동안 시효처리한후의 석출상의 명시야상 및 제한시야 전자선회절도형이다. 그림 8(a)는 Mg-6Zn-2Cu합금의 명시야상으로 폭이 50~100nm, 길이는 0.7~1μm 정도의 크기를 가진 침상모양의 석출상을 보여주고 있다. 그림 8(b)는 그림 8(a)의 명시야상에서 얻은 제한시야 전자선회절패턴을 분석한 결과이다. 그림 8(b)에서 회절패턴을 분석한 결과 두가지 회절패턴을 얻었다. 하나는 h.c.p. 구조의  $[2\bar{2}03]_{Mg}$  존에 잘 부합하는 Mg임을 확인할 수 있고, 다른 하나는 triclinic 결정구조의  $[64\bar{9}]_{Mg,Zn}$  존에 잘 부합하는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>상임을 확인할 수 있다. 따라서  $[2\bar{2}03]_{Mg}$  존과  $[64\bar{9}]_{Mg,Zn}$  존이 중첩되어 있음을 알 수 있다. 그림 8(c) 및 (d)는 Mg-6Zn-1.5Si시편을 180°C에서 최고시효경도시간인 180분동안 시효처리한 후의 명시야상 및 제한시야 전자선회절도형이다. 그림 8(c)는 Mg-6Zn-1.5Si합금의 명시야상으로 구형의 석출상이 150~200nm의 크기를 가지며 균일하게 분포되어 있음을 보여주고 있다. 그림 8(d)는 그림 8(c)의 명시야상에서 얻은 제한시야 전자선회절패턴을 분석한 결과이다. 그림 8(d)의 회절패턴을 분석한 결과 두가지 회절패턴을 얻었다. 하나는 h.c.p. 결정구조의  $[46\bar{1}0\bar{1}]_{Mg}$  존에 잘 부합하는 Mg임을 확인하였고, 다른 하나는 b.c.c. 결정구조의  $[311\bar{9}]_{Mg,Zn}$  존에 잘 부합하는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>상이 중첩되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 Mg-6Zn-2Cu합금과 Mg-6Zn-1.5Si합금에서 시효후 생성된 석출상은 각각 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>와 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>이다.

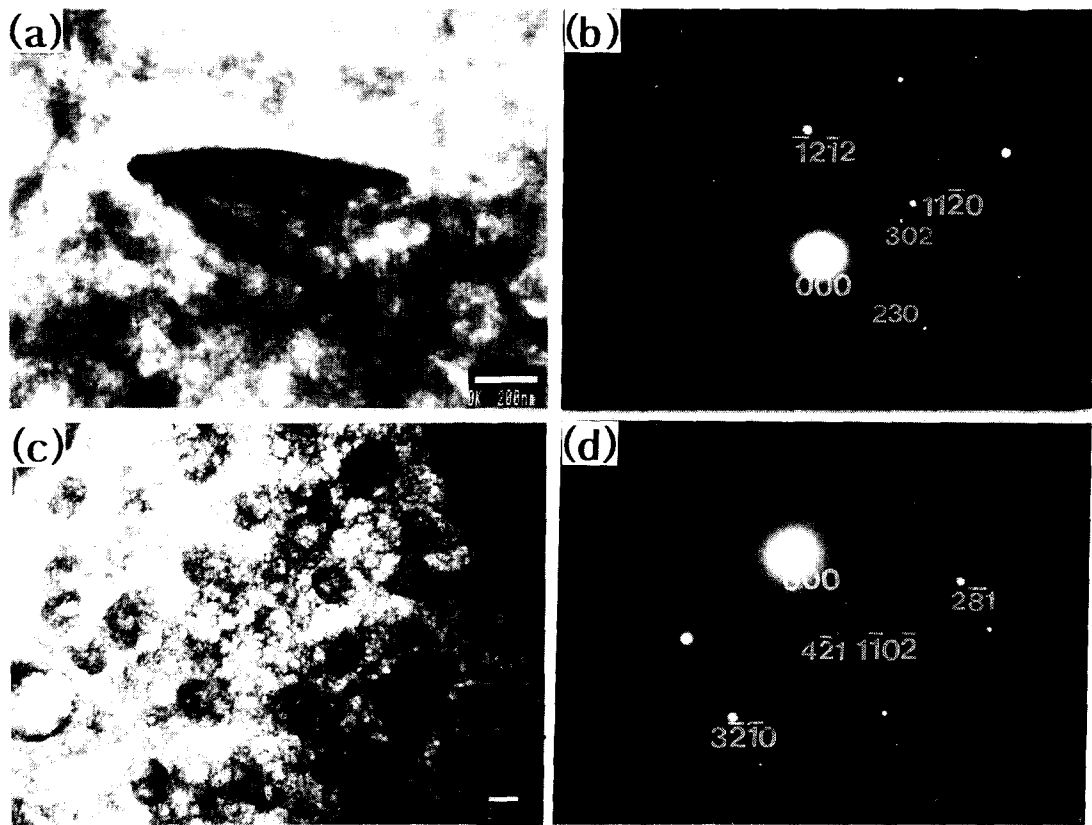


Fig. 8. Bright-field TEM micrographs: (a) Mg-6Zn-2Cu alloy in precipitation phase after aging treatment for 320min. at 180°C, and (c) Mg-6Zn-1.5Si alloy in precipitation phases after aging treatment for 180min. at 180°C; and selected area electron diffraction patterns: (b) showing an  $[2203]_{Mg}$  zone and  $[649]_{Mg_2Zn}$  zone in (a), and (d) showing in  $[46\bar{1}0\bar{1}]_{Mg}$  zone and  $[3\bar{1}19]_{Mg_2Zn}$  zone in (c).

#### 4. 결 론

1) Mg-6wt.%Zn계합금에서 제 3 원소로 2wt.%Cu를 첨가하였을 때는 정출상은  $MgZn_2$ 과  $Mg_2Cu$ 임을 확인할 수 있었으며, 1.5wt.%Si를 첨가하였을 때는  $Mg_2Si$ 임을 확인하였다.

2) Mg-6wt.%Zn합금계의 시효경화는 2wt.%Cu를 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn가 일부 포함 되어 기지내의 Zn농도가 상대적으로 감소하여 시효경화량이 감소하였고, 1.5wt.%Si를 첨가한 합금은 기지내의 Zn의 농도의 감소가 거의없어 최대시효경화량의 감소도 발생하지 않았다.

3) Mg-6wt.%Zn계 합금에 Cu 및 Si를 2wt.% 및 1.5wt.%를 첨가하였을 때 시효후의 석출상은 각각  $Mg_2Zn_3$ 와  $Mg_2Zn_{11}$ 임을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비지원(93-0300-07-01-3)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. B. Kittilsen, The Inst. of Met., "Magnesium Technology", 36 (1987)
2. Robert S. Busk, Magnesium Products Design, 149 (1987)
3. 일본주물협회, 주물편람, 1422 (1979)
4. 김도향, 이호인, 윤의박, 대한금속학회회보, 4, 340 (1991)
5. E. Ivanov, B. Bokhonov, I. Konstanchuk, J. of Mater. Sci., 1409 (1991)
6. Toshiyuki Sato, Junichi Kaneko and Makoto Sugamata, 輕金屬, 42(12), 720 (1992)
7. 황진환, 남태현, 안인섭, 김유영, 허경철, 허보영, 한국재료학회지, 5, 682 (1995)
8. A. A. Nayeab-Hashemi and J. B. Clark, Binary alloy phase diagrams, 2th ed., 2, 1433 (1988)
9. J. A. Juarez-Islas, Material Science and Engineering, A134, 1193 (1991)