

용탕단조된 Mg-6Al-xZn (x=1.5, 2.5) 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 시효의 영향

金 淳 浩
 신라대학교 공과대학 자동차공학과

Effect of Aging Treatment on the Microstructure and Mechanical
 Properties of Mg-6Al-xZn (x : 1.5, 2.5) Alloys Fabricated
 by Squeeze Casting

Soon Ho Kim
 Department of Automotive Engineering, Silla University, Pusan

ABSTRACT This study has investigated the effect of aging treatment on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Al-xZn (x = 1.5, 2.5) alloys fabricated by the squeeze casting process. The microstructures of as-squeeze cast were composed of pro-eutectic α , super saturated α and β (Mg₁₇Al₁₂) compound. Aged at both 200°C and 240°C, 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°C aging treatment, while the finely dispersed continuous precipitates were dominant at 240°C aging 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 zinc contents increased, the tensile strength was increased by the solid solution strengthening effect of zinc.

Key words: Mg-Al-Zn alloy, squeeze casting, β (Mg₁₇Al₁₂) phase, continuous and discontinuous precipitates, the effect of Zn addition

1. 서 론

화석연료를 사용하는 현 산업구조가 대기 오염의 주요인으로 등장함에 따라 대체에너지 개발과 함께 수송기계의 경량화를 통한 배기가스 저감에 관심이 모아지고 있다. 따라서 Al, Ti합금등 경량소재의 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 비중이 1.8 내외의 Mg계 경량합금이 주목을 받고 있다.

Mg은 밀도가 1.74g/cm³로 가장 가벼운 구조용 금속으로서 Al, Zn, Zr, Mn, 희토류 원소(R.E) 등과 합금화시킬 경우 Al합금의 2/3, Ti합금의 1/4, 철강재료의 1/5 수준의 밀도를 가지게 된다. Mg합금은 비강도가 우수하고 치수안정성, 기계가공성, 진동흡수능, 전자파의 차폐성 등이 뛰어나 자동차부품을 비롯한 수송기계 및 전자부품 등 구조용 재료로서 각광을 받고 있다.^{1,2)} 또한 80년대

중반 이후 환경분해의 심각성과 에너지 자원분제가 대두되면서 응용상의 문제점을 개선하고 에너지 절감효과를 가져다 줄 수 있는 Mg합금계가 주목을 받기 시작했으며 합금의 설계 및 제조와 관련된 기술도 상당히 발전하였다. 그 중 Mg-Al-Zn계 합금(AZ 합금)은 Mg합금의 내부분을 차지하는 주요 실용합금으로 AZ 91, 92, 82, 63 등이 있는데, 특히 AZ 91은 다이 캐스팅용으로 널리 사용되고 있다.^{4,6)} AZ 합금에서 Al은 β 상 ($Mg_{17}Al_{12}$)을 형성하는 석출강화원소로 첨가되며, Zn은 고용강화 원소로, 미량의 Mn은 Fe와 안정한 화합물을 형성하여 내식성을 증대시키는 원소로 첨가된다.⁷⁾ Al과 Zn의 양은 기계적 성질뿐만 아니라 주조성에도 큰 영향을 미치는데, Al의 양이 많을수록 유동성이 우수해 치밀하고 정밀한 제품을 만들 수 있으며 보다 많은 β 상을 석출하여 강도는 증가하나, 취약함과 동시에 β 상의 용융점이 437°C에 불과하여 쉽게 연화되고 조대화되어 고온성질이 불량하여 100°C 이하에서만 사용 가능한 단점이 있다. 또한 Zn은 그 양이 2~8wt%일 때는 액상선과 고상선의 범위가 넓어 열간 균열 현상을 유발할 수 있다.⁸⁾

최근 주형내에 급탕된 용융 또는 반용융 상태의 용탕에 기계적 가압을 행하여 기포와 수축공 등 주조결함을 제거할 수 있고, 조직의 균질화와 미세화, 양호한 주물표면,

정밀성으로 후처리 기계가공이 필요없는 등 기존의 주조방법에 의한 것보다 상온 및 고온에서의 기계적 성질이 뛰어난 뿐만 아니라 피로 및 크리프 강도가 양호한 제품을 얻을 수 있는 용탕단조법이 각광을 받고 있다.^{9,10)}

따라서 본 연구에서는 이러한 용탕단조법에 의해 Mg-6Al-xZn (x = 1.5, 2.5) 합금을 제조하여 Zn의 첨가량과 시효처리에 따른 미세조직 및 경도와 강도 등 기계적 성질의 변화를 조사함으로써 고강도, 고인성 Mg 합금개발의 기초자료를 마련하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금의 용해 및 주조는 연강제 도가니를 사용하여 고순도 Mg-8.5Al-0.65Zn 모합금에 고순도 Mg과 Zn을 첨가시켜 상자형 전기로에서 아르곤 가스분위기에서 용해하고, 30분간 유지한 후 780°C에서 200°C로 예열된 금형에 주입하고 75MPa의 압력으로 가압하였다. 본 연구에 사용된 금형은 직경 31mm, 높이 80mm의 실린더 형태로 제작되었으며, 합금의 조성은 Al의 양을 고정시키고 Zn의 양을 1.5 및 2.5wt%로 변화시켰는데 Table 1에 습식분석방법으로 분석한 화학적 조성을 나타내었다. 용체화처리는 405°C에서 1시간으로 고정하였으며, 실리콘 오일베스에서 160,

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-1.5Zn(AZ 81.5)	6.03	1.45	0.19	0.025	0.002	ND	0.001	bal.
Mg-6Al-2.5Zn(AZ 82.5)	6.04	2.48	0.22	0.018	0.002	0.001	0.001	bal.

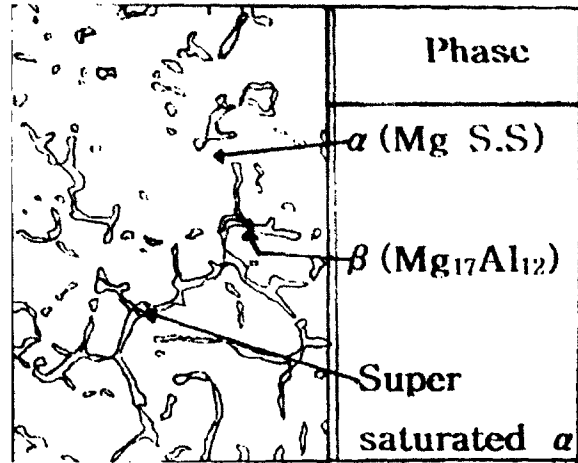


Fig.1 Micrograph and schematic of as-squeeze cast Mg-6Al-1.5Zn alloy.

200, 240°C 등 3가지 온도를 설정하여 1~96 시간 시효한 후 미소경도를 측정하였고, 미세 조직은 2g oxalic acid + 100ml H₂O로 부식시켜 광학 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 인장시험은 T4 처리 및 T6 처리한 다음, 단면적 28±0.5mm², 표점거리 6±0.1mm의 봉상형태의 시편을 사용하여 크로스헤드 스피드를 0.5mm/min로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 용탕단조법에 의해 제조된 Mg-6Al-1.5Zn 합금의 주조조직을 나타낸 것이다. 주조조직은 수지상 조직으로서 초정 α (Mg 고용체)와 공정으로 구성되어 있는데, 공정조직은 흰 부분의 과포화 α와 검은 부분의 화합물 β상(Mg₁₇Al₁₂)으로 구성되어 있다. 응고과정에서 형성된 β상은 주로 수지상 경계를 따라 분포하였으며 공정량을 영상분석기로 분석한 결과, 7% 내외의 값을 나타내었는데 이 값은 상태도상의 β상 평형분율 11%보다 낮은 값으로서, 이러한 결과는 규냉에 의한 용탕단조법이 적용됨으로써 4%

의 β상이 Mg기지에 과포화 고용되었음을 의미한다. 경도는 Zn이 첨가되지 않은 Mg-6Al합금은 60.6Hv이었으나, Zn이 1.5% 및 2.5% 첨가된 경우에는 64.1, 64.8 Hv로 Zn첨가량에 따라 경도값이 높게 나타났다. Mg-Al-Zn 합금계에서는 용탕 자체가 가지는 낮은 비중과 Zn 첨가에 따라 고액 공존역이 넓어지기 때문에 시료표면 또는 내부에 주조결함이 나타나기 쉬운 경향이 있으나, 본 연구에서 행한 용탕단조법으로 제조한 시료에서는 기공이 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. 2는 Mg-6Al-1.5Zn 합금의 주조상태 및 용체화처리 (405°C에서 1시간)상태에서 주사전자현미경 조직 및 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. (a)의 주조조직에서는 수지상 조직내에서는 Al의 피크가 낮지만 수지상 경계에서는 Al이 Mg과 β화합물을

Fig. 2 SEM micrographs and EDS analyses of squeeze cast Mg-6Al-1.5Zn alloy.
(a) as-cast and (b) solid solution treated at 405°C for 1hr.

형성하므로 Al의 피크가 높음을 알 수 있다. (b)의 1시간 용체화 처리한 것은 Al과 Mg의 농도가 균일해졌는데 이것은 Al과 Zn이 Mg기지에 고용되었음을 의미하며 β 화합물이 재용해되어 균질화가 완료되어 있음을 의미한다.

Fig. 3은 Mg-6Al-xZn 합금을 200°C에서

시효한 후 경도를 측정하여 나타낸 결과로서 세 시편 모두 피크 경도값을 나타내었는데 최대경도값은 Zn이 첨가되지 않은 합금의 경우 65.2Hv이었으나, 1.5% 및 2.5%의 Zn이 첨가된 경우에는 72.9Hv와 76.3Hv를 각각 나타내었다. Mg-6Al계에서 Zn 첨가량이 증가할수록 전 시효구간에서 경도값이 높았는데,

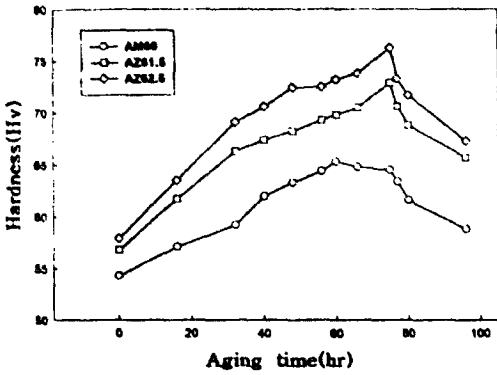


Fig. 3 Hardness vs. aging time curves in Mg-6Al-xZn alloys aged at 200°C after solution treatment.

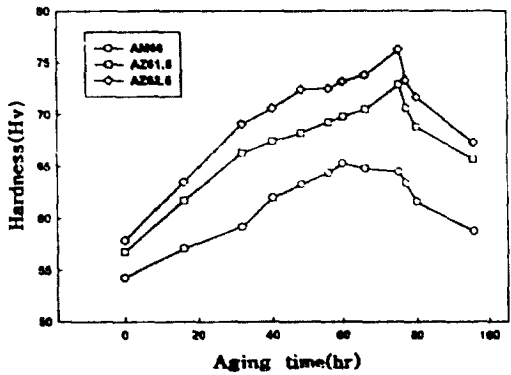


Fig. 4 Hardness vs. aging time curves in Mg-6Al-xZn alloys aged at 240°C after solution treatment.

이는 Mg기지에 비해 Zn을 첨가하여 고용 강화 및 석출경화에 기인한 것으로 판단된다.

한편, 본 시료보다 Al의 첨가량이 높은 Mg-9Al-2Zn 합금의 경우¹³⁾는 200°C에서 시효할 때 24시간에서 피크 경도값을 나타내었는데 Mg-6Al-2.5Zn 합금은 75시간에서 최대 경도값을 나타내어 Mg-9Al-2Zn 합금보다 3 배 이상의 장시간이 소요되었는데 이것은 Mg-Al-Zn 합금에서 주강화상을 이루는 Al 양이 상대적으로 적기 때문에 시효에 따른 경화현상이 지체되기 때문으로 해석되어진다.

240°C에서 시효한 시효경화곡선은 Fig.4에 나타내었는데 피크 경도값에 이르는 시간은 세 시편 모두 35~42시간으로 200°C에 비해 단시간으로 이동하였음을 알 수 있다. 200°C의 시효와 비교해 보면 최고경도값은 약간 낮으나 장시간 시효시 경도의 감소폭은 낮게 나타났는데, 이러한 이유는 석출물의 형상과 관계가 있다.

Fig. 5는 200°C의 시효온도에서 Mg-6Al-1.5Zn 합금의 시효시간에 따른 미세조직 변화를 나타낸 것이다. (a)는 피크경도값을 나

타내기 전단계인 30시간의 시효열처리의 미세조직으로서 석출상이 일부 수지상 경계에서 석출되어 수지상과 수지상 사이로 성장하고 있음을 알 수 있고, (b)는 피크 경도값을 나타내는 조건(75시간)의 미세조직으로서 30시간 시효한 조직보다 석출상의 분율이 증가되어 있음을 알 수 있으며 수지상 사이에 석출물이 골고루 분포되어 있음을 관찰할 수 있다.

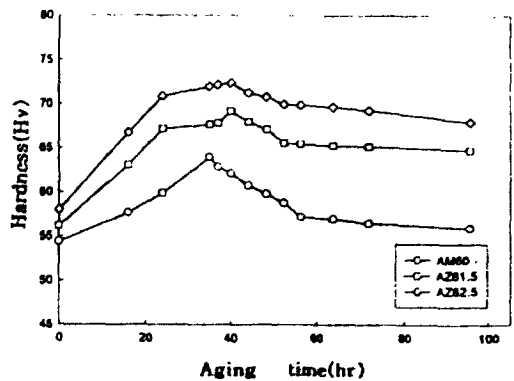


Fig. 5 Micrographs of squeeze cast Mg-6Al-1.5Zn alloy aged at 200°C for various times.
(a) 30hr (67.9Hv) (b) 75hr (72.9Hv) (c) 96hr (67.3Hv)

Mg-Al-Zn계에서 주된 석출강화상은 β ($Mg_{17}Al_{12}$)상이고, 결정구조는 $A12(\alpha-Mn)$ 타입으로 격자상수가 8.89Å인 입방정 구조로 알려져 있다.¹⁴⁾ (c)는 96시간의 과시효 조건의 조직으로서 β 상이 수지상 사이뿐만 아니라 수지상 내부까지 석출되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 시효석출상을 관찰하기 위해 200°C 및 240°C에서 피크 경도값을 나타내는 조건에서의 Mg-6Al-1.5Zn합금의 주사 전자현미경 조직을 나타낸 것이다. (a)는 200°C에서 시효한 조직으로서 계단상 (lamella) 또는 세포상 형태의 불연속 석출물의 형태를 보여주고 있으며 수지상 경계에서 시작하여 α 기지내로 석출하는 형태를 보여주고 있다. 이에 반해 240°C에서 시효한 조직(b)을 관찰하면 일부 수지상 경계에서 불연속 석출물 형태를 지나 전체적으로 수지상 경계에서 시작되는 연속 석출물이 대부분을 차지하고 있다. 이들 석출물이 기계적 특성에 미치는 영향은 석출물이 미세할수록 상온에서 인장 특성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 이들 석출물의 장시간 시효는 기계적 특성에도 큰 영향을 미치는데 앞서 200°C 및 240°C의 시효경화곡선에서 관찰된 바와 같이 연속석출물이 대부분을 차지하는 240°C의 경우 과시효시에도 경도값의 저하가 비교적 적게 나타난 것으로 보아 석출물 형태가 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있다.

Fig. 7은 T6 열처리 후 Mg-6Al 합금의 Zn의 첨가량에 따른 인장성질의 변화를 나타낸 것이다. Zn의 첨가량에 따라 항복강도 및 최대 인장강도가 증가하였는데 본 시료의 경우 Zn의 양과 강도사이에는 아래와 같은 직선관계가 존재하며 Zn의 첨가는 최대인장강도의 증가에 크게 기여함을 알 수 있다.

Fig. 6 SEM micrographs of Mg-6Al-1.5Zn alloy aged at
(a) 200°C and (b) 240°C

$$\begin{aligned} \text{YS(MPa)} &= 11.3 \times (\% \text{Zn}) + 109.1 \\ \text{UTS(MPa)} &= 20.3 \times (\% \text{Zn}) + 210.0 \end{aligned}$$

용탕단조법에 의해 제조된 본 시료의 경우 Mg-6Al-2.5Zn합금은 최대 인장강도 258.4MPa, 연신율 4.7%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.⁴⁾ 본 연구 시료의 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 주조결합의 효과적인 제거가 가능하였고, Zn의 첨가가 강도의 향상을 유발시키며 연신율을 저하시키지 않는 유익한 원소로 작용하였기 때문이다. T4열처리된 시료의 인장시험 결과와 비교해보면 항복강도와 최대 인장강도는 평균 9.6MPa, 50.4MPa의 증가가 나타났으며, 연신율은 평균 6.2%의 감소를 보였다. 이러한 강도의 증가는 앞서 기술한 바와 같이 수지상 경계에서 시효석출된 연속 및 불연속 β 상에 따른 것으로 판단된다.

이상과 같은 용탕단조법에 의한 경량 Mg합금의 제조에 따른 기계적 성질의 향상은 고강도, 고인성 Mg주조품의 개발이 가능하며, 이에 따라 자동차의 기화기 주변부품, 휠, 스티어링 샤프트 등의 부품에 적용이 가능하리라 판단된다.

4. 결 론

Mg-6Al-xZn (x=1.5, 2.5) 합금을 용탕단조법에 의해 제조하여 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향을 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 주조조직을 관찰한 결과 미세한 수지상 조직을 나타냈으며 초정 α (Mg고용체), 과포화 α 상(과포화 Mg고용체), β 상 (Mg₁₇A₁₂) 등 세가지 상으로 구성되어 있었다.

Fig.7 Mechanical properties of T6 heat treated Mg-6Al-xZn alloys as the function of zinc contents.

2) Mg-6Al-xZn합금은 시효경화성을 나타내었으며 Zn의 첨가량이 증가할수록 전시효 구간에서 경도값이 높게 나타났다.

3) 시효조직을 관찰한 결과 200°C의 시효 시에는 불연속 석출물이 대부분이었으나, 240°C의 시효온도에서는 수지상 경계에서 시작되는 미세분산된 연속 석출물이 대부분이었다.

4) 240°C에서 시효처리한 시편은 연속석출물이 석출됨으로서 200°C에서의 시효열처리된 시편에 비하여 과시효되는 경향이 작았다.

5) T6 열처리 후 인장시험 결과 Zn첨가량에 따라 강도가 증가하였는데 Mg-6Al-2Zn 합금의 경우 인장강도 258.4MPa를 나타내었으며 Zn양에 따른 연신율의 감소는 나타나지 않았다.

5. 참고문헌

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