

|||||||
論 文
|||||||

급냉응고된 Mg-Zn계 합금의 기계적 성질

김 연 욱

Mechanical Properties of Rapidly Solidified Mg-Zn Base Alloys

Yeon-Wook Kim

Abstract

Interest in rapid solidification of magnesium alloys stems from the fact that conventional ingot metallurgy alloys exhibit poor strength, ductility, and corrosion resistance. Such properties can be improved by microstructural refinement via rapid solidification processing. Mg-5wt%Zn alloys have been produced as continuous strips by melt overflow technique and the strips were consolidated by hot extrusion. The yield stress, tensile strength and ductility obtained in as-extruded Mg-5wt%Zn alloy were $\sigma_{0.2}=152$ MPa, $\sigma_{T.S.}=263$ MPa and $\epsilon=21.8\%$. In order to evaluate the influence of additional elements on mechanical properties, Th and Zr were added in rapidly solidified Mg-5wt%Zn alloy. An 130% increase in yield stress of as-extruded Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr alloy was attributed to grain refinement by rapid solidification and elemental addition.

(Received June 8, 1998)

1. 서 론

마그네슘은 1.74 g/cm³의 밀도를 가지며, 대표적인 경량금속인 알루미늄 보다 35.6%, 티타늄 보다는 61.3% 가볍다[1, 2]. 따라서 마그네슘 합금은 최경량 구조용금속으로 활용 가능성이 크다. 그러나 우수한 비강도와 기계가공성의 잇점에도 불구하고 마그네슘 합금은 낮은 절대강도, 낮은 연신율과 약한 부식저항성으로 인하여 지금까지 적용범위가 극히 제한을 받아왔다[3-6]. 최근 들어 합금용탕으로 부터의 급냉응고법이 종래의 인곳 주조법 보다 넓은 범위의 합금조성과 미세조직제어를 가능하게 하여 합금특성의 향상을 기할 수 있는 사실이 알려지면서, 마그네슘합금에 적용하면 위의 단점들이 개선되어 고기능성 경량재료로 개발이 기대된다.

급냉응고법을 마그네슘 합금의 개발에 적용하여 얻을 수 있는 장점으로서 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질 및 미세 분산상의 형성 등에 의한 절대강도의 향상과 열적으로 안정한 석출상이 형성되면 고온특성이 개선된다[7, 8]. 또한 급냉응고에 의하여 형성되는 균질하고 과포화된 기지조직은 갈바

닉부식을 억제하며, 새로운 준안정상의 석출은 부식 거동을 개선하게 되어 내식성이 우수한 마그네슘 합금의 개발이 가능하여 알루미늄 합금을 대체할 수 있다[9].

마그네슘에 Zn을 첨가하면 344°C에서 6.2%까지 고용되며, 온도가 낮아짐에 따라 고용도는 급격히 감소하여 상온에서는 고용량이 약 1.7%가 되며 Zn-rich 화합물이 석출된다. Mg-Zn합금은 주로 고용강화와 석출강화 현상에 의하여 강도가 향상되어 구조용합금으로 적합하다. 그러나 일반주조시 발생하는 입자조대화에 의한 열간균열과 취약한 Zn-rich 화합물의 생성은 가공성을 악화시킨다. 따라서 급냉응고와 제3원소의 첨가에 의하여 응고조직을 미세화시키며 준안정상의 화합물을 석출시킴으로서 기계적강도와 내식성을 개선할 수 있다[10].

본 연구는 melt-overflow 급냉응고장치를 이용하여 Mg-Zn계 합금 스트립을 연속적으로 제조하였다. 급냉응고된 합금은 열간 압출성형하여 봉상의 압출재를 제조한 후 인장시험을 통하여 기계적성질을 조사하였다. 특히 Mg-Zn합금의 결정립 미세화와 인장특성에 끼치는 Th의 영향에 대하여 고찰하였으며 제3의 원소 첨가

에 의한 급냉응고 합금설계 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 합금은 Mg-5wt%Zn과 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr의 두 종류로서, Mg-Zn합금은 99.8%의 Mg과 99.99% Zn로 직접 제조하였으며 Mg-Zn-Th-Zr합금은 HK31합금(Mg-3wt%Th-1wt%Zr)에 Zn을 첨가하는 방법으로 합금시편을 제조하였다. Melt overflow 급냉응고장치[11-13]에서 마그네슘과 반응이 없는 연강 도가니에 제조된 합금 잉곳트를 적정 크기로 절단한 후 약 250 g을 장입하여 SF₆와 Ar의 혼합가스 분위기 하에서 800°C까지 가열하여 용해하였다. 용해 중에 노즐부위로 용탕유입을 차단하기 위하여 도가니 중심에 stopper를 설치하였고 stopper의 중간에 부착된 blade를 이용하여 용탕을 충분히 교반하였다. 스트립을 제조하기 전에 다시 용탕을 780°C까지 냉각시켰으며 이와 동시에 Cu로 제작된 지름 30 cm, 폭 12 cm의 냉각휠을 500 m/min의 선속도로 조정 한 후 stopper를 개방하여 연속적으로 합금 스트립을 제조하였다. 자세한 실험장치 및 방법은 전보[14]에서 기술하였다.

급냉응고된 합금 스트립은 약 20 cm 길이로 절단한 후 cutting mill을 이용하여 절분형상으로 분쇄하였다. 미세하게 절분된 시료는 sieve shaker에서 850 μm~2 mm 크기로 분류하여 두께 3 mm, 외경 50 mm, 길이 120 mm의 알루미늄 컨테이너에 주입하면서 진동을 주어 80% 정도의 밀도로 장입하였다. 압출용 빌렛은 diffusion pump를 사용하여 진공도 1×10⁻⁴ torr 이상으로 유지하면서 용접으로 봉입하였다. 컨테이너는 전기로에서 300°C로 1시간 가열하면서 탈가스처리와 예열을 한 후 300°C에서 유지된 압출다이에 장입하여, 25:1의 압출비와 10 cm/min의 ram speed로 성형시켜서 직경이 10 mm인 압출봉재를 제조하였다. 이 때 Mg-5wt%Zn합금 절분의 경우에는 120 kg/cm²의 압출 압력, Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금 절분의 경우는 200 kg/cm²의 압출압력으로 성형하였다.

각각의 압출봉재는 표점거리 20 mm, 직경 4 mm의 환봉 인장시편으로 선반가공하였으며, 최대하중 10ton인 만능재료시험기(Instrong Series IX)를 이용하여 상온에서 인장시험하였다. 이 때의 cross head speed는 2.0 mm/min이다. 또한 Mg-Zn합금 압출재는

2 ml HF(48%), 2 ml HNO₃, 96 ml H₂O의 부식액으로 약 10초간 에칭하고, Mg-Zn-Th-Zr합금은 glycol부식액(1 ml HNO₃, 24 ml H₂O, 75 ml ethylene glycol)으로 약 40~50초간 에칭하여 압출재의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였고 인장시험 후 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 melt-overflow장치에서 500 m/min의 선속도로 제조된 Mg-5wt%Zn합금(아래 2개)과 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금(위 1개) 스트립을 보여주고 있다. 일반적으로 Mg합금은 열전도율이 낮고 반응성이 강하기 때문에 급냉고된 스트립의 표면은 작은 기공이 산재하고 있다. 그러나 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr 합금은 Mg-5wt%Zn 합금 보다 열적으로 안정하여 비교적 우수한 표면을 관찰할 수 있다. 이와 유사한 결과는 압출된 봉재의 시편에서도 관찰할 수 있다. Fig. 2에서 200 kg/mm²의 압력으로 압출된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금(위 1개) 시편의 표면은 120 kg/mm²의 압출압력으로 제조된 Mg-5wt%Zn합금(아래 2개) 압출재 보다 우수한 표면 특성이 관찰되었다. 일반적으로 압출재의 표면결함은 고온에서 압출을 행할 경우 마그네슘 합금과 압출다이 내벽의 마찰로 인한 마찰열의 증가로 인한 열변형에서 기인된다고 보고되고 있으며[15, 16], 같은 압출온도에서 더 높



Fig. 1. Rapidly solidified strips of Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr(upper one) and Mg-5wt%Zn(lower two) alloy by the melt overflow unit.

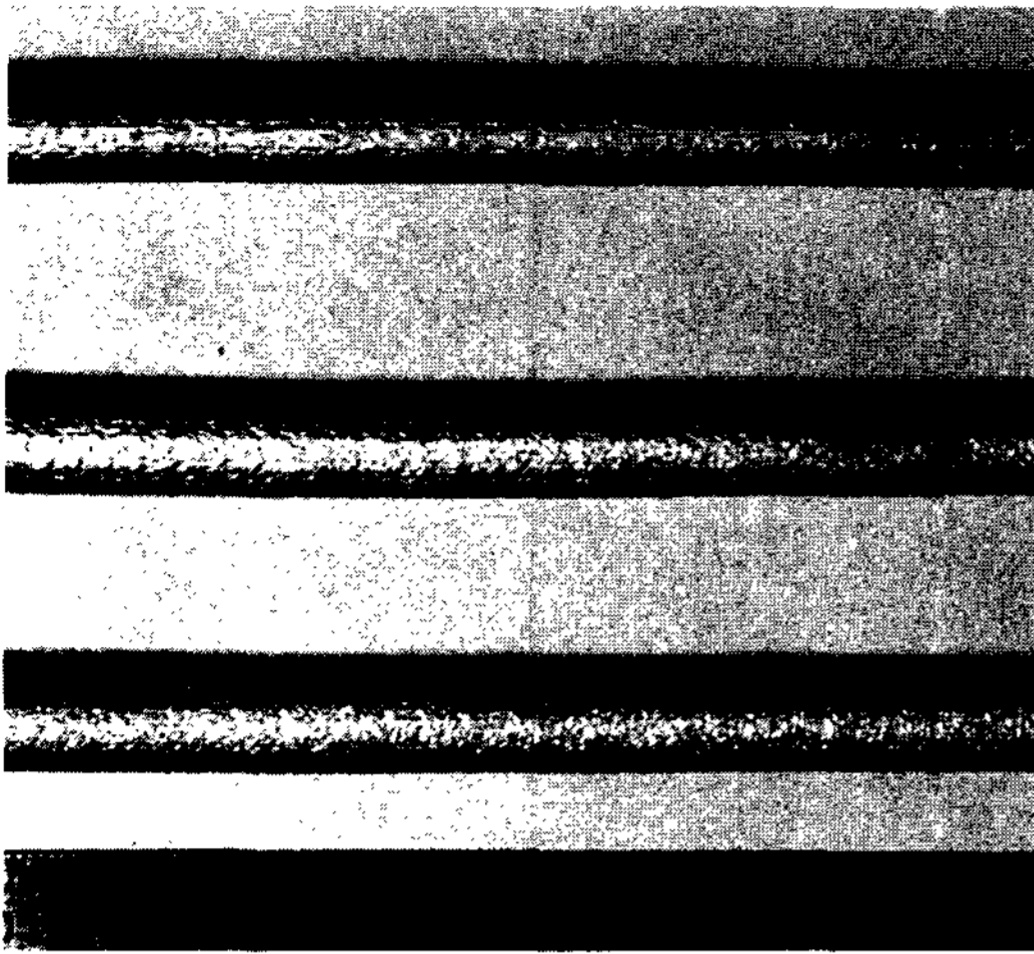


Fig. 2. As-extruded bars of Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr (upper one) and Mg-5wt%Zn(lower two) alloy.

은 압출압력으로 성형된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금의 압출재 표면이 Mg-5wt%Zn 보다 우수한 것

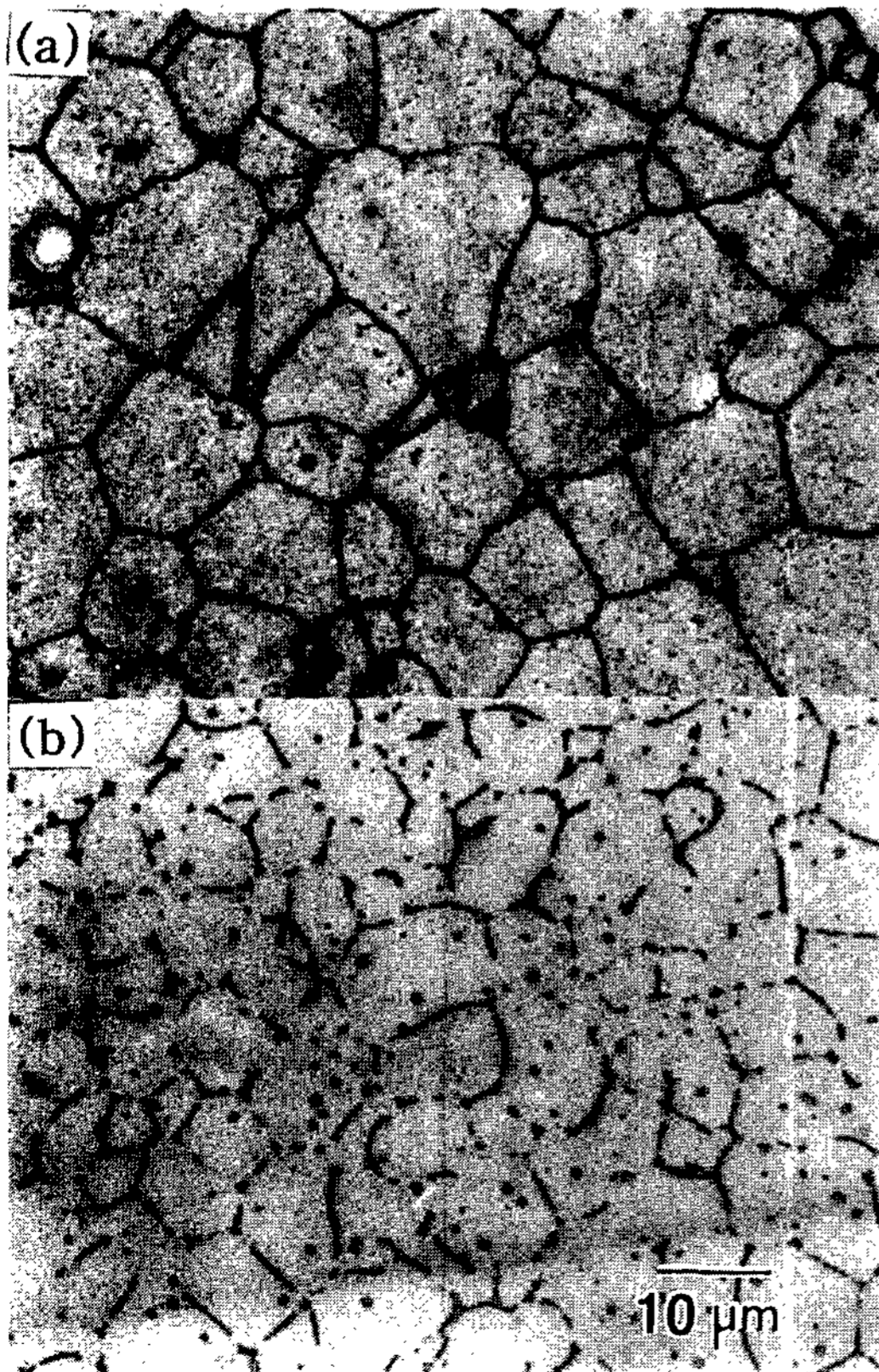


Fig. 3. Optical micrographs of as-extruded (a) Mg-5wt%Zn and (b) Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr alloy.

은 급냉응고시 Th이 포함된 열적으로 안정한 화합물의 생성 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 압출방향에 대하여 수직으로 절단된 압출재의 미세조직을 나타낸다. 전보[14]의 Mg-5wt%Zn합금과 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금 스트립의 미세조직에서 평균 결정립 크기는 각각 13 μm, 7.5 μm으로 보고하였다. Fig. 3(b)의 압출된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금은 스트립에서 관찰되었던 입자상과 같은 크기와 모양을 보여주고 있다. 이것은 스트립의 급냉응고 시 열적으로 안정한 Mg-Zn-Th 3원계 금속간화합물이 결정립계를 따라 연속적으로 생성되어 열간압출 동안 결정립성장을 억제한 결과로 사료된다. 한편 Mg-5wt%Zn합금의 압출성형 시 결정립 조대화가 예측되었으나, Fig. 3(a)에서 관찰된 Mg-5wt%Zn합금 압출재의 미세조직 특성은 스트립에서 발견되는 13 μm 크기의 결정립 정점에 아주 미세한 결정립이 생성된 것이다. 이는 열간압출이 되는 짧은 시간 동안 동적재결정이 발생하기 때문으로 사료된다[15]. 압출가공을 하였음에도 불구하고 압출방향의 미세조직에서도 Fig. 3과 동일하게 결정립의 이방성이 관찰되지 않은 것은 압출다이에서 3축응력이 작용된 결과로 사료되며[17], 절분 사이의 경계면 및 균열도 거의 관찰되지 않은 결과로 보아 열간압출에 의하여 절분 간에 전단응력이 작용하여 충분히 접합되었다는 것을 반영한다.

Fig. 4는 압출재를 인장시험 후 하중-변형률 곡선으로 부터 구한 진응력-변형률 곡선을 보여 주고 있

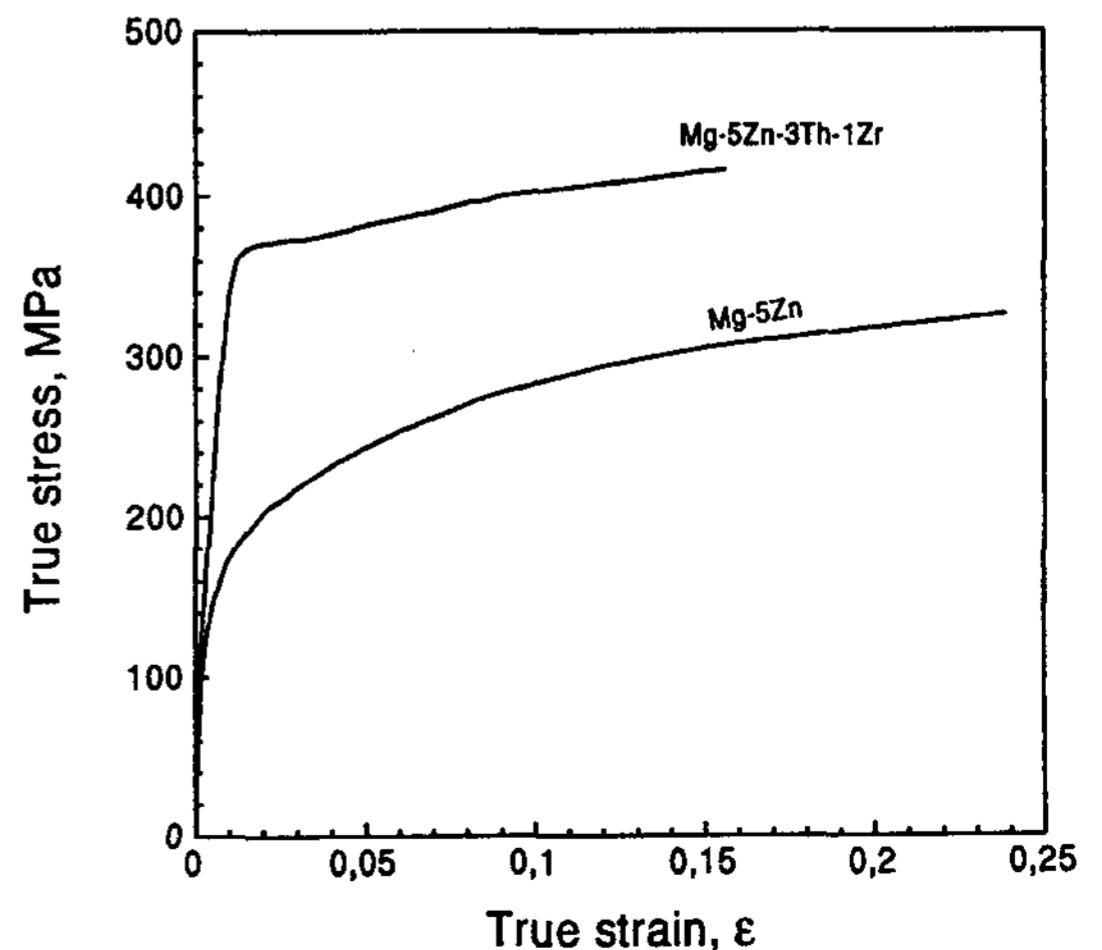


Fig. 4. True stress-strain curves of as-extruded Mg-5wt%Zn and Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr alloy.

으며, Table 1은 급냉응고된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금과 Mg-5wt%Zn합금의 인장강도($\sigma_{T.S.}$), 항복강도($\sigma_{0.2}$) 및 연신율(ϵ)를 정리하여 나타내었으며 주조된 Mg-3wt%Zn합금[18]의 기계적 특성과 비교하였다. 항복강도는 0.2% off-set 강도이며 연신율은 파괴까지의 파단연신율을 나타내었다. Mg-5wt%Zn합금 압출재의 항복강도와 연신율은 일반주조된 Mg-3wt%Zn합금 보다 2배 이상의 증가를 보여주고 있다. 일반적으로 주조된 Mg-Zn합금의 결정립은 100 μm 이상인 것을 고려할 때, 급냉응고에 의하여 Mg-5wt%Zn합금에서 10배 정도의 결정립 미세화를 얻을 수 있기 때문에 압출재에서 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있었다. 따라서 Mg합금에서 기계적 강도 뿐만 아니라 연신율도 결정립 미세화에 의하여 급격히 향상됨을 알 수 있다. 한편 압출성형된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금의 항복강도는 350MPa로서 급냉응고된 Mg-5wt%Zn합금 보다 130% 정도 증가한 반면 연신율은 17.8%로 약 20% 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 Mg-Zn합금에 Th 및 Zr을 첨가하여 급냉응고시키면 결정립이 더욱 미세해지며 금속간화합물의 분산상이 생성되어 강도는 크게 증가하는 반면 brittle한 Mg-Zn-Th 화합물이 결정립계를 따라 연속적으로 생성되어 연신율은 약간 감소하는 현상이 나타나고 있으나 일반주조된 합금 보다는 훨씬 우수한 특성을 보여준다.

Fig. 4의 진응력-변형률 곡선에 따르면 Mg-5wt%Zn합금의 경우 탄성영역은 아주 적으며, 소성영역에서는 가공경화를 많이 받고 있다. 따라서 Mg-Zn 2원계 합금은 약 15% 영역 까지 가공경화성이 우수한 것으로 판단된다. 따라서 합금의 가공경화지수 n 값과 강도계수 K 값을 진응력-변형률 곡선으로 부터 구하여 Table 1에 나타내고 두 합금계에서 비교하였다. 여기에서 n 은 최대하중까지의 진응력-변형률 곡선을 log-log로 도식화한 다음 나타나는 직선의 기울기를 구한 값으로서 Mg-5wt%Zn합금에서 0.23이며 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금 보다 훨씬 큰 가공경화

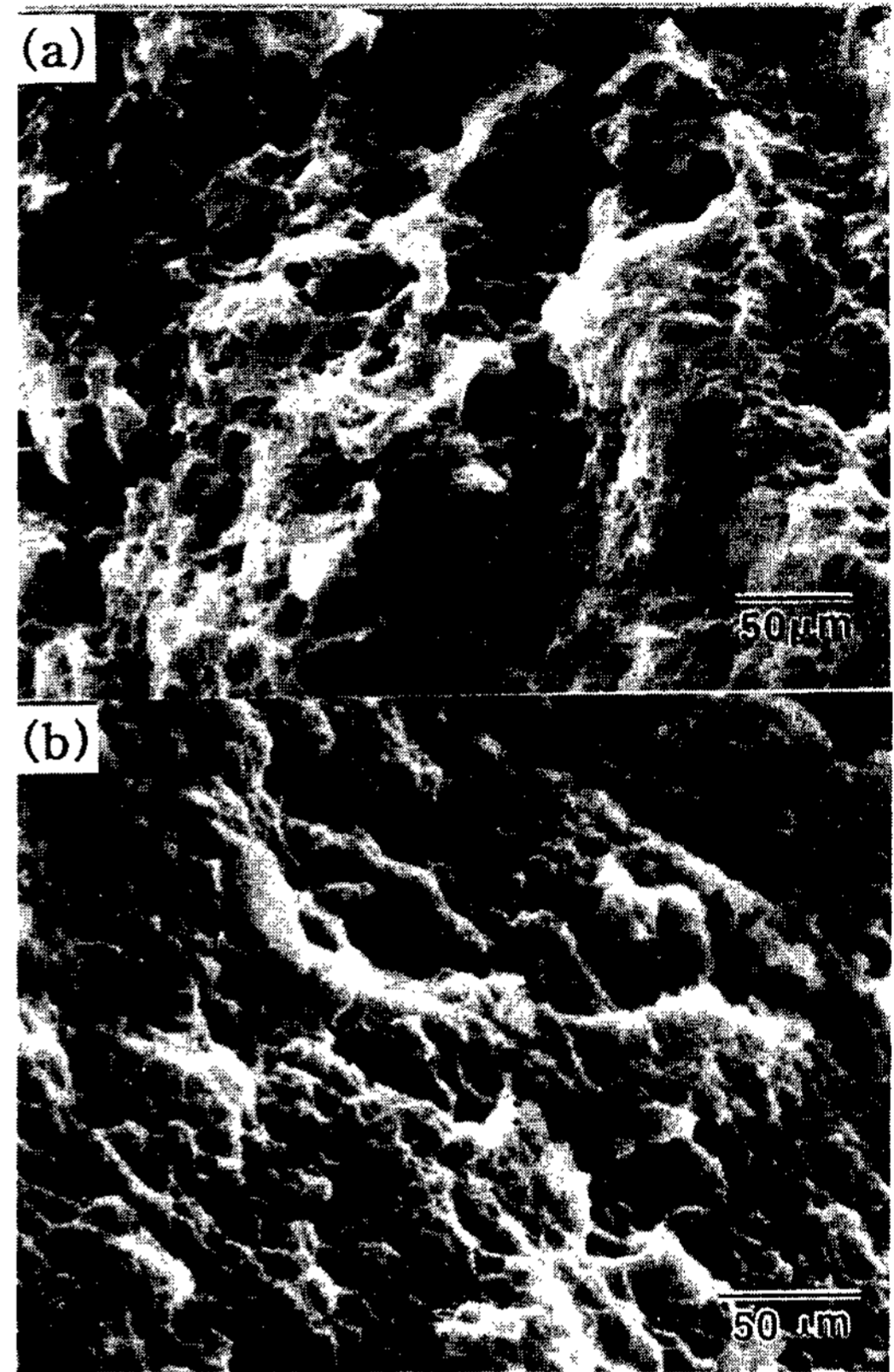


Fig. 5. SEM fractographs of as-extruded (a) Mg-5wt%Zn and (b) Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr alloy.

성을 보여주고 있다.

Fig. 5는 각 시편의 인장시험 후 파단면을 나타낸 SEM 사진으로서, 급냉응고하여 열간압출성형한 Mg-5wt%Zn합금은 micro void의 합체와 성장으로 dimple이 상당히 성장한 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Mg-5wt%Zn합금의 경우 가공경화성 재료로 판단되며, Fig. 4의 진응력-변형률 곡선에서 발견할 수 있는 넓은 소성영역에서 가공경화를 많이 받고 있다는 사실이 증명된다. 한편 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금의 열간압출성형 시편에서는 dimple이 아주 미세하게 보이며, 일정지역에서는 featureless한 파단면을 관찰

Table 1. Mechanical properties of as-extruded Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr and Mg-5wt%Zn alloys

Specimen	UTS ($\sigma_{T.S.}$: MPa)	0.2% Yield Strength	Elongation (ϵ : %)	Strain-hardening exponent (n)	Strength coefficient
Mg-5wt%Zn (RSP)	263	152	21.9	0.23	465
Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr (RSP)	366	350	17.8	0.063	490
Mg-3wt%Zn(Cast)[18]	184	74	10.4	0.19	322

할 수 있다. 이와 같이 dimple의 성장이 적고 높은 응력에서 전단밴드가 형성되는 파단면 조직을 갖는 합금의 경우, Fig. 4의 진응력-변형율 곡선에서 항복점 이후에 소성변형 영역에서 가공경화가 거의 일어나지 않고 있는 사실과 잘 일치한다. 그러나 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr합금에서 일반주조된 합금 보다 연신율은 아주 우수하나 가공경화가 거의 일어나지 이유는 절분표면에 Th을 포함하는 열적으로 안정한 산화물이 미세하게 생성되어 압출성형시 절분들끼리 접합이 충분히 이루어지지 않아 절분경계면에서 delamination(층분리)이 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이러한 산화피막층의 분단화를 위한 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

Melt overflow법을 이용하여 급냉응고된 Mg-5wt%Zn-3wt%Th-1wt%Zr과 Mg-5wt%Zn합금 스트립을 압출성형한 후 미세조직과 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 급냉응고된 Mg-Zn계 합금 스트립을 열간압출하였을 때 표면균열과 결함이 없는 성형시편을 제조하였으며, 급냉응고 미세조직의 변화는 거의 발견할 수 없었다.

2) Mg-5wt%Zn합금 압출재의 항복강도는 152 MPa, 연신율은 약 21.9%로서 일반주조된 Mg-Zn합금 보다 2배 이상 향상된 기계적 특성을 얻었다. 이 결과는 급냉응고에 의한 약 10배 정도의 결정립미세화 효과 때문으로 사료된다.

3) Mg-5wt%Zn합금에 Th과 Zr이 첨가되면 결정립이 더욱 미세화해지며 Th이 포함된 분산상의 생성으로 압출재에서 항복강도는 350 Mpa로서 130% 증가한 반면 연신율은 20% 감소하나 주조합금 보다는 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자

동차부품기술개발센터의 연구기금으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, Y. W. Kim, and S. Krishnamurthy : Mater. Sci. Eng, A117 (1989) 19.
- [2] G. B. Evans : Magnesium Technology, The Institute of Metals, London, (1987) 103.
- [3] Shotaro Morozumi : J. of Japan Inst. Light Metals, 35 (1986) 453.
- [4] D. L. Modike and F. Hehmann : Magnesium Alloy and Their Application, Pergamon Press, (1992) 13.
- [5] R. S. Busk and Marcel Dekker : Magnesium Products Design, Academic Press, (1987) 259.
- [6] M. Frebel and K Behler : Metallurgical Transaction, 8A, (1977) 621.
- [7] T. M. Mackey and T. F. Kelly : Compositional Profile of Rapidly Solidified Cellular Structures, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (1986) 62.
- [8] Y. W. Kim, H. M. Lin and T. F. Kelly : Solidification Structures in Submicron Spheres of Iron-Nickel : Experimental Observations, Acta Metallurgica, 36(9), (1988) 2525.
- [9] T. S. Srivatsan, Li We and C. F. Chang : J. of Materials Science, 30, (1995) 1832.
- [10] J. B. Clark : Acta Metall., 16 (1968) 141.
- [11] T. Gasper, L. E. Hackman, S. W. Scott, D. J. Chronist and W. A. T. Clark: Progressing of Structural Metals by Rapid Solidification, F. H. Fores and S. J. Savage Eds., (1987) 247.
- [12] T. A. Gasper : U. S. Patent 4705095, (1987).
- [13] L. E. Hackman, T. A. Gasper and W. A. Baeslack : Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, 3 (1988) 591.
- [14] Y. W. Kim and B. Y. Hur : J. Kor. Foundrymen's Soc., 18(3), (1998).
- [15] D. M. Lee and C. H. Lee : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 32(12), (1994) 1475.
- [16] Saganuma and T. Fusita : Mater. Sci. and Technol., 5 (1989) 249.
- [17] Y. W. Kim, W. M. Griffith and F. H. Froes : J. Metal, 37 (1987) 27.
- [18] J. P. Eom, S. G. Lim and B. Y. Hur : J. Kor. Foundrymen's Soc., 16(4), (1996) 82.