

|||||||
論 文
 |||||

급냉응고된 Mg-Al-Si-xCa 합금의 시효경화 및 미세조직

김완철 · 박지하 · 류봉선* · 박원욱*

Age Hardening and Microstructure in Rapidly Solidified Mg-Al-Si-xCa Alloys

Wan-Chul Kim, Ji-Ha Park, Bong-Sun You* and Won-Wook Park*

Abstract

Rapidly solidified Mg-Al-Si base alloys containing Ca were obtained by melt spinning. The melt-spun ribbons were aged isochronally or isothermally to investigate age hardening phenomena and microstructural change according to the alloy composition. Age hardening occurred after aging at 200°C for 1h mainly due to the precipitation of Al_2Ca and Mg_2Ca , which have coherent interfaces with the matrix. With the increase of Ca content, the hardness values of the alloy ribbons were increased. Among the alloys, Mg-10Al-2 Si-3Ca alloy showed a good thermal stability at elevated temperature.
 (Received October 12, 1999)

1. 서 론

마그네슘합금은 밀도가 $1.74g/cm^3$ 로 알루미늄합금의 2/3, 티타늄합금의 1/4, 철강재료의 1/5인 경량재료로서 현재 상용되고 있는 합금중에서 가장 낮은 밀도를 가지고 있으며, 경량화가 요구되는 자동차 및 항공재료로서 매우 중요한 위치를 점하고 있다[1,2]. 그러나 마그네슘합금은 우수한 비강도와 기계가공성에도 불구하고 알루미늄 등 기타 경량재료에 비하여 상대적으로 응용범위가 극히 제한되어 있다[3-6]. 이와같이 마그네슘합금의 응용을 제한시키는 이유는 크게 두가지로 나눌수 있는데, 첫째는 마그네슘이 육방정계 결정구조이기 때문에 slip의 증식이 어렵고 석출경화와 같은 강화 기구가 제한되기 때문에 기계적성질 즉 강도와 연성이 모두 낮으며, 둘째는 알루미늄합금과는 달리 다공질의 보호성 산화피막이 형성되기 때문에 내식성이 매우 취약하다[7-9]. 그러나 최근에 들어와서는 마그네슘합금에 급냉응고법이 도입됨에 따라 종래의 ingot 주조법보다 넓은 범위의 합금조성과 미세조직 제어가 가능하여 합금의 강도 및 내식특성의 향상으로 인한 고기능성 경량재료로서의 개발이 기대되고 있다[10-15]. 급냉응

고에 의하여 형성되는 균질하고 과포화된 기지조직은 galvanic 부식을 억제하고, 새로운 준안정상의 석출이 부식거동을 개선하게 되어 내식성이 우수한 마그네슘합금 개발이 가능하게 된다[16]. Mg-Al계 합금의 주된 강화상은 저융점의 입방정구조인 $Mg_{17}Al_{12}$ 로서, 기지의 육방정계 구조와는 부정합계면을 갖고 있고, 조대한 상태에서 매우 취약하므로 기계적성질의 향상에 한계를 갖고 있기 때문에, 소량의 조직미세화 원소를 첨가하여 새로운 강화상을 형성시킴으로써 합금의 강도 및 내열성을 향상시킬 수 있다. 미세화 첨가제로서 희토류 원소는 값이 비싸며 첨가시 원소의 균일한 배합이 어려우나, Si은 결정립계 내에 미세하게 분산된 Mg_2Si 상을 형성하여 고용점, 저밀도, 고경도 및 creep 특성 등을 향상시키고[17,18], Ca은 조직의 미세화 및 석출상의 균일한 분포로 인하여 기계적 성질 및 내식성이 현저히 증가한다[19].

따라서 본 연구에서는 Mg-Al계 합금에 Si과 Ca을 각각 다르게 첨가하여 급냉응고한 합금의 시효경화에 따른 상변화 및 미세조직을 조사함으로써 새로운 고강도 내식용 마그네슘합금개발을 위한 기초를 마련코자 하였다.

홍익대학교 금속공학과 (Department of Metallurgical Engineering, Hongik University)

* 한국기계연구원 재료기술연구부 (Materials Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials)

Table 1. Chemical composition of Mg-Al-Si-Ca alloys (wt%)

Alloy	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Mg
Mg-10Al-1Si	9.91	0.87	0.005이하	0.01	0.019	bal.
Mg-10Al-2Si-1.0Ca	10.0	2.16	1.21	0.01	0.013	bal.
Mg-10Al-2Si-3.0Ca	10.3	2.21	2.47	0.009	0.019	bal.
Mg-10Al-2Si-6.0Ca	9.98	1.82	5.85	0.009	0.015	bal.
Mg-10Al-2Si-10.0Ca	9.96	1.93	10.07	0.009	0.015	bal.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

고순도의 Mg, Al, Si, Ca을 원하는 조성비로 칭량한 후 stainless steel 도가니를 사용하여 용해하였다. 용탕의 산화를 방지하기 위하여 아르곤가스를 노내에 주입하여 750~800°C까지 가열한 후 30분간 유지한다 음 ingot으로 제조하였다. 이와같이 제조된 합금의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

급냉응고리본은 비산화성 분위기 하의 melt spinner를 이용하여 제조하였다. 모합금은 각각 50 g정도씩 원형의 Boronite nozzle에 넣고 유도코일에 의해 용해한 후 약 850°C에서 선속도 25 m/sec로 회전하는 지름 300 mm, 두께 37 mm의 Cu-Be wheel에 용융금속을 분사하였다. 이와같은 방법으로 제조된 급냉응고리본은 폭 3~5 mm, 두께 40~50 μm로서, 리본 제조시 용융금속 표면의 산화 및 공기포획(air entrapping)을 방지하기 위하여 chamber내를 진공처리한 후 Ar gas의 보호성 분위기를 유지하였다.

2.2 열처리

제조된 각 리본의 시효처리에 의한 석출거동을 조사하기 위하여 100, 200, 300, 400°C에서 1시간, 200°C에서 1, 3, 9, 27, 81시간동안 각각 유지하였다. 리본의 산화 방지 및 석영관과의 반응을 억제하기 위하여 시편을 각각 aluminium foil로 봉인하여 진공분위기의 석영관에서 열처리를 한 후 로에서 바로 꺼낸다음 air quenching 시켰다.

2.3 경도 측정

등시간·등온 열처리한 리본을 mounting 제조시 열에 의한 시편의 변화를 방지하기 위해 cold-mounting 후 micro-vickers 경도기(Matsuzawa Seiki, Japan)를 사용하여 경도시험하였다. 시험조건은 각각의 시편을

하중 10 g과 유지시간 30초로 10회씩 리본의 중심부를 측정하여 평균값을 취하였다.

2.4 미세조직 관찰

급냉응고된 리본의 미세조직과 시효에 따른 석출상의 거동을 관찰하기 위하여 시편의 두께를 10 μm 정도로 연마한 후, ion milling method에 의해 제조하여 가속전압 160kV, 카메라거리 100 cm의 조건에서 투과전자현미경(TEM, JEOL 2000FX STEM)으로 측정하였다.

2.5 X-선 회절분석

리본의 석출거동에 의한 상의 변화를 조사하기 위하여, 각 온도에 따라 열처리한 시편을 X-선 회절시험기(Rikaku, USA)를 사용하여 Cu Target, 40 kV, 25 mA, scan speed 1°/min의 조건으로 회절결과를 얻은 후 화합물의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시효처리 조건에 따른 경도변화

시효경화현상을 조사하기 위하여 등시간(isochronal) 및 등온(isothermal) 열처리하여 경도변화를 측정하였다. Fig. 1은 급냉응고된 Mg-Al-Si-Ca합금리본을 등시간(isochronal) 열처리한 후의 경도변화로서, 동일 열처리조건에서는 Ca량이 증가할수록 시효온도에 상관없이 경도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 Ca첨가량이 많은 합금을 중심으로 시효온도 200°C에서 시효경화현상이 뚜렷한 것으로 나타났으며, Ca량의 증가에 따라 경도 변화의 폭(기울기)이 큰 것을 알 수 있다. 이는 시효온도 200°C에서 과포화 고용된 용질원자가 석출하기 시작함으로써 여러형태의 안정·준안정 석출물이 미세하게 분포하는데 기인하는 것으로 해석된다. 그러나 시효온도 400°C에서는 석출물들이 조대화되고 일부

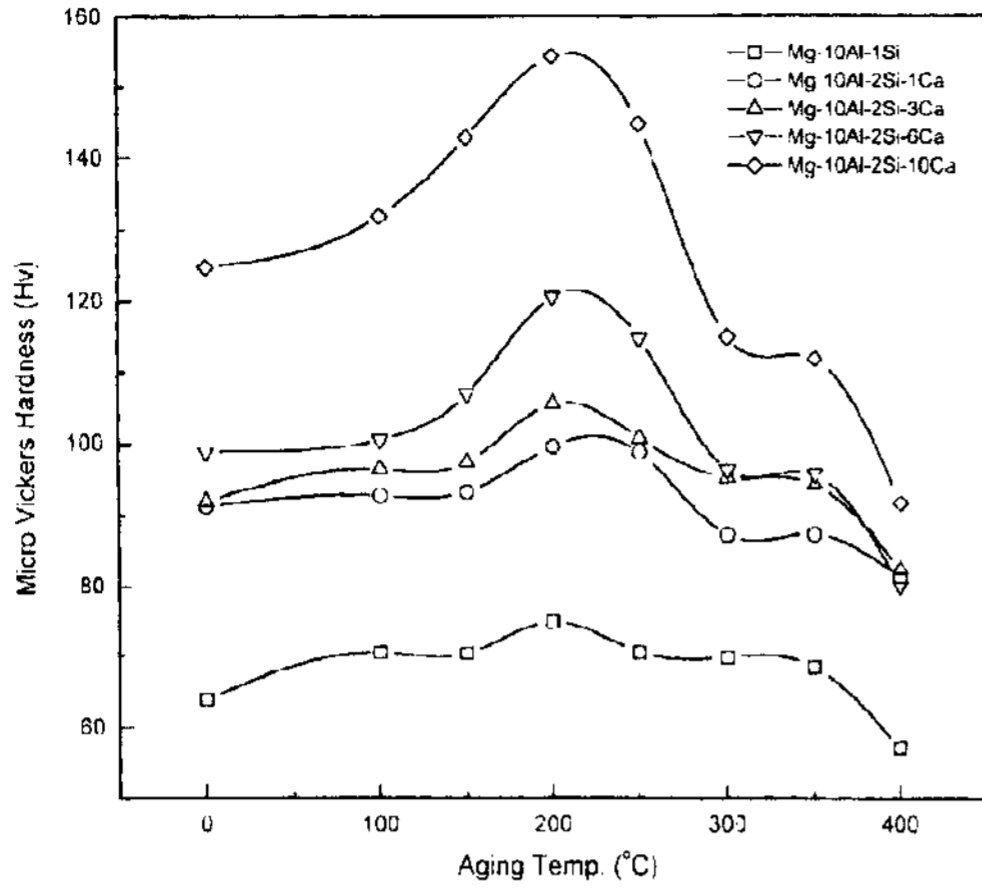


Fig. 1. Hardness change after isochronal aging for 1 hour at the various temperatures in Mg-Al-Si base alloys

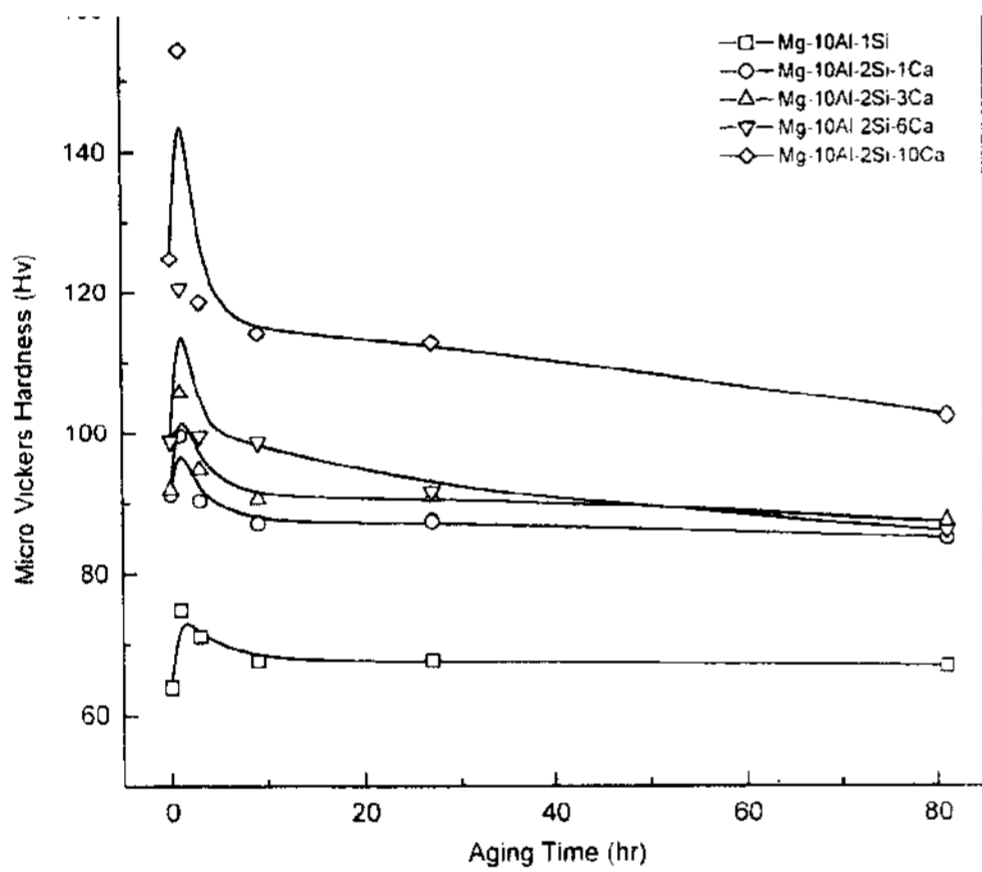


Fig. 2. Hardness change after isothermal aging at 200°C for up to 81hours in Mg-Al-Si base alloys

화합물은 분해하여 matrix에 재고용됨으로 인하여 as-cast상태보다 경도값이 낮아지는 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 2는 시효온도 200°C에서 1, 3, 9, 27, 81시간 시효처리한 후 합금리본의 경도 측정 결과로서, 시효시간이 1시간일 때 가장 큰 경도값을 나타내었다. 시효시간이 증가할수록 첨가한 Ca량에 관계없이 경도는 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 시효시간을 81시간 유지한 시편에서는 모든 합금의 경도가 하락하여 모두 비슷한 경도값을 나타내었다. 즉 급냉응고된 Mg-Al-Si-Ca 합금리본은 200°C에서 1시간에서 열처리한 경우 시효경화현상이 가장 크게 나타났는데, 이는

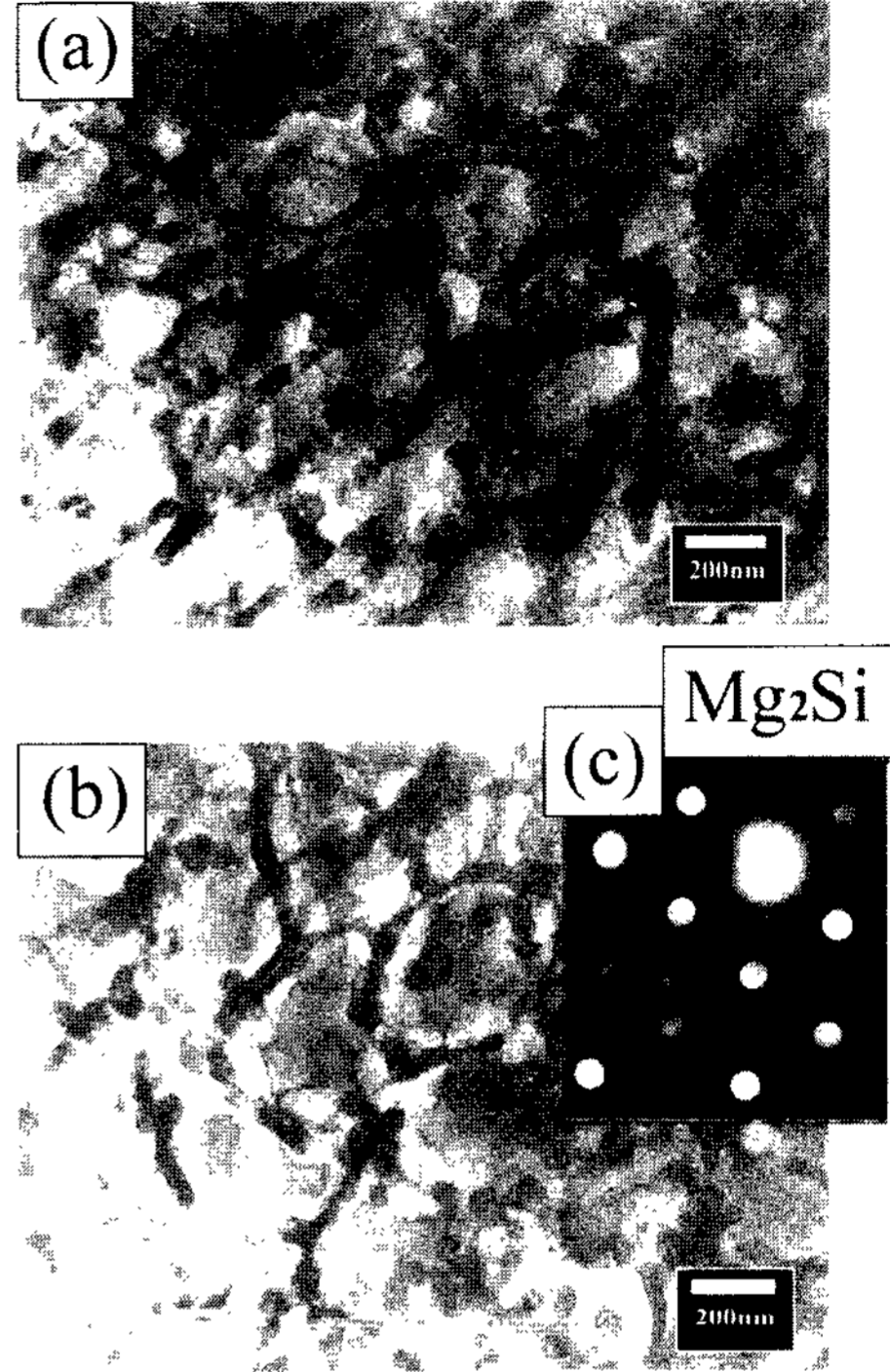


Fig. 3. TEM micrographs and selected area diffraction patterns taken from Mg-10Al-1Si alloy ribbon : (a) as-quenched, (b) aged at 200°C for 1 hour, (c) SADP of the small particle in (b)

고용된 용질원자의 석출이 빠르고 석출된 상의 열적 안정성이 크지 않기 때문에 시효시간이 길어짐에 따라 석출물이 조대화하여 경도가 감소하는 것으로 분석된다. 그러나, 이들 합금 중 Mg-10Al-1Si와 Mg-10Al-2Si-3Ca 합금은 시효처리한 상태의 경도값이 10시간부터 81시간까지 거의 경도값이 변하지 않고 유지됨으로써 상대적으로 우수한 열안정성을 나타내고 있다. 그러므로, Ca 첨가량은 열안정성을 고려할 경우 3 wt% 내외가 적당할 것으로 판단된다.

3.2 시효처리 조건에 따른 미세조직의 변화

앞에서 나타난 경도변화의 원인을 해석하기 위하여 시효처리한 시편의 미세조직과 정출물 및 석출물의 구조를 분석한 결과는 다음과 같다. Fig. 3은 급냉응고된 Mg-10Al-1Si 합금리본을 ion milling하여 박막시편을 제조한 후 투과전자현미경(TEM, JEOL 2000FX STEM)으로 미세조직을 조사하고 SADP로 상분석한 결과로서, 급냉응고된 Mg-10Al-1Si 합금리본의 as-quenched

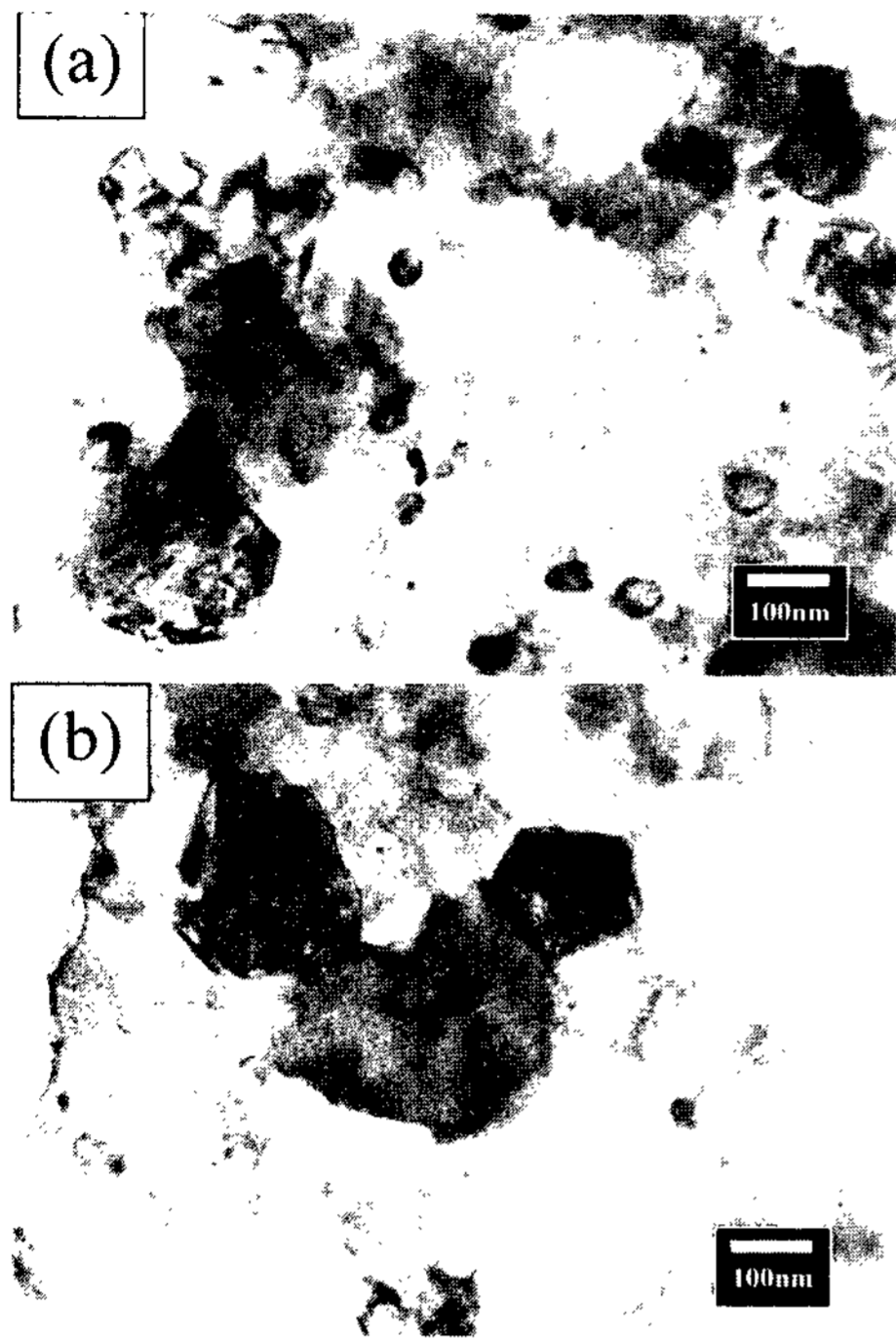


Fig. 4. TEM micrographs of (a) Mg-10Al-2Si-1Ca and (b) Mg-10Al-2Si-3Ca in as-quenched state

상태(Fig. 3(a))와 200°C에서 1시간 열처리한 시편의 미세조직(Fig. 3(b)), 그리고 열처리된 시편의 내부에 미세하게 분포한 Mg_2Si_2 석출물의 회절도형을 보여주고 있다. 급냉응고한 Mg-10Al-1Si합금의 미세조직에서는 $Mg_{17}Al_{12}$ 화합물이 cell에 정출하여 있으며, 입내에는 Mg_2Si 의 화합물이 미세하게 분포되어 있는 것을 쉽게 알 수 있다. 따라서, 이 합금에서 나타나는 시효경화는 Mg_2Si 의 정합강화에 의한 것으로 풀이된다. 한편, 1~3 wt%의 Ca를 첨가한 as-quenched 상태의 미세조직에 의하면(Fig. 4), 입내에 크기 10 nm 이하의 매우 미세한 석출물들이 균일하게 분포한 것을 관찰할 수 있으며, Ca를 첨가하지 않은 합금에 비하여 첨가한 Ca량이 증가함에 따라 전체적인 cell size는 감소하는 경향을 나타낸다. 또한, Mg-10Al-2Si-1Ca(Fig. 4(a))에 비해 Mg-10Al-2Si-3Ca (Fig. 4(b)) 합금리본의 미세조직은 $Mg_{17}Al_{12}$ 을 비롯한 석출물들이 일반적으로 더 미세한 것으로 판단된다. Fig. 5는 앞에서 Ca을 1 wt%와 3 wt% 포함한 합금에 비해 시효경화가 크게 일어난 Mg-10Al-2Si-6Ca 합금리본의 as-quenched 미세조직(Fig. 5(a))과 크기 약 50 nm 이상의 조대한 석출물

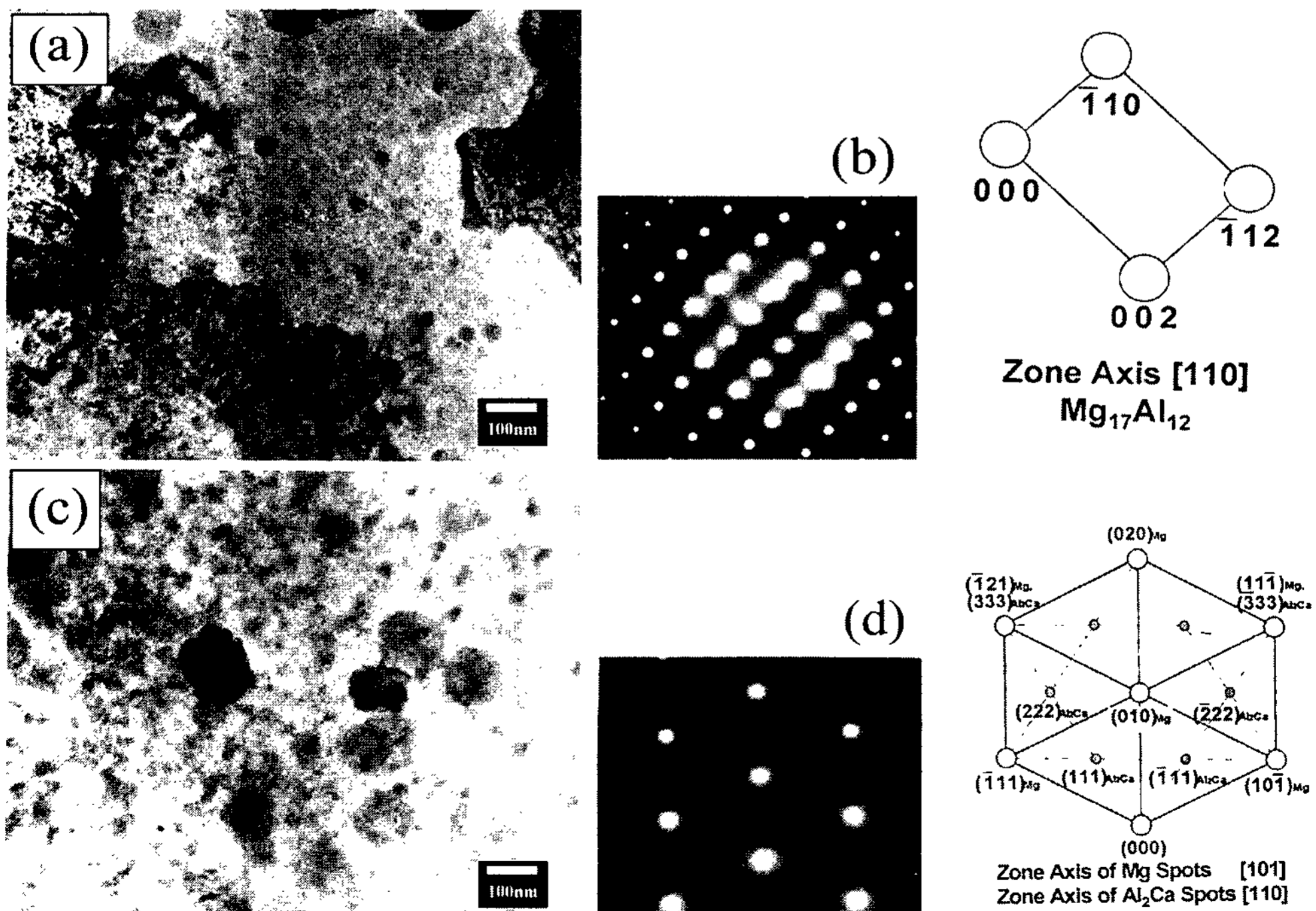


Fig. 5. TEM micrographs and selected area diffraction patterns taken from Mg-10Al-2Si-6Ca alloy ribbon : (a) as-quenched microstructure, (b) SADP of the primary precipitated particles in (a), (c) microstructure aged at 200 °C for 1 hour, (d) SADP of the small particle in (c)

에서 촬영한 회절도형(Fig. 5(b)), 그리고, 200°C에서 1시간 시효 처리한 미세조직(Fig. 5(c))과 입내에 미세하게 분포한 크기 약 10~20 nm를 포함한 기지의 회절도형(SADP, Fig. 5(d))을 나타낸 것이다. as-quenched 상태에서는 미세한 석출물이 많이 관찰되지 않았으나, 200°C에서 1시간 시효경화한 경우에는 기지와 정합성을 가진 매우 미세한 구형 석출물이 많이 발견되는데, 일반적으로 조대한 석출물은 $Mg_{17}Al_{12}$ 로 해석되었으며, 미세한 석출물은 Al_2Ca 로 해석되었다. 그러나, 크기가 10~20 nm 보다 작은 석출물들은 투과전자현미경으로 회절도형을 촬영하는 것이 불가능하므로 Al_2Ca 의 안정상인지 Al_4Ca 의 준안정상인지 구별하기 어려우나 석출물의 성장기구를 고려해 볼 때 Al_4Ca 인 것으로 추정된다. 한편, Fig. 5(d)의 Al_2Ca 와 Mg기지의 회절도형을 분석해 보면, 200°C의 시효처리에 의해 grain 내에 석출한 Al_2Ca 화합물이 matrix인 Mg과 $(101)_{Mg} // (110)_{Al_2Ca}$ 의 정합관계를 이루고 있는 것으로 나타남으로써, 앞의 경도변화에서 나타난 시효경화의 주된기구가 정합강화임을 알 수 있다. Fig. 6은 다른 합금에 비해 시효경화효과와 함께 as-quenched 상태의 경도

또한 가장 큰 Mg-10Al-2Si-10Ca 합금리본의 as-quenched 조직(Fig. 6(a))과 200°C에서 1시간 열처리한 경우의 미세조직(Fig. 6(b))이다. as-quenched 상태에는 $Mg_{17}Al_{12}$ 외에 20~30 nm 크기의 석출물들이 많이 관찰되어 Ca가 6 wt% 이하로 첨가된 경우와는 다른 미세조직을 나타내는데, Ca가 많이 첨가됨에 따라 새로운 Mg_2Ca 의 강화상들이 분포되는 것으로 추정된다(3.3항 참조).

또한, 열안정성을 평가하기 위하여 200°C에서 81시간동안 열처리한 합금들에 있어서는 석출물이 성장하여 조대한 모습을 나타내는 것을 Fig. 7에서 알 수 있다. 그러나, Mg-10Al-2Si-3Ca 합금은 81시간 후에도 크기 약 10~20 nm의 Al_2Ca 석출물들이 미세하게 분포해 있어(Fig. 7(b)), Fig. 2의 가장 안정한 경도변화 및 열안정성 결과와 일치한다. 따라서, 고온에서 장시

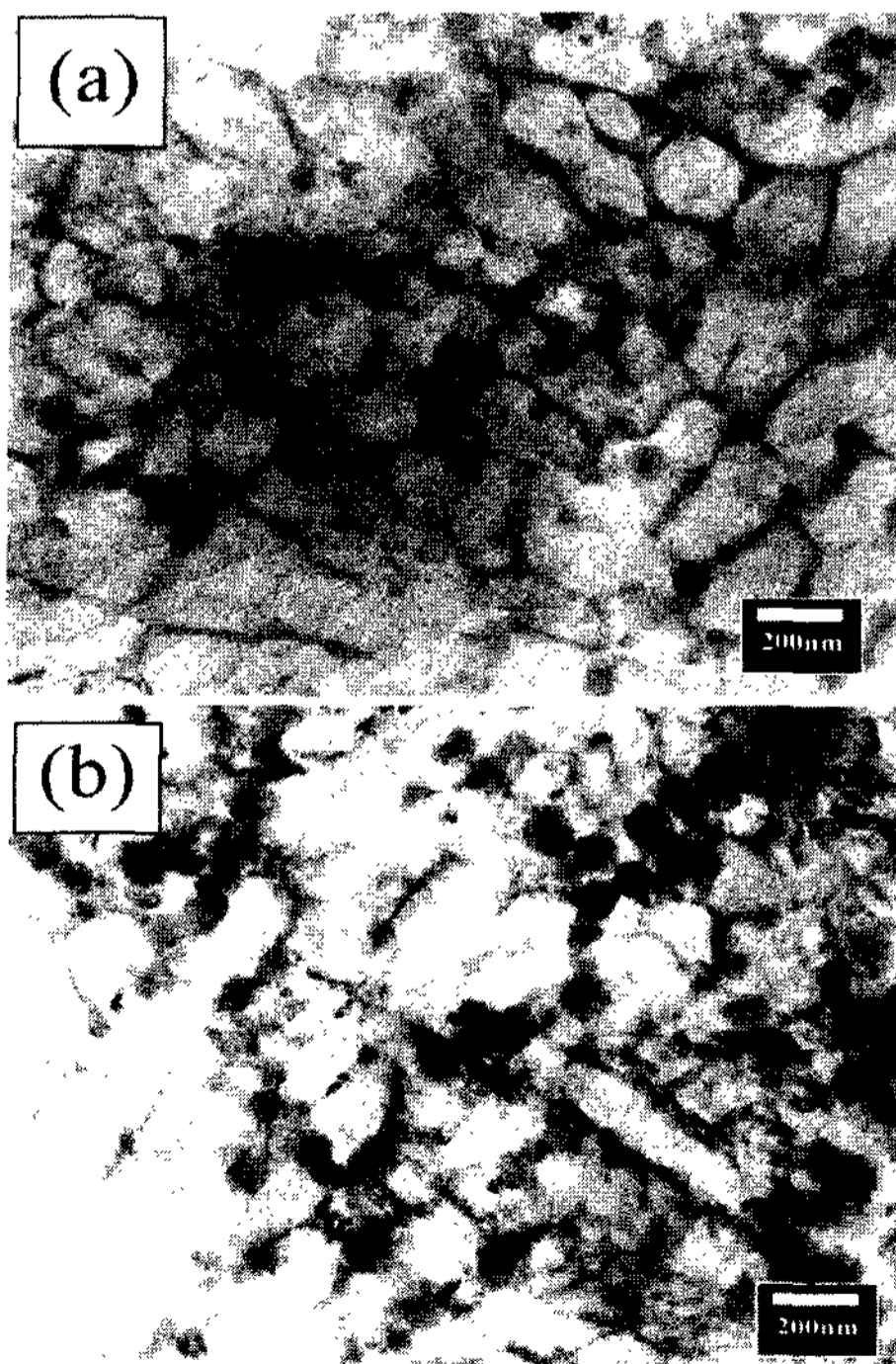


Fig. 6. TEM micrographs of Mg-10Al-2Si-10Ca alloy ribbon (a) as-quenched from the melt (b) aged at 200°C for 1 hour

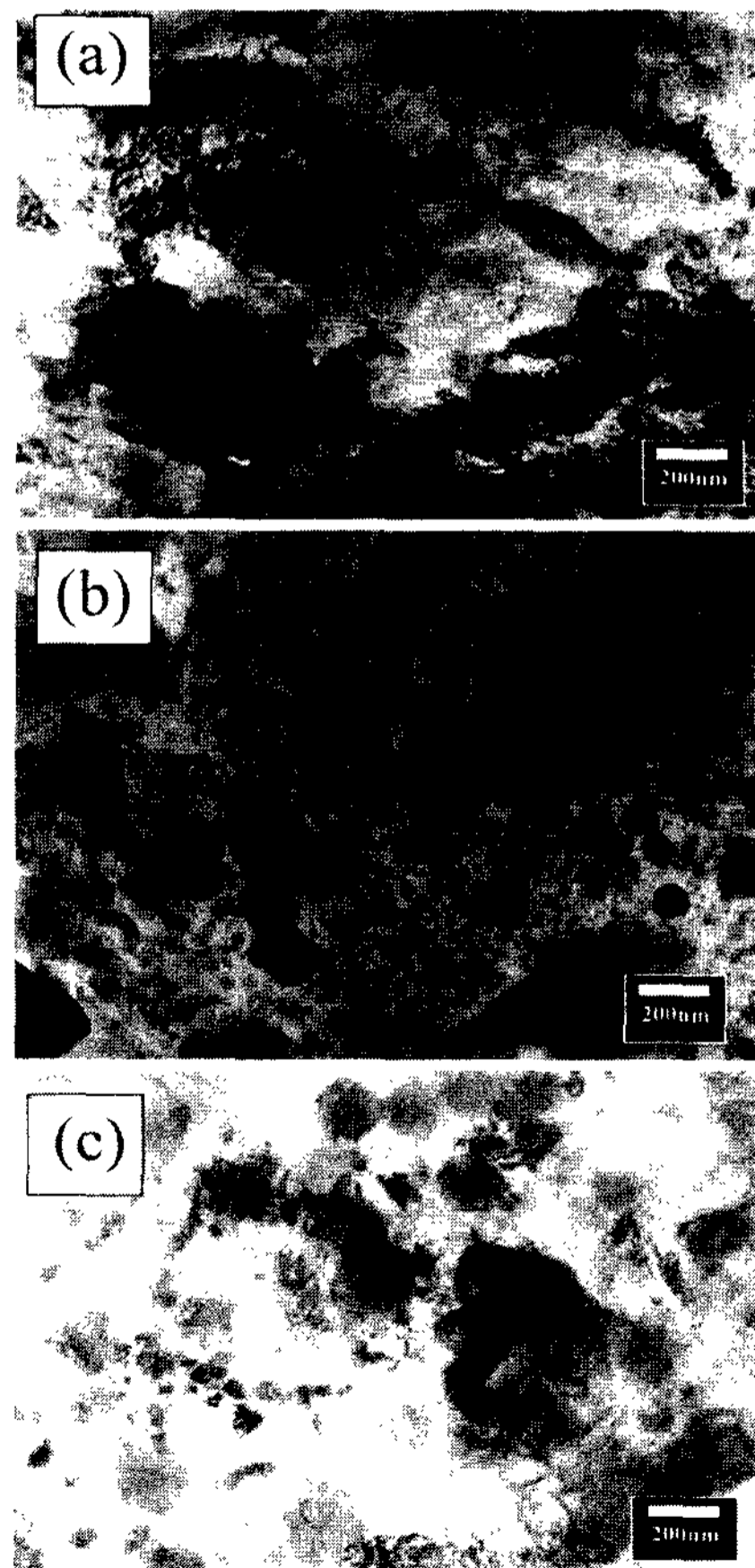


Fig. 7. TEM micrographs of Mg-Al-Si base alloy ribbons after isothermal aging at 200°C for 81 hours (a) Mg-10Al-1Si, (b) Mg-10Al-2Si-3Ca, (c) Mg-10Al-2Si-6Ca

간 사용의 경우 Ca양의 조정이 필요하게 된다. Fig.7(a)와 Fig. 7(c)는 200°C에서 81시간동안 시효 처리한 Mg-10Al-2Si와 Mg-10Al-2Si-6Ca합금의 미세조직으로서 석출물들이 주로 grain boundary에 분포하여 있으며, matrix내에는 일부만 존재하고 있다. 그외 Mg-10Al-2Si-10Ca합금리본을 등은 시효한 후에 관찰한 미세조직은 시간에 따라 약간 조대화되는 것 외에는 등시간 시효한 시편과 거의 동일한 것으로 나타났다.

3.3 시효처리 조건에 따른 석출상의 거동

앞에서 설명한 시효경화현상과 미세조직을 더 상세히 이해하기 위해서는 등시간 열처리한 후 각 합금을 X-선 회절 시험하여 석출상을 분석하는 것이 중요하다. X-선 회절시험의 결과는 투과전자현미경의 결과와 일치하는데, Mg-10Al-1Si 합금의 경우는 $Mg_{17}Al_{12}$ 외에 Mg_2Si 의 회절피크가 발견되며, Ca를 3 wt% 첨가한 경우에도 Mg_2Si 의 피크가 쉽게 발견된다. Fig. 8은 Mg-10Al-2Si-Ca 합금리본을 as-quench 상태(Fig. 8(a)), 200°C에서 1시간 열처리한 경우(Fig. 8(b)), 400°C에서 1시간 열처리한 경우(Fig. 8(c))로 나누어 X-선 회절시험을 한 결과이다. 상온과 200°C 열처리한 합금에서의 주된 석출물은 $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Si 인데 비해 400°C에서 열처리한 합금에서는 투과전자현미경에서 관찰된 Al_2Ca 와 Al_4Ca 가 확인되는데, 시효경화가 일어나는 200°C 열처리합금에서 Al_2Ca 와 Al_4Ca 의 피크가 나타나지 않는 것은 정합상태의 이들 석출물의 양이 너무 작기 때

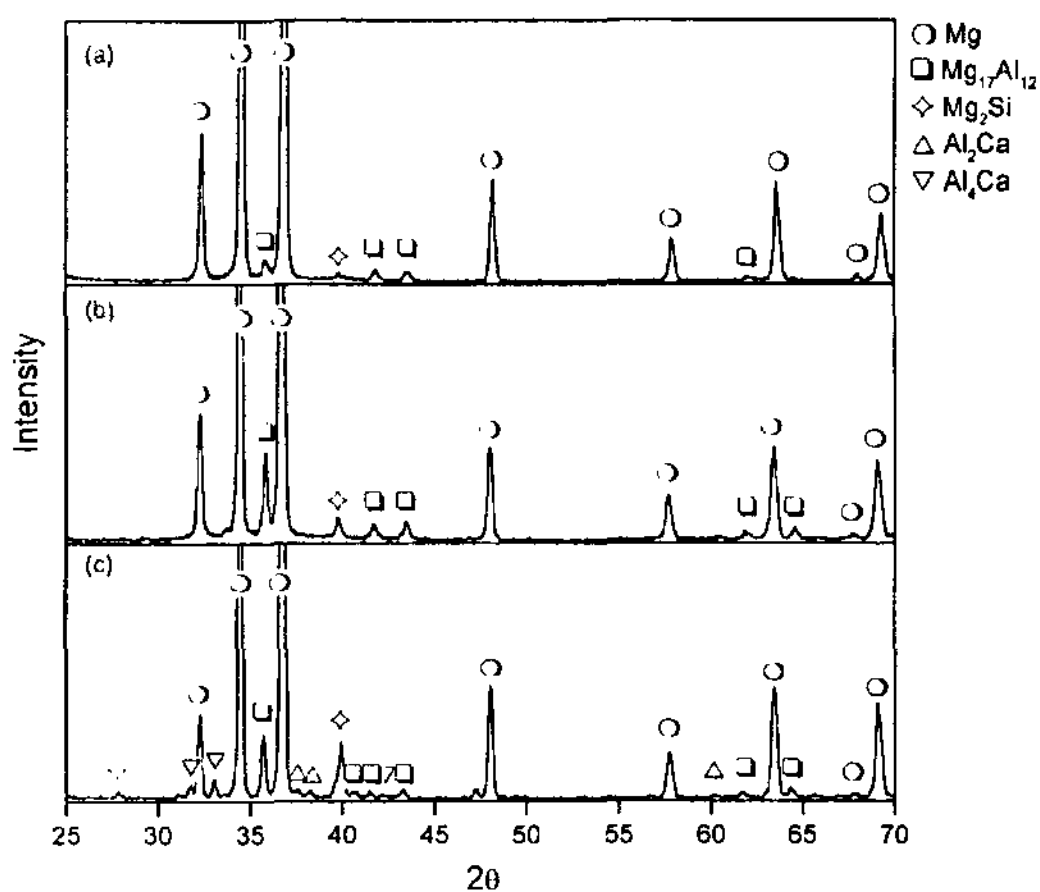


Fig. 8. X-ray diffraction pattern taken from Mg-10Al-2Si-3Ca alloy ribbons after 1 hour aging at various temperatures : (a) as-quenched, (b) 200°C, (c) 400°C

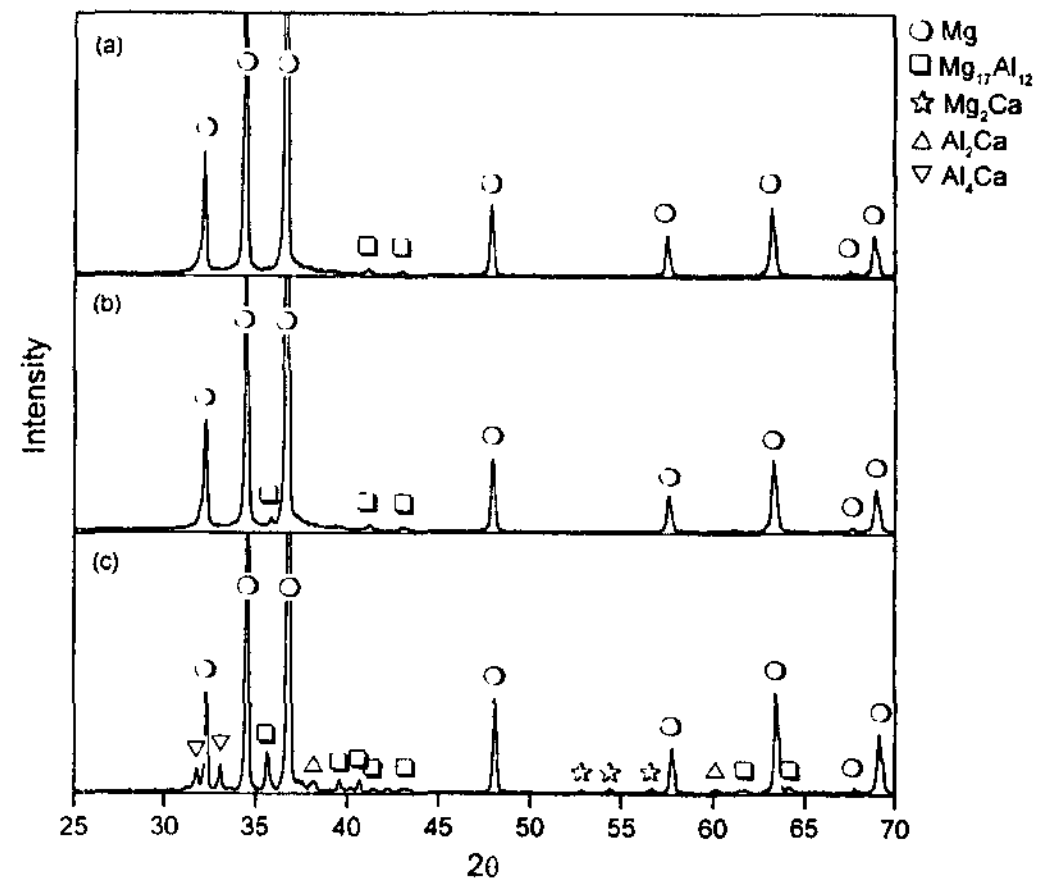


Fig. 9. X-ray diffraction pattern taken from Mg-10Al-2Si-6Ca alloy ribbons after 1 hour aging at various temperatures : (a) as-quenched, (b) 200°C, (c) 400°C

문인 것으로 풀이된다.

한편 Ca의 첨가량이 6 wt% 이상인 경우에는 Mg_2Si 피크가 없어지고 Mg_2Ca 의 회절피크가 발견되는데, Mg-10Al-2Si-6Ca 합금을 각 조건에서 회절 시험한 Fig. 9는 이러한 석출물의 안정상이 변화하는 것을 잘 보여주고 있다. 따라서, Ca의 첨가량이 6 wt% 이상으로 많아지면 첨가원소 Si는 Mg_2Si 로 석출되는 대신 다른 석출물에 고용되거나 다른 화합물을 형성하게 되며 (Fig. 9(a), (b)), 잉여의 Ca 첨가량에 의하여 Al_2Ca , Al_4Ca 외에 새로운 안정상 Mg_2Ca 가 Mg기지 내에 분포하게 된다(Fig. 9(c)). 그런데, Mg_2Ca 는 결정구조가 Mg과 같은 hcp로서 격자상수가 거의 2배 정도이므로 Mg기지과 정합강화계면을 유지하며, 이에 따라 시효경화에 크게 기여하게 된다. 따라서, Mg-10Al-2Si-10Ca 합금의 상온 및 열처리 온도 값이 높고, 시효경화가 일어나는 이유는 이러한 Mg_2Ca 석출물의 정합성에 의한 것으로 풀이된다.

4. 결 론

Ca를 0~10 wt%로 첨가한 Mg-Al-Si-Ca합금을 급냉응고시켜 양호한 리본을 제조한 후 열처리하여 그 상변화 및 미세경도변화를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시효경화현상은 급냉응고한 Mg-Al-Si-Ca 합금리본을 200°C에서 1시간동안 시효처리하였을 때 가장 크게 나타났으며, 첨가한 Ca량이 증가할수록 시효경화현

상은 뚜렷하였다.

2. Ca가 6 wt% 이하로 첨가된 경우, 시효처리에 의한 경화현상은 grain내에 미세하고 균일하게 분포한 Al_2Ca 석출물이 Mg과 정합을 이루는데 기인하는 것으로 분석되었다. 그러나, Ca첨가가 10 wt%로 증가하면 기존 석출물 외에 Mg_2Ca 의 정합석출물이 증가하여 시효경화효과가 커지게 된다.

3. 200°C에서 81시간까지 등온시효한 경우에는 모든 합금에서 1시간 시효했을때 경도가 최대값을 나타내었으나, 시간이 증가함에 따라 경도가 감소하였으며, 합금들 중에서 Ca를 3 wt% 첨가한 합금의 열안정성이 가장 우수하였다.

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, (1992)
- [5] R. S. Busk and Marcel Dekker : Magnesium Products Design, (1987) 259
- [6] H. P. Goddard : The Corrosion of Light Metals, (1967) 257
- [7] W. W. Park and C. J. Choi : Machinery and Materials, Vol. 6, No. 2 (1994) 38
- [8] F. H. Froes et al. : Metal Powder Report, June (1988) 392
- [9] S. K. Das and L. A. Davis : Mater. Sci. and Eng., 98 (1988) 1
- [10] Y. W. Kim and B. Y. Hur : Korean Journal of Materials Research, Vol 7, No. 6 (1997) 464
- [11] C. F. Chang, S. K. Das, D. Raybould, R. L. Bye and N. J. Kim : Space Age Metals Technology, SAMPE (1988) 345
- [12] C. F. Chang, S. K. Das, D. Raybould and A. Brown : Metal Powder Report, 41 (1986) 302
- [13] H. Gjestland, G. Nussbaum and G. Reggazzoni : Light Weight Alloys for Aerospace Application, TMS (1989) 139
- [14] Y. Li, H. Y. Liu and H. Jones : Magnesium Alloys and Their Applications, DGM (1992) 479
- [15] N. J. Kim, W. J. Park and D. H. Kim : Light Materials for Transportation Systems, POSTECH (1993) 575
- [16] T. S. Srivatsan, Li We and C. F. Chang : J. of Materials Science, 30 (1995) 1832
- [17] Eberhard E. Schmid, Kersten von Oldenburg and G. Frommeyer : Z. Metal., 81 (1990) 809
- [18] G. H. Li, H. S. Gill and R. A. Varin : Metal. Trans. A, 24 (1993) 2383
- [19] J. D. Kim, D. H. Kim, S. J. Park, C. S. Shin and N. J. Kim : J. Korean Inst of Met. & Mater., Vol. 34, No. 12 (1996) 1558