

|||||||  
論 文  
|||||||

# 진공가스분무한 AZ31+1%MM 합금 분말 압출재의 기계적 성질

김연욱 · 도달현

## Mechanical Properties of Extruded Bars of Gas Atomized AZ31+1wt%MM Alloy Powders

Yeon-wook Kim and Dal-Hyun Do

### Abstract

In this study, the powders of Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM alloy were produced under vacuum condition by the inert gas atomization and the rapidly solidified powders were consolidated by the vacuum hot extrusion. Then the structural change of powders during extrusion was investigated. The effects of misch metal addition to AZ31 on mechanical properties of extruded bars were also examined. During extrusion of the rapidly solidified powders, their dendrite structure was broken into fragments and remained as grains of 2 μm size in extruded bar. The Mg-Al-Ce intermetallic compounds formed in the interdendritic regions of powders were broken finely, too. The yield stress, tensile strength and ductility obtained in as-extruded Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM alloy were  $\sigma_{0.2}=325$  MPa,  $\sigma_{T.S.}=417$  MPa and  $\epsilon=16.8\%$ . All of these improvements on mechanical properties result from the refined microstructure and second-phase dispersions. (Received March 5, 2000)

### 1. 서 론

마그네슘은 1.74 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가지며, 대표적인 경량금속인 알루미늄 보다 35.6%, 티타늄 보다는 61.3% 가볍기 때문에 마그네슘합금은 구조용금속으로서 항공기 및 자동차에 활용 가능성이 크다[1,2]. 우수한 비강도와 기계가공성의 이점에도 불구하고 마그네슘 합금은 낮은 절대강도, 낮은 연신율과 약한 부식저항성으로 인하여 지금까지 적용범위가 극히 제한을 받아왔다[3-6]. 그러나 급냉응고법을 마그네슘 합금의 개발에 적용하면 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질 및 미세 분산상의 형성 등에 의한 절대강도가 향상되고, 희토류 금속 등의 첨가와 같은 적절한 합금설계에 의하여 열적으로 안정한 석출상이 형성되어 고온특성이 개선된다[7,8]. 또한 급냉응고에 의하여 형성되는 균일하고 과포화된 기지조직은 갈바닉 부식을 억제하며, 새로운 준안정상의 석출은 부식거동을 개선하게 되어 내식성이 우수한 마그네슘 합금의 개발이 가능하여 알루미늄 합금을 대체할 수 있다고 보고되었다[9].

마그네슘은 대기중에서 산화하기 쉽기 때문에 보호

성 분위기에서 용해작업을 해야한다. 따라서 현재까지 진공 혹은 분위기 조절이 용이한 melt spinning법으로 소량의 리본을 제조하고 분쇄하여 성형하는 과정을 주로 이용하였다. 가스분무법은 구형의 분말을 제조하여 성형성이 좋고 대량생산이 용이하지만 마그네슘 합금의 경우는 용융금속의 반응성이 온도에 따라 급격히 증가하고 600°C 이상에서 미세한 분말은 자발적으로 발화할 위험성이 많아 공정제어가 극히 까다롭다는 단점이 제기되어 왔다. 그러나 진공과 적절한 불활성 분위기에서 용해하여 가스분무하고, 고온에서 안정한 상을 형성할 수 있는 희토류금속 등을 첨가하는 합금설계를 병행하면 표면이 깨끗하고 기계적 성질이 우수한 분말을 제조할 수 있다[10].

따라서 본 연구에서는 진공 가스분무로 제조된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM 합금 분말을 진공 압출성형하여 봉상의 압출재를 제조하고, 급냉응고된 분말에서 압출 성형시 조직의 변화를 분석하기 위하여 압출재의 미세조직을 관찰하였으며, 마그네슘 합금의 급냉응고와 압출성형에 의한 기계적 특성 고찰하기 위하여 압출재의 인장시험을 수행하여 주조재와 비교하였다. 특히 AZ31 합금에서 희토류금속의 첨가가 압출 성형

조직에서 결정립 미세화와 인장특성에 끼치는 영향에 대하여 고찰하였으며 제3의 원소 첨가와 급냉응고에 의한 합금설계 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용한 합금은 AZ31에 48wt%Ce, 16-26 wt%La, 12-19wt%Nd, 4-6wt%Pr, 0.5wt%Er 조성의 misch metal을 1wt% 첨가한 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM (MM=misch metal)로서 진공고주파용해로에서  $10^{-4}$  torr 이상의 고진공에 SF<sub>6</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합가스로 분위기를 조성한 후 흑연도가니에서 용해하여 모합금을 제조하였다. 모합금은 진공 가스분무장치에서 재용해한 후 1 Mpa의 고압 아르곤 가스를 분사하여 분말을 제조하였다[10]. 제조된 분말은 sieve shaker에서 직경이 300  $\mu$ m 이하의 크기로 분류하여 두께 3 mm, 외경 50 mm, 길이 100 mm의 알루미늄 컨테이너에 장입하였다. 컨테이너는 밀봉을 하지 않고 진공 열간압출성형 장치의 압출 다이에 장입하고 diffusion pump를 사용하여 진공도  $1 \times 10^{-4}$  torr 이상으로 유지하면서 300°C로 1시간 가열하여 탈가스처리와 예열을 한 후 25:1의 압출비와 10 cm/min의 ram speed로 성형시켜서 직경이 10 mm인 압출봉재를 제조하였다.

분말과 압출재의 미세조직은 광학현미경과 전자현미경에 의해 분석되었다. 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰을 위해 시편을 기계적 연마한 후 2 ml HF(48%), 2 ml HNO<sub>3</sub>, 96 ml H<sub>2</sub>O의 부식액으로 약 10초간 에칭하였다. 투과전자현미경 관찰을 위한 박판 시료는 HNO<sub>3</sub>를 ethanol에서 30퍼센트 농도로 희석한 전해용액을 액체 질소를 이용하여 -15°C로 냉각시키면서 70-90 mA 전류에서 twin-jet electropolishing unit (Metalthin MK3)을 이용하여 준비하여 ethanol에 보관하고, 시편을 관찰하기 전 ion miller(Gatan PIPS 691)에서 5분 동안 산화피막을 제거한 후 JEOL 2010 투과전자현미경에서 관찰하였다.

또한 압출봉재는 표점거리 20 mm, 직경 4 mm의 환봉 인장시편으로 선반 가공하였으며, 최대하중 10 ton 인 만능재료시험기(Instron Series IX)를 이용하여 상온에서 인장시험하였다. 이 때의 cross head speed는 2.0 mm/min이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분말의 미세조직

Fig. 1(a)는 분말 표면의 응고조직을 주사전자현미경으로 촬영한 것으로서 가스분무법으로 제조된 약 70  $\mu$ m 직경의 전형적인 분말의 형상을 보여준다. 일반적으로 큰 분말의 주위에 아주 작은 분말들이 용착된 위성분말(satellite powder)을 발견할 수 있으며 분말의 윗쪽 부분에서 고상의 핵이 형성되어 아래쪽으로 방사 형태로 성장해온 분말임을 알 수 있다. 분말의 단면 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 Fig. 1(b)에서 어둡게 보이는 곳이  $\alpha$ -Mg 기지조직이며 밝은 곳은 희토류 원소가 포함된 화합물이 편석되어 형성된 것이다. Hexagonal 결정구조를 갖는 마그네슘에서 2차수지상정이 120도로서 조밀한 결정방향으로 선택 성장하는 것을 보여주며 수지상정 경계 부위에 금속간화합물이 존재하고 있다.

일반적으로 마그네슘의 주조직은 cellular 조직으로 응고된다고 알려졌으며[11], 특히 용탕을 냉각월에 분사하는 melt spinning법과 같은 급냉응고법으로 제조된

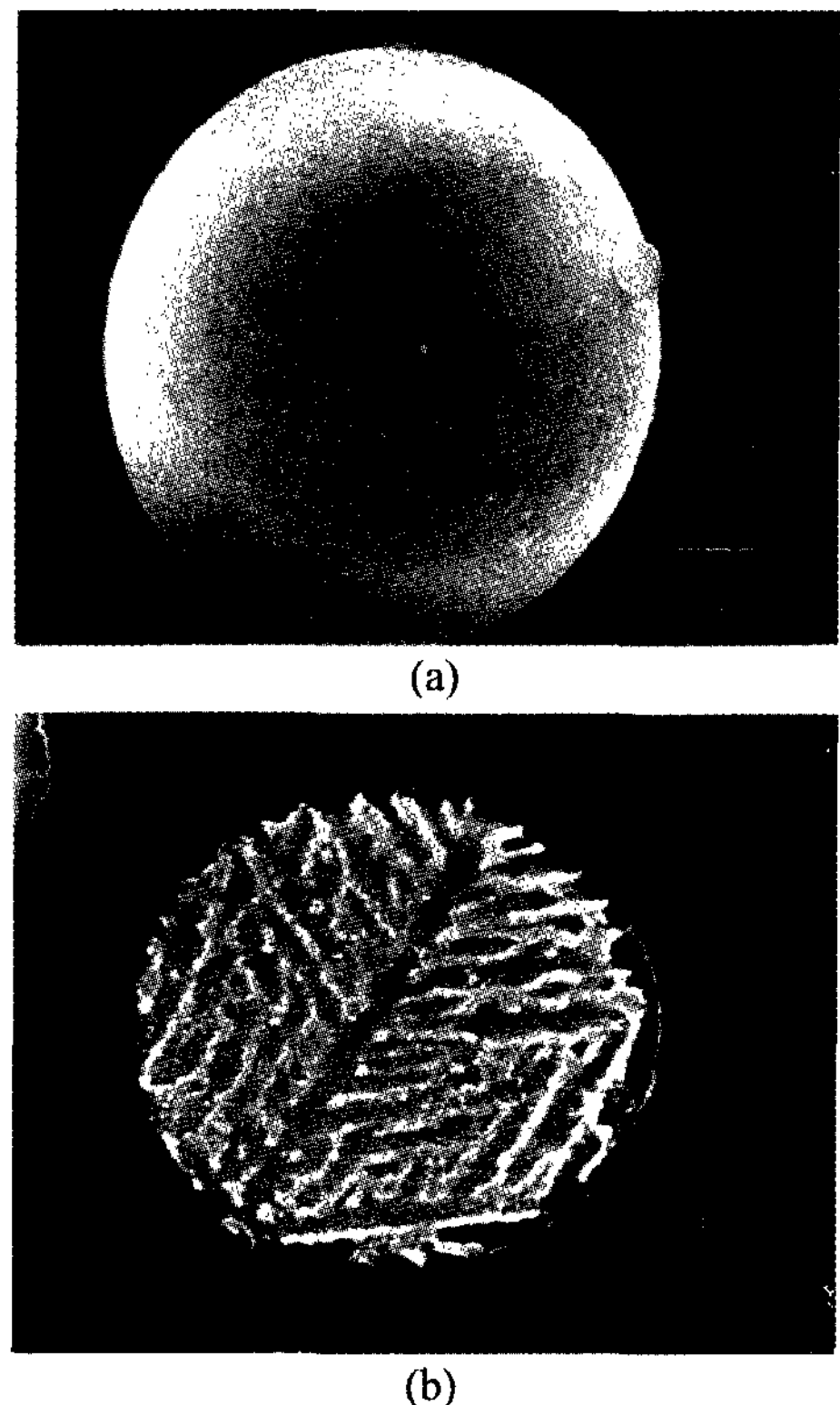


Fig. 1. SEM micrographs of the gas atomized Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM powders showing (a) the surface microstructure and (b) the dendrite structure.

리본의 경우 차가운 기판으로 연전달 효과가 크기 때문에 가스분무된 분말보다 냉각속도가 훨씬 크다고 알려졌으나 Mg-Al-Nd합금 리본의 급냉응고 조직 역시 전형적인  $\alpha$ -Mg cell 조직으로 구성되며 cell 경계 부근에  $Mg_3Nd$  상이 존재한다고 보고되었다[11]. 그러나 가스분무된 분말이 응고할 때 액상에 존재하는 불균질 핵생성제(heterogeneous nucleation catalyst)가 효과적으로 제거되어 응고전에 큰 과냉도를 얻을 수 있다. T.F. Kelly의 연구 결과에 따르면 직경이  $50\mu m$  이하의 분말은 상대적으로 적은 분율의 분말에 불균질핵생성제가 격리되고 대부분 균질핵생성에 의하여 핵이 형성되어 응고하기 전에 높은 과냉(undercooling)을 얻을 수 있다고 보고하였다[12]. 따라서 급냉응고된 분말이 응고할 때 큰 과냉량에 의하여 고액계면은 불안정해지며, 급냉응고된 리본보다 상대적으로 냉각속도는 작기 때문에 고액계면에서 온도구배는 작아 수지상정이 잘 발달되는 것으로 사료된다.

3.2 압출재의 미세조직

Fig. 2는 급냉응고된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM 합금 분말을 진공에서 압출성형한 압출봉재를 광학현미경으로 촬영한 것이다. 사진에서 압출봉재의 외곽을 따라 짙은 회색으로 구별되는 부분은 알루미늄 컨테이너가 분말과 함께 압출되면서 마그네슘 합금 성형재를 고르게 캡슐화시키고 있다. 일반적으로 고온에서 압출을 행할 경우 압출다이스 내벽과 시료의 마찰로 인한 마찰열이 발생한다[13,14]. 이때 알루미늄 컨테이너의 보호 피막은 마그네슘합금 분말의 순간적인 용융을 보호하여 열변형에 의한 표면결함이 없는 우수한 성형재를 제조할 수 있었다. Fig. 3의 광학현미경 사진은 압출재의 미세조직을 종단면으로 관찰한 것이다. 분말 입자간의 경계면 및 균열이 전혀 관찰되지 않은 결과로 보아 열간압출에 의하여 분말 사이에 전단응력이 작용하며 충분히 접합되었다는 것을 알 수 있다. 압출 단면의 미세조직에서 금속간화합물들은 균질하게 분포되어 있고 압출방향으로는 금속간화합물들이 연신되어 배열된 것을 관찰할 수 있으며 전반적으로 매우 균일한 조직이 얻어졌음을 확인할 수 있다. Fig. 1의 미세조직에서 분말은 전형적인 수지상정 조직으로 구성되어 있었으며 수지상정 경계 부위에 금속간화합물이 존재하고 있었으나 분말이 압출될 때 성형다이스를 통과하며 전단력에 의하여 수지상의 가지들은 깨어

지고 금속간화합물은 재배열이 일어난 것으로 사료된다.

Fig. 4는 투과전자현미경으로 관찰한 압출재의 bright field image와 selected area electron diffraction

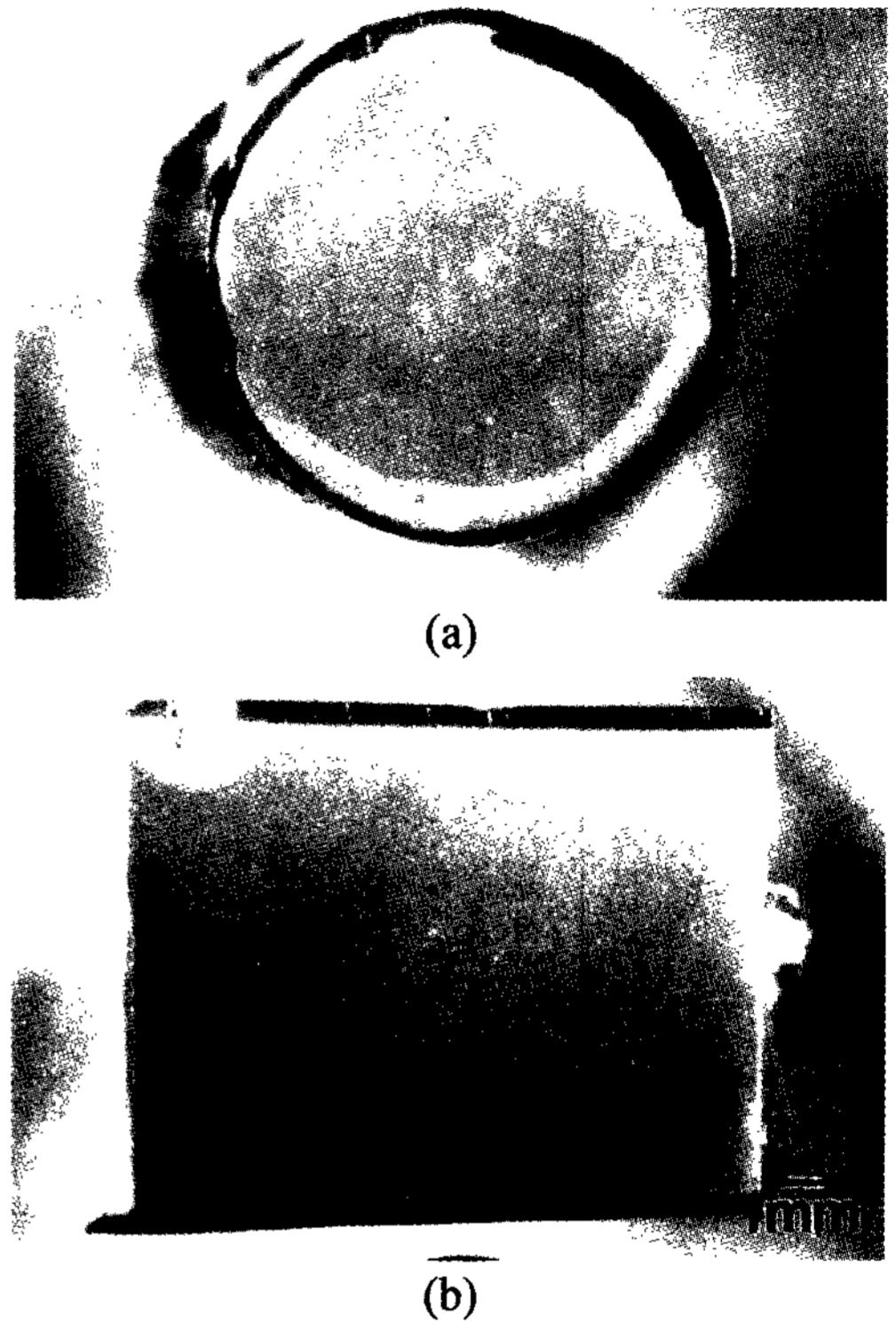


Fig. 2. Optical micrographs of the as-extruded bar according to (a) cross-sectioned and (b) extruded direction.

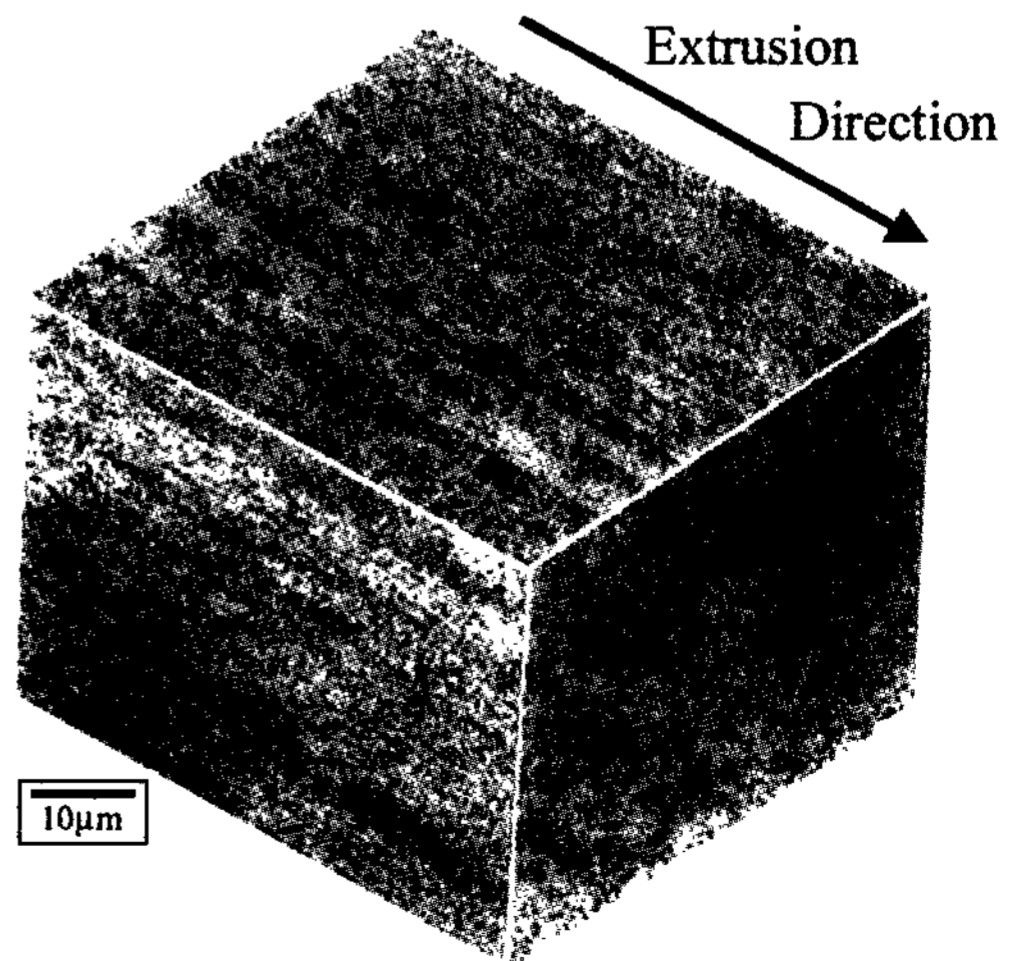
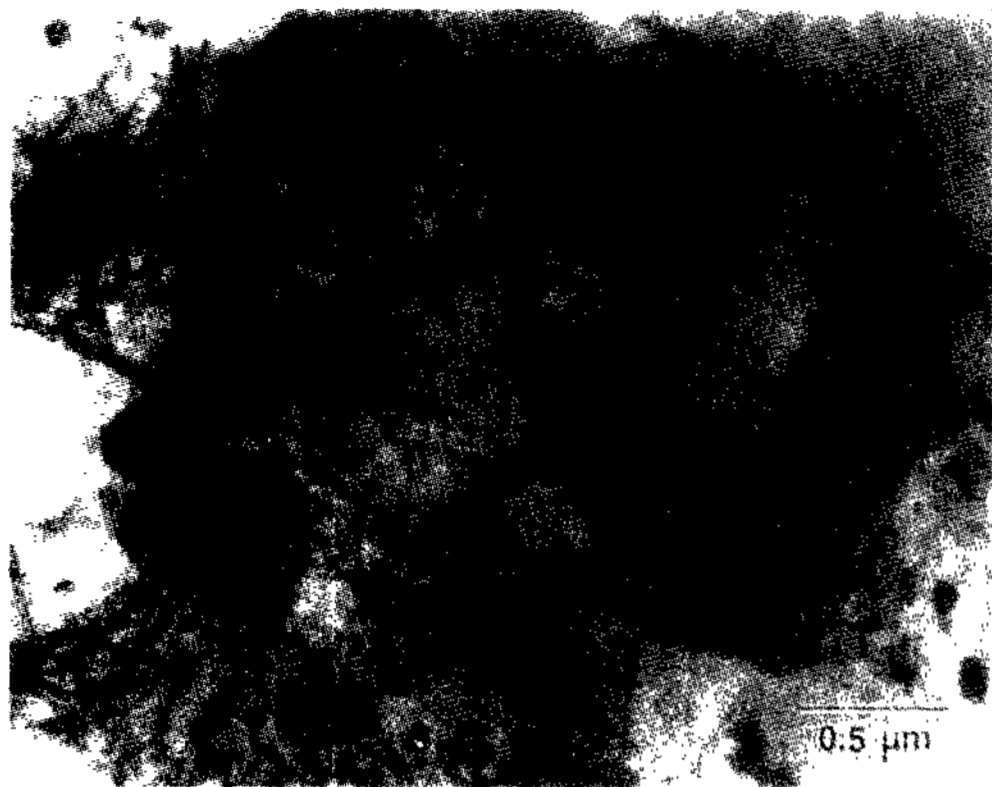
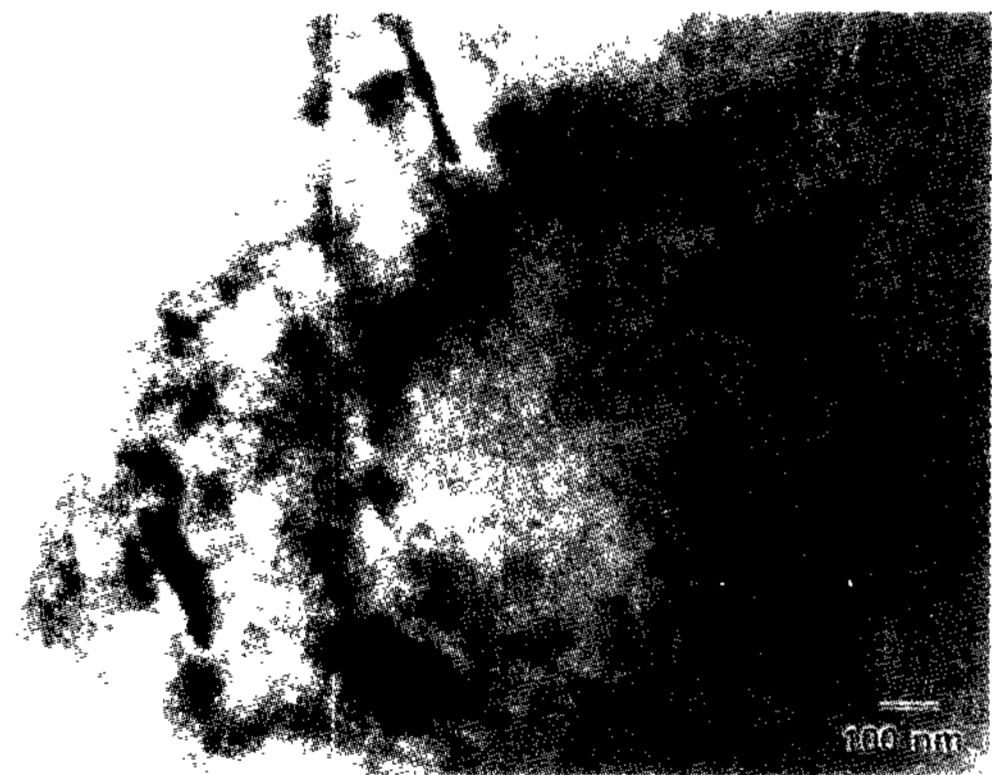


Fig. 3. Optical Micrograph showing the as-extruded microstructures of AZ31+1wt%MM alloy.

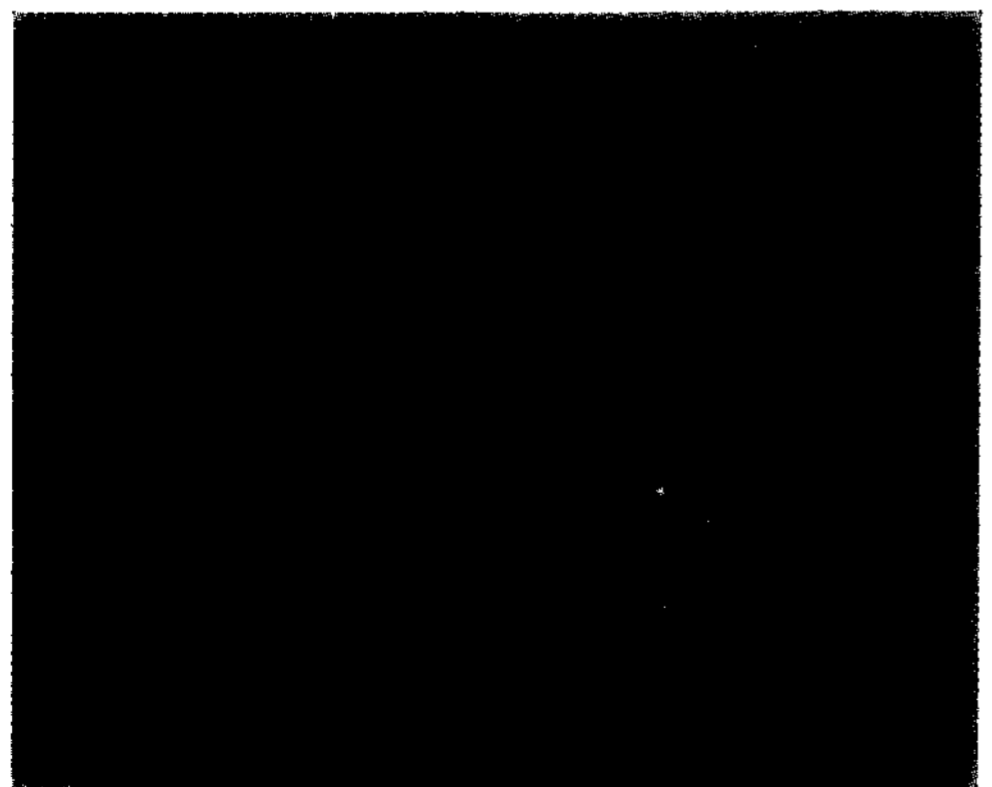
pattern이다. Fig. 4(a)는 압출재 단면의 미세조직 사진으로서 결정립 크기는 약  $1.5 \mu\text{m}$ 를 나타냈다. 가스분무된 분말의 경우 직경이  $50 \mu\text{m}$  이하에서 단결정으로



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. TEM Bright field images showing the as-extruded microstructures of AZ31+1wt%MM alloy according to (a) cross-sectioned and (b) extruded direction, and (c) the selected area electron diffraction pattern obtained from the particle shown in (a).

응고되며 2차수지상정 가지의 크기가  $1-2 \mu\text{m}$ 인 것을 고려할 때, 각각의 결정립은 분말이 압출되면서 2차수 지상정이 분쇄되어 압출재에서 미세한 결정립으로 존재한다는 사실을 잘 반영한다. 또한 분말을 관찰했을 때 수지상정 경계에 연속적으로 형성되었던 금속간화합물은 압출성형 시 분쇄되어 압출재의 기지조직에  $0.2 \mu\text{m}$  이하의 크기로 파열되어 균일하게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 한편 압출 방향의 미세조직을 보여주는 Fig. 4(b)에서는 금속간화합물이 압출 방향으로 길게 연신된 것들이 관찰되어 진다. 이들 금속간화합물의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD 회절 실험을 수행하였으나 기지조직에 비하여 양이 적은 관계로 회절선이 나타나지 않았으며, Fig. 4(c)와 같이 전자회절 패턴을 얻었으나 지금까지 Mg-Al-Zn-Ce계 합금에서 보고된 결정상으로는 분석되지 않았으나 석출물의 화학적 조성을 EDS를 이용하여 분석한 결과 24wt%Mg, 26wt%Al, 6wt%Zn, 25wt%Ce, 13wt%La, 3wt%Nd, 2wt%Pr이었으며 분말에서의 화합물 조성과의 일치하였다.

이상 관찰한 바와 같이 압출 성형시 초정의 수지상정과 금속간화합물이 모두 미세하게 분쇄되고, 특히 2차수지상의 분쇄에 의한 결정립 미세화 효과가 크기 때문에 인장강도가 결정립 크기의 제곱근에 비례한다는 Hall-Petch 관계식에 따라 기계적 특성의 증가가 기대된다. 또한 기지조직에 존재하는 금속간화합물도 압출 성형시 미세하게 분쇄되고 균일하게 분산되어 기지강화 효과를 가져올 것으로 해석된다.

### 3.3 압출재의 기계적 성질

Fig. 5는 압출재를 인장시험 후 하중-변형을 곡선으로부터 구한 진응력-진변형을 곡선을 보여 주고 있다. Table 1은 가스분무법으로 급냉응고된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금 분말의 압출재의 인장강도 ( $\sigma_{T.S.}$ ), 항복강도( $\sigma_{0.2}$ ) 및 연신율( $\epsilon$ )를 정리하여 나타내었으며, 금형주조된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금과 Mg-3wt%Al-1wt%Zn 합금의 기계적 특성과 비교하였다. 항복강도는 0.2% off-set 강도이며 연신율은 파괴까지의 파단연신율을 나타내었다. Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금 분말의 압출재에서 일반주조된 동일 조성의 합금 보다 항복강도는 5배, 연신율은 1.5배 정도 증가한 것을 보여주고 있다. 일반 주조된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금의 미세조직 관찰에서 결정립은  $80 \mu\text{m}$  이상이였으며[10], 급냉응고 분말

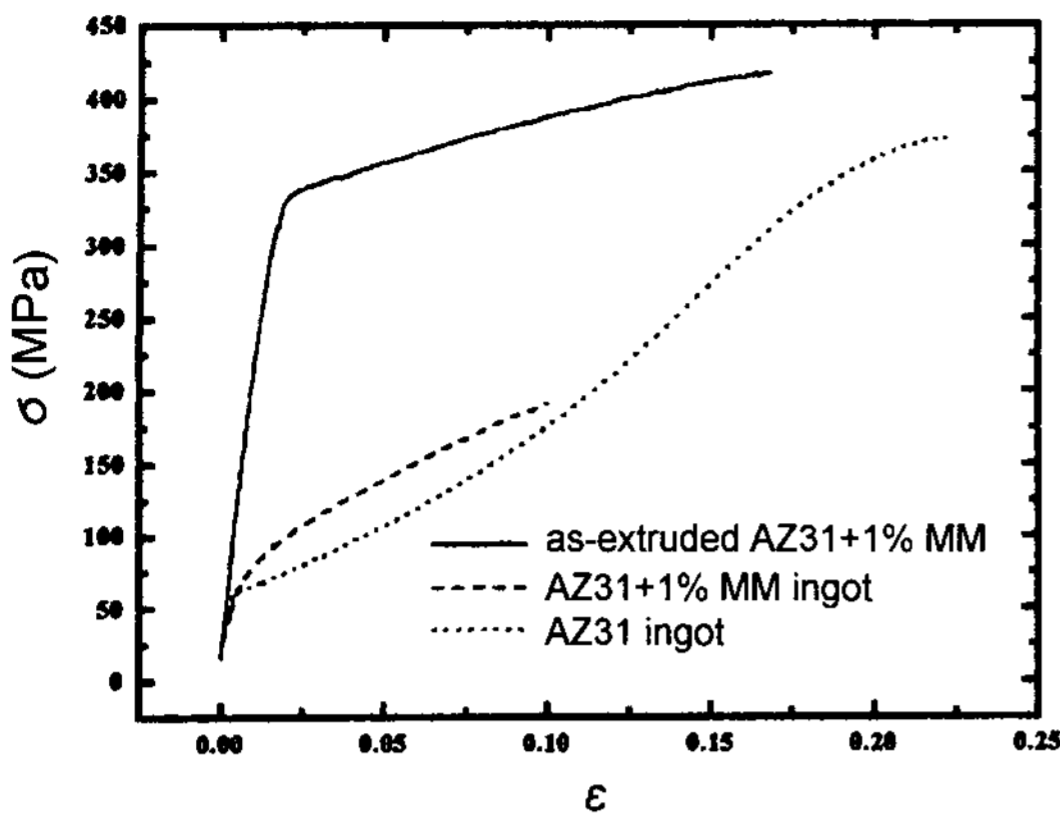


Fig. 5. True stress-strain curves of as-extruded AZ31+1wt% MM, gravity casted AZ31+1wt%MM and AZ31.

압출재의 경우 미세조직 사진인 Fig. 4(a)에서와 같이 약 2 μm인 것을 고려할 때, 급냉응고에 의하여 40배 정도의 결정립 미세화를 얻을 수 있기 때문에 압출재에서 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있었다. 또한 기계적 강도뿐만 아니라 연신율도 결정립 미세화에 의하여 급격히 향상됨을 알 수 있다. 한편 압출성형된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금의 항복강도는 325 MPa로서 비록 열처리를 하지 않은 관계로 낮은 강도를 보이지만 일반주조된 AZ31 보다 5배 정도 증가한 반면 연신율은 15%로 약 20% 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 AZ31합금에 misch metal을 첨가하여 급냉응고시키면 응고조직이 더욱 미세해지며 금속간화합물의 분산상이 생성되어 강도는 크게 증가하는 반면 brittle한 Mg-Al-Ce의 금속간화합물이 생성되어 연신율은 약간 감소하는 현상이 나타나고 있으나 일반주조된 동일 조성의 합금보다는 훨씬 우수한 특성을 보여준다. H. Gjestland[15] 등의 실험 결과에 따르면 planar flow casting 급냉응고법으로 제조된 100 μm 두께의 AZ91+0.9MM합금 리본을 40:1의 압출비로 250C에서 압출성형하였을 때 항복강도는 351 MPa이며 연신율은

14.1%가 된다고 보고하였다. 이 결과를 본 실험의 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt%MM합금 분말 압출재의 기계적 특성과 비교할 때 Al 원소의 양이 9wt%에서 3wt%로 감소하였는데도 항복강도는 유사한 반면 연신율이 급격히 증가한 사실을 알 수 있다. 이것은 가스분무된 분말을 압출하였을 때 H. Gjestland의 실험에서 보다 압출비는 작았지만 급냉응고된 분말 특유의 수지상정 조직이 분쇄되며 조직이 미세해질 뿐만 아니라 리본 보다 분말 고유의 우수한 성형성 때문에 치밀하게 압출성형된 결과로 사료된다.

Fig. 5의 진응력-변형을 곡선에서 합금의 가공경화지수 n값과 강도계수 K값을 진응력-변형을 곡선으로부터 구하여 Table 1에 나타내어 비교하였다. 여기에서 n은 최대하중까지의 진응력-변형을 곡선을 log-log로 도식화한 다음 나타나는 직선의 기울기를 구한 값이다. 이 결과에 따르면 주조된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn합금의 경우 탄성영역은 아주 적으며, 가공경화 지수가 0.57인 소성영역에서 큰 가공경화를 받고 있다. 따라서 이 합금은 약 20% 영역까지 가공경화성이 우수한 것으로 판단된다.

반면에 주조된 Mg-3wt%Al-1wt%Zn-1wt% MM합금은 조대한 Mg-Al-Ce 화합물 때문에 탄성체 합금 특성을 보이면서 강도는 크지 않았다. 그러나 급냉응고법과 적절한 성형법으로 금속간화합물을 미세화시키면 강도가 크고 우수한 탄성변형 특성을 갖는 경량재료로 개발할 수 있을 것으로 사료된다. 이상과 같이 희토류 원소가 첨가됨에 따라 AZ31+1wt%MM 합금분말 압출재의 인장강도를 비롯한 기계적 특성이 크게 향상되었다. 이는 일반적으로 마그네슘합금에 희토류 원소를 첨가하여 서냉시킨 경우에는 금속간화합물이 조대하게 정출하여 오히려 기계적 성질을 저하시키지만, 급냉응고법으로 제조한 합금분말의 압출재에서는 초정의 수지상정과 금속간화합물이 미세하게 분포하고 있어 초정상에 의한 복합재형 강화와 금속간화합물에 의한 기

Table 1. Mechanical properties of as-extruded AZ31+1wt%MM, casted AZ31, and casted AZ31+1wt%MM alloys.

Specimen	UTS( $\sigma_{T.S.}$ :MPa)	0.2% Yield Strength ( $\sigma_{0.2}$ : MPa)	Elongation ( $\epsilon$ :%)	Strain-hardening exponent (n)	Strength coefficient (K:MPa)
Mg-3wt%Al+1wt%Zn-1wt%MM alloy(RSP)	417	325	15.0	0.11	506
Mg-3wt%Al+1wt%Zn-1wt%MM (Cast)	192	68	8.5	0.37	448
Mg-3wt%Al+1wt%Zn (Cast)	372	63	20.5	0.57	875

지강화의 효과가 나타나기 때문인 것으로 분석된다.

#### 4. 결 론

진공가스분무법으로 제조된 Mg-3wt%Al+1wt%Zn-1wt%MM합금 분말을 진공에서 압출성형하여 미세조직과 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가스분무법으로 제조된 분말은 일반주조된 cell 조직과는 달리 수지상정형 조직으로 구성되어 있으며 수지상경계에 금속간화합물이 형성되어 있다.

2) 급냉응고된 분말을 압출할 경우 수지상정이 분쇄되어 2  $\mu\text{m}$ 의 결정립으로 미세화되며, 수지상정 경계에 연속적으로 형성되었던 금속간화합물은 압출성형시 분쇄되어 압출재의 기조직에 0.2  $\mu\text{m}$  이하의 크기로 균일하게 분산된다. 따라서 일반주조된 응고조직보다 40배 정도의 결정립미세화 효과를 얻을 수 있다.

3) AZ31+1wt%MM합금 분말 압출재의 항복강도는 325 MPa로서 일반 주조된 AZ31 보다 5배 정도 증가한 반면 연신율은 15%로 약 20% 감소하였으나 주조된 AZ31+1wt%MM합금보다는 항복강도는 5배, 연신율은 1.5배 증가하며 전형적인 탄성변형을 한다. 따라서 마그네슘합금에 희토류 원소를 첨가하여 서냉시킨 경우에는 금속간화합물이 조대하게 정출하여 오히려 기계적 성질을 저하시키지만, 급냉응고법으로 제조한 합금분말의 압출재에서는 초정의 수지상정과 금속간화합물이 미세하게 분포하고 있어 결정립미세화에 의한 강화뿐만 아니라 금속간화합물에 의한 분산강화의 효과로 기계적 특성이 크게 증가한다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자

동차부품기술개발센터의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다.

#### 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: Acta Metallurgica, 36(9)(1988) 2525
- [9] T. S. Srivatsan, Li We and C. F. Chang: J. of Materials Science, 30(1995) 1832
- [10] Y. W. Kim, J. of Korean Powder Metallurgy Institute, 6(3)(1999) 231
- [11] H. Gjestland, G. Nussbaum and G. Regazzoni: Light Weight Alloys for Aerospace Applications, E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim Eds. (1989) 139
- [12] T. F. Kelly, M. Cohen and J. B. Vander Sande: Metall. Trans., 15A(1984) 819
- [13] D. M. Lee and C. H. Lee: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 32(12)(1994) 1475
- [14] Saganuma and T. Fusita: Mater. Sci. and Technol., 5(1989) 249
- [15] H. Gjestland, G. Nussbaum and G. Regazzoni: Light Weight Alloys for Aerospace Applications, E. W. Lee, E. H. Chia and N. J. Kim Eds. (1989) 139