

가스분무 Mg-Zn-Y 합금분말의 압출거동

채홍준^{a,b} · 김영도^b · 이진규^a · 김정곤^c · 김택수^{a,*}
^a한국생산기술연구원, ^b한양대학교, ^c시립인천전문대학

Extrusion Behavior of Gas Atomized Mg Alloy Powders

Hong-Jun Chae^{a,b}, Young-Do Kim^b, Jin-Kyu Lee^a, Jeong-Gon Kim^c and Taek-Soo Kim^{a,*}

^aAdvanced Materials Team, Korea Institute of Industrial Technology,
TechnoPark Songdo, Incheon 406-840, Korea

^bPowder Materials Lab, Hanyang University, Haengdang-dong,
Seongdong-gu, Seoul, 133-791, Korea

^cIncheon City College, Dowha-dong, Incheon 402-750, Korea

(Received July 18, 2007; Accepted August 13, 2007)

Abstract This work is to report not only the effect of rapid solidification of MgZn_{4.3}Y_{0.7} alloys on the microstructure, but also the extrusion behavior on the materials properties. The average grain size of the atomized powders was about 3-4 μm. The alloy powders of Mg₉₇Zn_{4.3}Y_{0.7} consisted of I-Phase (Icosahedral, Mg₃Zn₆Y₁) as well as Cubic structured W-Phase (Mg₃Zn₃Y₂), which was finely distributed within α-Mg matrix. The oxide layer formed along the Mg surface was about 48 nm in thickness. In order to study the consolidation behavior of Mg alloy powders, extrusion was carried out with the area reduction ratio of 10:1 to 20:1. As the ratio increased, fully deformed and homogeneous microstructure could be obtained, and the mechanical properties such as tensile strength and elongation were simultaneously increased.

Keywords : Mg Powders, Gas atomization, Extrusion, Mechanical property

1. 서 론

Mg은 실용 금속 중에서 가장 가볍고 매장량도 풍부할 뿐만 아니라 비중이 낮고 비강도가 실용 금속 중에서 최대이며, 기계가공성 및 재활용성 등이 우수하여 현재는 물론 미래의 귀중한 자원으로서 많은 관심을 끌고 있다¹⁾. 그러나, Mg 합금의 산업적 응용성은 매우 낮은데, 그 이유로는 Mg 고유의 저장도, 고부식성 및 마모성을 들 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있으며, 대표적인 예로 합금설계^{2,5)}, 소성가공⁶⁾ 및 급속응고⁹⁾ 등을 들 수 있다. 합금설계 측면에서는 Y²⁾ 및 Ca³⁾ 등의 원소를 첨가하여 고온강도 및 크립성, 내식성 등을 향상시키는 연구결과가 보고되고 있으며, 최근

Mg에 희토류(Rare Earth, RE) 원소를 첨가하여 강도를 현저히 개선한 바 있다^{4,5)}. 예를들어 Mg-Zn-RE (Rare-Earth Elements) 합금은 고온에서의 높은 강도와 연신 및 낮은 마찰계수와 계면에너지를 가지는 것으로 보고되었으며, 이러한 고온에서의 물성향상은 준결정상(Icosahedral Phase, I-Phase)에 의한 강화효과와 준결정상과 기지간의 안정한 계면에 의한 것으로 보고되었다⁵⁾. 소성가공 공정은 주로 조대한 주조 조직의 미세화를 유도하여 재료의 물성을 향상시키는 시도으로써, T. Murai 등은 약 70 μm의 결정립을 갖는 Mg-Zn-Al 주조재를 10:1, 50:1, 100:1의 비로 각각 압출하여 약 10 μm 이내로 결정립 크기를 제어함은 물론 기계적특성의 향상을 유도하였고 보고한 바 있다⁶⁾. 또한 급속응고 공정을 활용할

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-850-0409; E-mail : tskim@kitech.re.kr]

경우 합금의 기계적 성질을 조직의 미세화로 인하여, 획기적으로 향상시킬 수 있다고 알려져 있다⁷⁻⁹⁾. 그러나, 급속응고 공정을 이용한 Mg 합금분말에 관한 연구는 주로 원심분무공정⁷⁾ 또는 진공가스분무공정⁸⁻⁹⁾을 이용한 것으로서, 산업적 활용성은 매우 낮다고 판단된다.

본 논문은 불활성 가스분무기를 이용하여 Mg-Zn-Y 합금 분말을 제조하고, 분말의 조직을 관찰하여 급속응고속도가 조직의 개선에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 미세조직과 압출 성형체의 기계적 특성에 미치는 압출비의 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

고강도 마그네슘 합금 분말을 제조하기 위해 산업용 가스분무를 이용하여 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 3원계 합금 분말을 제조하였다. $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금분말을 제조하기 위해 Mg20Y(wt%) 모합금에 고순도 Mg(99.9%)와 Zn(99.9%)를 조성에 맞게 칭량하였다. Mg-20Y 모합금과 순 Mg 및 Zn을 로에 장입하여 5 mm의 용탕 공급 노즐이 부착되어 있는 가스분무 장치의 용해챔버에서 재용해 한 후, 가스분무 하여 합금분말을 제조하였다. 노즐 크기와 분무압력은 각각 5 mm 및 5 MPa 이었으며, 용해 온도는 충분한 용탕 유동도를 가지도록 합금의 용점보다 200 K 높게 유지하였다.

제조된 분말을 Cu 캔에 장입하고, Mg 분말 표면에 부착된 수화물을 제거하기 위해 573K에서 20 min 동안 탈가스를 시행 한 후 밀봉하였다. 탈가스 공정을 거친 후 10:1 및 15:1, 20:1의 압출비 조건으로 573K 에서 열간압출을 실시하였다. 합금 분말 및 합금분말 압출재의 조직관찰을 위해 XRD(Philips

1729 X-ray diffractometer) 및 AES(Auger Electron Spectroscopy), 광학현미경(OM : Simazu)과 주사전자현미경(SEM : 5410 JSM)을 이용하였으며, 인장시험기를 이용하여 기계적 특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가스분무 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금분말의 평균 입도는 약 46-63 μm 이었으며, 분말의 형상은 거의 구형을 이루고 있음을 알 수 있다(그림 1a). 또한 위성형 분말의 형성이 거의 없는 깨끗한 표면을 유지하고 있음으로 보아, Mg 분말의 안정성을 위해 의도적으로 형성시킨 산화막에 의한 분말의 형상 및 표면의 특성 변화는 없는 것으로 판단된다. 그림 1(b)는 평균입도 범위내의 합금 분말(약 55 μm)의 미세조직으로서, 결정립 크기는 약 3 μm 임을 알 수 있다. 입도에 따른 미세조직의 차이는 본고에 제시하지는 않았지만 64~89 μm 및 31 μm 이하 분말의 경우, 각각 약 4~5 μm 및 약 1~2 μm 정도 크기의 결정립을 형성하고 있었다. 이는 입도가 감소함에 따라 응고 속도가 증가하여 결정립이 미세해지는 보편적인 현상에 기인한다.

그림 2는 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 분말의 XRD 그래프로서, I 상(Icosahedral, $Mg_3Zn_6Y_1$) 및 큐빅 구조의 W 상($Mg_3Zn_3Y_2$)이 α -Mg 기지 내에 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 I 상에 비해 W 상의 분율이 매우 낮음을 알 수 있다. 이러한 상들의 형성은 Mg 합금의 마찰계수와 계면에너지를 낮추고 내식성 및 열 안정성을 증가시키며, 강도와 경도를 개선시키는 역할을 한다⁵⁾. 또한 고온강도의 증가는 물론 과시효 현상을 억제하는데 매우 효과적이다¹⁰⁾. 그림 2(b)는 가스

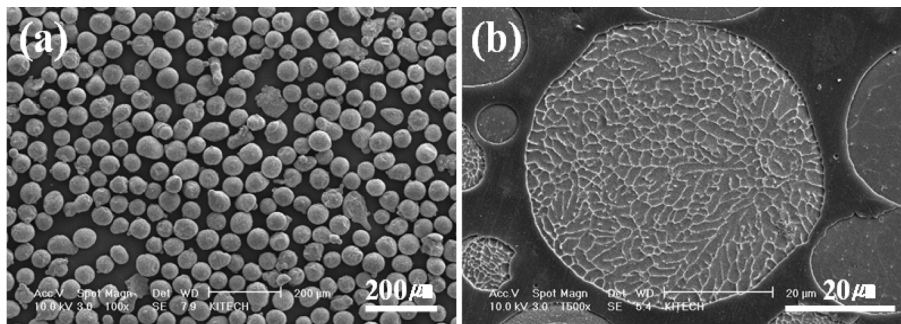


Fig. 1. SEM Morphology (a) and microstructure (b) of rapidly solidified $MgZn_{4.3}Y_{0.7}$ alloy powders.

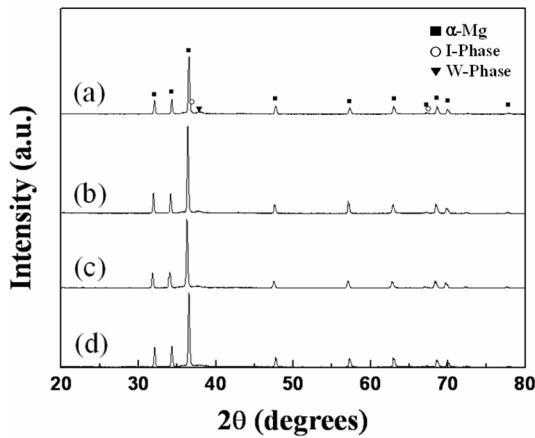


Fig. 2. XRD curves of Mg alloy powders with the initial powder distribution of (a) 149-90 μm , (b) 89-63 μm , (c) 62-45 μm and (d) -32 μm .

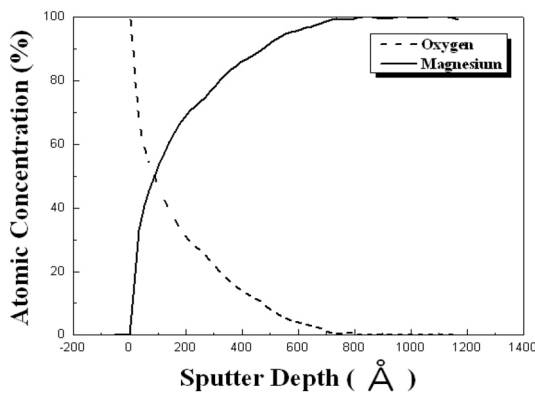


Fig. 3. Auger electron spectroscopy of Mg alloy powders.

분무 합금분말의 크기에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위한 XRD 그래프로서, 입도가 31 μm 로 부터 149 μm 로 변화함에 따른 차이는 거의 없음을 알 수 있다. 그림 3은 Mg 합금 분말의 표면에 형성된 산화피막의 두께를 확인하기 위해 측정된 Auger

Table 1. UTS and strain of Mg-Zn-Y alloy bars with the extrusion ratio

Extrusion ratio	UTS (MPa)	Elongation (%)
10:1	263	8.2
15:1	297	12.6
20:1	318	17.4

분광 분석 결과이다. Mg 분말은 대기중 에서도 산소와 반응하는 활발한 반응성 때문에 이러한 반응성을 없애기 위해 분말 표면에 의도적으로 산화 마그네슘 필름을 형성하는 것이 필수적이다. 분말의 산화막 두께를 측정하기 위하여, Ar 가스 분위기에서 0.47 nm/sec의 속도로 표면으로부터 서서히 에칭하였다. Sputter depth가 깊어질수록 Mg 성분이 검출되고 표면의 산소층은 사라지는 것을 관찰 할 수 있는데, 결국 MgO의 성분이 더 이상 검출되지 않을 때의 깊이가 바로 분말 표면에 형성된 산화막의 두께임을 알 수 있다. 오제분광분석의 오차 허용 범위 (10%)를 고려하여 보았을 때, 분말표면에 형성되어있는 산화막의 두께는 대략 48 nm였으며, 분말의 입도에 따른 산화막 두께의 변화도 거의 발견되지 않았다.

표 1은 압출비에 따른 가스분무 Mg 합금 분말 압출재의 인장강도 및 연신률을 나타내 것으로서 압출비가 10:1에서 15:1, 20:1로 증가함에 따라 강도와 연신률 모두 증가함을 알 수 있다. 10:1로 압출 성형된 시편의 최대인장강도(UTS)는 약 263 MPa 이었으며, 약 8.2%의 연신을 나타내었다. 또한 15:1, 20:1로 압출비가 증가함에 따라 UTS는 각각 297 MPa 및 318 MPa, 연신률은 각각 12.6% 및 17.4%로 개선되었다. 압출비에 따른 강도 및 연신률의 변화를 분석하기 위해 압출재의 미세조직을 관찰하였다(그림 4). 10:1의 비율로 압출된 합금에서는 소성 변형이 수반되지 않은 초기분말(흰색 점선 원으로 표

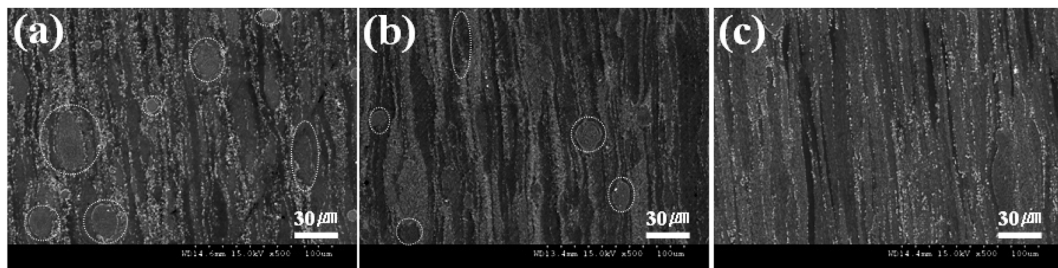


Fig. 4. Micrographs Mg alloy bars extruded with the extrusion ratios of (a) 10:1, (b) 15:1 and (c) 20:1.

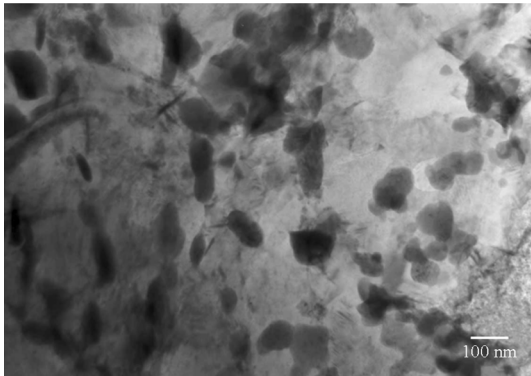


Fig. 5. TEM microstructure of rapidly solidified and extruded $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ alloy bars with the extrusion ratio of 15:1.

시)이 그대로 존재하고 있음을 알 수 있다(그림 4a). 이는 고강도 합금분말의 소성변형을 일으키기 위해서는 압출비가 낮기 때문이라 여겨진다. 즉, 일정한 입도범위의 분말을 선택할 때는 보통 기계적 분급공정을 이용하는데, 그 공정 상의 한계에 기인하여 필요 입도보다 작은 분말이 포함되어 있을 경우가 종종 발생하고, 이 작은 분말들은 평균입도의 분말보다 높은 강도를 가지게 된다. 이는 잘 알려진 Hall-Petch 이론에 의거한다. 이 경우 평균입도 내의 분말들은 일정 압출비에 의한 소성변형 거동을 경험하지만, 작은 분말의 경우는 더 큰 압출비를 필요로 하게 되는 것이다. 또한 이러한 비변형 분말들은 인접해 있는 다른 분말의 소성 변형을 방해하는 요인으로 작용하므로 강도 및 연신률이 다른 압출비의 합금에 비해 매우 낮아졌다고 판단된다. 그림 4(b)는 압출비를 15:1로 증가시킨 압출재의 미세조직으로서, 10:1의 압출재 보다는 변형이 일어나지 않은 초기분말 들이 많이 사라졌지만 여전히 변형이 이루어지지 않은 초기 분말이 분포되어 있음을 확인 할 수 있다. 특히, 10:1의 경우에 비해 작은 초기 분말 들이 주로 분포(흰색 점선 원으로 표시)되어 있는 것으로 보아, 압출비 증가에 따라 강도가 낮은 조대 분말들은 완전한 소성변형이 수반된 반면, 강도가 비교적 높은 미세분말들은 15:1의 압출비에도 변형없이 그대로 남아 있음을 알 수 있다. 압출비를 20:1로 증가시킨 경우 조대분말 및 미세분말 모두 소성변형이 거의 완전하게 수반되어 매우 균일한 압출조직을 나타내고 있어, 타 압출비에 비해 높은 연신률과 강도를 나타낼 수

있었다고 판단된다.

그림 5는 급속응고로 제조된 분말을 이용해 15:1의 압출비로 제조된 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금의 미세구조의 TEM 사진이다. Mg 기지 내에 대략 300 nm 크기의 아결정립(sub grain)이 존재하며, 100 nm 이하의 I-Phase 입자들이 둥근 형태로 관찰된다. Singh의 연구결과에 따르면 Mg 합금에 함유된 Zn/Y 비율이 약 5~7% 일 때 약간의 W 상이 가미된 I 상이 생성된다고 하였다. 만일, Zn/Y 비가 증가하게 되면 W 상이 증가하는 방향의 상분포가 형성된다고 보고 하였다¹¹⁾. 본 합금은 Zn/Y의 비율이 6:1 이므로 약간의 W 상이 형성되지만 주로 I 상 강화 Mg 합금이라는 XRD 및 TEM 분석 결과를 Singh의 보고를 통해서도 증명할 수 있다.

4. 결 론

산업용 가스분무기에 의해 제조된 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금 분말은 구형에 가까운 형상을 가졌으며, 평균 입자의 크기는 대략 약 46-63 μm 이었다. Mg 합금분말 표면에 형성된 산화피막은 약 48 nm 정도의 두께로 형성되어 있었으며, 분말 사이즈에 따라 결정립 크기는 2-5 μm 정도로 변화됨을 알 수 있었다. 급속응고 $Mg_{97}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금분말은 α -Mg 기지에 큐빅 형태의 W 상과 I 상이 존재한다. 압출비의 증가는 분말의 소성변형량을 증가시켰으며, 그 결과 강도 및 연신률을 향상시켰다. 본 합금에서는 Mg 기지 내에 대략 300 nm 크기의 아결정립이 존재하며, 100 nm 이하의 I phase 들이 Mg 기지 내에 구형의 형태로 분산되어 있었다.

참고문헌

1. M. Matsuura, M. Sakurai, K. Amiya and A. Inoue: J. Alloys Compd., **353** (2000) 240.
2. H. Zou, X. Zeng, C. Zhai and W. Ding: Mat. Sci. Eng. A, **402** (2005) 142.
3. P. M. Jardim, G. Solorzano and J. B. Vander Sande: Mat. Sci. Eng. A, **381** (2004) 196.
4. M. Suzuki, T. Kimura, J. Koike and K. Maruyama: Scripta Mater., **48** (2003) 997.
5. D. H. Bae, S. H. Kim, W. T. Kim and D. H. Kim: Mater. Trans., **42** (2001) 2144.
6. T. Murai, S. Matsuoka, S. Miyamoto and Y. Oki: J. Mat.

- Proc. Tech., **141** (2003) 207.
7. R. Angers, R. Tremblay and D. Dube: Mat. Lett., **33** (1997) 13.
8. K. Nakashima, H. Iwasaki, T. Mori, M. Maubuchi, M. Nakamura and T. Asahina: Mat. Sci. Eng. A, **293** (2000) 15.
9. M. Nishida, Y. Kawamura and T. Yamamoto: Mater. Sci. Eng. A., **375** (2004) 1217.
10. A. Singh and A. P. Tasi: Scripta Mater., **49** (2003) 143.
11. A. Singh, M. Watanabe, A. Kato and A. P. Tasi: Mater. Sci. Eng. A., **385** (2004) 382.