論文

용탕 단조한 AZ91Mg-(Y, Nd)/Al_2O_3 금속복합재료의 조직 및 특성

전은갑* · 김광천* · 최일동** · 박익민*

Microstructure and Properties of Squeeze Cast AZ91Mg-(Y, Nd)/Al_2O_3 Metal Matrix Composites

Eun-Kap Jeon*, Kwang-Chun Kim*, Il-Dong Choi** and Ik-Min Park*

ABSTRACT

In the present study, AZ91Mg/Al_2O_3 Metal Matrix Composites(MMCs) were fabricated by squeeze casting method. Effects of alloying elements Y and Nd on the solidification microstructure, aging behavior and corrosion properties of AZ91Mg matrix alloy and MMCs have been investigated. Alloying elements altered the microstructure, forming intermetallic compounds and inducing grain refinement in AZ91Mg and MMCs. Aging study revealed that alloying elements Y and Nd might improve the high temperature strength of AZ91Mg and MMCs, and Y was more effective than Nd. The addition of rare earth elements Y and Nd improved the corrosion properties of AZ91Mg and MMCs.

초 록

본 실험에서는 기지재료로서 Y과 Nd을 1wt% 함유하는 AZ91Mg 합금을 제조하여 사용하고 강화섬유재료는 δ-Al_2O_3인 결정질 단섬유 Saffil(Al_2O_3 97%-SiO_2 3%)을 사용하여 squeeze casting에 의해 금속기 복합재료를 제조하였다. Mg기지중의 합금원소(Y, Nd)가 squeeze casting 후의 비복합부(강화섬유가 없는 부분)와 복합부(강화섬유가 있어서 복합재료로 된 부분)의 응고조직, 시효거동 및 부식특성에 미치는 영향을 조사하였다. Y과 Nd의 첨가로 as-cast 상태에서 dendrite 형상이 변화하며 금속간 화합물과 석출물등이 형성되어 결정립 크기가 미세화 되었다. 시효시의 거동은 Y과 Nd을 첨가한 경우 170℃에서 장시간 시효처리시 비복합부 및 복합부 모두에서 합금원소를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 고온시효경도가 향상되었으며, Y첨가의 경우가 Nd 첨가 경우보다 시효경도가 약간 우수하였다. 부식거동은 Y과 Nd을 첨가한 시편의 경우 비복합부와 복합부 전부에서 부식전위가 합금원소를 첨가하지 않았을 때 보다 높게 나타나 내부식성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

1. 서 론

Mg 합금은 실용합금 중에서 비중이 약 1.75 g/cm^3으로 경량구조재료인 Al 합금보다 낮아 초경량소재로 각광을 받고 있다. 그러나, Mg 합금은 내식성의 부족과 용해 작업의 어려움 등으로 인하여

* 부산대학교 금속공학과
** 한국해양대학교 재료공학과

실용소재부품에의 응용에 상당한 제한이 있었으나, 최근 주조법의 개선 등을 통하여 Fe, Al, Cu 등의 불순물을 제거한 AZ91MgHP(high purity)와 같은 고내식 Mg 합금이 개발되어 Mg 합금의 사용량이 증가하고 있다[1].

금속복합재료의 제조법은 1960년대 고가의 강화재와 확산접합방법, 분말야금방법에서 출발하였으나, 1980년대부터는 보다 값싼 세라믹 섬유강화재의 개발과 near-net-shape 제품의 생산기술, 간단하고 신속한 제조공정개발에 역점을 두어 온 결과, 최근 간단하고 대량생산이 가능한 squeeze casting에 의한 복합재료 생산기술이 본격적으로 적용되고 있다[2].

Mg기 금속복합재료는 비강성, 전기전도도, 열팽창계수를 고려한 경우에는 금속복합재료 중에서 최고의 특성을 나타내고 있으며, 낮은 열팽창계수의 잇점 때문에 우주용 구조재 및 우주안테나 등의 최적합 재료로 각광을 받고 있다[3]. 또한, 자동차산업 등에 경량, 내열, 내식 부품소재의 필요성이 증가함에 따라, 최근 Mg에 미량의 희토류원소를 첨가하여 내열, 내식성을 향상시키려는 노력이 계속되고 있다[4~5]. 그러나, 희토류원소중 Y과 Nd을 첨가한 경우에 대한 연구 보고는 거의 없으며, 특히 복합재료에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기계적 성질과 내식성을 향상시키기 위하여 AZ91Mg 합금에 Y, 또는 Nd을 미량 첨가한 Mg 합금을 Al_2O_3 단섬유로 강화한 금속복합재료를 squeeze casting 방법으로 제조하여, Y과 Nd가 응고조직, 시효거동 및 부식특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 Mg 기지재료는 AZ91Mg합금(Mg-8.9Al-0.7Zn-0.2Mn)과 AZ91Mg 합금에 Mg-5%Al-5%Y과 Mg-5%Al-5%Nd의 모합금을 사용하여 Y과 Nd을 1wt% 첨가시킨 AZ91Mg-X 합금(이하 AZ91Mg-1Y, AZ91Mg-Nd으로 표기)이다.

강화섬유재료는 ICI사에서 제조된 δ-AZ91Mg인 결정질 단섬유 Saffil(Al_2O_3 97%-$SiO_2$3%, diameter 3.0 μm, length 200 μm)을 사용하였다. 예비성형체는 약 5 vol%의 silica colloid 바인더를 이용하여 예비성형체의 섬유체적율이 20%가 되도록 증류수에 Saffil을 첨가하여 1000rpm의 교반속도로 혼합한 후 vacuum suction 방법으로 제조하였으며, 이렇게 제조된 예비성형체는 상온에서 3일간 건조시킨 후 전기오븐에서 80℃ 항온으로 일주일간 건조시켰다.

Mg의 용해작업은 호세코사에서 제조한 MgCl-KCL-NaCl계와 CaF_2-MgF_2-MgO계의 Flux를 사용하여 행하였고 주전자 모양의 stainless steel 용기에서 flux층과 침전층을 제외한 깨끗한 용탕을 산화폭발 방지를 위해 sulfur를 투입하면서 800℃에서 예비성형체 상부로 출탕하였다. 예비성형체는 기지금속과의 젖음성을 향상시키기 위하여 800℃로 예열 한 후 400℃로 예열된 금형에 장착시켰다. 복합재료의 제조는 가압력 35MPa, 가압유지시간 1분, 가압지연시간 7초로 하였다. 이렇게 제조된 시편을 Ar 분위기 하의 노내에서 415℃에서 24시간 균열화처리를 하고 균질화된 시편을 170℃와 215℃에서 각각 소정시간 시효 처리하였다.

제조된 금속복합재료의 미세조직 변화 및 첨가원소에 의한 석출거동을 광학현미경, SEM, EDX를 이용하여 조사하였다. 또한 시효처리가 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 비복합부는 Micro Vickers 경도기로, 복합부는 Rockwell 경도기로 경도를 측정하였다. 부식시험은 0.01N NaCl 용액에서 Potentiostat 장치 및 그 주변기기인 EG & G Potentiostat/Galvanostat Model 273을 사용하여 컴퓨터로 제어하며 분극시험을 행하였으며, working electrode는 전극 반응면적이 0.95cm^2가 되도록 하였고, 시편홀더는 테프론을 이용하여 plate형으로 하였다. Counter electrode는 탄소봉을, reference electrode는 Saturated Calomel Electode(SCE)를 사용하였으며, 인가전류에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 분극곡선으로부터 부식전위(E_{corr})를 비교하여 부식특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Y과 Nd의 첨가에 따른 응고조직의 변화

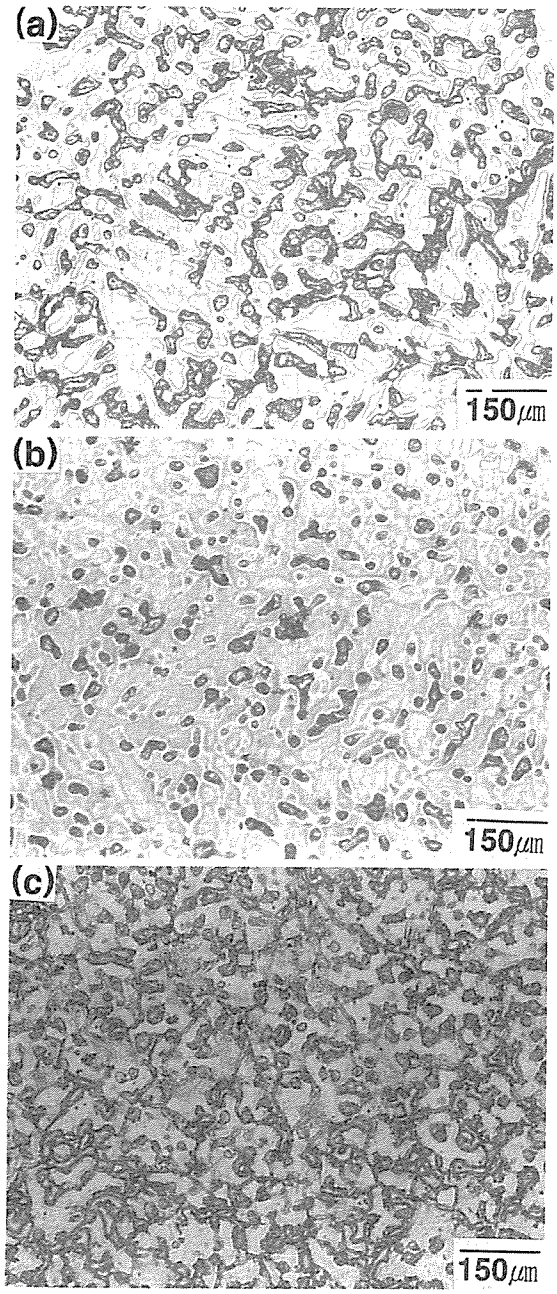

Fig. 1. Optical micrographs of Mg alloys (as-squeeze cast) (a) AZ91Mg (b) AZ91Mg-1Y (c) AZ91Mg-1Nd

Fig. 1은 as-cast상태 비복합부의 광학현미경조직으로 AZ91Mg의 경우는 전형적인 수지상정(dendrite) 조직을 나타내고 있으며 수지상정 가지(arm) 사이에서 검게 보이는 부분이 최종응고부로서 비평형응고상인 $Mg_{17}Al_{12}$이다[6]. 그러나, AZ91Mg에 Y이나 Nd을 첨가한 경우 최종응고부의 비평형응고상이 AZ91Mg 보다 상당히 줄어들었으며 dendrite의 형상이 전형적인 tree 모양에서 가지가 약간 둥글게 변화된 것을 관찰할 수 있다. 이는 Y과 Nd의 첨가로 인한 금속간 화합물과 석출물의 형성에 의해 dendrite 형상이 변화한 것으로 사료된다.

Fig. 2에 as-cast 상태의 비복합부의 수지상정 조직을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 이 조직에서 SEM-EDS 분석결과, AZ91Mg의 경우 A영역에서 초정 α가 정출되고, B영역에서는 Al의 양이 A부분보다 높은 Al-rich cored structure가 명확히 나타나며 최종응고부인 입계주위(C)에서는 비평형응고조직인 $Mg_{17}Al_{12}$가 관찰된다. 또한 냉각이 다소 느릴 때 나타나는 층상구조의 불연속 석출현상도 일부 관찰되는데, 이는 금형을 400℃로 예열한 효과 때문이라고 사료된다[6]. Y을 첨가한 경우에도 AZ91Mg과 같이 cored structure가 나타나지만 AZ91Mg에서는 비교적 둥근 원형에 가까운 모양이고, Y을 첨가한 경우는 타원형 모양으로 변형된 것이 관찰된다. 결정립계 부근에서는 Y이 함유된 사각형 모양의 Mg-Al-Y의 금속간 화합물이 관찰되었다. 금속간 화합물은 사진중 화살표로 표시하였다. Nd을 첨가한 경우에도 역시 cored structure가 타원형 모양으로 변형된 것으로 나타나며 입계에 Mg-Al-Nd의 금속간 화합물이 Y의 경우 보다는 작게 관찰되었다.

이들 Y과 Nd의 금속간 화합물의 EDS spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. AZ91Mg-1Y의 경우는 Al양이 많은 Al-Mg-Y의 금속간 화합물로 보이는데 Al-Y과 Mg-Y의 이원계평형 상태도를 고려하면 640℃ 부근에서 Al_2Y, Al_3Y 등의 금속간 화합물이 형성되고, 560℃ 부근에서 $Mg_{24}Y_5$, Mg_5Y_2 등의 금속간 화합물이 형성되는 것으로 사료된다. 또한 AZ91Mg-1Nd의 경우는 Al 보다 Mg 양이 많은 Mg-Al-Nd의 금속간 화합물로 Mg-Nd와 Al-Nd의 이원계 상태

도를 고려할 때 550℃ 부근에 $Mg_{11}Nd$, Mg_3Nd 등의 금속간 화합물이 형성되고, 640℃ 부근에서 $Al_{11}Nd_3$, Al_3Nd, Al_2Nd_3 등의 금속간 화합물들이 결정립계 부근에서 형성되는 것으로 사료된다[7~8]. 따라서, 비복합부의 조직관찰에서 Y과 Nd의 첨가로 최종응고부에서 비평형응고상 $Mg_{17}Al_{12}$ 의 양이 줄어든 것은 기지금속중의 Al과 Y, Al과 Nd의 반응으로 인하여 기지금속의 Al 양이 감소하기 때문으로 사료된다.

Fig.4는 복합부조직을 광학현미경으로 관찰한 결과인데 Al_2O_3 fiber의 V_f가 약 20%로 대체로 균일하게 분포되어 있으며, 기지금속과 강화섬유간에 void등의 주조결함이 발견되지 않아 용탕단

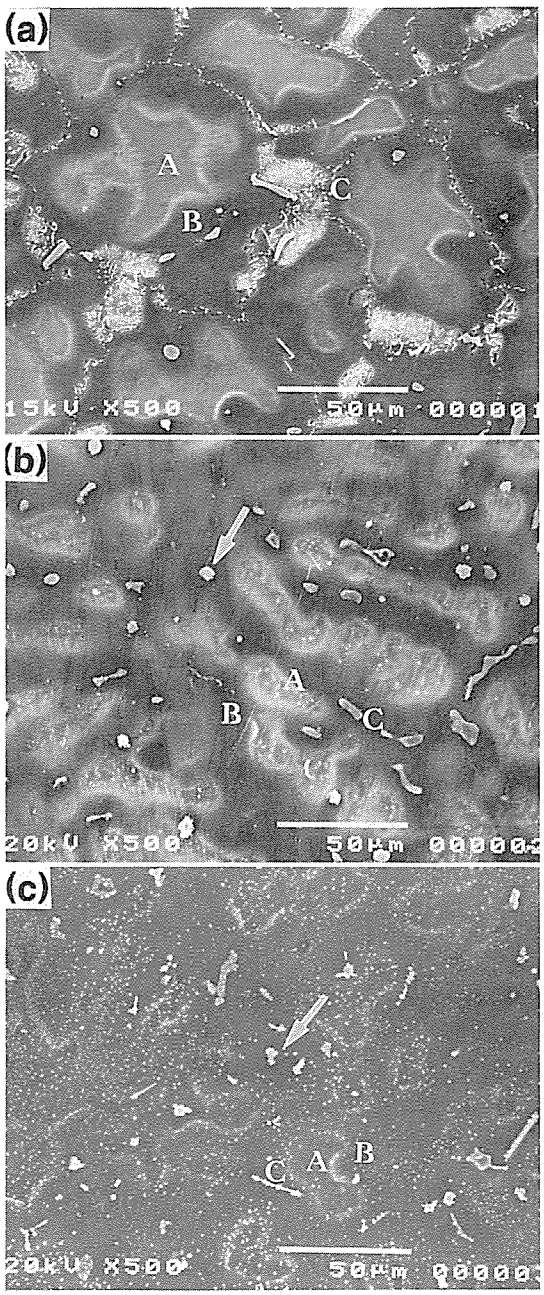

Fig. 2. SEM micrographs of Mg alloys (as-squeeze cast) (a) AZ91Mg (b) AZ91Mg-1Y (c) AZ91Mg-1Nd

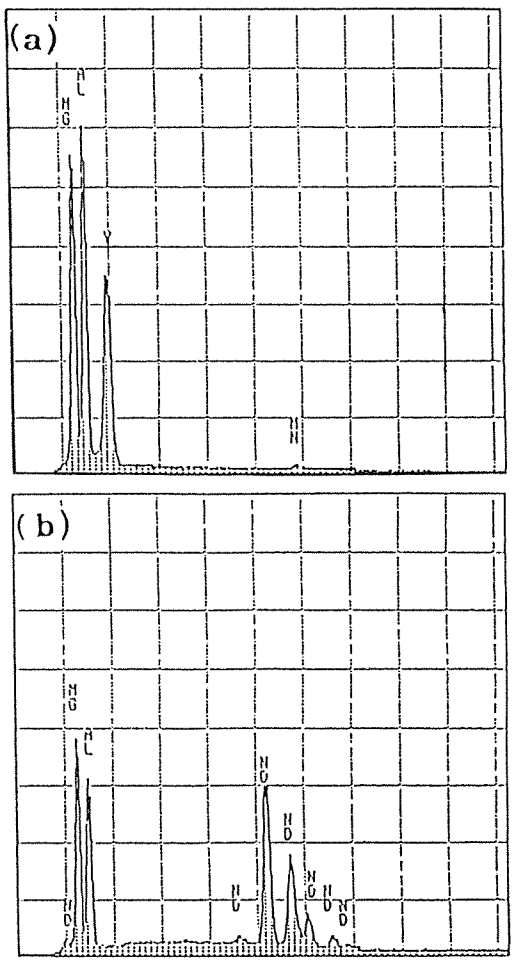

Fig. 3. Typical EDS spectrum of the dispersoid containing Y and Nd in the as-squeeze cast specimens (a) AZ91Mg-1Y (b) AZ91Mg-1Nd

Table 1. Grain size of unreinforced and reinforced region

matrix	비복합부 (AZ91Mg-X)	복합부 (AZ91Mg-X/Al_2O_3)
AZ91Mg	35 μm	22 μm
AZ91Mg-1Y	28 μm	18 μm
AZ91Mg-1Nd	29 μm	19 μm

조법에 의해 건전한 복합재료가 제조되었음을 알 수 있다.

위의 조직 사진으로부터 각 시편의 결정립 크기를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

이 결과에서 복합부가 비복합부보다 결정립이 미세화 되었고 두 영역 모두 Y 및 Nd의 첨가에 의해 결정립이 미세화 되었다. Y과 Nd의 첨가에 의한 결정립 미세화는 합금 원소를 첨가함에 따라 고온에서 금속간 화합물이 형성되어 불균일 핵생성을 증가시킨 것 때문으로 사료된다. 또한, 복합부에서의 결정립 미세화는 비복합부의 결정립 미세화의 원인 이외에 강화섬유의 온도가 800℃의 용탕온도에 비교하여 상대적으로 낮으므로 이에 의한 불균일 핵생성의 증가와 용탕단조 가압시 강화섬유로 인한 수지상의 분리 등에 의한 것으로 사료된다[9].

3-2. 시효거동

415℃에서 24시간 균질화처리를 한 후 시편을 170℃와 215℃에서 40시간 시효 처리하였을 때 나타나는 경도변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 비복합부는 Vickers 경도기로 측정하였고, 복합부는 Rockwell hardness B scale로 측정하였으나, 비복합부와의 비교를 위해 ASTM-E-140을 기준으로 환산하여 나타내었다.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 170℃에서 시효시간에 따른 경도의 변화는 비복합부에서 AZ91Mg의 경우는 30시간에서 최고시효경도에 도달하는 반면에, AZ91Mg-1Y과 AZ91Mg-1Nd의 경우는 시효시간 40시간에서도 계속해서 경도가 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 복합부의 경우도 역시 비복합부와 같은 양상을 보여주며, Al_2O_3 단섬유강화에 따라 경도가 비복합부 보다 1.5배 정도 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

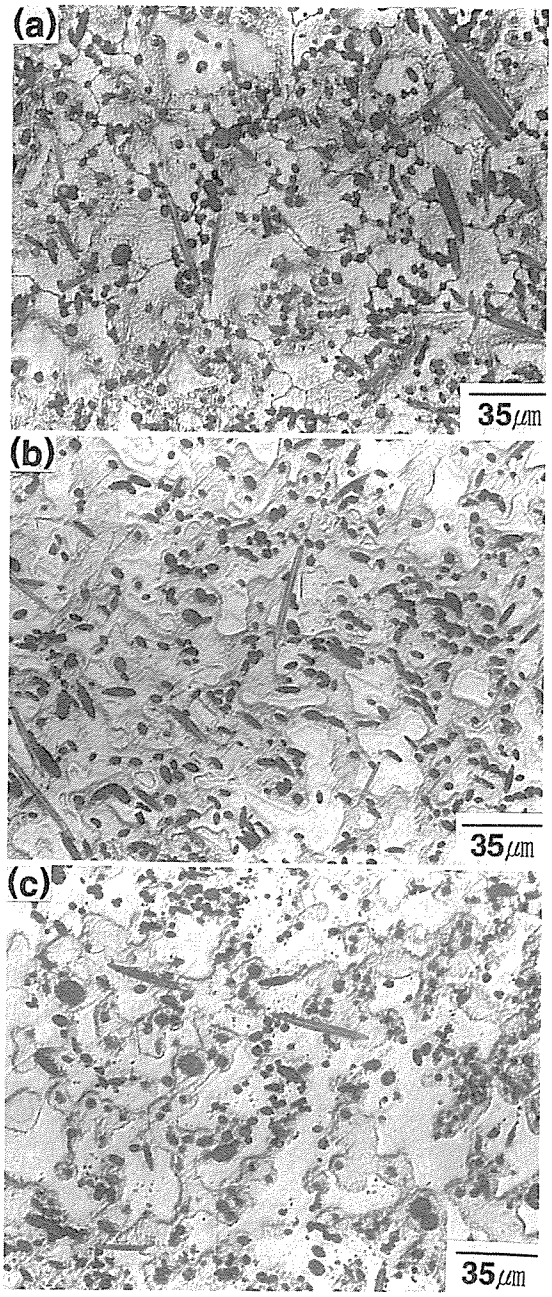

Fig. 4. Optical micrographs of AZ91Mg/Al_2O_3 MMCs(as-squeeze cast) (a) AZ91Mg matrix (b) AZ91Mg-1Y matrix (c) AZ91Mg-1Nd matrix

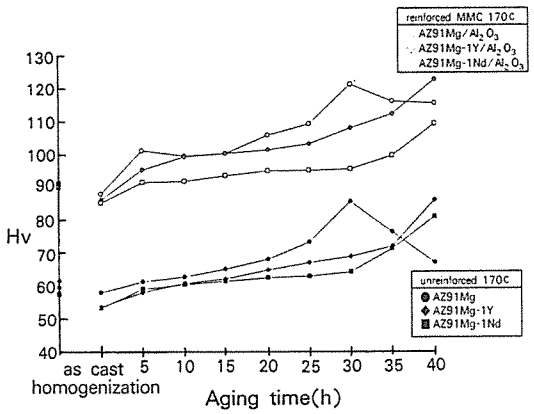

Fig. 5. The effect of aging time at 170℃ and alloying elements on Vickers hardness of reinforced MMCs and unreinforced AZ91Mg alloys

Fig. 6은 215℃에서 시효한 경우로 비복합부에서는 AZ91Mg의 경우 15시간전후에서 최고시효경도에 도달하였으며, Y과 Nd을 첨가한 경우는 20시간 전후에서 최고시효경도에 도달하였다. AZ91Mg의 경우는 최고시효경도를 나타낸 후 시간이 경과함에 따라 경도가 급격히 감소하였지만 Y과 Nd을 첨가한 경우는 경도의 감소가 서서히 진행되어 비복합부의 경우 40시간시효시 AZ91Mg이 Hv60이하, Y과 Nd의 첨가시 Hv70 이상이 되어, Y과 Nd의 첨가가 고온상태의 경도향상, 즉 내열성에 기여함을 알 수 있다. 또한 AZ91Mg-1Y의 경우가 AZ91Mg-1Nd 보다 경도가 높으므로, Y의 합금효과가 Nd 보다 우수함을 알 수 있다. 복합부의 경우에도 비복합부와 비슷한 양상을 나타내어 Y 및 Nd의 첨가에

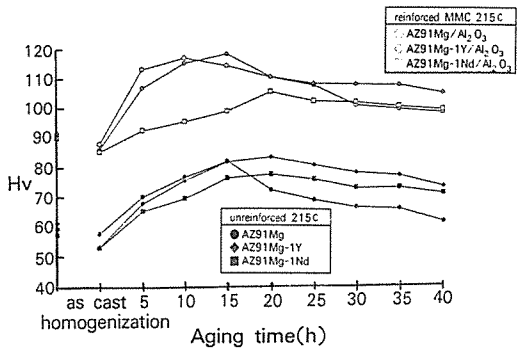

Fig. 6. The effect of aging time at 215℃ and alloying elements on Vickers hardness of reinforced MMCs and unreinforced AZ91Mg alloys

의하여 고온에서의 경도 향상 효과가 있으며, Y의 효과가 Nd 보다 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Y, Nd 첨가에 따른 금속간 화합물의 증가가 고온에서의 경도 향상에 기여한 것으로 사료된다.

한편, 비복합부와 복합부에서 최고시효경도에 도달하는 시간을 비교하면 AZ91Mg의 경우 비복합부가 15시간 전후, 복합부가 10시간 전후에서 최고경도값을 보였으며, 또한 AZ91Mg-1Y의 경우도 비복합부가 20시간 전후, 복합부가 15시간 전후에서 최고경도값을 나타내어 복합부에서 최고경도치에 이르는 시간이 단축됨을 알 수 있었다. 이는 섬유강화에 따라 Al_2O_3 fiber가 불균일 핵생성 site로 작용하고, 시효처리시 기지와 섬유간의 열팽창계수의 차이에 의한 전위밀도의 증가 등에 의해 시효가 촉진되었기 때문으로 사료된다[10].

3-3. 부식거동

AZ91Mg, AZ91Mg-1Y, AZ91Mg-1Nd를 170℃에서 40시간 시효처리한 시편에 대하여 Potentiostat에 의한 분극시험을 행하여 인가전류에 대한 전류밀도의 변화를 나타낸 분극 곡선으로부터 부식전위(E_{corr})를 비교하여 합금원소 첨가에 따른 부식특성의 변화를 분석하였다. Fig. 7에 비복합부, Fig. 8에 복합부의 분극곡선을 나타내었다.

측정된 부식전위(E_{corr})를 Table 2에 나타내었다. 다소의 차이는 있으나 비복합부와 복합부 전부에서 Y과 Nd을 첨가했을 경우 부식전위가 합금원소를

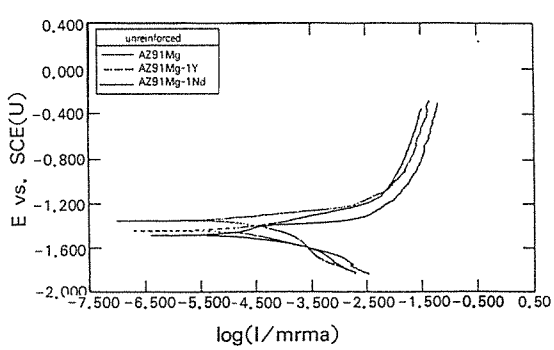

Fig. 7. The effect of alloying elements on the corrosion potential of Mg alloys aged at 170℃ for 40 hours

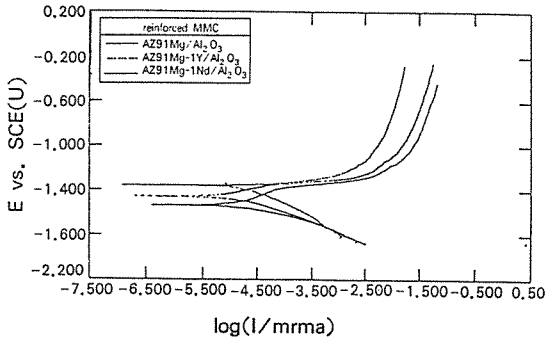

Fig. 8. The effect of alloying elements on the corrosion potential of squeeze casted AZ91 Mg-x/Al_2O_3 MMCs aged at 170℃ for 40 hours

첨가하지 않았을 때 보다 다소 높게 나타나, Y과 Nd가 내식성 향상에 기여한다는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Mg과 전기화학적 전위가 유사한 희토류 원소들의 고용도를 증가시킴으로써 이들의 합금화에 의한 내식성의 향상과 동시에 squeeze casting시의 높은 가압력에 의한 조직의 미세화로 pitting 등의 부식 집중장소가 제거되어 부식 저항성이 다소 높아진 결과로 사료된다[11]. 또한, Nd을 첨가한 경우가 Y을 첨가한 경우보다 부식전위가 높게 나타나 Nd 첨가의 효과가 Y첨가보다 양호함을 알 수 있었다.

복합부의 경우 비복합부 보다 낮은 부식전위값을 보이고 있는데, 이는 전기전도성이 없는 Al_2O_3 fiber의 첨가에 따라 기지금속의 부피분율이 감소하므로 상대적으로 기지금속의 전류밀도를 증가시키는 효과를 가져옴에 따라 부식이 촉진되어 부식전위값이 낮은 것으로 사료된다[12].

Table 2. Corrosion potential(E_{corr}) of squeeze casted AZ91Mg and MMCs in 0.01N NaCl solution

E_{corr}		AZ91Mg	AZ91Mg-1Y	AZ91Mg-1Nd
170℃ (40h)	Unreinforced	−1.487	−1.447	−1.355
	Reinforced with Al_2O_3	−1.537	−1.459	−1.359

4. 결 론

Al_2O_3 단섬유강화 AZ91Mg 금속복합재료를 squeeze casting 방법으로 제조하면서 AZ91Mg 기지중에 Y, Nd와 같은 희토류 합금원소의 첨가가 응고조직과 시효거동 및 부식특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Y과 Nd의 첨가는 금속간 화합물을 형성시켜 AZ91Mg의 수지상정의 cored structure의 형상을 변화시킨다. Y, Nd 첨가 및 섬유복합화에 따라 결정립이 미세화 되었는데 이는 Y과 Nd의 첨가에 의해 형성된 금속간 화합물이 응고시 불균일 핵생성을 증가시켰기 때문이다.

(2) Y과 Nd을 첨가한 경우 AZ91Mg 보다 고온에서 장시간 시효시 경도가 향상되는데 이는 Y, Nd 첨가에 따라 형성된 금속간 화합물이 고온에서의 경도향상에 기여한 것으로 보인다. Y첨가가 Nd첨가의 경우보다 시효경도 향상에 효과적이었다. 섬유복합화에 따라 시효는 촉진되는데, 이는 섬유강화재에 의한 불균일 핵생성 site가 증가하고, 기지와 강화섬유간의 열팽창계수 차이에 의한 전위밀도의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

(3) 부식거동은 Y과 Nd을 첨가한 시편의 경우 부식전위가 AZ91Mg 보다 높게 나타나 내식성이 향상되었는데 이는 이들 원소의 내부식성과 원소첨가에 의한 조직의 미세화에 의한 것으로 사료된다.

후 기

본 연구의 일부는 급속응고 신소재 연구소의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 박익민, 전은갑, 최정철, "자동차용 Mg합금 주물 및 금속복합재료의 개발동향", 한국주조공학회, 비철분과 심포지움 논문집, 안산, 1994, pp. 1-30.

2. H. Fugunaga, "Squeeze casting properties for fiber reinforced metals and thier mechanical properties Proceedings of the International Symposium on the advances in cast reinforced Metal Composites", AMS/TMS, Chicago, 1988, pp. 101

-107.

3. A. Mortensen, J.A. Cornie, "On the infiltration of metal matix composites", Met. Trans., 18A, 1987, pp.1160-1163.

4. I.J. Plomear, "Light Alloys", Metallurgy and Materials Science Series, 1980, p.169.

5. 김도향, 김상혁, 김낙준, "열처리에 의한 급냉응고 Mg-Al-Zn-Nd 합금의 미세조직 변화", 대한금속학회, Vol.33, No.4, 1995, pp.447-456.

6. K.C.Kim, Y.S.Cho, I.D.Choi, I.M.Park, "Fabrication Processing and Properties of AZ91D /9(Al_2O_3)·2(B_2O_3) Metal Matrix Compsoites", Proceedings of the 3rd AFC, The Korean Foundrymen's Society, Kyongju, Nov. 1995, pp.328-335.

7. E.K.Jeon, M.J.Kim, I.D.Choi, K.M. Cho, I.M.Park, "Microstructure of Squeeze cast Mg-Al-Zn-(Y, Nd)/Al_2O_3 Metal Matrix Composites", Proceeding of the 2nd PRICM, The Korean Insititute of Metals and Materials, Kyongju, June. 1995, pp.2675-2680.

8. T.B.Massalski, "Binary alloy phase diagrams", ASM, Ohio, 1986.

9. 김대업, 김 진, 박익민, "Squeeze cast한 Al 기지 금속복합재료의 응고거동", 한국주조공학회, 제11권 제3호, 1991, pp.208-216.

10. Clyne, Withers, "An Introduction to Metal Matrix Composites", Cambridge University, 1993, pp.370-398.

11. R.B.Bhagat, M.F.Amateau, J.C.Conway, "Squeeze cast Metal Matrix Composites: Evaluation of thier strength, damping capacity and corrosion resistance", J. of Composite Materials, Vol.23, 1989, pp.961-975.

12. Deo Nath, T.K.G.Namboodhiri, "Corrosion of an aluminum alloy-mica particulate composite in 3.5% NaCl", Composites, Vol.19, No. 3, 1988, pp.237-243.