

2011년 2월  
석사학위논문

Mg-X%Li 계 합금의 미세조직 및  
기계적 성질에 미치는 가공열처리의 영향

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

박 윤 재

# Mg-X%Li 계 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 가공열처리의 영향

Effect of Thermomechanical Treatment on Microstructure  
and Mechanical Property in Mg-X%Li Based Alloys

2011년 2월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

박 윤 재

# Mg-X%Li 계 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 가공열처리의 영향

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2010년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

박 윤 재

# 박윤재의 석사학위 논문을 인준함

위원장   조선대학교   교수   고 제 만   (인)

위   원   조선대학교   교수   최 병 상   (인)

위   원   조선대학교   교수   장 우 양   (인)

2010년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

# 목 차

List of Tables .....	I
List of Figures .....	II
Abstract .....	V
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 Mg 및 Mg 합금의 특성 .....	3
제 2 절 Mg-Li 합금 .....	7
1. 합금원소의 영향 .....	10
제 3 절 Mg 합금의 강도 및 연성 증가 방안 .....	16
1. 결정립 미세화 .....	16
2. 집합조직과 가공성 .....	20
제 3 장 실험 방법 .....	24
제 1 절 합금용해 .....	24
제 2 절 냉간압연 .....	24
제 3 절 열처리 .....	24
제 4 절 미세조직 관찰 .....	24
제 5 절 경도시험 .....	25
제 6 절 인장시험 .....	25
제 7 절 X-선 회절시험 .....	26
제 8 절 극점도 측정 .....	26

제 9 절 DSC 측정 .....	26
<b>제 4 장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>27</b>
제 1 절 Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 미세조직 및 경도 변화 .....	27
1. Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 미세조직 .....	27
2. Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 경도 .....	33
제 2 절 가공열처리에 따른 재결정 및 결정립 성장 .....	35
1. 냉간압연에 따른 미세조직 및 경도 변화 .....	35
2. 냉간압연에 따른 집합조직 변화 .....	39
3. 어닐링 온도에 따른 미세조직 및 경도 변화 .....	49
제 3 절 Mg-9%Li(-1%Zn) 합금의 가공열처리에 따른 인장성질 변화 .....	59
<b>제 5 장 결 론 .....</b>	<b>64</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>65</b>

## List of Tables

<b>Table 2.1</b>	Symbols for the elements of Mg alloys .....	3
<b>Table 4.1</b>	Nominal composition of Mg-X%Li based alloys .....	27
<b>Table 4.2</b>	Reduction rate of cold-rolled Mg-X%Li based alloys .....	35

# List of Figures

<b>Fig. 2. 1.</b> Directions of alloy development .....	5
<b>Fig. 2. 2.</b> Slip system of Mg .....	6
<b>Fig. 2. 3.</b> Shear stress - temperature of Mg slip system .....	6
<b>Fig. 2. 4.</b> Phase equilibrium diagram for Mg-Li alloys and change in alloy density as a function of the changing lithium content in Mg-Li alloy to (2) ....	8
<b>Fig. 2. 5.</b> Mg-Al equilibrium phase diagram .....	11
<b>Fig. 2. 6.</b> Mg-Zn equilibrium phase diagram .....	11
<b>Fig. 2. 7.</b> Compositions of the alloys shown Mg corner in Mg-Li-Zn ternary alloy phase diagram .....	12
<b>Fig. 2. 8.</b> Ca-Li-Mg phase diagram at 150°C: calculated isothermal section ...	15
<b>Fig. 2. 9.</b> Schematic diagram of recrystallization process (a) along HAGB at low strain, (b) along HAGB and within shear bands at higher strain, (c) resultant grain size for case (a) and (d) resultant grain size for case (b) .....	18
<b>Fig. 2. 10.</b> The three typical types appeared in transformation texture of hcp metal; (a) (0001) pole is normal to ND, (b) (0001) pole is inclined to RD and (c) (0001) is inclined to TD .....	21
<b>Fig. 2. 11.</b> The $(10\bar{1}2) \langle \bar{1}011 \rangle$ tensile twinning system for the hcp-Mg metal .....	23
<b>Fig. 3. 1.</b> Shape and dimension of tensile test specimen .....	25
<b>Fig. 4. 1.</b> Cast structure of Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111 .....	28
<b>Fig. 4. 2.</b> Volume fraction images of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9 and (c) LZ111 .....	29
<b>Fig. 4. 3.</b> Volume fraction of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111 .....	30
<b>Fig. 4. 4.</b> X-ray diffraction of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111 .....	32
<b>Fig. 4. 5.</b> Change in Volume fraction and Vickers hardness of as-cast Mg-X%Li	



based alloys .....	33
<b>Fig. 4. 6.</b> Change in Vickers hardness of $\alpha$ and $\beta$ phase in as-cast Mg-X%Li based alloys .....	34
<b>Fig. 4. 7.</b> Microstructure of cold-rolled Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111( $\times 200$ ) .....	36
<b>Fig. 4. 8.</b> Microstructure of cold-rolled Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111( $\times 1000$ ) .....	37
<b>Fig. 4. 9.</b> Change in Vickers hardness of cold-rolled Mg-X%Li based alloys .....	38
<b>Fig. 4. 10.</b> Change in Vickers hardness of $\alpha$ and $\beta$ phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloys .....	38
<b>Fig. 4. 11.</b> X-ray diffraction of cold-rolled Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111 .....	39
<b>Fig. 4. 12.</b> (0001)[01 $\bar{1}$ 0] stereographic projection .....	41
<b>Fig. 4. 13.</b> (100) $\alpha$ and (002) $\alpha$ pole figures of as-cast and as-rolled LZ71 alloys, respectively .....	42
<b>Fig. 4. 14.</b> ( $\bar{2}$ 115)[1 $\bar{1}$ 00] stereographic projection of as-rolled LZ71 alloy .....	42
<b>Fig. 4. 15.</b> (100) $\alpha$ and (002) $\alpha$ pole figures of as-cast and as-rolled L9 alloy, respectively .....	43
<b>Fig. 4. 16.</b> (0 $\bar{3}$ 34)[02 $\bar{2}$ 3] stereographic projection of L9 alloy .....	43
<b>Fig. 4. 17.</b> (100) $\alpha$ and (002) $\alpha$ pole figures of as-cast and as-rolled LZ91 alloy, respectively .....	44
<b>Fig. 4. 18.</b> (01 $\bar{1}$ 1)[0 $\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ ] stereographic projection of LZ91 alloy .....	44
<b>Fig. 4. 19.</b> (110) $\beta$ and (200) $\beta$ pole figures of as-cast and as-rolled LZ71 alloy, respectively .....	45
<b>Fig. 4. 20.</b> (100)[010] Stereographic projection of LZ71 alloy .....	45
<b>Fig. 4. 21.</b> (110) $\beta$ and (200) $\beta$ pole figures of as-cast and as-rolled L9 alloy, respectively .....	46
<b>Fig. 4. 22.</b> (112)[1 $\bar{1}$ 0] stereographic projection of L9 alloy .....	46
<b>Fig. 4. 23.</b> (110) $\beta$ and (200) $\beta$ pole figures of as-cast and as-rolled LZ91 alloy, .....	

respectively .....	47
<b>Fig. 4. 24.</b> (100)[010] stereographic projection LZ91 alloy .....	47
<b>Fig. 4. 25.</b> (110) $\beta$ and (200) $\beta$ pole figures of as-cast and as-rolled LZ111 alloy, respectively .....	48
<b>Fig. 4. 26.</b> (100)[010] stereographic projection of LZ111 .....	48
<b>Fig. 4. 27.</b> Microstructure of cold-rolled LZ71 alloy with annealing temperature; (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C and (f) 350°C ° .....	51
<b>Fig. 4. 28.</b> Microstructure of cold-rolled L9 alloy with annealing temperature; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C and (d) 350°C .....	52
<b>Fig. 4. 29.</b> Microstructure of cold-rolled LZ91 alloy with annealing temperature; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C and (d) 350°C .....	53
<b>Fig. 4. 30.</b> Microstructure(Dark field image) of cold-rolled LZ71 alloy with annealing temperature; (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C and (f) 350°C .....	54
<b>Fig. 4. 31.</b> Change in Vickers hardness of Mg-X%Li based alloy with annealing temperature .....	55
<b>Fig. 4. 32.</b> Change in Vickers hardness of $\alpha$ phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloy with annealing temperature .....	56
<b>Fig 4. 33.</b> Change in Vickers hardness of $\beta$ phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloy with annealing temperature .....	57
<b>Fig 4. 34.</b> DSC thermograms of cold-rolled Mg-X%Li alloy; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ9 and (d) LZ111 .....	58
<b>Fig 4. 35.</b> Stress-strain curves of as-rolled L9 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C and (c) 350°C .....	60
<b>Fig 4. 36.</b> FE-SEM fractographs of L9 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C, (c) 350°C .....	61
<b>Fig 4. 37.</b> Stress-strain curves of as-rolled LZ91 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C and (c) 350°C .....	62
<b>Fig 4. 38.</b> FE-SEM fractographs of LZ91 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C, (c) 350°C .....	63

# Abstract

## Effect of Thermomechanical Treatment on Microstructure and Mechanical Property in Mg-X%Li Based Alloys

By Park Youn-Jae

Advisor: Prof. Jang Woo-Yang Ph. D.

Dept. of Advanced Parts & Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The effects of mechanical properties, texture and annealing temperature on the recrystallization behavior have been investigated in cold-rolled Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn and Mg-11%Li-1%Zn alloys. In addition, the effects of alloying element Zn on the tensile properties.

The results obtained are as follows;

(1) Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li and Mg-9%Li-1%Zn alloys consist of  $\alpha$ (HCP) +  $\beta$ (BCC) dual phase and, Mg-11%Li-1%Zn alloy has only  $\beta$  phase. The reduction rate in thickness of those alloys are 75, 80, 80 and 90%, respectively.

(2) The  $\alpha$  phase shows a basal texture with the basal pole tilted  $\pm 25^\circ$  from the normal direction to TD in Mg-7%Li-1%Zn alloy. The  $\alpha$  phase presents a basal texture with the basal pole tilted  $\pm 50 \sim 65^\circ$  from the normal direction to RD in Mg-9%Li and Mg-9%Li-1%Zn alloys.

(3) The  $\beta$  phase shows texture of  $(100)\pm 5^\circ[0\bar{1}0]$  in Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li-1%Zn and Mg-11%Li-1%Zn alloys. In Mg-9%Li which does not contain Zn, the  $\beta$  phase presents texture of  $(11\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}]$ .

(4) By cold-rolling, the change in hardness value is proportioned to the volume

fraction of  $\alpha$  phase. However, the influence of Zn addition on the hardness value is more effective than volume fraction of  $\alpha$  phase after annealing.

(5) The yield strength decreases but elongation does not show great difference with annealing temperature. The yield strength and elongation increase as Zn is added. This might be caused by the formation of (Mg, Li and Zn) intermetallic compounds and/or solid solution strengthening due to Zn addition.

(6) The increasing volume fraction of  $\alpha$  phase or alloying the 3rd elements are key factor which increases mechanical properties *i.e.*, yield strength and elongation in of Mg-Li based alloys. However, considering cold workability as press forming materials, the addition of alloying elements is advantageous rather than do that the volume fraction of brittle  $\alpha$  phase becomes small.

# 제 1 장 서론

## 제 1 절 연구배경

최근 세계는 지구 온난화와 대기오염이 심각해짐에 따라 이에 대한 대책과 함께 한정된 에너지를 효과적으로 이용하는 방안이 가장 큰 관심으로 떠오르고 있으며 그 해결책의 하나로서 모든 산업분야에서 재료의 고성능화 및 경량화가 요구되고 있다. 또한 유럽, 미국, 일본 등 선진국 자동차 제조회사들은 에너지 절약과 함께 배기가스 중에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub> 가스를 최소화하기 위하여 연비 및 배기가스 규제가 심해짐에 따라 경량재료에 대한 요구가 증가하고 있다<sup>1)</sup>.

마그네슘 합금은 알루미늄 합금의 약 2/3, 철 합금의 약 1/5로 상용 구조용 합금 중에서 최소의 밀도를 가지는 경량 금속재료이다. 뿐만 아니라 마그네슘 합금은 우수한 비강도, 강성, 뛰어난 치수 안정성, 진동 감쇠능, 전자파 차폐능 및 높은 재활용성 등의 장점을 가지고 있다. 이러한 장점으로 마그네슘 합금은 자동차, 항공 분야의 구조용 재료뿐만 아니라 전자 제품의 외장재 등에 경량소재로서 그 적용성이 크게 부각되고 있다. 또한 최근 미국과 유럽에서는 자동차 경량화에 의한 연비 개선을 목적으로 철강, 알루미늄 또는 아연합금을 마그네슘으로 대체하려 사용하고 있으며, 일본에서는 AV기, 노트북 컴퓨터, 비디오 카메라, 휴대용 전화기 등의 케이스에 사용하고 있고, 그 사용량도 해마다 증가하는 추세이다<sup>2)</sup>.

이러한 장점에도 불구하고 마그네슘 및 마그네슘 합금은 합금 용해시 급격한 산화반응과 내식성 및 고온강도가 불량하며 HCP(조밀육방정계) 결정구조를 갖기 때문에 기저면(basal plane) 슬립에 의해 지배되므로 독립적인 슬립 시스템의 수가 적어 상온에서의 성형이 어렵다. 이로 인하여 현재 Mg합금을 이용한 부품의 제조는 주로 다이캐스팅법 및 Thixomold법 등이 이용되고 있으나 이러한 방법들은 제조시 응고수축과 기포 발생 등으로 인하여 기계적 성질이 저하하고 후처리 공정이 요구되고 있다.

한편, Mg-Li계 합금은 기존의 Mg-Al계 합금 및 Mg-Zn계 합금 등에 비해 밀도를 1.3 g/cm<sup>3</sup> 이하로 낮출 수 있고 특히 가공성이 양호한 bcc구조를 갖기 때문에 초경량소재로서 기존의 다이캐스팅법 및 Thixomold법과는 별도로 냉간 프레스 성형 및 압출 등에 의한 항공기, 자동차 및 전기·전자분야의 부품 제조에 고려되고 있다<sup>3)</sup>.

현재 국내외적으로 Mg 합금에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지만 상온 성형이 가능한 Mg-Li계 합금에 대해서는 일본, 독일 및 중국 등에서만 연구가 진행되고 있으며 우리나라에서는 아직까지 체계적인 연구결과들이 많지 않다.

본 연구에서는 Mg-X%Li계 합금에서 Li 첨가량 및 제 3 원소인 Zn의 첨가에 따른 상온 성형성, 냉간압연에 따른 집합조직의 변화 및 어닐링 조건에 따른  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상의 재결정 거동에 대하여 연구하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 Mg 및 Mg 합금의 특성

Mg 합금은 우수한 비강도, 강성, 치수 안정성, 진동 감쇠능, 전자파 차폐 및 재활용성 등 많은 장점을 가지고 있다. 경량 구조를 이용함으로써 환경 부담을 줄이기 위해 이러한 우수 특성과 결합에 의한 요구사항을 기반으로 하여 실제 산업 응용을 위한 Mg 합금의 연구와 개발은 과거 십 년 동안 전 세계에 굉장히 증가했다. Mg 및 Mg 합금은 더욱 중요시되고 있는 자동차, 항공기 및 전자 제품 등에 사용이 넓게 인식되고 있다<sup>4)</sup>.

Mg 합금은 처리방법에 따라 주조용 Mg 합금과 가공용 Mg 합금으로 분류될 수 있다<sup>5)</sup>. 주요 상용 Mg 합금은 AZ계(Mg-Al-Zn), AM계(Mg-Al-Mn), AE계(Mg-Al-RE), EZ계(Mg-RE-Zn), ZK계(Mg-Zn-Zr) 및 WE계(Mg-RE-Zr)를 포함한다<sup>6)</sup>. Table 2. 1는 ASTM 규격에 따른 Mg 합금원소에 대한 기호이다. 예를 들어 AZ31 합금은 3 wt.%의 Al과 1 wt.%의 Zn이 함유되었다는 것을 나타낸다.

Table 2. 1. Symbols for the elements of Mg alloys

Al	RE	Th	Zr	Li	Mn	Ag	Si	Y	Zn
A	E	H	K	L	M	Q	S	W	Z

통계적으로 구조용 재료로서 Mg 합금의 90% 이상은 주조공정에 의하여 생산되는데, 특히 다양한 다이캐스팅법이 많이 이용된다. 지난 십년동안, AZ계 주조용 Mg 합금, 특히 AZ91 합금은 높은 비강도와 우수한 주조성 때문에 광범위하게 연구되었고 자동차, 항공기 및 컴퓨터 등의 부품으로 사용되었다<sup>3,5,6)</sup>.

2000년에는 가공용 Mg 합금의 장기간 연구 계획은 국제 마그네슘 연합(IMA)에 의해 제시되었다<sup>7)</sup>. 최근 가공용 Mg 합금에 대한 연구는 기업들과 연구자들의 이목을 급속히 끌고 있다. 다양한 산업분야에서 경량 Mg 합금을 더 많이 이용하기 위한 성장이 요구로 인하여, Mg 합금의 다양한 성질을 향상시키고 제품 설계자에 의해 선택되는 기회를 개선하기 위해 Mg 연구는 다양한 측면에서 강화되어야 한다.

Mg 및 Mg 합금은 조밀육방격자를 갖는 금속으로 Fig. 2.2의 (a)에서와 같이 낮은 온도에서 슬립변형은 주로 (0001)<11-20>계에서 발생한다. 조밀육방격자에서 (0001)면을 기저면(Basal plane)이라 부르며 기저면에 대한 임계전단응력값은 0.6~0.7 MPa 정도로 매우 낮다. Fig. 2.2의 (b), (c) 및 (d)에서 나타난 것과 같이 Mg 및 Mg 합금의 저면 슬립계 이외에 (10-10)<11-20>, (10-11)<11-20> 및 (11-22)<11-23> 슬립계가 있으며 이들을 앞의 저면과 구분하여 비저면(Non-basal plane)이라 부른다. 또한 Fig. 2.3에서 나타난 것과 같이 상온에서 40 MPa 이상의 높은 임계전단응력값을 나타내기 때문에 상온에서는 저면 슬립계만 작동하게 되어 마그네슘의 상온 가공성은 매우 나쁘다<sup>8)</sup>.



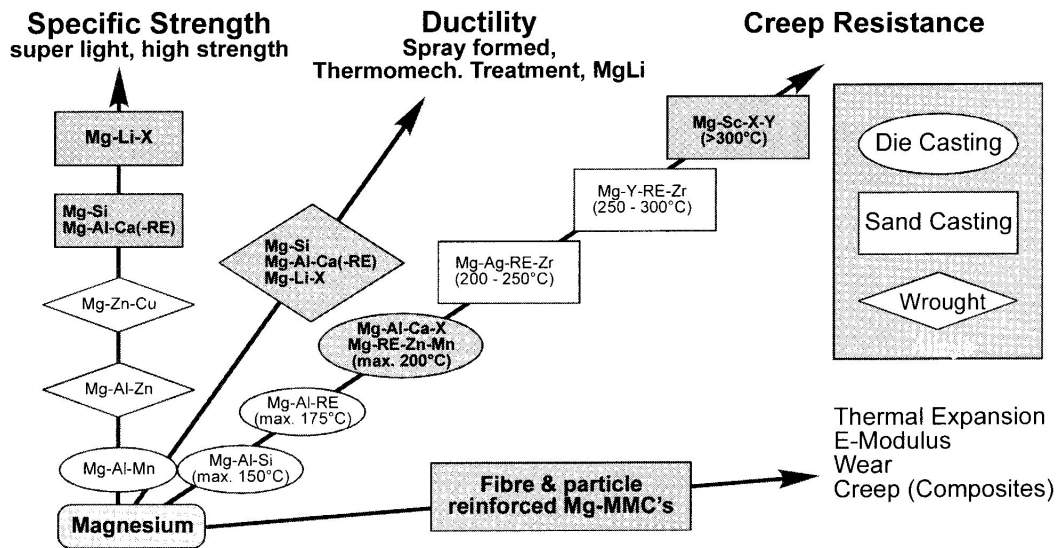


Fig. 2. 1. Directions of alloy development<sup>2)</sup>.

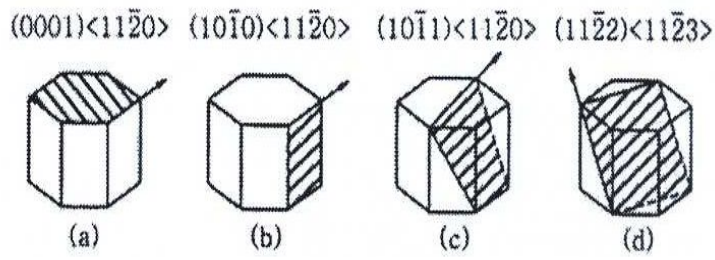


Fig. 2. 2. Slip system of Mg<sup>8)</sup>.

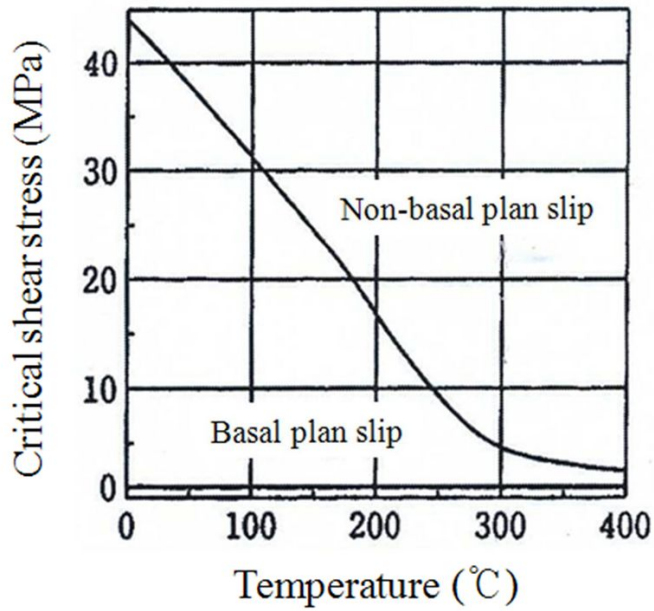


Fig. 2. 3. Shear stress - temperature of Mg slip system<sup>8)</sup>.

## 제 2 절 Mg-Li 합금

Mg-Li 합금은 초경량 재료에 속한다. 적용 가능한 Li의 최대 함유량(14~16 % max)의 비중은 1.35~1.45g/cm<sup>3</sup> 이고, 이는 1.0g/cm<sup>3</sup>의 비중인 물과 큰 차이가 나지 않는다<sup>9)</sup>.

원자번호 12의 Mg은 HCP 결정구조이며, 대기중에서 1.74g/cm<sup>3</sup>의 비중을 갖는다. 녹는점은 650°C이고 끓는점은 1107°C이다. Mg은 지각에 탄산염, 마그네사이트 및 K-Mg염의 형태로 약 200여 종의 광석에 약 2.33 wt.%를 차지하고 있다. 또한 1톤의 바닷물에 용융염의 형태로 약 4kg의 Mg이 용해되어 있다.

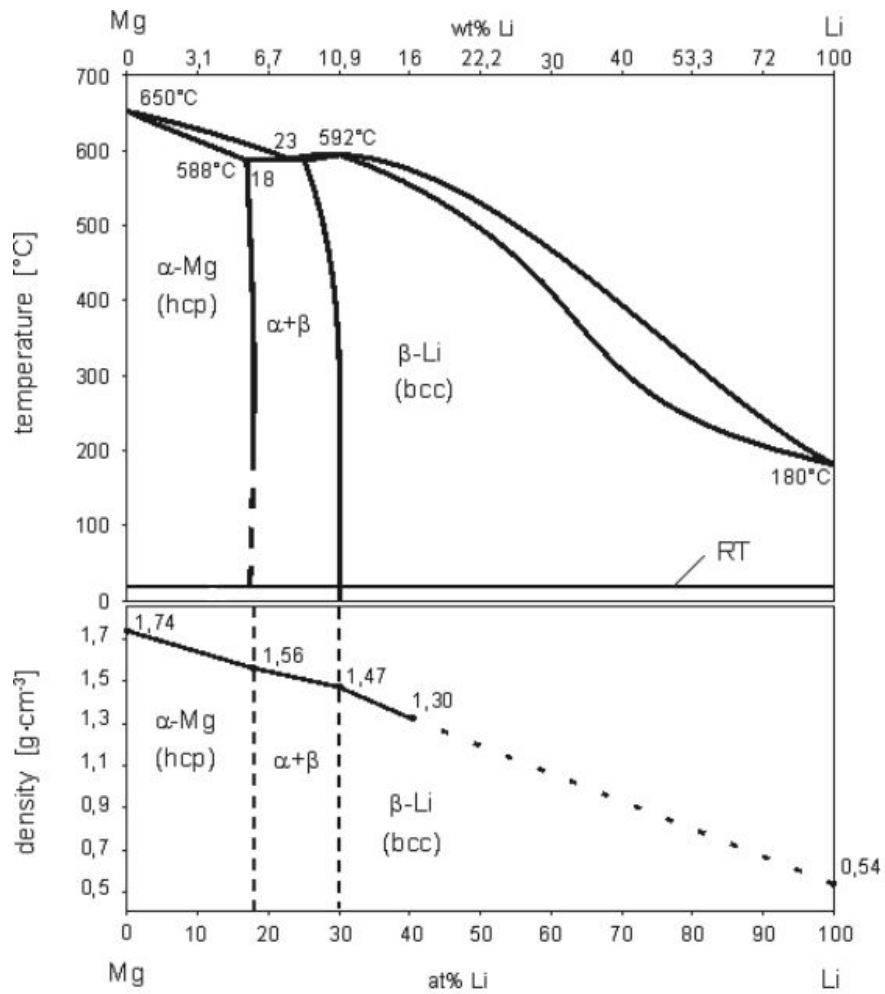
한편 원자번호 3의 Li은 BCC 결정구조이며, 대기중에서 0.53g/cm<sup>3</sup>의 비중을 갖는다. 녹는점은 180.54°C이고 끓는점은 1347°C이다. Li은 무르고, 은백색의 금속이며 물보다 약 1/2정도 가볍다<sup>10)</sup>.

Mg 합금은 저비중, 높은 비강도, 우수한 진동 감쇠능, 전자파 차폐능 및 재활용성 등 많은 장점을 가지고 있다. 따라서 21세기 Green Engineering Materials로 불리우며, 우주항공, 자동차 및 3C(Computer, Camera, Cellular/Communication Device) 제품 등의 분야에서 광범위한 적용 가능성을 가지고 있다.

그러나 Mg의 HCP의 결정격자를 갖기 때문에 변형중에 제한된 슬립계를 가지고 있다. 따라서 Mg 합금은 압출, 압연, 단조 및 펀칭 등의 공정에서 낮은 가공성을 나타낸다. 다양한 Mg 합금 제품을 얻기 위해서는, 다이캐스팅 기술이 이용되고 있다. 변형공정과 비교하면 다이캐스팅 기술은 낮은 생산효율성, 높은 생산단가 및 상대적으로 취약한 성질 등 몇 가지 단점이 있다.

따라서 기존의 다이캐스팅 등의 Mg 합금 제품 제조기술을 벗어나 상온에서 성형이 가능하도록 하는 기술이 절실히 필요하다<sup>11)</sup>.

이러한 Mg 합금의 배경에 기초한 Mg-Li계 합금은 연구자로부터 더욱더 관심을 끌고 있다. Mg-Li계 합금은 1.35~1.65g/cm<sup>3</sup>의 비중으로 가장 가벼운 금속재료이고 더 우수한 소성변형 성질을 갖는다. 게다가 앞에서 언급한 Mg의 이점뿐만 아니라 일반 Mg과 비교하여 1/4~1/3 정도로 낮은 비중 및 가공성질 등 Mg-Li계 합금만의 특성을 갖고 있다.



**Fig. 2. 4.** Phase equilibrium diagram for Mg-Li alloys and change in alloy density as a function of the changing lithium content in Mg-Li alloy to<sup>12)</sup>.

Mg에 밀도가 0.53 g/cm<sup>3</sup>인 Li을 첨가하면 결정구조가 바뀌게 된다. Li의 양이 약 5 wt%까지는 α(HCP)단상이나 약 10 wt% 이상의 Li이 첨가되면 β(BCC)단상이 되고 Li의 양이 약 5~10 wt%의 범위에서는 α+β의 2상의 구조를 갖게 된다.  $L \rightleftharpoons Mg(\alpha)+Li(\beta)$  공정반응의 공정점은 Li 10 wt%에서 588°C이다.

Li의 첨가에 따라 결정구조가 HCP에서 BCC로 바뀌면서 슬립계의 수가 증가하고 Mg 합금의 축비가 감소하므로 냉간가공성이 현저히 개선되는 특징이 있다. 또한 약 10 wt% 이상의 Li을 첨가하게 되면 BCC의 결정구조를 갖는 β상만이 존재하게 되어 냉간가공성이 크게 향상된다. 밀도는 순Mg의 경우 1.74g/cm<sup>3</sup>에서 Li의 양이 약 5 wt%에서 약 1.56g/cm<sup>3</sup>가 되고 약 10% wt%가 되면 1.47g/cm<sup>3</sup> 이하로 되어 저밀도의 고성형성 합금으로 적용이 가능하다<sup>13)</sup>.

하지만 기술적 적용에 있어서, Mg-Li 합금은 상대적으로 낮은 강도, 불안정한 기계적 성질 및 높은 생산단가 등 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 합금원소의 첨가 및 가공열처리 기술의 개발이 절실히 필요하다.

## 1. 합금원소의 영향<sup>11)</sup>

Mg-Li 합금의 가장 뚜렷한 장점은 초경량이란 점이다. 따라서 합금원소의 양이 너무 많아서는 안 된다. 합금원소 첨가는 고용체 강화, 결정립 미세화 및 2상에 의한 강화 등의 세 가지 요인에 영향을 받는다. 충분한 강화 효과를 얻기 위해서는 이 세 가지 요인들이 포괄적으로 고려되어야 한다.

상대적으로 낮은 강도, 불안정한 기계적 성질 및 비교적 높은 생산단가 등의 단점들을 해결하고, Mg-Li 합금의 우수한 성질을 얻기 위한 가장 일반적으로 사용되는 방법은 합금원소첨가이다.

### 가. Al 및 Zn

Al은 Mg에 첨가되는 합금 원소 중 가장 일반적으로 첨가되는 원소로 Al 첨가시 Mg의 강도 및 경도가 증가하고 응고범위 및 유동성이 증가하여 주조성이 개선된다. 일반적인 제조 조건에서 6 wt% 이내로 첨가된 Al은 Mg 기지 내에 고용되어 고용강화 효과를 나타내며, 6 wt% 이상 첨가될 경우 적절한 열처리를 통해 제 2상을 형성시킴으로써 석출경화 효과를 기대할 수 있다. 현재까지 상용화된 합금에서는 Al의 함량이 10 wt% 이하이며, 6 wt% 내외에서 강도 및 인성 조합이 가장 우수한 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>.(마그네슘의 특징 및 용해)

Al을 3 wt% 이상 첨가하면, AlLi 금속간 화합물이 형성된다. Mg-Li 합금에서 Al의 첨가는 강도를 향상시키고 비중을 약간 증가시키지만 연신율은 감소시킨다. Al을 6 wt% 이상 첨가하면, 연신율의 감소는 심각해진다.

Zn은 Al 다음으로 많이 첨가되는 합금 원소로, 일반적으로 Al과 함께 첨가되어 결정립을 미세화하고 강도를 향상시킨다. Al이 첨가되지 않은 합금의 경우 Zr과 동시에 첨가되면 더욱 미세한 결정립을 얻을 수 있다. Zn이 고용한 이상 첨가되면 Al과 유사하게 석출경화 효과를 나타내며, Fe이나 Ni이 포함된 합금에서는 내식성을 향상시킨다<sup>14)</sup>.

또한 Fig. 2.7과 같이 소량의 Zn 첨가만으로도  $\theta(\text{MgLiZn})$  화합물을 형성하고, 시효 효과에 의하여  $\theta'(\text{MgLi}_2\text{Zn})$ 이 석출된다. 이는 Mg-Li계 합금의 강도 및 경도 등 기계적 성질을 향상시킨다<sup>16)</sup>.

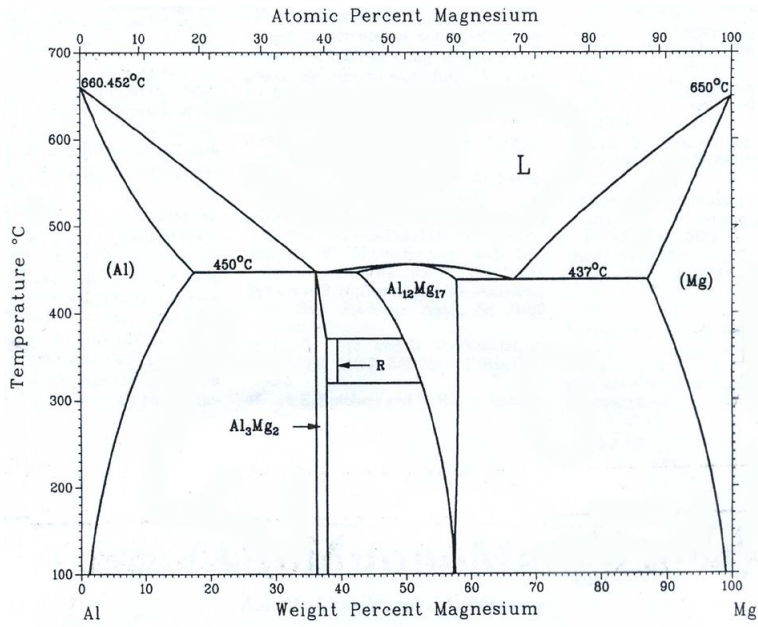


Fig. 2. 5. Mg-Al equilibrium phase diagram<sup>15)</sup>.

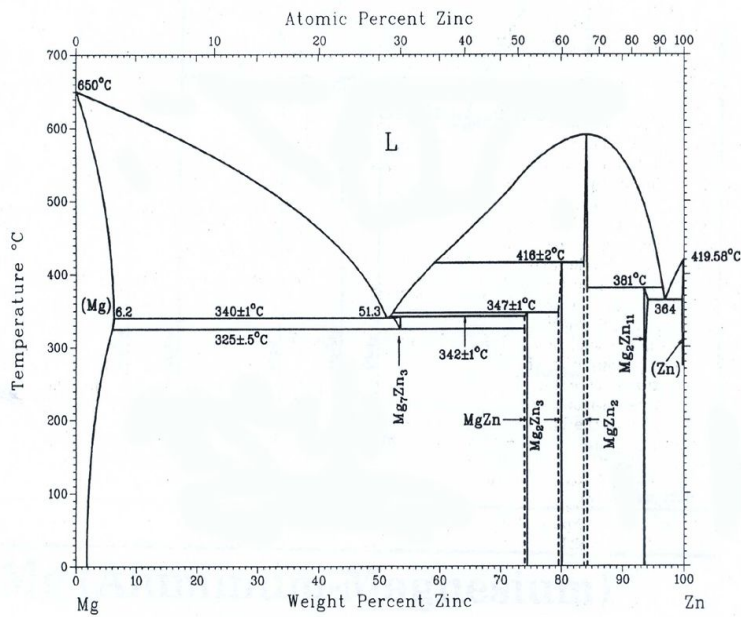


Fig. 2. 6. Mg-Zn equilibrium phase diagram<sup>15)</sup>.

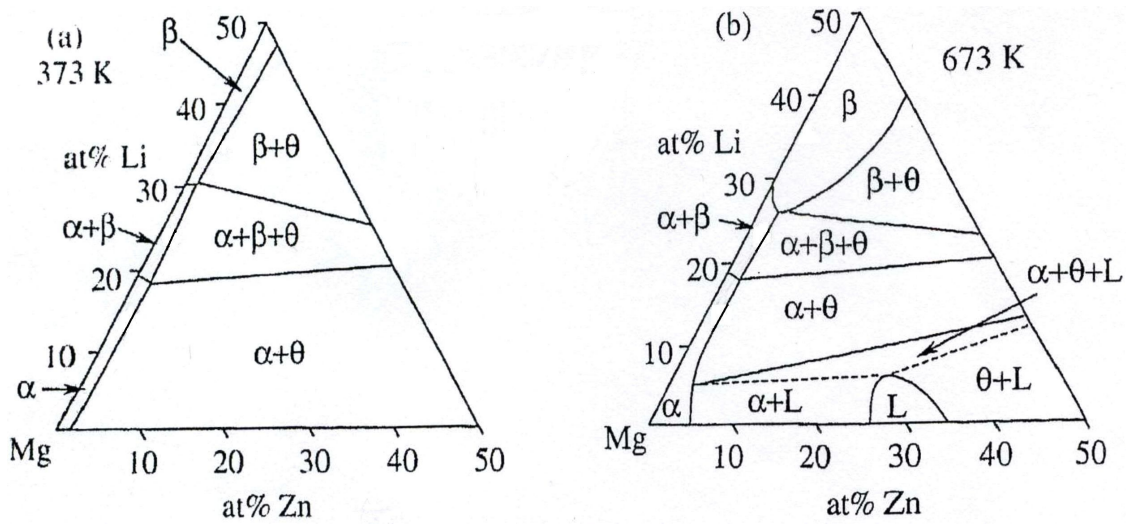


Fig. 2. 7. Compositions of the alloys shown Mg corner in Mg-Li-Zn ternary alloy phase diagram<sup>17)</sup>. Isothermal cross section at (a) 373 and (b) 673K.



## 나. RE

RE는 Li이나 Mg에서 RE의 용해도는 매우 낮다. 그러므로 RE 원소는 Mg-Li계 합금에서 합금을 강화시키는 화합물의 형성을 주로 나타낸다. RE 원소를 함유한 화합물은 좋은 내열성 및 향상된 고온성질을 가진다. 더욱이 결정립 미세화가 뚜렷하게 나타나며, 이는 강도와 연신율 모두를 향상시킨다.

### (1) Nd

Mg-8Li 2원계 합금에서 Nd의 첨가는 기계적 성질과 내열성을 향상시키지 못 한다. Nd는 기계적 성질과 내열성을 향상시키는  $Mg_3Nd$  화합물을 형성하나, Nd의 첨가는  $\alpha$  (Mg)상의 양을 감소시키고 이로 인하여 기계적 성질 및 내열성은 취약해진다. 그러나 Nd의 첨가는 Mg-8Li 합금의 재결정 온도를 증가시키고, 시효경화현상을 일으킨다.

### (2) Ce

Mg-Li-Al 합금에서 Ce의 첨가는  $Mg_{12}Ce$  및  $Al_2Ce$  등 화합물을 형성하게 된다.  $Al_2Ce$ 는 Mg-Li-Al 합금에서 나타나게 되는데 강도와 연신율을 향상시킨다. 또한 결정립을 미세화 시키고 약  $150^\circ C$ 에서는 결정입계에 존재하여 슬립을 억제하여 열적안정성을 증가시킨다. Mg-8.5Li 합금에서 Ce의 첨가는  $\alpha$ 상 체적을 감소시키고  $Mg_{12}Ce$  상을 형성시킨다. 이 합금에서 Ce 역시 합금의 미세조직에서 결정립 미세화 효과를 갖고 있으며 그 효과는 Ce 함량이 2%일 때 가장 뚜렷하다.

Mg-8.5Li 합금에서 Ce의 첨가는  $\alpha$ 상의 체적을 감소시키고,  $Mg_{12}Ce$  화합물을 형성시킨다. 이 합금에서 역시 Ce는 결정립 미세화 효과를 나타내며, 결정립 미세화 효과는 Ce의 함유량이 2% 일 때 가장 뚜렷하게 나타난다.

### (3)Y

Mg-Li 이원계 합금에서 Y은  $Mg_{24}Y_5$ 상을 형성한다.  $Mg_{24}Y_5$ 상은 망상조직의 형태로 결정입계에 분포된다. 퀴칭 과정에서 퀴칭 온도의 증가에 따라 Li에서의 Mg 및  $Mg_{24}Y_5$ 상의 고용도는 증가하며  $Mg_{24}Y_5$ 상은 구상화되어 합금의 경도와 강도를 증가시킨다. 퀴칭 후  $150^\circ C$ 에서 시효처리하면 합금의 강도와 연신율은 모두 감소된다.

Ninomiya<sup>18)</sup>의 압연가공 된 Mg-8.5Li 및 Mg-8.5Li-1.0Y 두 합금의 초소성 성질 실험에서는, 연신율은 Mg-8.5Li-1.0Y 합금이 연신율은 낮았지만 변형속도가 20배 더 큰 것을 보여줬다. 이 실험으로 Y의 첨가로 생산효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

#### 다. Ca

Mg계 합금에서 Ca은 결정립 미세화, 용융불꽃억제 및 고온크립의 향상 등 장점을 가지고 있다. 또한 값이 저렴하고 무게가 가벼운 특징을 가지고 있다.

Fig 2.8은 Mg-Li-Ca 합금의 150°C에서의 삼원계 상태도를 열역학적 계산에 의해 얻어낸 것이다. Ca 함량이 특정 값에 이를 때  $\text{CaMg}_2$  및  $\text{CaLi}_2$  상이 나타나게 된다.

LZ 합금에서 결정립 미세화 및 기계적 성질을 향상시킨다. LZ92 합금에서 Ca 함유량이 0.1wt.% 이면 결정립 미세화 효과가 최대이고, 강도 및 연신율은 각각 19%, 6%가 상승된다. 그러나 더 많은 양의 Ca을 첨가하게 되면 강도는 상승하나 연신율은 감소하게 된다.

또한 Mg-Li-Al 합금에서 Ca 첨가는  $\text{AlLi}$ 상을 제거하고 결정립 미세화 효과를 나타낸다. 2 wt.% 이상의 Ca 첨가는  $\beta$ 상에  $\text{Al}_2\text{Ca}$ 을 만들며, 이는 합금의 강도와 연신율을 모두 향상 시킨다.

#### 라. Ag

Ag는 Mg 및 Li에서 큰 고용도를 갖는다. 따라서 Mg-Li 합금에서 Ag의 주요 강화 기구는 고용체 강화이다<sup>20)</sup>. Ag 첨가량이 10 wt.% 이하에서 강도는 Ag 첨가량에 따라 직선적으로 증가한다. 그러나 Ag 첨가량이 10 wt.% 이상이면 강도의 증가는 줄어든다. 따라서 Ag의 강화 효과는 Al 및 Zn의 효과보다 낮다. Ag 첨가량의 증가는 연신율을 감소시키나 감소폭은 작다.

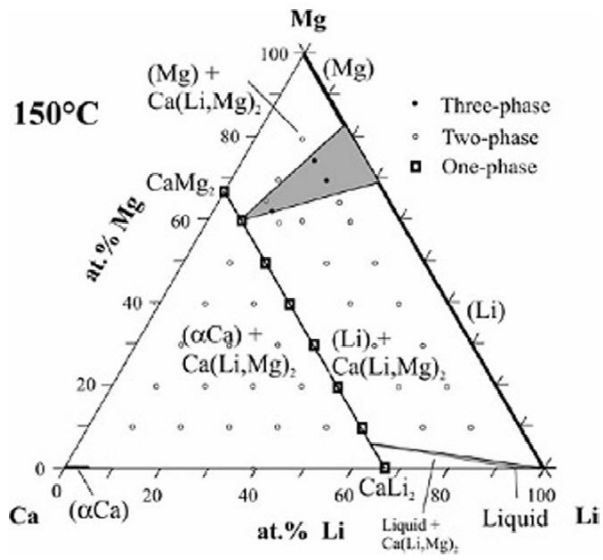


Fig. 2. 8. Ca-Li-Mg phase diagram at 150°C: calculated isothermal section<sup>19)</sup>.

## 제 3 절 Mg 합금의 강도 및 연성 증가 방안

### 1. 결정립 미세화

Mg 합금 주물의 결정립 미세화는 주물의 기계적 성질 및 가공성 향상에 큰 영향을 미친다. 특히, 주물의 경우에는 열처리로 결정립을 미세하게 하는 것은 불가능하기 때문에 응고시에 결정립 미세화를 실시하여 재료의 기계적 성질 가공성을 개선 할 필요가 있다. 따라서 결정립 미세화는 주물제조에 있어서 주조방안, 열처리 등과 함께 중요한 역할을 하기 때문에 여러 가지의 결정립 미세화방법이 고안되었으며 그 기구와 원인 등도 규명되어왔다<sup>21)</sup>.

#### 가. 가공열처리

금속이 변형을 받을 때 열역학적으로 결함을 갖는 미세구조와 전위 그리고 아결정립을 생성한다. 결함의 존재는 계의 자유에너지를 증가시키므로 자발적으로 결함이 없는 상태로 되려고 한다. 이 결함들은 회복, 재결정 및 결정립성장에 의해서 결함에너지를 낮춘다. 재결정은 일반적으로 저장에너지에 의해 구동력을 갖는 고경각계의 이동과 새로운 결정구조의 형성으로 정의한다<sup>22)</sup>. 즉 회복은 결정입계의 이동 없이 발생하는 재결정과정인 먼저 일어나는 어닐링 과정으로 정의할 수 있다. 따라서 대표적인 회복과정은 저경각계의 형성에 의한 전위의 재배열과 점결합의 이동을 포함한다. 결정립성장은 결정립계의 감소에 의한 결정립계의 이동으로 여겨진다<sup>23)</sup>.

소성 가공된 마그네슘의 어닐링은 두 가지의 주된 이유 때문에 매우 중요하다. 첫 번째 이유는 가공된 금속을 연화시키며 마그네슘의 연성과 성형성을 회복시킨다. 상온에서의 마그네슘은 성형성에 제한을 받기 때문에 대부분의 소성변형은 녹는점의 1/2이상의 온도(0.5 Tm)에서 실시한다. 이 온도(0.5 Tm)에서 회복과 재결정은 대부분 활발히 진행되며 이것은 성형성을 좋게 한다. 두 번째 이유는 재결정은 새로운 결정을 생성하고 결정의 크기, 모양 및 극점도 등을 바꿔 결정조직을 제어하기 때문이다. 그렇지만 마그네슘은 낮은 온도에서 변형에 제한을 받기 때문에 마그네슘의 재결정에 관한 연구는 많이 이뤄지지 않았다<sup>23)</sup>.

재결정 거동의 관찰을 용이하게 하기 위해서 많은 양의 결함을 만들고 유지시키는 것은 중요하다. 이것은 마그네슘이 상당히 많은 응력과 적은 변형에서 변형되어야 한다는 것을 의미한다. 게다가 회복과 재결정은 매우 빠르게 일어나고 회복과 재결정이 시

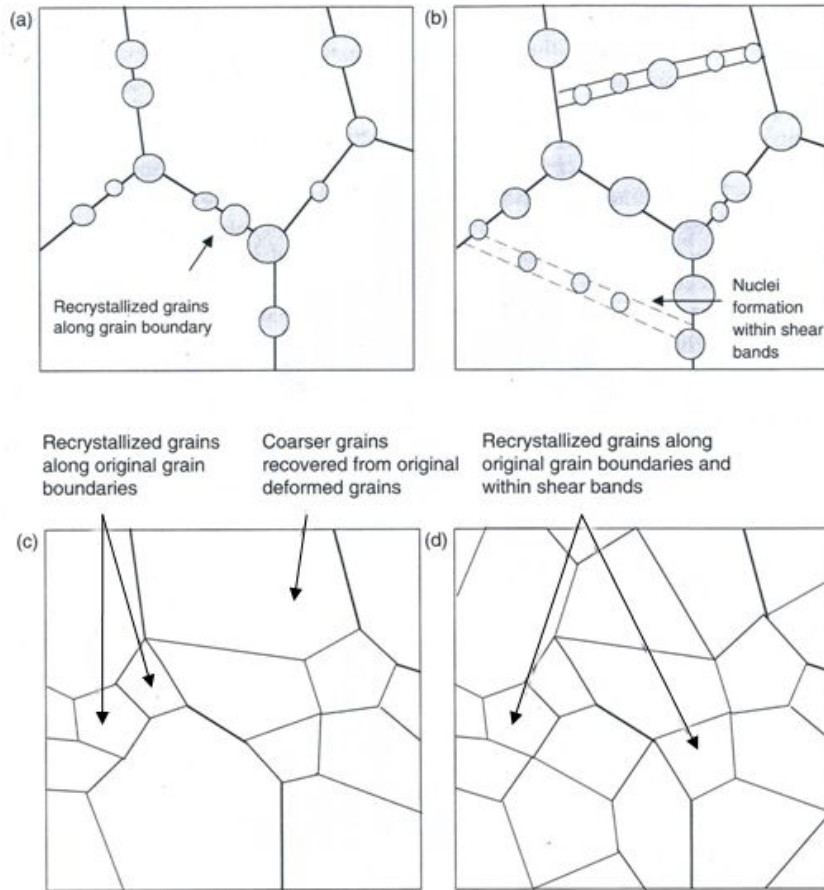
작되는 단계를 판단하기 어렵기 때문에 정확한 측정에 어려움이 있다. 실제로 재결정 거동과 결정립성장을 연구하는 것은 어닐링조건에 따른 많은 양의 시편을 준비하고 미세조직을 주의 깊게 관찰해야 하는 매우 지루하고 시간도 많이 걸리는 연구이다.

결정립수가 증가하는 결정적인 요인은 높은 어닐링온도와 높은 변형량으로 인하여 핵생성장소가 많아지기 때문이다. 또한 변형된 결정립 안쪽에 형성된 전단 변형띠 (Shear band)는 추가적인 재결정핵생성 장소이다. 낮은 응력에서의 전위셀이나 전위의 얽힘의 부족은 생성되는 결정의 수를 많이 제약한다. 어닐링을 하게 되면 변형된 재료의 재결정이 쉬운 장소에서만 회복을 하게 된다.

결정립 내의 전위셀의 부족은 재결정이 쌍정 계면 대신 결정립 계면을 따라서 선택적으로 발생하게 한다. 이는 쌍정 계면의 고경각계에서는 더욱 많은 결정립계의 에너지가 존재하기 때문이다. Fig. 2.9는 이러한 과정을 나타낸 개략도이다. 응력이 증가하면 전단 변형띠들은 Fig. 2.9의 (b)와 같이 증가한다. 전위셀을 포함한 더 큰 어긋나는 경계에 존재하는 전단 변형띠들은 결정립경계 이외에도 추가적인 재결정 구역을 제공한다. 그러므로 높은 응력에서는 더 무질서하게 재결정현상이 일어난다<sup>24)</sup>.

동적재결정은 연속재결정과 불연속재결정으로 분류할 수 있다. 연속재결정은 어긋나는 경계에서 점진적으로 증가하는 회복과정이다. 그리고 고경각계를 저경각계로 변환시킨다. 불연속재결정은 새로운 결정들의 생성과 관련되어 있다. 불연속재결정은 초기 결정립의 크기가 충분히 클 때에만 발생된다. 그래서 큰 결정립 크기는 현저한 불연속재결정을 초래한다. 게다가 스트레인의 불균질한 분포는 쉽게 활성화되는 슬립계의 부족 때문에 Mg에서 나타나기 쉽다<sup>25)</sup>.

Mg 합금의 동적연화기구와 연성은 온도가 증가하고 스트레인이 줄어들면서 생기는 전위밀도의 감소에 의한 동적 회복에 의해서 평가된다. 동적회복기구는 250 °C이하의 낮은 온도에서의 변형응력에 영향을 미치고, 450 °C이상으로 높아진 온도에서의 동적재결정에 영향을 미친다. 변형 후어나 서냉하는 동안에 하부구조는 정적회복이나 정적재결정을 야기한다. 정적 재결정이나 동적 재결정 변형은 연속적인 결정립 미세화와 잔류 하부구조를 발생시킨다. 정적 재결정이나 동적 재결정으로부터의 결정립 미세화는 제품의 강화를 위한 가공열처리과정을 이용한다.



**Fig. 2. 9.** Schematic diagram of recrystallization process (a) along HAGB at low strain, (b) along HAGB and within shear bands at higher strain, (c) resultant grain size for case (a) and (d) resultant grain size for case (b)<sup>24)</sup>.

#### 나. 합금원소 첨가

Mg 합금계의 결정립 미세화방법으로는 가공 열처리법, 탄소 첨가법 그리고 합금원소 첨가법 등이 있다. 그 중 합금원소 첨가법은 상대적으로 낮은 첨가온도, 뚜렷한 결정립미세화 효과를 가짐으로써 주목을 받고 있다<sup>21,26)</sup>. Ca, Sr, Si 등의 합금원소를 Mg 합금에 첨가하여 결정립 미세화효과를 얻는 연구가 활발히 진행되고 있으며 결정립 미세화기구와 결정립 미세화가 기계적 특성에 미치는 영향 등은 아직도 많은 연구가 필요하다.

Mg 합금의 결정립 미세화에 대한 연구는 주로 핵생성 장소로 작용할 수 있는 물질에 대한 연구로 이루어져 왔지만 최근에 와서는 결정립 미세화에 미치는 용질원소의 역할이 점점 주목을 받고 있는 추세이다<sup>21)</sup>. Mg 합금에 Ca를 첨가하였을 때, Ca를 함유하는 핵생성 물질은 형성되지 않지만 용질원소인 Ca는 강력한 편석으로 응고과정의 조성적과냉에 심각한 영향을 미침으로써 결정립 미세화가 일어난다<sup>26)</sup>.

또한 Zr을 1% 내외로 첨가함에 따라 냉각속도에 무관하게 결정립이 조대화되는 현상을 억제할 수 있다. 그러나 Zr을 첨가한 합금에는 추가로 결정립 미세화를 도와주는 첨가원소가 필요하며 그 대표적인 원소가 Zn이며 이들 원소로 구성된 상용합금계(ZK)에서는 그 함유량에 따라 ZK51, ZK60 및 ZK61 등으로 구분하며 그 중 고강도 부품용으로 ZK60합금이 가장 많이 사용된다.

최근 희토류 원소(Y, Gd 및 Ce) 첨가를 통한 결정립 미세화로 Mg 합금의 강도를 획기적으로 증가시킬 수 있는 방법에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 이런 희토류 원소 첨가는 균일한 미세 석출물의 생성 및 1~2 $\mu$ m 정도의 미세 결정립에 의하여 Mg 합금의 강도를 증가 시킨다<sup>27)</sup>.

## 2. 집합조직과 가공성

압연공정에서 재료는 압연방향으로 인장 두께 방향으로의 압축변형을 동시에 받게 된다. 따라서 압연 집합조직은 압연방향에 평행한 특정 결정방향을 가질 뿐만 아니라 일반적으로 낮은 지수의 압연면에 평행한 특정 결정면을 가진다. Fig. 2.10에 HCP 금속의 변형 집합조직에서 나타나는 대표적인 세가지 형태를 나타내었다.

Fig. 2.10 (a)는 (00·1) 극점이 가공재 면에 수직인 방향(ND)으로부터 축대칭으로 퍼져 나가는 형태로서 일반적으로 축비가 이상적인 값인 1.63에 가까운 Mg, Co 또는 그 합금들에서 잘 나타나는 형태이다. Fig. 2.10의 (b)는 (00·1) 극점이 ND에서 가공방향(RD)으로 10~25° 정도 벗어나 이중 극점을 형성하는 형태로서 축비가 1.63보다 큰 Zn, Cd 또는 그 합금에서 잘 나타난다.

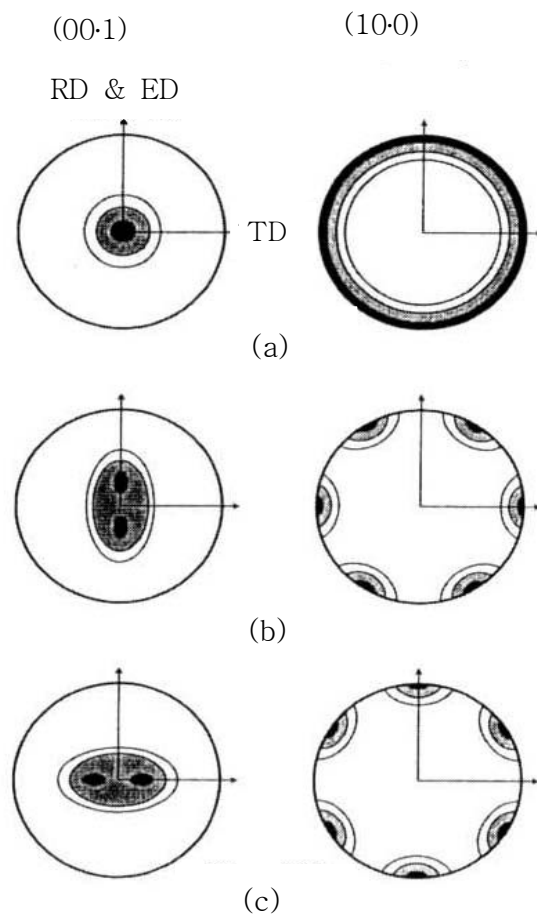
한편 Fig. 2.10의 (c)는 (00·1) 극점이 ND에서 가공방향에 수직인 방향(TD)으로 대략 20~40° 정도 벗어나 이중 극점을 형성하는 경우 축비가 1.63보다 작은 Ti, Zr 및 그 합금에서 잘 나타난다. 이러한 세가지 형태는 기본적으로 가공재 면에 평행하게 기저면이 위치하여 일반적으로 기저면 집합조직으로 분류된다.

Mg 합금의 압연판재의 경우에도 기저면이 판재면에 평행하게 배열하는 Fig. 2.3의 (a)와 같은 가공 집합조직이 주로 형성된다. 이 경우 Fig. 2.10의 (b)와 Fig. 2.3의 (c)에 비하여 가공 가능한 슬립계가 극히 제한되기 때문에 가공성 또한 매우 낮아지게 된다.

일반적으로 압연 종료온도가 낮은 경우 또는 낮은 농도의 합금에서 가공 집합조직의 집적도가 높다. 이러한 가공 집합조직은 재결정 후에도 그대로 유지된다. AZ31 박판재의 경우에 이러한 집합조직은 판재의 기계적 성질에 크게 영향을 미치게 된다. 따라서 압연공정 중에 이러한 가공 집합조직을 제어할 수 있는 기술의 개발도 필수적으로 수행되어야 하는 과제이다.

특히 Mg의 경우 기저면에서 6개의 면이 회전대칭을 이루기 때문에 매크로 집합조직 분석에 의한 재결정 집합조직에 관한 연구에 어려움이 따른다. 기저면에서 슬립계의 활성화에 의존하여  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  RD와  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  RD 집합조직은 형성되고 각각의 집합조직은 30°  $\langle 0001 \rangle$ 회전과 관련되어 있다. 압연면에 평행한 기저면 집합조직의 경우, 초기의 오리엔테이션이 기저면 슬립과 쌍정에 의해 유리하게 발달되었다하더라도 앞에서 언급한 기저면에서 6개의 면이 회전대칭을 이루기 때문에 (0002) 극점도에서 재결정 후의 집합조직의 변화를 인정하기 어렵다<sup>25)</sup>.





**Fig. 2. 10.** The three typical types appeared in transformation texture of HCP metal; (a)  $(00 \cdot 1)$  pole is normal to ND, (b)  $(00 \cdot 1)$  pole is inclined to RD and (c)  $(00 \cdot 1)$  is inclined to TD<sup>27)</sup>.

Mg 합금의 상온에서 사용 가능한 슬립계는 (0002)의 기저면에서의 슬립계이며 다른 비기저면 슬립계인 각추면(pyramidal plane)과 각통면(Prismatic plane)의 슬립계에 비해 CRSS(Critical Resolved Sheer Stress)값이 매우 작아 상온에서는 기저면 슬립이 주로 작용하게 된다. 그러나 온도가 증가하면 비기저면 슬립계의 CRSS값이 기저면과 비교 가능한 수준까지 낮아져 다른 슬립계가 작용하게 된다.

이러한 부족한 슬립계 이외에도 보통 Mg 합금은 쌍정을 변형의 한 방법으로 사용한다. 변형 쌍정이 생기면 초기 변형을 수용한다는 점 외에도 다른 슬립계가 작용하기 용이하게 해주는 장점이 있어 최근 Mg 합금의 쌍정 형성 연구에 대한 연구자들의 관심이 증가하고 있다. 이러한 Mg 합금의 쌍정 형성은 집합조직과도 밀접한 관련이 있다<sup>28,29)</sup>.

Mg 합금( $c/a=1.632$ )과 같이  $c/a$  비가 1.732보다 작은 재료의 경우, 가장 활발하게 나타나는  $\{10\bar{1}2\}$  쌍정이 기저면과의 각도로 인하여 기저면에 쌍정이 형성되었을 경우 기저면에 수축하는 현상을 보이는 것은 많은 연구자들에 의해 밝혀진 현상이다<sup>29)</sup>. 이러한  $\{10\bar{1}2\}$  쌍정은 Mg 합금에서는  $c$ -extension twin이라고 불리는데 초기의 쌍정면과 기저면의 각도 관계에 의해 기저면이 수축되는 방향의 응력을 받을 경우 초기의 쌍정이 형성되기 때문에 나타나는 현상이다. Fig. 2.11은 Mg의 쌍정계와 전단방향을 나타낸 것이다<sup>28)</sup>.

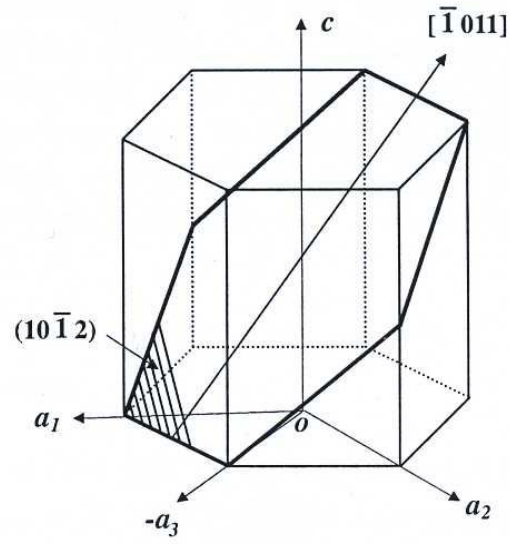


Fig. 2. 11. The  $(10\bar{1}2)\langle\bar{1}011\rangle$  tensile twinning system for the HCP-Mg metal<sup>28)</sup>.

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 합금용해

본 연구에서는 HCP+BCC 및 BCC 결정구조를 갖는 Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-Zn 합금을 50 torr의 Ar 분위기의 진공유도용해로를 이용하여 합금을 제조하였다. 먼저 2~3 cm 크기로 절단된 Mg 및 Zn을 주철체 도가니에 먼저 장입하여 용해한 후 Li를 추가로 장입하였으며 일정시간 교반 후 650 °C에서 주철체 주형에 주입하여 Mg-X%Li계 합금을 제조하였다. 또한 제조된 합금을 300 °C, Ar 분위기에서 균질화 처리하였다.

### 제 2 절 냉간압연

Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-Zn 합금을 각각의 시편에 균열이 생기는 시점까지 냉간압연을 하였다. 그 결과 Mg-7%Li-1%Zn 합금은 75%, Mg-9%Li 및 Mg-9%Li-1%Zn 합금은 80%, Mg-11%Li-Zn 합금은 90%의 냉간압연을 실시하였다.

### 제 3 절 열처리

냉간압연 후 각 합금에서  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상의 재결정 거동을 조사하기 위하여 관상로를 이용하여 100 ~ 350 °C 온도구간에서 각각 30분간 어닐링하였다. 어닐링 처리 중 냉연 판재의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기에서 어닐링하였으며 어닐링 후 공냉하였다.

### 제 4 절 미세조직 관찰

냉간압연 및 어닐링 온도에 따른 미세조직을 관찰하기 하였다. 기계적 연마에 따른 변형쌍정을 제거하기 위하여 Ethanol(800ml) + Butyl cellosolve(80ml) + Sodium thiocyanate(160g) 혼합용액에서 10°C, 24 V에서 전해연마하였다. 최종 연마된 시편은

알코올로 세척 후 Picric acid(2g) + Acetic acid(2,5ml) + Nitric acid(0.75ml) + Ethanol(48ml)의 혼합용액에 에칭한 후 미세조직을 관찰하였다.

## 제 5 절 경도시험

냉간압연 및 어닐링 온도에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 비커어스 경도시험기를 이용하여 경도값을 측정하였다. 시험하중은 1 kg, 유지시간은 15초로 하였으며 경도값은 각 시편당 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

또한  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상의 미소부위 경도 측정을 위하여 마이크로 비커어스 경도시험기를 이용하였으며 시험하중은 10 g, 유지시간은 10초로 하였으며 각 부위당 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

## 제 6 절 인장시험

Mg-X%Li계 합금에서의 Zn 첨가의 영향을 알아보기 위하여 냉연된 Mg-9%Li 합금 및 Mg-9%Li-1%Zn 합금 판재를 와이어 컷팅에 의해 ASTM sub-size 시편(Gauge length-25 mm)으로 제작하였으며 인장속도 1mm/min에서 인장시험하여 각 시편들의 응력-변형률 곡선을 구하였다. 또한 인장과 단면의 파괴양상의 변화를 FE-SEM으로 관찰하였다.

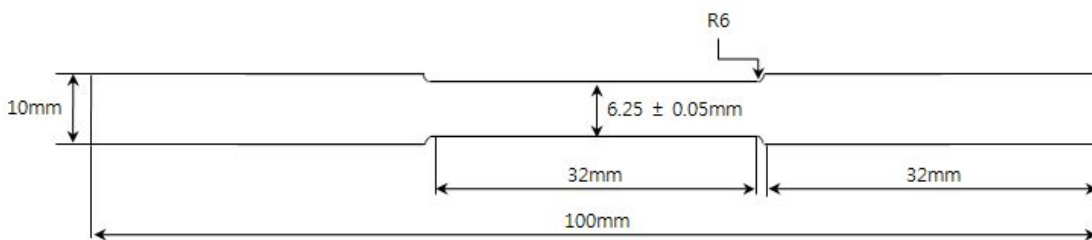


Fig. 3. 1. Shape and dimension of tensile test specimen.

## 제 7 절 X-선 회절시험

주조된 Mg-X%Li계 합금에서 냉간압연에 의한 상변화를 조사하기 위하여  $30 \times 15$  mm크기로 절단하여 표면을 기계연마 한 후 X-선 회절시험 하였다. X-선 회절시험은 CuK $\alpha$  특성 X-선을 이용하였으며 가속전압 40 kV, 전류밀도 30 mA의 조건에서 1°/min의 주사속도로  $2\theta=30 \sim 80^\circ$  범위의 X-선 회절상을 조사하였다.

## 제 8 절 극점도 시험

냉간압연에 의한  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상의 변형된 집합조직 및 결정방위를 알아보기 위하여 (100) $\alpha$ , (002) $\alpha$ , (110) $\beta$  및 (200) $\beta$  면을 Schultz 반사법에 의해 극점도를 측정하였다.

## 제 9 절 DSC 시험

시차주사열량(DSC)를 이용하여 냉간압연 판재의 재결정거동을 조사하기 위하여 가열에 따른 열분석 곡선을 구하였다. 시편은 25 mg의 무게를 갖도록 준비하여 0 °C ~ 400 °C의 구간에서 2 °C/min의 속도로 시편을 가열하여 열분석 곡선을 얻었다.

## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 제 1 절 Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 미세조직 및 경도 변화

#### 1. Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 미세조직

Mg에 Li을 약 5~10 wt.% 첨가하게 되면 HCP + BCC의 2상 구조를 갖게 되고 5 wt.% 이하에서는 Mg에 Li이 고용된 HCP상이 나타나며 10 wt.%이상인 경우에는 Li에 Mg이 고용된 BCC상이 나타나게 된다.

실험에 사용된 Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-1%Zn (이하 'LZ71', 'L9', 'LZ91' 및 'LZ111') 합금은 50 torr의 Ar 분위기의 진공유도용해로를 이용하여 제조하였다. 제조된 합금을 300 °C×24hr, Ar 분위기에서 균질화 처리하였다.

Table. 4. 1. Nominal composition of Mg-X%Li based alloys

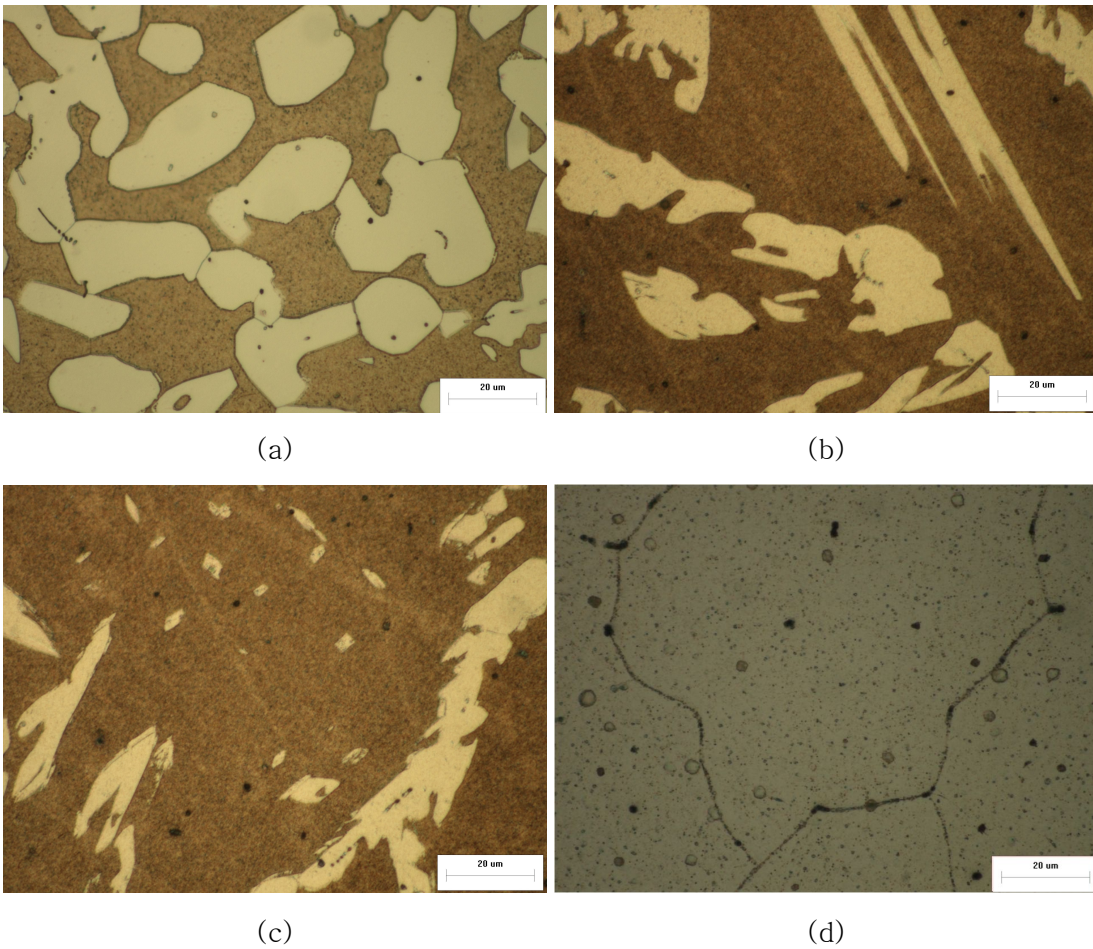
	Li(wt.%)	Zn(wt.%)	Mg(wt.%)
LZ71	7	1	Bal.
L9	9	0	Bal.
LZ91	9	1	Bal.
LZ111	11	1	Bal.

Fig. 4.1은 LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금의 주조조직을 나타낸다. Fig. 4.1의 (a), (b) 및 (c)를 보면 Li이 각각 7, 9 wt.% 첨가되어 어둡게 나타난 BCC 결정구조의  $\beta$ 상 기지에 HCP 결정구조의  $\alpha$ 상인 수지상정이 불규칙적으로 분포되어 있음을 볼 수 있다. Li 첨가량이 7 wt.%에서 9 wt.%로 증가함에 따라  $\alpha$ 상의 체적분율은 줄어들고 Li 첨가량이 11 wt.%가 되면서  $\beta$ 단상의 미세조직이 나타났다.

LZ71 합금에서의  $\alpha$ 상은  $\beta$ 상 기지 내에 고르게 분포하고 있다. L9 및 LZ91 합금에서의  $\alpha$ 상은 타원 및 침상의 형태로  $\beta$ 상 기지 및  $\beta$ 상의 결정립계를 따라 분포하고 있다.

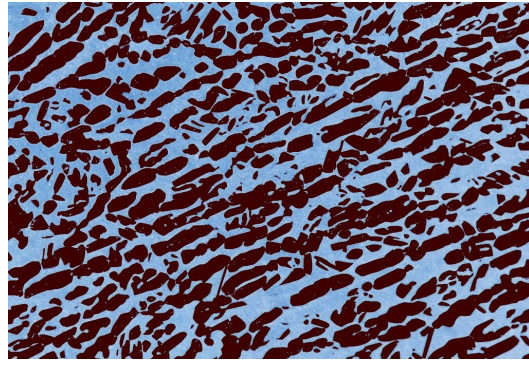
Fig. 4.2 및 4.3은 정확한 각 합금의 체적분률을 측정하기 위하여 이미지 분석 프로그램을 이용하여  $\alpha$  및  $\beta$ 상의 체적분률을 구한 결과이다.  $\alpha$ : $\beta$ 의 체적분률은 LZ71 합금의 경우 52:48, L9 합금은 21:79 그리고 LZ91 합금은 15:85로 나타났다. LZ111 합금의 경우 100%  $\beta$ 상으로 나타났다.

Li 첨가량이 9 wt.%로 같은 L9 합금 및 LZ91 합금은 1 wt.%의 Zn 첨가로 인하여 상대적으로 낮은 Mg 함량 및 Mg, Li 및 Zn의 화합물의 생성으로  $\alpha$ 상의 체적분률은 줄어들었다.

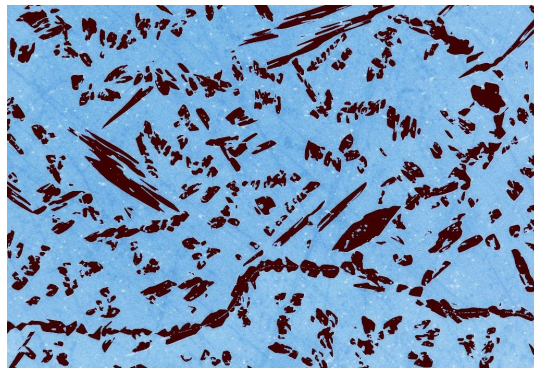


**Fig. 4. 1.** Cast structure of Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111.

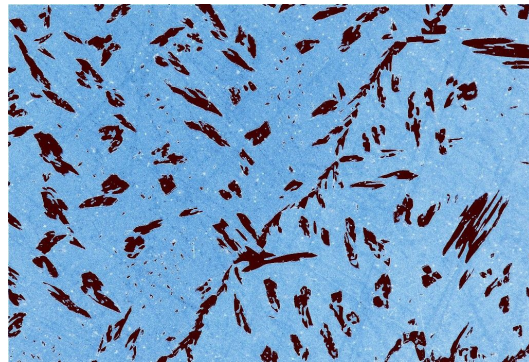




(a)



(b)



(c)

**Fig. 4. 2.** Volume fraction images of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9 and (c) LZ111.

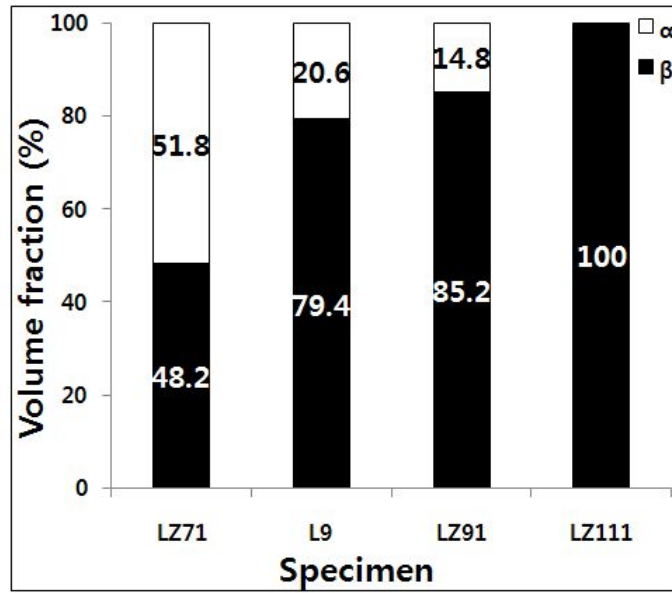
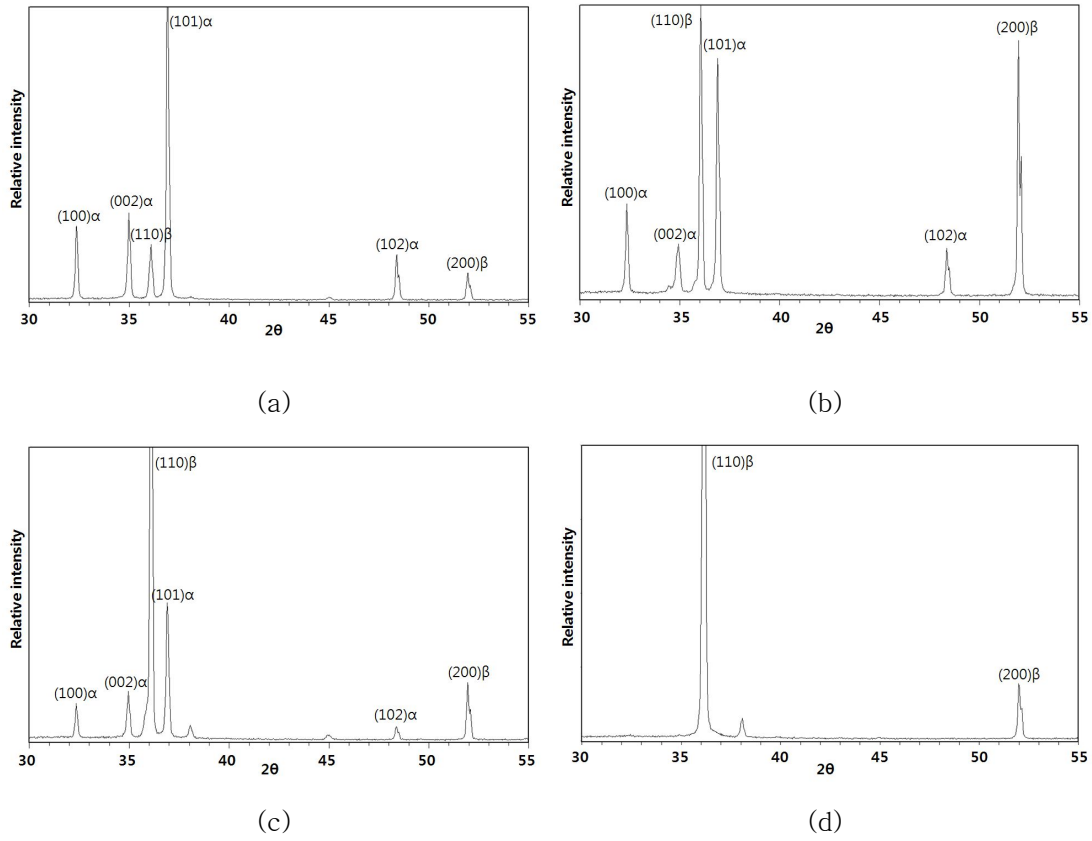


Fig. 4. 3. Volume fraction of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111.

Fig. 4.4는 LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금의 주조상태에서의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절 시험한 결과를 나타낸다.

특성 X-선은  $\text{CuK}\alpha$  선을 이용하였으며 관전압 40kV 및 관전류 30mA에서 X-선 회절시험을 실시하였다. X-선 회절시험결과 Mg-X%Li계 합금에서 합금조성에 따라 HCP 결정구조의  $\alpha$ 상, BCC 결정구조의  $\beta$ 상 및 Mg, Li, Zn의 화합물 피크가 나타났다.  $\alpha$ 상의 체적분률이 가장 큰 LZ71 합금의 경우 전반적으로  $\alpha$ 상의 피크가 강하게 나타난 가운데 (101) $\alpha$  피크의 강도가 가장 크게 나타났다. L9 합금의 경우 (110) 및 (200) $\beta$  피크의 강도가 증가 하였으며  $\alpha$ 상 피크는 (101) $\alpha$  피크가 크게 나타났다. LZ91 합금은 (110) $\beta$  피크가 가장 강하게 나타났고, LZ111 합금은 (110) $\beta$  피크가 강하게 나타났으며 (110) 및 (200) $\beta$  피크 외에  $\alpha$ 상 피크는 나타나지 않았다. Zn이 첨가되지 않은 L9 합금을 제외한 LZ71, LZ91 및 LZ111 합금에서는  $\alpha$  및  $\beta$  피크 외에  $2\theta = 38^\circ$  및  $45^\circ$  부근에서 피크가 발생한 것으로 보아 Fig 2.7과 같이 Zn 첨가로 인한 Mg, Li 및 Zn 화합물인  $\theta$  또는  $\theta'$ 상이 생성되었음을 알 수 있다<sup>16)</sup>.



**Fig. 4.** X-ray diffraction of as-cast Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111.

## 2. Mg-X%Li-Zn계 주조합금의 경도

LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금의 주조상태에서의 경도를 측정하였다. Fig. 4.5는  $\alpha$ 상의 체적분률과 각 합금의 비커스 경도를 비교한 것이다.

$\alpha$ 상의 체적분률이 51.8 %로 가장 큰 LZ71 합금은 Hv = 39.1로 경도값이 가장 크게 나타났으며, 100%  $\beta$ 상의 미세조직을 나타낸 LZ111 합금은 Hv = 36.5로 나타났다. 하지만  $\alpha$ 상의 체적분률이 20.6 %로 나타난 L9 합금은 Hv = 36.2로 경도값이 가장 낮게 나타났다. 이것으로 보아 Mg-X%Li계 합금에서 경도는  $\alpha$ 상의 체적분률에 비례하지만 이보다 Zn의 첨가에 의한 고용강화 및 화합물 생성이 경도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.6은 각 합금에서  $\alpha$  및  $\beta$ 상의 미소경도를 측정된 결과이다.  $\alpha$ 상의 경도분포가 Fig. 4.5에서 합금의 경도분포와 같은 경향을 나타내고 있다.

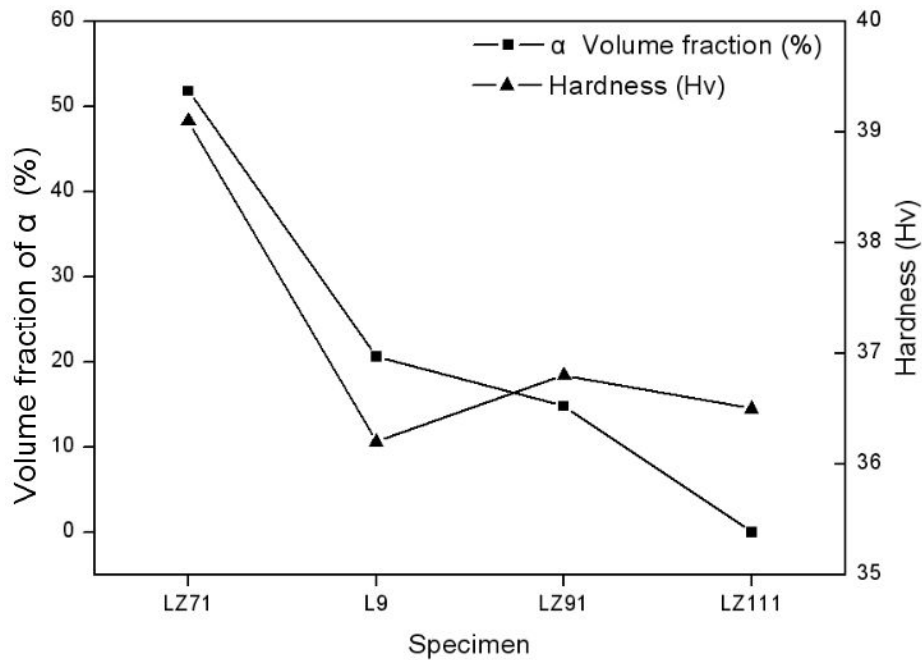


Fig. 4. 5. Change in Volume fraction and Vickers hardness of as-cast Mg-X%Li based alloys.

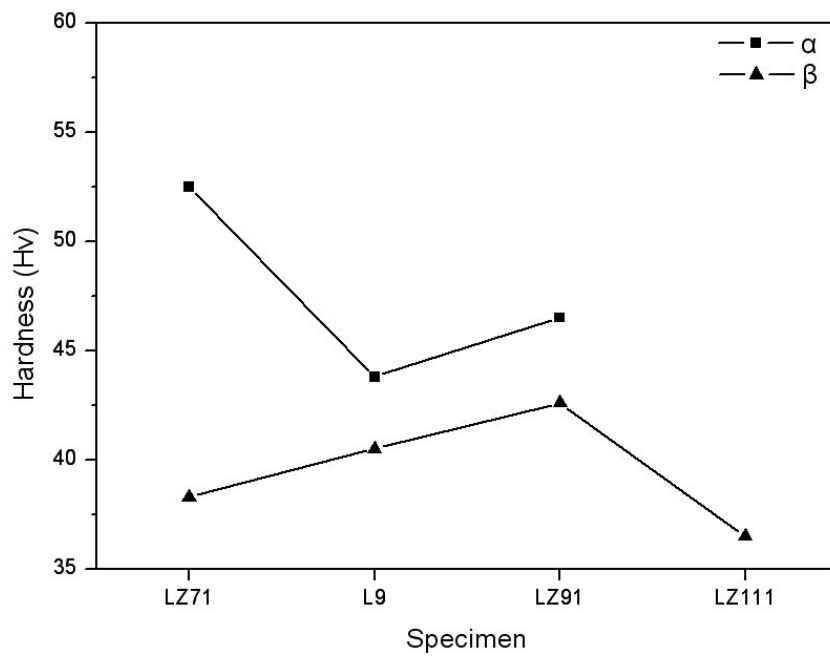


Fig. 4. 6. Change in Vickers hardness of  $\alpha$  and  $\beta$  phase in as-cast Mg-X%Li based alloys.

## 제 2 절 가공열처리에 따른 재결정 및 결정립 성장

### 1. 냉간압연에 따른 미세조직 및 경도 변화

본 절에서는 LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금을 냉간가공에 의한 집합조직 변화 및 어닐링 온도에 따른  $\alpha$  및  $\beta$ 상의 재결정 거동 및 경도 변화에 대하여 조사하였다.

각각의 합금의 냉간가공은 냉간압연 중 균열이 발생할 때까지 진행하였으며, 이는 LZ71합금은 75%, L9 및 LZ91 합금은 80%, LZ111합금은 90%의 최종두께변형률을 나타내게 되었다. 냉간압연은  $\Phi 127 \text{ mm} \times \text{L}250 \text{ mm}$ 인 단롤 냉간압연기(압연하중; 최대 25 ton)를 이용하였으며 시편의 최종 두께는 0.5 및 1 mm가 되었다.

Table. 4. 2. Reduction rate of cold-rolled Mg-X%Li based alloys

	Reduction rate (%)
LZ71	75
L9	80
LZ91	80
LZ111	90

Fig. 4.7 및 4.8은 각 합금의 압연 후의 미세조직을 나타낸다. 주조상태에서  $\alpha$ 상인 수지상정이 Fig. 4.7과 같이 압연방향으로 길게 연신되어 있는 것을 확인할 수 있다.  $\beta$ 상 단상인 LZ111 합금의 경우에는 90% 냉간가공에 의한 변형 조직만을 나타냈다.

Fig 4.8의 (a)에서 보는 바와 같이 75% 냉간압연된 LZ71 합금에서는 연신된  $\alpha$ 상 내부에 냉간가공에 의해 생긴 쌍정을 확인할 수 있다. Fig 4.8의 (b) 및 (c)에서는 80% 냉간압연된 L9 및 LZ91 합금을 나타낸다. LZ71 합금과 같이  $\alpha$ 상 내부에 쌍정이 관찰되었으며,  $\beta$ 상 기지에는 수  $\mu\text{m}$  크기의 미세  $\alpha$ 상이 석출되었다<sup>37)</sup>. LZ111 합금 또한 Fig. 4.8의 (d)와 같이 미세  $\alpha$ 상의 석출을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.9는 각 합금의 냉간압연후 경도변화를 측정한 결과이다. LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금은 각각 75%, 80% 및 90% 냉간압연 되었으며 냉간가공에 의한 경도상승 효과를 볼 수 있었다. 75% 냉간압연된 LZ71 합금에서  $H_v = 61.3$ 으로 56.8%의 경도상승이 일어났으며, 80% 냉간압연된 L9, LZ91 및 90% 냉간가공된 LZ111 합금에서는 각

각 Hv = 48.3, 52.2 및 42.6으로 33.4%, 41.8% 및 16.7%의 경도상승이 일어났다.

주조상태에서와 같이  $\alpha$ 상의 체적분률이 큰 합금에서 경도값이 크게 나타났다. 단 주조상태에서는 L9 합금이 LZ111 합금 보다 낮은 경도값을 나타냈으나, 냉간압연후 L9 합금이 LZ111 합금보다 경도값이 높게 나타났으며 이는 Zn 첨가로 인한 Mg, Li 및 Zn 화합물보다 냉간가공된  $\alpha$ 상이 경도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

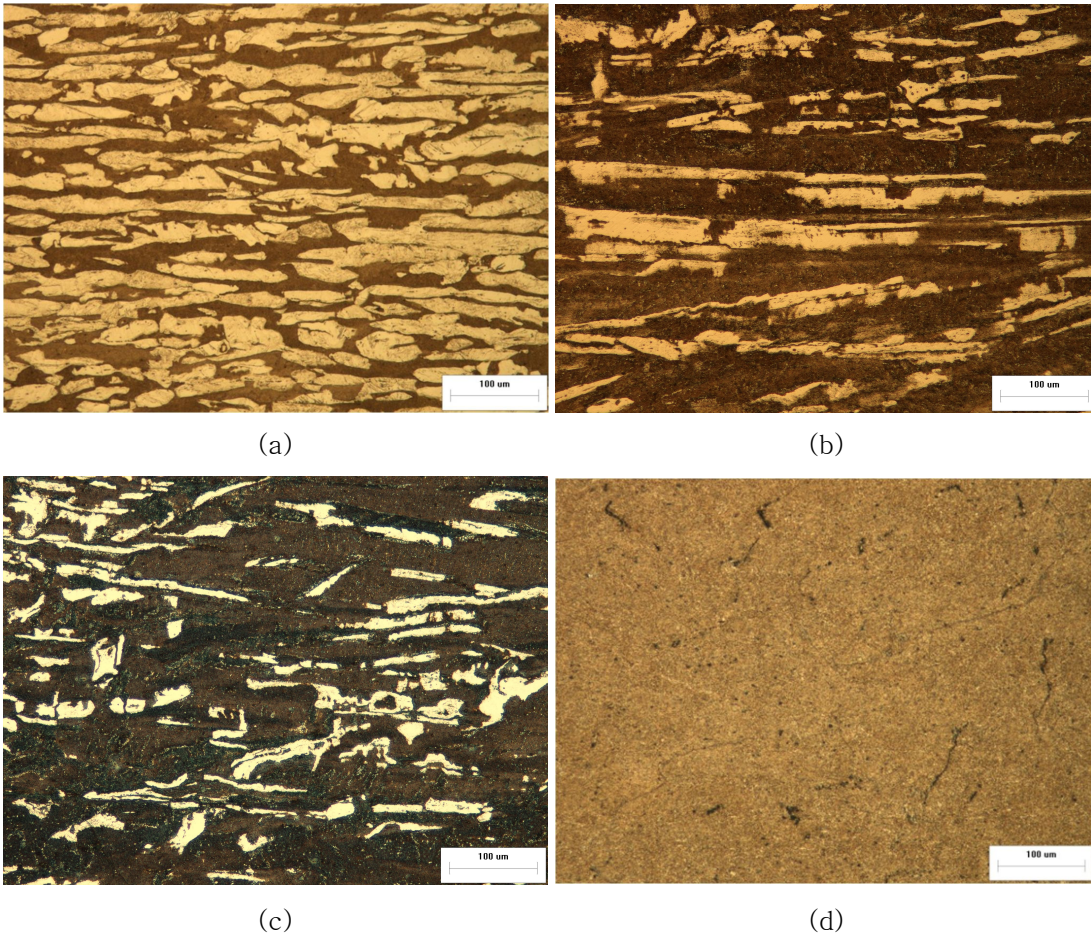
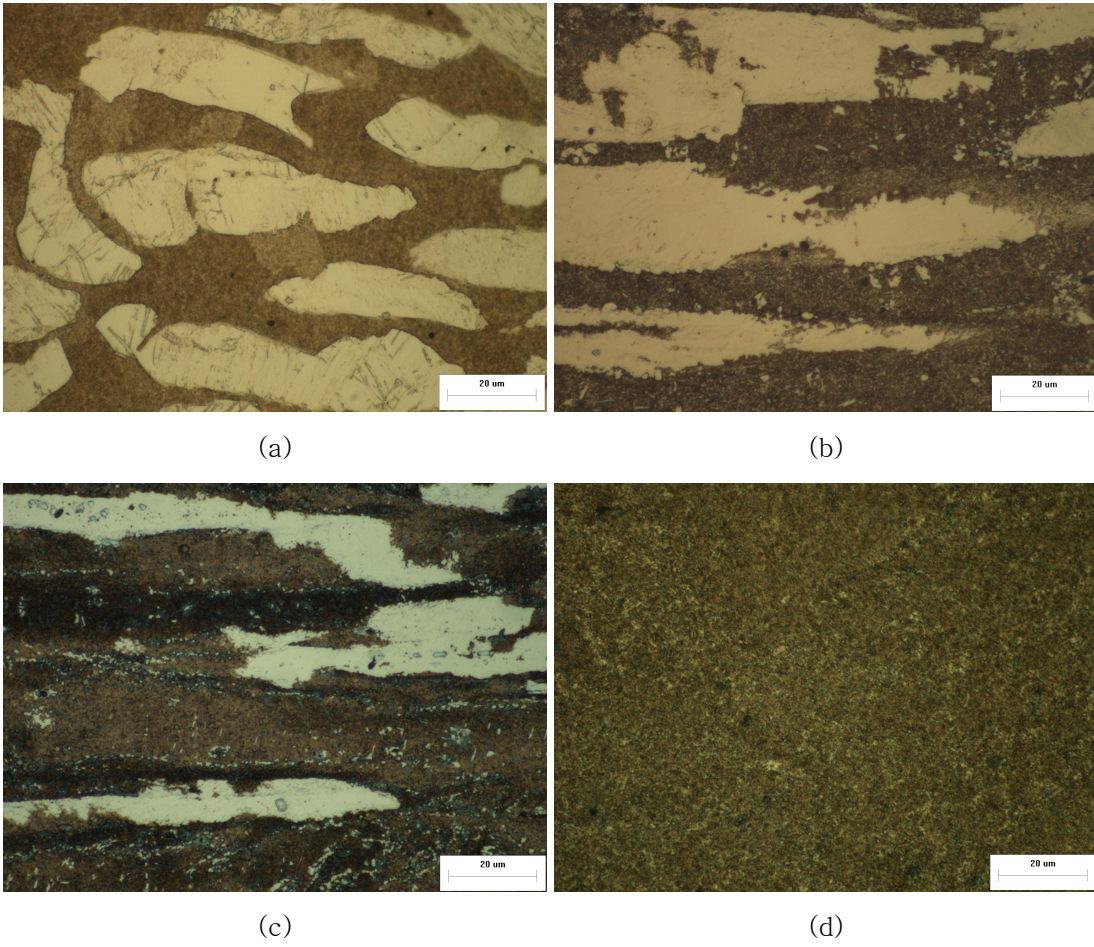


Fig. 4. 7. Microstructure of cold-rolled Mg-X%Li based alloys: (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111( $\times 200$ ).





**Fig. 4. 8.** Microstructure of cold-rolled Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111( $\times 1000$ ).

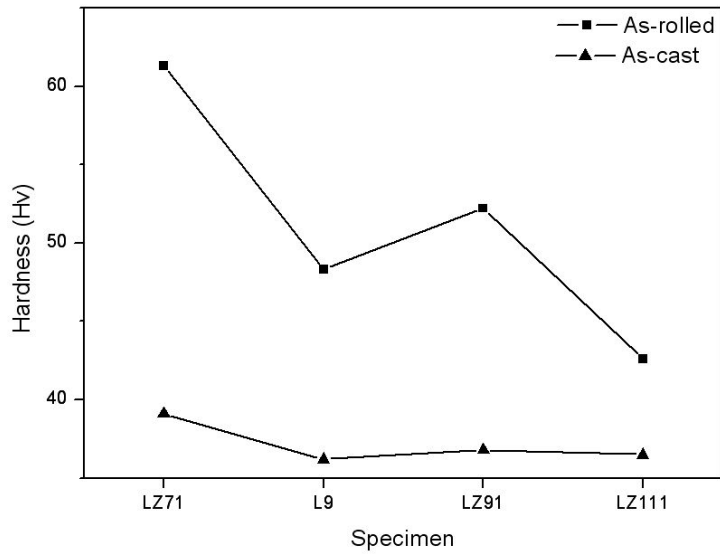


Fig. 4. 9. Change in Vickers hardness of cold-rolled Mg-X%Li based alloys.

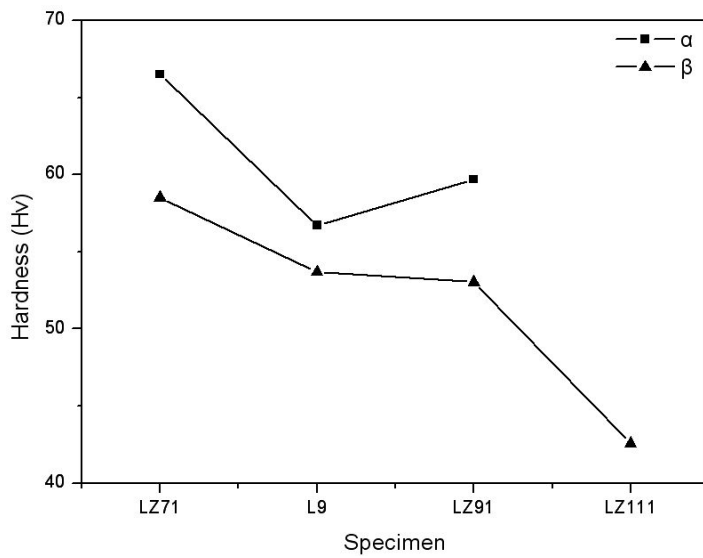


Fig. 4. 10. Change in Vickers hardness of  $\alpha$  and  $\beta$  phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloys.

## 2. 냉간압연에 따른 집합조직 변화

Fig. 4.11은 냉간압연 후 가공에 따른 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험한 결과를 나타낸다.

주조상태에서는 모든 합금에서 (110) $\beta$  피크가 (200) $\beta$  피크 보다 큰 강도를 나타냈으나 냉간압연 후 (110) $\beta$  피크는 감소하고 (200) $\beta$  피크의 강도가 커졌음을 볼 수 있다. 또한  $\alpha+\beta$ 의 이상 결정구조를 갖는 LZ71, L9 및 LZ91 합금에서는 주조상태에서 강하게 나타난 (101) $\alpha$  피크가 감소하고 상대적으로 (002) $\alpha$  피크의 강도는 커졌다.

Fig. 4.8의 (d)의 미세조직에서 나타난 LZ111 합금에서 나타난 냉간가공에 의해 석출된  $\alpha$ 상은 Fig. 4.9의 (d)에서 (101) $\alpha$  피크로 나타났다.

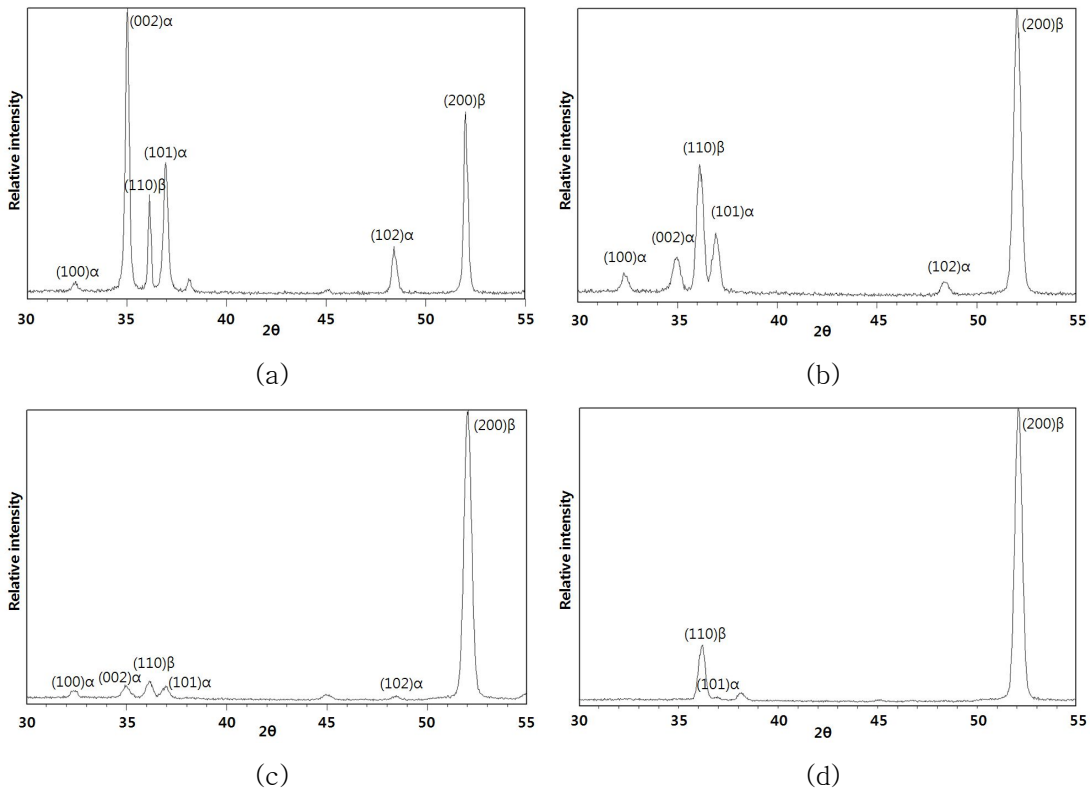


Fig. 4. 11. X-ray diffraction of cold-rolled Mg-X%Li based alloys; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ91 and (d) LZ111.

다결정 금속이 인발, 압출 및 압연 등의 외부변형을 받게 되면 변형 중의 결정의 회전에 의해 변형축에 특정한 결정면 또는 방향이 나타나며 이러한 결정학적 우선방위를 갖는 조직을 섬유조직 또는 집합조직이라 한다<sup>38)</sup>.

또한 이러한 집합조직은 변형 후 재결정에 의해 다른 형태의 섬유조직 또는 집합조직으로 나타나기도 하며 이를 재결정 섬유조직 또는 집합조직이라 한다.

HCP 결정구조 (0001)를 갖는 금속의 경우에는 압연시 금속의 종류에 따라 (0001) $\langle 11\cdot 0 \rangle$  또는 (0001)  $\pm 27\sim 30^\circ$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  등의 압연집합조직을 갖는 것으로 보고되고 있다. 즉 Mg의 경우 {0001} $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  그리고 Ti, Zr, Ti합금 및 Zn 등은 (0001)  $\pm 27\sim 30^\circ$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  압연집합조직을 나타낸다.

냉간압연에 의한 LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금에서 HCP 결정구조의  $\alpha$ 상과 BCC 결정구조의  $\beta$ 상의 집합조직 변화에 대하여 조사하였다.

Fig. 4.12는 HCP 결정의 (0001)[01 $\bar{1}$ 0] 표준투상을 나타낸 것으로서 각통면(Prismatic plane)인 {01 $\bar{1}$ 0}면들의 극점이 원주상에  $60^\circ$ 간격으로  $\Theta_1 = 90, \Phi_1 = 0, \Theta_{2,3} = 90, \Phi_{2,3} = \pm 60, \Theta_{4,5} = 90, \Phi_{4,5} = \pm 120, \Theta_6 = 90, \Phi_6 = -180$ 인 위치에 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.13 및 4.14는 75% 냉간압연된 LZ71 합금의 극점도 및 표준투상을 나타낸다. Fig. 4.12의 HCP결정의 (0001)[01 $\bar{1}$ 0] 표준투상에서 (0001)극점이 TD 방향으로  $\pm 25^\circ$  정도 벗어나며 {0110}의 극점은 원주상에서 극점도의 안쪽으로 이동하며 섬유상 형태로 분포되게 된다. 따라서 75% 냉간압연된 LZ71 합금의 집합조직은 판재면에 대해서는 (-2115)면이, 압연방향에 대해서는 (1 $\bar{1}$ 00)면이 우선적으로 발달되어 있다.

80% 냉간압연된 L9 및 LZ91 합금은 LZ71 합금과는 다르게 (0001)극점이 RD 방향으로 벗어나게 나타났다. Fig. 4.15 및 4.16과 같이 L9 합금의 경우 HCP결정의 (0001)[01 $\bar{1}$ 0] 표준투상에서 (0001) 극점이 RD 방향으로  $\pm 50^\circ$  정도 벗어났으며 {0110}의 극점은 원주상에서 극점도의 안쪽으로 이동하며 섬유상 형태로 분포되었다. 반면 LZ91 합금은 HCP결정의 (0001)[01 $\bar{1}$ 0] 표준투상에서 (0001) 극점이 RD 방향으로  $\pm 65^\circ$  정도로 L9 합금보다 더 벗어났으며 {0110}의 극점은 원주상에서 극점도의 안쪽으로 이동하며 섬유상 형태로 분포되었다.

한편 BCC 결정구조를 갖는  $\beta$ 상의 냉간압연에 따른 집합조직은 Fig. 4.19~26에 나타났다. LZ71, LZ91 및 LZ111 합금은 (100)[0 $\bar{1}$ 0] 표준투상에서 RD 방향으로  $\pm 5^\circ$  정도 벗어난 집합조직을 나타냈으나 Zn이 첨가되지 않은 L9 합금은 (11 $\bar{1}$ )[0 $\bar{1}$ 1]의 집합조직을 나타냈다.

Zn의 첨가에 의한 집합조직 변화는 HCP 결정구조의  $\alpha$ 상에서는 관찰되지 않았으나 BCC 결정구조를 갖는  $\beta$ 상에서는 Zn 첨가에 따라  $(11\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}] \rightarrow (100)[0\bar{1}0]$ 의 변화를 보였다.

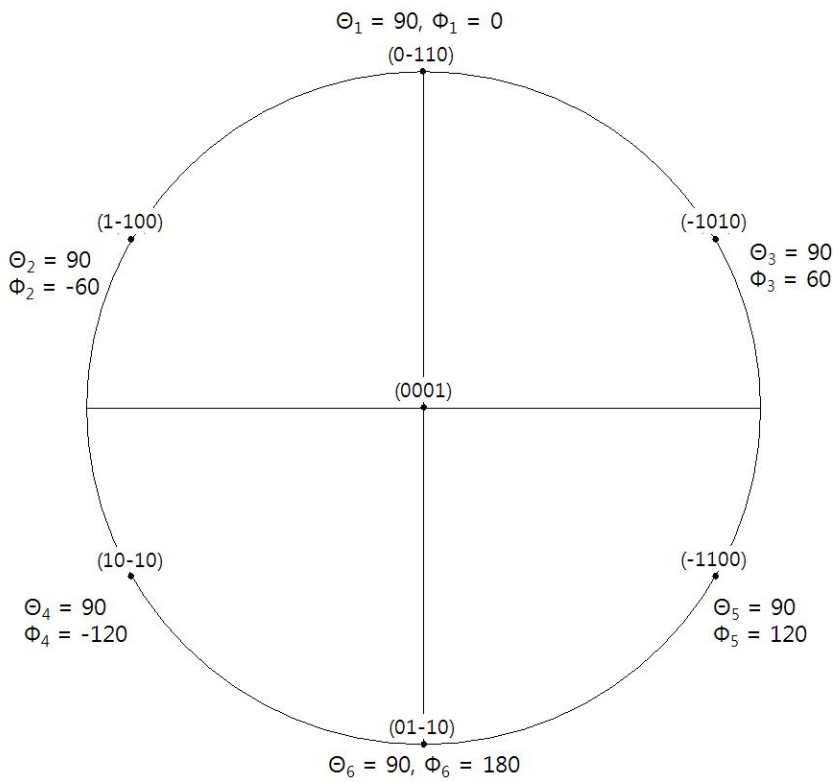


Fig. 4. 12.  $(0001)[01\bar{1}0]$  stereographic projection.

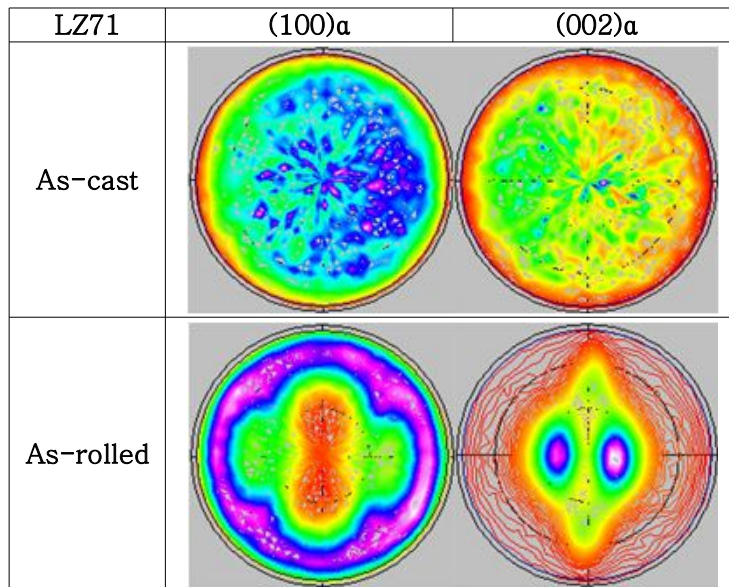


Fig. 4. 13. (100) $\alpha$  and (002) $\alpha$  pole figures of as-cast and as-rolled LZ71 alloys, respectively.

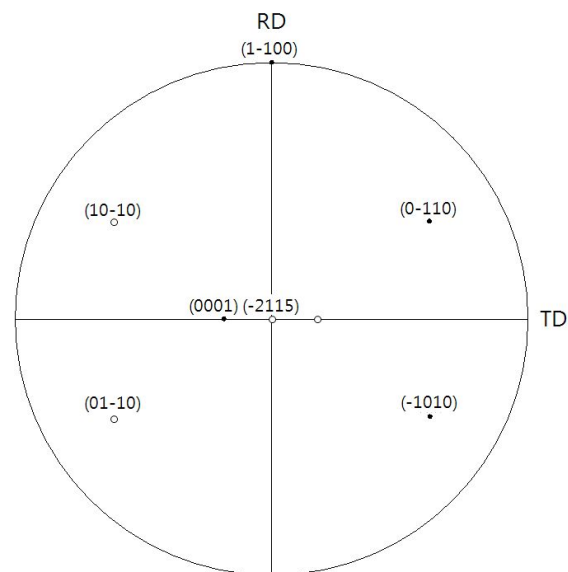


Fig. 4. 14.  $(\bar{2}115)[1\bar{1}00]$  stereographic projection of as-rolled LZ71 alloy.

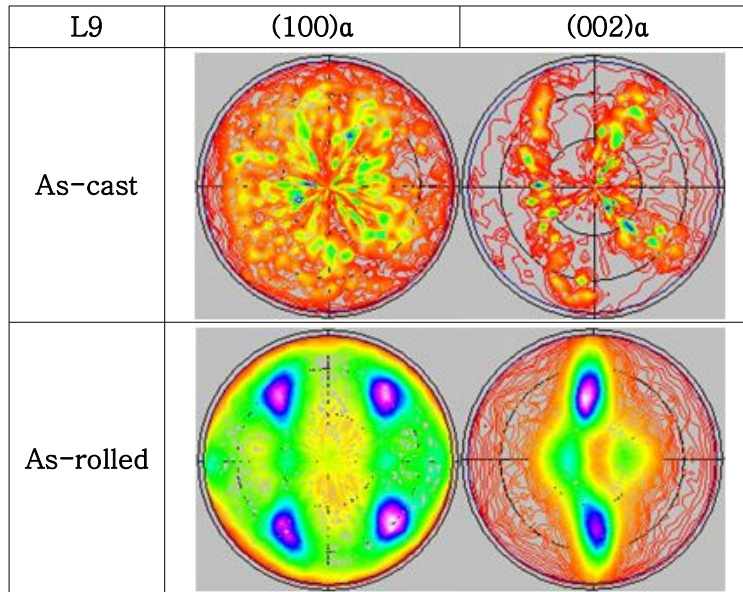


Fig. 4. 15. (100) $\alpha$  and (002) $\alpha$  pole figures of as-cast and as-rolled L9 alloy, respectively.

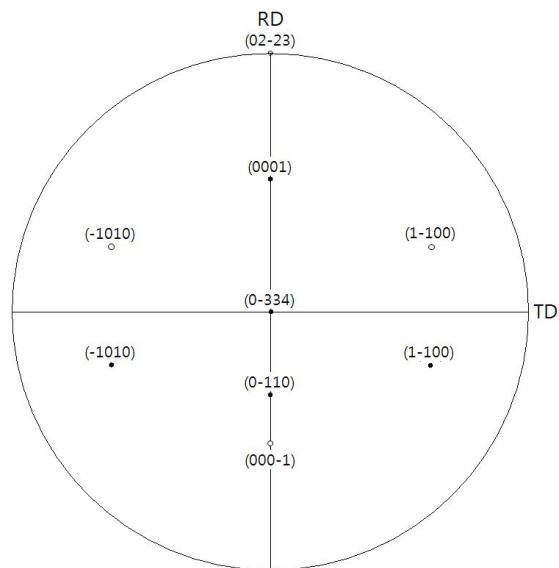
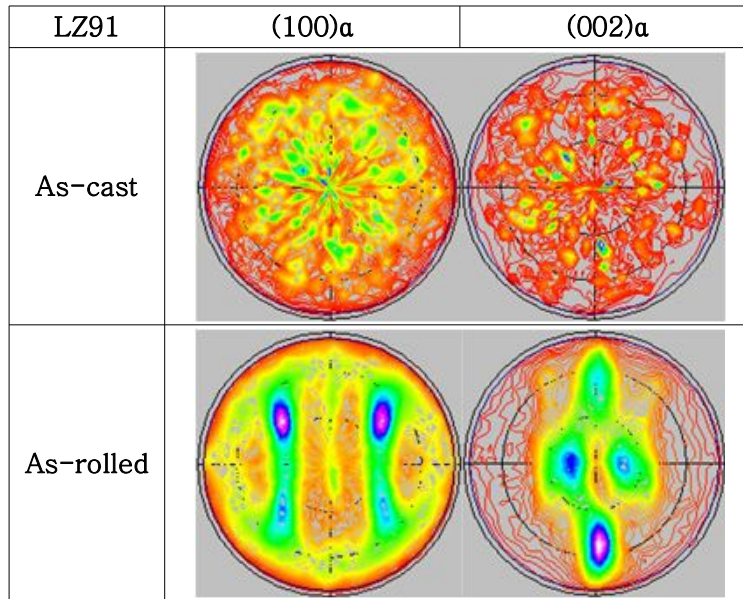
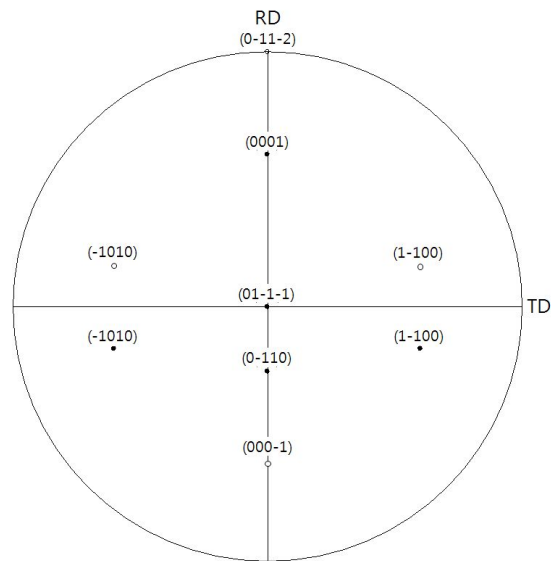


Fig. 4. 16.  $(0\bar{3}34)[02\bar{2}3]$  stereographic projection of L9 alloy.

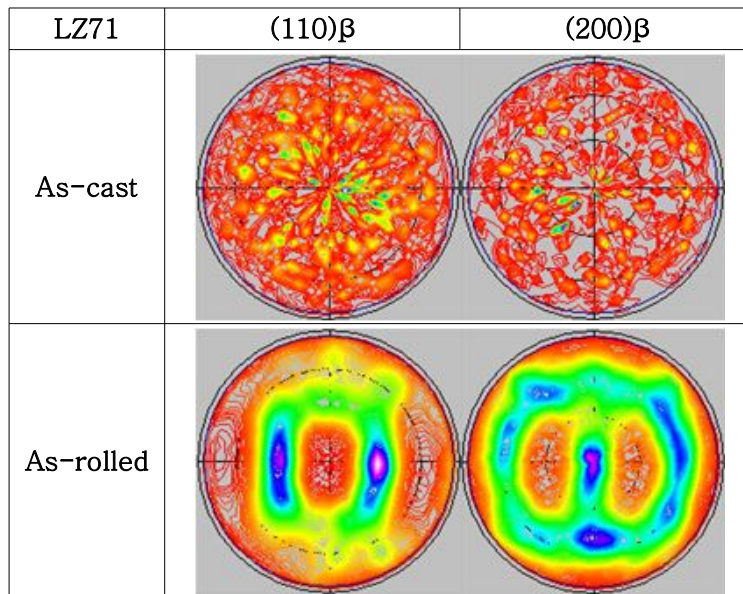


**Fig. 4. 17.** (100) $\alpha$  and (002) $\alpha$  pole figures of as-cast and as-rolled LZ91 alloy, respectively.

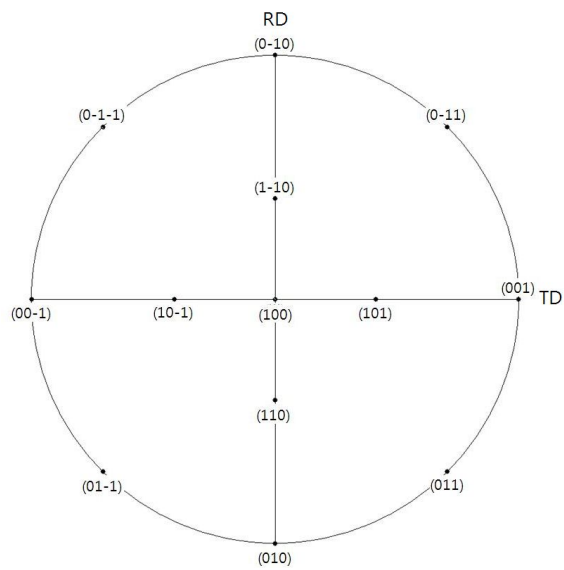


**Fig. 4. 18.**  $(01\bar{1}\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  stereographic projection of LZ91 alloy.

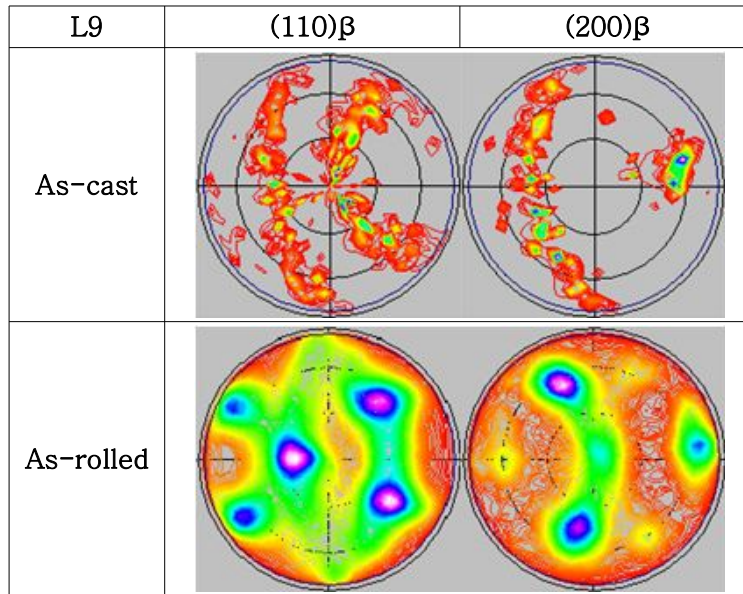




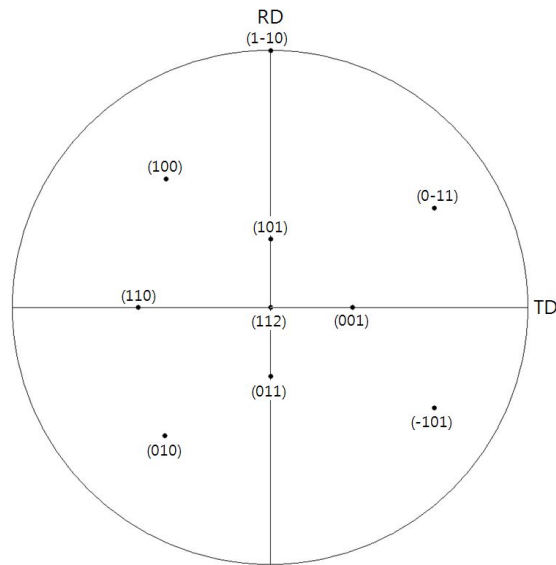
**Fig. 4. 19.** (110) $\beta$  and (200) $\beta$  pole figures of as-cast and as-rolled LZ71 alloy, respectively.



**Fig. 4. 20.** (100)[010] Stereographic projection of LZ71 alloy.



**Fig. 4. 21.** (110) $\beta$  and (200) $\beta$  pole figures of as-cast and as-rolled L9 alloy, respectively.



**Fig. 4. 22.** (112)[ $\bar{1}\bar{1}0$ ] stereographic projection of L9 alloy.

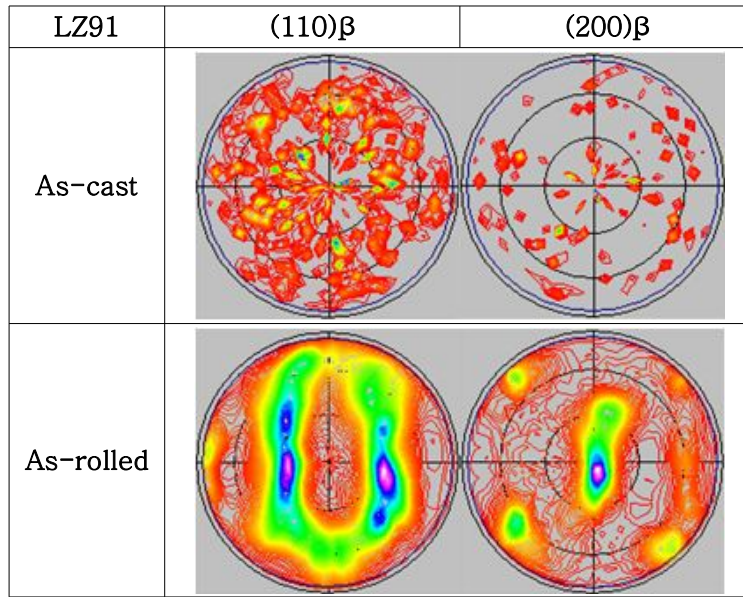


Fig. 4. 23. (110) $\beta$  and (200) $\beta$  pole figures of as-cast and as-rolled LZ91 alloy, respectively.

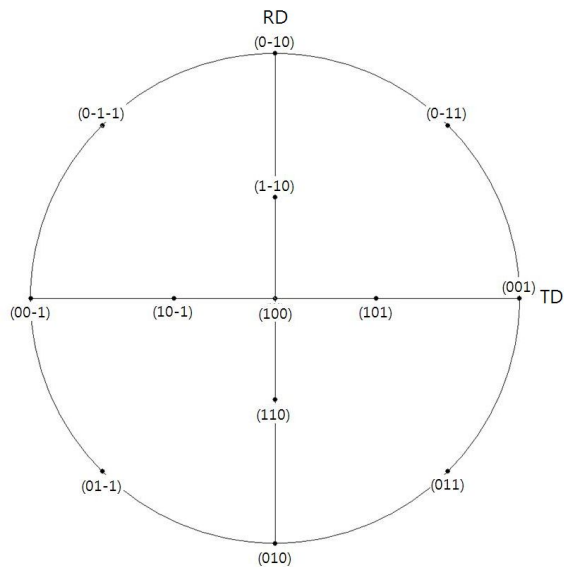
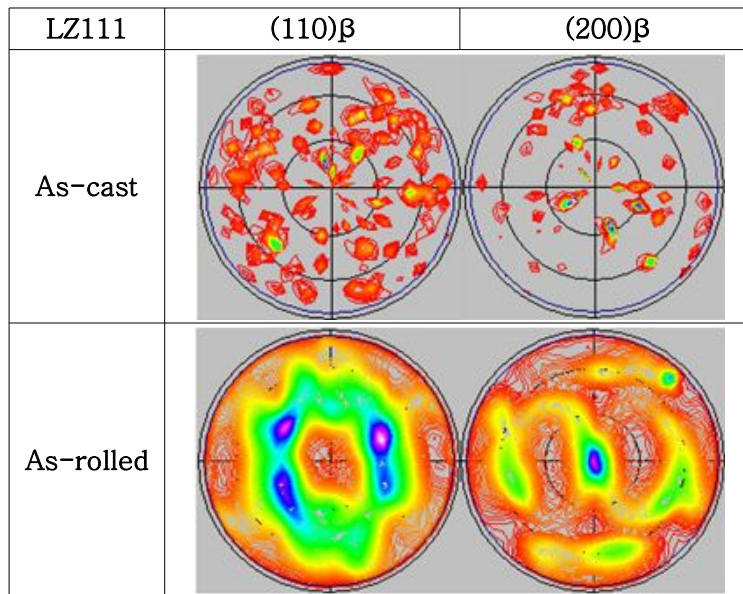
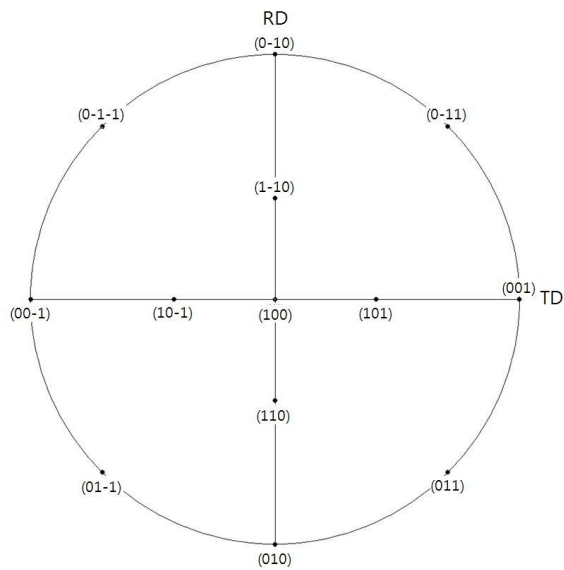


Fig. 4. 24. (100)[010] stereographic projection LZ91 alloy.



**Fig. 4. 25.** (110) $\beta$  and (200) $\beta$  pole figures of as-cast and as-rolled LZ111 alloy, respectively.



**Fig. 4. 26.** (100)[010] stereographic projection of LZ111.

### 3. 어닐링 온도에 따른 미세조직 및 경도 변화

냉간압연된 LZ71, L9, LZ91 및 LZ111 합금의 열처리에 따른  $\alpha$  및  $\beta$ 상의 재결정 거동을 관찰하기 위하여 관상로를 이용하여 100 ~ 350 °C 온도구간에서 각각 30분간 어닐링처리 하였다.

Fig. 4.27은 75% 냉간압연된 LZ71 합금의 어닐링 온도에 따른 미세조직을 나타낸다.  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 재결정 거동을 확인하기 위하여 120, 150, 200, 250, 300 및 350 °C에서 각각 30분씩 어닐링을 실시하였다.

어닐링 온도가 100 °C인 경우 미세조직의 변화는 없었으나 비커스 경도를 측정한 결과 HV=58.7로 나타나 냉간압연에 의한 응력이 제거되는 회복단계로 보인다. 어닐링 온도가 150 °C로 상승함에 따라  $\alpha$ 상의 쌍정부분에서 재결정이 일어나기 시작하였으며  $\beta$ 상의 경우 재결정이 진행됨과 동시에 결정립 성장이 일어났다. 이는 같은 두께로 냉간압연 하였지만 미세조직상 전체적으로 균일한 가공이 일어나지 않아 부위에 따라 가공도가 다르기 때문이라고 판단된다.

200 °C에서 어닐링 처리한 경우는 전체적으로 재결정이 완료되고 결정립 성장이 일어나지만 일부  $\alpha$ 상에서는 아직 재결정이 일어나지 않았으며 이는 150°C에서  $\beta$ 상의 경우와 같이  $\alpha$ 상이 불균일한 가공도를 갖기 때문이다. 냉간가공에 의하여 석출된 미세  $\alpha$ 상은 어닐링 온도가 200 °C이상의 상승함에 따라  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 경계 및  $\beta$ 와  $\beta$ 상의 경계에 나타나기 시작하였다. 어닐링 온도가 250°C이상으로 상승하면  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상이 모두 재결정이 완료됨과 동시에 결정립이 성장하였다.

Fig. 4.28은 L9 합금을 80% 냉간압연한 후 200~350 °C 온도에서 30분간 어닐링한 시편들의 미세조직을 나타낸다. 80% 냉간압연한 L9의  $\beta$ 상은 200°C×30min 이하에서 재결정이 종료되고 250°C×30min에서는 결정립 성장이 일어났다.  $\alpha$ 상은 200 °C에서 재결정이 시작하였고 어닐링 온도가 250 °C가 되면서 초정  $\alpha$ 상 및 냉간압연에 의해 석출된 미세  $\alpha$ 상은  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 경계 및  $\beta$ 와  $\beta$ 상의 경계에 나타나기 시작하였다.

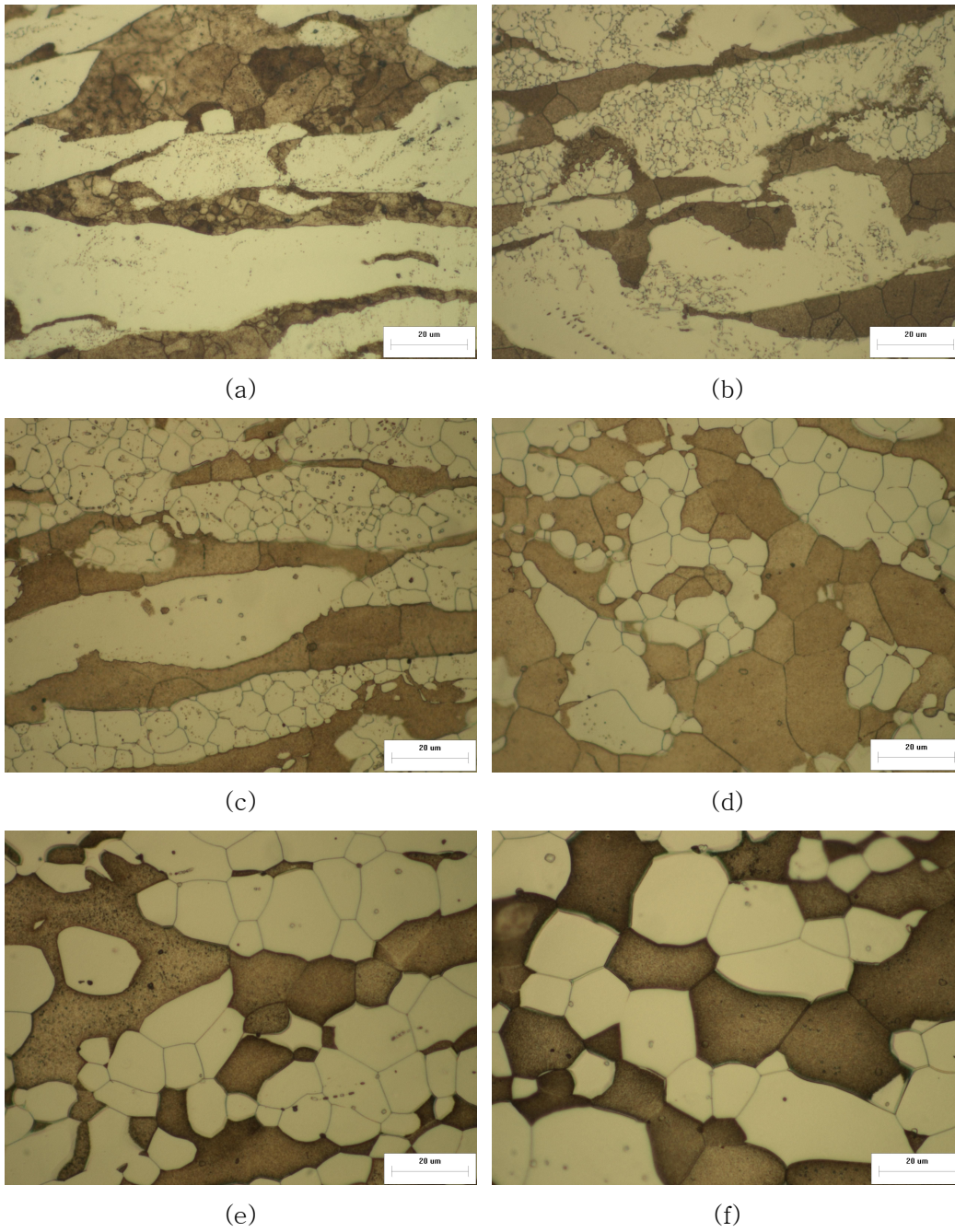
한편 LZ91 합금은 Fig. 4.29와 같이 200 °C에서  $\beta$ 상의 재결정이 완료되었고 250°C에서는  $\beta$ 상의 결정립성장과 함께  $\alpha$ 상이 재결정이 일어났으며 LZ71 및 L9 합금과 같이 결정립경계에  $\alpha$ 상이 나타났다. 어닐링 온도가 300 °C 이상이 되면  $\beta$ 상 기지내에 미세한 침상형태의  $\alpha$ 상 석출물이 생성되었다.

$\beta$ 상 단상인 LZ111 합금의 냉간압연에 따른 재결정 거동을 확인하기 위하여 dark

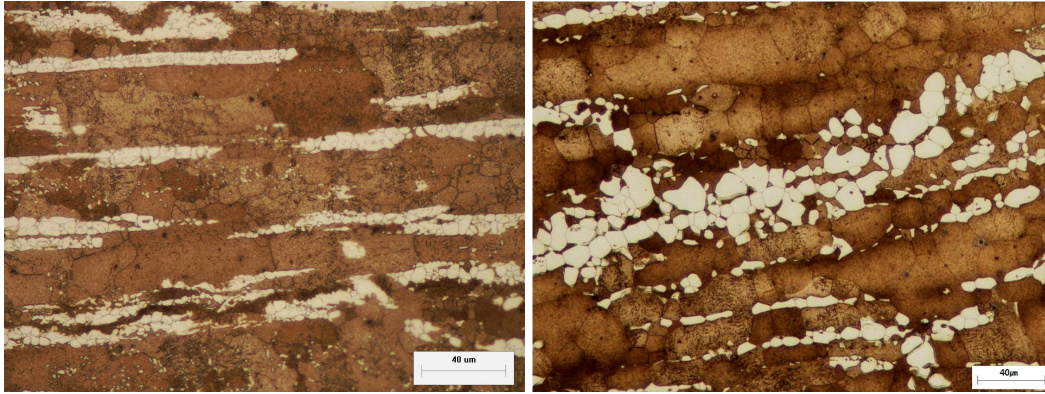
field image를 이용하였다. 어닐링 온도가 100 °C에서 재결정이 일어났으며 국부적으로 결정립 조대화가 나타났다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 결정립은 계속 성장하였으며 국부적으로 조대화된 결정립 또한 더욱 커졌다.

어닐링처리에 따른 경도변화를 측정한 결과, 냉간압연에 의하여 증가된 경도값은 200 °C 어닐링에 의하여 급격하게 감소하게 되었다. 어닐링 온도가 200°C 일 때는 경도값이  $\alpha$ 상의 체적분률에 비례하였으나, 어닐링 온도가 250 °C 이상이 되면서 LZ111 합금이 L9 합금보다 높은 경도값을 나타냈다. 이것으로 보아 냉간가공에 의한 가공경화에 따른 경도상승은  $\alpha$ 상의 체적분률과 비례하지만 어닐링에 의해 응력이 제거된 상태에서는  $\alpha$ 상의 체적분률보다 Zn이 경도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.34는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 가열에 따른 열분석 곡선을 구하였다. 시편은 25 mg의 무게를 갖도록 준비하여 0 °C ~ 400 °C의 온도구간에서 2 °C/min의 속도로 시편을 가열하여 열분석곡선을 얻었다.

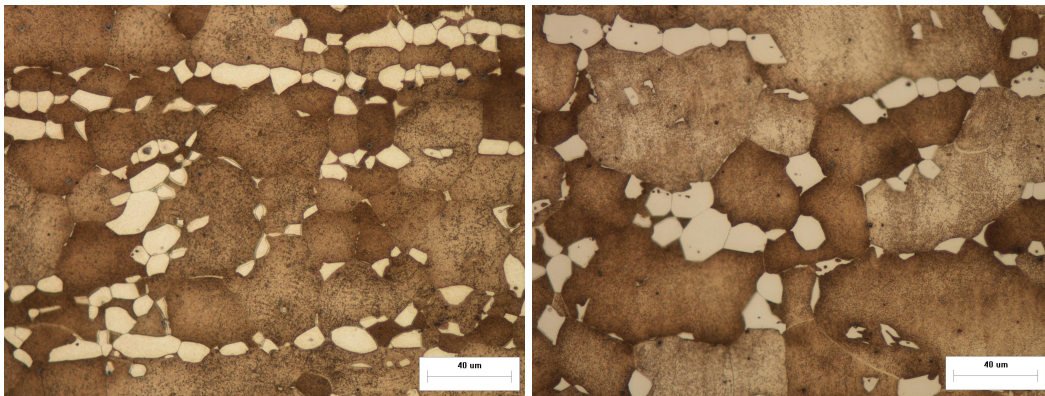


**Fig. 4. 27.** Microstructure of cold-rolled LZ71 alloy with annealing temperature; (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C and (f) 350°C.



(a)

(b)

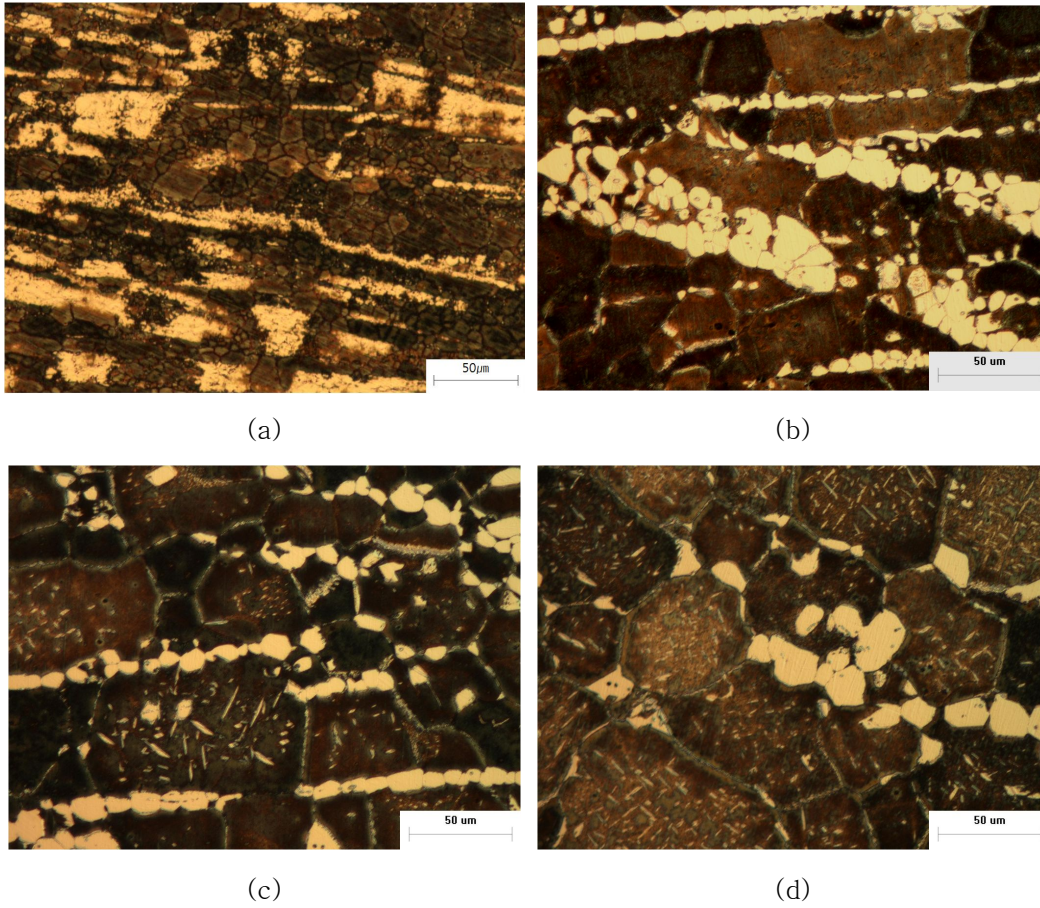


(c)

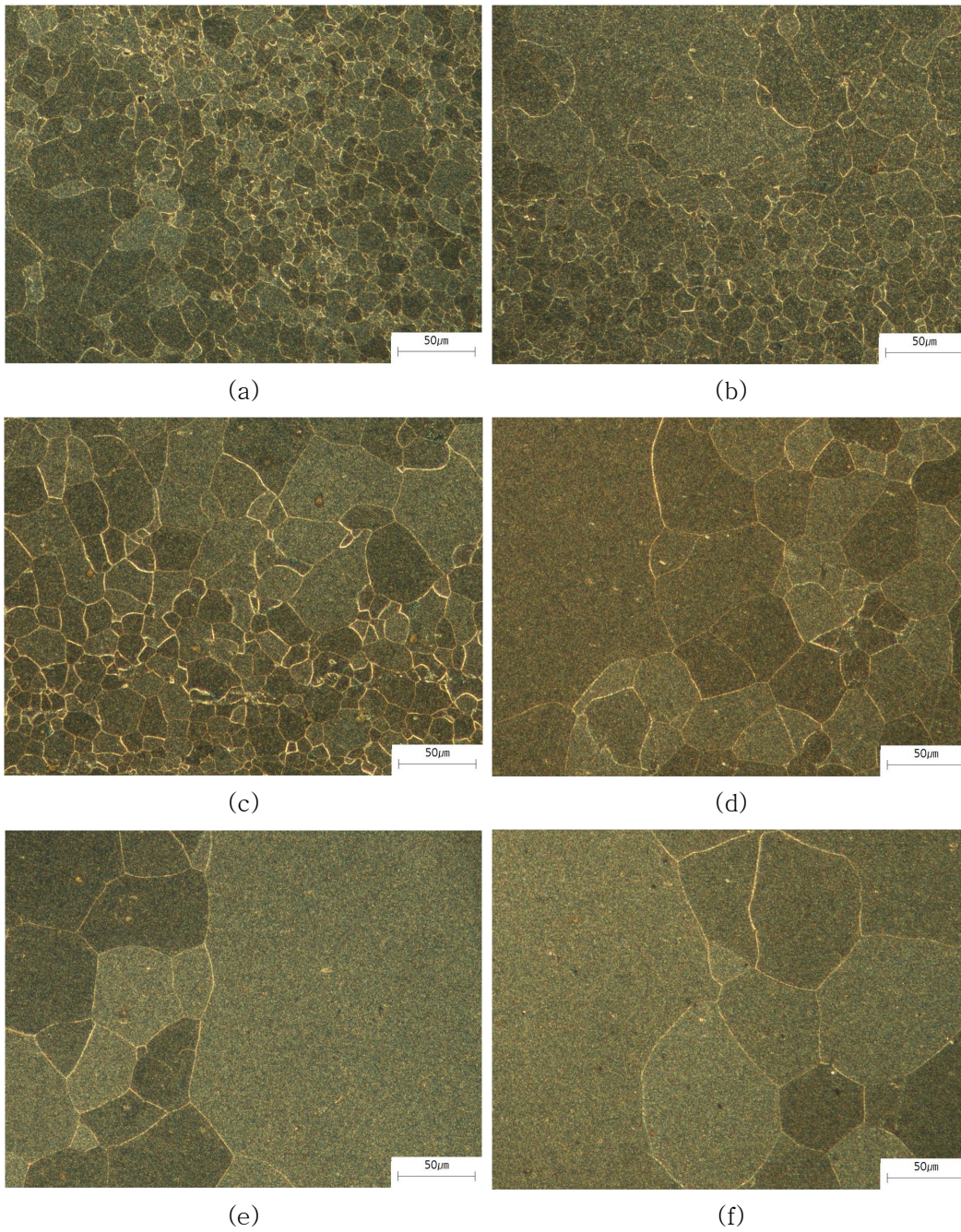
(d)

**Fig. 4. 28.** Microstructure of cold-rolled L9 alloy with annealing temperature; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C and (d) 350°C.





**Fig. 4. 29.** Microstructure of cold-rolled LZ91 alloy with annealing temperature; (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C and (d) 350°C.



**Fig. 4. 30.** Microstructure(Dark field image) of cold-rolled LZ71 alloy with annealing temperature; (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C and (f) 350°C.

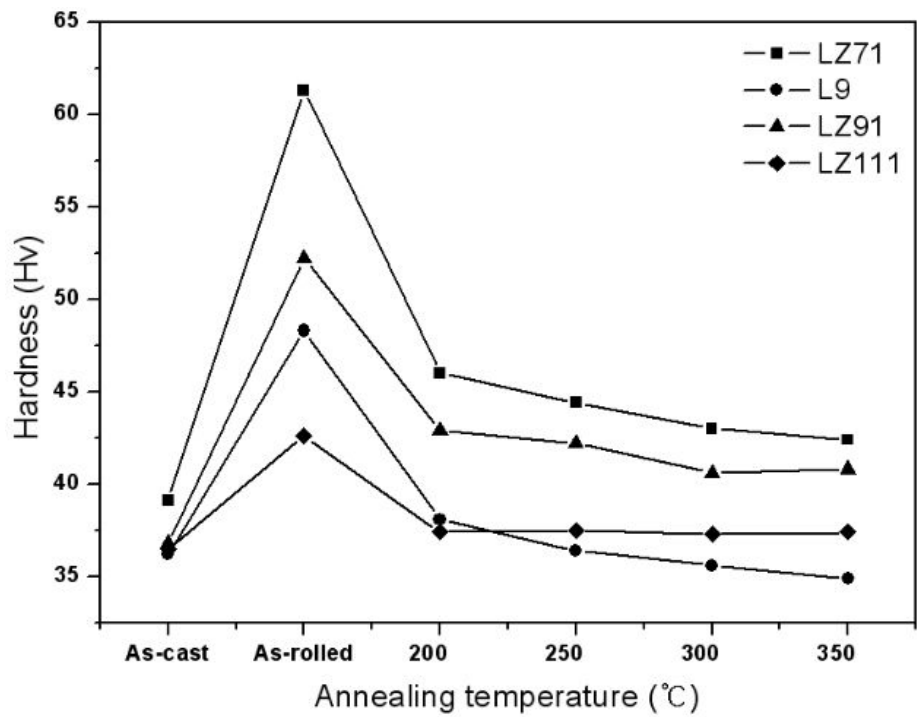


Fig. 4. 31. Change in Vickers hardness of Mg-X%Li based alloy with annealing temperature.

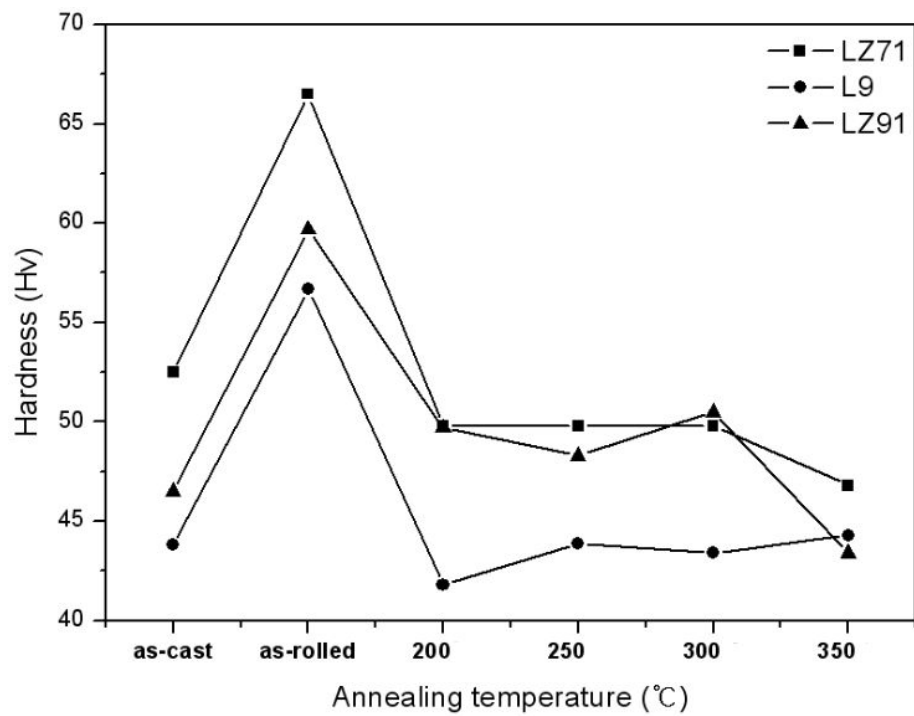
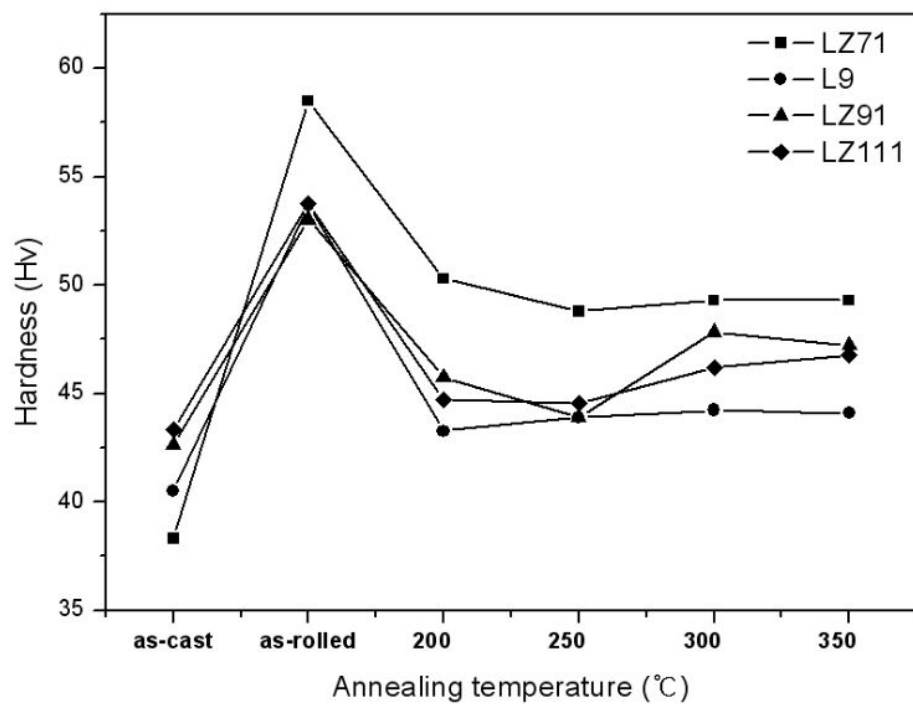


Fig. 4. 32. Change in Vickers hardness of  $\alpha$  phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloy with annealing temperature.



**Fig. 4. 33.** Change in Vickers hardness of  $\beta$  phase in cold-rolled Mg-X%Li based alloy with annealing temperature.

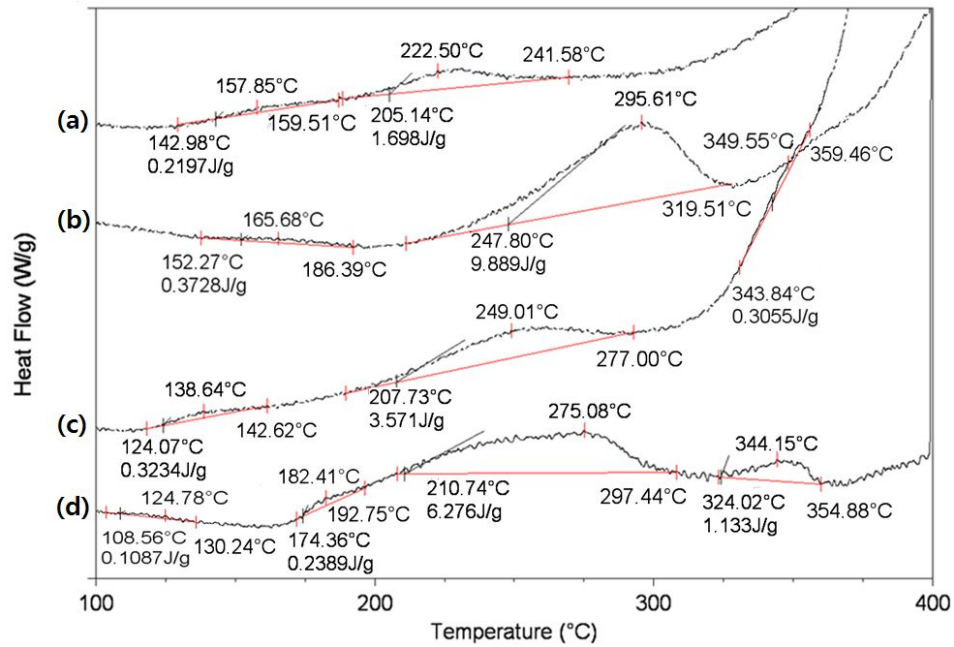


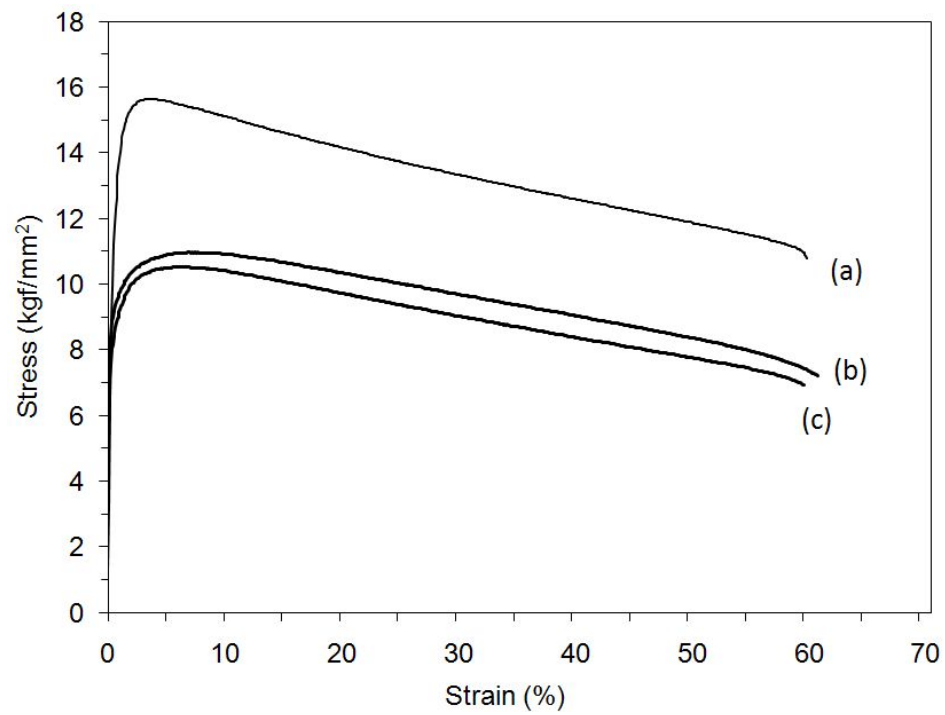
Fig. 4. 34. DSC thermograms of cold-rolled Mg-X%Li alloy; (a) LZ71, (b) L9, (c) LZ9 and (d) LZ111.

### 제 3 절 Mg-9%Li(-1%Zn) 합금의 가공열처리에 따른 인장성질 변화

Mg-Li계 합금의 Zn 첨가에 따른 인장성질의 변화를 관찰하기 위하여 L9 및 LZ91 합금을 80% 냉간압연하였다. ASTM sub-size의 인장시편을 제작하였고, 각각 250 °C 및 350 °C에서 어닐링처리 하였으며, 인장속도 1mm/min에서 인장시험 하였다.

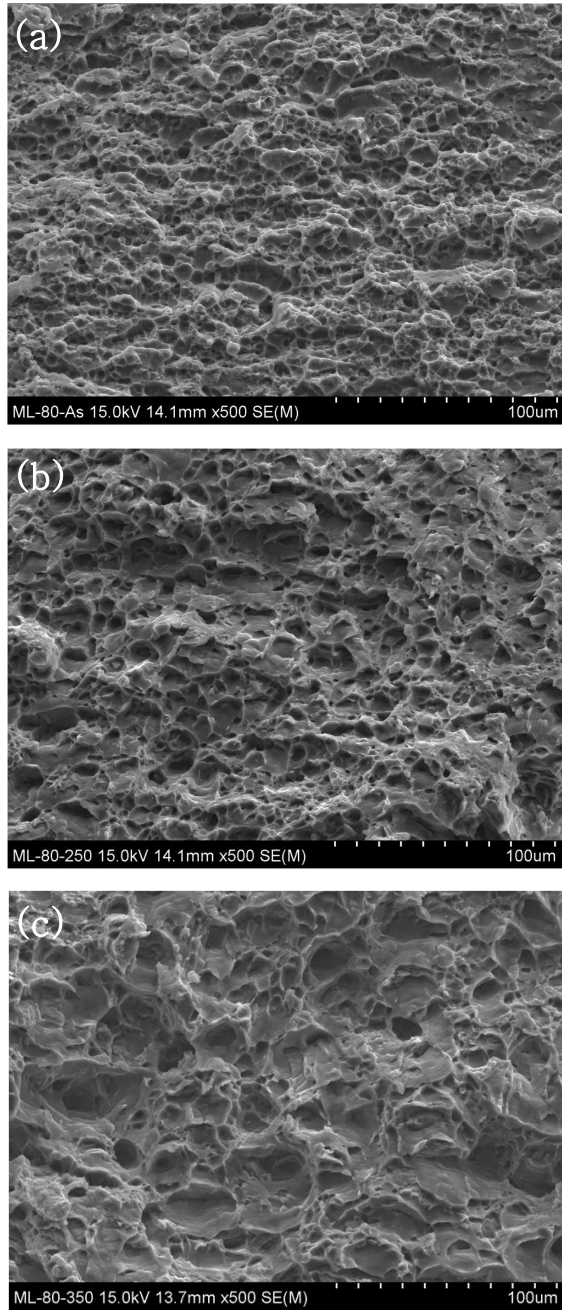
Fig. 4.35 및 4.37는 80% 냉간압연 된 L9 및 LZ91의 어닐링 온도에 따른 인장시험한 결과를 나타낸다. 전체적으로 어닐링 온도가 상승함에 따라 항복강도가 감소하였지만 연신율은 큰 차이를 보이지 않았다. As-rolled 상태에서 항복응력 및 연신율은 L9의 경우 15.64 kgf/mm<sup>2</sup> 및 57 % 이었으나 Zn을 첨가한 LZ91 경우 17.15 Kgf/mm<sup>2</sup> 및 65.6 % 이었다. 250°C×30min 어닐링 처리한 경우 항복응력과 연신율은 LZ91은 13.64 kgf/mm<sup>2</sup> 및 69.6%이고 L9은 10.96kgf/mm<sup>2</sup> 및 60.8%로 나타났다. 또한 350°C×30min 어닐링 한 경우 LZ91은 11.51 kgf/mm<sup>2</sup> 및 65.5%, L9은 10.53 kgf/mm<sup>2</sup> 및 59.6%의 항복응력과 연신율을 나타냈다. 이와 같이 Zn이 첨가됨에 따라 항복강도 및 연신율이 증가함을 보였고, 이는 Zn에 의해 생성된 Mg, Li 및 Zn 화합물 및 고용강화에 기인한 것으로 판단된다.

한편 Fig. 4.36 및 4.38은 L9 및 LZ91 합금의 인장 파단면을 FESEM으로 관찰한 결과를 각각 나타낸다. 동일 시편에서 냉간압연된 상태는 미세한 dimple을 관찰할 수 있었으나 어닐링 온도가 상승하면 재결정 및 결정립 성장에 의해 dimple의 크기는 커졌다. Fig. 4.36 및 4.38을 비교하면 Zn첨가에 의해 Mg, Li 및 Zn 화합물이 석출한 LZ91 합금의 경우에는 dimple의 크기는 감소하였다.

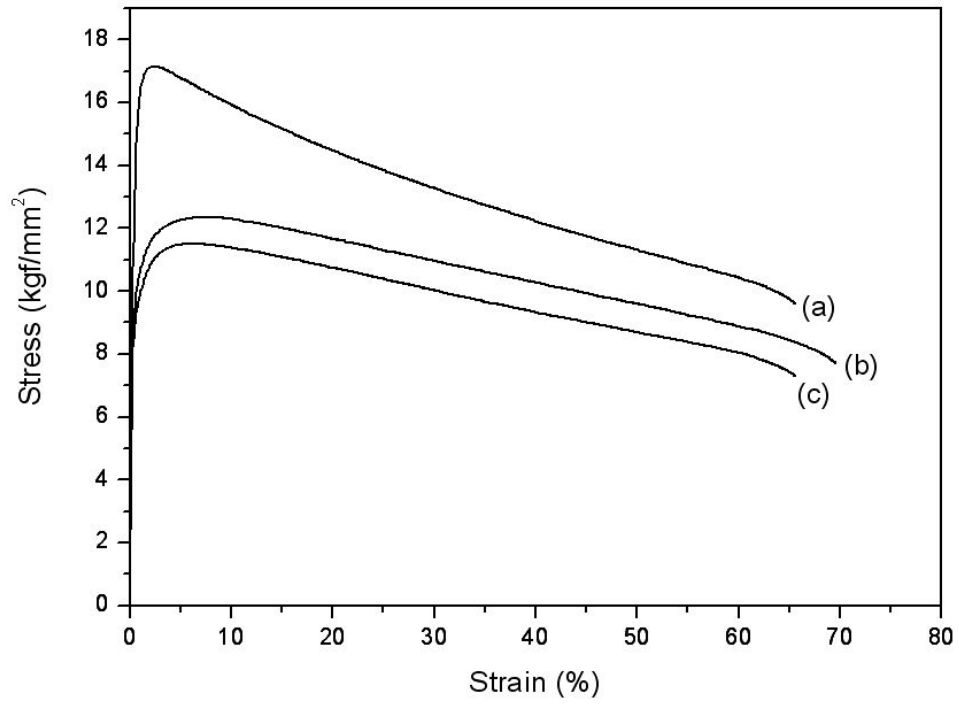


**Fig. 4. 35.** Stress-strain curves of as-rolled L9 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C and (c) 350°C.

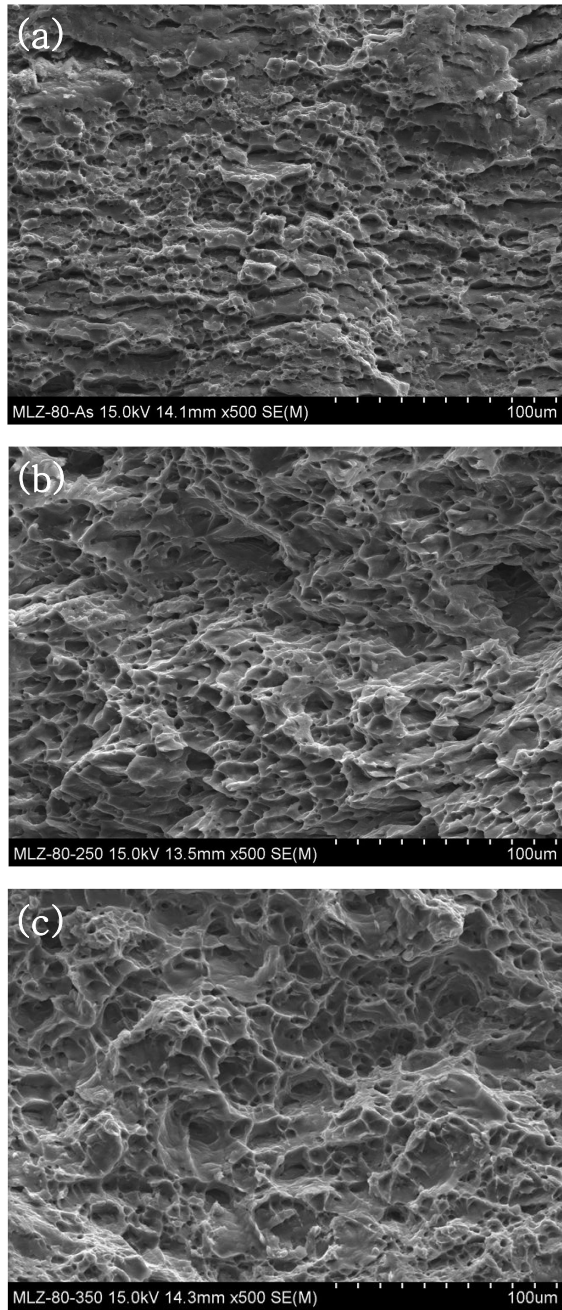




**Fig. 4. 36.** FE-SEM fractographs of L9 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C, (c) 350°C.



**Fig. 4. 37.** Stress-strain curves of as-rolled LZ91 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C and (c) 350°C.



**Fig. 4. 38.** FE-SEM fractographs of LZ91 sheet with annealing temperature; (a) as-rolled, (b) 250°C, (c) 350°C.

## 제 5 장 결 론

냉간가공용 Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-1%Zn 합금을 제조하여 냉간압연에 따른 집합조직 및 어닐링 온도에 따른 재결정거동에 대하여 조사하였고 Zn의 첨가에 따른 인장성질 변화에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-1%Zn 합금들은 각각 Li 함량에 따라  $\alpha$ (HCP) +  $\beta$ (BCC)의 혼합상 및  $\beta$ (BCC) 단상으로 나타났다. 이들 합금의 냉간압연은 압연판재에 균열이 생길 때까지 실시한 결과, Mg-7%Li-1%Zn 합금은 75%, Mg-9%Li 및 Mg-9%Li-1%Zn 합금은 80%, Mg-11%Li-1%Zn 합금은 90%의 냉간가공성을 보였다.

(2)  $\alpha$ 상의 집합조직은 Mg-7%Li-1%Zn 합금에서 TD 방향으로  $(0001)\pm 25^\circ$  저면 집합조직이 발달하였으며, Mg-9%Li 및 Mg-9%Li-1%Zn 합금에서는 RD 방향으로  $(0001)\pm 50\sim 65^\circ$  저면 집합조직이 발달하였다.

(3)  $\beta$ 상의 집합조직은 Mg-7%Li-1%Zn, Mg-9%Li-1%Zn 및 Mg-11%Li-1%Zn 합금에서  $(100)[0\bar{1}0]$  표준투상에서 RD 방향으로  $\pm 5^\circ$  정도 벗어난 집합조직을 나타냈으나 Zn이 첨가되지 않은 L9 합금은  $(11\bar{1})[0\bar{1}\bar{1}]$ 의 집합조직을 나타냈다.

(4) 냉간압연후 가공경화에 따른 각 합금의 경도변화는  $\alpha$ 상의 체적분률에 비례하였으나, 어닐링에 의해 응력에 완화된후  $\alpha$ 상의 체적분률보다 Zn이 경도에 미치는 영향이 컸다.

(5) 어닐링온도에 따른 인장성질을 측정한 결과, 어닐링 온도가 상승함에 따라 항복강도가 감소하였지만 연신율은 큰 차이를 보이지 않았다. Zn이 첨가됨에 따라 항복강도 및 연신율이 증가함을 보였고, 이는 Zn에 의해 생성된 Mg, Li 및 Zn 화합물 및 고용강화에 기인한 것으로 판단된다.

(6) Mg-X%Li계 합금에서 기계적 성질에 영향을 미치는 요인은  $\alpha$ 상 및 Zn과 같은 합금원소의 첨가이다. 상온성형이 가능하게 하기 위해서는  $\alpha$ 상이 적을수록 유리하므로 합금원소에 의한 강화가 필요하다.

## 참 고 문 헌

1. 최현규, 자동차용 금속재료, 산업기술정보원, 서울 (1991) 3.
2. B.L. Mordike, T. Ebert, Mater. Sci. & Eng., 302 (2001) 37.
3. Mg-Li 합금개발에 관한 연구, 한국기계연구소 (1991)
4. Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer and J. Robson, Acta Metall. Sin., 313 (2008) 21.
5. I.J. Polmear, Mater. Sci. Technol. 10 (1994) 1.
6. R.W. Cahn, C.X. Shi and J. Ke, Structure and Properties of Nonferrous Alloys(Beijing, Science Press, Beijing, 1999).
7. E. Aghion and B. Bronfin, Mater. Sci. Forum 350 (2000) 19.
8. H. Yoshinaga, Metal Physics, 10, (1977) 91.
9. Gulayev B.B. Sintiez splavov (Osnovnyje principy. Vybor komponentov). "Mietallurgiya", Moskva, 1984
10. A. Bialobrzdeski, K. Saja and K. Hubner, Archives of Foundry Engineering, 7 (2007)
11. R.Z. Wu, Z.K. Qu and M.L. Zhang, Rev. Adv. Sci., 24 (2010) 35-43
12. ASM Binary Alloy Phase Diagrams 1996 ASM International.
13. E. Abe, Y. Kawamura, K. Hayashi and A. Inoue, Acta Mater. 20 (2002) 38.
14. 임창동, 유봉선, 한국주조공학회지 28(3) (2008)
15. Thaddeus B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, (1986) 169.
16. Atsushi Yamamoto, Tetsuya Ashida, Yoshio Kouta, Kwang Bae Kim, Shinji Fukumoto and Harushige Tsubakino, Mater. Trans. 44(4) (2003) 619-624.
17. A. F. Weinberg, D. W. Levinson and W. Rostoker, Trans. ASM 48 (1956) 855-871.
18. R. Ninomiya and K. Miyake, J. Jpn. Inst. Light Metals 51 (2001) 509.
19. J. Grobner, R. S. Fetzer and A. Pisch, Thermo. Acta 389 (2002) 85.
20. A. Matsuda, C. C. Wan and J. M. Yang, Metall. Mater. Trans.A, 27A (1996) 1363.

21. A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer and D. H. StJohn, *J. Light Met.*, 1 (2001) 61.
22. J. C. McDonald, *J. Inst. Met.*, 99 (1971) 42.
23. S.S. Park, Y.S. Park and N.J. Kim, *Met. Mater Int.*, 8 (2002) 551.
24. C.W. Su, L. Lu and M.O. Lai, *Philosophical Magazine*, 88 (2008) 181.
25. S. M. Fatemi-Varzaneh, A. Zarei-Hanzaki and H. Beladi, *Mater. Sci. Eng.*, A465 (2007) 52.
26. Y. C. Lee, A. K. Dahle and D. H. StJohn, *Metall. Mater. Trans. A.*, 31 (2000) 2895.
27. 김민정, 홍익대학교 신소재공학과, 강소성 이속 압연으로 제조한 ZK60, LZ91 alloy 의 저온 초소성에 대한 연구 (2008)
28. Y. N. Wang and J. C. Huang, *Acta Mater.*, 55 (2007) 897.
29. L. Jiang, J. J. Jonas, A. A. Luo, A. K. Sachdev and S. Godet, *Mater. Sic. Eng.*, 445-446 (2007) 14.
30. H.J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworth, London (1982) 3.
31. I. Baker, *Intermetallics* 8 (2000) 1183.
32. R. D. Doherty, D.A. Huges and F. J. Humphreys, *Mater. Sci. Eng.*, A 238 (1997) 238.
33. R.W.K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals*, Edward Arnold, London (1984) 114.
34. A. Lohmuller, M. Scharrer, R. Jennings, M. Hilbinger, M. Hartmann and Robert F. Singer, *Proc. of the 6th Int'l Conf.*, Wolfsburg, 18-20. November 2003, 738.
35. R.D. Doherty, D.A. Hughes and F.J. Humphreys, *Mater. Sci. Eng.*, A 238 (1997) 219.
36. F.J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, Oxford (1995) 314.
37. Jian-Yih Wang, *J. alloys compd*, 485 (2009) 241-244.
38. H. J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworth, London (1982) 3.

## 저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공	학 번	20097303	과 정	석 사
성 명	한글 : 박윤재    한문 : 朴潤在    영문 : Park Youn-Jae				
주 소	전남 순천시 용당동 현대A 109-601				
연락처	E-MAIL : frmy@naver.com				
논문제목	한글: Mg-X%Li계 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 가공 열처리의 영향				
	영문: Effect of Thermomechanical Treatment on Microstructure and Mechanical Property in Mg-X%Li Based Alloys				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다            음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함(다만, 저작물의 내용변경은 금지함)</li> <li>3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함</li> <li>6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음</li> <li>7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함</li> </ol> <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의( ○ )    반대(     )</p> <p style="text-align: center;">2010 년    12 월</p> <p style="text-align: right;">저작자 : 박 윤 재    (인)</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;"><b>조선대학교 총장 귀하</b></p>					