

|||||||
 論 文
 |||||

CaCN₂ 첨가에 의한 AM60 마그네슘 합금의 결정립 미세화 및 기계적 성질

엄정필 · 정승규* · 임수근 · 신희택** · 정득수***

Grain Refinement and Mechanical Properties of AM60 Mg Alloy by CaCN₂ Addition

Jeong-Pil Eom, Seong-Kyu Jeong*, Su-Geun Lim,
 Hee-Taek Shin** and Deuk-Soo Jeong***

Abstract

Effects of CaCN₂ addition on the grain refinement in the AM60 magnesium ingots were investigated. The effects of the CaCN₂ are estimated with different inoculation temperatures, inoculation contents, and holding time to find out the optimum condition. AM60 alloy was melted in the low carbon steel crucible by cylindrical electric furnace under an argon atmosphere. The melting and casting apparatus is specially designed for magnesium alloys. The grain size of AM60 magnesium alloy decreased significantly with an increase in CaCN₂ content and, at 0.8 wt% CaCN₂ or more, grain size becomes constant at about 85 μm. The optimum condition was obtained in the 0.8 wt% CaCN₂ for holding molten metal of 30 min. at the temperature of 710°C. The tensile properties of AM60 magnesium alloys were improved due to grain refinement by addition of CaCN₂. In the optimum condition, the yield strength, tensile strength and elongation were $\sigma_{0.2}$ =107 MPa, σ_{TS} =234 MPa and e =14.2%. The variation of stress with strain obeyed the relationship of the $\sigma = K\epsilon^n$. The strain-hardening exponent, n and strength coefficient, K obtained in the 0.8 wt% CaCN₂ added AM 60 magnesium alloy were $n=0.21$ and $K=390$ MPa.

(Received May 28, 1998)

1. 서 론

Mg합금 주물의 결정립 미세화는 주물의 기계적 성질의 향상, 열간 균열의 방지, 절삭 가공시 표면의 요철 감소 등에 큰 영향을 미친다. 특히, 주물의 경우에는 열처리로 결정립을 미세하게 하는 것은 불가능하기 때문에 응고시에 결정립 미세화를 실시하여 재료의 기계적 성질을 개선할 필요가 있다[1]. R. S. Busk는 결정립 미세화에 대한 입장강도는 직선적인 관계이며, 결정립이 미세할수록 기계적 성질은 현저하게 개선된다고 보고하였다[2]. 따라서, 결정립 미세화는 주물 주조에 있어서 주조 방안, 열처리 등과 함께 중

요한 역할을 하는 것으로서, 여러 가지의 결정립 미세화 방법이 고안되었으며, 그 원인 등도 규명되어 왔다. 현재까지 알려진 Mg 합금의 결정립 미세화법으로는 Mg-Zn계에서는 Zr 첨가[3-6] 그리고, 저자들이 이미 보고한 Ca첨가[7]등의 합금원소 첨가법이 있으며, Mg-Al계에서는 과열처리법[8,9], 탄소접종법[10] 그리고 Si첨가에 의한 결정립 미세화[11] 등이 있다. 이들 미세화법은 어느 것이나 용탕내부에서 핵생성이 일어나, 결정립을 미세화 한다는 것이나, 일차된 견해는 언지 못하고 있는 실정이다.

Mg-Al계 합금의 결정립미세화법은, 일반적으로 과열법이 이용되고 있는데, 이 방법은 900°C까지 가열

경상대학교 재료공학부, 항공기부품기술연구센터(Research Center for Aircraft Parts Technology, Division of Materials Engineering, Gyeongsang National Univ.)

*현, 두레에어메탈(주) (Dooray Air Metal Co., Ltd.)

**기아자동차(주) (Kia Moter Ltd.)

***대동기어(주) (Daedong Gear Ltd.)

한 후 주입온도까지 급냉이 필요하므로 작업상 곤란한 점이 많다. 또한, 품질면에서는 Fe함량이 크게 증가하므로 내식성이 저하한다는 단점이 있고, 그외 경제성, 대형 주물 및 연속주조 등에 적용이 어렵다는 문제점이 있다[1].

그러므로, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 간단하고, 고품질을 유지할 수 있는 방법으로서 탄소점종제인 CaCN₂을 Mg-Al계인 AM60 합금에 적용하여 CaCN₂가 결정립미세화 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금 주괴는 Mg합금 용해를 위하여 자체설계 제작한 저항식 전기로[12]를 이용하여 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

연강 도가니 및 연강 주형 내부에 BN을 도포 하였으며, Mg 주괴 표면에는 미세 균열이 존재하여 수분이 부착되어 용융시 수소가스와 폭발적으로 연소할 위험이 있으므로 AM60 Mg 합금 시편 150 g을 200°C로 예비가열한 후 도가니에 장입하였으며, 용해 후 용융금속을 일정한 위치와 높이에서 금형에 주입하기 위하여 용해·주조장치의 stopper를 사용하여 주물을 낙하시켜 금형에 주입하여 30×30×90 mm 크기의 합금 주괴를 제작하였다. Mg 합금의 용해중에 일어나는 산화·연소를 방지하기 위하여 Ar 가스 분위기를 유지하였다. 사용한 AM60 Mg 합금의 조성은 Table 1에 나타낸다.

점종제로서는 CaCN₂를 사용하였고, 점종방법으로는 CaCN₂ 분말을 알루미늄박에 싸서, 일정시간 유지한 용탕에 투입하였다. 결정립미세화에는 점종 온도, 점종량, 용탕유지시간이 점종 직후의 초기미세화 효과를 결정하는 요인이라고 생각되어, 각각의 영향을 조사하였으며, 실험 조건을 요약하여 Table 2에 나타

Table 1. Chemical compositions of AM60 Mg alloy (wt%)

Al	Mn	Zn	Si	Fe	Ca	C	S	Mg
6.62	0.33	0.025	0.029	0.02	0.05	0.013	0.0003	bal.

Table 2. Experimental conditions for grain refinement

Inoculation amount (wt%)	Inoculation temperature (°C)	Holding time (min.)
0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0	660, 680, 710, 740	10, 20, 30, 40, 50, 60

타내었다.

미세조직은 시편을 정밀연마한 다음, 5% 구연산(citric acid)으로 수초간 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였고, 결정립 크기 측정은 선분석법으로 하였다. 인장 시험은 시험하중 1ton, 변형률 속도는 $7.6 \times 10^{-4}/s$ 로 상온에서 행하였다. 시험편은 KS B 0801 7호 시험편으로 하였으며, 단면적 30 mm² (10 w×3 tmm²), 표점거리는 22 mm의 판상형 시편을 사용하였다. 또한, 표면부의 균일성을 유지하기 위하여 시험편 가공시 생성된 불규칙 부분을 연마하여, 평행부 두께 오차를 1/100로 하였다. 인장시험 후 파단면은 SEM으로 관찰하였다.

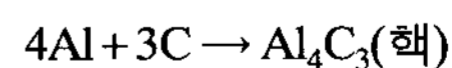
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 결정립미세화 효과

3.1.1 점종온도의 영향

적절한 용탕온도를 결정하기 위하여 마그네슘합금 용탕에 1.0wt%의 CaCN₂를 용탕온도 660°C, 680°C, 710°C, 740°C에서 점종하고, 각 온도에서 30분간 유지하여 합금 주괴를 제조하였다. Fig. 1에 각 온도에서 1.0 wt% CaCN₂를 첨가한 다음 제조한 합금주괴의 광학현미경 사진을 나타낸다. 입내 및 입계에 나타나는 검은색의 화합물들은 X-선 회절시험 결과 Mg₁₇Al₁₂과 소량의 Al₆Mn 화합물임을 확인하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타낸다.

Fig. 3에는 Fig. 1의 광학현미경 사진을 선분석법으로 결정립크기를 측정된 결과를 나타낸다. 680°C 이하의 점종에 있어서는 충분한 점종이 얻어질 수 없으며, 710°C 이상에서 충분한 효과가 있음을 확인할 수 있으며, 이때의 결정립 크기는 96 μm였다. 따라서 본 실험에서 적절한 점종온도는 710°C가 적당한 온도라고 판단되며, 이후 점종온도는 710°C로 고정하였다. 이러한 결과는 점종제로서 CaCN₂를 첨가하면 다음의 반응식[1]



에 의해 생성된 Al₄C₃가 고온으로 갈수록 반응속도가

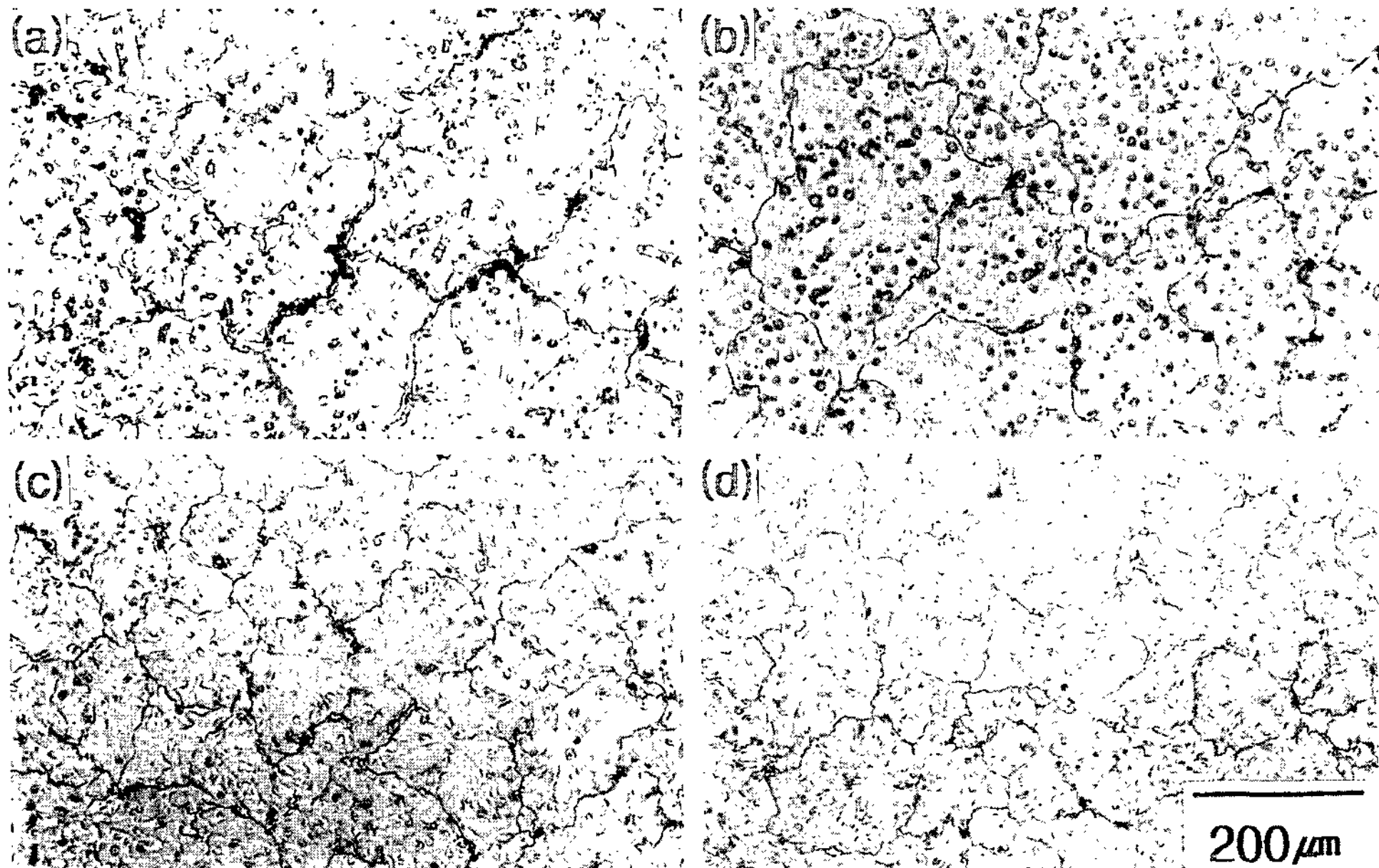


Fig. 1. Microstructures of AM60-1.0wt.%CaCN₂ casting alloy held for 30 minutes at various temperatures (a) 660, (b) 680, (c) 710 and (d) 740°C.

빨라 핵생성 장소로 작용하는 화합물(Al₄C₃)을 더 많이 만든 것으로 생각된다. Ca에 대한 정확한 영향은 앞으로 연구가 필요하다고 생각되지만 牧野등[10]은 0.8wt% 이하의 CaCN₂에 의해서는 영향이 거의 없다고 보고하고 있다.

3. 1. 2 접종량의 영향

필요접종량을 구하기 위하여 접종온도 710°C에서 CaCN₂를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%를 접종하여, 접종량과 결정립 미세화 효과를 조사하였으며, 용탕유지 시간은 30분으로 일정하게 하였다. Fig. 4에 접종량과 평균결정립 크기의 관계를 나타내었다. 평균 결정립 크기는 접종량이 증가함에 따라 약 180 µm → 164 µm → 104 µm → 91 µm → 90 µm로 변화하였으며, 최적의 미세화 효과를 얻기 위해서는 0.8wt% 이상의 접

종이 필요함을 알 수 있다. 이는 접종제가 AM60 Mg 합금과 반응하여 핵 site로 작용하는 안정한 화합물(Al₄C₃)을 만들 수 있는 포화 반응량으로 생각된다.

3. 1. 3 용탕유지 시간의 영향

접종 후 용탕유지 시간이 결정립 미세화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 접종온도를 710°C, 접종량을

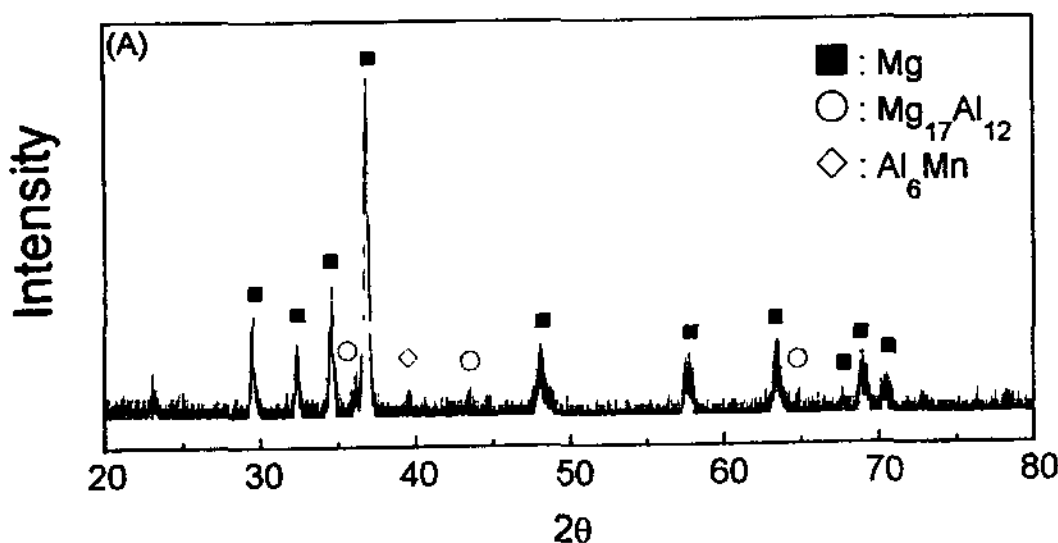


Fig. 2. X-ray diffraction profile of the AM60 Mg alloy.

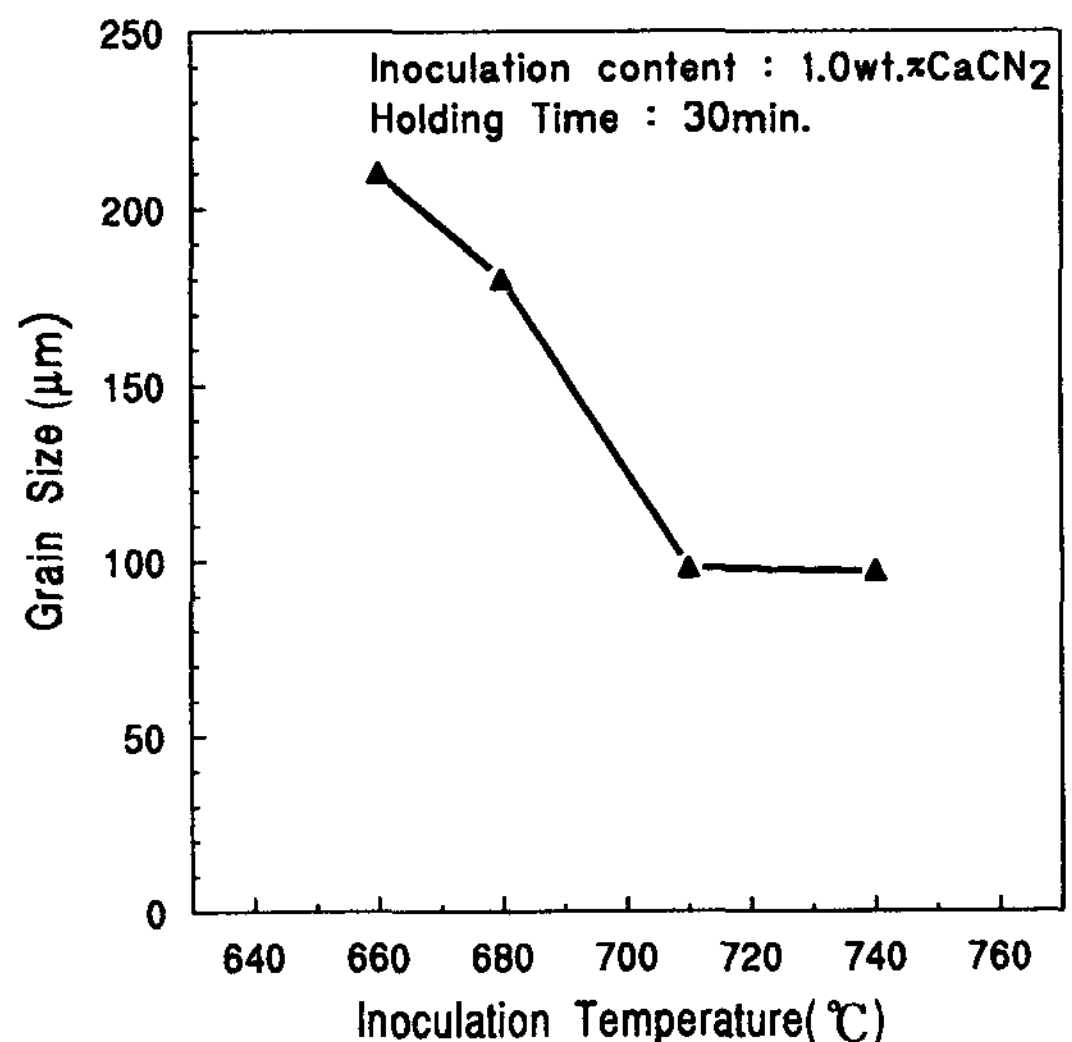


Fig. 3. Relationship between grain size and inoculation temperature in AM60-1.0wt.%CaCN₂ castings held for 30 minutes.

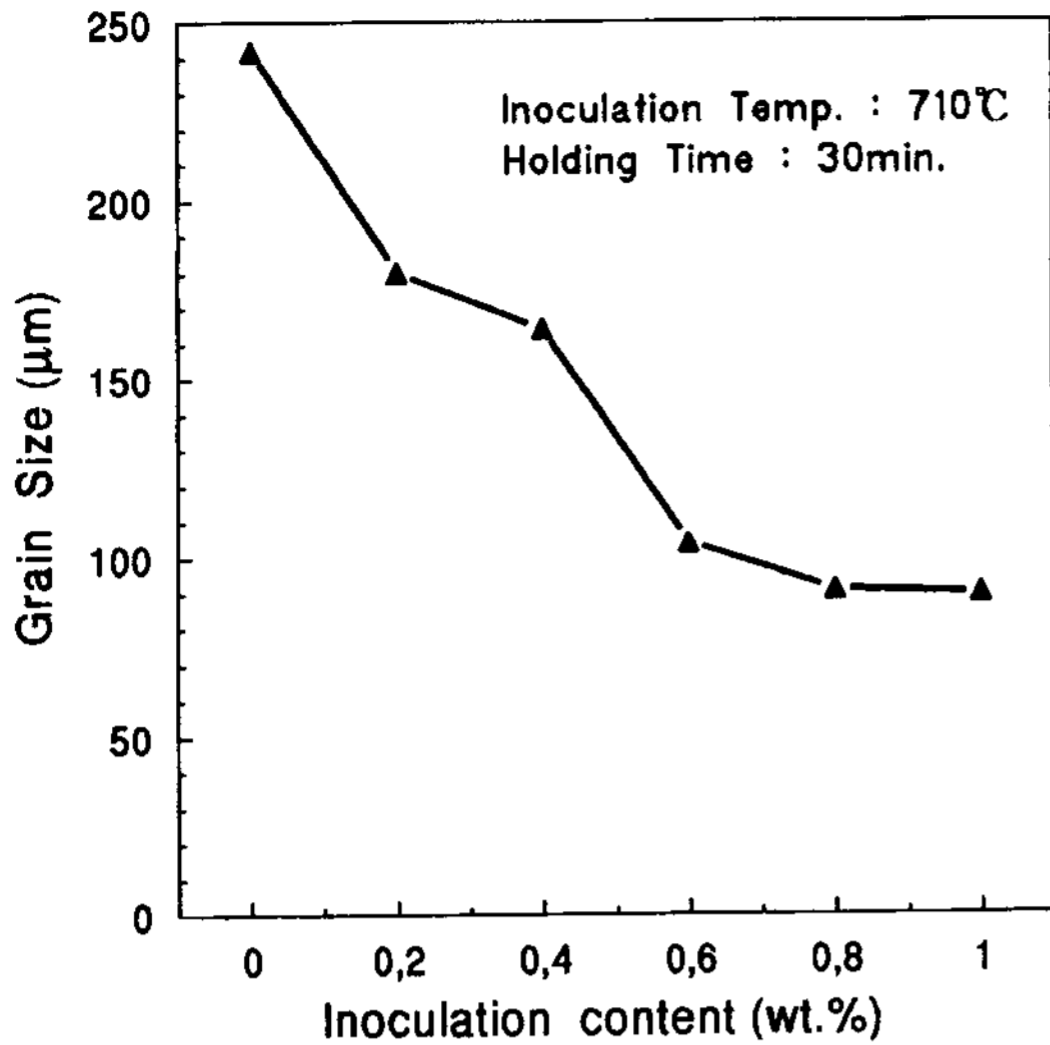


Fig. 4. Relationship between grain size and inoculation content in AM60 Mg castings held at 710°C for 30 minutes.

0.8wt%로 하고, 용탕유지 시간을 10, 20, 30, 40, 50, 60분으로 하여, 용탕유지 시간과 결정립 크기의 관계를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 용탕유지 시간은 30분까지는 결정립 크기가 급속히 감소하다가 그 이상에서는 거의 변하지 않음을 알 수 있었으며, 이때의 결정립 크기는 85 μm였다. 이 결과로부터 충분한 미세화 효과를 얻기 위해서는 용탕 유지시

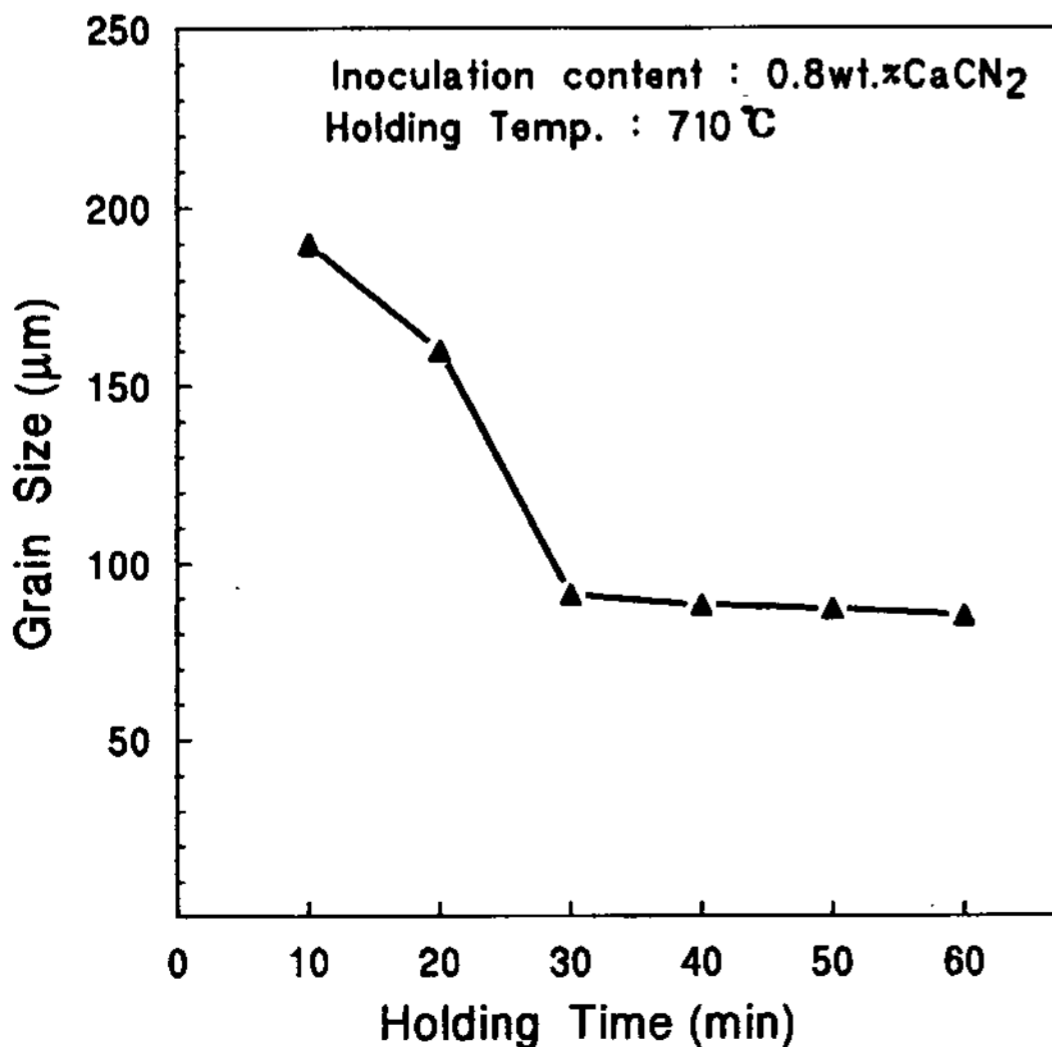


Fig. 5. Relationship between grain size and holding time in AM60-0.8wt.% CaCN₂ castings held at 710°C.

간을 30분 이상으로 하여야함을 알 수 있다.

이상의 결과에서 AM60 합금에 대한 CaCN₂의 영향은 현저함을 알 수 있으며, 또한, 접종온도, 접종량, 용탕유지 시간이 초기결정립 미세화에 많은 영향을 주고 있음을 확인할 수 있다. 본 연구에서의 최적조건은 접종온도는 710°C, 접종량은 0.8wt%, 용탕유지 시간은 30분으로 하였을 때였다.

3.2 기계적성질

Fig. 6은 AM60 Mg 합금에 CaCN₂를 710°C에서 접종량을 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0wt% 첨가한 다음 30분간 유지하여 합금을 제조한 후, 인장시험의 결과를 나타낸 것이다. 항복강도는 0.2% off-set 강도이며, 연신율은 파괴까지의 파단연신율을 나타내었다. 모든 인장 특성은 CaCN₂ 첨가량이 증가할수록 높게 나타남을 알 수 있는데, 이것은 접종제 첨가에 의한 결정립 미세화의 영향 때문이다. CaCN₂ 접종량이 0.8wt.% 일 때 최대인장강도는 234 MPa, 항복강도는 104M이었고 파단연신율은 14.2%의 값을 나타내었다.

이것은 결정입계가 전위이동에 대한 장애물로 작용하여 결정립내를 이동해온 전위는 입계에서 운동이 저지되고, 집적되어 전위밀도가 증가하여 소성변형에 대해 결정입계가 슬립에 대한 간섭작용을 하게 된다. 미끄러짐이 계속 전파되기 위해서는 입계에 집적된 전위군의 응력집중에 의해 옆의 결정립내에 새로운 미끄러짐이 생길 필요가 있다. 이 때문에 입계는 항복

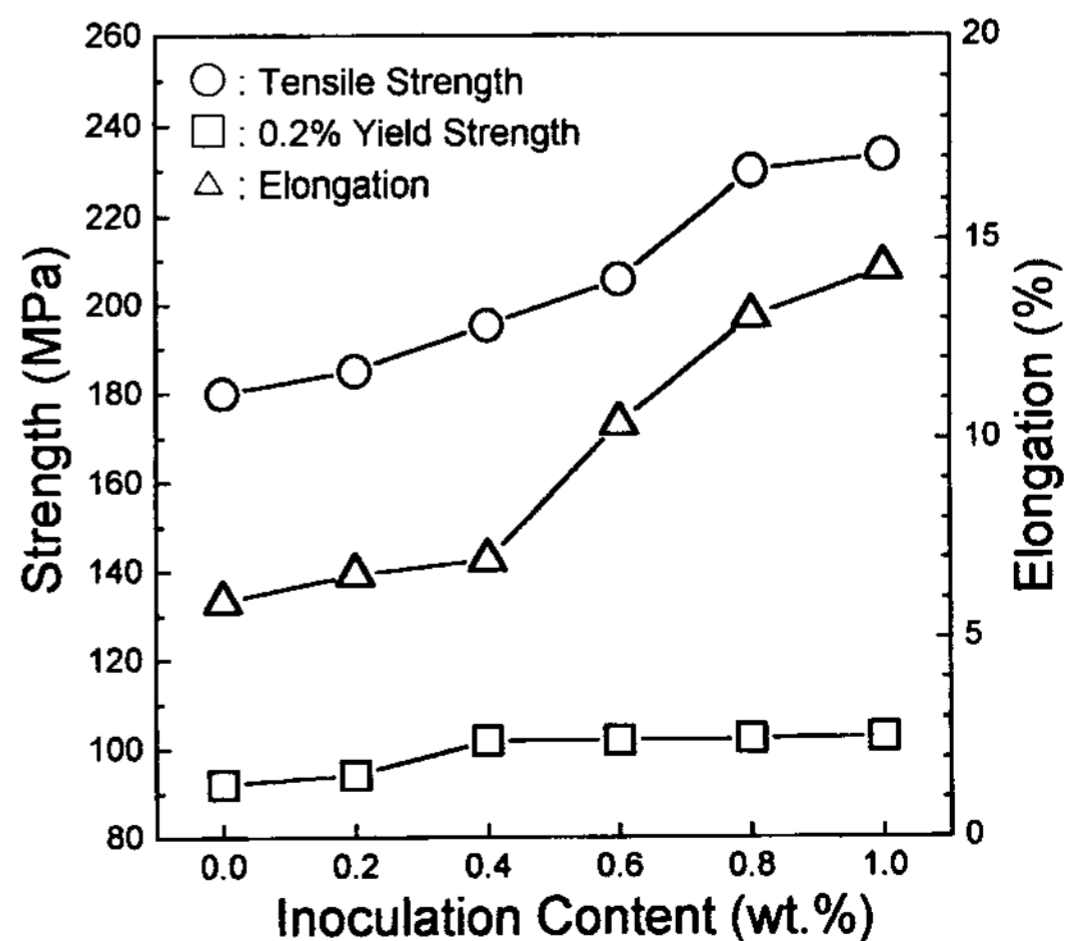


Fig. 6. The changes of mechanical properties of AM60 Mg casting alloy with inoculated CaCN₂ content at 710°C for 30 minutes.

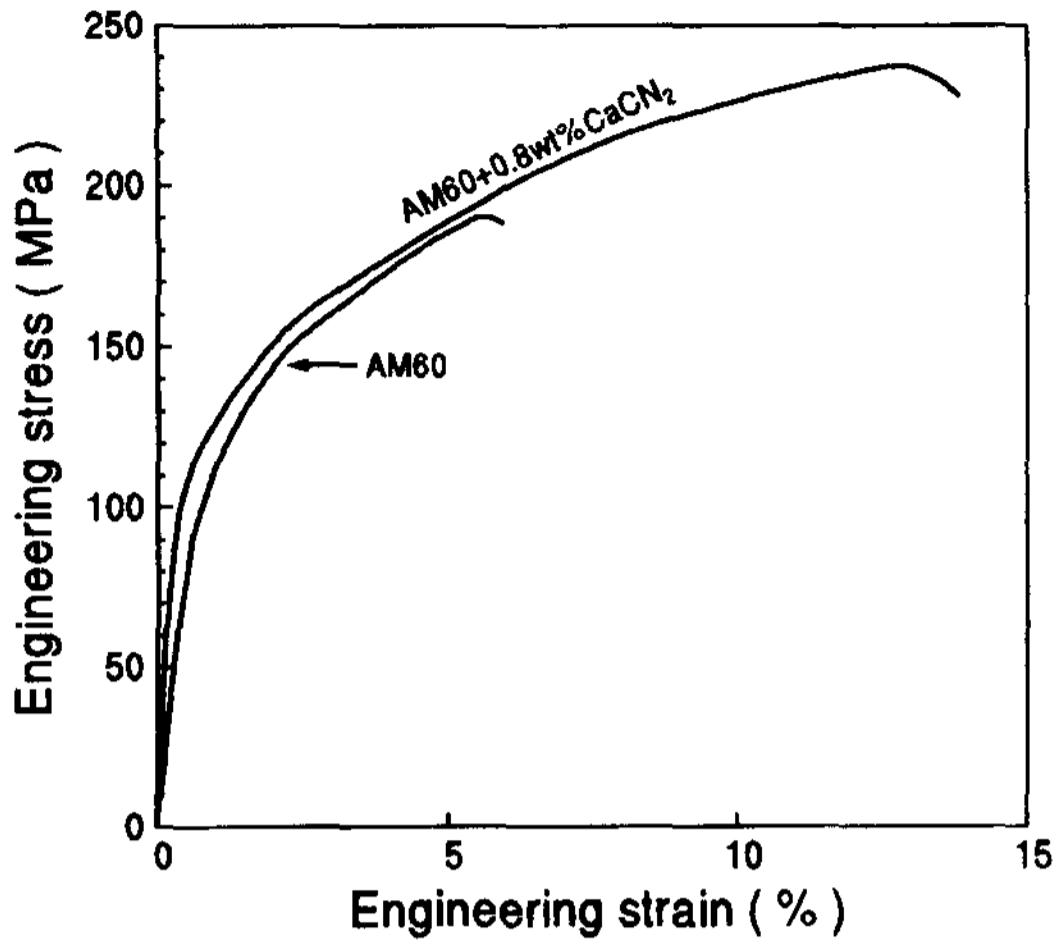


Fig. 7. A comparison of the engineering stress-strain of the AM 60 Mg alloys with 0.8 wt% CaCN₂ and without CaCN₂ addition.

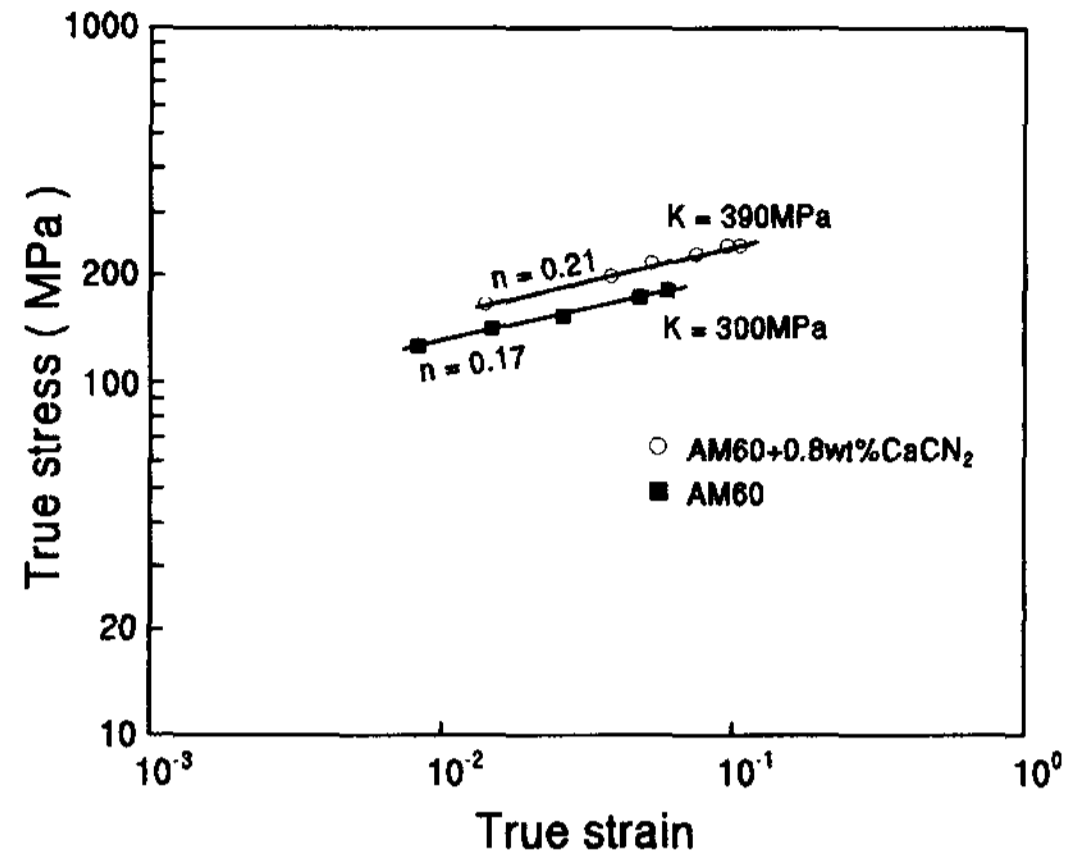


Fig. 8. Monotonic stress-strain curves for AM 60 Mg alloys with 0.8wt% CaCN₂ and without CaCN₂ addition.

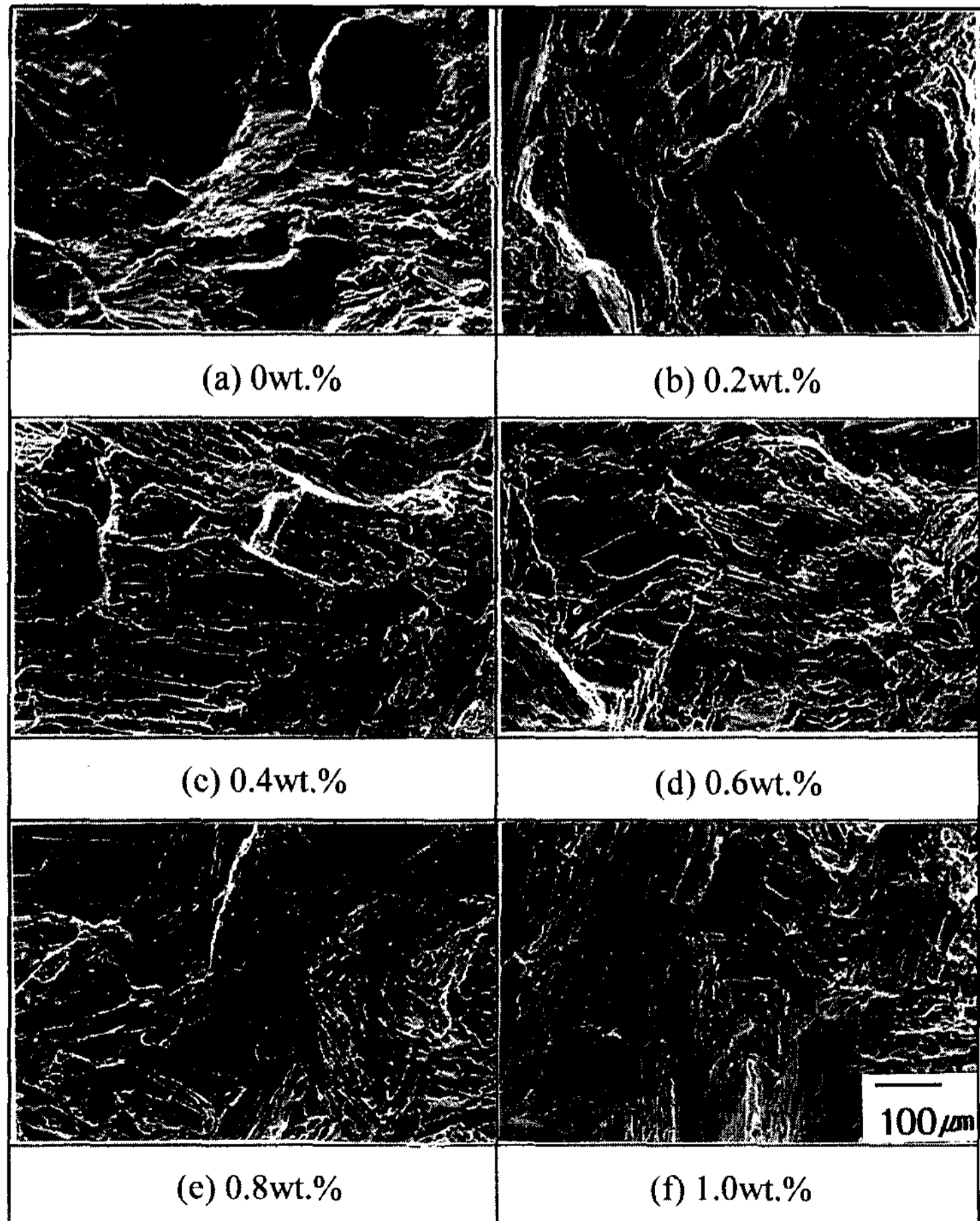


Fig. 9. The changes of tensile fracture surface morphologies (SEM) of AM60 with addition of CaCN₂ at 710°C for 30 minutes.

강도에 커다란 영향을 준다. 따라서 항복강도의 증가는 접종을 통한 결정립 미세화 효과에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 공칭응력-변형률 곡선으로서 CaCN₂을 첨가하지 않은 AM60 합금과 본 실험에서 최적조건으로 제조한 0.8 wt% 첨가한 합금을 비교하여 나타내었다. 이것으로부터 CaCN₂을 첨가한 합금은 첨가하지 않은 합금보다 가공경화를 많이 받고 있음을 알 수 있으며, 가공에 의한 강도 향상도 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

합금의 변형경화 특성은 소성변형률에 따른 응력의 변화를 Fig. 8에서와 같이 X-Y축을 로그 스케일로 하여 구하였다. 소성변형률, ε_p에 따른 응력, σ의 변화는 다음식을 따름을 확인하였다.

$$\sigma = K(\epsilon_p)^n$$

여기서 K는 강도계수이고, n은 가공경화지수이다. AM60 합금과 AM60-0.8wt%CaCN₂ 합금의 강도계수는 각각 300, 390MPa, 가공경화지수는 0.17, 0.21이었으며, 강도 증가에 K 및 n값이 증가함을 확인하였다.

Fig. 9는 AM60 Mg 합금과 CaCN₂를 710°C, 30분 유지시간에서 접종량을 변화시켜 인장시험한 후의 SEM으로 파단면을 관찰한 그림이다.

전체적인 파괴 양상은 의사벽개파괴로 보이며, 접종제와 접종량에 따른 파괴 양상의 변화는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 그러나, 접종량이 증가할수록 강무늬(river patten)에서 미세한 계단부(ledge) 형태가 혼합되어 있는 형태로 바뀔 수 있다. 이러한 강무늬의 흐름이 균열전파 방향이라고 보고되어 있으며, 벽개균열은 고각 입계를 가로질러 갔을 때 생기며, 그곳에서 균열면이 쪼개진 것은 전파하는 균열이 새로운 결정립에서 벽개면을 찾아 방향을 다시 바꿈으로써 일어나는 하나의 순응 과정이다. 또 벽개균열은 저각 비틀림 입계를 통과할 때, 그리고 벽개 계단은 벽개 균열이 나선 전위와 서로 교차할 때 형성된다고 보고되어 있다[13].

4. 결 론

Ar가스 분위기에서 제조한 AM60 합금에 미치는 CaCN₂의 영향을 조사한 결과, AM60 마그네슘의 주조상태의 미세조직은 Mg 고용체인 초정 α상, α상과 화합물 β(Mg₁₇Al₁₂)상 및 Al-rich 화합물인 Al₆Mn으로 이루어져 있음을 확인하였다. 그리고, 가장 적절한 접종 조건은 접종온도는 710°C, 접종량은 0.8wt%, 용탕 유지시간은 30분이었으며, 결정립 크기는 약 85 μm 정도, 인장강도는 234 MPa, 연신율은 14.2%이었으며, 소성 변형능이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 또한 가공경화 지수는 0.21, 강도계수는 390 MPa이었다.

이상으로부터 CaCN₂에 의한 결정립 미세화법은, 조건을 충분히 고려하면 우수한 결정립미세화가 가능하며, 또한 작업성이나 경제성의 관점에서 과열법보다 많은 잇점을 가지고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 마그네슘協會 : 마그네슘鑄物の組織制御技術に關する技術開發報告書, (1996) 203.
- [2] R. S. Busk : "Magnesium Products Design", Marcel Dekker, Inc., (1986) 13.
- [3] W. P. Saunder and F. P. Strierter : Trans. AFS, 60 (1952) 581.
- [4] M. O. Pekguleryuz : J. of Mater. Sci., 29 (1994) 5259.
- [5] I. J. Polmear : Mater. Sic. and Tech., 10 (1994) 1.
- [6] 田村 洋介, 河野 紀雄, 茂木 徹一, 佐藤英一郎 : 輕金屬, 47 (1997) 679.
- [7] 엄정필, 임수근, 허보영 : 주조, 17 (1997) 592.
- [8] 茂木 徹一, 佐藤英一郎, 小幡 和男 : 輕金屬, 44 (1994) 427.
- [9] H. Biloni and B. Charlmers : J. Aust. Inst. Metals, 8 (1963) 255.
- [10] 牧野 邦彦, 河田 俊郎, 羽根 秀男 : 輕金屬, 42 (1992) 810.
- [11] 김재우, 김도향, 임창동, 신광선 : 대한금속학회지, 35 (1997) 1446.
- [12] 엄정필, 임수근, 허보영 : 주조, 16 (1996) 344.
- [13] R. W. Hertzberg : "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials", CRC Press, London, (1992) 248.