

2. Mg합금의 제조법

2.1 Flux사용법

Fluxless처리방법이 개발되기 전에는 표 1[22]과 같은 Dow Chemical Co.의 제품을 사용하여 산화·연소를 방지하였다. Type 220과 230 플럭스는 유동성이 좋은 정련 플럭스로서 용탕을 교반하고 유지할 때 성질의 변화없이 용탕표면층을 형성한다. 이 플럭스는 다이캐스팅이나 사형주조시 다른 container에 옮길 때 많이 사용된다. 농도가 짙은 type 310은 마지막 주탕 작업때 표면의 산화를 방지하며, 이것은 type 220과 230보다 주조시 플럭스 오염의 위험성이 적으므로 도가니형의 주조작업에 적합하다. Type 250, 320 플럭스는 작업시 합금량을 증가시키거나 Mn량을 조절할 때 사용된다. 220과 234 플럭스는 cold chamber 다이캐스팅 작업에 사용되며 이것은 주로 정련 플럭스이다. 230, 310 플럭스는 Mg-Al주조합금 작업에 사용되며 회토류 금속, Th 및 새로 개발된 합금작업을 위한 플럭스는 type 311이 적당하다.

플럭스 정련 작업은 715~760°C에서 수행하며 잔류 염소가 흑연 튜브를 통하여 비산되는 것을 피하기 위하여 5~15분 정도로 짧게 처리한다. Mg 합금 용해는 가스 flame과 oil로 작업하나 전기저항로와 저주파용 해로에 의한 용해도 많이 사용한다. 용탕 용기의 벽 두께는 주기적으로 관찰하여 위험을 미리 예방해야 한다.

2.2 Fluxless 용해법

기존의 용해법은 용해, 정련시에 염화계 플럭스를 사용하므로 처리가 부적당할 경우 잔류 염소에 의해 주물의 내식성을 현저하게 저하시킨다. 이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 플럭스를 사용하지 않고

표 1. Flux 종류 및 조성(Dow Chemical Company)

Dow No.	KCl	MgCl ₂	BaCl ₂	CaCl ₂	CaF ₂	MgO	MnCl ₂
230	55	34	9		2		
310	30	50			15	15	
311	30.5	29	8.5		10.5	11.5	
220	57		12.5		2.5		
250	23		2.5	28	2.5		72
320					13	11	76
232	37.5	42	4.5		8.5	7.5	
234	25	50	20		5		

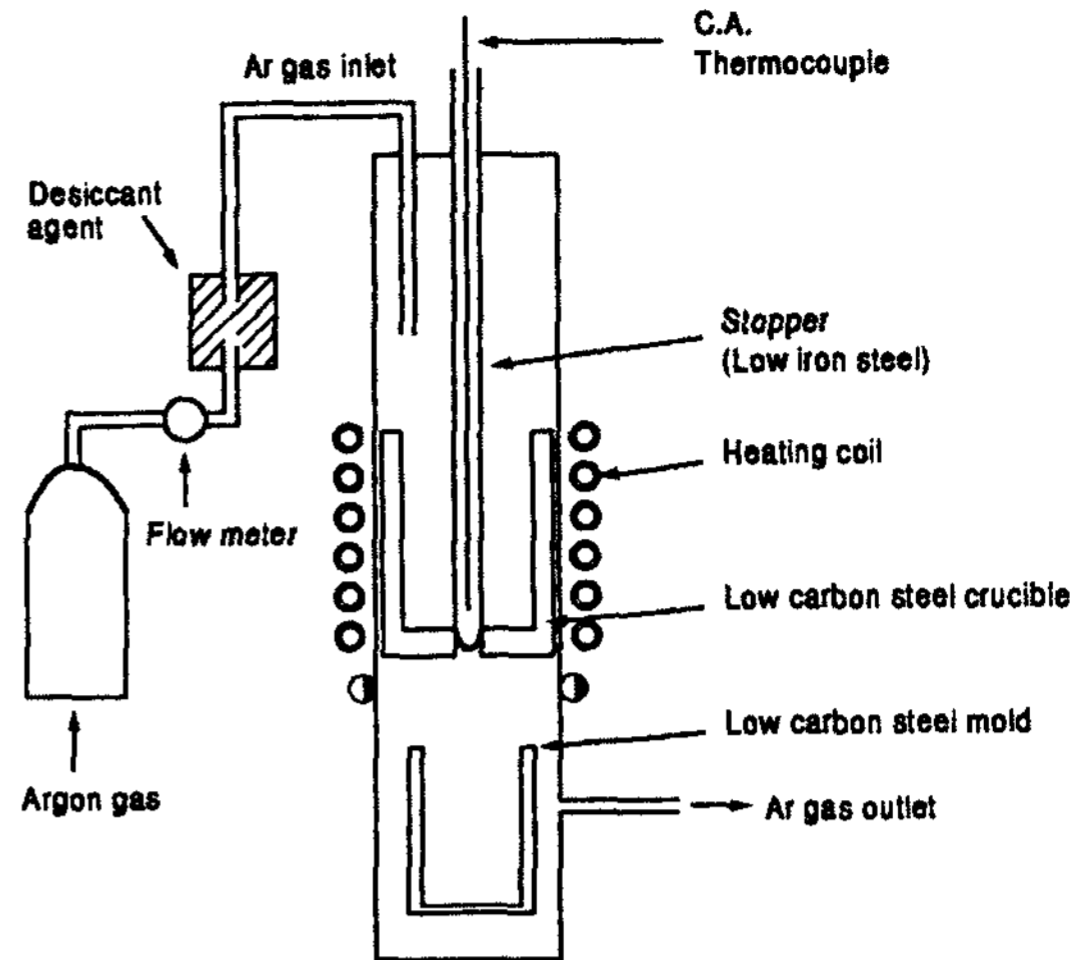


그림 1. 용해주조장치의 개략도.

SF₆, CO₂ 또는 Ar 가스분위기에서 용해·주조 하는 방법이 개발되고 있다.

가장 널리 이용되고 있는 방법은 공기 또는 CO₂ 분위기에서 SF₆ 가스를 사용하는 방법이다. SF₆ 가스 사용량은 용탕이 정지상태일 때 0.05%, 교반시는 온도에 따라 다르나 700°C에서 0.1%, 그 이상에서는 1% 정도 사용하여 산화를 방지한다. J.F. King[23] 등에 의하면 용해, 교반시는 Ar+0.5%SF₆, 출탕 및 주조시에는 CO₂+2%SF₆로 작업하는 것이 가장 이상적이라고 한다. 그러나 dross 제거법과 SF₆ 가스 사용으로 인한 비용 상승과 유독가스 배출로 인한 작업자의 건강 및 환경 오염 등의 문제점 있다.

2.3 자체 설계, 제작한 용해주조장치

그림 1에는 본연구에서 사용한 용해주조장치의 개략도를 나타낸다. 보호가스로는 Ar가스를 사용하였으며, 주물내부의 미세기공 등의 주물결함이 거의 없는 주물 제조가 가능함을 확인하였다.

3. Mg-Zn 합금[24]

Mg에 Zn을 첨가하면 합금의 고용강화, 석출경화에 의해 강도가 증가하며 내식성이 개선되어질 수 있다. Zn은 340°C에서 6.2% 고용되며, 온도가 낮아짐에 따라 감소하여 상온에서는 약 1.7%로 감소된다. 공정점 부근에서는 공정반응과 포정반응이 연속해서 일어나며, 온도 하강에 따라 고용도의 감소가 현저하며, 여러

준안정상이 존재하므로 석출현상에 의해 효과적으로 강화를 시킬 수 있다.

그림 2는 Mg-Zn 2원계 합금에서 나타나는 화합물

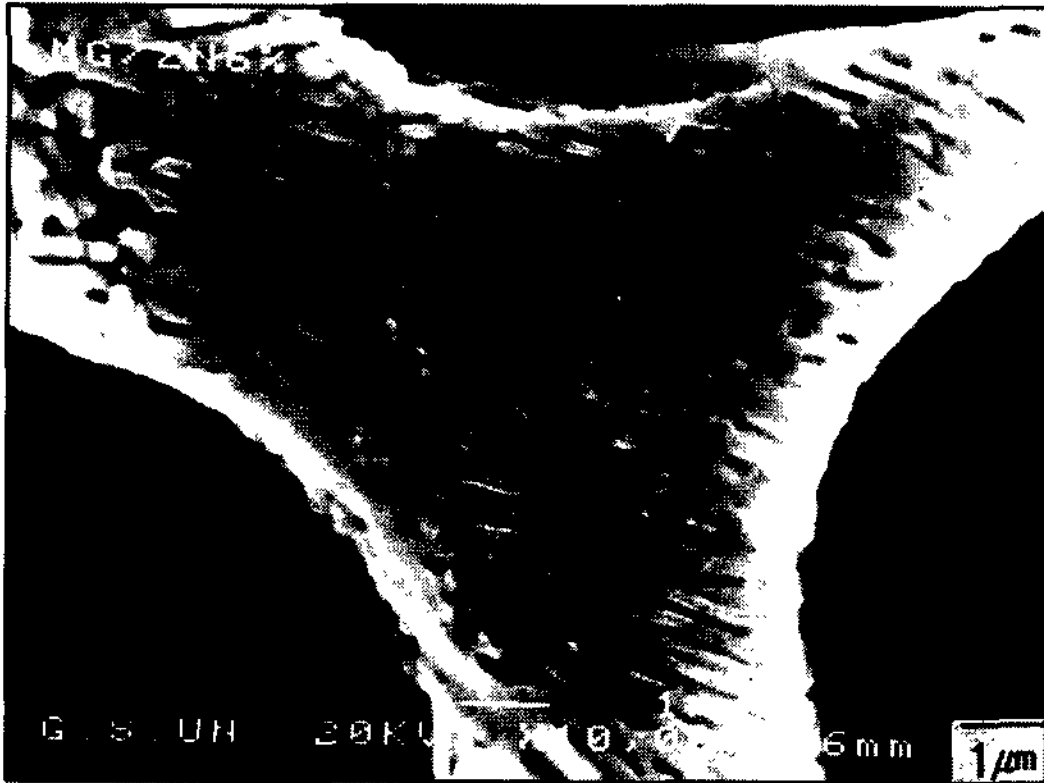


그림 2. Mg-Zn 2원계 합금에서 생성되는 화합물의 SEM상 (고배율).

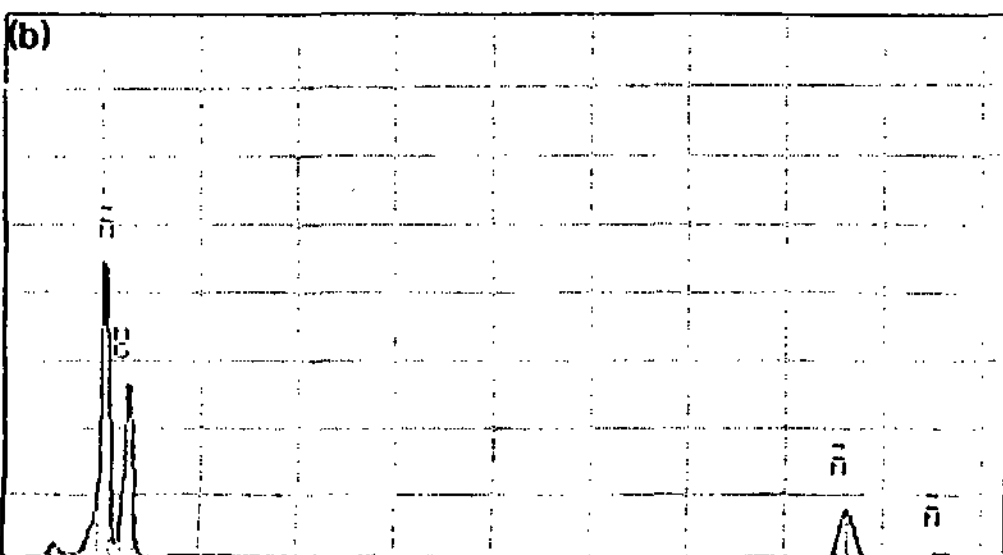
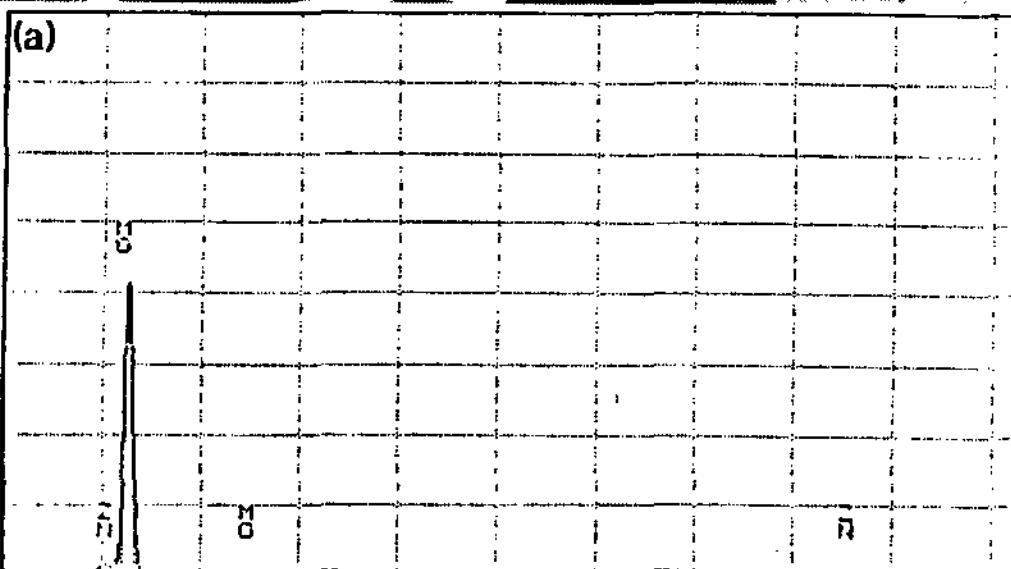
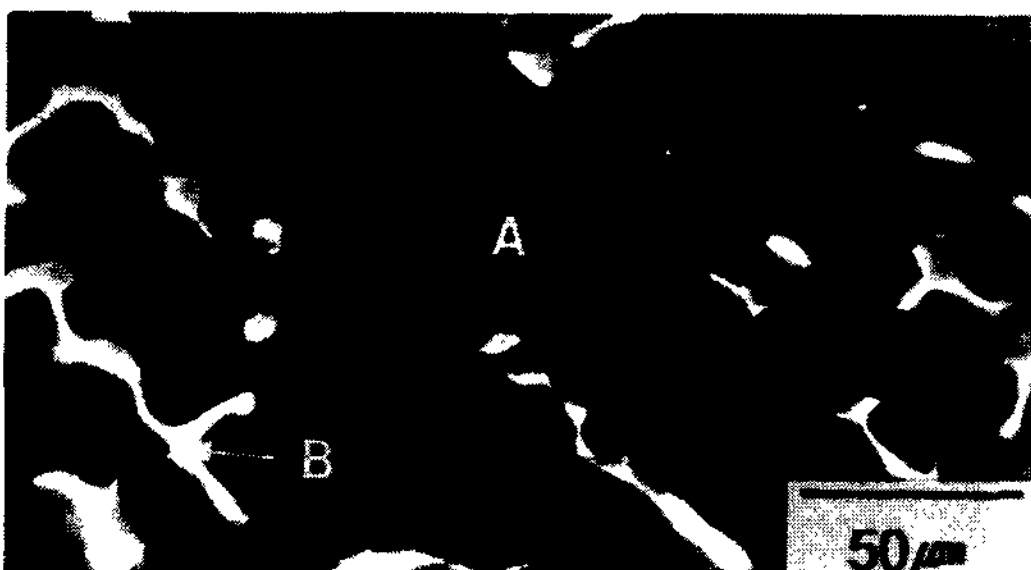


그림 3. Mg-Zn 2원계 합금에서 생성되는 화합물의 SEM상 및 EDS분석 결과.

을 고배율 관찰한 것이다. 층상구조를 하고 있는데, 이러한 층상구조는 전형적으로 공정 또는 공식정에 많이 나타나는 조직이다.

그림 3은 화합물을 EDS로 정성분석한 결과를 보여주고 있는데 (a)는 SEM상에서 기지부분인 A부분, (b)는 화합물 상인 B부분을 분석한 것이다. 기지부분인

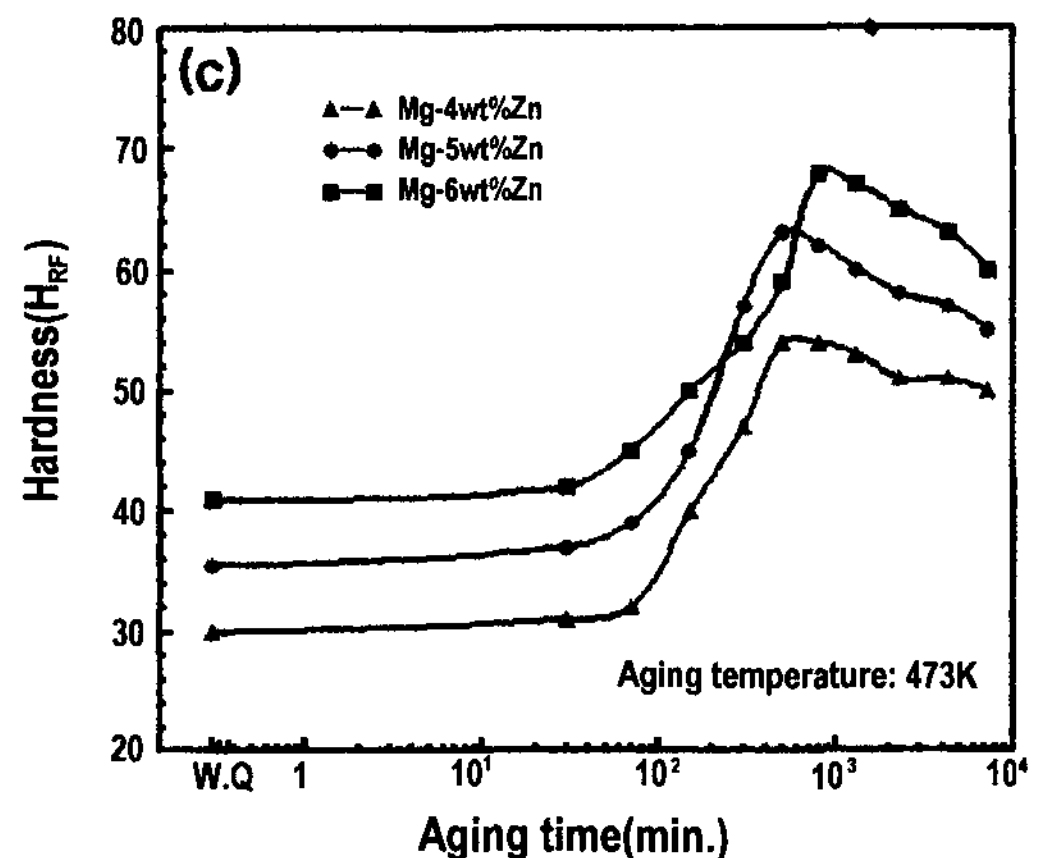
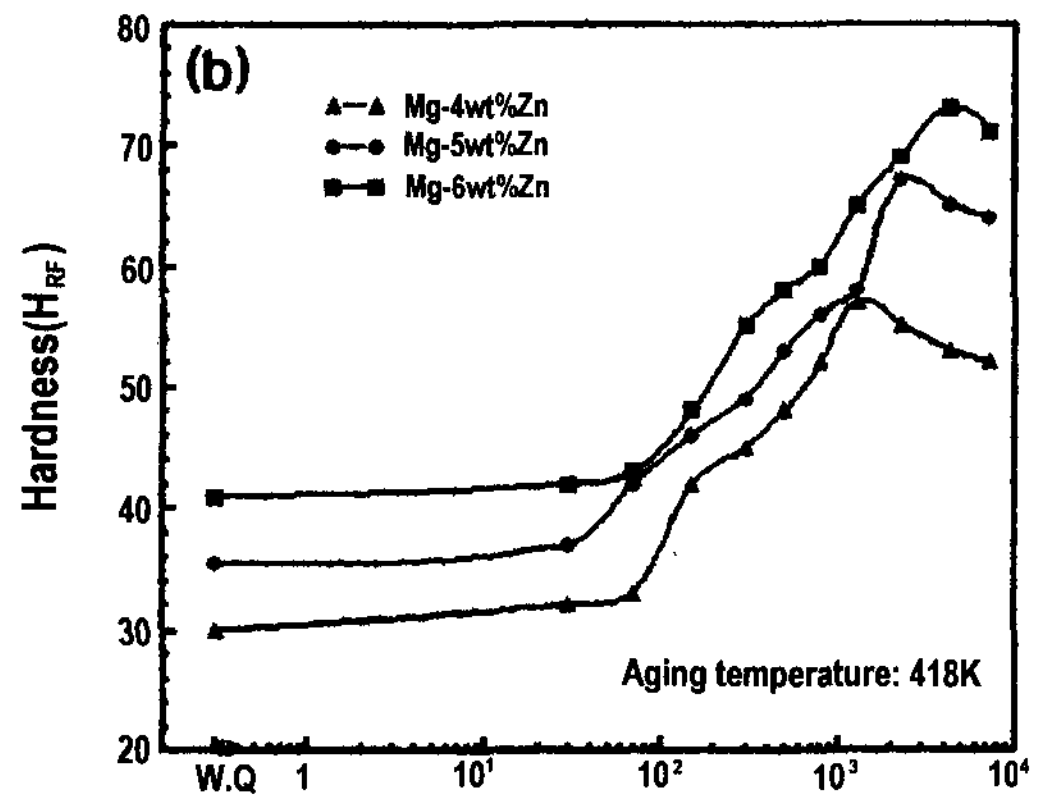
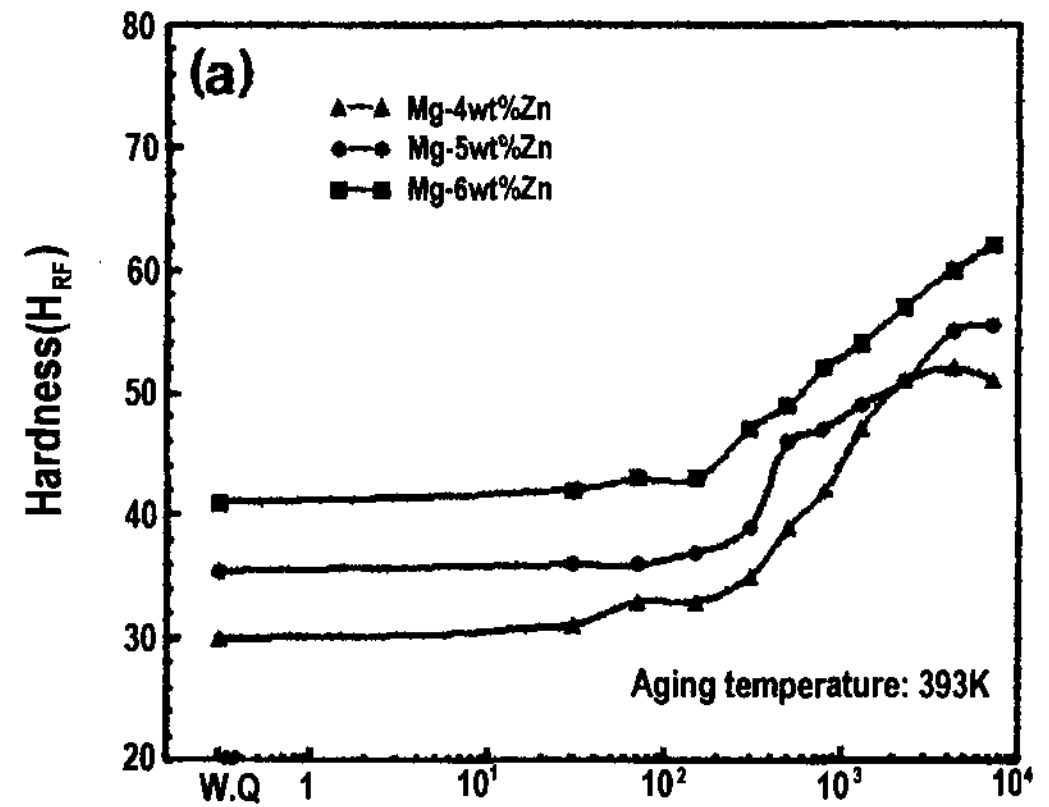
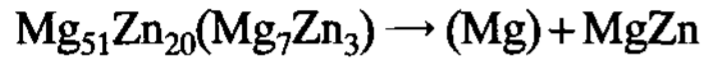


그림 4. Mg-4~6wt%Zn 합금의 시효경화 곡선.

A는 약 2wt% 미만의 Zn가 존재하는 α-Mg이다. 화합물상인 B부분은 Mg-77wt%Zn의 조성을 갖는 Zn-rich 화합물임이 확인되었다. Clack과 Rhines[25]는 이 화합물들이 Mg-74.5wt%Zn의 조성을 갖는 MgZn 불안정 공석상이며 이 석출물들은 냉각과 응고조건에 의존한다고 하였다. H. Westengen[26] 등도 응고 초기에 생성되었던 공석상들이 응고동안에 다음의 공석반응



이 일어나 생성된 Mg-74.3±1.3wt%Zn 조성의 공석상이라고 보고하였다.

그림 4는 전신재 Mg-4~6wt%Zn 합금의 시효경화 곡선을 보여준다. Zn량이 증가함에 따라 시효경화량이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Mg에 대한 Zn의 고용량 증가에 의한 강화상의 석출 증가 때문으로 생각된다. 표 2에는 Mg-Zn 2원계 합금의 인장 특성을 나타내며, 표 3에는 상온에서의 가공경화지수 및 강도계수를 나타낸다.

그러나 Mg-Zn 2원계 합금의 경우 주조시 주조조직의 결정립 조대화에 의한 열간 균열, 미세한 기공, 용접성 및 가공성 저하 등의 결점이 있다. 결정립 미세화는 주조 방안, 열처리 등과 함께 중요한 역할을 하는 것으로서, 여러 가지의 결정립 미세화 방법이 고안되었으며, 그 원인 등도 규명되어 왔다. 현재까지 알려

표 2. Mg-Zn 2원계 합금의 상온인장 특성

Specimens	UTS, σ_{TS} (MPa)	0.2% yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, e (%)	Reduction ratio, ϕ (%)
Mg-1wt%Zn-F	143	62	9.2	18.7
Mg-2wt%Zn-F	162	65	8.5	19.4
Mg-3wt%Zn-F	184	74	10.4	19.7
Mg-4wt%Zn-T6	211	91	10.5	16.7
Mg-5wt%Zn-T6	225	102	9.9	16.7

표 3. 상온에서의 Mg-Zn 2원계 합금의 가공경화지수 및 강도계수

Alloy	Strain-hardening exponent, n	Strength coefficient, K, MPa
Mg-1wt%Zn-F	0.19	215
Mg-2wt%Zn-F	0.20	250
Mg-3wt%Zn-F	0.19	322
Mg-4wt%Zn-T6	0.18	310
Mg-5wt%Zn-T6	0.18	340
Mg-6wt%Zn-T6	0.20	567

진 Mg-Zn계 합금의 결정립 미세화법으로서는 Zr 첨가법이 있는데, Zr의 매우 높은 용점으로 인하여 그 첨가 방법은 기술적으로 많은 어려움이 있으며, 외국에서의 경우, 거의 대부분이 특허화되어 사용합금으로 개발되어져 있다. 따라서 이러한 Zr을 대신할 수 있으면서 결정립 미세화효과를 기대할 수 있는 원소의 개발이 시급하다.

4. Mg-Zn-Mn 합금

Mn의 첨가는 소성변형을 저하하는 Zn-rich 화합물 생성을 억제시킴으로서 우수한 가공성을 가지게 되며, 내식성을 저하시키는 불순물 Fe등과 반응하여 슬러지로 제거함으로써 내식성 향상을 기대할 수 있으며, 기지내에 미세한 분산상을 형성시킴으로써 강도증가 및 고온에서 안정한 화합물 생성으로 인한 고온강도 증가 및 결정립 미세화 효과 등을 기대할 수 있다.

Mn 첨가에 의한 결정립 미세화 효과를 알아보기 위하여 결정립 크기를 측정된 결과, Mg-Zn 2원계 합금의 125 μm에서 80 μm 정도로 상당히 감소하는 것을 확인하였다.

표 4에는 Mg-Zn-Mn 3원계 합금의 인장특성을 나타낸다. Mg-Zn 2원계 합금보다 인장강도 및 0.2% 항복강도는 증가하였다. 특히, 항복강도의 경우는 상당히 증가하였는데 이것은 Mn 첨가로 인한 결정립 미세화 및 분산강화상의 영향으로 판단된다. 그러나, 연신율의 경우에는 다소 감소하였는데 이는 결정립계에 나타나는 Mn-rich 화합물이 취성 입계 파단을 일으켜 연신율을 감소시키는 것으로 생각되며, 2원계 합금의

표 4. Mg-Zn-Mn 합금의 상온인장 특성

Specimens	Tensile strength, σ_{TS} (MPa)	0.2% yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, e (%)
Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-F	212	107	6.7
Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-F	237	118	6.8

표 5. 상온에서의 Mg-Zn-Mn 3원계 합금의 가공경화지수 및 강도계수

Alloy	Strain-hardening exponent, n	Strength coefficient, K, MPa
Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-F	0.25	344
Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-F	0.23	395

경우와 마찬가지로 Zn량에 따른 연신율의 변화는 없었다.

표 5는 Mg-Zn-Mn 3원계 합금의 상온에서의 가공경화지수 및 강도계수를 나타내고 있다.

5. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금

Mg-Zn 합금에 Ca 첨가는 (전신)가공성 향상을 위해서 연구가 시작되었지만, 주조조직이 미세화되고, 내식성 향상, 고융점 화합물 생성으로 인한 고온강도의 향상 및 용해주조시의 산화, 연소의 방지를 기대할 수 있다.

그림 5는 Ca을 첨가한 (a) Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca, (b) Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca, (c) Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca 및 (b) Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca 합금 주물의 광학현미경 사진이다. Mg-Zn-Ca 합금이나 Mg-Zn-Mn-Ca 합금 모두 다 입계에 불규칙 형상의 화합물이 분포하고 있으며, 입내에도 구형의 화합물들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 그림 6의 결정립 크기 측정 결과를 보면 Mn이 제3원소로 첨가된 합

금이나 첨가되지 않은 합금이나 결정립 크기는 60~65 μm 정도로 나타남을 알 수 있다. 따라서 Ca을 첨가한 합금에서 Mg-Zn-Mn 합금에서와 달리 Mn의 결정립 미세화에 대한 영향은 없어짐을 알 수 있는데, 이는 Ca을 함유하고 있는 화합물이 응고시 우선 정출 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 이상의 결과로부터 Ca은 Mg-Zn 합금에 아주 강력한 결정립 미세화 효과를 나타내고 있음을 알 수가 있다.

그림 7은 Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca 합금에 대한 SEM 조직사진과 입내, 입계 화합물 및 기지의 EDS 분석 결과를 나타낸 것으로서, (a)는 SEM 조직사진이며 (b)는 SEM 조직사진상 (a)에서 입내에 존재하는 화합물 B를 분석한 결과이고, (c)는 입계에 존재하는 화합물 C를 분석한 결과이다. 그리고 (d)는 기지부분이 D를 EDS 분석한 결과이다. EDS 분석결과, 입내에 존재하는 화합물상 B와 입계에 존재하는 화합물상 C 둘다 Mg-Zn-Ca 화합물로 나타났으며, 이 화합물은 XRD 시험결과 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 임을 확인하였다.

표 6은 Ca을 첨가한 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금을 인장시험한 후 얻은 인장강도, 항복강도 및 연신

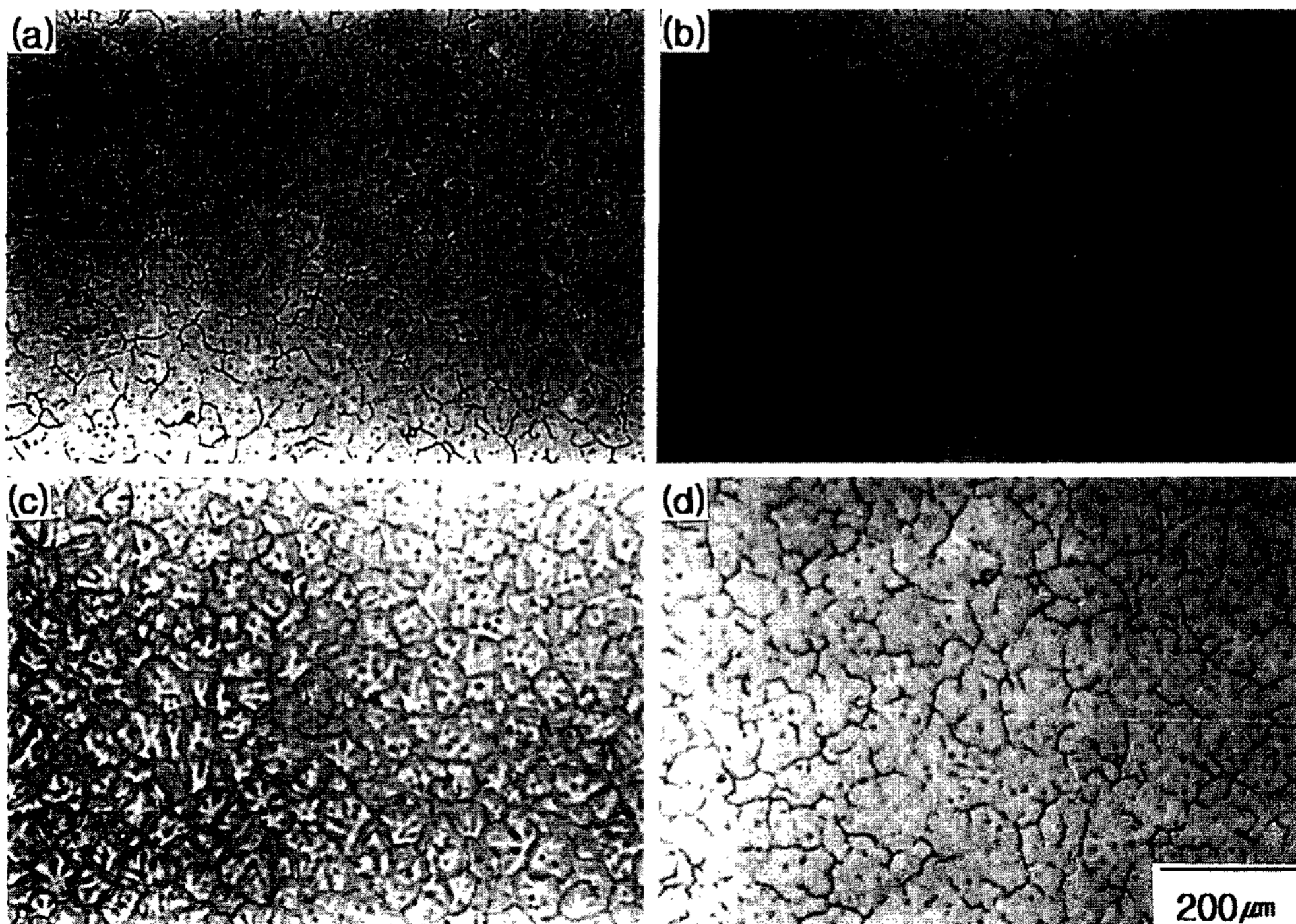


그림 5. Ca을 첨가한 (a) Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca, (b) Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca, (c) Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca 및 (d) Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca 합금 주물의 광학현미경 사진.

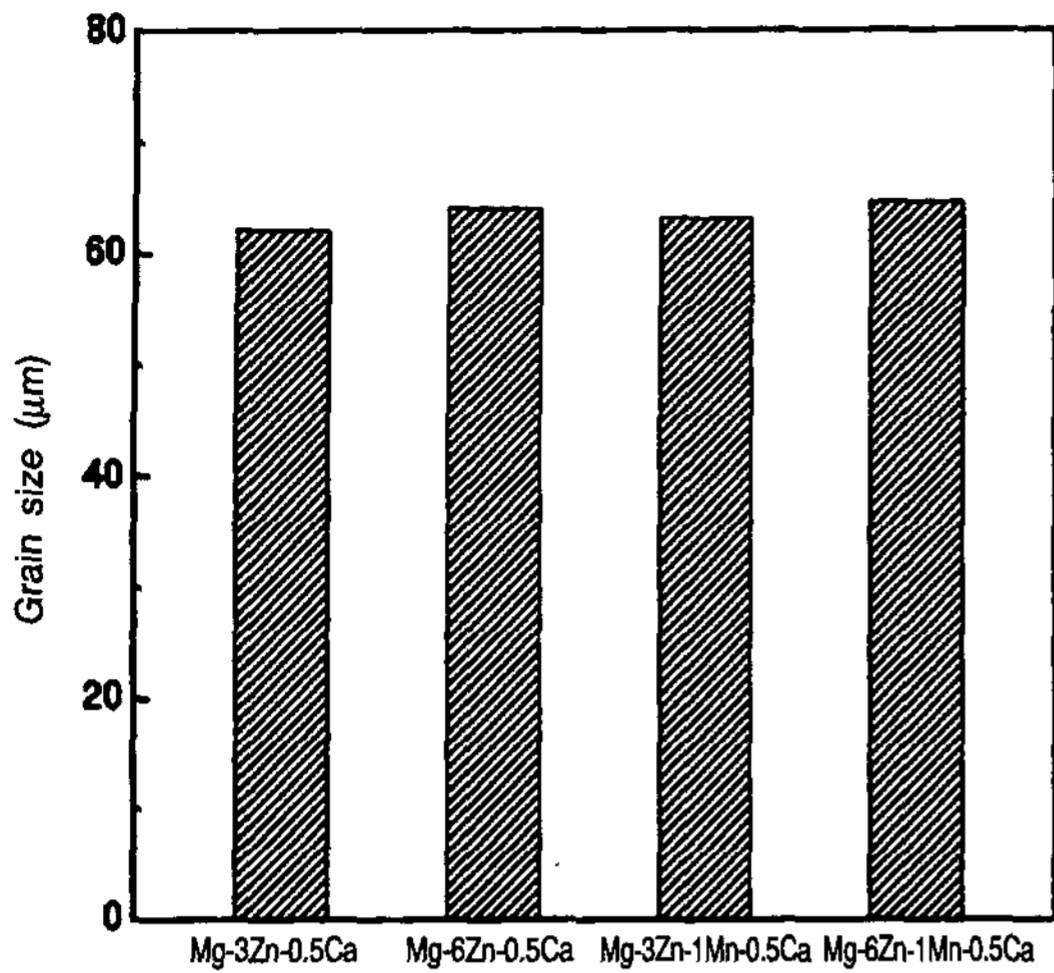


그림 6. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 결정립 크기.

을 정리한 것이다. 2원계 합금보다 인장강도 및 항복강도는 다소 증가하였으나, 연신율을 감소하였으며, Mg-Zn-Mn 합금보다는 인장강도, 항복강도 및 연신율 모두 현저하게 감소하였다. 이와같은 결과는 Ca 첨가 합금이 결정립 미세화는 가장 많이 일어났던 것과는 상반되는 결과를 보여주고 있는데, 이것은 아마도 입계에 다량 존재하는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물이 취성 입계파단을 일으킨 결과로 생각된다.

그림 8은 주방 상태인 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 인장시편의 파단면으로, (a)는 Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca 합금의 인장파단면을 보여주고 있으며, (b)는 고배율 관찰한 사진, (c)는 (b)에서의 C부분을 EDS 분석한 것이다. 그리고 (d)는 Mg-3wt%Zn-1wt%Zn-0.5wt%Ca 합금의 인장파단면을 보여주고 있으며, (e)는 고배율 관찰한 사진, (f)는 (e)사진에서 F부분을 EDS 분석한 것이다. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금 모두다 전형적인 입계 취성파괴 파면을 보여주고 있으며, Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca 합금의 인장파단면 고배율 사진(b)을 보면 화합물(C) 주위에서 균열이 발생하고 있음을 관찰할 수 있다. 이 화합물 들은 EDS 분

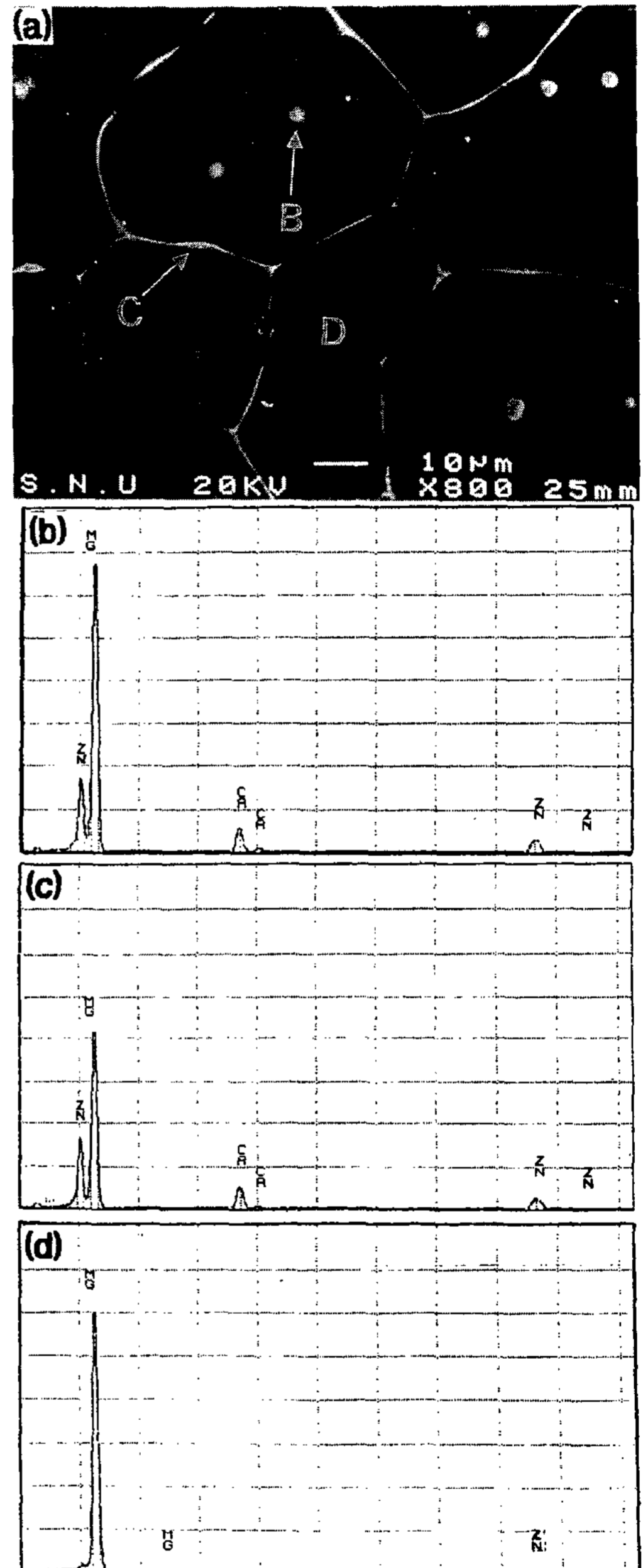


그림 7. Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca 합금의 SEM 조직사진과 EDS 분석 결과.

표 6. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 상온인장 특성

Specimens	Tensile Strength, $\sigma_{T.S}$ (MPa)	0.2% yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, e (%)
Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca	156.2	91.2	3.0
Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca	165.8	96.0	3.3
Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca	162.3	97.2	3.2
Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca	169.4	114.0	2.3

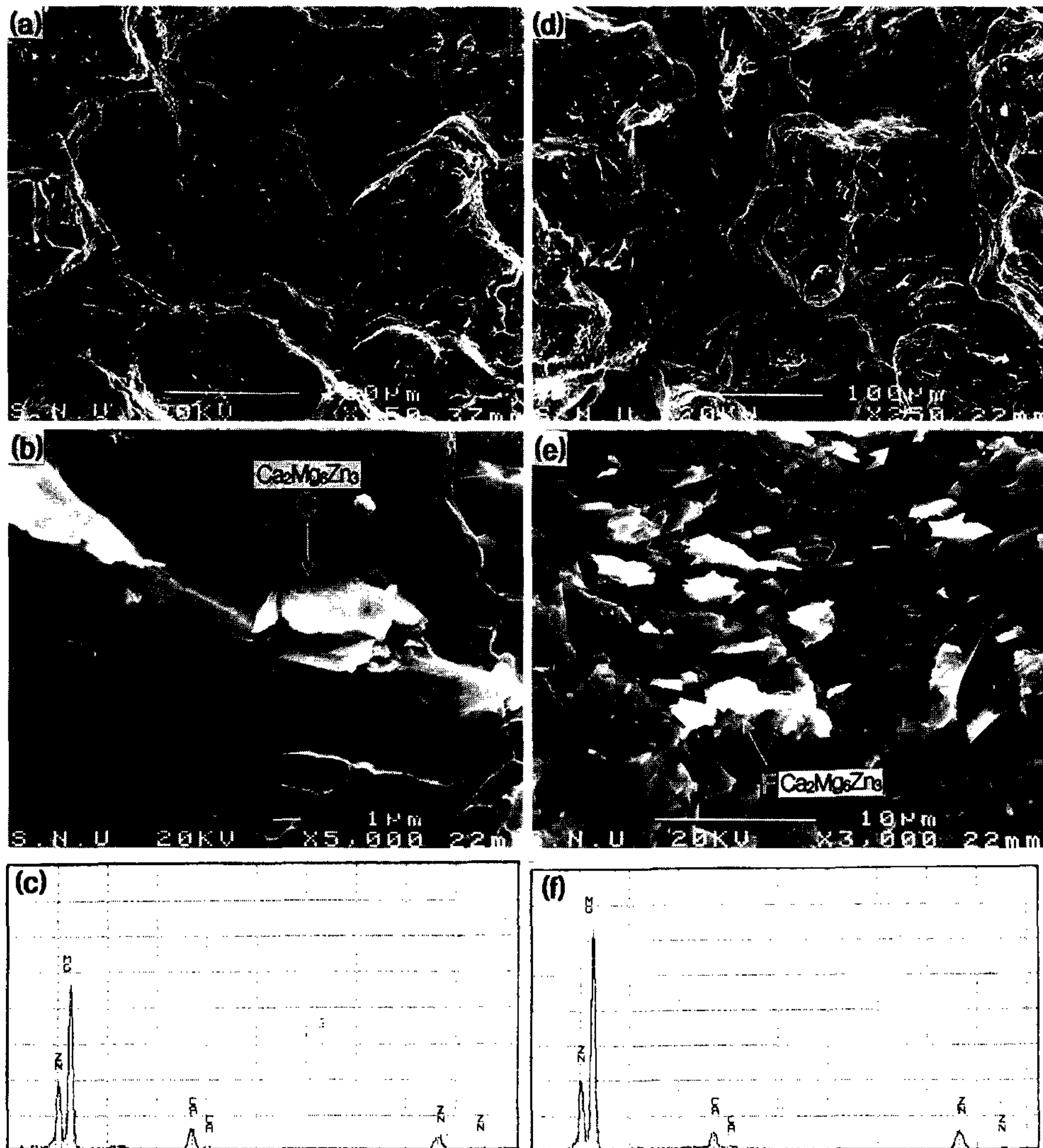


그림 8. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 인장 파단면 관찰.

표 7. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 가공경화지수 및 강도계수

Alloy	Strain-hardening exponent, n	Strength coefficient, K, MPa
Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca	0.11	241
Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca	0.11	253
Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca	0.11	246
Mg-6wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca	0.12	264

석결과(c) $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물임을 확인하였다. 따라서 이러한 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물들이 취성 입계파괴를 유발하였기 때문에 미세조직 시험 결과 결정립 크기는 Mg-Zn 합금과 Mg-Zn-Mn 합금보다 현저하게 감소하였지만 인장강도 및 연신율이 오히려 감소한 원인이

된 것으로 판단된다. Mg-3wt%Zn-1wt%Mn-0.5wt%Ca 합금(d, e)도 Mg-3wt%Zn-0.5wt%Ca와 마찬가지로 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물 주위에서 균열이 발생함을 알 수 있으며 두 합금의 큰 차이는 나타나지 않았다.

표 7은 가공경화 지수 n값과 강도계수 K값을 진응

력-변형을 곡선으로 부터 구한 결과를 나타내고 있다.

후 기

6. 결 론

Ar가스 분위기에서 제조한 Mg-Zn, Mg-Zn-Mn, Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 특성을 조사한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mg-Zn 2원계 합금의 경우 dendrite arm 간극에 불균일하게 분포하는 화합물들은 SEM/EDS 분석 결과 Mg-77wt%Zn의 조성을 가지는 화합물이었으며, 인장시험한 결과, Zn량이 증가할수록 고용강화 및 석출강화의 영향으로 인장강도 및 항복강도는 증가하였으나 연신율은 9~10% 정도로 거의 변화지 않았다. 그러나 0.2% 항복강도는 인장강도의 1/2에도 못미치는 아주 낮은 값이 나타났다.

2. Mg-Zn 2원계 합금에 제3원소로 Mn을 첨가하면 결정립 크기가 120 μm → 75 μm로 미세화 되었다. Mg-Zn-Mn 3원계 합금을 인장시험한 결과 항복강도 및 인장강도는 Mn의 분산으로 인한 분산강화 및 결정립 미세화로 인해서 증가하였다. 그러나 연신율은 다소 감소하였다.

3. Mg-Zn계 합금에 Ca을 첨가하면 결정립 미세화 효과는 아주 강력하였으나, 입계에 생성되는 Ca₂Mg₆Zn₃ 화합물이 입계 취성파괴를 유발시켜 인장강도 및 연신율은 Mg-Zn-Mn 합금보다 현저하게 감소함을 알 수 있었다.

4. 모든 합금계에서 변형율에 따른 응력변화는 σ = Kεⁿ을 따르고 있음을 확인하였다.

이상의 결과로부터 Mn 및 Ca 첨가에 의해서 결정립 미세화 효과를 기대할 수 있음을 알 수 있다. Mn의 경우에는 Mn의 분산에 의한 강화 및 결정립 미세화 효과 때문에 인장특성이 현저히 향상된다. 따라서 강도의 증가는 Mn 첨가에 의해 기대할 수가 있을 것이다. 내식성을 향상시키기 위해서는 약 0.5% 정도의 Ca을 첨가하는 것이 좋으나, 입계에 대량 생성되는 Ca₂Mg₆Zn₃ 화합물이 취성파괴를 발생시키므로 기계적성질을 나쁘게 하는 단점이 있다. 약간의 내식성의 감소를 고려하고 기계적성질의 향상을 위해서는 Ca량을 조금 감소시키는 것도 생각해 볼 필요가 있을 것으로 판단되며, 현재 연구가 진행중에 있다.

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-0300-07-01-3)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 황영화, 홍준표 : J. of the Korean Foundrymen's Society, 13 (1993) 6.
- [2] E. F. Emely : "Principles of Magnesium Technology", Pergamon Press (1966) 1.
- [3] C. R. Brook : "Heat Treatment Structure and Properties of Nonferrous Alloy", ASM (1982) 253.
- [4] N. A. Gjostein : Advanced Materials and Processes, 88 (1994) 73.
- [5] Toshihiro Chikada : J. Jap. Inst. Light Metals, 40 (1990) 944.
- [6] R. M. Brick : "Structure and Properties of Engineering Materials" (1977) 207.
- [7] 石丸 博, 金子 純一, 菅又 信 : 輕金屬, 31 (1981) 393.
- [8] J. E. Hills : Light Metal Age : 1 (1983) 25.
- [9] 김경호, 김기원, 임수근, 안효준, 허보영 : 대한금속회지, 33 (1995) 1609.
- [10] 송석진, 김도향 : 대한금속학회, 35 (1997) 351.
- [11] 임수근, 강창훈, 신희택 : 대한금속학회지, 35 (1997) 381.
- [12] I. J. Polmear : "Light Alloys", 2nd (1989) 169.
- [13] E. F. Emely : "Principles of Magnesium Technology". Pergamon Press (1966) 272.
- [14] L. B. Duffy : Foundry Trade J., 3 (1991) 319.
- [15] W. Unsworth : Light Metal Age, 45 (1987) 10.
- [16] 田村 洋介, 河野 紀雄, 茂木 撤一, 佐藤英一郎 : 輕金屬, 47 (1997) 679.
- [17] 田村 洋介, 河野 紀雄, 茂木 撤一, 佐藤英一郎 : 輕金屬, 48 (1998) 185.
- [18] E. Ivanov, B. Bokhonov and I. Konstanchuk : J. of Mater. Sci., 26 (1991) 1409.
- [19] 左藤總之, 金子純一, 菅又信 : 輕金屬, 42 (1992) 720.
- [20] 엄정필, 임수근, 허보영 : J. of the Korean Foundrymen's Society, 16 (1996) 344.
- [21] 엄정필, 차동득, 임수근, 허보영 : J. of the Korean Foundrymen's Society, 17 (1997) 592.
- [22] 김경현, 이정주 : 기계와재료, 4권 3호 (1992) 74.
- [23] W. Unsworth and J. F. King : "Magnesium Technology" (1986) 26.
- [24] 엄정필, 임수근, 허보영 : J. of the Korean Foundrymen's Society, 16 (1996) 352.
- [25] J. B. Clark and F. N. Rhines : J. Met., 209 (1957) 423.
- [26] L. Y. Wei, G. L. Dunlop and H. Westengen : Metall. Trans. A, 26 (1995) 1947.