

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

용탕단조 마그네슘합금의 조직과 기계적 성질에 미치는 Zn 과 Zr 의 영향

최영두 · 최정철 · 장시영*

Effect of Zinc and Zirconium on Microstructure and Mechanical Property in Squeeze Cast Magnesium Alloy

Young-Doo Choi, Jung-Chul Choi and Si-Young Chang*

Abstract

Mg-Zn-Zr ternary alloys containing 6wt% Zn and (0, 0.4, 0.6)wt% Zr, which is added for grain refinement, can be cast into complex shape by squeeze casting. The influence of Zn and Zr as additional elements on microstructure and mechanical characteristics is investigated by OM, SEM, WDX, XRD and microvickers hardness measurement. The microstructure of Mg-Zn-Zr alloys consists of primary α -Mg and MgZn eutectic compound between dendrites. The grain size is decreased from 136 μ m to 97 μ m by Zr addition, resulting in that the hardness is increased from 42Hv to 59Hv. Furthermore, the grain size is changed to 83 μ m and the hardness is increased to 65Hv by additional infiltration pressure. These results indicate that the Zr addition and additional infiltration pressure are effective for grain refinement acting as an important factor to increase the hardness. The increment in hardness by the Zr addition is slightly larger than that by the additional infiltration pressure. (Received August 20, 1999)

1. 서 론

Mg합금은 두차례의 세계대전을 치르면서 사용량이 급증하였으나, 그 후 최근 수년전까지는 고강도 Al합금 개발등 여타 경량재료에 밀려 사용량이 거의 제자리에 머물고 있는 실정이었다. 그러나 최근 세계적으로 에너지 절약 및 환경·공해 규제가 대폭 강화됨에 따라 자동차, 항공기 수송 수단의 소재경량화는 매우 긴박한 과제가 되어있다. 예를 들면 자동차 산업의 경우 평균 연료소비 기준 및 배기가스 규제가 1995년경부터 대폭 강화됨에 따라 현 자동차 무게의 약 10%이상의 경량화를 이루어야 하며[1] 또한, 최근 우주항공 분야, 자동차, 산업기기 등의 발전에 따라 비강도(인장강도/밀도), 경량화, 내열성 및 내마모성을 지닌 우수한 신소재의 개발이 요구되고 있다.

이와 같이 Mg재료의 중요성이 강조되는데도 실제

개발에 있어서는 Al과 같은 자세한 연구는 이루어지고 있지 않다. Mg에 대해서는 다양한 합금에 대한 개발이 부족할 뿐아니라, 여기에 첨가되는 미량의 원소들이 기계적, 물리적, 화학적 성질에 미치는 영향에 대해서는 거의 전무한 상태이다.

한편 Mg합금을 제조하는 방법으로는 일반주조법, 다이캐스팅, 반응고가공법, 급냉응고법, 용탕단조법등이 사용되고 있다. 반응고가공법은 상용화가 가장 큰 AZ91합금과 AM60합금에 적용시키기 위한 개발연구가 진행중이며, 급냉응고법의 경우 Al, Zn, 희토류금속 등이 다량 첨가된 Mg-Zn, Mg-Zn-Zr, Mg-Al-Zn-RE 등의 합금에 적용하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 용탕단조법의 경우 AZ91합금의 특성향상을 위한 기초 연구로써 적용된 경우가 있으며, 용탕단조법의 제조공정상의 잇점을 활용할 수 있는 제조공정 및 합금설계, 개발의 측면에서는 개발 연구가 부족한

아주대학교 재료공학과(Dept. of Materials Science Eng., Ajou University)

*산업기술정보원(Korea Institute of Industry and Technology Information)

상황에 있다.

Mg은 Al합금에 비하여 기계적 성질, 내식성이 불량하다는 것이 약점으로 지적되고 있다. 그 중에서 기계적 성질을 개선하기 위한 방법으로 Zr첨가와 용탕단조법에 의한 결정립미세화 및 Zn첨가에 의한 방법을 생각할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 Mg-Zn-Zr(ZK)계 합금을 용탕단조법에 적용하고, Zn과 Zr의 조성을 변화시켜 미세조직변화 및 기계적 성질 변화를 조사, 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

Mg-xZn-yZr(x = 3,4,5,6 y = 0,0.4,0.6)합금에 대해서 53mmφ×105mmh의 봉상으로 중력주조와 용탕단조를 행하였다. 용해작업은 전기저항식 용해로에서 Mg의 강한 산화성을 억제하기 위하여 아르곤가스 분위기(2//min)에서 행하였다. 본 실험에서는 가압할 때 용탕이 이동하지 않고 주괴나 비교적 모양이 단순하고 두꺼운 주물의 제조에 적합한 Plunger type, 50톤 규모의 수직가압방식 유압프레스로 용탕단조를 하였다.

중력주조시 합금첨가온도 780°C, 주입온도 760°C, 금형예열온도 250°C의 주조변수를 설정하였고 용탕단조시에는 합금첨가온도 780°C, 주입온도 760°C, 금형예열온도 250°C, 가압력 150 MPa, 가압시간 60 sec의 주조변수를 설정하였다. 또한 주입시 개재물 및 산화물의 혼입을 방지하기 위하여 한국호세코의 30 ppi, 두께 30 mm의 알루미나 포머 필터를 사용하였으며 용해시 흑연도가니와의 반응을 억제하기 위하여 밀착성과 내마모성이 우수하고 단단한 피막으로 주성분이 내열성 Boronitride와 특수한 무기바인더로 구성된 B.N.Spray로 흑연도가니 내부에 코팅을 하였다.

용해는 Zr의 용점이 높고 고용도가 극히 낮기 때문에 Mg을 먼저 도가니에 장입하고 아르곤 분위기에서 용해한후 Zn을 용해하고 Mg-35wt%Zr 모합금을 첨가하였다. Mg-Zr모합금을 장입한후 교반을 통해 충분히 용해되도록 한 후 10분간의 진정으로 용탕의 건전성을 유지하였다. 제조한 시편의 조성은 Mg-6Zn(G.C.), Mg-6Zn-0.4Zr(G.C.), Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.), Mg-6Zn-0.6Zr(S.C.), Mg-3Zn-0.4Zr(S.C.), Mg-4.5Zn-0.4Zr(S.C.)이며 그리고 시편분석을 위하여 주괴의 바닥면으로부터 40 mm떨어진 곳에서 열방출 방향과 평행하게 시편을

채취하였다.

2.2 미세조직 관찰 및 경도측정

제조한 6종류의 합금을 시편채취하여 사포 #1200까지의 거친연마와 LAM-PLAN431로 최종기계연마를 행한 후 Nital(10 m/HNO₃ + 90 m/Ethanol)액으로 3초간 부식을 시켜 광학현미경 분석을 하였고 선분석법으로 결정립크기를 측정하였다.

응고조직에서의 제2응고상과 Zn, Zr같은 미량첨가원소의 분포형태를 알아보기 위해 SEM, WDX분석 및 XRD분석을 행하였다.

그리고, micro vickers 경도 측정기를 사용하여 하중 100 gf, 하중부하시간 15초로 하여 미량첨가원소에 의해 형성된 제2응고상이 재료의 기계적성질에 미치는 영향을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기지금속에서의 Zn, Zr의 분포와 조직에 미치는 영향

Fig. 1은 중력주조와 용탕단조한 Mg-6Zn-xZr (x = 0,0.4,0.6) 합금 주물의 광학현미경 조직사진으로써 가압과 Zr첨가에 따른 미세조직변화를 보여주고 있다. 여기서 G.C.는 중력주조를 S.C.는 용탕단조를 나타내고 있다. 모두 전형적인 수지상응고조직을 보여 주고 있으며, 중력주조에 의하여 만들어진 Mg합금인(a),(b)의 경우 주로 수지상경계를 따라 괴상의 제2상이 존재하고 있다. 그러나 용탕단조에 의하여 주조된 Mg합금인(c),(d)에서는 수지상경계 뿐만아니라 2차수지상가지 사이에서도 미세한 괴상의 제2상을 볼 수 있는데 이는 가압에 의한 효과로써 응고중에 있는 금속을 가압함으로써 2차 수지상가지사이로 액상금속의 충전이 용이해지기 때문인 것으로 사료된다[2]. 본 조성에 가까운 실용합금으로서는 ZK61 등을 들 수 있다. 실용재료에서 Zr함량이 0.6% 혹은 그것보다 약간 높게 되어있는데 여기서는 비교재로서 무첨가, 0.4% 첨가합금을 제조했다. Zr은 모합금으로 하여도 용점이 높기 때문에 용해시 자칫 충분히 용해되지않을 수도 있다. 또한 단순히 용해온도를 올리는 것은 Mg재료의 특성상 어려운 점이 있다. 상태도상으로는 Zr이 0.6%이상일 때 포정 반응을 보인다.

Mg합금에 Zr을 첨가하면 결정립이 미세화되어 강도

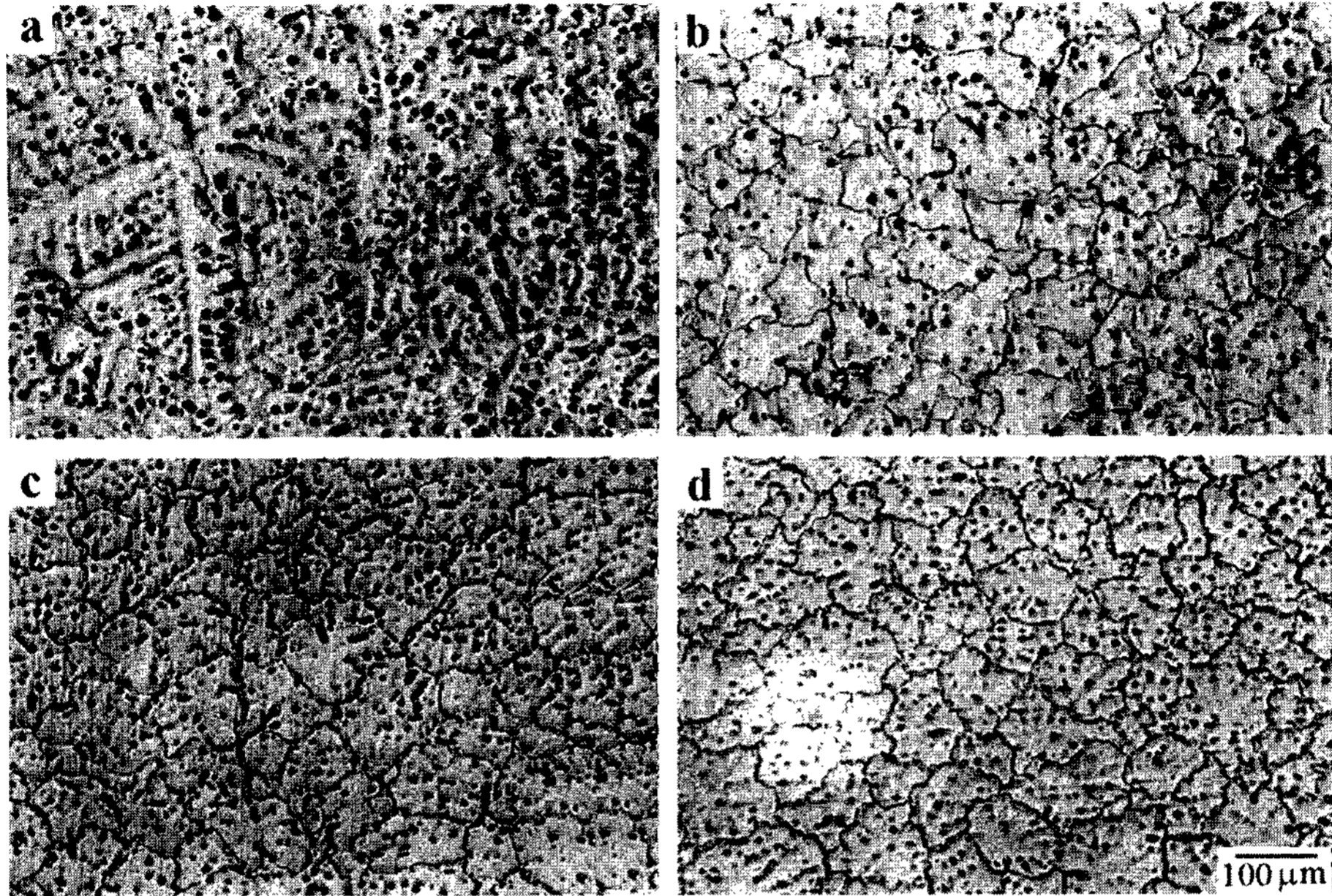


Fig. 1. Microstructures of Mg-6Zn-xZr(x = 0, 0.4,0.6) (a) Mg-6Zn(G.C.) (b) Mg-6Zn-0.4Zr(G.C.) (c) Mg-6Zn-0.4Zr (S.C.) (d) Mg-6Zn-0.6Zr(S.C.)

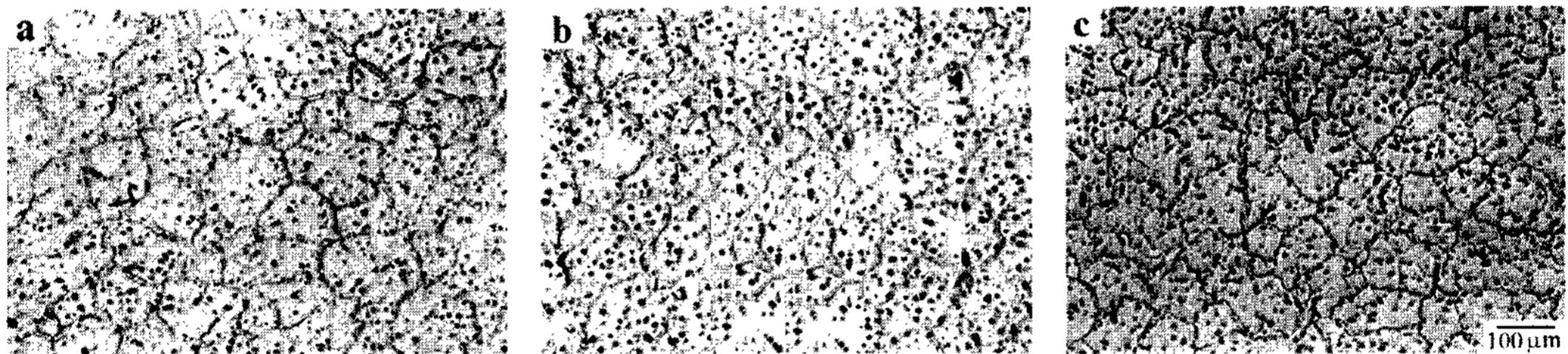


Fig. 2. Microstructures of Mg-6Zn-xZr(x = 3, 4, 5, 6) (a) Mg-3Zn-0.4Zr(S.C.) (b) Mg-4.5Zn-0.4Zr(S.C.) (c) Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.)

와 연신률이 증가하는데 그 이유는 Mg($a = 3.20\text{\AA}$, $c = 5.20\text{\AA}$)의 격자상수와 Zr($a = 3.23\text{\AA}$, $c = 5.15\text{\AA}$)의 격자상수가 거의 일치하고, Mg-Zr상태도에서 초정 Zr이 합금 응고 초기에 정출되어 응고과정에서 불균일 핵생성 site로 작용하여 조직이 미세화 되는 것으로 알려져 있다[3-5]. 그 후 초정Zr과 액상이 반응하는 포정 반응도 결정립 형성에 크게 기여한다고 추론된다. 같은 중력주조한 합금인 Fig. 1 (a)와 Fig. 1 (b)에서 사진상 잘 알아볼 수 없지만 측정된 결정립경이 각각 $136\text{ }\mu\text{m}$, $97\text{ }\mu\text{m}$ 로 0.4%Zr첨가로 결정입경이 급격히 작아진다. 이것으로부터 Fig. 1 (b)의 최초응고부에 초정의 불균일 핵생성 site는 발견되지 않지만 미량의 Zr첨가는 결정립미세화에 크게 기여함을 알 수 있다.

Mg-Zn-Zr합금계에서는 Zn첨가에 따라 고액공존역이

넓어지기 때문에 주물의 표면과 내부에 주조결함이 나타나기 쉬우나 용탕단조법에 의해 제조된 주물의 경우 주조결함이 관찰되지 않았다. 이것은 용탕이 받는 압력이 증가하여 주조결함의 원인이 되는 기공의 발생이 감소되기 때문이라고 생각할 수 있다[2].

Fig. 1에서 가압에 의한 것보다는(b → c) Zr첨가에 의해서(a → b) 결정립크기는 크게 감소하였다. Mg-6Zn(G.C.)에 Zr을 첨가한 b의 경우 결정립이 상당히 미세해졌을 뿐만 아니라 2차수지상가지사이와 결정입계를 따라 분포하는 피상의 화합물양도 많이 줄어들었다. 이것은 Zr첨가로 인하여 공정온도가 증가하여 응고시의 액상량이 줄었기 때문이라고 생각된다. 또한 가압에 의해서 결정립크기는 조금 더 감소하였는데 이는 가압의 효과로 용융금속에 압력을 가하면 원자간 평균

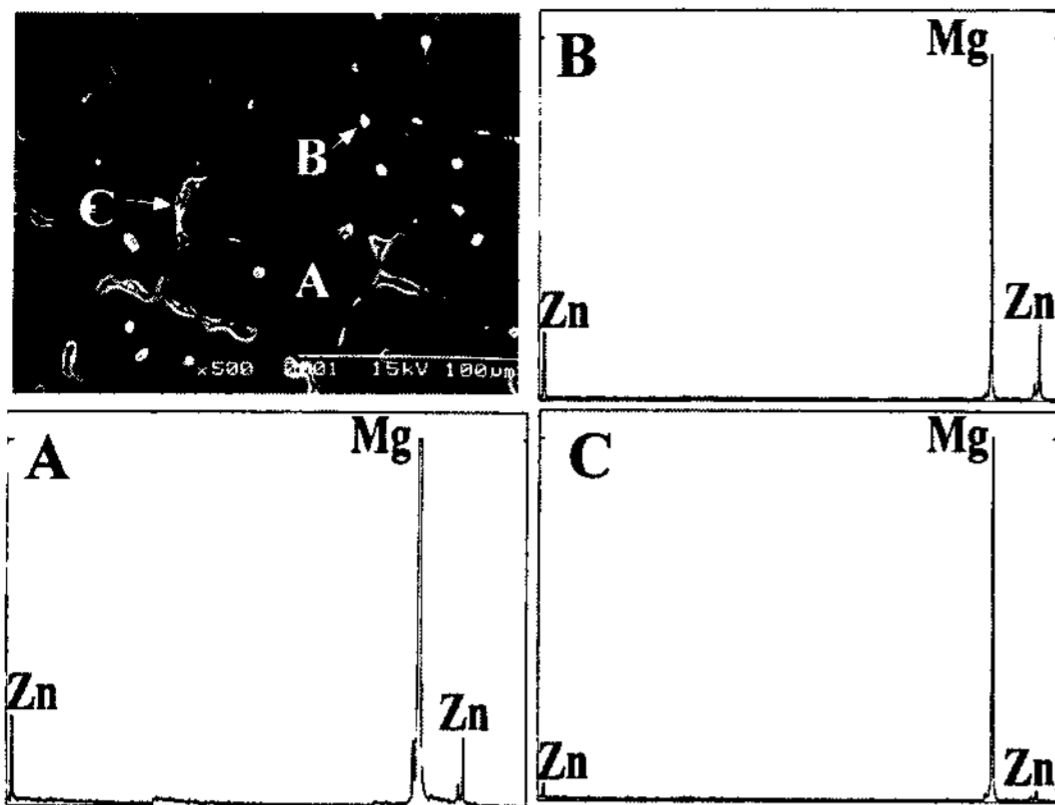


Fig. 3. SEM Micrograph (a) and WDX analysis of A, B, C in (a) Mg-6Zn(G.C.)



Fig. 4. SEM micrograph of Mg-Zn compound of C in Mg-6Zn(G.C.)

거리는 짧아져 열전도율이 증가하고 응고온도가 증가함에 따라 냉각이 촉진되어 처음에 생성된 핵이 충분히 발달하기전에 액상내에서 새로운 핵이 생성할 수 있는 온도에 도달하여 핵생성이 증가하기 때문으로 사료된다[6]. Fig. 2는 Zn첨가량에 따른 Mg-xZn-0.4Zr (x=3,4,5,6) 3원합금의 미세조직을 나타내고 있는데 Zn의 첨가량이 결정립미세화에는 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 Mg-6Zn(G.C.)합금의 대표적 부분에 대한 SEM 및 WDX의 점분석을 보여주고 있다. (a)는 SEM image, A,B,C는 각각 (a)에서의 A,B,C부분을 WDX분석한 결과를 나타내고 있다. 현미경시야에서 아무것도 보이지 않는 임의의 점인 A는 α 덴드라이트이며 Mg-Zn 2원상태도에서 나타나는 최저고용도는 약 2 wt%이며 최고고용도는 약 6 wt%이다. A는 분석결과 기지부분으로써 Zn가 2.8 wt% 고용된 α 고용체이다.

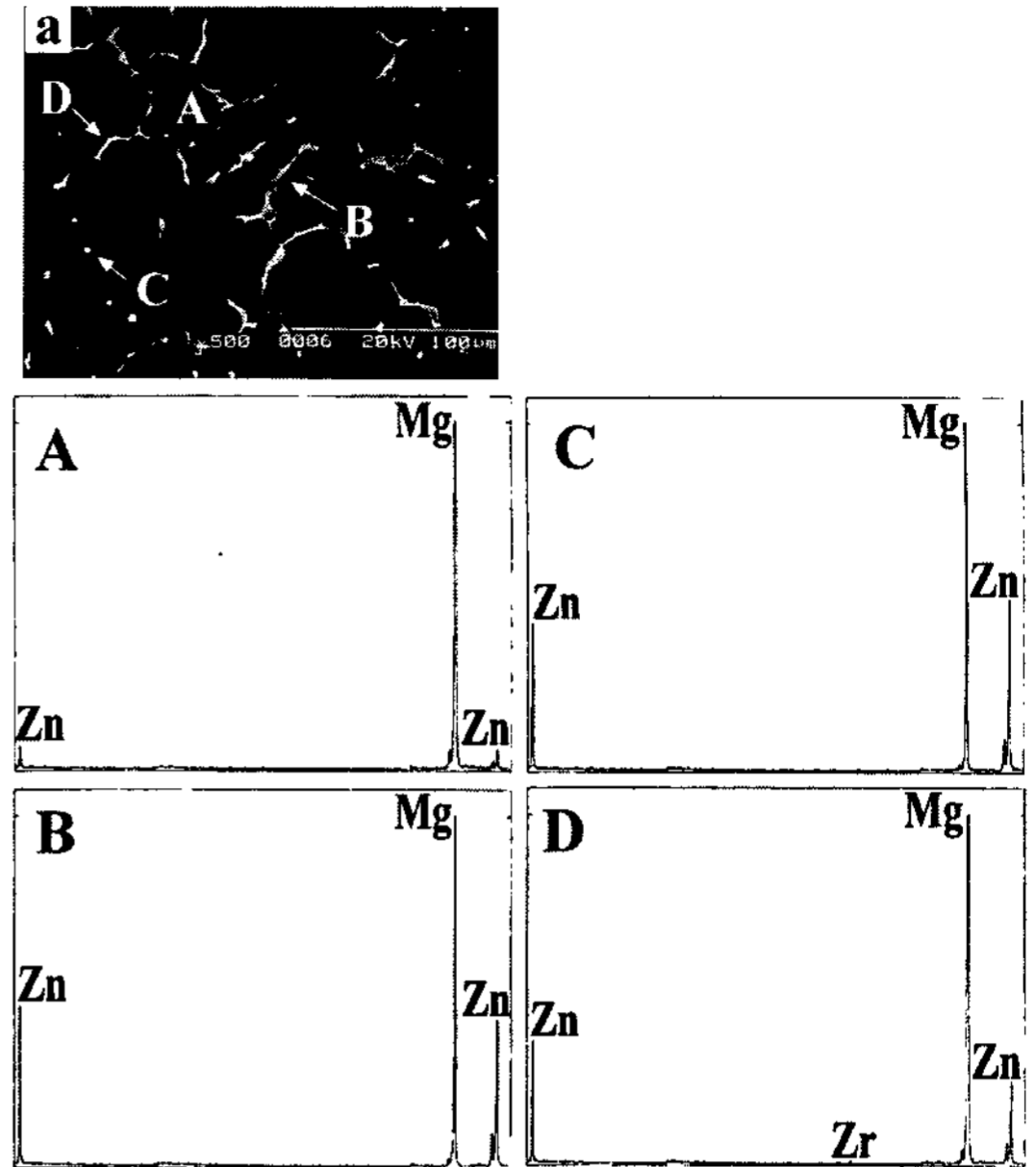


Fig. 5. SEM Micrograph (a) and WDX analysis of A, B, C, D in Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.)

결정립내의 B와 결정립계의 C는 Mg-32wt%Zn의 금속간화합물로 판명된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 C화합물에 대한 보다 확대한 SEM image를 보여주고 있다. 화합물들은 층상구조를 하고 있는데 이러한 층상구조는 공정 또는 공정정에 나타나는 조직으로서 Mg-Zn 2원상태도로부터 응고초기에 생성되었던 공정상들이 계속되는 응고과정에서 공정반응이 일어나 형성된 공정상으로 생각할 수 있다.

Fig. 5는 Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.)합금의 SEM분석을 보여주고 있다. (a)는 SEM image를 A, B, C, D는 각각 (a)에서의 A, B, C, D부분을 WDX분석한 결과를 나타내고 있다. A는 기지부분으로써 3.90 wt%Zn, 0.46 wt%Zr이 각각 고용되어 있다. Mg-6Zn 2원합금보다 기지에서 Zn함유량이 높는데 이것은 Zr첨가에 의한 것으로서 2차수지상 가지사이 및 결정입계를 따라 분포하는 화합물 양을 줄여서 더욱 많은 양의 Zn가 기지금속에 고용되었기 때문이다[7-8]. B, C 및 D는 결정입계 및 2차 수지상가지 사이에 분포하는 제2응고상으로서 39 wt%Mg, 61 wt%Zn의 금속간화합물로 분포하고 있다.

Fig. 6은 미량유효원소들의 분포를 알아보기 위하여 Fig. 5의 D부근을 면분석한 결과를 보여주고 있다. Zn의 경우(b) 결정입계와 수지상정 내부 전체에 걸쳐

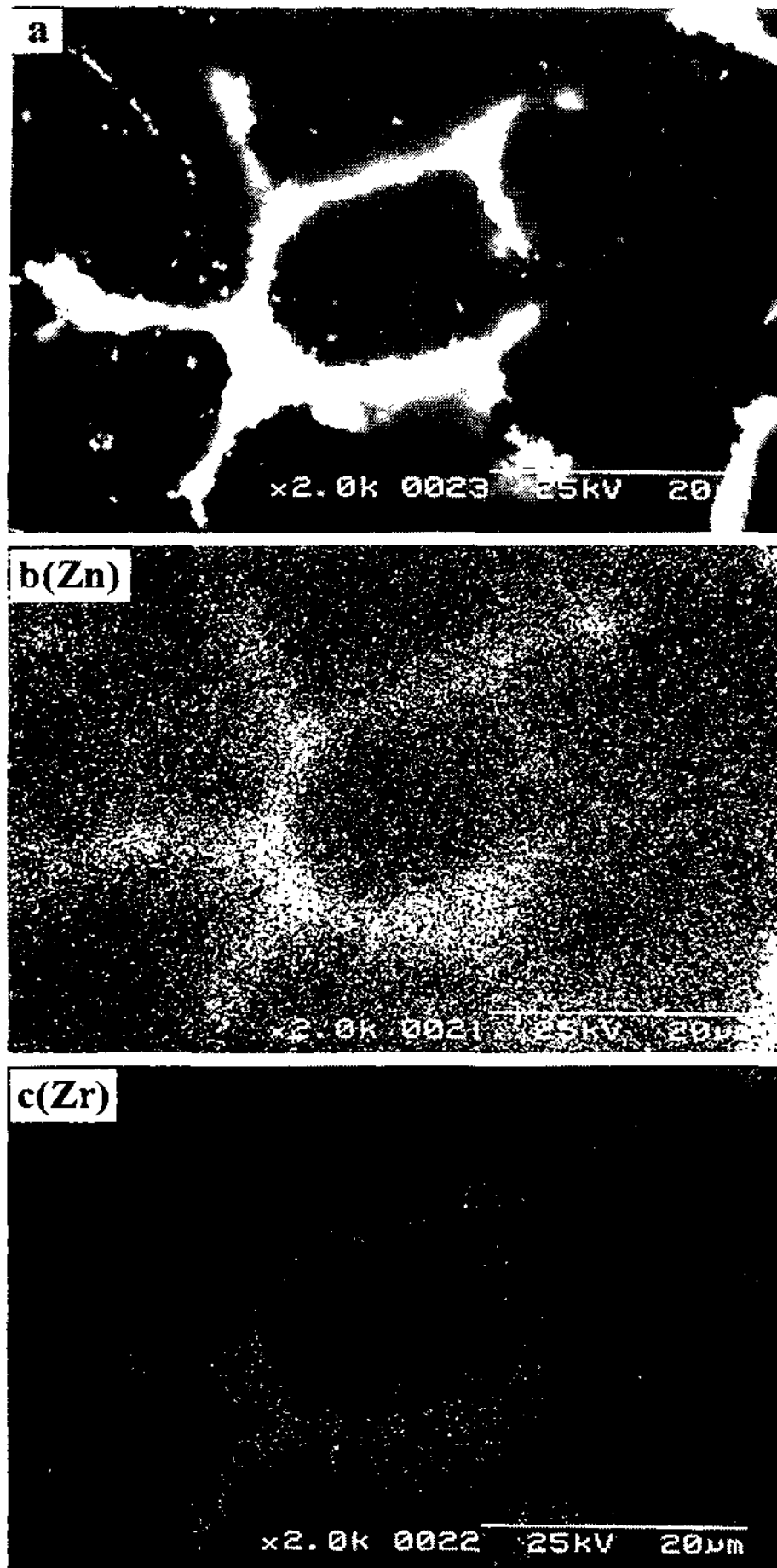


Fig. 6. Dot-mapping images of D in Fig.5

골고루 분포하고 있다. Zr은(c) 상태도 분석에 의해서 는 최초 응고부에서 높은 농도를 보이며 최종응고부로 갈수록 농도가 낮아지지만[9], 본 실험에서 제작한 시 편외 경우 첨가한 Zr중에는 용해되지 않은 Zr이 결정 입계를 따라 편석이 되어 있기 때문에 결정입계 부근 에서 Zr의 농도가 높게 검출되었다. 결과적으로 Zr화 합물은 응고초기에 형성되어 결정립내부와 결정입계를 따라 분산되어 있음을 확인하였다.[10]

3.2 제2상에 대한 XRD분석 및 미세경도 측정

Fig. 7은 Mg-6Zn에 Zr을 0.4, 0.6 wt% 첨가한 합 금의 X선디프랙터미타의 분석결과이다. XRD분석 결 과로부터 Mg-6Zn 2원합금에서는 α -Mg고용체와 MgZn의 금속간화합물이 분포하고 있음을 알 수 있다. 그리고 XRD분석으로부터는 Zr과 어떠한 Zr화합물도

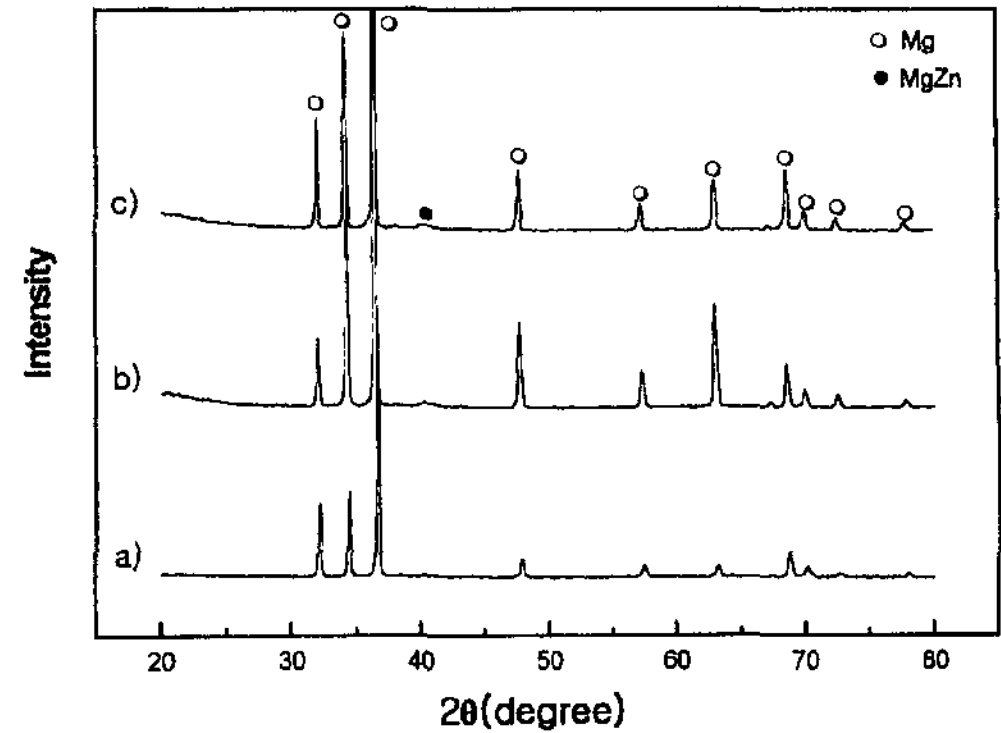


Fig. 7. X-ray Diffraction pattern analysis of (a) Mg-6Zn(G.C.) (b) Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.) (c) Mg-6Zn-0.6Zr(S.C.)

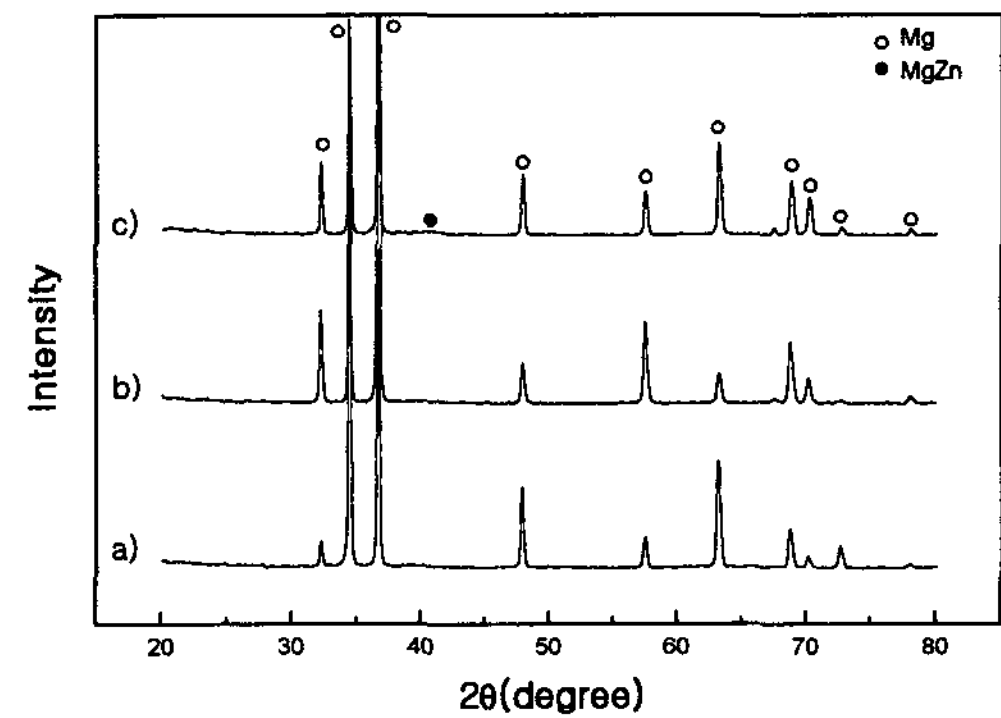


Fig. 8. X-ray Diffraction pattern analysis of (a) Mg-3Zn-0.4Zr(S.C.) (b) Mg-4.5Zn-0.4Zr(S.C.) (c) Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.)

검출되지 않았으나, Fig. 6의 결과에서 알 수 있는 것 처럼 Zr은 α -Mg중에 고용하거나 결정입계에 미용용 상태로 존재한다고 생각된다. Fig. 8은 Mg-0.4Zr에 Zn을 3, 4.5, 6 wt% 첨가한 합금의 X선 디프랙터미타 의 분석결과로 역시 MgZn공정화합물이 분포하며 Zr 화합물은 검출되지 않았다.

Fig. 9는 Zr첨가와 가압이 결정립크기와 경도값에 미 치는 영향을 나타내고 있다. 중력주조한 Mg-6Zn합금 에 Zr을 첨가함으로써 결정립크기는 136 μ m에서 97 μ m로, 경도값은 42Hv로부터 59Hv로 변화하였는데 이것은 Zr첨가에 의한 기지금속에서의 결정립미세화에 의한 것으로 생각된다. 또한 가압과 Zr첨가량의 증가 로 결정립크기는 83 μ m로 미세화되었고 경도는 65Hv 로 증가하였다. 그러나, 이와같이 가압의 효과보다 고 용점의 Zr첨가에 의해서 기지금속은 더욱 미세화되고 경도값이 증가함을 알 수 있다. Fig. 10은 Zn의 첨가

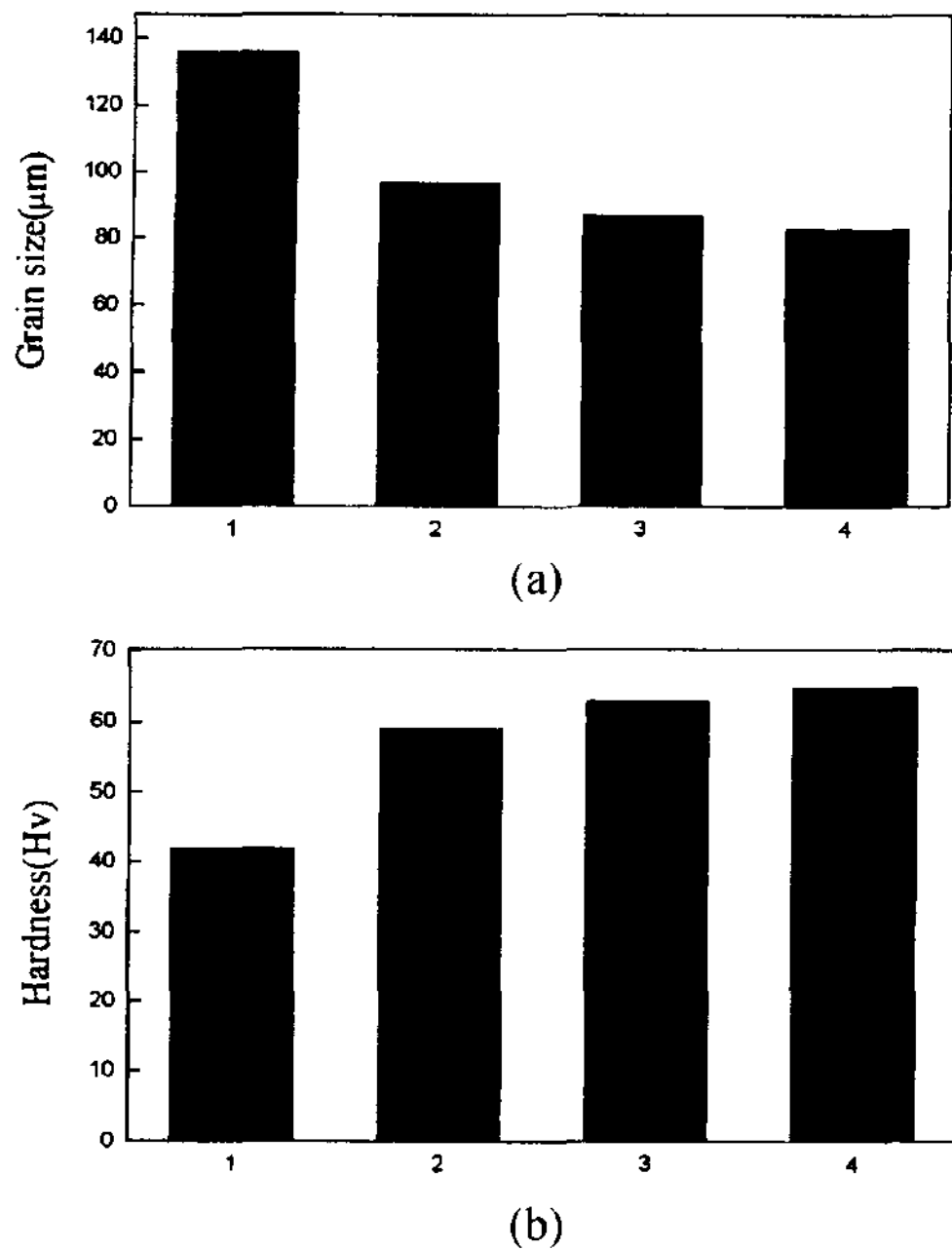


Fig. 9. Effect of Zr addition and pressure on (a) grain size and (b) hardness of Mg alloys. 1 : Mg-6Zn(G.C.) 2 : Mg-6Zn-0.4Zr(G.C.) 3 : Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.) 4 : Mg-6Zn-0.6Zr(S.C.)

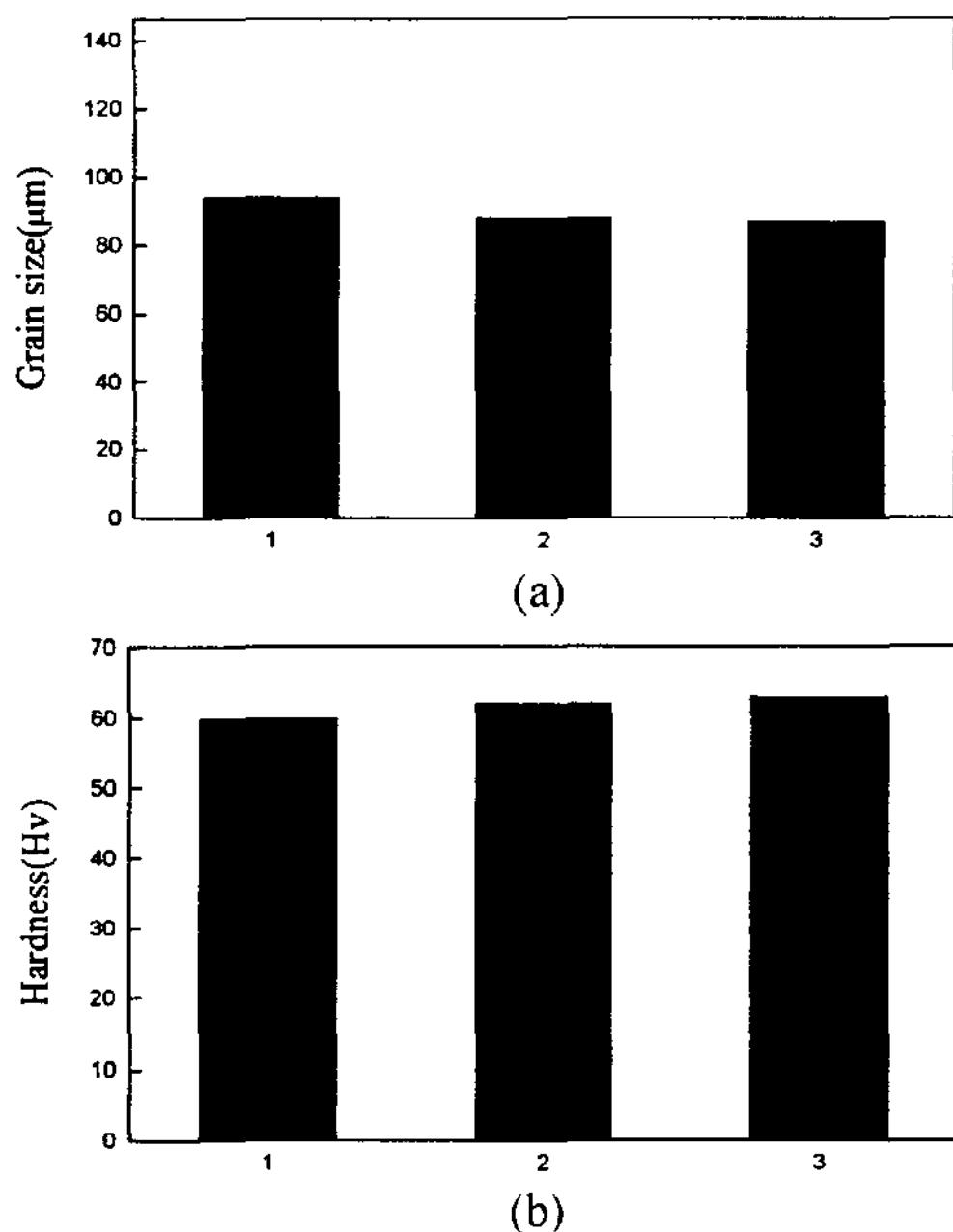


Fig. 10. Effect of Zn addition on (a) grain size and (b) hardness of Mg alloys produced by Squeeze Casting. 1 : Mg-6Zn(G.C.) 2 : Mg-6Zn-0.4Zr(G.C.) 3 : Mg-6Zn-0.4Zr(S.C.) 4 : Mg-6Zn-0.6Zr(S.C.)

량이 결정립크기와 경도값에 미치는 영향을 보여주고 있는데 Zn의 첨가량변화는 결정립미세화와 경도값에는 크게 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

1) Mg-6Zn 2원합금에서 기지는 Zn가 2.8 μmwt% 고용된 α 고용체이며, 수지상 정 외부 및 결정입계를 따라 32 wt%Zn조성의 Mg-Zn화합물이 불연속적으로 분포함을 관찰하였다.

2) Mg-xZn(x = 3, 4.5, 6)-yZr(y = 0, 0.4, 0.6) 3원합금에서 기지에는 3.90 wt%의 Zn과 0.46 wt%의 Zr이 각각 고용되어있었고, 결정입계 및 2차 수지상가지사이를 따라 MgZn(Mg-61wt%Zn) 화합물이 분포한다.

3) Zn의 경우 결정입계와 수지상정내부 전체에 걸쳐 골고루 분포하였고 Zr은 최종응고부위를 중심으로 수지상정내부와 결정입계를 따라 미세하게 분산되어 있었다.

4) 중력주조한 Mg-6 wt%Zn합금에 Zr을 첨가함으로써 결정립크기는 136 μm서 97μm로 크게 감소하였고, 또한 가압의 효과로 결정립 크기는 83μm로 더욱 감소하였다. 특히 가압보다는 Zr첨가가 Mg-Zn합금의 결정립미세화에 미치는 영향이 큰 것이 확인되었다. 한편 Zn의 첨가는 결정립미세화에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

5) Mg-6 wt%Zn합금의 경도는 Zr첨가에 의해 42Hv로부터 59Hv로 증가하였고, 또한 가압에 의해 경도값은 65Hv로 증가하여, Zr첨가와 가압에 의한 결정립미세화가 경도 증가에 중요한 인자임을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단(특정기초연구과제, 과제번호 :96-0300-09-01-3)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. H. Kim, Y. S. Han, H. I. Lee : J. of the Korean Foundrymen's Society, 11(5), (1991), 365.
- [2] M. C. Kang, K. H. Kim, I. B. Kim : Korean Journal of Materials Research, 7(2), (1997), 132.
- [3] E. F. EMLEY B. Sc. Ph.D., "Principles of Magnesium

Technology", Pergaman press, (1966), 260.

[4] Y. K. Hyun, M. C. Kang, I. B. Kim: Korean Journal of Materials Research, (1996), 6(9). 927.

[5] Shape material center, "Shape material's structure". (1963), 115.

[6] M. C. Kang, I. B. Kim: Korean Journal of Materials Research 7(6), (1997), 456.

[7] E. F. EMLEY B. Sc. Ph.D., "Principles of Magnesium Technology", Pergaman press, (1966), 250.

[8] S. S. Oh, Y. H. Hwang, J. P. Hong : J. of the Korean Foundrymen's Society, 19(1), (1999), 38

[9] ASM, "Binary Alloy Phase Diagrams", 2, (1986), 1567.

[10] ASM, "Metals Handbook", 9, (1985), 428.

國內外鑄物關聯行事

1999

10월 31일 ~ 11월 3일
 47th Annual Technical Meeting and
 Tabletop Exhibition
 미국

11월 1일 ~ 11월 4일
 20th International Die Casting
 Congress and Exhibition
 Cleveland, OH, 미국

11월 1일 ~ 11월 5일
 11th Asian-Pacific Corrosion
 Control Conference
 Hochimin, 베트남

11월 16일 ~ 11월 19일
 '99SHIN-SOKEIZAI FAIR
 Yokohama, 일본

11월 25일 ~ 11월 26일
 FOCOMP '99
 Krakow, 폴란드