

■■■■■■■■■■
 論 文
 ■■■■■■■■■■

Mg-Zn 합금의 결정립미세화와 기계적 성질에 미치는 Ca 첨가의 영향

엄정필 · 임수근 · 허보영

The Effect of Ca Addition on the Grain Refinement and Mechanical Properties in Mg-Zn Alloy

Jeong-Pil Eom, Su-Gun Lim and Bo-Young Hur

Abstract

The main interdendritic phase which was formed during early solidification of the ternary Mg-Zn-Ca alloys is the $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ phase. The microstructure of Mg-6wt%Zn-0.1~0.3wt%Ca alloys consisted of MgZn precipitates and $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ phase formed around the grain boundaries. In the alloys with the highest level of Ca(Mg-6wt%Zn-0.5~0.7wt%Ca alloys), the microstructure revealed wholly $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ phase formed around the grain boundaries. The grain size of Mg-6wt%Zn-Ca alloys decreased significantly with increase in Ca content and, at 0.5wt% Ca or more, grain size becomes constant at about $60 \mu\text{m}$. The tensile properties of the as-cast Mg-6wt%Zn-Ca magnesium alloys were improved due to grain refinement by addition of Ca.

(Received September 28, 2000)

1. 서 론

Mg합금은 실용합금 중 가장 낮은 밀도인 반면 높은 비강도를 가지기 때문에 경량화의 시대적 요구에 적합한 재료로 주목받고 있다. 이 Mg합금은 Mg-Al계와 Mg-Zn계로 대별되며, 보편적으로 사용되는 Mg-Al계 합금은 경쟁재료인 Al 합금에 비해 낮은 강도특성 및 내식성이 문제로 되어있다. 하지만 Mg-Zn계 합금은 고용강화 및 MgZn상의 석출에 의한 석출강화[1] 등으로 Al 합금과 거의 같은 강도를 가지며, 균일부식에 의한 내식성도 향상된다. 그러나 Mg-Zn 2원계 합금의 경우에는 주조시 결정립 조대화에 의한 열간 균열, 미세한 기공, 용접성 및 가공성의 저하 등의 결점이 있으므로 여기에 Zr을 첨가하여 결정립 미세화 효과를 얻음과 동시에 열처리 효과를 향상 시켰다[2]. 하지만 Zr의 높은 용점으로 인하여 그 첨가방법은 기술적으로 많은 어려움이 따른다.

따라서 이러한 Zr을 대신할 수 있으면서 결정립미세화 효과를 기대할 수 있는 원소로 Cu[3], Si[4], Ca[5], Mn[6] 등이 고려되고 있으나, 정확한 거동은 아직까지 확인되지 못하고 있다.

Mg 합금에 Ca 첨가는 가공성 향상을 위해서 연구가 시작되었지만, 주조조직이 미세화 되고[7], Mg보다 산소친화력이 큰 Ca이 먼저 산화되면서 표면에 치밀한 산화층이 생성되어 보호성 피막으로 작용하기 때문에 산화를 억제시켜 내산화성 및 내식성을 향상시키고, Mg의 발화온도를 상승[8,9]시킨다. 또한 고용점 정출상의 생성에 의한 고온인장 특성 및 크리프 특성의 향상[10], Mg-Al-Si 합금계에서 조대정출상의 미세화[11] 등을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 Mg-Zn 이원계 합금에 제 3원소로 Ca를 첨가한 Mg-Zn-Ca 3원계 합금을 금형주조로 제조하여, 결정립 미세화 거동과 기계적성질에 미치는 Ca 첨가의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

합금 용해는 저항식 전기로를 이용[6]하였으며, 연강제 도가니 속에 각각 순도 99.8%, 99.9% 공업용 Mg, Zn 및 Mg-15%Ca모합금을 장입한 다음 용해중에 산화 및 연소를 방지하기 위하여 Ar가스 분위기를 이용하여 용해하였다. 장입한 Mg, Zn 순금속 및 Mg-Ca 모합금에 존재할 수 있는 수분의 영향을 최소화하기 위하여 150°C로 예비가열하여 수분을 제거한 다음 도가니에 장입하였다. Mg 합금의 용해시에는 750°C 이상으로 가열하면 수소가스의 혼입량이 급격하게 증가하기 때문에 용해 온도는 740°C로 하였고 720°C에서 1시간 유지한 다음 주조하였다. 그리고, 도가니와 금형이 하나의 container에 있기 때문에 용해시 발열체에서 발생하는 열로 인하여 금형의 온도가 약 50°C까지 상승하므로, 금형의 아래부분(저면)에 냉각장치를 설치하여 금형의 온도 상승을 방지하였다. Table 1에는 본 연구에서 제조한 Mg-Zn-Ca 3원계 합금의 합금 조성을 나타내었다.

미세조직 시험은 시험편을 연마한 다음 초음파세척기로 표면을 세척한 후 5%Nital 부식액으로 에칭하여 행하였다.

인장시험은 표점거리 12.6 mm, 두께 2 mm, 폭 5 mm의 판상형 시험편을 이용하여 크로스헤드 이동속도 1 mm/min.으로 상온에서 행하였다. 시험편 표면부의 균일성을 유지하기 위하여 시험편 가공시 생성된 불규칙 부분을 연마하여 평행부 두께 오차를 1/100로 하였다. 인장시험 후 파단특성은 SEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 Mg-6wt%Zn 합금에 Ca 첨가량을 0.1, 0.3, 0.5, 0.7wt%로 변화시켜 제조한 합금 주물의 광학현미경 사진을 나타내었다. (a)는 Mg-6wt%Zn-0.1wt%Ca, (b)는 Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca, (c)는 Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca 그리고 (d)는 Mg-6wt%Zn-0.7wt%Ca 합금이다. 입계를 따라서 생성되는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 정출상들은 Ca 함량의 증가에 따라 증가하나, 입내에 존재하는 구형의 화합물들은 감소하는 것으로 나타났다. 입내에 생성된 이러한 화합물들은 Ca 첨가량에 따라 다르게 나타나는데, Ca 량이 0.3wt% 이하에서는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 정출상과 MgZn 석출상이 공존하나 0.5wt% 이상이 되면 MgZn 석출상의 존재는 확인되지 않았다. Horie등 [10]은 Mg-Zn 합금에 Ca을 1wt% 이상 첨가하여 고

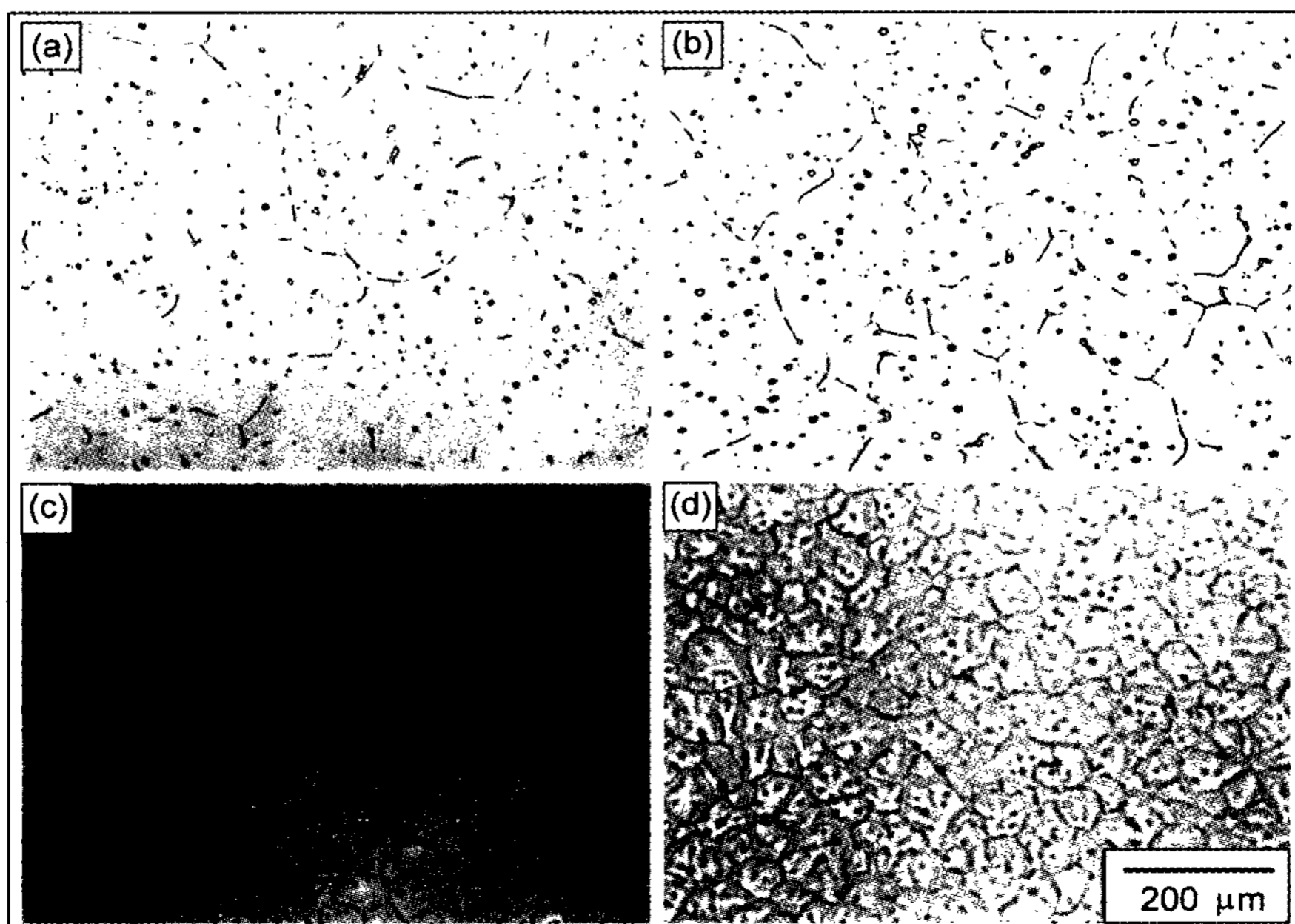


Fig. 1. Optical micrographs of the as-cast alloys : (a) Mg-6wt%Zn-0.1wt%Ca, (b) Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca, (c) Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca, (d) Mg-6wt%Zn- 0.7wt%Ca

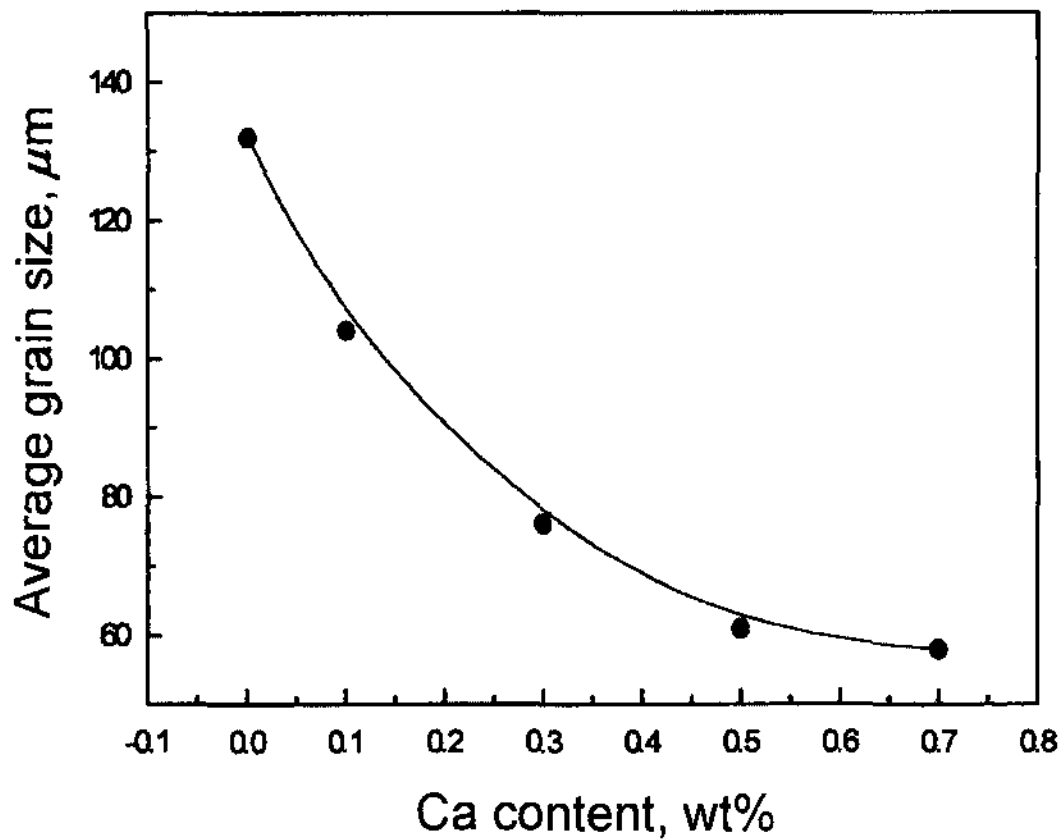


Fig. 2. Variation of grain size for the as cast Mg-Zn-Ca alloys.

은 크립 특성을 조사한 연구에서 Ca/Zn 비가 0.5 이상에서는 Mg_2Ca 의 이원화합물과 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_5$ 3원화합물이 공존하며, 그 비가 0.17~0.5 사이에서는 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물만이 존재한다고 보고하고 있다. 본 연구의 경우에는 Ca/Zn 비가 0.017~0.23의 범위로서 생성되는 화합물은 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 정출상이었으며, Mg_2Ca 의 이원화합물의 존재는 확인되지 않았다. 따라서, 이상의 결과로부터 Ca/Zn 비가 0.5 이상에서는 Mg_2Ca 의 이원화합물과 3원화합물이 공존하나 그 이하에서는 3원화합물만이 존재하는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 2에는 Ca 첨가량에 따른 결정립 크기 변화를 나타내었다. Ca 첨가량이 증가할수록 첨가전의 $133\ \mu\text{m}$ 결정립 크기는 급격히 감소하다가 Ca 량이 0.5wt%에서 $60\ \mu\text{m}$ 정도가 되며, Ca량이 0.5wt% 이상되면, 그 감소는 완만하게 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca 합금을 SEM dark field image 관찰 결과를 나타내었다. 그림 (a)는 저배율로 관찰한 것이고, (b)는 (a) SEM 상에서 입내에 존재하는 구형의 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물을 고배율 관찰한 것이다. 이렇게 입내에 존재하는 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물들이 응고시 우선 생성되어 결정핵 장소로 작용하였기 때문에 Ca 첨가에 의해 현저한 결정립 미세화가 일어난 것으로 생각된다.

대부분의 액체금속은 현탁입자를 가지고 있으며, 이 현탁입자의 분포는 전위의 양과 기계적 성질에 직접적인 영향을 미치기 때문에 중요하다. 입자의 밀도가 액체금속의 밀도와 다를 경우 입자는 부상 또는 침강하려고 한다. 그 부력은 입자의 크기와 형상에 의존하며,

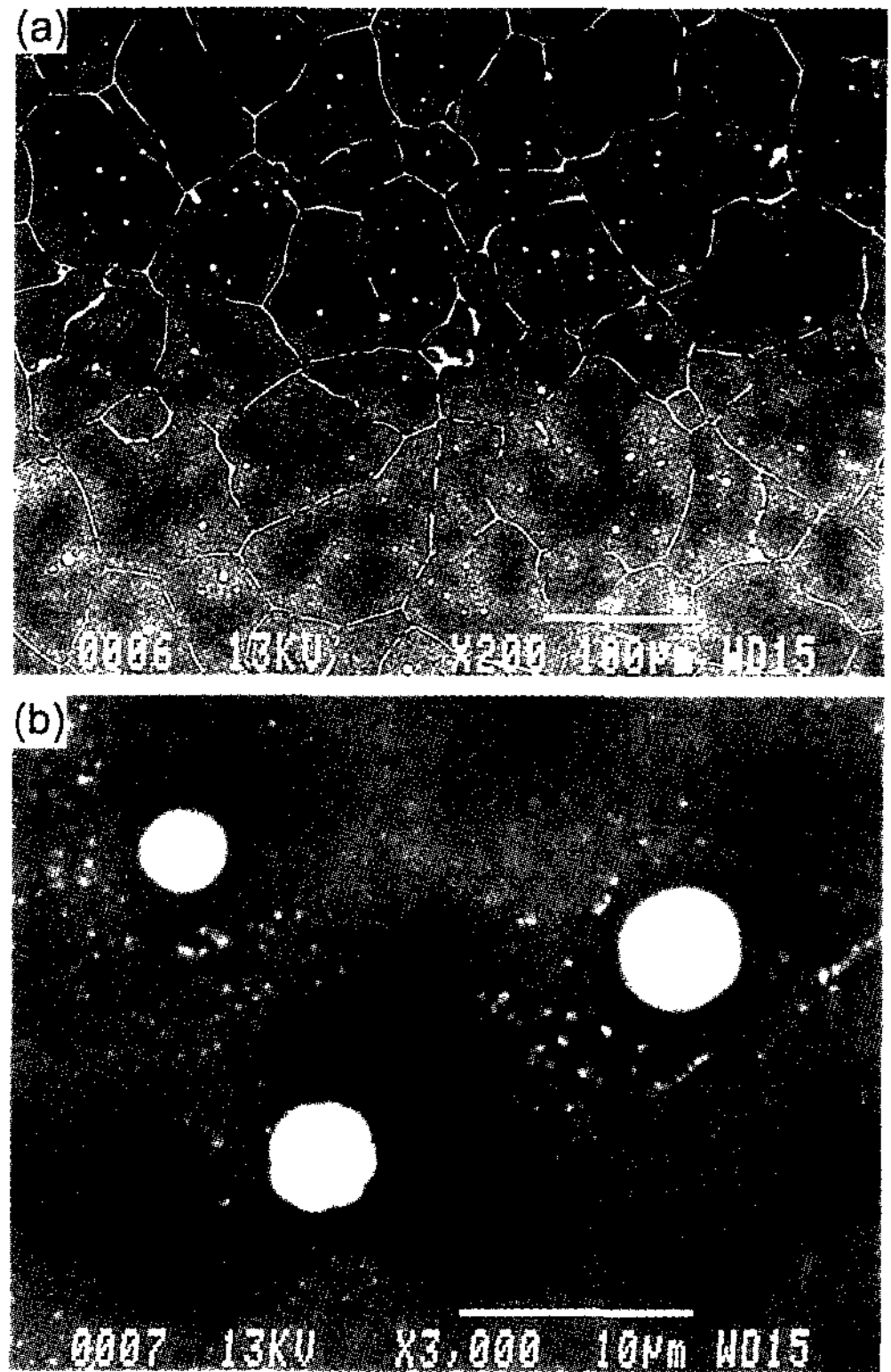


Fig. 3. SEM dark field images of as-cast Mg-6Zn-0.5Ca alloy : (a) $\times 200$ and (b) $\times 3000$

그 입자들은 브라운 운동에 의해 항상 현탁한 입자 그 대로 존재하려고 한다[12].

이러한 입자들의 용탕중의 입자의 침강거리 L , 용탕 유지시간 t , 입자반경 r 과의 관계를 구하면[13,14],

$$L(\text{cm}) = 3.04 \times 10^6 r^2 t$$

가 된다. 윗식을 이용하여 입자반경 $0\sim 5\ \mu\text{m}$, 용탕유지시간 1.8, 3.6 및 7.2 ks에 있어서 침강거리를 나타내면 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 입자의 직경이 클수록 침강거리는 길어지는 것을 알 수 있으며, 또한, 유지시간 증가와 함께, 생성된 정출상들은 서로 응집되어 보다 큰 형상으로 되어 침강하는 것을 알 수 있다. 본 실험에서의 경우, 1시간 유지한 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 Ca 첨가한 합금의 입내 생성된 정출상의 크기는 각각 3.6, 3.5, 3.2, $3.0\ \mu\text{m}$ 로 나타났다. 즉, 생성된 정출상의 크기는 정출상의 양적 증가에 따라 다소 감소하므로 침강거리는 작아지는 것을 알 수 있다. 그러나 그림에서 이 정도의 입자 크

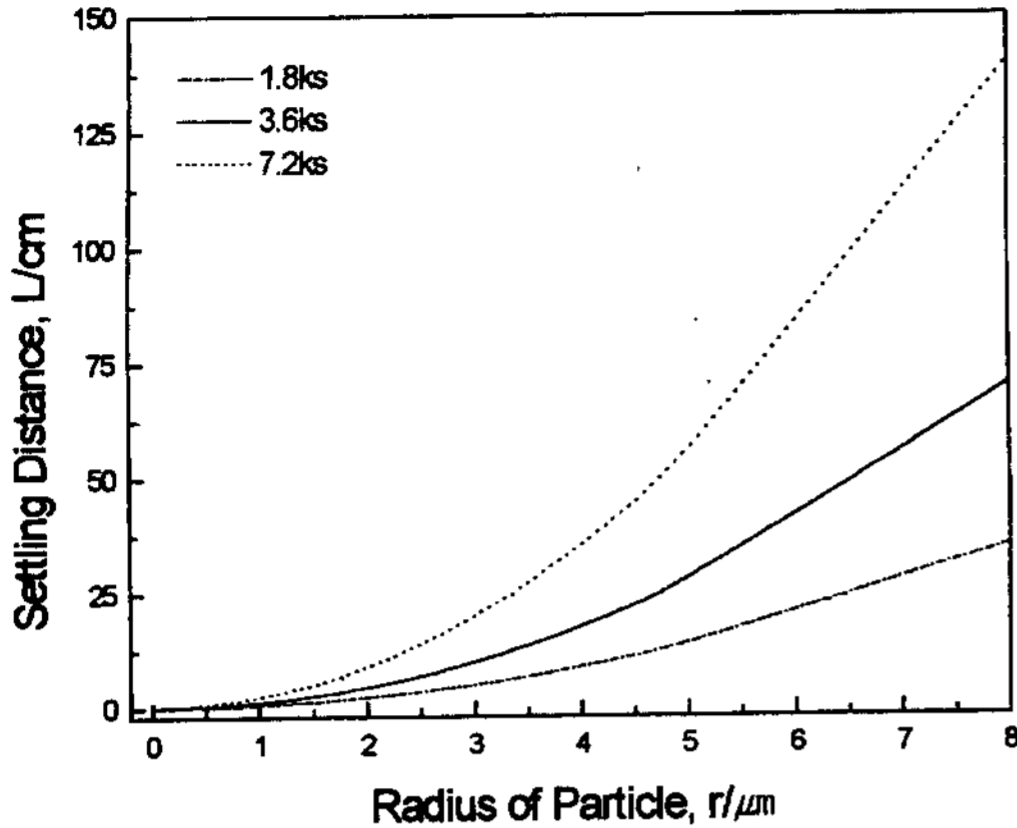


Fig. 4. Variation of Gettinh distance with $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ particle size in the melt held at 720°C

기의 차이에서는 침강거리의 차이는 매우 적은 것을 알 수 있다. 특히, 용탕의 열대류가 정출상 입자의 반대방향으로 작용한다고 가정하면, 오히려 정출상의 입자는 침강하지 않는다고 해도 무리가 없을 것이다.

그러나, 침강속도와 침강거리에 영향을 주는 것은 입자의 크기뿐만 아니라 입자가 가지는 부피분율에 영향을 더 많이 받는다. 즉, Ca 량의 증가에 따라서 핵생성 장소로 작용하여 결정립미세화에 관여하는 Ca containing 입내 생성정출상의 부피 분율은 증가하고, 이러한 부피분율은 입자의 침강에 현저한 영향을 미친다. 부피분율이 큰 경우에는 침강중의 입자는 서로 간섭하게 된다. 이것은 한개 입자의 침강에 의해 흘러들어간 액체의 상승운동이 다음의 입자에 의해 방해받게 된다. 이 때문에 부피 분율이 큰 경우에는 입자의 침강속도는 감소하고, 침강거리는 짧아지게 된다. 즉, 침강하는 입자는 중력, 부력과 열대류의 영향을 받는 것 이외에도 위에서 언급한 것과 같은 입자의 충돌에 의한 간섭효과를 받는다[15]. 이로부터 Ca 양이 증가함에 따라 정출상의 입자크기는 작아지고 부피분율의 증가에 의해 입자간 충돌에 의한 간섭 효과의 증가에 의해 정출상의 이동거리는 짧아지기 때문에 결정립의 미세화는 현저하게 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Mg-6wt%Zn-Ca 3원계 합금 주물의 Ca 량에 따른 인장특성의 변화를 나타내고 있다. Mg-Zn 2원계 합금의 인장시험 결과, 6wt%Zn를 첨가한 합금의 인장특성이 가장 우수하였으므로[16], 3원계 합금의 기계적 성질의 평가에서 Zn량을 6wt%로 고정하고 Ca의 량은 0.1, 0.3, 0.5, 0.7wt%로 변화시키면서 첨가량의

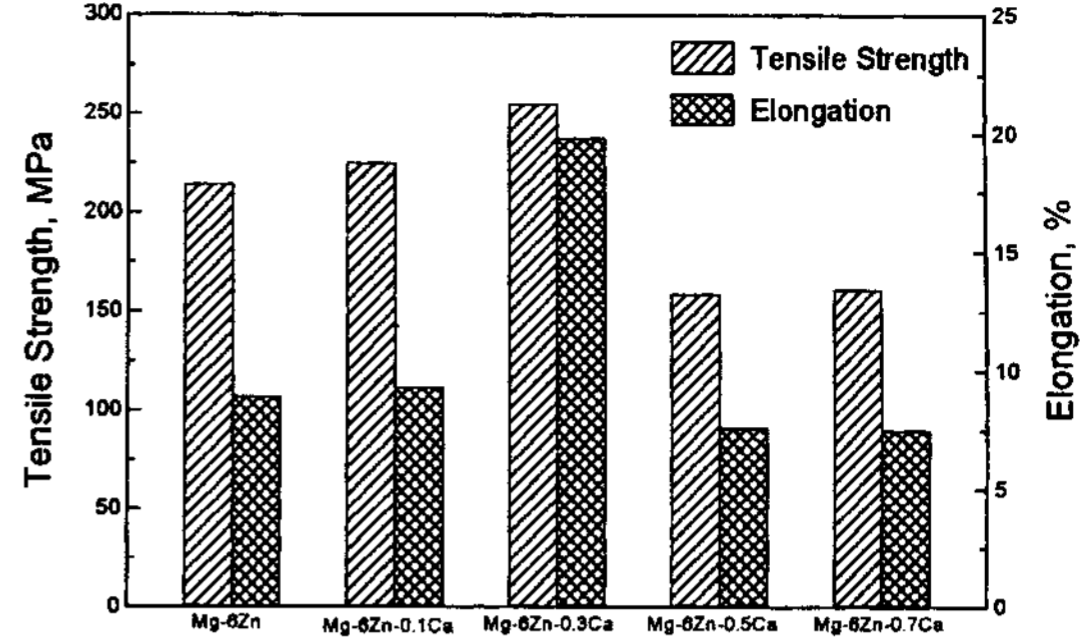


Fig. 5. Effect of Ca on the tensile properties of as cast Mg-Zn-Caternary alloys.

영향을 조사하였다. Ca 량이 증가함에 따라 인장강도와 연신율은 현저히 증가하다가 Ca 량이 0.5wt% 이상이 되면 오히려 인장강도와 연신율은 감소한다. Ca 첨가에 의해 인장강도 및 연신율이 증가하는 것은 Ca 첨가에 의한 결정립미세화 효과 때문이며, 0.5wt%Ca 첨가 이상에서 결정립 미세화가 완만하게 진행되는 결과와는 반대로 인장강도 및 연신율이 감소하는 것은 미세조직에서 입계에 생성되는 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물과 관련이 있는 것으로 판단된다. 최대의 강도와 연신율을 나타내는 Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca 합금의 인장강도는 255MPa, 파단까지의 연신율은 19.8%이었다.

Fig. 6은 Mg-Zn-Ca 합금 주물의 파단면을 보여주고 있다. 그림에서 (a)와 (b)는 Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca, (c)와 (d)는 Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca, 그리고 (e)와 (f)는 Mg-6wt%Zn-0.7wt%Ca 합금의 인장 파단면을 보여주고 있다. 인장 강도 및 연신율이 좋았던 Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca 합금에서는 소성변형된 부분들이 거의 대부분을 차지하는 반면, Ca 량이 0.5wt% 이상 첨가한 합금에서는 일부 벽개면이 관찰되었다. 소성 변형을 받은 부분 및 tearing도 일부 나타나 있지만 그 양이 많지 않으며, 입계를 따라 존재하던 화합물 ($\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$)들이 빠져 나간 흔적(d, f)이 많이 관찰된다. 따라서 입계에 존재하던 이 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물들이 응력이 가해짐에 따라 먼저 빠져 나가므로 기지간의 밀착력을 나쁘게 하여 취성입계 파괴를 유발한 것이다. 따라서 Ca 량이 증가함에 따라 이러한 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 정출상들의 생성은 많아지며, 입계에 정출된 이러한 정출상들은 취성파괴의 원인으로 작용하게 된다. 즉 Ca 첨가에 의한 결정립 미세화 효과의 영향보다 입계에 존재하는 정출상들의 존재의 영향이 더욱

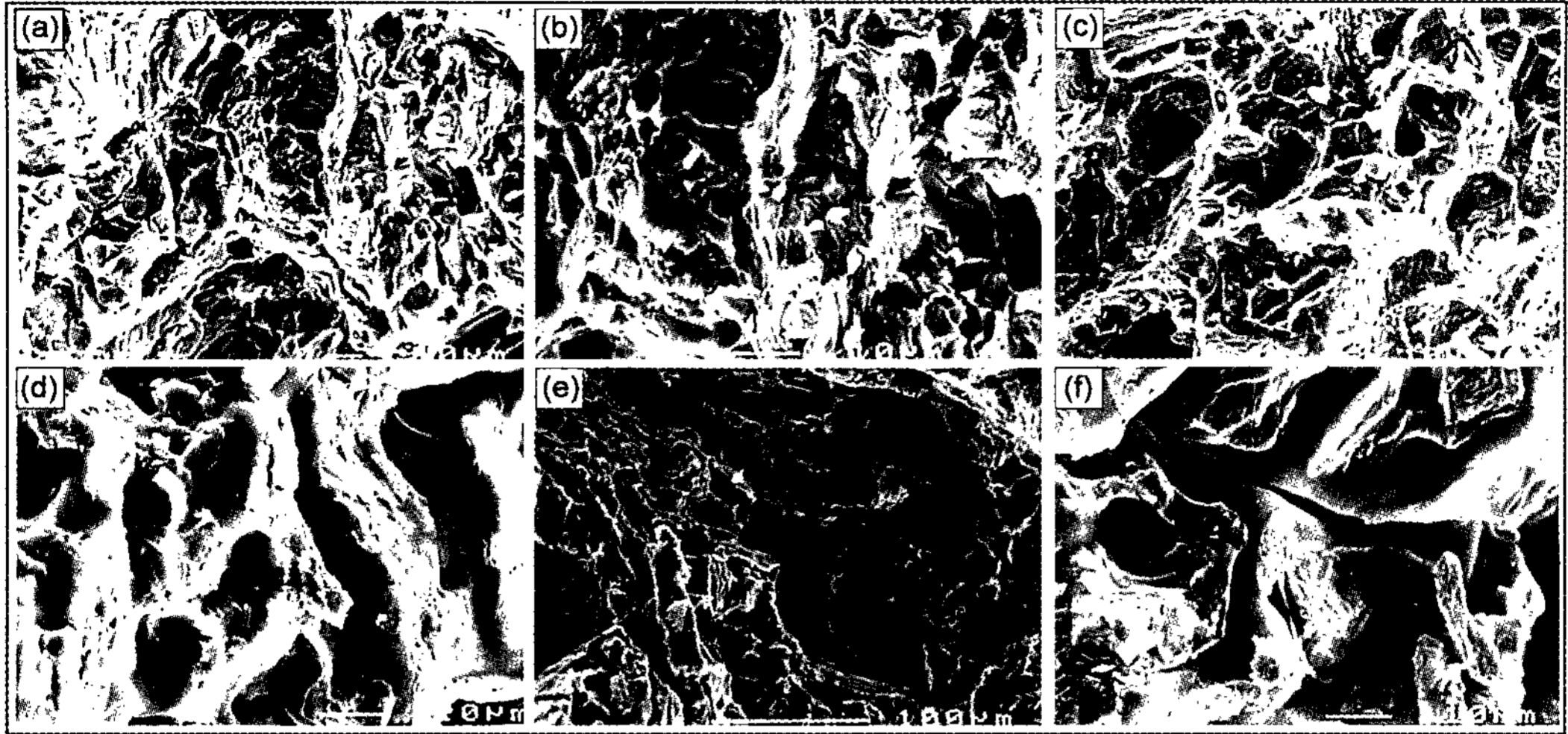


Fig. 6. SEM fractographs of the as cast Mg-Zn-Ca alloys : (a) and (b) Mg-6wt%Zn-0.3wt%Ca, (c) and (d) Mg-6wt%Zn-0.5wt%Ca, (e) and (f) Mg-6wt%Zn-0.7wt%Ca

현저하므로 결정립 효과의 영향이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Mg-Zn-Ca 3원계 합금을 금형주조하여, Ca 첨가가 결정립미세화 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mg-Zn-Ca 합금의 응고시 생성되는 주요화합물은 Ca 첨가량이 0.3wt% 이하로 비교적 적은 합금에서는 입내에 생성되는 MgZn 석출상과 입계에 생성되는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 정출상이 공존하였으며, 0.5wt% 이상 첨가한 합금에서는 입내 및 입계 모두 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 정출상만 존재하였다.

2. Ca 첨가량에 따른 결정립 미세화는 Ca 첨가량이 증가할수록 첨가전의 $133\mu m$ 결정립 크기는 급격히 감소하다가 Ca 량이 0.5wt%가 되면 $60\mu m$ 정도가 되며, Ca량이 0.5wt% 이상되면 그 감소는 완만하게 진행됨을 알 수 있다.

3. 주조상태 Mg-Zn-Ca 3원계 합금의 인장특성은 Ca 첨가에 의한 결정립 미세화 효과에 의해 Ca량이 증가함에 따라 현저히 증가하다가 0.5wt%Ca 첨가 이상되면 결정립미세화는 진행되지만 입계생성물인 입계 취성파괴를 유발하는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 정출상의 증가에 의해 인장특성은 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] L. Y. Wei, G. L. Dunlop and H. Westengen : Metall. Trans. A, 26 (1995) 1947.
- [2] W. P. Saunder and F. P. Strierter : AFS Tran., 60 (1952) 581.
- [3] E. Ivanov, B. Bokhonov and I. Konstanchuk : J. of Mater. Sci., 26 (1991) 1409.
- [4] T. Sato, J. Kaneko, M. Sugamata : J. of Japan Inst. of Light Metals, 42 (1992) 720.
- [5] J. P. Eom, D. D. Cha, S. G. Lim and B. Y. Hur : J. of Korean Foundrumen's Society, 17 (1997) 592
- [6] J. P. Eom, S. G. Lim and B. Y. Hur : J. of Korean Foundrumen's Society, 16 (1996) 344
- [7] J. P. Eom, S. G. Lim and B. Y. Hur : J. of Korean Foundrumen's Society, 19 (1999) 7
- [8] W. W. Park and B. S. You : J. of Korean Foundrumen's Society, 19 (1999) 377
- [9] W. C. Kim, J. H. Park, W. W. Park and B. S. You : J. of Korean Foundrumen's Society, 19 (1999) 433
- [10] T. Horie, H. Iwahori, Y. Awano and A. Matsui : J. of Japan Inst. of Light Metals, 49 (1999) 272
- [11] J. W. Kim, D. H. Kim and K. S. Shin : J. of Korean Foundrumen's Society, 18 (1998) 364
- [12] H. Okamoto, Sugi moto; "Solidification of Metals" Marazen co., (1971), 210
- [13] Y. Tamura, N. Kono, T. Motegi and E. Sato : J. of Japan Inst. of Light Metals, 48 (1998) 185
- [14] S. W and H. Nakae : J. of Japan Foundry Engineering society, 69 (1997), 3
- [15] P. G. Thomas : Colloid Science, 20 (1965), 267
- [16] J. P. Eom, S. G. Lim and B. Y. Hur : J. of Korean Foundrumen's Society, 16 (1996) 352