

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

AZ31 마그네슘합금의 결정립 미세화 및 기계적 특성에 미치는 Ca 첨가의 영향

김청림·엄정필·임수근[†]·박원욱*·유봉선**

Effects of Ca Addition on Grain Refinement and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy

Qinglin Jin, Jeong-Pil Eom, Su-Gun Lim[†], Won-Wook Park* and Bong-Sun You**

Abstract

Effects of Ca addition on grain refinement, microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy were investigated. Due to Ca addition to Mg alloy (AZ31), the microstructure was refined, the quantity of $Mg_{17}Al_{12}$ phase was reduced, and new Al_2Ca phase was formed. The tensile property of AZ31 was increased with the minor addition of Ca, but was decreased rapidly over 0.2 wt.% of Ca content. The Al_2Ca phase was considered to be detrimental to the mechanical property of AZ31 Mg alloy.

(Received August 28, 2003)

Key words: AZ31 Mg alloy, Ca addition, Grain refinement, Mechanical property

1. 서 론

마그네슘합금의 밀도는 1.8 g/cm^3 정도이므로 알루미늄합금의 2/3, 철합금의 1/5 수준이며 현재까지 개발된 상용 합금 중에서 최경량 재료이다[1]. 또한 비강도 및 주조성이 우수하고 진동, 충격 및 전자파 등에 대한 감쇠능이 높고, 전기 및 열전도도가 탁월하다. 최근 에너지 절약 및 환경보호의 차원에서 경량소재에 대한 요구가 급증함에 따라 마그네슘합금의 사용범위는 점점 넓어지고 있다[2].

그러나 Mg합금은 결정구조적 HCP라는 특징을 가지고 있기 때문에 성형성이 좋지 않아 지금까지 die casting공정을 당연시 해왔으며 일부 합금에 대한 주조에서는 금형 및 사형주조 공정을 채택해 왔다. 그러나 Mg 합금이 구조용 재료로서 보다 넓은 범위에서 활용

되기 위해서는 Mg합금의 성형성을 개선하여 압연, 압출 및 단조 등의 공정에 잘 적용되는 가공성이 우수한 Mg소재의 개발이 필수적이다.

Mg 합금 주물의 결정립 미세화는 주물의 기계적 성질 및 가공성 향상에 큰 영향을 미친다. 특히, 주물의 경우에는 열처리로 결정립을 미세하게 하는 것은 불가능하기 때문에 응고시의 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 규명되어 왔다[3-6].

Mg-Al 합금계의 결정립 미세화 방법으로는 과열 처리법, 탄소 첨가법 그리고 합금원소 첨가법이 있다. 그 중 합금원소 첨가법은 상대적으로 낮은 첨가온도, 뚜

경상대학교 재료공학부, 공학연구원(School of Materials Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University)

*인제대학교 나노재료공학부 (School of Nano Engineering, Inje University)

**한국기계연구원 (Korean Institute of Machinery and Materials)

[†]E-mail : suglim@nongae.gsnu.ac.kr

렸한 결정립 미세화 효과를 가짐으로써 주목을 받고 있다[3,7]. Ca, Sr, Si 등의 합금원소를 Mg-Al 합금에 첨가하여 결정립 미세화효과를 얻는 연구가 현재 많이 진행되고 있지만[7-10] 아직까지 불충분하며, 특히 결정립 미세화기구와 결정립 미세화가 기계적 특성에 미치는 영향 등은 아직도 더 많은 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 가공용 Mg합금 AZ31에 합금원소 Ca를 첨가하여 결정립 미세화효과와 더불어 이러한 결정립 미세화가 열처리, 기계적 특성에 미치는 영향을 조사 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도가 99.9%되는 granular형태의 Ca를 AZ31합금에 첨가하였다. 사용한 AZ31 합금의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

용해와 주조는 Ar 가스 분위기에서 저항식전기로를 사용하여 진행하였다. AZ31 Mg 합금 0.2 Kg을 도가니에 장입한 후 승온하여 680°C에서 Ca를 첨가하고, 720°C에서 20분 유지한 다음 주조하여 30×30×

120 mm 크기의 ingot를 제조하였다. Ca의 첨가량은 0.0~1.0 wt.%로 변화하면서 미세조직, 기계적 특성 등을 비교 분석하였다.

미세조직 관찰 시편은 ingot 밑 부분에서 10 mm 되는 부위에서 채취하였다. 주조상태의 시편은 nital 부식액, 균질화 처리한 시편은 acetic picral으로 부식하여 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한 선분석법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였고, 시료의 상분석을 위해 X선 회절 분석장치를 사용하였다.

인장 시험편은 판상의 형태로서 gauge length부분의 사이즈는 12.7 mm×5 mm×2 mm으로 제작하였고, 인장시험의 변형속도는 10⁻³/sec로 하여 상온에서 실행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ca 첨가에 따른 AZ31 Mg 합금의 결정립미세화

Fig. 1은 Ca첨가량에 따른 AZ31 Mg합금의 매크로 조직을 나타낸 사진이다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같

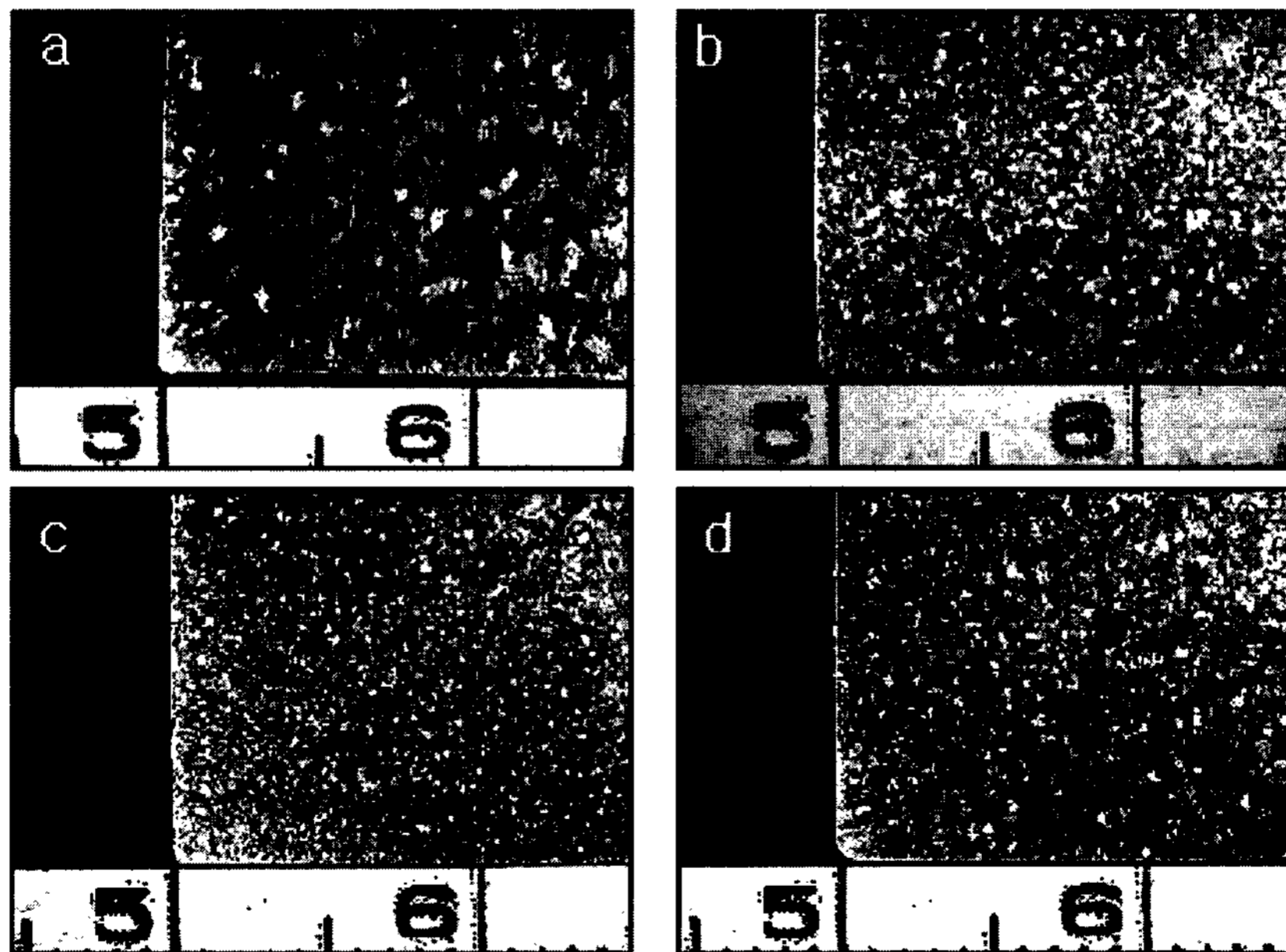


Fig. 1. Macrographs of (a) AZ31, (b) AZ31+0.2Ca, (c) AZ31+0.6Ca, (d) AZ31+1.0Ca.

Table 1. Chemical compositions of AZ31 Mg alloys (wt.%)

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg
3.35	0.85	0.41	0.028	0.0018	0.01	0.0041	Bal.

이 AZ31 마그네슘합금의 주조 조직은 외부의 주상정과 내부의 조대한 등축정으로 이루어졌다. Ca를 첨가함으로써 이러한 조대한 등축정은 현저하게 미세화되었고, 주상정 부분도 축소 혹은 없어지는 경향을 보여주고 있다 (Fig. 1b, c, d).

Fig. 2는 Ca 첨가량에 따른 AZ31 Mg합금의 결정립 크기 변화를 나타내었다. Ca를 첨가함으로써 AZ31합금의 결정립 크기는 첨가전의 340 μm 에서 130 μm 까지 현저하게 감소하는데 0.4 wt.% 이상 첨가

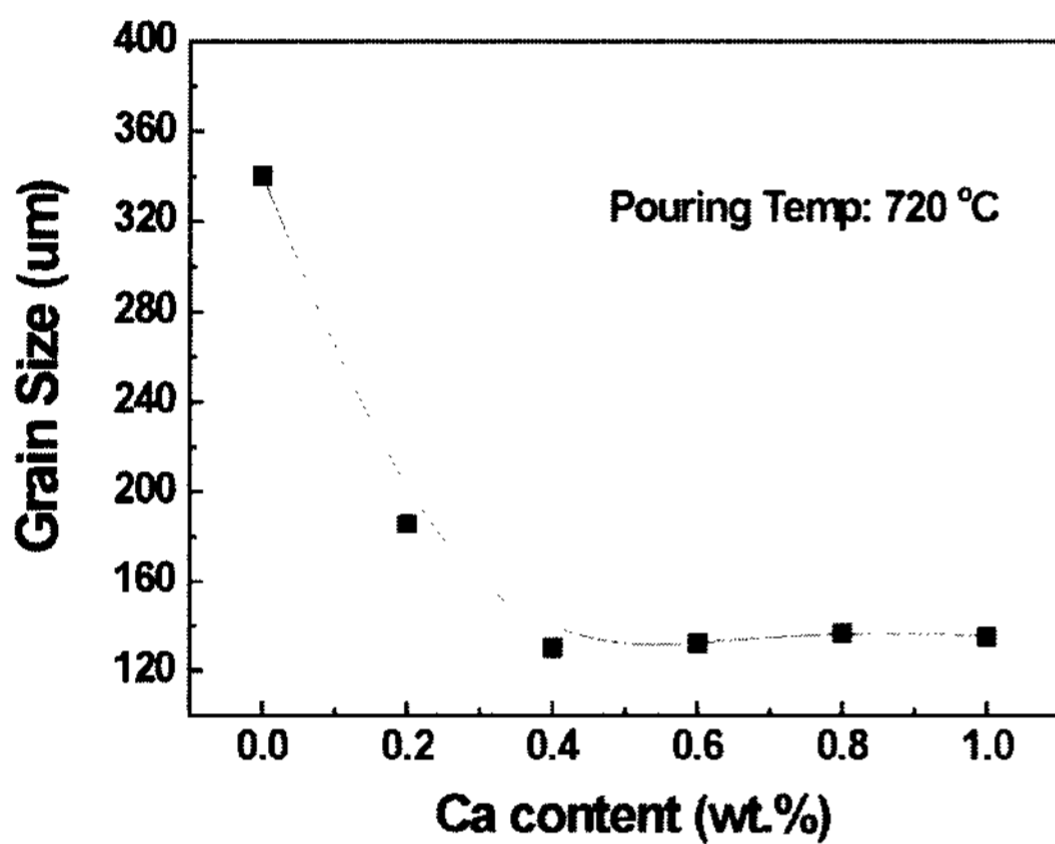


Fig. 2. Relationship between grain size and Ca content.

시에는 ‘포화상태’가 되어 더 이상 큰 변화를 나타나지 않았다. Mg 합금의 결정립 미세화 기구로는, 첫째 응고과정에서 핵생성 장소로 작용할 수 있는 물질의 형성과, 둘째 용질원소의 영향으로 대별된다. 마그네슘, 알루미늄 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[7]. Ca을 Mg 합금에 첨가했을 때, Ca을 함유하는 핵생성 물질은 형성되지 않지만, 용질원소인 Ca은 강력한 편석으로 응고과정의 조성적과냉에 심각한 영향을 미침으로써 결정립 미세화가 일어난다고 보고되었다[8].

3.2 Ca 첨가에 따른 AZ31 Mg 합금의 미세조직 변화

Mg-Al 마그네슘합금의 응고는 초정 αMg 가 액상으로부터 정출하면서 시작하여, 비평형응고로 인해 약 426°C에서 공정상($\alpha\text{Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)이 공정반응으로 형성된 후 응고과정은 종료된다. Fig. 3은 Ca 첨가에 따른 AZ31합금의 미세 조직을 나타내는 SEM 사진으로서, Fig. 3(a)와 같이 AZ31 마그네슘합금의 주조 조직은 조대한 공정상(검은색 부분)이 많이 분포해 있으

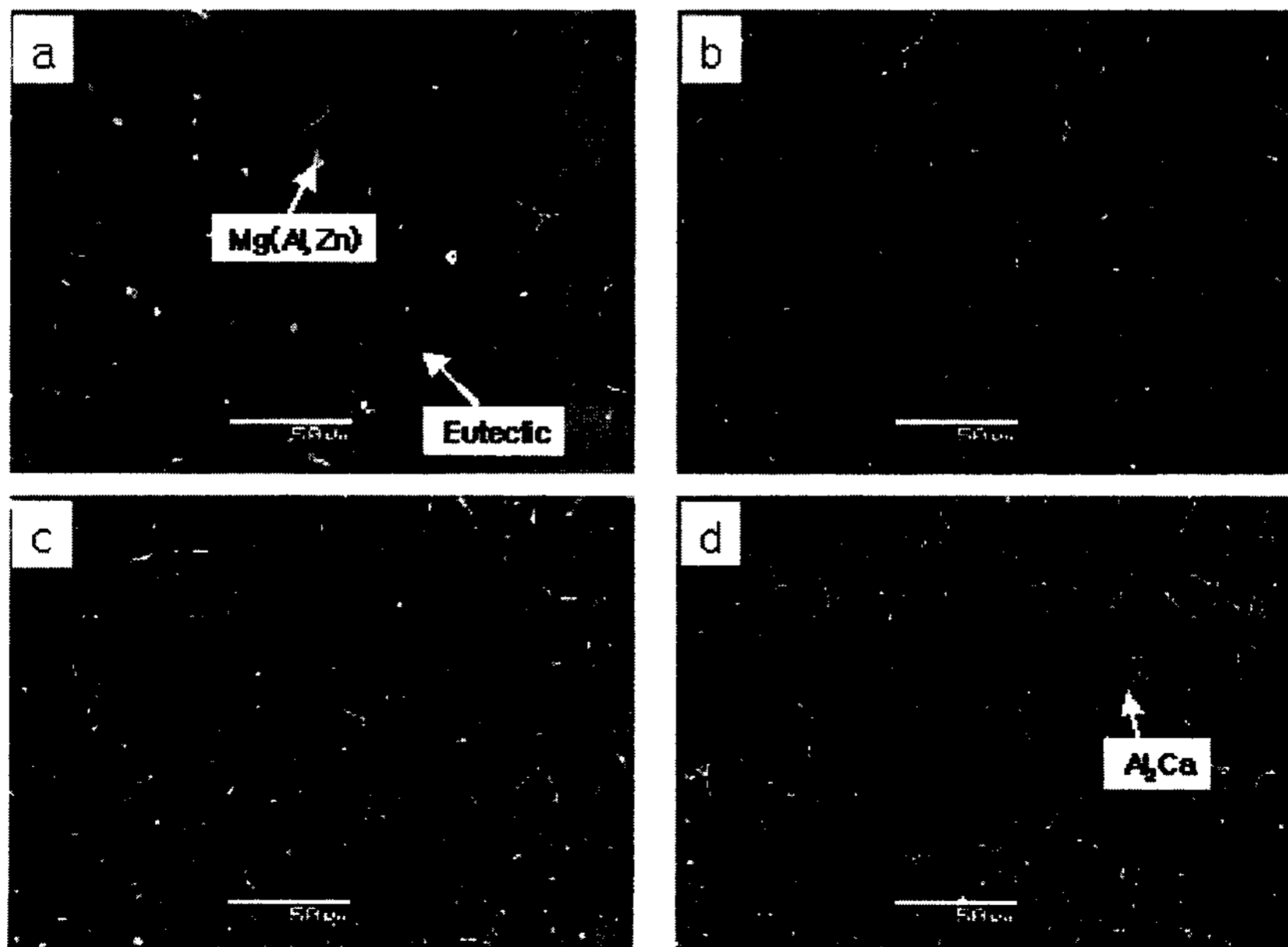


Fig. 3. SEM image of AZ31 added with different amounts Ca. (a) AZ31 (b) AZ31+0.2Ca (c) AZ31+0.6Ca (d) AZ31+1.0Ca

며, Zn 함량이 높은 화합물 (Mg,Al)Zn (하얀색 입자) 는 보통 공정상 가운데 위치하고 있다 (본 연구에서 사용된 AZ31합금의 Zn 함량은 0.85 wt.%이다).

Ca의 첨가량이 증가함에 따라 공정상의 양은 감소하는 경향을 나타냈으며, Ca를 함유한 새로운 상이 덴드라이트 가지 사이에 그물 형태로 분포하는 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 3b, c, d). Fig. 4는 AZ31+1.0 Ca 합금에 존재하는 화합물의 변화를 X선 회절분석장치로 분석한 결과인데, α Mg, $Mg_{17}Al_{12}$, 그리고 Ca첨가로 인해 생성된 Al_2Ca 를 확인할 수 있었다.

Ca를 첨가함에 따라, 공정상의 양이 감소하는 이유는 다음과 같이 생각된다.

1. Ca는 Mg에 대한 고용한이 적으며, Al_2Ca 는 공정 반응온도(426°C)보다 더 높은 온도에서 형성된다[11].

2. Mg-Al-Ca합금계에서 Ca을 2wt.% 이상 첨가하면 Mg_2Ca 상이 생성되고, 첨가량을 그 이하로 하면 Mg_2Ca 또는 Al_2Ca 상이 생성된다는 보고[12]가 있으며, 본 연구에서 X선 회절분석한 결과 Al_2Ca 상만이 확인되었다.

따라서 공정상을 형성하는 Al 원소들이 Al_2Ca 의 형성으로 대폭 감소하였기 때문에 공정상이 감소한 것으로 생각된다.

이러한 Ca 첨가에 따라 공정상의 감소, Al_2Ca 상의 증가, 등축정 조직의 확대 및 결정립 미세화 등 미세 조직 및 상변화를 관찰한 결과로 볼 때 Ca 첨가에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화기구는 Ca이 핵생성 장소로 작용한 것이 아니고, 주조시 응고 계면 전반에 Mg에 고용이 안된 Ca이 편석되어 조성적 과냉영역이 크게 확대되며 주조시 떨어져나간 Mg 수지상의 2차 수지상 가지가 주괴 중앙부에서 많이 살아 남게되어 등축정 영역이 확대되고, 결정립 미세화가 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 5는 AZ31+1.0Ca 합금을 380°C에서 균질화 처리한 후의 미세조직 사진이다. 앞에서 언급한 바와 같이 AZ31+1.0Ca 합금에는 공정상 $Mg_{17}Al_{12}$ 과 새로 생성된 Al_2Ca 가 존재하고 있다 (이러한 공정상과 Al_2Ca 는 덴드라이트 가지사이에 분포함으로서 광학현미경 조

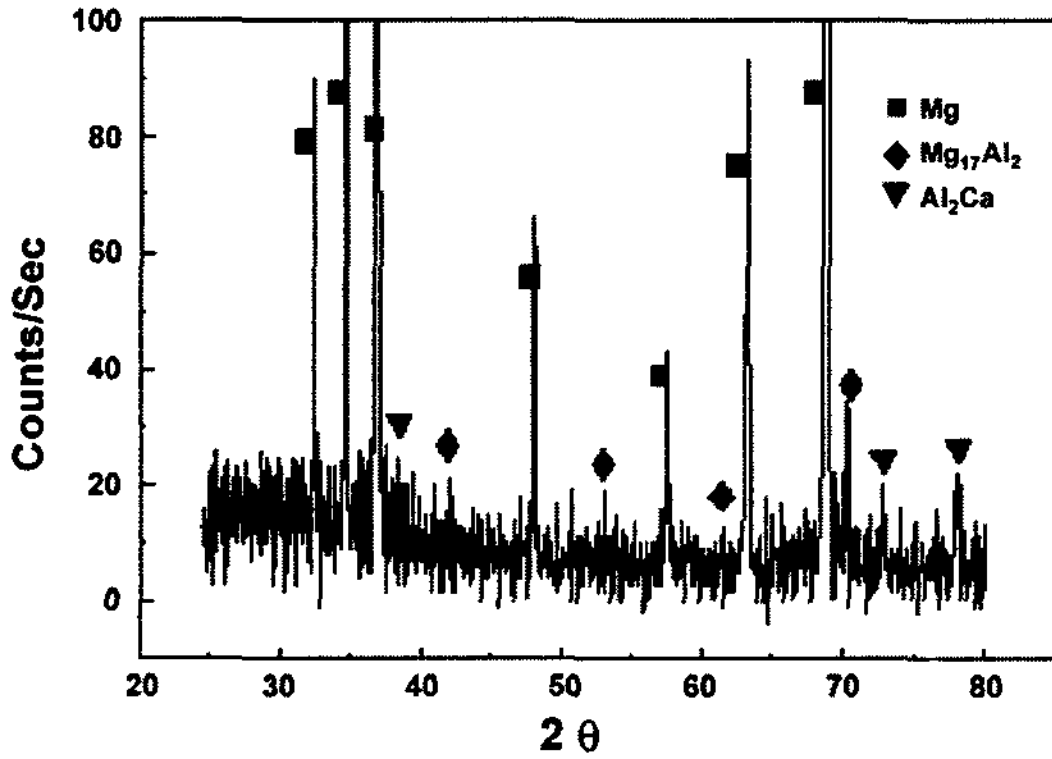


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of AZ31+1.0Ca

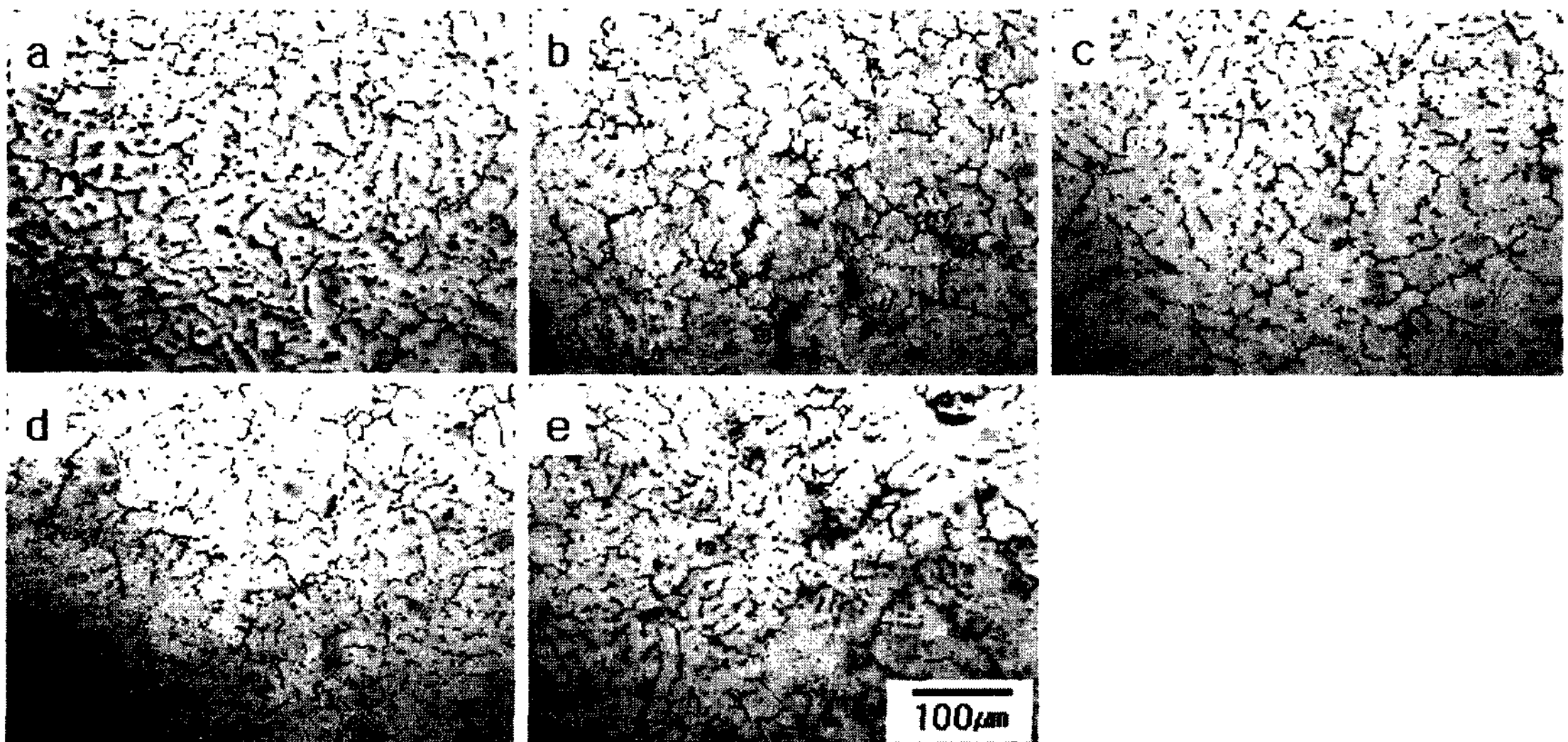


Fig. 5. Microstructure variation of AZ31+1.0 Ca. The samples were homogenization treated at 380°C for (a) as-cast, (b) 1 hour, (c) 2 hours, (d) 6 hours, (e) 10 hours.

직사진에서는 모두 검은색 부분으로 나타나면서 구분이 되지 않는다). 공정상은 비평형상으로서 고온에서 불안정하며, 균질화처리에 의해 α Mg에 쉽게 고용된다 (Fig. 5a, b, c.에서 검은색부분의 양이 점점 적어짐). 그러나 새로 생성된 Al_2Ca 는 균질화 처리를 10시간을 행하여도 고용되지 않았으며, 그 형태와 분포는 큰 차이를 나타내지 않았다 (Fig. 5d, e). 따라서, Ca를 첨가함으로써 생성된 Al_2Ca 화합물은 고온에서 안정한 것을 알 수 있다.

3.3 Ca 첨가에 따른 AZ31 Mg 합금의 기계적 특성

Fig. 6은 Ca첨가량에 따른 인장특성의 변화를 나타내고 있다. 항복강도의 변화는 거의 없으나 최대인장강도와 연신율은 미량 첨가시 (0.2wt.%Ca)에는 238 MPa, 12%로 증가하다가, 0.2wt.%Ca 이상 첨가시에는 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 인장강도 및 연신율이 증가하는 것은 Ca 첨가에 의한 결정립 미세화 효과 때문이며, Ca 첨가량이 증가함에 따라 결정립 미세화가 완만하게 진행되는 것과는 반대의 결과로서

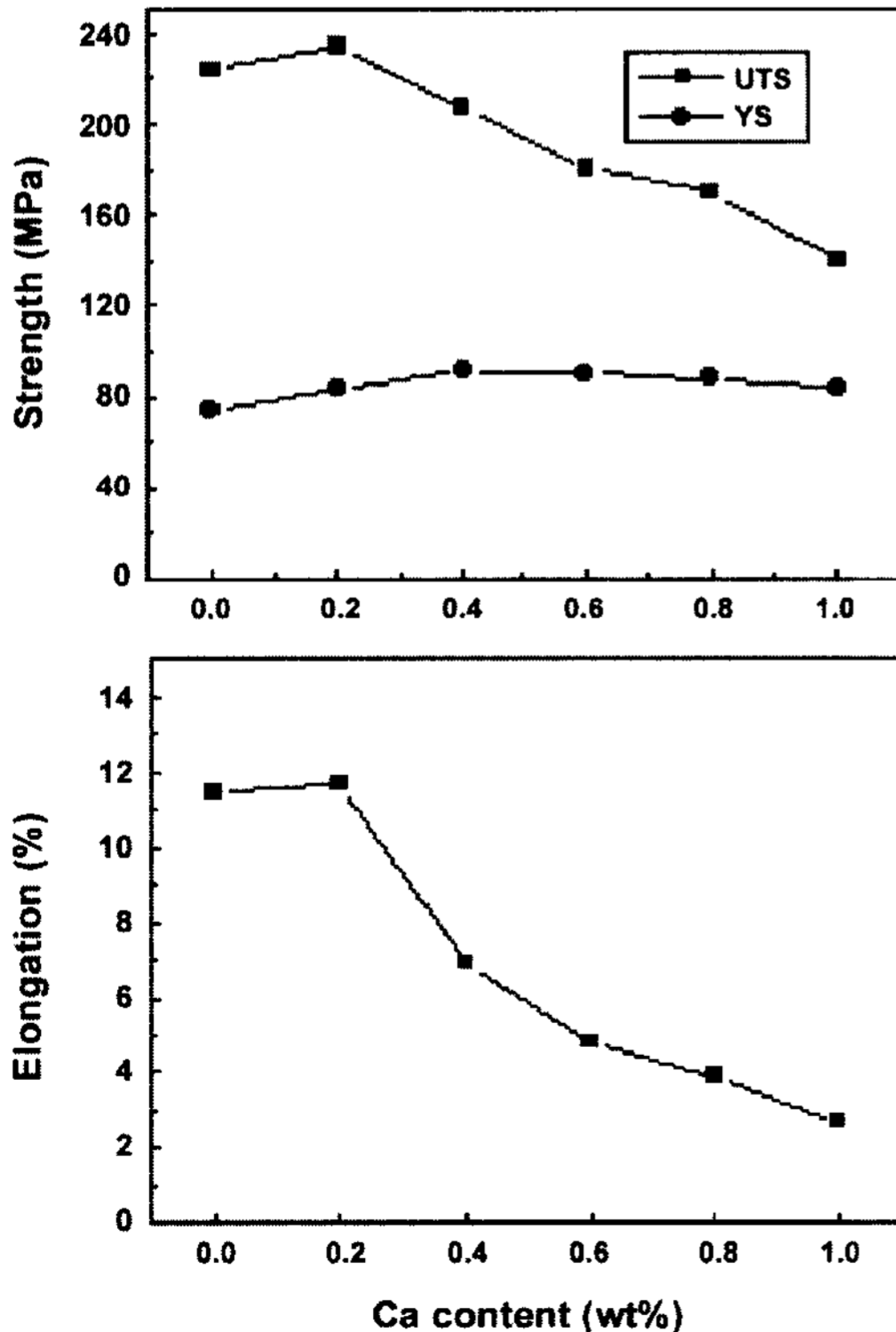


Fig. 6. Tensile properties of AZ31 added with different amounts of Ca.

인장강도 및 연신율이 감소하는 것은 미세조직에서 덴드라이트 사이에 생성되는 Al_2Ca 화합물과 관련이 있으며 이러한 Al_2Ca 는 기계적 특성에 나쁜 영향을 미친다고 판단된다.

HCP 결정구조를 가짐으로써 상온에서 Mg합금의 파괴양상은 보통 벽개(cleavage) 혹은 의사벽개(quasi-cleavage)파괴로 이루어지며, 벽개파괴에서의 균열은 (0001)면을 따라 성장한다. 그리고 이러한 균열들은 tearing 혹은 secondary cleavage로 연결되면서 파단면을 형성한다[10]. Fig. 7은 Ca첨가에 따른 AZ31 마그네슘합금의 인장 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Ca를 첨가하지 않았을 때에는 전형적인 벽개파괴양상을 보이다가(Fig. 7a), Ca첨가량이 많아지면서 특정한 결정면을 따라 전파되는 벽개파괴조직이 뚜렷이 감소함을 관찰할 수 있다.

Al_2Ca 와 마그네슘 계면의 결합에너지가 작은 것으로 생각되며, 균열의 발생과 전파는 우선 이러한 계면을 따라 진행되면서 취성 파괴를 유발하기 때문에 기계적 특성이 나빠지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

AZ31합금의 결정립 미세화 및 기계적 성질에 미치는 Ca 첨가의 영향을 연구한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca의 첨가에 의한 AZ31합금의 결정립 미세화효과는 뚜렷하였다. 첨가전의 결정립 크기가 340 μ m인데 비해 0.4 wt.% 이상의 Ca를 첨가함으로써 130 μ m까지 미세화가 가능하였다.
2. Ca 첨가함으로써 공정상의 양은 감소하며, Al_2Ca 화합물이 덴드라이트 가지사이에 그물 형태로 분포하였으며, 균질화처리 온도인 고온에서도 안정하였다.
3. 미량의 Ca 첨가는 인장강도 238 MPa, 연신율 12%로 기계적 특성을 향상시키나 0.4 wt.%이상을 첨가하면 급격히 저하하였다. Ca 첨가에 의해 생성된 Al_2Ca 는 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단' 과 경상

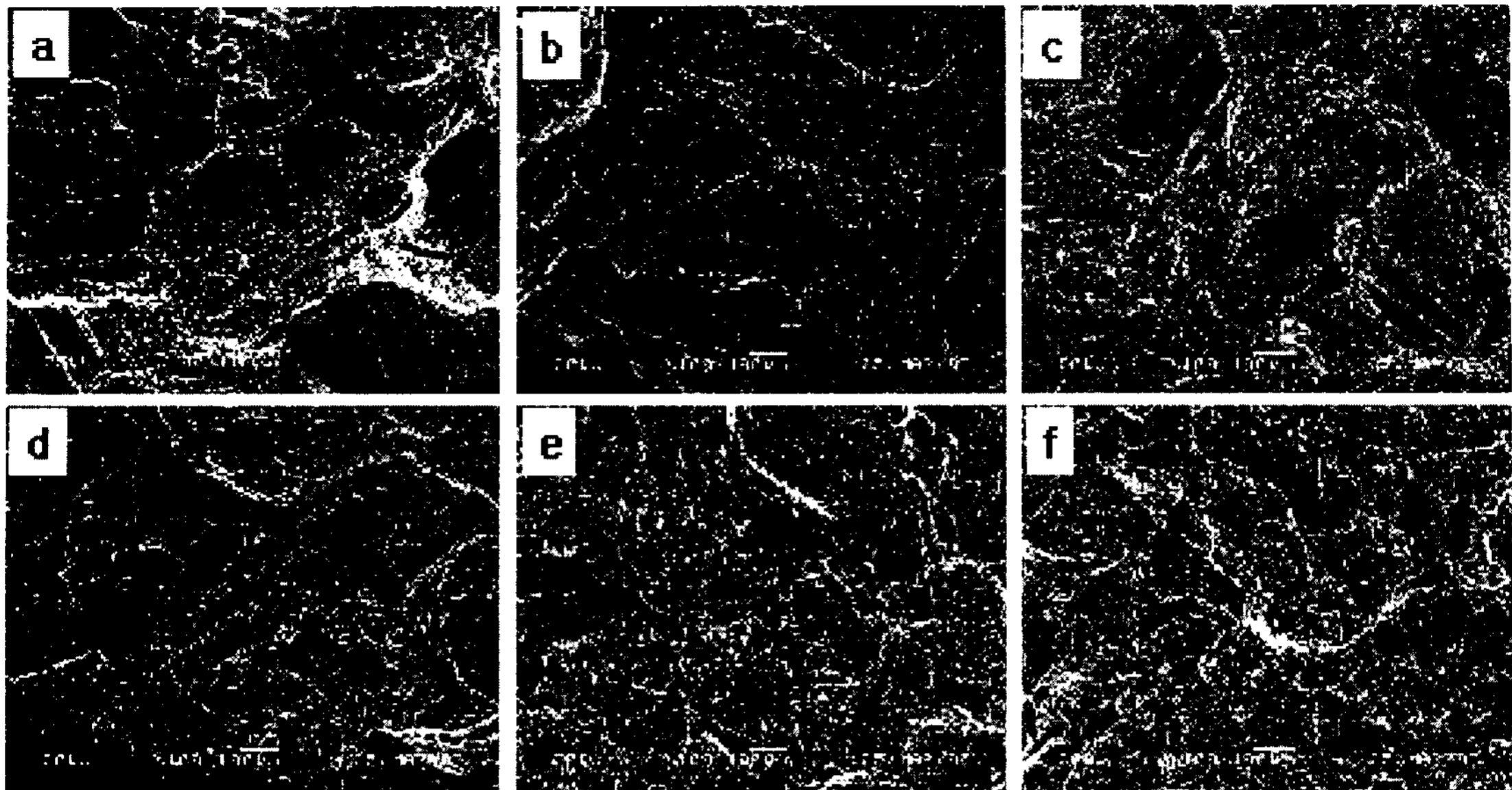


Fig. 7. Tensile fracture surface morphologies (SEM) of (a) AZ31, (b) AZ31+0.2Ca, (c) AZ31+0.4Ca, (d) AZ31+0.6Ca, (e) AZ31+0.8Ca, (f) AZ31+1.0Ca.

대학교 공학연구원의 연구비 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] C. D. Lee, S. S. Choi, C. S. Kang and K. S. Shin: J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Effects of solidification rate on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy" 38 (9) (2001) 1225-1232.
- [2] M. M. Avedesian and H. Baker: ASM Speciality Handbook Magnesium and Magnesium alloys, ASM International, Materials Park, OH, (1999) 7-11.
- [3] C. E. Nelson: Trans. American Foundrymen's Soc., "Grain size behavior in magnesium alloy" 56 (1948) 1-23.
- [4] Y. Tamura, N. Kono, T. Motegi and E. Sato: J. Jap. Inst. Light Metals., "Grain refinement of cast Mg-Al alloy" 51 (11) (1998) 395-399.
- [5] J. P. Eom, S. K. Jeong, S. G. Lim, and H. T. Shin: J. Kor. Foundymen's Soc., "Effect of carbon inoculation C_2Cl_6 addition on the grain refinement of AM60 Mg alloy" 19 (1999) 263-268.
- [6] J. P. Eom, S. K. Jeong, S. G. Lim, H. T. Shin and D. S Joeng: J. Kor. Foundymen's Soc., "Grain refinement and mechanical properties of AM60 Mg alloy by $CaCN_2$ addition" 18 (1998) 383-388.
- [7] A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer and D. H. StJohn: J. Light Met., "Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys" 1 (2001) 61-72.
- [8] Y. C. Lee, A. K. Dahle and D. H. StJohn: Metall. Mater. Trans. A., "Role of solute in grain refinement of Magnesium" 31 (2000) 2895-2906.
- [9] Q. D. Wang, W. Z. Chen, X. Q. Zeng, Y. Z. Lu, W. J. Ding and Y. P. Xu: J. Mater. Sci., "Effects of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy" 36 (2001) 3035-3040.
- [10] Y. Z. Lu, Q. D. Wang, X. Q. Zeng, W. J. Ding, C. Q. Zhai and Y. P. Zhu: J. Mater. Sci., "Effects of rare earth on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloy" 278A (2001) 66-76.
- [11] E. A. Brades: Smithells Metals Reference Book, Butterworths, London (1983) 11-157.
- [12] A. A. Luo: Mater. Sci. Forum., "Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications" (2003) 57-66.