

논문

주조용 합금으로서 Mg-Zn-Y-X (X=Al or Mm) 합금의 주조성 및 크리프 성질에 관한 연구

임현규[†] · 이주연 · 김원태* · 김도향

준결정재료연구단 / 연세대학교 금속시스템공학과

*청주대학교 응용과학부

Study on Castability and Creep Properties of Mg-Zn-Y-X (X=Al or Mm) Alloys as Casting Alloy

Hyun-Kyu Lim[†], Ju-Youn Lee, Won-Tae Kim*, and Do-Hyang Kim

Center for Non-crystalline Materials / Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University; 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, South Korea

*Department of Applied Science, Cheongju University; 36 Naedok-dong, Sangdang-gu, Cheongju, Chongbuk 360-764, South Korea

Abstract

In the present study, the possibility of Mg-Zn-Y alloys as high temperature casting alloys has been investigated. The fluidity of alloys containing yttrium were better than that of commercial AZ91 alloy because the oxide layer on the surface reduced the reaction between melt, and air and mold, which would reduce the resistance during the process of filling the mold. However, this oxide film reduced the hot-tearing resistance. In the case of ZAW942, this alloy exhibited fluidity and hot-tearing resistance better than AZ91 alloy. Because of thermally stable quasicrystal and other phases obstructed the movement of grains, the creep resistance of alloys containing rare earth elements more than 2 wt% was better than that of AZ91 alloy.

Key words : Mg-Zn-Y alloys, Icosahedral quasicrystalline phase, Cast magnesium alloys, Castability, Creep test.

(Received January 24, 2006; Accepted February 19, 2006)

1. 서 론

우수한 비강도로 인하여, 마그네슘 합금은 구조용 재료로서의 응용에 큰 장점을 가지고 있다. 더욱이 부품의 무게를 감소시켜, 연료 소모량의 감소 및 환경 오염을 억제하려는 목적으로 주조용 마그네슘 합금의 사용은 자동차 산업에서 크게 증가하고 있다[1]. 반면에 단조용 마그네슘 합금의 경우, 낮은 성형성으로 인하여 그 사용이 제한되고 있으며, 특히 성형 및 가공 공정에 있어서 어려움 때문에, 결정질의 제 2상을 포함하는 마그네슘 합금의 제조는 많은 제약을 받고 있다[2].

최근, 열적으로 안정한 준결정상(icosahedral quasicrystalline phase; I-phase)을 포함하는 Mg-rich 영역의 Mg-Zn-Y 3원계 합금이 상온에서 높은 항복 강도 및 우수한 연신을 가진다고 보고 되었다[3]. 준결정(quasicrystal)은 등방성이며 준주기적 격자 구조(quasiperiodic lattice structure)라 불리는 특별한 격자 구조를 가지고 있다[4]. Mg-Zn-Y 합금에서 준결정이 초정 마그네슘 기지에 제 2상으로 존재하면, 준결정과 초정 마그네슘 기지와의 낮은 계면 에너지[5]로 인하여 준결정상과 기지의 계

면서의 강력한 결합 특성을 보이므로, 준결정상은 고온에서도 조대화에 안정하다. 따라서 준결정상으로 강화된 Mg-Zn-Y 합금 판재는 상용 마그네슘 합금인 AZ31보다 우수한 성형을 가진다고 보고되고 있다. 특히 Mg-9Zn-2Y (wt.%) 합금은 높은 강도 및 연성을 보이며, 또한 고온에서의 성형성도 우수하다[6]. 또한 시효 처리를 통해 석출상이 형성됨으로 인해 Mg-Zn-Y 합금의 강도 증가가 보고되고 있다[7].

그러나, 주조 시 큰 취성의 준결정상이 수지상 사이에 존재하므로, 준결정상을 포함하는 이들 합금을 주조용 합금으로 사용하려는 시도는 아직 없었다. 따라서 본 연구의 목적은 주조용 합금으로서 Mg-Zn-Y 합금의 적합성을 알아보고 또한 합금 원소(알루미늄 및 미시메탈)가 이들 합금에 미치는 영향에 대해서 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 합금들의 조성은 Table 1에 나타내었다. 합금 조성에 따라서 ZW92 (base alloy), ZW61, ZAW942, ZW631,

[†]E-mail : hklim@yonsei.ac.kr

Table 1. Nominal composition of alloys

Alloy ID	Chemical composition (wt %)						Remarks
	Zn	Y	Al	Mm	Mn	Mg	
ZW92	9	2				Bal.	Base alloy
ZW61	6	1.2				Bal.	
ZAW942	9	2	4			Bal.	Al addition
ZAW631	6	1.2	3			Bal.	
ZWE611	6	1.2		1		Bal.	Mm (Ce-based)
ZWE600	6	0.6		0.6		Bal.	addition
AZ91	0.5		9.5		0.3	Bal.	Commercial alloy

ZWE611 및 ZWE600으로 명명하였으며, 모합금은 고순도 (99.9~99.99%)의 마그네슘, 아연, 이트륨, 알루미늄 및 공업용 순수 미시메탈(Ce-based; Ce 50 wt.% min., La 23-29 wt.%, Nd 14-17 wt.%, Pr 4-7 wt.%)을 사용하여 아르곤 분위기의 유도로에서 마그네슘 용탕에 아연, 아연 및 알루미늄 또는 미시메탈을 장입하고 예열된 100×60×15 mm의 사각 탄소강 금형에 주조하였다. 제조된 합금의 주조성을 평가하기 위해 유동성 및 열간 균열 저항성을 평가하였다. 합금의 유동성을 확인하기 위해 나선형 금형(Fig. 1(a))을 사용하였으며, 링상 균열성 시험 금형(crack-rings mold)(Fig. 1(b))을 사용하여 열간 균열 감수성 계수(HSC: hot-tearing susceptibility coefficient)를 측정하였다. 열간 균열 감수성 계수는 Wang 등[8]이 보고한 바와 같이 다음과 같은 식으로 표현되며,

$$HSC = \frac{D_{outer} - D_{crit.}}{D_{outer}}$$

여기서, D_{outer} 는 금형 공동부의 외부 직경이며, 본 실험에서는 D_{outer} 를 108 mm로 정하였다. $D_{crit.}$ 는 크랙이 발생하기 시작할 때의 탄소강 증자의 직경을 나타낸다. 탄소강 증자는 응고 수축을 방해하기 위해, 금형 공동부의 중심에 위치하고 있으며, 탄소강 증자의 직경은 합금을 방해하는 정도와 비례한다. 따라서 크랙이 발생하기 시작하는 직경인 $D_{crit.}$ 는 합금의 열간 균열 감수성(hot-tearing susceptibility)과 반비례한다. 본 연구에서는 탄소강 증자의 직경은 103 mm부터 43 mm까지 5 mm 간격으로 시험을 행하였다.

또한 합금의 기계적 특성을 알아보고자, 700°C의 용탕을 150°C로 예열된 금형에 주입한 후, 100 MPa로 60초 동안 가압하여, 길이 100 mm, 직경 50 mm 크기의 시편을 제조하였다. 제조된 합금의 미세조직은 길이 방향의 위에서 5 mm 부분에서 시편을 채취하여 에칭액(Picric acid 6 g+Acetic acid 5 ml+Distilled water 10 ml+Ethyl alcohol 100 ml)을 사용하여 부식시킨 후, 광학현미경(LEICA DMRM optical microscope)을 사용하여 관찰하였으며 X-선 회절 분석기(Rigaku, CN2301)를 이용하여 제조된 합금의 상분석을 행하였다. 크리프 시험은 정하중 크리프 파단 시험기를 사용하였으며, 시험 조건은 175°C의 온도와 75 MPa의 응력 하에서 시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조성 시험

Fig. 2에는 유동성 실험 결과를 나타내었다. 용탕이 잘 흐르게 하기 위해 금형을 150°C로 가열하였으며, 주입 온도 690°C, 740°C 및 790°C에서의 유동성을 평가하였다. Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이, 이트륨이 포함된 모든 합금의 유동성이 상용 AZ91 합금보다 우수한 것을 알 수 있다. Ravi Kumer 등[9]은 이트륨과 희토류 원소가 포함된 WE43합금에서 이트륨으로 이루어진 균일한 산화막이 빠르게 생성되어 대기와 용탕과의 접촉을 억제한다고 보고하였고, 또한 Zeng 등[10]에 의하면, 이트륨 및 희토류 원소로 이루어진 산화막은 용탕과 대기 및 금형과의 반응을 감소시키고, 따라서 용탕이 금형의 공동부를 채우는 동안의 저항을 감소시켜 용탕이 더 많이 흐를 수 있다고 한다. 또한 Fig. 2(b)에 나타난 그래프에서 알 수 있듯

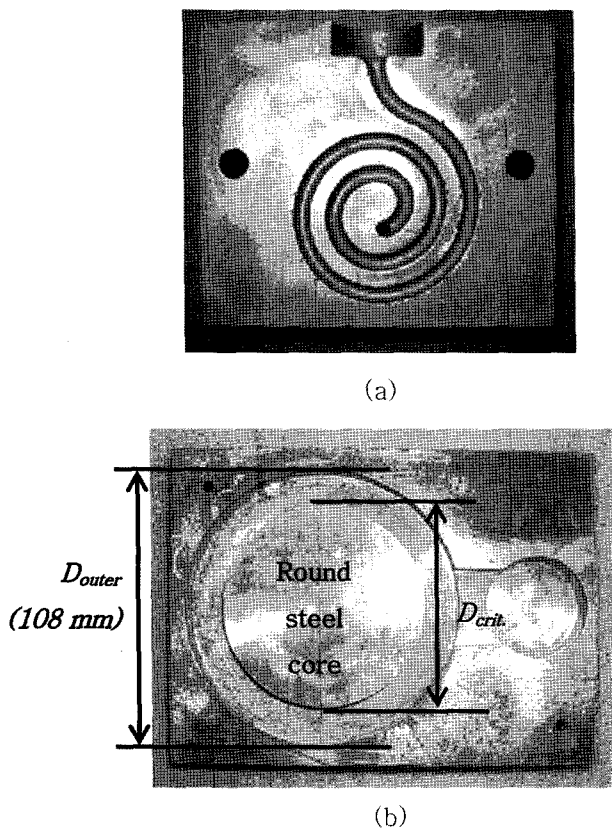


Fig. 1. Molds for measuring castability: (a) Spiral mold and (b) mold of crack-rings.

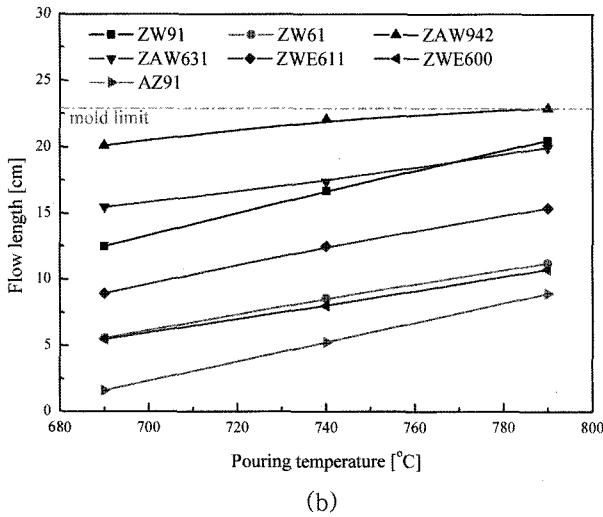
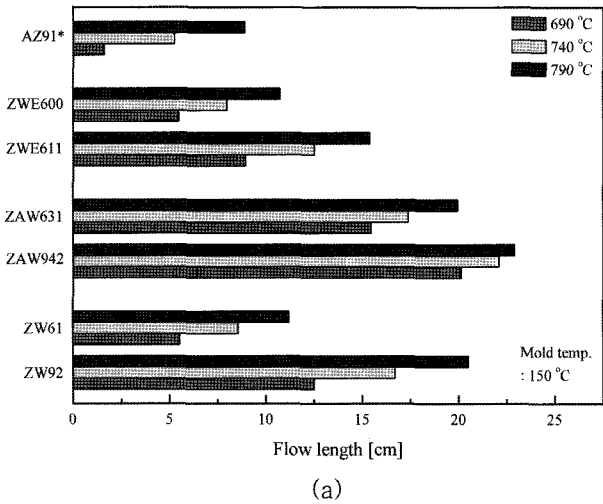


Fig. 2. Results of fluidity test with different pouring temperatures: (a) the variation of flow length upon alloys and (b) the variation of flow length upon the pouring temperatures.

이, Mg-Zn-Y 합금에서, 알루미늄의 첨가가 전체적인 유동성을 증가시킨다. 그러나, 비록 상용 AZ91 합금의 알루미늄 함유량이 많지만, AZ91 합금의 합금원소 중에서 산소와 반응성이 큰 원소는 마그네슘이며, 마그네슘 산화물은 기공이 많기 때문에, 그 기공을 통하여 계속해서 산화물이 형성되어 결국 용탕의 흐름을 방해한다. 또한 ZW92와 ZW61 합금의 경우, 주입 온도에 따른 기울기는 ZW92 합금이 큰 것을 알 수 있다. 이는 이트륨의 함유량이 증가 할수록 이트륨이 포함된 산화막의 생성이 용이해지고 따라서 합금의 유동성이 좋아진다고 할 수 있다. 미시메탈의 첨가는 이트륨의 양을 줄이고자 고려한 것인데, 유동성 측면에서는 그리 큰 영향을 주지 못하였다.

열간 균열 시험 결과는 Fig. 3에 나타내었다. ZAW942 합금을 제외한 이트륨이 함유된 합금의 열간 균열 감수성 계수가 AZ91 합금의 열간 균열 감수성 계수보다 높은 것을 알 수 있다. 열간 균열은 얇은 산화막이 존재하는 결정립계에서, 응고의 마지막에 생성되며 또한 산화막이 결정립계를 통해 들어오는 주위 용탕의 흐름을 막을 수 있으면, 쉽게 생성된다고 보고되고 있다[8]. 따라서 이트륨 산화막이 빠르게 생성되어 주

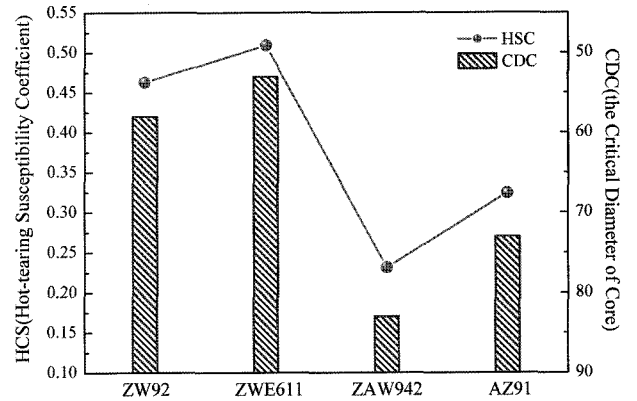


Fig. 3. Results of crack-rings test: the variation of hot-tearing susceptibility coefficient (HSC) upon the alloys.

위의 용탕이 흘러 들어오는 것을 막기 때문에, 이트륨이 함유된 합금의 열간 균열 감수성 계수는 높고, 열간 균열 저항성은 열간 균열 감수성 계수에 반비례 하므로, 상용 합금인 AZ91보다 열간 균열 저항성은 떨어지게 된다. 그러나 알루미늄이 첨가된 ZAW942 합금의 경우, 다른 이트륨이 첨가된 합금보다 열간 균열 저항성이 우수할 뿐만 아니라, 심지어 상용 AZ91 합금보다 열간 균열 저항성이 우수하다. 이는 알루미늄의 첨가가 결정립계에서 산화막이 용탕의 흐름을 방해하는 것을 줄이고, 따라서 열간 균열 저항성이 증가했다고 사료된다.

3.2 주조 및 크리프 시험

Fig. 4는 용탕 단조법으로 제조된 시편의 미세조직 사진이다. Fig. 4(a)는 ZW91 합금의 사진으로 기존에 보고된 바[6]와 같이 초정 마그네슘과 제 2상으로서 준결정상이 수지상 사이 영역에 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 5(a)의 X-선 회절 결과에서도 확인할 수 있었다. 용탕 단조법을 통해 제조된 미세조직과 중력 주조법을 통해 제조된 미세조직간의 차이점은 크게 발견할 수는 없었으나, 응고 수축 등의 주조 결함이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한 알루미늄이 첨가된 ZAW942 및 ZAW631 합금의 경우, 수지상 사이 영역의 제 2상의 양은 줄어들고, polygon-type의 새로운 상이 형성된 것을 알 수 있다. 이는 다음의 X-선 회절 결과에서도 알 수 있듯이 AIY 상이다. 알루미늄, 마그네슘 및 이트륨의 전기음성도 값은 각각 1.61, 1.31 그리고 1.2로서 이트륨은 마그네슘과 상을 형성하기 보다는 알루미늄과 상을 형성하려는 경향이 크므로 준결정상을 형성하기 전에 상당수의 이트륨이 알루미늄과 반응하여 상을 형성하고 남은 이트륨이 준결정상을 형성한다고 사료되며, 따라서 polygon-type의 새로운 상과 ZW92 합금과 비교하여 적은 양의 준결정상이 수지상 사이의 영역에 존재한다. Fig. 5는 제조된 시편의 X-선 회절 패턴이다. ZW92, ZW61 및 ZWE611 합금은 초정 마그네슘과 준결정상으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한 ZWE600 합금의 경우, 제 2상의 분율이 작아 X-선 회절 패턴에서는 나타나지 않았지만, 미세조직 사진 및 ZWE611의 X-선 회절 패턴으로 미루어보아 초정 마그네슘과 준결정상이 존재하는 것으로 사료되며, 알루미늄이 첨가된

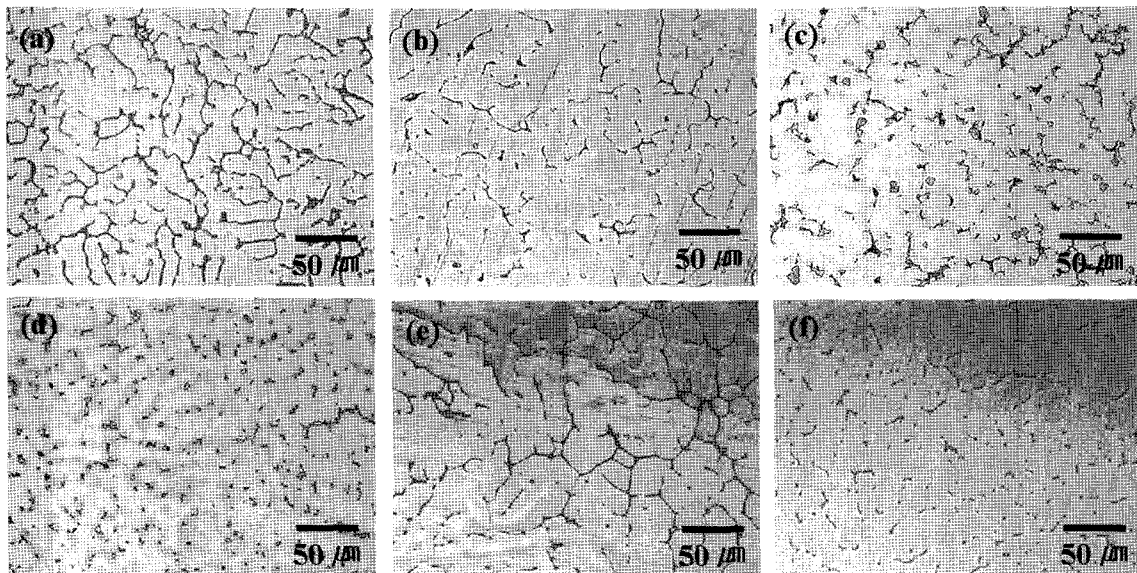


Fig. 4. Optical micrographs of alloys: (a) ZW92, (b) ZW61, (c) ZAW942, (d) ZAW631, (e) ZWE611 and (f) ZWE600.

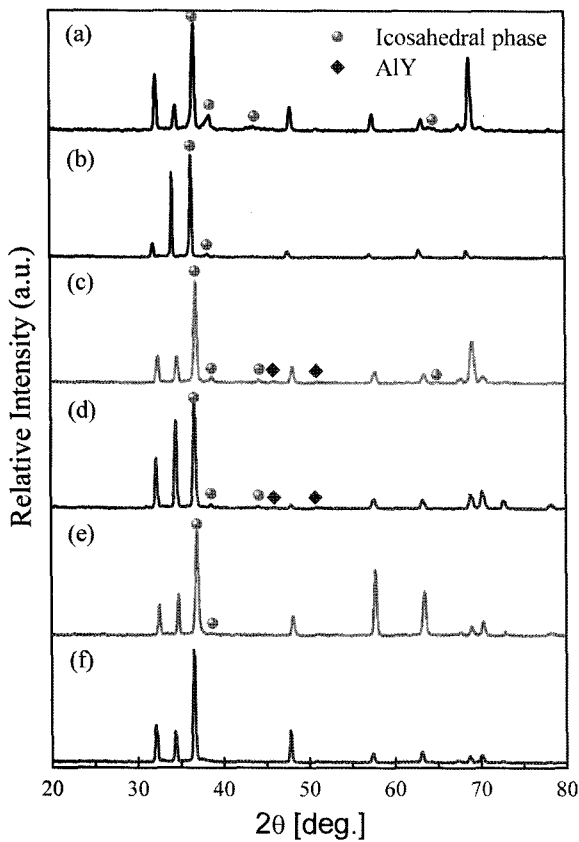


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of alloys: (a) ZW92, (b) ZW61, (c) ZAW942, (d) ZAW631, (e) ZWE611 and (f) ZWE600.

ZAW942 및 ZAW631합금의 경우, Fig. 4에서도 언급한 바와 같이, 마그네슘과 준결정상의 피크 이외에 AlY상의 피크가 나타난 것을 알 수 있다. Fig. 6은 175°C에서 75 MPa의 응력 하에서 행한 크리프 시험의 결과의 그래프이고, Table 2에는

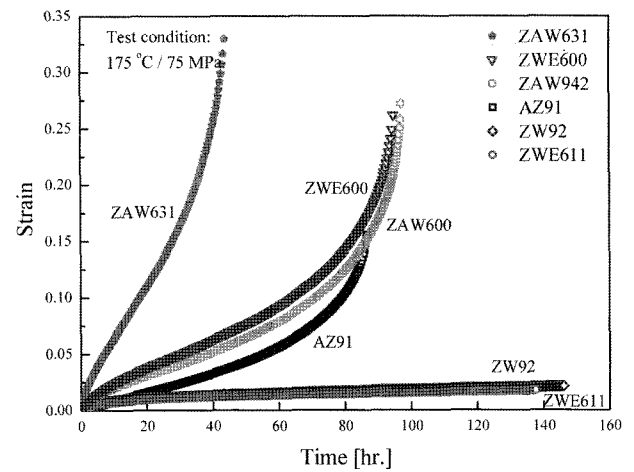


Fig. 6. Results of creep test (condition: 175°C/75 MPa).

Table 2. Results of creep test

Alloy ID	Creep rate	Elongation
ZWE611	$1.6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	0.0163 (at 120 hr.)
ZW92	$2.2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$	0.0197 (at 120 hr.)
AZ91	$2.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	0.1038 (at 80 hr.)
ZAW942	$3.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	0.1242 (at 80 hr.)
ZWE600	$3.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	0.1413 (at 80 hr.)
ZAW631	$1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	0.2533 (at 40 hr.)

크리프 시험 결과를 나타내었다. Fig. 6과 Table 2에 나타난 바와 같이 ZW92 및 ZWE611 합금의 경우, 우수한 크리프 저항성을 보임을 알 수 있다. 이는 열적으로 안정한 준결정상이 결정립계에 존재하여 결정립의 이동을 방해하기 때문이라고 사료된다. 이는 Fig. 7에서도 확인 할 수 있는데, 크리프 시험

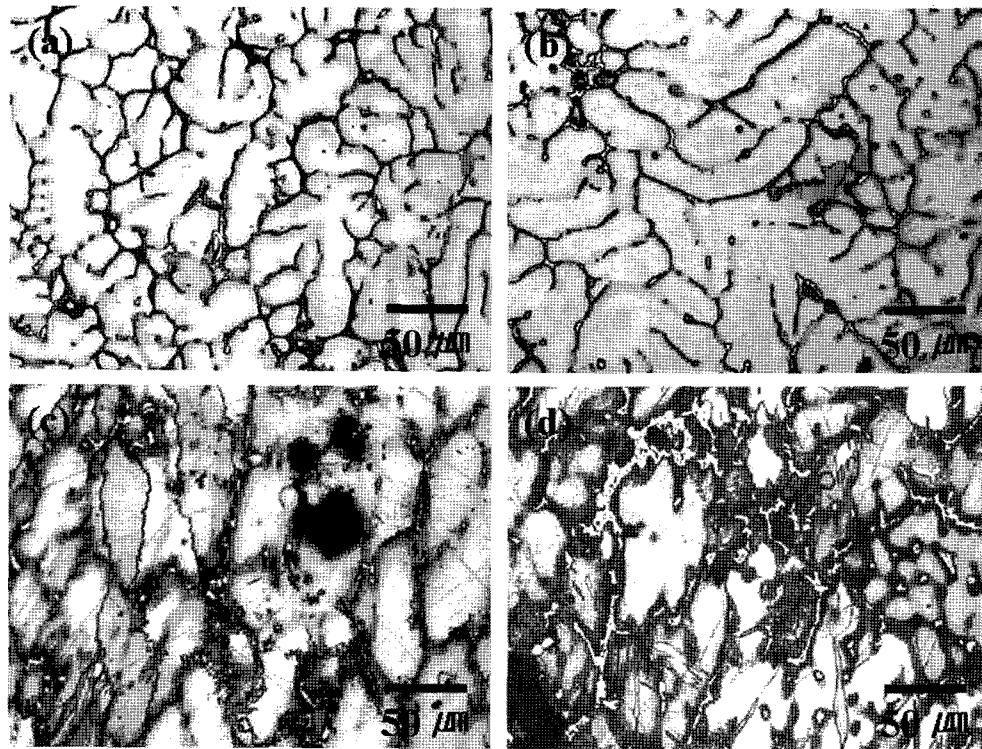


Fig. 7. Optical micrographs of specimens after creep test: (a) ZW92, (b) ZWE611, (c) ZAW942 and (d) AZ91.

후의 ZW92 및 ZWE611 합금의 미세조직은 주조된 시편의 미세조직과 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 그러나 알루미늄이 첨가된 ZAW 계열의 합금 및 상용 합금인 AZ91의 크리프 시험 후 미세조직에서는 공공이 결정립계에 존재하는 것을 알 수 있고, 이러한 공공이 성장하여 크랙으로 발전되어 결국 파단에 이르게 된 것으로 보이며, 결정립계에서의 공공의 형성은 결정립계의 열적 안정성과 관계가 있는 것으로 사료된다. ZAW 계열의 합금의 경우, 보고된 바[11]와 같이 공정온도가 약 350°C로 Mg-Zn-Y 합금에서의 공정온도 450°C보다 약 100°C 낮아 열적 안정성이 감소하여 크리프 저항성이 감소한 것으로 생각되며, 또한 AZ91 합금의 경우, 초정 마그네슘 상과 결정립계에 존재하는 β -Mg₁₇Al₁₂ 상의 공정온도는 450°C이지만, β 상은 약 150°C 이상의 온도에서 쉽게 연화되고 조대화 되는 현상이 있다. 따라서 175°C에서의 크리프 시험에서 공공의 생성이 용이하여 크리프 저항성이 낮아진 것이다. 크리프 시험을 한 결과를 종합해 보면, 희토류 원소(이트륨 및 미시메탈)의 양이 증가할수록 크리프 저항성이 우수하고, 그 양은 2 wt% 이상이어야 한다.

4. 결 론

준결정상으로 강화된 마그네슘 합금인 ZW 계열의 합금의 주조성 및 크리프 특성을 확인하였으며, 알루미늄 및 미시메탈의 첨가 영향에 대하여 조사하였다. 그에 따른 결론은 다음과 같다.

1. 이트륨이 함유된 합금의 유동성은, 이트륨에 의한 표면

산화막으로 인해 용탕과 대기 및 금형과의 반응이 저하되므로 상용 AZ91 합금의 유동성보다 우수하지만, 이러한 산화막으로 인하여 열간 균열 저항성은 상용 AZ91 합금보다 낮음을 알 수 있다. 그러나 Mg-Zn-Y 3원계 합금에 알루미늄이 첨가된 ZAW942 합금의 경우, 유동성 및 열간 균열 저항성이 우수하다.

2. 희토류 원소의 함유량이 2 wt% 이상인 합금의 크리프 저항성은, 열적으로 안정한 준결정상이 결정립의 이동을 방해하므로, 상용 AZ91 합금에 비해 우수함을 알 수 있다. 그러나 알루미늄의 첨가는 마그네슘과 준결정상과의 공정 온도를 낮추므로 크리프 특성에 악영향을 미친다.

본 연구를 통해 주조용 합금으로서, 준결정상으로 강화된 마그네슘 합금의 가능성을 확인하였으며, 특히 고온용 합금에 적합함을 알 수 있다. 비록 hot-tearing 저항성은 떨어지지만 이는 금형 방안을 통해 충분히 개선될 수 있을 것이라고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 창의적 연구진흥사업 추진으로 얻어진 결과임.

참 고 문 헌

- [1] S. Schumann and H. Friedrich, "Current and future use of magnesium in the automobile industry," *Materials Science Forum*, 51 (2003) 419-422.
- [2] R. W. Cahn, P. Haansen and E. J. Kramer, eds., *Material*

- Science Technology; a comprehensive treatment, Vol. 8 (Weinheim, VCH, 1996) 113.
- [3] E. S. Park *et al.*, (Proceedings of MRS Fall Meeting, Boston, MA, 2001).
- [4] C. Janot, Quasicrystals (Oxford, Clarendon Press, 1994).
- [5] J. M. Dubois *et al.*, (Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1997).
- [6] D. H. Bae *et al.*, "Deformation behavior of Mg-Zn-Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles," *Acta Materialia*, 50 (2002) 2342-2356.
- [7] I. J. Kim *et al.*, "Precipitates in a Mg-Zn-Y alloy reinforced by an icosahedral quasicrystalline phase," *Materials Science and Engineering*, A359 (2003) 313-318.
- [8] Y. Wang *et al.*, "Hot-tearing susceptibility of Mg-9Al-xZn alloy," *Materials Letters*, 57 (2002) 929-934.
- [9] N. V. Ravi Kumer *et al.*, "Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys," *Scripta Materialia*, 49 (2003) 225-230.
- [10] X. Zeng *et al.*, "Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys," *Journal of Materials Processing Technology*, 112 (2001) 17-23.
- [11] H. K. Lim *et al.*, (Proceedings of TMS Annual Meeting, San Francisco, CA, 2005).