

고온용마그네슘 합금의 개발 동향 - Mg-Al-CaO 중심으로 -

서정호 · 김세광

한국생산기술연구원

Development trend of high temperature Mg alloys

Jung-Ho Seo and Shae K. Kim

Adv. Mater. Ctr., Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

1. 서 론

마그네슘은 비중이 1.7로서 상용 금속재료 중에서 가장 가벼울 뿐만 아니라 비강도와 비강성이 철, 알루미늄보다 우수하다. 또한 다이캐스팅 주조공법으로 제조할 경우 우수한 특성을 나타내어 현재 자동차 부품 분야를 중심으로 휴대용 전자부품, 항공기 및 스포츠 용품 등의 다양한 분야에 사용되고 있으며 선진국에서는 마그네슘 합금의 사용량이 매년 증가하고 있으며 자동차 부품에 적용하여 30%의 경량화를 이루고 있다[1,2].

현재 상용화된 다이캐스팅용 마그네슘 합금 중 대표적인 것은 AZ91D, AM50, AM60 등의 Mg-Al계 합금이다. 이들은 다른 다이캐스팅용 합금에 비해 가격이 저렴하고 주조성이 좋으며 특히 상온에서 응고 시 β -Mg₁₇Al₁₂ 상을 생성하여 높은 강도를 나타낸다[3]. 그러나 자동차 및 항공기 부품의 경우 150-200 °C의 고온의 환경에서 사용되어 지는데 β 상의 열악한 열안정성은 합금의 크립 저항성을 저하시킨다. 그 결과 고온의 환경에서 사용되는 이들 제품에 적용하기에는 적합하지 못하다는 단점이 있다[4].

90년대 이후의 십 수 년에 걸쳐 고온용 마그네슘 합금을 개발하고 최적화하려는 노력이 이루어지고 있다. 연구개발의 결과 고온용 마그네슘 합금은 크게 다이캐스팅용 마그네슘 합금과 사형주조용 마그네슘 합금으로 구별되어지는데 이는 대상 부품의 사용 온도 차이에 의한 합금의 조성 및 제조 방식의 차이에 의한 것이다. 고온용 마그네슘 합금으로 적합하기 위해 요구되는 특성은 주조성 특히 다이캐스팅에 적합한 주조성이며 내부식성과 내산화성 역시 요구된다. 또한 스틸 및 알루미늄과의 경쟁력을 고려할 때 비용적인 측면이 중요한데 고비용의 첨가 원소를 배제하는 합금의 개발이 요구된다. 이 요구 조건을 근거로 기존 개발되어진 고온용 마그네슘 합금을 검토하면, 희토류원소(RE)의 첨가 비율이 높은 합금의 경우 비용 면에서 단점이 있고 알칼리토금속(Ca, Sr)을 첨가하는 경우 용탕 유동성의 저하, 열간균열, 금형점착 등의 주조성이 현저히 나빠지는 문제점을 보이고 있다.

이에 대하여 최근에 주목할 연구 결과가 있다. 고온용 다이

캐스팅 합금 중 Mg-Al에 알칼리토금속산화물(CaO, SrO)을 첨가한 경우에(Mg-Al-CaO합금) 알칼리토금속을 첨가한 합금과는 달리 첨가물이 기지에 고용되지 않고 바로 고온 안정상을 형성하게 되어 고온 특성의 향상뿐만 아니라 용탕의 품질 개선 및 경제성 면에서 획기적인 효과를 보이고 있어 관심을 끌고 있다. 이 합금의 특징을 정리하면,

- 1) 비고용성 : 고용체를 형성하지 않고 고온 안정상인 Al₂Ca 상을 형성
- 2) 용점유지 : CaO의 함량에 무관하게 합금 용점의 유지
- 3) 주조성 : 용탕의 유동성이 유지되며 열간균열, 금형점착 등의 문제 개선
- 4) 재활용성 : Ca가 소진되지 않아 재활용 능력의 향상
- 5) 경제성 : CaO 자체의 가격이 Ca에 비해 낮고 첨가량의 감소로 경제성의 향상 등을 특징으로 하여 고온용 마그네슘 합금으로서의 새로운 가능성을 보이고 있다.

본고에서는 마그네슘 합금의 크립 기구에 대한 이해를 바탕으로 하여 상용화된 고온용 마그네슘 합금의 특징 및 이에 대한 최근의 연구개발내용을 정리하고 특히 Mg-Al-CaO 합금의 특징에 대해서 기술한다.

2. 크립 기구

재료에 일정한 하중을 준채로 방치하면 점점 늘어나는 성질이 있는데 이러한 현상을 크립(creep)이라고 한다. 1차 크립(primary creep)이라 하는 첫 단계 크립은 크립 속도가 감소하는 단계를 말한다. 1차 크립은 재료의 저항성이 재료 변형에 의해 증가하는 천이 크립이 대부분을 차지한다. 실온에서의 납의 크립처럼 낮은 온도와 낮은 응력하의 일어나는 크립인 2단계 크립은 가공 경화와 회복의 경쟁이 서로 균형을 이루어 거의 일정한 크립속도를 나타내는 구간을 말한다. 이러한 이유 때문에 2차 크립은 흔히 정상 상태 크립(steady-state creep)이라 한다. 2차 크립 구간의 평균 크립 속도를 최소 크립 속도(minimum creep rate)라 한다. 3차 크립(tertiary creep)이라 하는 세 번째 단계는 주로 높은 응력과 높은 온도하의 일정

†E-mail : bonus98@kitech.re.kr

하중 실험에서 많이 나타난다. 3차 크립은 necking)이나 내부 공동(internal void) 형성으로 인한 유효 단면적의 감소가 있을 때 일어난다.

2.1. 크립 도중의 조직변화

1) 슬립에 의한 변형 : 금속이 고온에서 변형될 때 새로운 슬립계가 작동할 수도 있다. 아연과 마그네슘도 고온에서는 지면(basal plane) 슬립 이외의 슬립도 일어난다. 조밀 육방정(hcp) 금속에서 온도가 증가할수록 새로운 슬립계가 용이하게 작동한다. 고온에서는 루프들이 상승(climb)하기도 하고 서로 상쇄되기 때문에 많은 전위원들로부터 새로운 전위들이 계속적으로 생성된다.

2) subgrain의 형성 : 크립 변형은 매우 불균질하여 많은 경우 특히 결정 입계 부근에서 격자들이 굽혀지는 경우가 있다. 이러한 격자 굽힘은 같은 부호의 과잉전위들을 생성케 하는데, 고온에서는 전위들이 쉽게 상쇄하므로 전위들은 재배열하여 같은 소각입계(low-angle grain boundary)를 형성한다.

3) 결정 입계 미끄럼 : 고온에서는 다결정내의 결정들이 서로 상대적인 움직임이 가능하다. 결정 입계 미끄럼(grain-boundary sliding)은 결정 입계 방향으로 일어나는 전단 과정이다. 이 미끄럼은 온도를 높이거나 변형 속도를 줄임으로써 촉진된다. 대부분의 연구들은 미끄럼이 결정입계를 따라 두 개의 결정들이 상대적인 운동을 한다고 보고하지만, 어떤 연구들은 결정입계 미끄럼은 시간에 따라 계속적이지 않으며 전단 변위량도 결정 입계를 따라 균일하지 못하다고 한다.

2.2. 크립 변형 기구

크립 변형 기구의 규명을 위해서 많은 연구가 행하여 졌다. 주요한 크립 변형 기구를 다음과 같이 나눌 수 있다.

1) 전위 활주(glide) : 전위들이 슬립 평면을 따라 움직이며, 열적 활성화에 의해 장애물을 넘어간다. 이 기구는 $\sigma/G > 10^{-2}$ 정도의 높은 응력 하에서 일어난다.

2) 전위 크립 : 전위들이 공공이나 침입형 원자들의 확산같이 열의 도움을 받는 기구에 의해 장애물을 넘어간다. 응력 범위 $10^{-4} < \sigma/G < 10^{-2}$ 에서 일어난다.

3) 확산 크립 : 공공과 침입형 원자들이 부가응력의 영향 하에 결정 내에서 유동한다. 응력 범위는 $\sigma/G < 10^{-4}$ 이다. N-H나 Coble 크립이 이 부류에 속한다.

4) 결정 입계 미끄럼 - 결정립들의 상대적인 미끄럼을 말한다. 많은 경우 한 개 이상의 크립 기구가 동시에 일어난다. 여러 기구들이 병행하여 동시에 일어날 때에는 가장 빠른 기구가 크립 거동을 지배하게 된다. 그러나 여러 기구들이 순차적으로 일어나면 가장 느린 기구가 크립 변형을 지배한다.

2.3. 마그네슘 합금의 크립 특성

2.3.1. 상용 고온용 마그네슘 합금의 크립 특성

1, 2, 3차 크립 중 정상 상태 크립인 2차 크립이 자동차 동력전달 계통 소재 등의 응용에 가장 중요하다. 일반적으로 마그네슘과 Mg-Al 바탕 합금의 2차 크리프율 ϵ 는 다음 식이 성립된다.

$$\epsilon = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \tag{1}$$

여기서 A는 재료관련 상수, R은 가스 상수, Q는 크립의 결 보기 활성화 에너지, n은 응력지수를 각각 나타낸다.

Mg-Al 바탕 합금인 AZ91, AM60(Mg-6Al-0.4Mn), AS21(Mg-2Al-1Si) 그리고 AE42(Mg-4Al-2RE)에 대한 적용응력 20-80 MPa. 하의 고온(120-180 °C) 크립에 대한 연구가 수행되었다. Regev 등은 AZ91 합금이 응력범위 40-100 MPa, 온도 범위 150-180 °C에서 $n=5.4-6.9$ 로 보고했다. 그리고 Agnew 등은 AM60 합금의 응력범위 20-60 MPa, 온도 180 °C에서의 크립에서 $n=4$ 로 보고했다. 여기에 근거하여, 확산 크립이 Mg-Al 바탕 합금의 크립 기구라고 제시하였다. 그러나 Dargusch 등의 크립시험에 의하면 AZ91, AS21, AE42의 세 합금 모두는 저응력에서 $n=2$ 그리고 고응력에서 $n=5$ 이었다. 이들 합금은 저응력 크립($n=2$)일 때 다이캐스팅 현미경조직에서 입계 미끄럼(sliding)이 관찰되었고 과포화 α -마그네슘 기지로부터 β 상의 불연속적인 석출이 수반되었다. 고응력 크립($n=5$)에서는 전위 크립을 지배적인 크립기구로 제시하였다. 이들 두 크립 기구가 친이하는 응력수준은 합금의 종류와 온도에 의존한다.

다이캐스팅 합금 AS21과 AE42는 고온 하에서 훨씬 적은 과포화 α -마그네슘이 관찰되고 β 상의 불연속적으로 석출은 상당히 감소되었다. 또한 이들 두 합금에서는 입계를 고정하고 입계이동과 미끄럼을 저지하는 강력한 입자간 상(AS21의 Mg_2Si 와 AE42의 Al_4RE)이 존재한다. β 상의 열악한 열안정성과 불연속적인 석출이 고온에서 상당한 입계 미끄럼을 야기하여 고온특성을 감소시킨다. 마그네슘 기지에서의 알루미늄 용질의 가속된 확산과 마그네슘의 자체확산도 Mg-Al 바탕 합금의 크립저항성을 감소시킨다.

2.3.2. 고온용 마그네슘 합금 개발의 접근법

다이캐스팅 합금에서 내열특성, 특히 크립 저항성을 향상시키기 위해서는 크립 변형 기구에 대한 이해와 함께 결정립계에 생성되어 있는 제 2상의 열적 안정성이 중요하다. 특히 크립 변형 중에 발생하는 전위의 이동과 고착(pinning)등은 다이캐스팅 합금에서는 결정립계에 생성되어 있는 제 2상의 특성에 의해 영향을 받는다. 따라서 결정립계에 발생하는 제 2상의 생성 특성 및 분포 등을 제어하는 것이 중요하다. 특히, 다이캐스팅 합금 입자는 약 10-30 μm 정도로 매우 작기 때문에 안정한 제 2상을 결정립계에 생성시켜 결정립계를 강화시키는 것이 중요하다. 이를 정리하면 다음과 같다[5].

- Mg-Al 바탕 합금의 경우, Al과 반응성이 좋은 원소를 첨가하여 Al과 반응시킴으로써 합금의 고온특성을 감소시키는 β 상의 생성을 억제
- 결정립계에 열적으로 안정한 제 2상을 생성시켜 결정립계를 강화
- 마그네슘 기지 내에 미세하고 안정한 제 2상을 분포시켜 전위의 이동을 방해

한편, 다이캐스팅용 합금의 가장 요구되는 특징 중의 하나는 우수한 생산성이다. 이 생산성에 중요한 영향을 주는 요인에는 용탕의 유동성, 열간균열, 금형과의 점착성 등의 결함 발생문제 등이 있다. 따라서 내열특성을 향상시키는 방안뿐만 아니라 이와 같은 생산성에 영향을 주는 요소 및 비용적인 측면을 종합적으로 고려해야 실용적인 고온용 합금을 개발할 수 있을 것이다.

3. 고온용 마그네슘 합금의 개발현황

3.1. 고온용 마그네슘 합금의 구분

고온용 마그네슘 합금은 제조방식에 따라 다이캐스팅용 마그네슘 합금과 사형주조용 마그네슘 합금으로 구분한다.

먼저 다이캐스팅용 합금은 제조공정 특성상 용탕 가압 시 발생하는 와류로 인해 최종 제품 내 많은 기공이 형성되기 때문에 열처리를 하지 않는다. 이유는 이런 잔존 기공들로 인해 열처리 시 제품 표면에 블리스터를 일으키는 원인이 되기 때문이다. 따라서 제품 제조 후 바로 부품으로 적용되기 때문에 열처리를 거쳐 강화된 다른 합금에 비해 고온 특성이 낮아 주로 약 200 °C이하의 부품에만 적용된다. 따라서 주요 적용 분야는 자동변속케이스 및 엔진블록 등의 자동차 동력전달계 부품이다.

사형주조의 경우에는 주조 시 용탕의 와류 발생이 크지 않으므로 다이캐스팅과 비교하여 기공이 적기 때문에 비교적 건전한 제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 따라서 사형주조 합금의 경우에는 RE, Ag, Th와 같은 원소를 첨가한 후에 주조상태에서 열처리를 통하여 합금의 특성을 얻기 때문에 200 °C이상의 온도에 적용이 가능하다[6]. 주로 항공기 동력전달계 부품에 적용되며 헬기의 기어박스하우징 및 커버, 엔진커버 등이 이에 해당된다.

3.2. 다이캐스팅용 마그네슘 합금

일반적으로 다이캐스팅용 합금의 경우에는 Mg-Al계 합금을 기본으로 하여 Si, RE, Ca, Sr 등을 첨가하여 고온용 합금설계를 하게 된다. Al 함량이 많은 경우에는 합금의 실온 강도와 유동성을 증가하지만 고온에서 불안정한 β-Mg₁₇Al₁₂ 상을 생성시키기 때문에 고온에서 크립 저항성이 감소하는 단점이 있고 반대로 Si, RE, Ca, Sr 등과 같은 첨가원소들의 양이 많아지게 되면 용탕의 유동성 감소 및 금형점착과 같은 생산성의 문제를 일으키고 뿐만 아니라 비용이 증가한다는 단점이 있다. 따라서 고온 특성과 주조성, 비용 등을 고려하여 목적에 맞는 합금원소의 선택이 중요하다. Al을 주된 합금원소로 하여 여기에 고온 특성을 향상시키기 위해 첨가되는 원소의 종류에 따라서 다이캐스팅용 마그네슘 합금의 타입을 분류할 수 있다. Mg-Al을 바탕으로 하여 여기에 희토류원소나 알칼리토금속을 첨가하는 3원계 합금의 개발을 시작으로 최근에는 이들 합금원소들을 적절히 조합한 4원계 합금이 개발되고 있으며 또한 Al이 아닌 다른 원소를 주된 합금원소로 하는 합금의 연구개발에 이르고 있다. 이들 합금을 첨가원소에 따라 군으로 정리하여 Fig. 1에 나타내었고 이하에서 각 합금군에 대해서 구체적으로 기술한다. Table 1과 2는 각 합금군의 다이캐스팅용 마그네슘 합금의 인장특성과 크립 저항성을 나타낸 것이다.

3.2.1. TYPE I - AS계열 (Mg-Al-Si계 합금)

고온용 다이캐스팅 마그네슘 합금의 개발의 시작은 1970년 경에 Volkswagen에 의해서 개발된 Mg-Al-Si계 합금이다. Mg에 Si를 첨가하면 Mg₂Si 상이 생성되는데 이것은 β-Mg₁₇Al₁₂ 상과는 달리 저밀도, 높은 경도, 낮은 열팽창계수 및 높은 용점(1085 °C)을 갖기 때문에 합금의 고온 특성을 증가시킨다[7].

AS41(Mg-4Al-1Si)과 AS21(Mg-2Al-1Si) 합금이 있는데 이들 합금은 AZ91 합금에 비해 높은 내열성과 내마모성을 나타내지만 Al 함량이 낮아서 유동성이 떨어지고 내부식성이 나쁘다. 포스터는 실리콘이 Al 4wt% 마그네슘 합금의 유동성을 증가시켜서 AS41이 AS21에 비해 주조성이 좋아진다고 제안하였다. 따라서 Al 함량을 3wt%(AS31)로 조정하게 되면 AS41과 AS21 합금 간의 유동성과 크립 저항성의 적절한 조합이 가능할 수 있다[8]. 최근에 AS21 합금에 0.15wt%의 RE를 첨가하여 AS21X를 개발하였으나 고온 특성면에서는 큰 효과를 나타내지 못했으나 내부식성을 향상시킬 수 있었다[9]. 상용 마그네슘 합금인 AZ91에 Si와 소량의 Sb를 첨가한 경우 역시 열적으로 안정한 Mg₂Si 상의 생성으로 고온 특성이 향상된다고 보고된다[10].

3.2.2. TYPE II - AE계열 (Mg-Al-RE계 합금)

Al 함량이 4wt% 이하인 합금에 1-2wt%의 RE를 첨가하면 크립 저항성이 향상된다는 것이 보고되었고 이를 토대로 AE41, AE42 합금이 개발되었다[11]. 이 합금은 높은 크립 저항성을 나타내지만 가격이 비싸다는 단점이 있다. 또한 보고에 의하면 사용온도가 150 °C로 제한된 트랜스미션과 같은 부품에는 실용적이지만 높은 온도를 겪는 엔진 블록에는 사용할 수 없는 내열특성의 제한을 받는다. Mg-Al 바탕의 합금에 RE를 첨가하게 되면 Al-RE계 고온 안정상이 생성되는데, 이 상들이 결정입계에 존재하기 때문에 결정 입계의 미끄러짐을 방해하는데 매우 효과적이다.

Mg-Al-RE 합금은 서냉 시에는 조대한 Al₂RE 상을 생성시키기 때문에 다이캐스팅과 같이 급냉 시에만 사용가능하다고 보고되어지고 있으며[12], 또한 AE42 합금 내에는 Al₄RE 상이 생성된다고 보고되었다. Pettersen은 RE/Al의 비가 1.4일 경우에는 Al₁₁RE₃상이 생성된다고 보고하였다[13]. 이와 같이 고온 안정상인 Al-RE계 화합물로 인해 높은 크립 저항성을 나타낸다. AE41, AE42 외에도 AE합금 시리즈로 AE35와 AE82 합금이 개발되었고 최근에는 Norsk Hydro사에서 개발한 AE44 합금이 있다[14]. 이 합금은 우수한 고온 특성과 주조성, 부식 저항성을 갖는다. 최근의 연구에 따르면 AE42합금에서 β-Mg₁₇Al₁₂ 상의 형성은 지금까지 보고된 바와 같이 Al₁₁RE₃에 의한 것이 아니라 Mg 기지의 Al의 과포화에 의한 것이다. 따라서 Al의 양이 크립 저항성에 큰 영향을 미친다[15].

■ TYPE I	AS series (Mg-Al-Si) alloys
■ TYPE II	AE series (Mg-Al-RE) alloys
■ TYPE III	AX series (Mg-Al-Ca) alloys
■ TYPE IV	AJ series (Mg-Al-Sr) alloys
■ TYPE V	AXE series (Mg-Al-Ca-RE) alloys
■ TYPE VI	AXJ series (Mg-Al-Ca-Sr) alloys
■ TYPE VII	ZA / TA series (Mg-Zn / Sn) alloys
■ TYPE VIII	AO* series (Mg-Al-CaO) alloys

*new designation O : alkaline earth metal compounds(ex. CaO, SrO, Ca₂, CaCO₃, etc).

Fig. 1. Types of Mg die casting alloys.

Table 1. Tensile properties of Mg die casting alloys[26,31,33].

Alloy (Company)	Room Temp.			150 °C		
	YS (MPa)	UTS (MPa)	E. (%)	YS (MPa)	UTS (MPa)	E. (%)
■ Common Mg Alloys						
AZ91D (Hydro Magnesium)	139	204	3	105	128	14.38
AM60B (Hydro Magnesium)	130	213	6.35	-	-	-
■ TYPE I AS series (Mg-Al-Si) alloys						
AS41 (Volkswagen)	136	197	4	94	153	17
AS31 (Volkswagen)	120	220	9	90	140	18
AS21x (Volkswagen)	121	210	5.5	87	130	20
■ TYPE II AE series (Mg-Al-RE) alloys						
AE42 (Dow Chemical)	128	220	10	88	140	23
AE44 (Hydro Magnesium)	135	240	10	-	-	-
■ TYPE III AX series (Mg-Al-Ca) alloys						
AX51*	128	192	7	102	161	7
AX52*	161	228	13	-	-	-
■ TYPE IV AJ series (Mg-Al-Sr) alloys						
AJ50X (Noranda Magnesium)	126	194	7	101	142	5
AJ52X (Noranda Magnesium)	134	212	4.52	110	163	12
AJ62x (Noranda Magnesium)	143	240	7	116	166	27
■ TYPE V AXE series (Mg-Al-Ca-RE) alloys						
ACM522 (Honda)	158	200	4	138	175	7
ACE522				78	175	7
MRI153M (DSM/Volkswagen)	170	250	6	135	190	17
MRI230D (DSM/Volkswagen)	180	235	5	150	205	16
■ TYPE VI AXJ series (Mg-Al-Ca-Sr) alloys						
AM-HP2 (CSIRO/AMT)	142	163	2.6	135	152	4
AXJ531	238	190	8	-	-	-
AJX500 (General Motors)	133	136	10	101	152	16

*Inventor: M. O. Pekguleryuz and A. A. Luo (Patent WO96/025529)

3.2.3. TYPE III - AX계열 (Mg-Al-Ca계 합금)

RE 등의 원소들과 마찬가지로 Ca의 첨가는 Mg 합금의 고온 특성에 크게 기여한다. 또한 값이 비싼 RE에 비해 값이 싸고 가볍기 때문에 RE 대체 원소로 많은 각광을 받아왔으나 열간균열 및 금형점착 등의 생산성을 감소시키는 문제가 있다. 여기에 대하여 최근 GM의 특허에 의하면 AX 합금의 탕경, 열간균열, 금형점착 등의 문제는 Ca 수준이 약 1wt%일 때 매우 심각했으나 이 문제는 Ca 수준이 2wt% 이상일 때 현저히 감소한다고 한다. Mg-Al 2원계 합금에 Ca를 첨가하게 되면 Ca/Al 비에 따라 제 2상의 생성거동에 차이가 있다. 그

비가 0.8 이상이면 Mg₂Ca(C14상)와 Al₂Ca(C15상) 두 상이 생성되며 그 이하일 경우에는 Al₂Ca 상이 생성된다[16]. Al₂Ca 상의 생성은 합금의 고온 특성에 크게 기여하며 또한 β-Mg₁₇Al₁₂ 상의 생성을 억제시킨다. 대표적인 Mg-Al-Ca계 합금으로는 Canada의 ITM사에서 개발한 AC51합금이 있으나 이 합금은 크립 저항성 면에서 AE42에 비해 우수하지 못한 것으로 보고되었다[17]. 또한 GM사에서 이 합금계에 Sr을 첨가하여 AXJ 합금을 개발하였다. 이 합금은AE42 합금보다 우수한 크립 저항성을 나타내고 AZ91D와 비슷한 비용과 동일한 주조성을 갖는다. 최근 연구에 의하면 계단 모양인

Table 2. Creep properties of Mg die casting alloys[31,33].

Alloy (Company)	Tensile Creep, %					
	at 50MPa,200hrs		at 50MPa,500hrs		at 70MPa,100hrs	at 70MPa,200hrs
	150 °C	175 °C	150 °C	175 °C	175 °C	175 °C
■ Common Mg Alloys						
AZ91D(Hydro Magnesium)	2.7	-	6.35	-	-	-
AM60B (Hydro Magnesium)	-	-	-	-	-	11.53
■ TYPE I AS series (Mg-Al-Si) alloys						
AS41 (Volkswagen)	0.05	2.48	0.07	-	-	-
AS31 (Volkswagen)	-	-	-	-	-	-
AS21x (Volkswagen)	0.19	1.27	-	-	-	8.95
■ TYPE II AE series (Mg-Al-RE) alloys						
AE42 (Dow Chemical)	0.06	0.33	0.08	-	-	0.18
AE44 (Hydro Magnesium)	-	-	-	-	-	-
■ TYPE III AX series (Mg-Al-Ca) alloys						
AX51*	-	-	-	-	-	-
AX52*	-	-	-	-	0.06	-
■ TYPE IV AJ series (Mg-Al-Sr) alloys						
AJ50X (Noranda Magnesium)	-	-	-	-	-	2.67
AJ52X (Noranda Magnesium)	0.04	0.05	0.03	0.09	-	0.14
AJ62x (Noranda Magnesium)	0.05	0.05	-	-	-	-
■ TYPE V AXEseries (Mg-Al-Ca-RE) alloys						
ACM522 (Honda)	-	-	-	-	-	-
ACE522	-	-	-	-	-	-
MRI153M (DSM/Volkswagen)	0.18	-	-	-	-	4.01
MRI230D (DSM/Volkswagen)	-	-	-	-	-	0.24
■ TYPE VI AXJ series (Mg-Al-Ca-Sr) alloys						
AM-HP2 (CSIRO/AMT)	-	-	-	-	-	-
AXJ531	-	-	-	-	-	0.06
AJX500 (General Motors)	-	-	-	-	-	-

*Inventor: M. O. Pegguleryuz and A. A. Luo (Patent WO96/025529)

(Al,Mg)₂Ca(C36상)상이 Ca를 포함하는 AC51, AC52 합금의 결정입계를 따라 형성되는데 이 상이 전위의 이동과 결정입계의 미끄러움을 방지하여 합금의 강도를 증가시킨다고 한다[18].

3.2.4. TYPE IV - AJ계열 (Mg-Al-Sr계 합금)

Mg-Al-Ca 시스템과 비슷하게 Mg-Al-Sr계 합금의 개발은 마그네슘에 희토류원소를 추가하는 대신 알칼리토금속으로 대체하는 데 목적이 있었다. Canada의 Noranda Magnesium Co.

에서 개발한 합금으로 AJ51, AJ52, AJ62 합금이 있다[19]. AJ52 합금은 위 합금들 중 가장 높은 크립 저항성을 나타내며 AJ62X 합금은 주조성과 크립 저항성이 적절하게 조합된 합금이다. Mg-Al-Sr계 합금 내의 고온 안정상은 Al₄Sr로 Sr/Al의 함량비가 0.3 이상일 경우에 나타나는 것으로 보고되었다[20]. AJ51X와 AJ52X 합금에서 Mg₁₇Al₁₂ 상이 발견되지 않았으며 이 Mg₁₇Al₁₂ 상의 억제가 개선된 크립 저항성의 원인

으로 판단된다. Mg-5Al 합금에 Sr을 첨가하는 경우에 대부분의 Sr은 고용되어 새로운 상을 형성하지 못하고 0.1wt%이상 첨가될 때 고온 특성이 향상되며 0.4wt%이상일 때 고온 안정 상인 Al₄Sr 상이 형성된다[21].

3.2.5. TYPE V - AXE계열 (Mg-Al-Ca-RE계 합금)

최근 몇 년간 Mg-Al 합금에 희토류원소와 알칼리토금속들을 혼합 첨가하여 고온용 합금을 개발한 연구가 활발히 진행되어 왔다. ACM522는 Honda 사에서 하이브리드 자동차의 오일 팬에 적용하기 위하여 개발한 합금으로 AE42에 비해 개선된 크립 저항성을 나타낸다[22]. 단가가 AE42에 비해 비싼 것이 단점이다. 이들 합금의 미세구조는 Al-RE와 Al-Ca의 금속간 화합물의 조합으로 되어있다. Mg-Al-Ca-RE의 또 다른 개발합금으로 Dead Sea Magnesium(DSM)과 Volkswagen AG에서 개발한 MRI 시리즈가 있다. MRI153과 MRI230은 각각 150 °C와 180 °C에서 우수한 고온 특성을 나타낼 뿐만 아니라 MRI153은 AZ91과 유사한 주조성을 나타내며 상온에서 또한 높은 강도를 나타내기 때문에 현재 상용화된 고온용 마그네슘 합금 중에서 가장 우수한 특성을 나타내는 합금이다[23].

3.2.6. TYPE VI - AXJ계열 (Mg-Al-Ca-Sr계 합금)

4원계 합금으로서 Mg-Al-Ca-RE계 합금 외에도 Mg-Al-Ca-Sr계 합금에 대한 연구 또한 진행되어왔다. Noranda사와 GM사에서 개발한 AXJ 합금은 소량의 Ca과 Sr이 첨가된 합금으로 고온에서 아주 우수한 크립 저항성을 나타낸다[24]. 호주의 CSIRO사와 Advanced Magnesium Technologies사에서 AM-HP2을 개발했다. AM-HP2 합금은 파워트레인 분야에서 주로 적용되며 요구되는 온도에서 우수한 다이캐스팅 공정 특성과 크립 저항성을 겸비하고 있는 새로운 합금으로 알려졌다[25,26]. AM-HP2 합금은 AZ91D 합금과 거의 유사한 다이캐스팅 특성을 가지고 있으며 높은 온도에서 엔진 크랭크축에 요구되는 특성 사양을 충족시킨다. 크립 거동은 150 °C-177 °C에서, 보다 넓은 스트레스 영역 내에서 결정되었다.

3.2.7. TYPE VII - ZA / TA계열 (Mg-Zn / Sn계 합금)

MEL사에서 개발한 합금으로 Al을 첨가하지 않고 희토류원소를 주된 합금원소로 사용하여 크립 저항성을 향상시킨 합금이 있다(EZ31, EZ33). 그러나 희토류원소의 함량이 높은 관계로 AE42에 비해 단가가 높다. Mg-Zn-Al-Ca 합금이 있는데 Mg-Al-Ca 합금에서 발생하는 주조성 저하의 문제를 Zn을 8wt% 첨가하여 개선한 합금으로 주조성이 AZ91D와 유사하고

기계적 특성 및 내식성이 우수하다고 알려져 있으나 공정 조건의 온도가 낮아(385 °C) 실용합금으로서 AE42에 비해 고온 특성이 그다지 우수하지 못하다. Zn의 첨가 비율이 Al보다 높은 ZA 시리즈 합금의 경우 MgZn₂ 상의 석출이 크립 저항성을 우수하게 만들게 되는데[27] AZ91과 비교해서 유사한 강도를 갖지만 연신율이 떨어진다. 하지만 고온 특성이 현저히 우수하다[28]. 최근에 Mg-Sn 합금에 제 3원소를 첨가하면 Mg₂Sn을 비롯한 복합화합물이 생성되어 다이캐스팅 합금의 내열 특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다. Mg-Sn-Al-Si(TAS831) 합금의 경우 AZ91에 비해 우수한 고온 특성을 나타내는데 이것은 열적으로 안정한 Mg₂Sn 나노입자가 기지에서 전위의 이동을 방해하기 때문이다[29].

3.3. 사형주조용 합금

사형주조용 합금은 Al 합금과 마찬가지로 T6 열처리를 통해서 기지 내 석출상들을 생성시킴으로써 합금의 고온 특성을 증가시키며 Ag, Th, RE 등의 원소들을 첨가하여 합금설계를 한다. 첨가원소들의 가격이 전체적으로 비싸다는 단점이 있기 때문에 이를 고려한 합금 설계가 요구된다. Table 3은 대표적인 사형주조용 마그네슘 합금의 강도와 크립 저항성을 표로 나타낸 것이다.

3.3.1. Mg-Y계 합금

대표적인 합금으로 WE43과 WE54가 있다. 영국의 MagnesiumElektron, Ltd(MEL)사에서 개발 및 적용하고 있는 합금으로 기존의 사형주조용 합금에 주로 첨가되었던 Ag, Th 등의 고가의 첨가원소 대신 비교적 값이 싼 Nd, Y 등의 원소와 미량의 Gd, Dy, Ce 등의 RE가 첨가되었다[30]. WE43과 WE54 합금은 응고 시 β-Mg₁₇Nd₂Y 상을 생성시키고 525 °C에서 균질화 처리를 하게 되면 Mg₉Nd 상이 생성된다. 한편 MEL사에서는 Elektron 21(0.2~0.5wt%Zn-2.6~3.1wt%Nd - 1.0~1.7wt%Gd) 합금을 개발하였다. 이 합금은 WE43과 비교하여 유사한 특성을 가지면서 보다 가격이 저렴하여 전 세계 항공기용 주조부품회사에 독점 공급하고 있다.

3.3.2. Mg-Zn-RE 합금

WE 시리즈와 마찬가지로 영국의 Magnesium Elektron, Ltd(MEL)사에서 개발한 ZE41 합금이 있다. 이 합금은 150 °C까지 적절한 강도를 나타낸다. 또한 EZ33 합금은 250 °C까지 주조성, 크립 저항성, 강도 면에서 우수한 특성을

Table 3. Properties of Mg sand casting alloys[31,33,34].

Alloy (Company)	Room Temp.			150 °C			Stress to produce 0.2% creep-strain	
	YS(MPa)	UTS(MPa)	E.(%)	YS(MPa)	UTS(MPa)	E.(%)	200 °C	250 °C
WE43-T6 (MEL)	180	260	6	175	210	7	160	60
ZE41-T5 (MEL)	140	220	5	120	170	22	50	20
ZC63-T6 (MEL)	158	240	4.5	134	180	14	63	-
MEZ-T6 (MEL)	76	107	2	-	-	-	-	-
MRI-201S-T6 (DSM/Volkswagen)	170	260	6	170	245	11	160	75
MRI-202S-T6 (DSM/Volkswagen)	150	250	7	145	220	15	100	40
AM-SC1 (CSIRO/AMT)	120	206	4	190	190	11	80	40

나타낸다[31]. 이 합금들은 $Mg_{12}Ce$ 혹은 $Mg_{27}Ce_2$ 와 같은 Mg-RE 화합물이 결정립계에 생성되어 합금의 고온 저항성을 강화시킨다.

3.3.3. 최근 개발 현황

최근 개발 현황으로는 먼저 MEL사에서 개발한 MEZ 합금(Mg-RE-Zn계 합금)이 있다. 이 합금은 가격이 비교적 저렴하고 우수한 크립 저항성을 가진다[32]. 다음으로는 Dead Sea Magnesium과 Volkswagen AG에서 개발한 MRI 시리즈 중에서 사형주조용 합금인 MRI201S와 MRI202S가 있다[33]. 이 합금들은 T6 조건에서 250-300 °C까지 우수한 기계적 특성과 크립 저항성을 나타낸다. 뿐만 아니라 주조성, 용접성, 치수 안정성 및 부식 저항성 면에도 우수한 특성을 나타낸다. 이 합금들은 WE43 합금에 비교하여 저렴하고 ZE41에 비교하여 우수한 강도와 크립 저항성을 나타낸다. MRI 시리즈 외에도 호주의 CSIRO사와 Advanced Magnesium Technologies사에서 자동차 엔진의 크랭크케이스에 적용하기 위해 개발한 AMSC1이 있다[34].

4. TYPE VIII - AO계열 (Mg-Al-CaO계 합금)

최근 Mg-Al계 합금에 CaO과 SrO와 같은 알칼리토금속산화물을 첨가하여 마그네슘 합금의 고온 특성을 개선하는 연구가 진행 중에 있다[35,36]. 이 연구에 따르면 Mg-Al 합금 용탕에 CaO과 SrO와 같은 알칼리토금속산화물을 첨가하게 되면 환원반응이 일어나고 합금 내 Al과 반응하여 각각 고온 안정상인 Al_2Ca 와 Al_4Sr 을 형성하는 것으로 보고되었다[37]. 환원반응에 의해서 제 2상을 형성시키기 때문에 기지 내 고용의 과정을 거치지 않아 더 많은 양의 고온 안정상을 생성시킬 수가 있다. 전술한 바와 같이 Ca를 첨가한 경우에는 비록 고온에서 불안정한 β 상의 생성을 억제하여 합금의 크립 저항성이 향상되긴 하지만 Ca의 조성 비율에 따라 용탕의 유동성이 저하되고 열간균열, 금형점착 등의 생산성을 해치는 문제가 발생한다. 이에 대하여 CaO를 첨가한 경우에 향상되는 특징은 다음과 같으며 Table 4에서 이를 정리하여 나타내었다.

1) Solubility : Ca - [고용체 형성] Vs CaO - [고용체 미형성]

Ca를 마그네슘 용탕에 첨가하게 되면 Ca는 일정한 양까지는 기지에 고용이 되고 그 이상의 양을 첨가한 경우에 고온에서 안정한 제 2상이 석출되어 크립 저항성이 향상된다. 이 경우 기지에 고용이 되는 Ca의 양은 크립 저항성에 영향을 미치지 않으므로 상당량의 Ca를 첨가하여야 비로소 고온 특성이 향상된다. 평형상태에서의 Ca의 고용한은 1.34wt%이고 평형상태가 아닌 경우에는 냉각속도나 제조공법에 따라 차이가 나지만 약 0.8wt% 정도가 마그네슘 기지에 고용된다. 그러나 CaO를 첨가하는 경우에는 고용체를 형성하지 않고 곧바로 고온에서 안정한 Al_2Ca 상을 형성하게 된다. 따라서 2wt% Ca의 특성을 갖는 마그네슘 합금 설계 시에 CaO의 경우 1.2wt%의 첨가로도 동일한 고온 특성을 얻을 수 있게 된다.

2) Melting point : Ca - [용점저하] Vs CaO - [용점유지]

Ca를 첨가하게 되면 마그네슘 합금의 용점은 Ca의 첨가량에 비례하여 낮아지게 된다. 순 마그네슘의 용점은 650 °C이지만

여기에 첨가되는 Ca의 함량이 증가할수록 용점이 감소하여 5wt% Ca가 첨가되면 약 620 °C까지 내려가 30 °C 정도 용점이 저하되어 합금의 고온 특성을 해치게 된다. 그러나 CaO 첨가의 경우 합금의 용점은 CaO의 첨가량에 무관하게 합금의 용점이 유지된다.

3) Castability : Ca - [주조성 저하] Vs CaO - [주조성 유지]

Ca를 첨가하게 되면 Ca는 마그네슘 기지에 고용이 되면서 용탕의 유동도가 떨어지게 되고 열간균열 및 금형점착 등의 문제가 발생하여 다이캐스팅 합금의 가장 중요한 요건이고 할 수 있는 주조성 및 생산성이 나빠지게 된다. 그러나 CaO 첨가의 경우에는 기지에 고용이 일어나지 않으므로 용탕의 유동도가 유지되고 열간균열 및 금형부착의 문제가 발생하지 않으므로 다이캐스팅에 적합하다.

4) Recyclability : Ca - [재활용중 소진] Vs CaO - [재활용중 유지]

재활용 능력 면에서도 CaO 첨가의 경우 큰 향상을 보인다. Ca 첨가 시에는 고용체를 형성하면서 Ca가 소진되어 버리지만 CaO를 첨가하면 고용의 과정 없이 곧바로 Al_2Ca 를 형성하면서 Ca가 소진되지 않는다. CaO의 경우 플럭스 효과가 거의 무시할 수 있을 정도이기 때문이다.

5) Cost : Ca - [고비용] Vs CaO - [저비용]

원료 자체의 가격 면에서 Ca의 가격은 15\$/Kg이고 CaO는 1\$/Kg으로 CaO 첨가의 경우 월등한 비용 상의 이점을 보인다. 또한 전술한 바와 같이 Ca를 합금에 첨가하면 일반적으로 0.8wt% 정도는 고용체를 형성하므로 2wt% Ca를 첨가하더라도 0.8wt% 정도는 고온 저항성에 영향을 미치지 못하고 1.2wt%의 Ca가 고온 안정상을 형성하는 데 기여하게 된다. 하지만 CaO는 고용체를 형성하지 않기 때문에 1.2wt%의 첨가만으로 같은 정도의 고온 특성을 낼 수가 있다. 따라서 1.2wt% Ca의 마그네슘 합금에서 Ca의 비용을 따질 경우 Ca를 첨가한 경우에는 전체에서 0.02에 해당하는 Ca의 비용이 들지만 CaO의 경우는 전체의 0.012에 해당하는 CaO의 비용이 든다.

Mg-Al-CaO 합금의 경우 1wt% 이상의 CaO가 첨가될 경우의 고온 특성 및 다른 합금원소와의 조성 비율에 대한 구체적인 연구가 진행 중이다. 한편 일반적으로 다이캐스팅용 마그네슘 합금으로 사용되는 5wt% Al 또는 9wt% Al을 포함하는 합금

Table 4. Characteristics of CaO added high temperature Mg alloys compared with Ca addition.

	Ca	CaO
Solubility	1.34wt%*(0.8wt%**)	0wt%
Melting point	30K down at 5wt% Ca	No down with CaO
Castability***	Decrease	Maintain
Recyclability	Bad (exhaustion)	Good (no exhaustion)
Cost	High (15\$/Kg)	Low (1\$/Kg)

* at equilibrium state

** by scheil equation

*** fluidity of molten alloys, hot-tearing susceptibility, die-sticking problem

에 0.1wt% 정도의 CaO를 첨가한 AO합금(AO50, AEO91 합금)의 고온 특성을 합금원소의 비율이 유사한 기존의 고온용 마그네슘 합금과 비교할 수 있다. 알칼리토금속(Ca, Sr)이 첨가된 AX, AJ계열 합금과 비교하면 0.1wt% 정도의 적은 양의 첨가물로도 이들과 유사하거나 그 이상의 고온 특성을 보이고 있다. 또한 비용 상의 단점이 있는 희토류원소(RE)의 함유 비율이 높은 AXE계열의 합금과 비교해 보아도 AO계 합금은 저비용 및 적은 첨가물의 비율로 이들 합금을 대체할 수 있을 정도의 고온 저항성을 보이고 있다.

AO계열의 합금은 Mg-Al-CaO 합금조성뿐만 아니라 Mg-Al-Re-CaO, Mg-Zn-CaO, Mg-Zn-Al-CaO, Mg-Sn-CaO, Mg-Sn-Al-CaO 등의 다이캐스팅용 마그네슘 합금의 고온 특성을 향상시키는 것으로 알려진 여타의 합금 첨가 원소들과 다양한 형태로 합금조성을 구성하여 개별 사용 환경에 적합한 합금을 만들 수 있다.

5. 요 약

자동차 및 항공기 부품용 고온 다이캐스팅 마그네슘 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 알루미늄을 주된 합금원소로 하여 희토류원소나 알칼리토금속 등을 첨가하는 3원계 합금 및 각 원소들을 조합하는 4원계 합금이 개발되었다. 이들 합금의 크립 저항성은 금속간 상에 의한 결정 입계 강화에 기인한다. 그 동안의 합금조성 개발의 핵심은 결정 입계의 이동을 유발하여 고온 변형을 유발하는 고온 불안정 석출상의 생성을 억제하는 것이었다. Mg-Al계 합금에 희토류원소를 첨가하면 고온 안정상의 생성으로 고온 특성이 향상되지만 희토류원소의 경제성이 단점이다. 고비용의 희토류원소를 대신하기 위해 알칼리토금속을 첨가하는 합금 및 이들 원소를 조합하는 합금이 개발되었다. 본고에서는 알칼리토금속을 첨가할 경우에 발생하는 생산성의 저하 등의 단점을 보완하는 알칼리토금속산화물이 첨가된 합금을 소개하였는데 이는 1) 비고용성 2) 용점유지 3) 구조성유지 4) 재활용성 5) 경제성 등의 특징이 있다.

참 고 문 헌

[1] W. Ha et al.: J. All. Com., "Effects of cover gases on melt protection of Mg alloys", 422 (2006) 208-213.
 [2] H. Friedrich and S. Schumann: J. Mater. Proc. Tech., "Research for a new age of magnesium in the automotive industry", 117 (2001) 276-281.
 [3] Xinghao Du and Erlin Zhang: Materials Letters, "Microstructure and mechanical behaviour of semi-solid die-casting AZ91D magnesium alloy", 61 (2007) 2333-2337.
 [4] G. Ben-Hamu et al.: Journal of Alloys and Compounds, "The relation between microstructure and corrosion behavior of Mg-Y-RE-Zr alloys431", (2007) 269-276.
 [5] A. Luo: Magnesium Alloys 2003, "Materials Science Forum", Vols 419-422 (2003) p. 57.
 [6] B. L. Mordike: Mater. Sci. Eng., "Creep-resistant magnesium alloys", A324 (2002) 103-112.
 [7] B. Bronfin et al.: Mater. Sci. Eng., "Preparation and solidification features of AS21 magnesium alloy", A302 (2001) 46-50.

[8] V. V. Agalakov: Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, "Development of the New Creep Resistant Alloy AS31", (2005) 18-24.
 [9] E. Evangelista et al.: Mater. Sci. Eng., "High-temperature behaviour of as die-cast and heat treated Mg-Al-Si AS21X magnesium alloy", A387-389 (2004) 41-45.
 [10] A. Srinivasan et al.: Mater. Sci. Eng., "Effect of combined addition of Si and Sb on the microstructure and creep properties of AZ91 magnesium alloy", A485 (2008) 86-91.
 [11] Huang Deming et al.: Materials Letters., "Indentation creep behavior of AE42 and Ca-containing AE41 alloys", 61 (2007) 1015-1019.
 [12] I.J. Polmear: Light Alloys, "Metallurgy of Light Metals", 3th addition (1995)
 [13] G. Pettersen: Mater. Sci. Eng., "Microstructure of a pressure die cast magnesium 4wt.% aluminium alloy modified with rare earth additions", A207 (1996) 115-120.
 [14] A. Kielbus: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, "Microstructure of AE44 magnesium alloy before and after hot-chamber die casting", 20 (2007) 459-462.
 [15] S. M. Zhu et al.: Scripta Mater., "Microstructural analysis of the creep resistance of die-cast Mg-4Al-2RE alloy", 58 (2008) 477-480.
 [16] S. M. Liang et al.: Mater. Sci. Eng., "Thermal analysis and solidification pathways of Mg-Al-Ca system alloys", A480 (2008) 365-372.
 [17] A. Luo and T. Shinoda: SAE Technical Paper, No.980089 (1998).
 [18] Lihong Han et al.: Mater. Sci. Eng., "Microstructure and nano-scale mechanical behavior of Mg-Al and Mg-Al-Ca alloys", A473 (2008) 16-27.
 [19] B. Jing et al.: Scripta Mater., "Effect of extrusion on microstructures and mechanical and creep properties of Mg-Al-Sr and Mg-Al-Sr-Ca alloys", 55 (2006) 1163-1166.
 [20] M. Aljarrah et al.: Sci. Tech. Adv. Mater., "Microstructural characterization of Mg-Al-Sr alloys", 8 (2007) 237-248.
 [21] Peng Zhao et al.: Mater. Sci. Eng., "Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys", A444 (2007) 318-326.
 [22] E. Aghion et al.: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, "Newly developed magnesium alloys for powertrain applications", 55 (2003) 30-33.
 [23] B. Ebel-Wolf et al.: Mater. Sci. Eng., "Influence of elevated temperatures on the cyclic deformation behaviour of the magnesium die-cast alloys AZ91D and MRI 230D", A486 (2008) 634-640.
 [24] C. Zhang et al.: Magnesium Technology 2006, "Micro-segregation and Microstructure in Directionally Solidified Mg₄Al, Mg₅Al₃Ca and AXJ530 alloys", (2006) 45-50.
 [25] T. Abbott et al.: Magnesium Technology 2006, "AM-lite: a new magnesium diecasting alloy for decorative applications", (2006) 481-486.
 [26] M. A. Gibson et al.: Magnesium Technology 2006, "AMHP2: A new magnesium alloy with improved diecastability and creep strength for powertrain applications", (2006) 327-332.
 [27] Do Hyung Kim et al.: Mater. Sci. Eng., "Effect of Al addition on the elevated temperature deformation behavior of Mg-Zn-Y alloy", A487 (2008) 481-487.
 [28] Jing Zhang et al.: Mater. Sci. Eng., "Effect of composition on the microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al

- alloys", A456 (2007) 43-51.
- [29] D. H. Kang et al.: Mater. Sci. Eng., "Effect of nano-particles on the creep resistance of Mg-Sn based alloys", A449-451 (2007) 318-321.
- [30] C. Sanchez et al.: Mater. Sci. Eng., "Elevated temperature behaviour of rapidly solidified magnesium alloys containing rare earths", 221 (1996) 48-57.
- [31] M. O. Pekguleryuz and A. A. Kaya: Adv. Eng. Mater. 5, No.12 (2003) 866.
- [32] G. Song and D. StJohn: Journal of Light Metals, "The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ", 2 (2002) 1-16.
- [33] A. P. Druschitz et al.: Light Metals for the Automotive Industry, "Evaluation of Structural and High-Temperature Magnesium Alloys", SAE 2002 World Congress Detroit, Michigan (2002).
- [34] C. Bettles et al.: "AMC-SC1: A New Magnesium Alloy Suitable for Powertrain Applications", SAE 2003 World Congress & Exhibition Technical Papers, 2003-01-1365.
- [35] S. K. Kim et al.: "CaO Added Magnesium and Magnesium Alloys and Their Manufacturing Method Thereof", KR Patent 2005-0016143 (2005).
- [36] H. H. Jo et al.: "SrO Added Magnesium and Magnesium Alloys and Their Manufacturing Method Thereof", KR Patent 2007-0007012 (2007).
- [37] S. H. Ha: Master Thesis, Sungkyunkwan University, Seoul (2005).