

Mg-3%Zn-0.5%Sn계 판재합금의 기계적 성질과 성형성에 미치는 미량합금원소의 영향

김정민[†] · 박준식 · 김하영 · 김기태*

한밭대학교 신소재공학부

*한국생산기술연구원 신소재본부

Effects of Minor Alloying Elements on the Mechanical Properties and Formability of Mg-3%Zn-0.5%Sn Base Sheet Alloys

Jeong-Min Kim[†], Joon-Sik Park, Ha-Young Kim, Ki-Tae Kim*

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719

*Advanced Materials Development Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800

Abstract A variety of minor alloying elements such as Zr, Sr, Y, and Gd were added to Mg-3%Zn-0.5%Sn base alloy to form various fine precipitates and their effects on the microstructure, tensile properties, and sheet metal formability were investigated. Various very fine precipitates along with fine second phases were observed by the additions. It was found that Zr or Gd additive has a role to suppress the grain coarsening of alloy sheets during the hot working process. The Zr-added alloy showed the highest tensile elongation at 250°C whereas the Gd-added alloy exhibited the best sheet metal forming characteristics in terms of CCV (conical cup value) and spring-back tendency.

(Received February 4, 2008; accepted February 29, 2008)

Key words: Magnesium, Zinc, Tin, Sheet, Formability, Coarsening

1. 서 론

자동차, 전자, 레이저, 스포츠 등 다양한 산업분야에서 마그네슘 부품에 대한 수요가 꾸준히 증가하고 있으며, 이와 더불어 마그네슘 판재성형에 대한 관심도 높아지고 있다. 현재 판재용 마그네슘합금으로는 주조용 합금과 마찬가지로 Mg-Al계가 주로 사용되고 있으나 판재성형성과 열적 안정성 측면에서는 Mg-Zn계 합금이 더 우수하기 때문에 향후 이 합금계의 사용량이 크게 확대될 것으로 기대되고 있다. 한편, 앞선 연구에서는 Mg-3%Zn(wt.%) 합금판재에 0.5%Sn을 첨가한 결과, 상온 및 250°C에서의 인장성질이 크게 개선되는 것을 관찰하였으며, 주원인은 미세한 결정립 형성에 의한 것으로 나타났다[1]. 마그네슘합금 판재의 결정립 크기는 압출, 압연과 같은 열간 소성가공을 통해 크게 변화하는데, 이때 재결정 현상이 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

잘 알려진 바와 같이 용질원자가 기지에 고용되면 새롭게 형성된 결정립계의 이동을 방해함으로써 일반적으로는 재결정을 지연시키는 효과가 있으며[2], 만약 고용한도를 넘는 합금원소가 첨가되어 매우 미세한 상들이 균일하게 석출한다면 재결정을 더욱 지연시킬 수 있다[3, 4]. 통상적으로 1 μ m 이상의 큰 석출상은 재결정립의 핵생성을 촉진시키는데 반하여 이보다 더 미세한 상들은 입계의 이동을 방해하는 효과가 더 커서 결과적으로 재결정을 지연하는 것으로 알려져 있다[5]. Mg-3%Zn합금의 미세조직을 조사하면 사실상 초정 마그네슘(기지)으로 이루어진 단상 합금인 것을 알 수 있는데, 여기에 Sn을 미량(약 0.5%) 첨가하여도 조직상 변화는 거의 없이 첨가된 Sn이 Mg기지에 완전히 고용된다. 미세한 석출상을 형성시킴으로써 판재의 결정립의 크기를 미세화시키면 인장성질은 물론 성형성을 향상시킬 것으로 예측되며, 따라서 본 연구에서는 Mg-3%Zn-0.5%Sn합금

[†]E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of alloys

(wt%)

Alloys	Zn	Sn	Zr	Sr	Y	Gd	Mg
Base	2.45	0.38	-	-	-	-	balance
Zr-added	2.73	0.21	0.14	-	-	-	" "
Sr-added	2.68	0.34	-	0.15	-	-	" "
Y-added	2.70	0.31	-	-	0.33	-	" "
Gd-added	2.77	0.34	-	-	-	0.42	" "

을 기본조성으로 선택하여 다양한 미량합금원소를 첨가함으로써 미세한 석출상이 형성되도록 하였고 이를 통해 결정립을 더욱 미세화하려고 시도하였다. 또한 그에 따른 미세조직, 인장성질 및 판재 성형성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

Mg-3%Zn-0.5%Sn을 기본합금을 포함하여 총 다섯 가지 합금조성에 대한 시편을 제조하였으며, 화학조성에 대한 분석결과는 Table 1에 나타내었다. 용해 및 주조는 순금속들(99.9%)을 장입재로 사용하여 SF₆+CO₂ 보호가스 분위기의 전기저항로에서 수행하였다. 주조한 잉곳은 300°C에서의 열간 압출을 통해 판재형태로 가공하였고, 압출 판재는 다시 압하율 10%로 수차례 열간 압연을 반복하여 최종적으로 2mm두께의 판재시편으로 준비되었다. 인장시험은 ASTM B 557M에 따라 상온 및 250°C에서 실시하였으며, 시편의 미세조직은 SEM-EDS 및 TEM을 사용하여 분석하였다.

판재시편의 성형성을 평가하기 위한 방법으로는 CCV(conical cup value)시험법을 사용하였다[6]. 이 시험방법에서는 직경 50 mm, 두께 2 mm의 원형 판재를 둥근 편치를 사용하여 deep drawing하는데, drawing중 파단이 막 일어난 시점에서 컵(cup) 모양 시편을 채취하고 컵 상부의 직경을 측정함으로써 성형성을 평가한다. 여기서 측정된 직경이 작을수록 깊이 deep drawing된 경우이므로 판재성형성이 우수하다는 의미로 해석된다. 한편, 마그네슘합금은 비교적 탄성계수가 작기 때문에 소성가공 후 spring-back하는 경향이 크며, 이러한 특성은 판재성형에서 중요하기 때문에 V-bend 시험을 통해 정량적으로 평가하였다[6]. 이 시험에서는 90° 각도로 V자 홈이

파진 금형위에 두께 1 mm, 폭 15 mm, 길이 60 mm의 판재시편을 위치시키고 V자 형태의 편치를 사용하여 프레스성형을 수행한다. 시험온도와 더불어 편치의 모서리 각도를 2 mm에서 8 mm까지 변화시키면서 이에 따른 spring-back 각도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세조직의 변화

그림 1에서 알 수 있듯이 합금원소를 미량 첨가함에 따라 다양한 미세 석출상이 형성되었다. 기본합금 조성인 Mg-3%Zn-0.5%Sn에서는 Sn을 포함한 어떤 제2상도 관찰할 수 없었으나 Zr 또는 Sr이 0.2%첨가된 합금에서는 Mg-Sn상이 형성된 것을 발견할 수 있었다. Mg-Sn 2원계 평형 상태도를 보면, 마그네슘 기지에 대한 Sn의 최대 고용한도는 14.5%로 비교적 큰 편이지만 상온 부근에서는 고용한도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Zr 또는 Sr이 첨가되면 이로 인해 Sn의 고용도가 더욱 감소하여 Mg-Sn상(14~23%Sn)이 석출하게 된 것으로 추정된다. Y이 첨가된 합금의 경우에는 Mg-Sn-Y(~34%Sn, ~40%Y)상이 주로 석출되었으며, 형태상 구분은 어려우나 SEM-EDS분석결과 일부 영역에서는 약간의 Mg-Zn-Y상도 발견되었다. 끝으로 Gd이 0.5%첨가된 합금에서는 미세한 Mg-Gd-Sn(~42%Gd, ~31%Sn)상이 다수 형성된 것으로 나타났다.

TEM을 사용하여 보다 미세한 석출상의 형성여부를 조사하였는데, 그림 2에서와 같이 Zr을 첨가 합금에서는 매우 미세한 Mg-Sn상과 더불어 SEM으로 발견하지 못 했던 Zr상이 형성된 것을 알 수 있었다. 이처럼 미세한 Zr 석출상은 열간 소성가공시에 결정립의 조대화를 방지하는 효과가 있는 것으로 알려져 있기 때문에 기계적 성질을 향상시킬 것으로

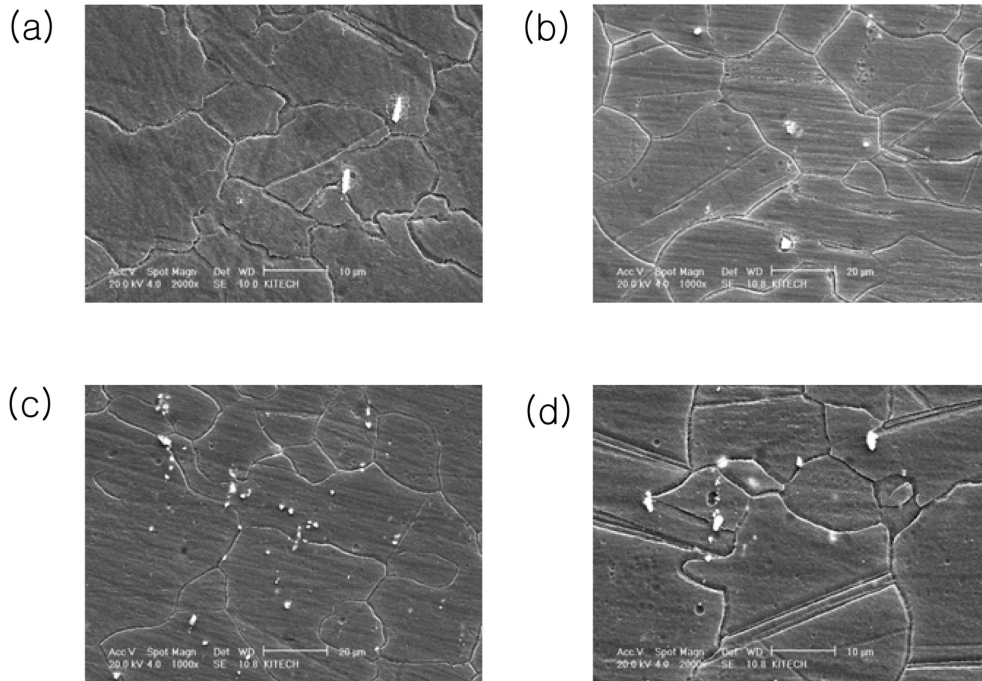


Fig. 1. SEM micrographs of Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloys showing various second phases: (a) Mg-Sn-(Zr) phase in 0.2%Zr-added, (b) Mg-Sn-(Sr) phase in 0.2%Sr-added, (c) Mg-Sn-Y phase in 0.5%Y-added, (d) Mg-Gd-(Sn) phase in 0.5%Gd-added.

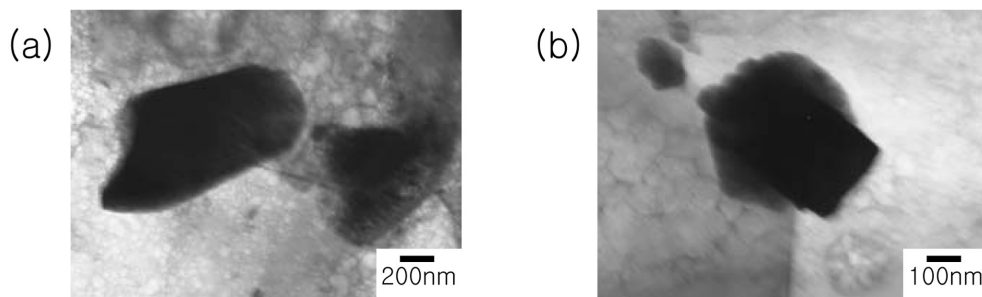


Fig. 2. TEM micrographs of fine phases found in Mg-3%Zn-0.5%Sn-0.2%Zr alloy sheet: (a) Mg-Sn, (b) Zr phase.

기대된다. Sr첨가 합금에서는 TEM관찰을 통해 새로운 상을 발견하지는 못했으며, 매우 미세한 Mg-Sn 상들을 관찰할 수 있었다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 Y를 첨가한 합금에서는 두 가지 종류의 미세한 석출상, 즉 상대적으로 큰 Mg-Sn-(Zn)-Y과 미세한 Mg-Zn-Y을 발견할 수 있었다. Gd첨가 합금의 TEM조직에서는 그림 4와 같이 다수의 미세한 Mg-Gd-(Sn)상들이 형성된 것을 알 수 있었으며, 다른 첨가 합금들에 비하여 미세한 석출상의 밀도가 상대적으로

높은 경향을 보였다. 문헌에 따르면[7] ZK60 마그네슘합금에 Gd을 첨가한 결과 Mg-Zn-Gd상이 형성되었다고 보고하였으나 본 연구에서는 합금원소 Zn의 함량이 작아서인지 발견되지 않았다.

전술한 바와 같이 재결정 현상은 석출상의 크기에 따라 다른 영향을 받으며, 재결정의 핵생성을 촉진하는 큰 석출상과 재결정을 방해하는 작은 석출상이 동시에 존재할 때는 재결정 현상이 두 가지 석출상의 복합적인 영향에 의하여 결정된다[3-5]. 본 연구

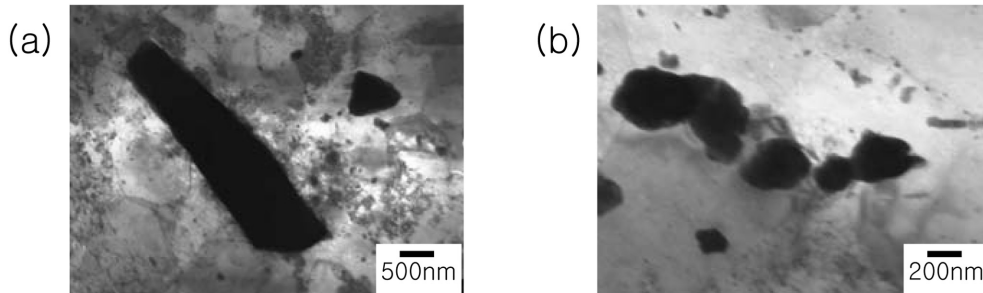


Fig. 3. TEM micrographs showing fine phases found in the 0.5%Y-added alloy: (a) Mg-Sn-Y, (b) Mg-Zn-Y phase.

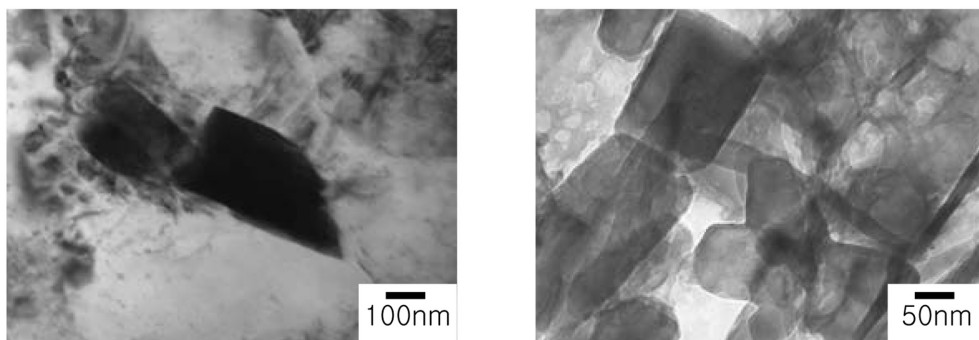


Fig. 4. TEM micrographs of fine Mg-Gd phases found in the 0.5%Gd-added alloy.

에서 조사한 합금들의 경우 $1\mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 석출상들이 존재하기 때문에 재결정 핵생성의 촉진을 통해 재결정이 활성화될 수 있다. 그러나 마그네슘 결정립은 재결정 이후 비교적 쉽게 성장하는 경향을 가지므로 최종 재결정립의 크기는 결정립 성장이 얼마나 지연되는 지에 따라 좌우될 것으로 생각되며, 따라서 TEM으로 관찰한 매우 미세한 석출상들에 의해 결정립이 효과적으로 미세화 될 것으로 보인다.

3.2. 마그네슘 판재의 결정립크기

주조합금의 결정립크기는 압연이나 압출 같은 열간 소성가공을 통해 대개 크게 감소시킬 수 있다. 그림 5에서는 주조 및 소성가공 후의 결정립크기를 비교한 것으로서 Zr 또는 Gd를 첨가하면 Mg-3%Zn-0.5%Sn 기본조성 합금에 비해 결정립의 크기가 더욱 현저하게 감소함을 보여주고 있는데, 이것은 TEM분석에서 관찰된 미세한 석출상의 영향 때문인 것으로 보인다. Sr은 결정립을 미세화 시키는데 효과적인 것으로 알려져 있음에도 불구하고[8] 본 연구

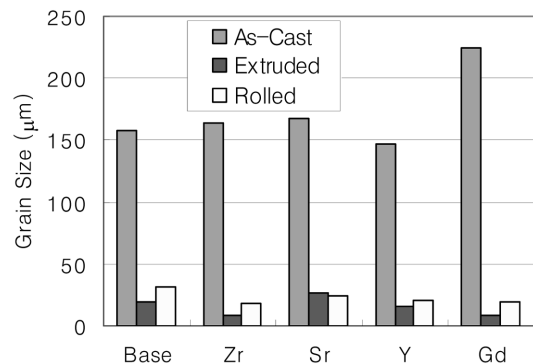


Fig. 5. Grain size variations of Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloys during the hot working process.

에서는 그 효과가 크지 않은 것으로 나타났다. Sr첨가 합금에서도 매우 미세한 석출상을 TEM으로 관찰할 수 있었지만 그 수가 매우 적었기 때문에 미세화 효과가 작았던 것으로 추정된다.

Y을 첨가한 합금에서는 약간의 결정립 미세화 효과가 있는 것으로 조사되었다. Y을 첨가하면 원래 Mg기지에 고용되어 있던 Zn 및 Sn원자들이 Mg-

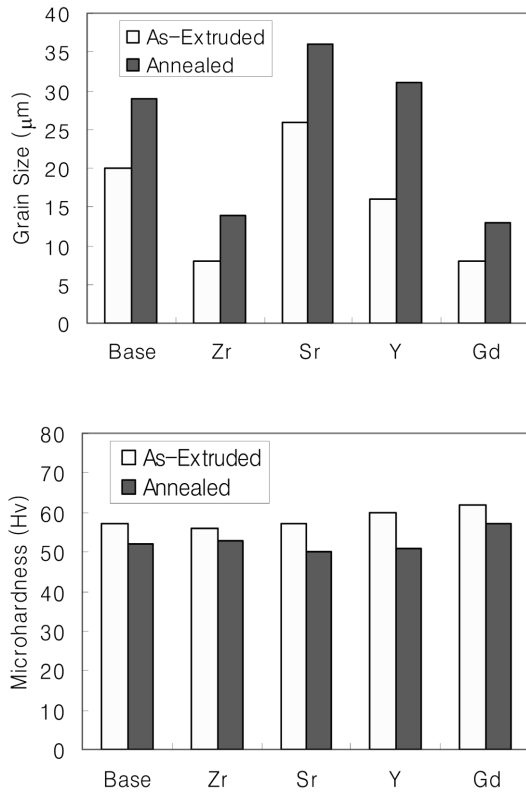


Fig. 6. Grain size and microhardness variations of Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloys after annealing at 250°C for 24hours.

Sn-(Zn)-Y 또는 Mg-Zn-Y상 같은 매우 미세한 석출상들을 형성하는데 사용된다. 재결정현상, 특히 결정립 성장은 미세한 석출상 뿐만 아니라 기지 내에 고용되어 있는 용질원소에 의해서도 방해받는다. 따라서 석출로 인한 결정립 성장의 억제효과가 석출에 따라 감소된 고용원소의 영향과 합쳐져서 그 전체적인 억제효과가 크지 않았던 것으로 생각된다.

결정립의 조대화 현상을 조사하기 위하여 압출시편을 250°C에서 24시간 가열하였으며, 결정립의 크기 변화를 측정하여 그림 6에 결과를 나타내었다. Zr 또는 Gd를 첨가한 경우가 다른 첨가합금에 비해 가열 후의 결정립 크기가 매우 작은 것으로 나타나 역시 결정립 성장을 효과적으로 방해하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 비록 그 차이가 현저하지는 않지만 Gd첨가합금이 가열 전, 후 모두 최고의 경도를 가지는 것으로 나타났는데, Zr 및 Gd 첨가합금의 결정립 크기가 서로 유사하다는 사실을 고려할

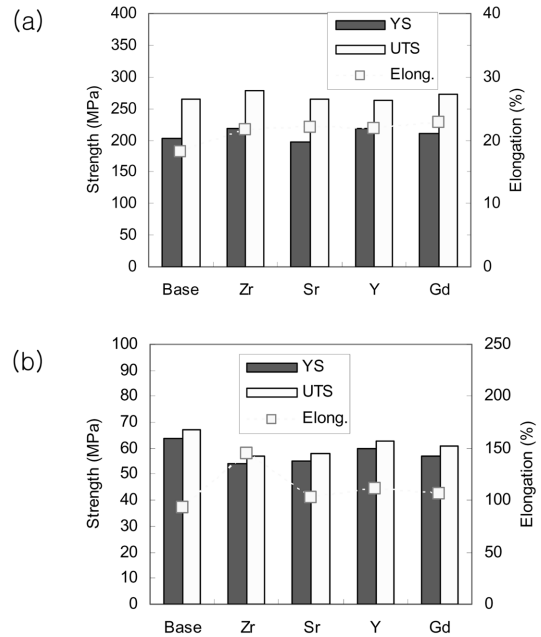


Fig. 7. Tensile properties of Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloys: (a) at room temperature, (b) at 250°C.

때 Gd첨가가 Zr보다 더 높은 경도를 유발하는 것은 석출상의 차이에 의한 것이라고 판단된다.

3.3. 인장특성 및 성형성

그림 7(a)에 나타낸 바와 같이 Mg-3%Zn-0.5%Sn계 합금의 상온 인장강도 및 연신율은 미량의 Zr, Y 및 Gd에 의하여 약간 향상된다. 그러나 250°C에서의 인장강도는 오히려 이들 원소의 첨가로 인해 감소하였는데, 이것은 미세 석출상으로 인한 결정립 미세화 때문인 것으로 보인다. 250°C에서 연신율이 증가한 것도 같은 원인 때문인 것으로 생각되며, 예상 했듯이 결정립이 매우 미세한 Zr첨가합금에서 연성이 가장 우수한 것으로 조사되었다. Gd를 첨가한 경우도 미세한 결정립을 가지지만 경한 Mg-Gd-(Sn)상들이 다수 존재하기 때문에 상대적으로 연성이 낮은 것으로 추정되며, 그림 6에서 Gd첨가합금의 미소 경도가 Zr합금보다 확실히 높은 것을 보여준다.

Conical cup value와 반비례 관계를 갖는 판재성형성은 그림 8과 같이 시험온도가 증가함에 따라 향상되었는데, 이것은 주로 합금의 항복강도가 온도에 따라 감소하기 때문이다. 모든 시험온도에서 Gd첨가

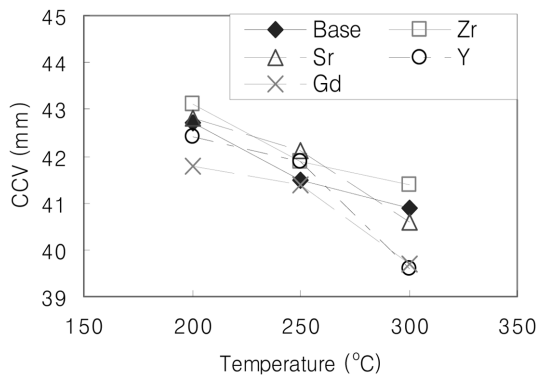


Fig. 8. Concave cup values for Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloy sheets.

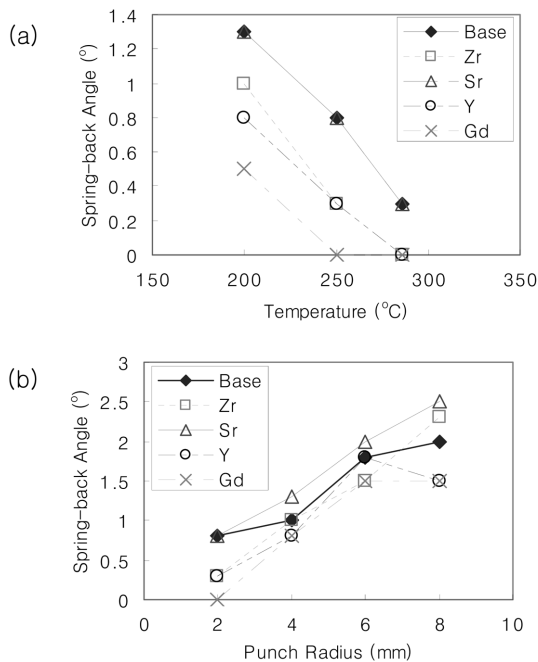


Fig. 9. Spring-back tendency for Mg-3%Zn-0.5%Sn based alloy sheets: (a) at 2 mm punch radius, (b) at 250°C.

합금이 가장 우수한 성형성을 나타내었고, Zr을 첨가한 경우에는 250°C에서의 연신율이 가장 높음에도 불구하고 성형성은 별로 우수하지 않은 것으로 조사되었다. 한편, 그림 9에서는 시험온도가 증가함에 따라 또는 펀치 모서리 반경이 감소함(모서리가 예리해짐)에 따라 spring-back 경향이 감소하는 것을 보여주고 있다. 굽힘 영역에서의 소성 변형량은 온도가 증가하거나 펀치 반경이 감소하면 증가하기 때문에

spring-back 경향이 감소하는 것으로 생각되며, Gd을 첨가한 경우가 가장 작은 spring-back 각도를 나타내었다. Y이나 Zr이 첨가된 합금에서도 기본합금에 비해서는 spring-back 경향이 작은 것으로 나타났는데, 기본합금에서 이 경향이 높은 것은 고온 강도가 상대적으로 가장 높기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Mg-3%Zn-0.5%Sn합금의 미세조직, 인장성질, 성형성에 미치는 미량합금원소의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mg-3%Zn-0.5%Sn 기본합금의 미세조직은 주로 초정 Mg상으로 구성되어 있으며 사실상 제2상이 발견되지 않았는데, 여기에 미량의 합금원소 Zr, Sr, Y, Gd을 첨가함에 따라 다양한 석출상이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

2. 주조상태의 결정립 크기는 열간 소성가공을 거쳐 현저히 감소하는 것으로 나타났으며, 특히 Zr 또는 Gd을 첨가한 경우에는 기본합금에 비해 결정립 크기가 더욱 뚜렷하게 감소하였는데, 미세한 석출상의 형성이 주요 원인인 것으로 생각된다.

3. 기본조직에 합금원소를 첨가하면 250°C에서의 연신율이 대체로 향상되는 경향을 보였으며, 결정립이 가장 미세한 Zr첨가합금에서 가장 우수한 연성을 나타내었다. Gd을 첨가한 경우에도 미세한 결정립을 가지나 다수의 경한 Mg-Gd(Sn) 석출상으로 인하여 연성이 약간 낮은 것으로 추정된다.

4. CCV 판재성형성은 모든 시험온도를 통해 Gd첨가합금에서 가장 우수한 것으로 나타났으며, spring-back 경향도 가장 작은 것으로 조사되었다. Y 및 Zr첨가한 경우에도 기본합금보다 대체로 작은 spring-back 경향이 관찰되었으며, 인장성질, 판재성형성, spring-back 경향을 모두 고려할 때 Gd첨가합금의 경우가 판재성형용 합금으로서 가장 우수한 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구내용 중 일부는 한밭대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. M. Kim, B. K. Park, J. H. Jun, K. T. Kim and W. J. Jung : Key Eng. Mater., **345-346** (2007) 21.
2. M. Janecek, M. Slamova and M. Hajek : J. of Alloys & Compounds, **378** (2004) 316.
3. Z. Li, J. Dong, X. Q. Zeng, C. Lu and W. J. Ding : Mater. Sci. & Eng. A, **466** (2007) 134.
4. H. T. Zhou, Z. D. Zhang, C. M. Liu and Q. W. Wang : Mater. Sci. & Eng. A, **445-446** (2007) 1.
5. R. D. Doherty, D. A. Hughes, F. J. Humphreys, J. J. Jonas, D. J. Jensen, M. E. Kassner, W. E. King, T. R. McNelley, H. J. McQueen and A. D. Rollett : Mater. Sci. & Eng. A, **238** (1997) 219.
6. F. K. Chen and T. B. Huang : J. of Mater. Processing Tech. **142** (2003) 643.
7. S. M. He, L. M. Peng, X. Q. Zeng, W. J. Ding and Y. P. Zhu : Mater. Sci. & Eng. A, **433** (2007) 134.
8. X. G. Liu, X. D. Peng, W. D. Xie and Q. Y. Wei : Mater. Sci. Forum, **488-489** (2005) 31.