

Mg-Al-Si 합금에서 Mg₂Si의 개량화 및 기계적 특성에 미치는 Bi의 영향

전 중 환[†]

한국생산기술연구원 융합신공정연구그룹

Effects of Bi on Mg₂Si Modification and Mechanical Properties of Mg-Al-Si Alloy

Joong-Hwan Jun[†]

Advanced Fusion Process R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology
7-47 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

Abstract The influences of Bi addition on morphological modification of Mg₂Si phase and mechanical properties were investigated in Mg-7%Al-0.5%Si casting alloy. It was found that the addition of 0.3%Bi changed the Mg₂Si morphology from coarse Chinese script type to polygonal type, and significantly decreased the size to ~5 μm or less with the increase of number density. The modification of Mg₂Si phase by the addition of Bi resulted in the improvement of tensile properties of the Mg-Al-Si alloy at RT and 175°C.

(Received February 27, 2011; 2011; Accepted March 25, 2011)

Key words : Mg-Al-Si alloy, Bi, Mg₂Si, Modification

1. 서 론

현재 구조용 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)계 합금으로 가장 널리 사용되고 있는 상용재는 AZ(Mg-Al-Zn)계 및 AM(Mg-Al-Mn)계가 있으며, 주로 다이캐스팅을 이용하여 부품을 제조하고 있다[1-3]. AZ 합금은 우수한 주조성과 높은 상온 강도, AM 합금은 우수한 주조성과 함께 높은 인성/연성이 요구되는 부품에 주로 적용되고 있는데, 이러한 합금들은 우수한 주조성에도 불구하고 150°C 이상의 고온에서는 적용이 어려운 단점이 있다. 그 이유는 주요 강화상인 β(Mg₁₇Al₁₂)상의 용점(462°C)이 낮아 고온에서 쉽게 조대화되는 등 열적 안정성이 매우 떨어지기 때문이다[4]. 고온에서의 기계적 특성과 크립 특성을 개선하기 위해 RE[5], Ca[6], Sr[7], Si[8]를 첨가한 Mg-Al계 합금이 개발되어 일부 사용되고 있는데, Si를 제외한 합금 원소들은 Al과의 친화력이 높아 열적 안정성이 떨어지는 β상의 생성을 억제하는 대신 Al₁₁RE₃, Al₂Ca, Al₄Sr, Mg-Al-Sr 등의 화합물을 생

성하여 고온 특성을 향상시킨다. 반면, Si 첨가에 의한 내열특성의 향상은 Mg₂Si 금속간 화합물의 형성과 관련이 있는데, Mg₂Si는 밀도, 탄성계수, 열팽창계수가 낮으며 높은 용점(1085°C)으로 인해 β상에 비해 열적 안정성도 우수하다[8-10]. 하지만 Mg₂Si는 냉각속도가 조금만 느려도 기계적 특성의 저하를 가져오는 조대한 Chinese Script 형태로 화합물이 생성되는 문제점이 있다. Mg₂Si를 polygonal type으로 개량화시키는 방법에는 급속 응고[11], 용탕 활성화[12], 합금원소 첨가[13-15] 등이 있는데, 이중 합금원소 첨가방법은 공정상의 변화 없이 미량 원소의 첨가만으로 Mg₂Si의 개량이 가능하기 때문에 널리 주목받고 있다. Mg₂Si 개량에 효과가 있는 것으로 알려진 합금원소에는 Ca[13], P[13], Sb[14-15] 등이 있으며, 대부분 관련 화합물들이 Mg₂Si의 핵생성처로 작용해 개량에 기여하는 것으로 보고되었다. 최근, Bi 또한 Mg-Si 이원계 합금에 첨가할 경우 Mg₂Si 개량에 효과가 있다는 사실이 밝혀졌다[16]. 본 연구에서는 상용 조성과 가까운 Mg-Al-Si 합금

[†]E-mail : jhjun@kitech.re.kr

을 대상으로, 미량 첨가된 Bi가 냉각속도가 느린 중력주조 공정에서 Mg₂Si상의 개량에 효과가 있는지 확인하고 그에 따른 상·고온 기계적 특성의 변화도 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Mg-7%Al-0.5%Si 합금 및 Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi 합금을 제조하였으며, 99.9%Mg, 99.99%Al, Al-25%Si 모합금 및 99.0%Bi를 목적 조성으로 평량한 후 전기저항로를 이용하여 대기 중 (SF₆ + CO₂) 보호성 분위기하에서 용해한 다음 금형에 주조하였다. 주조된 잉곳트를 가공하여 미세조직과 기계적 특성 평가에 필요한 시편들을 마련하였으며, 시편의 일부에 대해 420°C에서 24시간 동안 열처리한 후 상온에 급냉하는 용체화처리를 실행하였다. 제조된 합금의 화학조성은 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. Bi 첨가에 따른 미세조직의 변화는 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 에너지 분산 X선 분광기(EDS)를 활용하여 정출상의 화학조성도 분석하였다. 항복강도(YS), 인장강도(UTS), 연신율(El.) 등의 기계적 특성치는 게이지 길이 25 mm의 ASTM subsize 시편을 1 mm/

min의 crosshead 속도로 상온과 175°C에서 인장실험하면서 얻은 인장곡선을 분석하여 결정하였다. 경도는 비커스(Vickers) 미소경도기를 이용하여 하중 25 gf하에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조상태 및 420°C에서 24시간 용체화처리한 Mg-7%Al-0.5%Si 합금의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 주조상태에서 α상 기지에 조대한 Chinese script 형태를 갖는 Mg₂Si상과 덴드라이트 경계에 공정 β(Mg₁₇Al₁₂)상이 존재하는 미세조직을 나타내고 있다(Fig. 1-(a)). 420°C에서 24시간 용체화처리한 상태에서는 대부분의 β상이 기지에 고용되어 사라지고 ~50 μm 정도의 크기를 갖는 Mg₂Si상만이 미세조직 내에 분포되어 있는 모습을 확인할 수 있다. Fig. 2는 Bi가 첨가된 Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi 합금의 광학현미경 조직사진이다. Bi가 첨가되지 않은 합금과 달리 주조상태에서 Chinese script 형태가 아닌 개량된 polygonal 형태의 Mg₂Si상이 β상과 함께 조직 내에 관찰되고 있으며, 이는 Mg-Al-Si 합금에서도 미량의 Bi 첨가가 Mg₂Si 개량에 효과가 있음을 입증하는 것이다(Fig. 2-(a)). 용체화처리 후의 조직사진을 살펴보면(Fig. 2-

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys.

Alloy	Chemical composition (wt.%)			
	Al	Si	Bi	Mg
Mg-7%Al-0.5%Si	7.04	0.43	–	bal.
Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi	7.02	0.46	0.24	bal.

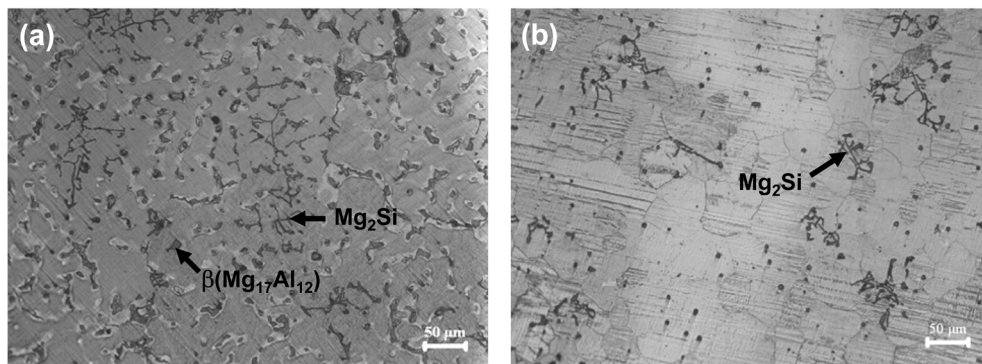


Fig. 1. Optical microstructures of Mg-7%Al-0.5%Si alloy : (a) as-cast state, (b) solutionized state.

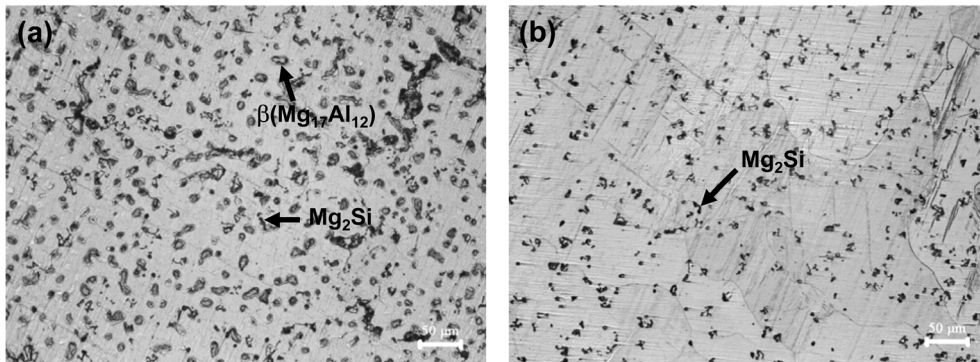


Fig. 2. Optical microstructures of Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloy : (a) as-cast state, (b) solutionized state.

(b)), 약 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 polygonal 형태의 Mg_2Si 입자들의 모습이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 그 밀도도 Bi가 첨가되지 않은 합금에 비해 증가한 것을 관찰할 수 있다. Kim 등[13]은 Ca이나 P를 미량 함유한 Mg-Al-Si 합금에서 Mg_2Si 상을 TEM, EDS 및 microdiffraction으로 분석한 결과, Ca 첨가의 경우는 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 CaMgSi 화합물이, P의 경우에는 단사정계(monoclinic) 구조를 갖는 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 입자가 Mg_2Si 입자 내에 존재하는 것을 발견하여 이들이 핵생성처로 작용하여 Mg_2Si 를 개량한다고 보고한 바 있다. 또한, Liao 등[15]은 Sb가 첨가되어 개량된 Mg_2Si 입자를 TEM으로 관찰한 결과 내부에 작은 화합물 입자를 함유하고 있으며, 이 입자에 대한 EDS 분석 결과 Sb를 포함하고 있음을 확인하여 미세한 Mg_3Sb_2 입자가 Mg_2Si 상의 핵생성처로 작용한다고 주장하였다. 한편, Bi의 경우는 Ca, P, Sb와 달리 Mg에서의 고용도가 상대적으로 높기 때문에 미량 첨가시 Mg-Bi 화합물이 형성되지 않는다. Mg-Bi 이원계 상태도에 따르면 551°C 에서 Mg에 대한 Bi의 고용도는 8.85 wt%에 이르고 200°C 에서도 1 wt%에 달한다[16]. 본 연구에서 실험한 합금의 Bi 함량은 0.3 wt%로 Mg에 충분히 고용될 수 있는 소량이므로, Mg_3Bi_2 와 같은 화합물이 Mg_2Si 의 핵생성처로 작용하여 개량화에 기여할 가능성은 매우 낮다고 판단된다. Tani 등[17]은 Bi에 의한 Mg_2Si 상의 개량화 기구를 Bi가 포함될 경우 용탕의 응고 중 액상/고상 계면에 Bi 원자의 편석(segregation)이 일어나서 Mg_2Si 결정의 성장을 방해하고, 또한 상대적

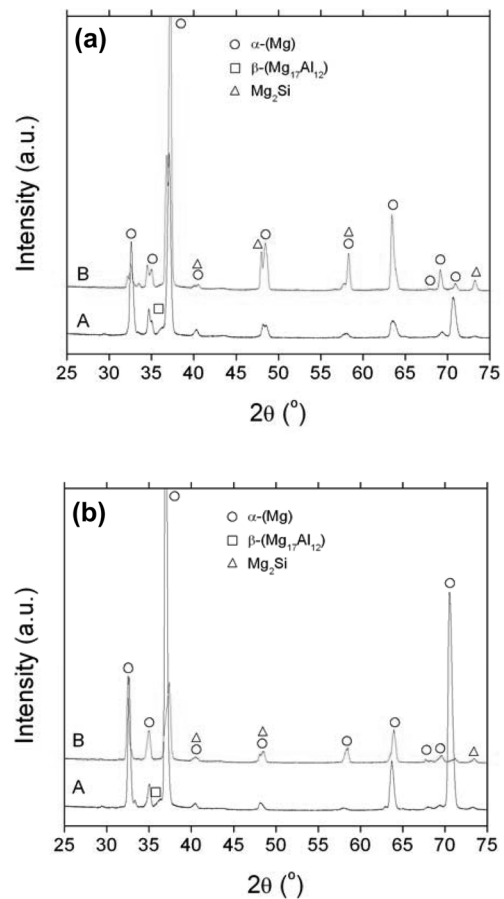


Fig. 3. XRD patterns of (a) Mg-7%Al-0.5%Si and (b) Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloys : A : as-cast state, B : solutionized state.

으로 큰 직경을 갖는 Bi 원자들이 Mg_2Si 격자 내에 고용되어 격자 변형을 유발, Mg_2Si 결정의 표면

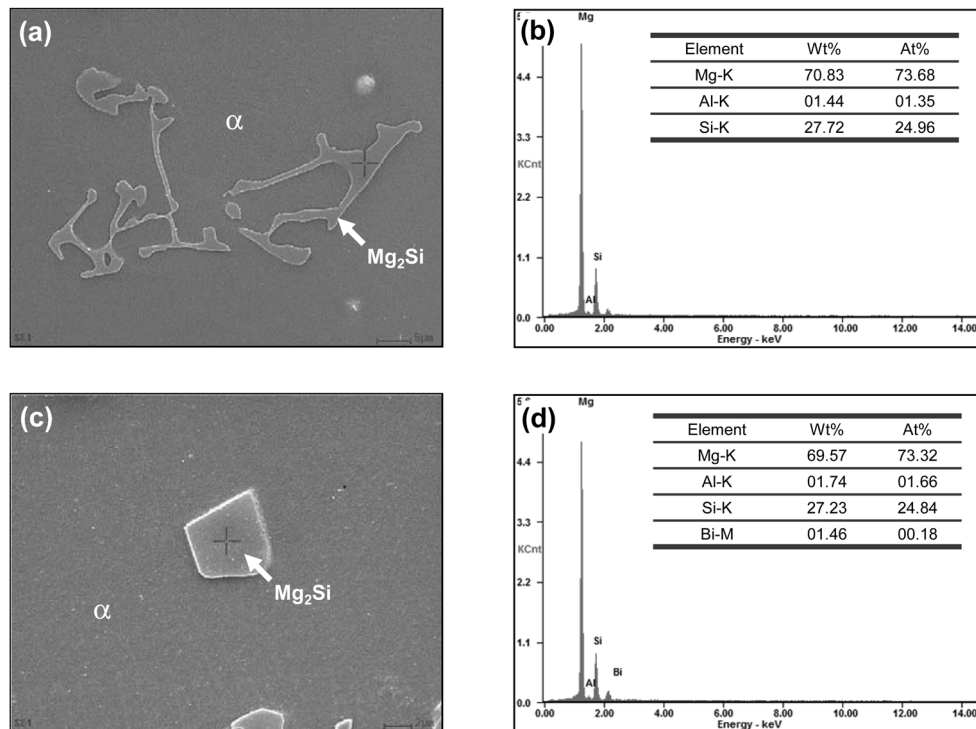


Fig. 4. SEM images and EDS spectra on Mg₂Si phase in solutionized Mg-7%Al-0.5%Si and Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloys : (a), (b) Mg-7%Al-0.5%Si and (c), (d) Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloys.

에너지를 변화시키고 이것이 Mg₂Si의 덴드라이트 형상의 성장을 억제하는데 영향을 미치기 때문이라고 설명하였다.

Fig. 3은 주조상태와 420°C에서 24시간 용체화처리한 상태의 Mg-7%Al-0.5%Si 합금과 Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi 합금에 대한 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 주조상태에서는 β상과 Mg₂Si상이 존재하고 있으며, 용체화처리 후에는 β상이 고용되어 사라지는 것이 확인된다. 또한 첨가된 Bi의 함량이 0.3%로 적어 Mg₃Bi₂와 같이 Bi와 관련된 화합물은 발견되지 않음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 Chinese script 형태의 Mg₂Si와 polygonal 형태로 개량된 Mg₂Si 입자에 대한 SEM 조직사진과 EDS를 이용한 화학조성 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 4-(b)에서 나타난 Mg와 Si의 비율로 보아 Chinese script 형태의 화합물은 Mg₂Si임을 확인할 수 있으며, 개량된 Mg₂Si의 경우 Bi가 조성에 포함되어 있는 반면 핵생성처로 작용할만한 미세한 화합물 입자들이 별도로 관찰되지 않는 것으로 보아

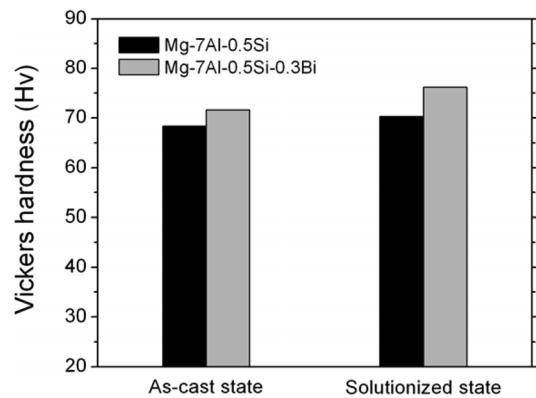


Fig. 5. Vickers micro-hardness of Mg-7%Al-0.5%Si and Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloys in as-cast and solutionized states, respectively.

Tani 등[17]이 설명한 Bi 관련 개량화 기구를 잘 뒷받침하고 있다고 생각된다.

Fig. 5는 주조상태와 용체화처리한 상태에서 실험합금의 경도를 비교하여 나타낸 것이다. 동일한 조건에서 Bi가 첨가된 합금의 경도가 상대적으로 더 높

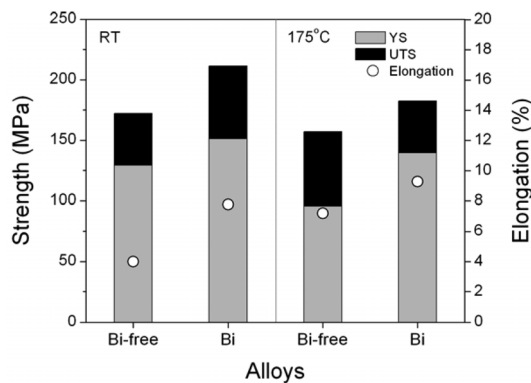


Fig. 6. Tensile properties of solutionized Mg-7%Al-0.5%Si and Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi alloys at RT and 175°C, respectively.

은 값을 나타내고 있으며, 이는 Fig. 1과 2에서 볼 수 있듯이 Bi 첨가로 인해 Mg_2Si 입자가 개량되면서 그 밀도도 상대적으로 증가한 것과 관련이 있다고 생각된다. 한편, 주조상태와 비교하여 용체화처리한 후 경도가 더 증가한 것은 Al의 고용강화 효과 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 용체화처리한 Mg-7%Al-0.5%Si 및 Mg-7%Al-0.5%Si-0.3%Bi 합금의 기계적 특성을 상온과 175°C에서 측정한 결과이다. 동일한 조건에서 비교해 보면 Bi 첨가로 개량된 Mg_2Si 를 갖는 합금의 항복강도, 인장강도, 연신율이 모두 높은 결과를 보였다. 조대한 Chinese script 형태를 가진 Mg_2Si 입자는 모상과의 계면에서 long crack이 쉽게 생성되어 전파되기 때문에 polygonal 형태로의 개량을 통해 기계적 특성의 향상을 가져오게 되며[15], 이는 Ca이나 Sb의 첨가를 통해 Mg-Al-Si 합금의 기계적 특성을 개선한 다른 연구자들의 결과[14-15]와도 잘 일치한다.

4. 결 론

중력주조한 Mg-7%Al-0.5%Si 합금에서 미량의 Bi 첨가가 Mg_2Si 의 개량화 및 기계적 특성에 미치는

영향을 조사하였다. 0.3%Bi 첨가로 인해 Mg_2Si 의 형상이 약 50 μm 의 크기를 갖는 조대한 Chinese script 형태에서 약 5 μm 크기의 미세한 polygonal 형태로 변화되었으며 미세조직 내 Mg_2Si 상의 밀도도 또한 증가하였다. 상온과 175°C에서 기계적 특성을 비교·조사한 결과, Bi가 첨가된 합금이 상대적으로 우수한 항복강도, 인장강도, 연신율을 나타내었다. 이는 polygonal 형태로의 Mg_2Si 개량화와 밀접한 관련이 있다.

참고문헌

1. Q. A. Lambri, W. R. Iehemann, L. M. Salvatierra and J. A. Garcia, Mater. Sci. Eng. A **373** (2004) 146.
2. R. Schaller, J. Alloys Compd., **355** (2003) 131.
3. J. Zhang, Y. Q. Wang and B. L. Zhou, J. Mater. Res., **14** (1999) 68.
4. I. J. Polmear, Mater. Sci. Tech., **10** (1994) 1
5. J. Zhang, M. Zhang, J. Ming, R. Wu and D. Tang, Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 2527.
6. L. Han, H. Hu and D. O. Northwood, Mater. Lett., **62** (2008) 381.
7. B. Jing, S. Yangshan, X. Feng, X. Shan, Q. Jing and T. Weijian, Scripta Mater., **55** (2006) 1163.
8. G. H. Li, H. S. Gill and R. A. Varin, Metall. Trans. A, **24** (1993) 2383.
9. M. Mabuchi and K. Higashi, Acta Mater., **44** (1996) 4611.
10. M. Mabuchi, K. Kubota and K. Higashi, Scripta Metall. Mater., **33** (1995) 331.
11. N. Raghunathan and T. Sheppard, Mater. Sci. Tech., **6** (1990) 629.
12. G. R. Ma, X. L. Li, L. Li, X. Wang and Q. F. Li, Mater. Char., **62** (2011) 360.
13. J. J. Kim, D. H. Kim, K. S. Shin and N. J. Kim, Scripta Mater., **41** (1999) 333.
14. G. Y. Yuan, Z. L. Liu, Q. D. Wang and W. J. Ding, Mater. Lett., **56** (2002) 53.
15. L. Liao, X. Zhang, H. Wang, X. Li and N. Ma, J. Alloys Compd., **430** (2007) 292.
16. H. Okamoto : "Phase diagrams for binary alloys", ASM International, Materials Park, OH, p. 149.
17. J. I. Tani and H. Kido, Physica B, **364** (2005) 218.