

난연성 AZ31-xCa 마그네슘합금의 열간압연 특성

임창동*, 유봉선*, 이진수**, 김완철**
재료연구부, 한국기계연구원 재료기술연구소*
재료공학부, 홍익대학교**

Hot Rolling Properties of Non-combustible AZ31-xCa Magnesium Alloys

C. D. Yim*, B. S. You*, J. S. Lee** and W. C. Kim**

Materials Technology Department, KIMM
School of Materials Science and Engineering, Hongik University

Abstract

In this study, the effects of Ca content and processing variables on hot rolling properties of gravity cast AZ31-xCa alloys were evaluated systematically. The number and length of side crack were decreased with increasing preheating temperature and decreasing reduction ratio per pass and Ca content. The UTS and YS were not strongly dependent on the Ca content but the elongation decreased with increasing Ca content. The decrease of elongation in Ca containing alloys was least when the sheets were fabricated under preheating temperature of 400°C and reduction ratio per pass of 15%. The sheets had the sound external features with little side cracks by homogenization of gravity cast AZ31-xCa alloys before hot rolling. In the cases of AZ31-xCa alloys containing under 1wt.% Ca, the annealed sheets after homogenization and hot rolling had the similar tensile properties to those of AZ31 sheet.

Key words: Non-combustible magnesium alloy, hot rolling, sheet, external features, tensile properties

1. 서론

마그네슘합금은 구조용 금속 재료 중 가장 가벼우며, 비강도 및 비강성, 주조성, 기계가공성, 피로 특성, 충격 흡수능 등이 우수하여 구조용 소재로서 적용 분야가 급속히 확대되고 있는 합금이다. 현재 대부분의 마그네슘합금 제품은 주조공정을 이용하여 제조되고 있으나, 노트북 케이스와 같이 두께가 얇은 판재 형태의 제품의 경우 후처리 공정 비용이 비싸고 주조 결함으로 인하여 제품 크기에 제한이 있다. 이에 최근에는 압연 공정을 이용한 판재 제조기술 및 성형기술을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

마그네슘합금은 대기 중에서 산소와의 반응성이 크며, 용탕 상태에서는 산소와 격렬하게 반응하여 발화 및 연소에 의해 용탕 오염 및 손실이 발생한다. 따라서 조업의 안전성을 확보하고 용탕 손실 방지 및 제품 특성 개선을 위해서는 용해 및 주조시 용탕과 산소와의 반응을 억제할 수 있는 적절한 용탕보호방안을 적용하여야 한다. 현재 가장 널리 적용되고 있는 용탕보호방안은 SF₆ 가스와 CO₂ 가스를 혼합한 보호성 가스를 용탕 표면에 도포하는 방안이다. 그러나 상기 가스는 지구 온난화를 유발하는 온실가스로 향후에는 그 사용이 엄격히 제한되거나 금지될 전망이다. 따

라서 향후에도 지속적으로 마그네슘합금을 적용하기 위해서는 환경오염을 최소화할 수 있는 새로운 용탕보호방안의 개발이 절실하게 요구된다. 현재 개발되고 있는 용탕보호방안으로는 새로운 보호성 가스를 적용하는 방안(1-2)과 합금 원소를 첨가하여 용탕의 내산화 특성을 개선하는 방안(3-8) 등이 있다. 합금 원소를 첨가하는 방안은 용해 및 주조시에 보호성 가스를 용탕에 도포하기 위한 별도의 부가 장치를 필요로 하지 않기 때문에 공정상 여러 장점이 있다. 마그네슘합금 용탕의 내산화 특성 개선 효과가 있는 것으로 알려진 첨가 원소로는 Be, Ca 등이 있으며, 특히 Ca 첨가 효과가 탁월한 것으로 보고되고 있다(7-10). 특히 1wt.% 이상의 Ca를 첨가한 경우에는 액상선 온도 보다 50℃ 이상 높은 온도에서도 발화가 일어나지 않는다고 보고되었다(7-8). 그러나 마그네슘합금 용탕의 내산화성을 향상시키기 위해 첨가하는 Ca는 취성이 강한 제2상을 형성시켜 인장특성, 특히 연신율에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(9-10). 따라서 Ca를 첨가한 난연성 마그네슘합금을 가공용 합금으로 응용하기 위해서는 보다 면밀한 특성평가 연구가 수행되어야 한다. 본 연구에서는 마그네슘합금 용탕의 내산화 특성 개선 효과 및 주조재의 결정립 미세화 효과가 우수한 것으로 알려진 Ca를 0~2.0wt.% 첨가한 AZ31-xCa 중력 주조재의 열간압연 특성에 미치는 공정 변수의 영향을 평가함으로써 난연성 마그네슘합금의 기초물성을 체계적으로 조사하고자 하였다. 이를 통해 성형성이 개선된 마그네슘합금 판재를 제조하고 내산화성이 우수한 난연성 마그네슘합금 판재의 응용을 위한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

적당한 크기로 절단한 AZ31B 잉고트 2.5kg을 스테인리스강 도가니에 장입하고 720℃까지 승온하여 완전 용해한 후 0~2.0wt.%의 Ca 펠렛을 용탕 내에 첨가하고, 첨가한 Ca 펠렛의 완전 용해와 용탕 온도의 균일화를 위해 30분 동안 등은 유지하였다. 용탕 내에 존재하는 불순물을 용탕 표면으로 부유시켜 제거하기 위하여 60초 동안 진공처리를 행한 후 용탕 표면의 불순물을 제거하고 대기 중에서 보호성 가스를 사용하지 않고 30×200×250 mm³의 판형 주형에 주입하여 주조재를 제조하였다. 이와 같이 제조된 주조재를 열간압연을 위해 10×100×150 mm³의 압연용 원소재로 가공하여 350~425℃에서 30분 동안 예열한 후 패스당 압하율 10~20%로 최종 두께 1mm까지 열간압연하였다. 일부 원소재는 열간압연 특성에 미치는 균질화처리의 영향을 평가하기 위하여 400℃에서 24시간 동안 등은 유지한 후 압연하였다. 열간압연한 판재와 압연 후 300℃에서 1시간 동안 annealing한 판재의 미세조직을 관찰하기 위하여 두께 1mm의 판재로부터 각각 1×15×15 mm³의 시험편을 절단한 후 에폭시를 이용하여 마운팅하였다. 이와 같이 준비한 시험편을 기계적으로 연마하고, 피크릭산 4.2g + 아세트산 10 ml + 증류수 10 ml + 에탄올 70 ml의 혼합 용액을 이용하여 에칭한 후 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. Ca 첨가량 및 열간압연조건에 따른 열간압연 판재의 인장 특성의 변화를 관찰하기 위하여 최종 두께 1mm의 판재로부터 ASTM E 8M 규정에 따라 표점거리 25mm, 폭 6mm의 인장시험편을 가공한 후 초기변형속도 1×10⁻³/sec의 속도로 인장시험을 행하였다. 서로 다른 조건으로 압연된 판재의 인장강도 및 항복강도, 연신율은 각각의 판재로부터 5개의 시험편을 가공하여 표점거리 내에서 파괴된 유효한 시험편들의 평균값으로 정하였다.

3. 실험결과

그림 1은 예열온도를 350~425℃로 변화시키면서 패스당 압하율 15%로 일정하게 두께를 감소시켜 최종두께 1mm까지 열간압연한 AZ31-1.0Ca 합금 판재의 외관을 나타낸 것으로 예열온도가 감소할수록 측면에서 발생하는 균열의 빈도 및 균열의 길이가 증가하였다. 초기에 생성된 균열의 길이는 압연 패스가 증가함에 따라 점차 증가하다가 일정 크기 이상에서는 더 이상 증가하지 않고

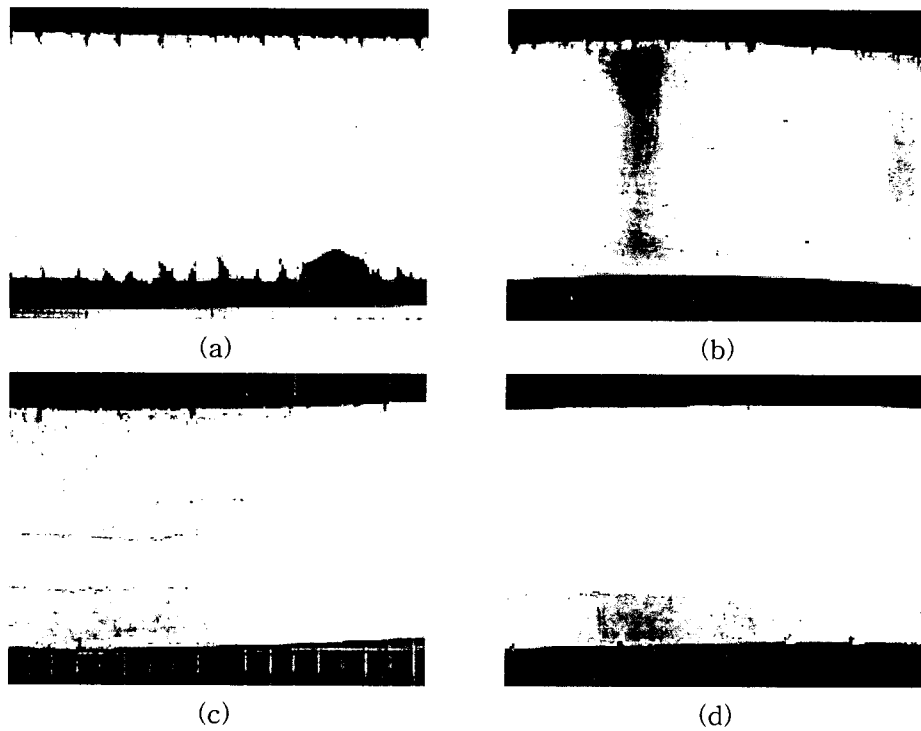


Fig. 1 External features of AZ31-1.0Ca sheets hot-rolled under constant reduction ratio per pass of 15% with preheating temperature; (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C.

일정한 길이를 유지하였다.

그림 2는 예열온도를 400°C로 일정하게 하고 패스당 압하율을 10~20%로 변화시키면서 두께를 감소시켜 최종두께 1mm까지 열간압연한 AZ31-1.0Ca 합금 판재의 외관을 나타낸 것으로 패스당 압하율이 증가함에 따라 측면에서 발생하는 균열의 빈도 및 균열의 길이가 증가하였다.

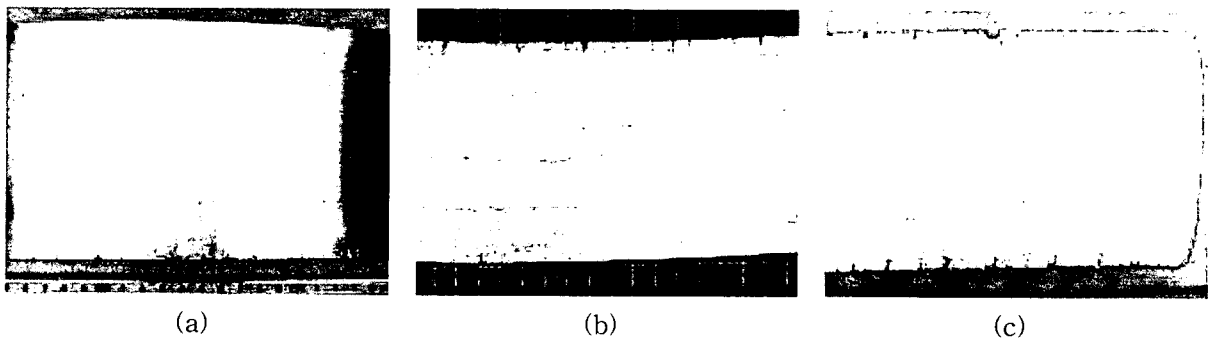


Fig. 2 External features of AZ31-1.0Ca sheets hot-rolled under constant preheating temperature of 400°C with reduction ratio per pass; (a) 10% (b) 15% (c) 20%.

그림 3, 4는 각각 중력 주조한 AZ31-xCa 합금과 주조 후 400°C에서 24시간 동안 균질화처리를 행한 합금을 예열온도 400°C, 패스당 압하율 15%의 조건으로 최종두께 1mm까지 열간압연한 판재의 외관을 나타낸 것으로, Ca의 첨가량이 증가함에 따라 측면에서 발생하는 균열의 빈도 및 길이가 증가하였으며, 중력 주조한 상태에서 압연을 행한 AZ31-2.0Ca 합금의 경우에는 압연 초기에

생성된 측면 균열이 압연 패스가 진행됨에 따라 급격히 성장하여 결국 파괴가 일어남으로써 건전한 판재를 제조하기가 곤란하였다. 이에 반하여 균질화처리를 행한 후 열간압연을 행한 경우에는 측면 균열의 발생 빈도 및 길이가 감소하였으며, 특히 건전한 판재 제조가 불가능하였던 AZ31-2.0Ca 합금의 경우에도 비교적 건전한 판재를 제조할 수 있었다.

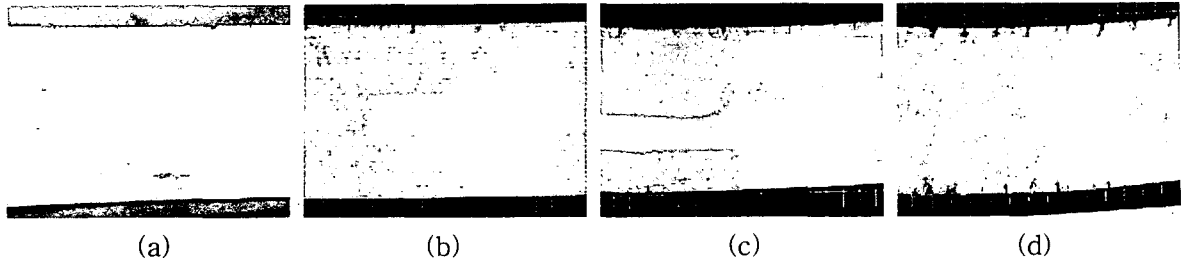


Fig. 3 External surfaces of AZ31-xCa sheets hot-rolled under preheating temperature of 400°C and reduction ratio per pass of 15% with Ca content; (a) AZ31 (b) AZ31-0.5Ca (c) AZ31-1.0Ca (d) AZ31-1.5Ca.

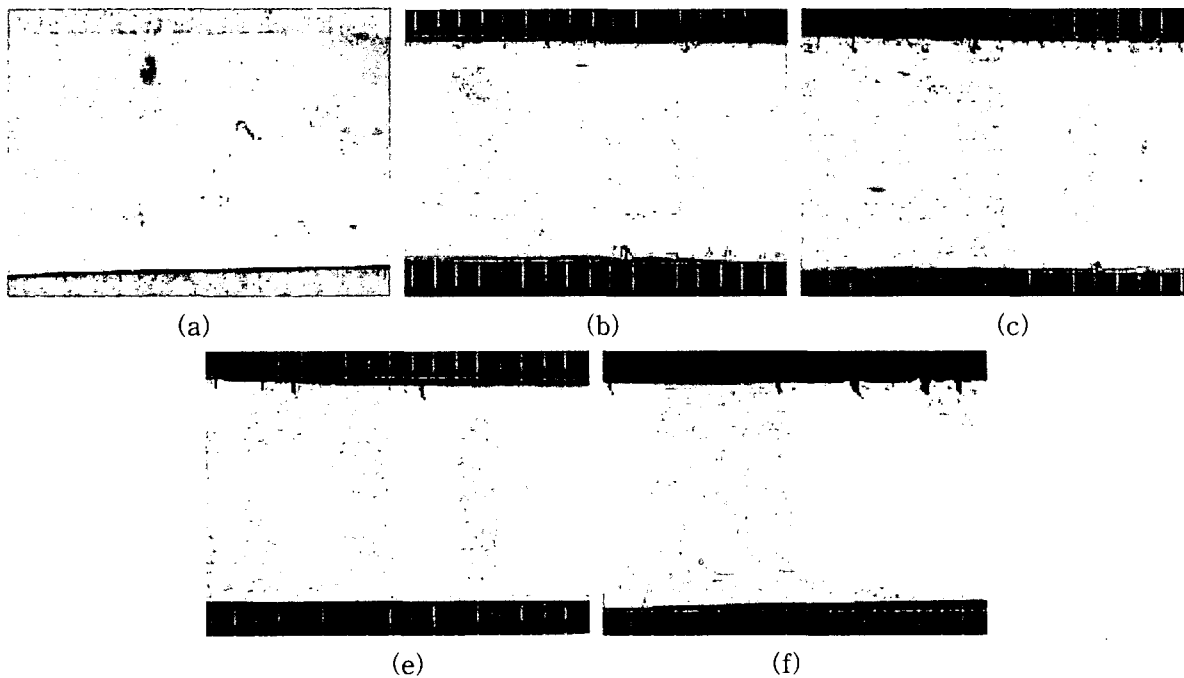


Fig. 4 External surfaces of AZ31-xCa sheets homogenized and hot-rolled under preheating temperature of 400°C and reduction ratio per pass of 15% with Ca content; (a) AZ31 (b) AZ31-0.5Ca (c) AZ31-1.0Ca (d) AZ31-1.5Ca.

그림 5는 400°C에서 24시간 동안 균질화처리를 행한 합금을 예열온도 400°C, 패스당 압하율 15%의 조건으로 최종두께 1mm까지 열간압연한 후, 압연한 상태에서 인장시험을 행한 경우와 300°C에서 1시간 동안 annealing 처리를 한 후 인장시험을 행한 경우의 인장 특성의 변화를 비교하여 나타낸 것으로, 인장강도나 항복강도의 경우에는 Ca 첨가량이 증가함에 따라 다소 감소하였으나 큰 차이를 나타내지 않은 반면에 연신율의 경우에는 Ca 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하였으며 특히 1.5Ca 이상이 첨가된 경우 현저하게 감소하였다. 한편 annealing 처리를 행한 경우에는

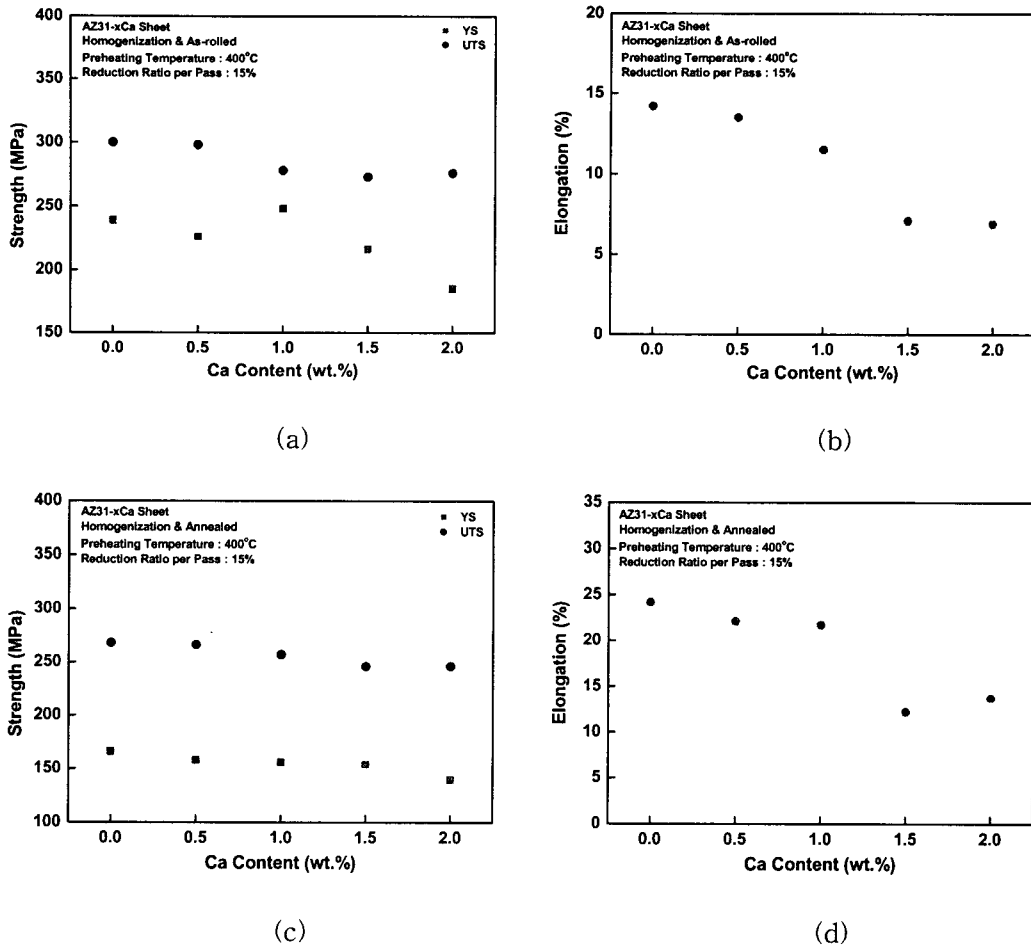


Fig. 5 Changes in tensile properties of homogenized at 400°C for 24hrs and hot-rolled AZ31-xCa sheets under preheating temperature of 400°C and reduction ratio per pass of 15% with Ca content; (a) and (b) as-rolled state, (c) and (d) annealed state at 300°C for 1hr.

annealing 처리를 행하지 않은 경우에 비하여 인장강도 및 항복강도가 감소하였으나 연신율은 큰 폭으로 증가하였으며 1.0wt.% 이하의 Ca를 첨가한 경우에도 20% 이상의 연신율을 나타내었다.

4. 고찰

그림 1~4에 나타난 바와 같이 중력 주조한 상태에서 열간압연을 행한 경우 측면 균열이 관찰되었으며, 균질화처리를 행한 경우에도 Ca를 1.5wt.% 이상 첨가한 경우에는 측면 균열이 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 측면 균열은 열간압연 중에 판재의 측면에 가해지는 부가적인 응력에 기인한다. 즉, 열간압연시 판재의 중앙부와 측면부에서의 폭 방향 소성변형의 차이나 두께 방향으로의 불균일한 소성변형에 의해 측면부에 부가적인 응력이 가해지며, 압연되는 판재가 이러한 부가적인 응력을 수용하지 못할 경우 균열이 발생한다. 균질화처리를 행한 경우에 비하여 주조 상태에서 열간압연을 행한 경우 측면 균열이 보다 심하게 발생하는 것은 응고시 형성된 용질 원자의 미시편석에 의한 미세조직의 불균일성과 결정립계에 형성된 정출상에 기인하는 것으로 판단된다. 일반적인 응고 조건에서 고상 내의 용질 원자는 평형 응고 조건을 만족시킬 만큼 충분히 빠른 속도로

확산되지 못하며 이로 인하여 국부적으로 외부 응력에 대해 취약한 부분이 형성되고, 열간압연시 판재의 측면에 부가적인 응력이 가해지는 경우 이러한 취약 부분에서 균열이 발생하게 된다.

그림 6은 주조 상태에서 열간압연한 AZ31-1.5Ca 판재의 측면에서 발생한 균열 첨단 주위의 미세 조직을 관찰한 것으로 기지 내에서는 균열이 관찰되지 않는 반면에 결정립계에 형성된 정출상에서 균열이 관찰되었다. AZ31-xCa 합금에서 응고시에 결정립계에 형성되는 정출상들은 $Mg_{17}Al_{12}$ 및 Al_2Ca 상이며, Ca의 첨가량이 증가함에 따라 Al_2Ca 상의 분율이 증가한다(10-11). 이러한 정출상들은 취성이 매우 강하여 국부적인 응력 집중에 의해 쉽게 파괴된다. Ca 첨가에 의해 형성되는 Al_2Ca 상의 강도는 $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 강도보다 낮으므로 외부 응력이 가해질 경우 Al_2Ca 상에서 우선적으로 균열이 발생하며 생성된 균열은 정출상을 따라 빠른 속도로 전파된다(12-13). 따라서 Ca 첨가량이 증가함에 따라 취약한 Al_2Ca 상의 분율은 증가하며 이로 인하여 열간압연시 측면 균열의 발생 빈도 및 길이는 증가한다.

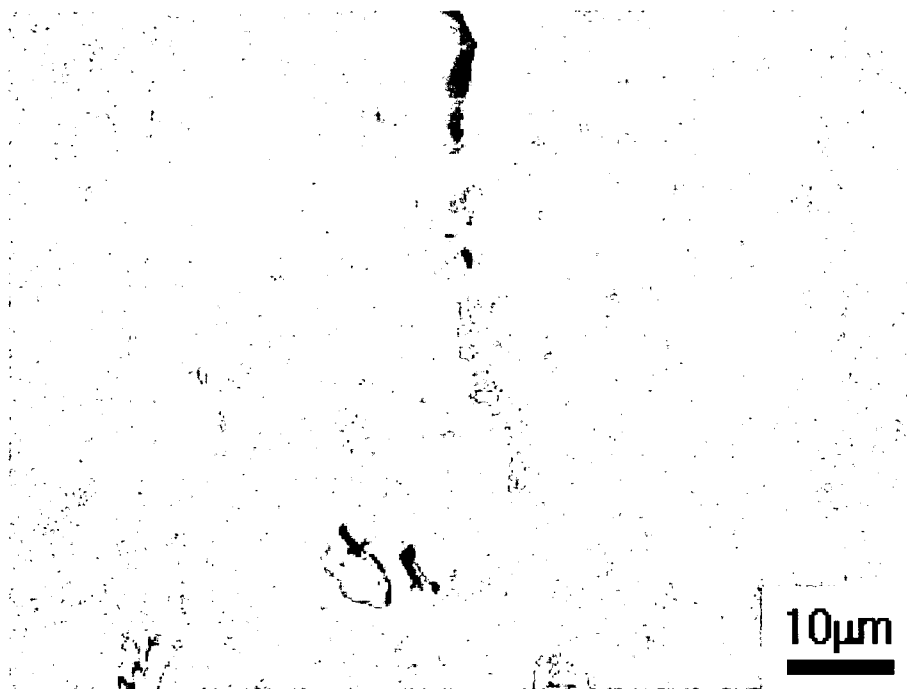


Fig. 6 Microstructure of crack tip of side crack in hot-rolled AZ31-1.5Ca sheet.

주조 상태에서 열간압연을 행한 경우에는 모든 조성의 합금에서 측면 균열이 발생한 반면에 균질화처리를 행한 후 열간압연을 행한 경우에는 Ca 첨가량이 1.5wt.% 이상 첨가된 경우에 측면 균열이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 응고시 형성되었던 용질 원자의 미시 편석에 의한 불균일한 조직이 균질화처리에 의해 어느 정도 균일한 조직으로 변화하여 국부적으로 외부 응력에 취약한 부분이 감소한 것에 기인한다. Ca 첨가량이 1.5wt.% 이상인 경우 측면 균열이 뚜렷하게 관찰된 것은 결정립계에 존재하는 Al_2Ca 상에 기인한 것으로 판단된다. Ca의 이론적인 고용량(1.34wt.%) 보다 적은 양의 Ca를 첨가한 경우 결정립계에 존재하는 정출상은 주로 용점이 낮은 $Mg_{17}Al_{12}$ (m.p.:437°C) 상으로 균질화처리에 의해 대부분 분해되어 기지 내로 고용되는 반면에, Ca를 1.5wt.% 이상 첨가한 경우 결정립계에 형성되는 정출상 중에 용점이 높은 Al_2Ca (m.p.:1079°C) 상의 분율이 증가하며 이러한 Al_2Ca 상은 균질화처리를 행하여도 기지 내로 고용되지 않고 결정립계에 존재하게 된다. 따라서 결정립계에 존재하는 취약한 Al_2Ca 상으로 인하여 열간압연시 측면 균열이 발생하는 것으로 판단된다.

그림 7은 400℃에서 24시간 동안 균질화처리를 행한 합금을 예열온도 400℃, 패스당 압하율 15%의 조건으로 최종두께 1mm까지 열간압연한 AZ31-1.0Ca 판재와 열간압연 후 300℃에서 1시간 동안 annealing 처리를 한 AZ31-1.0Ca 판재의 미세조직을 나타낸 것이다. 그림 7(a)에 나타낸 바와 같이 열간압연 후 annealing 처리를 행하지 않은 경우에는 일부 결정립에서 열간압연 중에 소성변형에 의해 형성된 쌍정이 관찰된 반면에, 그림 7(b)에 나타낸 바와 같이 annealing 처리를 행한 경우에는 재결정에 의해 등축정의 결정립 조직을 나타내었으며 변형쌍정이 관찰되지 않았다. 그림 5에 나타낸 바와 같이 annealing 처리에 의해 판재의 인장강도 및 항복강도는 감소하였는데, 이는 annealing 처리시 재결정에 의해 결정립 내의 전위밀도가 감소함으로써 가공경화 효과가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 조밀육방정 결정 구조를 가지고 있는 금속에서 변형쌍정은 균열 전파 경로를 제공하여 연신율을 저하시키는 것으로 알려져 있으며(14), 이로 인하여 그림 7에 나타낸 바와 같이 annealing 처리를 행한 경우에 비하여 annealing 처리를 행하지 않은 경우의 연신율이 현저히 감소하는 것으로 판단된다. 또한 1.5wt.% 이상의 Ca를 함유하고 있는 판재의 경우 연신율의 감소가 보다 현저하게 나타났는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 응고 중에 형성된 Al_2Ca 상이 균질화처리시 기지 내로 고용되지 못하고 결정립계에 잔존하여 균열 생성 및 빠른 균열 전파 경로를 제공하기 때문인 것으로 판단된다.

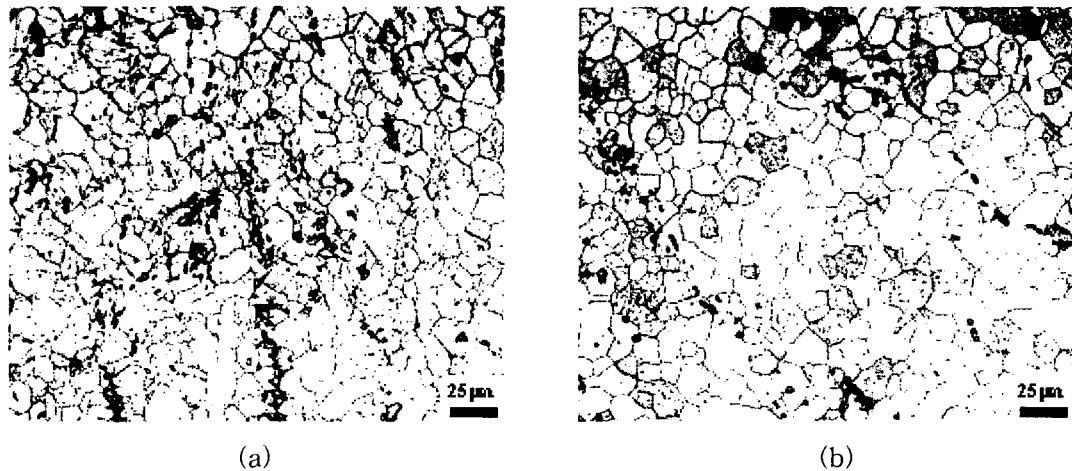


Fig. 7 Microstructures of homogenized and hot-rolled AZ31-1.0Ca sheets under preheating temperature of 400℃ and reduction ratio per pass of 15%; (a) as-rolled state (b) annealed state at 300℃ for 1 hr.

5. 결론

- (1) AZ31-xCa 합금 중력 주조재의 열간압연시 측면에서 균열이 발생하였는데 이는 열간압연 중에 발생하는 폭 방향 소성변형의 차이나 두께 방향으로의 불균일한 소성변형에 의해 측면부에 가해지는 부가적인 응력에 기인한다.
- (2) 예열온도가 감소할수록, 패스당 압하율과 Ca 첨가량이 증가할수록 측면 균열의 발생 빈도 및 길이가 증가하였다.
- (3) 균질화처리에 의하여 측면 균열의 발생 빈도 및 길이가 감소하였는데, 이는 균질화처리에 의해 응고시 형성되었던 용질 원자의 미시 편석에 의한 불균일한 조직이 균질화처리에 의해 어느 정도 균일한 조직으로 변화하여 국부적으로 외부 응력에 취약한 부분이 감소하며, 취성이 강하여 균열 발생 및 전파 경로를 제공하는 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 기지 내로 고용되었기 때문이다.
- (4) 열간압연 후 annealing 처리에 의해 판재의 인장강도 및 항복강도는 감소하였으나 연신율은

증가하였다. 이는 annealing 처리시 재결정에 의해 결정립 내에 전위 밀도가 감소하여 가공경화가 감소하고, 열간압연 중에 생성되었던 변형쌍정이 소멸된 것에 기인한다.

6. 후기

본 연구는 과학기술부의 21C 프론티어사업 중 차세대소재성형기술개발사업단의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

7. 참고문헌

1. S. Cashion et. al, Magnesium Technology 2000, Nashville, U.S.A., TMS, pp. 77-81(2000).
2. N. Ricketts et. al, Magnesium Technology 2001, New Orleans U.S.A., TMS, pp. 31-36(2001).
3. M. Sakamoto et. al, J. Jpn. Foundry Eng. Soc., vol.69, pp. 227-233(1997).
4. S.Y. Chang et. al, Met. and Mater. Inter., vol. 4, pp. 165-171(1998).
5. M.H. Kim et. al, Mater. Sci. Forum, vols. 419-422, pp. 575-580(2003).
6. B.S. You et. al, Mater. Sci. Forum, vols. 419-422, pp. 581-586(2003).
7. B.H. Choi et. al, Met. and Mater. Inter., vol. 9, pp. 395-398(2003).
8. Y.B. Huang et. al, Met. and Mater. Inter., vol. 10, pp. 7-11(2004).
9. X.Q. Zeng et. al, J. Mater. Sci., vol. 36, pp. 2499-2504(2001).
10. Q. Jin et. al, J. Kor. Foundrymen's Soc., vol. 23, pp. 251-256(2003).
11. W. Qudong et. al, J. Mater. Sci., vol. 36, pp. 3035-3040(2001).
12. S.H. Lee et. al, J. Kor. Inst. Met. & Mater., vol. 34, pp. 585-595(1996).
13. C.D. Yim et. al, J. Kor. Inst. Met. & Mater., vol. 42, pp. 521-529(2004).
14. R.W. Armstrong, Deformation Twinning, New York, U.S.A., Gordon and Breach Science Publishers, INC., pp. 356-377(1964).