

|||||||
論 文
|||||||

Mg-Zn-(Mn)-Ca 합금의 미세조직 및 기계적성질

엄정필 · 차동득 · 임수근 · 허보영

Mechanical Properties and Microstructure of Mg-Zn-(Mn)-Ca Alloys

Jeong-Pil Eom, Dong-Deuk Cha, Su-Guen Lim and Bo-Young Hur

Abstract

The microstructure and tensile properties of Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys have been investigated. The alloys were obtained by melting in a low carbon crucible coated with boron nitride under an Ar gas atmosphere to prevent oxidation and combustion. The Mg alloy melt was cast into the metallic mold at room temperature, and cooling part was located at the bottom of mold. The phase formed during solidification of the Mg-Zn-(Mn) alloys containing 0.5%Ca is $Ca_2Mg_6Zn_3$. The yield strength and ultimate tensile strength of the alloys increased with increasing Zn content, but the ductility did not change with increasing Zn content. The addition of Mn improves the yield strength and ultimate tensile strength of the alloys, but the ductility did not change. Tensile fracture of the alloys revealed brittle failure, with cracking along the $Ca_2Mg_6Zn_3$ phase. The variation of stress with strain obeyed the relationship of the $\sigma=K\epsilon^n$. (Received October 21, 1997)

1. 서 론

최근 지구환경보존, 에너지 절약의 관점에서 대체 에너지를 사용하려는 움직임과 함께 수송기기의 소재 경량화를 통한 배기가스 저감등에 관심이 모아지고 있다. 그러므로 Al, Mg, Ti합금 등의 경량재료에 대한 연구가 활발히 연구되어지고 있으며, 특히, 실용합금 중 가장 낮은 밀도 및 비강도를 갖는 Mg합금이 이러한 시대적 요구에 대한 적합한 재료로 주목받고 있다 [1-5]. 특히 Mg-Zn계 합금은 고용강화 및 MgZn 상의 석출로 인한 석출강화 등[6, 7]으로 Al 합금과 거의 같은 강도를 가진다. 그러나 2원계 합금의 경우 주조시 주조조직의 결정립조대화에 의한 열간 균열, 미세한 기공, 용접성 및 가공성 저하 등의 결점이 있으므로 여기에 Zr을 첨가하여 결정립미세화를 얻음과 동시에 열처리를 향상 시켰다[8-10]. 하지만 Zr의 매우 높은 융점으로 그 첨가 방법은 기술적으로 많은 어려움이 따른다. 따라서 이러한 Zr을 대신할 수 있으면서 결정립미세화 효과를 기대할 수 있는 원소로 Cu[11], Si [12], Ca, Mn 등이 고려되고 있다. 저자들은 Mg-Zn 및

Mg-Zn-Mn합금의 주조조직 및 기계적성질을, 본 연구에서와 동일한 방법으로 제조하여 연구한 결과, Mg-Zn 이원계 합금의 경우 결정립 크기는 125 μm 이상으로 조대화하게 나타났으며, 3원계 합금에서는 Mn의 결정핵생성제 역할로 인해 75 μm 로 결정립미세화 효과가 있음을 확인하였다. 그리고 강도의 경우에도 Zn량이 증가함에 따라 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 Zn첨가에 의한 고용강화 및 석출강화에 기인한 것이라고 보고하였다[13, 14].

Mg-Zn 합금에 Ca첨가는 가공성 향상을 위해서 연구가 시작되어졌지만[15], 주조조직이 미세화되고, 내식성 향상[16] 및 고온강도 증가[17] 등을 기대할 수 있다는 연구보고도 있다. 따라서 본 연구에서는 결정립 미세화 및 내식성 향상 등이 기대되는 Ca을 Mg-Zn 및 Mg-Zn-Mn 합금에 첨가하여 Ca 첨가에 따른 주조조직, 인장시험을 통한 상온 기계적 성질 등을 조사하였다.

2. 실험방법

합금 용해는 저항식 전기로를 이용하였으며[13],

경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품기술연구센터 (Research Center for Aircraft Parts Technology, Dept. of Metallurgical & Materials Eng., Gyeongsang National Univ.)

Mg은 활성금속으로 존재하기 때문에 용해중에 산화·연소를 방지하기 위하여 연강제 도가니 속에 각각 순도 99.8%, 99.9%인 공업용 Mg, Zn, Mg-4 wt%Ca 모합금 및 Mn(MnCl₂)을 장입한 다음 Ar가스 분위기로 용해, 주조하여 30 mm×30 mm×150 mm 크기의 합금 잉곳트를 얻었다. 미세조직은 제조한 합금을 연마한 다음 초음파세척기로 표면을 세척한 후 5%Nital 부식액으로 3~5초간 부식시켜 광학현미경 및 SEM으로 관찰하였으며, 주조조직의 화합물상을 EDS로 정성분석하였다.

주조 상태의 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 인장시험은 시험하중 0.75 ton, 크로스 헤드 스피드는 1 mm/min으로 상온에서 행하였다. 시험편은 KS B 0801 7호 시험편으로 하였으며, 표면부의 균일성을 유지하기 위하여 시험편 가공시 생성된 불규칙 부분을 연마하여 평행부 두께 오차를 1/100로 하였다. 인장시험 후 파단면은 SEM으로 저배율 및 고배율 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Mg-Zn 2원계 합금의 미세조직 및 기계적성질을 조사한 결과 가공용 합금인 저Zn 합금은 Mg-3 wt%Zn 합금, 주조용 합금인 고Zn 합금은 Mg-6 wt%Zn 합금이 가장 우수하였으므로[17], 본 실험에서는 Zn조성을 3,6 wt%로 하였다. 또한 0.5 wt%Ca을 첨가했을 경우가 내식성이 가장 우수하였으므로[16], Ca은 0.5 wt%로 고정시키고 실험하였다.

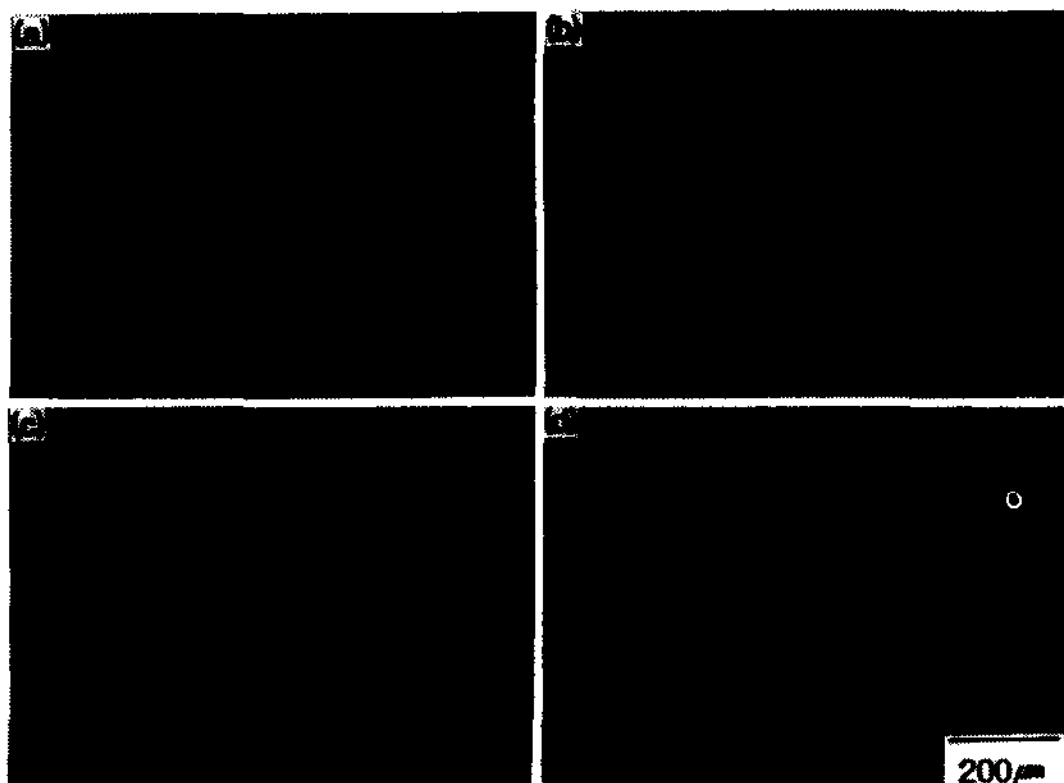


Fig. 1. Optical micrographs of (a) Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca, (b) Mg-6 wt%Zn-0.5 wt%Ca, (c) Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca, (d) Mg-6 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca alloys.

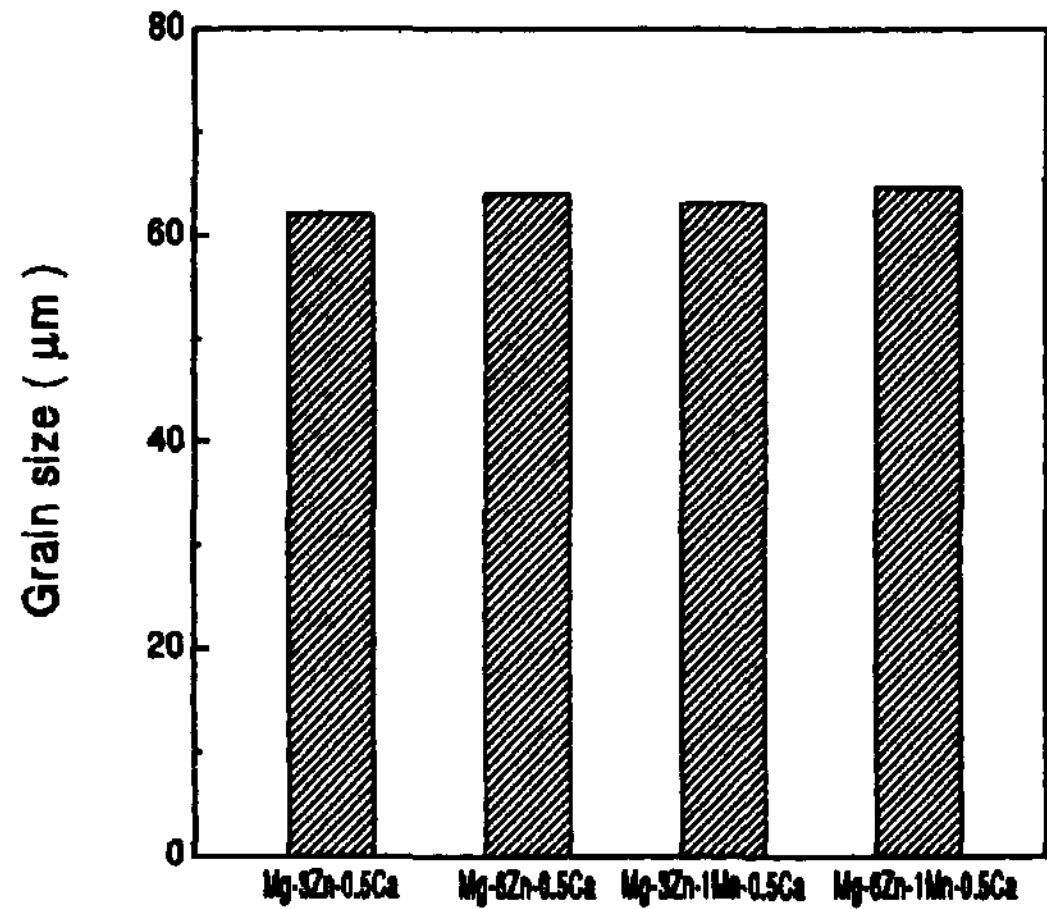


Fig. 2. Comparison of grain size of Mg alloy castings.

Fig. 1은 Ca을 첨가한 (a) Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca, (b) Mg-6 wt%Zn-0.5 wt%Ca, (c) Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca 및 (b) Mg-6 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca 합금 주물의 광학현미경 사진이다. Mg-Zn-Ca 합금이나 Mg-Zn-Mn-Ca 합금 모두 다 입계에 불규칙 형상의 화합물이 분포하고 있으며, 입내에도 구형의 화합물들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2의 결정립 크기 측정 결과를 보면 Mn이 제 3원소로 첨가된 합금이나 첨가되지 않은 합금이나 결정립 크기는 60~65 µm정도로 나타났는데, 이전의 실험결과[13], Mg-Zn 2원계 합금이 125 µm이상, Mg-Zn-Mn 합금이 75 µm정도로 나타난 것과 비교해보면, 상당히 결정립 미세화가 일어났다. 따라서 Ca은 Mg-Zn계 합금에 결정립 미세화 효과를 나타내고 있음을 알 수가 있는데, 이러한 것은 Ca이 냉각시 우선 석출하여 핵생성장으로 작용하여 결정립의 성장을 방해했기때문으로 생각된다.

Fig. 3은 Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca 합금에 대한 SEM 조직사진과 입내, 입계 화합물 및 기지의 EDS 분석 결과를 나타낸 것으로서, Fig. 3(a)는 SEM 조직 사진이며 Fig. 3(b)는 SEM 조직사진상에서 입내에 존재하는 화합물 B를 분석한 결과이고, Fig. 3(c)는 입계에 존재하는 화합물 C를 분석한 결과이다. 그리고 Fig. 3(d)는 기지부분 D를 EDS 분석한 결과이다. EDS 분석결과, 입내에 존재하는 화합물상 B와 입계에 존재하는 화합물상 C 모두 CaMgZn 3원 화합물로 나타났다. 그러나 大西 등[18]은 Mg-4.8%Zn-2.7%Ca 합금에서 EPMA 및 XRD 시험 결과, 본 실험과는 다른 Mg₂Ca 화합물이라고 보고한 바 있는데, 이는 본

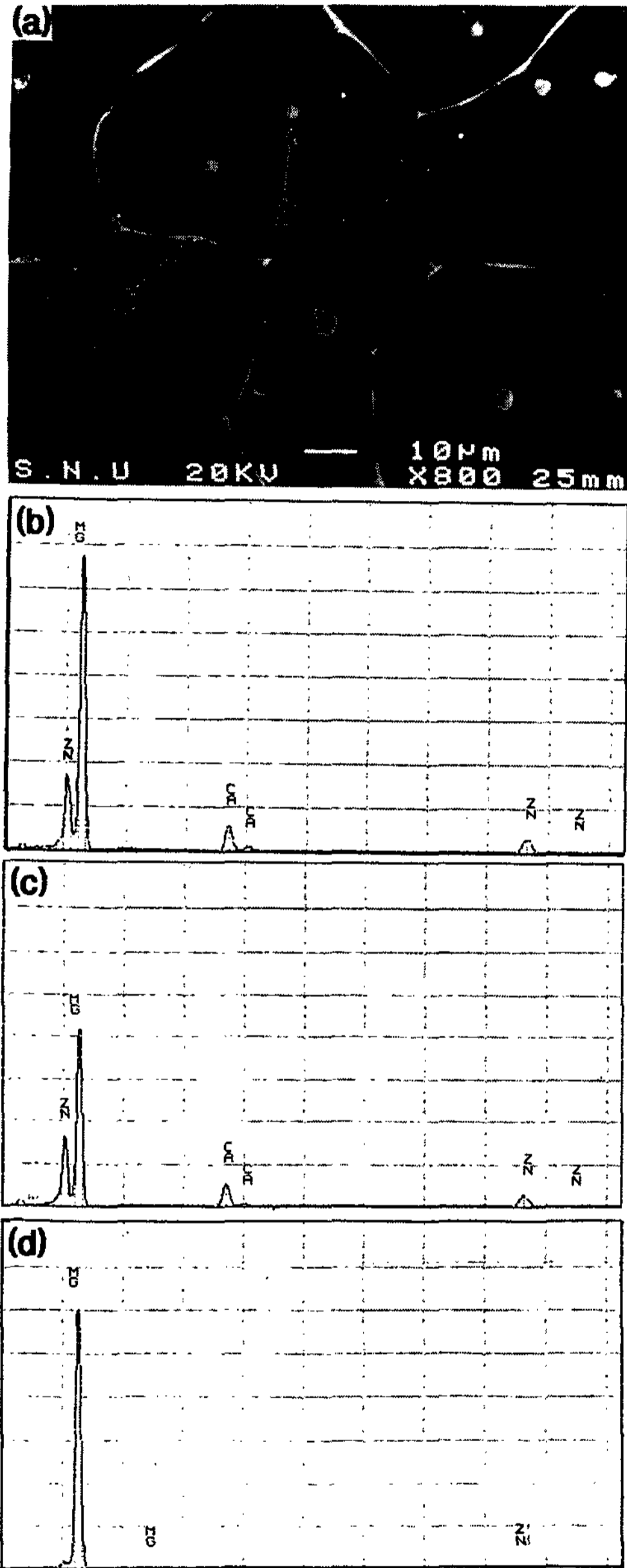


Fig. 3. SEM-EDS analysis of Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca alloy castings. (a) SEM of Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca alloy castings. (b) EDS of B (c) EDS of C, (d) EDS of D.

실험과 다른 Ca량 및 제조법(반용융가공법)으로 인한 냉각속도 등이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 기지에서는 Ca이 전혀 나타나지 않았는데, 이것으로부터 Ca은 전부 화합물을 형성함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca 합금의 화합물 분

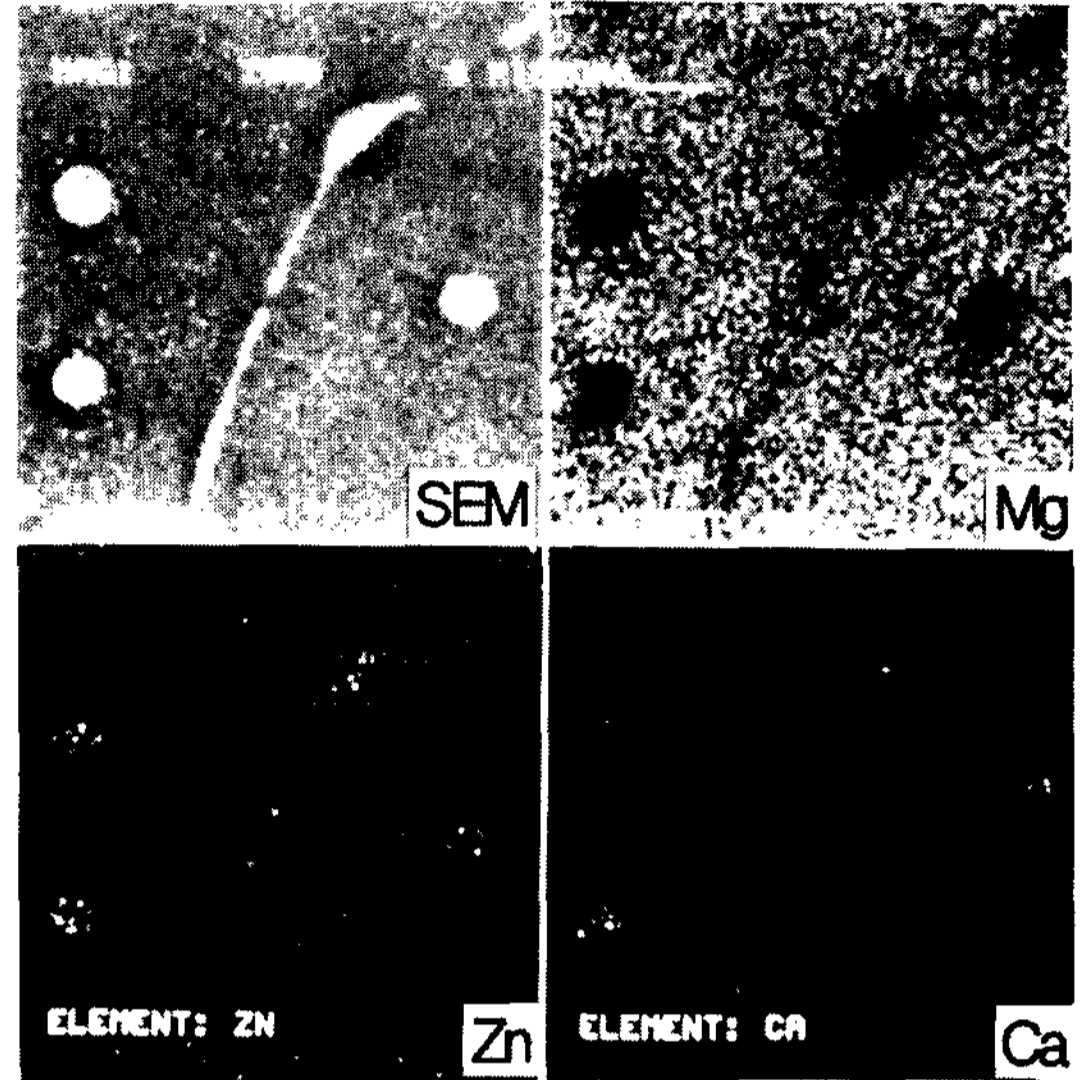


Fig. 4. Dot mapping of Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca alloy castings.

포를 알아보기 위하여 EDS로 dot mapping한 사진이다. Zn과 Ca의 분포가 일치하는 것으로 보아 기지인 Mg과 반응하여 CaMgZn 화합물을 형성하는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 Fig. 3의 EDS 결과와 일치하는 것을 알 수 있으며, 본 실험에서 제조한 Mg-Zn-Ca 합금에서 생성되는 화합물은 CaMgZn 3원화합물임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca 합금의 원소분포를 알아보기 위하여 EDS dot mapping한 것이다. Mg-Zn-Ca 합금과 마찬가지로 Mg-Zn-Mn-Ca 4원계 합금에서도 CaMgZn의 3원계 화합물이 생성됨을 알 수 있으며, Mn은 불규칙적으로 화합물을 형성하지 않고 존재하는 것을 확인하였다. 이상의 결과로부터 본 실험에서 나타난 CaMgZn화합물은 Ca₂Mg₆Zn₃로 판단되나 정확한 실험이 필요할 것으로 생각된다.

주방상태 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금을 상온에서 인장시험한 후의 인장특성을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 시험편은 각 합금조성에서 3개씩 만들어 시험하였지만, 시험편 사이의 차이는 거의 없었다. 항복강도는 0.2% off-set 강도이며, 연신율은 파괴까지의 파단연신율을 나타내었다. 인장강도 및 항복강도는 Zn량이 증가함에 따라 증가하였는데 이는 Mg에 대한 Zn의 고용강화 효과에 기인한 것이며, 항복강도는 인장강도의 60% 정도로 나타남을 알 수 있는데 이것으로부터 항복후의 가공경화 속도는 상당히 빠름을

알 수 있었으며, Mn을 첨가한 합금이 첨가하지 않는 합금보다 높게 나타났다. 그러나 연신율은 모두 3% 정도로 거의 변하지 않았다. 이전의 실험결과[14]와 비교해 보면, Mg-Zn 2원계 합금보다 인장강도 및 항복강도는 다소 증가하였으나, 연신율은 감소하였다. 이와같은 결과는 입계에 다량 존재하는 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물이 취성 입계파단을 일으킨 결과로 생각된다. Fig. 6에는 Ca을 첨가한 4개의 Mg합금의 공칭응력-변형을 곡선을 나타내었다.

합금의 변형경화 특성은 Fig. 7의 진응력-변형을 곡선을 양축 모두 로그스케일로 한다음 변형율에 따른

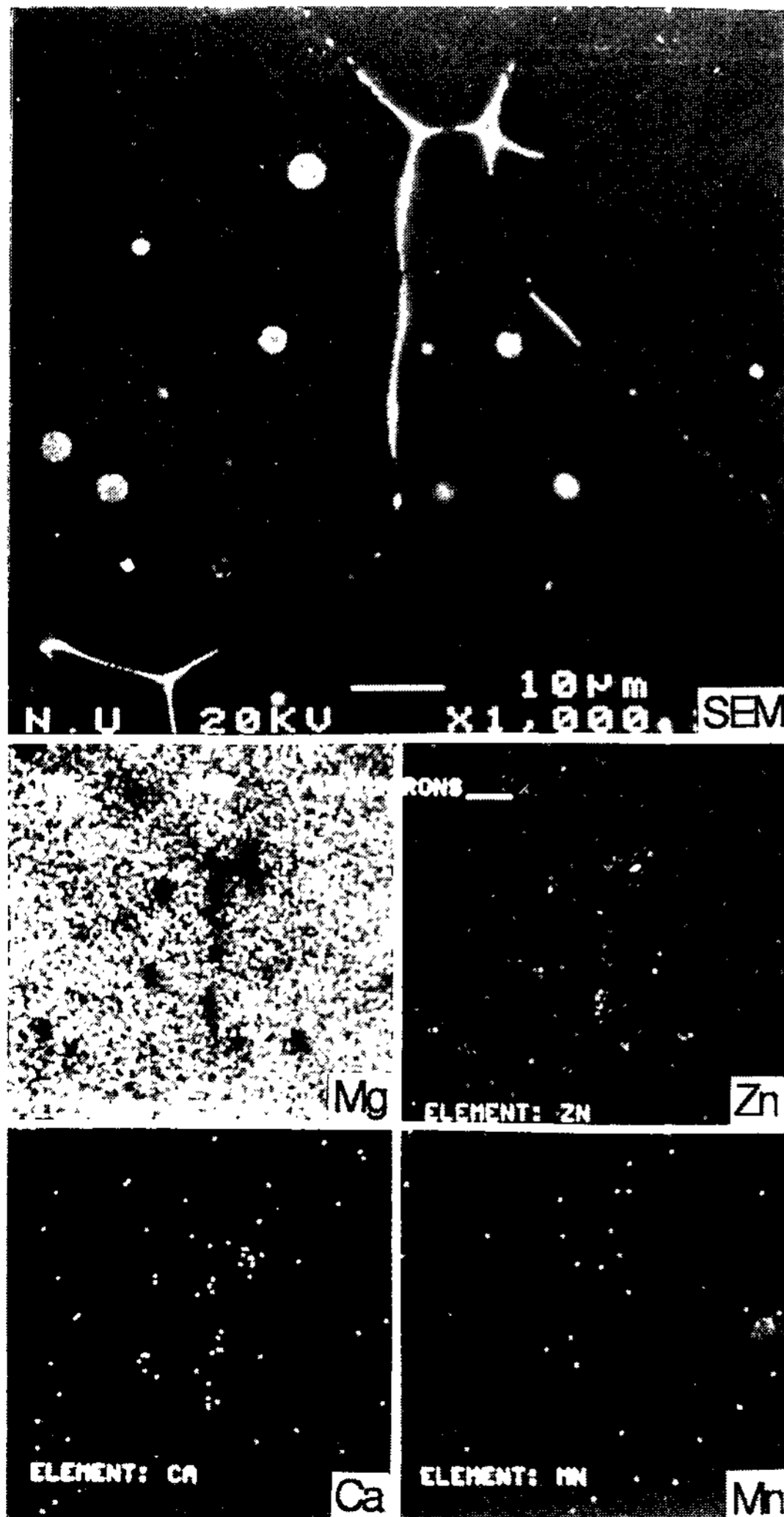


Fig. 5. Dot mapping of Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca alloy castings.

Table 1. Mechanical properties of as-casted Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys

Specimens	Tensile strength, σ_{TS} (MPa)	0.2% Yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, e (%)
Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca	156	91	3.0
Mg-6 wt%Zn-0.5 wt%Ca	166	96	3.3
Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca	162	97	3.2
Mg-6 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca	170	114	2.3

응력변화를 조사하여 평가하였으며, 변형율에 따른 응력변화는 다음식을 따르고 있음을 확인하였다.

$$\sigma = K\varepsilon^n$$

여기서 K는 강도계수이며, n은 가공경화지수이며, 가공경화 지수 n값과 강도계수 K값을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 가공경화지수는 소숫점 둘째자리까지 나타내었는데, Zn 및 Mn의 함량에 따른 큰 변화는 없음을 알 수 있다.

Fig. 8은 주방 상태인 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 인장시편의 파단면으로, Fig. 8(a)는 Mg-3 wt% Zn-0.5 wt%Ca 합금의 인장파단면을 보여주고 있으며, Fig. 8(b)는 고배율 관찰한 사진, Fig. 8(c)는 Fig. 8(b)에서의 C부분을 EDS 분석한 것이다. 그리고 Fig. 8(d)는 Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca 합금의 인장파

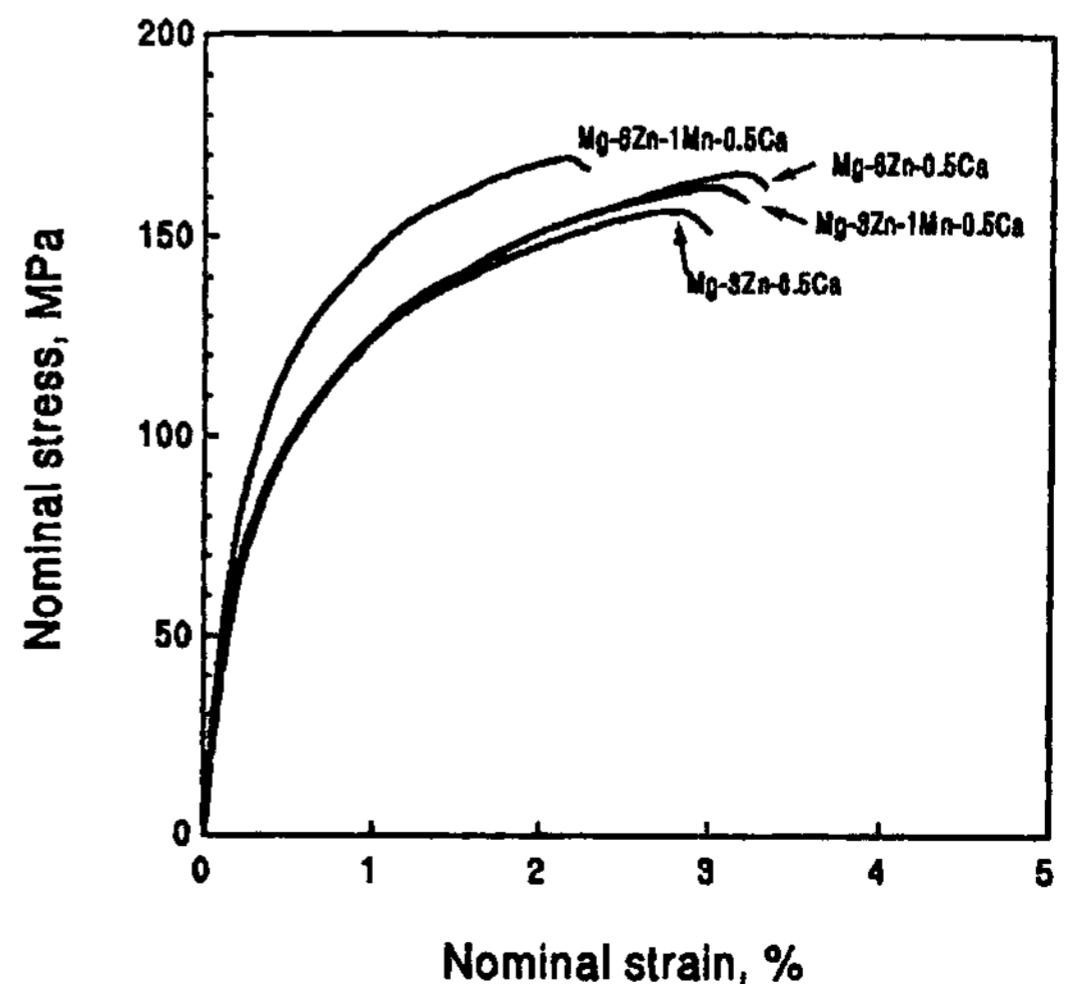


Fig. 6. Nominal stress-strain curves of as-casted Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys.

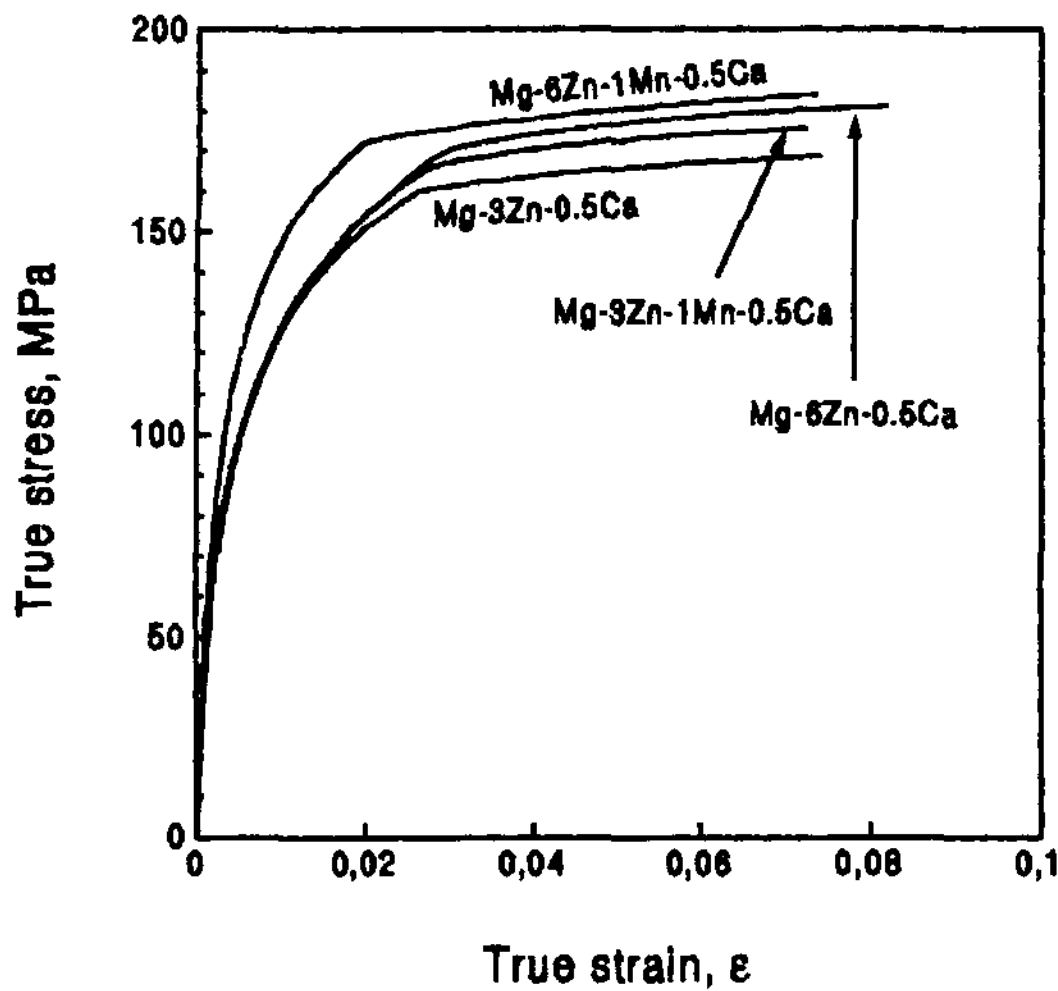


Fig. 7. True stress-strain curves of as-casted Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys.

단면을 보여주고 있으며, Fig. 8(e)는 고배율 관찰 사진, Fig. 8(f)는 (e)사진에서 F부분을 EDS 분석한 것이다. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금 모두 다 전형적인 입계 취성파괴 파면을 보여주고 있으며, Mn 존

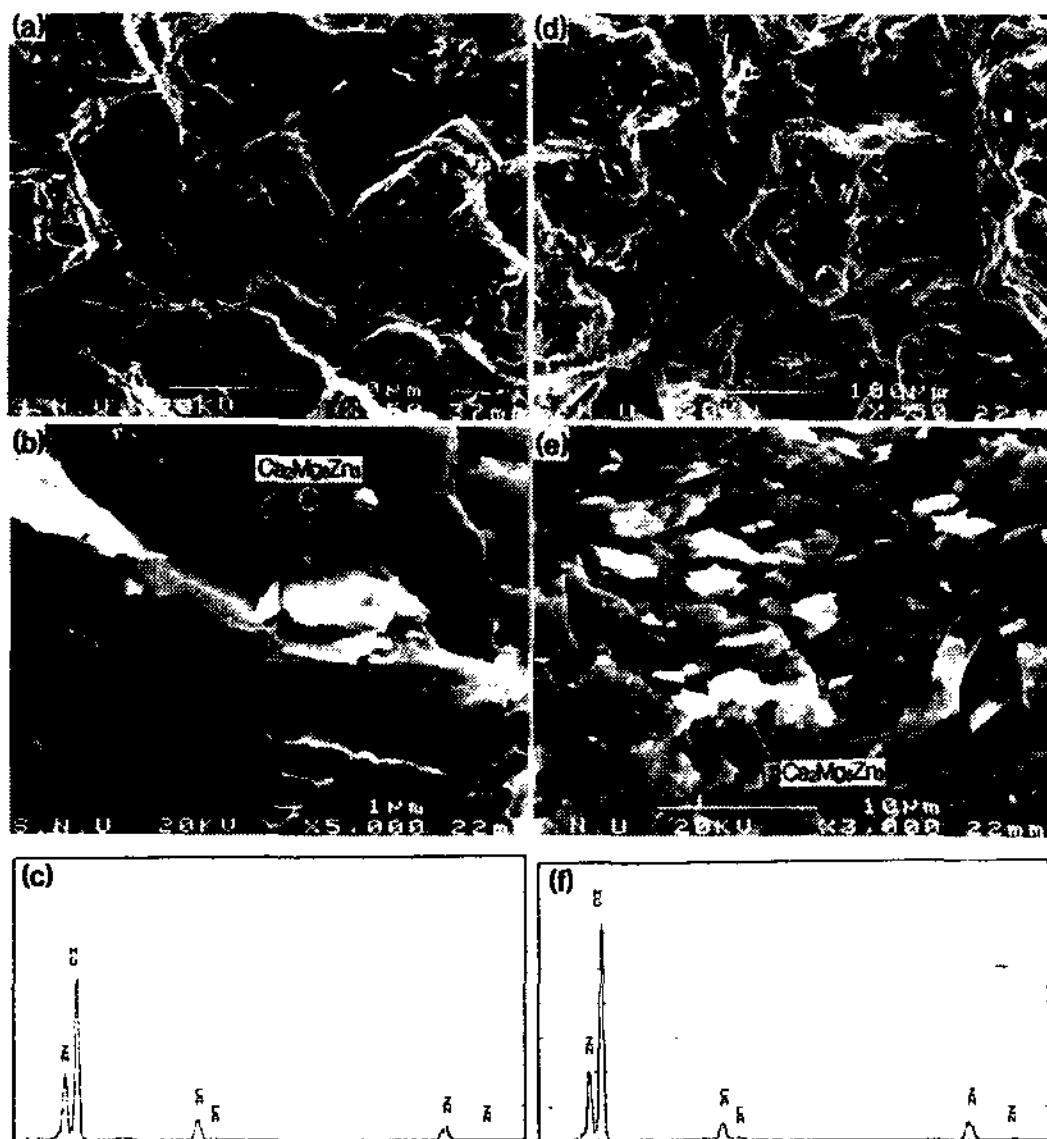


Fig. 8. SEM fractographs and EDS analysis after tensile tested of Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys. (a) SEM micrograph of Mg-3 wt%-0.5 wt%Ca alloy ($\times 250$), (b) $\times 5000$ (c) EDS analysis with arrowed region, C of (b) (d) SEM micrograph of Mg-3 wt%-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca alloy($\times 250$), (e) $\times 3000$ (f) EDS analysis with arrowed region, F of (e).

Table 2. Values for n and K for as-casted Mg-Zn-Ca and Mg-Zn-Mn-Ca alloys at room temperature

Alloy	Strain-hardening exponent, n	Strength coefficient, K, MPa
Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca	0.11	241
Mg-6 wt%Zn-0.5 wt%Ca	0.11	253
Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%	0.11	246
Mg-6 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%	0.12	264

재의 유무에 관계없이 파괴 양상의 차이는 나타나지 않았다. Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca 합금의 인장파단면 고배율 사진(Fig. 8(b))을 보면 화합물(C) 주위를 따라서 균열이 발생, 성장하였음을 관찰할 수 있다. 이 화합물 들은 EDS 분석결과(Fig. 8(c)) 입계에 존재하는 CaMgZn 화합물임을 확인하였다. 따라서 이렇게 결정 입계에 편석된 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물들의 영향으로 결정 입계의 응집에너지를 감소시켜, 취성 입계파괴를 유발하였기 때문에 연신율이 극히 낮게 나타난 원인이 된 것으로 판단된다. Mg-3 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt% Ca 합금(Fig. 8(d, e))도 Mg-3 wt%Zn-0.5 wt%Ca과 마찬가지로 $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물 주위에서 균열이 발생하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

Ar가스분위기에서 용해주조한 Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 미세조직 및 상온 인장 특성을 조사한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mg-Zn계 합금에 Ca을 첨가하면 결정립 크기는 60~65 μm 로 나타났고, Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금에서 생성되는 화합물은 두 합금 모두다 CaMgZn ($Ca_2Mg_6Zn_3$) 화합물이었다.

2. 인장 강도 및 항복강도는 Zn량이 증가하면 증가하였으며 가장 높게 나타난 합금은 Mg-6 wt%Zn-1 wt%Mn-0.5 wt%Ca 합금으로서 $\sigma_{TS}=170$ MPa, $\sigma_{0.2}=114$ MPa이었다. 그러나 연신율은 3% 정도로 거의 차이가 없었다.

3. Mg-Zn-Ca 및 Mg-Zn-Mn-Ca 합금의 가공경화지수는 0.11로 나타났고, 변형율에 따른 응력변화는 $\sigma=K\epsilon^n$ 을 따르고 있음을 확인하였다.

4. 인장파단면 관찰 결과, 입계에 존재하는 $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ 화합물을 따라서 균열이 발생, 성장하며, 이러한 화합물들이 입계 취성파괴를 유발함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-0300-07-01-3)의 연구비 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 井藤 忠男, 白井 秀友 : 輕金屬, 42(1992) 707.
- [2] Davy : Light Metal Age, 48(1990) 14.
- [3] Huge Baker : Advanced Materials and Processes, 9(1989) 35.
- [4] C. H. Kang, S. G. Lim and B. Y. Hur : Advanced Material and Processing, PRICM-2(1995) 2255.
- [5] T. S. Srivatsan, Li Wei and C. F. Chang : J. Mater. Sci., 30(1995) 1832.
- [6] L. Y. Wei, G. L. Dunlop and H. Westengen : Metall. Trans. A, 26(1995) 1947.
- [7] J. B. Clark : Acta Metall., 13(1965) 1281.
- [8] W. P. Saunder and F. P. Strierter : AFS Tran., 60(1952) 581.
- [9] M. O. Pekguleryuz : J. of Mater. Sci., 29(1994) 5259.
- [10] I. J. Polmear : Mater. Sic. and Tech., 10(1994) 1.
- [11] E. Ivanov, B. Bokhonov and I. Konstanchuk : J. of Mater. Sci., 26(1991) 1409.
- [12] 左藤總之, 金子純一, 管又信 : 輕金屬, 42(1992) 720.
- [13] 엄정필, 임수근, 허보영 : 주조, 16(1996) 344.
- [14] 엄정필, 임수근, 허보영 : 주조, 16(1996) 352.
- [15] 伸誠 : 輕金屬, 20, (1970), 357.
- [16] B. Y. Hur, K. W. Kim and H. J. Ahn : 3rd International Mg Conference, The Institute of Materials, London, (1996) 29.
- [17] 諸住正太郎 : 輕金屬, 23(1973) 181.
- [18] 鎌土 重晴, 關原 一敏, 大西 智 : 輕金屬, 46(1996) 77.