

AZ31-(0~0.5)%Ca 합금의 미세조직과 기계적 성질

전중환[†] · 박봉구 · 김정민 · 김기태 · 정운재
한국생산기술연구원 신소재본부 경량소재팀

Microstructures and Mechanical Properties of AZ31-(0~0.5%)Ca Alloys

Joong-Hwan Jun[†], Bong-Koo Park, Jeong-Min Kim, Ki-Tae Kim and Woon-Jae Jung

Light Material Team, Advanced Material R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, 994 Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-130, Korea

Abstract Influences of Ca addition on microstructure and room temperature mechanical properties have been studied for AZ31(Mg-3%Al-1%Zn-0.2%Mn)-(0~0.5)%Ca wrought alloys, based on experimental results from metallography, X-ray diffractometry and mechanical tests. Yield strength, ultimate tensile strength and hardness of the alloys increased remarkably with increasing Ca content, whereas elongation was deteriorated continuously. Microstructural examination revealed that Ca addition efficiently refined grains of α (Mg) phase and that some of the Ca dissolved in β (Mg₁₇Al₁₂) precipitates. The former and the latter facts are thought to be responsible for improved strength and loss of ductility of the AZ31+Ca wrought alloys, respectively.

(Received 2 August 2004; accepted 2 September 2004)

Key words : AZ31 wrought alloy, Ca, Microstructure, Mechanical properties, Grain refinement

1. 서 론

마그네슘(Mg) 합금은 구조재료로 사용될 수 있는 금속 중 가장 낮은 밀도(1.8 g/cm³), 높은 전자과차폐성, 우수한 진동감쇠능과 피삭성으로 인하여 차세대 자동차, 항공기 등의 수송기기 분야, 디지털 카메라, 노트북, 핸드폰과 같은 전자·통신 분야, 산악용 자전거나 낚싯대와 같은 스포츠·레저 분야에서 사용량이 급속도로 증가하고 있다^{1,3)}. Mg 합금은 BCC 구조를 가지는 Mg-Li 합금을 제외하고는 대부분이 HCP 구조이므로 알루미늄(Al) 합금이나 철강에 비해 가공성이 매우 열악하다. 따라서, 현재 총생산량의 90% 가량이 다이캐스팅재와 같은 주조(casting)재에 집중되고 있으며 약 10%만이 압출재, 압연재, 단조재와 같은 가공(wrought)재로 생산되고 있는 실정이다. 하지만, Mg 합금 주조재는 기공, 균열 등의 결함 생성에 의해 불량률이 높고 기술적으로 두께 0.7 mm 이하의 박육제품이나 대규모의 구조용 재료를 제조하기가 어렵다. 따라서, 현재 자동차, 전자·정보통신, 항공, 군사 분야를 중심으로 Mg 합금 가공재에 대한 수요가 점차 증가하고 있는 추

세이다.

지금까지 진행된 Mg 합금 가공재에 대한 광범위한 연구⁴⁻⁸⁾에도 불구하고, 그 대부분은 AZ31, AZ61, AZ80, ZK60, ZK61 등과 같은 상용재에서 결정립미세화를 통하여 강도와 고온초소성(high temperature superplasticity) 특성을 향상시키기 위한 열간압출, 열간압연 또는 ECAP(equal channel angular pressing), ECAE(equal channel angular extrusion)와 같은 프로세스의 개발에 집중되었기 때문에 합금설계를 통하여 Mg 가공재의 특성을 향상시키는 것과 관련된 체계적인 연구결과가 거의 없는 실정이다.

본 연구는 고강도 Mg 가공재 합금개발을 위한 기초연구로, 주조용 Mg 합금에서 결정립을 미세화시키고 Mg 또는 Al과 금속간화합물을 생성하여 결정립의 안정성, 고온 강도 및 크립 저항성(creep resistance)을 향상시키는 것으로 알려진 Ca를 대표적인 Mg 합금 가공재인 AZ31(Mg-3%Al-1%Zn-0.2%Mn)에 미량 첨가하여 상온 기계적 특성의 변화를 조사하였으며, 그 결과를 미세조직의 변화와 연관 지어 분석하였다.

[†]E-mail : jhjun@kitech.re.kr

2. 실험방법

99.9%의 Mg, 99.5%의 Al, 99.99%의 Zn 및 99%의 Ca을 소정의 조성으로 평량한 후 저항로를 이용하여 대기중 보호성 분위기하에서 Ca의 목표함량이 각각 0, 0.25, 0.50%인 3종류의 AZ31+Ca 합금을 용해·주조하였다. 주조된 3종의 잉곳트를 400°C에서 8시간동안 균질화처리한 다음, 압출기 컨테이너 내경에 맞도록 직경 74 mm, 길이 200 mm로 가공한 후 400톤급 수평형 직접 압출기를 이용하여 5 mm 두께를 가지는 판재로 열간압출하였다. 이 때 시편의 가열온도는 300°C, 압출속도는 50 mm/sec, 압출비는 30 : 1이었다. 이 압출판재를 다시 400°C에서 60%의 두께감소율로 1 pass 열간 압연하여 최종적으로 2 mm 두께를 가지는 압연판재를 제조하였으며, 이로부터 인장시험, 조직관찰 및 X선 분석 등에 필요한 각종 시편들을 기계적 가공을 통하여 마련하였다. 본 연구에 사용된 3종의 AZ31+Ca 합금에 대한 화학조성은 ICP로 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Ca 첨가에 따른 AZ31 압연재의 기계적 특성의 변화를 알아보기 위해 상온에서 인장시험을 실시하였다. 사용된 시편은 게이지 길이가 7 mm인 dog-bone 형태이며, 만능시험기를 사용하여 2.4×10^{-3} /s의 초기 변형속도로 인장시험한 후 변형-응력곡선을 분석하였다. 한편, AZ31+Ca 합금의 경도변화는 상온에서 microwickers 경도계(하중 100 gf)를 이용하여 측정하였으며, X선 회절시험(Cu-K α)으로 상분석을 행하였다. Ca 첨가에 따른 AZ31 합금의 미세조직 변화는 조직관찰용 시편을 0.1 μ m의 알루미늄 분말을 이용하여 기계적 연마한 후 5 ml의 아세트산, 6 g의 피크릭산, 10 ml의 물과 100 ml의 에탄올을 혼합한 용액으로 에칭한 다음 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, SEM에 부착

된 EDS를 이용하여 석출물에 대한 화학분석도 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 3종의 AZ31+Ca 합금 가공재에 대한 X선 회절시험 결과이다. Ca을 함유하지 않은 AZ31 합금의 경우 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 Mg 기지(α 상)와 강화상인 β (Mg₁₇Al₁₂)상에 해당하는 피크만이 관찰된다(Fig. 1-(a)). Ca이 첨가된 AZ31 합금의 X선 회절도형에서도(Fig. 1-(b), (c)) 새로운 피크들이 발견되지 않으며, 이것은 Ca을 함유한 Mg 합금 주조재에서 자주 관찰되는 Mg₂Ca 혹은 Al₂Ca 금속간화합물⁹⁾이 이 합금에서는 생성되지 않았음을 의미한다.

Fig. 2는 AZ31+Ca 합금 가공재의 광학현미경 조직사진이다. Ca 함량에 관계없이 모든 합금은 열간 압출과 열간압연과정을 통해 생성된 약 3 μ m 이하의 초미세 결정립들과 약 10 μ m 이상의 변형된 결정립들이 불균일하게 분포되어 있는 미세조직을 보인

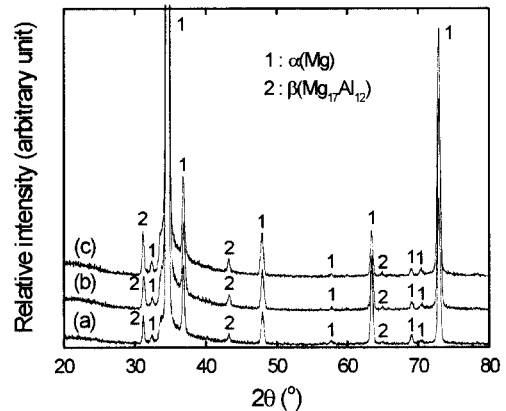


Fig. 1. XRD patterns of AZ31+Ca wrought alloys : (a) AZ31, (b) AZ31+0.25%Ca and (c) AZ31+0.50%Ca.

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)				
	Al	Zn	Mn	Ca	Mg
AZ31	2.71	0.93	0.11	-	bal.
AZ31+0.25%Ca	2.83	0.97	0.12	0.32	bal.
AZ31+0.50%Ca	2.88	0.89	0.14	0.52	bal.

에서 열간압연으로 생성된 등축형의 초미세 재결정립의 부피분율은 Ca 함량에 관계없이 약 70%이었다. Fig. 3은 AZ31+Ca 합금의 광학현미경 조직사진을 이용하여 평균 결정립크기를 측정한 결과로 linear intercept method로 구한 값에 1.74를 곱하였다⁷⁾. 평균 결정립크기는 AZ31 합금의 경우 7.8 μm 이었으며, Ca 함량이 증가함에 따라 4.6 μm (AZ31+0.25%Ca), 2.5 μm (AZ31+0.50%Ca)로 급격히 감소하는 경향을 나타내어 Ca이 AZ31 합금 가공재의 결정립을 매우 효과적으로 미세화시키는 역할을 하는 것을 확인할 수 있다. Ca 첨가가 Mg 합금의 결정립미세화 및 결정립의 안정성에 기여한다는 사실은 이미 주조재에서는 알려진 바 있다. Lee 등¹⁰⁾은 Mg에 Ca이 미량 첨가될 경우 강한 편석효과에 의해 생성된 Ca 원자들이 Mg 결정립의 핵생성처로 작용하여 결정립이 미세화된다고 설명하였으며, Anyanwu 등¹¹⁾은 다이캐스팅 Mg-Zn-Al-Ca-RE 합금의 미세조직을 관찰한 결과, Ca 첨가로 인해 안정한 Al_2Ca 금속간화합물이 결정립계에 형성되어 미세조직을 안정화시킨다고 보고하였다. Fig. 2의 조직사진은 Ca의 첨가가 Mg 합금 주조재뿐만 아니라 가공재에서도 결정립미세화에 매우 효과적임을 입증하고 있다.

Fig. 4는 AZ31+0.50%Ca 합금 가공재의 주사현미경 조직사진과, 이 조직사진에서 화살표로 표시된 석출물에 대하여 EDS로 화학조성을 분석한 결과이다. 주사현미경 조직사진으로부터, Fig. 2의 광학현미

Fig. 2. Optical micrographs of AZ31+Ca wrought alloys : (a) AZ31, (b) AZ31+0.25%Ca and (c) AZ31+0.50%Ca.

다. 약 10 μm 이상의 비교적 크기가 큰 변형된 결정립은 주조상태의 AZ31 합금을 열간압출하는 과정에서 동적재결정(dynamic recrystallization)에 의해 생성된 것으로 후속적인 열간압연과정에서 재결정되지 않고 소성변형된 결정립이며, 3 μm 이하의 등축형의 초미세 결정립은 열간압연하는 단계에서 동적재결정에 의하여 생성된 결정립이다. 동적재결정된 결정립의 크기는 이전 결정립크기에 의존하기 때문에, 열간압출시 생성된 결정립에 비해 후속적인 열간압연시 생성된 결정립이 훨씬 작아지게 된다. 전체 조직

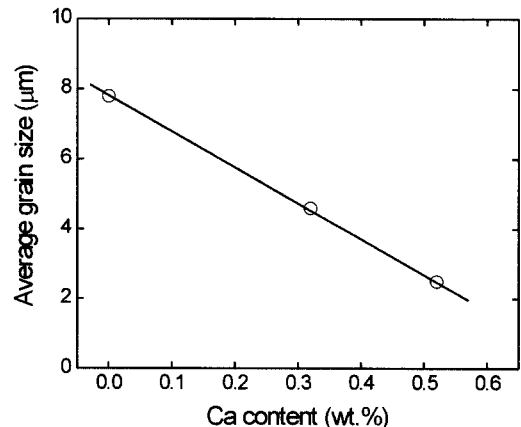


Fig. 3. Change in average grain size with Ca content in AZ31+Ca wrought alloys.

	Chemical composition (wt.%)		
	Mg	Al	Ca
Precipitate	86.0	11.4	2.6

Fig. 4. Secondary electron image of AZ31+0.50%Ca wrought alloy and chemical composition of the marked precipitate obtained by EDS.

경 조직사진과 마찬가지로 변형된 조대한 결정립사이 에 초미세한 재결정립이 분포되어 있으며 흰색의 원형 석출물들이 낮은 밀도로 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 한편, 석출물의 화학조성은 Mg, Al 및 Ca 함량이 각각 86.0%, 11.4%, 2.6%로, Mg과 Al의 비율 및 Fig. 1의 X-선 회절도형으로 보아 이 석출물은 Ca이 소량 포함되어 있는 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 상으로 판단된다. Wenwen 등¹²⁾은 Mg-Al 합금에 Ca을 첨가하여 미세조직을 관찰한 결과, Ca 첨가에 의해 새로운 상은 나타나지 않았으며 Ca의 일부가 β 상내에 포함되어 이 상의 녹는점을 증가시키고 동시에 열적안정성을 향상시켰다고 보고하여 이 분석결과를 잘 뒷받침하고 있다. 한편, Fig. 4에서 Mg 함량이 매우 높게 나타나는 것은 화학조성 분석을 위한 EDS의 probe 크기가 약 3~4 μm 이기 때문에 약 1 μm 크기의 β 상 입자 주변의 α 상이 probe 내에 포함되었기 때문으로 생각된다. 이 조직사진에서 특이한 점은 β 상의 형태가 구형에 가까워 결정립계를 따라 불연속적으로 존재하는 주조재의 β 상과 형태가 다르며¹²⁾, 그 크기 또한 수 μm 에서 수십 μm 에 이르는 주조재와는 달리 약 1 μm 미만으로 매우 미세하다는 사실이다. 이것은 주조재를 열간압출 및 열간압연하는 과정에서 주조 중 생성된 β 상이 파괴되면서 조직내에 분산되었기 때문으로 생각된다. Fig. 4에서 β 상 입자의 대부분이 α 상의 결정립계에 존재

하기는 하지만 그 밀도가 낮고 크기 또한 재결정립의 크기와 유사하다는 점을 감안하면, 본 연구에서 사용된 AZ31 합금 가공재에서 β 상 입자들이 재결정립의 핵생성처로 작용하거나 결정립의 성장을 효과적으로 억제했다고 보기는 어렵다. 따라서, AZ31+Ca 합금 가공재에서 Ca 첨가에 의한 결정립미세화는 Lee 등¹⁰⁾이 보고한 것과 같이 α 상 내부에 존재하는 편석된 Ca 입자들이 재결정립의 핵생성처로 작용했기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 AZ31+Ca 합금 가공재에 대한 상온 인장시험 곡선을 나타낸 것이며, 이를 분석하여 얻은 항복강도(YS), 인장강도(UTS), 연신율(Elongation)값과 상온에서 측정된 각 합금의 경도값을 함께 Table 2에 정리하였다. AZ31 합금의 경우 항복강도, 인장강도 및 연신율이 각각 176MPa, 283MPa, 13.5%로 기존에 보고되어 있는 AZ31 압연판재의 기계적 특성치¹³⁾와 유사하며, Mg 주조재의 경우¹⁴⁾와 마찬가지로 Ca을 첨가함에 따라 항복강도, 인장강도와 경도값이 모두 증가하고 있다. 지금까지 AZ 또는 ZK 계열 Mg 합금의 강도 향상에는 ECAE^{15, 16)}이나 large strain extrusion¹⁷⁾ 등과 같은 severe plastic deformation 방법이 사용되어 왔다. 이 방법은 동적 재결정에 의한 결정립미세화에 의해 Mg 또는 Mg 합금의 강도와 연신율을 동시에 향상시킬 수 있는 유일한 방법으로 그동안 많은 연구자들에 의해 시도되었지만 실제로 큰 가공량을 한번에 적용하기가 어렵기 때문에 아직까지 실용화되지는 못하고 있다. 이와는 달리 본 연구에서는 미량의 Ca 첨가 및 열간

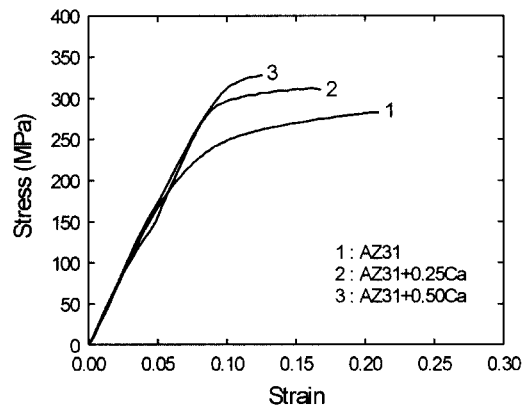


Fig. 5. Stress-strain curves at room temperature of AZ31+Ca wrought alloys.

Table 2. Yield strength(YS), ultimate tensile strength(UTS), elongation(EL) and hardness of AZ31 + Ca wrought alloys.

Alloy	YS(MPa)	UTS(MPa)	EL(%)	Hardness(Hv)
AZ31	176	283	13.5	73.0
AZ31+0.25%Ca	272	312	8.5	83.9
AZ31+0.50%Ca	301	328	3.9	88.7

압출과 열간압연의 간단한 프로세스만으로 Mg 합금의 강도가 크게 향상될 수 있음을 확인하였다. 특히 항복강도의 경우 176MPa(AZ31)로부터 301MPa(AZ31+0.50%Ca 합금)로 70% 가량 크게 증가하여 미량의 Ca 첨가가 항복강도의 향상에 특히 효과적임을 알 수 있었다. Ca 첨가에 의한 강도향상은 결정립미세화에 의한 강화 및 석출물에 의한 강화가 원인으로 작용할 수 있는데 Fig. 1~4의 실험결과로 보아 석출물에 의한 강화효과는 거의 없는 것으로 판단되며 따라서 결정립미세화가 주요 강화요인으로 판단된다. 한편, Ca 함량이 증가함에 따라 지속적으로 연신율이 저하되는 현상이 나타나는데, 이는 Ca 첨가로 인해 β 상이 더욱 brittle해져 기지와 β 상의 계면이 인장변형시 크랙의 생성장소(crack initiation site)로 작용했기 때문이라고 생각된다.

이상의 실험결과로부터, Ca은 0.5% 이하의 소량첨가에도 상용합금인 AZ31 가공재의 항복강도와 인장강도의 향상에 매우 효과적임을 확인할 수 있다. 하지만, Ca의 첨가는 연신율의 급격한 저하를 가져오므로 강도를 최대한 향상시키고 동시에 연신율의 저하를 최소화할 수 있는 AZ31+(0.2~0.3)%Ca 합금이 실용화 가능성이 가장 높은 최적조성의 합금으로 판단된다.

4. 결 론

AZ31 합금의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 Ca 첨가의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열간압출과 열간압연과정을 거친 AZ31+Ca 합금 가공재는 열간압출시 생성된 약 10 μm 이상의 변형된 결정립들과 열간압연시 동적재결정으로 생성된 약 3 μm 이하의 초미세 결정립들이 불균일하게 분포되어 있는 미세조직을 나타내었다.

2. AZ31 합금에 Ca을 최대 0.5%까지 첨가하면서

미세조직을 관찰한 결과, Ca 함량이 높을수록 결정립이 급격히 미세화되었으며, Ca이 포함된 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상이 결정립계에서 관찰되었다. Ca이 첨가된 AZ31 합금의 결정립미세화는 $\alpha(\text{Mg})$ 상 내에 편석된 Ca 입자들이 동적재결정에 의해 생성된 결정립의 핵생성처로 작용하였기 때문으로 판단된다.

3. Ca 함량이 증가함에 따라 AZ31 합금 가공재의 항복강도, 인장강도, 경도가 급격하게 상승한 반면, 연신율은 지속적으로 감소하였다. Ca 첨가에 의한 강도향상은 결정립미세화가 주요 원인으로 생각되며, 연신율의 저하는 Ca을 함유하여 brittle해진 β 상과 기지와의 계면이 인장변형시 크랙생성처로 작용하였기 때문으로 생각된다.

후 기

이 연구는 2003년 한국생산기술연구원의 생산기술 연구사업(목적기초)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. L. Mordike and T. Ebert., Mater. Sci. Eng. A, **A302** (2001) 37.
2. H. Friedrich and S. Schumann, J. Mater. Proc. Tech., **117** (2001) 276.
3. T. Kaneko and M. Suzuki, Mater. Sci. Forum, **419-422** (2003) 67.
4. T. Murai, S. Matsuoka, S. Miyamoto and Y. Oki, J. Mater. Proc. Tech., **141** (2003) 207.
5. K. Kubota, M. Mabuchi and K. Higashi, J. Mater. Sci., **34** (1999) 2255.
6. H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi, Acta Mater., **47** (1999) 3753.
7. W. J. Kim, S. W. Chung, C. S. Chung and D. Kum, Acta Mater., **49** (2001) 3337.
8. K. Matsubara, Y. Miyahara, Z. Horita and T. G. Langdon, Acta Mater., **51** (2003) 3073.
9. I. J. Polmear, Mater. Sci. Tech., **10** (1994) 1.

10. Y. C. Lee, A. K. Dahle and D. H. StJohn, *Metall. Mater. Trans. A.*, **31A** (2000) 2895.
11. I. A. Anyanwu, Y. Gokan, S. Nozawa, A. Suzuki, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida, *Mater. Trans.*, **44** (2003) 562.
12. D. Wenwen, S. Yangshan, M. Xuegang, X. Feng, Z. Min and W. Dengyun, *Mater. Sci. Eng. A*, **A356** (2003) 1.
13. *Magnesium and Magnesium Alloys : ASM Specialty Handbook*, edited by M. M. Avedesian and H. Baker, ASM International, 1999, p. 458.
14. J. P. Eom, Q. Jin, S. G. Lim, B. Y. Hur and W. W. Park, *Mater. Sci. Forum*, **419-422** (2003) 307.
15. S. Y. Chang, S. W. Lee, K. M. Kang, S. Kamado and Y. Kojima, *Mater. Trans.*, **45** (2004) 488.
16. Y. Yoshida, L. Cisar, S. Kamado and Y. Kojima, *Mater. Trans.*, **44** (2003) 468.
17. H. Watanabe, H. Tsutsui, T. Mukai, K. Ishikawa, Y. Okanda, M. Kohzu and K. Higashi, *Mater. Trans.*, **42** (2001) 1200.