

마그네슘합금 주조재의 결정립 미세화 기술

김영민[†] · 임창동 · 유봉선

한국기계연구원 에너지재료연구센터

Grain Refining Techniques of Cast Magnesium Alloy

Young Min Kim[†], Chang Dong Yim, and Bong Sun You

Energy Materials Research Center

Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-831, Korea

1. 서 론

마그네슘합금은 구조용 금속 재료 중 가장 가벼우며 비강도, 비강성, 주조성, 기계가공성, 진동·충격 흡수능 및 피로 특성이 우수하여 수송기기, 전자제품, 휴대용 공구류, 스포츠·레저용품, 군수용품, 의료기기 등 폭넓게 응용되고 있다. 2차 세계대전 이후로 마그네슘합금의 상업적인 이용은 매우 제한적으로 이루어 졌으나 1990년대 초부터 대기오염의 주범인 자동차 배기가스의 배출을 감소하려는 국제적인 움직임이 활발해짐에 따라 차체의 경량화를 통한 연비개선에 관심이 모아졌고, 이에 금속 재료 중 최경량인 마그네슘합금이 주목받기 시작했다. 1990년대 초반 이후 마그네슘합금 시장 규모는 자동차, 전자부품 구조용 재료로서 사용량이 증가하면서 최근 15년간 연평균 15%의 성장세를 나타낼 정도로 급증하고 있다.

현재 마그네슘합금은 다양한 자동차부품으로 사용되고 있으며, 특히 엔진 밸브 커버, 엔진 헤드, 엔진 크래들 등의 엔진 부품과 더불어 자동차 몸체와 내장 재료 등에도 널리 사용되고 있다. USAMP-AMD에서 발표한 'Magnesium Vision 2020'에 따르면 자동차부품에 적용되고 있는 마그네슘합금의 양을 현재의 5 kg 수준에서 2020년에는 약 150 kg까지 증가시키는 목표를 제시하고 있다[1]. 이처럼 향후 자동차 구조용 부품에 마그네슘합금의 적용분야를 넓히기 위해서는 합금 자체의 경량성 뿐만 아니라 높은 강도와 인성을 가지는 마그네슘합금의 개발과 제조기술의 향상이 우선되어야 할 것이다. 최근에는 주조기술 측면에서 고압 다이캐스팅 기술의 발전과 더불어 대형 구조용 주조품의 제조를 위한 저압주조와 사형주조에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이 외에도 압출·압연 등의 가공기술 및 가공용 마그네슘합금 개발에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 이와 더불어 북미와 유럽을 중심으로 주조재의 결정립 미세화기술개발 연구가 최근 많은 관심을 받고 있다[1,2].

결정립 미세화는 대부분 금속주물의 기계적 특성을 향상시키기 때문에 주물 제품의 물성 향상에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 일반적으로 강도와 인성을 동시에 향상시킬 수 있는 방법은 결정립 미세화뿐이다. 마그네슘합금의 경우 적절한 결정

립 미세화 처리로 기계적 특성의 향상과 더불어 주조 과정에서 자주 발생하는 열간균열(hot cracking)을 효과적으로 억제할 수 있고, 용질원소 및 2상 입자의 분포를 미세하고 균일하게 하여 후속되는 열처리 시간을 단축시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 미세하고 균일한 조직을 가지는 중간재를 제공함으로써 압연특성과 압출능을 향상시켜 후가공 공정비용을 크게 줄일 수 있는 장점을 가진다[3-7].

결정립을 제어하는 인자는 주로 주조조건에 따라 여러 가지가 있으나 미세화제를 이용하는 방법 이외에도 합금성분이나 응고속도를 변화시키는 방법이 이용되기도 한다. 하지만 대형·복잡 형태의 주조품의 제조 혹은 두께가 두꺼운 슬라브의 연속주조 시 빠른 냉각속도의 확보가 어렵기 때문에 주로 미세화제 첨가 방법을 이용하게 된다. 마그네슘합금의 결정립 미세화 방법은 주로 알루미늄의 함유 여부에 따라 두 가지로 나뉘며, 그 중에서 상용합금의 대부분을 차지하는 AZ계 혹은 AM계 합금과 같은 알루미늄을 함유하는 마그네슘 합금(이하 Mg-Al계 합금으로 명명함)에서는 탄소 첨가법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다[6]. 하지만 현재까지 탄소 첨가에 의한 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화 기구가 명확하게 규명되지 못했기 때문에 결정립 미세화 효과를 극대화할 수 있는 미세화제의 개발 및 미세화 기술의 최적화가 이루어지지 못하였다. 이는 결국 실제 주조공정에 결정립 미세화 기술을 적용하는데 장애물로 작용하고 있어 시급히 해결되어야 한다.

본 기술자료에서는 마그네슘합금 주조재의 대표적인 결정립 미세화 기술 및 최근 연구동향과 함께 알루미늄을 함유하는 마그네슘합금에서 가장 효과적인 것으로 알려져 있는 탄소함유 화합물을 이용한 결정립 미세화 방법과 기구에 초점을 맞춰서 자세히 고찰하였다.

2. 대표적인 결정립 미세화 기술

마그네슘 결정립 미세화에 대한 연구는 2차 세계대전 시에 본격적으로 시작하게 되었다[3]. 긴박한 전장수요에 맞춰 이러한 연구는 주로 효과적이면서도 신속하게 현장에 투입할 수

[†]E-mail : ymkim@kmail.kimm.re.kr

결정립 미세화 방법은 대부분 이 시기에 개발이 되었는데, 최근까지 이용되고 있는 대표적인 결정립 미세화 방법을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나열된 방법 중에서 가장 효과적인 미세화 방법은 Zr 첨가법이다. Zr 첨가법은 용탕 대비 약 0.5~1 wt.%의 Zr만 첨가되어도 100 이하의 미세한 결정립을 얻을 수 있다는 장점이 있다(Fig. 1). 1937년에 Zr 첨가에 의한 결정립 미세화 현상이 발견된 이래로 1960년대 말까지 Zr 첨가법과 관련된 많은 연구가 이루어졌다. 이 시기에 이루어진 연구의 대부분은 Zr을 마그네슘에 합금화하는 여러 가지 방법들, 즉, Zr halides, ZrO₂, Zr hydride, Mg-Zr, Zn-Zr 등의 형태로 마그네슘에 합금화하는 방법에 초점이 맞춰져 있었다[6]. 1960년대 까지 개발된 대부분의 이론과 미세화 방법들은 최근까지도 큰 변화 없이 그대로 이용되고 있는데, 그 중에서 가장 널리 사용되고 있는 Zr 첨가법은 Mg-Zr 모합금을 이용하는 방법이다[8]. 최근 영국의 Magnesium Elektron Ltd (MEL)은 모합금 형태의 Zr 함유 미세화제를 제품으로 생산하고 있으며[9,10], 유럽과 호주 등에서는 Zr 모합금을 이용해서 자동차 엔진블럭용 사형주조 마그네슘 제품을 개발하기도 하였다[11]. 하지만 Zr 원소는 Al, Mn, Si, Fe 등의 원소를 함유하는 용탕에 첨가될 경우 용탕 내에서 이들 원소와 반응하여 쉽게 안정상을 형성하기 때문에 Zr 첨가에 의한 결정립 미세화 효과를 사라지게 하는 문제를 야기한다[4]. 따라서 Zr 첨가법은 Al, Mn, Si, Fe 등의 원소가 함유된 마그네슘합금에서는 이용할 수 없다는 한계를 가진다.

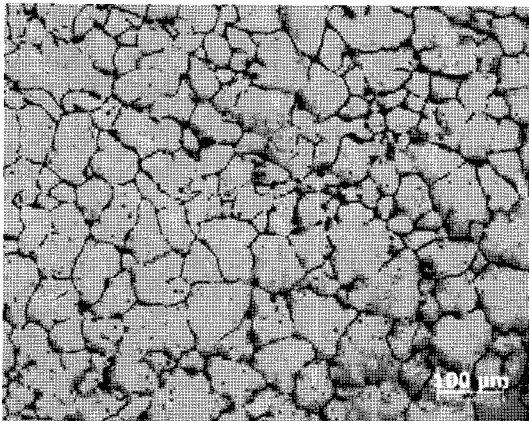


Fig. 1. Nearly equiaxed grain structures observed in samples of the Mg-3.8%Zn-2.2%Ca alloy with an addition of 0.25%Zr[8].

Mg-Al계 합금에서 주로 이용되는 대표적인 미세화 방법으로는 과열 처리(superheating)법과 탄소 첨가(carbon inoculation)법, 그리고 핵생성 입자를 직접 용탕에 첨가하는 방법(particle inoculation) 등이 있다.

과열 처리법은 1931년에 독일의 마그네슘 회사인 Farbeindustrie사에서 등록된 영국 특허(British patent GB359)에서 처음으로 언급된 미세화 방법으로서, 용탕을 850~900°C 사이의 높은 온도까지 가열 한 후 일정한 시간 유지한 다음 빠른 속도로 주조온도까지 급랭하여 주조하는 방법이다. 과열 처리법은 Mg-Al계에서만 유효한 미세화 방법이며, 알루미늄의 함량이 8 wt.% 이상이면서 Fe, Mn 등의 원소가 어느 정도 포함된 합금에서 효과적이다[3-7]. 과열처리법에 의한 결정립 미세화의 주요 원인으로는 Al-Mn-Fe 화합물 혹은 Al₄C₃ 입자의 형성과 핵생성 입자로서의 작용 그리고 마그네슘 산화물, 알루미늄 산화물 등의 비금속 개재물에 의한 불균일 핵생성 이론 등이 제기되어 왔다[3-5,12,13]. 이 가운데 비금속개재물에 의한 영향은 진공에서 과열 처리한 시편에서도 결정립 미세화 현상이 발견되었기 때문에 가능성이 낮다고 할 수 있다[7]. 과열 처리법은 미세화제를 첨가하지 않고도 상당한 결정립 미세화 효과를 얻을 수 있지만 용탕을 높은 온도까지 가열하기 때문에 작업상 어려운 점이 많다. 또한 품질 면에서 Fe 함량이 크게 증가하므로 내식성이 저하된다는 단점이 있고, 그 외 경제성, 대형 주물 및 연속주조 등에 적용이 어렵다는 문제점이 있다.

탄소 첨가법은 탄소를 함유한 물질을 용탕 온도 730~760°C의 범위에서 첨가하여 일정한 시간을 유지한 다음 주조하여 결정립 미세화 효과를 얻는 방법이다[3-7]. 과열 처리법과 비교하면 탄소 첨가법은 용탕을 높은 온도까지 승온할 필요가 없고 작업상에서나 경제적 측면에서 과열 처리법에 비해 월등하기에 Mg-Al 합금에서 가장 중요한 결정립 미세화 방법으로 부각되었다[6]. 지금까지 보고된 주요 탄소 함유 물질로는 흑연(graphite), 파라핀 왁스(paraffin wax), 탄소 함유 화합물(C₂Cl₆, C₆Cl₆), 탄소 함유 가스(CO, CO₂) 등이 있다. 이 가운데 C₂Cl₆가 가장 효과가 뛰어난 첨가제로 알려져 있으나 염소 가스 발생에 의한 환경문제 야기로 사용이 규제되었다. 탄소 첨가법의 결정립 미세화 효과를 저하시키는 원소로는 Be, Zr, Ti와 희토류 원소(rare earth elements)가 있다[4].

입자 첨가법은 SiC, TiC, Al₄C₃와 같은 핵생성 입자로 알려져 있는 화합물을 미세한 분말형태로 직접 용탕에 첨가하여 결정립을 미세화 시키는 방법이다. 다른 미세화방법에 비해 간단하면서도 효과적으로 미세화 효과를 얻을 수 있어 최근 Mg-

Table 1. Representative methods for grain refinement of magnesium alloys.

| Magnesium Alloys containing Al (e.g. AZ, AM series alloys) | Magnesium Alloys not containing Al (e.g. ZE, ZM series alloys) |
|---|---|
| Superheating | Zr Addition |
| ELFINAL Process | |
| Carbon Inoculation | |
| Particle Inoculation | |
| Master Alloy Addition | Al,Zn,Re,Th,Si,Ca and others |
| Electromagnetic Vibration, Stirring | |

Al계 합금에서 실용화 단계까지 진행된 기술이다. 하지만 제품의 크기가 클 경우 주입된 입자의 분산이 어렵고 미세화 효과가 탄소 첨가법에 비해 다소 떨어진다는 단점이 있다.

이 외에도 최근 초음파 진동을 이용한 결정립 미세화에 대한 연구도 진행되고 있는데, 이 기술은 합금계에 상관없이 약 100 μm 정도의 미세한 결정립을 얻을 수 있는 것으로 보고된 바 있다[14].

3. 탄소 첨가법의 특징

탄소 첨가에 의한 결정립 미세화 현상은 1940년 Dow Chemical Company에서 탄소전극을 사용하는 Rocking Furnace로 AZ63 합금을 용해할 때 처음으로 발견되었다[3]. 주조한 AZ63 합금의 결정립 크기는 현저하게 미세화 되었고 기계적 특성 또한 뚜렷하게 향상되었다. 결정립 미세화의 원인이 탄소 전극에서 떨어져 나온 탄소 분말이 용탕 속으로 유입된 것으로 밝혀지면서 그 후 각 종 탄소를 함유한 물질이 결정립 미세화 효과를 나타낼 수 있다는 연구결과가 연이어 보고되었다. 하지만 탄소 첨가법은 그 효과는 매우 우수하지만 아직까지 결정립 미세화에 대한 기구가 명확히 밝혀지지 않아 실제 주조공정에 적용되지 못하고 있다. 이것으로 인해 탄소 첨가에 의한 결정립 미세화 기구의 규명이 현 단계에서 우선적으로 해결해야 할 숙제로 남아 있다.

현재까지 알려진 탄소 첨가법의 주요한 특징은 아래와 같다.

1) 탄소 첨가에 의한 결정립 미세화 효과는 알루미늄을 함유한 마그네슘합금에서만 유효하다.

탄소 첨가법에 의한 미세화 효과는 Mg-Al 합금에서만 유효하다[3-7]. 순 마그네슘 및 Mg-Zn계 합금에서는 탄소 첨가로 인한 미세화 효과가 나타나지 않는다. Fig. 2는 AZ91합금에 0.6 wt.% C_2Cl_6 를 첨가한 효과를 보여 주고 있다. AZ91 합금의 조대한 결정립은 탄소 첨가로 인해 457 μm 에서 112 μm 로 현저하게 미세화 되었다. 그러나 Fig. 3에서 보는 바와 같이 순 마그네슘에서는 탄소 첨가로 인한 미세화 효과는 나타나지 않는다. 탄소 첨가 전과 첨가 후의 순 마그네슘은 모두 조대한 주상정 조직을 보여주고 있다.

2) 730°C 이상의 온도에서 탄소 첨가 및 주조를 해야 미세화 효과가 뚜렷하다.

탄소 첨가는 보통 용탕온도 730~760°C 범위에서 행한다. 탄소 첨가에 의해 얻어진 결정립은 주조온도가 높을수록 미세

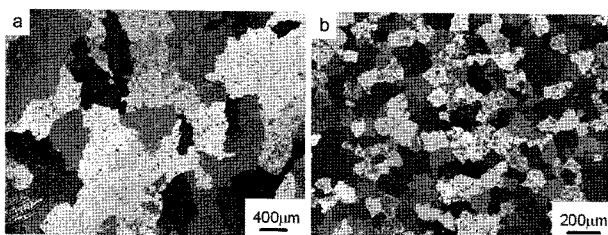


Fig. 2. Optical micrographs of (a) AZ91 alloy and (b) AZ91 alloy with an addition of 0.6% C_2Cl_6 . The grain size of AZ91 alloy was refined from 457 to 112 μm by carbon addition.

해진다. 주조온도가 낮으면 미세화 효과가 불안정하게 되며, 특히 저온에서 장시간 유지하고 나서 주조하면 결정립 조대화 현상이 나타난다[15-18].

3) 탄소 첨가한 합금에서는 'Less fading' 현상이 있다.

Less fading이란 탄소첨가 후 주조온도에서 오랫동안 유지한 뒤 주조하여도 결정립 미세화 효과가 상실되지 않는 현상이다[3]. 본 연구팀의 연구결과에 의하면 탄소 첨가한 AZ91 합금을 740°C에서 4시간 동안 유지해도 결정립 조대화 현상이 나타나지 않는다(Fig. 4).

4. 탄소 첨가법에 의한 미세화 기구

탄소 첨가에 의한 결정립 미세화 기구와 관련된 연구는 이미 오래전부터 진행되어 왔다. 초기의 연구자들은 마그네슘합금의 결정립 미세화 현상을 해석하기 위해 liquid crystal theory, magnesium oxide theory, surface tension hypothesis 등 많은 이론 혹은 가설을 제안 했다[3]. 그러나 그 어느 가설도 탄소 첨가법에 존재하는 현상들을 완벽하게 해석 할 수 없었다. 1945년 Al_4C_3 가설이 Davis에 의해 처음으로 제안되었는데[15], Al_4C_3 가설은 탄소 첨가법이 Mg-Al 합금에서만 유효하다는 현상을 완벽하게 해석 할 수 있었기 때문에 탄소 첨가법에 의한 미세화 기구로 널리 알려지기 시작했고, 최근까지 대부분의 연구자들에 의해서 받아들여지고 있다.

Davis가 주장하는 Al_4C_3 가설의 기본적인 내용은 다음과 같다.

1) 탄소는 Mg-Al계 합금 용탕 내 Al 원자와 반응하여 Al_4C_3 입자를 형성하게 된다. Al_4C_3 의 격자 상수는 Mg와 비슷하다.

2) 탄소 혹은 탄소를 함유한 화합물(Al_4C_3)은 Mg-Al 합금에서 온도에 의존하는 용해도가 있다.

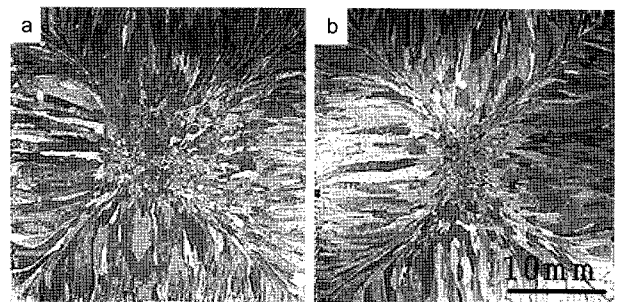


Fig. 3. Optical micrographs of (a) pure Mg and (b) pure Mg with an addition of 0.6% C_2Cl_6 . No grain refinement was observed.

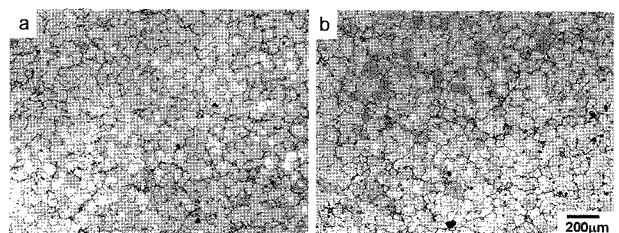


Fig. 4. Optical micrographs showing the effect of holding time on grain size of AZ91 alloy with an addition of 0.6% C_2Cl_6 at 740; (a) 2 hours and (b) 4 hours.

3) Al_4C_3 입자는 고온에서 용탕에 용해되고, 응고 시에는 정출(precipitate)하게 되어 핵생성장으로 작용한다.

Davis는 용탕을 저온에서 장시간 유지하면 결정립이 조대해지는 이유에 대해 용탕이 장시간 유지되는 동안 Al_4C_3 가 성장 및 응집(coagulation)되어 핵생성장으로 작용하는 효율이 떨어지기 때문이라고 주장했다. Kurfman 역시 탄소를 첨가하면 Al_4C_3 입자가 용탕 속에 생성되며, 탄소 첨가의 미세화 효과는 Al_4C_3 가 용탕 속에서 어느 정도 균일하게 분포하느냐에 따라 좌우 되는 문제라고 주장했다[17]. C_2Cl_6 같은 유기물이 미세화 효과가 좋은 이유는 이러한 유기물이 용탕과 격렬하게 반응함으로써 Al_4C_3 입자가 용탕 속에서 더 균일하게 분포되기 때문이라고 주장했다. 저온에서 주조 시 결정립 미세화 효과가 저하되는 이유는 Al_4C_3 입자가 핵생성장으로 작용하는 효율이 각종 원인으로 인해 저하되었기 때문이라고 해석했다. Kurfman의 주장은 최근에 와서 Lu, Qian 등의 연구자들에 의해 더 강화 되었으며[11,19-23], Zhang 등은 Al_4C_3 의 결정구조, 마그네슘 기지와와의 정합성 등 문제에 대해 보다 자세한 연구를 진행하였다[20].

Zhang 등[20]은 Al_2OC 와 Al_4C_3 그리고 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 를 결정학적인 방위관계 관점에서 결정립 미세화 정도를 비교하였는데, 그들의 연구결과에 따르면 Al_2OC (hexagonal, $a=3.170\text{\AA}$, $c=5.078\text{\AA}$)가 가장 효과적인 핵생성 입자이고 Al_4C_3 (rhombohedral, $a=3.335\text{\AA}$, $c=24.967\text{\AA}$), $Al_8(Mn,Fe)_5$ (rhombohedral, $a=12.64\text{\AA}$, $c=15.855\text{\AA}$)의 순서로 핵생성 효과가 낮아지는 것으로 보고하였다. 격자상수 혹은 조밀한 간 불일치도와 젖음성(wettability) 사이의 관련성을 고려할 때 상기한 가설과 접근법은 어느 정도 결정립 미세화 정도를 정량적으로 평가할 수 있는 것으로 보인다. 하지만 일반적으로 용탕 내에서의 불균일 핵생성은 고상-액상 계면에서의 확산에 의해 지배되기 때문에 고상-고상 변태와는 달리 용탕 내의 핵생성 입자와 그로부터 핵생성 되는 상 사이의 방위관계가 엄격히 지켜질 필요가 없다. 오히려 이보다는 핵생성 입자의 크기나 핵생성 입자를 이루는 원소와 용탕 내 원소 간의 친화도 등과 같은 인자가 더 중요하게 고려되어야 할 것이다.

Al_4C_3 가설은 탄소 첨가법에서 나타나는 주요한 현상을 대부분 해석할 수 있었으나, 결정적으로 탄소 첨가한 Mg-Al합금에서 Al_4C_3 를 관찰했다는 보고는 거의 없다. 이 때문에 Mahoney 등[16]은 Al_4C_3 가 마그네슘의 핵생성장소(nucleation site)로 작용했다면 탄소 첨가량을 많이 증가시키면 Al_4C_3 입자가 존재한다는 증거를 당연히 찾을 수 있어야 한다는 이유를 들어 Al_4C_3 이론을 반대했으며, 오히려 핵생성장으로 작용한 입자는 $Mg(Al_4C_3)$ 혹은 Mg-Al-C 3원계 화합물일 가능성이 더 크다고 주장했다. 비록 아직까지 Mg-Al-C의 삼원계 합금에 관한 열역학적 자료가 존재하지 않지만 Viala [24]와 Felhoff [25] 등의 연구자들은 0~19 wt.% 범위의 Al을 함유하는 마그네슘 합금/탄소 함유 복합재료에 대해 마그네슘 기지와 탄소 함유 계면에서 새로운 형태의 Al_2MgC_2 탄화물이 관찰된다고 보고한 바 있다.

Jin은 EPMA (electron probe microanalyzer) 분석 결과 (Fig. 5)를 바탕으로 탄소가 마그네슘 용탕 내에 어느 정도의 용해도를 가질 것을 가정하면서 탄소가 용탕 중의 Al과 탄화

물을 형성하지 않고 원소 상태로 고액 계면에 편석되어 결정립 성장을 억제하기 때문에 미세화 시킨다고 주장하였다[26]. Jin의 탄소편석 이론에 대해 Qian은 마그네슘 내 탄소의 용해도가 20 ppm 정도로 극히 낮고 만약 탄소가 그 이상으로 첨가된다 하더라도 대부분의 탄소는 Al 등의 원소와 탄화물을 형성하기 때문에 탄소 편석에 의한 결정립 미세화는 거의 무시할 수 있는 정도라고 반박하였다. 본 연구팀에서는 탄소편석에 의한 결정립 미세화 이론을 검증하기 위해 EPMA 분석을 실시하였으며, Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 Jin이 제시하는 결과와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 Fig. 6(a)의 결과는 탄소 함유 에칭액(1 ml/ 아세트산과 50 ml/ 물 그리고 150 ml/에탄올을 혼합한 용액)을 사용하여 에칭한 시편에 대해 분석한 결과이기 때문에 실험방법의 오류에서 생긴 결과이며, 실제로 에칭을 하지 않은 시편에 대해서 동일한 실험을 한 결과 Fig. 6(b)와 같이 탄소 편석에 대한 증거를 찾을 수 없었다. 따라서 Fig. 5의 Jin의 실험적 증거는 탄소 편석에 의한 결과이기 보다는 에칭 혹은 대기의 수분에 의한 부식의 결과로 판단된다. 이처럼 탄소 첨가에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 기구와 관련된 여러 가지 가설이 보고되어 왔지만, 이론을 뒷받침하는 결정적인 증거의 부족, 동일한 합금에 대해

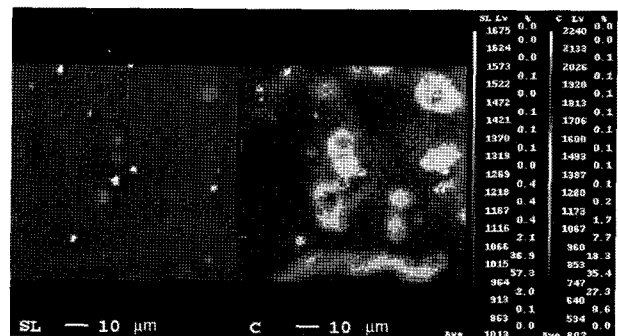


Fig. 5. EPMA area analysis result of AZ31 alloy with an addition of 0.6% C_2Cl_6 . Carbon concentration appears to be high in the eutectic phase[26].

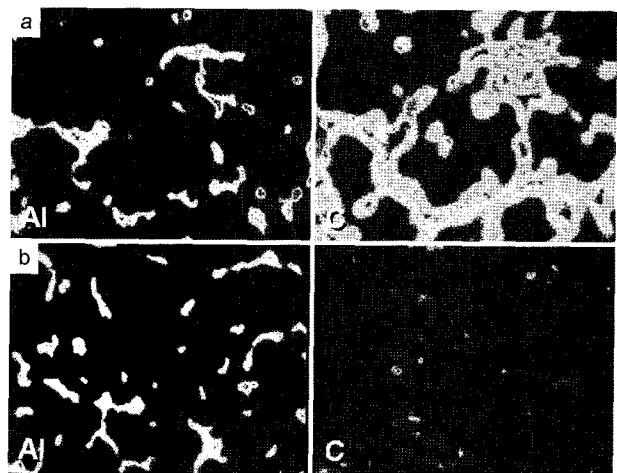


Fig. 6. Distribution of Al and C in AZ91 alloys with an addition of 0.6% C_2Cl_6 in (a) etched and (b) unetched conditions[30].

실험조건에 따른 상이한 결과 그리고 탄소의 용해도에 대한 열역학 자료의 부족 등의 이유로 아직까지 명확하게 미세화 기구가 밝혀지지 못하고 있는 실정이다. 본 연구팀에서는 탄소 첨가법에 의한 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화에 대한 많은 연구를 행하였으며, 그 결과로부터 기존의 가설들에서 다루지 않았던 혹은 무시되었던 인자들이 실제로 중요하게 작용하고 있음을 확인하였다. 즉, 미세화처리를 하지 않은 AZ91 합금과 740°C에서 AZ91 합금에 0.6 wt.% C₂Cl₆를 첨가한 시편의 미세조직을 분석한 결과(Fig. 2), 두 시편 사이의 유일한 차이는 Al₄C₃ 상의 존재 유무가 아니라 Al₈Mn₅ 입자의 형상변화였으며(Fig. 7), 미세화처리한 시편에서 관찰되는 약 3 μm 정도의 크기를 가지는 다각형의 Al₈Mn₅ 입자들이 대부분 결정립의 중앙에 위치하고 있다는 사실로부터 Al₈Mn₅ 상이 AZ91 합금의 결정립 미세화의 주요 원인이라는 결론을 얻을 수 있었다.

물론 Al₈Mn₅ 입자가 Mg-Al계 합금에서 결정립 미세화를 일으키는 주요 인자라는 결과는 기존의 다른 연구자들이 지지했던 Al₄C₃ 입자 이론과 상반되는 것이라 할 수 있다. 하지만 Table 2에서 볼 수 있듯이 기존에 Al₄C₃ 이론을 지지하는 결과의 대부분이 AZ31 혹은 AZ91과 같이 Mn을 포함하는 합금에 대한 것들이었고, Mn이 함유되지 않은 Mg-3%Al의 경우 결정립 미세화 효과가 크지 않거나 탄소 첨가가 아닌 탄화물 입자를 직접 용탕에 첨가한 효과가기 때문에 Al₈Mn₅ 입자가 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화를 위해서 가장 중요한 핵생성 입자라고 할 수 있다. 결정립 미세화에 대한 Al₈Mn₅ 입자의 역할에 관한 또 다른 이유를 Emley의 가설에서 찾아 볼 수 있다. Emley에 의하면 과열 처리법 혹은 Elfinal 공정에 의해 제조된 시편에서 관찰되는 결정립 미세화 현상은 Al-Mn-Fe 화합물 혹은 Al₄C₃ 입자에 의한 것이라고 하였고, 이는 대부분의 연구자들에 의해 받아들여지고 있다[4,6]. 만약 Al-Mn-Fe 화합물이 미세화의 원인이라면 이것은 본 연구결과와 일치한다. Fe는 Mn과 원자반경이 거의 흡사하여 서로 쉽게 치환될 수 있기 때문에 Fe를 소량 함유하는 Al₈Mn₅는 Al₈(Mn,Fe)₅으로 명명되기도 한다. 만약 Al₄C₃가 미세화에 대한 원인이라면 고온에서 탄소강 도가니 표면으로부터 탄소가 용탕 내로 유입되고 이 탄소 원자가 Al과 반응하여 Al₄C₃를 형성하였음을 의미하는데, 이 경우 Mn, Fe가 10 ppm 이하로 함유된 합금에서 과열 처리에 의한 미세화 효과가 나타나지 않는 현상

을 설명하지 못한다. 이는 결국 역으로 Al₈Mn₅ 입자가 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화에 대한 원인이라는 것을 나타낸다.

5. 합금원소 및 불순물 원소의 영향

Al은 탄소 첨가법에서 매우 중요한 역할을 하며, 탄소 첨가에 의한 미세화 효과는 Al을 1 wt.% 이상 함유한 Mg-Al계 합금에서 나타난다. 특정한 함량에 대응하는 특정한 결정립도가 있는데, AZ31 합금에서 C₂Cl₆를 첨가 시 대략 150 μm 정도의 결정립을 얻을 수 있고 AZ91 합금의 경우 100 μm이하의 결정립을 얻을 수 있다.

Mn은 중요한 합금 원소로서 대부분의 마그네슘합금에 첨가되지만, 결정립도에 미치는 Mn의 영향은 아직 명확하게 규명되어 있지 않다[3,17,28,29]. Mn은 8~9 wt.% 이상 Al을 함유한 마그네슘합금에서는 미세화 효과에 영향을 미치지 않지만, Al 함량이 2 wt.% 미만일 경우 0.2 wt.%의 Mn이 존재해도 미세화 효과는 불안정해지며 결정립 조대화 현상이 나타나는 것으로 보고된 바 있다[3]. 하지만 앞에서 언급했듯이 본 연구팀의 연구결과에 따르면 Al₈Mn₅ 입자가 마그네슘 상의 핵생성에 관여함으로써 상당한 결정립 미세화를 얻을 수 있었다. 이러한 사실은 Fig. 8에서 Mn을 함유하지 않은 Mg-9 wt.%Al 이원계 합금에 C₂Cl₆를 첨가한 시편과 Mg-9 wt.%Al에 0.3 wt.%Mn을 첨가한 합금에 C₂Cl₆를 첨가한 시편의 미세조직을 비교해보면 확실해지는데, Fig. 8에서 0.3 wt.%Mn의 첨가에 의해 결정립도가 340 μm에서 87 μm로 감소하였다[30]. 따라서 이 결과로부터 Mg-Al계 합금에서 결정립 미세화 효과를 극대화하기 위해서는 Mn의 존재가 필수적임을 알 수 있다.

널리 알려진 바와 같이 Zr은 순 마그네슘 및 Mg-Zn계 합금에서는 강력한 미세화 효과를 일으키지만, Mg-Al계 합금에서는 오히려 결정립을 조대화게 만든다. 0.01 wt.%의 Zr이 존재하더라도 탄소 첨가법에 의한 미세화 효과는 불안정해지며, Ti, Be도 Zr과 비슷한 거동을 보인다. 탄소를 많이 첨가하면 Zr과 Ti로 인한 조대화 현상은 어느 정도 억제할 수 있지만 Be로 인한 조대화 현상은 억제하기 힘들다[17]. 이상의 현상으로부터 Kurfman은 탄소는 Mn, Zr, Ti과 같은 원소와 반응하여 Mn₃C, TiC, ZrC와 같은 아주 안정한 탄화물을 형성할 수 있으며 이러한 탄화물이 형성됨으로 인해 Al₄C₃가 핵생성장으로 작용할 수 있는 효과를 저하시켰다고 주장했다[17].

불순물 원소가 결정립 크기에 미치는 영향에 관해서서 Mg-

Table 2. Comparison of the grain size of various magnesium alloys inoculated by carbon.

| | Before carbon inoculation | After carbon inoculation |
|---------|---------------------------|---|
| Mg-3%Al | 400 μm | 170 μm[27] |
| Mg-3%Al | 380 μm | 180 μm(SiC)[20] |
| Mg-3%Al | 400 μm | 180 μm(Al ₄ C ₃)[21] |
| Mg-9%Al | 480 μm | 340 μm(this work) |
| AZ31 | 400 μm | 120 μm[25] |
| AZ31 | 500 μm | 170 μm[27] |
| AZ31 | 530 μm | 220 μm[27] |
| AZ91 | 650 μm | 190 μm[27] |
| AZ91 | 460 μm | 112 μm(this work) |

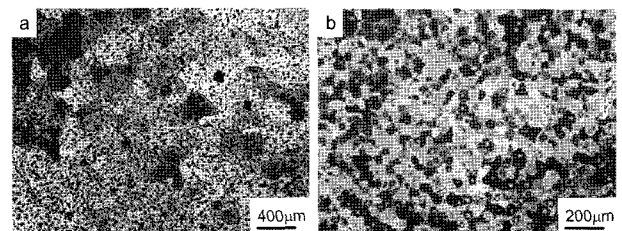


Fig. 8. Optical micrographs showing the effect of manganese on grain refining efficiency; (a) Mn-free Mg-9%Al binary alloy with an addition of 0.6% C₂Cl₆, and (b) Mg-9%Al-0.3%Mn alloy with an addition of 0.6% C₂Cl₆.

Al 합금에서는 아주 흥미로운 현상이 하나 있다. 즉 고순도 Mg-Al 합금에서는 결정립미세화 처리를 행하지 않아도 결정립 미세화 현상(native grain refinement)이 나타난다. 고순도 Mg-Al 합금이란 Fe, Mn, Ti, Be 등 불순물 원소의 함량이 극히 적은 합금을 뜻한다. Native grain refinement 현상은 Nelson에 의해 처음 보고되었고[3], 최근에 연구에 의해 입증되었다[28,31]. Native grain refinement은 Mg-Al 합금에서만 존재하는 현상이며, Mg-Ca, Mg-Zn 합금계에서는 존재하지 않는다. Cao 등[31]의 연구에 의하면 고순도 합금의 경우라도 20 ppm 정도의 탄소를 함유하고 있기 때문에, Al_4C_3 입자는 고순도 합금에서도 존재할 수 있으며 핵생성장소로 작용했을 가능성이 크다고 하였다. 반면에 상용 합금일 경우 Mn, Fe 같은 원소가 미량 존재하기 때문에 Al_4C_3 보다 Al-Mn-C, Al-Fe-C와 같이 핵생성장소로 작용하지 못하는 탄화물이 우선 형성되기 쉽고, 이 때문에 Al_4C_3 가 핵생성장소로 작용하는 효율이 저하되면서 결정립 조대화 현상이 나타난다고 하였다. Native grain refinement에서 탄소의 역할은 아직까지 연구 중인 단계이다. 탄소의 역할을 명확하게 규명하기 힘든 이유는 마그네슘-탄소에 대한 열역학 자료가 불충분하고 현재의 기술로 탄소의 양과 분포를 정밀하게 측정하는데 어려움이 있기 때문이다.

6. 새로운 미세화제의 개발

마그네슘합금에서 결정립 미세화를 위한 새로운 미세화제를 개발한다는 것은 일반적으로 새로운 화합물을 화학적인 방법에 의해서 만들어 내기 보다는 기존에 알려진 탄소 함유 화합물 가운데 주어진 합금계의 결정립 미세화 효과를 극대화할 수 있는 미세화제를 찾아내고 주조 조건을 최적화시킨다는 개념이다.

기존에 알려진 탄소 함유 화합물의 첨가에 의한 마그네슘합금의 결정립 미세화 방법 중 가장 효과적이었던 것이 핵사 클로르 에탄(C_2Cl_6) 첨가이다. C_2Cl_6 는 약 186°C에서 C_2Cl_4 와 Cl_2 가스로 분해되기 때문에 용탕에 주입하면 곧바로 격렬한 반응이 일어나서 약 10초 동안 진행된다. 이 때 분해된 C_2Cl_4 는 마그네슘 용탕과 반응하여 $MgCl_2$ 와 탄소 원자로 분해되면서 용탕에 탄소를 제공한다. 실제로 AZ31과 AZ91 합금에 0.6 wt.% C_2Cl_6 를 첨가할 경우 결정립이 약 100 μm 이하까지 미세화가 가능한 것으로 알려져 있다(Fig. 2). 하지만 이 미세화제는 미세화 효과는 뛰어나지만 첨가 중 인체에 치명적인 염소 가스를 발생시키기 때문에 사용 규제 대상 물질로 포함되어 있어 상용화 할 수 없다는 문제점이 있다. 이 때문에 최근 10년 동안 일본을 중심으로 한 여러 연구팀에 의해 C_2Cl_6 를 대체할 수 있는 탄소 함유 미세화제를 개발하고자 연구가 진행되었으며, 본 연구팀에서도 C_2Cl_6 와 유사한 혹은 그 이상의 미세화 효과를 가지면서 환경 및 인체 친화적인 미세화제를 개발하기 위해 탄소를 함유한 여러 종류의 미세화제에 대해서 미세화 거동을 분석하였다.

Fig. 9는 최근까지 본 연구팀에서 얻은 연구결과 중에서 결정립 미세화 효과가 뛰어난 두 종류의 미세화제가 첨가된 시편의 미세조직을 보여주고 있다[32]. 앞에서 언급하였듯이 Mg-Al 계 합금에서 결정립 미세화 효과를 극대화하기 위해서는

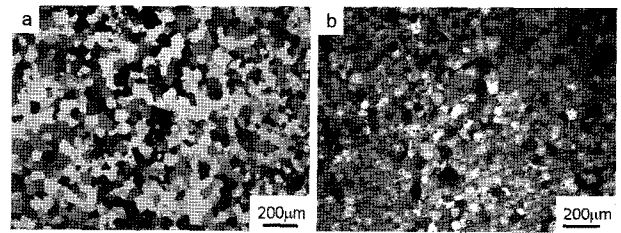


Fig. 9. Grain refinement in the samples of (a) AZ91 + $MgCO_3$ and (b) Mg-9%Al + $MnCO_3$ [32].

Mn의 첨가가 필수적인데, AZ91 합금의 경우 일반적으로 약 0.3wt.%의 Mn을 포함하고 있어 $MgCO_3$ 의 첨가에 의해 결정립도가 약 460 μm 에서 63 μm 로 크게 감소하였다(Fig. 9(a)). 반면 Mn을 함유하지 않은 Mg-9 wt.%Al 합금의 경우 C_2Cl_6 첨가에 의해서는 약 480 μm 에서 340 μm 정도밖에 미세화가 되지 않았으나 Mn과 탄소를 동시에 제공해 줄 수 있는 $MnCO_3$ 를 첨가함으로써 결정립이 54 μm 까지 크게 감소한 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 9(b)). $MgCO_3$ 와 $MnCO_3$ 모두 용탕에 첨가 시 마그네슘 용탕과 반응하여 MgO , MnO 와 CO_2 가스로 분해되는데, 이 때 발생된 CO_2 가스는 마그네슘 용탕의 교반 효과와 동시에 용탕과의 반응을 통해 탄소 원자를 공급해 준다. 이 밖에도 본 연구팀은 결정립 미세화 효과에 대한 탄화물 계열 화합물의 영향에 대해서 현재 연구 중이다.

7. 결 언

최근 에너지 절약 및 환경보호의 차원에서 경량소재에 대한 요구가 급증함에 따라 마그네슘합금의 사용범위는 점차 넓어지고 있다. 마그네슘합금의 결정립 미세화는 주조품의 물성 향상 뿐만 아니라 균일하고 미세한 조직을 가지는 중간재를 제공하여 판재나 형재 등의 성형품 제조를 위한 비용을 획기적으로 줄일 수 있는 중요한 기술이다. 특히 주조재의 결정립 미세화 기술은 대형·복잡 형태의 주조품 제조 및 연속주조 공정에 적용될 경우 파급효과가 클 것으로 기대되는 기술이다. 알루미늄 합금의 경우 결정립 미세화에 대한 연구는 50년 이상 활발하게 진행되어 이미 낮은 가격의 효과적인 미세화제가 상용화되고 있는 반면, 마그네슘합금의 경우 아직까지 결정립 미세화에 대한 연구가 미미하고 특히 탄소 첨가법은 상용 마그네슘합금의 대부분을 차지하는 Mg-Al계 합금의 결정립을 미세화시킬 수 있는 가장 효과적인 방법이나 현재까지 탄소 첨가에 의한 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화 기구가 명확하게 규명되지 못했기 때문에 효과적이면서도 친환경적인 결정립 미세화 기술 및 미세화제가 개발되지 못하였다. 따라서 우선적으로 탄소 첨가법에 의한 결정립 미세화 기구와 더불어 결정립 미세화를 위한 주조공정 기술에 대해서 보다 깊은 이해와 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

[1] G.S. Cole: Magnesium Technology 2007, "Summary of

- magnesium vision 2020: A north american automotive strategic vision for magnesium", TMS, (2007) 35-40.
- [2] H. Dieringa, J. Bohlen, N. Hort, D. Letzig and K.U. Kainer: Magnesium Technology 2007, "Advances in manufacturing process for magnesium alloys", TMS, (2007) 3-8.
- [3] C.E. Nelson: Trans. AFS, "Grain size behavior in magnesium alloy", 56 (1948) 1-23.
- [4] E.F. Emley: Principles of Magnesium Technology, Oxford, Pergamon Press, (1966) 206-223.
- [5] N. Tiner: Metals Technology, AIME Tech. Pub, 12 (1945) 1.
- [6] D.H. StJohn, M. Qian, M.A. Easton, P. Cao and Z. Hidebrand: Metall. Mater. Tran., "Grain refinement of magnesium alloy", 36A (2005) 1669-1678.
- [7] Y.C. Lee, A.K. Dahle and D.H. StJohn: Metal. Mater. Trans., "The role of solute in grain refinement of magnesium", 31A (2000) 2895-2906.
- [8] M. Qian and A. Das: Scripta Mater., "Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equaxed grains", 54 (2006) 881-886.
- [9] M. Qian, D.H. StJohn, M.T. Fost and M.R. Barnett: Magnesium Technology 2003, "Grain refinement of pure magnesium using rolled ZIRMAX master alloy (Mg-33.3Zr)", TMS, (2003) 215-220.
- [10] P. Lyon, I Syed and S. Heaney: Proc. 7th Inter. Conf. on Magnesium Alloys and Their Application, "Elektron 21-An aerospace magnesium alloy for sand cast & investment cast application", Wiley-VCH, (2006) 20-25.
- [11] C.J. Bettles, C.T. Forwood, D.H. StJohn, M.T. Frost, D.S. Jones, M. Qian, G-L. Song, J.R. Griffiths and J.F. Nie: Magnesium Technology 2003, "AMC-SC1: An elevated temperature magnesium alloy suitable for precision sand casting of powertrain components", TMS, (2003) 223-226.
- [12] P. Cao, M. Qian, D.H. StJohn: Scripta Mater., "Effect of iron on grain refinement of high-purity Mg-Al alloys", 51 (2004) 125-129.
- [13] J.Y. Byun, S.I. Kwon, H.P. Ha and J.K. Yoo: Magnesium alloys and their applications, "A manufacturing technology of AZ91 alloy slurry for semi solid forming", Wiley-VCH, (2003) 713-718.
- [14] A. Ramirez and M. Qian: Magnesium Technology 2007, "Grain refinement of magnesium alloys by ultrasonic vibration", TMS, (2007) 127-132.
- [15] J.A. Davis, L.W. Eastwood and J.C. Dehaven: Trans. AFS, "Grain refinement in magnesium casting alloys", 53 (1945) 352-362.
- [16] C.H. Mahoney, A.L. Tarr and P.E. LeGrand: Metals Technology, "A study of factors influencing grain size in magnesium alloys and a carbon inoculation method for grain refinement", 12 (1945) 1-20.
- [17] V.B. Kurfman: Trans. Metall. Soc. AIME, "Nucleation catalysis by carbon additions to magnesium alloys", 221 (1961) 540-546.
- [18] M. Bamberger: Mater. Sci. Tech., "Structural refinement of cast magnesium alloys", 17 (2001) 15-24.
- [19] M. Qian and P. Cao: Scripta Mater., "Discussions on grain refinement of magnesium alloys by carbon addition", 52 (2005) 415-419.
- [20] M.X. Zhang, P.M. Kelly, M. Qian and J.A. Taylor: Acta Mater., "Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys", 53 (2005) 3261-3270.
- [21] L. Lu, A.K. Dahle and D.H. StJohn: Scripta Mater., "Heterogeneous nucleation of Mg-Al alloys", 54 (2006) 2197-2201.
- [22] L. Lu, A.K. Dahle and D.H. StJohn: Scripta Mater., "Grain refinement efficiency and mechanism of aluminum carbide in Mg-Al alloys", 53 (2005) 517-522.
- [23] M.A. Easton, A. Schiffl, J.Y. Yao and H. Kaufmann: Scripta Mater., "Grain refinement of Mg-Al(-Mn) alloys by SiC additions", 55 (2006) 379-382.
- [24] J.C. Viala, G. Claveyrolas, F. Bosselet and J. Bouix: J. Mater. Sci., "The chemical behavior of carbon fibres in magnesium base Mg-Al alloys", 35 (2000) 1813-1825.
- [25] A. Feldhoff, E. Pippel and J. Woltersdorf: Phil. Mag. A, "Structure and composition of ternary carbides in carbon-fibre reinforced Mg-Al alloys", 79 (1999) 1263-1277.
- [26] Q. Jin, J.P. Eom, S.G. Lim, W.W. Park and B.S. You: Scripta Mater., "Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg-Al magnesium alloy", 49 (2003) 1129-1132.
- [27] P. Cao, M. Qian, K. Kondoh and D.H. StJohn: Proc. 7th Inter. Conf. on Magnesium Alloys and Their Application, "A comparative study of carbon additives on grain refinement of magnesium alloys", Wiley-VCH, (2006) 8-13.
- [28] T. Hatitani, Y. Tamura, E. Yano, T. Motegi, N. Kono and E. Sato: J. Jan. Inst. Light metals, "Grain refining mechanism of high-purity Mg-9 mass%Al alloy ingot and influence of Fe or Mn addition on cast grain size", 51 (2001) 403-408.
- [29] P. Cao, M. Qian and D.H. StJohn: Scripta Mater., "Effect of manganese on grain refinement of Mg-Al based alloys", 54 (2006) 1853-1858.
- [30] Y.M. Kim, C.D. Yim, Y.H. Kim and B.S. You: Magnesium Technology 2007, "The role of carbon for grain refinement in Mg-Al base alloys", TMS, (2007) 121-126.
- [31] P. Cao, M. Qian and D.H. StJohn: Scripta Mater., "Native grain refinement of magnesium alloys", 53 (2005) 841-844.
- [32] Y.M. Kim, C.D. Yim and B.S. You: Scripta Mater., "Inoculation of carbonates and grain refinement of Mg-Al base alloys", submitted (2007).