 논문

AZ91D 합금의 기계적 성질 및 금형충전성에 미치는 결정립 미세화 원소의 영향

김정민[†] · 박준식

한밭대학교 신소재공학부

Effects of Grain Refining Elements on the Mechanical Properties and Mold Filling Ability of AZ91D Alloy

Jeong-Min Kim[†], and Joon-Sik Park

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

Abstract

Various grain refining alloying elements such as Sr, TiB, and Ca were added to AZ91D and their effects on the mechanical properties and mold filling ability were investigated. The average grain sizes of those alloys were significantly reduced by the small amounts of the alloying elements. Ca addition was the most remarkably effective in reducing the grain size, however it was found to deteriorate the mold filling ability and tensile properties. TiB addition was observed to be the most efficient for both grain refinement and mold filling.

Key words : Magnesium, Grain Refinement, Mold Filling, Tensile Properties.

(Received March 14, 2011 ; Accepted March 29, 2011)

1. 서 론

마그네슘합금 부품은 주로 다이캐스팅을 비롯한 주조공정에 의하여 제조되며, 상용합금으로는 주조성, 기계적 성질, 내식성 등이 우수한 Mg-Al계가 주종을 이루고 있다. 일반적으로 주조합금은 결정립 미세화를 통해 금형충전성을 향상시키고 기계적 성질을 개선하는 경우가 많은데, Mg-Al계 합금의 경우 아직 충분한 실용성을 확보한 결정립 미세화 방법은 없으며 과열에 의한 방법, C_2Cl_6 와 같은 탄소함유 결정립 미세화제의 첨가 등의 효율성이 보고된 바 있다[1-3]. 따라서 Mg-Al계 합금의 효과적인 결정립 미세화 방법에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔으며[1-8], 최근에는 Sr의 미량 첨가를 통해 결정립 미세화가 효과적으로 이루어지는 것이 보고되었다[5-8]. Sr첨가 미세화 방법은 용탕의 유동성 및 인장성질의 향상에도 효과적인 것으로 확인되었으며, 알루미늄주조합금에서 쓰이는 Al-Sr 모합금을 그대로 적용할 수 있어 실용성 측면에서도 유리할 것으로 기대된다[8]. 한편, 알루미늄합금의 결정립 미세화제로 널리 쓰이는 TiB과 내열성에 효과적인 Ca의 경우에도 결정립 미세화 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다[9-11]. 이처럼 비교적 실용성이 높을 것으로 보이는 몇 가지 결정립 미세화제들의 효과는 이미 어느 정도 알려져 있으나 상대적인 비교나 인장특성에 미치는 영향 등은 아직 충분히 조사되지 못 하였으며, 따라서

본 연구에서는 가장 널리 쓰이는 상용 주조합금인 AZ91D를 선정하였고 여기에 소량의 Sr, TiB 및 Ca을 첨가하여 결정립 미세화 효과, 유동성, 금형충전거동 및 인장특성을 종합적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

AZ91D 상용합금과 여기에 Sr, TiB, Ca을 소량 첨가한 총 네 가지 합금조성에 대하여 연구를 진행하였으며, 주조시편의 화학조성에 대한 ICP (inductively coupled plasma emission spectrometry)분석결과는 Table 1에 나타내었다. 참고로 Ca의 경우에는 마그네슘 용탕의 발화성을 저감하는 효과도 동시에 추구하는 의미로 상대적으로 많은 양을 첨가하였다. 용해공정은 AZ91D 상용 합금을 장입재로 사용하여 SF_6 및 CO_2 혼합기체 보호 분위기의 전기 저항로에서 수행하였으며, 장입재가 완전히 용해하면 미리 준비한 Al-10%Sr, Al-5%Ti-1%B, 또는 Mg-10%Ca (모두 중량%) 모합금을 용탕에 첨가한 후 약 20분간 유지하였다. 그 다음, 준비된 용탕을 50°C의 과열도를 가지고 200°C로 예열된 금형에 주입함으로써 두께 20 mm의 판재 주조시편을 제조하였으며, 또한 유동성 평가를 위하여 Fig. 1의 fluidity serpentine 금형을 마찬가지로 200°C로 예열한 후 50°C 과열 상태의 용탕을 주입하였다. 실제 생산공정과 유사한

[†]E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of alloys

Alloy	Al	Zn	Mn	Sr	Ti	Ca	Mg
AZ91	8.97	0.70	0.17	-	-	-	balance
+Sr	8.90	0.86	0.20	0.01	-	-	"
+TiB	8.45	0.85	0.17	-	0.01	-	"
+Ca	7.15	0.56	0.17	-	-	0.76	"

(wt.%)

Fig. 1. Illustration of fluidity serpentine test mold (lower part).

금형 충전거동을 조사하기 위하여 실험실용 소형 다이캐스팅 장비에 박판시편제조용 금형을 170°C로 예열하여 충전성 시험을 실시하였으며, 박판 시편의 대략도 및 실제 제조한 시편의 예를 Fig. 2에 나타내었다. 20 mm 두께의 판재 주조시편은 ASTM B 557M 규격에 따라 상온에서 인장시험을 수행하였으며, 화상분석기가 연결된 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM-EDS)으로 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 2. Illustration of mold filling test specimen with actually die-cast AZ91 specimens.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조합금의 미세조직 및 결정립 미세화

Fig. 3에서는 AZ91D 기본합금과 미소합금원소 첨가합금들의 전형적인 주조상태 미세조직을 나타내고 있는데, 주로 초정 Mg 상(기지)과 β 상($Mg_{17}Al_{12}$)으로 이루어진 것을 알 수 있다. Sr 및 TiB을 함유한 시편에서는 첨가량이 매우 작기 때문에 새로운 상의 형성과 같은 미세조직 상의 큰 변화는 발견되지 않았으며, 상대적으로 많은 양이 첨가된 Ca의 경우에도 제2상에서의 뚜렷한 변화는 없었다. 문헌에 따르면 약 0.3%이상의 Sr이 첨가된 Mg-Al합금에서는 $Mg_{17}Sr_2$ 상이 관찰될 수 있으며[7], Ca을 AZ91D에 첨가한 경우 1%이하에서는 새로운 상이 형성되지 않은 것으로 보고되었다[12].

Sr, TiB 및 Ca의 결정립 미세화 효과는 Fig. 4에서 나타내었듯이 뚜렷하게 관찰되었는데, Ca의 첨가량이 Sr이나 TiB에 비해 월등히 많았기 때문에 결정립 효과는 Ca이 가장 높은 것으로 관찰되었다. Sr의 결정립 미세화 효과는 결정립의 성장을

Fig. 3. Microstructures of as-cast AZ91 base alloys: (a) base, (b) AZ91 + Sr, (c) AZ91 + TiB, (d) AZ91 + Ca.

Fig. 4. Effects of minor element additions on the average grain size of cast AZ91 alloy.

방해하는 정도를 정량적으로 나타낸 성장제한인자(GRF, growth restriction factor) 값을 가지고 예측하면 별로 크지 않을 것으로 보이며[13], 따라서 Sr의 결정립 효과는 주로 응고 과정 중 결정립이 성장할 때 우선적 성장방향의 계면에 Sr이 흡착되는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다[7,14]. Ti 및 Ca의 성장제한인자 값은 Sr에 비해 상대적으로 크며, 특히 Ti는 Mg에 대한 분배계수 k 값이 4.9×10^4 로 상당히 커서 GRF값이 매우 큰 값을 나타내기 때문에 높은 결정립 미세화 효과가 예상된다[13]. 하지만 이 관점만으로는 TiB의 결정립 미세화 효과가 실제 관찰된 것 보다 더 높을 것으로 예측되기 때문에 얻어진 결과를 충분히 설명하기 어려우며, 보다 심층적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2 유동성 및 금형충전성

합금의 유동성은 용탕이 좁은 금형내부(channel)를 흐르면서 냉각될 때 유동금속의 앞부분에서 일어나는 응고현상과 밀접하게 관련되어 있는데, 일반적으로 결정립 크기가 감소함에 따라 더 이상 용탕 유동이 불가능해지는 임계 응고 분율이 증가하기 때문에 유동성은 향상하는 것으로 알려져 있다[15]. Fig. 5의 Sr 및 TiB이 첨가된 용탕의 유동도 시험결과에서는 이와 같은 결정립 미세화 효과로 인해 유동성이 뚜렷하게 향상된 것을 나타내고 있으나 Ca첨가 용탕에서는 오히려 유동도가 현저하게 감소한 것으로 조사되었다. Ca는 산소와의 친화력이 크기 때문

Fig. 5. Effects of minor element additions on the fluidity of AZ91 alloy.

에 용탕에 비교적 소량만 첨가되어도 용탕의 산화성을 높이고, 결과적으로 산화피막의 증가로 인해 높아진 역방향 압력(back pressure)이 일부 원인인 것으로 추정된다[12].

중력 시험금형을 사용한 유동도의 결과는 실제 고압에서 이루어지는 다이캐스팅 금형충전성 거동과 상당한 차이가 있을 수 있으며[16], 따라서 Fig. 2와 같은 박판 시편용 금형을 다이캐스팅 장비에 장착하여 충전성을 조사하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Sr의 첨가만으로도 금형의 온도를 약 50°C 높인 것과 동일한 만큼의 현저한 충전성의 개선이 이루어졌으며, TiB의 효과는 더욱 큰 것으로 나타났다. 사용된 금형의 온도가 약 170°C로서 비교적 낮은 상태임에도 불구하고 0.5 mm 두께의 박판까지 거의 충전이 되는 것을 알 수 있어 TiB의 효과는 매우 크다고 볼 수 있다.

3.3 주조상태의 인장성질

Fig. 7에서는 Sr 및 TiB의 첨가를 통한 결정립미세화로 인하여 주조시편의 인장성질도 뚜렷하게 개선되는 것을 보여주고 있는데, 특히 인장강도의 증가가 현저하였다. 강도 측면에서는 TiB첨가 합금이 가장 우수하였으며, Ca첨가합금에서는 강도와 연성 모두 낮은 것으로 조사되었다. 1% 이하의 Ca이 첨가되었기 때문에 Mg_2Ca 와 같은 새로운 상의 형성에 의한 것이라기 보다는 유동도 시험결과와 유사하게 Ca첨가에 따라 용탕의 산화성이 증가되어 산화피막의 혼입과 같은 주조결함의 발생확률이 높아졌기 때문인 것으로 추정된다. TiB 첨가에 따른 AZ91

Fig. 6. Effects of minor element additions on the mold filling behavior of AZ91 alloy (mold temp.: ~170°C).

Fig. 7. Tensile properties of as-cast AZ91 base alloys with the section thickness of 20 mm.

합금의 유동성과 기계적 성질의 변화를 종합적으로 고려할 때 TiB를 첨가하는 방법이 Mg-Al계 합금의 결정립 미세화 측면에서 상당히 실용적이면서도 효과적인 것으로 생각된다.

4. 결 론

AZ91D 주조용 합금의 미세조직, 금형 충전성 및 기계적 성질에 미치는 몇 가지 결정립 미세화 원소들의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 결정립 미세화를 위해 첨가된 합금원소들은 새로운 상을 형성하지는 않았으며, 일반적인 AZ91합금의 주조조직 특성을 유지하였다.

2) 비교적 소량의 첨가로도 결정립 미세화효과는 모두 뚜렷한 것으로 나타났으며, 상대적인 미세화 효과는 Sr, TiB, Ca 순서로 높아지는 것으로 조사되었다.

3) 유동성 및 금형충전성의 경우 Sr과 TiB의 첨가로 크게 향상되었으나 Ca은 오히려 저하시켰으며, 종합적으로는 TiB의 향상효과가 가장 큰 것으로 나타났다.

4) 주조시편의 기계적 성질은 Ca첨가로 인해 전반적으로 저하되는 것으로 나타났으며 Sr 및 TiB은 인장강도를 향상시키는 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 생산기반공정 플랫폼 기술개발사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] P. Cao, M. Qian, D. H. StJohn : Scripta Materialia, "Mechanism for grain refinement of magnesium alloys by superheating", 56 (2007) 633-636
- [2] Q. Jin, J. P. Eom, S. G. Lim, W. W. Park, B. S. You : Scripta Materialia, "Grain refining mechanism of a carbon addition method in a Mg-Al magnesium alloy", 49 (2003) 1129-1132
- [3] Y. Huang, X. Zheng, B. Liu, O. Anopuo, N. Hort, K. U. Kainer, G. S. Kim : Magnesium Technology, "Grain refinement of Mg-Al alloys by carbon inoculation", (2010) 419-424
- [4] H. M. Fu, M. X. Zhang, D. Qiu, P. M. Kelly, J. A. Taylor : J. Alloys Compounds, "Grain refinement by AlN particles in Mg-Al based alloys", 478 (2009) 809-812
- [5] M. B. Yang, F. S. Pan, R. J. Cheng, A. T. Tang : Trans. Nonferrous Met. Soc. China, "Effects of Al-10Sr master alloys on grain refinement of AZ31 magnesium alloy", 18 (2008) 52-58
- [6] S. A. Torbati-Sarraf, Y. Radi, R. Mahmudi : Proc. of 8th Int. Conf. on Mg alloys & their applications, "The grain refinement of extruded AZ31 magnesium alloy by Al-Ti-B, Al-Ti-C, Al-Sr, and Mg-Al₂O₃ nano-composite master alloy", (2010) 187-199
- [7] S. K. Guan, S. J. Zhu, L. G. Wang, Q. Yang, W. B. Cao : Trans. Nonferrous Met. Soc. China, "Microstructures and mechanical properties of double hot-extruded AZ80+xSr wrought alloys", 17 (2007) 1143-1151
- [8] J. M. Kim and J. S. Park : J. of Korea Foundry Society, "Effects of grain refinement and melt stirring on the mechanical properties and fluidity of Mg-Al alloys", 30 (2010) 111-114
- [9] Y. Wang, X. Zeng, W. Ding : Scripta Mater., "Effect of Al-4Ti-5B master alloy on the grain refinement of AZ31 magnesium alloy", 54 (2006) 269-273
- [10] L. Han, H. Hu, D. O. Northwood : Mater. Letters, "Effect of Ca additions on microstructure and microhardness of an as-cast Mg-5.0wt.%Al alloy", 62 (2008) 381-384
- [11] J. Du, J. Yang, M. Kuwabara, W. Li, J. Peng : J. of Alloys & Compounds, "Improvement of grain refining efficiency for Mg-Al alloy modified by the combination of carbon and calcium", 470 (2009) 134-140
- [12] J. M. Kim, B. K. Park, J. H. Jun, K. T. Kim, W. J. Jung : Mater. Sci. Forum, "Die-casting capabilities of heat resistant Mg-Al-Ca alloys", 486-487 (2005) 424-427
- [13] P. Zhao, Q. Wang, C. Zhai, Y. Zhu : Mater. Sci. Eng., "Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys", 444 (2007) 318-326
- [14] J. E. Gruzleski, A. Aliravci : US Patent 5,143,564, "Low porosity, fine grain sized strontium-treated magnesium alloy castings", (1992)
- [15] Y. D. Kwon, Z. H. Lee : Mater. Sci. Eng. A, "The effect of grain refining and oxide inclusion on the fluidity of Al-4.5Cu-0.6Mn and A356 alloys", 360 (2003) 372-376
- [16] Q. Han, H. Xu : Scripta Mater., "Fluidity of alloys under high pressure die casting conditions", 53 (2005) 7-10