 논문

사형 주조 마그네슘 합금의 인장 특성에 미치는 합금 원소와 결정립 미세화의 영향

한재준 * · 권해욱 †

*영남대학교 대학원 신소재공학과, 영남대학교 신소재공학부

Effects of Alloying Element and Grain Refinement on the Tensile Properties of Mg-Alloy Casted with Sand Mold

Jae-Jun Han*, and Hae-Wook Kwon†

*Dept. of Mat. Sci. & Eng., Graduate School, Yeungnam Univ.
School of Mat. Sci & Eng., Yeungnam Univ., Gyeongbuk, 712-749, Korea

Abstract

The effects of alloying element and grain refinement on the tensile properties of magnesium alloy poured into sand mold were investigated. The strength of magnesium alloy was greatly increased by the addition of aluminium and that was increased with the increased aluminum content added up to 8.10 wt% and decreased beyond that. Even though the strength of Mg-8.10 wt%Al alloy was rather decreased by the addition of zinc, that was increased with increased zinc content added up to 0.50 wt% and decreased with the increased one beyond that. The maximum tensile strength was obtained with 0.50 wt%Mn added. The strength and elongation were simultaneously increased with grain refinement and the optimum amount of strontium addition for this was 0.30 wt%. The optimum chemical composition was obtained and the yield strength, tensile strength and elongation of the alloy with this composition were 90.2, 176.3MPa and 4.43%, respectively.

Key words : Magnesium alloy, Tensile properties, Solidification, Sand casting, Alloying element.

(Received August 2, 2011 ; Accepted August 22, 2011)

1. 서 론

운송 장비용뿐만 아니라 반도체 처리용 고성능 로봇의 개발 필요성이 증대됨에 따라 경량 재료의 개발은 매우 중요하다. 구조용 초경량 재료로 마그네슘 합금이 높은 비강도로 인하여 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 마그네슘 합금의 비중은 주강의 약 1/5 그리고 알루미늄 합금의 약 2/3 수준으로 낮아 다른 경량 소재에 비하여 비강도는 손색이 없으며 기계 가공성과 진동 흡수능이 우수하다.

마그네슘은 공업적으로 순수한 등급의 재료는 거의 사용하지 않으며 일반적으로 알루미늄, 아연 및 망간 등의 합금 원소를 첨가한다. 이와 같은 합금 원소는 마그네슘 기지에 고용되거나 마그네슘과의 금속간 화합물 형태로 존재한다[4]. 알루미늄을 합금 원소로 첨가하면 강도 및 경도가 증가하고 주조성과 내식성이 향상된다. 마그네슘 중 알루미늄의 최대 고용도는 437°C에서 12.6wt%이다. 6wt% 이하로 첨가된 알루미늄은 마그네슘 기지 내에 고용되며 그 이상으로 첨가되면 β상(Mg₁₇Al₁₂)이 석출하여 석출 경화 효과가 있다. 아연을 알루미늄과 함께 첨가하면 고용 경화 및 석출 경화 효과로 인하여 강도 및 경도를 증가시킨다.

첨가한 아연의 양에 따라서 Mg₁₇Al₁₂ 또는 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 화합물이 석출한다. 망간은 Mg-Al 또는 Mg-Al-Zn 합금의 내식성을 향상시킨다. 상용 합금의 경우 그 첨가량이 1.5wt%를 넘지 않으며 Mg-Al 2원계 합금의 경우 망간의 고용도는 0.3wt% 이하로 감소한다. 그리고 강도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 용탕 처리제로 스트론튬을 첨가하면 결정립이 미세화되어 기계적 성질이 향상되고 유동도 또한 증가한다. 스트론튬 첨가에 의한 결정립 미세화 기구는 완전히 규명되지는 않았으나 성장하는 고상과 액상의 계면에 스트론튬이 편석되어 고상의 성장을 방해하는 것으로 알려져 있다[5,6].

과거에는 마그네슘 합금을 사형 주조하였으나 현재에는 반응성과 제품 등으로 인하여 다이캐스팅 또는 용탕 단조법으로 주로 생산하고 있다. 이들 주조법은 로봇 부품과 같은 소량 다품종 생산에는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는, 주형과 용탕 사이의 반응성을 고려하여, 펌프 주형을 활용한 사형 주조 마그네슘 합금의 인장 특성에 미치는 알루미늄, 망간 및 아연 등 합금 원소의 영향과 스트론튬 첨가에 의한 결정립 미세화 처리의 영향을 연구하였다.

†E-mail : hwkwon@ynu.ac.kr

2. 실험 방법

2.1 조형

화학 점결사용 주물사 혼련기를 이용하여 펌프 주형을 조형하였다. 먼저 KS B 0801 규격의 4호 표준 인장 시편을 주조하기 위한 사형 조형용 KS D 6016 규격의 목형을 주분·제작하였다[7]. 주형 상자의 내부 공간의 크기 중 가로와 세로는 상부 및 하부주형 모두 414 및 342 mm였으며 깊이는 각각 97 및 99 mm였다.

준비된 목형과 주형 상자를 주립한 후, 40 kg의 규사를 주물사 혼련기에 장입한 후 주물사 중량의 1%의 경화제를 첨가하고 20초동안 혼련하였다. 주물사 중량의 1%의 점결제 수지와 점결제 중량의 10%의 경화 촉진제를 첨가하고 다시 20초 동안 혼련한 후 배출하였다. 목형과 조립된 주형 상자의 하형 부분을 먼저 주물사를 충전하여 먼저 조형한 후 상형을 조형하였다. 주형이 경화된 후 상형 및 하형의 주형 상자를 분리하여 목형을 방출시키고 합형하였다. 이때 주형 상자의 높이에 비하여 압탕의 높이가 더 높기 때문에 상부지방의 위 표면을 혼련된 주물사로 덮어 압탕이 공기중에 노출되지 않도록 하였다.

2.2 용해 및 주조

상용 및 최고 온도가 각각 900 및 1200°C인 3.5 kW 용량의 전기 저항로를 이용하여 용해하였다. 전기 저항로 내부 공간의 직경 및 깊이는 각각 250 및 300 mm였다. 내경, 깊이 및 두께가 각각 170, 210 및 10 mm인 내열강 도가니에 2 kg의 장입물을 장입하였다.

마그네슘 용탕의 연소를 방지하고 산화를 억제하기 위하여 불활성 기체인 CO₂ 및 SF₆ 혼합 기체를 사용하여 용탕과 공기의 접촉을 차단하였으며 이를 위한 실험 장치는 Fig. 1에서 보이는 바와 같다. 부피를 기준으로 99:1 비율로 혼합된 CO₂ 및 SF₆ 기체를 공급하여 용해 및 주입하는 동안 마그네슘 합금

용탕의 연소를 방지하고 산화를 최소화하였다. 이때 CO₂ 기체의 유속은 3.0l/min였다.

장입물이 장입된 내열강 도가니를 전기 저항로에 넣고 내화물 뚜껑을 닫은 후 CO₂ 및 SF₆ 기체 용기의 압력 조정기와 유량계를 열어 혼합 기체를 흘리면서 전기를 공급하여 승온시켰다. 장입물이 용해된 후 내화물 뚜껑을 열고 기체 공급 장치에 연결된 다른 호스 끝 부분의 노즐을 통하여 도가니 중의 용탕 표면 위에 CO₂ 및 SF₆ 혼합 기체를 흘려 공기와의 접촉을 차단하면서 내열강 도가니를 방출시켜 K-형태의 열전대가 부착된 침식식 온도계를 이용하여 온도를 측정하였으며 주입 온도를 결정하기 위하여 먼저 열분석 실험을 하였다. 그리고 액상선 온도보다 100°C 높은 온도에서 주입하였다.

2.3 합금 원소 첨가 및 결정립 미세화 처리

마그네슘 합금의 기계적 성질에 미치는 합금 원소의 영향을 시험하기 위하여 합금 원소를 첨가하였다. 공업적으로 순수한 알루미늄과 아연 그리고 Al-15%Mn 모합금을 사용하여 각 원소를 첨가하였으며 Al-10wt%Sr 모합금을 이용하여 결정립 미세화 처리하였다. 알루미늄 첨가량은 7.6~9.6wt% 범위에서 0.5wt% 간격으로 변화시켰다. 인장시험 결과 강도가 제일 큰 최적 기계적 성질을 가지는 알루미늄 첨가량은 8.1wt%인 것으로 나타났으며 이 조성의 Mg-Al 합금에 아연을 첨가하였다. 아연 첨가량은 0.25~1.25wt% 범위에서 0.25wt% 간격으로 변화시켰다. 이 경우 망간 첨가량이 0.50wt%일 때 기계적 성질이 가장 좋았으며 이 조건의 Mg-Al-Zn 합금에 망간을 첨가하였다. 망간 첨가량은 0.1~0.7wt% 범위에서 0.20wt% 간격으로 변화시켰다. 인장 시험 결과 최적 망간 첨가량은 0.5wt%인 것으로 나타났다. 따라서 이 조성의 합금 용탕에 스트론튬을 첨가하여 결정립 미세화 처리의 영향을 시험하였다. 이를 위하여 스트론튬을 용탕 중량의 0.10~0.35wt% 범위에서 0.05wt% 간격으로 변화시켜 첨가하였다.

2.4 화학 조성 분석 및 인장 시험

사형 주조품의 화학 조성을 확인하기 위하여 드릴을 이용하여 압탕 부분에서 칩을 얻은 후 용액에 녹여 ICP(inductively coupled plasma emission spectrometry) 분석을 하였다. 그리고 3 개의 주방 상태의 시편을 기계 가공하여 인장 시편을 제조하였다. 50톤 용량의 만능 재료 시험기를 이용하여 분당 2 mm의 크로스 헤드 속도 조건에서 인장 시험을 하였다. 투영기를 이용하여 시험하기 전과 후의 시편의 직경과 표점 거리를 측정하였으며 항복 강도, 인장 강도, 연신률 및 단면적 수축률을 얻었으며 3개의 시편을 시험하여 평균값을 얻었다.

2.5 미세 조직 관찰 및 상 분석

인장 특성 측정 결과의 원인을 분석하기 위하여 미세 조직을 관찰하고 석출물을 분석하였다. 4개의 주방 상태의 인장 시편 중 인장 시험용을 제외한 1개의 인장 시편의 가운데를 절단하여 높이 15 mm의 미세 조직 관찰용 시편을 얻었다. 이 시편을 800 번까지의 연마지를 사용하여 보통의 방법으로 조연마하고 1 μm 등급까지의 다이아몬드 슬러리를 사용하여 세연마하였다.

Fig. 1. Experimental apparatus for melting Mg-alloy.

3% 나이탈 용액으로 부식시킨 후 광학 현미경으로 250배의 배율에서 미세 조직을 관찰하였다. 그리고 선형 측정법(line method)으로 결정립 크기를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 화학 조성

각 시편의 화학 조성을 확인하기 위하여 ICP 분석을 하였다. 각 원소의 함량과 첨가량의 차이는 3~4% 범위 내에 있어 실험 오차 범위 내에 있었다. 따라서 이 합금의 인장 특성에 미치는 합금 원소의 첨가량의 영향을 분석하는 데에는 별 문제가 없는 것으로 생각되었다.

3.2 인장 특성에 미치는 알루미늄 첨가의 영향

인장 특성에 미치는 알루미늄 첨가의 영향을 시험하기 위하여 알루미늄 첨가량을 7.60~9.60wt% 범위에서 0.50wt% 간격으로 변화시켰으며 그 결과는 Fig. 2에서 보이는 바와 같다. 공업적으로 순수한 마그네슘의 경우 항복 강도 인장 강도, 연신

Fig. 2. Effect of aluminum addition on the mechanical properties of Mg-Al alloy.

률 및 단면적 수축률은 각각 48.8, 73.3MPa, 5.49 및 2.65%였다. 알루미늄을 첨가하면 강도는 크게 증가하고 연신률과 단면적 수축률은 크게 감소하였다. 그리고 알루미늄 첨가량이 7.60에서 8.10wt%로 증가함에 따라 항복 및 인장 강도는 73.8 및 130.9MPa에서 89.0 및 148.5MPa로 각각 증가하였다. 그리고 그 이상으로 9.60wt%까지 알루미늄 첨가량이 증가함에 따라 항복 및 인장 강도는 각각 57.7 및 110.6MPa까지 감소하였다. 알루미늄 첨가량이 증가함에 따라 연신률은 1.83에서 0.48%까지 감소하고 단면적 수축률은 크게 달라지지 않았다.

이와 같은 변화의 원인을 분석하기 위하여 미세 조직을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 3에서 보이는 바와 같다. 공업적으로 순수한 마그네슘의 경우 전형적인 등축정 조직인 것으로 나타났다. 알루미늄이 첨가된 2원계 합금의 경우에는 결정립계에 $Mg_{17}Al_{12}$ 금속간 화합물인 β 상이 석출한 전형적인 조직이 관찰되었다. 그리고 알루미늄 첨가량이 증가함에 따라 석출물의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. α 마그네슘 중 알루미늄의 고용도는 Fig. 4의 Mg-Al 2 원계 평형 상태도에서 보이는 바와 같이 437°C의 온도에서 최대 고용도 12.7wt%로부터 온도가 감소함에 따라 감소한다[9]. 따라서 7.60~9.60wt% 범위의 첨가량에서는 고용 강화와 경도가 높고 취성이 큰 석출물의 효과를

Fig. 4. Mg-Al binary phase diagram[8].

Fig. 3. Variation of microstructure of magnesium alloy with aluminum content added.

상대적인 경쟁에 의하여 기계적 성질이 결정된 것으로 생각된다. 알루미늄 첨가량이 7.60에서 8.10wt%까지 증가할 경우에는 고용 강화 효과가 더 커서 강도가 증가하였을 것이며 그 이상으로 알루미늄 첨가량이 증가하면 β -석출물의 양이 과잉으로 증가하여 강도가 감소한 것으로 생각된다. 최적 알루미늄 첨가량은 8.10 wt%인 것으로 나타났다. 따라서 다른 합금 원소의 영향을 시험한 경우에는 알루미늄 첨가량을 8.10wt%로 일정하게 하였다.

3.3 인장 특성에 미치는 아연 첨가의 영향

알루미늄 첨가량을 8.10wt%로 일정하게 하고 아연 첨가량을 0.25~1.25wt% 범위에서 0.25wt% 간격으로 변화시켜 이의 인장 특성에 미치는 영향을 시험하였으며 그 결과는 Fig. 5에서 보이는 바와 같다. 아연을 첨가하지 않은 경우의 항복 및 인장 강도 89.0 및 148.5MPa보다 아연을 첨가한 경우의 항복 및 인장 강도가 낮아졌다. 그러나 아연 첨가량이 0.25에서 0.50 wt%로 증가함에 따라 항복 및 인장강도가 각각 58.1 및 126.8MPa에서 75.4 및 140.6MPa로 증가하였다가 아연 첨가량

Fig. 5. Effect of zinc addition on the mechanical properties of Mg-8.10 wt%Al alloy.

Table 1. Effect of zinc content added on the grain size of Mg-8.10 wt%Al alloy.

Zn content added, wt%	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	remark
average grain size, μm	95.2	71.4	87.0	80.0	83.3	

이 0.75wt% 이상으로 증가하면 강도는 대체로 감소하였다.

이와 같은 변화의 원인을 규명하기 위하여 미세 조직을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 6에서 보이는 바와 같다. α 마그네슘 기지에 많은량의 β 상이 석출되어 있는 전형적인 조직이었다. 결정립 크기의 변화를 알아보기 위하여 거시 조직을 관찰하였으며 선행 측정법으로 결정립 크기를 측정한 결과는 Table 1에서 보이는 바와 같다. 아연 첨가량이 0.50wt%일 때 평균 결정립 크기가 약 71.4 μm 로 가장 작았으며 이 조성의 합금의 강도값도 최대였다. 따라서 아연을 첨가한 경우 결정립 크기가 기계적 성질에 가장 크게 영향을 미치는 것으로 생각되었다. 최적 아연 첨가량은 0.50wt%인 것으로 생각되었으며 망간 첨가의 영향을 시험한 경우에는 알루미늄과 아연 첨가량을 각각 8.1 및 0.50wt%로 일정하게 하였다.

3.4 인장 특성에 미치는 망간 첨가의 영향

인장 특성에 미치는 망간 첨가의 영향을 시험하기 위하여 Al-15wt%Mn 모합금을 첨가하였으며 0.10~0.70wt% 범위에서 0.20wt% 간격으로 첨가량을 변화시켰다. 망간 첨가량의 변화에 따른 인장 특성의 변화는 Fig. 7에서 보이는 바와 같다. 망간을 첨가하지 않은 경우의 항복 및 인장 강도는 75.4 및 141.0MPa보다 0.10wt%의 망간을 첨가할 경우 각각 47.8 및 110.5MPa로 더 낮아졌으나 망간 첨가량이 0.50wt%로 증가함에 따라 각각 62.0 및 146.9MPa로 증가하였다가 0.70wt%의 망간을 첨가한 경우 항복 강도는 66.3MPa로 증가하였으나 인장 강도는 133.6MPa로 감소하였다. 망간의 최적 첨가량은 최대 인장 강도가 얻어진 0.50wt%인 것으로 생각되었다. 미세

Fig. 6. Variation of microstructure of Mg-8.10wt%Al alloy with the zinc content added.

Fig. 7. Effect manganese content added on the mechanical properties of Mg-8.10 wt%Al-0.50 wt%Zn alloy.

조직을 관찰한 결과는 Fig. 8에서 보이는 바와 같다. 건전한 조직을 얻은 것을 확인되었으나 미세조직의 별 다른 차이는 발견되지 않았으며 망간 첨가에 의한 인장 특성의 변화의 원인을

구명하기 위하여 더 연구할 필요가 있는 것으로 판단되었다. 그리고 마그네슘에 알루미늄, 아연 및 망간을 첨가하여 얻은 최적 화학 조성은 Mg-8.10wt%Al-0.50wt%Zn-0.50wt%Mn인 것으로 생각되었다.

3.5 결정립 미세화 처리의 영향

최적 화학 조성인 것으로 나타난 Mg-8.10wt%Al-0.50wt%-Zn-0.50wt%Mn 합금의 인장 특성에 미치는 결정립 미세화 처리의 영향을 시험하였다. 결정립 미세화제로 스트론튬을 0.10~0.35wt% 범위에서 0.50wt% 간격으로 변화시켜 첨가하였으며 그 결과는 Fig. 9에서 보이는 바와 같다. 결정립 미세화 처리한 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 항복 및 인장 강도 모두 크게 증가하였으며 연신률 또한 증가하였다. 항복 강도는 스트론튬 첨가량이 0.25wt%로 증가함에 따라 90.7MPa로 증가하였다가 스트론튬 첨가량이 그 이상으로 증가하면 오히려 감소하였다. 인장 강도는 스트론튬 첨가량이 0.30wt%일 때 최대였으며 그 값은 176.3MPa였다. 연신률 또한 스트론튬 첨가량이 0.30 wt%일 때 최대인 것으로 나타났다. 스트론튬이 0.30wt% 이상

Fig. 8. Variation of microstructure of Mg-8.10wt%Al-0.50wt%Zn alloy with manganese content added.

Fig. 9. Variation of mechanical properties of Mg-8.10wt%Al-0.50wt%Zn-0.50wt%Mn alloy with strontium added.

Table 2. Effect of grain refinement on the grain size of Mg-8.10wt%Al-0.50wt%Zn-0.50wt%Mn alloy.

Sr content added, wt%	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	remark
average grain size, μm	55.6	51.3	50.1	48.6	47.4	49.1	

첨가된 경우 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 석출물이 관찰되는 것으로 알려져 있다 [10]. 그러나 미세 조직을 관찰한 결과 특이한 차이는 발견되지 않았다. 미세 조직 관찰용 시편을 재연마한 후 거시 조직 관찰용 부식액으로 부식시켜 거시 조직을 관찰하고 결정립 크기를 측정하였으며 그 결과는 Table 2에서 보이는 바와 같다. 결정립 미세화 처리로 결정립 크기가 미세화되었으며 그 효과는 0.30wt%의 스트론튬을 첨가하여 평균 결정립 크기가 약 47.4 μm 로 미세화된 경우에 가장 큰 것으로 나타났다. 마그네슘 합금 용탕에 스트론튬이 첨가된 경우 응고가 일어나는 동안 성장하는 α 마그네슘 고상과 액상의 계면의 액상 부분에 스트론튬이 편석되어 α 상의 성장을 억제하여 결정립이 미세화되는 것으로 알려져 있다[5,6].

4. 결 론

마그네슘 합금의 인장 특성에 미치는 알루미늄, 아연 및 망간 등 합금 원소와 스트론튬 첨가에 의한 결정립 미세화 처리의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알루미늄 첨가로 강도는 크게 증가하였으며, 7.60에서 8.10wt%로 증가함에 따라 강도는 증가하였고 그 이상으로 알루미늄 첨가량이 증가하면 강도는 오히려 감소하였다.

2) Mg-8.10wt%Al 조성의 합금에 아연을 첨가하였을 때 강도는 감소하였으나, 아연 첨가량이 0.50wt%로 증가함에 따라 강도가 증가하였다가 그 이상으로 첨가량이 증가하면 강도는 오히려 감소하였다.

3) 망간 첨가량이 0.50wt%일 때 인장 강도가 최대인 것으로 나타났다.

4) 결정립 미세화로 강도는 연신률과 동시에 증가하였으며 최적 스트론튬 첨가량은 0.30wt%인 것으로 나타났다.

5) 최적 화학 조성은 Mg-8.10wt%Al-0.50wt%Zn-0.50wt%Mn이었으며 이 합금의 항복 강도, 인장 강도 및 연신률은 각각 90.2, 176.3 MPa 및 4.43%인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 대농금속의 지원과 영남대학교 2009 학년도 연구조교 배정 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] B. L. Mordike, and T. Ebert : Mat. Sci. Eng. A, "Magnesium : Properties-Application-Potential", 302, (2001) 37-45.
- [2] Y. M. Zhu, A. J. Morton, and J. F. Nie : Scripta Mater., "Improvement in the Age-Hardening Response of Mg-Y-Zn Alloys by Ag Additions", 58, (2008) 525-528.
- [3] M. -C. Zhao, Y. -L. Deng and Zn. -M. Zhang : Scripta Mater., "Strengthening and Improvement of Ductility with Loss of Corrosion Performance in a Magnesium Alloy by Homogenizing Annealing", 58, (2008) 506-563.
- [4] W. F. Smith : "Structure and Properties of Engineering Alloys, 2nd ed." McGraw-Hill, (1993) 541-552.
- [5] M. B. Yang, F. S. Pan, R. J. Cheng and A. T. Tang : Trans. Nonfer. Met. Soc. of China, "Effects of Al - 10Sr Master Alloys on Grain Refinement of AZ31 Magnesium Alloy", 18, (2008) 52-58.
- [6] J. Bai, Y. S. Sun and S. Xun : Mater. Sci. Eng. A, "Microstructure and Tensile Behavior of Mg-4Al Based Magnesium Alloys with Alkaline-Earth Elements Sr and Ca additions", 419, (2006) 181-188.
- [7] Korea Standard Society : "1998 KS Handbook Nonferrous", (1998) 1021-1028.
- [8] T. V. Padfield : "Metallography and Microstructures of Magnesium and Its Alloys", ASM Handbook, ASM International, 9, (2004) 801-815.
- [9] J. H. Lee, J. J. Lee, B. I. Kim and C. H. Bae : "Nonferrous metallic material", Wonchang Pub. Co., (2003) 402-413.
- [10] S. K. Guan, S. J. Zhu, L. G. Wang, Q. Yang and W. B. Cao : Trans. Nonf. Met. Soc. of China, "Microstructures and Mechanical Properties of Double Hot-Extruded AZ80+xSr Wrought Alloys", 17, (2007) 1143-1151.