 논문

Ca 첨가에 따른 Mg-4Al-2Sn-xCa 다이캐스팅 합금의 기계적특성 연구

김영민 · 이영철[†] · 박용호 *

한국생산기술연구원 동남권 지역본부, *부산대학교 신소재공학부

Effect of Ca additions on Mechanical Properties of Mg-4Al-2Sn-xCa Die-Casting Alloys

Young-Min Kim, Young-Cheol Lee[†], and Yong-Ho Park*

Dongnam Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

Abstract

Representative magnesium alloys applied to the die-casting are AZ91, AM60, etc., and the application of these alloys is restricted to components operating at moderate temperatures, due to grain boundary siding of β -phase($Mg_{17}Al_{12}$) at temperatures above 120°C. Heat-resistant magnesium alloys such as AE42, AE44 have been developed, but that have been too burdensome to produce because of the expensive rare earth materials. Research work for the development of low-priced heat-resistant magnesium alloy is actively in progress and positive results are being reported. This study aims to investigate the effect of Ca additions on mechanical properties of Mg-4Al-2Sn heat resistant magnesium alloys. Mg-4Al-2Sn alloys with Ca (0wt.%, 0.3wt.%, 0.7wt.%, 1wt.%) have been produced through the die-casting process for the development of low-priced heat-resistant magnesium alloy, and high temperature tensile tests are performed using the specimens. The results showed that mechanical properties of Mg-4Al-2Sn-xCa increased with the addition of Ca up to 0.7wt.% Ca and further addition of Ca deteriorated the mechanical properties of the alloys. A significant amount of porosity was observed at the sample with 1wt.% Ca and the longer freezing range of the alloy was believed to cause the formation of porosity.

Key words : Mg alloy, Mg-4Al-2Sn, Heat-resistant magnesium alloys, Porosity. Tensile property.

(Received September 6, 2011 ; Accepted October 12, 2011)

1. 서 론

마그네슘은 현재 상용화된 실용 금속중 가장 낮은 밀도(1.74 g/cm³)를 가지고 있으며, 이는 경쟁 재료인 알루미늄(2.69 g/cm³)과 비교하여 약 2/3, 아연(7.13 g/cm³)의 2/5 철(7.87 g/cm³)의 1/4 수준의 가벼운 경량금속이다. 또한 우수한 비강도, 진동감쇄능, 전자차폐성, 절삭가공성등의 특성이 있어 경량화를 통한 연비개선이 시급한 자동차 및 항공기 산업등에 알루미늄 합금을 대신 할 수 있는 금속으로 그 사용량이 나날이 증대되고 있으며, 현재 자동차 seat frame, instrumental panel substrate, steering column component, manual transmission housing 등의 수송기계부품에 널리 사용되고 있다[1-4].

일반적으로 AZ91 및 AM60은 상온에서의 기계적강도 및 주조성이 좋아 대표적인 주조용 마그네슘합금으로 쓰이고 있으나, 이들 합금은 120°C 부근에서 기계적특성이 급격하게 저하되는 단점이 있어 사용온도가 150°C 이상인 자동차 파워트레인 부품에는 적용하기에 어려움이 있다[5].

최초의 내열마그네슘합금은 1970년대 volkswagen사에서 개발

된 AS41 합금이며, 자동차 crank case에 적용되었다. 이후 내열마그네슘합금 개발은 크게 두가지로 나뉘어 Mg-Al계열의 다이캐스팅 비열처리용 합금과 Al이 첨가되지 않은 사형주조 및 열처리용 합금으로 개발이 진행 되었다. 다이캐스팅용 내열마그네슘합금은 Mg-Al계 합금을 대부분 기본 조성으로 하고 rare earth 원소 및 Sr, Ca 계 원소를 첨가하여, 열적으로 안정된 2차상을 형성함으로써 150°C에서도 사용이 가능한 합금의 개발이 주로 연구되고 있다[6,7]. AE42, AE44 합금(Mg-Al-RE)과 AS21, AS41 합금(Mg-Al-Si), ZAC 합금(Mg-Zn-Al-Ca)이 대표적인 다이캐스팅 내열마그네슘합금이며, ACE522 합금(Mg-Al-Ca-RE), AJ합금(Mg-Al-Sr), MRI 합금(Mg-Al-RE-Ca-Mn)은 최근 연구 개발 되어 상용화 단계에 있다. 이러한 노력으로 구동온도가 150°C~200°C인 자동변속기나 엔진블럭등에 마그네슘합금의 적용이 가능해졌으나, 대부분의 합금 첨가원소는 고가의 rare earth 원소를 사용하기 때문에 비용적인 부담이 있다[8,9]. 최근 저가형 내열마그네슘합금 부품개발을 위하여 Sn을 첨가하여 고온 안정상인 Mg₂Sn을 생성시켜 150°C 이상의 온도에서도 충분한 열적 안정성을 가진 내열마그네슘합금 개발이 연구되고 있

[†]E-mail : yclee87@kitech.re.kr

으나 아직 상용화 단계에는 이르지 못하고 있다[10,11].

따라서 본 연구에서는 주조성이 뛰어난 Mg-Al 합금을 기본으로 고가의 rare earth 원소에 비해 상대적으로 저가인 Sn을 적용한 Mg-Al-Sn-Ca계 내열마그네슘합금을 제작하였으며, Ca의 첨가량을 달리하여 이에 따른 마그네슘합금의 미세조직 및 기계적특성 변화를 관찰하였다. ATX420 합금에 Ca를 각각 0, 0.3, 0.7, 1wt.% 첨가하였으며, 320ton급 다이캐스팅장비를 사용하여 시편을 제조하였다. 제조된 마그네슘합금의 미세조직 변화를 관찰하였으며, 비중측정을 통해 Ca 첨가에 따른 다이캐스팅 시편편의 미세기포 생성에 관한 상관관계를 관찰 하였다. 또한 상온 및 150°C, 200°C에서 인장시험을 실시하여 상온 및 고온에서의 기계적특성 변화를 검토 하였다.

2. 실험 방법

2.1 마그네슘합금 다이캐스팅 시편제조 및 정량분석

Mg-Al-Sn-Ca계 마그네슘합금 다이캐스팅 시편제조를 위하여 pure magnesium(99.8%), pure aluminum(99.8%), pure tin(99.8%), Mg-Ca(40wt%) 모합금, Ca granular(99.5%)을 150°C로 예비 가열하여 수분을 제거한 후 mild steel crucible 속에 장입하여 전기로에서 용해하였다. 400°C 이상의 온도에서 급격히 산화하는 마그네슘의 특성상 $\text{CO}_2 + \text{SF}_6$ 혼합가스를 주입하여 용해로 내에서 용탕을 보호하였으며, 용해온도는 680°C에서 실시하였다. 본 연구에서 제조한 마그네슘합금의 조성은 Mg 94wt.%, Al 4wt.%, Sn 2wt.%를 기본으로 하고 Ca를 각각 0.3wt.%, 0.7wt.%, 1wt.% 첨가하는 조건으로 합금설계를 하였으며, 320ton급 cold chamber die casting 장비를 이용하여 시편을 제작 하였다.

제작된 마그네슘합금의 정량분석은 ICP를 이용한 습식분석 및 spectrometer를 이용한 건식분석을 사용하여 실험하였으며, 정량분석결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2 미세조직관찰

실험한 인장시험편은 나이탈 용액 및 피크르산을 이용하여 에칭 하였으며, 광학현미경과 전자현미경(SEM-EDS)을 이용하여 미세조직분석 및 정성분석을 실시하였다. X-ray diffractometry(XRD)를 이용하여 상분석을 하였으며, 결정립크기를 측정하기 위하여 420°C에서 4시간 동안 용체화 처리후 피크르산을 이용하여 에칭을 실시하였다.

Table 1. Chemical compositions of HPDC ATX420 alloys with and without Ca additions.

Alloy	Al	Sn	Ca	Mg
ATX420	4.05	2.04	-	Bal
ATX420 (Ca = 0.3wt.%)	4.5	2.4	0.36	Bal
ATX420 (Ca = 0.7wt.%)	4.0	1.9	0.77	Bal
ATX421	3.82	1.8	1.1	Bal

2.3 미세기포 분석

시험편의 미세기포 측정을 위하여 ASTM D792의 절차에 따라 비중을 측정 하였으며, 재료의 비중값과 측정된 비중값의 차이를 백분율로 나타내었다. 신뢰성 확보를 위해 $1/10^6$ g까지 측정이 가능한 미세정밀저울을 이용하였다. 또한 DSC (differential scanning calorimetry)를 이용하여 제조된 시편의 용융점 및 응고점을 측정하여 응고구간을 계산하였다.

2.4 기계적특성관찰

제조된 마그네슘합금의 기계적특성에 미치는 Ca의 영향을 관찰하기 위하여 상온 및 고온 인장실험을 실시하였다. 인장시험편은 봉상으로 ASTM B557규격을 사용하였다. 인장시험 평가는 공기순환방식의 온도 제어가 가능한 50 mm × 250 mm × 250 mm 크기의 box chamber로가 장착된 lever 타입의 마그네슘합금 전용 인장시험기를 사용하였다. 인장시험은 25°C, 150°C, 200°C에서 5분간 유지시킨 후 분당 2 mm로 인장시험 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 XRD분석

Ca 함량에 따른 시편의 XRD분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과 기본적으로 모든 합금에서 α -Mg, β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Sn 상의 피크가 검출되었다. 또한 ATX420 합금에 Ca를 첨가하였을 시 CaMgSn 상의 피크가 발견 되었으며, Ca의 함량이 높아질수록 피크의 강도가 높아지는 것이 관찰되었다.

3.2 미세조직관찰

Fig. 2(a)-(d)는 다이캐스팅을 통해 제조된 Mg-Al-Sn-Ca 합금의 미세조직 사진이다. 전체적인 조직사진은 밝은영역의 α -Mg 수지상(Dendrite)의 응고셀(Solidification cell) 사이에 이차상들이 미세하게 생성되어 있는 형태이다. 조직사진에서 볼 수 있듯이 Ca의 첨가량이 많아질수록 α -Mg상이 미세해지는 효과가 나타났으며, 입계에 이차상의 생성도 증가하는 것을 확인할 수 있다. Ca가 0.3~0.7wt.% 첨가 시에는 CaMgSn 상들이 수지

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ATX420 alloys with Ca additions.

Fig. 2. Microstructure of ATX420 alloys with different content of Ca additions.: (a) 0wt.% (b) 0.3wt.% (c) 0.7wt.% (d) 1wt.%.

Fig. 3. Micrographs and grain size measurements of ATX420 alloys with different content of Ca additions.: (a) 0wt.% (b) 0.3wt.% (c) 0.7wt.% (d) 1wt.%.

Fig. 4. SEM image of ATX420 alloy.

Fig. 5. SEM image of ATX420 (Ca = 0.3wt.%) alloy.

상정 주위에 미세하게 분포된 것이 관찰되었으며, Ca를 1wt.% 첨가하였을 때에는 조대한 봉상모양의 CaMgSn가 생성된 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 결정립 크기는 합금의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다. 따라서 용체화 처리를 통해 시험편의 결정립 크기를 관찰하였으며, 미세조직사진 및 결정립크기 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. Mg-Al-Sn-Ca합금의 Ca 첨가량이 증가함에 따라

결정립크기는 미세하게 관찰되었다. 또한 Ca가 0.7wt.% 첨가 시에는 결정립 미세화 효과가 뚜렷이 나타났으며, 0.7wt.% 이상 첨가 시에는 추가결정립 미세화 효과가 미미하게 나타났다. Ca는 Zr 다음으로 효과적인 결정립 미세화제로 알려져 있으며 [12], Ca 첨가에 따른 조성적 과냉의 심화로 응고시 고액 성장 계면에 용질원자의 증가에 따라 결정립성장을 억제 할 뿐만 아니라 조성적 과냉의 심화에 의한 결정핵의 확산에 의해 새로운

Fig. 6. SEM image of ATX420 (Ca = 0.7wt.%) alloy.

Fig. 7. SEM image of ATX421 alloy.

핵생성 사이트 역할을 하여 미세한 조직이 되었다고 사료된다 [13]. Kim[10]의 연구에 따르면 중력주조된 동일한 성분인 ATX421합금의 결정립 크기는 약 $105\ \mu\text{m}$ 로 보고 된 바 있으며, 본 연구를 통하여 다이캐스팅으로 제작된 ATX421합금과 결정립 크기를 비교해 본 결과, 전체적인 결정립의 크기는 다이캐스팅으로 제작된 시험편이 중력주조된 시험편 보다 약 50% 정도 더 미세한 것으로 관찰되었다. 이는 고압의 다이캐스팅으

로 인하여 수지상정과 석출물의 크기 및 형태가 미세해졌다고 사료되며, 이는 다이캐스팅시 나타나는 수지상 가지의 부서짐 현상과 금형내 냉각수에 의한 열전달이 가속화 되어 미세 수지상정을 형성시킨 결과라 사료된다[14].

Fig. 4~7은 Mg-Al-Sn-Ca 합금에 Ca를 첨가하였을 때 나타나는 미세조직의 변화를 주사식 전자현미경을(FE-SEM) 이용하여 관찰한 결과이다. 각상들의 성분은 SEM-EDS를 통해 분석

Fig. 8. SEM mapping micrographs of HPDC ATX420(Ca = 0.7 wt.%) alloy and EDS analysis of secondary phase.

하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8의 EDS-Mapping 분석결과 α-Mg상의 중심에서 계면으로 갈수록 α-Mg내 Al, Sn, Ca의 함량이 증가하며, 계면에 생성된 이차상을 따라 용질 원소가 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 4에 나타난 ATX420 합금의 미세조직은 α-Mg상이 밝은 영역으로 보이며, 그 주위에는 Al 및 Sn을 함유한 α-Mg(Al-Sn) rich상이 어둡게 보인다. Mg₂Sn 및 Mg₁₇Al₁₂상은 입계사이 사이에 불연속적으로 석출되어있음을 관찰할 수 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 Mg₂Sn은 polygon 형태로 있으며, Fig. 4(d)에서 알 수 있듯이 Mg₂Sn 주위로 Mg₁₇Al₁₂상이 형성되는 것이 관찰되었다. SEM 분석 결과 Ca 첨가량이 0.3~0.7 wt.%일 때의 CaMgSn상은 입계에 분산되어 있으며, 형태는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 불규칙적이고 미세하게 관찰되었다. Ca가 1wt.%가 첨가된 ATX421 합금의 경우는 Fig. 7에서와 같이 봉상 형태의 조대한 CaMgSn 상이 입내 및 입계에 생성된 것을 관찰할 수 있다. 조대한 CaMgSn 상이 입내와 입계에서 관찰되는 것은, 조대한 CaMgSn 상이 초정으로 생성되며

그 주위로 결정이 성장하였기 때문이라 사료된다.

3.3 미세기포

주조 시 발생하는 기포는 합금성분, 주조조건 및 금형디자인 등에 영향을 받으며, 미세기포생성 원인중 하나는 용탕의 불완전한 feeding에 의한 응고수축에 있다. 응고가 진행되는 동안 수지상정의 interlocking이 발생하여 용탕의 고립이 발생하고, 이 부위에 부족한 용탕을 지속적으로 공급하여 주는 것을 feeding이라 한다, 이러한 feeding은 응고시 발생하는 고상율에 따라 liquid feeding, mass feeding, interdendritic feeding, solid feeding으로 나누어지며 Fig. 9은 feeding mechanism을 그림으로 나타낸 것이다. liquid feeding은 응고점 이상의 온도에서 용탕이 자유롭게 흐르는 부분이며 불충분한 liquid feeding은 초기 기공형성을 유발시킨다. 핵생성이 시작되어 등방성의 수지상정이 자라기 시작하는 부분을 mass feeding 이라 하며 mass feeding 구간은 반고상 상태에서 슬러리의 이동으로 feeding이 발생한다. liquid feeding 및 mass feeding은 용탕이 수지상정 사이에 자유롭게 공급이 가능한 구간이기 때문에 미세 기포발생에는 그다지 큰 영향을 미치지 않는다. 하지만 응고가 진행되면서 수지상의 고상율이 증가하며, 각기 다른 수지상 가지들이 서로 만나게 되는데 이때 고액 공존 구간에서의 고상비율은 50% 이상이며, 수지상정의 interlocking에 의하여 용탕의 고립이 발생한다. 이 구간을 interdendritic feeding이라 하며, 이때 용탕의 흐름은 급속도로 저하되며, 주조성 및 interdendrite의 응력에 의해 결정의 크기 및 형태가 달라진다. Interdendritic feeding이 진행되는 동안 interlocking된 수지상의 응력이 낮은 부위는 수지상 가지들이 서로 붕괴되면서 feeding이 진행이 되는데, 이때를 burst feeding이라 하며, 이 구간에서 거대한 용탕의 고립이 발생되기도 한다. burst feeding시 interlocking 부위의 용탕 충전은 용탕의 주조성에 따라 달라지며, 이는 미세기포 발생에 큰 영향을 미친다. Burst feeding시 주조성이 높은 금속 일수록 응고시 수지상정 interlocking 부위에 용탕을 충분히 공급할 수 있어 미세기포를 감소시킬 수 있다. Solid feeding 구간은 응고

Fig. 9. Feeding mechanisms for a plate casting cooled from one end, solidifying with equiaxed dendrite[15].

Fig. 10. Cross section of ATX420 alloys with different content of Ca additions: (a) 0wt.% (b) 0.3wt.% (c) 0.7wt.% (d) 1wt.%.

완료되는 구간으로 용탕이 충분히 공급되지 못한 부위는 미세기공이 발생하여 기계적특성을 저하시킨다[15]. Dahle의 연구에 따르면 마그네슘합금 주조 시 첨가원소량의 증가에 따른 응고구간의 확대는 응고 시 고액공존구간 영역을 넓히고, 이는 burst feeding 구간을 증가 시키는 역할을 하게 된다. Burst feeding 구간이 증가함에 따라, 고립된 용탕으로 feeding이 더욱 어려워져 미세기공 발생량이 증가 한다는 보고가 있다[16].

Fig. 10은 Ca 첨가량에 따른 ATX420 합금의 단면사진을 나타낸 그림으로 Ca의 첨가량이 증가 할수록 내부의 미세기공 발생이 점차적으로 증가하는 양상을 보이고 있다. 이는 Ca의 첨가량이 증가할수록 응고 시 응고구간 및 burst feeding구간이 길어짐에 따라 원활한 feeding이 이루어지지 못했다고 사료된다. Fig. 10(d)에서 보듯이 Ca가 1wt.% 첨가 시에는 조대한 미세기공이 내부에 다량 발생하였으며, 이는 Ca가 1wt.% 첨가시 발생하는 조대한 초정 CaMgSn상에 의한 주조성 감소가 feeding을 방해하는 역할 및 용탕의 고립을 야기하기 때문에 미세기공의 발생을 더욱 증가시키는 것으로 사료된다.

3.4 기계적특성

Ca 첨가량에 따른 ATX 합금의 인장특성결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)는 상온인장시험 결과로써 최대인장강도는 $ATX421 < ATX420 < ATX420 (Ca=0.3wt.%) < ATX420 (Ca=0.7wt.%)$ 순으로 Ca가 0.7wt.%일때 최대인장강도를 나타내는 것으로 관찰되었다.

Ca가 0.7wt.% 함유된 ATX420 합금의 인장특성이 가장 높게 측정된 이유는 미세조직관찰에서 알 수 있듯이, Ca에 의한 결정립 미세화 효과 및 미세한 이차상들이 입계에 전반적으로 분포 하고 있기 때문에 이로 인한 강화효과로 뛰어난 인장특성이 나타난 것이라 사료된다. ATX421 합금의 경우 ATX420에 비하여 항복강도는 높으나 연신율이 급격하게 저하되는 것을 관찰할 수 있는데, 그 이유로는 Ca첨가에 따른 미세기공의 발생 및

Fig. 11. Stress-strain curves of ATX420 alloys with different content of Ca additions: (a) 25°C, (b) 150°C, (c) 200°C.

증가 때문이며, 그 외에도 경하고 조대한 초정 CaMgSn상의 생성에 의하여 항복강도는 다소 상승하나 Fig. 12에서 나타나는 것과 같이 CaMgSn상내의 균열 발생 및 CaMgSn, α -Mg상의 계면사이에 발생하는 균열 때문에 연신율 및 인장강도가 오히려 ATX420 보다 떨어지는 것으로 판단된다[17]. DSC를 이용하여 측정된 용융점 및 응고점을 통해 응고구간을 측정 한 것을 Table 2에 나타내었으며, 이를 이용하여 Fig. 13에 Ca 함량에 따른 ATX420 합금의 응고구간 및 미세기공 생성에 관한 상관관계를 나타낸 그래프를 나타내었다. Table 2에서 보여주는 바와 같이 ATX42 합금에 Ca를 첨가할수록 응고구간이 증가되는 것이 관찰 되었으며, 응고구간이 증가할수록 미세기공의 발생량 또한 증가되는 것이 관찰되었다. 특히 Ca가 0.3~0.7wt.% 첨가

Fig. 12. SEM image of crack propagation at CaMgSn phase.

Table 2. Changes in the freezing range of ATX420 alloys with Ca additions.

Alloy	Liquidus temperature(C°)	solidus temperature(C°)	Freezing range (C°)
ATX420	620.5	594.4	26.1
ATX420 (Ca = 0.3wt.%)	619.6	592.3	27.3
ATX420 (Ca = 0.7wt.%)	620.1	589.4	30.7
ATX421	619.7	579.5	40.2

Fig. 13. Changes in the percentage porosity and freezing range with different content of Ca additions.

된 경우 미세기포의 양은 1.01%~1.72%로 점차적으로 증가하나 Ca를 1wt.% 첨가 시에는 4.69%로 미세기포가 급속도로 증가함을 알 수가 있다. 이는 Ca 첨가량이 증가함에 따라 응고구간의 확대 및 조대한 초정 CaMgSn상이 생성되어 burst feeding 구간에서 용탕의 주조성을 급격히 저하시키는 것으로 사료되며, 이로 인해 원활한 feeding이 발생하지 못하고 수지상정 내 고립된 부위에 용탕의 공급이 불완전하여 미세기포가 증가한 것으로 사료된다[16]. Ca첨가로 인한 미세기포 증가를 유발하는 요소로는 응고구간 증가로 인한 interdendritic feeding 방해 효

과 외에도 조성이 변화함에 따라 생성되는 초정상의 종류 또한 미세기포의 발생에 영향을 미치는 것으로 사료된다. Zhang[18]의 연구에 따르면 Ca의 첨가량이 0.5wt.% 이하일때 응고양상은 액상으로 부터 α -Mg상이 초정으로 생성 되나 Ca의 양이 0.5wt.% 이상인 경우 CaMgSn상이 초정으로 먼저 생성된다고 보고된바있다. 따라서 Ca가 0.5wt.% 이상 첨가시 조대한 CaMgSn상이 초정으로 생성되어 수지상정 사이에서 용탕의 흐름을 방해하는 역할로 작용하게 되며, 이는 수지상정 interlocking 시 조대한 공간을 형성 하여 고립된 용탕의 양을 증가시키고, burst feeding시 주조성을 저하시켜 미세기포의 발생을 증가시키는 것으로 보인다[15,16]. ATX420 합금에 Ca가 1wt.% 첨가된 경우에는 초정으로 정출된 조대한 CaMgSn상에 의해 미세기포가 급격히 증가하는 것으로 판단되며, Ca가 0.7wt.% 첨가된 경우 미세조직 및 기포율 관찰을 해본 결과 초정 CaMgSn상이 생성은 관찰되나, 미세한 초정 CaMgSn상이 생성되어 주조성 및 미세기포 발생에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 11(b,c)에서 나타난 고온 인장시험결과 전체적인 ATX합금에서 온도증가에 의한 항복강도 및 인장강도의 저하가 나타났으며, 상온인장시험과 마찬가지로 1wt.%Ca 첨가시 미세기포에 의한 급격한 연신을 저하가 관찰되었다. ATX420합금이 가장 낮은 고온 인장강도를 나타냈으며, Ca의 첨가량이 증가 할수록 고온에의 기계적 특성이 향상되었다. ATX420합금(Ca=0.7 wt.%)의 경우 연신을 및 강도 면에서 모두 우수한 성질을 나타냈으며, 상온 인장강도가 가장 낮았던 ATX421 합금은 고온에서 가장 높은 인장강도를 나타내는 것으로 관찰되었다. 이는 열적으로 불안정한 $Mg_{17}Al_{12}$ 상과는 달리 800°C 이상의 온도에서도 열적 안정성이 우수한 CaMgSn상이 미세하게 분산 되어 있어 결정립계 pinnig효과에 의하여 전위의 이동 및 고온에서 취약한 $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 결정립계 미끄러짐(grainboundary sliding) 현상을 억제한 것이라 판단된다. 또한 고루 분산된 이차상이 고온 인장시 발생하는 균열의 전파를 막아주기 때문에 고온인장특성이 향상되는 것이라 사료된다. ATX421합금의 경우 상온에서 균열의 원인이 되었던 조대한 CaMgSn상이 고온에서는 오히려 균열의 전진을 억제하여 고온 인장강도 향상에 도움을 주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

다이캐스팅에 의해 제조된 Mg-Al계 합금인 Mg-4Al-2Sn 합금에 고온인장특성에 미치는 Ca의 영향을 평가하기 위하여 각각 0, 0.3, 0.7, 1wt.% 범위로 Ca를 첨가하였으며, 미세조직관찰 및 고온인장실험을 통하여 Ca 첨가에 따른 ATX420 합금의 고온인장특성변화를 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 다이캐스팅을 통해 제작된 Mg-4Al-2Sn 합금은 Ca 함량이 증가할수록 결정립크기는 미세해지며, 0.7wt.%Ca이상 첨가 시에 발생하는 추가적인 결정립 미세화 효과는 미미하였다.

2) Mg-4Al-2Sn 합금에 Ca 첨가 시 나타나는 CaMgSn상은 0.7wt.% 첨가 시까지는 불규칙한 형태로 대부분 입계에 미세하게 생성되었으며, 1wt.%Ca 첨가 시에는 조대한 봉상형태로 입계 및

입내에 생성되는 것을 관찰할 수 있었다.

3) Mg-4Al-2Sn 합금의 상온 인장특성은 Ca의 첨가에 따른 이차상 생성 및 결정립미세화 효과로 인장강도와 연신율이 향상되는 것으로 사료되며, Ca가 0.7wt.% 일 때 가장 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있었다. 하지만 Ca가 1wt.%일때는 인장강도 및 연신율이 오히려 떨어지는 결과를 얻을 수 있었다.

4) Mg-4Al-2Sn 합금의 고온 인장특성은 Ca의 첨가량이 증가될수록 항복강도 및 인장강도가 향상되었으며, 이는 고온에서 열적으로 안정한 CaMgSn상이 결정립계 pinnig 및 균열의 전진을 방해하는 역할을 하였기 때문이라 사료된다. Ca 첨가량이 증가할수록 연신율은 점차적으로 증가되었으며, 1wt.%Ca를 첨가 시에는 미세기포 발생에 의한 급격한 연신율의 저하현상이 관찰되었다.

5) Mg-4Al-2Sn 합금에 0~1wt.%Ca를 첨가하였을 시 나타나는 freezing range 및 미세기공율의 변화를 관찰한 결과 Ca첨가량이 증가할수록 freezing range 및 미세기포량은 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. Ca 첨가에 따른 freezing range의 증가는 응고 시 interdendritic feeding 구간을 증가시켜 feeding을 방해하는 요소가 되며, 이는 미세기포 발생을 증가시키는 주된 원인이 되는 것으로 판단된다. 또한 Ca를 1wt.% 첨가시 발생하는 조대한 CaMgSn상은 원활한 feeding을 방해하여 미세기포의 발생량을 급격히 증가하는 것으로 판단된다.

6) 다이캐스팅을 적용한 Mg-4Al-2Sn합금 제작 시 발생하는 미세기포의 분율은 Ca 첨가량이 증가할수록 높아지며, 1wt.%Ca를 첨가하였을 시에는 미세기공이 다량 발생하여 연신율이 급격히 저하되는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 Ca의 첨가에 따른 응고구간 증가와 조대한 CaMgSn 조정이 interdendritic feeding을 방해하는 역할을 하여 미세기포 발생이 심화된다고 판단된다. 또한 조대한 CaMgSn상에 의한 crack initiation 역시 기계적 강도저하에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] M. M. Avedesian and Hugh Baker: "Magnesium and Magnesium alloys" ASM Specialty Handbook, (1999) 3-7
- [2] Alan A. Luo: JOM, "Magnesium-Current and Potential Automotive Applications" 54(2) (2002) 42-48
- [3] Alan A. Luo; Int. Mater. Rev. 49 (2004) 13-30
- [4] Naomi Nishi: J. Kor. Foundrymen's Soc, "History of Magnesium Die Casting" 29(1) (2009) 20-26
- [5] Frank Czerwinski: "Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties" InTech, (2011) 265-266
- [6] Ming-bo YANG, Liang CHENG and Fu-sheng PAN: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, "Comparison of as-cast microstructure, tensile and creep properties for Mg-3Sn-1Ca and Mg-3Sn-2Ca magnesium alloys", 20 (2010) 584-589
- [7] Mingbo Yang, Fusheng Pan, Liang Cheng and Jia Shen: Mater. Sci. Eng.(A), "Effects of cerium on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Ca magnesium alloy" 512 (2009) 132-138
- [8] Alan A. Luo: "Cast magnesium alloys for elevated temperature applications" 29(20) (1994) 5259-5271
- [9] S. H. Ha, J. K. Lee, S. K. Kim: J. Kor. Foundrymen's Soc, "Development trend of high temperature Mg alloys" 27(5) (2007) 193-197
- [10] B. H. Kim, K. C. Park, Y. H. Park and I. M. Park: Mater. Sci. Eng.(A), "Investigations of the properties of Mg-4Al-2Sn-1Ca-xCe alloys" 527 (2010) 6372-6377
- [11] B. H. Kim, K. C. Park, Y. H. Park and I. M. Park: Mater. Sci. Eng.(A), "Effect of Ca and Sr additions on high temperature and corrosion properties of Mg-4Al-2Sn based alloys" 528 (2011) 808-814
- [12] Y. C. Lee, A. K. Dahile, D. H. Stjohn: Metall. Mater. Trans. A, Vol. 31A, November (2000) 2895
- [13] N. E. Kang: Pusan Univ, "Effect of Ca addition in the Mechanical Property and Deformation Behavior of AZ31 Magnesium Alloy Extrusions" 2010
- [14] B. Andresen: "Die Casting Engineering", Marcel Dekker, New York, NY, (2005) 209-236
- [15] A. K. Dahle, D. H. Stjohn: UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems, in press, "Processing from the liquid state"
- [16] A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer, D. H. Stjohn: Journal of Light Metals, "Development of the As-Cast Microstructure in Magnesium-Aluminium Alloys", 1(1), (2001) 61-72
- [17] B. H. Kim, K. C. Park, Y. H. Park and I. M. Park: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, "Microstructure and creep properties of Mg-4Al-2Sn-1(Ca,Sr)alloys", 20 (2010) 1184-1191
- [18] C. Zhang, H. Cao, V. Firouzdor, S. Kou, Y. A. Chang: Intermetallics, "Microstructure investigations of directionally solidified Mg-rich alloys containing Al, Ca and Sn" 18 (2010) 1597-1602