AM50-0.3 wt%CaO 합금의 미세조직과 상·고온 기계적 특성

조은호 · 전중환[†] · 김영직*

한국생산기술연구원 융합신공정연구그룹, *성균관대학교 신소재공학부

Microstructure and Mechanical Properties at Room and Elevated Temperatures in AM50-0.3 wt%CaO Alloy

Eun-Ho Cho, Joong-Hwan Jun[†] and Young-Jik Kim*

Advanced Fusion Process R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

(2012년 8월 9일 접수 : 2012년 8월 21일 최종수정 : 2012년 8월 31일 채택)

Abstract The present study is intended to comparatively investigate the changes in microstructure and tensile properties at room and elevated temperatures in commercial AM50(Mg-5%Al-0.3%Mn) and 0.3 wt%CaO added ECO-AM50 alloys produced by permanent mould casting. The typical microstructure of AM50 alloy was distinctively characterized using two intermetallic compounds, $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ and Al_8Mn_5 , along with $\alpha(\text{Mg})$ matrix in an as-cast state. The addition of a small amount of CaO played a role in reducing dendrite cell size and quantity of the β phase in the AM50 alloy. It is interesting to note that the added CaO introduced a small amount of Al_2Ca adjacent to the β compounds, and that inhomogeneous enrichment of elemental Ca was observed within the β phase. The ECO-AM50 alloy showed higher hardness and better YS and UTS at room temperature than did the AM50 alloy, which characteristics can be mainly ascribed to the finer-grained microstructure that originated from the CaO addition. At 175°C, higher levels of YS and UTS and higher elongation were obtained for the ECO-AM50 alloy, demonstrating that even 0.3 wt%CaO addition can be beneficial in promoting the heat resistance of the AM50 alloy. The combinational contributions of enhanced thermal stability of the Ca-containing β phase and the introduction of a stable Al_2Ca phase with high melting point are thought to be responsible for the improvement of the high temperature tensile properties in the ECO-AM50 alloy.

Key words AM50, CaO, ECO-Mg, microstructure, mechanical properties.

1. 서 론

마그네슘(Mg) 합금은 비중이 1.74 g/cm³로 알루미늄의 2/3, 철강의 1/5에 불과하여 구조용 금속 재료 중 가장 가벼우며, 주조성, 비강도, 진동감쇠능, 가공성 등이 우수하여 수송기기 및 휴대용 IT 기기에 폭넓게 적용되고 있다.^{1,2)} 하지만 Mg 합금은 제품 제조를 위한 주조 시 산화 및 발화가 매우 심해 공기와의 접촉을 차단하기 위한 보호가스의 사용이 불가피하며, 이에 따라 온실효과가 매우 크지만 보호효과가 우수한 SF₆ 가스를 사용하고 있는 실정이다. 최근, 환경보호와 녹색성장이 사회적 화두로 대두되면서 SF₆ 가스의 사용이 전세계적으로 제한

되고 있으며, Mg 주조시 Non-SF₆ 공정이 가능하도록 기존 상용합금에 소량의 CaO를 첨가한 ECO-Mg 합금이 개발되어 상용화가 추진되고 있다.^{3,4)} ECO-Mg 용탕의 표면 산화층은(CaO+MgO)의 복합층으로 구성되는데, 이때 생성된 CaO는 첨가된 CaO 자체가 아니라 용탕에서 환원된 Ca가 다시 산화되면서 생긴 CaO이어서 MgO로 구성된 상용 Mg 합금의 표면 산화층보다 더욱 치밀하여 산화진행을 억제하는데 효과적이다.^{3,4)} 첨가된 CaO에서 분해된 Ca는 순 Mg에서는 Mg₂Ca를, Mg-Al계 합금에서는 Al₂Ca, (Mg,Al)₂Ca상을 형성하여 결정립계나 아결정립계에 존재하게 되는데, 이들로 인해 변형 시 전위의 이동이 방해되어 기계적 성질이 향상되는 부수적인 효과가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 현재 CaO가 첨가된 ECO-Mg 합금의 기계적 특성에 대한 연구결과는 일부 보고된 바 있지만, 대부분은 0.5 wt% ~ 2.0 wt.% 수준으로

[†]Corresponding author
E-Mail : jhjun@kitech.re.kr (J. -H. Jun)

CaO를 다량 첨가한 합금을 대상으로 하고 있다.^{7,8)} 그에 반해 실제 Non-SF₆ 공정이 가능한 최소한의 CaO 함량으로 보고된 0.3 wt% 수준의 CaO⁹⁾를 함유, 상용화 가능성이 가장 높은 ECO-Mg 합금에 대해서는 미세조직이나 기계적 특성에 대해 체계적으로 조사한 결과가 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 0.3 wt%의 CaO를 함유한 ECO-AM50 합금의 미세조직과 상·고온 기계적 특성을 조사하였으며, 그 결과를 CaO가 첨가되지 않은 상용 AM50 합금의 결과와 비교·분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 AM50 합금과 0.3 wt%의 CaO를 함유한 ECO-AM50 합금 상용재를 전기저항로를 이용하여 700°C에서 재용해한 다음 250°C로 유지된 금형에 주조하였다. AM50 합금은 주조 시(SF₆+CO₂) 보호가스를 사용한 반면, ECO-AM50 합금의 주조시에는 SF₆ 가스를 사용하지 않고, CO₂ 가스만을 사용하였다. 주조된 잉곳트를 가공하여 미세조직과 기계적 특성 평가에 필요한 시편들을 제작하였으며, 사용된 시편은 다른 후처리 공정을 거치지 않은 주조상태에서 실험이 진행되었다. 제조된 합금의 화학조성은 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. CaO 첨가에 따른 미세조직의 변화는 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 에너지 분산 X-선 분광기(EDS)를 활용하여 정출상의 화학조성도 분석하였

다. 인장 실험은 각각 상온과 175°C에서 ASTM subsize (표점거리 : 25 mm)의 시편을 최대하중 8000 kgf, 1 mm/분의 크로스헤드 속도로 진행하였고, 비커스 미소경도기를 이용하여 25 gf의 하중 하에서 경도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 주조상태에서 AM50 및 ECO-AM50 합금의 미세조직을 OM으로 관찰한 결과이다. Linear intercept 법으로 측정한 AM50 및 ECO-AM50 합금의 결정립 크기는 각각 평균 48, 40 μm 로 측정되어 CaO 첨가가 주조상태에서 조직 미세화에 기여하는 것을 확인하였다. 또한, 두 합금 모두 셀 내부와 경계에 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상이 관찰되고 있으며, 영상분석기(image analyzer)로 분석한 결과 β 상의 면적 분율은 AM50 합금이 16%, ECO-AM50 합금이 10%로 나타나 CaO 첨가가 β 상 함량을 감소시키는 것으로 나타났다. CaO가 첨가된 ECO-AM50 합금의 미세조직은 Mg-Al-Ca 합금과 유사한 경향을 보이는데, Qudong 등¹⁰⁾은 Ca를 포함한 AZ91 합금의 미세조직을 관찰한 결과 Ca 함량이 증가함에 따라 β 상 대신 Al_2Ca 상이 생성되면서 β 상의 함량이 점차 감소한다고 보고하였으며, 그 원인을 다음과 같이 설명하였다: (1) 상온에서 Mg 내의 Ca 고용도가 매우 낮아 Ca이 거의 고용되지 않고, (2) 순 Mg에서 발견되는 Mg_2Ca 가 Mg-Al계 합금에서는 생성되지 않으며, (3) Al-Ca 결합의 구조적 안정성과 원자간 친화도(affinity)가 Mg-Al 결합보다 높아 Al_2Ca 가 우선적으로 생성된다.¹¹⁾ 한편, Fig. 1의 OM 사진에서는 ECO-AM50 합금에서 Al_2Ca 상이 보이지 않는데, 그 이유는 포함된 CaO 함량이 0.3 wt%로 매우 적어 저배율의 OM으로는 관찰이 어렵기 때문으로 판단된다.

Fig. 2는 주조상태에서 AM50 합금과 ECO-AM50 합금에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. AM50과 ECO-AM50 합금 모두 $\alpha(\text{Mg})$ 상과 함께 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$, Al_8Mn_5

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys(wt%).

Alloy	Chemical composition (wt.%)			
	Al	Mn	Ca	Mg
AM50	5.09	0.31	-	bal.
ECO-AM50	4.94	0.21	0.28	bal.

Fig. 1. Optical microstructures of (a) AM50 and (b) ECO-AM50 alloys in as-cast state.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) AM50 and (b) ECO-AM50 alloys.

상이 관찰되고 있으며, ECO-AM50 합금에서 Al_2Ca 상과 같이 Ca와 관련된 상의 추가적인 피크는 확인되지 않았다. 그 이유는 앞서 설명한 바와 같이 본 연구에서 사용한 ECO-AM50 합금의 CaO 함량이 적어 Ca 관련 화합물이 생성되더라도 매우 소량에 불과하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 AM50 합금의 미세조직을 SEM과 EDS를 이용하여 분석한 결과이다. AM50 합금에서 밝게 빛나는 침상("A"로 표시)은 EDS 분석결과 Al_8Mn_5 상으로 확인되었으며(Fig. 3(b)), $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상은 이미 잘 알려진 바와 같이 등축(polygonal)형태("B"로 표시)와 층상(lamella)구조("C"로 표시)의 두가지 형태로 존재함을 확인하였다.^{12,13)} ECO-AM50 합금에서 화합물에 대한 SEM 사진과 Mg, Al, Mn, Ca 원소들에 대한 매핑 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 사진과 매핑 결과로부터 AM50 합금과 동일하게 침상의 Al_8Mn_5 화합물이 발견되고 있으며, OM 사진이나 XRD 패턴에서 관찰되지 않던 Al_2Ca 상이 β 상에 인접하여 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Wu 등¹⁴⁾은 Mg-Al 합금에서 Ca 함량에 따른 미세조직의 변화를 조사한 결과, Ca 함량이 0.5 wt% 이하이면 β 상의 함량과 크기가 감소하는 현상은 나타나지만 Al_2Ca 가 생성되지는 않는다고 보고하였고 Liu 등¹⁵⁾도 Ca 함량이 0.5 wt% 이상인 Mg-Al계 합금에서만 Al_2Ca 가 관찰된다고 보고한 바 있는데, 본 연구결과에 따르면 비록 미량이지만 미세한 Al_2Ca 가 β 상 인접한 위치에 생성되는 것이 확인되어 0.3 wt%의 미량 CaO 수준에서도 Al_2Ca 가 미세조직 내에 생성될 수 있음을 확인하였다. Fig. 4(e)로부터 β 상 내부에 Ca 원소가 불균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이와 같은 결과는 첨가된

Fig. 3. (a) SEM image and EDS compositional analyses on secondary phases marked (b) A, (c) B and (d) C for AM50 alloy.

Fig. 4. (a) SEM image and (b-e) distributions of Mg, Al, Mn and Ca elements for ECO-AM50 alloy.

Fig. 5. Vickers micro-hardness of AM50 and ECO-AM50 alloys.

CaO로부터 분해된 Ca가 Al_2Ca 생성에 관여할 뿐만 아니라 상당 부분 β 상에 포함되어 있음을 나타내는 것이다. 실제 여러 β 상 입자들에 대한 EDS 분석 결과, ECO-AM50 합금의 β 상에 포함된 Ca 성분의 농도는 0.3~8 at% 범위로 매우 폭넓게 나타남을 확인할 수 있었다. Regev 등¹⁶⁾은 Mg-Al계 합금에 Ca가 첨가될 경우 Ca의 낮은 고용도로 인하여 Ca 원소가 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상에 포함될 수 있는데, 이때 β 상의 Mg 원자가 Ca 원자로 대체되면서 $(\text{Mg,Ca})_{17}\text{Al}_{12}$ 화합물을 형성하여 용융온도와 고온에서의 열적 안정성이 향상된다고 보고하여 본 연구결과를 잘 뒷받침해주고 있다.

Fig. 5는 AM50 및 ECO-AM50 합금의 경도를 측정한 결과이다. AM50과 ECO-AM50 합금 각각 58과 64Hv를 나타내어 ECO-AM50 합금이 AM50 합금보다 약 11% 정도 높은 경도 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Fig. 1에서 확인할 수 있는 것과 같이 비록 CaO 첨가로 인해 강화상인 β 상의 함량은 다소 줄어들었지만 결

Fig. 6. Stress-strain curves of AM50 and ECO-AM50 alloys obtained at (a) RT and (b) 175°C.

정립이 미세화되고 Al_2Ca 상이 생성되면서 전체적인 경도 증가에 보다 크게 기여하였기 때문으로 생각된다.

AM50 및 ECO-AM50 합금에 대해 상온과 175°C에서 수행한 인장시험 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 상온에서

항복강도(YS)와 인장강도(UTS)는 ECO-AM50이, 연신율(elongation)은 AM50 합금이 상대적으로 우수하며, 이는 CaO 첨가로 인해 발생한 조직 미세화와 Al_2Ca 및 Ca가 포함된 β 상의 형성이 강도 향상에는 기여한 반면 연신율에는 좋지 않은 영향을 끼치기 때문으로 생각된다. 175°C의 고온 인장시험 결과에서는 ECO-AM50 합금이 AM50 합금보다 모든 기계적 특성이 우수하게 나타나고 있다. 이미 잘 알려진 바와 같이 Ca 첨가는 Mg-Al계 합금의 고온 기계적 특성을 향상시키며, 그 주된 이유는 용융온도가 458°C로 낮아 120°C 이상의 온도에서 급격히 연화되는 β 상이 용융온도가 1079°C로 높아 고온에서 열적 안정성이 우수한 Al_2Ca 로 대체되기 때문으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 하지만 본 연구에서 사용한 ECO-AM50 합금의 경우 Ca 함량이 0.3 wt% 수준으로 매우 낮기 때문에 조직 내에 Al_2Ca 가 비록 관찰되기는 하지만 그 함량이 매우 적으므로 고온 기계적 특성 향상이 Al_2Ca 상의 형성에만 의존한다고 보기는 어렵다. 따라서, Fig. 4의 결과로 비추어 보아 Al_2Ca 생성 뿐만 아니라 Ca가 포함되어 열적 안정성이 향상된 β 상이 복합적으로 ECO-AM50 합금의 고온 기계적 특성의 향상에 기여한 것으로 판단된다. 한편, 175°C에서 ECO-AM50 합금의 인장강도가 상온의 값보다 오히려 더 증가한 현상은 고온에서 상대적으로 크게 증가한 연신율과 관련이 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 Non-SF₆ 공정이 가능한 최소한의 CaO(0.3 wt%) 첨가가 기존 AM50 상용화 합금의 미세조직과 상 · 고온 기계적 특성에 미치는 영향을 비교, 분석하기 위해 수행되었다. CaO가 첨가된 ECO-AM50 합금은 AM50 합금에 비해 덴드라이트 셀 크기가 미세하였으며 β 상의 함량이 약간 감소한 초기 미세조직을 나타내었다. 또한 Ca로 인해 미량의 Al_2Ca 상이 생성되었으며, $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 상 내부에 상당수의 Ca 성분이 불균일하게 분포하는 것이

확인되었다. ECO-AM50 합금은 AM50 합금에 비해 상온 및 고온 기계적 특성이 대부분 우수하였는데, CaO의 첨가로 인해 조직이 미세화되고, Al_2Ca 가 생성되며, Ca가 포함되어 β 상의 열적 안정성이 향상된 점 등이 복합적으로 기여하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. B. L. Mordike and T. Ebert, *Mater. Sci. Eng.*, **302**, 37 (2001).
2. S. K. Kim, C. W. Jang, J. H. Lee, C. H. Jung, Y. G. Seo and C. G. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**, 516 (2006) (in Korean).
3. J. K. Lee and S. K. Kim, *Mater. Trans.*, **52**, 1483 (2011).
4. S. H. Ha, J. K. Lee and S. K. Kim, *Mater. Trans.*, **49**, 1081 (2008).
5. D. I. Jang, Y. O. Yoon, S. B. Jung and S. K. Kim, *Mater. Trans.*, **49**, 976 (2008).
6. H. K. Lim, S. K. Kim and D. H. Kim, *J. Korean Foundry Soc.*, **32**, 44 (2012).
7. J. H. Seo and S. K. Kim, *J. Korean Foundry Soc.*, **31**, 11 (2011).
8. J. H. Seo and S. K. Kim, *Mater. Sci. Forum*, **620**, 291 (2009).
9. J. K. Lee and S. K. Kim, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, supplement 1, s23 (2011).
10. Q. Wang, W. Chen, X. Zeng, Y. Lu, W. Ding, Y. Zhu, X. Xu and M. Mabuchi, *J. Mater. Sci.*, **36**(12), 3035 (2001).
11. D. Zhou, J. Liu, J. Zhang and P. Peng, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **17**, 250 (2007).
12. A. Srinivasan, J. Swaminathan, M. K. Gunjan, U. T. S. Pillai and B. C. Pai, *Mater. Sci. Eng.*, **527**, 1395 (2010).
13. A. Kielbus, T. Rzychon and R. Cibis, *J. AMME*, **18**, 135 (2006).
14. G. Wu, Y. Fan, H. Gao, C. Zhai and Y. P. Zhu, *Mater. Sci. Eng.*, **408**, 255 (2005).
15. M. Liu, Q. Wang, Z. Liu, G. Yuan, G. Wu, Y. Zhu and W. Ding, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1281 (2002).
16. M. Regev, E. Aghion and A. Rosen, *Mater. Sci. Eng.*, **234-236**, 123 (1997).