

## Ca이 첨가된 Mg-Zn합금의 시효경화 및 부식특성

김유영 · 안인섭 · 남태현 · 허보영  
경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품기술연구소

### Age Hardening and Corrosion Characteristics of Ca added Mg-Zn Alloys

Yoo-Young Kim, In-Shup Ahn, Tae-Hyun Nam and Bo-Young Hur

Dept. of Metallurgical & Materials Engineering and Research Center  
for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National University,  
Gajwa-Dong 900, Chinju, Gyeongnam, 660-701

(1997년 7월 29일 받음, 1997년 9월 23일 최종수정본 받음)

**초 록** Mg-Zn-Ca합금의 잉곳트는 BN을 내벽에 바른  $4 \times 10^{-4}$ Torr의 진공의 석영관내에서 제조하였다. Mg-Zn합금계의 입자미세화를 위하여 0.5~5wt.% 조성범위의 Ca를 첨가하였다. 제조된 합금을 용체화처리한 후 결정립크기와 경도를 측정하였다. Mg-6wt.% Zn합금의 입자미세화효과는 Ca가 1.5wt.% 첨가 될 때 최적의 조건이었다. Mg-6wt.% Zn과 Mg-6wt.% Zn-2wt.% Ca 및 Mg-6wt.% Zn-1.5wt.% Si합금을 시효열처리하여 시효거동을 조사하였다. 입자미세화에 의한 경도증가효과는 Mg-Zn-Ca합금계에서 크게 나타났으며 시효에 의한 경도증가효과는 Mg-Zn-Si합금계에서 크게 나타났다. Mg-6wt.% Zn합금의 부식전류밀도는 0.5wt.% Ca의 조성에서 감소되었다.

**Abstract** Mg-Zn-Ca alloy ingot was made under vacuum of  $4 \times 10^{-4}$  torr in the quartz tube coated by BN. In order to refine the grain size of Mg-Zn alloys 0.5 to 5wt.% Ca elements were added. Grain size and hardness were measured after solution treatment. The optimal condition for grain size refining effect of Mg-6wt.% Zn alloy was obtained when 1.5wt.% Ca was added. Age hardening behavior was experimented at the optimal compositions of the Mg-6wt.% Zn, Mg-6wt.% Zn-2wt.% Ca and Mg-6wt.% Zn-1.5wt.% Si. The hardness increment of the Mg-Zn-Ca alloy system by the grain size refining effect was higher than that of Mg-Zn and Mg-Zn-Si, and age hardening effect was higher at the Mg-Zn-Si alloy system. The corrosion current density of Mg-6wt.% Zn alloy was reduced by addition of 0.5wt.% Ca.

### 1. 서 론

마그네슘 합금은 실용합금 중 가장 낮은 밀도 및 고비강도를 가지고 있을뿐만 아니라 기계가공성이 뛰어나며<sup>1)</sup> 진동, 충격, 전파 등에 대한 흡진성이 탁월하고 전기, 열전도도 및 고온에서의 피로, 충격 특성이 우수하여 자동차, 항공기, 에너지 저장합금, 원자력 산업부품 및 방위 산업 등으로 사용량이 증가할 것으로 기대가 된다<sup>2,3)</sup>. 이러한 마그네슘 합금은 최근 수년까지는 용탕의 산화성, 개재물 혼입, 가스처리 등 제조공정상의 어려움<sup>4)</sup>과 특히 잔류 플럭스의 주물내부 혼입등으로 인한 주물의 내식성 저하, 약한 부식저항성 등<sup>5)</sup>의 단점때문에 경쟁재료인 알루미늄 합금에 밀려 사용량이 거의 제자리에 머물고 있는 실정이었으나 최근 세계적으로 에너지 절약 및 환경 공해 규제가 대폭 강화됨에 따라 자동차, 항공기 등 수송기기의 소재경량화추세에 따라 관심이 주목되고 있다. 일반적으로 Mg기 합금의 제반 물성향상을 위한 연구는 주로 미량의 합금원소 첨가, 열처리 기술, 주조 기술의 개선 등에 의해 이루어지고 있다<sup>6)</sup>. 이 중에서 마그네슘 제품의 고강도화를 위해서 Mg에 석출 강화효과가 있는 Zn을 첨가하여 강도의 향상이 이루어 졌

는데 Mg-Zn이원합금은 입자가 조대하고 취약하여 여기에 Zr을 첨가하여 입자미세화를 꾀하였다<sup>7)</sup>. 그러나 이러한 Zr이 첨가된 3원 합금은 미세수축을 일으키고 용점성이 나빠 사용에 제한이 따른다. 또한 Zr은 Mg보다 높은 용점을 가지므로 이 원소의 첨가방법은 기술적으로 많은 어려움이 따른다<sup>8,9)</sup>. 최근에는 이러한 Mg기합금의 고강도화를 위해 입자미세화의 한 방법으로 Cu를 첨가한 Mg-Zn-Cu합금<sup>10)</sup> 및 Al합금의 입자미세화에 효과가 있는 원소로서 알려진 Si를 첨가한 Mg-Zn-Si합금<sup>11)</sup>에 관해서도 연구가 진행되어 기계적성질이 향상됨이 보고되고 있다. 그러나 이러한 제3 원소로 Cu 및 Si의 첨가는 주조조직의 조대화 및 열간 균열 등의 문제해결과 결정립미세화 및 열처리효과 그리고 제2상에 의한 강도의 증가와 시효에 의한 강도의 증가를 가져왔으나 내식성에 대한 효과는 크게 기대하기 힘들었다. 따라서 본 연구에서는 입자미세화 효과에 의해 증가된 Mg-Zn합금의 기계적 강도를 그대로 유지하면서 Mg합금의 취약한 부식특성을 개선하기위해 보고된 바 있는<sup>12)</sup> Mg-Zn합금에 비교적 가격이 싼 Ca을 제3원소로 택하여 입자미세화효과 및 부식특성을 조사하고, 시효열처리에 의한 시효거동을 조사하였다.

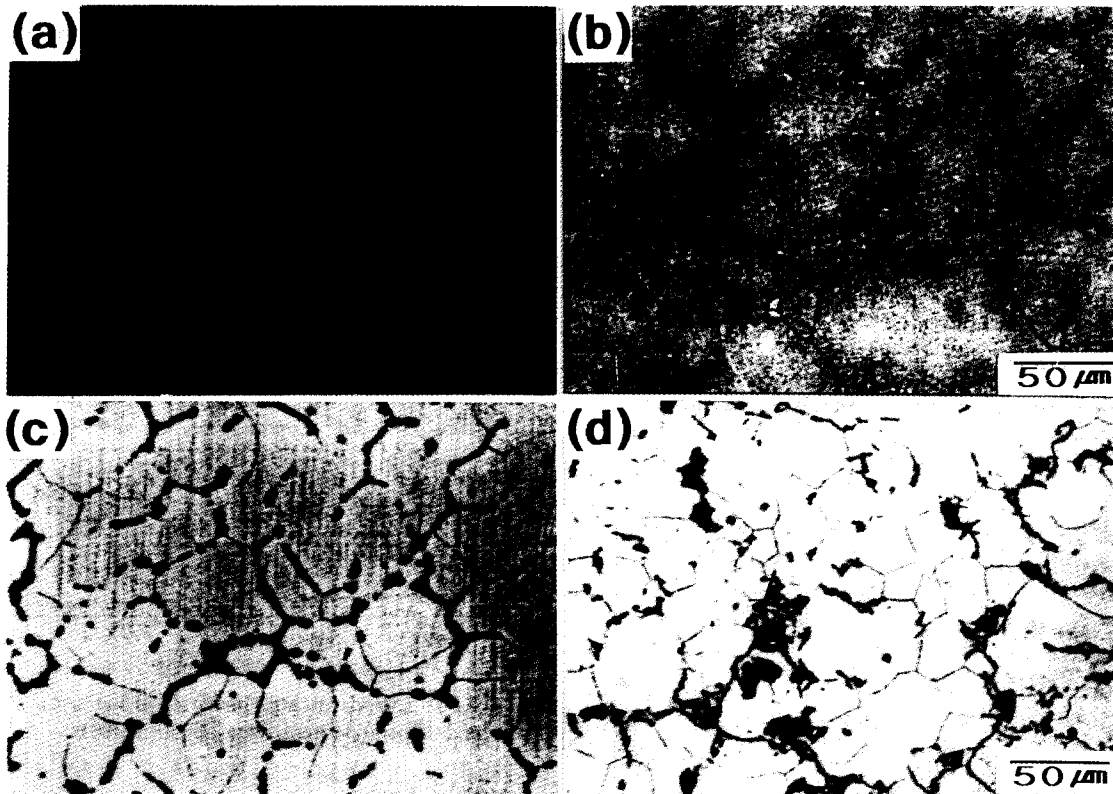


Fig. 1. The microstructures of solution treated Mg-6wt.% Zn-xwt.% Ca alloys for 8 hours at 435°C. (×400) (a) x=0wt.% Ca (b) x=0.5wt.% Ca (c) x=1.5wt.% Ca (d) x=5wt.% Ca

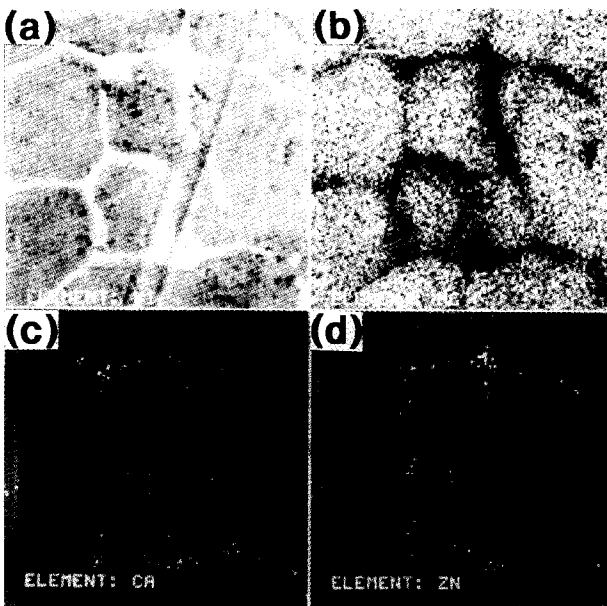


Fig. 2. EDS mapping of Mg-6wt.% Zn-2wt.% Ca alloy solution treated for 8 hours at 435°C. (a) SEM microstructure (b) Mg mapping (c) Ca mapping (d) Zn mapping

## 2. 실험 방법

Mg-Zn-Ca 삼원계 합금을 제작하기 위하여 먼저 순도

99.8%의 Mg와 순도 99.8%의 Zn을 준비하고 높은 산화성 때문에 순철관으로 밀봉된 Ca을 준비하였다. Zn 및 Mg의 잉곳트는 절단한 후 불순물을 제거하기 위하여 초음파세척기로 세척하였다. 준비된 시료들의 합금을 위한 용해는 Mg-6Zn에 Ca조성을 0.5-5wt.%로 변화시키면서 장입하고 석영관에 진공봉입하여 교반시키면서 용해하였다. 이 때의 진공도는  $4 \times 10^{-4}$  torr이었다. 얻어진 잉곳트는 일정한 크기로 절단하고 435°C에서 8시간 용체화처리를 행한 후 수냉하였다.

구조 및 용체화처리한 시편의 Ca첨가에 따른 미세조직의 변화 및 기계적 성질과의 관계를 조사하기 위하여 첨가원소의 량에 따른 광학현미경 관찰과 경도를 측정하였다. 광학현미경 관찰용 시료는 연마후 초음파세척기로 세척하였으며 10% nital(HNO<sub>3</sub> in ethanol)용액으로 15초 동안 부식하였다. 용체화처리 후의 Mg-Zn-Ca 합금계에서 생성된 정출물을 분석하기 위하여 SEM(scanning electron microscope)관찰 및 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)분석과 X-ray 회절분석을 행하였으며, 온도 및 시간에 따른 시효거동을 알아보기 위하여 자연시효는 상온(25°C)에서, 인공시효는 180°C 온도에서 경도시험을 행하였다. 정전위 부식실험을 위하여 5wt.% NaCl수용액에서 100mV의 전위를 인가하여 시간에 따른 부식전류밀도의 변화를 측정하였으며 전기화학적 실험을 행한 후 광학현미경으로 조직관찰을 행하였다.

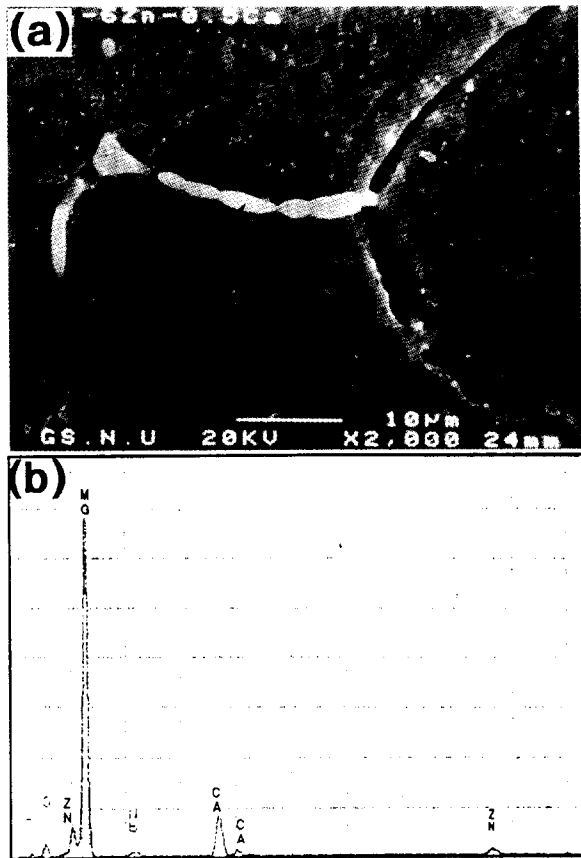


Fig. 3. (a) SEM micrograph with EDS of Mg-6wt.% Zn-0.5wt.% Ca alloy solution treated for 8hours. (b) B position

### 3. 결과 및 고찰

#### Ca첨가에 의한 Mg-Zn합금의 미세조직

Fig. 1은 Mg-6Zn 2원합금의 미세조직에 미치는 Ca첨가의 영향을 조사하기 위하여 각 합금을 용체화처리 한 후 첨가량에 따른 Mg-Zn-Ca 3원합금을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 Ca이 첨가되지 않은 (a)에서는 입계 및 입내에 제 2상이 관찰되지 않지만 Ca을 첨가한 (b)-(d)에서는 입계에 제 2상이 다수 관찰되며 또한 그 양은 Ca농도가 증가함에 따라 증가하였으며 결정립의 크기는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 Mg-6Zn-2Ca합금에 생성된 제 2상을 SEM 및 EDS를 이용하여 분석하고 얻어진 결과중 대표적인 예를 나타내었다. 그림 2(a)는 SEM상을 나타내고, (b), (c) 및 (d)는 각각 Mg, Ca, Zn원소를 분석한 결과이다. Mg은 입계 보다는 주로 입내에 분포하고 있지만 Zn 및 Ca의 농도는 입계쪽에 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 제 2상은 Fig. 3의 입계에 생성된 제 2상의 EDS분석에서 알 수 있듯이 본 실험에서 관찰된 제 2상은 Mg-Zn-Ca의 화합물임을 알 수 있다. 이미 발표된 Mg-4.8%Zn-2.7%Ca합금에서 EPMA 및 XRD 시험 결과, 이러한 제 2상이 본 실험과는 다른  $Mg_2Ca^{13)}$ 라고 보고한 바 있으나 이러한 차이는 본 실험과 다른 제조법(반응용가공

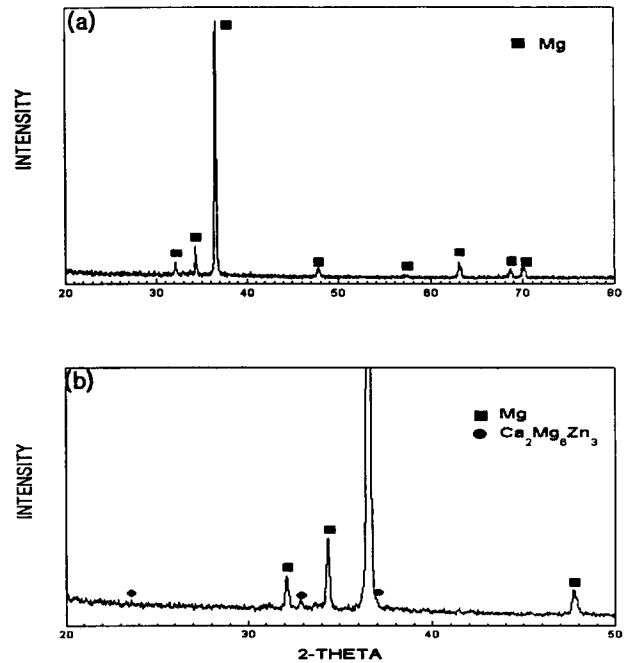


Fig. 4. XRD patterns of Mg-6wt.% Zn-0.5wt.% Ca alloy:(a) casting;and (b) solution treated for 8 hours at 435°C.

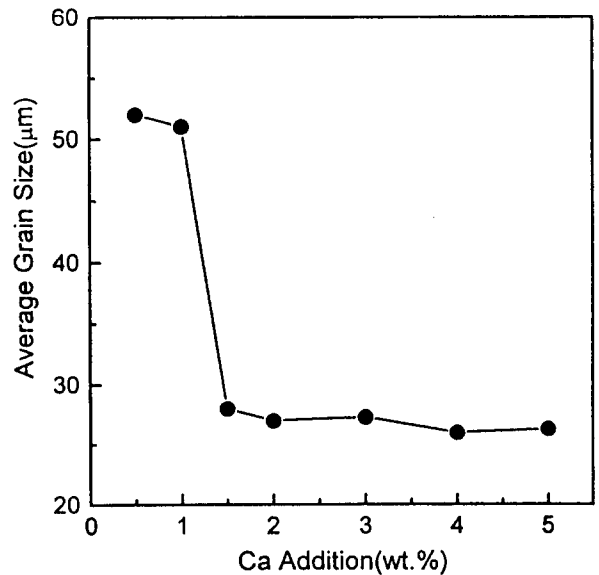


Fig. 5. The effects of Ca addition on the average gran size of Mg-6wt.% Zn alloys.

법)으로 인한 냉각속도 등이 다르기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4는 이러한 정출상을 확인하기 위하여 실시한 XRD 분석 결과이며, Mg-Zn-Ca합금에서 생성된 제 2상의 화학물은 공정반응에 의해 정출된 것으로 보이는  $Ca_2Mg_6Zn_3$ 라고 생각된다.

Fig. 5는 그림 1의 광학현미경 조직사진으로부터 선분석법을 이용하여 직접 결정립크기를 측정된 결과이다. Mg-6Zn합금에 Ca 첨가량이 1.5wt%까지는 결정립크기가 감소하다가 2wt% 이상으로 증가하면 크기변화가 거의 없음을 알 수 있다. Ca을 첨가함에 의해 결정립이 미세화되는

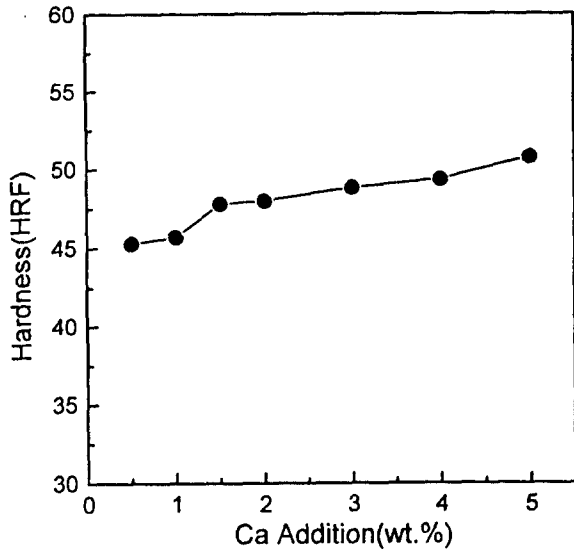


Fig. 6. The relationship between hardness and Ca addition of Mg-6wt.% Zn alloys.

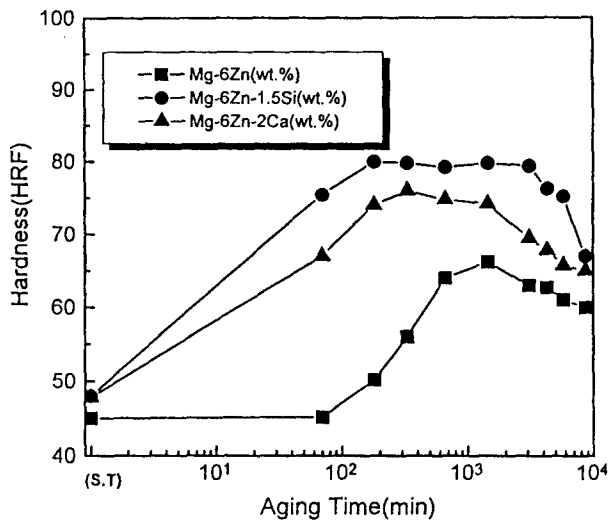


Fig. 7. The relationship between aging time and hardness for Mg-6wt.% Zn, Mg-6wt.% Zn-1.5wt.% Si and Mg-6wt.% Zn-2wt.% Ca alloys after solution treatment.

이유는 공정반응에 의하여 입계에 정출되는  $Ca_2Mg_6Zn_3$ 가 입계의 이동을 방해하기 때문이라고 생각되며 그 결과 Fig. 1과 같은 cell경계가 형성된다. 즉  $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물은 소량이라 할지라도 결정입계에 존재하여 결정립 성장을 억제하므로 결정립이 미세화되는 것으로 생각된다. 한편 결정립 미세화 효과가 1.5wt.% Ca농도에서 포화되는 것은 Ca농도가 증가함에 따라  $Ca_2Mg_6Zn_3$ 화합물의 생성량도 증가하지만 추가적으로 생성되는 화합물은 Fig. 1(b)-(c)와 같이 결정입계상의 화합물과 화합물의 사이에 제 2상의 조대화와 두께 방향으로의 성장으로 결정립미세화 효과가 더 이상 진행되지 못하기 때문이라 생각된다.

Fig. 6은 용체화처리한 Mg-Zn-Ca합금의 경도측정결과를 나타낸다. Mg-Zn 2원합금에 Ca를 1.5wt.% 첨가함에 따라 경도는 크게 증가하지만, Ca농도가 그 이상 증가하여

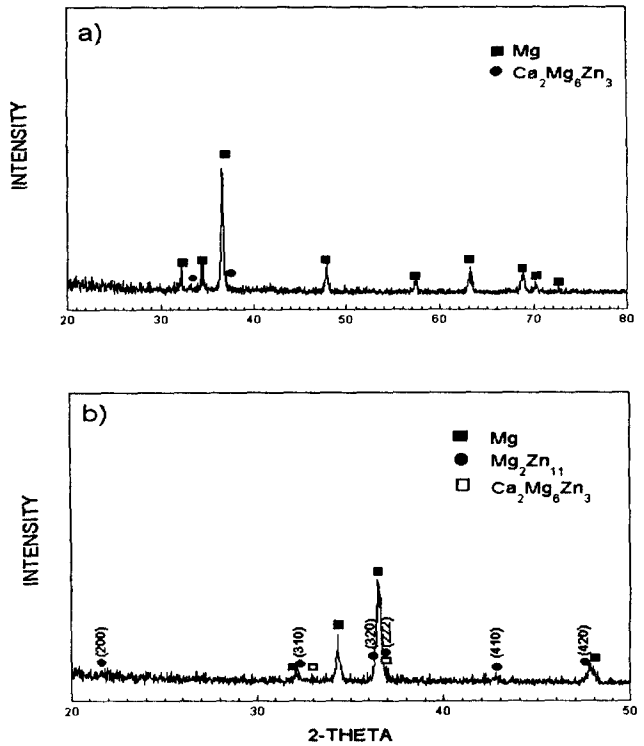


Fig. 8. XRD patterns of Mg-6wt.% Zn-1wt.% Ca alloy: (a) solution treated for 8 hours; and (b) aging treated for 180 min.

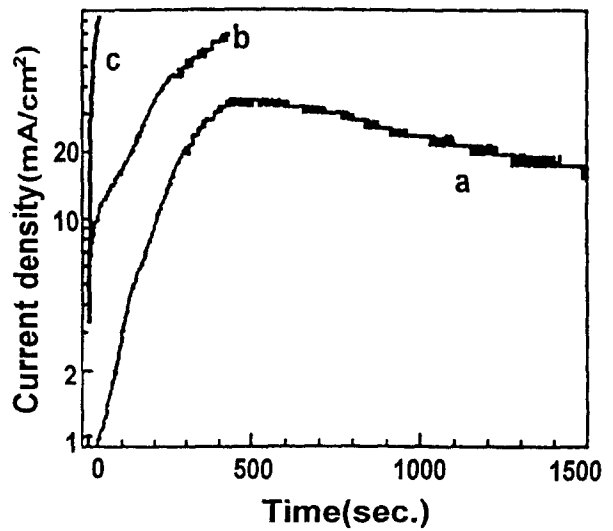


Fig. 9. Change of current densities with time in 5wt.% NaCl solution. ( $\Delta E=100mV$ ) (a) Mg-6wt.% Zn-0.5wt.% Ca (b) Mg-6wt.% Zn-1wt.% Ca (c) Mg-6wt.% Zn-1.5wt.% Ca

도 경도변화는 거의 없다. 이와같은 경도와 Ca농도와의 관계는 Fig. 5의 결정립크기와 Ca농도와의 관계와 잘 일치한다. 즉 Mg-Zn 2원합금에 1.5wt.%의 Ca를 첨가하면 결정립이 급격하게 미세화되고 그 결과 경도도 급격히 상승하지만, Ca농도가 그 이상이 되면  $Ca_2Mg_6Zn_3$ 의 양이 증가하여도 결정립미세화효과가 포화되므로 그 결과 경도값도 포화치에 이른다.

#### Mg-Zn-Ca합금의 시효경화 및 석출상 분석

Mg-Zn-Ca합금의 시효경화거동을 조사하기 위하여 최적의 조성으로 생각되는 Mg-6Zn-2Ca 합금을 택하여 분

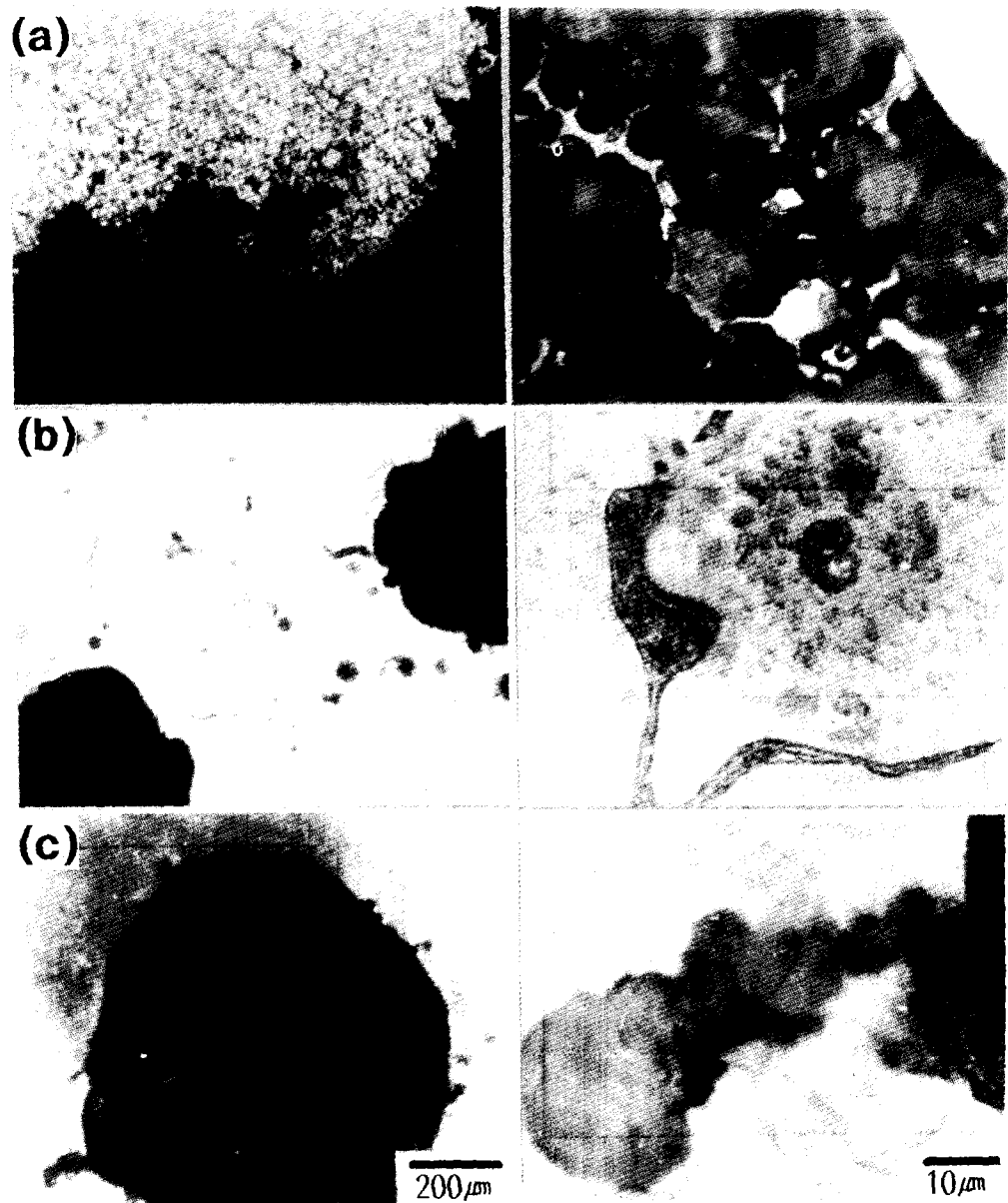


Fig. 10. Surface of Mg-6wt.% Zn-xwt.% Ca after electrostatic potential corrosion in 5wt.% NaCl solution. (a) Mg-6wt.% Zn-0.5wt.% Ca (b) Mg-6wt.% Zn-1wt.% Ca (c) Mg-6wt.% Zn-1.5wt.% Ca

저자들에 의해 일어난 Mg-6Zn, Mg-6Zn-1.5Si<sup>14</sup> 합금과 비교조사 하였다. 용체화처리후 180℃에서 시효열처리를 하였다. Fig. 7은 Mg-6Zn-2Ca합금의 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸다. 합금조성에 관계없이 전형적인 시효경화거동을 보여준다. 시효전의 초기경도는 입자미세화효과로서 Ca를 첨가한 경우와 Si를 첨가한 경우가 거의 동일함을 볼 수 있다. 그러나 시효에 의한 최대경도치는 Si를 첨가한 합금이 Ca를 첨가한 합금보다 더 높게 나타났으며 시효속도도 빨랐다. 이와같이 Si를 첨가한 합금이 초기경도치가 Ca를 첨가한 합금과 거의 같음에도 불구하고 시효에 의한 최대경도치가 더 높은 것은 Si를 첨가한 합금에 생성되는 화합물에는 Zn가 포함되지 않았지만, Ca를 첨가한 합금의 화합물에는 Zn가 포함되어 있다는 사실에 기인한다. 즉 Mg-Zn계 합금의 시효경화는 Mg과 Zn의 석출물

생성에 기인하므로 Zn의 양이 감소하면 석출물의 양이 감소하여 최대경도가 저하한다. Ca를 첨가한 합금에서는 화합물에 Zn가 포함되어 있어 기지내의 Zn의 농도가 감소하고 그 결과 시효경화량도 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 8은 Mg-6Zn-2Ca합금에서 생성된 시효석출상을 확인하기 위하여 180℃에서 180분 동안 시효처리한 시편을 XRD 분석 결과로부터 시효후에 생성된 석출상은 (410)(420)면에 잘 일치하는 Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>임을 확인하였고 용체화처리 후 우선 정출된 제 2상인 Ca화합물 Ca<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>와 함께 존재함을 알 수 있다.

#### Mg-Zn-Ca합금의 부식특성

Fig. 9는 Mg-6Zn합금에 미치는 Ca의 영향을 알아보기 위하여 0.5-1.5wt.% Ca를 첨가하여 부식경향을 관찰한 결과이다. 0.5wt.% Ca를 첨가한 경우 시간이 지남에 따라

부식전류의 감소가 급격히 일어나 시편의 상태가 거의 부동태상태까지 도달 하였다. 그러나 1wt.% 이상 Ca을 첨가한 경우는 시간이 지남에 따라 부식전류는 계속 증가하거나 전류밀도의 감소는 일어나지 않았다.

Fig. 10은 Mg-Zn-Ca합금의 전기화학적 실험을 행한 후 광학현미경으로 조직을 관찰한 부식사진을 비교조사하기 위한 그림이다. 0.5wt.% Ca을 첨가한 경우는 다른 조성과 비교하여 초기에 입계와 입계석출물 주위에서 갈바닉 부식이 일어나 시간이 지남에 따라 표면이 완전히 부식되는데 이는 균일하게 분포한 화합물이 거의 모든결정입계를 보호하여 내식성을 향상시킨 것이며 이것은 Fig. 9에서 부식전류밀도가 감소된다는 결과와도 일치된다. 따라서 Mg-Zn합금에서 내식성향상을 위해서는 Ca의 조성을 0.5wt.% 이상 첨가하는 것은 오히려 바람직하지 못하다.

#### 4. 결 론

1) Mg-Zn 2원합금에 1.5wt.% 까지 Ca이 첨가되면 결정립이 급격하게 미세화되었으나 2wt.% 이상에선 결정립크기의 변화가 없었다.

2) 입자미세화는 합금에서 생성된 제 2상에 의해서 이루어 졌으며 제 2상은 XRD 및 EDS 분석 결과,  $Ca_2Mg_6Zn_3$  화합물로 확인 되었다.

3) Mg-Zn계 합금의 시효경화는, Ca을 첨가한 합금은 화합물에 Zn의 일부가 포함되어 기지내의 Zn의 농도가 감소함으로 인하여 시효경화량이 Si을 첨가한 합금보다 감소하였다.

4) Mg-6wt.% Zn합금에 Ca을 0.5wt.% 첨가 한 경우 부식전류밀도의 감소가 일어났으며, 표면상태 가 부동태 상태에 도달하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구비지원(93-03-00-11)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Huge Baker, *Advanced Materials and Processes*, **9**, 35 (1989).
2. Shotaro MOROZUMI, *J. Jap. Inst. Light Metals*, **36**, 453 (1986).
3. B.L. Mordike and F. Hehmann, *Magnesium Alloys and Their Application*, DGH, 13 (1992).
4. 황영화, 홍준표, *鑄造*, **13**, 6 (1993).
5. E.F. Emely, *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, **1** (1966).
6. W. Unsworth and J.K. King, *Magnesium Technology*, 25 (1986).
7. Robert S. Busk, *Magnesium Products Design*, 149 (1986).
8. 일본주물협회, *주물편람*, 1422 (1979).
9. 박현, 김도향, *鑄造*, **13**, 34 (1993)
10. E. Ivanov, B. Bokhonov, I. Konstanchuk, *J. of Mater. Sci.*, 1409 (1991).
11. Toshiyuki Sato, Junichi Kaneko and Makoto Sugamata, *輕金屬*, **42**, 12, 720 (1992).
12. 田上, 麻生, 後藤, 武藤, 佐佐木, *輕金屬學會 第87回秋期大會講演概要集* 273 (1994).
13. 鎌土 重晴, 關原 一敏, 大西 智, *輕金屬*, **46**, 77 (1996).
14. 황진환, 남태현, 안인섭, 김유영, 허경철, 허보영, *한국재료학회지*, **5**, 682 (1995).