

사형주조한 Mg-Nd-Zr-Zn합금의 고온 크리이프강도

강대민[#], 박경도^{*}, 박지희^{*}

High Temperature Creep Strength of Mg-Nd-Zr-Zn Alloy in Sand Castings

Dae-Min Kang^{*#}, Kyung-Do Park^{**}, Ji-Hee Park^{**}

(Received 5 August 2011; received in revised form 2 December 2011; accepted 6 December 2011)

ABSTRACT

Magnesium alloys have been focussed for the applications for lightweight of vehicle and electronics due to their high strength, low specific density and good damping capacity. This paper deals with the creep strength of Mg-Nd-Zr-Zn alloy. For the alloy, pure magnesium(99.9%) was melt with atmosphere of 0.3%SF₆ and 25%CO₂. After melting, 0.3% of zinc was inserted to stir for 10min at elevated temperature of 770°C. Master alloys of Mg-15%Nd and Mg-15%Zr were stirred in furnace. The creep tests were performed to obtain creep rate and rupture in the temperature range of 200 to 220°C and 280 to 310°C at an applied stress of 156 to 172MPa and 78 to 94MPa, respectively. The deformation mechanism was predicted dislocation climb from measured apparent activation energy and stress exponent. Also the increaser the temperature and stress the lower the stress exponent and activation energy. Finally, LMP parameter gives good information for the predicted creep rupture life.

Key Words : Magnesium Alloy(마그네슘합금), Creep Strength(크리이프강도), Deformation Mechanism(변형기구), LMP Parameter(라슨 밀러 파라미터), Creep Rupture Life(크리이프파괴수명)

1. 서 론

금속재료의 경우 고온에서 일정한 하중이 가해진 상태가 되면 비록 가해진 하중이 항복강도 이하의 낮은 것일지라도 재료는 서서히 변형이 되어서 급기야는 파단이 발생한다. 이와같은 현상을 크리이프라고 하고 이것은 시간에 의존하기 때문에 고온재료인 경우

반드시 크리이프 시험이 필요하다. 최근 전자제품분야, 자동차산업분야, 그리고 항공우주분야에 이르기까지 부품의 경량화에 대한 문제는 대단히 중요하다. 이를 위해 여러가지 경량재중에서도 마그네슘합금이 우수한 비강도, 열전도도, 전기전도도, 전자 차폐성, 낮은 밀도를 가지고 있어 최근 플라스틱수지를 대신할 수 있는 금속성 재료로서 각광을 받고 있다^[1-3]. 특히 자동차부품의 엔진블럭, 오토트랜스미션 하우징, 오일팬 등의 고온 사용부품에 대한 마그네슘합금의 적용을 위해 Si, Zr, Ag, Th, Y, Sc, 희토류원소 등을 첨가하여 고온에서도 안정한 석출상을 형성하는 고온용 다이캐

교신저자 : 부경대학교 기계공학과

E-mail : dmkgang@pknu.ac.kr

* 부경대학교 대학원 생산자동화공학과

스팅용 내열합금보다 높은 사용온도인 200-300℃의 온도에서 사용가능한 합금들은 사형주조용 합금으로 개발이 이루어져있다. 이를 위해 QE합금, HZ합금, Mg-Sc 합금 등이 개발되었으나 이들은 모두 고가의 Ag, Th, Sc 등의 원소를 함유하고 있어 합금의 높은 가격에 따라 상용부품에 적용하는 데는 한계를 보여 이러한 문제를 해결하기 위해 Y와 희토류 원소를 첨가한 고온용 마그네슘 사형주조합금이 개발되었다. 이들 합금계는 200℃이상의 온도에서 사용이 가능한 사형주조합금이고 주 첨가원소는 Y, Nd, Zn 그리고 Zr 등으로, 이들의 요소가 포함된 마그네슘합금의 고온 크리프강도에 대한 연구는 대단히 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 내열마그네슘의 합금원소로 자주 사용되는 Nd, Zr 및 Zn 등이 첨가된 사형주조 Mg-Nd-Zr-Zn 합금의 고온 크리프 강도와 파단수명을 파악함으로써 고강도 내열 마그네슘합금개발의 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편과 실험조건

본 연구에서 사용될 시편을 제조하기 위해 전기저항로를 사용하여 마그네슘 잉곳을 용해하였고 사용된 도가니는 스테인레스 304재질을 이용하여 제작된 제품이다. 합금제작을 위해 먼저 99.9%의 순 마그네슘잉곳을 용해로에 장입하여 용해를 실시하고 0.3%SF6와 25% CO₂가 첨가된 보호가스 분위기에서 마그네슘 용탕의 산화를 방지하면서 진행하였다. 용해 후 먼저 약 0.3%정도의 순수 Zn을 용탕에 투입하여 10분정도 교반을 실시하고 약 770℃로 승온하여 20분정도 용탕을 유지시킨 후 Mg-15%Nd 모합금을 용탕에 투입하였다.

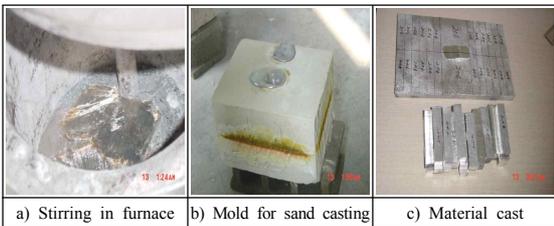


Fig. 1 Casting of Mg-Nd-Zr-Zn alloy

이후 약 10분간 수동교반을 실시하고 15분정도 용탕을 진정시킨후 같은 방법으로 예열된 Mg-15%Zr 모합금 적정량을 용탕내에 투입하여 10분정도 수동교반, 20분 용탕진정 후 시험편을 주조하였다. Fig. 1은 Mg-Nd-Zr-Zn 마그네슘합금을 만들기 위해 마그네슘 잉곳을 용해로 속에서 휘젓는 모습, 사형주조를 위한 몰드 및 주조된 재료를 나타낸 것이다.

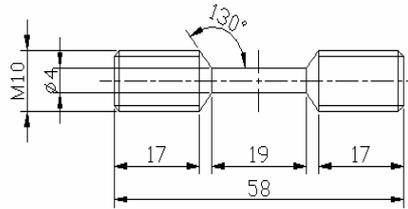


Fig. 2 Illustration of creep test specimen

크리프 실험은 Fig. 2와 같이 지름 4mm, 표점거리 16.3mm의 시편을 제작하여 일반적인 마그네슘합금의 사용온도와 크리프 파단에 소요되는 시간 등을 고려하여 온도가 200~220℃이고 응력이 156~172MPa인 조건, 그리고 280~310℃, 응력범위 78~94MPa에서 실험을 행하였다. 그리고 실험에 사용된 재료의 성분분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of material(wt. %)

Material	Nd	Zn	Zr	Mg
Mg-Nd-Zn-Zr alloy	3.75	0.27	0.20	bal.

2.2 크리프 실험장치 및 방법

크리프시험은 작용하는 응력에 따라서 일정응력 크리프와 일정하중 크리프등 두가지 방법으로 분류된다. 일정응력시험은 크리프변형이 진행됨에 따라 단면적이 감소하는 정도만큼 하중을 계속 감소시켜야 하기에 Andrade-Charlmer cam^[4]이라는 특별히 설계/제작된 장치가 이용된다. 반면 일정하중 하에서 크리프 시험할 경우에는 변형이 진행됨에 따라 단면적이 감소하게 됨으로 응력은 계속 증가하게 되나 실제 사용 조건에 부합하고 크리프변형이 미소하다는 것을 고려할 때 일정하중 시험도 많이 실시되고 있다^[5].

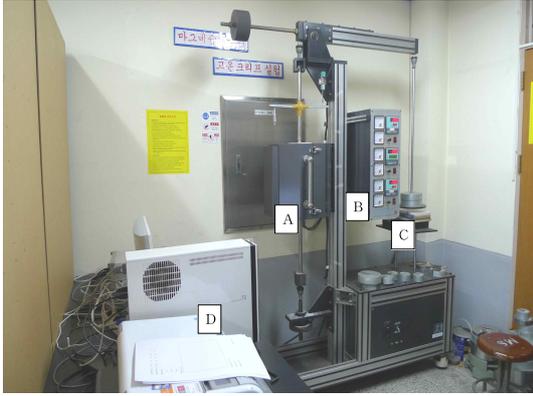


Fig. 3 Creep tester

본 실험에서는 일정하중 크리이프로서 변형측정은 Fig. 3에 나타난 것과 같은 모델인 KF-CT-50인 크리이프 시험기를 사용하였다. 실험방법은 로(爐, A부분)내의 풀로드에 시편을 연결한 후 온도제어 컨트롤박스(B부분) 내에 있는 프로그램을 이용하여 실험할 온도와 시간을 세팅한 후 부하부(C부분)에서 하중을 부가하면 초기에 순간적인 탄성 변형과 더불어 서서히 소성 변형이 일어나기 시작한다. 이때 변형과 함께 시편의 단면적은 줄어들며, 시간에 따른 변형량의 곡선이 컴퓨터(D파트)를 통하여 표시된다. 로는 열전대, 전열선 그리고 내화재로 구성되고 로내 온도유지와 시편의 산화방지를 위해 잘 밀봉되고 있으며 로의 사용온도는 최고 1400℃이다. 변형량을 측정하는 신장계는 컴퓨터와 직접 연결되어 실험중 화면상에 데이터가 즉시 나타난다. 이때 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환시켜주는 변환기에 의해 컴퓨터로 데이터가 전송된다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 일정하중에서의 크리이프 특성

일정하중 크리이프 실험은 온도가 200~220℃이고 응력이 156~172MPa인 조건, 그리고 280~310℃이고 응력범위 78~94MPa에서 실험을 행하였다. Table 2는 실험에 사용된 온도와 응력조건 등의 실험조건과 정상상태 크리이프 속도와 파단수명 등의 결과를 나타낸다. 여기서 일정하중조건에서 온도를 변화한 것은

크리이프 활성화에너지를 측정하기 위해서이고 일정 온도조건에서 하중을 변화한 것은 크리이프 응력지수를 측정하기 위해서이다.

Table 2 Experimental conditions and results of creep test

Temp. (°C)	Stress (MPa)	Temp. (°C)	Stress (MPa)
200	156	280	78
	164		86
	172		94
210	156	290	78
	164		86
	172		94
220	156	300	78
	164		86
	172		94

Fig. 4와 Fig. 5는 온도가 200~220℃에서 시간에 따른 크리이프 곡선을 나타낸 것이다. 이러한 크리이프 곡선에서 보면 우선 응력이 작용하는 순간 발생하는 변형을 순간변형이라 하고 이것은 크리이프 변형량에서 제외한다. 다음단계인 천이 크리이프단계는 변형이 진행됨에 따라 전위밀도가 증가하면서 경화현상이 변형을 주도하여 변형속도가 감소한다. 변형이 진행함에 따라 경화는 회복 및 재결정 등의 연화현상을 촉진하기 때문에 경화현상과 연화현상이 동시에 발생하여 급기야는 경화되는 정도와 연화되는 정도가 동일하게 되어 크리이프속도가 일정하게 되는 정상상태 크리이프가 진행된다. 계속하여 변형이 진행되면 네킹이나 크랙과 같은 내부결함이 생성되는 현상이 주도하게 되어 변형속도는 증가하게 된다. 이 단계가 가속 크리이프라

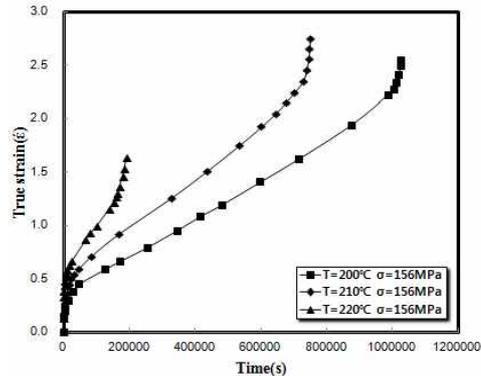


Fig. 4 Creep behavior of various temperatures magnesium at a stress of 156MPa

고 하고 결국 재료는 파단이 발생한다. 일반적으로 Fig. 4에 나타난 것과 유사하게 전체 크리프대비 정상 상태 크리프가 대부분 차지한다.

3.2 응력지수계산

크리프 시험결과가 공업적인 응용의 관점에서 재료의 수명예측과 설계조건을 설정하는데 주요 파라메타는 크리프속도와 파단시간이며 크리프속도의 응력의존성과 온도의존성으로부터 크리프 변형기구를 예측할 수 있다. 즉, 크리프 특성이 열적 활성화 과정임을 고려할 때 크리프 변형속도는 온도와 응력항으로 아래 식 (1)과 같은 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q_c/RT) \quad (1)$$

여기서 A는 상수, Q_c 는 활성화에너지, R은 일반기체상수, n은 응력지수, 그리고 T는 절대온도이다. 식 (1)에서 온도가 일정한 상태에서는 지수항은 상수가 되어 다음 식 (2)로 표현된다.

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \quad (2)$$

여기서 B는 일정 온도구간에서는 일정한 값으로 갖는다. 식 (2)에서 양변에 대수를 취하여 응력지수 n을 구하면 식 (3)과 같다.

$$n = \log(\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1) / \log(\sigma_2/\sigma_1) \quad (3)$$

여기서 $\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$ 는 각각 σ_1, σ_2 에서의 크리프 변형속도를 나타낸다.

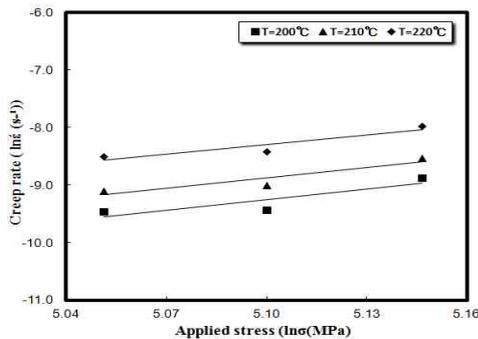


Fig. 5 Creep rate vs. Applied stress in the range of 156-172MPa

Fig. 5와 Fig. 6은 온도가 200~220℃이고 응력이 156~172MPa인 조건, 그리고 280~310℃이고 응력범위

78~94MPa에서 크리프 속도와 응력과의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 200~220℃이고 응력이 156~172MPa인 조건에서의 응력지수 값은 5.87으로 나타났고 280~310℃이고 응력범위 78~94MPa에서의 응력지수 값은 6.02으로 계산되었다. Sherby와 Burke^[4]의 연구결과에서 온도가 용융온도의 0.5배 이상에서는 주로 전위활주와 전위상승이 주도하고 응력지수값은 각각 약 3, 5가 된다고 언급하였는데 본 실험조건에서는 5보다 약간 큰 값으로 측정되었다.

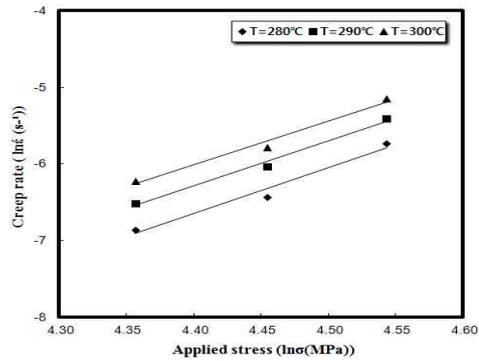


Fig. 6 Creep rate vs. Applied stress in the range of 280℃-300℃

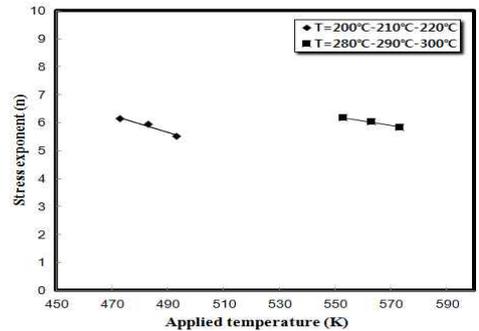


Fig. 7 Relationship of stress exponent vs. Applied temperature

Fig. 7은 온도에 따른 응력지수 값의 변화를 나타낸 것으로 응력지수는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하였고 결과식은 각각 다음 식 (4), (5)와 같이 나타났다. 즉, 온도가 200~220℃이고 응력이 156~172MPa인 조건에서는

$$n = -0.031T + 20.8 \quad (4)$$

가 되고 또한 280~300℃이고 응력범위 78~94MPa에서는 $n = -0.017T + 15.588$ (5)로 표시되었다.

3.3 활성화에너지계산

크리프 특성을 나타내는 식 (1)에서 부가응력이 일정한 조건에서는 다음과 같이 표시된다.

$$\dot{\epsilon} = A' \exp(Q_c/RT) \quad (6)$$

여기서 두 온도구간이 크지 않으면 응력항 상수 A' 는 일정하다고 가정할 수 있으므로 활성화 에너지는 두 온도조건에서 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$Q_c = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1} \quad (7)$$

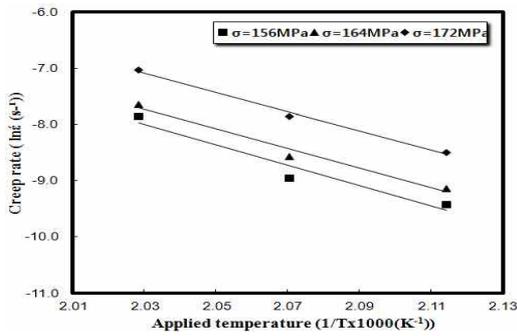


Fig. 8 Creep rate vs. Applied temperature in the range 200°C-220°C

또한 활성화 에너지는 식 (6)에서 양변에 대수를 취하여 식 (8)에서 구할 수 있다.

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A' - Q_c/R \cdot 1/T \quad (8)$$

여기서 $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$ 의 그래프상에서 직선의 기울기에 의해 활성화 에너지를 계산할 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 활성화에너지 값을 구하기 위하여 크리프 속도와 온도사이의 관계를 나타낸 것이고 여기서 활성화에너지는 이 그래프의 기울기와 일반기체상수(R)의 곱에 의해 구하였다.

활성화 에너지를 측정한 결과 온도가 200~220°C이고 응력이 156~172MPa인 조건에서의 활성화 에너지는 약 146.15kJ/mol로 나타났고 280~300°C, 응력범위 62~94MPa에서의 활성화에너지는 약 150.8kJ/mol으로 나타나 Sherby와 Burke의 연구결과에 따르면 크리프 변형을 주도하는 변형기구가 전위상승일때는 자기확

산을 위한 활성화에너지값과 거의 유사하게 나타난다 고 하여 응력지수값과 함께 변형기구를 고려하면 예측되는 변형기구는 전위상승으로 추측된다.

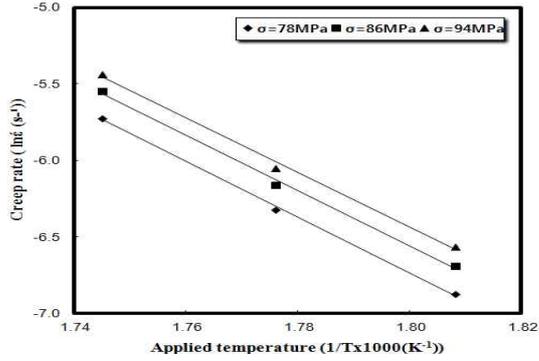


Fig. 9 Creep rate vs. Applied temperature in the range of 280°C-300°C

Fig. 10은 활성화에너지와 응력사이의 관계를 나타낸 것으로 응력이 증가할수록 활성화에너지는 선형적으로 감소하였고 결과식은 다음과 같다. 즉, 온도가 200~220°C이고 응력이 156~172MPa인 조건에서는

$$Q_c = -0.5408\sigma + 234.77 \quad (9)$$

가 되고 280~300°C이고 응력범위 78~94MPa에서는

$$Q_c = -0.2115\sigma + 168.15 \quad (10)$$

로서 나타나 여기서 응력이 증가할수록 활성화 에너지가 감소하는 것은 외부응력이 크리프 변형을 억제하는 장애물을 감소시키기 때문으로 생각된다.

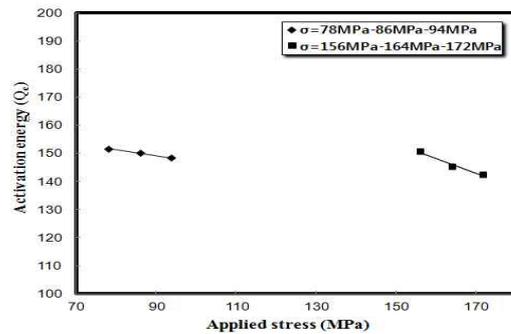


Fig. 10 Relationship of activation energy vs. Applied stress

3.4 크리프 수명예측

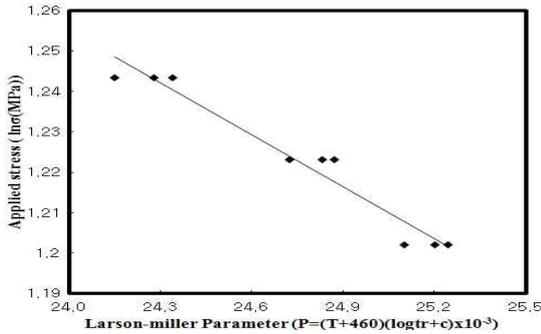


Fig. 11 Applied stress vs. Larson-Miller parameter in the range of 200°C-220°C

고온에서 사용되는 장치들은 단시간의 크리프 및 크리프 파단시험자료를 활용하여 장시간의 수명예측을 위해 시간, 응력 및 온도의 세 변수로 표현되는 파라메타중 가장 많이 사용되고 있는 Larson-Miller 파라메타는 식 (1)의 크리프변형의 속도식에서 다음과 같이 파단시간식으로 표현할 수 있다.

$$t_r = A_1 \exp(B_1/T) \quad (11)$$

여기서 A_1, B_1 은 일반상수이고 윗 식에서 양변을 로그 취하면 $\log t_r = \log A_1 + B_1/2.3T$ (12)가 되어 최종적으로 $P_{LM} = f(\sigma) = T(\log t_r + K)$ (13)으로 된다. 여기서 P_{LM} 은 Larson-Miller 파라메타이고 K 는 상수값이다.

Fig. 11과 Fig. 12는 Mg-Nd-Zr-Zn 합금체에 대해 LMP와 응력사이의 관계를 나타낸 것으로 결과식은 다음과 같다. 즉, 온도가 200~220°C이고 응력이 156~172MPa인 조건에

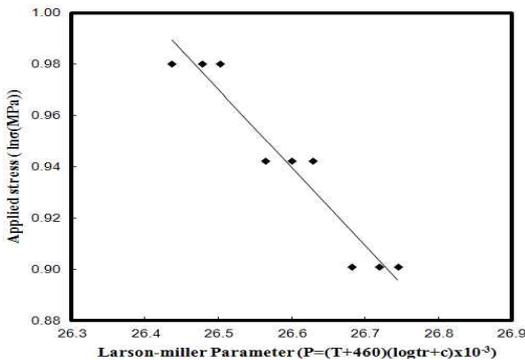


Fig. 12 Applied stress vs. Larson-Miller parameter in the range of 280°C-300°C

서는 $\ln \sigma = -0.0427(T+460)(\log tr+21)+2.28$ (14)가 되고 온도가 280~300°C이고 응력범위 78~94MPa에서는 $\ln \sigma = -0.3032(T+460)(\log tr+21)+9.0055$ (15)로 나타났다.

4. 결론

이상과 같이 사형 주조된 Mg-Nd-Zr-Zn합금의 온도범위 200~220°C, 응력범위 156~172MPa, 그리고 280~300°C, 응력범위 78~94MPa 에서 단계별로 크리이프 실험한 결과 온도범위 200~220°C, 응력범위 156~172MPa에서의 응력지수 값은 5.87로 나타났고 활성화에너지는 146.15kJ/mol로 나타났다. 그리고 280~300°C, 응력범위 78~94MPa에서의 응력지수값은 6.02로 나타났고 활성화에너지 값은 150.8 kJ/mol로 나타나 적용 조건에서의 크리이프 변형기구는 전위상승으로 추측된다. 그리고 온도증가에 따른 응력지수는 감소하였고 응력증가에 따른 활성화에너지 또한 감소함을 나타내었다.

후 기

이 논문은 2010학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임(PK-2010-064)

참고문헌

1. E. Ghali, Proc. "First Nagaoka International Workshop on Magnesium Platform Science and Technology", Ed. by Y. Kogima, T. Aizawa and S.Kamado, Nagaoka, p. 261, 2000.
2. T.J.Ruden and D.. "Albright, Advanced Mater & Processes", No. 6, p. 28, 1994.
3. A.Finkel, M.Regev, E.Aghion, M. Bamberger, A.Rosen, D.Eliezer(Eds), "First Israeli Conference on Manganese Science and Technology", Magnesium Research Institute, Beer-Sheva, Israel pp. 121-126, 1997.
4. E.M. La and C. Andrade, Proc. Royal Soc.(London), vol. A84, p. 1, 1910.
5. F. Garofalo, "Fundamentals of Creep and Creep Rupture in Metals", The McMillan Co., New York, 1965.