



열화된 다이캐스팅용 아연합금의 특성과 와이블 확률 통계 해석 Characteristics and Weibull Probability Statistics Analysis of the Degraded Zinc Alloy for Die Casting

이예나* · 남기우** · 안석환****

Ye-Na Lee*, Ki-Woo Nam** and Seok-Hwan Ahn****

(Received 18 December 2017, Revision received 05 June 2018, Accepted 06 June 2018)

Abstract: This study evaluated the micro-Vickers hardness and micro-structure of degraded zinc alloy used for mechanical structures. Also, it was compared with zinc alloy used during 8 years. 2-parameter Weibull probability statistics analysis was carried out about the result. The shape parameter of the damaged specimen was similar to that of the degraded specimen during 10 hours, but the scale parameter was smaller than that of the degraded specimen during 72 hours. In the damaged specimens, intergranular corrosion occurred due to external force and environment in long-term service periods.

Key Words : Zinc Alloy, Degradation, Intergranular Corrosion, 2-Parameter Weibull Probability Statistics, Micro Vickers Hardness

1. 서 론

기계구조용 재료는 사용 중에 열화에 의하여 많은 손상을 동반한다. 이러한 손상은 부하 응력의 종류나 크기, 사용 환경 및 열처리 등에 의하여 영향을 받는다.¹⁻⁸⁾ 구조물은 장기간의 사용에 따른 안정성이 확보되어야 하지만 사용 도중에 예기치 못하게 파괴 혹은 파손을 일으킨다. 예를 들어 자유의 종이나 2차 대전 중에 대량으로 제작한 자유선(Liberty ship)의 파괴가 있다.⁹⁾ 이에 따른 경제적 또는 인적 손실을 동반하게 되고, 수리 혹은 보수에 많은 시간을 소비하게 된다. 이와 같

은 이유 때문에 많은 재료를 개발하고 개발된 재료들은 특성을 평가하게 된다. 그리고 사용에 따른 안정성을 확보하기 위하여 파괴역학적인 특성 평가 실시가 필요하며^{10,11)}, 파괴 또는 파손된 구조물은 파손분석을 통하여 원인을 규명하고 사고방지에 대책을 강구하도록 정보를 제공한다.¹²⁻¹⁴⁾

다이캐스팅용 아연합금의 첨가원소 Al은 가장 중요한 합금원소이며 강도와 경도를 증가시키고 동시에 유동성을 개선한다. 저순도의 아연합금 다이캐스팅은 습기가 있는 장소나 특히 고온에서 입계부식을 일으키므로 고순도의 Zn(~99.99 %Zn)을 사용하거나 Cu, Mg 등을 함유시켜 입계부식을 억제함과 동시에 강도 및 경도를 개선시키고 있

**** 안석환(교신저자) : 중원대학교 항공기계공학과

E-mail : shahn@jwu.ac.kr, Tel : 043-830-8942

*이예나 : 부경대학교 대학원

**남기우 : 부경대학교 재료공학과

**** Seok-Hwan Ahn(corresponding author) : Department of Aero Mechanical Engineering, Jungwon University.

E-mail : shahn@jwu.ac.kr, Tel : 043-830-8942

*Ye-Na Lee : Graduate School, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.

**Ki-Woo Nam : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.

다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 순도가 낮은 아연합금 다이캐스팅을 95℃ 수증기 속에서 처리하면 입계부식을 일으켜 기계적 성질이 저하하고 또 길이의 변화를 일으킨다. 길이의 변화에 가장 심한 영향을 주는 원소로는 Li, Ni, Si, Mn 등이 있다. 아연합금 다이캐스팅 제품의 검사에서는 95℃ 전후의 수증기 중에서 처리시험을 하게 되어 있으며, 균열, 팽창, 변형의 여부를 조사한다. 아연합금 다이캐스팅은 주로 후시효가 진행하여 기계적 성질뿐만 아니라 치수에 상당한 변화를 일으킨다. 이것은 이 합금의 조직 변화에 기인하는 것이며 이러한 시효에 의한 치수의 변화는 90℃에서 약 5시간 정도 처리하면 안정성이 증가한다.¹⁴⁾

따라서 본 연구는 기계구조물에 사용하는 다이캐스팅용 아연합금을 열화시키고, 열화시간에 따르는 마이크로 비커스 경도 및 조직 특성을 평가하였다. 또한 구조물 사용 중에 실 파손된 아연합금의 결과와 비교 검토하였다. 그리고 와이블분포의 통계적 특성을 이용하여 비커스 경도에 대한 확률론적 특성을 평가하였다.^{12,14)}

2. 재료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 재료는 시판 중인 믹서기를 고정하는 데에 사용되는 아연합금이다. 또한 비교를 위하여 약 8년간 사용한 믹서기에서 손상이 발생한 아연합금을 사용하였다. 열화에 의한 아연합금의 특성을 평가하기 위하여 95℃의 습도 분위기에서 5, 10, 24 및 72시간 열화처리(열처리로: JISCO Co., J-300M, China)를 실시하였다. 모재 시험편, 열화시험편 및 손상시험편으로 나누어 마이크로 비커스 경도기(Mitutoyo Co., HM-124, Japan)를 이용하여 경도를 측정하였다. 압흔 간격 1 mm, 압입하중 500 g으로 약 5초간 압입하여 각각 12회 측정하였다. 모재시험편, 열화시험편 및 손상시험편은 입자크기와 입계부식을 확인하기 위하여 금속현미경(Olympus, GX-51, Japan)을 이용하여 조직관찰을 실시하였다. 이때 에칭은 3% 질산용액을 이용하여 약 3초간 실시하였다. 그리고 시험편의 성분분석을 위하여 EDS(Horiba Co.,

6074-H, England)를 사용하여 분석하였다. 손상된 시험편의 파단면은 SEM(Hitachi Co., S-2400, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마이크로 비커스 경도 및 와이블 분포

모재시험편, 열화시험편 및 손상시험편에서 얻어진 마이크로 비커스 경도 값을 Fig. 1에 나타낸다. 모재에서 경도가 가장 크게 나타났으며, 열화시간이 길어짐에 따라서 경도가 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 이 결과와 비교하기 위한 손상시험편에서의 경도는 72시간 열화시킨 시험편의 결과와 비슷하거나 조금 더 낮은 경향을 나타내었다. 이와 같이 모재시험편, 열화시험편 및 손상시험편은 압입하중에 의하여 모두 정도의 차이는 있으나 산포를 나타내고 있음을 알 수 있다.

기계적 특성인 경도평가에 있어서 평가 정도의 향상을 위하여 산포 분포를 고려한 확률론적 평가가 중요시 되고 있다. 또한 비커스 경도의 경우도 확정치가 아니라 통계적으로 변동하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 관점으로부터 해석의 편의성과 최약 링크 가설을 고려하여 다음과 같은 2-파라미터 와이블 분포를 적용하여 와이블 통계 해석^{12,14)}을 실시하였다.

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right] \quad (1)$$

여기서 α 는 확률변수의 변동성을 의미하는 형상 파라미터(Shape parameter)이며, β 는 고장확률이 63.2%가 되는 특성수명을 나타내는 척도 파라미터(Scale parameter)이다.^{12,14)}

Fig. 2는 Fig. 1의 마이크로 비커스 경도 데이터를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. 확률지 상에서 직선으로 표현되고 있으므로 와이블 확률분포에 잘 따르고 있다고 할 수 있다. 열화시험편 및 손상시험편의 마이크로 비커스 경도는 모두 모재 시험편보다 낮은 확률분포를 나타내었다. 열화시험편의 경도는 열화시간에 비례하여 확률분포가

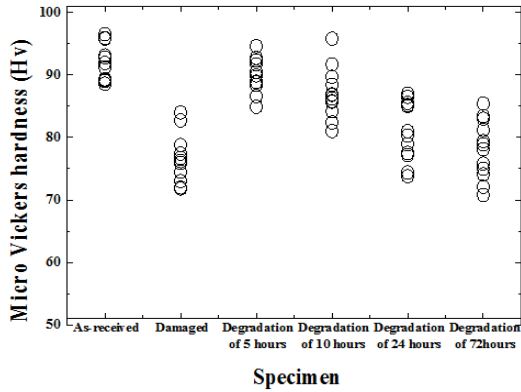


Fig. 1 Micro Vickers hardness values according to specimen conditions

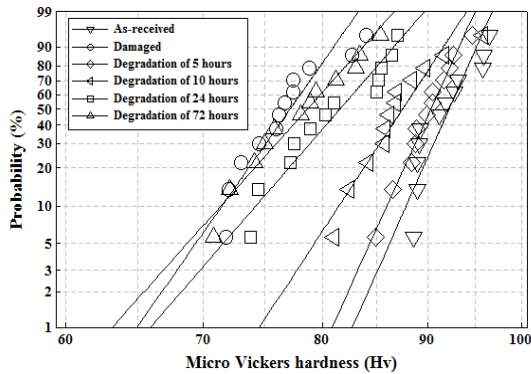


Fig. 2 Weibull plots of micro Vickers hardness values

낮아지는 것을 알 수 있다. 또한 8년간 사용한 손상시험편은 가장 낮은 확률분포를 나타내었다. 이것은 후술하는 조직에서 그 원인을 알 수 있다. 모재, 열화 및 손상시험편의 마이크로 비커스 경도에 대하여 추정한 와이블 확률분포함수의 형상 및 척도 파라미터를 Table 1에 나타낸다. 표에는 산술통계에 의한 평균, 표준편차 및 변동계수를 함께 나타내었다.

Fig. 3은 Table 1의 형상 파라미터와 척도 파라미터를 그래프로 나타낸 것이다. 흰색 기호(○)는 척도 파라미터를, 검은색 기호(●)는 형상 파라미터를 각각 나타낸다. 열화시험편의 형상 파라미터는 모재시험편에 대하여 열화시간 5, 10, 24 및 72

Table 1 The estimated Weibull parameter from micro Vickers hardness values

Parameter	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
As-received	39.0	93.1	3.0	91.9	0.032
Damaged	24.6	78.3	3.8	76.7	0.050
5 hrs of degradation	38.1	91.2	2.7	90.0	0.030
10 hrs of degradation	26.3	88.7	4.0	87.1	0.046
24 hrs of degradation	19.9	83.1	4.7	81.0	0.058
72 hrs of degradation	19.3	80.1	4.6	78.1	0.060

Note: (a) shape parameter, (b) scale parameter, (c) mean, (d) standard deviation(STD), (e) coefficient of variation (COV)

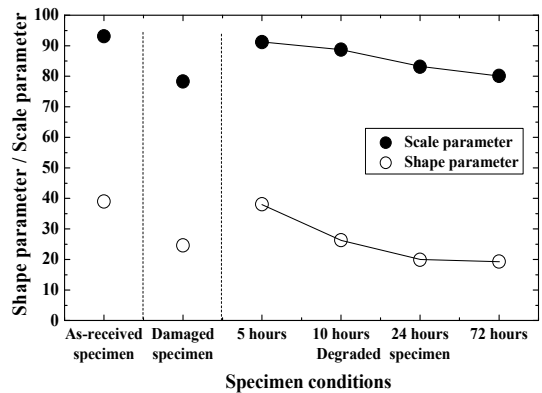


Fig. 3 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability

시간에서 2.3%, 32.6%, 50.0% 및 50.5% 작게 나타났다. 또한 척도 파라미터는 2.0%, 4.7%, 10.7% 및 14.0% 작게 나타났다. 한편 모재시험편에 대하여 손상시험편의 형상 파라미터는 36.9%, 척도 파라미터는 15.9% 작게 나타났다. 그리고 손상시험편의 형상 파라미터는 10시간 열화시킨 시험편의 결과와 유사하였으나 척도 파라미터는 72시간 열

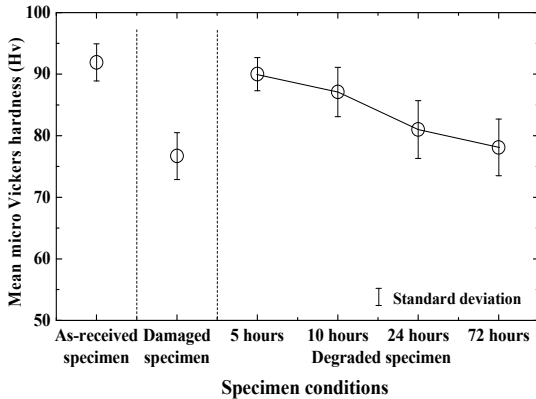


Fig. 4 Mean micro Vickers hardness values according to specimen conditions

화시킨 시험편보다도 더 작게 나타났다.

Fig. 4에는 Table 1의 평균 경도와 표준편차를 함께 나타내었다. 열화시험편의 평균 경도는 모재 시험편에 대하여 열화시간 5, 10, 24 및 72시간에서 2.1%, 5.2%, 11.9% 및 15.0% 작게 나타났다. 한편 모재시험편에 대하여 손상시험편의 평균 경도는 16.5% 작게 나타났다. 손상시험편의 평균 경도는 72시간 열화시킨 열화시험편의 평균 경도보다 더 작게 나타났다. 그리고 표준편차는 열화시간이 증가함에 따라서 크게 나타났다. 즉 모재시험편의 결과는 계면결합 특성에서 나타나는 것이고, 열화시험편과 손상시험편의 결과는 표면 미세결합 및 계면 사이의 부식손상에 의한 것이라고 판단된다.

3.2 조직관찰 및 성분분석

Fig. 5는 열화된 시험편의 조직을 나타낸다. 모재시험편의 조직은 선명하게 나타나 있지만 열화 시험편은 희미하게 나타나 있다. 이것은 95°C의 습도분위기에서 입계부식이 발생하였기 때문이다. 손상시험편은 약 8년간의 기기 작동에 의하여 재료가 열화되어 조직이 작아지면서 계면 부분이 입계부식에 의하여 손상되어 희미하게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 6은 모재시험편과 손상시험편의 성분분석 결과를 나타낸다. 모재시험편은 Zn과 Al의 2가지

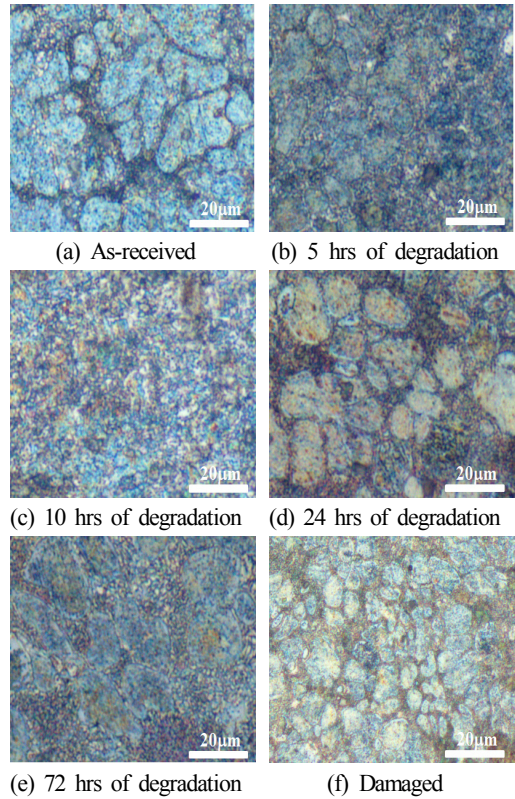
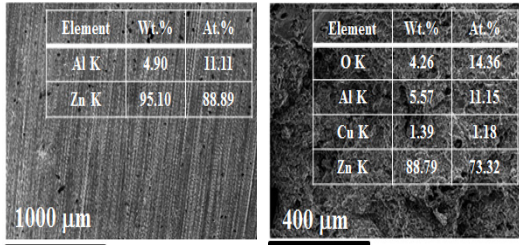


Fig. 5 Optical microscopy of used materials

성분으로 구성되어 있다. 그러나 손상시험편은 O와 Cu성분이 검출되었다. O는 파단 후에 시험편 채취 중에 대기 노출에 의하여 산화된 것으로 판단되지만, Cu는 기기 부품으로서 제조과정 중 혼입된 것으로 판단된다.

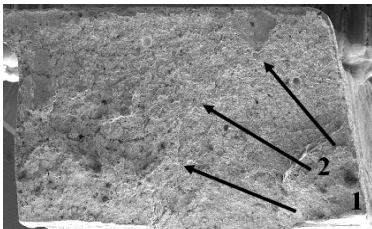
3.3 파면관찰

Fig. 7은 약 8년간 사용된 후 파단이 발생한 아연합금으로부터 채취한 손상시험편의 파단면을 관찰한 결과이다. (a)는 거시적인 파단면을, (b)는 파괴 발생 기점 근방(Fig. 7 (a)의 1 부분), (c)는 파괴 전파 영역(Fig. 7 (a)의 2 부분)을 각각 나타낸다. 거시적인 파면 (a)는 표면 부분에 전단형의 파괴가 시작되어 단차가 발생하면서 파괴되었다. 이것은 외력에 의하여 급격하게 파괴가 시작된 것으로 판단된다. 단차부분은 일시적인 파괴 정지 또는 외력의 변화에 의하여 나타난 것으로 판단

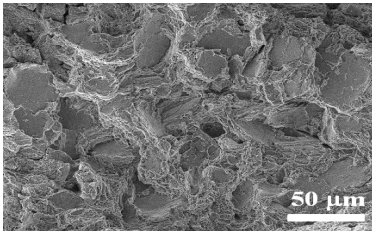


(a) As-received specimen (b) Damaged specimen

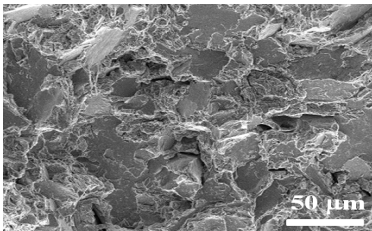
Fig. 6 Component analysis by EDS



(a) Macroscopic fracture surface



(b) Near the fracture origin



(c) Fracture propagation region

Fig. 7 Fracture surfaces

된다. 한편 파괴 발생 기점 근방 (b)는 입계부식 (Intergranular corrosion)에 의한 입계 및 계면파괴가 발생한 것으로 사료된다. 전형적인 아연합금에서 나타나는 선택부식의 형태를 나타내고 있다. 또한 계면부분은 연성파괴의 대표적인 파면형상인 덩풀이 혼재한 것을 알 수 있다. 파괴 전파영역 (c)는 계면영역을 나타내고 있다.

5. 결 론

1) 열화시험편의 형상 및 척도 파라미터는 5시간 열화시킨 경우의 결과가 모재시험편의 결과와 비슷하게 나타났다. 그러나 열화시간이 증가함에 따라서 작게 나타나는 경향을 보였다. 즉 이것은 경도의 분산이 많아지며 63.2%의 특성수명도 작아지는 것으로 판단된다.

2) 손상시험편의 형상 파라미터는 10시간 이상 열화시킨 시험편의 결과와 비슷하였고, 척도 파라미터는 72시간 열화시킨 시험편보다 더 작게 나타났다. 이것은 장시간 사용에 따른 외력 및 습기 등에 의하여 손상이 원인인 것으로 판단된다.

3) 열화 및 손상시험편은 수분에 의하여 입계부식이 관찰되었다. 따라서 아연합금은 습한 분위기 속에서 입계부식에 의하여 물성이 저하하므로, 아연합금을 사용한 다이캐스팅 제품은 습한 곳에 제품의 보관을 피하고 과도한 부하나 제품에 충격이 가해지지 않도록 주의해야 할 필요가 있다.

References

1. A. W. Batchelor, N. L. Loh and M. Chandrasekaran, 2011, "Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering (3rd Edition)", Imperial College Press.
2. D. A. Woodford, 1981, "Environmental Damage of a Cast Nickel Base Superalloy", Metallurgical Transactions A, Vol. 12, pp. 299-308.
3. H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, and L. G. Wang, 2010, "In Vitro Degradation and Mechanical Integrity of Mg-Zn-Ca Alloy Coated with Ca-deficient Hydroxyapatite by the Pulse Electrodeposition Process", Acta Biomaterialia, Vol. 6, pp. 1743-1748. (DOI:10.1016/j.actbio.2009.12.009)
4. H. Toda, T. Kobayashi and A. Takahashi, 2000, "Mechanical Analysis of Toughness Degradation due to Premature Fracture of Course Inclusions in Wrought Aluminium Alloys", Materials Science and Engineering A, Vol. 280, pp. 69-75.

- (DOI:10.1016/S0921-5093(99)00658-9)
5. H. Kamoutsi, G. N. Haidemenopoulos, V. Bontozoglou and S. Pantelakis, 2006, "Corrosion-induced Hydrogen Embrittlement in Aluminum Alloy 2024", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 1209-1224. (DOI:10.1016/j.corsci.2005.05.015)
 6. S. Y. Lee, Y. S. Kim, H. R. Jeong, S. H. Ahn and K. W. Nam, 2015, "Corrosion Resistance Characteristics of Cr-free Coating Solution for Degraded STS316L", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 29, No. 6, pp. 475-480. (DOI:10.5574/KSOE.2015.29.6.475)
 7. K. M. Moon, H. J. Ryoo, Y. H. Kim, J. H. Jeong and T. S. Back, 2017, "Effect on Corrosion Characteristics of SS400 Steel by Alkali Water pH from Electrolysis of City Water", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 31, No. 3, pp. 248-255. (DOI:10.5574/KSOE.2017.31.3.248)
 8. S. B. Lee, J. W. Lee, S. J. Park and Y. H. Kim, 2016, "Anti-Corrosion Properties of TiN-Coated Bolt for Application to Nuclear Power Plants Located Near Coastal Areas", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 30, No. 5, pp. 356-360. (DOI:10.5574/KSOE.2016.30.5.356)
 9. Wei Zhang, 2016, "Technical Problem Identification for the Failures of the Liberty Ships", *Challenges*, Vol. 7, pp. 17-20.
 10. V. V. Panasyuk, 2004, "Fracture Mechanics and Strength of Materials: Advances and Prospects", *Materials Science*, Vol. 40, pp. 305-319.
 11. C. S. Becquart, D. Kim, J. A. Rifkin and P. C. Clapp, 1993, "Fracture Properties of Metals and Alloys from Molecular Dynamics Simulations", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 170, pp. 87-94. (DOI:10.1016/0921-5093(93)90371 -K)
 12. C. S. Kim, K. W. Nam and S. H. Ahn, 2017, "Failure Analysis and Weibull Statistical Analysis according to Impact Test of the Angular Pin for Injection Molding Machines", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 21, No. 3, pp. 37-44. (DOI:10.9726/kspse.2017.21.3.037)
 13. Y. R. Choe, J. H. Kim, J. M. Kim, S. K. Park, K. H. Park and J. M. Lee, 2016, "Evaluation of Cryogenic Compressive Strength of Divinycell of NO 96-type LNG Insulation System", *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 30, No. 5, pp. 349-355. (DOI:10.5574/KSOE.2016.30.5.349)
 14. K. W. Nam, S. D. Cho, S. J. Kim and S. H. Ahn, 2017, "A study on Weibull Probability Statistics Characteristics for Vickers Hardness of Degraded Stainless Steel", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 21, No. 5, pp. 79-85. (DOI:10.9726/kspse.2017.21.5.079)
 15. D. Haener, 2015, "The High Pressure Zinc Die Casting Process: Materials", *Dynacast-Solutions Made Solid*. <https://www.dynacast.com/zinc>.
 16. L. P. Devillers and P. Niessen, 1976, "The Mechanism of Intergranular Corrosion of Dilute Zinc-aluminium Alloys in Hot Water", *Corrosion Science*, Vol. 16, pp. 243-250. (DOI:10.1016/0010-938X(76)90050-0)
 17. P. K. Bowen, J. M. Seitz, R. J. Guillory, J. P. Braykovich, S. Zhao, J. Goldman and J. W. Drelich, 2017, "Evaluation of Wrought Zn-Al alloys (1, 3, and 5 wt% Al) through Mechanical and in Vivo Testing for Stent Applications", *J Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2017 Jan 27. (DOI:10.1002/jbm.b.33850)