AZ91-CaO 합금의 미세조직과 인장 특성에 미치는 열처리의 영향

전 중 환[†]

한국생산기술연구원 융합신공정연구그룹

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Tensile Properties of AZ91-CaO Alloy

Joong-Hwan Jun[†]

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

Abstract This study aims to investigate and compare the microstructures and room temperature tensile properties for AZ91 and ECO-AZ91 (AZ91+0.3%CaO) alloys in as-cast, T4 and T6 states, respectively. In as-cast state, the ECO-AZ91 alloy has finer microstructure than the AZ91 alloy. The AZ91 alloy exhibits greater ductility, while YS and UTS are inferior to those of the ECO-AZ91 alloy. After T4 treatment, most of β compounds disappear in the AZ91 alloy, whereas β phase is still observed in the ECO-AZ91 alloy due to its enhanced thermal stability, resulting in lower values of ductility and UTS. In T6 state, YS and UTS are better in the ECO-AZ91 alloy.

(Received May 3, 2012; Revised June 16, 2012; Accepted July 13, 2012)

Key words: AZ91, CaO, Heat treatment, Microstructure, Tensile properties

1. 서 론

마그네슘(Mg) 합금은 실용가능한 구조용 금속 재료 중 가장 가벼우며, 비강도, 주조성, 가공성, 진동 및 충격흡수능 등이 우수하지만 용탕이 화학적으로 불안정하여 주조 중 주변 대기 성분과 반응하여 발화가 쉽게 일어난다[1]. 이를 방지하기 위해서는 육불화황(Sulfur Hexafluoride, SF_6) 가스와 같은 용탕 보호가스의 사용이 불가피한데, SF_6 는 지구 온난화지수(Global Warming Potential, GWP)가 CO_2 의 22,200배에 달하는 난분해성 온난화 물질로 유럽 등 선진국에서는 규제법령을 마련, 사용을 강력하게 억제하고 있는 실정이다. ECO-Mg 합금은 주조 중 SF_6 가스를 사용하지 않는 Non- SF_6 공정으로도 건전한 Mg 부품을 제조할 수 있도록 개발된 소재로 [2, 3], AZ31, AM50, AM60, AZ91 등 가공 및 주조용 상용합금이 조성과 동일하지만 CaO가 용도에 따라 0.3% 이상 첨가되어 있다. CaO가 첨가된 합금 용탕의 표면 산화층은 치밀한($\text{CaO} + \text{MgO}$)의 복합 산화층으로 구성되어 이들이 공기와의 접촉을

차단, 산화진행을 효과적으로 억제하는 것으로 밝혀져 있다[2, 3]. CaO가 첨가된 ECO-Mg 소재는 자연적으로 Ca를 합금원소로 함유하게 되는데 이로 인해 결정립이 미세화되고 Ca이 포함된 고용점 금속간 화합물이 미세조직 내에 형성되어 상온 및 고온 강도, 크립 저항성 등이 향상된다[4, 5]. AZ91 합금은 우수한 주조성과 상온 기계적 특성으로 인해 Mg-Al 계 구조용 합금 중 가장 널리 사용되고 있으며, 따라서 CaO를 함유한 여러 ECO-Mg 소재 중에서는 ECO-AZ91 합금 소재에 대한 수요가 향후 가장 클 것으로 예상되고 있다. 이 합금은 Al 함량이 높아 주조 중 결정립계에 생성된 조대한 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상을 용체화처리를 통해 고용시킨 후 시효처리를 통해 미세한 β 상을 결정립계와 결정립 내부에 생성시키는 방법으로 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있는데, 지금까지의 ECO-Mg 합금에 대한 연구에도 불구하고 열처리에 따른 미세조직 및 기계적 성질의 변화에 대해서는 보고된 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 Non- SF_6 공정이 가능한 최소한의 CaO(0.3wt%)를 첨가한 ECO-AZ91 합금에 대해 주조상태, 용체화처

[†]Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr

리(T4) 및 피크 시효처리(T6)에 따른 미세조직과 상온 인장특성을 조사하였으며, 그 결과를 CaO가 첨가되지 않은 상용 AZ91 합금과 비교·분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 AZ91 합금과 Non-SF₆ 공정이 가능한 최소한의 함량인 0.3%의 CaO를 함유한 ECO-AZ91 합금 상용재를 대상으로 하였으며 전기 저항로를 이용하여 재용해한 다음 700°C의 용탕온도에서 250°C로 예열된 금형에 주조하여 110(L) × 80(W) × 20(T) mm³ 크기의 잉곳트를 제조하였다. AZ91 합금은 주조 시(SF₆ + CO₂) 보호가스를 사용한 반면, ECO-AZ91 합금에는 보호가스를 사용하지 않았다. 제조된 합금의 화학조성은 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 분석하였으며, Table 1에 분석 결과를 정리하였다. 모든 시편은 413°C에서 24시간

용체화처리한 후 수냉(T4)하였으며 그 중 일부는 200°C에서 12시간 동안 피크 시효한 후 공냉(T6)하였다[6]. 이로부터 미세조직 관찰과 인장특성 평가에 필요한 시편을 기계 가공을 통해 마련하였다. 미세조직은 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며 에너지 분산 X선 분광기(EDS)를 활용하여 제 2상의 화학조성도 분석하였다. 제조된 합금의 상온 인장시험은 ASTM subsize(게이지 길이 : 25 mm) 시편을 상온에서 만능시험기를 사용하여 1 mm/min의 일정한 크로스헤드 속도로 실시하였으며 각 조건에서 3회씩 측정 후 평균값을 인장특성치로 도출하였다. 한편, 열처리에 따른 경도값은 비커스 미소경도기를 이용하여 25 gf의 하중으로 10회씩 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지를 평균내어 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 각각 주조, 용체화처리(T4), 피크시효(T6) 상태의 AZ91 및 ECO-AZ91 합금에 대한 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 주조상태의 AZ91 합금은 덴드라이트 셀(dendritic cell) 경계와 셀 내부에 공정상이 분포되어 있는 것을 확인할 수

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys

Alloy	Chemical composition(wt.%)			
	Al	Zn	Ca	Mg
AZ91	8.94	0.95	—	bal.
ECO-AZ91	8.73	0.92	0.29	bal.

Fig. 1. Optical microstructures of AZ91 and ECO-AZ91 alloys : (a) AZ91 - as-cast, (b) AZ91 - T4, (c) AZ91 - T6, (d) ECO-AZ91 - as-cast, (e) ECO-AZ91 - T4 and (f) ECO-AZ91 - T6 states, respectively.

있으며(Fig. 1-(a)), 이는 주조 중 생성된 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상이다. β 상은 Mg-Al계 합금에서 나타나는 금속간 화합물로 상온 강도에 기여하는 상이지만 낮은 용점(462°C)으로 인해 120°C 이상의 온도에서는 강도와 열적 안정성이 급격히 떨어져 고온에서의 Mg-Al 합금의 강도 열화에 주요 원인으로 작용하기도 한다 [7,8]. T4 상태에서는(Fig. 1-(b)) 주조 상태에서 보이는 β 상이 대부분 기지에 고용되어 사라진 것을 알 수 있으며, 이때 미세조직 내에 미량 관찰되는 입자들은 용융온도가 높아 용체화처리 시 분해되지 않는 Al-Mn상으로 불순물로 포함된 Mn이 Al과 결합하여 주조 중 생성된 것으로 판단된다. T6 상태에서는(Fig. 1-(c)) 결정립계에 β 상이 생성된 것을 확인할 수 있는데 이는 시효처리 시 나타날 수 있는 2가지 형태의 β 상, 즉 연속(continuous) β 상과 불연속(discontinuous) β 상 중 불연속 β 상에 해당한다. 불연속 β 상은 결정립계와 같은 고정각 입계에서 주로 생성되고 기지인 α 상과 층상(lamellar) 구조를 가지며 $(0001)\alpha/(110)\beta$, $[12\bar{1}0]\alpha/[1\bar{1}1]\beta$ 의 버거스(Burgers) 방위관계를 나타낸다[6,9]. 한편, 연속 β 상의 경우는 매우 미세하여 광학현미경 조직사진에는 잘 나타나지 않지만 SEM이나 TEM으로는 관찰이 가능하다. Fig. 2는 T6 처리한 AZ91 합금에서 결정립 내에 생성된 연속 β 상을 각각 SEM과 TEM으로 관찰한 것으로, Fig. 2-(b)의 TEM 사진을 자세히 살펴보면 $0.5 \sim$ 수 μm 길이를 갖는 미세한 침상 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 한편, T4 상태의 ECO-AZ91 합금의 경우(Fig. 1-(e)) AZ91 합금과 달리 용체화처리 후에도 입계와 입내에 β 상이 일부 남아 있는 것을 발견할 수 있는데 이는 CaO 가 포함된 ECO-AZ91 합금의 β 상이 AZ91 합금의 β 상에 비해 열적 안정성이 높음을 의미하는 것이다. 그 이유를 알아보기 위해 T4 상태의 ECO-AZ91 합금에 대해 SEM과 EDS를 이용하여 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3-(a)에서 T4 처리 후 잔존해있는 β 상을 명확히 관찰할 수 있으며, massive 형태를 갖는 β 상 입자들(Fig. 3-(b)의 A, B)에 대해 EDS 분석을 실시한 결과(Fig. 3-(c), (d)) Ca을 2~3at% 함유한 것으로 확인되었다. Ca을 함유한 β 상의 특징에 대해서는 Zhou[10] 및 Regev[11] 등이 보고한 바 있는데, 이

Fig. 2. (a) SEM and (b) TEM images of AZ91 alloy in T6 state, showing continuous β compounds within the grains.

들에 따르면 β 상에 포함된 Ca은 β 상에 고용되어 $(\text{Mg,Ca})_{17}\text{Al}_{12}$ 상을 형성하고 용융점을 높여 고온에서 열적 안정성을 높인다. 또한, Min 등[12]은 고용된 Ca이 β 상에서 Mg(III) 원자를 대체하여 valence 전자의 분포를 더욱 균일하게 함으로써 결합력을 증가시키고 이로 인해 β 상의 용융점과 열적 안정성이 향상된다고 설명하였다. 한편, ECO-AZ91 합금에서는 Mg-Al-Ca 합금에서 흔히 발견되는 Al_2Ca 상이 발견되지 않았는데, 이는 첨가된 CaO 함량이 $\sim 0.3\%$ 로 매우 미량인 것과 관련이 있다고 생각된다. Fig. 4는 T6 상태의 ECO-AZ91 합금 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 결정립계에 불연속 β 상과 결정립 내부에 연속 β 상이 관찰되며(Fig. 4-(a)), 확대

Fig. 3. SEM images and EDS spectrum on β compounds in T4-treated ECO-AZ91 alloy : (a), (b) SEM images and EDS spectrum on β compounds marked (c) A and (d) B.

Fig. 4. SEM images and EDS spectrum on β compounds in T6-treated ECO-AZ91 alloy : (a), (b) SEM images and EDS spectrum on β compounds marked (c) A and (d) B.

Table 2. Room temperature tensile properties of AZ91 and ECO-AZ91 alloys in as-cast, T4 and T6 states

Heat treatment	Alloy	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
As-cast	AZ91	84.3	198.1	7.3
	ECO-AZ91	88.9	223.6	5.2
T4	AZ91	70.1	212.7	13.2
	ECO-AZ91	74.7	201.2	9.4
T6	AZ91	93.1	219.9	7.6
	ECO-AZ91	95.4	230.8	7.3

된 사진에서 “A”로 표시된 massive 형태의 β 상은 T4 상태에서도 관찰되었던 β 상으로 시효처리 중 별 다른 변화 없이 존재하고 있다. 반면, “B”로 표시된 불연속 β 상의 경우 EDS 분석 결과 Ca이 포함되지 않는 것으로 나타나(Fig. 4-(d)) ECO-AZ91 합금이라도 시효처리 중 생성된 β 상은 AZ91 합금의 β 상과 화학조성이나 형태가 거의 동일하다고 생각된다.

Fig. 5는 주조, T4, T6 상태에 있는 AZ91, ECO-AZ91 합금의 경도를 측정하고 비교한 것이다. 주조 상태에서 ECO-AZ91 합금의 경도가 AZ91 합금에 비해 더 높은 것을 볼 수 있는데 Fig. 1의 광학현미경 미세조직 사진을 바탕으로 분석해보면 이는 상대적으로 작은 결정립 크기(AZ91 : $\sim 340 \mu\text{m}$, ECO-AZ91 : $\sim 180 \mu\text{m}$)와 Ca를 포함하여 구조적 안정성이 향상된 β 상이 경도 향상에 기여하였기 때문으로 생각된다. T4 상태에서는 두 합금의 경도 차이가 거의 없으며 주조 상태와 비교할 때 AZ91 합금의 경도 상승이 더욱 두드러진 것을 알 수 있는데, 이는 ECO-AZ91 합금에서는 β 상이 일부 미세조직에 남아 있는 반면 AZ91 합금에서는 β 상이 대부분 고용되어 기지의 고용강화 효과가 ECO-AZ91 합금보다 크게 나타났기 때문으로 판단된다. T6 처리의 경우도 두 합금이 거의 유사한 경도값을 보이는데 T6 처리에 의한 AZ91 합금의 경도 상승은 결정립 내 미세한 연속 β 상이 지배적으로 작용한다는 점을 감안하면 Fig. 4에 나타난 바와 같이 ECO-AZ91에 포함된 Ca는 시효 중 생성된 연속 β 상에는 별다른 영향을 미치지 못하는 것과 상관이 있을 것으로 생각된다. 주조, T4, T6 상태의 AZ91, ECO-AZ91 합금에 대한 상온 인장특성을 Table 2에 비교하여 나타내었다. 열처리 조건이 동일한 상태에서는 항복강도와 인

Fig. 5. Vickers micro-hardness of AZ91 and ECO-AZ91 alloys in as-cast, T4 and T6 states.

장강도가 전반적으로 ECO-A91 합금이 더 우수한 반면 연신율은 약간 낮은 경향을 보이고 있다. T4 상태에서는 예외적으로 ECO-AZ91 합금의 인장강도가 AZ91 합금보다 낮는데 이것은 Fig. 3에서 알 수 있는 것과 같이 T4 열처리 후 남아 있는 brittle 한 β 상으로 인해 연신율이 AZ91 합금에 비해 상대적으로 더욱 낮아지는 것이 영향을 미치기 때문이라고 생각된다. T6 상태에서는 두 합금 모두 주조상태나 T4 상태에 비해 항복강도와 인장강도가 향상되었으며, 전반적으로 ECO-AZ91 합금이 AZ91 합금과 유사하거나 약간 더 우수한 인장특성을 나타내었다. 이 결과로 비추어보아, Non-SF₆ 공정이 가능한 최소한의 0.3%CaO를 함유한 ECO-AZ91 합금은 일반적으로 사용되는 주조 및 T6 상태에서 AZ91과 유사하거나 더 우수한 상온 인장특성을 나타내어 향후 AZ91 합금을 대체하여 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

주조, T4, T6 상태의 AZ91 및 ECO-AZ91 (AZ91-0.3%CaO) 합금에 대해 상온 인장특성을 조사하였으며, 이를 미세조직과 연관지어 분석하였다. 주조 상태에서는 ECO-AZ91 합금이 CaO 첨가로 인해 AZ91 합금보다 더 미세한 조직을 나타내었다. AZ91 합금은 T4 상태에서 대부분의 β 상이 고용된 반면 ECO-AZ91 합금은 β 상이 일부 잔존해있는 것이 관찰되었으며, 이는 Ca이 β 상에 포함되어 β 상의 용융점과 열적 안정성을 높였기 때문으로 생각된다. T4 상태에서는 brittle한 잔류 β 상으로 인해 ECO-AZ91 합금의 연신율이 AZ91 합금보다 낮았으며, 그로 인해 인장강도 또한 더 낮은 결과를 나타내었다. 한편, 주조 및 T6 상태에서는 연신율은 약간 낮았지만 항복강도와 인장강도 모두 ECO-AZ91 합금이 우수하였다.

참고문헌

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 37.
2. J. K. Lee and S. K. Kim : Mater. Trans., **52** (2011) 1483.
3. S. H. Ha, J. K. Lee and S. K. Kim : Mater. Trans., **49** (2008) 1081.
4. D. I. Jang, Y. O. Yoon, S. B. Jung and S. K. Kim : Mater. Trans., **49** (2008) 976.
5. H. K. Lim, S. K. Kim and D. H. Kim : J. Kor. Found. Soc., **32** (2012) 44.
6. S. Celotto : Acta Mater., **48** (2000) 1775.
7. A. Srinivasan, J. Swaminathan, M. K. Gunjan, U. T. S. Pillai and B. C. Pai : Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 1395.
8. S. W. Xu, N. Matsumoto, S. Kamado, T. Honma and Y. Kojima : Mater. Sci. Eng. A, **523** (2009) 47.
9. M. X. Zhang and P. M. Kelly : Scripta Mater., **48** (2003) 647.
10. D. W. Zhou, P. Peng and J. S. Liu : Mater. Sci., **25** (2007) 145.
11. M. Regev, E. Aghion, and A. Rosen : Mater. Sci. Eng. A, **234-236** (1997) 123.
12. X. G. Min, Y. S. Sun, F. Xue, W. W. Du and D. Y. Wu : Mater. Chem. Phys., **78** (2003) 88.