CaO 첨가에 의한 AZ31 합금 미세조직의 열적 안정성 변화

전 중 환[†]

한국생산기술연구원 융합신공정연구그룹

Change in Microstructural Stability of AZ31 Alloy By the Addition of CaO

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 Grain growth behaviors of hot-rolled AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn) and AZ31-0.3%CaO alloys at elevated temperatures have been investigated in order to clarify the effect of CaO addition on grain stability of Mg-Al-based wrought alloy. The grain size of CaO-free alloy increased steeply from 673 K with an increase in annealing temperature from 573 to 773 K, whereas the grains of CaO-containing alloy were relatively stable up to 723 K. The activation energies for grain growth (E_g) were 12.2 and 18.3 kJ/mole between 573 and 673 K and 119.2 and 126.9 kJ/mole between 673 and 773 K in the AZ31 and AZ31-0.3%CaO alloys, respectively. This result indicates that grains in the CaO-added alloy possess higher thermal stability than CaO-free alloy. SEM observations on the annealed alloy samples revealed that higher grain stability resulting from CaO addition would be associated with the suppression of grain growth by Ca-related precipitate particles distributed in the microstructure.

(Received March 15, 2013; Revised April 21, 2013; Accepted May 11, 2013)

Keywords : AZ31 alloy, CaO, grain growth, microstructural stability

1. 서 론

마그네슘(Mg) 합금은 자동차 및 휴대용 IT 기기의 경량화를 위한 소재로 주목받고 있지만 철강(Steel) 및 알루미늄(Al) 합금과 비교해 가격, 강도와 연성 등이 열세에 있어 아직까지 적용 범위가 제한적인 실정이다. 특히 Mg 합금의 낮은 연성은 473K 이하에서 2개의 슬립 시스템(Slip system)만이 작동하는 육방조밀구조(HCP)에 기인한 것으로, 체심입방구조(BCC)나 면심입방구조(FCC)를 갖는 경쟁소재와 비교하여 근본적으로 개선이 쉽지 않다[1-3]. 이미 잘 알려져 있는 바와 같이, Mg 합금의 단점인 강도와 연성을 동시에 개선시킬 수 있는 가장 효율적인 방법은 결정립 미세화(Grain refinement)이다[4,5]. 결정립이 미세화되면 Hall-Petch 관계에 의해 항복강도가 증가하고, 변형량에 기여하는 결정립계 미끄러짐(GBS) 기구의 기여도가 증가해 고온에서 연성이 향상된다[6, 7].

최근에 개발된 ECO-Mg[®] 소재는 AM50, AM60, AZ91과 같은 상용 주조재 및 AZ31과 같은 상용 가공재에 미량(0.3~1.0%)의 CaO를 첨가한 것으로, 원래 주조 중 공기와의 접촉을 차단하기 위한 SF₆ 보호가스의 사용을 억제하기 위해 개발되었다[8, 9]. 지금까지 지속적인 연구를 통해 첨가된 CaO가 용탕의 산화저항성을 향상시킬 뿐만 아니라 부가적으로 주조재의 상·고온 강도[10, 11], 크립 저항성[12], 부식 저항성[13]을 개선시키는 것으로 밝혀졌으며, 이는 주조 중 CaO로부터 환원된 Ca가 합금화되면서 결정립을 미세화하고 용융점이 높은 Ca-계 금속간 화합물을 미세조직 내에 형성시키기 때문이다. 또한, CaO의 첨가는 Mg 가공재의 상온 강도와 고온 연성을 향상에도 효과가 있는 것으로 보고되었는데[14], 이 역시 미세화된 결정립이 주요 원인인 것으로 파악되고 있다. 한편, 고온 연성에 있어 결정립 미세화와 더불어 중요한 것이 결정립의 열적 안정성(Thermal stability)이다[15]. 대부분 이 두가지를 모

[†]Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

두 만족하는 경우에만 고온 연성의 향상을 기대할 수 있는데, 그 이유는 결정립이 미세해도 고온에서의 안정성이 떨어지면 변형 중 결정립의 성장이 급속히 일어나 GBS 기구가 작동되기 어렵기 때문이다. Kim 등[16]은 초미세 결정립(UFG)을 갖는 AZ31 합금이 동일한 온도에서 미세 결정립(FG)의 AZ31 합금보다 대체적으로 우수한 연신율을 나타냈지만, 473 K 이상의 온도에서는 결정립 성장에 의해 결정립 미세화의 장점이 사라지는 점을 발견하여 고온에서 결정립의 성장 억제, 즉 결정립의 열적 안정성 확보가 고온 연성에 큰 영향을 미친다고 언급하였다. 이러한 결과를 감안하면, CaO 첨가 Mg 합금에서 결정립의 열적 안정성에 대한 연구는 향후 가공재의 고온 연성 및 성형성 확보와 관련하여 매우 중요하다고 판단된다. 본 연구의 목적은 Non-SF₆ 공정이 가능한 최소량으로 알려진 0.3% 수준의 CaO 첨가가 Mg-Al계 합금 가공재의 미세조직과 결정립의 열적 안정성에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 이를 위해 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금 열간압연재를 마련하여 573~773 K의 온도 구간에서 1시간 동안 어닐링한 후 결정립의 성장 거동을 관찰하여 결정립 성장의 활성화 에너지를 계산하였으며, 그 결과를 미세조직과 연관지어 분석하였다.

2. 실험방법

상용 AZ31(Mg-3%Al-1%Zn-0.2%Mn) 및 AZ31-0.3%CaO 합금 빌렛을 전기저항로에서 재용해한 후 용탕온도 973 K에서 523 K로 예열된 금형에 중력주조하였다. 제조된 합금의 실제 조성은 ICP를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 주조된 잉곳트를 두께 10 mm의 각재로 절단한 후 2 mm까지 20%의 두께감소율로 열간압연 하였으며, 이때 시편 온도는 573 K, 압연롤의 온도는 423 K이

었다. 결정립의 성장 거동을 파악하기 위해 열간압연한 시편을 573에서 773 K의 온도 범위에서 1시간 동안 어닐링한 후 공냉하였으며, 광학현미경(OM), X선 회절기(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산 X선 분광기(EDS)로 미세조직을 분석하였다. 한편, 평균 결정립 크기는 OM 및 SEM 조직 사진을 선형교차(Linear Intercept)법으로 분석하여 정량화하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 열간압연한 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 SEM 조직사진으로, 두 합금 모두 재결정되

Fig. 1. SEM microstructures of (a) AZ31 and (b) AZ31-0.3%CaO alloys in as-rolled state.

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

Alloy	Chemical compositions (wt%)				
	Al	Zn	Mn	Ca	Mg
AZ31	2.73	0.91	0.21	–	Bal.
AZ31-0.3%CaO	2.81	0.92	0.22	0.26	Bal.

어 등축형의 형상을 갖는 미세한 결정립과 재결정이 일어나지 않은 상태로 변형되어 있는 조대한 결정립이 혼재해 있는 미세조직을 나타내고 있다. 열간압연 상태에서 재결정된 결정립의 크기는 AZ31 합금이 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$, AZ31-0.3%CaO 합금이 $0.3\sim 1\ \mu\text{m}$ 수준으로 CaO 첨가 합금이 전반적으로 더 미세하였다. 이러한 결과는 열간압연 중 동적재결정(Dynamic recrystallization)에 의해 생성된 결정립의 성장이 합금화된 Ca에 의해 억제되었음을 의미하는 것이다. 열간압연한 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 두 합금 모두 모두 $\alpha(\text{Mg})$ 기지, $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상, Al_8Mn_5 상에 해당하는

Fig. 2. XRD patterns of AZ31 and AZ31-0.3%CaO alloys in as-rolled state.

피크들이 확인되고 있으며, CaO가 첨가된 합금에서 Ca-관련 금속간 화합물 피크는 명확하게 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 첨가된 CaO 함량이 0.3% 수준으로 매우 적어 Ca 관련 화합물 또한 생성되더라도 그 양이 매우 적기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 573 K~773 K의 온도 구간에서 1시간 동안 어닐링한 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 미세조직을 OM으로 관찰한 결과이다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 AZ31 합금의 경우 673 K부터 결정립의 성장이 관찰되는 반면, CaO가 첨가된 합금은 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장은 이루어지지만 723 K까지는 성장 속도가 상대적으로 느리며 773 K에 이르러서야 성장 속도가 빨라지는 경향을 볼 수 있다. 한편, 동일한 온도에서 두 합금의 미세조직을 비교해보면 CaO 첨가 합금이 상대적으로 더 미세한 조직을 유지하고 있음을 쉽게 확인할 수 있다. Fig. 4는 573~773 K의 온도에서 1시간 동안 어닐링한 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 평균 결정립 크기를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 확인한 바와 같이 AZ31 합금의 경우 초기 $1.3\ \mu\text{m}$ 크기인 결정립 크기가 어닐링 온도가 상승함에 따라 결정립 성장이 지속적으로 나타나 773 K에서는 $38\ \mu\text{m}$ 까지 증가한데 반해, CaO 첨가 합금에서는 초기 $0.6\ \mu\text{m}$ 인 결정립이 723 K까지는 비교적 안정된 양상을 보이다가 773 K에 이르러서야 성장속도가 증가하여 $25\ \mu\text{m}$ 까지 결정립이 성장하는 모습을 보이고 있다.

Fig. 3. Change in optical microstructure with annealing temperature in (a~d) AZ31 and (e~h) AZ31-0.3%CaO alloys : (a), (e) - 573 K, (b), (f) - 673 K, (c), (g) - 723 K and (d), (h) - 773 K.

Fig. 4. Change in grain size with annealing temperature in AZ31 and AZ31-0.3%CaO alloys.

CaO로부터 환원되어 합금화된 Ca가 AZ31 합금 결정립의 고온 열적 안정성에 미치는 영향을 분석하기 위해, Fig. 4의 데이터를 이용하여 결정립 성장에 대한 활성화 에너지(Activation energy)를 다음과 같이 계산하였다. 등시간(Isochronal) 열처리의 경우 결정립 성장 Kinetics는 다음의 식으로 표현된다[17].

$$(D^n - D_0^n) = kt \quad (1)$$

여기서, D 와 D_0 는 각각 온도 T 에서 t 시간 동안 열처리한 후의 평균 결정립 크기와 열처리 전 초기 평균 결정립 크기, k 는 열처리 온도 T 에 의존하는 결정립 성장 속도(Grain growth rate) 상수이고, n 은 결정립 성장 지수(Grain growth exponent)이다. 결정립 성장이 포물선 형태의 양상을 보일 경우 n 값은 2로 정할 수 있으며[17], 식 (1)에서 결정립 성장 속도 상수인 k 는 Arrhenius 형태로 온도에 의존하여 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_g/RT) \quad (2)$$

여기서, k_0 는 상수, R 은 가스 상수, E_g 는 결정립 성장의 활성화 에너지이고 T 는 절대온도이다. 식 (2)를 (1)과 합하면 다음과 같은 식이 만들어진다.

$$(D^2 - D_0^2) = k_0 t \cdot \exp(-E_g/RT) \quad (3)$$

이를 상용로그 형태로 바꾸면 식 (4)와 같이 표현이 가능하다.

Fig. 5. $\log(D^2 - D_0^2)$ versus $1000/T$ for AZ31 and AZ31-0.3%CaO alloys.

$$\log(D^2 - D_0^2) = \log(k_0 t) - (E_g/2.3R)(1/T) \quad (4)$$

식 (4)에 따르면 $\log(D^2 - D_0^2)$ 값을 $(1/T)$ 의 함수로 플롯하면 기울기가 $(-E_g/2.3R)$ 에 해당하므로 이로부터 E_g 를 구할 수 있다. Fig. 5는 AZ31 합금과 AZ31-0.3%CaO 합금에 대하여 $\log(D^2 - D_0^2)$ 값을 $(1000/T)$ 의 함수로 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 얻은 두 합금의 기울기는 673 K를 기준으로 두 구간으로 나눌 수 있으며, 557~673 K의 온도 구간에서는 각각 -0.639, -0.957, 673~773 K의 온도 구간에서는 각각 -6.234, -6.635로 나타났다. 이 값들을 이용해 E_g 값을 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 함께 나타내었다.

이로부터, CaO의 첨가는 AZ31 합금의 결정립 성장의 활성화 에너지를 증가시키는 것이 확인되었으며, 이것은 CaO로부터 환원되어 합금화된 Ca가 AZ31 합금의 결정립의 성장을 억제하여 결과적으로 열적 안정성을 향상시킴을 입증하는 것이다. 673~773 K 온도구간에서는 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 활성화 에너지가 각각 119.2 및 126.9 kJ/mole을 나타내고 있으며, 이들 값은 순 Mg의 격자를 통한 자기 확산(Lattice self-diffusion)에 필요한 활성화 에너지(Q_L)인 135 kJ/mole[18]과 순 Mg의 결정립계 확산에 필요한 활성화 에너지(Q_{gb})인 92 kJ/mole[19]를 감안하면 타당한 값이라고 판단된다. 특이한 점은 673 K 이하의 온도에서 활성화 에너지가 $0.13 \sim 0.20 Q_{gb}$ 수준에 해당하는 상당히

Fig. 6. SEM image and EDS compositional analyses on AZ31 alloy specimen annealed at 773 K.

낮은 값을 보이고 있는 것인데, 이에 대한 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. Wang 등[20]에 의하면 강한 소성 가공에 의해 제조된 시편은 재결정된 등축형의 결정립과 길게 변형된 형상을 나타내는 결정립들이 혼합된 조직을 나타내는데, 다수의 결정립들은 그 경계가 뚜렷하지 않은 불안정한 비평형 결정립계(Non-equilibrium grain boundaries)를 갖는다. 이들은 $\sim 10^{16}/\text{m}^2$ 수준의 높은 전위밀도를 갖고, 이로 인해 결정립계 에너지가 ~ 100 배 수준으로 증가한다. 이러한 높은 에너지를 갖는 비평형 결정립계는 높은 구동력(Driving force)을 갖기 때문에 결과적으로 향상된 이동도를 나타내게 된다. 이와 같은 점을 고려해볼 때, 673 K의 이하의 온도에서 관찰되는 낮은 활성화 에너지는 열간압연 중 생성된 미세조직 내의 비평형 결정립계와 관련이 있다고 생각된다.

Fig. 3~5로부터, AZ31 합금에 CaO를 소량 첨가함에 의해 결정립 성장의 활성화 에너지가 증가하여 결정립의 열적 안정성이 향상되었음을 확인하였다.

이에 대한 원인을 파악하기 위해 773K에서 1시간 동안 어닐링한 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 합금의 미세조직을 SEM과 EDS로 관찰하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6은 AZ31 합금에 대한 SEM 미세조직과 금속간 화합물 입자들에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 조대한 결정립 내부에 어닐링 쌍정이 관찰되며, 결정립 내부와 결정립계에 존재하는 불규칙한 형태의 입자들에 대한 EDS 분석결과 이들 대부분은 Al_8Mn_5 상으로 확인되었다. Fig. 7은 AZ31-0.3%CaO 합금에 대한 SEM 미세조직과 Mg, Al, Mn, Ca 원소들에 대한 EDS mapping 결과를 나타낸 것이다. EDS mapping 결과 CaO 첨가 합금에는 Al_8Mn_5 상과 더불어 Al_2Ca 상의 존재를 확인할 수 있다. Al_2Ca 는 용융온도가 1352K인 C15 구조의 Laves상으로, Ca가 첨가된 Mg-Al계 합금에서 자주 관찰된다[21,22]. Fig. 6과 7의 결과로부터, CaO 첨가로 인해 AZ31 합금 결정립의 열적 안정성이 향상되는 이유는 조직 내에 분

Fig. 7. SEM image and EDS maps of the elements Mg, Al, Mn and Ca in AZ31-0.3%CaO alloy specimen annealed at 773 K.

산된 미세한 Al_2Ca 금속간 화합물이 고온에서 결정립의 이동을 억제하는데 기여하기 때문으로 생각된다.

연구원 김세광 박사로부터 제공되었으며, 이에 감사드립니다.

4. 결 론

Mg-Al계 합금에서 결정립의 열적 안정성에 미치는 CaO 첨가의 영향을 조사하기 위해 AZ31 및 AZ31-0.3%CaO 열간압연재에서 어닐링에 따른 결정립 성장 거동을 비교·분석하였다. 열간압연 상태에서 CaO 첨가로 인해 결정립이 더욱 미세화되었으며, 573 K에서 773 K의 온도 구간에서 1시간 동안 어닐링한 후 결정립 성장 거동을 조사한 결과, AZ31 합금은 573 K부터 결정립 크기가 꾸준히 증가한 반면, AZ31-0.3%CaO 합금은 723 K까지 결정립의 급격한 성장 없이 안정하였다. 573~773 K 온도구간에서 결정립 성장의 활성화 에너지는 CaO 첨가 합금이 상대적으로 높았으며, 이러한 결정립 성장의 활성화 에너지 증가는 결정립의 안정성이 향상되었음을 의미한다. 미세조직 관찰 결과, 그 원인은 조직 내에 분산된 Al_2Ca 금속간 화합물 입자들이 고온에서 결정립의 성장을 억제하기 때문으로 생각된다.

후 기

본 연구에 사용된 CaO 첨가 소재는 한국생산기술

References

1. J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, and K. Higashi : *Acta Mater.*, **51** (2003) 2055.
2. W. B. Hutchinson and M. R. Barnett : *Scripta Mater.*, **63** (2010) 737.
3. N. Ono, R. Nowak, and S. Miura : *Mater. Lett.*, **58** (2003) 39.
4. A. Bussiba, A. Ben Artzy, A. Shtechman, S. Ifergan, and M. Kupiec : *Mater. Sci. Eng. A*, **302** (2001) 56.
5. K. Kubota, M. Mabuchi, and K. Higashi : *J. Mater. Sci.*, **34** (1999) 2255.
6. T. Mohri, M. Mabuchi, N. Nakamura, T. Asahina, H. Iwasaki, T. Aizawa, and K. Higashi : *Mater. Sci. Eng. A*, **290** (2000) 139.
7. S. Alsagabi and I. Charit : *Mater. Sci. Eng. A*, **536** (2012) 64.
8. J. K. Lee and S. K. Kim : *Mater. Trans.*, **52** (2011) 1483.
9. S. H. Ha, J. K. Lee and S. K. Kim : *Mater. Trans.*, **49** (2008) 1081.
10. E. H. Cho, J. H. Jun, and Y. J. Kim : *Kor. J. Mater. Res.*, **22** (2012) 499.
11. J. H. Jun : *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, **25** (2012) 190.
12. H. K. Lim, S. K. Kim, and D. H. Kim : *J. Kor. Found. Soc.*, **32** (2012) 44.
13. N. D. Nam, M. Z. Bian, M. Forsyth, M. Seter, M.

- Tan, and K. S. Shin : *Corr. Sci.*, **64** (2012) 263.
14. H. J. Bang, H. G. Jeong, and J. B. Lee : *Proc. Fall Conf. Kor. Inst. Met. Mater.*, (2012) 222.
15. W. J. Kim and B. H. Lee : *J. Alloy Comp.*, **482** (2009) 106.
16. W. J. Kim and B. H. Lee : *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010) 5984.
17. H. K. Kim and W. J. Kim : *Mater. Sci. Eng. A*, **385** (2004) 300.
18. P. G. Shewman : *Trans. AIME* **206** (1956) 918.
19. H. J. Frost and M. E. Ashby : *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford (1982).
20. J. Wang, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, R. Z. Valief, and T. G. Langdon : *Acta Mater.*, **44** (1996) 2973.
21. S. M. Liang, R. S. Chen, J. J. Blandin, M. Suery, and E. H. Han : *Mater. Sci. Eng. A*, **480** (2008) 365.
22. H. Zhang, S. L. Shang, Y. Wang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu : *Intermetallics*, **22** (2012) 17.