미량 Sn을 함유한 AZ91 마그네슘 합금의 미세조직 및 기계적 특성

전 중 환*

한국생산기술연구원 융합공정신소재연구실용화그룹

Microstructure and Mechanical Properties of AZ91 Magnesium Alloy Containing a Small Amount of Sn

Joong-Hwan Jun[†]

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

Abstract Microstructural features were comparatively investigated in AZ91 (Mg-9%Al-1%Zn) and AZ91-0.5%Sn alloys, in order to clarify the reason for the enhancement in room temperature tensile properties by the addition of small amount of Sn in Mg-Al-based alloy. In as-cast state, the Sn-containing alloy showed increased YS, UTS and elongation than the Sn-free alloy. The microstructural examination revealed that various factors including finer cell size, reduction of lamellar ($\alpha + \beta$) phase and morphological change of bulky β phase from partially divorced shape to fully divorced shape, are likely to be responsible for the improvement in tensile properties for the Sn-containing alloy. It is noted that two alloys showed similar tensile properties after solution treatment. This implies that microstructural evolution related to the β phase plays a key role in better tensile properties in the Sn-containing alloy.

(Received February 13, 2014; Revised February 21, 2014; Accepted February 27, 2014)

Keywords : AZ91, Sn, Microstructure, Tensile properties, β phase

1. 서 론

마그네슘(Mg) 합금은 낮은 밀도, 높은 비강도 및 우수한 가공성으로 인해 휴대용 전자·정보통신기기, 우주항공 및 수송기기 분야 등에서 주목받고 있다[1]. 현재까지 개발된 Mg 합금은 대표적으로 Mg-Al계, Mg-Zn계, Mg-RE(rare earth)계 등 3종류인데, Mg-Zn계는 상대적으로 주조성이 떨어지기 때문에 주로 소성가공용으로 사용되고 있으며[2], Mg-RE계는 우수한 기계적 특성을 가지고 있지만 고가의 첨가원소로 인해 일부 특수한 분야에만 적용되고 있는 실정이다[3]. 한편, Mg-Al계 합금은 가격경쟁력이 높고 주조성과 상온 기계적 특성, 내식성이 우수하여 대부분의 Mg 부품에 사용되고 있지만[4], 실제 적용 온도가 상온 ~ 120°C로 제한적인 것이 단점이다. 그 이유는 고온에서 강도와 크립저항성이 급격히 낮아지기 때문인데, Mg-Al계 합금의 주 강화상인 β (Mg₁₇

Al₁₂)상이 120°C 이상의 온도에서 급격히 연화되는 현상과 밀접한 관련이 있다[5]. 지금까지 Ca, RE, Sr, Sb, Si 등과 같은 다양한 원소들을 단독 또는 복합적으로 첨가하여 Mg-Al계 합금의 고온 특성을 개선시키기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되어 왔는데, 이들 원소들은 β 상의 형성을 억제하는 대신 이를 열적안정성이 우수한 금속간 화합물로 대체시키는 역할을 한다[6-8].

주석(Sn)은 상기 원소들과 마찬가지로 Mg-Al계 합금의 상·고온강도와 크립저항성을 향상시키는 원소로 주목받고 있다[9, 10]. 지금까지의 연구 결과, Mg-Al계 합금에서 Sn 원소는 결정립 및 β 상의 미세화, 불연속(discontinuous) β 상의 억제, 770°C의 용융점을 갖는 열적안정성이 뛰어난 Mg₂Sn 화합물의 형성 등 다양하게 기여하고, 이들로 인해 상온 및 고온 기계적 특성이 개선되는 것으로 보고되었다[9-11]. 최근, Turen[9]에 따르면 0.5% 수준의 미량

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

Sn 첨가로도 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn-0.3%Mn) 합금의 상온 항복강도, 인장강도, 연신율이 모두 향상되었는데, 그는 취약한 층상구조의 불연속 β 상이 분절된(divorced) 형태의 β 상으로 변화하는 것이 주요 원인이라고 주장하였다. 하지만, 증거로 제시한 자료에서는 β 상의 형상변화를 포함한 미세조직의 변화가 뚜렷하게 나타나고 있지 않아 AZ91 합금에서 미량 Sn 첨가로 인한 기계적 특성의 향상 원인이 분명하지 않다. 본 연구의 목적은 Mg-Al 합금에서 상온 기계적 특성을 향상시키는 것으로 보고된 0.5% 수준의 Sn 첨가가 상온 기계적 특성과 밀접한 관련이 있는 미세조직의 변화, 특히 β 상의 형상 및 분포에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험방법

본 연구에서는 상용 AZ91 합금과 99.9%Sn을 ($\text{SF}_6 + \text{CO}_2$) 보호가스 분위기에서 전기저항로를 이용하여 용해한 다음 700°C의 용탕온도에서 250°C로 예열된 금형에 주조하여 110(L) × 80(W) × 20(T) mm³ 크기의 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금 잉곳트를 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성은 유도결합

플라즈마(ICP)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과 각각 Mg-8.83%Al-0.74%Zn-0.24%Mn, Mg-8.68%Al-0.77%Zn-0.21%Mn-0.43%Sn으로 확인되었다. 제조된 잉곳트를 기계 가공하여 미세조직 관찰과 인장특성 평가에 필요한 시편을 마련하였으며, 시편의 일부는 420°C에서 24시간 동안 용체화처리한 후 수냉(T4)하였다. 미세조직은 X-선 회절기(XRD, Rigaku MiniFlex II, Cu-K α 선)와 주사전자현미경(SEM, FEI Quanta-200F)으로 조사하였으며, 에너지 분산 X-선 분광기(EDS, Ametek PV72-60030F)를 이용하여 화학조성도 분석하였다. 제조된 합금의 상온 인장시험은 ASTM subsize(게이지 길이 : 25 mm) 시편을 상온에서 만능시험기(UTS, Unitech-M)를 사용하여 1 mm/min의 일정한 크로스헤드 속도로 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조상태의 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금에 대한 미세조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. 주조상태의 AZ91 합금은 덴드라이트 셀(dendritic cell) 경계와 셀 내부에 불규칙한 형태

Fig. 1. SEM microstructures of (a), (b) AZ91 and (c), (d) AZ91-0.5%Sn alloys in as-cast state.

를 갖는 정출상이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으며(Fig. 1-(a)), 이는 주조 중 공정반응에 의해 생성된 β ($Mg_{17}Al_{12}$)상이다. β 상은 Mg-Al계 합금에서 나타나는 BCC 구조의 금속간 화합물로 상온 강도, 내식성, 주조성 향상에 기여하지만 연성을 감소시키고 낮은 용점($437^{\circ}C$)으로 인해 $120^{\circ}C$ 이상의 온도에서 Mg-Al 합금의 강도를 열화시키는 주요 원인이다[5]. 한편, Fig. 1-(b)에서 α -(Mg) 셀 경계를 자세히 살펴보면 ($\alpha + \beta$)의 층상구조(lamellar)를 갖는 불연속(discontinuous) β 상이 관찰된다. 6% 이상의 높은 Al 함량을 갖는 Mg-Al 합금의 경우 응고 중 고상/액상계면이 이동함에 따라 액상에서 Al 농도가 점차 증가하게 되고 셀 경계부근의 Al 과포화 영역에서 공정 β 상이 정출된다. 금형주조와 같이 응고 후 냉각이 비교적 천천히 진행되는 과정에서는 Mg 내 Al의 고용한도가 낮아지면서 덴드라이트/ β 상 경계면의 과포화된 기지로부터 β 상이 ($\alpha + \beta$) 층상구조를 가지며 불연속적으로 석출하여 결정립의 내부 방향으로 성장하게 된다[12]. 이 불연속 β 상의 생성은 확산변태에 의한 것으로 응고 후 냉각속도가 빠를수록 억제되는 경향을 보이며, 형상적으로 크랙 사이트로 작용할 수 있는 계면적이 넓은 구조를 가지므로 기계적 특성을 악화시키는 것으로 보고되어 있다[9]. 한편, Fig. 1-(b)에서 생성된 입자형태의 공정 β 상을 자세히 살펴보면 내부가 완전히 채워지지 않은 불완전한 형태를 보이는 것들이 많이 관찰되는데, 이들은 부분적으로 단절된(partially divorced) 공정 β 상이라 부른다[13]. 이러한 조직은 내부가 완전히 채워진 단절된(fully divorced) 형태와 대비되는 것으로 β 상 내부에 채워지지 않은 부분은 기지와 같은 α -(Mg)이며, Al 함량이 높을수록, 그리고 냉각속도가 느릴수록 생성되기 쉬운 것으로 알려져 있다[13]. 한편, AZ91-0.5%Sn 합금에서는(Fig. 1-(c)) 미량의 Sn 첨가에 의해 ($\alpha + \beta$) 층상구조의 불연속 β 상이 눈에 띄게 감소하고 완전하지는 않지만 단절성이 상대적으로 개선되면서 좀 더 균일하게 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있어 Turen[9]이 이전 연구를 통해 주장한 내용을 잘 확인시켜주고 있다. Sn이 첨가된 합금에서 불연속 β 상의 생성이 억제되는 것은 Sn이 Al과 Mg의 확산속도를 낮추는 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다[9]. Fig. 1에 나타난 미세조

Fig. 2. XRD patterns of (a) AZ91 and (b) AZ91-0.5%Sn alloys in as-cast state.

직 변화를 종합해보면, 0.5%Sn 첨가로 인해 AZ91 합금에 나타난 미세조직의 변화는 (i) 덴드라이트 셀의 미세화, (ii) 층상구조의 불연속 β 상의 감소, (iii) 공정 β 상의 단절성 개선, 미세화 및 더욱 균일해진 분포라고 정리할 수 있다. Fig. 2는 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금에 대한 X선 회절시험 결과이다. 두 합금 모두 α -(Mg)과 β 상 피크가 관찰되는 반면, Sn 첨가 합금에서 Mg_2Sn 과 같은 Sn 화합물 피크는 관찰되지 않고 있다. 이는 Mg_2Sn 이 조직 내에 존재하더라도 그 함량이 매우 적어 회절곡선에 나타나지 않기 때문이라고 판단된다.

Fig. 3은 AZ91-0.5%Sn 합금에서 생성된 공정 β 상에 대한 고배율 SEM 사진과 EDS를 이용한 조성 분석 결과를 함께 나타낸 것이다. A 부위의 EDS 분석으로 이 상이 β 상임을 확인할 수 있다. β 상의 내부를 자세히 관찰해보면 불규칙한 형태를 갖는 $5\mu m$ 이하의 밝은 상들(B, C, D)이 존재하는데, EDS 분석결과 Sn이 검출되는 것으로 보아 Mg_2Sn 으로 생각된다. 한편, 기지 내부에 보이는 원형의 밝은 상(E)은 EDS 분석 결과로 보아 $Al_{11}Mn_4$ 상으로 판단된다. 이 분석결과를 통해 비록 X선 회절곡선에는 나타나지 않지만 Sn 첨가에 의해 미량의 Mg_2Sn 이 β 상 내부에 생성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 μm 단위의 크기를 갖는 Mg_2Sn 상이 β 상 내부에 존재하는 것은, 높은 용융점을 가져 응고 중 먼저 생성된 Mg_2Sn 상이 공정 β 상의 핵생성처로 작용하여 미세화

Fig. 3. (a) SEM image and (b-f) EDS analyses on the precipitates marked as A, B, C, D and E in AZ91-0.5%Sn alloy.

및 균일 분포에 기여함을 입증하는 것이다[10].

Fig. 4는 주조상태의 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금에 대한 상온 인장곡선을 나타낸 것이다. 0.5%Sn 첨가로 인해 항복강도(YS), 인장강도(UTS), 연신율(EL)과 같은 기계적 특성이 모두 개선된 것을 확인할 수 있으며, 이는 Turen[9]이 보고한 결과와도 잘 일치한다. Fig. 1에 나타난 다양한 미세조직의 변화를 고려하면, 미량 Sn 첨가에 의한 AZ91 합금의 상온 기계적 특성 향상은 어느 하나의 인자가 주도적으로 작용했다기 보다는 덴드라이트 셀의 미세화, 층상구조의 불연속 ($\alpha + \beta$)상의 감소, 공정 β 상의 단절성 향상, 미세화 및 균일한 분포 등이 종합적으로 기여하여 나타난 것이라고 생각된다.

Fig. 4. Engineering strain-stress curves obtained at RT in as-cast AZ91 and AZ91-0.5%Sn alloys.

Fig. 5. SEM images and EDS analyses on $Al_{11}Mn_4$ particles in solution-treated AZ91 and AZ91-0.5%Sn alloys : (a), (b) AZ91 and (c), (d) AZ91-0.5%Sn alloys.

β 상의 형상 변화가 기계적 특성 향상에 주요 원인 인지 확인하기 위하여 용체화처리(T4)를 통해 β 상을 고용시킨 후 두 합금의 기계적 특성을 비교하였다. Fig. 5는 420°C에서 24시간 용체화처리한 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금의 미세조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 두 합금 모두 β 상이 고용되어 사라진 것을 알 수 있으며, 일부 조직 내에 남아 있는 상은 EDS 분석 결과 용융점이 높은(923°C) $Al_{11}Mn_4$ 상으로 확인되었다[14]. 한편, 용체화처리한 후 AZ91-0.5%Sn 합금에서 Mg_2Sn 상이 관찰되지 않고 있는데, 이러한 현상은 비록 Mg_2Sn 상의 용융점이 770°C로 높기는 하지만 크기가 매우 미세하여 용체화처리 중 대부분 고용되기 때문이라 생각된다. Fig. 6은 용체화처리한 두 합금의 상온 인장곡선을 나타낸 것이며, 이로부터 기계적 특성값을 구하여 주조상태의 기계적 특성값과 함께 Table 1에 정리하였다. 주목할 만한 점은 주조상태와는 달리 용체화처리 후 두 합금의 기계적 특성 차이가 거의 없다는 것이다. Yang 등 [15]은 Mg-3%Sn-1%Mn 합금을 대상으로 420°C의 온도에서 용체화처리 시간에 따른 α -(Mg) 기지의 경도변화를 조사한 결과, 24시간까지 지속적으로 감

Fig. 6. Engineering strain-stress curves obtained at RT in solution-treated AZ91 and AZ91-0.5%Sn alloys.

소하는 현상을 발견하였다. 이러한 결과는 Sn이 첨가된 Mg 합금에서 Mg_2Sn 상에 의한 분산강화가 주요 강화기구이며, Mg_2Sn 상의 고용에 따른 기지 내 Sn 함량의 증가는 별다른 고용강화 효과를 유발하지 않음을 의미하는 것이다. 한편, AZ91-0.5%Sn 합금의 경우 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 생성된 Mg_2Sn 상의 함량이 매우 적고, 또한 생성 위치가 대

Table 1. Room temperature tensile properties of AZ91 and AZ91-0.5%Sn alloys in as-cast and solution-treated states

Heat treatment	Alloy	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
As-cast	AZ91	87	216	6.7
	AZ91-0.5%Sn	91	228	8.0
Solution treatment	AZ91	81	238	14.0
	AZ91-0.5%Sn	80	240	14.5

부분 β 상 내부에서 독립적으로 강도 향상에 기여하기 어렵다. 따라서, 용체화처리 후 AZ91 및 AZ91-0.5%Sn 합금이 유사한 기계적 특성을 나타내는 현상은 미량 Sn 첨가에 의한 AZ91 합금의 상온 기계적 특성 향상이 β 상의 개량과 연관된 미세조직의 변화를 통해 이루어졌음을 입증하는 결과라고 생각된다.

4. 결 론

미량 Sn 첨가에 의한 AZ91 합금의 상온 기계적 특성과 미세조직의 변화를 조사하였다. 0.5%Sn 첨가에 의해 AZ91 합금의 상온 YS, UTS, 연신율이 모두 향상되었다. 미세조직 관찰 결과, Sn은 덴드라이트 셀의 미세화, 층상구조의 불연속 β 상의 감소, 공정 β 상의 단절성 개선, 미세화 및 더욱 균일한 분포와 같은 변화를 유발하고 이들 인자들이 종합적으로 기여하여 기계적 특성을 개선시키는 것으로 판단된다. 용체화처리로 β 상이 모두 고용된 상태에서는 두 합금의 기계적 특성이 거의 유사하였다. 이러한 결과는 Mg_2Sn 상이나 Sn에 의한 고용강화 등 Sn과 직접적으로 관련된 인자들보다 Sn 첨가가 유발한 β 상과 관련된 미세조직학적 변화가 기계적 특성 향상의 주요 원인임을 간접적으로 입증하는 것이다.

References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 37.
2. H. Kang and D.H. Bae : Mater. Sci. Eng. A, **582** (2013) 203.
3. L. Zhang, J. Zhang, Z. Leng, S. Liu, Q. Yang, R. Wu and M. Zhang : Mater. Des., **54** (2014) 256.
4. H. Cao and M. Wessen : Metall. Mater. Trans. A, **35A** (2004) 309.
5. G. Petterson, H. Westengen, R. Hoier and O. Lohne : Mater. Sci. Eng. A, **207** (1006) 115.
6. A. Srinivasan, U. T. S. Pillai and B. C. Pai : Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 6543.
7. N. D. Saddock, A. Suzuki, J. W. Jones and T. M. Pollock : Scripta Mater., **63** (2010) 692.
8. Y. Chino, Y. Nakaura, K. Otori, A. Kamiya and M. Mabuchi : Mater. Sci. Eng. A, **452-453** (2007) 31.
9. Y. Turen : Mater. Des., **49** (2013) 1009.
10. R. Mahmudi and S. Moeendarbari : Mater. Sci. Eng. A, **566** (2013) 30.
11. R. G. Li, Y. Xu, W. Qi, J. An, Y. Lu, Z. Y. Cao and Y. B. Liu : Mater. Charact., **59** (2008) 1643.
12. M. X. Zhang and P. M. Kelly : Scripta Mater., **48** (2003) 647.
13. A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer and D. H. StJohn : J. Light Met., **1** (2001) 61.
14. H. Okamoto : "Phase diagram for binary alloys", ASM International, Materials Park, OH, p. 36.
15. M. Yang, C. Qin and F. Pan : Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **21** (2011) 2168.