AZ91-0.4%Ca 합금의 크립저항성에 미치는 Sn 첨가의 영향

전 중 환[†]

한국생산기술연구원 융합공정 신소재연구 실용화그룹

Effect of Sn Addition on Creep Resistance of AZ91-0.4%Ca Alloy

Joong-Hwan Jun[†]

Advanced Fusion Process and Materials R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology,
Incheon 406-840, Korea

Abstract The influences of small amount of Sn addition on microstructure and creep resistance of AZ91-0.4%Ca alloy have been investigated. The microstructure of the AZ91-0.4%Ca alloy was characterized by α -(Mg) dendrite cells surrounded by eutectic β (Mg₁₇Al₁₂) and Al₂Ca phases. The 0.5%Sn addition resulted in the formation of rod-shaped CaMgSn particles with the extinction of Al₂Ca. The Sn-containing alloy exhibited better creep resistance below 175°C, but the tendency was reversed above 200°C. The reason was discussed in relation to the change in thermal stability of β phase in response to the Sn addition.

(Received April 22, 2014; Revised April 29, 2014; Accepted May 9, 2014)

Key words: Mg-Al-Ca, Sn, β phase, CaMgSn, Creep resistance

1. 서 론

자동차와 같은 수송기기의 연비 향상 및 오염물질 배출 규제가 강화되고 있는 추세에 따라, 마그네슘(Mg)과 같은 경량 구조재료에 대한 관심이 급증하고 있다[1, 2]. 현재 상용화된 Mg 합금은 AZ91, AM50, AM60 등과 같은 Mg-Al계 주조용 합금들이 대표적이며, 이들은 주조성과 상온 기계적 특성은 비교적 우수하지만 낮은 고온 특성으로 인해 일부 외장용 부품에만 적용되고 있는 실정이다[3]. Mg 합금의 적용 분야를 고온에서 동작하는 엔진 및 파워트레인 부품까지 넓히기 위해서는 단점인 고온 강도 및 크립저항성을 향상시키는 것이 필수적이며, 이를 위해 기존 상용화된 합금을 개량하거나 새로운 조성의 내열합금을 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-8]. Mg-Al-Ca계 합금은 기본 Mg-Al계 합금의 내열성 강화를 위해 Ca를 첨가한 것으로, 고가의 희토류 원소를 첨가한 합금들에 비해 가격이 저렴하고 내열효과가 우수하다[4]. Ca는 Al과의 결합력이 Mg보다 좋기 때문에 고온강도 저하의 주요 원인인

β (Mg₁₇Al₁₂) 공정상의 생성을 억제하는 대신 Al₂Ca 또는 (Mg,Al)₂Ca와 같은 고온 안정성이 우수한 공정상을 생성시켜 소재의 내열성을 향상시키는 역할을 한다[9]. DSM(Dead Sea Magnesium)사에서 개발된 MRI230D(Mg-6.5Al-2.25Ca-0.25Sr-0.8Sn)는 AX44(Mg-4Al-4Ca), AXJ530(Mg-5Al-3Ca-0.15Sr) 등과 함께 대표적인 Mg-Al-Ca계 상용합금이다[10]. MRI230D는 특징적으로 Sn을 0.8% 함유하고 있는데, Sn은 Mg-Al-Ca계 합금에서 열적 안정성이 높은 CaMgSn 금속간 화합물을 형성하고, 용고 중 α -(Mg) 기지에 Ca 용질을 분배(solute partitioning)하여 농도를 높이는 역할을 한다[11]. 실제 기지에서 Ca의 농도는 MRI230D가 AX44 또는 AXJ530보다 상대적으로 높으며, 기지에서 Ca의 농도가 높으면 고온 노출 시 기지에서 β 상의 석출을 억제하고 대신 내열성이 높은 Al₂Ca를 석출시켜 크립저항성 향상에 기여하게 된다[11]. 본 연구는 MRI230D와 비교해 상대적으로 Al 함량이 높고 Ca 함량이 적은 Mg-Al-Ca계 합금에서 Sn이 미세조직과 고온 크립저항성에 미치는 영향을 조사하는 것이 목적이다. MRI230D

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

의 경우 Al 함량이 6.5%, Ca 함량이 2.25%로 Ca/Al 비율이 0.35로 높기 때문에 주조상태의 기본 조직에서 β 상이 거의 존재하지 않는다[11]. 하지만 Ca/Al 비율이 낮아 β 상이 기본 강화상인 Mg-Al-Ca 합금에서는 Sn 첨가가 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향이 다를 것으로 예상된다.

2. 실험방법

상용 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn-0.3%Mn) 합금, 99.0% Ca, 99.9%Sn을 목적 조성으로 평량한 후 ($\text{SF}_6 + \text{CO}_2$) 보호가스 분위기에서 전기저항로를 이용하여 용해한 다음 700°C의 용탕을 250°C로 예열된 금형에 주조하여 AZ91-0.4%Ca 및 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금을 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성은 유도 결합 플라즈마(ICP)로 분석하였으며, 그 결과 Mg-8.7%Al-0.75%Zn-0.23%Mn-0.41%Ca와 Mg-8.6%Al-0.74%Zn-0.24%Mn-0.39%Ca-0.46%Sn로 확인되었다. 제조된 잉곳트를 기계 가공하여 미세조직 관찰과 크립특성 평가에 필요한 시편을 마련하였다. 미세조직은 X-선 회절기(XRD, Rigaku MiniFlex II, Cu-K α 선)와 주사전자현미경(SEM, FEI Quanta-200F)으로 관찰하였으며, 에너지 분산 X-선 분광기(EDS, Ametek PV72-60030F)를 활용하여 제 2상의 화학 조성도 분석하였다. 크립시험은 50 MPa의 응력 하에서 150, 175, 200, 225°C의 4가지 온도조건으로 100시간까지 유지하면서 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조상태의 AZ91-0.4%Ca 및 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금의 미세조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. AZ91-0.4%Ca 합금의 경우(Fig. 1-(a)), 불규칙한 형태를 갖는 α -(Mg) 덴드라이트 셀(dendrite cell) 기지를 공정상이 둘러싸고 있는 형상을 나타내고 있다. Sn 첨가로 인해 셀의 크기가 조금 미세해지면서 셀을 둘러싼 공정상의 함량이 약간 증가하는 것이 관찰되지만(Fig. 1-(b)) 주목할 만한 큰 변화는 발견되지 않는다.

Fig. 2는 본 연구에 사용된 합금에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. AZ91-0.4%Ca 합금의 경우

Fig. 1. SEM microstructures of (a) AZ91-0.4%Ca and (b) AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloys in as-cast state.

Fig. 2. XRD patterns of AZ91-0.4%Ca and AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloys.

Fig. 3. SEM image and EDS maps of elements Mg, Al, Zn, Mn, Ca in AZ91-0.4%Ca alloy.

Fig. 4. SEM image and EDS maps of elements Mg, Al, Zn, Mn and Ca in AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloy.

$\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 상과 함께 Al_2Ca 상, Al_8Mn_5 상에 해당하는 피크들이 관찰되는 반면, Sn 첨가 합금에서는 Al_2Ca 피크가 사라지고 대신 CaMgSn 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3과 4는 각각 AZ91-0.4%Ca 및 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금의 금속간 화합물을 고배율로 관찰하고 EDS 맵핑을 통해 화학조성을 분석한 결과이다. AZ91-0.4%Ca 합금의 경우(Fig. 3), 소량의 Al_8Mn_5 상이 관찰되며 회색을

띤 β 상에 인접하여 생성된 불규칙한 형태의 밝은 상을 확인할 수 있는데, 이는 EDS 맵핑 결과에서 높은 Al 및 Ca 함량을 보여 Al_2Ca 상으로 판단된다. 첨가된 Ca는 낮은 용융점(472°C)으로 인해 고온에서 쉽게 연화되는 β 상의 함량을 줄이고 대신 열적 안정성이 우수한 Al_2Ca 상을 생성시켜 Mg-Al계 합금의 내열성을 개선시킨다[4, 12]. Sn이 첨가된 합금의 경우(Fig. 4), β 상은 여전히 존재하고 있으나 Al_2Ca

Fig. 5. Creep curves obtained under a load of 50 MPa for AZ91-0.4%Ca and AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloys, respectively : (a) 150 and 175 °C, (b) 200 and 225 °C.

대신 CaMgSn상이 조직 내에 존재하는 것을 확인할 수 있어 Fig. 2의 XRD 결과를 잘 뒷받침해주고 있다. Mg-Sn-Ca 3원계 합금에서는 열역학적으로 Ca₂Sn, CaSn과 같은 2원계 Ca-Sn상, 또는 CaMgSn과 같은 3원계 상이 형성될 수 있으나, 실제로는 CaMgSn 또는 Mg₂Sn상만이 관찰되는 것으로 보고 되어 있다[13]. 하지만, Mg₂Sn도 Sn/Ca 비율이 5배 이상 높은 경우에만 생성되고 대부분 열역학적으로 더욱 안정한 CaMgSn상이 우선적으로 생성된다[13]. Sn과 Ca 함량이 2% 이상 함유된 Mg-Sn-Ca계 합금의 경우 층상구조(lamellar)를 갖는 CaMgSn상이 생성되고, 함량이 이보다 낮은 합금에서는 막대형태(rod-shape)의 CaMgSn상이 형성되는 것으로 알려져 있다[13]. 본 실험에 사용한 합금은 Ca, Sn 함량이 1% 미만으로 상대적으로 낮아 층상구조의 CaMgSn

Fig. 6. Secondary creep rates of AZ91-0.4%Ca and AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloys obtained at 150, 175, 200, 225 °C under 50 MPa, respectively.

상이 관찰되는 대신 불규칙한 막대형태에 가까운 형상이 나타나는 것으로 생각된다. Sn 첨가로 인해 CaMgSn상이 형성되는 것은 Mg-Sn 합금에 Ca를 첨가했을 때도 마찬가지인데, 이 경우 주요 강화상인 Mg₂Sn이 사라지면서 CaMgSn이 형성된다[14]. 이와 같은 결과들은 Mg-Al-Sn-Ca계 합금에서 CaMgSn상의 열역학적 안정성이 Al₂Ca 또는 Mg₂Sn과 같은 상보다 상대적으로 높아 우선적으로 생성됨을 입증하는 것이다.

Fig. 5는 AZ91-0.4%Ca 및 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금을 150~225 °C 사이의 온도에서 50 MPa의 응력으로 100시간까지 유지하며 얻은 크립변형 곡선을 나타낸 것이며, 이로부터 2차 크립속도(secondary creep rate)를 구하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 6에서 특이한 점은 175 °C까지는 Sn을 첨가한 합금이 크립변형량과 2차 크립속도가 낮아 상대적으로 우수한 크립저항성을 보이지만, 200 °C를 기점으로 그 이상의 온도에서는 오히려 Sn을 첨가하지 않은 합금이 우수한 크립저항성을 나타낸다는 것이다. 이전 연구결과를 보면 Mg-Sn-X%Ca 합금의 경우 Ca 첨가로 인해 크립저항성이 향상되는데, 이는 Mg₂Sn 보다 열적 안정성이 우수한 CaMgSn상의 도입으로 설명되고 있다[14]. CaMgSn상은 단사정(orthorhombic) 구조를 가지고 격자상수가 $a = 0.786$ nm, $b = 0.466$ nm, $c = 0.874$ nm로 알려져 있지만 아직까지 용융점에 대해서는 보고된 바 없다

Fig. 7. (a) SEM image and (b) EDS analysis of the $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ precipitate in AZ91-0.4%Ca and (c) SEM image and (d) EDS analysis of the $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ precipitate in AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn alloys, respectively.

[13]. 하지만, Hort 등[13]의 연구결과에 따르면 500°C에서 6시간 열처리 후에 용융온도가 770°C인 Mg_2Sn 이 고용되어 사라진 반면 CaMgSn 상은 변화가 없었다는 점, 그리고 본 실험에서 200°C 이하의 온도에서는 Al_2Ca 의 소멸과 함께 CaMgSn 상의 도입되면서 크립저항성이 개선되었다는 점을 고려하면 CaMgSn 상이 Al_2Ca 또는 Mg_2Sn 보다 열적 안정성이 상대적으로 우수하여 내열성 향상에 기여함을 짐작할 수 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 합금에서는 200°C 이상의 온도에서 이러한 CaMgSn 상의 기여가 나타나지 않으며, 이러한 결과는 기존에 보고된 것과는 다른 원인이 작용한다는 것을 의미한다. 이를 확인하기 위하여 열적 안정성이 낮지만 미세조직 내 금속간 화합물 중 분율이 가장 높은 β 상에 대해 분석하였다.

Fig. 7은 AZ91-0.4%Ca 및 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금에서 β 상에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 Ca이 포함된 Mg-Al계 합금에서 Ca이 β 상에 일부 포함되는데, 이는 β 상의 원자구조를 바꿔서 열적 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. Min 등[15]은 Mg-Al계 합금에 Ca가 첨가될 경우 α -(Mg) 기지 내 Ca의 낮은 고용도로 인하여

Ca 원소가 β 상에 일부 포함되고 이때 β 상의 Mg 원자가 Ca 원자로 대체되면서 $(\text{Mg,Ca})_{17}\text{Al}_{12}$ 화합물을 형성하여 용융온도와 고온에서의 열적 안정성이 향상된다고 보고하였으며, 시차열분석(DTA)을 통한 실험으로 이를 증명하였다. 이에 따르면 β 상에 포함된 Ca 함량이 높을수록 β 상의 열적안정성이 향상되며, 따라서 Ca 농도를 분석하면 β 상의 상대적인 열적 안정성을 파악할 수 있다. Fig. 7의 데이터를 보면 Sn이 첨가되지 않은 합금에서 β 상 내에 Ca 농도가 Sn이 첨가된 합금과 비교하여 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있으며, 여러 데이터를 분석하여 얻은 β 상 내 Ca 농도 분포를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8로부터, β 상 내 Ca 함량은 Sn이 첨가되지 않은 합금에서 1.6~8.5 at.%이며, Sn 첨가로 인해 이 함량이 0.4~3.5 at.% 수준으로 급격히 떨어진 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Sn이 Al_2Ca 와 같은 금속간 화합물을 CaMgSn 과 같은 보다 열적 안정성이 높은 화합물로 대체하는 효과는 있지만 β 상의 열적 안정성 측면에서는 오히려 특성을 약화시키는 역할을 했다고 할 수 있다. 한편, AZ91-0.4%Ca 합금과 AZ91-0.4%Ca-0.5%Sn 합금 모두 α -(Mg) 기지에서는 Ca이 검출되지 않았다. 이는 Ca 함량이 높은

Fig. 8. Comparison in atomic fraction of Ca element in $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ phase for AZ91-0.4%Ca and AZ91-0.5%Ca-0.5%Sn alloys, respectively.

MRI230D 합금과 달리 본 연구에 사용한 합금에서는 Sn 첨가에 따른 α -(Mg)내 Ca 용질 재분배가 나타나지 않으며 따라서 Sn 첨가가 기지의 열적 안정성 변화에는 관여하지 않음을 의미한다. 결과적으로 본 연구에 사용된 합금의 경우, 175°C 이하의 온도에서는 β 상의 강도 저하가 Ca 함량에 민감하지 않아 CaMgSn상이 형성된 Sn 첨가 합금이 더 나은 크립 저항성을 나타내지만, 200°C 이상의 온도에서는 Ca 함량이 낮은 β 상에서 열적 안정성 저하가 상대적으로 급격하게 나타나 Sn 첨가 합금의 크립 저항성이 떨어지게 된다고 생각된다. Ca 함량이 다른 β 상의 열적 안정성 차이가 200°C를 기점으로 급격히 나타나는 원인은 아직까지 명확하지 않으며, 따라서 이를 규명하기 위한 후속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

AZ91-0.4%Ca 합금의 크립저항성에 미치는 미량 Sn 첨가의 영향을 조사하였으며, 이를 미세조직의 변화와 연관지어 분석하였다. AZ91-0.4%Ca 합금은 α -(Mg) 덴드라이트 기지에 계면을 따라 공정상인 β 상과 Al_2Ca 상이 둘러싸고 있는 미세조직을 나타내었으며, 0.5%Sn 첨가로 인해 Al_2Ca 상이 사라지면서

대신 CaMgSn상이 형성되었다. 175°C 이하에서는 열적 안정성이 뛰어난 CaMgSn상의 도입으로 인해 Sn이 첨가된 합금이 우수한 크립저항성을 나타냈지만, 200°C 이상의 온도에서는 오히려 Sn이 포함되지 않은 합금이 더 높은 크립저항성을 보였다. β 상에 대한 EDS 분석 결과, AZ91-0.4%Ca 합금에서 Sn의 첨가는 CaMgSn상의 형성과 함께 β 상의 열적 안정성 저하를 초래하는 Ca 함량의 저하를 가져오는 것이 확인되었다. 이러한 β 상의 열적 안정성 변화는 200°C 이하에서는 영향력이 큰 인자로 작용하지는 않지만, 그 이상의 온도에서는 β 상의 급격한 약화를 유발하여 결과적으로 크립저항성 저하에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 37.
2. A. A. Luo : Inter. Mater. Rev., **49** (2004) 13.
3. H. Cao and M. Wessen : Metall. Mater. Trans. A, **35A** (2004) 309.
4. Q. D. Wang, W. D. Chen, X. Q. Zeng, Y. Z. Lu, W. J. Ding, Y. P. Zhu, X. P. Xu and M. Mabushi : J. Mater. Sci., **36** (2001) 3035.
5. K. Hirai, H. Somekawa, Y. Takigawa and K. Higashi : Mater. Sci. Eng. A, **403** (2005) 276.
6. J. Zhang, P. Yu, K. Liu, D. Fang, D. Tang and J. Meng : Mater. Des., **30** (2009) 2372.
7. F. Pan and M. Yang : Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011) 4973.
8. X. Y. Fang, D. Q. Yi, J. F. Nie, X. J. Zhang, B. Wang and L. R. Xiao : J. Alloy Compd., **470** (2009) 311.
9. A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock : Acta Mater., **53** (2005) 2823.
10. J. R. TerBush, A. Suzuki, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock : Scripta Mater., **58** (2008) 914.
11. J. R. TerBush, N. D. Saddock, J. W. Jones and T. M. Pollock : Metall. Mater. Trans. A, **41A** (2010) 2435.
12. S. S. Li, B. Tang and D. B. Zeng : J. Alloy Compd., **437** (2007) 317.
13. N. Hort, Y. Huang, T. A. Leil, P. Maier and K. U. Kainer : Adv. Eng. Mater., **8** (2006) 359.
14. G. Nayyeri and R. Mahmudi : Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 2087.
15. X. Min, Y. S. Sun, G. Y. Yuan, W. W. Du and F. Xue : Chin. J. Nonferr. Met., **12** (2002) 166.