論 文

급속응고한 AZ91 합금의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 Y 첨가의 영향

최재영 · 박훈모 · 남태운

The Effect of Y Addition on the Microstructure and Mechanical Property of Rapidly Solidified AZ91 Alloy

Jae-Young Choi, Hoon-Mo Park and Tae-Woon Nam

Abstract

In the present study, the effect of yttrium addition on the microstructure and mechanical property of rapidly solidified AZ91 alloy by melt spinning process is estimated. As yttrium was added, the microstructure of RS ribbons and extrudates became finer than those of AZ91, and RE related phases (Al_2RE) were formed. In the case of the addition of 3wt%Y, the microstructure of extrude showed the finest grain size. At room temperature, the AZ91 + 3wt%Y alloy showed the highest tensile strength, 352 MPa due to precipitation of $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ phase and Al_2RE phase. At the elevated temperature, the mechanical property of AZ91 + 3wt%Y alloy was higher than those of other Mg alloys. The reasons were that Al_2Y compound was thermally stable and suppressed the grain growth. In contrast with Al_2Y compounds, β phase was thermally unstable and could not suppress the grain growth at the elevated temperature. Therefore, Al_2Y phase contributed to improve the thermal stability of RS AZ91 alloy.

(Received August 24, 2000)

1. 서 론

운송 산업이 발달함에 따라 기동성 및 운영비 절감과 연료 소비를 줄이기 위한 경량화 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 마그네슘은 상용 금속 중에서 가장 가벼운 재료로써 낮은 밀도, 우수한 비강도 및 가공성으로 인하여 알루미늄 합금을 대체할 경량화 재료로 주목받고 있다. 그러나 마그네슘 합금은 기존의 ingot metallurgy process를 적용할 경우에 용탕의 극심한 산화, 개재물과 산화물의 혼입과 같은 문제점이 발생할 수 있고, 고온에서의 강도저하와 낮은 내식성 때문에 실용적 측면에서는 많은 제한을 받고 있다.[1-5]

본 연구에서는 상용 마그네슘 합금인 AZ91 합금에 희토류계 원소(rare earth element)인 Y를 첨가하여 기계적 특성 및 고온 안정성을 향상시키고자 하였다. 또한 기존 마그네슘 합금의 주조법에서 나타나는 문제점을 개선하고 조직 미세화 및 비평형상을 얻을 수 있는 급속 응고법 중의 하나인 melt spinning 법을 적용하여, 급속응고시킨 리본 및 압출재의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 Y 첨가의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

리본제조를 위한 모합금은 상용합금인 AZ91 합금에 각각 0, 3, 5, 7 wt%Y을 첨가하여 고주파 진공 유도로(VIM, vacuum induction melting furnace)에서 주조하였으며, 산화 및 불순물의 혼입을 막기 위하여 5.0×10^{-4} torr 까지 진공을 유지시킨 후 Ar gas로 진공도 300 torr 의 불활성 분위기를 조성하였다. 모합금의 화학적 조성은 ICP-AES로 분석하였고 첨가원소의 편석과 석출상의 성분은 SEM-EDS(Jeol, JSM6330F)로 분석하였으며 모합금의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

한양대학교 금속재료공학과(Dept. of Metallurgy and Materials Science Eng., Hanyang Univ.)

Table 1. Chemical composition of Mg-Al-Zn-Y alloys.

Nominal composition (wt%)	Analyzed composition(wt%)			
	Al	Zn	Y	Mg
Mg-9Al-1Zn	10.36	1.36	-	bal.
Mg-9Al-1Zn-3Y	10.58	1.52	2.49	bal.
Mg-9Al-1Zn-5Y	11.02	1.38	4.21	bal.
Mg-9Al-1Zn-7Y	10.74	1.69	6.67	bal.

고주파 진공 유도로에서 제조된 모합금을 plasma arc melt spinner에서 200 mm×3 mm(반경×두께)의 Cu wheel을 20 m/s(1500 rpm)의 선속도로 회전시켜 급속응고한 리본을 제조하였다.

급속응고한 리본을 분쇄 후 6XXX계 Al 캔에 장입하여 200°C, 10^{-2} torr에서 1시간 동안 탈가스 처리한 후 250°C에서 1시간 동안 예열하여 550 ton급 수평식 압출기로 25:1의 압출비로 압출하였다. 제조된 압출재의 고온안정상의 특성을 고찰하기 위하여 압출재를 석영관에 장입하고 10^{-2} torr 까지 진공 처리한 후 각각 200, 300, 400°C에서 24시간 동안 열처리한 후 공랭하였다.

합금설계 후 제조된 모합금과 압출재의 조성 및 열처리 온도 변화에 따른 상변화를 조사하기 위하여 Cu target(λ = 1.541863)이 부착된 Philips사의 PW1710 X-ray 회절기를 이용하여 40 kV, 30 mA의 조건으로 회절각(2θ) 20°~70° 범위에서 상 분석을 행하였다. 모합금 및 급속응고한 리본과 압출재의 미세조직을 관찰하기 위하여 미세연마 후 부식액{1 ml HNO_3(conc), 99 ml alcohol}을 사용하여 부식시킨 후 광학 현미경과 SEM으로 관찰하였다. 급속 응고된 리본재와 압출재의 석출상 확인 및 석출상의 특성을 관찰하기 위해 TEM(Jeol, JEM2010)을 이용하였다. TEM 관찰을 위한 시편은 직경 3 mm disc로 준비하여 50 μm까지 manual polishing한 후 4 KV, 16 mA의 조건하에서 저온 ion miller(FISCHIONE 1010)로 준비하였다.

모합금, 리본 및 압출재의 경도측정은 시편을 에폭시로 마운팅한 후 미세 연마하여 마이크로 비커스 경도기(MATSUZAWA SEIKI Co. Ltd., MXT-α3)를 사용하여 하중 10 g, 유지시간 10초의 조건하에서 10회 측정하여 산술평균을 구하였다.

압출재의 인장강도 특성을 평가하기 위하여 ASTM A370의 봉상 인장시편으로 가공 후 인장시험기(Instron, 4260)에서 인장시편에 25 mm 규격의 extensometer를 부착시킨 후 상온 및 200°C에서 1 mm/min의 변형속도 조건으로 인장 시험을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 모합금의 특성

조성에 따른 모합금의 미세조직을 Photo 1에 나타내었다. Photo 1에서 (a)는 Y를 첨가하지 않은 AZ91 합금으로써 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 상이 입계에 연속적으로 분포하고 있고 (b)는 AZ91 합금에 3 wt%Y를 첨가한 합금으로 β상 및 Al_2Y 화합물이 입내 및 입계에 비교적 고르게 분포하고 있다. 반면에, Y함량이 5, 7 wt%Y로 증가한 (c), (d)의 경우에는 β상이 입계쪽에 불연속적으로 분포하고 그 양이 감소하며 상대적으로 Al_2Y 화합물의 양이 증가하고 크기 또한 조대해지는 경향을 나타내었다. Fig. 1은 모합금에 대한 상분석 결과로, AZ91 합금의 경우는 β상과 마그네슘 상만이 존재하는 것이 확인되었고, Y를 첨가한 모합금에서는 β상 외에 Al_2Y상이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 2는 모합금의 경도 측정 결과를 나타내며 석출강화에 기인하는 β상 및 Al_2Y 화합물이 입내 및 입계에 고르게 분포하는 AZ91-3 wt%Y의 경우에 경도값이 최고치임을 알 수 있었다.

3.2 급속 응고한 리본의 특성

AZ91합금에 Y를 0, 3, 5, 7 wt% 첨가하여 급속응고시킨 리본 단면의 미세조직을 Photo 2에 나타내었다.

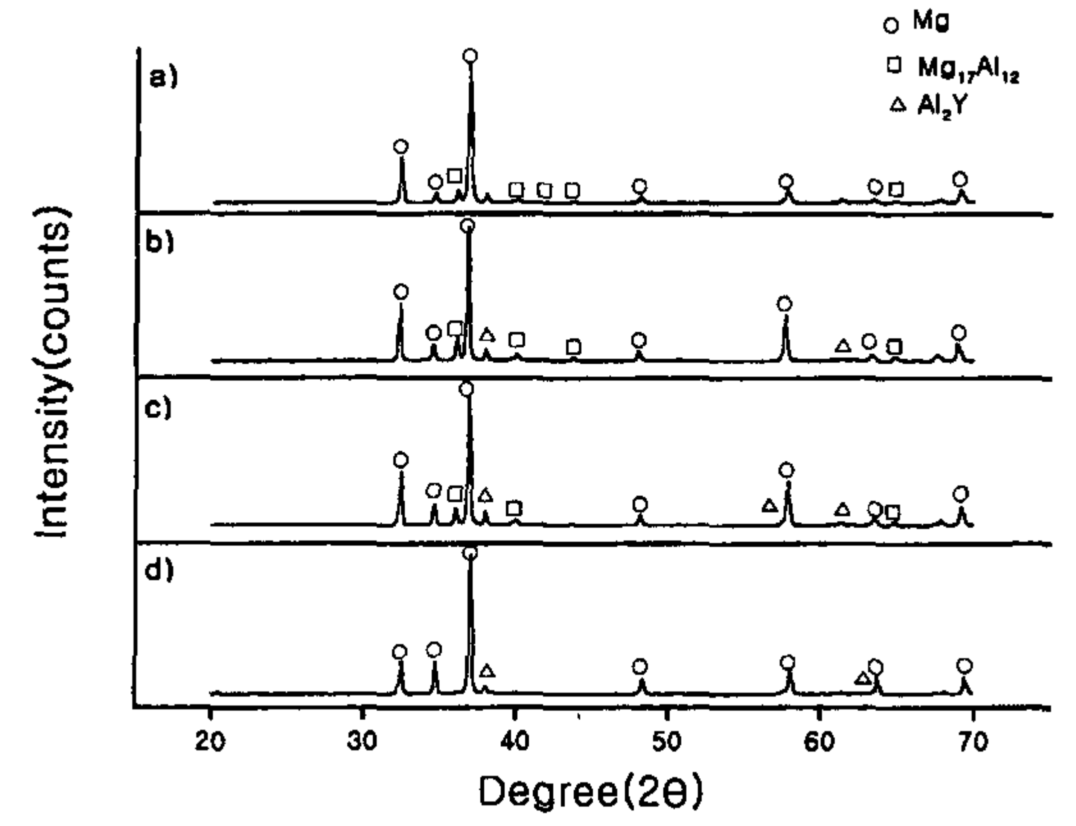

Fig. 1. X-ray(Cu Kα) diffraction patterns of master alloy. (a) AZ91 (b) AZ91-3wt%Y (c) AZ91-5wt%Y (d) AZ91-7wt%Y

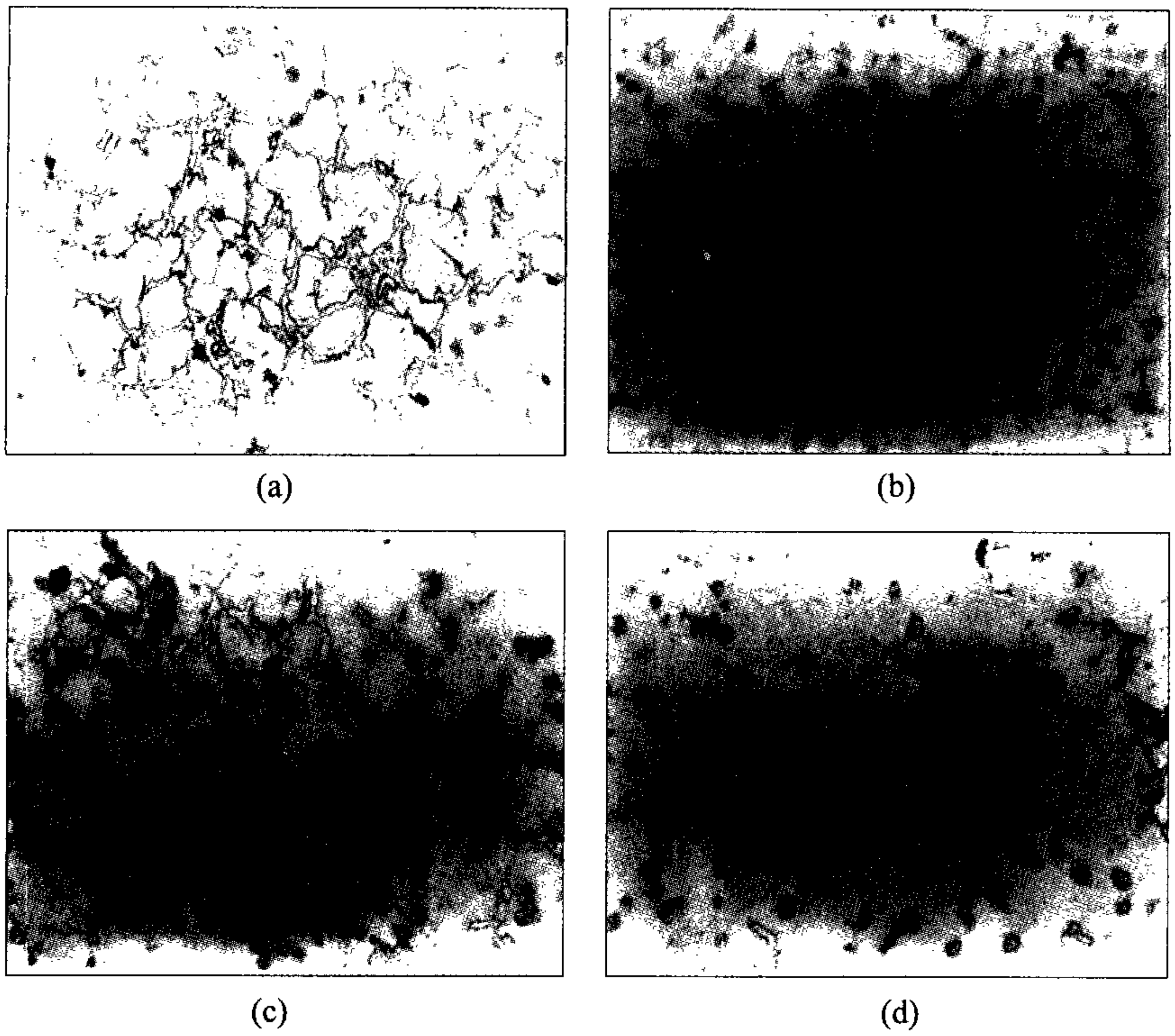

Photo 1. Optical micrograph of ingot. (a) AZ91 (b) AZ91-3wt%Y (c) AZ91-5wt%Y (d) AZ91-7wt%Y

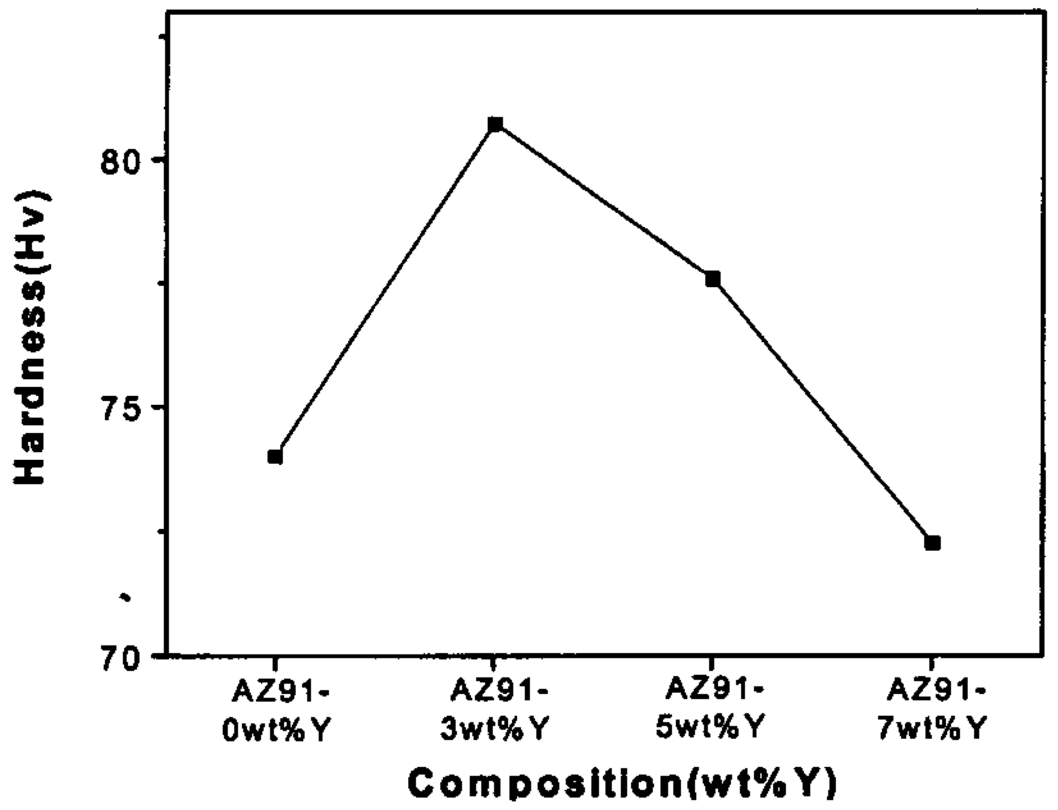

Fig. 2. The results of hardness test of master alloy.

사진에서 볼 수 있듯이 리본의 단면조직은 dendrite, equiaxed grain, 그리고 columnar로 세 층을 이루고 있음을 알 수 있다. 이렇게 리본의 단면 구조에서 3층 구조가 나타나는 이유는 리본 단면의 부위별 냉각속도 차이 때문으로써 wheel과 접촉하는 면에서는 급속응고에 의한 임계값 이상의 응고속도이므로 절대안정론이 지배하여 columnar 층이 형성되고 자유표면쪽으로 갈수록 냉각 속도가 감소하여 조성적 과냉이 지배하므로 dendrite 조직이 나타나게 된다. 또한 절대안정론이 지배적인 급속 응고 구간에서는 고/액 계면의 안정성은 액상의 온도 구배와는 무관하고, 임계응고 속도 이상에는 평면상이 안정하고 응고속도가 감소할수록 고/액 계면의 안정성이 나빠져서 columnar에서 수지상정으로의 천이가 나타나게 된다.[6-7]

본 연구에서는 급속응고한 리본의 냉각속도를 알아보기 위하여 Photo 3에서와 같이 secondary dendrite arm spacing(SDAS)를 측정한 후 Bancroft와 Flemings 등이 제안한 실험식을 이용하여 냉각 속도를 계산하였다.[8-9]

$$SDAS = 5.3 \cdot t_f^{0.43} \quad (1)$$

$$GR = \frac{\Delta T_s}{t_f} \quad (2)$$

SDAS : secondary dendrite arm spacing(㎛)
t_f: local solidification time(sec)
ΔT_s: nonequilibrium temperature range of

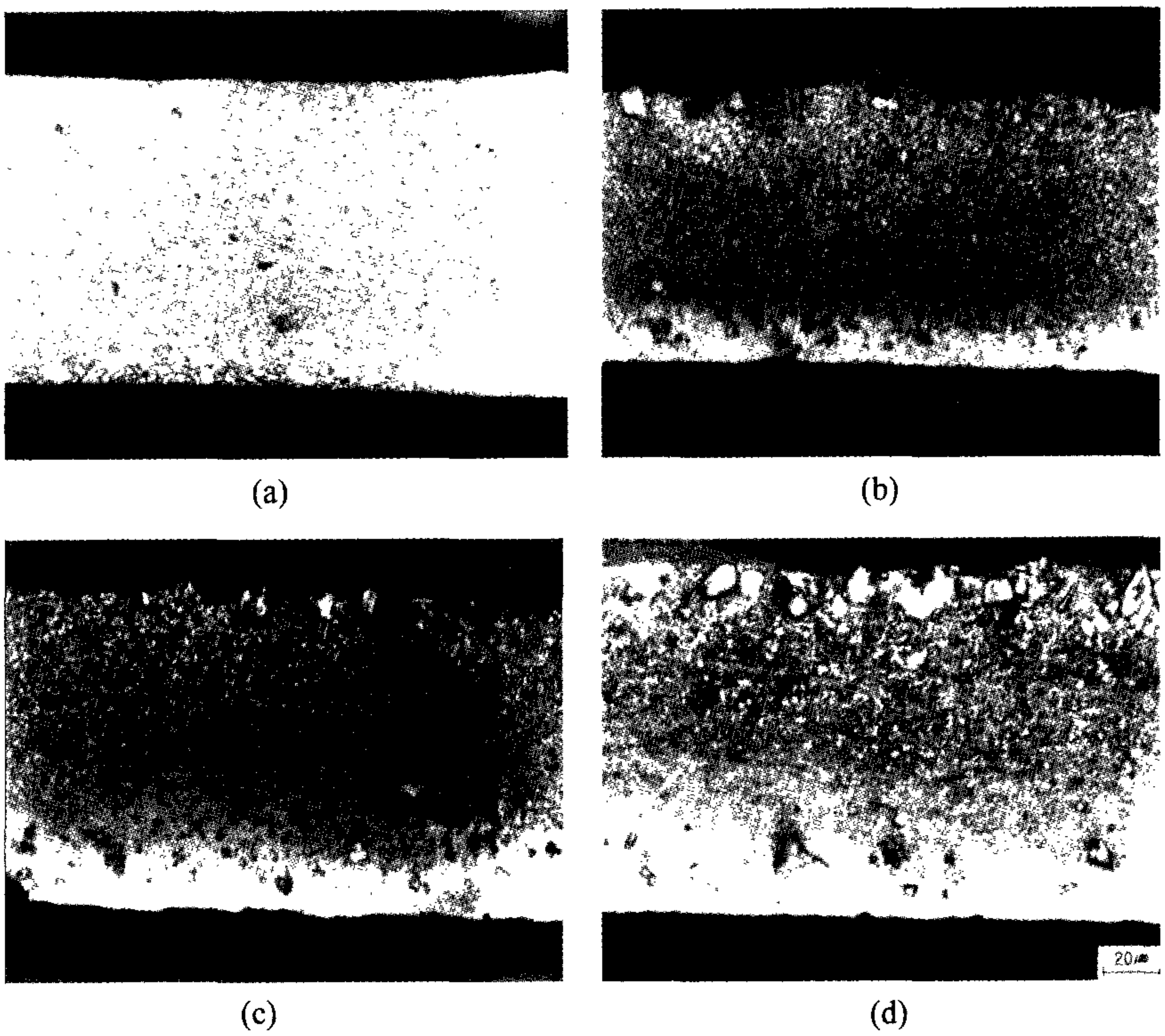

Photo 2. Optical micrographs of RSP ribbons. (a) AZ91 (b) AZ91-3wt%Y (c) AZ91-5wt%Y (d) AZ91-7wt%Y.

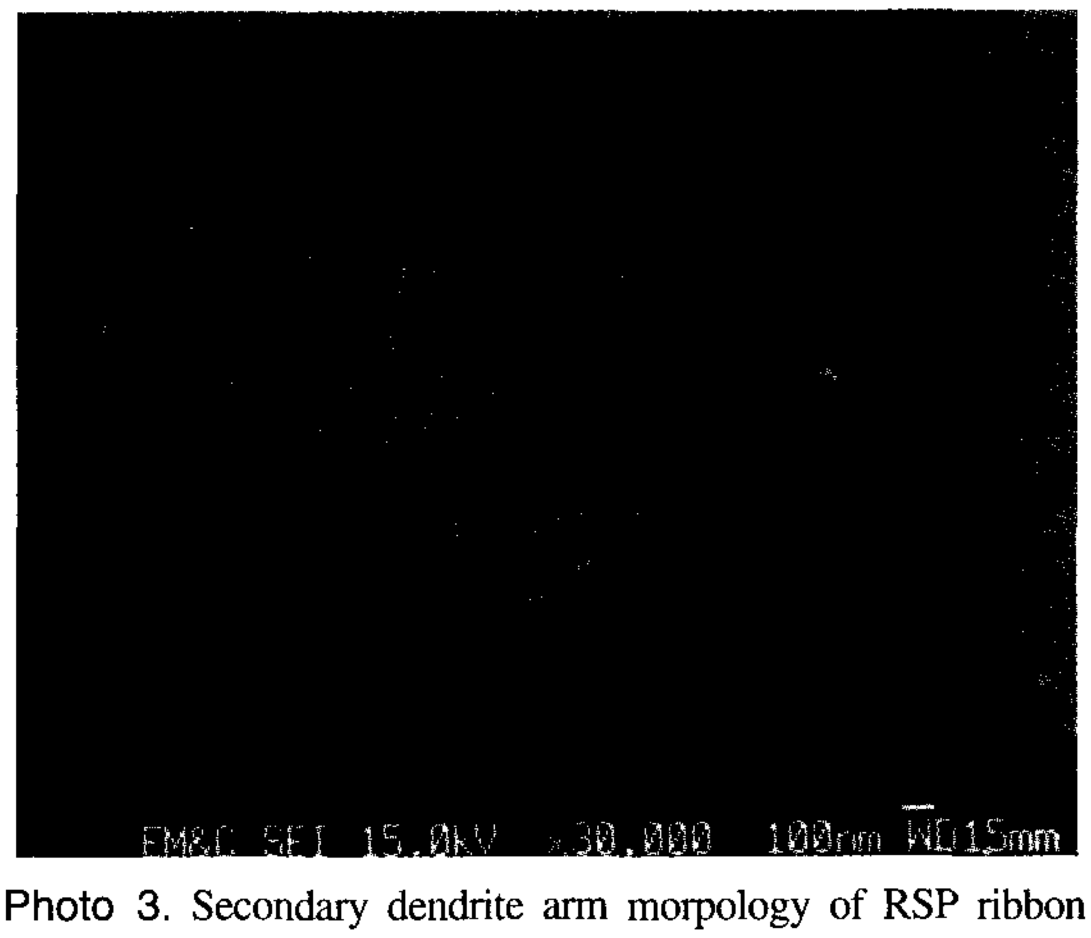

Photo 3. Secondary dendrite arm morpology of RSP ribbon surface(free side).

solidification(K)

GR : cooling rate(K/sec)

급속응고한 리본 자유표면부분의 SDAS를 측정한 결과 평균 0.25 μm였으며, t_f는 약 10^{-4}sec의 결과를 얻었다. AZ91합금의 경우에 ΔT_s는 171K로 보고되고 있으며 이로부터 냉각속도(GR)를 계산하여 약 10^5K/sec의 값을 구할 수 있었다.[10]

3.3 압출재의 특성

본 연구에서는 압출재의 미세조직 및 기계적 특성에 영향을 미치는 인자로써 조성 및 열처리 온도에 대하여 고려하였고, Y 첨가에 따른 석출상이 압출재의 기계적 특성과 고온 안정성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. Photo 4에는 조성에 따른 압출재의 단면 미세조직을 나타내었다.

일반적으로 결정립 크기는 재료의 기계적 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 보고되고 있다. 각 조성에 따라 결정립 크기를 측정한 결과 Y을 첨가하지 않은 AZ91 합금의 경우에는 약 14 μm의 크기를 나타내었고 AZ91 합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 가장 작은 약 3 μm의 결정립 크기를 나타내었으며 Y함량이 5, 7 wt%Y로 증가함에 따라 결정립 크기가 다소 증가하여 7 wt%Y를 첨가한 경우에는 약 6 μm의 크기를 나타내었다. AZ91 합금에 Y를 첨가함에 따라 AZ91합금보다는 전반적으로 결정립이 미세해지는 것을 관찰할

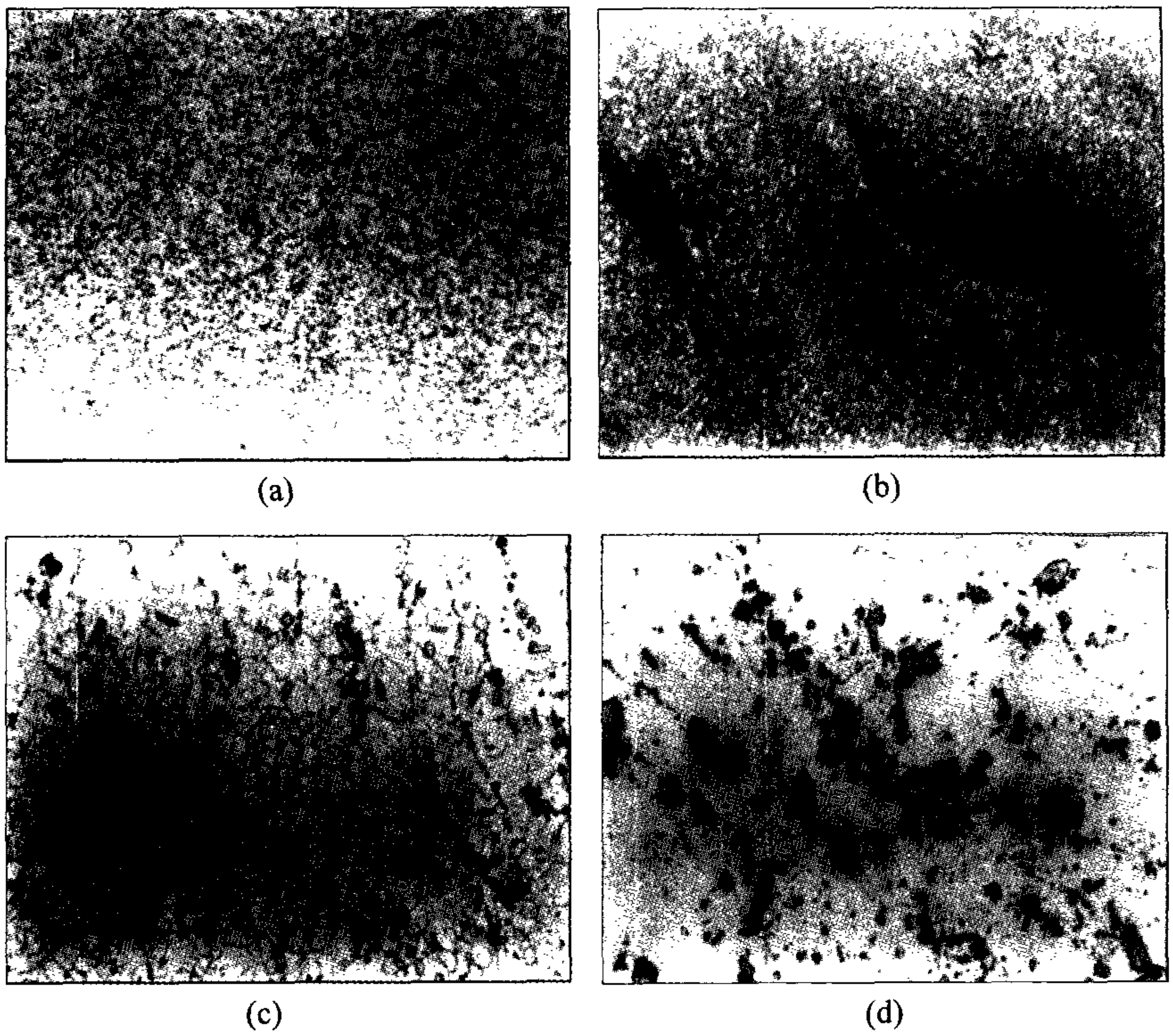

Photo 4. Optical micrographs of the extrudates (×500). (a) AZ91 (b) AZ91-3wt%Y (c) AZ91+5wt%Y (d) AZ91+7wt%Y

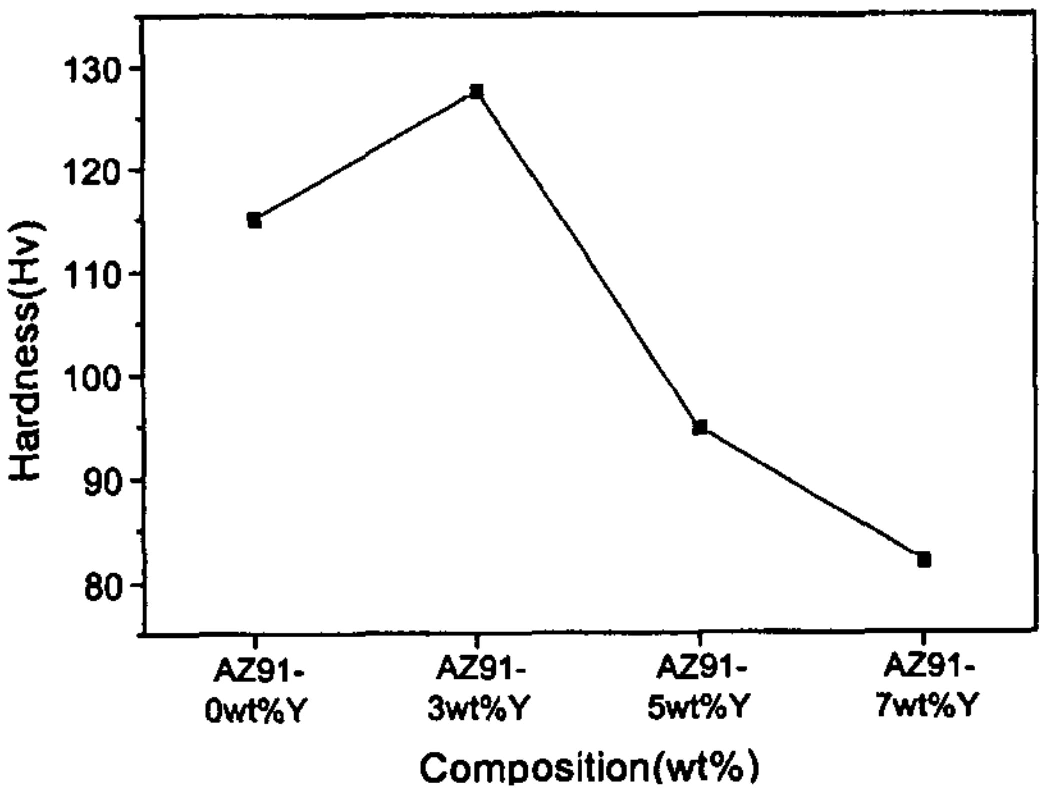

Fig. 3. Variations of hardness of extrudates with increasing Y content.

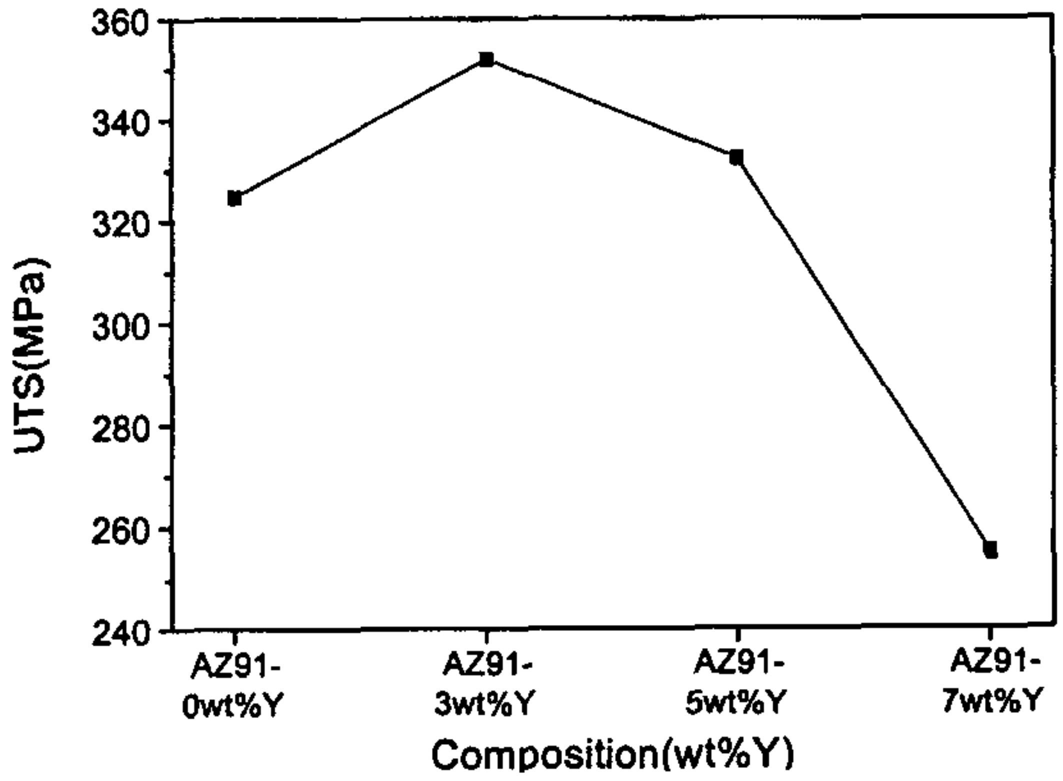

Fig. 4. The tensile strength of extrudate with increasing Y contents at room temperature.

수 있었으나 Y함량이 5, 7 wt%Y로 증가함에 따라 3 wt%Y를 첨가한 경우보다 다소 결정립이 커지는 것을 볼 수 있다. 이는 모합금 제조시 형성된 조대한 Al_2Y 화합물이 급속응고나 압출 공정동안 미세해지지 않고 압출재 내에 그대로 잔류하고 또한 불균일하게 분포하여 결정립 성장을 효율적으로 억제하지 못했기 때문인 것으로 판단되어진다. 각 조성에 따른 경도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었고 상온 인장 시험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 경도와 인장 시험결과, 항복강도는 결정립 크기에 반비례한다는 Hall-Petch 관계를 따르는 것을 볼수 있었다. 따라서 결정립 크기가 가장 작은 AZ91-3 wt%Y의 경우에 가장 우수한 경도 및 인장 특성을 나타내었다.

또한 본 연구에서는 결정립 크기 뿐만 아니라 압출재

Table 2. Area fraction of phase with increasing Y content.

	Extrudate	
	$Mg_{17}Al_{12}$	Al_2Y
AZ91	14.7	-
AZ91+3Y	9.1	4.7
AZ91+5Y	1.6	14.9
AZ91+7Y	1.1	18.7

내에 형성되는 상(phase)이 물리적 특성에 지대한 영향을 미칠 것으로 판단되어 형성된 상의 상분율과 기계적 특성간의 상관 관계를 고찰하였다. Evans의 계산식 (3)으로부터 구한 상분율을 Table 2에 나타내었다.[11]

$$X_m = \frac{I_m(abc)}{I_m(abc) + I_t(xyz)} \tag{3}$$

X_m : 해당하는 화합물의 분율,
$I_m(abc)$: 해당 화합물의 (abc)면의 회절강도,
$I_t(xyz)$: $I_m(abc)$의 회절강도를 제외한 전체 회절강도

Table 2에서 볼 수 있듯이 Y의 함량이 증가할수록 β상보다 Al_2Y 화합물이 증가하는 경향을 나타내는데 이러한 이유는 희토류 원소를 첨가한 합금의 경우에는 대부분의 희토류 원소가 알루미늄과 결합을 하며, 이로 인하여 β상 형성에 필요한 Al 양이 감소하여 β상의 형성 비율이 줄어들기 때문이다.[12] 또한 Table 2의 상분율 결과와 경도 측정 결과 및 인장 시험 결과를 연관지어 고려해보면, β상만이 존재하는 AZ91의 경우와 β상보다 상대적으로 Al_2Y 화합물이 많은 AZ91합금에 5, 7 wt%Y를 첨가한 경우에 경도 및 인장 강도가 감소하고 β상과 Al_2Y 화합물이 적정 비율로 혼재된 AZ91합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

3.4 압출재의 열처리 특성

압출재 내에 존재하는 상들의 고온 안정성을 고찰하기 위하여 각각 200, 300, 400°C에서 24시간 동안 열처리한 압출재의 단면 미세 조직을 Photo 5에 나타내었다. 200°C에서 24시간 동안 열처리한 경우에는 β상이 입내 및 입계에 고르게 분포되는 것을 관찰할 수 있었고, 300°C로 열처리한 경우에는 β상이 입계쪽으로 조대하게 성장하는 경향을 보이며 400°C로 열처리한 경우에는 β상이 소멸되는 양상을 나타내었다. 200°C에

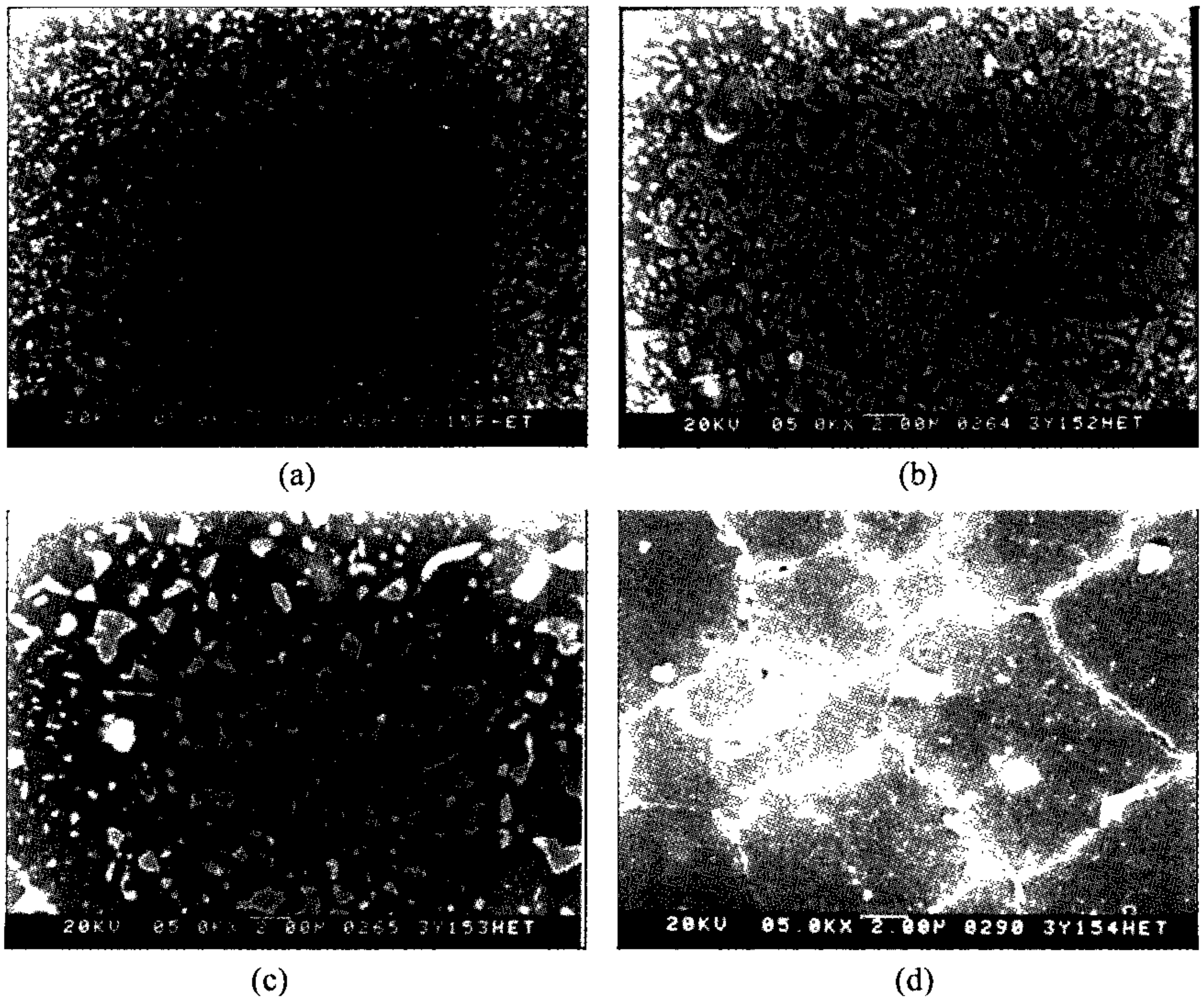

Photo 5. SEM micrographs of extrudate with increasing heat treatment temperature : AZ91-3wt%Y. (a) Room Temp. (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C

Table 3. Area fraction of phase with increasing heat treatment temperature : AZ91-3wt%Y.

	AZ91	AZ91+3wt%Y	
	$Mg_{17}Al_{12}$	$Mg_{17}Al_{12}$	Al_2Y
Room Temp	16	9.1	4.7
200°C	36.5	12.5	4.6
300°C	26.9	9.7	5.1
400°C	11.6	-	4.0

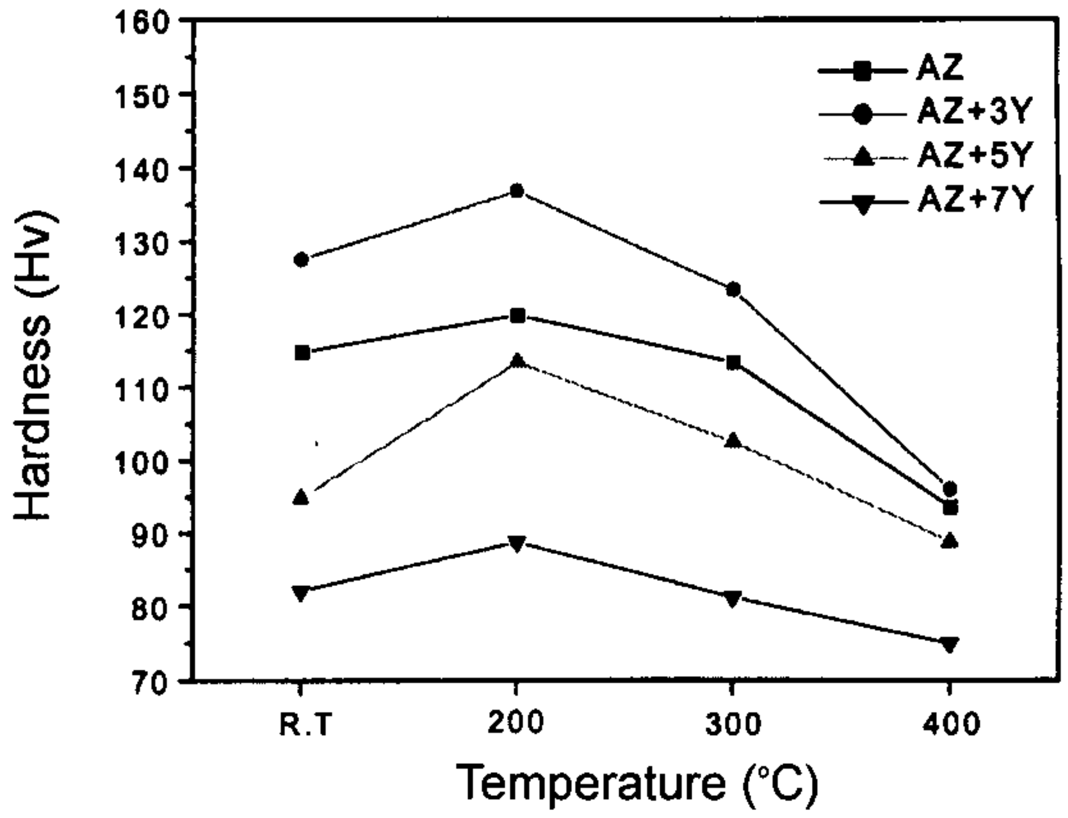

Fig. 5. Variations of hardness of extrudates with increasing heat treatment temperature.

서 β상이 석출되는 것은 AZ계 합금의 시효(aging) 온도가 약 200°C이기 때문이며 400°C에서 β상이 관찰되지 않은 것은 β상이 약 462°C의 용융점을 갖기 때문인 것으로 판단되었다. 이런 관찰 결과로부터 AZ계 합금은 고온에서 결정립 성장의 억제, 석출 강화효과 등을 통해 기계적 특성에 기여하는 β상이 소멸되어 물리적 특성을 저하시키는 것으로 판단된다. 그러나 Al_2Y 화합물은 융점이 1485°C로써 각 열처리 온도의 영향을 받지 않고 그 크기나 형태가 일정하게 유지되는 것으로 보아 고온 안정성에 크게 기여할 것으로 판단되었다. 열처리 온도에 따른 상분율 결과를 Table 3에 경도 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 앞의 경우와 마찬가지로 β상과 Al_2Y 화합물이 어느 한 화합물로 편중되지 않고 적정 비율로 혼재되어 석출되는 200°C에서 경도값이 최고치를 나타내었다.

XRD 분석에서 추정하였던 β상과 Al_2Y 화합물의

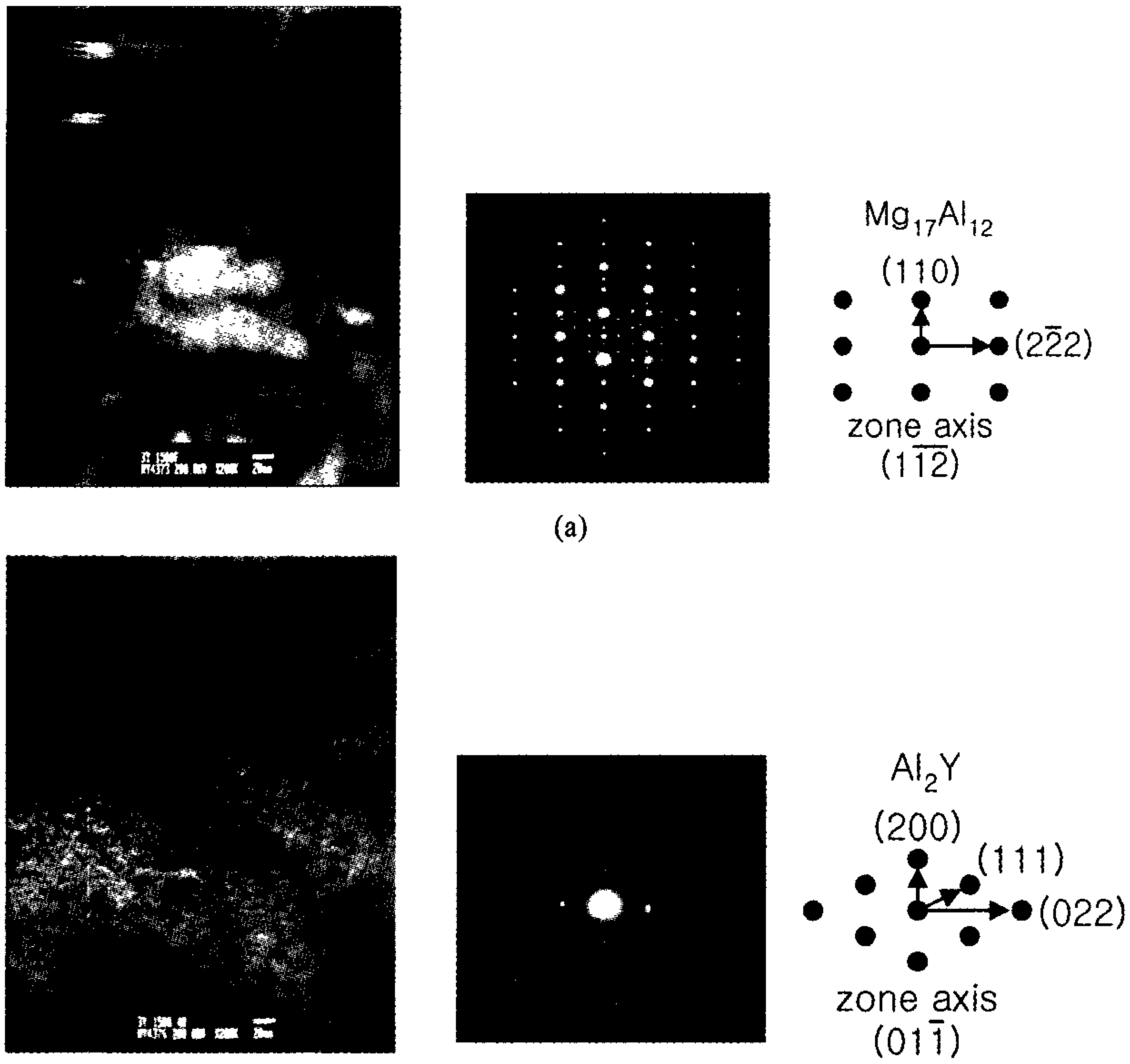

Photo 6. TEM micrographs of the AZ91 + 3wt%Y alloy. (a) Mg matrix and β phase (b) Al_2Y.

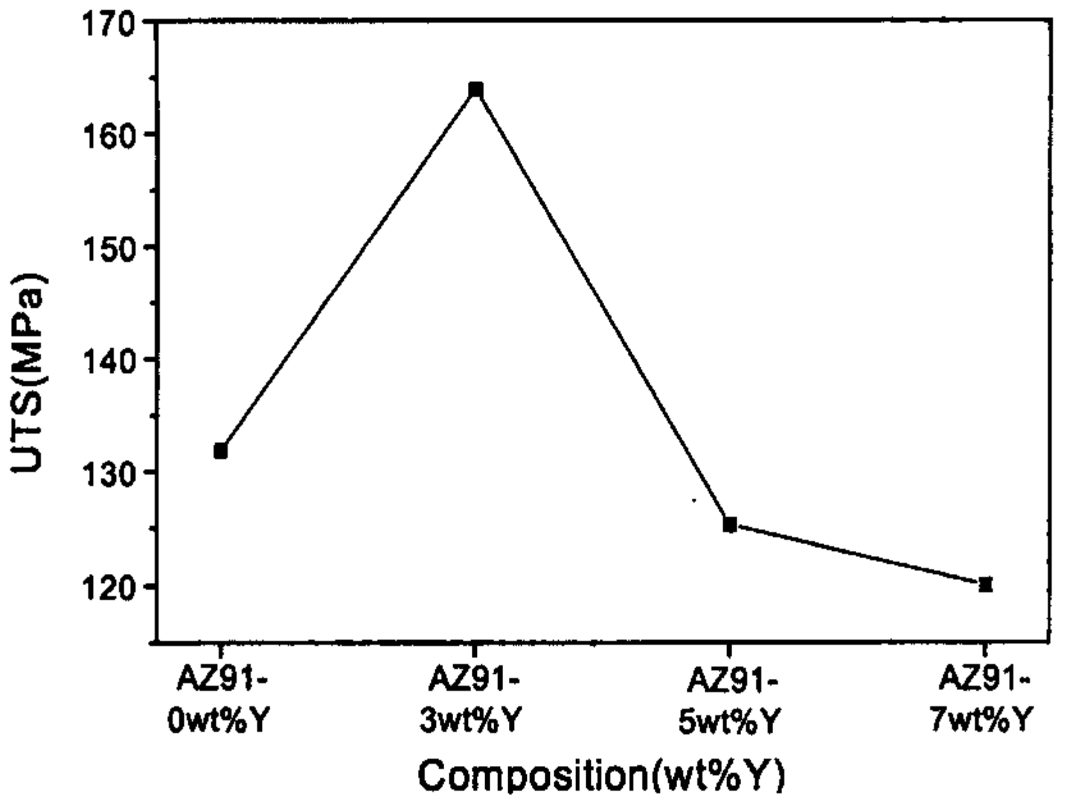

Fig. 6. The tensile strength of extrudate with increasing Y contents at 200°C.

특성을 규명하기 위해 TEM 관찰을 행하였다. Photo 6은 TEM 분석결과로써 β(cubic, I43m)상은 α-Mg matrix와 semi-coherency(lattice parameter misfit, δ= 5%) 관계에 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Al_2Y (cubic, fd3m) 화합물은 각진 형태를 나타내었으며 Mg matrix와의 방위 관계는 찾지 못하였다. 모합금 제조시 형성된 조대한 Al_2Y 화합물은 리본 제조나 압출 후에도 편석되어 그대로 남아 기계적 특성을 다소 감소시킬 것으로 추정되었다. 조성에 따른 고온 인장시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 상온 인장 시험 결과에서와 마찬가지로 β상과 Al_2Y 화합물이 적정 비율로 분포하고 있는 AZ91 합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 고온 인장강도가 최고치임을 확인할 수 있었다. AZ91 합금에 5, 7 wt%Y를 첨가한 경우에 앞에서 예상했듯이 인장강도가 급격히 감소하는데 그 이유는 불균일하게 편석되어 있던 Al_2Y 화합물이 응력 집중과 crack 생성의 근원이 되어 기계적 특성을 감소시키는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 급속응고법 중 Plasma arc melt spinner를 이용하여 제조한 Mg-Al-Zn-Y 합금의 미세 조직 및 기계적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Y 첨가와 급속응고법으로 인하여 AZ91합금보다 결정립이 미세해지는 것을 관찰할 수 있었고 AZ91합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 결정립이 가장 미세했으며 Y 함량이 5, 7 wt%Y로 증가함에 따라 결정립 크기가 다소 증가하는데 이는 조대한 Al_2Y 화합물이 불균일하게 분포해서 결정립 성장을 효율적으로 억제하지 못했기 때문이다.

2. XRD와 TEM 분석결과 Mg-Al-Zn-Y 합금에서의 주요 석출상은 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$상과 Al_2Y 화합물이었고 이중 β상은 α-Mg matrix와 semi-coherency의 방위 관계를 갖고 석출되는 것을 확인할 수 있었다.

3. AZ91 합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 가장 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 이는 AZ 계 합금에서의 주 강화상인 β상과 Al_2Y 화합물이 어느 한 쪽으로 편석되지 않고 입내 및 입계에 균일하게 분포하여 결정립 성장을 효율적으로 억제하여 결정립 크기를 미세화시켜 기계적 특성에 크게 기여한 것으로 판단된다.

또한 AZ91합금에 5, 7 wt%Y를 첨가한 경우에는 AZ91합금보다 기계적 특성이 저하하였다. 이러한 이유는 모합금 제조시 Al이 Mg보다 Y과의 친화력이 강하기 때문에 Y 함량이 증가함에 따라 β상보다는 고융점의 Al_2Y 화합물이 많이 형성되고 결정립계에 편석되는 경향이 나타났으며. 모합금 제조시 형성된 이런 조대한 Al_2Y 화합물은 급속응고나 압출 공정 동안 미세해지지 않고 압출재에 그대로 잔류하여 응력 집중이나 crack 생성의 근원이 되어 기계적 특성을 저하시키는 것으로 판단되었다.

4. 열처리 온도 변화에 따라 융점이 약 462°C인 β상은 200°C에서 가장 많이 석출되며 300°C에서는 조대하게 성장하게 되고 400°C에서는 소멸하는 경향을 나타내었나 융점이 약 1485°C인 Al_2Y 화합물은 열처리 온도 변화에 따라 그 크기나 형태가 변하지 않고 일정하게 유지되어 고온 안정성에 크게 기여한 것으로 판단되었다. 경도특성 및 고온 인장 특성과 연관지어 볼때 AZ91 합금계에서 주 강화상인 β상이 가장 많이 석출되는 200°C에서 모든 시료에서 가장 우수한 경도 특성을 나타내었고, 고온 인장 시험에서는 β상이 소멸하더라도 Al_2Y 화합물이 균일하게 분포하고 있는 AZ91 합금에 3 wt%Y를 첨가한 경우에 가장 우수한 고온 인장 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] J. Polmear : Mater. Sci. Technol., (1994), 10, (1), pp.1-16.
[2] S. L. Couling : Met. Eng. Q., 12, (1972), pp.7-13.

[3] G. Foerster : in Proc. Conf. 8th SDCE Int. Die Cast Cong., MI, March (1975) The Society of Die Casting Engineers, 9372.
[4] Makoto Sugamata : Mat. Sci. & Eng. A226-228 (1997) pp861-866
[5] G. S. Foerster : Met. Eng. Q., 13 (1973), pp19-22.
[6] H. Jones : Mat. Sci. & Eng., 5(1969), pp297.
[7] R. Trivedi, J. Lipton : Acta Metall. Mater., 35(1987), pp965.
[8] B. L. Mordlike, K. U. Kainer : "Magnesium Alloys and their Applications" pp345-349
[9] T. Z. Kattamis, U. T. Holmberg and M. C. Flemings: J. Inst.Met., 95(1967), pp343-347.
[10] K. Pettersen, O. Lohne, and N. Ryum : Metallurgical Transactions A, Vol. 21A, Jan. (1990), pp221-230.
[11] P. A. Evans et al. : "Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Polyphic Mixes of Pure Zirconia" Br. Ceram. Trans. Soc., 72-4(1989), pp612-624
[12] L. Y. Wei, G. L. Dunlop, and H. Westengen : Mater. Sci. Technol., (1996), vol. 12, pp.741-750