

AZ31합금의 크립특성에 미치는 Sb의 영향

손근용* · 티안 수구이** · 김경현***

Effect of Sb on the Creep Behavior of AZ31 Alloy

Keun Yong Sohn · Sugui Tian ** · Kyung Hyun Kim****

ABSTRACT

The effects of antimony addition on the microstructures and creep behavior of AZ31 magnesium alloy have been investigated. Constant load creep tests were carried out at temperatures ranging from 150°C to 200°C, and an initial stress of 50MPa for AZ31 alloys containing antimony up to 0.84% by weight. Results show that small additions of antimony to AZ31 effectively decreased the creep extension and steady state creep rates. The steady state creep rate of AZ31 was reduced 2.5 times by the addition of 0.84% of antimony. The steady state creep rate of AZ31-0.84Sb alloy was controlled by dislocation climb in which the activation energy for creep was 128 kJ/mole. The microstructure of as-cast AZ31-0.84%Sb alloy showed the presence of Mg₃Sb₂ precipitates dispersed throughout the matrix. The main reason for the higher creep resistance in AZ31-Sb alloys is due to the presence Mg₃Sb₂, which effectively hindered the movement of dislocations during the elevated temperature creep.

Key Word : Magnesium alloy, AZ31, antimony, Creep, Activation energy, Steady state creep rate, Microstructure, Dislocation climb

* 재료연구부 경량재료그룹 선임연구원

** 재료연구부 경량재료그룹 visiting scholar

*** 재료연구부 경량재료그룹 책임연구원

1. 서 론

최근의 산업발달에 따라 자동차, 항공기 등의 수송 기기 분야는 점차 경량화, 고성능화를 추구하고 있다. 또한, 증가되는 환경 문제와 화석 연료의 고갈과 함께 자동차 배기 가스의 규제가 심화되고 있으며, 이에 따라 미국, 일본 및 유럽등의 자동차 업계는 연비향상을 목표로 경량 고강도 소재의 적용을 확대하고 있다.

마그네슘은 비중이 1.74로서 알루미늄(비중 2.70)보다 35%이상 가볍고 강도 및 탄성률이 우수하여 민간 및 군수용 항공기, 자동차 및 미사일 등의 부품으로 사용되어 왔으며 최근 증가하는 환경 규제와 함께 그 사용량이 급격히 증가하고 있다. 지난 5년간 미국 및 유럽에서는 마그네슘 합금의 사용량이 매년 15% 이상 증가되어 왔으며, 향후 10여년 간 매년 그 사용량이 계속 증가될 것으로 예측하고 있다.⁽¹⁾ 표 1은 마그네슘 합금의 사용 예를 나타낸 것이다.

Table 1. Applications of magnesium alloys.⁽²⁾⁻⁽⁴⁾

종 류	적용 부품
항공기	Gear box용 부품, Cooling fan housing, Canopy, Inlet frame, 조종실 control column 및 wheel, Transmission case 등.
자동차	Instrument panel, Steering wheel column, housing 및 bracket, air bag housing, oil fan cover 등
미사일	Tank, wing, 내외부의 skin, rib, booster fin, stringer 등.

현재 사용되고 있는 마그네슘 합금 중에서 약 80%가 다이캐스팅으로 주조되어 사용되고

있다. 그 중 Mg-Al계 다이캐스팅용 합금인 AZ91D는 다른 다이캐스팅용 마그네슘합금에 비해 강도가 높고, 가격이 싸며, 주조성이 좋기 때문에 현재 개발된 마그네슘합금 중 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 이 합금은 고온 특성 특히 크리프 저항성이 낮아 트랜스미션 케이스 등의 동력 전달계 부품과 같이 높은 온도(>150°C)에 노출되는 부품에는 사용하기가 어렵다.⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾ 비교적 최근에 희토류계 원소를 포함하는 합금인 AE42가 고온용 다이캐스팅 합금으로 개발되었으나 가격이 상대적으로 비싼 것이 단점이며, 따라서 보다 저가이면서 크리프 저항성이 큰 새로운 합금의 개발이 시도되고 있다.⁽⁷⁾

다이캐스팅부품 뿐만 아니라, 최근에는 압출, 압연 및 단조등의 공정을 응용한 가공용 소재에 대한 연구개발도 활발해지고 있다. 가공용 합금인 AZ31, AZ61 합금의 경우, 강도 및 연신율이 높을 뿐 만 아니라 표면상태 또한 주조품에 비해 우수하므로 다양한 산업 재료로서 이용할 수 있다. 그러나 이들 합금을 포함하는 AZ계 마그네슘합금은 고온, 특히 120°C 이상의 온도에서 강도 및 크리프 특성이 취약한 단점이 있다. Al과 Zn을 첨가한 마그네슘합금의 크리프 거동에 관하여 여러 논문이 보고되고 있으며,⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾ 최근의 연구에서는 Mg-Al 합금계의 경우, 고온에서 Mg₁₇Al₁₂ 금속간 화합물이 불연속적으로 형성되어 크리프 특성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁰⁾

본 연구에서는 AZ31합금에 미량의 Sb를 첨가하여 마그네슘합금의 크리프특성을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 AZ31 합금에 Sb를 첨가한 후 200°C의 온도에서 크리프 특성을 조사하고 미세조직의 변화를 관찰하였으

며, 이를 통해 크리프 특성에 영향을 주는 요인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위해 표 2에 나타난 바와 같이 AZ31합금에 0.25%, 0.35%, 0.84%의 Sb를 포함하는 AZ31 합금을 제조하였다. 용해는 산화방지를 위해 SF₆ + CO₂의 분위기에서 하였으며, 용탕내에 함유되어 있는 수소가스의 제거를 위해 탈가스제를 이용하여 탈가스처리한 다음, 5분 쯤 용탕을 진정시킨 뒤, 약 730-740°C에서 미리 예열되어 있는 금형에 부어 273mm*200mm*35mm 크기를 갖는 잉곳을 제조하였다.

크리프 시험을 위한 시료는 제조된 잉곳으로부터 직경 6mm, 길이 25mm의 봉상 시료를 기계가공을 통해 준비하였다. 인장크리프 시험은 PCM- L30M3 크리프 시험기를 사용하였으며, 일정하중시험법으로 실시하였는데 (constant load test) 150-225°C의 온도에서 초기 응력 50-70MPa의 조건으로 시료가 파단이 일어날 때까지 수백시간 유지하면서 대기중에서 시험을 하였다.

크리프 변형은 LVDT (linear variable

Table 2. Chemical Composition of AZ31-Sb alloys

(단위: wt%)

원소 합금	Al	Zn	Mn	Sb	Cu	Fe	Ni	Mg
AZ31	3.98	0.83	0.40	-	0.005	<0.005	<0.001	bal.
AZ31-0.25Sb				0.25				
AZ31-0.35Sb				0.35				
AZ31-0.84Sb				0.84				

differential transducer)와 실시간 데이터 처리 및 저장장치(data acquisition system)를 이용하여 측정, 기록하였다. 한편, 시료의 미세조직을 관찰하기 위해 시료를 부식시킨 뒤, 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용하여 미세조직 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 크리프 곡선 및 변형률

3.1.1 합금원소의 영향

AZ31합금에 안티몬(Sb)을 첨가하였을 때 1% 이하의 미량 첨가에 의해서도 크리프 저항성이 현저히 향상되었다. 그림 1과 2에 AZ31 및 AZ31-Sb합금의 200°C, 50MPa에서의 크리프 곡선을 나타내었다. 그림 1의 곡선에서 AZ31과 AZ31-0.84Sb 합금을 각각 100시간 시험하였을 때의 크리프 변형량을 비교해 보면, AZ31 합금의 경우 0.0312이고 AZ31-0.84Sb의 경우는 0.0122이었는데, 이는 AZ31 합금에 비하여 약 61% 감소한 것이다. Creep rupture 시간 역시 Sb 첨가에 따라 향상되었다. 200°C 초기응력 50MPa의 조건에서 AZ31 합금의 rupture time은 192 시간이었으며 Sb를 첨가한 경우 246.9시간으로 나타나 rupture time이 0.84%Sb 첨가에 의해 약 29% 향상된 것을 알 수 있었다. 정상상태 (steady state) 크리프 변형시간은 AZ31합금의 경우 약 70시간을 보였고 0.84% Sb 함유 합금은 약 140시간으로 2배 정도 증가하였으며, 정상상태 크리프 변형률(steady state creep rate)도 그림 2에 나타난 바와 같이 Sb 함량이 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

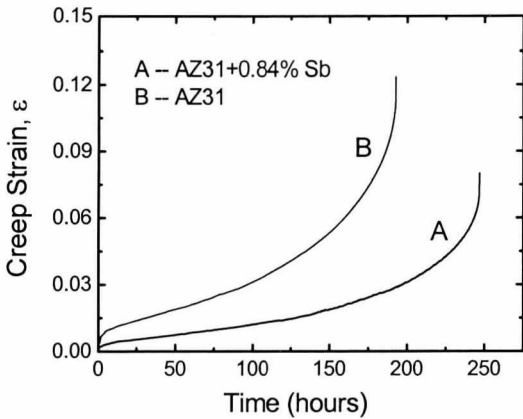


Fig. 1 Creep curves of AZ31 and AZ31-0.84% Sb alloys crept at applied stress of 50 MPa and at 200°C.

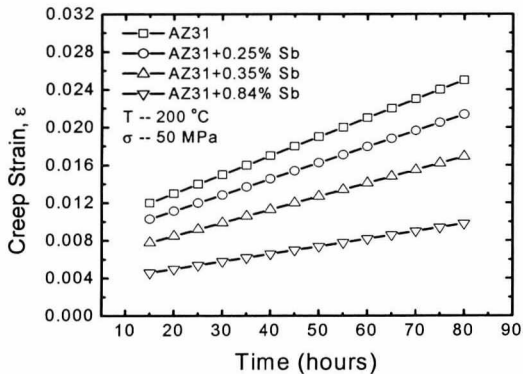


Fig. 2 Variations of creep strains of AZ31 containing various Sb contents at steady state creep region.

한편, 정상상태 크리프변형률($\dot{\epsilon}$)을 비교해보면, AZ31 합금의 경우 200°C 50MPa 조건에서 $5.56 \times 10^{-6} (s^{-1})$ 인 반면, AZ31에 0.84%의 Sb를 첨가하였을 때 $2.22 \times 10^{-6} (s^{-1})$ 으로 나타났는데, 이는 AZ31에 비해 2.5배 이상 크리프 변형 속도가 감소했다는 것을 나타낸다.

AZ31합금의 정상상태 크리프 변형률과 Sb 함량과의 관계를 살펴보면 그림 3과 같이 로

그스케일의 크리프변형률이 Sb함량에 비례하여 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 이 관계는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\dot{\epsilon} = A_1 \cdot e^{-kC} \quad (1)$$

여기서 A_1 은 주어진 응력과 온도의 영향을 받는 상수이며, C는 합금원소의 농도, k는 합금원소의 농도에 의존하는 정상상태에서의 크리프 속도상수이다.

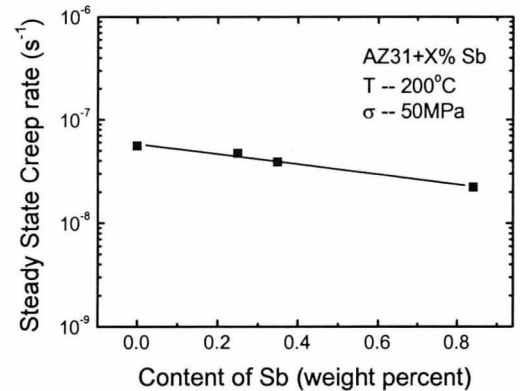


Fig. 3 Variations of steady state creep rate of AZ31 on Sb content.

이러한 정상상태크리프변형률의 합금원소의 의존성은 기존에 보고된⁽¹¹⁾ Mg-Al계 마그네슘합금의 크리프변형률의 Ca 원소 의존성과 유사하다. 본 연구에서 얻은 k 값은 0.5로서 Mg-Al계 합금에 Ca를 첨가함으로써 얻은 값인 6-7에 비하면 비교적 낮은 값이다.

상수 k 값은 주어진 응력에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보고되고 있으나, 온도 및 하중조건 (인장/압축)에 의존한다. k 값이 크다는 것은 그 합금계가 소량의 해당 합금원소 첨가에 의해서 크리프 변형률이 급격히 감소한다는 것을 의미하므로, 내열 합금 설계에

중요한 지표로 이용될 수 있다.

3.1.2 온도의 영향

그림 4는 AZ31-0.84Sb합금의 온도에 따른 크립 곡선의 변화를 나타낸다. 150-200°C의 온도 범위에서 시험을 하였을 때, 그림 4에 나타난 바와 같이 150°C 경우 정상상태크립 변형률이 7.64×10^{-10} (s^{-1})으로서 1200시간 후에도 총변형량이 비교적 무시할 정도인 반면, 200°C의 경우에는 2.22×10^{-8} (s^{-1})로 나타나 약 30배 정도 증가하였다. 특히, 크립 변형량은 AZ31-Sb합금의 경우, 시험 온도가 175°C이상의 경우에 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

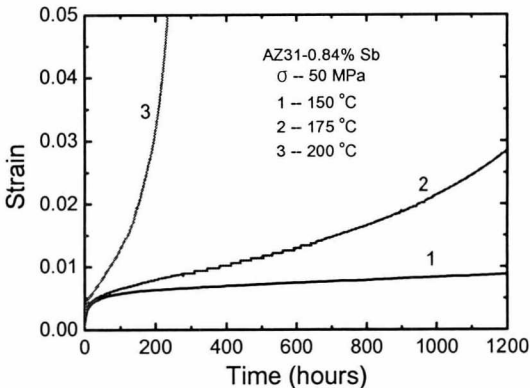


Fig. 4 Creep curves of AZ31-0.84% Sb alloy at applied stress of 50 MPa and at various temperatures.

한편, 일반적으로 정상상태의 크립 변형 속도는 부과된 응력 및 온도에 따른 다음과 같은 식을 따르는 것으로 알려져 있다.

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \exp(-Q_c/RT) \quad (2)$$

여기서 A는 상수이고 σ 는 부과된 응력, n은 응력지수, Q_c 는 정상상태크립변형에 필요한 활성화에너지, R 및 T는 각각 기체상수와 부과온도이다. 따라서, 위의 식 (2)로부터 정상상태크립 변형에 필요한 활성화에너지를 계산할 수 있다. 그림 5에 본 연구의 AZ31-0.84Sb합금에 대한 정상상태크립 변형률과 (1/T)관계를 나타내었다.

그림 5의 그래프의 기울기로부터 얻은 크립 변형에 필요한 활성화에너지는 128 kJ/mole이었다. 이 값은 순 마그네슘의 자기 원자확산 (self-diffusion)에 필요한 활성화에너지 값인 135 kJ/mole⁽¹²⁾과 매우 유사하다. 이 결과와 Mg-Al기 마그네슘합금의 크립 변형시 나타나는 응력지수 (stress exponent)가 약 5.5-6.0인 것을 고려할 때, AZ31-0.84Sb합금의 정상상태 크립변형률을 제어하는 율속반응은 전위의 climb인 것으로 유추할 수 있다. 즉, 정상상태의 크립변형은 전위메커니즘에 의해 진행되는 것으로 판단된다.

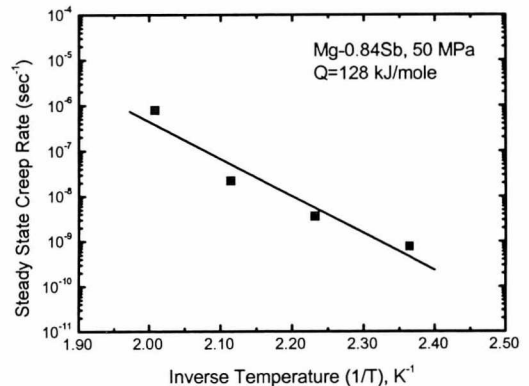
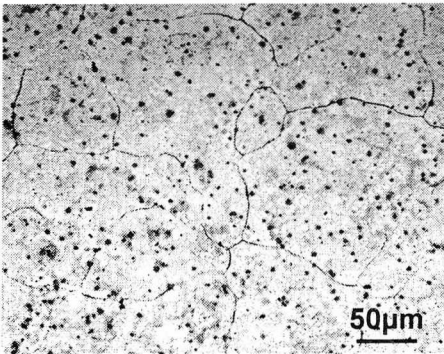


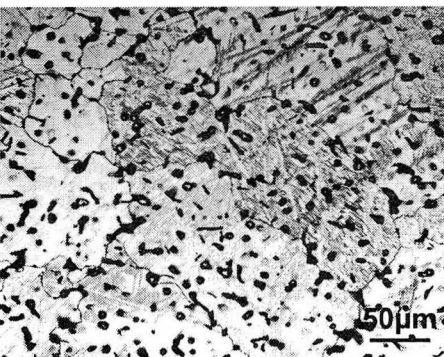
Fig. 5. Temperature dependence of steady state creep rate of AZ31-0.84Sb alloy.

3.2 미세조직

주조 상태에서의 AZ31과 AZ31-0.84Sb 합금의 광학현미경 미세조직을 그림 5에 나타내었다. 그림 6의 (a)에 나타난 AZ31 합금의 미세조직에서는 α -Mg기지 및 결정립계에 미세한 입자 및 제 2상이 분포되어 있는데, 미세 입자들은 X선 mapping 분석에 의해 (Al, Mg)-rich 2차상과 산화물이 혼재되어 있는 것으로 분석되었다. 한편, AZ31-0.84Sb 합금의 경우에는 그림 6의 (b)에 나타난 바와 같이 정출된 제 2상 입자의 크기가 2-5 μm 내외로 현저히 높게 나타났고, 정출상의 부피 분율도



(a) AZ31



(b) AZ31-0.84

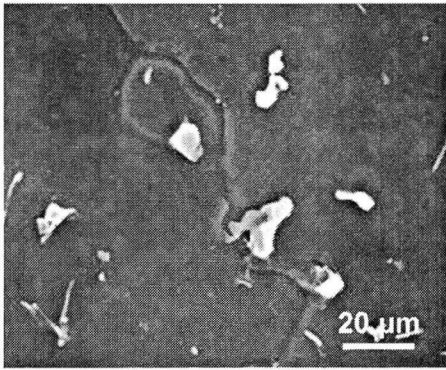
Fig. 6 Optical microstructures of as-cast AZ31 and AZ31-0.84Sb alloys.

약 20% 정도로 분석되었다. X선 mapping 결과, 주조 상태의 AZ31-0.84Sb 합금의 입자형태의 정출상은 Al과 Mn 그리고 Sb이 상대적으로 많이 포함되어 있었는데(그림 7), X-RD 분석결과(그림 8), 이 Sb-rich phase는 Mg_3Sb_2 상인 것으로 판단되었다. 한편, AZ31-0.84Sb 합금의 경우 Mg-Al 계 합금에는 관찰되는 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 상은 거의 관찰되지 않았으며, 그림 8의 X-RD 스펙트럼에서도 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 상의 강도는 매우 약하게 나타났다.

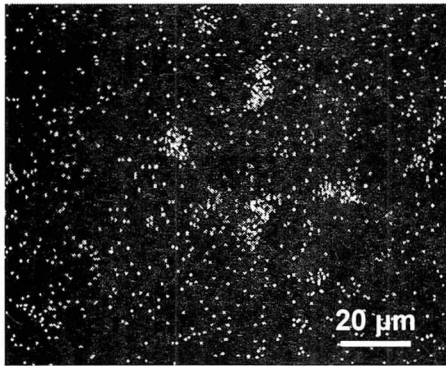
크리프 파단된 AZ31과 AZ31-0.84Sb의 투과전자현미경(TEM) 미세조직을 그림 9에 나타내었다. 두 합금 모두 크리프 변형 중에 생성된 상당량의 전위를 보여 주고 있다. 두 시편의 가장 큰 차이점은 전위와 제 2상(second phase) 간의 상호작용 존재유무이다.

그림 9(a)는 AZ31 합금의 크리프 변형 후의 전위조직을 나타내고, 그림 9(b)는 AZ31-0.84Sb 합금의 크리프 변형 후 전위조직을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 AZ31 합금의 경우에는 석출물이 거의 관찰되지 않고 마그네슘 기지내에 많은 양의 전위가 생성되어 있는 반면, AZ31-0.84Sb 시료의 경우에는 Mg_3Sb_2 입자상(화살표)의 주변에 고밀도의 전위가 축적되어 있다. 이것은 그 입자가 전위의 이동을 억제하는 중요한 역할을 하고 있다는 것을 반증한다.

따라서 AZ31-0.84Sb 합금의 크리프 속도 감소와 긴 크리프 수명은 Mg_3Sb_2 상의 존재에 기인하며, 이들이 고온 크리프에서 전위의 이동을 효과적으로 억제하기 때문인 것으로 판단되었다. Mg_3Sb_2 의 높은 융점(1228 $^{\circ}\text{C}$) 또한 고온에서 이상의 안정성을 향상시킴으로써 크리프 속도를 낮추는 다른 요인으로 생각된다.



(a) SEM image



(b) X-ray mapping for Sb of (a)

Fig. 7 X-ray mapping for the second phase in as-cast AZ31-0.84Sb alloy.

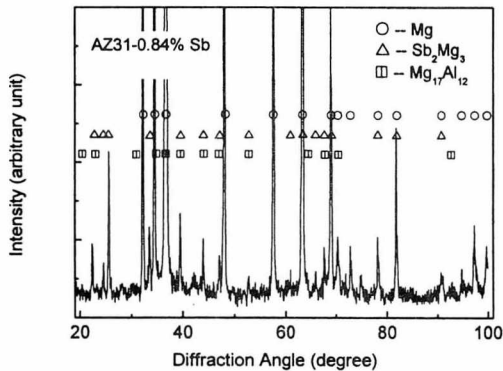
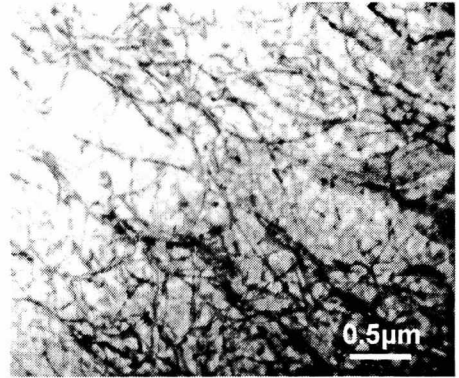
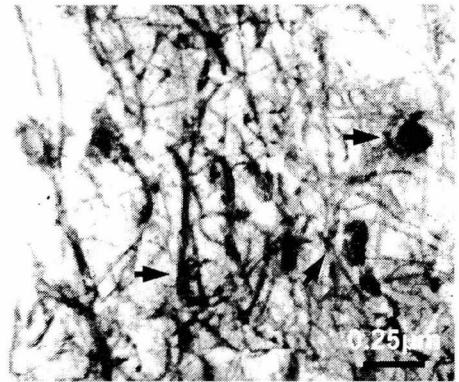


Fig. 8. X-RD spectrum for AZ31-0.84Sb alloy showing the presence of Mg_3Sb_2 phase.



(a) AZ31



(b) AZ31-0.84Sb

Fig. 9 BF-TEM of AZ31 and AZ31-0.84Sb alloys crept to failure showing the dislocations interacted with second phases in AZ31-0.84Sb alloy during creep deformation.

4. 결 론

AZ31합금의 고온 크리프 특성에 미치는 안티몬(Sb)의 영향에 대한 본 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) AZ31 합금에 Sb를 소량 첨가하면, 크리프변형량 및 정상상태크리프변형률이 현저히 감소한다. AZ31합금의 정상상태 변

형속도는 0.84%의 Sb를 첨가하였을 경우 2.5배 이상 감소하였다.

- (2) AZ31합금의 정상상태크리프변형률과 Sb 함량과의 관계는 $\dot{\epsilon} = A_1 \cdot \exp(-kC)$ 의 관계식을 따르며, 이 때 비례상수 k 값은 0.5 이었다. 여기서 k 값은 AZ31합금의 정상상태크리프변형률에 미치는 합금원소의 상대적인 영향을 평가할 수 있는 지표이다.
- (3) AZ31-0.84%Sb합금의 정상상태크리프변형에 대한 활성화에너지는 128 kJ/mole 이었다. 이 값과 Mg-Al계 합금의 크리프 변형에 대한 응력지수가 5.5-6.0인 것으로 볼 때, AZ31-0.84Sb합금의 크리프 변형기구는 전위크리프이며, 전위의 climb이 크리프 변형의 율속단계로 판단된다.
- (4) AZ31-0.84%Sb합금의 미세조직 분석결과, Mg₃Sb₂정출상이 관찰되었으며, 이 합금의 크리프 저항성이 높아지는 주 원인은 Mg₃Sb₂상과 전위와의 상호인력에 의한 전위이동 억제 때문이다.

참고문헌

1. D. Magers and J. Willekens, "Global outlook on the use of magnesium diecastings in automotive applications", Magnesium Alloys and Their Applications, B.L. Mordike and K.U. Kainer, eds., pp.105-112, 1998.
2. S. Schumann and F. Friedrich, "The use of magnesium in cars-Today and in Future", *ibid*, pp. 3-13, 1998
3. 이용태 등, "항공우주부품용 신소재 기술

개발 기획 사업 보고서", 산업자원부, p.112, 1999.

4. A.A. Luo, "Materials comparison and potential applications of magnesium in automobiles", Magnesium Technology 2000, H.I. Kaplan et al., eds., pp. 89-98, 2000.
5. T.K. Aune and T. Ruden, "High temperature properties of magnesium die casting alloys", SAE Tech. Paper, No. 920070, 1992.
6. K.Y. Sohn, J.A. Yurko, J.W. Jones, J.E. Kearns and J.E. Allison, "Bolt-load retention behavior of die-cast AZ91D and AE42 magnesium", SAE Tech. Paper, No. 980090, 1998.
7. A.A. Luo, "Recent magnesium alloy development for automotive powertrain applications", Materials Sci. Forum, Vols. 419-422, pp.57-66, 2003.
8. K.Y. Sohn, J.W. Jones, J. Berkmortel, H. Hu, and J.E. Allison, "Creep and Bolt load retention behavior of die cast magnesium alloys for high temperature applications: Part 2 of 2", SAE Tech. Paper, No. 2000-01-1120, 2000.
9. A. Luo and T. Shinoda, "Magnesium alloy having superior elevated temperature properties and die castability", US Patent 5,855,697, 1999.
10. M. Dargusch, "The role of microstructure in the creep of die cast magnesium alloys", Ph.D. Thesis, Univ. of Queensland, Australia, 1998.
11. K.Y. Sohn, J.W. Jones, and J.E. Allison,

"The effect of calcium on creep and bolt load retention behavior of die cast AM50 alloy", Magnesium Technology 2000, H.I. Kaplan et al., eds., pp. 271-278, 2000.

12. J.E. Dorn, "The spectrum of activation energies for creep", Creep and Recovery, ASM, p. 271, 1957.