

## AZ91 마그네슘 합금에서 노냉으로 생성된 불연속 석출물의 미세조직 특징

전 중 환<sup>†</sup>

한국생산기술연구원 융합공정소재그룹

## Microstructural Feature of Discontinuous Precipitates Formed by Furnace Cooling in AZ91 Magnesium Alloy

Joong-Hwan Jun<sup>†</sup>

Advanced Process and Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,  
156 Getpearl-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Republic of Korea

**Abstract** The purpose of this study was to investigate the microstructural characteristics and hardness distribution of AZ91 magnesium alloy furnace-cooled to room temperature after solution treatment, and to compare the results with those of as-cast condition. The as-cast alloy showed a partially divorced eutectic  $\beta$ ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) phase and discontinuous precipitates (DPs) with a lamellar morphology, while only DPs were observed in the furnace-cooled alloy. The DPs in the furnace-cooled AZ91 alloy had various apparent interlamellar spacings, which would be ascribed to the different transformation temperatures during the furnace cooling. The average hardness for the furnace-cooled alloy is similar to that for the as-cast alloy. It is interesting to note that the hardness values of the furnace-cooled alloy were distributed over a narrower range than those of the as-cast alloy. This is likely to be caused by the relatively more homogeneous microstructure of the furnace-cooled alloy in comparison with the as-cast one.

(Received August 22, 2018; Revised August 29, 2018; Accepted September 6, 2018)

**Key words** : AZ91, discontinuous precipitates, furnace cooling, hardness, interlamellar spacing

### 1. 서 론

마그네슘(Mg)은 구조용 금속재료 중 가장 낮은 밀도( $1.74 \text{ g/cm}^3$ )로 인해 경량성이 중요한 수송기기 및 휴대용 전자·정보통신 기기를 중심으로 많은 관심을 받고 있다[1]. 순 Mg은 강도, 내열성이 낮고 주조성이 좋지 않기 때문에 이를 보완한 Mg-Al, Mg-Zn 및 Mg-RE(RE : 희토류 원소)등의 다양한 합금들이 개발되었다[2-4]. 하지만 실제 부품에 적용되고 있는 Mg 소재의 대부분은 Mg-Al계 합금인데, 그 이유는 Al의 밀도가 낮고( $2.70 \text{ g/cm}^3$ ) 가격이 비교적 저렴하며 상온 기계적 특성, 주조성 및 내식성이 비교적 우수하기 때문이다[5]. 주조 상태인 Mg-Al 합금의 미세조직은 Al이 불균일하게 고용되어 있는 Mg 기지( $\alpha$ -Mg)상, HCP 구조, 냉각 속도에 따라

완전히 단절된 형태이거나 부분적으로 단절된 형태를 가지는 공정  $\beta$ 상( $Mg_{17}Al_{12}$ , Cubic 구조), 그리고  $\beta$ 상 주변에 형성되는 ( $\alpha+\beta$ ) 층상 구조의 불연속 석출물(discontinuous precipitates, DPs)로 구성되어 있다[5, 6]. 잘 알려진 바와 같이 Al이 6 wt% 이상 첨가된 Mg-Al 합금은 T6 열처리(용체화처리 후 시효)로  $\beta$ 상의 함량과 형상을 조절할 수 있고 이를 통해 기계적, 화학적, 물리적 특성을 변화시킬 수 있다[7-9]. Mg에 고용될 수 있는 Al의 최대 함량은 공정 온도(710 K) 기준으로 12.9 wt%이지만 473 K에서는 최대 고용량이 2.9 wt%까지 감소한다[10]. 따라서 이러한 고용량의 차이로 인해 일반적인 T6 열처리 동안 기지에서  $\beta$ 상의 석출이 일어나게 된다. Mg-Al 합금에서  $\beta$ 상 석출의 특징은 석출이 불연속적(discontinuously)이거나 연속적(continuously)인

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

형태로 발생한다는 것이다[10]. DP는 주로 저온에서 생성되는데 결정립계와 같은 고경각 계면에서 ( $\alpha+\beta$ )상이 층상 조직(lamellar structure)을 이루면서 결정립 내부로 성장해 들어가는 것이 특징이다 [10-12]. 반면, 연속 석출물(continuous precipitates, CPs)은 고온에서 발생하기 쉬운데  $\beta$ 상 입자들이  $\alpha$ -(Mg) 기지 내에서 핵생성되어 개별적으로 성장한다 [10, 13, 14].

본 연구는 Mg-Al계 합금 중 가장 널리 사용되고 있는 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn-0.2%Mn) 합금을 대상으로 노냉(furnace cooling)을 통해 얻어진 DP 미세조직이 어떤 형상적 특징과 경도를 가지는지 분석하고, 이를 주조 조직의 데이터와 비교함으로써 향후 공업적 응용 가능성이 있는지에 대해 조사하는 것이 목적이다. DP로 이루어진 AZ91 합금의 미세조직은 423 K 이하의 저온에서 등온 시효를 하거나 또는 용체화처리 후 상온까지 연속 냉각하는 방법으로 얻을 수 있는데[10], 등온 시효의 경우는 DP의 생성 속도가 느려 DP로 이루어진 미세조직을 얻는데 수백~수천 시간이 필요하므로 실질적으로 실현하기 어려운 문제가 있다[14]. 따라서 본 연구에서는 용체화처리 후 노냉을 하는 공정을 통해 AZ91 합금에서 DP 미세조직을 확보하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 AZ91 합금은 상용 AZ91 합금 빌렛을( $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ ) 보호가스 분위기에서 전기저항로를 이용하여 용해한 다음 503 K로 예열된 금형에 주조하여 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성을 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, GBS Scientific Equipment, Integra XL)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과 AZ91 합금의 실질적 조성은 Mg-8.8%Al-0.7%Zn-0.2%Mn-0.003%Fe-0.006%Ni로 확인되었다. 주조된 잉곳트를 각재로 절단한 다음 기계 가공을 통해 미세조직 관찰 및 경도 측정용 시편을 마련하였다. 이전에 보고된 연구 결과[10]를 참고하여 시편의 일부를 693 K에서 24시간 동안 용체화처리한 후 상온까지 노냉하여 전체적으로 DP로 구성된 미세조직을 확보하였다. 주조 상태 및 노냉한 시편의 미세조직은 주사전자현미경(SEM, FEI Quanta-200F)과 X-선 회절기(XRD, Bruker-AXS D8 Discover, Cu-K $\alpha$ 선)를 이용해 분석하였으며, 경도는 마이크로 비커스 경도계(micro-Vickers hardness tester, Matsuzawa MMT-X)를 이용하여 50 g 하중으로 측정하였다. 노냉한 시편에서 DP의 층상 간격(lamellar spacing)이 어떤 분포 양상을 갖는지 파악

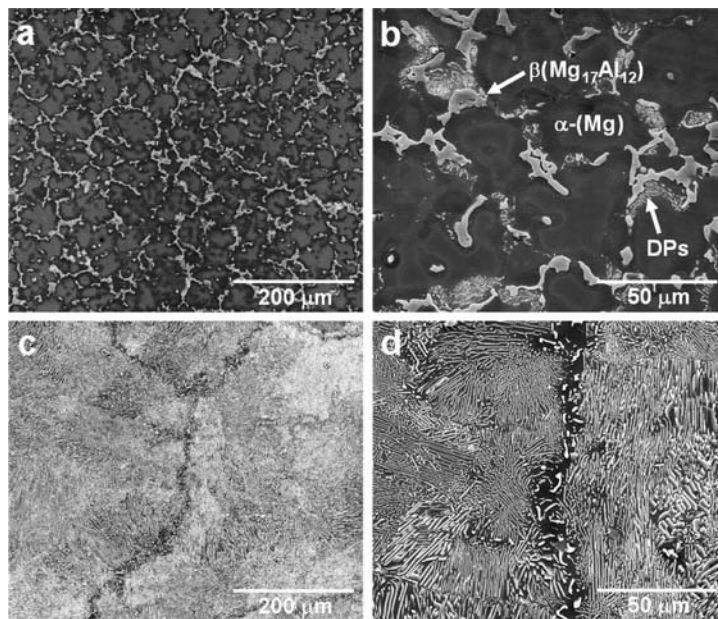


Fig. 1. SEM images of AZ91 alloy : (a, b) as-cast and (c, d) furnace-cooled states.

하기 위해 50장의 고배율 SEM 사진을 분석하였고, 주조 상태 및 노냉한 시편에서 무작위로 측정된 100개씩의 경도 데이터를 활용하여 경도 값의 분포 양상을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 주조 상태 및 용체화처리 후 노냉한 AZ91 합금의 미세조직을 나타낸 것이다. 주조 상태의 경우 공정  $\beta$ 상( $Mg_{17}Al_{12}$ , 입방격자(cubic),  $a = 10.54\text{\AA}$ )[10]이 부분적으로 단결된 입상 형태로  $\alpha$ -(Mg) 기지의 셀(cell) 경계를 따라 형성되어 있으며, 일부 공정  $\beta$ 상의 주변에  $(\alpha+\beta)$ 상이 층상 구조를 갖는 DP가 소량 관찰되는 Mg-Al계 합금의 전형적인 미세조직을 보이고 있다(Fig. 1-(a, b))[5, 6]. 한편, 용체화처리 후 노냉하면서 상온까지 연속 냉각한 AZ91 합금에서는(Fig. 1-(c, d)), 미세조직의 대부분이  $(\alpha+\beta)$  층상 구조를 가지는 DP로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있으며 별다른 CP의 흔적은 발견되지 않는다. Fig. 2는 주조 및 노냉 상태인 AZ91 합금의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 주조 상태와 노냉 상태 모두 기지인  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상에 해당하는 피크들이 다수 관찰되고 있어 Fig. 1의 미세조직과 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 특이한 점은 주조 상태에서 나타나지 않던  $\beta$ 상 피크가 노냉 상태에서 다수 관찰되고 있다는 것인데, Fig. 1의 미세조직을 비교해 볼 때 노냉 시편의 상대적으로 높은  $\beta$ 상 함량과 조직 내에 고르게 퍼져 있는 분포 양상이 그 원인이라고 사료된다.

Fig. 3은 용체화처리 후 노냉한 AZ91 합금의 고배율 SEM 미세조직을 나타낸 것이다. 사진으로부터 “A”와 “B”로 표시된 부분과 같이 층상 간격이 확연히 차이가 나는 DP nodule들이 혼합된 미세조직을 쉽게 관찰할 수 있다. DP는 결정립계와 같은 고정각 입계에서 핵생성되어 결정립 내부를 향해 성장하는데 그 이유는 용질 원자의 확산 속도가 결정립 내부보다 계면에서 더 빠르기 때문이다. Mg-Al 합금에서 Mg내 Al의 부피 확산 계수(volume diffusion coefficient,  $D_v$ )는 450~700 K의 온도 구간에서 결정립계 확산 계수(grain boundary diffusion coefficient,  $D_{gb}$ )에 비해  $1/10^6 \sim 1/10^7$  수준에 불과하다[10].

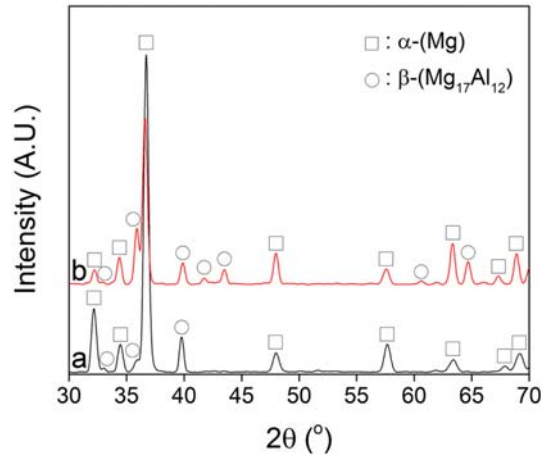


Fig. 2. XRD patterns of AZ91 alloy : (a) as-cast and (b) furnace-cooled states.

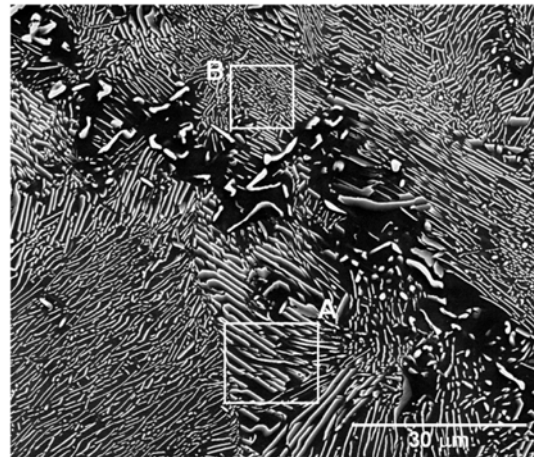


Fig. 3. SEM images of AZ91 alloy in furnace-cooled state, showing nodules of discontinuous precipitates with various interlamellar spacings.

따라서, 낮은 시효 온도에서는  $\beta$ 상의 석출이 주로 결정립계를 통한 확산에 의해 이루어지고 그로 인해 결정립계에서 DP가 우선적으로 발생하여 성장하게 된다. 시효 온도가 올라가면 부피 확산이 빨라지기 때문에 기지 내 CP의 석출이 보다 유리한 조건이 된다[10]. DP와 CP는 서로 경쟁적으로 생성되는 관계에 있고, CP는 DP의 생성과 전파에 필요한 화학적 구동 에너지(chemical driving force)를 감소시키기 때문에 DP의 성장 중 CP가 생성되어 기지 내 Al 함량이 감소하면 DP의 성장은 멈추게 된다[10]. Fig. 3에서 특이한 점은 용체화처리 후

노냉하는 과정에서  $\beta$ 상의 석출이 고온에서 일어남에도 불구하고 CPs가 미세조직 내에 거의 존재하지 않는다는 것인데, 그 이유는 다음과 같이 설명이 가능하다. CPs의 함량은 불균일 핵생성처로 작용할 수 있는 기지 내 결함의 수에 크게 의존한다[10]. 이러한 결함에는 공공(vacancies), 전위(dislocations), 적층결함(stacking faults) 등이 있는데 이 중 가장 영향력이 큰 것은 공공이다. 용체화처리 후 수냉한 시편의 경우 비평형(non-equilibrium) 냉각으로 인해 미세조직 내 공공의 농도가 상당히 높아 시효 처리 중 CPs의 핵생성이 용이한 반면, 용체화처리 후 노냉과 같이 서서히 냉각한 경우에는 거의 평형 상태로 냉각이 이루어지기 때문에 CPs의 핵생성처인 기지 내 공공의 농도가 상대적으로 매우 낮아 CPs의 생성이 DP에 비해 억제되는 것이다[10]. 한편, Fig. 3에서 관찰할 수 있는 것과 같이 노냉한 미세조직에서 DP가 다양한 층상 간격을 갖는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 노냉이 시작되면 결정립계에서부터 DP가 생성되는데, Zener-Hillert 모델에 따르면 DP의 층상 간격(S)과 생성 온도와의 상관관계는 다음 식으로 표현할 수 있다[15, 16].

$$S = 4\sigma T_E / \Delta H_v \Delta T \quad (1)$$

여기서  $\sigma$ 는  $\alpha/\beta$  계면의 표면 에너지,  $T_E$ 는 공정 온도,  $\Delta H_v$ 는  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상 사이의 엔탈피 변화,  $\Delta T$ 는 과냉도이다.  $\sigma$ 와  $\Delta H_v$ 는 온도에 상대적으로 의존하지 않기 때문에 식 (1)은 층상 간격이 과냉도의 역에 실질적으로 의존함을 의미한다. 즉, DP의 생성 온도가 높을수록(공정 온도에 근접할수록)  $\Delta T$ 가 작기 때문에 S값이 커지는 반면, 생성 온도가 낮아지면

$\Delta T$ 가 커져서 S값은 작아지게 된다. 이를 통해 유추해보면 연속 냉각 중에는 생성 온도에 따라 다양한 층상 간격을 가지는 DP nodule이 나타날 수 있다.

Fig. 4는 용체화처리 후 노냉한 AZ91 합금에서 DP의  $\beta$ 상(밝은 부분)이 표면에 수직하게 배열된 영역을 확대한 SEM 사진으로, (a)~(c)의 사진을 통해 조직 내 DP가 다양한 층상 간격을 가지고 있음을 명확히 확인할 수 있다. Fig. 5는 Fig. 4의 SEM 사진 50장을 영상분석기(image analyzer)로 분석한 다음 겹보기 층상 간격(apparent interlamellar spacing,  $S_a$ )의 분포 양상을 히스토그램으로 나타낸 것이다. 노냉한 AZ91 합금의 DP는 최저 0.55  $\mu\text{m}$ 에서 최대 2.05  $\mu\text{m}$ 까지 분포된 층상 간격을 가지고 있으며, 평균값은 1.24  $\mu\text{m}$ , 표준편차는 0.357  $\mu\text{m}$ 이었다. 이러한 층상 간격의 분포는 저온에서 등온 시효한 경우와는 양상이 다르다. 등온 시효한 AZ91 합금의 경우 식 (1)에서  $\Delta T$ 가 거의 일정하기 때문에 전반적으로 DP nodule별 층상 간격의 차이가 적은 편이다[17].

Fig. 6은 주조 상태 및 노냉한 AZ91 합금 시편을 대상으로 무작위로 100회씩 경도를 측정한 후 그 분포 양상을 서로 비교하여 나타낸 것이다. 주조 상태의 경우 (Fig. 6-(a)) 최저 52.1 Hv, 최대 105.0 Hv를 나타내어 부위별로 경도가 매우 큰 편차를 보였고 평균값은 78.85 Hv, 표준편차는 9.66 Hv를 나타내었다. DP 조직의 경우 최저 69.2 Hv, 최대 98.9 Hv, 표준편차 5.33 Hv로 주조 상태의 시편에 비해 경도의 편차가 상대적으로 적었고, 평균값은 80.08 Hv로 주조 상태와 큰 차이가 없었다(Fig. 6-(b)). DP 조직의 경우 층상 간격의 차이로 인해 경도의

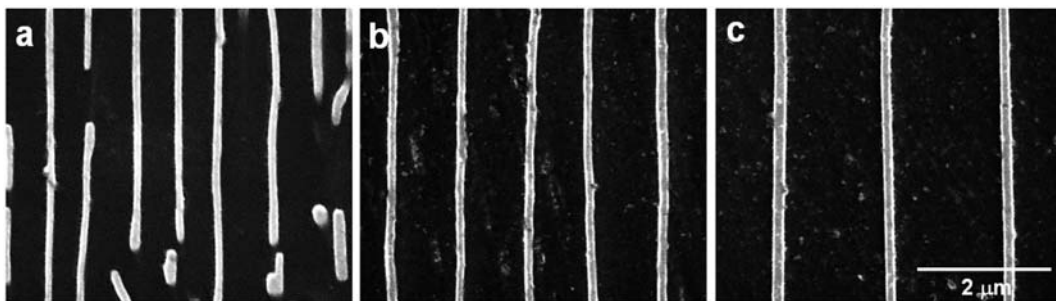


Fig. 4. Enlarged SEM images of AZ91 alloy in furnace-cooled state, showing morphologies of discontinuous precipitates with various interlamellar spacings.

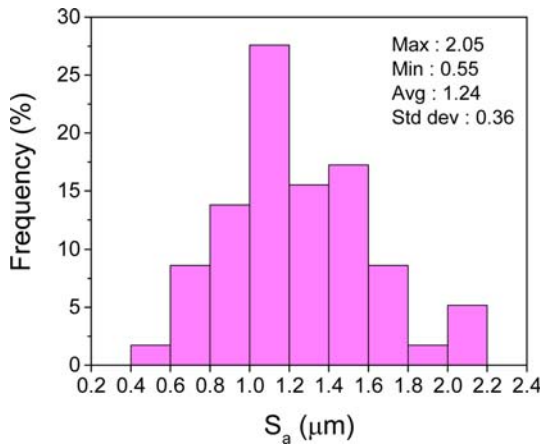


Fig. 5. Distribution of apparent interlamellar spacings ( $S_a$ ) of discontinuous precipitates in furnace-cooled AZ91 alloy.

편차(최저값과 최대값의 차이)가 ~29 Hv 정도였지만 이러한 편차는 주조 조직의 ~53 Hv에 비하면 매우 적어 상대적으로 균일한 경도 분포를 나타낸다고 할 수 있다. 주조 상태의 경우 Al의 고용량이 상대적으로 적은 결정립 중심 부분의 경도가 가장 낮은 반면  $\beta$ 상 부분의 경도는 매우 높게 나오기 때문에 조직 내 경도 편차가 클 수밖에 없는 구조를 가진다. 이와 같이 주조 상태와 비교하여 유사한 평균 경도, 상대적으로 균일한 미세조직과 적은 경도 편차를 가지는 점을 감안하면 DP<sub>s</sub> 조직은 주조 조직에 비해 보다 나은 기계적 특성을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 용체화처리 후 노냉한 AZ91 마그네슘 합금의 미세조직 특징과 경도의 분포 양상을 조사하고 이를 주조 상태의 결과와 비교하였다. 주조 상태의 미세조직은 부분적으로 단절된 공정  $\beta$ 상이 셀 경계를 따라 생성되고 일부  $\beta$ 상 주위에 층상 구조를 가지는 불연속 석출물이 생성된 미세조직을 나타내었다. 반면 용체화처리 후 노냉한 시편은 대부분의 미세조직이 불연속 석출물로 구성되었다. 노냉한 시편의 불연속 석출물은 다양한 길보기 층상 간격을 나타내었는데, 이는 연속 냉각 중 불연속 석출물이 서로 다른 온도에서 생성되었기 때문이다. 주조 상태 및 노냉한 시편은 유사한 평균 경도 값을 나타내었

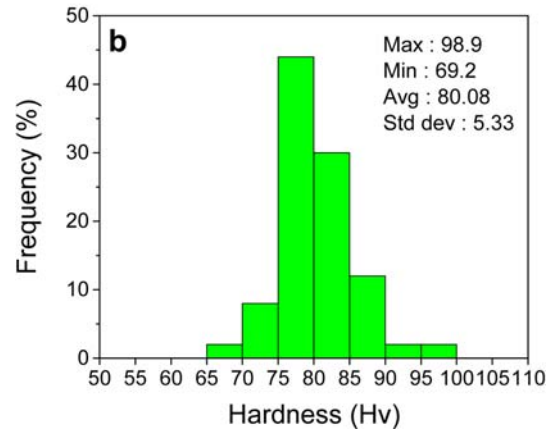
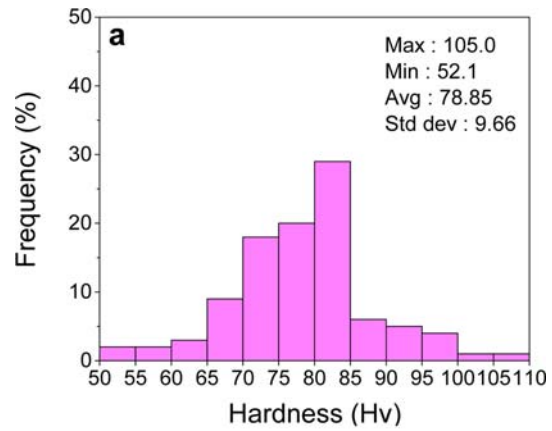


Fig. 6. Hardness distributions of AZ91 alloy in (a) as-cast and (b) furnace-cooled states.

지만, 불연속 석출물로 이루어진 노냉한 시편이 주조 상태의 시편에 비해 경도의 부위별 편차가 상대적으로 적었다. 이것은 주조 상태의 시편과 비교하여 용체화처리 후 노냉을 통해 불연속 석출물로 구성된 시편이 더 균일한 미세조직을 가지고 있음을 의미한다. 주조 상태와 평균 경도는 유사하지만 미세조직이 상대적으로 균일하고 경도의 편차가 적은 점을 고려할 때, 노냉을 통해 생성된 불연속 석출물 미세조직은 주조 조직에 비해 보다 나은 기계적 특성을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원의 소액 중장기 기초 연구 사업(KITECH UR-18-0014)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : *Mater. Sci. Eng. A* **302** (2001) 37.
2. A. K. Dahle, D. H. StJohn and G. L. Dunlop : *Mater. Firum* **24** (2000) 167.
3. K. Hono, C. L. Mendis, T. T. Sasaki and K. Oh-ishi : *Scripta Mater.* **63** (2010) 710.
4. K. N. Braszczynska-Malik : *Arch. Found. Engineering* **8** (2008) 19.
5. M. S. Dargusch, K. Pettersen, K. Nogita, M. D. Nave and G. L. Dunlop : *Mater. Trans.* **47** (2006) 977.
6. W. Zheng, S. Li, B. Tand and D. Zeng : *China Found.* **3** (2006) 270.
7. C. Lv, T. Liu, D. Liu, S. Jiang and W. Zeng : *Mater. Des.* **33** (2012) 529.
8. W. Zhou, T. Shen and N. N. Aung : *Corros. Sci.* **52** (2010) 1035.
9. H. Pan, F. Pan, R. Yang, J. Peng, C. Zhao, J. She, Z. Gao and A. Tang : *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 3107.
10. K. N. Braszczynska-Malik : *J. Alloy Compd.* **477** (2009) 870.
11. K. Fujii, K. Matsuda, T. Gonoji, K. Watanabe, T. Kawabata, Y. Uetani and S. Ikeno : *Mater. Trans.* **52** (2011) 340.
12. S. Takeshita, C. Watanabe, R. Monzen and S. Saikawa : *J. Jpn. Inst. Light Met.* **64** (2014) 470.
13. M. X. Zhang and P. M. Kelly : *Scripta Mater.* **48** (2003) 647.
14. S. Celotto : *Acta Mater.* **48** (2000) 1775.
15. N. Ridley : *Metall. Trans. A* **15A** (1984) 1019.
16. C. Zener : *Trans. AIME* **167** (1946) 550.
17. J. H. Jun : *J. Alloys Compd.* **75** (2017) 237.