

기계적합금화로 제조된 Al-4Mg기 합금의 고온 기계적성질

이용각 · 전채홍 · 권숙인 · 연윤모*
 고려대학교 공과대학 금속공학과
 *수원전문대학 용접공학과

Elevated Temperature Mechanical Properties of Mechanically Alloyed Al-4Mg Alloys

Yong Gak Lee, Chae Hong Jeon, S.I. Kwun and Yun Mo Yeon*

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

*Department of Welding Technology, Suwon Industrial College, Suwon 445-960

ABSTRACT

The mechanical properties of mechanically alloyed Al-4wt%Mg alloys dispersed with $MgAl_2O_4$ dispersoids at room and elevated temperatures were investigated. The powders in steady state during mechanical alloying consisted of Mg-supersaturated Al solid solution and Al_4C_3 which resulted from the reaction of Al with C in process control agent (methanol). The hot-extruded materials consisted of uniformly dispersed fine $MgAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$, Al_2O_3 and matrix with extremely fine substructure. Tensile specimens prepared from the extruded bars were tested at room temperature to 400°C under different strain rates. The tensile strength of alloys at room temperature ranged from 500 to 594MPa. At elevated temperatures, the tensile strengths and elongations decreased with increasing temperature. Adding 3% $MgAl_2O_4$ to Al-4wt%Mg increased the tensile strength of 50MPa at room temperature and 20MPa at 400°C.

1. 서 론

Al합금은 비교적 강도가 높고 그 밀도가 낮아 비강도가 높으며 내식성도 우수하고 가격 또한 저렴하여 경량을 요구하는 항공기, 선박, 자동차 등의 구조용 재료로서 많이 사용된다.¹⁾ 경량을 요구하는 항공 우주산업과 자동차산업이 발달함에 따라 상온 및 고온에서 더욱 향상된 기계적 성질을 가지는 Al합금재료의 개발에 대한 필요성이 증대되었다. 그러나, 초음속 제트기나 우주 비행선에서와 같이 350°C 이상의 높은 온도에서의 성능이 요구될 때, 재래의 고온용 Al합금은 이 사용 온도 범위에서 급작스런 연화 현상 및 미세조직의 조대화 등 열적 불안정성 등으로 사용되지 못하고 있는 실정이다.²⁾ Al합금의 경우 상온에서의 기계적 성질은 여러 강화기구로서 증대시킬수 있

으나, 일반적으로 고온 기계적성질은 석출경화형 합금보다 분산강화형 합금에서 우수한 성질을 보이므로 분산상들에 대한 연구가 고온 응용을 위한 주된 관심의 대상이 되고 있다. 즉, 기존의 석출경화형 합금의 경우 고온에서 석출물의 조대화와 정합성의 상실로 인해 고온강도가 급격히 떨어지는 문제점이 있다.³⁾ 따라서, 고온에서 사용가능한 미세구조를 가지고 있는 안정한 분산상을 지닌 Al합금을 개발하고자 하는 많은 연구가 시도되었다.⁴⁾ 고온재료 응용을 위한 분산강화형 합금의 분산물의 조건으로는 기지와 낮은 고용도, 낮은 확산속도, 높은 녹는점, 고온에서의 안정성 등을 들 수 있으며, 이들은 합금내의 전위의 유동을 억제하고^{5),6)} 장시간의 고온 노출시에도 미세한 합금조직을 안정화 시키는 역할을 한다⁷⁻⁹⁾. 본 연구에서는 기계적합금화법을 이용하여 Al-

4wt%Mg기지에 $MgAlO_3$ 를 분산시킨 합금위 합금 화거동을 고찰하고 제조된 분말을 열간압출성형 하여 압출재의 미세조직을 살펴보고 상온 및 고온 인장실험을 통하여 기계적 성질을 연구, 고찰하였다.

2. 실험방법

기계적합금화에 쓰인 원료분말은 순도는 99.9% 이고 74~104 μm 크기의 Al분말, 150 μm 이하 크기의 Mg분말, 1~10 μm 크기의 $MgAlO_3$ 분말을 사용하였으며, Al-4wt%Mg기지에 0, 1.5, 1, 3wt%의 $MgAlO_3$ 분말을 첨가하였고 각 합금을 4M0, 4M0.5, 4M1, 4M3이라 명명 하였다. 목적조성에 맞는 혼합분말에 분말간의 과도한 압접을 막기위해 공정제어제로서 1.5wt% 메탄올을 첨가하여 고에너지 ballmill인 attritor를 이용하여 혼합분말 200g 과

직경 9.5mm의 크롬강구 15kg을 장입하여 250rpm으로 5시간동안 Ar가스 분위기에서 기계적합금화를 실시 하였다. 기계적합금화 과정중 분말의 내부구조를 고찰하기 위하여 시간대별로 분말을 채취하여 마운팅한 후 기계적연마하여 광학현미경으로 관찰하였고 미소비커스경도 실험을 통하여 기계적합금화 시간에 따른 분말의 미소경도변화를 알아보았다. 합금화의 진행상황을 살펴 보기위해 기계적합금화한 분말에 대한 X선 회절분석을 시간대별로 행하였다. 그 후 기계적합금화가 완료된 분말을 EPMA line profile 실험을 통해 분말의 화학적 균질성을 조사하였고 분말의 미세조직을 관찰하기 위해 니켈전기도금법으로 분말이박혀있는 니켈도금된 판을 만들어 기계적연마한 후 twin jet thinning을 행하여 시편을 제작하여 120kV의 가속전압으로 투과전자현미경 관찰을 행하였다. 기계적합금화가 완료된 분말을 알루미늄

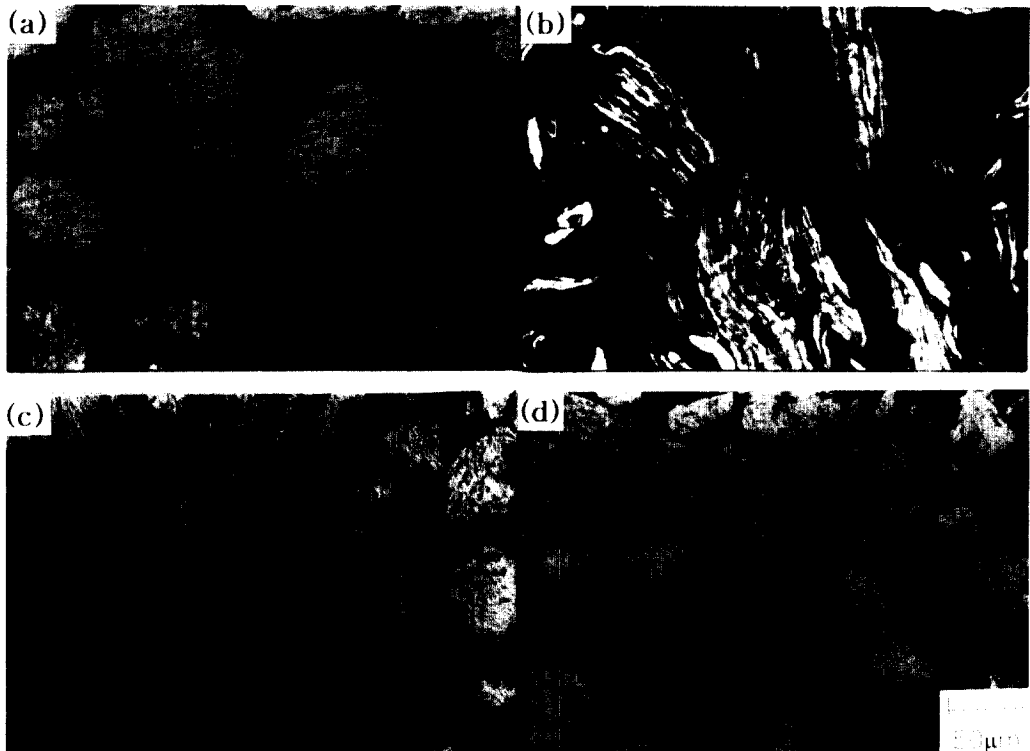


Fig. 1 Optical micrographs of powders after various milling times.

(a) as mixed (b) 30min (c) 1.5hr (d) 5hr

캔에 장입한 후 이론밀도의 50~60%로 냉간 압축하고 압출온도와 동일한 400°C에서 4시간동안 10⁻²torr의 진공도까지 탈가스처리를 행하였다. 탈가스처리 후, 열간단점시켜 진공밀봉한 캔을 400°C에서 압출비 33:1로 고온압출을 행하여 직경 13mm의 봉상 압출재를 얻었다. 압출재를 wire-cutting하여 인장시편을 제작하였으며 인장시편은 게이지 길이 9mm, 두께 2mm, 폭 2mm의 판상으로 제작하였다. 상온인장은 1×10⁻³s⁻¹에서, 고온인장시험은 온도 250, 300, 400°C의 대기 분위기하에서 1×10⁻³, 5×10⁻³, 5×10⁻²s⁻¹의 공칭변형속도하에서 수행하였다. 일반적으로 Al-Mg기 합금은 변형속도에 따라 기계적성질의 차이가 크므로^{11,12)} 변형속도를 변화시켜 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기계적합금화

분말의 형상과 내부 미세조직 관찰을 위한 광학현미경 조직사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 혼합분말의 모습으로서 둥글고 회계 보이는 것이 Al분말이고, 길쭉하고 검게보이는 것이 Mg분

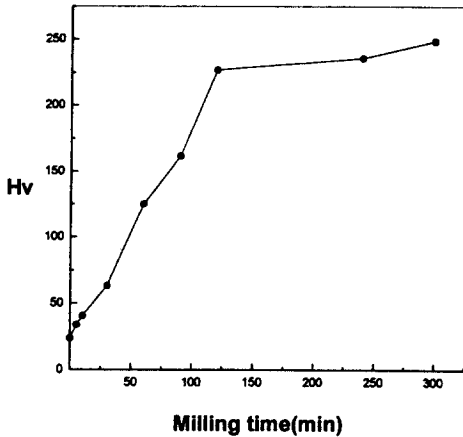


Fig. 2 Change of microhardness during mechanical alloying process.

말이다. 30분간 기계적합금화 하였을 때 초기단계의 판상분말들은 서로압접되어 Fig. 1(b)와 같은 각 분말안에서 한 방향으로 나열되어 있는 층상조직을 나타내는 압접지배단계에 이르게 된다. 압접

과 파괴가 계속 진행됨에 따라 층상간격이 줄어들게 되고, 1.5시간 기계적합금화 하였을 때는 Fig. 1(e)와 같이 분말안의 층상조직은 임의 방향으로 배열되며, 압접과 파괴가 균형을 이루게 되는 정상상태라 생각되는 5시간 기계적합금화한 분말들 (Fig. 1(d))에서는 더 이상의 층상조직을 관찰할 수 없었고 평균입도 30μm인 구형에 가까운 모양의 합금분말을 얻을 수 있었다. 시간대별로 회수된 분말의 미소경도값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 강구의 층돌 및 전단등의 기계적에너지가 분말에 투입되어 기계적합금화 초기부터 120분까지는 직선적으로 경도가 증가된다. 그 이후 경도값의 증가가 작아지는 것은 강구의 층돌시 동적회복현상이 일어나 가공경화율을 낮추기 때문이며 따라서 경도값은 포화값에 이르게 된다. 기계적합금화 시간에 대한 Al-4%Mg합금분말의 X선 회절분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 혼합상태에서는 Al 과 Mg 각각의 회절피크를 뚜렷이 관찰할수 있었으

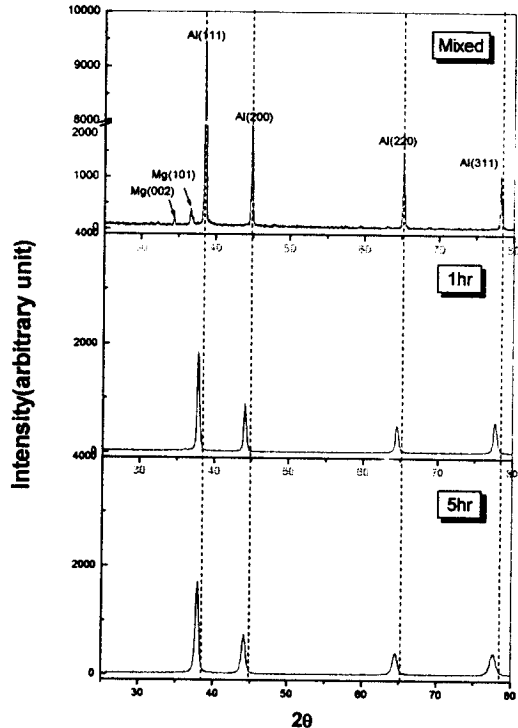


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of 4M0 powders after various milling times.

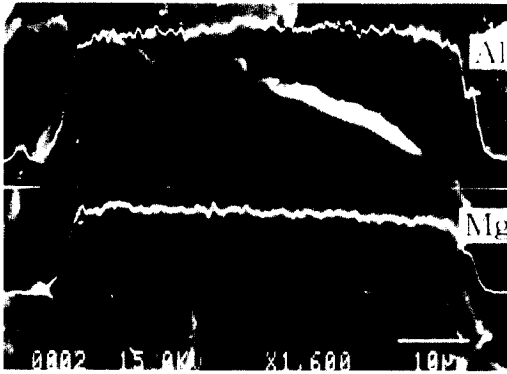


Fig. 4 EPMA line profile of a powder milled for 5hr.

며, 1시간 기계적합금화 하였을 때에는 피크강도는 감소하나 37° 부근의 Mg(101)회절피크가 아직까지 존재하므로 Mg 전부가 고용되지 않았음을 알 수 있다. 그러나 5시간 기계적합금화 하였을 때에는 Mg의 회절피크가 없어진 것으로 보아 Mg가 Al 내에 완전히 고용되었음을 알 수 있다. 기계적합금화시 강구의 충돌로 인한 가공결함의 도입 및 국부적인 온도상승, 층상조직의 미세화로 인한 좁아진 확산거리에 의해 합금화가 진행된다. 기계적합금화 시간이 경과함에 따라 Al회절피크의 이동 및 강도 감소 및 line broadening현상이 관찰 되었다. Al회절피크의 2θ 값이 낮은 값으로 이동하게

되는 이유는 원자반경이 큰 Mg(1.591 Å)가 Al(1.431 Å)내로 고용되어 면간거리를 증가시키기 때문이다. 2θ 값이 큰 회절피크에서 이동정도를 잘 나타내므로 5시간 기계적합금화한 분말의 Al(311) 회절피크의 이동값 0.6° 를 이용하여 계산해본 결과 약 0.03Å 의 Al격자상수의 증가가 있었다. 기계적합금화가 진행되는 동안 분말내부에 도입된 격자변형과 결정립 미세화가 Al회절피크의 강도 감소와 line broadening현상의 원인이 되었다. 5시간 기계적합금화한 분말의 EPMA line profile을 Fig. 4에 나타내었다. 분말안에 있는 한 line에 대하여 Al의 profile과 Mg profile이 일정하게 나타나므로 Mg이 균일학 고용되었음을 알 수 있다. 5시간 기계적합금화한 분말의 명시야상과 제한 시야회절상, 암시야상을 Fig. 5에 나타내었다. 기계적합금화가 진행됨에 따라 격자변형과 많은 결함들이 도입되어 Fig. 5(a)의 명시야상에서는 분말의 내부 미세구조를 정확히 관찰할 수 없었다. 제한시야회절상에서는 Al의 ring패턴외에 $\text{Al}_2\text{C}_3(012), (110)$ 면의 ring패턴도 관찰되는데 이 Al_2C_3 는 공정제어제로 첨가한 메탄올과의 반응으로 생성된 것으로 fig. 5(a)의 암시야상에서 볼 수 있듯이 $10\sim 30\text{nm}$ 크기로 기지에 미세하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이상의 TEM분석을 통해 기계적합금화한 분말내에는 Mg가 과고용된 Al고용체와 미세한 Al_2C_3 분산상이 존재하고 있음을 알 수 있다.



Fig. 5 TEM micrographs of powders milled for 5hr. (a) BF + SADP (b) DF

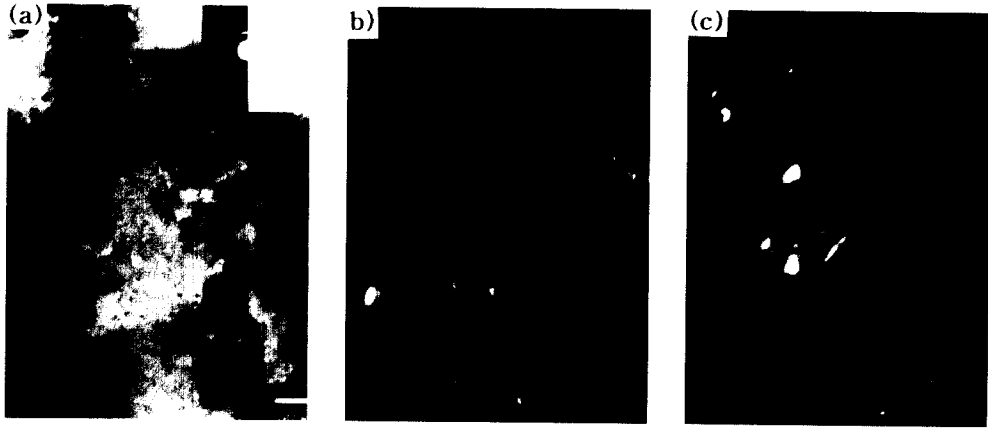


Fig. 6 TEM micrographs of the extruded 4M0 alloy. (a) BF + SADP (b) γ -Al₂O₃ (c) Al₄C₃

Fig. 6에 열간압출 성형한 Al-4wt%Mg시편을 TEM으로 관찰한 미세조직을 나타내었다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 분산물들은 기지 내에 미세하고 균일하게 존재하며, 제한시야회절상을 보면 Al의 ring패턴이나 spot 외에 다른 ring패턴이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이 ring패턴들을 조사해본 결과 Al₄C₃의 (012)면의 회절ring과 γ -Al₂O₃의 (400), (440)면의 회절ring임을 알 수 있었다. Fig. 6(b)와 (c)에서는 γ -Al₂O₃와 Al₄C₃의 암시야상을 보여주는데 둘다 10~30nm 크기로 분포해 있는데 γ -Al₂O₃가 좀더 미세하고 많이 기지내에 분포하고 있음을 알 수 있다. Singer등¹³⁾은 산

화물이 밀링시 비정질로 존재하다가 400°C에서 2시간 이상의 열처리로 통해서 γ -Al₂O₃로 결정화된다고 보고하고 있는데 본 연구에서는 탈가스처리를 400°C에서 4시간동안 행하였으므로 이때 γ -Al₂O₃로 변태되었다고 사료된다. Fig. 7에 MgAl₂O₄를 3wt%첨가한 4M3시편의 명시야상과 제한시야회절상 그리고 암시야상을 나타내었다. Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 기계적합금화를 통해 0.4 μ m이하의 미세한 결정립크기를 얻을 수 있었다는 것을 알았다. Fig. 7(b)의 암시야상은 MgAl₂O₄가 10~40nm 크기로 분포하고 있음을 알 수 있다.

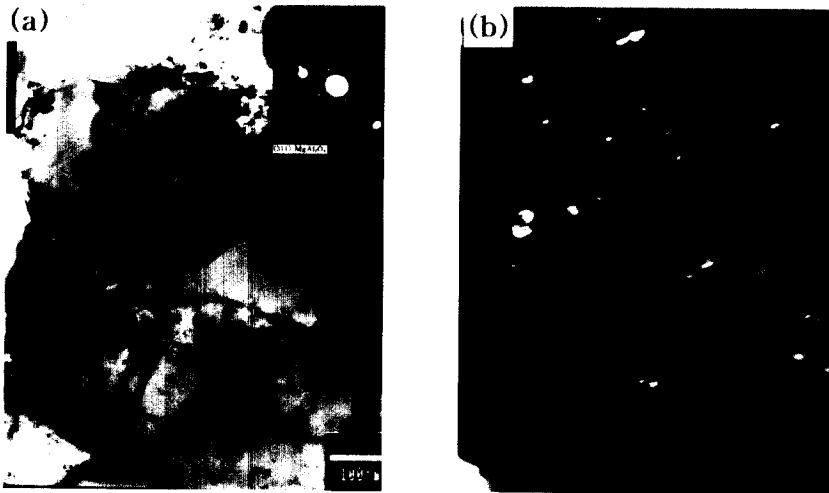


Fig. 7 TEM micrographs of the extruded 4M3 alloy. (a) BF + SADP (b) MgAl₂O₄

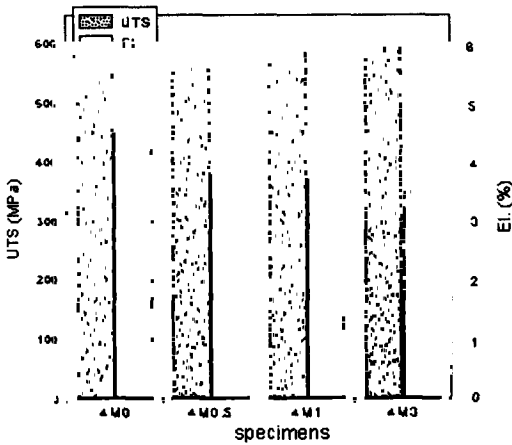


Fig. 8 Tensile strength and elongation under strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at room temperature.

3.3 상온 및 고온인장실험

상온에서 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도로 인장하였을 때 각 조성의 강도 및 연신율을 Fig. 8에 나타내었다. 같은 조성을 갖는 IN9051(AI-4%Mg-1.4%O-0.7%C)합금¹⁴⁾의 경우 항복강도 427MPa, 인장강도 496MPa, 연신율 5%를 나타내었는데 본연구의 4M0시편에서는 IN9051합금보다 50MPa이상의

강도증가를 보였다. 이는 IN9051합금의 결정립크기는 $0.7 \mu\text{m}$ 인데 반해 본 연구에서의 4M0조성의 결정립크기는 $0.4 \mu\text{m}$ 이하로 미세하므로 강도증가가 있었던 것으로 생각된다. 비슷한 Mg량을 가지고 있는 5000계열의 Al주조재의 인장강도가 240~400MPa임을 감안하면 MA법으로 제조한 Al-Mg기 합금이 우수한 강도를 가지고 있음을 있다. 4M0조성과 분산물을 첨가한 4M3조성을 비교해 볼 때 3%의 MgAl_2O_3 의 첨가로 항복강도는

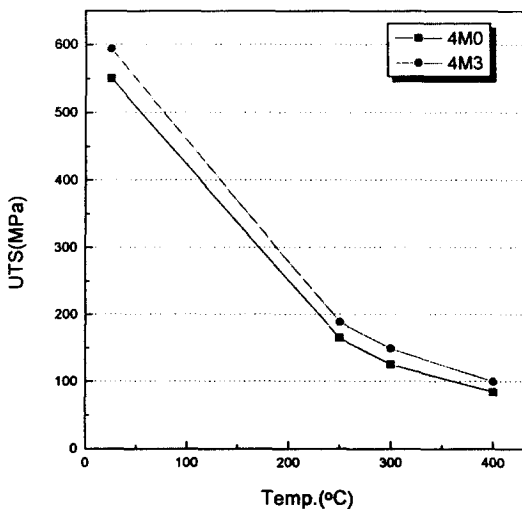
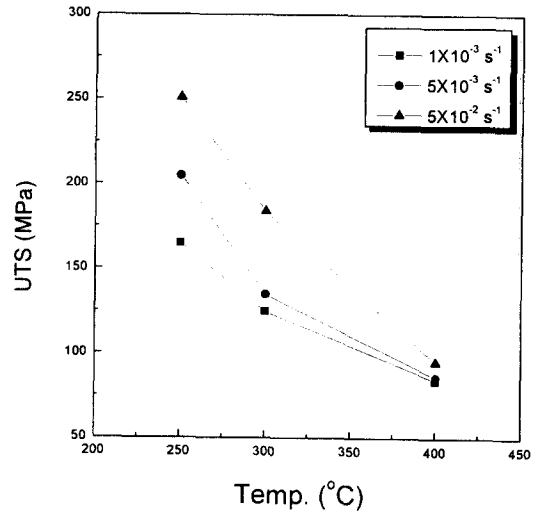
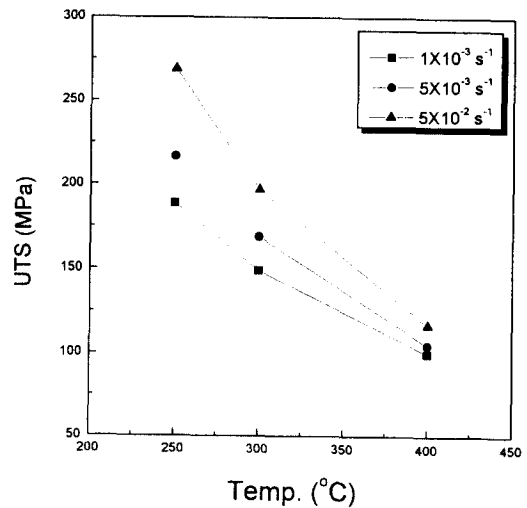


Fig. 9 Tensile strength of alloys at various temperatures.



(a)



(b)

Fig. 10 Tensile strength of alloys under various strain rates at elevated temperatures.

(a) 4M0 (b) 4M3

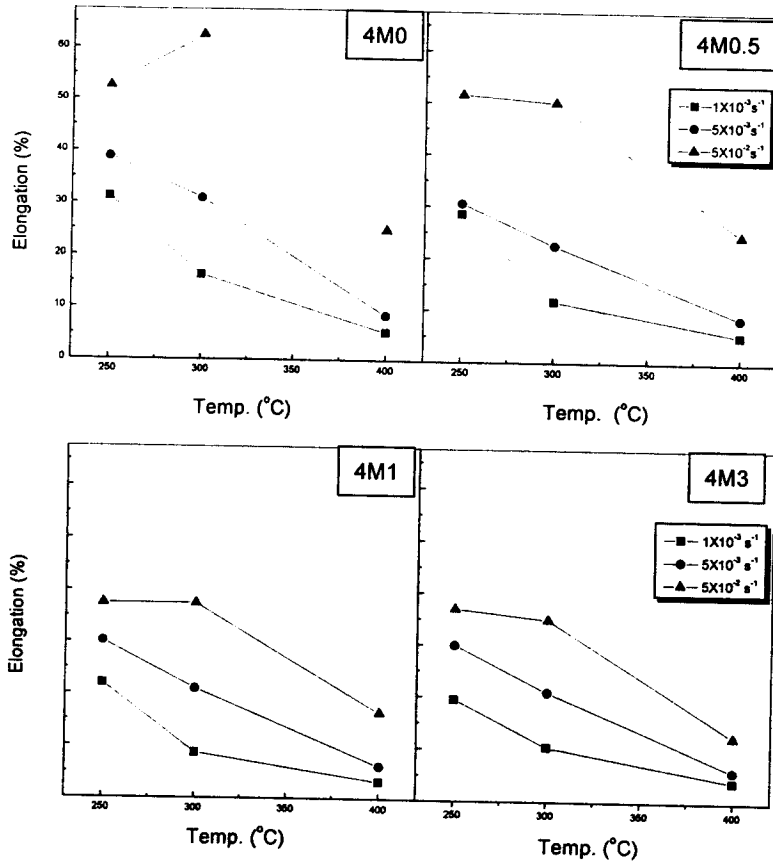


Fig. 11 Change elongation under various strain rates at elevated temperatures.

48MPa, 인장강도는 44MPa의 증가가 있었으나 연신율은 4.5%에서 3.5%로 감소 하였다. 4M0, 4M3조성의 온도에 따른 인장강도 값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 4M0조성에서는 550MPa의 상온 인장강도가 250°C에서는 165MPa로 급격히 감소하였으며 온도가 더욱 증가할 때는 그 감소 정도가 완만해 짐을 알수 있다. 상온에서는 강력한 고용강화합금원소인 Mg의 첨가로 높은 강도 값을 나타내지만 고온에서는 고용강화효과가 현저히 떨어지므로¹⁵⁾ 250°C에서 급격한 강도의 감소가 있게 된다. 모든 조성에서 이런 경향은 동일하게 나타났으며 단지 분산물인 MgAl_2O_4 를 3%첨가한 4M3가 4M0보다 고온에서 20MPa정도 강도가 높았다. Fig. 10에 4M0와 4M3조성의 변형속도에 따른 인장강도의 변화를 나타내었다. 4M0와 4M3 모두의 조성에서 변형속도가 증가할수록 인장강도 값이 증가하지만 온도가 증가할수

록 변형속도에 따른 인장강도의 차이는 점점 작아짐을 알 수 있었다. 즉 분산물이 변형속도 변화에 따른 강도변화에 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 각 조성에 대해 고온에서의 연신율 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 모든 조성에 대하여 실험한 변형속도 하에서 연신율은 온도가 증가할수록 감소하였으며 변형속도가 빠를수록 증가하였다. 또한 분산물인 MgAl_2O_4 가 많이 첨가될수록 연신율은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 본 재료들의 결정립이 매우 미세하여 결정립계가 차지하는 비율이 높는데 이들 결정립계를 통한 확산의 기회가 증가할수록, 즉 온도가 올라가거나 변형속도가 느릴수록, 결정립계에 공공을 형성할 기회가 많기 때문이라 생각된다. 4M0조성의 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형속도하에서의 고온인장실험후 파단면을 Fig. 12에 나타내었다. 30%이상의 연신율을 나타낸 250°C조건하에서는 연성의

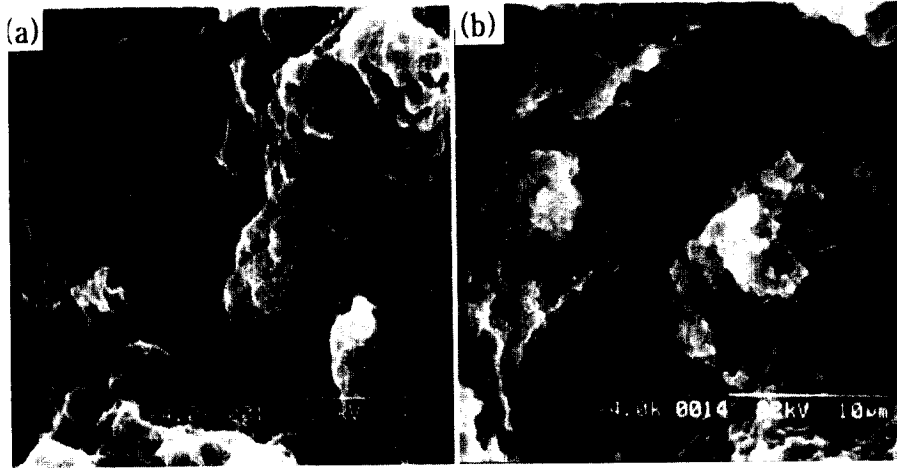


Fig. 12 SEM fractographs of 4M0 alloy fractured under $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ at elevated temperatures.
 (a) 250°C (b) 400°C

딤플 파면형태를 보이지만, 5%가량의 연신율을 나타낸 400°C조건에서는 결정립 크기 0.4µm에 해당하는 크기의 등근형태의 것들을 보여주는 전형적인 입계파단 양상을 보이고 있다.

3.4 변형속도 민감지수(m)

일반적으로 유동응력(σ)은 변형율(ϵ), 온도(T), 변형속도($\dot{\epsilon}$)의 함수인데 변형률과 온도를 고정시키면 유동응력은 다음의 식과 같다.¹⁶⁾

$$\sigma = K \epsilon^m \dot{\epsilon}^n \quad (1)$$

여기서 m 을 변형속도 민감지수라 하며 이 값이 클수록 많은 변형능력을 나타낸다. 또 m 값은 식 (1)로부터

$$m = \frac{d \log \sigma}{d \log \dot{\epsilon}} \quad (2)$$

이미로 $\log \sigma$ 와 $\log \dot{\epsilon}$ 의 그래프로부터 m 값을 얻어 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 모든 조성의 합금들이 온도가 증가함에 따라 m 값이 감소하는 경향을 보여주고 있고, 이는 Fig. 11에서 온도가 증가함에 따라 연신율이 감소하는 것을 잘 설명해준다. 그리고 4M0합금이 300°C에서 높은 m 값

을 나타낸것도 $5 \times 10^{-3} s^{-1}$ 의 변형속도에서 연신율이 62.5%로 증가한 현상을 뒷받침하고 있다.

4. 결론

Al-Mg기 합금에 $MgAl_2O_4$ 를 분산시켜 기계적 합금화법으로 합금분말을 제조한 후 열간압출한

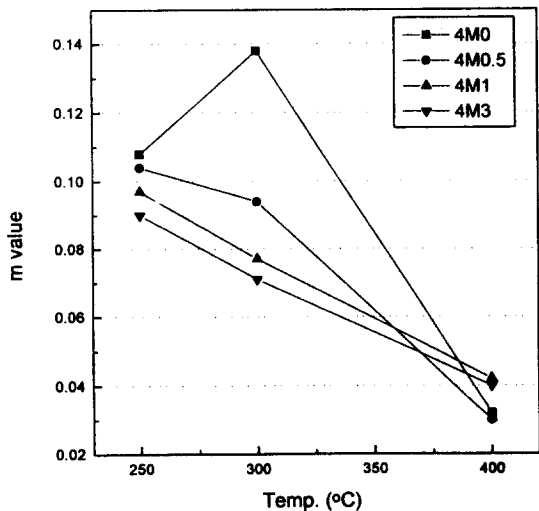


Fig. 13 Change of m values at various temperatures

재료의 미세조직을 살펴보고 고온인장실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 5시간 기계적합금화한 분말은 성분이 균일하게 분포되었으며 투과전자현미경 분석결과 Al_2C_3 가 10~30mm크기로 분포하고 있었다.
- 2) 기계적합금화를 행한 분말은 400°C에서 열간 합출하여 0.4 μ m이하의 미세한 결정립을 얻었으며, 기지내에는 인위적인 첨가물인 $MgAl_2O_4$ 는 10~40mm크기로 기계적합금화시 생성된 $\gamma-Al_2O_3$ 와 Al_2C_3 는 10~30 크기로 균일하게 분포하고 있었다.
- 3) Al-4wt%Mg기지에 3wt% $MgAl_2O_4$ 첨가로 상온에서는 50MPa, 고온에서는 20MPa의 인장강도 증가를 보였다. 4) 본 연구에서 사용된 변형속도하에서는 변형속도가 증가할수록 합금들의 강도와 연신을 모두 증가하는 경향을 보였고, 실험온도가 높아질수록 강도와 연신을 모두 감소하는 경향을 보였다. 분산물이 없는 Al-4wt%Mg합금은 300°C, $5 \times 10^{-2} s^{-1}$ 의 변형속도하에서 연신을 62.5%를 나타내었다.

참고문헌

1. D.L. Erich and S.J. Donachie : Met. Prog., (1982)22
2. P.P Millan : J. Met., 35 (1983) 76
3. G. W. Meetham and M. E. Fine : TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January (1988) 31
5. J.H Schroder and E. Arzt. Metall, 19(1985) 1129
6. R.S. Herrick, J.R. Weertman, R. Petkovic-Luton : Scr. Metall, 22(1988) 1879
7. T. Creasy, J.R. Weertman and M.E. Fine : TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January (1988) 467
8. J.S. Benjamin and R.D. Schelleng : Metall, Trans. A., 12A (1981) 1827
9. R.D. Schelleng : J. Met., (1989) 32
10. T. Creasy, J.R. Weertman and M.E. Fine : TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January (1988) 539
11. Young-Won Kim and L.R Bidwell : Scr. Metall., 16 (1981) 799
12. T.R. McNelley, E.W. Lee and M.e. Mills : Metall. Trans. A., 17A (1986) 103513. R.F. Singer, W.C. Oliver, and W.D. Nix : Metall, Trans. A., 11A (1980) 1805
14. Novamet Data Sheet on in9051, Novamet, Wyckoff, New Jersey, (1979)
15. J.H. Werber and R.D. Schelleng : Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, The minerals, Metals & Materials Society, (1988) 467
16. G.E. Dieter : Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, London, (1988) 297