

Al₂O₃ 첨가에 따른 7xxx계 알루미늄 소결체의 시효특성 변화

민경호 · 박광현 · 서영익 · 장시영^a · 김영도*

한양대학교 재료공학부, ^a한국항공대학교 항공재료공학과

Aging Characteristics of 7xxx Series Al Composites with Al₂O₃

Kyung Ho Min, Kwang Hyun Park, Young-Ik Seo, Si-Young Chang^a and Young Do Kim*

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aDepartment of Materials Engineering, Hankuk Aviation University Gyeonggi-do 412-791, Korea

(Received April 28, 2006; Accepted May 26, 2006)

Abstract Aging characteristics and mechanical properties of commercial 7xxx series Al composites were investigated from viewpoint of ceramic contents. After sintering process, sintered densities of blended and composite powder were 95 and 97%, respectively. Each part was solution-treated at 475°C for 60 min and aged 175°C. And two-step aging was also performed from 120°C to 175°C. The aging behavior of the sintered composite powder was different from that of sintered blended powder. The peak aging time of the composite was rapid as well due to strain. Before aging, mechanical properties of sintered composite powder was significantly higher than that of sintered blended powder. These increments of properties were directly affected by ceramic particles. However, after aging, incremental rate of mechanical properties was slowed in the composite.

Keywords : 7xxx series Al; Sintering; Composite powder; Aging; Compressive property

1. 서 론

Al은 전연성이 뛰어나며 전기 및 열전도도가 우수하고 비중이 약 2.7 g/cm³로 낮기 때문에 다른 구조 재료에 비하여 비강도가 매우 높은 장점이 있다. 또한 합금원소의 첨가, 제조공정 및 열처리의 변화를 통하여 향상된 기계적 성질을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있으며 대기 중은 물론이고 염수 또는 다양한 화학약품 속에서도 뛰어난 내식성을 보인다.^{1,2)}

그 중에서도 7xxx계의 합금은 석출강화 효과에 의한 강도가 매우 우수하여 항공기 또는 자동차의 구조용 재료로 이용되어 오고 있다. 또한 최근에는 자동차의 연비개선과 배기가스 저감 등 경량화를 통한 환경 및 에너지 문제의 해결을 위해 자동차 엔진 부품에도 그 응용이 확대되고 있다. 그러나 지금까지 산업적으로 사용되고 있는 경량부품은 대부분 주조나 단조 등에 의해 제조되고 있으며 단순구조용 부

품들이 대부분을 차지하고 있다. 주조와 단조의 경우 합금설계에 제약을 가질 뿐 아니라 균일한 미세조직을 얻기 어렵고, 복잡한 형상의 제품 제조 역시 제한된다는 한계점을 가지고 있다. 또한 복합재료를 설계하는데 어려움이 있으며, 경우에 따라 고비용의 후가공이 요구된다.

이러한 한계를 극복하기 위해, 최근 Al 부품제조에 분말재료기술을 적용하는 연구가 시도되고 있다. 이 경우, 용해주조공정으로 제조할 수 없는 다량의 합금 원소를 함유한 새로운 Al 합금의 개발을 통해 고강도/내마모화가 가능하고,^{3,4)} 용도에 따라 Al₂O₃, SiC, TiC, AlN 등의 입자강화재를 공정 중에 다양한 방법으로 첨가함으로써 내마모성과 내열성을 획기적으로 향상시킬 수 있으며 또한 near-net 성형기술에 의해 부품의 가공공정을 최소화함으로써 부품제조를 위한 공정비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다.⁵⁾ 그리고 기존의 공정에 비해 저가격에 정밀부품의 제조가 가

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

능하여, 현재 사용되고 있는 주조 및 단조부품 등을 대체하는 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 특히, 각각의 합금원소를 혼합분말 상태로 첨가하여 소결부품을 제조하면 원료분말의 제조를 위한 공정단계를 생략할 수 있는 추가적인 장점도 있다.⁶⁾

그러나 분말야금공정을 이용한 Al 부품 제조의 경우, 최대강도를 얻기 위한 열처리시 기존의 주조 및 단조합금과 시효거동이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. Frear⁷⁻⁹⁾ 등에 따르면, 입계는 빠른 확산 경로이자, 석출물 생성에 우선적인 자리 (Site)로 작용하기 때문에 입자크기에 따라 재료의 석출강화 거동이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 또한 금속기지복합재료에서는 첨가된 세라믹 상과 기지상의 열팽창 계수 차이에 기인하여 용체화 처리 후 세라믹 상 주변에 과도한 변형 (Strain)이 인가된다고 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서, 분말야금법으로 제조된 Al 기지복합재료는 일반 합금계와 비교하여 상이한 시효거동을 나타낼 것으로 예상되며, 제조된 부품의 응용을 위해서는 시효거동에 관한 연구가 뒷받침 되어야 한다.

이에, 본 연구에서는 7xxx계 Al 상용혼합분말을 원료분말로 사용하여 소결체를 제조한 후, 동일 계의 Al 복합재료 (Aluminum-metal matrix composites) 와 시효거동의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 미국 Ampal사에서 제조한 AMB7775(Al-7.0Zn-2.5Mg-1.0Cu)와 각각 5, 10%의 세라믹이 강화재로 첨가된 AMB7905, 7910을 원료분말로 사용하였다. 모든 분말에는 혼합단계에서 윤활제 (Lubricant)로 약 1.2~1.5 wt.%의 Acrawax C가 첨가되었다. Al의 평균입도는 약 50~100 μm 정도이며 첨가원소인 Cu, Mg, Zn 등의 평균입도는 약 20~30 μm, 첨가된 Al₂O₃세라믹의 평균입도는 약 50 μm를 갖는 혼합분말이다.

성형체는 원통형 다이틀을 이용하여 약 1:1의 L/D비로 제조하였으며, 적정 성형압력은 250 MPa을 사용하였다. 제조된 성형체의 성형밀도는 치수측정법과 Archimedes의 원리를 병행하여 각각 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 그리고, 윤활제로 첨가되어 있는 Acrawax C의 제거온도를 확인하기 위해 열질량

분석 (Thermo Gravimetry Analysis)을 실시하였다. 그 결과 350°C에서 60 min 동안의 유지시간으로 Acrawax C의 제거를 확인하였다.

소결온도는 600-620°C로 변화시키며 적정 소결온도를 결정하였다. 소결 분위기로는 dry N₂를 사용하였으며 소결이 진행되는 동안 제습제(Silica gel)를 통과시킨 N₂를 1분당 100 ml의 속도로 유입시켰다. 소결유지시간과 승온속도는 각각 60 min과 100°C/min였다.

제조된 소결체는 SiC 연마지를 사용하여 연마한 후, 나이탈 (NO₃ 30 mol.%+Ethyl alcohol 70 mol.%) 용액으로 30sec 동안 전해연마를 실시한 후 광학현미경(Optical microscopy)으로 미세조직을 관찰하였으며 기계적 특성의 관찰을 위해, 제조된 소결체의 열처리를 진행하였다. 7xxx계 합금 및 복합재료는 475°C에서 1시간 동안 용체화처리 후 175°C에서 시효처리 하였으며, 120°C-175°C의 이중시효를 실시하여 그 값을 비교하였다.

시효처리 후, 시효시간에 따른 경도의 변화를 Rockwell B scale 경도계를 이용하여 5회 측정 후 평균값으로 관찰하였으며, 시효시간에 따른 상변화를 X-ray diffractometer를 이용하여 관찰하였다. 압축강도는 20 mm의 직경을 갖는 원통형으로 가공된 시편을 사용하여 일정 변형을 하에서($\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-3}/s$) 3회 측정 후 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 혼합분말 및 복합분말의 적정 소결온도는 600-620°C의 소결온도 범위에서 소결체의 밀도와 외형을 기준으로 판단하였다. AMB7775의 경우, 소결온도 상승에 따라 과도하게 생성된 액상에 의해 시편의 무너짐 현상이 관찰되었으며, 그에 따라 시편의 외형이 유지되는 600°C를 적정 소결온도로 결정하였다. 반면, 세라믹이 첨가된 AMB7905, 7910의 경우 소결온도 상승에 따른 시편 외형의 무너짐 현상이 관찰되지 않았다. 이는 강화상으로 첨가된 Al₂O₃ 세라믹의 지지력 (rigidity)에 의한 것으로 판단된다. 소결 후 각각의 상대밀도는 AMB7775의 경우 약 95%, AMB7905과 7910은 약 97%였다. 7xxx계 혼합분말 및 복합분말 소결체의 광학 미세조직 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 미세조직에서

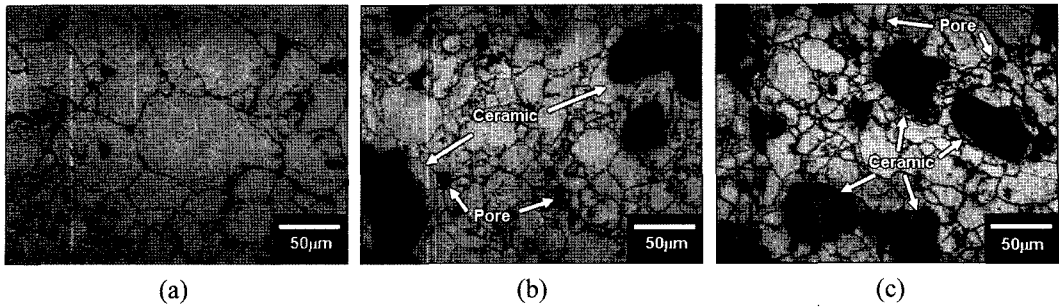


Fig. 1. OM microstructure of sintered part; (a) AMB7775, (b) AMB7905 and (c) AMB7910.

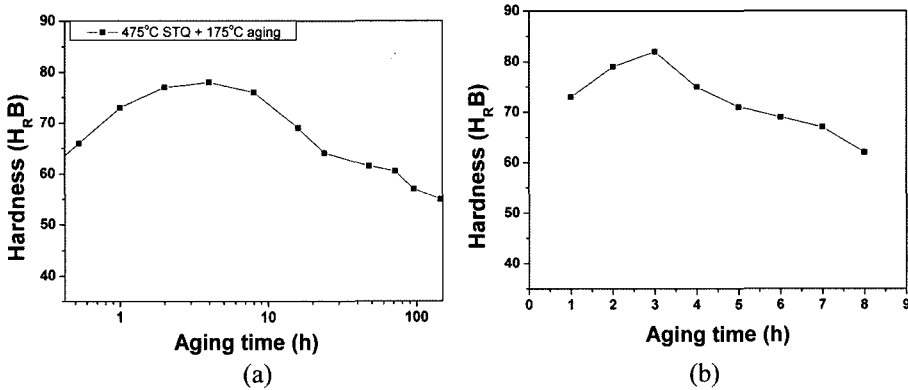


Fig. 2. Rockwell hardness of sintered AMB7775 with aging method; (a) One-step aging and (b) Two-step aging.

삼중점에 남아있는 기공을 제외하고 대부분의 기공이 소멸된 것을 확인할 수 있다. 또한, AMB7905과 7910의 경우 세라믹 강화상의 분산 효과에 의해 입자성장 역시 억제된 것을 관찰하였다.

제조된 소결체의 열처리에 의한 시효거동의 관찰을 위해, 각각의 소결체를 열처리한 후 Rockwell B scale로 경도를 측정하였다. 그림 2에 AMB7775의 단일시효 및 이중시효에 의한 경도값의 변화를 나타내었다. 단일시효의 경우, 475°C에서 용체화 처리 후 그림 2a와 같이 175°C에서 4시간의 시효처리로 약 78HRB의 경도값을 획득하였다. 한편 120°C에서 1시간 동안 1차 시효를 진행하고 175°C에서 2차 시효를 진행한 이중시효의 경우 175°C에서 3시간의 시효 후 측정된 경도값이 82HRB로 단일시효만 진행한 경우의 경도값과 비교하여 약 5%정도 증가한 것을 확인하였다. 이는 1차시효가 진행되는 온도가 GP 정대의 고용 온도(T_G) 이하로서 이 경우 임계크기가 작은 미세한 GP 정대가 생성되고, 이후 높은 온도의 2차 시효에 의해 안정한 미세 석출물이 생성되기 때문이

다.¹³⁻¹⁴⁾ 결과적으로 1차 시효시간을 포함하여 단일시효와 동일한 약 4시간이 시효에 소요되므로 공업적으로도 충분히 응용가치가 있음을 확인하였다.

그림 3에 7xxx계 복합분말 소결체의 시효 그래프를 나타내었다. 단일시효를 기준으로 하여, AMB7905와 7910의 경우 AMB7775와 비교하여 세라믹 함량의 증가에 따라 경도값이 79HRB까지 변화하였다. 시효 정확에 의한 경도값의 증가가 크지 않은 것은 기지상의 석출 경화 효과에 반해 기지상과 강화상간의 열팽창계수 차이에 의한 박리(debonding) 현상이 발생하고, 이로 인한 특성의 감소분이 특성의 향상분을 상쇄했기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 각 조건별 최대 경도값을 갖는 시간을 관찰하면 세라믹이 첨가됨에 따라 peak aging time이 빨라지는 것을 확인할 수 있다. Al-Zn계 합금의 시효처리시 정합구조를 갖는 GP 정대가 고르게 형성된 후 이 GP 정대를 핵생성 장소로 하여 반정합 구조를 갖는 η 이 형성되어 최대경도값을 갖게 되는 것으로 보고되고 있다. 그러나 일반 합금계와 달리, 금속기지복합재료에서는 첨

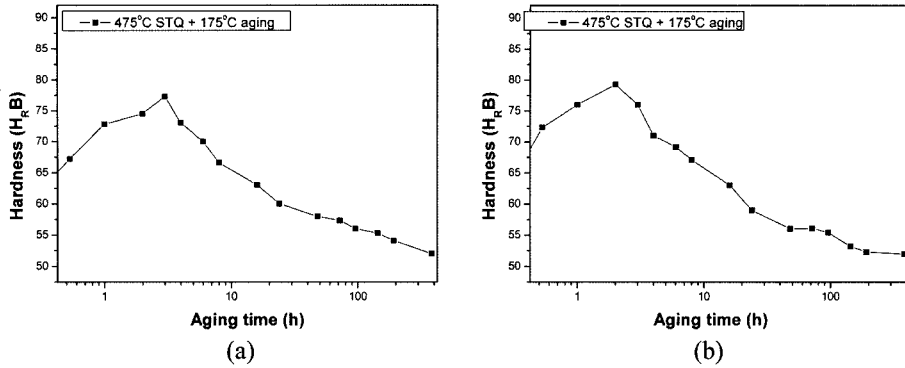


Fig. 3. Rockwell hardness of part aged at 175°C; (a) AMB7905 and (b) AMB7910.

가된 세라믹 상과 기지상의 열팽창 계수 차이에 기 인하여 용체화 처리 후 세라믹 상 주변에 과도한 변형 (Strain)이 인가되므로,¹⁰⁻¹² 용체화 처리 후 시효처 리시 세라믹상 주변의 변형을 구동력으로 하여 일반 합금계와 비교하여 미세한 GP정체가 급속히 형성될 것으로 예상되며, 이를 핵생성장소로 하여 형성되는 η' 역시 빠른 시간 안에 형성된 것으로 판단된다.

시효처리에 따른 상변화거동을 관찰하기 위해 그림 4에 각 소결체의 시효 시간에 따른 XRD(X-ray diffraction) 결과를 나타내었다. 각각 용체화처리 직후와 시효시간이 진행됨에 따라 최대 4시간까지 관찰하였으며, 그 결과 세라믹이 첨가되지 않은 AMB7775의 경우 4시간의 시효 후 측정된 결과 약 41° 부근에서 η'(MgZn₂) 상의 peak를 관찰하였다. 한편, 세라믹이 각각 5, 10 wt.% 첨가된 AMB7905, AMB7910의 경우 2시간의 시효 후 동일한 위치에서 η' 상의 peak를 관찰할 수 있었다. 앞서 설명한 시효 시간에 따른 경도측정 결과와 비교할 때, 최대 경도 값을 갖는 시간에서 측정된 XRD 결과에서 η' 상의 생성을 확인하였으며, 그 결과 세라믹상과 기지상간의 열팽창계수 차이에 의한 변형으로 인해 η'의 형성이 촉진되었음을 확인하였다.

한편, 세라믹 상이 첨가된 AMB7905와 7910 역시 AMB7775 혼합분말 소결체와 동일하게 이중 시효를 실시하여 그림 5에 나타내었다. 그 결과 복합 분말 소결체의 단일시효 결과와 유사하게 최대경도 값을 얻는데 걸리는 시효시간이 단축되는 것을 확인하였으나, 그 때의 최대 경도값은 각각 77, 80HRB로 AMB7775의 경우와 비교할 때 상대적으로 그 증가율이 크지 않았다. 이는 세라믹상 주변의

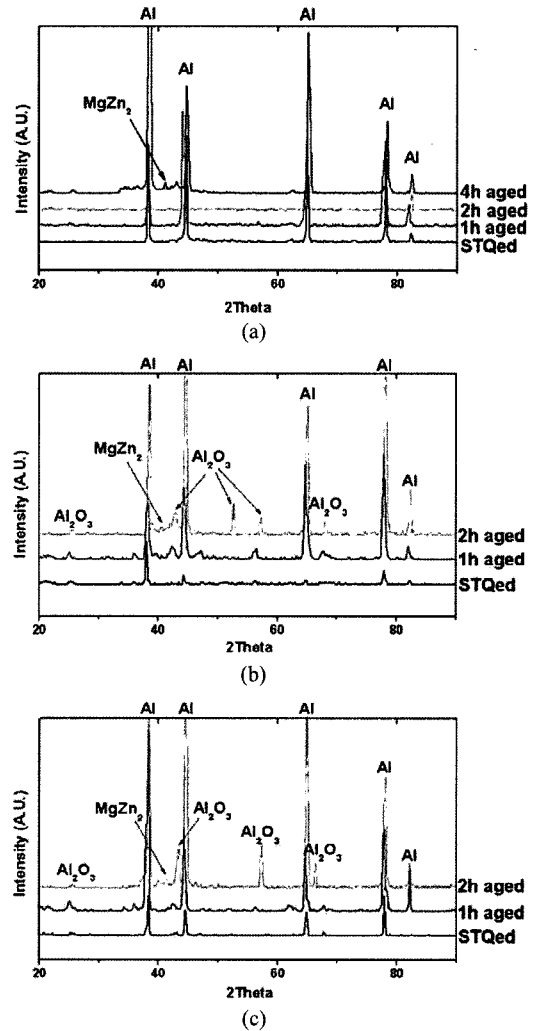


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of aged parts with variation of aging time; (a) AMB7775, (b) AMB7905 and (c) AMB7910.

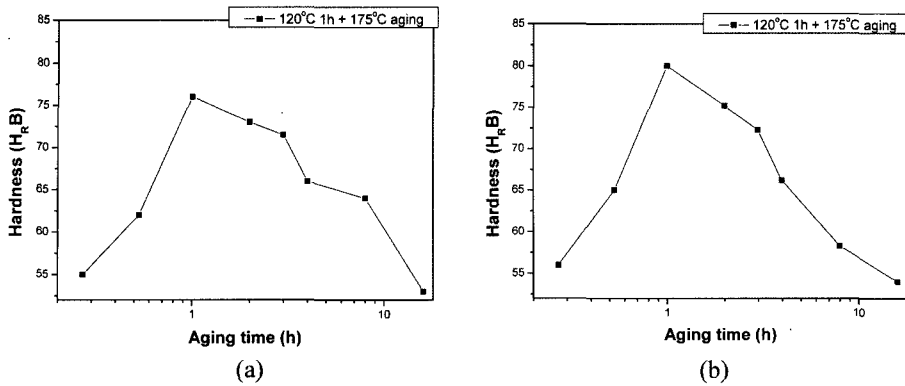


Fig. 5. Rockwell hardness of composite parts aged at 175°C after aging for 1h at 120°C; (a) AMB7905 and (b) AMB7910.

Table 1. Mechanical properties of Al blended and composites powder before and after aging treatments.

	Material	E(GPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ (%)
Before aging	AMB 7775	69.9	256	569	30.2
	AMB 7905	77.6	444	679	19.6
	AMB 7910	80.5	450	688	17.7
After aging	AMB 7775	79.1	411	712	24.3
	AMB 7905	75.4	511	769	21.6
	AMB 7910	74.5	554	758	18.9

변형에 의해 GP 정체가 이미 미세하게 형성되었기 때문에, GP 정체를 미세하게 형성하기 위한 1차 시효의 효과가 상쇄되었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, Al 7xxx계 복합분말에서는 세라믹상을 첨가하는 것에 의해 이미 이중 시효의 효과를 얻었다고 판단된다.

본 연구에 사용된 혼합분말과 복합분말 소결체에 대해 각각의 최대 경도값을 갖는 조건으로 열처리를 진행한 후 압축시험을 통해 측정된 기계적 특성을 표 1에 나타내었다. 압축시험 결과는 원통형으로 가공된 시편에 대하여 일정 변형률 하에서($v=1 \times 10^{-3}/s$) 3회 측정 후 평균값을 사용하였다.¹⁵⁾ 그 결과 $\sigma_{0.2}$ 와 σ_{max} 값에서 큰 차이를 나타내었다. 열처리 이전 소결체의 수치에서 세라믹 함량에 따라 $\sigma_{0.2}$ 는 256 MPa에서 450 MPa로 약 76% 증가하였으며 σ_{max} 값은 569 MPa에서 688 MPa로 약 21%가량 증가하였다. 이러한 수치의 증가는 강화상으로 첨가된 세라믹 상에 의한 골격 구조(Rigid structure)에 의해 응력에 대한 지지력이 향상되었고, 또한 세라믹 자체의 분산강화 효과와 기지상에 대한 입자 미세화 효과에 의해 복합적으로 일어나는 것으로 판단된다.

반면, 연신율은 다소 감소하였으나 기지상인 Al 합금의 뛰어난 연신율로 인해 다른 금속기지복합재료와 비교하여 그 감소폭이 매우 작은 것을 확인하였다.^{16,17)}

열처리 후의 기계적 특성의 증가분은 열처리 이전 소결체의 결과와 다른 양상을 나타내었다. AMB7775의 경우 $\sigma_{0.2}$ 는 256 MPa에서 411 MPa로 약 61% 증가하였으며, σ_{max} 값은 569 MPa에서 712 MPa로 약 25%가량 증가하였다. 그러나 세라믹이 첨가된 AMB7905와 AMB7910의 경우 $\sigma_{0.2}$ 는 각각 444, 450 MPa에서 511, 554 MPa로 15% 및 23%가 증가하는데 그쳤으며, σ_{max} 값은 각각 679, 688 MPa에서 769, 758 MPa로 13% 및 10%의 증가율을 나타내었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 석출 경화 효과에 반해 기지상과 강화상간의 열팽창계수 차이에 의한 박리(debonding) 현상이 발생하고, 이로 인하여 강화상이 기계적 특성치의 향상에 충분히 기여하지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.¹²⁾ 따라서 열팽창 계수에 의한 박리를 최소화하기 위해 복합재료의 제조시 보다 작은 입도의 강화상을 사용하는 것이 기계적 특성의 향상에 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

경량고강도 부품에 그 응용분야가 확대되고 있는 AI 분말야금 제품의 제조를 위해, 상용 AI 혼합분말 및 복합분말 소결체를 제조하여 열처리 거동 및 기계적 특성을 관찰하였다.

250 MPa의 압력으로 성형한 후, 각각 600°C 및 620°C의 온도에서 소결하였으며, 혼합분말인 AMB7775의 경우 600°C의 소결온도에서 약 95%의 소결밀도를 획득하였다. 세라믹 상이 강화상으로 첨가된 복합분말의 경우, 세라믹상의 지지력으로 인해 혼합분말과 비교하여 높은 소결온도에서도 시편외형의 일그러짐 없이 소결이 가능하였다. 그 결과 620°C에서 약 97%의 소결밀도를 얻었다.

제조된 소결체의 열처리 결과, 유사한 조성을 갖는 기존의 주조합금과 비교하였을 때, 최대 경도값을 얻는데 필요한 시효시간이 다소 줄어드는 현상을 관찰하였다. 이는 입계 분율 증가에 의한 확산 촉진과, 그에 따른 석출물 생성의 가속화에 따른 것으로 판단된다. AMB7775의 의 단일시효 및 이중시효 후, 최대 경도값을 갖는 시효시간에서 각각의 경도값은 78HRB와 82HRB였다. 동일한 조건으로 진행된 세라믹 첨가 시편의 열처리에서는 최대 경도값을 얻는데 필요한 시효시간이 더욱 빠르게 일어나는 현상이 관찰되었다. 이는 첨가된 세라믹 상과 기지상의 열팽창 계수 차이에 기인하며 용체화 처리 후 세라믹 상 주변에 과도한 변형(Strain)이 인가되어, 용체화 처리 후 시효처리시 세라믹상 주변의 변형을 구동력으로 하여 일반 합금계와 비교하여 미세한 GP정대가 급속히 형성되고, 이를 핵생성장소로 하여 형성되는 η' 역시 빠른 시간안에 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

제조된 소결체의 압축시험 결과, 세라믹 함량이 증가함에 따라 $\sigma_{0.2}$ 와 σ_{max} 값이 급격히 증가하였다. 그

러나, 열처리 후 압축시험 결과에서 AMB7905와 7910의 특성증가분은 AMB7775와 비교하여 그 증가율이 감소하였다. 이는 기지상과 강화상간의 열팽창 계수 차이에 의한 박리 (debonding) 현상에 의해 강화상이 특성치의 향상에 충분히 기여하지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 환경을 위한 자동차재료기술 workshop. 한국자동차공학회(1993) p. 35.
2. I. J. Polmear: "Light Alloys", Edward Arnold (1981) p. 1.
3. F.V. Beaumont: Int'l J of Powder Metall, **36** (2000) 41.
4. C. Lall and W. Health: Int'l J of Powder Metall., **36** (2000) 45.
5. W.H. Hunt Jr.: Metal Powder Report, **55** (2000) 28.
6. R.M. German: "Powder Metallurgy Science", MPIF (1994) p. 15.
7. D.R. Frear, J.E. Sanchez, A.D. Romig, Jr. and J.W. Morris, Jr.: Metall. Trans., **21** (1990) 2449.
8. M.B. Chamberlain and S.L. Lehocsky, Thin solid Films, **45** (1977) 189.
9. S. Arakawa, T. Hatayama, K. Matsugi and O. Yanagisawa: Scripta Mater., **42** (2000) 755.
10. S. Ceresara and P. Fiorini: Powder Metall., **4** (1981) 755.
11. J.S. Lin, P.X. Li and R. Wu: Scripta Mater. **28** (1993) 281.
12. V.C. Srivastava, A. Schneider, V. Uhlenwinkel and K.: Bauckhage, Mater. Sci. Eng., **A412** (2005) 19.
13. W.F. Smith and N.J. Grant: Metall. Trans., **1** (1970) 979.
14. W.F. Smith: "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw-Hill (1997).
15. Y.X. Lu, X.M. Meng, C.S. Lee, R.K.Y. Li, C.G. Huang and J.K.L. Lai: J. Mater. Process. Tech., **94** (1999) 175.
16. <http://www.matweb.com/search/Specificmaterial.asp>.
17. J.L. Petty and R.D. Goolsby: J. Mater. Sci., **24** (1989) 1439.