

Spark plasma sintering을 이용한 수분무 Al-Zn-Mg합금분말의 소결특성

김선미 · 김택수* · 김영도^a · 김정곤^b

한국생산기술연구원, ^a한양대학교, ^b시립인천 전문대학

Effect of Spark Plasma Sintering on the Materials Properties of Water Atomized Al-Zn-Mg Alloy

Sun Mi Kim, Taek-Soo Kim*, Young-Do Kim^a and Jeong Gon Kim^b

Korea Institute of Industrial Technology, Songdo, Incheon, 406-840, Korea

^aPowder Materials Lab, Hanyang University, 133-791, Haengdang-dong, Seoul, 133-791, Korea

^bIncheon City College, Dowha-dong, Incheon 402-750, Korea

(Received January 12, 2009; Received in revised form February 5, 2009; Accepted February 19, 2009)

Abstract In order to investigate the effect of rapid solidification on the microstructure and the mechanical properties of Al-Zn-Mg system alloys, water atomization was carried out, since the water atomization beared the highest solidification rate among the atomization processes. The as atomized alloy powders consisted of fine grains less than 4 μm in diameter, and the second particles were not detected on XRD. The microstructure as solidified was maintained even after the spark plasma sintering at the heating rate of 50 K/min. On the other hand, lower rate of 20 K/min induced a formation of MgZn_2 particles, resulting in strengthening of the matrix. The density was almost constant at the temperature above 698K. The sintering temperature above 698K had no effect on the strength of the sintered materials.

Keywords : Water atomization, Sintering, Microstructure, Temperature

1. 서 론

Al-Zn-Mg계 합금은 고강도 알루미늄 합금으로서 우주, 항공, 자동차, 방위 산업 등 광범위한 분야에서 이용되고 있다. 이 합금에 조직의 균일화 및 미세화, 고용도 증가, 비평형상의 생성등에 기인하여 급속응고(rapid solidification)기술을 적용한 경우 주조 합금에 비해 우수한 실온강도, 내식성, 파괴인성, 고온특성을 나타낸다고 보고되고 있다[1]. 산업적 활용이 용이한 급속응고 공정으로서는 분무법을 활용한 분말 제조 공정을 들 수 있으며, 그 중 가스분무 공정이 보통 활용되나, 응고속도의 증가의 경우 특히 미세조직 제어를 위해서는 수분무 공정의 활용이 유용하다.

일반적으로 알려진 수분무 공정의 냉각속도는 조성에 따라 상이하지만, 10^6 k/s로써 가스분무공정($\sim 10^4$ k/s)보다 높다고 알려져 있다[2]. 그러나, Al합금의 수분무 공정은 수소방출과 알루미늄합금의 급격한 산화반응에 따른 폭발성 등의 위험요소를 내재하고 있으며, 후속 소결 공정 중에도 표면에 형성된 산화막 제거가 용이치 않은 문제점이 보고되고 있다[3]. Neikov등은 수소이온 농도 조절, 현탁액의 온도 조절 및 전해질 사용, 입도의 제어등을 통해 이러한 단점을 개선하였다고 보고하였다[4]. 본 연구에서는 결정립 미세화 목적으로 냉각능이 가장 우수한 수분무 공정을 이용하여 Al-Zn-Mg계 합금 분말을 제조하였다. 상온 강도를 증진시키기 위해 시효경화원소인 Mg 및

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-850-0409; E-mail : tskim@kitech.re.kr]

Cu를, 조직 미세화 및 고온 안정한 상의 분산을 위해 천이원소를 첨가하였다[5]. 승온속도와 SPS(Spark plasma sintering)온도에 따른 소결거동을 조사하였으며 그에 따른 미세조직과 경도 및 밀도 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Al-Zn-Mg계 합금분말은 우크라이나 IPMS연구소에서 제조되었으며, 각 원소의 화학 조성은 표 1과 같다. 용융된 금속의 균일화를 위해 고온에서 유지시킨 후 터너쉬에 모합금을 장입한 후 9.5 MPa의 압력을 이용하여 아토마이징 챔버내의 노즐을 통해 분사하였다.

수분무 공정 상의 폭발 위험성과 고품질 Al-Zn-Mg계 합금 분말을 제조하기 위해 약한 전해질을 포함한 다분산계의 수용액을 첨가하였으며, 현탁액(Suspension)의 온도와 PH를 자동시스템으로 자동 조절하였다. 현탁액 형태로 물과 같이 있는 분무된 금속은 진공 분위기에서 여과 후 건조 시켜 수분의 함량을 0.05~0.02 wt%으로 최소화 시켰으며, 수압분류(hydraulic classification)를 통해 분말 입도를 제어하여 0~80 μm 이하의 분말을 제조하였다.

Table 1. Chemical composition of materials used in the present study (wt%)

Zn	Mg	Zr	Ni	Cr	Ti	Cu	Al
5.4	3	0.5	0.19	0.17	0.2	0.6	Balance

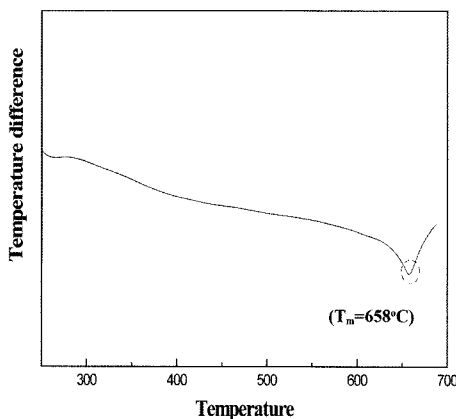


Fig. 1. DTA graph of Al-Zn-Mg powders obtained by water atomization (T_m : melting point on DTA).

Table 2. Hardness of SPS processed Al-Zn-Mg alloys

Temperature	20 K/min	50 K/min
673K	103Hv	102Hv
698K	123Hv	114Hv
723K	122Hv	109Hv
773K	119Hv	105Hv

Table 3. Density of SPS processed Al-Zn-Mg alloys

Temperature	Density	
	20 K/min	50 K/min
673K	2.76(95%)	2.68(92%)
698K	2.80(96%)	2.82(97%)
723K	2.81(96%)	2.82(97%)
773K	2.81(96%)	2.82(97%)

수분무된 Al합금 분말이 용융되어 흑연 몰드와 반응하지 않도록 DTA로 분석하여 그림 1의 용융온도(T_m) 보다 낮은 온도인 673K, 698K, 723K, 773K에서 SPS를 실시하였다. 또한, 급속응고 효과에 의한 미세조직의 조대화를 방지하기 위하여 SPS 소결 중 승온속도의 함수로(20 K/min 및 50 K/min)소결특성을 확인하였다. 이때 소결압력은 50 MPa이었다.

합금 분말 및 소결체 미세조직을 관찰하기 위해 광학현미경(OM: Simazu) 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)가 부착된 주사전자현미경(Field Emission SEM)을 이용하였다. 광학현미경의 조직 관찰용 시편은 연마한 후에 modified keller's시약으로 에칭 후 조직을 관찰하였으며, 각 시편의 상분석을 위해 XRD(Philips 1729 X-ray diffractometer)을 이용하였다. 합금 분말의 용점을 고찰하기 위해 DTA(differential thermal Analysis)를 이용하여 열분석을 하였다(그림 1). 아르키메데스 원리를 이용하여 소결체 밀도를 측정하였으며, 비커스 경도기를 이용하여 경도측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 수분무된 Al-Zn-Mg합금 분말의 입형 및 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과, 길고 불규칙한 형상을 나타내고 있다. 이는 일반적으로 구형의 분말을 형성하는 가스분무공정에 비해(그림 2(b)) 냉각속도가 큰 수분무 공정의 특징이라 할 수 있다

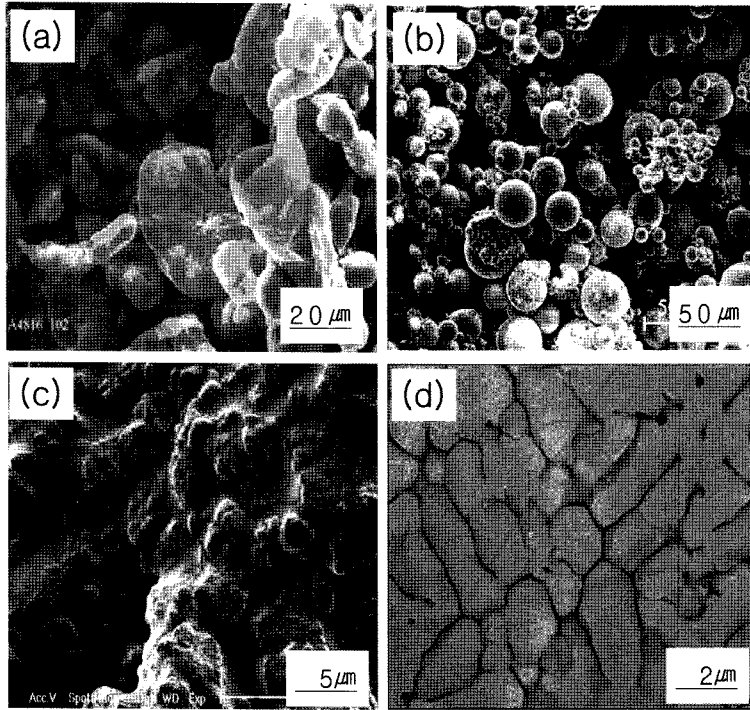


Fig. 2. SEM image of Al-Zn-Mg powders prepared by water atomization : Morphology (a and c) and microstructure (d) of Al-Zn-Mg alloys powders as water-atomized and the powders gas atomized (b) [11].

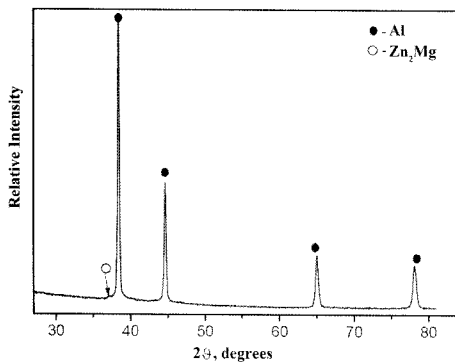


Fig. 3. X-ray patterns of water-atomized Al-Zn-Mg powder.

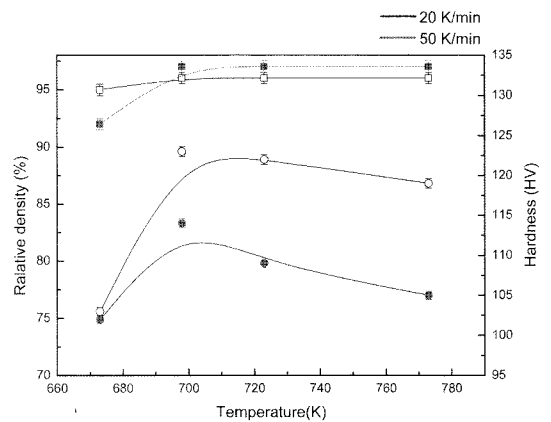


Fig. 4. Density and hardness of sintered Al-Zn-Mg alloys.

[2,11]. 수분무 Al 합금 분말의 표면을 살펴보면 (그림 2(c)), 높은 냉각속도로 인해 돌출 입자, 기공 및 crack등이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 이는 가스분무 보다 냉각능이 큰 수분무 공정 특성에 기인하며, 따라서 분말의 비표면적 증가 및 수분 접촉이 용이해져 응고 시 표면에 산화막 형성이 촉진되었기 때문으로 판단된다. 그림 2(d)는 내부 미세조직으로써, 4 μm크기의 셀형 수지상을 형성하

고 있으며, 뚜렷한 분산상의 형성을 관찰 할 수 없었다.

XRD그래프(그림 3)를 고려해 볼 때, 약 $2\theta=38^\circ$ 부근에 약간의 $MgZn_2$ 석출물을 의미하는 피크 넓어짐 현상이 관찰되기는 하지만, 빠른 응고속도에 기인하여 대부분의 조직이 과포화 상태를 유지하고 있다고 판단된다[6,7].

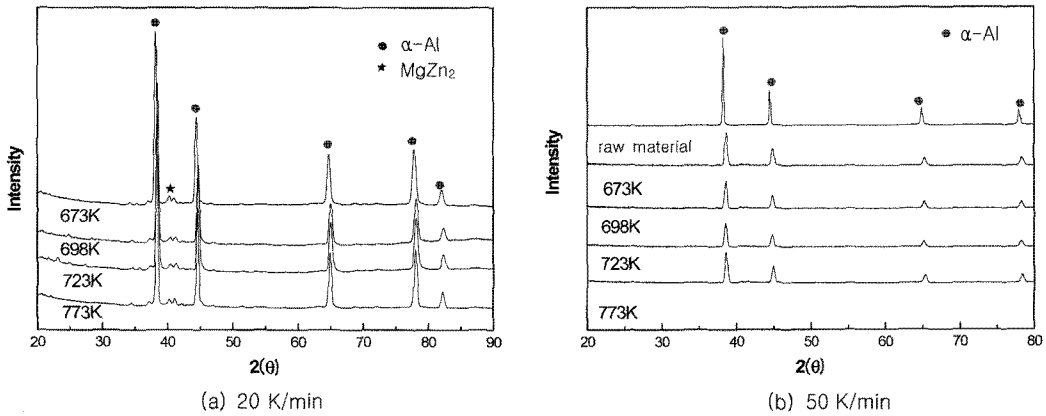


Fig. 5. X-ray patterns of SPS processed Al-Zn-Mg alloys.

그림 4는 SPS 조건에 따른 Al-Zn-Mg계 합금 분말의 소결거동 고찰을 위해, 승온속도(20 K/min 및 50 K/min) 및 소결온도(673~773K)의 정도에 대한 밀도 및 경도 변화를 나타낸 그래프이다. 전반적으로 20 K/min의 경우가 50 K/min 조건 보다 높은 경도를 나타내었으며, 소결 온도가 698K일 경우, 승온 조건에 상관없이 최대 경도(각각 123HV 및 114HV)를 보여주고 있다. 이러한 거동은 그림 5에 나타낸 소결체의 XRD 결과로서 해석될 수 있다. 낮은 승온속도로 인해(20 K/min) 과포화 고용체로부터 석출된 MgZn₂ 상이 분산되어 경도가 증가된 것으로 판단되며, 급속승온(50 K/min)의 경우 초기 합금 분말과 동일한 미세구조는 경도 증가 요인인 MgZn₂ 석출상 생성 없이 과포화 고용체 상태를 유지하고 있다고 판단된다[8,9]. 또한 소결온도가 698K일 때 승온속도에 상관없이 높은 밀도 값을(96%, 97%) 보였으며, 소결온도가 증가 될수록 밀도 값 차이가 크게 없었다. 승온속도가 20 K/min에서 소결온도가 698K일 때 높은 밀도 값을 보이는 이유는 과포화 고용체로부터 석출상이 그레인 바운더리 또는 기공에 생성될 때 기공이 불균일 핵생성 자리로 작용하여 기공 감소가 이루어져 밀도가 상승된 것으로 판단된다[6]. 승온속도 50 K/min의 경우, 밀도증가의 요인으로써, XRD 피크에서 석출물이 확인된 바는 없지만, 빠른 승온으로 인해 낮은 핵생성율을 갖는 미세한 석출물이 기공 감소에 영향을 미친 것으로 판단된다. 승온속도와 소결온도의 정도에 대한 미세조직을 보면(그림 6) 승온조건에 따라 결정립 성장이 관찰되지 않았다. 20 K/min에

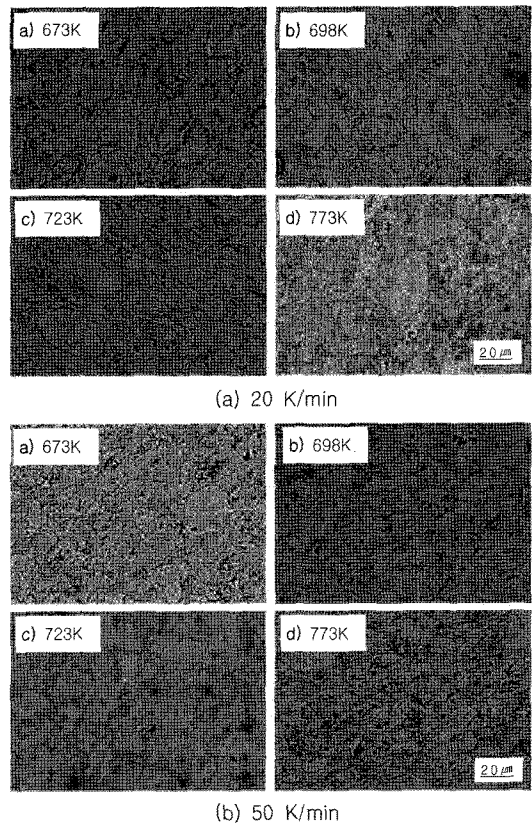
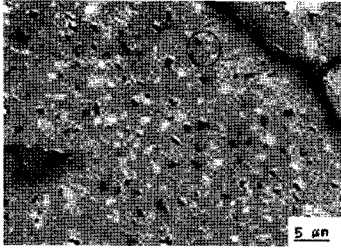


Fig. 6. BSE image of SPS processed Al-Zn-Mg alloys heated with 20 K/min and 50 K/min.

서의 경도증가 요인인 MgZn₂을 확인하기 위하여 EDS 분석을 실시하였으며(그림 7), 그 결과 점원으로 표시하였듯이 Zn 및 Mg rich상이 α-Al 기지내에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 본 결과에



wt%	Al	Zn	Mg	Zr	Ni	Cr	Ti	Cu
P2	78.97	5.01	1.59	0	0.32	0.41	0.29	0.00

Fig. 7. EDS results of SPS processed Al-Zn-Mg alloys at 20 K/min.

서 얻어진 경도 수치를 기존의 타 급속응고 공정 중 압출을 이용한 7000계열 Al합금 경도 값과(115~135HV) 비교하여 판단한 결과, 기지조직 내에 분산되어 있는 석출물로 인해 500~600 MPa의 인장강도 값이 기대되어진다[10].

4. 결 론

Al-Zn-Mg계 합금의 기계적 특성 향상을 위하여, 산화제어 수분무 공정을 실시하여 급속응고능을 향상시킨 합금분말을 제조하였다. 합금 분말은 수분무 공정의 특성인 불규칙한 형상을 나타내고 있으며, 약 3~4 μm 의 셀형 수지상 조직을 형성하고 있었다. 미세조직의 조대화를 수반하지 않고 효율적 소결이 이루어질 수 있는 조건을 파악하기 위하여, SPS 승온 속도에 따른 재료의 소결거동을 측정 한 결과, 20 K/min의 조건에서 MgZn_2 상의 미세한 분산에 기인하여 가장 높은 경도를 나타내었다. SPS 온도의 경우

는 승온 속도와 무관하게 698K에서 가장 우수한 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 21세기 프론티어사업의 일환인 “차세대 소재 성형기술 개발 사업”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] F. Wang, B. Xiong, Y. Zhang, Z. Zhang, Z. Wang, B. Zhu and H. Liu: J. Mater. Design., **28** (2007) 1154.
- [2] R. M. German: Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing, Metal Powder Industries Federation (Ed.), Princeton, New Jersey (2005) 77.
- [3] Y.-C. Suh, D.-S. Cho and Z.-H. Lee: J. Kor. Inst. Met. and Mater., **31** (1993) 929 (Korean).
- [4] O. D. Neikov, G. I. Vasilieva and A. V. Sameljuk: Mat. Sci. Eng. A, **383** (2004) 7.
- [5] K. H. Chen, H. C. Fang, Z. Zhang, X. Chen and G. Liu: Mat. Sci. Eng. A, **497** (2008) 426.
- [6] R. N. Lumley and G. B. Schaffer: Scripta. Mater., **55** (2006) 207.
- [7] A. Deschamps, G. Texier, S. Ringeval and L. Delfault-Durut: Mat. Sci. Eng. A, **501** (2009) 133.
- [8] B. Pucun, H. Xiaohu, Z. Xiuyun, Z. Chunwang and X. Yongming: Mat. Sci. Eng. A, (2009) in press.
- [9] S. K. Maloney, K. Hono, I. J. Polmear and S. P. Ringer: Scripta. Mater., **41** (1999) 1031.
- [10] T. W. Nam: A study on the mechanical properties of Modified 7075-Al Alloy by P/M processing, hanyang university (Ed.), Seoul (1991) 33.
- [11] A. V. Krajnikove, V. V. Likutin and G. E. Thomposn: Appl. Surf. Sci., **210** (2003) 318.