

급속응고 6061Al/Graphite 복합재료의 볼밀링 시간에 따른 흑연 분산거동 및 기계적 특성

손현택* · 이재설 · 홍순직^a · 천병선^b
한국생산기술연구원 동력부품지원센터,
^a공주대학교 신소재공학부, ^b충남대학교 나노공학부

Effect of Ball milling Time on Graphite Dispersion and Mechanical Properties in Rapidly Solidified 6061 Al Composite

Hyeon-Taek Son*, Jae-Seol Lee, Soon-Jik Hong^a and Byong-Sun Chun^b

Automotive Components Service Center, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500-480, Korea

^aDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chunan 314-701, Korea

^bDivision of Nano Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 2, 2009; Revised April 30, 2009; Accepted May 6, 2009)

Abstract A composite of rapidly solidified Al-6061 alloy powder with graphite particle reinforcements was prepared by ball milling and subsequent hot extrusion. The microstructure and mechanical properties of these composites were investigated as a function of milling time. With increasing milling time, the gas atomized initially and spherical powders became elongated with a maximum aspect ratio after milling for 30 h. Then, refinement and spheroidization were achieved by further milling to 70 h with a homogeneous and fine dispersion of graphite particles forming between the matrix alloy layers. The best compression and wear properties were obtained in the powder milled for 70 h, associated with the increased fine and homogeneous distribution of graphite particles in the aluminum alloy matrix.

Keywords : Al-graphite composite, Ball milling, Extrusion, Strength, Wear

1. 서 론

최근 전기 전자 및 항공우주 산업의 발전으로 소재 분야에 고기능성·고강도 내마모 재료의 요구가 증대되면서 이제는 단순히 기계적 성질만을 갖는 것이 아니라 용도에 따라 적합하고 다양한 성질을 갖는 기능성 복합재료가 요구 되어지고 있다[1, 2]. 이러한 재료의 실용화 및 상업화를 위해서는 무엇보다도 경제적인 측면을 고려해야 하므로 더 저렴한 가공법과 소재를 얻기 위한 재료 개발에 관한 연구를 활발히 진행 중에 있다. 이중 알루미늄 기지 복합재료는 높은 비강도, 피로강도, 탄성률, 내마모성 및 낮

은 열팽창계수 등 엔진소재로서 우수한 기계적 특성을 가지고 있어, 수송 기계의 연비와 엔진 성능을 향상시킬 수 있고, 주철 또는 철강 부품들을 대체할 수 있는 경량 재료로서 관심을 가지고 실용화시켜 나가고 있다. 그러나 알루미늄 기지 복합재료는 알루미늄 합금의 취약점인 내마모성과 고온강도가 낮으므로 이를 보완하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그 중에서도 Al/Graphite 복합재료는 강도에는 크게 기여하지 않지만 고체윤활제인 흑연이 내마모성을 향상시키는 재료로써 내마모성 재료로 각광을 받고 있다. Al/Graphite 합금에서 흑연은 낮은 전단계수를 갖는 매우 연한 재료로 공유결합에 의해서 결합된 HCP

*Corresponding Author : [Tel : +82-62-600-6310; E-mail : sht50@kitech.re.kr]

구조를 가지며 면과 면 사이는 약한 반데르 발스(Van der Waals) 결합을 하고 있어 전단응력을 받으면 약한 결합이 쉽게 끊어지면서 표면에 윤활층을 형성하여 저마찰 특성을 갖도록 하는 우수한 고체 윤활제이다[3-5]. Cu, Pb, Sn, Cd 윤활제를 함유한 합금과 비교해 볼 때 가격과 경량화 뿐만 아니라 자기윤활성이 더 우수하여 베어링 재료로 많이 이용되고 있다.

그러나 알루미늄 합금 중에 흑연의 최대 고용도는 0.03 wt%로 젖음성이 나쁘고 알루미늄과 비중차가 커서 기지 내에 흑연을 분산시키기가 용이하지 않다. P.K. Rohatgi 등은 주조 공정을 이용하여 용탕과 흑연의 젖음성(Wettability)을 향상시키기 위하여 교반기를 사용하여 알루미늄 합금 용탕에 흑연을 분산시켰으나 흑연을 알루미늄 합금 기지 내에 균일하고 미세하게 분포시키지는 못하였다[6]. 또한 흑연 표면을 Cu 나 Ni 등으로 코팅하여 젖음성을 향상시키거나 제면 활성제를 첨가하는 방법, 반응용 상태에서 흑연을 기계적으로 첨가한 컴포캐스팅(Compocasting) 등 여러 방법이 연구되어왔으나 기존의 문제는 해결하지 못하였다[7]. 따라서 알루미늄 기지에 흑연을 균일하게 분산시키는 것이 큰 과제이다. 또한 C.B. Lin 등은[8] 실험을 통해 흑연을 너무 많이 첨가하면 기계적 성질의 저하 뿐만 아니라 내마모성도 저하되며 2~4 wt%를 첨가하였을 때 내마모성도 우수하고 기계적 성질도 양호하다는 결과가 보고되고 있다. 이에 본 연구에서는 급속응고법을 이용하여 6061Al 합금 분말을 제조함으로써 급속응고의 장점인 기지를 강화시켰으며, 기지 내에 3 wt%의 흑연 분말을 첨가하고 이를 균일하게 분포시키기 위해 볼밀링 공정을 이용하였다. 볼밀링 및 압출시 흑연 분말의 분산거동을 조사하고, 흑연의 분산거동이 강도와 내마모성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

상업용 6061Al 합금을 고주파유도 용해로를 이용하여 용해한 후 가스분무장치를 이용하여 급속응고법으로 분말을 제조하였다. 고주파유도로서 용해된 용탕은 텀러쉬를 통해 내경 3 mm의 오리피스로 주입되고, 20 기압의 질소 가스 압력으로 분사시켜 구형의 급속응고 알루미늄 분말을 제조하였으며, 이때 만들어진 분말의 평균 입도는 약 90-106 μm 이었

다. 가스 분무법으로 제조된 분말 중 분말 크기 38~150 μm 의 6061Al 분말에 38~53 μm 의 흑연분말을 3 wt% 첨가하여 지름 1.3 cm인 스틸 볼로 볼밀링(ball milling) 하였다. 이때 밀(mill)은 외경은 16.4 cm이고 높이가 16.8 cm이었다. 볼과 분말 비율은 가장 효율적으로 밀링 될 수 있고 또한 흑연 분말이 균일하고 미세하게 분포될 수 있도록 하며 볼의 마모를 최대한 줄일 수 있도록 하기 위해 볼 : 분말은 10 : 1로 하였다. 볼밀링 공정시 볼밀링 회전속도는 속도가 너무 빠르면 볼이 밀(mill)을 타고 계속 헛돌거나 회전속도가 너무 느려 볼이 아래에서만 머물게 되므로 볼이 최대위치에너지를 갖고 떨어지게 하기 위해 회전속도를 80 rpm으로 하여 0.5~70시간 까지 볼밀링 하였다[9].

$$N_c = \frac{42.2}{\sqrt{D-d}} \text{ rpm} \quad (1)$$

N_c 는 임계속도이며, D는 Mill의 직경, d는 볼의 직경이다.

볼밀링 한 분말 중 0.5, 30, 70시간 볼밀링한 분말을 선택하여 350톤 프레스를 이용하여 이론밀도의 약 80%가 되도록 냉간 압분 후 분말 표면의 수화물이나 결정수를 제거하기 위해 400°C 1시간 동안 탈가스 처리를 하였다. 탈가스 처리된 압분체는 직경 15f 봉상의 형태로 압출비 23 : 1로 압출하였다. 이때 압출 빌렛, 컨테이너 및 다이온도는 450°C이었다.

볼밀링된 분말 및 압출재는 압출방향과 압출방향에 수직인 방향으로 시료를 절취하여 에폭시로 성형하고 단면을 켈러 시약(Keller's agent)으로 부식시킨 후 광학 현미경과 주사현미경으로 조직 및 성분 분석을 수행하였다. 제조된 압출재의 기계적 성질을 조사하기 위해 인장, 압축 및 마모시험을 하였다. 인장 시험시 변형속도 1 mm/min으로 고정하였다. 압출재를 10 mm×10 mm×10 mm의 크기로 가공하고 그 표면을 연마지 #2000으로 연마하여 마모시편을 제조한 후 Crossed-Clynder type 마모시험을 수행하였다. 마모시험에 사용된 상대재는 SUS 304이며 속도 0.5 m/s, sliding 거리 1000 m로 하중을 50, 100, 150 N으로 변화시키며 마모시험을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 0.5에서 70시간까지 볼밀링한 6061 알

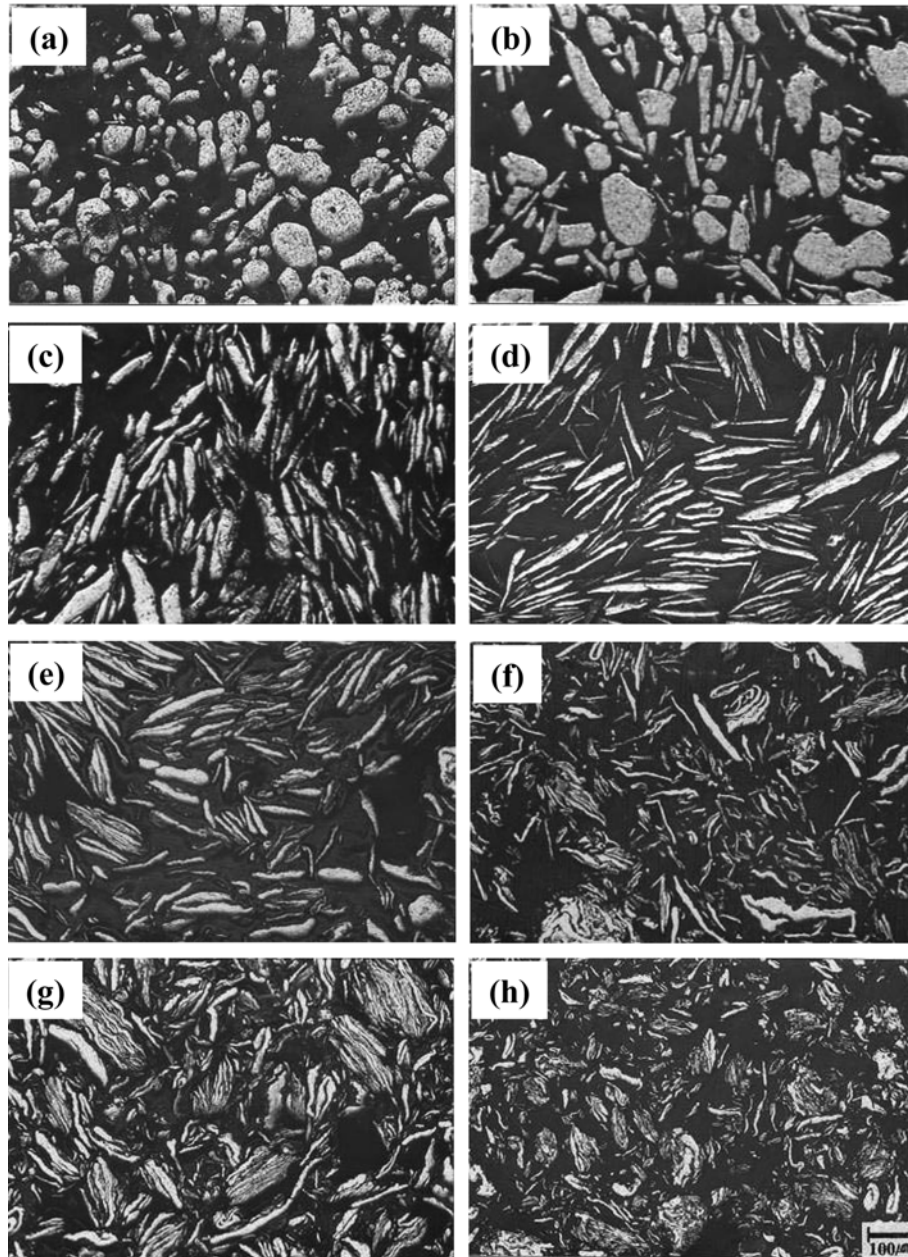


Fig. 1. Variation of the powder morphology as a function of milling time during mechanical alloying: (a) 0.5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, (f) 50 h, (g) 60 h and (h) 70 h.

루미늄 분말의 형상 및 크기 변화를 나타낸 광학현미경 사진이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 볼밀링 시간이 증가함에 따라 볼에 의한 충격에너지 증가에 의해 초기 구형의 알루미늄 분말은 변형되고 길게 연신되는 것을 볼 수 있다. 즉, 그림 1(a)에서 30분

동안 볼밀링 분말의 경우 초기 분말의 형상 및 크기를 거의 유지하고 있었지만, 볼밀링 10시간에서 부터 볼의 충격에 의한 형상 변화가 시작되고(그림 1(b)), 더욱 볼밀링 시간이 증가함에 따라 볼의 충격 에너지에 의해 분말이 변형되어 길게 연신되었다(그림

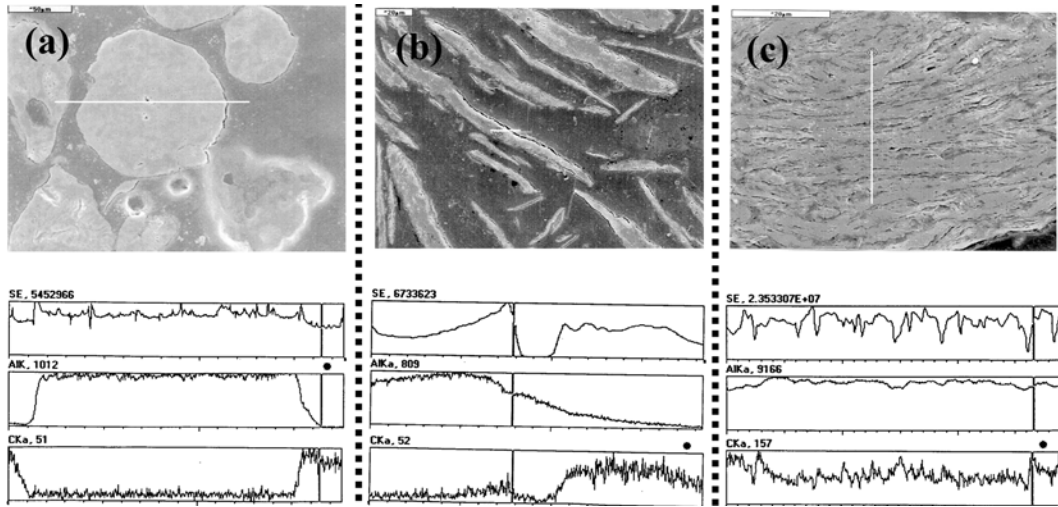


Fig. 2. Distribution of the reinforcement in the Al 6061/3 wt.% Graphite powder mixture during mechanical alloying from 0.5 h to 70 h as observed by SEM and elemental distribution: (a) 0.5 h, (b) 30 h, and (c) 70 h.

1(c)). 특히, 30시간에서 볼밀링된 분말에서 두께 방향과 길이방향의 비율이 가장 큰 값을 나타내었다(그림 1(d)). 하지만 볼밀링 40시간부터는 연신된 분말들은 기계적 접합을 하기 시작하여 분말들이 뭉친 군집 분말이 나타나기 시작하였으며(그림 1(e)), 50시간에서 접합된 군집 분말이 더욱 증가하였다(그림 1(f)). 또한 기계적으로 접합된 분말들은 볼밀링 60시간에서 다시 보다 작은 분말로 분쇄 및 미세화가 시작되어(그림 1(g)), 70시간의 볼밀링 시간에서는 이러한 접합된 분말들이 계속되는 볼의 충격에 의해 더욱 미세 분말로 변화되었다(그림 1(h)). 즉, 볼밀링 시간이 증가함에 따라 볼에 의한 기계적 충격에너지에 의해 연신, 접합, 분쇄 및 미세화 거동을 나타내었다.

볼밀링 시간에 따른 흑연 분말 분포 거동을 나타낸 주사전자현미경 성분분석을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)에 나타내었듯이 볼밀링 0.5시간의 성분 분석에서는 분말 내부와 표면에 흑연이 관찰되지 않았다. 이는 흑연 분말의 미세 균일 분포를 위한 충분한 시간 부족으로 알루미늄 분말과 흑연 분말이 단지 혼합만 되어진 것으로 사료된다. 볼밀링 10시간에서는 형상의 변화와 함께 분말표면에 흑연 성분이 관찰되기 시작하지만 거의 검출량이 소량이다. 하지만 분말이 가장 길게 연신되는 30시간에서는 분말표면에 흑연 분말이 코팅되어 있는 것을 그림 2(b)의 성

분 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 분말이 접합되어있는 볼밀링 70시간의 분말에서는 알루미늄 분말 내부에 흑연 분말이 미세하고 균일하게 분포함을 확인할 수 있었다(그림 2(c)).

그림 3 및 그림 4는 볼밀링 시간에 따른 6061Al/3 wt%Gr 압출재의 압출방향에 평행한 면과 수직인 면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 압출재의 평행한 면에서 흑연 분말이 압출방향으로 배열되어 분포하고 있었다. 그림 3(a)와 그림 4(a)에서 보는바와 같이 볼밀링 0.5시간에서는 3~12 μm 의 흑연 분말이 9~27 μm 간격으로 조대하고 불규칙적으로 편석되어 있었다. 초기 흑연 분말의 크기가 38~53 μm 이라는 점과 비교해 보면 볼밀링 및 압출에 의해 흑연분말이 미세해진 것을 알 수 있다. 30시간에서는 약 2~4 μm 의 흑연 분말이 약 2~5간격으로 균일하게 분포되어 있고(그림 3(b), 그림 4(b)), 볼밀링 시간이 가장 긴 70시간에서 볼밀링한 압출재에서는 미세한 0.5~1 μm 의 흑연 분말이 균일하게 0.1~1.5 μm 간격으로 분포되어 있었다(그림 3(c), 그림 4(c)). 볼밀링 70시간에서의 압출재에서의 흑연분말의 미세 균일 분포는 볼밀링에 의한 알루미늄 분말과 흑연 분말이 미세 라멜라 분포를 가지기 때문으로 판단된다. 또한, 볼밀링 70시간 압출재에서는 볼밀링에 의해 분말 내부에 존재하던 흑연 분말이 압출에 의해 더욱 미세해지고 기지 내에 균일하게 분포하고 있었다. 볼

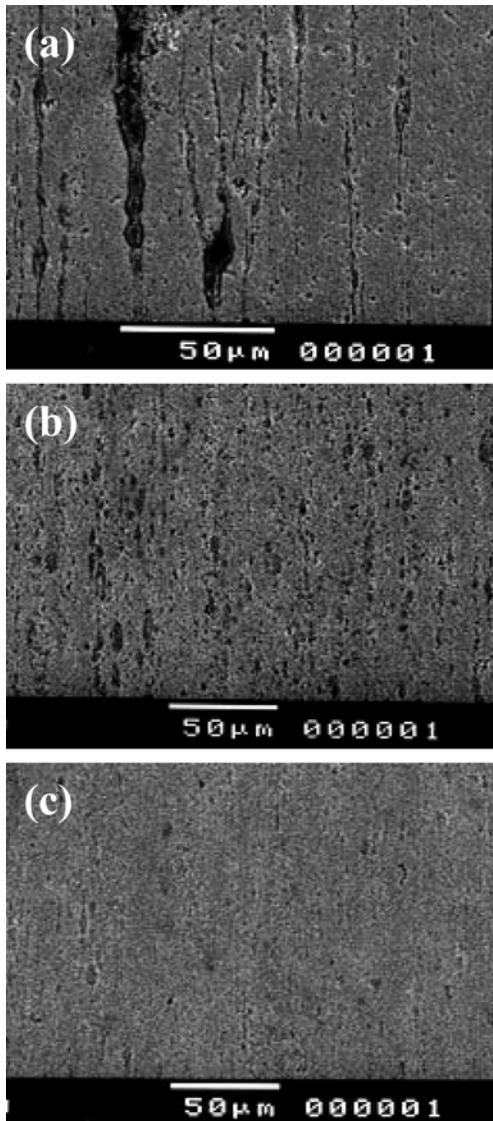


Fig. 3. Microstructure of the sections parallel to the extrusion direction in the extruded bar at different milling times: (a) 0.5 h, (b) 30 h, and (c) 70 h.

밀링에 의한 기계적으로 접합되어 층상 조직 내부에 흑연 분말이 존재하는 라멜라 구조를 가지면 흑연분말이 기지 내에 효과적으로 균일하게 분포시킬 수 있음을 알 수 있다.

그림 5는 볼밀링 및 열간 압출 공정시 알루미늄 분말 및 흑연 분말의 변형 및 분산 거동을 나타낸 모식도이다. 38~150 μm 알루미늄합금 분말과 38~53 μm 흑연 분말을 볼밀링 하면 단순한 혼합과정인 0.5

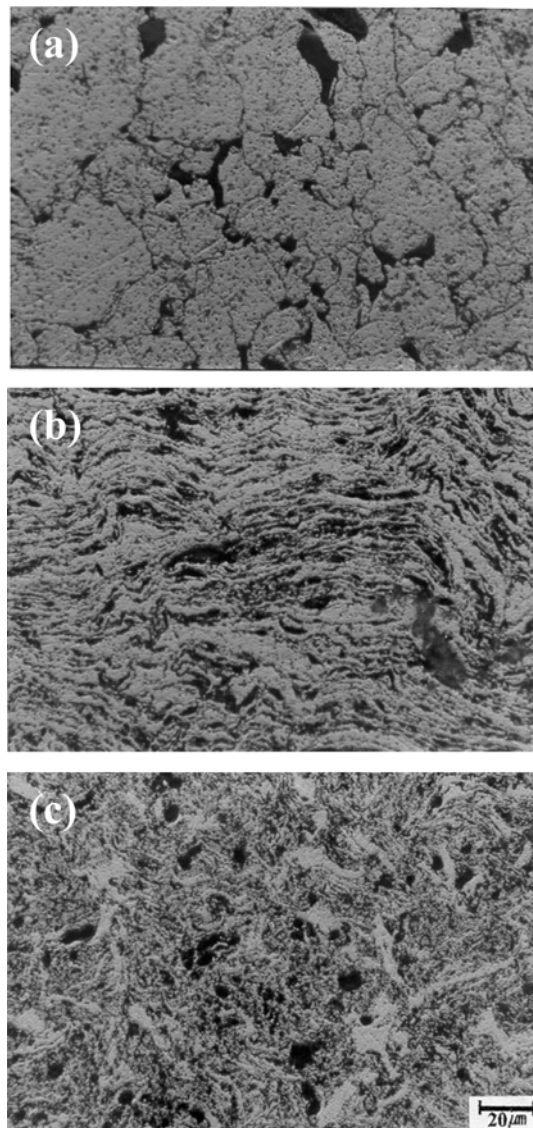


Fig. 4. Microstructure of the extruded bar in the transverse to the extrusion direction with the milling time: (a) 0.5 h, (b) 30 h, and (c) 70 h.

시간에서는 형상 변화도 없을 뿐만 아니라 알루미늄 분말과 흑연 분말이 각각 따로 존재하며 10시간에서 형상변화가 시작되고 30시간에서 분말이 가장 길게 한 방향으로 연신되어있고 흑연이 분말표면에 존재하였다. 50시간부터 분말이 접합되기 시작하고 미세해지면서 70시간에서는 소성변형과 가공경화에 의한 다공성의 층상 조직으로 변화하며 그 내부에 흑연이 균일하게 분산되어 있었다. 이들 분말 중 변화가 가

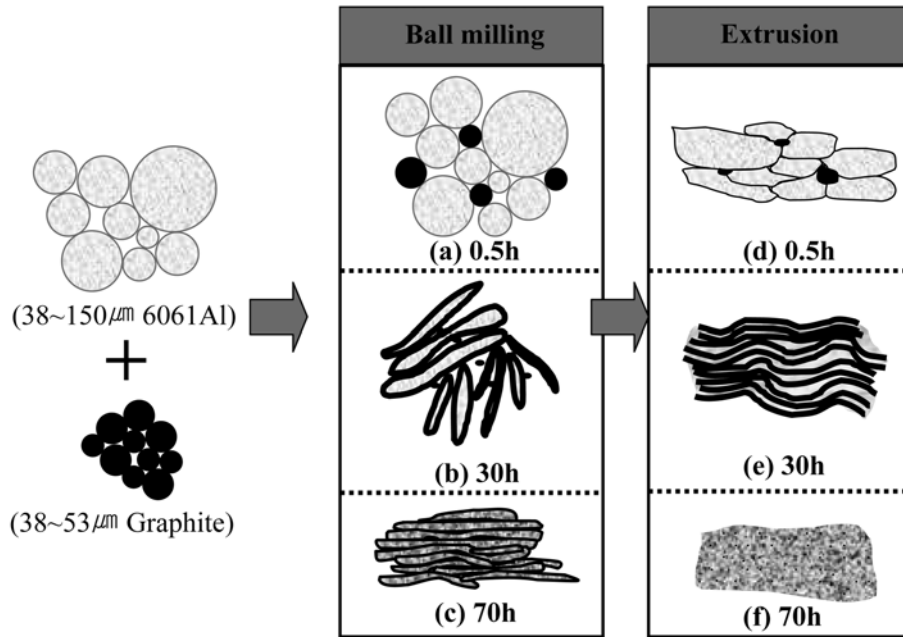


Fig. 5. Schematic diagram for distribution of graphite and aluminum powder during ball milling and extrusion processes.

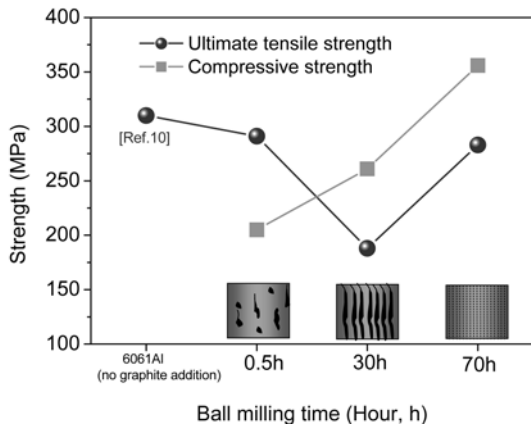


Fig. 6. Tensile and compression strengths of the extruded bars tested in the direction of extrusion as a function of the milling time.

장 뚜렷한 0.5, 30, 70시간 볼밀링한 분말을 선택하여 압출하면 그림에서와 같은 0.5시간은 흑연이 기지 내에 편석 되어 있고 30시간에서는 흑연이 규칙성을 가지면서 층으로 존재하고 70시간에서는 기지 내에 흑연이 미세하고 균일하게 분포하고 있었다.

그림 6은 볼밀링 시간에 따른 6061Al/3 wt%Gr 압출재의 인장강도 및 압축강도를 나타낸 것이다. 인장시험은 압출재의 평행방향으로 하중을 인가하여 수

행하였으며, 압출재의 수직방향은 길이 한계 때문에 인장시험을 수행하지 못하였다. 6061Al 분말 압출재의 경우 인장강도가 약 310 MPa로 보고되고 있다 [10]. 하지만 본 연구에서의 흑연이 첨가된 압출재의 경우 인장강도는 흑연을 첨가하지 않은 기지인 알루미늄의 강도 보다 더 낮은 값을 나타내고 있다. 일반적으로 복합재료의 경우 기지에 강화 분말을 첨가할 경우 강도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 하지만 흑연의 경우 기지를 강화하기 보다는 변형이 쉽게 일어나 재료 표면에 코팅층을 형성하여 마모 특성을 향상시키기 위한 목적으로 사용되어 지고 있다. 볼밀링 시간에 따른 압출재의 인장강도는 0.5시간에서 290 MPa로 가장 높은 값을 나타내고 있다. 인장강도는 기지와 고체 윤활제간의 계면 결합력에 의해 많은 영향을 받는다. 0.5시간에서는 기지에 흑연이 편석되어 있지만 Al층이 두꺼워 계면강도보다 기지의 강도에 더 많은 영향을 받은 것으로 사료되며, 볼밀링 30시간에 의한 압출재는 흑연 분말이 작아지긴 했지만 알루미늄 분말 표면에 코팅된 상태로 압출되어 코팅된 흑연이 기지와와의 결합력을 저하시켜 계면강도가 낮아 인장강도가 가장 낮게 나타난 것으로 판단된다. 70시간은 볼밀링에 의해 기계적으로 접합된 분말 내부에 흑연 분말이 미세하게 분산된 상태로 압

출되었기 때문에 계면 강도가 높아 인장강도가 높은 것으로 사료된다. 하지만 0.5시간 볼밀링 시편보다 강도가 작은 이유는 흑연 분말이 미세하게 분산되어있지만 기지와 흑연 분말과의 계면 면적이 증가에 의한 것으로 판단된다. 압축강도는 인장강도 보다 내마모 특성 향상을 위한 중요한 인자로 다루어진다. 그림 6에서 나타낸 바와 같이 볼밀링 시간이 증가함에 따라 압축강도는 증가하는 경향을 나타내고 있었으며, 볼밀링 70시간 압출재에서 356 MPa로 가장 높은 압축강도 값을 나타내었다. 압축강도는 인장강도와 달리 기지와 흑연과의 기지에서 압축응력이 작용하기 때문에 계면의 결합력은 강도에 크게 영향을 미치지 못한다. 압출방향으로 압축하였을 때 볼밀링 70시간에서 흑연의 미세 분산에 의해 응력이 균일하게 작용하여 강도가 가장 높은 것으로 사료되며 0.5시간은 흑연의 편석으로 인해 편석된 부분에 응력이 집중되어 강도가 가장 낮은 것으로 판단된다.

내마모성은 제품의 수명과 연관된 중요 인자이다. 내마모성을 평가하는 중요한 마모 변수는 기계, 열, 물질량의 3가지로 나눌 수 있다. 기계량에는 마찰력, 마찰계수, 진동 등이 있고, 열량에는 온도가 있으며 물질량으로는 마모량이 있다. 그 외에도 윤활 유막의 두께나 접촉저항 그리고 표면상태의 변화 등도 측정해야 할 변수이다. 본 연구에서는 하중 변화에 따른 마모량을 측정하여 내마모성을 평가하였다. 그림 7은 볼밀링 시간에 따라 압출된 6061Al/3 wt%Gr 압출재의 하중에 따른 마모량을 나타낸 그림이다. 모든 마모 하중에서 볼밀링 0.5시간의 마모량이 가장 많았고

밀링 30 및 70시간의 압출재는 마모 하중이 증가함에 따라 마모량은 약간씩 증가하였지만 마모량의 증가는 크지 않았다. 마모량은 재료의 경도와 윤활 효과에 영향을 받는다. 70시간 볼밀링 했을 때 기계적 접합으로 인해 결합강도가 높고 가공경화에 의해 강도가 증가하여 상대재에 대해 견디는 힘이 더 큰 것으로 사료되며, 또한 흑연이 균일하게 분포하고 있어 이 흑연이 시편 전반에 걸쳐 윤활층을 형성하여 마모를 막아준 것으로 판단된다. 보다 더 자세히 볼밀링 시 흑연의 분산거동이 마모특성에 미치는 영향을 고찰해 보면, 0.5시간 볼밀링한 시편은 흑연 간격이 기지 간격 보다 더 크고 모재가 마모되는 속도가 흑연이 윤활층을 형성하는 속도보다 훨씬 크기 때문에 마모가 가장 심하고 또한 모재의 강도가 낮으므로 내마모성이 가장 낮은 것으로 판단된다. 볼밀링 70시간에서는 흑연이 미세하고 균일하게 분포되어있고 균일한 윤활층을 형성하고 모재의 강도도 높아 기지와 윤활제가 동시에 마모를 일으켜 내마모성이 우수한 것으로 사료된다.

3. 결 론

본 연구에서는 6061Al/3 wt%Gr 복합재료에서 볼밀링 시간에 따른 흑연의 분산 거동 및 흑연의 분산 거동이 강도 및 내마모 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 알루미늄 분말은 변형되어 길게 연신되며, 최대 길이/두께 비는 30시간 볼밀링에서 얻어졌다. 밀링 시간이 증가함에 따라 분말들은 기계적으로 접합 되어 알루미늄 분말과 흑연분말의 라멜라 구조를 가지는 복합 분말이 형성되어 졌다. 70시간 볼밀에서는 분말들이 다시 분쇄되어 알루미늄/흑연 미세 복합 분말을 얻을 수 있었다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 인장강도는 기지의 인장강도 보다 감소하였으나, 압축강도는 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 볼링시간에 따른 마모특성은 0.5시간 볼밀링한 시편은 조대한 흑연의 불균일 분포에 의한 흑연이 윤활층을 형성하는 속도보다 훨씬 크기 때문에 마모가 가장 낮은 마모특성을 나타내었으며, 볼밀링 70시간에서는 흑연이 미세하고 균일하게 분포되어 있고, 균일한 윤활층을 형성하여 내마모특성이 우수한 결과를 얻었다. 따라서, 볼밀링에 따른 흑연의 미세 균일 분포는 흑연의 자기윤활제로서 효

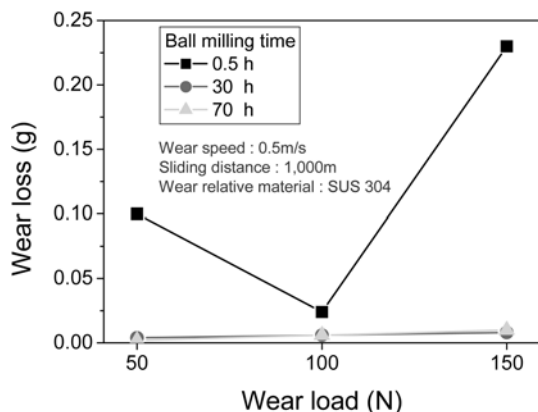


Fig. 7. Variation of wear loss of the extruded bars with milling time and applied load.

과적으로 작용하여 내마모 특성 향상에 기여하였다.

참고문헌

- [1] S. V. Nair, J. K. Tien and R. C. Bates: Int. Metall. Rev., **30** (1985) 275.
- [2] M. G. McKimpson and T. E. Scott: Mater. Sci. Eng. A, **107** (1989) 93.
- [3] S. K. Biswas and B. N. Pramila: Wear, **68** (1981) 349.
- [4] J. Sugishita and S. Fujiyoshi: Wear, **77** (1982) 181.
- [5] S. Das and S.V. Prasad: Wear, **133** (1989) 173.
- [6] P. K. Rohatgi, Y. Liu and T. L. Barr: Metallurgical Transaction A, **22A** (1991) 1435.
- [7] B. N. Pramila Bai, E. S. Dwarakadasa and S. K. Biswas: Wear, **76** (1982) 211.
- [8] C. B. Lin, R. J. Chang and W. P. Weng: Wear, **217** (1998)167.
- [9] C. C. Koch: Powder Metal Technologies and Applications, in: ASM Handbook, Vol. 7, ASM International, Materials Park, O, (1998) 61.
- [10] D. Y. Maeng, J. H. Lee, T. S. Kim, H. T. Son, S. J. Hong, C. W. Won, S. S. Cho and B. S. Chun: Mater. Sci. Eng. A, **304/306** (2001) 564.