

Ball milling을 이용하여 제조된 6061Al기지 Ti-Ni-Cu 압출재의 기계적특성

안인섭 · 배승열 · 김유영*

경상대학교 재료공학부 및 항공기부품기술연구소

*진주산업대학교 기계설계학과

Mechanical Properties of 6061Al Extruded Composite with Ti-Ni-Cu Fabricated by Ball milling

In Shup Ahn, Seung Ryeul Bae and Yoo Young Kim*

Department of Material Science and Engineering, and Research Center for
Aircraft Parts Technology, Gyeong Sang National University,
Chinju, Gyeong-nam, Korea 660-701

*Department of Mechanical Design Engineering, Chinju National University,
Chinju, Gyeong-nam, Korea 660-758

(Received August 24, 1999)

Abstract Ti-Ni-Cu alloy powders were fabricated by ball milling, and the properties of these powders were characterized. Mixed 50Ti-(50-x)Ni-xCu powders of 5 to 10at.%Cu composition were milled for 100 hours using SUS 1/4" balls in argon atmosphere. Ball to powder ratio was 20:1 and rotating speed was 100 rpm. Tensile strength, microstructure and phase transformation of ball milled Ti-(50-x)Ni-xCu powders were studied. After 100 hours milling, Ti, Ni and Cu elements were alloyed completely and an amorphous phase was formed. Amorphous phase was crystallized to martensite(B19') and austenite(B2) after heat treatment for 1 hour at 850°C. As the Cu contents were increased, tensile strength of extruded 6061Al/TiNiCu was decreased, and B19' martensite phases in the TiNi particles were the causes of high tensile stress of extruded 6061Al/TiNiCu.

1. 서 론

산업이 고도화됨에 따라 정밀 기기의 정밀도 저하 및 부품의 조기 피로파괴 등의 원인이 되는 소음과 진동을 방지하기 위한 연구가 다각도로 진행되고 있으며, 특히 기기의 고성능화에 따른 제진재료의 개발에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)}

현재 공업적으로 많이 사용되고 있는 위스커 또는 SiC 등이 강화되어진 알루미늄기 복합재료의 경우, 경량화와 고강도 및 내식성 측면에서는 매우 우수한 특성을 가지고 있지만 제진특성은 아직은 크게 미흡한 실정이다.³⁾ 이러한 알루미늄기 복합재료에 제진능을 부여하기 위하여 제진특성이 우수한 형상기억 합금과 복합시키면 강도와 제진특성을 동시에 개선시킬 수 있다는 연구가 최근 Furuya 등에 의해 이루어졌으며, TiNi wire를 이용하여 제조한 Al기 복

합재료의 제진특성이 약 3배 이상 향상되었음이 보고되었다.³⁾ 그런데 TiNi wire를 이용하여 알루미늄기지에 복합시킬 경우 제진성능이 향상된 고강도의 알루미늄합금을 실용화할 수 있다는 장점이 있으나, TiNi 선재가 매우 고가이고 가공성이 나쁘며 TiNi합금을 Al용탕에 투입시킬 때 TiNi재와 Al과의 반응층이 생성되어 강도 및 제진성능을 약화시킬 수 있으며 TiNi표면의 산화피막제거의 어려움 등 공정상의 많은 문제점을 지니고 있다.⁴⁾ 따라서 이러한 단점을 극복하고자 분말야금법으로 TiNi합금분말을 제조하여 Al 복합재를 만드는 연구가 최근 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾

분말야금법으로 선재인 TiNi를 대신하여 구형의 TiNi 합금분말을 제조하여 알루미늄분말과 혼합하여 복합재를 제조할 경우 TiNi 합금제조공정의 어려움을 해결할 수 있으며, Al과 TiNi 사이의 계면 반응

층이 형성되지 않으면서 제진성능이 우수한 알루미늄기 복합 제진 재료의 제조가 가능하다.^{2,9)} 최근에 제기된 새로운 합금분말 제조방법인 기계적합금법으로^{10,11)} 만든 TiNi합금분말과 혼합된 알루미늄복합재료의 경우 제진특성에 대해서는 충분한 연구가 이루어져서 그 특성이 우수한 것으로 판명되었지만, 기계적 특성에 대한 연구는 아직 이루어진 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 제진성능이 우수한 TiNi계 형상기억합금분말을 기계적합금화방법으로 제조하고 6061 알루미늄합금분말과 형상기억합금분말을 혼합하여 복합재료를 제조한 후 이의 기계적 특성을 조사하고자 하였다.

TiNi합금분말의 martensite 천이온도는 TiNi합금분말내의 Ti조성이 약간 변화에 따라 매우 예민하게 변하므로^{2,12)} 형상기억특성을 향상시키기 위하여 TiNi에 Cu를 첨가하는 연구가 많이 진행되고 있다.¹³⁾ TiNi에 Cu를 첨가하면 변태이력을 크게 감소시킬 수 있고 마르텐사이트의 변태개시온도의 농도의존성을 크게 떨어뜨리며¹⁴⁾ Ti₂Ni 또는 Ni₃Ti 등의 석출물을 최대한 억제할 수 있는 장점이 있다.¹³⁾ 그러나 Cu의 첨가가 TiNi 형상기억합금과 Al과의 계면특성과 인장 강도에 어떤 영향을 미치는지에 대해서는 아직 알려진 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 TiNi 형상기억합금분말에 Cu를 첨가하여 (이하 TiNiCu라 함) 알루미늄 복합재의 기계적특성에 미치는 Cu의 영향도 병행하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. TiNiCu 및 Al6061합금 분말의 제조

TiNiCu 합금분말의 제조는 볼 밀링법을 이용하였다. 본 실험에 사용되어진 초기의 분말의 경우 Johnson Matthey사의 99.9%순도를 갖는 평균입도가 50 μm인 Ti분말과 INCO사의 평균입도가 5 μm이고 순도가 99.5%인 Ni, 그리고 평균입도가 45 μm이하이며 상용으로 사용되어지고 있는 Cu분말을 이용하였다. 기계적합금화는 50at.%Ti-Xat.%Ni-(50-X)at.%Cu (X=40, 45, 50at%)의 조성으로 각각 150 g을 칭량한 다음, 볼(1/4" stainless steel ball)과 분말의 비를 20:1로 하여 볼밀 용기(SUS 304)에 장입하였다. 용기의 내부는 아르곤 분위기를 만들기 위하여 먼저 1 × 10⁻³ torr의 진공분위기로 만든 다음 아르곤가스를

충진하였으며, 밀링 용기를 이용하여 100 rpm으로 회전시키며 100시간을 실시하였다. 또한, 6061Al합금분말의 제조는 급냉응고 장치를 이용하여 아르곤 분위기에서 리본을 제조하였으며, 볼 밀을 이용하여 분말화 하였다.

2.2. 시편의 열처리 및 시편의 가공

결정화 및 형상기억열처리를 위해서 볼 밀링한 분말을 석영관에 장입한 후 5 × 10⁻⁵ torr의 진공분위에서 850°C로 1시간 동안 열처리 한 후, 0°C의 얼음물에 퀸칭하였다.

6061Al 합금분말과 30 vol.%의 열처리되어진 TiNi 및 TiNiCu분말을 혼합하여 볼 밀을 이용하여 30분 동안 균일 혼련하였다.

6061Al과 TiNiCu이 복합재는 열간압출기를 이용하여 제조하였다. 압출 공정은 외경이 50 mm인 알루미늄 캔에 혼합분말을 장입한 후에 고진공 분위기의 수직형 열간 압출기를 이용하여 온도를 승온시키는 과정에서 탈가스 처리를 병행하였으며, 400°C에서 30분을 유지한 후, 압출량은 160톤의 압력을 가하여 4 mm/min의 속도로 압출하였다. 이 때의 압출비는 25:1로서 압출 후의 직경은 10 mm였다.

2.3. 조직특성 및 상변태 특성조사

X-ray 및 시차열분석(DSC)기를 이용하여, 조성을 달리하여 기계적합금화 되어진 TiNi와 TiNiCu분말의 합금화정도 및 열처리에 의한 상변화와 기계적으로 합금화 되어진 분말의 합금화 상태를 분석하여 규명하였으며, 가공에 의한 6061Al 기지내에서의 TiNiCu의 상변화 등을 조사하였다. 또한, 기계적합금화 시간에 따른 분말의 형상 변화 및 입자크기 변화를 SEM으로 관찰하였으며, EDS를 이용하여 합금화에 의한 첨가 원소의 분포와 조성 등을 확인하였다.

2.4. 물성측정

기계적 특성을 시험하기 위하여 방전가공기를 이용하여 판상형의 인장시편을 제조하였고, 인장시편의 크기는 Fig. 1에 나타내었다. 인장시험은 만능인장시험기(UTM, Instron 8516)를 이용하였으며, 인장시험기의 인장속도는 1 × 10⁻⁴ mm/sec였다. 또한, TiNi 및 TiNiCu가 완전히 모상일 경우에 압출재료에 미치는

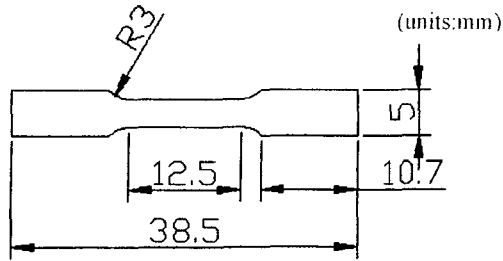


Fig. 1. Dimension of tensile specimen.

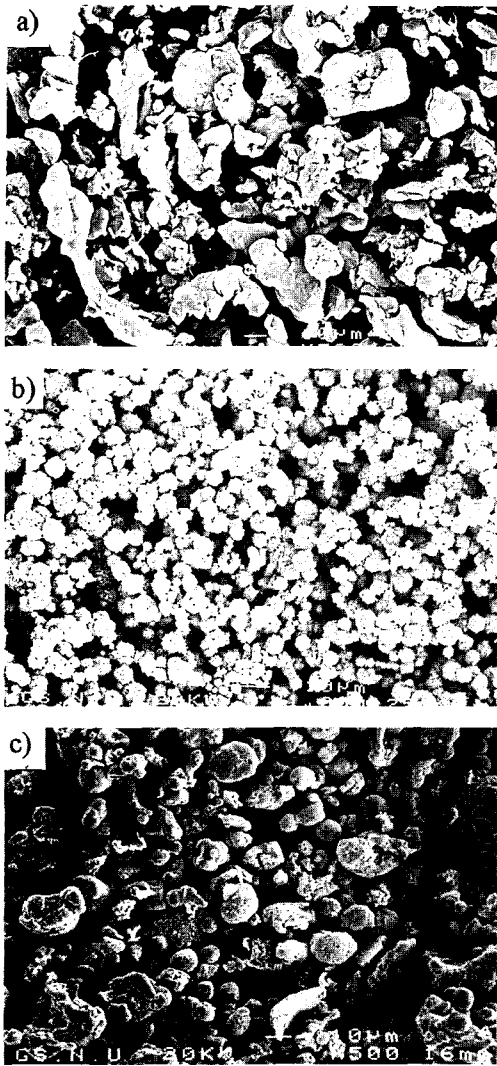


Fig. 2. SEM morphologies of raw powders; (a) Ti, (b) Ni, and (c) Cu.

영향을 관찰하기 위하여 100°C에서 상온과 동일한 조건으로 인장시험을 실시하였다.

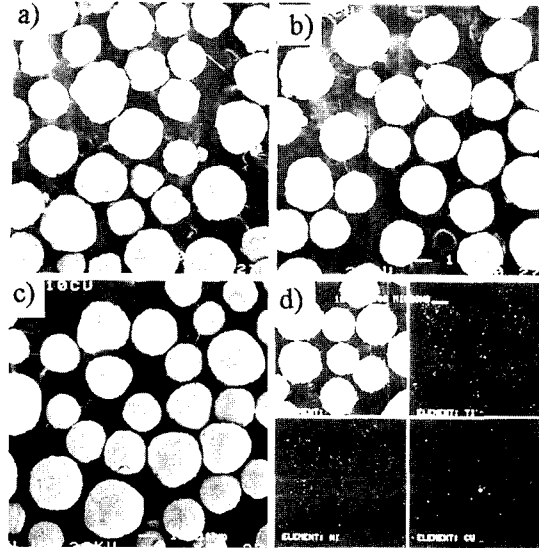


Fig. 3. SEM morphologies of (a) Ti-50at.%Ni (b) Ti-45at.%Ni-5at.%Cu (c) Ti-40at.%Ni-10at.%Cu, and (d) EDS mapping of Ti-40at.%Ni-10at.%Cu(c) powders by ball milling for 100 hours.

3. 실험결과

Fig. 2는 본 실험에 사용된 Ti, Ni 및 Cu원료분말의 주사전자현미경으로 관찰된 사진이다. Fig. 2의 a)는 Johnson Matthey사의 99.9% Ti 분말의 미세조직 사진으로 a)는 분말의 평균입도가 27.4 μm 이고, b)는 평균입도가 5 μm 크기의 카아보닐 Ni, 그리고 c)는 10 μm 의 Cu 분말의 형상을 보여준다.

Fig. 3은 100시간 볼 밀링한 (a) Ti-50at.%Ni, (b) Ti-45at.%Ni-5at.%Cu(이하 TiNi5Cu) (c) Ti-40at.%Ni-10at.%Cu(이하 TiNi10Cu) 분말을 SEM으로 형상을 관찰한 것이며 (d)는 TiNi10Cu 분말의 EDS mapping 사진이다. 볼 밀링된 분말의 평균 크기는 200 μm 이며 Cu 첨가량에 관계없이 100시간 밀링 함으로써 모두 구형의 분말이 형성되었으며, (d)의 EDS mapping에서 보는 바와 같이 합금원소들이 분말 내에 균일하게 잘 분포하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 100시간 동안 볼 밀링한 위의 분말들을 XRD 및 DSC 분석한 그림으로 Fig. 4의 (a)는 합금분말의 XRD패턴이고 (b)는 이 분말들의 DSC 분석곡선이다. TiNi 분말과 Ti, Ni에 Cu를 5at.% 및 10at.% 첨가한 경우 모두 불과 불의 충돌에 의한 원료분말의 미세화 및 기계적합금화에 따른 비정질화

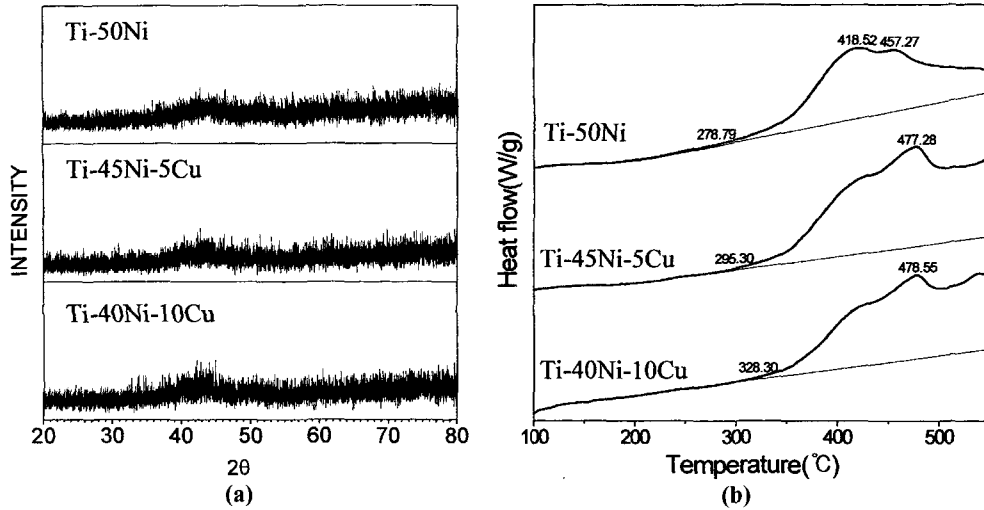


Fig. 4. XRD patterns (a) and DSC curves (b) as ball milled powders for 100 hours.

에 의해 결정질의 피이크 강도가 크게 감소하였으며 결정질의 피이크는 거의 관찰할 수 없었다. 볼 밀링된 분말의 상변태 거동을 조사한 결과 Fig. 4(b)에서 보여주는 바와 같이 Cu가 첨가됨에 따라 발열량이 크게 증가하였고, 발열온도도 TiNi의 경우 278.8에서 10at.%Cu를 첨가한 TiNi10Cu의 경우는 328.3으로 50°C정도 높아졌다. 발열반응의 시작온도가 Cu함량이 증가함에 따라 증가하는 것은 연성을 가진 Cu분말이 첨가되면서 응집이 우선적으로 발생함에 따라 밀링된 Ti 및 Ni의 혼합분말이 Cu를 첨가하지 않은

경우보다 다소 입자가 커지기 때문에 내부 에너지 및 표면에너지의 감소로 인하여 발열반응의 온도가 증가하는 것으로 사료된다. 450°C 이하의 발열피크에서는 세 경우 모두 비슷한 발열량을 가지는데 이것은 밀링에 의한 분말내부 strain energy의 완화에 의한 것으로 생각할 수 있으며, 450°C 이후 발생하는 발열피크는 Cu함량이 증가함에 따라 발열반응의 온도가 점차적으로 증가하는 것으로 보이는데 이 원인으로서는 분말을 형성하고 있는 초미립의 TiNi 및 TiNi_xCu화합물의 생성열 차이에 기인한다고 생각된다.

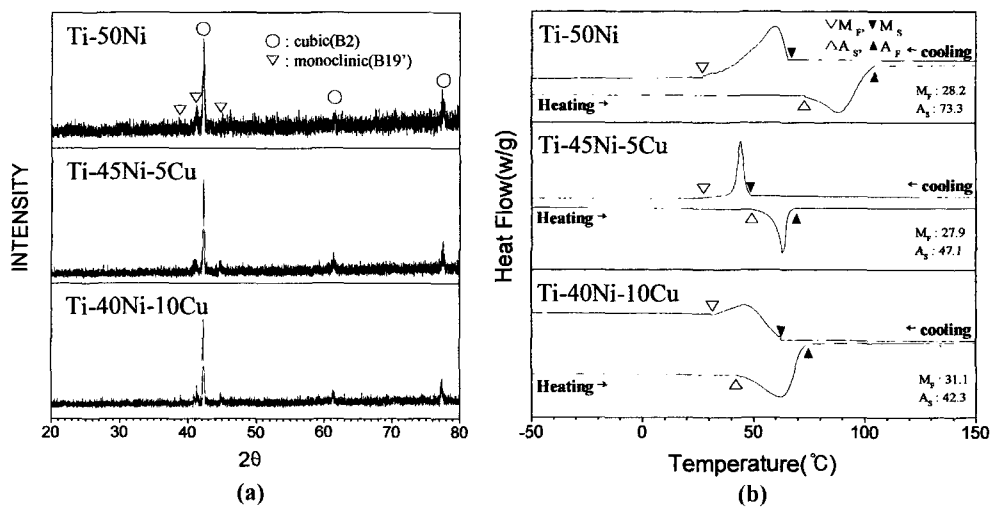


Fig. 5. XRD patterns (a) and DSC curves (b) of ball milled powders after heat treating for 1 hour at 850 °C.

Fig. 5(a)는 위의 볼 밀링된 분말을 850°C에서 1 시간 열처리한 후 퀴칭하였을 때 분말의 XRD 패턴을 보여주는 그림이다. 열처리 후에는 austenite인 B2상과 monoclinic의 B19상이 공존하였으며, 형상기억특성에 영향을 미치는 석출상 및 금속간화합물상이 형성되지 않는 것을 확인할 수가 있었다. 이렇게 제조된 형상기억합금분말의 형상기억특성을 조사하기 위하여 승온과 냉각을 연속적으로 시키면서 DSC 분석을 한 결과를 Fig. 5(b)에 도시하였다. Fig. 5(b)에서 보아 알 수 있듯이 Cu첨가량에 관계없이 모든 열처리된 분말의 마르텐사이트 변태 종료점(M_F)은 30°C 부근이었으며 오스테나이트 변태시작점(A_S)은 Cu 첨가량이 많아짐에 따라 저하되었다. 이 결과는 Nam 등이¹³⁾ 보고한 바에 의하면 Ti-50at.%Ni에서 Ni를 대체하여 Cu를 첨가하였을 경우에 변태 이력을 강하시키는 효과가 있기 때문인데, 본 연구에서도 비슷한 결과를 얻을 수가 있었으며, 변태온도는 일반적으로 알려진 주조체의 변태온도와 비슷한 온도범위를 가지므로,¹²⁾ 볼 밀링으로 제조한 합금분말에서도 형상기억특성은 매우 양호한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 복합체를 제조하기 위하여 6061Al분말과 체적비 30%의 TiNi, TiNi5Cu, TiNi10Cu를 혼합하여 압출한 시편의 XRD패턴이다. Fig. 6(a)는 TiNi_xCu

분말을 열처리하지 않은 상태로 6061Al flake분말과 혼합하여 압출하였을 때의 XRD 패턴이고 (b)는 형상기억 열처리된 TiNiCu합금분말을 혼합하여 압출한 후의 XRD패턴이다. 사진에서 보여주는 바와 같이 압출재 내에서의 TiNiCu에 의한 XRD패턴이 두 경우 모두 압출하기 전의 볼 밀링된 분말의 XRD 패턴과 같은 것으로 보아서 압출가공에 의해서 압출재 내에서는 다른 상변화가 발생하지 않음을 알 수 있었다.

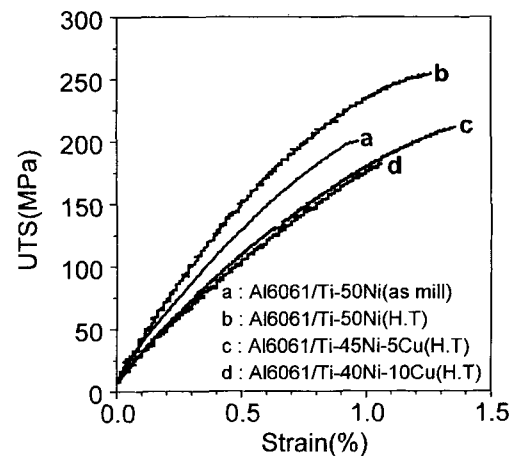


Fig. 7. Stress-strain curves of 6061Al/30 vol.% TiNi_xCu extruded materials at room temperature.

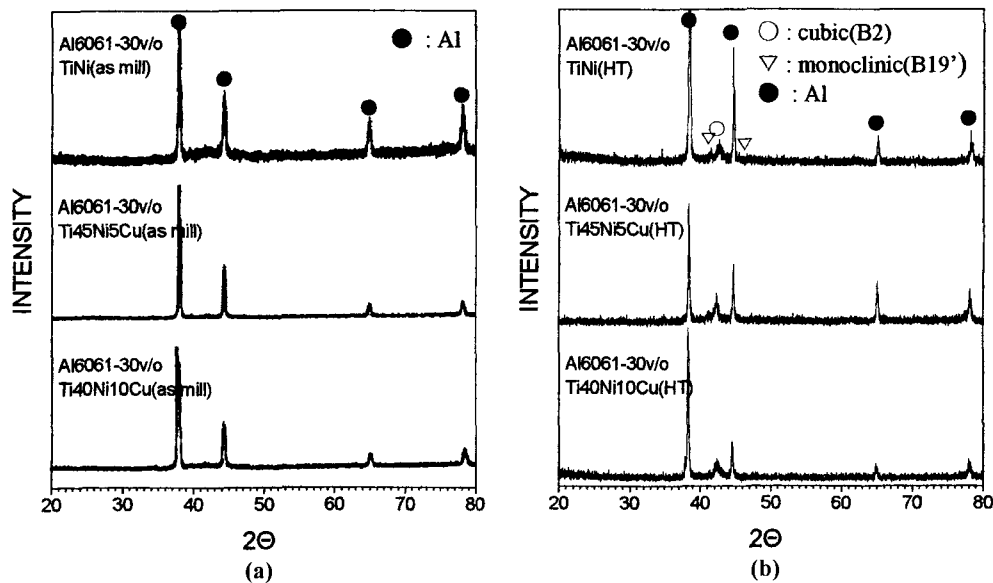


Fig. 6. XRD patterns of extruded 6061Al/ 30 vol.% TiNi_xCu composites; (a) added as milled TiNi_xCu powders and (b) added heat treated powders.

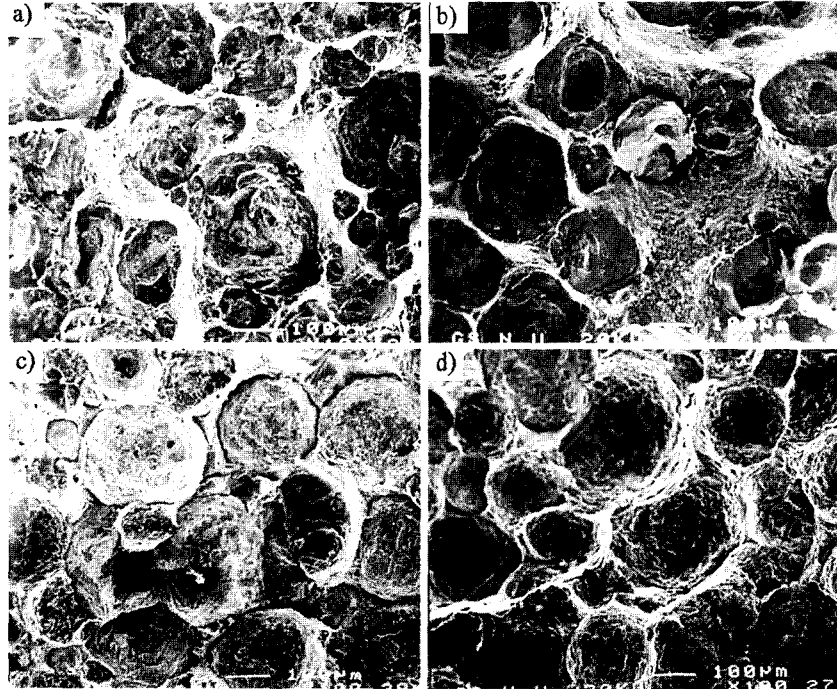


Fig. 8. SEM fractographs of 6061Al/30 vol.% TiNiCu extruded materials at room temperature.

Fig. 7은 6061Al에 TiNi 및 TiNiCu분말을 혼합한 압출재의 상온에서의 인장강도를 보여주는 그림이다. 6061Al에 열처리하지 않은 TiNi상태로 압출한 경우 보다는 형상기억열처리한 경우가 인장강도 및 연신율이 크게 증가하였다. 이는 기계적합금화 후의 결정화 되어지지 않은 조직보다는 열처리에 의해 완전히 결정화되어진 TiNi가 인장강도와 연신율을 증가시키는데 더 유리하다고 볼 수 있다. 열처리된 TiNi5Cu 및 TiNi10Cu를 첨가한 (c)와 (d)의 경우는 오히려 열처리된 TiNi를 첨가한 경우 보다 인장강도가 감소하였다. 이것은 6061Al과 TiNiCu사이의 계면특성 및 TiNiCu분말 자체의 강도특성에 기인하는 것으로 생각되어 인장시험 후의 시편의 파단면을 조사하였다.

Fig. 8은 압출재의 인장시험 후 파단면의 조직을 보여주는 주사전자현미경사진으로 (a)는 열처리되지 않은 TiNi, (b)는 열처리 된 TiNi를 첨가한 경우이고, (c)는 열처리된 TiNi5Cu, (d)는 열처리된 TiNi10Cu를 혼합하여 압출한 시편이다. (a), (b)의 TiNi분말을 사용한 경우는 6061Al의 파괴는 전형적인 연성파괴 양상이지만 TiNi입자의 파괴는 (c), (d)의 TiNiCu분말을 첨가한 압출재 보다 입내파괴양상이 두드러졌

다. TiNiCu분말을 사용한 압출재의 경우는 이 입자가 6061Al과 분리되어 빠져 나온 양상을 보인다. 이는 Al6061과 TiNiCu입자와의 계면 접합력이 TiNi가 더 크기 때문인 것으로 사료되며 이로 인해 TiNi분말을 사용한 경우의 인장강도가 TiNiCu분말을 사용한 경우 보다 더 높은 것을 알 수 있다. 같은 TiNi분말을 사용하였을 때 열처리한 분말을 사용한 압출재(b)가 열처리 하지 않은 TiNi분말을 사용한 압출재(a)보다 훨씬 두드러진 TiNi 입내파괴양상을 보이는 것으로 보아서 열처리에 의해 martensite 조직을 갖는 TiNi가 인장강도 및 연신율을 증가시키는 요인이 됨을 알 수 있었다.

Fig. 9는 100°C에서 인장시험한 6061Al/TiNiCu 압출재의 인장응력곡선을 나타내었으며, 열처리하지 않은 TiNi(a) 분말을 사용하였을 때는 약 50 MPa의 강도 저하를 보였다. 이에 비해서 열처리한 TiNi분말을 첨가하였을 경우의 (b)는 75 MPa의 강도저하를 나타내었는데 이는 martensite조직의 TiNi가 austenite 상으로 변태하였기 때문인 것으로 생각된다. TiNi5Cu를 사용한 압출재의 경우는 약 25 MPa 정도 강도가 저하하였으며 TiNi10Cu인 경우는 거의 강도변화가

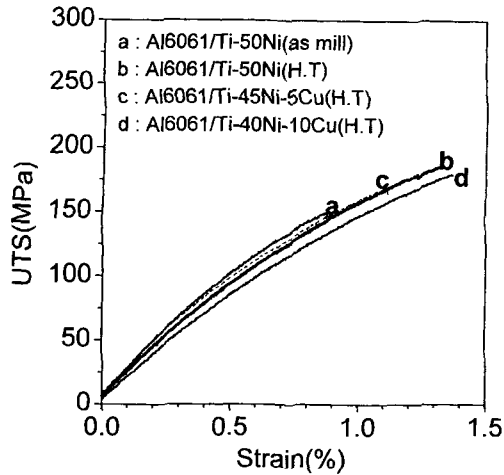


Fig. 9. Stress-strain curves of 6061Al/30 vol.% TiNiCu extruded materials at 100 °C.

없는 것으로 보아서 Cu함량이 많아질수록 상온강도가 원래 낮기 때문에 고온에서도 큰 강도 변화가 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 100시간 볼 밀링 후 형상기억열처리에 의해 TiNi 및 TiNiCu합금분말은 B2와 B19상을 형성하였다.
2. TiNiCu합금분말의 Cu농도가 증가함에 따라 합금분말의 변태이력은 감소하였다.
3. TiNi 합금분말을 형상기억 열처리하여 6061Al과 함께 압출 함으로써 약 25%의 강도증가 및 연신율 증가를 보였다.
4. 압출재는 TiNi를 사용하였을 때가 TiNiCu를 사용하였을 때보다 6061Al과 계면접합강도가 높았으

며 압출재의 인장강도가 더 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 997-017-E0001)에 의하여 연구되었으며 지원해주신데 대해 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. de Baist : J. de Phys., **44** (1983) C9-39.
2. 배승열, 차성수, 남태현, 안인섭: 대한금속학회지, **35** (1997) 1375.
3. Y. Furuya, A. Sasaki and M. Taya: Mater. Trans. JIM, **34** (1993) 224.
4. Edward J. Graesser: Metallurgical and Materials Trans. A, **26** (1995) 2791.
5. I. G. Ritchie, Z-L. Pan and F. E. Goodwin: Metall. Trans., A **22A** (1991) 617.
6. C. Zener: Elasticity and Anelasticity of Metals (4th ed.), The University of Chicago Press, Chicago, IL, (1960) pp. 89.
7. O. Yoshinari and M. Koiwa: Mater. Trans., JIM, **30** (1989) 46.
8. B. Ya Pines and A. A. Karmazin: Fiz. Met. Metalloved., **22** (1966) 632.
9. I. S. Ahn, T. H. Nam, S. R. Bae: Metals and Materials, **3**(4) (1997) 260.
10. J. S. Benjamin and T. S. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
11. J. S Benjamin and M. J. Bomford: Metall. Trans. A, **8** (1974) 1301.
12. J. E. Hanlon, S. R. Butler and R. J. Wasilewski, Trans. of Met. Soc. AIME, **239** (1967) 1323.
13. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu, Metall. Trans. JIM, **31**(11) (1990) 959.
14. 古屋泰文: 機械の研究, **44**(9) (1992) 87.