

열처리에 따른 다공성 알루미늄 합금 재료의 미세구조와 기계적 성질 변화

류관무*, 권영재**, 김준규**, 조원승*, 조남희*, 황진명*, 유연철*
(2003 년 8 월 26 일 접수)

Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of Porous Al Alloy Under Various Heat Treatment

K. M. Ryu, Y. J. Kwon, J. G. Kim, W. S. Cho, N. H. Cho, C. M. Whang and Y. C. Yoo

Abstract

The relationships between evolution of microstructure and mechanical properties of porous Al-3Si-2Mg-2Cu alloy after the foaming and various heat treating were investigated. The foamed alloy having various densities were manufactured by powder compact foaming and heat treated. Then compression test was performed with deformation rate of 0.5/s. The ultimate compression strength was not changed after solution heat treatment but the flow curve after ultimate strength showed very smooth and uniform plateau region. This change of flow curve means that the deformation mechanism is altered from brittle fracture to ductile deformation and the energy absorption property of Al foam is dramatically improved. The improvement of energy absorption without any detriment of mechanical properties is due to that the very brittle precipitation like Al-Cu and Al-Mg was uniformly dissolved in Al matrix after solution heat treatment. And various mechanical properties of Al alloy porous material were improved by 40% with aging of 200°C and 50min. These improvements are ascribed to the various fine precipitates like Ω and θ' .

Key Words : Aluminum Alloy, Foam, Solution Treatment, Aging, Precipitate, Porous.

1. 서론

다공성 재료는 다양한 산업분야에서 최근 여러 가지 유용한 응용가능성으로 인하여 많은 관심을 끌고 있다.⁽¹⁻⁵⁾ 이 재료의 가장 중요한 특징은 가벼운 무게에도 불구하고 높은 강도를 얻을 수 있

고 진동이나 소음 등을 용이하게 흡수할 수 있다는 점이다. 다공성 재료의 이러한 특성은 셀(cellular) 구조라 불리는 많은 기공을 함유한 특유의 미세구조에 기인하는 것이다. 여러 형태의 다공성 재료들은 지금까지 대부분 세라믹이나 고분자 재료 등으로 제조되어 왔다. 그러나 최근 우수

* 인하대학교 신소재공학부

** 인하대학교 소재연구소

한 특성을 갖는 금속성 발포재료를 비교적 손쉽게 만들 수 있는 방법들이 개발되었다.⁽⁶⁻⁹⁾ 이들 중 가장 대표적인 방법이 금속용탕에 개스를 불어넣거나 발포제를 직접 첨가하여 성형하는 용탕 제조법(melt forming)이며, 발포제와 금속분말을 먼저 압축성형한 후 고온에서 발포시키는 분말소결 발포(powder compact foaming) 방법 또한 널리 사용되고 있다. 이와 같은 방법을 이용한 금속 다공성 재료들은 급형의 형상대로 성형(near net shape)을 하거나 다층 구조재료의 제조가 용이하고 합금원소의 첨가나 밀도를 자유롭게 조절하여 다양한 물성을 얻을 수 있다는 점에서 큰 장점이 있다.

특히 Al 다공성 재료의 기계적 변형거동은 밀도나 재료 자체의 셀구조 외에도 Al 분말의 합금 원소에 의해 큰 영향을 받는다. 즉 여러 종류의 Al계 벌크 합금재료에서와 마찬가지로 다공성 재료의 기지조직에 첨가된 Mg, Si, Cu 등의 합금원소들은 열처리 후 다양한 석출상 조직을 발달시켜서 순수한 금속의 다공성 재료에서는 얻을 수 없었던 특성을 얻을 수 있다.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾

일반적으로 Al 합금 다공성 재료의 고온 발포시 형성되는 여러 상의 조대한 금속간 화합물들은 취성이 상당히 크므로 기계적 변형시 균일한 물성제어를 어렵게 한다.⁽¹⁵⁻¹⁶⁾ 지금까지의 연구는 주로 Al 분말 자체의 조성을 조절하거나 발포나 가공공정의 제어를 통해 이러한 문제를 해결하려 하고 있으며, 발포 후의 여러 열처리 효과에 대해서는 구체적으로 보고된 바가 없다. 그러므로 본 논문에서는 Al-3Si-2Mg-2Cu 분말에 TiH₂를 첨가하여 소결성형하고 고온에서 발포시킨 Al 합금 다공성 재료를 용체화 및 시효 등의 열처리를 거친 후 압축변형을 가하였다. 이어서 이런 열처리가 합금 다공성 재료의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

Al 다공성 재료를 소결성형하기 위한 분말은 융점이 낮고 점도가 좋아 발포성 및 성형성이 우수한 주조용 Al-3Si-2Mg-2Cu 합금으로 원심 분무기를 이용하여 준비하였다. 이렇게 제조한 직경 1,000 μ m 이하의 Al 합금 분말에 발포제로써 45 μ m의 TiH₂를 혼합한 후 냉간압분을 거쳐 420 $^{\circ}$ C에서 압출하여 1차 성형체를 만들었다. 이어서 이 성형체를 몰드에 장입하고 700 $^{\circ}$ C에서 발포하였다. 이 발포제들의 밀도(ρ)는 각각의 질량과 부피를

계산하여 결정하였으며, 상대밀도(ρ / ρ_s)는 알루미늄의 밀도(ρ_s)를 2.7g/cm³로 하여 계산하였다. 발포제를 성형한 후 500 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 용체화 처리를 하고 이어서 200 $^{\circ}$ C에서 최대 90분까지 시효열처리를 해주었다. 이와 같이 준비된 시편들에 대해 상온에서 0.5/s의 변형속도로 압축변형을 가하였다.

시편들에 대한 물성분석으로는 먼저 AES(atomic emission spectroscopy)를 이용하여 합금분말의 화학적 조성을 조사하였으며, 이어서 마이크로 비커스 경도계로 시편 표면의 경도를 측정하였다. 그리고 광학현미경과 후방산란 주사전자현미경을 이용하여 시편 단면의 미세구조를 관찰하고, EDX(energy dispersive X-ray)로 특정 부분의 구성 원소 분포를 결정하였다. 한편 시효 열처리 후의 미세한 석출상들은 투과전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 1에 열처리 과정의 이력을 자세히 요약하여 정리하였다.

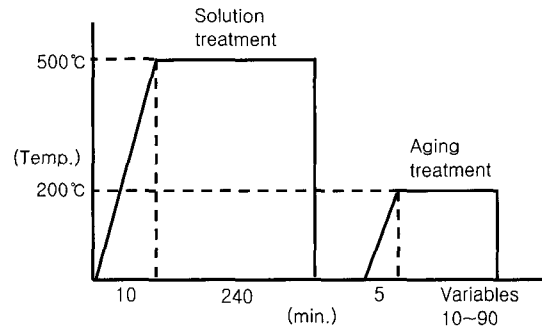


Fig. 1 Heat treatment history of porous Al alloy

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용한 Al 합금 발포성 재료의 평균 밀도는 1.0 ~ 0.82g/cm³ ($\rho / \rho_{Al} = 0.37 \sim 0.31$, $\rho_{Al} = 2.7g/cm^3$)이었으며, 기공크기와 그 편차, 형태 변화(aspect ratio) 등을 요약하여 Table 1에 정리하였다. 한편 Table 2에는 AES 장비를 사용하여 발포 직후의 Al 다공성 재료에 대한 화학적 성분 분석 결과를 보였다. 여기서 Ti은 발포제(foaming agent)로 사용된 TiH₂에 의해서 개재된 것으로 생각되며, O의 함량이 비교적 높은 것은 사용된 Al 분말의 표면산화물 중 일부가 셀 조직 내에 포함되어 있거나, 발포 중에 일어나는 추가적인 산화반응에 의한 것으로 생각된다.

Table 1 Average pore sizes and standard deviations of the foam material having various densities

material	density (g/cm ³)	average pore diameter (mm)	standard deviation of pore	aspect ratio of pore
Al-3Cu-2Mg-2Si	1.0	1.95	1.25	1.71
	0.82	2.36	1.80	1.88

Table 2 Chemical composition of as-foamed Al alloy

material	Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	O
Al-3Cu-2Mg-2Si	0.26	3.84	1.83	0.35	0.17	0.09	0.69	2.03

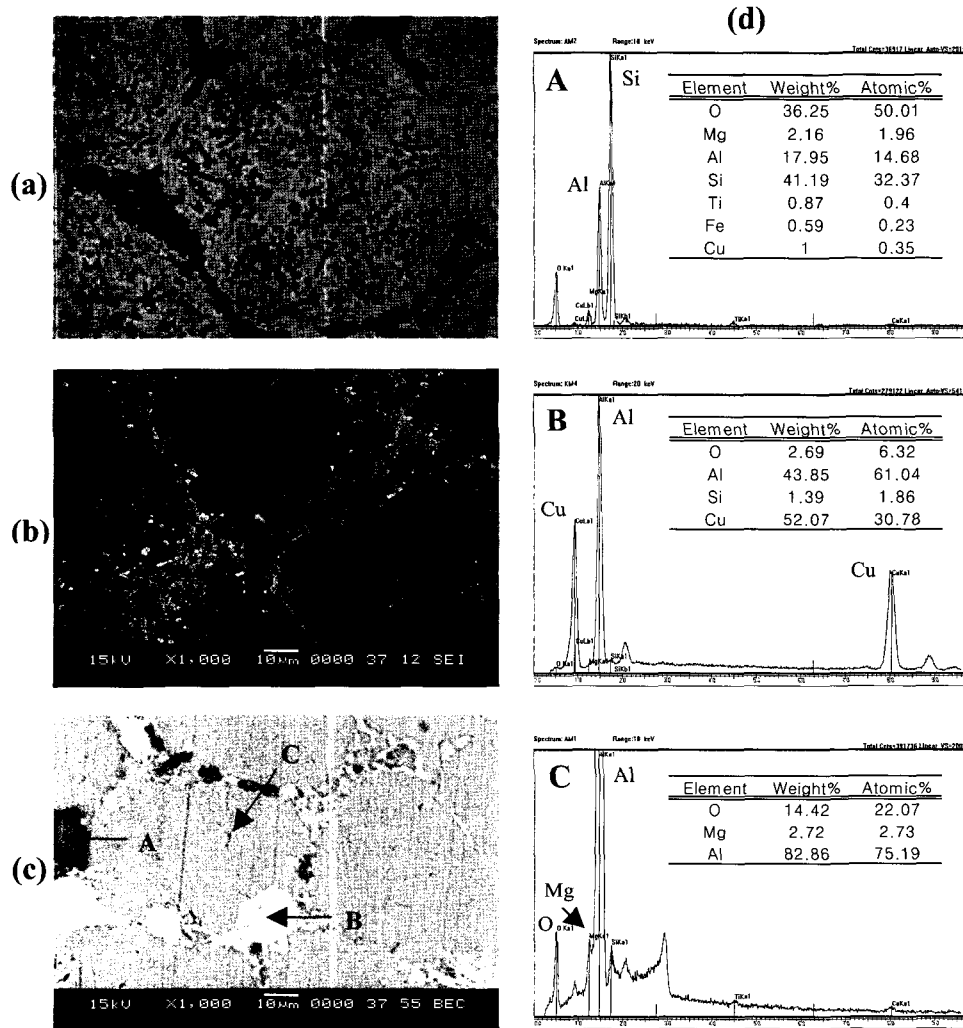


Fig. 2 Optical, electron micrographs image and EDX results showing the microstructure of as-foamed Al alloy, (a) Optical image, (b) SEM normal image, (c) SEM backscattered image, and (d) EDX results

Fig. 2는 발포 직후 셀 기둥(cell wall)부분의 광학 및 주사전자현미경 미세구조를 조사한 결과이다. Fig. 2(a)의 광학현미경 사진을 보면 60-80 μm 크기의 결정립 내부에 1~2 μm 의 미세한 석출상들이 존재하며, 입계에도 다른 석출상들이 관찰되지만 광학현미경만으로는 구분이 분명하지가 않다. 따라서 입계의 상구분을 명확히 하기위해 주사전자현미경의 후방산란 이미지 관찰을 병행하였다. 이 조직사진을 보면 입계에 존재하는 석출상들을 분명히 확인할 수 있으며(Fig. 2(c)), EDX에 의한 국부적인 성분분석결과 Al-Si-O의 실리케이트(A)와 Al-Cu의 금속간 화합물(B)이 형성되어 있는 것으로 생각된다.(Fig. 2(d)) 한편 결정립의 내부는 Al과 Mg이 주로 나타나고 일부 O의 피크가 잡히는 것으로 보아 Al의 기지상에 Al-Mg 화합물 또는 Al 산화물 상이 존재하는 것으로 생각된다(C). 분말소결발포 방법으로 제조된 다공성 재료들에서는 발포전 Al 분말의 표면산화물에서 기인한 산화물들이 기지조직 내에 널리 분산되어 존재하지만 그 크기가 매우 미세해서 주사전자현미경으로 관찰하기는 힘들다고 알려져 있다.⁽¹⁵⁾ 그러므로 Fig. 2(a)의 결정립 내부에서 볼 수 있었던 석출물들은 대부분 산화물이라기 보다는 Al-Mg의 석출물로 생각된다. 한편 입계에 존재하는 Al-Si-O계 화합물은 Al 분말의 표면산화물 이외에 발포 중에 추가적인 산화반응이 일어남을 의미하는 것이다. Al-Mg과 Al-Cu 등의 금속간 화합물 상이나 여러 산화물이 결정립내 또는 입계에 석출된 미세조직을 갖는 재료는 연성이 비교적 낮고 취성파괴 거동을 보일 가능성이 크다.^(15, 17)

이어서 압축시험을 이용하여 Al 다공성 재료의 기계적 변형거동을 조사하였다. Fig. 3의 압축 유동곡선(flow curve)을 보면, 일정 변형량(2%) 부근에서 응력이 최대값에 도달한 후 급속히 감소하고 이어서 국부적으로 응력이 증가와 감소를 반복하다가 유동곡선이 급격히 상승하여 구조의 조밀화(densification)가 일어나는 모습을 보이고 있다. 이러한 압축 유동곡선은 취성이 큰 발포성 재료의 전형적인 모습이다.⁽¹⁸⁾ 특히 최대압축강도 부근에서 유동곡선이 상당히 날카로운 피크를 보이고, 이후 최종적으로 조밀화가 일어날 때까지 중간의 정상상태 구간(plateau region)에서 유동곡선이 심한 요동을 나타내는 등의 특징적인 모습은 본 연구에서 사용한 발포성 재료의 취성이 상당히 크다는 것을 의미한다. 이렇게 심한 요동

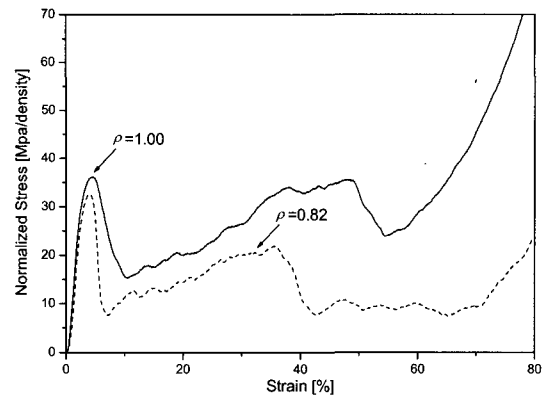


Fig. 3 Compressive stress-strain curve of porous Al having two types of density, $\rho = 1.00$ and $\rho = 0.82$

Table 3 Mechanical properties of porous Al alloy

Density ($\rho = \text{g/cm}^3$) / relative density (ρ/ρ_s)	Compressive strength (MPa/density)	Young's modulus
0.82 / 0.31	32.54	15.48
1.00 / 0.37	36.20	15.87

을 보이는 정상상태 구간은 예측가능한 균일 변형을 제공해 주지 못하기 때문에 실용적 면에서 제한이 많다. Table 3에 밀도에 따른 발포성 재료의 기계적 특성값들을 요약하였다.

한편 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 용체화 처리 전후 압축 유동곡선을 Fig. 4에 서로 비교하여 도시하였다. 이 그림을 보면 최대압축강도 자체는 큰 변화가 없지만 그 부근의 날카로운 피크가 사라지고 비교적 균일하고 매끈한 정상상태 구간을 갖게 되었다는 데 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 유동곡선과 같이 도시한 20% 변형(strain)에서의 시편모양을 보아도 그 차이는 뚜렷하다. 용체화 처리를 해준 다공성 재료는 균일한 소성변형을 받아서 셀구조가 접히듯 변형을 하는 반면, 발포 직후에는 취성파괴가 일어나서 셀구조의 측벽이 깨져나가는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5의 (a)와 (b)는 변형이 집중된 셀 기둥 부분 파단부의 주사전자현미경 사진이다. 먼저 (a)를 보면, 일부 덩플파괴(dimple rupture) 부분이 보이지만 편평한 파단면이 많이 관찰되는 것으로 보아 대부분 결정립과 결정립이 서로 분리되면서 파괴(decohesive rupt

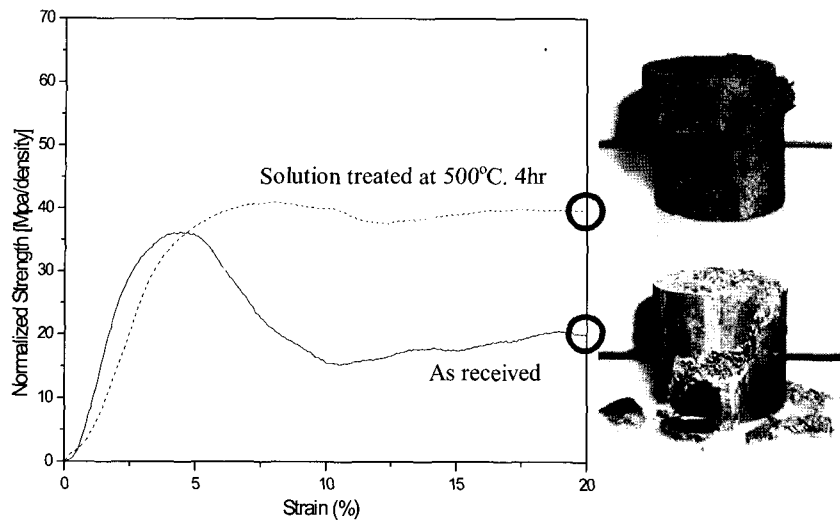


Fig. 4 Stress-strain curve of porous Al alloy before and after solution heat treatment at 500°C and 4 hours

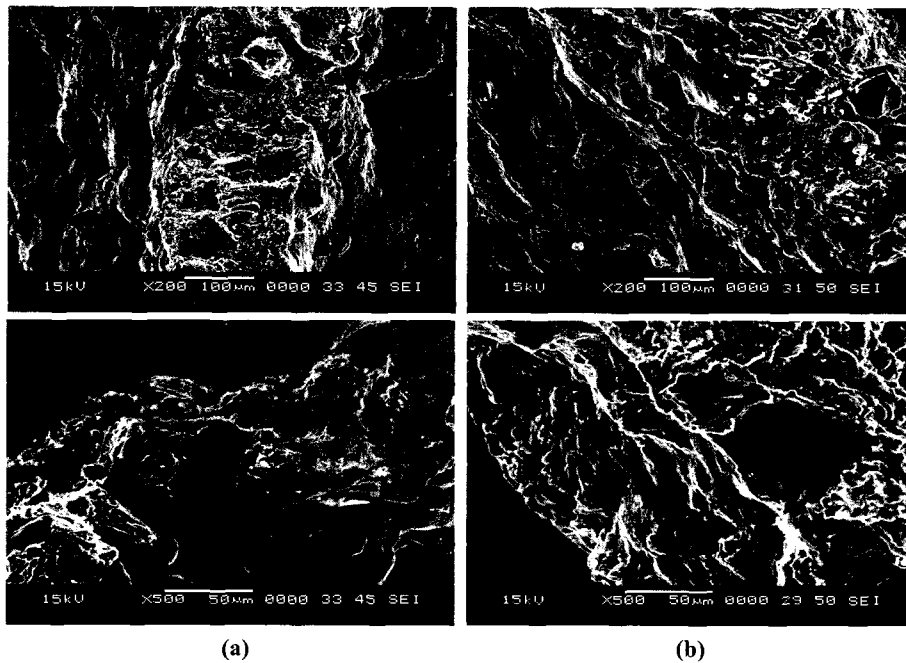


Fig. 5 The fractured structure morphology of porous Al alloy at 20% strain, (a) as received and (b) solution treated

Table 4 Mechanical properties of porous Al alloy before and after solution heat treatment at 500°C, 4hr for 1.0g/cm³

	Compressive strength (Mpa/density)	Young's modulus
as received	36.20	15.87
heat treated	39.30	10.84

-ure)가 일어난 것으로 보인다. 반면, 용체화 열처리 후의 경우(Fig. 5(b))는 주로 소성변형의 흔적과 기공성장 및 결합(ductile void growth and coalescence)에 의한 덩플 파괴의 흔적이 관찰된다. 그러므로 Fig. 4에서와 같이 500°C에서 4시간 동안 열처리하여 다공성 Al 재료의 에너지 흡수 특성(유동곡선상의 아래면적)이 크게 향상된 것은 취성이 매우 큰 여러 금속간 화합물 상들이 결정립계나 내부에서 고용되어 사라짐으로써 다공성 재료의 파괴가 주로 연성변형에 의하여 일어나기 때문으로 생각된다.⁽¹⁹⁾ Table 4에 열처리 전후의 기계적 특성 변화를 요약 하였다. 진동흡수(damping)나 방음재료로 널리 사용 되고 있는 발포성 재료에서는 이 에너지 흡수 특성이 매우 중요하므로 열처리에 의해 균일한 정상상태 구간이 확장되는 것은 실용적인 면에서 큰 의미를 갖는 것이다.

한편 용체화 열처리 후 200°C에서 최대 90분까지 시효처리한 Al 합금 다공성 재료의 여러 유동곡선들을 Fig. 6에 보였다. 이 유동곡선들을 보면 50분간 시효처리 해 준 경우 발포직후와 비교하였을 때 압축강도가 최대 40%까지 상승하였음을 볼 수 있으며, 표면경도 역시 이 조건에서 가장 높은 값을 보였다.(Fig. 7) 이 두 그림을 보면 50분까지 시효열처리를 해 줌에 따라 압축강도나 경도들의 기계적 특성값들이 계속하여 상승하다가 이 후 다시 감소하고 있는데, 이것은 Al 합금 재료의 미세한 석출상의 변화와 관련이 있다.

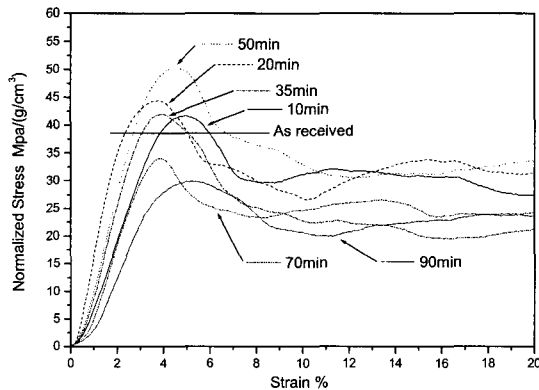
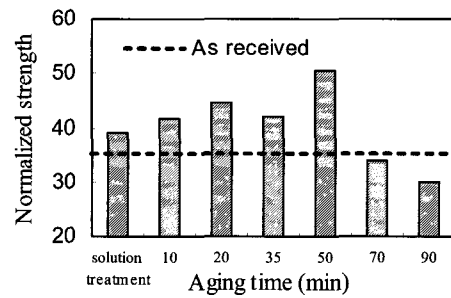


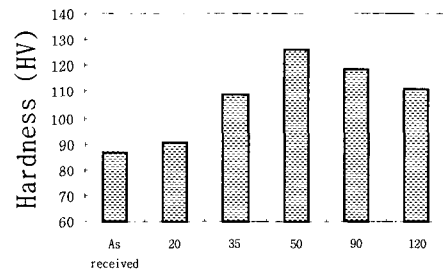
Fig. 6 Compressive stress-strain curve of porous Al alloy under various aging time

Fig. 8에서 보인 여러 열처리 시간 동안의 석출상들의 변화를 보면 전반적으로 50분의 열처리까지는 주로 길이 100~200nm에 폭 10nm 크기의 침

상 석출물들이 우세하게 나타나다가 70분 이상에서는 판상 및 구상의 석출물들이 함께 보이고, 특히 90분을 넘어서면서 500nm 이상의 조대한 석출물이 관찰되었다. Al 합금의 석출경화 거동은 기지조직에 결정구조가 다른 석출상이 석출할 때 생기는 결정구조의 변형장에 의한 전위의 이동관계로 설명하고 있다.⁽²⁰⁾ 그러므로 Al 기지조직 내에 얼마나 미세한 석출상들을 널리 분산시킬 수 있는가 하는 것이 무척 중요한 문제이다. 근래 Xiao와 Marioara, Reif 등의 연구자들에 따르면 Al-Cu-Mg과 Al-Mg-Si계 합금에서 ω 와 θ' (Al₂Cu), S'(Al₂CuMg) 상 또는 β'' (Mg₂Si) 등의 석출상들이 Al 합금의 석출경화거동에서 큰 역할을 한다고 주장한 바 있다.⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ 그러므로 아직 회절패턴으로 확인하지는 못하였지만 이들 상들의 morphology를 서로 비교하면, Fig. 8(c)에서 볼 수 있는 여러 석출상들(200°C, 50분 시효처리)은 Al 기지조직의 {111}을 따라 형성된 ω 상과 θ' 으로 생각된다. 따라서 이렇게 형성된 대단히 미세한 석출상에 의해



(a)



(b)

Fig. 7 Evolution of mechanical properties and micro-hardness of porous Al alloy after aging at 200°C for various time ; (a) compressive strength and (b) micro-hardness of vickers

전위의 이동이 영향을 받는 것으로 생각된다.

온도와 시간 등의 여러 시효처리 조건에 따른 다양한 Al합금 계의 석출경화 거동은 상당히 복잡한 모습을 보인다. 실제로 본 연구에서 사용한 Al-Si-Cu-Mg의 4원계 합금은 각 열처리 온도와 시간에 따라 대단히 다양한 석출상들이 나타나고 있고 이에 따라 압축강도와 미세 경도 등의 기계적 성질 역시 매우 큰 변화를 보인다. 그러므로 Al 합금 다공성 재료의 발포공정과 그 후속 열처리에 의한 기계적 성질 변화는 실제 응용에 있어서 아주 유용한 수단을 제공해 주고 있으며 더욱 많은 후속 연구를 필요로 하고 있다고 생각된다.

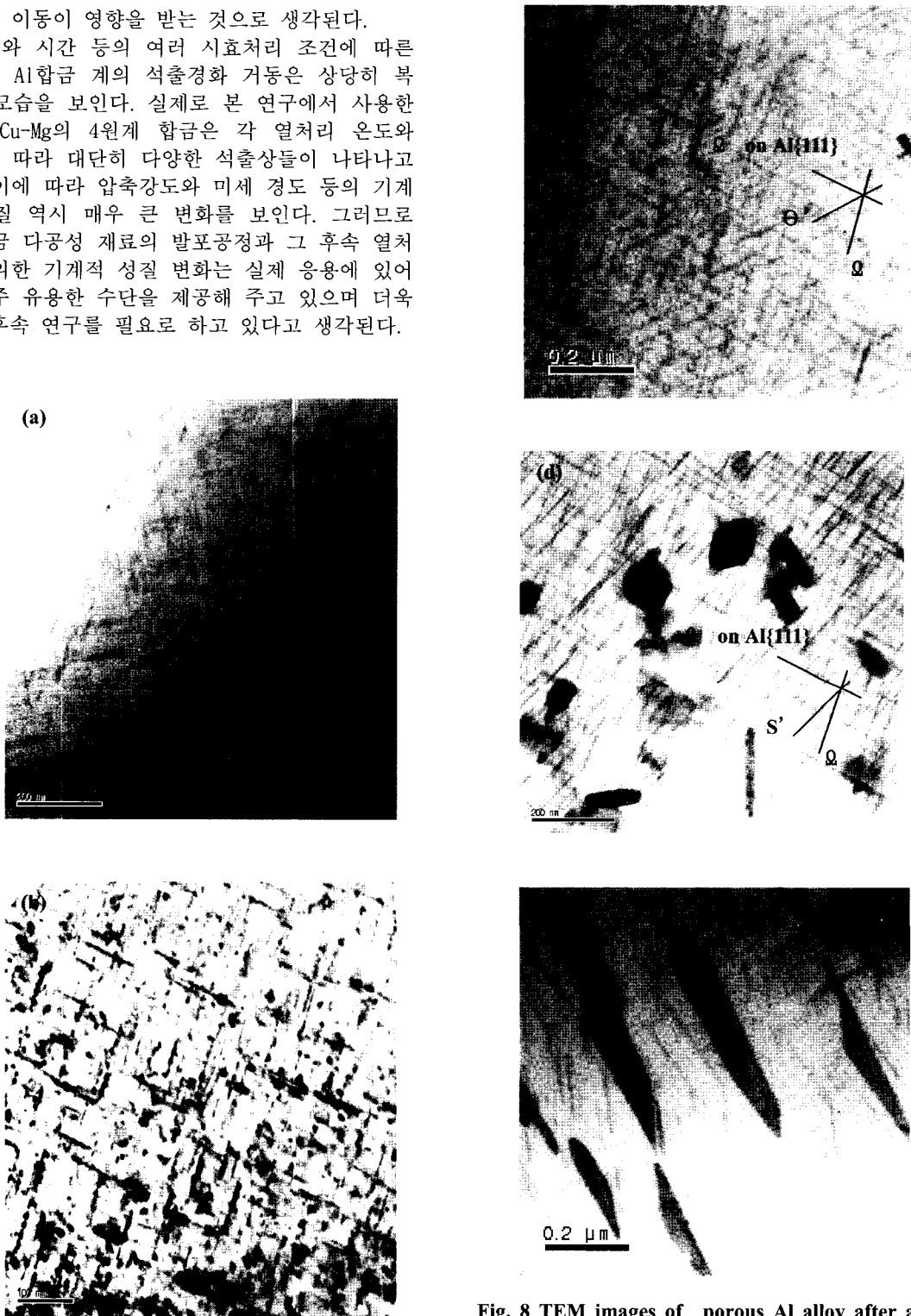


Fig. 8 TEM images of porous Al alloy after aging treatment for various time, (a) 10, (b) 35, (c) 50 (d) 70 and (e) 90min

4. 결론

분말소결발포 방법으로 제조한 Al-3Si-2Mg-2Cu 계 다공성 재료를 성형한 후 용체화처리와 시효처리를 한 결과는 다음과 같다.

(1) 발포 직후의 다공성 재료는 상당히 큰 취성을 보인 반면, 용체화 열처리한 경우에는 취성이 크게 감소하였다. 즉 유동곡선 상의 최대압축강도는 변하지 않았으나 급격한 피크응력이 사라지고 균일하고 매끈한 정상상태 구간을 보였다. 이것은 변형기구가 취성파괴에서 연성변형으로 바뀌어 재료의 에너지 흡수 능력이 크게 향상된 것을 의미하는 것이다.

(2) 미세조직 관찰결과 이러한 변형은 결정립계와 내부에 존재하던 취성이 큰 Al-Cu 또는 Al-Mg 계 석출물이 용체화 처리를 통하여 Al 기지조직 내로 균일하게 고용되어 연성이 향상되었기 때문이다.

(3) 한편 200°C에서 50 분간의 시효처리를 통해 40%의 강도와 경도의 향상을 얻을 수 있었는데, 이는 Al 기지조직의 특정 결정면을 따라 매우 미세한 석출상(ω , θ' 등)이 형성되면서 전위의 움직임에 영향을 주었기 때문이다.

후 기

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2001-005-E00009)

참 고 문 헌

(1) L.J.Gibson and M.F.Ashby, 1997, "Cellular Solids", Cambridge University Press, Cambridge, UK.
 (2) M.F. Ashby, A.Evans, N.A.Fleck, L.J.Gibson, J.W. utchinson and H.N.G. Wadley, 2000, "Metal Foams A Design Guide", Butterworth Heinemann, Woburn, MA, USA.
 (3) A.E.Simone and L.J.Gibson, 1998, "Aluminum foams produced by liquid-state processes", Acta mater, Vol. 46, pp. 3109~3123.
 (4) J.T.Beals and M.S.Thompson, 1997, "Density gradient effects on aluminium foam compression behaviour", J.Mat.Sci., Vol.32, pp. 3595~3600.
 (5) E.Andrews, W.Sanders and L.J.Gibson, 1999, "Compressive and tensile behaviour of aluminum

foams", Mat.Sci.Eng.A, Vol.270, pp. 113~124.
 (6) J.Banhart, J.Baumeister, 1998, "Production methods for metallic foam", D.S.Shwartz, D.S.Shih, A.G.Evans, H.N.G.Wadley (eds), Porous and Cellular Materials for Structural Application, MRS proceedings, Vol.521, MRS, Warrendale, PA, USA.
 (7) T.Miyoshi, M.Itoh, S.Akiyama, and A.Kitahara, 1998, "Aluminum foam, ALPORAS, the production process properties and applications", Shinko Wire Company Ltd, New Tech. Prod. Div., Amagasaki Japan.
 (8) J.Baumeister, 1992, US patent 5,151,246.
 (9) Kenny et al., 1994, US patent 5,281,251.
 (10) W.Reif, J.Dutkiewicz, R.Ciach, S.Yu, J.Krol, 1997, "Effect of ageing on the evolution of precipitates in AlSiCuMg alloys", Mater. Sci. Eng., A234~236, pp. 165~168.
 (11) L.Litynska, R.Braun, G.Staniek, C.D.Donne, "TEM study of the microstructure evolution in a friction stir-welded AlCuMgAg alloy", J. Dutkiewicz, Mater. Chem. Phys., Vol.81, pp. 293~295.
 (12) D.H.Xiao, J.N.Wang, D.Y.Ding, H.L.Yang, 2003, "Effect of rare earth Ce addition on the microstructure and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy", J. Alloys and Compounds, Vol.352, pp. 84~88.
 (13) C.D.Marioara et al., 2003, "The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy", Acta Materialia, Vol.51, pp. 789~796.
 (14) S.P.Ringer, K.Hono, I.J.Polmear, and T.Sakurai. 1996, "Nucleation of precipitates in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys with high Cu:Mg ratios", Acta Materialia, Vol.44, pp. 1883~1898.
 (15) A.E.Markaki and T.W.Clyne, 2001, "The effect of cell wall microstructure on the deformation and fracture of aluminium-based foams", Acta Materialia, Vol.49, pp. 1677~1686.
 (16) H.Fusheng and Z.Zhengang, 1999, "The mechanical behavior of foamed aluminum" J. Mater. Sci., Vol.34, pp. 291~299.
 (17) A.B.Eric, 1983, Metals reference Book, 6th edition, Butterworth & Co. Ltd., pp. 11~40.
 (18) S.K.Maiti, L.J.Gibson, and M.F. Ashby, 1984, Acta Metall. Mater., Vol.32, p. 1963.
 (19) K.Ryu, Y.Kwon, J.G.Kim, W.S.Cho, N.H.Cho, C.

M.Whang and Y.C.Yoo, "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al alloy FOAM", submitted.

(20) D.A.Porter and K.E.Easterling, 1992, "Phase transformation in materials" 2nd eds , Chapman & Hall, Boundary Row, London,. pp. 291~308.