

상용 7xxx Series Al 합금계 혼합분말의 소결 특성

공민석 · 배이태 · 민경호 · Panyu* · 장시영** · 김영도
한양대학교 신소재공학부
*Harbin Institute of Technology
**한국항공대학교 항공재료공학과

A study on Sintering Characteristics of Commercial 7xxx Series Al Alloy Powders

Min Suk Kong, Ei Tae Bae, Kyung Ho Min, Panyu*, Si-Young Chang** and Young Do Kim

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

**Harbin Institute of Technology, Harbin, 15001, China*

***Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Kyonggi-do 412-791, Korea*

(Received 8 November 2003 ; Accepted form 1 February 2004)

Abstract The sintering characteristics of commercial 7xxx series Al-Zn-Mg-Cu alloy have been investigated. Sintering system of this blended elemental powder has aspects of both transient and supersolidus liquid phase sintering. Transient liquids occur when the constitution point during sintering lies in a solid phase region but where the sintering temperature is greater than either the melting point of one of the constituents or a eutectic temperature. Supersolidus liquid phase sintering occurs when a preblended powder is heated to a temperature between the solidus and liquids. However, these reaction were restrained their interdiffusion due to the appearance of the oxide film. Thus, 7xxx series Al alloy is extremely sensitive to process variables, including particle size, holding time and sintering temperature. Therefore, above phenomenons were observed formation and behaviour of the liquid by using SEM and DSC.

Keywords : 7xxx series Al alloy, Transient liquid phase sintering, Differential Scanning Calorimetry

1. 서 론

알루미늄 합금은 가공성과 내식성이 우수하고 비강도가 높기 때문에 자동차, 항공기 재료로서 2xxx계, 7xxx계 합금이 많이 이용되어져 왔다.^{1,2)} 일반적으로 알루미늄합금은 용해, 주조(Ingot Metallurgy) 등으로 제조되고 있으나, 알루미늄 합금 주조품은 부품 제조시 내부에 미소균열이 발생하기 쉽고, 미소 균열이 발생하면 빠르게 진전되므로 고강도가 요구되는 부품에 주조품을 이용하기에는 어려움이 있다. 따라서 충분한 강도를 얻기 위하여 단조 공정을 통하여 부품을 제조하여야 한다. 그러나 단조공정은 소재의

손실이 많으며 또한 절단, 가열, 단조 등의 여러 공정시에 도입될 수 있는 결함 등의 문제점이 있다. 반면, 분말야금 공정은 합금 원소를 편석없이 균일하고 쉽게 첨가 할 수 있으며, 미세하고 균일한 조직을 갖는 복잡한 형상의 부품을 대량생산하기에 적합하다.

특히, 알루미늄계 합금에서 7xxx계 Al 합금(Al-Zn-Mg과 Al-Zn-Mg-Cu alloys)은 고온 강도, 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking) 그리고 부식에 대한 저항특성 및 내식성이 뛰어나기 때문에 가격이 비싼 Ti 합금계를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 있다.³⁾

이러한 Al-Zn계는 액상에서 완전한 혼합성을 가지며 알루미늄보다 낮은 용융온도와 중간상을 형성하지

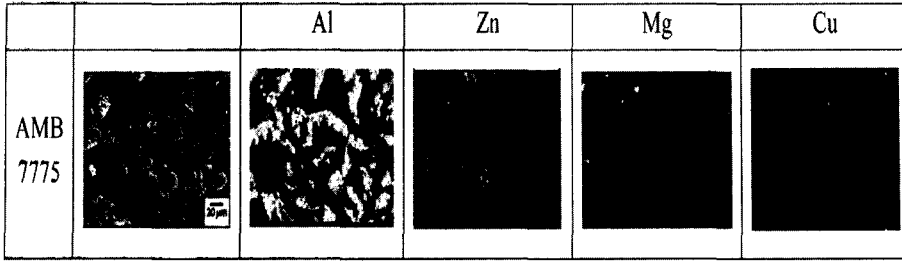


Fig. 1. Morphology and EDS maps of starting mixed powder.

않는 점에서 이상적인 액상소결이라 할 수 있으나 Al 내의 Zn 고용도가 크기 때문에(Al안에서의 Zn의 최대고용도 83.1%, Zn안에서의 Al 최대고용도 1.2%) 소결공정 동안 합금원소 Zn는 소결특성에 큰 영향을 미치며 Al-Zn계 Al 합금은 천이액상소결의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 이와 같은 천이액상형성에 따른 소결거동은 Al-Zn-Mg-Cu합금의 소결현상 이해에 중요하다 할 수 있으나, 이에 관한 체계적이고 구체적으로 보고 된 연구 결과는 많지 않다.

본 연구에서는 상용 Al 합금계 혼합분말을 이용하여 초기단계에서의 소결특성 및 소결거동을 소결체의 미세조직을 통하여 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 미국 Ampal 사의 AMB7775를 원료분말로 사용하였다. AMB7775는 7xxx계열 Al 합금조성을 지닌 혼합분말로서 Al-7.0wt%Zn-2.5wt%Mg-1.0wt%Cu의 조성을 가지며 lubricant로 Acrawax C를 첨가하였다.

원료분말을 250MPa의 성형압력으로 압축하여 이론밀도(g/cm^3)의 $95 \pm 05\%$ 가 되는 직경 11 mm, 높이 9 mm인 원주형 시편을 제조하였다. 제조된 성형체는 자체 제작한 알루미늄 소결로를 이용하여 N_2 분위기에서 소결하였다.

약 1.5wt% 가량 함유되어 있는 Acrawax C의 제거 온도를 확인하기 위해 열질량 분석(Thermo Gravimetry Analysis)을 실시하였다. 그 결과, Acrawax C의 분해가 시작되는 $350^\circ C$ 에서 60min동안 burn-off 공정을 진행하였다. 소결은 N_2 분위기에서 Acrawax C의 분해가 시작되는 $350^\circ C$ 에서 60min간 유지하고, Acrawax가 제거된 온도로부터 $20^\circ C/min$ 의 승온속도로 $600^\circ C$ 까지 가

열하여 60min동안 유지한 후 로냉하였다.

혼합분말 형태는 전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였고 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 통하여 원소의 분포를 확인하였다. 소결온도에 따른 미세조직의 변화는 시편을 연마한 후 0.5mol% HF로 부식시켜 전자현미경(Scanning Electron Microscopy) 이용하여 관찰하였으며 상변화과정을 조사하기 위해 dewaxed한 시편을 N_2 분위기에서 $20^\circ C/min$ 승온속도로 $600^\circ C$ 까지 시차열분석(Differential Scanning Calorimetry)을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2에 본 실험에 사용된 원료분말의 SEM morphology 및 입도분석결과를 나타내었다.

혼합분말의 형태는 매우 불규칙한 형상이며, 크기도 불균일하게 분포하고 있다. 혼합분말의 알루미늄 입도를 SEM으로 관찰했을 때 약 $100\mu m$ 내외였으며, Zn, Mg, Cu 분말은 $20\mu m$ 이하의 분포를 나타

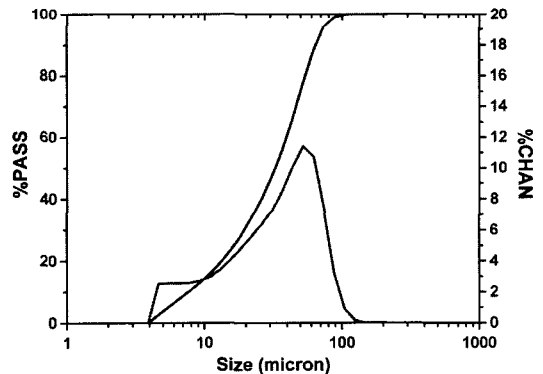


Fig. 2. Particle size distribution of starting mixed powder.

내었다. 또한 EDS결과 Mg, Cu의 경우 혼합분말 내에서 독립적으로 존재하는 것을 확인할 수 있으나 Zn의 경우 분말의 혼합시에 알루미늄 분말과 약간의 prealloying이 일어난 것으로 판단된다. SEM을 통해 관찰한 혼합분말의 분포를 보다 정확하게 관찰하기 위해 Laser Particle Analyzer를 이용하여 입도분석을 실시하였다. 그 결과 수 μm 부터 100 μm 이상까지 분말의 입도가 넓게 분포하는 것을 확인할 수 있었으며 평균입도는 32.8 μm 였다.

Fig. 3는 dewaxed한 시편을 N_2 분위기에서 20°C/min의 승온속도로 600°C까지 측정된 DSC결과이다. 그 결과 크게 A(420°C), B(~480°C), C(~550°C)에서 흡열 peak들이 관찰되었다. peak A는 Zn 용융에 의한 흡열 peak인 것으로 판단되었다. DSC 분석결과를 토대로 Fig. 4a에 420°C에서 급랭한 시편의 BSE(Back Scattered Electron) image를 나타내었다. BSE image와 EDS 결과를 종합해볼 때 이 온도에서 소량의 Zn 액상이 Al 또는 Mg 입계 부근에서 발견됨을 확인할 수 있었다. 분말의 혼합시에 Zn가 Al 분말과 약간의 prealloying이 일어난 결과로 인해 Zn의 용융온도인 420°C보다 낮은 온도에서 액상이 형성되었을 것이라 판단되어지나 20°C/min로 승온속도에 기인하여 다소 높은 온도로 흡열 peak가 이동하였을 것으로 생각된다. 따라서 420°C에서 peak B가 발견된 것으로 판단된다. 한편, 상평형도에서 Zn는 381°C에서 Al과 공정상을 가지지만 DSC 분석결과 350°C~450°C 부근에서 Al-Zn 공정 peak는 발견되지 않았다. 이는 Al과 Zn 사이에서 Al 분말의 표

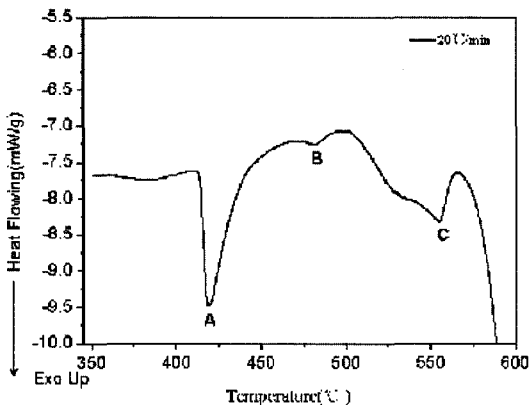


Fig. 3. DSC analysis of 7xxx series Al alloy heated at 20°C/min.

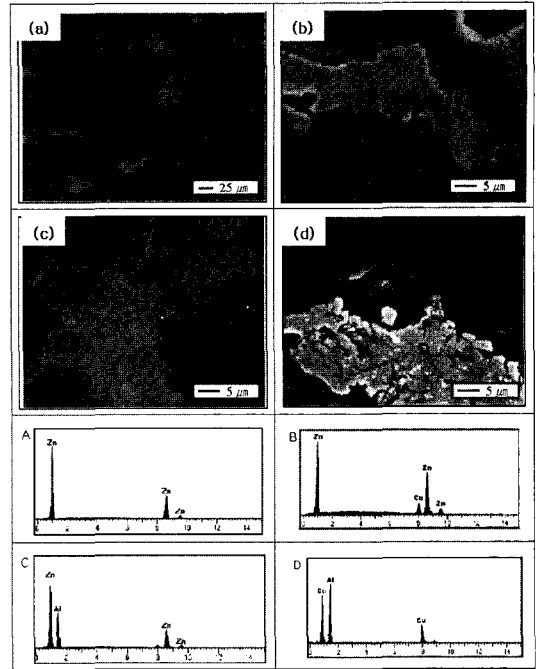


Fig. 4. SEM image of 7xxx series Al alloy heated at 20°C/min to (a) 420°C, (b) 480°C, (c) 530°C, (d) 555°C, and water quenched.

면에 형성된 적어도 하나 이상의 층으로 형성된 50~150Å크기의 산화층이 420°C 또는 그 이하 온도에서 입자들 사이의 반응을 지연시키기 때문인 것으로 판단된다.^{5,6)} 이러한 입자 표면에 형성된 산화층은 Al의 확산을 막기 때문에 소결공정을 통한 Al 분말의 치밀화를 어렵게 한다.

한편, 480°C 부근에서 또 하나의 흡열 peak를 발견할 수 있는데, 이것은 Cu-Zn상의 용융에 따른 흡열 peak로 판단된다. Fig. 4b는 이러한 흡열 반응에 의한 상을 조사 하기 위하여 480°C에서 퀘칭한 시편의 SEM 사진을 보여주고 있다. 이 반응 역시 Al-Zn와 마찬가지로 상평형도 상의 반응 온도는 424°C로서 480°C보다 조금 낮다. 이 현상은 20°C/min의 승온속도 때문에 반응이 지연된 것으로 판단된다. 하지만 일단 반응이 시작되면, 액상인 Zn와 Cu는 Al 기지상 내로 빠르게 확산되며 액상이 형성된 입내와 입계 부근에 Fig. 4b에서와 같은 기공을 남긴다. 이는 Al내의 Zn의 높은 용해도와 Al내로의 Cu의 확산속도가 Cu내로의 Al의 확산 속도에 비해 약 5000 배 정도 빨라서 소결시 Al내로 Zn가 거의 고용되거

나 Cu가 Al내로 빠르게 확산하여 침투해 들어가기 때문이며, 그로 인해 이 소결체는 소결과정에서 천이액상 소결거동을 나타내게 된다. 이러한 천이액상 소결과정 중에 오랜 시간 유지 시키기 위해, Pb이나 Sn와 같은 제 3의 원소를 첨가하여 Al 기지상 내로 Zn와 Cu의 확산을 지연시켜 보다 오랜 시간 천이액상 형성을 유지함으로써 소결특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 합금원소의 첨가에 의한 소결성 향상뿐 아니라 Al-Zn-Mg-Cu 합금은 입도, 승온속도, 유지시간, 그리고 원료 분말의 상태를 포함한 공정 변수에도 매우 민감하다.^{6,9)}

510°C~579°C에서는 두개의 흡열 peak들이 나타남을 볼 수 있었으며, 첫 번째 peak는 530°C근처에서 두 번째 peak는 555°C에서 발견되었다. 첫 번째 peak는 Al-Zn공정상의 용융에 따른 흡열 peak이며, 555°C에서는 Al-Cu 공정 액상의 형성으로 인한 결과이다. 이는 Al 내로 Zn의 확산속도(550°C에서 $4.3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)가 Al 내로 Cu의 확산속도(550°C에서 $1.0 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$) 보다 4.3배 더 빨라서 530°C에서 Al과 Zn가 먼저 반응 후, 550°C에서 Al이 Cu와 반응

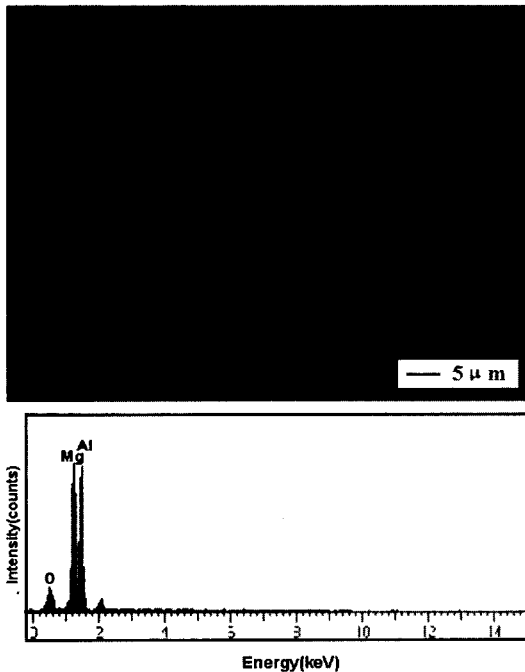


Fig. 5. SEM image of 7xxx series Al alloy heated at 20°C/min and sintered at 600°C for one minute, water quenched.

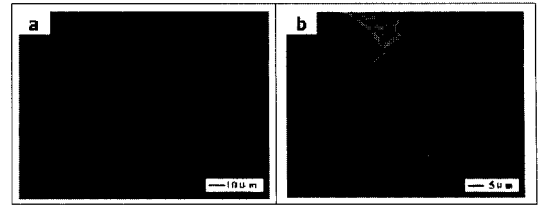


Fig. 6. Typical BSE image of 7xxx series Al alloy heated at 20°C/min and sintered at 600°C for (a) 2min, (b) 5min.

을 하는 것으로 판단된다.¹⁰⁾ 이러한 결과들을 Fig. 4의 c와 d에 나타내었다.

이와 같은 Al-Zn-Cu합금의 천이액상 형성에 의한 소결성 향상 이외에도, 혼합분말에 제 3원소로 첨가되어 있는 Mg 역시 소결성에 영향을 미치게 된다. Mg는 고온에서 취성이 발생하고 이는 고온 가공시 균열이 발생하는 문제점이 있다. 그러나 Mg의 첨가는 부식에 대한 저항성과 강도와 연신율이 우수할 뿐만 아니라 알루미늄 분말의 표면에 존재하는 안정한 Al_2O_3 막을 소결과정동안 MgAl_2O_3 과 같은 spinel상을 형성시켜 치밀한 Al_2O_3 가 제거되게 하여 알루미늄의 확산경로를 확보하여 소결특성을 크게 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.^{11,12)} 따라서 비록 고상상태 하에서 일지라도 Mg는 Al-Zn-Mg-Cu합금에서 환원적 첨가제 역할을 하고 있다. 하지만 소결 초기의 SEM 미세조직 관찰에서 Mg는 거의 변화가 없었다. 또한 반응 초기에 미량의 Mg으로는 spinel구조의 형상을 관찰하기에는 어려웠다. Fig. 5는 20°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온하여 1분 동안 유지한 후 급랭한 SEM 미세조직 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 EDS 분석을 통하여 Al-Mg 공정액상을 관찰할 수 있었다. 반면 Fig. 6a에서 보는 바와 같이 소결시간을 2분 동안 유지한 경우 Mg는 관찰할 수 없었다. 이는 Mg이 spinel의 형성 또는 천이액상 형성 등으로 Al-Zn-Mg-Cu합금의 소결특성에 기여한 것으로 판단되며, 이에 관한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편, 이와 같은 합금원소의 첨가에 의한 소결특성 향상에 관한 연구와 더불어 Al-Zn-Mg-Cu quaternary 계는 고상선과 액상선 온도 사이에서 supersolidus liquid phase sintering거동의 특성이 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이 단계에서 형성된 액상들은 소결온도에 도달 한 후 영구적으로 존재하며 소결 후기의 밀도 향상에 기여를 하

게 된다. Fig. 6b는 20°C/min의 승온속도로 600°C에서 5분간 유지한 SEM 미세조직 사진이다. 7xxx 계열 Al 합금의 합금원소인 Zn, Mg, 그리고 Cu는 발견할 수 없었으며 전형적인 supersolidus liquid phase sintering과 유사한 미세조직 형태를 보이고 있다.

이와 같이 7xxx계열 알루미늄 혼합분말의 소결에서 소결 초기에는 합금원소 Zn, Cu의 불균일성에 의해 생성된 천이액상이 소결특성에 영향을 미치며, 소결 후기에는 supersolidus liquid phase sintering에 의해 형성된 영구액상이 소결성 향상에 기여를 하게 된다. 그러나 전술한 바와 같이 이 두 종류의 소결기구 이외에도 입도, 유지시간, 그리고 원료 분말의 상태를 포함한 공정의 변수에 매우 민감하므로 이에 관한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 7xxx계열 알루미늄 혼합분말의 소결 초기단계에서의 소결특성 및 소결거동을 소결체의 미세조직을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-Zn-Mg-Cu 합금 분말의 DSC 및 SEM 미세조직 관찰로부터 소결공정 동안 Zn(420°C), Cu-Zn(~480°C) 그리고 Al-Cu(~550°C) 등의 세 종류의 흡열 peak이 발견되었다.
2. Al 입자 표면에 형성된 산화막 때문에 Zn와 Cu가 Al기지상 내로의 확산을 막아 소결 공정동안 Al 분말의 치밀화를 어렵게 하며 입자들 사이의 반응을 지연시킨다.
3. 7xxx계열 알루미늄 혼합분말의 소결에서 소결 초기에는 합금원소 Zn, Cu의 불균일성에 의해 생성된 천이액상이 소결특성에 영향을 미치며, 소결 후기에는 supersolidus liquid phase sintering 거동을 나타낸다.

결론적으로, Al-Zn-Mg-Cu quaternary는 supersolidus liquid phase sintering과 transient liquid sintering측면을 가지고 있으며 입도, 유지시간, 그리고 원료 분말의 상태를 포함한 공정의 변수에 매우 민감하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발 사업의 일환인 '차세대 소재성형 기술개발 사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. Smith, William F: Structure and Properties of Engineering Alloys, (1997).
2. Warren H. Hunt, Int. J. Powder Metall., **36** (2000) 51.
3. J.R. Pickens, J. Mater. Sci. **16** (1981) 1437.
4. G. B. Schaffer and S. H. Huo Powder Metallurgy, **42** (1999) 219.
5. G. M. Scamans, and E. P. Buter, Metall. Mater. Trans, A, **6A** (1975) 2055.
6. R. N. Lumley, T.B. Sercombe and G. B. Schaffer, Metall. Trans. A, **30A** (1999) 157.
7. T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Mater. Sci. Eng. A, **268** (1999) 32.
8. P. E. Matthews, Int. J. Powder Metall., **4** (1968) 39.
9. R. Tandon and R. M. German, Int. J. Powder Metall., **30** (1994) 435.
10. T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Acta mater, **47** (1999) 689
11. G.B. Schaffer, T. B. Sercombe and R.N. Lumley: Metall. Mater. Tran.A, **30A** (1999) 457.
12. G.B. Schaffer, T. B. Sercombe and R.N. Lumley, Mater. Chem. and Phys., **67** (2001) 85.
13. R. M. German, Int. J. Powder Metall, **26** (1990) 23.
14. R. M. German, Metall. Mater. Trans. A, **28A** (1997) 1553.
15. G.B. Schaffer and S. H. Huo, **42** (1999) 219.