

기계적 밀링 공정을 이용한 준결정 강화 알루미늄 복합재료의 제조

장우길* · 신광선
서울대학교 재료공학부

Fabrication of Quasi-crystal Strengthened Aluminum Composites by Mechanical Milling Process

Woo Kil Jang* and Kwang Seon Shin

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University,
Shinrim 9-dong, Kwanak-gu, Seoul, Korea

(Received 15 May 2005 ; Accepted 9 June 2005)

Abstract Aluminum matrix composites strengthened by the quasi-crystalline (QC) phase were developed in the present study. The icosahedral $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ phase was produced by gravity casting and subsequent heat treatment. The mechanical milling process was utilized in order to produce the Al/QC composite powders. The microstructures of the composite powders were examined by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The composite powders were subsequently canned, degassed and extruded in order to produce the bulk composite extrusions with various volume fractions of QC. The microstructure and mechanical properties of the extrusions were examined by OM, SEM, Vickers hardness tests and compression tests. It was found that the microstructures of the Al/QC composites were uniform and the mechanical properties could be significantly improved by the addition of the QC phase.

Keywords : Aluminum composites, Quasi-crystalline phase, Mechanical milling

1. 서 론

지구 환경오염 및 연료 고갈에 대한 위기의식이 증대됨에 따라 산업용 구조소재의 경량화에 대한 필요성이 날로 증가하고 있으며, 이에 따라 Al, Mg 및 Ti와 같은 경량합금 개발에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히 수송기기 산업을 주축으로 기기의 고효율화 및 연비향상을 위한 경량 고강도 재료의 필요성이 증가함에 따라, 최근에는 고강도 Al 합금 개발의 중요성이 날로 증가하고 있으며, 이에 따라 세라믹 입자를 강화상으로 하는 Al 기지 복합재료 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중이다¹⁻³⁾. 일반적으로 금속기지 복합재료의 구성 물질은 기지금속과 강화상으로 구분된다. 이때, 기지금속은 재료 형태의 유지 및 강화상을 결합시키는 역할을 하며, 강화상은

외부 응력을 지탱하여 복합재료의 기계적 특성을 향상시키는 역할을 한다. 강화상은 형상에 따라 섬유 형태의 연속 강화상과 입자 및 휘스커 등의 불연속 강화상으로 구분되며, 특수한 기능이 요구되는 경우에는 연속 강화상을 이용한 복합재료가 사용되나 제조공정이 복잡하고 제조단가가 높은 관계로 최근에는 제조비용이 상대적으로 저렴하며 복합재료의 2차 가공이 용이한 불연속 강화상을 이용한 복합재료 개발에 대한 연구가 증가하고 있다. 특히 구조재료로의 응용을 목표로 한 경우, 대표적인 경량금속인 Al 합금 기지에 불연속 강화상을 분산시킨 복합재료가 관심의 대상이 되고 있다. Al 기지 복합재료는 높은 비강도, 우수한 내마모 특성, 낮은 열팽창 계수 등을 지니므로 항공기 부품 및 자동차의 piston head, ring, connecting rod, intake valve, brake disc 등

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-880-7097; E-mail : hugging2@snu.ac.kr]

의 부품에 적용하기 위한 연구가 지속되고 있다. 불연속 강화상을 이용한 Al 기지 복합재료의 제조 방법은 크게 기지금속을 완전히 용해한 후 강화상을 첨가하거나 강화상을 함유한 preform에 용해한 금속을 합침시키는 액상 제조법과 기지금속과 강화상의 혼합 분말에 열과 압력을 가하여 성형체를 제조하는 고상 제조법으로 나눌 수 있다²⁾. 액상 제조법은 비교적 공정이 단순하고 원하는 모양에 가까운 형상의 제품을 제조할 수 있으므로 제조비용이 저렴한 반면 기계적 특성의 향상에 제한이 있는 단점이 있다. 분말 야금(powder metallurgy)법으로 대표되는 고상 제조법은 액상 제조법에 비하여 고비용 공정이나 미세조직의 제어가 용이하며, 최종 성형체의 기계적 특성이 매우 우수한 장점이 있다³⁾. 고상 제조법의 하나인 기계적 밀링(mechanical milling) 또는 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정은 분쇄 매체로 사용되는 강구 또는 세라믹구 사이의 강한 충격으로 인하여 장입된 분말의 파괴와 냉간 압접이 연속적으로 일어나는 공정이다. 따라서 기계적 밀링/합금화 공정은 기지금속에 산화물, 탄화물 또는 질화물 같은 강화상을 균일하고 미세하게 분산시킴으로써 복합재료의 제반 특성을 향상시키기 위한 방법이나 고용도가 낮은 합금원소를 강제로 고용시키기 위한 방법으로 사용되어 왔다. 그러나 최근의 연구결과에 의하면, 기계적 밀링/합금화 공정을 통해 극미세 결정립을 지닌 재료나 비정질 재료의 제조가 가능하여 복합재료의 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있음이 보고되었으며, 이에 따라 기계적 밀링/합금화 공정 중 미세구조의 생성 및 변화기구와 이를 이용한 새로운 개념의 복합재료 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

한편, 금속 응고된 Al-Mn 합금계에서 icosahedral 구조를 지닌 준결정상(quasicrystalline phase)이 발견된 이후, 여러 합금계에서 다양한 종류의 준결정상이 생성되는 것이 보고되었다⁴⁾. 이러한 준결정상은 전자 회절패턴에서 5회, 10회 등의 회전대칭축을 가진 독특한 회절도형을 나타내고 있으며, 결정상과 비정질의 중간상태의 구조를 지니고 있다^{5,6)}. 일반적으로 준결정상은 결정상에 비하여 높은 에너지를 가지고 있어 고온에서는 매우 불안정하며 단 시간 내에 결정상으로 상변태를 일으킨다. 그러나 Al-Cu-Fe 합금계와 Al-Cu-Li 합금계와 같은 일부 합금계에서는 고온에서도 비교적 안정한 준결정상이 형성됨이 보고되

었다^{5,7,8)}. 특히 Al-Cu-Fe 합금계에서 형성되는 icosahedral 준결정상의 고온에서의 상대적인 안정성은 산업적 응용에 대한 높은 가능성을 의미하므로 최근 많은 주목을 받아왔다. 또한 준결정상뿐 아니라 준결정상과 유사한 조성의 합금에서는 여러 종류의 준결정 유사상(quasi-crystalline approximant)이 생성되고 있어 준결정상 및 준결정 유사상의 활용성이 기대되고 있다^{9,10)}. 준결정상 또는 준결정 유사상은 고유의 원자 배열로 인하여 낮은 열전도도 및 전기전도도, 높은 경도, 낮은 마찰계수 등 특이한 물리적 특성을 나타낸다. 그러나 이러한 준결정상 및 준결정 유사상은 경도가 매우 높은 반면, 연성이 거의 없어 취성이 매우 큰 단점으로 인하여 구조재료로서의 상용화가 제한적인 상황이다. 최근 기계적 밀링/합금화 공정을 이용한 준결정 제조법이 연구되고 있으나, 앞에서 언급한 단점으로 인하여 구조재료로서의 준결정상의 독자적인 응용은 매우 제한적이다. 따라서 구조재료로서의 응용을 목적으로 준결정상의 우수한 경도를 이용하여 합금 및 복합재료를 개발하기 위하여 연성을 지닌 경량금속 기지에 준결정상을 미세하고 균일하게 분포시킨 고강도 복합재료를 개발하고자 하는 노력이 진행되고 있으나 아직까지 그 성과가 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기계적 밀링 공정을 이용하여 준결정상을 Al 분말 내에 미세하고 균일하게 분포시킨 복합분말을 제조하고, 열간 압출 공정을 이용하여 건전한 준결정상 강화 Al 복합재료를 제조한 후, 이의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 준결정상의 영향에 대하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

준결정상을 나타내는 것으로 알려진 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 조성의 합금을 제조하기 위해 목표조성의 고순도 Al, Cu 및 Fe를 세척 및 건조 등의 전처리 과정을 거쳐 아르곤 가스 분위기 하에서 고주파 유도로를 이용하여 용해하였으며, 용해된 합금은 강제 급형을 이용하여 주조하였다. 주조한 잉고트 내부에 존재하는 다양한 상들의 변화를 조사하기 위하여 $10^{\circ}C/min$ 의 승온속도를 이용하여 $1200^{\circ}C$ 까지 DTA 분석을 실시하였다.

기계적 밀링 공정을 이용하여 준결정상으로 강화된 고강도 복합재료 제조용 복합분말을 제조하기 위하여,

순수한 Al 분말 및 후열처리를 통하여 icosahedral 상의 분율을 증가시킨 Al-Cu-Fe 주조재를 사용하였으며, Al 분말의 입도 및 순도는 -325 mesh 및 99.5% 이었다. 순수한 Al 분말에 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 준결정상의 부피 분율을 10, 20, 30, 40 및 50v/o로 변화시켜 첨가한 복합분말을 제조하기 위하여 수직형 attrition mill을 사용하였다. 용기의 재질은 스테인리스강이며, milling media로서 강구(hardened steel ball)를 사용하였다. Attrition mill은 용기 및 impeller shaft로 구성되었으며, 밀링 시 내부온도의 상승을 억제하기 위하여 내벽과 외벽 사이에 냉각 장치를 설치하였다. 또한 용기 내부의 분위기 조절을 위하여 attrition mill 내부에 가스 공급용 배관을 설치하였다. Attrition mill에는 압력 게이지를 설치하여 내부의 압력을 측정할 수 있도록 하였다. 또한, 분말의 생산성, 철 등의 불순물 혼입량, 강구의 유동성 등을 고려하여 강구와 원료분말의 장입비 및 impeller shaft의 회전속도를 결정하였으며, 기계적 밀링 도중 분말의 산화를 방지하기 위해서 용기 내부를 아르곤 가스 분위기로 유지하였다. 또한 강구 및 용기로부터의 오염을 방지하기 위하여 제조하고자 하는 분말의 조성을 사용한 예비실험을 행하여 강구와 용기의 표면을 코팅한 후 밀링을 수행하였으며, 분말의 분쇄능 향상과 냉간 압접에 의한 조대화를 억제하기 위하여 공정제어제(process control agent: PCA)를 첨가하였다.

기계적 밀링 시간에 따른 분말 형상의 변화를 조사하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하여 복합분말의 미세조직을 관찰하였다. 밀링한 분말로부터 건전한 성형체를 제조하기 위하여 열간 압출 공정을 사용하였으며, 압출을 위하여 Al 캔에 분말을 장입한 후 캔의 내부에 압력을 가하여 냉간 성형체를 제조하였다. 알루미늄합금 분말의 성형에 있어서 분말 표면에 존재하는 수화물 및 분말제조 시 발생하는 불순물을 제거하기 위해서는 탈가스가 필수적인 공정으로 알려져 있다. 이는 불완전한 탈가스 처리를 거쳐 제조된 알루미늄합금 압출재의 경우 수분이나 다른 불순물에 의하여 생성된 결함들이 압출재의 기계적 특성을 저하시키기 때문이다. 본 연구에서는 냉간 성형한 분말을 진공 분위기 하에서 탈가스 처리를 행하였다. 고온에서의 탈가스 처리 시 진공 분위기를 유지하기 위하여, 냉간 성형한 분말이 장입된 알루미늄캔과 진공 펌프와의 연결부를 제외

한 나머지 부분을 용접하였다. 캔 및 진공 펌프와의 연결부는 캔과 동일한 재질의 알루미늄 관을 사용하여 제작하였으며, 이때 캔의 밀봉 및 캔과 알루미늄관의 접합을 위하여 아르곤 용접을 사용하였다. 탈가스 처리 후 캔의 진공상태를 유지하기 위하여 알루미늄 관을 열간 압접하였다. 탈가스 처리를 행한 알루미늄캔을 열간 압출하였으며, 원활한 압출을 위하여 컨테이너 및 금형의 내벽은 고온용 윤활제로 도포하였다. 압출재 내의 준결정상의 크기 및 분포를 조사하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경을 사용하였으며 준결정 강화 Al 복합재료의 기계적 특성을 조사하기 위해 경도 및 상온 압축시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Al-Cu-Fe 합금계는 중력주조 시 준결정상 뿐 아니라 다양한 결정상들이 혼재되어 있는 것으로 보고되고 있다^{11,12}. $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 조성의 합금 주조재에서 관찰되는 여러 가지 상 중, 대표적인 상으로는 τ -AlCu(Fe), icosahedral, β -AlFe(Cu), λ - Al_3Fe_4 등이 있으며, 본 연구에서는 이러한 상들을 적절한 후열처리 공정을 통하여 최대한 icosahedral 준결정상으로의 상변태를 유도하였다.

그림 1에 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 합금 주조재의 열처리 전후의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 주조 공정 중에 생성된 다양한 상들이 열처리 후 대부분 icosahedral 상으로 상변태가 일어났음을 알 수 있으며, 열처리에 의해 생성된 icosahedral 준결정상은 이후 기계적 밀

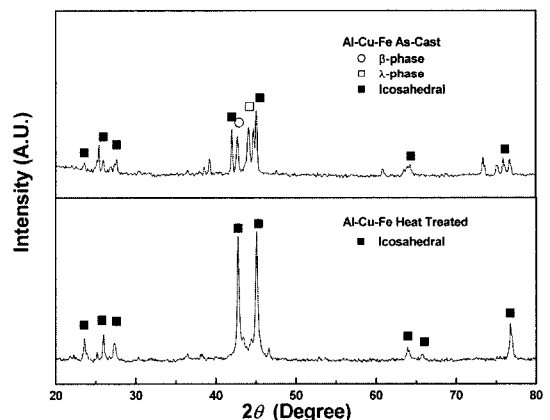


Fig. 1. XRD patterns of the $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ingot before and after heat treatment.

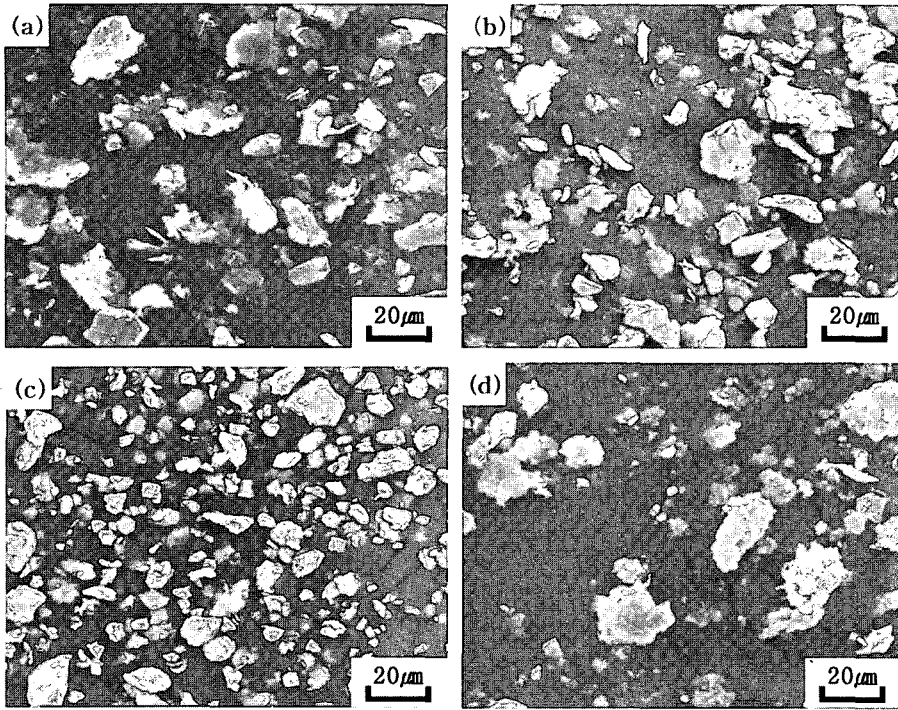


Fig. 2. SEM micrographs of the Al/30 v/oQC powders milled for; (a) 3 hrs, (b) 6 hrs, (c) 9 hrs and (d) 12 hrs.

링 및 열간 성형 공정에서도 다른 상으로 변태하지 않았다.

그림 2는 기계적 밀링 시간에 따른 Al/30v/oQC 복합분말의 SEM 사진을 보여주고 있다. 기계적 밀링 공정 중에 attrition mill 내에 장입된 분말은 분쇄 매체 사이의 충돌로 인하여 지속적으로 분쇄 및 냉간압접이 일어난다. 그림에서 알 수 있듯이, 밀링 시간이 경과함에 따라 9시간 까지는 복합분말의 크기가 점진적으로 감소하는 경향이 관찰되었다. 그러나 12시간 동안 밀링한 분말의 경우, 분말의 입도가 9시간 밀링 한 경우보다 다소 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 분쇄된 복합분말이 냉간압접 현상에 의해 합체가 된 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 사용한 밀링 조건 하에서는 9시간 까지는 복합분말의 분쇄 현상이 우세하게 나타나며, 그 이상에서는 오히려 냉간압접 현상이 우세한 것으로 판단된다. 한편, 18시간 이상 밀링 한 복합분말의 경우 압출성형 시 압출재 내에 균열이 발생하여 건전한 압출재를 제조하기 힘들었다. 이상의 결과로부터 준결정 강화 Al 복합재료의 최적 밀링 시간은 12시간 전후임을 알

Table 1. Extrusion properties of the QC strengthened Al extrusions

Composition	Surface Condition	Cracking
Al/10v/oQC	Excellent	None
Al/20v/oQC	Excellent	None
Al/25v/oQC	Excellent	None
Al/30v/oQC	Good	A Little
Al/40v/oQC	Poor	A Lot
Al/50v/oQC	Unable to Extrude	Unable to Extrude

수 있었다.

준결정 강화상의 분율에 따른 압출재의 기계적 특성의 변화 및 최적 합금 조성을 조사하기 위하여, 강화상의 부피분율을 10~50v/o로 변화시킨 복합분말을 이용하여 기계적 밀링을 행한 후, canning, 냉간 압축 및 탈가스 처리 후 450°C에서 열간 압출을 행하였다. 표 1에 본 연구에서 제조한 준결정 강화 알루미늄 복합재료 압출재의 종류 및 각 복합재료의 압출특성을 나타내었다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 준결정상의 부피분율이 25v/o까지는 우수한 표면 특성과 균열이 없는 건전한 압출재를 제조할 수 있었

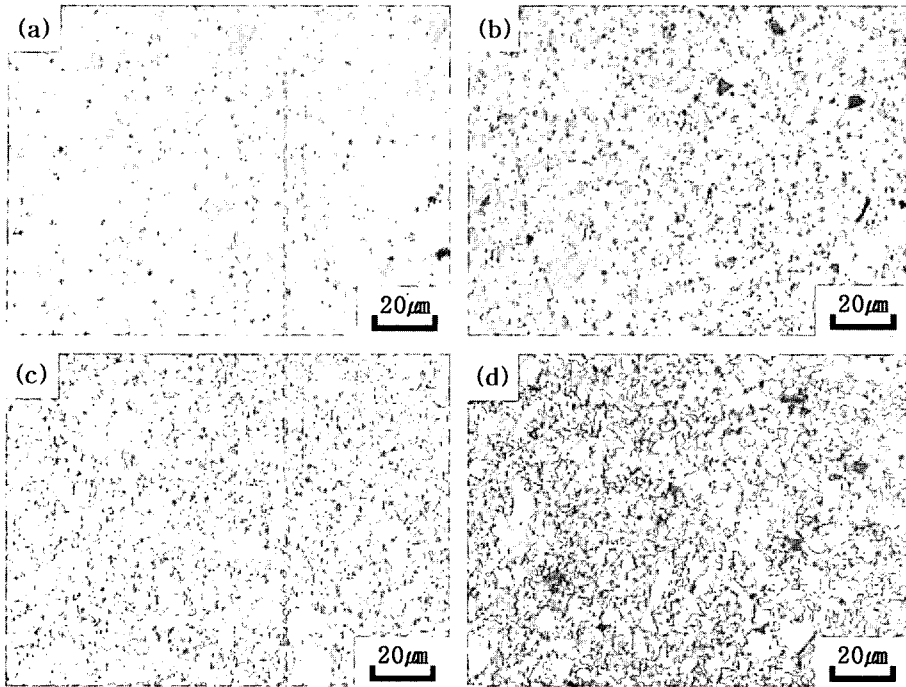


Fig. 3. Optical micrographs of the Al/QC extrusions; (a) Al/10 v/oQC, (b) Al/20 v/oQC, (c) Al/30 v/oQC and (d) Al/40 v/oQC.

나, 준결정상의 부피분율이 30v/o인 경우에는 압출특성이 저하되고 동시에 압출재 표면에서 약간의 균열이 관찰되었다. 준결정상의 부피분율이 40v/o인 경우에는 압출특성이 현저히 저하되어 다수의 균열이 발생하였으며, 부피분율이 50v/o인 경우에는 압출특성이 매우 불량하여 압출재의 제조가 불가능하였다. 이러한 경향은 준결정의 높은 경도 및 취성에 의한 것으로 생각된다.

준결정상의 부피분율이 10~40v/o인 압출재의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. 사진에서 밝은 부분이 Al 기지이고 어두운 부분이 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 준결정상이다. 모든 조성에서 공통적으로 Al 기지에 준결정 강화상 입자들이 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 준결정상의 부피분율이 증가함에 따라 사진 상에서 준결정상이 차지하는 면적분율이 증가하는 양상을 관찰할 수 있었으며, 20v/o와 30v/o의 조성을 가진 압출재에서는 5 μm 전후의 미세한 준결정 입자를 관찰할 수 있었다. 그림 4는 준결정 강화 복합재료의 조성 변화에 따른 경도값을 rule of mixture를 이용한 계산값과 비교한 그림이다. Rule

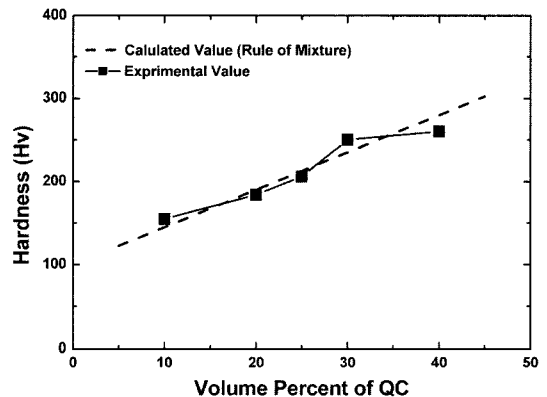


Fig. 4. Hardness of the Al/QC extrusions.

of mixture 계산에 사용한 준결정 및 Al 기지의 경도는 각각 Hv 550 및 100이었으며, 이 값들은 본 연구에서 제조한 준결정상 및 기지금속과 유사한 결정립 크기를 가진 알루미늄 압출재로부터 직접 측정된 결과이다. 그림 4를 보면, 압출재의 준결정 강화상이 증가함에 따라 경도값이 지속적으로 증가하고 있으며 전 조성의 Al/QC 복합재료에서 경도 증가양상이 rule of mixture를 통해 계산한 결과와 잘

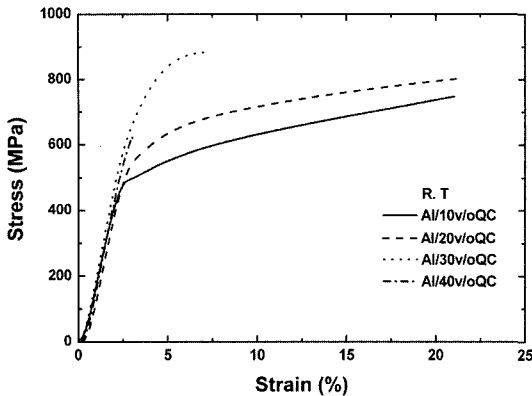


Fig. 5. Compressive stress-strain curves of the Al/QC extrusions.

일치하는 것을 알 수 있다. 한편, 준결정 강화 Al 복합재료의 강화상의 부피분율 변화에 따른 기계적 특성을 조사하기 위해 Instron universal testing machine을 이용하여 2×10^{-4} /sec의 속도로 상온 압축 시험을 행하였으며 압축응력-변형률 곡선을 그림 5에 나타내었다. 그림 5를 보면, 강화상의 분율이 증가함에 따라 앞에서 나타낸 경도값과 유사한 경향으로 강도가 증가하는 경향이 관찰되었으나 30v/o 이상의 준결정 강화상 분율을 가진 복합재료의 경우 연성의 급격한 저하가 관찰되었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 30 v/o이상의 준결정 강화상 조성에서는 압출재 내부의 균열 및 표면특성의 저하에 의해 기계적 특성의 급격한 저하가 발생한 것으로 판단된다. 따라서 표 1의 압출 특성, 그림 4의 경도시험 및 그림 5의 압축 특성 평가 결과로 미루어 보아 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 준결정 강화 Al 복합재료의 최적 준결정 조성은 25v/o 내외인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 밀링 공정을 이용하여 미세한 준결정 강화상이 균일하게 분포된 고강도 Al 복합재료를 제조하여 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 강화상의 영향을 조사하였다. DTA 및 XRD 분석 결과를 바탕으로 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ 합금의 icosahedral 준결정상 분율을 최대화 할 수 있는 열처리 조건을 확립하였다. 밀링시간의 증가에 따른 복합재료 분말

의 입도 변화와 압출재의 기계적 특성 변화를 바탕으로 가장 우수한 특성을 갖는 준결정 강화 Al 복합재료의 최적 밀링시간은 12시간 전후임을 알 수 있었다. 한편, 준결정 강화상의 부피분율이 증가함에 따라 경도 및 강도는 지속적으로 증가 하였으나 30v/o 이상의 준결정 강화상을 가지는 복합재료의 경우, 압출특성 및 연신율의 급격한 저하가 관찰되므로 최적의 기계적 특성을 가지는 준결정 강화상의 분율은 25v/o 내외임을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 준결정 강화 Al 복합재료 분말 및 벌크 복합재료의 제조공정을 확립하였으며, 기존의 Al 복합재료 및 고강도 Al 합금의 강도에 비해 월등히 우수한 700 MPa 이상의 강도를 갖는 고강도 준결정 강화 Al 복합재료를 개발하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Asthana: J. of Materials Synthesis and Processing, **5** (1997) 251.
2. A. M. Redsten, E. M. Klier, A. M. Brown and D. C. Dunand: Mater. Sci. and Eng., **A201** (1995) 88.
3. H. J. Rack: Proc. of the Six-Session Symposium on Dispersion Strengthened Aluminum Alloys (1988) 649.
4. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratais, J. W. Cahn and C. Dong: Physical Review Letters, **54** (1984) 1951.
5. P. A. Bancel: Phil. Mag. Lett. **67** (1993) 43.
6. K. Balzuweit, H. Meekes, G. V. Tendeloo and J. L. de Boer: Phil. Mag. B, **67** (1993) 513.
7. A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. of Appl. Phys., **26** (1987) 1505.
8. D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach, B. Grushko and K. Urban: Acta Mater., **46** (1998) 1601.
9. F. W. Gayle, A. J. Shapiro, F. S. Biancaniello and W. J. Boettinger: Metall. Trans. A, **23A** (1992) 2409.
10. B. Grushko and R. Wittenberg: J. of Mater. Res., **11** (1996) 2177.
11. D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, B. Grushko and K. Urban: Mater. Sci. and Eng., **A181/A182** (1994) 766.
12. H. J. Jeon, S. M. Lee and D. H. Kim: J. of Kor. Inst. Met. and Mater., **37** (1999) 951.