

7xxx계 Al 혼합분말의 승온속도에 따른 소결거동

강신필 · 민경호 · 박현우 · 장시영^a · 김영도*
한양대학교 신소재공학과,
^a한국항공대학교 항공재료공학과

Sintering Behavior of 7xxx Series Al Blended Powder with Variation of Heating Rate

Shin Pil Kang, Kyung Ho Min, Hyun Woo Park, Si-Young Chang^a and Young Do Kim*

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

^aDepartment of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Kyonggi-do 412-791, Korea

(Received March 4, 2005; Accepted April 6, 2005)

Abstract 7xxx series Al alloy has the most attractive properties including its excellent high specific strength, stress corrosion cracking and corrosion-resistance. However, in case of the Al-Zn system, the liquid phase has a transient aspect because of the high solid solubility of Zn in Al. Therefore, transient liquid phase sintering behavior was observed during the sintering process. And the amount of liquid and its duration were influenced by the process variables including heating rate and final sintering temperature. At high heating rates(100°C/min), the liquid fraction increased during sintering because diffusion was minimized and therefore local saturation could easily occur. The sintered density increased with increasing heating rate.

Keywords : 7xxx series Al alloy, Supersolidus liquid phase sintering, Transient liquid phase sintering, Heating rates

1. 서 론

Al은 전연성이 뛰어나며 전기 및 열의 전도도가 우수하고 합금원소의 첨가와 제조 공정 및 열처리의 변화를 통해 우수한 기계적 성질을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 대기중이나 염수, 다양한 화학약품 속에서도 뛰어난 내식성을 보인다¹⁾. 이러한 Al 합금은 주로 용해, 주조 공정을 통해서 제조되고 있으나 이와 같은 공정들은 합금 원소의 모델링이 어렵고, 부품제조 시 내부에 미세균열이 발생하기 쉬우며, 발생된 미세균열은 빠르게 진전되므로 고강도가 요구되는 부품에 제조 공정을 적용하기 어렵다는 단점이 있다. 하지만, 이런 단점들을 보완하기 위해 근래에 분말 야금법(powder metallurgy)의 이용이 넓어지고 있다. 분말 야금법은 합금 원소를 편석 없이 균

일하고 쉽게 첨가 할 수 있으며, 미세하고 균일한 조직을 갖는 복잡한 형상의 부품을 대량 생산하기에 적합하다. 또한 합금의 형태가 아닌 혼합분말들을 prealloy 되지 않게 혼합하여 분말 자체가 가지는 고유의 특성을 이용하는 소결방법도 많이 보급되어 있다.

그 중 Al-Zn 7xxx계는 뛰어난 시효경화 효과를 나타내며 고온강도, 응력부식균열(stress-cracking corrosion) 그리고 부식에 대한 저항특성이 뛰어나다²⁾. 또한, Al 안에서의 Zn의 최대고용도가 Zn 안에서의 Al 최대 고용도보다 크고 Al 내로 Zn의 확산이 빠르게 이루어지므로 Al-Zn계 혼합분말은 천이액상 소결의 특성을 가진다. 특히 첨가된 Zn 입자의 크기에 따라 형성되는 액상의 양과 유지시간이 승온속도, 최종 소결온도 등과 같은 공정변수에 영향을 받는 것

*Corresponding Author : [Tel : +82-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

으로 알려져 있다^{3,6)}. 이 경우, 첨가된 원소의 입도가 조대 할수록 용해를 상대적으로 지연할 수 있어 뛰어난 소결특성을 나타내며, 반대로 미세한 Zn입자가 첨가된 경우에는 조대한 입자보다 승온속도의 변화에 더욱 민감하게 반응 하는 것으로 보고된 바 있다⁷⁾. 즉, 승온속도의 향상은 고상소결보다 액상소결의 비중을 더 높이며, 첨가원소 Zn의 용해를 지연시켜 소결과정에서 액상량을 증가시켜 치밀화를 돕는다.

그러나 현재 이러한 연구에 관한 구체적인 보고는 많지 않다. 이에 본 연구에서는 상용 AMB7775 혼합분말을 이용하여 천이액상소결(transient liquid phase sintering)과 초고상선액상소결(supersolidus liquid phase sintering)을 중심으로 승온속도 증가에 따른 액상의 변화와 소결특성의 향상을 관찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 미국 Ampal사의 AMB7775 혼합분말을 사용하였다. 혼합분말의 조성은 Al-7.0 wt.%Zn-2.5 wt.%Mg-1.0wt%.Cu이며 윤활제로 Acrawax C가 첨가되었다. 혼합분말 형태와 각각의 원소들의 대략적인 입도는 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다. 양단 압축에 의해 실린더 모양의 시편을 제조하였으며, 소결에 앞서 윤활제로 첨가된 Acrawax C의 제거는 열질량 분석(thermo gravimetry analysis)의 결과를 토대로 350°C에서 60분간 유지해 모두 제거시켰다. 소결은 600°C에서 60분간 N₂ 분위기에서 진행되었으며, 승온속도에 의한 밀도 변화를 관찰하기 위해 소결온도까지 20, 40, 60, 100, 180°C/min의 다른 승온 속도로 소결하였다. 그 후 소결체의 밀도를 아르키메데스 원리를 이용해 비교하였다. 이때 형성되는 액상에 의한 소결 거동을 관찰하기 위해 DSC(differential scanning calorimetry)분석을 하였고, 이 DSC 결과를 바탕으로 각각의 반응이 일어난 온도에서의 급냉(water-quenched)시편을 제조하여 액상 형성의 거동을 관찰하였다. 또한, 소결온도에서 유지시간 동안 액상의 변화를 관찰하기 위하여, 승온속도에 따른 소결온도에서 일정 시간 유지 후 급냉(water-quenched)시킨 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 연마한 후 etching 과정 없이 SEM을 이용하여 미세구조 관찰과 상분석

을 실시하였으며 EDS 분석을 통하여 상대적인 승온 속도에 따른 액상량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용한 AMB7775 혼합분말의 형태는

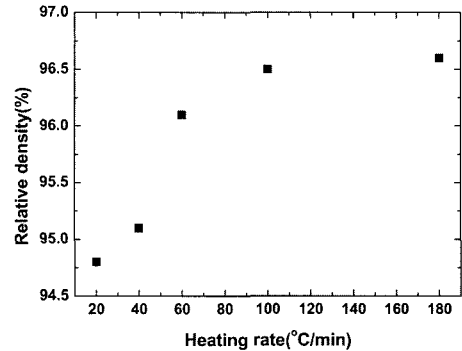


Fig. 1. Relative densities of sintered parts at various heating rates.

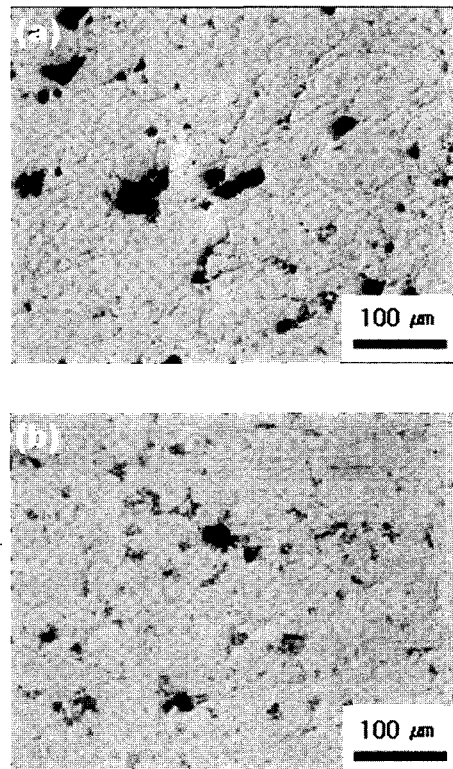


Fig. 2. Microstructure of sintered parts at heating rates of (a) 20°C and (b) 100°C/min.

매우 불규칙한 형상이며 분말의 크기도 불균일하게 분포하고 있다. Zn, Mg, Cu 등의 분말은 20 μm 이하의 입도분포를 가지며, 혼합분말 내에서 독립적으로 존재하여 미세한 Zn입자의 첨가로 승온속도의 변화에 더욱 민감하게 반응 할 것으로 판단 된다⁷⁾.

250 MPa의 성형 압력으로 성형체를 제조 후 승온 속도에 따른 소결거동의 변화를 관찰하기 위하여 먼저 20, 40, 60, 100 그리고 180°C/min으로 승온속도를 변화시켜 소결체를 제조한 후 상대밀도를 측정, 그림 1에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 소결체의 상대밀도는 점차 증가하였으며, 100°C/min의 승온속도는 20°C/min인 경우보다 1.5~2%정도 상대밀도가 증가하였다. 그러나, 100°C/min 이상의 승온속도에서

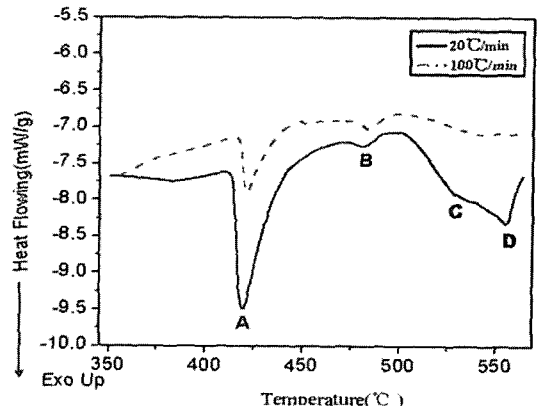


Fig. 3. DSC data curves at heating rates of 20°C/min and 100°C/min.

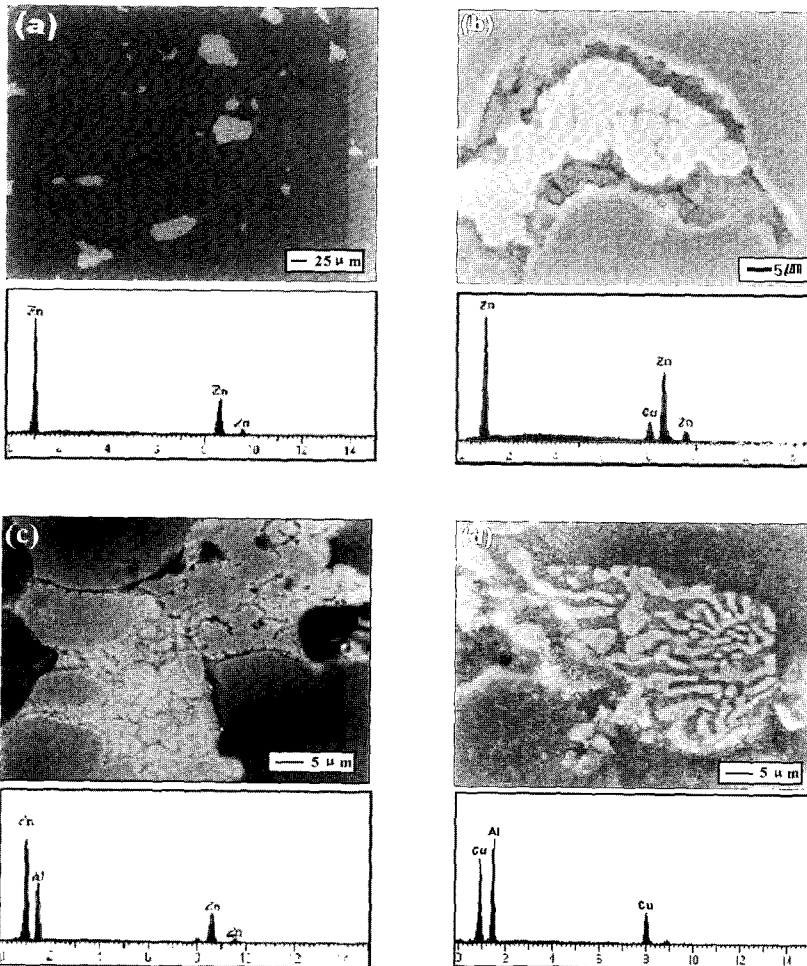


Fig. 4. SEM image of 7xxx series Al alloy heated at 20°C/min to (a) 420°C, (b) 480°C, (c) 530°C, (d) 555°C and water quenched.

는 더 이상의 밀도가 증가하지 않았다. 그림 2는 승온속도가 20, 100°C/min인 경우 소결된 소결체를 광학현미경을 이용하여 조직사진을 관찰한 것으로, 승온속도 증가에 따른 소결체 내부의 기공분포 감소와 치밀화율의 증가를 확인할 수 있다.

승온속도가 액상 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 가장 큰 소결밀도 변화를 나타낸 20°C/min와 100°C/min 두 승온속도의 DSC 결과를 비교하여 그림 3에 나타내었다. DSC 결과에서 확인한 바와 같이 승온속도가 100°C/min인 경우 peak size가 크게 감소하였으며 흡열반응이 더 높은 온도로 지연되었음을 확인할 수 있다.

승온과정에서 액상거동을 관찰하기 위해 20°C/min의 승온속도에서 뚜렷한 흡열 peak[A(420°C), B(480°C), C(530°C), D(550°C)]이 나타난 온도에서 형성된 액상을 관찰하였다. 그림 4(a)는 420°C에서 급냉한 시편의 backscattered image이며, EDS 분석 결과 소량의 Zn 액상이 Al 또는 Mg 입계부근에서 발견되었다. Zn의 녹는점이 420°C임을 감안하였을 때 peak A는 Zn 액상으로 판단된다. 480°C부근에서도 하나의 흡열 peak를 볼 수 있는데, 급냉시킨 시편에 대한 EDS분석 결과 이 peak는 Cu-Zn peritectic 액상형성에 따른 흡열 peak로 판단되며 backscattered image를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Cu-Zn 이원계 상태도로부터 Cu-Zn peritectic 액상은 Zn의 녹는점보다 약간 높은 약 424°C에서 형성된다. 하지만 실제 흡열 peak는 480°C에서 발견되었는데, 이러한 결과는 혼합분말에 형성된 산화막이 Zn 액상과 고상 Cu 사이의 확산을 방해하는 장애물로 작용하였기 때문으로 판단된다. 510~579°C 사이 온도구간의 두 개의 흡열 peak중, 첫 번째 peak는 530°C근처에서 두 번째 peak는 555°C에서 발견되었다. 그림 4(c)와 (d)는 첫 번째 peak이 Al-Zn 액상형성에 따른 peak이며 555°C에서의 peak는 Al-Cu 공정액상의 형성으로 인한 peak임을 보여준다. Al-Zn 이원계 상태도에 의하면 Al-Zn eutectic 반응은 381°C에서 발생하지만 Cu-Zn peritectic 액상형성과 마찬가지로 입자 주위의 산화막으로 인해 두 성분 사이의 상호확산이 지연되어 액상이 더 높은 온도에서 형성되는 것으로 판단된다. 555°C에서는 Al 안에서의 Cu 고용도 보다 Cu 안에서의 Al 고용도가 크기 때문에 마치 Al이 Cu 사이로 파고든 것과 같은 형태의 Al-Cu eutectic

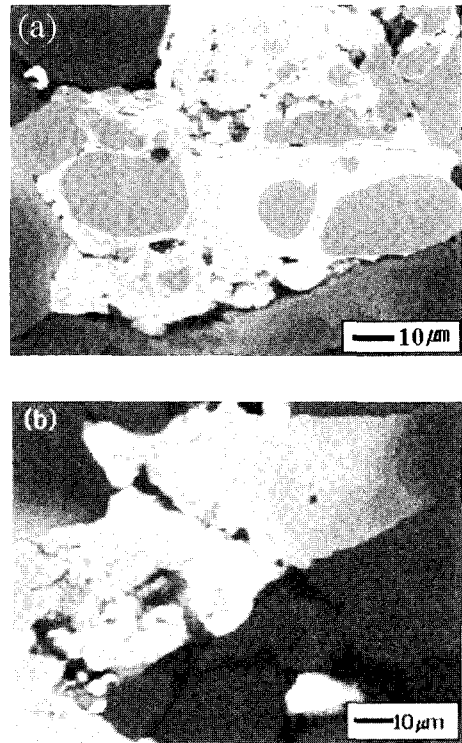


Fig. 5. SEM images of 7xxx series Al alloy heated (a) at 20°C/min to 600°C(holding time is 0min), (b) at 100°C/min to 600°C(holding time is 0 min)

반응이 일어난다⁸⁾. 결과적으로 비교적 느린 20°C/min의 승온속도에서 승온 과정 동안 상호간에 형성된 액상에 의해 천이액상소결이 진행됨을 확인할 수 있었다.

소결온도에 도달하기 전 진행되는 액상 형성이 결과적으로 최종 소결온도에 도달해서 어떤 영향을 미치는가에 대해 알아보기 위한 실험으로 소결온도에서 일정 시간 유지 후 급냉시킨 시편을 통해 액상의 형성과 거동을 관찰했다. Fig. 5(a)와 (b)는 각각 20°C/min와 100°C/min의 승온속도로 승온하여 600°C 소결온도에서 0분 동안 유지한 시편의 backscattered image로 관찰한 것이다. 각각의 승온속도 모두 승온과정에서 보여진 형태와 비슷한 Al-Zn의 초고상선액상이 형성됨을 알 수 있었다.

그림 6(a)와 (b)는 초고상선액상소결의 첫 단계를 거친 후 짧은 시간 동안 형성된 액상들이 입계에서 반응하여 치밀화가 일어난 과정을 보여준다. 그림 6(a)는 20°C/min로 승온한 후 2분 유지한 것이고,

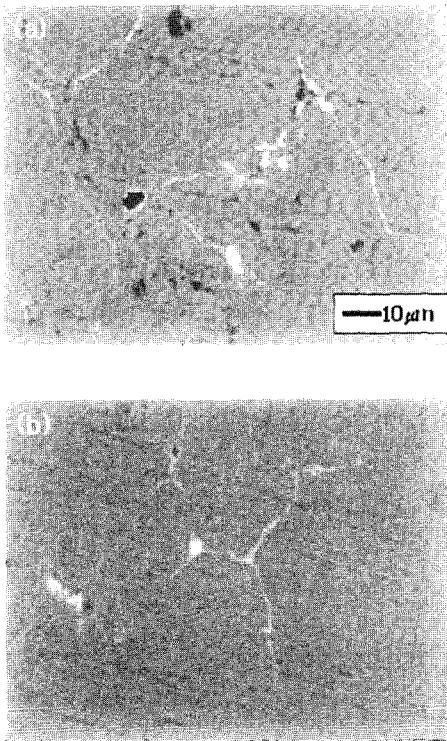


Fig. 6. SEM images of 7xxx series Al alloy heated (a) at 20°C/min to 600°C (holding time is 2 min), (b) at 100°C/min to 600°C (holding time is 5 min).

그림 6(b)는 100°C/min의 승온 후 5분 동안 소결한 시편의 SEM image이다. 두 조직사진에서 알 수 있듯이, 액상이 형성되었던 부분에 약간의 기공들이 남아 있으며 전체적으로도 치밀화 정도가 비슷함을 확인할 수 있다. 결과적으로, 승온속도가 100°C/min인 경우 DSC 결과에서 발견되지 않았던 Al-Zn 액상이 빠른 승온속도로 인해 소결온도에서 초고상선액상으로 형성되어 더 오랜 시간 동안 유지되면서 입자 재배열과 치밀화를 높인 것으로 판단 된다.

승온속도가 빠를 경우 액상의 분포가 비교적 고르고기는 하지만 액상의 형성이 시편 내부에 전체적으로 균일하지 않기 때문에 소결이 진행되면서 형성된 액상을 image analysis 방법 등을 통해 정량화시키는 것은 어려울 것으로 판단된다. 따라서, 그림 6에서 형성된 액상에 대해 각각 Al-Zn wt.%를 EDS를 통해서 측정한 후 Al-Zn 이원계 상태에서 지렛대 법

칙(lever rule)을 이용 상대적인 액상의 무게분율을 추산하였다. 승온속도가 20°C/min인 경우 EDS 결과 Zn가 평균 22.8 wt%를 보였으며 승온속도가 100°C/min인 경우에는 24.1 wt%를 나타내었다. 상태에서 상대적인 액상의 무게분율을 계산한 결과 전자는 32.2% 그리고 후자는 39.4%의 무게분율을 나타내었다. 이는 첨가원소 Zn의 확산 지연에 의한 같은 온도에서의 액상량의 증가이며, 결과적으로 승온속도 증가가 액상의 유지시간을 늘려주어 소결체의 밀도 향상을 가져왔음을 보여주고 있다.

4. 결 론

승온속도가 증가함에 따라 액상량 증가에 따른 소결밀도의 증가를 가져왔으며, 기공이 적은 치밀화된 미세구조를 나타내었다. DSC 분석결과 승온속도가 100°C/min인 경우 액상형성이 상대적으로 지연됨을 확인할 수 있었다. 초고상선액상 형성에 의한 소결 정도는 승온속도 20°C/min일 때 2분, 100°C/min 일 때 5분이 경과한 후 치밀화에 의한 비슷한 조직을 보였다. 즉, 빠른 승온속도일 때 형성 액상이 더 오랜 시간 동안 유지되어 치밀화를 증가시키게 된다. 본 실험에서는 승온속도가 20°C/min인 경우보다 100°C/min인 경우가 약 7%정도 상대적인 액상의 무게분율이 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. H. Min, D.-G. Kim, S.-Y. Chang, T.-W. Lim and Y. D. Kim : J. Kor. Powder Metall. Inst., **10** (2003) 40.
2. I. J. Polmer: Light Alloys, Arnold London, 1995, 118.
3. T. B. Sercombe and G. B. Schaffer : Mater. Sci. Eng. A, **268** (1999) 32.
4. P. E. Matthews: Int. J. Powder Metall., **4** (1968) 39.
5. R. Tandon and R. M. German : Int. J. Powder Metall., **30** (1994) 435.
6. R. N. Lumley and G. B. Schaffer : Scripta Mater., **35** (1996) 5.
7. R. N. Lumley and G. B. Schaffer: Scripta Mater., **35** (1996) 592.
8. Min Suk Kong, Ei Tae Bae, Kyung Ho Min, Panyu, Si-Young Chang, Young Do Kim : J. Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 1 (Korean).