

Al-20Si-5.5Fe-1.2Mg-0.5Mn 합금분말의 치밀화에 미치는 소결온도와 분위기의 영향

이재욱* · 박상빈 · 양상선 · 김용진
한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부

Effects of Sintering Temperature and Atmosphere on Densification of Hypereutectic Al-Si Alloy Powders

Jae-Wook Lee*, Sang-Bin Park, Sangsun Yang and Yong-Jin Kim
Department of Powder Materials Research, Korea Institute of Materials Science,
66 Sangnam-dong, Changwon 641-831, Korea
(Received March 24, 2008; Accepted May 7, 2008)

Abstract The densification behavior of Al-20Si-5.5Fe-1.2Mg-0.5Mn powders was investigated through microstructure analysis of sintered specimens. The specimens sintered in vacuum or in high purity (99.999%) nitrogen showed porous near-surface microstructures. The densification of near-surface part was enhanced by means of ultra-high purity (99.9999%) nitrogen atmosphere. The relationship between slow densification and oxide surfaces of Al alloy powders was discussed. And the effects of Mg addition, nitrogen gas, and humidity on densification were discussed. In addition, the rapid growth of primary Si crystals above the critical temperature was reported.

Keywords : Aluminum powders, Densification, Sintering, Aluminum-silicon alloy

1. 서 론

알루미늄은 녹는점(660°C)이 낮아 대부분 주조공정으로 제품화되고 일부 특별한 목적을 위해서만 분말공정으로 제조된다. 분말공정으로 제조되는 대표적인 합금계는 Al-Cu와 Al-Si계이다. 특히, 최근 활발히 연구되고 있는 과공정(hypereutectic) Al-Si 합금은 공정조성(12.6 wt%) 이상의 Si를 첨가하여 냉각 중 높은 정도의 초정(primary) Si 결정이 석출되도록 설계한 합금이다[1,2]. 이 때 초정 Si 결정이 수십 μm 이상으로 성장하면 재료의 경도는 높아지지만 Si 결정의 숫자가 줄어 석출강화 효과가 낮아지고 파괴가 쉽게 일어나는 문제점을 일으킨다. 따라서 과공정 Al-Si 합금은 냉각속도가 빨라 초정 Si 결정의 크기가 10 μm 내외로 유지될 수 있는 가스 아토마이징 등의 분말공정으로 주로 제조되고 제조된 분말은 압출

이나 소결을 통해 부품으로 제작된다[1].

일반 열처리 로(furnace)를 사용하는 통상적인 소결공정은 높은 압력을 요구하는 hot press, hot isostatic press, spark plasma sintering, 분말압출 등에 비해 공정비용이 낮고 3차원 형상 제작을 위한 후가공이 필요하지 않은 장점을 지닌다. 하지만, 알루미늄 분말부품은 대부분 일반 소결 대신 분말압출공정으로 제조되는데, 이것은 알루미늄 분말의 경우 소결공정에서 입계확산(grain boundary diffusion)이나 액상형성을 통한 치밀화(densification)가 어렵기 때문이다. 이렇게 저조한 치밀화는 분말표면에 형성되는 Al_2O_3 산화층 때문인 것으로 알려져 있는데, 이 산화층은 매우 안정하여 철 분말의 산화층과는 달리 통상적인 환원 분위기에서 제거되지 않는다. 따라서 알루미늄 분말의 치밀화는 분말표면에서의 원자 확산(고상소결) 대신 분말표면을 깨고 배출된 소량의 액상

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3580; E-mail : jaewook@kims.re.kr]

(액상소결)에 의존하게 된다. 하지만 분말 산화층과 액상 사이의 젖음성(wettability)이 좋지 않고 산화층이나 액상의 성질이 합금원소의 종류, 소결온도, 소결분위기 등에 따라 크게 달라지는 경향이 있어 액상에 의한 치밀화 역시 실험적으로 쉽게 얻어지지 않는다. 비교적 최근인 1990년대부터 알루미늄 분말의 치밀화 거동과 문제점을 분석한 다수의 연구결과가 보고되었으나 아직 다양한 합금조성에 적용될 수 있는 보편적인 이론적 설명과 해결책은 알려지지 않았다[3-5].

이에 본 연구에서는, 본 연구소에서 상용화를 위해 개발된 Al-20Si-5.5Fe-1.2Mg-0.5Mn 합금분말을 다양한 조건에서 소결하여 소결체의 미세조직과 밀도 변화를 분석함으로써 알루미늄 분말 치밀화의 문제점을 예시하고 이에 대한 기존 연구의 해석을 소개하며, 무엇보다 치밀화를 개선하는 가장 중요한 실험변수를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

소결공정에서 사용한 알루미늄 합금분말은 본 연구소에서 가스 아토마이징 방법으로 제작한 Al-20Si-5.5Fe-1.2Mg-0.5Mn 조성(wt%)의 구형 분말이다. 분말의 평균 지름은 대략 100 μm 정도였고 필요에 따라 분말을 152 μm 이하(-100 mesh)나 76 μm 이하(-200 mesh)로 분급하여 사용하였다. 분말의 제조방법과 자세한 사양은 참고문헌[6]에 소개되어 있다. 소결온도와 관련된 분말의 열특성을 파악하기 위해 TA instruments사의 DSC2910 장비를 이용하여 differential scanning calorimetry(DSC) 실험을 수행하였고 치밀화 거동을 알아보기 위해 Linseis사의 L76 dilatometer 장비를 이용하여 분말성형체의 열수축을 측정하였다. 이 두 가지 실험은 모두 질소분위기에서 수행되었고 승온속도는 10°C/min이었다.

성형체는 지름 15 mm 정도의 크기로 일반 hand press를 이용해 약 600 MPa의 압력으로 제조되었으며, 제조된 성형체의 밀도는 이론밀도(2.75 g/cm³)의 75% 정도를 나타내었다. 과공정 Al-Si 합금분말은 Si 석출물 때문에 알루미늄 분말(90% 이상)보다 성형성이 떨어진다고 알려져 있다. 소결은 분말표면의 산화를 막기 위해 일반 알루미늄나 관상로에서 질소가스를 흘려주며 수행하거나 진공로에서 수행하였다. 소결온도는 550 내지 600°C이었고 소결시간은 1시간, 승온속도는

10°C/min이었다. 제조된 소결시편의 미세조직을 광학 현미경으로 관찰하였고 아르키메데스 법의 일종인 오일함침법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

질소 분위기 승온과정에서 측정된 과공정 Al-Si 합

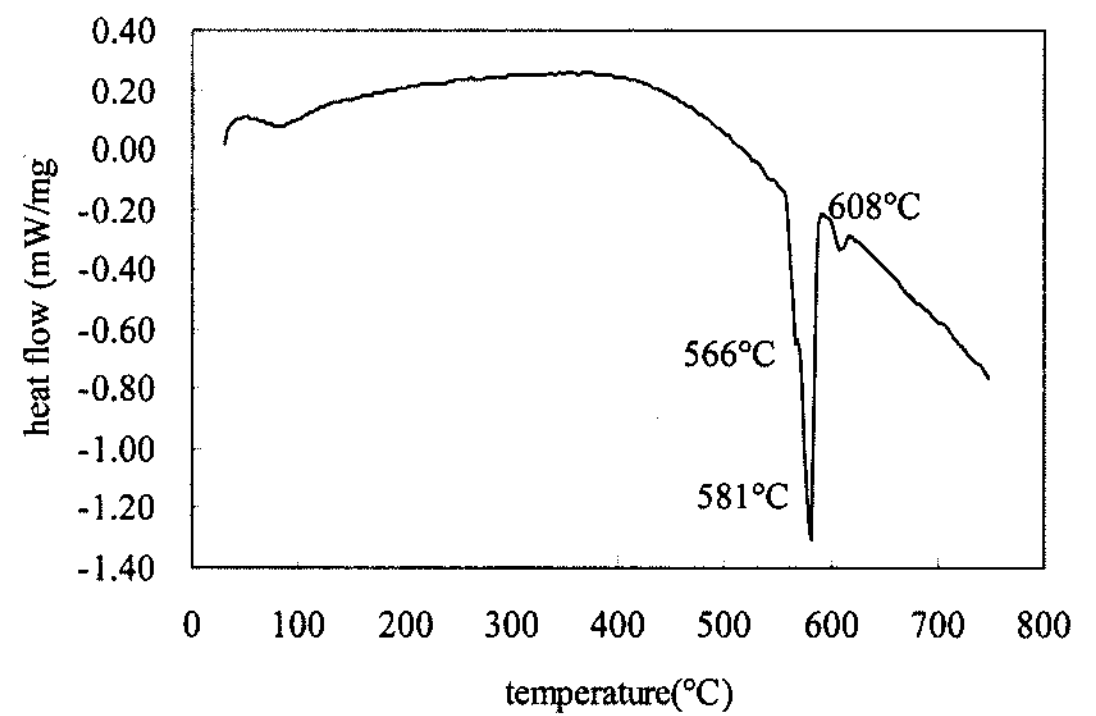


Fig. 1. DSC curves of Al-Si alloy powders.

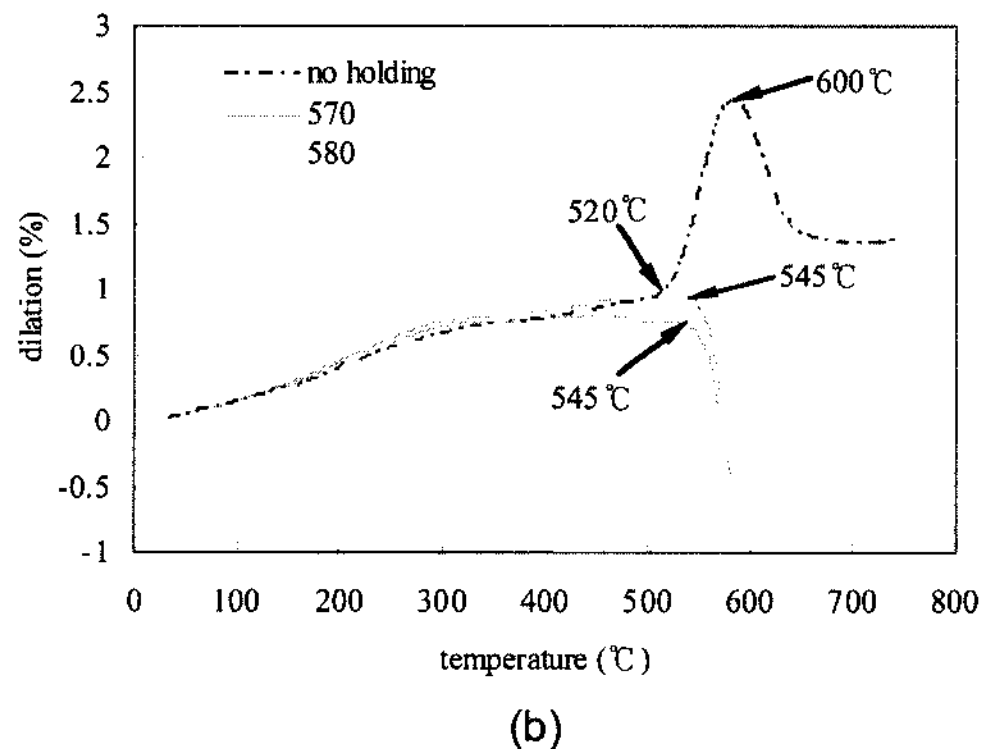
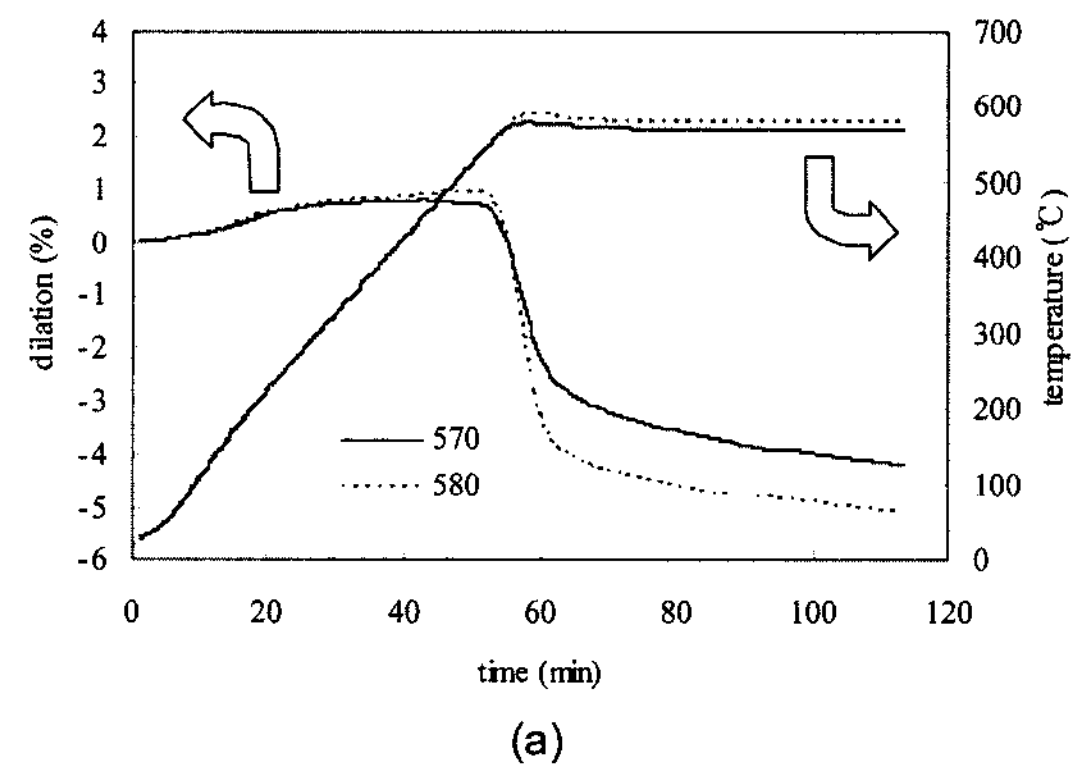


Fig. 2. Dilatometer curves of Al-Si powder compacts showing (a) dilations as functions of time and (b) dilations as functions of temperature.

금분말의 DSC 분석결과는 그림 1과 같이 세 개의 흡열반응 피크(peak)를 나타내었다. 이 중 가장 깊고 뚜렷한 581°C 부근의 피크는 Al과 Si의 공정(eutectic, 577°C) 액상 형성에 기인한 것으로 생각되고 566과 608°C에서 발생한 피크는 Al-Fe-Si 혹은 Al-Fe-Si-Mg 금속간 화합물과 Al 기지상의 공정 액상 형성에 기인한 것으로 생각된다[7] 이 결과는 액상을 필요로 하는 액상소결의 온도가 570 내지 580°C 부근이어야 함을 의미한다.

Dilatometer를 이용해 측정된 분말성형체의 수축거동은 그림 2와 같다. 그림 2(a)는 시간에 따른 길이 변화를 보여주는데, 두 개의 시편을 10°C/min으로 승온하여 각각 570과 580°C에서 1시간 유지(소결)한 결과이다. 두 시편 모두 545°C 부근에서 수축하기 시작하여 약 10분 동안 급격히 수축하고 이후 더디게 수축하여 1시간동안 총 4 내지 5% 정도 수축하였다. 액상이 출현한 566°C(그림 1)보다 20°C 가량 낮은 545°C에서 수축이 시작된 것은 DSC에서 미처 탐지되지 않은 소량의 액상이 형성되었기 때문으로

추정되며, 이것은 치밀화가 더딜 수는 있겠지만 소결 온도를 550°C 부근까지 낮출 수 있음을 의미한다. 580°C에서 소결된 시편이 570°C 시편보다 초기에 조금 더 수축한 것은 더 많은 액상을 형성하여 입자 재배열 등의 액상소결 치밀화 기구가 더 활발히 작용했기 때문으로 생각된다.

그런데, 동일한 성형체를 온도 유지 시간 없이 750°C까지 10°C/min으로 승온하였을 때는 전혀 다른 결과가 얻어졌다. 그림 2(b)에서처럼 520°C 부근에서 수축 대신 팽창하기 시작하더니 600°C에서 2.5%의 최고 팽창율을 나타내고 약 1% 정도 다시 수축하였다. 최근 Crossin[8] 등과 Schaffer[9] 등은 Al-3.8Cu-1Mg 분말성형체의 수축거동을 보고하였는데, 이들도 소결 초기 유사한 팽창거동을 관찰하였고 이것은 공정 온도에서 형성된 액상과 분말표면 산화층 사이의 젖음각(wetting angle)이 커서 액상이 분말을 밀어내기 때문이라고 해석하였다. 그림 2(b)의 팽창도 이와 같이 액상에 기인한다면, 온도 유지 구간이 있는 경우 팽창이 나타나지 않은 것은 유지 온도인 570,

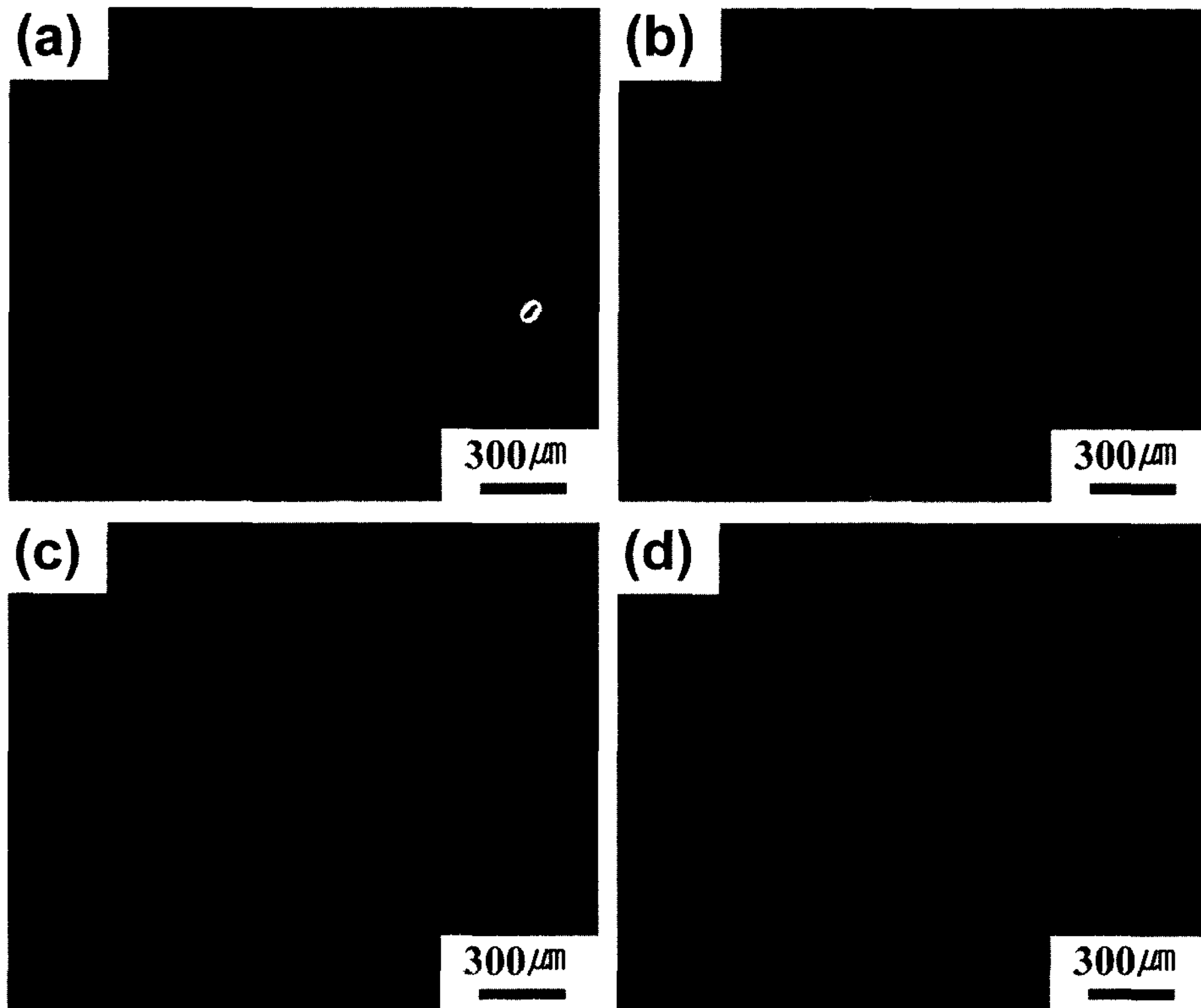


Fig. 3. Microstructures of Al-Si powder specimens sintered for 1h at 560°C in vacuum ((a), (b)) and at 580°C in high purity (99.999%) nitrogen ((c), (d)). In both specimens, central regions ((b), (d)) show less pores than near-surface regions ((a), (c)).

580°C까지는 단지 소량의 액상이 형성되었고 형성된 액상도 보다 높은 온도에서 형성되는 액상과는 조성이 달라 젖음각이 작았기 때문으로 추측할 수 있다. 하지만 온도 유지 구간이 없는 경우 570, 580°C보다 낮은 520°C 부근에서 이미 팽창하기 시작했기 때문에 이러한 추측은 타당성이 떨어진다. 이상의 열수축, 열팽창 거동 차이의 원인은 좀 더 연구되어야 할 것으로 판단된다.

진공과 고순도(99.999%) 질소 분위기에서 소결된 시편의 미세조직은 그림 3와 같다. 진공에서 소결된 시편(그림 3(a), (b))에서 밝은 바탕은 Al이 대부분인 기지상(matrix phase)이고 조금 어두운 색의 입자들이 초정 Si 결정인데, 초정 Si 결정의 크기가 거의 100 μm 에 달하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 질소 분위기에서 소결된 시편에서는 초정 Si 결정이 10 μm 도 되지 않아 그림 3(c)와 (d)에서는 구분조차 할 수 없다. 소결 분위기만 진공과 질소로 다를 뿐인데 동일한 분말 내부에 위치한 결정 입자의 성장속도가 이렇게 뚜렷하게 차이나는 것은 예상 밖의 결과이다. 더욱이 Si 결정이 크게 성장한 진공 소결은 질소 분위기 소결보다 20°C 낮은 560°C에서 진행된 것이다. 본 논문에는 기록하지 않았지만 다수의 소결온도 변화 실험 결과, 진공에서 소결된 시편은 동일한 온도의 질소 분위기에서 소결된 시편보다 더 큰 입자(grain)와 Si 결정을 보였을 뿐 아니라 더 많은 양의 액상 조직을 나타내어 마치 30, 40°C 정도 더 높은 온도에서 소결된 것 같은 양상을 나타내었다.

한편, 소결분위기 차이에 관계없이 두 시편 모두에서 내부(그림 3(b), (d))는 상대밀도 95% 정도의 치밀화를 보이지만 표면 부근(그림 3(a), (c))은 다수의 기공을 포함하여 70~80% 수준의 치밀화만을 나타내었다. 표면 부근의 더딘 치밀화는 소결온도를 높이거나 소결시간을 길게 한다고 해결되지 않았는데, 소결 온도를 높일 경우 상당량으로 생성된 액상이 젖음성이 좋지 않아 시편 외부로 빠져 나오고(exudation, 그림 4) 소결시간을 길게 할 경우 치밀화되는 내부의 면적이 조금 늘어날 뿐이었다(그림 5). 액상이 외부로 빠져나오는 현상은 주로 진공 소결에서 관찰되었는데, 그림 4는 인장시편의 소결과정에서 액상이 시편 표면 밖으로 유출되어 둥글게 응고된 형상을 보여준다. 액상유출이 발견된 인장시편들은 대부분 내부에 수 밀리미터 크기의 커다란 void를 갖고 있어

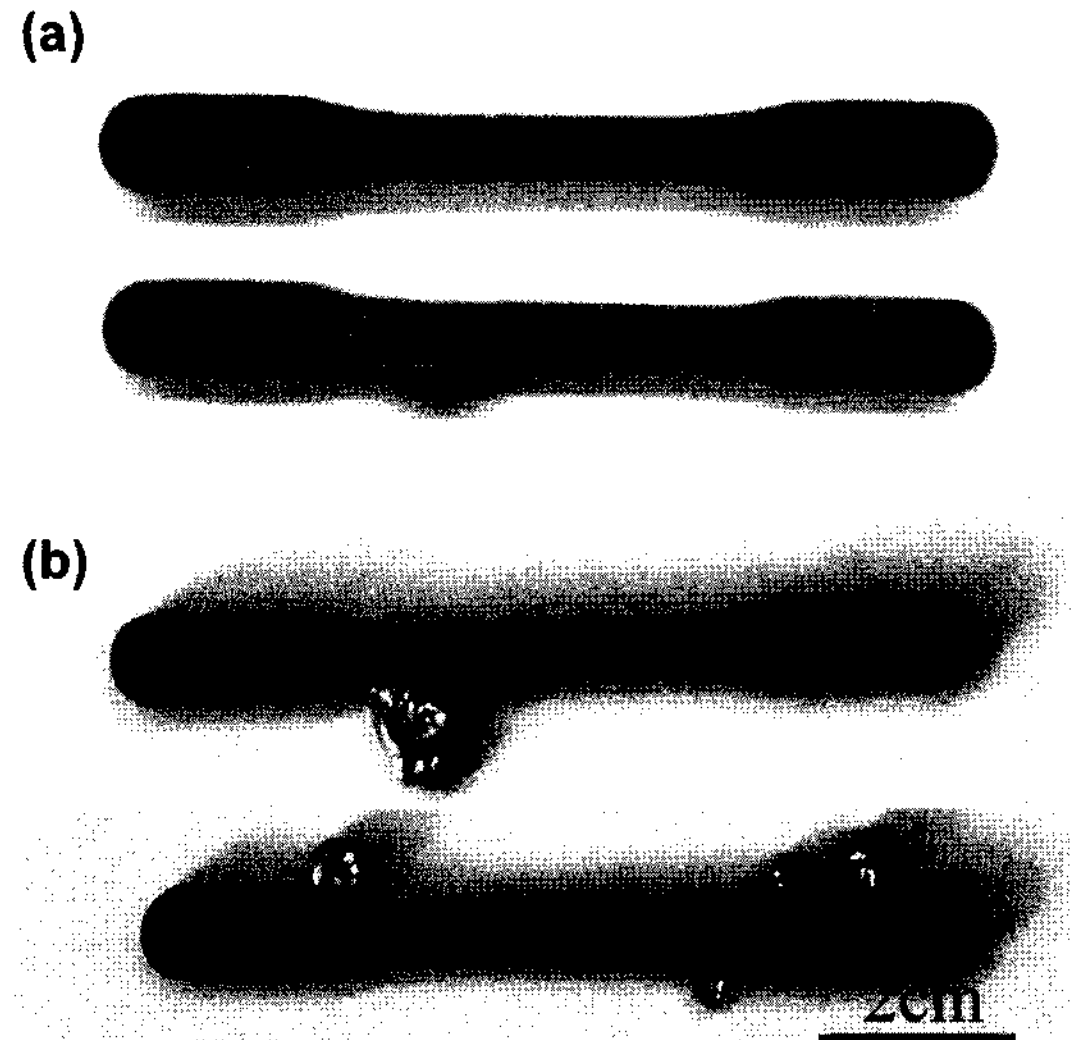


Fig. 4. Morphologies of tensile-test specimens sintered at (a) 570 and (b) 620°C in vacuum showing liquid exudation. Fig. 5. Optical micrographs of Al-Si powder compacts sintered at 580°C in high purity nitrogen for (a) 1h and (b) 2h.

아주 낮은 강도를 나타내었다.

소결체의 표면 부근이 치밀화되지 않는 것은 오랫동안 알려져 온 알루미늄 분말 소결 문제의 핵심이다. 알루미늄 분말의 치밀화를 방해하는 것은 분말표면의 Al_2O_3 산화층과 저조한 젖음성으로 요약된다. 우선 Al_2O_3 산화층은 분말내부에서 형성된 액상이 입계로 나가는 것을 막고, 분말 산화층과 액상 사이의 저조한 젖음성 즉, 높은 젖음각은 입계로 나온 액상이 기공 채널을 통해 시편 전체로 퍼지는 것을 방해한다. 이 중 전자는 시편 전체의 치밀화를 방해하는 것으로서 표면부 다공질화(그림 3, 4)의 원인은 아니다. 본 실험에서 시편 내부라도 치밀화될 수 있었던 것은 합금조성에 Mg이 포함되었기 때문으로 추정된다. Lumley[4]등은 Mg이 Al_2O_3 산화층과 반응하여 MgAl_2O_4 spinel 상을 형성하면서 산화층을 깨뜨려 분말 내부의 액상이 입계로 나올 수 있다고 보고하였고, 이 해석은 이후 알루미늄 합금조성에 Mg이 빠지지 않는 근거가 되었다. 본 실험에서 제조한 분말도 예외가 아니다. Mg은 이 밖에도 액상에 소량 녹아들어 액상과 Al_2O_3 산화층 사이의 젖음각을 낮추는 역할도 하는 것으로 알려져 있다[5,10].

소결체 표면만 치밀화되지 않는 현상은 정도에 따라 표면 부근에 연속기공(기공 채널)이 있는 경우와

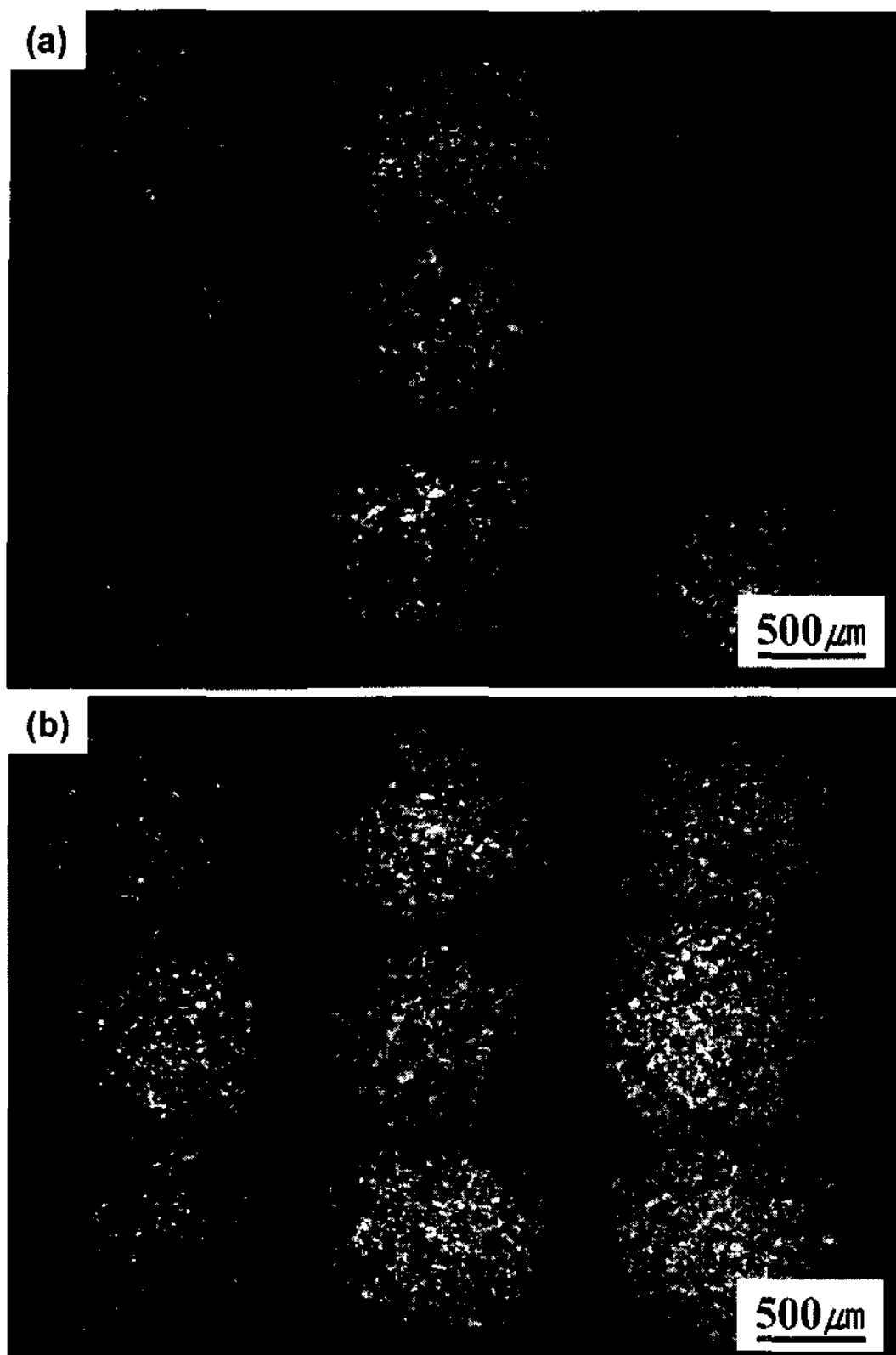


Fig. 5. Optical micrographs of Al-Si powder compacts sintered at 580°C in high purity nitrogen for (a) 1h and (b) 2h.

고립기공이 있는 경우로 나누어 생각해 볼 수 있다. 그림 3, 5와 같이 치밀화 정도가 아주 낮아 연속기공이 존재하는 경우는 액상이 시편 중심부로 집중되었기 때문인데(그림 5), 액상이 시편 중심부로 모이는 것(liquid coagulation)은 액상-기상 계면의 면적을 낮추기 위해 모든 액상 소결체에서 소결 초기에 발견되는 현상으로서 이미 알려진 것이다[11]. 문제는 다른 재료에서는 시편 중심부로 모였던 액상이 시간이 흐름에 따라 다시 시편 전체로 퍼지는데 알루미늄 분말 소결체만은 그렇지 않다는 것이다. 액상이 시편 표면 부근으로 나오지 못하는 것은 분말 산화층과 액상 사이의 젖음각이 너무 크기 때문으로 추정해 볼 수 있다. 즉, 액상 산화층의 계면을 만들기보다는 액상-기상, 산화층-기상의 계면을 유지하는 것이 열역학적으로 선호되는 것이다. 이러한 경향은 액상량이 많을 경우 액상이 시편 전체로 퍼지는 것이 아니라 아예 시편 밖으로 빠져버리는 결과(그림 4)를 낳을 수도 있다고 판단된다. 덧붙여, 시편 표면 부근

에 위치한 분말들은 시편 내부의 산소와 반응하여 산소분압을 낮추는 역할(self-gettering)까지 하기 때문에 [12] Mg 첨가로 산화층이 없어지더라도 다시 산화층이 형성되기 쉽다.

알루미늄 분말과 액상 사이의 젖음각을 줄이기 위해서는 소결분위기의 수분을 낮추고 질소 가스를 사용해야 한다고 알려져 있다[13]. 우선, 소결분위기의 수분을 낮추는 것은 Mg으로 인해 깨어진 산화층이 다시 형성되는 것을 막기 위함이고, 질소 가스를 사용하는 것은 산화층이 깨어진 분말 표면을 액상과의 젖음각이 작은 AlN로 질화시키기 위함이다. Schaffer [13] 등은 적절 수분의 양을 이슬점 -60°C 정도로 제시하였다. 두 방법 모두 분말 표면의 산화층을 환원시키는 것은 아니고 산화층이 이미 깨어지거나 사라진 표면을 처리하는 방법일 뿐이다.

위 두 방법을 따르기 위해 고순도 질소(그림 3(c), (d))보다도 낮은 수분을 갖는 초고순도(99.9999%) 질소를 사용하여 분말을 소결해 보았다. Dew point meter 측정 결과 일반적으로 고순도 질소는 -30°C 이상의, 초고순도 질소는 -40°C 이하의 이슬점을 나타내었다. 그림 6은 초고순도 질소 분위기에서 소결된 합금분말의 미세조직을 보여준다. 모든 소결온도에서 시편 표면 부근이 그림 3(c)보다 치밀한 것을 확인할 수 있다. 특히 580(그림 6(c))과 590°C(그림 6(e))에서 소결된 시편은 상당히 치밀한 표면부 조직을 나타내었다. 내부와 표면부를 모두 포함한 시편 전체의 온도별 상대밀도는 570°C부터 각각 93.3, 95.1, 93.0, 91.5%였다. 또, 남아있는 기공의 형태가 대부분 연속기공이 아닌 고립기공으로 전환되었는데, 고립기공의 경우도 유사하게 질소 분위기에서 AlN 형성을 통해 제거될 수 있다고 보고되어[13] 향후 제거에 큰 어려움은 없을 것으로 예상된다. 이로써 시편 표면부의 치밀화를 촉진하기 위해서는 질소 가스 사용과 낮은 수분 유지가 필수임을 확인하였고 향후 좀더 개선된 결과를 얻기 위해 액체질소 기화, 실리콘 카겔 반응기 설치 등을 수행할 계획이다.

마지막으로, 치밀화와 별개로, 과공정 Al-Si 합금의 경우 소결온도와 소결 분위기에 따라 초정 Si 결정의 성장속도가 확연히 차이남을 발견하였다. 과공정 Al-Si 합금을 굳이 분말공정으로 제조하는 이유가 초정 Si 결정의 성장속도를 줄이기 위함임을 고려하면 이는 신중히 고려되어야 할 문제이다. 그림 6에서

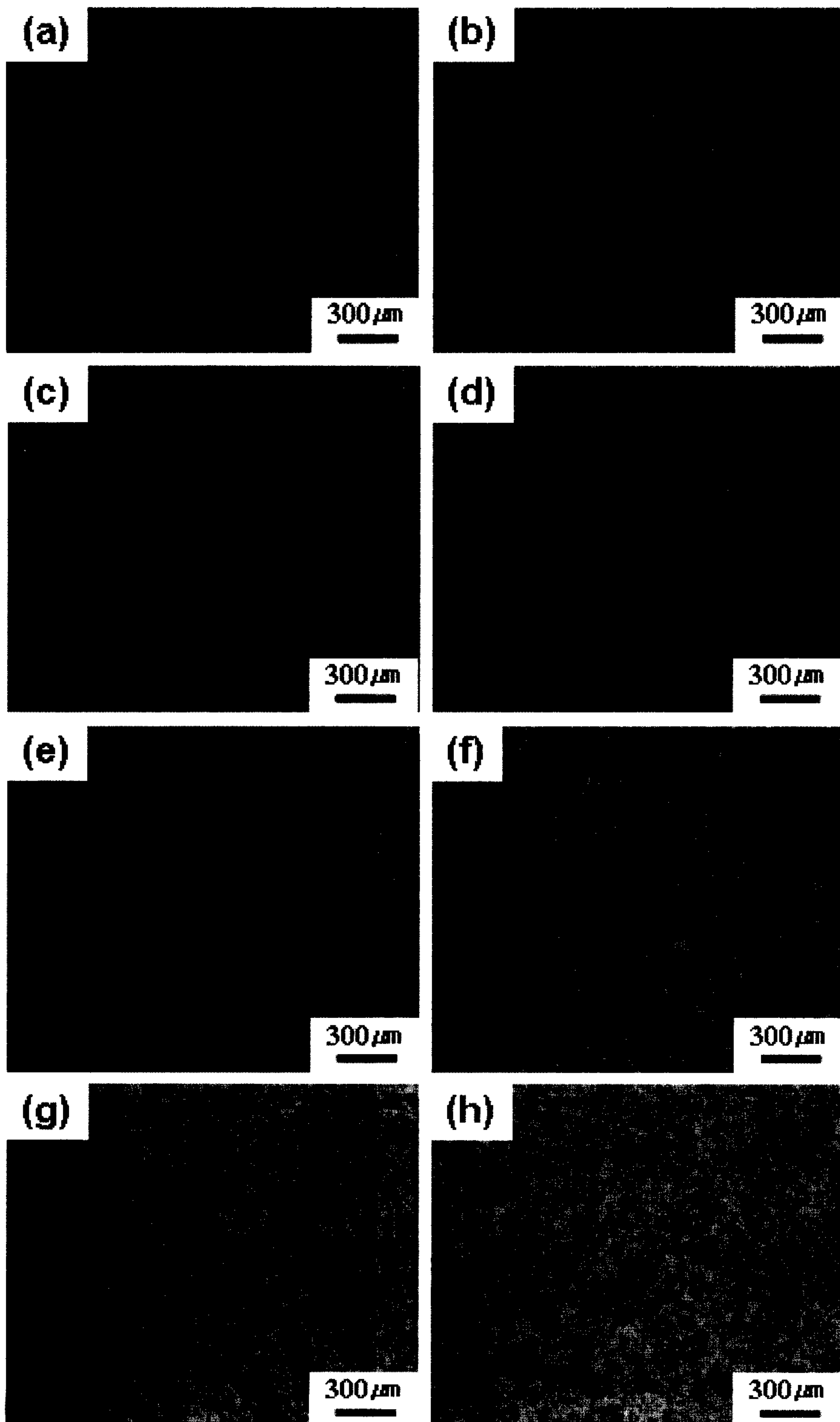


Fig. 6. Microstructures of hypereutectic Al-Si powder specimens sintered at 570 ((a), (b)), 580 ((c), (d)), 590 ((e), (f)), and 600°C ((g), (h)), respectively, in ultra-high purity (99.9999%) nitrogen atmosphere.

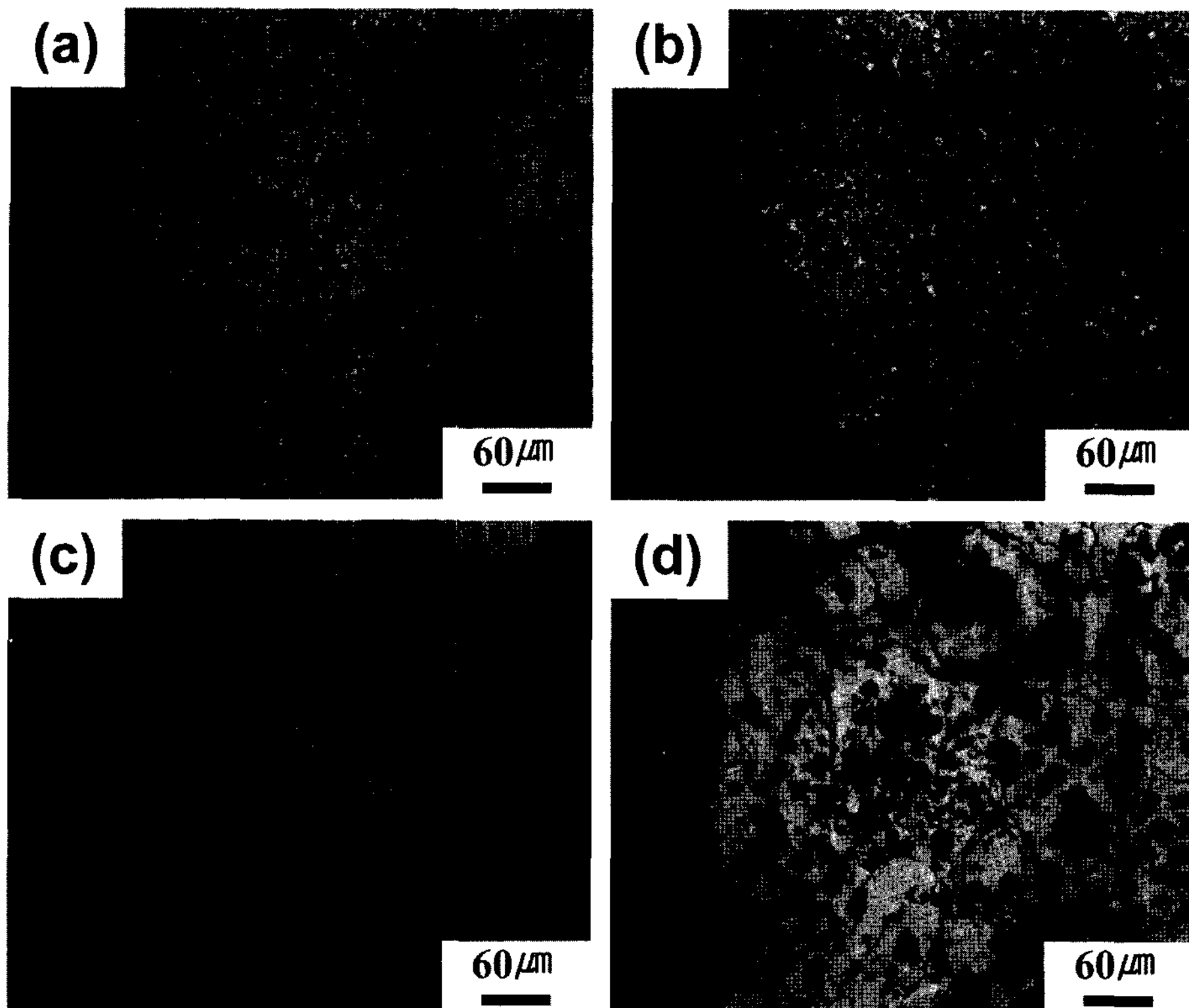


Fig. 7. Microstructures of hypereutectic Al-Si powder specimens sintered at (a) 570, (b) 580, (c) 590, and (d) 600°C, respectively, in ultra-high purity (99.9999%) nitrogen atmosphere.

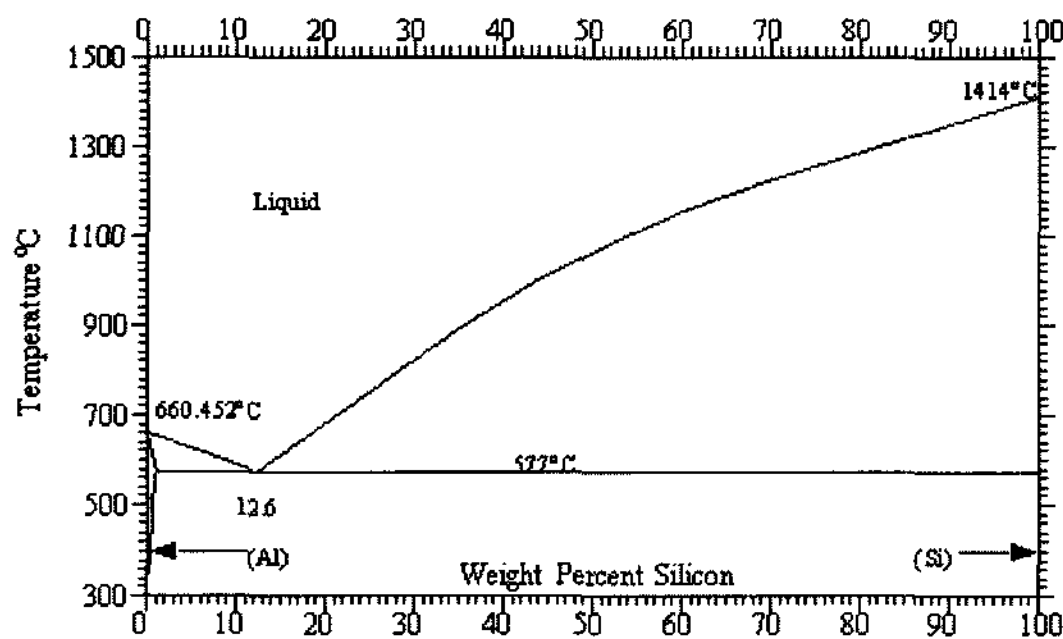


Fig. 8. Phase diagram of Al-Si system.

580°C까지는 구분할 수 없던 Si 결정이 590°C부터 뚜렷해지는 것을 볼 수 있고, 이는 확대된 미세조직 (그림 7(c))에서 Si 결정이 갑자기 수십 μm 크기로 성장했기 때문임을 확인할 수 있다. 결국, 소결온도 590°C는 치밀화에는 이롭지만 Si 결정이 너무 커져 피해야할 온도이다.

초정 Si 결정이 590°C 이상에서 급격히 성장한 것은 고상 분말 내에서 확산이 빨라졌기 때문이기 보

다는 고상 분말의 상당 부분이 확산이 빠른 액상으로 용융되었기 때문으로 생각된다. 실제 DSC 결과 (그림 1)에서 Al-Si 공정 액상 형성온도가 581°C 부근이었다. Al-20 wt%Si 합금조성은 Al-Si 상태도 (그림 8)에서 공정조성(12.6 wt%)보다 약간 오른쪽에 위치하기 때문에 공정온도 이상에서 액상이 형성될 경우 액상량은 level-rule에 의해 약 90%에 달하게 되어 거의 분말이 녹았다고 표현할 수 있다. 때문에 과공정 Al-Si 합금계에서 소결온도는 최저 액상 형성 온도부터 Al-Si 공정온도까지로 한정되어야 하고, 본 실험의 경우 그림 1과 2로부터 이 온도구간은 570 또는 550°C부터 580°C까지로 10 내지 30°C의 매우 작은 영역으로 한정된다. 580°C보다 높은 620°C에서 소결했을 경우 그림 9와 같이 판상의 공정 Si 결정이 분포하는 응고조직을 얻을 수 있었다[14].

결론

소결온도와 분위기가 과공정 Al-Si 합금분말의 치

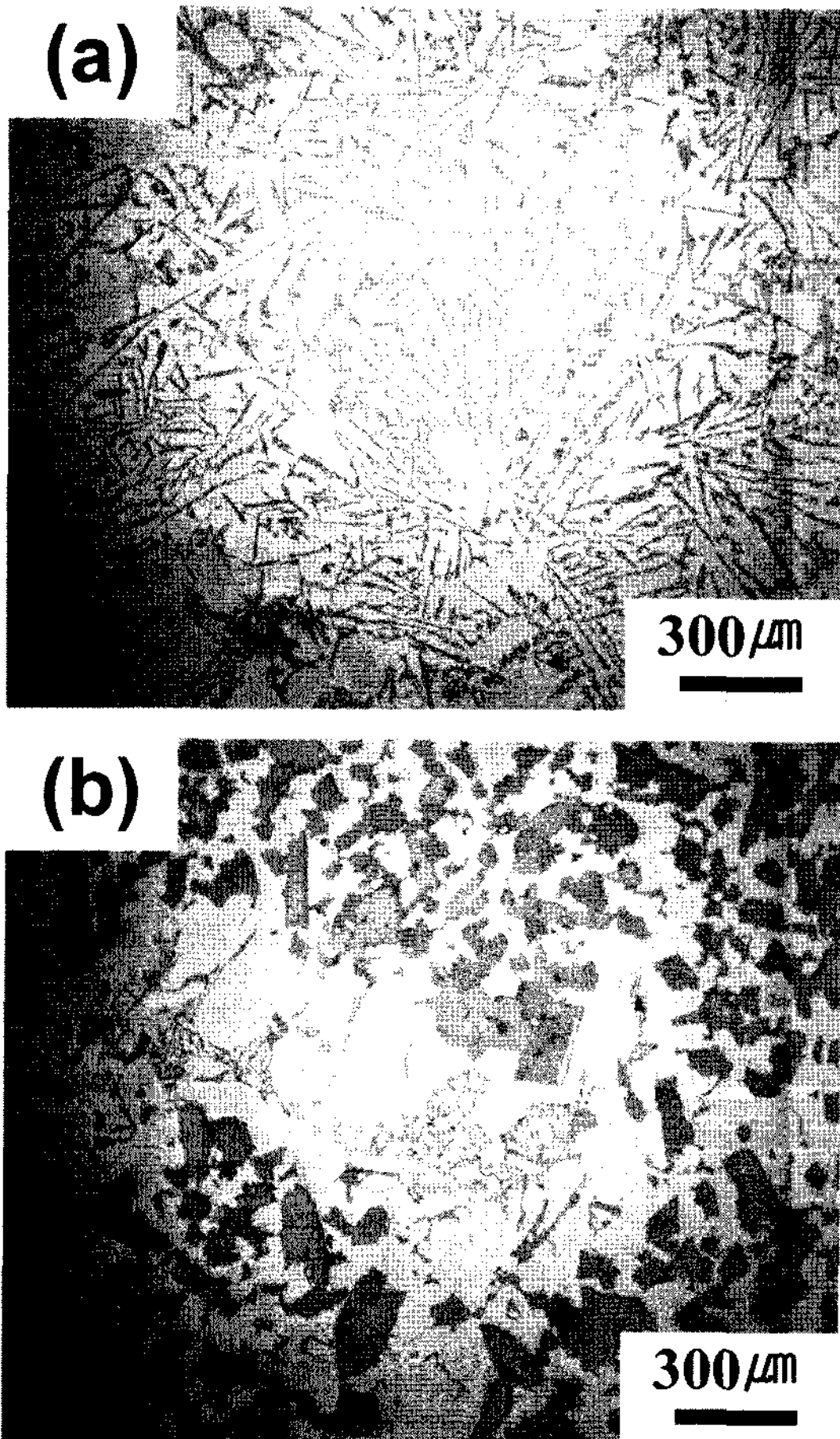


Fig. 9. Microstructures of specimens sintered at 620°C in vacuum showing (a) a number of eutectic Si crystals and (b) small eutectic pool surrounded by large primary crystals.

밀화에 미치는 영향을 알아보았다. 시편 표면 부근의 더딘 치밀화로 대표되는 알루미늄 분말 소결의 문제점은 분말 표면의 Al_2O_3 산화층 형성과 분말-액상 사이의 큰 젖음각에 기인한다. 이 중 큰 젖음각은 다시 분말 표면의 Al_2O_3 산화층에 기인하므로 결국 산화층의 제거와 재형성 방지가 치밀화의 열쇠이다. 산화층 제거는 Mg 첨가로 해결할 수 있었고 재형성 방지는 수분이 아주 낮은 초고순도(99.9999%) 질소 가스를 사용함으로써 해결할 수 있었다. 치밀화와 더

불어 과공정 합금 분말은 Al-Si 공정온도 이상에서 초정 Si 결정의 급격한 성장을 나타내었는데 이는 분말 대부분이 용융되어 나타나는 현상으로 판단되며 결국 소결이 Al-Si 공정온도 미만에서 진행되어야 함을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대소재성형기술 개발사업(과제번호: PM002-7-00-00)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] R. B. Bhagat: ASM Handbook ASM International, 7 (1998) 840.
- [2] J. U. Ejiolor and R. G. Reddy: JOM, 49 (1997) 31.
- [3] G. B. Schaffer, T. B. Sercombe and R. N. Lumley: Mater. Chem. Phys., 67 (2001) 85.
- [4] R. N. Lumley, T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Metall. Mater. Trans. A, 30 (1999) 457.
- [5] T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Acta Mater., 52 (2004) 3019.
- [6] Y. J. Kim and J. C. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., 12 (2005) 296 (Korean).
- [7] G. Timmermans, L. Froyen and J. van Humbeeck: J. Mater. Sci., 35 (2000) 3289.
- [8] E. Crossin, J.-Y. Yao and G. B. Schaffer: Powder Metall., 50 (2007) 354.
- [9] G. B. Schaffer, J.-Y. Yao, S. J. Bonner, E. Crossin, S. J. Pas and A. J. Hill: Acta Mater., 56 (2008) 2615.
- [10] T. B. Sercombe and G. B. Schaffer: Science, 301 (2003) 1225.
- [11] O. J. Kwon and D. N. Yoon: Sintering Processes, G. C. Kuczynski(ed.), Plenum Press, New York (1980) 203.
- [12] G. B. Schaffer and B. J. Hall: Metall. Mater. Trans. A, 33 (2002) 3279.
- [13] T. B. Schaffer, B. J. Hall, S. J. Bonner, S. H. Huo and T. B. Sercombe: Acta Mater., 54 (2006) 131.
- [14] R. E. Napolitano, H. Meco and C. Jung: JOM, 56 (2004) 16.