

마찰교반공정에 의한 AZ31/CNT 표면 복합재료 제조

김재연* · 이승미** · 황정우* · 변재원*†

*서울과학기술대학교 신소재공학과, **서울과학기술대학교 NID 대학원

Fabrication of AZ31/CNT Surface Composite by Friction Stir Processing

Jae-Yeon Kim*, Seung-Mi Lee**, Jung-Woo Hwang*, Jai-Won Byeon*†

*Department of Graduate School NID Fusion Technology, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, Korea

Abstract Friction stir processing (FSP) was applied to fabricate AZ31/CNT (Carbon Nano Tube) surface composite for improvement of surface hardness of AZ31 Mg-based alloy. The effects of traverse speed of rotating tool and volume fraction of CNT (i.e., groove depth of 3 mm and 4 mm) on the soundness and hardness of the composite layer were investigated. Multi-walled CNTs were fully filled in a machined groove and stirring tool was rotated at the speed of 1400 rpm. Only under the tool traverse speed of 25 mm/min for the specimen with a groove depth of 3 mm, surface composite layer with no defect was successfully produced. Increased hardness of about 35% was observed in the composite layer.

(Received November 2, 2015; Revised November 19, 2015; Accepted November 24, 2015)

Key words : Friction Stir Processing, Surface Composite, Carbon Nanotube, AZ31 Magnesium Alloy

1. 서 론

마그네슘 합금은 비강도, 진동흡수성, 전자파 차폐성 등이 우수한 장점을 갖고 있어, 구조재료, 수송기기 그리고 휴대용 전자제품에 많이 이용되었다. 특히 자동차 경량화 산업 확대 및 IT 산업의 발달로 인해 사용량이 급증하고 있다. 그러나 마그네슘 합금은 알루미늄, 철, 티타늄 등의 합금에 비해 기계적 성질이 좋지 못하며, 이에 강화상을 분산시켜 기계적 성질이 향상된 마그네슘 합금 기지 복합재료를 제조하려는 연구가 선행되어 왔다[1-4].

마그네슘 기지 복합재료 제조를 위해 주조공정[1], 분말야금 공정[2] 및 DMD(Disintegrated Melt Deposition)공정[3, 4] 등의 방법이 연구되어 왔으며, 최근 마찰교반용접(Friction Stir Welding, FSW)을 응용한 마찰교반공정(Friction Stir Processing, FSP)이 새로운 복합재료 제조 공정으로서 주목을 받고 있다[5]. 마찰교반공정은 고속으로 회전하는 핀

형상의 공구를 금속표면에 삽입하여 마찰열에 의한 연화 및 기계적 교반에 의한 강소성 변형을 통해 표면 미세구조를 제어하는 공정이다. 마찰교반공정은 공정방법이 비교적 간단하며, 공정 온도가 낮은 고상공정이기 때문에 강화상과 기지간의 반응에 의한 제2상의 생성이 억제되는 장점이 있다[5]. 특히 마찰교반공정을 이용하여 금속기지 표면 복합재료 제조시, 강화상에 의한 분산 강화와 pinning 효과에 의한 결정립 미세화로 인해 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있다[6, 7].

마찰교반공정을 이용하여 금속기지 표면 복합재료를 제조하는 기존 연구에서는 주로 소성변형이 용이한 면심입방구조의 연성 Al 기지에 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CNT(Carbon Nano Tube) 등의 다양한 강화상을 분산시키는 연구들이 보고되어 왔으며[6-14], 이후 조밀육방구조의 Mg 합금 기지에 다양한 강화상을 분산시키는 연구들이 진행되고 있다[15-17]. Morisada 등은[16] 마그네슘 기지 CNT 복합재료를

†Corresponding author. E-mail : byeonjw@seoultech.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

제조하여 경도가 약 50% 향상된 복합층을 제조하였으며, Lu 등은[17] 알루미늄과 CNT를 복합 분산시킨 마그네슘 기지 하이브리드 복합재료 제조에 성공하였다.

본 연구에서는 마찰교반공정을 통해 AZ31 마그네슘 합금기지에 CNT를 분산시킨 표면 복합재료를 제조하였으며, 특히 공구의 이동속도 및 CNT 함량(groove 깊이)이 복합 재료 층의 미세구조와 경도에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 두께 6 mm로 압연된 AZ31 마그네슘 판재(Magnesium Gurnee Metal Co. Ltd., China)를 길이 120 mm, 폭 60 mm로 절단하여 사용하였다. 합금의 화학조성은 Mg: balance, Al: 2.5-3.5, Zn: 0.6-1.4, Mn: 0.2-1.0, Si: < 0.1, Fe: < 0.005, Cu: < 0.04 and Ni: < 0.005 mass%이다. 강화상으로 사용한 CNT(CNT Co. Ltd., Korea)는 순도 97%, 직경 10-30 nm, 길이 1-25 μm 이다. 마찰교반공정을 위해서 2 마력의 용량을 가진 밀링기(NSM-VM9300, Namsung Precision Co. Ltd., Korea)를 사용하였다. 사용된 공구의 치수는 어깨부(shoulder) 직경 16 mm, 핀 직경 4 mm, 핀 길이 4 mm이며, 공구 재질은 SKD61 합금강을 사용하였다. 핀은 교반 효율을 높이기 위해 나사 형상으로 가공하였다. 공정변수 최적화를 위해 공구의 회전속도는 1400 rpm으로 고정된 뒤 공구 이동속도를 25, 50, 70 mm/min로 다르게 하여 강화상 없이 모재에 마찰교반공정을 실시하였다. 공구의 전진각은 3°로 하여 공정을 진행하였다.

표면 복합재료 제조를 위해 AZ31 판재에 깊이 3 mm, 폭 1 mm의 홈을 기계가공 하였다. CNT를 기계 가공된 홈에 채워 넣은 후 10 kgf의 압력을 가하여 CNT가 홈에 가득 채워질 수 있도록 하였다. 마찰교반공정중 강화상이 홈 밖으로 비산되는 것을 방지하기 위해, 우선 핀이 없이 평면의 어깨부만 있는 공구로 공정을 실시하여 홈을 막아 주었다. 이어서 4 mm의 핀 길이를 가진 공구를 이용하여 마찰교반공정을 실시하였다. 공구의 이동속도 영향을 확인하기 위해 25, 50, 70 mm/min의 속도로 공정을

실시하였으며, 강화상 함량(홈의 깊이)의 영향을 알아보기 위해 홈 깊이 4 mm, 폭 1 mm의 시편을 제작하여, 홈 깊이 3 mm인 시편과 비교하였다.

제조된 시편의 결합 형성 유무를 관찰하기 위하여, 관전류 5 mA, 관전압 130 kV, 노출시간 4초의 조건으로 X선 비파괴 투과 검사를 실시하였다. AZ31 기지 복합재료의 미세조직은 Acetic picral(아세트산 10 ml + 피크린 산 4.2 g + 증류수 10 ml + 에탄올 70 ml) 부식액을 이용하여 3~5초 동안 상온에서 에칭 후 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰 하였다. 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 하중 200gf로 시편의 단면부 미소 경도 분포를 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 마찰교반공정시 공구 이동속도의 영향

강화상 없이 마찰교반공정을 적용하여 공구 이동속도의 영향을 확인하고자 하였다. 모재에 대해 공구의 회전속도를 1400 rpm으로 일정하게 유지하고, 이동

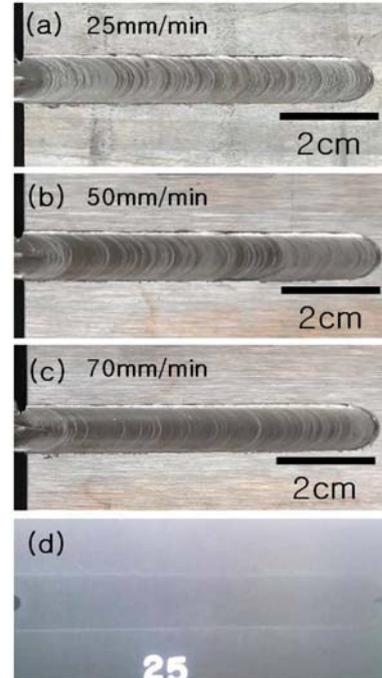


Fig. 1. Photo of the FSPed AZ31 specimen with traverse speed of stirring tool : (a) 25 mm/min, (b) 50 mm/min, (c) 70 mm/min and (d) X-ray radiographic image of (a).

속도를 25, 50, 70 mm/min으로 다르게 하여 시편을 제조하였다. Fig. 1은 공정 후 시편의 외관을 관찰한 사진과 25 mm/min 시편의 X선 비파괴 투과 검사 사진이다. 모든 조건의 시편에서 표면부에 결합이 관찰되지 않았다. 또한 Fig. 1(d)의 비파괴 검사 결과 사진에서도 시편 내부에서 결합이 관찰되지 않았다.

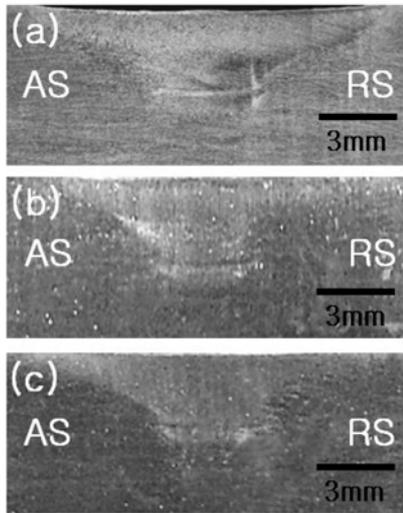


Fig. 2. Cross-sectional macro image of the FSPed AZ31 with traverse speed of stirring tool : (a) 25 mm/min, (b) 50 mm/min and (c) 70 mm/min.

Fig. 2는 공구 이동속도에 따른 시편의 단면부를 실체현미경으로 관찰한 사진이다. 핀 길이와 동일하게 4 mm 깊이의 교반영역(stir zone)이 성공적으로 형성되었으며 내부에 거시적 결합은 관찰되지 않았다. 또한 이동속도가 감소함에 따라 교반부가 넓어지는 경향을 나타내었다. 이는 공구의 이동속도가 감소할수록 입열량이 증가하여 더 원활한 소성유동이 일어났기 때문이다[5, 18].

Fig. 3은 모재와 교반부 단면을 광학현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 모재는 약 13.4 μm 의 등축정 결정립 구조를 갖고 있었다. 마찰교반공정으로 제조한 시편은 동적재결정된 결정립 구조였으며, 그 평균크기는 각각 9.8 μm , 9.1 μm 그리고 8.6 μm 로 측정되었다. 마찰교반공정 결과 모든 시편의 교반부에서 모재보다 미세한 결정립이 생성되었으며, 이는 공구와 시편 사이에서 발생하는 마찰열과 소성유동에 의한 동적재결정이 일어났기 때문이다[5]. 일반적으로 공구 이동속도가 증가하면 교반부 내의 입열량이 감소하여 결정립이 미세화 되는 경향을 보이는데[5], 본 연구에서 적용한 좁은 이동속도 범위에서는 결정립 크기 차이가 거의 나타나지 않았다.

Fig. 4는 모재와 공구 이동속도에 따른 마찰교반공정 시편의 단면부 경도분포를 나타낸 것이다. 모재의 평균 경도는 56 Hv로 측정되었으며, 25, 50, 70

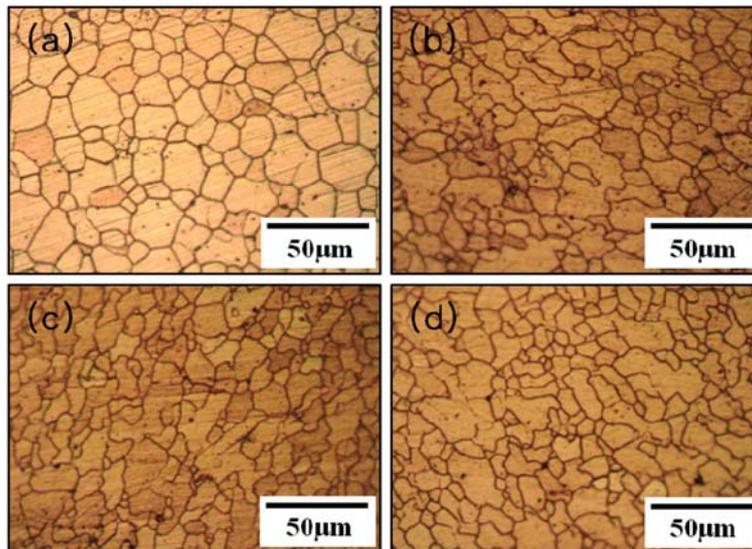


Fig. 3. Optical microstructure of the stir zone with traverse speed of stirring tool : (a) as-received, (b) 25 mm/min, (c) 50 mm/min and (d) 70 mm/min.

mm/min로 마찰교반 공정된 시편 단면부의 평균경도는 각각 57 Hv, 58 Hv, 56 Hv로 측정되었다. 공정 후 결정립이 미세화 되었음에도 교반부의 평균경도는 모재와 유사했다. 본 연구에서 사용한 압연재 AZ31은 가공에 의해 재료 내 전위밀도가 비교적 높을 것이며, 마찰교반공정에 의해 동적재결정이 발생하게 되면 전위밀도 감소효과가 발생할 것이다. 이에 따라 결정립 미세화에 의한 경도 증가 효과가 전위밀도 감소에 의한 경도 감소 효과에 의해 상쇄된 것으로 사료된다. 유사한 연구 결과로서 높은 입열량으로 인해 Mg 함금 모재보다 마찰 교반부의 경도가 감소한 결과를 보고한 연구도 있으며[19], 알루미늄 함금 압연재에서도 마찰교반공정 적용시 모재대비 교반부의

경도가 향상되지 않았다[20].

3.2 AZ31/CNT 표면복합재료 제조 및 미세구조 분석

AZ31/CNT 복합재료 제조시 공구 이동속도의 영향을 알아보기 위해 깊이 3 mm 홈에 CNT를 채워 넣어 공구의 회전속도를 1400 rpm으로 고정한 후 이동속도 변수(25, 50, 70 mm/min)를 주어 공정을 실시하였다. Fig. 5는 제조된 AZ31/CNT 복합재료 시편의 외관과 X선 비파괴 투과 검사 사진이다. 25 mm/min 시편의 표면은 결함이 없었으나, 50 mm/min와 70 mm/min 시편에서는 표면결함이 발생하였다. X선 비파괴 투과 검사 결과, 25 mm/min 시편에서 내부결함이 발견되지 않았으며, 50, 70 mm/min 시편은 교반부 전 영역에 걸쳐 내부결함이 발견되었다. 이러한 결과는 공구의 이동속도가 증가함에 따라 입열량이 감소함으로 인해 CNT를 충분히 교반시킬 정도의 소성유동이 부족했기 때문이다.

Fig. 6은 거시적 내부 결함이 검출되지 않은 공정 조건인 1400 rpm, 25 mm/min으로 제조된 시편의 단면부 미세조직 사진으로, 핀의 길이와 유사하게 깊이 4 mm의 교반부가 형성되었다. Advancing Side에 강화상이 몰려서 분산된 현상이 관찰되었으며, 이는 마찰교반공정을 이용하여 복합재료 제조 시 일반적으로 나타나는 현상이다[6, 14]. 또한 교반부에서 CNT의 분포가 거시적으로 불균일 한 영역(A 영역)

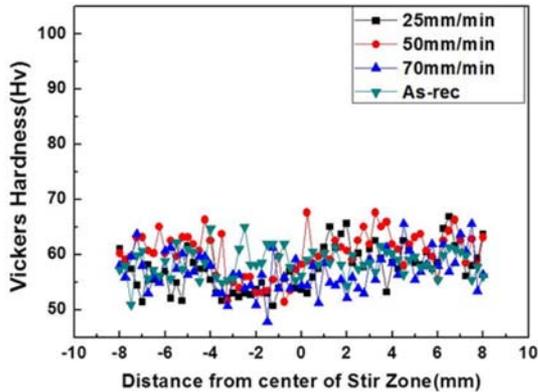


Fig. 4. Microhardness distribution in the stir zone of the FSPed AZ31 with traverse speed of stirring tool.

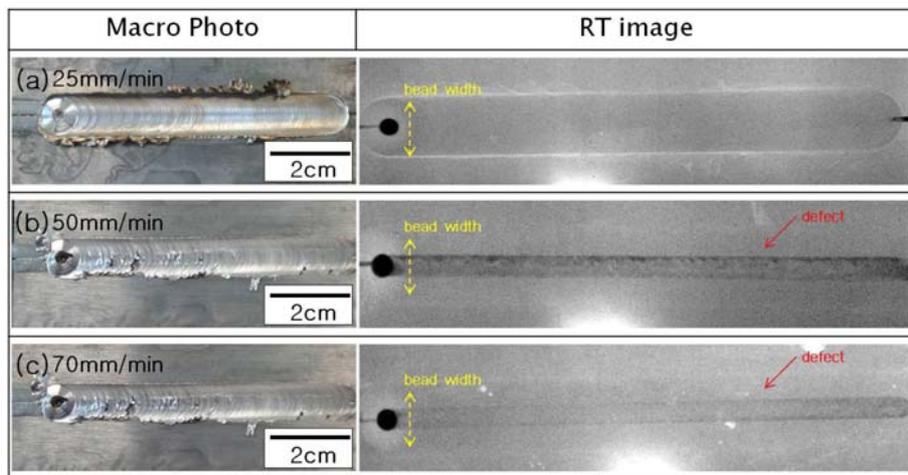


Fig. 5. Macro photo and corresponding radiographic test (RT) image of the AZ31/CNT composites fabricated by FSP : (a) 25 mm/min, (b) 50 mm/min and (c) 75 mm/min.

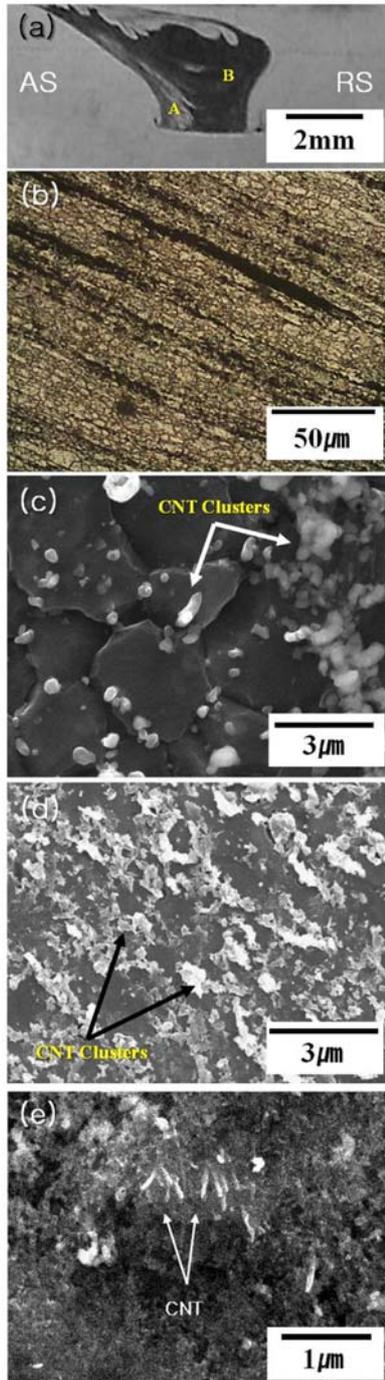


Fig. 6. Cross sectional microstructure of the AZ31/CNT composite of a groove depth of 3 mm : (a) macro-image of the cross section consisting of area A and B, (b) optical micrograph of area A, (c) SEM image of area A, (d) SEM image of area B showing CNT clusters, and (e) SEM image of area B showing singly dispersed CNT.

과 거시적으로 균일한 영역(B 영역)을 관찰 할 수 있었다. Fig. 6 (b,c)는 A영역을 각각 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. A 영역에서는 CNT의 밀도가 높고 낮은 부분이 밴드 형태로(검정 색 띠 영역) 존재하였으며(Fig. 6 (b)), 수백 nm 크기의 CNT 클러스터가 관찰되었다(Fig. 6 (c)). 또한 강화상 없이 동일조건으로 마찰교반공정된 시편의 결정립 크기($9.8\ \mu\text{m}$)보다 더 미세한 약 $3\ \mu\text{m}$ 의 결정립이 관찰되었다. 이러한 결과는 강화상과 기지 계면이 동적 재결정의 핵생성 site로 작용하였고[6], 강화상에 의한 피닝 효과로 결정립 성장이 억제되었기 때문이다[5]. Fig. 6(d,e)는 교반부의 B영역을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 이 영역에서는 CNT가 클러스터 형태로 존재하는 영역과(Fig. 6(d)), CNT가 개별적으로 잘 분산되어진 영역이(Fig. 6(e)) 혼재하였다. 본 연구에서 시도된 공정 조건 범위에서는 CNT의 분산이 충분하게 이루어지지 않았으며, 이후 CNT의 균일한 분산을 위한 공정개선 연구가 필요할 것으로 보인다.

3.3 AZ31/CNT 표면복합재료 제조시 강화상 함량의 영향

강화상의 함량의 영향을 확인하기위해, 홈 깊이를 4 mm로 더 깊게 한 시편을 홈 깊이 3 mm 시편과 동일한 공정 조건(1400 rpm, 25 mm/min)으로 제조하여 비교하였다. Fig. 7(a)의 단면부 미세조직 사진에서 나타낸 바와 같이, 교반부의 Retreating Side에서 거시적 결합이 형성 되었다. Fig. 7(b)는 교반부의 중앙인 A영역을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로, CNT가 분산된 영역과 함께 기공이나 갈라진 틈도 관찰되었다. 이러한 결합영역(Fig. 7b의 B영역)을 고 배율로 관찰한 결과(Fig. 7(c)), 많은 수의 CNT가 기지에 개별적으로 분산되지 못하고 클러스터 형태로 남아있는 것을 확인 할 수 있었다. 홈의 깊이가 깊다는 것은 교반부에서 강화상의 부피 분율이 높다는 의미이며, 강화상을 지나치게 많이 첨가할 경우 기지 금속의 충분한 교반이 어렵기 때문에 결합이 형성될 가능성이 높다[13]. 따라서 본 공정 조건(1400 rpm, 25 mm/min)에서는 홈의 깊이를 3 mm 이하로 해야 결합이 없는 AZ31/CNT 복합재료 제조가 가능할 것으로 보인다.

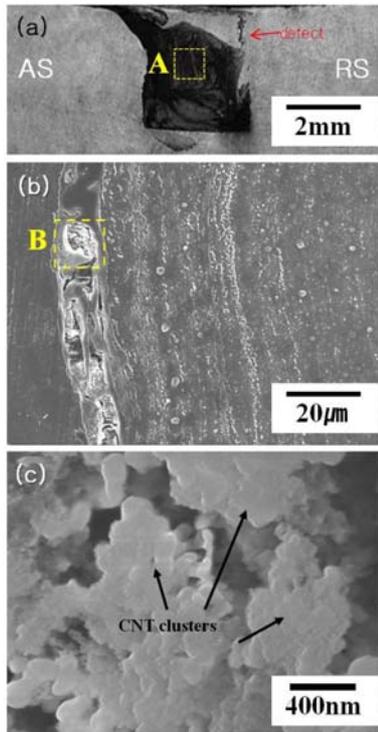


Fig. 7. Cross sectional microstructure of the AZ31/CNT composite of a groove depth of 4 mm : (a) macro-image of the cross section consisting of composite area A and macro defect, (b) SEM image of composite area A, and (c) magnified image of area B in (b) showing CNT clusters.

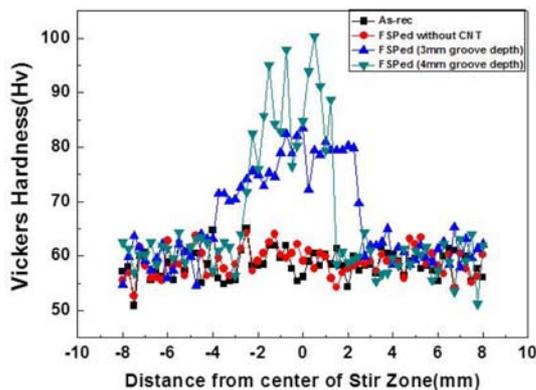


Fig. 8. Cross sectional micro-hardness distribution with distance at the stir zone for different groove depth.

Fig. 8은 홈의 깊이(CNT의 분율)에 따른 단면부 경도 분포를 나타낸 것이다. 홈의 깊이가 3 mm로 얕은 시편에서 균일한 분산영역이 더 넓게 형성된

것을 관찰할 수 있었다. 홈 깊이 3 mm 시편과 4 mm 시편(결함이 없는 부위) 교반부 평균 경도는 각각 76 Hv와 86 Hv로 측정되었으며, 이는 마찰교반공정된 시편의 교반부 평균경도(56 Hv)보다 각각 35% 및 51% 증가된 값이다. 복합재료 층에서 평균 경도의 증가요인은 강화상 함량 증가 및 결정립 미세화 효과가 복합적으로 나타났기 때문인 것으로 사료된다.

4. 요약 및 결론

AZ31 합금에 마찰교반공정을 적용하여 표면 복합재료 제조시 공구의 이동속도 및 강화상의 함량이 미치는 영향을 확인하고자 하는 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AZ31 합금에 대해 공구 회전속도 1400 rpm, 공구 이동속도 25-70 mm/min의 범위에서 강화상 없이 마찰교반공정을 실시하여 미세한 재결정립이 형성된 표면개질 층을 제조하였다.

2. AZ31/CNT 복합재료 제조시 홈 깊이 3 mm, 공구회전속도 1400 rpm, 공구이동속도 25 mm/min 공정조건에서 결함이 없는 성공적인 표면 복합재료를 제조할 수 있었다. 표면 복합재료 층의 결정립 크기 (2-3 μm)는 모재(약 13 μm) 및 강화상이 없는 표면개질층(8.6-9.8 μm)에 비해 미세화되었으며, 평균경도는 모재대비 약 35% 향상되었다.

3. 강화상의 함량이 증가될 경우(홈 깊이가 4 mm로 증가 시), 건전 교반부에서의 평균경도는 모재대비 51%가 향상되기는 하였으나, 교반부 일부 영역에서 기공 결함이 형성되었다. 따라서 결함이 없는 표면 복합재료의 제조를 위해서는 홈 깊이는 3 mm 이하로 제조하여야 될 것으로 판단된다.

References

1. A. Luo : Metall. Mater. Trans. A, **26A** (1995) 2445-2455.
2. C. S. Goh, J. Wei, L. C. Lee and M. Gupta : Nanotechnology, **17** (2006) 7-12.
3. Q. B. Nguyen and M. Gupta : J. Alloys Comp., **459** (2008) 244-250.
4. M. Gupta, M. O. Lai and D. Saravananathan : J. Mater. Sci., **35** (2000) 2155-2165.

5. R. S. Mishra and Z. Y. Ma : *Mater. Sci. Eng. R*, **50** (2005) 1-78.
6. P. Asadi, G. Faraji, A. Masoumi and M. K. Besharati Givi : *Metall. Mater. Trans. A*, **42A** (2011) 2820-2832.
7. M. Azizieh, A. H. Kokabi and P. Abachi : *Mater. Des.*, **32** (2011) 2034-2041.
8. C. I. chang, Y. N. Wang, H. R. Pei, C. J. Lee and J. C. Huang : *Mater. Trans.*, **47**(12) (2006) 2942-2949.
9. C. J. Lee, J. C. Huang and P. J. Hsieh : *Scr. Mater.*, **54** (2006) 1415-1420.
10. D. K. Lim, T. Shibayanagi and A. P. Gerlich : *Mater. Sci. Eng. A*, **507** (2009) 194-199.
11. H. Izadi and A. P. Gerlich : *Carbon*, **50** (2012) 4744-4749.
12. Z. Y. Liu, B. L. Xiao, W. G. Wang and Z. Y. Ma : *J. Mater. Sci. Technol.*, **30**(7) (2014) 649-655.
13. S. A. Hosseini, K. Ranjbar, R. Dehmolaei and A. R. Amirani : *J. Alloys Comp.*, **622** (2015) 725-733.
14. Z. Y. Liu, B. L. Xiao, W. G. wang and Z. Y. Ma : *Carbon*, **50** (2012) 1843-1852.
15. C. B. Mo, Y. J. Jeong, B. K. Lim and S. H. Hong : *Polym. Sci. Technol.*, **18**(6) (2007) 528-534.
16. Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka and M. Fukusumi : *Mater. Sci. Eng. A*, **419** (2006) 344-348.
17. D. Lu, Y. Jiang and R. Zhou : *Wear*, **305** (2013) 286-290.
18. K. H. Song, H. Fujii and K. Nakata : *Mater. Des.*, **30** (2009) 3972-3978.
19. B. M. Darras, M. K. Khraisheh, F. K. Abu-Farha and M. A. Omar : *J. Mater. Process Technol.*, **191** (2007) 77-81.
20. J. C. Park and S. J. Kim : *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **42**(1) (2009) 13-20.