

論 文

SiCw/Al 복합재료의 열처리에 따른 계면 현상에 관한 연구

吳 赫 鎮*, 方 明 星**, 李 義 吉***, 南 勝 義*

A Study on the Interfacial Phenomena As Heat treatment of SiCw/Al Composites

Hyeok-Jin Oh*, Myung-Sung Bang**, Eui-Kil Lee***, Seoung-Eui Nam*

Abstract

In the present study, the effects of Al/SiC interface reaction and the formation of Al₄C₃ compounds on the mechanical properties of the Al/SiC composites prepared by squeeze casting were investigated.

After squeeze casting, the size of dendrites in Al without whiskers were larger than those with whiskers. The hardness of composite materials (about 72 Hv) was found to be approximating 40% higher than that of matrix metal (29Hv), which gradually increases which heat treatment Time showing maximum hardness at 12hr. The observation of increasing number of compounds in 12hrs heat treatment suggests that these compounds are responsible for the increase of hardness.

By X-ray diffraction studies, those compounds were identified as Al₄C₃, (Al, Si). And intensity of Si peak increased.

The tensile strength of composite materials was gradually decreased by heat treatment, which was in contrast to the behavior of hardness.

With increasing heat treatment time, the fracture mode of composite materials was changed from large dimples and pull-out form of fiber to the fracture and rupture form of fiber.

1. 서 론

금속복합재료 제조방법으로는 여러가지 방법들이 소개되고 이에 따른 연구결과들이 발표되고 있는데 대량생산에 적합한 용탕 가압 주조법은 용융 혹은 고액공존상태에 있는 금속에 기계적으로 30-150MPa정도의 큰 압력을 가하여 응고시키는 방법으로 가압력에 의해 젖음성이 좋지 않은 세라믹섬유와 금속의 복합화가 가능하기 때문에 우수한 기계적 특성을 나타내는 복합재료제조에 많은 응용¹⁾⁻²⁾이 이루어지고 있다. 일반적으로 Al, Mg를 기지재료로 단섬유, 장섬유보강 금속

복합재료 제조에 많이 활용되고 있다.

SiC 휘스커는 고비탄성, 고비강도와 우수한 내열성등의 장점이외에도 금속과의 젖음성이 양호한 장점을 갖고 있으며 이러한 특성은 물론 이론 강도에 가까운 강도를 갖고 있으므로 SiC 휘스커와 금속기지상의 복합화 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

섬유와 기지금속간의 계면은 금속복합재료의 물성을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 고탄성과 고강도를 가지는 섬유의 특성을 충분히 이용하기 위해서는 기지금속이 받는 하중이 섬유로 충분히 이전 되어야 하며, 이는 양호한 계면결합력을 필

*홍익대학교 금속재료공학과(Dept. of Metallurgical Eng. & Materials Sci., Hong Ik Univ.)

**생산기술연구소 교육센터(Industrial Technol. Training Center, KAITECH)

***대전공업대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Taejion National Univ. of Technology)

수로 한다.

더욱이 주조방법에 의한 Al-SiC 복합재료의 제조에 있어서는 분말야금법에 비해 SiC입자가 고온에서 장시간 노출되므로 SiC입자와 기지사이 계면반응이 심하게 일어날 수 있으며, 주된 반응 생성물인 Al₄C₃은 복합재료의 기계적성질을 크게 저해하는 것으로 알려져 있다.³⁾

따라서 본 연구에서는 용탕가압 주조법에 의하여 제조된 SiC휘스커 강화 Al기지 복합재료의 실제 응용분야로써 피스톤 링의 온도영역에 해당하는 온도에서의 열처리 시간에 따른 계면 현상의 변화가 기계적 성질에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 복합재료 제작

본 실험에 사용된 기지금속을 순 Al(99.6%)로써 주괴를 녹여 사용하였으며, 강화재로는 β형 SiC 휘스커(일본 Tokai사)를 사용하였다. Table 1에 사용된 SiC 휘스커의 물성을 나타내었다.

예비성형체를 만들기 위해 전기식 지시저울로 질량을 잴 SiC 휘스커를 분산제와 희석시켰다.

Table 1. Properties of SiC Whiskers.

Crystal Type	Beta	
Diameter(μm)	0.3-0.6	
Length(μm)	5-15	
Aspect ratio	10-40	
Density(g/cm ³)	3.20	
Coefficient of Thermal Expansion (×10 ⁻⁶ /F)	2.78	
SiC Content(wt%)	99	
Impurities (wt%)	SiO ₂	<0.5
	Ca	<0.05
	Co	<0.05
	Fe	<0.05
	Cr	<0.05
	Mg	<0.02
	Al	<0.08

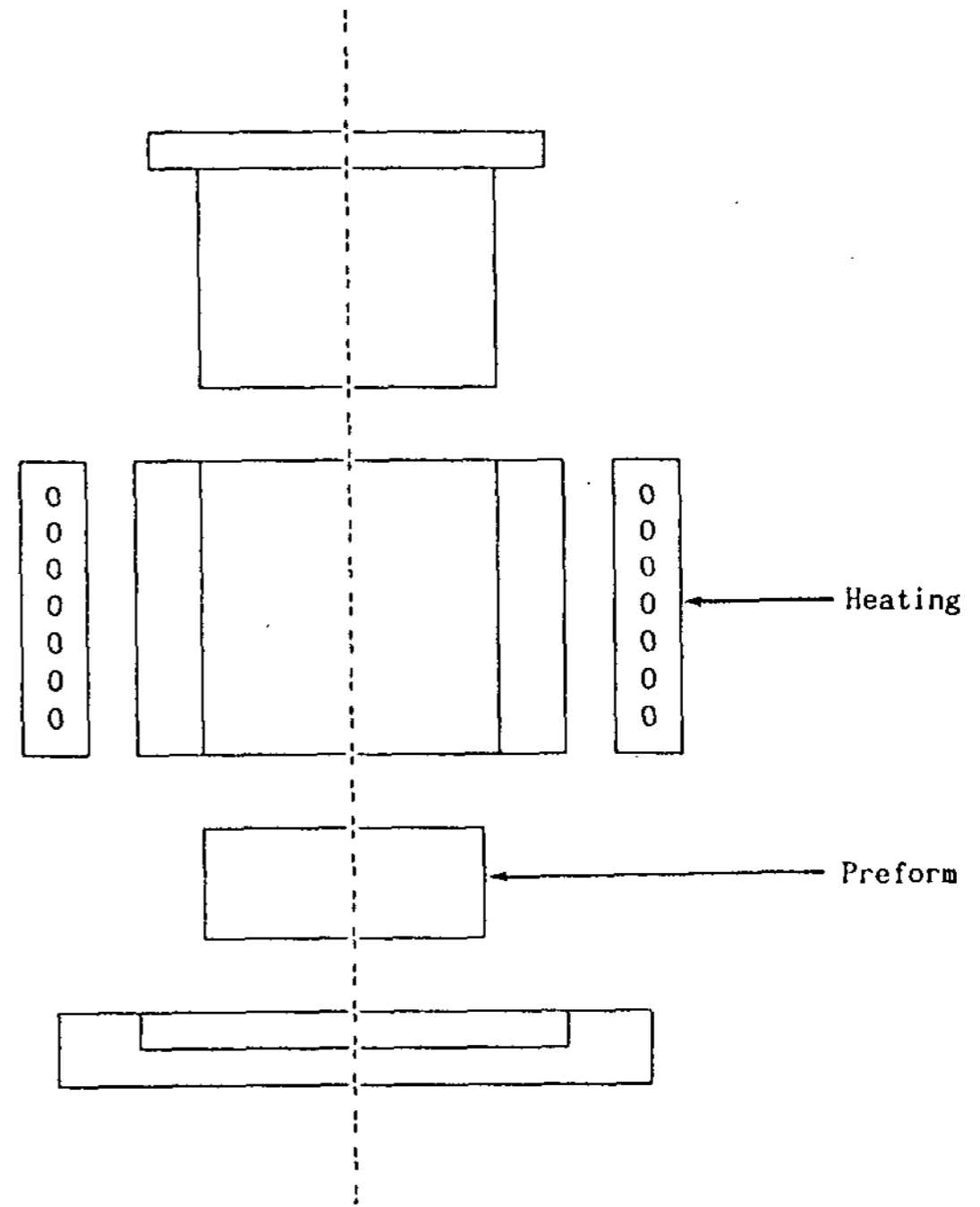


Fig. 1. Schematic diagram of squeeze casting system.

그리고 휘스커의 분산이 잘 되도록 5분정도 초음파처리를 한 후, 3시간 정도 교반기로 휘스커가 잘 분산되도록 하였다.

그 다음 예비성형체가 잘 형성되고 성형 후에도 자체강도를 유지할 수 있도록 진공펌프로 수분을 뽑아낸 후, 건조기에서 80℃로 하루동안 건조시켰다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 가압 주조장치로써 중간 본체(mould)와 상부 금형, 하부 금형으로 구성되어 있는데 4시간동안 예열한 예비성형체를 하부금형 위에 올려 놓고 중간본체까지 상승시킨 후, 용탕을 부은 다음 3분동안 가압하였다. 용탕가압주조의 작업조건은 다음과 같다.

용탕주입온도	750℃
중간본체 예열온도	370℃
예비성형체 예열온도	650℃
가압력	44MPa
가압유지시간	3분
용탕량	1.4kg

2.2 열처리

열처리에 따른 기지와 강화재의 계면층의 변화 및 이에 따른 복합재의 기계적 성질의 변화를 관찰하기 위해 용탕가압주조된 복합재료를 400℃에서 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간까지 전기저항로에서 가열한후 공냉시켰다.

2.3 경도 측정 및 인장시험

열처리 시간에 따른 SiC 휘스커 복합재료의 경도변화를 알아보기 위해 Micro Vickers경도계를 이용하여 측정하였다.

열처리에 따른 SiC/Al 복합재료의 강도 변화를 알아보기 위해 만능 인장 시험기(Instron, Model No. 1137)를 이용하여 인장시험을 행하였다.

본 실험에서 사용한 인장시편은 KS B 0801 7호 비례시편편으로 가공하여 사용하였으며 인장시험은 cross head speed 2mm/min, chart speed 50mm/min를 일정하게 유지하였다.

2.4 미세조직 및 파단면 관찰

열처리에 따른 복합재료의 미세조직의 변화를 알아보기 위해 0.5% HF로 부식시킨 후 광학현미경으로 관찰하였으며, 파단면의 변화 관찰을 위해 주사전자현미경(Jeol JSM-T220A)을 이용하여 관찰하였으며 가속전압은 20kv이었다.

2.5 계면화합물 분석

섬유와 기지금속간의 계면화합물을 확인하기 위해 X선 회절장치(Rigaku-D/MAX III)를 이용하여 분석하였고, 이때 target은 Cu(K α), 필터

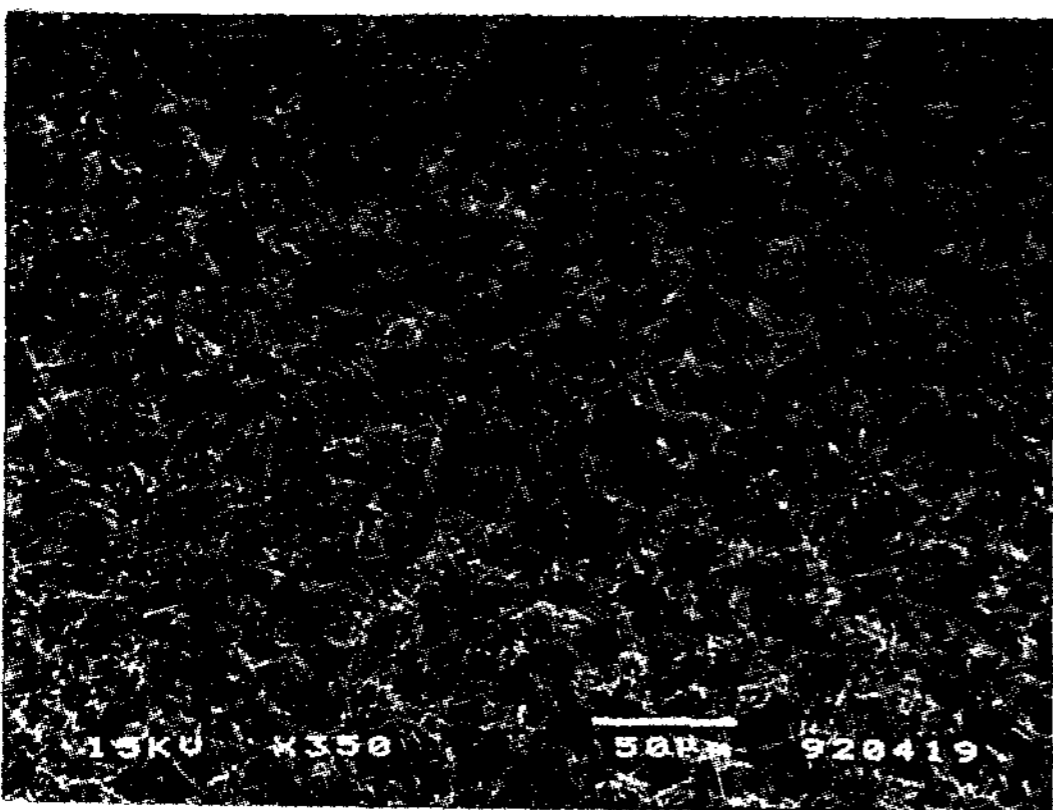


Photo 1. Scanning electron micrograph of SiC whisker of SiC/Al composites.

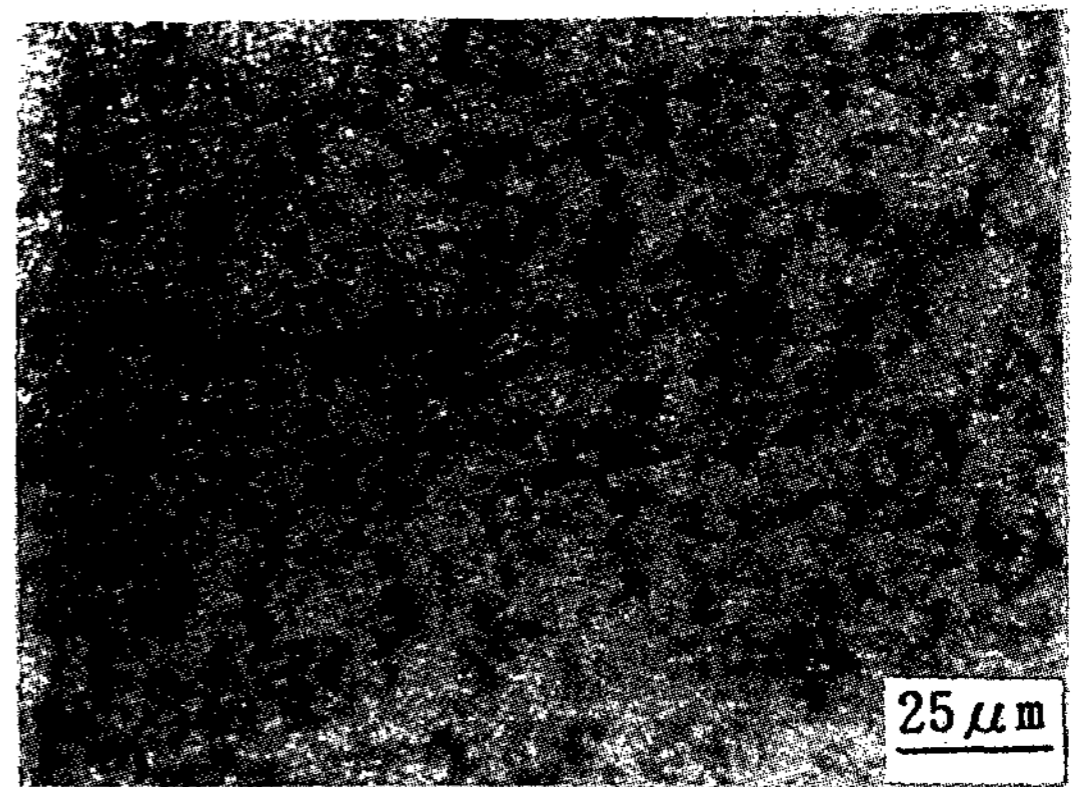
는 Ni를 사용하였으며 가속전압은 30KV, Filament전류는 15mA이었다.

3. 실험결과 및 고찰

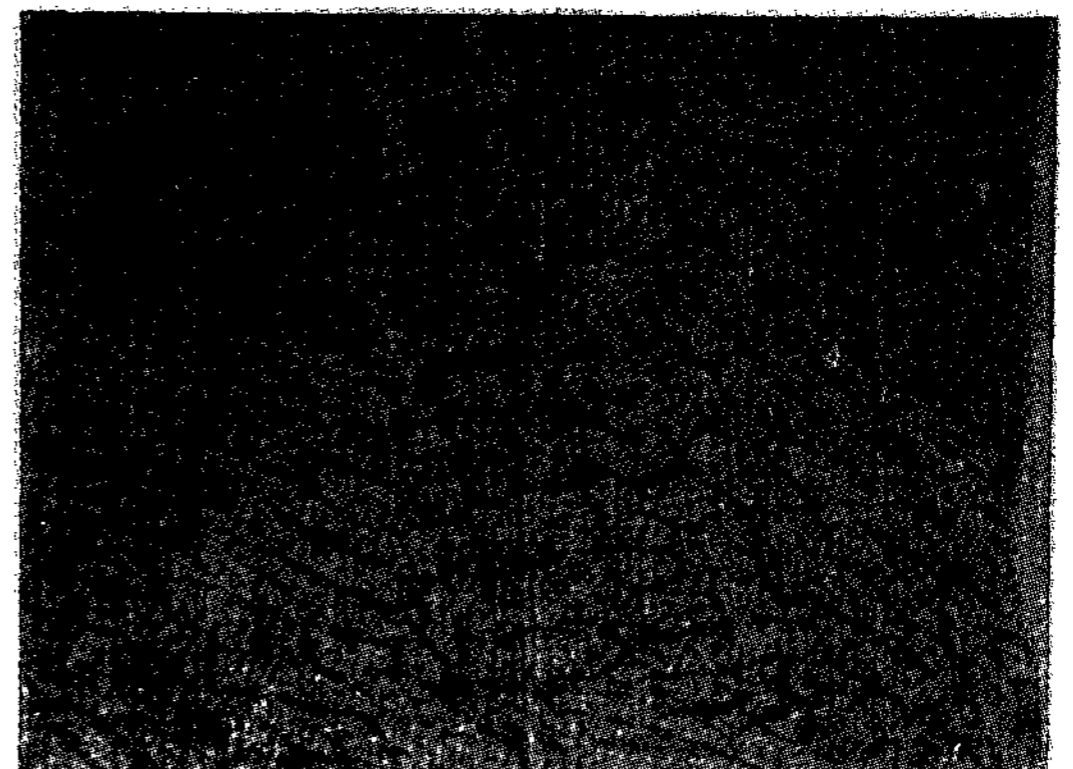
3.1 미세조직

본 실험에서 β -SiC 휘스커를 사용하여 용탕가압주조에 의하여 제조된 복합재료에서 10% NaOH용액으로 기지를 녹여 휘스커만을 추출한 것을 Photo 1에 나타내었다.

사진에서 볼 수 있듯이 휘스커의 배열상태는 방향성이 거의 없이 무질서하게 배열되어 있으며, 휘스커의 분포는 국부적으로는 다소 편석된 곳도



A



B

Photo 2. Microstructure of pure Al reinforced with 10% SiC.

(A) composite (B) pure Al

관찰되었으나, 전반적으로 A1기지 내에 균일하게 분포되어 있음을 보여주고 있다.

용탕가압주조에 의하여 제조된 복합재료의 미세조직과 같은 조건으로 제작된 알루미늄의 미세조직을 Photo. 2에 나타내었다.

알루미늄 기지의 주조조직은 커다란 수지상 조직을 보이고 있으나, 휘스커로 강화된 복합재료의 조직은 매우 미세함을 볼 수 있었다. 이것은 기지에 분산되어 있는 휘스커로 인해 결정립 성장이 방해를 받아 매우 미세한 결정립 조직을 나타내고 있다고 생각된다.

3.2 열처리에 따른 경도 변화

Fig. 2에 복합재의 열처리 시간에 따른 경도의 변화를 나타내었다.

10% SiC휘스커로 강화된 복합재료의 경도는 약 72Hv이었으며, 기지금속인 알루미늄의 경도는 약 29Hv이었다. SiC휘스커로 강화된 복합재료가 기지금속인 알루미늄보다 거의 2.5배에 가깝게 높

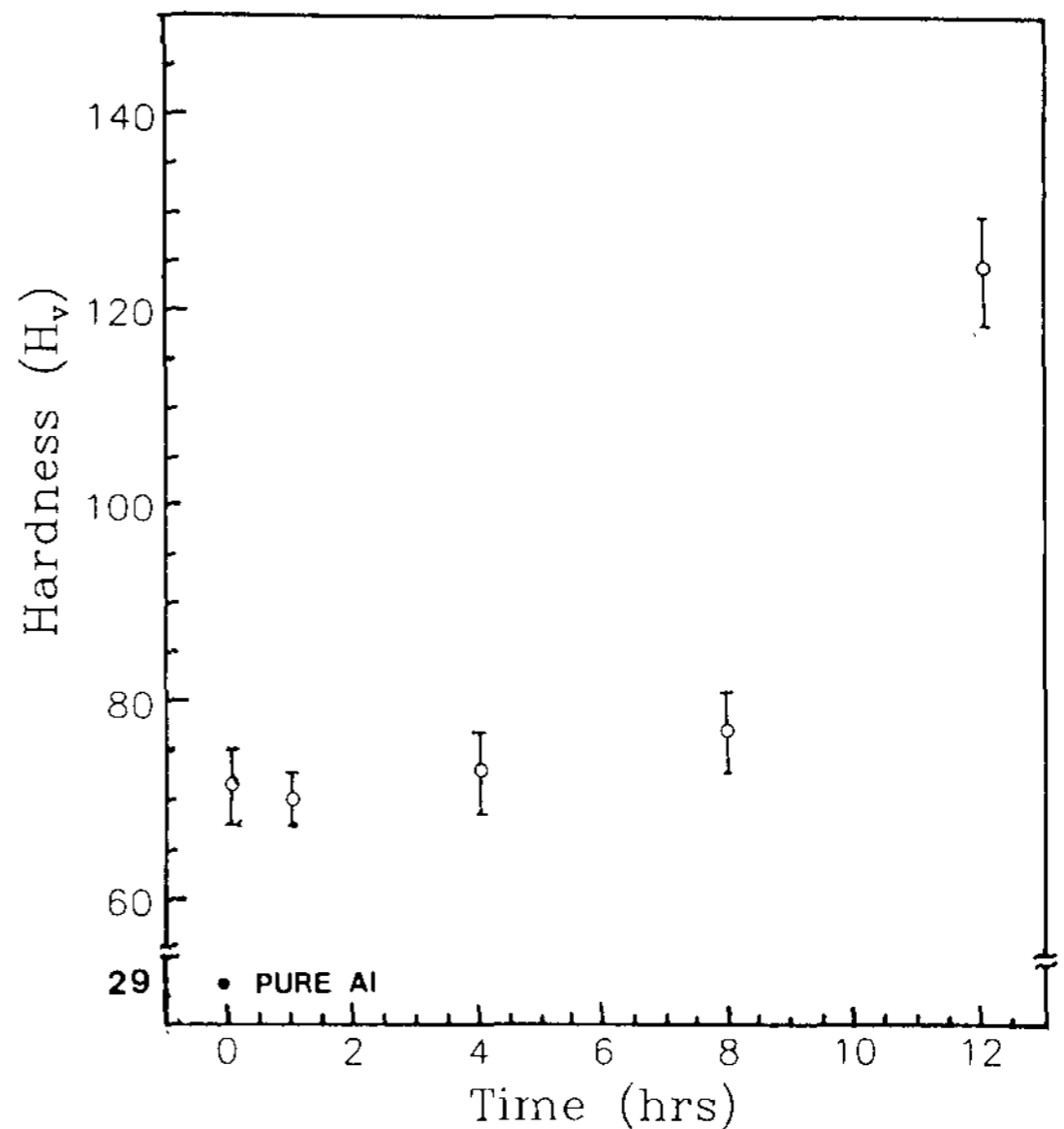
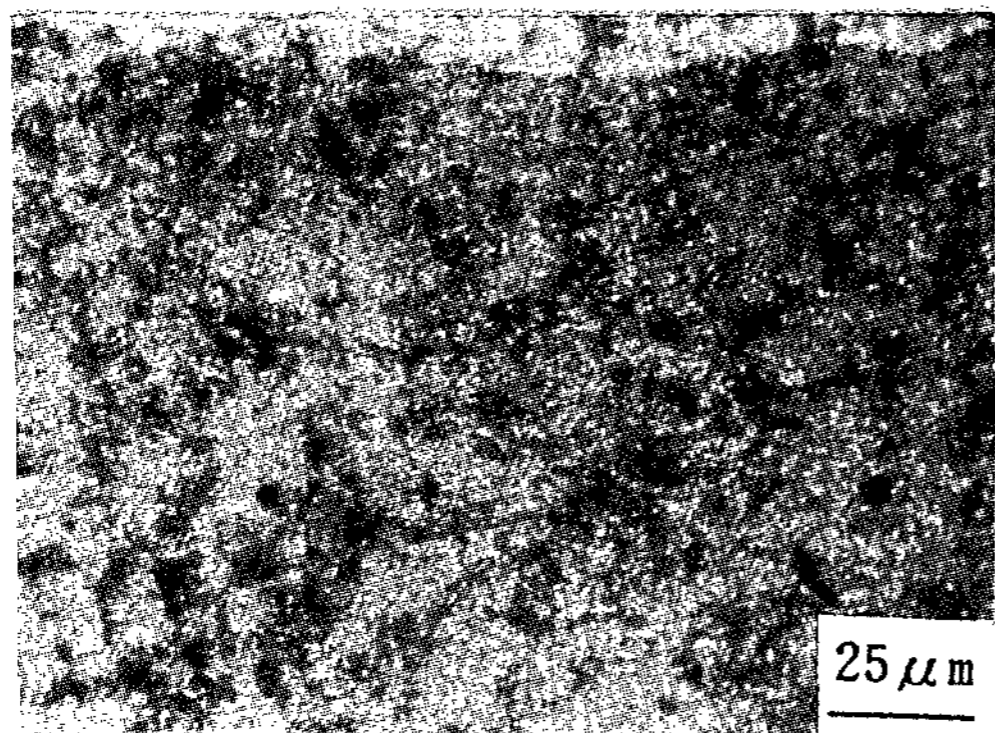
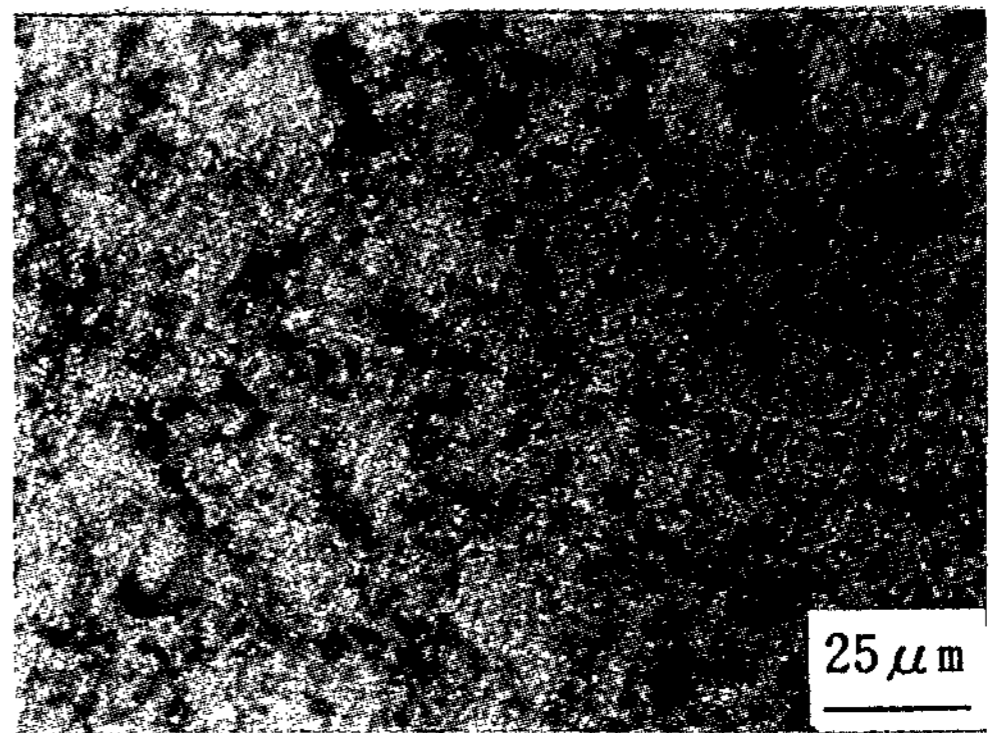


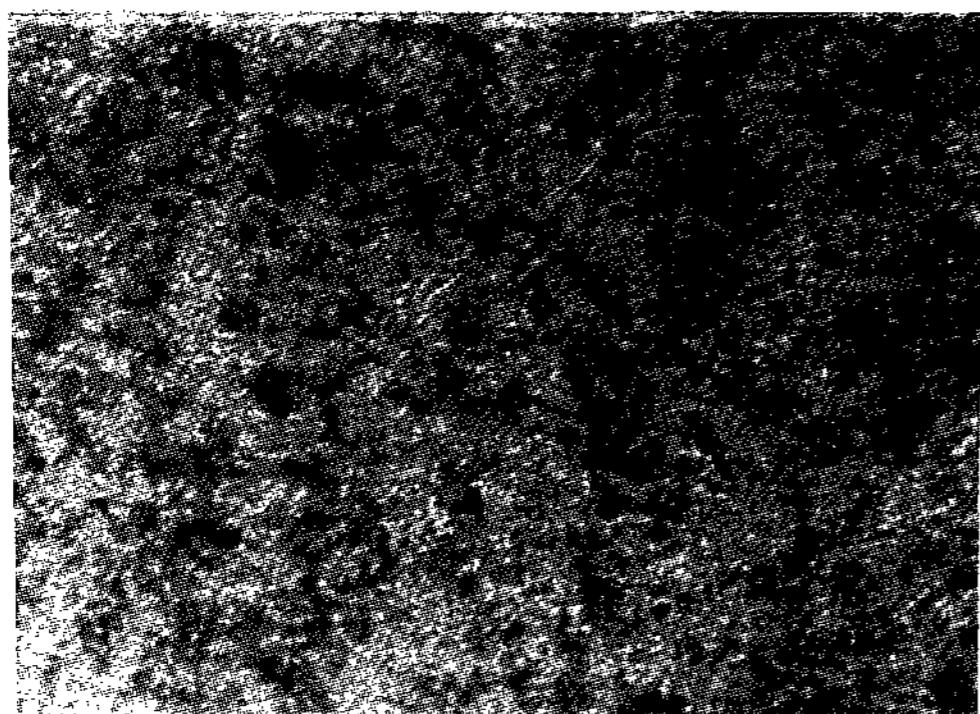
Fig. 2. Variation of hardness of SiC / Al composites with heat treatment at 400°C.



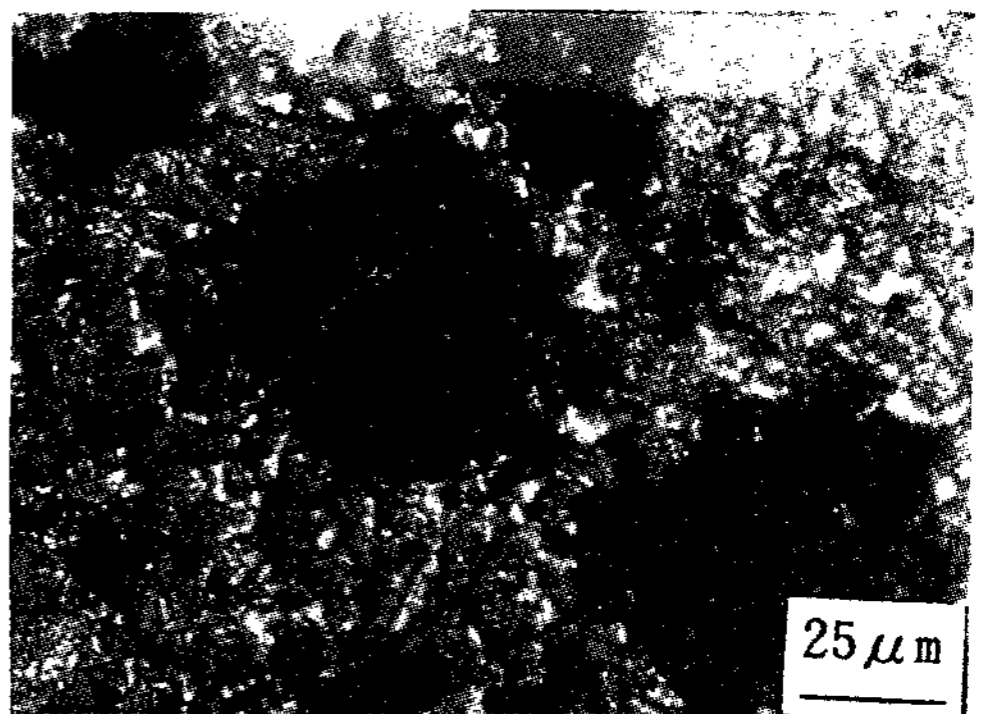
a



c



b



d

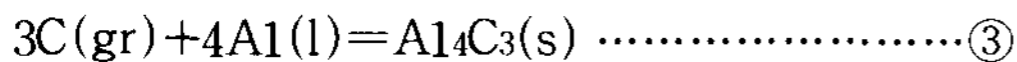
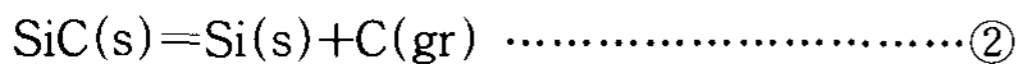
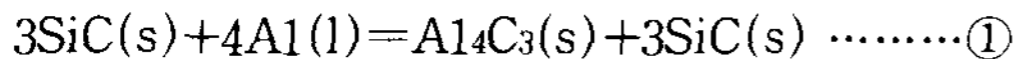
Photo 3. Optical micrographs of SiC / Al composites microstructure with heat treatment at 400°C. (A) 1 hrs (B) 4 hrs (C) 8 hrs (C) 12 hrs

았는데, B.Derby⁴⁾에 의하면 이러한 경도의 증가는 휘스커 자체의 높은 경도와 복합재료 제조시 섬유와 기지금속의 열팽창계수 차이에 의한 전위 밀도의 증가가 경도의 증가에 영향을 미친다고 하였다.

또한, 열처리 시간에 따른 경도값은 8시간까지는 큰 변화가 없었지만 12시간에서는 매우 큰 경도값을 나타내고 있는데, Photo. 3에서 보여지는 것처럼 8시간까지는 섬유주위에 커다란 변화가 관찰되지는 않지만, 12시간 열처리에서는 검은 부분이 매우 넓은 영역으로 퍼져 있는 것을 볼 수 있었다. 따라서 이러한 검은 부분들이 경도값의 상승에 기인한다고 생각된다.

Fig. 3은 용탕가압주조법으로 제조된 복합재료의 400°C에서 열처리 시간에 따른 X-선 회절시험한 결과로서 as-cast 상태에서도 미량의 Al₄C₃ 화합물이 형성된 것을 볼 수 있는데, 이것은 예비성형체의 온도가 비교적 다른 연구들의 실험보다 높기 때문에 나타난 것으로 생각된다.

열역학적으로 SiC 휘스커와 용탕 Al과의 반응에 관하여는 다음의 반응과정⁵⁾을 고려할 수 있다.



Al₄C₃를 형성하기 위하여, SiC는 용융기지속으로 침투해 들어가면서 Si와 C로 분리되는데, Si와 분리된 C는 기지로부터 Al과 반응을 할수 있도록 충분히 활동도(activity)가 높아 Al₄C₃를 형성하며, 따라서 기지내의 Si농도는 높아진다고

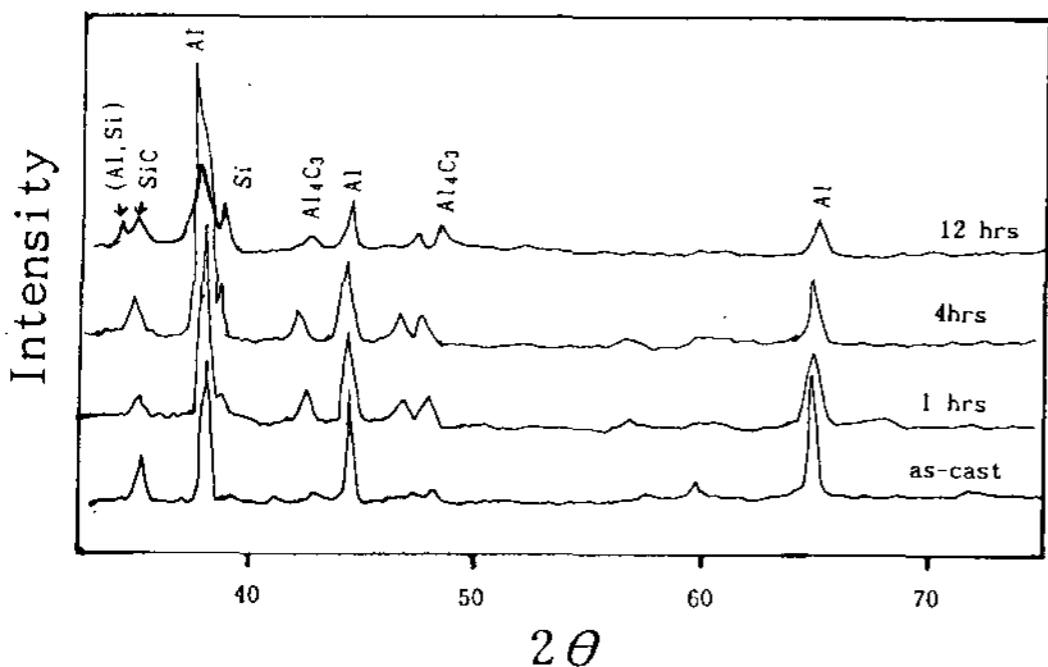


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of SiC / Al composites.

하였다. 따라서 이러한 열역학적 반응식으로부터 SiC 분해에 따른 계면화합물의 생성을 예측할 수 있다.

열처리 시간이 증가함에 따라 Al₄C₃화합물의 peak의 강도가 증가함을 알수 있었으며, Si peak의 강도도 역시 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 12시간 열처리 했을때는 앞시간까지는 형성되지 않았던 2θ=35 부근에서 새로운 화합물인 (Al, Si)peak가 나타났다. 따라서 이러한 Al₄C₃과 (Al, Si)화합물인 Si 상이 경도의 증가 및 뒷절에서의 기계적 성질에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.3 인장강도 및 파면관찰

Fig. 4는 400°C에서 각 시간동안 열처리에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다.

열처리 시간이 길어짐에 따라 8시간까지는 인장강도가 점차 감소하다가 12시간에서는 급격히 감소했음을 알 수 있었다. 이것은 앞의 Fig. 2의 경도곡선과는 반대의 양상을 보이고 있는데, 이는 Fig. 3의 X-ray회절에 의해 Al과 SiC의 복합재를 제조할 때 생성된 계면화합물인 Al₄C₃이 열처리 시간에 따라 점차적으로 증가하고 있었다. 또한 12시간에서 급격히 Si의 Peak가 증가하였는데, Y.H.Teng⁶⁾에 의하면 SiC휘스커에서 분리되어 나온 Si상은 Al기지 내에서 커다란 반연속적인

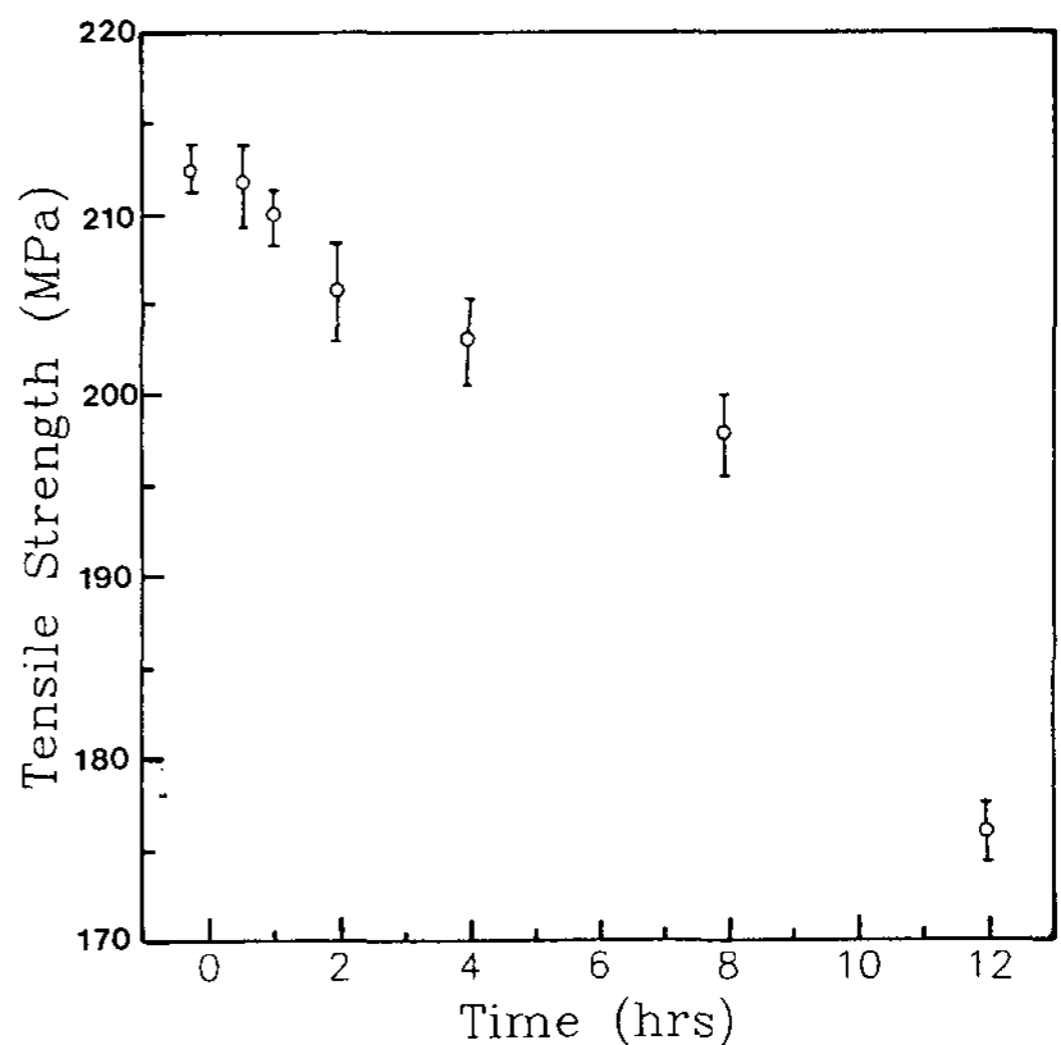
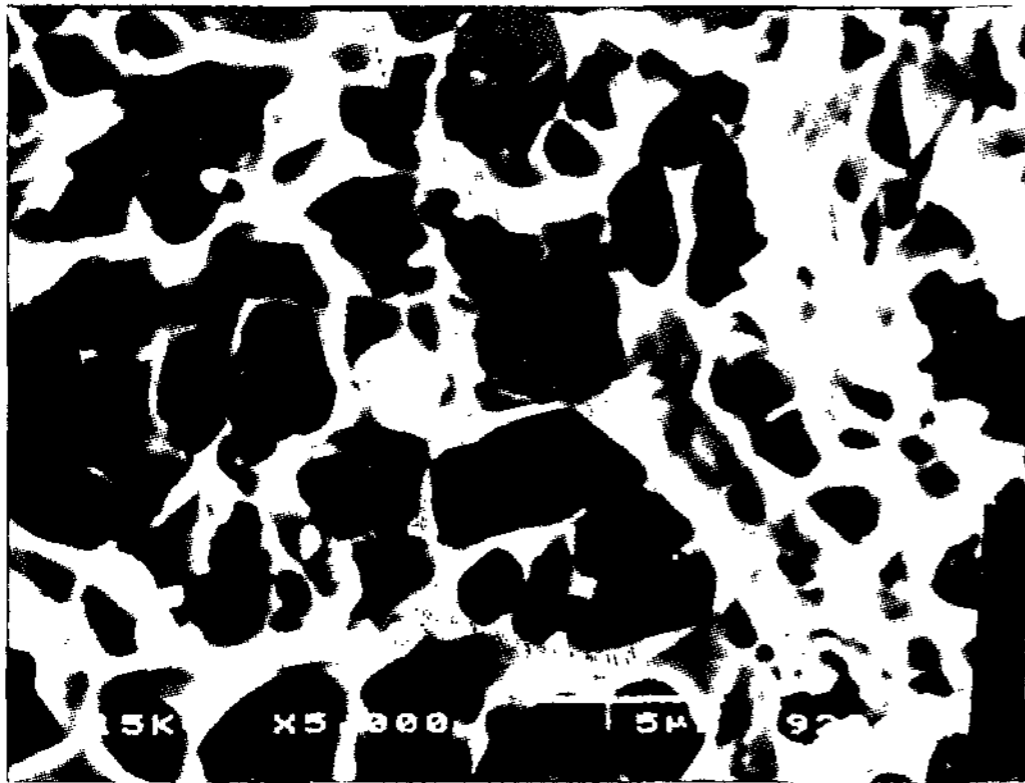
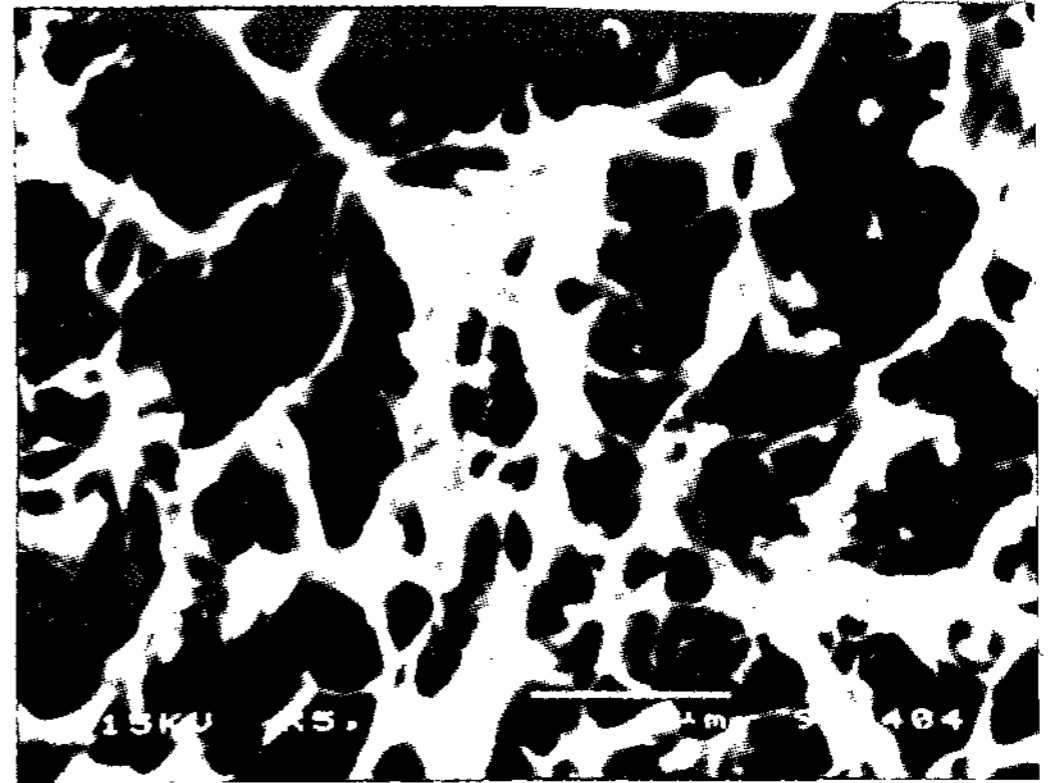


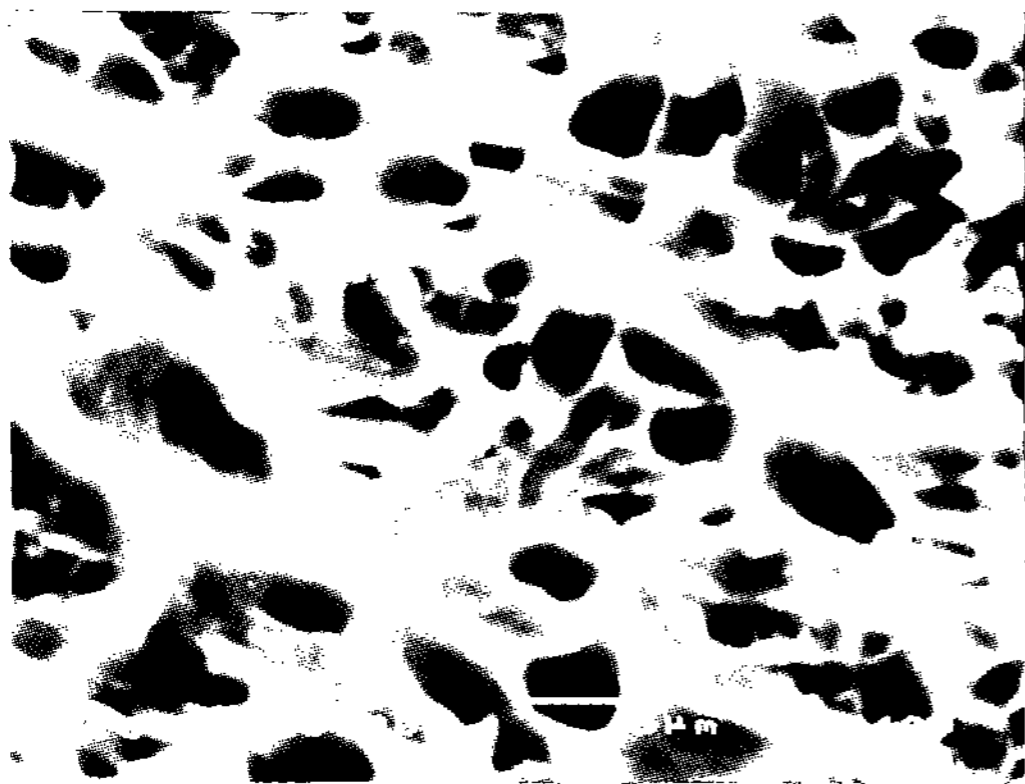
Fig. 4. Relation between tensile strength and time of heat treatment at 400°C.



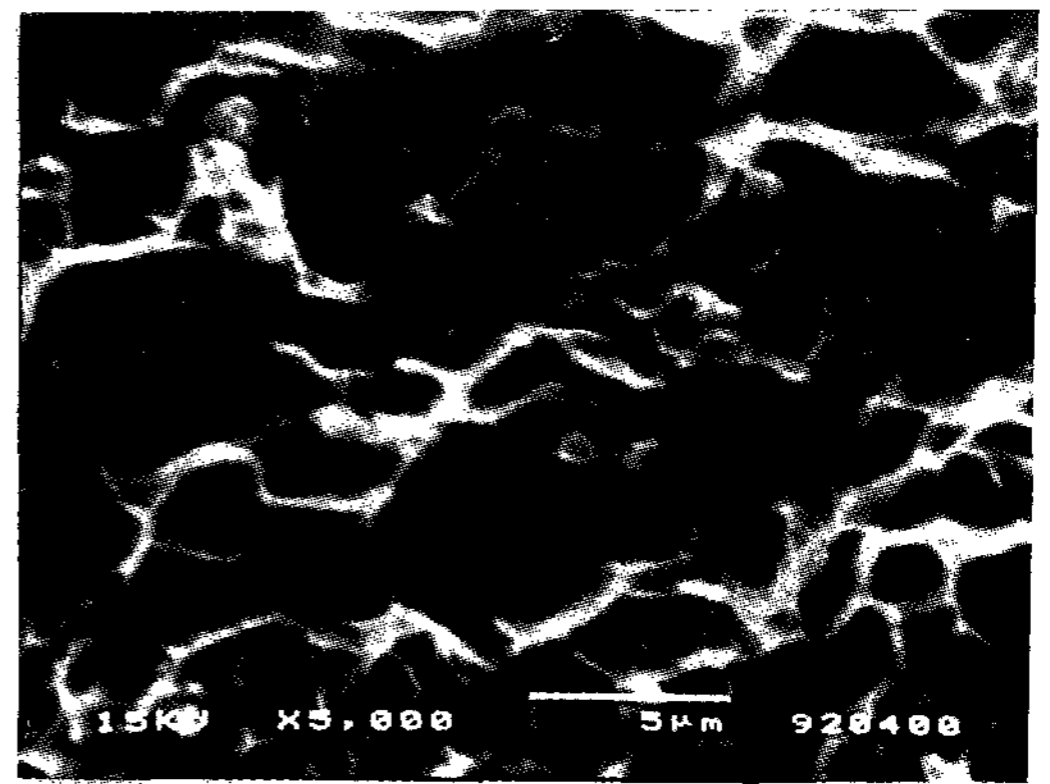
A



B



C



D

Photo 4. Scanning electron micrographs of fracture surface of SiC/A1 composites. (A) as-cast (B) 1 hrs (C) 4 hrs (D) 12 hrs

덩어리(semi-continuous clumps)형태로 성장한다고 하였다. 그리고 (Al, Si)화합물이 12시간에서 생겨났는데 따라서 이러한 현상들이 인장강도에 영향을 미친다고 사료된다.

Photo 4는 열처리시간에 따른 각 시편의 상온 인장시험한 파면사진으로 사진(A)에서 as-cast 상태에서 사진 (C)의 4시간 열처리까지는 거의 유사한 파괴양상을 나타내고 있는데, 큰 dimple들로 이루어져 있으며 pull-out된 섬유를 관찰할 수 있었다. 그러나 12시간 열처리의 경우에는 (D)에서 볼 수 있는 것처럼 매우 미약한 기지금속의 변형과 더불어 기지속에 파단된 휘스커들이 많이 보이고 있다.

상온에서 SiCw/A1 복합재료의 주된 파괴기구

는 재료가 하중을 받을 때 휘스커의 끝부분에서 생성되는 void에 기인하는 것으로 알려져 있다⁷⁾ 따라서 외부응력이 작용하게 되면 휘스커/기지계면 끝 부분에 변형이 집중되어 void를 생성시키고, 이 void들은 성장 및 결합과정을 거치면서 커다란 dimple형태의 파면을 형성하면서 파괴된다고 생각된다.

그러나 열처리시간이 긴 경우에는 계면화합물의 증가에 의한 섬유의 유효단면적 감소와 강화섬유에의 defect생성으로 인한 응력집중으로 섬유의 손상과 또한 Al 기지내의 취약한 Si상의 증가에 의해 인장강도를 저하시키며 dimple의 크기가 작은 것으로 사료된다.

4. 결론

pure Al을 기지로 한 SiC 휘스커 강화 복합재료의 열처리에 따른 계면현상에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 알루미늄 기지금속의 용탕가압 주조조직은 커다란 수지상 조직을 보이고 있으며 결정립이 매우 크지만, SiC 휘스커를 강화시킨 복합재료의 조직을 매우 미세함을 볼 수 있었다.
2. SiC / Al 복합재료의 경도는 약 72Hv로 29Hv인 기지금속보다 거의 2.5배 정도 높았으며, 열처리 시간이 8시간까지는 커다란 변화는 없었지만 12시간에서는 매우 크게 증가하였다.
3. 광학사진상으로 8시간까지는 커다란 변화가 없었지만 12시간에서는 휘스커 주위에 매우 검은 부분이 증가했음을 관찰할 수 있었다.
4. X-ray회절분석에 의해 Al₄C₃화합물을 확인할 수 있었으며, 12시간에서는 Si의 peak의 강도가 매우 증가했으며 새로운(Al, Si) 화합물이 석출함을 확인할 수 있었다.
5. 인장강도는 열처리 시간이 진행됨에 따라 점차 감소하였는데 앞에서의 경도곡선과는 반

대의 양상을 보이고 있었다. 또한 12시간 열처리에서 복합재료의 파괴의 형태는 큰 dimple과 섬유와 pull-out에서 섬유의 파단과 작은 dimple의 형태로 변화하고 있음을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) D.L.Zhang, P.Mummery and B.Cantor : "금속복합재료의 제조기술에 관한 유럽의 연구동향", (1991)181
- 2) A.Morttuser, J.A.Cornie and M.C.Flemings : J.of Metal, 2(1988)12
- 3) D.T.Lloyd : Composite Science and Technology, 35(1989)195
- 4) B.Derby and J.R.Walker : Scr.Met.,22 (1988)529
- 5) Ray Y.Lin and K.Kannikeswaran : Interfaces in Metal-Ceramics Composites, (1989)153
- 6) Y.H.Teng and J.D.Boyd : The 3rd int. on Aluminium Alloys, (199)531
- 7) 김영환, 이성학, 김낙준, 이두영 : 대한금속학회지, 28(1990)640