

Rheo-compocasting법으로 제조된 알루미나 입자강화 Al합금 복합재료의 계면반응

현석종, 예병준

Interfacial Characteristics of Al-2024/Al₂O_{3p} Composite Fabricated by Rheo-compocasting

Suhk-Jong Hyun and Byung-Joon Ye

Abstract

Aluminum alloy 2024 matrix composites reinforced with Al₂O₃ particles, were prepared by rheo-compocasting, a process which consists of the incorporation distribution of reinforcement by stirring within a semi-solid alloy.

The microstructures and characteristics of the interfaces have been studied using optical microscope and scanning electron microscope in 2024 aluminum alloy composites reinforced with Al₂O₃ particles. The main results are as follows:

- (1) Al₂O₃ particles were well distributed in composites by using rheo-compocasting.
- (2) As the addition of Al₂O₃ particle increases, the average dendrite numbers and the hardness were increased.
- (3) Interaction between Al₂O₃ particles and alloy 2024 resulted in the formation of Mg and Cu element rich region around the Al₂O₃ particles.

(Received June 10, 1993)

1. 서 론

항공, 우주공학 등의 산업이 고도로 발달함에 따라 고비강도, 고비탄성률 및 내열성이 우수한 재료의 개발이 요구되고 있다^{1~3}). 복합재료는 1960년대에 우주항공용 재료개발에서부터 활발히 계속 연구개발되어 왔으나 다른 재료와의 가격경쟁을 이루지 못하였기 때문에 실용화가 늦어졌다. 그러나 1980년대부터 보다 값싼 세라믹강화재의 개발, near-net-shape 제품의 생산기술, 간단하고 신속한 제조공정 개발 등의 발전에 의하여 실용화가 이루어지고 있다^{4~5}).

금속-비금속분말의 복합재료는 전통적으로 기계적 혼합-소결-용침(infiltrate)의 분말야금법으

로 제조되어 왔으나, 이 방법은 제조공정이 복잡하므로, 최근에는 제조비가 저렴하고 복합재료를 보다 직접적으로 제조하는 방법, 즉 주조에 의한 방법이 활발히 연구되고 있다. 주조에 의한 제조기술로는 vortex법, 초음파교반법 등 여러가지 방법이 제안 개발되고 있으나, 금속용탕과 강화재와의 젖음성과 계면반응문제, 강화재의 편석문제 등이 난점으로 지적되어 왔으며, 특히 이런 난점들 중 젖음성문제가 가장 큰 장애요인으로 작용되어 왔다^{6~10}).

젖음성을 향상시키기 위한 방법으로는 1) 강화재의 예열처리⁶), 2) 금속기지의 화학조성 조절⁷), 3) 강화재의 표면처리⁸), 4) 반응용금속의 유동적 거동을 이용하는 방법, 즉 Rheo-compocasting법

은 반응용상태의 슬러리에 비금속분말을 첨가하면서 기계적 강제교반을 가하여 비금속분말을 등글고 작게 파괴된 dendrite 입자들 사이에 혼입되게 하여 잔류액상내에 고르게 분포하게 하는 주조방법이다. 중요한 제조공정인자들로는 금속용탕성분, 교반속도, 초정입자의 고상률 및 입도 등이 있으며, 또한 강화재의 종류, 입도, 첨가속도 및 예열 등이 있다.

지금까지 금속기지 복합재료의 제조방법에 관한 연구는 많이 발전해 왔으나, Rheo-compcasting 법에 의한 복합재료의 제조에 관한 연구는 극히 미비하며, 특히 복합재료의 응고조직 및 기계적 특성에 중요한 강화재의 체적분율, 강화재의 크기와 분포, 계면에서의 반응 등에 관한 자세한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Rheo-compcasting법으로 건전한 복합재료를 제조하는데 그 기초를 두고, 복합재료 제조시 중요한 요소인 강화재와 기지금속간의 젖음성, 강화입자의 분산성, 계면에서의 반응 등에 관하여 상세히 알아보기 위하여 선분석, 광학현미경, 주사전자현미경 등을 이용하여 그 특성에 관하여 알아보려고 한다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

본 실험을 위해서 제작된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 주요장치는 가스분위기 장치, 교반장치, 용해도 그리고 온도조절기 등으로 이루어져 있다. 이 중 교반장치는 D.C. 모터, 회전속도 조절장치, 임펠러 등으로 나누어 진다. 이때 임펠러는 용탕과의 반응과 부식을 방지하기 위해 흑연을 사용하였으며, 용탕의 정확한 온도 측정을 위해 열전대를 도가니 내부에 설치하였다. 또한 알루미늄용탕 표면의 산화방지를 위해 trap 장치를 통해 정제된 아르곤가스를 노내에 주입하였으며, Al₂O₃입자를 분산시키기 위해 깔대기를 밀폐된 노상부에 설치하였다.

2.2 Al₂O₃입자와 시편제작

복합재료의 기지금속은 알루미늄합금 2024를 사용하였으며, 강화재는 입자크기가 4-45 μ m인 불규칙한 형태의 Al₂O₃입자를 사용하였다. Tabel

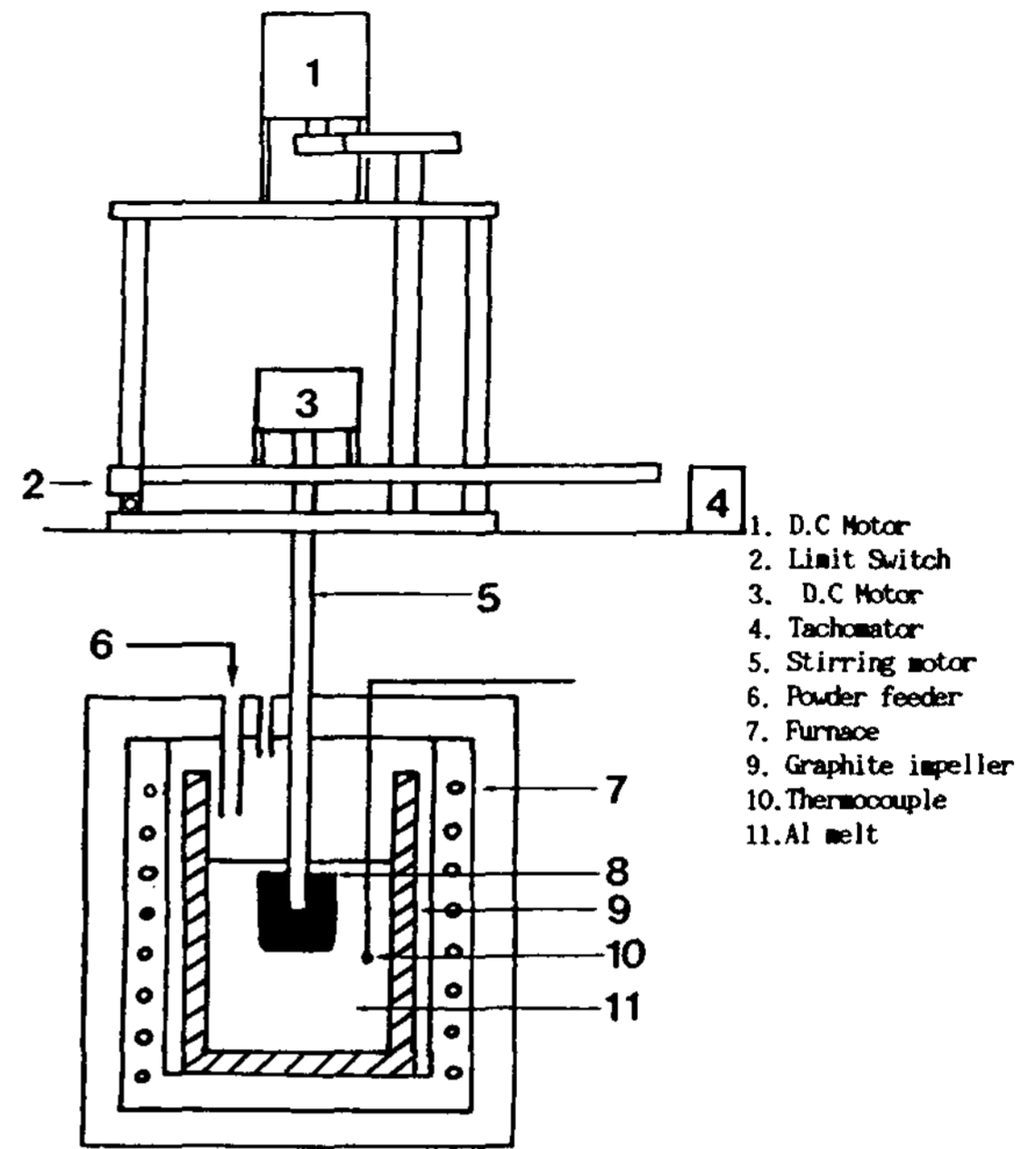


Fig. 1 Schematic diagram of rheo-compcasting apparatus.

1과 Table 2는 기지금속의 조성과 강화입자의 대표적인 특성들을 각각 나타내고 있다.

Table 1. Chemical composition of the matrix alloy.

Element	Cu	Mg	Fe	Zn	Si	Mn	Ti	Al
wt%	4.40	1.50	0.16	0.016	0.16	0.56	0.081	Bal.

Table 2. Properties of Al₂O₃

Density(g/cm ³)	3.90
Compressive strength at 20°C(MPa)	406
Young's moduls(GPa)	2500
Thermal conductivity(W/mK) at 50°C	30
Thermal expansion coefficient(K ⁻¹)	7.7 × 10 ⁻⁶
Hardness(Hv)	2200

Photo 1은 본 실험에 사용된 Al₂O₃입자의 저배율과 고배율에서의 형상을 나타내고 있다.

먼저 기지금속을 (액상성, T_l: 638°C, 고상선, T_s: 505°C) rheo-compcasting 장치내의 흑연 도가니에 장입하여 약 750°C로 가열시킨 후 장입물이 완전히 용해되면 용탕내에 정제된 아르곤 가스를 15 l/min의 속도로 10분간 주입하여 탈

가스처리를 하고 드로스 및 산화물 등을 제거한 후 아르곤분위기하에 흑연으로 만든 임펠러를 용탕에 침적하여 600rpm으로 교반하면서 고상분율이 약 0.4인 616°C까지 하강시켜 슬러리상태로 유지하였다. 이때 슬러리상태의 고상분율은 아래 식을 이용하여 예측하였다¹¹⁾.

$$f_s = ((T_1 - T) / (T_1 - T_s))^{1/2} \times 100$$

Al₂O₃입자는 750°C에서 10시간 가열하여 건조시킨 다음 Fig. 1의 6과 같은 깔대기를 통하여 알루미늄합금에 2~3g씩 소량으로 분할하여 목표조성으로 분산시켰다. Al₂O₃입자의 첨가를 완료한 후에는 용탕을 액상선 위의 온도로 재가열하면서, 주조온도인 750°C에 이르면 교반을 중지하고 흑연 임펠러와 열전대를 용탕으로부터 제거하였다. 다음에 정제된 아르곤가스를 15 l/min속도로 주입하여 탈가스처리를 하고 용탕을 흑연봉으로 다시 저어준 후 산화물이나 드로스 등을 제거하고 예열된 금형에 주입하여 시편을 얻었다.

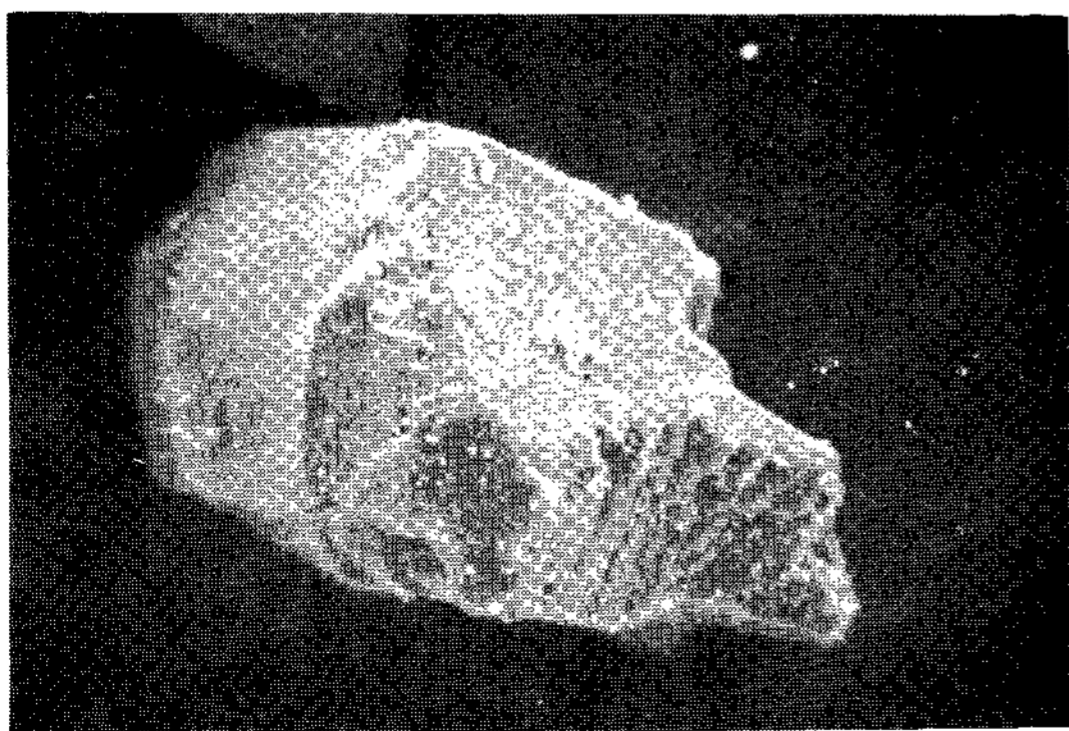
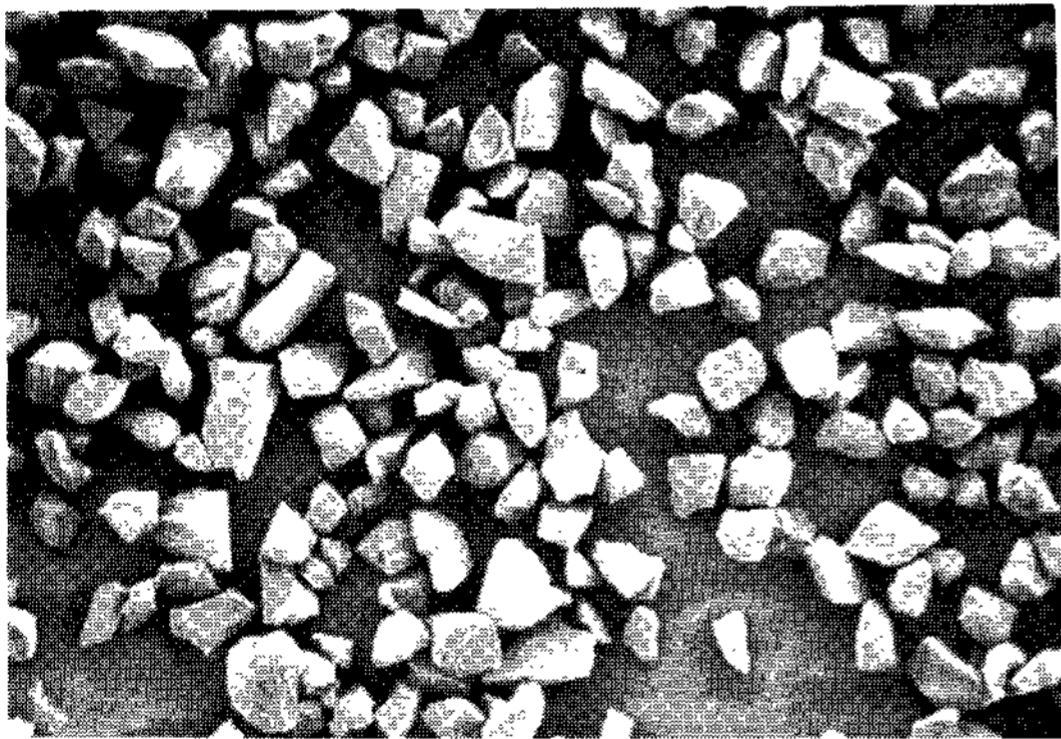


Photo 1. SEM micrograph showing the morphology of the Al₂O₃ particle.

2.3 복합재료의 미세조직 관찰 및 계면분석

주조된 복합재료의 미세조직은 시편을 Keller 시약으로 30초에서 1분 정도 부식시킨 후 광학 현미경으로 관찰하였으며, 계면에서의 Mg과 Cu 원소의 농도변화를 관찰하기 위하여 Al₂O₃입자 주위를 선분석하였다.

2.4 주조한 복합재료의 경도변화

경도시험은 비커스경도계를 이용하여 10kg의 하중으로 30초간 유지한 후 7회 측정하고 최고치와 최저치를 빼 나머지값들을 평균하여 그 평균값을 최종시험치로 하였다.

2.5 열간가공후의 계면변화

크기가 25×6×12mm인 압연시편에 대하여 시편의 온도를 400°C로 유지하면서 가공량이 각각 10%, 20%, 30% 되게 열간압연을 하였으며 가공후의 계면변화는 SEM을 통하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al₂O₃입자의 분산양상 및 미세조직

Photo 2는 616°C에서 Al₂O₃입자를 각각 0, 3, 6, 9, 12wt% 첨가시켜 목표조성으로 한 후 30분간 기계적 교반을 하고 재가열하여 750°C에서 금형에 주조한 시편의 현미경 조직사진이다. 사진은 크게 흰부분과 검은 부분의 두 부분으로 나눌 수 있는, 흰부분은 Al₂O₃입자들이 거의 존재하지 않은 용탕을 응고시킬 때 생성된 수지상들이고 검은 부분은 Al₂O₃입자들이다.

알루미늄합금 2024를 흑연도가니에 용해시킨 후 냉각시키면 용질농도가 적은 고상이 생성되기 시작하고 이렇게 생성된 고상이 성장하여 조대한 수지상이 된다. 그러나 액상선과 고상선사이의 고액공전구간에서 흑연 임펠러를 하강시켜 강제로 기계적 교반을 가하면, 액상선 온도이하에서 생성된 초정수지상은 기계적 강제교반에 의해 파괴되어 미세하고 둥근모양의 초정이 되고 균일한 분산을 이룬다. 森¹²⁾ 등에 의하면 초기초정입자의 크기는 냉각속도에 의해 결정되지만 교반중에는 초정입자에 가해지는 전단응력에 의해 그 크기가 결정되어지고, 전단응력에 의해 그 크기가 결정되어지고, 전단응력은 교반회전수, 용탕과

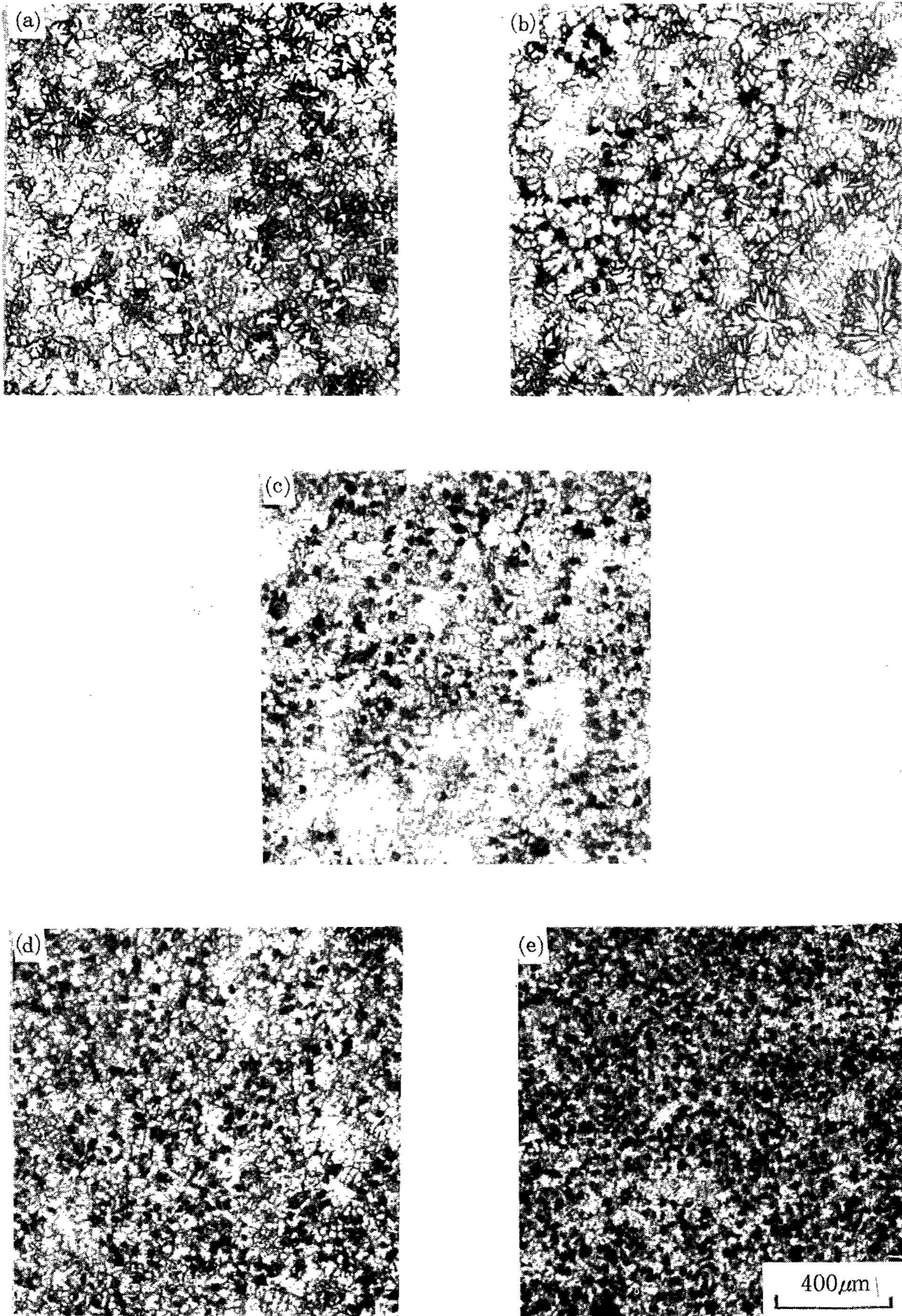


Photo 2. Optical microphotograph of Al-2024/Al₂O_{3P} composites.

(a) 0wt% (b) 3wt% (c) 6wt% (d) 9wt% (e) 12wt% Al₂O₃

도가니벽사이의 마찰, 임펠러의 크기 및 형태, 용탕의 점성도 등에 따라 변화된다고 보고하고 있다.

본 Photo 2에 나타난 Al₂O₃입자의 분산양상을 보면 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 분산성은 훨씬 양호하게 이루어졌다. 이를 보다 정량적으로 알아보기 위하여 임으로 추출된 100개의 Al₂O₃ 입자에 대하여 이들 입자들 하나하나와 가장 가까이 있는 입자들 사이의 거리를 구하여 Fig. 2에 돛수분포도로 나타내었다. 또한 Table 3에는 최인접 입자들 사이의 평균거리에 대한 표준편차값을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Al₂

O₃입자의 첨가량이 증가할수록 분포모양이 좁고 가파르게 나타났고 표준편차값이 점점 작아지는 것으로 보아 Al₂O₃입자의 첨가량이 분산성은 향상되었다고 볼 수 있다.

Table 3. Mean distance, confidence interval and standard deviation of Al₂O₃ particle in composite with Al₂O₃ contents.

Al ₂ O ₃ (wt%)	3	6	9	12
Mean distance(μm)	52.3	44.1	32.9	29.4
Confidence interval(μm)	49.3~55.25	41.4~46.4	31.2~34.5	28.3~30.4
Standard deviation(σ)	15.1	11.9	8.2	5.2

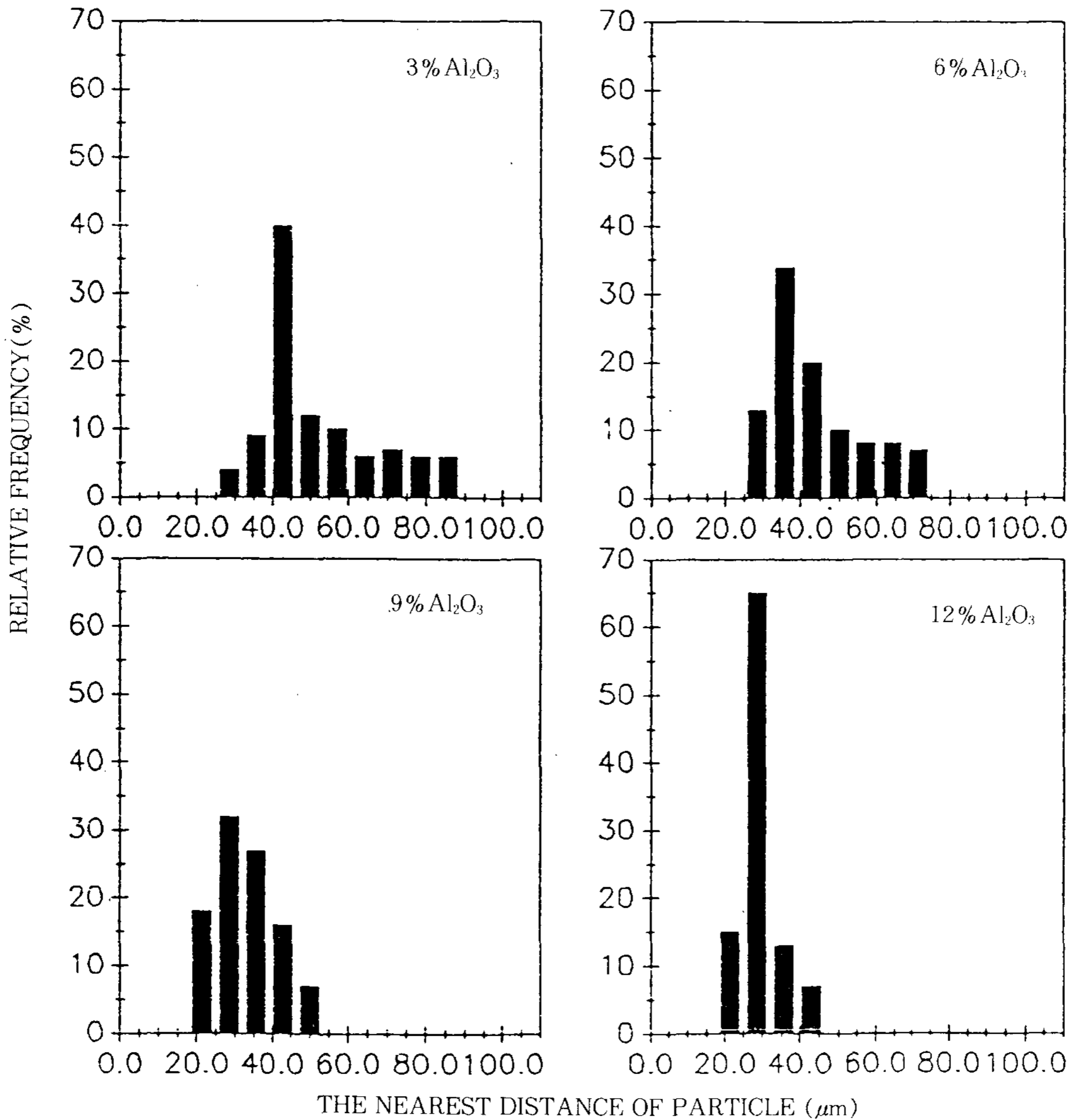


Fig. 2 The distribution of Al₂O₃ particle distance in the composite

본 Photo 2 (a)~(e)에 나타난 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 개선된 것으로 나타났는데, 일반적으로 이원계 알루미늄공정 합금계에서 액상선온도 이하로 온도를 하강시키면 액상선온도에서 처음 생성된 고상은 순알루미늄에 가까워지고 불순물이나 용질원자는 응고계면으로 편석하게 된다. 마찬가지로의 경우로서 Al-2024/Al₂O₃계에서도 응고가 시작되면서 초정수지상이 생성되고 용질원자와 불순물은 응고계면으로 편석하게 된다. 그러나 Al₂O₃입자는 용질원자나 다른 불순물과는 달리 그 크기가 상당히 크고 열전도도가 낮기때문에 액상선 온도에서 처음 생성된 수지상은 응고가 진행되면서 서서히 조대한 수지상으로 성장하다가 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 두드러지고, 결과적으로 응고가 진행되면서 수지상의 성장은 여러 곳에 분포되어 있는 Al₂O₃입자로부터 방해받기 때문에 응고시간이 끝남에 따라 더 이상 성장을 억제시켜 그 크기를 미세하게 하므로 보다 미세해진 수지상들사이에 존재하게 되어서 분산성이 향상된 것으로 생각된다.

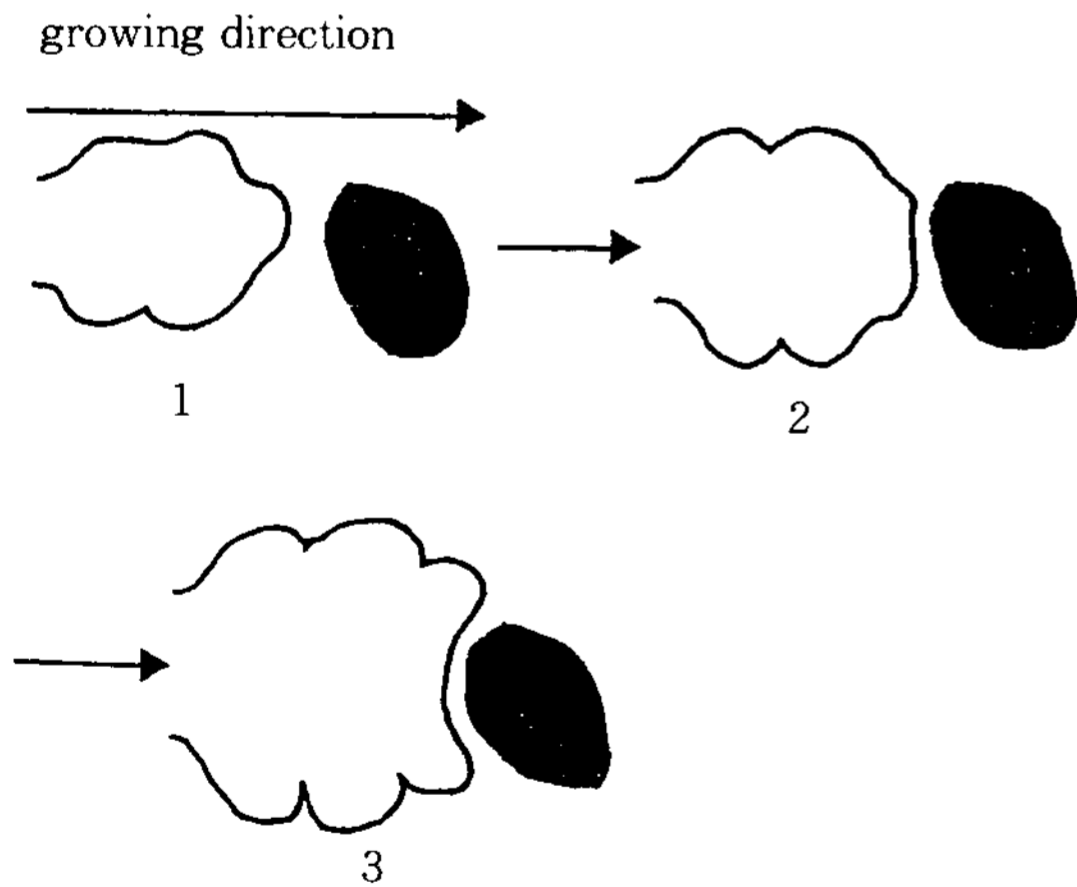


Fig 3. Schematic illustration of direction of dendrite growing from a metal mold into Al₂O₃ particle.

Photo 3 (a)~(e)는 복합재료의 미세조직을 관찰하기 위해 광학현미경으로 200배 확대 관찰한 미세조직 사진이다. (a)는 전형적인 주조조직을 보이며 상당히 조대한 수지상들을 볼 수 있다. (b)는 3wt% Al₂O₃입자를 첨가한 사진인데, Al₂O₃입자는 대부분 수지상과 수지상사이의 결정립계

에 집중되어 있는 것을 볼 수 있으며, Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 이런 경향은 증가되고, 특히 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 수지상의 크기가 점차적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 고액공존상태에 Al₂O₃입자를 첨가하면 수지상과 수지상사이의 액상에 Al₂O₃입자가 들어가게 되고, 이 슬러리 중 고상의 수지상은 첨가된 Al₂O₃입자가 침강, 부상, 응집되는 현상을 막아주고 교반시간과 전단응력이 증가됨에 따라 잔류용액과 상호작용으로 계면결합을 하는 것으로 생각된다.

Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 수지상의 크기가 변화하는 경향을 보이는데 이와같은 현상을 정량적으로 평가하기 위하여 Al₂O₃입자의 첨가량에 따른 단위면적당 수지상의 수를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 poing count법으로 수지상의 수를 측정하여 그래프로 도식한 것이다. 그림에서 보는 바와같이 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 단위면적당 평균수지상의 수는 점차적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 앞서도 논했듯이 Al₂O₃입자를 첨가한 복합재료를 용탕으로부터 금형에 주입하여 주조할 경우, 초정수지상은 Al₂O₃입자와 용체에서 우선적으로 생성되며, 결정의 성장방향은 용질원소의 농도가 적은쪽으로 성장하다가 Al₂O₃입자와 만나면서 결정의 성장이 방해받으며, Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 수지상의 성장이 여러 곳에 분포되어 있는 Al₂O₃입자로부터 방해받게 되어 결과적으로 미세한 수지상으로 남게 된다. 따라서 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 단위면적당 존재하는 수지상의 수는 증가한 것으로 생각된다.

3.3 주조한 복합재료의 계면분석

Rheo-compcasting법에 의해 제조된 복합재료는 Al₂O₃입자의 분산이 양호하게 이루어 졌다. 그러나 기지금속과 Al₂O₃입자는 전혀 다른 종류의 재료이고 열팽창계수의 차이가 심하므로 어떤 형태로 기지금속과 결합하고 있는지 알아보는 것은 중요하다.

Photo 4는 알루미늄합금 2024에 대하여 Al₂O₃입자를 첨가한 복합재료의 계면반응을 관찰하기 위하여 Al₂O₃입자 함유량이 12wt%인 시료를 주

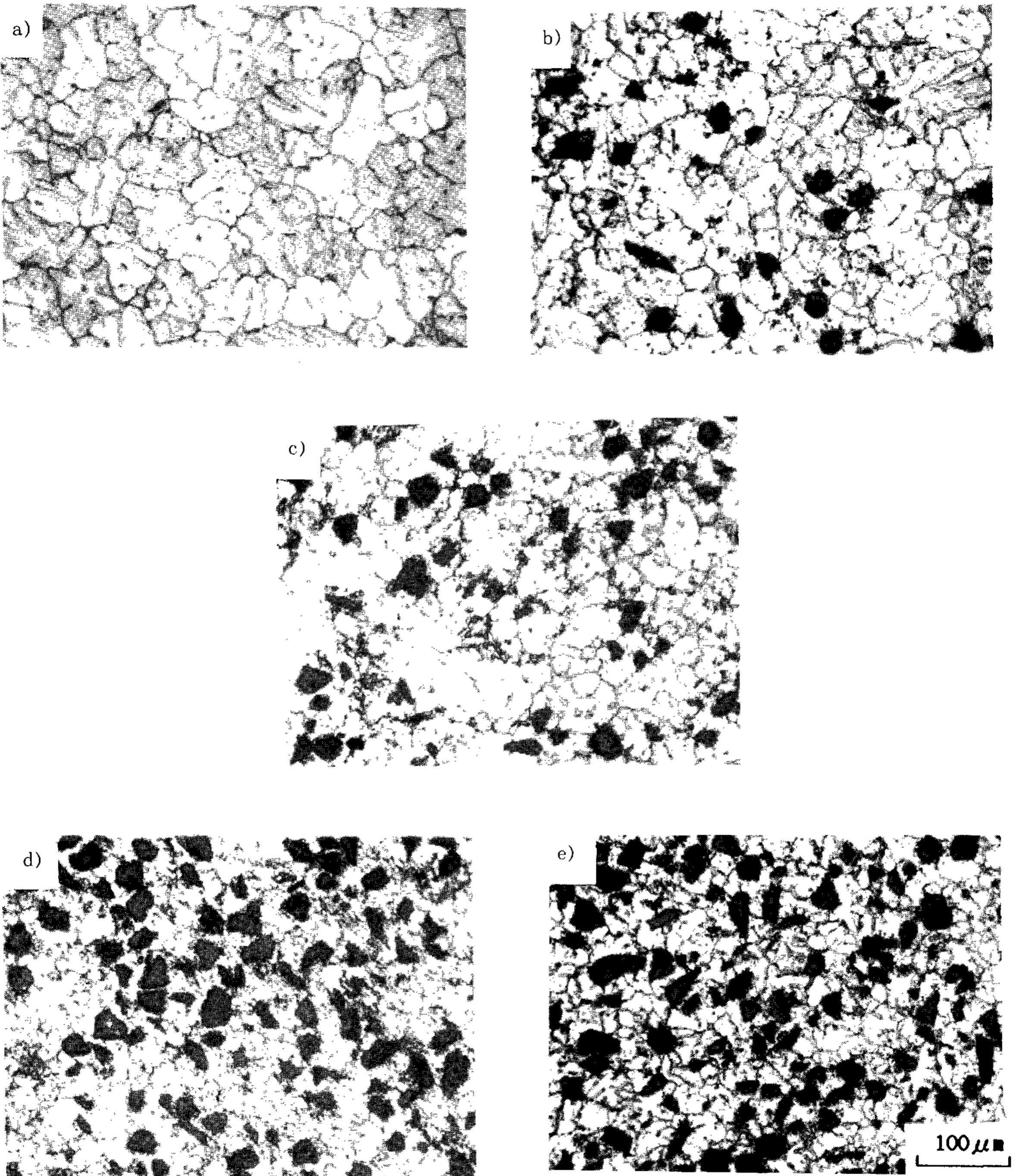


Photo 3. Optical micrograph of Al₂O₃ particles in the Al-2024/Al₂O₃ composites.

(a) 0wt% (b) 3wt% (c) 6wt% (d) 9wt% (e) 12wt% Al₂O₃

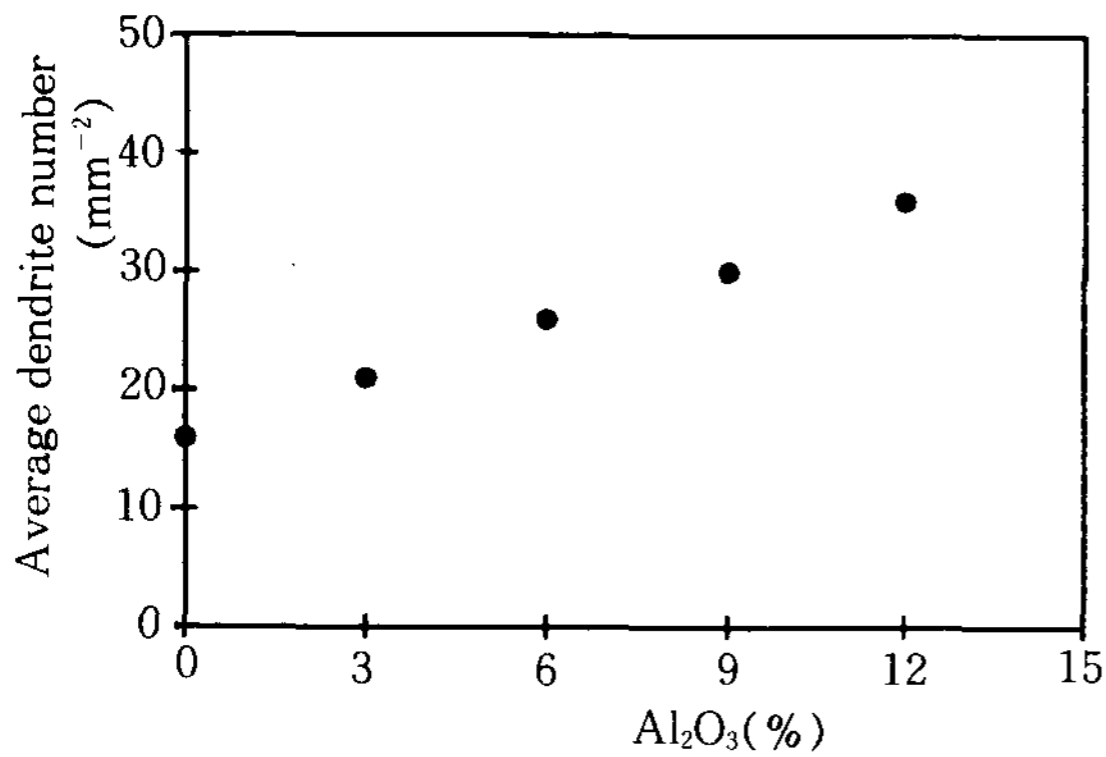


Fig. 4 Effect of Al₂O₃ contents on the average dendrite number of the Al-2024/Al₂O₃ particles.

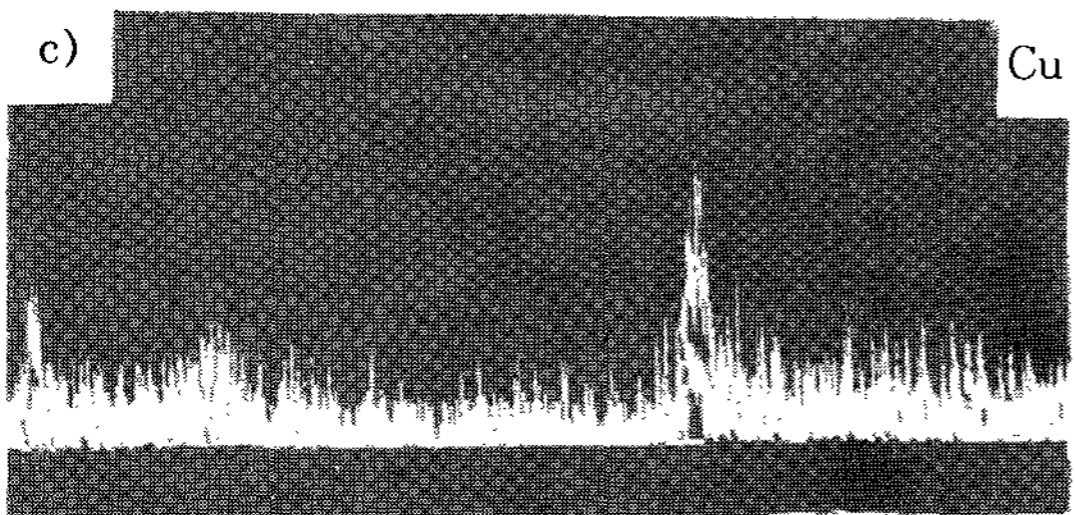
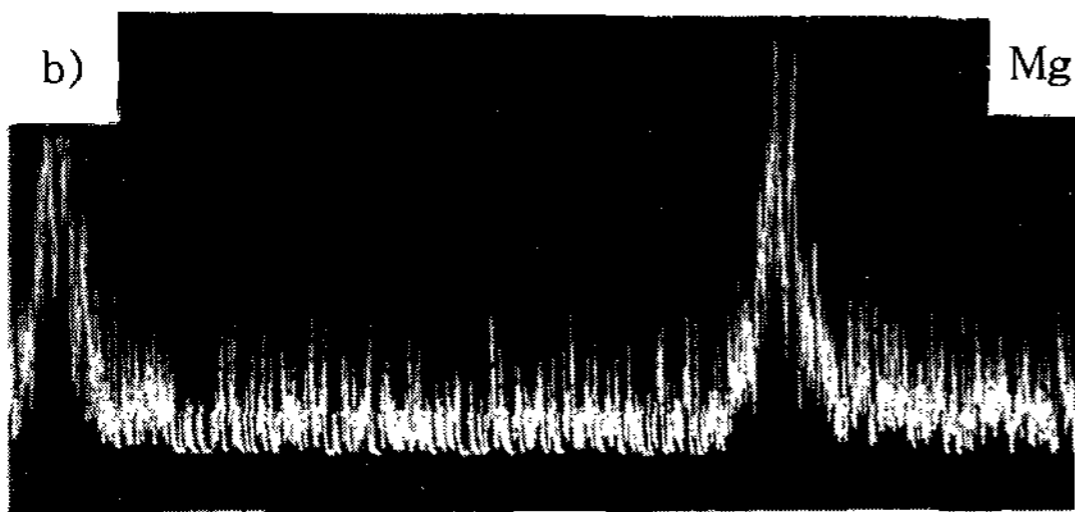
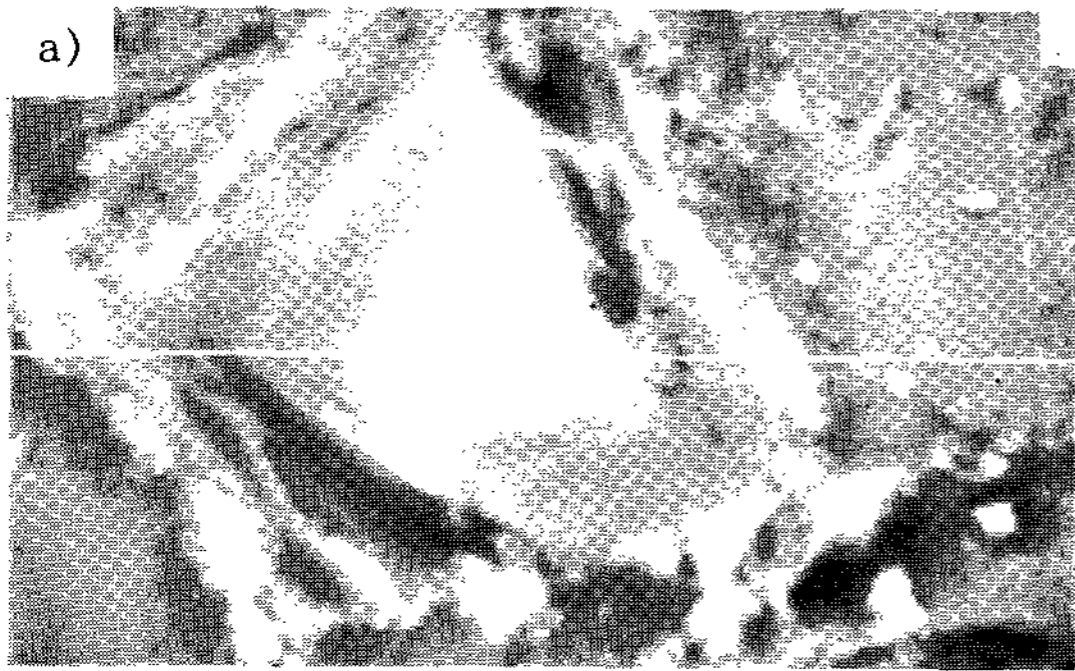


Photo 4. Line scanning profile of Mg and Cu of the Al-2024/Al₂O_{3P} composites as cast.

조온도인 750°C로부터 금형에 주입하여 얻은 시편에 대하여 Mg와 Cu의 반응여부를 알아보기 위하여 선분석을 행한 것이다.

Photo 4 (b)는 Al₂O₃입자를 중심으로 Mg에 대하여 line profile한 것으로서 계면근처를 중심으로 Mg의 peak가 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 Mg가 응고가 진행되면서 계면근처로 밀려나고, 계면에서 Al과 Al₂O₃와 반응하여 계면화합물을 만들기 때문에 Mg의 peak가 증가된 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 Levi¹³⁾ 등의 실험결과와도 일치하는데, 이들의 결과에 의하면 Al-Mg 계 합금에서 Al₂O₃입자와 기지금속의 계면반응으로 인하여 계면에서 다음과 같은 계면화합물을 만든다고 보고하고 있다.

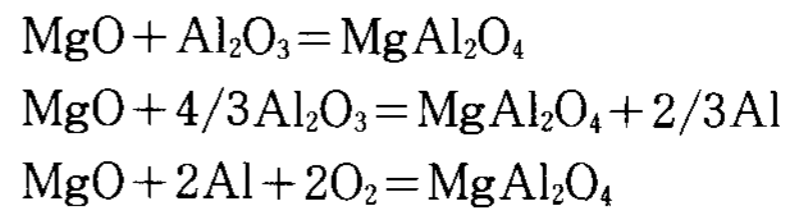
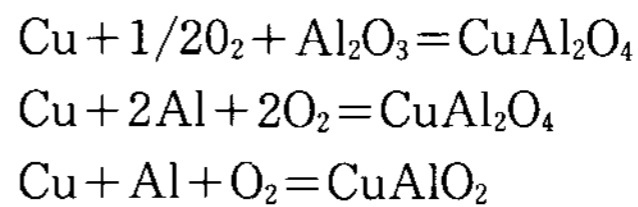


Photo 4 (c)는 Al₂O₃입자를 중심으로 Cu의 농도를 line profile한 것으로 Mg에서와 마찬가지로 Al-Cu합금계에서는 CuAl₂O₄, CuAlO₂ 등이 다음과 같은 반응을 통하여 생성된다고 상기 연구자들은 보고했다¹¹⁾.



3.4 주조된 복합재료의 경도변화

Fig. 5은 rheo-compcasting법으로 제조한 복합재료의 기계적 성질을 측정하기 위하여 주조조직상태의 복합재료에 대하여 Al₂O₃입자의 첨가량에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용된 경도기는 제조된 복합재료의 전반적인 경도값을 알아보기 위해 비커스경도기를 사용하였으며 경도값은 7회 측정후 최저치와 최고치를 뺀 나머지값들을 평균하여 구하였다. 그림에서 보는 바와 같이 복합재료의 경도값은 Al₂O₃입자의 첨가량이 증가할수록 증가한 것으로 나타났다. 이러한 경도의 증가현상은 첨가된 Al₂O₃입자 자체의 높은 경도에 의한 강화효과와 복합재료 제조시 Al₂O₃입자와 기지금속의 열팽창계수의 차이에 의한 잔류응력의 증가 및 Al₂O₃입자와 기지금속사이의 계면에서 생성된 반응화합물의 존재 그리고 Al₂O₃입자의 첨가량의 증가에 따른 수치

상의 성장이 방해되어 보다 미세해진 수지상 등의 영향으로 간주된다.

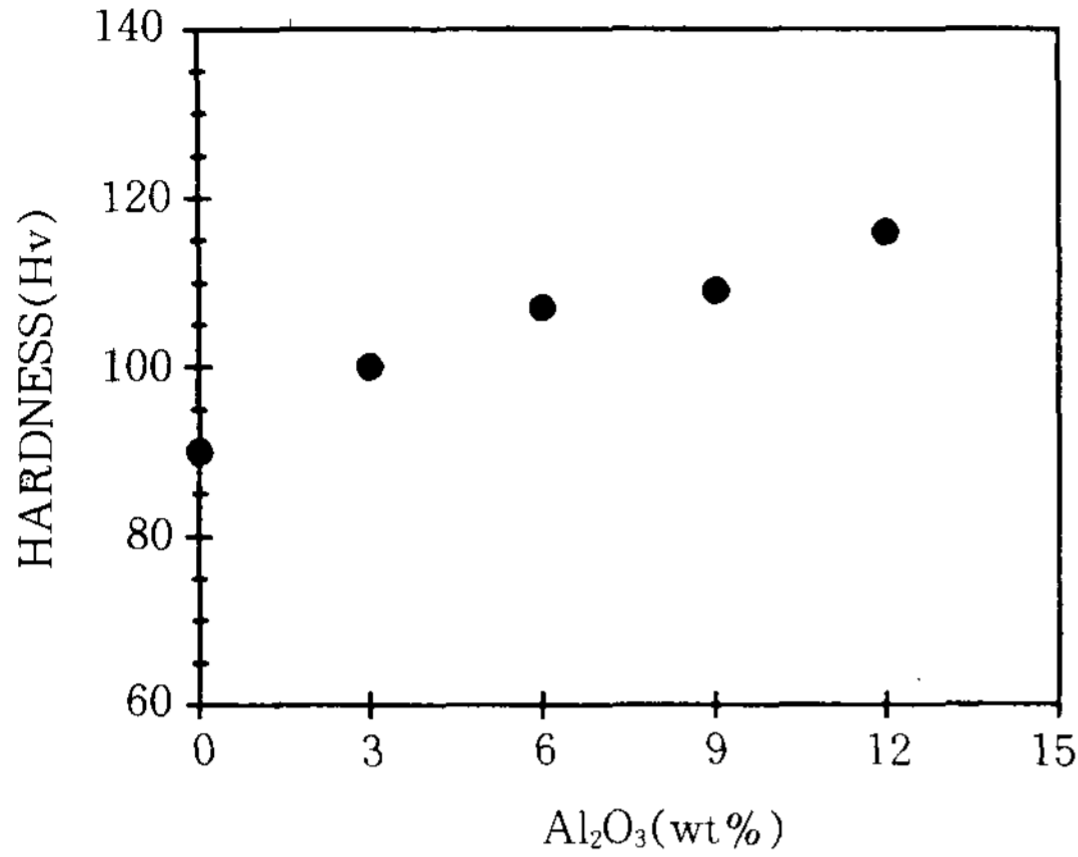


Fig. 5. Hardness vs. Al₂O₃ contents curve of Al₂O₃-2024/Al₂O_{3P} composites as cast.

3.5 열간가공후의 계면변화

Photo 5는 Al₂O₃입자를 6% 함유한 복합재료에 대하여 열간압연을 한 후 계면에서의 변화를 알아보기 위하여 SEM 관찰한 것이다.

Photo 5 (a)는 압연량이 0%일 때의 Al₂O₃입자의 계면에서의 형상을 나타내고 Al₂O₃입자가 계면에서 기지금속과 결합하고 있는 것을 볼 수 있다. Al₂O₃입자 주변의 검게 보이는 것들은 미세기공으로서 Al₂O₃입자와 기지금속간에 완전한 결합이 이루어지지 않았음을 보여준다.

Photo 5 (b)~(d)는 압연량을 10%~30% 증가시킨 후의 Al₂O₃입자와 기지금속간의 계면형상을 나타낸 것으로 압연량이 증가할수록 계면에서의 Al₂O₃입자와 기지금속간에 결합이 훨씬 잘 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 압연량이 증가할수록 Al₂O₃입자 주변의 미세기공들이 Hot Press와 비슷한 압연공정의 효과에 의하여 상당히 감소되어서 결합력이 향상된 것으로 생각된다.

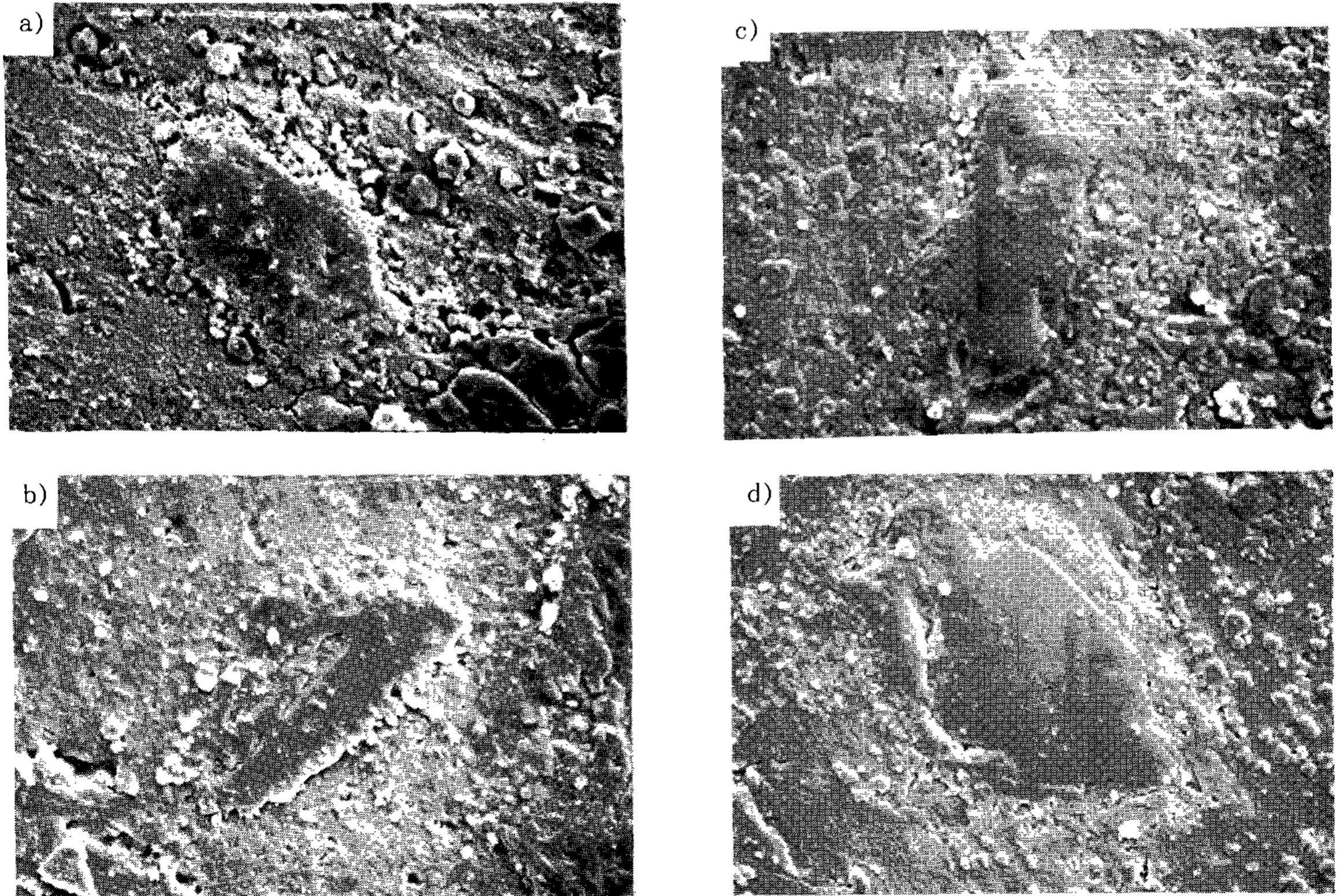


Photo 5. Scanning electron microstructures of transverse section of Al-2024/6wt% Al₂O_{3P} composite with reduction.

(a) 0wt% (b) 10wt% (c) 20wt% (d) 30wt%

4. 결 론

Rheo-compcasting법으로 제조된 Al-2024/ Al_2O_3 계 복합재료에 대하여 금속현미경조직, SEM, 경도시험, 선분석 등으로 미세조직과 계면 반응을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Rheo-compcasting법을 이용하여 Al_2O_3 입자가 전체적으로 고르게 분산된 복합재료를 제조할 수가 있었다.
- 2) Al_2O_3 입자의 첨가량이 증가할수록 단위면적당 평균수지상의 수는 증가한다.
- 3) Al_2O_3 입자의 첨가량이 증가할수록 주조된 복합재료의 경도는 증가한다.
- 4) Mg과 Cu는 Al_2O_3 입자주변의 계면에 우선적으로 편석된다.
- 5) 열간압연량이 증가할수록 Al_2O_3 입자와 기지금속간의 결합은 향상되었고 기공은 감소하였다.

6. 후 기

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었다.

참 고 문 헌

1. J. D. Destefani : Advanced Materials & Processes, 2 (1989) 37
2. T. M. F. Ronald : Advanced Materials & Processes, 8 (1989) 35
3. J. R. Stephens : Advanced Materials & Processes, 4 (1989) 35
4. 박익민 : 한국주조공학회 추계학술대회 개요집, (1989) 19
5. 박익민, 신광선, 윤의박 : 한국주조공학회지 8 (1988) 412
6. S. Y. Oh, J. A. Cornie and K. C. Russel : Met. Trans., 3 (1989) 533
7. A. Miyase and K. Piekarski : Mat. Sci., 16 (1981) 251
8. J. A. Cornie, R. J. Suplinskasnd and A. W. Hauze : Cerm. Eng. Sci. Proc., 1 (1980) 728
9. R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings : Met. Trans., 5 (1974) 1899
10. D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings : Met. Trans, 3 (1972) 1925
11. I. Tsuemichi, N. Yosphinori, and M. Hiromi : J. JSTP, 30 (1989) 1450
12. 森信稻幸, 大城轉作 : 日本金屬學會誌, 48 (1984) 936
13. C. G. Leiv, G. J. Abbaschian and R. Mehrabian : Met. Trans., 9(1978) 697