

論 文

TiC 입자강화 Mg 복합재료에 있어서 입자 분산거동 및 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향

임석원*, 長隆郎**, 박용진***

Effect of Alloying Elements on Particulate Dispersion Behavior and Mechanical Properties in TiC Particulate Reinforced Magnesium Matrix Composites

Suk-Won Lim*, Takao Choh** and Yong-Jin Park***

Abstract

TiC particulate reinforced magnesium matrix composites were fabricated by melt stirring method. The effect of alloying elements on TiC particulate dispersion into molten magnesium and mechanical properties were investigated. The incorporation time is defined as the time required for dispersion of solid particles into molten metal. The incorporation time of TiC particles into molten pure magnesium was remarkably shorter and the particulated dispersion was more uniform than that of pure aluminum which was reported previously.

The incorporation time was prolonged by the addition of Al, Bi, Ca, Ce, Pb, Sn or Zn. The tensile strength increased and elongation decreased by the addition of Cu or Sn into the matrices and composites. Although, the tensile strength of the matrices and composites increased by alloying with Ca or Ce, the maximum elongation was observed at a content of about 1% for the matrices. By alloying with Zn, the tensile strength increased for the matrices and composites, but the elongation of the matrices increased. The pure magnesium and its alloy matrix composites reinforced with 20vol% TiC have the tensile strength of about 400MPa. This value is compared with the tensile strength of SiC whisker reinforced magnesium matrix composites fabricated by liquid infiltration method at the same volume fraction. Therefore, the melt stirring method which has the advantages of simple process is considered to be efficient in fabricating magnesium matrix composites. (Received January 31, 1994)

1. 서 론

복합재료는 모재와 강화재의 조합방법에 의하여 그 성질이 달라지고 인위적으로 조절이 가능하므로, 각 방면에서 많은 관심을 모으고 있다. 그 중에서도 금속기 복합재료는 다른 재료에서 얻을 수 없는 우수한 고온강도 및 피로강도, 치수안정성 등의 특성을 지니고 있으므로, 자동차

및 항공·우주기기에서의 사용분야가 증가되고 있다.

Mg은 그 낮은 밀도 때문에 종래에서부터 경량화 재료로서 주목을 받아오고 있으며, 근년에는 기계적 성질의 향상을 목표로 하여 연구가 진행되고 있다.

저자[1]는 SiC입자강화형 Mg기 복합재료의 제조에 관한 기초연구로서 용융 Mg중의 SiC입

*通商産業省 工業技術院(Government Industrial Research Institute, Nagoya Agency of Industrial Science and Technology)

**名古屋大學校 工學部 材料 Processing 工學科(Dept. of Materials Processing Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University)

***홍익대학교 금속·재료공학과(Dept. of Metallurgical Eng. & Materials Sci., Hong-ik University)

자 분산거동을 연구하였다. 용융 Mg에의 SiC입자의 혼입시간은 극히 짧고, 입자의 분산상태도 용융 Al의 경우[2]에 비하여 양호하다는 것을 명백히 하였다. 또 용탕 교반법에 의한 SiC 입자 강화 Mg 복합재료의 기계적 성질은 [3][12] 용탕 단조법에 의한 whisker 강화 복합재료[4]~[6]에도 필적하는 용탕 교반법의 유효성을 나타냈다.

따라서 본 연구에서는 TiC의 표준생성 자유에너지가 SiC등 다른 탄화물에 비하여 용탕 중에 안전한 점에 주목하여 강화제로서 이것을 선정하고, 용융 Mg중 TiC 입자분산과 제조한 Mg기 복합재료의 기계적 성질을 측정하였다.

2. 실험방법

이미 보고한 바와 같이 기지금속의 배합과 그 용해 및 입자의 분산조작은 Mg 혹은 Mg합금의 용해 및 입자분산조작의 경우와 동일한 방법으로 행하였다[7]. 먼저 약 60g의 Mg 또는 그 합금을 Ar분위기 아래서 고주파 유도로를 사용하여 용해하고, 973K의 소정온도로 유지하였다. 다음에 예열 TiC 입자를 첨가한 후 Alumina봉으로 교반을 개시하여 입자혼입시간을 측정하였다. 또 입자혼입 후도 교반을 240s 동안 계속한 다음, 금형에 주조하여 응고시료에 대한 입자분포 및 각 원소의 거동을 측정하였다. 다만 입자 체적배합률 V_f 가 20%인 시료는 도가니 안에서 응고시켰다. 이들의 시료를 직각 dies지름 8mm, 압축비 25, 온도 673K의 조건하에서 압출하여 평행부 지름 4mm, 표점간 거리 20mm로 인장시험편을 제작하여 cross head speed 5mm/min로서 인장강도 및 연신율을 측정하였다. 또한 TiC입자(99%TiC)는 평균 입자지름 2~5 μ m이고, 기지에는 Mg(순도 99.96%)에 각종 합금원소(Bi, Ce, Cu, Zn, Al, Ca, Pb, Sn)를 첨가하여 사용하였으며 V_f 는 10% 및 20%로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 TiC 입자거동에 미치는 합금원소의 영향

3.1.1 순 Mg에의 TiC 입자분산

TiC입자는 약 80s의 교반시간으로 거의 Mg중

에 혼입하였다. 순Al에의 TiC입자(평균 입자지름 0.8~1 μ m)의 혼입시간은 약 860s[8]인데 비하여 Mg에의 혼입시간은 매우 짧다. 그것은 용융 Mg의 표면장력(273K에서 542mN/m)이 용융 Al의 표면장력(973K에서 90mN/m)보다 적고 TiC입자의 Mg에의 젖음성질이 양호하기 때문이라 생각되나 이미 보고된 Mg에의 SiC입자(평균 입자지름 4 μ m) 혼입시간 약 60s에 비하여 약간 길다. 이것은 TiC/순Mg 복합재료의 EPMA 관찰에 있어서 Mg-Ti계 금속간 화합물이 관찰되지 않으므로 TiC 입자가 용탕 중에서 안정한 것으로 된다. 즉 Mortimer[9]씨에 의한 Cu/탄화물 간에서의 정적 접촉각 θ 가 ΔG^0 값의 저하와 함께 크게 되는 관계가 Al/탄화물 간에서도 성립되고, SiC보다도 TiC의 젖음성이 불량하다고 생각된다[10].

3.1.2 TiC입자분산에 미치는 Bi, Ce, Cu 및 Zn의 영향

Fig. 1에 의하면 용융 Mg에의 입자 혼입시간은 Bi, Ce, Cu 및 Zn의 첨가에 의하여 약간 길게 된다.

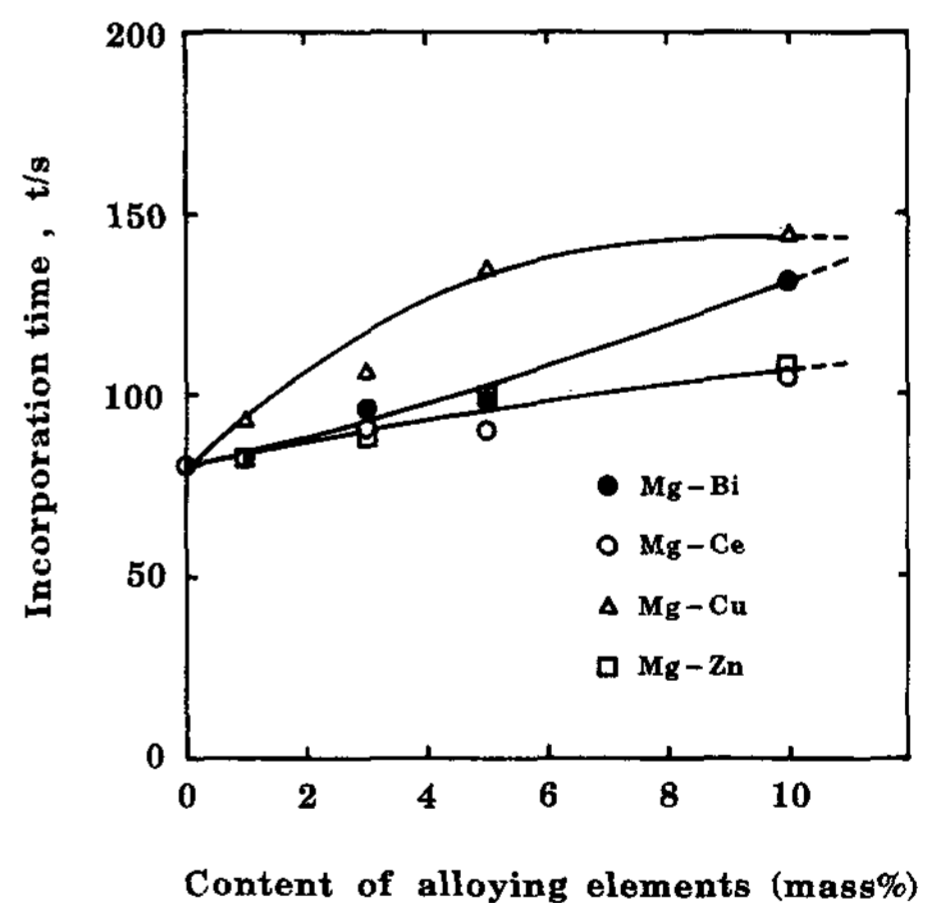


Fig. 1. Effects of bismuth, cerium, copper and zinc on the incorporation time of TiC particles in molten magnesium.

한편 각 계의 EPMA조직을 관찰하면 Mg-Bi계에서는 Fig. 2에 표시된 바와 같이 금속간 화합물 및 Bi의 농축상은 없었다. 또 Mg-Zn계에서도 같은 양상이었다.

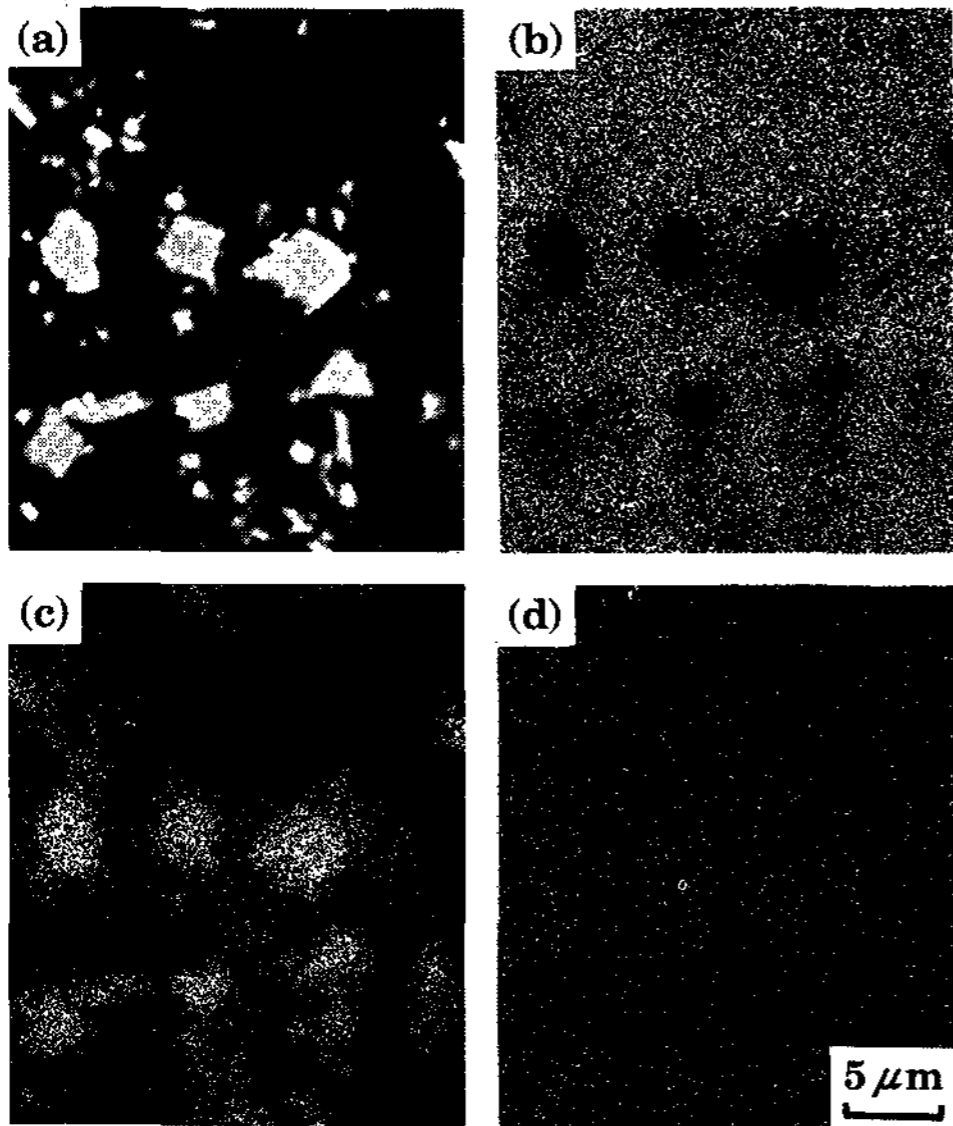


Fig. 2. TiC particles dispersed in Mg-5%Bi alloy.
 (a) back scattered electron image,
 (b) magnesium image,
 (c) titanium image and (d) bismuth image.

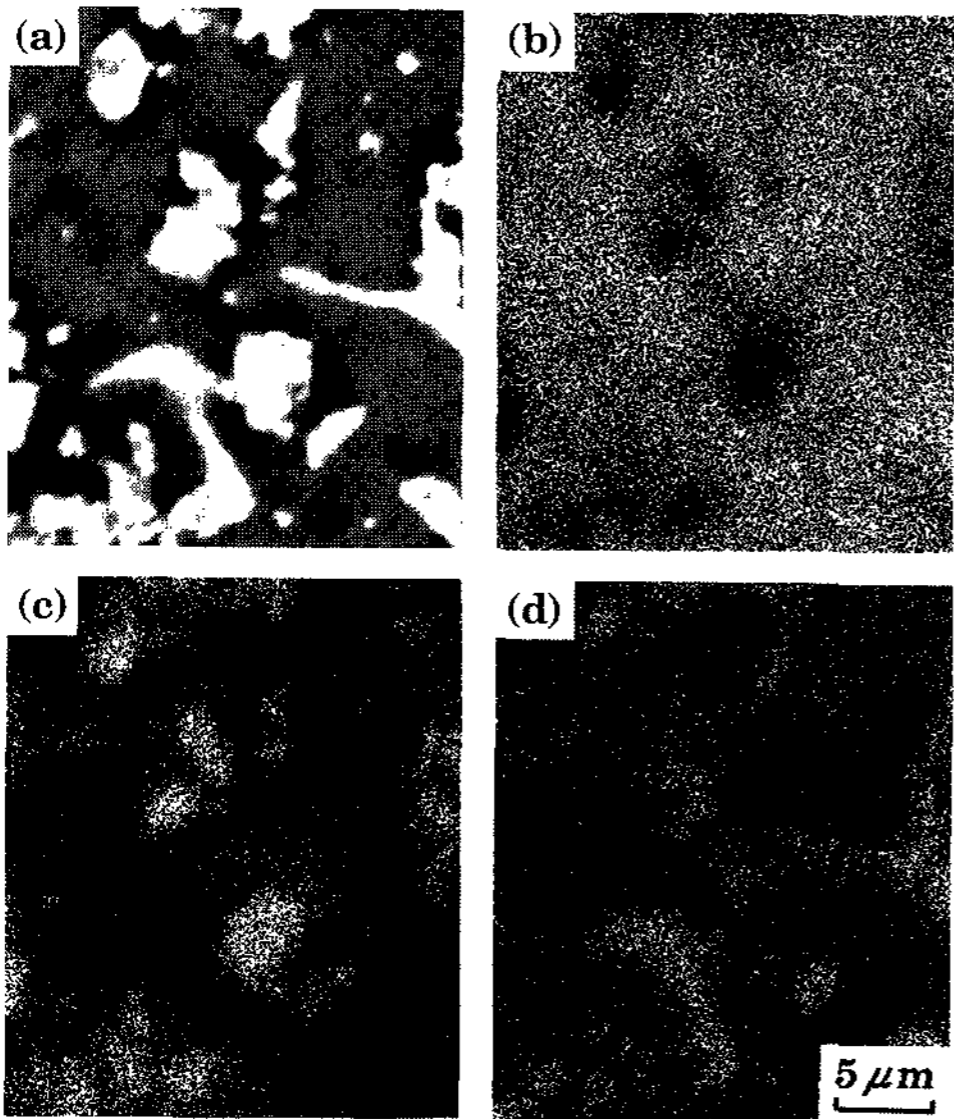


Fig. 3. TiC particles dispersed in Mg-5%Ce alloy.
 (a) back scattered electron image,
 (b) magnesium image,
 (c) titanium image and (d) cerium image.

한편 Fig. 3의 Mg-Ce계에서는 (b) Mg 및 (d) Ce image상에 중복되어 관찰되었으며 이것은 정

량분석결과로부터 약 96at%Mg, 4at%Ce인 Mg-Ce계 화합물이라고 생각된다.

또한 Mg-Cu계의 EPMA 관찰에서는 Fig. 4에 나타난 것처럼 (b) Mg, (c) Ti 및 (d) Cu의 각 image상의 중첩에 의하여 Mg-Ti-Cu계 금속간 화합물이라고 생각되며, 정량분석 결과 약 40at%Mg, 34at%Ti, 26at%Cu이었다.

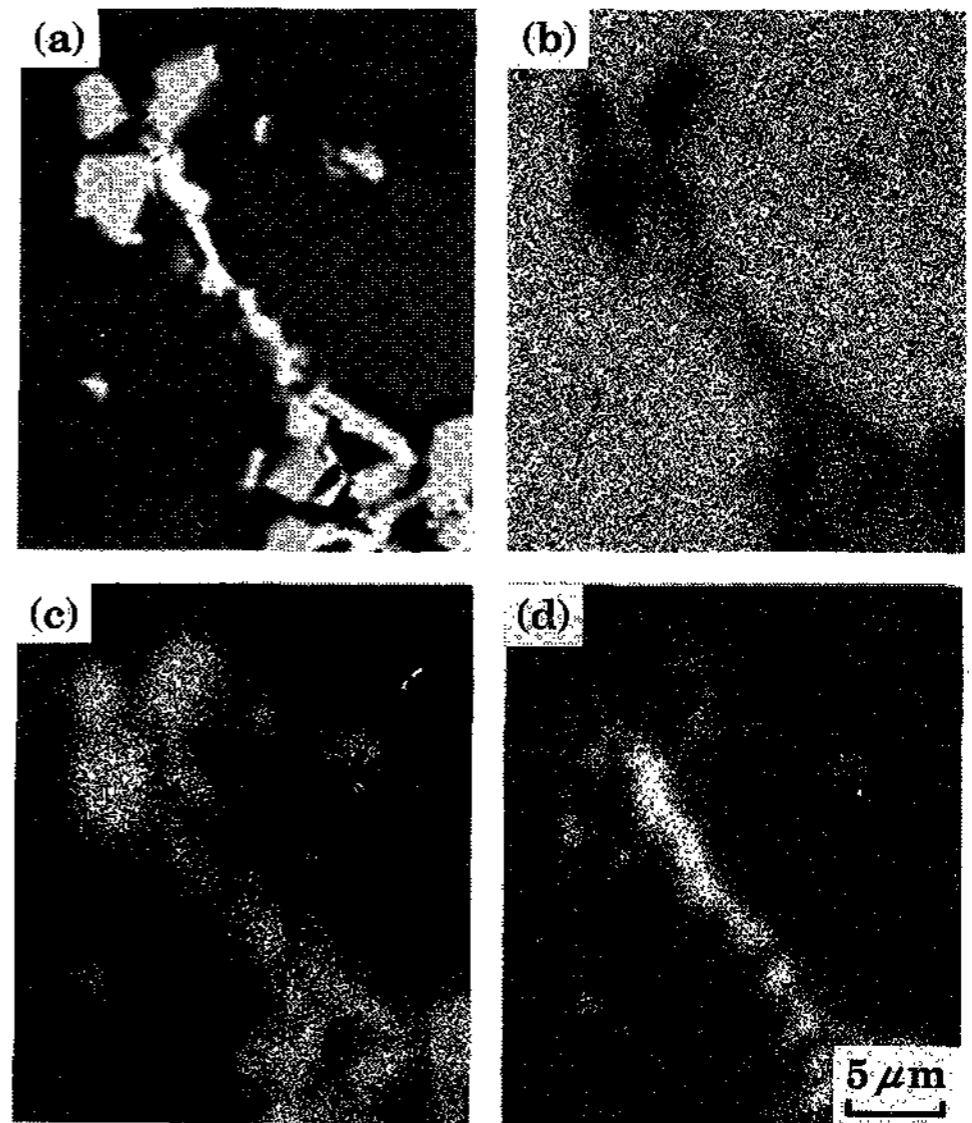


Fig. 4. TiC particles dispersed in Mg-5%Cu alloy.
 (a) back scattered electron image,
 (b) magnesium image,
 (c) titanium image and (d) copper image.

이와같이 Mg-Cu계에서는 TiC의 분해가 일어난다고 생각되나 이들 4성분은 입자혼입에 특별한 작용을 하지 않는다. 다만 Mg-Bi 및 Mg-Ce계에서는 명백하지 않으나 Fig. 5에 나타난 바와 같이[1] Cu 및 Zn은 Mg의 활동도 a_{Mg} 를 근소하게 감소시켜 Mg의 젖음성을 저하시키는 효과를 초래한다고 생각되며, 이것이 TiC입자 혼입시간을 약간 연장시켰다고 생각된다.

3.1.3 TiC입자분산에 미치는 Al, Ca, Pb 및 Sn의 영향

Fig. 6은 용융 Mg중의 Al, Ca, Pb 및 Sn 첨가량의 증가에 따라서 입자 혼입시간이 길게 된다는 것을 나타냈다.

또 Fig. 7의 Mg-Al계의 EPMA 관찰에 의하면

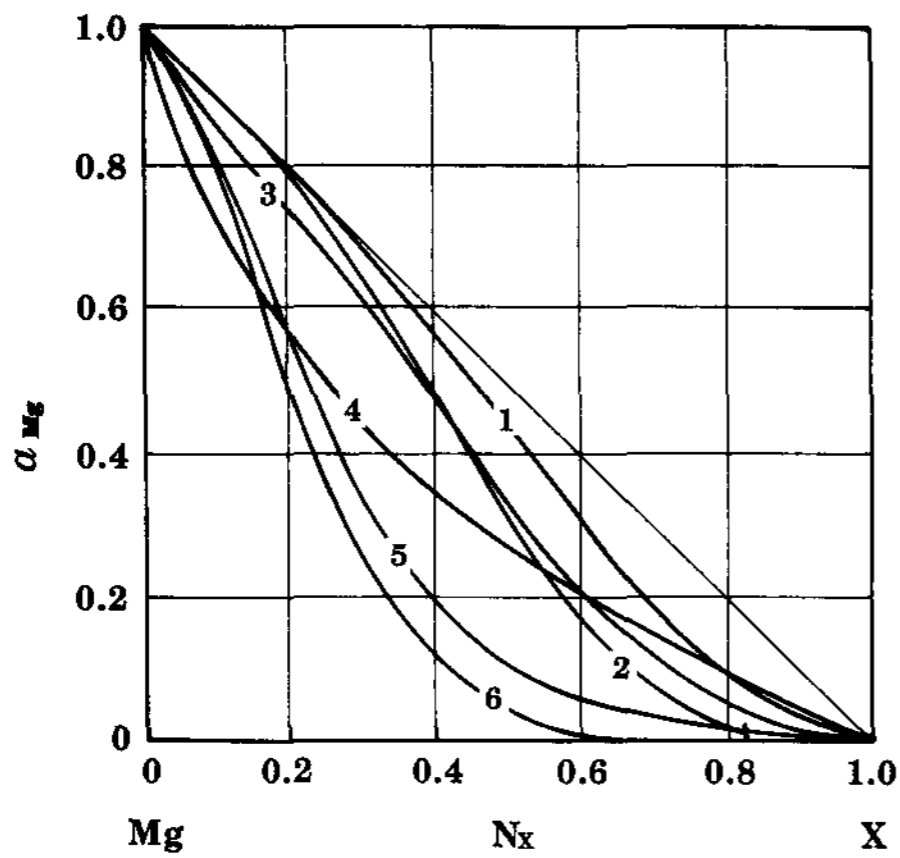


Fig. 5. Activity curve in molten magnesium alloy systems.

1 : Mg-Al(1073 K), 2 : Mg-Cu(1100 K),
 3 : Mg-Zn(923 K), 4 : Mg-Ca(1200 K),
 5 : Mg-Pb(973 K), 6 : Mg-Sn (1073 K).

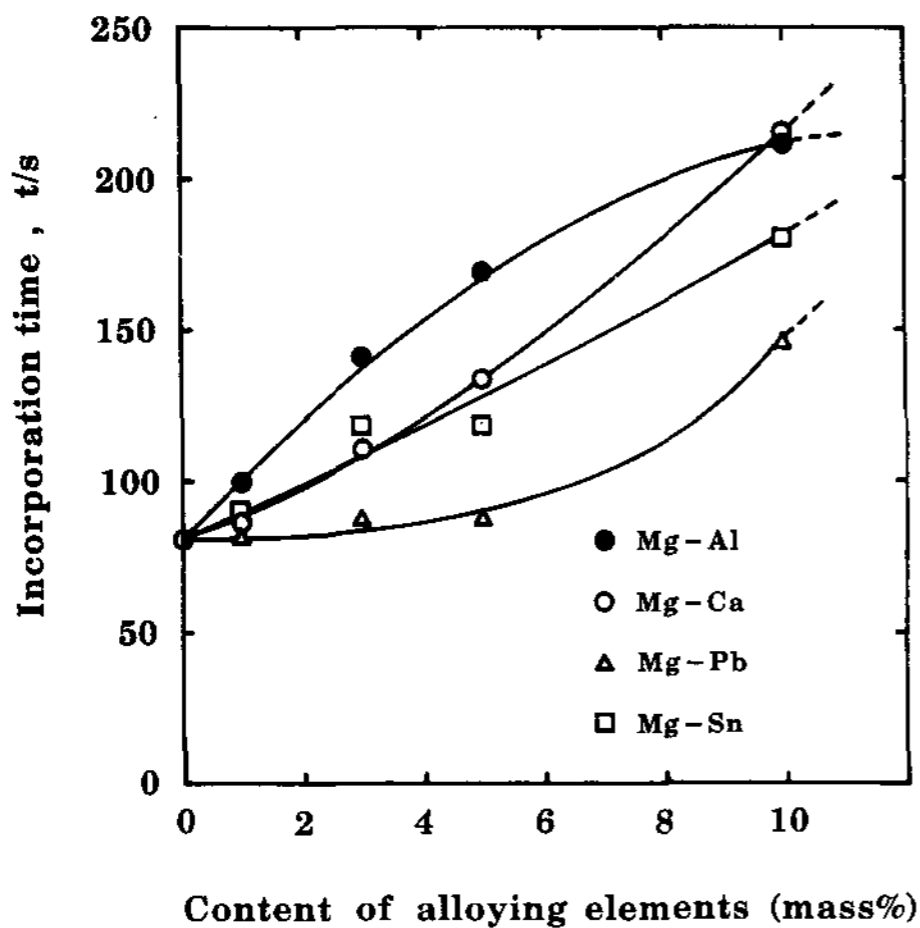


Fig. 6. Effects of aluminum, calcium, lead and tin on the incorporation time of TiC particles in molten magnesium.

(d) Al image가 나타내는 바와 같이 TiC입자를 에워싸는 모양의 Al농축상을 볼 수 있다. 이 현상은 이미 보고된 Mg-Al계 용융계 금속에서의 SiC입자분산에서도 관찰되었다[1]. 이외에 Mg-Pb 및 Mg-Sn계에서는 화합물의 형성 혹은 Pb 및 Sn의 농축상은 관찰되지 않았다. 다만 Fig. 8의 Mg-Ca계에서는 (b) Mg와 (d) Ca image가 중첩되게 관찰되어, 응고 중에 금속간 화합물의 석

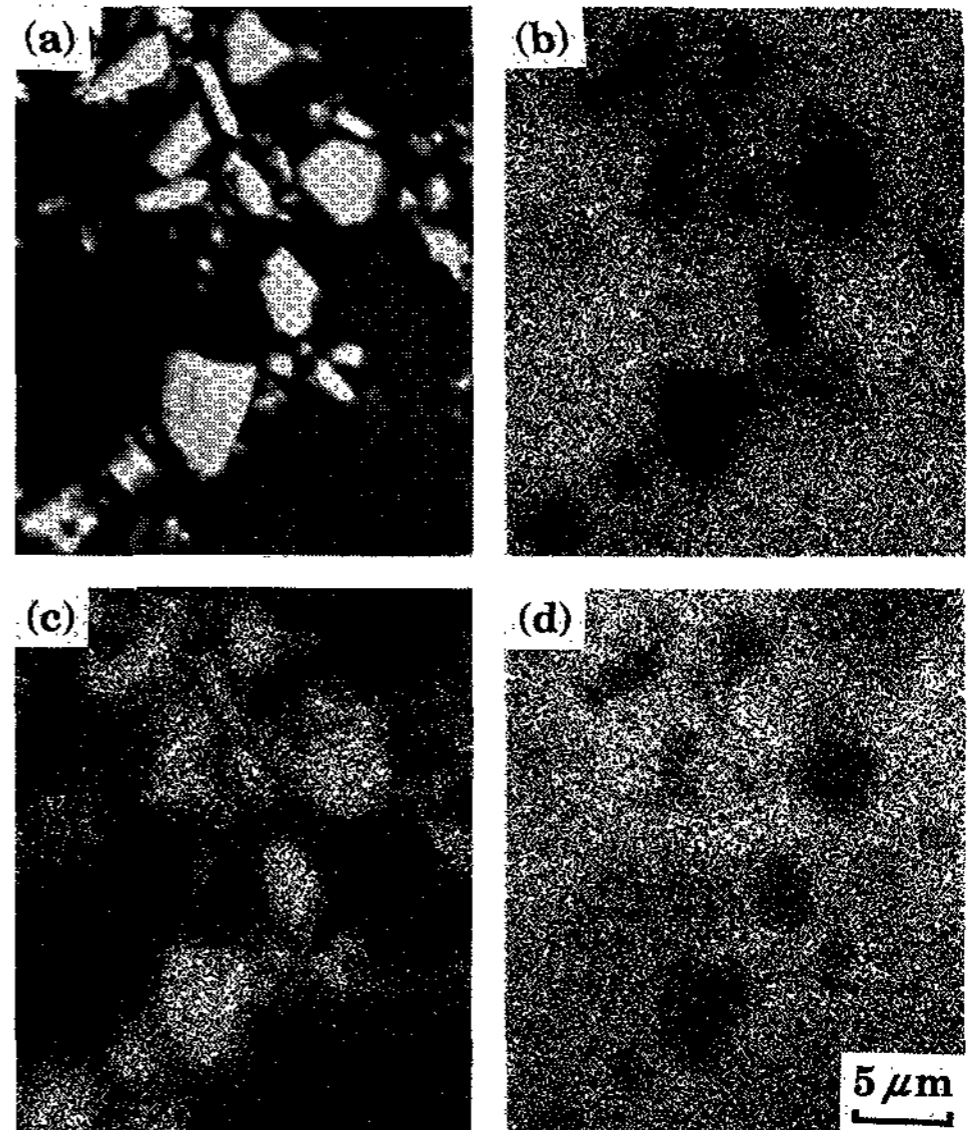


Fig. 7. TiC particles dispersed in Mg-5% Al alloy.
 (a) back scattered electron image,
 (b) magnesium image,
 (c) titanium image and (d) aluminum image.

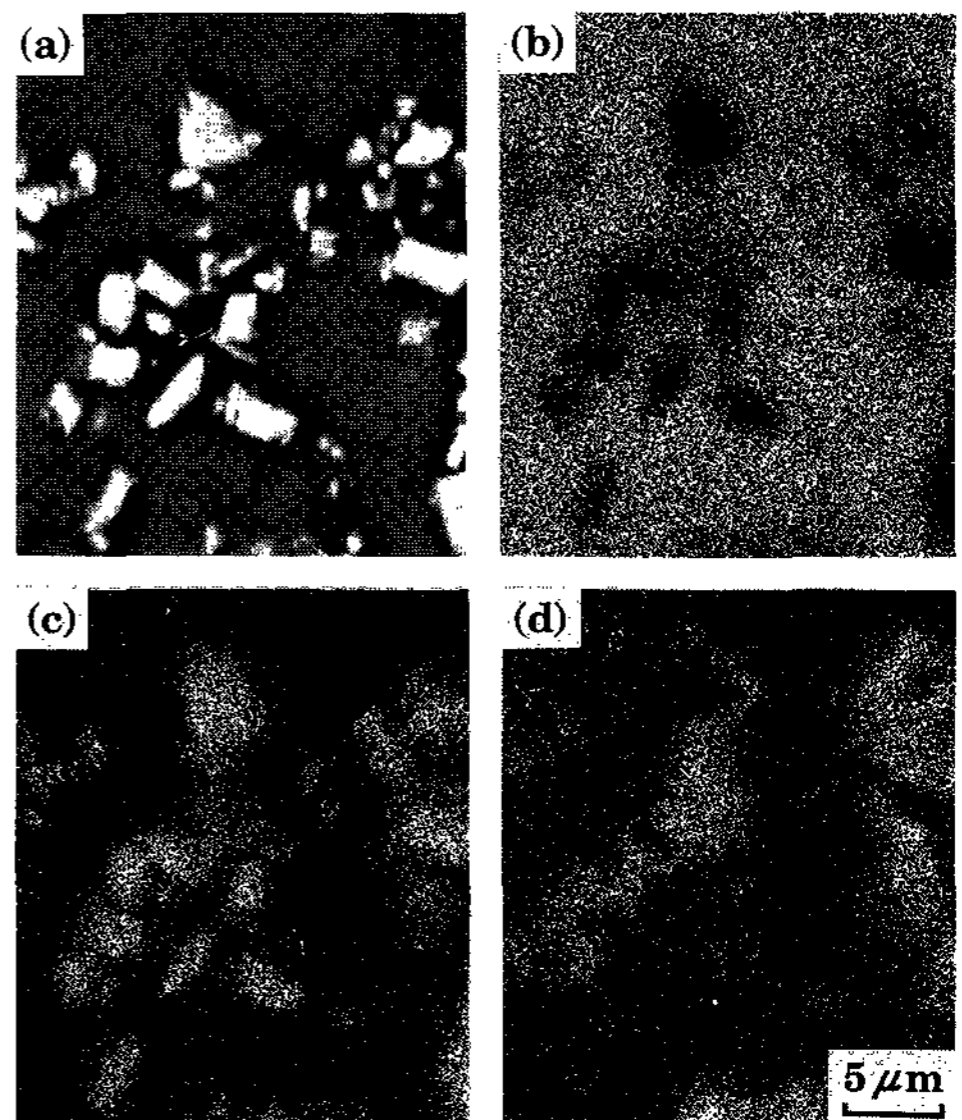


Fig. 8. TiC particles dispersed in Mg-5%Ca alloy.
 (a) back scattered electron image,
 (b) magnesium image,
 (c) titanium image and (d) calcium image.

출이라고 생각된다.

한편, Mg의 활동도는 Fig. 5에 나타낸 바와

같이 Al을 제외한 Ca, Pb 및 Sn에 의하여 현저하게 감소하므로 이들 성분은 Mg활동도 감소에 따라 양호한 젖음성을 감소시켜 입자 혼입시간을 길게 하였다고 사료된다. 더욱이 Al에 의한 영향은 현재 불명하다.

3.1.4 입자의 분산상태

용탕 교반법에서는 입자혼입 입자 분산상태의 파악이 중요하다. 그래서 입자혼입 후의 분산상태를 관찰한 결과, 예를들면 Fig. 9에 V_f 10%에 있어서 (a) Mg-5%Ce 및 (b) Mg-5%Sn계의 경우를 나타낸 바와 같이 이들을 함유하는 모든 계에서는 양호한 분산성이었다.

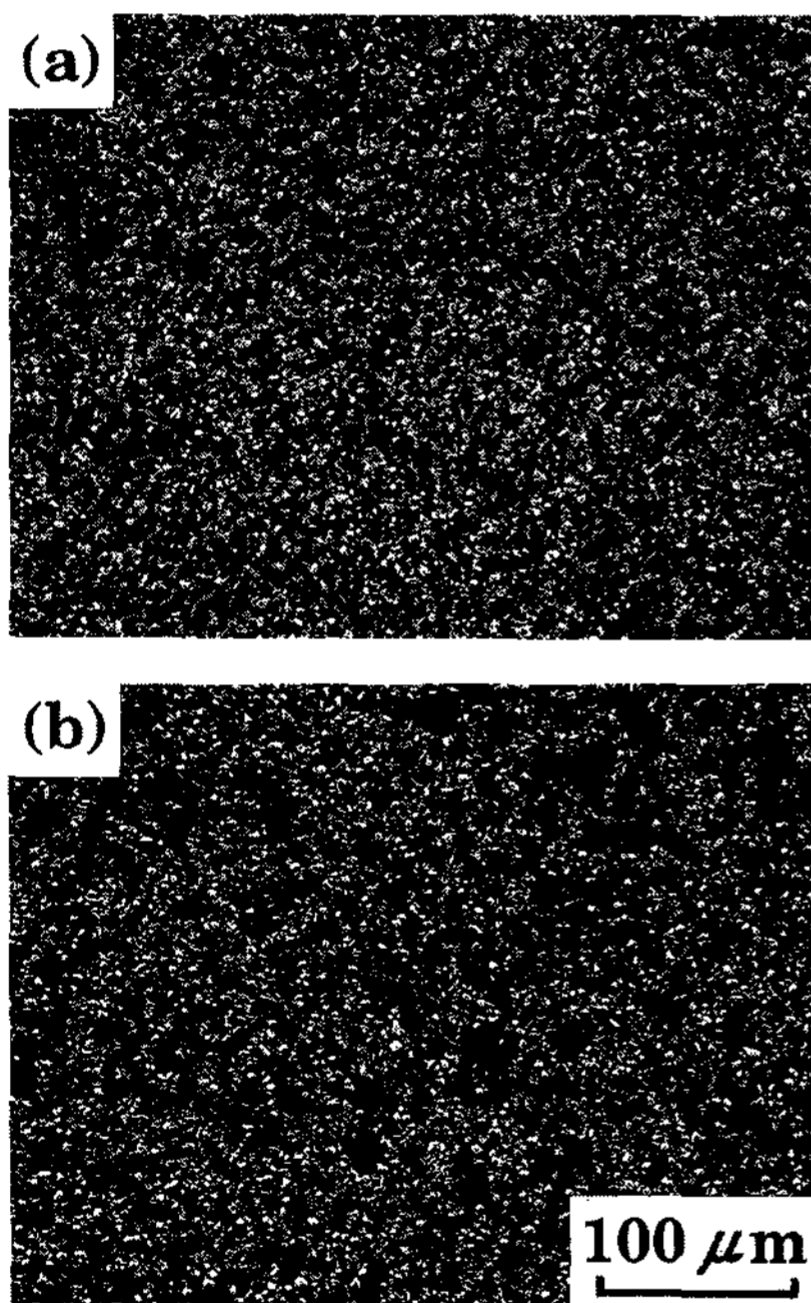


Fig. 9. TiC particles dispersed in Mg alloys ($V_f=10\%$)
(a) Mg-5%Ce and (b) Mg-5%Sn.

3.2 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향

3.2.1 기계적 성질에 미치는 Cu 및 Sn의 영향

Fig. 10은 V_f 10%에 있어서 TiC 입자강화 Mg-Cu기 복합재료 및 비교용의 기지재의 인장강도 및 연신율의 측정결과를 나타냈다. 그럼에 의하면 Cu의 첨가량 증가에 따라 인장강도는 증가하고 또한 연신율은 약간 감소한다. 또 이와

같은 기지강도의 증가는 Fig. 4에 나타낸 바와같이 석출한 금속간화합물의 영향에 따른다고 생각되며, 기지강도의 향상에 따라 복합재료의 강도가 상승하고 있다.

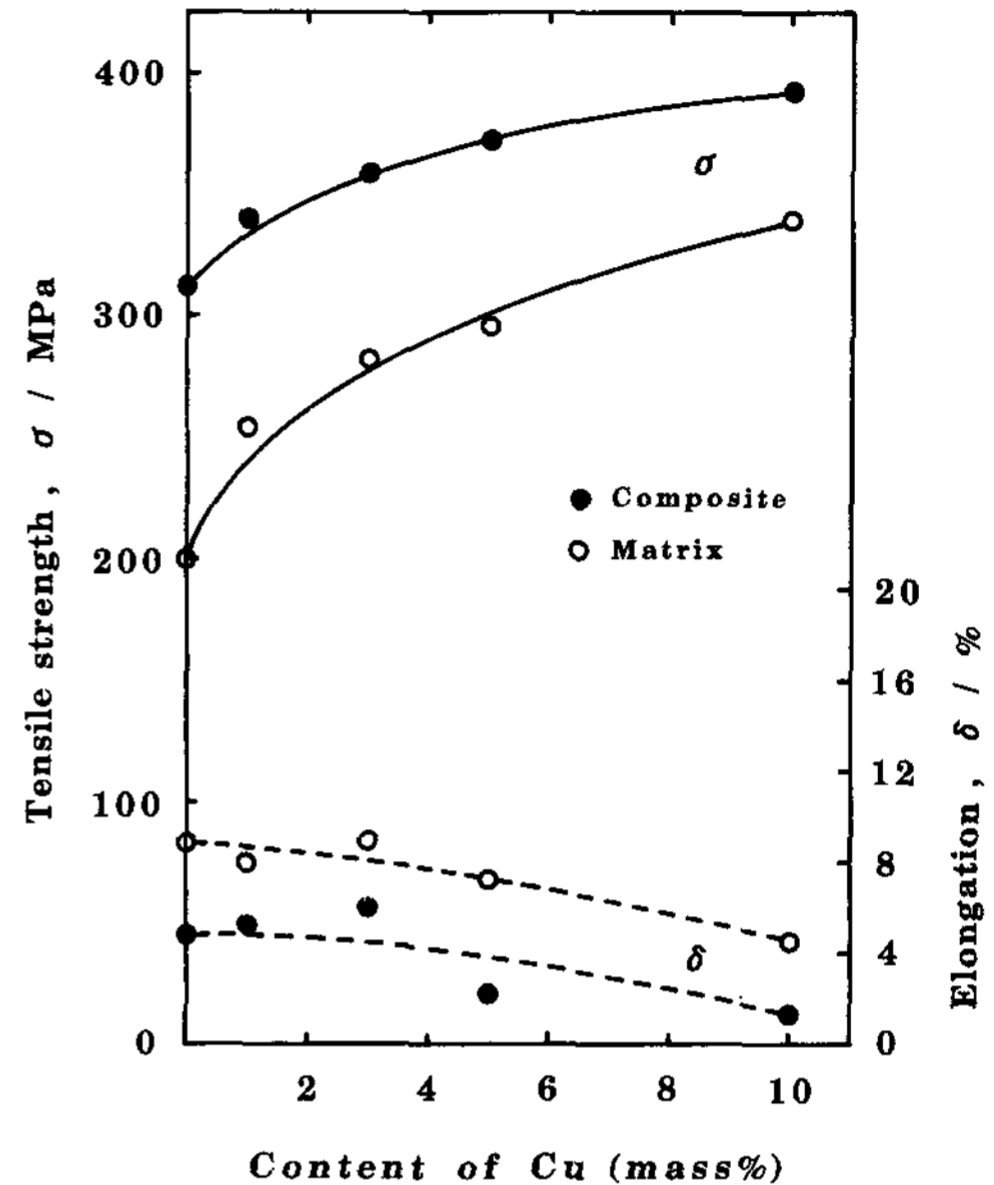


Fig. 10. Effect of copper mechanical properties of Mg-Cu alloys and $TiC_p/Mg-Cu$ composites ($V_f=10\%$).

Fig. 11은 Mg-Sn계에 관한 측정결과이고 같은 모양으로 Sn의 첨가량증가에 따라 인장강도는 근소하게 증가하였고 연신율은 거의 일정량을 나타내었다.

3.2.2 기계적 성질에 미치는 Ca 및 Ce의 영향

Mg는 진동 감쇠능, 굽힘성 및 절삭성 등이 우수하나 대기 중에서 산화되기 쉽다. 따라서 Mg의 산화방지원소 Ca를 첨가하여 복합재료의 기계적성질을 측정한 결과 Fig. 12와 같이 Ca첨가량의 증가에 따라 인장강도는 증가하였고, 연신율은 감소하였다. 그럼에도 불구하고 기지의 연신율은 약 1%Ca에 있어서 최대치를 나타냈고, 그후 차차 감소했다. 이 거동은 확인되지 않았으나 Mg에의 고용한이 1.34%이고, 이 이하에서는 결정립 미세화, 그 이상에서는 Mg-Ca계 금속간화합물 형성에 의한 연신율의 증감을 반영한다고 생각된다. 더욱이 Ca의 첨가에 의하여 기지의 강도가 상승하기 때문에 복합재료의 강도향상에

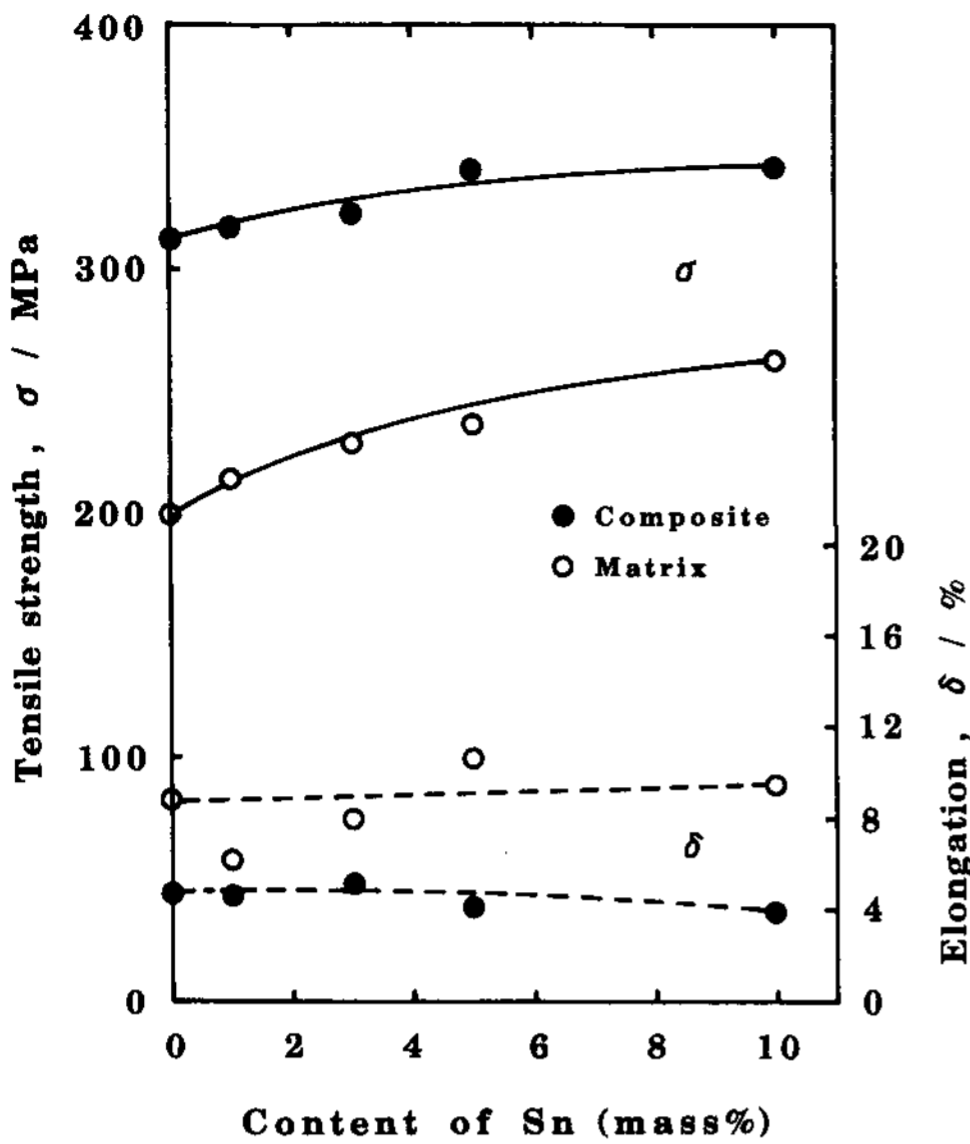


Fig. 11. Effect of tin mechanical properties of Mg-Sn alloys and $TiC_t/Mg-Sn$ composites ($V_t=10\%$)

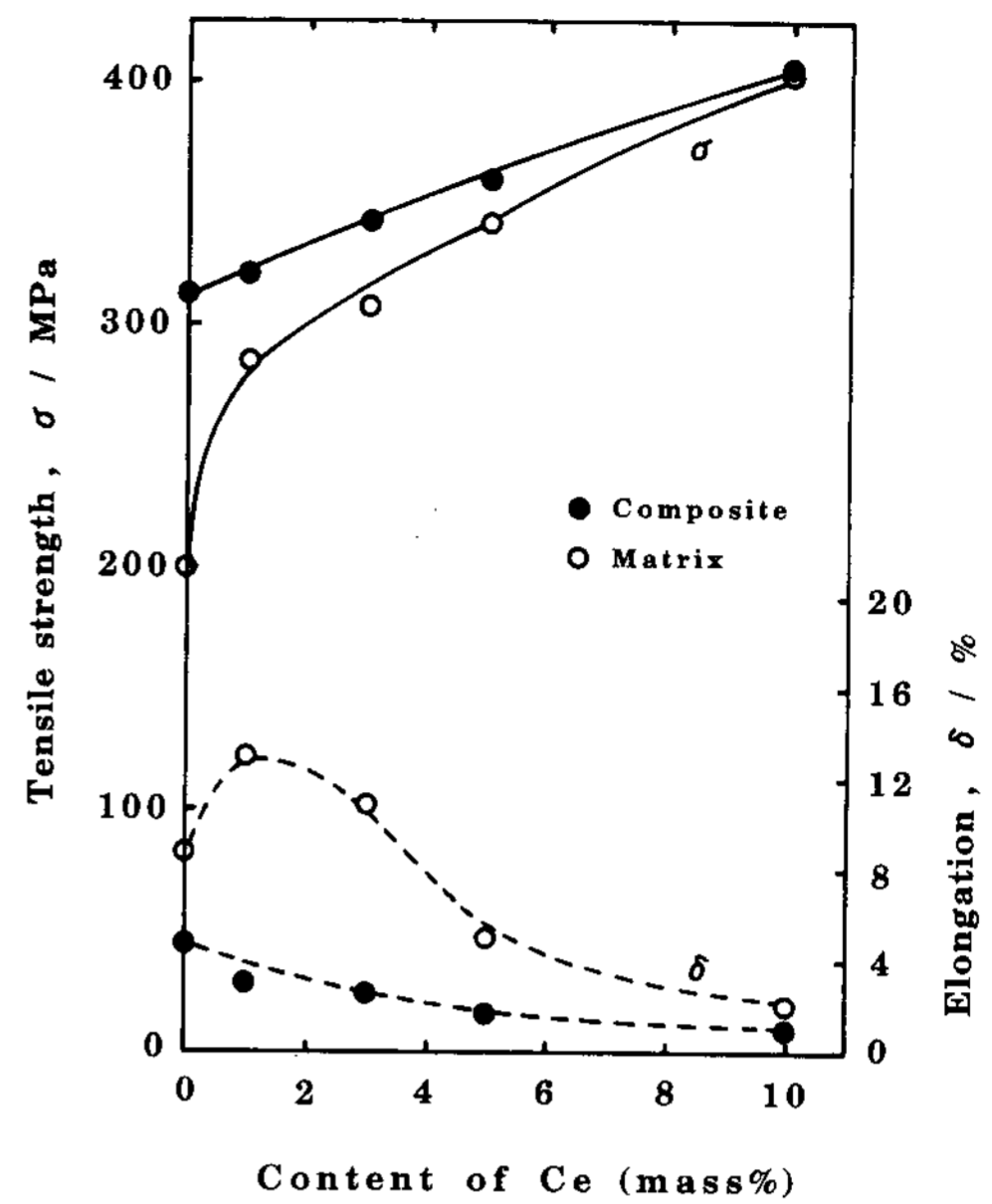


Fig. 13. Effect of cerium mechanical properties of Mg-Ce alloys and $TiC_p/Mg-Ce$ composites ($V_t=10\%$)

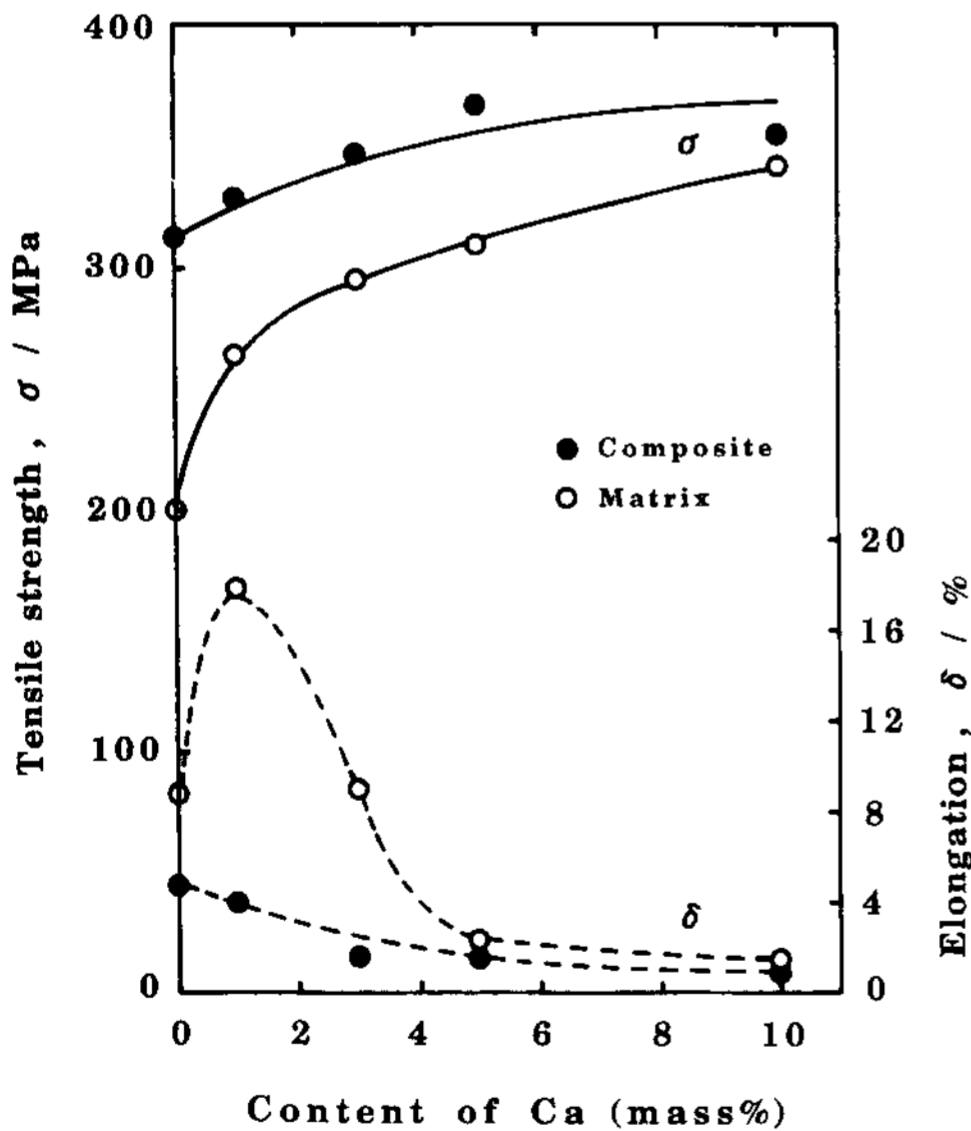


Fig. 12. Effect of calcium mechanical properties of Mg-Ca alloys and $TiC_p/Mg-Ca$ composites ($V_t=10\%$)

의 TiC 입자분산의 기여는 저하하였다.

Fig. 13은 Ce의 영향을 나타냈다. 이 경우는

Mg-Ca계와 같이 Ce의 첨가에 의하여 인장강도는 증가하고, 연신율은 약간 감소하였다. 또 기지의 연신율은 Mg-Ca계와 같은 경향을 나타냈다. 이 거동도 Mg중의 Ce 고용한이 0.52%이고, 고용한 이하에서는 결정립의 미세화에 의해 연신율은 증가하고, 고용한 이상에서는 금속간 화합물의 석출 때문에 이것이 감소한다고 생각된다. 역시 이 계에 있어서도 Ce첨가에 의하여 기지강도가 현저히 증가하여 입자강화의 효과가 거의 나타나지 않았다.

3.2.3 기계적 성질에 미치는 Zn의 영향

Mg에 상온 강도향상 원소인 Zn을 첨가한 결과를 Fig. 14에 나타냈다. 그림에서와 같이 Zn의 첨가와 함께 인장강도는 증가하였다. 다만 10% Zn에서는 기지 강도상승이 현저하였으며 복합재료의 인장강도에 접근하고 있다.

한편, 기지의 연신율은 전술한 다른 계와는 달리, Zn첨가량이 증가함에 따라 커지고 또 복합재료에서는 거의 일정치를 나타냈다. 그 이유는 Mg에 대한 Zn의 고용한 6.2%라는 큰 값이고, 기지의 결정립이 미세화되었기 때문이라고 사료된다.

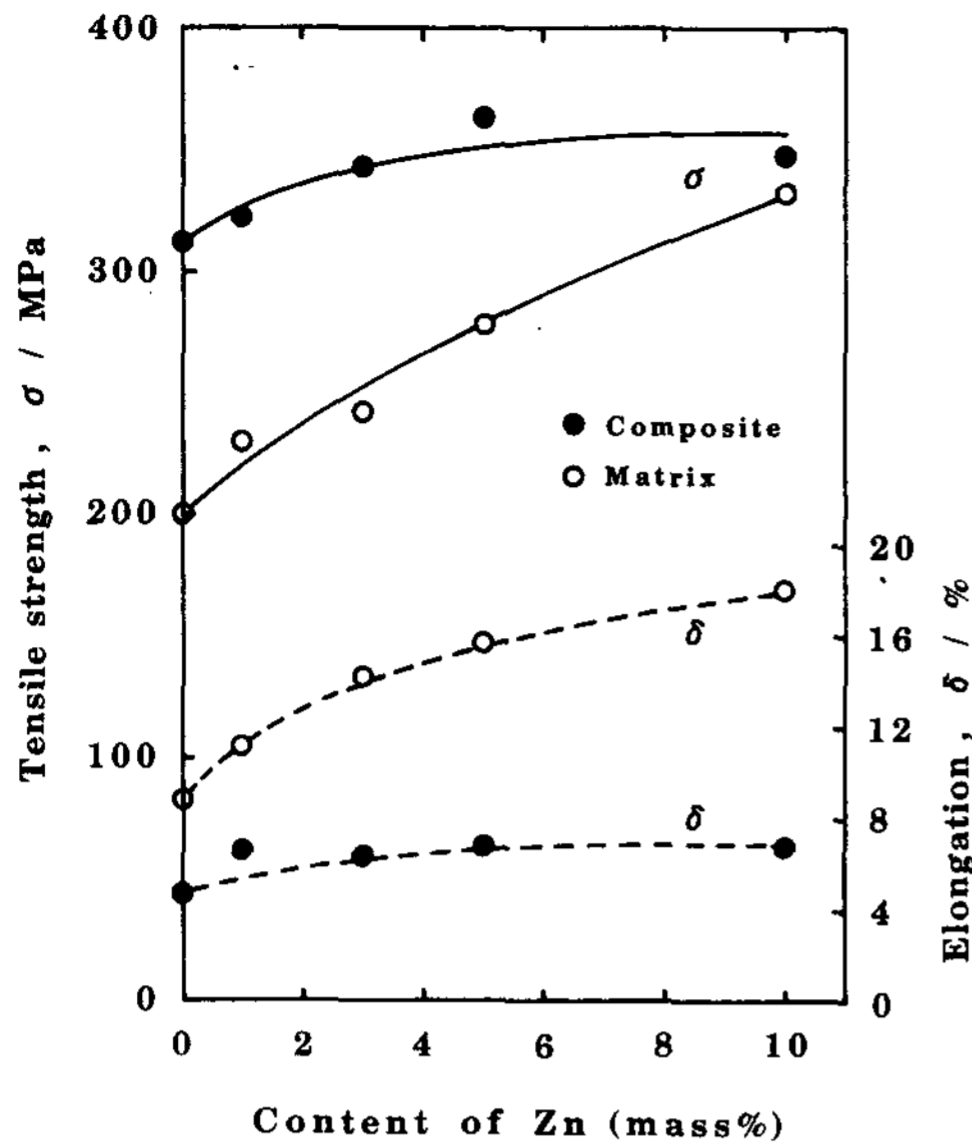


Fig. 14. Effect of zinc mechanical properties of Mg-Zn alloys and TiC_p/Mg-Zn composites (V_f=10%)

3.2.4 체적 배합률 20%에서의 인장강도

TiC/Mg계 복합재료에서는 Al 복합재료의 경우와 달리 입자가 균일하게 분산되어 있고, 입자 혼입시간도 매우 짧으므로 TiC 입자의 V_f를 20%로 높여 복합재료를 제작하여 인장강도를 측정하

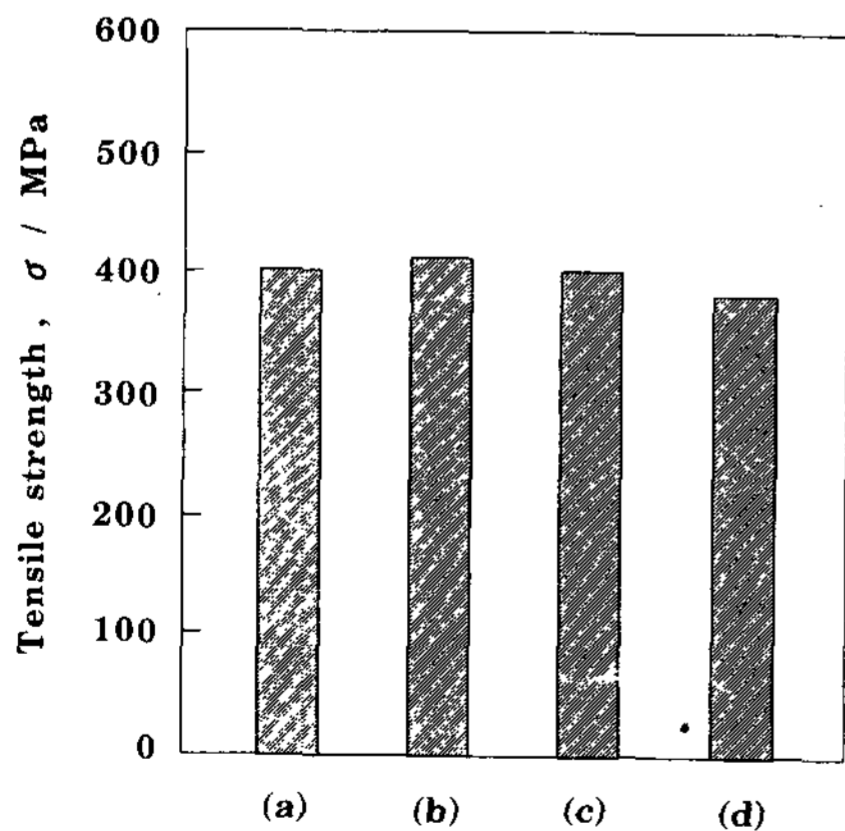


Fig. 15. Tensile strength comparison of some magnesium matrices reinforced with 20vol.% TiC particulate. (a) pure Mg, (b) Mg-5%Zn, (c) Mg-5%Zn-1%Zr and (d) Mg-5%Ca.

였다.

Fig. 15에서 (a) 순Mg, (b) Mg-5% Zn, (c) Mg-5%Zn-1%Zr 및 (d) Mg-5%Ca의 모든 계에서 있어서 약 400MPa의 인장강도를 얻었다. 이 값은 다른 연구자들이 용탕 단조법으로 제작한 SiC whisker 강화형 AZ31Mg합금기 복합재료의 값을 상회하든가 혹은 거의 같다[4]. 즉 금속의 용해, 입자첨가 또는 교반이라는 일련의 process가 간단한 용탕 교반법은 cost의 절감을 꾀할 수 있으므로 Mg기 복합재료의 제작방법으로서 매우 유효하고, 또 강도특성이 whisker 강화 복합재료에 필적한다는 점이 주목되고 있다.

4. 결 론

용탕 교반법에 의해 제조된 TiC입자 강화 Mg 복합재료에 있어서의 입자 분산 거동 및 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 순Mg에의 TiC입자의 혼입시간은 SiC입자의 경우보다 약간 길지만 순Al의 경우와 비교하면 현저히 짧고, 입자의 균일 분산성도 높다.
- 2) Mg-Al계, Mg-Ca계, Mg-Pb계 및 Mg-Sn계에서는 합금원소의 첨가량의 증가에 따라서 입자 혼입시간은 점차 길어지나 입자 분산상태에는 거의 영향이 없었다.
- 3) Mg에의 Bi, Ce, Cu 및 Zn의 첨가는 입자 혼입시간이 약간 길어지나 입자 분산상태는 순Mg계와 거의 동일하다.
- 4) Mg-Cu계 및 Mg-Sn계에 있어서는 Cu 및 Sn첨가량이 증가함에 따라 복합재료와 기지의 인장강도는 증가하고, 연신율은 약간 감소했다.
- 5) Mg-Ca 및 Mg-Ce계에 있어서는 Ca 및 Ce의 첨가량이 증가함에 따라서 복합재료와 기지의 인장강도는 증가하였고, 연신율은 감소하였다. 그러나 기지만에 있어서 약 1%의 Ca 또는 Ce첨가의 경우 연신율은 최대치가 되었다.
- 6) Mg-Zn계에 있어서는 Zn첨가량의 증가에 따라 복합재료와 기지의 인장강도는 증가하였다. 더욱이 기지의 연신율은 Zn첨가량의 증가에 따라 향상하고, 복합재료에서는 거의 그 값이 일정하였다.

7) 순 Mg계, TiC의 V_f 20%에서는 기지의 2

배 정도의 약 400MPa의 인장강도를 얻었다.

8) Mg-5%Zn계, TiC의 V_f 20%에서는 기지의 1.5배 정도의 약 410MPa의 인장강도를 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] 林爽原, 長隆郎 : 日本金屬學會誌, 56 (1992) 210
- [2] 小橋眞, 長隆郎 : 日本金屬學會誌, 54 (1990) 77
- [3] 林爽原, 長隆郎 : 日本金屬學會誌, 56 (1992) 1101
- [4] 猪瀬康之, 金子純一, 菅又信 : 日本金屬學會誌, 55 (1991) 526
- [5] 金埃洙, 菅又信, 金子純一 : 日本金屬學會誌, 55 (1991) 526
- [6] J. F. Mason, C. M. Warwick, P. J. Smith, J. A. Charles and T. W. Clyne : J. Mater. Sci., 24 (1989) 3944
- [7] S. W. Lim, T. Choh : Int. conf. on recent Advances in Science and Engineering of Light Metals, (1991) 175
- [8] 原田雅基, 長隆郎, 小橋眞 : 日本金屬學會誌, 54 (1990) 1382
- [9] D. A. Mortiner and M. Nicholas : J. Mater. Sci., 8 (1973) 630.
- [10] 長隆郎 : 鐵と鋼, 76 (1990) 1623.
- [11] 金屬データブック : 日本金屬學會編, 丸善, (1984) 97.
- [12] 임석원, 長隆郎, 박용진 : 한국주조공학회지, 16 (1992) 458.