

.....
 論 文

소실모형주조법에 의한 금속기 복합재료의 제조
 -고액계면과 입자거동에 관하여-

박종익*, 김영섭**, 김정민***, 김동규

The Production of Metal Matrix Composites by Using the EPC Process
 -Particle Behavior at Solid-Liquid Interface-

Jong-Ik Park*, Young-Seob Kim**, Jeong-Min Kim*** and Dong-Gyu Kim

Abstract

A possibility of production of aluminium matrix composites by using the lost foam process was investigated. Silicon carbide particles, graphite particles, and stainless steel wires were used as reinforcement materials. The reinforcement materials were introduced to the polystyrene to form patterns via injection molding process. The results obtained from this experiment can be summarized as follows.

In Al/SiCp system, the particles with the radius of 100 μ m and over were entrapped in the matrix in the case of upward freezing of which solidification direction was opposite to floating direction of the particles. And few particles were entrapped in the matrix in downward freezing. In Al/graphite system, almost no particles were entrapped in the matrix except the area chill attached. When the thickness of polystyrene slice was 4mm in Al/stainless steel wire system, the floating tendency of fibers was observed to increase as the distance from the ingate was increased.

(Received November 23, 1996)

1. 서 론

금속 중에 이상입자나 장·단섬유 등을 분산시킨 금속기 복합재료는 비강도, 비탄성을 및 내열강도의 향상, 새로운 기능 부가 등의 점에서 우수하므로, 복합재료의 제조공정에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 현재까지 개발된 복합재료 제조공정으로는 분말야금법, 접합법 등의 고상제조공정과 저압주조, squeeze casting, rheocasting 등의 액상제조공정, 그리고 여러가지 복합제조기술이 개발되어 있으나 실용화된 예는 그리 많지 않다.

그 주된 원인은 제조 공정이 복잡하고 생산성

및 제조단가의 면에서 매우 불리하기 때문이다 [1]. 실제 금속기 복합재료의 제조단가는 단성분 합금에 비하여 A356 Al합금+20%SiC 분말 주조합금의 경우 약 7배, squeeze casting preform의 가격은 25~400배, 분말야금법으로 제조할 경우는 500~1,000배 정도이며, 장섬유강화 복합재료의 경우는 무려 1,000~10,000배 정도의 제조단가 상승요인이 있는 것으로 평가되고 있다[2].

본 연구에서 금속기 복합재료의 제조공정으로 채택하고 있는 소실모형 주조법(evaporative polystyrene process, EPC process)은 발포 polystyrene, PMMA(poly methyl methacrylate) 등으로 제조된 열소실성 모형에 내화물 슬러리를

동아대학교 공과대학 금속공학과(Dept. of Met. Eng., Dong-A Univ.)

*삼성자동차(주) 경합금부

**남양금속(주) 생산부

***Materials Science & Engineering, University of Wisconsin-Madison

도포한 후 점결재를 함유하지 않은 모래 중에 조형하여 주입하는 주조공정으로, 거의 실물형태(NNSM)의 금속기 복합재료의 제조에 적용할 수 있는 액상 제조공정으로 판단된다. 즉, 주형의 공간이 polymer로 채워져 있으므로 섬유나 강화입자를 모형 내의 임의의 위치에 배치할 수 있고 용융금속이 주입된 후 주방상태에서 복합재료를 얻을 수 있기 때문이다.

금속기 복합재료의 제조에 EPC 공정의 적용 가능성이 논의되기 시작한 것은 극히 최근으로 rheo casting과 유사하게 용탕과 이상입자를 기계적으로 혼합하여 EPS 주형에 주입하는 방안이 제시되었으나[3] 아직 polymer내에 이상입자를 도입하여 금속기 복합재료의 제조를 시도한 예는 없다.

한편, 액상제조공정에 의해 제조된 금속기 복합재료내의 이상입자의 분포는 응고시 성장하는 고액계면과 이상입자 사이의 상호작용에 의존한다[4-6]. 즉, 고액계면과 이상입자 사이에서 발생하는 밀립 및 포집 현상은 계면이동속도, 액상의 점성도, 액상과 입자 사이의 상대밀도, 계면 에너지, 그리고 응고방향 등에 주로 의존한다[4-8].

본 연구에서는 강화 입자 및 장섬유를 polymer모형 내에 직접 배치하여, 소실모형주조법에 의한 복합재료의 제조가능성을 검토하고, 주조공정변수, 특히 응고방향에 따른 이상 입자의 거동에 대하여 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. Al 합금의 용해

실험에 사용된 기지금속은 AC4C합금으로서 지금을 3kg급 전기저항로에서 용해한 후 30분간 질소가스를 취입하여 탈가스처리를 하였으며 주입전 플럭스를 이용해서 드로스및 슬래그를 제거하였다. 주입온도는 750~800℃로 유지하였다.

2.2 입자의 형상 및 전처리

강화입자로 사용된 SiC 입자는 74~500 μ m의 입도 분포를 가진 분말을 사용하였다. 흑연은 토상흑연을 사용하였으며 입자의 형상은 불규칙한 다각형으로서 74~147 μ m의 입도 분포를 가지고

있으며, 이를 공기 중에서 400℃로 가열하여서 활성화 시켰고 다시 이를 supersaturation법[9]으로 Cu coating을 실시한 후 500℃의 수소분위기에서 30분간 환원하였다.

또한 섬유는 스텐레스강 장섬유를 사용하였으며 직경은 130 μ m이었다. 장섬유는 표면산화물을 제거한 후 30분간 초음파세척 후 100℃에서 1시간 건조하였다.

2.3 주형 제작

Polymer 내에서 이상입자의 배치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 이상입자와 예비 발포된 EPS 비드를 공기총을 사용하여 Al 금형에 분사한 후 125℃의 증기실 내에서 5분간 발포시켜 EPS블록을 제조하였다. 이렇게 제조된 EPS블록을 열선으로 절단하여 주형으로 사용하였고, 응고방향을 변화시키기 위하여 모형의 각부에 1mm 두께의 Cu판으로 냉금을 설치하였다.

장섬유는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 두께 3mm 및 4mm의 얇은 polymer판 사이에 섬유를 다층 배치하였으며, 판 사이는 고온 왁스로 접착하여 도형재와 모래가 주형내로 침투하는 것을 방지하였다. 주형의 도형에 사용된 도형재는 알루미늄-실리케이트계로서 Baume 비중계로 비중 55로 맞춘 다음 도형을 실시하였으며, 또한 모래는 점결제가 함유되지 않은 A.F.S No. 50의 규산사를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al/SiCp 및 Al/흑연계의 입자거동

입자/고상/액상계에서 고액계면이 중력의 역

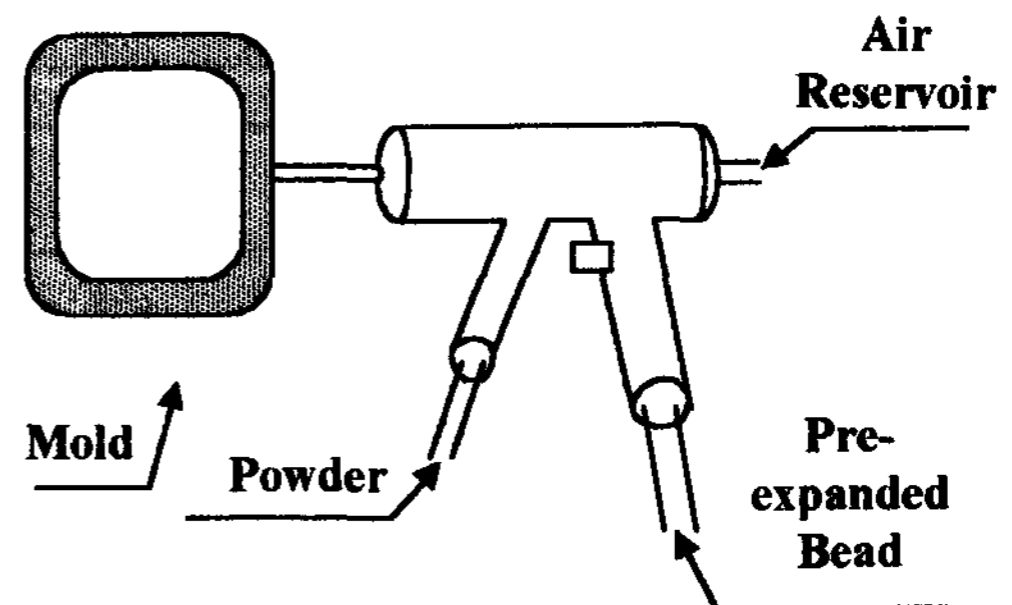


Fig. 1. Schematic diagram of EPS block manufacturing process.

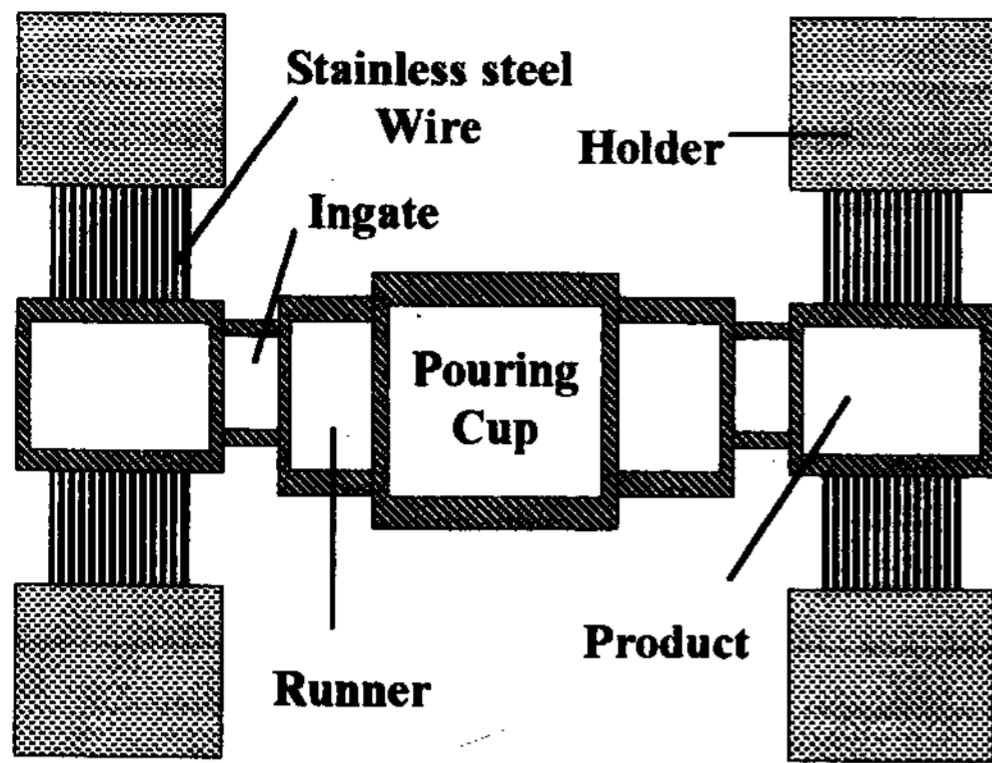


Fig. 2. Mold design for manufacturing of Al/stainless steel wire composite.

방향으로 성장할 때 고액계면 전방의 입자는 V_F 의 속도로 떠오르게 된다. 부상속도 V_F 는 다음 식으로 주어진다.[6]

$$V_F = \frac{2}{9} \frac{R^2 \Delta \rho g}{\eta} \quad (1)$$

$$\Delta \rho = \rho_M - \rho_P \quad (2)$$

여기서, R 은 입자의 반경, g 는 중력 가속도, η 는 액상의 점성도, ρ_M 은 액상의 밀도, 그리고 ρ_P 는 입자의 밀도를 나타낸다.

상방향으로 고액계면이 성장하는 경우에 입자 부상속도의 크기 및 방향에 따라 입자가 고액계면으로 부터 떠오르거나 접근할 수 있다. 즉, 부상속도 V_F 가 계면이동속도 V 보다 큰 경우에는 입자는 고액계면으로 부터 부상하여 멀어지며, $V_F < V$ 인 경우나, $V_F < 0$ (침강)인 경우에는 계면으로 접근한다. 따라서, V_F 는 입자와 계면의 접근가능성을 좌우하는 한계 계면속도로 생각할 수 있다.

한편, 많은 연구자들이 고액계면이 입자와 만날 때, 계면은 입자를 밀어내거나(pushing), 포집(engulfment)할 수 있음을 보고하고 있다[10, 11]. 즉, 진행하고 있는 고액계면에 의한 입자들의 밀림/포집 현이를 좌우하는 어떤 임계속도가 존재하는 것이 일반적으로 인식되고 있다. 고액

계면의 속도가 이 임계속도 이하일 때는 입자의 밀림이 일어나며, 계면속도가 임계속도 이상일 때는 입자들은 고상으로 포집된다.

임계속도는 입자와 고액계면사이에서 작용하는 힘의 평형으로부터 구할 수 있으며 입자에 작용하는 힘으로는 중력에 의한 힘(F_G), 입자주위의 유체에 의해 끌리는 힘(F_D), 그리고 입자가 계면에 접근할 때 계면에너지에 의한 척력(F_I)으로 다음에 표시한다[6].

$$F_G = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta \rho g \quad (3)$$

$$F_D = 6\pi\eta V \frac{R^2}{d} \alpha^2 \quad (4)$$

$$F_I = 2\pi R \Delta \sigma_0 \left(\frac{a_0}{a_0 + d} \right) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{K_P}{K_M} \quad (6)$$

$$\Delta \sigma_0 = \sigma_{SP} - \sigma_{I,P} - \sigma_{SL} \quad (7)$$

여기서, a_0 는 원자간 거리, d 는 입자/계면 간격, K_P 는 입자의 열전도도, K_M 은 기지의 열전도도, 그리고 $\Delta \sigma$ 는 계면에너지 차이를 나타낸다. 그리고 임계속도 V_C 는 세 힘이 평형을 이루는 속도이므로 식 (8)로 표시할 수 있다.

$$V_C = \frac{a_0 \Delta \sigma_0}{12\eta \alpha R} \quad (8)$$

즉, 진행되는 고액계면 전방의 입자의 거동은 식(1)과 (8)에 의해 결정된다. 식(1)은 계면속도(V)에 대한 부상속도(V_F)의 크기와 방향에 따라 계면과 입자와의 접촉가능 여부를 결정하며, 식(8)은 계면이 입자와 접촉할 때 임계속도(V_C)에 대한 계면속도(V)의 크기에 따라 입자의 밀림/포집 여부를 결정한다.

본 연구에서 채택한 Al/SiC계 및 Al/흑연 입자계에 대하여, 식(1)과 (8)을 적용하여 계면이동속도 및 방향 그리고 입자크기에 따른 입자의 거동을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 본 입자거동도의 작성에 필요한 데이터는 Table 1에 나타낸 값을 사용하였으며, 액상의 밀도 ρ_L

Table 1. Data used for the construction of a particle behavior map.[4-6]

	a_0 ($\times 10^{-10}m$)	η (Pas)	α	$ \Delta \rho $ (kg/m^3)	$ \Delta \sigma_0 $ (N/m)
Al/SiC	2	0.005	0.142	847	5.40
Al/Graphite	2	0.005	0.790	371	1.87

은 790°C의 Al의 밀도와 Si의 밀도로부터 혼합 법으로 구하였다.

Fig. 3(b)와 Fig. 4(a)는 계면이동방향(V)이 입자의 부상속도(V_F)의 방향과 같은 경우로서, 식(2)로 표시된 $\Delta\rho$ 가 음의 값을 가질 때 하향응고나 $\Delta\rho$ 가 양의 값을 가질 때 상향응고의 경우가 이에 해당한다. 즉, Al/SiCp계의 경우에는 $\Delta\rho$ 가 음의 값을 가지고, 액상내에서 SiC 입자는 침강하게 되므로, 고액계면의 이동방향이 중력과 같은 방향인 하향응고의 경우가 이에 해당하며, Al/흑연 입자계의 경우는 상향응고가 이에 해당한다. 이 경우는 계면이동속도(V)에 대한 부상속도(V_F)의 크기에 따라 입자와 고액계면의 접촉여부가 결정된다. Fig. 3(a)와 Fig. 4(b)는 성장방향(V)과 부상속도(V_F)의 방향이 같지 않은 경우로서 $\Delta\rho \leq 0$ 일 때의 상향응고나, $\Delta\rho \geq 0$ 일 때의 하향응고의 경우가 이에 해당한다. 이 때는

입자와 계면의 접촉은 항상 일어난다.

본 연구에서 Al/SiCp계의 하향응고에 해당하는 Fig. 3(b)는 $\Delta\sigma_0 > 0$ (nonwetting)의 경우로서 3영역으로 나눌 수 있다. 고액계면의 이동속도가 SiC 입자의 침강속도 보다 작은 $V < V_F$ 인 경우, 계면은 입자를 따라갈 수 없고 침강(sedimentation) 상태가 된다. 즉, 입자와 계면의 접촉은 $V \geq V_F$ 인 경우에만 가능하다. 그리고 $V > V_C \geq V_F$ 인 경우는 SiC 입자의 포집이 일어나며, $V_C \geq V \geq V_F$ 인 경우는 밀림이 일어난다.

한편, 본 연구에서 Al/SiCp계의 상향응고에 해당하는 Fig. 3(a)에서 예측할 수 있듯이, 계면과 SiC입자의 접촉은 항상 일어나며 밀림/포집 현이는 V_C 에서 일어난다. Photo. 1에 상향응고시킨 Al/SiCp계 복합재료의 현미경 조직사진을

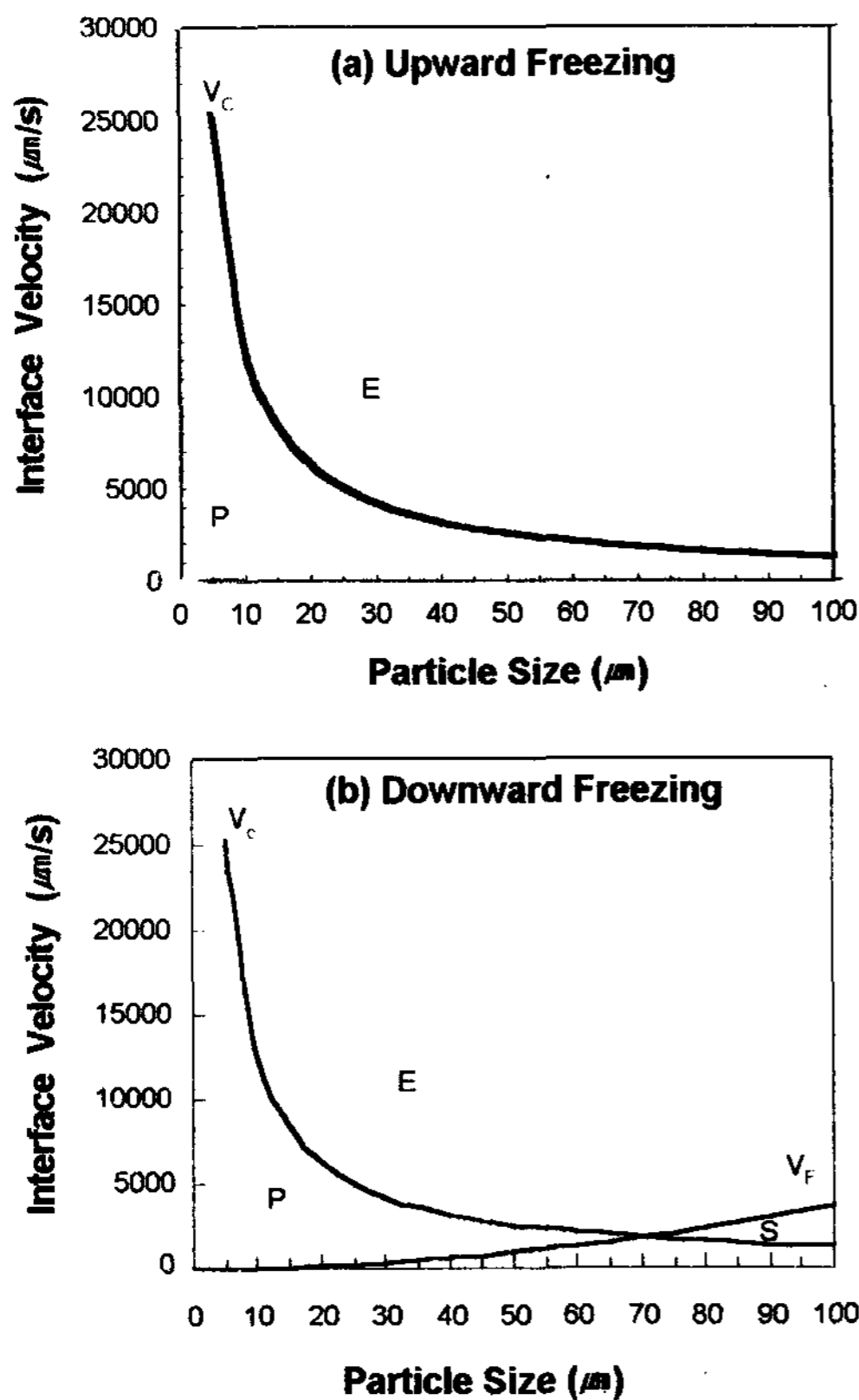


Fig. 3. Particle behavior map of Al/SiCp system. (E:engulfment, P:pushing, S:sedimentation, F:flotation)

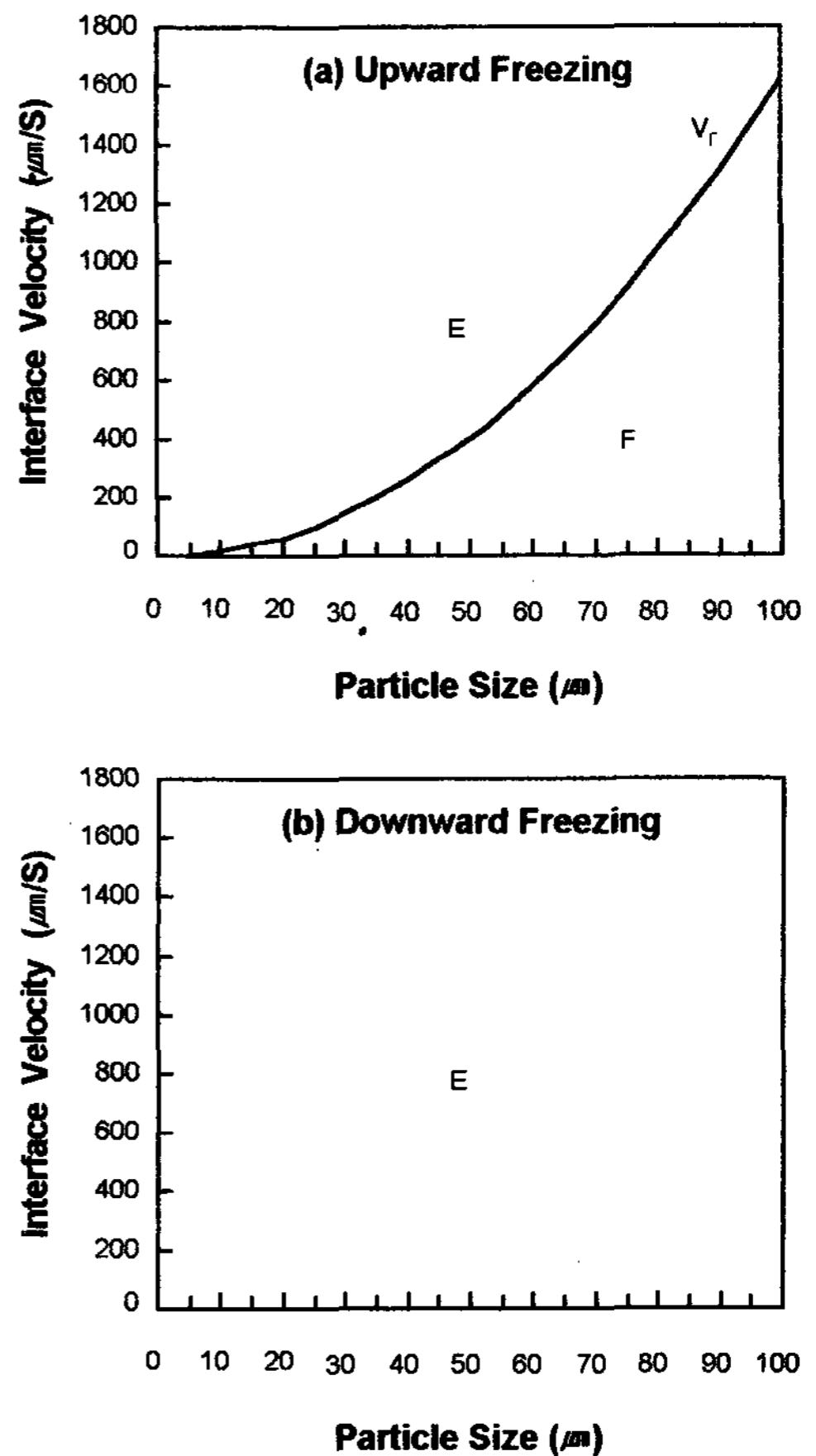


Fig. 4. Particle behavior map of Al/graphite system. (E:engulfment, P:pushing, S:sedimentation, F:flotation)

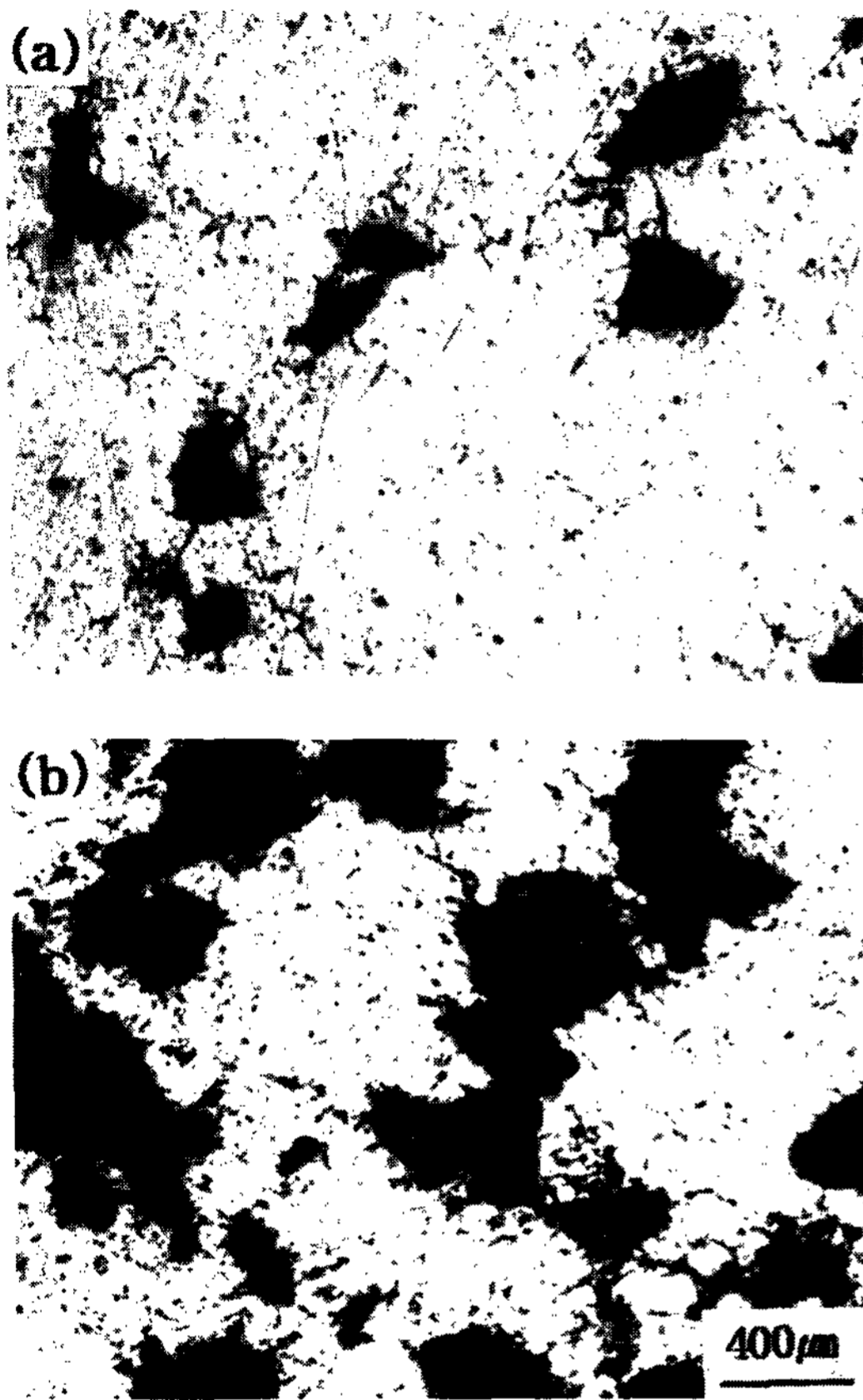


Photo. 1. Distribution of SiC particles throughout the Al matrix in the upward freezing condition.
 (a) low particle density area
 (b) high particle density area

나타내었다. 반경이 약 $100\mu\text{m}$ 이상인 SiC 입자가 기지중에 분포하고 있으며 부분적으로 입자가 밀집된 영역도 존재한다. Fig. 3(a)에서 예측할 수 있듯이 V_c 는 입자의 크기가 증가할수록 감소하므로, 입자의 크기가 증가할수록 입자의 포집이 용이함을 알 수 있다. 그러나, 입자반경이 $100\mu\text{m}$ 일때 입자가 포집되기 위한 임계속도가 약 $1270\mu\text{m}/\text{sec}$ 이며, 소실모형주조시 이 정도의 계면이동속도를 얻을 수 없음을 고려하면, 반경 $100\mu\text{m}$ 정도의 크기를 가진 입자는 밀림이 일어나야 하지만 본 실험의 경우에는 포집되었음을 알 수 있다. 이는 전술한 모델이 평면 고액계면과 구형입자의 거동을 표현하고 있으나, 본 연구의 경우에는 평면계면이 아니며 입자의 형상도 구형이 아

니기 때문에 발생한 편차라고 판단된다. Uhlmann 등[10]은 구형입자의 표면에 존재하는 돌기가 입자의 유효반경을 감소시키기 때문에 구형입자에 비해 임계속도를 오히려 증가시킨다고 보고하였으며, Korber 등[11]은 고액계면이 평면계면 일때 임계속도가 R^{-1} 에 비례함에 비하여, 포물선 모양의 계면인 경우 임계속도는 $R^{-4/3}$ ($R \leq 500\mu\text{m}$ 인 경우)에 비례하게 되므로 임계속도는 감소한다고 보고하고 있다. 즉, 본 연구의 결과는 기지 금속인 알루미늄 합금(AC4C)의 응고시 평면 고액계면을 유지하지 못함에 따른 임계속도 감소 효과에 의한 것으로 판단된다. Al/SiC계 하향응고(Fig. 3(b))의 경우에는 기지내에 입자는 거의 존재하지 않았다.

Fig. 4는 Al/흑연입자계 즉 $\Delta\sigma_0 < 0$ 경우의 입자거동도 이다. Al/흑연입자계의 상향응고에 해당하는 Fig. 4(a)는 흑연입자의 부상방향과 고액계면의 이동방향이 같은 경우로서 입자반경이 감소할수록 입자의 포집이 용이함을 알 수 있다. 또한 Al/흑연입자계의 하향응고에 해당하는 Fig. 4(b)는 계면과 흑연입자의 접촉이 항상 일어나므로 입자는 모두 포집됨을 예측할 수 있다. 그러나 본 연구의 경우 Al/흑연입자계의 경우는 방향성 응고를 위한 금속 칩 부착 부위를 제외하고는 상하향응고 모두 기지내 입자의 포집은 거의 일어나지 않았다. 이는 Al용탕의 EPC주형 충전시, Al액상 전면에서 흑연입자의 밀림 현상에 의한 것으로 판단되며, EPC주형내에 개량처리 입자의 도입시 액상 전면의 입자 밀림현상을 보고한 Shivkumar 등[12]의 결과와 유사하다.

3.2 Al/스텐레스강 장섬유 복합재료

소실모형 주조법으로 제조된 Al/스텐레스강 장섬유 복합재료의 현미경조직을 Photo. 2에 나타내었다. 섬유와 기지와 계면은 잘 접촉하고 있으며 기지/섬유계면에서 공정Si이 핵생성되고 있는 모습을 관찰할 수 있다. 또한, 섬유의 가장 자리를 EDS분석한 결과 섬유의 표면은 공정 Si의 핵생성 위치로 작용할 뿐만 아니라 Al합금계에서 자주 생성되는 chinease script 모양의 $\alpha\text{-AlFeMnSi}$, 그리고 AlFeMgSi 등의 핵생성 위치로도 작용하는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Fig. 2에 나타낸 측면주입방식으로 제

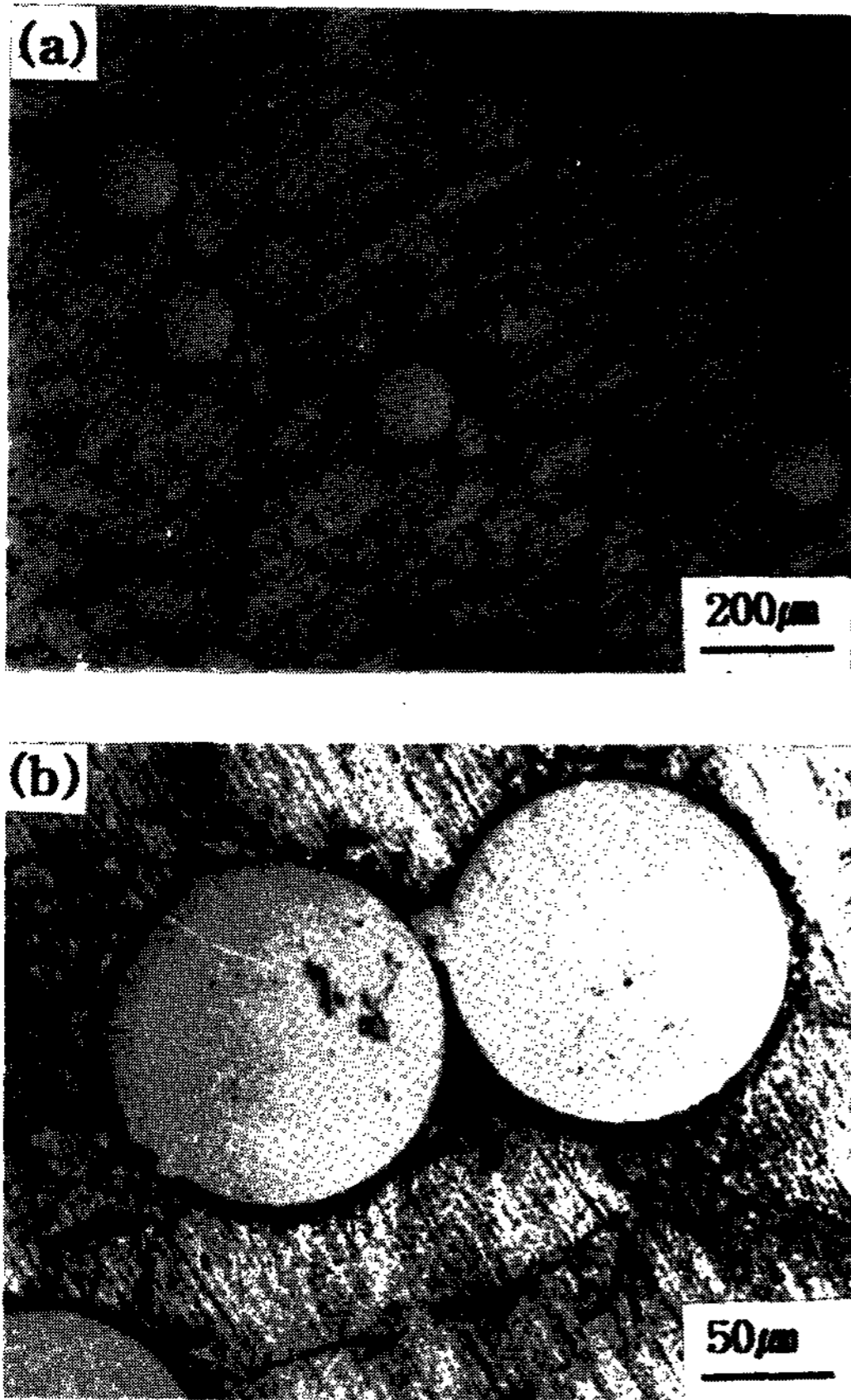


Photo. 2. Microstructure of Al/stainless steel wire composite(a), and eutectic silicon particles nucleated on the surface of stainless steel wire(b).

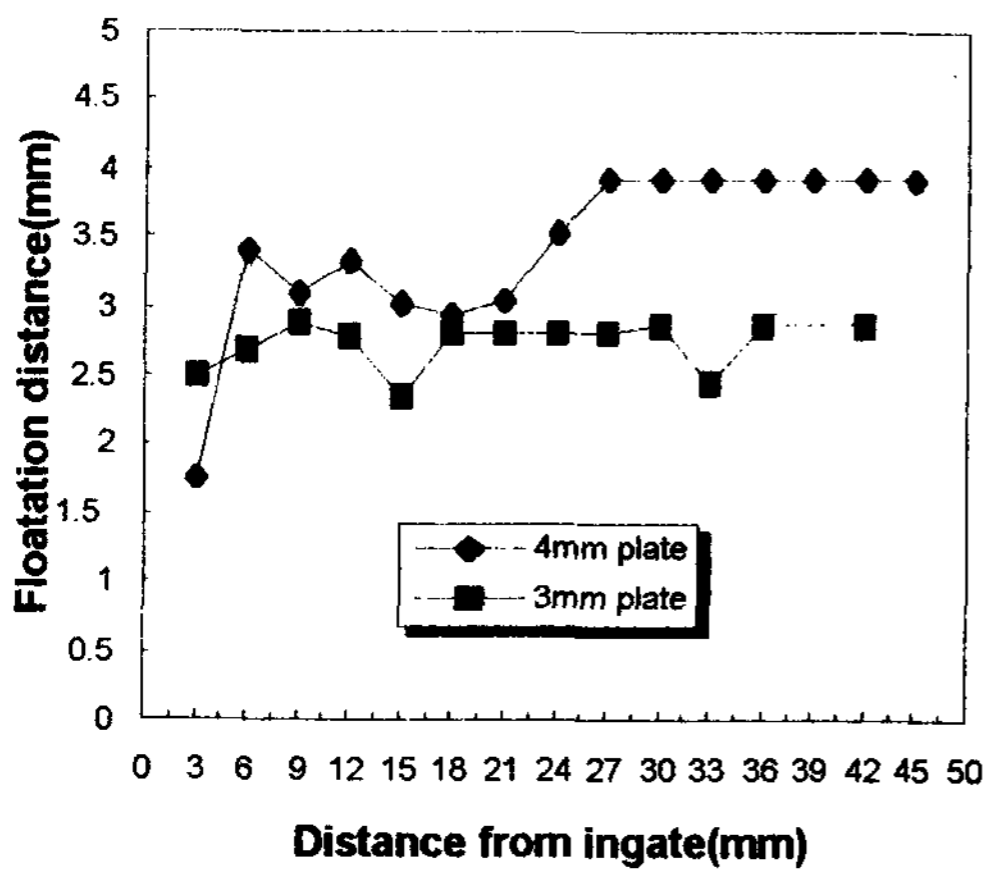


Fig. 5. Variation of the floating displacement of the first layer fiber as a function of distance from ingate.

조된 Al/스테인레스 장섬유 복합재료의 최상층 섬유 인게이트에서의 거리에 따른 섬유 부상변위를 나타낸 것이다. Polystyrene 슬라이스(slice)의 두께를 4mm로 하였을 때는 인게이트에서 25mm이상의 거리에서는 표면 가까이 부상하고 있음을 알 수 있다. 슬라이스의 두께가 3mm로 얇은 경우에는 대부분의 최상층 섬유가 표면 가까이 부상하고 있다. 스테인레스 장섬유의 기존위치에서의 변위는, polystyrene 슬라이스의 두께가 3mm로 얇은 경우가 절대부상변위가 작게 나타나지만 표면 응고층 이하로 부상거리가 고정되어 표면 위로의 부상이 불가능 함을 고려하면 슬라이스의 두께가 두꺼운 4mm의 경우와 섬유부상 경향은 유사한 것으로 판단된다. 그러나 polystyrene 슬라이스의 두께가 4mm인 경우 인게이트에서의 거리가 증가할수록 섬유부상 경향이 증가하는 현상은, Al액상의 주형 충전시 polystyrene의 열분해에 따른 액상 전면의 온도 변화에 따른 것으로 판단된다.

Polystyrene의 열분해는 3단계로 일어나는 것으로 보고되고 있다[13]. Polymer는 115°C 이상으로 가열하면 급격한 부피감소가 일어나며, 160°C에서 polymer bead가 용융되기 시작해서 2분자, 3분자, 4분자 및 oligomer로 구성된 액상 잔류물을 형성한다. 이 액상잔류물은 약 300°C에서 기화하기 시작하여 약 450°C에서 모두 기화하며, 약 775°C의 온도까지는 styrene(C₈H₈) 단량체(monomer) 기체로 존재한다. 소실모형구조시 액상금속과 polymer의 접촉시간은 1000분의 수초 정도로서, 이러한 조건하에서는 주형내에 형성된 액상잔류물은 주로 3분자, 4분자 및 oligomer로 구성될 것이나 모두 4분자로 구성되었다고 가정하면 액상잔류물의 ΔH_f는 530J/g [13] 정도의 값을 갖는다. 그리고, 475°C에서 액상잔류물로 부터 styrene 기체로 기화시의 ΔH_f는 930J/g으로서, 고체 polystyrene으로 부터 기체로 열분해 할때의 엔탈피 변화는 약 1460J/g 정도라고 할 수 있다. 즉, 주형으로 사용된 polystyrene의 열분해시 전술한 흡열반응에 의해, 주형을 충전중인 Al액상 전면의 상당한 온도감소를 예측할 수 있으며, 순 Al의 경우 2.7°C/cm, A319 합금의 경우 3.8°C/cm의 온도감소가 있음이 보고되고 있다[13]. 즉, 인게이트에서의 거리

가 증가할수록 주형을 충전중인 액상 전면의 온도는 연속적으로 감소하게 되어 온도구배가 형성되며, 낮은 온도지역은 Al액상의 점성도 증가에 따른 점성력의 증가로 액상 전면과 접촉하는 스텐레스 섬유의 부상을 촉진시키는 것으로 판단된다.

소실모형주조법을 사용한 입자 및 섬유의 복합화는 주조품의 전 단면을 복합화하는 대신 선택된 부위만의 복합화가 가능하다는 점에서 응용범위가 넓다고 할 수 있으며, 특히 장섬유 강화 복합재료의 경우는 제조단가의 면에서 매우 유리하다.

그리고 본 연구에서는 EPC주형 및 기지내의 입자의 부피분율은 고려하지 않고 고액계면과 입자의 상호작용에 따른 입자 거동에 대해서만 고찰하였으나, 주입속도, 탕구비, 그리고 주입온도 등의 공정변수 변화에 따른 입자거동에 관한 계속적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) Al/SiCp계의 경우, 응고방향과 입자부상 방향이 반대인 상향응고시에는 반경 약 100 μ m 이상의 입자가 포집되었으며, 하향응고의 경우에는 기지내에 입자는 거의 존재하지 않았다.

2) Al/SiCp계의 경우, 입자거동도와 실험결과와의 편차는 기지금속인 알루미늄 합금의 응고시 평면 고액계면을 유지하지 못함에 따른 임계속도 감소 효과에 의한 것으로 판단된다.

3) Al/흑연 입자계의 경우는 방향성 응고를 위한 금속 칩 부착 부위를 제외하고는 상하향응고 모두 기지내 입자의 포집은 거의 일어나지 않았다.

4) Al/스텐레스강 장섬유계의 경우, Polystyrene 슬라이스의 두께가 4mm인 경우 인계이트에서의 거리가 증가할수록 섬유부상 경향은 증가하였다. 이는 Al액상의 주형 충전시 polystyrene의 열분해에 따른 액상 전면의 온도감소 및 점성력 증가에 의한 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 1993년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과이다.

(과제번호 931-0800-025-2)

참 고 문 헌

- [1] D. M. Schuster et al : Light Metal Age, Feb., (1989) 15
- [2] G. A. Chadwick : Cast Metals, Vol.4, No.3 (1991) 165
- [3] R. C. Rodgers : Foundry M&T, Mar., (1991) 28
- [4] D. M. Stefanescu, B. K. Dhindaw, S. A. Kacar and A. Moitra : Met. Trans., Vol. 19A, No.11 (1988) 2847
- [5] D. M. Stefanescu, A. Moirita, A. S. Kacar, B. K. Dhindaw : Met. Trans., Vol.21A, No.1 (1990) 231
- [6] D. Shangguan, S. Ahuja, D. M. Stefanescu : Met. Trans., Vol.23A, No.2 (1992) 669
- [7] P. S. Mohanty, F. H. Samual & J. E. Gruzelski : Met. Trans., Vol.24A, Aug., (1993) 1845
- [8] D. Shangguan, D. M. Stefanescu : Met. Trans., Vol.22B, No.6 (1991) 385
- [9] B. C. Pai, P. K. Rogatgi : Metal Sci. Eng., 21 (1975) 161
- [10] D. R. Uhlmann, B. Chalmers and K. A. Jackson, J. Appl. phys. : Vol.35, No.10 (1964) 2986
- [11] Ch. Korber, G. Rau, M. D. Cosman, E. G. Cravalho : J. of Crystal Growth, Vol.72 (1985) 649
- [12] S. Shivkumar et al : JOM, Nov., (1990) 38
- [13] S. Shivkumar : AFS Trans., Vol.101, (1993) 513