論 文

반응소결법으로 제조한 Al기 복합재용 Fe-Al 합금 예비성형체의 특성평가

최답천 · 박성혁* · 주형곤

Characteristic Evaluation of the Fe-Al Alloy Preform Fabrication by Reactive Sintering Process for the Al Matrix Composites.

Dap-Chon Choi, Sung-Hyuk Park* and Hyung-Gon Joo

Abstract

Squeeze casting was used for fabricating a light metal base composite having high strength and wear resistance. Reactive sintering was used to prepare the preform of Squeeze casting. To utilize Fe-Al intermetallic compounds and SiC particle as a reinforcement, there needs to prepare Fe-Al mixed powder at 50, 60, 70at.%Al, and add SiC powder to the above mixture at 4, 7, 16, 24wt.%. The prepared mixture with SiC was reactive sintered in a tube furnace at 660℃ to get a porous hybrid preform of intermetallic compound and SiC. The preform prepared above was placed in a metal mold, preheated at 660℃ AC4C matrix was injected into the mold with the temperature of the melt at 610℃ After these processes, 66MPa was applied to the mold for 5 minute to finish the whole procedure. The maximum reaction temperature was increased with the increased Al amount, but decreased with the increased SiC amount. The density of the preform was decreased with SiC amount increase in the compacts due to swelling of the preform. An optical microscope was applied to observe the micro structure and the dispersion of the reinforcements. To analyze phases, We utilized XRD, EDS. Hardness test were chosen to get the information of mechanical properties. There were no significant changes in micro structure between the composite and preform. However, it was shown that uniform dispersion of the reinforcers and complete infiltration of the melt into the preform were achieved through the procedure of the squeeze casting. It was observed that the hardness of the composite is decreased with increased SiC amount, resulting from the volumetric expansion of the preform.
(Received October 29 , 1999)

1. 서 론

반응소결법(Reactive Sintering Synthesis)[1~4]은 목표 조성대로 혼합한 분말의 압분체를 로에 장입하고 일정한 속도로 가열하면 시편 전체가 동시에 균일하게 점화되고 매우 단시간에 소결반응이 진행되면서 수 초만에 소결체를 얻는 방법으로, 저렴하고 성형이 용이하며, 가공온도가 저온이며, 단시간에 합성되고, 조성과 미세구조의 조절이 용이하다는 장점이 있다. 그리고 반응소결법의 반응기구[5]는 매우 간단하지만 반응에 영향을 미치는 변수들이 매우 많고 복잡하여 정확한 이론의 정립은 매우 힘든 편이나 지금까지의 연구결과에 의하면 반응조건들을 적당히 변화시킴으로서 반응온도와 생성물의 성질 등을 제어하는 것이 어느 정도 가능하다고 알려져 있다[6]. 앞서 저자들[7]은 Fe와 Al 분말을 목표비율대로 혼합한 다음 상기 반응소결법의 원리를 이용하여 Fe-Al계 금속간화합물상이 3차원적으로 배열된 예비성형체를 제조하고 용탕단조하여 제조한 Al합금기지 복합재료를 분석한 결과, 반응소결 조건을 달리하면 예비성형체의 밀도, 형상 및 강화상분율을 용이하게 조절할 수 있음을 알았다. 그러나 Al분말의 첨가량이 50 at%이상이 되면 시료의 수축때문에 복합재료제조용 예비성형체로는 적합치 못하고, 또한 강화재 분율의 과다로 인해 매우 취약한 복합재가 얻어지는 문제점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 상기 문제점의 해결방안의 하

전남대학교 공과대학 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)
*전남대학교 공과대학 부속공장(Annexed Factory, College of Engineering, Chonnam National University)

나로 Fe, Al혼합분말에 화학적으로 안정하고 매우 경한 SiC입자를 희석제로 첨가 · 혼합한 후 소결하여 예비성형체를 제조하고, 이를 이용하여 용탕단조법에 의해 Al합금기지 복합재료를 제조하였다. 이 과정에서 Fe, Al분말의 혼합비 및 SiC첨가량을 변화시켰을 때 예비성형체 내에 생성된 Fe-Al 금속간화합물의 미세조직 및 생성상의 변화와 예비성형체의 반응온도 및 밀도변화에 대한 영향을 조사하고, 용탕단조로 제조한 복합재 시료의 미세조직과 기계적 성질의 변화를 조사하여 내열 · 내마모성이 우수한 hybrid형 Al합금기지 복합재료의 개발을 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

Fe분말은 Höganäs사의 순도 99.9%Fe, 평균입도 35 μm의 분말을 고순도 수소가스 분위기 하에서 600°C, 1시간동안 환원 처리한 분말을, Al분말은 창성(주)에서 제조한 순도 99.9%, 평균입도 19 μm의 분말을, 강화재로서 첨가한 SiC분말은 日本 昭和電工에서 제조한 평균입도 35 μm인 고순도 분말을, 기지재로는 Si을 6.5 ~ 7.5wt%함유한 AC4C계 Al합금을 사용하였다. 그리고 SiC분말의 입도차에 따른 복합재내의 SiC 입자의 분포상태 및 미세조직에 대한 영향을 조사하기 위해 평균입도 10 및 20 μm의 더욱 미세한 분말도 강화재로 사용하였다.

상기 Fe와 Al분말은 Fe-50, 60 및 70 at.%Al 조성으로 혼합한 후, 이들 혼합분말에 대해 4, 7, 16, 24 wtl.%로 SiC 분말을 첨가하여 금형에 장입하고 20 kg/cm^{2}의 압력으로 압축 성형하여 지름30 mm × 높이15 mm 크기의 압분체를 제조하였다. 이어서 상기 압분체를 소결용 boat위에 위치시키고, 하부에 K형(Alumel-Chromel) 열전대를 장치하고, 미리 660°C로 가열된 반응소결용 관상로내에 장입한 후 Ar가스 분위기하에서 40분간 소결하였으며, 기록계를 사용하여 반응개시온도와 반응최고온도를 측정하였다. 제조된 예비성형체는 고온 윤활제인 Boron Nitride가 도포되고 450°C로 예열된 금형에 장입한 후 탈 가스 처리된 610°C의 AC4C 용탕을 주입하고, 즉시 66 MPa로 가압하여 5분간 유지하여 용탕단조한 후 시편을 발췌하였다.

예비성형체의 미세조직관찰용 시편은 입자의 탈락과 기공의 변형을 최소화하기 위해 에폭시수지와 경화제의 혼합액이 잘 침투되도록 진공 처리하여 제조하였으며, 광학현미경으로 강화상인 금속간화합물상과 SiC입자의 분산정도등 미세조직의 변화를 조사하였다. 반응소결후의 밀도변화는 Wax Immersion법[ASTM C914-94]에 의해, 생성상의 변화는 X-선 회절시험에 의해 조사하였으며, 그 결과를 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드와 비교하여 분석하였고, EDS 분석과 미소경도 시험을 통하여 생성된 상의 종류를 확인하였다. 그리고 복합재의 경도는 1/8 inch dia. 강구를 사용하여 록크웰(Rockwell) 경도 K-scale로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응소결시 예비성형체의 반응개시 온도와 반응최고 온도

Fig. 1은 Fe와 Al분말의 혼합비 및 SiC 첨가량에 따른 반응개시온도(T_{ig}) 및 반응최고온도(T_{max})의 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응개시온도는 Fe에 대한 Al 분말의 혼합비가 50, 60 및 70 at.%로, 또 SiC첨가량이 4, 7, 16 및 24 wt%로 증가하여도 640 ~ 644°C로 큰 변화가 없었으나, 반응최고온도의 변화는 Fe에 대한 Al분말의 혼합비가 증가하면 상승하는 경향을 보이고, 어느 Al혼합비에서나 SiC 첨가량이 4, 7, 16 및 24 wt.%로 증가함에 따라 저하하는 경향을 나타내었다. 이처럼 SiC 첨가량이 증가함에 따

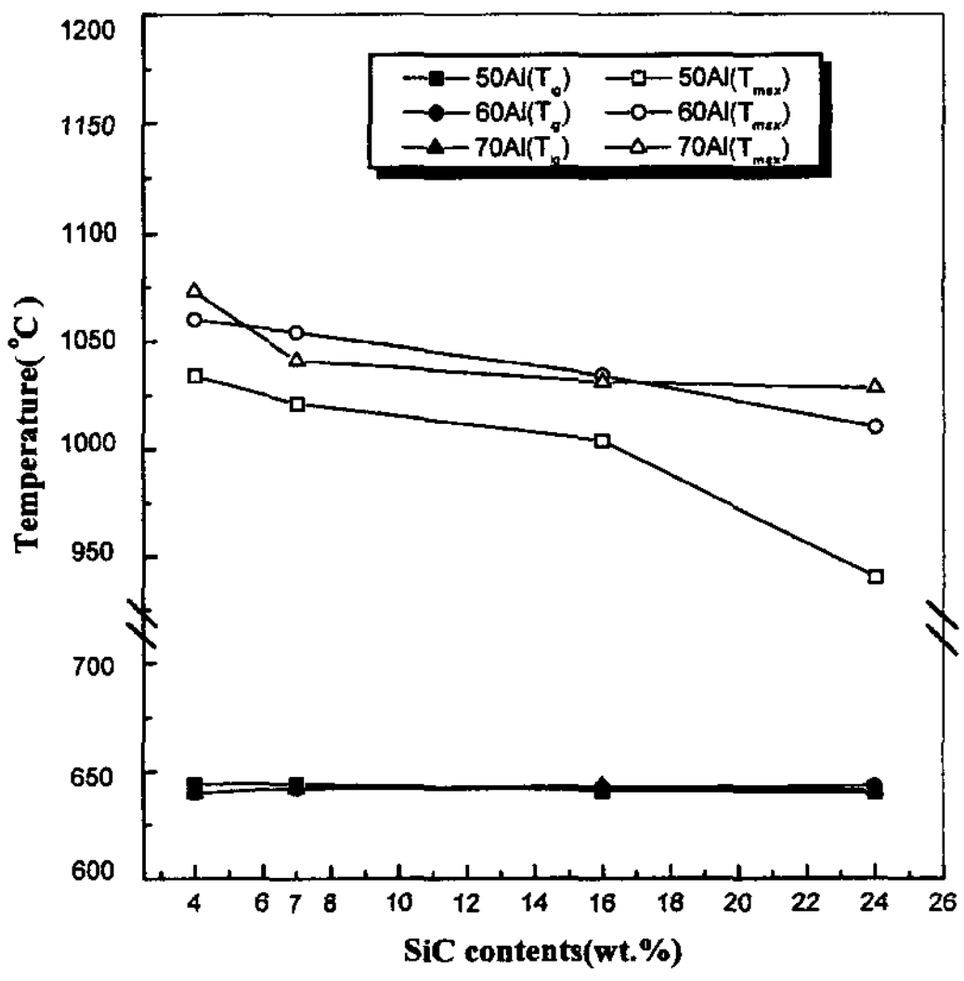


Fig. 1. Effects of SiC contents(wt.%) on T_{ig}. and T_{max}.

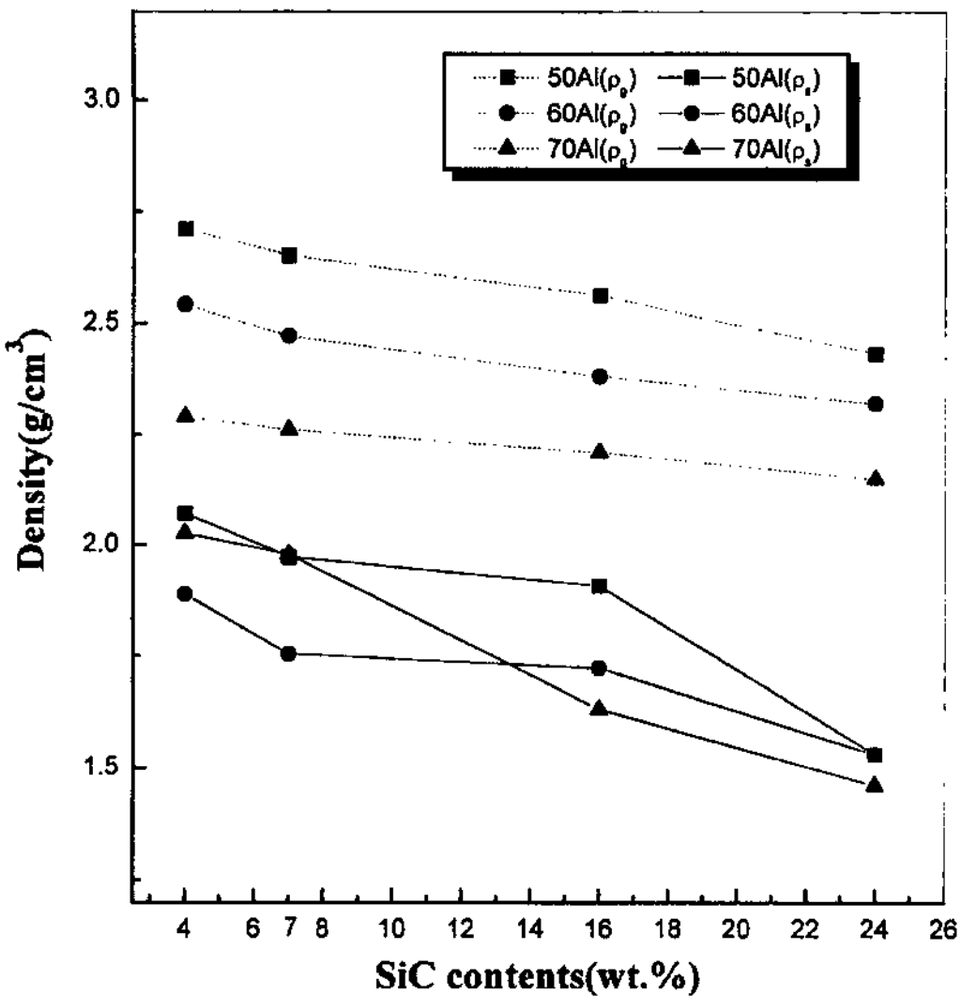


Fig. 2. Effects of density with SiC contents(wt.%) on green density(ρ_g) and sintered density(ρ_s).

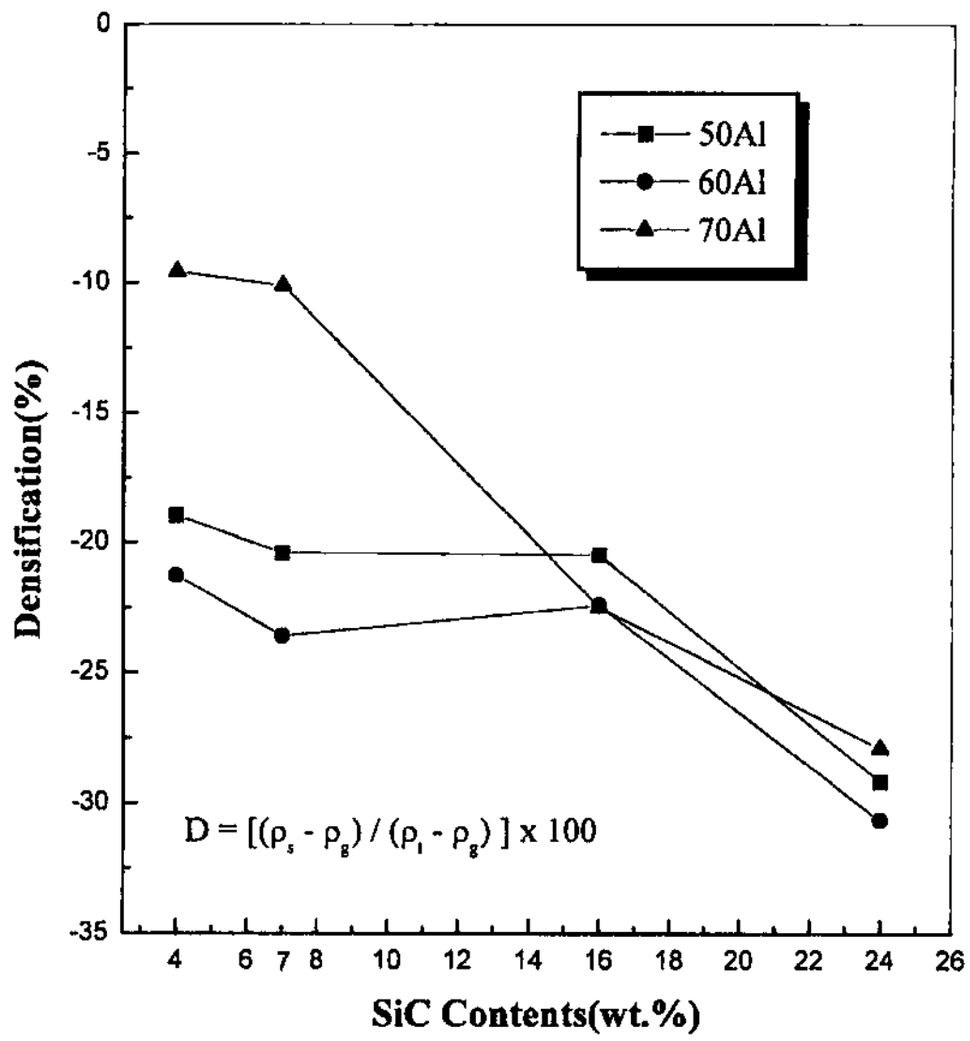


Fig. 3. Effects of densification with SiC contents(wt.%)

라 반응최고온도가 저하하는 원인은 화학적으로 안정한 SiC분말이 Fe와 Al분말 사이에서 반응시작 이전의 고상확산이나, 반응후 Al 액상의 유동과 확산을 저해하기 때문으로 생각된다. 따라서 반응최고온도의 변화는 Fe와 Al분말의 반응합성시 화학반응열에 의해 생성되는 Al액상의 량과 액상의 유지시간, 유동도 등에 영향을 미치고 이에 따른 예비성형체의 밀도 및 미세조직에 영향을 미칠 것으로 생각된다[8~11].

3.2 예비성형체의 밀도

Fig. 2는 Fe-50, 60, 70 at.%Al에 SiC분말을 4, 7, 16 및 24 wt.% 첨가하였을 때 반응소결 전후의 밀도변화를 나타낸다. SiC분말을 첨가한 때 반응소결 후 예비성형체의 밀도는 Al분말의 혼합비에 따라 약간 다르나 모두 감소하였고, SiC 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

SiC분말을 첨가하지 않고 Fe와 Al의 혼합분말만으로 반응소결한 주형곤 등[7]의 연구 결과에 의하면 Al의 혼합비가 Fe-60at.%Al 이상 되면 소결후 체적수축이 발생하여 복합재료 제조용의 예비성형체로써는 오히려 부적합하였으나 위의 결과에 나타나듯이 Al을 70 at.%까지 혼합하여도 체적팽창이 관찰되었다. 이는 희석재로 첨가한 SiC가 Al액상의 량, 분포, 그리고 유지시간에 대해 영향을 미쳐 체적수축을 방해하였기 때문이라고 판단되며, 복합재 제조용 예비성형체에서 연성을 부여하기 위한 기지의 확보 측면에서는 바람직한 결과라고 생각된다.

Fig. 3은 이러한 압분체의 소결시에 나타나는 팽창량을 정량화하기 위하여 다음과 같은 밀도화(Densification)의 식을 이용하여 나타낸 것이다. Fig. 8에서 밀도화 값이 음(-)의 값을 나타내는 것은 예비성형체의 체적이 팽창함을 의미한다.

$$D = \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_t - \rho_g} \times 100$$

여기서 ρ_t는 이론밀도, ρ_g는 성형밀도, ρ_s는 소결밀도이다.

SiC를 첨가한 경우 Fe-50 at%Al 및 Fe-60 at%Al에서는 16 wt%SiC까지는 대략 20% 정도임에 비해, 70 at%Al에서는 7 wt%SiC까지는 반응소결에 의한 예비성형체의 체적팽창량이 일정한 값을 나타내나 그 이상 첨가 할 경우는 급격하게 체적이 팽창하였다. 따라서 반응소결시 이러한 예비성형체의 Fe-Al의 혼합비와 SiC분말의 첨가량을 적절히 조절함으로서 그 팽창률을 제어하면 복합재료의 강화재 분율의 조절이 가능할 뿐만 아니라 near net-shape의 제품 제조가 가능할 것으로 생각된다.

3.3 예비성형체의 미세조직 및 생성상의 변화

Photo 1은 각각 Fe-50, 60, 70 at.%Al에 16 wt.%

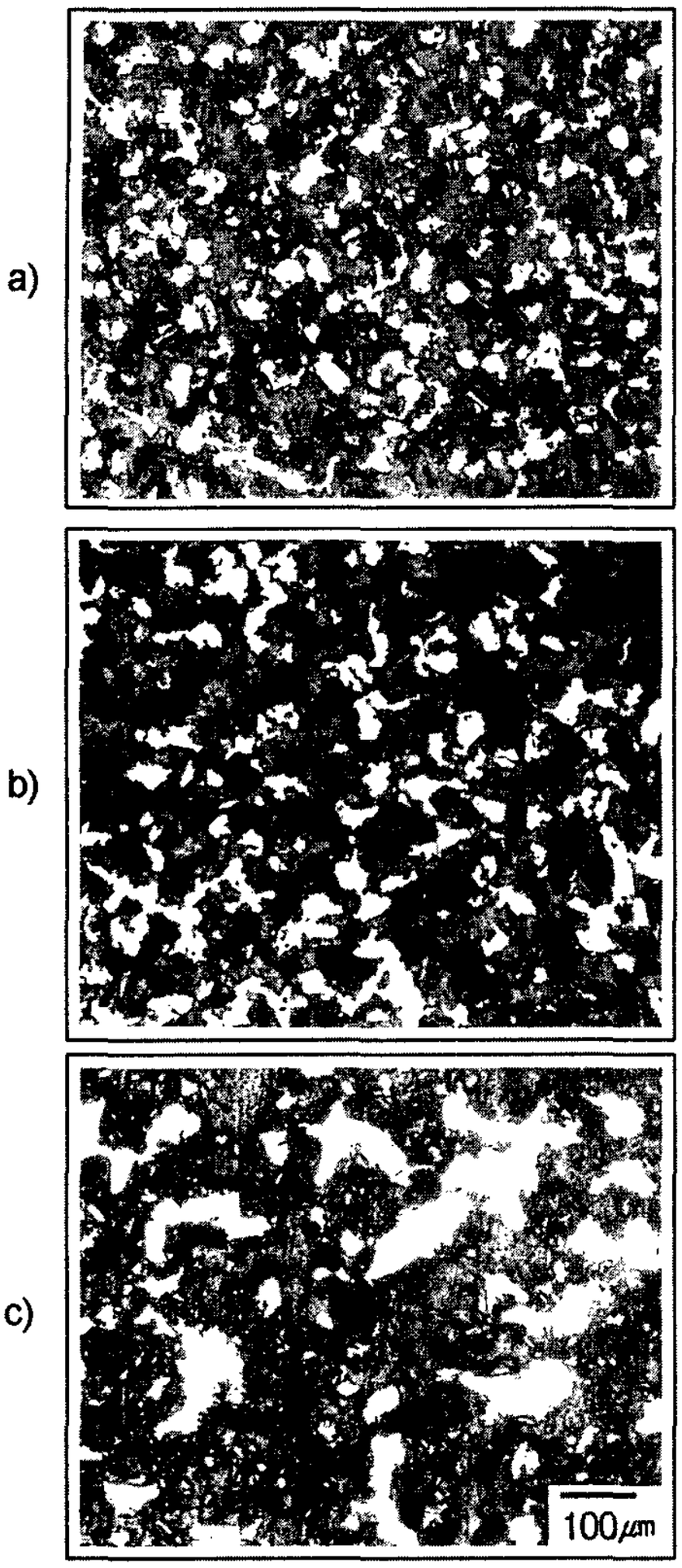


Photo 1. Microstructure of 16 wt.%SiC preform with Al contents(at.%). a) 50 b) 60 c) 70

SiC를 첨가한 예비성형체의 미세조직의 변화를 보여준다. 전반적으로 Al분말의 혼합비가 증가할수록 생성된 화합물의 미세조직은 점점 조대해지며, 동일조건하에서 기공율은 예비성형체의 화상분석결과 Al분말의 혼합비가 50, 60, 70 at.%Al로 증가함에 따라 각각 77.7, 75.9 및 66.5%로 점점 감소하는 경향을 보였다. 그리고 이와 동일한 시편의 X선 회절시험결과인 Fig. 4로부터 알 수 있는 바와 같이 Al분말의 혼합비가 50, 60, 70 at.%Al로 증가함에 따라 반응소결 후의 주 생성상도 FeAl에서 Fe2Al5로 변화하였다.

Photo 2는 Fe-60 at.%Al에 4, 7, 16 및 24 wt.%SiC를 첨가하였을 때의 예비성형체의 미세조직 변화를 보여준다. Photo 2에서 알 수 있는 바와 같이 전반적으로 SiC의 첨가량이 증가할수록 반응소결후 생성된 화합물이 미세해지는 경향을 나타냈다. 동일조건하에서 SiC첨가량에 따른 예비성형체의 화상분석결과 기공율은 SiC의 첨가량이 4 wt.%에서 24 wt.%로 증가함에 따라 각각 55.5, 56.1, 66.9, 및 75.9%로 증가하는 경향을 보였고, 반면에 금속간화합물 강화상의 분률은 감소하였다. 이러한 결과는 희석재로서 첨가한 SiC에 의해 예비성형체의 강화상의 크기와 팽창량이 변화하였기 때문으로 생각된다.

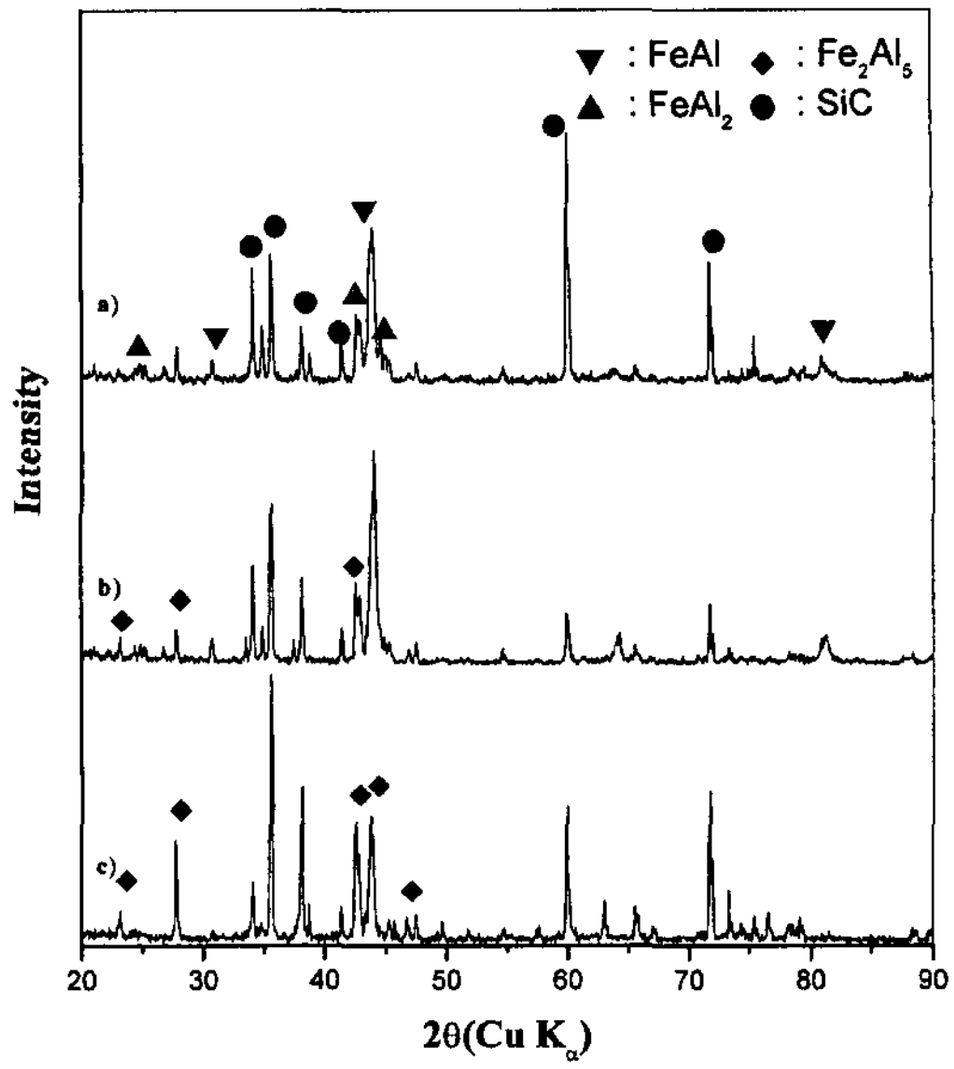


Fig. 4. XRD results of 16 wt.%SiC preforms with Al contents(at.%).

3.4 복합재의 미세조직 및 상분석

Photo 3은 상기 분석결과로부터 복합재 제조용 예비성형체로 가장 적합하다고 판정된 Fe-60 at.%Al에 4, 7, 16 및 24 wt.%SiC를 첨가하여 제조한 예비성형체를 450°C로 예열한 금형에 장입하고 동일온도로 30분간 예열한 후, 610°C의 AC4C용탕을 주입하여 용탕단조하여 제조한 복합재 시편의 미세조직을 보여주며, Fig. 5는 동일조건으로 처리한 복합재 시편의 XRD 결과를 나타낸다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 Photo 2의 예비성형체의 미세조직의 변화와 별차이가 없으며 SiC가 비교적 균일하게 분산되어 있고, 용탕의 침투가 치밀하며 균일하게 잘 복합화 되어 있으며, SiC첨가량에 따른 Fe-Al금속간화합물상의 변화도 예비성형체와 큰

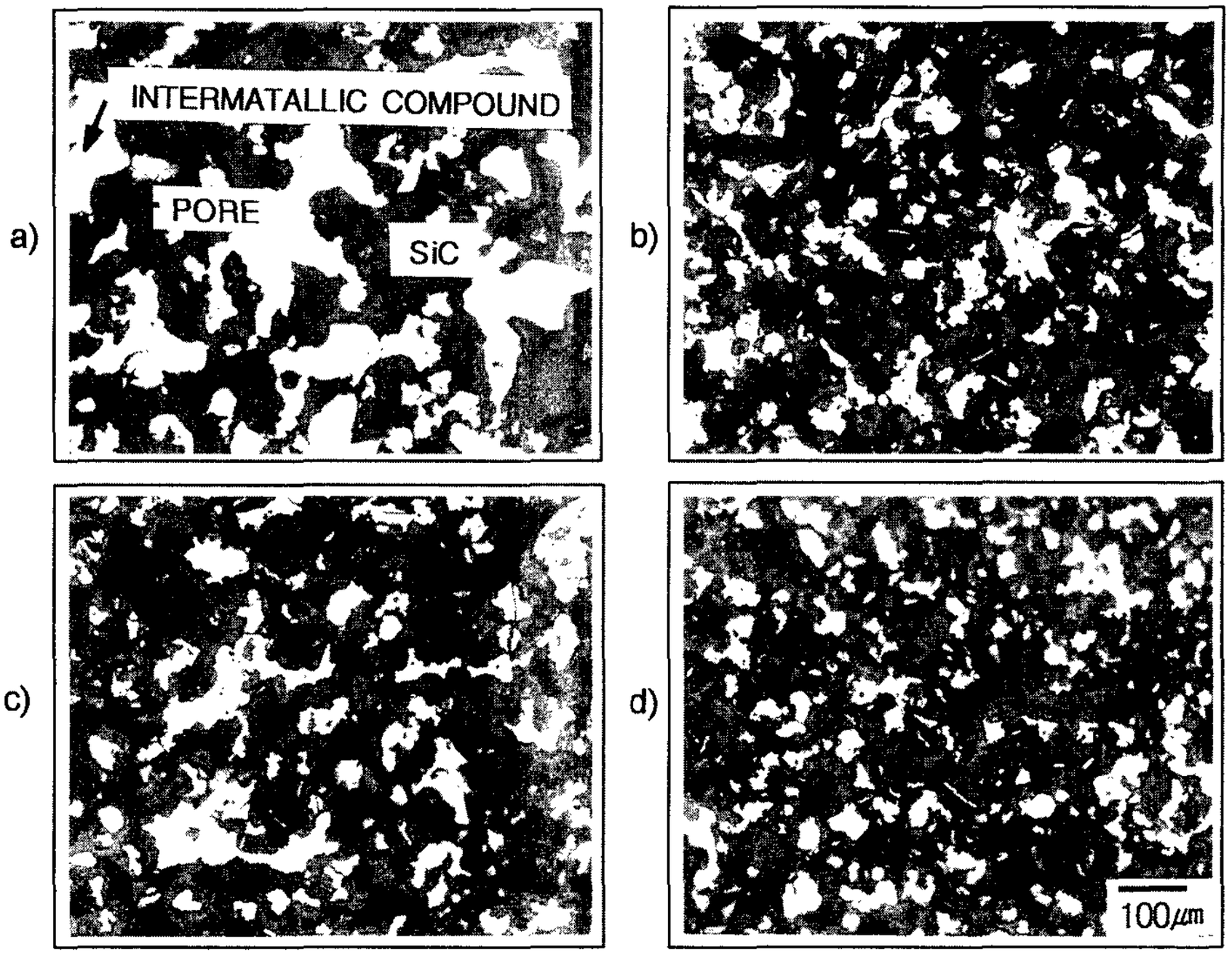


Photo 2. Microstructure of Fe-60 at.%Al preform with SiC contents(wt.%). a) 4 b) 7 c) 16 d) 24

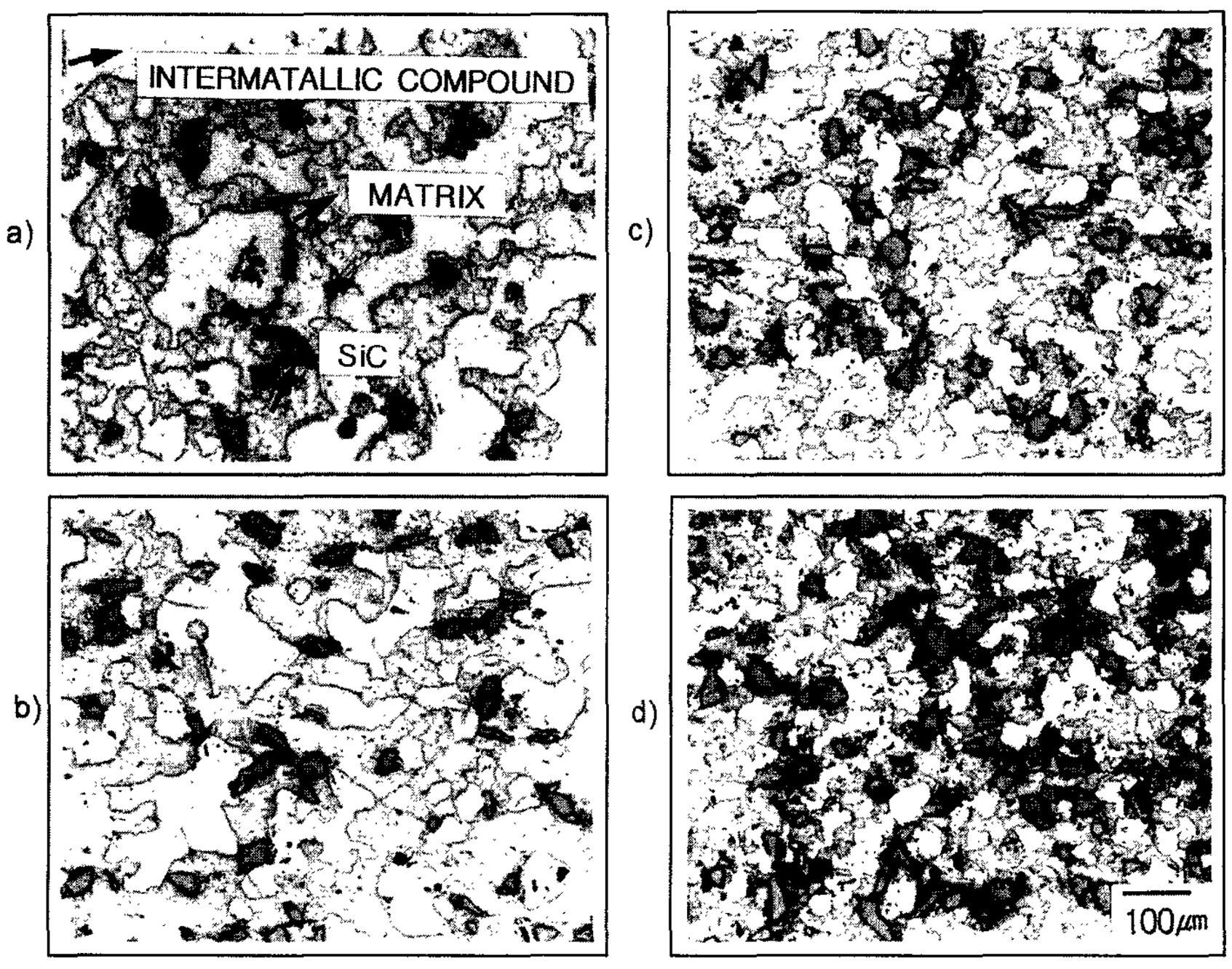


Photo 3. Microstructure of squeeze cast Fe-60at.%Al specimen with SiC contents(wt.%). a) 4 b) 7 c) 16 d) 24

a)

b)

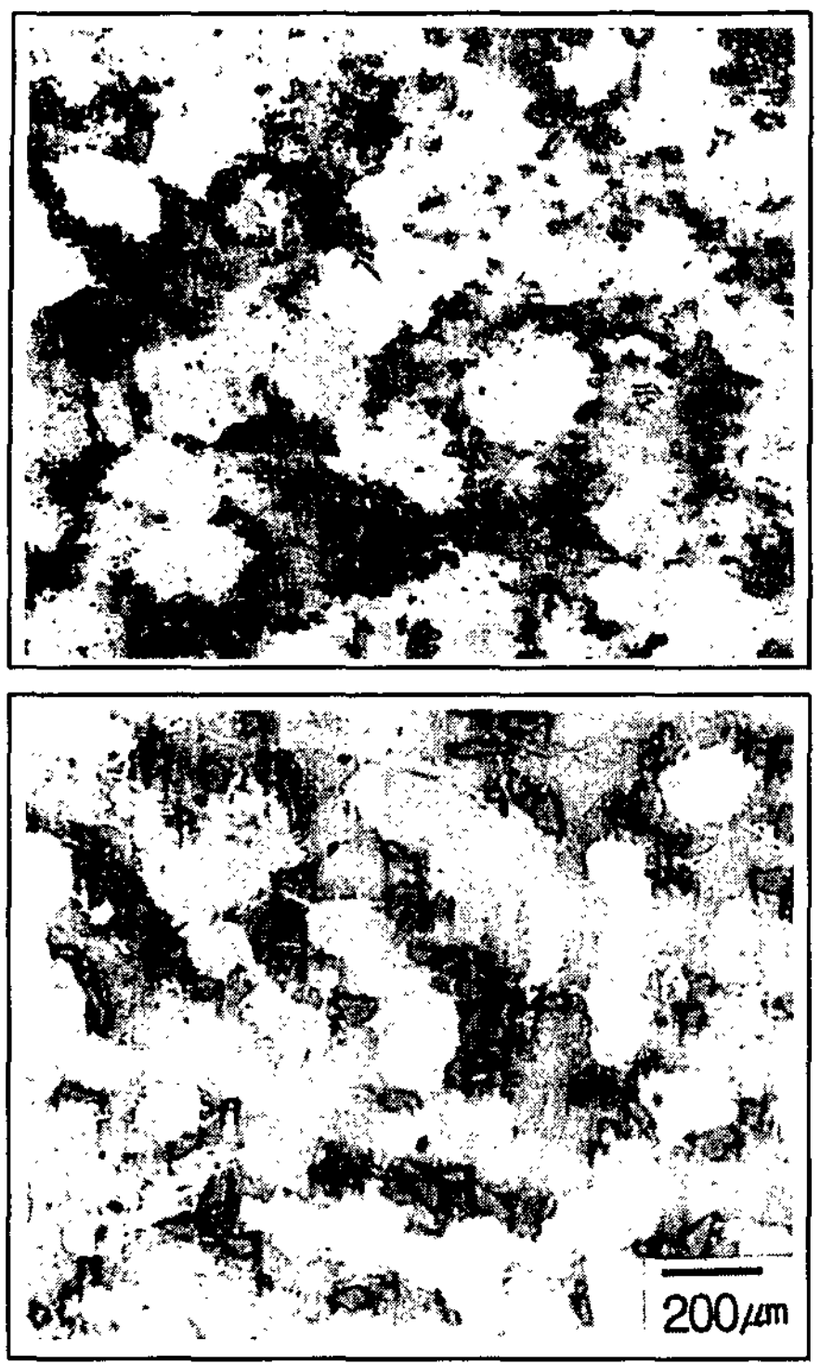


Photo 4. Microstructure of squeeze cast Fe-60 at.%Al-16wt.% SiC specimen with SiC particle size(μm). a) 10 b) 20

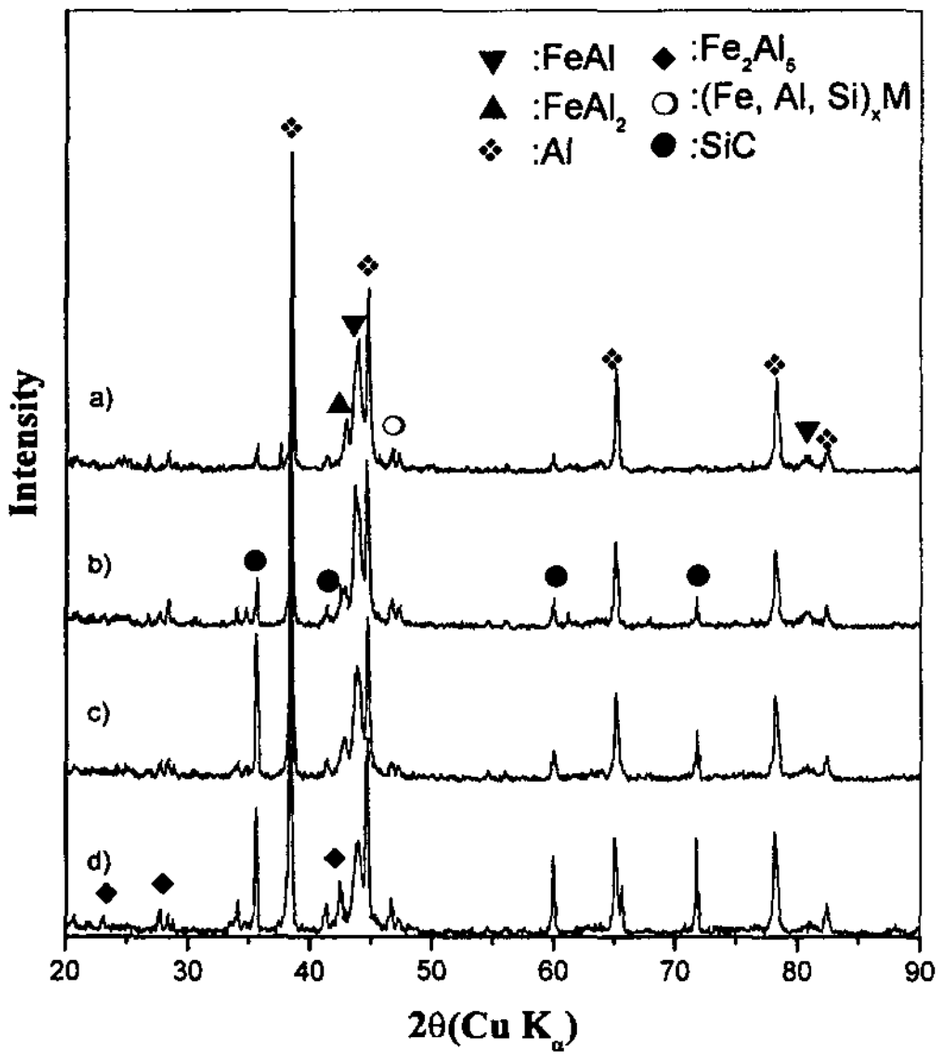
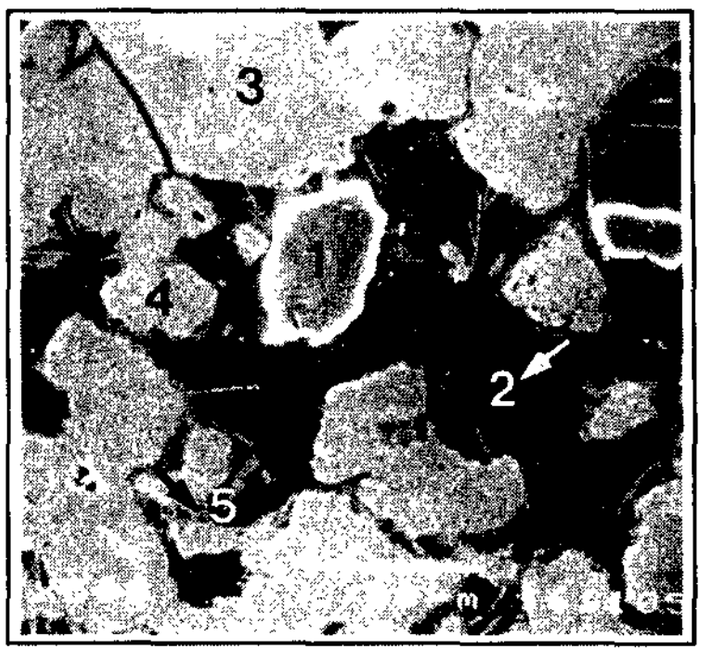


Fig. 5. XRD results of Fe-60at.%Al specimen with SiC contents(wt.%). a) 4 b) 7 c) 16 d) 24

차이가 없었다. 다만 그림5에 나타난바와 같이 SiC 첨가량이 증가함에 따라 기지금속인 Al합금의 Peak강도

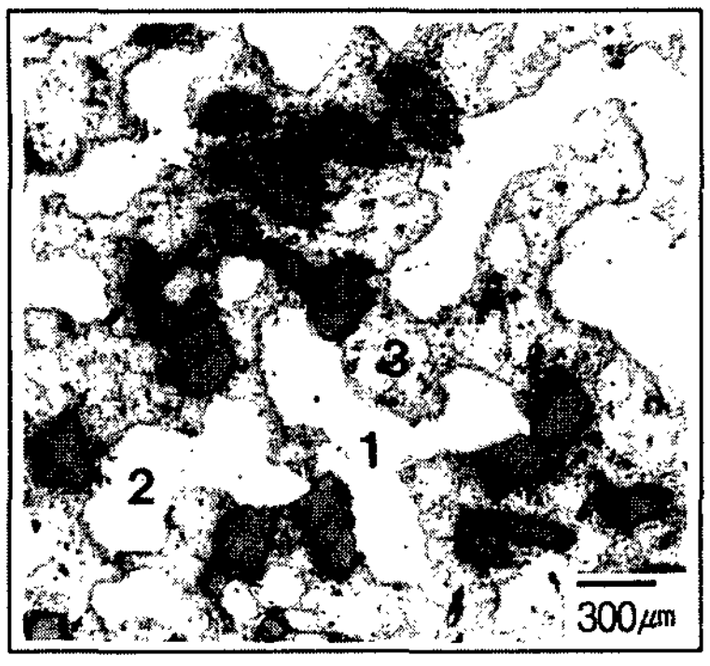


at.% / zone	Al	Fe	Si
1	7.27	0.29	92.44
2	97.28	0.15	2.57
3	68.27	30.80	0.93
4	58.94	41.06	0.00
5	74.22	12.75	13.03

Photo 5. EDS results of squeeze cast Fe-60at.%Al-16wt.%SiC specimen.

가 점점 강해지는 반면에 Fe-Al금속간화합물상의 Peak은 점점 약해지는 경향을 보이고 있는데 이는 SiC 첨가량이 증가함에 따라 예비성형체가 더 많이 팽창되어 용탕단조시 침투되는 Al합금기지의 량이 증가하였기 때문으로 보인다. 또한 (AlFeSi)XM Peak이 검출되었는데 이는 예비성형체내의 Fe-Al계 금속간화합물 강화상과 용탕단조시 AC4C 용탕중의 Si이 Al-Fe-Si의 3원계 금속간화합물을 생성하였기 때문으로 생각된다. Photo 4는 Fe-60 at.%Al에 평균입도가 10, 20 μm인 더욱 미세한 SiC 분말을 첨가한 예비성형체를 사용하여 제조한 복합재의 미세조직을 보여준다. 여기서 Photo 4. a)의 10 μm SiC를 첨가한 경우 SiC가 균일하게 분산되지 못하고 금속간화합물 주위에 분포하고 있음을 알 수 있고, b)의 20 μm SiC를 첨가한 경우에도 그 분산성은 35 μm의 SiC분말의 경우보다는 좋지 않았다. 하지만 상술한 입도의 SiC를 첨가한 경우가 35 μm의 SiC를 첨가한 경우보다 금속간화합물 강화상은 더욱 미세해짐을 알 수 있다.

Photo 5는 이러한 AC4C기지와 금속간화합물 및 SiC 강화상의 조성을 정량적으로 확인하기 위하여 EDS 점분석한 결과로서 1은 SiC, 2는 기지인 AC4C, 3과 4는 Fe-Al계 금속간화합물상을 나타내고, 5는 Fe가 12.75 at.%, Al이 74.2 at.% 그리고 Si가 13.03 at.%



	ZONE			
	1	2	3	4
Micro vickers Hardness	720	897	95	1506

Photo 6. Micro vickers Hardness of squeeze cast Fe-60at.% Al-16wt.%SiC specimen.

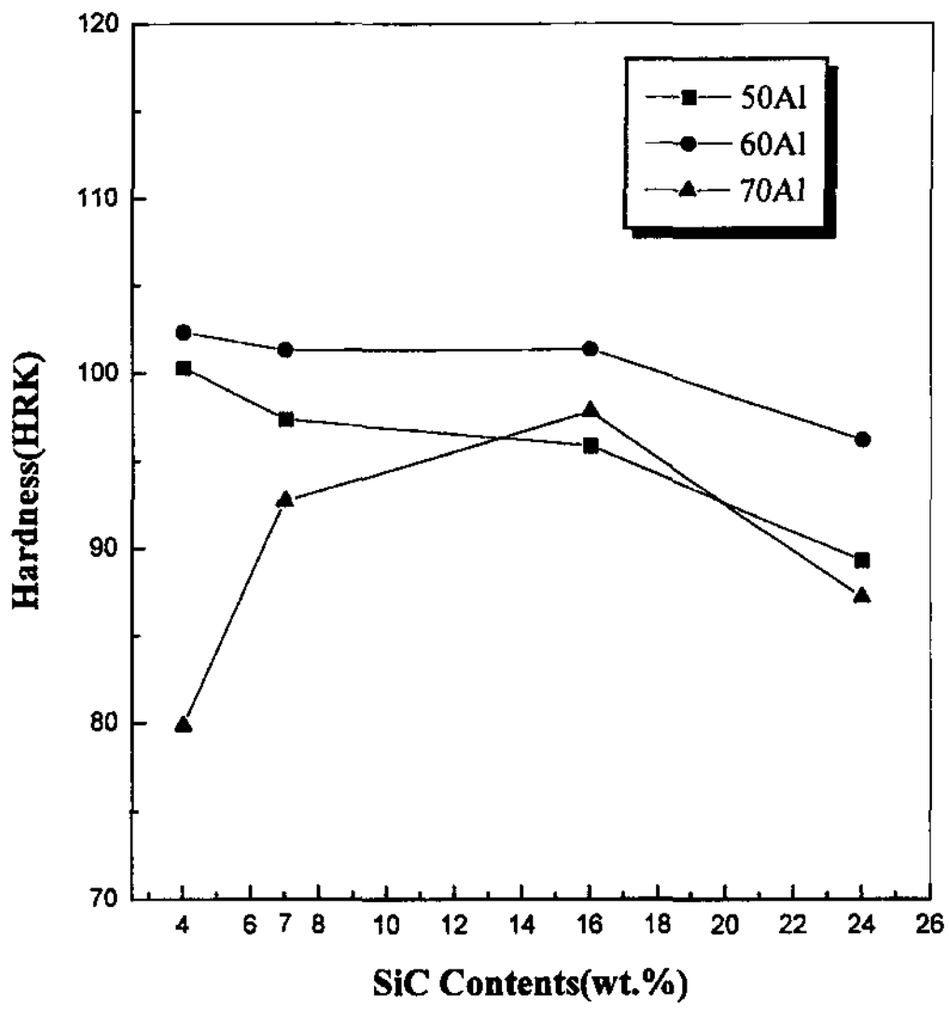


Fig. 6. Effects of SiC contents(wt.%) on the Rockwell Hardness.

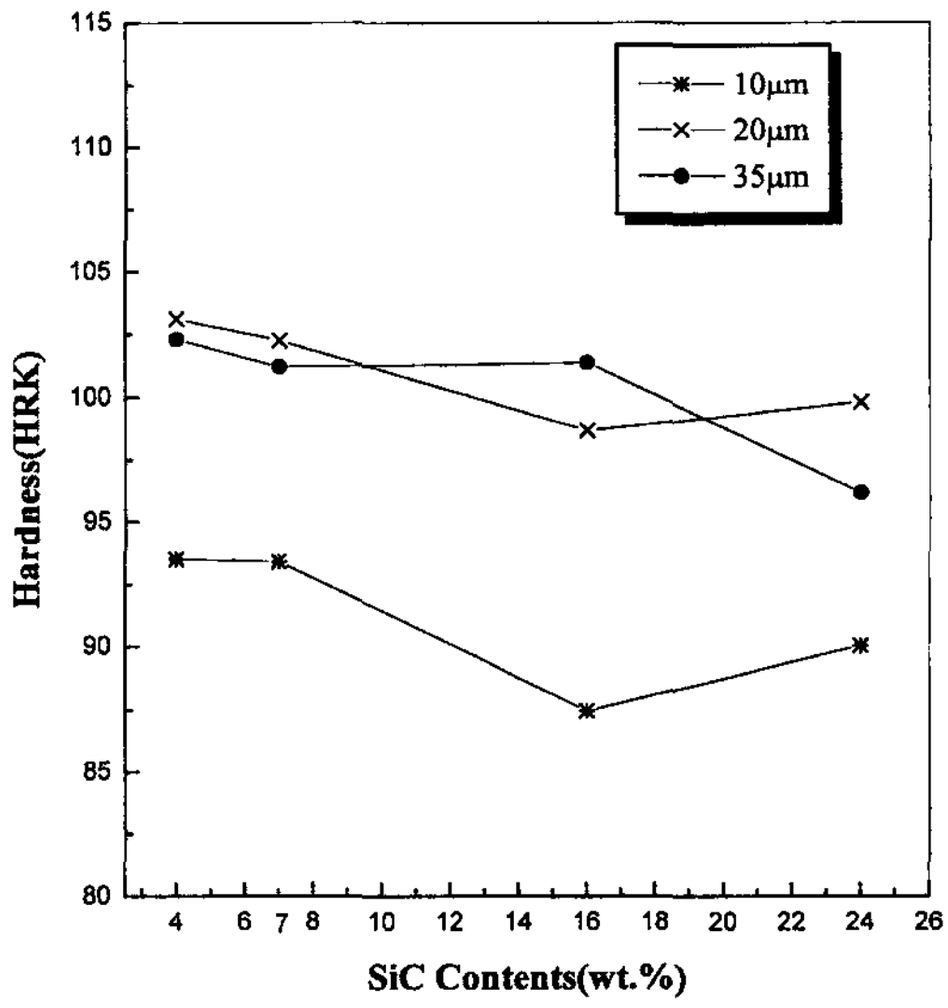


Fig. 7. Effects of SiC contents(wt.%) and SiC particle size(μm) on the Rockwell Hardness.

인 것으로 보아 X선 회절분석에서 검출된 Al-Fe-Si 3원계 금속간화합물로 생각된다.

3.5 복합재의 경도

Photo 6은 미소경도(Micro Vickers Hardness)를 측정한 결과로서, 사진내의 1과 2는 금속간화합물 강화상으로서 720~897 HV, 3은 AC4C로써 95 HV, 4는 SiC로써 1506 HV의 경도치를 나타내었다. 이와 같이 경도가 상이한 여러 상이 혼재하고 있으므로 복합재의 경도는 강화상 및 기지조직의 양에 따라 거시적인 경도값은 큰 차이를 나타낼 것으로 생각된다.

Fig. 6은 용탕단조한 복합재를 1/8 inch의 소입강구 압자를 이용하여 실험한 HRK 경도를 나타내며 복합재의 경도는 예비성형체의 SiC첨가량이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다.

이는 SiC의 첨가량이 증가할수록 경도는 높아져야 하나 Fig. 6과 7에서 설명한바와 같이 SiC의 첨가량이 증가할수록 예비성형체의 체적팽창량이 증가하고, 이에 따라 용탕단조시 연성인 AC4C 기지의 량이 증가하였기 때문으로 생각된다. Fe-Al의 혼합비에 따른 경도는 60 at.%Al의 복합재가 50 at.%Al의 경우보다 상대적으로 다소 높은 경도를 나타내고, 70 at.%Al 복합재의 경우 경도가 매우 불규칙하게 나타나는데 이는 강화상의 하나인 금속간화합물이 너무 조대하고 균일하게 분포하고 있지 않기 때문으로 판단된다.

Fig. 7은 60 at.%Al의 혼합비에서 SiC분말의 평균입도를 더욱 미세화 하여 10 및 20 μm의 SiC분말로 제조한 복합재의 경도를 앞서 실험한 35 μm SiC분말로 제조한 복합재의 경도와 비교한 결과이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 20 μm SiC분말을 사용한 경우 35 μm분말을 사용한 Fig. 6과 유사한 양상 및 경도값을 나타내나 10 μm SiC분말 복합재의 경도는 훨씬 낮게 나타났다. 이는 Photo 4에서 보는 바와 같

이 SiC입자가 너무 미세하여 분말혼합의 불균일한 문제도 고려할 수 있으나 대부분의 입자가 금속간화합물의 계면쪽에 분포하고 있어 경도의 향상에 기여하지 못하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Al기 복합재용 Fe-Al합금 예비성형체를 Fe, Al 혼합분말에 SiC분말을 첨가하여 반응소결법으로 제조하였다. 첨가한 SiC는 예비성형체의 소결시 반응온도, 밀도, 경도, 미세조직에 영향을 미쳤고, 금속기 복합재료 제조시 강화재의 분율 조정과 연성을 부여하기 위한 기지의 확보측면에서는 매우 긍정적인 효과를 나타내었으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 압분체의 반응소결시 반응개시온도는 640°C정도로 SiC의 첨가량이나 Fe, Al분말 혼합비에 따른 큰 변화는 없었다. 그러나 반응최고온도는 Fe에 대한 Al 분말의 혼합비가 증가함에 따라서 상승하였고, SiC첨가량이 증가함에 따라 강하하였다.

2. 반응소결한 예비성형체의 밀도는 Fe-50, 60 at.%Al의 경우 SiC 분말의 첨가량이 16 wt.%SiC 까지는 각각 1.9와 1.8g/cm^{3}로 비슷하였고, 그 이상의 첨가량에서는 (Fe-70 at.%Al의 경우 7 wt.%SiC이상 첨가했을 때) 급격히 밀도가 감소하였으며, SiC를 첨가하지 않았을 때 나타났던 체적 수축은 발생하지 않았다.

3. 예비성형체의 미세조직은 SiC의 첨가량이 많아질수록 금속간화합물 강화상이 미세해지고 기공율도 증가하였으며, Al분말의 혼합비가 증가할수록 강화상이 점점 조대해졌으며, 기공율도 증가하였다.

4. 복합재의 미세조직은 예비성형체의 미세조직과 유사하였으나, Fe-60 at.%Al에서 SiC의 평균입도가 35 μm인 경우는 균일하게, 20 μm인 경우는 SiC가 어느 정도 균일하게 분포되었으나, 10 μm SiC 분말을 사용한 경우는 SiC분말이 금속간화합물상 주위에 주로 분포되었다.

5. 복합재의 경도는 SiC의 첨가량이 많을수록 낮아졌으며, Fe-50 at.%Al보다는 60 at.%Al이 상대적으로 높은 경도를, 70 at.%Al의 경우에는 불규칙하고 낮은 경도를 나타내었다. 또 60 at.%Al의 혼합비에서 SiC의 평균입도를 변화시켰을 때 경도는 가장 미세한 10 μm SiC분말의 경우가 가장 낮았으며, 20, 35 μm SiC를 첨가한 복합재의 경도는 비슷한 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] A. Verma and J. P. Lebrat ; Combustion Synthesis of Advenced Materials, Chemical Eng. Sci., 47(9～11), (1992) 2179

[2] R. L. Coble, ; Sintering -Theory and practice, Elsevier Scientific, Amsterdam, The Netherlands(1982) 145

[3] R. M. German ; Liquid Phase Sintering, Plenum Press, (1985) 172

[4] Z. A. Munir ; Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.67(2), (1988) 342

[5] W. C. Lee, S. L. Chung ; J. Mat. Sci., 30 (1995) 1487

[6] A. G. Merzhanov ; Method for Obtaining Refractory Compounds, USSR Pat., No. 584, 052, May (1975)

[7] H. G. Joo, S. H. Park, S. M. Joo, D. C. Choi ; J. of Korean Foundrymen's Society, Vol 17 (1997) 58

[8] Hu and T.N. Baker ; Mater. Sci. and Eng., A156(1992) 167

[9] H. Rabin and R. N. Wright ; Metall. Tran. A, 22(1991) 277

[10] Hu and T. N. Baker ; Acta metall. mater., Vol. 42(1994) 51

[11] L. Joslin, D. S. Easton ; Mater. Sci. Eng., A192/193(1995) 544

[12] H. C. Akuezue and D. P Whittle ; Metal Science, Vol.17(1983) 27