

■■■■■■■■■■
論 文
■■■■■■■■■■

SiC 입자강화 알루미늄기 복합재료의 마모특성

김석원[†] · 박진성 · 大城柱作^{*}

Wear Characteristics of Al/SiCp Composites

Sug-Won Kim[†], Jin-Sung Park and K. Ogi^{*}

Abstract

This study aims to investigate on the effects of alloying elements and heat treatment on the microstructures, wear and heat resistance of Al-Si-Cu-Mg-(Ni)/SiCp prepared by the duplex process developed in previous study, which consists of squeeze infiltration (1st process) and squeeze casting (2nd process). The hardness of composite increased with decrease in SiCp size and Ni addition in both the heat exposed composite and the as-cast one. And the heat and wear resisting properties was improved by the SiCp reinforcement and the Ni addition. The wear amount of Al/SiCp composite decreased with decreasing in the size of silicon carbide particle. (Received July 24, 2002)

Key words: Wear And Heat Resistance, Duplex Process, Squeeze Infiltration, Squeeze Casting, Heat Exposed Composite

1. 서 론

자동차, 항공 및 우주산업 분야는 사람과 물자를 안전하고 신속하게 수송하기 위하여 정부, 학계 및 산업체가 공동으로 노력해오고 있다. 이와 같은 연구 개발에서의 핵심 기술 중 하나는 소재 개발 기술이다. 수송기기의 출력, 에너지 효율의 향상과 수명 증대를 위한 각종 자동차 엔진부품 (예: valve, cylinder liner, crankshaft, connecting rod)의 내열, 내식, 내마모특성을 개선하기 위한 연구 및 각종 gas turbine의 수명을 증대키 위한 내열 및 내식성 연구 등이 활발하게 진행되고 있다. 뿐만 아니라 복합 경량화를 위한 연구로서 Al복합재료에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다.

Al합금기 복합재료는 기지금속인 Al합금에 세라믹 휘스커나 입자를 복합화하는 것으로 열팽창계수가 낮고 강성률, 비강도, 내마모성 및 내열성이 종래의 Al합금보다 우수하기 때문에 최근 급속히 발전하는 우주항공기 산업, 방위산업 및 자동차 산업에서 개발이 절

실히 요구되고 있다[1].

최근에는 Al₂O₃, SiC 섬유, 휘스커를 이용하여 경량화와 더불어 높은 비 강도를 갖는재료가 기존 철제품의 대체 재료로도 사용되고 있으며 이들 중 일부는 자동차 엔진 부품 등에 실제 생산을 적용해 보려고 시도하고 있으나 제조 방법 및 생산단가의 문제로 제한적으로 사용되고 있다[2,3]. 그러나 입자 분산강화 복합재료는 휘스커 및 섬유등 섬유강화 복합재료에 비해서 이방성이 적고 소성가공성이 좋으며 제조비가 저렴하다는 장점과 함께 기지 금속내에 분산된 입자의 경도 및 내열성에 의한 우수한 내열 및 내마모특성을 나타낸다고 보고되어 있다[4].

따라서 본 연구에서는 기존의 내마모용 Al-Si계열합금의 내열, 내마모성을 향상시키기 위한 합금성분첨가와 duplex process를 이용하여 Al-Si-Mg-Cu-(Ni)/SiCp 복합재료의 안정적인 제조조건을 제공하고 제조된 복합재료의 내마모특성에 대하여 고찰하였다.

전북대학교 신소재공학부(Div. of New Materials Engineering, RCIT, Chonbuk National University)

*일본 큐슈대학교 재료공학부(Dept. of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

[†]E-mail: ksw@moak.chonbuk.ac.kr

Table 1. Chemical compositions, wt.(%) and size(mm) of SiCp in specimens.

Nomenclature	Al	Si	Cu	Fe	Mg	Ni	SiCp size(mm)	SiCp wt.(%)
Base	bal	7.77	2.72	0.55	0.28	-	-	0
3M	bal	7.77	2.72	0.55	0.28	-	3	10
5M	bal	7.77	2.72	0.55	0.28	-	5	10
10M	bal	7.77	2.72	0.55	0.28	-	10	10
1Ni	bal	7.79	2.76	0.58	0.29	1.03	5	10
3Ni	bal	7.72	2.70	0.52	0.28	3.07	5	10

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 합금은 AC4B를 사용하였으며 여기에 순수한 Ni, Cu 및 3, 5, 10 μm 의 SiCp를 첨가한 후 가압 주조에 의해 시편을 제조하였다. 각 시험편의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. SiCp의 젖음성을 개선하고 시편의 화학적 조성을 조절하기 위하여 제조시 duplex process라는 2단계 가압공정(squeeze infiltration/stirring squeeze casting)을 이용하였다. 제조된 시편을 각각 250°C와 350°C에서 5시간, 40시간 열노출 한 후, OM 및 SEM을 이용하여 조직의 변화를 관찰하였으며, 화상분석기를 이용하여 SiCp의 분산성을 관찰하였다. 그리고 DSC 및 XRD를 이용하여 화합물 및 석출물의 변화를 조사하였다. 또한 기계적 특성 평가를 위해 경도 및 마모실험을 하였다. 경도실험은 로크웰경도기(HRB)를 이용하였으며 마모실험은 마모하중: 100 N, 마모 거리: 4000 m, 마모 속도: 0.64 m/s의 조건하에서 pin-on-disc형태의 마모시험기를 이용하였다. 상대마모재는 SM45C를 900°C에서 1시간 유지 후 유냉하였으며, 원통의 마모시험편은 직경: 8 mm, 높이 17 mm로 가공하였다. 상대마모재와 마모시험편의 접촉면은 $R_a = 0.3 \mu\text{m}$ 의 거칠기로 연마됐고, 시험전에 아세톤으로 세척하였다. 내마모성은 마모시험 전후에 발생한 시험편 중량 변화와 마모면을 이용하여 조사

되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직과 SiCp 분산성

그림 1은 본 연구에서 사용된 SiCp 강화 복합재료의 조직사진이다. SiCp의 분포는 대체로 균일하게 분포되었다. 이는 가압주조의 가압력에 의한 냉각속도의 증가로 인하여 조직이 미세해지며 이에 따라 입자의 선택적인 분포가 나타나지 않았음을 의미한다.

그러나 입자가 미세할수록 SiCp가 반응고시 생성되는 수지상사이에 pushing effect의 영향으로 다른 시편에 비하여 분산 균일성이 저하됨을 알 수 있었다. 또한 SiCp의 크기가 미세할수록 SiCp의 표면적이 증가하여 표면의 상호 응집력으로 인한 뭉침현상이 발생하여 미세한 SiCp가 불균일 분포를 나타냈다. 그러나 입자의 크기가 5~10 μm 로 커지게 되면 pushing effect의 현상등이 감소되어 SiCp는 균일하게 분포되었다.

그림 2는 5 μm 의 SiCp가 첨가된 복합재료에 각각 1%Ni 와 3%Ni를 첨가했을 때의 조직사진이다. Ni을 첨가함에 따라 SiCp 균일하게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ni의 첨가로 인하여 공정온도가 상승하고 그 결과로 응고구간이 짧아져 조직이 미세해지기 때문으로 생각된다.

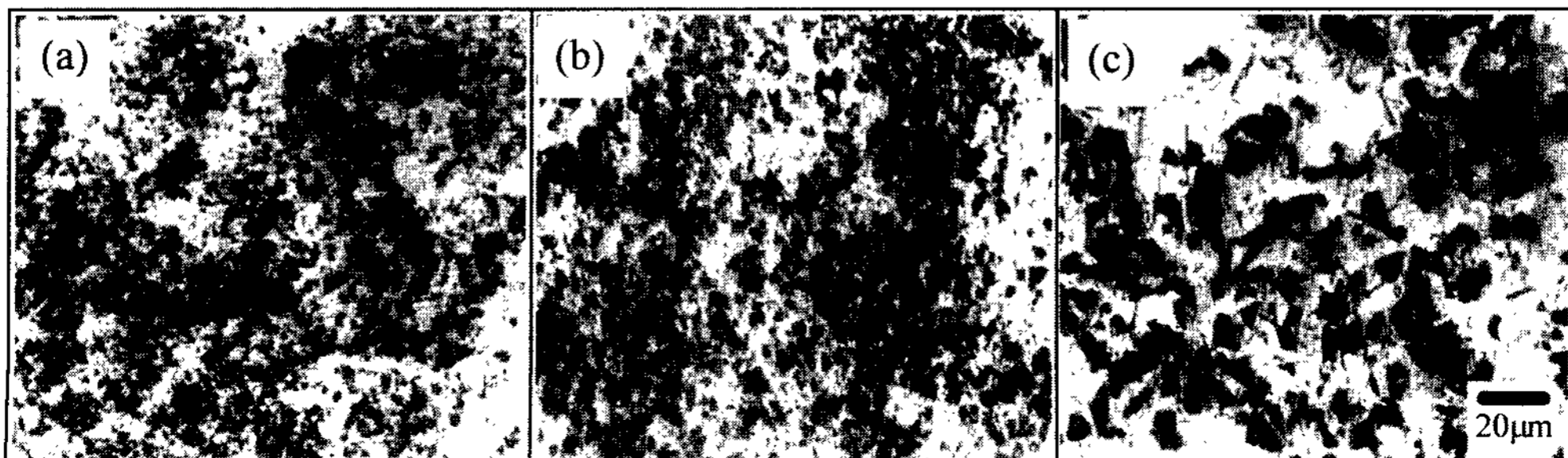


Fig. 1. Optical microstructures of composites with various SiCp size. (a) 3M (b) 5M (c) 10M

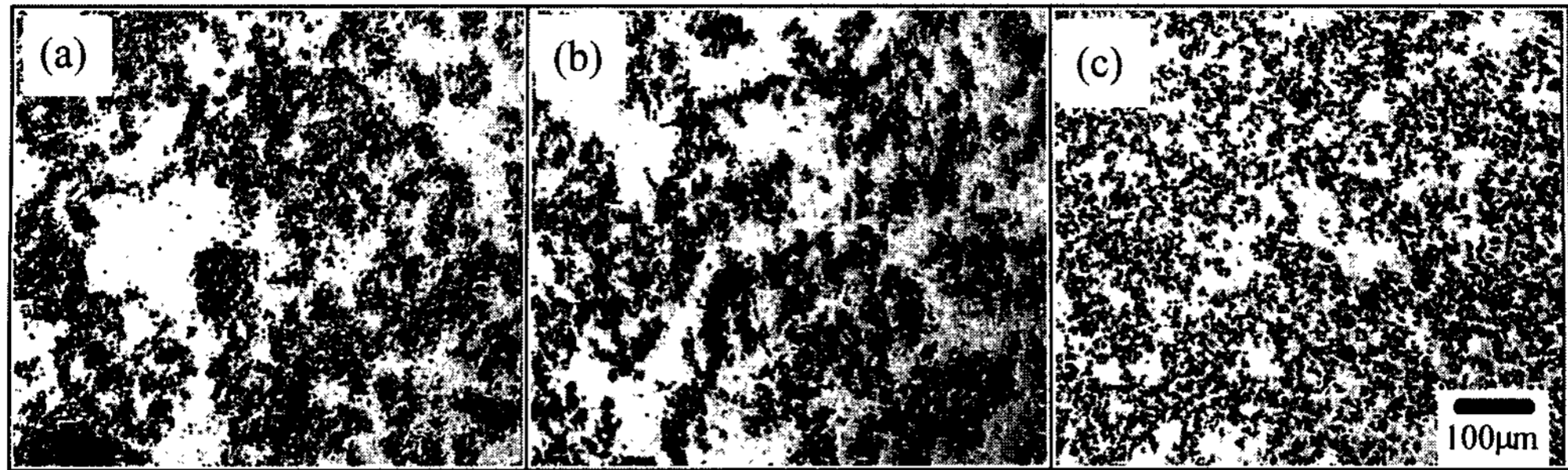


Fig. 2. Optical microstructures of 5 mm SiCp reinforced composite with Ni addition. (a) 5M (b) 1Ni (c) 3Ni

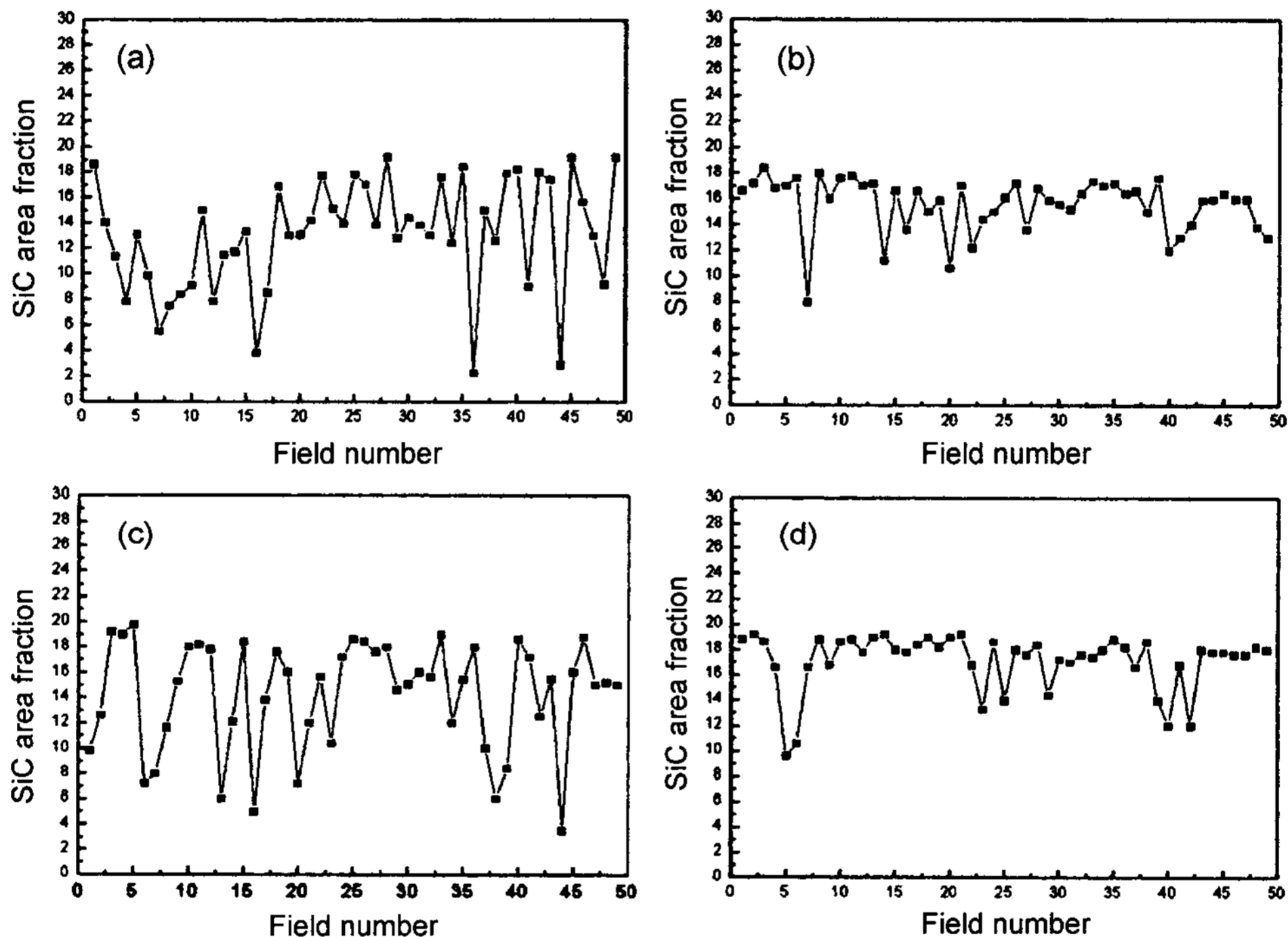


Fig. 3. Distribution of SiCp in the Al/SiCp composites with various Ni contents. (a) 3M (b) 10M (c) 1Ni (d) 3Ni

그림 3은 그림 1과 그림 2의 시험편에서 SiCp 분산도를 알아보기 위하여 화상분석기를 이용하여 실제 조직사진에서 단위 면적당 SiCp가 차지하는 면적을 49번 측정하여 그래프로 나타내었다. 종축은 SiCp가 차지하는 면적을 나타내며 횡축은 측정횟수를 나타낸다. 3µmSiCp 복합재료에서는 SiCp가 존재하는 영역과 존재하지 않은 영역이 현저하게 구분된다. 그러나 10µm 복합재에서는 SiCp가 기지 전반에 걸쳐 분산되어 있음이 확인된다. 또한 Ni첨가와 첨가량이 많아짐에 따라 SiCp가 균일하게 분포되었다.

3.2 X-선 분석

열노출재(250°C, 5 hr)에서 Ni의 첨가와 온도에 따른 금속간 화합물의 변화를 관찰하기 위하여 XRD측정을 하였으며 그 결과 그림 8에 나타내었다. Ni이 첨가되지 않은 복합 재료에서는 CuAl₂의 금속간화합물만이 나타났으나 Ni이 3% 첨가된 복합 재료에서는 CuAl₂는 물론 고온에서 안정한 NiAl₃의 금속간 화합물도 함께 생성되었다.

또한 열노출 온도가 증가함에 따라 NiAl₃ 양이 점차 증가됨을 알 수 있었다. 이것은 NiAl₃가 고온에서 초

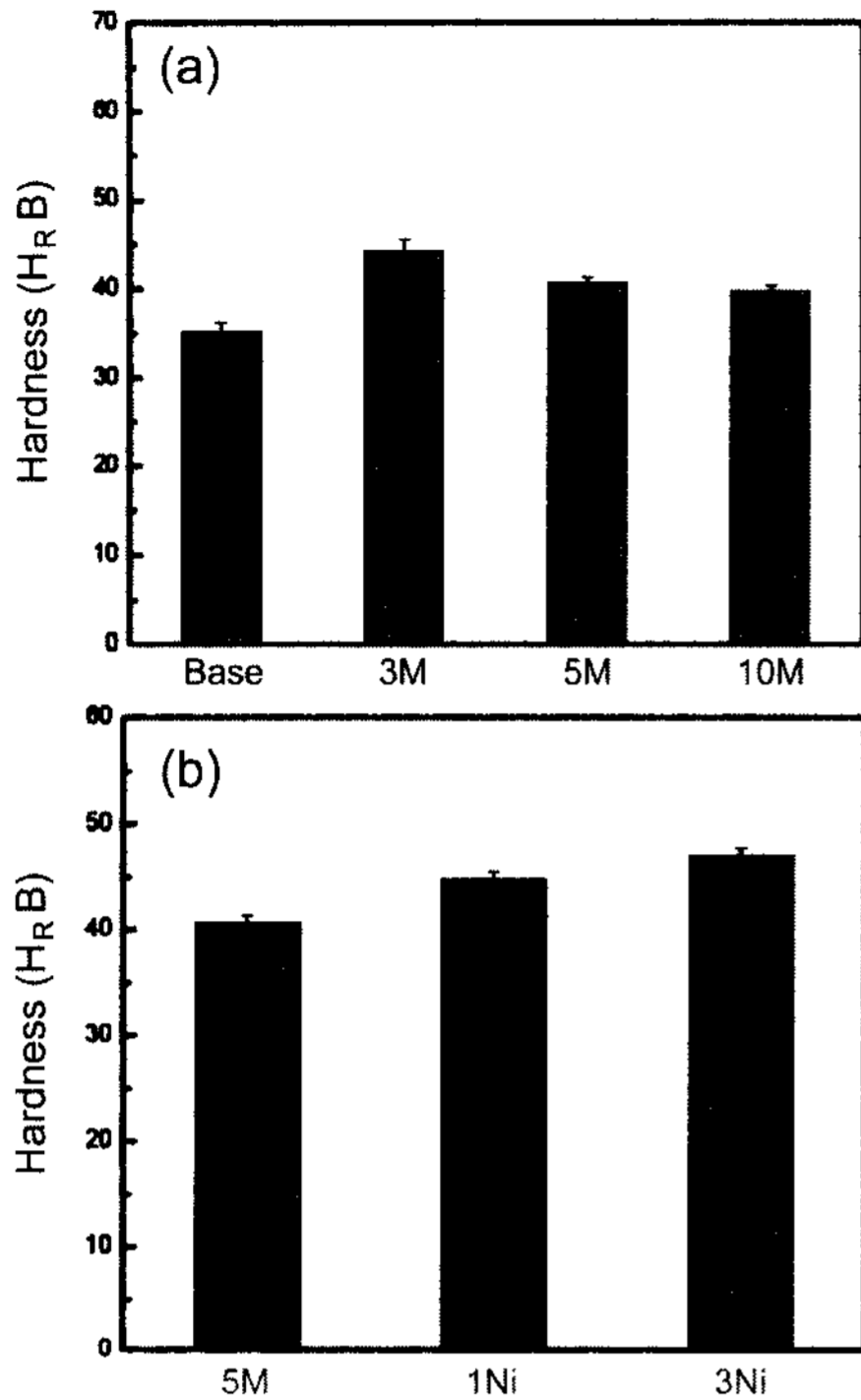


Fig. 4. The change of hardness of Al/SiCp composites with various SiCp size.

정 α -Al에 고용되어 있던 Ni과 Cu의 양이 공정영역으로 확산되어 $NiAl_3$ 가 다량 생성되기 때문이다[5-7]. 이로 인해 그림 5의 (b)에서처럼 350°C에서 5시간 열노출한 시편의 경도값이 3%Ni를 첨가했을시 주조재에 비해 경도가 증가하는 원인이 된다고 생각된다.

3.3 경도

그림 4의 (a)와 (b)는 입자의 크기와 Ni의 첨가에 따른 final composite의 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서 SiCp에 의해(Hv2500) 강화된 복합재료는 강화되지 않은 주조재에 비해 경도값이 대략 9정도 높는데 이는 SiCp에 의한 입자 분산 강화가 주원인으로 생각된다. SiCp가 미세할수록 경도값이 높게 나타나는데 이것은 SiCp와 Al 기지 사이의 열팽창 계수의 차이로 인한 strain이 생성되기 때문이라고 생각된다. 또한 그림 4(b)는 Ni 첨가량의 증가와 함께 경도값이 점차 증가하는 것을 나타낸다. 이는 $NiAl_3$ 의 고경도 금속간 화합물이 생기는 것과 더불어 Ni합금의 첨가로 공정 반응 온도를 올림으로서 α -Al이 미세해지기 때문에 경도값이 증가한다고 생각된다(그림 7참조).

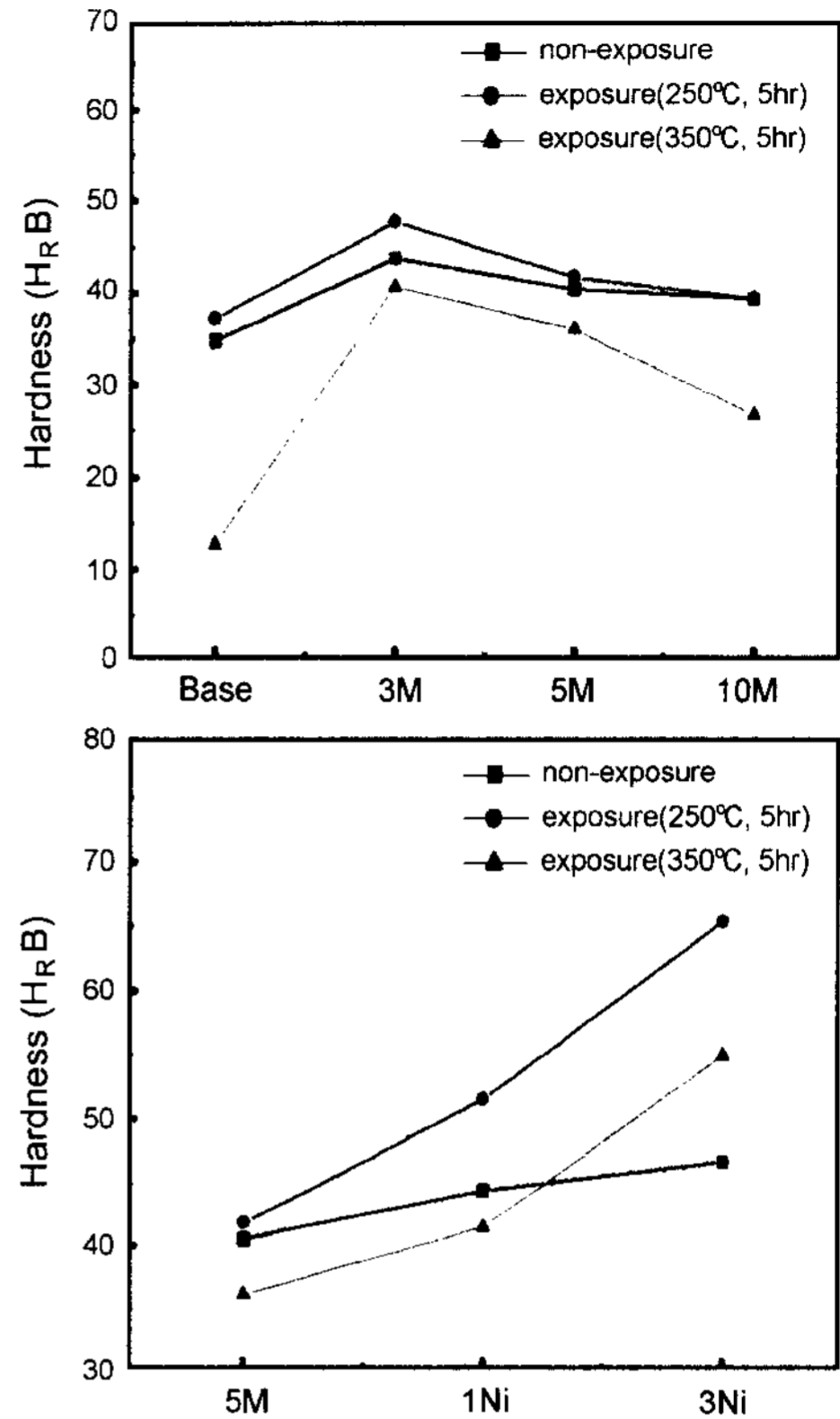


Fig. 5. Hardness of Al/SiCp composites heat-exposed at various temperatures (250, 350°C) for 5 hrs.

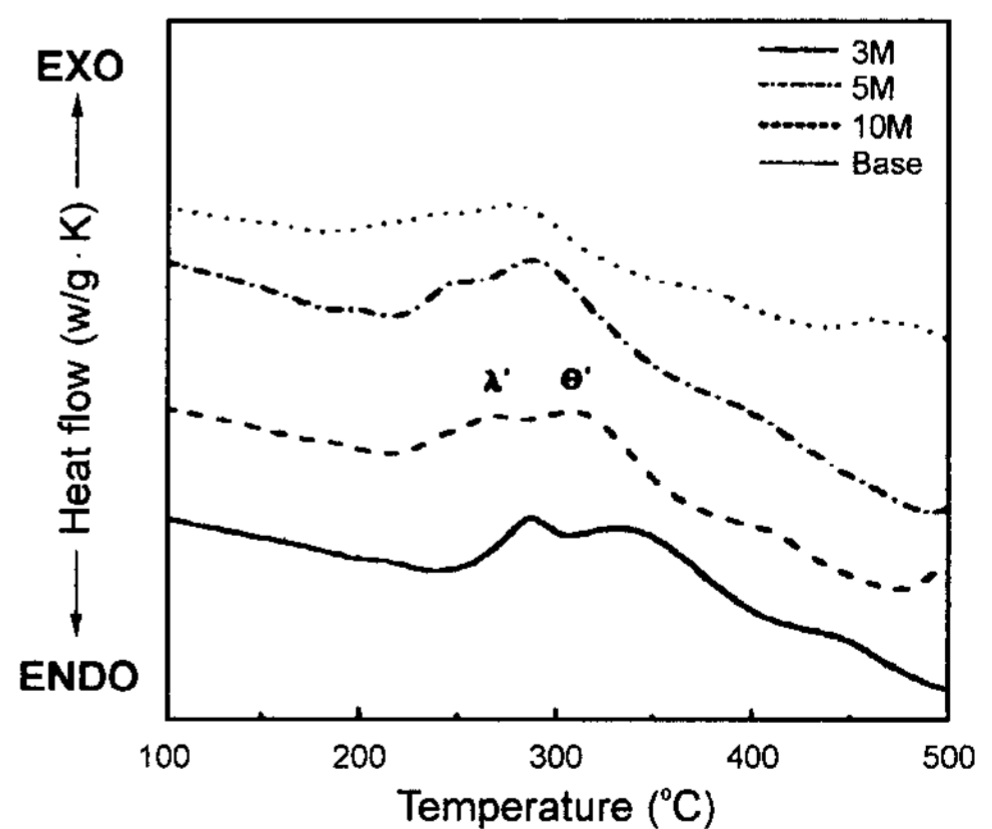


Fig. 6. DSC curves of non-reinforced alloy and reinforced composites.

그림 5(a)는 열노출재와 비 열노출재의 경도 변화를 나타낸다. 250°C에서 열노출한 재료의 경도값이 가장 높게 나타났다. 이것은 그림 6에 나타낸 DSC 곡선으

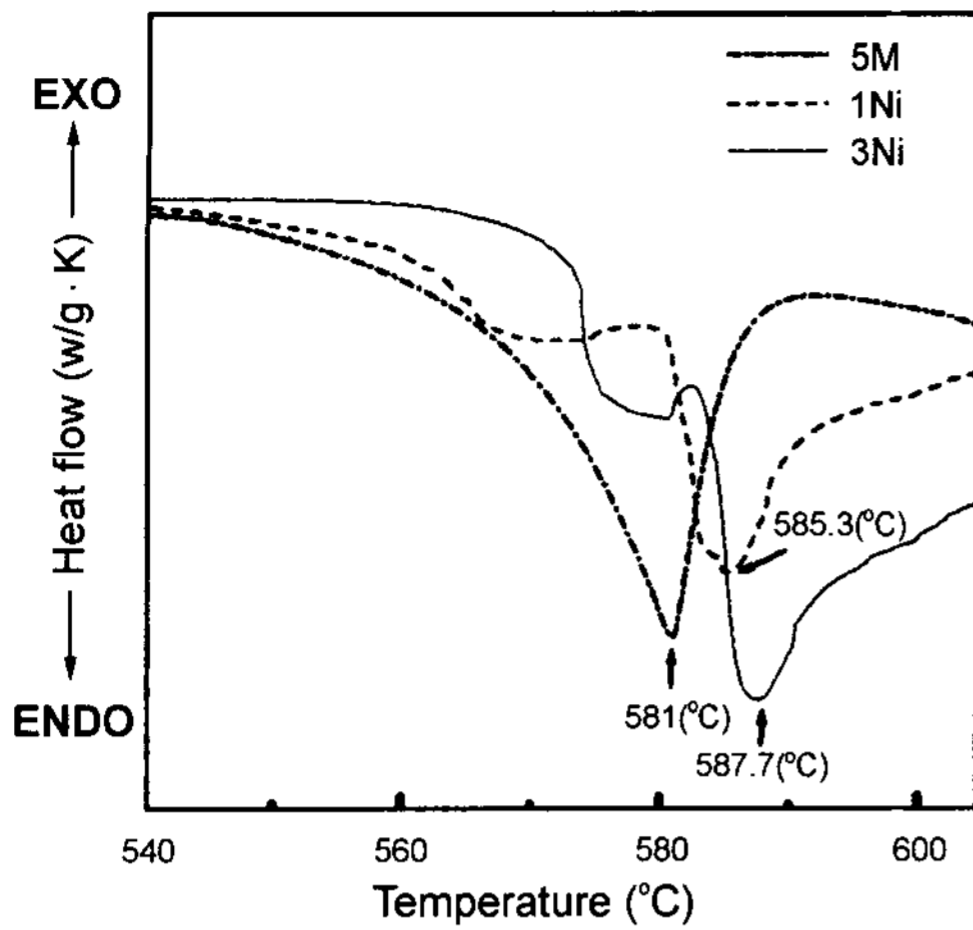


Fig. 7. DSC curves of 5 mm SiCp reinforced Al composites with various Ni%.

로부터 알 수 있듯이

시효 반응이 입자 크기가 작을수록 발열 피크가 저온쪽으로 이동하는 것으로 볼수 있었으며 그 결과 열노출로 인한 시효석출상의 형성 즉 ($Al_5Cu_2Mg_8Si_5$)과 상 ($CuAl_2$) 형성[8]으로 인한 경도의 증가로 생각되며, 3M일 때의 경도 값의 증가가 더욱 큰 이유는 높은 전위 밀도로 인한 석출 상들의 형성이 더욱 빨리 많이 생성 됐기 때문이다[9].

그림 5(b)에서 Ni을 첨가했을때 경도값이 7-19정도로 크게 증가하는 것은 석출상과 더불어 고온에서 보다 안정하고 경한 $NiAl_3$ 의 금속간 화합물이 형성되었기 때문이다. 그림 5(a), (b)에서 공통적으로 350°C에서 경도가 저하된 이유는 용체화 효과가 발생하여 α -

Al내의 경도가 감소하고, 높은 온도로 인해 과시효석출효과 때문으로 생각된다. 또한 그림 5(b)에서 350°C, 5 hr 열노출재 에서 특이하게 5 M-3Ni시편의 경도값이 비열노출재의 경도값보다 증가하는 이유는 금속간 화합물($NiAl_3$)의 생성량이 크게 증가하였기 때문으로 생각된다.

3.4 내마모성

그림 9는 열노출재와 비열노출재의 마모량을 나타낸 것이다. 3 μm 의 복합재료가 5 μm 의 복합재료보다 작은 마모량을 나타내고 있는데 이것은 3 μm 의 SiCp가 연삭되면서 윤활작용을 하기 때문으로 생각된다. 또한 250°C에서 5시간 열노출한 열노출재가 비 열노출재에 비해서 내마모성이 향상 됨을 볼 수 있었다. 이는 250°C에서 5시간 열노출시 시효석출현상으로 인한 경도값 상승이 주된 원인으로 생각된다. 350°C에서 5시간동안 열노출시킨 복합재료는 비열노출재에 비하여 큰 마모량을 보이는데 이것은 SiCp와 기지사이의 열팽창 계수의 차이에 의한 계면분리에 의해 기지가 연화되었기 때문이며, α -Al내에 고용되어 있던 Ni, Cu가 주변 공정역으로 확산하여 경도가 감소하기 때문으로 생각된다. 본 실험에서 마모량 값은 경도값에 반비례로 나타났다. 그러므로 마모 현상은 기지의 경도에 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있었다.

그림 10은 SiCp 크기에 따른 마모량과 마모면 및 마모분을 나타낸 것이다. SiCp에 의해 강화된 복합재료가 base(주조재) 보다 적은 마모량을 보이며 3 μm 의 SiCp가 분산된 복합재료가 가장 적은 마모량을 나타낸

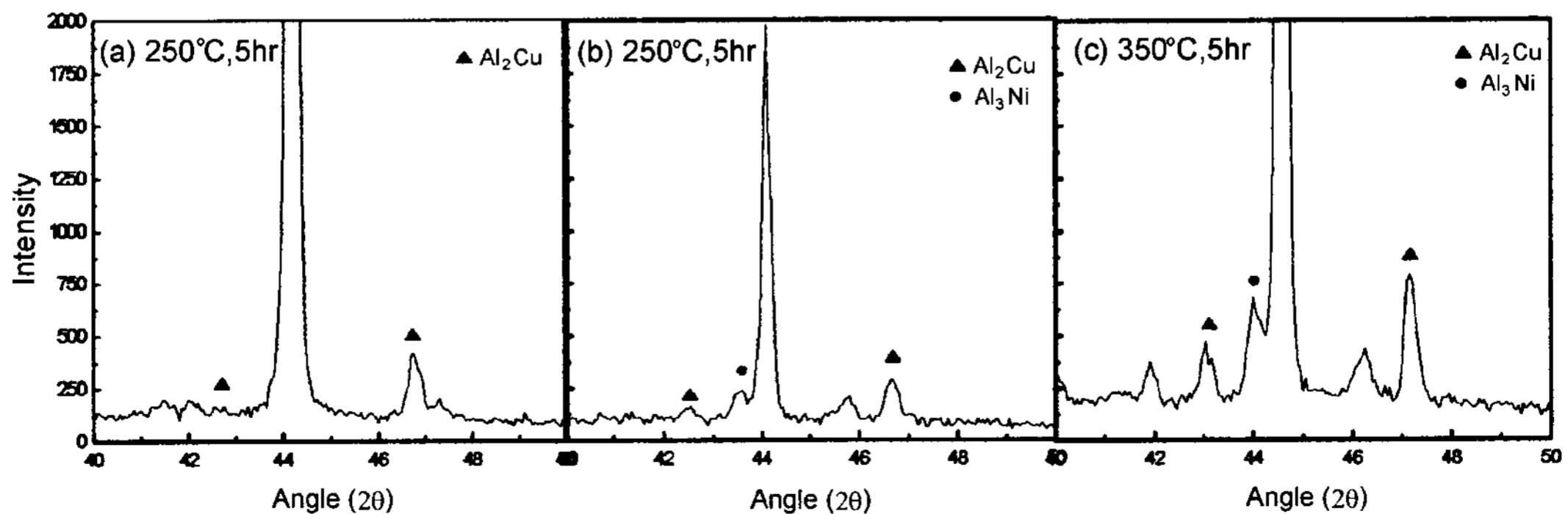


Fig. 8. X-ray diffraction analysis. (a) Al-7.76Si-2.75Cu-0.28Mg/10wt.%SiCp (b) Al-7.76Si-2.75Cu-0.28Mg-3Ni/10wt.%SiCp (c) Al-7.76Si-2.75Cu-0.28Mg-3Ni/10wt.%SiCp

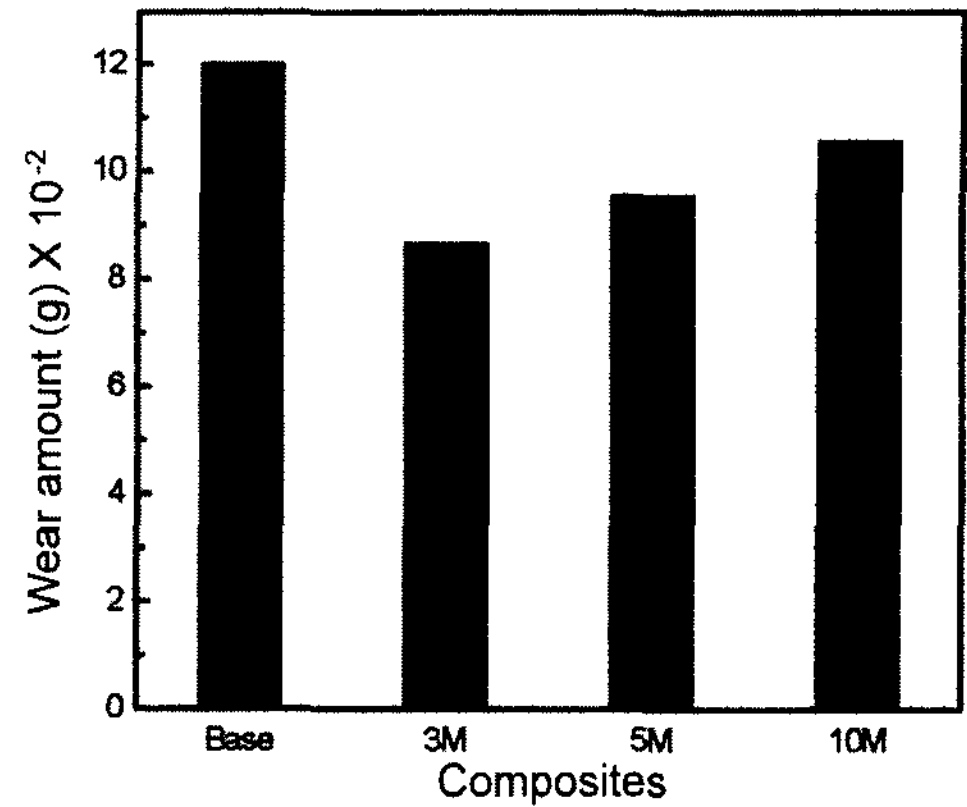
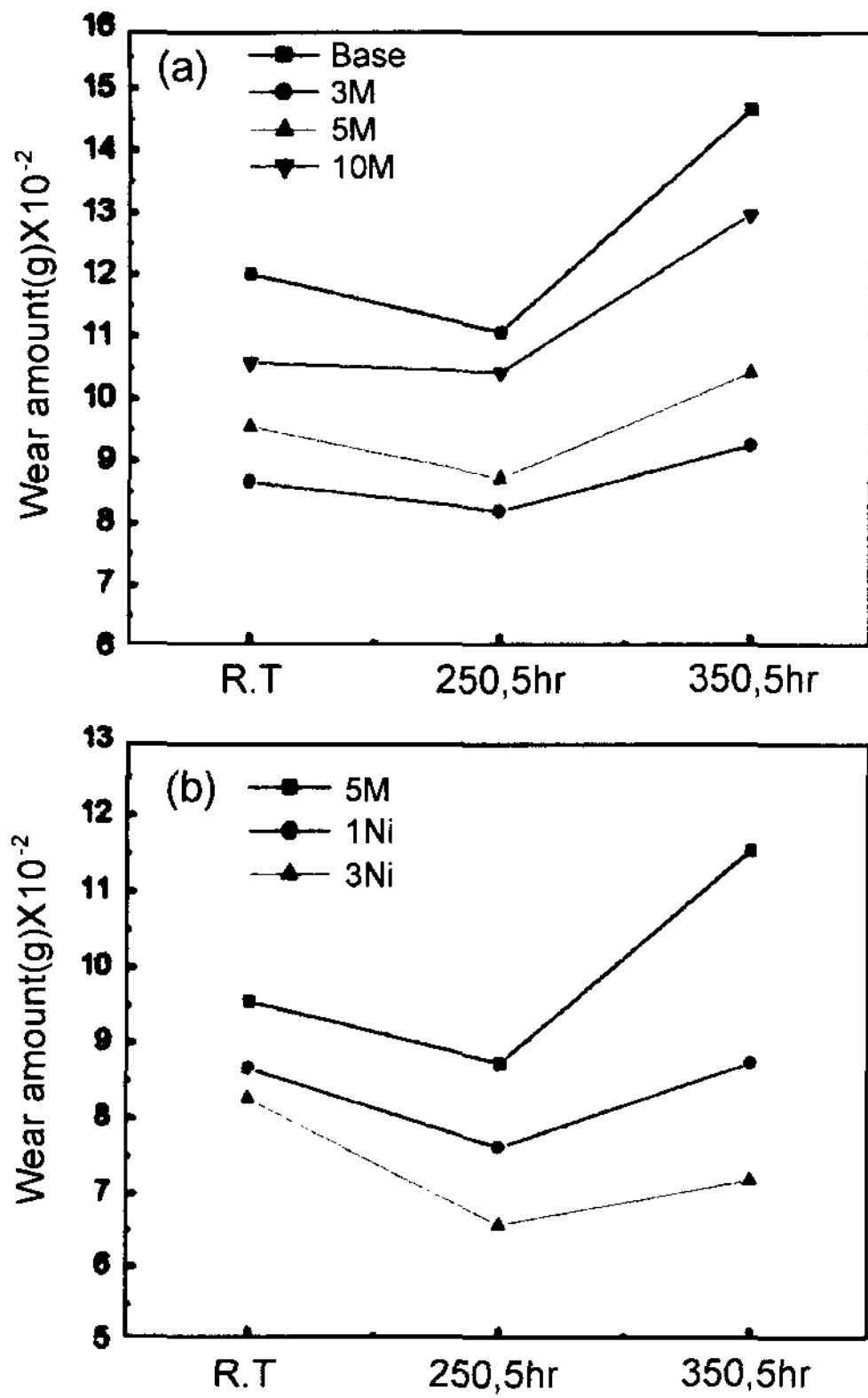


Fig. 9. Wear amount after heat exposure at 250°C, 350°C for 5 hrs in Al/SiCp composites.

다. 이것을 마모면 및 마모분의 형상을 통하여 확인할 수 있는데, 오른쪽 그림에서 SiCp가 미세해질수록 마모면은 연삭마모가 진행되고 마모분도 미세하게 발생하는 것이 확인되었다. 이것은 마모가 진행 되면서 이탈된 SiCp나 마모분이 마모면에서 윤활작용을 하였기 때문이다. 또한 10 μ m의 복합재료가 마모량이 많은 것은 마모분이 마찰열에 의하여 용융마모의 형태인 마모가 발생하여 덩어리 형태(bloky type)로 되기 때문이다.

그림 11은 열노출 온도(250°C, 350°C)와 Ni첨가에 따른 마모량의 변화를 나타낸 것이다. 250°C/5 M은 350 /5M보다 마모량이 감소하였다. 이것은 시효석출과 고온에서 안정한 고경도 금속간 화합물이 많이 존재하여 경도가 증가하였기 때문이다. 마모면과 마모분을 통하여 확인할 수 있었는데 350°C/5M은 응착마모를 보이며 마모분 또한 조대화 되는 것이 확인되었다.

그림 12은 마모량과 열노출 온도 및 시간과의 관계를 나타낸다. 250°C 및 350°C의 열노출 온도에서 장시

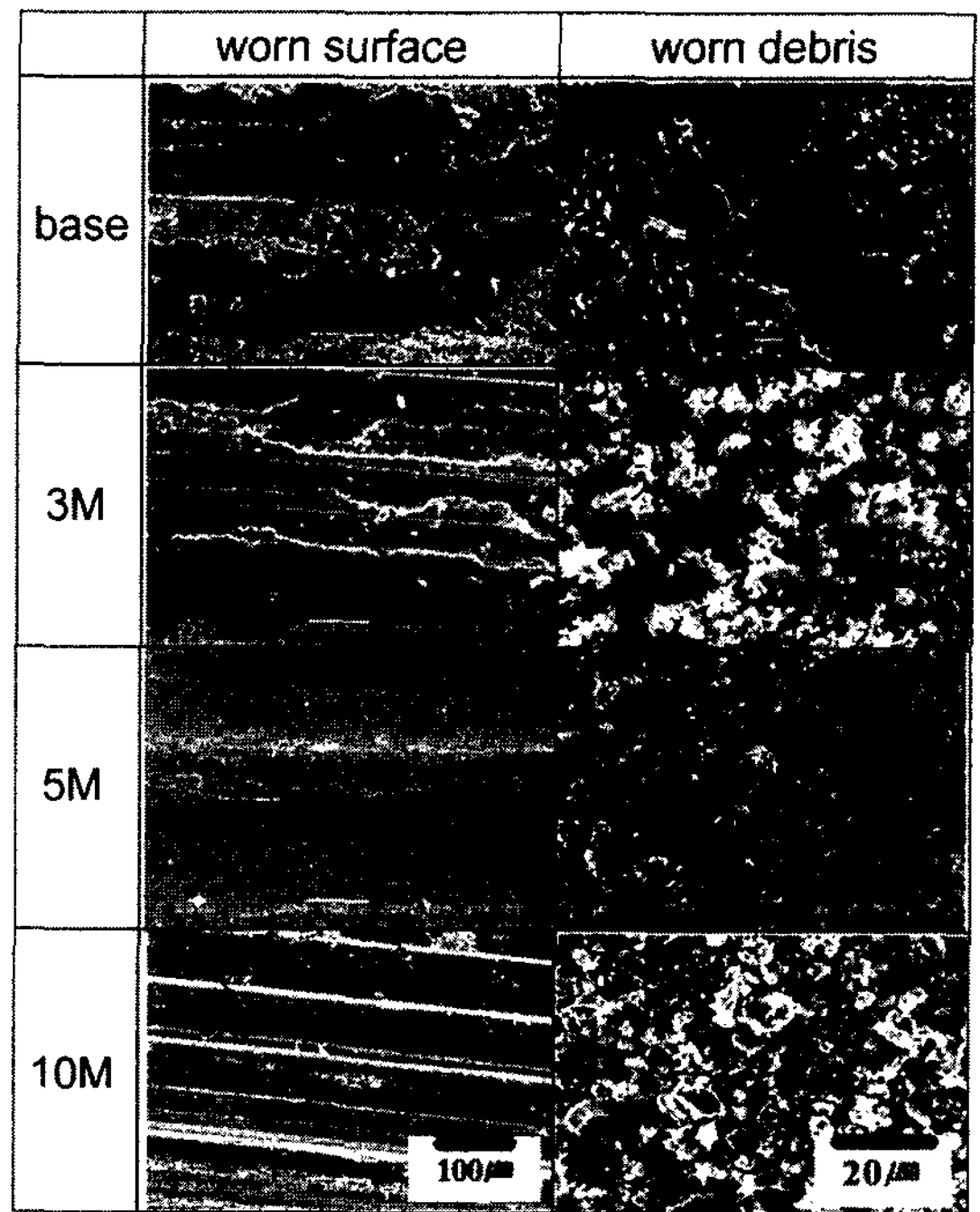


Fig. 10. Wearing amount and SEM of worn surface and debris in unreinforced alloy and composites with different SiCp size in matrix alloy.

간 열노출 시킴에 따라 마모량이 급격히 증가하였다. 이는 가압시 α -Al안에 고용되어 있는 Ni과 Cu가 공정 영역으로 확산되어 입계에서 Ni화합물을 형성하여 기지의 경도가 저하되며, 가압시 생성된 기지와 SiCp사이의 열팽창 계수의 차이로인한 계면분리에 의해 SiCp가 마모에 대한 기지의 버팀목 역할을 하지 못하게 되었기 때문으로 생각된다. 이것을 마모면과 마모분을 통하여 확인해 본 결과 장시간 열노출한 재료에서는 응착마모가 진행되고 있으며 마모분 또한 조대화됨이 확

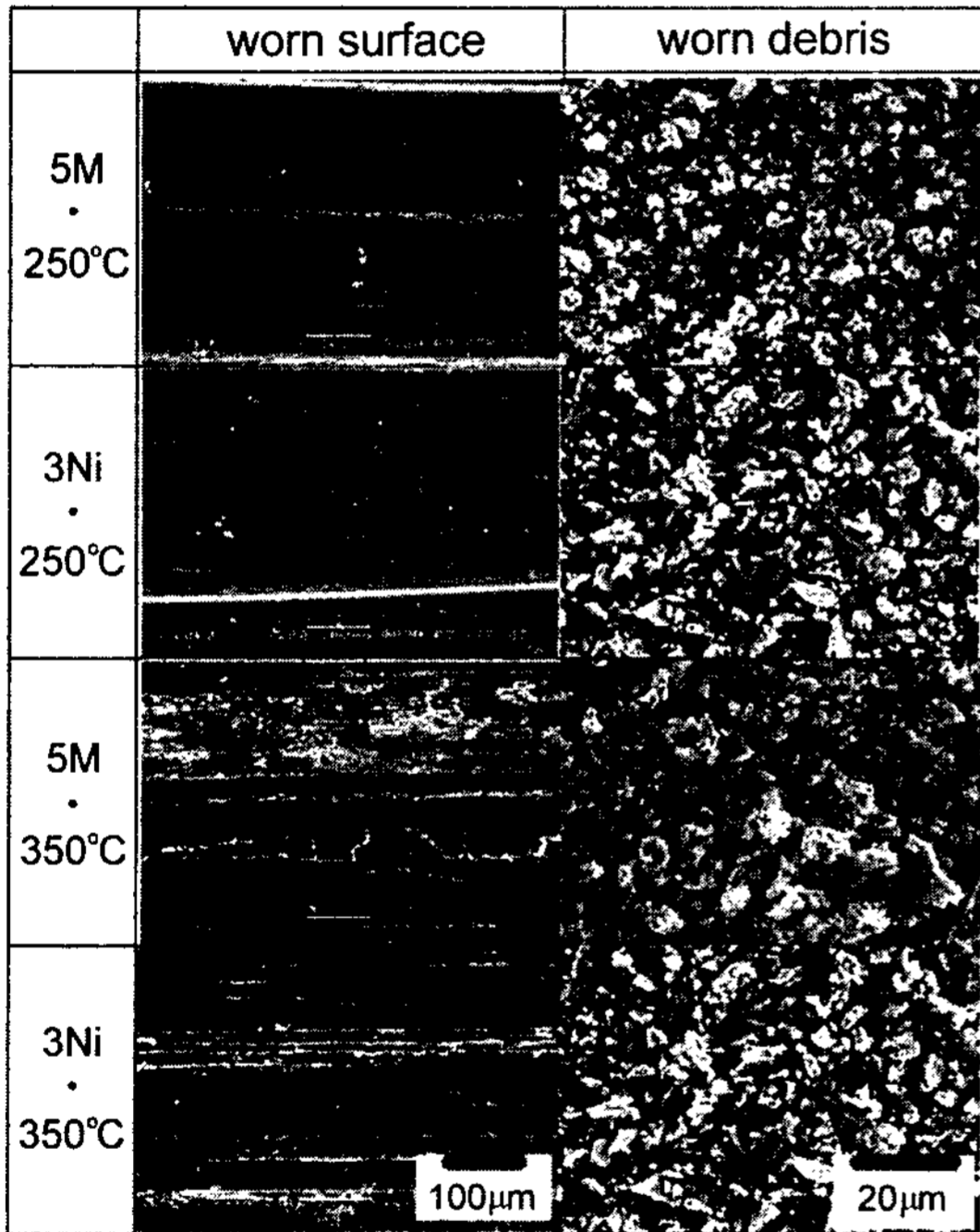
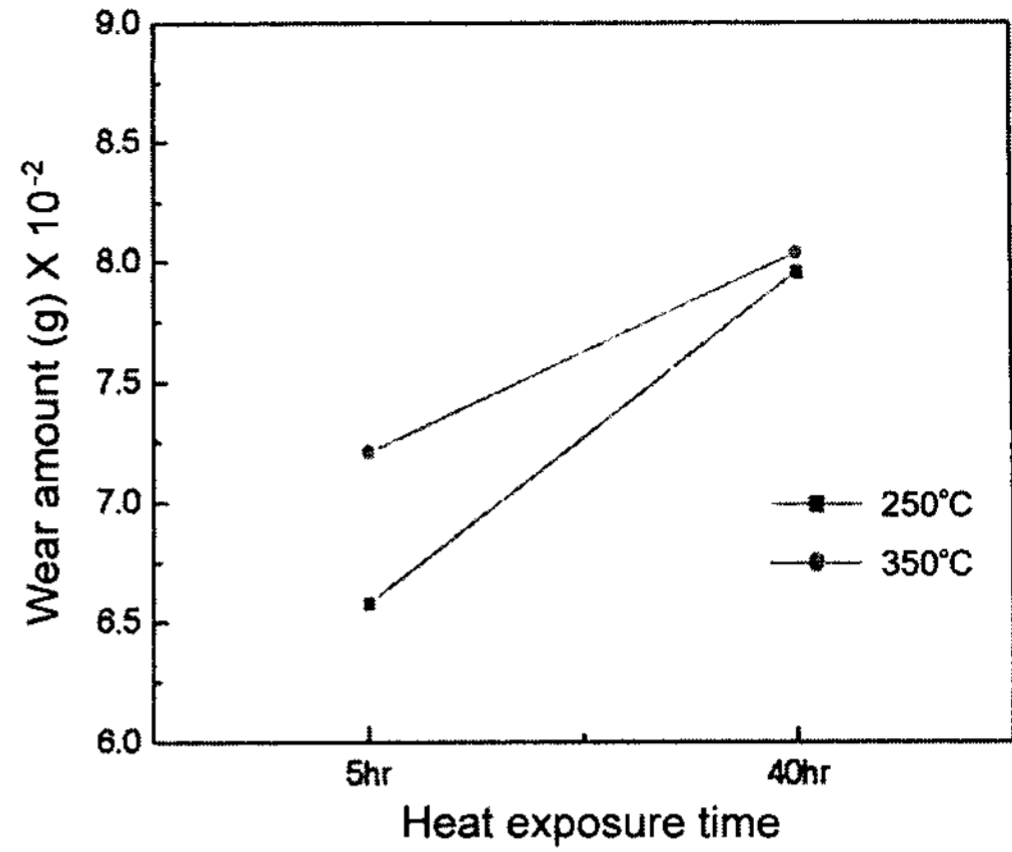
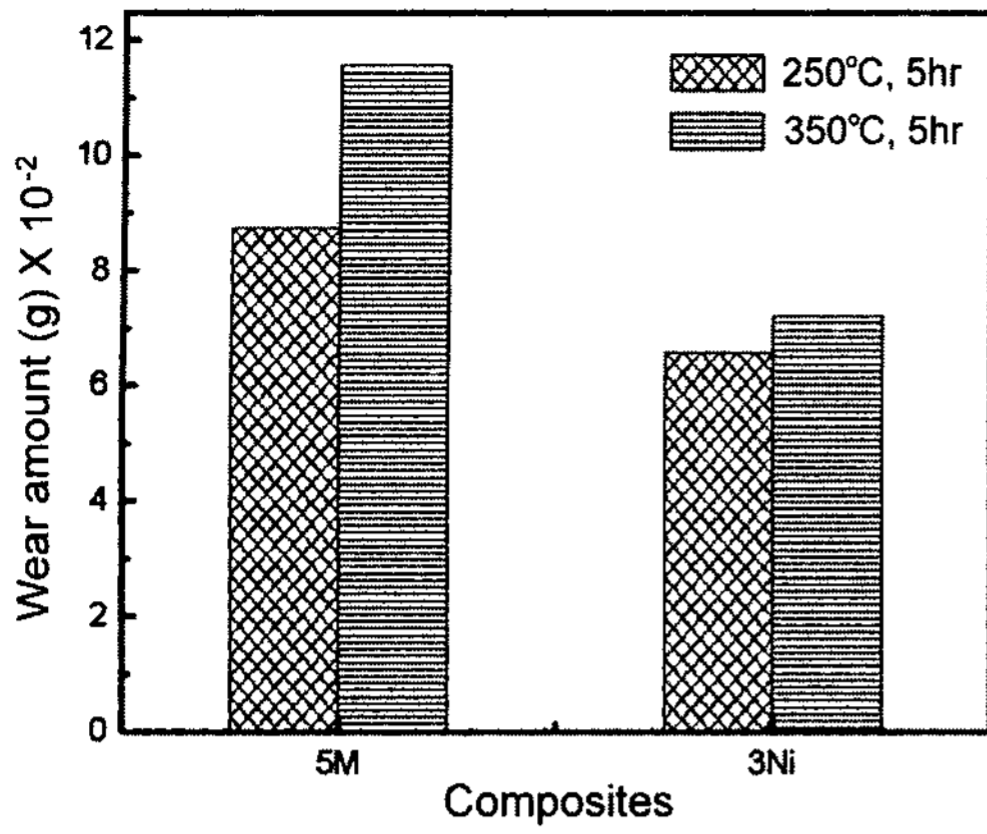


Fig. 11. Wearing amount and SEM of worn surface and debris according to different temperatures in no or 3 wt.%Ni addition 5 µm SiCp reinforced composites.

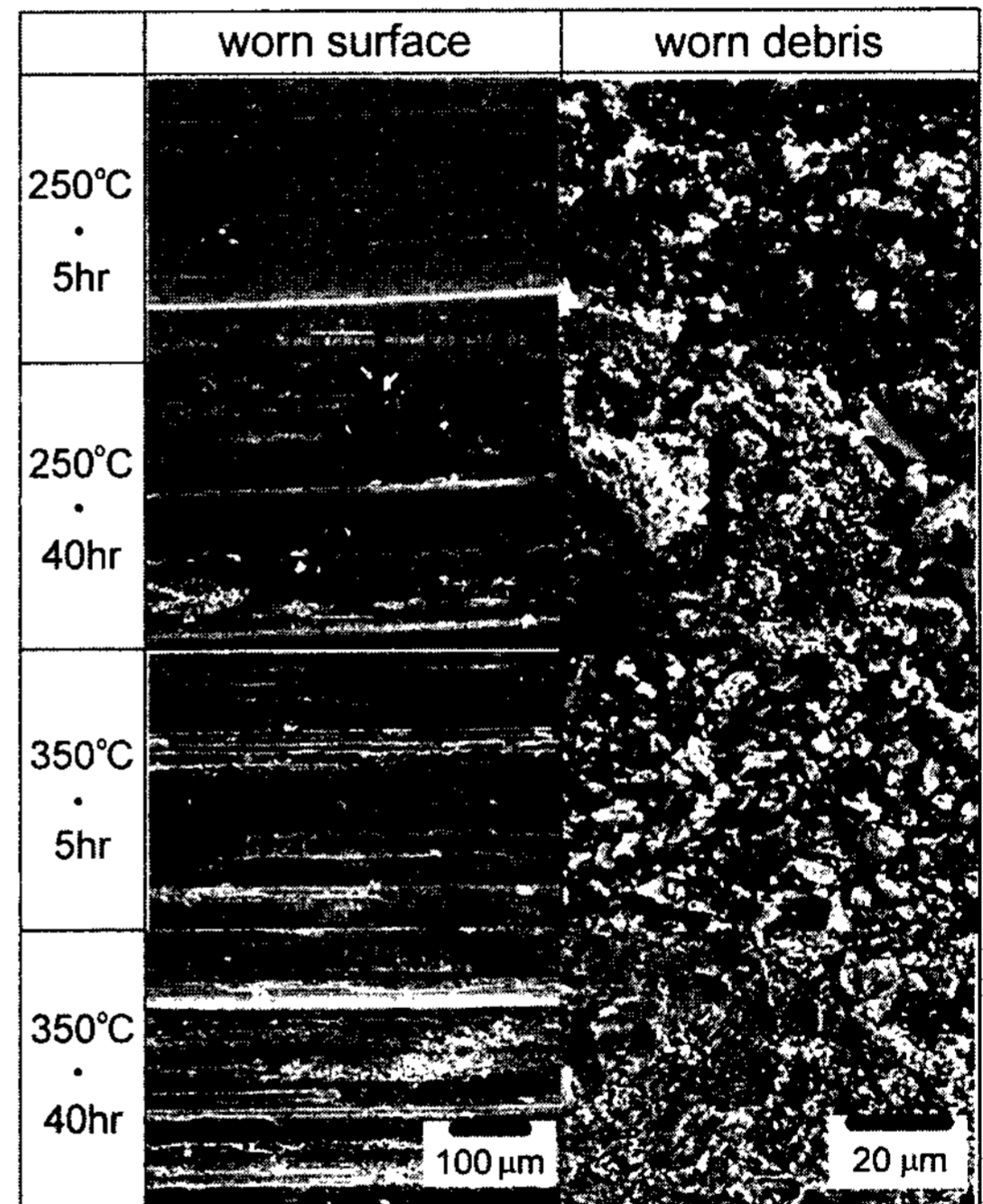


Fig. 12. Wearing amount and SEM of worn surface and debris according to different heat exposure time in 3Ni 3 wt.%Ni addition 5 µm SiCp reinforced composites).

인되었다.

4. 결 론

Duplex process의 한 Al-7.7%Si-2.7%Cu-0.28%Mg-X%Ni/10wt%SiCp복합재료를 제조한후 미세한 SiCp 강화입자의 복합화를 위한 제조과정 고찰과 제조된 복합재료의 미세조직관찰 및 열노출 전후의 마모시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Duplex process에 의해 subsieve size인 3, 5, 10 µm의 SiCp가 균일 분산된 복합 재료를 제조할 수 있었으며 복합재료의 경도값은 SiCp의 크기가 작을수록, 또한 Ni합금원소의 첨가로 증가 되었다. 내마모성은 SiCp의 분산성에 크게 영향을 받으며, 미세한 SiCp일수록 증가되었으며 또한 Ni의 첨가로 증가되었다. 따라서 복합재료의 경도값이 증대됨에 따라 내마모성도 향상되는 관계가 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 전북대학교 연구비 및 공업기술연구센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드린다.

참고문헌

- [1] P. Rohatgi : Cast aluminium-matrix composites for automotive applications, J. Met., (April 1991) 10.
- [2] S. W. Kim, E. K. Lee, W. Y. Jeon : Journal of the Korean Foundrymen's Society, "A Study on Dissolution Behaviors of SiCp in Al-SiCp Composite", 13(1993), 524.
- [3] H. Nakata, T. Choh, Kanetake : J. JIM, 58(1994), 803.
- [4] S. W. Kim, U. J. Lee, K. D. Woo, D. K. Kim : Journal of the Korean Foundrymen's Society, "A Study on Ageing Characteristics and Alloy Elements of SiCp Reinforced Al Matrix Composites", 21(2001), 7.
- [5] Y. C. Kim, D. H. Kim, Y. S. Han, H. I. Lee : Journal of the Korean Foundrymen's Society, "Decomposition Behavior of Secondary Solidification Phase During Heat Treatment of Squeeze cast Al-Cu-Si-Mg", 17(1997), 560.
- [6] S. Y. Kim, H. Y. Ra, S. E. Nam, B. G. Ye, M. I. Hur : J. of the Korean Inst. of Metals, "Heat-Treatment, Micro-structure and Mechanical Properties in Rapidly Solidified Al-Li-Cu Alloy(I)", 26(1998), 1131.
- [7] J. Y. Yao, D. A. Graham, B. Rinderer, M.J. Couper : Micron, "A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys", 32(2001), 865.
- [8] I. Dutta, S. M. Allen, J. L. Hafley : Met. Trans., "Effect of reinforcement on the aging response of cast 6061 Al-Al₂O₃ particulate composites", 22A(1991), 2553.
- [9] M. Vogelsang : Met. Trans., " An In Situ HVEM study of Dislocation Generation at Al/SiC Interfaces in Metal Matrix Composites", 17A(1986) 379.