

## 급속응고 및 Stone Mill 공정에 의해 제조된 하이브리드 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC/Al 복합재료의 미세조직

김택수 · 이병택 · 조성석\* · 천병선\*

공주대학교 신소재공학부

\*충남대학교 급속응고신소재연구소

### Microstructure of the Hybrid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC/Al Composite by Rapid Solidification and Stone Mill Process.

Taek-Soo Kim, Byong-Taek Lee, Seong-Seok Cho\* and Byong-Sun Chun\*

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kong-Ju, Chungnam 314-701, Korea

\*RASOM and Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received 14 October 2002 ; Accepted form 6 January 2003)

**Abstract** Hybrid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramic particle reinforced 6061 and 5083 Al composite powders were prepared by the combination of twin rolling and stone mill crushing process, followed by consolidating processes of cold compaction, degassing and hot extrusion. The composite bar consists of lamellar structure of ceramic particle rich area and matrix area, in which the hybrid was decomposed into each TiC of about 3–4 μm and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of about 1–2 μm in diameter. It also found that fine Mg<sub>2</sub>Si precipitates of about 30 nm were embedded in the matrix, which have grains of about 3 μm. Higher UTS was measured at the 5083 composite bar compared to the conventionally fabricated composite, due to again refinement effect by the rapid solidification. No particle was shown to form in the interface between the matrix and reinforcement, whereas carbon was diffused into the matrix.

**Keywords** : Metal matrix composite, Rapid solidification, Al alloys, Stone mill process

## 1. 서 론

세라믹 강화 금속기 복합재료는 강도, 내마모성, 열적특성 등이 우수할 뿐만 아니라 경제성도 갖추고 있어 연구자들의 많은 관심과 함께 활발한 연구개발이 이루어지고 있다. 복합재료의 주 응용분야로서는 항공기, 자동차 및 스포츠부품을 들 수 있지만, 신속하게 확대되고 있는 추세이다<sup>1,2)</sup>. 복합재료에 주로 활용되는 기지재료 및 강화재로서는 각각 연성이 뛰어난 6000계열의 Al과 고경도의 SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC 등을 들 수 있는데, 이는 우수한 가공성에 기인한다<sup>3,5)</sup>.

최근에는 위에 열거한 복합재료의 장점을 유지하는 한편, 인성의 급격한 저하를 최소화하기 위해 미세조직과 기계적 특성과의 관계를 정립하는 방향으로 연구의 초점이 모아지고 있다<sup>6,7)</sup>. 복합재료 고유의

특성을 확보하기 위한 중요한 요소로서 강화재의 균일한 분산 및 기지와 강화재간의 적절한 계면 접합성을 들 수 있으며, 이를 통하여 강화재 주변의 전위 증식 및 높은 가공경화속도 등의 효과를 얻을 수 있다<sup>8-10)</sup>. 강화재 및 기지 사이의 작용에 기인하여 형성된 전위들은 불균일 핵생성원 뿐만 아니라, 원자이동 통로로서 작용하여 복합재료의 시효효과를 촉진하기도 한다<sup>11)</sup>.

그러나 전통적인 복합재료 제조 개념과 공정을 통한 세라믹 강화 금속기지 복합재료(MMC) 연구는 그 특성 향상의 한계에 다다르고 있으며, 이에 따라 공정의 획기적인 변화 또는 신공정의 개발을 통한 복합재료 특성향상시도가 절실한 시점이라 할 수 있다.

본 연구에서는 공정의 변화를 통한 복합재료의 특성향상을 검토하고자, 주조 등과 같은 기존의 액상-

고상공정 대신 고상-고상 공정의 일환인 stone-mill type crusher를 이용하여 복합재료를 제조하였다. 또한, 일반적으로 사용하는 단일 조성의 세라믹 대신 하이브리드 세라믹을 강화재로 사용하여, 기존의 공정으로 제조한 복합재료와 특성 및 미세조직의 차이를 비교 분석하였다. 즉, TiC 및  $Al_2O_3$  입자들을 합성하여 하이브리드(hybrid) 세라믹 강화재를 제조한 다음, 새로이 착안한 stone-mill type crusher를 이용하여 쌍롤법으로 제조한 6061 및 5083 Al기지합금 플레이크를 기지재로 하여 복합분말 압출재를 제조하였다. 본 공정으로 제조한 복합재료의 미세조직 및 강도를 검토하는 한편, 기존 공정을 통해 제조된 복합재료의 물성과 비교 평가하였다.

## 2. 실험 방법

기지재료인 상업용 6061 및 5083 Al 합금을 용융 점보다 약 200 K 높은 온도로 용융시킨 후, 쌍롤(twin roll)법을 이용하여 길이가 약 60 mm이고 넓이 약 5 mm인 플레이크(flake)를 제조하였다. 쌍롤법의 원리는 회전하는 한 쌍의 롤 사이에 용탕을 흘려, 롤의 전단력과 수냉되는 롤의 급냉효과를 이용하여 급속응고 합금플레이크를 제조하는 것이다. 이때, 쌍롤의 재질 및 회전속도는 각각 황동과 0.5 kg/min이었고, 균일한 급냉효과를 위해 롤에 수냉관을 설치하여 지속적이고 균일한 냉각을 실시하였다. 효과적인 고상-고상 복합화를 위해 jaw crusher를 이용하여 합금 플레이크를 길이와 넓이가 각각 약 5 mm가 되도록 분쇄하였다. 하이브리드  $Al_2O_3$ -TiC 세라믹분말 강화재의 합성을 위해 self-propagation high temperature synthesis(SHS)를 이용하였고, sieve를 이용하여 평균 약 1-3  $\mu m$ 의 입경을 가진 분말을 선택하였다<sup>12)</sup>. 복합재료분말의 제조를 위해서 약 1500 rpm으로 회전하는 stone-mill type crusher를 이용하였으며, 조성은 기지재와 강화재가 각각 90:10의 부피분율(volume percent)이 되도록 설계하였다.

Stone-mill type crusher는 H13 합금 재질의 상부와 하부디스크로 구성되어 있으며, 각각의 디스크는 톱니형태로 이루어져 있어, 하부 디스크가 회전하며 고정된 상부디스크의 톱니와 일정한 간격을 유지하며(본 연구에서는 0.3 mm 간격) 서로 다른 두 재질의 재료를 맷돌과 같은 원리로 복합화하는 장비이다.

성형을 위해 하이브리드  $Al_2O_3$ -TiC/6061Al (6061) 및 하이브리드  $Al_2O_3$ -TiC/5083Al (5083) 복합재료분말을 350톤 프레스를 이용하여 약 85%의 이론밀도가 되도록 냉간압분 후, 673 K에서 1시간 동안  $10^{-2}$  torr의 압력으로 탈가스처리 하였고, 바로 723 K에서 1시간 유지 후 약 23:1의 압출비로 열간압출하여, 15 mm 직경의 봉을 제조하였다. 압출봉의 표면에서 blister 혹은 crack을 관찰할 수 없었다.

6061 봉은 T6처리 (803 K에서 용체화 처리 및 수냉 후 448 K에서 인공시효처리)하였으며, 5083 플레이크 및 봉은 620 K에서 50분간 어닐링하였다. 플레이크와 복합재료 봉의 미세조직은 주사전자현미경(SEM; JSM5410) 및 투과전자현미경(TEM; JEM 2010)을 이용하여 관찰하였고, EDS(Oxford ISIS300)를 통한 상분석을 실시하였다. TEM 시편은 플레이크의 경우, 30% $HNO_3$ +70% $CH_4OH$  용액과 twin jet polisher(tenupol-3)를 이용하여 20 V, 2 A, 10초의 조건으로 준비하였다. 복합재료 봉의 경우에는 지름 3 mm의 디스크로 절삭한 후, dimple grinding (Gatan Model 656)과 ion milling (Gatan model 691 PIPS)을 실시하였는데, 후자의 조건은 4°의 빔입사각과 4.5 KeV, 0.7 mA이었다. 결정구조는  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$  범위에서 Cu 타겟의 XRD(X-Ray Diffractometry; Siemens)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 쌍롤을 이용하여 제조한 급속응고 a) 6061Al 합금 및 b) 5083Al 합금 플레이크의 응고조직으로서, 시편은 각각 단면과 Cu휠과 접하는 표면으로부터 채취하였다. 쌍롤법으로 제조된 합금 플레이크의 두께는 약 150  $\mu m$ 이었고, 시편의 중앙부에는 미세한 cell 조직이 형성되어 있는 반면 열흐름(heat transfer)의 반대방향으로 수지상정이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 쌍롤법을 이용한 Al 합금의 응고과정이 회전하는 Cu롤과 접촉하는 부위로부터 핵생성이 이루어지고, 이후 수지상 성장 과정을 거쳐 최종적으로 플레이크의 중앙부위에서 전형적인 cell 조직을 형성하고 있음을 의미한다. 결정립 크기는 주조 시 나타나는 일반적인 크기인 약 100-150  $\mu m$  보다 아주 미세함을 알 수 있으며, 만일 이렇게 미세한 조직이 후속의 열간성형공정 동안에 계속적으로 유

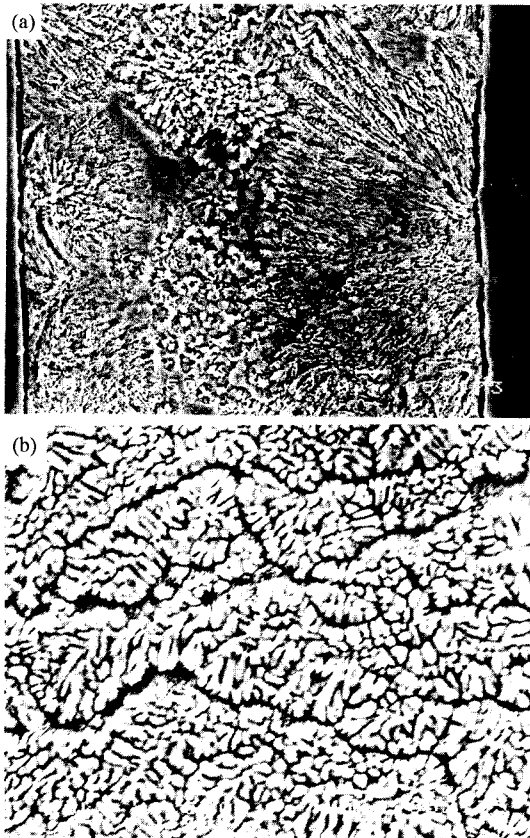


Fig. 1. SEM micrographs of the as twin rolled flakes of (a) A16061 surface across the cross section and (b) A15083 of contacted surface with the roll.

지될 수 있다면 하이브리드 세라믹 강화재 효과와 더불어 기존의 기지재료 또는 복합재료 특성을 개선하는 효과가 나타날 것으로 예상된다.

Fig. 2는 stone mill type crusher로 제조한 10 vol.%  $Al_2O_3$ -TiC/6061Al 합금 복합재료를 압출방향에 수평한 면으로부터 촬영한 SEM 조직이다. Fig. 2(a)는 저배율 조직으로서 강화재가 다량으로 분포되어 있는 지역과 및 고갈된 지역의 층상조직을 나타내고 있음을 알 수 있으며, Fig. 2(b)와 (c)는 층상조직을 확대한 사진이다. 층상조직의 형성기구는 stone mill 공정 시 연한 Al 합금기지 (약 가로 및 세로 길이가 각각 5 mm)에 포획되는 경한 세라믹입자들의 분포의 차이에 기인한다고 할 수 있다. 즉, stone mill type crushing 공정 중에 연하고 비교적 넓은 면적의 플레이트 크기가 세라믹입자들을 포켓형태로 감싸게 되고, 후

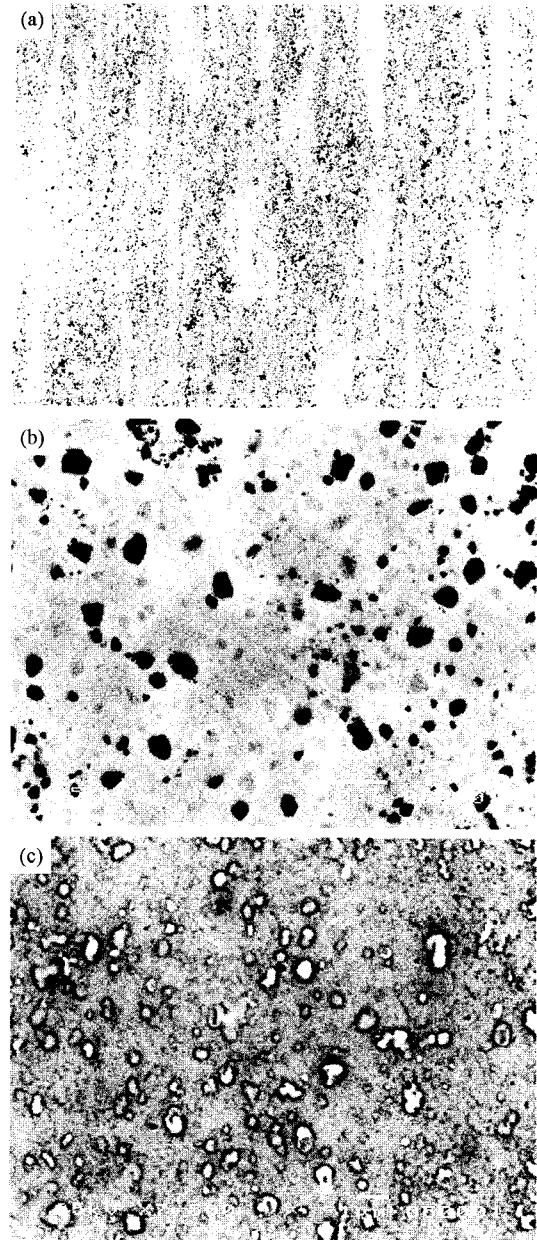


Fig. 2. SEM micrographs of A16061/10 vol.%  $Al_2O_3$ -TiC composite bar taken at extrusion direction. Fig (a) shows black and gray particle distribution, corresponding to TiC and  $Al_2O_3$ , respectively, while Fig (b) and (c) were highly magnified the particle rich zone and depleted zone, respectively, from (a).

속의 압출과정 중에 세라믹입자가 존재하는 부위와 그렇지 않은 부위의 소성흐름에 기인하여 층상조직

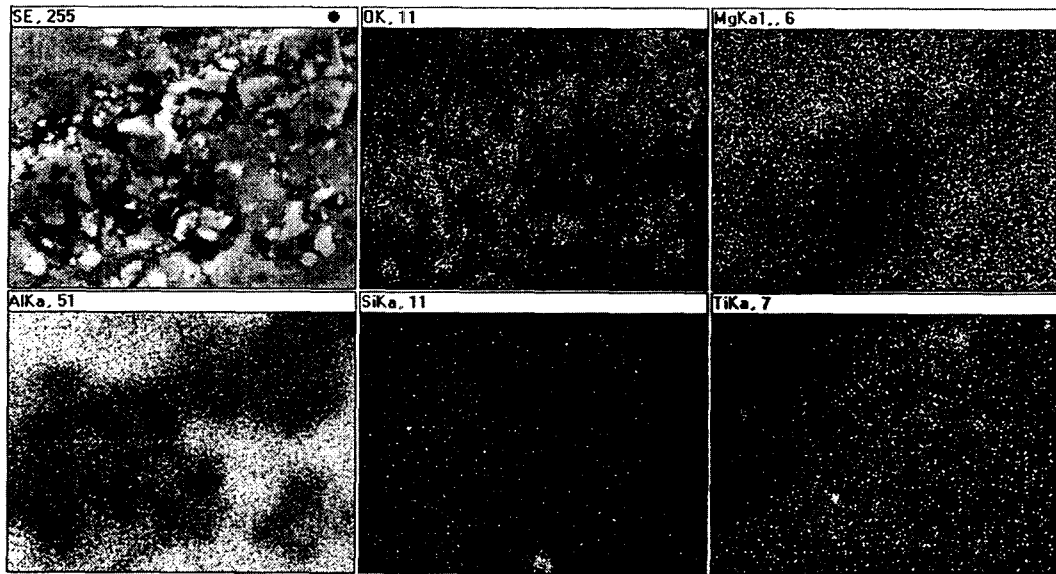


Fig. 3. SEM-EDS maps for Al 5083 composite bar on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and TiC distribution in Al matrix. Here, SE means the secondary electron image, and O, Mo, Al, Si, Ti detection of the each element.

이 형성되는 것이며, 본 저자 등이 이 기구에 대해 보고한 바 있다<sup>12)</sup>. Fig. 2(b)에서 분산된 강화재를 보면 검정색 입자( $3\text{-}4\ \mu\text{m}$ )와 이보다 약간 미세한 회색 입자( $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ )로 구성되어 있음을 알 수 있는데, 이는 각각 TiC와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자임을 Fig. 3의 SEM-EDS 분석을 통해 확인할 수 있다. Fig. 3은 5083

복합재료의 SEM-EDS map으로서 Al-Mg(Mg map) 기지 속에 분산된 TiC 입자 (Ti map참조) 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자(O와 Al map)를 관찰할 수 있다. SHS법을 이용하여 Al,  $\text{TiO}_2$  및 free carbon으로부터 제조된 하이브리드 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 stone milling 공정 중에 인가되는 강한 전단력에 의해 각각의 TiC 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$

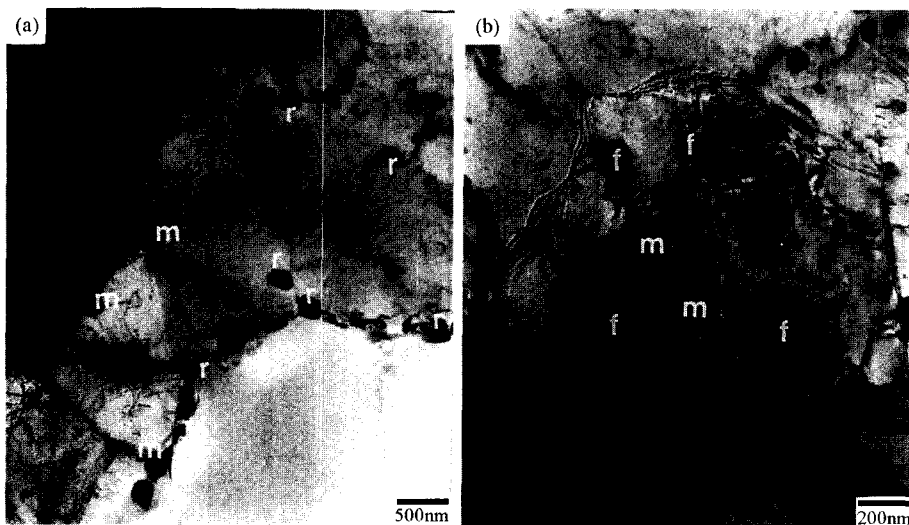


Fig. 4. TEM bright field images obtained from the (a) 5083 Al matrix flake and (b) 6061/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC composite bar (m :  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , r : (Fe, Mn, Cr) $\text{Al}_6$ , f : Fe compound).

입자로 분리되어 분포된다고 판단된다. 한편, 강화재 고갈지역(Fig. 2(c))에 분포되어 있는  $1\mu m$  이하의 매우 미세한 입자들은 6061 Al기지 속에 석출된  $Mg_2Si$ 이다.

Fig. 4(a, b)는 각각 5083Al 합금 플레이트와 6060 복합재료로부터 관찰한 TEM 명시야상이다. 전자는 약  $3\mu m$ 의 결정립으로 구성되어 있으며, 그 입계에는  $200\text{ nm}$  이하의 미세입자들이 형성되어 있다. 또한 grain 내부에는 전위가 형성되어 있는데, 이는 급속응고 효과 및 stone milling시에 인가된 큰 소성가공력에 기인한다고 할 수 있다. 입계에 형성된 입자들은  $Mg_2Si$ (m으로 표시)와  $(Fe, Mn, Cr)Al_6$  (r로 표시)으로 분석되었으며, 이는 5083Al 합금에 보편적으로 형성되는 입자들이다. Jong 등은 동일 합금계의 미세조직으로서  $Mg_2Si$ 와  $(Fe, Mn, Cr)SiAl_{12}$ 가 형성될 수도 있다고 보고 한 바 있다<sup>13)</sup>.

6061Al 복합재료에 대한 미세조직을 살펴보면(Fig. 4b), 결정립은 약  $3\mu m$  이하의 크기로 형성되어 있으며 고밀도의 전위가 결정립 내부에 석출된 미세입자들 주위에 고착되어 분포되어 있음을 알 수 있다. 약  $200\text{ nm}$  이하의 Fe 화합물(f로 표시)과  $30\text{ nm}$  이하의  $Mg_2Si$ (m으로 표시)의 균일한 분산은 전위의 고착을 유도하고, 이 효과는 복합재료 강화효과와 더불어 본 재료의 특성향상에 크게 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

한편, 6061Al 합금 복합재료의 경도는 약 40% 향상되었는데, 이는 전형적인 석출과정인  $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  ( $Mg_2Si$ )이 관찰되지 않는 것으로 보아 석출기구에 의한 강화보다는 입계에 형성된  $30\text{ nm}$  이하의 매우 미세한 나노입자들(Fig. 4) 및 급속응고 효과에 의한 미세한 결정립의 형성에 기인한다고 판단된다. 6061 Al 합금의 전형적인 석출과정이 관찰되지 않는 이유는 급속응고법으로 제조한 합금의 경우 냉각속도 및 조성에 따라 다르겠지만 보편적으로 결정립 크기가 서브마이크론 또는 수 마이크로 이하이므로, 석출과정 시 석출입자들은 결정립이 큰 재료에서 일반적으로 나타나는 현상인 입내석출이 이루어지지 않고, 대신 용질의 이동거리가 길지 않은 가까운 입계에서 석출되기 때문일 것이다. 그 결과 전형적인 입내에서 흔히 형성되는 침상석출물 보다는 전체 계의 에너지를 낮추기 위해 입계에서의 구형석출이 일어나게 된다. 인장시험결과 UTS(Ultimate Tensile Strength)는

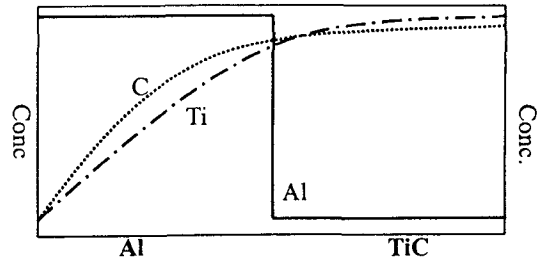


Fig. 5. Schematic diagram for Al, C and Ti concentration of 6061Al- $Al_2O_3$ -TiC composite bar presented at Al and TiC interfaces with the distance.

5083 및 6061 복합재의 경우 상온에서 각각 약 320 MPa과 360 MPa,  $150^\circ C$ 에서는 각각 280 MPa과 265 MPa을 나타내었으며, 결과적으로 전자는 기존의 복합재료에 비해서 특성의 향상이 거의 없었으나 후자는 약간의 증가를 보였다.

Fig. 5는 6061 복합재의 TiC와 기지 계면에서 EDS line scan으로 관찰한 결과를 도식화한 그래프로서, 열간가공 공정 중 계면을 통한 각각의 원소들의 확산 정도를 나타내고 있다. 여기서 왼쪽의 Al이라 표시한 부분이 기지이고 TiC라 표시한 부분이 강화재인 TiC(약  $3\mu m$ )입자가 분포되어 있는 부위이다. 열간압출 등의 공정을 통해 TiC의 Ti 및 C원자가 분해되어 Al기지로 확산하지만 Al은 계면에서 농도의 변화가 없음을 알 수 있다. 일반적으로 C는 Ti에 비해 Al으로의 확산이 용이하여 Al기지내에 존재하는 C의 양이 Ti의 양보다 다소 높으며, TiC 입자부위에서 검출되는 일정하지만 매우 미소량의 Al은 EDS 분석의 원리 상 나타나는 오차에 기인한다고 생각된다.

한편, Al-TiC 복합재료 제조 시 관찰되는 온도에 따른 C원자들의 확산에 대한 연구 결과를 살펴보면 TiC가 Al과 반응할 경우, TiC의 C원자가 Al기지와 반응하여 기계적 성질을 저하시키는 취약한  $Al_4C_3$  화합물을 형성하여, 기지와 강화재 계면간의 접합성을 저하시킨다고 보고 되어져 있다<sup>15)</sup>. 그러나 본 연구에서는  $Al_4C_3$  화합물은 형성되지 않았고 단지 C원자의 고농도존만이 관찰되어졌는데, 이는 기존의 액상-고상 복합재료 제조법과 비교할 때 고상-고상 복합재료 제조법인 stone mill 공정의 낮은 반응 온도에 기인한다고 볼 수 있다. 결국  $Al_4C_3$  화합물이 형성되지 않으므로 계면 접합성이 향상되어 효과적인 복합재료 강화를 유도하였으리라 여겨진다. 결국, 본 공정을

이용한 복합재료의 제조는 기존의 공정에 비하여 전반적인 공정온도가 낮으므로, 급속응고 시 형성되는 매우 미세한 조직의 조대화를 방지할 수 있고, 불필요한 입계반응물의 형성을 제어할 수 있어서 기계적 특성의 향상을 기대할 수 있는 공정이라 판단된다.

#### 4. 결 론

Twin roll과 stone mill crusher를 이용하여 제조한  $Al_2O_3$ -TiC 강화 5083Al 및 6061Al 복합재료의 미세조직은 급속응고 플레이크나 복합재료 합금기지 모두 약  $3\mu m$ 의 동일한 Al결정립을 형성하고 있었으며, 이는 급냉에 의한 결정립 조대화 억제효과에 기인한다. 급속응고 플레이크의 입계에는  $200\text{ nm}$  이하의  $Mg_2Si$ 와  $(Fe, Mn, Cr)Al_6$  미세입자들이 형성되어 있고 내부에는 전위가 형성되어 있었다. 압출재는 강화재 분산에 따른 층상조직을 나타내고 있으며, 강화재는 초기의 하이브리드 형태가 압출과정의 큰 변형에 기인하여 약  $3\text{--}4\mu m$ 의 TiC와  $1\text{--}2\mu m$ 의  $Al_2O_3$  입자로 분리되어 분산되어 있었다. 강화재가 없는 부위에는  $1\mu m$  이하의  $Mg_2Si$ 가 형성되어 있었다. Grain 내부에는 약  $200\text{ nm}$  이하의 Fe 화합물과  $30\text{ nm}$  이하의  $Mg_2Si$ 이 균일하게 분산되어 전위의 고착을 유도하고, 결과적으로 6061Al의 경도 및 인장강도가 기존의 공정으로 제조된 복합재료에 비해 향상되었다.

#### 참고문헌

1. H. Nakanishi, K. Kakihara, A. Nakayama and T. Murayama: JSAE Review, **23** (2002) 365.
2. H. R. Shakeri and Z. Wang: Metal. & Mat. Trans. A, **33A** (2002) 1699.
3. S. C. Tjong and Z. Y. Ma: Mat. Sci. Eng., R: Reports, **29** (2000) 49.
4. N. Aniban, R. M. Pillai and B. C. Pai: Materials & Design, **23** (2002) 553.
5. K. Sugauma, G. Sasaki, T. Fujita and M. Tokuse: Mater. Trans., JIM, **33** (1992) 659.
6. T. Christman and S. Suresh: Acta Metall., **36** (1998) 1691.
7. A. R. Kennedy and S. M. Wyatt: Composites Part A: Appl. Sci. & Manuf., **32** (2001) 555.
8. I. Dutta, D. L. Bourell and D. Latimer: J. Compo. Mater., **22** (1998) 829.
9. G. Gouadec, S. Karlin, J. Wu, M. Parlier and Ph. Colomban: Composites Sci. and Tech., **61** (2001) 383.
10. R. J. Arosenault, L. Wang and C. R. Reng: Acta Metall. Mater., **39** (1991) 47.
11. H. Ribes, M. Surey, G. LEsperance and J. G. Legoux: Metall. Trans. A, **21** (1990) 2489.
12. J. H. Lee, T. S. Kim, S. J. Hong, D. Y. Maeng, H. T. Son, C. W. Won, S. S. Cho and B. S. Chun: Mater. Sci. Eng. A, **304** (2001) 632.
13. W. M. Zhong, G. LEsperance and M. Surey: Metall. & Mater. Trans. A, **26** (1995) 2637.
14. D. Y. Maeng, J. H. Lee, T. S. Kim, H. T. Son, S. J. Hong, C. W. Won, S. S. Cho and B. S. Chun: Mater. Sci. Eng. A, **304** (2001) 564.
15. D. Yu and T. Chandra: Mat. Trans., JIM, **34** (1993) 1190.