논 문

# 용탕가압침투법으로 제조한 $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg기 복합재료의 계면 특성에 미치는 시효의 영향

박용하†· 박용호 · 조경목 · 박익민
부산대학교 재료공학과

# Effect of Aging on the Interfacial Characteristics of $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg Matrix Composite by Squeeze infiltration

Yong-Ha Park†, Yong-Ho Park, Kyung-Mox Cho, and Ik-Min Park
School of Materials Scienceand Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

## Abstract

Interfacial characteristics of aluminum borate whisker reinforced AS52 matrix composite was investigated. Peak hardness of AS52 composite was obtained aging at 170 ºC for 15h and the aging process was accelerated by the presence of the aluminium borate whisker. The MgO layer, which was the interfacial reaction product between the reinforcement and the Mg matrix, was produced with 20 nm thickness in as-cast condition. As the aging time increased, the thickness of the interfacial reaction layer increased to 50 nm in peak aged condition. The nano-indentation test results indicated that the strength of interface was improved by the aging but over-aging degraded the reinforcement and decreased the interfacial strength which resulted in the decrease of overall composite strength.

**Key words :** Squeeze Infiltration, AS52 alloy, Magnesium matrix composite, Aging test, nano-indentation, Microstructure

(Received October 19, 20008 ; Accepted November 20, 2008)

## 1. 서 론

세라믹 강화 마그네슘 기지 복합재료는 마그네슘 합금에 비해 낮은 열팽창계수, 높은 내마모성 및 감쇄특성 등을 가지고 있기 때문에 차세대 구조용 재료로 각광을 받고 있다. 특히, 항공기, 자동차 및 수송기기 재료분야에 적용할 수 있어 앞으로 폭넓은 활용분야가 기대되고 있다[1-6].

기계적 특성 및 열적 특성이 우수한 복합재료가 되기 위해서는 기지재료와 강화재 사이의 우수한 계면특성이 확보되어야 한다. 계면에 계면반응물이 전혀 없으면 계면 결합력이 약해지고 하중이 부가되는 경우 세라믹 강화재가 빠져나오면서 복합재료의 강도가 저하된다. 반면 계면 반응 생성물이 과도하게 형성되면 강화재 자체가 열화되어 복합재료의 강도가 현저히 저하되는 경우도 발생한다. 세라믹 강화 금속복합재료의 경우 적당한 계면 반응물 형성에 따른 계면 결합력의 형성과 강화재 자체의 강도유지가 중요하다. Mg 금속복합재료의 경우 계면반응물에 대한 투과전자현미경 분석으로 고찰한 연구는 거의 없는 실정이고 계면반응물의 시효에 따른 변화 고찰은 전무한 상태로 이에 대한 많은 연구가 필요하다[6-11].

주조용 금속복합재료의 강화재료로는 SiC 입자가 낮은 열팽창계수, 높은 내마멸성, 그리고 저가이기 때문에 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 SiCp는 강화재 부피분율의 조절문제, SiC 입자의 편석 문제등의 어려운점이 지적되고 있다. 최근에는 SiCp에 비하여 저가이며, 기계적 특성등이 우수한 붕산 알루미늄이 강화재료로 각광을 받고 있는데 붕산 알루미늄 휘스커 강화 복합재료의 경우 체적율을 잘 조절한 예비성형체를 제조하여 용탕가압침투시키는 방법이 강화재의 분포, 강도면에서 신뢰성 있는 금속복합 재료 제조방법으로 거론되고 있다[9-12].

본 연구에서는 자동차용 경량 실린더 블록 보어 재료로 기대되는 붕산 알루미늄($Al_{18}B_4O_{33}$) 휘스커 강화 AS52 Mg 금속복합재료를 진공흡입방법으로 예비성형체를 제작하고 용탕가압침투방법으로 금속복합재료를 제조하면서, 170 ºC에서 시효에 따른 휘스커/Mg 기지 계면 반응 생성물의 변화를 투과전자현미경으로 관찰하고 계면층의 미소경도변화를 나노 인덴테이션으로 시험하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 강화재와 기지재료

본 실험에서는 열적 취약 석출물인 $Mg_{17}Al_{12}$상의 열적 특성을 개선하고, $Mg_2Si$ 정출상을 이용하여 내열성을 개선한 AS52 합금을 (Mg-5wt%Al-2wt%Si) 기지합금[4,5]으로 사용하

†E-mail : pyha0806@pusan.ac.kr

였으며 강화재는 저가이면서 밀도 및 기계적 특성이 우수한 붕산 알루미늄 휘스커 (Alborex, $Al_{18}B_4O_{33}$)를 사용하였다.

### 2.2 예비성형체의 제조

마그네슘 복합재료 예비성형체 (preform)을 위한 제조는 이온교환수에 붕산 알루미늄(Grade M12, Shikoku Corporation, Marugame, Japan)를 혼합하여 슬러리 상태로 만든 후 유기 바인더(cation starch)와 무기 바인더(silica colloid)에 응집제를 순서대로 첨가하여 1000-3000 rpm으로 반복 교반하였다. 유기 및 무기 바인더는 슬러리가 건조되었을 때 강화재의 배향성을 억제하고, 강도향상을 위한 것이다. 여수성과 강화재의 분산을 균일하게 하기 위하여 Cationpolyacrylamide와 Dedecylbenzene sulfonate를 미량 첨가하였으며 유기바인더의 부착율을 높이기 위하여 초산으로 pH 5 정도의 산도를 맞추었다. 수분을 최소화하고 예비성형체의 형태를 유지하며, 미세기공이 없는 양호한 성형체를 위하여 진공감압처리를 실시하였다. 진공감압처리를 통하여 제조된 예비성형체를 상온건조후 100 ºC 에서 열풍순환장치를 이용하여 건조하였으며, 예비성형체에 변형이 가해지지 않고 균일한 부피분율을 확보할수 있었다. 예비성형체의 강도 향상 및 복합화 후 압축변형을 방지하기 위하여 1100 ºC 에서 2시간 유지하여 부피분율 15%의 예비성형체를 제조하였다.

### 2.3 복합재료의 제조

마그네슘 복합재료는 용탕가압 침투법 (squeeze infiltration)을 사용하여 제조하였다. 용해된 기지금속과 강화재간의 젖음성을 향상시키기 위하여 예비성형체는 450 ºC로 그리고 금형은 (40mm × 90mm × 80mm) 450 ºC로 예열하였다. 예비성형체를 금형에 장착한 후 800 ºC의 용탕을 금형 내에 주입한후, 70MPa의 압력으로 플렌저 이동속도는 16 mm/sec, 가압유지시간을 60초로 하여 마그네슘 복합재료를 제조하였다.

### 2.4 기계적 특성 및 미세조직 분석

제조된 마그네슘 합금과 복합재료의 금속간 화합물 및 상동정을 위하여 X선 회절을 분석하였으며 전압과 전류는 각각 30 KV 및 15 mA였으며 스캔 속도는 0.01 º/s였다. 시효거동을 고찰하기 위하여 $T_6$열처리를 실시하였고, 용체화 처리는 420 ºC로 2 hr 실시하였으며, 시험편을 170 ºC로 가열하여 5시간부터 150 시간까지 5시간 간격으로 아르곤 가스 분위기하에서 경도변화를 측정하였다. 시효처리가 완료된 시편에 대한 경도(Hv)는 5 회 측정하여 최대와 최소치를 제외한 평균값을 사용하였다.

AS52기 복합재료의 미세조직 거동 및 시효석출에 의한 계면현상을 분석하기 위하여 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2010)을 이용하였으며, 강화재와 기지재료의 계면 특성을 분석하기 위하여 MTS사의 나노인덴테이션 XP로 측정하였으며, 실험에 사용되는 압자는 탄성계수가 크고 마찰계수와 접촉면적이 작은 베르코비치 팁(Berkovich tip)을 사용하였다. 기지재료, 강화재 그리고 계면석출물 각 부분의 측정을 위하여 0.5 μg 압입하중으로 1 μm 간격으로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 진공흡입방법으로 제조된 붕산 알루미늄 예비성형체의 미세조직 사진을 나타낸 것으로 강화재가 방향성이 없는 균일분포하는 형태의 예비성형체를 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 이는 예비성형체 제조시 무기.유기 점결제의 성분과 적

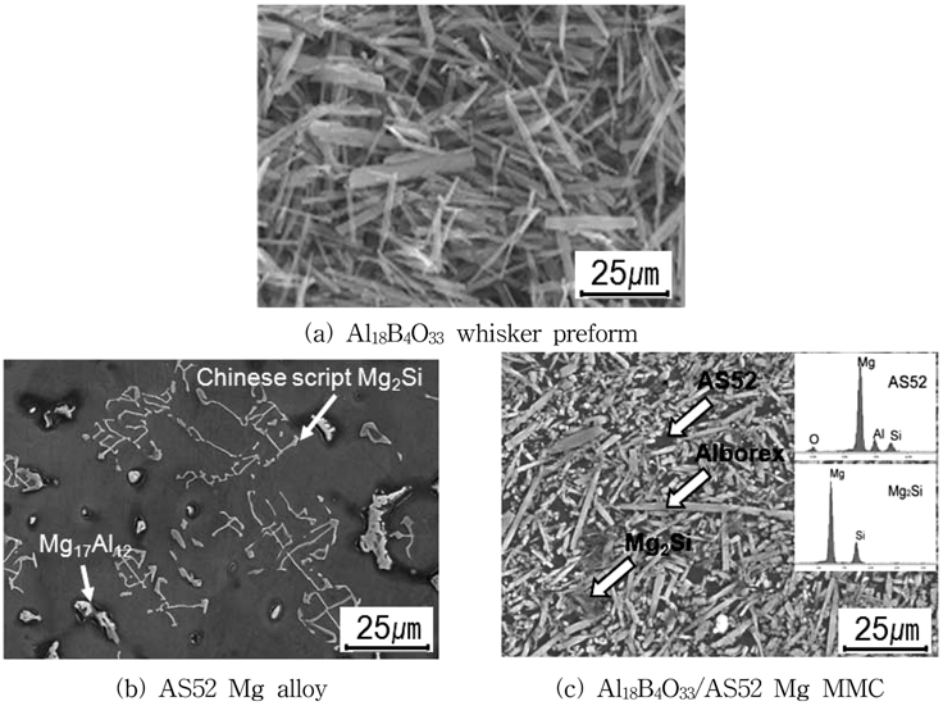


Fig. 1. Scanning electron micrographs of $Al_{18}B_4O_{33}$ whisker preform, (a), AS52 Mg alloy, (b) and $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg MMC, (c).

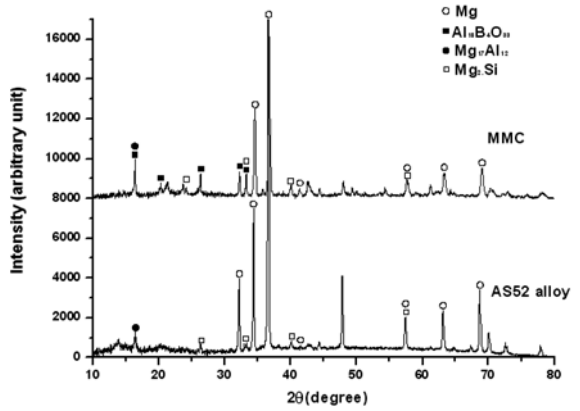


Fig. 2. XRD patterns of the AS52 Mg alloy and $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg MMC.

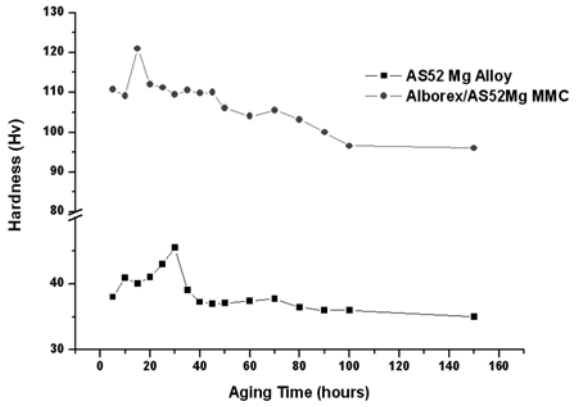


Fig. 3. Effect of aging time at 170 °C on the microhardness of AS52 Mg alloy and MMC.

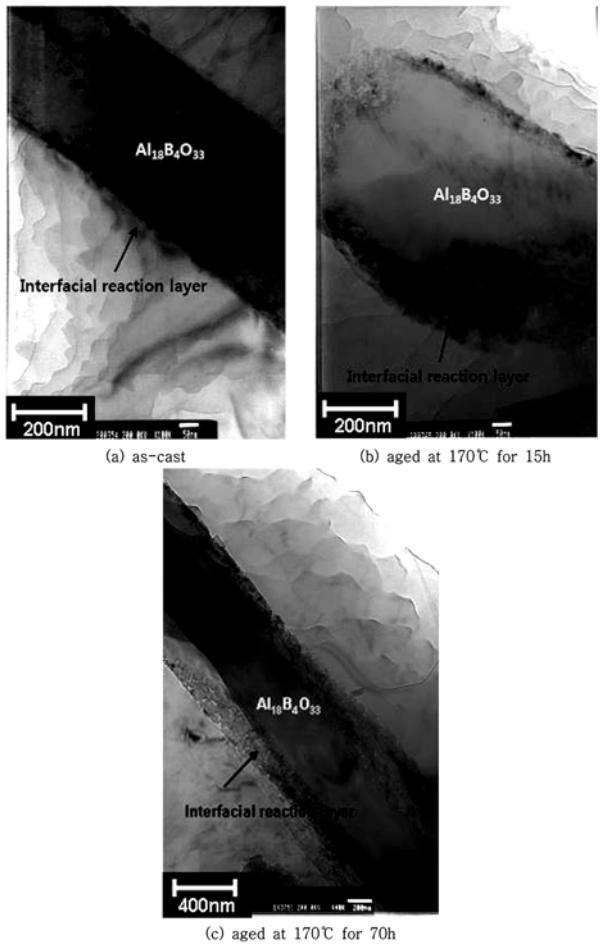


Fig. 4. TEM images of interfacial reaction layer in $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg composite.

절한 분산제의 첨가에 의한 것으로 사료된다. Fig. 1(b)는 AS52 Mg 합금의 주방상태의 조직으로 최종응고부 주위인 결정입계 주위에는 비평형응고상인 $Mg_{17}Al_{12}$, 그리고 결정입계 내부에는 Chinese script $Mg_2Si$가 형성된 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(c)는 붕산 알루미늄/AS52 Mg 복합재료의 미세조직을 나타낸 것으로 용탕가압침투시 가압력에 의한 강화재 파손이 거의 없고, 강화재가 균일 분산된 건전한 복합재료가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

복합재료 및 Mg 합금 석출물의 상동정을 위하여 XRD 분석을 Fig. 2와 같이 실시하였다. XRD 분석결과 AS52 합금과 붕산 알루미늄 휘스커 강화 AS52 Mg 복합재료에서는 석출물인 $Mg_{17}Al_{12}$와 $Mg_2Si$가 확인되었다. 복합재료의 경우 붕산 알루미늄과 Mg 기지의 계면생성 가능반응물인 MgO, $Mg_2Al_2O_4$ 등은 XRD 상에서는 관찰되지 않았으며, 이는 반응생성물의 양이 매우 작기 때문인 것으로 사료된다.

붕산 알루미늄 휘스커 강화 AS52 Mg기 복합재료 및 AS52 Mg 합금에 따른 시효 경도 변화를 Fig. 3과 같이 나타내었다. 420 °C에서 용체화 처리후 170 °C에서 150 시간까지 처리후 시효경도를 마이크로 비커스 경도기로 측정하였으며, 시효거동 분석결과 붕산 알루미늄/AS52 Mg 복합재료는 15 hr에서 120 Hv로 최고 경도를 나타내었다. AS52 Mg기 복합재료의 peak aging 후의 경도는 시간이 증가함에 따라 감소되는 경향을 보였다. 붕산 알루미늄 15% 복합화에 따라 최고시효경도는 약 250% 증가하였다. 또한 최고 시효경도에 이르는 시간이 비복합 마그네슘 합금에 비해 복합재료의 경우 15 시간 단축되었는데 이는 복합재료에서 강화재 첨가에 따라 Mg 기지와 붕산 알루미늄 휘스커의 열팽창계수 차이에 따라 휘스커 주위에 전위가 다량 발생되고 전위주위에서 우선 석출이 이루어짐에 따라 시효가 빨라지는 것으로 사료된다[11,13].

재료의 미세조직을 분석하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 Fig. 4와 같이 분석하였다. Fig. 4는 주방 상태에서의 AS52 복합재료를 나타낸 것으로 Fig. 4(a)의 A 부분은 강화재 그리고 B는 계면생성물로 나누어지는 것을 관찰하였다. 전자회절 분석결과 Fig. 4(a)의 A 부분은 end-centered orthorhombic 구조를 가지고 있으며, 계면생성물인 B 부분인 MgO는 약 20 nm의 매우 작은 크기로 면심 입방정 구조를 가지고 있는 것을 확인할수 있었다[13,17]. 시효시간에 따른 계면 생성물이 MgO의 두께는 주방상태에서 20 nm, 그리고 170 °C 15시간동안 시효한 경우에는 50 nm 크기로 측정되었다. 과시효인 150시간에서는 100 nm 이상으로 성장함을 알 수 있

다. 특히 최고 시효를 지나 과시효됨에 따라 붕산 알루미늄 강화재에서의 MgO의 성장이 커지고 강화제 자체의 폭이 줄어듬으로서 강화재가 열화됨을 알 수 있다. 용탕가압침투법에 의하여 강화재 $Al_{18}B_4O_{33}$의 계면에 생성된 생성물의 형성원리에 대하여 많은 연구자들이 연구를 진행하고 있다. W.M.Zhong[15]은 Al-Mg/$Al_2O_3$ 계에서 강화재 표면에 형성된 MgO 또는 $MgAl_2O_4$ (spinel)는 기지재료와 강화재사이에서 활발한 확산에 의해 형성이 되며, A.D.McLEOD[16]은 열역학적으로 안정한 Al-Mg-O 계에서 마그네슘의 양이 높은 합금에서는 MgO를 형성하며 마그네슘 함량이 적으면 열역학적으로 $MgAl_2O_4$를 쉽게 형성된다고 하였다. 이에 의한 화학 반응식은 식(1)과 같다.

$$33Mg+Al_{18}B_4O_{33} \rightarrow 33MgO+18Al+4B \quad (1)$$

Fig. 5는 붕산 알루미늄/AS52 Mg 복합재료의 시효거동에 따른 탄성계수와 경도를 나타낸 것이다. 주방 상태에서의 기지재료의 경도는 1.5 GPa, 계면에서는 2.1 GPa로 측정되었으며, 최대경도의 시효조건인 170 ºC의 온도에서 5 시간 조건에서는

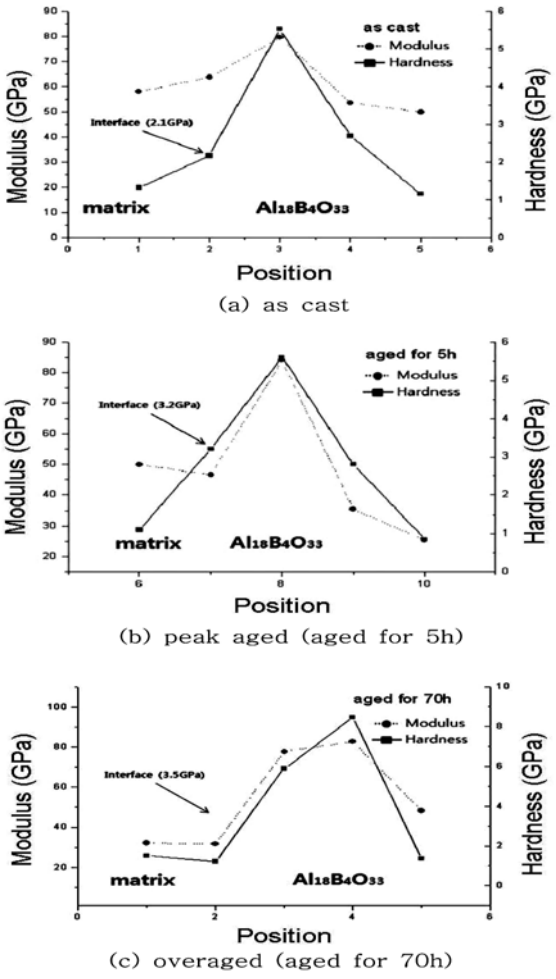


Fig. 5. Variations of elastic modulus and hardness across the whisker/matrix interface in the cross-section of the $Al_{18}B_4O_{33}$/AS52 Mg magnesium matrix composites during aging at 170 ºC.

계면에서 약 3.2 GPa 이었다. 또한 과시효조건인인 170 ºC의 온도에서 70 시간 조건에서는 3.5 GPa로 peak aging time과 유사한 측정값을 나타내었다. 이는 기지재료와 강화재의 확산에 의해서 생성된 MgO가 강한 결합력을 갖고 강화시키는 것으로 사료된다.

G. Bl[17,18]에 따르면 Al과 $Al_{18}B_4O_{33}$의 경계면에서 열처리에 따른 계면특성은 계면생성물의 증가에 따라 향상되고 있음을 보고하고 있으며, 이는 계면생성물이 좋은 계면 결합력을 갖고 있기 때문이라고 하였다. 본 연구에서도 시효에 따른 미세조직 및 기계적 특성 분석 결과 계면생성물인 MgO는 기지금속인 AS52 합금과 강화재인 붕산 알루미늄 휘스커 사이에서 계면 접합성을 강화시키는 좋은 역할을 한다.

## 4. 결 론

자동차용 고연비 경량 실린더 블록 보어 재료로 기대되는 붕산 알루미늄 휘스커 강화 AS52 Mg기 금속복합재료를 용탕가압침투방법으로 제조하여 170 ºC에서의 시효에 따른 계면 반응 생성물의 변화 및 계면층의 미소경도변화를 전자투과현미경 및 나노 인덴테이션으로 검토 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) AS52 Mg 용탕을 진공흡입방법으로 제조된 붕산 알루미늄 예비성형체에 AS52 Mg 용탕을 가압침투시켜 강화재가 균일 분산된 금속복합재료를 성공적으로 제조하였다.

2) 170 ºC의 온도에서 시효하는 경우 15 시간 시효한 경우 120 Hv로 최고 경도를 나타내었으며 비 복합 AS52 합금에서는 30시간동안 시효한 경우 45 Hv를 나타내었다. 붕산 알루미늄 휘스커 복합화에 따라 최고시효경도에 이르는 시간이 15시간 감소하였으며 최고 경도는 2.5 배 상승하였다.

3) 붕산 알루미늄/AS52 Mg 복합재료의 경우 휘스커와 Mg 기지 계면에 MgO가 생성되었다. 시효가 진행됨에 따라 반응생성물인 MgO의 두께는 주방상태에서 20 nm, 최적시효조건에서 50 nm 그리고 과시효시에는 100 nm 이상으로 증가하였다.

4) 시효에 따른 복합재료 계면에서의 나노 인덴테이션 테스트 결과 시효시간이 증가함에 따라 경도와 탄성계수는 증가하였다. 그러나 과시효되는 경우 강화재 자체 열화에 의한 복합재료의 강도저하가 예상된다.

## 감사의 글

본연구는 과학기술부 국가지정연구실 프로그램 및 국가핵심연구센터 사업(R15-2006-022-02001-0) 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

[1] Keesun Sohn, Kwangjun Euh, Sunghak Lee and Ikmin Park : Metallurgical Mater. Trans., “Mechanical property and fracture behavior of squeeze-cast Mg matrix composites”, 29, 10 (1998) 2543-2554.

[2] C. G. Lee, S. H. Lee, D. I. Kwon, I. M. Park : Scripta Metal.

Mater, “In-Situ Fracture Observations of a SiC Continuous Fiber Reinforced Al Composite”, 28,8 (1993) 949-954.
[3] C. W. Son, I. W. Kim, I. M. Park, K. M. Cho, ID. Choi : J. of Composite Materials, “Microstructure and mechanical properties of reaction squeeze cast hybrid Al matrix composites”, 35, 17 (2001) 1570-1586.
[4] S. W. Lee, B. G. Park, Y. H. Park, I. M. Park : J. Mater. Sci. Technol. “Effect of Sn on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-5Al-2Si Alloys”, 24(3) (2008) 296-298.
[5] J. J. Jeon, S. W. Lee, B. H. Kim, B. G. Park, Y. H. Park, I. M. Park : J. Kor. Inst. Met. & Mater. “Effect of Sb and Sr addition on corrosion properties of Mg-5Al-2Si alloy”, 46(5) (2008) 304-309.
[6] K. W. Choi, Y. H. Park, B. G. Park, Y. H. Park, I. M. Park, K. M. Cho : J. Kor. Inst. Met. & Mater. “Creep properties of squeeze infiltrated AS52 Mg/$Al_{18}B_4O_{33}$w composite”, 46(7) (2008) 412-419.
[7] Hai Zhi Ye, Xing Yang Liu : Mater. Sci. “Review of recent studies in magnesium matrix composites”, 39 (2004) 6153-6171.
[8] M. Zheng, K. Wu and C. Yao : Mater. Lett. “Characterization of interfacial reaction in squeeze cast SiCw/Mg composites”, 47 (2001) 118-124.
[9] M. Y. Zheng, K. Wu, S. Kamado and Y. Kojima : Mater. Sci. Eng. A “Aging behavior of squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium matrix composite”, 348 (2003) 67-75.
[10] M. Zheng, K. Wu, C. Yao, T. Sato, H. Tezuka, A. Kamio and D.X.Li : Mater. Lett. “Interfacial bond between SiCw and Mg in squeeze cast SiCw/Mg composites”, 41(1999) 57-62.
[11] W. G. Wang, K. Matsugi, O. Yanagisawa and G. Sasaki : JSME/ASME Int. Conf. in Mater. and Proc. 2002 (The Japan Soc. of Mechan. Eng. and The American Soc. of Mechan. Eng.) “Relationship between aging behaviors and interfacial reaction of casting Al18B4O33 whisker reinforced magnesium alloy composites”, Vol. 2, pp. 352-356.
[12] Zhang Xiuqing, Liao Lihua, Ma Naiheng, Wang Haowei : Materials Chemistry and Physics, “Effect of aging hardening on in situ synthesis magnesium matrix composites”, 96 (2006) 9-15.
[13] G. Sasaki, W. G. Wang, Y. Hasegawa, Y. B. Choi, N. Fuyama, K. Matsugi, O. Yanagisawa : Jorunal of Materials Processing Technology, “Surface treatment of Al18B4O33 whisker and development of $Al_{18}B_4O_{33}$/ZK60 magnesium alloy matrix composite”, Vol. 187-188 (2007) 429-432.
[14] D. Y. Ding, D. Z. Wang, W. L. Zhang, C. K. Yao, J. C. Rao, D. X. Li : Materials Letter, “Interfacial reactions and mechanical properties of 6061Al matrix composites reinforced with alumina-coated Al18B4O33 whiskers”, 45 (2000) 6-11.
[15] W. M. Zhong, G.L'esperance and M. Suery : Metallurgical and Materials Transaction A, “Processing, microstructure, and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composites”, Vol. 26A (1995) 2625-2634.
[16] A. D. MCleod : Mater. Trans. A, “Kinetics of the growth of spinel, magnesium aluminate (MgAl2O4), on alumina particulate in aluminum alloys containing magnesium”, 23A (1992) 1279-1283.
[17] W. G. Wang, K. Matsugi, H. Fukushima and G. Sasaki : Materials Transactiuons. “Interfacial reaction in AZ91D magnesium alloy matrix composite reinforced with aluminum borate whisker”, Vol. 48, No. 7 (2007) 1948-1954.
[18] G. BI, H. W. Wang, R. J. Wu : J. Mater. Sci. Let. “Mechanical property of in situ Al18B4O33 whisker reinforced AC8A composite”, 20 (2001) 937-939.