

텍소포밍된 마그네슘 복합재료의 상분석

이 정 일

충주대학교 재료공학과

1. 서 론

마그네슘 합금은 비강도, 감쇄능, 전자파 차폐능이 우수한 재료이며, [1] SiC입자로 강화시킨 마그네슘 합금 복합재는 강도와 낮은 비중으로, 최근 경량재료로 각광 받고 있다. 이러한 마그네슘 복합재료를 제조할 수 있는 방법으로 용탕단조법과 용탕교반법 [2] 등의 실용적인 공정이 활발히 연구되고 있으며, 이 중 상업화된 미국의 Duralcan process [3] 는 진공 하에서 vortex 발생을 최소화한 impeller를 개발하여 2000rpm 이상의 강한 교반으로 입자를 전단하여 혼입하는 방법으로 현재 10 μ m 크기의 강화상을 25vol%까지 첨가한 복합재료를 제조하고 있다. 그러나 진공 하에서 vortex 생성 없이 조업하는 Duralcan process와 달리 대기 중에서 일반적인 교반자를 이용하여 복합재료를 제조할 경우, 용탕의 낮은 점성으로 인하여 입자의 부유, 젖음성 불량 등이 발생하며 이를 제어하기 위해 강한 교반이 필요하나 이럴 경우, 가스나 입자가 뭉친 상태에서 혼입되어 결함이 발생하게 된다. 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 새로운 공정인 교반관법 [4] 을 이용하여 소재를 제조하였으며, 이러한 소재의 2차 가공시 현재 이용되고 있는 die-casting 등의 2차 가공법이 안고 있는 제조사의 용탕내부에 다수의 기포가 혼입되어 결함으로 남게 되는 단점과 용융상태의 가공시 Mg과 같은 활성 금속의 발화 및 연소의 위험 등의 문제점으로 반응용가공에 의한 2차 가공 (텍소포밍) 을 행하였다.

본 연구에서는 반응용가공에 적합한 소재의 적절한 제조와 이를 2차 가공시 생성될 수 있는 반응 생성물들의 분석을 통해 미세조직과 텍소트로픽 특성과의 관계를 규명코자 하였으며, 이를 분석하기 위한 실험방법으로 X-선 회절법, 주사 및 투과전자현미경을 이용하여 제한시야 회절 (selected area diffraction pattern ; SADP) 패턴과 수렴성 빔 전자회절 (convergent beam electron diffraction ; CBED) 패턴으로 SiC_p/AZ91HP Mg 복합재에서 계면 생성물들을 분석하였다.

2. 재료와 실험방법

고액공존상태의 슬러리 (slurry) 를 이용하여 성형하는 방법 중의 하나인 반응고법은 완전 용융온도에서 소정의 고액공존영역까지 온도를 내리면서 교반하여 고상의 수지상을 파괴하며 구형의 균일 분산된 조직을 가진다. 이때 슬러리는 이상점성거동의 텍소트로픽

(thixotropic) 특성을 나타내어 교반시간에 따라 점성이 저하하므로 성형가공이 양호하게 된다. [5] 반응용법은 단순히 소정온도까지 승온하여 슬러리를 만든 다음 가공하는 방법으로 반응고법에 비해 공정이 단순하고 교반을 행하지 않으므로 내부기포의 혼입을 낮출 수 있다. 이 방법은 고액공존영역에서의 가공법이므로 산화 및 연소의 위험이 현격히 감소하여 Mg과 같은 활성금속의 가공에 적합하다. 입자강화 금속기 복합재료의 경우, 고액공존영역으로 승온시 세라믹 입자가 액상부분으로 밀려나면서 고상의 수지상 성장을 방해하여 단일 재료보다 용이하게 구형의 고상을 가진 슬러리를 얻을 수 있으며 또 인접 고상과의 합체, 조대화를 억제하여 입자 미세화에도 기여한다.

반응용가공용 소재는 교반관법을 이용하여 AZ91HP Mg합금에 약 $7\mu\text{m}$ 크기의 SiC입자를 20wt% 첨가한 AZ91HP/SiC_p 복합재료를 제조한 후, $32\Phi\times 70\text{mm}$ 크기로 절단하여 가압성형용 시편으로 제작하였다. 반응용가압 성형 조건은 소재를 슬리브에 장입한 후 봉형 히터를 이용하여 초기 승온속도는 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 급열한 후 목적온도 60°C 전부터는 완만히 가열하여, 목적온도까지는 40분에 도달하게 하였으며, 승온 후 유지시간은 평형 액상을 도달시간인 30분으로 하였다. 가압성형시 가압력은 $130\text{kgf}/\text{cm}^2$, 가압속도 $0.5\text{m}/\text{sec}$ 로 하였으며, 시편 예열온도는 마그네슘합금의 고/액 공존구역인 $570, 580, 590, 595, 600^\circ\text{C}$ 로 하였다. 금형 예열온도는 200°C 로 하였다. 시편의 유지온도는 20wt% SiC_p가 첨가된 복합재료 모두 액상을 0.4~0.6 사이에서 유지되도록 하였다. 또한 동일 소재를 간접가압 방식으로 성형 후 미세조직을 비교 분석하였다.

반응용 성형 후 제조된 시편을 연마 후 광학현미경으로 관찰하였으며, 가압성형 전·후의 조직을 비교 관찰하였다. 반응용 가압시의 미세조직 및 계면반응생성물을 관찰하기 위하여 주사 및 투과전자 현미경을 이용하였다. 투과전자 현미경용 시편은 복합재료 제조 후 $50\mu\text{m}$ 까지 연마 후 Ar 이온빔을 이용하여 가속전압 5KV, 가속전류 0.5mA로 $15\sim 12^\circ$ 의 각도로 적정두께까지 양면 밀링하였다. 준비된 시편은 philips CM30 투과전자현미경으로 가속전압 200kV, 카메라길이 510mm, $\lambda = 0.02513 \text{ \AA}$ 으로 명시야상, 암시야상, 제한시야 회절도형 및 계면생성물과 강화재에 대해 수렴성 빔 전자 회절도형을 약 20nm 크기의 전자탐침으로 기록하였다. 또한 관찰된 상에 대한 정성적인 화학분석을 위하여 투과전자현미경에 부착된 EDS를 사용하여 구성 원소의 스펙트럼을 기록하였다.

3. 실험결과

3-1. 미세조직 관찰

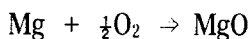
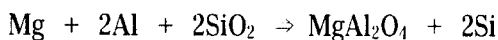
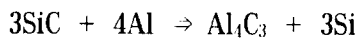
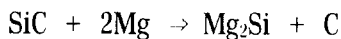
Fig. 1(a)는 20wt% SiC 입자를 첨가하여 800rpm 조건에서 교반관법으로 제조한 복합재료의 주사전자현미경 사진이며, 관찰결과 결함은 거의 관찰되지 않으며, SiC 입자의 분산도 양호하였다. Fig. 1(b)의 고배율의 조직에서 이러한 조직과 상대적으로 1200rpm에서 제조된 복

합재료의 결합부위를 관찰한 경우, 교반자를 이용하였을 때 볼 수 있었던 기포와 SiC입자가 혼합된 거시적 및 미시적인 non-wetting 뭉침은 관찰되지 않았으며, SiC 입자가 기지금속에 젖은 상태로 뭉쳐있는 wetting 뭉침과 기공이 존재하였다. 이로부터 교반관법에서는 800rpm 이상의 큰 전단응력하에서도 용탕표면이 안정하여 기포의 혼입이나 뭉침을 제어할 수 있었으며, SiC 입자의 첨가량도 기존의 교반자를 이용한 용탕교반법보다 증가시킬 수 있었다. 이는 SiC 입자의 첨가량이 증가할수록 용탕내의 점성이 높아지므로 용이한 입자혼입을 위해서는 보다 큰 교반력이 요구된다. 일반적으로 용탕내에 강화상이 첨가되면 전단응력에 따라 점성이 변화하는 non-Newtonian fluid를 다루기 때문이다. 즉 교반력이 증가할수록 용탕의 점성이 증가하여 입자의 추가 혼입이 가능하게 된다. 그러나 1,200rpm에서 교반관법으로 제조된 복합재료에서는 기포의 혼입이나 뭉침이 존재하였으며, 이것은 고속교반에 따른 제조장치의 진동, 교반관의 흔들림에 의해 교반관내에 난류가 형성되었기 때문인 것으로 고려된다.

Fig. 1(c)는 교반관법으로 제조한 소재를 다시 580°C에서 가압성형한 경우의 미세조직이며, Mg rich 초정 α 상 주위를 액상과 SiC 입자들이 균일하게 분포되어 있으며, 액상울과 초정 α 상 크기가 동일한 조직을 나타내었다. 이것은 복합재료를 반응용온도에서 유지시 강화상이 기지금속의 수지상 성장을 방해하며, 초정 α 상의 합체나 조대화를 억제하여 보다 미세하고 둥근 구상 형태의 반응용 조직을 얻을 수 있기 때문이다. 반응용 성형가공이전 조직과 비교하여 재료내의 기포, SiC입자의 뭉침 등이 감소하였으며, SiC입자의 균일한 분포를 유지하였다. Fig. 1(d)는 동일소재를 간접가압방식으로 580°C에서 가압성형한 경우의 미세조직으로 Fig. 1(c) 조직에 비해 상대적으로 SiC입자들의 뭉침현상이 관찰된다.

3-2. 계면반응 생성물의 결정구조 분석

계면에서의 미세구조는 복합재료의 기계적 특성에 중요한 역할을 하며 이론적으로 SiC입자강화 복합재료는 Mg합금에 비해 강도나 탄성율의 향상을 이룰 수 있다. 그러나 제조공정에 따른 여러 인자가 기계적 특성의 향상보다 저하를 일으킬 수 있다. 특히 계면에서 화학반응이 일어나면 일반적으로 계면과피 에너지는 순수한 화학결합만이 존재할 때보다 낮아지며, 이것은 계면반응 생성물이 기지금속이나 강화상과는 다른 성질을 가지기 때문이다. 기지금속보다 뛰어난 특성을 가진 복합재료는 강화상과 기지금속의 상호 성질보완으로 특성향상을 이루지만 접촉계면에서의 기계적 접촉이나 화학반응이 강화특성에 큰 영향을 미친다. [6] AZ91HP/SiC_p Mg 복합재료의 기지금속과 강화재와의 반응에 의한 가능한 화학반응은 다음과 같다. [8]



상기 반응에서 SiC는 반응 중 분해, 침식되어 성질저하가 일어나며 계면강도에 대한 반응층의 효과는 계면결합강도와 두께, 반응층의 기계적 특성에 의존한다. 입자와 기지사이의 과도한 화학반응은 강화상과 복합재료의 기계적 특성을 저하시키며, 특히 계면에서 생성되는 Mg₂Si는 상당히 취약하여 계면을 따라 균열전파원으로 Al₄C₃는 강화상간의 접착을 야기하여 강화상의 분포를 불균일하게 하며 내식성을 저하시킨다. MgO, Mg₂Si는 생성시 microvoid를 수반하여 기계적 강도저하의 원인이 된다. SiC 입자의 산화에 의하여 생성된 SiO₂는 기지금속과 반응하여 MgAl₂O₄가 형성되며 이것은 강화상의 젖음성 및 계면강도를 증가시킨다. 이러한 계면반응 생성물들을 확인코자 투과전자 현미경을 이용하여 상분석을 행하였으며, 상분석의 방법으로는 수렴성 빔 전자회절도형에서 측정된 데이터를 이용하여 각 상의 근본포셀(Primitive cell volume)의 부피를 계산하고 이 결과를 이론치와 비교하는 방법을 사용하였다. 수렴성 빔 전자 회절도형을 이용하여 단 격자 셀의 부피를 구하였으며, 다음 (1), (2), (3) 식을 이용하여 계산하였다. 영차 Laue 존과 고차 Laue 층 사이의 층간거리, H는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$H = \frac{1 - \cos[\tan^{-1}(CRAD/CL)]}{\lambda} \quad (1)$$

여기서, CRAD는 일차 Laue 존 (first order Laue zone) 에서 얻어지는 연속 환의 반경이고, CL은 카메라 길이(camera length), λ 는 전자빔의 파장이다. 역격자 공간에서 보면, 영차 Laue 층에 수직인 H는 역격자의 높이가 된다. 반면에, 영차 Laue 층 도형은 역격자의 투영면적의 계산에 사용될 수 있다. 투영면적은 아래 식 (2)과 같이 계산된다.

$$A = \left[\frac{D_1}{CL \cdot \lambda} \right] \cdot \left[\frac{D_2}{CL \cdot \lambda} \right] \cdot \sin \alpha \quad (2)$$

여기서, D₁ 과 D₂는 투과원반(000)으로부터 가장 가까운 두개의 회절원반까지의 거리를 나타내며, α 는 선택된 두개의 원반 사이의 각도를 나타낸다. 측정된 시료의 근본포셀의 부피는 식 (2)와 식 (3)을 결합하여 식 (3)으로 계산될 수 있다.

$$V = \frac{CL^2 \cdot \lambda^3}{D_1 D_2 \cdot \sin \alpha [1 - \cos\{\tan^{-1}(CRAD/CL)\}]} \quad (3)$$

근본포셀의 이론적 부피는 주어진 상의 격자상수와 공간격자로 부터 계산될 수 있으므로,

컴퓨터 프로그램을 이용한 이론치와 측정치간의 비교가 가능하다. [9, 10] SiC 입자로 강화된 AZ91HP Mg 기지 복합재료의 계면에서 생성 가능한 화합물들은 앞에서 설명한 Mg_2Si , Al_4C_3 , $MgAl_2O_4$ 및 MgO 등이 있으며 Figs. 2, 3, 4, 5, 6은 계면에서 생성된 반응생성물들과 정출물들의 전형적인 형태를 보여준다. Fig. 2(a)는 교반관법에 의해 제조된 소재를 $600^\circ C$ 에서 가압성형한 시편에서 관찰된 투과전자현미경 사진이다. SiC 입자근처에 생성된 Al_6Mn 의 비평형상인 T phase들을 보여주며, Fig. 2(b)는 기지에서 정출된 Al_6Mn 상을 보여준다. Fig. 3(a)는 기지에 정출된 T phase의 확대한 사진으로 각진 형태와 내부에 복잡한 결합들이 존재하고 있으며, Fig. 3(b)의 복잡한 제한시야 회절패턴을 보여준다. 이 상은 Al합금에 30wt% 이상의 Mn이 함유된 경우의 melt-spun 리본에서 관찰되었으며, decagonal T phase로 보고되고 있다. [11] Fig. 3(c)의 EDS 분석 결과에 나타나듯이 이 상은 Al과 Mn의 화합물이며, 기존에 알려진 Al과 Mn의 금속간 화합물인 Al_6Mn , Al_8Mn_5 , Al_3Mn , Al_4Mn , $Al_{12}Mn$, 등과 결정구조가 다른 형태로 알려지고 있다. Fig. 2(b)는 동일 소재를 $580^\circ C$ 에서 간접가압의 형태로 제조한 시편에서 얻은 조직으로, Fig. 3(d)의 수렴성 빔 전자 및 제한시야 회절 패턴 분석 결과, Al_6Mn 이며, 이는 간접가압시 승온시간이 직접가압보다 상대적으로 길어, 비평형의 decagonal T 상이 안정한 Al_6Mn 상으로 생성된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 계면에서 생성된 각진 형상의 Mg_2Si 상을 나타내고 있으며, 이 상은 매우 취약하여 생성시 기지금속 및 강화상간의 열팽창계수차로 인하여 계면을 따라 균열이 생성되기가 용이하며 SiC 입자의 분해로 인한 열화로 강화효과가 저하된다. [8] MgO 의 경우 다결정상태로 뭉침을 형성하여 계면과 기지에 존재하였으며, Fig. 5는 이러한 MgO 의 전형적인 형태를 보여준다. 활성금속인 Mg은 쉽게 산소와 반응하여 계면에 보다 많은 MgO 가 AZ91HP/SiCp의 계면 결합강도를 저하시킬 것으로 사료된다. 이러한 계면에서의 반응으로 인하여 Mg 농도가 저하하여 Al 과잉영역이 존재하며 이때 Al 과잉영역에서 젖음성의 향상과 계면결합력을 증가시킨다고 보고되고 있는 $MgAl_2O_4$ 는 [13] 형성되지 않았다. Fig. 6은 계면에서 생성된 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 상을 보여주며, 이 γ - $Mg_{17}Al_{12}$ 상은 일반적으로 응력부식파괴 (stress corrosion cracking)를 야기한다고 보고되고 있다. (Coleman et al., 1994) 그 외 내식성과 강도향상에 악영향을 미치는 Al_4C_3 등의 화합물은 발견되지 않았다. [15] 이상의 TEM에서 확인 가능한 상들의 결정학적 특성과 실험에서 얻은 결과들을 비교하여 표 1에 나타내었다. [16]

4. 결론

AZ91HP/SiCp Mg 복합재료를 반응고 가공시 액상율 50%이상에서 완전 충전이 이루어졌으며 전형적인 반응고 조직을 가졌다. 복합재료내의 강화상이 초정 α 상의 합체, 조대화를 억제하여 보다 용이하게 thixotropic 조직을 가질 수 있었다. 주사 및 투과전자 현미경 관찰결과, 복합재료내의 계면반응 생성물은 MgO , Mg_2Si 및 $Al_{12}Mg_{17}$ 등이며, 직접가압시 정출상으로 비평형상인 decagonal T phase이 관찰되었으며, 이 상은 간접가압시 안정상인 Al_6Mn 의

형태로 관찰되었다. 이는 간접가압시 승온시간이 직접가압보다 상대적으로 길어, 비평형의 decagonal T 상이 안정한 Al_6Mn 상으로 생성된 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 소재 제작과 해석에 도움을 주신 성균관대학교의 김영직 교수님 및 한국과학기술연구원의 이호인 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. R.S. Busk : Magnesium product design Marcel dekker Inc., NEWYORK (1987) 41
2. D.J. Lloyd : Int. Mat. Rev. 39 (1994) 1
3. Skibo et al : US Patent 4786467 (1988)
4. Kyong-Tai Lee, Hong-Soo Ha, and Young-Jig Kim : "Fabrication of AZ91HP/SiCp Mg composites by stir-cylinder method". J. of the Korean Inst., of Met., & Mater., Vol.34, No.12 (1996) 1651
5. John Harris : Rheology and non-Newtonian flow, Longman Inc., New York, (1977) 5
6. Mel M. Schwartz : Composite materials, Prentice Hall PTR, (1997) 134
7. H. Ribes, M. Suery, G. Lesperance and J.G. Legoux : Met. trans. 21A (1990) 2489
8. H. Ribes et al : J. Mat. Sci., Tech. July, Vol. 6 (1990) 621
9. C. Narayan : "Asorting and searching computer program to index electron diffraction pattern from crystals of low symmetry". J. of Electron Microscopy Technique, 3 (1986) 151-158
10. P. Liu and G.L. Dunlop : "A general geometrical relation between the radius of HOLZ and crystallographic parameters", Proceedings of the XIth International Congress on Electron Microscopy, Tokyo, (1986) 703-704
11. R.J. Schaeffer, L.A. Bendersky, D. Shechtman, W.J. Boettinger, and F.S. Biancaniello : "Icosahedral and decagonal phase formation in Al-Mn alloys", Metall. Trans., 17A (1986) 2117-2125
12. D. Shechtman, R.J. Schaeffer, and F.S. Biancaniello : "Precipitation in rapidly solidified Al-Mn alloys", Metall. Trans., 15A (1984) 1987-1997
13. G.L. Makar, and J. Kruger : Int. Mat. Rev. Vol. 38 (1993) 138
14. S.L. Coleman et al : J. Mat. Sci. Vol. 29 (1994) 2826
15. M. Vedani, E. Gariboldi, G. Silva, C. Di Gregorio : Mat. Sci. Tec. Vol. 10, Feb. (1994) 132

16. W.B. Pearson : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases
 Vol. 2. P. Villars and L. D. Calvert, eds. American Society for Metals, Metals
 Park,OH, (1985) 1076

Table 1. Crystallographic data of possible phases and the results of phase identification from CBED pattern in SiCp/AZ91HP Mg composite.

	Crystallographic data	Primitive cell volume(\AA^3)		Reciprocal lattice height (\AA^{-1})		
		theoretical	calculated	theoretical	calculated	zone axis
Al ₆ Mn	Space group : Cmc21 Lattice parameter : ao-7.551, bo-6.4994, co-8.8724 Unit cell volume : 435.43 \AA^3	217.715	219.154 225.924 227.098	0.0848 0.0469 0.1538	0.0799 0.0498 0.1440	[310] [314] [010]
Mg	Space group : P63/mmc Lattice parameter : ao-3.2095, co-6.2104 Unit cell volume : 46.481 \AA^3	46.481	43.097	0.0734	0.0791	[112]
Mg ₂ Si	Space group : Fd3m Lattice parameter : ao-6.29 Unit cell volume : 248.858 \AA^3	62.2145	62.46	0.07494	0.07581	[114]
γ Al ₁₂ Mn ₁₇	Space group : I43m Lattice parameter : ao-10.52 Unit cell volume: 1164.235 \AA^3	586.08	587.073	0.0573	0.0588	[113]

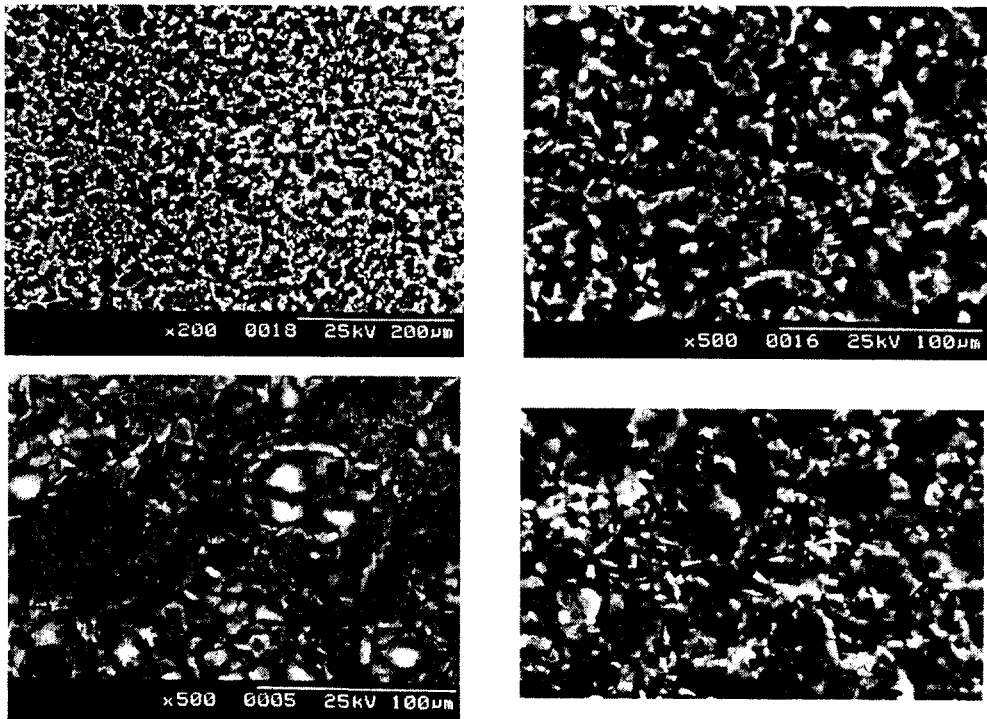


Fig. 1. SEM micrographs of the AZ91HP/20wt%SiC_p Mg composites. : (a) fabricated by stir-cylinder method at stirring speed 800 rpm, (b) higher magnified photo of (a). (c) semi-solid formed by direct pressure method at 580°C, (d) semi-solid formed at 580°C by indirect pressure method at 580°C.

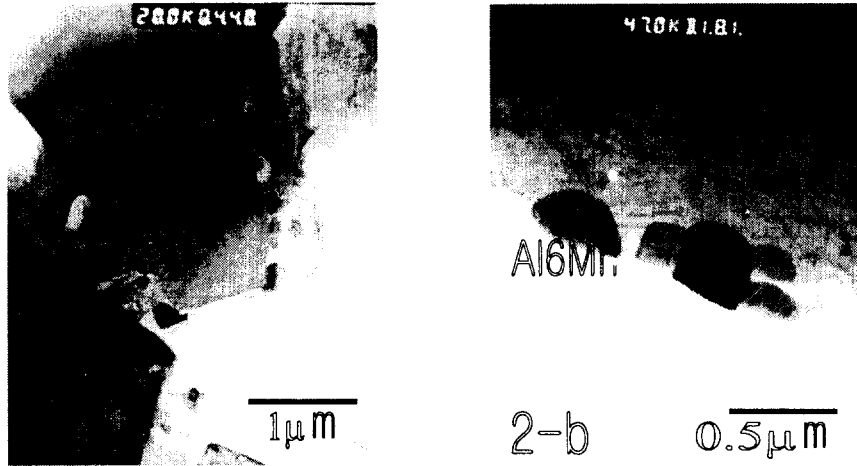


Fig. 2. TEM bright field images of T phase crystals formed at near SiC particulates (a) and Al₆Mn crystals formed at matrix region (b).

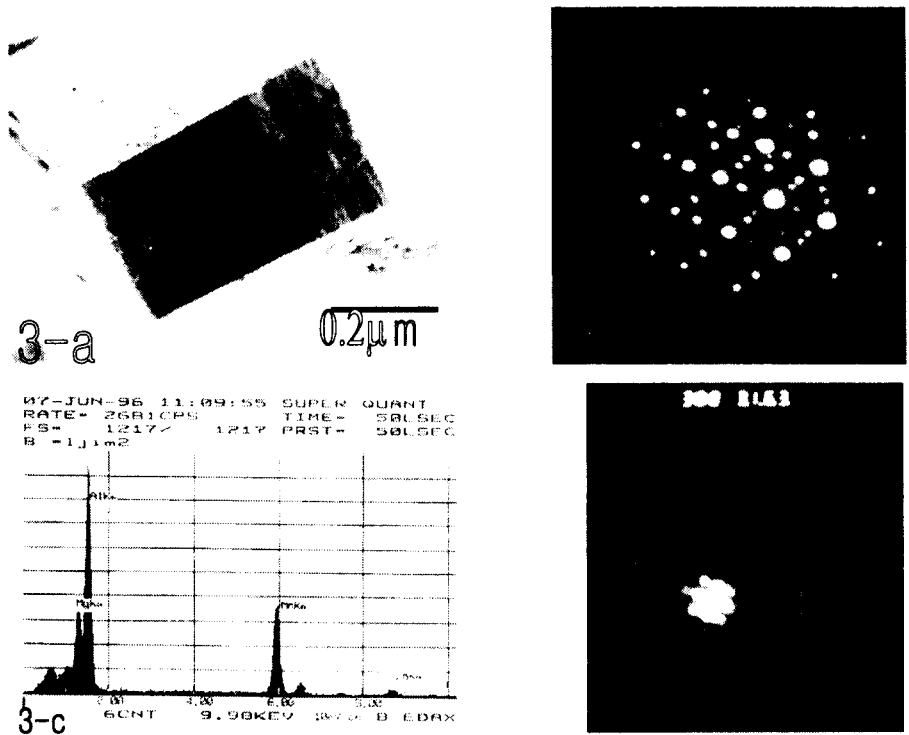


Fig. 3. (a) TEM bright field image of T phase formed at the matrix region (b) corresponding SADP of (a), (c) corresponding EDS spectrum of (a), (d) [310] CBED pattern obtained from Al₆Mn phase in Fig. 2(b).

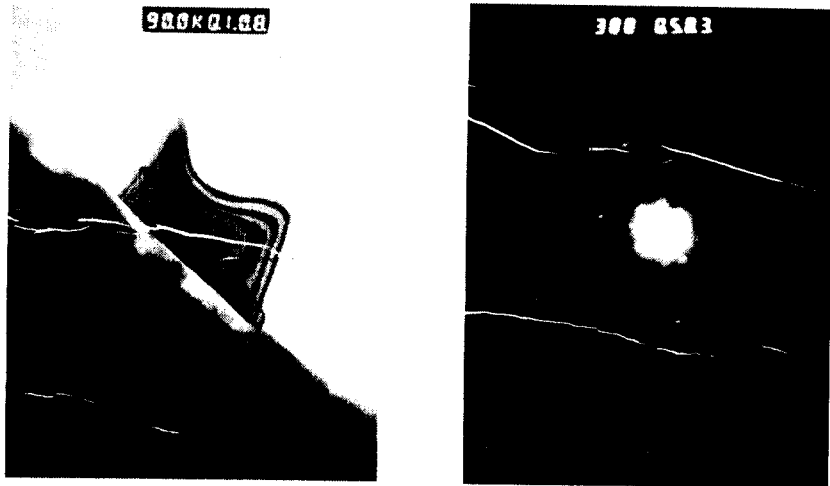


Fig. 4. (a) TEM bright field image of the interfacial region showing Mg₂Si phase formed at the surface of SiC_p, (b) [114] CBED pattern obtained from Mg₂Si.

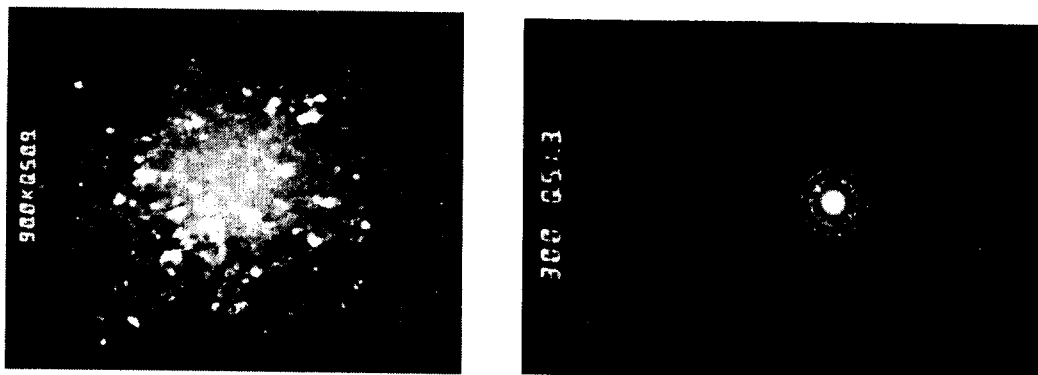


Fig. 5. (a) TEM dark field image of MgO phases formed at matrix region, (b) ring pattern obtained from MgO.

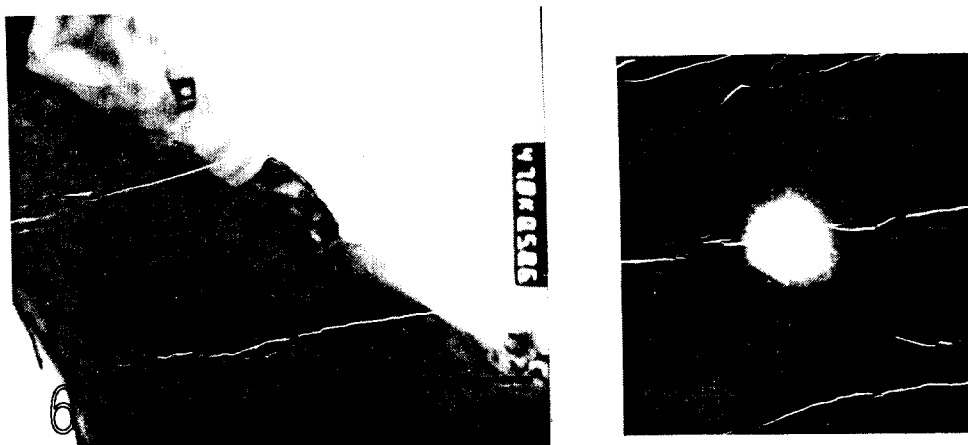


Fig. 6. (a) TEM bright field image of the interfacial region showing γ -phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ formed at the surface of SiC_p , (b) [113] CBED pattern obtained from γ -phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.