

## 교반관법으로 제조된 Mg복합재료의 조직제어 및

### 반응용 성형가공에 관한 연구

김명균, 윤정일, 김세광, 홍태환, 김영직

성균관대학교 금속재료공학부

#### 1. 서론

수송 수단의 고도화로 인해 우수한 특성을 갖는 소재가 요구되며, 이에 우수한 내마모성, 내피로성과 열팽창성이 낮은 금속기 복합재료(MMCs)<sup>(1-4)</sup>가 주목받고 있다. 특히, 자동차산업에 있어 각국의 환경규제로 인하여 자동차의 연비향상을 위한 경량화가 요구되며, 이러한 관점에서 비중이 Al의 2/3정도로 실용금속 중 최경량이며 중량비강도가 우수한 재료인 Mg<sup>(5-6)</sup>이 각광받고 있다. 이에 본 연구에서는 Mg합금에 SiC입자강화상을 첨가한 입자강화복합재료<sup>(7)</sup>에 주목하였다.

한편, 이러한 복합재료의 제조방법으로는 여러 공정이 경쟁적으로 개발되고 있지만, 본 연구에서는 강한 교반력하에서도 안정한 U자형 용탕표면을 형성하여 강화상의 양호한 젖음성을 도모하고, 강화상의 뭉침 및 기포혼입을 방지하며 용탕의 발화의 위험 및 난류를 방지하여 건전한 복합재료제조가 가능한 교반관법(Rotation-Cylinder Method; RCM)<sup>(8)</sup>을 자체개발, 이용하였다.

또한 복합재료의 특성상 냉간가공등 난가공성의 단점<sup>(9)</sup>으로 인하여 고/액공존영역에서 near net shape성형가공이 가능한 반응용 성형가공법(semi-liquid forming)<sup>(10-11)</sup>에 주목하였다. 이러한 반응용 성형가공법은 금속slurry의 thixotropic성질을 이용하는 것으로써, 이는 그림 1에서 보는 바와 같이 액상율이 거의 100%에서 변형저항이 급격히 감소하는 일반적인 주조재의 dendrite조직과 달리, 액상율이 50~60%만 되어도 액체와 같은 변형거동을 갖는 thixotropic조직에 기인한다. 이 가공법은 성형시 용탕의 난류가 형성되는 die-casting과 달리 slurry의 laminar flow거동으로 인해 gas trapping이 없어 열처리에 의한 성능향상, 용융상태에 비해 낮은 작업온도에 의한 에너지 절감, 응고수축율의 감소에 의한 제품의 near net shape화 및 장치수명연장을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 반응용 성형가공을 위한 Mg복합재료의 반응용 조직제어, 즉 재가열시 Mg의 용융, 고상입자의 형상 및 조대화, 액상율의 변화에 관한 기초 data를 얻고자 하였으며, Mg복합재료의 반응용 성형가공시 온도에 따른 slurry의 충전거동 평가와 그에 따른 미세조직을 관찰하고 건전성 및 기계적 특성평가를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 사용재료

본 실험에서 사용된 기지금속은 대표적 주조용 Mg합금인 AZ91HP이며, 강화상으로 평균 입자크기 7, 20, 50 $\mu\text{m}$ 인 SiC를 각각 10, 20, 30mass%첨가하여 Mg복합재료를 제조하였다. Mg합금은 스웨덴의 Norsk-Hydro에서 구입하였으며, 강화상은 일본 Takai Carbon에서 제조된 aspect ratio 3이하인 다각형의 SiC 입자를 사용하였다. 기지금속인 AZ91HP의 화학성분과 SiCp의 물성치는 표 1과 2에 나타내었다.

### 복합재료 제조

본 실험에서 채택한 복합재료 제조공정은 교반관법으로, AZ91HP Mg합금 800g을 SF<sub>6</sub>와 CO<sub>2</sub>, 1:100의 혼합가스 분위기하의 전기로 내에서 650 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 용융시킨 후 교반관이 장착된 그림 2의 장치를 하강하여 소정속도에서 교반하였다. 예열된 강화상은 교반관에 7g/min.의 속도로 첨가하였으며, 강화상 첨가 후 교반관의 회전을 정지시켜 원심력에 의하여 강화상이 교반관 벽에 쌓이는 것을 방지하였다. 교반관내는 젖음성 향상을 위해 질소분위기<sup>(12~13)</sup>로 유지하였다. 또한 물과 silicon oil을 이용하여 교반시 예상되는 용탕의 유동특성을 평가하였다.

### Mg복합재료의 반응용조직제어

교반관법으로 5, 10mass%첨가한 Mg복합재료를 제조한 후 직경15mm, 높이10mm의 봉상형 조직제어시편으로 가공하여 그림 3과 같은 전기로내에 장입, 9.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ 로 승온하여 0~3600 sec.유지후 수냉하였으며, 이때의 유지온도는 583 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 하였다. 이후 광학현미경과 Image Analyzer(Image-Pro Plus)를 이용하여 미세조직관찰, 고상 평균입경, 고상의 조대화과정 및 입내·입계액상율과 형상계수를 분석하였다.

### Mg복합재료 slurry의 반응용 성형가공

교반관법으로 제조된 Mg복합재료를 반응용 성형가공하기 위해  $\phi 32 \times 70\text{mm}$ 의 slug를 그림 4의 반응용 가압성형장치의 container에 장입 후 봉형히터를 이용, 소정온도로 가열하였다. 한편 반응용 성형가공에 있어 단시간내에 반응용 온도까지 가열하여 시편 전체의 균일조직을 얻고자 유지시간은 30분으로 하였다.

반응용 가압성형시 액상을 0.4~0.6범위에서, 가압력 13.5MPa, 가압속도 0.5m/s, 금형의 예열온도 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 실험을 행하였다. 또한 Mg복합재료 slurry의 성형가공시 충전거동을 평가하고자 그림 5와 같은 계단형금형을 이용하였다. 또한 반응용 성형가공된 Mg복합재료의 내부 기공 등의 결함을 알아보기 위하여 X선 투과검사를 실시하였다. 이때의 노출조건은 140kV, 30초이다.

이후 반응용 성형가공된 Mg복합재료의 기계적 특성평가를 위하여, 그림 6과 같은 금형을 이용, 반응용 성형가공하여 ASTM B557 subsize규격의 인장시험편을 제작한 후 INSTRON 1341을 이용하여 crosshead speed 1mm/min.의 속도로 인장시험을 행하였으며, 또한 경도를 측정하였다. 한편, 마모시험은 시험 전에 시편과 상대제를 emery paper #800연마 후 大越식 마모시험기를 이용하여 하중50N, 마모거리 1000m, 마모속도1mm/s, 물윤활 분위기에서 행하였다. 상대제는 피스톤링 부위에 적용되고 있는 SKD11(직경 40mm, 두께 3.2mm)를 사용하였다. 내마모성은 비마모량(specific wear : W)으로 나타냈으며 비마모량은 다음 식으로부터 구하였다.

$$W = \frac{Bb^3}{8rPl}$$

B : rotor의 두께 r : rotor반경(mm) b : 마모흔의 길이(mm) P : 시험하중(N) l : 마모길이(mm)

### 3. 결과 및 고찰

#### Mg복합재료의 제조 및 용탕유동 특성평가

교반관법으로 제조한 Mg복합재료의 강화상 분율에 따른 조직을 그림 7에 나타내었으며, 교반관법으로 제조시 강화상이 고르게 분포한 건전한 복합재료가 제조됨을 확인할 수 있었다. 그림 8은 물과 silicon oil을 model물질로, 실제실험조건과 같은 투명한 아크릴원통과 교반관을 이용하여 모의실험한 결과를 나타낸 것으로, 교반속도가 증가할수록 또한 점도가 낮을수록 U자형표면이 증가함을 확인하였다. 특히 물의 경우, 600rpm이상에서는 U자형표면이 교반자의 충돌에 의해 깨어져서 난류에 의한 기포의 형성이 일어나는 반면 silicon oil인 경우는 1000rpm에서도 안정한 U자형표면을 계속 형성됨을 확인할 수 있었다. 이는 실제 점도가 그 이상인 강화상을 첨가한 복합재료 제조에 있어서 본 연구에서 채택한 교반관법이 기존의 impeller법<sup>(14)</sup>에서 문제점으로 지적되었던 기포혼입 방지 및 건전한 복합재료를 제조할 수 있는 공정이라 사려된다.

#### Mg복합재료의 반응용 미세조직제어

그림 9와 10은 강화상이 5, 10mass%첨가된 Mg복합재료를 583℃에서 등온유지할 때, 유지시간에 따른 조직의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 강화상 첨가량이 증가할수록 고상 α상은 미세한 구상의 형태를 가지며, 유지시간에 따라 고상 크기가 증가하는 경향이 확인되었다. 이는 유지시간의 증가에 따라 용질확산에 의해 고상의 성장이 일어나며, 강화상의 첨가에 의해 고상이 미세화되는 것은 강화상이 Ostwald ripening<sup>(15)</sup>을 억제하고 고상의 합체화(coalescence)에 의한 조대화를 방해하기 때문이라고 사려된다.<sup>(16)</sup> 또한 유지시간

증가에 따라 액화현상은 입계뿐만 아니라 입내에서도 일어나는 것을 볼 수 있으며, 결정입내의 액화는 유지초기에는 입내 다수의 장소에서 일어나고 있지만 시간이 증가할수록 입내액상의 수는 감소함을 알 수 있다.

#### Mg복합재료의 충전거동 및 X-선투과시험

강화상 분율에 따른 각 온도에서의 반응용 충전거동을 그림 11에 나타내었다. 분율 10, 20mass%인 (a), (b)경우는 slug의 성형온도가 590℃이상에서 완전충전되었으며, (c)의 30mass%복합재료의 경우는 595℃이상에서 완전충전되었다. 복합재료slurry의 완전충전 도달과정은 반응용가공의 특성인 층류유동을 하며 두꺼운 cavity부터 얇은 cavity까지 순차적으로 충전됨을 알 수 있다. 이는 강화상의 첨가분율이 증가할수록 상대적인 액상율의 저하에 따른 점성증가와 고상의 구형화정도가 감소함에 의한 것으로 사려된다. 즉 Mg복합재료는 액상율이 약 0.5이상에서는 cavity두께 3mm까지 완전충전거동을 나타내고 있다.

그림 12는 595℃에서 반응용 성형가공한 Mg복합재료의 X선투과시험결과로써, 강화상 첨가량에 따른 액상률의 저하 및 점성증가로 30mass%인 경우는 최상단 cavity내 다수의 내부 기포가 존재함을 알 수 있었다. 10, 20mass%인 경우, 육안으로는 완전충전되었으나 X선투과 검사시 20mass% SiC강화상이 첨가된 경우는 최상부에 기포가 약간 존재하였다. 10mass%강화상이 첨가된 Mg복합재료의 경우 반응용 성형가공시 slurry의 층류유동에 의해 완전 충전되었으며, 내부결합 또한 존재하지 않는 건전한 제품제조가 가능함을 알 수 있었다. 한편, 20, 30mass%의 경우 최상단 cavity에 둥근 형태의 기포가 성형방향으로 기포로 존재하고 있으며, 이는 강화상첨가에 따른 상대적인 액상율감소에 의한 점성의 증가 및 반응용 조직제어시 고상의 크기는 작아졌으나 그에 비해 구형화정도가 감소하여 성형성에 좋지 않은 영향을 미치기 때문으로 사려된다.

이러한 기포의 형상이 slurry의 유동방향으로 길게 나타나는 결과로 부터 slurry가 층류유동을 함을 알 수 있고, 또한 액상률 약 0.5이상에서 완전충전시 내부결합은 거의 존재하지 않는 건전한 구조품을 제조가능하고 내부에 기포가 존재하지 않으므로 열처리를 통한 특성향상을 기대할 수 있다.

#### Mg복합재료의 기계적 특성평가

그림 13에 복합재료의 강화상분율에 따른 인장강도와 연신율 변화를 나타내었다. 일반적으로 복합재료의 강도는 기지금속에 비해 향상되나, 본 연구와 같이 반응용 성형가공된 복합재료에서는 기지금속에 비해 큰 강화효과가 나타나지 않았다. 이는 그림 9, 10과 같이 성형가공 이전의 소정온도 유지시 형성된 고상, 즉 초정  $\alpha$ 의 영향에 의해 강화상의 강화효과가 상쇄되는 것으로 사료된다. 한편 Mg복합재료의 연신율은 강화상 분율이 증가함에 따라 또한 강화상 입도증가에 따라 감소하였으며, 이는 강화상 자체의 파단현상에 기인하는 것으로 사

려된다.

Mg복합재료의 강화상 분율과 입도에 따른 경도와 비마모량을 그림 14에 나타냈다. 그림 14 (a)에서와 같이 경도는 강화상의 입도에는 크게 의존하지 않고 강화상 분율의 증가에 따라 약간 상승하는 경향이 확인되었다. 그에 반해 그림 14 (b)의 내마모성은  $50\mu\text{m}$  강화상을 30mass%첨가한 경우 피스톤링으로 사용되고 있는 SKD11과 거의 동등한 값을 가진다. 마모시 SiC강화상은 기지금속보다 내마모성이 월등하여 기지금속이 먼저 마모되므로 SiC강화상이 기지금속을 완충하여 지속적인 마모를 억제하여, 첨가량이 증가하면 완충영역의 증가로 인해 내마모특성은 향상한다. 강화상 입도의 영향을 고찰하면  $7\mu\text{m}$  SiC강화상이 첨가된 경우 마모시험시 상대제의 회전운동에 의하여 전단응력이 가해지면 완전히 마모되지 않은 상태에서 강화상의 계면분리에 의해 이탈되어 나가기가 용이하고, 상대적으로 입도 20,  $50\mu\text{m}$ 의 경우 강화상이 이탈은 억제된다.<sup>(17)</sup> 이러한 경향을 그림 15에 나타냈다. 화살표로 표시한 바와 같이  $7\mu\text{m}$  SiC강화상의 경우 강화상이 이탈되어 나간 부분이 다수 관찰되었으며,  $50\mu\text{m}$  SiC강화상의 경우는 마모 표면에 돌출되어 기지금속을 마모로부터 보호하고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

교반관법(RCM)으로 제조한 Mg복합재료의 반응용 성형가공을 위한 미세조직 제어 및 반응용 성형가공을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 용탕유동 특성을 평가하기 위한 모의실험을 통하여 본 실험에서 채택한 교반관법은 안정한 용탕표면을 가지고 있어 기포의 혼입을 방지할 수 있으며, 교반관법으로 제조한 Mg복합재료는 강화상의 고른 분포를 갖는 건전한 복합재료의 제조가 가능하였다.
- 2) Mg복합재료의 반응용 조직제어시 유지시간에 따라 고상의 크기는 증가하였으며, 강화상 첨가에 따라 고상의 조대화 억제효과가 확인되었다.
- 3) Mg복합재료를 반응용 성형하였을 때 액상을 0.5이상에서 두께 3mm까지 완전 충전이 이루어졌으며, 반응용slurry는 전형적인 층류유동을 하며 X-선투과시험 결과 완전충전시 내부기포는 거의 존재하지 않았다. 이에 비해 불완전 충전시에는 내부기포가 다수 존재하였다.
- 4) Mg복합재료의 인장강도는 강화상 분율이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 한편, 내마모성은 강화상의 입도와 분율이 증가할수록 현저하게 향상되었으며 30mass%  $50\mu\text{m}$  SiC강화상이 첨가한 경우 SKD11과 거의 근접한 비마모량을 나타냈으며 입도가 클수록 기지금속의 마모를 보호하는 경향이 크며 입도가 작으면 마모시 강화재 이탈경향이 우세하였다.

## 5. 참고문헌

1. H.R.Shercliff and M.F.Asby, Mater. Sci. Tech., 10(1994)443
2. A.K.Dhingra and I.J.Toth, J. Met., 39(1987)14
3. J.Schroder and K.U.Kainer, Mater. Sci. Eng., 135(1991)33
4. S.J.Swindlehurst and I.W.Hall, J. Mater. Sci., 29(1994)1075
5. T.Ito and H.Shirai, J. Jpn. Inst. Light Met., 42(1992)707
6. L.J.Polmear, Mater. Sci. Tech., 10(1994)1
7. D.J.Lloyd, Int. Mater. Rev., 39(1994)1
8. K.T.Lee, H.S.Ha and Y.J.Kim, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 34(1996)1651
9. T.G.Nieh, C.A.Henshall and J.Wadsworth, Script Met., 18(1984)1405
10. P.J.Ward, H.V.Atkison and P.R.G. Anderson, Acta Metall. et Meter., 44(1996)1717
11. D.S.Kim, S.K.Kim and Y.J.Kim, J. Kor. Foundrymen's Soc., 16 (1996)205
12. M.K.Aghajanian, M.A.Rocazella and J.T.Burke, J. Mater. Sci., 26(1991)447
13. Lloyd et al., US Patent 5028392(1987)22
14. S.Lim, and T.Choh, J. Jpn. Inst. Met., 135(1991)33
15. G.Wan and P.R. Sahm, Acta Metall. et Meter., 38(1990)967
16. H.C.Koo, S.K.Kim and Y.J.Kim, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 34(1996)703
17. S.V.Prasad and P.K.Rohatgi ; J. Met., 11(1987)22

**Table 1. Chemical composition of AZ91HP magnesium alloy(mass%)**

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
8.29	0.695	0.196	0.011	0.0057	0.000	0.0034	bal.

Analyzed by HILGER Analytical Emission Spectrometer POLYVAC 2000

Liquidus temperature by DTA : 850K

**Table 2. Physical properties of AZ91HP magnesium alloy and SiC<sub>p</sub>**

Material	AZ91HP	SiC <sub>p</sub>
Density (g/cm <sup>3</sup> , at 20°C)	1.81	3.271
Thermal conductivity (W/mK, at RT)	51.2-56.2	83.7
Thermal expansion (10 <sup>-6</sup> /K at 20~200°C)	27.2-27.3	4.2
Melting point (°C, equilibrium)	liquidus 602.2 solidus 444.6	2500

## Figure list

- Fig. 1. Rheological behavior of dendritic and thixotropic microstructures
- Fig. 2. Schematic diagram of Rotation Cylinder Method(RCM) apparatus
- Fig. 3. Apparatus for microstructure control
- Fig. 4. Apparatus of semi-liquid forming machine
- Fig. 5. Schematic shape of the cavity for fulfilling behavior test
- Fig. 6. Schematic shape of the cavity for mechanical tests
- Fig. 7. Optical micrographs of Mg composites fabricated by RCM
- Fig. 8. Photographs of water and silicon oil simulations by RCM with rotation speed
- Fig. 9. Microstructure evolution of Mg composites reinforced by 5mass% SiC particulate after isothermal holding at 583°C
- Fig. 10. Microstructure evolution of Mg composites reinforced by 10mass% SiC particulate after isothermal holding at 583°C
- Fig. 11. Fulfilling behaviors of Mg composites with forming temperatures
- Fig. 12. X-radiographs of the semi-liquid formed Mg composites at 595°C
- Fig. 13. Variations of (a)tensile strength and (b)elongation of the semi-liquid formed Mg composites with the size and the fraction of the reinforcement
- Fig. 14. Variations of (a)Hardness and (b)specific wear loss of the semi-liquid formed Mg composites with the size and the fraction of the reinforcement
- Fig. 15. SEM micrographs of the wear surface of the semi-liquid formed Mg composites

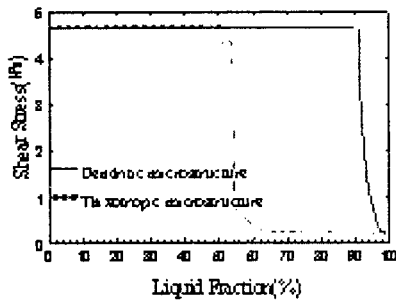


Fig.1 Rheological behavior of dendritic and thixotropic microstructure

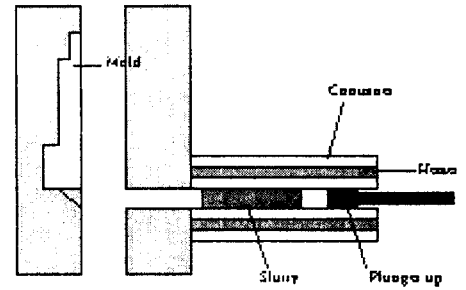


Fig.4 Apparatus of semi-liquid forming machine

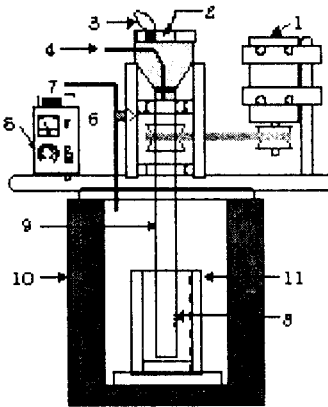


Fig.2 Schematic diagram of Rotation Cylinder Method (RCM) apparatus  
 (1) motor (2) SiCp (3) filter (4) N<sub>2</sub> gas (5) controller  
 (6) rpm sensor (7) SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> gas (8) stirrer  
 (9) stir-cylinder (10) electric furnace (11) crucible

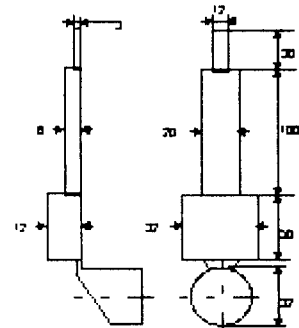


Fig.5 Schematic shape of the cavity for fulfilling behavior test

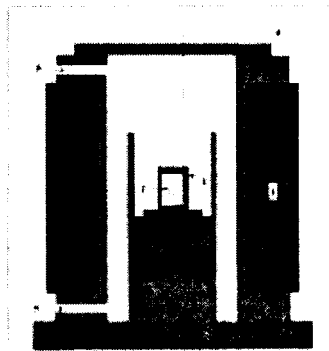


Fig.3 Apparatus for microstructure control  
 (1) Tube (2) Sample (3) Furnace  
 (4) Thermocouple (5) SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> gas

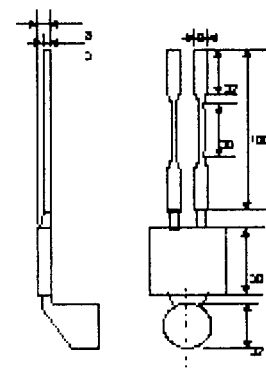


Fig.6 Schematic shape of the cavity for mechanical tests



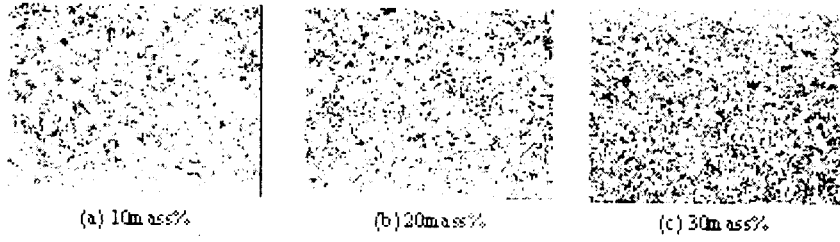


Fig.7 Optical micrographs of Mg composites fabricated by RCM

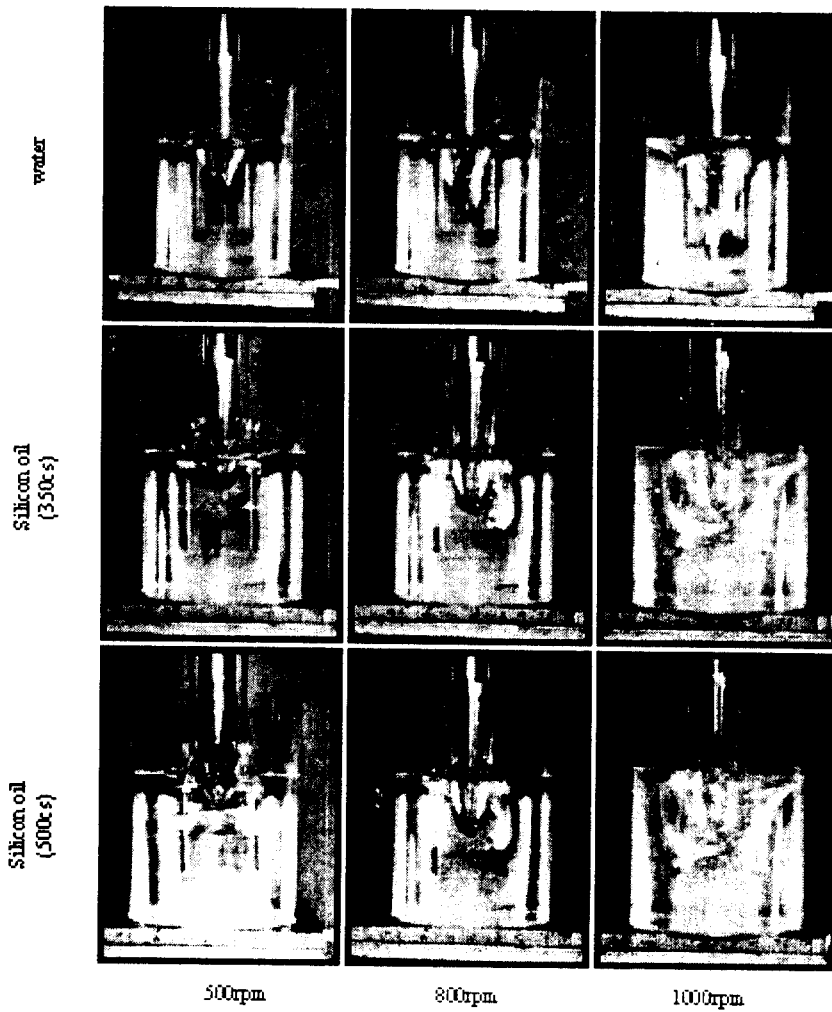


Fig.8 Photographs of water and silicon oils mixtures by RCM with rotation speed

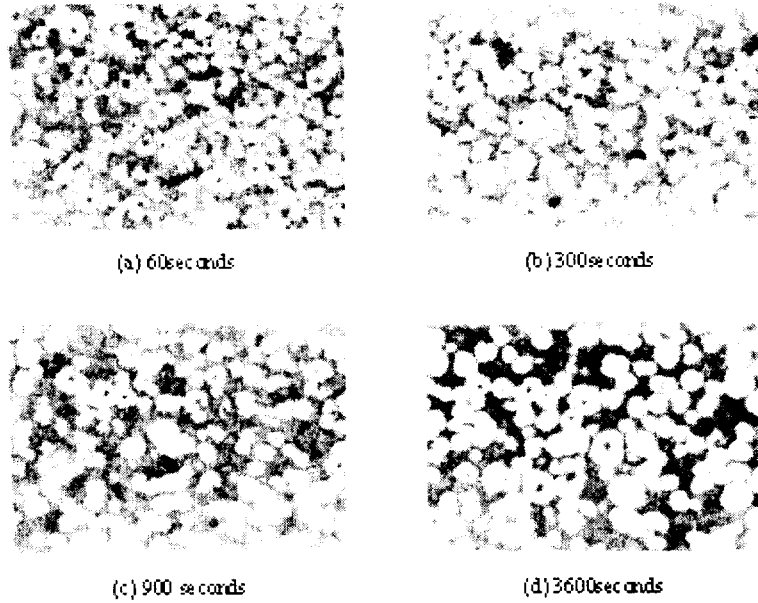


Fig.9 Microstructure evolution of Mg composite reinforced by 5 mass% SiC particulate after isothermal holding at 583°C

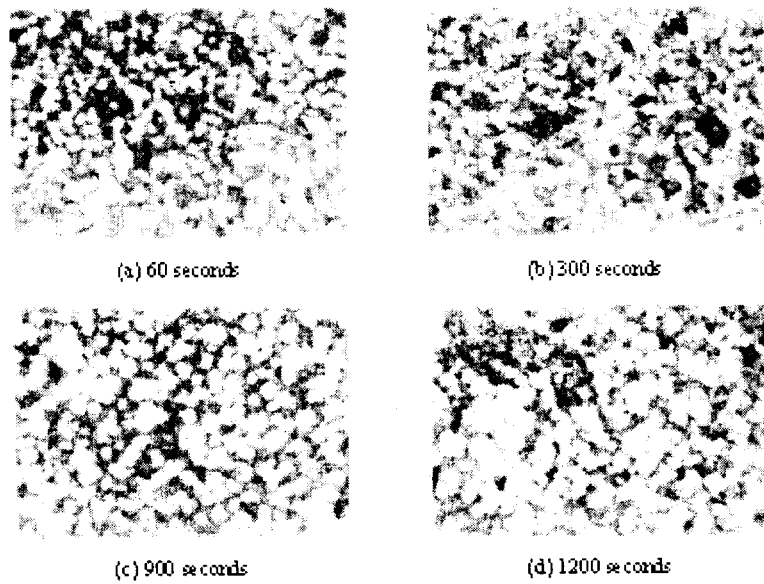


Fig.10 Microstructure evolution of Mg composite reinforced by 10 mass% SiC particulate after isothermal holding at 583°C

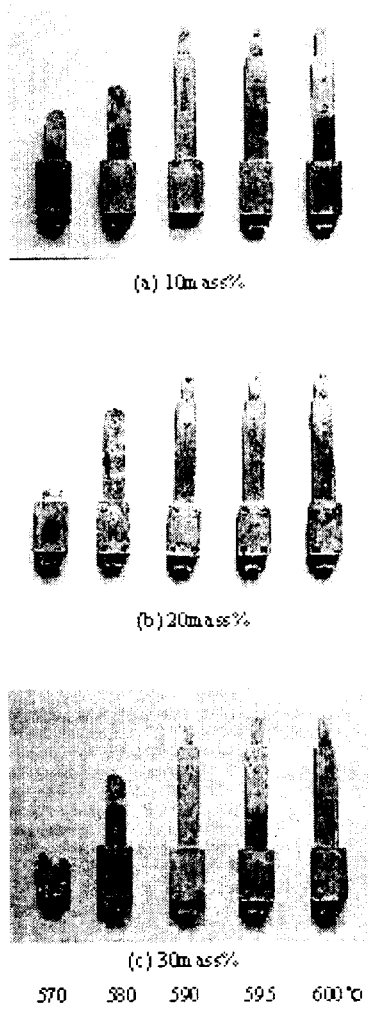


Fig.11 Fulfilling behaviors of Mg composites with forming temperature

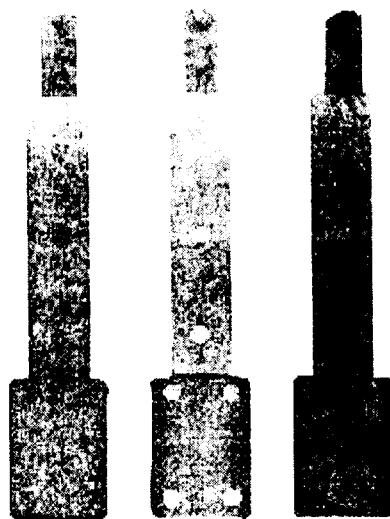
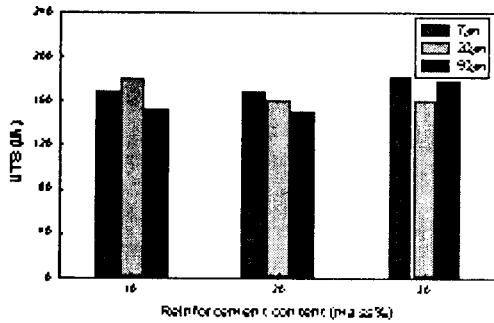
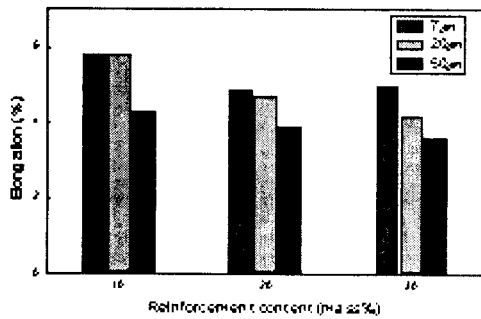


Fig.12 X-radiographs of the semi-liquid formed Mg composites at 595 °C

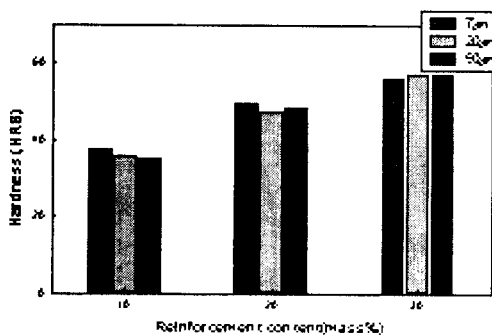


(a) tensile strength

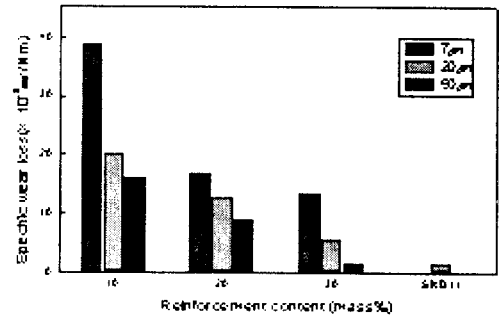


(b) elongation

Fig.13 Variations of (a) tensile strength and (b) elongation of the semi-liquid formed Mg composites with the size and the fraction of the reinforcement.

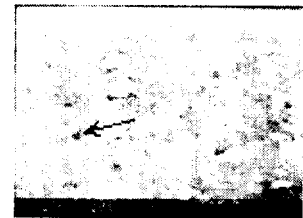


(a) Hardness



(b) specific wear loss

Fig.14 Variations of (a) Hardness and (b) specific wear loss of the semi-liquid formed Mg composites with the size and the fraction of reinforcement.



(a) 7 μm



(b) 50 μm

Fig.15 SEM micrographs of the wear surface of the semi-liquid formed Mg composites