

|||||
論 文
 |||||

SiC입자강화 Al-Si 복합재료의
 내마멸성에 미치는 Cu, Mg의 영향

심상한*, 정용근**, 박익민***

Effects of Cu and Mg on Wear Properties of SiC Particulate Reinforced Al-Si Metal Matrix Composites.

Shang-Han Shim**, Yong-Keun Chung**, In-Min Park***

Abstract

The influences of Cu and Mg addition on wear properties of SiC particulate reinforced Al-Si metal(alloy) matrix composites were investigated. Metal matrix composites were prepared by combination of compocasting and hot pressing techniques.

The main results obtained are as follows :

- 1) The composite with Mg addition exhibits better wear resistance than that with Cu addition. It is considered that Mg addition improved wettability of metal matrix composite by the strong segregation to the SiC / Al matrix interface.
- 2) After homogenization treatment, it was found that the interfacial segregation of Mg was predominant, while that of Cu was not detected.
- 3) The SiC / Al-11Si eutectic composite exhibits better wear resistance than the SiC / Al-6Si hypoeutectic composite does.
- 4) It seems that the increase in the amount of Mg addition affects on the uniform dispersion of SiC particulates, on the refinement of microstructure and on age hardening and these effects cause wear resistance improvement of composites.

1. 서론

금속과 SiC와 같은 세라믹 강화재를 복합화한 고강성, 고강도, 경량의 금속기 복합재료의 연구는 NASA에서의 우주항공용 재료개발에서 부터 정력적으로 계속되어 왔다. 약 25년간의 복합재료 제조기술의 개발에도 불구하고 분말야금법에 비해 값싸고 실제형상에 가까운 제품생산이 가능한 주조방법에 의한 제조기술은 크게 발전하지 못했다. 그 이유로는 (1) 금속용탕과 세라믹 강화재와의 젖음성(wettability) 문제 (2) 세라믹 강화재의 편재에

따른 균일분산문제 (3) 주조시의 가스 등에 의한 가공잔존문제 등의 난점이 지적되어 왔기 때문이다.”

젖음성과 균일분산을 향상시키는 방법으로는 강화재를 Ni, Cu 등의 금속표면처리하거나 예열하는 방법²⁻⁴⁾, 금속용탕에 Ca, Ti, Li, Mg 등의 활성원소를 첨가하는 방법⁵⁻⁷⁾, 가압주조하는 방법⁸⁾ 등이 연구되고 있다. 최근 미국, 일본 등에서는 일부 항공기, 자동차부품으로 사용할 만큼 주조방법에 의한 금속기복합재료의 제조기술이 발전을 이룩하고 있으나, 국내에서는 아직 이에 대한 연구가 미흡한 상태이다. SiC / Al의 연구는 분말야금법으로 제조

* 한국중공업(주) (Korea Heavy Industries Construction Co.)

** 부산대학교 대학원 (Graduate School, Pusan National University)

***부산대학교 금속공학과 (Dept. of Metallurgical Eng. Pusan National Univ.)

된 SiC강화 6061, 2024Al 합금계의 복합재료의 연구가 주류를 이루어 왔으나, 최근 squeeze cast에 의한 복합재료의 검토도 행해지고 있다. 주조법에 의한 내마멸성 SiC/Al의 성공적인 개발을 위해서는 Si, Cu, Mg 등이 젖음성, 균일분산, 내마멸성에 미치는 영향을 명확히 해야 하나, 이에 대한 검토가 불충분한 상태이다.

본 연구에서는 SiC/Al 복합재료를 compocast 즉 반용융상태의 slurry를 교반 주조하는 방법¹⁰⁾과 hot press의 조합방법으로 제조했고, SiC/Al-6Si의 내마멸성과 조직에 미치는 Mg, Cu의 영향 및 이들 원소의 계면분석 문제를 검토 조사했다. 또 SiC 입자강화 아공정 및 공정 Al-Si 복합재료의 내마멸성에 대해 검토 조사했다.

2. 실험방법

2-1. Al 모합금의 제조

순도 99.8%인 Al을 고주파 유도로에 용해한 후 순도 99%인 금속 Si를 첨가하여 Al-6Si, Al-11Si 모합금을 제조했고, 또 순도 99.5% Mg과 순도 99.9% Cu를 첨가하여 Al-Si-Mg, Al-Si-Cu계 모합금을 제조했다.

2-2. SiC 입자전처리와 형상

SiC 입자를 아세톤에 침적해서 초음파 세척한 후 오븐(70℃)에서 건조해서 사용했다. Pulverizing 한 SiC입자의 입경은 약 10μm이고, 그 형상은 Photo.1에 나타낸다.

2-3. 시료제작

Compocast 하는 방법으로서, 우선 Al-Si-Mg의 모

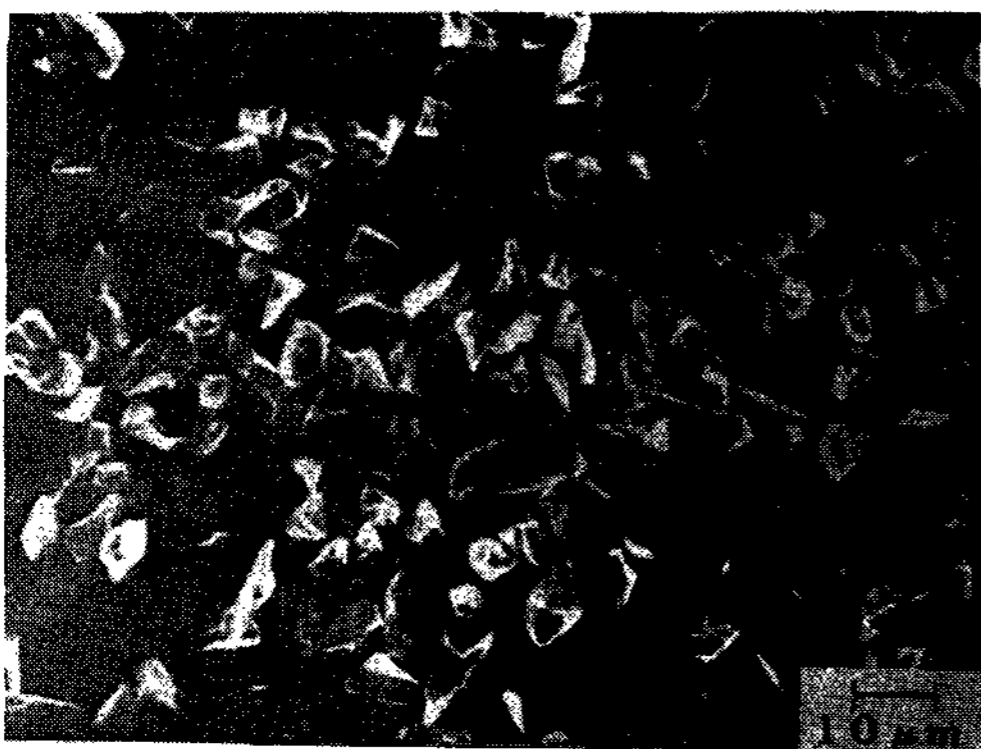


Photo 1. SEM micrographs showing the morphology of SiC particulate

합금을 전기저항로 내의 흑연도가니에 넣고 약 700℃에 용해시킨뒤 탈 gas제(C₂Cl₆)를 첨가하여 표면의 산화물 등을 제거했다. 그리고 온도를 저하시켜 Al 합금조성에 따른 적정의 교반온도에서 SiC 입자를 소량(2~3g)씩 분할첨가하면서 교반했다. 이때 교반중의 Al합금의 산화방지를 위해 trap 장치에서 수분이 충분히 제거된 Ar 가스를 주입하면서 SiC의 균일한 혼합을 위해 20~30분간 더 교반하여도가니내에서 공냉시켰다. 이렇게 하여 얻은 시료를 UTM(만능인장시험기)에 소형의 전기저항로를 부착하여 제작한 hot press 장치에 넣어 가압하여 내부에 존재하는 pore를 제거하였다. 제조된 복합재료의 목표성분을 Table 1에 나타낸다.

Table. 1 Constitution of metal matrix composites (wt%)

	Si	Mg	Cu	Al	SiC
1	6	-	-	bal.	10
2	6	3	-	bal.	10
3	6	-	3	bal.	10
4	6	6	-	bal.	10
5	6	9	-	bal.	10
6	11	-	-	bal.	10
7	11	3	-	bal.	10
8	11	6	-	bal.	10
9	11	9	-	bal.	10

2-4. 시료의 열처리

Hot press 한 후 금속기지가 Al-Si계인 경우에는 550℃에서 1시간동안 균질화처리후 수냉하였으며, 금속기지가 Al-Si-Cu 및 Al-Si-Mg인 경우에는 550℃에서 1시간동안 균질화처리후 수냉시키고, 190℃에서 10시간 시효처리했다. 이때 표면 산화방지를 위해 Ar 분위기하에서 열처리하였다.

2-5. 조직 및 계면분석

조직은 개량 Tucker's용액(HF 25%+HCl 40%+HNO₃ 20%+증류수 15%)으로 부식하여 광학현미경으로 관찰하였으며, 계면분석은 EDAX로 SiC계면주위를 선분석하여 Cu, Mg, Si 등의 농도변화를 관찰하였다.

2-6. 내마멸시험

내마멸시험은 Okoshi식 고속마멸 시험기¹¹⁾를 사용하였고, 마멸조건은 final load.2.1kg, abrasion distance로 변화시키면서 행하였고, 또는 Sliding speed 2.88 m/sec abrasion distance 600m에서 final load를 2.

1, 12.6, 18.9kg으로 변화시키면서 행하였다. Abrasion width는 공구현미경을 사용하여 100분의 1mm까지 측정했고 상대재질은 S45C 탄소강으로 860℃에서 1시간 용체화 처리한 경도 H_{RC}=65의 것을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 복합재료의 제조조건

Al-6Si합금계의 경우 액상선 온도는 약 620℃이고, 공정온도는 578℃이다. 교반온도를 고상율이 약 20%가 되는 액상선 온도 10℃이하인 경우와 고상율이 약 50~60%가 되는 30℃이하인 경우를 비교한 결과, 액상선 온도 10℃이하의 경우가 SiC의 첨가교반이 용이했고 균일한 혼합상태를 얻을 수 있었다. 이렇게 compocast된 상태로는 교반시의 gas 혼입등에 의해 pore가 10% 이상인 Photo. 2b의 예와 같은 복합재료가 얻어졌다. 그래서 고상선 직하의 온도에서 가압력 300kg/cm²의 hot press 처리가 필요했고, hot press 후에는 Photo. 2a와 같은 pore가 1% 이하의 건전한 복합재료를 제조할 수 있었다. 고상선 온도(공정온도)보다 50℃이하의 온도에서는 hot press의 효과가 거의 나타나지 않았다. Al-6Si-(Mg, Cu)의 3원계는 2원계의 교반 온도 보다 약 10℃ 감소시켜 경험적으로 고상율을 약 20%로 유지시키면서 첨가교반을 행하였다. 용탕에 Mg을 첨가한 경우는, 무첨가의 경우가 약 30분간의 격렬한 교반이 요구되는데 비해, 약 10분 정도의 교반으로도 충분한 혼합 상태가 이루어짐을 알 수 있었다. Cu 첨가의 경우는 무첨가의 경우 보다는 약간 우수한 혼합 상태가 이루어졌다. Al-6Si에 비해 mushy zone의 거의 존재하지 않는

Al-11Si공정계는 SiC의 첨가, 교반이 어려웠는데 Al용탕의 상하 온도 편차를 이용하여 첨가 교반하여 compocast하였고, 공정온도 직하에서 hot press를 하였다.

3-2. SiC / Al 복합재료의 내마멸성

Fig. 1은 SiC / Al-Si 복합재료의 내마멸성에 미치는 Cu, Mg의 영향을 나타낸다. Cu의 첨가보다는 Mg의 첨가가 복합재료의 내마멸성 향상에 유

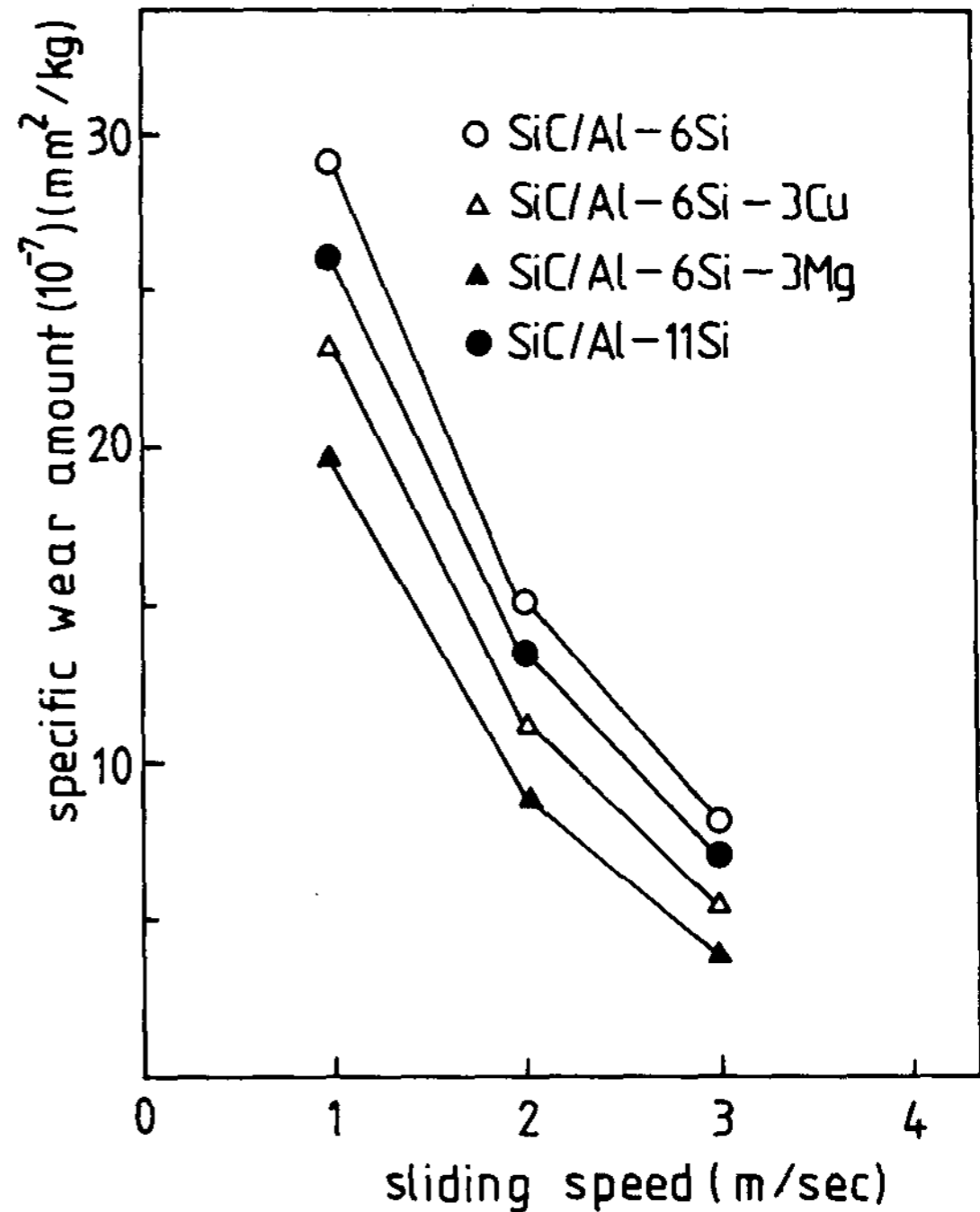


Fig. 1 Effect of Cu and Mg addition on the wear resistance of SiC / Al-Si composites.

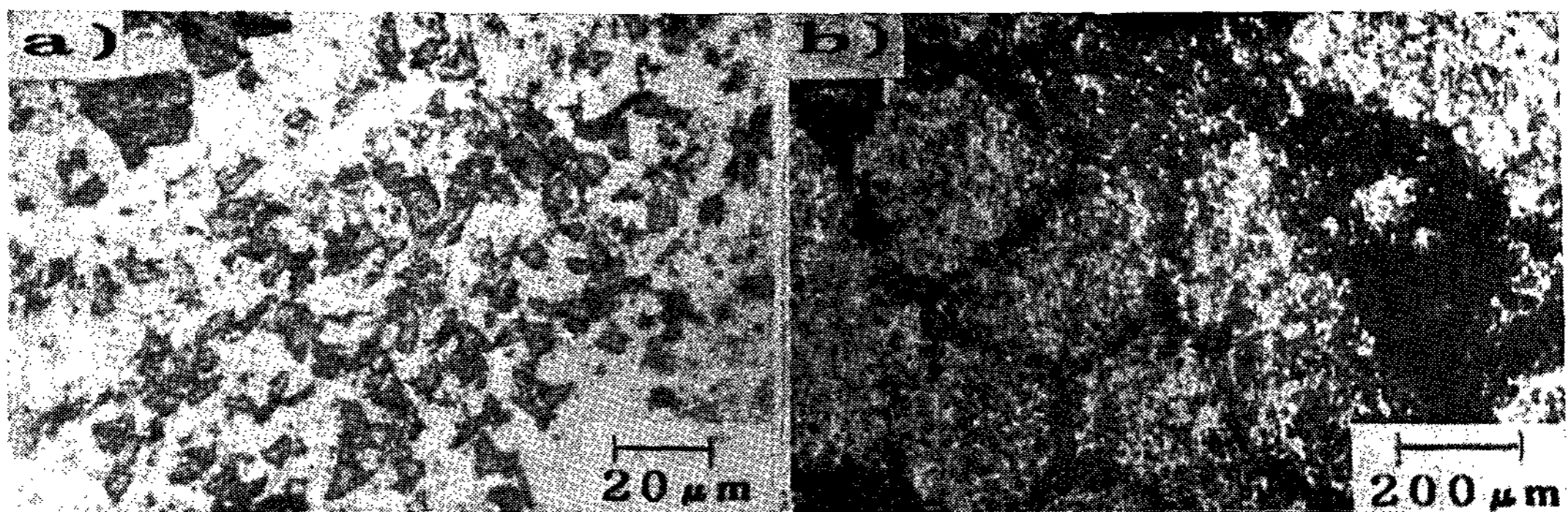


Photo 2. Optical microstructure showing the example of poor wetted condition (b: as compocast) and well wetted condition (a: compocast+hot press).

효함을 알 수 있다. 그리고 기지가 공정 Al-11Si 합금의 경우가 아공정 Al-6Si 합금의 경우보다 우수한 내마멸성을 나타내고, 또 sliding speed가 증가함에 따라 비마멸성이 감소함을 알 수 있다.

경질의 세라믹 SiC첨가에 의해 Al-Si 합금의 내마멸성을 향상시키려는 시도에서 가장 중요한 것은, 복합재료 제조시 SiC와 기지 합금의 젖음성을 향상시켜 SiC를 보다 균일하게 분산시키는 점에 있다. Cu, Mg첨가의 효과로는, 금속간화합물에 의한 시효경화의 효과도 있겠지만 이보다는 젖음성 향상의 효과가 중요하다. 서론에서도 지적되었듯이 젖음성향상을 위해 활성원소 Mg의 첨가 혹은 Cu 표면처리가 행해지고 있다. 젖음성 향상을 위해서는 Young Dupre 식

$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta$ 에서 고액계면의 적당한 반응층 형성에 따른 고액계면에너지(γ_{sl})의 저하가 가장 중요하고, 또한 고상표면에너지(γ_{sv})의 상승, 액체금속의 표면장력(γ_{lv})의 저하 등이 요구된다.

Solvent 보다 산소와 친화력이 큰 것은 고액계면에 편석하기 쉬워, Gibbs의 등온흡착식에서 알 수 있듯이 고액의 계면장력(γ_{sl})을 낮추어 젖음성을 향상시킨다. 마찬가지로 낮은 표면장력(γ_{lv})을 갖은 원소는 세라믹 강화재의 계면에 편석하기 쉽다. 0.599Nm^{-1} 의 낮은 표면장력을 갖는 Mg을 Al(0.76Nm^{-1}) 혹은 Al-11.8 Si(0.817Nm^{-1})에 첨가하면 Mg의 계면편석에 따른 젖음성의 향상이 기대된다. Al용탕에 3% Mg첨가로 표면장력은 993k에서 0.76에서 0.62Nm^{-1} 로 저하함에 보고되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

Photo. 3과 4는 균질화처리후 시효처리한 SiC / Al-6Si-3Mg 및 SiC / Al-6Si-3Cu 복합재료의 SiC 주위를 EDAX로 분석한 결과이다. Mg첨가의 경

우는 SiC계면 주위에서의 Mg의 편석을 관찰할 수 있으나 Cu첨가재에서는 계면에서의 Cu편석을 관찰할 수 없고, 기지내의 Cu금속간화합물의 형성에 따른 것으로 사료되는 피크가 관찰되었다. Mg의 세라믹 강화재의 계면에의 편석을 보고한 연구에 의하면, MgO(61%), $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_5$ (36%), MgAl_2O_4 의 화합물등이 확인되고 있다.¹⁵⁾¹⁶⁾

본 연구에서도 X선회절시험의 결과, 이들 Mg의 계면편석은 Mg-(Al, Si)의 산화물 혹은 Mg_2Si 화합물로 추정되었고, 이는 Al 용탕과의 젖음성 향상에 기여하는 것으로 사료된다. 주조상태에서는 4% 정도 Cu 첨가시 강화재료의 계면에 Cu가 편석됨

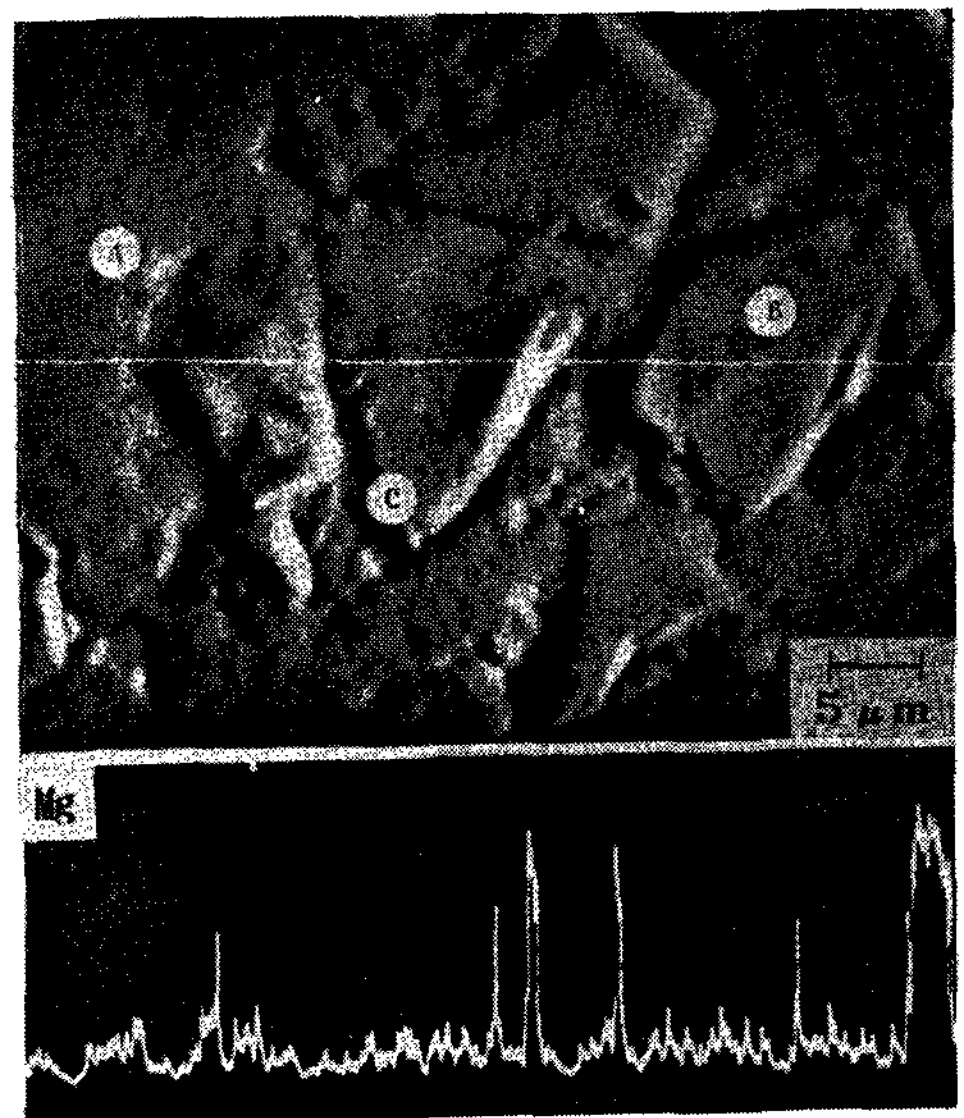


Photo 3-1 EDAX analyses results showing the segregation of Mg at the interface in the SiC/ Al-6Si-6Mg composite.

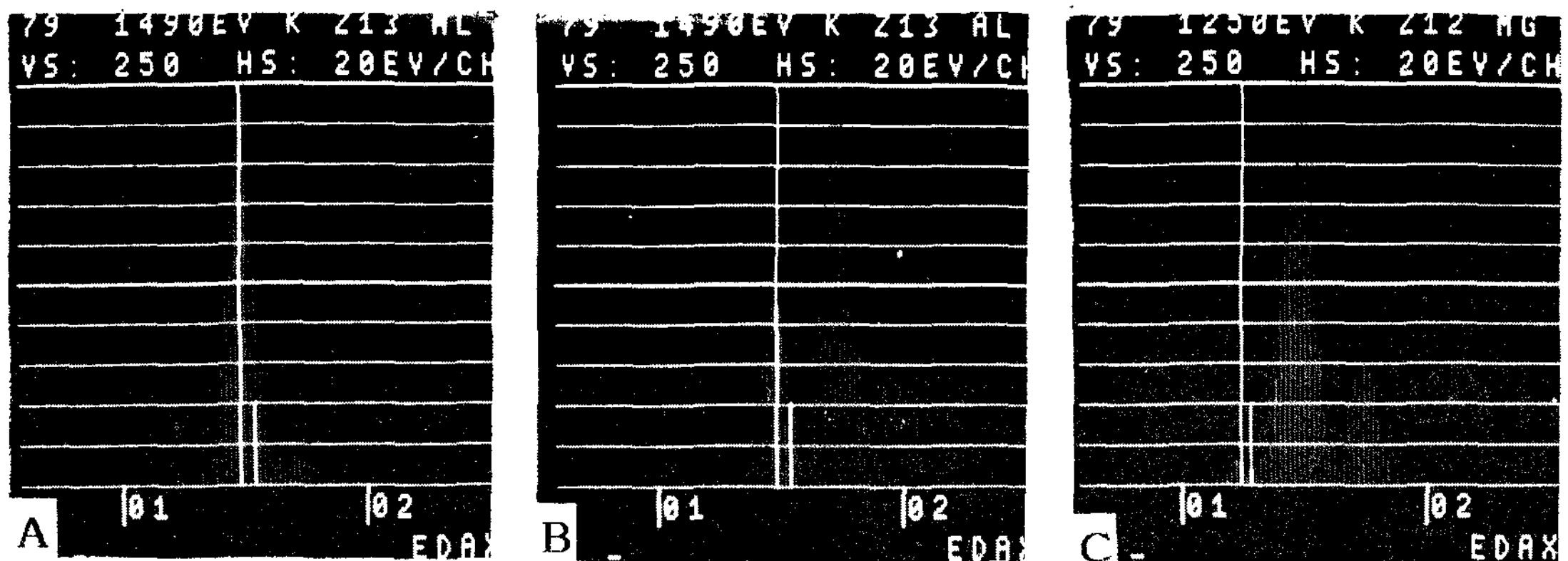


Photo 3-2. EDAX spectrum (a) Al-6Si-3Mg matrix (b) SiC particulate (c) interface

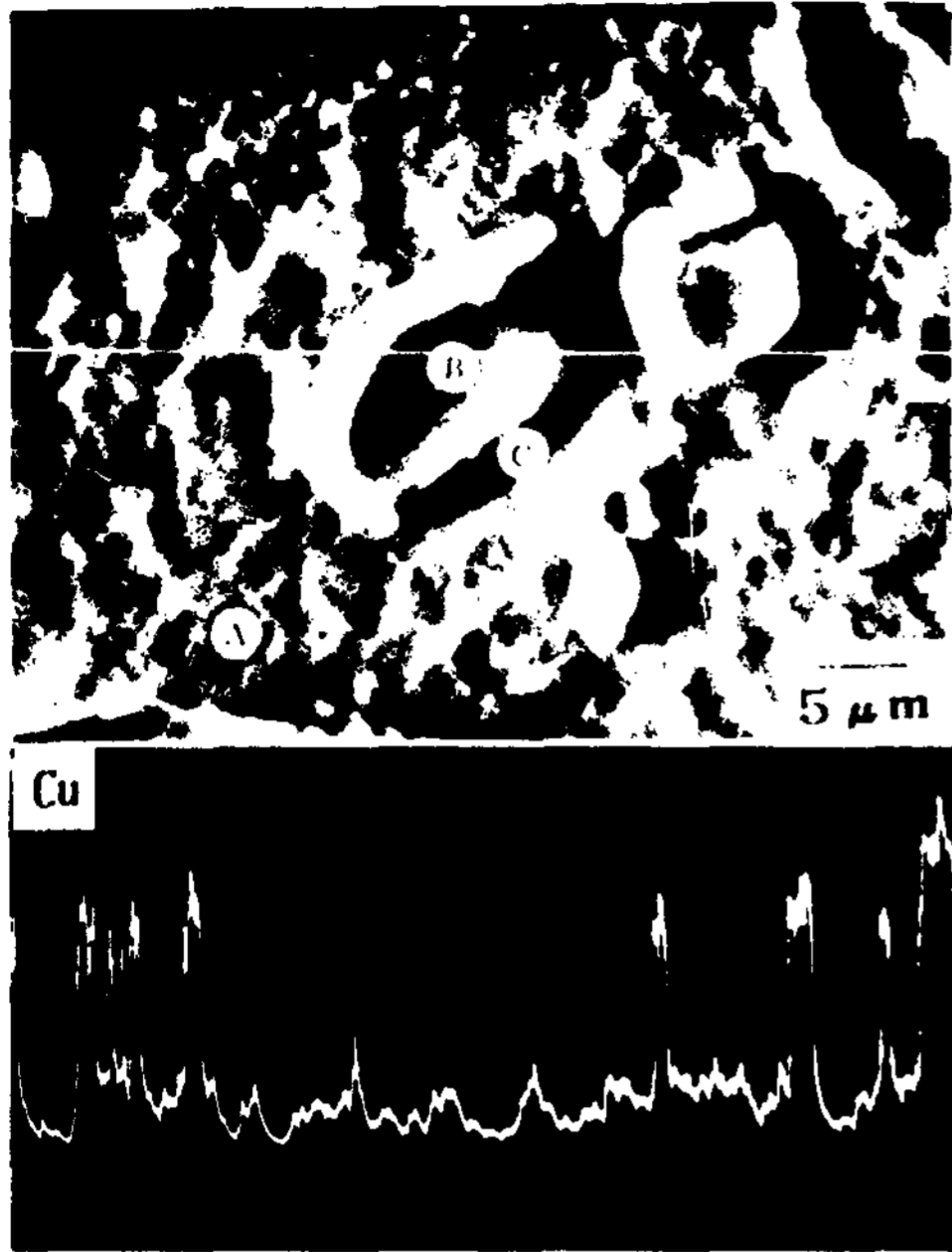


Photo 4-1. EDAX analyses results showing no interfacial segregation of Cu in the SiC/Al-6Si-3Cu composite.

에 기여한다고 사료된다.

공정인 Al-11Si 복합재료가 아공정인 Al-6Si보다 우수한 내마멸성을 나타내었는데, 이는 아공정~공정범위에서는 산화마멸(oxidative wear) 현상이 현저하고 Si이 증가할수록 산화마멸 영역이 확대되고 내마멸성이 향상한다는 Al-Si합금에서의 연구보고¹⁸⁾¹⁹⁾와, 적량의 흑연이 첨가된 복합재료에서 아공정조정보다는 공정조성이 우수하다는 연구보고²⁰⁾의 결과와도 잘 일치하고 있다. Sliding speed가 증가할수록 내마멸량이 감소하는 현상도 산화피막의 형성과 통상 2μm의 두께의 plate상의 산화물 debris에 따른²¹⁾ oxidative wear에 의한 것으로 사료되며 타연구결과와 잘 부응하고 있다.²²⁾

Fig. 2와 3은 SiC입자강화 아공정 및 공정 Al-Si합금의 복합재료의 내마멸성에 미치는 Mg첨가량의 영향을 나타낸다. 아공정 및 공정 Al-Si합금이 비슷한 경향으로, 무첨가시 보다는 3% Mg의 경우가 내마멸성이 증가되나(Fig. 1참조), 6% Mg첨가의 경우는 3% Mg 첨가에 비해 거의 동일효과를 보이고 9%Mg 첨가시는 내마멸성이 향상됨을 알 수 있다. 또 공정이 아공정보다 내마멸성이 우수하고 sliding speed가 증가할수록 내마멸량이 감소하

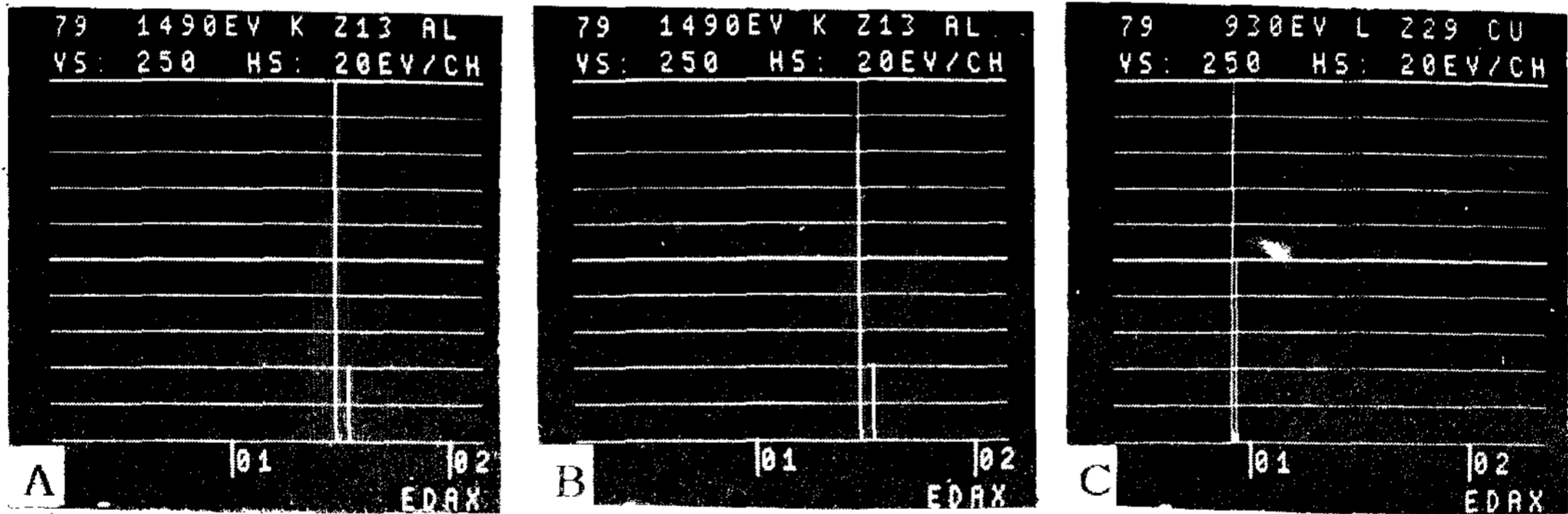


Photo 4-2. EDAX spectrum (a) Al-6Si-3Cu matrix (b) SiC particulate (c) interface

을 보고한 논문¹⁷⁾도 있으나, 본 연구에서는 균질화 처리에 의하여 편석이 없어지는 것으로 사료된다. 즉, Cu 편석은 dendrite 형성시의 고상과 액상의 확산속도차에 따른 용질의 재분배현상으로 생각되어져 계면에서의 Cu 화합물 형성에 따른 젖음성 향상의 효과는 적은 것으로 사료된다.

이상과 같이 Al용탕에의 Mg첨가는 Cu첨가의 경우 보다 강화재 계면으로의 강한 편석으로 적당한 화합물을 형성하면서 SiC와의 젖음성을 향상시켜 SiC의 균일분산에 도움이 됨을 알 수 있다. 이러한 젖음성과 균일분산의 향상은 내마멸성 향상

고, final load가 증가할수록 내마멸량은 증가하고 있다.

Photo. 5는 SiC/Al-6Si-Mg 복합재료에서 Mg이 0, 3, 9% 첨가할 경우의 조직 사진으로 Mg 첨가에 따라 조직이 미세화됨을 알 수 있다. 6%Mg첨가의 경우는 조직사진은 생략하였지만 3%Mg첨가와 비슷했다. Mg첨가는 전술한 바와 같이 젖음성을 향상시키고 SiC의 균일분산에 영향을 주어 조직을 미세화시키고, 또한 다량첨가시는 Mg화합물에 의한 시효경화의 효과도 기대되어 내마멸성이 향상되는 것으로 사료된다.

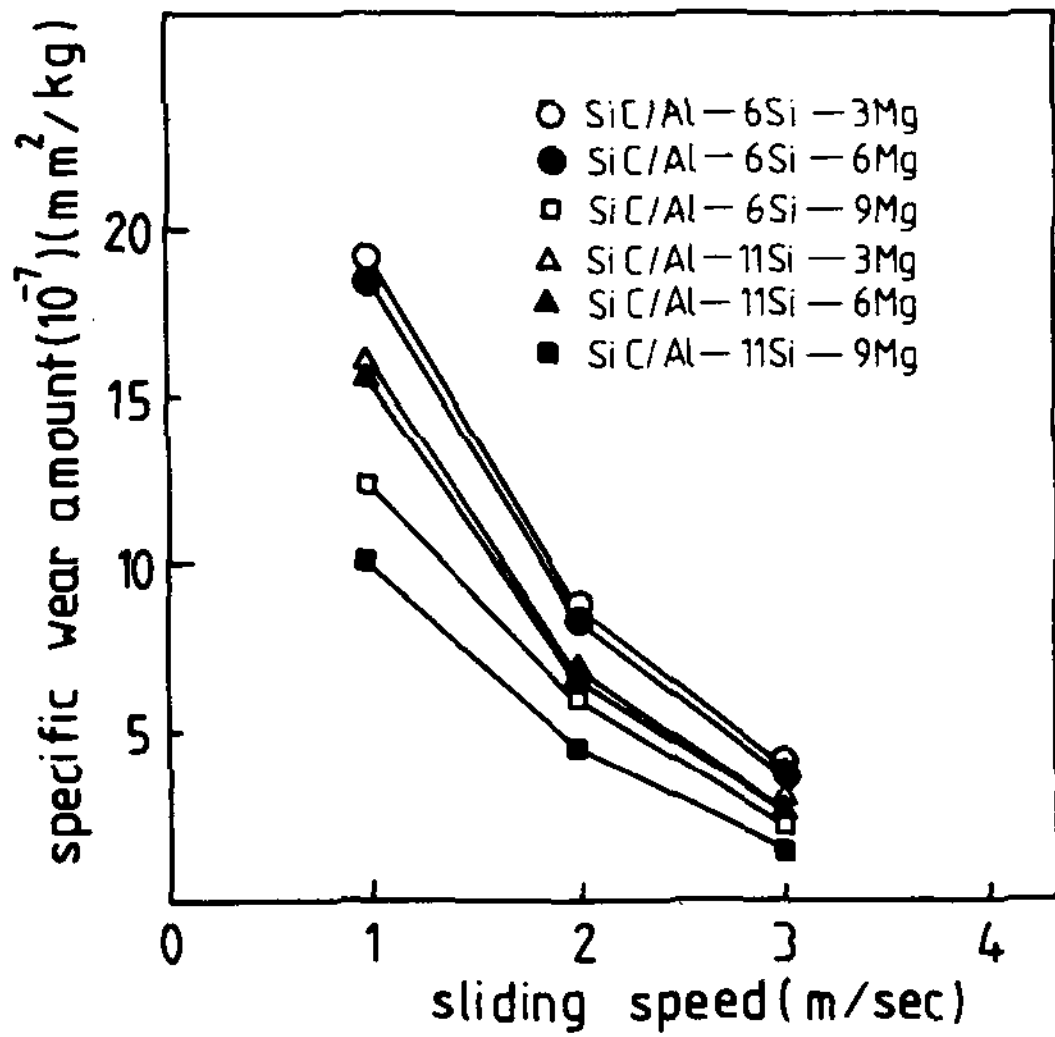


Fig. 2 Effect of the amount of Mg addition on specific wear amount in the SiC/ Al-Si composites.

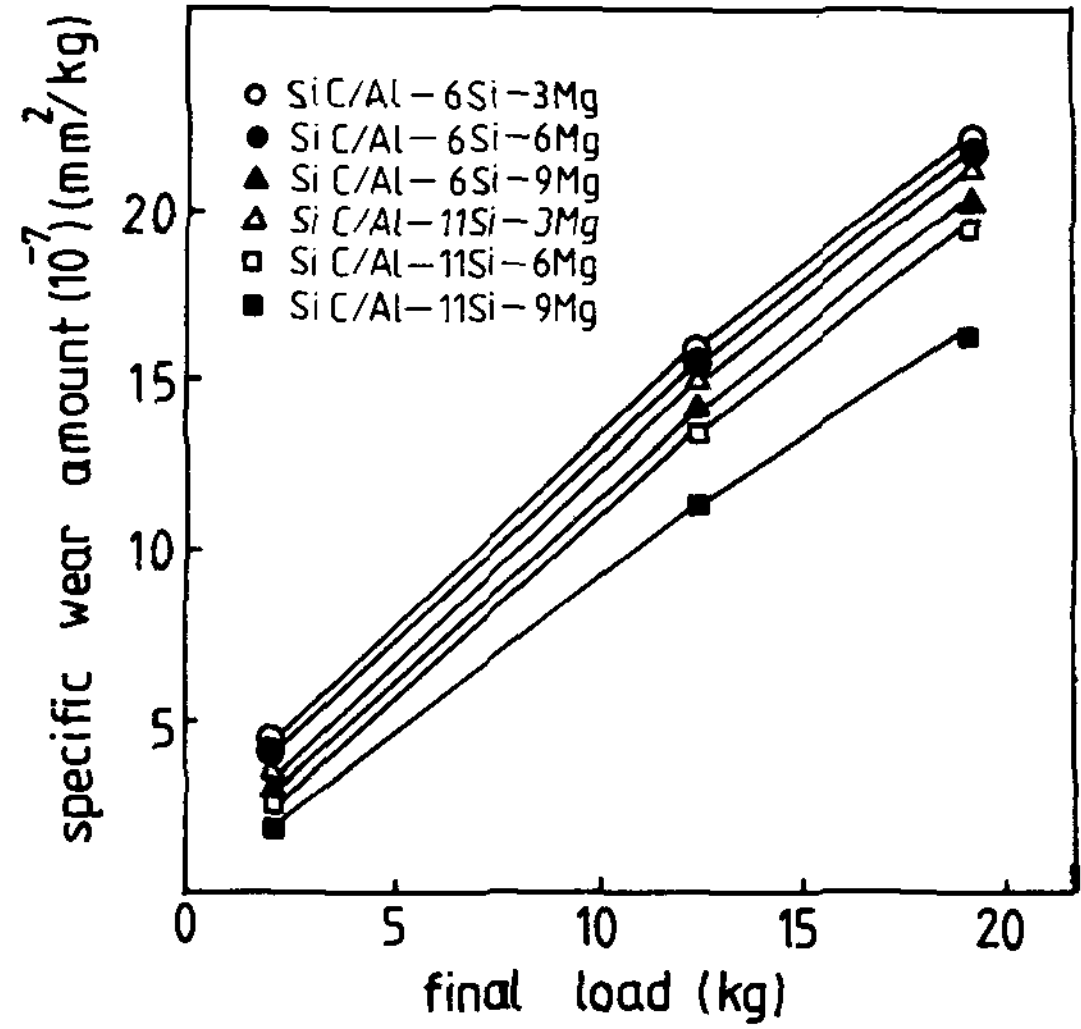


Fig. 3 Variation in specific wear amount with final load for SiC/ Al alloy matrix composites.

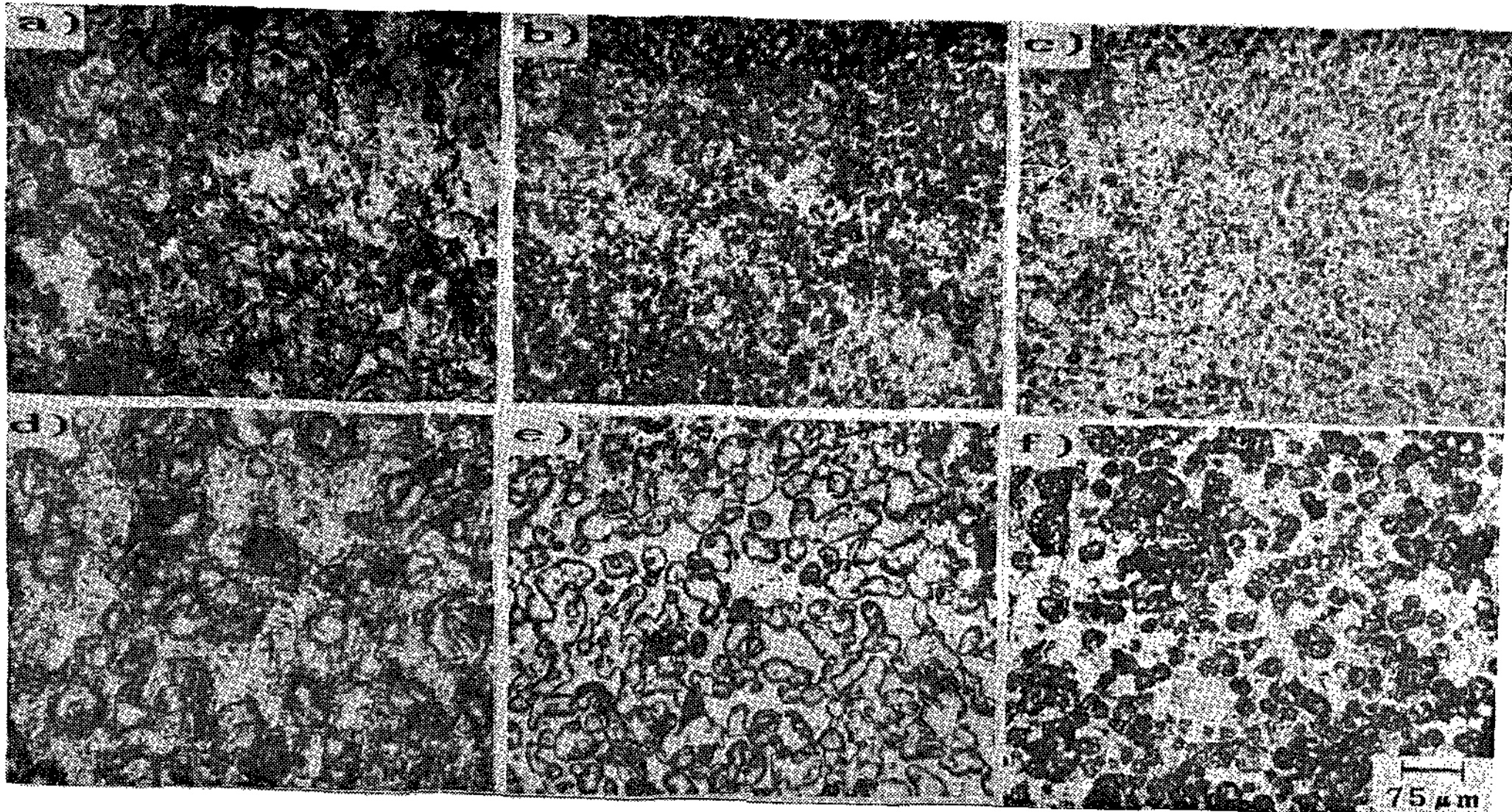


Photo 5. Effect of the amount of Mg addition on microstructure.

- (a) SiC/ Al-Si-0Mg (b) SiC/ Al-6Si-3Mg (c) SiC/ Al-6Si-9Mg
- (d) SiC/ Al-11Si-0Mg (e) SiC/ Al-11Si-3Mg (f) SiC/ Al-11Si-9Mg

Sliding speed 증가에 따라 비마멸량이 감소하였는데, 이는 전술과 같이 oxidative mild wear에 의한 것으로 사료된다. Final load 증가에 따른 비마멸량이 직선적으로 증가하는 이유는 load 증가에 따라 금속융착마멸에 따른 severe (metallic) wear 량이 증가함에 기인하는 것으로 사료되며, mild wear에서 severe wear로의 천이 load²⁰⁾는 합금조성과 마멸시험조건에 의존하지만 본 실험에서는 관찰되지 않

았다.

4. 결론

Compcast법과 hot press법의 조합으로 제조된 SiC입자강화 Al-Si계 복합재료의 내마멸성 및 조직에 미치는 Cu, Mg의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Mg 첨가의 경우가 Cu 첨가의 경우보다 내마멸성이 우수하였는데 이는 Mg 의 계면편석에 의한 젖음성 향상이 Cu보다 우수하기 때문으로 사료된다.

2) 균질화처리 후에도 Mg의 계면편석은 현저하나 Cu의 계면편석은 없었다.

3) SiC / Al-11Si 공정계 복합재료가 SiC / Al-6Si 아공정계 복합재료 재료보다 내마멸성이 우수했다.

4) Mg 첨가량의 증가에 따라 내마멸성이 향상되는데, 이는 젖음성향상과 SiC의 균일분산에 따른 조직미세화와 시효경화에 의한 것으로 사료된다.

후기

본 연구는 1989년도 문교부 학술연구(일반과제)의 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 박익민, 신광선, 윤의박;주조 8(1988) 4, p. 412.
- 2) T.W.Chou, A.Kelly and A.Okura;Composite, 16(1985)3, p.187.
- 3) B.K.Chen, T. Ma and Y.S.Mu;Proceedings of the 5th ICCM, Sandiego, 1985, TMS-AIME, p.709.
- 4) A.Mizuta, T.Nakamura and K.Sakai;Tetsu-to-Hagane, 75(1989)9, p.1783.
- 5) Y.Kimura et al;J. of Mat. Sci., 19(1984) p.3107.
- 6) J.P.Rocher et al;Mem. Rev. Mem., (1986)2, p.69.
- 7) F.Dlanney, L.Frozen and A.Deryttere;J. of Mat. Sci., 22(1987), p.1.
- 8) P.K.Rohatgi, R. Asthana and S.Das;Int. Met. Rev., 31(1986)3, p.69.
- 9) E.Nakada, Y. Kagawa and H.Tera;J.Jpn.Soc. Compo.Met., 9(1983)3, p.115.
- 10) R.Mehrabian, R. G. Riek and M.C. Flemings;Met. Trans., 5(194), p.1899
- 11) M. Okoshi, T.Sato and M.Mizuno;Report of Phys. and Chem. Inst., 31(1955)2, p.103.
- 12) K.C.Russell, J.A.Cornie and S.Y.Oh;Proceedings AIME-ASM Composite Committee, Louisiana, 1986, p.61.
- 13) T.Choh and T.Oki;Bulletin of JIM, 28(1989) 4, p.285.
- 14) A.Banerjee;MSc thesis, Univ. of Kerala, India, 1982.
- 15) B.C.Pai, S.Ray, K.V.Prabhaker and P.K.Rohatgi;Mat. Sci. Eng., 24(1976) p.31.
- 16) C.G.Levi, G.J.Abbaschian and R.Mehrabian;Met. Trans. 1978, 9A, p.697.
- 17) H.Fukunaga and K.Goda;Bulletin of JSME, 28(1985) No, 235, paper 83-0201.
- 18) R.Shivanath, B.K.Sengupta and T.S.Eyre;Br. Foundryman, 70(1977), p.349.
- 19) A.D.Sakar;Wear 31(1975), p.331.
- 20) 권혁무, 장충근, 신세균;주조 6(1983), p.15.
- 21) K.Razavizadeh and T.S.Eyre;Wear, 87(1983), p.261.
- 22) S.Hotoshi and F.Hayama;Jpn. Light Metal, 21(1971) 3, p.103.