技術資料

마그네슘기복합재료의 개발 동향

윤 여 창* 최 정 철* 박 익 민** 남 태 운***

Development Trends of Mg Matrix Composites

Y. C Yonn, J. C Choe, I. M Park, T. U Nam

1. 서 론

최근들어 우주항공분야, 자동차, 산업기기 및 일상용품분야의 발전에 따라 비강도(인장강도/밀도), 내열성 및 내마모성이 우수한 신소재가 요구되고 있다. 이에 기계적 강도가 뛰어난 재료들을 분산재로 하여 금속과 복합시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 복합재료의 사용범위는 점차 증가 추세에 있으며 점진적으로 재래의 단순 재료와 대체될 것이다. 가장 적절한 재료중의 하나가 마그네슘을 기지로한 복합재료라 할 수 있다. 마그네슘은 자원이 풍부하고, 경량이면서 고강도 합금을 만드는데 아주 우수한 재료이다. 그러나 고온에서 쉽게 산화되기때문에 용해작업이 어려워서 아직 그 개발이 충분하지 못한 실정이다. 마그네슘기 복합재료의 제조시 신중히 고려하여야 할 것은 강화재와 기지사이의 불량한 젖음성이며, 이를 극복할 수 있는 새로운 제조공정이 필요하다.[1] 그 제조방법으로는 첫째, 금속용탕을 예비성형된 세라믹 강화재에 가압침투시켜 주조하는 용탕가압 침투법과 둘째, 용융 혹은 반용융 상태의 금속용탕에 세라믹 강화재를 첨가하여 강제교반 주조하는 기계적 용탕 교반법이 있다.[2]

금속기복합재료의 새로운 제조공정에 대하여 선진국에서는 이미 많은 학문적연구가 있지만, 국내에서는 이러한 세계적인 추세에 뒤떨어진 실정이다. 그래서, 세계적으로 주목을 받고 있는 마그네슘기 복합재료 개발을 시도함에 있어 소재개발의 기술 축적과 이용의 기초 자료가 되기 위하여, 본고에서는 마그네슘기 복합재료와 그 제조법에 대하여 개략적으로 소개한다.

2. 이론적 배경

금속기복합재료는 구성재료의 특정상 사용되는 세라믹 강화재와 금속기지 사이의 젖음성이 불량하여 그 제조가 쉽지않다. 강화재와 기지금속 사이의 접착상태는 복합재료의 물리적, 기계적성질에 큰 영향을 미치기 때문에 젖음성(wettability)은 상당히 중요한 요소중의 하나이다.

금속과 세라믹강화재 사이의 젖음성은 그림1과 같이 세라믹 판상에 용탕을 떨어뜨렸을때의 접촉각으로 평가되어진다.[2]

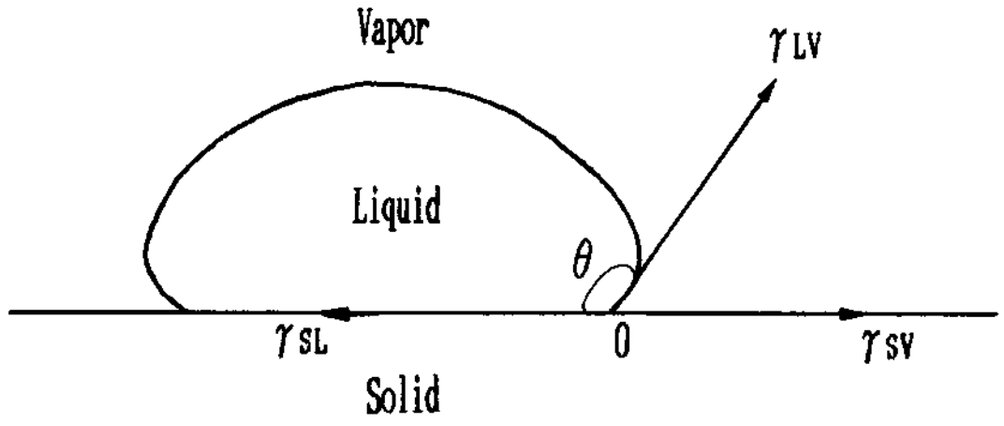

그림 1. 접촉각과 계면에너지

* 아주대학교 재료공학과(Department of Materials Science and Engineering, Ajou University)
** 부산대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University)
*** 한양대학교 금속재료공학과(Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University)

고상-액상의 계면에너지를 γ_{SL}, 액상-기상의 계면에너지를 γ_{LV}, 기상-고상의 계면에너지를 γ_{SV}, 라면 고상, 액상, 기상이 공존할때의 계면에너지와 접촉각과의 관계는 Young-Dupre의 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV}-\gamma_{SL} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

열역학적으로 θ는 γ_{SL}과 γ_{LV}사이의 각으로 접촉각(contact angle) 또는 젖음각(wetting angle)이라 부른다. $\gamma_{SV}<\gamma_{SL}$이면 90°보다 크게 되므로 non-wetting 되었다고 하며, $\gamma_{SV}>\gamma_{SL}$이면 θ는 90°보다 작거나 같게 되므로 Wetting되었다고 한다. 또한 θ=180°일때 complet non-wetting이며 액상은 구형으로 고상위에서 고착되지 않으며, θ=0°일때 complete wetting되며 고상의 표면위에 자발적으로 퍼진다.

고상의 액상의 결합을 나타내는 흡착일(work of adhesion, Wa)은 위의 계면에너지 관계로부터 다음과 같이 정의 된다.

$$Wa=\gamma_{LV}+\gamma_{SL}-\gamma_{SL} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

①과 ②식 에서

$$Wa=\gamma_{LV}(1+\cos\theta) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ③$$

으로 나타낼 수 있으며, 접촉각(contact angle, θ)과 액상-기상의 계면에너지를 이용하여 고액상의 결합력을 알 수 있다. 즉 Wa 값이 클수록 고상-액상의 결합력이 크므로 젖음성이 향상된다.[3]

액상금속과 세라믹 강화재와의 젖음성을 향상시키기위한 방법은 ①식에서 알 수 있듯이 γ_{SV}의 증가와 γ_{SL}의 저하가 필요하다. 그 구체적인 예는 다음과 같다.[4)5)]

1) 강화재의 분위기를 진공으로 유지하여 액상기지합금을 강화재 사이로 흡입시킨다.

2) 반용융상이 갖는 점성도를 이용하여 강화재를 액상기지합금속에서 강제 교반에 의해 침적시킨다.

3) 강화재의 표면에 흡착되어 있는 산소등 불순물을 제거하여 표면화학조성을 조절함으로서 젖음성을 향상시킨다.

4) 젖음성을 향상시키는 피복층으로 강화재를 피복한다.

3. 마그네슘재료의 특성

마그네슘의 비중은 1.74로 실용합금중에서 가장 가볍다. 구조재용합금인 AZ91의 경우는 비중 1.82로 A1합금의 2/3, 철의 1/4이며 높은 비강도를 갖고있다. 마그네슘 합금은 시간의 경과에 의한 칫수의 변화가 적으며 진동의 기계적에너지를 흡수하여 열에너지로 전환하는 감쇠능(減衰能)이 매우 높고, 다른 금속에 비해 기계가공성이 우수하며 알루미늄보다도 신율이 더 크다. 마그네슘의 물리적 성질을 알루미늄 및 철과 비교하여 표1에 나타내었고, 표2에는 기계가공성의 예를 소요절삭동력의 비로서 나타태었다.[6)7)]

마그네슘은 주로 용융염전해법(熔融鹽電解法)과 산화물환원증류법(酸化物還元烝溜法)으로 만들어진다. 순수한 마그네슘 합금은 경량이지만 강

표 1. 마그네슘의 物理的性質

項　　目	마 그 네 슘	알 루 미 늄	鐵
密　度	1,74	2.70	7.87
融　点 (℃)	650	660	1,539
沸　点 (℃)	1,110	2,060	2,740
融 解 潛 熱 (cal/g)	89	95	65
比　熱 (cal/g·℃)(20℃)	0.25	0.215	0.11
結 晶 構 造	最 密 六 方	面 心 立 方	體 心 立 方
Young's modulus (kg/mm^2)	4,500	7,000	20,000
線 膨 脹 係 數 (10^{-6}/℃,20～200℃)	27.0	24.0	12.3
熱 電 導 率 (cal/cm·sec·°K)	0.38	0.53	0.18
標 準 單 極 電 位 (V, 25℃)	-2.37	-1.66	-0.44

표 2. 所要切削動力의 比較

金 屬	所要切削動力指數
마그네슘合金	1.0
알루미늄合金	1.8
黃 銅	2.3
鑄 鐵	3.5
軟 鋼	6.3
니 켈 合 金	10.0

(주) 소요절삭동력지수는 마그네슘합금의 경우를 1로 본것임.

도가 낮기 때문에 Al, Li, Mn, Zn, 희토류원소(稀土類元素)등을 합금하여 사용한다.[8] 일반적으로 주조성과 내압성이 우수한 Mg-Al계 합금에는 Zn이나 Mn을 첨가하여 기계적 성질을 향상시킨다. 이 합금에서는 통상 기계적 성질의 향상을 위하여 과열처리등에 의해 결정립을 미세화하지만, 알루미늄에 의해서도 기계적 성질이 향상되고, 아연에 의해 내식성이 개선되며, 망간에 의해 결정립의 미세화 및 내식성이 향상된다. Mg-Zn계 합금은 Zr을 첨가함으로서 결정립미세화의 작용에 의하여 주조성이 양호한 합금을 얻을 수 있다고 보고되어있다. Mg-Zn-Zr계 합금은 주물용 마그네슘 합금중에서 상온에서의 기계적성질이 가장 우수한 합금이다. 이외에도 희토류원소나 Th의 첨가로 크리이프(creep)성을 향상시킨 내열성 마그네슘합금을 얻을 수 있다.[9] [10]

4. Mg기복합재료의 제조법

마그네슘 합금은 이미 설명한 바와같이 낮은 융점과 밀도를 갖고 있기 때문에 금속기 복합재료의 기지합금으로서 적합하다. 마그네슘 합금을 기지로한 복합재료의 제조를 위하여 여러가지 제조법을 열거할 수 있는데 제조시의 기지상태에 따라 크게 고상법과 액상법으로 나눌 수 있다. 일반적으로 고상법에는 1) Diffusion Bonding, 2) Hot Rolling, 3) Extrusion and Drawing, 4) Hot Isostatic Pressing, 5) High Speed Hot Pressing, 6) Explosive Welding등이 있고, 액상법에는 1) Infiltration under Atmospheric Pressure or Inert Gas Pressure, 2) Vacuum Ifiltration, 3) Squeeze Casting, 4) Rheocasting과 Compocasting등이 있다.[11]

여러가지 제조방법들이 있지만 특히, 유망한 액상법중에는 세라믹 강화재의 Preform위에 금속용탕을 가압침투시켜 주조하는 용탕가압침투법과 용융 혹은 반용융 상태의 금속용탕 첨가 강제교반하여 주조하는 기계적 용탕 교반법이 있다. 용탕가압침투법에는 용탕단조(Squeeze casting)법, 저가압 용탕 침투법, 진공가압주조법이 있으며, 기계적용탕 교반법에는 가스주입법, Vortex법, 초음파 교반법, Rheocasting법과 Compocasting 등이 있다.

마그네슘기복합재료를 제조하는 방법중 실용적인 측면에서 가장 효율적인 두가지 공정은 Squeeze casting과 Rheo-compocasting으로 간주된다. Squeeze casting법은 강화재의 Preform이 내재되어있는 금형속으로 금속용탕을 주조하는 방법으로 신속, 대량생산이 가능하다.[12] [13] 이 공정에서는 기지와 강화재의 젖음성을 향상시킬 수 있는 가압력, 용해온도, 용해분위기, Preform예열온도, 가압유지시간등의 요소들이 제조공정의 효율성을 높이는 중요한 인자들이다.[14]

Rheo-compocasting법은 액상과 고상이 공존하는 반용융 상태에서 강화재를 첨가교반하여 주조함으로서 기지금속과 강화재의 젖음성을 향상시킬 수 있는 방법이다. 이 방법은 교반속도에 따라

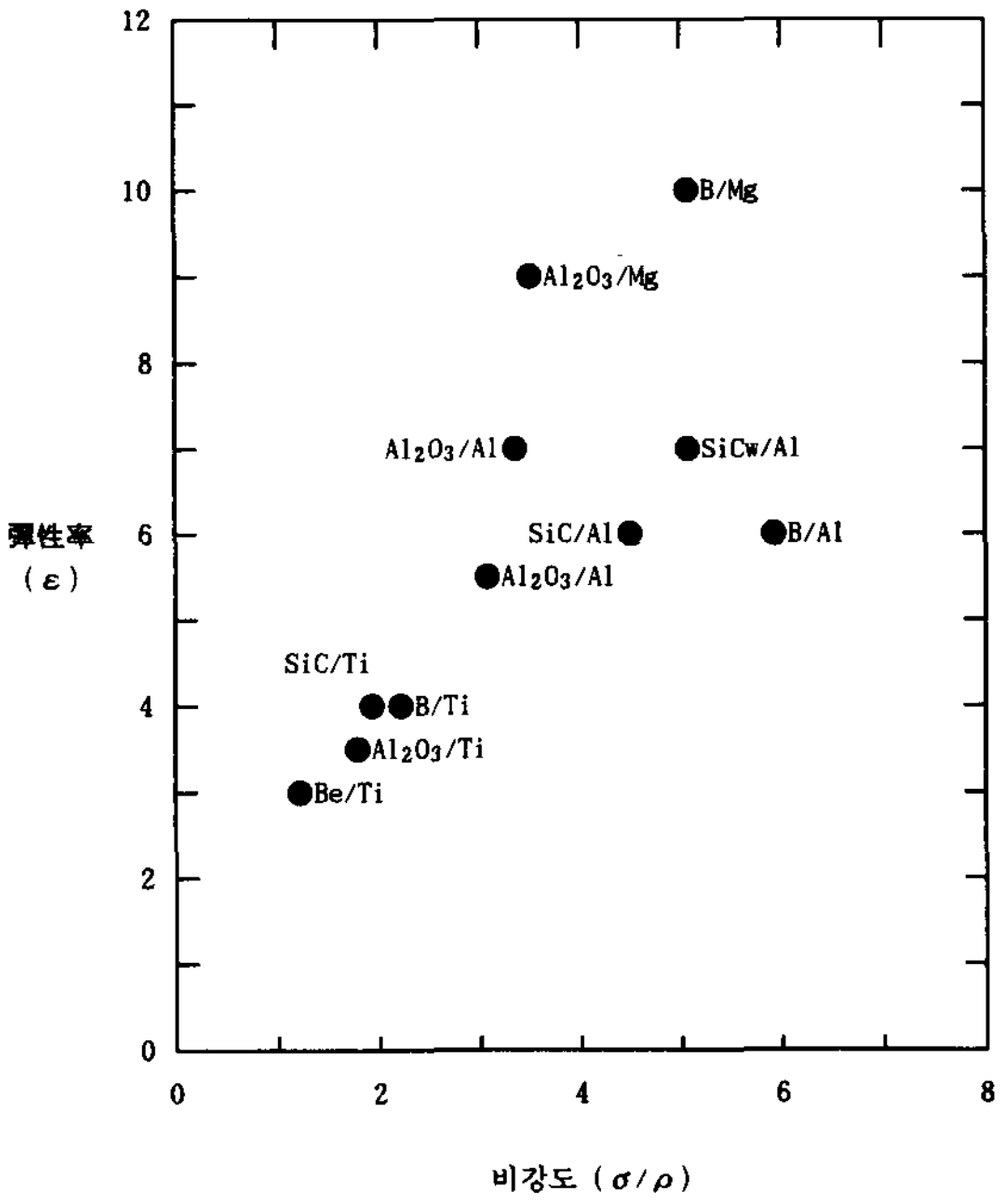

그림 2. 基地合金과 強化材間의 彈性率/比強度

표 3. 여러가지 分散材의 物理的性質

Reinforcements	Young's modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Coefficient of thermal exp. (10^{-6}/K)	Density (g/cm^3)
Carbides				
SiCw	400	221	3.4	3.21
SiCp	400	221	3.4	3.21
B4C	448	255	3.5	3.52
Nitrides				
AlN	345	228	3.3	3.26
Si_3N_4	207	152	3.4	3.18
Oxides				
Al_2O_3	379	255	7.0	3.98
SiO_2	73.1	36.6	1.0	2.66
$Al_2 \cdot TiO_3$	30.3	16.6	1.0	3.68

결정립의 크기를 변화시킬 수 있으며 복잡한 구조물의 제조에도 적합한 이점이 있다. 강화재의 표면상태, 교반속도, 교반온도등이 최적의 공정을 좌우하는 인자들로 알려져있다. 복합재료를 제조하는데 첨가되는 강화재의 종류와 성질을 표4에 간략히 나타내었다.[15] 마그네슘합금기지의 선택에 따라 온도등을 고려한 제조조건의 변화와 아울러 강화재의 첨가량도 변화시켜야 한다.

5. 결 론

종래의 단일한 성분의 특성에서 탈피하여 보다 고기능성의 복합재료가 요구되면서, Mg기 복합재료는 고강도 및 열적 안정성이 있어 구조재료로서의 많은 응용이 고려된다. 즉, Mg복합재료는 단일 성분에서 얻을 수 없는 우수한 기계적 특성과 경량 및 내마모성의 특성을 갖는다. 주괴의 형상, 기계적 성질, 젖음성(wettability)등을 고려하여 새로운 제조공정을 개발함으로서 기술축적 및 국내의 신소재산업에 다양한 전개가 이루어질 것이다. Mg기 복합재료 개발에 의하여 향후 여러가지의 소재개발이 가능하며 그 응용 분야에는 피스톤, 실린더 헤드, 브레이크부품, 항공기재료등이 기대된다.

참 고 문 헌

1) Hakon Westengen : Science and Engineering of Light Metals(Current Trends In Mg Alloy Development), (1991) 77
2) 박익민, 신광선, 윤의박 : 한국주조공학회지, 8, 4(1988) 412
3) Takao Choh, Tateo Oki : J. of Metals, 28, 4(1989) 285
4) 이학주, 곽현만, 홍준표 : 한국주조공학회지, 11, 2(1991) 126
5) 大藏明光, 福田 傳, 春川 豊, 西 敏夫 : 材料テクノロジセ-17(複合材料) (1984) 77
6) マグネシウム委員會 : マグネシウムマニュアル, (1985) 72
7) マグネシウム委員會 : マグネシウムマニュアル, (1990) 3
8) 高昌植 : 非鐵金屬材料, (1979) 279
9) 姜春植 : 鑄造工業, (1990) 401
10) 尹義博 : 한국주조공학회지, 7, 1(1987) 17
11) D.L.Zhang, P Mummery, D.Cantor : Fabrication Technology of Metal Matrix Composites in the UK and Europe (Review of Metal Matrix Compisites), (1991) 180
12) J.E.Schoutens : Reference Book for Composites Technology (MMCs), (1989) 175
13) D.M.Schuster , M.skibo, F.Yep : J.Metals, Nov. (1987) 60
14) 田中淳夫 : 鐵と鋼, 75 (1989) 1790