

論 文

Al/SiCp 복합재료에서 보강재 표면의 금속 피복층이 젖음성과 계면 강도에 미치는 영향

이경구, 이도재

Effects of Metal Coating on SiCp on Wettability and Interfacial Strength of Al/SiCp Composites

Kyung-Ku Lee and Doh-Jae Lee

Abstract

Effects of metal coating treatment on SiC particle on wetting behavior and interfacial strength were studied. Experimental variables are included types of coated metallic films such as Cu and Ni-P, and temperatures of heat-treatment under vacuum. The experimental results concerning wetting phenomena of liquid Al on SiC, showed that coating treatment of metallic film on SiC particles remarkably improves the wetting behavior of liquid Al on SiC, especially in the case of Ni-P coating. The interfacial strength of Al/SiC composites made of coated SiC plate was higher than that of the composite with non-coated SiC plate although the coating treatment was not perfect.

1. 서 론

복합재료는 현재 주목받고 있는 여러 신소재들 중에서 그 실용화가 빠른 시일에 이루어진 재료로 기존 금속의 결점을 대폭 보완할 뿐만 아니라, 금속 재료가 갖지 못하는 새로운 기능을 부여 할 수 있어, 우주 항공 및 정밀 계측 기구 등에 응용 범위가 날로 확대되어 가고 있다[1].

Al/SiC계 복합재료의 제조에서 기지 조직과 보강재간의 결합은 젖음을 전제로 하지만 실제 액상 Al 혹은 고상 Al은 표면에 존재하는 산화 피막으로 인하여 SiC에 잘 젖음되지 않거나 접촉되지 못하기 때문에 젖음성의 개선 방안을 규명하는 것은 실제 제조 과정에서도 매우 중요하며, 미국 등 선진국에서도 많은 연구가 진행되고 있다. 젖음성을 개선하기 위한 예로 미국의 AVCO Co.에서는 SiC 섬유에 Si 혹은 C를 1 μ m 정도 피복하여 시판하고 있으나[2], 충분한 젖음

을 위하여는 잠복 시간이 필요하며, 반응 시간이 길어짐에 따라 계면 반응에 의하여 Al₄C₃가 형성되고 이는 보강재의 물성을 저하시키는 것으로 보고 되고 있다[3]. SiC에 대한 기지 조직의 젖음과 젖음 후에 진행되는 강화 섬유와 기지 조직간의 계면 반응 조절 문제는 Al/SiC계 복합재료의 실용화를 위하여 선결되어야 할 가장 중요한 문제 중의 하나이고, 젖음 현상은 보강재와 기지상간의 계면 특성에 의해 좌우될 것이며, 이를 조절하기 위하여는 보강재의 표면 처리, 기지상간의 조성 변화를 고려해 볼 수 있으며, 이에 따른 기지 조직과 보강재간의 반응 현상을 고려하여 적정 조건을 규명하는 것은 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 보강재인 SiC 표면에 수종의 금속 박막(Cu, Ni-P)을 피복하여 Al/SiC 복합 재료를 제조하여 보강재 표면의 금속층이 젖음성에 어떠한 영향을 나타내는가를 고찰 하였으며,

전남대학교 공과대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)

제조된 복합재료의 계면 특성을 분석하기 위하여는 push out 실험을 통하여 계면에서의 강도를 측정하여 금속 피복에 따른 영향을 검토 하였다.

2. 실험 방법

2.1 SiC 표면의 금속 박막층 형성

SiC 입자와 Al간의 젖음성 관찰을 위해 보강재로 사용한 SiC는 산업 현장에서 흔히 사용되는 입자로, 순도는 97%이고, 결정 구조는 α 형과 β 형이 섞여져 있는 상태의 것이다. 이와 같은 SiC 입자에 대한 금속층의 피복은 무전해 도금법(electroless plating)중 환원법(reduction method)을 이용하여 Cu와 Ni-P를 피복시켰다. 도금을 위한 SiC 입자는 표면의 이물질과 유기물질 제거를 위해 아세톤으로 초음파 세척을 한 후, 800°C 진공 분위기 중에서 열처리 하였으며, SiC 입자는 표면이 유리의 파면과 같이 매우 평활하여 금속 박막을 피복하더라도 접착성이 불량하기 때문에 불산(HF)으로 표면을 거칠게 만든 다음(표면 조화) PdCl₂로 활성화 처리를 하여 사용하였다. 도금에 사용된 시약과 도금 조건은 Table 1과 같으며, 금속층이 피복된 SiC 입자는 알코올로 초음파 세척하여 피복층에 존재하는 이물질을 제거하였다.

Table 1. Plating condition of metallic film.

Plating film	Ni-P	Cu
Condition		
Metal salt	NiCl ₂ ·6H ₂ O	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Buffing agent	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	Na ₂ CO ₃
Reducing agent	NaP·2H ₂ O	HOHO
Temperature	90°C	24°C
PH	8-9	11.5-12.5
Plating speed	0.2mm/hr	1-5 μ m/hr

2.2 젖음성 관찰

Al/SiC 복합재료 제조시 SiC 표면에 금속 피복된 도금층이 젖음 거동에 어떠한 영향을 나타내는가를 알아보기 위해 SiC 입자에 Cu, Ni-P를 피복한 후 금속 피복에 따른 젖음성을 관찰하였다. 기지로 사용된 Al은 고순도 화학 연구소(日本)에서 제조된 순도 99.99%의 선을 두께

3mm로 절단 가공하여 Fig. 1과 같이 알루미나도가니에 장입하고, 그 위에 금속 피복된 각각의 SiC 입자를 넣은 후, 상부에서 약 10g의 추를 얹어 하중을 가하였다. 준비된 시료의 열처리는 5×10⁻⁶torr의 진공 분위기 중에서 열처리 온도를 670°C, 900°C로 하였으며 열처리 시간은 10분으로 하였다.

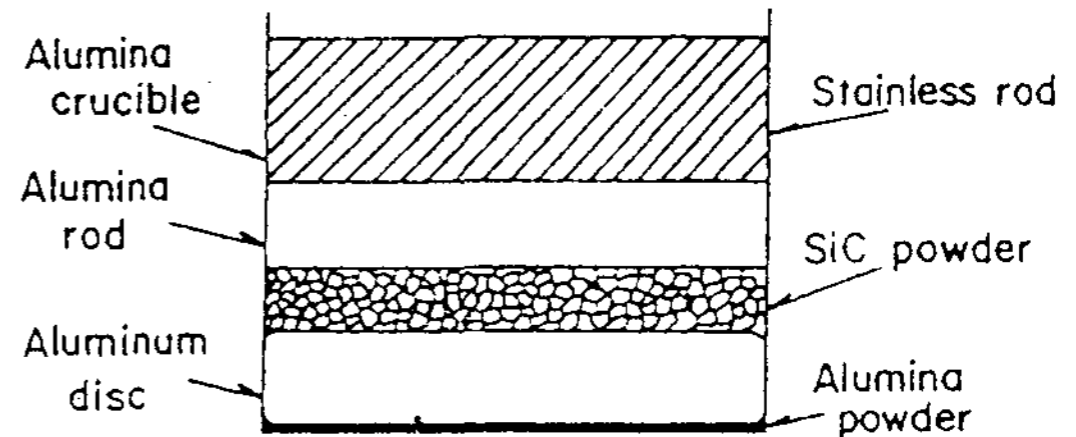


Fig. 1. Schematic drawing of sample holder for measure the wettability.

2.3. 계면 강도 측정

탄화물계 세라믹스인 SiC 입자 표면에 Cu, Ni-P 등의 금속 피복 처리를 하여 Al과 복합화 하였을 경우 금속 피복 처리가 계면 강도에 어떠한 영향을 나타내는가를 알아보기 위해 push out 실험을 이용하여 계면 강도를 측정 하였다. 본 실험에서 계면 강도를 측정하기 위해 사용한 방법은 indentation 방법[4]으로 보강재로 사용한 SiC 판은 H. C. Starck사의 A-10grade의 분말을 성형하여 2250°C에서 20분간 유지하여 제조된 98%의 이론 밀도를 지닌 판을 사용하였다. 계면 강도 측정을 위한 시편의 준비는 SiC의 표면 거칠기로 인한 영향을 배제하고 순수한 화학적 결합에 의한 계면 특성을 고찰하기 위해 SiC 표면을 0.5 μ m의 diamond paste로 연마하였다. 이와 같이 준비된 시료는 유지 시간을 달리하여 670°C에서 열처리 한 후 Al/SiC 복합재료를 하였다. 제조된 시편은 약 2mm의 두께로 SiC 판에 수직이 되도록 절단한 후 1 μ m의 diamond paste 중에서 마무리 연마하여 Fig. 2와 같이 SM45C로 만들어진 지지대에 올려 놓고 INSTRON사의 인장 압축 시험기를 사용하여 0.1mm/min.의 인장 속도에서 하중(load)과 변위(displacement)를 측정 함으로서 계면 강도를 구하였다.

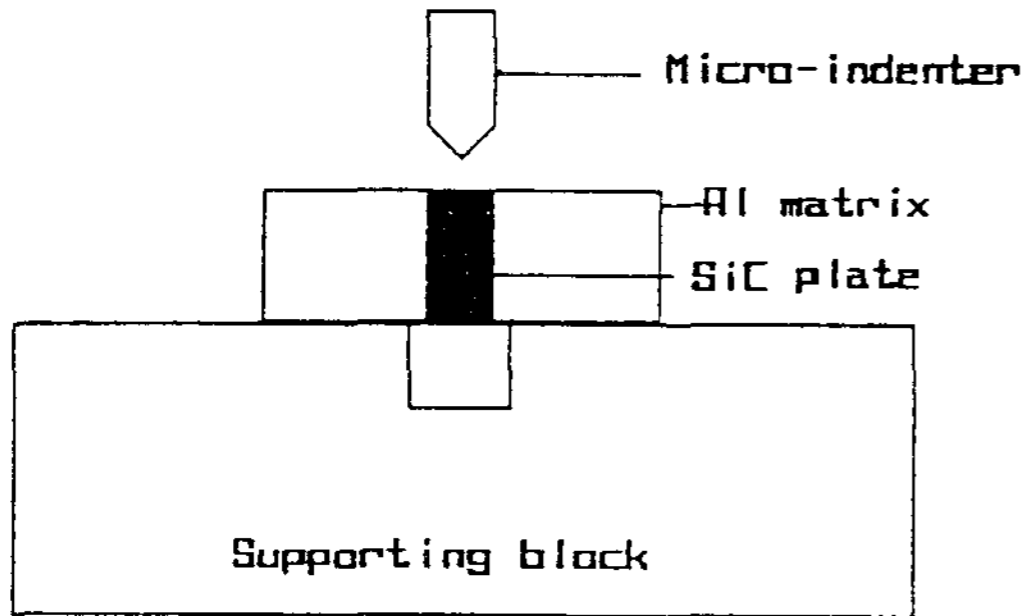


Fig. 2. Schematic drawing of push out test.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiC 입자에 피복된 금속층

Photo 1은 금속층이 피복되지 않은 SiC(a)와 Cu(b, c) 및 Ni-P(d)의 금속층을 피복시킨 입자의 주사 전자 현미경 사진이다. 사진에서 Ni-P를 입힌 경우에는 SiC 입자에 금속 피복층이 Cu를 피복한 경우에 비해 균일한 양상을 띄고

있으며, 금속 피복된 입자를 650°C에서 30분간 열처리한 후의 주사 전자 현미경 사진인 1-c를 보면 Cu를 입힌 경우에는 금속 피복층이 열처리를 하기 전에는 SiC 입자 표면에 균일한 분포를 하고 있었으나(1-b), 열처리로 인하여 금속 피복층이 직경 1-3μm의 형태의 구형을 이루며 표면에 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 구형의 입자는 XRD분석 결과와 평형 상태도를 고려한 결과 copper silicide인 CuSi₃, Cu₅Si일 가능성이 컸으며, Ni-P 도금층은 Ni_{2.55}P나 Ni₂P로 석출되어 있음을 알 수 있었다[5]. Photo. 2는 연마된 SiC판에(a) Cu(b) 및 Ni-P(c)를 피복시킨 후 650°C에서 30분간 열처리한 주사 전자 현미경 사진으로 금속층을 피복하지 않은 경우에는 표면에 많은 기공이 나타났으나 금속층의 피복으로 기공이 메워짐 알 수 있었고, Cu층을 피복한 경우에는 분말 표면에 피복했을 때의 Photo 1-c와 유사하게 SiC 표면에 구형의 입자를 형성하고 있으며, 이러한 상은 copper silicide

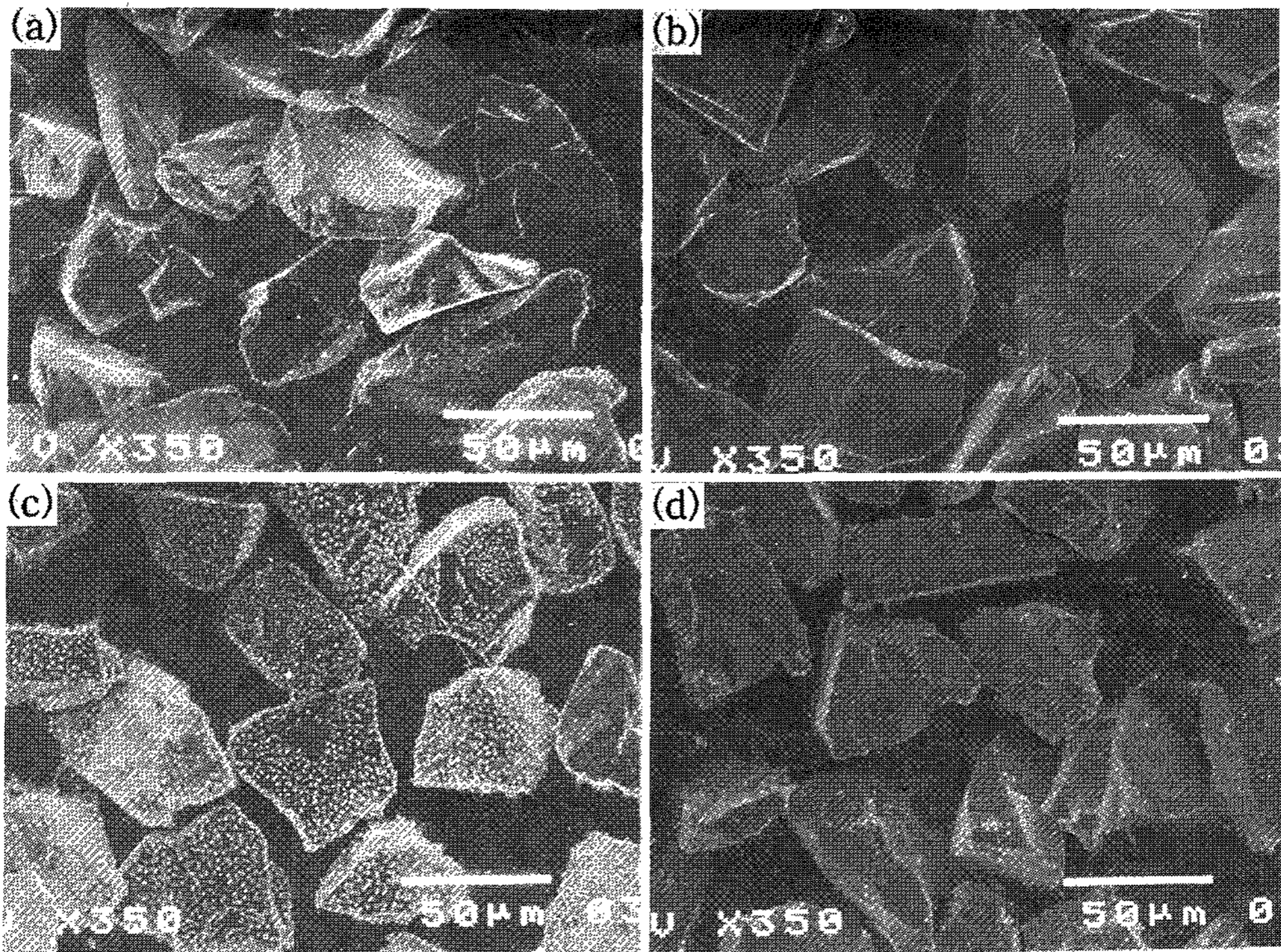


Photo 1. SEM microstructure of (a) as-received SiC, (b, c) Cu coated SiC and (d) Ni-P coated SiC particles. The specimen(c) was heat-treated at 650°C for 30min.

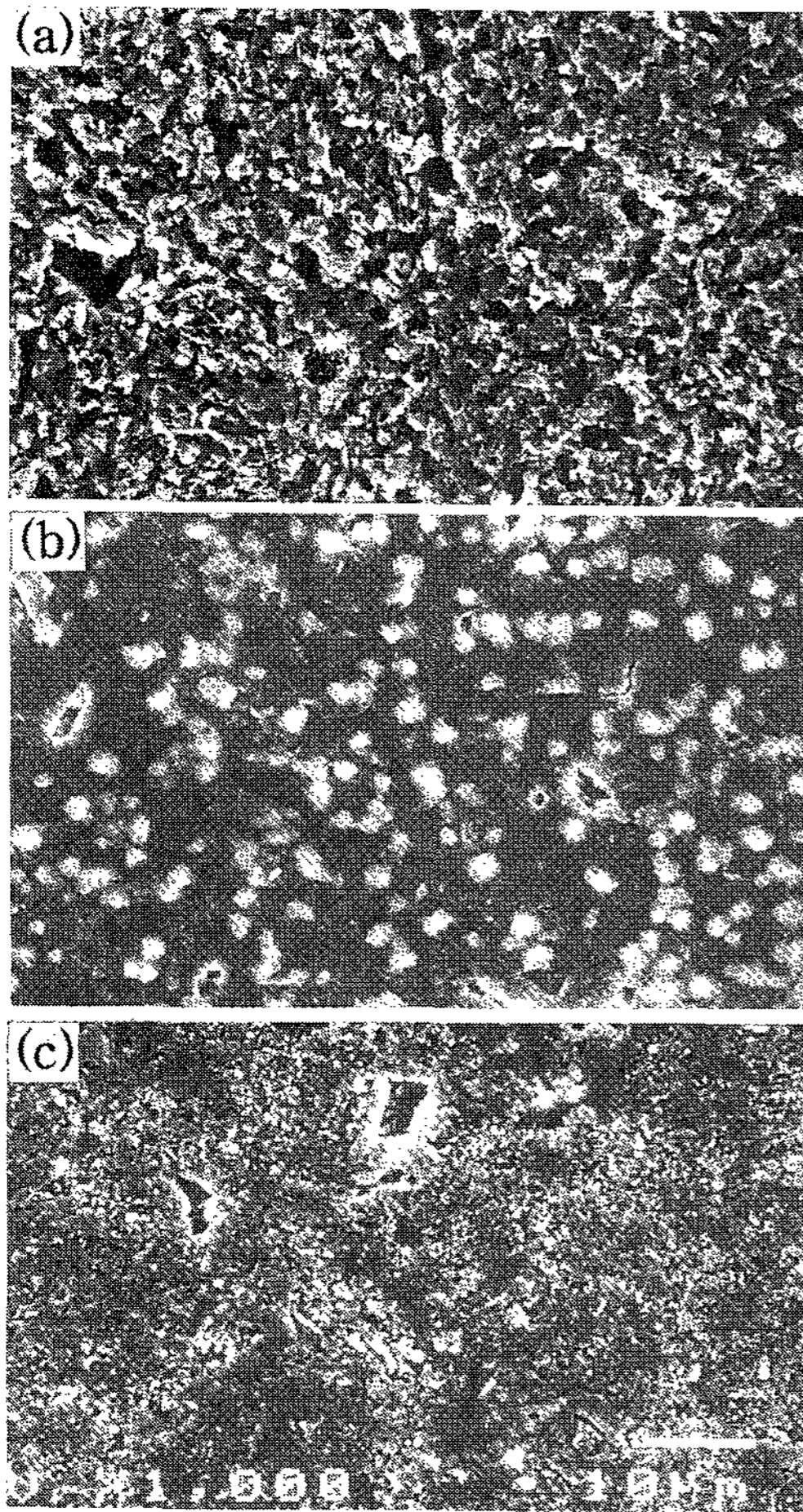


Photo 2. SEM microstructure of (a) as-received SiC, (b) Cu coated SiC and (c) Ni-P coated SiC plate. All specimen are heat-treated at 650°C for 30min.

임을 추측할 수 있었다.

3.2 SiC 표면의 금속 피복층이 복합재료의 젖음성에 미치는 영향

Al은 그 표면에 항상 산화막을 형성하고 있기 때문에 용접 이상의 온도에서도 SiC와의 반응성은 좋지 않았으며, 젖음성도 지극히 나쁜 상태이다. 본 실험에서는 Al과 반응을 쉽게 할 수 있는 금속을 SiC 입자에 피복하여, 복합재료 제조시 금속 피복층이 Al과의 복합화에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보려고 하였다.

Photo 3은 실험 방법에서 전술한 Fig. 1과 같

이 Al 위에 SiC 입자를 장입한 후 670°C에서 10분간 유지하여 금속 피복층에 따른 Al 액상의 침투성을 관찰한 것으로서, 열처리 후에 복합화되지 않은 여분의 SiC 입자를 조심스럽게 제거하고, 시편을 레진에 매몰시킨 후, 그 절단면을

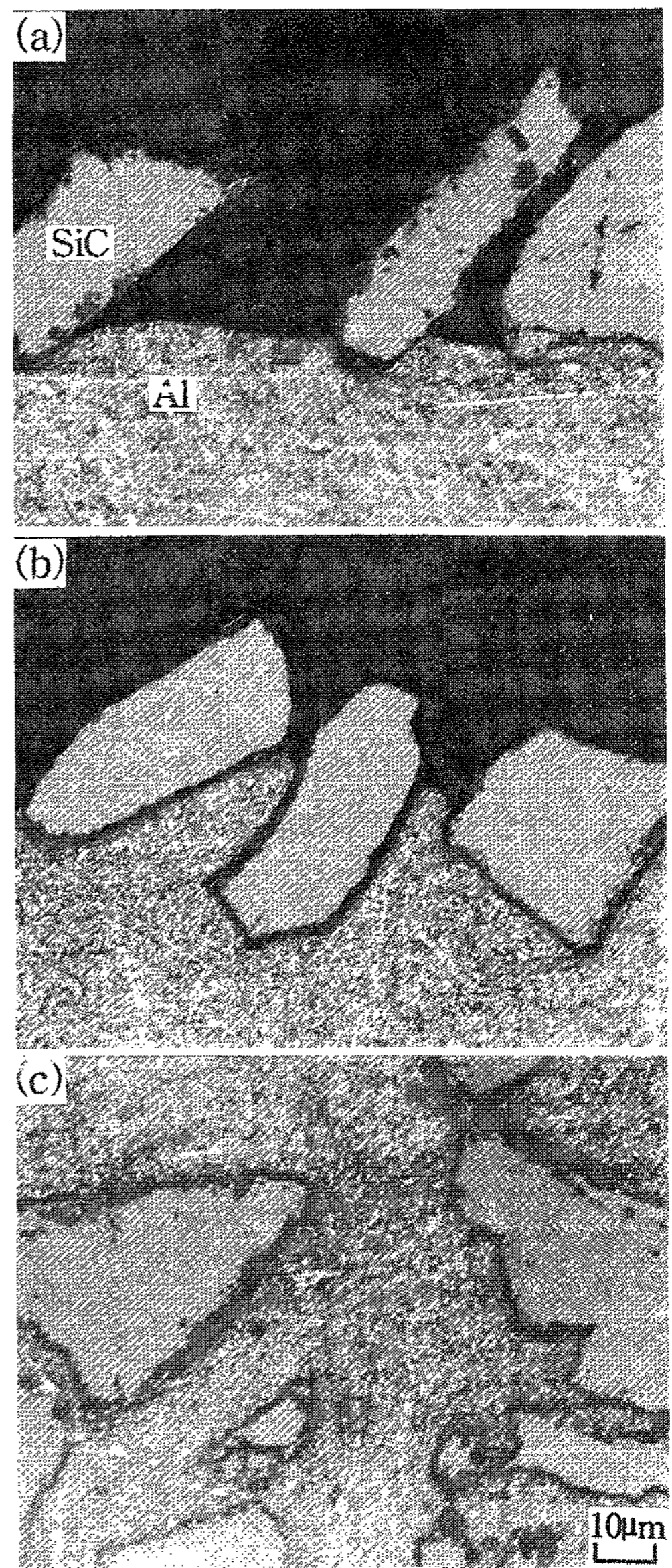


Photo 3. Optical micrographs of cross-section of (a) Al/SiC, (b) Al/Cu coated SiC and (c) Al/Ni-P coated SiC. All specimens are heat-treated at 670°C for 10min.

관찰한 것이다. 금속층을 피복하지 않은 (a)의 경우에는 SiC 입자의 대부분이 Al과 접촉하지 못하고 분리되었으며, 접촉하고 있는 부분도 Al과 젖음에 따른 접촉이 아니라 단지 기계적인 결합 상태를 이루고 있음을 알 수 있었다. Cu를 피복한 사진 (b)의 경우에는 금속층을 피복하지 않은 (a)보다는 많은 양의 SiC 입자가 기지와 접촉하고 있었으며, 계면에서의 접착성도 (a)와는 달리 향상되었다. Ni-P를 피복한 경우의 사진인 (c)에서는 SiC 표면에 도금된 금속층이 젖음성을 향상시켜 Al이 SiC 입자 사이로 침투하였음을 알 수 있었다. 이와 같이 SiC에 대한 Al의 젖음성은 좋지 않았지만, 표면에 특정 물질을 입힘으로써 젖음성이 개선됨을 알 수 있었으며, 젖음성의 개선은 금속 박막과 기지간의 반응으로 계면에서 저융점 액상이 형성되어 기지와 보강재간의 결합력을 증가시켰기 때문으로 판단되었다. Aksay는[6] 계면에서 금속 박막과 분산 입자, 기지간의 화학 반응에 따른 자유 에너지 변화가 젖음의 구동력으로 작용한다고 주장 하였으며, 본 연구의 경우에서도 Aksay가 제시한 바와 같이 금속 피복층과 기지간의 반응이 젖음성을 향상시킴으로써 금속 박막을 피복한 경우에 기지 조성인 Al의 침투가 용이한 것으로 판단되었다. Cu/Al의 평형 상태도 상에서 본 연구의 열처리 조건인 670°C 이하에서 기지와 보강 입자에 피복된 금속층 사이에서는 많은 반응이 일어날 수 있으므로 기지 액상과 금속 박막간의 상호 확산으로 인한 화학 반응으로 계면 에너지가 변화하여 젖음성의 향상이 나타날 것으로 예상할 수 있었으나, 젖음성이 좋지 않게 관찰 되었는데 이는 사진 1-c에 보인 바와 같이 피복층이 균일하지 못하거나, 그 양이 충분치 못하였기 때문으로 생각되었다. 이와 같은 판단을 하게 된 것은 SiC 섬유에 Cu를 균일하게 입힌 후 Al과 복합화한 경우에 젖음성이 개선됨을 확인할 수 있었기 때문이다[7]. Photo 4는 900°C에서 10분간 유지한 경우로 열처리 온도가 증가함에 따라 금속층을 피복하지 않은 경우나 Cu층을 피복한 경우 모두 SiC 입자와 기지간에 접합이 개선되었음을 알 수 있으며, Ni-P를 입힌 경우에는 기지 조성의 침투 깊이가 증가하였음을 알 수 있었다. SiC에 Ni-P로 피복하여 복합화 할 경우, Photo 5에

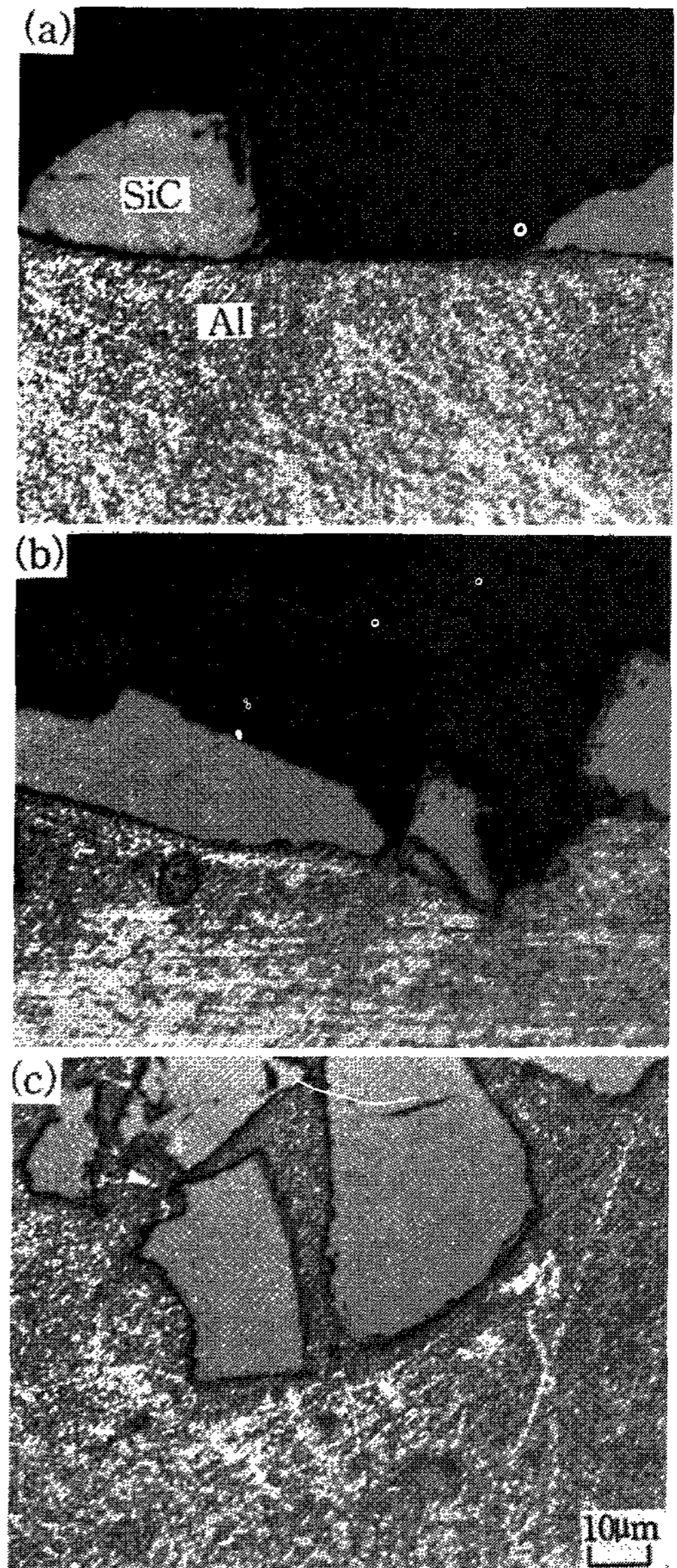


Photo 4. Optical micrographs of cross-section of (a) Al/SiC, (b) Al/Cu coated SiC and (c) Al/Ni-P coated SiC. All specimens are heat-treated at 900°C for 10min.

화살표로 표시한 바와 같이 기지와 보강 입자 사이에 새로운 상이 생성됨을 알 수 있었는데, EDX 분석 결과 Al과 Ni의 화합물임을 알 수 있었으나, 새로운 상이 어떠한 화합물 상인지는 알 수 없었다. Fig. 3은 670°C(a)와 900°C(b)에서

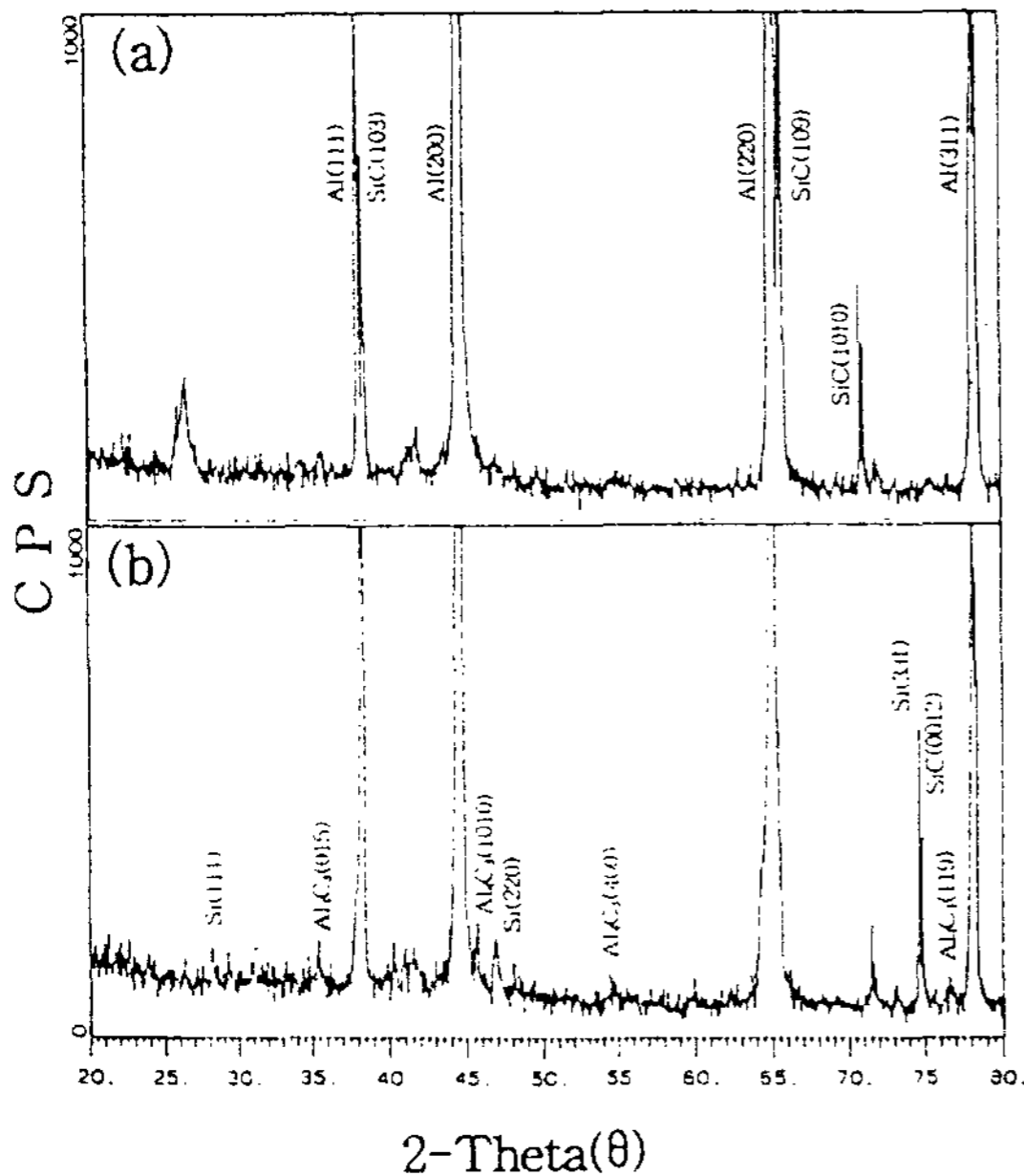


Fig. 3. XRD result of Al/Ni-P coated SiC. (a) The specimen was heat treated at 670°C for 10min. and (b) at 900°C for 10min. in vacuum.

10분간 유지시켜 제조한 Al/Ni-P coated SiC 복합재료에 생성된 반응물의 확인을 위하여 XRD한 결과로 열처리 온도가 670°C인 경우에는 계면 반응에 따른 반응 생성물은 나타나지 않고 기지와 보강 입자의 성분인 Al과 SiC만이 검출되었으며, 금속 피복층의 성분인 Ni-P도 검출되지 않았다. 열처리 온도가 900°C인 경우에는 3-a에서 나타난 성분외에 Si와 Al₄C₃가 나타남을 알 수 있는데 상기의 결과로부터 기지 조성 과 보강 입자간에 접촉으로 인하여 상호 반응에 따른 반응 생성물이 생성되었음을 알 수 있었다. XRD 분석 결과, Photo 5의 EDX 결과에서 나타난 Ni와 Al의 화합물은 나타나지 않았는데 이는 화합물의 양이 소량이어서 XRD 분석으로는 검출하지 못한 것으로 판단된다. 기지의 용점 이상의 온도인 670°C에서 Al과 SiC 입자는 SiC → (Si) 또는 Si+(C) 또는 C [(Si), (C):Al 액상 중에 분해되어 있는 상태, Si, C:Al액상에 용해되어 있는 상태]의 분해 용해 반응을 거치게 된다[8]. 따라서 열처리 온도가 900°C로 상승하면 SiC 입자의 분해 용해 반응은 가속화되며, 반응

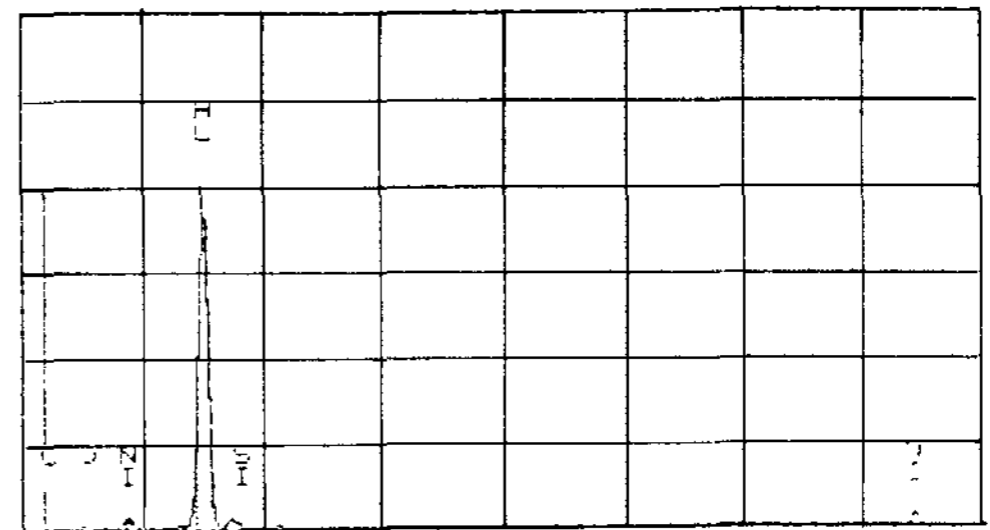
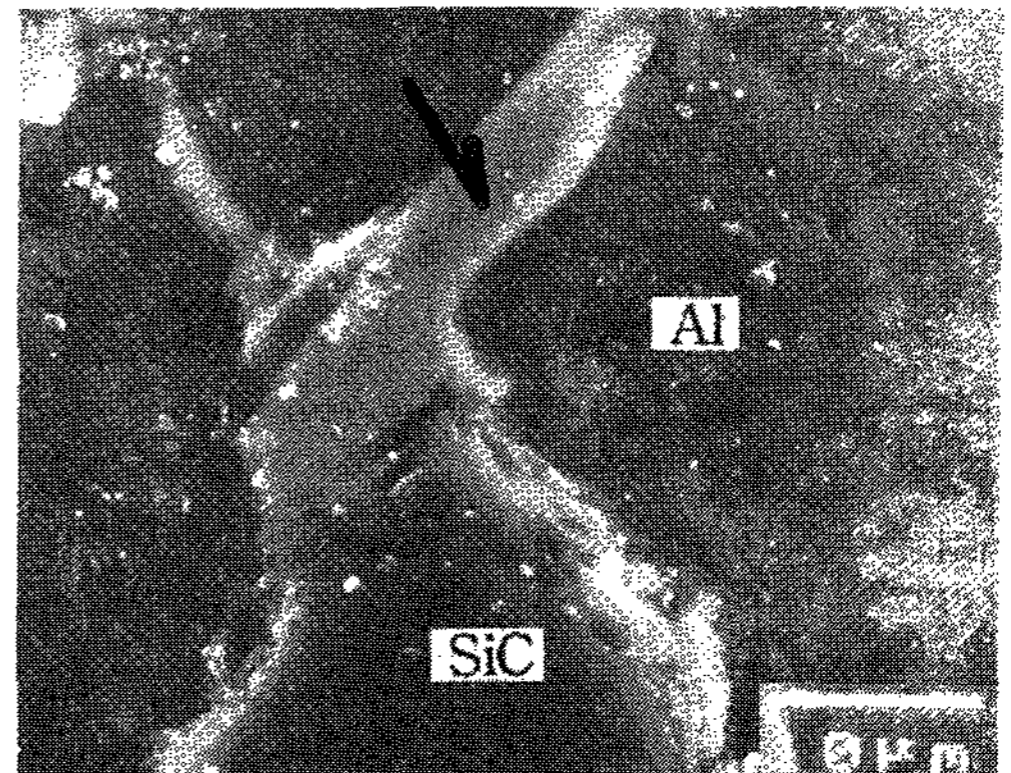


Photo 5. EDX analysis of Al/Ni-P coated SiC composite.

으로 생긴 Si와 C는 Al 기지로 용해되어 기지 중의 Si 농도가 증가할 것이다. XRD 결과 Si 성분이 나타난 것은 Si에 대한 Al의 고용도가 상온에서 거의 없기 때문이며, Al 중에 용해된 C는 $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ [9] 반응을 거쳐 취약한 금속간 화합물을 형성한 것으로 생각된다. Bermudez[9]에 따르면 Al/SiC간의 젖음은 Al-C의 결합 에너지가 Al-Al, Al-Si의 결합에너지보다 높기 때문에 Al₄C₃를 형성하면서 Al과 SiC 사이에 강력한 결합이 이루어 진다고 하였다. 그러나 Al₄C₃는 Al과 SiC의 계면에서 불연속적인 성장 형태를 지니고 있어[11] 복합재료를 열화시키는 결과를 가져오므로, 본 실험 결과 670°C에서 10분간 열처리 한 경우가 과도한 계면 반응이 일어나지 않으며, 물성에도 영향을 미치지 않은 가장 좋은 조건으로 판단되었다.

3.3 계면 강도

Fig. 4는 SiC 판에 Cu 및 Ni-P를 피복하여 670°C에서 유지 시간을 30, 60, 120, 180분으로 달리하여 복합화 시킨 후, 유지 시간에 따른 계

면 강도값을 나타낸 결과로 유지 시간이 30분에서 60분으로 증가함에 따라 전반적으로 계면 강도값이 상승하고 있으며, 금속층을 피복하지 않은 경우에 비해 Cu층을 피복시킨 경우엔 약 13%, Ni-P 금속 박막을 피복한 경우엔 19%의 계면 강도값이 증가 하였음을 알 수 있다. 이와 같이 금속 박막의 피복에 의해 계면 강도값이 상승하는 이유는 금속 박막층과 기지 조성인 Al 간의 계면 반응으로 인하여 Al 표면의 산화 피막이 붕괴 되었기 때문이며, 이와 같은 산화 피막의 붕괴와 반응에 따른 계면 자유 에너지 감소가 젖음성을 향상 시켰으리라 판단된다.

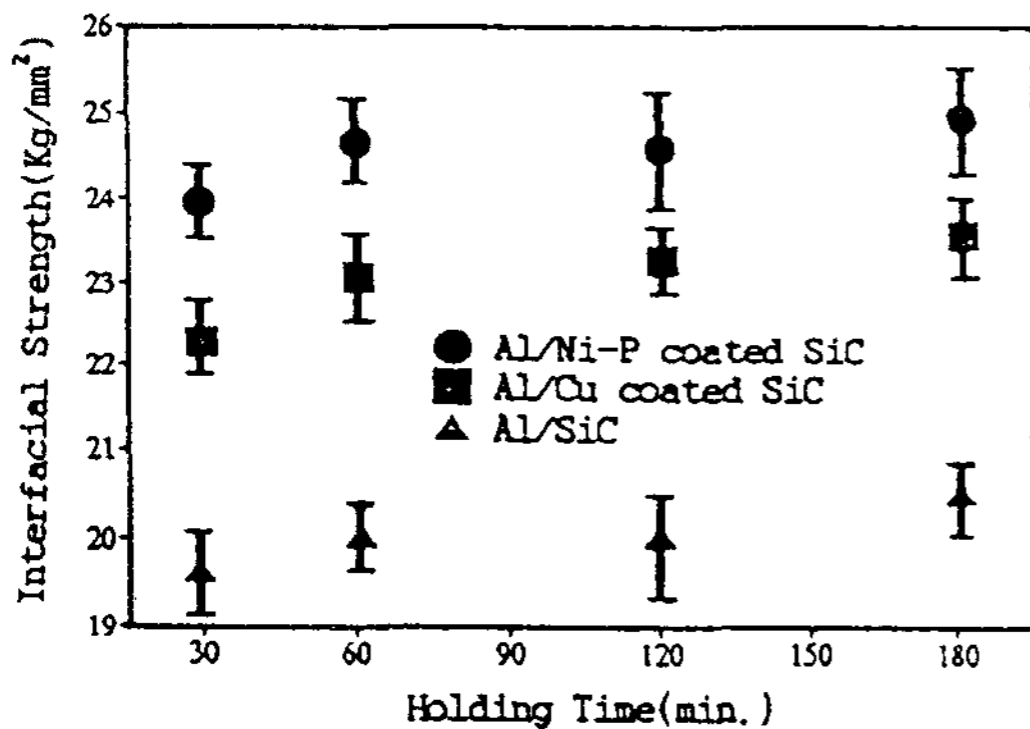


Fig. 4. The interfacial shear strength with heating time. All specimens are heat-treated at 670°C

Push out 실험을 통하여 계면 강도를 측정할 경우, 계면 결합 강도, 인성, 기지의 소성, 잔류 응력 및 압입자 위치 등 많은 요인들이 영향을 미치고 있기 때문에 이에 관한 연구들은 정성적인 결과와 계면이 불량한가 양호한가 하는 정도만을 제시하고 있을 뿐이며, 보강재가 push out 되는 도중 계면에 열에 의한 잔류 응력이 존재하면 다축 응력(multi-axial stress) 상태를 수반하기 때문에 절대적 값을 나타낸다고 보기는 어렵지만[12], 본 실험의 경우 SiC에 대한 금속층의 피복으로 계면 강도가 전반적으로 증가하는 것으로 보아 계면 특성이 양호함을 추측할 수 있었다.

Fig. 5는 열처리 온도 670°C, 유지시간 30분에서 Cu가 피복된 SiC를 Al과 복합화 시킨 시료의 push out 실험 결과를 가해진 하중과 변위로 나타낸 것이다. 그림에서 변위는 하중의 증가에 따라 탄성적인

거동을 보이며 상승하고 있으며, 하중이 34kg에 이르게 되면 하중이 갑자기 저하됨을 알 수 있는데, 이는 보강재와 기지 사이에서 결합이 깨어지기 때문이며, 계면에서의 결합이 완전히 깨어지고 섬유는 단지 딱딱한 실린더로서 기지 사이를 미끄러져 내릴 것으로 판단되었다.

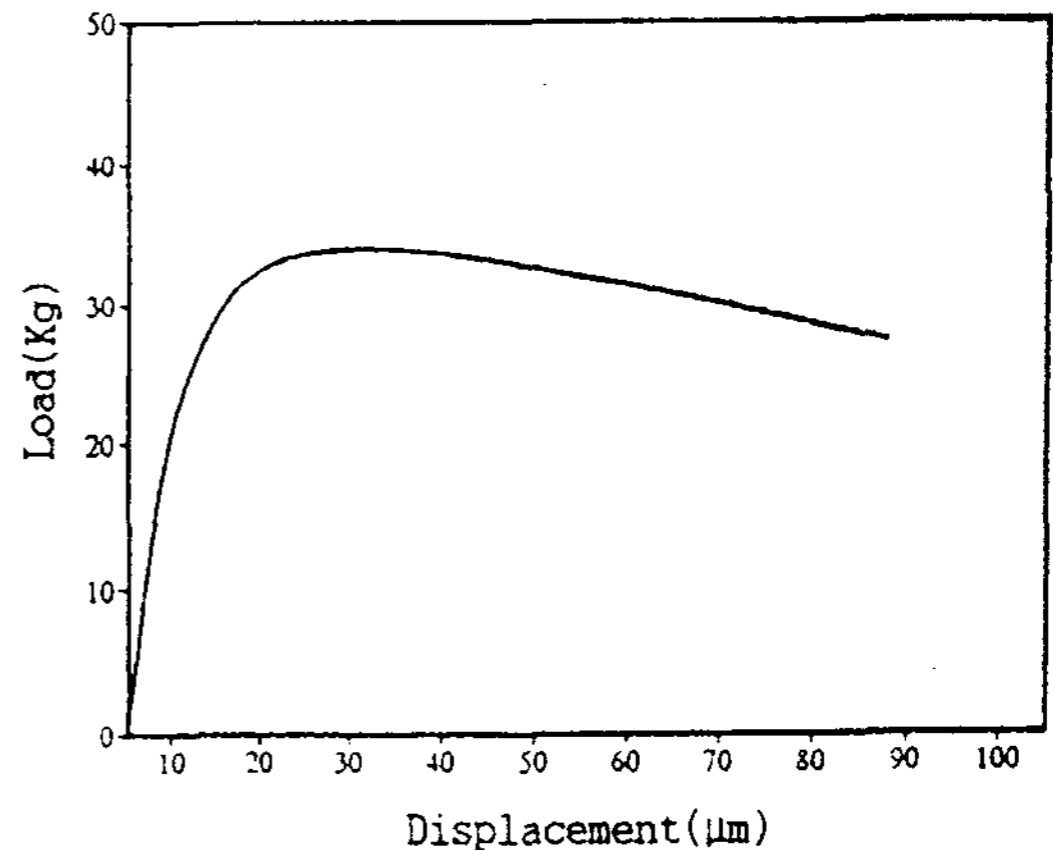


Fig. 5. The load-displacement curve of Al/SiC composite.

4. 결 론

SiC 입자에 Cu, Ni-P를 피복하여 Al/SiC 복합재료를 제조한 후, 젖음성과 계면 강도를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무전해 도금법으로 피복된 Cu와 Ni-P층을 650°C에서 열처리하면 Cu의 경우엔 약 1µm의 구형으로 석출되었으며, Ni-P의 경우엔 Ni_{2.55}P 나 Ni₃P층으로 석출하였다.
2. SiC에 Cu, Ni-P등의 금속층을 피복 시킴으로써 젖음성이 개선됨을 알 수 있었다.
3. Al/SiC 복합재료 제조시 900°C에서 10분간 유지하면 Al과 SiC간의 계면 반응으로 반응 생성물인 Al₄C₃가 생성됨을 알 수 있었다.
4. Al/SiC 복합재료를 제조한 후 계면 강도를 측정한 결과, 금속층을 피복하지 않은 경우에 비해 Cu층을 피복시킨 경우엔 약 13%, Ni-P 금속 박막을 피복한 경우엔 19%의 계면 강도값이 증가함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국 과학 재단 지정 재료 계면 공학 연구 센터의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사 드립니다.

5. 참고문헌

- [1] Y.Kimura, Y.Mishima, S.Umekawa and T.Suzuki: J. Mater. Sci., 19 (1984) 3107
- [2] J.V.Marzik: Metal and Ceramic Matrix Composite Processing Conference, November (1984) 1
- [3] T.Choh and T.Oki : Mater. Sci. and Tech., 3 (1987) 378
- [4] Donald A.Koss, John R.Hellmann, and M.Nabil Kallas : JOM, March, (1993) 34
- [5] 이경구, 이도재 : 주조, 14, 5 (1994) 42
- [6] I.A.Aksay, C.E.Hoge and J.A.Pask: J. Phys.Chem., 18[12], (1974) 1178
- [7] 문길원, 이도재: 대한금속학회지, 30, 4 (1992) 432
- [8] L.F.Mondolfo: Aluminum Alloys Structure and Properties, Butterworths, London (1976) 311
- [9] S.D.Peteves and P.Tambuyser : J.Mater. Sci., 25 (1990) 3766
- [10] V.M.Bermudez: Appl. Phys. Lett., 57, 22 (1990) 2308
- [11] C.A.Handwerker, J.W.Chan and J.R.Manning: Mater. Sci. and Eng., A126 (1990) 173
- [12] D.A.Koss, M.N.Kallas, and J.R.Hellmann : Intermetallic matrix composite 2, MRS (1992) 303