

論 文

Rheo-Compcasting법으로 제조한 Mg/SiC 복합재료의 조직 및 경도 특성에 미치는 Zn, Zr 첨가의 영향

홍성길*, 최정철**

Effects of Zn, Zr Addition on Microstructures and Hardness of Mg/SiC Composites Fabricated by Rheo-Compcasting

Sung-Kil Hong* and Jung-Chul Choe**

Abstract

SiC particles reinforced Mg-Zr, Mg-Zn and Mg-Zn-Zr composites were manufactured by Rheo-compcasting method. Effects of Zn, Zr addition on microstructures and hardness were investigated by using the micro Vickers hardness tester, the optical and scanning electron microscopy. By the Zr addition to the pureMg/SiC composites, SiC particles become more homogeneously dispersed and grain refined so that the micro hardness of the composite increased. In case of Zn addition, although grain refinement and homogeneous dispersion effects of SiC particles were not obtained, hardness was more increased than the only Zr added composite by the formation of many Mg-Zn intermetallic compounds at grain boundary. In the Mg-Zn-Zr/SiC composite, the highest value of hardness was obtained by triple effects such as grain refining, dispersion hardening of SiC particles and Mg-Zn compounds.

1. 서 론

산업의 고도화와 최근 세계적으로 대기환경 공해에 대한 규제 강화에 따라 자동차, 항공기, 선박, 고속전철 등의 수송기기 뿐만이 아니라 레저 산업에 이르기까지 고성능 경량재료에 대한 요구가 절실해지고 있다. 가벼우면서 성능이 우수해야 하는 상반된 욕구를 충족시켜 줄 수 있는 새로운 재료로써 금속기복합재료(MMC : metal matrix composite)가 주목을 받고 있으며 그에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 금속기복합재료의 기지재료로서는 2xxx, 6xxx, 7xxx, 8xxx등의 석출경화형 알루미늄합금이 주종을 이루고 있으나[1-6], 최근에는 알루미늄에 비해

밀도가 낮고(Al : 2.69, Mg : 1.74)여타 경량재료에 비해서도 손색없는 비강도, 비탄성률을 가지고 있으며 진동, 충격, 전자파등에 대한 흡진성도 탁월하며 전기, 열전도도, 고온에서의 피로, 충격 특성이 우수한 Mg합금이 각광을 받고있다.

그러나 Mg합금은 Al합금에 비해서 대기중에서 산화하기 쉽고, 내식성 및 기계적성질이 떨어지는 단점을 지니고있어 Zn, Zr, Mn, Ni, Ti, Ca, Y, Ce등의 원소를 첨가하여 단점을 보완하려는 연구가 진행되고 있다. 예를들어 Mg합금에 Zr을 약 0.6~0.7wt% 첨가하면 결정립이 미세화되어 강도와 연신률이 증가하며[7], Mg에 약 6wt%Zn을 첨가하면 고용강화 효과가 크지만 다량의 Mg-Zn화합물이 입계에 정출하여 취화하

*한국기계연구원(Korea Institute of Machinery & Materials)

**아주대학교 재료공학과(Dept. of Materials Science Eng., Ajou University)

는데, 여기에 Zr을 소량 첨가하면 결정립미세화에 의해 연성을 증가시킬 수 있다는 보고가 있으며[8]. Mg의 대기중에서의 산화를 억제하기 위하여 Zr과 Ca을 동시에 첨가하면 난연성이 향상됨과 동시에 결정립도 미세화된다는 연구결과도 보고되고 있다[9]. 여기에 Mg은 응고시 일반적으로 수지상이 우선적으로 형성되는 Al합금과는 달리 편정계 합금이 많아 반응고법 등을 이용하면 비교적 손쉬운 조건에서도 초정의 미세화가 가능하다는 장점을 지니고 있다[10]. 또한 Mg에 Li을 다량 첨가하여 물위에 뜨는 합금의 개발도 연구되고 있다[11-12]. 이외에도 Mg합금에 대한 연구[13-14]는 최근 급속히 증가하고 있는데 반해서, 단섬유강화 Mg합금기 복합재료에 대한 연구는 AZ91, AE42/SiCw[15]의 기계적성질 및 Compcasting법으로 Mg/SiCp를 제조하여 제조인자 및 기계적성질에 미치는 각종 첨가원소의 영향에 대해 보고[16-17]되고 있으나 아직 소수에 불과하여 실용화를 위해서는 원가절감을 위한 제조법의 확립, 열처리, 가공성, 성형성, 기계적성질 뿐만이 아니라 조직학적인 측면에서의 상관관계등의 보다 많은 연구결과의 축적이 요구되고 있다.

본연구에서는 Mg합금의 고온강도 향상 및 결정립미세화 첨가원소로 알려진 Zn 및 Zr을 첨가한 Mg-Zn, Mg-Zr, Mg-Zn-Zr합금을 기지재료하여 상온 및 고온강도, 탄성률, 내마모성이 우수하며 휘스커에 비해 가격이 저렴한 SiC particle을 강화재로한 복합재료를 타제조법에 비해 제조원가가 저렴한 Rheo-compcasting법을 이용하여 제조하여 강화재의 분산거동 및 결정립미세화등의 조직과 상온경도 특성에 대한 첨가원소의 영향에 대해 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 Mg합금 및 복합재료의 제조

Rheo-compcasting법에 의한 복합재료를 제조하기 전에 먼저 Mg-0.7wt%Zr, Mg-6wt%Zn 및 Mg-6wt%Zn-0.7wt%Zr의 기지금속을 제조하였다. 기지금속 및 복합재료 제조시 사용한 용해 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 용해순서는 순Mg을 끓은 황산용액으로 표면세척을

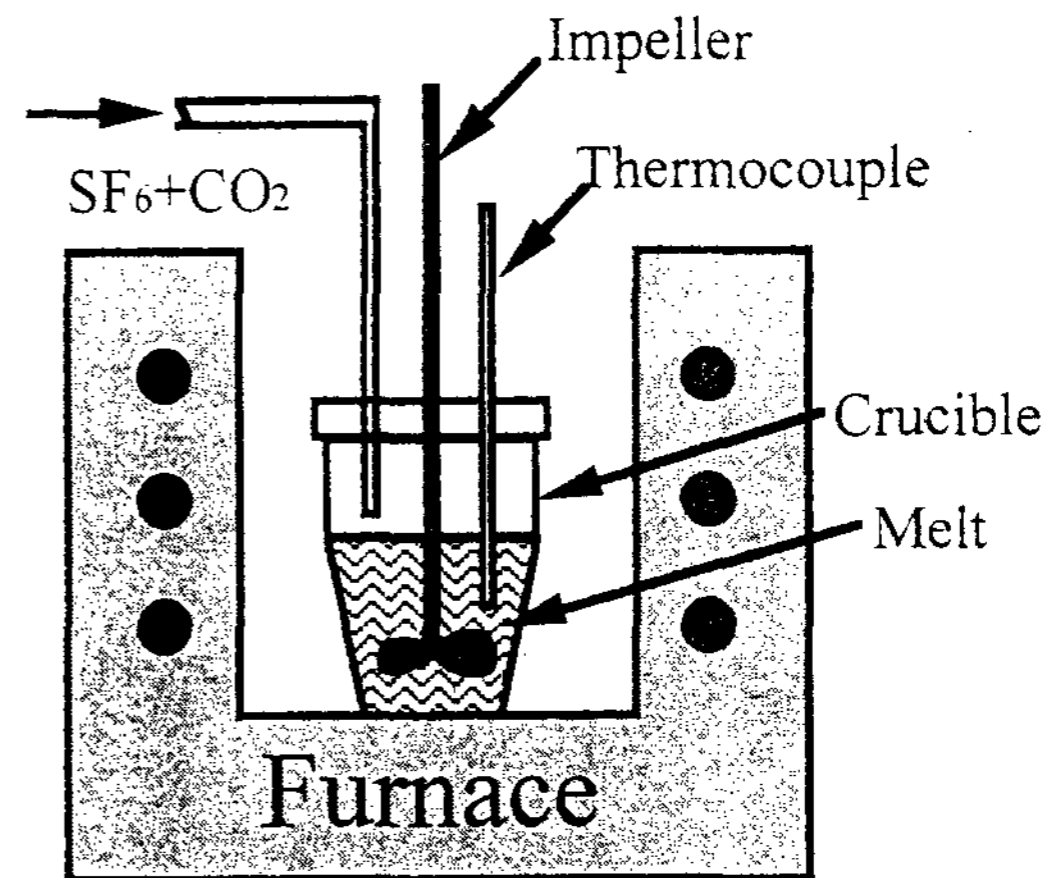


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus for Rheo-compcasting.

한 후에 200°C의 전기로에 완전히 건조시킨후 순Mg을 가로 세로 약 3cm의 크기로 절단하여 용해로 속의 도가니에 넣고 온도를 올려 용탕의 온도가 약 500°C가 되었을 때 Mg의 산화를 방지하기 위해 SF₆+CO₂(SF₆:CO₂=1:1000)의 혼합가스를 흘려 주었다.

Mg-0.7wt%Zr합금의 경우 800°C에서 Zr을 첨가하고, Mg-6wt%Zn합금의 경우 750°C에서 Zn을 첨가하여 교반시키면서 1시간 유지한 후 용탕온도가 750°C가 되었을 때 금형몰드에 주입 응고시켰다. Mg-6wt%Zn-0.7wt%Zr합금의 경우에는 그후 800°C에서 Zr을 첨가하여 동일한 방법으로 주조하였다. 이렇게해서 얻은 중간합금을 재용해하여 750°C일때 Photo 1에 나타낸 주사현미경 사진에서도 알 수 있듯이 평균입경 7 μm의 SiCp를 체적률이 5%가되게 첨가하면서 강화재를 균일하게 분산시키기 위해 수동으로 20분간 교반시켰다. 교반시켜준 다음 용탕온도가 750°C일때 앞과 같은 금형몰드에 주조하여 각각의 복합재료를 제조했다. 제조한 각 시편의 첨가원소의 조성 및 비중측정에 의해 SiCp의 체적률을 분석한 결과 목표치와 동일하였다. 비교재로써 합금원소를 첨가하지 않은 Mg/SiCp도 제조하였다.

2.2 조직관찰 및 경도측정

제조한 Mg합금 및 SiCp 강화 복합재료를 절단하여 미세한 알루미나분말을 이용하여 연마한

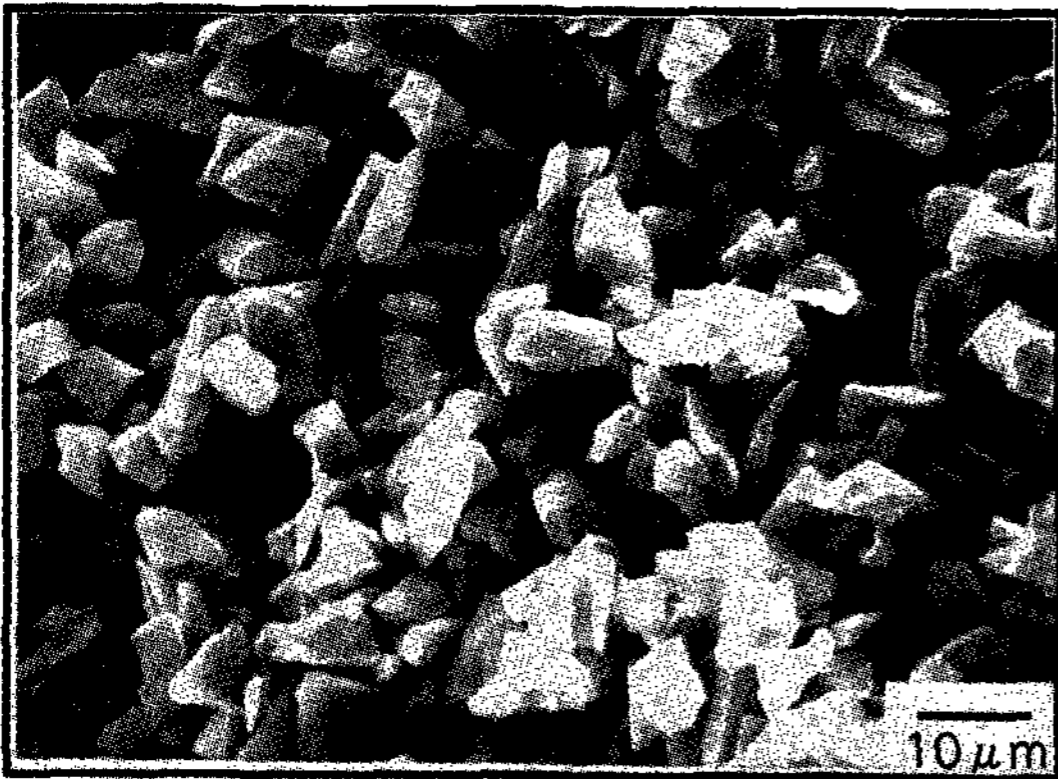


Photo 1. Scanning electron micrograph of the as-received SiC particles.

후 에칭시키지 않은 조직과 Cr_2O_3 12ml + HNO_3 15ml + H_2O 85ml의 부식액을 사용하여 에칭시킨 조직에 대해서 광학현미경으로 관찰하였으며, 또한 기지금속내에 존재하는 화합물을 주사전자현미경으로 분석하였다. 첨가원소인 Zr, Zn 및 강화재인 SiCp첨가에 의한 경도변화를 살펴보기 위하여 각각의 as-cast 시료에 대하여 Micro Vickers 경도기를 이용하여 하중 100gf, 하중부하시간 15초의 조건으로 7회 측정하여 상하값을 제외한 5회의 평균치를 경도값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiCp 및 화합물의 분산거동

Fig. 2에 본 실험에서 사용한 합금인 Mg-Zr계 및 Mg-Zn의 2원계 상태도를 나타내었다. Mg-0.7wt%Zr 합금의 경우는 응고과정중 고용체인(Mg-Zr)이 형성되고 온도강하와 함께 Zr이 석출됨을 예상할 수 있고, Mg-6wt%Zn 합금의 경우는 상태도에서 알 수 있듯이 응고과정중 β (Mg₇Zn₃)와 γ (MgZn)상의 정출을 예상할 수 있다.

Photo 2에 Mg/SiCp와 Mg-Zr/SiCp 복합재료를 에칭시킨 후 광학현미경으로 관찰한 조직을 나타내었다. Photo 2(a)의 Mg/SiCp의 조직에서는 SiCp가 집단을 형성하여 최종응고부인 결정립계를 따라서 분산되어 있는데 반하여, Photo 2(b)의 Mg-Zr/SiCp의 조직에서는 Zr첨가에 의하여 기지금속의 결정립이 미세화되고 SiCp는

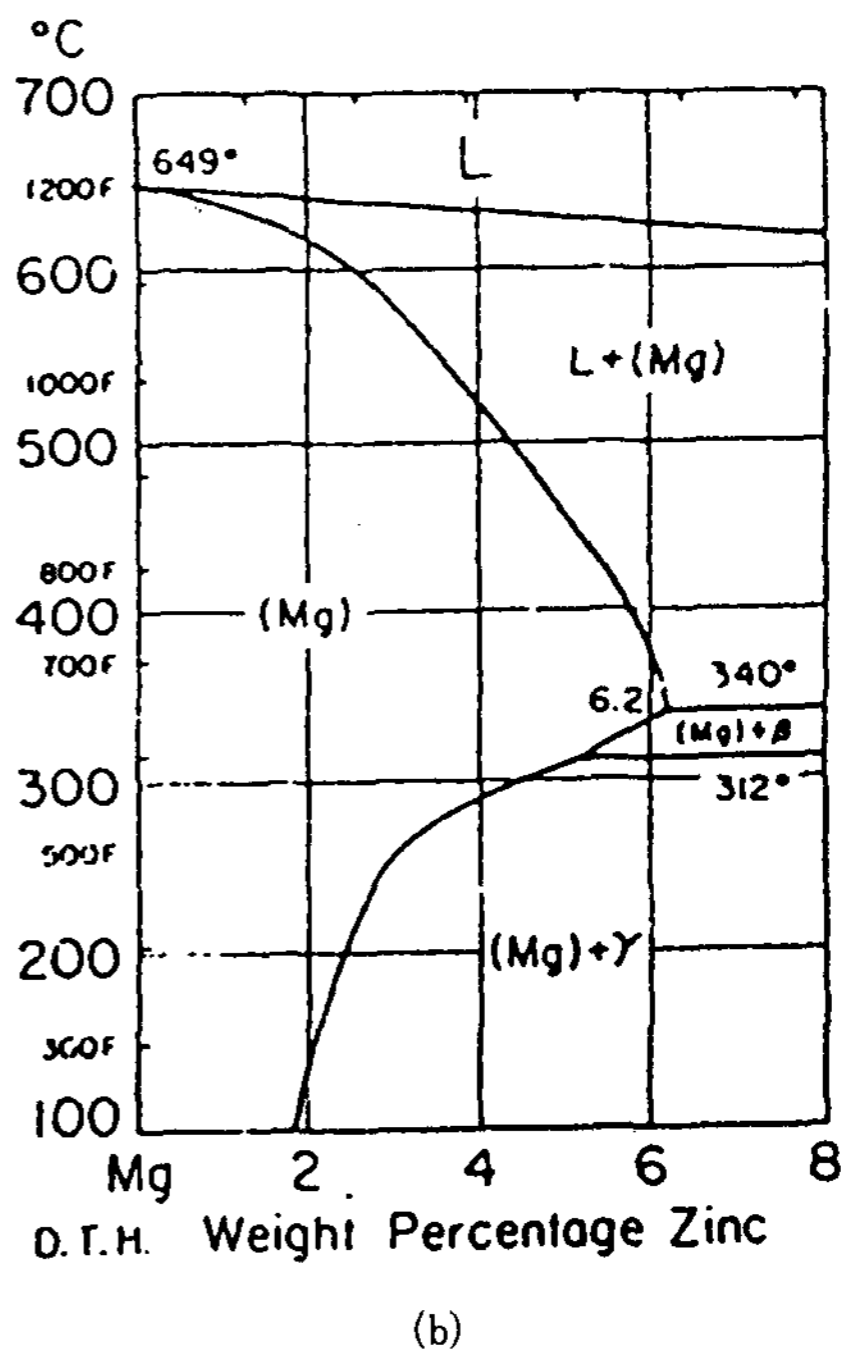
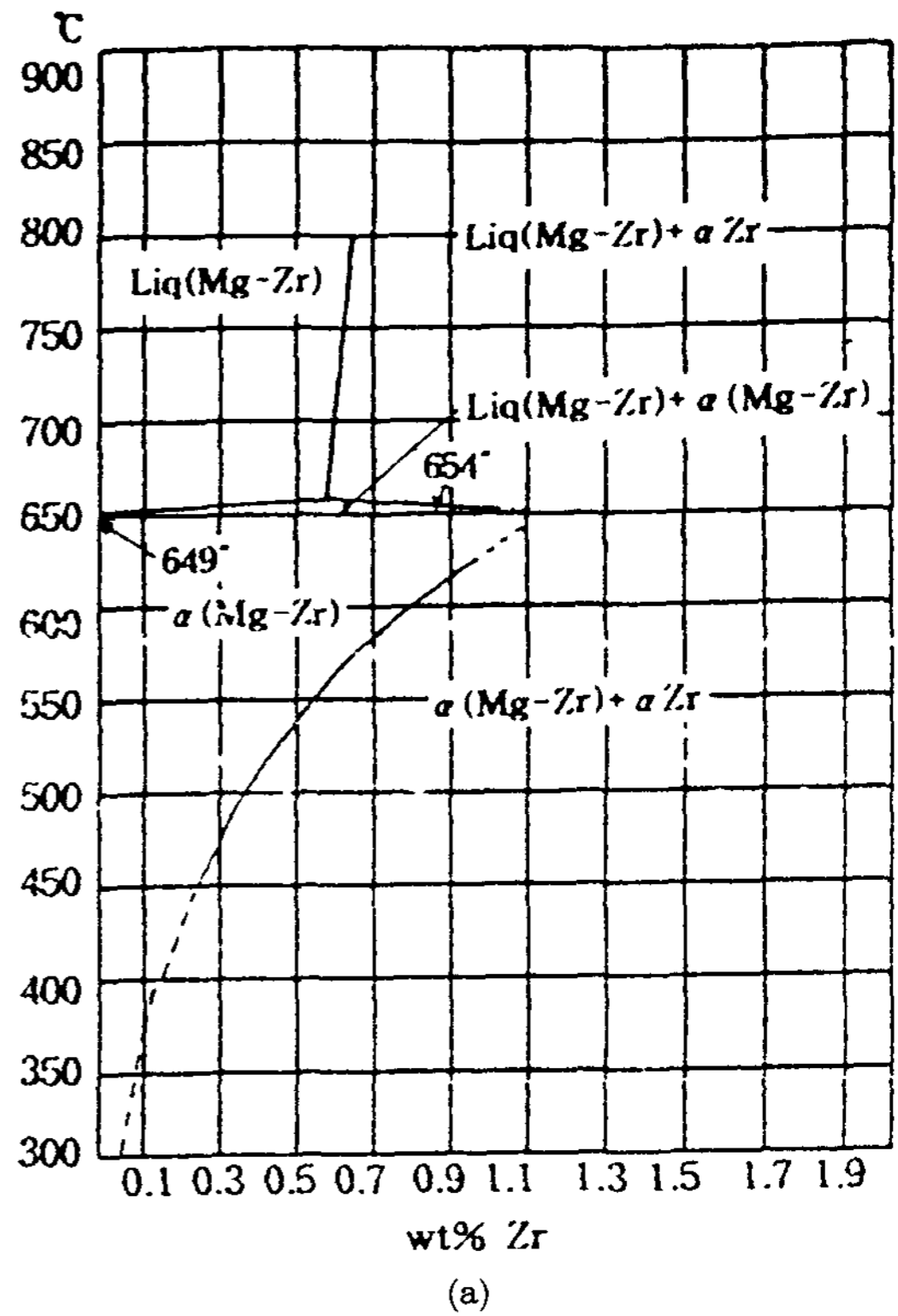


Fig. 2. Equilibrium phase diagrams of (a) Mg-Zr and (b) Mg-Zn binary alloys.

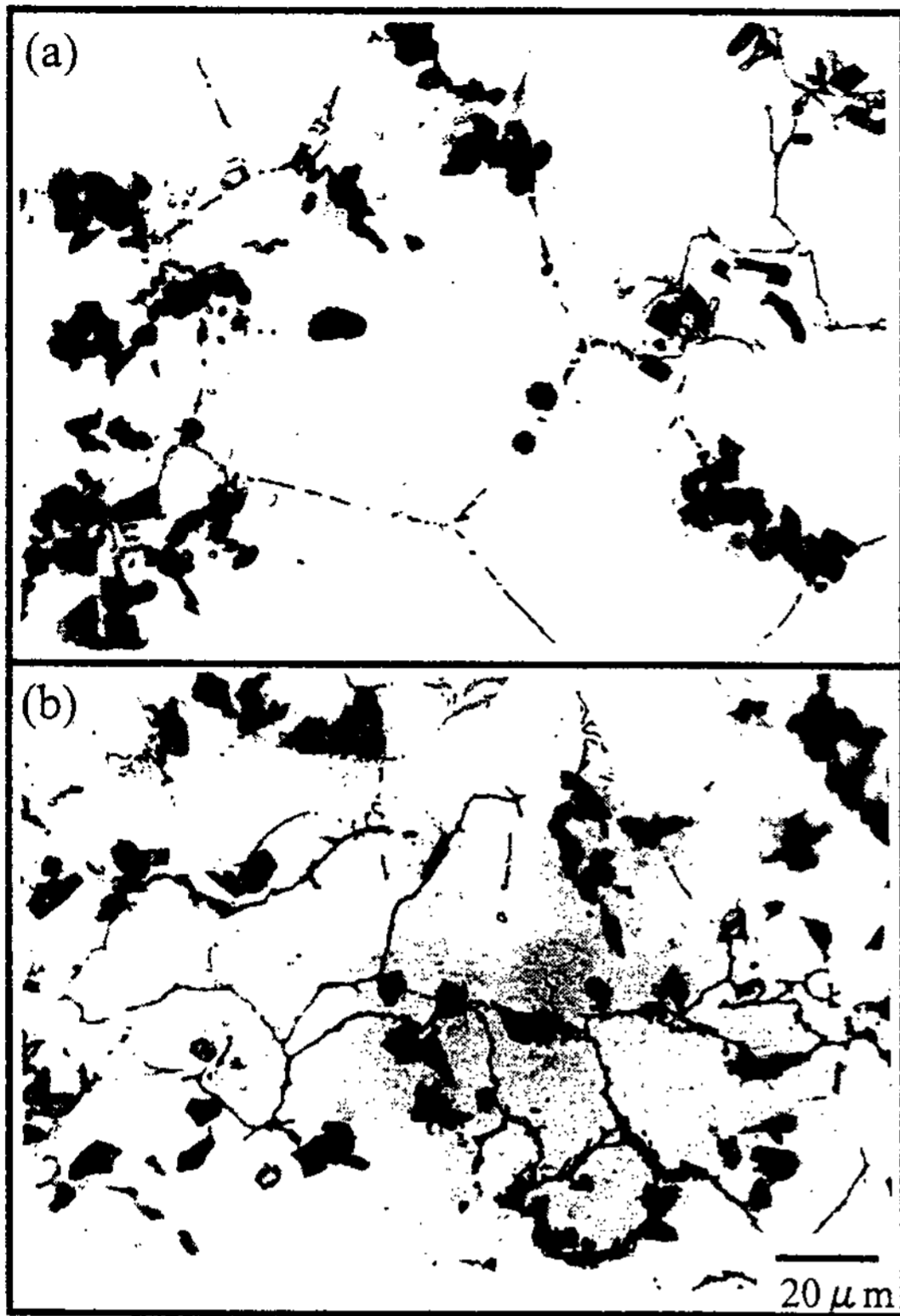


Photo 2. Optical micrographs of (a) Mg/SiCp and (b) Mg-Zr/SiCp composites(Etching).

결정립미세화에 의해 더욱 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 다시말하면 Mg/SiCp 복합재료에 Zr을 첨가하면 기지의 결정립미세화 뿐만 아니라 강화재도 더욱 균일하게 분산되어 결정립미세화에 의한 기지의 강화효과와 함께 SiCp 간의 입자간 거리의 감소에 의한 분산경화효과도 동시에 증대되는 2중효과를 얻을 수 있어 복합재료의 강도가 크게 향상될 수 있음을 예상할 수 있다.

Mg-Zn/SiCp 및 Mg-Zn-Zr/SiCp의 복합재료를 에칭시키지 않고 관찰한 Photo 3의 조직을 보면, Mg-Zn/SiCp복합재료의 경우 SiCp가 집단을 형성하고 있는데 반해서, Zr이 첨가된 Mg-Zn-Zr/SiCp에서는 Mg-Zn/SiCp에 비해서 SiCp가 집단을 형성하지 않고 전체적으로 균일하게 분산되어 있음을 살펴볼 수 있다. 에칭후 관찰한 Photo 4의 조직사진으로는 과도한 에칭으로 인해 Mg-Zn 화합물로 생각되는 상이 SiCp와 공존하여 Zr첨가에 의한 SiCp의 분산도향상

정도와 결정립미세화를 명확히 확인하기 어렵지만, Photo 3의 결과를 고려해볼때 Mg-Zn-Zr/SiCp에서는 Zr첨가에 의해서 다소 결정립이 미세화되었을 것으로 예상된다. 이러한 첨가원소에 의한 조직의 변화는 경도변화에 밀접한 영향을 미치게 될 것이 예상되므로 경도측정의 결과와 결부시켜 검토해 볼 필요가 있다.

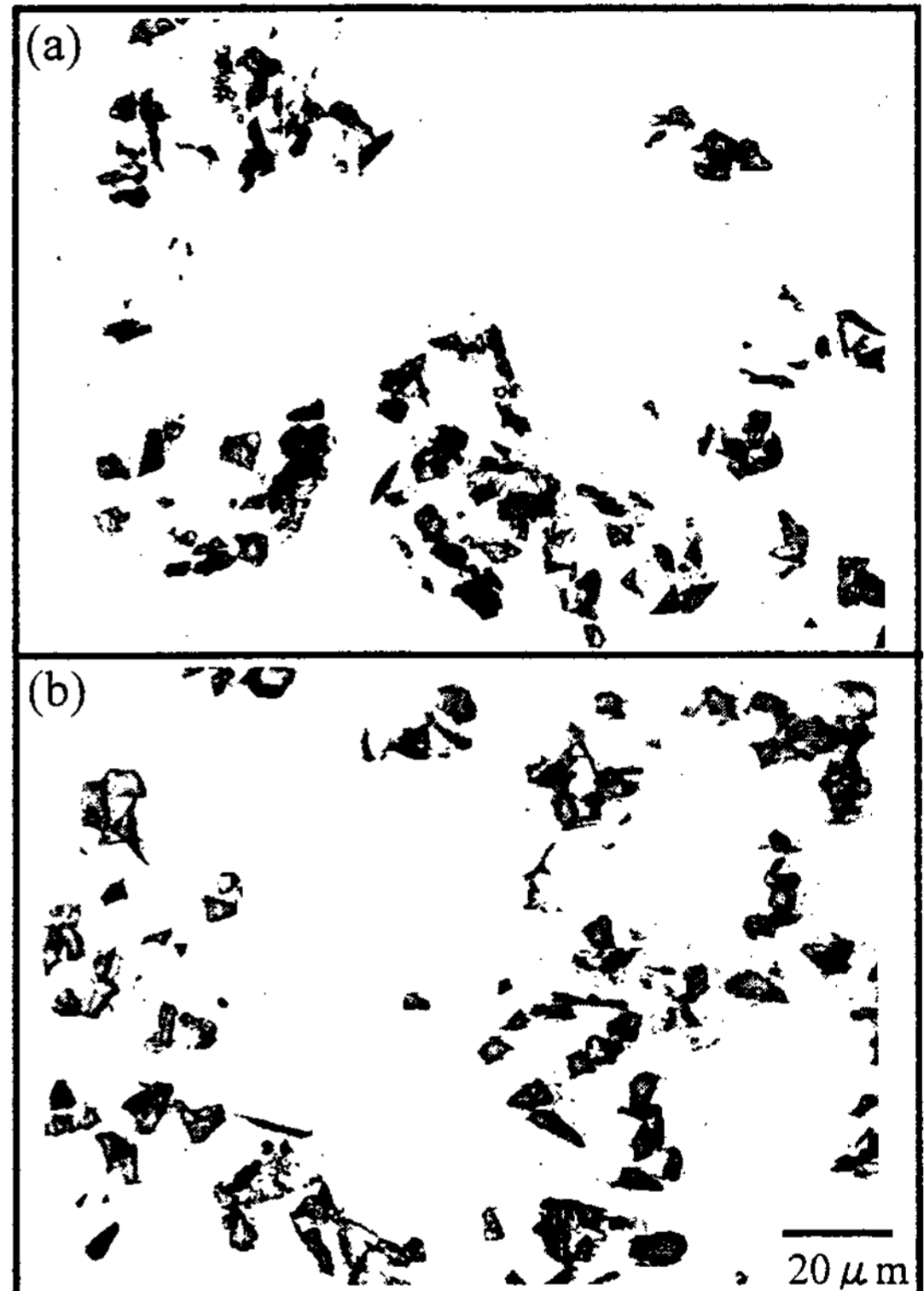


Photo 3. Optical micrographs of (a) Mg-Zn/SiCp and (b) Mg-Zn-Zr/SiCp composites (Non etching).

3.2 미시조직 분석

Fig. 2에 나타낸 상태도를 보면 Mg-Zr합금의 경우 Mg-Zr화합물의 정출을 예상 할 수 있지만 본 실험에서 사용한 분석장치의 정밀도를 고려해 볼때 Mg-Zr화합물의 존재를 명확히 확인 할 수는 없었다.

Zn이 첨가된 Mg-Zn/SiCp 및 Mg-Zn-Zr/SiCp복합재료를 주사전자현미경으로 관찰한 조직사진을 Photo 5에 나타내었다. 또한 Photo 5의 (a), (b)에서 동시에 관찰되는 백색의 화합물에 대해 검토하기 위해서 Photo 5(b)의 백색화

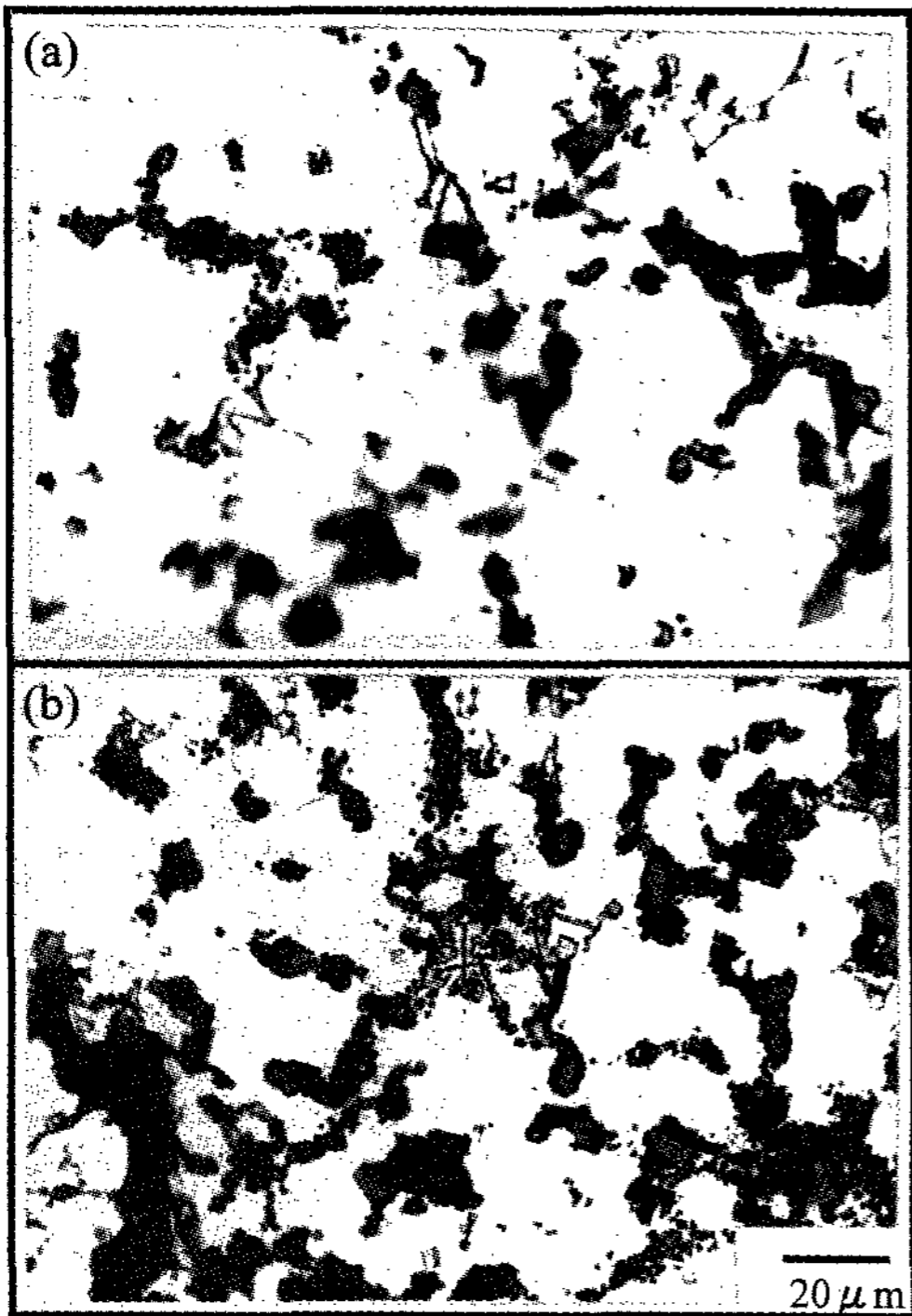


Photo 4. Optical micrographs of (a) Mg-Zn/SiCp and (b) Mg-Zn-Zr/SiCp composites (Etching).

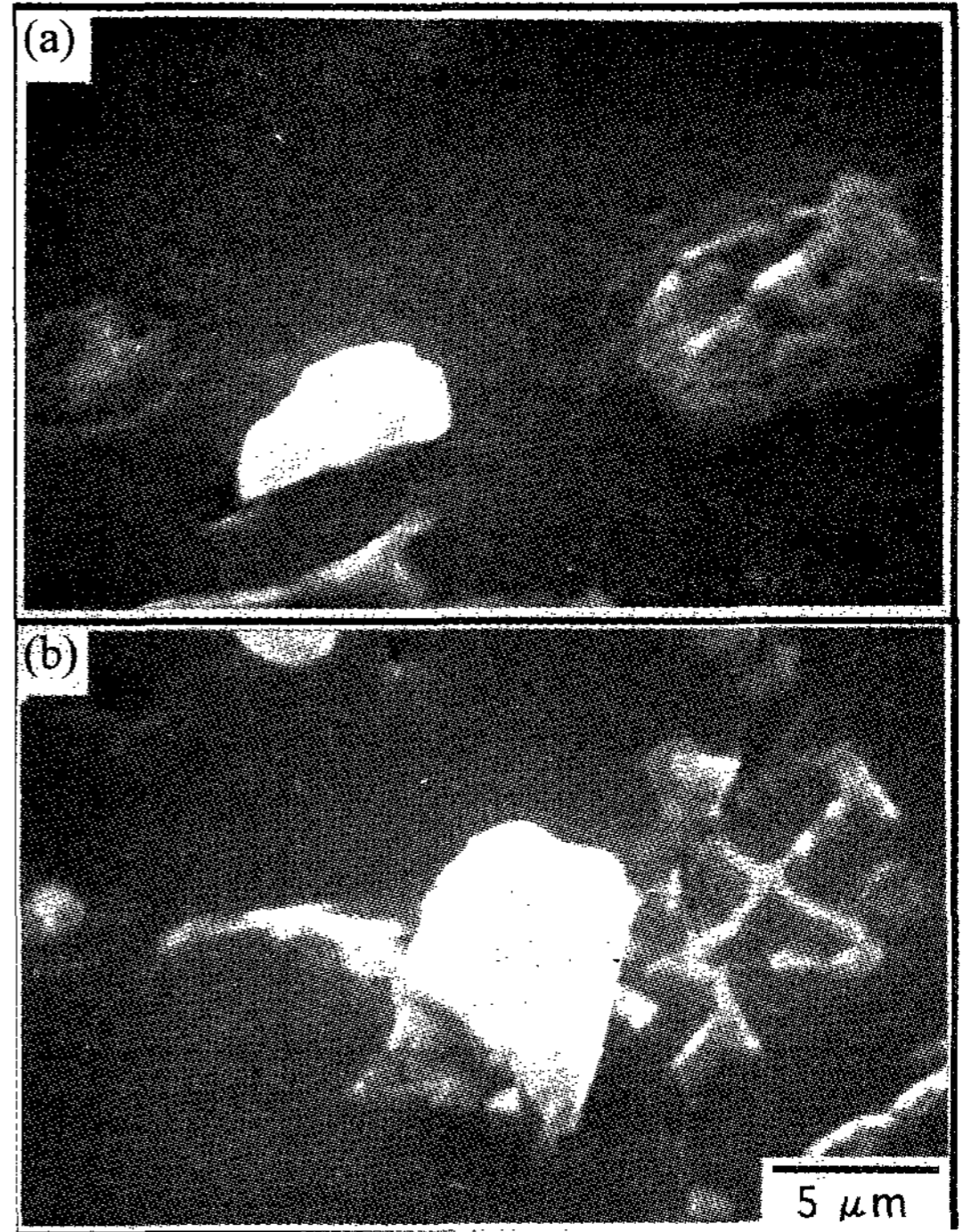


Photo 5. Scanning electron micrographs of the SiCp reinforced (a) Mg-Zn and (b) Mg-Zn-Zr composites.

합물 주위를 EDS로 원소분석하여 dot mapping 한 결과를 Photo 6에 나타내었다. 백색의 구상은 Si만을 다량 함유하고 있음으로 보아 SiCp임을 알 수 있다. 그러나 사진에서도 알 수 있듯이 SiCp외에 Photo 5(a)에서의 SiCp의 오른쪽에 위치한 회색의 피상과 Photo 5(b)에서는 얇은 십자가형상의 화합물이 관찰된다. 회색의 피상과 십자가 모양의 상을 EDS로 분석한 결과를 각각 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 Mg과 Zn이 다량 검출된 것으로 보아 Photo 5(a)의 회색피상은 Mg-Zn 화합물임을 예상할 수 있다. 또한 Fig. 4에서는 Mg과 Si이 동시에 다량 함유된 것으로 보아 Photo 5(b)의 십자가형상은 Mg-Si 화합물임을 예상할 수 있다. 본 실험에서는 정확한 정량분석이 어려웠지만 복합재료의 제조 과정에 있어서 고온교반시 강화재인 SiCp가 Si과 C로 분해하여 유리된 Si이 Mg과 반응하여 생긴 Mg₂Si로 사료된다. 유리된 C의 경우는 어떤 형태로 존재하는지는 본연구에서는 확인되지

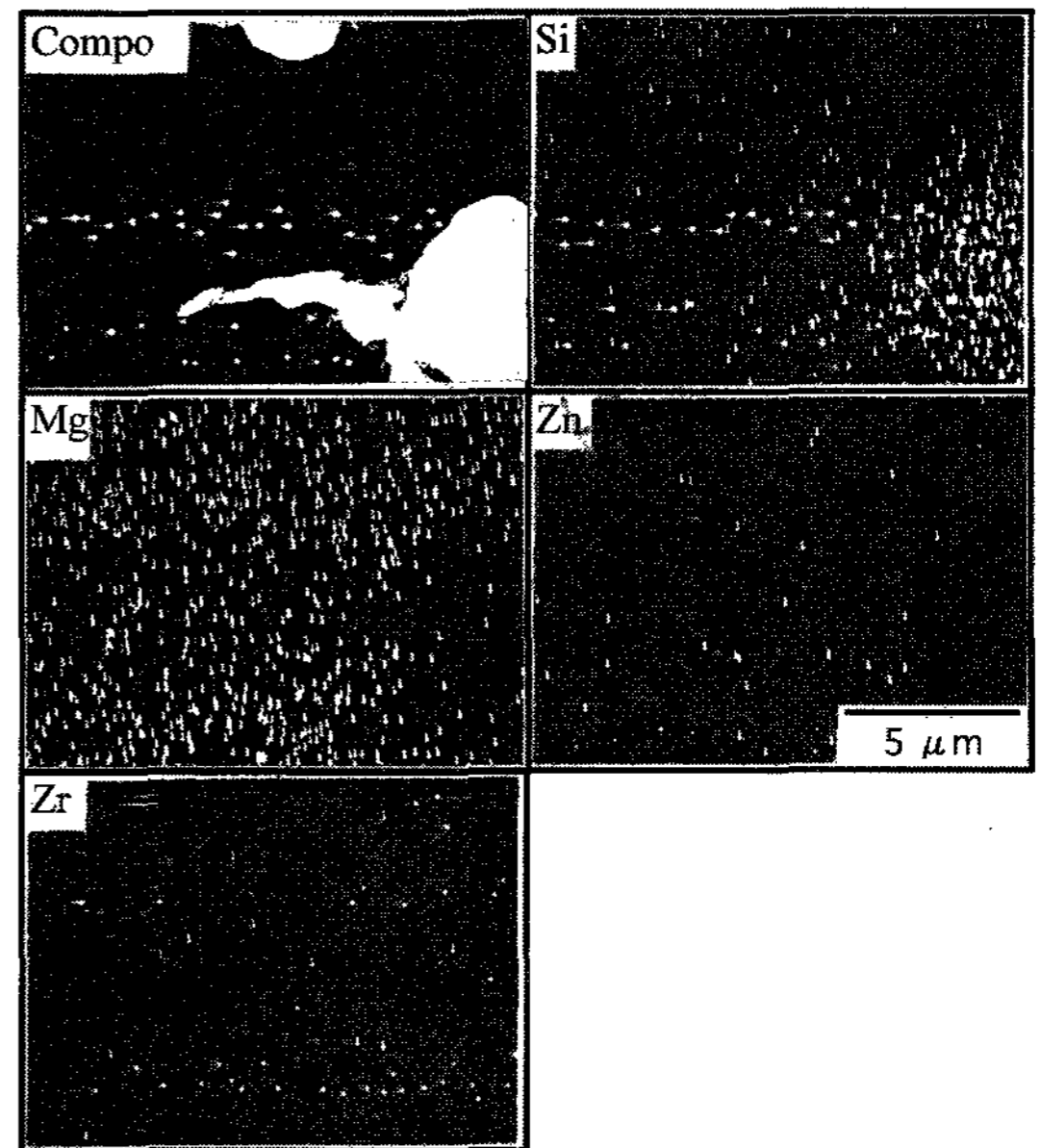


Photo 6. Dot mapping images of the Photo 5(b) by EDS analysis.

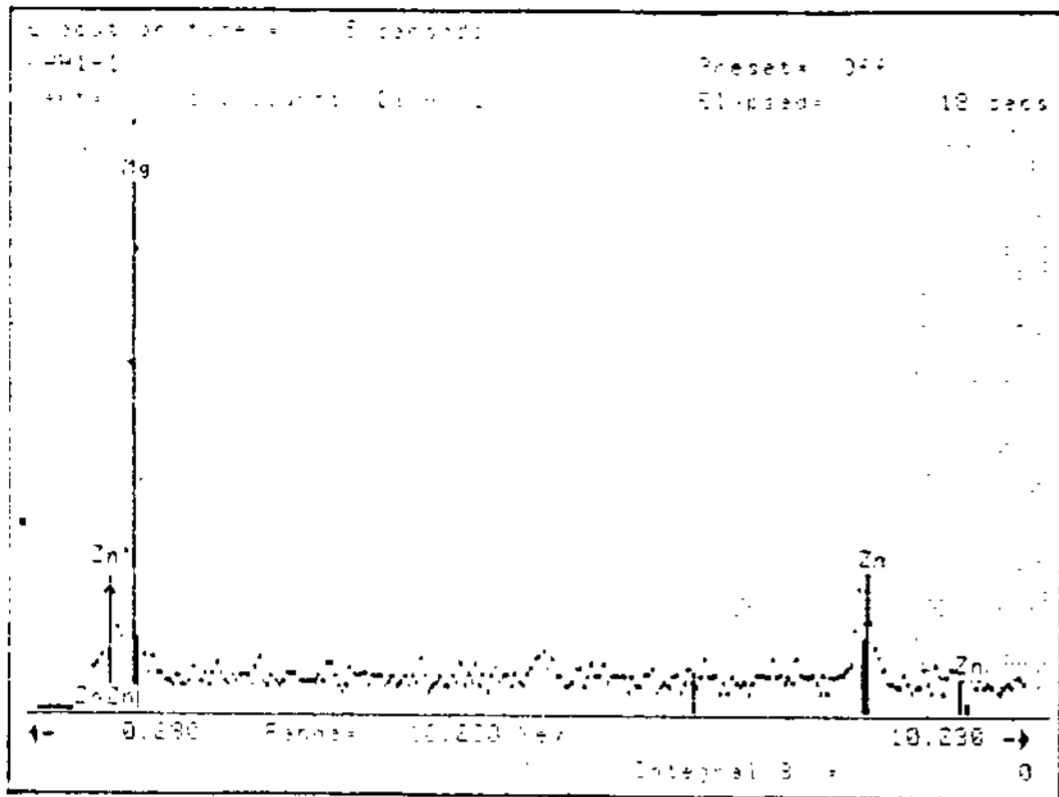


Fig. 3. EDS analysis of the Mg-Zn compound in the Mg-Zn/SiCp composite.

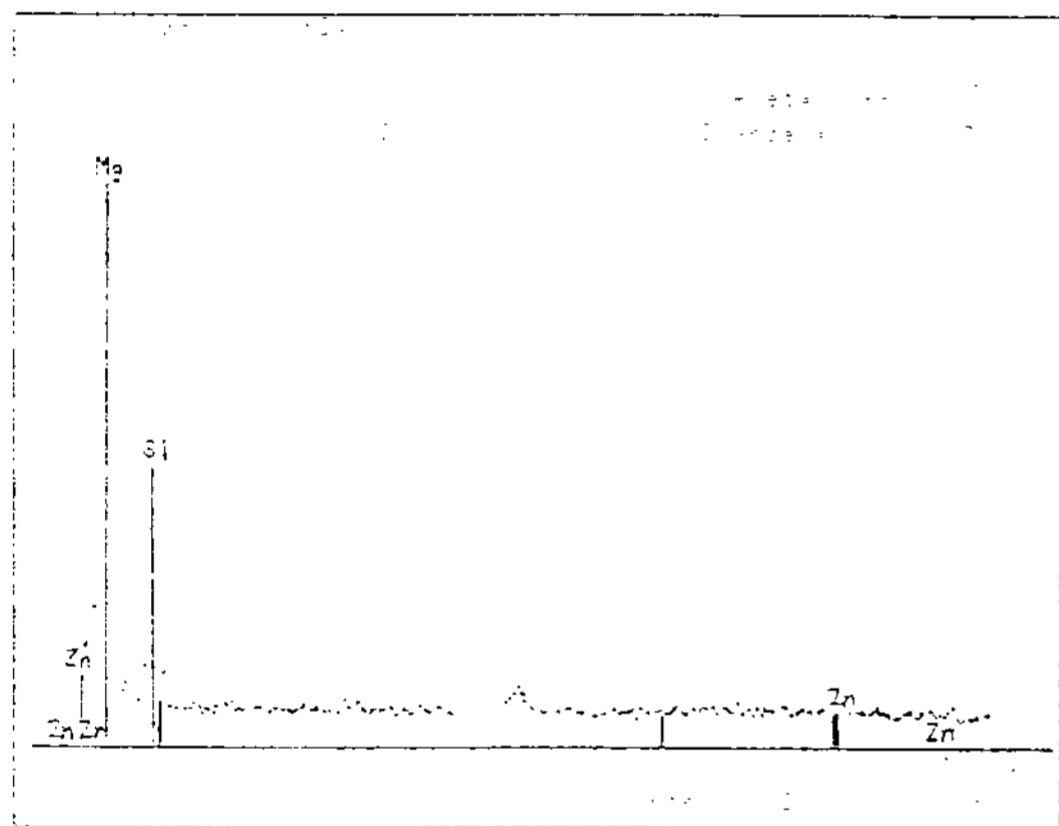


Fig. 4. EDS analysis of the Mg-Si compound in the Mg-Zn-Zr/SiCp composite.

않았다. SiCp의 분해반응은 유지온도와 용탕과의 접촉시간에 크게 의존하는데 본실험에서의 조건(750°C, 20min)에서는 비록 교반시간은 짧지만 비교적 고온임을 감안하면 SiCp는 어느정도 분해되리라 사료된다. Mg₂Si로 사료되는 화합물은 본 실험에서 사용한 모든 복합재료에서 관찰되었으며, Mg-Zn화합물은 Zn이 첨가된 모든 시편에서 다량으로 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.3 경도에대한 첨가원소의 영향

순Mg에 강화재인 SiCp와 첨가원소인 Zr, Zn을 첨가했을 때 그들 각각이 기지금속 및 복합재료의 경도값에 미치는 영향을 검토하였다. 기지금속의 조성에 따른 복합재료에 있어서의 경도변화에 대한 SiCp첨가의 영향을 Fig. 5에 나타내었

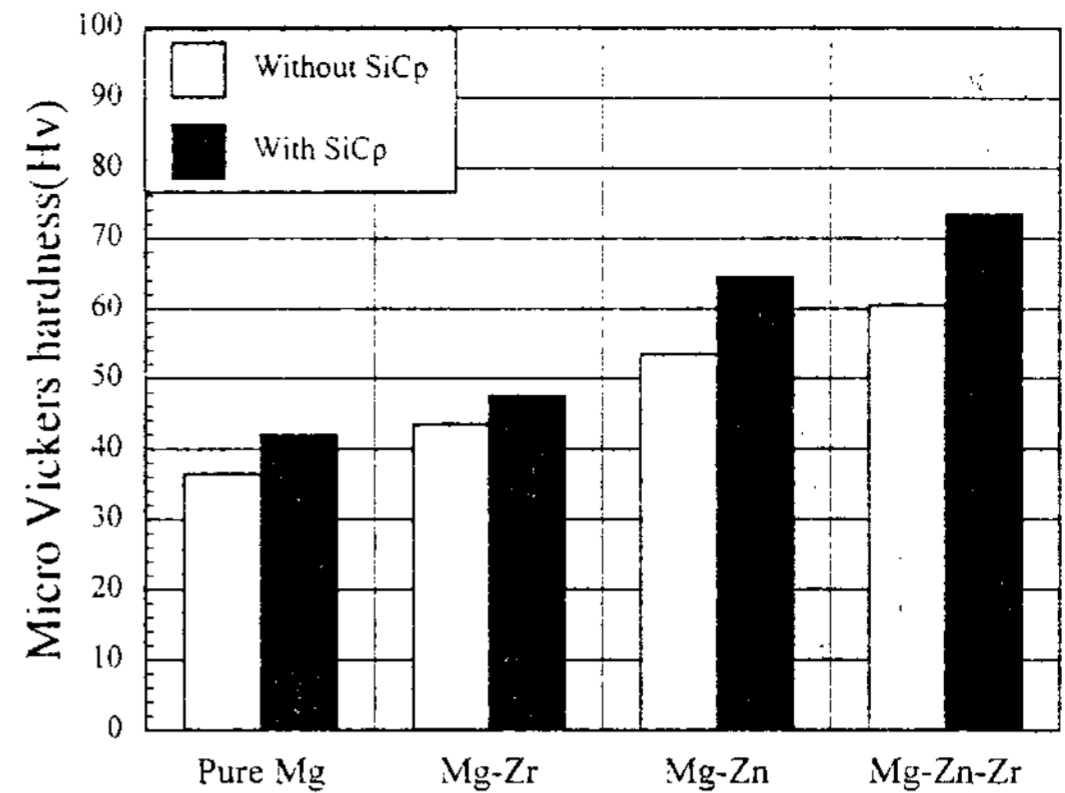


Fig. 5. Effect of SiCp addition on hardness of various Mg alloys.

다. 먼저 순Mg 기지금속만에 있어서의 Zr, Zn원소의 첨가가 경도에 미치는 영향을 보면 Zr첨가에 의해 경도값이 약 10Hv정도 증가함을 알 수 있는데 이것은 Zr첨가에 의한 결정립미세화에 따른 결과로 사료되며, Mg에 Zn을 첨가하면 Zr첨가에 의한 경도증가보다 약 2배이상 경도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 앞서도 검토하였듯이 Mg-Zn화합물의 분산경화에 의한 결과라고 사료되며, Zn과 Zr를 동시에 첨가한 경우 더욱 큰 경도값을 나타내고 있다. 이것은 결정립미세화와 분산경화의 2중효과에 의한 것으로 생각된다. 이러한 기지금속의 경도변화에 대한 SiCp첨가의 영향을 보면 Mg 및 Mg-Zr의 경우에 비해 Zn이 첨가된 Mg-Zn 및 Mg-Zn-Zr의 기지금속에 있어서의 SiCp강화재 첨가에 의한 경도증가량이 큼을 알 수 있는데 이것은 SiCp첨가가 경도향상에 기여하는 Mg-Zn화합물형성이나 혹은 Zn이 SiCp강화에 의한 경도향상에 구체적으로 어떠한 영향을 미치는가에 대하여는 알 수 없지만 최소한 Zn을 첨가한 기지금속에 있어서의 SiCp강화에 의한 경도증가에 있어서 어떤 상승효과가 있음을 알 수 있다.

다음으로 기지금속 및 SiCp강화 복합재료의 경도에 대한 Zr 및 Zn첨가의 영향을 알기 쉽게 정리한 결과를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6의 결과에서 알 수 있듯이 Zr첨가에 의해 경도값은 약 10Hv 정도 증가하는데 비하여, Fig. 7에 나타낸바와 같이 Zn 첨가에 의한 경도값의 증가량은 Zr첨가에 의한 경도증가량보다

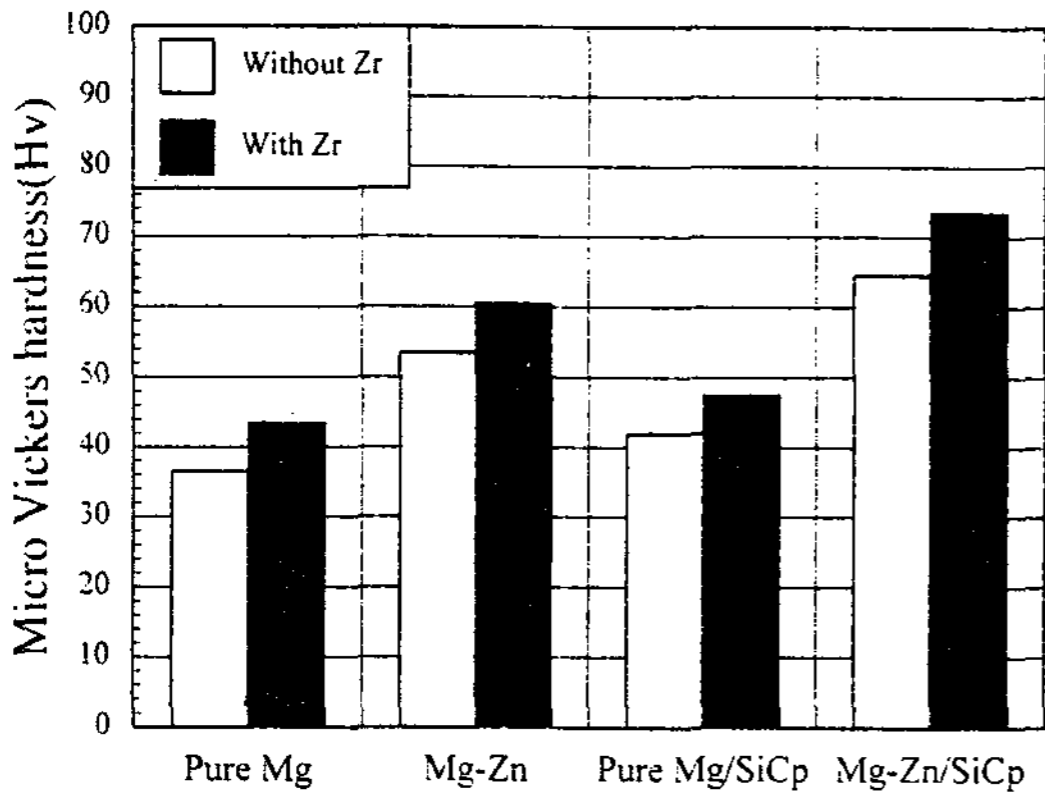


Fig. 6. Effect of Zr addition on hardness of the unreinforced and the SiCp reinforced composites.

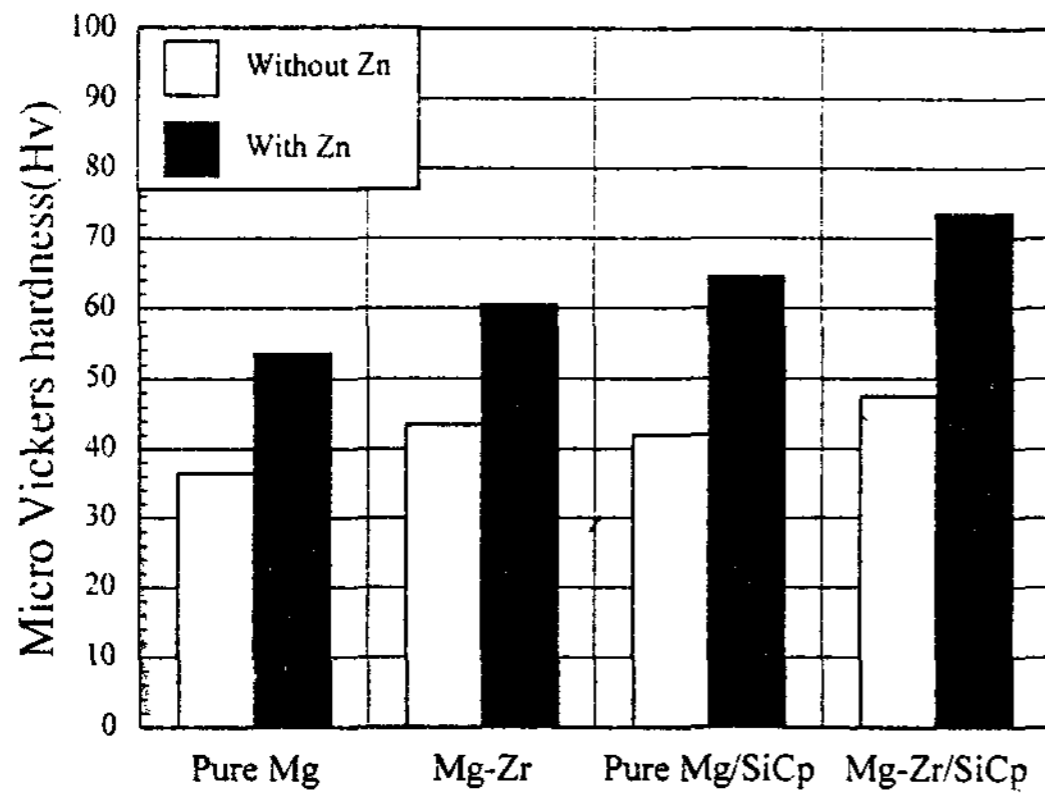


Fig. 7. Effect of Zn addition on hardness of the unreinforced and the SiCp reinforced composites.

크며, 또한 증가량에 있어서 기지금속에 비해 복합재료의 경우 더욱 증가됨을 알 수 있으며 기지금속에서 약 16-17Hv, 복합재료에서는 22-24Hv정도 증가함을 알 수 있다. 이처럼 Zn이 첨가된 경우 경도가 현저하게 증가하는것은 앞에서 언급했듯이 Mg-Zn화합물이 다량으로 생성 분산되어 경화에 크게 기여하기 때문으로 사료된다. 또한 경도증가량을 고려해 볼때 Zn과 Zr이 동시에 첨가된 경우에 있어서 Zr에 의한 결정립 미세화 효과에 대한 Zn첨가와와의 상호작용은 인정되지 않았다.

4. 결 론

Rheo-compocasting법으로 제조한 SiCp강화 Mg합금기 복합재료의 미세조직과 경도 특성에 대한 Zr 및 Zn 첨가의 영향에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 강화재인 SiCp는 최종응고부인 기지금속의 결정립계 부근에 분산됨이 확인되었으며, Zr을 첨가하면 기지금속의 결정립을 미세화시켜 기지금속의 경도를 증가시켜 줄 뿐만 아니라 SiCp강화재를 균일하게 분산시키는 효과가 있었다.

2. Rheo-compocasting법으로 제조한 모든 SiCp강화 Mg합금기 복합재료에서 Mg₂Si로 사료되는 화합물의 생성이 관찰되었고, Zn이 첨가된 모든 복합재료에서는 Mg-Zn화합물이 생성됨을 알 수 있었다.

3. Zn첨가의 경우 결정립미세화 및 SiCp분산도와는 구체적인 연관성을 찾아볼 수 없었지만, 다량의 Mg-Zn화합물이 형성되어 기지금속의 경도가 크게 향상됨을 알 수 있었다.

4. SiCp강화에 의한 경도값의 증가효과는 기지금속의 종류에 따라 약간의 차이가 있으며, Mg-Zn화합물처럼 분산경화를 얻을 수 있는 기지금속의 경우에는 더욱 큰 효과를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] M. Vogelsang, R. J. Arsenault and R. M. Fisher : Metall. Trans. A, 17A(1986) 379
- [2] T. Christman and S. Suresh : Acta Metall., 36(1988) 1691
- [3] J. M. Papazian and P. N. Alder : Metall. Trans. A, 21A(1990) 401
- [4] I. Dutta and D. L. Bourell : Acta Metall. Mater., 38(1990) 2041
- [5] 洪性吉, 手塚 裕康, 神尾 彰彦 : 輕金屬, 43, 2(1993) 82
- [6] A. Mortensen and J. A. Cornie : Metall. Trans. A, 18A(1987) 1160
- [7] 佐藤 聰之, 金子 純一, 菅又 信 : 輕金屬, 42, 12(1992)720
- [8] 牧野 邦彦, 河田 俊郎, 羽根 秀男 : 輕金屬,

- 42, 12(1992)810
- [9] 田上, 麻生, 後藤, 武藤, 佐佐木 : 輕金屬學會 第87回秋期大會講演概要集(1994)273
- [10] S. Sannes, H. Gjestland, L.Arnberg and J. K. Solberg : Proc. of the 3th Inter. Conf. on processing of semi-solid alloys and composites. Tokyo(1994)75
- [11] 丹野 敦, 大内 晴明, 松澤 和夫, 鎌土 重晴, 小島 陽 : 輕金屬, 42,1(1992)3
- [12] 山本 厚之, 芦田 哲哉, 椿野 晴繁, 野里 僚一 : 輕金屬, 42,12(1992)797
- [13] 里 達雄, 高橋 功, 手塚 裕康, 神尾 彰彦 : 輕金屬, 42,12(1992)804
- [14] 關原 一敏, 大西 智, 鎌土 重晴, 小島 陽 : 輕金屬, 45, 9(1995)516
- [15] 張 時榮 : 東京工業大學 修士論文(1993)
- [16] 임석원, 張 陸郎, 박용진 : 한국주조공학회, 12 6 (1992) 34
- [17] 임석원, 張 陸郎, 박용진 : 한국주조공학회, 13 5 (1993) 55