

|||||||
論 文
|||||||

SiC입자와 Al-Ti합금 용탕간반응에 의한 *in situ* 생성
TiC입자강화 Al합금복합재료의 조직과 기계적특성

임석원 · 中田博道*

Microstructure and Mechanical Properties of *in situ* TiCp/Al
Composites Fabricated by the Interfacial Reaction between
SiC Particles and Liquid Al-Ti Alloy

Suk-Won Lim and Hiromichi Nakata*

Abstract

A noble technique has been developed for fabricating *in situ* formed TiC_p/Al composites. In this process, fairly stable TiC particles were *in situ* synthesized in liquid aluminum by the interfacial reaction between an Al-Ti melt and SiC, which is a comparatively unstable carbide from the view-point of thermodynamics. It is possible in the present process to generate TiC particles of nearly 1 μm in diameter, even utilizing SiC of 14 μm as raw material. However, the dispersion behavior of TiC particles in the matrix depends on the size of the raw material SiC. Decomposing finer SiC makes the dispersion of TiC particles more uniform and the mechanical properties of composites are improved accordingly. The structure of *in situ* composites and their mechanical properties are affected by the fabrication temperature and the stirring time. It has been found that the most suitable condition for fabrication should be applied depending on the size of the raw material, even if the same kinds of carbide are used. Furthermore, although Al-Ti-Si system intermetallic compounds are detected in a TiC_p/Al-Si composite which is fabricated by conventional melt-stirring method, these compounds can not be observed in a TiC_p/Al-Si composite made by this *in situ* production method. Hence the mechanical properties of the *in situ* TiC_p/Al-Si composite are superior to those of the conventional TiC_p/Al-Si composites. (Received November 16, 1996)

1. 서 론

최근, 환경문제에 대한 의식이 높아짐에 따라, 자원 및 에너지 절약화가 강하게 지향되고 있으며, 자동차 등의 일반구조부품용의 경량대체재료 개발이 요구되고 있다. 그러나, 실용화에 가장 가까운 신소재의 하나라고 불리는 금속기복합재료에 있어서, 재료특성과 제조단가의 균형이 현재 해결되지 못한 상태이다. 이러한 관점에서 용탕교반법(melt-stirring method)은 유망한 제조방법이라고 사려되어, 계면반응제어를 목적으로 하여, 합금원소첨가 혹은 열역학적으로 안정한 세라믹입자의 첨가등이 시도되어 왔다[1-5]. 한편, 소재간 혹은 분위기와의 반응을 적극적으로 이용하여, 복합재료를 반응합성시키는 제조방법이 최근 주목을 모으고 있다[6-9]. 이 제조방법은 외부에서 강화재를

혼입시키는 종래의 복합재료와는 달리, 강화재 그 자체를 matrix내부에서 합성시키기 때문에,

- (i) 미세입자의 분산
- (ii) 이상적인 계면상태의 실현
- (iii) 저렴한 비용의 제조등이 가능하다는 장점이 있다.

즉, Fig. 1에 나타내는 바와 같이, 불안정 탄화물입자 MeC를 탄소공급원으로 하여, 탄화물형성원소 X를 함유하고 있는 용탕내에서, MeC+X → Me+XC의 반응에 의해, 미세탄화물 XC를 분산 생성시키는 *in situ* process이다. 이 고상·액상반응 process는 기체를 이용하는 process[10,11]에 비해 반응효율이 높으며, 유독가스가 발생하는 경우 회수장치등의 설비가 필요하지 않을 뿐만 아니라 주조법의 특성을 살린 저비용의 제조가 가능하다. 본 연구는, 열역학적 관점에서 볼때, 상대적으로 불안정한 탄화물인 SiC입자를 탄소공급

영동전문대학 금속과 (Dept. of Metallurgical Eng., Yeongdong College)

*Toyota 자동차 주식회사 (Toyota Motor Corporation)

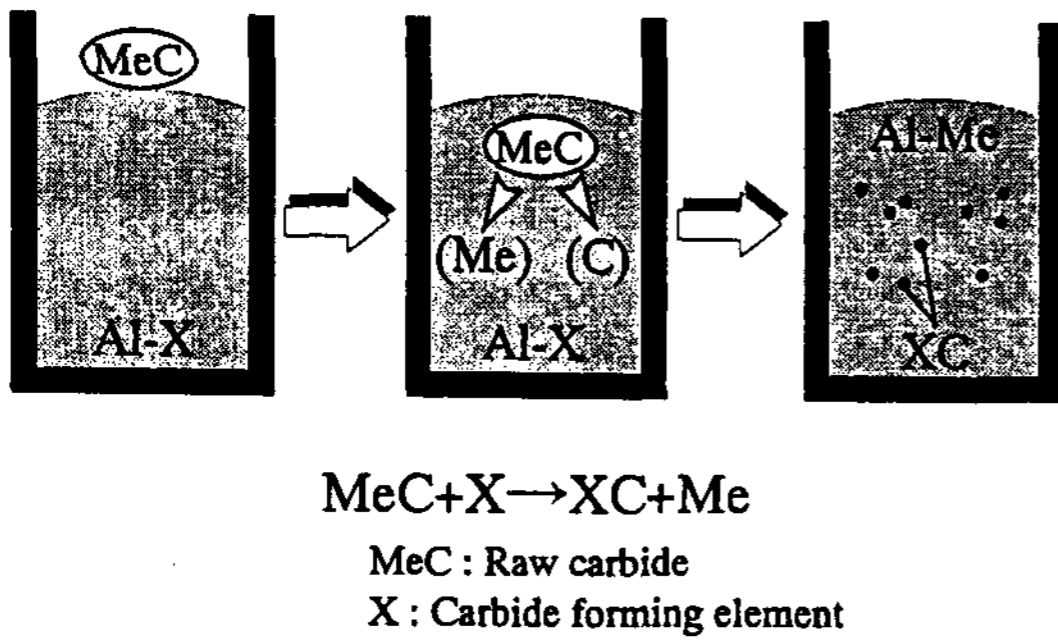


Fig. 1. Schematic drawings of *in situ* process for the TiC_p/Al composites.

원으로 하여, Al-Ti합금용탕에 첨가, 고액간 계면반응에 의해 TiC입자를 생성시켜, *in situ* TiC입자분산강화 Al기복합재료의 제조 process를 제안한 것이다. 또한, 이 process는 탄소공급효율 향상 및 장치의 간략화가 기대되는데, 새로운 process인 까닭에 재료특성의 제어상, process인자의 영향을 파악할 필요가 있다. 따라서, 본 process에 의해 제조된 복합재료특성에 미치는 용탕온도, 교반시간 및 원료탄화물 크기의 영향을 측정하여, 조직과 기계적특성과의 관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

Fig. 2에 실험순서를 나타내었다. 또한, 본 실험에서는 99.99%Al ingot, sponge상태의 99.7%Ti입자 및 탄소공급원으로 α-SiC입자(98.2%SiC, 0.22%C, 0.6%Si, 0.8%SiO₂등)를 사용하였다. Al합금의 용해 및 입자의 분산조작에는 이미 보고된 고주파유도로를 이용하였다[12]. Al-Ti합금 약 80 g을 Ar분위기중에서 마그네시아도가니로 용해하고, Al foil로 싸 SiC입자를 용탕 바로 위에서 약 120s간 예열한 후 첨가하여 용탕교반법으로 혼입시켰다. 단, Al-Ti합금의 Ti농도는 mol비로 C/Ti=0.95[13]가 되도록 탄소공급량에 따라 결정하였다. 이때, 실험인자로써 용탕온도를 1473K~1673K 사이의 소정온도로 유지하고, 교반시간을 3600s까지의 사이에서 변화시켰다. 또한, 원료탄화물 크기의 영향을 검토하기 위하여, 평균입경 0.6, 3, 14 μm의 α-SiC입자를 각각 첨가하였다. 일반적으로, 용탕내부에 TiC입자를 *in situ* 생성시킨 후, 시료는 금형주조하였는데 입자의 체적함유율이 커서 점성이 높아진 경우

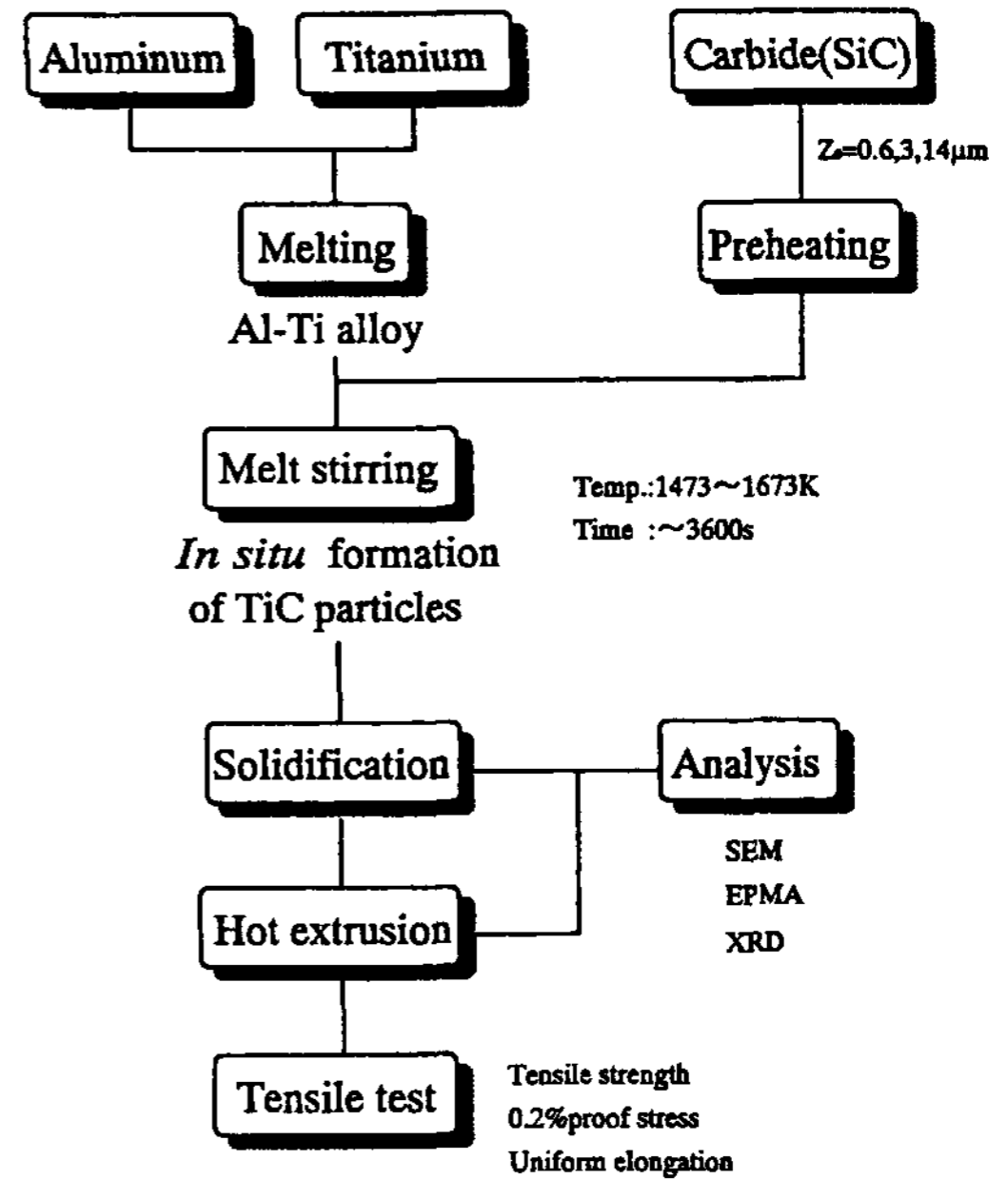


Fig. 2. Flow chart of *in situ* process for the TiC_p/Al composites.

에는 공냉응고시켰다. 이와같이 제작된 복합재료를 압출온도 773K, 압출비 25:1의 조건으로 열간 압출한 후, 선반가공에 의해 평행부직경 4 mm, 평행부길이 20 mm의 인장시험편을 제작하였다. 이 시험편으로 인장강도, 0.2%내력 및 신률을 측정하고, 동시에 주방상태의 시료 및 압출시료의 파면조직을 SEM으로 관찰한 후, WDX 및 EDX를 이용하여 생성물속의 함유원소를 분석하였다. 이와 함께, 통상의 용탕교반법[14]에 의해, 용탕온도 1073K, 교반시간을 혼입시간+600s[15]로 한 조건에서 SiC_p/Al 및 TiC_p/Al 복합재료를 제작하여, 기계적특성을 비교, 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 TiC 입자의 생성거동

Fig. 3은 본 실험에 관련된 탄화물 및 규화물에 있어서 표준생성자유에너지 ΔG°값을 나타낸 것이다[16,17]. 그림에서 나타나는 바와같이, TiC는 원료탄화물인 SiC와 비교하여 실험온도에서 낮은 (-)의 ΔG°값을 갖고 있다. 또한 식(1)의 반응에 있어서 자유에너지 변화는 1473K의 경우 ΔG°=-121500(J/mol)이며, 반응은 우측으로 진행하여, TiC입자의 생성을 기대할 수 있다.

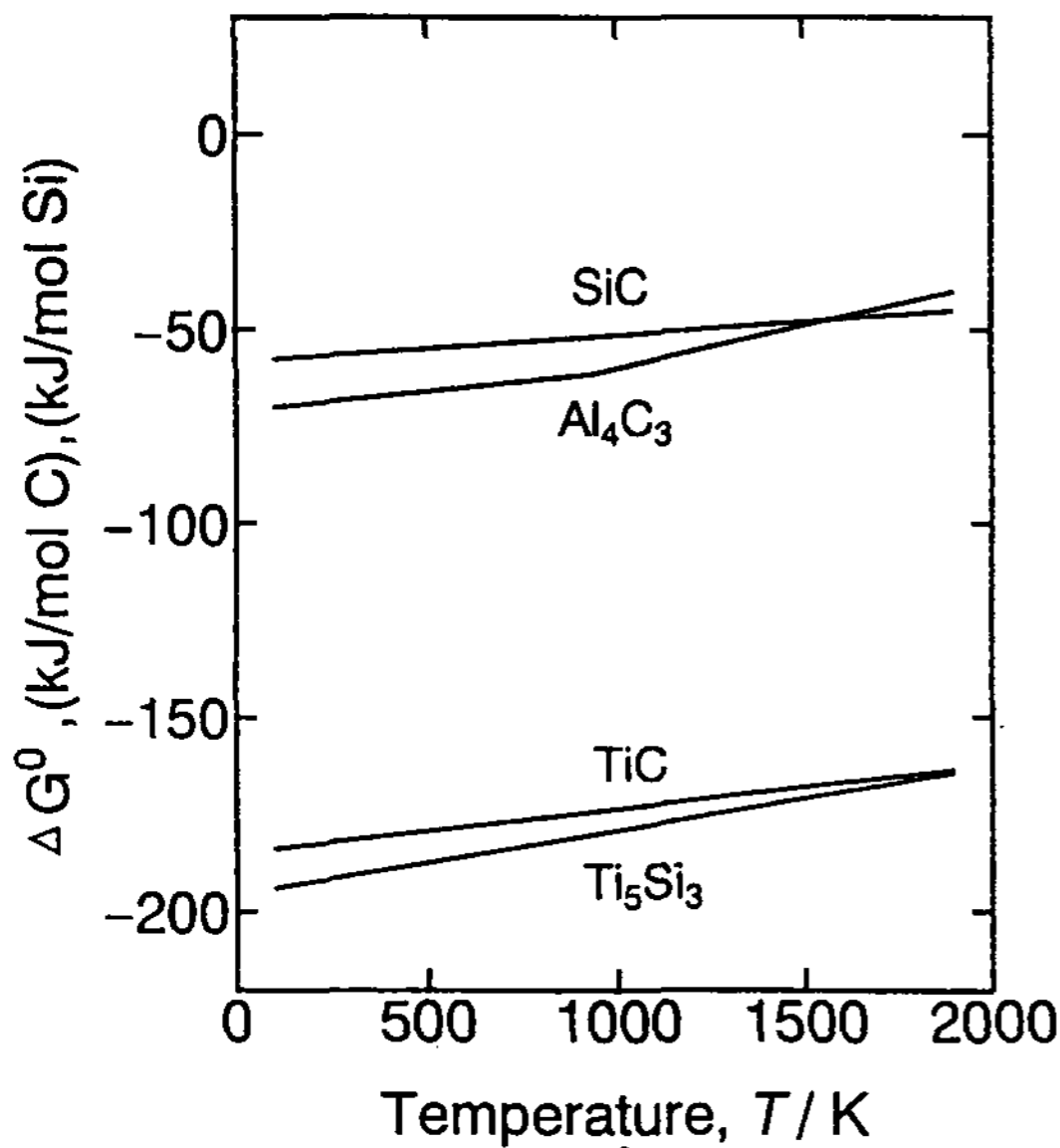


Fig. 3. Standard free energy of formation for the carbides and silicides as a function of temperature.



그러나, Fig. 3에 나타나는 바와 같이, Ti은 규화물 형성능력도 크므로 Ti_5Si_3 등의 규화물 형성반응도 예상된다. Fig. 4에 용탕온도 1473K, 교반시간 900s, $0.6 \mu\text{m}$ SiC입자를 이용하여 제작한 주조재 조직에 대해서, X선 micro-analyzer에 의한 COMPO image 및 각 원소의 분석결과를 나타내었다. 우선, (a)COMPO image에 있어서 백색의 입자형 석출물이 다수 보여진다. 이 석출물들은, (b) Al image의 중복되지 않음, (c) Ti 및 (d)C image의 중복으로 볼때 TiC입자일 가능성이 높다. 또한 (e)Si image를 관찰하여 보면, Si은 초정 Al에 의해 결정립계부분에 농축되어, 화합물이 아닌 통상의 Al-Si계 공정조직을 나타내고 있다. 더우기, Fig. 5는 같은 시료를 X선회절에 의해 분석한 결과인데, Al 다음으로 높은 TiC peak가 나타나 TiC의 생성을 확인할 수 있는 것과 동시에, 다른 Si 및 Al_3Ti 의 peak도 검출되었다. 그런데 Jarfors와 Fredriksson은 Al-Ti-C계의 평형실험에 있어서, 과잉 Ti농도의 시료 중에 TiC 이외의 H-phase라고 하는 Ti_2AlC 상이 형성되어, 이것이 다시 분해하여 TiC 입자를 생성한다고 연구 보고하였다[18]. 그러나, 이 화합물은 EPMA 및 XRD의 어느 분석에서도 검출되지 않았다. 그 이유는, Al-Ti-C계 평형상태도를 볼 때, 본 연구에서 사용한

C/Ti비에서는 H-phase가 안정하지 않으며, 또한 용탕 온도가 약 100K높고, 반대로 H-phase가 형성된다고 해도 TiC입자로의 분해반응이 신속하게 진행되었기 때문이라고 사려된다.

이상과 같이, 본 실험조건하에서는 TiC생성반응이 우선적으로 진행되어, 그 결과 Fig. 3에서 예상된 Ti 규화물의 생성은 확인할 수 없었다.

3.2 SiC(원료탄화물)입자 크기의 영향

VLS반응 process[19]와 같은 기·액간 반응의 경우, 생성되는 TiC입자 크기는 온도에 따라 거의 일률적으로 결정된다고 사려되는데, 본 연구와 같이 탄화물을 탄소공급원으로 하는 경우에는, 공급원료의 크기에 따라 비표면적이 변화하기 때문에 TiC입자 생성과정에 영향을 미칠 것도 고려된다. Fig. 6은 용탕온도 1473 K, 교반시간을 900s로 일정하게 하여, 원료 SiC 크기를 0.6, 3, $14 \mu\text{m}$ 로 변화시켜 제작한 압출재 시료의 SEM조직 관찰결과이다. 일반적으로, SiC의 혼입은 입자크기가 작아짐에 따라 곤란하다고 보고되어 있는데[20], 1473K의 고온하에서는 Al/SiC간의 젖음성(wettability)은 본질적으로 양호한 θ (접촉각) $<90^\circ$ 이며[21], $0.6 \mu\text{m}$ 의 미세한 입자의 혼입도 가능하였다. Fig. 6의 (a)~(c)를 관찰하여 보면, 모든 조직에 있어서 원료크기에 관계없이 $1 \mu\text{m}$ 전후의 미세한 백색입자가 석출되어 있는 것을 알 수 있으며, 이것들이 TiC입자라는 것을 분석에 의해 확인할 수 있었다.

즉, 본 process는 비교적 큰 원료입자를 이용한 경우에도, 이보다 미세한 TiC입자를 형성시키는 것이 가능하였다. 또한, (a), (b)조직에서는 공급된 SiC입자는 나타나지 않으나, (c)조직의 경우 흑색으로 보이는 $10 \mu\text{m}$ 전후의 SiC입자 및 회색판상의 Al-Ti계 금속간화합물이 반응이 일어나지 않은 상태로 다수 존재하고 있다. 이 결과는, TiC입자 생성반응이 고액계면을 통하여 이루어지고 있다는 것을 보여주고 있는 것이다. 결국, $0.6 \mu\text{m}$ SiC입자의 표면적은 같은 체적의 $3 \mu\text{m}$ 혹은 $14 \mu\text{m}$ SiC입자에 비해, 각각 약 5 및 20배이며, 이러한 이유로 반응이 신속하게 진행되어, 반응이 일어나지 않은 SiC입자는 거의 관찰되지 않은 것이다. 이 밖에, (c) 조직의 경우에는, (a) 및 (b)의 경우와는 달리, TiC가 SiC입자를 에워싸고 있는 듯한 둥근고리 형태로 석출되어 있다. 즉, 이 조건하에서는 반응에 필요한 물질이동이, 생성된 TiC고체상을 통한 확산을속

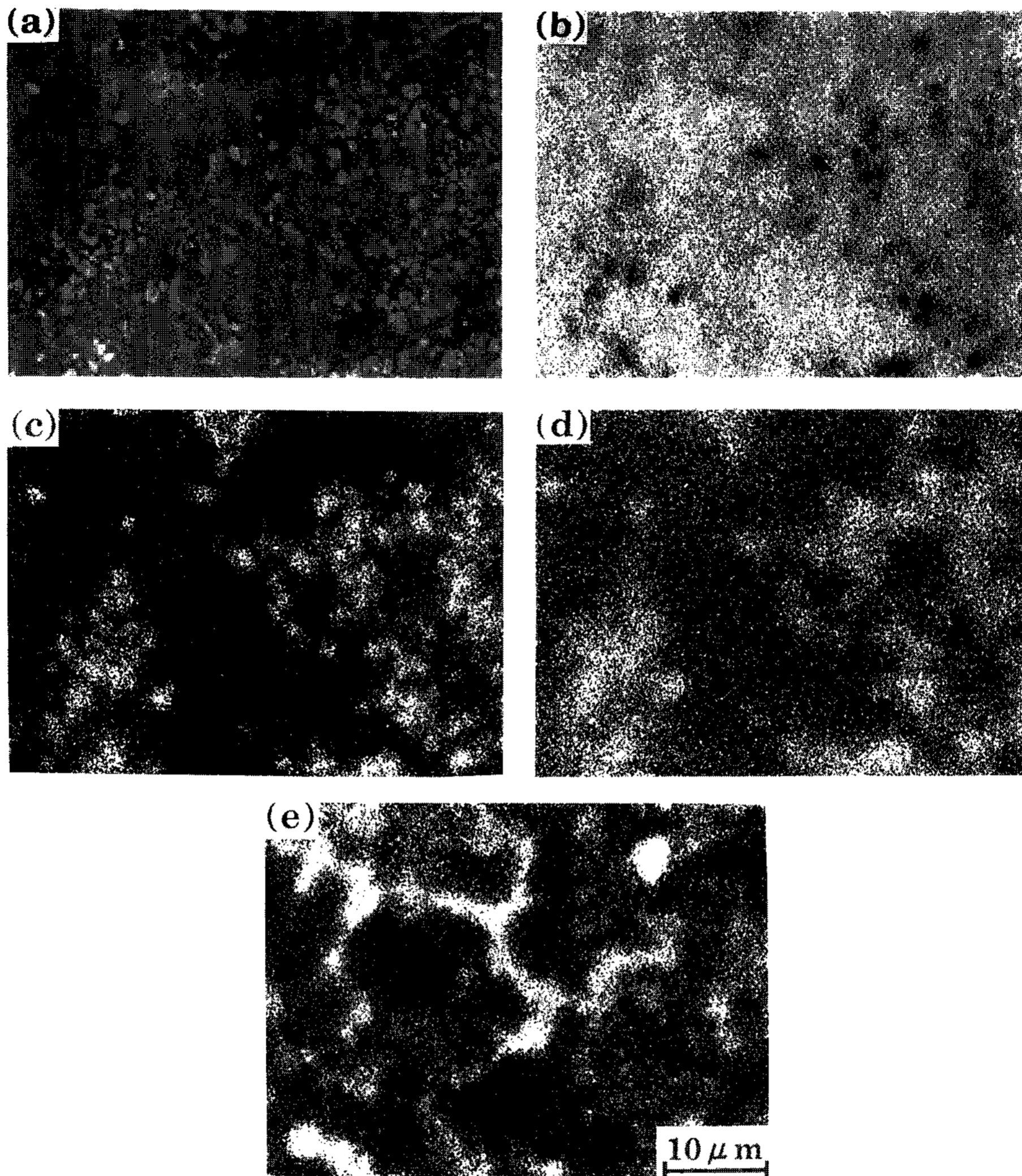


Fig. 4. *In situ* reaction products for the SiC_p/Al-Ti alloy system at 1473K. (a)Back scattered electron image, (b)aluminum image, (c)titanium image, (d)carbon image and (e)silicon image.

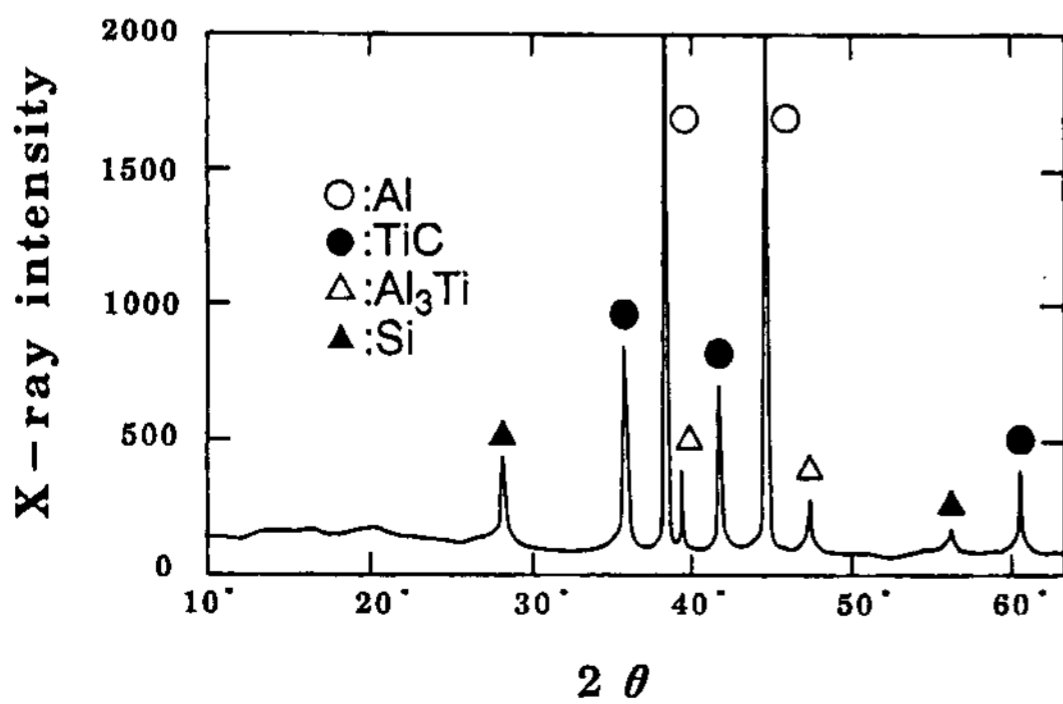


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the *in situ* TiC_p/Al composite fabricated from SiC particles at 1473K.

으로 되어, SiC의 분해속도가 더욱 저하된다고 사려 된다. 따라서, 14 μm SiC시료의 반응속도가 크게 둔화된 것은, 앞에서 기술한 바와 같이, 상대적으로 작은 고액간계면적과 둥근고리형태의 TiC상 형성이 원인이라고 사려된다. 다음으로, 형성된 TiC입자의 분산성을 관찰하여 보면, Fig. 6에서 나타나는 바와 같이 (a)의 0.6 μm 시료에서는 TiC입자의 분포가 매우 균일하며, (b)의 3 μm 시료에서도 거의 같은 분산성이 얻어졌다. 그러나, (c)의 14 μm 시료에서는 원료입자의 주위에 TiC입자가 편재되어 있는 불균일한 분포를 나타내어, 입자의 분산성이 원료크기에 크게 영향을 받는

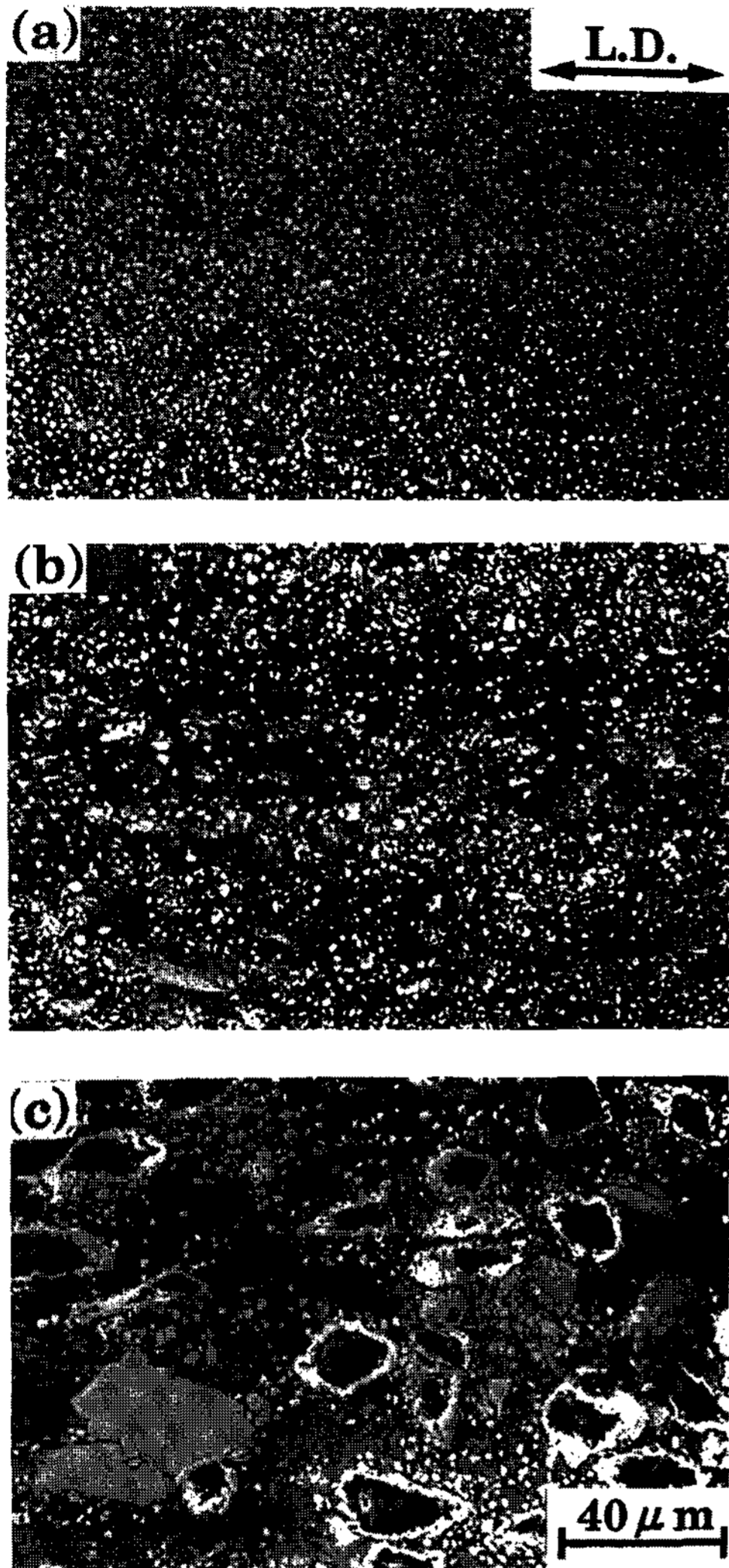


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the *in situ* TiC_p/Al composites fabricated from (a) 0.6 μm, (b) 3 μm and (c) 14 μm SiC particles at 1473K.

다는 것이 명백해졌다. 이 차이도, 앞에서 기술한 원료 미세화에 따른 액상내의 입자간격 저하에 의해 TiC 핵 생성 위치가 보다 균일화되었기 때문이다.

또한, Fig. 7은 앞서 제작된 복합재료에 있어서, 원료 SiC입자의 크기에 따른 기계적특성을 비교한 것인데, 원료크기가 증가함에 따라, 인장강도 및 0.2%내력은 저하하며, 신률에서도 저하를 나타내어, 재료조직과의 사이에 대응을 이루고 있다.

3.3 용탕온도 및 교반시간의 영향

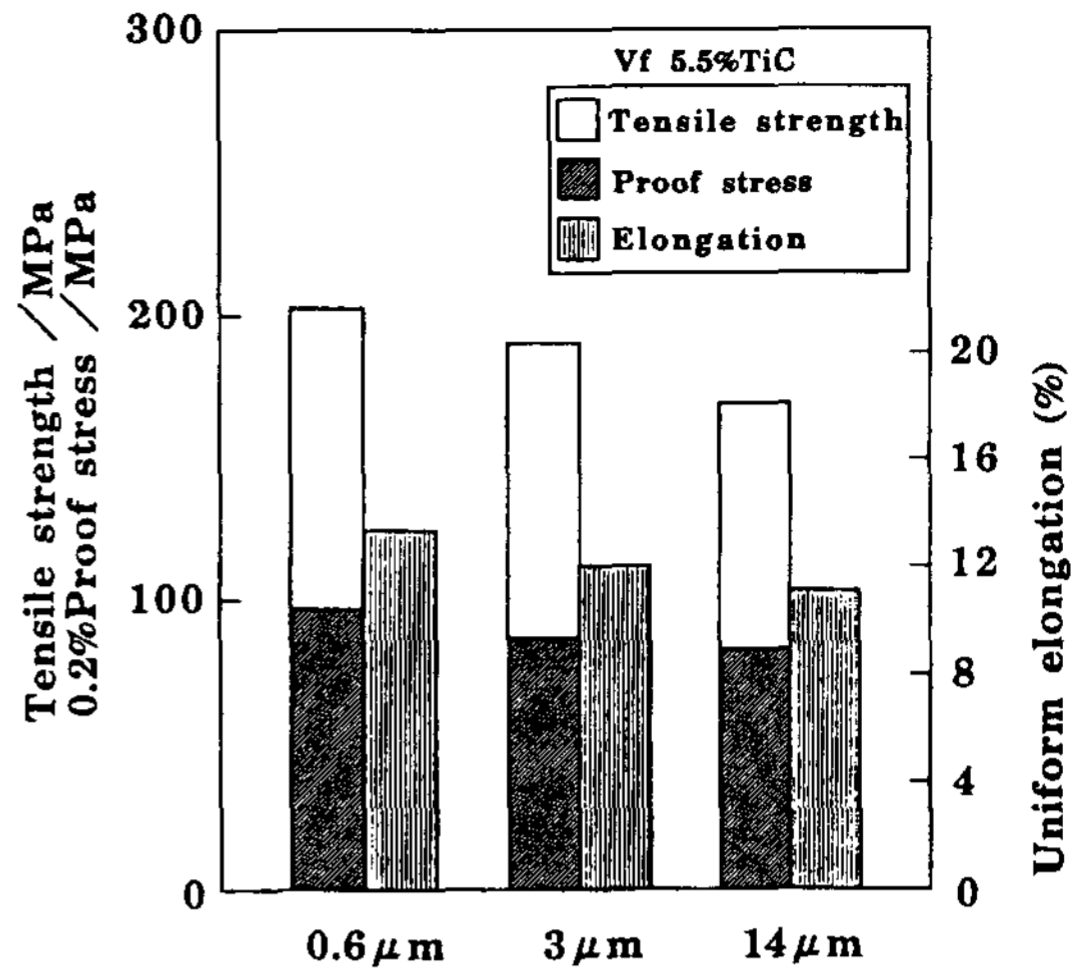


Fig. 7. Comparison of mechanical properties for the *in situ* TiC_p/Al composites fabricated from (a) 0.6 μm, (b) 3 μm and (c) 14 μm SiC particles at 1473K.

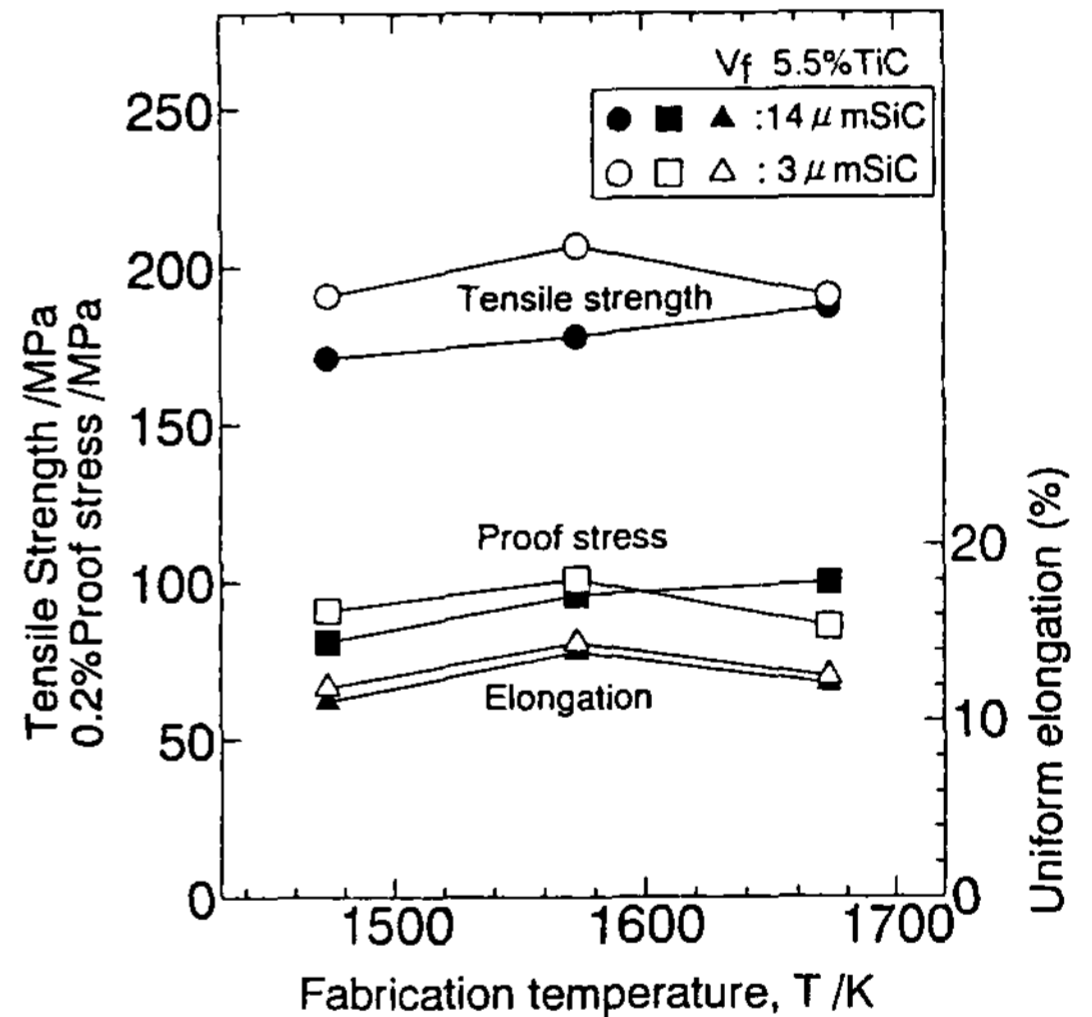


Fig. 8. Effects of fabrication temperature on mechanical properties for the *in situ* TiC_p/Al composites fabricated from SiC particles.

본 process는 강화입자를 용탕내부에서 합성시키므로, 강화입자의 형태, 크기 등은 process 인자에 의해 영향을 받는다.

Fig. 8은 용탕온도를 1473K~1573K에서 변화시켜 제작한 복합재료의 기계적특성을 나타낸 것이다. 단, 사용원료인 SiC입자 크기는 3 μm 및 14 μm이며, 이 SiC입자들이 완전히 분해되었을때 생성되는 TiC입자의 체적률(이론체적률)은 5.5%로 하였다. 14 μm의

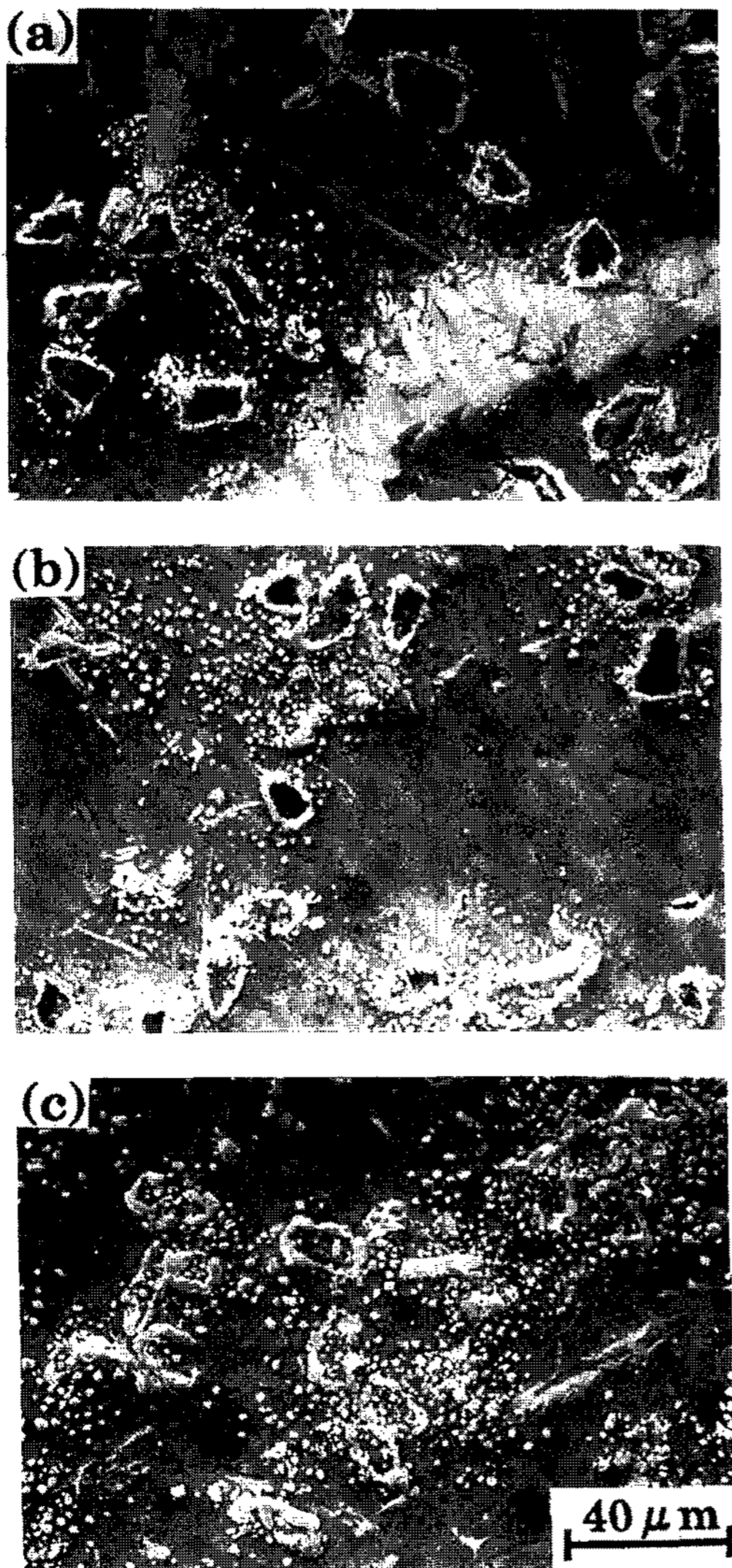


Fig. 9. Micrographs of the *in situ* TiC particles synthesized from 14 μm SiC particles at (a) 1473K, (b) 1573K and (c) 1673K.

SiC입자를 원료로한 재료에서는, 인장강도, 0.2%내력 모두 제조온도가 상승함에 따라 약간의 증가경향을 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 9에 나타난 각 제조온도에 따른 주방상태의 조직과 잘 대응되어 있다. 즉, 3.2절에서 지적한 바와 같이, 14 μm 시료에서는 계면적 및 둥근고리형태의 생성물로 인해 TiC입자 생성반응이 완만하다. 이 때문에 (a)의 1473K 및 (b)의 1573K에서는 반응이 일어나지 않은 SiC입자가 다수 관찰되며, 실질적으로 생성되어 있는 TiC입자의 체적

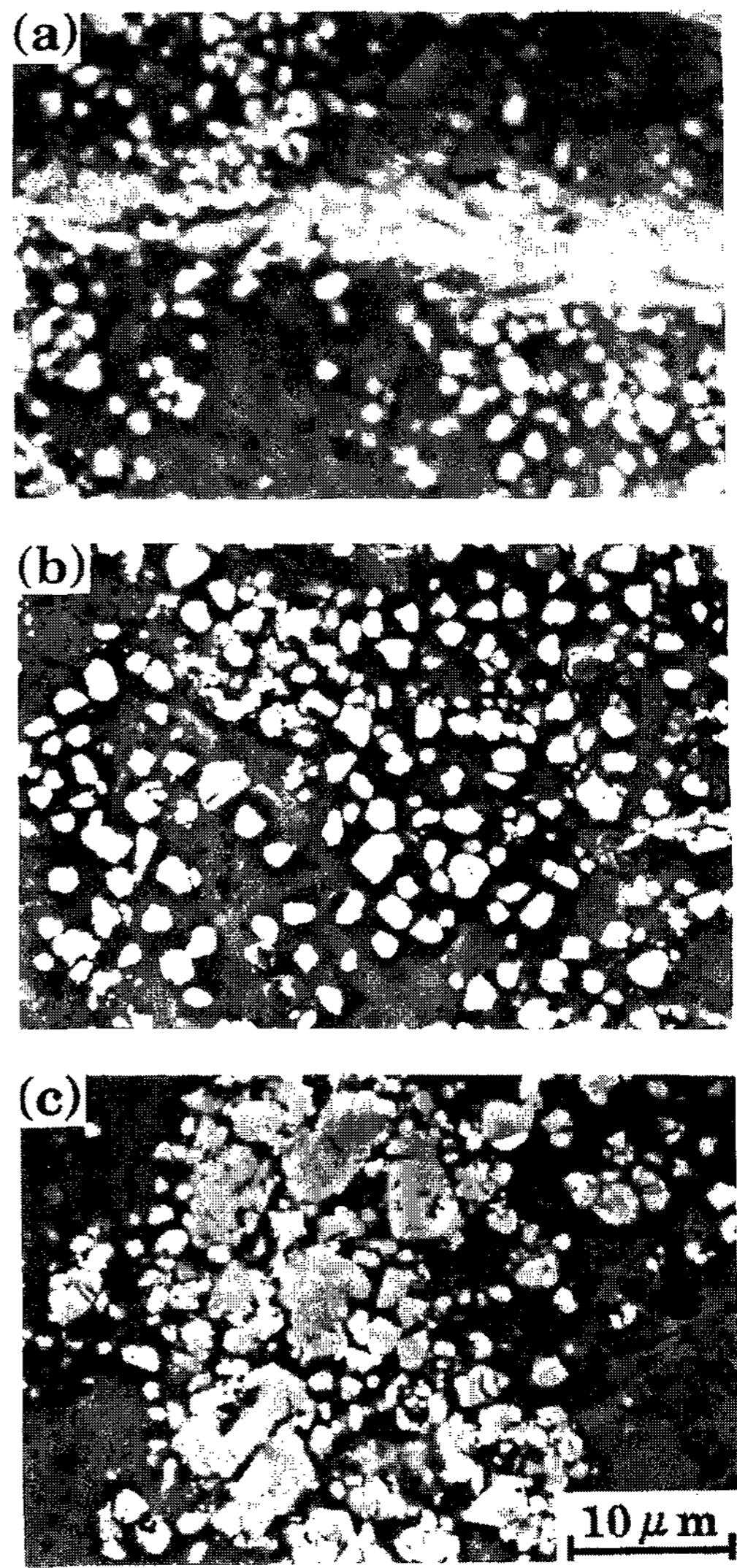


Fig. 10. Micrographs of the *in situ* TiC particles synthesized from 3 μm SiC particles at (a) 1473K, (b) 1573K and (c) 1673K.

률이 작아진다. 따라서, (c)의 1673K에서는 SiC가 거의 완전히 분해되어, TiC입자량은 이론 체적률에 가깝게 되어 있다. 단, 이 경우, 반응과 함께 모상의 조성이 Al-Ti계에서 Al-Si계로 변화하는데, 이것은 강도특성에 대해 긍정적인 인자라고는 생각되어 지지 않는다. 따라서, 강도가 개선된 유력한 요인은, 14 μm의 SiC입자가 1 μm 전후의 미세한 TiC입자로 대체되어, 재료의 가공경화능이 향상되었기 때문이라고 사려된다.

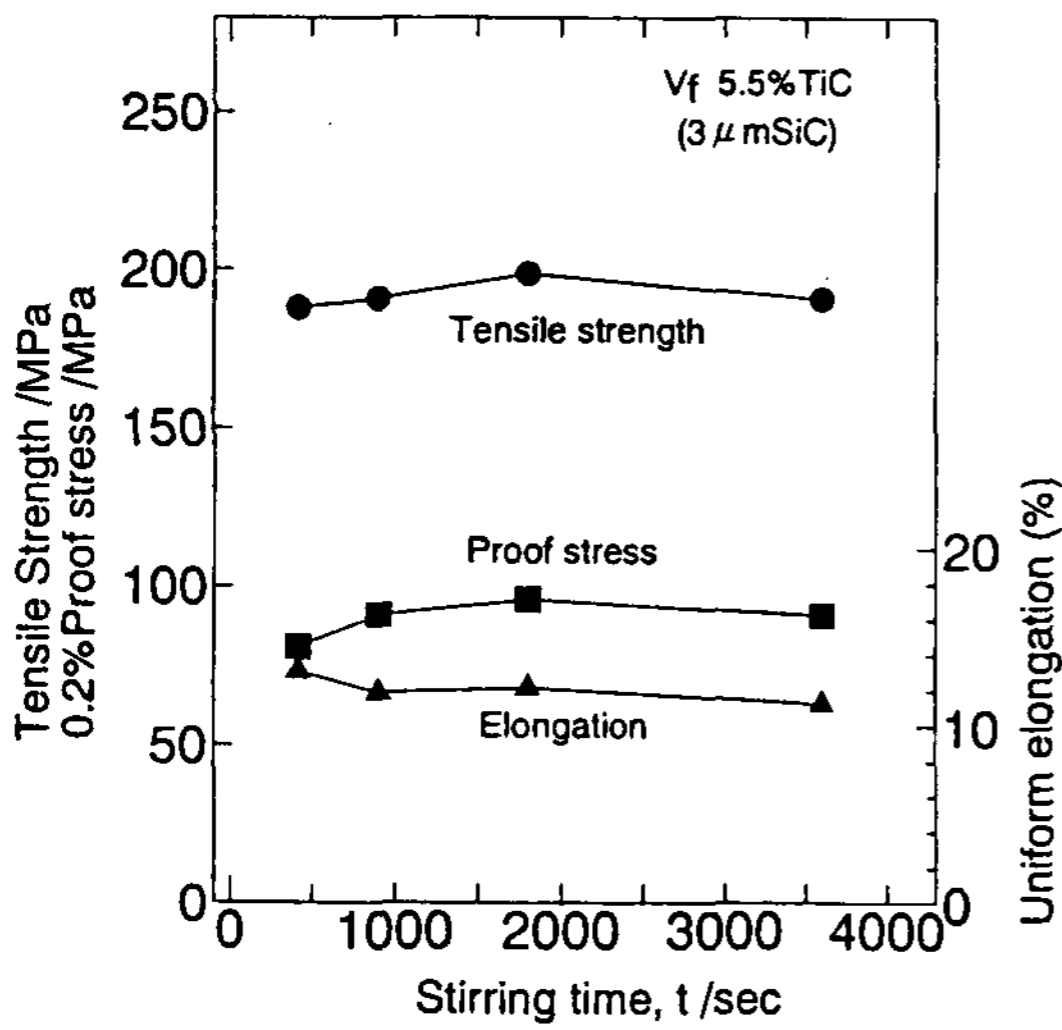


Fig. 11. Effects of stirring time on mechanical properties for the *in situ* TiC_p/Al composites fabricated from 3 μm SiC particles at 1473K.

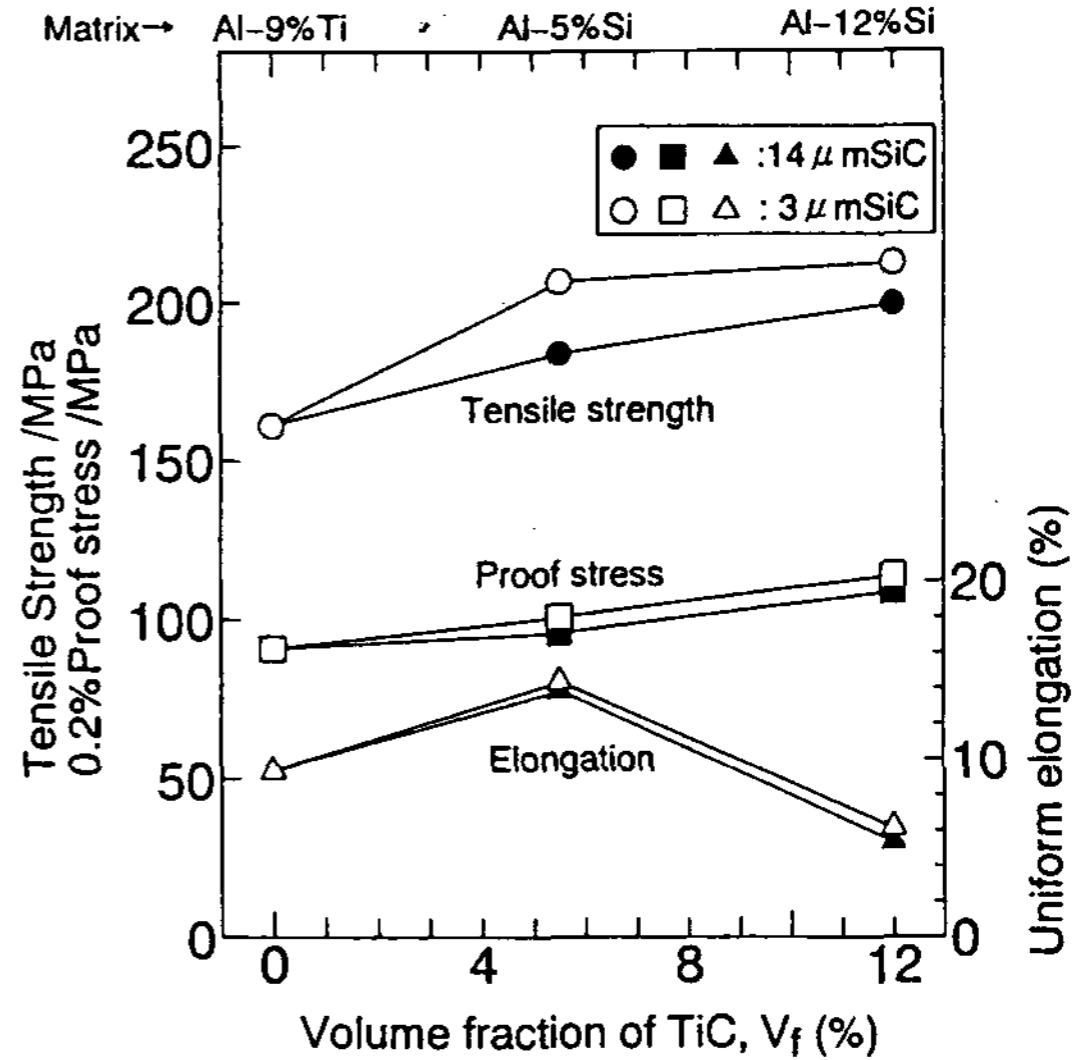


Fig. 12. Effects of TiC particulate volume fraction on mechanical properties for the *in situ* TiC_p/Al composites fabricated from SiC particles at 1473K.

한편, Fig. 10은 3 μm SiC 첨가재료(주방상태)중의 각 제조온도에 따른 조직을 나타낸 것이다. 이 조직을 관찰하여 보면, (a)의 1473K의 경우, 반응이 일어나지 않은 Ti이 Al₃Ti로써 정출되어 있는데, (b)의 1573K에서는 이 금속간화합물이 관찰되지 않으며, TiC생성량이 이론치에 가까워져, 인장강도 및 0.2%내력 모두 개선되었다고 사려된다. 그러나, (c)의 1673K에서는 (a), (b)조직에서 찾아볼 수 없는 5 μm 이상의 조대한 TiC 입자가 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 이 조대입자의 형성은, 3 μm SiC의 분해속도가 상대적으로 빨라지는 것과 더불어, 용탕온도 상승에 의해 계면반응 혹은 물질이동이 더욱 신속하게 이루어져 입자성장이 촉진된 결과라고 생각되어 진다. 물론, 조직관찰의 결과로 부터 모든 TiC입자가 조대화되었다고는 할 수 없으나, 이러한 조대입자의 존재는 1673K에서의 강도 특성저하의 직접적인 원인으로 작용할 것이다. 바꾸어 말하자면, 본 process는 용탕온도를 적절하게 제어 함으로써, 목적에 맞는 크기의 강화입자를 생성시키는 것이 가능하다고 할 수 있다.

이상, 기계적특성에 미치는 용탕온도의 영향에 대해, 반응속도의 관점으로 부터 정성적으로 고찰하였는데, 교반시간의 영향에 대해서도 유사한 영향이 예상된다. 결국, 교반시간이 충분하지 않으면, 강화입자의 생성이 불충분하게 되며, 반대로 과잉 교반시간의

경우에는, TiC입자간의 응집·결착을 동반한 입성장 [22]에 의해 특성의 열화를 야기시키게 된다.

Fig. 11은 3 μm의 SiC입자를 원료로 하여, 1473K에서 제작된 복합재료의 기계적특성에 미치는 교반시간의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 나타나는 바와 같이, 커다란 변화는 없으나, 인장강도 및 0.2%내력의 경우, 1800s까지 약간 증가한 후, 서서히 저하하는 것을 알 수 있다. 신률은 거의 일정치를 나타내고 있다. 즉, 이 결과는 TiC생성반응이 예상보다 빨라서, 대부분의 반응이 초기 측정시간인 300s정도에서 종료되었다는 것과, 생성된 TiC입자간의 응집·결착이 그다지 진행되어 있지 않다는 것을 반영하고 있다.

3.4 In situ 생성 TiC입자 체적률의 영향

Fig. 12는 기계적특성에 미치는 TiC입자 체적률의 영향을 나타낸 것이다. 원료탄화물로서 3 μm와 14 μm의 SiC입자를 사용하였으며, 용탕온도는 1573K, 교반시간은 TiC체적률 5.5%에서는 900s 및 12%에서는 1800s로 하였다. 또한, SiC의 분해에 따라 모재의 조성이 변화하므로, 이것을 각각 그림 상부에 표시하였고, SiC입자를 첨가하지 않은 경우(체적률 0%)에는 TiC체적률 5.5%시료의 초기 모재조성에 가까운 Al-9wt.% Ti의 기계적특성을 가지고 비교하였다. 결과를 보면, 3 μm와 14 μm SiC시료의 모든 경우에서, 0.2%

내력 및 인장강도가 거의 직선적으로 증가하는 바와 같이, 생성 TiC입자의 체적률증가에 따라 향상되고 있다. 또한, 3 μm의 SiC입자를 원료로 한 시료는, 14 μm의 경우보다 우수한 강도특성을 나타내고 있는데, 이 이유는 앞서도 설명한 바와 같이, 원료크기에 따른 TiC생성량 및 균일분산성의 변화에 의한 것이다. 한편, 신률은 TiC체적률 5.5%의 시료에서 일단 증가된 후, 12%의 시료에서는 크게 저하되어 있다. 이 결과는, 모재의 성질에 관계한다고 사려된다.

우선, 5.5%시료에서는 (1)식의 반응에 의해 Ti이 소비되어, 약 5wt.%Si이 합금성분으로 함유된다. 이 모재의 신률은 약 21%의 값을 나타내므로, 복합재료의 신률도 개선된다. 그러나, 12%의 시료에서는, 단지 TiC입자량만이 증가한 것이 아니라, 모재의 조성이 Al-Si계 공정조직에 가까워지면서 연성이 악화되어, 신률도 크게 저하되었다고 사려된다. 따라서, SiC를 탄소공급원으로 하는 경우에는, 재료특성에 대한 분해 Si의 영향을 충분히 고려할 필요가 있다.

3.5 용탕교반법에 의한 복합재료와의 비교

주조용 및 다이캐스트용 Al합금의 대부분이 Al-Si계 합금을 기초로 하여 개발되고 있기 때문에, 이것을 모재로 하여 복합재료를 제작하는 경우에, SiC를 원료로 하는 것이 유효하다. 따라서, 일반적인 용탕교반

법[14]으로 Al-5wt.%Si기 복합재료를 제작하여, *in situ* 복합재료의 기계적특성과 비교하여 보았다. 비교재료는 *in situ* 복합재료의 원료인 14 μm SiC입자를 분산시킨 시료 및 *in situ* 생성 TiC입자와 거의 동등한 입도인 0.8~1 μm TiC입자를 분산시킨 시료를 강화입자체적률 각각 5.5%로 통일하여 제작하였다.

Fig. 13은 비교결과인데, *in situ* 생성 TiC복합재료는 인장강도 및 0.2%내력에 있어서, 그림 좌측의 14 μm SiC입자 분산재료에 비해 우수한 성질을 나타내고 있다. 또한, 그림 중앙의 약 1 μm TiC입자 분산재료와 비교하여도 *in situ* 재료는 신률에서 약간 떨어질 뿐, 강도특성에 있어서 우수한 성질을 나타내고 있다. 따라서, 본 process로서, 원료입자로는 얻어지지 않는 우수한 기계적특성을 발휘하는 복합재료의 제조가 가능하다는 것이 확인되었다.

다음으로, 이 2종류의 TiC입자강화 복합재료에 대해, SEM 관찰결과를 비교하여 보았다. Fig. 14의 (a)는 용탕교반법, (b)는 *in situ* process에 의해 제작된 TiC

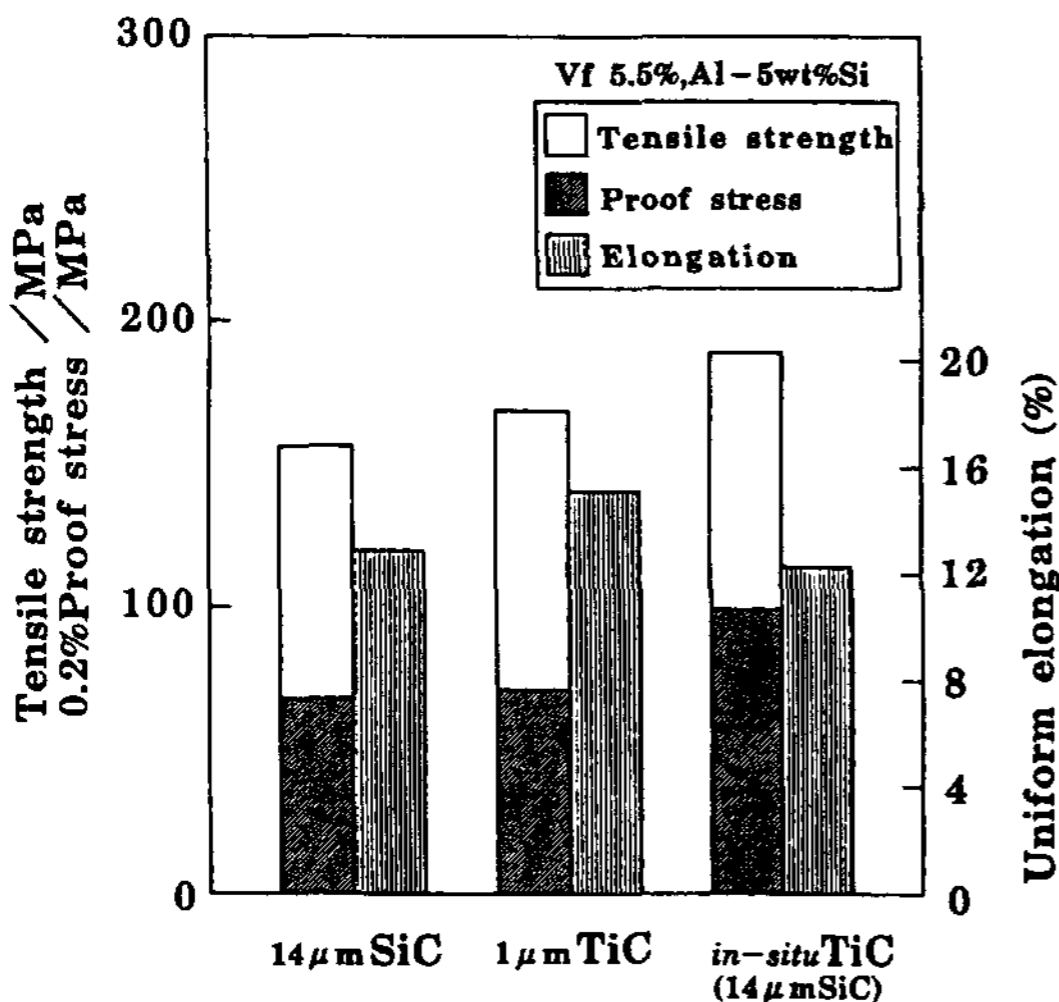


Fig. 13. Comparison of mechanical properties for the TiC particulate reinforced composites fabricated by *in situ* process with those for the 14 μm SiC and 1 μm TiC particulate reinforced composites fabricated by melt-stirring method.

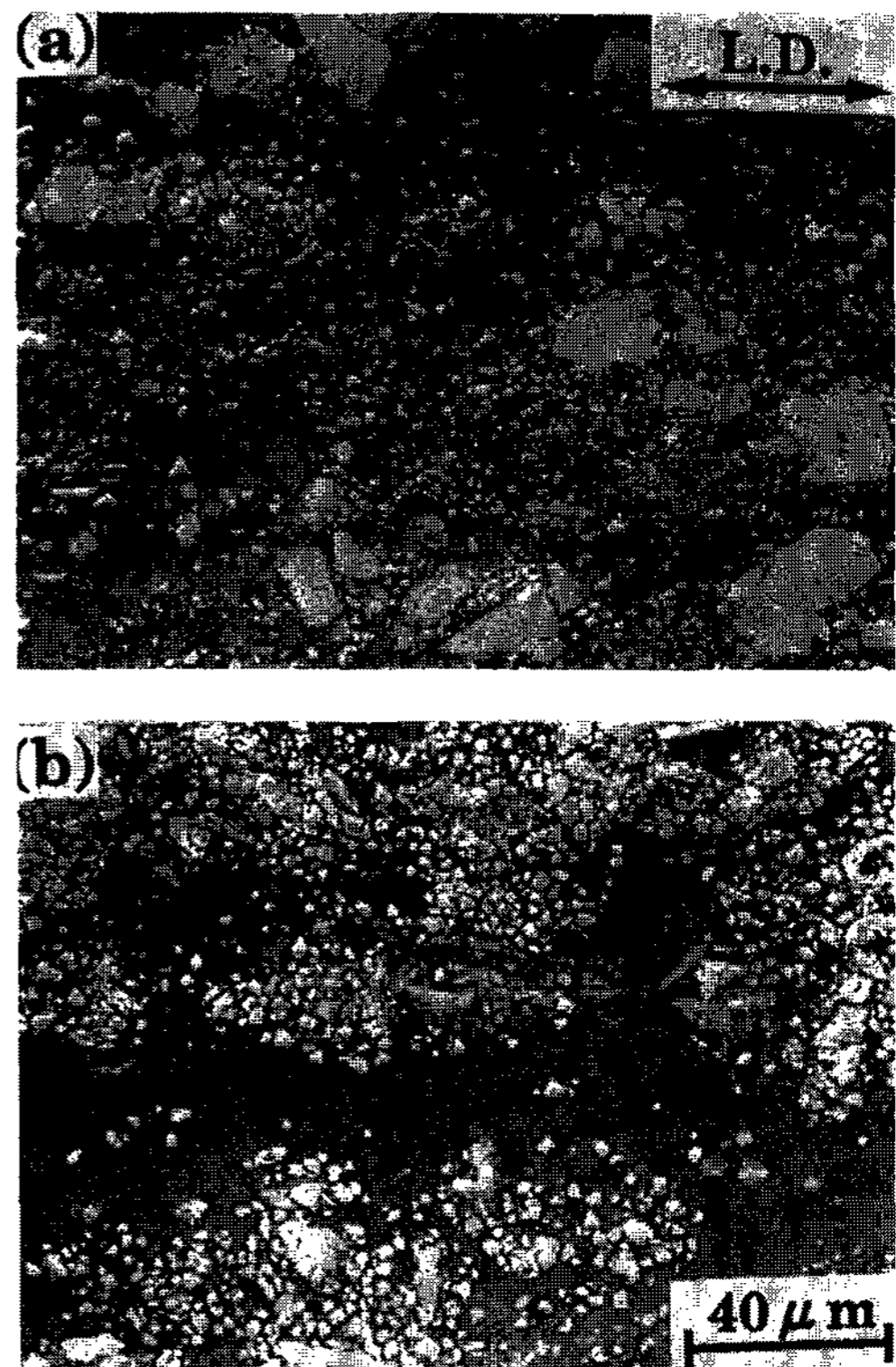


Fig. 14. Scanning electron micrographs of the TiC_p/Al-5wt.% Si composites fabricated by (a) melt-stirring method and (b) *in situ* process.

입자강화 복합재료의 SEM조직인데, (a)조직중에는 조대한 화합물이 다수 정출되어 있으나, (b)의 조직중에는 이러한 화합물이 관찰되지 않았다. EDX분석결과, 이 화합물은 Al-Ti-Si계 금속간화합물이며, 原田雅基[23]에 의해 보고된 화합물과 같은 것으로 판명되었다. 즉, 동일모재에 같은 탄화물입자가 분산되어 있음에도 불구하고, *in situ* 생성 TiC입자강화 복합재료의 경우에는, Al-Ti-Si계의 조대화합물이 존재하고 있지 않았다는 것이 주목된다. 이러한 이유에서, 용탕내의 반응을 고려하여 다음과 같은 고찰을 하였다. 본 연구의 *in situ* 반응에 있어서는 다음의 2가지 반응이 동시에 진행된다고 사려된다. 단, 다음 식의 $\underline{\text{Si}}$, $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$ 는 용탕내의 용해성분을 나타낸 것이다.



만일, $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ 을 각각 (2), (3)식의 평형 탄소농도라고 가정하면, 열역학적인 관점에 볼때, $C_{(2)} > C_{(3)}$ 이며, (2)식에 의해 공급되는 과잉 C는 (3)식의 TiC생성반응을 통해 소비된다.

본 실험에서는 공급탄소량에 균형을 맞추어 Ti을 첨가하기 때문에, 이 반응은 SiC가 소실될 때까지 계속되어, 최종적으로 $C_{(3)}$ 과 평행하는 Ti농도에 도달한 후, 반응이 외견상 정지된다. 또한, 실험온도가 1673K인 고온이기 때문에, 용융 Al중의 Ti용해도는 40wt.% 이상이 되어, 용탕중에서는 다음식에 의한 Al-Ti계 금속간화합물이 형성되지 않은 것이다.



더우기, Fig. 14의 (b)에 나타나는 바와 같이, *in situ* 복합재료의 경우, 금속간화합물은 거의 관찰되지 않았으며, 응고과정에 있어서도 (4)식의 반응에 의한 석출이 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 연구조건하에서 제작된 *in situ* 복합재료는, 고탄소, 저Ti의 농도관계가 성립된다고 추정되어, 이상의 *in situ* process의 반응기구를 도식화하면, Fig. 15의 (b)와 같이 된다.

한편, 외부로부터 TiC입자를 첨가한 복합재료의 경우, 초기용탕 중에는 C, Ti이 존재하지 않기 때문에, 먼저 (3)식에 의한 TiC용해반응이 진행된다. 만일, 1073K의 경우, Ti용해온도 이하에서 (3)식의 Ti-C 평형관계가 성립된다면, TiC용해반응은 정지된다. 그러

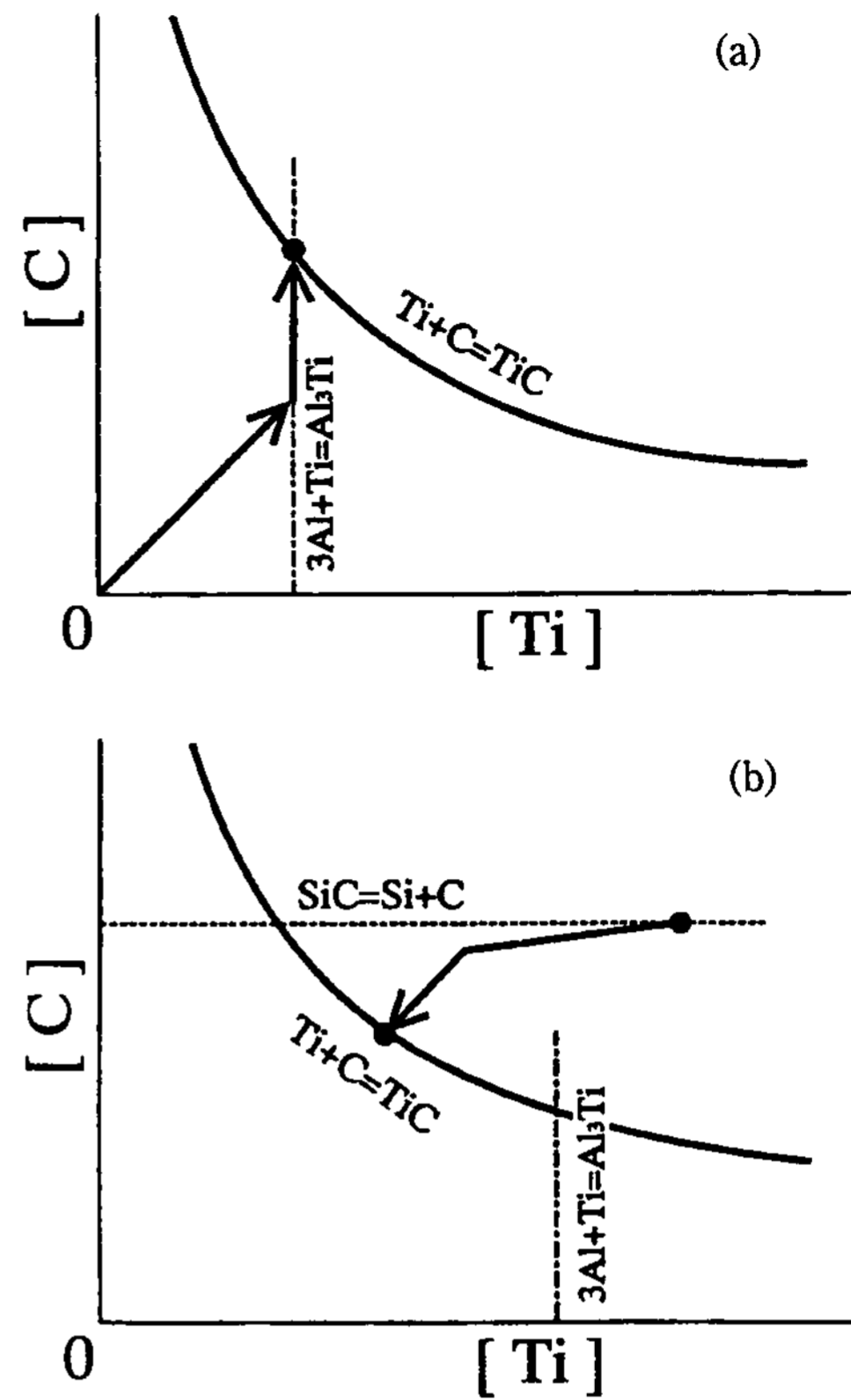


Fig. 15. Ideal relationships between carbon and titanium contents equilibrated with titanium carbide in liquid aluminum at (a) 1073K and (b) 1673K.

나, 용탕중의 탄소농도와 평형을 이루는 Ti농도가, Al중의 Ti용해도 보다 클 경우, (4)식에 의해 Al_3Ti 이 석출되어 Ti이 소비되고, TiC분해반응은 계속된다. 이때, 용탕속에서는 TiC분해가 계속됨에 따라 탄소농도가 상승하는데, Ti농도는 Al_3Ti 석출에 의해 Ti용해도에 가까운 값으로 멈추어진다. 그러나, TiC의 분해가 더욱 진행되어 탄소농도가 보다 높아지면, (3)식의 Ti-C평형관계에서의 Ti농도가 Ti용해도 이하에 도달하여 TiC분해는 정지된다. 결국, (4)식의 평형 Ti농도 (Ti용해도)이하에 있어서 Ti-C 평형관계가 성립될 때까지 TiC분해 혹은 Al_3Ti 석출이 진행되는 것이다. 따라서, 통상의 용탕교반법에 있어서 Al_3Ti 석출기구는 Fig. 15의 (a)와 같이 나타낼 수 있다. 또한, 이상의 고찰은 TiC/Al계에 관련된 것인데, TiC/Al-Si계에서는 Al-Ti-Si계 금속간화합물의 석출에 의한 같은 기구가 고려되어, Fig. 14(a)의 화합물은 이러한 조건하에서 석출된 것이라고 사려된다.

4. 결 론

SiC입자와 Al-Ti합금 용탕계면반응에 의해 TiC입자를 용탕내부에서 *in situ* 생성시키어, TiC입자분산강화 Al기복합재료의 제조 process를 제한함에 있어서, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 process는 14 μm 의 SiC입자를 원료로 하여도, 1 μm 전후의 미세한 TiC입자를 생성시킬 수 있다.

2) 본 process에 있어서, TiC입자의 분산성은 원료 SiC입자크기에 의존하며, 보다 미세한 원료입자를 사용할수록 TiC입자의 균일분산성은 향상되어, 이에 따라 기계적특성도 개선된다.

3) 복합재료의 기계적특성에 미치는 제조온도 및 교반시간의 영향에 대한 검토 결과, 동종의 원료일지라도, 그 원료크기에 의존하는 최적의 제조조건이 존재한다.

4) 본 process에 의하면, 통상의 TiC입자첨가형 복합재료에서 존재하는 Al-Ti-Si계 금속간화합물이 형성되지 않고, 보다 우수한 기계적특성을 발현하는 Al-Si계 복합재료를 제조하는 것이 가능하다.

참 고 문 헌

- [1] M. K. Surappa and P. K. Rohatgi : J. Mater. Sci., 16 (1981) 983
- [2] C. F. Horng, S. J. Lin and K. S. Liu : Int. Conf. Recent Advances in Sci. Eng. Light Metals, Jpn. Inst. Light Metals, (1991) 441
- [3] 彦坂武夫, 三木 薫, 西田義則 : 鑄物, 60 (1988) 466
- [4] S. W. Lim, T. Imai, Y. Nishida and T. Choh : Scripta Metall. Mater., 32 (1995) 1713
- [5] 林爽原, 長隆郎 : 輕金屬, 42 (1992) 772
- [6] M. Kobashi and T. Choh : Proc. 3rd Int. SAMPE Met. Conf., Canada, (1992) 600
- [7] P. C. Maity, S. C. Panigrahi and P. N. Chakraborty : Scripta Metall. Mater., 28 (1993) 549
- [8] E. Breval and W. B. Johnson : J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2139
- [9] K. S. Kumar and J. D. Whittenberger : Mater. Sci. Technol., 8 (1992) 317
- [10] E. Bergsmark, C. J. Siensen and P. Kofstad : Mater. Sci. Eng., A120 (1989) 91
- [11] H. Scholz and P. Greil : J. Mater. Sci., 26 (1991) 669
- [12] 林爽原, 長隆郎 : 日本金屬學會誌, 56 (1992) 210
- [13] F. H. Hayes : Ternally Alloys, ed. G. Petzow and G. Effenberg, VHC pub., 1 (1988) 557
- [14] M. Kobashi, T. Mohri and T. Choh : J. Mater. Sci., 28 (1993) 5707
- [15] 小橋眞, 原田雅基, 長隆郎 : 輕金屬, 43 (1993) 522
- [16] 金屬データブック, 日本金屬學會編, 改訂3版, 丸善, (1993) 99
- [17] エル・エフ・ヴォイドヴィッチ : 難融性化合物便覽-熱力學特性-, 日ソ通信社, (1971) 67
- [18] A. Jarfors and H. Fredriksson : Mater. Sci. Eng., A135 (1991) 119
- [19] P. Sahoo and M. J. Koczak : Mater. Sci. Eng., A131 (1991) 69
- [20] 長隆郎, 海老原次郎, 沖猛雄 : 輕金屬, 39 (1989) 356
- [21] W. Köhler : Aluminium, 51 (1975) 443
- [22] P. Sahoo and M. J. Koczak : Met. & Ceram. Matrix Compos. Process Model & Mech. Behav., (1990) 617
- [23] 原田雅基, 長隆郎, 小橋眞 : 日本金屬學會誌, 54 (1990) 1382