

급냉응고법에 의한 In-Situ 복합재료로서의 Al-10wt%Ti-4wt%Fe 합금(Ⅱ)

김혜성 · 정재필* · 권숙인* · 금동화

고려대학교 금속공학과
한국과학기술연구원 금속연구부*

Al-10wt%Ti-4wt%Fe Alloys as In-situ Composites through Rapid Solidification(Ⅱ)

Hye-Sung Kim, Jae-Pil Jeong*, S.I. Kwun* and DongWha Kum

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

*Department of metallurgical Engineering, Korea University, Aman-dong 5-1, Sungbuk-ku, Seoul 136-791

(1998년 8월 17일 받음, 1998년 10월 26일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 Al-10%Ti-4%Fe 복합재료를 in-situ 공정으로 제조할 수 있는 가능성 및 2원계 Al-10%Ti 복합재료의 낮은 기계적 성질(탄성계수, 상온 고온강도, 내마모성 등)을 PM SiC/2124 복합재료 수준 혹은 그 이상으로 향상시킬 수 있는 가능성을 조사하였다. 제조된 Al-10%Ti-4%Fe 합금은 불연속 SiC 강화상으로 보강된 Al-기지 복합재료(SiC_w/Al2124)와 유사한 미세구조를 보여주었으며, 탄성계수 및 인장강도, 내마모성 등 기계적 특성이 2원계 Al-10%Ti 합금과 비교해 현저하게 향상되었음이 관찰되었다. 위의 결과는 초정 Al₃Ti상 외에도 Fe 원소의 첨가를 통한 추가적인 Al₃Fe의 분산강화 효과에 기인한 것으로 해석된다.

Abstract The possibilities of producing Al-10%Ti-4%Fe composites through in-situ processing and thus achieving mechanical property improvements over binary Al-10%Ti to a level or higher exhibited by PM SiC/Al2124 composites were explored in this study. The microstructure of in-situ processed Al-10%Ti-4%Fe composites was similar to that of Al matrix composites reinforced with discontinuous SiC particulates(SiC/Al2124) and significant enhancements in elastic modulus, tensile strength and wear resistance were observed as compared to Al-10%Ti alloy. These results can be attributed to the in-situ formed Al₃Fe by third element addition, leading to additional dispersion strengthening effect over Al₃Ti phase reinforcement in Al-Ti system.

1. 서 론

전보에서 Kum 등¹⁾은 과포정 Al-10%Ti 합금분말의 제조공정을 적절하게 제어하면 내부조직이 수 마이크로 이하로 미세하고, 인위적 혼합과정을 거치지 않고도 편상형태의 25v/o에 해당하는 강화상(즉, Al₃Ti)이 α-Al 기지 내에 균일분포하는 in-situ 복합재료의 제조가 가능함을 확인하였다. 그러나 제조된 2원계 Al-10wt%Ti 복합재료의 항복강도 및 탄성계수 값은 각각 300MPa와 83GPa로,^{1,2)} 기존의 분말야금에 의해 제조된 2124/SiC_w와 같은 복합재료의 항복강도(450~570MPa)³⁻⁵⁾ 및 탄성계수 값(100GPa 이상)³⁻⁵⁾보다 낮은 값이다. 제조된 Al-Ti 합금이 자동차 등의 고온용 합금소재(피스톤, 피스톤 핀, 발브 등)로 활용되기 위해서는 in-situ Al_xM/Al 복합재료의 물성(고온강도, 탄성계수, 내마모성 등)을 더욱 향상시켜야 할 필요성이 대두되었다. 이러한 효과를 얻기 위해서는 강화상의 형상비 및 분율을 더욱 크게 하여 비연속 강화상의 강화효과를 증대시키거나 혹은 마이크로 이하의 분산상들이 기지상의 결정입내에 균일하게 분포되도록 추가적인 분산효과를

기하여야 한다.

본 연구에서는 Al-10%Ti 합금조성에 열역학적으로 안정하고, 미세한 강화상을 형성시키는데 비교적 용이한 Fe 합금원소를 첨가하여 가스아토마이제이션법에 의해 3원계 Al-10%Ti-4%Fe 합금을 제조하고, 생성되는 알루미늄이드(Al₃Ti, Al₃Fe 등)상의 형상비와 분포 등을 제어함으로써 복합재료의 물성을 향상시키고자 하였다. 특히, 고온에서 작동하는 구조부품의 응력장 및 변형장의 계산과 응용에 필요한 Al-기지 복합재료의 고온 탄성계수를 동적측정방법으로 알려져 있는 음향진공법(sonic resonance test)에 의해 측정하였고, 상온과 고온에서의 인장특성을 조사하여 기존의 복합재료로 널리 이용되고 있는 SiC_w/Al2124 등의 복합재료의 물성과 비교·평가하여 보았다.

2. 실험 방법

2.1 RSP 분말과 P/M 공정

고순도 Al(99.8%), Ti(99.6%)와 Fe(99.9%)를 원료로 Ar 분위기에서 고주파 용해하고, Al-10wt%Ti의 액상 선온도(약 1,250°C)보다 200°C 높게 유지한 후 질소가스

Table 1. Chemical composition of the Al-10wt%Ti-4wt% Fe alloy

(unit : wt%)						
Ti	Fe	Si	Cu	O ₂	C	Al
9.95	4.01	0.61	0.0099	0.03	0.03	Bal.

를 7기압의 압력으로 분사시켜 급냉응고분말을 제조하였다. RS 분말은 분급하여 직경 106 μ m이하의 분말을 P/M 공정에 사용하였다. 분급된 분말을 직경 72mm인 Al 캔에 넣어 이론밀도의 70%까지 상온압축하고, 400 $^{\circ}$ C에서 10⁻² torr의 진공으로 탈가스처리후 열간압출하였다. 압출온도는 450 $^{\circ}$ C 이고, 압출비는 23 : 1로 Al-피복층을 포함하여 직경이 15mm인 봉재를 제조하였다. 압출봉재의 화학조성을 표 1에 제시하였다.

2.2 분석방법

RS 분말과 압출봉재의 미세조직은 광학현미경, 주사전자현미경 (SEM)과 투과전자현미경 (TEM)으로 관찰하고, XRD와 EPMA로 상분석을 행하였다. 압출시료의 결정립 크기와 미세한 금속간화합물의 상분석은 TEM으로 측정하였다.

기계적 특성으로 RSP 분말의 미소경도, 압출재의 탄성계수, 상온과 고온 인장성질 및 마모거동을 조사하였다. RSP 분말의 열안정성을 알아보기 위해 합금분말을 온도별로 어닐링한 후 경도변화를 조사하였다. 탄성계수를 측정하기 위해서 직경 10 ϕ , 길이 100mm인 봉상시편을 가공하여 음향공진법으로 상온에서 500 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. Al-10%Ti-4%Fe 시료의 인장특성을 조사하기 전에 300 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 가열후에 공냉시켜서 시험전에 균질화처리를 행하였다. 상온 인장시험과 고온인장시험은 표점거리가 각각 30와 24mm인 소형 시험편을 제조한 후 초기변형속도 2 \times 10⁻³ sec⁻¹에서 행하였다. 마모시험은 pin-on-disk 형태의 마모시험기를 사용하여 시간에 따른 마모량을 측정하였다. 마모시험 조건은 상온에서 전속으로 하중 1251g, 선속도 0.12m/sec, 마모길이 432m(150rpm)이며, 시편은 SiC 연마지 1000으로 연마한 뒤 시험하였다. 마모량은 매 15분 간격으로 미소 전자저울을 이용하여 측정하였다. 측정결과는 동일한 방법으로 측정된 내마모용 Al-Si-X (Sr, Ca, Sb, Cu-P) 합금과 상대적인 비교를 하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al-10%Ti-4%Fe 분말의 미세조직과 열안정성

그림 1(a)는 Al-10%Ti-4%Fe 합금분말의 미세조직이다. 광학현미경 사진에서 편상형태의 정출상은 Al₃Ti상이며 (화살표 부위, a 참조), Al₃Ti 사이에 선모양 혹은 구형형태로 성장한 석출상은 Al₃Fe(X=3, 6)이다 (화살표 부위 b, c 참조). Al₃Ti상은 전보의 2원계 복합재 (Al/Al₃Ti)에서 관찰된 것과 동일한 형상비 (길이 20 μ m \times 0.5 μ m 두께)를 가지며, α -Al 기지 내에 무작위로 성장하였다. 구형형태의 Al₃Fe상은 형상비가 거의 1에 가깝고 1 μ m 이하로



Fig. 1. Optical micrograph of Al-10%Ti-4%Fe powder produced by gas atomization.

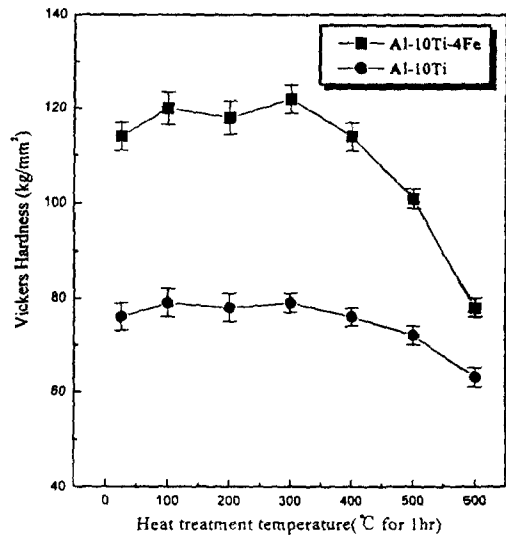


Fig. 2. Vickers hardness of the RS powders after one hour annealing at different temperatures.

미세한 반면 (화살표 부위, c 참조), 선모양의 Al₃Fe상은 평균 2 μ m \times 100nm 크기로 Al₃Ti 상보다 형상비가 5~10배 크다 (화살표 b 참조). 영상 분석기 (Image analyzer)에 의한 편상형태의 Al₃Ti상의 분율은 22%, 선모양과 구형형태의 Al₃Fe상의 분율은 8%로 합금기지 내에 성장된 강화상의 총분율은 30%에 해당한다. 전보에서 과공정 혹은 과포정 조성의 Al-M (M=금속원소) 합금에서 가스아토타마이제이션법에 의해 Al₃M의 크기, 형상을 제어하여 미세하고 균일하게 분포시키면 비연속보강 복합재료와 같은 내부조직을 얻을 수 있음을 보고하였다. 본 합금조성에서도 냉각속도를 적절하게 조절하면 비연속보강재로 강화된 Al 복합재료 (2124/SiC_w)와 유사한 내부조직을 얻을 수 있음이 관찰되었다.

Al-10%Ti-4%Fe합금의 고온 압출 과정 중에 상의 안정성을 조사하기 위해서 어닐링처리 후 미세경도 변화를 그림 2에 제시하였다. 그림에 비교를 위하여 과포정 Al-10%Ti 합금분말의 미소경도 변화도 나타내었다. RSP Al-

10%Ti-4%Fe 합금분말의 상온경도는 113kg/mm²으로, Al-10%Ti 합금분말의 경도값(76kg/mm²)보다 50% 향상되었다. RS 합금 분말의 경도는 어닐링 온도에 따라서 큰 변화를 보이지 않고 오차범위 내에서 증·감하였으나, 500℃ 이상이 되면 크게 감소하는 경향을 보였다. 500℃ 이상에서 RS 분말의 경도가 그림 3과 같이 떨어지는 이유는 500℃ 이상의 고온에서 기지 내의 입자들이 Ostwald 성장하기 때문으로 판단된다.

3.2 Al-10%Ti-4%Fe 압출재의 미세조직

그림 3은 450℃에서 23:1의 압출비로 고온 압출후 미세조직을 보여주는 것이다. 편상의 Al₃Ti는 압출시에 소성변형으로 절단이 일어나서 RSP 분말에서 관찰된 것보다 형상비가 1/2~1/4 수준(길이 5μm×두께 0.5μm)으로 작아졌다. 그리고 편상 Al₃Ti 사이에서 성장한 선형의 Al₃Fe는 압출과정에서 절단이 크게 일어나서 크기가 나노 크기 혹은 그 이하의 수준으로 미세화되었다. 편상의 Al₃Ti와 미세화된 Al₃Fe들은 결정립계와 결정립 내에 균일하게 분포하고 있음이 확인되었다. 그림 4는 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 결정립 크기를 TEM으로 관찰한 것이다. α-Al의 결정립은 모두 등축형태이고 평균 직경이 0.8μm로 미세하다. 제조된 시료의 결정립 크기는 2원계 Al-10%Ti의 값(약 2.8μm)

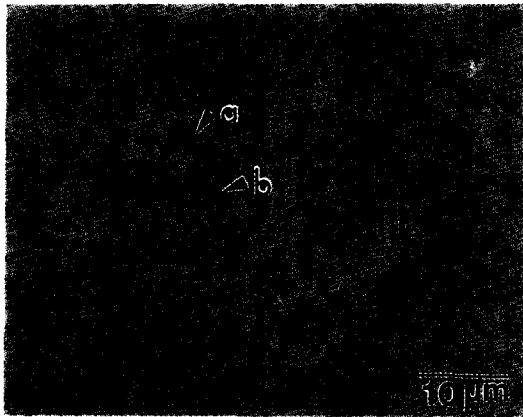


Fig. 3. Optical micrograph of Al-10%Ti-4%Fe extruded bar.



Fig. 4. TEM bright field images of Al-10%Ti-4%Fe extruded bar used for grain size measurement.

에 비하여 훨씬 작다.^{1,2)} 이와 같이 2원계 Al-10%Ti합금에 비하여 결정립크기가 작은 이유는 다량의 미세한 Al₃Fe가 결정립 및 결정립계에 존재하여 고온압출 과정에서 기지상의 결정립성장을 억제하기 때문으로 판단된다.

3.3 탄성계수

그림 5는 제조한 Al-복합재료의 온도에 따른 동적탄성계수 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 ▲표는 순 Al, ■는 2원계 Al-10%Ti합금, 그리고 ●는 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 탄성계수 변화를 보여주는 것으로, 합금원소 첨가에 의해서 동적탄성계수가 크게 향상되었음이 관찰된다. Al-10%Ti에 4%의 Fe를 첨가한 경우 상온 동적탄성계수는 95GPa로, 순 Al의 상온 탄성계수 값(69GPa)⁶⁾에 비해 37%, 동일방법으로 제조한 2원계 Al-10%Ti합금의 상온 탄성계수 값(83GPa)^{1,2)}에 비해서는 15%만큼 향상된 값을 보여주었으며, SiC_w/2124 복합재 수준(95~106MPa)³⁻⁵⁾에 달하고 있다. Al-10%Ti-4%Fe 합금의 경우, 분말에서 관찰된 Al₃Fe 강화상의 형상비가 20:1로 커서 형상비 제어에 의한 탄성계수 값의 향상이 기대되었으나, 압출 후 Al₃Fe가 미세하게 분쇄되어 형상비가 1에 가깝고, Al₃Fe상의 탄성계수(136GPa)⁷⁾가 주 강화상인 Al₃Ti의 탄성계수(166GPa)⁷⁾보다 작아서, 형상비 제어 및 기지상과의 탄성계수 차이에 의한 탄성계수 값의 향상 효과는 작음이 관찰되었다. 제조된 합금의 탄성계수가 크게 증가한 것은 Fe 첨가를 통해 Al₃Fe상의 양적비가 크게 증가한 때문으로 판단된다. 실제적으로 등변형 복합률과 Halpin-Tsai의 모델⁸⁾을 적용하여 이론적인 탄성계수 값을 계산해보면, 본 합금의 탄성계수 값이 상용화되고 있는 복합재료 수준(100MPa 이상)에 이르기 위해서는 형상비(aspect ratio)가 10인 Al₃Ti 강화상의 경우에는 대략 30vol%, 형상비가 1에 해당하는 Al₃Fe 강화상은 50vol% 이상이 필요하다. Al-10%Ti-4%Fe 합금의 탄성계수의 상승효과는 온도가 증가해도 상온과 유사한 거동을 보인다. 그림에서 Al-복합재료들의 탄성계수

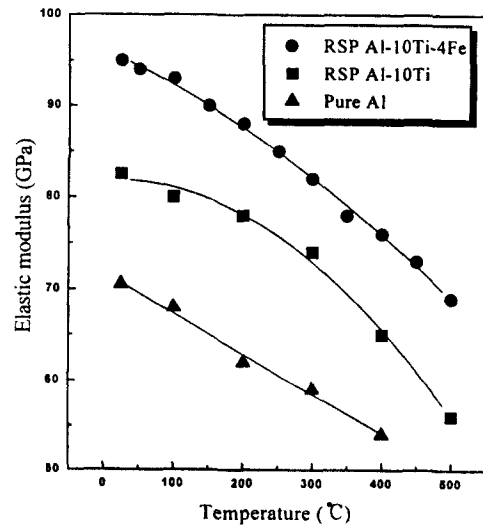


Fig. 5. Temperature dependence of young's modulus of the RSP Al-10%Ti-4%Fe compared for reference Al-10Ti and Pure Al.

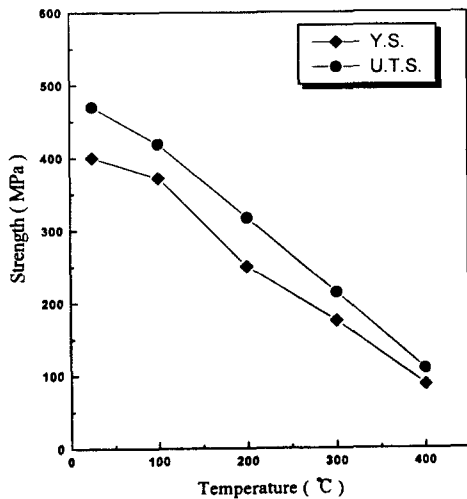
가 온도가 증가함에 따라서 점차적으로 감소하는 경향을 보여주고 있는데, 이는 온도가 증가함에 따라 원자간의 거리가 증가하여 원자간 결합력이 작아지기 때문이다. 그러나 Al-10%Ti-4%Fe 합금은 400°C의 높은 온도에서도 탄성계수가 76Gpa로 순 Al의 상온 탄성계수보다 높다.

3.4. 압출재료의 인장특성

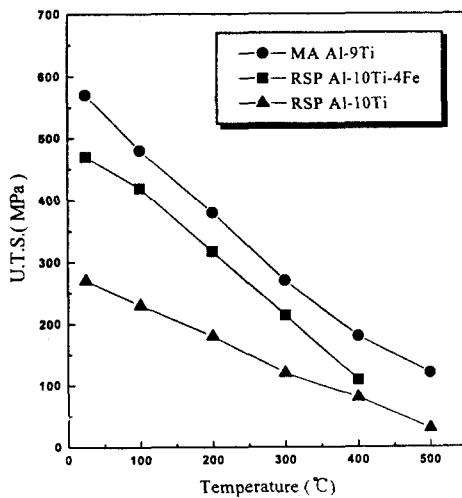
Al-10%Ti-4%Fe 합금의 상온 인장강도와 항복강도는 각각 460MPa와 400MPa 이다. 이 값은 2원계 Al-10%Ti 합금에 비하여 약 1.5~1.7배 만큼 높고 상용 복합재의 수준으로 향상된 값이다. 이와 같이 인장특성이 향상되는 이유는 결정립의 크기가 작고 보다 많은 양의 분산상이 결정 입내와 결정입계에 균일하게 분포하고 있기 때문이다. 온도에 따른 인장강도와 항복강도를 그림 6(a)에 나타내었다. 인장강도와 항복강도는 온도가 증가함에 따라서 100°C당 약 120MPa씩 거의 선형적으로 감소한다. 그림 6(b)에는 동일한 방법으로 제조한 Al-10%Ti 시료와 MA 분말



Fig. 7. Micrographs of Al-10%Ti-4%Fe sample after tensile test at 600°C.

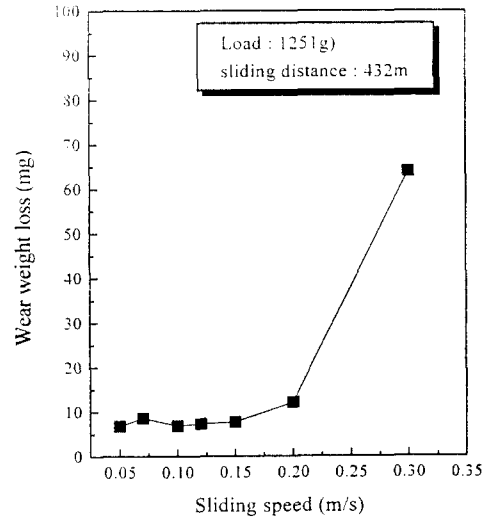


(a)

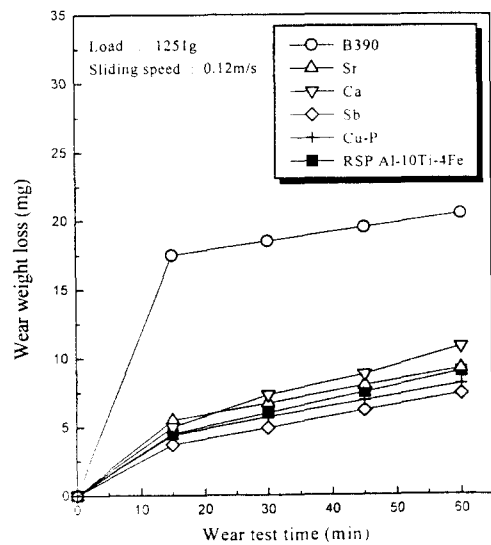


(b)

Fig. 6. (a) Tensile properties of RSP Al-10%Ti-4%Fe sample as a function of temperature, (b) comparison of ultimate tensile strengths of various Al-Ti alloy at different temperatures



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Weight loss of Al-10%Ti-4%Fe sample during wear test with sliding speed, (b) wear resistance of various alloys expressed in weight loss as a function of test time.

의 P/M 공정으로 제조한 Al-10%Ti 시료의 인장강도를 비교하였다. 그림에서 기계적합금화 시료의 경우 온도가 증가함에 따라서 인장강도가 감소하는 경향은 RS 시료와 동일하다.

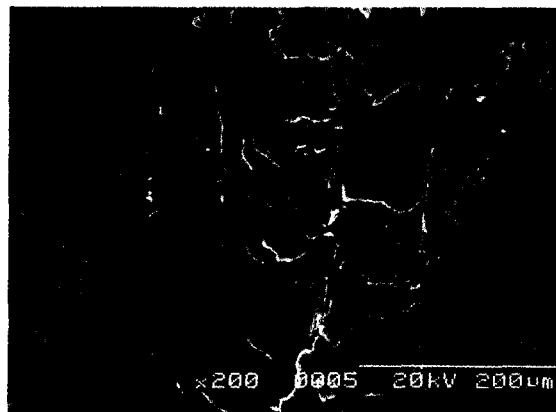
그림 7은 고온인장시험 후 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 미세구조를 관찰한 것이다. 고온인장시험 후 결정립 성장이 거의 없는 것으로 보아 α -Al 기지상의 특성이 과포정 Al-Ti 합금의 전체적인 성질을 주도하는 것으로 분석된다. 온도가 증가함에 따라 미세하게 결정립과 결정립 계면에 분산된 미세한 입자들이 조대화되어 α -Al 내의 전위이동이 더 용이해지고, 기지상의 연화속도가 더욱 빨라지는 것으로 판단된다. MA Al-9%Ti의 경우에는 기계적 합금화 과정에서 미세하게 분산된 산화물과 탄화물 입자들이 추가적인 강화효과와 원인이다.

3.5 내마모특성

그림 8(a)는 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 내마모 속도에 따른 마모량 변화를 나타낸 것이다. 초기의 0.2m/s 이하의 미끄럼 속도에서는 마모량의 증가가 거의 없고, 미끄럼 속도가 0.2m/s 이상이 되면 마모량이 급격하게 증가한다. 합금시료의 마모거동을 이해하기 위해 마모시험후 표면을 조



(a)



(b)

Fig. 9. The variation on the surface morphologies after wear test at different sliding speed. (a) sliding speed=0.05m/s, (b) sliding speed=0.2m/s

사한 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)는 미끄럼속도가 0.05m/s인 경우로 전형적인 연삭마모를 보여주고 있으며, (b)는 미끄럼속도가 0.2m/s인 경우로 응착마모가 상당히 많이 일어난 것을 알 수 있었다. 위의 결과는 미끄럼속도가 0.2m/s 이상이 되면 마모거동이 연삭마모에서 응착마모로 천이되어서 마모량이 급격히 늘어나는 것을 확인시켜 준다. 그림 8(b)는 Al-10%Ti-4%Fe 합금과 기존의 모노블럭 엔진재료로 널리 이용되고 있는 B390를 Sr, Sb 등으로 개량처리한 시료의 내마모특성을 비교한 것이다.⁹⁾ 그림에서 보는 바와 같이 Al-10%Ti-4%Fe 합금은 기존의 엔진블럭재료와 유사하거나 더 좋은 마모특성을 보이고 있다.

4. 결 론

과포정 Al-10%Ti 합금에 소량의 Fe를 첨가하여 가스 분무법에 의해 Al-10%Ti-4%Fe 조성의 급냉응고 분말을 제조한 후 합금의 미세구조 및 기계적인 성질을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 첨가된 Fe는 급냉응고과정에서 대부분 Al₃Fe(X=3, 6)의 형태로 존재하는데, Al₃Ti가 먼저 정출되어 성장한 후에 편상으로 성장된 Al₃Ti의 사이에서 공정반 응으로 선 모양으로 생성된다. 고온 압출과정에서 공정 Al₃Fe는 분쇄되어 구상형태의 작은 입자로 분산되며, 결정립성장을 억제하여 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 평균 결정립크기는 0.8 μ m로 미세하다. 제조된 Al-10%Ti-4%Fe 합금의 압출 후 미세조직은 2원계 Al-10%Ti과 마찬가지로 불연속 SiC 강화상으로 보강된 Al-기지 복합재료와 유사한 미세구조를 보여 주었다.

2) 등축형의 결정립이 미세하고 편상의 Al₃Ti와 구상의 Al₃Fe로 구성된 Al-10%Ti-4%Fe합금의 상온 탄성계수가 95GPa이고, 상온인장강도가 460MPa에 달한다. 이처럼 탄성계수와 인장강도가 향상되는 이유는 첨가된 Fe가 대부분 미세한 구 상형태의 Al₃Fe로 분산되기 때문이다.

3) 온도상승에 따라서 탄성계수와 인장강도는 선형적으로 감소하는데, 300°C에서 각각 83GPa와 220MPa로 높다. 이와 같은 성질은 Al-10%Ti합금에 비하여 훨씬 개선된 결과로서 새로운 고온용 Al-복합재료의 제조 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 국제공동연구개발사업의 일환으로 지원된 한국과학기술연구원과 독일 MPI 철강연구소간의 공동연구(UCU0190-5999-1) 내용의 일부입니다.

참 고 문 헌

1. 한국과학기술연구원 : 경량금속 복합재료 개발(II), 과학기술보고서, (1994), p.299
2. 김혜성, 김공호, 금동화 : 재료학회, (1998), to be published
3. P. Niskanen and W.R. Mohn, "Versatile Metal-Ma-

- trix Composites", *Advanced Materials & Processes*, **3** (1988), 39
4. F.H. Froes, Y-W. Kim, S. Krishnamurthy, and R. Sundaresan, "Current Status of PM Technology of Light Metals", *Institute of Metals Book Series on Powder Metallurgy*, ed. I. Jenkins, M.B. Waldron, and J.V. Wood, London, England ; The Institute of Metals, 1990
 5. Property Data Sheet, *Advanced Composite Materials Corporation*, Greer, South Carolina, 1989
 6. L.F. Mondolfo : Aluminum alloys, "Structure and Properties", London boston, Butter-worths, (1979), p.81
 7. N. Dudzinski, *J. Inst. Metals*, 81 (1952), 49
 8. J.E. Ashton, J.C. Halpin and P.H. Petit : "Primer on Composite Materials Analysis", *Progress in Mater. Sci. Series III Technomics*, (1969), pp. 77-85
 9. 한국과학기술연구원 : 오토바이용 알루미늄 엔진모노블록 및 윤활마모특성 기술개발에 관한 연구, *상공부 연구보고서*, (1991), pp. 37-39