

무가압침투법에 의한 Al₂O₃/Al 복합재료의 제조특성

Fabrication of Al₂O₃/Al Composites by Pressureless Infiltration Technique

김재동 · 김형진 · 고성위

J. D. Kim, H. J. Kim and S. W. Koh

Key Words : Metal Matrix Composite(금속기지복합재료), Pressureless Infiltration Technique(무가압침투법), Particulate Reinforced Composite(입자강화복합재료), Al₂O₃(산화알루미늄), Infiltration Ratio(침투율), 미세조직(Microstructure)

Abstract : The fabrication of Al₂O₃/Al composites by pressureless infiltration technique was made to investigate the effects of processing variables such as content of Mg, processing temperature and time on the infiltration behavior of molten Al and microstructure. When the pure Al was infiltrated into mixtures of Mg and Al₂O₃ powder, processing temperature required to spontaneous infiltration was decreased and critical processing temperature and Mg content were 700°C and 3wt% respectively. The content of Mg was found the most powerful variable for infiltration of molten Al. The infiltration ratio increased with Mg content and processing temperature, however the Al₂O₃/Al composites which were fabricated by high Mg content and processing temperature resulted in non uniform dispersion of Al₂O₃ particles by excessive interfacial reaction. XRD pattern indicated that MgAl₂O₄ and AlN was observed at the interface of Al₂O₃ particles and in the Al matrix as reaction products.

1. 서 론

높은 생산단가로 개발초기에는 주로 우주·항공 산업 및 군사용으로 제한되었던 금속기지복합재료(metal matrix composites : MMC)가 최근 자동차의 고성능화와 연비향상 문제가 대두되면서 자동차엔진의 부품 소재 등으로 응용의 폭이 넓혀지고 있다. 금속기지복합재료 중에서 현재 가장 많이 개발되어 왔고 응용되어지고 있는 것은 경량, 저가, 제조기술의 용이함 등으로 Al기복합재료(aluminum alloy matrix composites : AMC)이며 흡·배기밸브, 연접봉 및 실린더라이너와 같은 피스톤엔진의 주요 부품소재로의 이용이 활발히 연구·개발되어지고 있다. MMC 제조기술의 핵심은 보강재와 기지금속 간의 젖음성(wettability)을 충분히 얻는 것과 보강재를 기지금속 속으로 균일하게 분산시키는데 있다. 보강재의 기지금속과의 젖음성과 균일한 분산은 보강재의 크기가 작고 기지금속

과 보강재의 밀도 차가 클수록 더욱 어려워지는데¹⁾, 기존의 MMC 제조방법에서와 같은 용융금속과 세라믹상의 혼합을 위한 추가적인 가압이나 교반 또는 보강재의 코팅 등을 하지않고 젖음성과 균일 분산의 문제를 향상시킬 수 있는 새로운 MMC 제조법이 최근 개발되어 주목받고 있다.

미국 Lanxide사에 의해 개발되어 무가압침투법(PRIMEX : pressureless metal infiltration process)으로 알려진 이 방법에 의하면, Al합금 중에 일정 함량 이상의 Mg와 일정 농도 이상의 질소분위기 환경이 유지되면 외부압력이나 진공 등의 도움 없이 자발적으로 용융Al이 세라믹 preform 또는 filler 내로 침투하여 Al기 복합재가 제조된다^{2,3)}. 이와 같은 새롭고 간편한 MMC 제조법은 연속섬유, 입자 및 휘스카와 같은 강화상의 형상이나 크기에 구애받지 않고 또한 탄화물, 산화물, 질화물 및 붕화물 등 세라믹 종류에도 제한없이 넓은 범위의 다양한 재료에 응용될 수 있다고 보고되고 있으나^{4,5)} 그간 발표된 연구결과도 많지 않을 뿐만 아니라 노출되지 않은 제조상의 기술이 많아 알려진 것과 같이 쉽지만은 않고 해결해야 할 여러 가지 문제점을

접수일 : 1999년 6월 16일
김재동, 김형진 : 경상대학교 해양산업연구소
고성위 : 부경대학교 제어기계공학과

안고 있다.

본 연구는 제조공정과 설비를 단축·간편화 할 수 있는 무가압침투법에 기초한 제조법으로, 세라믹 보강재와 기지금속 간의 계면결합 즉 젖음성(wettability)이 좋으며 세라믹 보강재가 기지금속 속으로 균일하게 분산된 균질의 MMC를 제조하기 위해, Al에 여러 함량 별로 Mg을 첨가하고 공정온도 및 시간을 변화하여 Al₂O₃입자강화 Al기복합재료의 제조를 시도하였으며, 공정변수에 따른 용융 Al의 침투거동과 미세조직의 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

본 실험에서 사용한 보강재는 순도가 99.6%이상이고 평균입경이 4μm인 Al₂O₃분말을 사용하였으며, 기지재는 99.99%의 고순도Al을 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용한 Al₂O₃입자의 형상을 나타내고 있는 SEM사진이다.

Fig. 2는 본 실험에 의한 MMC제조 의 개략도이다. 부피분율이 20%로 조성된 Al₂O₃입자와 Mg분말을 혼합하여 원통형 알루미늄 도가니에 넣고 그 위에 기지재가 될 Al을 올려놓고 분위기로에 장입한 뒤 가열하였다. 분위기로는 진공펌프로 1 x 10⁻² torr까지 진공한 후 질소개스를 연속 주입하면서 출구에서 미량의 질소개스를 배출시켜 항상 질소 분위기 환경을 유지하도록 하였다. 분위기로의 승온은 약 300℃/h의 속도로 하였다. 정해진 온도에 도달한 후 일정시간 동안 유지하여 Al을 침투시킨 후, 산화 방지를 위하여 600℃까지 노냉을 시킨 다음, 노에서 꺼내 대기 중에서 실온까지 냉각시켰다. 공정변수로 Al중의 Mg함량은 3, 5, 7 및 10wt%로 조성하였으며, 공정온도는 700℃, 800℃, 900℃ 및 1,000℃, 유지시간은 1시간, 3시간 및 5시간으로 변화하여 MMC를 제조하였다.

제조된 복합재는 다이아몬드 정밀절단기로 중앙을 자른 후, 공정변수에 따른 Al의 침투거동을 조사하였으며, 기계적 연마와 다이아몬드 페스트로 최종 포리싱을 한 후 Al₂O₃입자의 분포와 미세조직을 광학현미경과 SEM 및 미소경도계로 관찰하였고, 반응생성물을 EPMA와 XRD로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용융Al의 침투거동

Fig. 3은 본 실험의 침투실험 결과 제조된 복합재의 개략도를 나타내고 있으며, Table 1은 공정

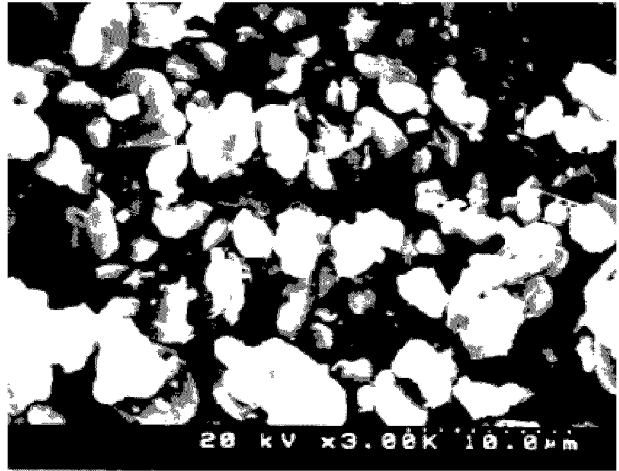


Fig. 1 SEM photograph of the Al₂O₃ particles

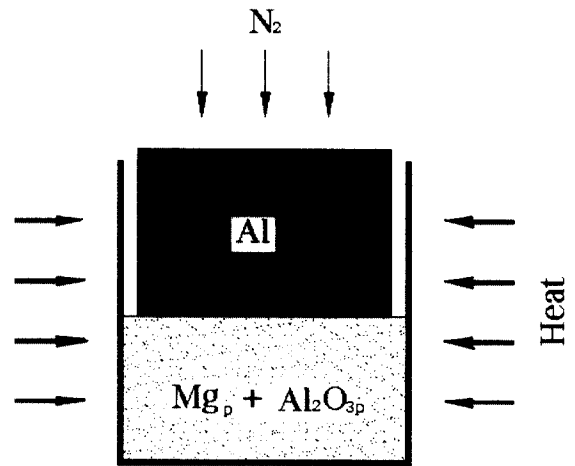


Fig. 2 Schematic drawing of the experimental arrangement

Table 1 Results of infiltration behavior of Al₂O₃/Al composites fabricated by mixtures of Al₂O₃ particles and Mg powder in nitrogenous atmosphere with various processing condition

Temp.(℃)	700	800	900	1000
Mgwt%				
pure Al	none			
Al-2Mg	none			
Al-3Mg	partial	partial	partial	partial
Al-5Mg	partial	partial	partial	partial
Al-7Mg	partial	partial	partial	partial
Al-10Mg	partial	full	full	full

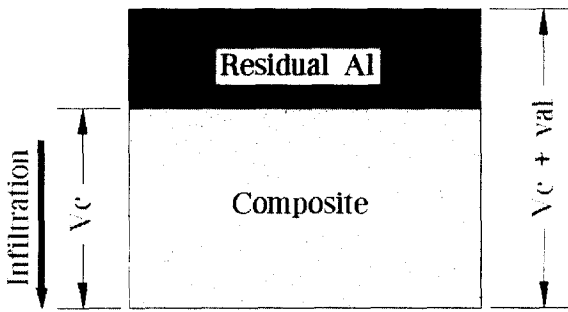


Fig. 3 Schematic drawing of the fabricated composites

유지시간을 3시간으로 하였을 때의 침투 결과이다. Al에 대한 Mg분말의 함량이 3wt% 이상이고, 질소 분위기에서 700°C 이상으로 가열되어질 때 Al은 Al₂O₃ 입자 속으로 자발적 침투가 가능함을 알 수 있다.

용융금속이 세라믹입자 사이로 자발적으로 침투하기 위해서는 젖음이 불량한 양계의 젖음성을 해결하는 것이 선결되어야 할 중요한 문제이다. 무가압침투법에 의한 MMC 제조에서는 합금원소의 첨가에 의해 불량한 양계의 젖음성을 향상시키고 있는데, 첨가원소인 Mg은 합금의 표면장력과 고체-액체 계면에너지를 감소시키며, 고액 간 계면의 화학반응을 야기시키는 것으로 알려지고 있다⁶⁾.

한편 침투에 있어서 모세관현상의 흡인력은 용융 금속의 표면장력, 계면에너지 및 접촉각이 관계하는 다음의 Washburn 식으로 나타낼 수 있다

$$P = (2\gamma_{LV}\cos\theta)/r \quad (1)$$

여기서, P 는 침투에 필요한 압력, γ_{LV} 는 표면장력, θ 는 액체-고체 접촉각, r 는 모세관 반경이다. 즉 Mg의 첨가는 용융금속의 표면장력과 계면반응을 통한 용융금속과 세라믹의 접촉각을 변화시켜 침투에 필요한 압력에 영향을 준다. 또한 Al-Mg계에 질소개스가 유입되면 600°C 부근에서 휘발하기 시작한 Mg개스는 질소개스와 반응하여 Mg-N화합물을 형성하는데, Mg-N화합물은 용융 Al과 강화재 사이의 젖음성을 더욱 증진시켜, 용융 Al의 보강재 입자 속으로 자발적 침투를 가능하게 하는 것으로 사료된다.

Fig. 4~6은 공정변수인 Al에 대한 Mg함량, 공정온도 및 공정유지시간 변화에 따른 침투율을 나타내고 있다. 여기서 침투율(α)은 Fig. 3에서 보

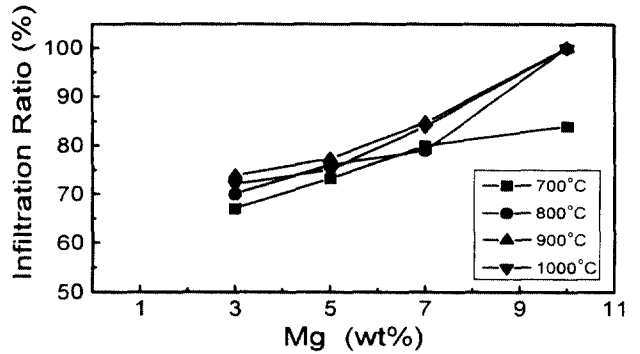


Fig. 4 Variation of infiltration ratio as a function of Mg powder content at various processing temperature

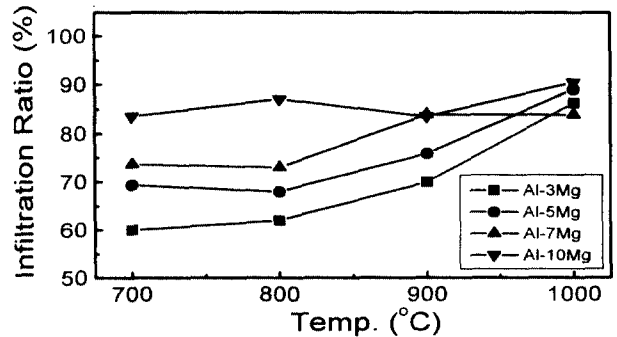


Fig. 5 Variation of infiltration ratio as a function of processing temperature for 1h

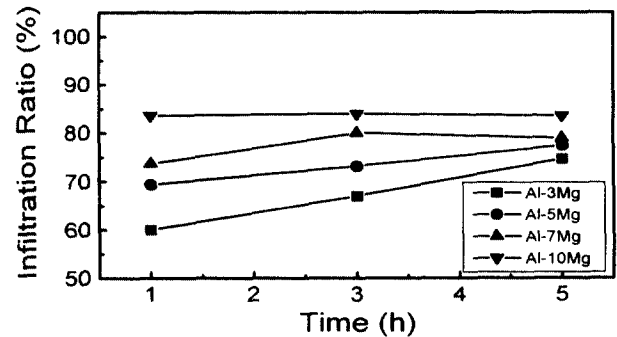


Fig. 6 Variation of infiltration ratio as a function of processing time at 700°C

이는 바와 같이 침투 후 응고된 총 부피에 대한 복합재의 부피 즉, $\alpha = 100(V_c/V_c + V_{al})$ 로 부터 구했다. Fig. 4는 공정유지시간을 3시간으로 하고 Mg함량을 변화시켰을 때의 침투거동을 보이고 있다. Mg함량의 증가에 의해 침투율은 상승하고 있

으며 Mg함량이 10wt%이상이고 800°C이상으로 가열되어 질 때 용융 Al은 Al_2O_3 강화상 속으로 완전 침투됨을 알 수 있다. Fig. 5는 공정 유지시간을 1시간으로 하였을 때의 공정온도에 대한 침투율의 결과를 나타냈다. 공정온도와 Mg함량의 증가에 따라 침투율은 상승하고 있으나 Mg함량이 높은 Al-10wt%Mg에서는 공정온도에 거의 영향을 받지 않는 것을 보이고 있어, 공정온도의 증가보다는 Mg함량의 증가가 침투율에 더욱 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 공정온도 700°C에서 유지시간을 변화시켰을 때의 침투율을 나타낸 것으로 Mg함량이 낮을 때는 공정유지시간이 침투율에 영향을 주나 Mg함량이 증가함에 따라 유지시간은 침투율에 크게 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 이상의 침투실험 결과에서 용융 Al의 자발적 침투에 영향을 주는 가장 유력한 변수는 Mg함량에 있다는 것을 알 수 있으며, 공정온도와 공정유지시간은 Mg함량이 적을 때는 침투율에 영향을 주나, Mg함량이 많은 경우에는 침투율에 크게 영향이 없음을 알 수 있다.

3.2 미세조직

Fig. 7은 700°C에서 3시간 유지시켜 제조한 Al_2O_3/Al 복합재를 keller시약으로 엿칭한 후 광학현미경으로 Al_2O_3 입자의 분포 상태를 관찰한 것으로, Al_2O_3 입자가 Al기지재 속으로 비교적 균일하게 분포되었으며 Mg함량이 증가함에 따라 Al_2O_3 입자 주위에 반응생성물의 형성에 의해 입자의 형상이 커지는 것을 알 수 있다. 한편 Mg함량이 증가함에 따라 기지에는 (c)와 같은 Al_2O_3 입자가 존재하지 않는 Al pool과 Al_2O_3 입자가 뭉쳐 있는 곳이 관찰되어 강화상의 분산이 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다.

Fig. 8~9는 700°C에서 3시간 유지하여 제조된 $Al_2O_3/Al-5Mg$ 복합재를 축방향으로 중앙을 절단하여, 축방향과 반경방향으로의 미소 비커스경도를 측정된 결과이다. 경도는 각 방향으로 3mm 등간격 주위를 10부위씩 측정하여 최상위값과 최하위값을 제외한 평균값으로 나타냈으며, 이때 경도계의 하중은 500g, 유지시간은 10초로 하였다. 축방향의 최상부에서 미처 침투하지 못한 잔류 Al이 포함된 곳에서 경도 값이 약간 저하하고 있으나, 그 외의 부위에서는 경도의 산포도 그리 크지 않고 특히 기지와와의 결합이 불량해 경도가 극히 저하하는 곳이 없는 것으로 보아 계면에서의 결합이 매우 양호하고 보강재의 분포도 양호한 것을 알 수 있다.

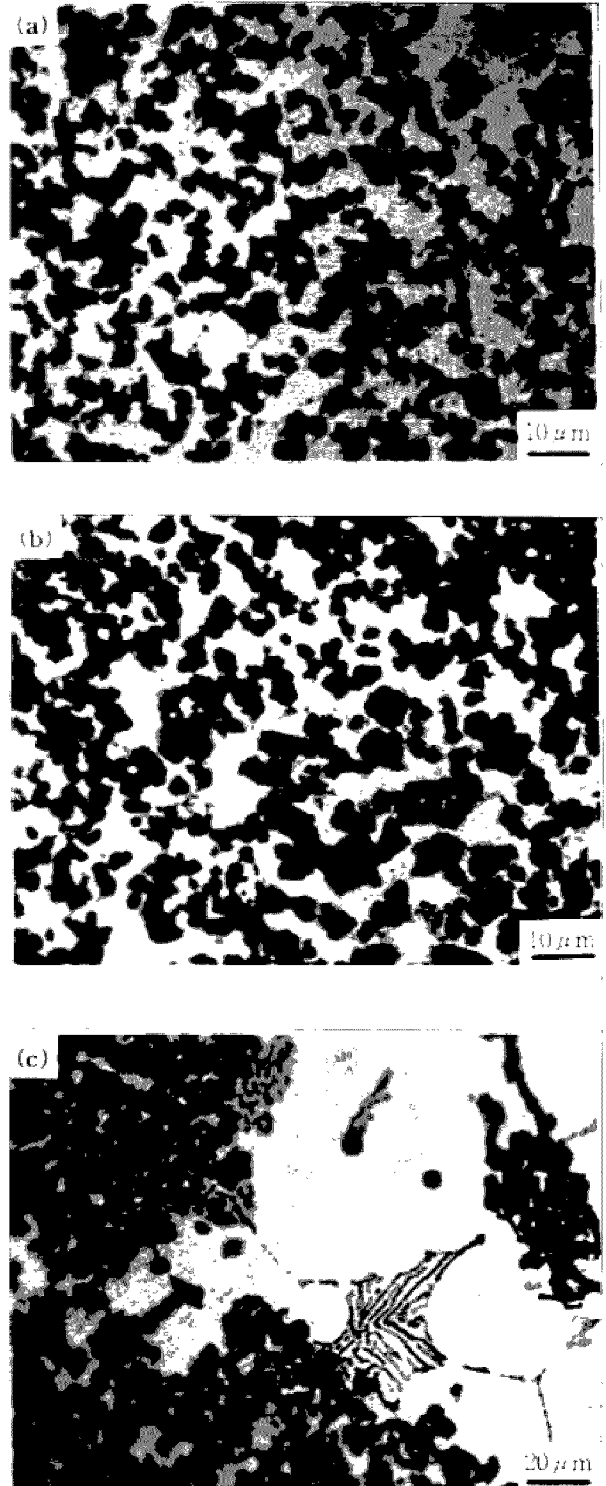


Fig. 7 Optical micrograph showing distribution of Al_2O_3 particles in composites fabricated at 700°C for 3h: (a) $Al_2O_3/Al-3Mg$ composite, (b) $Al_2O_3/Al-10Mg$ composite and (c) non uniform distribution part of Al_2O_3 particles for $Al_2O_3/Al-10Mg$ composite

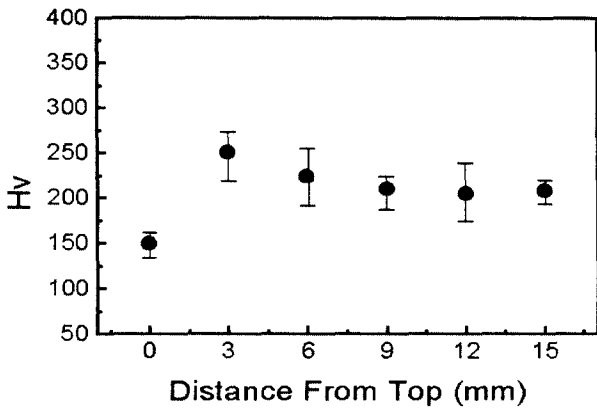


Fig. 8 Hardness distribution along the axis of the $Al_2O_3/Al-5Mg$ composite cylinder produced at $700^\circ C$

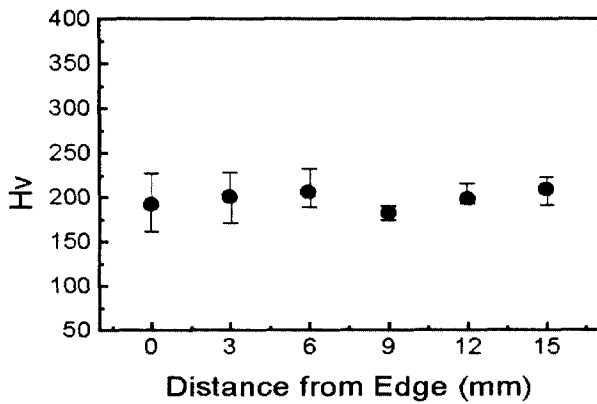
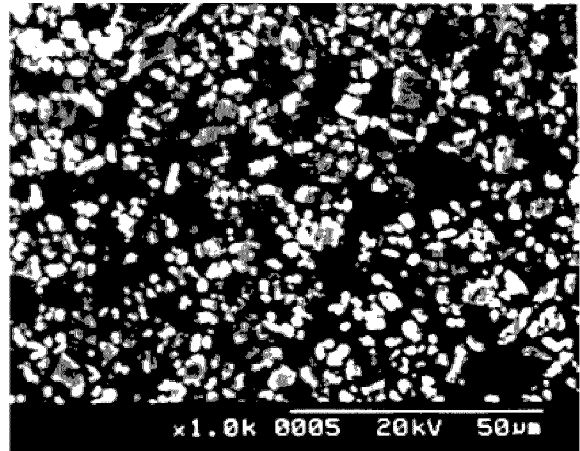


Fig. 9 Hardness distribution along the radius in the mid-plane of the $Al_2O_3/Al-5Mg$ composite produced at $700^\circ C$

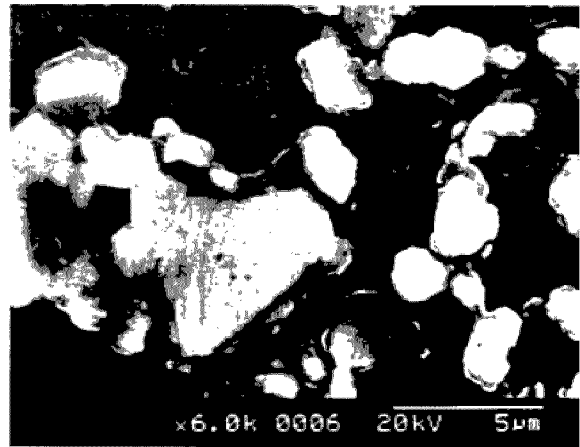
Fig. 10은 $800^\circ C$ 에서 1시간 유지시켜 제조한 $Al_2O_3/Al-3Mg$ 복합재의 SEM 사진으로 Al_2O_3 입자의 균일한 분포를 확인할 수 있으며, 고배율의 사진에서 입자와 기지의 계면에 반응생성물로 보이는 상이 보여짐을 알 수 있다.

3.3 반응생성물

Fig. 11은 $700^\circ C$ 에서 3시간 침투시켜 제조한 $Al_2O_3/Al-10Mg$ 복합재의 Al_2O_3 입자 계면에서 기지 간 약 $14\mu m$ 사이의 원소를 EPMA로 선분석한 결과로, Al_2O_3 입자와 기지의 계면부에서는 기지에 비해 Mg의 강도가 매우 높고 산소의 강도 또한 비교적 높으나 기지 속으로 갈수록 Mg과 산소의 강도가 낮아지며, 질소는 계면부에서는 강도가 낮으나 기지속으로 갈수록 강도가 높아지는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 10 SEM photograph showing distribution of Al_2O_3 particles fabricated at $800^\circ C$ for 1h: (a) $Al_2O_3/Al-3Mg$ composite, (b) high magnification of (a)

Fig. 12는 $800^\circ C$ 에서 3시간 침투시켜 제조된 $Al_2O_3/Al-10Mg$ 복합재의 XRD에 의한 분석결과로 반응생성물로 $MgAl_2O_4$ 과 AlN 의 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. Al_2O_3/Al 복합재료는 계면에서 반응생성물로 spinel 구조를 가지는 $MgAl_2O_4$ 가 생성된다고 보고되고 있다^{7,8)}. 본 실험에서는 Mg이 분말형태로 Al_2O_3 입자와 혼합하여 조성된 재료를 산소의 영향이 억제된 질소분위기에서 반응시켜 제조하였으므로 용융된 Mg이 Al_2O_3 입자와 계면에서 직접 반응해 어느정도의 Al_2O_3 입자를 침식시키고 $MgAl_2O_4$ 와 순 Al을 생성시키는 것으로 생각된다.

XRD 분석에서 AlN 의 생성이 나타나고 있는데 이것은 Al-Mg계에 유입한 질소개스의 in-situ 질

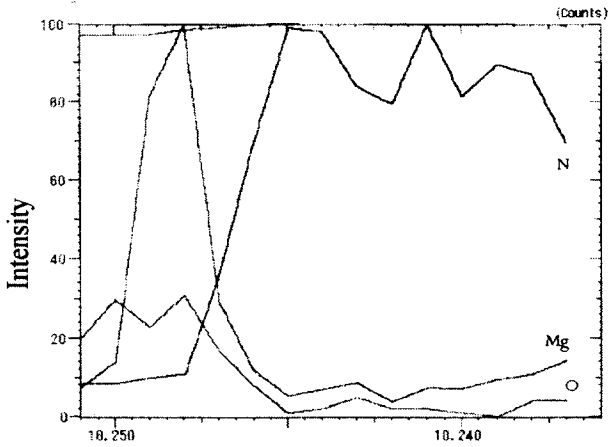


Fig. 11 EPMA line scan of Mg, N and O elements between interface of Al₂O₃ particle and Al matrix for Al₂O₃/Al-10Mg composite fabricated at 800°C

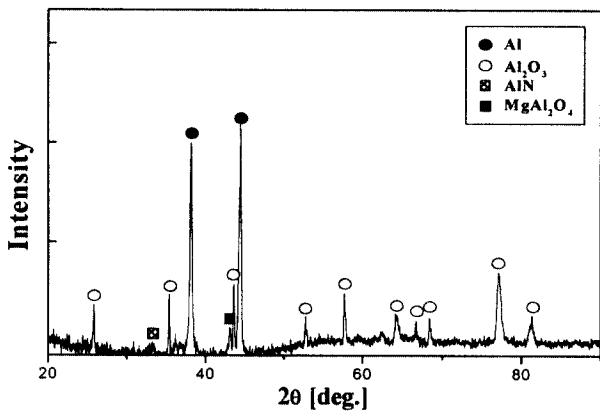


Fig. 12 XRD pattern of Al₂O₃/Al-10Mg composite fabricated at 800°C for 3h

화반응에 의해 기지재 속에 AlN이 생성되었기 때문인 것으로 생각된다. Mg은 개스와 용탕간의 용질이동을 향상시키는 성질이 있는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 그러므로 분위기로서 질소개스의 대류에 의한 Al용탕으로의 유입은 미미하겠지만, Mg이 기체상태의 질소원자를 액체상태의 Al용탕에 공급해 주는 중간매개체 역할을 하여 AlN의 형성이 가능하게 된 것이라 판단된다.

4. 결 론

무가압침투법에 의해 Al₂O₃/Al 복합재료를 제조하여 Mg함량, 공정온도 및 공정유지시간이 용융

Al의 침투거동과 미세조직에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Mg분말과 Al₂O₃입자의 혼합분말에 순 Al을 침투시켜 복합재를 제조하는 경우, 용융 Al의 자발적 침투에 영향을 주는 가장 유력한 변수는 Mg함량이며, 공정온도와 공정유지시간은 Mg함량이 낮을 때는 침투율에 영향을 주나, Mg함량이 높을 경우에는 침투율에 크게 영향을 주지 않는다.
- 2) Mg분말을 Al₂O₃입자와 혼합해 복합재를 제조하는 경우 Mg의 활발한 반응성으로 용융Al의 침투가능한 공정온도는 낮아져 700°C에서도 자발적 침투가 이루어 졌으며, 침투가능한 Al에 대한 Mg의 임계함량은 3wt%이었다.
- 3) Mg함량의 증가와 공정온도의 상승은 침투율을 상승시키나, 과도한 계면반응에 의해 불균일한 보강재의 분산을 야기한다.
- 4) Mg분말과 Al₂O₃입자를 혼합한 혼합분말에 Al을 침투시키는 경우, 기지와 강화상의 계면에서 용융Mg이 Al₂O₃입자와 직접 반응하여 MgAl₂O₄ spinel을 형성하며, 기지 내에서는 용융Al과 질소의 반응에 의해 AlN이 자체적으로 형성되었으며, Mg함량이 증가함에 따라 MgAl₂O₄와 AlN의 형성이 증가하였다.

후 기

본 연구는 1998년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Franck, A. G., Quenisset, J. M. and Naslain, R., "Discontinuously-Reinforced Aluminum Matrix Composites", *Comp. Sci. & Tech.*, Vol. 30, pp. 155~183, 1987
2. Urquhart, A. W., "Novel reinforced ceramics and metal : a review of Lanxide's composite technologies", *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. A144, pp. 75~82, 1991
3. Aghajanian, M. K., "Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites Via Pressureless Metal Infiltration", *Research Guideline for A-luminum Product Application in Trans-*

- portation and Industry : ASME Workshop, pp. 45~53, 1993
4. Aghajanian, M. K., Rocazella, M. A., Burke, J. T. and Keck, S. D., "The fabrication of metal matrix composites by pressureless infiltration technique", J. of Mat. Sci., Vol. 26, pp. 447~454, 1991
 5. Aghajanian, M. K., Langensiepen, R. A., Rocazella, M. A., Leighton, J. T. and Anderson, C. A., "The effect of particulate loading on the mechanical behavior of Al₂O₃/Al Metal-Matrix composites", J. of Mat. Sci., Vol. 28, pp. 6683~6690, 1993
 6. Pai, B. C., Ramani, G., Pillai, R. M. and Satyanarayana, K. G., "Review : Role of magnesium in cast aluminum alloy matrix composites", J. Mat. Sci., Vol. 30, pp. 1903~1911, 1995
 7. Dudek, H. J. and Borath, R., "Spinel growth in the interface of δ -Al₂O₃ fibre reinforced aluminum piston alloys", J. Mat. Sci., Vol. 31, pp. 795~805, 1996
 8. Papworth, A. and Fox, P., "Formation of MgAl₂O₄ at interface between a squeeze cast piston alloy and Saffil fibre reinforcement", Mat. Sci. & Eng., Vol. 13, pp. 912~917, 1997
 9. 전형준, 김도향, 이명수, 신광선, "Al-Mg 합금에서 in-situ 반응에 의한 AlN의 형성", 대한금속학회지, 제36권, 제5호, pp. 706~714, 1998