

## AlN/Al-Ti계 경사기능재료의 개발

이현규\* · 박진성\* · 공창덕\*\*

## Development of AlN/Al-Ti Functionally Gradient Materials

H.K.Lee\* · J.S.Park\* · C.D.Gong\*\*

### ABSTRACT

Functionally gradient materials(FGMs) generally consist of different material components, such as ceramics and metals. Continuous changes in their composition, microstructure, porosity, and so on result in gradients in the properties of FGMs. In this study AlN/Al-Al<sub>3</sub>Ti FGM cubes were fabricated by the powder metallurgical process, and the characteristics of the FGMs were investigated. Powders of Mg and Ti mixed with Al in different ratios or the stack of the mixed powders having a stepwisely controlled compositional gradient from one plane to another were formed in a steel mold. The more the composition of Mg and sintering temperature are increased, the more the amount of AlN is formed. AlN and Al<sub>3</sub>Ti distributed with continuously gradient composition were detected by XRD analysis and also revealed in optical microstructures and microhardness tests.

### 초 록

경사기능재료(FGM)는 일반적으로 세라믹스나 금속과 같은 서로 다른 재료로 이루어져 있다. FGM의 성질은 조성구배, 미세조직, 기공율에 의해 변화가 일어난다. 본 연구에서는 입방체 AlN/Al-Al<sub>3</sub>Ti FGM은 분말야금공정으로 제조하였고 그 특성을 관찰하였다. Al에 서로 다른 Mg와 Ti 분말을 steel 몰드에 조성구배를 폭넓게 하여 적층, 혼합하였다. 소결온도와 Mg의 양을 점점 증가시킴으로써 형성된 AlN의 양도 더 증가하였다. AlN과 Al<sub>3</sub>Ti는 조성구배를 XRD 분석, 광학현미경으로 조직을 관찰하였으며 미소경도시험을 행하였다.

### 1. 서 론

최근에 이르러 기기 성능의 향상을 위해서 신소재의 출현이 필수 불가결해졌고, 특히 열적환경

대응하기 위한 초내열 재료는 미래의 우주 항공 및 핵융합로 개발의 성패를 좌우하는 기반 기술 중의 하나로서 개발이 시급해지고 있다.

\* 조선대학교 공과대학 금속·재료공학부(Division of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, Chosun University)

\*\* 조선대학교 공과대학 항공·조선공학부(Division of Aerospace and Naval Engineering, College of Engineering, Chosun University)

종래의 내열재료에 차열성을 부여하는 방법으로서 금속, 합금 재료의 표면에 ceramics 등을 coating하는 방법, 진공 분위기하에서 보호층을 substrate에 충격적으로 증착시키는 ion plating법, 기상합성법에 의해 차열 피복하는 plasma CVD, ion beam 등이 사용되고 있다. 그러나 이와같은 방법들은 반복되는 열응력의 발생과 시간 경과에 의한 박리 및 균열발생에 의한 내열, 내식성의 악화 등 많은 문제점을 안고 있는 것이 사실이다<sup>1,2,4)</sup>. 이러한 기술적 배경을 기본으로 ceramics와 금속과의 접합부에 조성구배를 만듦으로서 고온부에는 ceramics의 내열성과 내부식성을, 저온부에는 금속의 열전도성과 기계적 강도를 부여하고, 급격한 온도 변화 등의 외부 조건에 열팽창수축의 변형을 완화시키고자 하는 경사기능재료(FGM; Functionally Gradient Materials)의 개발이 주목을 받기 시작하여 조직적인 연구가 진행되고 있다<sup>1-9)</sup>.

FGM의 제조기술로서는 CVD<sup>10)</sup> 및 PVD<sup>11,12)</sup>와 같이 기상으로부터의 석출반응을 이용한 기상석출법, 수용액과 고온 용융염으로부터의 전해 석출에 의한 방법<sup>2)</sup>, 용융금속을 atomize시켜서 반응용 상태로써 기판상에 증착시키는 spray 성형법, 분말원료를 plasma jet 중에 혼입, 용해시켜서 기판상에 증착시키는 plasma spray법<sup>13)</sup>, 입자배열 소결법<sup>14,15)</sup>, 화합물 합성 발열과 자기전파성을 이용한 저전연소합성법(SHS)<sup>16,17)</sup>, 및 확산법과 용침법 등이 있다.

따라서 본 연구에서는 금속분말만을 사용하여 혼합 및 성형하고 소결 단계에서 확산 과정에 의해 질화물을 형성시킴으로서 조성의 연속 분포를 가능하게 하고 또한 각 층 사이에서의 박리 및 균열을 감소시켜 문제점을 보완하고자 하였다.

경사기능재료의 연구로써 Al-Ti 합금에 Mg을 첨가하고 질소 가스를 용탕내로 직접 취입한 질화물 강화 복합재료에 관하여 연구하였으며<sup>18)</sup>, 이 연구 결과를 바탕으로 Al을 matrix로 하여 금속 부분에 Ti을 첨가하여 강도 증대를 꾀하였고, ceramics를 형성시키고자 하는 부분에는

Mg을 첨가하여 AlN의 형성을 촉진시키고자 하였다. 그리고 질화물 입자 생성상태에 미치는 Mg의 양, 소결온도 및 소결시간의 영향을 관찰하여 질화물 형성의 최적 조건을 찾아내어 연속적인 조성분포에 미치는 각각의 영향을 고려하여 AlN/Al-Ti계 FGM 제조의 최적 조건을 연구 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 분말의 선정

본 연구에서 사용한 Al 분말은 (주)창성 제품의 순도가 높은 전해분말로 325mesh 이하의 것을 사용하였으며, Ti 분말은 입경 10 $\mu$ m 이하의 고순도 분말을 사용하였다. 또한 Al의 질화에 촉매 역할을 한다고 추측되는 Mg 분말은 400mesh 이하로 기계적 분쇄하여 사용하였다. 그리고 실험 방법에 대한 개략도는 Fig. 1에 나타내었고, 각 분말의 주사전자현미경(SEM)의 사진을 Fig. 2에 나타냈다.

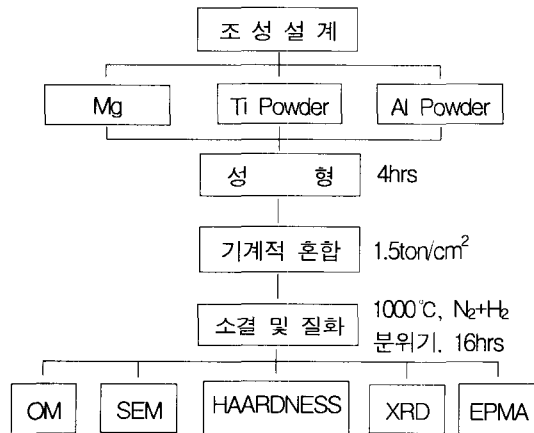


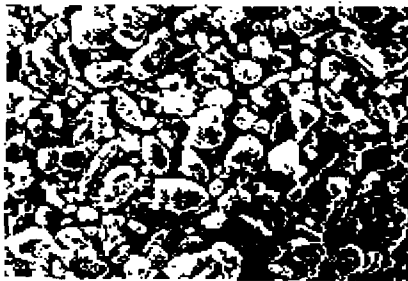
Fig. 1 Fabrication procedure and experimental conditions for Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN FGM

### 2.2 조성 및 혼합

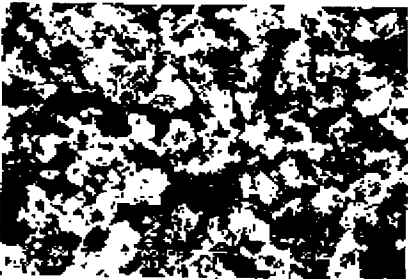
혼합 조성은 먼저 Al의 질화에 미치는 Mg의 영향을 알아보기 위하여 Mg을 2wt.%, 6wt.%,

10wt.%로 변화시켰으며, 이 결과를 바탕으로 경사조성체를 얻기에 가장 적합한 Mg의 조성분포를 선택하였다. 그리고 경사조성체의 금속부분에는 Ti을 0~5wt.%로 변화시켜 첨가하였다.

혼합은 조건에 따라 4시간 동안 행하였으며 ceramics/금속 경사기능재료를 일반적인 분말야금 공정에 적용할 수 있도록 Fig. 3과 같은 회전형 회전기를 사용하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 SEM microphotographs of raw materials  
(a) Al powder (b) Ti powder (c) Mg powder

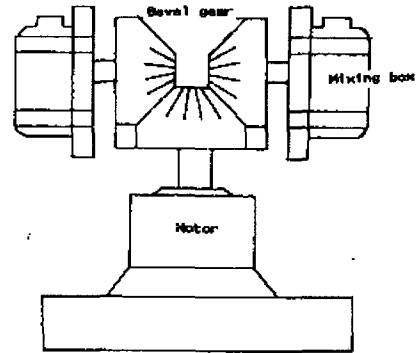


Fig. 3 Schematic diagram of mixing apparatus

### 2.3 압축 성형

압축성형은 가로, 세로가 각각 1cm인 육면체 초경 금형을 사용하였으며, 성형시 단일 조성의 경우 혼합 분말을 1.8g씩 평량하여 금형에 장입하고, 500~2500kg/cm<sup>2</sup>의 압축하중으로 성형하였다.

경사조성의 경우는 Mg 및 Ti을 연속적으로 변화시킨 각 혼합 분말을 0.3g씩 평량하여 단계적으로 금형에 적층하고 단일 조성의 경우에서 얻은 최적의 압축하중으로 성형하였다. 이때 사용한 프레스는 30,000kg/cm<sup>2</sup> 용량의 유압식 프레스로 Fig. 4과 같으며, 적층 성형의 모식도를 Fig. 5에 나타내었다.

### 2.4 소결 및 질화

압축성형한 성형체는 kanthal wire 발열체의 관상로에서 소결하였으며, 실험장치의 개략도를 Fig. 6에 나타냈다.

노내에 성형체를 삽입한 후 소결온도를 700~1000℃로 변화시키면서 16시간 동안 소결하였다. 소결분위기는 500cc/min 유속의 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 비율을 3:1로 한 혼합가스였으며, 승온속도는 생성된 질화물과 금속기지간의 박리현상을 막기 위해 4℃/min으로 유지하였고, 냉각은 질소 분위기하에서 노냉하였다.

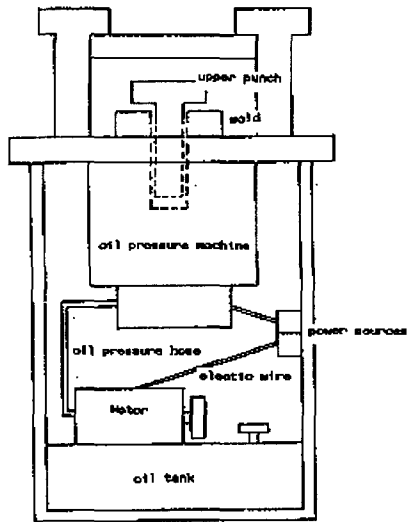


Fig. 4 Schematic diagram of compacting apparatus

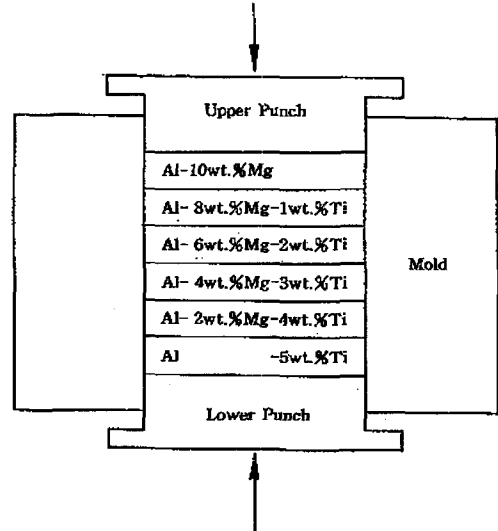


Fig. 5 Schematic diagram of powder stacking

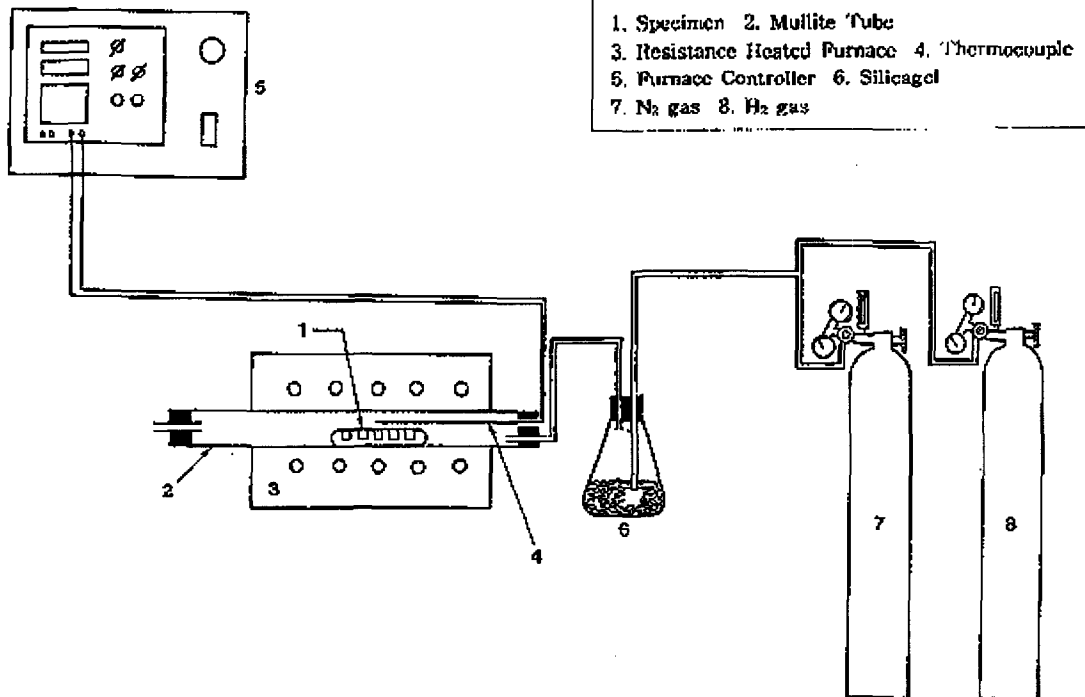


Fig. 6 Schematic diagram of apparatus for powder stacking sintering and nitridation

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 성형압력의 결정

Fig. 7은 Mg의 양을 변화시켰을 때 압축성형 압에 따른 성형체의 밀도변화를 측정한 결과이다. 모든 시료가 약 1.5ton/cm<sup>2</sup>까지 급격한 밀도 증가를 보이다가 이후부터는 완만한 증가를 보여주며, Mg양이 많아질수록 밀도가 더 커짐을 알 수 있다.

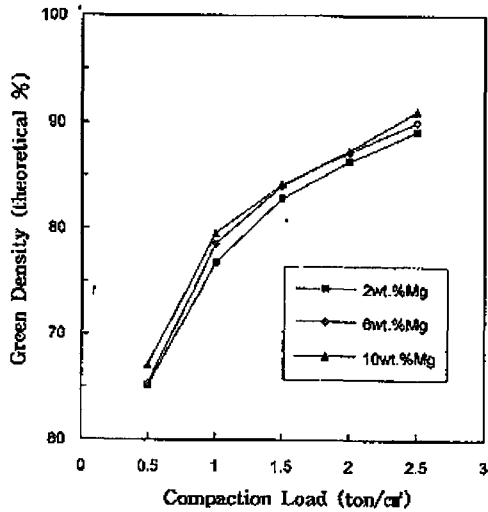


Fig. 7 Variations of green density as a function of compacting load

질화량을 결정하기 위한 조성은 Al-8wt.%Mg로 선택하였으며, 0.5ton/cm<sup>2</sup>~2.5ton/cm<sup>2</sup> 사이에서 밀도측정시와 같이 5조건으로 성형하였다. 소결 온도 및 시간은 1000°C, 12hr이었으며, 소결 후 얻은 각 시편의 단면에 대해 경도를 측정하였고, 이 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 성형압력이 1.5ton/cm<sup>2</sup>이었을 때 88.3HRB로 가장 높은 경도치를 보였으며, 성형압력이 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있는 반면 그 외의 경우 이보다 좀더 작은 경도값을 보이고 있는데, 이는 성형압력이 너무 작은 경우 소결 후 기공이 너무 많이 존재하고 있기 때문이며, 또한 1.5ton/cm<sup>2</sup>보다 큰 경우는 소결시 질소가 기

지 내부로 확산하기 위한 침투경로가 감소하므로 생성되는 질화물의 양이 작기 때문이라고 사려된다.

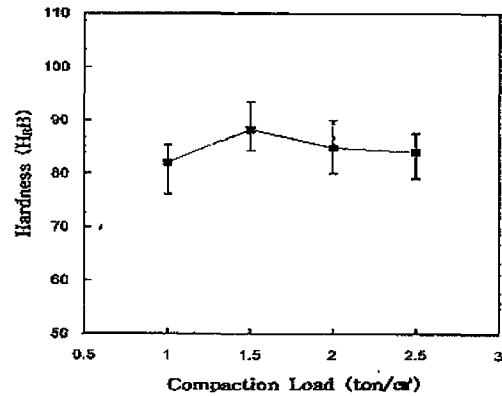


Fig. 8 Relation between hardness and compacting load in Al-AlN composite sintered at 1000°C

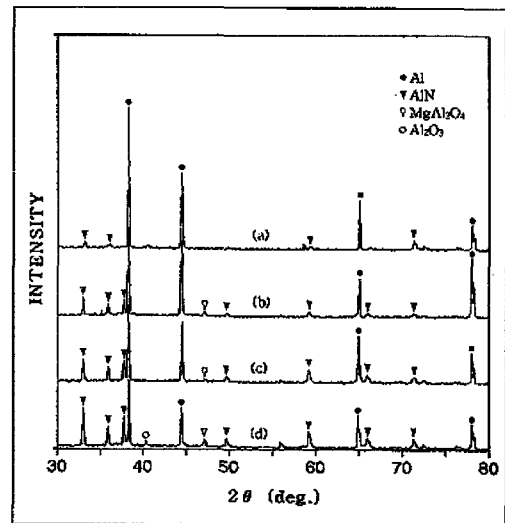


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Al-10wt.%Mg sintered

- (a) at 700°C (16hr)
- (b) at 800°C (16hr)
- (c) at 900°C (16hr)
- (d) at 1000°C (16hr)

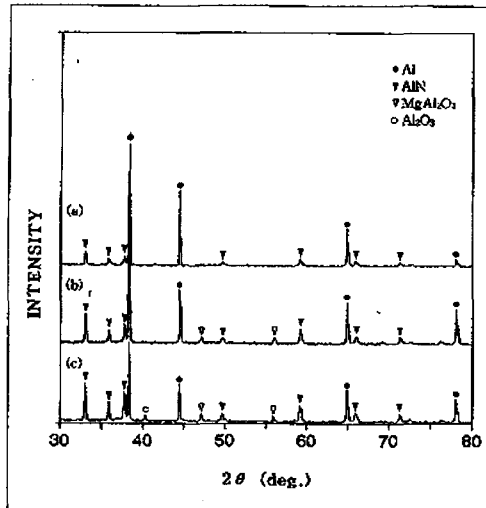


Fig. 10 X-ray diffraction patterns

- (a) Al- 2wt.%Mg + N<sub>2</sub> (1000°C, 16hr)
- (b) Al- 6wt.%Mg + N<sub>2</sub> (1000°C, 16hr)
- (c) Al-10wt.%Mg + N<sub>2</sub> (1000°C, 16hr)

### 3.2 XRD pattern 분석

소결시 질화물을 형성하기에 가장 적절한 소결온도 및 Mg의 양을 알아보기 위해 소결온도를 700°C, 800°C, 900°C 및 1000°C로 변화시켰으며, Mg의 양은 2wt.%, 6wt.% 및 10wt.%으로 변화시켰다. Fig. 9와 Fig. 10은 각각 소결온도와 Mg의 양에 따른 XRD pattern을 분석한 결과이다. 이 분석결과로부터 특히 소결온도가 1000°C 일 때 AlN peak의 크기가 급격히 증가하고 있으며, 또한 같은 온도에서는 Al에 10wt.%Mg를 첨가하였을 때 AlN peak의 크기가 가장 높음을 알 수 있었다.

Fig. 9와 Fig. 10을 보면 작은 양이지만 소결온도가 높아질수록, 그리고 Mg의 양이 많아질수록 MgAlO<sub>4</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak도 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 높은 온도 및 Mg의 양이 많을수록 질화물 뿐만아니라 산화물 생성량도 그만큼 많아지므로 미처 표면은 제거되지 못한, 즉 제거속도에 비해서 생성량이 상대적으로 많기 때문이라고 사려된다.

이상의 분석결과를 바탕으로 본 연구에서는 소결온도 및 Mg의 조성을 AlN의 생성량이 가장 많은 1000°C, 10wt.%으로 결정하였다.

### 3.3 SEM 관찰 및 EDS 분석

질화물의 형상 및 크기를 알아보기 위해 Al-6wt.%Mg를 1000°C에서 소결한 시편에 대해서 SEM으로 관찰하였고 이 사진을 Fig. 11에 나타냈다. 회색(A)과 흰색(B)으로 나타난 각각의 상에 대한 EDS 분석결과를 Fig. 12과 Fig. 13에 나타내었다. 이 결과로부터 회색으로 보이는 상은 AlN이며 흰색으로 보이는 상은 거의 순수한 Al임을 알 수 있었다. 또한 기공이라 생각되는 C부분에 대한 EDS 분석 결과를 Fig. 14에 나타냈으며, 이 결과 Al과 N 그리고 소량의 Mg 및 O<sub>2</sub>의 peak이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 XRD에서 관찰되는 소량의 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 MgO가 입계나 기공을 따라 존재하고 있음을 보여주는 것이라 사려된다.

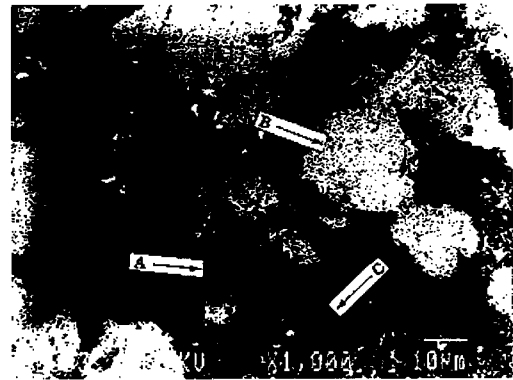


Fig. 11 SEM microstructure of a polished cross section of Al-6wt.%Mg sintered at 1000°C

### 3.4 광학현미경 관찰

Fig. 15은 소결온도 및 Mg의 양에 따른 각 시편의 광학 현미경 조직 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 700°C, 2wt.%Mg의 경우 AlN은 Al matrix 내에 고르게 분산되어 있으며 성형체의 분말입계를 따라서 침상으로 존재하고 있다.

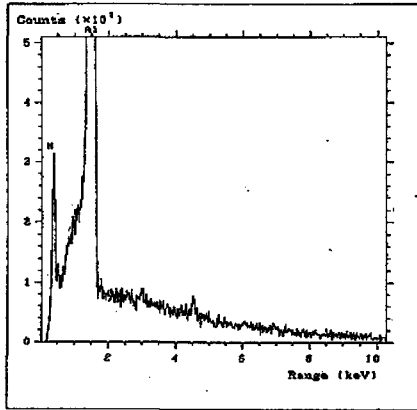


Fig. 12 Energy dispersive spectrum of phase A

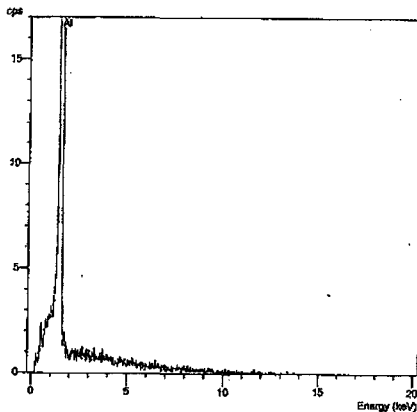


Fig. 13 Energy dispersive spectrum of phase B

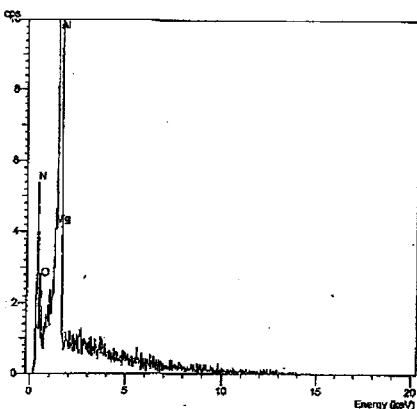


Fig. 14 Energy dispersive spectrum of phase C

소결온도가 높아지고 Mg의 양이 많아질수록 입계를 따라 형성된 AlN이 점차 성장하여 서로 연결되어 망상의 형태를 이루고 있으며 800℃, 10wt.%Mg나 900℃, 6wt.%Mg에서처럼 AlN은 Al 기지 내부로 점차 성장하며 서로 3차원적으로 연결되고 있다.

Fig. 16은 소결온도 및 Mg의 양에 따른 경도값의 변화를 나타내고 있다. 이는 소결온도가 높아질수록, Mg의 양이 많아질수록 경도값이 증가하고 있음을 볼 수 있다.

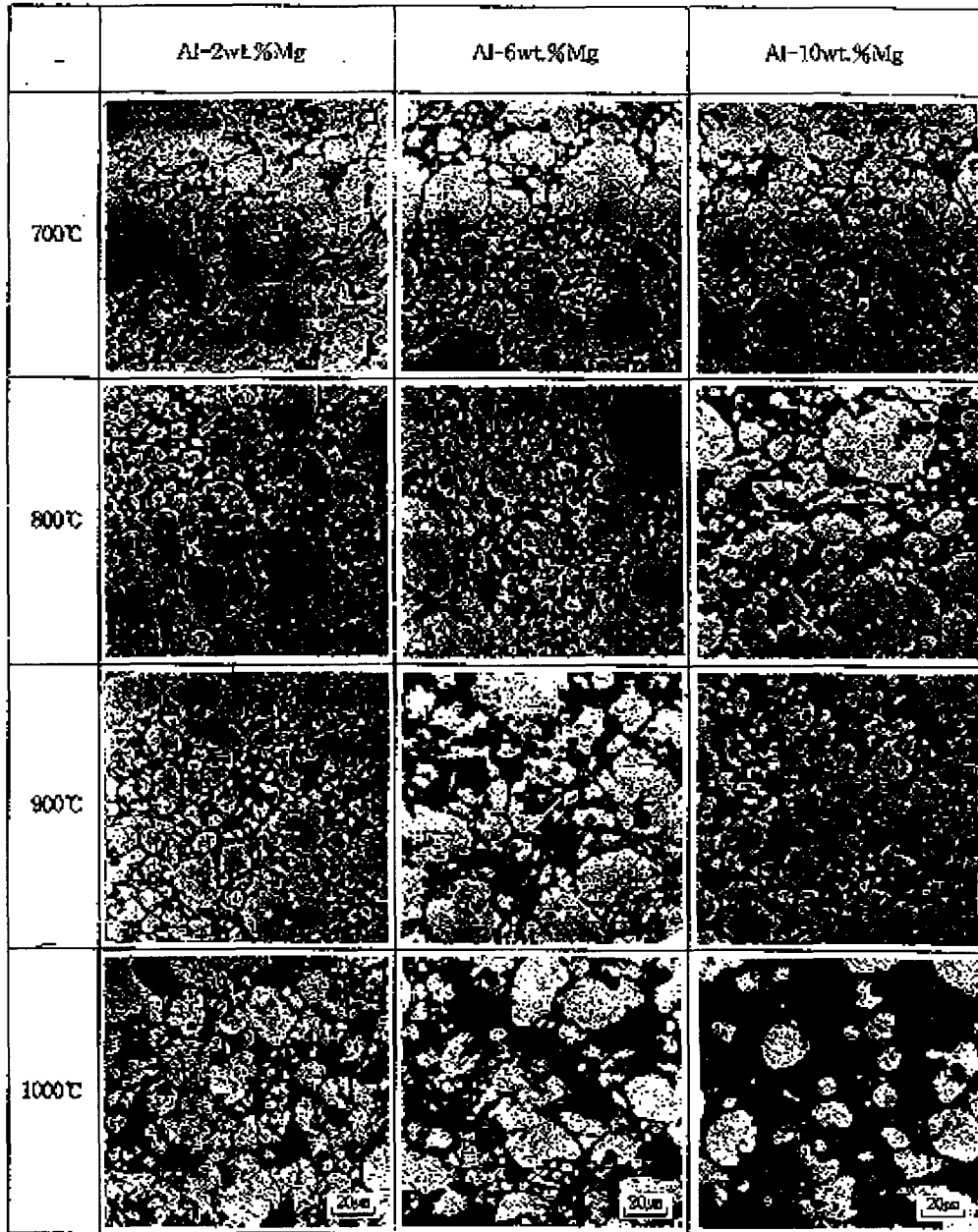
### 3.5 입자배열 소결

이상의 연구결과를 바탕으로 하여 Mg의 양을 연속적으로 변화시킴으로서 생성되는 AlN을 경사분포시키고자 Fig. 5에 보인 6가지 조성의 혼합분말을 차례대로 적층성형하고 소결하였다. 성형압력 1.5ton/cm<sup>2</sup>, 소결온도 1000℃로 16시간 동안 질화처리하였다. 또한 금속기지 부분에는 기계적 특성을 향상시키고자 Ti 분말을 첨가하였다.

#### 3.5.1 XRD pattern 분석

Fig. 17은 Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN계 FGM의 종단면을 광학현미경을 찍은 사진이며, Fig. 18는 이 시편을 6등분하여 각 층 가운데 부분의 횡단면을 연마한 후 XRD pattern 분석한 결과이다. 시편의 높이는 약 9mm 정도이며 위쪽의 AlN rich phase로부터 아래쪽의 Al/Al<sub>3</sub>Ti rich phase까지 조성의 변화를 거시적으로 관찰할 수 있다. 또한 Al<sub>3</sub>Ti 입자는 기지 중에 고르게 분산되어 있으며 아래로 내려갈수록 그 양이 증가하고 있다.

XRD pattern 분석결과를 보면 TiN의 peak은 보이지 않고 있는데, 이것은 TiN은 1350℃~1700℃ 사이의 온도구역에서 반응이 활발해지는데 비해 Al<sub>3</sub>Ti는 560℃~650℃ 사이의 낮은 온도 구역에서 상당히 빠른 속도로 생성되기 때문이라고 사려된다<sup>19)</sup>.

Fig. 15 Optical microstructures of polished cross sections of Al-AlN composite ( $\times 500$ )



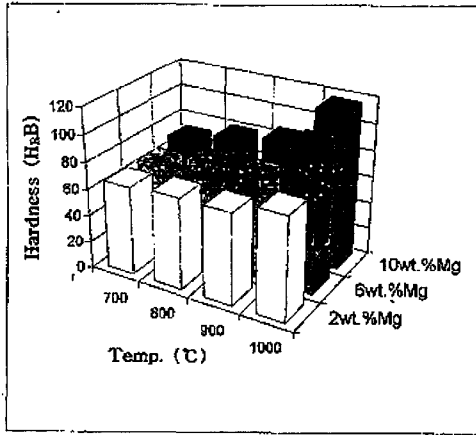


Fig. 16 Variation of hardness as a function of sintering temperature and composition of Mg

3.5.2 광학현미경 관찰

Fig. 19는 시료의 각 조성별 조직사진으로 금속/ceramics 배합조성에 의한 소결조직의 변화를 보여준다. 표면조직인 (a)에서는 약간의 Al과 기공이 존재하고 있으며 기지조직의 대부분이 AlN으로 바뀌는 체적질화(volume nitridation) 기구를 보여주고 있다. (b)의 경우 AlN의 양은 (a)에 비해서 감소하였으며 소량의 Al<sub>3</sub>Ti가 침상으로 형성되어 있다. Mg의 양이 감소하고 Ti의 양이 증가함에 따라서 AlN의 생성량은 감소하고 있으며 입계를 따라 망상으로 존재하고 있다. 반면 Al<sub>3</sub>Ti의 양은 점차 증가하고 있고, 그 형상은 침상에서 구상으로 바뀌었으며 기지조직 내에 균일하게 분포되어 있다.

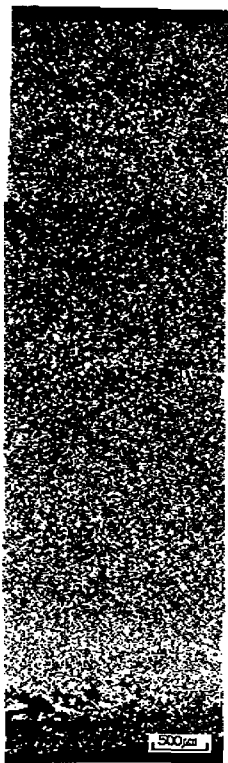


Fig. 17 Optical photograph of Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN FGM(×35)

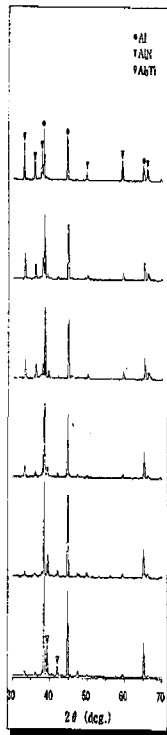


Fig. 18 XRD pattern analysis of Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN FGM

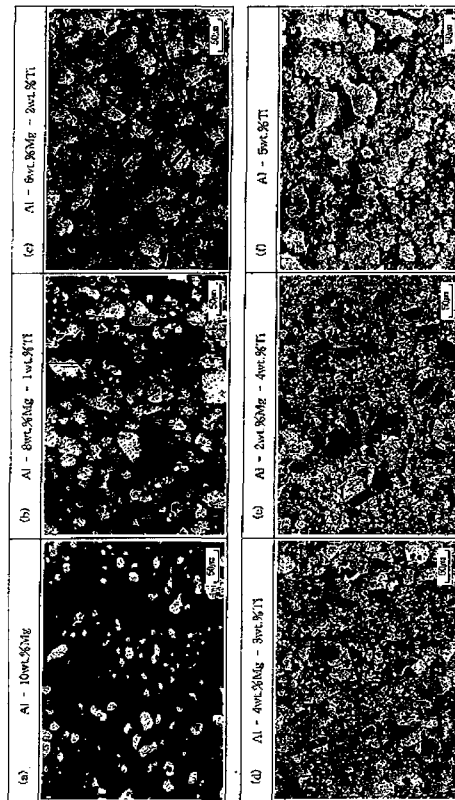


Fig. 19 Optical microstructures of Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN FGM (×200)

### 3.5.3 SEM 관찰 및 WDS 분석

Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN계 FGM에 존재하는 각 상의 형상과 종류를 확인하기 위해 1000℃에서 8시간 소결한 시편의 단면을 WDS로 Line profile analysis한 결과를 Fig. 20에 나타내었다. 밝게 빛나는 입자는 Al과 Ti의 peak이 관찰되는 것으로 보아 Al<sub>3</sub>Ti라고 사려되며 그 이외는 단일 조성의 경우에서 보았던 SEM 및 EDS 분석결과와 비슷함을 알 수 있다.

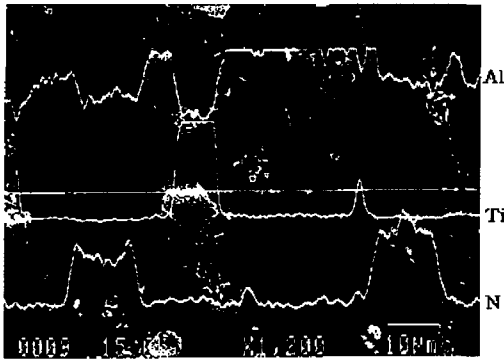


Fig. 20 Line profile analysis(WDS) of FGM at Al-4wt.%Mg-3wt.%Ti

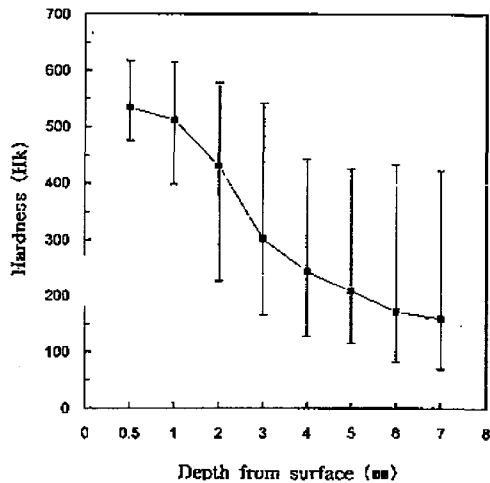


Fig. 21 Relation between hardness and depth from surface (1000°C, 16hrs)

### 3.5.4 경도측정

1000℃에서 16시간 소결한 FGM의 깊이에 따른 경도치의 변화를 Fig. 21에 나타내었다. AlN의 양이 많은 표면 부위에서는 500H<sub>R</sub>B이상의 경도값을 보이고 있으며 표면으로부터 거리가 멀어질수록 감소하여 8mm 부근에서는 약 150H<sub>R</sub>B 정도의 경도값을 보이고 있다. 표면으로부터 거리가 약 4mm 이상일 때에는 최대값과 평균값의 편차가 심해지는데 이것은 Al<sub>3</sub>Ti 입자의 분포에 의해서 설명될 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Mg의 양과 소결온도의 변화에 따른 Al-AlN계 복합재료의 제조특성과 그 연구 결과를 바탕으로 하여 Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN계 경사기능재료를 입자배열 소결법에 의해 제조하였으며, 이상의 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AlN은 초기에 분말입계를 따라서 형성되어 점차 Al 기지 내부로 확산하였으며, 소결온도 및 Mg의 양이 증가할수록 그 조직은 침상에서 망상을 거쳐 3차원적으로 연결된 체적질화(volume mitridation)의 형상을 나타내었다.

2. AlN은 소결온도가 높을수록, Mg의 양이 많을수록 그 생성량이 증가하는 것을 XRD pattern 분석으로 알 수 있었으며, 이것은 경도값의 변화와도 잘 일치하였다.

3. Mg의 첨가는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 형성으로 Al 표면의 산화피막을 제거하여 Al과 질소의 반응을 용이하게 하였으며, 반응 도중 생성된 산화물은 표면으로 제거되었다.

4. Mg와 Ti의 조성을 연속적으로 변화시킴으로서 Al-Al<sub>3</sub>Ti/AlN계 경사기능재료를 제조할 수 있었으며, 이에 따라 미세조직 및 경도의 경사분포를 얻을 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 1999년도 조선대학교 학술연구비에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 新野正之 ; 工業材料, 35 (1987) 101
2. 傾斜機能材料研究會編 ; 警査機能材料, 工業調査會 (1992)
3. M. Sasaki, T. Goto and T. Hirai ; J. of Ceram. Soc. of Japan, 99 (1991) 1002
4. 小泉光恵, 浦部和順 ; 鐵 と 鋼, 75, 6 (1989) 887
5. M. A. Steinberg ; New Naterials in the Aerospace Field, Science Japanese Edition, Nikkei Sci. Inc., Tokyo, 29-35 (1986)
6. 新野正之, 橋本知之 ; 鐵 と 鋼, 36 (1988) 47
7. N. Koizum ; Ceram. Trans., 34 (1993) 3
8. 新野正之, 平井敏雄, 渡邊龍三 ; 日本複合材料學會誌, 13, 6 (1987) 257
9. K. Wakashima, T. Hirano and M. Ninno ; ESA sp-303 (1990) 97
10. Y. Wang, M. Sasaki, T. Goto and T. Hirai; J. Nat. Sci., 25 (1990) 4607
11. S. Nakashima, M. Fukushima, M. Haginoya, K. Oohata, I. Hashimoto and K. Terakado ; Mater. Sci. and Eng., A115 (1983) 197
12. 池田孜, 佐藤廣士 ; 日本金屬學會誌, 57, 8 (1993) 919
13. Y. Shinohara, Y. Imai, S. Ikeno, I. Shiota and T. Fukushima ; ISIJ International, 32 (1992) 893
14. 渡邊龍三, 川崎亮 ; 粉體および粉末冶金, 39 (1992) 279
15. 渡邊龍三 ; 機能材料 4月號 (1988) 51
16. 佐多延傳 ; 機能材料 2月號 (1988) 47
17. Z. Z. Munir, Am ; Ceram. Soc. Bull., 67 (1988) 342
18. 박경민, 홍영환, 이현규, 홍종휘 ; 대한금속학회지, 31, 7 (1993) 949
19. "Diffusion Data" ; Diffusion Information Center, 3 (1985) 87