

진공 Hot Press법에 의한 TiNi/6061Al 지적 복합재료의 확산층 형성거동

박광훈 · 박성기 · 신순기 · 이준희[†]
동아대학교 신소재 공학정공 공정개발 연구센터

Behavior of Diffusion Layer Formation for TiNi/6061Al Smart Composites by Vacuum hot Press

Kwang-Hoon Park, Sung-Ki Park, Soon-Gi Shin, Jun-Hee Lee[†]

Center for Advanced Net Shape Manufacturing and Clean Process
Dong-A University 840, Hadan 2-dong, Sahagu, Busan 604-714

(2002년 10월 14일 받음, 2002년 12월 17일 최종수정본 받음)

Abstract 2.7vol%TiNi/6061Al composites with TiNi shape memory alloy as reinforcement were fabricated by vacuum hot press. It was investigated by OM, SEM, EPMA and XRD analysis for the behavior of diffusion layer formation on various heat treatment condition. Thickness of diffusion layer was increased proportionally according to heat treatment time. The layer was formed by the mutual diffusion of TiNi and Al. The diffusion rate from TiNi fiber to Al matrix was faster than that of reverse diffusion path. The more diffused layer was formed in Al matrix. The diffusion at interface layer was consisted of Al₃Ti, Al₃Ni analyzed by EPMA, XRD results.

Key words: Hot Press, TiNi/6061Al composites, Diffusion layer, microstructures

1. 서 론

금속기지 복합재료(MMCs)에 지적기능을 부여 할 수 있는 것으로 알려진 TiNi형상기억합금 선재는 세라믹 섬유와는 달리 상온(293K)에서 보다 고온(363K)에서 강도 향상효과가 두드러져 지금까지 MMCs의 강화재로써 많은 연구^{1~3)}가 진행되고 있다. 한편 이러한 강화재가 도입된 MMCs의 강도 증가는 작용된 외부 하중이 전단응력의 형태로 강화재와 기지간의 계면을 통하여 전달되는 현상에 기인된다고 보고⁴⁾되고 있다.

따라서 TiNi형상기억합금 강화 MMCs에서 필연적으로 나타나는 계면 형성과정의 규명은 재료의 특성향상이라는 관점에서 중요할 뿐만 아니라 이러한 복합재료의 적절한 제조조건을 확립하기 위해서도 그 의미가 크다. 지금까지의 연구 결과^{5,6)}에 의하면, TiNi/6061Al 지적 복합재료에서의 계면 확산층은 기지의 합금원소와 강화재가 직접 반응하여 형성되어진다고 알려져 있다.

K. Mizuuchi 등⁷⁾은 압출법으로 제조된 TiNi/6061Al 지적 복합재료에 대해서 열처리 온도와 유지시간과의 관계를 연구하여 강화재와 기지 사이의 계면 확산층은 Al₃Ti, Al₃Ni등으로 구성되어 있으며, 이것은 TiNi의 표면을 거칠게 하여 표면에 노치를 도입하는 효과를 나타내거나 또는 취약하여 변형 초기에 파괴되므로 인장특성을 저하시키는 원

인으로 작용한다는 것을 보고하고 있다. 또 Jang⁸⁾ 등은 가압력 5MPa, 10MPa의 용탕 단조법으로 제조한 TiNi/6061Al 지적 복합재료에서 열처리후의 계면 확산거동을 연구하여 확산층의 두께는 2~3 μ m로 또 Al이 강화재쪽에 많이 분포하고 있으며, 기지쪽에는 Ti, Ni의 원소 분포가 상대적으로 적다는 것으로 보고하고 있다. 한편 최근에 Lee⁹⁾ 등은 가장 양호한 계면 접합을 나타내는 것으로 알려진 진공 열간프레스법으로 제조된 TiNi/6061Al 지적 복합재료에서 프레스시의 가압력, 가압 유지시간에 따라 다른 계면 접합성을 나타내며, 또 접합계면에서의 확산층이 Al₃Ni, Al₃Ti등으로 구성되어 있음을 부분적으로 언급하기도 하였다.

따라서 본 연구에서는 진공 열간 프레스법으로 제조한 TiNi/6061Al 지적 복합재료에 대하여 지금까지도 명확히 밝혀지지 않은 계면 확산층의 형성과정을 규명할 목적으로 열처리 조건을 주 인자로 하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 TiNi를 강화재로한 Al기지 복합재료를 제조하기 위하여 진공 열간 프레스법을 이용하였다. 이때 강화재인 TiNi는 직경 0.2mm의 일본 Kanto(주)제 Ti-50at%Ni을, 기지금속은 미국의 Alcoa사의 두께 1mm의 상용 6061Al 판재를 사용하였다. 먼저 Fig. 1과 같이

[†] E-mail: hlee@mail.donga.ac.kr

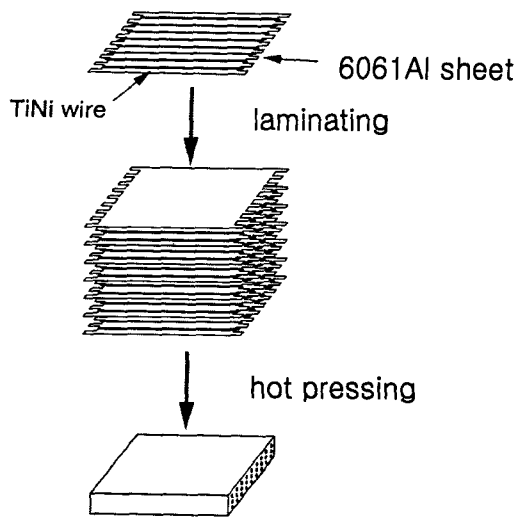


Fig. 1. Hot pressing procedure of TiNi/6061Al composites.

6061Al 판재 양끝을 홈 가공하여 이 부분에 TiNi를 담은 다음 10층으로 적층한 예비성형체를 제작하였다. 이렇게 제조된 예비성형체를 진공 챔버 (10^{-2} torr) 속에 넣어 가압력 54MPa, 온도 773K (가열속도 278K/min), 유지시간 30min 동안 가압 후 실온까지 냉각하여 TiNi/6061Al 지적 복합재료를 제조하였다. 이때 재료중의 TiNi의 체적분율은 2.7vol%로 일정하게 하였다. 제조된 복합재료의 확산층 형성과정의 관찰을 위해 813K에서 시간을 달리하여

(0hr~72hrs) 진공 열처리 (10^{-2} torr) 후 얼음물에 급랭하였다. 각각의 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경 (Hitachi S2400) 으로 관찰하였으며, 확산층의 경도를 마이크로 비커스를 이용하여 측정하였다. 미세조직 관찰 시험편은 Dix-Keller 용액 (2%HF-3%HCl-5%HNO₃-H₂O) 을 이용하여 상온에서 1분간 부식하였다. 또 확산층의 거동은 EPMA (Simadzu, 1600) 와 XRD (Rigaku Model 200EU) 를 이용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 단면조직 및 계면관찰

Fig. 2는 진공 열간프레스법으로 제조후 813K에서 0~72시간 열처리한 2.7vol%TiNi/6061Al 복합재료에 대하여 TiNi 부근의 단면조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 먼저 (a)로부터 강화재와 기지와의 접합상태가 양호함을 알 수 있다. (d)의 검은원은 열처리전 상태의 TiNi의 직경을 나타낸다. (a)와 같이 열처리전에는 광학현미경으로 확산층이 식별되지 않으며, (b), (c), (d)와 같이 15시간 이상 열처리했을 경우는 확산층을 관찰할 수 있다. 장시간 열처리한 경우 (72h)에는 확산층 두께가 58 μ m에 달하였다 따라서 열처리 시간이 늘어나면 반응시간이 증가함에 의해 확산층의 두께가 증가함을 알 수 있다. 또 확산층은 TiNi보다는 기지쪽으로 더 많이 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2중의 A와 B부분을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 열처리전의 경우 Fig. 2의 (a)에서 광학현

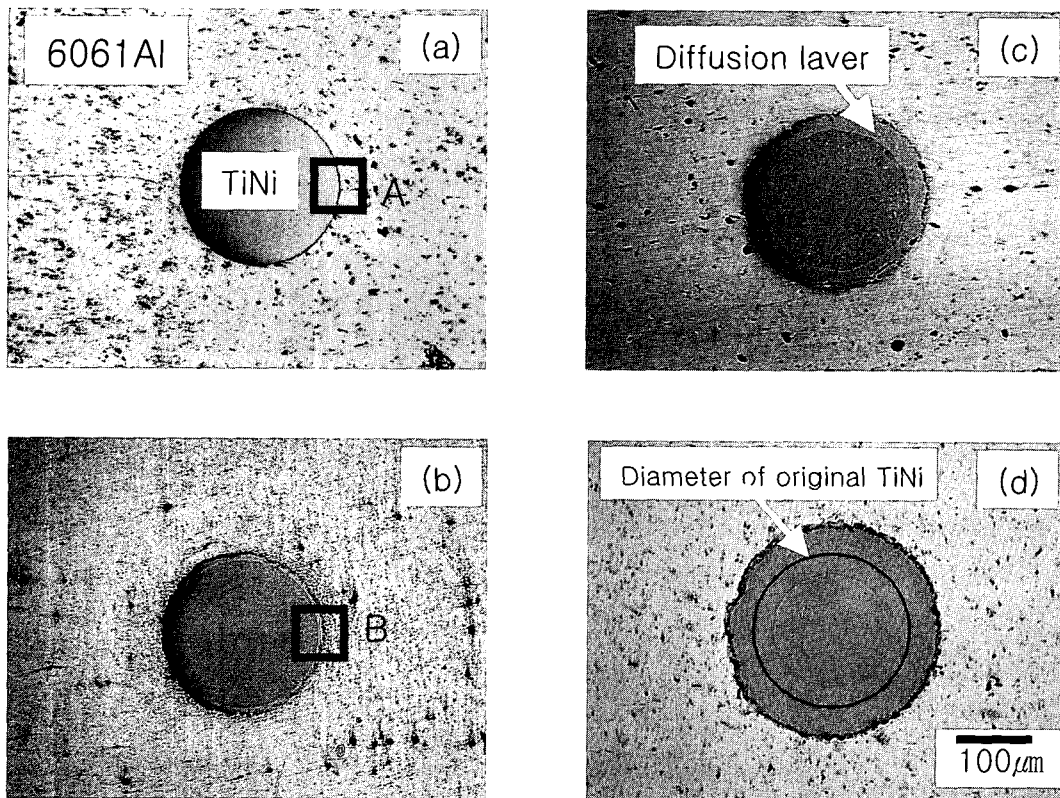


Fig. 2. Optical micrographs of diffusion layer with treatment time for 2.7vol%TiNi/6061Al composites at 813K.(a) 0h, (b) 15h, (c) 40h, (d) 72h.

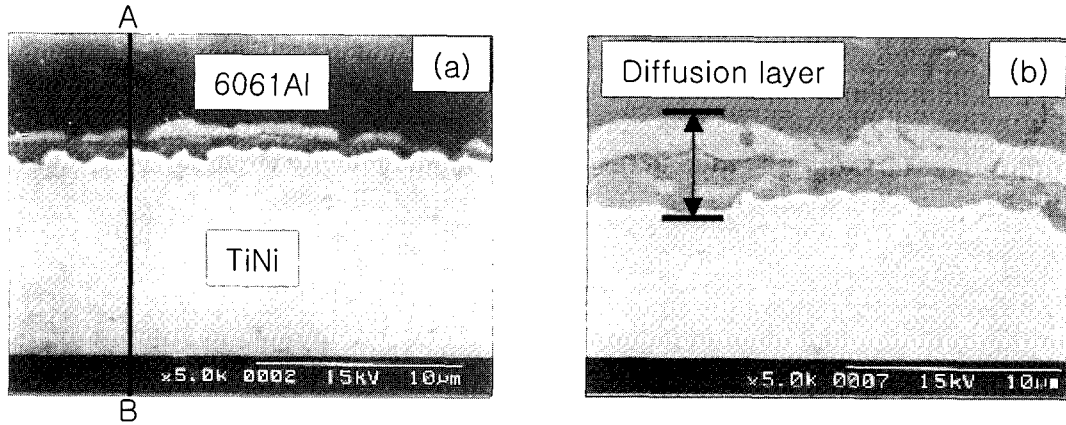


Fig. 3. SEM micrographs of A and B area in Fig. 2. (a) A, (b) B

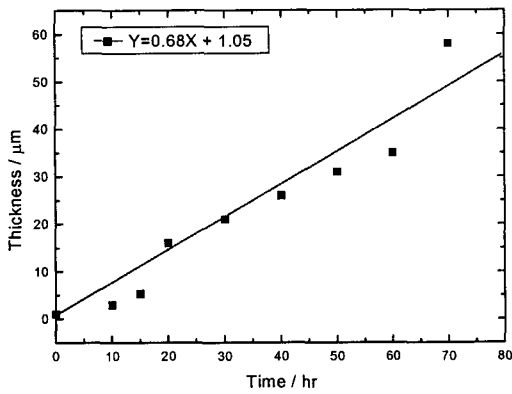


Fig. 4. Change of diffusion layer thickness for 2.7vol%TiNi/6061Al composites with heat treatment time at 813K.

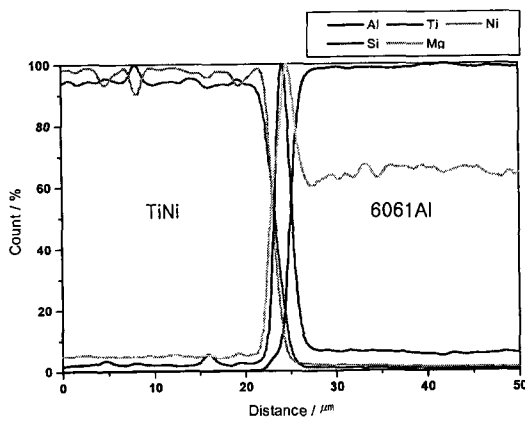
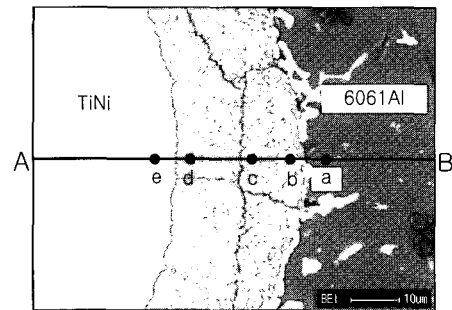


Fig. 5. EPMA analysis of AB line in Fig. 3.

미경 조직에서는 관찰되지 않았던 확산층이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 제조조건에서도 부분적이기는 하나 확산층이 생성된다는 것을 의미한다. 또 확산층은 두 개의 층으로 이루어져 있으며, 열처리에 의해서 Fig. 3(b)와 같이 거의 일정한 두께를 유지하면서 성장해 가는 것을 관찰할 수 있다.

열처리 시간에 따른 확산층의 두께 변화를 측정하여

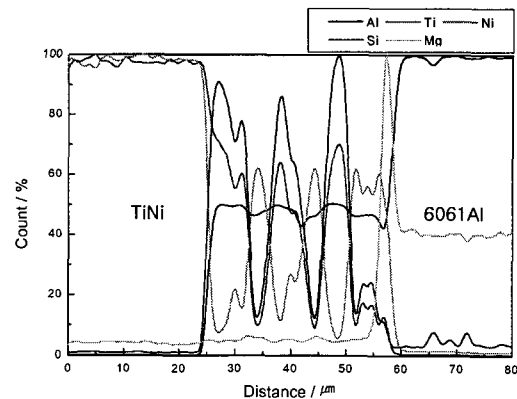


Fig. 6. EPMA analysis of diffusion layer(AB line) for 40hrs treated 2.7vol%TiNi/6061Al composites at 813K.

Fig. 4에 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 확산층의 두께는 비례적으로 증가하는 경향을 나타내며, 이를 최소자승법에 의해 계산한 결과 다음과 같은 식을 얻을 수 있었다.

$$Y=0.68X+1.05$$

여기서 X는 열처리 시간을, Y는 형성된 확산층의 두께를 나타낸다.

3.2 확산층의 분석

Fig. 5와 6은 열처리전 시험편 (Fig. 3(a)) 과 813K에서

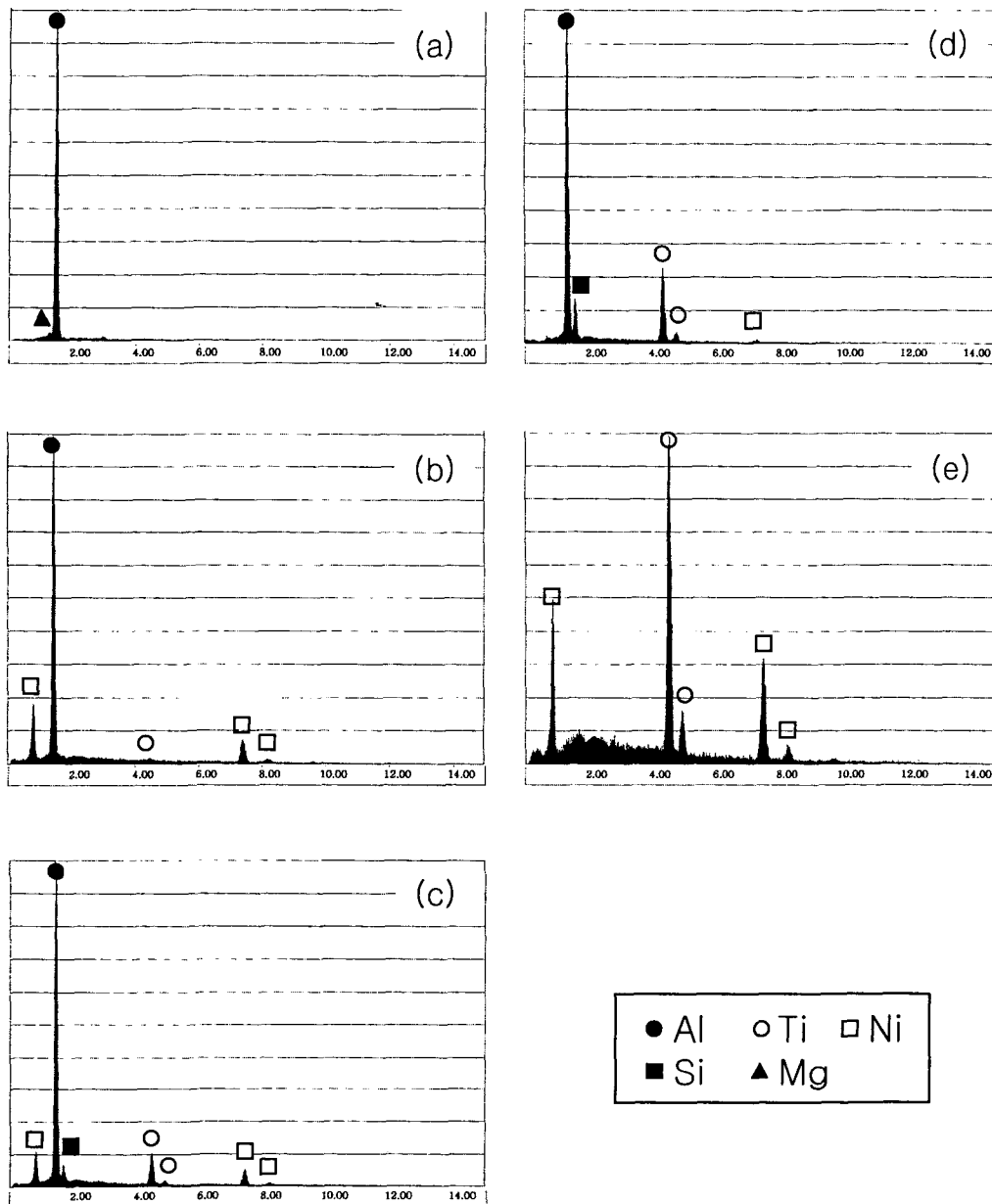


Fig. 7. EPMA analysis of (a)~(e) points in AB line of Fig. 6

40시간 열처리한 복합재료의 계면을 EPMA를 이용하여 선분석 한 결과이다. Fig. 5의 열처리전의 경우에는 Fig. 3의 결과로부터 알 수 있듯이 확산층의 두께가 매우 얇으며, 또 Si, Mg이 계면에 집중적으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 또 40시간 열처리 한 시험편 (Fig. 6)에서는 Ti, Ni, Al, Si, 등이 상호 확산하여 불균일하게 분포하고 있다. 그러나 Mg은 역시 기지쪽 계면에 편석되어 나타났다. 확산층을 좀 더 자세히 살펴보기 위해 Fig. 6 중의 (a)에서 (e)까지를 EPMA로 점분석을 실시하여 Fig. 7에 나타내었다. 확산층 중 흰색 부분 (b)에서는 Al, Ti, Ni이 확인되었으며, 회색 부분 (d)에서는 Al, Si, Ti, Ni 확인되었다. 한편 Mizuuchi⁷⁾ 등에 의하면 압출법으로 제조된 Al/TiNi 복합재료에서 계면의 확산층은 Ni₃Ti, Ti₂Ni, 및 Al₃Ni등으로 구성되어 있으며, TiNi강화재 쪽은 Ni₃Ti, 기지금속 쪽은

Al₃Ni이 형성된다는 것을 보고하였다. 따라서 (b)와 (d)에서는 각각 Ni₃Ti, Al₃Ni의 금속간 화합물이 생성되어 있을 것으로 사료된다. 또 이러한 금속간 화합물의 생성을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하여 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다. 열처리전의 경우에도 적은 양이지만 Al₃Ni, Al₃Ti의 금속간 화합물이 존재하며, 40시간 열처리 시 그 강도가 현저히 증가하며, 상대적으로 Al과 TiNi의 강도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또 확산층 내부에 분포하는 Si는 Ti와 반응하여 Ti₃Si₄으로 존재하며, Mg는 MgO의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. EPMA 분석결과 TiNi에서 Ni이 Ti보다 더 먼 곳까지 확산한 것을 관찰 (Fig. 6) 할 수 있었는데 이것은 확산식을 이용하여 설명할 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-Q/k_bT)$$

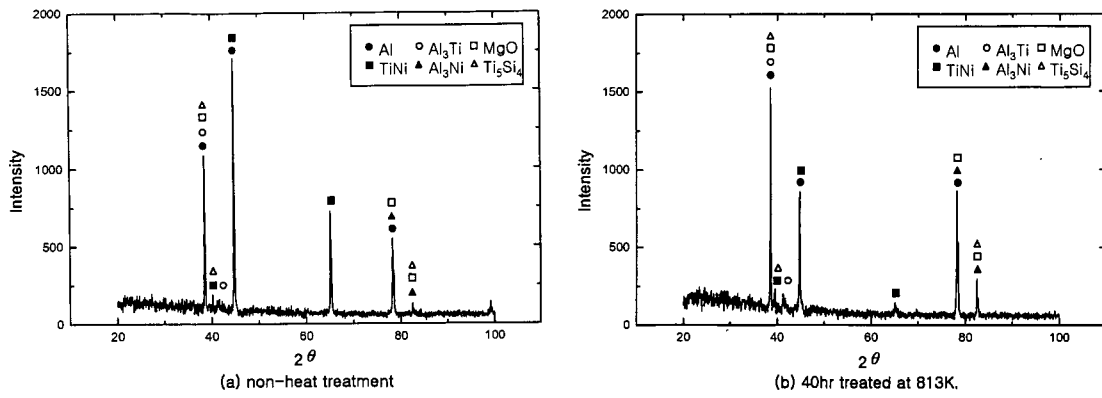


Fig. 8. XRD pattern of 2.7vol%TiNi/6061Al composites.

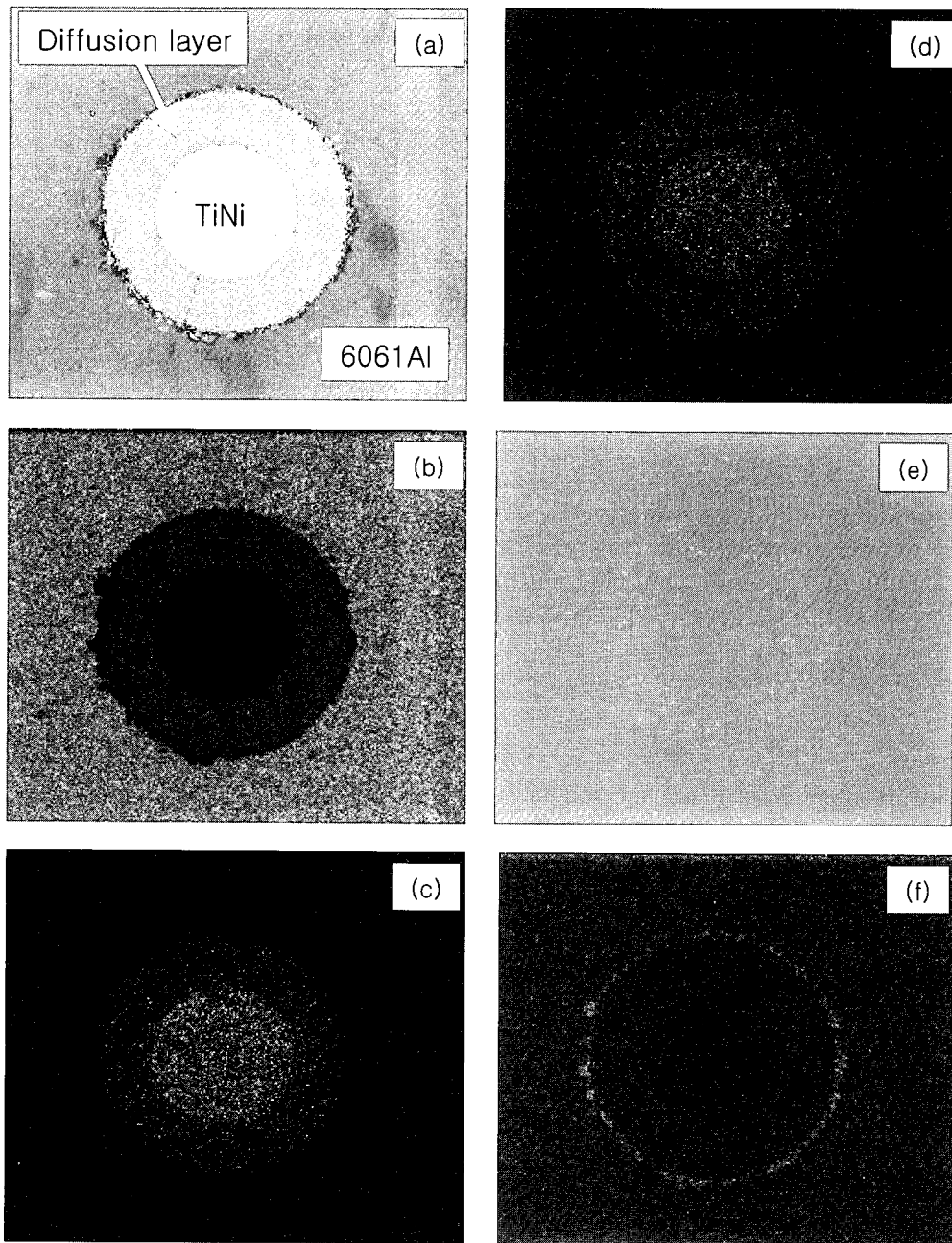


Fig. 9. SEM analysis(element mapping) of diffusion layer for 2.7vol%TiNi/6061Al composites at 813K. (a) optical micrograph (b) Al, (c) Ti, (d) Ni, (e) Si, (f) Mg

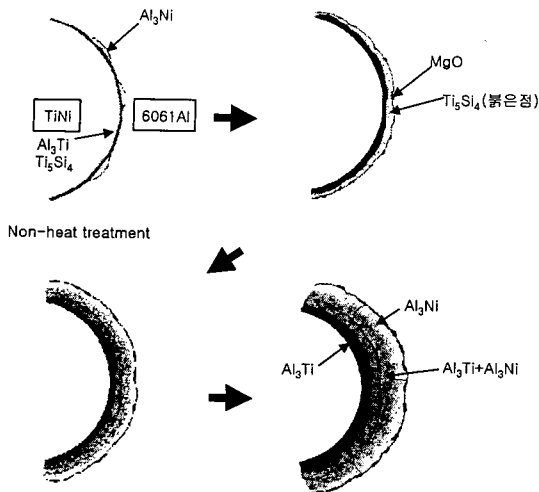


Fig. 10. Schematic illustration of diffusion layer formation for TiNi/6061Al composites.

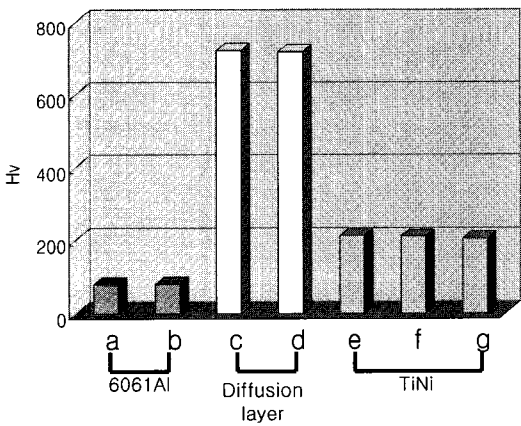
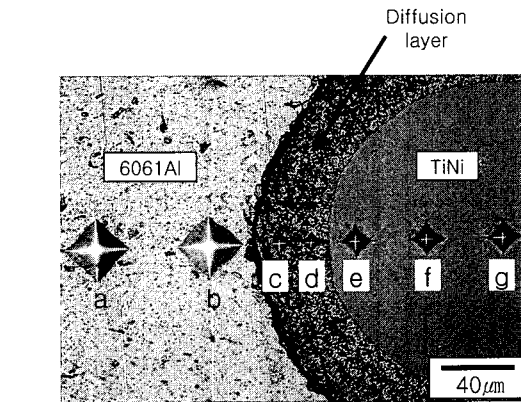


Fig. 11. Hardness of matrix, fiber, and diffusion layer.

이식에서 D_0 는 pre-exponential, Q 는 활성화에너지, k_s 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도를 나타낸다. 다시 말하면 이 식으로부터 확산계수의 값은 활성화 에너지에 의해 좌우된다. Al중에서 Ti와 Ni의 활성화 에너지는 표1과 같다. 따라서 Ni이 Ti에 비해 기지쪽으로 더 멀리 확산된 것은 활성화 에너지의 차에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 장시간 열처리 한 경우(72h) 강화재 주위에서 원소들의 확산거동을 분석한 결과이다. 이로부터 열처리

Table 1. Activation energy of Ti and Ni in Al matrix

Host metal	Diffusing species	Q(KJ/mol)
Al	Ti	152.7
Al	Ni	145.8

에 의해 상호 확산층이 형성되며 확산층 내에는 Al, Ti, Ni, Si 등이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 특히 Mg는 6061Al 내에도 일부 분포하지만 확산층의 바깥부분에 집중적으로 분포하고 있음을 이것으로도 확인할 수 있다. Mg가 계면의 외측에 분포하는 것은 이것이 산소와의 친화력이 강한 원소인 관계로 TiNi 표면의 산화층에 존재하는 산소와 결합하여 계면의 외측에 집중적으로 분포하는 것으로 사료된다. 지금까지 살펴본 결과를 기초로하여 확산층의 형성과정을 모식화하여 Fig. 10에 나타내었다. 초기에 생성된 Al_3Ti 와 Al_3Ni 층이 열처리 시간이 경과함에 따라 점차 성장하게 되어 Al_3Ti , Al_3Ti+Al_3Ni , Al_3Ni 의 3중 구조를 형성한다. 이것은 Hamda¹⁰⁾와 Mizuuch⁷⁾ 등에 의한 연구와 일치한다. 또 이것은 복합재료의 파괴성질에 영향을 주며, 기지금속과 강화재 사이에서 계면 미끄럼을 촉진하여 인장시험동안 쉽게 파괴되고 강화재와 기지금속 사이에 불완전한 응력이 발생되어 기지금속에 잔류응력을 감소시키는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾

Fig. 11는 확산층을 마이크로 비커스를 이용하여 경도를 측정하였다. 그림에서와 같이 확산층은 기지금속과 강화재보다 상당히 높은 경도값을 나타내었다. 이 결과로부터도 이 부분에는 경질의 금속간 화합물인 Al_3Ti , Al_3Ni 등이 생성되어 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

진공 hot press법으로 제조한 TiNi/6061Al 지적 복합재료의 확산층 형성거동을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열처리전에는 $1.05\mu m$ 의 확산층을 나타내었으나, 시간이 증가함에 따라 계면 확산층의 두께는 비례적으로 증가하여 72h에서는 $58\mu m$ 을 나타내었다.
- 2) 확산층은 기지와 강화재 성분의 상호확산에 의한 것이며, 시간이 증가할수록 TiNi 강화재 쪽보다 6061Al 기지 쪽으로 더 많이 생성되었다.
- 3) 확산층의 내부는 Ti_5Si_4 와 MgO도 존재하고 있으며, Al_3Ti , Al_3Ti+Al_3Ni , Al_3Ni 등의 3중 구조의 금속간 화합물로 이루어져 있었다.

참 고 문 헌

1. Composite materials, Krishan K. Chawla, McGraw-Hill, New York (1987) 151-152.
2. D.L. Mc Danel, Metall, Trans, **16A**, 105 (1985).
3. H.K. Kang, J.H. Lee and S.K. Kim, J. KFS, **18**(1), 69 (1998).
4. J.C. Lee, G.H. Kim and J.I. Lee, J. Kor. Inst. Met and Master **34**(1) 1996.

5. S.K. Kim, J.H. Lee, D.P. Yun, Y.C. Park and G.C. Lee, J. KFS, **18** (6), 534 (1998).
6. M. Taya, A. Shimamoto and Y. Furuya, Proc. ICCM-10, Whistler, B.C., Canada, (1995) p.V275-V282.
7. K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka and M. Itami, 9th CIMTEC-World Forum on New Materials SymposiumVIII-Smart Materials Systems, ed. By P. Vincenzini, pub. Techna Srl, (1999) p.95
8. D.H. Jang, D.D. Cha, S.G. Lim, J. Kor. Inst. Met. and Mater., **35** (6), 760 (1997).
9. J.H. Lee, K. Hamada, M. Taya, K. Inoue, C.S. Park and S.K. Kim, Kor. J. Mater. Res., **7** (11), 951 (1997).
10. K. Hamada, J.H. Lee, K. Mizuuchi, M. Taya, and K. Inoue, Materials Transactions, A, March, **1127** (1998).