

논문

반응소결법으로 제조한 Iron Aluminide-Cu 및 Ni-P 피복 SiC_p 예비성형체의 특성평가

차재상 · 김성준 · 최답천†

Characteristic Evaluation of Iron Aluminide-Cu and Ni-P Coated SiC_p Preform Fabricated by Reactive Sintering Process

Sung-Joon Kim, Jae-Sang Cha and Dap-Chun Choi†

Abstract

Effects of coating treatment of metallic Cu, Ni-P film on SiC_p for SiC_p/iron aluminide composites were studied. Porous hybrid preforms were fabricated by reactive sintering after mixing the coated SiC_p, Fe and Al powders. Then the final composites were manufactured by squeeze casting after pouring AC4C Al alloy melts in preforms. The change of reactive temperature, density, microstructure of the preforms and microstructure of the composites were investigated. The experimental results were summarized as follows. The thickness of Cu and Ni-P metallic layer formed on SiC_p by electroless plating method were about 0.5µm and coated uniformly. There was no remarkable change in the ignition temperature with variation of the mixing ratio of Fe and Al powder while in the case of coated SiC_p it was lower about 20°C than in the non-coated SiC_p. The maximum reaction temperature increased with increasing Al contents, but decreased with increasing SiC_p contents. Expansion ratio of preform after reactive sintering increased with amount of Cu coated SiC_p. In the case of Fe-70at.%Al, the expansion ratio was about 7% up to 8wt.% of SiC_p addition but further addition of SiC_p increased the ratio significantly. And in the case of Fe-50 and 60at.%Al, it was about 20% up to 16wt.% of SiC_p addition and about 28% in 24wt.% of SiC_p addition. The microstructures of compounds showed that the grains became finer as amount of SiC_p and mixing ratio of iron powder increased and the shape of compounds was changed gradually from irregular to spheroidal. (Received January 31, 2002)

Keywords: reactive sintering process, iron aluminide-Cu, Ni-P coated SiC_p

1. 서 론

최근 자동차의 연비를 향상시키고, 배기가스를 줄이기 위한 고강도 경량화 신소재의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 고강도 경량화 신소재중 실용화된 금속기 복합재료는 기존의 금속재료와 달리 기지 금속에 강화재의 종류, 크기, 체적률 등을 적절히 조절하여 기계적, 물리적 특성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있어 그 응용분야가 확대되고 있다. 반응소결법[1-4]은 목표 조성대로 혼합한 분말의 압분체를 로에 장입하고 일정한 속도로 가열하면 시편 전체가 동시에 균일하게 점화되고 최 단시간에 소결반응이 진행되면서 수 초 만에

목적화합물을 생성시키는 방법으로, 저렴하고 성형이 용이하며, 가공온도가 저온이며, 단시간에 합성되고, 조성과 미세구조의 조절이 상당히 쉽다는 장점이 있다. SiC입자강화 Al합금기 복합재료를 제조하는 경우 Al용탕표면의 산화피막이 강화 입자와의 젖음성을 저해하므로[5-7] 강화 입자와 기지합금사이의 과도한 계면반응을 피하면서 저온에서 Al표면의 산화피막을 제거하여 젖음성을 개선하기 위해 기지합금 용탕에 Ca, Mg 등 활성원소를 첨가하거나[8,9], 강화 입자의 표면에 Cu 등 금속을 피복처리하여 젖음성을 개선하는 방법들이[10,11] 연구되고 있다. 저자들은 상기 연구동향을 토대로 Fe, Al 및 미피복 SiC분말을 목표 비율대로

*전남대학교 공과대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)
†E-mail : dcchoi@chonnam.chonnam.ac.kr

혼합한 후 반응소결법에 의해 Fe-Al계 금속간화합물상과 미피복 SiC입자가 3차원적으로 배열된 예비성형체를 제조하고 미세조직 및 생성상의 변화와 예비성형체의 반응온도 및 밀도변화등 제특성에 대하여 보고한 바 있으나[12] iron aluminides와 Cu 또는 Ni-P로 피복처리한 SiC입자를 강화재로 한 하이브리드형 예비성형체의 특성을 조사한 연구보고는 아직 발표된 바 없다.

본 연구에서는 강화상으로 첨가된 SiC입자와 Al합금기지와의 젖음성을 개선하기위해 무전해도금법중 환원법에 의해 Cu 및 Ni-P로 피복처리를 한 SiC입자를 사용하여 iron aluminides와 SiC입자로 된 예비성형체를 반응소결법에 의해 제조하였다. 이 과정에서 예비성형체의 Fe, Al 및 SiC입자의 혼합비, Cu와 Ni-P 피복에 따른 반응시작과 최고온도, 밀도변화, Fe-Al계 금속간화합물의 미세조직 및 생성상의 변화를 조사하였고, 복합재료의 파단면관찰을 통하여 파괴양상에 미치는 Cu 및 Ni-P피복 효과를 조사하였다.

2. 실험방법

Fe분말은 99.9%급의 고순도 분말(Höganäs사)로서 -44 μm로 체가름을 한 평균입도 35 μm의 분말을 상자형 관상로를 이용하여 고순도 수소가스 분위기 하에서 600°C, 1시간동안 환원처리한 분말을, Al분말은 순도 99.9%, 평균입도 19 μm의 분말(창성(주))을, 강화재로 첨가한 SiC분말은 평균입도 20 μm인 분말(일본 昭和電工)을 사용하였으며, 기지재는 AC4C Al합금을 사용하였다.

SiC입자에 대한 Cu 및 Ni-P의 피복처리는 금속이온이 있는 용액중의 환원제에 의해 분말표면에 금속이 환원 석출되는 무전해도금법을 이용하였으며, 피복이 균일하게 되었는지를 확인하기 위해 피복된 SiC입자의 표면과 단면을 SEM으로 관찰하였고, EDS로 성분분석을 하였다.

상기 Fe와 Al분말은 Fe-50, 60 및 70at.%Al 조성으로 Fe와 Al분말을 혼합한 후, Fe와 Al 혼합분말에 대해 4, 8, 16 및 24wt.%로 Cu 및 Ni-P 피복한 SiC분말을 첨가하여 금형에 장입하고 2 MPa의 압력으로 압축 성형하여 지름 30 mm × 높이 15 mm 크기의 압분체를 제조하였다. 이어서 상기 압분체를 소결용 보트 위에 위치시킨 다음 하부에 K형 열전대를 장치하고,

미리 660°C로 가열된 반응소결용 관상로내에 장입한 후 Ar가스 분위기하에서 40분간 반응소결하였으며, 자동온도측정장치를 사용하여 반응개시온도와 반응최고온도를 측정하였다. 이어서 420°C로 예열된 금형에 장입한 후 650°C의 AC4C용탕을 주입하고 66 MPa로 가압하여 용탕단조하였다.

예비성형체의 미세조직은 에폭시수지로 마운팅한 시편에 대해 광학현미경으로 조사하였고, 금속피복층의 변화는 SEM을 이용하여 파단면을 관찰하였으며 EDS에 의해 정성, 정량분석하였다. 또한 생성상의 변화를 확인하기 위해 X선 회절시험을 하였으며, 그 결과는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드와 비교하여 분석하였다. 그리고 소결후의 밀도변화는 Wax Immersion법(ASTM C914-94)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiC분말의 금속피복처리

Fig. 1은 피복처리하지 않은 SiC입자와 피복처리한 SiC입자를 X선 회절시험한 결과로서 피복처리한 SiC입자에서 Cu(▼) 및 Ni(↓)가 검출됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 2는 Cu 및 Ni-P피복한 SiC입자를 EDS분석한 결과로 SiC입자표면에 형성된 Cu 및 Ni-P피복층이 균일하게 존재하고 있음을 보여준다. 이로부터 도

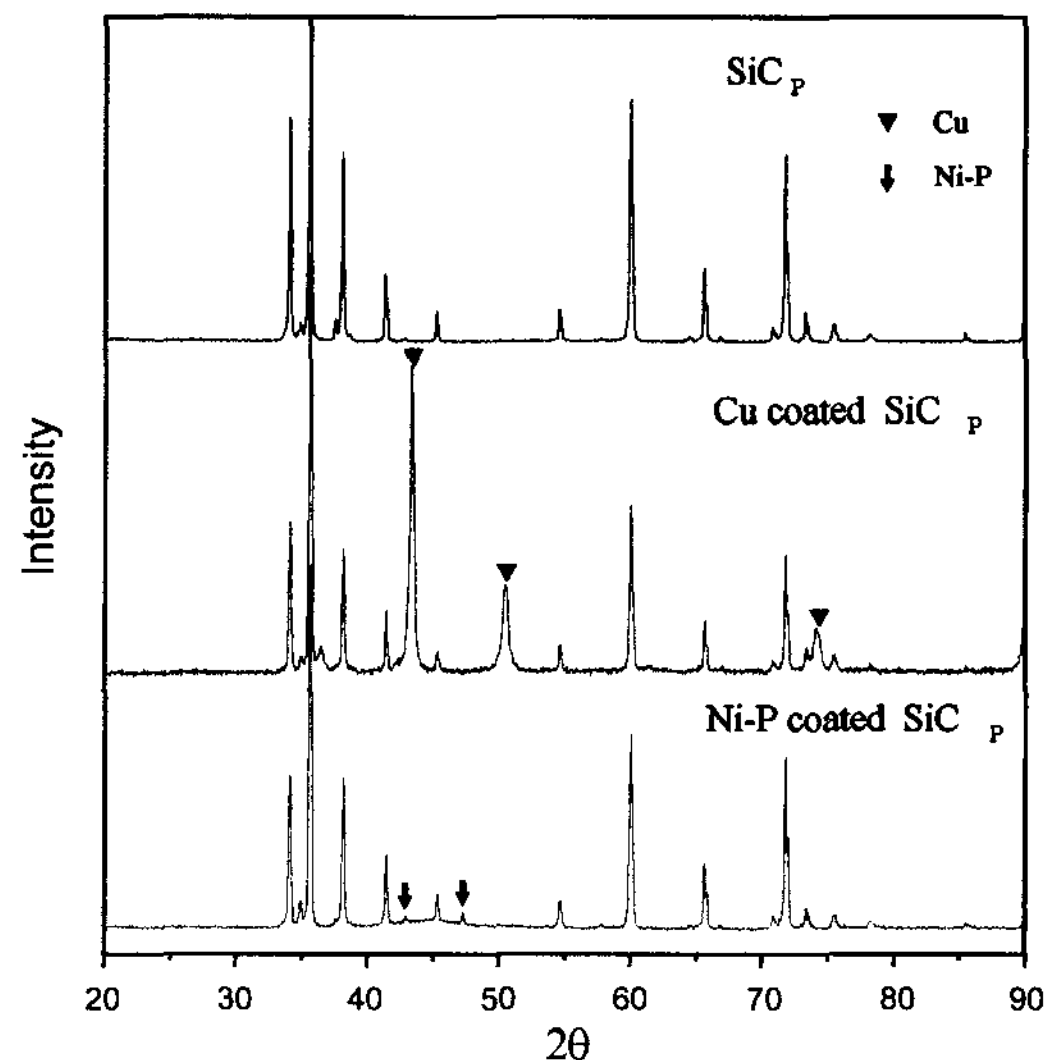


Fig. 1. XRD analysis of the non-coated SiC_p, Cu coated SiC_p and Ni-P coated SiC_p.

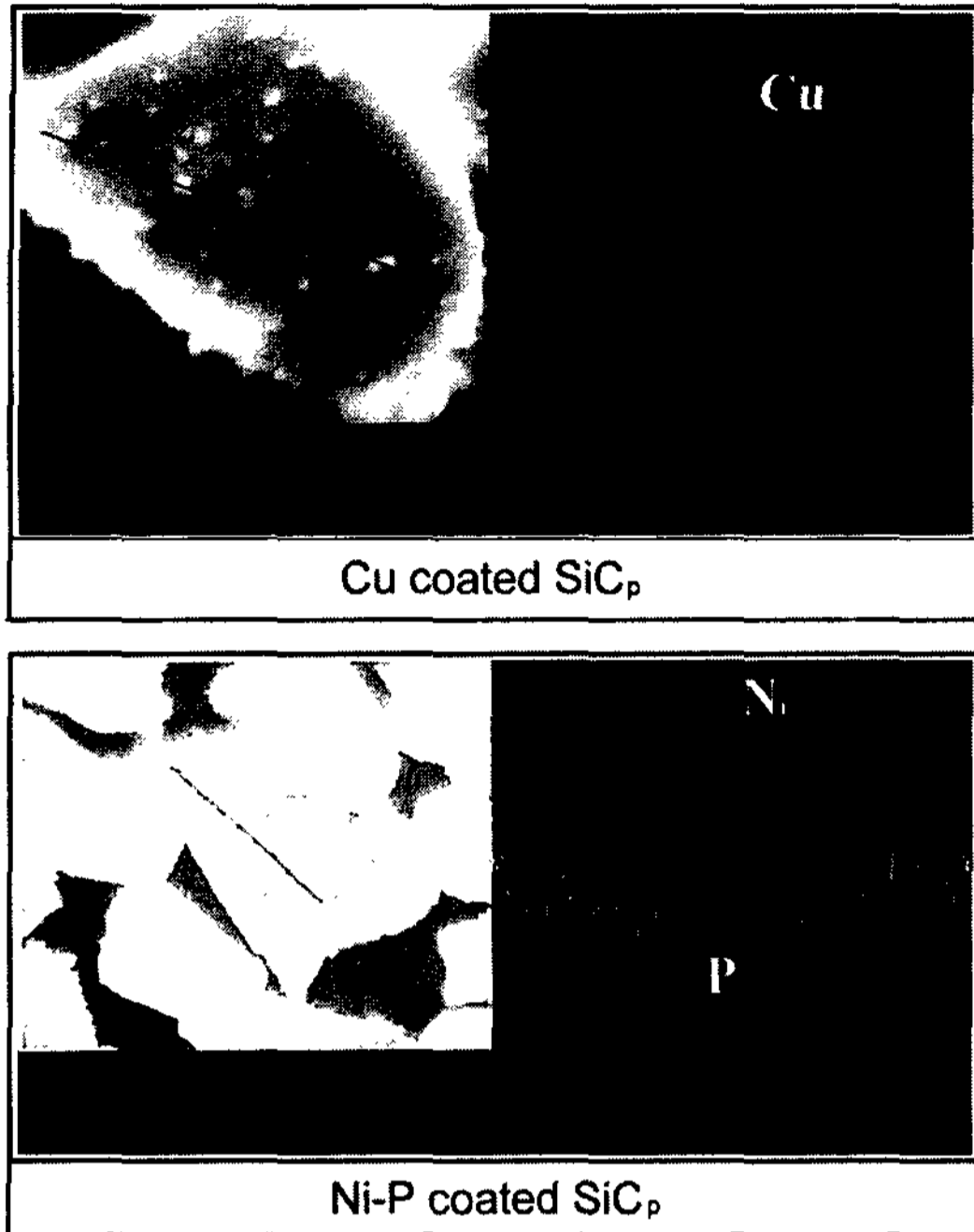


Fig. 2. EDS analysis of Cu or Ni-P coated SiC_p surface.

금속 조성과 전처리과정을 엄밀하게 조절하면 무전해 도금법중 환원법에 의해 SiC입자 표면에 Cu 및 Ni-P를 균일하게 피복시키는 것이 가능함을 알 수 있다.

3.2 반응소결시 예비성형체의 반응시작온도와 반응 최고온도

Fig. 3은 Fe와 Al분말의 혼합비 및 SiC 첨가량에 따른 반응시작온도와 반응최고온도를 측정된 값을 보여준다. 그림(a)에서 알 수 있듯이, Fe와 Al의 혼합비 및 SiC 첨가량에 따른 반응시작온도의 변화를 살펴보면 Fe-50, 60 및 70at.%Al에 피복하지 않은 SiC입자를 4, 8, 16 및 24wt.% 첨가했을 때 SiC 첨가량과 큰 관계없이 640°C~650°C사이에서 반응을 시작하며, Fe와 Al 혼합비에 따른 변화는 거의 없음을 알 수 있고 기 발표한 결과[12]와 잘 일치하였다. 그러나 그림(b)에 나타난 바와 같이, Fe-60at.%Al에 Cu를 피복한 SiC입자를 사용하여 제작한 압분체의 반응시작온도가 피복하지 않은 SiC입자의 경우에 비해 10°C~20°C정도 낮는데 이는 Cu-Al 2원계의 공정온도(548.2°C) [13]가 Fe-Al 2원계의 공정온도(655°C)[14]보다 낮기 때문에 SiC입자에 피복된 Cu와 Al사이에서 반응이 먼저 일어나 반응시작온도를 낮춘 것으로 판단되고, Ni-

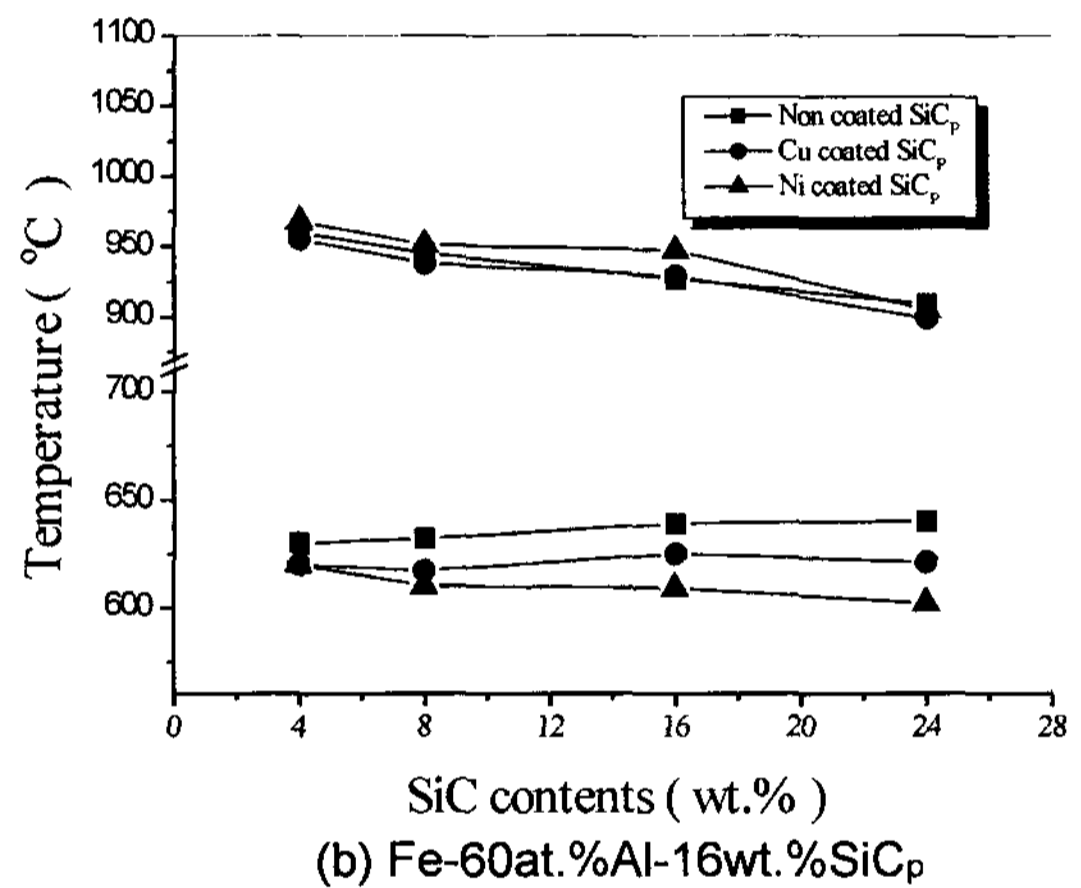
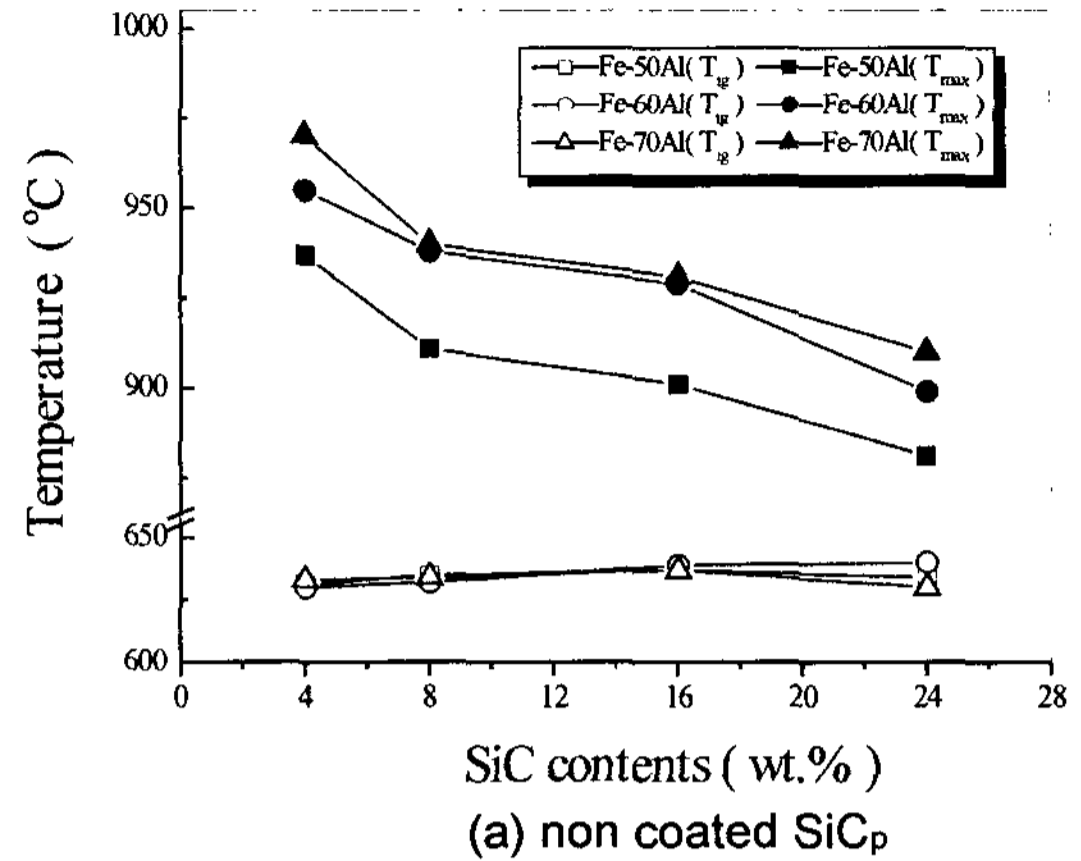


Fig. 3. Effects of Fe, Al and SiC_p contents on T_{ig} and T_{max}.

P를 피복한 SiC입자를 사용한 경우가 Cu를 피복한 경우보다 약간 더 낮은 온도를 나타내는 것은 Cu를 피복한 때와 동일한 반응기구에 의하나 Ni과 함께 피복된 P와 Ni 및 Al이 용점이 더 낮은 3원액상을 생성하기 때문으로 생각된다. 그리고 반응최고온도의 변화는 Cu피복유무에 관계없이 Fe에 대한 Al분말의 혼합비가 증가하면 기보고한 결과[12]와 유사하게 증가하는 경향을 나타내었고, 어느 Al 분말의 혼합비에서도 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 그리고, Fe-60at.%Al에 피복하지 않은 SiC입자를 첨가한 때와 Cu 또는 Ni-P를 피복한 SiC입자를 첨가한 때를 비교하면 피복 유무에 따른 반응최고온도의 차이는 크지 않았으며, SiC의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이렇게 SiC 첨가량이 증가함에 따라 반응최고온도가 저하하는 원인은 Fe와 Al사이 존재하는 SiC입자가 Fe와 Al입자의 반응을

저해하고 또한 반응합성시 발생하는 화학반응열을 SiC 입자가 흡수하기 때문으로 보이며, 이 때문에 Al 액상의 양과 액상의 유지시간, 유동도 등이 변화하므로 예비성형체의 밀도와 미세조직 및 생성되는 금속간화합물상에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.3 예비성형체의 팽창량의 변화

Fig. 4는 밀도화식 $D = \{(\rho_s - \rho_g) / (\rho_t - \rho_g)\} \times 100$ 을 이용하여 Cu를 피복한 SiC입자를 첨가한 때 예비성형체의 팽창량을 정량화한 그림으로, 비교를 위해 기 발표된 Cu를 피복하지 않은 SiC입자를 첨가한 연구결과 [12]를 함께 나타내었다. 여기서, ρ_t 는 이론밀도, ρ_g 는 성형밀도, ρ_s 는 소결밀도이며 밀도화값이 음(-)의 값을 나타내는 것은 예비성형체가 팽창함을 의미한다. 그림에서 보면 전반적으로 Cu를 피복한 SiC입자를 첨가한 때가 미피복 SiC입자를 첨가한 때에 비해 약간 적게 팽창하였으나 첨가량에 따른 변화는 거의 동일한 경향을 나타내었다. 그리고 Fe와 Al의 혼합비에 따른 변화는 Fe-70at.%Al의 경우 SiC_p량이 8wt.%까지는 약

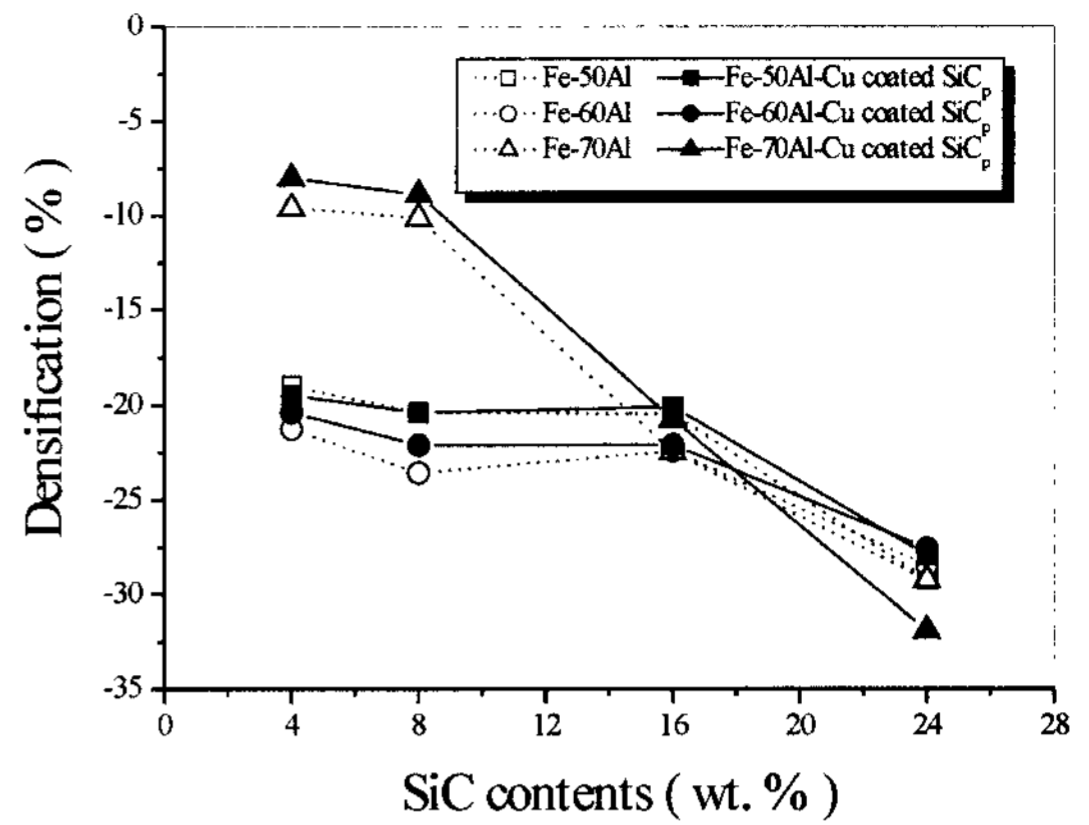


Fig. 4. Effects of Fe, Al and SiC_p contents on the densification.

7%정도로 약간 팽창하였으나 그 이상 첨가하면 급격히 팽창하고 24wt.%에서는 32%정도의 팽창을 나타낸 반면에 Fe-50at%Al과 Fe-60at%Al의 경우는 SiC첨가량이 16wt.%까지는 약 20%전후로 첨가량이 증가하여도 일정한 값을 나타내다가 그 이상 첨가하면 심하게

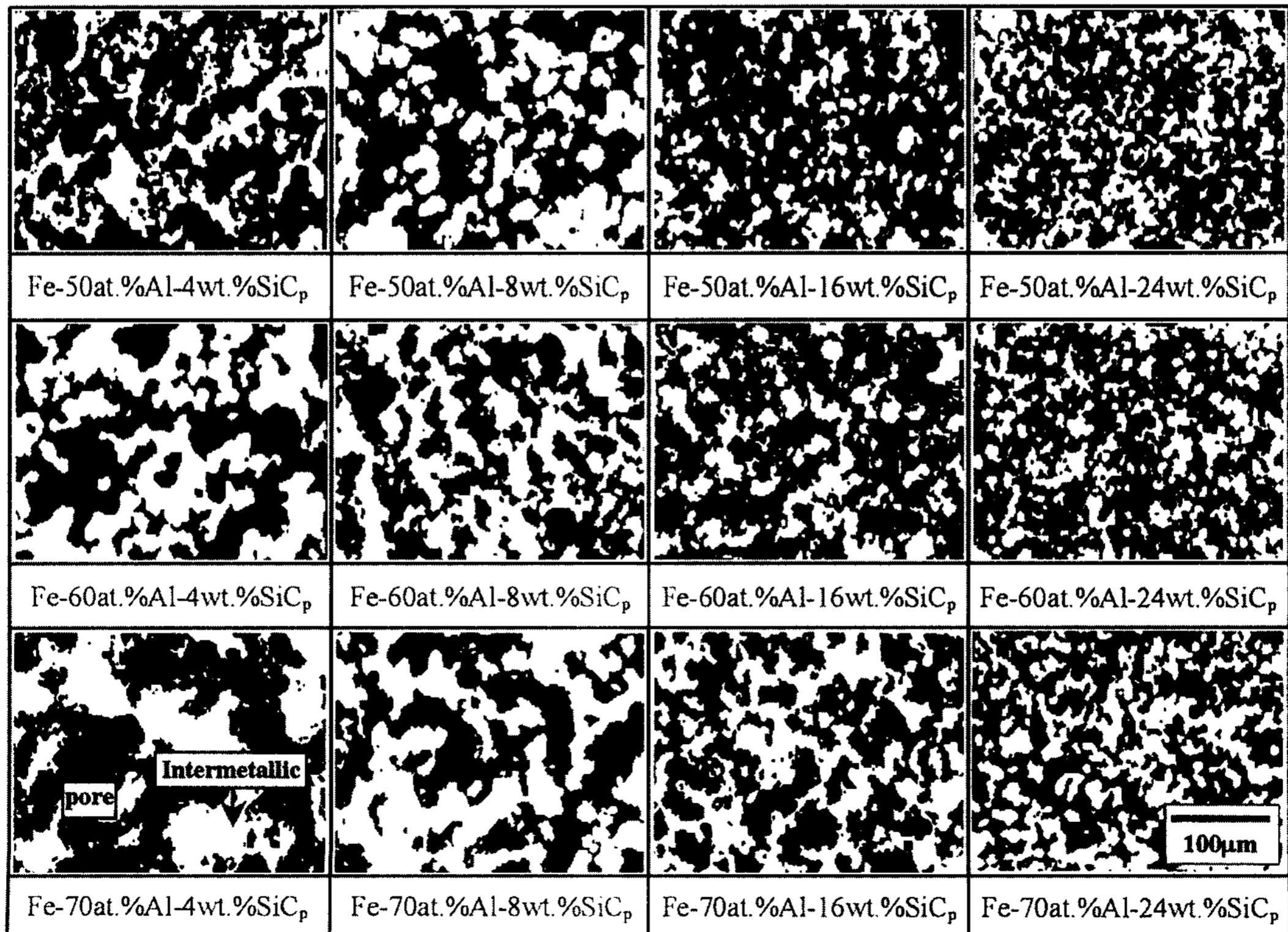


Fig. 5. Microstructures of preforms with variation in Fe, Al and SiC_p contents.

기 결과로부터, 예비성형체의 제조시 Fe와 Al의 혼합비와 SiC분말의 첨가량을 달리하여 그 팽창율을 조정하면 용탕단조시 기지량을 결정하는 기공의 량을 조절할 수 있고, near net shape형태의 예비성형체의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

3.4 예비성형체의 미세조직 및 생성상의 변화

Fig. 5는 Fe-50, 60 및 70at.%Al에 Cu를 피복한 SiC입자를 4, 8, 16 및 24wt.%를 각각 첨가한 때의 예비성형체의 미세조직 변화를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 사진에서 나타난바와 같이, 전반적으로 SiC의 첨가량이 증가할수록, 또 Al분말의 혼합비가 감소할수록, 반응소결한 후 생성된 화합물의 조직은 점점 미세해지고 화합물입자의 형상도 불규칙형상에서 점점 균일하게 분포되고 구형화되는 경향을 보여주며 기 발표한 Cu를 피복하지 않은 예비성형체의 변화결과[12]와 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 Fe-60at.%Al에 SiC입자를 4, 8, 16 및 24wt.% 첨가한 예비성형체의 X선회절시험결과이다. 반응소결한 후 주생성상은 SiC첨가량이 증가함에 따라 FeAl에서 점점 Fe₂Al₅로 변화함을 알 수 있다. 이와 같이 SiC첨가량이 증가함에 따라 미세조직과 생성상이 변화하는 것은 전술한바와 같이, 첨가된 SiC입자가 Fe와 Al입자의 반응을 저해하여 생성된 화합물상의 성장을 방해함과 동시에 반응합성시 발생한 화학반응열을 흡수하여 생성된 Al액상의 양과 유동도 및 액상유지시간이 감소되기 때문인 것으로 사료된다.

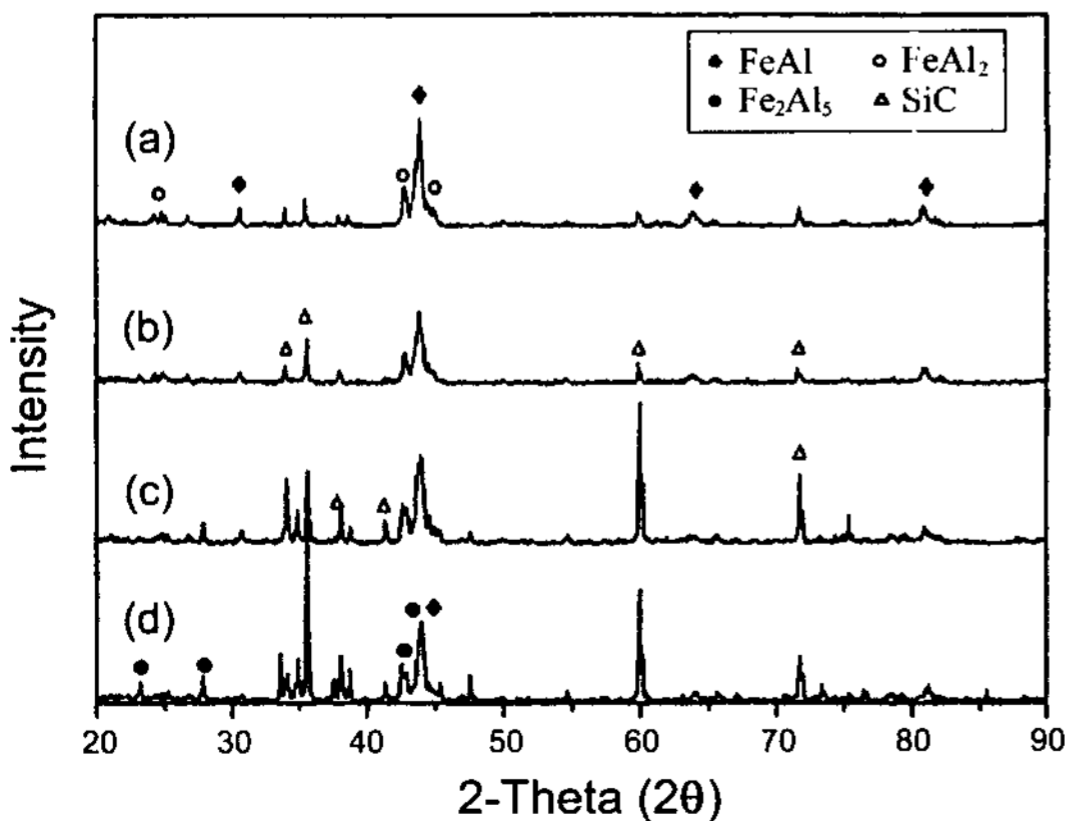


Fig. 6. XRD results of Fe-60at.%Al preform with SiC contents. (a) 4, (b) 8, (c) 16, and (d) 24wt.%

3.5 용탕단조에 의한 제조한 복합재료의 미세조직과 파단면

Fig. 7은 Fe-60at.%Al에 Cu를 피복한 SiC입자를 4, 8, 16 및 24wt.%씩 각각 첨가하고 AC4C합금용탕을 주입하여 제조한 복합재료 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 사진에 나타난 바와 같이, 예비성형체의 미세조직과 잘 대응하고 있으며(Fig. 5참조), 용탕이 치밀하고 균일하게 잘 침투되어 있고, SiC입자가 복합재의 Al합금 기지내에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 한편 시편의 X선회절시험결과는 피복하지 않은 SiC입자를 사용한 기 발표한 연구결과[12]와 거의 유사한 결과를 나타내어 표시하지 않았으나 역시 SiC첨가량이 증가함에 따라 기지의 Al 피크가 강해지고, Fe-Al계 금속간화합물상의 피크는 점점 낮아지는 경향을 나타냈는데 이는 SiC첨가량이 증가함에 따라 예비성형체가 더 많이 팽창되어 용탕단조시 침투하는 Al합금 기지량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 Fe-60at.%Al-24wt.%SiC 복합재의 파단면을 나타낸 사진으로 (a)는 피복하지 않은 SiC입자를, (b)는 Cu를 피복한 SiC 입자를, (c)는 Ni-P를 피복한 SiC입자를 사용한 경우를 보여준다. 사진 (a)에서 보면 파단시 SiC입자가 AC4C합금 기지와 분리되거나 이탈된 것(—)을 확인할 수 있어 SiC입자와 Al 합금기지와의 결합력이 약함을 알 수 있으며, (b)와 (c) 같이 Cu 또는 Ni-P를 피복한 경우에는 SiC입자의 이탈이나

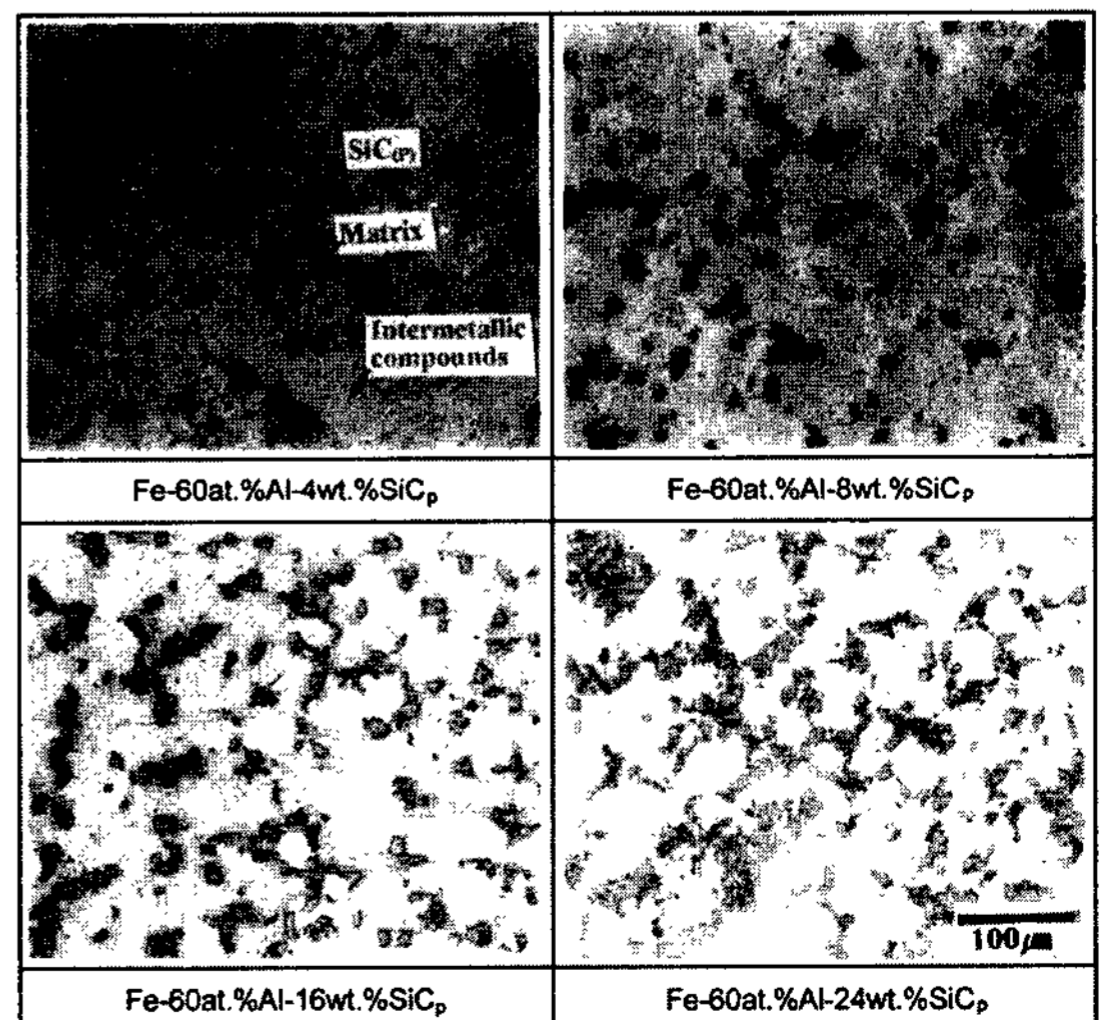


Fig. 7. Microstructures of Fe-60at.%Al composite with variation in SiC_p contents.

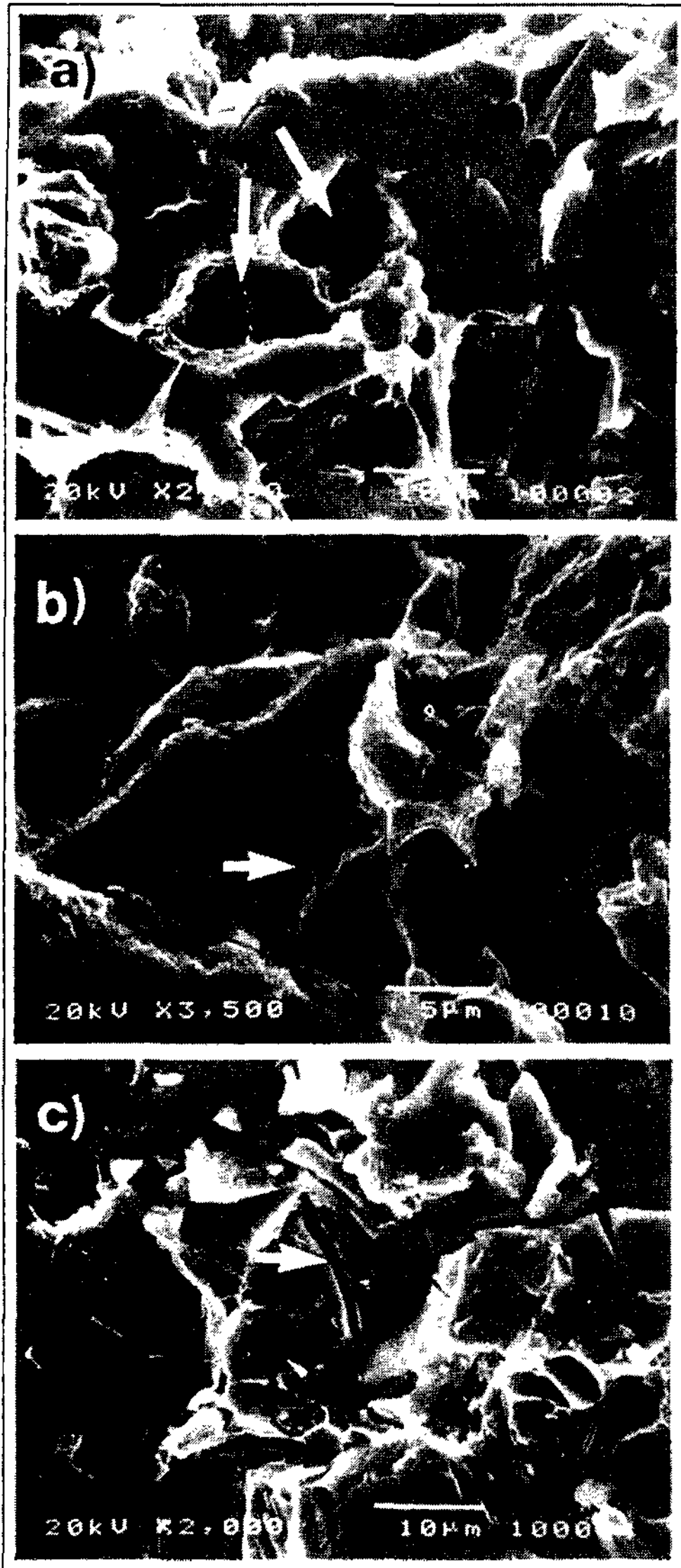


Fig. 8. SEM fractographs of Fe-60at.%Al-24wt.%SiC_p composites. (a) non-coated SiC_p, (b) Cu coated SiC_p and (c) Ni-P coated SiC_p.

기지와의 분리없이 SiC입자를 통하여 파단이 일어나는 것(1)으로 보아 결합력이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 상기 복합재의 파단면을 EDS분석한 결과를 나타낸 Fig. 9의 SiC입자와 AC4C합금기지 계면에서 Cu와 Al 또는 Ni와 Al함량이 매우 높게 나타나는 것으로부터 반응소결시 계면에 생성된 합금상이 AC4C합금용탕과 SiC입자와의 젖음성을 개선시켜 기지와 SiC입자의 결합력을 향상시킨 것으로 보이며 이는 기계적

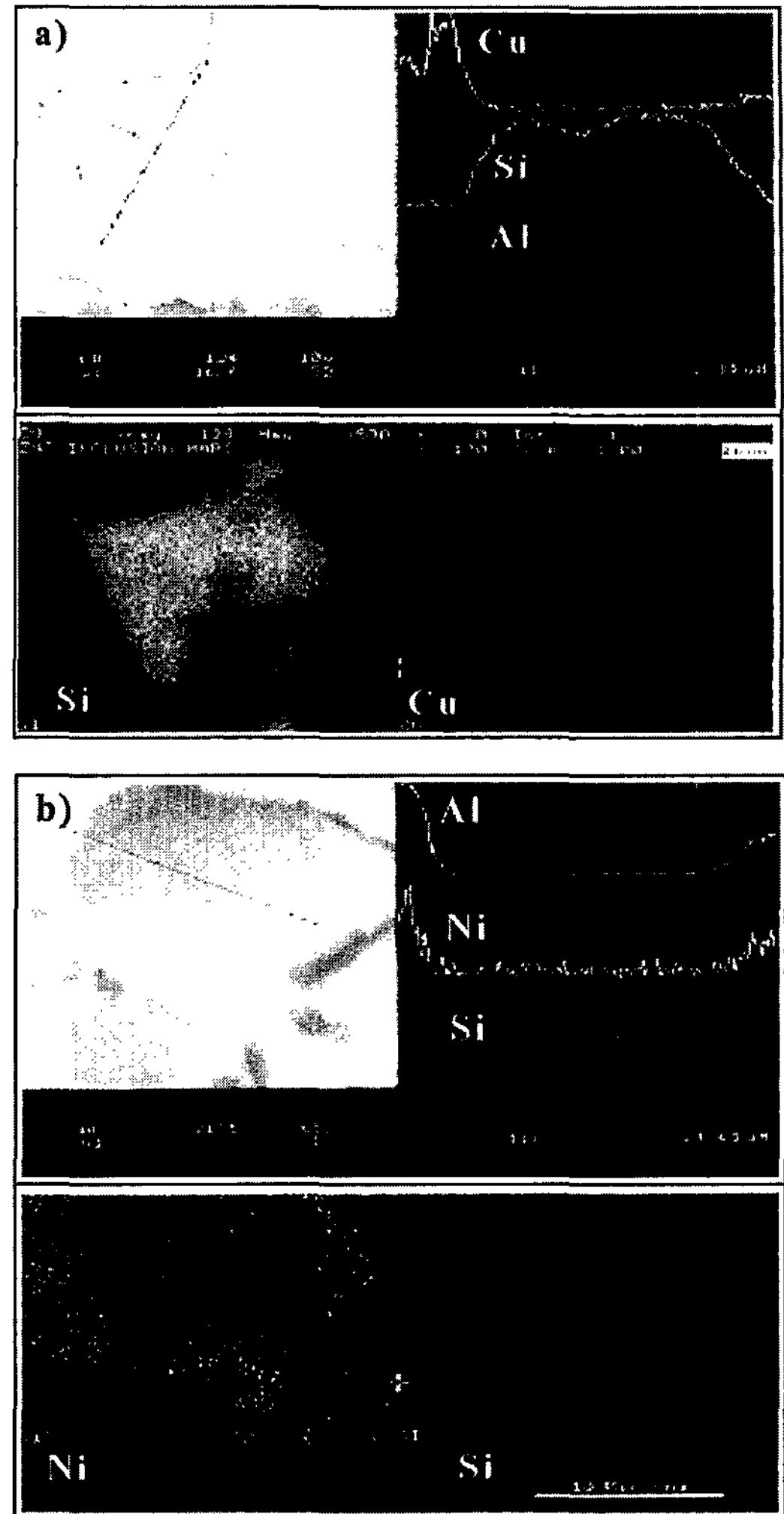


Fig. 9. EDS analysis of fracture surface for Fe-60at.%Al-24wt.%SiC_p composites. (a) Cu coated SiC_p and (b) Ni-P coated SiC_p.

성질 및 내마모성에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 생각된다.

4. 결 론

기지과 강화재간의 젖음성 개선을 위해 SiC분말에 Cu 및 Ni-P피복처리를 하여 예비성형체를 제조한 후 반응온도, 밀도, 미세조직 및 생성상을 조사하고, 복합재료를 제조한 후 미세조직, 상변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SiC입자에 Cu 및 Ni-P를 무전해 도금법으로 피

복처리한 경우 피복층의 두께는 0.5 μm정도이었고, 균일하게 형성되었다.

(2) 반응시작온도는 Cu를 피복한 SiC입자의 경우가 피복하지 않은 SiC입자를 사용한 것 보다 20°C정도 낮았으나, Fe, Al분말 혼합비에 따른 큰 변화는 없었다. 반응최고온도는 Al분말의 혼합비가 증가함에 따라 상승하였고, SiC입자의 첨가량이 증가함에 따라 저하하였다.

(3) 반응소결후 예비성형체의 팽창량은 Cu를 피복한 SiC입자의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, Fe와 Al의 혼합비에 따른 변화는 Fe-70at.%Al의 경우 SiC입자량이 8wt.%까지는 7%정도로 약간 팽창하였으나 이 이상 첨가하면 급격히 팽창하고 24wt.%에서는 32%정도로 최대치를 나타내었으며, Fe-50 및 60at.%Al의 경우는 SiC입자의 첨가량이 16wt.%까지는 20%전후로 일정한 값을 나타내다가 그 이상 첨가하면 심하게 팽창하고 24wt.%에서는 28%정도를 나타냈다.

(4) 반응소결 후 생성된 화합물의 조직은 SiC입자의 첨가량이 증가할수록 또 Al분말의 혼합비가 감소할수록 점점 미세해지고 화합물입자의 형상도 점점 불규칙형상에서 구형화되었다. 그리고 복합재의 파단면을 조사한 결과 Cu 또는 Ni-P를 피복한 SiC입자를 사용한 때는 SiC입자의 이탈이나 기지와의 분리가 나타나지 않았으나 피복하지 않은 입자를 사용한 때는 입자의 이탈이나 기지와의 분리가 발생하였다.

후 기

이 논문은 2000년도 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] A. Verma and J. D. Lebrat : Chemical Eng. Sci., 47 (1992) 2179
- [2] R. L. Coble : *Sintering-Theory & Practice*, Elsevier Scientific, Amsterdam, (1982) 145
- [3] R. M. German : *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, (1985) 172
- [4] Z. A. Munir : Am. Ceram. Soc. Bull., 67 (1988) 342
- [5] M. Shimbo, M. Naka and I. Okamoto : J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989) 663
- [6] P. B. Maxell, G. P. Martins, D. L. Olson and G. R. Edwards : Metall. Trans., 31B (1990) 475
- [7] V. Laurent, D. Chatain and N. Eustathopoulos : J. Mater. Sci., 22 (1987) 4
- [8] A. Miyase and K. Oiemarski : J. Mater. Sci., 16 (1981) 251.
- [9] Y. Kim : J. Mater. Sci., 19 (1984) 3107
- [10] S. Abraham, B. C. Pai and K. G. Satyanarayana : J. Mater. Sci., 27 (1992) 3479
- [11] S. Abraham, B. C. Pai, K. G. Satyanarayana and V. K. Vaidyan : J. Mater. Sci., 25 (1990) 2839
- [12] D. C. Choi, S. H. Park and H. G. Joo : J. of Korean Foundrymen's Society, 19 (1999) 493
- [13] Edit by H. Baker, ASM Handbook, vol.3, ASM International, Ohio, (1992) 2-44