

용탕가압침투법에 의한 알루미늄 보레이트 강화 Mg-3Al-2Ag-1Zn 금속복합재료의 물성

강호준 · 배건희 · 박용하 · 한상호* · 박용호 · 조경목 · 박익민†

부산대학교 재료공학과

*한국기계연구원

Material Properties of Squeeze Infiltrated Al Borate Whisker Reinforced Mg-3Al-2Ag-1Zn Matrix Composites

Hojune Kang, Gunhee Bae, Yongha Park, Sangho Han*, Yongho Park, Kyungmox Cho and Ikmin Park†

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea

(2005년 9월 12일 받음, 2005년 11월 11일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, aluminum borate whisker reinforced Mg-3Al-2Ag-1Zn matrix composites were fabricated by the squeeze infiltration technique. The purpose is to develop materials for elevated temperature applications. Microstructure observation revealed successful fabrication of the metal matrix composites, namely no cast defects such as porosity and matrix / reinforcement interface delamination etc. High temperature hardness and creep rupture properties were improved significantly with addition of Ag to the Al borate whisker reinforced Mg alloy composite. Mg₃Ag phase formed during aging heat treatment could improve creep properties of the Mg matrix composites.

Key words Mg matrix composite, Al borate whisker, squeeze infiltration, microstructure, creep property.

1. 서 론

Mg합금은 초경량 구조재료로서 최근 자동차 산업에서 급속하게 그 사용범위가 확대되고 있다. Mg의 밀도는 Al의 약 2/3이고, 강의 약 1/5 정도로 높은 비강도를 가지고 있고, 내진성, 주조성, 가공성 등의 특성들도 우수한 것으로 평가되어 자동차 및 항공기등의 동력부(power train) 부품등에서 Al합금을 대체할수 있는 차세대 초경량 재료로 주목받고 있다. 그러나 주철, Al 등의 다른 상용합금보다 Mg합금의 사용온도는 최고 100°C 정도로 낮아 고온특성을 높이기 위한 연구가 전세계적으로 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾

최근 희토류 원소나 Ag, Sn, Si등을 합금원소로 첨가하여 150~200°C에서 사용 가능한 고온용 Mg 합금개발과, 석출상의 형상을 제어하는 Ca, Sr, P등을 첨가하여 기계적 성질을 향상시킨 Mg합금개발 등이 이루어지고 있다. Mg합금은 Al의 첨가로 주조성은 향상되지만 크립특성을 저하시킨다.⁶⁾ 따라서 Al량을 낮추고 희토류 원소등을 첨가하는 쪽으로 내열 Mg합금개발이 이루어지고 있

다. 경쟁 경량 재료인 Al에 비해 크립강도, 열피로강도가 낮은 Mg합금의 고온 사용부품에의 적용을 위해서는 열팽창계수의 감소나 탄성계수의 증가가 요구되어 세라믹 강화재를 복합화하여 비강도, 크립 강도는 물론이고 내마멸성, 감쇠능 등을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.⁷⁻⁹⁾

본 연구에서는 기지를 Mg-3Al-2Ag-1Zn으로 하고 Al 보레이트 위스커를 15 wt%를 첨가하여 강화한 금속복합재료를 용탕가압침투법(squeeze infiltration)으로 제조하여 고온크립특성 및 미세조직등을 조사·검토하였다.¹⁰⁻¹²⁾

2. 실험 방법

Mg 복합재료의 기지재료로서 Mg-3Al-2Ag-1Zn과 비교 기지재료로 Mg-3Al-1Zn을 사용하였다. 내식성에 악영향을 미치는 Fe, Cu, Ni 등의 원소를 최소화하였으며, 강화제는 저가이면서 우수한 성질을 가진 Al 보레이트 위스커(9(Al₂O₃)·2(B₂O₃), 상품명: Alborex)를 사용하였고, Table 1에 Al 보레이트 위스커의 특성을 나타내었다

Mg 복합재료 제조를 위한 Al 보레이트 강화제 예비성형체는 이온교환수에 강화재를 혼합하여 슬러리 상태

†E-Mail : impark@pusan.ac.kr

Table 1. Specification of Al borate whisker.

Chemical composition	ρ (g/cm ³)	Dia. (μ m)	Length (μ m)	σ (GPa)	E (GPa)	Shape
9(Al ₂ O ₃ · 2(B ₂ O ₃))	3	0.5~1.0	10~30	7.8	392	whisker

로 만든 후 강화재의 배향성을 억제하고, 강도향상을 위하여 유기바인더(cation starch)와 무기바인더(silica colloid)에 응집제와 포집제를 순서대로 첨가하여 1000~3000 rpm으로 반복 교반하였다. 또한 미세기공이 없는 양호한 예비성형체를 제조하기 위해 진공 감압 탈포처리하였다. 제조된 예비성형체를 3일간 상온건조한후 충분한 수분제거를 위해 열풍순환장치를 이용하여 100°C에서 24시간 건조시켰다.

Mg복합재료의 제조는 용탕가압침투법을 사용하였으며 용해된 기지금속과 강화재간의 젖음성을 향상시키기 위하여 예비성형체는 450°C로 예열된 금형에 장착하여, 800°C의 용탕을 금형내에 주입한 후, 35 MPa의 압력으로 지연시간 7초, 플란저(plunger) 이동속도 16 mm/sec, 가압유지시간을 60초로 하였다.¹³⁾

제조된 Mg복합재료의 미세조직은 옥살릭산(2 g Oxalic acid, 100 ml H₂O) 부식액으로 과부식 처리한 후 탄소막을 증착하여 SEM으로 관찰하였다. 제조된 복합재료의 반응 생성물 여부를 조사하기 위하여 Rigaku Model D/Max-2400 장비로 XRD분석 및 TN 5500NORAN 장비로 EDX를 관찰 하였다. 이들 복합재료의 물성을 평가하기 위해 실온에서 마이크로 경도시험과 3-점 굽힘시험을 평가하였으며 고온에서 경도(MVK-H1(미츠토요)) 및 크립시험을 실시하였다. 크립시험은 적외선 가열방식로를 장착한 8516(Instron co.)시험기를 사용하여 150°C, 200°C, 250°C에서 각각의 시험편을 100 MPa의 하중을 부가하여 변형률과 크립과단시간을 측정하였다. 경도변화는 150°C와 180°C에서 5~150 h의 시효 열처리를 행하여 측정하였으며, Ag 첨가에 의한 석출물을 관찰하기 위하여 TEM 촬영을 실시하였다. Mg의 특성상 전해에칭이 불가하고, particle이 존재하는 복합재료로서 Jet polishing이 불가하다고 판단되어 Ion milling을 실시하여 3 mm disk를 만들었다. 3 mm disk를 만들기 위하여 100 μ m의 두께까지 기계연마를 실시하고 Dimple기를 사용하여 5 μ m 두께까지 실시하였다. 조직 촬영은 JEM-2000 FXII로 촬영을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 용탕가압침투법으로 제조한 Mg복합재료를 SEM으로 관찰한 것으로, (a)는 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn과 (b)는 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn의 미세조직사진이다. a) 및 b)에서 볼

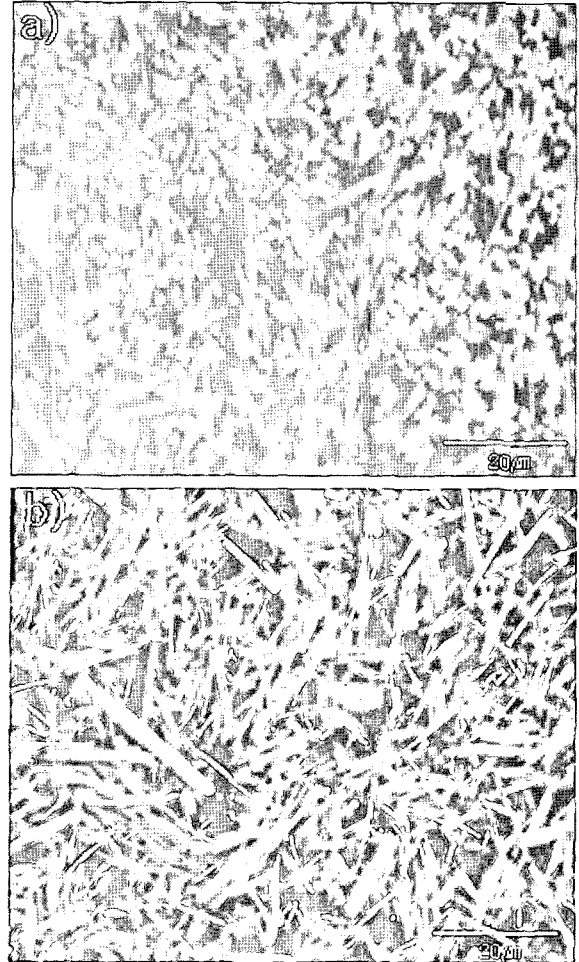


Fig. 1. SEM micrographs of Mg alloy matrix composites a) 15 wt% Al borate whisker/Mg-3Al-2Ag-1Zn and b) 15 wt% Al borate whisker/Mg-3Al-1Zn.

수 있는 바와 같이 Mg복합재료의 미세조직에서는 용탕가압침투 공정에 의해 강화재가 균일하게 분산된 조직이 확보되었음을 확인할 수 있으며, 기지와 강화재와의 계면 젖음성이 양호하며 미세기공 등의 구조결함도 보이지 않아 건전한 복합재료가 제조된 것으로 나타났다. 한편 (a) 및 (b) 복합재료 모두 기지조직인 α -Mg에 Mg₁₇Al₁₂상이 균일하게 석출되었음을 확인할 수 있으며, 특히 (a)의 경우 (b)에서는 관찰할 수 있는 제2상의 미세한 석출물이 관찰되었다. 이는 Mg-3Al-1Zn 기지합금에 2 wt%의 Ag를 첨가함으로써 인해 석출된 Mg₃Ag로 판단된다.

반응생성물 및 기지와 강화재와의 계면반응 여부를 X선 회절시험으로 분석한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. (a)~d)는 각각 Mg-3Al-1Zn, Mg-3Al-2Ag-1Zn, Al 보레이트

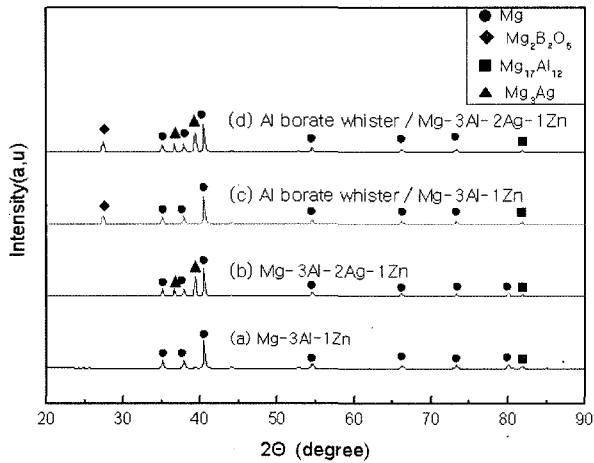


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mg alloys and Mg alloy matrix composites.

위스커/Mg-3Al-1Zn, Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 X-선 회절패턴으로 공통적으로 Mg과 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 관찰되었다. 한편 Mg-3Al-1Zn 기지합금에 Al 보레이트를 첨가한 복합재료인 (c) 및 2 wt% Ag를 첨가한 (d)의 경우 기지합금과 강화재간 반응생성물인 $Mg_2B_2O_5$ 화합물이 관찰되었다. 또한 Al 보레이트/Mg-3Al-1Zn 2 wt% 복합재료에 2 wt% Ag를 첨가한 (d)에서는 Mg_3Ag 의 반응생성물이 생성되었음을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 1에 나타낸 미세조직에서는 α -Mg, Al 보레이트 위스커, $Mg_{17}Al_{12}$ 상, $Mg_2B_2O_5$ 및 Mg_3Ag 이 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig 3(a)는 Ag를 첨가한 Al 보레이트 위스커 강화 Mg-3Al-2Ag-1Zn 복합재료의 TEM 사진을 나타내고 있다. Fig. 3(a)의 bright-field 사진에서는 Al 보레이트 위스커 주변 및 Mg matrix에 Mg_3Ag 상 및 침상형태의 $Mg_{17}Al_{12}$ 상 등이 석출되었음을 알 수 있다. Fig. 3(b), (c) 및 (d)는 bright-field 사진에 나타난 각 상의 SADP (selected area diffraction pattern) 및 EDX분석 결과를 나타내었다. Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 bright-field 사진에서 관찰된 rod-type의 상은 orthorhombic end-centered 구조를 가지는 Al 보레이트 강화재 이다. 또한 Fig. 3(c)는 3-folds의 BCC(body centered cubic)구조를 가지는 침상의 $Mg_{17}Al_{12}$ 상임을 알 수 있다. Fig. 3(d)는 Ag첨가에 따른 Mg matrix에 석출된 5-folds의 FCC(face centered cubic)구조를 가지는 Mg_3Ag 상임을 알 수 있다. 한편 Fig. 3(e)는 Al 보레이트와 기지합금인 Mg의 in-situ 반응으로 생성된 monoclinic 구조를 가지는 $Mg_2B_2O_5$ 상임을 알 수 있다.

3.2 기계적 특성 및 크립특성

Table 2는 Mg합금 및 복합재료의 경도값을 측정된 결

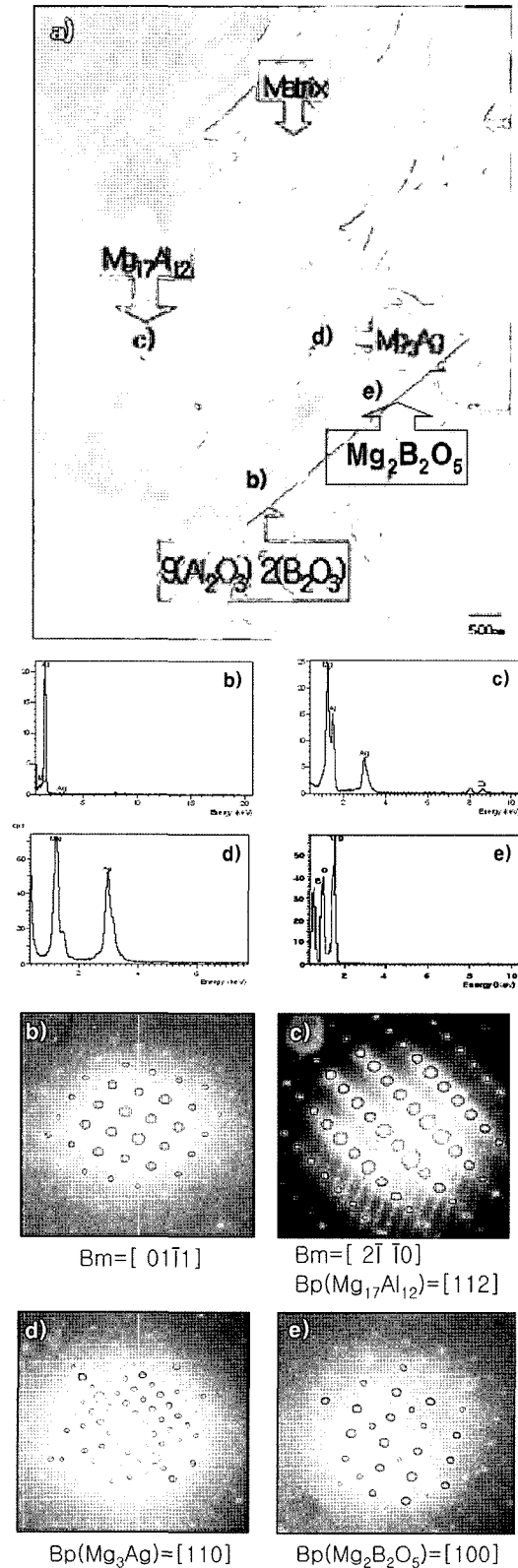


Fig. 3. TEM image, EDX and diffraction patterns of 15wt% Al borate whisker/Mg-3Al-2Ag-1Zn composites. a) bright-field image, b) Mg matrix and Mg_3Ag diffraction pattern, c) Mg matrix and $Mg_{17}Al_{12}$ diffraction pattern and d) Al borate whisker diffraction pattern.

Table 2. Hardness and flexural strength.

	Mg-3Al-1Zn	Mg-3Al-2Ag-1Zn	Al borate whisker Mg-3Al-1Zn	Al borate whisker Mg-3Al-2Ag-1Zn
Hardness(Hv)	60.5	65.8	143.4	183.3
Flexural Strength(MPa)	400	410	426	448

과이다. 경도값은 Mg-3Al-1Zn < Mg-3Al-2Ag-1Zn < 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn < 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 순서로 증가하였다. 복합재료는 기지합금에 비해 2배 이상의 경도값을 나타내었으며, Mg합금과 복합재료의 굽힘강도는 Mg-3Al-1Zn < Mg-3Al-2Ag-1Zn < 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn < 15wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 순서로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 첨가한 Al 보레이트 강화재와 석출물인 Mg₃Ag상 등이 경도와 강도증가에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Fig. 4는 고온경도 시험결과를 나타낸 것으로, Mg-3Al-1Zn < Mg-3Al-2Ag-1Zn < 15wt%Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn < 15wt%Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 순서로 나타났지만, 온도가 상승할수록 Ag를 첨가하지 않은 Mg합금과 Al 보레이트 위스커를 복합화한 Mg복합재료의 경도가 Ag를 첨가한 것에 비해 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 Ag가 고온특성을 개선하는 중요한 합금원소로 판단된다.

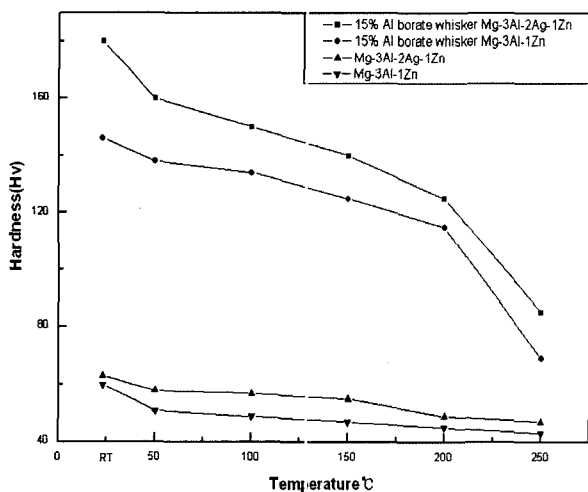


Fig. 4. High temperature hardness of Mg alloys and Mg alloy matrix composites.

Table 3. Creep rupture time measured after creep tests.

	Mg-3Al-1Zn	Mg-3Al-2Ag-1Zn	Al borate whisker Mg-3Al-1Zn	Al borate whisker Mg-3Al-2Ag-1Zn
Creep rupture time(h)150°C	1.5	9	325	497
Creep rupture time(h)200°C	0.2	1.1	4.6	9
Creep rupture time(h)250°C	0.1	0.2	0.6	1.5

Table 3은 Mg합금과 Mg합금기지 복합재료를 150, 200, 250°C에서 100 MPa의 하중으로 크립시험을 실시하여 시간에 따른 변형률과 각각의 시료에 따른 크립파단 시간을 나타낸 것이다. Mg 합금에 비해 복합재료의 크립특성이 향상되었고, Ag를 첨가한 복합재료가 가장 우수한 크립특성을 나타내었다.

Fig. 5는 Ag를 첨가한 Mg합금과 Ag와 Al borate whisker를 첨가한 복합재료를 각각 150°C와 180°C에서 5~150 h 동안 시효시험한 후의 경도를 나타낸 것이다. 150°C에서 복합재료의 피크시효시간은 20 h 이었고, 비복합 Mg합금의 피크시효시간은 30 h이었다. 180°C에서의 복합재료의 피크시효시간은 10 h, 비복합 Mg합금의 피크시효시간은 20 h으로 측정되었다. 즉 복합화와 시험온도의 증가에 따라서 피크시효시간이 빨라지는 것을 알 수 있다. 복합재료의 경우 강화재와의 열팽창계수차이에 의한 전위의 증가에 따른 전위상 불균일 핵생성 장소의 증가 및 강화재 자체가 시효석출상의 불균일 핵생성 장소로 되는 것에 의해 시효가 촉진되는 것으로 사료된다.

한편 Ag가 첨가되지 않은 Mg-3Al-1Zn 합금 및 복합재료의 Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn 시험편에서는 뚜렷한 시효피크가 관찰되지 않았다. Fig. 5에 나타나는 피크시효는 Ag첨가에 따라 나타나는 피크시효로 이는 TEM 사진에서 관찰된 Mg₃Ag의 석출에 의한 것으로 생각되고, Mg₃Ag 석출물은 크립저항을 높여 고온크립강도를 향상시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

용탕가압침투법에 의해 Al 보레이트 위스커강화 Mg-3Al-2Ag-1Zn기지 금속복합재료를 제조하였고 미세조직, 기계적 특성과 크립특성과 미치는 Ag첨가의 영향을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

1) Ag를 첨가한 Mg-3Al-2Ag-1Zn기지의 경우 Mg₃Ag 석출에 의한 것으로 사료되는 시효피크가 뚜렷하게 관찰

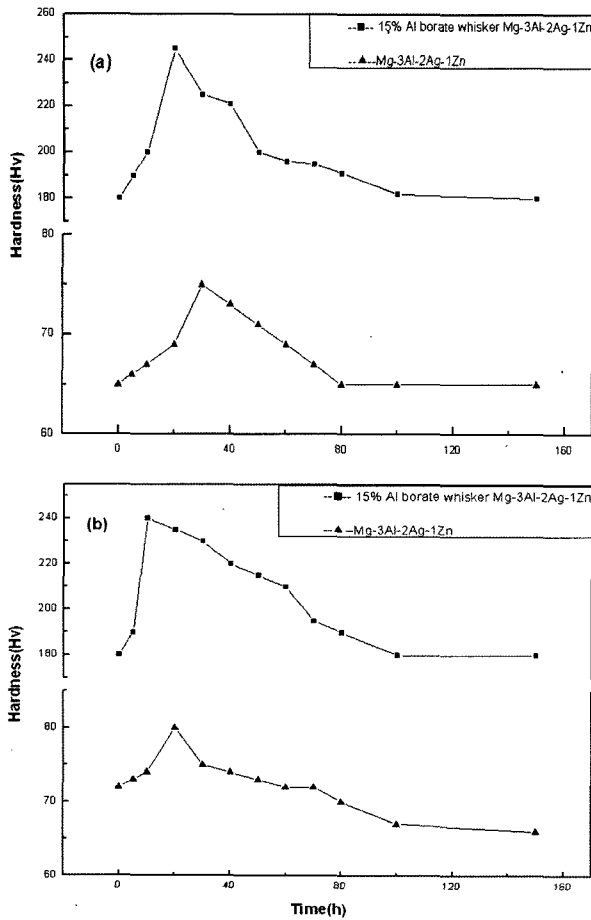


Fig. 5. Age-hardening curves of Mg alloys and Mg alloy matrix composites. (a) 15 wt% Al borate whisker/Mg-3Al-2Ag-1Zn, Mg-3Al-2Ag-1Zn at 150°C. (b) 15 wt% Al borate whisker/Mg-3Al-2Ag-1Zn, Mg-3Al-2Ag-1Zn at 180°C.

되었고, 복합재료의 경우가 비복합 Mg합금 기지의 경우보다 시효피크시간이 빨라졌다.

2) 고온 경도는 Mg-3Al-1Zn < Mg-3Al-2Ag-1Zn < 15 wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn < 15 wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 순으로 증가하였다. 150°C에서 Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 경우 Mg-3Al-1Zn에 비해 경도가 3배 이상 증가하였다.

3) 크립파단시간은 하중 100 MPa, 온도 150, 200, 250°C의 모든 조건에서 Mg-3Al-1Zn < Mg-3Al-2Ag-1Zn

< 15 wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-1Zn < 15 wt% Al 보레이트 위스커/Mg-3Al-2Ag-1Zn의 순으로 증가하였다. 특히 200°C에서는 Al 보레이트 위스커 강화에 따라 Mg-3Al-1Zn합금의 경우 기지금속 보다 약 15배, Mg-3Al-2Ag-1Zn합금의 경우는 약 30배 이상 현저한 파단시간의 증가를 보였다. 이는 whisker 강화제 및 Mg₃Ag의 석출물이 크립저항을 높여 크립파단시간을 증가시킨 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 사업의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. C. Mayencourt and R. Schaller, Proc. of ICCM-11. (Materials Research Society, Gold coast, Australia, 1997) p.833.
2. K. K. Ulrich, Proc. of ICCM-12 (Materials Research Society (1999) p.239
3. W. Schaff, F. Geinrich, C. Korner and R. F. Singer, Proc. of ICCM-12 (Materials Research Society, Paris France, 1999) p323
4. C. Mayencourt and R. Schaller, Proc. of ICCM-12 (Materials Research Society, Paris France, 1999) p.153.
5. C. O. Son, I. M. Park, K. M. Cho, I. D. Choi and S. H. Lee, Proc. of ICCM-12 (Materials Research Society, Paris France, 1999) p.189
6. A. A. Luo, Inter. Mater. Rev. 49(1), 13, (2004).
7. S. S. Jung, I. M. Park, K. M. Cho and S. H. Lee, Proc. of International Symposium on Light Materials for Transportation Systems, 911 (1993).
8. I. M. Park, K. M. Cho, S. H. Lee and N. J. Kim, Proc. of ICCM-9 (Materials Research Society Madrid, Spain, 1993) p.247.
9. I. Tsuchitori and H. Fukunaga, Proc. of ICCM-10 (Materials Research Society Whistler, Canada, 1993) p.69.
10. K. U. Kainer, Materials Sci. and Eng., A135, 243 (1991).
11. I. M. Park, Proc. of the 2nd Conf. on Solidification Processing, 86 (1991).
12. S. F. Corbin and D. S. Wilkinson, T, Acta Metall. Mater., 42, 1311 (1998).
13. K.-C. Kim and I. M. Park, J. Kor. Foundrymen's. Soc., 16(6), 537 (1996).