HEMM Al-SiO₂-X 복합 분말을 Al-Mg 용탕에서 자발 치환반응으로 제조된 Al-Si-X/Al₂O₃ 복합재료의 조직 및 마멸 특성

우기도[†] · 김동건 · 이현범 · 문민석* · 기 웅* · 권의표

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 공업기술연구센터

*전북대학교 수소연료전지 특성화 대학원

Microstructure Evaluation and Wear Resistance Property of Al-Si-X/Al₂O₃ Composite by the Displacement Reaction in Al-Mg Alloy Melt using High Energy Mechanical Milled Al-SiO₂-X Composite Powder

Kee Do Woo[†], Dong Keon Kim, Hyun Bom Lee, Min Seok Moon*, Woong Ki* and Eui Pyo Kwon

Division of Advanced Materials Engineering & Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

*Department of hydrogen and fuel cells engineering specialized graduate school,
Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

(2008년 6월 10일 접수 : 2008년 6월 17일 채택)

Abstract High-energy mechanical milling (HEMM) and sintering into Al-Mg alloy melt were employed to fabricate an Al alloy matrix composite reinforced with submicron and micron sized Al₂O₃ particles. Al-based metal matrix composite (MMC) reinforced with submicron and micron sized Al₂O₃ particles was successfully fabricated by sintering at 1000°C for 2 h into Al-Mg alloy melt, which used high energy mechanical milled Al-SiO₂-CuO-ZnO composite powders. Submicron/micron-sized Al₂O₃ particles and eutectic Si were formed by *in situ* displacement reaction between Al, SiO₂, CuO, and ZnO during sintering for 2 h into Al-Mg alloy melt and were homogeneously distributed in the Al-Si-(Zn, Cu) matrix. The refined grains and homogeneously distributed submicron/micron-sized Al₂O₃ particles had good interfacial adhesive, which gives good wear resistance with higher hardness.

Key words HEMM, MMC, displacement reaction, sintering.

1. 서 론

금속기 복합재료는 강화재와 기지금속의 장점을 동시에 이용할 수 있는 중요한 기능성 재료이다. 특히 이 재료는 비강도가 크고 고온에서 기계적 성질과 내마모성 등이 우수하여 우주항공산업 및 자동차 산업과 스포츠용품 등에 활용이 기대되고 있다.¹⁻⁶⁾ 그런데 기지 강화재로서 비금속류의 섬유를 사용하는 경우에는 섬유의 가격, 복잡한 제조공정, 재료의 이방성 등의 여러 제한을 받게 된다. 하지만 입자강화 복합재료의 경우에는 재료의 성능, 경제성, 제조공정 및 성형 등 여러 가지 측면에서 기존의 금속재료를 능가할 것으로 예상된다. Al-Al₂O₃ 입자 강화 복합재료는 분말야금, 잉고트야금 방법 등으로 제작되고 있다. Al-Mg합금의 용탕속에서 소결을 하게 되면,

짧은 시간에 near net shape의 부품을 대량으로 생산이 가능하여 제품의 가격을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 소결시 발생하는 표면산화 문제와 용탕의 자발 침투에 의하여 시편의 수축문제를 동시에 해결할 수 있다. 그래서 이 공정에 대한 많은 연구들이 현재 증가하고 있는 추세이다. 전통적으로 세라믹 입자로 강화된 알루미늄 기지 복합재료(AMCs)는 주로 교반주조법(stir casing), 분말야금, 용탕단조법(squeeze casting), preform infiltration, spray forming 등으로 제조된다.^{4,5)} 이러한 방법을 사용하는 동안에 강화 이차상 성분들(B, C, O, N)이 합금 용탕이나 프리폼 등의 기지재료와 결합하게 된다. 이러한 현상은 일반적으로 나노 또는 서브-마이크로 크기의 세라믹 강화 복합재료를 제조하는데 어렵게 하는 요소로 작용한다. 또한 미세한 강화재인 세라믹입자가 기지에 잘 젖지(wetting) 않기 때문에 강화재인 세라믹 입자가 비중 차이로 용탕 표면으로 떠오르거나 내부에서 뭉치게 되어 기지와 젖음성이 좋지 않게 되거나 계면반응도 일으킬 수 있다.^{6,7)}

[†]Corresponding author

E-Mail : kdwoo@chonbuk.ac.kr (K. D. Woo)

대안으로 분말야금 방법과 자발반응 또는 치환반응 기술을 복합적으로 활용하여 앞서 언급한 단점들을 개선시킬 수 있다. 자발반응 공정을 이용하여 복합재료를 제조하게 되면 강화재와 기지 사이의 젖음성을 현저히 개선시켜 결합 강도를 크게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 금속 기지 복합재료의 물성은 강화재의 부피 분율이나 자발반응 공정으로 형성된 강화재의 크기를 제어함으로써 향상될 수 있다는 사실이 알려져 있다.^{6,8,9)} 높은 기계적 강도와 높은 마멸 저항성이 미세하고 계면 접합성이 우수한 세라믹 입자가 기지에 고르게 분산됨으로써 향상될 수 있다고 보고되어 있다.⁶⁻⁸⁾ 최근에 기계적 합금 기술이 자발반응에 의해서 생성된 세라믹 입자들로 강화된 금속기지 복합재료의 제조에 이용되고 있다.^{8,9)} HEMM (high energy mechanical milling) 방법을 이용하여 나노 및 서브마이크론 (sub-micron) 크기의 세라믹 입자를 제조할 수 있으며, 이들 극미세 세라믹 입자를 알루미늄과 치환반응을 이용하여 대단히 미세한 알루미늄 입자로 강화된 알루미늄기 복합재료를 제조하는 기술이 발표되고 있다.¹⁰⁾ Al과 세라믹 (예: SiO₂, CuO, ZnO) 입자를 혼합하여 고온에서 소결할 경우 치환반응은 아래 화학식 (1)과 같으며 Al₂O₃가 M (metal)과 동시에 생성된다.

여기서 MO 와 MO₂는 oxides 이고 M은 금속 원소이다.

본 연구의 목적은 알루미늄, 마그네슘 분말과 SiO₂나 CuO, ZnO 등과 같은 분말을 HEMM을 이용해 밀링하여 나노 및 서브마이크론 크기의 분말을 제조한 후 반응시 수축을 최소화하기 위하여 Al-4wt%Mg합금 용탕에 침적하여 무가압 침투 방법(액상침투법)으로 프리폼을 소결시키는 방법으로 소결과정에서 자발반응에 의해 생성된 서브마이크론 크기의 Al₂O₃로 강화된 Al-Si-X (Cu,

Zn)계 복합재료를 제조하고 밀링 시간에 따른 합금의 조직과 기계적 특성을 평가하는데 있다. 그리고 최종적으로 무가압침투법으로 제조된 Al-Si-X 복합재료의 시효거동과 마멸 거동을 연구하는데 있다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

Table 1은 본 실험에 사용된 합금의 조성을 나타내고 있다.

Al, Mg 분말에 SiO₂, ZnO, CuO 분말을 각각 철재 용기에 넣고 밀링하였다. 기지와 Al₂O₃의 양은 SiO₂, CuO, ZnO 의 양으로 조정하였다. Al(분말 입자의 크기: 30 µm), Mg(분말 입자의 크기: 20 µm), ZnO, CuO(각 분말 입자의 크기: 약 100 µm) 및 SiO₂ 분말(분말 입자의 크기: 20 µm)을 이용하여 총 7 g이 되도록 계량하였다. 계량한 시료분말과 직경 1/2 inch 스텐레스 볼 3개 그리고 1/4 inch 스텐레스 볼 3개를 용기에 넣어 분말 시편과 스텐레스 볼의 중량비를 1:4로 하여 고에너지 볼 밀링 장치(SPEX 8000 Mixer/Miller)로 1-8시간 밀링하였다. 이때 밀링 중 분말의 산화를 방지하기 위하여 용기를 글로브박스에 넣어 진공으로 한 후 아르곤을 주입하여 용기를 실링하였다. 이때 밀링 동안 입자간의 냉접(cold welding)에 따른 입자들의 조대화 및 응집을 방지하기 위하여 iso-propyl alcohol[(CH)₂CHOH]을 분말시편 7 g에 5 cc의 비율로 혼합하였다. 비교시편으로 사용할 합금분말도 상기한 Al, Mg, CuO, ZnO, SiO₂ 분말로 동일 조

Table 1. Chemical composition of the specimen

Element	Al	SiO ₂	CuO	ZnO	Mg
Composition (wt.%)	bal.	30.0	3.0	1.0	0.3

Fig. 1. Illustration of sintering procedure.

성으로 정량하여 기계적혼합기 (ABB ACS100)로 24시간 혼합하였다. 혼합분말을 기계적 프레스에 의한 성형 및 CIP(cold isostatic pressure)방법으로 7×5×20(mm) 크기의 예비성형체를 제조한 후 건조로에서 60°C로 건조하였다. 고주파 유도로에 Al-4 wt.% Mg 합금을 1000°C로 가열하여 용탕을 만든 후 Al-4 wt.% Mg 용탕속에 예비성형체를 2시간 동안 침적 후 유지하여 소결이 되도록 하였다. 소결이 진행되는 동안 Al-4 wt.% Mg 용탕은 모세관현상에 의해 예비성형체에 자발침투되어지고, 혼합된 세라믹 성분 (CuO, ZnO, SiO₂)들도 Al과 자발적인 치환반응이 일어나도록 하였다. 이후에 시편을 꺼내서 20°C 물에 쿨칭하고 시편의 표면과 내부조직, 마모 및 경도를 측정하였다. 본 실험에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 마멸시험

제조된 소결시편의 내마멸 특성을 원판식 고속마멸 시험기(OAT-U type)를 이용하여 실시하였다. 상대 마멸재는 고크롬강을 디스크형으로 가공하여 쿨칭한 후 템퍼링 처리하여 HRC 60의 값으로서 Fig. 2와 같은 크기 및 형상을 가지며, 마멸시험은 건식으로 하였고 하중은 185 N, 주행거리는 400 m, 주행속도는 0.464 m/s로 고정하여 밀링시간에 따른 마멸면과 마멸량 등의 마멸 거동을 조사하였다. 마멸량은 마멸된 현의 길이와 상대 마멸재의 폭을 곱한 체적이며 다음과 같은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$W \approx Bb^3 / 12r \quad (2)$$

W : 마멸량(mm³)

B : 상대재료의 회전 디스크(revolving disc) 폭(mm)

r : 상대재료의 회전 디스크 반경(mm)

b : 마멸된 단면의 현 길이(mm)

2.3 입자크기 및 상 분석

밀링 및 혼합된 분말의 입자 크기 및 형상을 SEM과 TEM 그리고 PSA(particle size analyzer)를 이용하여 분석하였고, 이후 소결된 시편의 상과 성분분석을 위해서 XRD 및 SEM에 부착된 EDS(energy dispersive spectrometry)

Fig. 2. Schematic diagram of the wear test.

를 이용하였으며, 자발반응에 의해 생성된 Al₂O₃와 Al-Si-X 합금 기지 사이의 계면접합성을 조사하기 위해서 TEM과 AFM(atomic force microscopy)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 밀링시간을 다르게 하여 제조한 분말 입자를 SEM으로 관찰한 결과이다. 입자의 크기는 밀링시간이 증가함에 따라 크게 미세화 됨을 알 수 있다. 이것은 고에너지볼 밀링 장치로 밀링함에 따라 입자들의 변형, 냉간용융(cold welding)과 파쇄가 되풀이됨에 따라 미세화 되는 것으로 알려져 있다.

Fig. 4는 밀링시간을 다르게 하여 제조한 분말을 예비성형 후 Al-4 wt.% Mg 용탕속에서 2시간 유지하여 소결하여 제조한 복합재 시편의 광학 현미경 사진을 나타내고 있다. 밀링 시간이 증가함에 따라 분말이 미세해지고 그 미세해진 분말을 예비성형 후 Al-4 wt.% Mg 용탕속에서 소결함으로써 결정립 크기가 밀링시간이 증가함에 따라 약 100 μm 이상 크기에서 수 μm 크기로 점점 미세해 진다는 사실을 알 수 있었다.

소결된 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 시편에서 Al₂O₃가 자발반응에 의해서 생성된 것이 확인되었으며 밀링시간이 증가함에 따라서 Al₂O₃ 피크가 다양하게 나타나고 있다. 또한 Al과 SiO₂의 자발반응 후에 환원에 의해 생성된 Si의 존재도 확인되었다.

SEM을 이용하여 소결된 시편의 미세조직을 관찰한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. Al-Si-X 합금기지 위에 자발반응에 의해서 생성된 Al₂O₃가 Al-Si-X 기지 위에 밀링시간이 증가함에 따라 좀더 미세하고 고르게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

석출물을 확인하기 위해 SEM에서 BSE (back scattered electron)를 이용하여 Al과 SiO₂의 자발반응에 의해서 생성되고 남은 Si의 형태를 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 자발반응 후에 관찰된 Si-band를 보여주고 있다. 일반적인 주조방법으로 생성되는 Si-band 보다는 그 크기가 작고 전체적으로 이어져있지 않고 가닥가닥 끊긴 상태로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 Si-band의 형상은 일반적인 Al-Mg-Si 합금의 주조에서 자주 발생하는 크랙결함의 원인으로써 분말 야금 방법을 통해 이것을 현저히 줄일 수 있다는 사실을 말해주고 있다. 자발반응에 의해서 형성된 Si-band의 단락된 마디들의 특성과 구성에 관한 기구를 규명하기 위하여 고배율로 그 부위를 관찰하여 분석한 것을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8을 통해 자발반응에 의해서 형성된 Al₂O₃에 의하여 주조 공정에서 주로 문제점으로 작용하는 Si-band가 불연속적으로 존재한다는 사실을 알 수 있다. 이렇게

Fig.3. SEM micrographs of as-mixed and as-milled powder (a) as-mixed, (b) 1 hr, (c) 4 hr and (d) 12 hr milled powder.

Fig. 4. Optical microstructures of Al-Si-X/ Al_2O_3 composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 8 h milled powder.

SiO_2 환원에 의해 생성된 불연속적인 Si 상에 생성된 Al_2O_3 는 재료를 강화시킬 뿐만 아니라 충격시 균열전파를 방해하는 barrier 역할을 할 것으로 예상된다. 또한 자발반응에 의해서 생성된 Al_2O_3 와 기지간의 여타의 다른 석출물의 존재를 확인하기 위해서 TEM으로 Al-Si-X 기

지를 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. TEM 사진에서 Al 기지와 자발반응에 의해서 생성된 Al_2O_3 사이에 여타의 다른 석출물이나 결함은 발견되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.

용탕속에서 소결 후 자발반응에 의해서 생성된 Al_2O_3 와

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0 h, (b) 1 h and (c) 4 h milled powder.

Al-Si-X 기지가 뛰어난 젖음성을 가지고 있는지를 알아보기 위해서 소결이 끝난 시편을 질산 용액으로 30분간 부식시킨 후에 AFM 장비를 이용하여 표면을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 Al-Si-X 기지와 자발반응으로 생성된 Al₂O₃ 사이의 계면이 잘 접합되어 있는 것을 알 수 있다. 이 결과는 자발반응에 의해서 생성된 세라믹과 Al-Si-X 기지 사이의 젖음성이 다른 공정에 의해서 제조된 복합재료의 젖음성보다 우수하다는 것을 말해준다.¹¹⁾

소결에 의해 제조된 복합재료의 밀링시간에 따른 기계적 특성 변화를 확인하기 위하여 경도 및 마모시험을 수행하였다. 본 실험에서는 Al₂O₃가 모상에 미세하게 분산

Fig. 6. SEM images of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0h, (b) 1 h, (c) 4 h, and (d) 8 h milled powder.

Fig. 7. SEM-BSE images of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 8 h milled powder.

Fig. 8. SEM-line scanning images of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 4 h and (b) 8 h milled powder.

Fig. 9. TEM and HREM images of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using 1 h milled powder.

Fig. 10. AFM images of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using 8 h milled powder.

되어 결합하고 있기 때문에 로크웰 경도기를 이용하여 실험하였다. 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11에서 밀링시간이 증가함에 따라 조직이 미세해

Fig. 11. Hardness and wear amount of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 8 h milled powder.

지고 Al₂O₃의 분포가 고르게 됨에 따라 경도가 증가하고 내 마모성이 향상되는 것을 본 실험을 통해서 확인할 수 있었다.

Fig. 12는 마모시험과정에서 생긴 시편의 마모분과 마모된 면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 마모면과 마모분을 관찰한 사진을 통해서 밀링시간이 증가함에 따라 떨어져 나온 마모분의 크기가 점점 미세해 지고 마모분의 형상이 판상 및 괴상에서 구상으로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 마모된 시편의 표면 거칠기가 줄어들고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 표면에 미세하고 고르게 분포된 Al₂O₃로 인해서 복합재료의 마멸저항성이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

Al-30 wt.%SiO₂-X(CuO, ZnO) 분말을 HEMM에 의하여 금속기 복합 분말을 제조하고, 이 금속 분말을 이용하여 성형체를 만들어서 Al-4 wt.% Mg 용탕 안에서 소결하는

Fig. 12. SEM images of wear debris and surface of Al-Si-X/ Al₂O₃ composite sintered at 1000°C for 2 h using (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 8 h milled powder.

동안에 자발반응으로 생성된 극미세 Al_2O_3 로 강화된 복합재료의 조직변화, 형상의 분석, 경도, 및 마멸 거동을 관찰한 결과는 아래와 같다.

1. 제조한 미세 분말을 이용하여 용탕속에서 소결했을 경우 밀링시간이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소했으며, 자발반응에 의해서 생성된 극미세 Al_2O_3 가 Al-Si-X 기지에 고르게 분포하는 것을 알 수 있었다.

2. 용탕속에서 소결공정과 자발반응을 이용한 방법의 결합으로 재료의 충격시 weak point로 작용하는 Si-band를 자발반응에 의해서 생성된 Al_2O_3 로 불연속적으로 만들 수 있었다.

3. 자발반응에 의해서 생성된 Al_2O_3 와 Al-Si-X 기지의 젖음성이 양호하여 소결복합체의 경도 및 마멸 저항성이 현저히 높아진다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단에서 시행한 지역대학우수과 학자 과제 (R05-2004-000-10546-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Lee, C. Jin, K. Cho and I. M. Park, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**, 242, (1995).
2. S. W. Han, K. D. Woo and S. W. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34**, 70 (1995).
3. S. Kumai, J. Hu, M. Ishikura, U. Higo and S. Nunomura, J. Jpn. Inst. Light Met., **44**, 222 (1994).
4. J. H. Park and G. E. Hong, J. Kor. Ceramic Soc., **34**, 95 (1997).
5. K. B. Lee, K. W. Kim and J. B. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **9**, 367 (1996).
6. M. Tsujikawa, T. Hashimoto and M. Hino, J. Jpn. Foundrymen's Soc., **70**, 121 (1998).
7. M. Tsujikawa, S. Ayukawa and M. Hino, J. Jpn. Foundrymen's Soc., **70**, 175 (1998).
8. I. M. Hutchings, Mater. Sci. Tech., **10**, 513 (1994).
9. M. Tsujikawa, T. Hashimoto and M. Kawamoto, J. Jpn. Foundrymen's Soc., **64**, 526 (1992).
10. K. D. Woo, H. B. Lee, Mater. Sci. Eng. **449**, 829 (2007).
11. C. G. Levi, G. J. Abbaschian and R. Mehrabian, Metall. Trans., **9A**, 697 (1978).