

AlZnMg-합금의 용융산화에 의한 Al₂O₃-복합재료의 형성

김일수 · 김상호* · 강정윤*

동의대학교 재료공학과

*부산대학교 금속공학과

(1996년 6월 24일 접수)

Formation of Al₂O₃-Composites by the Melt Oxidation of an AlZnMg-alloy

Il-Soo Kim, Sang-Ho Kim* and Chung-Yun Kang*

Dept. of Mater. Eng., Dong-eui Univ.

*Dept. of Metal Eng., Pusan Nat'l Univ.

(Received June 24, 1996)

요 약

상업용으로 널리 쓰이는 AlZnMg 합금을 사용하여 1223~1423K의 온도범위에서 용융산화에 의한 α-Al₂O₃/금속 복합재료의 증성장에 관해 연구하였다. 지속적인 고지속적인 성장은 합금만의 산화로는 이루어지지 않았다. 그러나 합금면 위에 SiO₂ 입자를 얇게 깔고 산화실험을 하였더니, 균일하고 지속적인 성장이 되었다. 산화층의 최전면은 SiO₂를 사용하지 않았을 때는 MgO와 MgAl₂O₄로 덮여있었으며, SiO₂를 성장촉진재로 사용하였을 때는 성장전면에 다공질의 ZnO가 존재하였다. 반응온도가 높을수록 금속상의 함량이 줄어드는 경향을 보였다. 산화에 의한 생성물인 α-Al₂O₃의 성장방향은 거의 c-축과 평행한 방향임을 알 수 있었다. 성장속도는 온도에 따라 증가하였는데, 겔보기 활성화 에너지 값은 111.8 kJ/mol였다.

ABSTRACT

The initiation and growth of α-Al₂O₃/metal composites by the directed oxidation of molten commercial AlZnMg-alloy at 1223~1423K were investigated. Spontaneous bulk growth did not occur on the alloy alone, but the uniform initiation and growth of the composite were obtained by putting a thin layer of SiO₂ particles on the surface of the alloy. Without SiO₂, the external surface of the oxide layer was covered by MgO and MgAl₂O₄. But with the SiO₂ reaction initiate, the porous ZnO layers were found on the growth surface. The higher process temperature yielded a lower metal content. The oxidation product of α-Al₂O₃ was found to be oriented with c-axis parallel to the growth direction. The growth rates increased with temperature and the apparent activation energy was 111.8 kJ/mol.

Key words: AlZnMg-alloy, DIMOX process, Al₂O₃ composites, SiO₂ reaction initiate

1. 서 론

용융산화법은 미국의 Lanxide Corporation에서 개발한 세라믹 복합재료 제조방식이다¹⁾. 산화성이 강한 용융금속이 표면으로부터 산화됨으로서 산화물이 형성된다. 이 산화물이 매트릭스로 되고, 산화하지 않은 용융금속은 세라믹 매트릭스 내에 균일하게 분포하여 금속상과 세라믹상이 서로 3차원적으로 맞물린 미세구조를 갖는다. 충전재(filler)로 섬유나 입자를 사용하면 더욱 다양한 복합재료를 얻을 수 있다(Fig. 1). 현재 제조가 시도된

것들로는 Al-합금을 원료로 해서 Al₂O₃-와 AlN-복합재료가 있으며, 또 Zr을 원료로, B₄C를 충전재로 한 ZrB₂/ZrC/Zr 복합재료가 있다.

이 중 Al₂O₃-복합재료가 가장 경제적으로 유망하여 비교적 많이 연구되었는데, 종래의 Al₂O₃-소결체 제조법과 비교할 때 제조시 치수변화 없이(near net-shape), 낮은 온도(900~1300°C)에서 치밀한 복합재료를 얻을 수 있으며, 잔류 금속상이 인성을 보장하여 줄 수 있는 잇점이 있다. 그러나 성장속도가 하루에 5~30 mm 정도로 낮은 단점이 있다. 또한 원료합금의 조성, 충전재의 종류,

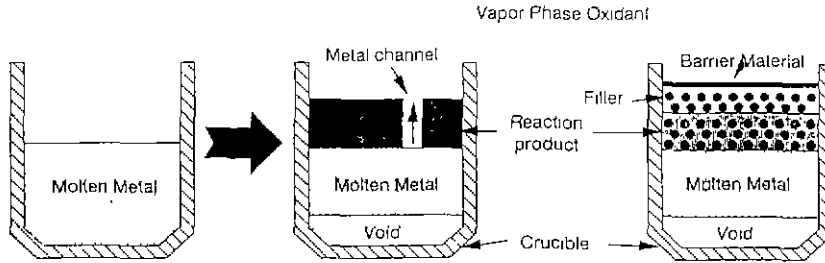


Fig. 1. Schematic of the matrix formation reaction illustrating the outward growth of a ceramic/metal reaction product from a molten metal exposed to a vapor phase oxidant.

공정온도, 공정시간, 로내 분위기 등의 공정변수 조절에 따른 산화 메커니즘과 미세구조의 상관관계가 아직 확연히 규명되어 있지 않음으로서 아직 제품의 경쟁력을 확보하지 못하고 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 재연성이 있는 공정조건들의 파악이 꼭 요구된다. 아울러 이런 조건들의 변화에 따른 최종제품의 구조재료적 물성을 측정, 파악하여 적절한 용도로 잘 사용될 수 있는 이론적 연구가 뒷받침되어야 할 것이다²⁾. 원료합금으로는 공업적으로 널리 쓰이는 AlSiMg 합금이 많이 연구되었다. AlSiMg 합금^{3, 11)}과 Zn을 포함하는 다성분계 합금^{4, 12, 13)}에서 산화물은 잘 성장되는 것으로 보고되고 있는데, 다른 합금의 산화거동에 대한 연구는 별로 없다. SiO₂를 열처리전의 금속면에 놓거나 충전재에 혼합하면 산화가 쉽게 이루어 진다는 보고가 있다^{7, 12, 14, 15)}.

본 연구에서는 항공기용 합금으로 널리 쓰이는 7075 Al-합금으로 Al₂O₃-복합재료의 제조를 시도해 보았다. 우선 이 합금의 고온산화거동을 살펴봄으로서 그 가능성을 타진하였고, Zn과 Mg의 역할에 대하여 고찰하고자 하였다. 또한 산화촉진제로 알려진 SiO₂가 복합재료의 성장거동에 미치는 전반적 영향과 그 양에 따른 효과를 검토하였다. 이런 목적으로 SiO₂-분말의 양을 변화시키면서 합금표면 위에 도포하여 산화층 성장거동을 살펴 보았다.

2. 실험

사용한 7075 Al-합금의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 봉 형태로 공급된 합금을 20 mm 직경으로 선반가공한 후 일정량(6.0 g)으로 절단하였다. 실린더의 한 면을 SiC 연마지 600번으로 연마한 다음 이 면을 위로 하여 내경 20 mm, 높이 30 mm의 알루미늄 도가니에 넣었다. 7075 합금의 산화거동을 알아보려고 7075 합금만으로 산화실험을 행하였고, 이와는 별도로 산화촉진제인 SiO₂를 사

Table 1. Composition of Alloys used (bal. Al)

Mg	Zn	Cu	Cr	Si	Fe	Mn	Ti
2.1	5.1	1.2	0.2				
~	~	~	~	<0.4	<0.5	<0.3	<0.2
2.9	6.1	2.0	0.4				

용했을 때의 성장거동을 알아보기 위해 합금 위에 정량의 SiO₂를 깔아 산화실험을 행하였다. 사용한 SiO₂는 Junsei Chemical Co(일)의 시약급으로서 입径은 12~20 μm였다. 산화온도는 1223~1423K로 설정하였으며, 승온속도는 5 K/min, 최고온도유지시간은 최장 40시간으로 실험하였다. 무게증가량을 측정함으로써 산화반응의 정도를 가능하였고, 온도증가에 따른 무게변화 및 반응상태를 고찰하기 위하여 TG/DTA(Thermoflex Series, Rikaku, Japan)를 사용하여 1573K까지 승온하였다. 이 때의 승온속도는 20 K/min였다. 열분석을 위한 시편은 7075 합금을 1 mm 두께로 가공하여 50 mg을 취하여 준비하였다. 산화실험을 끝낸 시편은 세로로 절단하여 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였다. 성장기구해석에 중요한 역할을 하는 것으로 알려진 성장시 성장전면에 존재하는 상을 고찰하기 위하여 산화를 중단시킨 복합재료의 성장전면을 SEM으로 관찰하고 EDS로 분석하였다. 필요한 경우 XRD로서 상분석을 행하였으며 이때의 분석조건은 2θ=20°~80°, 주사속도는 2°/min으로 하였다. 반응물의 상분할 측정은 형광분석기를 사용하였다. Fig. 2는 실험 과정을 도식화한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 7075 Al-합금의 산화거동

합금의 산화거동을 관찰하기 위해 1223K, 1323K, 1423 K 각 온도에서 40시간까지 최고 온도를 유지해 보았으나

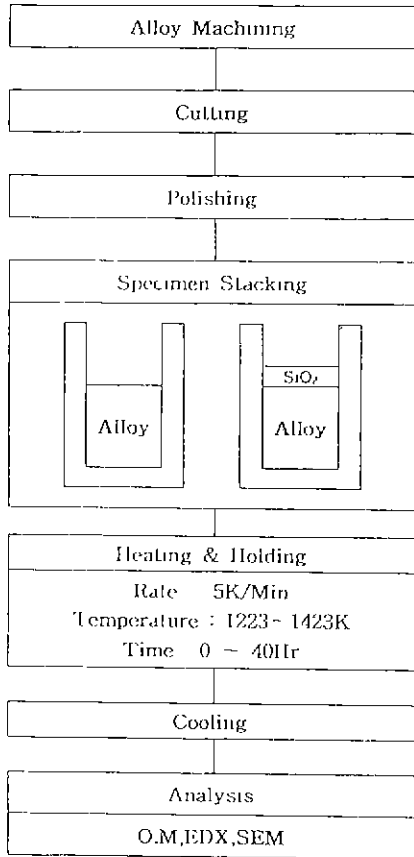


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

얇은 피막 형성에 따른 무게증가 외에는 무게증가가 없었다. 피막의 미세구조 및 상분석을 위하여 산화물 피막을 SEM으로 관찰해 보았다. 1423K에서 바로 로에시 켜낸 시편을 SEM으로 관찰해 본 성장전면 사진의 일부가 Fig. 3이다. 육안으로 보았을 때 얇은 회색의 피막이 급냉되면서 갈라져 알루미늄 금속과 짙은 회색부분이 드러났는데, 왼편의 얇은 회색부분과 이들이 갈라지면서 드러낸 가운데의 금속부위 그리고 오른편의 짙은 회색부분을 보이고 있다. 왼편과 오른편의 산화물을 확대한 미세구조사진이 Fig. 4이며 전반적인 EDS분석을 그 옆에 붙였다. 얇은 회색은 EDS 분석결과 Mg만이 나타나는 것으로 보아 MgO임을 짐작할 수 있으며(Fig. 4(a)), 짙은 회색은 Mg와 Al peak가 함께 나타나는 것으로 보아 MgAl₂O₄임을 짐작할 수 있다(Fig. 4(b)). 1323K에서의 관찰 결과도 이와 큰 차이가 없었다. 따라서 산화물피막은 MgO 아래에 MgAl₂O₄가 놓인 층상구조임을 알 수 있다

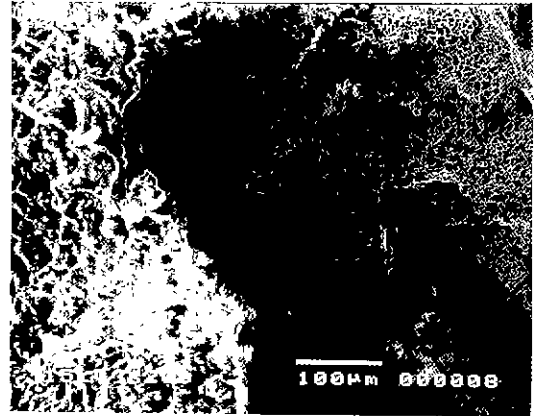


Fig. 3. SEM photographs of oxides on the Al-alloy

지금까지의 Mg를 포함한 Al-합금의 용융산화거동연구 결과, Mg는 MgAl₂O₄와 MgO를 형성하여 Al₂O₃의 계속적인 성장을 돕는다고 알려지고 있다. 온도와 합금조성, 산소분압 등에 따라 두 Mg-계 산화물의 형성여부와 그 양은 다양한데, MgO와 MgAl₂O₄가 각각 어떤 경우에, 얼마나 형성되는지는 확실하지 않으나, 연구결과를 종합 요약하면 다음과 같다. 산화성이 Al보다 더욱 크고 자체적으로 열린 산화막을 형성하는 가벼운(비중 : 1.7) Mg가 반응면의 최첨단에서 우선 안정한 MgAl₂O₄를 형성함으로써 보통 Al용체위에 형성되는 Al-산화물 보호 피막을 만들지 못하게 막는다. Mg가 풍부한 경우 이층을 통해 Mg의 확산이 Al보다 빨리 일어나 최전면에 MgO를 형성할 수도 있다 MgO가 먼저 형성된 후 Al과의 반응을 통해 MgAl₂O₄가 형성된다는 보고도 있다⁶⁾. 산소는 Mg-산화물의 입계나 미세균열, 기공을 통해 Al용체와 접촉하여 거시적으로 Al₂O₃의 계속적인 산화가 이루어지는 것으로 짐작되고 있다.

Fig. 4(a)의 MgO는 (b)의 MgAl₂O₄보다 치밀하며, MgO피막 아래에 MgAl₂O₄가 존재한다. 이런 층은 다른 연구^{5,6,9)}에서도 관찰되었으며, 치밀한 MgO층의 균열이나 덜 치밀한 MgAl₂O₄의 기공을 통해 거시적 산화는 가능해 질 수 있다. 거시적 산화가 이루어지지 않았던 Al-Mg 2원계 합금의 산화거동에 관한 다른 연구결과⁷⁾에 의하면 최첨단면의 MgO가 치밀한 조직을 갖고 있어 계속적인 산화를 방해하지만, 이 피막을 기계적인 방법으로 파괴하면 복합재료 핵형성이 된다고 한다.

Fig. 5는 합금의 열분석 결과이다. 온도증가에 따라 930℃까지 무게의 증가가 거의 없으며, 930℃ 부근에서 약간의 무게증가와 더불어 어떤 반응이 있었음을 알 수

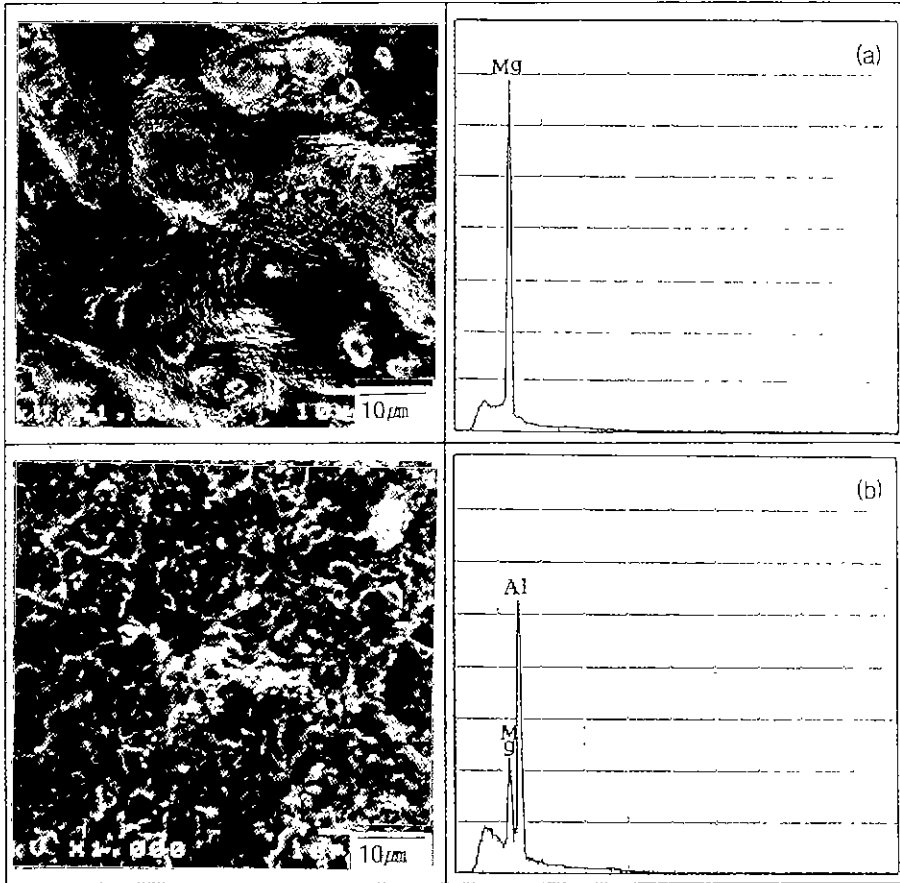


Fig. 4. Growth front morphology and EDS spectrum (a) light grey oxide (b) heavy grey oxide.

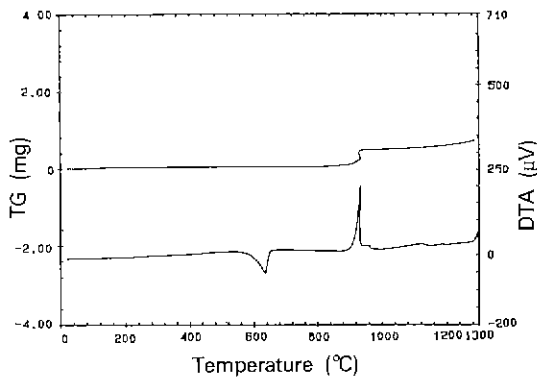


Fig. 5. DTA/TG curve of 7075 alloy.

있다. 이 온도에서 열역학적으로 일어날 수 있는 반응은 $MgAl_2O_4$ 의 생성으로 생각된다. $AlMgSi$ 합금의 용융산화물 DTA/TG로 분석한 성장 메커니즘은 먼저 $MgAl_2O_4$ (또는 MgO)가 생기고(초기산화), $\alpha-Al_2O_3$ 의 핵형성이 된

후(잠복기), 본격적인 복합재료층의 성장(부피성장)이 이루어지는 3단계의 거동을 보인다^{5,10}. 이 경우 Mg의 양이 어느정도 양까지는 작을수록 잠복기가 짧아지는 것으로 보고되고 있다. 이는 생성되는 Mg-계 산화물의 층이 얇아져 거시적 성장이 빨리 이루어지기 때문으로 짐작된다. Zn은 비등점이 907°C로서 이론적으로는 ZnO의 형성가능성도 있다. Zn이 포함된 다성분계 합금으로 복합재료를 성장시켰을 때 Zn은 용체 표면에 ZnO를 형성함으로써 거시적 Al_2O_3 의 성장을 돕는 것으로 연구되었다^{1,12,13}. 그러나 이번 연구에서 SEM과 EDS결과와 함께 고려할 때 930°C 부근의 peak를 ZnO의 형성으로 볼 수는 없다. Al합금내에 고용되어 있는 Zn는 비중도 커서(7.1), 짧은 시간에 따로 이탈하여 자체의 산화물을 형성할 가능성은 없는 것으로 생각된다.

3.2. 7075 Al-합금의 산화거동에 미치는 산화촉진재 SiO_2 의 영향

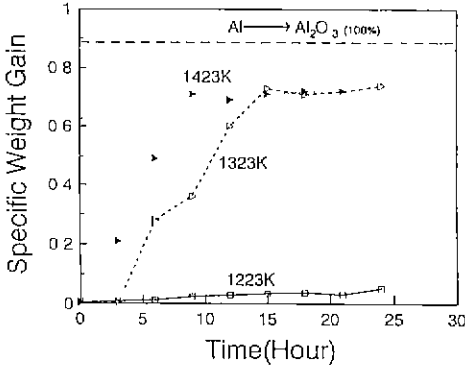


Fig. 6. Growth of the Al₂O₃/Al composite layer on 7075 alloy with SiO₂ reaction initiate.

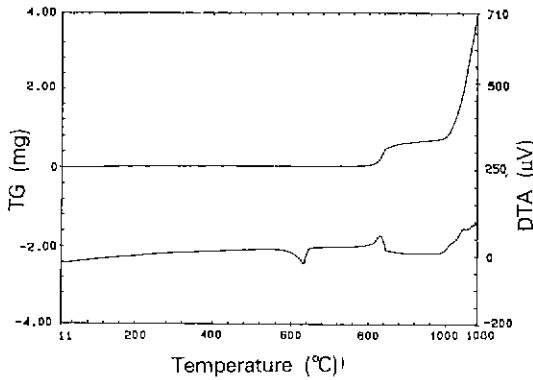


Fig. 7. DTA/TG curve of 7075 alloy with SiO₂ reaction initiate.

산화거동 관찰 결과 7075 합금은 복합재료의 모합금으로 적합하지 못한 것으로 3.1.에서 논하였으나 SiO₂를 산화촉진제로 사용했을 때의 결과는 완전히 달랐다. SiO₂를 31.8 mg/cm² 합금위에 균일하게 도포하고 1223K, 1323K, 1423K 각 온도에서 매 3시간마다 산화거동을 관찰한 결과가 Fig. 6이다. 순수 Al 금속이 완전히 Al₂O₃가 될 때의 무게증가는 189%인데, 이것을 100으로 잡은 비무게증가 값으로 산화거동을 나타내었다. 합금의 최대산화치가 이론치의 70~80%에 머무는 것은 용융산화의 일반적 성향으로서, 금속의 산화층내 잔존과 일부 증발이 그 원인이다. 무게증가량을 측정함으로써 1223 K에서는 미량의 무게증가만이 발생하였으나, 1323K에서는 약 3시간의 잠복기를 거친 후 거의 일정한 속도로 산화하여, 15시간 후에는 산화가 완결되었음을 알 수 있다. 1423K에서는 잠복기도 없이 일정한 속도로 산화가 진행되어 9시간 후에는 Al합금이 전량 소모되었다. 이는 SiO₂를 산화촉진제로 사용하면 적정 이상의 온도

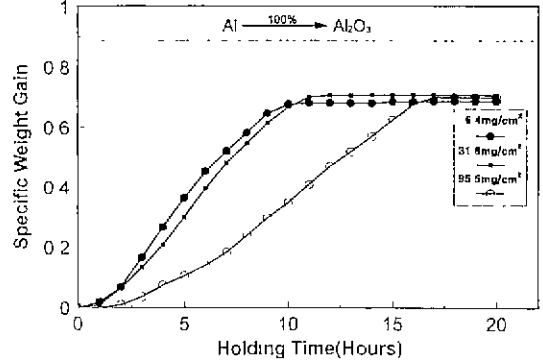


Fig. 8. Growth of the Al₂O₃/Al composite layer on 7075 alloy with various SiO₂ reaction initiate quantity at 1323K.

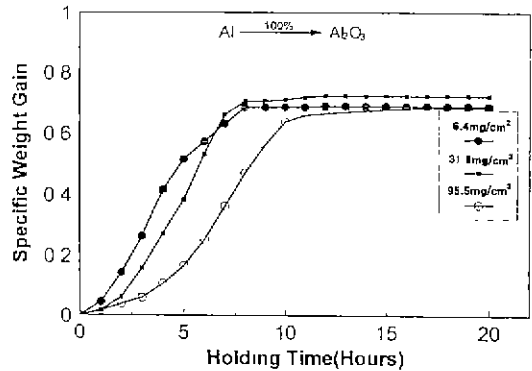


Fig. 9. Growth of the Al₂O₃/Al composite layer on 7075 alloy with various quantity at 1423K.

에서 잠복기를 줄이거나 없앨 수 있음을 보여준다. 합금만으로는 산화층 성장이 거의 없었던 것이 SiO₂가 있음으로 해서 산화속도와 량이 급등하는 것은 4Al+3SiO₂→2Al₂O₃+3Si 반응에 의해 조기산화가 촉진되기 때문이다. 이 반응은 합금표면과 SiO₂ 사이에서 일어나며, 산화온도에서 큰 음의 자유에너지 값을 갖는다.

이를 좀 더 자세히 확인하기 위하여 SiO₂를 31.8 mg/cm² 합금위에 균일하게 깔고 열분석을 행한 결과가 Fig. 7이다. Fig. 5와 비교하면 더욱 그 영향을 뚜렷이 알 수 있는데 1000°C까지의 경향은 거의 같으나 Fig. 7에서는 1000°C 이후 반응과 함께 급격한 무게성장이 시작됨을 알 수 있다. Fig. 6에서 950°C와 그 이상의 온도에서의 산화거동이 큰 차이를 보이는 것도 SiO₂가 산화촉진제로 사용되는 경우 이 DTA/TG 결과로서 잘 설명된다.

산화촉진제의 양에 따른 산화거동변화를 보기 위하여 1323K, 1423K에서 시간증가에 따른 무게증가량을 측정

하였다. SiO₂의 양은 6.4, 31.8, 95.5 mg/cm²으로 변화시켰으며, 매시간 산화되는 양을 측정하여 비무게증가로 나타내었다(Fig. 8, 9). SiO₂의 양이 6.4 mg/cm²일 때와 31.8 mg/cm²일 때의 산화량 증가양상은 비슷하지만, SiO₂의 양이 많은 95.5 mg/cm²의 경우는 산화촉진효과가 다소 떨어짐을 알 수 있다. 이런 경향은 낮은 온도에서 더욱 뚜렷하다. 이것은 SiO₂층이 두꺼우면 반응에 의해 고상으로 석출될 수 있는 Si(Si의 융점은 1410°C)의 양이 많아지므로 석출된 Si가 산화층 성장경로를 막으면서 Al과 산소의 접촉을 저해하기 때문으로 믿어진다. 이로서 산화촉진효과를 얻고자 하는 SiO₂의 양은 많을 필요없음을 알 수 있다.

1323K, 1373K, 1423K 각 온도에서 산화시킨 복합재

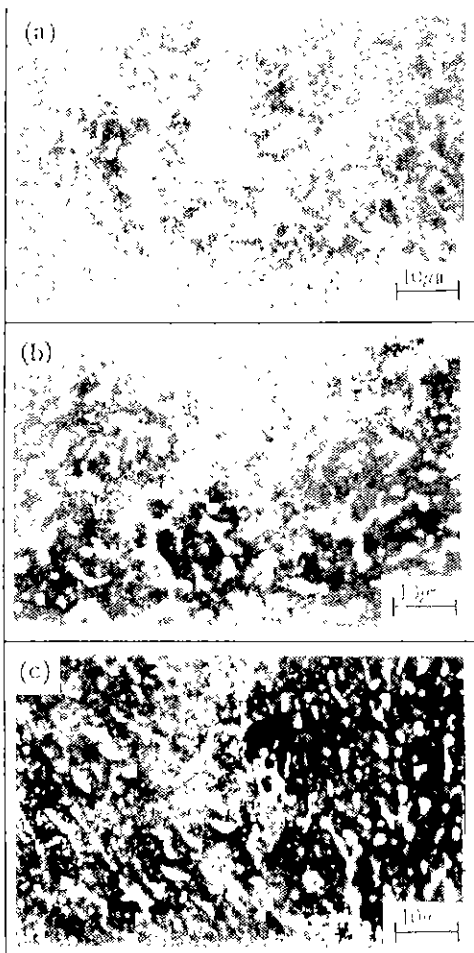


Fig. 10. Optical microstructure of Al₂O₃/Al composite which growth was incompleated. (a) 1323K (b) 1373K (c) 1423K

료의 미세구조 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 이 사진은 합금이 다 소모되기 전에 산화를 중단하고 꺼내어 가공한 시편의 미세구조이다. 1~5 μm 크기의 금속상이 세라믹 매트릭스내에 고루 분포하고 있으며, 대체로 산화온도가 높을수록 점 형태로 존재하는 금속상이 많음을 알 수 있다. 금속상의 분율을 형광분석기로 상분석하여 성장 온도에 따른 분율변화를 보인 도표가 Fig. 11이다. 반응

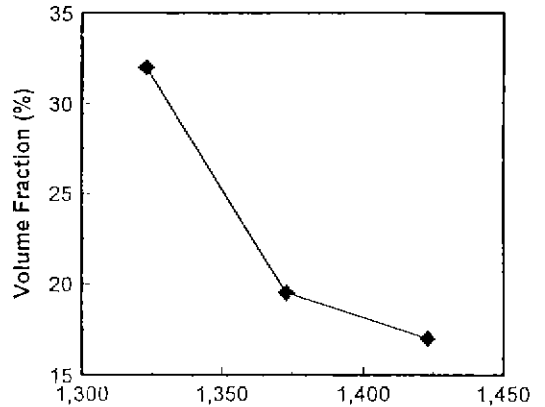


Fig. 11. Change of metal fraction with oxidation temperature.

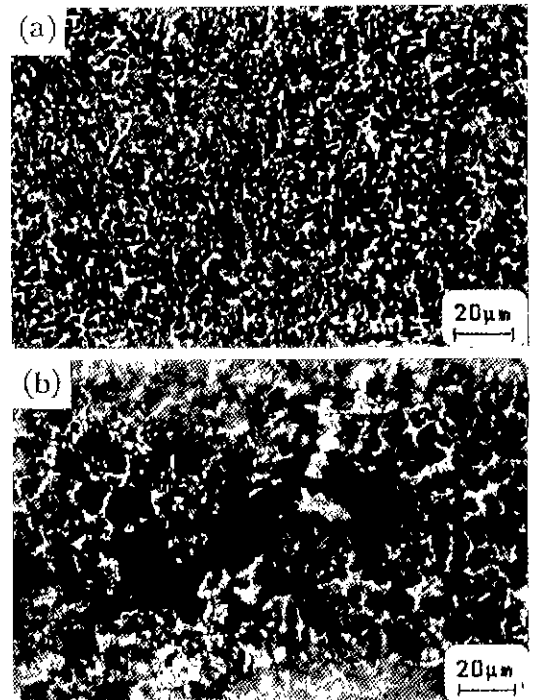


Fig. 12. Optical microstructure of Al₂O₃/Al composite grown at 1323K.

온도가 증가될수록 금속상의 분율이 낮아져 1323K에서 32%에 이르던 양이 1423K에서는 약 17%로 낮아졌다. 이것은 온도가 높을수록 산화가 많이 이루어져 금속상의 분율이 낮아지는 경향을 보여주는 것이다¹⁶⁻¹⁹⁾.

Fig. 12는 1323K에서 용융산화시킨 각 부위별 광학현미경 조직사진이다. 산화물의 조직(Fig. 12(a))은 가장 아래 부분(Fig. 12(b))을 제외하곤 위치와 별 관련없이 비슷한 형태로 금속상이 고루 분포하며 공극은 거의 발견되지 않았다. Fig. 12(a) 부위를 XRD로 상분석(Fig. 13)한 결과, α -Al₂O₃와 Al 이외의 상은 존재하지 않았다. Fig. 12(b)은 산화가 시작된 복합재료 최하단에서 볼 수 있는 조직인데, 윗 부분과 달리 조직이 미세하지 못하며, 큰 공극도 포함하고 있음을 알 수 있다. 이 부분을 HCl용액으로 잔류금속을 제거하고 X-선 회절분석(Fig. 14)을 한 결과, 반응생성물의 가장 아래 부분은 MgAl₂O₄임을 알 수 있었다. Mg가 포함되는 합금의 용융산화에서 산화물의 거시적 성장을 돕는데 중요한 역할을 하는 것이 MgAl₂O₄이며, 이 위치에 MgAl₂O₄의 존재는 다른 연구 결과에서도 관찰된 바 있다¹¹⁾. 이 산화물이 성장이 시작된 부분에 위치하고 있는 것은 산화초기 생성된 MgAl₂O₄의

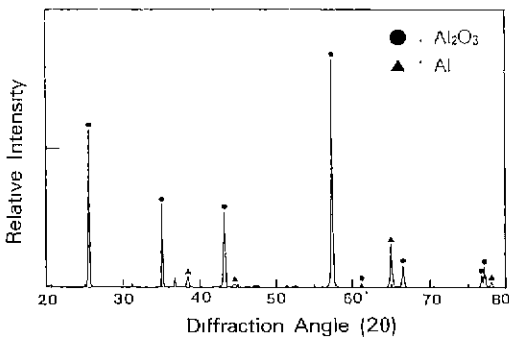


Fig. 13. X-ray diffractogram of Al₂O₃/Al composite exposed 20 hours at 1323K.

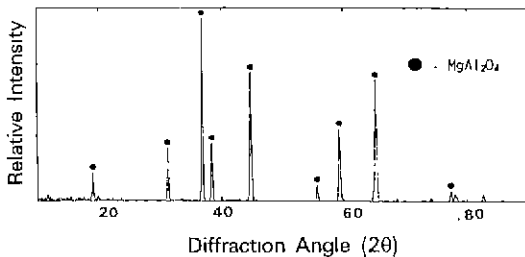


Fig. 14. X-ray diffractogram of bottom part (Fig. 12(b)) of the Al₂O₃/Al composite.

기공이나 균열을 통해 거시적 산화가 시작된다는 Fig. 3, 4, 5를 통한 고찰 결과를 잘 뒷받침하고 있다.

성장기구해석에 중요한 역할을 하는 것으로 알려진 성장시 성장전면에 존재하는 상을 고찰하기 위해 산화 성장중 중도에서 중단하고 SEM 관찰과 EDS분석을 행하였다(Fig. 15). 표면에 존재하는 상은 실험온도에 따라 달랐다. 1323K에서 성장시킨 최전면에는 이미 Fig. 4에서 본 바와 같은 조직위에 흰 입자들이 뿌려진 형상이며, 이를 분석한 결과 Zn, Al, Mg peak가 존재하였으며 흰 입자는 ZnO로 분석되었다. 1423K에서는 표면에 많은 조개껍질같은 것이 세워져 있는 듯한 모습인데, 이를 분석하였더니 Zn peak만이 두드러지고 있다. Zn가 포함된 다른 합금의 고온산화거동^{11,30)}에서도 이런 조직을 볼 수 있는데 이는 고온에서 Zn의 높은 증기압으로 인하여 기상의 Zn이 증발하면서 산소와 반응하여 휘스커 상의 ZnO를 만드는 결과이다. Zn가 포함되는 합금의 산화거동에서 Zn는 합금의 점성을 낮추어 산화거동을 돕는 역할도 하지만³⁰⁾, 이보다는 비등점이 907°C로 높은 증기압을 공정온도에서 가지므로 거시적 산화를 위한 통로를 여는 역할을 하는 것으로 생각된다. 증발되는 Zn는 산소와 만나 열린 ZnO 산화층을 형성하므로 쉽게 복합재료층이 성장할 수 있도록 한다. 다만 Zn는 무겁고 (비중 : 7.1) 합금내에 고용되어 있으므로 따로 이탈하여 자체의 산화물을 형성하는 것이 용이하지는 않다. 그러나 최첨단층에서 Al합금용체가 노출되고 일단 거시적 산화가 시작되면 합금 용체 내부로부터 산화층쪽으로 증발하여 ZnO를 형성할 것으로 생각된다. 같은 시간 산화시켰으나 거시적 산화가 일어나지 않았던 3.1의 결과는 이와 같은 생각을 뒷받침한다. 따라서 Zn이 포함된 합금에서는 초기성장은 MgAl₂O₄(MgO)가 주도하고, 이후 Zn이 증발하면서 ZnO를 형성함으로써 증기 이후의 거시적 성장을 주도하는 것을 알 수 있다.

복합재료의 미세조직은 방향에 따라서 그 차이점을 보이지 않았으나, XRD 분석결과는 방향에 따라 다른 결과를 보였다. 같은 시편을 성장방향에 수직하게 조사한 경우(Fig. 16(a))와 성장방향에 평행하게 조사한 경우(Fig. 16(b))의 XRD peak는 각 결정면의 회절강도에서 뚜렷한 차이를 보이고 있다. (a)의 경우 주 peak는 (113) 면이고, (116), (030), (110), (012), (024) 면에서 높은 강도를 보인다. 이는 α -Al₂O₃ 분말의 주요 peak와 크게 다르지 않은 경향이다. 그러나 (b)의 경우에는 (a)에서는 없던 (1·0·10) 면의 peak가 높게 나타나 있으며, (a)의 주요 peak 중에는 (116) 정도만이 주요 peak로 남아 있음을 알 수 있다. 이런 분석결과를 놓고 볼 때 용융산화에 의한

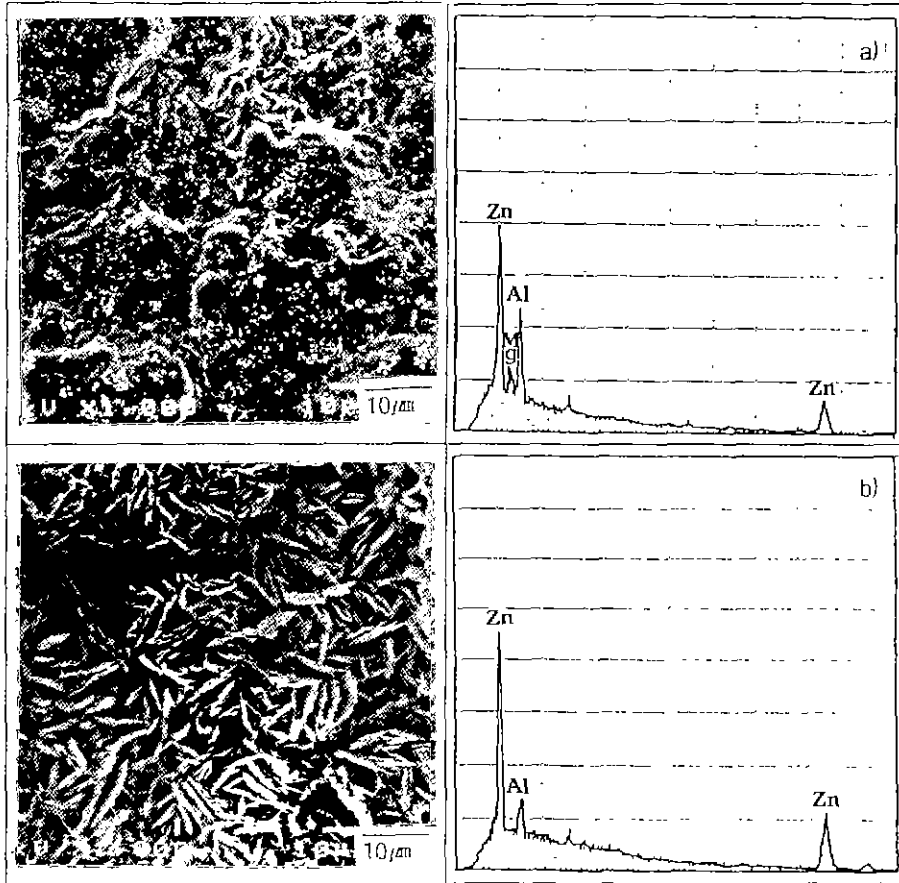


Fig. 15. Growth front morphology and EDS spectrum of composites using SiO₂ reaction initiate exposed at (a) 1323K (b) 1423K.

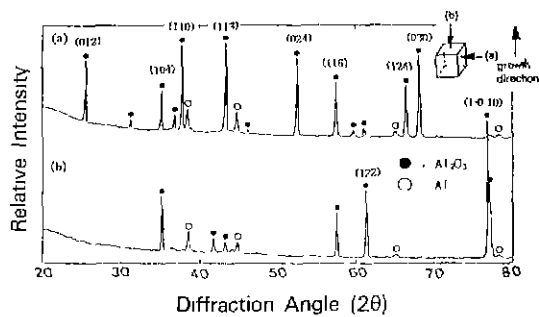


Fig. 16. XRD patterns showing variation of peak intensity with direction of X-ray radiation (a) vertical (b) parallel plane to growth direction of the composites.

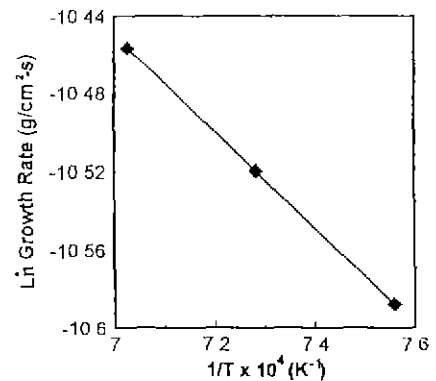


Fig. 17. Relation between growth rate and temperature.

복합재료층은 대단히 일정한 결정학적 방향성을 갖는 것을 짐작할 수 있으며, 거시적 성장방향이 육방정이

기본구조인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 c-축과 일치함을 알 수 있다. 이와 같은 관찰은 다른 연구결과에서도 논한 바 있다¹⁰⁾.

이미 형성된 산화피막에 용융산화에 의한 균일한 성장이 진행된다고 생각되는 시점인 31.8 mg/cm²일 때를 기준으로 하여 산화속도와 온도와의 관계를 고려하여 겔보기 활성화에너지를 구하였다(Fig. 17). 그 결과 활성화에너지 값이 111.8 kJ/mol로 나타났다. 이 값은 Nagelberg⁹⁾ 등이 Al-3Mg-10Si 합금을 사용하여 얻은 결과인 400 kJ/mol, Vlach⁶⁾ 등이 Al-2.8Mg-5.4Si 합금으로 얻은 결과인 270 kJ/mol보다는 매우 낮은 값이며, 다성분계 합금에 산화촉진제 SiO₂를 써서 실험한¹²⁾ 값인 89 kJ/mol보다는 조금 높은 값이다. 따라서 7075 합금에 산화촉진제 SiO₂를 사용하면 Al-Mg-Si 합금보다 더욱 쉽게 복합재료를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

항공기용 합금으로 널리 쓰이는 AlZnMg 합금을 용융산화에 의한 Al₂O₃금속 복합재료 제조의 모합금으로 사용하고자 하였던 연구의 결과는 다음과 같다.

1. AlZnMg 합금만으로는 거시적인 산화층 성장이 이루어지지 않았다.

- 산화층의 최전면은 MgO와 MgAl₂O₄로 덮여있었다.

2. AlZnMg 합금 위에 분말형태의 SiO₂를 일정량 깔고 산화실험을 행하였더니 거시적인 산화층성장이 이루어졌다.

- SiO₂는 산화촉진제로 작용하며, Al과 thermit 반응에 의해 초기산화물 용이하게 하는 것으로 생각된다. SiO₂ 양이 많을 경우에는 산화온도에서 고상으로 석출하는 Si가 계속적인 성장을 위한 통로를 막음으로 오히려 거시적 성장을 저해한다.

- 산화온도가 높을수록 얻어지는 복합재료내의 금속이 차지하는 비율이 낮았다.

- 산화층의 최전면에는 ZnO가 주상을 이루고 있었다. 산화온도에서 증발되는 Zn는 산소와 만나 다공질의 ZnO를 형성함으로써 산화층의 성장을 돕는다.

- 성장층의 방향에 따라 X-선 회절분석을 한 결과 산화층의 성장방향은 α-Al₂O₃의 c-축방향과 거의 일치함을 알 수 있었다.

- 산화층 성장의 겔보기 활성화에너지는 111.8 kJ/mol로서 지금까지의 연구결과와 비교하여 비교적 낮은 값을 보였다. 따라서 AlZnMg 합금 위에 SiO₂를 산화촉진제로 사용하면 용이하게 복합재료를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. M.S. Newkirk *et al.*, "Formation of Lanxide™ Ceramic Composite Materials," *J Mater. Res.*, **1**, 81-89 (1986).
2. 김일수, "용융산화법으로 제조한 세라믹기 복합재료," *요업재료의 과학과 기술*, **9**(6), 637-645 (1994).
3. M. Sindel and N. Claussen, "Growth and Microstructural Development of Melt-Oxidation Derived Al₂O₃/Al-Base Composites," *Brit. Ceram. Proc.*, 205-10 (1990).
4. M. Sindel *et al.*, "Influence of Magnesium-Aluminium Spinel on the Directed Oxidation of Molten Aluminium Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2615-18 (1990).
5. D. Salas *et al.*, "Nucleation and Growth of Al₂O₃/Metal Composites by Oxidation of Aluminium Alloys," *J Mater Res.*, **6**(9), 1964-81 (1991).
6. K.C. Vlach *et al.*, "A Thermogravimetric Study of the Oxidative Growth of Al₂O₃/Al Alloy Composites," *J Mater Res.*, **6**(9), 1982-95 (1991).
7. A.S. Nagelberg, "Observation on the Role of Mg and Si in the Directed Oxidation of Al-Mg-Si Alloys," *J. Mater Res.*, **7**(2), 265-68 (1992).
8. S. Antolin *et al.*, "Formation of Al₂O₃/Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminium-Magnesium-Silicon Alloys: Part I, Microstructural Development," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2), 447-54 (1992).
9. A.S. Nagelberg *et al.*, "Formation of Al₂O₃/Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminium-Magnesium-Silicon Alloys: Part II, Growth Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2), 455-62 (1992).
10. I.S. Kim and H.W. Henniecke, "Oxidationsverhalten einer AlSiMg-Legierungsschmelze," *ALUMINIUM*, **69** (3), 269-72 (1993).
11. V.S.R. Muthy and B.S. Rao, "Microstructural Development in the Directed Melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si Alloys," *J Mater Sci.*, **30**, 3091-97 (1995).
12. A.S. Nagelberg, "Growth Kinetics of Al₂O₃/Metal Composites from a Complex Aluminium Alloy," *Solid State Ionics*, **32/33**, 783-88 (1989).
13. I.S. Kim and H.W. Henniecke, "Oxidationsverhalten von AlSiCuZn-Legierungen bei 900 bis 1300°C," *ALUMINIUM*, **68**(7), 592-97 (1992).
14. E. Breval *et al.*, "Microstructure and Composition of Alumina/Aluminium Composites Made by Directed Oxidation of Aluminium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2610-14 (1990).
15. S. Lee and D.K. Km, "The Effect of Oxide Additives in Filler Materials during Directed Melt Oxidation Process," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7,8), 795-805 (1990).

16. M.K. Aghajanian *et al.*, "Properties and Microstructures of Lanxide $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Ceramic Composite Materials," *J. Mater. Sci.*, **24**, 658-70 (1989).
17. I.S. Kim and H.W. Henricke, "Composites Made by Directed Oxidation of Al-Alloy with Alummosilicate Fibers," *Interceram*, **41**(2), 75-78 (1992).
18. E. Manor *et al.*, "Microstructure Evolution of SiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Composites Produced by Melt Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1777 (1993).
19. 김일수 and H.W. Henricke, "용융산화법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 세라믹스의 미세구조와 기계적 성질," 한국요업학회지, **31**(10), 1169-75 (1994).
20. I.S. Kim and H.W. Henricke, "Einflu von Zusatzelementen auf die Bildung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Metall}$ Verbundkorpers durch Schmelzoxidation von Al," *Keram. Z.*, **46**(5,6), 312-314, 388-392 (1994).