

Al-합금의 용융산화거동에 미치는 SiO₂ 도판트 량의 영향

강 정 윤 · 김 일 수*

부산대학교 금속공학과

*동의대학교 신소재공학과

The Effects of the Amount of SiO₂ Dopant on the Melt Oxidation Behavior of the Al-Alloy

Chung-Yun Kang and Il-Soo Kim*

Dept. of Metal Eng. Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735

*Dept. of Advanced Materials Eng. Dong-eui Univ., Pusan 614-714

(1998년 12월 30일 받음, 1999년 5월 12일 최종수정본 받음)

초 록 Al-합금의 용융산화에 의한 Al₂O₃ 복합재료의 형성거동에 미치는 SiO₂ 도판트량의 영향에 대하여 연구하였다. 알루미늄이나 도가니내의 Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu합금 위에 SiO₂ 분말을 0.03, 0.06, 0.10, 0.16 g/cm² 각각 도포하였다. 산화거동은 1373K에서 10시간 동안 산화시킨 후 무게증가 측정을 통하여 조사하였다. 산화층의 거시적 형상은 광학현미경으로 관찰하였다. 산화층의 최첨단면과 단면은 SEM으로 관찰하였고, EDX로 분석하였다. SiO₂ 분말은 Al과의 테르미트 반응에 의해서 산화층 성장의 잠복기를 줄이고, 산화를 촉진하는 역할을 하였다. SiO₂량이 많으면 반응에 의해 고상석출하는 Si가 복합재료 내의 Al-합금 채널을 막아 층성장속도가 늦어졌다. 그러나 도판트량이 적은 경우보다 합금 전면에 걸쳐 균일한 산화촉진 반응이 일어났고, 치밀한 미세조직을 갖는 균일한 층성장을 이루었다.

Abstract The effect of the amount of SiO₂ dopant on the behavior of Al₂O₃-composite formation by melt oxidation of Al-alloy was examined in this paper. The SiO₂ powder was spread on the top surface of the Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy in the alumina crucible. The selected amount of each powder was 0.03, 0.06, 0.10, 0.16 g/cm². The oxidation behavior was determined by observing the weight gain after the heat treatment for 10 hours at 1373K. The macroscopic structure of formed oxide layer was examined by an optical microscope. The top surface and the cross-section of the grown oxide layer were investigated by SEM and analysed by EDX. The SiO₂ powder was determined to enhance oxidation by thermit reaction with Al which reduced the growth incubation period of the oxidation layer. As the amount of the SiO₂ dopant increased, the growth rate decreased due to the precipitated Si which blocked the Al-alloy channel in the composite material. However, more uniform layer was obtained due to the occurrence of the enhanced oxidation reaction in the whole alloy surface compared to the case of addition of less amount of dopant.

1. 서 론

용융산화법(Directed Melt Oxidation process)은 알루미늄합금의 산화성을 이용하여 Al₂O₃ 복합재료를 제조하는 방식으로 1986년부터 연구되기 시작한 공정이다.¹⁾ 이 공정으로 얻은 재료는 용융 Al이 표면으로부터 산화된 산화물이 매트릭스가 되고, 산화하지 않은 금속은 세라믹 매트릭스 내에 균일하게 분포하여 금속상과 세라믹상이 서로 3차원적으로 맞물린 미세구조를 갖는다. 충전재(filler)로 섬유나 입자를 사용하면 더욱 다양한 복합재료를 얻을 수 있다. 현재 제조가 시도된 재료로는 Al-합금을 원료로 한 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, 잔

류 금속상이 인성을 보강하여 줄 수 있는 잇점이 있다. 그러나 성장속도가 하루에 5~30 mm 정도로 낮으며, 공정 변수 조절에 따른 산화 메카니즘과 미세구조의 상관관계가 아직 확실하게 규명되어 있지 않음으로서 재현성이 있는 공정조건의 파악이 요구된다. 복합재료제조 원료로 쓰일 Al-합금은 산화속도가 높아 생산성이 있어야 하며, 복합재료의 성장이 균일하게 이루어져야 near net shape의 제품 제조가 가능하다. 그 밖에도 미세구조가 치밀하여야 하는데, 기공율이 가급적 작고, 기공이 있더라도 그 크기, 분포, 체적비 및 금속의 함유량, 분포가 적당하여야 할 것이다.

본 연구에서는 더욱 산화량이 크며, 균일하고 치밀한 미세구조를 가지는 복합재료를 제조하기 위하여 그간의 체계적인 연구^{2~4)}로 얻은 오원계 Al 합금 위에 산화 촉진제로서 SiO₂를 도포하고 성장속도와 산화층의 거시적 형상, 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다. SiO₂의 영향은 다른 연구^{4~6)}에서도 부분적으로 행해진 바 있어, 산화속도를 빨리 한다는 것이 밝혀 졌으나, 도포량의 영향에 대하여서는

언급이 없었다. 이를 통해 균일하고 치밀한 미세구조를 갖는 복합재료층을 빠르게 얻을 수 있는 조건을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

밀폐된 상태에서 Ar Gas를 주입할 수 있는 지그를 사용하여 전기로에서 용해한 후, Cu 주형에 주입함으로써 직경 20mm의 Al-1Mg-3Si-3Zn-1Cu 합금을 얻었다. 제조한 합금은 주조중 생긴 산화피막을 제거하기 위하여 외경을 선반으로 가공하고, 10mm두께로 절단한 후 양면을 SiC 연마지 1000번으로 최종 연마하였다. 이렇게 준비된 합금실린더를 내경이 20mm인 알루미늄 도가니에 넣은 후, 그 위에 시약급 SiO₂ 분말 (Junsei Chemical Co., 입경: 12~

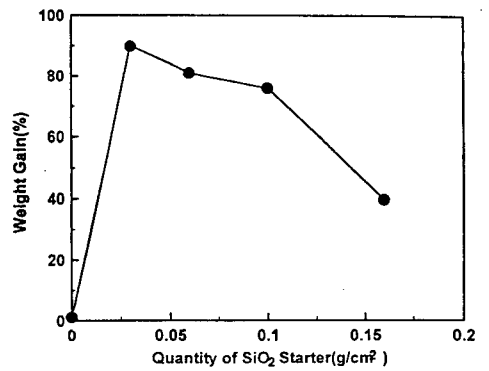


Fig. 1. The effect of the amount of SiO₂ dopant on the oxidation rate of Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy at 1373K for 10 hours.

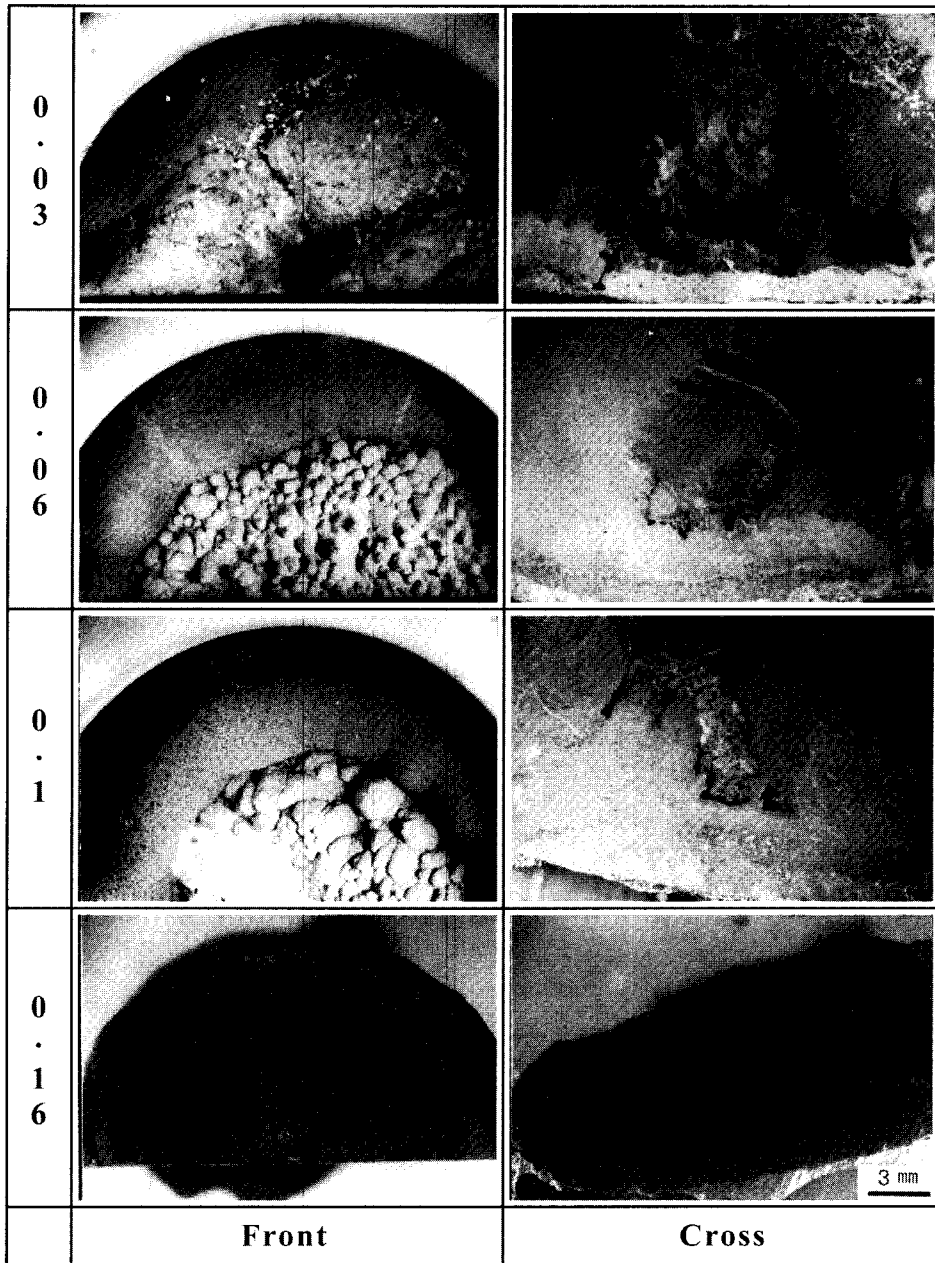


Fig. 2. Optical macrostructures of the oxide layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy using various quantity of SiO₂ dopant(g/cm²).

20 μm)을 각각 0.03, 0.06, 0.1, 0.16g/cm² 씩 도포하였다. 즉 합금의 단면적이 3.14cm² 이므로 0.10, 0.20, 0.30, 0.50g 의 SiO₂ 분말을 놓은 후 톱톡 쳐서 균일하게 분포되도록 하였다. 도가니를 Box 로에 넣고 공기분위기에서 1373K까지 5K/min의 승온속도로 가열하여 10시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 산화량은 합금이 삽입된 상태에서 산화처리 전·후의 무게의 차로 산정하였고, 무게의 측정 은 1/100g까지 측정가능한 전자저울을 사용하였다. 그 후 도가니를 세로로 절단하여 거시적 형상을 보고, 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 산화층의 단면과 위에서 본 면을 SEM으로 관찰함으로써 균일성장정도와 산화메카니 즘을 알아보하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 10시간 산화 후의 산화량을 나타낸 것이다. 도 포량이 0.03g/cm²일 때 가장 높은 산화량을 나타내었으나 도포량이 증가할수록 낮은 산화량을 보이고 있으며, 0.16g /cm²일 때는 산화량이 40% 정도에 그치고 있다.⁴⁾ 이 합금의 촉진제가 없는 상태의 산화량은 산화피막만이 형성된 정도였다. Fig. 2는 형성된 산화층의 거시적 형상으로서 위에서 본 모습과 단면을 함께 나타낸 것이다. 산화촉진제량이 적을수록 불균일한 성장이 일어났으며, 벽면의 성장량이 중앙부의 성장량보다 높은 것을 알 수 있다. 즉 알루미늄의 핵이 같은 산화물인 알루미늄으로 이루어진 도가니의 벽면부 위에서 우선적으로 생성되어 조대하게 급성장하였고, 가운데 부분은 상대적으로 핵형성이 늦어 불균일한 성장이 일어났다. 이 산화층들의 미세조직을 Fig. 3에 나타내었다. 거시적으로 보았던 바와 같이 미세조직도 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 0.03의 경우 큰 기공이 많이 보이는 것은 이 경우만 산화가 완결된 상태이므로 Al이 모두 소모 되었기 때문이기도 하다. 이 결과만으로 산화속도적 측면에

는 도포량이 적은 것이 바람직하나 균일층성장과 치밀한 미세구조를 가진 복합재료층을 얻기 위해서는 두터운 산화촉진제층이 필요한 것으로 생각된다.

용융 Al 합금의 산화거동에 미치는 합금원소의 역할에 대해서는 많은 연구가 이루어졌는데^{3~12)} 이를 종합하면 다음과 같다. Mg은 비등점이 낮고 증기압이 높으므로 우선적으로 산화되어 1120K 정도의 온도에서 안정한 산화물인 MgO나 MgAl₂O₄를 형성한다. 산화피막이 생성되고 두꺼워지는 과정 중에 금속과 그 표면에 형성되는 산화피막과의 부피차에 의해 산화피막이 파괴되어 용융산화에 의한 계속적인 산화물의 성장이 가능해진다. Zn는 합금의 점성을 낮추어 산화거동을 돕는 역할도 하지만, 이보다는 높은 증기압(비등점: 1180K)을 공정온도에서 가지며 증발되는 Zn는 산소와 만나 휘스커 형의 열린 ZnO 산화층을 형성하므로 산소가 성장전면과 쉽게 접촉하여, 복합재료층이 성장할 수 있도록 한다. 다만 Zn는 무겁고(비중: 7.1), 합금내에 고용되어 있으므로 따로 이탈하여 자체의 산화물을 형성하는 것이 용이하지는 않으며, 일단 거시적 산화가 시작되면 합금 용체 내부로부터 산화층 쪽으로 증발하여 ZnO를 형성하는 것으로 생각된다. 형성된 ZnO는 Al과 반응하면 Al₂O₃가 형성하고 환원되므로, 일부는 증발되겠지만 빠르고 지속적인 산화에 중요한 역할을 한다. Zn과 Mg가 함께 포함된 합금에서는 초기성장은 MgAl₂O₄가 주도하고, 이후 Zn이 증발하면서 ZnO를 형성함으로써 중기 이후의 거시적 성장을 주도한다고 생각된다. 이밖에도 Si, Cu 등의 원소는 산화에 의해 생성된 α-Al₂O₃에 대해 Al-합금의 젖음성을 개선하고 용체의 점도를 낮추는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

이와 같은 인식을 바탕으로 산화층 성장 전면을 SEM과 EDX로 관찰해 보았다.(Fig. 4) 산화촉진제의 양에 관계없이 성장전면에 Mg의 peak는 낮게 나타나며, Zn의 peak

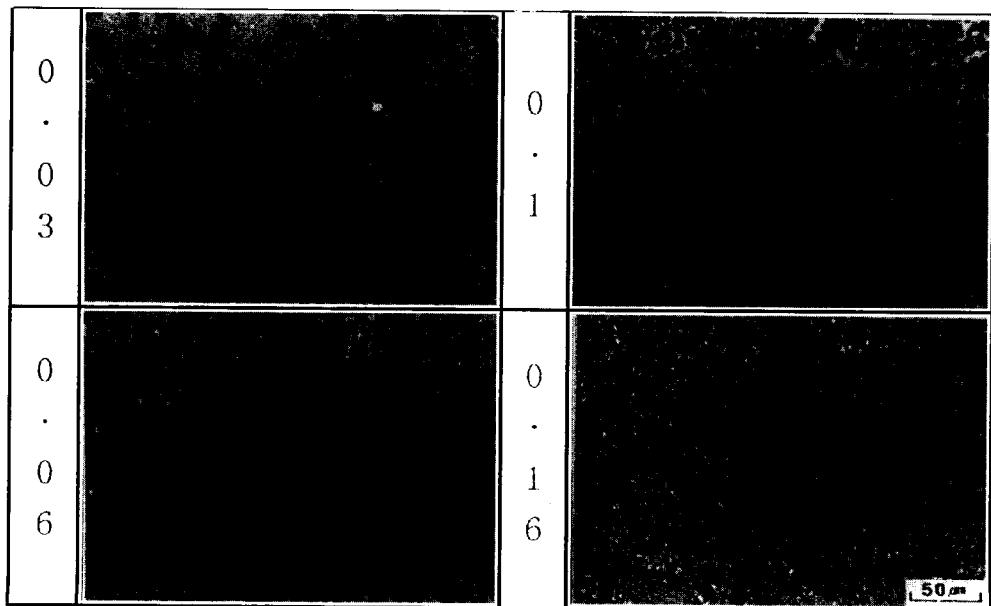


Fig. 3. Optical microstructures of the oxide layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy using various quantity of SiO₂ dopant(g/cm²).

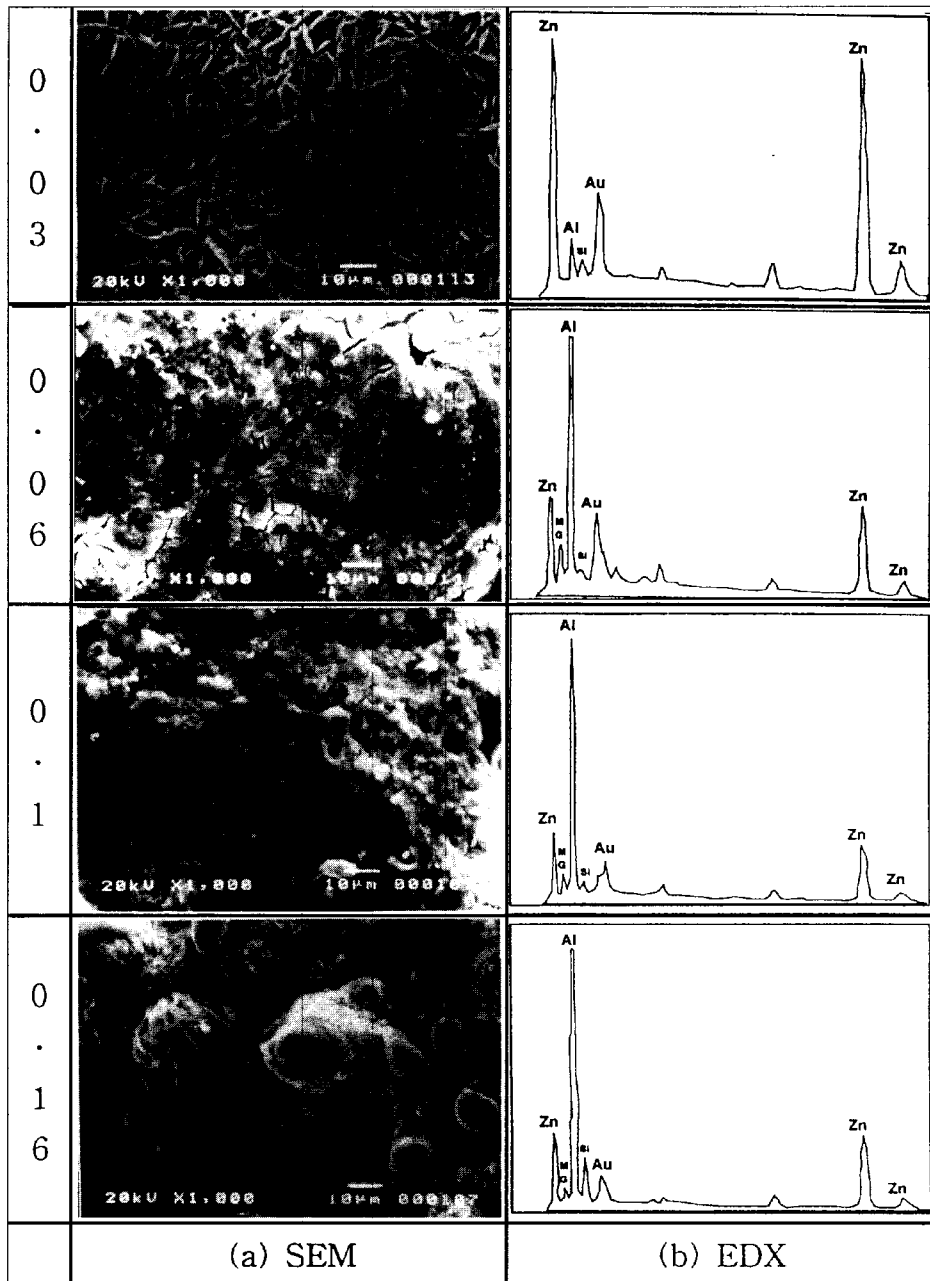
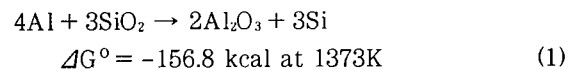


Fig. 4. SEM and EDX results of the top surface of the grown layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy with using various quantity of SiO₂ dopant(g/cm²).

는 전면에서 고루 높게 나타나고 있다. 특히 산화속도가 큰 0.03의 경우 Zn의 peak가 Al의 peak보다도 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. SEM 상으로 보이는 침상의 결정은 ZnO로서 다른 Zn포함 Al-합금의 산화거동관찰에서도 늘 관찰되고 있는 것이다.^{10~13)} 도포량이 가장 적은 0.03은 산화가 국부적으로 급격히 이루어졌으며, 따라서 불규칙적인 층성장과 치밀하지 못한 미세구조를 보인 것으로 생각된다. 0.06과 0.10의 경우는 부분적으로 크랙이 있는 형태이며, 0.16은 미세한 돌기가 성장전면에 존재하고 있고, 이 경우 치밀하고 균일한 산화층을 보였다.

SiO₂가 Al-합금 위에 도포되었을 때 Al 합금과 SiO₂ 사이에는 열역학적으로 Gibbs free energy가 큰 음의 값을

갖는 다음의 테르밋 반응이 발생한다.



이 반응으로서 용융산화에 의한 복합재료층 성장의 잠복기를 줄이고, 산화를 촉진하는 역할을 하는데,^{4~6)} 전체적으로 도포량이 많아질수록 산화속도는 느리지만 균일성장하는 경향을 나타내고 있다. 도포량이 적은 경우 SiO₂는 Al 합금이 용융되면서 팽창하여 액면이 둥글게 되므로 가장자리로 흐를 가능성이 있고 합금전면에 균일한 두께로 있지 않을 가능성이 생긴다. 따라서 양이 적은 경우는 반응 (1)

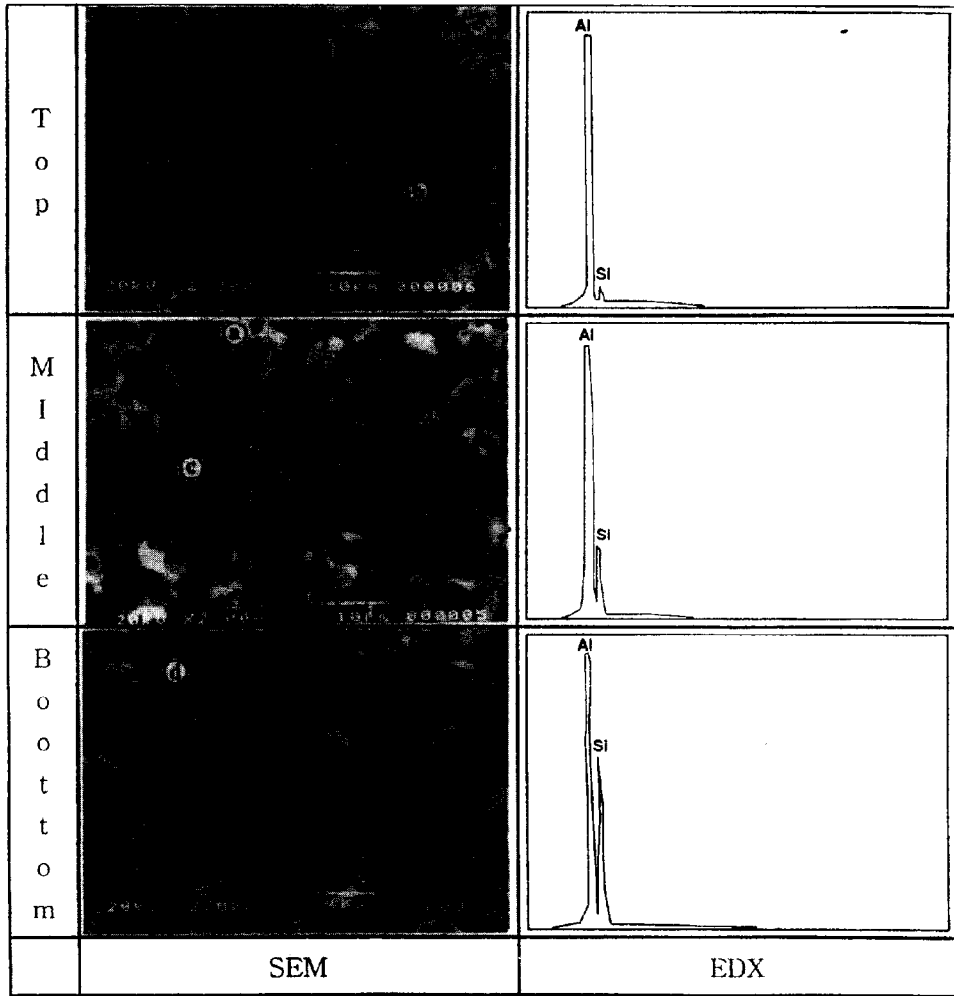


Fig. 5. SEM and EDX results of the cross-section of the grown layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy with the amount(0.16g/cm²) of SiO₂ dopant.

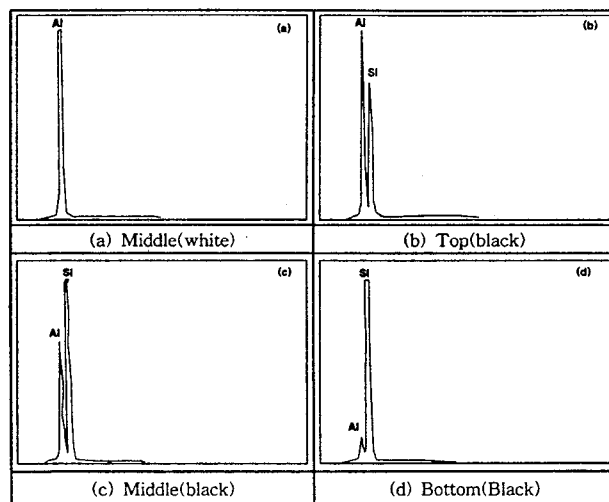


Fig. 6. EDX results of the points at Fig. 5.

이 균일하게 합금전면에서 일어나기 어렵다. 도포층이 두꺼워지면 반응 (1) 이 Al-용체 전면에서 균일하게 발생할 가능성이 커질 수 있다. 이와 같은 추론을 더욱 면밀하게 파악하기 위하여 성장단면부의 Si 원소 분포상태를 EDX 분

석하였다. 반응 (1) 에 의해서 생성되는 Si는 용점이 1683K 이어서 고상 석출하므로 Si는 금속상의 Si이다. Fig. 5는 산화촉진제가 0.16g/cm²인 두 경우 성장층 단면부를 상 중 하로 나누어 관찰한 그림으로서 Si 량이 하단부

로 갈수록 높게 나타나고 있다. Fig. 6은 Fig. 5의 (a)는 중단부의 밝은 부분을, (b), (c), (d)는 각 부분의 짙은 부분을 EDX 분석한 것이다. (a)는 Al peak 만이 나타나는 것으로 보아 Al_2O_3 로 판단되며, (b), (c), (d)에서는 잔류금속으로 Si가 두드러지며, 역시 하단부로 갈수록 Si 량이 많은 경향을 보인다.

이상과 같은 관찰결과로 볼 때 SiO_2 가 성장을 촉진하는 것이 분명하나, 도포되는 SiO_2 량이 많으면 반응 (1)에 의해 고상석출하는 Si가 복합재료 내의 Al-합금 채널을 막아 Zn 등의 증발 등을 통한 성장을 저해하고, 따라서 복합재료 층성장속도가 늦어진다는 것을 알 수 있다. 그러나 이 경우 Al 합금 전면에서 걸쳐 균일한 산화촉진 반응이 일어나므로, 치밀한 미세조직을 갖는 균일한 층성장을 이룰 수 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

용융산화법에서 Al 합금위에 도포함으로써 초기 산화를 촉진하는 것으로 알려진 SiO_2 의 량이 산화거동에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

산화속도적 측면에는 도포량이 적은 것이 바람직하나, 균일층성장과 치밀한 미세구조를 가진 복합재료층을 얻기 위해서는 두터운 산화촉진제층이 더 낫다. SiO_2 는 Al 과의 테르밋 반응에 의해서 산화층 성장의 잠복기를 줄이고, 산화를 촉진하는 역할을 한다. 한편 Zn이 포함된 합금에서는 Zn이 증발하며 ZnO를 형성함으로써 거시적 성장을 주도하는데, 도포되는 SiO_2 량이 많으면 반응에 의해 고상석출하는 Si가 복합재료 내의 Al-합금 채널을 막아 Zn 증발을 통한 성장을 저해하고, 층성장속도가 늦어진다. 그러나 촉진제량이 적은 경우보다 합금 전면에서 걸쳐 균일한 산화촉진

반응이 일어날 수 있고, 따라서 치밀한 미세조직을 갖는 균일한 층성장을 이룰 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. M.S. Newkirk, A.W. Urquart, H.R. Zwicker, E. Breval, *J. Mater. Res.*, **1**, 81 (1986).
2. 조창현, 강정운, 김일수, 김철수, 김창욱, *한국재료학회지* **7**(7), 564 (1997).
3. 조창현, 강정운, 김일수, 김철수, 김창욱, *한국재료학회지* **7**(8), 660 (1997).
4. 하용수, 김철수, 강정운, 김일수, 조창현, *한국재료학회지* **8**(8), 672 (1998).
5. 김상호, 강정운, 김일수, *한국재료학회지*, **6**(10), 1034 (1996).
6. A.S. Nagelberg, *Solid State Ionics* **32/33**, 783 (1989).
7. D. Salas, H. Ni, V. Jayaram, K.C. Vlach, C.G. Levi, R. Mehrabian, *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1964 (1991).
8. S. Antolin, A.S. Nagelberg, D.K. Creber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2), 447 (1992).
9. H. Venugopalan and T. Debroy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1351 (1996).
10. 김일수, 김상호, 강정운, *한국요업학회지*, **33**(9), 985 (1996).
11. M. Sindel and N. Claussen, *Brit. Ceram. Proc.*, 205 (1990).
12. I.S. Kim & H.W. Hennicke, *cfi-Berichte der DKG*, **70**(8), 408 (1993).