

## AlZnMg 합금의 용융산화에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/금속 복합재료의 형성

김상호 · 강정윤 · 김일수\*

부산대학교 금속공학과

\*동의대학교 재료공학과

### Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/Metal Composite by melt oxidation of an AlZnMg-alloy

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

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

\*Dept. of Materials Eng. Donggeui Univ.

초 록 알루미늄 매트릭스 복합재료를 AlZnMg(7075)-합금의 직접적인 용융산화를 통하여 제조하였다. 충전재로는 17 $\mu$ m 크기의 모서리가 둥근 연마재용 SiC 입자를 사용하였다. 산화촉진제 SiO<sub>2</sub>를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 비교하였다. 매트릭스 형성 메카니즘과 반응거동을 온도와 SiO<sub>2</sub> 사용량을 중심으로 연구하였으며, 얻어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/금속 복합재료의 미세구조를 관찰하였다.

**Abstract** Alumina matrix composite was produced by directed melt oxidation of an AlZnMg(7075)-alloy into a filler material with and without SiO<sub>2</sub> reaction initiator. The filler material infiltrated was 17  $\mu$ m-, round shape SiC particulates. The matrix formation mechanism and the reaction kinetics were discussed with respect to reaction temperature and quantity of reaction initiator. The microstructure of produced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/metal composites are described.

### 1. 서 론

세라믹스가 구조재료로 사용된지는 얼마되지 않는다. 가볍고 강하며 쉬 닳지않고, 높은 온도에서도 잘 견디며 화학적으로도 안정한 특성을 가지는 세라믹스는 현대공업의 요구와 맞떨어져, 점점 더 공업재료로서의 중요성이 더해가고 있다. 그러나 대부분의 세라믹재료는 금속재료와는 달리 외부에서 힘이 가해지면 가소성 변형없이 견디다가, 한계에 이르면 순식간에 부서져버린다. 이점이 구조재료로서 세라믹스가 사용되는데 가장 걸림돌이 되는 특성이다. 그렇다 하더라도 위에 나열한 몇가지 세라믹재료의 장점은 큰 매력일 수 밖에 없고, 따라서 갑자기 깨어져 버리는 세라믹스의 단점을 개선하는 것은 세라믹재료를 연구하는 사람의 중요한 과제이다.

결국 구조재료로서 세라믹재료의 개발지향점은 높은 강도, 인성, 내마모성, 내열성, 급격

한 온도변화에 잘 견딜 것, 그리고 생산비가 적게 들 것 등으로 요약될 수 있다. 세라믹스의 본래의 장점을 살리면서, 파괴인성 및 신뢰성이 향상된 세라믹재료를 만들기 위한 노력은 크게 두가지 방향으로 이루어지고 있다.

첫째, 부서지는 원인이 되는 결함(flaw)를 원천적으로 없애거나 줄이는 것이다. 그러기 위해 표면연마를 아주 곱게 한다든지, 아주 미세하고 순도가 높은 출발물질을 사용한다든지, 공정을 아주 청정하게 관리하려는 방법을 쓰고 있다.

둘째로는 결함이 원인이 되어 생기는 균열(crack)의 진행을 방해함으로써 재료의 인성을 높이며, 깨어지더라도 서서히 파괴가 진행되도록 장애물(보강재)을 세라믹재료내에 심는 것, 즉 복합재료의 개발이다. 서로 다른 성질의 재료가 한 몸을 이룸으로 해서 문제점이 나타나기도 하지만, 조절하기에 따라서 얻을 수 있는 장점은 이와 비교할 바 없이 클 수도

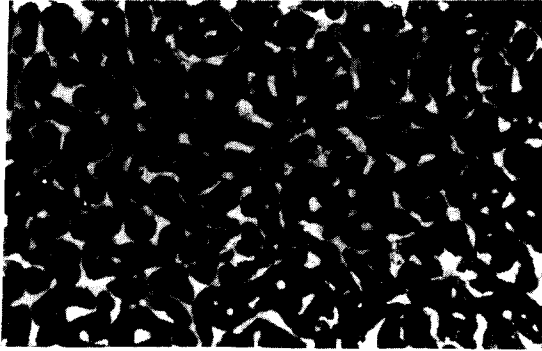


Fig. 1. Typical microstructure of ceramic matrix metal composites made by directed oxidation of molten metal (dark : ceramics, light : metal)

있다. 세라믹재료의 장점과 금속재료의 장점만을 가진 재료를 얻고자 시도된 cermet, ZrO<sub>2</sub>-toughened ceramics, 특정의 강한 입자 또는 ceramic fiber나 whisker를 강화재로 세라믹재료안에 분포시킨 새로운 재료들은 질긴 (tough) 세라믹스의 새로운 장을 열었고, 이 방향으로의 연구는 계속 진행되고 있다.

공업적으로 관심의 대상이 되는 세라믹 복합재료는 대부분 높은 용점을 갖기 때문에 다른 복합재료제조방식을 채용하지 못하고, 거의 분말야금적인 방식으로 만들어지고 있다. 즉 원료조합, 성형, 소결과정을 거쳐 만들어지게 되는데, 건조, 소결시에 발생하는 수축, 강화역할을 하는 재료를 매트릭스 안에 균일하게 분포시키기 어려움, 값이 많이 드는 과정등이 문제점으로 지적된다. 특히 가격이 올라가는 큰 원인은 소성후의 가공, 즉 주로 다이아몬드 공구로 이루어지는 최종 처리공정에 드는 비용이다. 소성후의 제품크기, 모양이 원하는 형태에 가깝다면 제조단가가 많이 낮아질 수 있다.

이런 문제점을 해결하기 위한 제조법으로는 반응소결법과 주입(infiltration)방식이 알려져 있다. 반응소결법으로 제조되는 대표적인 재료라면 RBSN과 RSiC를 들 수 있을 것이다. 반응소결법으로는 치밀한 재료를 얻을 수 없다는 것이 큰 단점이다. 주입법은 강화재(fiber, particle, whisker)로 성글게 성형을 하고 매트릭스가 될 물질을 주입하면 수축도 없거나 적어질 뿐 아니라, 강화재가 원래 모양대로 복합재료 안에 분포되어서, 위에 열거한

단점들을 줄일 수 있을 것이라는 것이다. 그래서 세라믹 용체를 강화재-preform 에 붓거나, 매트릭스 재료를 CVD 방식 또는 Sol-Gel 로 주입하는 방식들이 시도되고 있으나, 생산비가 높다든지, 기공이 재료내부에 많이 남는 다든지, 장시간이 요한다든지 하는 단점은 여전히 남는다.

용융금속 산화법에 의한 세라믹스기 복합재료의 제조방법은 미국의 Lanxide Co.의 Newkirk등<sup>1)</sup>에 의해 개발되어, Lanxide- 또는 DI-MOX-, DMO-(Directed Melt Oxidation) process로 알려져 있다. 이 새로운 제조법을 종래의 복합재료제조방식과 비교할 때의 특징은 다양한 복합재료를 비교적 낮은 제조온도에서 수축이 거의 없이 얻을 수 있다는 것이다. 이 방법으로 제조한 복합재료는 기본적으로 금속이 약 3~15% 정도 존재하므로 금속의 높은 인성이 세라믹스의 취약성을 보강해 주게 된다. 결국 제조원가가 싸며, 파괴인성도 개선할 수 있고, 열고자 하는 최종형상에 가까운 제품을 용융산화법으로 얻을 수 있을 것으로 기대된다<sup>2)</sup>. 이 방식의 개요는 산화성 또는 반응성이 뛰어난 금속의 용체가 표면으로 부터 산화, 또는 질화하여 매트릭스를 형성하고, 미처 산화하지 못한 금속은 매트릭스내에 균일하게 분포되어 금속과 세라믹이 서로 3차원적으로 맞물린 미세구조(Fig. 1)를 갖는 복합재료가 얻어진다.(Fig. 2). 또한 충전재(filler)로 섬유, 입자, 휘스커를 쓰게 되면 더욱 다양한 복합재료를 얻을 수 있는 특징이 있다. 현재 제조가 시도된 것 들로는 Al-합금을 원료로 해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-기와 AlN-기 복합재료가 있으며, Zr을 원료로, B<sub>4</sub>C를 충전재로 한 ZrB<sub>2</sub>/ZrC/Zr 복합재료가 있다. 이 중 Al-합금을 원료로 하고, SiC를 충전재로 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/금속 복합재료는 그 성장거동이나 제조용이성으로 보아 가장 상업성이 있는 복합재료이다. 이 복합재료는 제조온도가 1373K 안팎으로 낮고, 제조시 수축이 발생하지 않는다는 장점이 있으나, 총성장속도가 느린(5~10mm/day) 것이 흠이다.

용융산화법은 아직 연구가 많이 되어 있지 않고 공정상의 변수가 많아서, 이들을 완벽하게 제어하는 것이 쉽지 않다. 또한 미국의 국가전략적 비호 아래 제조법이 특허 등으로 세

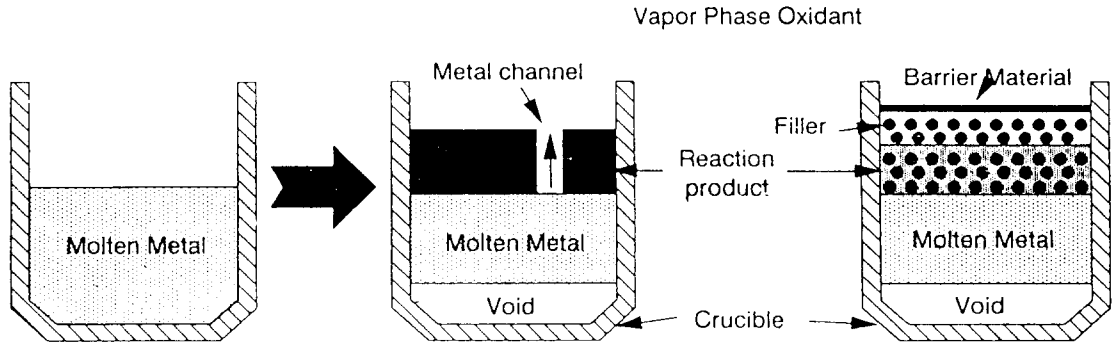


Fig. 2. Schematic of the matrix formation reaction illustrating the outward growth of a ceramic/metal reaction product from a molten metal exposed to a vapor phase oxidant.

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

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

밀하게 노출되어 있지 않아 많은 Know-How를 필요로 한다. 합금의 종류, 충전재의 종류, 공정온도, 공정시간, 로내 분위기 등에 따른 산화메카니즘과 미세구조의 규명을 바탕으로 재연성이 있는 공정조건의 파악이 요구되는데, 특히 원료합금의 개발 및 개선이 가장 중요한 관건으로 생각되어지고 있다.

본 연구에서는 국내에서 쉽게 구할 수 있는 항공기용 고강도 합금의 하나인 7075 합금을 모합금으로 하여  $Al_2O_3/SiC$  입자/금속 복합재료의 제조를 시도해 보았다. 우선 이 합금위에 충전재로 SiC 입자를 넣고 산화실험을 행하였고, 다음 산화촉진재로 알려진  $SiO_2^{(3-5)}$ 를 얇게 도포한 후 SiC 입자를 넣고 산화실험을 행하였다. 이를 통해 복합재료의 생성조건과  $SiO_2$ 가 복합재료의 성장거동에 미치는 전반적 영향을 검토하였다. 또  $SiO_2$ 분말의 양을 변화시키면서 합금표면 위에 도포함으로써 그 양에 따른 효과를 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

복합재료제조에 사용한 원료 합금의 화학조성은 Table 1과 같다. 합금을 사용할 도가니의 직경과 같은 크기로 선반가공한 후 일정크기(6.00g)로 절단하였다. 성장이 시작될 합금의 표면은 SiC 연마지 600번으로 연마하여 도가니에 넣었다. 도가니는 99.9%의 알루미늄

나를 소결하여 만든 것으로서 내경이 20mm, 높이가 30mm인 것을 사용하였다. 그위에 10mm두께로 SiC 입자만을 부어 놓거나,  $SiO_2$ 를 얇게 간 후 SiC를 넣고 성장실험을 행하였다. 산화촉진재로 사용된  $SiO_2$ 는 시약급 (Junsei Chemical Co. Ltd) 으로서 입경은 12~20 $\mu m$ 였다. 각 온도에서의  $SiO_2$ 의 도포량에 따른 산화속도의 변화를 보기 위하여 그 양을 0.02g(6.4mg/cm<sup>2</sup>)에서 0.70g(222.8mg/cm<sup>2</sup>)까지 변화시켰다. 충전재로 사용한 SiC는 Norton사의 E-100(green)타입의 F-400 STRONG(17 $\mu m$ , round shape)를 사용하였다. 승온은 실험 온도까지는 5K/min으로, 냉각은 723K까지는 2.5K/min으로, 그 이하의 온도까지는 로 냉하였다. 산화온도는 1223~1473K로 설정하였으며, 최고온도 유지시간은 40시간까지 하였다.

산화반응의 정도는 무게를 1/100g까지 달아 측정하였다. 시편은 절단하여 1 $\mu m$  다이아몬드 페이스트로 연마하고, 초음파세척한 후 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 X-선 회절법으로 상분석( $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ , 주사속도:  $2^\circ/\text{min}$ )을 하였다. 또한 온도증가에 따른 반응상태와 무게변화양상을 고찰하기 위하여 따로 시편을 준비하여 열분석기(TG/DTA, Thermoflex Series, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 열분석을 위한 시편은 합금을 1mm두께로 가공하여 50mg을 취하였고, 1473K까지 20K/min으로 승온하였다. 실험과정을 도식화한 것이 Fig. 3이다.

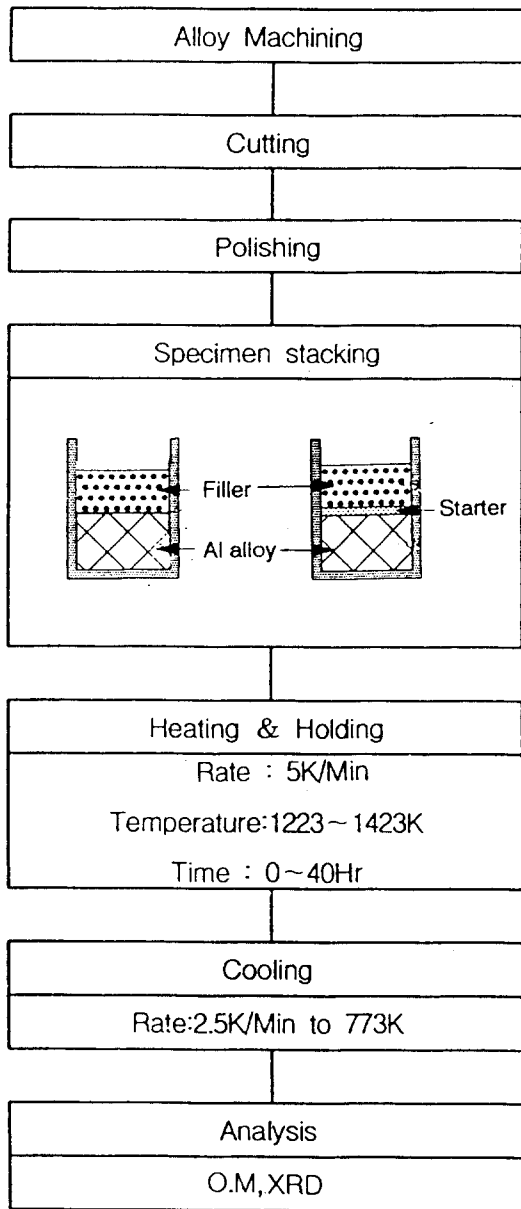


Fig. 3. Flow chart for the experimental procedure

### 3. 결과 및 고찰

7075 Al합금만으로는 복합재료의 성장이 되지 않지만, 산화촉진제로 SiO<sub>2</sub>를 사용하면 쉽게 복합재료를 얻을 수 있다<sup>5)</sup>. 합금만으로는 산화층 성장이 안되는 것은 합금원소가 부족하기 때문이다. 그리고 SiO<sub>2</sub>가 있음으로 해서 산화속도가 급등하는 것은 4Al+3SiO<sub>2</sub>→2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3Si 반응에 의해 초기산화이 촉진되

기 때문이다. 이 반응은 합금표면과 SiO<sub>2</sub>사이에서 일어나며, 산화온도에서 큰 음의 자유에너지 값을 갖는다. 연구결과<sup>5)</sup>에 의하면 SiO<sub>2</sub>의 양이 양은 많을 필요가 없는데, 이것은 SiO<sub>2</sub>층이 두꺼우면 반응에 의해 고상으로 석출될 수 있는 Si(Si의 융점은 1683K)의 양이 많아지므로 석출된 Si가 산화층 성장경로를 막으면서 Al과 산소의 접촉을 저해하기 때문으로 믿어진다. 6.4mg/cm<sup>2</sup> 일 때와 31.8mg/cm<sup>2</sup> 일 때의 산화량 증가양상은 비슷했고, 95.5mg/cm<sup>2</sup>의 경우는 산화촉진효과가 떨어졌으며, 이런 경향은 낮은 온도에서 더욱 뚜렷하였다. 이번 연구는 대기중의 상온에서 SiC의 표면에 얇은 SiO<sub>2</sub>막이 존재하므로 이 산화막이 산화촉진제의 역할을 할 수 있을 것으로 기대하고 시작하였다. 그래서 합금 위에 SiC를 바로 올려 1223~1473K의 온도를 20시간 유지하였지만 어떤 경우에도 복합재료를 얻을 수 없었다. 이로서 SiC 입자표면의 SiO<sub>2</sub>만으로는 충분한 산화촉진의 효과를 거둘 수 없음을 알 수 있었다. 이는 사용합금이 자체로 복합재료를 생성시킬 수 없다는 부적성이 큰 이유로 생각되고, 이와 더불어 사용한 SiC입자의 순도가 높아 표면의 SiO<sub>2</sub>막이 두껍지 않은 것도 이유가 될 것이다.

한편 Al-합금, SiO<sub>2</sub>, SiC 순으로 적층한 경우는 복합재료의 성장이 용이하였다. Fig. 4는 산화시간에 따른 비무게증가 결과를 도시한 것이다. 순수 Al 금속이 완전히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 될 때의 무게증가는 189%인데, 이것을 100으로 잡은 비무게증가 값으로 산화거동을 나타내었다. 대체로 온도증가에 따라 산화속도가 증가하는 추세이나, 그 증가폭은 줄어드는 경향을 보인다. 용융산화에서 합금의 최대산화치는 이론치의 70~80%에 머무는데, 이는 용융산화의 일반적 성향으로서, 금속의 산화층내 잔존과 일부 금속원소의 증발이 그 원인이다. 이번 실험의 경우 40시간이 지나도 완전한 산화에는 이르지 못함을 알 수 있다. 지금까지의 연구결과에 의하면 SiC를 충전제로 썼을 때 복합재료의 충전성장속도는 5~10mm/day 정도로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 이번 연구의 경우 1373K의 경우만이 40시간 성장시킨 후 총두께가 8mm 정도에 도달함으로써 이 값의 범위에 들었다. 반면 7075 합금에 SiO<sub>2</sub> 산화촉진

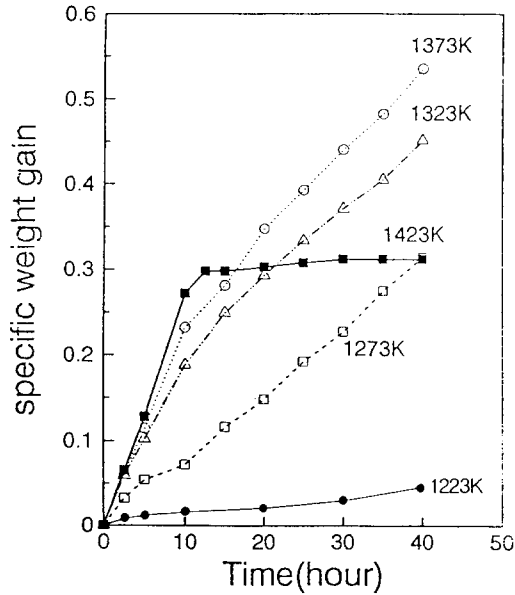


Fig. 4. Growth of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{metal}$  composites layer on 7075 alloy with  $\text{SiO}_2$  reaction initiator and SiC filler at each temperature

재만 사용하였을 때<sup>5)</sup>, 적정 이상의 온도에서 계속적인 산화의 잠복기를 줄이거나 없앨 수 있었으며, 증성장속도는 15~25mm/day 정도였다. SiC를 사용한 경우에 잠복기는 나타나지 않았으나 증성장속도는 많은 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 SiC 충전재를 사용하는 경우, 용융 Al 합금이 SiC의 틈새를 따라 SiC 표면에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 와 반응하면서 복합재료의 증성장속도가 진행되기 때문에 성장체널이 복잡해지고, 따라서 성장속도가 느려지게 되는 것이다. Manor 등<sup>7)</sup>은 SiC 입자표면에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 제2핵형성됨으로서 산화를 촉진하며 산화촉진재를 쓰는 경우보다 높은 산화속도를 나타낸다는 보고를 하였다. 그러나 이런 결과는 사용한 합금종류에 따라 다를 수 있다고 보여진다. 자체만으로 좋은 산화거동을 보이는 합금으로는 충분히 그럴 수 있으나, 이번 실험에 사용한 합금은 자체 산화력이 없으므로 산화촉진재를 쓰는 것이 효과적이다.

1423K에서는 약 11시간까지는 일정한 속도로 용융금속이 산화하면서 복합재료를 형성하나, 그 이후에서는 더 이상의 산화가 일어나지 않았다. 이 온도에서 열처리 후 꺼내 본

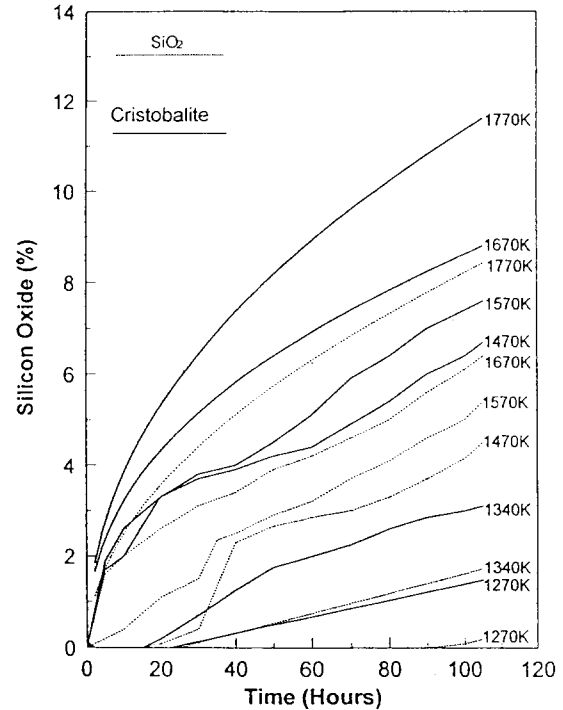


Fig. 5. Relation between the quantity of  $\text{SiO}_2$  on SiC and time at each temperature (from Ref. 8)

시편의 관찰 결과 이미 SiC 입자가 서로 붙어, 어느 정도의 강성을 나타내고 있었는데, 이것은 이 온도에서 SiC입자 표면의 산화막이 서로 접촉하여 입자끼리 들어 붙었음을 의미한다. SiC의 산화속도에 관한 연구결과<sup>8)</sup>, SiC입자 위의  $\text{SiO}_2$ 의 양은 1400K 이후 그 증가속도가 특히 활발하다고 알려져 있다(Fig 5). 이런 SiC 입자의 자체산화거동때문에 SiC 충전재가 1423K에서는 표면의 산화가 많이 진행되면서 입자끼리 붙게 된다. 따라서 입자 사이의 통로를 통해 Al-합금이 올라오는 복합재료 성장 전면으로의 산소의 이동이 SiC 표면의 접촉된 산화막에 의해 막히게 되고, 계속적인 산화가 저지된다. 이것이 1423K에서의 특이한 성장거동의 원인으로 생각된다.

산화거동을 더 자세히 확인하기 위하여  $\text{SiO}_2$ 를 31.8mg/cm<sup>2</sup>, 합금위에 균일하게 깔고, SiC를 놓은 후 열분석을 행한 결과가 Fig.6이다. 온도증가에 따라 1200K까지는 무게의 증가가 거의 없으며, 1200K 부근에서 무게증가와 더불어 어떤 반응이 있었음을 알 수 있다. 이 온도에서 열역학적으로, 또 지금까지의 연구

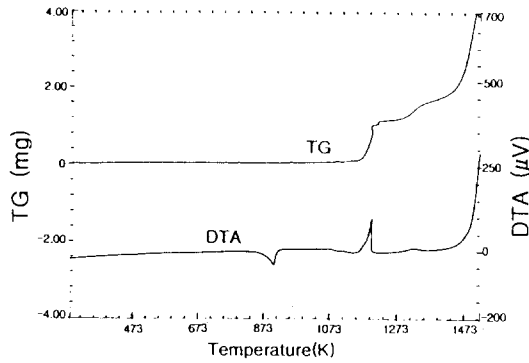


Fig. 6. DTA/TG curve of 7075 alloy with SiO<sub>2</sub> reaction initiator and SiC filler

결과로서 추론할 수 있는 반응은 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성이다. 이후 1330K부근에서 약간의 무게 증가와 함께 발열반응이 있다. 이 반응은 산화촉진제 SiO<sub>2</sub>와 Al의 소위 thermit 반응에 의한 무게증가일 것으로 생각되며, 이 온도가 상에서부터 무게증가가 급격히 시작된다. 즉 산화, 환원반응을 수반하여 초기산화가 촉발되며, 이 때부터 거시적 복합재료층성장이 시작된다고 볼 수 있을 것이다. Fig. 4에서 1223K에서 그리고 그 이상의 온도에서의 산화거동이 큰 차이를 보이는 것도 이 DTA/TG 결과로서 보완 설명되며, 층성장속도는 5K/min의 조건으로, DTA/TG는 20K/min의 조건으로 승온하였으므로 DTA/TG에서의 반응이 다소 높은 온도에서 일어날 수 있다. 이로서 1300K안팎의 온도범위에서 일어나는 SiO<sub>2</sub>와 Al의 thermit 반응에 의해 거시적 산화가 촉발된다는 사실이 증명되었다.

각 온도에서 산화촉진제 양에 따른 산화량 변화를 나타낸 그림이 Fig. 7이다. 산화시간은 20시간으로 고정하였다. 1223K에서는 SiO<sub>2</sub>양에 따라 산화량이 증가하나 산화량이 아주 작다. 1323K에서는 31.8mg/cm<sup>2</sup>에서 최대치를 나타내고 그 이상에서는 산화량이 감소하고 있다. 1423K에서는 95.5mg/cm<sup>2</sup>에서 최대치를 보인다. 용융산화거동에 미치는 합금원소의 영향에서 Si는 합금용체의 유동성을 증가시킴으로서 산화를 촉진하는 것으로 알려져 있다<sup>9)</sup>.  $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$  반응에 의해 생성되는 고상의 Si는 일부가 Al합금에 고용될 수도 있을 것이다. 그러나 대부분은 고상상태로

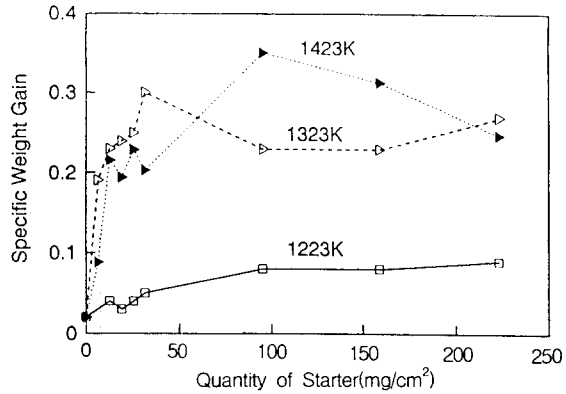


Fig. 7. Growth of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/Al composite layer with various quantity of SiO<sub>2</sub> at each temperature

있으면서 용체의 채널을 막는다고 보는 것이 타당하다. 산화촉진제 SiO<sub>2</sub>는 초기산화를 촉발시킬 수 있는 양이상으로는 첨가하는 것이 무의미하다고 할 수 있다.

얻어진 시편의 미세구조는 Fig. 8(a)과 같다. 대체로 SiC와 금속상이 균일하게 분포하고 있었다. Fig. 8(b)는 복합재료층 중심부분의 일부위에서 관찰되는 것으로서 상이 다소 불균일한 분포를 보이는 부분이며, 이는 입자충전때의 분포가 그대로 나타나는 것이다. 이 사진에서 일부 공공도 관찰된다. Fig 8(c)는 복합재료층의 최하단에서 보이는 조직이다. 이 부위는 복합재료의 성장이 시작된 곳으로서 조직이 미세하지 못하고, 큰 공공이 존재한다. 또 SiC로 볼 수 없는 세라믹상(짙은 회색)이 관찰되는데 이는 같은 원료합금에 충전재 없이 복합재료를 얻은 연구결과<sup>5)</sup>에서 증명되었듯이 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이다. Mg가 포함되는 합금의 용융산화에서 산화물의 거시적 성장을 돕는데 중요한 역할을 하는 것이 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이며, 이 산화물이 성장이 시작된 부분에 위치하고 있는 것은 산화초기 생성된 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 기공이나 균열을 통해 거시적 산화가 시작된다는 다른 연구결과에서 많이 확인되는 결론이다<sup>10~17)</sup>.

XRD를 상분석을 행한 결과(Fig. 9) SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al외에 합금조성에 포함되지 않았던 Si peak가 관찰된다. 이는  $4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$  반응에 의해 생성되는 고상의 Si는 Al에의 고용한계를 초과한 Si가 고상상태로

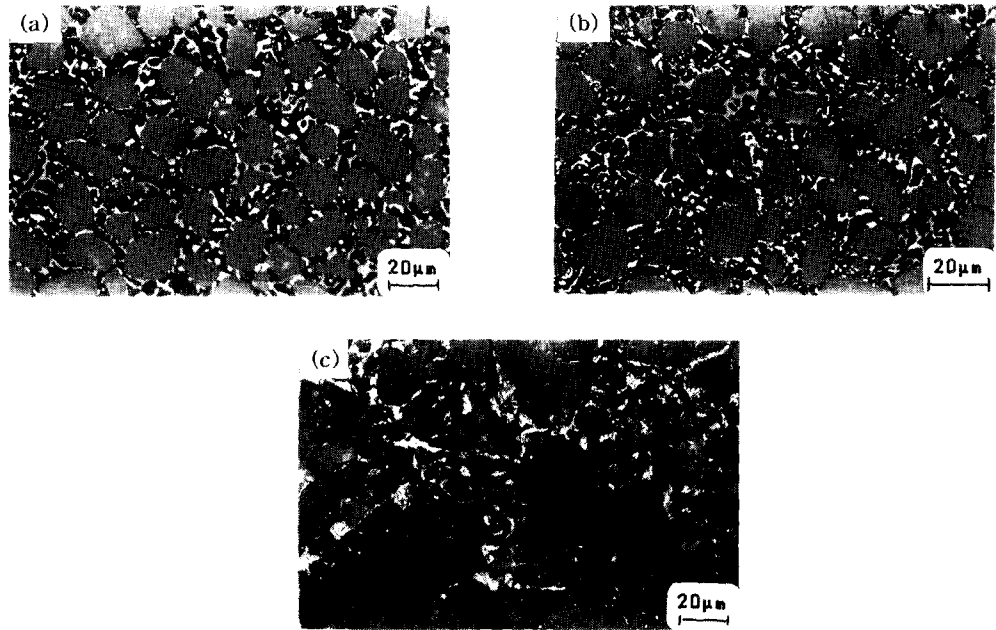


Fig. 8. Optical microstructure of  $Al_2O_3/SiC/metal$  composite grown at 1323K. (a) top (b) middle (c) bottom

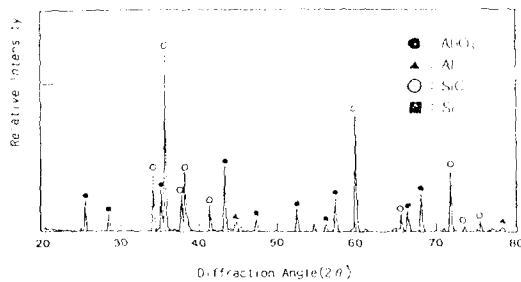


Fig. 9. X-ray diffractogram of  $Al_2O_3/SiC/Al$  composite grown at 1323K

석출된다는 사실을 확인해주고 있다. 복합재료의 미세조직은 방향에 따라서 그 차이점을 보이지 않았으나, XRD 분석결과는 방향에 따라 다른 결과를 보였다(Fig. 10). 같은 시편을 성장방향에 수직하게 조사한 경우(Fig. 10(a))와 성장방향에 평행하게 조사한 경우(Fig. 10(b))의 XRD peak 형태는 다른 결정의 경우는 별 차이가 없으나,  $Al_2O_3$  peak의 상대적 강도에서 차이를 보이는 것이 뚜렷하다. (a)의 경우  $Al_2O_3$ 의 주 peak는 (113)면이고, (012), (104), (110), (024), (116), (124), (030)면에서 peak가 나타나고 있다. 이는  $\alpha-Al_2O_3$  분말의 주요 peak와 크게 다르지 않은

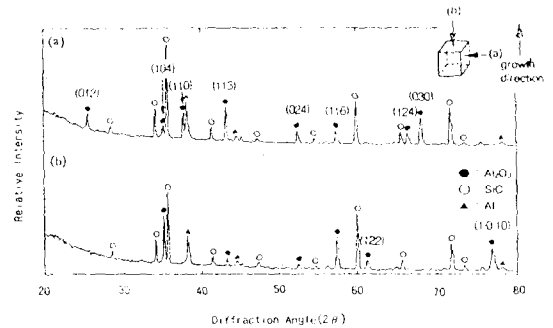


Fig. 10. XRD patterns showing variation of peak intensity with direction of X-ray radiation (a) vertical (b) parallel plane to growth direction of the composites

경향이다. 그러나 (b)의 경우에는 (012), (110), (124), (030) peak가 사라졌으며, (113), (024) peak가 작아졌고, (104), (116) peak가 커졌음을 알 수 있다. 무엇보다도 특이한 것은 (a)에서는 없던 (1.0.10)면의 peak가 솟아 있는 것이며, (122) peak도 새로 생긴 것이다. 이런 분석결과를 놓고 볼 때 용융 산화에 의해 생성된  $\alpha-Al_2O_3$  매트릭스는 충전재 SiC에 의해 대단히 성장경로가 복잡해졌음에도 불구하고, 대단히 일정한 결정학적 방향성을 갖는 것을 짐작할 수 있다. 거시적 성장방향은 육방정이 기본구조인  $\alpha-Al_2O_3$ 의 c-

측이며, 결정성장면이 (1.0.10)면인 것이다. 충전재를 쓰지 않은 경우 이와 같은 사실은 다른 연구결과에서도 관찰되었다<sup>4,5)</sup>.

#### 4. 결 론

AlZnMg 합금과 SiC충전재를 사용하여 용융산화법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/금속 복합재료를 제조한 연구의 결과는 다음과 같이 요약된다.

1) AlZnMg 합금과 SiC만으로는 거시적인 산화층 성장이 이루어지지 않았다.

2) AlZnMg 합금 위에 분말형태의 SiO<sub>2</sub>를 일정량 깔고 그위에 SiC입자를 놓은 후 산화 실험을 행하였더니 거시적인 산화층성장이 이루어졌다. SiO<sub>2</sub>는 산화촉진재로 작용하며, Al과 thermit 반응에 의해 초기산화를 용이하게 하는 것으로 생각된다. SiO<sub>2</sub>양이 적정량보다 많을 경우에는 산화온도에서 고상으로 석출하는 Si가 지속적인 성장을 위한 통로를 막음으로 오히려 거시적 성장을 저해한다.

3) AlZnMg 합금 위에 SiO<sub>2</sub>, 그 위에 SiC입자를 놓아서 계속적이고 빠른 산화가 될 수 있는 온도는 1373K 전후일 것으로 보인다.

4) 성장층의 방향에 따라 X-선 회절분석을 한 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 매트릭스의 성장방향은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 c-축방향이 주가 됨을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

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. A.S. Nagelberg, "Growth Kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Metal Composites from a Complex Aluminium Alloy", *Solid State Ionics*, **32/33**, 783-88 (1989)
4. 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)
5. 김일수, 김상호, 강정운, "AlZnMg-합금의 용융산화에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-복합재료의 형성", *한국요업학회지에 투고*

6. I.S. Kim and H.W. Henniecke, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix Composites with Different Fillers by Melt Oxidation of the Al-Alloys", *cfi-Ber. der DKG*, **70**(8), 408-411 (1993)
7. E. Manor et al., "Microstructure Evolution of SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Composites Produced by Melt Oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1777 (1993)
8. E. Gugel et al., "Zur Bildung der SiO<sub>2</sub>-Schicht auf SiC", *Ber. der DKG*, **46**(9), 481-487 (1969)
9. I.S. Kim and H.W. Henniecke, "Einflu von Zusatzelementen auf die Bildung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Metall Verbundk rpers durch Schmelzoxidation von Al", *Keram. Z.*, **46**(5 and 6), 312-314, 388-392 (1994)
10. 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)
11. D. Salas et al., "Nucleation and growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/metal composites by oxidation of aluminium alloys", *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1964-81 (1991)
12. K.C. Vlach et al., "A thermogravimetric study of the oxidative growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al alloy composites", *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1982-95 (1991)
13. 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)
14. S. Antolin et al., "Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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)
15. A.S. Nagelberg et al., "Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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)
16. I.S. Kim and H.W. Henniecke, "Oxidation-



- sverhalten einer AlSiMg-Legierungsschmelze" ALUMINIUM, **69**(3), 269-72 (1993)
17. V.S.R. Muthy and B.S. Rao, "Micro-structural development in the directed melt-oxidized(DIMOX) Al-Mg-Si alloys" J. Mater. Sci., **30**, 3091-97 (1995)