

Al 합금의 원소가 용융산화에 미치는 영향 (I. 산화에 의한 무게증가)

조창현 · 강정윤 · 김일수* · 김철수** · 김창욱**

부산대학교 금속공학과

*동의대학교 재료공학과

**국방과학연구소

The Effects of Al-Alloying Elements on the Melt Oxidation I. Weight Gain by Oxidation

Chang-Hyun Cho, Chung-Yun Kang, Il-Soo Kim*, Chul-Soo Kim** and Chang-Wuk Kim**

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

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

**Agency of Defence Development

(1997년 3월 10일 받음, 1997년 5월 2일 최종수정본 받음.)

초 록 용융산화에 의한 Al_2O_3 복합재료의 형성에 미치는 합금원소의 영향을 연구하였다. Al-1Mg합금과 Al-3Mg합금을 기본으로하여 Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce 를 1, 3, 5 % 를 무게비로 첨가하였다. 각 삼원계 합금의 산화거동은 무게증가 측정을 통하여 조사하였다. 1473K에서 20시간 유지했을 때 Al-1Mg-3Si 합금이 가장 우수한 산화거동을 보였다. 우수한 3원계로 선정된 Al-1Mg-3Si 합금에 제 4원소 Sn, Cu, Ni, Zn을 양을 달리하여 각각 첨가하여 산화거동을 살펴보았다. 1273K, 1373K, 1473K에서 20시간 각각 산화실험을 한 결과, 1473K에서는 모든 합금계가 우수했으나 1373K, 1273K에서는 산화가 거의 일어나지 않았다.

Abstract The following work examines the effect of alloying elements on the behavior of Al_2O_3 -composite formation by melt oxidation of Al-alloys. The 1, 3, 5 weight % of each metal elements Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce were added to Al-1Mg and Al-3Mg alloys. The oxidation behavior of the different ternary Al-alloys was determined by observing the weight gain. Al-1Mg-3Si alloy revealed the best oxidation behavior after 20 hours at 1473K. To the ternary Al-1Mg-3Si alloy the various quantity of the forth element Sn, Cu, Ni, Zn were added and the weight gain was measured after the oxidation 20 hours long at 1273K, 1373K and 1473K. All alloys oxidized fully, but at 1373K and 1273K all alloys oxidized almost not at all.

1. 서 론

알루미늄은 철 다음으로 널리 쓰이는 금속으로서 중요한 공업적 위치를 점하고 있다. 알루미늄 표면은 항상 얇고 치밀한 산화물 피막이 있어서 지속적인 산화가 진행되지 않는다. 알루미늄의 제반 물성을 개선하기 위하여 다른 원소를 첨가하는데 이런 첨가원소는 대부분 알루미늄의 산화특성에도 영향을 미친다. 알루미늄 제품은 주로 주물에 의해 제조되는데, 산화피막의 형성은 주조성을 나쁘게 한다. 이는 주조되면서 산화물이 주물내에 불균일하게 분포하게 됨으로서 품질에 영향을 주게되고, 주물의 기계가공도 어렵게 하기 때문이다. 따라서 생산현장에서는 산화피막의 형성과 혼입을 가급적 줄이기 위해 빨리 녹여 붓는다든지, 세라믹 필터를 통해 산화물을 걸러내고 있다^{1, 2)}. 또한 알루미늄과 그 합금은 산소 친화도가 커서 용탕을 담은 내화물의 환원 침식이 극심하여 이 또한 균일 주조물을 생산하는데 장애가 되고 있다^{3, 4)}.

이런 공업적인 문제점을 개선하기 위해 알루미늄의 산화에 미치는 합금원소의 영향에 대해 많은 연구가 되어왔다. 그러나 이런 알루미늄합금의 산화성을 오히려 이용하여 복합재료의 제조방법으로 개발된 것이 1986년부터 세상에 알려지기 시작한 용융산화법(Directed Melt Oxidation process)이다⁵⁾. 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 Al_2O_3 -와 AlN-복합재료가 있으며, 또 Zr을 원료로, B_4C 를 충전재로 한 $ZrB_2/ZrC/Zr$ 복합재료가 있다.

이 중 Al_2O_3 -복합재료가 가장 경제적으로 유망하여 비교적 많이 연구되었는데, 종래의 Al_2O_3 -소결체 제조법과 비교할 때 제조시 치수변화 없이(near net-shape), 낮은 온

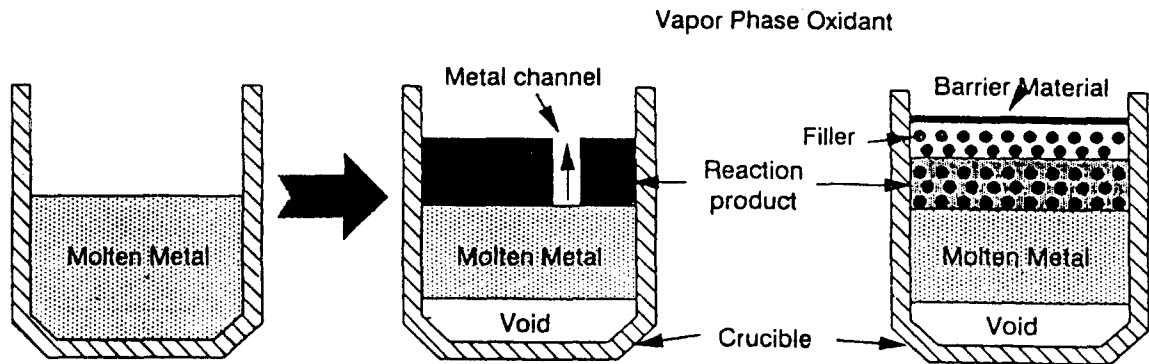


Fig. 1 Schematic of the matrix formation reaction illustrating the outward growth of a ceramic/metal reaction product from a molten metal exposed to a vapor phase oxidant.

도(900~1300℃)에서 치밀한 복합재료를 얻을 수 있으며, 잔류 금속상이 인성을 보강하여 줄 수 있는 잇점이 있다. 그러나 성장속도가 하루에 5~30mm 정도로 낮은 단점이 있다. 또한 원료합금의 조성, 충전재의 종류, 공정온도, 공정시간, 로내 분위기 등의 공정변수 조절에 따른 산화 메카니즘과 미세구조의 상관관계가 아직 확연히 규명되어 있지 않음으로서 아직 제품의 경쟁력을 확보하지 못하고 있는 것으로 알려지고 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 것이다⁶⁾. 원료 합금으로는 공업적으로 널리 쓰이는 AlSiMg 합금이 많이 연구되었다. AlSiMg 합금^{7~17)}과 Zn을 포함하는 다성분계 합금^{8,15,18,19)}에서 산화물은 잘 성장되는 것으로 보고 되고 있는데, 다른 합금의 산화거동에 대한 연구는 별로 없다.

본 연구에서는 용융산화에 미치는 합금원소의 영향을 체계적으로 살펴보기 위하여 우선 Al-1Mg 합금과 Al-3Mg 합금의 온도에 따른 산화거동을 살펴보았다. 다음 두 합금계에 Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce 를 각각 1, 3, 5%를 무게비로 첨가한 3원계 합금의 산화거동을 관찰하였다. 여기에서 산화증가량이 우수한 3원계 합금을 선정하고, 이 합금에 제 4원소로 Sn, Cu, Ni, Zn을 양을 달리하여 첨가하여 산화거동을 살펴 보았다.

2. 이 론

용융산화법에 의한 Al₂O₃-복합재료의 제조에 쓰여질 Al-합금은 치밀한 조직을 갖는 산화층을 가급적 빠른 시간에 성장시킬 수 있는 조건을 갖추어야 한다. 이르기 위해서는 첨가원소가 다음과 같은 영향을 미쳐야 할 것이다. 첫째, 산화성이 양호할 것, 이르기 위해서는 초기 형성된 치밀한 산화피막이 쉽게 열려야 한다. 그래야 산소공급이 산화피막 아래의 Al로 이루어져 지속적인 산화가 가능하기 때문이다. 둘째, 알루미늄에 대해 wettability가 양호할 것, 그리고 유동성이 양호할 것, 이것은 산화에 의해 생성된 -Al₂O₃에 대해 Al-합금의 젖음성이 좋고 용체의 점도가 낮아야 Al₂O₃로 이루어진 성장경로에 따라 계속 액상이 상승하여

새로운 산화물을 만들 수 있을 것이기 때문이다. 셋째, 성장온도에서 휘발성이 있는 원소도 필요하다. 일부 첨가원소의 증기압이 높으면 성장속도를 빨리하는데 큰 영향을 미칠 수 있다. 넷째, 형성된 세라믹스의 결정립 이동을 방해하여 미세한 조직을 얻을 수 있는 원소가 있을 것, 이는 얻어진 복합재료의 미세구조가 치밀해야 좋은 물성을 가질 수 있을 것이기 때문이다.

1473K의 고온에서 합금원소가 Al의 산화거동에 미치는 영향에 대한 결과는 직접적으로 없으나 1073K에서의 연구 결과에 의하면 Mg, Na, Se, Ca 등의 원소가 산화속도를 증대시키는 것으로 연구되었다²⁰⁾. 또한 산화반응에 대한 각 원소의 자유에너지 값을 요약한 Ellingham Diagram을 살펴보면 Mg, Ca, Ce의 자유에너지 값이 Al의 값보다 낮아서 산화성이 Al보다 큰 원소라는 것을 알 수 있다.

용융산화가 계속적으로 일어나려면 산화피막이 열려 공기중의 산소가 공급될 수 있어야 할 것이다. 일반적으로 산화피막이 생성되고 두꺼워지는 과정 중에 금속과 그 표면에 형성되는 산화피막과의 부피차에 의해 계면에서 응력이 작용하게 된다. 이 응력에 의해서 그 피막이 보호성인지 비보호성인지가 결정되며 이 것을 정량적으로 표현한 것이 Pilling-Bedworth ratio(PBR)이다.

$$PBR = \frac{\text{Volume of oxide}}{\text{Volume of metal}} = \frac{Md}{amD}$$

M : molecular weight of the oxide

D : density of oxide

m : atomic weight of the metal

d : density of metal

a : the number of atom metal per molecule of oxide

만일 PBR값이 1보다 작으면 산화물의 부피가 금속의 부피보다 적어 산화물에 인장응력이 작용하게 되고, 비보호산화막이 형성된다. PBR값이 1보다 크면 산화물에 압축응력이 작용하고, 산화물은 치밀한 보호막을 형성한다. 1보다 아주 크면 철에서의 경우처럼 산화피막이 들고 일어나게 된다. Al의 PBR값은 1.28로서 안정하고 치밀한 산화막을

Table 1. Selected Elements and Its Expectative Effects

	Mg	Si	Zn	Sn	Cu	Ni	Ca	Ce
Oxidation	●						●	
Wettability	●			●			●	●
Flowability		●			●			
Evaporatiom	●		●				●	
Fine microstructure					●	●		

형성한다. 대부분의 금속의 PBR값은 1보다 크지만 주기를 표상에서 I, II 족의 원소는 1보다 작다. 즉 이들 금속원소의 표면에는 인장응력으로 인하여 산화피막이 파괴되어 용융산화에 의한 계속적인 산화물의 성장이 가능해 질 수 있다. 이같은 관점에서 PBR 값이 낮은 Mg(0.78), Ca(0.68) 등이 이 목적의 첨가원소로서 적합할 수 있다.

초기 산화피막의 파괴는 증기압이 높은 원소를 첨가함으로써 이들 원소가 고온에서 증발되어 산화피막이 불균일하게 형성됨으로서도 이루어질 수 있다. 온도와 증기압의 관계를 고려할 때 용융산화법으로 복합재료를 제조하는 온도 범위인 1173-1473K의 대기압하에서 증발이 가능한 원소로는 As, Cd, Zn, Mg, Bi, Ca 등이 있다²¹⁾. 이와 같은 원소를 첨가하면, 증발에 의한 산화초기의 산화피막이 열려 산소 공급이 원활하게 되고 따라서 산화속도가 증가할 것으로 짐작된다. 그러나 이들 원소가 용융 Al-합금내에 있다가 산화처리온도에서 증발하는 경우 공극이 될 것이므로, 미세구조적 측면에서는 악영향을 미칠 것으로 예상된다.

생성 Al_2O_3 에 대한 용융 Al합금의 젖음성이 좋아야 채널을 따라 계속 액상이 상승하여 새로운 산화물을 만들 수 있을 것이다. 이르기 위해서는 용체의 표면장력이 낮은 것이 바람직하다. 실험결과에 의하면 Al에 Li, Bi, Pb, Mg 및 Sb를 첨가하면 액상의 표면장력이 낮아지며, Cu, Si 및 Zn은 액체의 표면장력에 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었다^{22, 23)}. 또한 표면장력이 높은 Si, Zn이 첨가된 합금에 Mg를 첨가하면 표면장력을 낮추는 효과가 더욱 큰 것으로 관찰되었다²³⁾. 이론적으로는 Al보다 전기음성도가 낮은 원소를 첨가하면 Al_2O_3 에 대한 젖음성이 개선되는 것으로 알려져 있다. 이 같은 원소로는 Ca, Li, Ce, La, Mg가 있다²⁴⁾.

용융금속의 유동성을 증가시키기 위해서는 용체의 점도가 낮아야 한다. 용융 Al합금의 유동성이 나쁘면, 초기 형성된 산화물층에 액상금속을 공급할 수 없기 때문에 산화물층의 성장속도를 저해할 것이다. 따라서 액상의 유동성을 개선할 수 있는 합금원소의 첨가가 필요하다. Al에 Si, Ge, Cu가 첨가되면 용융 Al의 점도가 낮아진다²⁵⁾. 또한 점도는 온도의 증가에 따라 감소하므로 고온일수록 유리할 가능성이 높다.

세라믹스의 결정립 이동을 방해하여 미세한 조직을 얻을 수 있는 원소에 대해서는 정확히 알려져 있지 않다. 특히²⁵⁾와 일부 실험 결과²⁶⁾에 의하면, Cu, Ni이 첨가되면 결정립이 미세화하는 것으로 알려져 있다. 예상되는 원인으로서 산화온도에서 Al이 소모되면 고용점 금속은 농축되고, 복합

재료 성장온도에서 농축된 고용점 금속이 등온응고하여 세라믹스 결정립의 성장을 방해하는 것으로 짐작된다.

이외에도 용융산화에 대한 최초논문⁵⁾에서 Mg와 IVA족 원소인 Si, Ge, Sn, Pb등을 첨가하여야만 산화물의 성장이 가능한 것으로 보고하고 있다.

이상의 검토결과로부터 Mg은 많은 조건을 두루 충족시키는 원소임을 알 수 있다. 따라서 Mg은 용융산화법에 의해 복합재료를 제조하기 위해서는 반드시 필요한 원소이며 실제로 Mg가 빠진 Al합금으로 용융산화가 진행된 예는 없다. 그러나, Mg량이 많으면 오히려 산화속도를 느리게 하는 것으로 알려져 있다. 그래서 본 연구에서는 Mg량을 1wt% 및 3wt% 첨가한 Al-Mg합금을 기본조성으로 하였다. 여기에 산화속도를 증가시키고, 알루미늄에 대한 젖음성을 개선하는 Ca, Ce, 초기산화시 산화피막의 박리 및 파단이 잘 일어나게 하는 원소인 Zn, Cu, 용융 Al합금의 유동성을 개선하는 Si, Cu, 입계이동을 방해하여 치밀한 조직을 얻을 수 있는 Ni, Cu 및 IVA족인 Sn을 제 3원소로 각각 첨가하였다. 각 첨가원소의 기대되는 효과를 Table 1에 요약하여 명기하였다.

3. 실험 방법

전체적인 실험공정을 Fig. 2에 나타내었다. Al 합금은 Fig. 3과 같이 밀폐된 상태에서 Ar Gas를 주입할 수 있는 지그를 사용하여 전기로에서 용해한 후, Cu 주형에 주입하여 직경 20mm, 길이 1150mm크기의 ingot를 제조하였다. 합금의 조성은 기본조성을 Al-1Mg 합금과 Al-3Mg 합금으로 하고, 제 3원소로서 Si, Cu, Sn, Zn, Ni, Ca, Ce를 각각 1, 3, 5 무게 %를 첨가하였다. 제조한 합금은 10mm 두께로 절단하고, 외경을 선반으로 가공하였으며, 양면은 SiC 연마지 1000번으로 최종 연마하였다. 이렇게 준비된 합금실린더를 내경이 20mm인 알루미늄 도가니에 넣은 후, 로에 넣고 1473K까지 5K/min의 승온속도로 가열하여 각각 20 및 40시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 산화량은 합금이 삽입된 상태에서 산화처리 전후의 무게의 차로 산정하였고, 무게의 측정은 1/100g까지 가능한 전자저울을 사용하였다. 4원계 합금도 마찬가지로 제조하였는데 Sn을 1, 3%, Cu와 Ni은 0.5, 1%, Zn을 0.5, 1, 3% 각각 첨가하였다. 이렇게 제조한 4원계 합금은 1273K, 1373K, 1473K에서 20시간 동안 각각 산화실험을 한 후 무게증가량을 측정함으로써 산화거동을 관찰하였다.

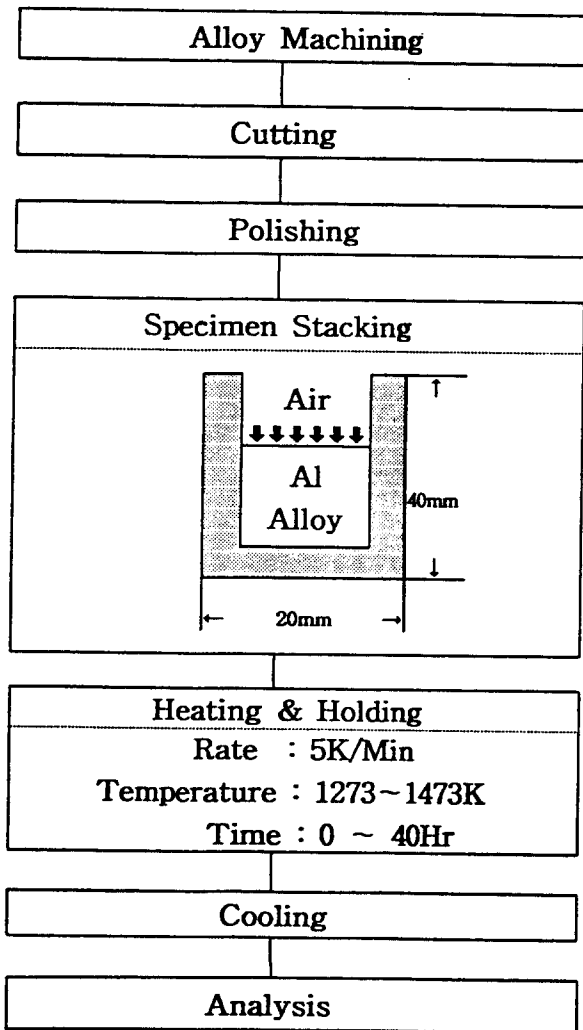


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

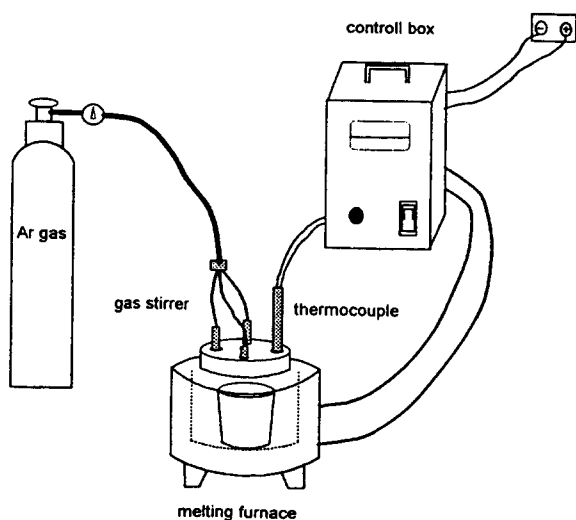


Fig. 3. System to prepare various Al-alloys

4. 결과 및 고찰

Table 2에 Al-1Mg, Al-3Mg 2원계 합금을 1473K에서 20시간 및 40시간 동안 산화시킨 결과를 나타내었다.

Table 2. Weight Gain % after 20 and 40Hours for Al-(1,3)Mg Alloys

Alloy	Oxidation Percentage	
	20hr	40hr
Al - 1wt%Mg	49%	53%
Al - 3wt%Mg	0%	61%

20시간 동안 산화시킨 경우, 1Mg을 첨가한 합금에서는 49%의 산화량을 얻을 수 있었지만, 3Mg을 첨가한 합금에서는 표면만 약간 산화되고, 무게의 증가는 거의 없었다. 그러나, 40시간 동안 산화처리한 경우, Al-1Mg합금은 20시간에 비해 산화량의 증가폭이 아주 적었으나, Al-3Mg합금에서는 61%까지 증가하고 있음을 알 수 있다. 두 합금의 산화거동이 이와 같은 차이를 보이는 것은 Al-1Mg 합금에 비해 Al-3Mg의 합금의 경우가 산화반응의 잠복기가 길기 때문으로 볼 수 있다.

Al-Mg합금의 산화거동에 관한 지금까지의 연구결과⁷⁻¹⁷⁾에 의하면 α - Al_2O_3 를 형성하는 과정은 다음과 같다. Mg은 Al보다 가벼우며 비등점이 낮고 따라서 증기압이 높으므로 표면 침단에 부상하기 쉽고, Al보다 산화반응에 대한 자유에너지가 낮다. 따라서 우선적으로 산화되어 안정한 산화물인 MgO 나 $MgAl_2O_4$ 를 형성한다. 특히, Mg을 다량 함유하면 이 산화층을 통해 Mg의 확산이 Al보다 빨리 일어나 최전면에 MgO를 형성한 후 용융Al과의 반응을 통해 $MgAl_2O_4$ 가 형성될 수 있다. 이렇게 형성된 $MgAl_2O_4$ 산화피막의 입계나 미세균열, 기공을 통해 공급되는 산소가 Al 용체와 접촉하고 반응하여 계속적으로 Al_2O_3 를 형성하는 것으로 알려져 있다. 결국, Mg는 $MgAl_2O_4$ 와 MgO 를 형성하여 Al_2O_3 의 지속적인 성장을 돕는다고 볼 수 있다. 이와 같은 산화과정으로 볼 때 Mg량이 많은 3Mg의 경우에는 Mg계 산화물층이 두껍게 형성되어 일시적으로 산소의 공급이 차단됨으로써 Al_2O_3 을 형성할 수 없는 잠복기가 길어지게 된다. 이후 용융 Al과의 열팽창계수의 차이로 인하여 $MgAl_2O_4$ 의 산화피막이 깨어지게 되고 산소의 공급이 됨으로써 Al_2O_3 가 형성되므로 20시간 후의 산화량이 미미한 것으로 생각될 수 있다. 1wt% Mg인 경우, 초기에 형성된 $MgAl_2O_4$ 의 산화층이 얇기 때문에 잠복기가 짧아 20시간에도 많은 산화량을 보인다.

Al-3Mg합금은 잠복기가 길어서 용융산화법의 모합금으로 부적당하다고 생각되었으나, 제 3원소의 영향으로 산화거동이 개선될 수 있는지를 확인하기 위하여 3wt%Mg가 첨가된 Al-합금도 포함시켜 3원계 Al합금을 산화시켜 보았다.

Fig. 4는 Al-1Mg 2원계 합금 및 Al-1Mg-X(Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce) 3원계 합금을 1473K에서 20시간 동안 산화시켜 얻은 결과를 각 합금의 조성과 무게 증가를 분율로 나타낸 것이다. Si 및 Cu를 첨가한 경우에는 첨가량에 관계없이 2원계 합금보다 산화량이 증가하고 있고, 약 70% 이상의 산화가 이루어지고 있다. 용융산화법에서 약

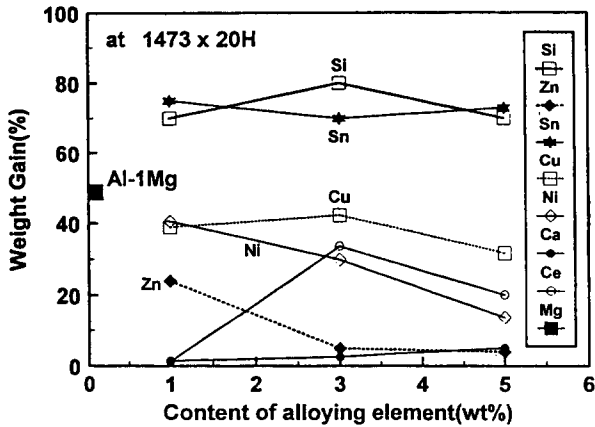


Fig. 4. Growth of the oxide layer on Al-1Mg-X alloys at 1473K after 20 hours.

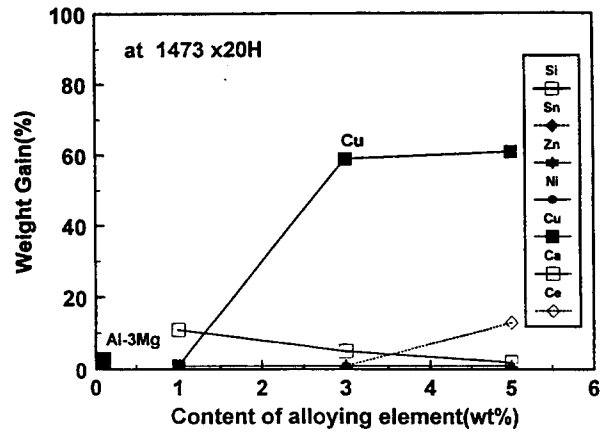


Fig. 6. Growth of the oxide layer on Al-3Mg-X alloys at 1473K after 20 hours.

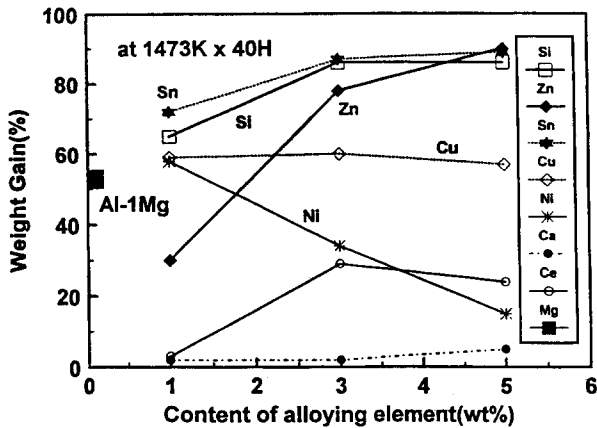


Fig. 5. Growth of the oxide layer on Al-1Mg-X alloys at 1473K after 40 hours.

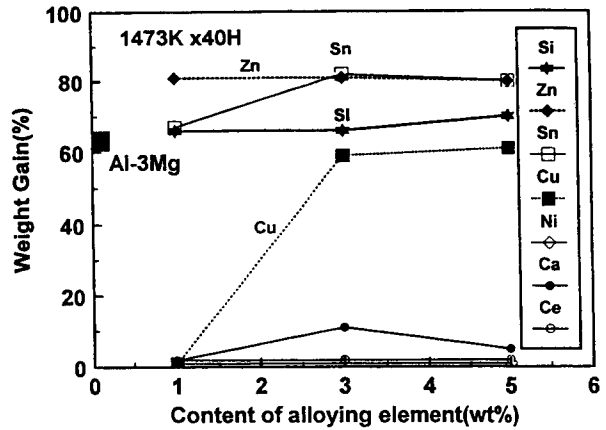


Fig. 7. Growth of the oxide layer on Al-3Mg-X alloys at 1473K after 40 hours.

70~80%의 산화량은 Al-합금 시험편의 산화가 거의 완료된 양인데, 그 이유는 생성된 산화층이 10~20%의 금속상을 포함하기 때문이다. 그러나, 다른 원소를 첨가한 경우에는 오히려 2원계 합금보다 산화량이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 특히, Ca 및 Ce를 첨가하였을 경우에는 거의 산화가 이루어지지 않고 있다.

Fig. 5는 같은 합금을 1473K에서 40시간 동안 산화시켜 얻은 결과이다. Si 및 Sn을 1wt%를 첨가한 경우에는 거의 변화가 없으나, 3, 5wt% 첨가된 경우에는 20시간보다 산화량이 약 10% 정도 증가한다. 특히 Zn을 첨가하는 경우에는 20시간에 비하여 1wt% 첨가된 것은 산화량이 약 5% 정도 증가에 불과하나, 3, 5wt% 첨가한 것은 산화량이 급증하고 있음을 볼 수 있다. 반면에 Ni를 첨가한 경우에는 1wt% 첨가한 것만이 증가하고 3, 5wt%의 것은 거의 변화가 없다. 또한 Cu를 첨가한 경우도 약 10% 정도 증가하고 있다. Ca 및 Ce를 첨가한 경우는 40시간 처리하여도 거의 변화가 없고 산화량이 아주 작다.

Fig. 6은 Al-3wt%Mg 2원계합금에 Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce를 각각 1, 3, 5wt%를 첨가한 3원계 합금의 1473K에서 20시간 동안 산화시킨 경우 산화량을 나타낸 것이다. Si, Zn, Ni, Ca, Ce 및 Sn을 첨가한 합금은 거의

산화가 일어나지 않고, 단지 3, 5wt% Cu를 첨가한 합금만이 약 60% 정도 산화하는 것을 알 수 있다. Fig. 7은 같은 합금을 1473K에서 40시간 동안 산화시킨 결과를 나타낸다. Zn 및 Sn을 첨가한 합금 약 80% 정도의 산화량을 나타내고, Si를 첨가한 합금은 약 65~70%의 산화량을 나타낸다. Cu를 3, 5wt% 첨가한 합금은 20시간과 비교하여 약 10% 산화량이 증가하고 있다. Ni, Ca를 첨가한 합금은 거의 산화가 이루어지지 않고 있다.

이상의 결과로부터 다음과 같은 점들을 알 수 있다. Al-Mg 2원계합금의 경우 Al-1Mg가 산화속도가 빠르며, Al-3Mg의 경우는 성장잠복기가 길다. 이와 같은 잠복기는 제 3원소를 첨가하여도 큰 효과가 없다. 그러나, Si, Sn, Zn을 첨가시키면, 산화량이 급격히 증가한다. 특히 Zn가 3wt% 이상 첨가되면 20시간에는 산화량이 미미하나, 40시간 산화에는 산화량이 급등한다. 이는 Zn의 비등점이 낮고(1180K), 증기압이 높으나 상대적으로 무거운(비중=7.14) 원소이므로 성장전면으로 부상하는데 필요한 잠복기가 길기 때문으로 생각된다. Zn이 성장전면에 부상하면 계속적 산화에 주도적인 역할을 하는 것은 이미 연구된 바 있다^{18, 27)}. 따라서 단시간에 복합재료를 제조한다는 관점에서 보면, Al-1Mg에 Si 및 Sn을 첨가시키는 것이 가장 효과

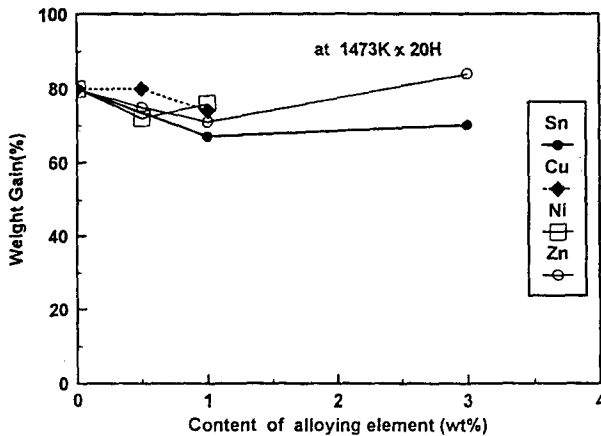


Fig. 8. Growth of the oxide layer on Al-1Mg-3Si-X alloys at 1473K after 20 hours.

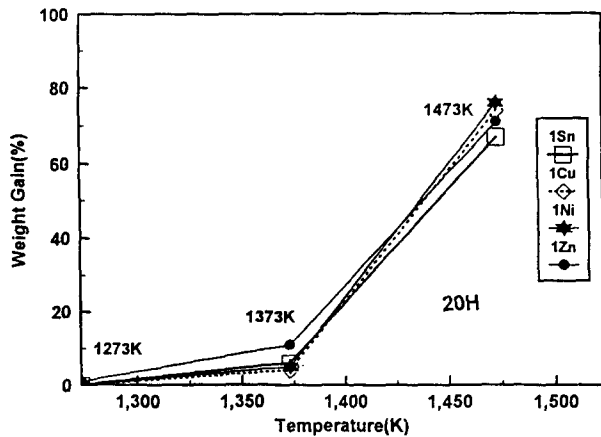


Fig. 9. Growth of the oxide layer on Al-1Mg-3Si-X alloys for 20 hours at 1273K, 1373K and 1473K.

적이며, Zn의 활용가능성도 장시간에는 크다. Cu 와 Ni은 산화속도증가에 기여하지 않으며, 특히 Ca, Ce은 산화량 증가에 오히려 부정적인 영향을 주는 것을 알 수 있다. 그러나 이들 원소중 Cu와 Ni은 산화속도에는 바람직한 영향을 미치지 않으나 미세구조 및 산화형상까지 고려한다면²⁸⁾, 치밀한 산화층을 얻을 수 있다는 점에서 첨가가 바람직한 원소이다.

이러한 결과를 종합하여 Al-1Mg을 기본조성으로 산화속도를 증가시키기 위해서 3%의 Si을 첨가한 3원계합금에 기공율을 감소시키고, 미세조직의 치밀화를 도모하기 위하여 Cu 및 Ni을 각각 0.5wt% 첨가한 4원계합금과 산화속도를 더욱 증가시킬 목적으로 Sn을 1wt% 및 3wt% 첨가한 4원계합금과 낮은온도에서 산화시킬 때 유리하다고 알려져 있는 Zn을 0.5, 1, 3wt%을 각각 첨가한 4원계 합금을 제조하여 1473K에서 20시간 동안 산화시켜 보았으며, 그 결과가 Fig. 8 이다. 모든 합금에서 70% 이상의 산화량을 나타내고 있음을 볼 수 있다. Sn을 첨가하여도 Al-1Mg-3Si 3원계 합금보다 산화속도는 증가하지 않았다.

그런데 실제 복합재료를 제조할 때 SiC과 같은 충전재를 사용하게 된다^{6, 29, 30)}. 이와같은 충전재는 고온에서 열화할 가능성이 많기 때문에 가능한 한 산화처리온도가 낮을수록

좋다. 그래서 상기의 4원계합금에 대하여 1473K 보다 낮은 1373K 및 1273K 에서 20시간 산화처리하여 보았다. 그 결과가 Fig. 9이다. 온도가 낮을수록 산화량은 현저히 감소하고, 1273K에서는 모든 합금이 산화가 이루어지지 않고 있다.

5. 결 론

참고문헌을 분석한 결과, 용융 Al합금의 산화에 의한 복합재료 제조용 Al-합금 성분으로는 Mg, Si, Sn, Ni, Cu, Zn, Ca, Ce이 적당한 것으로 판단되었다. 이들 원소가 1473K의 산화온도에서 산화량에 미치는 영향을 검토한 결과 기본조성으로는 Al-3Mg보다 Al-1Mg가 적합함을 알 수 있었다. 20시간으로 산화가 완료된 첨가원소로서는 Si, Sn이 가장 효과적이었다. 40시간 이후 Zn첨가합금도 최대 산화량에 도달했으며, Cu도 3, 5 wt% 첨가된 경우 60%의 산화량을 보였다. Ca, Ce를 첨가한 합금의 산화는 거의 이루어지지 않았다.

3원계의 산화결과를 토대로 Al-1Mg-3Si을 기본조성으로 하고, Sn, Cu, Ni, Zn을 첨가하여 1473K에서 4원계합금의 산화거동을 검토한 결과, 모든 70~80% 이상이 산화하여, Al-1Mg-3Si보다 높은 산화량이 얻어졌다. 그러나 이 합금들의 1273K, 1373K에서의 산화는 거의 일어나지 않았다.

참 고 문 헌

1. Aluminium-Taschenbuch, 14 Auflage (1983). Hrsg. von Aluminium-Zentrale Duesseldorf, Aluminium Verlag.
2. Keramikilter fuer Metallschmelzbaeder. Keram. Z. 37(8), 402 (1985)
3. B. Clabaud and V. Jost, "Les Refractorares Pour Fours de Fusion des Alliages d'Aluminium", 23th. Int. FF-Kolloquium, 258 (1980)
4. U. Schwabe et al., "Corrosion of technical ceramics by molten aluminium", Euroceramics, ed. de With et al., 3522 (1989)
5. M.S. Newkirk et al., "Formation of Lanxide™ Ceramic Composite Materials", J. Mater. Res., 1, 81-89 (1986)
6. 김일수, "용융산화법으로 제조한 세라믹기 복합재료", 요업재료의 과학과 기술, 9(6), 637-645 (1994)
7. 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)
8. D. Salas et al., "Nucleation and growth of Al₂O₃/metal composites by oxidation of aluminium alloys", J. Mater. Res., 6(9), 1964-81 (1991)
9. 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)
10. 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)
 11. S. Antolin et al., "Formation of Al_2O_3 /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)
 12. A.S. Nagelberg et al., "Formation of Al_2O_3 /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)
 13. I.S. Kim and H.W. Hennicke, "Oxidationsverhalten einer AlSiMg-Legierungsschmelze" ALUMINIUM, 69(3), 269-72 (1993)
 14. 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)
 15. A.S. Nagelberg, "Growth Kinetics of Al_2O_3 /Metal Composites from a Complex Aluminium Alloy", Solid State Ionics, 32/33, 783-88 (1989)
 16. H. Venugopalan and T. Debroy, "Growth Kinetics in the Synthesis of Al_2O_3 /Al Composites by Directed Oxidation of Al-Mg and Al-Mg-Si Alloys", J. Eur. Ceram. Soc., 16 1351-63 (1996)
 17. L. Yang et al., "On the Role of Magnesium and Silicon in the Formation of Alumina from Aluminium Alloys by Means of DIMOX processing", Met. Trans. A 27A(8) 2094-99 (1996)
 18. I.S. Kim and H.W. Hennicke, "Oxidationsverhalten von AlSiCuZn-Legierungen bei 900 bis 1300°C", ALUMINIUM, 68(7), 592-97 (1992)
 19. V. Jayaram et al., "Microstructure Control and Wear of Al_2O_3 -SiC-(Al,Si) Composites Made by Melt Oxidation", J. Am. Ceram. Soc., 79(3) 770-72 (1996)
 20. W. Thiele, "Die Oxidation von Al und Al-Legierungsschmelzen", ALUMINIUM, 36(11) 707-780, (1962)
 21. "Source Book on Brazing and Brazing Technology", Ed. by M.M. Schwarz, ASM (1980)
 22. B.C. Pai et al., "Review-Role of Mg in cast Al-alloy matrix composites", J. Mater. Sci. 30, 1903-1911 (1995)
 23. A.M. Kolol'kov, "Casting properties of metals and alloys, Consultants bureau Enterprises Inc. N.Y. (1963)
 24. E.T. Turkdogan, "Selected thermodynamic functions", Physical Chemistry of high Temperature Technology, Academic Press, (1980)
 25. R.C. Kantner et al., Method for producing self-supporting ceramic bodies with refined microstructures. U.S.Patent 908453 (1986)
 26. A.S. Nagelberg, "The effect of processing parameters on the growth rate and microstructures of Al_2O_3 /metal matrix composites" Mater. Res. Soc. Volr 155, ed. by Aksay et.al. 275 (1989)
 27. M. Hanabe et al., "Growth of Al_2O_3 /Al Composites from Al-Zn Alloys", Acta. Mater., 44(2) 819-829 (1996)
 28. 조창현, 강정운, 김일수, 김철수, 김창욱, "Al 합금의 원소가 용융산화에 미치는 영향 II. 산화층 형상과 미세구조", 재료학회지에 투고
 29. E. Manor et al., "Microstructure Evolution of SiC/ Al_2O_3 /Al Composites Produced by Melt Oxidation", J. Am. Ceram. Soc., 76(7), 1777 (1993)
 30. 김일수 and H.W.Hennicke, "용융산화법으로 제조한 Al_2O_3 -SiC 세라믹스의 미세구조와 기계적 성질", 한국요업학회지, 31(10), 1169-75 (1994)