

## Al-합금의 원소가 용융산화에 미치는 영향 (Ⅱ. 산화층 형상과 미세구조)

조창현·강정윤·김일수\*·김철수\*\*·김창욱\*\*

부산대학교 금속공학과,

\*동의대학교 재료공학과,

\*\*국방과학연구소

## The Effects of Al-Alloying Elements on the Melt Oxidation (Ⅱ. Oxide Layer Shape and Microstructure)

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 6월 25일 최종수정본 받음)

**초 록** Al-Mg-합금의 용융산화에 의해 생성되는  $Al_2O_3$ -복합재료의 형상과 미세구조에 미치는 합금원소의 영향을 연구하였다. Al-1Mg합금과 Al-3Mg합금을 기본으로하여 Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce를 1, 3, 5 %를 무게비로 첨가하였다. 각 합금을 1473K에서 20시간 유지하여 산화시킨 후 산화층의 거시적 형상과 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였다. 각 미세구조의 상분율을 상분석기로 측정하였다. 산화층의 최첨단면은 SEM과 EDX로 관찰하고 분석하였다. Cu나 Ni를 첨가한 합금으로부터 성장한 산화층의 미세구조가 가장 치밀하였다. Zn이 포함된 합금으로부터 성장한 산화층 최첨단 성장면에는 ZnO가 관찰되었다. Zn이 포함되지 않은 다른 합금의 성장 전면에는 항상  $MgAl_2O_4$ 상이 관찰되었다.

**Abstract** The following work examines the effect of alloying elements on the shape and microstructure of  $Al_2O_3$ -composites by melt oxidation of Al-Mg-alloys. The 1, 3, 5 weight % of each metal elements Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca and Ce were added to Al-1Mg and Al-3Mg alloys. After the 20 hours oxidation at 1473K, the microstructures of formed oxide layer were examined by optical microscopy. The volume fractions of each phases were measured through the image analysis program. The front growth surface of oxide layer were investigated by SEM and analysed by EDS. The oxide layer from the alloy with Cu and Ni have fine microstructure. ZnO are found on the growth surface of composites from Al-Mg-Zn alloy, but  $MgAl_2O_4$  are always found on the front surface of oxides from other alloys.

### 1. 서 론

금속공업에서 비강도가 높은 알루미늄이 차지하는 비중은 점차 증가되어 왔다. 알루미늄 표면에 있는 얇고 치밀한 산화물 피막은 부식에 대한 보호막 역할을 한다. 산화피막의 형성은 구조특성을 나쁘게 하며, 알루미늄에 첨가되는 다른 원소는 알루미늄의 산화성에 영향을 미쳐, 주조가 더욱 어렵게 하는 것이 보통이다. 따라서 주조업계에서는 산화피막의 형성과 혼입을 가급적 줄이고자 한다. 또한 알루미늄은 산화성이 커서 용탕을 담은 내화물의 환원 침식이 극심하다. 이런 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 Metal Oxidation process)이다<sup>1)</sup>. 이 방법으로 얻을 수 있는 재료로서 경제적으로 가장 유망한 것이 알루미늄 복합재료이며, 여기에 알루미늄

합금이 원료로 쓰이게 된다. 원료합금으로는 공업적으로 널리 쓰이는 AlSiMg합금이 많이 연구되었다. AlSiMg합금<sup>2-12)</sup>과 Zn을 포함하는 다성분계 합금<sup>3,10,13,14)</sup>에서 산화물은 잘 성장되는 것으로 보고되고 있는데, 다른 합금의 산화거동에 대한 연구는 별로 없다.

용융산화법에 의한  $Al_2O_3$ -복합재료의 제조에 쓰여질 Al-합금은 전보<sup>15)</sup>에서 보고된대로 산화속도가 높아 생산성도 있어야 하겠지만 성장이 균일하게 이루어져야 near net shape의 제품제조가 가능하다. 또 미세구조가 치밀하여야 한다. 기공율이 가급적 작을 것과 기공이 있더라도 그 크기, 분포, 체적비 및 금속의 함유량, 분포가 적당하여야 할 것이다.

본 연구에서는 무게증가에 의한 산화거동의 관찰로서 합금원소의 영향을 체계적으로 살펴본 전보<sup>15)</sup>의 후속으로, 성장한 산화층의 거시적 형상과 미세구조 그리고 성장이 계속되는 성장 최첨단면을 관찰함으로써 합금원소의 영향을 고찰하고자 하였다. 전보와 마찬가지로 우선 Al-1Mg합금과

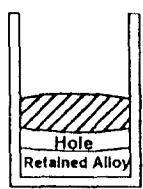
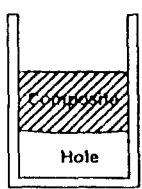
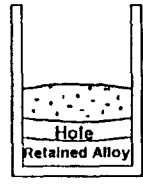
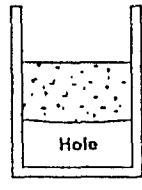

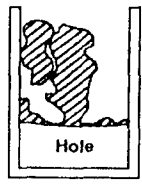
Type	Macrostructure		Alloys
<b>A</b> Small void			<b>Al-Mg</b> <b>Al-Mg-(Cu,Ni,Ce)</b>
<b>B</b> Large void			<b>Al-Mg-(Si,Sn)</b>
<b>C</b> Un-uniform growth			<b>Al-Mg-Zn</b>

Fig. 1. Macrographs of the composites produced from Al-Mg-X alloys

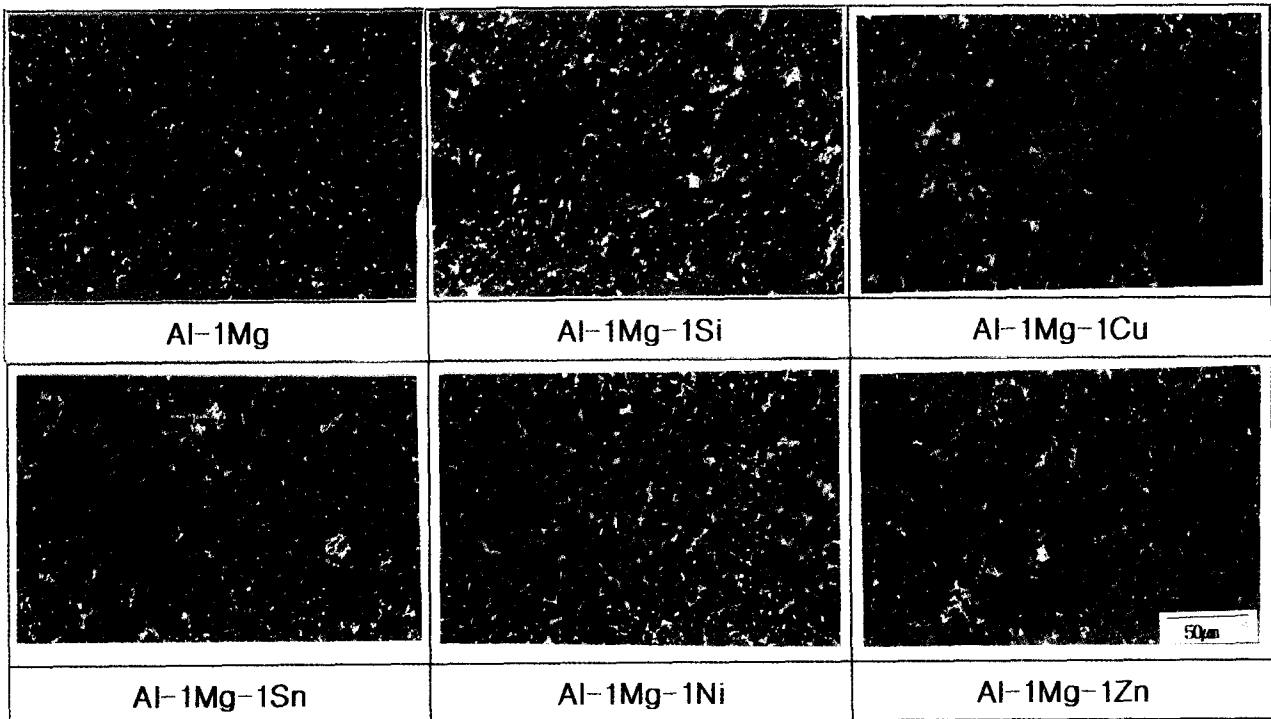


Fig. 2. Optical Microstructures of oxide layer on Al-1Mg-X alloys at 1473K after 20 hours.

Al-3Mg합금, 그리고 각 합금에 Si, Zn, Sn, Cu, Ni, Ca, Ce를 각각 1, 3, 5%를 무게비로 첨가한 3원계 합금을 연구하였다. 다음으로 산화속도가 우수한 Al-1Mg-3Si합금

에 제 4원소로 Sn, Cu, Ni, Zn을 양을 달리하여 첨가하고 4원계 합금으로부터 생성되는 산화층도 관찰, 분류하였다.

Table 1. Phase-share-values of formed oxide layers (vol. %)

Alloys	Metal	Pore	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al-1Mg	8	11	81
Al-1Mg-1Si	23	21	56
Al-1Mg-1Zn	10	15	75
Al-1Mg-1Sn	21	25	54
Al-1Mg-1Ni	20	5	75
Al-1Mg-1Cu	23	4	73
Al-1Mg-1Ce	13	9	78

## 2. 실험 방법

합금제조공정과 산화실험과정은 전보<sup>15)</sup>와 같다. 다양한 Al-Mg-합금을 알루미늄 도가니에 넣고 무게증가 상태로 산화량을 측정하였다. 그 후 도가니를 다이아몬드 커터로 세로로 절단한 후 거시적 형상을 보고, 다이아몬드 페이스트(1 $\mu$ m)로 최종 연마한 후 광학현미경(Nikon AFX-DX)으로 구조를 관찰하였다. 다른 한편으로는 도가니를 위에서 보는 형태로 산화를 중단시킨 복합재료의 성장전면을 SEM(Jeol JSM 5400)으로 관찰하고 EDS로 분석하였다. 이는 성장기구해석에 중요한 역할을 하는 것으로 알려진 성장시 성장전면에 존재하는 상을 고찰하기 위한 것이었다.

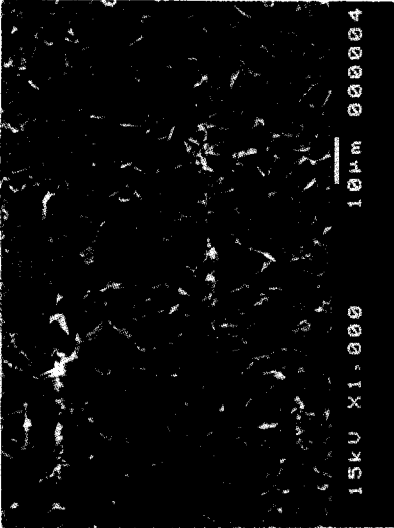
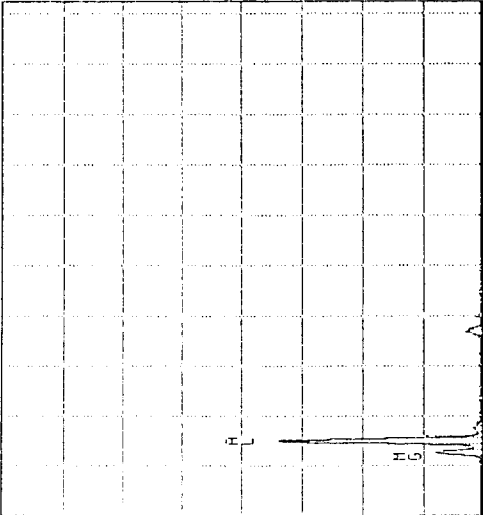



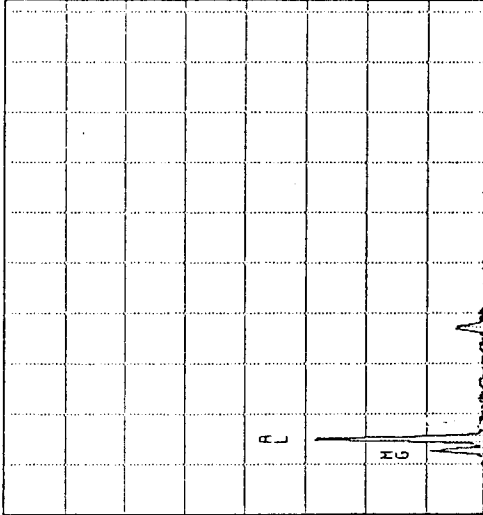
## 3. 결과 및 고찰

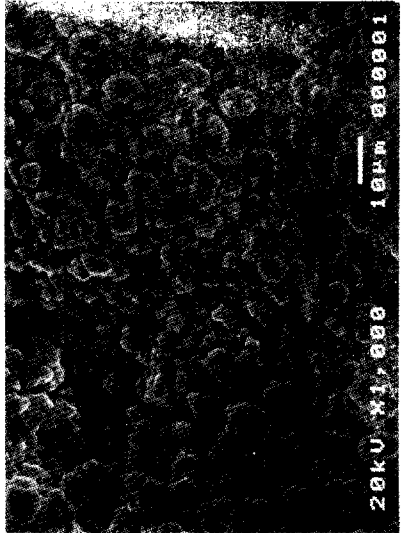
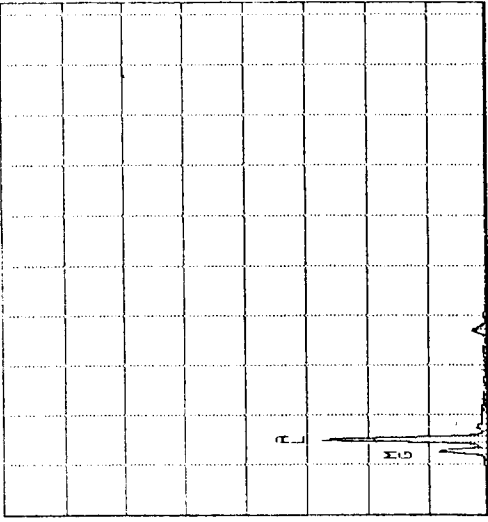
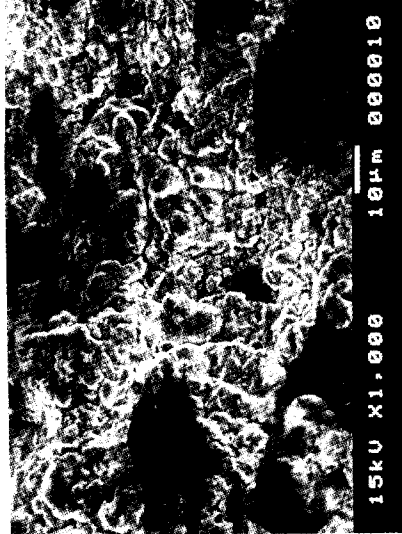
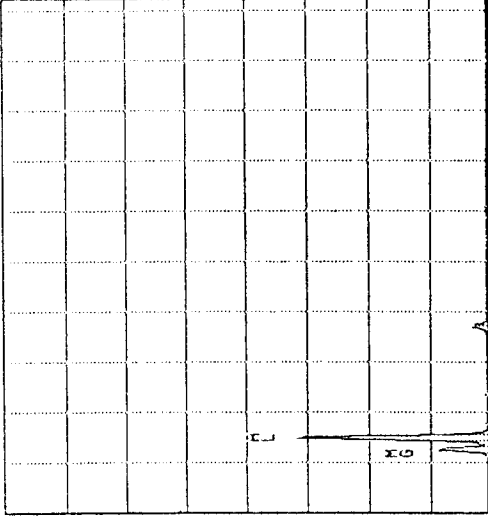
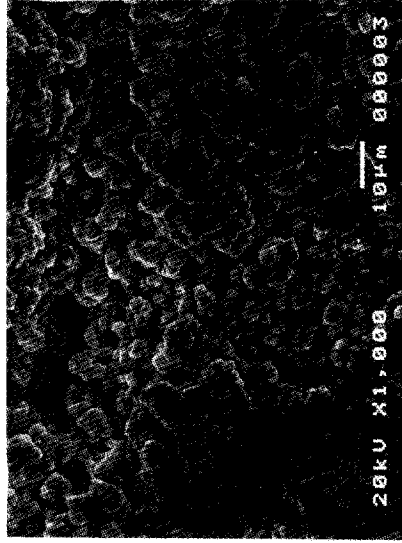
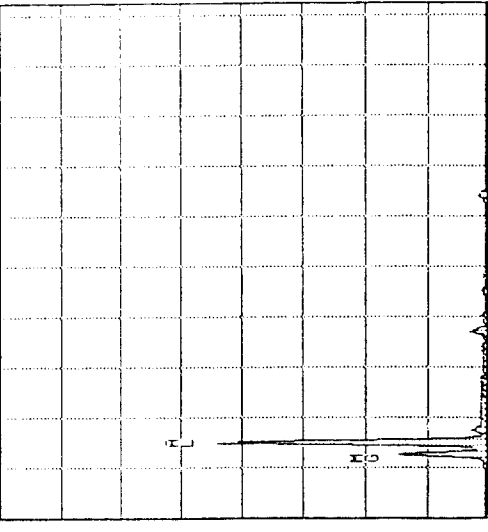
Fig. 1은 도가니의 횡단면으로서, 제조된 산화층의 형상 및 기공의 크기, 량을 감안하여 3개 형태로 분류한 것이다. 형상은 산화온도 및 유지시간에 따라서는 차이가 없고, 첨가한 원소에 따라 분류할 수 있었다. Si 및 Sn이 첨가되면, 산화속도가 빠르고, 산화층이 균일하게 성장하지만, 기공이 크고, 기공율이 많은 것이 단점이라는 것을 알 수 있다. Cu, Ni 및 Ce이 첨가하면 산화속도는 느리지만, 균일하고, 치밀한 산화층을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Zn을 첨가하는 경우는 불균일하게 성장하였다. Ca를 첨가한 합금의 산화는 어떤 경우든 거의 산화층성장이 없었으므로, 분류에서 제외하였다. Fig. 2는 Al-1wt%Mg 2원계 합금에 제3원소를 첨가한 경우, 각 단면의 광학현미경조직을 나타낸 것이다. 산화가 완료된 것이 Al-Mg-Si, Al-Mg-Zn, Al-Mg-Sn이고 나머지는 산화가 다 진행되지 않은 상태이기 때문에 꼭 같이 비교하는 것이 문제가 없는 것은 아니지만, 거시적인 형상관찰로부터 분류한 형태와 크게 차이를 보이지 않는다. Table 1은 Fig. 2를 상분석하여 금속상과 기공 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 각 부피비를 나타낸 표이다. 이것으로부터 Si 및 Sn이 첨가한 합금은 잔류금속량과 기공이 많은 복합재료가 얻어지고, Cu 및 Ni을 첨가하면, 잔류금속량이 많고, 기공이 아주 적은 복합재료가 얻어지는 것을 알 수 있다. Ce을 첨가하는 경우는 잔류금속량도 적고, 기공도 적은 복합재료가 얻어지지만, 산화속도가 느리기 때문에 문제

가 된다. Zn의 경우는 잔류금속량 및 기공이 약간 적지만, 형상이 불균일한 것이 문제이다.

Fig. 3은 Al-1wt%Mg에 제3원소를 1wt% 혹은 3wt% 첨가한 합금을 1473K에서 20시간 산화처리한 후 산화층의 표면을 관찰한 SEM조직과 EDX분석 결과로서, 도가니를 위에서 본 형태이다. Al-1wt%Mg 2원계 합금 및 1wt%의 Si, Sn, Cu, 및 Ni을, 3wt%의 Ce을 첨가한 3원계 합금에서는 성장 전면에 주로 Al 및 Mg의 peak만이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이것으로서 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 성장 전면의 산화물임을 추정할 수 있다. 지금까지의 Mg를 포함한 Al-합금의 용융산화거동연구 결과, Mg는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 MgO를 형성하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계속적인 성장을 돕는다고 알려져 있다<sup>2~12)</sup>. 온도와 합금조성, 산소분압 등에 따라 두 Mg-계 산화물의 형성여부와 그 양은 다양한데, MgO와 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 각각 어떤 경우에, 얼마나 형성되는지는 아직 확실히 밝혀지지 않았다. 산화성이 Al보다 더욱 크고 자체적으로 열린 산화막을 형성하는 가베고(비중: 1.7) 증기압이 높은 Mg가 반응면의 최첨단에서 우선 안정한 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 형성함으로써 보통 Al용체에 형성되는 Al-산화물 보호 피막을 만들지 못하게 막는다. Mg가 풍부한 경우 이 층을 통해 Mg의 확산이 Al보다 빨리 일어나 최전면에 MgO를 형성할 수도 있다. MgO가 먼저 형성된 후 Al과의 반응을 통해 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 형성된다는 보고도 있다<sup>9)</sup>. 산소는 Mg-산화물의 입계나 미세균열, 기공을 통해 Al용체와 접촉하여 거시적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계속적인 산화가 이루어지는 것으로 생각되고 있다.

한편, 1wt%의 Zn을 첨가한 합금의 산화층에서는 성장 전면에 Al, Zn peak가 주 peak로 관찰되며, 아주 작은 Mg peak도 있다. 이로서 성장전면에 ZnO와 함께 미량의 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 존재한다는 것을 생각할 수 있다. Zn이 포함된 다성분계 합금으로 복합재료를 성장시켰을 때 Zn은 용체 표면에 ZnO를 형성함으로써 거시적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장을 돕는 것으로 연구되었다<sup>3,10,13,16)</sup>. Zn가 포함되는 합금의 산화거동에서 Zn는 합금의 점성을 낮추어 산화거동을 돕는 역할도 하지만<sup>17)</sup>, 이보다는 비등점이 1080K로 높은 증기압을 공정온도에서 가지므로, 거시적 산화를 위한 통로를 여는 역할을 하는 것으로 생각된다. 증발되는 Zn는 산소와 만나 휘스커 형의 열린 ZnO 산화층을 형성하므로 산소가 성장 전면과 쉽게 접촉하여, 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 산화층 쪽으로 증발하여 ZnO를 형성할 것으로 생각된다. 20시간 산화시켰을 때는 거시적 산화가 일어나지 않았다가, 40시간에서는 높은 산화를 보이는 Zn 첨가합금의 산화거동<sup>15)</sup>은 이와 같은 생각을 뒷받침한다. 따라서 Zn이 포함된 합금에서는 초기성장은 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 주도하고, 이후 Zn이 증발하면서 ZnO를 형성함으로써 증기 이후의 거시적 성장을 주도하는 것으로 짐작할 수 있다. 여기서는 자체 제조된 합

 <p>15kV X1,000 10µm 000004</p>	 <p>0.000 50 1024chars 11.2DT RT: 0sec VF5 : 1024 10.240 0.010keV</p>	<p>Al-1Mg</p>
 <p>15kV X1,000 10µm 000002</p>	 <p>0.000 50 1024chars 6.2DT RT: 0sec VF5 : 1024 10.240 0.010keV</p>	<p>Al-1Mg-1Si</p>
 <p>15kV X1,000 10µm 000006</p>	 <p>0.000 50 563.30.4 VF5 : 1024 10.240</p>	<p>Al-1Mg-1Sn</p>

 <p>20kV X1,000 10µm 000001</p>	 <p>0 200 50 VFS = 1024 10.240</p>	<p>Al-1Mg-1Cu</p>
 <p>15kV X1,000 10µm 000010</p>	 <p>0 200 50 VFS = 1024 10.240</p>	<p>Al-1Mg-1Ni</p>
 <p>20kV X1,000 10µm 000003</p>	 <p>0 200 50 VFS = 1024 10.240</p>	<p>Al-1Mg-3Ce</p>

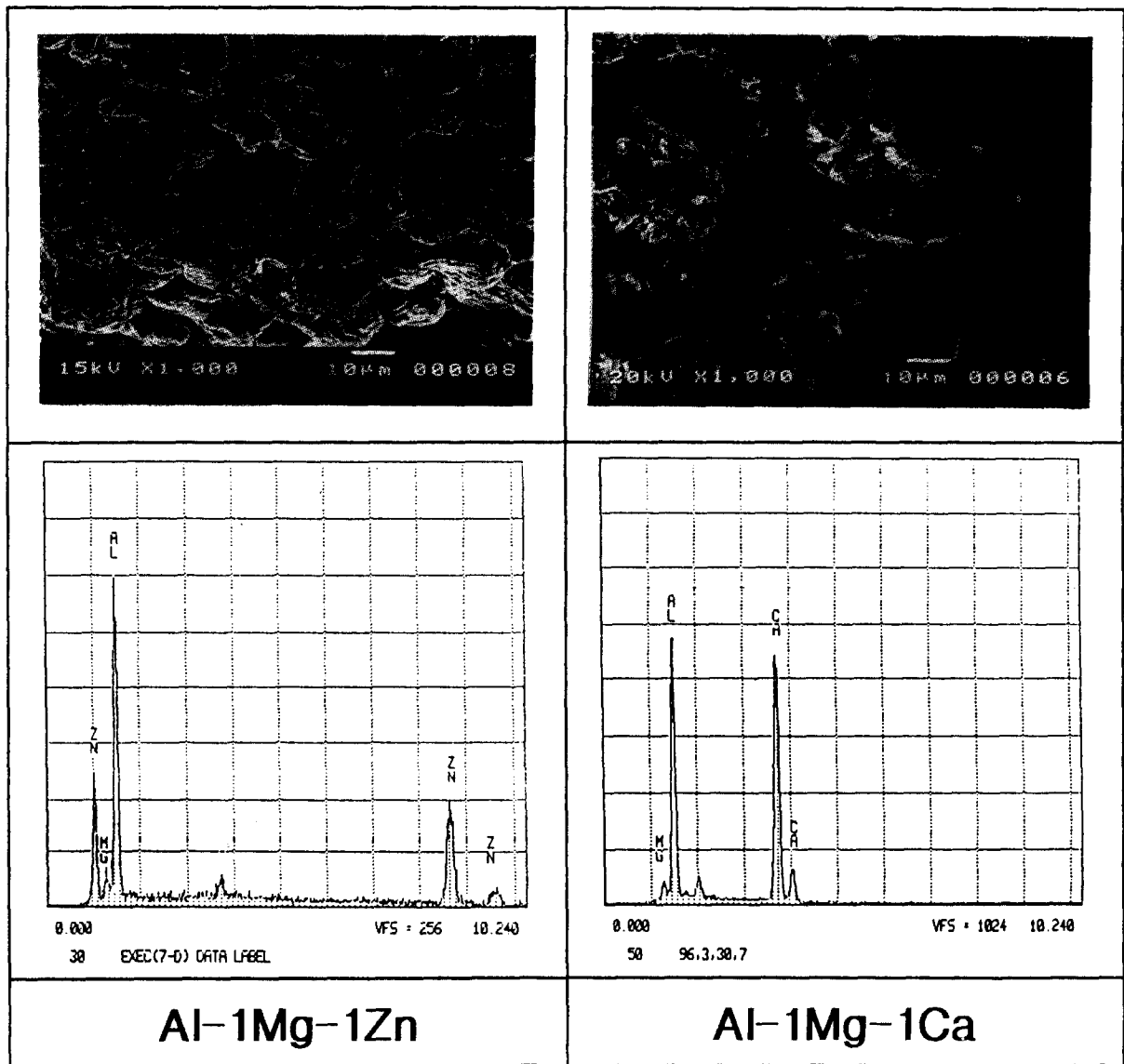


Fig. 3. SEM Micrographs and EDX spectrum of front surface of oxide layer on Al-1Mg-X alloys at 1473K after 20 hours.

Table 2. Shape of formed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides

Alloys	Type
Al-1Mg-3Si-Sn	B
Al-1Mg-3Si-Cu	A
Al-1Mg-3Si-Ni	A
Al-1Mg-3Si-Zn	B

금내에 불균일한 Zn원소의 분포로 인하여 산화물 성장이 불균일하게 발생하는 것으로 추측된다. 상용 Al-Zn-Mg 합금인 7075합금의 산화에서는 이와 같은 불균일 산화가 없었다는 것<sup>15)</sup>이 이를 뒷받침한다.

아주 산화량이 적은 Al-1Mg-1Ca합금에서 자란 산화층의 성장전면에는 Al, Ca가 주 peak로 나타나며, Mg peak로 나타나고 있다. 특히 Ca의 Peak가 굉장히 높은 것으로 보아 Ca계 산화피막이 많이 형성되어 있음을 추측할 수 있다. 이런 양상은 Al-1Mg-1Zn의 경우와 아주 유사하지만,

산화량이 미미한 것으로 보아 Ca산화물이 ZnO와 같은 역할을 한 것으로 보이지는 않는다. Ca는 산화에 대한 자유 에너지 값이 Al보다 낮아 대단히 산화성이 강한 금속이며, 가볍고 증기압이 높아 CaO의 형성이 쉽게 이루어질 것으로 짐작된다. 또한 PBR 값이 0.68로서 열린 산화막을 형성할 수 있는데, 왜 산화층형성이 용이하지 않는지는 학술적인 관심의 대상이 될 수 있으며, 지속적인 연구가 있으면 좋을 것으로 생각된다.

전보<sup>15)</sup>의 결과와 이 논문에서의 결과를 종합해 보면 용융 산화를 통한 알루미늄 복합재료를 얻기에는 우선 Mg를 3wt%보다 1wt%를 첨가한 합금이 산화속도가 빠르기 때문에 Al-1wt%Mg를 기본조성으로 하는 것이 적당하다고 생각된다. Si, Sn은 산화속도를 증가시키지만, 미세구조를 치밀하게 하지 못하는 단점이 있고, Cu, Ni은 산화속도는 느리지만, 치밀한 산화층을 얻을 수 있는 장점이 있다. Zn이 첨가되면 잠복기가 길고, 불균일한 성장을 일으키지만, 잠복기를 넘어서면 Zn의 증발산화로 인해 산화속도를 급등

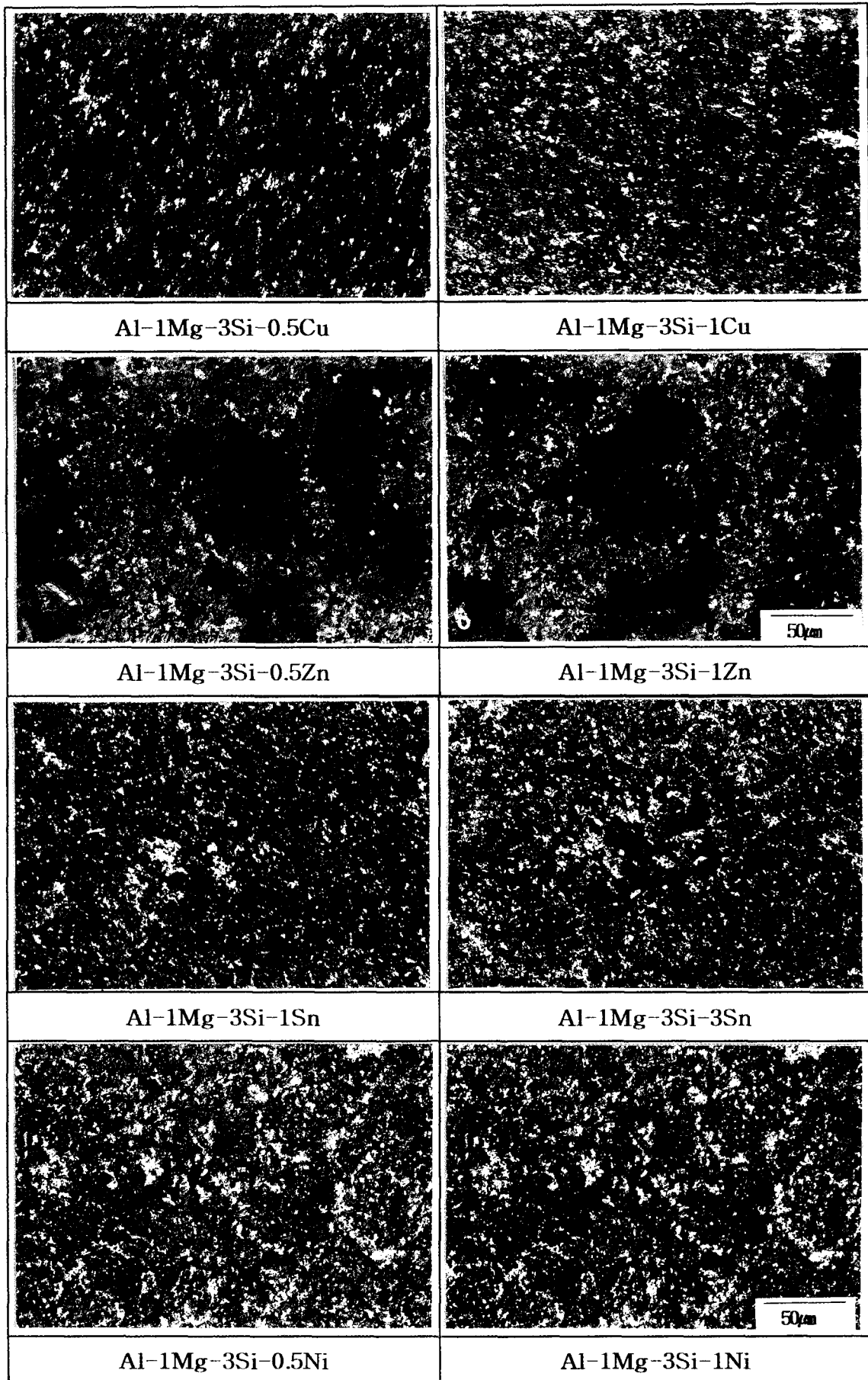


Fig. 4. Optical Microstructures of oxide layer on Al-1Mg-3Si alloys at 1473K after 20 hours.

시킴으로 합금성분의 하나로 적합하다고 생각된다. Ca, Ce 은 산화속도를 아주 느리게 하므로 Al용융산화에 부적합 원소라고 판단된다.

이상과 같은 결과를 바탕으로 4원계 합금을 제조하여 산화속도와 산화층형상을 관찰해보았다. Al-1wt%Mg에 산화속도를 증가시키기 위해서 3%의 Si를 첨가한 3원계합금에, 기공율을 감소시키고, 치밀한 조직을 갖는 산화층을 얻고자 Cu 및 Ni를 각각 0.5% 첨가한 4원계합금과 산화속도를 더욱 증가시킬 목적으로 Sn을 1% 및 3% 첨가한 4원계합금과 낮은 온도에서 산화시킬 때 유리하다고 알려져 있는 Zn을 0.5%, 1%, 3%를 각각 첨가한 4원계 합금을 제조하여 1473K 에서 20시간 산화시켜 보았다. Cu와 Ni를 첨가한 것도 산화속도가 낮지 않고, 모든 4원계 합금의 산화가 다 이루어졌다<sup>15)</sup>.

Table. 2는 제조된 산화물층의 형상을 Fig. 1에 따라 분류한 결과이고, 광학현미경으로 관찰한 조직(Fig. 4)도 이 경향과 크게 다르지 않았다. Cu 및 Ni를 첨가한 4원계 합금은 성장이 균일하게 일어나고, 기공의 크기와 그 양도 적다. 그렇지만, Al-Mg-Cu, Al-Mg-Ni 3원계 합금의 경우 보다는 기공의 양이 많았다. 한편 Zn을 첨가한 Al-Mg-Si-Zn합금은 Mg에 단독으로 첨가한 Al-Mg-Zn 3원계합금과는 달리 균일하게 성장하면서도 산화속도가 빨랐는데, 그 래도 조직에는 큰 기공과 많은 양의 기공이 관찰되었다.

## 5. 결 론

용융 Al합금의 산화에 의한 복합재료 제조용 Al-합금 성분으로는 Mg, Si, Sn, Ni, Cu, Zn, Ca, Ce이 적당한 것으로 판단하고, 이 들 원소가 1473K의 산화온도에서 산화층 형상 및 조직에 미치는 영향을 검토하였다.

Si 및 Sn이 첨가되면, 산화속도가 빠르고, 산화층이 균일하게 성장하지만, 기공이 크고, 기공율이 상대적으로 높은 편이었다. Cu, Ni 및 Ce이 첨가하면 산화속도는 느리지만, 균일하고, 치밀한 산화층을 얻을 수 있었다. Zn을 첨가하는 경우는 불균일하게 성장하였다. Ca를 첨가한 합금의 산화는 어떤 경우든 거의 산화층 성장이 없었다. 산화층 성장전면의 EDX 분석 결과, Si, Sn, Ni, Cu, Ce가 포함된 합금의 성장전면에는 항상  $MgAl_2O_4$ 가 관찰됨으로서,  $MgAl_2O_4$ 가 성장에 주도적 역할을 하는 것을 알 수 있었다. Zn은 용체 표면에 ZnO를 형성함으로써 거시적  $Al_2O_3$ 의 성장을 돕는 것으로 관찰되었다. 4원계 합금의 산화는 20시간 후 모두 이루어졌으며, 역시 Cu, Ni가 포함된 합금이

Si, Zn이 포함된 합금보다 조직이 치밀하였다.

## 참 고 문 헌

1. M.S. Newkirk, A.W. Urquart, H.R. Zwicker, E. Breval, *J. Mater. Res.*, **1**, 81 (1986)
2. M. Sindel, N. Travitzky, N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2615 (1990)
3. D. Salas, H. Ni, V. Jayaram, K.C. Vlach, C.G. Levi, R. Mehrabian, *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1964 (1991)
4. K.C. Vlach, O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, C.G. Levi, R. Mehrabian, et al., *J. Mater. Res.*, **6**(9), 1982 (1991)
5. A.S. Nagelberg, *J. Mater. Res.*, **7**(2), 265 (1992)
6. S. Antolin, A.S. Nagelberg, D.K. Creber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2) 447 (1992)
7. A.S. Nagelberg, S. Antolin, A.W. Urquart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(2) 455 (1992)
8. I.S. Kim and H.W. Henniscke, *ALUMINIUM*, **69**(3), 269 (1993)
9. V.S.R. Muthy and B.S. Rao, *J. Mater. Sci.*, **30**, 3091 (1995)
10. A.S. Nagelberg, *Solid State Ionics*, **32/33**, 783 (1989)
11. H. Venugopalan and T. Debroy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1351 (1996)
12. L. Yang, D. Zhu, C. Xu, J. Zhang, *J. Zhang, Met. & Mater. Trans.* **27A**(8) 2094 (1996)
13. I.S. Kim and H.W. Henniscke, *ALUMINIUM*, **68**(7), 592-97 (1992)
14. V. Jayaram, R. Mana, M.G. Kshetrapal, J. Sarkar, S.K. Biswas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3) 770 (1996)
15. 조창현, 강정운, 김일수, 김철수, 김창욱, *한국재료학회지* **7**(7) (1997)
16. M. Hanabe, V. Jayaram, T.A. Bhaskaran, *Acta Mater.*, **44**(2) 819 (1996)
17. A.M. Kolol'kov, *Casting properties of metals and alloys*, Consultants bureau Enterprises Inc. N.Y. (1963)
18. 김일수, 김상호, 강정운, *한국요업학회지*, **33**(9) 985-994 (1996)