

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preform에 대한 용융 Al 합금의 자발적 침윤 기구

이동운 · 박상환 · 이동복\*

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

\*성균관대학교 공과대학 금속공학과

(1998년 2월 27일 접수)

## The Spontaneous Infiltration Mechanism of Molten Al Alloy to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Preform

Dongyun Lee, Sang-Whan Park and Dong Bok Lee\*

Multi-Functional Ceramics Research Center, KIST

\*Dept. of Metallurgical Eng., Sung Kyun Kwan Univ.

(Received February 27, 1998)

### 요 약

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al의 자발적 침윤 기구를 밝히기 위하여 순수한 Al 및 Al-(Si)-Mg합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 wetting angle과 침윤 특성을 진공, 아르곤, 그리고 질소분위기에서 관찰하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al 및 Al 합금의 wetting은 진공 분위기에서만 이루어졌으나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al 합금의 자발적 침윤은 질소 분위기하 Al 합금에 합금 원소로써 Mg가 함유되었을 때에 일어났다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al 및 Al 합금의 wettability와 자발적 침윤 특성의 차이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 형성되는 Mg-N화합물에 직접적인 영향을 받는 것으로 나타났다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 얇게 형성되는 Mg와 질소의 화합물 즉, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al 합금의 wettability를 향상시켜 700°C의 온도에서도 Al 합금의 자발적 침윤이 가능하여 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료를 무가압 상태에서 제조할 수 있었다.

### ABSTRACT

The wetting behavior and the characteristic of spontaneous infiltration of pure Al and Al-(Si)-Mg alloys on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in vacuum, argon, and nitrogen atmosphere were investigated to find out the spontaneous infiltration mechanism. The wetting of molten Al and Al alloys on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was only possible in vacuum atmosphere, but the spontaneous infiltration of molten Al-(Si)-Mg alloys was successfully made on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform in nitrogen atmosphere. The difference of wettability and spontaneous infiltration of molten Al and Al alloys on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were found to be related to formation of the Mg-N compound coated layer on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles which was believed to increase wettability of molten Al alloys on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words :** Wetting behavior, Wettability, Spontaneous infiltration mechanism, Mg-N compound

### 1. 서 론

금속기지 복합재료는 기지 금속에 비해 용융 온도가 높고, 강도, 경도, 내마모성, creep 저항성등이 우수하여 구조용 재료로써 널리 이용되고 있다. Al은 가볍고, 내부식성이 우수하며, 기계적인 특성이 우수한 Al 합금을 만들 수 있으므로, 일반적으로 상용화된 금속기지 복합재료에서는 Al을 금속기지로 주로 응용하고 있다. 금속기지 복합재료의 제조에는 stir casting, squeeze casting, spontaneous infiltration, powder metallurgy 등의 방법이 있다.<sup>1)</sup> 자발적 침윤, 또는 무가압 침윤이라 불리

는 spontaneous infiltration은 피침윤체, 즉 세라믹스 성형체의 밀도 조절에 따라 복합재료의 보강재 비율을 50% 이상으로 할 수 있기 때문에 기존 복합재료 제조 공정에 비해 다양한 특성의 복합재료를 제조할 수 있다. 또한, 압력이 가해지지 않는 상태에서 용융 Al의 자발적인 침윤이 이루어지기 때문에 세라믹스 보강재의 손상이 일어나지 않게 금속기지 세라믹스 강화 복합재료를 제조할 수 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al의 자발적 침윤이 이루어지기 위해서는 질소 분위기에서 이루어져야 하며, 침윤 공정이 Al 합금내 Mg의 요구되는 최소함량은 5 wt.% 이상이어

야 한다고 알려져 있다.<sup>2)</sup> 아르곤과 진공 분위기에서는 자발적 침윤이 일어나지 않으며 질소와 아르곤의 혼합 가스를 사용할 경우 질소의 함유비가 10 vol.% 이상이 되면 부분적으로 자발적 침윤이 일어나며, 혼합 가스내의 질소가 25 vol.%를 넘으면 자발적 침윤이 완전히 일어난다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 용융 금속의 세라믹스 성형체에 대한 자발적 침윤은 용융 금속과 세라믹스와의 wettability에 직접적인 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 그러나, 용융 Al 합금과  $Al_2O_3$ 의 wettability에 관한 이제까지의 결과는  $Al_2O_3$  성형체에 대한 용융 Al의 자발적 침윤이 일어나는 조건과는 많은 차이가 있으며,<sup>5)</sup> 아직까지 용융 Al의  $Al_2O_3$ 에 대한 wettability와 자발적 침윤에 관한 차이에 대한 정확한 해석은 시도되고 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 Al 합금종류와 분위기에 따른  $Al_2O_3$  substrate에 대한 용융 Al의 wettability를 측정하였고, 침윤의 주요 요인으로 작용하는 Al 합금내 Mg의 함량과 침윤 공정의 분위기 및 질소의 초기 주입 온도등 침윤 공정이 자발적 침윤에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, Al 합금 기지와  $Al_2O_3$  입자사이에 형성된 계면 생성물을 분석하여 자발적 침윤의 형성기구와 합금원소의 영향등을 밝히고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비

용융 Al 및 Al 합금의 wetting angle 측정 실험에 사용된 세라믹스는 다결정  $\alpha-Al_2O_3$ 로 sumitomo사의 AKP-50  $Al_2O_3$  분말을 사용하였다.  $Al_2O_3$  기판은  $Al_2O_3$  분말을 불 밀링한 후 건조, 분쇄하여 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 50×50 mm 크기의 몰드에 장입한 후 일축 가압(20KN) 방법으로 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체는 CIP한 후 1550°C에서 2시간 소결하여 제조하였으며 소결체내 기공율은 1% 이하였다.  $Al_2O_3$  소결체를 25×25×10 mm 크기로 절단하여 10  $\mu$ m까지 diamond paste와 colloidal silica로 표면을 연마하여 wetting angle 측정용 기판으로 사용하였다. 침윤 실험에 사용된 피용침체는 일본 showadenko사의 WA-#600(입자크기 <20  $\mu$ m)의  $Al_2O_3$  분말이었으며,  $Al_2O_3$  분말을  $Al_2O_3$  도가니에 embedding한 후 1400°C에서 1시간 열처리하여 분말 표면에 남아있을  $OH^-$ 기를 제거한 뒤 사용하였다. 본 실험에 사용된 Al 및 Al 합금의 조성은 Table 1에서 보여주는 것과 같다. Al 합금은 99.99%의 고순도 Al과 순도 99.9% 이상인 Mg 및 Si를 700°C의 아르곤 분위기에서 용해하여 제조하였다. 제조된 Al 합금은 430~530°C의 범위에서 8~10시간 균질화 처리한 뒤 hot water quenching 하였으며, 균질화 처리된

**Table 1.** Composition of Al Alloy Used for Wetting Angle Measurement and Spontaneous Infiltration

Alloy	Analized composition	Composition (Analysis: ICP, SP) wt.%	
		Si	Mg
Pure Al		-	-
Al-3wt.%Mg		-	2.8
Al-6wt.%Mg		-	5.7
Al-1wt.%Si-6wt.%Mg		0.58	5.62
Al-3wt.%Si-3wt.%Mg		1.9	3.02
Al-3wt.%Si-6wt.%Mg		2.7	6
Al-5wt.%Si-6wt.%Mg		4.2	5.5

Al 합금 및 순수 Al은 wetting angle 측정용으로는 500°C에서 열간 압연하여 Al합금 내부에 있을 기포를 제거한 뒤, 직경 6 mm, 높이 3.5 mm 크기의 원기둥 형태로 가공하여 사용하였다. 침윤에 사용된 시편은 100 g 단위로 절단하여 사용하였다. 순수한 Al 및 Al 합금은 60°C 10 wt.% NaOH 수용액과 50 vol.%  $HNO_3$  용액에서 세척하여 표면의 불순물을 제거한 뒤 wetting angle 측정과 침윤 실험에 사용하였다.

### 2.2. Wetting angle 측정

Al 및 Al 합금의 wetting angle 측정은 진공 분위기 ( $10^{-4}$  Pa 이하)와 고순도 아르곤(99.9999%) 및 질소(99.9999%) 분위기이었다. 용융 Al 및 Al 합금의  $Al_2O_3$ 에 대한 wetting angle은 sessile drop static method로 측정하였다. Wetting angle 측정을 위한 sessile drop static method 실험에서는 cylinder 형태의 Al 및 Al 합금을  $Al_2O_3$  기판에 올려 놓은 후 5°C/min 속도로 가열하여 700~1200°C 온도 범위에서 100°C 간격으로 1시간 유지한 후 wetting angle을 측정하였다.

### 2.3. 자발적 침윤법에 의한 복합재료 제조 실험

$Al_2O_3$  분말 및 Al 또는 Al 합금 시편을 사용하여  $Al_2O_3$  분말을 알루미늄 도가니에 tapping하여 compacting시킨 후 그 위에 Al 또는 Al 합금을 올려 놓고 700~1100°C 온도구간에서 자발적인 침윤에 의해 Al/ $Al_2O_3$  복합재료를 제조하였다. 자발적 침윤시 사용된 분위기는 진공( $10^{-4}$  Pa 이하), 고순도 아르곤(99.9999%) 및 질소(99.9999%) 분위기였다. 아르곤 및 질소 분위기에서 자발적 침윤시 각 가스상은 각각 상온, 300°C, 600°C 온도까지는 진공으로 유지한 후 반응로내에 주입하였다.

자발적 침윤법에 의해 제조한 복합재료는 표면을 30  $\mu$ m, 6  $\mu$ m, 그리고 1  $\mu$ m diamond paste를 사용하여 차례로 연마하여 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였고,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 Al 기저와의 계면을 EPMA (CAMECA SX-50)를 사용하여 Al, Mg, Si, N, O 원소의 정량분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al의 wetting 거동

Fig. 1은 순수한 Al, Al합금의 다결정 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 온도변화에 따른 wetting angle의 변화를 보여준다. 순수한 Al과 Al-3wt.%Mg-3wt.%Si 합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 wetting angle은 900°C 이상의 온도에서 non-wetting에서 wetting으로 전이가 일어나며, Mg의 함량이 증가함에 따라 전이구간이 800~900°C 사이로 감소되었다. Non-wetting에서 wetting으로의 전이에 관한 정확한 기구규명은 이루어지지 않았으나, 일정 온도 이상에서는 용융 Al 및 Al합금과 sessile drop 표면에 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 피막사이의 반응으로 형성된 Al<sub>2</sub>O vapor가 sessile drop 표면의 산화 피막에 균열을 발생시켜 용융 Al 및 Al 합금이 직접 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판에 접촉할 수 있게 되어 non-wetting에서 wetting으로의 전이가 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 Al-Mg 합금에서는 wetting으로의 전이구간이 800~900°C 사이로 낮아졌으며, 진공 분위기하 600°C 부근에서 Al-Mg합금 표면에 Mg가 휘발하여 발생하는 것으로 생각되는 burr가 생기는 것을 관찰할 수 있었다.<sup>5)</sup> 낮은 온도에서 휘발되는 Mg로 인해 용융 Al 합금 표면의 산화피막에는 균열이 발생된다. 따라서, 낮은 온도에서 용융 Al 합금과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판과의 순수한 접촉이 가능하게 되어 non-wetting에서 wetting으로의 전이온도가 감소되는 것으로 생각된다.<sup>8)</sup> Al-Si-Mg합금은 저온 영역에서

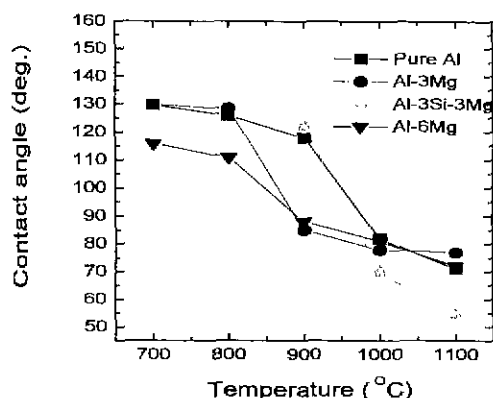


Fig. 1. The variation of contact angle with temperature and composition of Al alloys determined by sessile drop static method in vacuum atmosphere. AAA

Table 2. The Effects of Atmosphere, Alloy Compositions on Wetting Behaviors of Molten Al, Al-Alloy on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate

Composition Atmosphere		Pure Al	Al-Mg alloy	Al-Si-Mg alloy
Vacuum		T>1000°C wetting	T>800°C wetting	T>900°C wetting
Nitrogen (This study)		non-wetting	non-wetting	non-wetting
Argon	This study	non-wetting	non-wetting	non-wetting
	Ref. <sup>10)</sup>	Holding at 950°C wetting	Holding at 950°C wetting	Holding at 950°C wetting

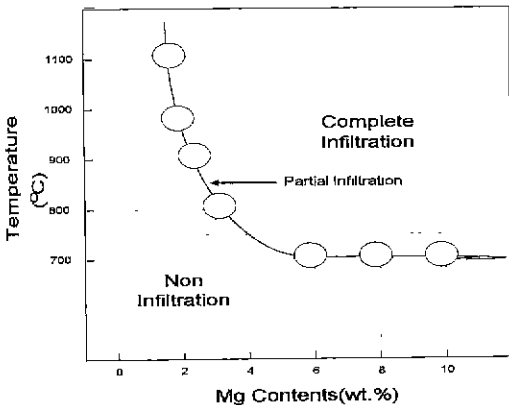
wetting angle이 Al-Mg합금에 비하여 둔각을 이루지만, 고온영역에서는 Al-Si-Mg합금이 Al-Mg합금에 비하여 낮은 wetting angle을 보이는데 이것은 합금내 Si가 고온에서 Al합금의 유동성을 증가시켜 용융 Al의 표면 장력을 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al 및 Al합금의 wetting angle은 용융 Al과 Al합금 표면의 산화피막 및 용융 Al과 Al합금의 표면장력이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Table 2는 분위기에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 용융 Al, Al-Mg 및 Al-Si-Mg 합금의 wetting 거동을 나타낸 것으로 아르곤 분위기에서는 순수한 Al의 경우 950°C에서 24시간 유지한 뒤 측정된 wetting angle이 80° 정도로 나타난다고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 그러나, 본 실험에서는 용융 Al합금의 형태가 두꺼운 산화피막에 의해 sessile drop 형태를 갖추지 못하여 wetting angle을 측정할 수 없었다. 순수한 Al이 산화되지 않기 위해서는 1200°C 이하의 온도에서 산소 분압이 10<sup>-27</sup> Torr보다 낮아야 하지만 본 실험에서의 산소 분압은 10<sup>-27</sup> Torr보다 크기 때문에 Al 및 Al 합금 표면의 산화피막 형성을 억제하기는 어렵다.<sup>11)</sup> 정화장치를 통해 진공로내에 주입된 아르곤 및 질소 가스내의 산소 분압은 PO<sub>2</sub>=10<sup>-16</sup> Torr 정도이며, graphite heating element를 사용하는 진공로내의 계산된 산소 분압은 PO<sub>2</sub>=10<sup>-24</sup> Torr(400°C) 이하로 아르곤 및 질소 분위기에 비해 낮을 것으로 예상된다. 따라서, 용융 Al 및 Al합금 표면의 산화피막 두께는 진공 분위기에 비해 상대적으로 높은 산소 분압을 갖는 아르곤 및 질소 분위기에서 두꺼워진다. 따라서, 산화막 파괴에 의한 용융 Al과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 직접 접촉이 이루어지기 위해서는 진공 분위기보다 많은 유지시간이 요구되는 것으로 판단된다.

#### 3.2. 자발적 침윤에 의한 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료 제조와 침윤 기구

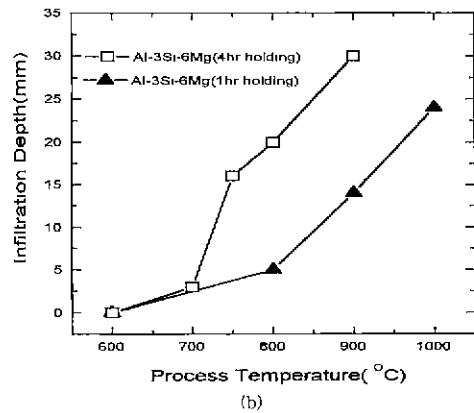
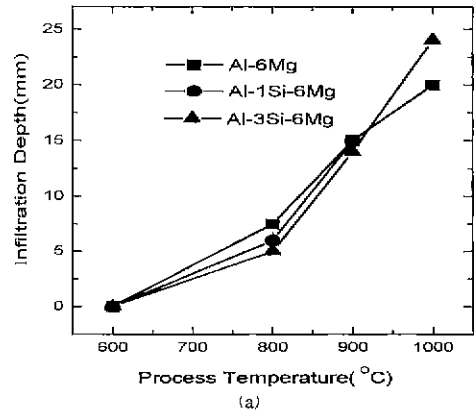
**Table 3.** The Effects of Initial Temperature of Supplying Nitrogen Gas

Composition Initial temperature supply N <sub>2</sub>	Pure Al	Al-(Si)-3wt% Mg alloy	Al-(Si)-6wt% Mg alloy
Room temperature	-	-	T ≤ 800°C non infiltration
300°C	-	T < 800°C non infiltration	T ≤ 750°C non infiltration
600°C	-	T < 750°C non infiltration	T = 700°C infiltration

진공과 아르곤 분위기에서는 순수한 Al과 Al합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 자발적 침윤은 일어나지 않았으며, 질소 분위기하에서만 Al-(Si)-Mg 합금의 자발적 침윤이 이루어졌다. Table 3은 반응로내에 주입하는 질소 가스의 최초 주입온도 및 Al 합금 조성의 변화에 따른 자발적 침윤 결과를 요약한 것이다. 순수한 Al은 어떤 공정 조건하에서도 침윤이 일어나지 않았으며, Al-(Si)-Mg계 합금에서는 Al합금내 Mg의 함량이 증가되고, 질소 주입 온도가 높아질수록 자발적 침윤이 가능한 온도는 700°C 까지 감소하였다. Fig. 2는 최초 질소 주입온도 600°C에서 Al 합금내 Mg의 함량 변화와 침윤공정의 온도변화에 따른 침윤 결과를 보여준다. 반응로 내부를 600°C까지 진공으로 유지한 뒤 질소를 주입했을 때는 Mg의 함량이 6 wt.% 이상인 Al-(Si)-Mg합금은 700°C에서도 부분 침윤이 일어났으며, Al 합금내 Mg의 함량이 감소되면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 자발적 침윤 온도는 증가되었다. 위의



**Fig. 2.** The schematic diagram of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite fabrication temperature by spontaneous infiltration as a function of Mg content in nitrogen atmosphere. AA

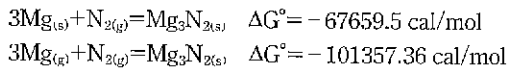


**Fig. 3.** The variation of infiltration depth with temperature and composition of Al alloys; (a) 1 hr holding for each temperature and (b) 4 hr holding for each temperature.

결과로부터 침윤 공정의 분위기가 질소이고 Al 합금내 일정량 이상의 Mg가 있을 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 용융 Al 합금의 자발적 침윤이 일어난다는 것을 알 수 있다. Fig. 3(a), (b)는 600°C에서 질소를 주입한 자발적 침윤법에 의해 제조한 복합재료에서 Al합금의 조성과 침윤 시간에 따른 Al 합금의 침윤 깊이를 나타낸다. Fig. 3(a)는 Al-Xwt.%Si-6wt.%Mg 합금의 700~1000°C 온도범위에서 1시간 유지한 뒤 온도에 따른 침윤깊이의 변화를 보여준다. 900°C 이상에서는 Si가 함유된 Al 합금의 침윤깊이는 Si가 함유되지 않은 Al 합금보다 증가하였다. 이것은 Al-Mg 합금에 첨가된 Si가 고온에서 Al 합금의 유동성을 향상시키기 때문으로 생각된다. Fig. 3(b)는 Al-3wt.%Si-6wt.%Mg 합금을 700~1000°C 온도범위에서 각각 1시간, 4시간 유지했을 때의 침윤깊이를 보여주며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 용융 Al 합금의 자발적 침윤깊이는 유지 시간이 길어질수록 증가되었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 Al 합금의 자발적 침윤 공정에

서는 용융 Al 합금과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 wettability, 용융 Al 및 Al 합금의 유동성, 그리고 capillary force가 주요 변수로 생각될 수 있다. 용융 Al 및 Al 합금의 유동성과 capillary force는 진공, 아르곤 그리고 질소 분위기에서 큰 변화가 없을 것으로 생각된다. 따라서, capillary force와 용융 Al 및 Al 합금의 유동성만으로는 질소 분위기에서만 가능한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 Al 합금의 자발적 침윤 현상을 설명하기에는 충분하지 않고, 용융 Al 합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 자발적 침윤은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 용융 Al 합금의 wettability에 의해 결정될 것으로 생각된다. 진공과 아르곤 분위기에서는 용융 Al 및 Al 합금의 자발적 침윤이 일어나지 않았다. 따라서, capillary force와 Al 합금내 Mg의 휘발에 의한 용융 Al 합금 표면의 산화막의 균열에 의해 Al 합금과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자는 순수한 접촉을 이루게 되어 wetting angle이 감소되지만, 이때의 wetting angle은 자발적 침윤을 일으키기에는 불충분한 것으로 생각된다. 질소 분위기에서 용융 Al 합금의 자발적 침윤이 일어나기 위해 요구되는 wetting angle은 정확히 알 수 없으나, 진공 분위기에서 측정된 wetting angle보다 작아야 할 것으로 생각된다. 질소 분위기에서 Al-(Si)-Mg 합금을 사용하였을 때 낮은 온도에서 휘발되는 Mg와 질소가 반응하여 형성되는 Mg-N 화합물은 아래의 화학 반응으로 일어나게 된다.



위 화학반응에서 Mg 가스상과 질소 가스의 반응에 의한 Mg-N 화합물 형성이 열역학적으로 더 안정함을 알 수 있다.

Al-(Si)-Mg 합금은 600°C 이하 온도에서 용융되기 시작하며, 평형 증기압이 높은 Mg는 600°C 부근에서 휘발되기 시작한다. 진공 분위기에서 wetting angle 측정시 Mg의 휘발에 의한 Al 합금 표면에 burr가 생기는 것으로 600°C 이하 온도에서 Mg의 휘발을 확인할 수 있었다. 질소 가스는 가스상의 Mg와 반응하여 Mg-N 화합물 즉, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 형성하게 되며, 이 Mg-N 화합물이 용융 Al 합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 wetting에 직접적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. Fig. 4는 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 Al 합금기지와의 계면을 EPMA로 분석한 결과를 보여준다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 Al 합금기지와의 계면에서 Mg와 질소가 편석되어 나타났으며, Mg와 질소의 계면 편석은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자와 Al 합금기지와의 계면에 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>의 형성에 따른 것으로 사료된다. 또한, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>는 침윤 실험이 끝난 후 잔류 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자가 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>의 빛깔인 노란색을 띠는 것으로써 확인할 수 있다. Capillary force

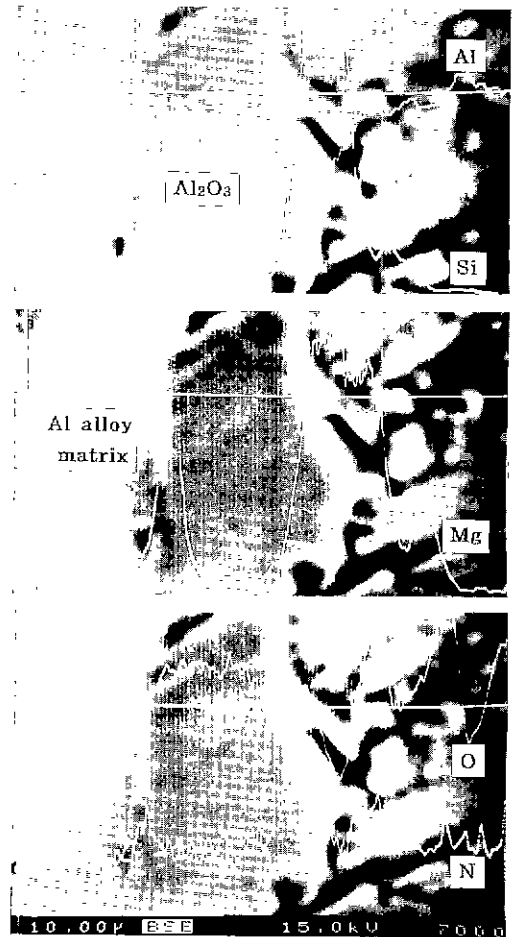


Fig. 4. EPMA analysis of Al, Si, Mg, N, O elements at the interface of Al alloy matrix and reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles.

와 Mg의 휘발에 의해 용융 Al 합금의 산화막이 균열을 일으켜 용융 Al 합금과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순수한 접촉이 이루어지고, 질소 분위기하에서 용융 Al 합금에서 휘발된 Mg가 질소와 반응하여 형성된 Mg-N 화합물 (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 coating되어 Mg-N 화합물(Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)과 Al 합금간의 reaction wetting에 의해 spreading에 가까운 wetting angle을 이룰 수 있게 되어 질소 분위기하 700~800°C의 저온에서도 용융 Al-(Si)-Mg 합금의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preform에 대한 자발적 침윤이 이루어질 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 자발적 침윤 기구는 질소의 최초 주입 온도에 관계없이 모든 공정 조건에서 동일하게 이루어질 것으로 사료된다. 그러나, Table 3에서 보여주는 것과 같이 질소의 최초 주입 온도를 600°C로 증가시킴으로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>의 형성을 쉽게 하여 자발적 침윤이 가능한 온도를 낮추는 것으로 생각된다. 최초 질

소 주입 온도의 변화에 따라 자발적 침윤이 가능한 온도가 달라지는 것은  $Al_2O_3$  preform에 대한 용융 Al 합금의 자발적 침윤이  $Al_2O_3$  입자 표면에 형성되는  $Mg_3N_2$ 에 의해 직접적인 영향을 받는 것을 보여준다.  $Mg_3N_2$ 에 대한 용융 Al 합금의 wetting angle은 알려져 있지 않으며,  $Mg_3N_2$ 는 대기중에서 불안정하고  $Al_2O_3$  입자표면에 아주 얇게 coating되기 때문에 XRD분석에서  $Mg_3N_2$ 는 검출되지 않았다. 이제까지의 연구 결과에서도 질소 분위기하에서 Al 합금내에 Mg가 함유되었을 때 Mg와 질소의 반응에 의해  $Mg_3N_2$ 가 형성되며,  $Mg_3N_2$ 가 침윤 활성제로 작용하여 자발적 침윤에 의한 Al/ $Al_2O_3$  복합재료를 만들 수 있다고 알려져 있다.<sup>1,2,4)</sup>

Wetting angle 측정 실험에서 질소 분위기하의 용융 Al 합금이  $Al_2O_3$ 에 wetting이 일어나지 않은 것은 wetting angle 측정 실험과 자발적 침윤 실험의 조건 차이 때문으로 생각된다. 자발적 침윤시 반응이 일어나는 계는 wetting angle 측정시에 비해 닫힌 계에 가깝고, 질소 분위기에서 wetting angle을 측정할 때는 sessile drop의 무게가 0.3 g 정도로 아주 작고 자발적 침윤시 Al 합금의 무게는 100 g 정도로써 두 시편에 작용하는 자중력과 함유되어 있는 Mg의 양에는 큰 차이가 있다. 질소 분위기하에서 wetting angle 측정실험에 사용된 Al 합금은 함유된 Mg의 양이 작아서 용융 Al 합금을  $Al_2O_3$  substrate에 wetting시킬 수 있는 충분한 양의 Mg-N 화합물을 형성하지 못할 것으로 생각된다. 자발적 침윤시에는 100 g의 Al 합금이 녹기 시작하면 알루미늄 도가니 내부는 닫힌계에 가깝게 되어 휘발된 Mg와 질소의 반응이 용이하여 자발적 침윤을 일으킬 수 있는 충분한 양의  $Mg_3N_2$ 가  $Al_2O_3$  입자 표면에 형성될 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

자발적 침윤법에 의한 Al합금/ $Al_2O_3$  복합재료는 용융 Al합금의  $Al_2O_3$ 에 대한 wettability를 향상시킴으로써  $Al_2O_3$  preform에 용융 Al합금을 압력을 가하지 않는 방법으로 침윤시켜 제조할 수 있다.

1. 자발적 침윤의 형성기구를 밝히기 위하여 먼저  $Al_2O_3$ 에 대한 용융 Al의 wetting angle을 측정하였으며, wettability 향상을 위하여 Al에 Mg와 Si 등의 합금원소를 첨가하였고, 반응로내의 분위기를 진공, 아르곤, 그리고 질소 분위기로 변화시켜 wetting angle을 측정하였다. 진공 분위기하 700~1100°C 사이의 온도에서 각 온도별로 1시간 유지 후 측정된 소결된  $Al_2O_3$  기판에 대한 용융 Al 및 Al 합금의 wetting angle은 순수한 Al과 Al-3wt.%Si-3wt.%Mg 합금의 경우 900°C 이상에서 그리

고, Al-6wt.%Mg합금의 경우는 800~900°C 사이에서 wetting angle이 90°이하인 wetting이 일어났다. 그러나, 아르곤과 질소 분위기에서는  $Al_2O_3$  기판과 Al 합금 간에 아무런 반응이 일어나지 않았다.

2. Al/ $Al_2O_3$  복합재료는 질소 분위기와 합금원소로써 Mg를 첨가함으로써 자발적 침윤법에 의한 제조가 가능하였다. 또한, 질소 주입시 반응로의 온도를 변화시킴으로써 자발적 침윤 온도를 700°C까지 내릴 수 있었으며, 도가니내의 잔류  $Al_2O_3$  preform 분말의 색깔과 EPMA로 Al 기지와 Al 보강재와의 계면을 분석한 결과로써  $Al_2O_3$  입자 표면에  $Mg_3N_2$ 가 형성됨을 확인할 수 있었다.  $Al_2O_3$  입자 표면에 형성된  $Mg_3N_2$ 가  $Al_2O_3$ 에 대한 용융 Al 합금의 wettability를 향상시켜 저온에서도 자발적 침윤이 가능한 것으로 관찰되었다.

#### REFERENCES

1. "Aluminum and Aluminum Alloys," ASM Specialty HandBook, pp. 160-179
2. M. K. Aghajanian, J. T. Burke, D. R. White and A. S. Nagelberg, "A new Infiltration Process for the Fabrication of Metal Matrix Composites," 34th Inter. SAMPE Sys., May 8-11, 81-87 (1989).
3. Hiromitsu Kaneda and Takao Choh, "Fabrication of Particulate Reinforced Magnesium Composites by Applying a Spontaneous Infiltration," *Mat. Sci.*, **32**, 47-56 (1997).
4. M. K. Aghajanian, M. A. Rocazcila, J. T. Burke and S. D. Keck, "The Fabrication of Metal Matrix Composites by a Pressureless Infiltration Technique," *J. of Mat. Sci.*, **26**, 447-454 (1991).
5. 이동윤, "무가압 액상 용침법에 의한  $Al_2O_3$ /Al 복합재료 제조에 관한 연구," 공학석사학위 논문. 성균관대학교 (1996).
6. W. H. Jung, H. S. Song, S. W. Park and D. Y. Kim, "Variation of Contact Angles with Temperature and Time in the Al- $Al_2O_3$  System," *Metal. Trans.*, **27B**, 51-57 (1996)
7. V. Laurent, C. Rado and N. Eustathopoulos "Wetting Kinetics and Bonding of Al and Al Alloys on  $\alpha$ -SiC," *Materials Science and Engineering*, **A205**, 1-8 (1996).
8. D. A. Weirauch, "Interfacial Phenomena Involving Liquid Metals and Solid Oxides in the Mg-Al-O System", *J. Mater. Res.*, **3**(4), 729-733 (1988).
9. Z. Lijun, W. Jinbo, Q. Jiting, N. Qiu and Q. Peixing "An investigation on wetting behavior and interfacial Reactions of Aluminum- $\alpha$ -alumina System," *The Minerals, Metals and Materials Society*, 213-216 (1989).
10. D. A. Weirauch, Jr. and W. J. Krafick, "The effect of Carbon on Wetting of Aluminum Oxide by Aluminum," *Metal. Trans.*, **21A**, 1745-1751 (1990).
11. D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd, 261-318 (1981).