

Al 합금의 원소가 용융산화에 미치는 영향

— III. 오원계 합금의 산화거동 —

하용수 · 김철수 · 강정운 · 김일수* · 조창현**

부산대학교 금속공학과

*동의대학교 재료공학과

**국방과학연구소, LG 전자 생산기술센터

The Effects of Al-Alloying Elements on the Melt Oxidation

— III. Oxidation Behavior of Pentad Alloy —

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

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

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

**LG Electronics Manufacturing technology Center, Changwon 641-711

(1998년 4월 8일 받음, 1998년 5월 28일 최종수정본 받음)

초 록 오원계 Al-합금의 용융산화에 의한 Al_2O_3 복합재료의 형성속도와 미세구조에 대하여 연구하였다. Al-1Mg-3Si-3Zn 합금과 Al-1Mg-3Si-5Zn합금에 Cu, Ni 각각을 1 % 무게비로 첨가하였다. 각 오원계 합금은 1373K, 1473K에서 최대 20 시간 동안 산화시켰으며, 산화속도는 무게증가 측정을 통하여 조사하였다. 산화층의 거시적 형상과 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였다.

Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu 합금이 가장 우수한 산화거동을 보였으나, 산화층이 불균일하였다. 합금위에 SiO_2 를 도포하였더니 산화속도가 증진되었으며, 균일하고 조칙이 치밀한 산화층이 얻어졌다.

Abstract The following work examines the growth rate and microstructure of the Al_2O_3 -composite formation by melt oxidation of pentad Al-alloys. The 1 weight % of each metal elements Cu and Ni were added to Al-1Mg-3Si-3Zn and Al-1Mg-3Si-5Zn alloys. The different pentad Al-alloys were oxidized 20 hours long at 1373K and 1473K. The oxidation rates were determined by observing the weight gain. The macro- and microstructure of formed oxide layer were examined by optical microscopy.

The Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu alloy revealed the best oxidation behavior, but formed oxide layer was inhomogeneous. The oxidation rate were accelerated, and the uniform growth of the oxide layer with fine microstructure were obtained by putting a thin layer of SiO_2 on the surface of the alloy.

1. 서 론

용융산화법(Directed Melt Oxidation process)은 알루미늄합금의 산화성을 이용하여 Al_2O_3 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 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 온도

(900~1300°C)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.

용융산화법에 의한 Al_2O_3 -복합재료의 제조에 쓰여질 Al-합금은 산화속도가 높아 생산성이 있어야 할 것이다. 복합재료의 성장은 균일하게 이루어져야 near net shape의 제품제조가 가능하다. 또 미세구조가 치밀하여야 하는데, 기공율이 가급적 작고, 기공이 있더라도 그 크기, 분포, 체적비 및 금속의 함유량, 분포가 적당하여야 할 것이다.

본 연구에서는 삼원계합금과 사원계합금의 산화거동을

관찰함으로써 합금원소의 영향을 체계적으로 살펴본 전보^{2,3)}의 후속 연구로서, 저온에서도 산화량이 크며, 치밀한 미세구조를 가지는 복합재료를 제조할 수 있는 합금을 개발하고자 하였다. 전보에서 살펴 본 Al-Mg-Si 삼원계 합금 중 가장 우수한 산화특성을 나타내었던 Al-1Mg-3Si 합금에 저온 산화량 증대를 위한 Zn을 3, 5% 첨가하였고 여기에 미세구조를 치밀하게 하는 것으로 연구된 Cu와 Ni를 1%씩 첨가하여 오원계 합금을 제조하였다. 이들 합금의 성장속도와 산화층의 거시적 형상, 미세구조를 관찰함으로써 용융산화에 적절한 오원계합금을 찾고자 한 것이 이번 연구의 목적이다.

2. 실험 방법

Al 합금은 밀폐된 상태에서 Ar Gas를 주입할 수 있는 지그를 사용하여 전기로에서 용해한 후, Cu 주형에 주입함으로써 제조하였는데, 얻어진 ingot의 크기는 직경 20mm, 길이 1150mm 크기였다. 합금의 조성은 기본조성을 Al-1Mg 합금으로 하고, Si 3%, Zn 3, 5%, Ni, Cu를 각각 1% 첨가하였다. 제조한 합금은 10mm두께로 절단하고, 외경을 선반으로 가공하였으며, 양면은 SiC 연마지 1000번으로 최종 연마하였다. 이렇게 준비된 합금실린더를 내경이 20mm인 알루미늄 도가니에 넣고, 로에 넣고 1373K, 1473K까지 5K/min의 승온속도로 가열하여 각각 5, 10, 20시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 산화량은 합금이 삽입된 상태에서 산화처리 전·후의 무게의 차로 산정하였고, 무게의 측정은 1/100g까지 가능한 전자저울을 사용하였다. 그 후 도가니를 다이아몬드 절단기로 세로로 절단하여 거시적 형상을 보고, 나아가 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 도가니를 위에서 보는 거시적 형태도 관찰함으로써 균일성장정도를 판별하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

Al-Mg 합금을 모합금으로 3성분계 합금의 산화거동을 살펴 보았던 전보^{2,3)}의 연구 결과 Al-1Mg-3Si 합금이 가장 우수한 산화거동을 보였으며, 이 합금에 Sn, Cu, Ni, Zn을 첨가한 사원계 합금은 이보다 조금 더 우수한 산화거동을 나타내었다. 그러나 산화는 1473K에서만 일어났을 뿐 1373K 이하의 온도에서는 산화가 거의 이루어지지 않았다. 그런데 산화온도는 보다 낮은 것이 바람직하다. 그 이유는 용융산화법의 충전제로 가장 유망한 것이 SiC인데, SiC의 산화가 1423K 부근의 온도에서부터 활발히 일어나므로 생성된 산화층(SiO₂)이 용융 Al에 의해서 환원되어

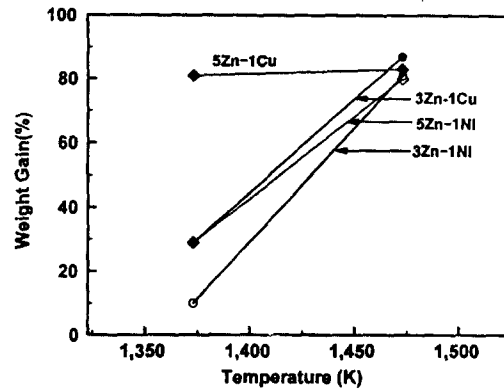


Fig. 1. Oxidation rates of Al-1Mg-3Si-(3,5)Zn-1(Cu, Ni) alloys at 1373K, 1473K for 20 hours.

고상 Si로 석출함으로써 복합재료층성장을 늦추거나 중단시키기 때문이다.⁴⁾

그림 1은 Al-1Mg-3Si-3Zn-1(Ni, Cu) 합금과 Al-1Mg-3Si-5Zn-1(Ni, Cu) 합금의 1373K, 1473K에서의 산화정도를 나타낸 그림이다. 3, 4원계합금의 연구결과^{2,3)}를 볼 때, 1373K에서는 산화거동이 좋은 합금도 그 산화량이 10% 정도로 낮았으나, 5원계 합금의 산화는 이 보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있고, Zn이 첨가됨으로서 1373K에서의 산화속도가 크게 개선되었음을 알 수 있다. 특히 Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu 합금은 전량 산화되고 있다. 또 Ni가 들어가는 것보다는 Cu가 포함되는 것이 산화속도 측면에서 유리함을 알 수 있다.

그림 2은 5% Zn가 첨가된 합금을 1373K, 1473K에서 20시간 산화시킨 후의 성장전면부 및 단면부의 형상을 나타낸 것이다. 모든 산화층에서 균일하지 못한 성장이 일어난 것을 알 수 있으며, 단면부의 조직이 그리 치밀하지 못함을 알 수 있다. 그림 3은 산화층을 광학 현미경으로 관찰한 조직사진이다. Al-1Mg-3Si-5Zn-1Ni 합금을 1373K에서 20시간 동안 산화시킨 층만이 치밀할 뿐 다른 경우에는 많은 기공이 존재함을 알 수 있다.

전보^{2,3)}의 삼, 사원계 합금의 산화층 조직특성으로는 보았을 때 산화층형태를 크게 세 부류로 나눌 수 있었다. Al-Mg-(Cu, Ni) 합금은 산화량이 많지 않았으나, 치밀한 조직을 갖는 균일 성장층이 얻어졌다(Group A). Al-Mg-(Si, Sn) 합금은 빠르고 균일한 성장층이 얻어졌으나, 미세조직이 첫째 합금들보다 치밀하지 않았다(Group B). Al-Mg-Zn 합금은 불균일 성장 형태를 보인 바 있었다

Table 1. Macroshapes of oxide layer formed by oxidation of pentad Al-alloy at given conditions.

Alloy	Additional Elements	Oxidation Conditions	
		1373K × 20hrs	1473K × 20hrs
Al-1Mg-3Si-3Zn	1% Cu	C	A
	1% Ni	산화피막	A
Al-1Mg-3Si-5Zn	1% Cu	C	C
	1% Ni	C	B

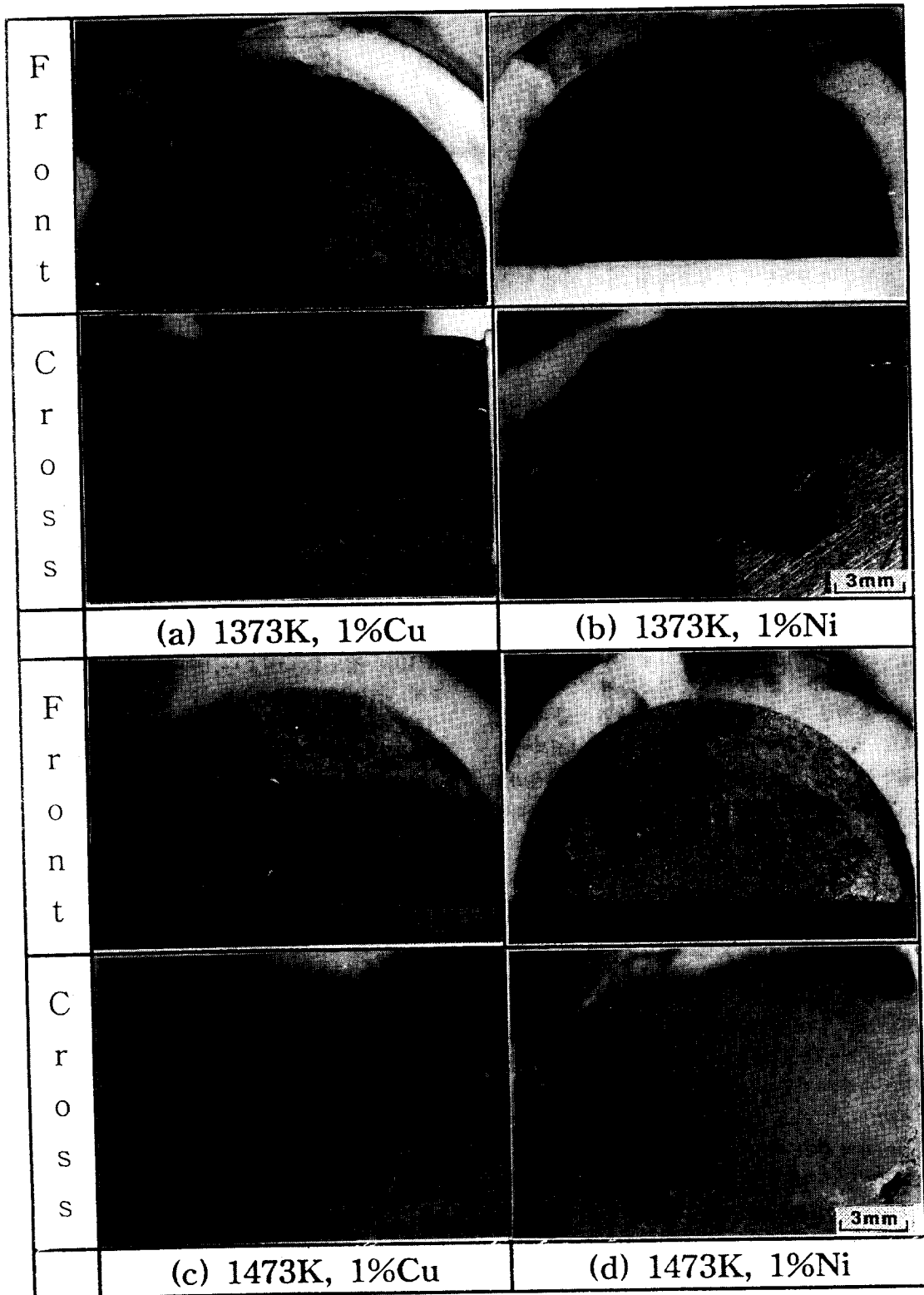


Fig. 2. Macrostructures of oxide layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1(Cu, Ni) alloys grown at 1373K, 1473K for 20 hours.

(Group C). 사원계 합금은 Al-1Mg-3Si-(Cu, Ni)는 Group A의 산화거동을, Al-1Mg-3Si-(Sn, Zn)는 Group B의 산화거동을 보였다. 이로서 Cu, Ni는 치밀한 산화층을 얻을 수 있게 하는 역할을 할 수 있으며, Zn이 있으면 Zn의 증발산화로 인해 산화속도가 급증시키는 역할을 기대할 수 있는 것으로 연구되었다. 본 연구에서 살펴 본 오원계

합금의 산화층의 거시적 형태를 이 기준에 맞추어 나타내어 보면 표 1과 같다.

Al 합금의 산화에서 Mg는 $MgAl_2O_4$ 를 형성함으로써, Zn은 ZnO가 형성되면서 산화속도가 빨라진다. Al-Mg 합금에서는 온도가 증가함에 따라 산화피막이 두꺼워지고, 산화물층과 Al간의 열팽창계수의 차이 때문에 산화피막에 균

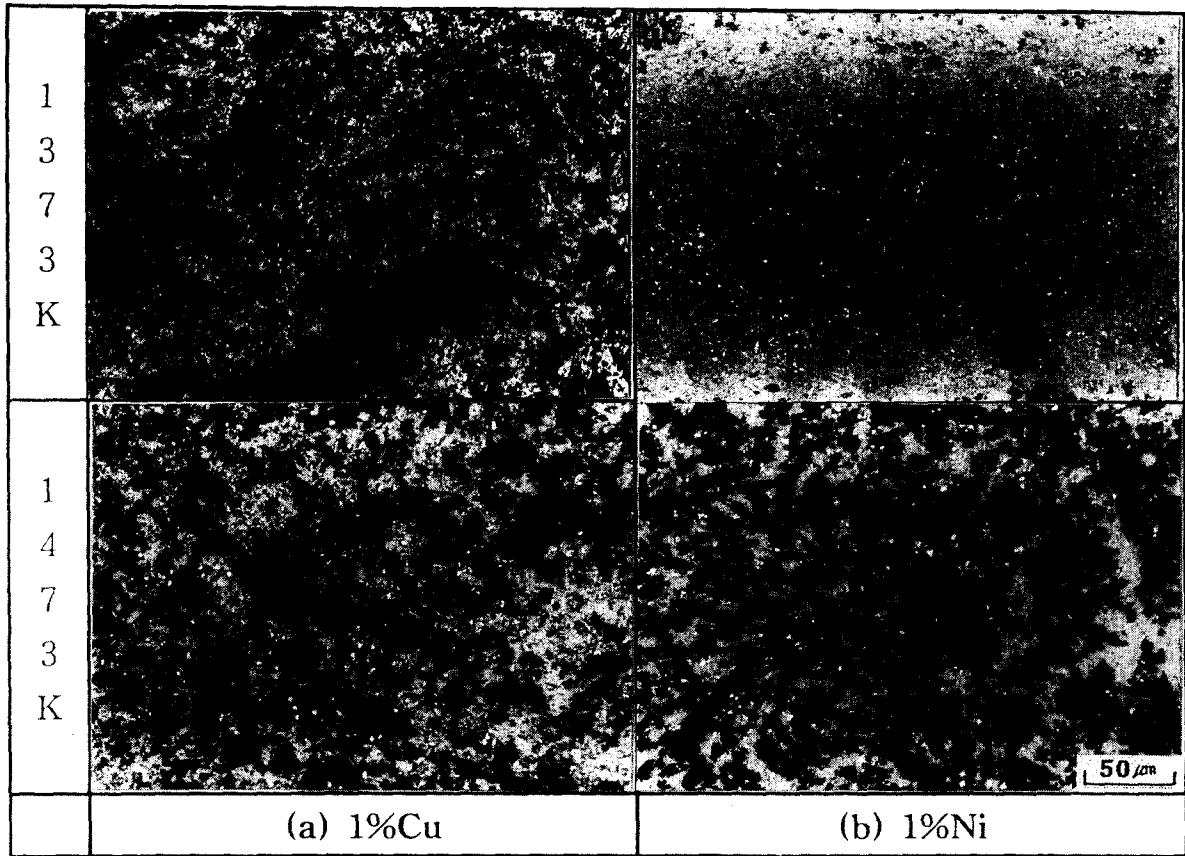


Fig. 3. Microstructures of oxide layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1(Cu, Ni) alloys grown at 1373K, 1473K for 20 hours.

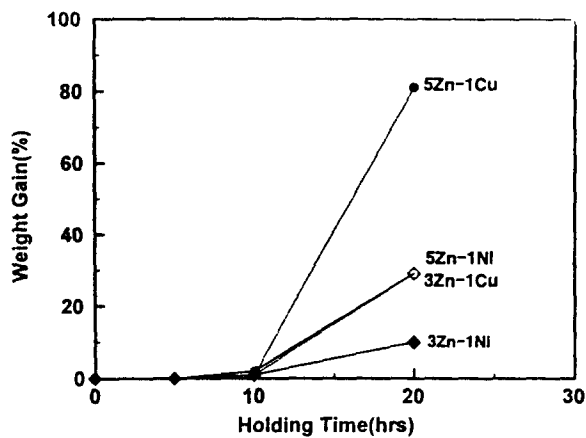


Fig. 4. Oxidation rates of Al-1Mg-3Si-(3,5)Zn-1(Cu, Ni) alloys at 1373K for 0, 5, 10 and 20 hours.

열이 발생하게 된다. 이 균열의 틈새로 상대적으로 비중이 낮은 Mg는 증발하여 nodule 형태의 MgO를 곳곳에 형성한다. 산화가 계속 진행되면서 MgO는 산화피막(Al_2O_3)와 반응하여 $MgAl_2O_4$ 를 형성한다.⁵⁻⁷⁾ 산소가 Mg-산화물의 입계나 미세균열, 기공을 통해 Al용체와 접촉하여, Al-합금용체의 표면에너지와 점도 등의 조건들이 계속적인 산화물 성장조건에 맞을 때 거시적으로 Al_2O_3 의 계속적인 산화가 이루어진다.⁸⁾

한편, Zn가 포함되는 Al-합금의 산화거동에서 Zn는 합금의 점성을 낮추어 산화거동을 돕는 역할도 하지만,⁹⁾ 이보다는 비등점이 1180K로 높은 증기압을 공정온도에서 가지

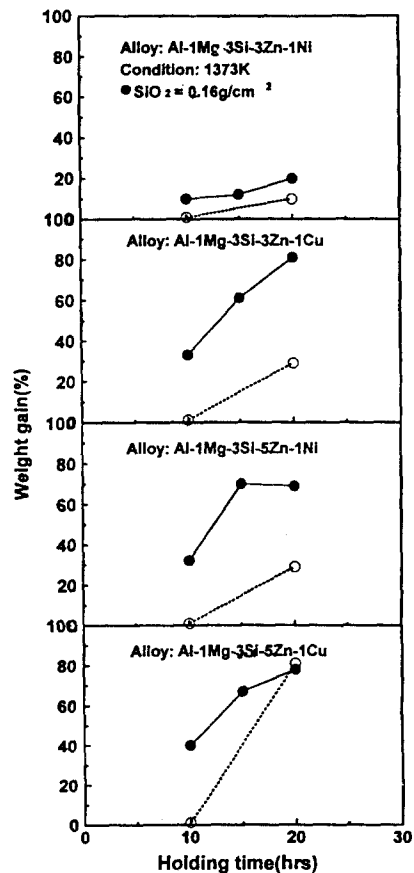


Fig. 5. Comparison of oxidation rates of different pentad alloys at 1373K with and without SiO_2 oxidation initiate.

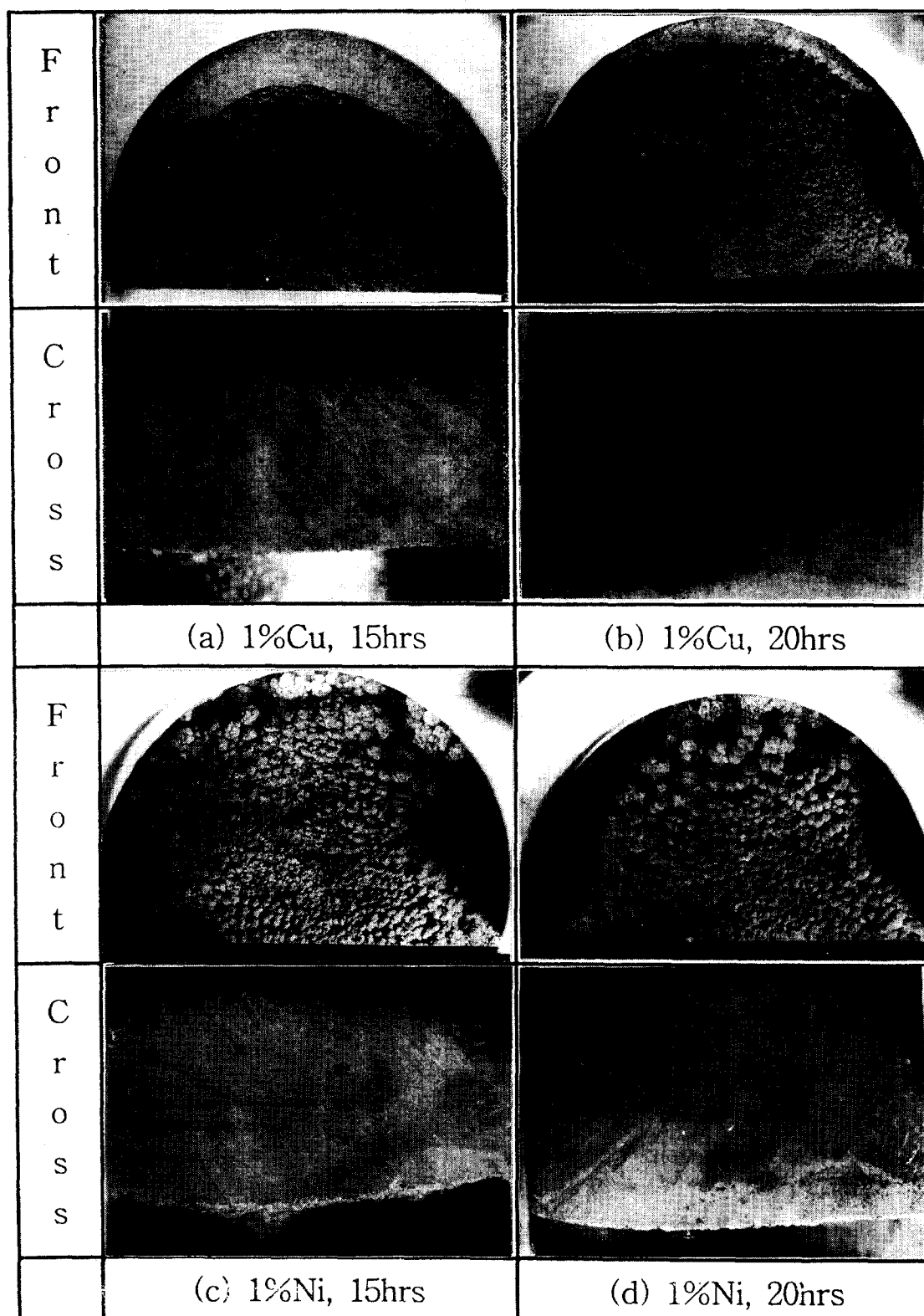


Fig. 6. Macrostructures of oxide layer on the Al-1Mg-3Si-5Zn-1(Cu, Ni) alloys grown at 1373K for 15 hours with SiO₂ oxidation initiate.

므로, 거시적 산화를 위한 통로를 여는 역할을 하는 것으로 생각된다. 증발되는 Zn는 산소와 만나 ZnO 산화층을 형성하므로 산소가 성장전면과 쉽게 접촉하여, 복합재료층이 성장할 수 있도록 한다. 다만 Zn는 무겁고(비중: 7.1), 합금 내에 고용되어 있으므로 따로 이탈하여 자체의 산화물을 형

성하는 것이 용이하지는 않다. 그러나 최첨단층에서 Al합금용체가 노출되고 일단 거시적 산화가 시작되면 합금 용체 내부로부터 산화층 쪽으로 증발하여 ZnO를 형성한다.^{10,11)} 이 때문에 Al-Zn 합금계의 거시적 성장은 Zn가 증발압력에 도달하기 위한 성장잠복기가 존재하는 것이다. 그림 4

에서 볼 수 있듯이 20시간 산화시켰을 때는 거시적 산화가 일어난 합금도 10시간에서는 낮은 산화율을 나타내는 것이 이 때문이다. 그러나 이런 거시적 성장도 Al-합금용체의 표면에너지와 점도 등의 조건들이 지속적인 산화물 성장조건에 맞을 때 가능하다. 따라서 Zn과 Mg가 포함된 합금에서는 초기성장은 $MgAl_2O_4$ 가 주도하고, 이후 Zn이 증발하면서 ZnO를 형성함으로써 중기 이후의 거시적 성장을 주도하는 것으로 짐작할 수 있다. 전반적인 불균일성장의 원인으로 자체 제조된 합금내에 불균일한 합금원소의 분포도 들 수 있을 것이다. 상용 다성분계 합금¹⁰⁾에서나, 7075 합금의 산화에서는 이와 같은 불균일 산화가 없었다는 것¹¹⁾이 이를 뒷받침한다. 또한 성장과정 중에서 Al의 채널이 있었던 곳은 기공으로 남게 된다. 산화가 완료 합금이 완전히 소모될 때까지 진행되었으므로 기공율이 이와같이 높게 나타난 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 저온(1373K) 용융산화에 적합한 합금조성은 산화속도가 우수한 Al-1Mg-3Si-1Cu-5Zn 합금과, 산화속도는 이보다 느리나 산화층의 미세조직이 상대적으로 치밀한 Al-1Mg-3Si-1Ni-5Zn 합금이 적합하다고 볼 수 있겠다.

불균일 성장을 억제하고 조절하기 위하여 Al-1Mg-3Si-(3,5)Zn-1Cu(Ni) 합금 위에 SiO_2 를 $0.16g/cm^2$ 도포¹²⁾하고 1373K에서 성장시켰을 때의 산화속도를 도포하지 않았을 때와 비교한 것이 그림 5인데, Al-1Mg-3Si-1Ni-3Zn 합금만이 그 영향이 크지 않을 뿐, 모든 합금에서 산화속도가 더욱 빠르게 나타나고 있고, 15시간 이후에는 70% 이상의 산화가 일어나고 있다. SiO_2 가 Al-합금 위에 도포되었을 때 Al 합금과 SiO_2 사이에는 열역학적으로 Gibbs free energy가 큰 음의 값을 갖는 $4Al+3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3+3Si$ 반응이 발생함으로써 성장잠복기를 줄이고 반응이 촉진된다. 그림 6은 15시간 산화시켰을 때의 산화층의 전, 단면인데 SiO_2 가 도포되면 균일하고, 조직이 치밀한 산화층이 얻어질 수 있음을 볼 수 있다.

4. 결 론

용융산화법에 의해 Al-1Mg-3Si-3Zn-1(Ni, Cu) 합금과 Al-1Mg-3Si-5Zn-1(Ni, Cu) 합금을 1373K, 1473K에서 산화시켜 Al_2O_3 복합재료를 얻었는데, 총 산화속도와 거시적 총 형상을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 산화량이 10% 정도였던 사원계 합금에 Zn이 첨가됨

로서 1373K에서의 산화속도가 크게 개선되었다. 특히 Al-1Mg-3Si-5Zn-1Cu 합금은 전량 산화되었다. Ni가 들어가는 것보다는 Cu가 포함되는 것이 산화속도 측면에서 유리하다. 그러나 Ni를 포함한 산화층의 미세구조가 더욱 치밀하였다. 이로부터 1373K에서의 성장에 적합한 합금조성은 산화속도가 우수한 Al-1Mg-3Si-1Cu-5Zn 합금과, 산화속도는 이보다 느리나 산화층의 미세조직이 상대적으로 치밀한 Al-1Mg-3Si-1Ni-5Zn 합금이 적합할 것으로 생각된다.

불균일 성장을 억제하고 조절하기 위하여 이들 합금 위에 SiO_2 를 도포하고 성장시킨 결과산화 속도가 더욱 빠르게 나타났고, 균일하고, 조직이 치밀한 산화층이 얻어졌다.

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. I.S. Kim & H.W. Henniecke, cfi-Berichte der DKG, **70**(8), 408 (1993)
5. D. Salas, H. Ni, V. Jayaram, K.C. Vlach, C.G. Levi, R. Mehrabian, J. Mater. Res., **6**(9), 1964 (1991)
6. S. Antolin, A.S. Nagelberg, D.K. Creber, J. Am. Ceram. Soc., **75**(2) 447 (1992)
7. H. Venugopalan and T. Debroy, J. Eur. Ceram. Soc., **16**, 1351 (1996)
8. 김일수, 김상호, 강정운, 한국요업학회지, **33**(9) 985 (1996)
9. A.M. Kolol'kov, Casting properties of metals and alloys, Consultants bureau Enterprises Inc. N.Y. (1963)
10. I.S. Kim and H.W. Henniecke, ALUMINIUM, **68**(7), 592-97 (1992)
11. M. Hanabe, V. Jayaram, T.A.Bhaskaran, Acta. Mater., **44**(2) 819 (1996)
12. 김상호, 강정운, 김일수, 한국재료학회지, **6**(10) 1034 (1996)