

급속응고된 Al-Fe합금의 고온 산화에 관한 연구

정우창·허태영
 부산대학교 공과대학 금속공학과

The High Temperature Oxidation Study of Rapidly Quenched Al-Fe alloys

Uoochang Jung, Taeyoung Huh

*Department of Metallurgical Engineering
 Pusan National University*

The high temperature oxidation characteristics of rapidly quenched Al-Fe alloys have been determined by means of thermogravimetric analysis at the temperature range of 200 - 630°C. Pure Aluminium and Al-8 wt% Fe alloy were single roll melt spun to make rapidly quenched ribbons and the weight gain per unit area during isothermal oxidation were compared with each other. It was found that pure Al ribbons showed better oxidation resistance than Al-Fe ribbons and oxidation resistance of Al-Fe ribbon was deteriorated by annealing treatment. This behavior can be explained by formation of less compactive oxide layer on Al-Fe ribbons because of precipitates.

1. 서 론

알루미늄 합금중 고온 재료로 사용할 수 있는 합금의 개발은 현재 추진중인 재료의 경량화 추세에 기인하여 새로운 재료 개발면에서 중요한 문제이며 이때 고온용 합금으로서 목적을 달성키위해서는 사용온도 범위(300°C주위)에서 목적하는 정도의 기계적, 물리적 성질을 유지할 수 있어야 한다. 한편 알루미늄 합금의 강화 기구인 석출 경화는 열소 첨가에 의한 석출물의 분포와 크기에 영향을 받으므로 이들 석출물의 성장을 조절하기 위해 확산이 느린 천이원소를 첨가한 합금 개발이 활발히 추진중에 있다.

그러나 종래의 주조법으로는 고용도가 낮으므로 합금원소의 다량첨가가 불가능하며 편석이 없는 미세조직을 얻기 어려우므로 최근 개발된 급속응고법을 이용한 신소재 연구개발이 많이 진행되고 있으며 그 중요성도 점차 증가하고있다¹⁾. 따라서 근래 들어 급속응고법으로 열적안정성을 지니는 천이원소를 다량 첨가하여 사용 온도 범위에서 충분한 기계적 성질을 보이고 있는 2, 3원계 또는 그이상의 다원계합금등의 열처리에 따른 상분해과정 및 기계적 성질의 변화, 석출물 형태에 따른 미세구조관찰등에 관한 많은 보고가 이루어지고 있다.^{2) 3)} 그러나 이들 재료들의 화학적 안정성, 즉 산화거동에 관한 연구는 상대적으로 활발치 못한 현실이다. 기존 주

조법에 의한 Al합금들과 급속응고된 Al합금들에 대한 수용액중 부식에 관해서는 몇몇 보고⁴⁻⁶⁾가 있으나 고온산화 특성에 관한 연구의 경우 급속응고된 Al합금에 대하여는 아직 발표되고 있지 않으나 순수 Al 및 그합금들의 고온부식은 일반적으로 반응 생성물로 형성되는 산화피막으로 인하여 산화반응에 참여할 이온들의 확산이 제한을 받을 것이므로 비록 고온이라 하더라도 산화속도가 상당히 느리다고 알려져 있다.⁷⁻⁸⁾

따라서 본 연구에서는 석출상의 열적안정에 의해 고온재료로써 많은 연구의 대상이 되고 있는 Al-Fe합금의 급속응고된 ribbon을 이용, 이들의 고온산화반응 기구를 Thermogravimetry와 X-ray등을 통하여 고찰하여 이들 합금 재료의 개발 및 응용 그리고 이를 위한 공정개발 연구에 도움이 되고자 한다.

2. 실험 방법

2-1 시편제작

순수 Al(99.86%)과 Al-50 w/o Fe합금을 사용하여 불활성 가스분위기에서 Al-8wt% Fe 조성의 모합금을 제조하였으며 이 모합금과 모든 시편들에 대한 열처리하는 산화방지를 위하여 siliconite electric furnace를 사용, 아르곤 가스분위기에서 행하였다. 제조한 모합금을 580°C에서 48시간 동안 균질화처리를 행하였으며 급속응고 시편은 vacuum chamber 내에서 모합금의 용융온도보다 약 100°C 정도 높게 5분간 유지한 후 single roll melt spinner를 이용 폭 3.5mm, 두께 60-100 μ m의 ribbon 형태 시편

Table 1 Chemical composition of rapidly solidified Al-Fe alloys.

	chemical composition				
	Al	Fe	Si	Cu	Mn
(wt%)	91.29	8.36	0.29	0.031	0.029

을 제조하여 발광분석(I.C.P. : Inductively Coupled Plasma)을 이용하여 Al, Fe와 불순물로 여겨지는 Si, Cu, Mn에 대해서 성분 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

이들 시편을 본 연구의 목적에 부합되도록 500°C에서 1hr 시효처리하여 열적 안정상을 석출시킨 Al-Fe ribbon 등으로 급속응고된 그대로의 순수 Al ribbon과 Al-Fe ribbon등으로 분류 제조 하였으며 이들과의 비교를 위하여 압연한 Al foil 그리고 급속응고 효과를 없애기 위해 동일 온도에서 8hr 과시효시킨 Al-Fe ribbon등 5가지의 각기 다른 형태의 시편을 제조하였다. 과시효시킨 시편은 급속응고가 고온산화에 미치는 영향을 보기위하여 모합금을 압연하여 사용하려 하였으나 급속응고 시편과 같이 단위무게당 표면적을 크게 만들기가 실험적으로 어려워 과시효시켜 급속응고 특성을 없애도록한 것이며 미소경도를 측정된 결과 목적에 부합됨을 확인하였다.

2-2 열중량분석 실험(ThermoGravimetric Analysis)

고온산화 반응의 속도론적 고찰을 위하여 TG-DTA 분석기(Rigaku, PTC-10A)를 사용하여 열중량분석 실험을 행하였다. 직경 5mm의 백금 holder에 시료(60 \pm 0.05mg)을 얹고 실험전에 기체흐름부속장치와 열천평 내부를 진공도 10⁻³-10⁻⁴torr까지 진공시킨 후 반응온도까지 Ar Gas 분위기로 유지하며 분당 20°C의 속도로 반응온도까지 승온시킨 후 공기중에서 2hr까지 등온산화 실험을 행하였다. 반응온도는 각 시편별로 공히 200, 300, 450, 520, 630°C로 하였으며 이때 반응시간에 따른 무게 변화는 0.01mg까지 측정하였다.

2-3 X-선 회절에 의한 부식생성물 관찰

고온산화 반응 후 생성되었을 산화물및 금속산화합물등의 성분 관찰을 위해 시편별로 열중량분석

실험후 X-선 회절 시험을 행하였으며 특히 산화 반응 생성물을 확인키 위하여 순수 Al ribbon과 Al-Fe ribbon 시편을 가지고 620°C에서 10hr씩 반응시킨 후 X-선회절시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 열중량분석에 의한 무게변화

각 시편들의 온도 및 반응 시간의 변화에 따른 열중량분석 실험 결과를 Fig. 1-Fig. 5에 나타내었

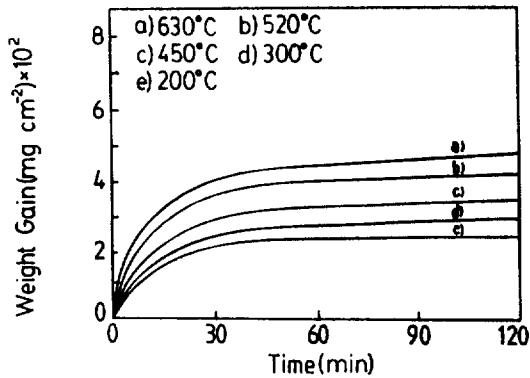


Fig. 1 Thermogravimetric analysis result of Al ribbon at each reaction temperature.

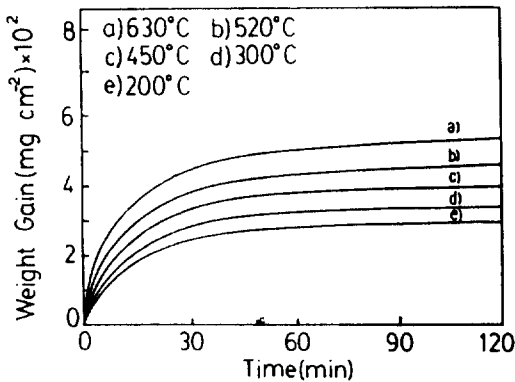


Fig. 2 Thermogravimetric analysis result of Al foil at each reaction temperature.

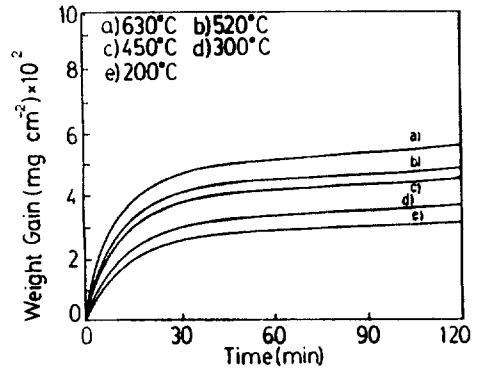


Fig. 3 Thermogravimetric analysis result of Al-Fe ribbon at each reaction temperature.

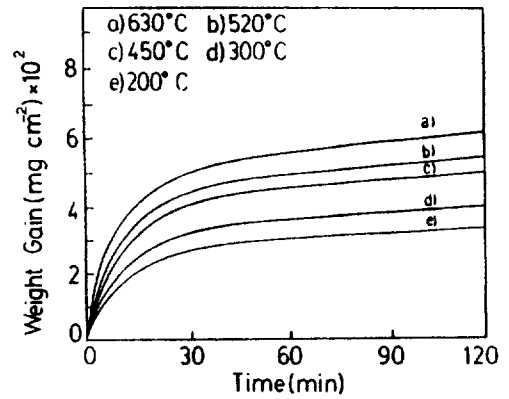


Fig. 4 Thermogravimetric analysis result at each reaction temperature of Al-Fe ribbon, annealed for 1 hour at 500°C.

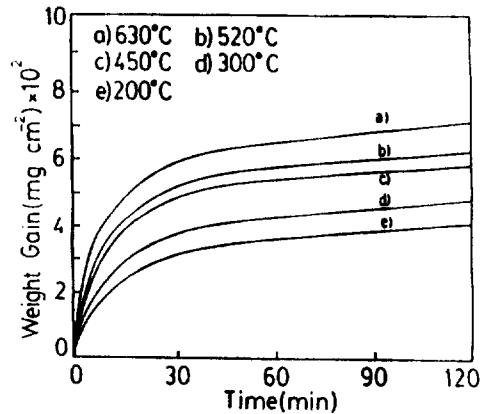


Fig. 5 Thermogravimetric analysis result at each reaction temperature of Al-Fe ribbon, annealed for 8 hour at 500°C.

다. 모든 시료들의 초기 30분정도의 반응시간내에서는 급격한 무게증가를 보이고 있으나 그 이후에는 반응시간 및 온도의 영향이 작아지고 있음을 보이고 있다. 이러한 반응특성은 순수한 Al 및 Al합금 등의 고온산화반응에 대한 앞선 Pilling등⁷⁾ 이나 Smeltzer등⁸⁾의 연구결과와 유사한 형태로서 반응 초기에는 형성된 산화피막들이 치밀하지 못하여 산화 반응 속도가 빠르게 진행되며, 즉 Al의 급격한 산화반응에 의해 산화피막이 형성되고 이후 시간이 경과함에 따라 정합 산화물(coherent oxides film)이 성장하여 이러한 산화층이 기지 금속에 보호적으로 작용하여 이를 통한 산소이온의 확산이 억제되어 산화속도는 매우 느려지는것으로 사료된다. 또한 동일한 조건하에서는 반응온도가 상승함에 따라 무게증가량이 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 전체 산화반응이 산화층을 통한 반응물들의 확산에 지배를 받으므로 온도가 상승함에 따라 초기에 확산이 활발하게 진행됨에 기인하는 온도의 영향으로 사료된다. 또한 시편의 종류에 따라 큰 차이는 없으나 순수한 Al의 경우보다 Al-Fe 합금의 경우들이 고온 산화에 대하여 더욱 민감성을 보이고 있으며 급속응고한 경우보다는 열처리된 하여 안정상(Al₃Fe)이 석출한 경우가 또 이보다는 급속응고효과를 없애기 위하여 8hr 과시효한 경우가 산화 반응에 더욱 민감함을 보이고 있다. Al-Fe 합금의 경우는 표면에 석출물이 형성케 되면 순수한 Al의 경우보다 전체적으로 산화피막의 치밀도가 낮아져, 산소이온의 확산이 용이하여 국부적으로 산화 반응이 잘 진행되는 것으로 따라서 이러한 석출물이 성장하게 되면 국부적으로 산화반응이 잘 진행되는 면적의 증가로 인하여 전체적인 반응량의 증가가 이루어진다고 사료된다. 이러한 석출상의 영향은 급속응고한 Al합금의 경우 석출상의 열분해과정과 이에 따른 물리적 성질 변화등에 따른 연구결과들⁹⁾과도 잘 일치되고 있으며 순수 Al 경우, 급속응고한 시편이 압연한 foil보다 산화 반응 속도가 낮은 것

은 급속응고법에 의하여 표면의 결정립의 미세화등 조직적 우수성에 따른 표면상태의 차이에서 기인되는 것으로 사료되며 이는 Al의 고온산화의 경우 시료의 표면상태와 순도에 영향을 받는다는 앞선 Gulbransen등의 연구결과¹⁰⁾와도 부합된다고 보여지며 이에 대하여는 더욱 연구가 진행되어야 하리라 사료된다.

3-2 속도론적 고찰

각 온도별 등은 산화 반응결과로부터 반응온도가 반응속도에 미치는 영향을 고찰키 위하여 무게증가량의 변화를 반응시간에 대한 함수로 나타내어 보았다. 이들의 선형관계를 유추키 위하여 여러가지 실험적으로 고찰하여 본 결과 가장 우수하게 실험결과와 일치하는 관계식을 구하여 실측된 자료와 비교한 결과중 Al-Fe ribbon의 경우를 Fig. 6에 나타내었으며 이때 초기반응영역에서 온도에 따른 기울기의 변화를 Table 2에 나타내었다. 등온산화의 경우 산화반응에 의하여 형성되는 산화층의 성장으로 유발되는 무게의 변화는 반응시간의 log scale에 비례함을 알았고 특히 초기반응의 경우 등온산

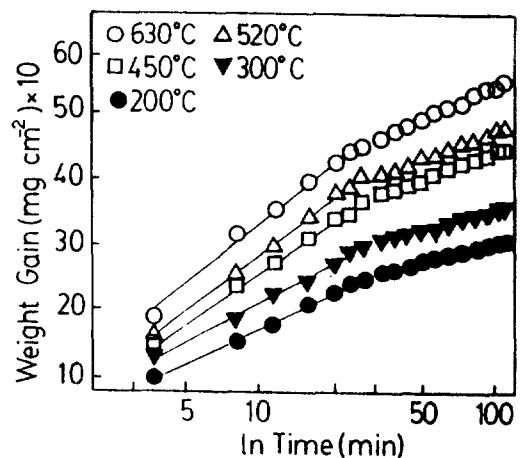


Fig. 6 The linear relationship of weight gain of Al-Fe ribbon with reaction time in log scale.

Table 2 Temperature dependency of the weight gain rate at initial reaction region of the specimen of Fig. 2.

temperature (°C)	slope(*10 ²)
630	1.502
520	1.277
450	1.169
300	0.925
200	0.776

화 반응별로 위의 선형관계에서 기울기를 구하여 최소자승법으로 각 시료별 온도의존성도 함께 고려하여본 결과 한가지 시료에 대하여 아래와 같은 식으로 반응시간과 그때의 무게 증가량의 관계를 나타낼 수 있음을 알았다.

$$\text{weight gain}(mg/cm^2) = (A \cdot T + B) \cdot \ln(t(\text{min})) \dots \dots \dots 3-1)$$

이때 T는 반응온도를 절대온도로 t는 반응시간을 분으로 사용한 값이다. 식중의 A와 B는 시편별 상수로써 A는 시료별 초기반응의 온도의존성을 나타내고 있는것으로 사료된다. 각 시료별 등온 산화 반응시 30-40분까지 진행된 영역에서의 기울기 및 식 3-1을 만족하는 각 상수값등을 Table 3에 나타내었다. 반응후반기의 각 온도별 무게증가량의 반응시간에 대한 의존성도 반응시간의 log scale에 직선적으로 비례하나 이들은 온도에 따라 일반적인 경향을 나타내지 않았다. 이는 산화 반응시 이미 형성되었을 시편에 따라 각기 다를 정합산화물층을

Table 3 General weight gain rate equation for each specimens.

$$\text{Weight gain}(mg/cm^2) = (A \cdot T(K) + B) \cdot \ln(t(\text{min}))$$

specimen	constant A(*10 ⁵)	constant B(*10 ⁴)
Al ribbon	1.341	5.160
Al foil	1.524	-0.418
Al-Fe ribbon	1.668	-2.604
Al-Fe (1hr)*	1.808	6.521
Al-Fe (8hr)*	2.024	-3.267

*Annealed Al-Fe ribbons for the time duration as shown.

통한 반응물들의 확산속도가 다른 것에 기인한 것이라 사료된다. 식 3-1에서의 (A+B)항은 각 시편의 온도변화에 따라 증가하는 산화 무게량의 변화를 나타내고 있으므로 각 온도에서 이 값은 log scale로 나타낸 시간에 대한 산화층피막의 성장속도 상수(k)의 의미로 해석할 수 있다. 따라서 각 시편별로 초기 30-40분 정도의 반응 영역내에서의 무게증가에 따른 반응속도 상수k의 온도별, 시료별 변화치를 구하여 이들로 부터 구한 활성화에너지 값을 Fig. 7과 Table. 4에 나타내었다. 온도상승에 따른 반응속도 상수의 증가로 보아 부식반응은 온도에 영향이 있음을 보여주고 있다. 또한 순수 Al

Table 4 Activation energy for the initial oxidation reaction of each specimen.

specimen	Activation Energy(J/mol)
Al ribbon	5132
Al foil	5338
Al-Fe ribbon	5447
Al-Fe (1hr)*	5640
Al-Fe (8hr)*	5456

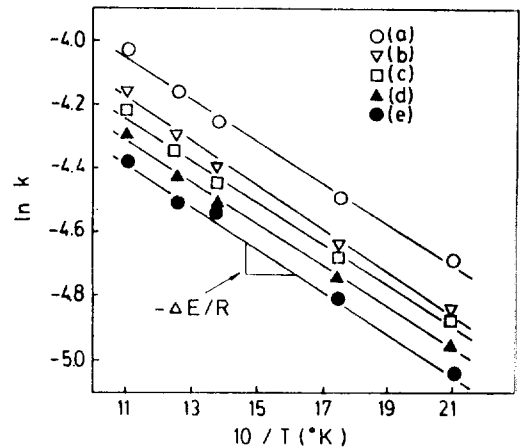


Fig. 7 Plots of $\ln k(mg/cm^2)/\ln(\text{time in min})$ vs $1/T$.

- a) Al-Fe ribbon, annealed for 8 hr
- b) Al-Fe ribbon, annealed for 1 hr
- c) Al-Fe ribbon
- d) Al foil
- e) Al ribbon

의 고온산화에 대한 앞선 연구결과와 비교키 위해 반응속도를 반응시간에 따른 무게의 변화량으로 유추해본 결과 대략 20분정도까지의 반응시간에서는 일반적 금속의 고온산화 기구인 parabolic rate law에 따른 관계식을 아래와 같이

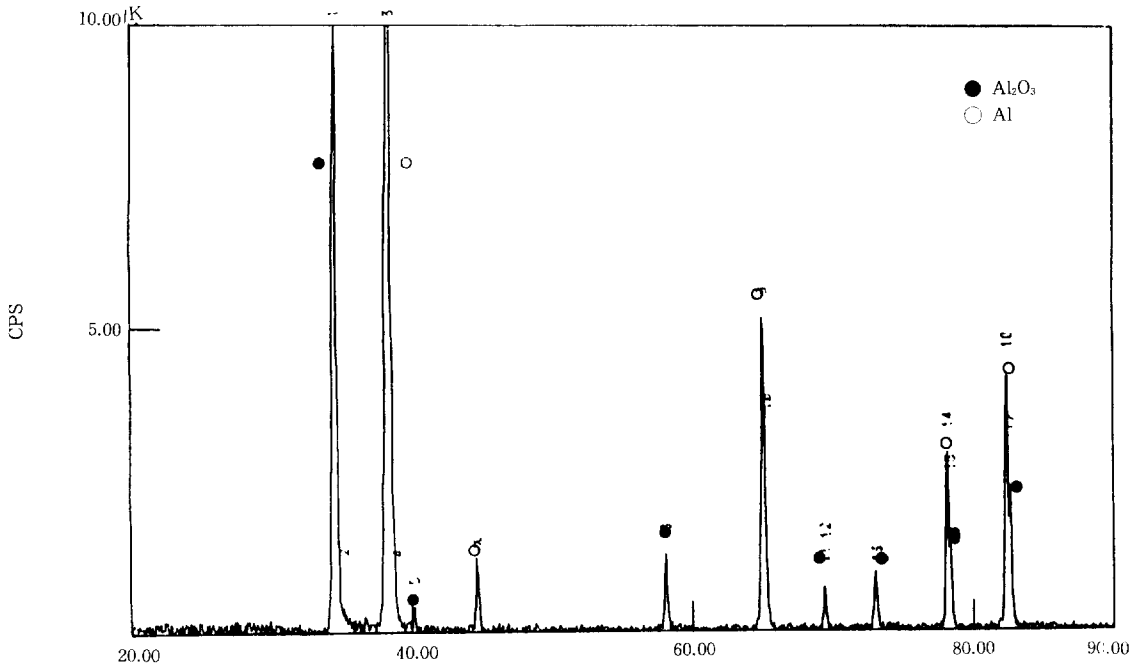
$$W^n = kt, \text{ 이때 } n=2.08 \text{에서 } 2.21 \dots\dots\dots 4.2)$$

만족함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 대상이 된 시료들의 등온산화반응의 초기반응은 반응시간의 변화에 대하여 산화층의 성장으로 인한 무게 변화가 parabolic 형태의 속도관계를 유지하고 있는 것으로도 해석할 수 있겠다. 또한 Smeltzer⁽²⁾등이 구한 황산화에너지는 40,500cal/mole으로 보고되고 있으나 그들이 이용한 속도상수 k의 단위는 (g/cm)²/sec이었으므로 본 연구결과치를 그들과 같은 단위로 환산하여보니 시편에 따라 40,800에서 41,200 cal/mole 잘 일치함을 알았다. 따라서 본 연구에 사용

된 pure Al과 Al-Fe 합금등이 제조공정이나 열처리 여부에 관계없이 초기의 산화반응은 주로 Al의 산화반응으로써 비슷한 속도로 진행됨을 알 수 있었다.

3-3 부식생성물 관찰

산화반응 후 반응 생성물등의 관찰을 위하여 630C에서 10hr 동안 충분히 산화반응시킨 급속응고된 순수 Al ribbon과 Al-Fe ribbon의 X-선 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 결과에 나타난 바와같이 Al, Al₂O₃ 그리고 시료석출 안정상인 Al₃Fe 등의 회절 peak만 관찰되었다. 산화반응후 시편들을 광학현미경으로 관찰한 결과 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ spinel 형태의 산화물이 형성될 것으로 예상하였으나 산화물은 Al₂O₃만 나타남을 볼 수 있는데, 이는 Al 산화물이 Fe 산화물보다 열역학적으로 더욱 안정하여



(a) Al (630°C, 10hr)

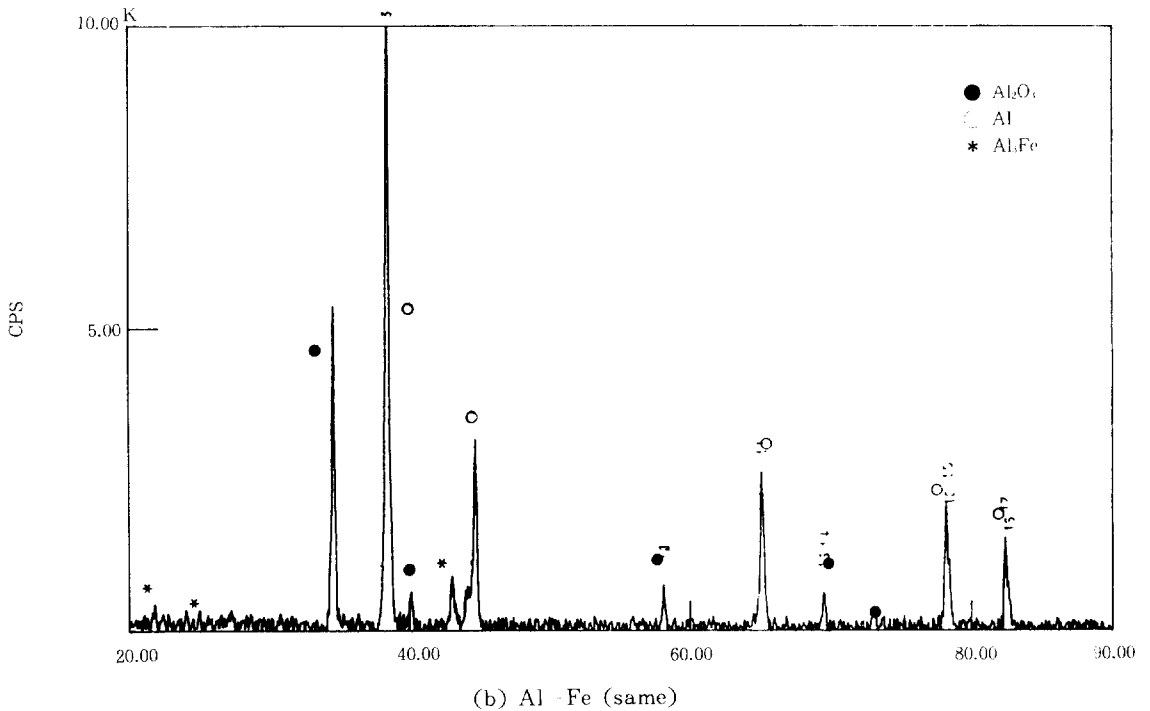


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of specimens after oxidation reaction.

Fe의 산화가 진행되어 Fe 산화물이 형성되더라도 인접해 있던 Al이 Fe산화물을 환원시키며 자신은 산화되는 것으로 사료되며 전술한 결과에서도 설명한 바와 같이 이러한 합금원소와 기지 Al간의 역할로 인하여 치밀한 산화막의 형성이 어려워 Al-Fe 합금들이 순수 Al 보다 산화반응이 빨리 진행되지 않았나 사료된다.

4. 결 론

급속응고한 순수 Al 및 Al-Fe ribbon 등의 고온 산화반응에 대하여 Thermogravimetry를 이용한 무게 증가량 측정으로 고찰하여본 결과 고온산화에 대한 반응속도는 급속응고한 순수 Al ribbon, Al foil, 급속응고한 Al-Fe ribbon의 순으로 빨리 진행되며 또한 급속응고된 상태의 것보다 500C서 1hr, 8hr 시효한 순으로 산화반응이 빨리 진행됨을 알 수 있었으며 등온 산화반응의 경우, 반응 후 30-

40분간의 급격한 초기 반응구역과 반응시간에 의존성이 약한 후기의 반응구역, 그리고 그들 사이의 천이구역으로 나누어지며 이는 초기 반응영역에서는 산화층이 치밀하지 못하여 이를 통한 산소 이온 확산과 산화반응 자체에 의해 반응이 지배되어 반응속도의 온도 의존성이 큰구역으로 이때 산화반응에 의한 무게증가량과 반응시간의 관계는

$$\text{weight gain}(mg/cm^2) = (A * T + B) * \ln(t(\text{min}))$$

으로 나타내어지며 이때 A, B는 시료별 상수이며 T는 반응온도를 절대온도로 t는 반응시간을 분으로 사용한 값이다. 이를 이용하여 초기 반응 영역에서 고온산화 반응의 활성화에너지는 5132에서 5640 Joule/mole이었으며 후기의 반응구역은 반응 초기의 치밀한 산화층의 형성으로 인하여 이를 통한 산소 이온의 확산에 의해 지배를 받으므로 반응속도의 온도 의존성이 낮음을 알 수 있었다. 또한 고온산화 반응후 X-선 관찰 결과 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ spinel 형

태의 산화물은 관찰되지 않았으며 이는 Al산화물이 더욱 안정하여 Fe의 산화가 이루어 지더라도 이를 환원시키는 것으로 사료 되어졌다.

후 기

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education, Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사한다.

참 고 문 헌

1. M. A. Zaidi, J. S. Robinsor and T. Sheppard, *Mat. Sci. Tech.* 1(1985) 737
2. O. Lohne, O. Tangen and G. Wirth, *Rapidly Quenched Metals*, S. Steeb and H. Warlimont ed., ESP NY. (1985) 1421
3. S. Yamauchi and K. Shibue, *輕金屬* 37(1987) 704
4. O. Seri and K. Tagashira, *輕金屬* 37(1987) 105
5. P. Niskanen and T. H. Sanders, *Al-Li alloys*, E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders ed. TMS-AIME CA. (1983) 347
6. 허태영, 홍성화, 박익민, *한국부식학회지* 18 2 (1989) 109
7. N. B. Pilling, *J. Inst. Metal* 29 (1923) 529
8. W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* 103(1956) 209
9. R. M. K. Young and T. W. Clyne, *Scripta. Met.* 65 (1981) 1211
10. E. A. Gulbransen, *Trans. Electrochem. Soc.* 91 (1947) 537
11. D. J. Field, E. D. Butter and G. Mscamans, *Al-Li alloys*, E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders ed. TMS-AIME CA. (1983) 325
12. Karl. Hauffe, *Oxidation of Metals.* (1965) 249