

산화물과 금속 복합 분말의 Attrition Milling 및 반응소결:

I. 분말의 특성에 따른 분쇄 거동

황규홍 · 박정환 · 윤태경

경상대학교 무기재료공학과

(1994년 1월 10일 접수)

Attrition Milling and Reaction-Sintering of the Oxide-Metal Mixed Powders:

I. Milling Behavior as the Powder Characteristics

K. H. Hwang, J. H. Park and T. K. Yoon

Gyeongsang National University

(Received January 10, 1994)

요 약

저수축의 알루미늄 및 ZrO_2/Al_2O_3 소결체를 제조하고자 금속 Al과 Al_2O_3 및 Al과 ZrO_2 (Ca-PSZ)의 혼합분말의 성형체를 반응소결하였으며 이때 사용하는 분말의 특성이 반응소결에 미치는 영향을 알기 위해 attrition milling에 의한 혼합분말의 분쇄 거동을 관찰하였다. 강성이 있는 알루미늄에 연성이 있는 금속 Al이 혼합된 경우에도 마모를 이용하는 attrition milling이 ball milling에 비해 현저하게 분쇄효율이 좋았으며 금속 Al의 경우 구형보다는 판상(flake)의 형상을 갖는 것이 훨씬 용이하게 분쇄되었다. 이는 알루미늄 입자 주위를 연성의 Al이 둘러싸는 형태로 분쇄 및 혼합이 이루어지기 때문이며 따라서 알루미늄 원료의 입자가 조대한 경우가 미세한 경우보다 훨씬 용이하게 분쇄 및 혼합되었다 반면 Ca-PSZ 분말의 경우 어느정도 인성이 있어 자체 뿐 아니라 Al과의 혼합시에도 attrition milling에 의해서 분쇄가 용이하지 않았으나 Al 대신 알루미늄 분말을 첨가하거나 지르코니아 볼 대신 알루미늄 볼을 사용하면 분쇄 효율이 훨씬 증가하였다.

ABSTRACT

The reaction-sintered alumina and zirconia-alumina ceramics having low firing shrinkage were prepared from the Al/ Al_2O_3 or Al/ ZrO_2 (Ca-PSZ) powder mixtures via the attrition milling. And in this milling process the effect of the characteristics of used powders was investigated. Attrition milling was much more effective in reducing the particle size of ceramic/metal mixed powders than ball milling. Powder mixtures of flake-type Al with coarse alumina was much more effectively comminuted by the attrition milling than the mixtures of globular-type Al with coarse alumina powders. And coarse alumina than fine alumina was much more beneficial in cutting and reducing the ductile Al particles. In the contrary to Al/ Al_2O_3 powder mixtures, Al/ ZrO_2 powder mixtures was not effectively comminuted. But whether using the alumina ball media or attrition milled with Al_2O_3 powder rather than Al, the milling efficiency was much more increased.

1. 서 론

강도 및 경도가 높고 화학적으로도 안정한 알루미늄이나 지르코니아등의 요업체를 더욱 정밀하고 저렴하게 제조하여 이러한 우수한 재료의 활용도를 더욱 높이기 위한 많은 관심이 집중되고 있다^{1,2)}. 이렇게 정밀한 요업체를

제조하기 위한 가장 일반적인 방법은 우수한 소결성을 갖는 분체를 제조하는 것이다. 그러나 소결성이 우수하기 위해서는 입자의 형태가 완전한 구에 가깝고, 크기도 1 μm 이하로 미세해야 하며, 입도분포가 좁고 입자간의 응집도 없어야 하므로³⁾ 제조공정 면에서 기계적인 분쇄법에 비해 크게 경제성이 떨어진다는 단점이 있다. 따

라서 입도가 큰 알루미늄이나 지르코니아 분말의 이용이 경제성이 있다고 판단되지만 소결성 향상이 중요한 관건이 되고 있다.

한편 근래 난소결성의 SiC나 Si₃N₄ 등의 Near Net Shape(유사성형체) 제조에 각광을 받고 있는 반응소결법에서는 반응에 의해 기공이 채워지면서 동시에 소결이 일어나게 된다^{3,4)}. 따라서 성형체 제조시 입도가 큰 분말의 사용도 가능하고 소성수축이 거의 없어 이에 따른 요업체의 여러 문제점을 해결할 수 있으면서 동시에 치밀한 소결체도 제조할 수 있어 알루미늄과 같은 산화물 제조에도 이 방법을 이용하려는 많은 시도가 이루어져 왔다^{5,6)}. 즉 금속 Al이 Al₂O₃로 산화되면 일어나는 약 28.6%의 부피 증가로 소성수축을 상쇄시켜 보고자 하는 것인데 상대밀도 78% 인 금속 Al 분말만의 성형체(기공율 22%)를 반응소결하는 경우 이론적으로 소성수축이 전혀 없는 알루미늄 소결체를 얻을 수 있다. 그러나 Al은 660℃의 비교적 저온에서 용융되며 용점이하에서의 고상산화는 표면에서만 일어나는 매우 느린 반응이므로 액상 상태에서 격렬한 산화를 일으키지 않으면 완전한 산화가 곤란하다⁷⁾. 따라서 반응소결시 형상 유지를 위해 알루미늄이나 지르코니아등의 산화물 분말과 같이 혼합된 성형체중의 Al 입자를 산화시키지 않으면 안된다¹⁰⁾. 또한 사용되는 금속 Al 분말의 입자가 미세하면 폭발적으로 산화가 일어나므로 취급면에서 입도가 큰 Al 분말을 사용해야 하지만 이 경우 불활성의 입자표면 때문에 산화반응속도가 낮아 반응소결체 제조가 곤란하게 된다¹¹⁾.

그러나 분쇄된 미세한 금속분말을 유기물 처리해도 불활성 표면을 갖기 때문에 조대한 Al 분말을 알루미늄이나 지르코니아등의 산화물 분말과 같이 혼합하여 유기용매에서 분쇄 후 그 성형체를 반응소결하면 성형체중의 미세한 Al 입자를 효과적으로 산화시킬 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 최근 분쇄 효율면에서

많은 관심이 고조되고 있는 attrition milling법¹¹⁾에 의한 금속 Al과 알루미늄 및 지르코니아와의 혼합분말의 분쇄 거동이 저수축의 반응소결체 제조에 미치는 영향을 검토하고자 하며 먼저 본고에서는 이에 의한 혼합분말의 분쇄 거동을 비표면적 및 기공분포의 변화 등을 중심으로 비교 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Al/Al₂O₃ 및 Al/ZrO₂ 원료 분말의 제조

Al과 Al₂O₃, Al과 ZrO₂ 등의 혼합분말 조성을 택할 때 Al의 양이 많으면 소성수축을 더욱 줄일 수 있지만 적응성이 좋지 못해 용융 Al이 표면으로 용출되기도 한다. 따라서 본 연구에서는 Al과 Al₂O₃의 상호 양은 부피비로 35 : 65로, Al과 ZrO₂의 상호 양은 무게비로 11.7 : 88.3으로 고정하여 실험하였다.

본 실험에서 사용한 원료 분말들을 습식 및 ICP(Shimadzu ; ICPV1015)로 성분 분석한 결과와 그 개략적인 특성을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 먼저 Al의 입자형상에 따른 분쇄 및 반응소결에의 영향을 관찰하기 위하여 입자가 구형(globular type)인 분말(한국비철금속(주) ; AAl-140)과 판상(flake type)의 분말(Yakuri ; Extra pure) 두 종류를 비교 사용하였다. 또한 Al₂O₃의 경우에도 1차입경이 0.3 μm 이하인 이소결성의 미분말(Sumitomo : AES-11C, 이하 fine alumina로 표기)과 평균입경이 13 μm인 조대한 분말(Alcoa : A-10, 이하 coarse alumina로 표기)의 두 종류를 사용하였으며 ZrO₂의 경우에도 평균입경이 0.8 μm 정도의 전유미분말(8.4 mole% Ca-PSZ ; 第一希原素, FSD350F, 이하 fine Ca-PSZ로 표기)과 7 μm 이상으로 조대한 분말(8.4 mole% Ca-PSZ ; 第一希原素, FSD200, 이하 coarse Ca-PSZ로 표기)의 두 종류를 사용하여 입자 크기에 따른 분쇄 및 반

Table 1. The Characteristics of Starting Materials

Powder	Al ₂ O ₃		Al		ZrO ₂ (Ca-PSZ)	
	A-10	AES-11C	AAI-140	Yakuri	FSD200	FSD350F
Purity(wt.%)	99.6	99.9	99.5	99.5	94.73	
Avg. Partl. Size(μm)	12.8	1.04	24.7	17.9	6.88	0.79
Surf. Area(m ² /g)	0.23	6.66	0.421	0.802	0.23	3.84
Particle Shape	Rounded	Spherical	Globular	Flake	Lump	Rounded
Mg/MgO (wt.%)	0.94	0.1	—	—	CaO: 3.13	MgO: 0.21
Si/SiO ₂ (wt.%)	0.27	0.04	0.09	0.09	SiO ₂ : 0.25	Al ₂ O ₃ : 0.38
Fe/Fe ₂ O ₃ (wt.%)	0.19	0.02	0.14	0.43	TiO ₂ : 0.34	

응소결 효과를 비교 관찰하고자 하였다.

2.2. 혼합분말의 분쇄

상기 조성이 되도록 각 분말을 섞은 후 이를 아세톤을 용매로 attrition mill(고려소재개발(주); Model KMD-1 B)에서 지르코니아 볼을 사용하여 0~10시간, 600 rpm으로 분쇄하여 Al과 Al_2O_3 , Al과 Ca-PSZ의 혼합분말을 제조하였다. 이때 지르코니아 볼의 사용에 따른 분쇄 및 지르코니아의 마모 혼입 효과를 알아보기 위해 알루미늄아 볼을 사용하여 같은 조건으로 attrition milling을 행하였다. 한편 같은 조성의 혼합 분말을 통상의 planetary ball mill(Retch; Model PM)에서도 동일한 조건으로 분쇄하여 두 분쇄 공정에 따른 혼합분말의 분쇄 거동도 비교 관찰하고자 하였다.

2.3. 분말의 물성 측정

먼저 attrition milling의 효과를 알아보기 위해 사용한 원료분말 및 분쇄된 혼합분말의 기공분포 변화를 Hg-porosimeter(Micromeritics; Model Poresizer 9300)로 관찰하였다. 아울러 이 혼합분말의 attrition 조건에 따른 입도변화를 원심분리형 입도분석기(Shimadzu; SA-CP3 L)로, 비표면적의 변화를 BET 비표면적측정장치(Micromeritics; Model FlowSorb II 2300)로 측정하였다. 또한 attrition 전후의 분쇄용 볼의 무게를 측정하여 지르코니아의 혼입량을 조사하였으며 원료 및 분쇄된 혼합분말의 형상을 SEM(ISI; SX40A)으로 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석(Rigaku; Model DMAX3)에 의해 원료 및 분쇄 분말의 상변화를 분석하여 분쇄에 따른 금속 Al의 산화 여부를 살펴보고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료 분말의 특성

Fig.1 에는 본 실험에서 원료로 사용한 Al 분말들의 SEM 사진을, Fig.2에는 이를 입도분석한 결과를 나타내었다. 구형(globular type)의 Al 분말로 사용한 한국비철금속(주) 제의 경우 atomizing에 의해 제조되어 불규칙하지만 30~40 μm 정도 크기의 구상입자로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 이를 단말로 attrition milling하면 연성(ductility)이 있음에도 불구하고 Fig. 3(a)의 비표면적 증가에서 볼 수 있듯이 분쇄가 비교적 잘 이루어져 10시간 분쇄시 비표면적이 13.6 m^2/g 정도까지 미세하게 분쇄되어짐을 알 수 있다.

한편 판상(flake)의 Al원료로 사용한 Yakuri사 제품의

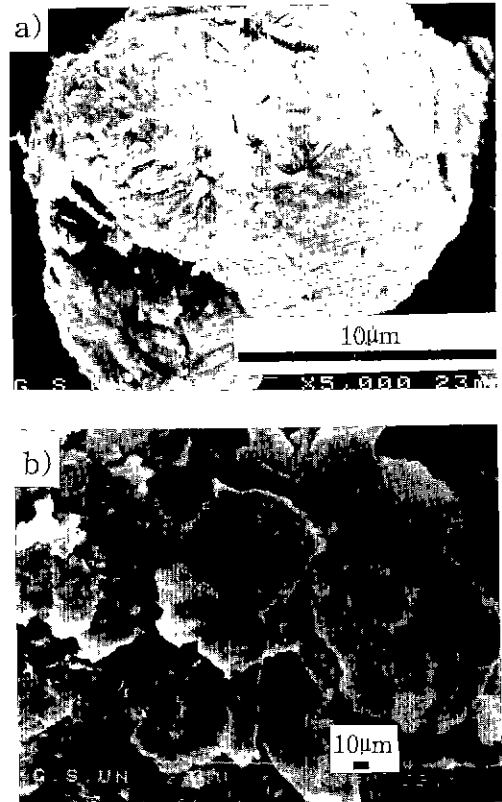


Fig. 1. The SEM morphologies of raw materials. (a) the globular Al (AAI-140) and (b) the flake Al (Yakuri)

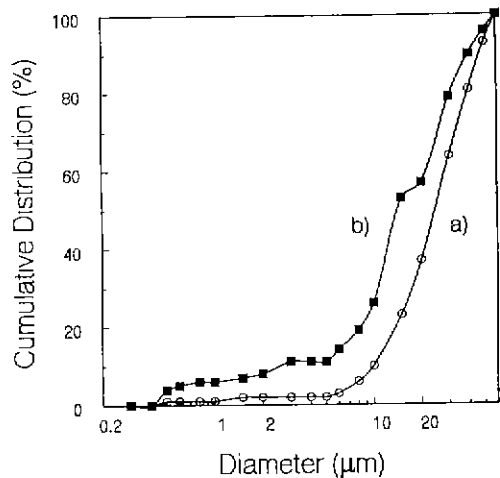


Fig. 2. The particle size distributions of Al powders. (a) the globular Al (AAI-140) and (b) the flake Al (Yakuri)

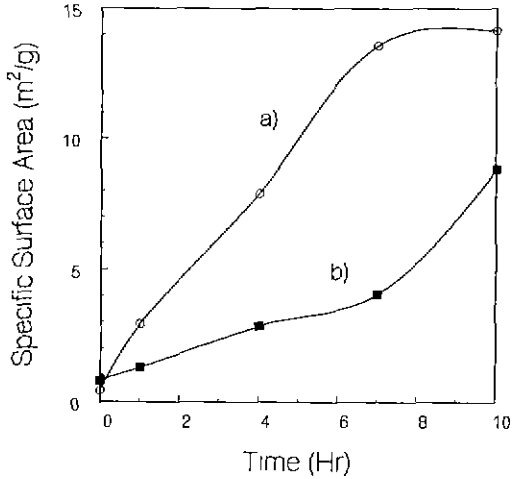


Fig. 3. The BET specific surface area of Al powders as a function of attrition time. (a) the globular Al (AAI-140) and (b) the flake Al (Yakuri)

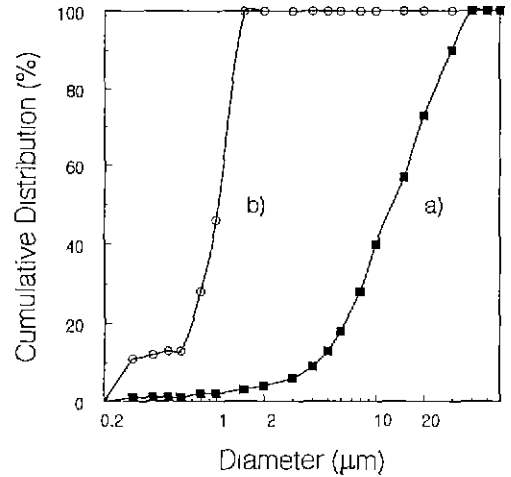


Fig. 5. The particle size distribution of Al₂O₃ powders. (a) Coarse alumina(A-10) (b) Fine alumina(AES-11C)

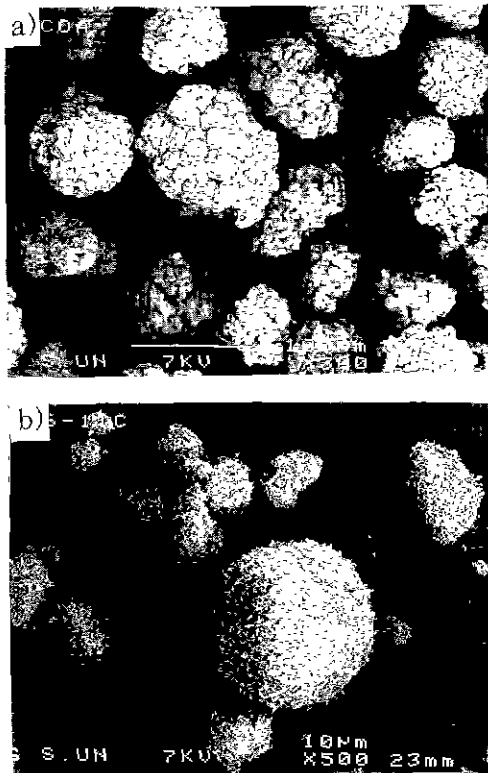


Fig. 4. The SEM micrographs of Al₂O₃ powders. (a) Coarse alumina(A-10) (b) Fine alumina(AES-11C)

경우는 입도분포가 매우 불균일하며(Fig. 2(b)) SEM 사진으로도 크기가 매우 불규칙한 직경 100 µm 정도의 판상 입자들로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 그러나 구형의 Al과는 달리 Fig. 3(b)에서 보듯이 attrition milling에 의해서도 비표면적이 크게 증가하지 않는데 이는 판상의 구조 때문에 용매인 아세톤에 쉽게 부유되고 응집되어 분쇄되지 않는 Al이 많아지기 때문으로 생각된다.

Fig. 4에는 알루미나 분말들을 SEM으로 관찰한 사진을, Fig. 5에는 이를 입도분석한 결과를 나타내었다. 미립의 알루미나 원료로 사용한 AES-11C의 경우 분무조립되어 20~30 µm 이상의 크기로 과립화되어 있음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 6(b)에서 보듯이 attrition milling하기 전이나 10시간 분쇄했을 때나 비표면적이 비슷한 것으로 미루어 0.3 µm 크기의 1차입자들이 약하게 과립화되어 뭉쳐 있는 것으로 생각된다(Weak agglomeration)¹¹⁾.

반면 조대한 입경의 알루미나로 사용한 A-10 분말의 경우는 판상(tablet)의 알루미나 입자가 100 µm 정도나 되는 큰 크기로 뭉쳐져 있음을 볼 수 있다. 그러나 이를 입도분석해 보면 평균입경이 12~13 µm 정도로 판상의 1차입자보다 훨씬 크며 BET에 의한 환산입경도 이와 비슷하여 이 큰 입자들은 판상의 1차입자들이 강하게 응집되어 있는 것으로 생각된다(Strong agglomeration)¹¹⁾.

그러나 이를 attrition milling하면 Fig. 6(a)에서 보듯이 비표면적의 증가가 큰 폭으로 이루어져 attrition milling이 강한 응집입자의 분쇄에도 상당한 효과가 있음을

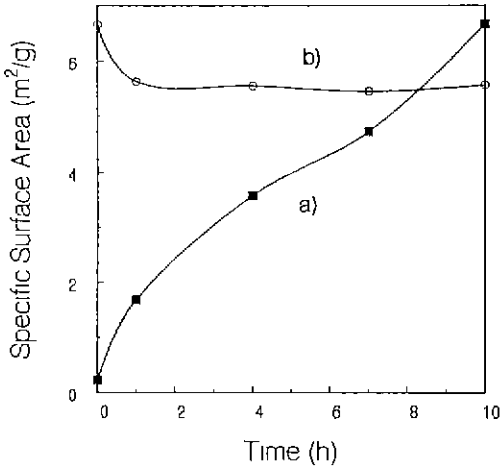


Fig. 6. The BET specific surface area of Al₂O₃ powders as a function of attrition time.
 (a) Coarse alumina(A-10)
 (b) Fine alumina(AES-11C)

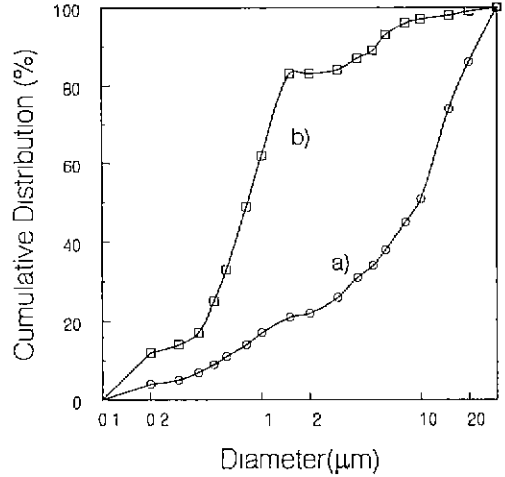


Fig. 8. The particle size distribution of Ca-PSZ powders.
 (a) Coarse zirconia(FSD200)
 (b) Fine zirconia(FSD350F)

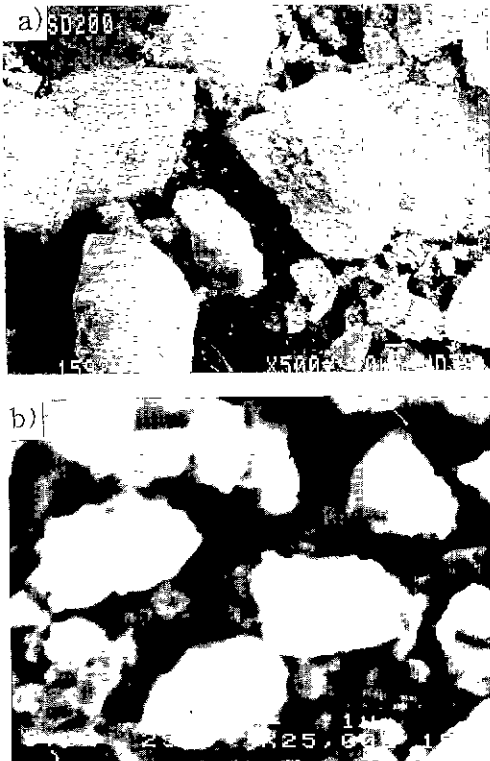


Fig. 7. The SEM micrographs of Ca-PSZ powders.
 (a) Coarse zirconia(FSD200)
 (b) Fine zirconia(FSD350F)

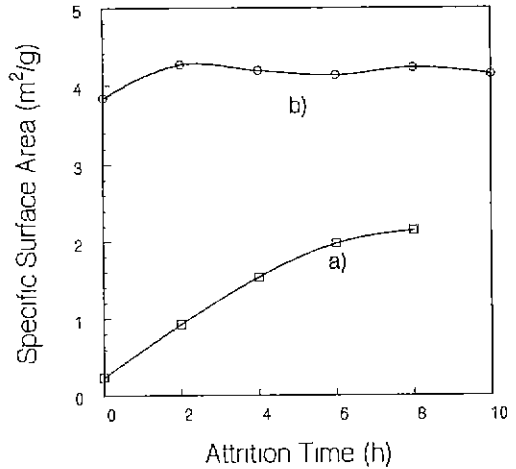


Fig. 9. The BET specific surface area of Ca-PSZ powders as a function of attrition time.
 (a) Coarse zirconia(FSD200)
 (b) Fine zirconia(FSD350F)

알 수 있다.

Fig. 7에는 전용 Ca-PSZ 분말들을 SEM으로 관찰한 사진을, Fig. 8에는 이를 입도분석한 결과를 나타내었다. 미립의 ZrO₂ 원료로 사용한 FSD350F의 경우 0.8 μm 정도의 입자 크기로 이루어져 있음을 볼 수 있는데 이를 단미로 attrition milling해도 분쇄에 따른 비표면적의

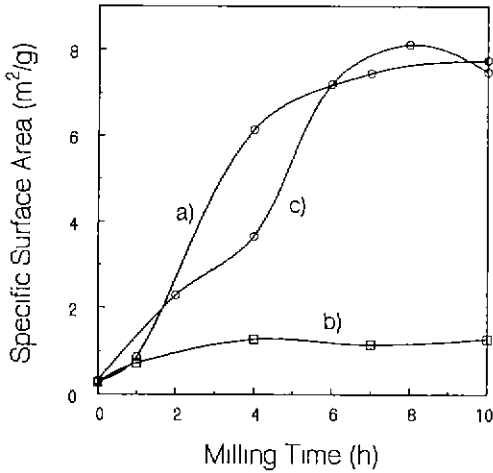


Fig. 10. The BET specific surface area of $Al_2O_3(A-10)/35 \text{ vol.}\% \text{ Al}$ powders as a function of milling time.
 (a) When attrition milled with globular Al
 (b) Planetary ball milled with globular Al
 (c) Attrition milled with flake Al

변화가 거의 없어 거의 1차입자까지 분쇄된 상태로 여겨진다(Fig. 9(b)).

반면 조립의 ZrO_2 로 사용한 FSD200 분말의 경우는 10~20 μm 정도 크기의 불규칙한 괴상(lump) 분말로써 이를 attrition milling하면 Fig. 9(a)에서 보듯이 비표면적의 증가가 어느 정도 이루어지지만 8시간 분쇄로도 미립의 Ca-PSZ 분말보다는 비표면적이 작아 지르코니아의 경우 알루미늄보다는 attrition milling에 의한 분쇄효과가 작은 것으로 생각된다.

3.2. Al- Al_2O_3 혼합분말의 attrition milling 거동

구형 Al과 조립의 Al_2O_3 의 상호 양을 부피비로 35 : 65로 고정하여 조합된 혼합 분말을 통상의 ball mill 및 attritor에서 1~10시간 분쇄한 후 비표면적을 측정한 결과를 Fig. 10(a), (b)에, 그 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 비표면적의 변화 뿐 아니라 SEM상으로도 통상의 ball milling보다는 마모 mechanism을 이용하는 attritor에 의한 분쇄가 더욱 효과적으로 입도를 미세하게 만들음을 알 수 있다. 그러나 attrition milling의 경우 7시간 이상 분쇄시 비표면적은 거의 최대값을 보여주었으나 Fig. 12의 기공분포상으로는 7시간에서도 분쇄가 진행되어 10시간 정도 분쇄해야만 균질한 기공분포를 가짐을 알 수 있다.

한편 조립의 Al_2O_3 에 구형 Al 대신 판상 Al을 35 vol.%

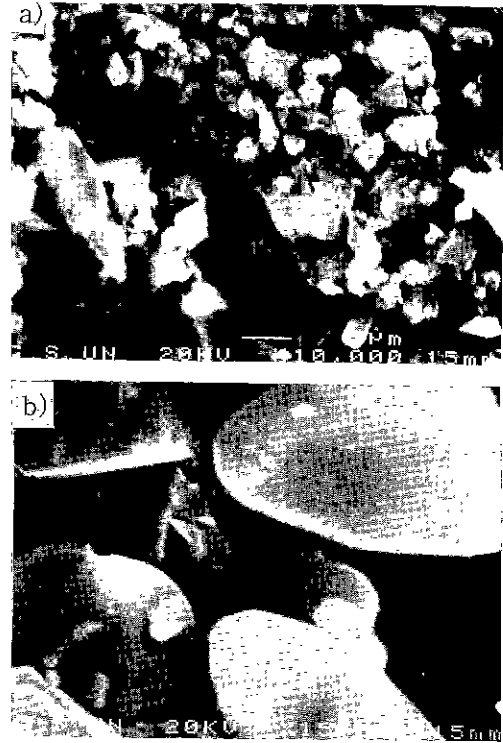


Fig. 11. The SEM micrographs of milled $Al_2O_3(A-10)/35 \text{ vol.}\% \text{ Al}$ (flake) powders.
 (a) Attrition milled for 10 hours
 (b) Planetary ball milled for 10 hours

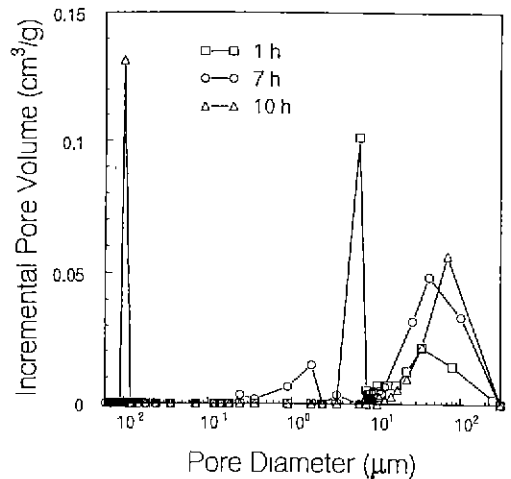


Fig. 12. The pore size distributions of $Al_2O_3(A-10)/35 \text{ vol.}\% \text{ Al}$ (globular) powders as a function of attrition milling time.

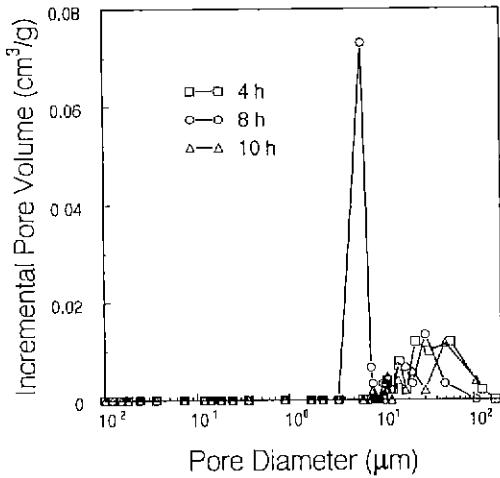


Fig. 13. The pore size distributions of attrition milled Al_2O_3 (A-10)/35 vol.% Al(flake) powders as a function of milling time.

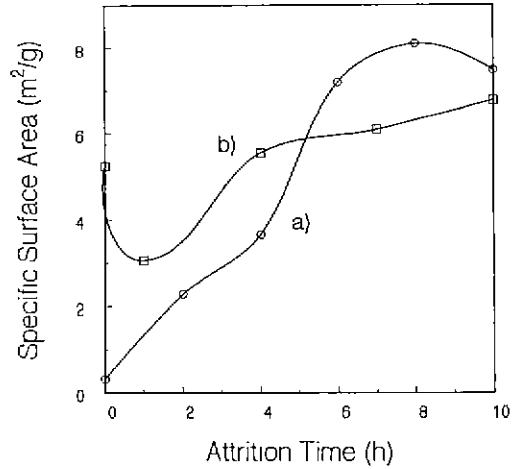


Fig. 15. The BET specific surface area of attrition milled Al_2O_3 /35 vol.% flake Al powders as a function of milling time when using (a) the coarse alumina(A-10), and (b) the fine alumina(AES-11C)

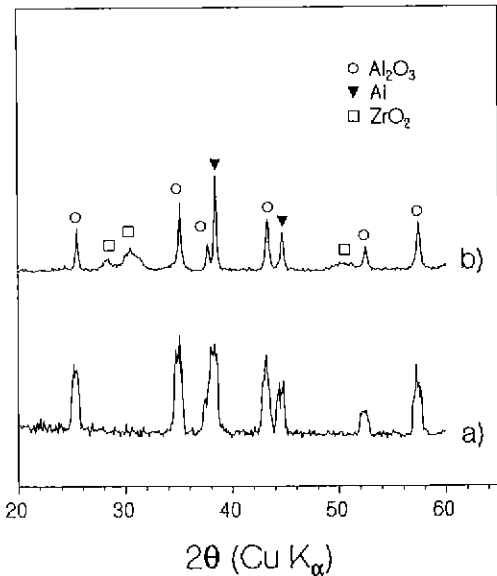


Fig. 14. The XRD diffraction patterns of attrition milled Al_2O_3 (A-10)/35 vol.% Al(flake) powders. (a) before attrition milling (b) after attrition milling for 10 hours

첨가하여 조합된 원료분말을 attritor에서 1~10시간 분쇄한 후 이를 BET법에 의해 비표면적을 측정된 결과를 Fig. 10(c)에, 기공분포의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 판상 Al의 경우 단마로는 거의 attrition에 의한 분쇄가 이루어지지 않았던 점에 비추어 볼 때(Fig. 3(b)) 같이

첨가된 알루미늄 분말이 분쇄에 도움을 준 것으로 생각된다. 한편 비표면적의 변화는 구형 Al 사용시와 거의 비슷하지만 8시간 분쇄시 최대값을 가지다가 10시간 이상에서는 도리어 감소하는 것으로 미루어 구형 Al에 비해서는 판상의 Al이 약간 쉽게 분쇄되는 것으로 생각된다. 또한 기공분포의 경우에도 8시간 분쇄시 비교적 균질한 분포를 보이다가 10시간 분쇄시 도리어 더 불규칙해져 더 이상 분쇄하면 분쇄된 입자간의 재응집이 일어나는 것으로 생각되며 따라서 적절한 attrition 시간이 있는 것으로 생각된다. 즉 조립의 알루미늄에 구형 Al이 첨가되는 경우 attrition 시간이 10시간 정도, 판상의 Al이 첨가되는 경우는 8시간 정도가 분쇄의 적절한 시간으로 여겨진다.

Fig. 14(a), (b)에는 attrition 전 및 후의 이 혼합분말의 X-선 회절에 의한 상분석결과를 나타내었는데 지르코니아 불의 사용에 따른 ZrO_2 의 혼입외에는 특기할 만큼의 산화나 다른 변화는 관찰할 수 없었다. 따라서 용매인 아세톤내에 포함된 미량산소가 분쇄된 Al 입자의 표면을 얇게 산화시켜 passive한 표면을 만드는 것 외에¹²⁾ 더 이상의 큰 산화는 일어나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 15에는 조대한 입자의 알루미늄 대신 미립의 알루미늄에 판상 Al을 부피비로 35% 혼합하여 attritor에서 1~10시간 분쇄에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다. Attrition milling에 따라 초기에 도리어 비표면적의 감소가 약간 일어난 다음부터는 비표면적의 변화가 거의

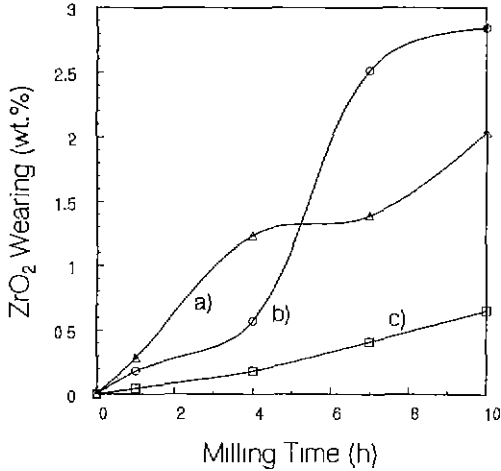


Fig. 16. The wearing amount of ZrO_2 from zirconia ball media as a function of attrition milling time when milling
 (a) the coarse alumina(A-10)+flake Al,
 (b) the coarse alumina(A-10)+globular Al, and
 (c) the fine alumina(AES11-C)+flake Al.

없음을 볼 수 있다. 이는 미립의 알루미늄 입자 크기예 비해 상대적으로 판상 Al 의 크기가 너무 커서 응집이 초기에 이루어진 후에는 별다른 분쇄가 이루어지지 않기 때문으로 생각된다. 이러한 분쇄효과는 Fig. 16의 attrition시 혼입되는 지르코니아의 양으로부터도 알 수 있는데 미립의 알루미늄보다 조립의 알루미늄을 사용한 경우 모두 분쇄용 지르코니아 볼로부터의 ZrO_2 의 혼입량이 크게 증가함을 볼 수 있다. 따라서 지르코니아 볼의 마모, 즉 분쇄효율에는 분쇄시 첨가되는 피분쇄물도 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 또한 Fig. 10(d)에서 보듯이 지르코니아 볼 대신 알루미늄 볼을 사용하는 경우 비표면적의 증가가 낮아지는 것으로부터도 같이 혼입되는 볼의 종류도 분쇄에 영향을 줄을 알 수 있다.

결과적으로 볼 때 연성이 있는 금속 Al 등의 분쇄에는 같이 혼합하여 attrition 하는 알루미늄 분말도 분쇄를 도와주는 역할을 하는 것으로 생각되며 조대한 알루미늄이 미세한 알루미늄보다 그 역할이 클을 알 수 있다.

3.3. Al/Ca-PSZ 혼합분말의 attrition milling 거동

미립의 Ca-PSZ 분말에 판상 Al 을 11.7 wt.%(반응소결에 의해 최종 산화시 20 wt.%의 Al_2O_3 로 됨) 첨가하여 attrition하면 Fig. 17(a)에서 보듯이 비표면적의 증가가 어느정도 이루어짐을 볼 수 있다. 이는 Fig. 9(a)에서 보았듯이 미립의 Ca-PSZ를 단미로 분쇄하는 경우 비표면

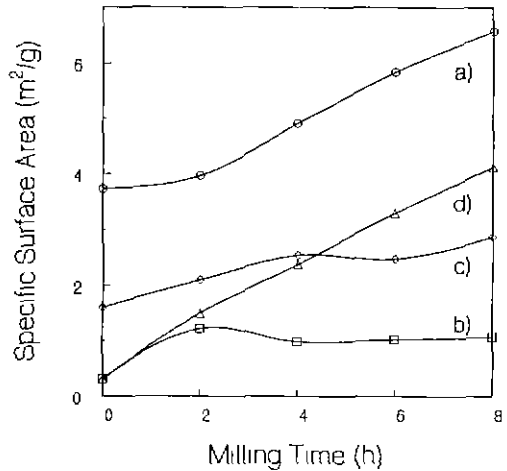


Fig. 17. The BET specific surface area of attrition milled Ca-PSZ/11.7 wt.% Al or Al_2O_3 powders as a function of milling time using the zirconia ball when milling
 (a) the fine zirconia(FSD350F)/flake Al mixed powders,
 (b) the coarse zirconia(FSD200)/flake Al,
 (c) the coarse zirconia(FSD200)/fine alumina (AES11-C), and
 (d) the coarse zirconia(FSD200)/flake Al using the alumina ball media.

적의 변화가 거의 없었던 것과 비교할 때 미세한 Ca-PSZ 분말이 분쇄되기 보다는 판상(flake) Al의 분쇄 때문으로 생각된다.

그러나 Fig. 17(b)에서 볼 수 있듯이 판상의 Al을 조대한 Ca-PSZ 분말과 같이 attrition milling하는 경우에는 조대한 Ca-PSZ 단미의 경우(Fig. 9(b) 참조)와 비교할 때 도리어 분쇄에 의한 비표면적의 증가가 둔화됨을 볼 수 있다. 따라서 강성이 있는 알루미늄 분말의 분쇄시와는 달리 어느 정도 인성을 갖는 Ca-PSZ 분말의 경우 Al 분말의 연성이 Ca-PSZ 분말의 attrition milling에는 방해가 되는 것으로 생각된다. 이는 Al 대신 같은 양의 미세한 알루미늄 분말(AES-11C)을 섞어 milling하는 경우 Fig. 17(c)에서 볼 수 있듯이 분쇄에 의한 비표면적의 증가가 더욱 빨리 일어나는 것으로부터도 추측할 수 있다. 또한 알루미늄 분말의 attrition의 경우와는 반대로 Fig. 17(d)에서 보듯이 지르코니아 볼 대신 알루미늄 볼을 사용하여 분쇄하면 금속 Al이 존재해도 비표면적의 증가가 훨씬 크게 이루어짐을 알 수 있다. 따라서 어느 정도 연성이 있는 분말의 attrition milling에는 강성이 있는 알루미늄의 존재가 도움이 되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al_2O_3 -Al, ZrO_2 -Al 혼합분말의 산화물 이용한 반응소결을 하기 위해 금속 Al과 산화물 혼합분말의 분쇄를 행하였으며 이때 milling 조건에 따른 혼합분말의 분쇄 및 혼합거동을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 알루미늄과 금속 Al의 혼합물을 통상의 불멸에서 분쇄하는 경우 분쇄가 거의 이루어지지 않지만 attrition milling 방법이 단단한 알루미늄 뿐 아니라 연성이 있는 Al의 분쇄에도 좋은 효과가 있음을 알 수 있었다.

2) 알루미늄과 같이 혼합되어 attrition milling되는 금속 Al의 경우 판상(flake)의 분말이 구형(globular) 분말 사용시 보다 더 효과적으로 분쇄 및 혼합되었다 또한 같은 판상 Al 분말일 때에도 같이 혼합된 알루미늄 분말의 입경이 조대한 경우가 attrition 효과가 더 좋아 분쇄용 볼 뿐 아니라 분쇄물로 같이 첨가되는 알루미늄도 연성이 있는 Al의 분쇄에 영향을 미침을 알 수 있었다.

3) 알루미늄보다 경도가 약간 낮고 인성이 있는 지르코니아의 경우는 단미 뿐 아니라 연성이 있는 Al과의 혼합시에도 attrition에 의한 분쇄가 용이하지 않았다. 그러나 강성이 있는 알루미늄이 볼을 사용하거나 Al 대신 알루미늄 분말을 첨가하면 분쇄가 용이하여 볼에 의한 마모 분쇄 뿐 아니라 피분쇄물 자체에 의한 마모 분쇄도 attrition milling에서는 상당히 중요함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Claussen et al., "Low-shrinkage Reaction-bonded

- Alumina," *J. European Ceramic Soc.*, **5**, 29-35 (1989).
2. E. Doerre et al., *Alumina-Processing, Properties, and Applications*, Springer-Verlag, 1984.
3. C.W. Forrest, P. Kennedy and F.V. Shennan, "Special Ceramics," Vol. 5, **99** (1970).
4. M.L. Torti, "The Silicon Nitride and Sialon Families of Structural Ceramics," pp. 161-194, *ibid*, 1989.
5. 박정현, 안주삼, 김해두, "첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미늄의 소결에 미치는 영향; I. 공기중, 1350~1550°C 에서," *요업학회지*, **20**(1), 49-54 (1983).
6. 박정현, 전병세, "첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미늄의 소결에 미치는 영향; II. 공기중, 1600~1800°C 에서," *요업학회지* **21**(3), 259-265 (1984).
7. N. Claussen et al., "Tailoring of Reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics," *Ceram Eng Sci. Proc.*, **11**(7-8), 806-820 (1990).
8. A.G. Gesing et al., "Preparation and Characterization of Reaction-bonded Aluminum Oxide (RBAO) Matrix SiC Particulate Filler Composites," *Ceram. Eng Sci. Proc.*, **11**(7-8), 821-841 (1990).
9. S. Wu et al., "Fabrication and Properties of Low-shrinkage Reaction-bonded Mullite," *J. Am Ceram Soc.*, **74**(10), 2460-63 (1991).
10. 박정현, 이현권, 정경원, 염강섭, "저수축 반응소결 알루미늄 세라믹스의 제조," *요업학회지*, **29**(6), 419-430 (1992).
11. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, pp. 110-112, Alfred (New York) 1986.