

산화물과 금속 복합 분말의 Attrition Milling 및 반응소결: II. 분말의 분쇄특성에 따른 반응소결 거동

황규홍 · 김의훈*

경상대학교 무기재료공학과

*삼화화학(주) 기술연구소

(1994년 1월 17일 접수)

Attrition Milling and Reaction-sintering of the Oxide-Metal Mixed Powders: II. Reaction-sintering Behavior as the Milling Characteristics of Powders

K. H. Hwang and E. H. Kim*

Gyeongsang Nat'l Univ.

*SamHwa Chemical Co.

(Received January 17, 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 attrition milling에 의한 분쇄 특성이 반응소결에 미치는 영향을 관찰하였다. 분쇄된 혼합분말은 400 MPa로 정수압 성형후 1200°C에서 8시간 산화시킨 다음 1550°C에서 3시간 소결시켰는데 분말의 분쇄 정도가 반응소결에 큰 영향을 줄을 알 수 있었다. 특히 금속 Al의 경우 구형보다는 판상의 형상을 갖는 것이 용이하게 분쇄되어 97% 정도의 소결밀도 및 8% 정도의 수축을 갖는 치밀한 반응소결체가 제조될 수 있었다. 또한 알루미늄 원료의 경우에도 입자가 조대한 편이 미세한 경우 보다 분쇄가 용이하여 치밀화가 용이하였다. Al/Ca-PSZ 혼합분말의 경우에는 반응소결에 의해 저수축 소결체가 얻어졌지만 attrition milling에 의한 분쇄가 용이하지 않았기 때문에 Al이 지르코니아 입자를 둘러싸지 못하고 모서리에서 망목상으로 산화되므로 Al의 첨가가 치밀화에는 도움이 되지 못하였다. 또한 안정화된 지르코니아 입자내의 Ca 이온이 알루미늄 입자 내로 확산되어 탈안정화 현상이 발생하므로 시편내에 균열이 발생하였다.

ABSTRACT

The reaction-sintered alumina and zirconia-alumina ceramics were fabricated from the Al/ Al_2O_3 or Al/ ZrO_2 (Ca-PSZ) powder mixtures via the attrition milling. And the effects of the milling characteristics of used raw powders on reaction sintering were investigated. After attrition milling and isopressing at 400 MPa the Al/ Al_2O_3 specimen was oxidated at 1200°C for 8 hours followed by sintering at 1550°C for 3 hours. Because mixed powders of flake-type Al with coarse alumina was much more effectively comminuted than the globular-type Al with coarse alumina powders, it's sintered body of more than 97% theoretical density was achieved, but low contents of Al leads to relatively higher shrinkage of about 8%. And because coarse alumina particles was much more beneficial in cutting and reducing the ductile Al particles, using the coarse alumina powder was much more effective in reaction sintering. Fused Ca-PSZ powder was reaction sintered with Al at 1550°C for 3 hours and low shrinkage ZrO_2 - Al_2O_3 composites were fabricated. But because Al/Ca-PSZ powder mixtures were not effectively milled the reaction sintering and densification was difficult. And the Ca ion in Ca-PSZ grains diffused into alumina grains during sintering so that the unstabilization of Ca-PSZ body was occurred which gave the microcracks in the specimens.

1. 서 론

알루미늄이나 지르코니아 등의 산화물 요업체는 강도 및 경도가 높고 화학적으로 안정할 뿐 아니라 경제성 면에서 특히 뛰어나므로 더욱 높은 밀도를 갖도록 정밀하면서도 경제성 있게 제조하여 내열 및 구조요업재료로써 다양하게 활용하려는 많은 노력이 이루어지고 있다^{1,4)}.

이러한 노력의 하나로 근래 난소결성의 SiC나 Si₃N₄ 등의 near net shape(유사성형체) 제조에 각광을 받고 있는 반응소결법을^{1,11,13)} 알루미늄과 같은 산화물 제조에도 이용하려는 많은 시도가 이루어져 왔다⁸⁻¹⁰⁾. 특히 전보에서 보고한 대로 금속 Al 분말과 알루미늄이나 지르코니아 등의 산화물 분말을 같이 혼합 분쇄후 성형하여 적절히 반응소결시키면 이러한 저수축의 소결체 제조가 가능하리라 여겨진다²⁾. 그러나 사용하는 금속 Al 분말의 입자가 미세하면 폭발적으로 산화가 일어나므로 취급면에서 입도가 큰 Al 분말을 사용해야 하므로 이를 적당하게 분쇄하는 것이 중요하게 된다^{11,12)}.

이에 전보에서 보고한대로²⁾ 금속 Al 분말을 알루미늄이나 지르코니아 등의 산화물 분말과 같이 혼합하여 attrition milling을 행하였으며 사용하는 분말의 특성이 분쇄에 많은 영향을 줄 수 있었다. 따라서 본고에서는 전보²⁾의 후속으로 이러한 사용분말의 분쇄 거동이 저수축의 소결체를 제조하기 위한 반응소결에 미치는 영향을 검토하여 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 혼합 분말의 제조

본 실험에서도 전보에서 사용한 것과 동일한 분말들을 사용하였다²⁾. 먼저 Al의 입자 형상, 즉 분쇄거동에 따른 반응소결의 효과를 관찰하기 위하여 입자가 구형(globular type)인 분말(한국비철금속(주); AA1-140)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 전용미분말(第一希原素; FSD 350F, 이하 fine Ca-PSZ로 표기)과 10 μm 이상으로 조대한 분말(第一希原素; FSD200, 이하 coarse Ca-PSZ로 표기)의 두 종류를 사용하여 입자 크기에 따른 반응소결 효과를 비교 관찰하고자 하였다.

또한 전보에서 보고한 대로 금속 Al과 Al₂O₃의 부피 비는 35 : 65로 고정하였으며 ZrO₂-Al계의 경우 Ca-PSZ에 Al을 무게비로 0, 5.85, 11.7 및 17.55% 첨가하였다. 이를 아세톤을 용매로 attrition mill(고려소재개발(주); Model KMD-1B)에서 지르코니아 볼 및 알루미늄 볼을 사용하여 8~10시간, 600 rpm으로 분쇄하여 Al과 Al₂O₃, Al과 Ca-PSZ의 혼합분말을 제조하였다. 한편 같은 조성의 혼합 분말을 통상의 planetary ball mill(Retch; Model PM)에서도 동일한 조건으로 분쇄하여 두 분쇄 공정에 따른 반응소결 효과도 비교하고자 하였다.

2.2. 성형 및 반응소결

제조된 혼합분말의 성형을 위하여 80 mesh 체로 체조립하여 과립을 만든 후 직경 1 cm의 펠렛 형태로 하여 200~400 MPa의 압력으로 정수압 성형을 하였다. 다음 이 성형체를 직접 산화와 동시에 소결시키는 경우 Al의 용출이 생기면서 밀도가 저하되고 부피 증가에 의해 파괴되기도 하기 때문에 모든 시편은 산화를 위해 800~1200°C에서 8시간 유지한 후 1450~1650°C에서 3시간 소결하는 2단 반응소결법을 택하였다^{2,11)}.

2.3. 성형체 및 소결체의 물성 측정

먼저 반응소결 과정을 알아 보기 위하여 혼합분말의 성형체 및 이를 산화시킨 시편과 소결시킨 시편들의 기공분포 변화를 Hg-porosimeter(Micromeritics; Model Poresizer 9300)로 관찰하였다¹¹⁾. 또한 산화 및 소결 시편의 직경변화로 수축율을 측정하였으며 시편들의 건조 무게와 현수무게를 측정하여 부피 비중(Bulk density)을 구하였다. 각 시편의 이론 밀도는 소결 시편의 X-선 회절도 상에서 ZrO₂의 경방정과 단사정의 비를 구한 다음, Al₂O₃는 3.97 g/cm³, 입방정 지르코니아는 5.76 g/cm³, 정방정 지르코니아는 6.10 g/cm³, 단사정 지르코니아는 5.57 g/cm³의 값으로 하여 계산하였으며¹¹⁾ 이로부터 각 시편의 상대밀도를 구하였다.

다음 X-선 회절(Rigaku; Model DMAX3)에 의해 소결시편의 상변화를 분석하였으며 산화 및 소결된 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 #100~#1200의 SiC 연마지 및 3~1 μm 다이아몬드 paste까지 충분히 연마한 후 이를 1400°C에서 3시간 thermal etching하여 가속전압 20 KV하의 주사전자현미경(ISI; SX40A)으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al-Al₂O₃ 혼합분말의 반응소결 거동

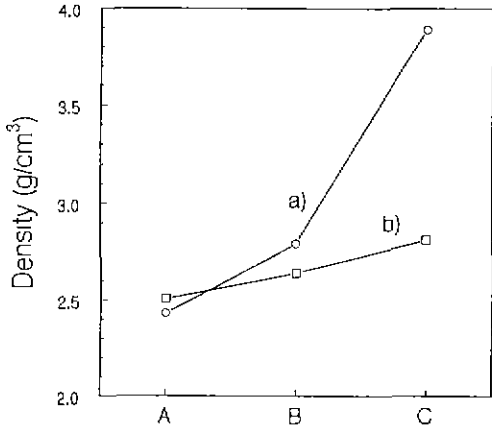


Fig. 1. The density of reaction sintered Al_2O_3 composites(coarse alumina(A-10)/35 vol.% flake Al) as a function of processing condition. (a) attrition milled, and (b) ball milled powders for 10 hours
A: the green powder compacts isopressed to 200 MPa
B: the specimens oxidized at 1200°C for 8 hours
C : the reaction sintered body fired at 1550°C for 3 hours

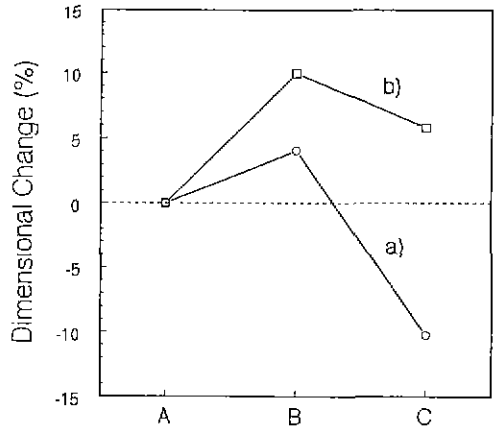


Fig. 2. The volume change of reaction sintered Al_2O_3 composites(coarse alumina(A-10)/35 vol.% flake Al) as a function of processing condition. (a) attrition milled, and (b) ball milled powders for 10 hours
A: the green powder compacts isopressed to 200 MPa
B: the specimens oxidized at 1200°C for 8 hours
C: the reaction sintered body fired at 1550°C for 3 hours

3.1.1. 산화 및 반응소결 거동

먼저 200 MPa로 성형한 구형 Al/조립 Al_2O_3 분말의 성형체(성형밀도 67%)를 400°C에서 4시간 열처리하여 잔류 유기물등을 완전히 날려 보낸 후 1200°C에서 8시간 산화시킨 후 1550°C에서 3시간 소결한 시편의 반응소결 공정에 따른 밀도 및 부피변화를 Fig.1 및 Fig.2에 나타내었다. Attrition milling을 행한 분말을 사용한 시편은 산화에 의해 부피가 증가하면서도 밀도도 증가했다가 소결에 의해서는 밀도는 계속 증가하지만 부피는 감소, 즉 소성수축이 일어남을 볼 수 있다. 반면 볼밀에서 분쇄된 분말의 성형체를 산화시키면 부피는 크게 증가하지만 밀도는 별로 증가하지 않아 분말의 분쇄가 잘 이루어지지 않으면 산화반응에 의한 생성물이 성형체의 기공을 메우기 보다는 단순히 성형체를 부풀리는 것으로 생각된다.

Fig.3에는 attrition milling된 성형시편의 산화 전과 산화 후의 기공분포의 변화를 나타내었는데 산화가 일어나기 전에 성형체내에 존재하던 큰 기공이 산화되면서 더불어 상대적으로 작은 기공경으로 변화해 감을 볼 수 있다. 한편 attrition 된 분말의 성형체를 800 및 1200°C에서 8시간 산화시킨 시편의 미세조직을 Fig.4에 나

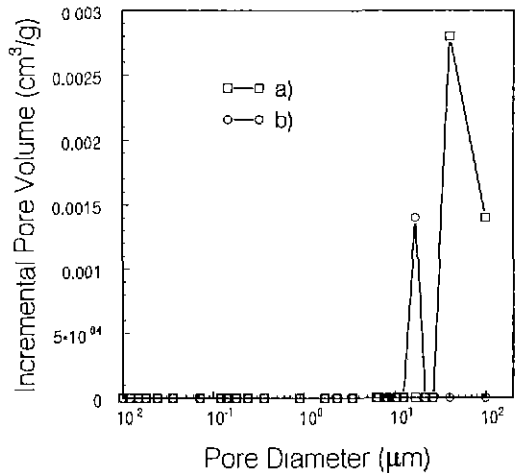


Fig. 3. The pore size distributions of Al_2O_3 (coarse alumina(A-10)/35 vol.% globular Al) composites (The powder was attrition milled for 10 hrs). (a) green body isopressed to 200 MPa (b) it's oxidized body at 1200°C for 8 hours

타내었는데 800°C에서 산화시키면 용융 Al에 의해 생긴 유동현상(viscous flow)을 약간 관찰할 수 있으나 1200

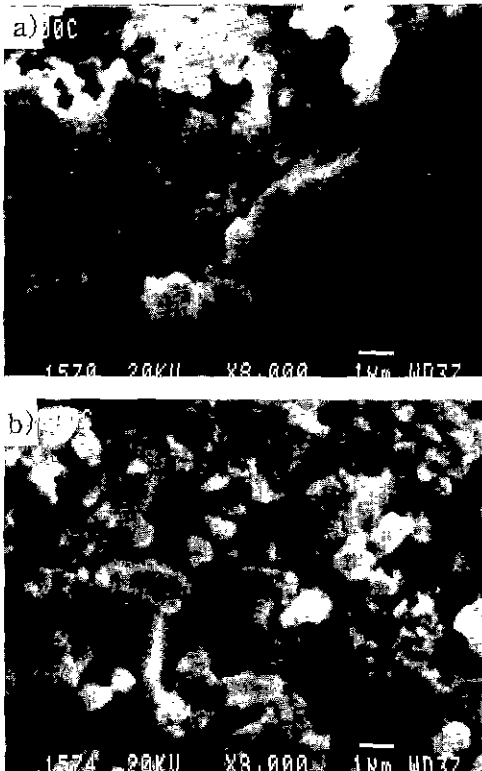


Fig. 4. The SEM micrographs of oxidized Al_2O_3 specimens (coarse alumina(A-10)/35 vol.% flake Al powder compacts) oxidized at (a) 800°C and (b) 1200°C for 8 hours after isopressing to 200 MPa.

°C에서는 보다 급격한 산화에 의해 이러한 현상을 관찰할 수 없었다. 또한 처음부터 원료로 첨가되었던 큰 $\alpha-Al_2O_3$ 입자는 관찰되지 않고 Al의 산화에 의해 생성된 미세한 $\alpha-Al_2O_3$ 입자만이 관찰되어 attrition에 의한 분쇄시 연성이 있는 금속 Al이 알루미늄 입자를 피복하는 방식으로 분쇄 및 혼합되는 것으로 생각된다^{2,12)}.

Fig. 5에는 1550°C에서 3시간 소결시킨 시편 및 이를 파단시킨 시편의 기공분포의 변화를 비교하여 나타내었다. 구형의 Al 분말 사용에 의한 낮은 밀도로 어느 정도의 큰 개기공이 존재하며 이를 파단시킨 시편에서는 미세한 폐기공도 어느정도 존재하는데 Fig. 3(b)의 산화시킨 시편보다는 작아진 기공 크기를 볼 수 있다. 또한 소결에 의해 크게 높아지는 소결밀도(Fig. 1) 및 소결시 시편의 부피가 줄어드는 것으로 미루어(Fig. 2) 이 과정은 산화가 완결된 시편에서 기공이 사라지면서 치밀화되는 보통의 고상소결 과정임을 알 수 있다.

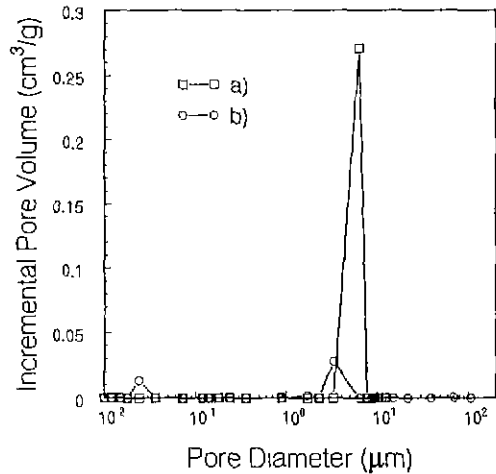


Fig. 5. The pore size distributions of reaction sintered alumina body at 1550°C for 3 hours (The coarse alumina/35 vol.% Al(globular) powder was attrition milled for 10 hours and isopressed to 200 MPa, followed by oxidation at 1200°C for 8 hours.).
(a) sintered body
(b) it's fractured body

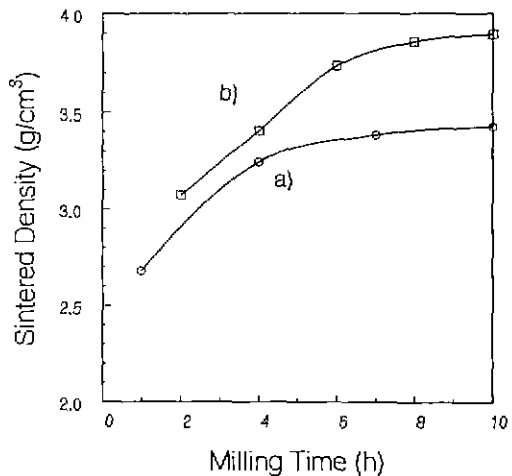


Fig. 6. The density of reaction sintered Al_2O_3 (coarse alumina(A-10)/35 vol.% Al) fired at 1550°C for 3 hours as a function of attrition milling time when using (a) the globular Al and (b) flake Al.

3.1.2. Al의 분말 특성이 반응소결에 미치는 영향

Fig. 6 및 Fig. 7에는 조립의 Al_2O_3 (A-10)에 판상 및 구형 Al을 부피비로 35% 첨가하여 조합된 원료분말을

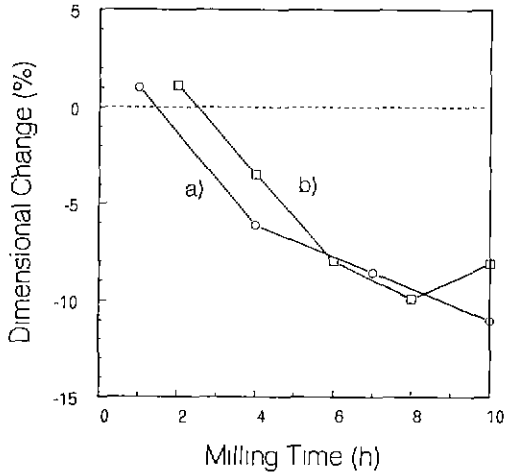


Fig. 7. The firing shrinkage of reaction sintered Al_2O_3 (coarse alumina(A-10)/35 vol.% Al) fired at $1550\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours as a function of attrition milling time when using (a) the globular Al and (b) flake Al.

attritor에서 1~10시간 분쇄한 후 반응소결시킨 소결체의 밀도 및 수축율의 변화를 나타내었다. 전보에서 알 수 있었듯이²⁾ attrition milling 시간에 따른 비표면적의 변화는 두 경우 비슷하였으나 조대한 입자의 알루미늄과 판상 Al 혼합분말 사용시의 소결밀도가 더 높음을 볼 수 있다. 이는 분쇄시 구형의 Al과는 달리 판상의 Al의 경우 알루미늄 분말을 더 잘 피복하는 방식으로 분쇄되는 것에 기인하는 것으로 생각된다¹²⁾. 또한 최대의 비표면적을 보인 8시간 이상 분쇄시 혼합분말의 비표면적은 감소했지만 치밀화는 계속 일어나는 것으로 미루어 장시간의 분쇄에 의한 비표면적의 감소가 알루미늄 입자 주위를 Al이 둘러싸는 형태로 응집되기 때문으로 생각되며 이는 치밀화면에서는 나쁜 영향은 아닌 것으로 생각된다.

3.1.3. Al_2O_3 의 분말 특성에 따른 반응소결 거동

조대한 Al_2O_3 대신 미세한 입자의 Al_2O_3 (AES-11C)에 판상 Al을 조합한 원료분말을 attritor에서 10시간 분쇄한 후 이를 400 MPa로 성형한 성형체 및 이를 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8시간 산화반응시킨 시편, 이를 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결시킨 반응소결체의 밀도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 성형체의 밀도도 미립의 알루미늄 분말 사용시보다 입도가 큰 조립의 알루미늄 사용시가 더 높았으며 산화반응 후 및 소결 후에도 더 치밀화된 조직을 보여주고 있다 (Fig. 9). 이는 미세한 Al_2O_3 의 경우 작은 입도 때문에 같이 혼합된 판상 Al의 분쇄 및 피복효과가 작았기 때

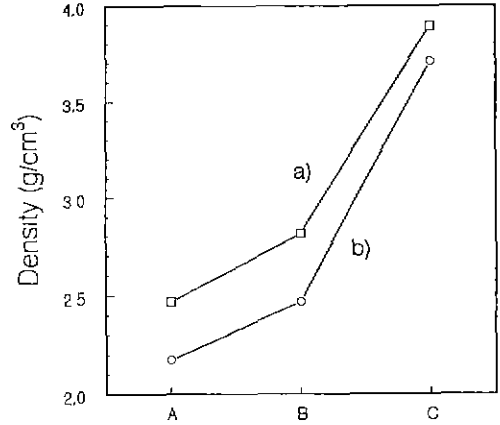


Fig. 8. The density of Al_2O_3 -35 vol.% Al(flake) composites as a function of reaction sintering process conditions when using (a) the coarse alumina (A-10) and (b) the fine alumina(AES-11C).
A: the green powder compacts isopressed to 400 MPa
B: the specimens oxidized at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 hours
C: the sintered body fired at $1550\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours

문으로 생각되며^{2,12)} 일반적인 소결시와는 달리 반응소결에서는 금속 Al의 분쇄 및 혼합 때문에 입도가 굵은 알루미늄 원료의 사용이 더 바람직스러움을 알 수 있다.

한편 Fig. 9(c)에는 조대한 Al_2O_3 와 판상 Al의 혼합분말을 attritor에서 지르코니아 볼 대신 알루미늄 볼을 사용하여 10시간 분쇄한 후 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 반응소결시킨 소결체의 미세조직을 나타내었다. 지르코니아 볼의 사용시 보다 훨씬 치밀하지 못한 조직을 볼 수 있는데 이는 전보에서 보았듯이 알루미늄 볼의 사용에 따른 분쇄효율의 저하 때문으로 생각된다²⁾. 그리고 평균 입자크기(grain size)도 증가하는 것으로 미루어 지르코니아 볼의 마모혼입이 입성장(grain growth)을 억제하는 것도 치밀화에 도움이 되는 것으로 생각된다⁹⁾.

3.2. Ca-PSZ/ Al_2O_3 반응소결체의 특성

Fig. 10(a)에서 볼 수 있듯이 입자가 미세한 전용 Ca-PSZ 분말(FSD350F)의 경우 단미로는 소결이 잘 일어났지만 판상의 Al 분말과 혼합하여 attrition milling 후 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3시간 반응소결시켜 보면 Fig. 11(a)에서 보듯이 Al의 첨가에 따라 급격히 낮아지는 소결밀도를 볼 수 있다. 반면 입자가 조대한 Ca-PSZ 분말(FSD200)의 경우 Fig. 10(b)에서 볼 수 있듯이 단미로 10시간 attrition

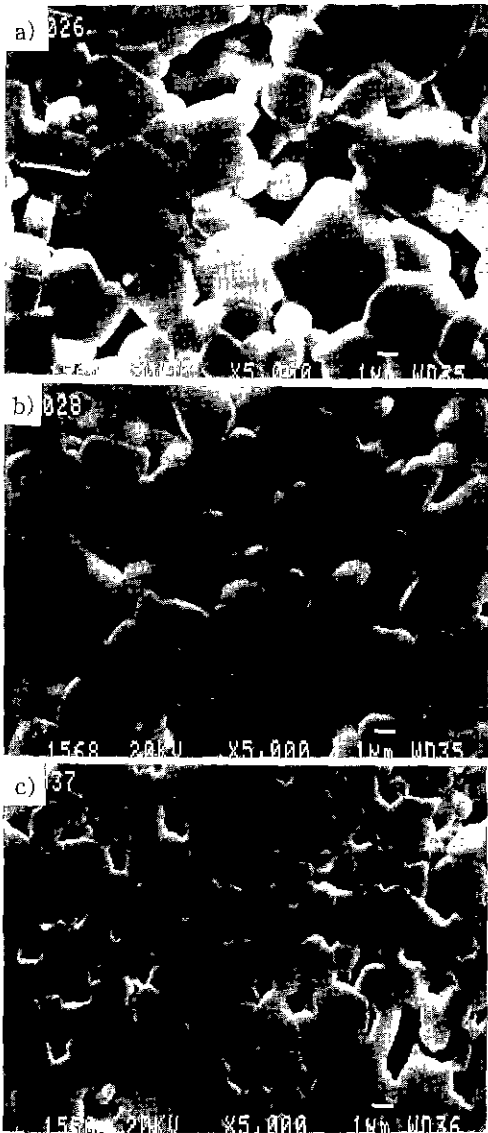


Fig. 9. The SEM micrographs of reaction sintered Al_2O_3 (coarse alumina(A-10)/35 vol.% Al) fired at 1550 °C for 3 hours after oxidized at 1200°C for 8 hours.
 (a) Attrition milled with globular Al using zirconia ball for 10 hours
 (b) Attrition milled with flake Al using zirconia ball for 10 hours
 (c) Attrition milled with flake Al using alumina ball for 10 hours

milling 해도 소결이 어려웠으며 Al이 5.75 wt.%로 소량 첨가되는 경우에만 약간 높아지는 소결밀도를 볼 수 있다

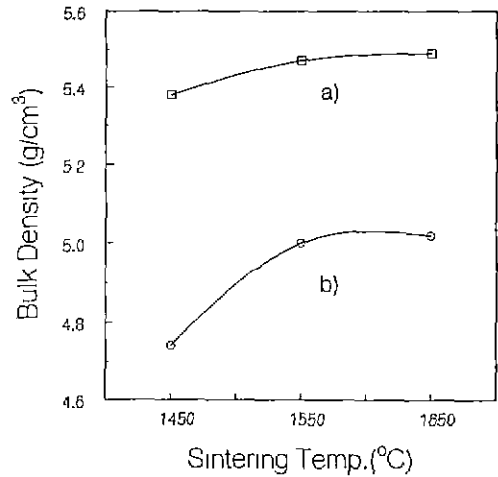


Fig. 10. The density of sintered Ca-PSZ ceramics as a function of sintering temperature (Fired for 3 hours).
 (a) when using the fine Ca-PSZ(FSD350F)
 (b) when using the coarse Ca-PSZ(FSD200)

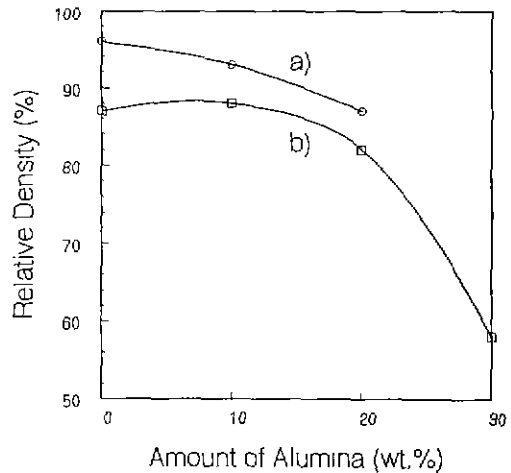


Fig. 11. The relative density of reaction sintered Ca-PSZ/ Al_2O_3 (from flake Al) composites sintered at 1550°C for 3 hours as a function of alumina contents.
 (a) when using the fine Ca-PSZ(FSD350F)
 (b) when using the coarse Ca-PSZ(FSD200)

(Fig. 11(b)). 이는 전보에서 알 수 있었듯이 전용 Ca-PSZ와 Al의 혼합분말의 경우 전반적으로 attrition milling에 의해서도 분쇄 및 혼합이 잘 이루어지지 않았기 때문에 여겨진다²⁾. 즉 Fig. 13(b)의 산화된 Al_2O_3 입자가

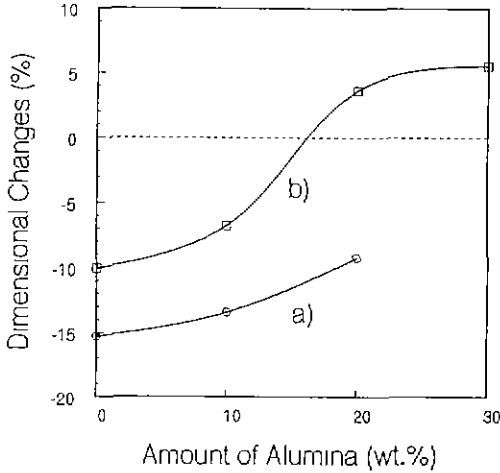


Fig. 12. The dimensional changes of reaction sintered Ca-PSZ/ Al_2O_3 (from flake Al) composites sintered at 1550°C for 3 hours as a function of alumina contents.
 (a) when using the fine Ca-PSZ(FSD350F)
 (b) when using the coarse Ca-PSZ(FSD200)

지르코니아 grain간의 꼭지점에서 망목상으로 존재하는 것에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 -Al 혼합분말의 경우처럼 attrition에 의해서도 Al 이 산화물 원료입자를 피복하는 형태로 분쇄되지 못하기 때문으로 생각된다. 반면 attrition milling시 지르코니아 볼 대신 알루미나 볼을 사용하면 분쇄 및 혼합 효과가 향상되므로²⁾ Fig. 14(b)에서 볼 수 있듯이 소결밀도도 크게 높아짐을 알 수 있다. Fig. 13(c)에는 분쇄시 알루미나 볼을 사용한 경우의 미세조직을 나타내었는데 분쇄용 볼로부터 마모 혼입된 알루미나 성분에 의해 Al에서 α - Al_2O_3 로의 산화반응기구가 달라지므로³⁾ Fig. 13(b)의 망목상으로 산화 생성된 알루미나와는 다른 입자형상으로 존재하는 것도 치밀화에 기여하는 것으로 생각된다.

그러나 Fig 12에서 볼 수 있듯이 저수축의 반응소결체를 얻기 위해서는 Al의 첨가량이 많아져야 하지만 Al의 첨가량이 많아지면 소결밀도가 급격히 저하되게 된다. 뿐만 아니라 미세조직상의 Al_2O_3 입자 주위에 형성된 균열(Fig. 13(b)) 및 Fig. 15(b)의 X-선 회절분석결과에서 알 수 있듯이 Ca-PSZ 입자내의 Ca 이온이 알루미나 입자로 확산하여⁷⁾ 대부분의 입방정 ZrO_2 입자가 단사정으로 전이되는 탈안정화 현상이 발생하므로 안정화 지르코니아 소결체에서의 Al, 또는 알루미나의 첨가는 바람직하지 않음을 알 수 있다.

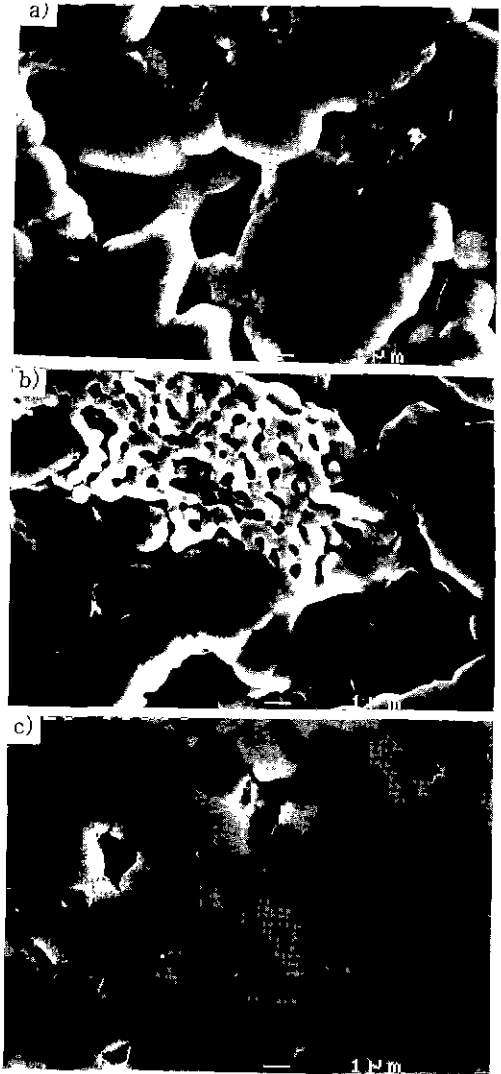


Fig. 13. The SEM micrographs of sintered and reaction sintered ZrO_2 specimens fired at 1550°C for 3 hours.
 (a) ZrO_2 monolith (from coarse Ca-PSZ(FSD 200) powders)
 (b) ZrO_2 - Al_2O_3 (from coarse Ca-PSZ(FSD200)/11.7 wt.% flake Al mixed powders, attrition milled for 10 hours using zirconia ball), and
 (c) ZrO_2 - Al_2O_3 (from coarse Ca-PSZ(FSD200)/11.7 wt.% flake Al mixed powders, attrition milled for 10 hours using alumina ball).

4. 결 론

저수축 소결체의 제조를 위해 Al_2O_3 -Al, ZrO_2 -Al 혼합

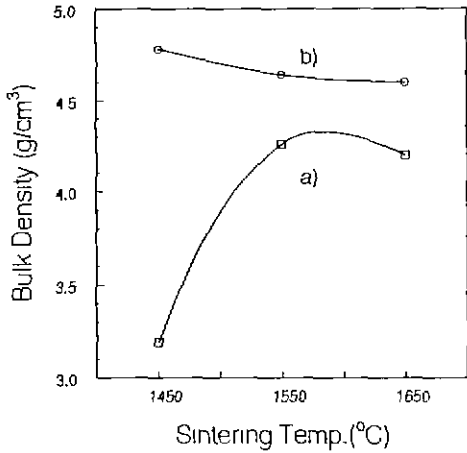


Fig. 14. The relative density of reaction sintered ZrO_2/Al_2O_3 (from coarse Ca-PSZ (FSD200)/11.7 wt.% flake Al) composites as a function of sintering temperature. (sintering time was 3 hours.)
 (a) when attrition milled using the zirconia balls, and
 (b) when attrition milled using the alumina balls

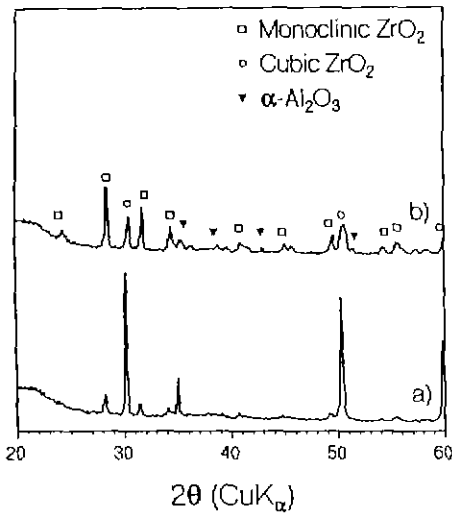


Fig. 15. The X-ray diffraction patterns of sintered and reaction sintered specimens sintered at 1550°C for 3 hours.
 (a) ZrO_2 monolith. (from coarse Ca-PSZ(FSD 200) powders)
 (b) $ZrO_2-Al_2O_3$ composites. (from coarse Ca-PSZ(FSD200)/11.7 wt.% flake Al mixed powders, attrition milled for 10 hours using zirconia ball)

분말의 산화를 이용한 반응소결을 하였으며 이때 금속 Al과 산화물 혼합분말의 attrition milling에 따른 분쇄 거동이 반응소결에 미치는 효과를 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 알루미늄과 Al의 혼합물을 통상의 분말에서 분쇄하는 경우 분쇄가 거의 이루어지지 않아 반응소결에 의한 치밀화가 어려웠지만 attrition milling의 경우 단단한 알루미늄 뿐 아니라 연성이 있는 Al의 분쇄에도 좋은 효과가 있어 35 vol.% Al/Al_2O_3 성형체를 1550°C에서 3시간 반응소결하여 97% 이상의 소결밀도 및 소성 선수축율이 8% 정도에 이르는 소결체를 얻을 수 있었다.

2) 구형 Al보다는 판상 Al 분말의 사용시, 또 같은 판상 Al 분말일지라도 같이 혼합된 알루미늄의 입경이 조대한 경우가 치밀화가 훨씬 용이하여 특히 금속 Al의 attrition에 의한 분쇄 및 혼합효과가 반응소결에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

3) 지르코니아의 경우는 알루미늄보다 연성이 있어 attrition에 의한 분쇄가 용이하지 않았으며 Al이 지르코니아 입계의 꼭지점에서 망목상으로 산화되어 존재하므로 치밀화가 쉽게 일어나지 않았다. 그러나 지르코니아 볼 대신 알루미늄 볼을 사용하면 분쇄가 훨씬 용이하여 치밀화도 쉽게 일어났지만 Ca 이온의 확산에 의해 탈안정화가 일어나므로 안정화 지르코니아에 Al_2O_3 의 첨가는 바람직스럽지 않음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M.E. Washburn et al., "Reaction-Formed Ceramics," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **67**(2), 356-363 (1988).
2. 황규홍, 박정환, 윤태경, "산화물과 금속 복합 분말의 attrition milling 및 반응소결: I. 분말의 특성에 따른 분쇄거동," 한국요업학회지, 투고중 (1994).
3. E. Doerre et al., *Alumina-Processing, Properties, and Applications*, Springer-Verlag, 1984.
4. D.J. Green et al., "Microstructural Development in Partially Stabilized ZrO_2 in System CaO- ZrO_2 ," *J. Am. Cer. Soc.*, **57**(3), 136-139 (1974).
5. R.C. Garvie et al., "Phase Analysis in Zirconia Systems," *ibid.*, **55**(6), 303-305 (1972).
6. F.F. Green, "Grain Growth in Two-Phase Ceramics: Al_2O_3 inclusions in ZrO_2 ," *ibid.*, **70**(11), 827-830 (1987).
7. T. Kosmac et al., "Diffusion Processes and Solid-State Reactions in the Systems $Al_2O_3-ZrO_2$ (Stabilizing Oxide)(Y_2O_3 , CaO, MgO)," pp. 546-554 in *Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II*, Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio (1984).
8. 박정현, 만주삼, 김해두, "철가된 알루미늄 분말의 산

- 화가 알루미늄의 소결에 미치는 영향; I. 공기중, 1350~1550°C 에서),” 요업학회지, **20**(1), 49-54 (1983).
9. 박정현, 전병세, “첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미늄의 소결에 미치는 영향; II. 공기중, 1600~1800°C 에서,” 요업학회지 **21**(3), 259-265 (1984).
 10. 박정현, 이현권, 정경원, 엄강섭, “저수축 반응소결 알루미늄 세라믹스의 제조,” 요업학회지, **29**(6), 419-430 (1992).
 11. N. Claussen et al., “Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina,” *J. European Ceramic Soc.*, **5**, 29-35 (1989).
 12. Idem, et al., “Tailoring of Reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 806-820 (1990).
 13. C.W. Forrest, P. Kennedy and F.V. Shennan, “Special Ceramics”, Vol 5, 99 (1970).
 14. J.S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, pp. 110-112, Alfred (New York) 1986.