

Al첨가에 의한 무수축 Mullite-ZrO₂ 요업체의 제조에 관한 연구

김정욱* · 김일수

*비금속재료연구소, TU Claustal, 독일
동외대학교 재료공학과

A Study on the Fabrication of Shrinkage-Free Mullite-ZrO₂ Ceramics with Al-Additives

Jung-Wook Kim* and Il-Soo Kim

*Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal, Germany

Dept. of Materials Eng. Dongeui Univ.

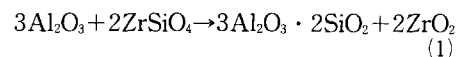
초 록 Al 금속분말을 zircon sand (ZrSiO₄)와 Al₂O₃ 혼합체에 첨가하여 반응소결시킴으로써 무수축 Mullite-ZrO₂ 요업체를 얻고자 하였다. 반응식, $3(\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3) + 2\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{ZrO}_2$ 에 의하여 ZrO₂-강화 Mullite 요업체를 제조하였다. Al 분말은 Al₂O₃에 대해 0-30 무게 퍼센트까지 대체하였다. 평량한 분말을 불밀하여 혼합 분쇄한 후, 정수압 성형하여 시편을 제조하고, 온도범위 1450-1600°C에서 3시간 반응소결시켰다. Al의 충분한 산화를 위해, 한편으로는 1250°C에서 5시간동안 열처리를 거친후 소성온도로 올리기도 했다. Al을 첨가함으로써 반응은 촉진되었으며, 소성수축도 산화한 Al의 부피팽창에 의해 상쇄되어, 무수축요업체 제조의 가능성을 보였다. 박편모양을 한 비교적 큰 Al분말이 잘 분쇄되지 않음으로 해서, Al이 자리했던 곳에 큰 기공을 남겼다.

Abstract In this paper the manufacture of shrinkage-free in situ Mullite-ZrO₂ ceramics through the addition of Al base metal powder to the mixture of ZrSiO₄ and Al₂O₃ was attempted. The ZrO₂-strengthened mullite ceramics was prepared after the following reaction form, $3(\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3) + 2\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{ZrO}_2$. Al metal powder was added from none to 30 weight percent to the Al₂O₃. The powders were mechanically mixed, isostatically pressed and reaction sintered at 1450-1600°C for 3 hours. The specimens were sintered with and without intrin soaking time for 5 hours at 1250°C for the oxidation of Al-powder. The addition of aluminium accelerates the reaction and compensate the shrinkage during the sintering through an increase in volume of oxidized Al. Because coarse flake type Al metal powders were not effectively milled, oxidized Al resulted in the relative large pore in the specimen.

1. 서 론

화학적 안정성이 특히 뛰어나고, 열팽창계수, 열전도도가 낮은 mullite는 주로 고온합성에 의해 원료분말이 제조되는데, 소결특성이 나빠서 좋은 물성에도 불구하고 고온구조재료로서 그리 널리 쓰이지 못하였다. 그러나 최근 들어 다양한 액상으로부터의 합성법으로 고순도의 mullite 분말이 얻어지고 있다^{1,2)}. 이렇게 얻은 분말은 소결성이 좋고, 고온강도와 내열충격성이 산화물 구조재료의 대표격인 Al₂O₃보다 뛰어나므로 많은 응용이 기대되고 있다. 고상반응법이기는 하지만, 다음 반응식에 의해 얻어지는 mullite-세라믹스는 반응과 소결이 함께 이루어지고, ZrO₂의 상변화에 의한

강화효과도 기대할 수 있어서 주목된다³⁾.



위 반응은 α-Al₂O₃를 원료로 했을 경우 열역학적으로 1447°C 이상이어야 가능하다. 그러나 이 온도이상에서도 고상간의 확산속도가 느리며 반응과 소결이 동시에 이루어지므로 완전한 반응과 치밀한 미세구조를 동시에 이루기는 쉽지 않다. 상압소결로는 두단계(1450-1500°C → 1600°C)의 소결과정을 거치거나, TiO₂, MgO, CaO, CeO₂ 등의 소결조제를 써야 소결체를 제조할 수 있다⁴⁻⁶⁾. 그 외에도 HIP이나 미세한 출발원료를 쓴다면 반응소결온도와 시간을 단축할 수 있다⁹⁻¹²⁾. Fig. 1은 반응이 이루어지기 시작해, 비정질의 mullite 상을

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials used.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
CT 3000SG	99.13	-	0.55	0.04	0.16	0.12	-	-
1000W	0.08	(65.0)	(35.0)	-	0.11	-	0.02	0.03

매트릭스로 하여 ZrO₂핵이 생성되어 자라는 것을 도식화한 것이다. 반응초기 생성되는 ZrO₂는 구형이며 비정질 mullite내의 체적확산에 의해 성장한다. 점차 mullite가 결정질이 되면 mullite내의 Al₂O₃/SiO₂ 비가 변화함에 따라, 확산속도가 느려지며, 이 때 ZrO₂는 입계확산에 의해 성장한다고 알려져 있다¹³⁾.

일반적인 구조용 세라믹스 생산공정에서 건조, 소결시에 발생하는 수축은 많은 생산비부담을 안게 하는 원인이 된다. 수축은 소성전, 소성중의 파손의 원인이 되고, 소성전후의 크기를 제어하기 어렵게 하여, 소성후에 최종가공을 하는 비용을 특히 높인다. 소성전에 미리 가공한 생소지가 소성후의 제품크기, 모양이 원하는 형태에 가깝다면 제조단가가 많이 낮아 질 수 있다. 이런 문제를 해결하기 위한 제조법으로서 반응소결법과 주입방식, 그리고 새로운 세라믹기 복합재료 제조법으로서 용융산화법(DIMOX, directed melt oxidation process)이 알려져 있다. 용융산화법은 용융 Al합금의 산화에 의해 비교적 낮은 온도(1100°C)에서 수축없이 Al₂O₃/금속 복합체를 얻는 방식이다¹⁴⁾.

Al분말을 Al₂O₃의 소결조제로 사용하려는 시도는 이미 있어왔다¹⁵⁾. 그런데 DIMOX process가 알려진 후 Claussen¹⁶⁾은 Al산화시의 부피팽창(128%)을 소결수축을 상쇄하는데 이용할 수 있다고 착안하여, 이 아이디어를 반응결합 질화규소(RBSN)과 유사한 반응결합산화알루미늄(RBAO, reaction bonded aluminium oxide)기술이라고 명명하였다. 이론적으로 기공율 22%인 Al 분말성형체를 반응소결하면 수축이 전혀 없는 Al₂O₃-세라믹스를 얻을 수 있다. 하지만 Al의 산화 메카니즘으로 볼 때 Al만의 성형체보다는 Al₂O₃의 일부를 Al로 대체하여 소결체를 얻는것이 현실적이며, 아직 실용화에는 이르지 못하였으나, 無수축 Al₂O₃-계 소결체를 얻을 수 있는 가능성은 충분하다^{17, 18)}. 수축을 줄이거나 없앨 수 있다는 장점

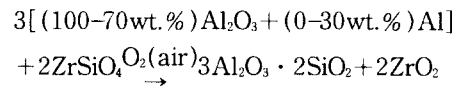
외에도 RBAO는 성형시 Al이 결합재 역할을 하므로 생소지 강도가 커서, 소성전에 미리 최종모양으로 가공이 용이하여 소성후 가공이 용을 줄일 수 있다는 큰 잇점이 있다.

본 논문에서는 반응소결 mullite/ZrO₂-세라믹스의 공정에 RBAO 기술을 접목시키고자 하였으며, 세라믹 원료에 DIMOX법에서의 복합금 조성으로 쓸 수 있는 Al금속분말을 Al₂O₃대신 일정량(0-30%) 대체하여 첫째, 반응이 촉진되는지, 둘째, 소결이 촉진되는지, 셋째, 소결수축을 어느정도 상쇄시켜, 무수축 mullite/ZrO₂-요업체를 얻을 수 있는 가능성이 있는지를 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 출발물질

다음 반응식을 근거로 원료를 화학양론적으로 평량 혼합하였다.



실험에 사용한 주원료는 α -Al₂O₃(Alcoa CT 3000SG), ZrSiO₄(Reimbold & Strick, Ultrox 1000W, ZrO₂/SiO₂ 몰비=0.9), 그리고 Al분말(Riedel De Haen, 94% Al)이었다. 그외에 Si, Mg, Ni, Zn분말을 Al분말과 함께 각각 미량 첨가하였다. 첨가한 금속분말의 총평량비는 89.5% Al + 5% Si + 2.5% Mg + 2% Ni + 1% Zn이었다. 이 금속혼합비는 용융산화법에 의한 Al₂O₃-기 복합재료 제조를 위한 모합금이 될 수 있는 조성으로서 Al의 산화를 더욱 쉽게하려는 목적으로 첨가한 것이다. CT3000SG와 Ultrox 1000W의 화학분석치는 Table 1에 있다. 평균입경은 각각 0.54 μ m, 0.95 μ m이다. Al분말은 전형적인 판상(flake type)이며 평균입경은 19.66 μ m이다. 금속분말은 Al₂O₃에 대해 각각 0, 5, 10, 15, 20, 30wt%대체하였다. 각각의 분말혼합체를 플라스틱병에 담고, 알루

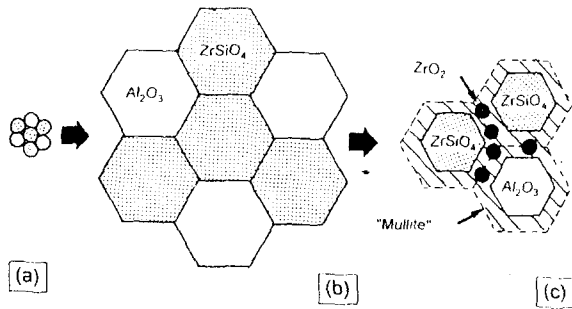


Fig. 1. Reaction sintering of ZrSiO₄ and Al₂O₃. (a) Compacts of the starting powders (b) nucleation of ZrO₂; (c) mullitization (after Ref. 13).

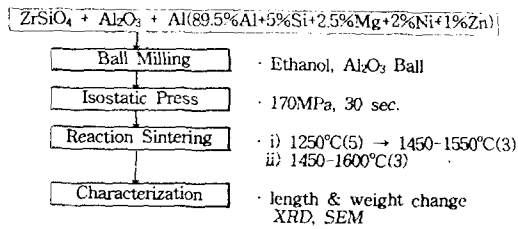


Fig. 2. Flow chart of experimental process.

Table 2. Peaks used for Quantitative Analyses.

mineral phase	reflexion angle	mineral index
α -Al ₂ O ₃	50.7°	113
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	30.6°	210
ZrSiO ₄	31.4°	200
ZrO ₂	32.8°	111

미나볼과 에탄올을 채워 20시간 볼밀링하였다. 혼합분쇄한 혼합체를 거름종이를 간 석고 판위에 부어 습분을 제거한 후 건조기에서 건조시켰다. 건조된 분말쿠기를 유발로 덩어리를 제거하고, 체를 통과시켜 응집체가 없도록 하였다.

2. 2. 시편 제조

준비된 출발물질을 원통형 실리콘고무 틀에 담고 170MPa의 압력을 30초간 유지하여 정수압 성형하였다. 성형된 덩어리를 디스크형 시편으로 자르고, SiC 연마지로 표면을 연마하였다. 이렇게 성형된 시편은 직경 25mm, 두께 5mm 정도였다. 소성수축을 측정하기 위해 각 시편양면위에 각기 다른 방향으로 10mm 길이의 금을 새겨 그었으며, 소성시의 무게변

화를 측정하기 위해 무게를 달았다. 같은 종의 시편은 3개로 하였다. 이렇게 준비한 모든 시편을 컴퓨터로 조절되는 Box로에서 두가지 기본 소성 프로그램을 소성하였다. 하나는 두 단계로서 1250°C에서 5시간 동안 산화과정을 거친 후, 소결온도 1450°C, 1500°C, 1550°C에서 각각 3시간 소성하는 것이었고, 또 하나는 바로 소결온도 1450°C, 1500°C, 1550°C, 1600°C로 온도를 올려 3시간 소성하는 것이었다. 승온속도는 어떤 경우는 분당 5°C로 하였다.

2. 3. 측정 및 관찰

소성전후의 시편수축정도와 무게증감상태를 측정하였다. 시편수축정도로는 Al의 산화에 의한 부피증가로서 소성수축이 얼마나 상쇄되는지를 알 수 있고, 무게증가상태로는 Al이 모두 Al₂O₃로 산화한다면 무게증가가 발생하므로 이로서 산화정도를 알 수 있다. 반응소결시킨 시편의 광물상 조성을 알아보기 위하여, 시편을 미분쇄하여 Phillips X-선 회절분석기(Co K α -radiation, Fe-filter, scanning rate = 4°/min)를 사용하여 분석하였다. 회절각(2 θ)은 15°에서 52°로 하였다. 정량분석은 Pena 등¹⁹⁾이 사용한 반응상태 판별기준을 사용하여 행하였는데, 이에 사용한 peak를 Table 2에 나타내었다. 이들 peak를 기준으로 한 두 parameter, α 는 ZrO₂의 생성정도, β 는 mullite의 반응생성정도를 의미한다. 정량분석은 5회 시행하여 그 평균을 α , β 값으로 취하였다.

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= \frac{C_z}{C_z + C_{zS}} = \frac{1}{1 + (1/k) \cdot (I_{zS}/I_z)} \\ \beta &= \frac{C_M}{C_M + C_A} = \frac{1}{1 + (1/k') \cdot (I_A/I_M)} \end{aligned} \right.$$

여기서, C_z : concentration of m-ZrO₂

C_{zS} : concentration of ZrSiO₄

C_M : concentration of 3Al₂O₃ · 2SiO₂

C_A : concentration of α -Al₂O₃

I_z : integral intensity of m-ZrO₂-(111)peak

I_{zS} : integral intensity of ZrSiO₄-(200)peak

I_M : integral intensity of 3Al₂O₃ · 2SiO₂-(210)peak

I_A : integral intensity of α -Al₂O₃-(113)peak

k, k' : constants

반응소결한 시편을 연마한 후, 미세구조를

Table 3. Reaction Parameter of the Reaction Sintered Specimens as a Function of Al-addition, Sintering Temperature and Time.

sint.-temp. & -time		Al-addition %					
		0	5	10	15	20	30
1450°C, 3h.	α	0.07	0.25	0.39	0.52	0.43	0.45
	β	0.54	0.77	0.81	0.91	0.87	0.88
1250°C, 5h.	α	0.16	0.24	0.49	0.50	0.55	0.49
1450°C, 3h.	β	0.72	0.81	0.93	0.90	0.92	0.91
1500°C, 3h.	α	0.57	0.67	0.74	0.85	0.84	0.92
	β	0.92	0.93	0.93	0.96	0.94	0.95
1250°C, 5h.	α	0.61	0.62	0.77	0.73	0.81	0.96
1500°C, 3h.	β	0.94	0.91	0.94	0.94	0.94	0.96
1550°C, 3h.	α	0.79	0.88	0.93	0.95	1.0	1.0
	β	0.94	0.97	0.96	0.96	0.97	1.0
1250°C, 5h.	α	0.86	0.94	0.95	1.0	1.0	1.0
1550°C, 3h.	β	0.93	0.94	0.96	0.95	1.0	1.0
1600°C, 3h.	α	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-
	β	0.96	0.96	0.96	1.0	1.0	-

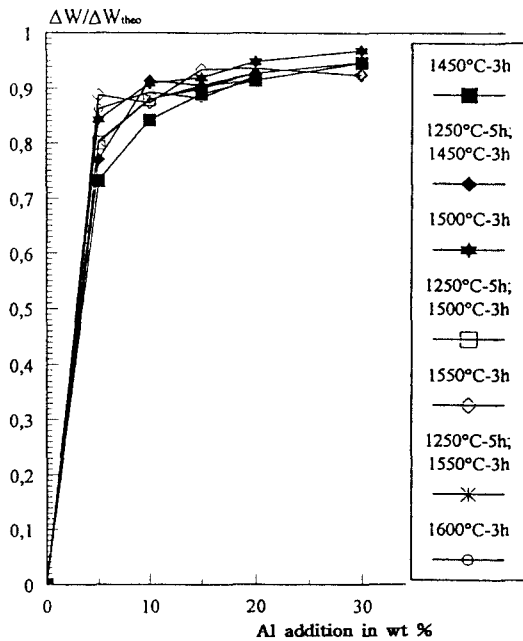


Fig. 3. Oxidation tendency of Al in reaction sintered specimens.

주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 소성수축 상쇄효과

Al이 α -Al₂O₃로 되면서 증가하는 무게는 이론적으로 189%이다. Al첨가량에 대한 무게증가 정도는 비례하였다. 이론적인 무게 증가치를 ΔW_{th} 라 하고, 측정된 무게 증가치를 ΔW 라 했을 때, Al첨가량과 $\Delta W/\Delta W_{th}$ 의 관계는 Fig. 3과 같다. 이는 이론산화치의 77%~96%에 이르는데, 이 값은 용융산화법에 의한 산화에서의 무게증가 추세와 거의 같다. 완전한 산화가 이루어지지 못한 원인으로서는 Al이나 Mg, Zn등 금속첨가물의 증발, 저온에서의 Al의 불완전한 산화를 들 수 있다. 용점(660°C) 이하에서 Al의 산화는 표면에서만 일어나고 표면의 산화막이 치밀하기 때문에, 그 속도는 대단히 느리다. 산화는 용점이상에서 급격히 일어나지만, 입자가 클수록 표면은 불활성 성향을 띄며 산화반응속도는 더디다. 산화를 촉진하기 위해 첨가한 금속분말이 원료 혼합과정 중 Al분말과 합금화가 이루어졌다고는 보기 힘들고, 이들이 따로 떨어져 시편 내에 존재했을 가능성이 크다. Al도 소성온도에서 증발하지만, 특히 비점이 소성온도이하이며, 산화메카니즘이 Al과는 다른 Mg, Zn은 각기 증발이 쉽게 이루어졌을 것이라 짐작할 수 있다.

소성한 시편의 길이변화 정도와 Al첨가량

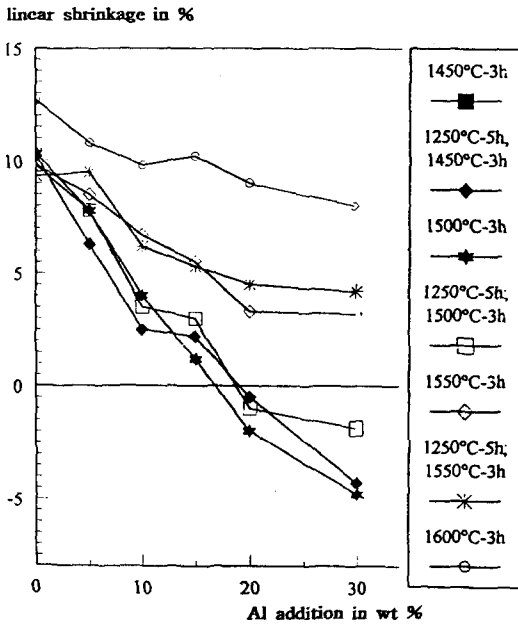


Fig. 4. Linear shrinkage of reaction sintered specimens.

과의 관계를 Fig. 4에 보였다. Al이 α - Al_2O_3 로 되면서 증가하는 부피는 이론적으로 128%이다. 첨가량이 증가할수록 소성수축이 상쇄되며, 낮은 온도에서 소성한 것은 부피증가 때문에 오히려 시편이 팽창한 것도 알 수 있다. 이 결과로서 소성수축을 좌우하는 인자, 즉 milling 시간과 방법, Al의 형태와 양, 시편 성형압크기, 소성온도와 시간등의 조절여하에 따라, 무수축 ZrO_2 강화 mullite 세라믹스의 제조 가능성은 있다고 할 수 있을 것이다.

3. 2 반응상태와 미세구조

모든 시편의 X-선 회절분석 결과 ZrSiO_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 이외의 상은 검출되지 않았다. 2.3.에서 기술한 α , β 값을 Table 3에 나타내었고, 이를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 5이다. α 값이 대체로 β 값보다 낮은데 이는 mullite상을 기지로 확산에 의해 ZrO_2 상이 생성되므로 상대적으로 낮은 값을 가진다¹⁹⁾. 그러나 여기서는 출발물질로 사용한 ZrSiO_4 의 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 비가 화학양론비보다 낮은 0.9로서 ZrO_2 가 상대적으로 부족하여 ZrO_2 의 생성이 더욱 불리한데 그 원인이 더 클 것으로 믿어진다. Al첨가량이 많을수록 그리고 소성온도가 높을수록, 즉 표의 우측 하단으로

갈수록 α , β 값이 커진다. ZrSiO_4 와 Al_2O_3 peak가 확인되지 않는 시편은 30% Al을 첨가한 경우는 1550°C에서부터, 15% Al을 첨가한 경우는 1600°C였다. 이런 결과로 보아 Al이 반응촉진의 역할을 하며, 그 영향은 반응온도가 높을수록 커짐을 알 수 있다. 또한 다른 Al첨가에 의한 반응결합 mullite 요업체 제조에 관한 연구^{20, 21)}에서도 나타났지만 Al의 산화를 위해 둔 1250°C에서의 중간 소성이 큰 영향이라고 볼 수는 없으나 반응에 기여한 것을 알 수 있다. 그러나 이 정도로 중간소성단계가 일반생산공정에서 그만큼의 효용이 있을만큼 꼭 필요하다고는 할 수 없을 것이다.

Al은 소성중 다음 반응이 가능하다.

(1) 먼저 산화되어 Al_2O_3 가 된 후 ZrSiO_4 와 반응하여 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 와 ZrO_2 를 이루는 반응,

(2) Al과 ZrSiO_4 의 접촉면에서의 반응, $4\text{Al} + 3\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{ZrO}_2 + 3\text{Si}$,

(3) 산화와 반응이 동시에 일어남 즉, $12\text{Al} + 4\text{ZrSiO}_4 + 9\text{O}_2(\text{air}) \rightarrow 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{ZrO}_2$ 이다.

(2)반응은 시편내부에서, (3)반응은 시편 외부에서 일어날 가능성이 있다. 두반응 모두 (1)반응보다 소성온도에서의 자유에너지 값이 훨씬 낮으며 반응개시온도 또한 낮다. 실제 시편내에서 어떤 반응이 일어나며, 어떤 반응이 우세한지 확인할 수는 없지만, 열역학적으로는 (2), (3)반응이 (1)반응보다 우세하다고 할 수 있다. 반응 (1)의 이론적 반응개시온도인 1450°C에서 Al이 첨가된 경우와 그렇지 않은 경우에 α , β 값이 현격한 차이를 보이고 있으며, 이를 보더라도 이 온도이하에서 이미 반응이 시작되었음을 알 수 있고, 이것은 위의 이론적 추정이 실제로 적용될 수 있는 근거가 되어지리라 생각된다.

SEM으로 관찰한 미세구조에 있어서도 Al첨가유무에 따라 뚜렷한 차이점을 보였다. 어두운 부분이 mullite, 밝은 부분이 ZrO_2 이다. Fig. 6은 1550°C에서 소성한 경우, Fig. 7은 1600°C에서 소성한 경우인데, (a)는 Al이 첨가되지 않았고 (b)는 Al이 15wt% 첨가된 경우이다. 소성온도가 높을수록, 또 Al이 첨가된 것이 ZrO_2 의 크기가 크며, 또한 치밀하게 소결되어 기공이 적음을 잘 알 수 있다. Table

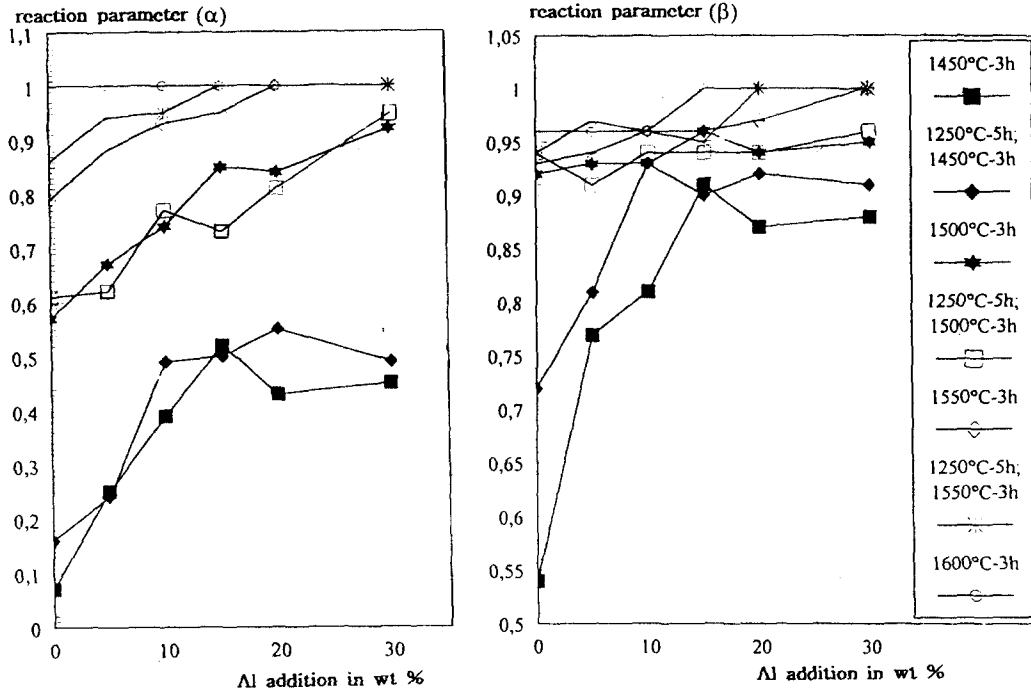


Fig. 5. Reaction parameters of reaction sintered specimens.

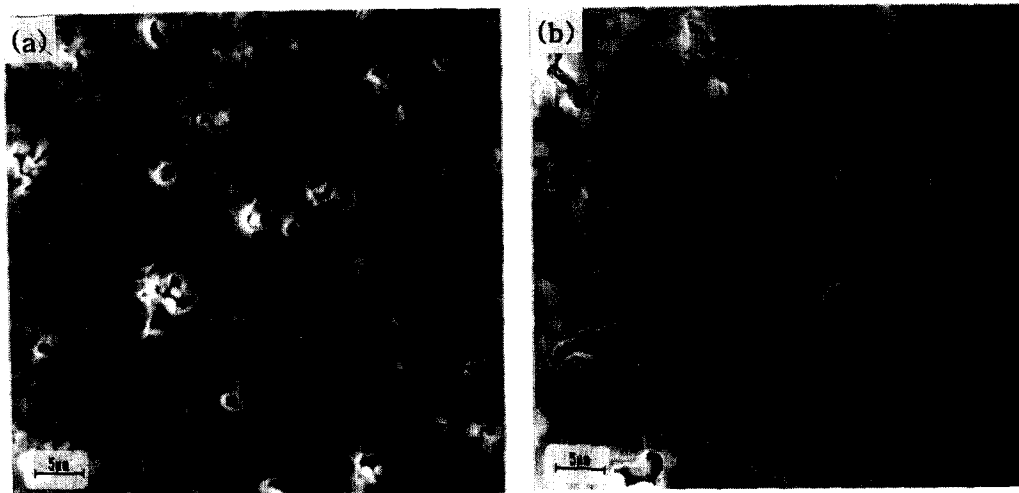


Fig. 6. SEM microstructures of in situ reacted specimens sintered at 1550°C for 3hrs. (a) without Al-addition (b) 15wt. % Al-addition.

3과 연계하여 생각해보면 Fig. 6(a)의 시편만 반응이 부족한 상태이며, 나머지는 반응이 거의 완결되었거나 완결된 시편이다. 소성온도가 높음으로서, ZrSiO₄의 분해가 빨라지고 유리상의 생성도 많아지며, Al이 첨가됨으로서 반응이 촉진되어 미세구조가 달라졌음을 알

수 있다. ZrO₂의 분포와 기공의 분포는 대체로 고른데, Al이 첨가된 시편의 미세구조 (Fig. 6(b))에서 볼 수 있는 flake형의 기공은 첨가한 금속분말이 산화되거나 증발되며 남긴 자국으로 믿어진다. Fig. 8은 이런 기공의 극단적인 형태를 보인 것으로서, 시편내에서 극

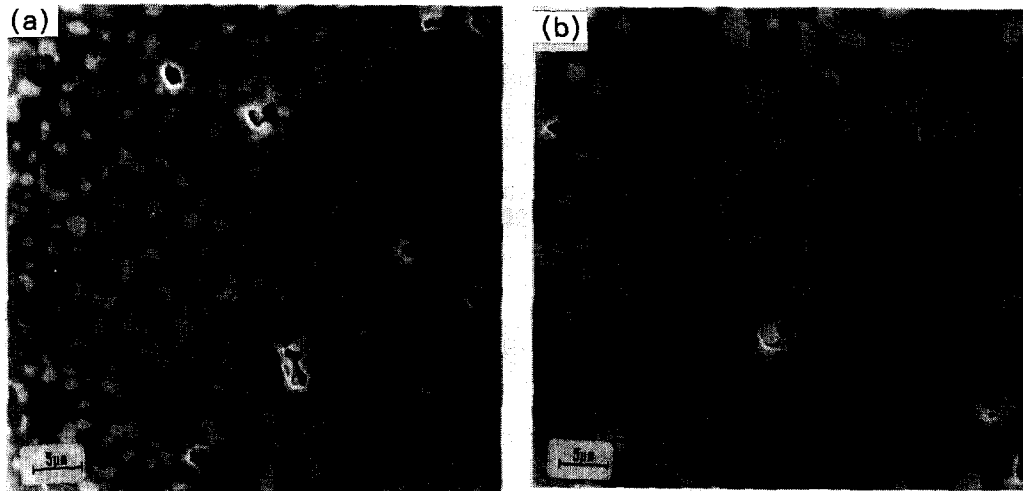


Fig. 7. SEM microstructures of in situ reacted specimens sintered at 1600°C for 3hrs. (a) without Al-addition (b) 15wt. % Al-addition.

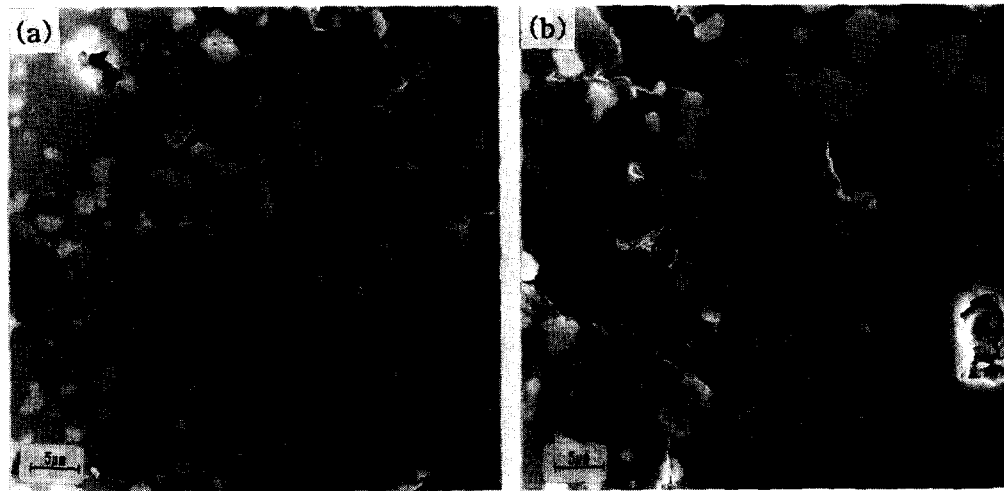


Fig. 8. SEM-photos of typical large pores in the specimens with Al-addition (a) sintered at 1550°C (b) sintered at 1600°C

부적으로 관찰되는 넓고 얇은 기공이다. (a)는 1550°C에서 소성한 경우, (b)는 1600°C에서 소성한 경우인데 혼합된 판형의 금속 Al의 평균입경(19.66 μ m)과 그 크기가 유사하다. 옆의 같은 유형의 작은 기공이나 Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 기공들도 Al이나 다른 금속이 있던 자국으로 생각될 수 있다. 크기는 혼합분쇄과정중 작아지거나, 판상의 Al이 시편내 자리잡았던 방향에 따라 작게 나타날 수도 있을 것이다.

소성중에 Al은 점차 표면에서부터 밖의 방

향으로 다공성 매트릭스로 나아가 산화, 반응하고, Al이 있던 자리는 기공으로 남게된다. Al의 표면에 있던 산화막은 미세한 Al₂O₃ 입자로 되어 소결중에는 매트릭스와 치밀하게 소결되어 기계적성질을 향상시킬 가능성도 있다¹⁷⁾. Fig. 8에서 Al의 부피팽창에 의해 생긴 미세균열도 이런 기공의 테두리에서 관찰된다. 이런 유형의 기공은 RBAO 세라믹스에서는 피하기 어려운 일이며, 산화에 의해 생긴, 대체로 재료의 물성을 감소시키는 이러한 큰 기공은 줄이거나 없도록 하는 것이 바람직하

다. 이를 위해서는 가급적 미세한 Al분말을 출발물질로 사용하는 것이 한 방법인데, 이 경우 원료가격과 미세입자의 폭발성이 또 다른 문제점을 낳는다. 이런 문제점들을 해결하기 위해서 Al₂O₃ 출발물질을 연마재용 용융알루미나로 하여 혼합분쇄과정중에 날카로운 입자모양을 한 알루미나가 Al을 잘라 효과적으로 Al의 크기를 줄인다는지, 마모 메카니즘을 이용한 attrition milling을 사용하는 것이 효과적이다^{22, 23)}. Attrition mill로 Al금속 단미를 분쇄할 때는 판형입자보다 구형입자일 경우 더 분쇄가 잘되며, 다른 산화물과 혼합되는 경우는 반대로 판상분말이 오히려 구형분말보다 더 효과적으로 분쇄되었다고 보고되었다. 이 경우 같이 혼합분쇄되는 Al₂O₃가 조대할 경우 attrition 효과가 뛰어났다고 한다^{24, 25)}. 이는 조대한 입자가 용융알루미나를 사용할 때와 같이 분쇄를 도와주기 때문일 것이다. 이와 같이 산화물과 Al분말을 사용한 RBAO 계열의 세라믹스 제조에는 조대한 산화물원료를 써서 attrition milling으로 분쇄혼합과정을 하는 것이 Al을 분쇄하는 측면으로는 바람직하다고 하겠다. 그러나 본 연구에서와 같이, 다른 산화물간의 반응을 통해 새로운 산화물을 얻고자 한다면 조대한 입자간의 반응성이 상대적으로 느리므로 반응촉진에는 이롭지 못할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

1. ZrSiO₄와 Al₂O₃를 원료로 하여 반응소결시킨 ZrO₂ 강화 mullite-세라믹스의 제조에 Al분말이 첨가됨으로서 소성수축을 줄일 수 있다. 또한 금속분말의 첨가로 인해 생소지 강도가 증가됨으로서 소성전 가공이 용이하고, 이로서 실제에 가까운 모양(near net shape)의 ZrO₂강화 mullite-세라믹스 제조가 가능하다. 여기에는 milling시간과 방식, Al의 크기, 형태와 양, 시편 성형압크기(생소지밀도), 소성온도와 시간이 우선적인 고려사항이 되어야 한다.

2. Al 첨가에 의해 반응 또한 촉진되었다. Al의 산화됨과 아울러 주변 산화물과도 복합적으로 반응함으로써 반응시간과 반응소결온도를 낮출 수 있다.

3. Al의 산화를 위해 소성계획에 부가한 중

간열처리의 효과는 그리 크지 않았다. 또한 산화가 잘 이루어지게하기 위해 첨가한 다른 금속분말은 합금화가 혼합과정중 이루어지기 어려우므로, 따로 첨가하는 것이 의미가 없다. 그러나 유사한 조성의 Al-합금분말이 첨가된다면 반응소결에 이 결과와는 다른 효과를 보일 수 있을 것으로 믿어진다.

4. Al이 첨가된 시편의 경우 소결성도 더 좋았는데, 조대한 금속분말의 분쇄가 잘 이루어지지 않아 큰 금속분말 형태의 기공을 미세 구조에 남겼다.

참 고 문 헌

1. M.D. Sacks et. al., "A review of powder preparation methods and densification procedures for fabricating high density mullite", pp. 167-207 in *Cearmic Transactions*, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites, 1990.
2. T.J. Davies et al., "Preparation and properties of mullite grain", *Br. Ceram. Trans. J.*, 89, 44-48, (1990).
3. N. Claussen and J.W. Jahn, "Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(3-4), 228-229 (1980).
4. A. Leriche, "Mechanical properties and microstructures of mullite-zirconia composites", pp. 541-552 in *Cearmic Transactions*, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites, 1990.
5. P. Descamps et al., "High temperature characterization of reaction-sintered mullite-zirconia composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2476-2481 (1991).
6. S. Moya, "Reaction-sintered mullite-zirconia and mullite-zirconia-SiC ceramics", pp. 495-507 in *Cearmic transactions*, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix composites, 1990.
7. J.M. Wu and C.M. Lin, "Effect of CeO₂ on mullite-zirconia ceramics", *J. Mater. Sci.*, 26, 4631-4636 (1991).
8. I.S. Kim and H.W. Hennicke, "Mullit-ZrO₂-Keramik mit zusätzen von Bentonit,

- Speckstein und $MnO+TiO_2$ ", *Keram. Z.* 43, 466-468 (1991).
9. E. Di Rupo et al., "Reaction hot-pressing of zircon-alumina mixtures", *J. Mater. Sci.*, 14, 705-711 (1979).
 10. P. Boch et al., "High-purity mullite ceramics by reaction sintering", pp. 353-374 in *Ceramic Transactions*, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites, 1990.
 11. H. Kobayashi et al., "Preparation of $ZrSiO_4$ powder using sol-gel process (Part I) - Influence of starting materials and seeding", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 98, 567-572 (1990)
 12. T. Koyama et al., "Mechanical properties of mullite-zirconia composites prepared by various methods", in *Abstracts of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan*, Paper No. 3H06, (1992).
 13. J.S. Wallace et al., "Microstructure and property development of in situ reacted mullite- ZrO_2 composites", *Adv. Ceram.*, 12, 436-442 (1984).
 14. 김일수, "용융산화법으로 제조한 세라믹기 복합재료" *요업재료의 과학과 기술*, 9 (6), 637-645 (1994).
 15. 박정현, 안주삼, 김해두, "첨가된 알루미늄의 산화가 알루미나의 소결에 미치는 영향: I. 공기중, 1350-1550°C에서", *요업학회지*, 20(1), 49-54 (1983).
 16. N. Claussen et al., "Low-shrinkage reaction-bonded alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, 29-35 (1989).
 17. N. Claussen et al., "Tailoring of reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) ceramics", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(7-8), 806-820 (1990).
 18. S. Wu et al., "Mechanisms and kinetics of reaction-bonded aluminium oxide ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1970-1980 (1993)
 19. P. Pena et al., "Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering", *J. Mater. Sci.*, 20, 2702-2710, 2711-2718 (1985).
 20. S. Wu and N. Claussen, "Fabrication and properties of low-shrinkage reaction bonded mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 2460-2463 (1991)
 21. I.S. Kim, "Schwindungsfreie Mullit-Keramik aus Kaolin und Al-pulver", *Keram. z.* 45, 87-90 (1993)
 22. A.G. Gessing et al., "Preparation and Characterization of reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) matrix SiC particulate filler composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11(7-8), 821-841 (1990).
 23. S. Wu et al., "Processing of reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) composites", pp. 529-534 in *Structural Ceramics-Processing, Microstructures and Properties*, Ed. by J.J. Bentzen et al., 1990.
 24. 황규홍, 박정환, 윤태경, "산화물과 금속분말의 attrition milling 및 반응소결: I. 분말의 특성에 따른 분쇄거동", *요업학회지*, 31(3), 337-345 (1994)
 25. 황규홍, 김의훈, "산화물과 금속분말의 attrition Milling 및 반응소결: I. 분말의 분쇄특성에 따른 반응소결거동", *요업학회지*, 31(4), 448-456 (1994)