

무가압 분말 충전 성형법에 의한 알루미늄 성형체의 산화반응 소결체 제조에 대한 연구

박정현 · 홍기의 · 염강섭 · 유재영
연세대학교 세라믹공학과
(1996년 12월 5일 접수)

Study on Oxidation-Reaction Bonding of Aluminum Compact by Pressureless Powder Packing Method

Jeong-Hyun Park, Gi-Eui Hong, Kang-Sup Youm and Jae-Young Yoo

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University
(Received December 5, 1996)

요 약

평균입경이 22.1 μm 인 알루미늄 분말을 사용하여 무가압 분말 충전 성형법으로 52%의 상대밀도를 갖는 성형체를 제조하였다. 산화반응의 활성화 에너지는 TG의 무게 변화로부터 구하였으며, 16~64 kJ/mol 범위의 값을 나타내었다. 활성화에너지의 변화와 미세구조의 관찰로부터 산화반응이 산화막의 파괴와 용출에 의존함을 확인하였다. 알루미늄 성형체를 1000~1400°C에서 4~60시간동안 산화반응시켰을 때, 알루미늄의 산화반응이 시간보다 온도에 의존하였다. 1400°C에서 60시간동안 산화반응시킨 시편의 산화율은 92%를 나타내었으며, 이 시편을 다시 1600°C에서 15시간 소결시켰을 때, 소결체는 62%의 상대밀도를 나타내었다.

ABSTRACT

Using aluminum powder with average particle size of 22.1 μm , aluminum compact made by Pressureless Powder Packing Method showed 52% green density. The activation energy of aluminum oxidation was calculated from the weight change of TG, and it was varied in the range of 16~64 kJ/mol. It was found from the variation of the activation energy and the observation of the microstructure that oxidation was dependent on the destruction of oxide film and the melt-out of aluminum. Aluminum compact was reaction-bonded at 1000~1400°C for 4~60hrs, and oxidation was dependent on temperature rather than time. Reaction-bonded aluminum oxide at 1400°C for 60hrs showed 92% oxidation percent. It was sintered at 1600°C for 15hrs and the sintered body showed 62% relative density.

Key words : Pressureless powder packing method, Reaction bonding, Melt-out, Oxidation, Activation energy

1. 서 론

용융 금속의 직접 산화법(DIMOX, directed metal oxidation)에 의한 세라믹 복합재료의 제조 방법은 종래의 방법과 비교할 때 다양한 복합재료를 비교적 낮은 제조 온도에서 수축이 거의 없이 얻을 수 있다고 보고되었다.¹⁾ 직접 산화법이 알려진 이후 반응소결 산화알루미늄(RBAO, reaction bonded aluminum oxide)이 개발되었고,²⁻⁴⁾ 이 방법에 의해 알루미늄의 산화시 발생하는 28%의 부피 팽창으로 소결 수축을 보상하여 수축이 전혀 없는 세라믹스를 얻을 수 있다.

무가압 분말 충전 성형법(Pressureless Powder Packing Method)⁵⁻⁶⁾은 기존의 성형법에 비해 복잡형상 제조에 유리하고, 공정이 비교적 간단하다. 또한, 무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조된 성형체는 열린 기공 채널을 통해 산소의 확산이 용이하여 산화반응에 유리하게 된다. 본 연구에서는 이러한 성형법에 의해 성형체를 제조하였다. 산화거동은 활성화에너지와 미세구조로부터 관찰하였으며, 산화특성을 온도, 유지시간별로 관찰하였고, 산화반응 시편을 소결하여 소결 수축률, 밀도, 미세구조 등의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발물질은 알루미늄 분말(Aldrich Chem. Co.)을 325 mesh 체가름하여 사용하였고, 입도분석기로 알루미늄의 입도를 분석하였다. 액상 유기 결합제로는 PVA(중합도 1000)를 증류수에 용해시켜서 2wt% 수용액 형태로 사용하였다.

성형체는 알루미늄 분말을 몰드에 투입하고 기계적 진동으로 충전시킨 후 2wt%의 PVA 유기 결합제를 모세관력을 이용하여 침투시켰으며, 결합제 용액이 완전히 침투된 후 80°C에서 24시간 건조시킨 후 탈형하여 $5 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$ 크기의 성형체를 제조하였다.

알루미늄의 산화반응을 확인하기 위하여 알루미늄 분말을 열분석장치를 이용하여 4°C/min의 속도로 1400°C까지 열중량 분석 및 시차 열분석을 행하였고, 성형체를 700°C, 900°C, 1100°C에서 각각 30분씩 열처리하여 SEM으로 관찰하였다. 온도와 시간에 따른 산화반응을 관찰하기 위하여 1000°C까지는 4°C/min으로, 1000°C에서 산화반응 온도까지는 3°C/min으로 승온하여 1000~1400°C의 온도범위에서 100°C간격으로, 4~

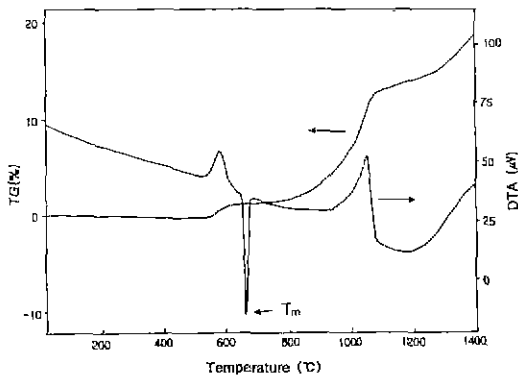


Fig. 1. TG and DTA curves of Al powder.

60시간의 범위에서 산화반응시켰다. 1000~1400°C의 온도 범위에서 각각 60시간동안 산화반응시킨 시편을 1600°C에서 15시간 동안 소결하여 산화반응 온도에 따른 산화와 소결거동을 관찰하였다.

반응 후 알루미늄과 잔류 알루미늄의 상분석은 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하였고, 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정 계산하였다. 산화물은 성형체의 무게증가를 이용하여 계산하였고, 미세구조는 광학 현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무가압 분말 충전 성형법에 의한 알루미늄 성형체의 제조

기계적 진동에 의해 입자들을 충전시킨 후 액상의 결합제를 모세관력을 이용하여 침투시켜 입자들을 결합시킴으로써 성형강도를 유지하는 무가압 분말 충전 성형법(Pressureless Powder Packing Method)은 입자의 크기, 분포, 형상, 결합제의 종류 및 농도 등에 큰 영향을 받는다.^{5,6)}

본 실험에 사용된 알루미늄 분말은 평균입径이 22.1 μm 이었으며, 1 μm ~44 μm 사이의 넓은 입도 분포를 나타내었다. 이 알루미늄 분말을 이용하여 충전하였을 때, 최대 52%의 비교적 높은 충전밀도를 나타내었으며, 이는 분말의 넓은 입도 분포에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 알루미늄의 산화거동

금속의 산화는 일반적으로 온도, 시간, 반응하는 금속의 형상, 첨가량, 그리고 크기 등에 영향을 받으며, 알루미늄의 산화반응은 고상-기상 반응과 액상-기상 반응에 의해 일어나는 것으로 보고되었다.²⁾ Fig. 1에는 알루미늄 분말의 TG-DTA결과를 나타내었다. 660°C에서는 알루미늄의 용융에 의한 흡열 피크를 보이며, 580°C와 1050°C에서는 알루미늄 산화에 의한 무게증가와 발열피크를 보이고 있다. 이때, 660°C이하의 온도에서 산화반

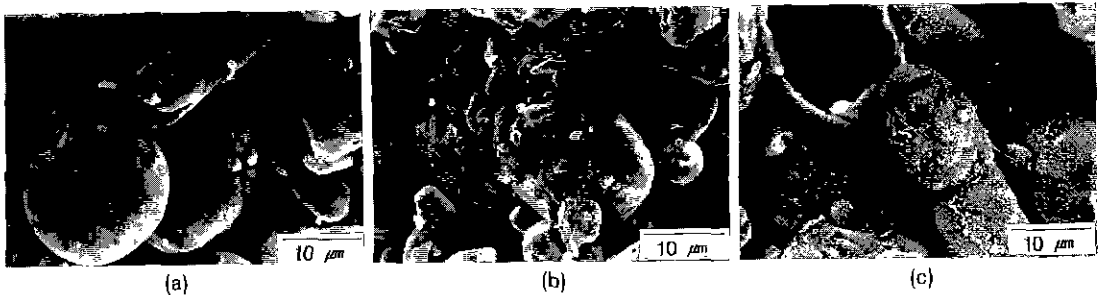


Fig. 2. SEM photographs of fracture surface with reaction temperature, for 30 minutes.
(a) 700°C (b) 900°C (c) 1100°C

용에 의한 무게변화는 660°C이상의 온도에서 무게 변화와 비교해 볼 때 매우 작은 1% 정도였으며, 660°C이하 온도에서의 산화반응(고상-기상 반응)보다 660°C이상 온도에서의 산화반응(액상-기상 반응)이 우세하였다. 따라서 본 실험에서는 산화반응이 주로 액상-기상 반응으로 진행되었음을 알 수 있다.

이 반응의 거동을 활성화에너지와 미세구조로부터 더욱 자세히 관찰하였다. Fig. 2는 700°C, 900°C, 1100°C에서의 열처리한 알루미늄 성형체의 미세구조를 나타낸 것이다. 700°C에서 알루미늄이 용출하였고(a), 이는 알루미늄의 산화반응에 의한 부피팽창과 가스압에 의해 알루미늄 입자의 산화막에 응력이 생겨 미세균열이 발생하여 이 부분을 통해 알루미늄이 용출되는 것으로 생각되며, 900°C에서는 온도가 증가함에 따라 산화막이 두꺼워져 용출이 용이하지 못하게되어 입자의 표면에 파괴가 나타난다(b). 1100°C에서 보이는 많은 용출 입자들은 온도가 높아짐에 따라 알루미늄 증기압이 높아져 산화막에 작은 균열들이 발생하고, 이 균열을 통해 용융 알루미늄이 용출된 것으로 생각한다. 따라서 이러한 용출을 통해 알루미늄과 산소가 직접 접촉하여 산화반응이 진행할 것으로 예상된다.

열적 활성화 확산에 의한 반응에서 반응속도에 대한 온도의 영향은 일반적으로 매우 높으며, 반응속도상수 K는 $K=A \exp(-\Delta H/RT)$ 이다. 이때, ΔH 는 실험적인 활성화에너지이고, $A=(kT/h) \exp(-\Delta S/R)$ 이다. 이때, k는 Boltzmann 상수, h는 Plank 상수이고, ΔS 는 활성화

엔트로피이다. 이 관계식에 기초하여 A는 온도에 크게 의존하지 않는다고 가정하고, 온도 T가 일정 속도로 변화한다면 온도에 따라 비등온반응에서 무게 변화 $\Delta W/W_0$ 와 연결한 적분 근사값은 다음과 같다.^{2,7)}

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{ART^2}{\alpha \Delta H} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

R : 기체상수 (R = 8.3144 J/mole · K)

α : 비례상수 (T = αt)

반응의 활성화에너지 ΔH 는 $\ln(\Delta W/W_0)$ 와 $1/T$ 로 곡선을 그려 계산하였고 온도의 함수로 무게 변화는 TG로부터 구하였다. 비등온 반응동안 무게 변화를 온도의 함수로서 Fig. 3에 나타내었고, 각 온도에서의 활성화에너지(ΔH)값도 나타내었다. 700~800°C에서는 활성화에너지는 20 kJ/mol이었고, 이 온도 범위에서는 알루미늄이 용융되어 내부의 가스압이 증가하여 산화막이 파괴되고, 용융 알루미늄이 용출하면서 산소와 직접 접촉하여 산화반응한다. 이 활성화에너지값은 Wu²⁾등이 연구한 용융점 이상에서의 활성화에너지값 26 kJ/mol과 비교해 볼 때 비교적 잘 일치한다. 800~1000°C에서는 64 kJ/mol의 높은 활성화에너지 값을 나타내었으며, 이것은 산화막 두께의 증가로 용융 알루미늄의 용출에 의한 산화반응이 감소되기 때문으로 판단할 수 있다. 1000~1200°C의 온도 범위에서는 활성화에너지가 16 kJ/mol로 다시 감소하는데, 이는 온도가 증가함에 따라서 산화막의 두께 증

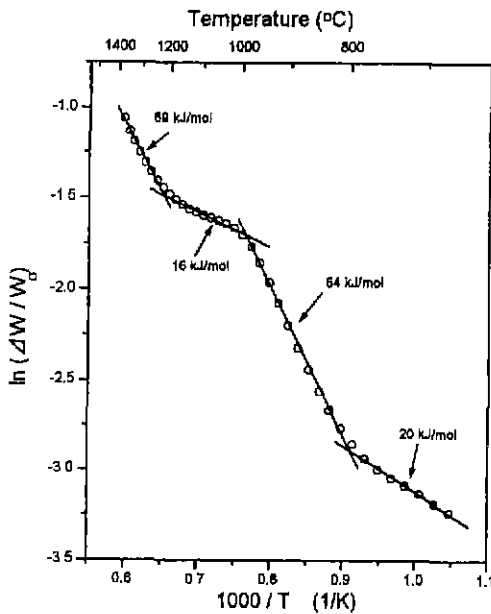


Fig. 3. Nonisothermal reaction data of Al powder.

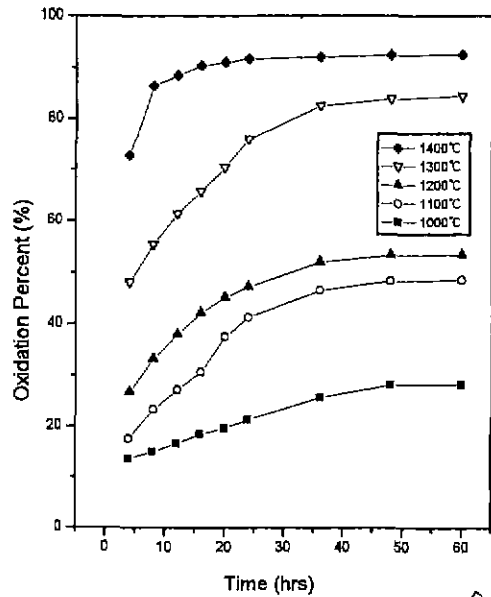


Fig. 4. Oxidation percents of aluminum specimens with temperature and time.

가로 인한 효과보다는 산화막 내부에 증가한 가스압의 효과가 높아서, 균열이 발생하고 알루미늄의 용출이 증가하여 알루미늄과 산소가 직접 접촉되어 반응이 보다 쉽게 일어나기 때문으로 생각되며, 이러한 사실은 Fig. 2(c)의 미세구조와 일치하고 있다. 1200~1400°C의 온도 범위에서는 활성화 에너지가 다시 59 kJ/mol로 증가하였는데, 이것은 더 두꺼워진 산화막이 용출을 방해하여 알루미늄과 산소간 직접 반응을 방해하기 때문으로 생각되어진다. 1200~1450°C의 온도 범위에서 다결정립 알루미늄의 입계를 통한 산소 이온 확산에 의한 활성화 에너지는 약 140 kJ/mol의 값으로 보고되었는데,⁸⁾ 이것은 본 실험의 활성화 에너지 16~64 kJ/mol보다 높은 값을 나타내었다. 이것으로부터 산소 이온의 확산에 의한 산화

반응보다 주로 용출에 의한 역상-기상의 직접 접촉으로 산화반응이 진행함을 알 수 있다.

3.3. 산화반응 및 미세구조

Fig. 4에는 1000~1400°C의 온도 범위에서 유지 시간에 따라 산화율의 변화를 나타낸것으로, 산화율은 무계 변화로 계산하였다. 산화율은 산화반응 온도와 시간이 증가함에 따라 높아졌고, 시간에 의한 영향보다 온도에 의한 영향이 더 크게 작용하였음을 알 수 있었다. Fig. 5에는 1000~1400°C에서 각각 60시간씩 산화반응하였 때의 XRD결과를 나타내었다. 반응온도가 높아짐에 따라 Al₂O₃의 피크가 높아졌고, 산화율과 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 6에는 반응온도와 유지시간에 따른 시편의 선팽창을 나타내었다. 1000~1100°C에서는 시간이 증가함에 따라 팽창을 한 후 일정한 두께를 유지하였고, 1200~

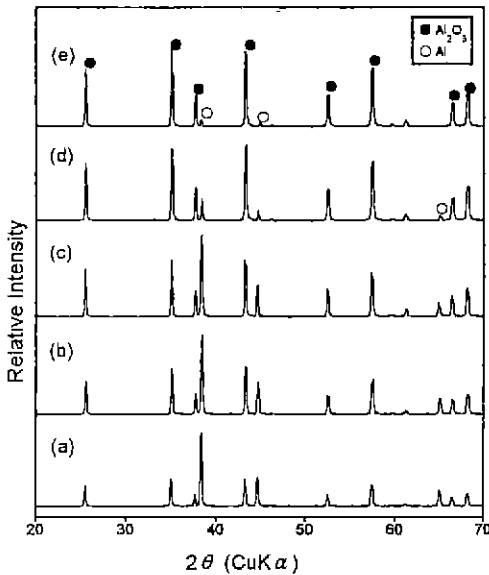


Fig. 5. XRD patterns of reaction-bonded aluminum oxide with temperature for 60hrs. (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C (e) 1400°C

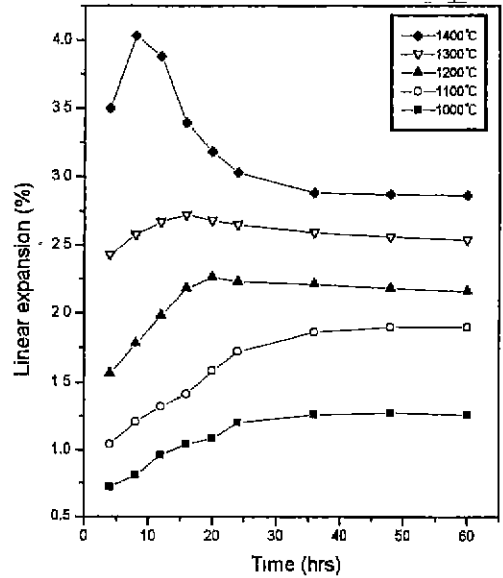


Fig. 6. Linear expansion of reaction-bonded aluminum oxide with temperature and time.

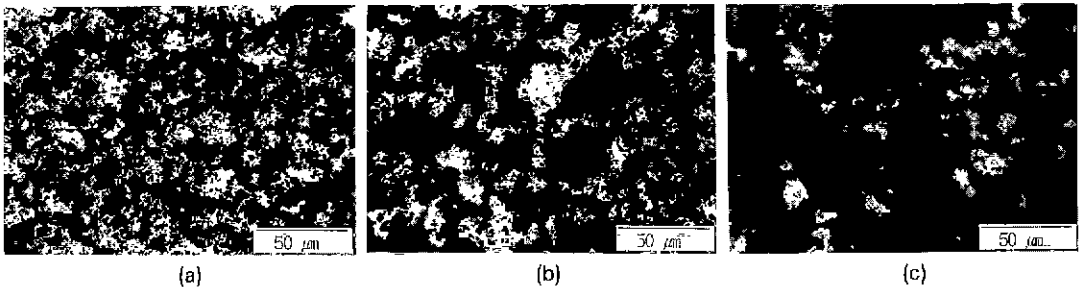


Fig. 7. Optical micrographs of reaction-bonded aluminum oxide at 1300°C for (a) 4hrs, (b) 24hrs and (c) 60hrs. (white : Al, grey : Al₂O₃, black : pore)

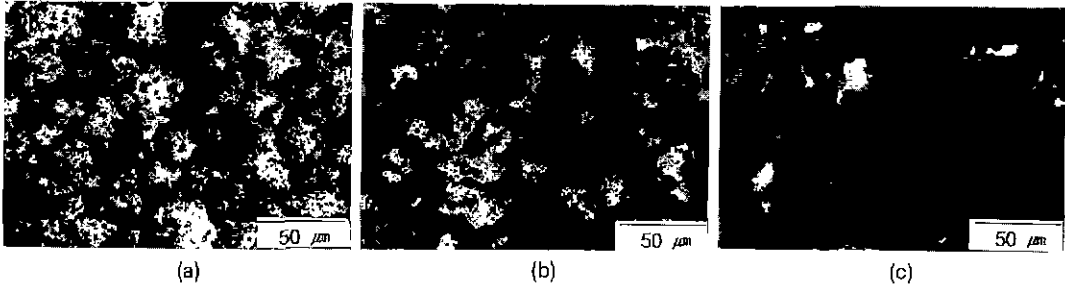


Fig. 8. Optical micrographs of reaction-bonded aluminum oxide at 1400°C for (a) 4hrs, (b) 12hrs and (c) 60hrs.

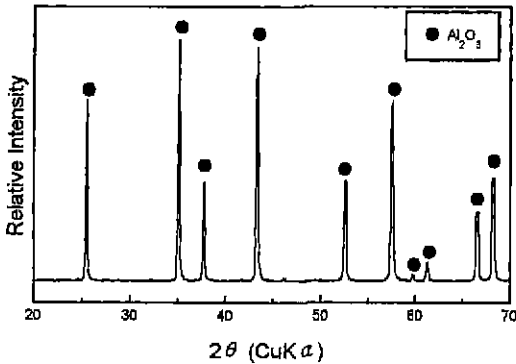


Fig. 9. XRD pattern of reaction-bonded aluminum oxide sintered at 1600°C, for 15hrs.

1300°C에서는 유지시간 초기에는 팽창하다가 16~24시간 사이에서 약간의 수축을 보인 후 일정한 두께를 유지하였고, 1400°C에서는 수축 현상이 더 크게 나타났다. 유지 시간 초기에는 산화반응에 의해 선행창을 하고, 산화반응이 감소하면서 산화에 의한 팽창보다 소결하면서 수축하는 것으로 생각되며, 반응소결 산화 알루미늄의 경우 1200°C에서부터 소결이 시작된다는 보고^{3,1)}와 비교적 잘 일치하였다.

앞에서 용융 온도 이상에서 알루미늄의 산화반응이 산화막 파괴에 의한 용출과 산화막 형성의 반복으로 진행함을 확인하였고, 1300°C, 1400°C에서 이러한 산화반응에 의해 형성된 산화반응 시편의 미세구조를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 각각의 온도에서 유지시간의 변화에 따라 알루미늄 입자들이 반응하여 산화알루미늄을 형성하였다. Fig. 7의 (a)에서 보듯이 1300°C에서 4시간 유지하였을 때에는 입자크기가 작은 알루미늄의 산화가 많이 진행하였고, 큰 입자들은 표면에서부터 산화가 진행하면서 입자들이 서로 연결되었다. 작은 알루미늄 입자에서 산화반응이 더 빠르게 진행되는 것은 작은 입자의 산화막에 더 큰 응력이 작용하고, 이로 인해 균열의 발생과 용출이 용이해지기 때문으로 생각된다. (b)의 24시간 유지하

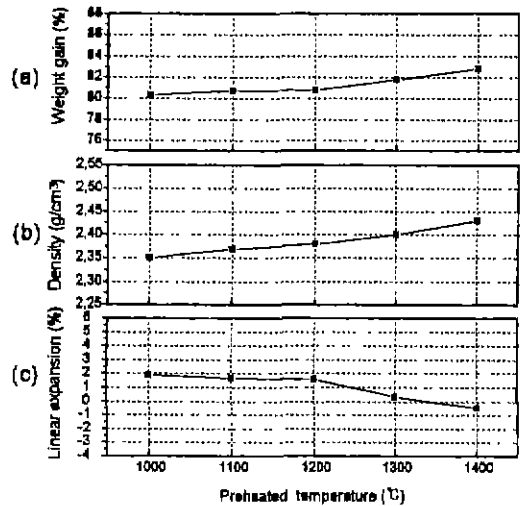


Fig. 10. Weight gain, density and linear expansion of reaction-bonded aluminum oxide sintered at 1600°C, for 15hrs. (a) weight gain, (b) density, (c) linear expansion

였을 때에는 대부분 작은 입자들의 내부까지 거의 반응이 완료되었으며 입자들이 서로 결합하여 거대해지고 기공의 크기도 증가하였다. (c)에서는 계속 산화가 진행하면서 산화알루미늄층의 두께가 증가하였고, 내부의 알루미늄이 감소하였다. Fig. 8(a)의 1400°C에서 4시간 유지하였을 때에는 작은 입자들의 반응이 거의 완료되었고 큰 입자 내부로 산화가 진행하였으며, (b) 산화반응이 진행하면서 산화막의 두께가 점점 증가하였으며, (c)에서는 산화반응이 거의 완료되어, 알루미늄과 산화알루미늄 그리고 기공으로 이루어진 미세구조를 나타내었다.

3.4. 소결 및 미세구조

1000~1400°C에서 4~60시간 동안 산화시킨 시편내 잔류 알루미늄의 산화와 치밀화를 이루기 위해 1600°C에서 소결하였다.

Fig. 9은 1000°C에서 60시간 동안 열처리한 산화반응

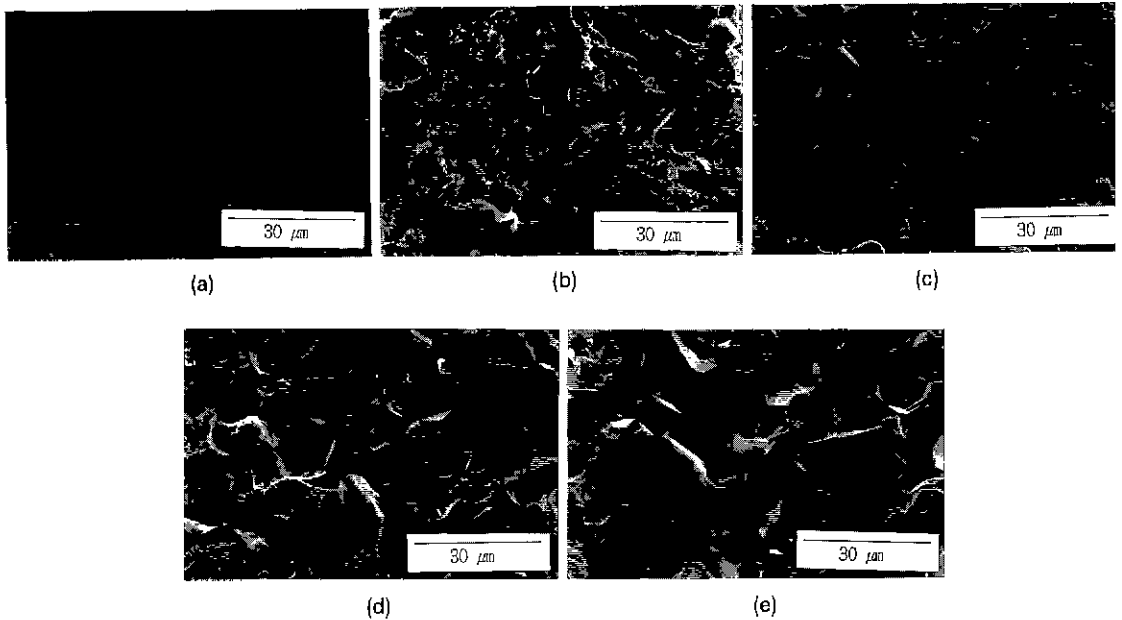


Fig. 11. SEM photographs of fracture surface for reaction-bonded aluminum oxide at 1600°C for 15hrs.

(a) preheated at 1000°C, for 60hrs, (b) preheated at 1100°C, for 60hrs, (c) preheated at 1200°C, for 60hrs, (d) preheated at 1300°C, for 60hrs, (e) preheated at 1400°C, for 60hrs

시편을 1600°C에서 15시간동안 소결하였을 때의 XRD 분석 결과이다. XRD 분석에서 잔류 알루미늄의 피크를 확인할 수 없었고, 이로보아 산화가 완결되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 10(a)에서 알 수 있듯이 산화에 의한 무게 증가는 80.5~83%를 나타내며, 이론적으로 완전히 산화시킨 경우의 무게 증가인 88.9%에 크게 못 미치고 있다. 이것은 건조 후에도 미량 존재하는 흡착수와 결합체의 증발로 인한 무게 감소와 용융점 이상의 높은 온도에서는 알루미늄이 증발되어 무게가 감소하기 때문으로 생각된다. 산화반응 온도가 높을수록 소결 후 무게증가가 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 1000~1400°C에서 알루미늄이 증발하는 것보다 1600°C에서의 알루미늄의 증발이 더 빠르게 진행하였기 때문으로 생각되었다.

Fig. 10(b)에는 1600°C에서 15시간 소결 후 시편의 상대밀도를 산화반응 온도에 따라 나타내었다. 밀도는 산화물의 경우와 마찬가지로 산화반응 온도가 높을수록 증가하였고, 1400°C에서 산화반응시킨 후 소결하였을 때는 상대밀도 62%인 소결체를 얻을 수 있었다. Fig. 10(c)에는 소결 후 시편의 두께 변화를 산화반응 온도에 따라 나타내었다. 산화반응 온도가 1000~1300°C에서는 온도가 낮을수록 팽창률이 높았는데 이는 잔류하는 알루미늄의 산화에 의해 팽창되기 때문이며, 산화반응 온도가 1400°C에서는 수축하였다. 이것은 이미 대부분의 알루미늄이 산화하여 소결에 의해서 수축이 일어나기

때문이다.

Fig. 11은 산화반응시킨 시편을 1600°C에서 소결하여 파단면을 미세구조로 확인한 것이다. (a)의 1000°C에서 산화반응시킨 시편의 경우 산화막 내부의 알루미늄의 가스압이 높아져 산화막을 뚫고 알루미늄이 폭발적으로 용출 및 산화하면서 형성된 것으로 보이는 무질서한 구조를 관찰할 수 있다. (b)~(d)의 1100~1300°C에서 산화반응한 경우에는 기공 자리에 작은 입자들이 성장한 형상의 구조를 나타내었다. 이는 두꺼워진 산화막에 의해 급격한 용출보다는 미세균열을 통해 조금씩 연속적으로 용출하면서 산화한 것으로 생각된다. (e)의 1400°C에서 산화시킨 대부분의 알루미늄이 이미 산화되어 용출현상을 발견할 수 없었다.

4. 결 론

1. 알루미늄의 산화반응 온도로서 700~1400°C에서의 활성화에너지는 16~64kJ/mol 범위내에서 계단식변화를 보였으며, 활성화에너지와 미세구조로부터 산화반응이 입자의 산화막 파괴와 용출에 크게 의존함을 확인하였다.

2. 알루미늄 성형체를 1000~1400°C의 온도범위에서 유지시간에 따라 산화반응시킬 때, 산화반응은 유지시간보다 온도에 더 크게 의존하였고, 1400°C에서 60시간 유지시켰을 때 92%의 산화율을 나타내었다.

3. 무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조된 알루미늄 성형체는 52%의 상대밀도를 나타내었으며, 이 성형체를 1400°C에서 60시간 산화반응시킨 후 1600°C에서 15시간 소결시켰을 때, 62%의 상대 밀도를 나타내었다.

REFERENCES

1. M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker and E. Breval, "Formation of Lanxide Ceramic Composites Materials," *J. Mater. Res.*, **1**, 81-89 (1986).
2. S. Wu, D. Holz and N. Claussen, "Mechanisms and Kinetics of reaction-bonded Aluminum Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4) 970-980 (1993).
3. N. Claussen, N.A. Travitzky and S. Wu, "Tailoring of Reaction-bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **11**(7-8) 806-820 (1990).
4. N. Claussen, T. Le and S. Wu, "Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 29-35 (1989).
5. 박정현, 이상진, 성재석, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조 (I)," 한국요업학회지, **31**(1) 31-38 (1994).
6. 박정현, 성재석, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조 (II)," 한국요업학회지, **32**(1) 113-119 (1995).
7. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. Wiley, New York, 1976.
8. R.E. Carter. "Kinetic Model for Solid-State Reactions," *J. Chem. Phys.*, **34**, 2010-2016 (1960), R.E. Carter, "Kinetic Model for Solid-State Reactions," *J. Chem Phys*, **35**, 1137-1138 (1961).