

반응결합 강화 알루미나세라믹스의 제조에 관한 연구

김일수 · 강민수* · 박정현*

동의대학교 재료공학과
*연세대학교, 세라믹공학과
(1997년 12월 3일 접수)

A Study on the Fabrication of Reinforced Reaction Bonded Alumina Ceramics

Il-Soo Kim, Min-Soo Kang* and Jeong-Hyun Park*

Dept. of Materials Eng., Dongeun Univ.

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received December 3, 1997)

요 약

Al금속분말과 Al_2O_3 혼합체에 일정량의 ZrO_2 , SiC, TiC를 첨가하여 반응소결시킴으로써 강화입자가 분포한 저수축 알루미나 세라믹스를 얻고자 하였다. 평량한 분말을 어트리션밀하여 혼합 분쇄한 후, 정수압 성형하여 시편을 제조하고, $1100^\circ C$ 까지는 $1.5^\circ C/min$ 의 승온속도로, $1500^\circ C \sim 1600^\circ C$ 까지는 $5^\circ C/min$ 으로 소성하였다. Al의 산화는 $1100^\circ C$ 까지의 전소성에서 모두 이루어졌고, 5~9%의 무게증가, 2~9%의 길이증가가 관찰되었다. 반응소결 후의 수축은 성형 후와 비교하여 6~12% 정도를 나타내었으며, 밀도는 최고 92% 이론밀도에 이르렀다. ZrO_2 와 SiC를 포함한 시편의 미세구조는 작은 입자(평균입경: $0.4 \mu m$)로 이루어져 있었으나, TiC를 포함한 시편의 미세구조는 상대적으로 조대(평균입경: $2.1 \mu m$)하였다. SiC를 첨가한 시편에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 반응하여 mullite를 생성하였다. TiC를 포함했던 시편에서는 TiC가 TiO_2 로 산화한 후 Al_2O_3 와 반응하여 Al_2TiO_5 를 생성하였다.

ABSTRACT

The reaction bonded alumina ceramics with reinforced particles, which have low shrinkage were produced by blending of SiC or TiC or ZrO_2 powders to the mixture of Al metal and Al_2O_3 powder. The powders were attrition milled, isostatically pressed and preheated to $1100^\circ C$ with a heating rate of $1.5^\circ C/min$. The specimens were then sintered at the temperature range 1500 to $1600^\circ C$ for 5 hours with a heating rate of $5^\circ C/min$. The specimens showed 5-9% weight gain and 2-9% dimensional expansion through the complete oxidation of Al after preheating up to $1100^\circ C$. The overall dimensional change of the specimens after the reaction sintering at 1500- $1600^\circ C$ was 6-12%. The maximum densities were 92% theoretical. The fine grained (average grain size: $0.4 \mu m$) microstructure were observed in the specimen with ZrO_2 and SiC. But the microstructure of specimen with TiC was relatively coarse. (average grain size: $2.1 \mu m$) The mullite phase was formed by the reaction of Al_2O_3 and SiO_2 in a specimen with SiC. In the TiC contained specimen, TiC was oxidized into TiO_2 and finally reacted with Al_2O_3 to form Al_2TiO_5 during sintering.

Key words : Near net shape, RBAO, Al_2O_3 -SiC, Al_2O_3 -TiC, Al_2O_3 - ZrO_2

1. 서 론

알루미나는 강도, 경도, 내마모성, 내열성, 내화학성이 두루 우수하면서도, 다른 파인 세라믹스에 비해 원료가 풍부하며, 정밀도가 좋은 고밀도 소결체를 쉽게 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 그래서 기계, 화공, 에너지, 전자

산업에 쓰이는 엔지니어링 세라믹스 중 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나 세라믹스 특유의 단점인 파괴인성 및 신뢰성이 알루미나에서도 역시 문제가 되고, 경도가 높은 관제로 가공성이 나빠서 최종가공비용이 많이 드는 단점이 있다.

파괴인성과 신뢰성을 향상시키기 위해 가장 널리 쓰

이는 방법은 크게 두 갈래로 나눌 수 있다. 첫째, 파괴의 원인이 되는 결함(flaw)을 원천적으로 없애거나 줄이는 것이다. 그러기 위해 표면연마를 아주 곱게 한다든지, 아주 미세하고 순도가 높은 출발물질을 사용한다든지, 공정을 청정하게 관리함으로써 불순물의 이입을 인위적으로 막고자 하는 방법들이 쓰이고 있다. 둘째로는 결함이 원인이 되어 생기는 크랙(crack)의 진행을 방해함으로써 재료의 인성을 높이며, 깨지더라도 서서히 파괴가 진행되도록 장애물(강화재)을 세라믹스내에 분포시키는 방법이 있으며, 이것이 복합재료의 개발이다. 특정의 강한 입자 또는 섬유나 휘스커를 강화재로 세라믹재료안에 분포시킴으로써 해서 Al_2O_3 세라믹스의 인성과 신뢰성이 많이 향상되었다. Al_2O_3 세라믹스에 강화재로 사용되는 재료로는 ZrO_2 , SiC, TiC가 대표적이다.

한편 가공성을 개선하려는 노력으로 연구되는 기술이 소위 near net shape 기술이다. 소성전과 소성후의 제품의 크기와 형상이 별차가 없다면, 최종 연마공정비용을 대폭 절감할 수 있고 따라서, 전체적인 제조비용을 많이 절감할 수 있다. 실제로 엔지니어링 세라믹스 제조비용중 차지하는 마무리 가공 비용은 20~44% 정도에 이르는 것으로 알려지고 있다. near net shape로 생산가능한 제조공정에는 주입(Infiltration)법, 반응소결법, 용융산화법(DIMOX process)이 있다. 반응소결법으로 현재까지 제조된 대표적인 재료로는 반응결합질화규소(RBSN)와 반응결합탄화규소(RSiC)가 있다. 그리고 89년 Claussen에 의해 발표된 RBAO(Reaction Bonded Aluminium Oxide, 반응결합산화알루미늄)는 금속 Al이 산화하면서 생기는 부피팽창(128%)이 소결수축을 상쇄함으로써 near net shape Al_2O_3 세라믹스를 얻을 수 있는 방법이다.¹⁾

이론적으로는 기공률 22%인 Al 분말성형체를 반응소결하면 수축이 전혀 없는 Al_2O_3 세라믹스를 얻을 수 있다. 그러나 고상산화속도가 매우 느린 Al 특유의 산화메카니즘과 성형체 내부로의 산소이동이 용이하지 않기 때문에 Al만의 성형체로는 이런 목적을 이루기 어렵다. 그래서 현실적으로는 금속분말의 많은 부분을 Al_2O_3 로 대체하여 소결체를 얻고 있으나, 그 공정조건이 완전히 파악되지 않은 상태이다.^{1,3)}

RBAO는 수축을 줄이거나 없앨 수 있음으로서 마무리가공 비용을 줄일 수 있다는 장점 외에도, 세라믹 분말과 가소성이 있는 Al-금속분말이 함께 생소지로 성형

되므로 생소지 강도가 높다는 잇점을 갖고 있다. 다른 엔지니어링 세라믹스는 적절한 생소지 강도를 얻기 위해 유기물질이 불가피하게 결합제로 첨가된다. 이에 반해, RBAO는 Al-분말이 자체적인 결합제 역할을 하므로 유기결합제가 필요없다. 따라서 소성전에 선반작업 등을 통해 미리 최종모양으로 가공하기가 용이하고, 유기물질이 열처리중 타면서 발생하는 제조상의 문제점도 해결된다. 소성전에 최종제품형상에 가깝게 가공한 후 반응소결시키면, 가벼운 표면연마만으로 제품이 완성되므로 마무리 가공 비용을 많이 줄일 수 있는 것이다.

고밀도의 무결함, 무수축 Al_2O_3 세라믹스를 얻기 위해서는 1) 출발물질의 조성, 입도, 형상 ii) 혼합 및 분쇄방식, 분쇄매질 iii) 성형압크기 iv) 소성온도 및 승온속도 이 네 가지 공정에 따른 변수들이 잘 조화되어야 한다. 이들 변수는 상호관계적이고 많기 때문에 일반공정에 비해서 제어하기가 쉽지 않다. 따라서 성공적인 결과를 얻기 위해서는 많은 실험을 통한 이들 변수의 파악과 확립이 중요하다. RBAO 세라믹스에 강화목적의 첨가제를 사용한 연구는 ZrO_2 입자,^{2,4)} SiC, Al_2O_3 입자,⁵⁾ Al_2O_3 섬유,⁶⁾ TiC, TiN⁷⁾를 사용한 것이 있다. 첨가제가 혼합되면 혼합, 분쇄, 소결공정의 변수가 더욱 늘어나므로 Al과 Al_2O_3 두 출발원료만의 공정변수보다 더욱 복잡한 결과가 나오게 되며, 이들에 대한 연구결과는 아직 없다.

본 연구는 RBAO에다 강화제를 첨가하여 고강도, 고밀도의 near net shape Al_2O_3 세라믹스를 얻고자 하는 연구의 기초연구로 행해졌다. 출발물질의 종류, 혼합 및 분쇄방식, 성형압 크기, 소성조건을 우선 고정하고, 강화재로 SiC, TiC, ZrO_2 를 각각 일정량 첨가하였다. 이로써 SiC-, TiC-, ZrO_2 - 강화 알루미늄 세라믹스를 제조하고자 하였으며, 이 결과를 바탕으로 어떤 변수를 변화시키는 것이 고강도, 고밀도의 저수축 알루미늄을 얻는데 좋을지를 기능하고자 하였다.

2. 실험방법

하소알루미늄을 알루미늄 공급원으로, 입자형상이 편형인 금속 Al을 수축을 보정하는 원료로, 그리고 여기에 SiC, TiC, ZrO_2 를 각각 첨가하여 출발물질로 삼았다. 판상 Al이 구형 Al에 비해 가격도 싸고, 분쇄효율이 더 좋으므로^{8,9)} 판상 Al을 택하였다. Table 1에 출발원료의

Table 1. The Average Particle Sizes (From Supplier's Data) and Suppliers of the Starting Materials

	Al_2O_3	Al	ZrO_2	SiC	TiC
Average particle size (μm)	0.4	50	0.05	2.2	2.6
Supplier	Alcoa	Junsei	Tosoh	Noron	H.C.Stark

평균입자크기와 공급원을 나타내었다.

Al_2O_3 와 Al의 기본조성비는 65:35(vol.%)로 하였다. 강화재 첨가비율은 Al이 전량 Al_2O_3 로 산화됨을 가정하여 ZrO_2 15 vol%, SiC 10 vol%, TiC 25 vol%로 하였다. 평량한 시료를 어트리션 밀(고려소재개발, KMD-1B)로 분쇄 혼합하였다. 용기는 Al_2O_3 로 된 것이었으며, 임펠러는 ZrO_2 , 회전축은 테프론으로 코팅된 강을 사용하였다. 아세톤을 분쇄용매로 사용하였으며, 분쇄매질로는 직경 3 mm와 5 mm ZrO_2 볼을 50 vol%씩 섞어서 사용하였다. 서로 다른 두 구경의 볼을 사용한 것은 볼 크기를 혼합한 경우가 단일 구경을 쓴 경우보다 분쇄효과가 더욱 뛰어나다는 연구결과¹⁰⁾에 따른 것이었다. 분말과 용매, 볼의 부피비는 10 vol% 분말+40 vol% 아세톤+50 vol% 볼로 하였다. 회전속도는 700 rpm으로 하였으며, 분쇄 효과를 측정하기 위하여 밀링 1시간 후 시료의 일부를 채취하고, 7시간을 더 분쇄하였다. 총 8시간을 분쇄한 분말 혼합체는 석고판을 깐 거름종이 위에 부어 습분을 제거하였으며, 유발로 가볍게 응집체를 분리한 후 출발 원료로 하였다. 1시간 후와 8시간 후 채취한 시료는 XRD를 통하여 상분석을 하였고, 입도분석과 비표면적을 측정함으로써 분쇄효과를 알아보려고 하였다.

각 원료는 100 Kg, 로 일축성형한 후 300 MPa로 냉간 정수압성형 하였다. 성형된 시편은 무게와 직경, 두께를 측정한 후, 1100°C까지 분당 1, 1.5, 2°C의 승온속도로 1차소성하였고 최고온도는 5시간 유지하였다. 승온속도를 달리한 이유는 승온 속도가 빠른 경우 내부 Al의 표면용출현상이 생기기 때문이다.⁴⁾ 2°C/min의 승온속도에서는 시편의부로 용출이 발생하였으므로, 이후 승온 속

도는 1.5°C/min로 하였다. 1차소성 후 무게와 직경을 측정함으로써 밀도와 산화율을 계산하였다. 1차 소성한 시편은 1500°C, 1550°C, 1600°C로 각각 2차소성하였으며, 이때의 승온 속도는 5°C/min로 하였고 최고 온도 유지 시간은 5시간으로 하였다. 한 조건 당 시편은 세 개였다. 소성한 시편의 무게와 직경, 두께를 다시 재어 밀도와 산화율을 계산하였고, XRD 분석으로 상분석을 하였다. SEM으로는 미세구조를 관찰하였다. 실험과정을 도표로 나타내면 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

시료의 분쇄에 따른 입도와 비표면적은 1시간 후와 8시간 후에 현격한 차이를 나타내고 있었다. Fig. 2를 보면 입도의 변화를 뚜렷이 알 수 있다. SiC를 첨가한 시료의 경우 어트리션 밀 1시간 후의 평균입자크기와 비표면적은 각각 6.52 μm 와 2.89 $\mu m^2/cc$ 였으며, 8시간 밀링을 한 후에는 그 값이 0.94 μm , 7.96 $\mu m^2/cc$ 로 변화함으로써 입도가 미세화 되었음을 알 수 있었다. 두 종류의 입자를 X-선 회절분석한 것이 Fig. 3이다. peak intensity를 고려하면 8시간 후(b)의 peak가 (a)에 비해 낮아졌으며, base line이 상승한 것을 알 수 있다. 이는 격렬한 분쇄로 인하여 입자가 미세화되고, 일부는 마쇄에 의한 비정질화되었음을 의미한다.¹¹⁾ 또한 8시간 분쇄한 XRD 결과에서는 1시간 분쇄한 것에 비해 급속 Al peak가 현저히 감소했는데, 이는 분쇄중에 비정질상으로 산화 또는 수화되었기 때문이다.³⁾ SiC peak가 감소한 것도 미세화에 의한 영향이라고 볼 수 있을 것이다. 특기할 것은 8시간 후의 그래프 상의 $2\theta=30^\circ$ 에서 작고 넓은 peak가 하나 새로 띄는 것이다. 이것은 tetrag-

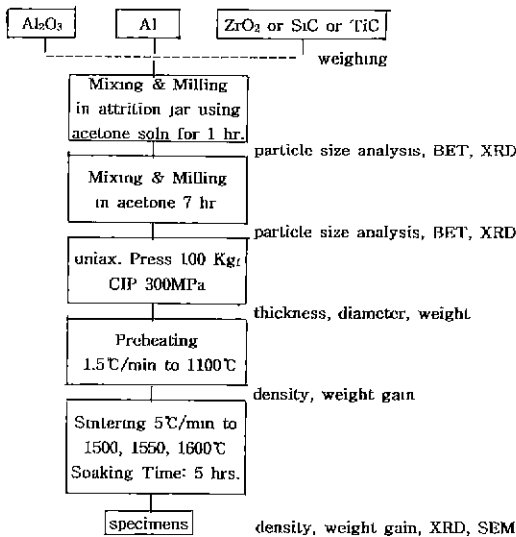


Fig. 1. Flow chart of experimental process.

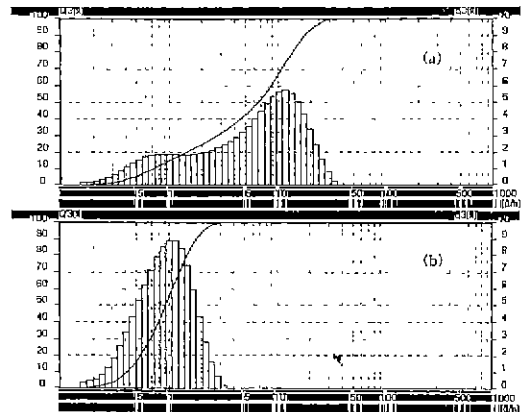


Fig. 2. The effect of milling time on particle size distribution of a mixture with SiC. (a) 1 hr and (b) 8 hrs

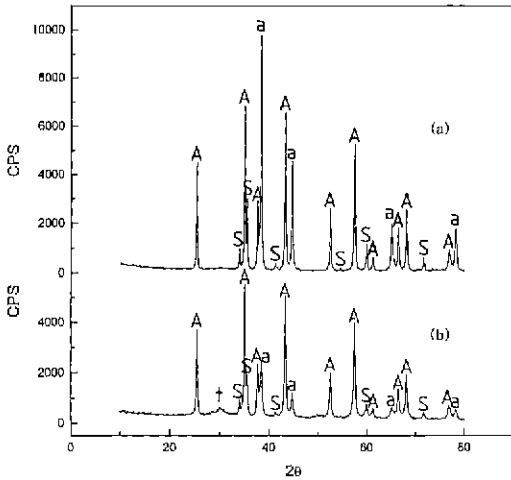


Fig. 3. The effect of milling time on phase changes of a mixture with SiC by attrition mill. (a) 1 hr and (b) 8 hrs (A: α - Al_2O_3 , t: t-ZrO_2 , a: Al, S: α -SiC)

onal ZrO_2 peak로서 출발물질에 포함되지 않았던 이 ZrO_2 는 분쇄중에 임펠러와 볼로부터 갈려나온 것이다. 이것은 뒤의 SEM 결과로 부터도 확인된다. 분쇄에 의한 입도의 현저한 감소와 비정질화, 그리고 ZrO_2 peak의 출현은 다른 시료의 경우도 마찬가지였다.

시편의 성형성은 Al 분말이 가소성이 있으므로 입자들을 잘 결합해주어 좋았다. 성형한 시편을 1100°C 까지 1차소성하였다. 문헌^{2,4)}에 의하면 분쇄과정에서 잘게 나뉘어진 Al입자는 표면이 얇은 유리상의 산화막 또는 수화막으로 덮여 있는데, 이들 유리상은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상으로 발견되기도 한다. 그런데 이들 상은 양도 적을 뿐더러 입자가 대단히 미세하고 결정도가 낮으므로 XRD상으로 잡히지는 않는다.³⁾ 이들 수화상이 Al_2O_3 상으로 바뀌는 온도는 대략 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 정도이며, 분쇄용매로부터 입자표면에 흡착된 H_2O , H_2 , C_2H_2 상이 탈착되는 온도가 대략 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 정도이므로 승온에 유의하여야 한다. 즉 600°C 이하에서는 승온을 더디게하여 방출되는 gas가 시편을 손상시키지 않도록 조절하여야 하는 것이다. 생소지 밀도가 높은 경우는 더욱 주의를 요한다. 한편 고상 Al의 산화는 380°C 정도에서부터 그 속도가 빨라지는데, 승온속도가 빠른 경우 Al의 용점(660°C) 이상에서 표면에서부터 서서히 산화가 진행되지 않고 Al 입자가 뭉쳐 액상이 된다. 시편내부에 갇힌 Al 액상은 압력이 커져, 산화피막의 미소균열을 통해 방출형태로 용출되는 현상이 나타난다.⁴⁾ 이것은 액상 Al이 Al_2O_3 에 대해 적삼성이 없기 때문이다. 이와 같은 이유로 승온은 천천히 이루어져야 한다. 즉 고상산화반으로 Al은 Al_2O_3 로 산화되어야 하는 것이다. 그러나

요업학회지

Table 2. Weight and Dimensional Changes and Its densities of the Specimens After Preheating at 1100°C for 5 hrs

Added material	$\Delta W/W$ ($\times 100\%$)	$\Delta L/L$ ($\times 100\%$)	Density
ZrO_2	8.8	2.9	2.35
SiC	5.4	2.4	2.20
TiC	7.4	9.3	2.02

승온속도가 낮으면 경제성이 나쁘기 때문에, 용출과 gas 방출에 의한 균열이 생기지 않는 범위에서 가급적 승온속도는 높은 것이 좋다. RBAO에서의 승온속도는 포함된 Al 양에 따라 다르다. 소성수축을 낮추려면 가급적 Al양을 늘려야 하나, 이렇게 하면 승온속도를 더욱 낮게 잡아야 할 것이다. 본 연구에서는 Al 양이 35 vol% 였다. 승온속도를 분당 1, 1.5, 2°C 로 실험한 결과 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 경우에만 미소균열과 표면용출이 관찰되었는데, 이는 이 관계를 연구한 문헌¹²⁾의 결과와도 합치된다.

직경, 두께와 무게를 단 시편을 1100°C 까지 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 5시간 유지한 후 (1차 소성) 로냉하였다. 1차 소성 후의 시편의 무게 증가율과 길이변화율, 그리고 밀도를 Table 2에 나타내었다. 무게증가와 길이증가(시편의 팽창)는 Al의 산화에 의한 것이며, 흡착성분의 이탈이나, 수화성분이 기화함으로써 무게증가값이 다소 상쇄된 것으로 예상된다. ZrO_2 를 첨가한 시편의 밀도가 다소 높으며, TiC를 첨가한 경우 밀도가 다소 낮고, 길이증가가 많은 편이다.

1차 소성한 시편을 1500, 1550, 1600°C 의 온도까지 분당 5°C 의 속도로 승온하고, 5시간 유지한 후 로냉하였다. Table 3은 각 소성온도에서의 시편의 길이변화(생소지 상태와의 비교임)와 밀도값을 나타낸 것이다. 무게증가는 거의 없었는데, 이로서 Al의 산화는 1차소성만으로 완결되었음을 알 수 있다. 이 때의 산화는 액상의 용출이 없었으므로 거의 고상산화임을 의미한다. 소성온도의 증가에 따른 밀도증가와 수축을 증가는 당연한 것이다. 1100°C 까지의 1차소성에서 오히려 팽창했던 시편은 소결과정을 거치면서 시편에 따라 다르기는 하나 6~

Table 3. Bulk Densities and Dimensional Changes of Specimens after Sintering at Each Temperatures for 5 hours

Added material	1500°C		1550°C		1600°C	
	ρ_B	$\Delta L/L$	ρ_B	$\Delta L/L$	ρ_B	$\Delta L/L$
ZrO_2	3.49	-7.4	3.78	-8.0	3.94	-10.0
SiC	3.17	-5.8	3.32	-6.5	3.55	-8.8
TiC	3.53	-10.0	3.73	-11.0	3.87	-11.8

12% 정도 수축하고 있다. 이 값은 일반 알루미늄산화물 소성수축에 비해 절반정도의 값이기는 하나, near net shape 라는 RBAO 세라믹스 제조의 특징을 만족하기에는 부족함이 있다. Al 양을 늘리든지, 성형압을 더욱 크게 한다든지, 소성조건을 변화시켜 보완해야 할 것으로 생각된다. ZrO_2 , SiC, TiC가 각각 원래 첨가량대로 시편내에 그대로 존재한다면 그 이론밀도값은 각각 4.18, 3.87, 4.19의 값을 갖는다. 이를 시편의 실제밀도와 비교해 상대밀도로 계산하면, 세 시편 모두 1500°C에

서는 84%내외, 1550°C에서는 88%내외, 1600°C에서 소성한 경우는 92% 정도의 밀도를 나타내고 있다.

Fig. 4는 이들 시편을 에칭한 후 전자현미경으로 관찰한 미세구조이다. 같은 비율인데도 불구하고 TiC를 첨가한 시편의 입자크기가 다른 두 시편에 비해 대단히 크다. Fig. 5은 TiC를 첨가한 시편의 미세구조와 ZrO_2 를 첨가한 시편의 미세구조를 3배 축소하여 나타낸 것이다. 두 시편의 입자크기에서 대단히 큰 차를 보이는 것을 알 수 있다. 점산법으로 측정해본 시편의 평균입자크기는 ZrO_2 를 첨가한 경우는 0.36 μm , SiC를 첨가한 경우는 0.42 μm , TiC를 첨가한 경우는 2.12 μm 였다. 미세구조상에 비교적 밝고 희게 나타나는 것은 ZrO_2 입자이다. SiC 상과 TiC 상은 명도의 구별로는 판별이 되지 않는다. 애당초 ZrO_2 를 첨가하지 않았던 SiC와 TiC를 첨가한 시편에서도 0.2~1.5 μm 크기의 ZrO_2 입자가 미세하게 입체에 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 분쇄후 분말의 XRD분석에서 확인한 바대로, 분쇄할 때 임펠라와 분쇄매체에서 갈려 이입된 것이다. Fig. 6은 에칭을 조금한 상태에서 TiC를 첨가한 시편에서 뚜렷이 관찰되는 ZrO_2 입자이다. Fig. 4, 5에서 ZrO_2 를 첨가한 시편에서 ZrO_2 입자의 입체내에 있는 작은 입자는 0.07 μm 내외, 입체에 있는 것은 0.2 μm 정도의 크기를 보이고 있다. ZrO_2 -transformation toughening 효과를 얻기 위해서는 재료 내에 ZrO_2 가 tetragonal 형태로 있어야 하는데, 재료가 고온에서 저온으로 될 때, $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 상전이가 되지 않고 남아 있는 입체크기는 0.3~0.5 μm 정도이다.¹³⁾ 이번 연구에서 제조한 시편 내부에 있는 입체크기보다 작은 ZrO_2 는 $t-ZrO_2$ 로 남아 강화효과가 있을 것으로 생각된다.

Fig. 7은 같은 시편을 XRD분석한 것이다. ZrO_2 를 첨가한 시편에서는 예상 외의 상이 나타나지 않고 있다. ZrO_2 의 주된 상은 $t-ZrO_2$ 로서 미세구조에서 본 바대로, ZrO_2 입자는 대단히 미세하므로 상전이를 하지않고 남아 있다. $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 의 상전이는 기계적인 에너지로도 가능한데,¹³⁾ XRD분석을 위하여 시료를 마쇄하였으므로 이 과정 중에 상전이가 일어난 것까지 감안한다면 이번 제조된 시편내에 존재하는 ZrO_2 는 거의 $t-ZrO_2$ 로 보아도 될 것이다.

SiC를 첨가한 시편에서 출발물질인 $\alpha-Al_2O_3$, SiC 외에 $t-ZrO_2$, $m-ZrO_2$, 그리고 Mullite peak가 나타나고 있다. ZrO_2 는 임펠라와 볼에서 갈려나온 미세한 상이 결정화되고 전이되어 나타난 것으로서 이미 미세구조상으로도 확인한 바 있다. Mullite는 SiC 표면의 산화층이 분쇄와 소성을 거치면서 그 양이 증대하여 Al_2O_3 와 반응하여 생성된 것이라고 생각된다.¹⁴⁾ Al_2O_3 -SiC 복합체는 SiC의 산화를 막기 위해서 불활성분위기, 1700°C이상의 온도

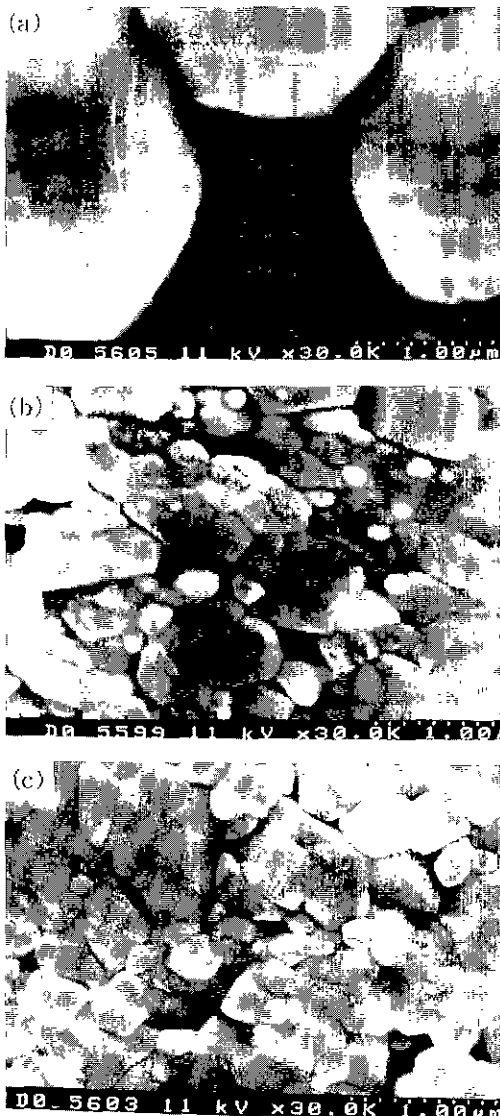


Fig. 4. SEM-micrographes of specimens with (a) TiC, (b) ZrO_2 and (c) SiC after sintering at 1600°C for 5 hours.

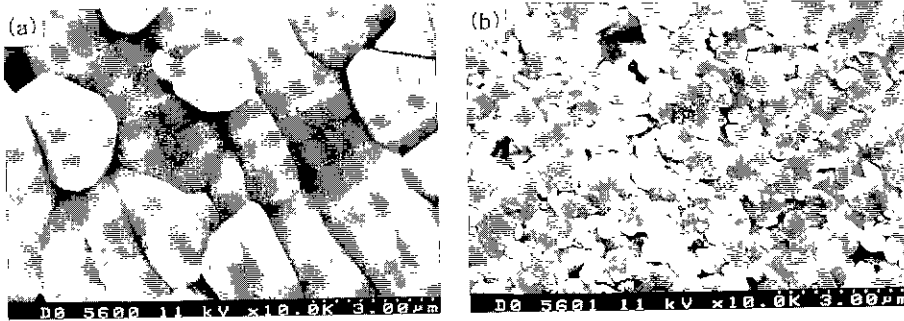


Fig. 5. Low magnification of SEM-photos of samples in Fig. 4 (a) with TiC and (b) with ZrO₂.

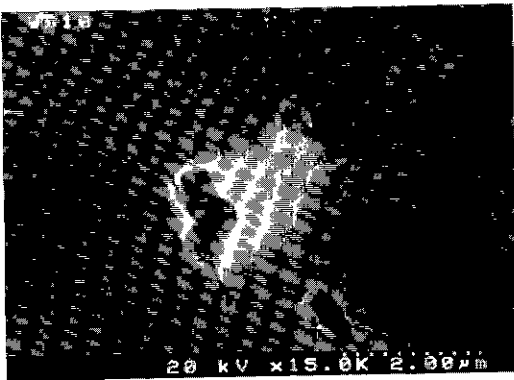


Fig. 6. The ZrO₂ particle (relative bright area) at grain boundary in the specimen with TiC sintered at 1600°C for 5 hours.

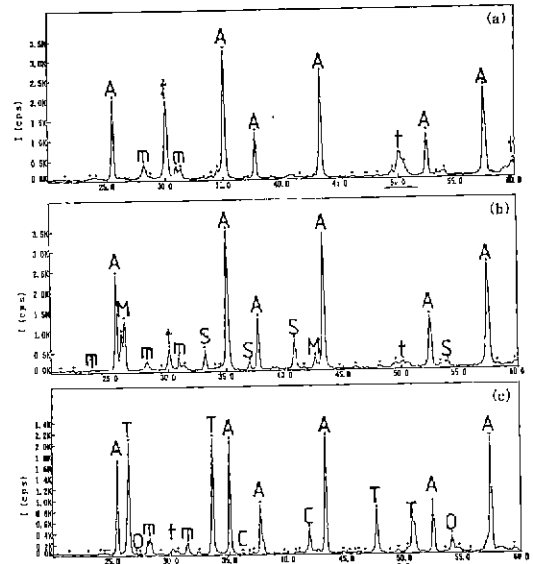


Fig. 7. XRD diagrams of samples with (a) ZrO₂, (b) SiC and (c) TiC sintered at 1600°C for 5 hours (A: α -Al₂O₃, m: m-ZrO₂, t: t-ZrO₂, M: Mullite, S: α -SiC, T: Al₂TiO₅, C: TiC, O: TiO₂).

에서 소결하는 것이 보통이다.^{15,16} Mullite 상이 나타난 것은 시편제조가 공기중에서 이루어졌기 때문이다. RBAO는 Al이 산화가 되면서 세라믹스를 얻는 공정이며, 이 과정은 산화 또는 공기중에서 이루어지므로 SiC가 산화되는 것은 피할 수 없다. 비록 순수한 Al₂O₃-SiC 복합재료가 얻어지지 못하는 것은 아니나, 공기중에서의 소결이라는 큰 잇점을 감안한다면 버려 버릴 결과는 아닐 것으로 사료되며, 차후의 연구를 통하여 이 재료의 문제점을 파악하는 것이 의미를 가질 것으로 생각된다.

TiC를 첨가한 시편에서는 m-ZrO₂ peak가 t-ZrO₂ peak 보다 크게 나타나고 있다 또 TiC peak는 거의 없고 TiO₂, Al₂TiO₅ peak가 나타나고 있다. m-ZrO₂ peak가 t-ZrO₂ peak보다 크게 나타나는 이유는 이 시편의 미세구조가 조대하므로 이 재료 내부의 ZrO₂는 앞에서 언급한 t-ZrO₂로 남아있는 임계크기를 넘어 상전이를 한 것이 많기 때문일 것이다.¹⁴ TiC는 산화에 대한 저항성이 대단히 낮다.⁷ 분쇄와 소성과정을 거치면서 TiC는 거의 TiO₂로 전이되었고 소성중에 Al₂O₃와 반응하여 Al₂TiO₅상을 형성한 것으로 생각된다. 잔존된 TiO₂

peak도 나타나고 있다. 이런 상들은 Al₂O₃의 입자성장을 도운다.¹⁷ Fig. 5, 6에서 TiC를 첨가한 시편의 미세구조가 상대적으로 대단히 조대한 것은 TiO₂나 Al₂TiO₅가 소결조제의 역할을 지나치게 하여 나타난 결과이다. TiC입자 강화 복합재료는 일반적으로 TiC의 산화민감성 때문에 시편을 Al₂O₃와 TiC 혼합분말 속에 묻고 불활성기체 분위기에서 상압소결 또는 가압소결하고 있다.¹⁸ 본 실험에서 순수한 Al₂O₃-TiC 복합재료가 얻어지지 못한 것은 예견된 결과였기는 하나 실험을 통해서 살펴본 TiC의 산화특성과 반응성이 예상보다 강한 것으로 나타나 RBAO의 강화첨가재료 TiC는 의미가 별로 없다고 생각된다.

Fig. 8은 TiC를 첨가한 시료의 8시간 분쇄한 후와

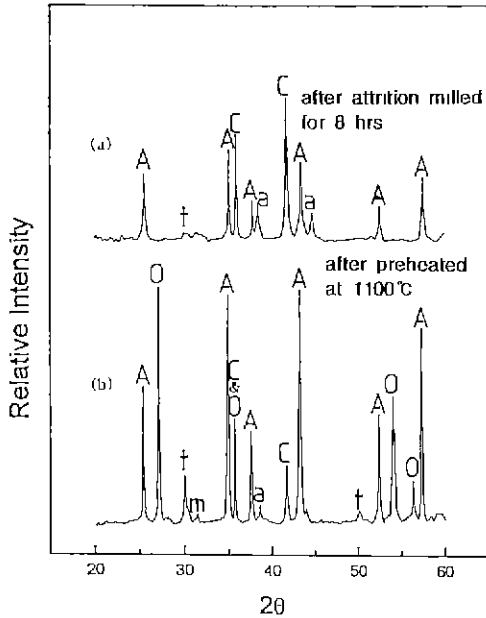


Fig. 8. XRD diagrams of TiC added specimen (a) attrition milled for 8 hours and (b) heated to 1100°C (A: α - Al_2O_3 , a: Al, m: m-ZrO₂, t: t-ZrO₂, C: TiC, O: TiO₂).

1100°C로 1차소성한 후의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 분쇄한 이후에는 α - Al_2O_3 , Al, TiC가 주 peak로 존재하고 있으며, 어트리션 볼로부터 나온 ZrO₂ peak가 관찰된다. 전반적인 경향은 Fig. 3에서 살펴 본 SiC가 첨가된 시료의 경향대로 많은 부분이 미립자화, 비정질화 되어 있다(아래 XRD-pattern). 그런데 1100°C로 1차소성한 후(위 XRD pattern)에는 결정화가 많이 이루어 졌으며, TiC peak가 현저히 줄면서 TiO₂ peak가 높게 나타났음이 관찰된다. 1600°C에서 소성한 이후에 나타나는 (Fig. 7(c)) Al₂TiO₅ peak는 없는 것으로 보아 1100°C에서는 Al₂TiO₅ 생성반응 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이로써 1차소성중에 많은 양의 TiC가 TiO₂로 산화하며, TiO₂가 Al₂O₃와 반응하여 Al₂TiO₅가 되는 것은 2차소성에서 일어나는 것으로 생각된다. 밀도의 길이변화에서 보였던 TC 시편의 특이성은 결국 이와 같은 재료내의 상변화에 기인한 것이었다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 어트리션 밀을 1시간 한 후 시료를 채취하고, 계속 7시간 더 분쇄한 후 시료를 채취하여 XRD 분석한 결과 8시간후 peak는 전체적으로 현저히 낮아졌고, 넓어졌으며, base line이 상승하는 것으로 보아 상당한 미립자화

가 진행되었으며, 비정질화까지 되었음을 알 수 있었다.

2. 본 실험의 기본조성(Al₂O₃:Al=65:35 vol%)에서는 1.5°C/min 정도가 Al의 용출이 없는 한계 승온속도였다.

3. 무게증가로 산화거동을 유추컨데, Al의 산화는 1100°C까지 1차소성에서 거의 이루어진 것으로 나타났다. 1100°C까지는 각 재료마다 다소 차이가 있으나 산화로 인해 5~8%의 무게증가, 2~9%의 길이증가가 관찰되었다.

4. 1500, 1550, 1600°C 소성 후에는 소결온도가 높을수록 높은 밀도값과 높은 수축율을 보였다. 이후의 무게증가는 거의 없었으며, 소성수축은 성형 후와 비교하여 1500°C에서는 6~9%, 1550°C에서는 7~11%, 1600°C에서는 9~13% 정도를 나타내었다. 따라서 near net shape로 가기 위해서는 Al양을 늘려야 할 것으로 생각된다. 밀도값은 1600°C 소결체에서 최고 92% 이론밀도값까지 나타내었다.

5. ZrO₂와 SiC가 첨가된 시편의 입자크기는 평균입경이 0.4 μm 정도였다. 입계 또는 입내에 존재하고 있는 ZrO₂ 입자는 미소해서 거의 tetragonal 형태인 것으로 나타났다. TiC가 첨가된 시편의 입자크기는 평균입경이 2.11 μm 정도로 상대적으로 조대하였으며, 입계에 존재하고 있는 ZrO₂ 입자도 다소 커서 주로 m-ZrO₂였다.

6. SiC를 첨가한 시편의 소결체에서는 mullite 상이 관찰되었는데 이는 소성중에 SiC 표면의 SiO₂와 Al₂O₃가 반응한 결과이다.

7. TiC를 첨가한 시편의 소결체에서는 TiO₂와 Al₂TiO₅가 생성되었다. 이는 소성중에 TiC 표면의 TiO₂와 Al₂O₃가 반응한 결과이다. 이들 상은 Al₂O₃의 입자성장을 도와 미세구조를 조대하게 하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 과학재단 특장기초연구비(과제번호: 96-0300-20-01-3)의 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. N Claussen et. al., "Low-shrinkage Reaction-Bonded Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 29-35 (1989)
2. S Wu et. al., "Mechanisms and Kinetics of Reaction-bonded Aluminium Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 1970-1980 (1993).
3. D. Holz et. al., "Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2509-2517 (1994).
4. D.E Garcia et. al., "Fast Firing of RBAO Composites," *J. Mater. Sci.*, **30**, 5121-5124 (1995)

- 5 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).
- 6 J. Wendorff et. al., "Sapphire-Fiber Reinforced RBAO," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**(4), 364-370 (1994).
- 7 S. Scheppokat et. al., "RBAO Composites Containing TiN and TiN/TiC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 919-927 (1996).
8. 황규홍, 박정환, 윤탈경, "산화물과 금속분말의 Attrition Milling 및 반응소결 : I 분말의 특성에 따른 분쇄거동," *요업학회지*, **31**(3), 337-345, (1994)
9. 황규홍, 김의훈, "산화물과 금속분말의 Attrition Milling 및 반응소결 : II. 분말의 분쇄특성에 따른 반응소결거동," *요업학회지*, **31**(4), 448-456 (1994).
10. T.M. Cook & T.H. Courtney, "The Effects of Ball Size Distribution on Attritor Efficiency," *Metall & Mater. Trans. A*, **26A**(9), 2389-2397 (1995).
11. 荒康夫 저, 김창은 외 3인 공역, 세라믹 분체 재료학, 3.4.5 메카노케미스트리 pp 87-98, 반도출판사, 1994.
- 12 장복기, 문종하, 이종호, "반응소결 Alumina의 소결거동과 기계적 성질에 미치는 Al 첨가량의 영향," *요업학회지*, **34**(5), 519-527 (1997).
- 13 N. Claussen, "Umwandlungsverstärkte Keramische Werkstoffe," *Z. Werkstofftech.*, **13**, 138-147 (1982).
14. 김경환, 이홍림, 이형민, 홍기곤, "SiC의 산화에 의한 Al_2O_3 /SiC 복합체의 제조," *요업학회지*, **34**(5), 535-543 (1997).
- 15 J. Zhao et. al., "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 3039-41 (1994)
16. I. Lavin et. al., "Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC Nanocomposites," *Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 254-256 (1995).
17. W.H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, 16-3 Sintering Additives pp.131-134, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH, 1970.
18. 이준근, 세라믹스의 기계적 특성, pp.157, 반도출판사, 1994.