

반응소결법에 의한 Al_2O_3/Fe 복합재료 제조

김승희*, 윤여범

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

*포항공대 항공재료연구소센터겸직, 포항, 790-784

(1998년 11월 18일 접수)

Fabrication of Al_2O_3/Fe composite by reaction sintering

Song Hee Kim* and Yeo Bum Yun

Department of Materials Engineering and Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

*Jointly associated with Advanced Aeronautical Materials Research Center, Pohang University of Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received November 18, 1998)

요 약 Al_2O_3/Fe 복합재료 제조는 반응소결법에 의한 2단계 공정을 통해서 제조되었으며 이 공정은 장비가 간단하고 near-net-shape이 가능한 장점이 있다. Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하기 위해서 1차로 650°C에서 5시간 동안 산화/환원 처리를 행하고 1200°C에서 2차로 소결처리를 행하였다. 제조된 복합재료의 상분석결과 $\alpha-Fe$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ 가 주된 상이었고 소량의 $FeAl_2O_4$ 가 검출되었다. 이 소량의 $FeAl_2O_4$ 상은 Fe가 Al_2O_3 기공을 채우는 것을 방해함으로써 소결동안 미세구조 내에 약간의 기공을 발생시킨다.

Abstract An Al_2O_3/Fe composite was synthesized through the double stage processes by a reaction sintering which requires simple process and equipments but provides near-net-shape. a reduction/oxidation process for 5 hrs at 650°C was followed by sintering at 1200°C to form an Al_2O_3/Fe composite. The composite processed through the double stage sintering are mainly consists of $\alpha-Fe$ and $\alpha-Al_2O_3$ with minor amount of $FeAl_2O_4$, a spinell structure which is known to prevent Fe from filling up the pores and good contact with Al_2O_3 particles.

1. 서 론

최근 세라믹의 취성 문제를 해결하기 위해서 고온 안정성과 금속의 연성을 갖는 세라믹/금속 복합재료 제조에 많은 관심이 모아지고 있다. 이러한 복합재료 제조 방법에는 미리 합금화시킨 분말을 이용한 Hot Pressing이나 Squeeze casting이 사용되고 있으나 부가적인 성형공정이 필요한 단점이 있다.

그러나 원료분말을 이용한 분말공정은 금속과 세라믹의 조성제어나 체적분율의 제어가 용이하고, 입자분산효과가 우수하며 near-net-shape이 가능한 장점이 있다. 현재 위와 같은 분말야금(powder metallurgy) 공정을 이용하여 세라믹/금속 복합재료를 제조하는 기술[1-7]에는 (1) 혼합분말을 이용한 반응소결, (2) DIMOX(directed metal oxidation)공정, (3) 세라믹/금속 혼합분말의 ball-milling을 이용한 고상환원 등이 있다.

가장 최근에 개발된 산화형성(oxidation-forming) 기술은 Al과 Al_2O_3 분말 혼합물을 이용한 Al_2O_3 의 반응소결(reaction bonded aluminum oxide, RBAO)에 기초를 두고 있다[8-13]. 이 공정에서 attrition milling을 한 분말성형체는 2단계 가열공정에 의해서 반응결합 되어지고, 가열공정과 Al: Al_2O_3 비, 성형압이 미세구조를 제어하는데 이용된다.

RBAO 공정은 수축률이 낮고 저온에서 합성이 가능하기 때문에 조대한 반응입자들을 결합시킬 수 있는 이상적인 공정이며, 현재 이 기술은 mullite 세라믹스를 제조하는데 응용되고 있다. 반응소결 공정과 관련된 모든 반응들은 소결시에 발생하는 수축을 거의 완전히 보상해 줄 수 있는 체적팽창과 관련이 있고 이 기술은 수축이 없는 즉, near-net-shape이 가능하도록 개선될 수 있다.

본 연구에서는 이 공정과 유사한 방법으로 Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하였다. Al_2O_3 로 강화된 Fe 복합재료는

다른 철강 재료에 비하여 우수한 내고온 산화성과 낮은 밀도를 갖기 때문에 차량의 연소 및 배기장치의 경량구조 재료로 가능성이 높은 재료이다.

반응물질로 Fe_2O_3 분말과 Al 분말을 이용하였으며, Fe_2O_3 의 Fe로의 환원과 Al의 Al_2O_3 로의 산화반응을 이용하여 Fe_2O_3 와 Al의 정량적인 혼합분말이 복합재료로 반응소결 되는 중간 공정을 조사하고, 치밀한 복합재료 제조 가능성에 대한 평가를 본 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

고순도의 Fe_2O_3 (5 μm , 99.97%) 분말과 Al(74 μm , 99.99%) 분말을 몰비 1:2로 섞어 isopropanol 용액 속에서 1 시간 동안 볼밀링을 행한 후, 혼합분말을 진공 oven에서 건조하였다. 건조된 혼합분말을 이용하여 직경 30 mm, 높이 3 mm인 pellet 성형체를 1차로 50 MPa의 성형압을 가하여 제조한 후 균일한 밀도분포를 위하여 2차로 400 MPa의 CIP(cold isostatic press)를 가하였으며 제조된 성형체의 성형밀도는 측정 결과 3.354 g/cm³이었다. Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하기 위한 반응소결은 성형체를 불활성 분위기(N_2)의 진공로에 장입한 후 2단계의 반응공정에 의해서 행하였다.

반응소결은 Al 용점 부근의 온도인 650°C에서 5시간 동안 1차 소결을 행한 후 1200°C에서 20시간 동안 2차 소결을 행하였다.

제조된 복합재료의 미세구조 및 상분석은 주사전자현미경과 EDX, X-선회절 분석기, ESCA를 이용하였으며 관찰전에 다이아몬드 절삭기로 절단후 연마지로(#600, 1000, 1200) 연마를 행하였고 최종적으로 1 μm 의 다이아몬드 suspension으로 최종연마를 행하였다. 또한 제조된 복합재료의 밀도 및 기공률 측정을 위해서 ASTM C373의 아르키메데스 원리를 이용하였으며, 비이커스 경도기를 이용하여 1 kg의 하중을 부여하여 경도시험을 행하였고 경도값은 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하기 위해서 650°C에서 5시간 동안 1차 소결처리한 시편을 x-선 회절분석기를 이용한 분석결과이며, Fig. 1(b)는 치밀한 Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하기 위해서 1200°C에서 20시간 동안 2차 소결처리를 행한 복합재료에 대한 상분석 결과를 나타낸다.

650°C에서 1차 소결처리를 행한 시편의 경우 α -Fe,

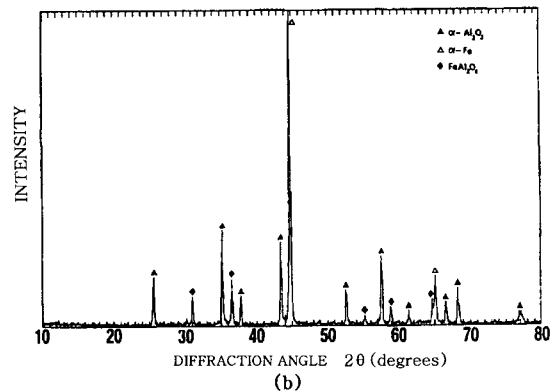
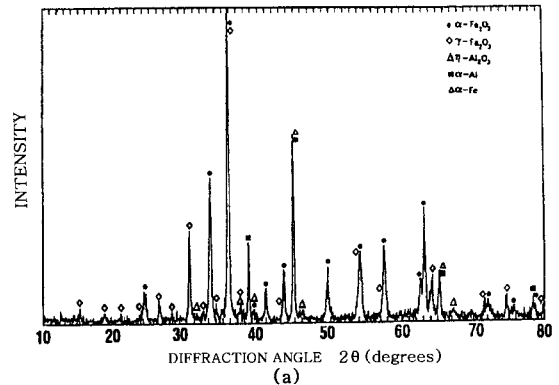


Fig. 1. X-ray diffraction analysis of sintered samples: (a) sintered for 5 hrs at 650°C (b) sintered for 20 hrs at 1200°C.

α -Al, α - Fe_2O_3 (hematite)와 소량의 γ - Fe_2O_3 (maghemite)와 η - Al_2O_3 가 검출되었다.

1200°C에서 20시간 동안 2차 소결처리를 행한 경우는 α -Fe, α - Al_2O_3 가 주요 성분이었으며 고온 spinel상인 $FeAl_2O_4$ (hercynite)가 소량 검출되었다. 이와같은 소결공정에 의해서 제조된 복합재료의 소결밀도 및 기공률(porosity) 측정결과 소결밀도는 3.489 g/cm³이었고 기공률은 11%의 값을 나타내었다.

Fig. 2는 650°C에서 5시간 동안 1차 소결을 거친 후 1200°C에서 20시간 동안 2차 소결처리를 행한 Al_2O_3/Fe 복합재료에 대해서 주사전자현미경을 이용하여 후회절상(backscattering image)으로 찍은 미세구조와 EDX 분석결과를 나타낸 것이다. 제조된 복합재료에 대한 EDX 분석결과 밝은 영역(bright phase)은 Fe상임을 알 수 있으며 검은영역과 회색영역은 각각 $FeAl_2O_4$ 상과 Al_2O_3 상임을 알 수 있다. 또한 미세구조 사진에서 알 수 있듯이 완전한 2단계 소결처리를 행한 경우 미세구조내에 약간의 Fe상의 응집현상(agglomeration)이 발견되지만 비교적 α - Al_2O_3 상과 Fe상이 균일하게 잘 분포되어

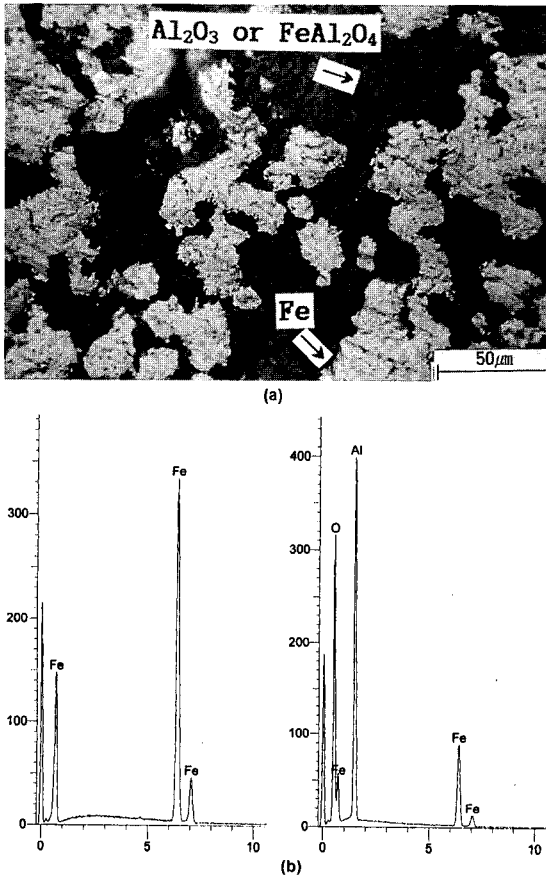


Fig. 2. SEM and EDX analysis results of double stage sintered sample: (a) backscattered electron image, (b) bright region (left) and dark region (right).

있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 650°C에서 1차 소결처리를 거친 후 1200°C에서 20시간 2차 소결처리한 복합재료에 대한 주사전자현미경 사진과 미세구조 내에 보충적으로 Al₂O₃상과 Fe상이 어떤 분포를 이루고 있는가를 비교 분석하기 위해서 EDX를 이용하여 X-ray mapping을 행한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2와 마찬가지로 밝은영역은 주로 Fe-rich 영역으로 나타났으며 나머지 검은영역과 회색영역은 Al-rich 영역으로 나타났다.

Fig. 1의 X-ray 회절분석결과와 Fig. 2와 Fig. 3의 EDX 분석결과로부터 최종적으로 만들어진 복합재료는 아래와 같은 반응에 의해 일어났음을 알 수 있었다.

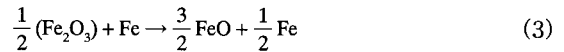
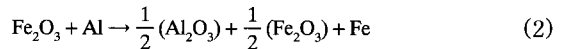


Fig. 1(b)의 X-ray 회절 분석결과는 복합재료내에 Fe, Al₂O₃, FeAl₂O₄상이 존재하였으며, 거의 모든 Fe₂O₃가 반응단계 동안 Fe로 환원됨을 의미한다. 그러나 이

반응은 완벽하게 일어나지 않고 Fe₂O₃와 Al의 산화/환원반응은 Al₂O₃가 형성되기 시작할 때 기존의 Fe₂O₃는 고온에서 FeO와 Fe로 분해되고 스피넬상(magnetite in hercynite)을 형성하기 위해서 Al₂O₃, Fe와 재결합하는 중간 반응과정을 포함하는 것으로 사료된다.

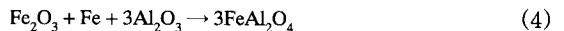
Fig. 4는 광전자분광법(electron spectroscopy for chemical analysis)을 이용하여 제조된 복합재료의 표면에 대한 성분분석결과를 나타낸다. Fig. 4(a)는 0~1000 eV 범위에서 관찰한 full scan spectrum이고, Fig. 4(b)~(d)는 각각 Fe 2p, Al 2p, O 1s에 대한 spectrum을 나타낸다. Fe 2p, Al 2p, O 1s에 대한 각각의 결합에너지는 709.6, 74.4, 530.7 eV였고 결합에너지의 분석결과 Fe와 Al₂O₃가 표면에 존재함을 알 수 있었다.

반응소결법을 이용하여 650°C에서 1차 소결 후 1200°C에서 2차 소결을 행하여 제조되는 Al₂O₃/Fe 복합재료는 아래의 반응에 기초를 두고 있다.

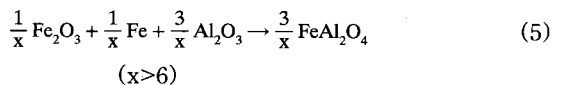


1085°C~1725°C 온도범위와 1기압의 산소분압하에 Fe₂O₃-Al₂O₃ 계에서는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 hematite 고용체 (Fe, Al)₂O₃와 corundum 고용체 (Al, Fe)₂O₃, 1:1상 (Fe₂O₃ · Al₂O₃) 고용체 그리고 과잉의 Fe₂O₃나 Al₂O₃ 또는 이 두 성분을 다 갖고있는 hercynite FeO · Al₂O₃(FeAl₂O₄)에서 magnetite FeO · Fe₂O₃ 고용체인 스피넬상 같은 결정상의 존재가 가능함을 알 수 있다 [14]. 이는 본 연구에서 X선 회절분석, EDX, ESCA 등을 이용한 분석결과와 잘 일치하고 있다.

Fe₂O₃와 Al₂O₃의 융점은 각각 1594°C, 2050°C이다. 2차 반응소결 후 관찰되는 스피넬 상은 다음과 같은 반응에 의해서 형성되는 것으로 사료된다.



Fe₂O₃/Al 분말 혼합 성형체가 650°C에서 1차 가열되고 1200°C에서 2차 가열되는 반응단계 동안 Fe₂O₃가 Fe로 환원되고 Al은 Al₂O₃를 형성하기 위해서 반응한다. Al₂O₃가 형성되기 시작함에 따라 Al₂O₃가(Fe₂O₃ · Al₂O₃) 고용체의 분리온도를 감소시키기 때문에 Fe₂O₃가 분리되는 것이 가능하며, 식(2)와 식(3)을 고려해 볼 때 다음과 같은 반응이 일어나는 것이 가능하리라 사료된다.



제조된 복합재료의 경도시험 결과 순수한 Fe나 Al₂O₃

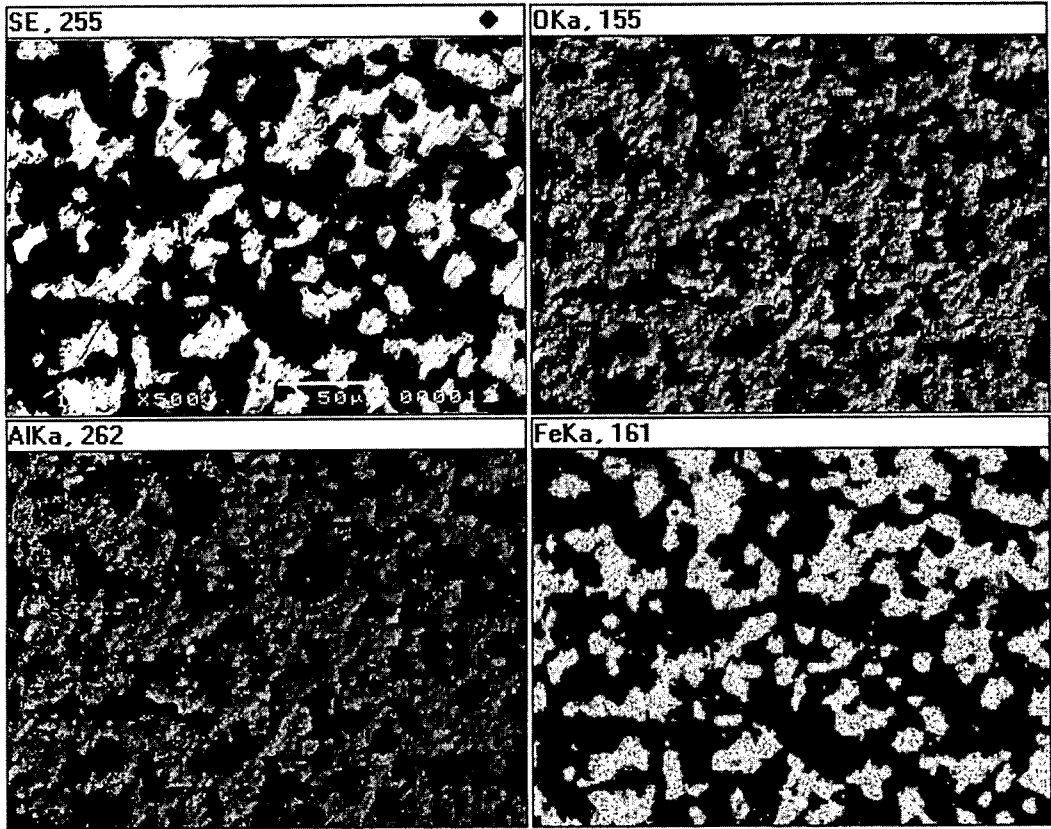


Fig. 3. SEM analysis of the double stage sintered sample and corresponding X-ray mapping showing the distribution of Al, O, and Fe.

의 경도보다 낮은 62 VHN의 경도값을 나타내었는데 이는 복합재료내에 존재하는 다량의 기공때문으로 생각되어진다. 따라서 원하는 복합재료 미세구조는 만들어졌지만 복합재료가 유용한 기계적 특성을 나타내도록 복합재료 제조시 소결밀도의 향상과 기공을 줄이는 방법에 대한 연구가 더 필요한 것으로 사료되어진다.

4. 결 론

반응소결법에 의해서 Al_2O_3/Fe 복합재료를 제조하기 위해서 2단계 소결처리를 행하였으며 1차 소결은 $650^\circ C$ 에서 5시간 행하였고 2차 소결은 $1200^\circ C$ 에서 행하였다. 각 소결 단계동안에 생성되는 생성물을 XRD 및 ESCA 분석결과 $650^\circ C$ 에서 1차 소결을 행한 경우는 $\alpha-Fe$, $\alpha-Al$, $\alpha-Fe_2O_3$ 가 주성분이었으며 소량의 $\gamma-Fe_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$ 등이 검출되었고, 한편 $1200^\circ C$ 에서 2차 소결한 경우 $\alpha-Fe$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ 가 주성분이었으며 소량의 고온 스피넬상인 $FeAl_2O_4$ 가 검출되었다.

미세구조 분석결과 미세구조 내에 약간의 Fe상의 응집현상이 발견되지만 비교적 $\alpha-Al_2O_3$ 상과 Fe상이 균일하게 잘 분포되어 있음을 알 수 있었다. 관찰되는 기공들은 스피넬상인 $FeAl_2O_4$ 와 관련이 있으며 이는 고온에서 안정한 상임에도 불구하고 반응소결동안 상대적 급냉에 의해 상온에서 스피넬상이 형성되고 형성된 스피넬상이 Fe상의 성장을 억제하고 소결동안 Al_2O_3 기공을 Fe상이 채우는 것을 방해하기 때문으로 사료된다. 그러나 이런 현상을 정확히 규명하기 위해서는 향후 고온에서 일어나는 중간반응(intermediate reaction)에 체계적인 연구가 필요하고 기공문제를 해결하기 위한 소결 기구에 대한 연구가 더 필요하다.

감사의 글

본 연구는 신소재공동연구소를 통하여 수여된 97년도 교육부 학술진흥재단 연구비에 의하여 진행되었으며 이에 감사드립니다.

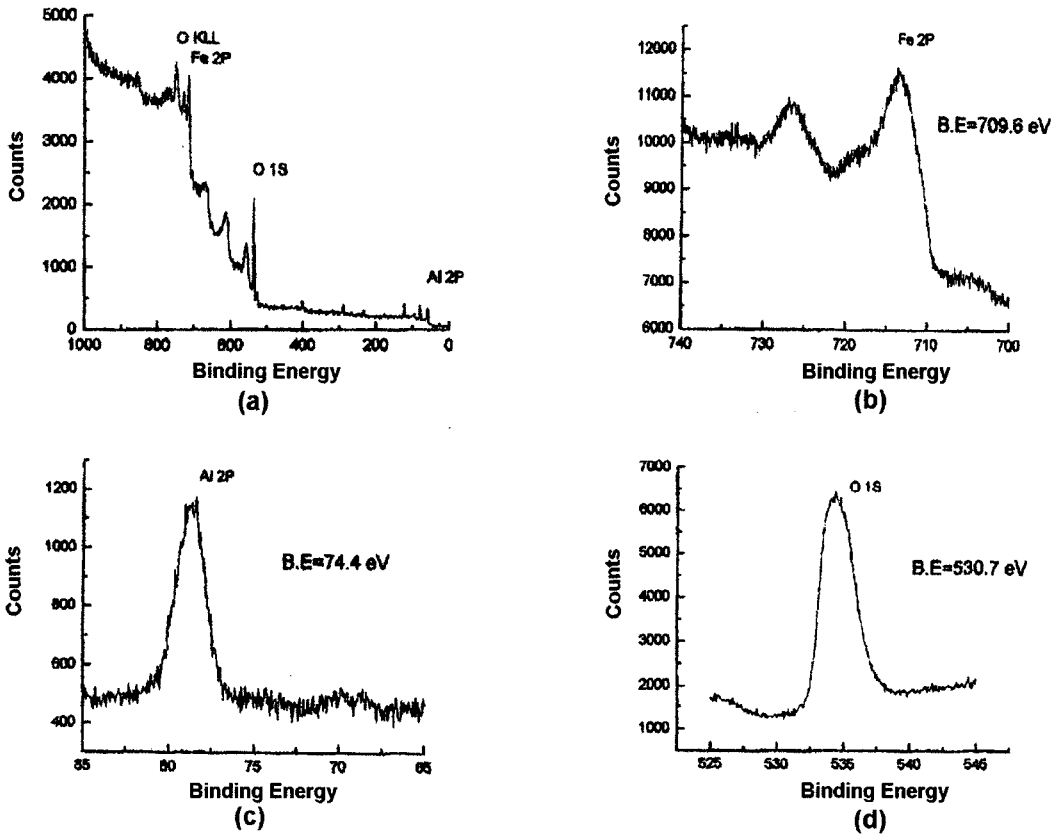


Fig. 4. Surface analysis of double stage sintered sample by ESCA: (a) full scan spectrum, (b) spectrum of Fe 2p, (c) spectrum of Al 2p, (d) spectrum of O 1s.

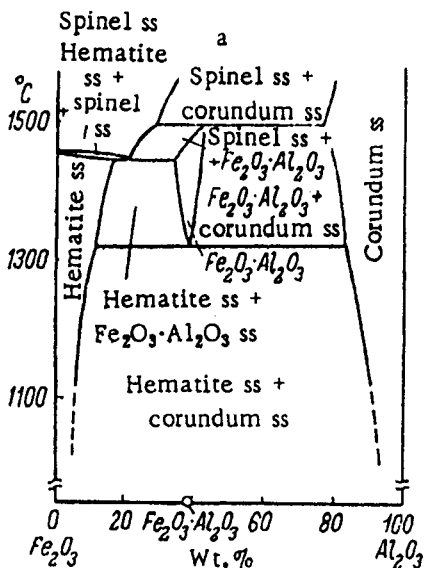


Fig. 5. Effect of partial oxygen pressure (1 atm) on the equilibrium in the subsolidus range of the system Fe-Al-O.

참고 문헌

- [1] M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker and E. Breval, J. Mater. Res. 1 (1986) 81.
- [2] A.S. Nagelberg, Mater. Res. Soc. Sympo. Proc. 155 (1989) 275.
- [3] N. Claussen, N.A. Travitzky and Suxing Wu, J. Ceram. Eng. Sci. Proc. 11(7-8) (1990) 806.
- [4] C.A. Andersson and M.K. Aghajanian, J. Ceram. Eng. Sci. Proc. 9(7-8) (1988) 621.
- [5] T. Watari, K. Ohta, T. Torikai and O. Matuda, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 1405.
- [6] Else Breval, Michael K. Aghajanian, John P. Biel and Stanislav Antolin, J. Am. Ceram. Soc. 76[7] (1993) 1865.
- [7] Vikram Jayaram, Rampada Manna, ManJunath G. Kshetrapal, Jaydeep Sarkar and SanJay K. Biswas, J. Am. Ceram. Soc. 79(3) (1996) 770.
- [8] N. Claussen, Tuyen Le and Suxing Wu, J. Eur. Ceram. Soc. 5 (1989) 29.
- [9] Suxing Wu, N. A. Travitzky and N. Claussen, Proc. of the 11th Rise International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Roskilde,

- Denmark (1990) 529.
- [10] Suxing Wu, A.J. Gesing, A. Nahum, N.A. Travitzky and N. Claussen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 277.
- [11] Suxing. Wu and Nils claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* 74(10) (1991) 2460.
- [12] Suxing. Wu, Dietmar Holz and Nils claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(4) (1993) 970.
- [13] Dietmar Holz, Suxing Wu, Sven Scheppokat and Nils Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(10) (1994) 2509.
- [14] N.A. Toropov, V.P. Barzakovskii, I.A. Bondar and Y.P. Udalov, *Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems, Vol. 11; Metal-Oxygen Compounds in Silicate Systems, Israel* (1972).