

저수축 반응소결 알루미늄/지르코니아 복합체의 제조

박정현 · 김용남 · 김성훈 · 강민수 · 송규호
연세대학교 세라믹공학과
(1999년 11월 4일 접수)

The Fabrication of Low Shrinkage, Reaction-Bonded Alumina/Zirconia Composite

Jeong-Hyun Park, Yong-Nam Kim, Sung-Hoon Kim, Min-Soo Kang and Kyu-Ho Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received November 4, 1999)

초 록

어트리션 밀링으로 분쇄한 Al과 Al₂O₃ 혼합 분말로 성형체를 제조한 후 1400°C이하의 온도에서 1시간 동안 산화 반응시킨 후, 1500°C와 1600°C의 온도에서 2시간 동안 제소결하였다. 분쇄 결과 사용된 볼의 미모로 ZrO₂가 원료 분말에 첨가되었고, Al 함량이 낮을수록 평균 입경이 작아졌다. 1200°C 이상의 온도에서는 산화반응에 의하여 생성된 미세한 Al₂O₃ 입자들에 의하여 소결이 진행되었다. 1400°C에서 열처리한 시편의 최고 쪼임강도는 166 MPa이었고 최고 경도값은 220 MPa이었다. 1600°C에서 2시간 동안 제소결한 결과 선수축률은 9~12%이었고, 상대 밀도는 95% 정도였다. 출발 물질의 Al 함량이 55 vol%인 시편의 쪼임강도와 경도의 평균값은 각각 513 MPa과 718 MPa이었으며, 쪼임강도에 대한 Weibull modulus는 약 16이었다.

ABSTRACT

The attrition-milled powder mixtures of Al and Al₂O₃ were oxidized below 1400°C for 1 hr and post-sintered at 1500°C and 1600°C for 2 hr. During attrition milling, ZrO₂ was added to the system by grinding effect of ZrO₂ balls. The average particle size of the powder mixtures was decreased by the attrition milling as the aluminum content decrease. Above 1200°C, sintering behavior was observed on the fine Al₂O₃ particles resulted from the oxidation of Al. The specimens heat-treated at 1400°C for 1hr showed the bending strength of 166 MPa and hardness of 220 MPa. The specimens post-sintered at 1600°C for 2hr had a linear shrinkage of 9~12% and a relative density of about 95%. After the post-sintering, the specimens having 55 vol% Al content revealed the bending strength of 513 MPa and hardness of 718 MPa. The Weibull modulus to the bending strength was about 16.

Key words : Al, Al₂O₃, ZrO₂, Attrition milling, Oxidation, Post-sintering

1. 서 론

Al₂O₃ 분말 성형체는 소결시 10~20%의 상당한 수축이 발생하여 소결체의 크기 제어가 어려우며, 소결후 가공이 힘들다는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 극복하려고 Al의 산화반응을 이용하여 소결하는 반응결합 알루미늄(Reaction-Bonding of Al₂O₃, RBAO)가 1989년 Claussen에 의하여 개발되었다.¹⁾ 반응 결합에 의한 소결은 Al이 Al₂O₃로 산화되면서 발생하는 부피 팽창으로 소결 수축을 상쇄하기 때문에 저수축 소결체를 제조할 수 있다. 따라서 크고 복잡한 형상의 성형체를 near net shape으로 소결할 수 있으므로 기계적 연마에 의한 손실을 줄일 수 있다.¹⁻⁷⁾ 그리고 소결 조제 없이 저온에서 소결할 수 있으며, 소결 조제 첨가에 의하여 입계에 형성되는 유리상이 존재하지 않으므로 고온에서의 기계적 물성이 우수하다. 반면 반응 기구 특성상 일반 소결체들에 비하여 기공율이 높다는 단점을 가지고 있다.

Al의 산화반응 기구는 Al의 용융 온도인 660°C를 경계로 하여 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. Al의 용융 온도인 660°C이하의 온도에서는 고상-기상에 의한 반응에 의하여 산화가 일어나고, 660°C이상의 온도에서는 액상-기상에 의하여 산화된다.¹⁻⁴⁾ 여러 연구자들의 실험 결과에 의하면, 우수한 기계적 물성을 가진 반응결합 알루미늄을 제조하기 위해서는 전체 산화반응에서 액상-기상에 의한 반응보다는 고상-기상에 의한 산화가 지배적으로 일어나는 것이 바람직하다고 알려져 있다.³⁾ 고상-기상에 의해서 산화되는 비율을 높이기 위해서는 Al을 미세하게 분쇄하여 입자 크기가 1 μm 이하까지 낮아지게 해야 한다.³⁾

지금까지의 연구들에 의하면 Al을 산화반응시켜 반응결합 알루미늄 제조시 중요한 공정 변수로서 Al의 입자 크기와 형상, Al과 Al₂O₃의 혼합 비율, 성형체의 성형 밀도, 승온 속도 등이 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 그리고 첨가제의 영향과 Al의 입자 크기를 줄이기 위한 어트리션 밀링의 영향 등도 많이 연

구되어 왔다.⁸⁾

본 연구에서는 Al과 Al₂O₃의 혼합 분말을 어트리션 밀링하여 분쇄한 후 가압 성형하여 제조한 시편을 산화반응시키고 재소결하였다. 반응소결하여 제조한 알루미늄나이트리드 복합체의 산화 반응 거동 및 최종 물성에 미치는 Al과 Al₂O₃의 혼합비 및 어트리션 밀링의 영향을 알아보려고 하였다. 그리고 출발 물질에 경도가 높아서 연마제로 이용되는 fused Al₂O₃를 첨가하여 기계적 물성을 높이려고 하였다. 재소결한 복합체의 꺾임 강도에 대한 신뢰도를 나타내기 위하여 Weibull modulus를 계산하였다.

2. 실험 방법

2.1. Al과 Al₂O₃의 혼합 분말을 사용한 성형체 제조

출발 원료로 평균 입경이 18.7 μm인 Al 분말(Junsei Chem. Co., Japan)과 #1000 mesh인 fused Al₂O₃ 분말(Sho-wa Denko, Japan)을 부피 비율로 25:75부터 85:15까지 10 vol% 간격으로 칭량하였다. 칭량 후 어트리션 밀(고려소재개발, KMD-1B)을 사용하여 700 rpm의 속도로 8시간 동안 에틸알코올(Duksan Chem. Co., Korea)을 용매로 사용하여 습식 분쇄, 혼합하였다. 분쇄시 알루미늄 재질의 용기와 지르코니아(Y-TZP) 볼을 사용하여 분쇄하였는데, 분쇄 효율을 높이기 위하여 직경이 각각 3 mm와 5 mm인 두 종류의 지르코니아 볼을 50 vol%씩 혼합하여 사용하였다.^{8,9)} 분쇄 후 입도 분석기(Particle Sizing Systems, Model 770 Accu-Sizer, Santa Barbara, California, USA)를 사용하여 평균 입자 크기와 입도 분포를 알아보았고 XRF 분석기(M18 XHF, MAC, Japan)를 사용하여 ZrO₂ 함량을 측정하였다.

Al과 Al₂O₃을 혼합, 분쇄한 다음 80°C의 건조기를 사용하여 24시간 동안 건조시켰고, 건조된 분말을 직경이 각각 15 mm와 30 mm인 두 종류의 원형 몰드를 사용하여 2,000 psi의 압력으로 일축가압성형하였다. 이 성형체를 20,000 psi의 압력으로 냉간정수압성형하여 성형체의 밀도를 증가시켰다.

2.2. 성형체의 산화반응 소결

Al과 Al₂O₃의 혼합 분말로 성형한 성형체를 siliconit furnace 내에서 1000°C까지는 2°C/min의 속도로, 1000°C에서 1400°C까지는 4°C/min의 속도로 승온시킨 후 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C의 온도에서 각각 1시간씩 유지시키며 산화반응 소결을 하였다. XRD 분석기(Rint-2000, Rigaku, Japan)를 사용하여 산화반응 후의 상변화를 조사하였다.

pellet 형태의 소결체를 다이아몬드 연마제로 1 μm까지 연마한 후 piston-on-3-ball 시험(H10K-C, Hounsfield Test Equipment, UK)을 하여 이축 꺾임강도를 계산하였다. 이 때 cross head speed는 0.5 mm/min로 하였고, 파괴시의 최대 하중을 측정 후 아래식을 이용하여 계산하였다.¹⁰⁾

$$\sigma = \frac{0.2387P}{t^2} \left[(1+\nu) \left(1 + \ln \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right) + (1-\nu) \left(\frac{a}{c} \right)^2 - (1+\nu) \ln \left(\frac{b}{c} \right)^2 - \frac{(1-\nu)}{2} \left(\frac{b}{c} \right)^2 \right]$$

여기서, P: 파괴시 시편에 인가된 하중, t: 시편의 두께, ν: 포아송 비(Poisson's ratio, for Al₂O₃ ν=0.25), a: 3개의 지지볼이 위치한 원의 반지름(a=6 mm), b: 시편 중심에 균일한 하중이 인가되는 평면 영역의 반지름(피스톤 단면에 해당하는 등가 반지름, b=0.6 mm), c: 시편의 반지름

그리고 표면 연마한 시편에 비커스 미소경도계(MXT-α3e, Matsuzawa Co., Japan)를 사용하여 경도값을 측정하였는데, 압입은 1 kgf의 하중으로 20초 동안 하였다.

산화반응 소결체의 미세 구조는 주사전자현미경(S-2700, Hitach, Japan)으로 관찰하였다.

2.3. 산화반응 소결체의 재소결

XRD 분석 결과 완전 산화되어 미반응 Al이 남지 않은 산화반응 소결체를 carbolite furnace를 사용하여 1500°C와 1600°C의 온도에서 2시간씩 재소결하였다. 재소결시 1300°C까지는 7°C/min로, 1500°C까지는 6°C/min로, 그리고 1600°C까지는 5°C/min로 승온하였다. 재소결체의 무게와 크기를 직접 측정하여 밀도와 수축률을 계산하였고, 다이아몬드 연마제로 1 μm까지 표면 연마한 후 위와 같은 방법으로 꺾임강도와 경도를 측정하였다. 그리고 분석 결과 가장 뛰어난 기계적 물성을 가진 시편의 꺾임강도에 대한 신뢰도를 알아보기 위하여 Weibull modulus를 계산하였다. 그리고 주사전자현미경으로 재소결한 시편의 미세 구조를 관찰하여 재소결 전과 후의 미세 구조 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al과 Al₂O₃ 혼합 분말의 분쇄 및 성형체 제조

Fig. 1에 어트리션 밀링후 Al과 Al₂O₃의 혼합비에 따른 입도 분포의 변화를 나타내었다. 분석 결과 Al의 함량이 높아질수록 평균 입자 크기가 점점 더 커짐을 알 수 있다. 연성의 Al보다는 취성의 fused Al₂O₃가 잘 분쇄되므로 Al₂O₃ 함량이 높은 쪽이 좀더 미세하게 분쇄된 것으로 생각된다. 어트리션 밀링후 정량 분석을 하였는데 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Al의 함량이 높고 Al₂O₃의 함량이 낮을수록 ZrO₂의 부피 분율이 감소하였다.

정수압성형 후 출발 물질의 Al 함량에 따른 성형체의 상대 밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 55 vol%까지는 Al 함량이 높아질수록 성형체의 상대 밀도가 증가하다가 그 이후 오히려 Al 함량이 높아질수록 상대 밀도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로는 성형체 내에 존재하는 연성의 Al 함량이 높아질수록 성형체의 상대 밀도가 높아지는 것으로 알려져 있다.²⁾ 그러나 본 실험에서는 55 vol%까

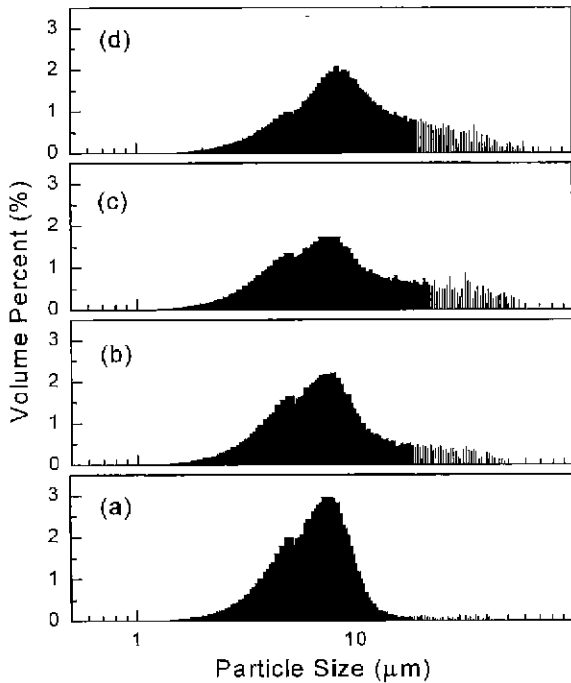


Fig. 1. Particle size distributions of powder mixtures after attrition milling at 700 rpm for 8 h. (a) 25Al/75Al₂O₃, (b) 45Al/55Al₂O₃, (c) 55Al/45Al₂O₃ and (d) 85Al/15Al₂O₃.

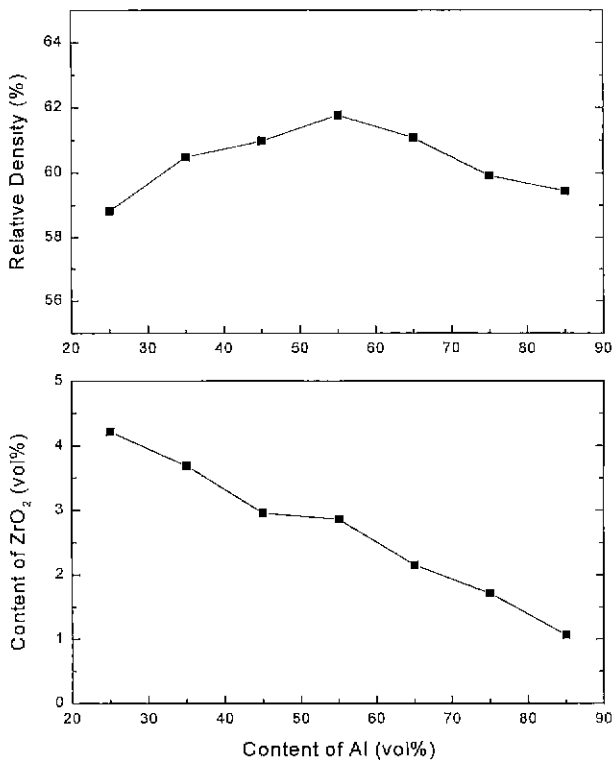


Fig. 2. Effect of Al content on density of green body after CIP with pressure of 20,000 psi and ZrO₂ content of powder mixtures after attrition milling at 700 rpm for 8 h measured by XRF.

지만 그런 경향을 나타내었는데, 이것은 8시간 동안의 Al 분쇄시 생성된 두꺼운 산화막에 의한 효과라고 생각된다. 어트리션 밀로 8시간 동안 분쇄하면 Al 입자 표면에 두꺼운 비정질 산화층이 형성되고, 이 두터운 산화층 때문에 성형시 압력을 받더라도 산화층 내부에 존재하는 연성의 Al 입자가 소성 변형하여 성형체의 밀도를 증진시키는데 제한을 받게 된 것이다. Suvaci와 Messing의 연구에서는 분쇄 시간의 증가와 함께 Al이 산화되는 양도 증가하면서 성형체의 밀도가 점점 낮아지는 실험 결과를 보여주고 있다.²⁾

3.2. Al/Al₂O₃ 성형체의 산화반응 소결

3.2.1 Al/Al₂O₃ 성형체의 산화반응 소결

Fig. 3에 Al과 Al₂O₃의 함량비가 각각 25:75, 55:45인 혼합 분말에 대한 DTA/TG 분석 결과와 온도 구간별 활성화 에너지의 변화를 나타내었다. TG 분석 결과를 살펴보면 약 480°C까지는 무게 감소를 보이고 있다. 분쇄되는 동안 Al 입자 표면에 흡착된 H₂O, H₂, C_xH_y 등이 떨어져 나가면서 무게가 감소하였다. 480°C이후부터는 산화반응 속도가 증가하면서 서서히 무게가 증가하였고, 특히 540°C 근처에서 커다란 발열 피크와 함께 빠른 무게 증가를 관찰할 수 있는데, 이것은 Al의 산화반응 속도가 최대에 도달하였음을 나타내는 것이다.^{2,3)} Al이 산화되어 부피가 팽창하면서 표면 산화막의 강도가 저하되어 균열이 발생하게 된다. 균열을 통하여 산소 기체가 입자 내부로 확산되기 쉬워졌으므로 산화반응 속도가 급격히 증가하게 된 것이다. 그리고 어트리션 밀링시 diaspor(α-Al₂O₃ · H₂O) 등과 같은 상태로 화학적 흡착되어 있던 H₂O가 분해되면서 표면 산화막의 균열 성장을 촉진시킨 것도 입자 내부로의 산소 확산이 쉬워진 요인이 되며,³⁾ Al과 Al₂O₃의 열팽창 차이에 의하여 균열이 생성된 것도 생각할 수 있다.⁴⁾ 계속 산화되면서 입자 표면에 생성된 산화막의 두께가 증가하게 되므로 입자 내부로의 산소 확산이 어려워져 반응 속도가 느려지는 것을 관찰할 수 있다. 660°C 부근에 Al의 용융으로 인하여 발생한 흡열 피크를 관찰할 수 있다. 이 온도 이후부터는 액상-기상 반응에 의한 산화가 진행된다. TG 곡선을 살펴보면 Al이 용융된 660°C 이후에 산화반응 속도가 다시 한번 증가하는 것을 알 수 있다. 고상으로 존재하던 Al이 용융에 의하여 팽창하면서 산화막으로 둘러싸인 입자의 내부 압력이 증가하게 되고 용융된 Al이 미세 균열을 통하여 입자 외부로 용출되면서 산소와 반응하였기 때문이다.

Claussen 등의 연구 결과에 의하면 비등온 반응에서의 무게 변화(ΔW/W₀)에 대한 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁴⁾

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{RT^2}{\epsilon \Delta H} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 R: 기체 상수, ε: 상수

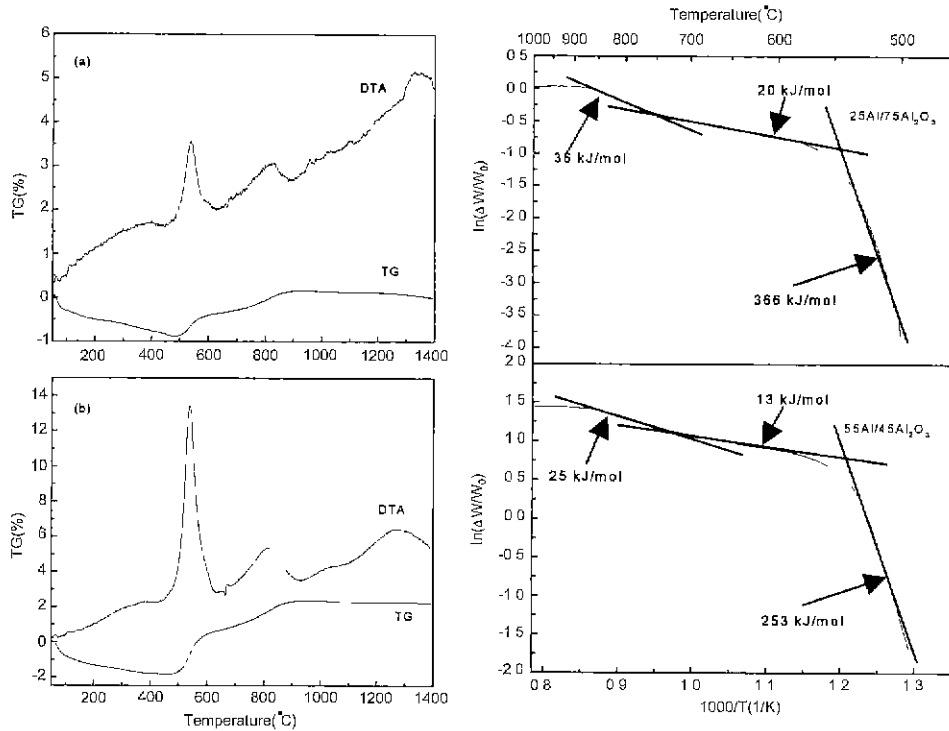


Fig. 3. TG/DTA curves and nonisothermal reaction data of (a) 25Al/75Al₂O₃ powder and (b) 55Al/45Al₂O₃ powder during oxidation.

(1)식을 이용하여 $\ln(\Delta W/W_0)$ 와 $1/T$ 에 대한 그래프를 그려 기울기로부터 Fig. 3의 활성화 에너지를 계산하였는데, 이 때 TG로부터 무게 변화를 구하였다. 500°C부근에서의 활성화 에너지는 Al과 Al₂O₃의 혼합비가 25:75, 55:45인 두 종류의 분말에 대하여 각각 366, 253 kJ/mol으로서 매우 높은 값을 나타내고 있는데, 이것은 Al 입자 표면의 두꺼운 산화막을 통한 Al 이온의 이동과 입자 내부로 산소가 확산되기 어렵다는 것을 의미한다. 550°C부근에서 활성화 에너지가 서서히 낮아져서 700°C 근처에서 각각 20, 13 kJ/mol에 이르게 되는데 앞에서 언급한 것처럼 Al 입자 표면 산화층의 미세 균열이 성장하여 산소의 확산이 쉬워졌기 때문이다. 그 이후 다시 활성화 에너지가 36, 25 kJ/mol까지 높아지는 것은 용융된 Al이 미세 균열을 통하여 산화층을 뚫고 입자 밖으로 용출되어야 산화반응이 진행될 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4에 Al과 Al₂O₃의 부피비가 55:45인 시편의 온도 변화에 따른 상의 변화를 나타내었다. 800°C이상의 온도에서는 Al 피크가 나타나지 않는데, 8시간의 분쇄에 의하여 입자가 많이 산화된 상태이고 입자가 미세하므로 산화가 일찍 종결된 것이다. 600, 800, 1000°C에서 열처리한 경우 γ -Al₂O₃ 피크를 볼 수 있는데, 이것은 저온에서의 산화반응에 의해 생성된 γ -Al₂O₃가 α -Al₂O₃으로 완전한 상전이하지 못했기 때문이다. 그러나 1200°C에서는 완전히 상전이하여 γ -Al₂O₃ 피크가 나타나지 않는다. γ -Al₂O₃는 1100~1200°C 사이의 온도에서 α -Al₂O₃ 상으로 완전히 상전이하고, 이 때

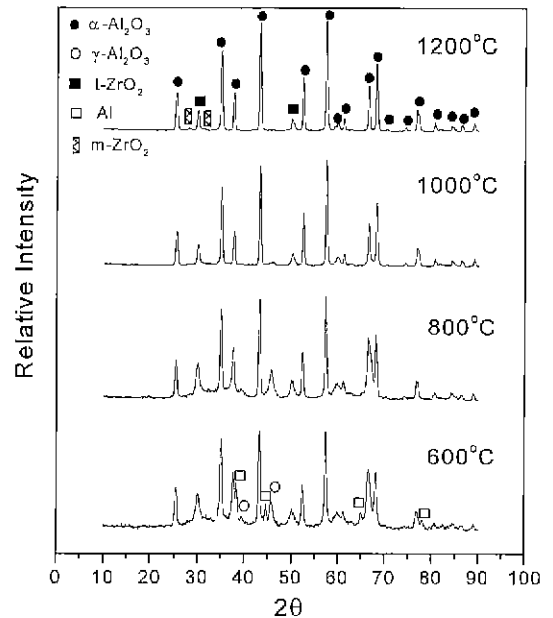


Fig. 4. XRD patterns of 55Al/45Al₂O₃ specimen after oxidation at various temperatures.

약 20%의 부피 감소가 발생한다고 알려져 있다.²⁾ 그리고 t-ZrO₂와 m-ZrO₂의 피크를 볼 수 있는데, 이것은 어트리션 밀링시 사용된 지르코니아 재료의 불과 분쇄날이 마모되어 첨가된 것이다.

3.2.2 산화반응 소결체의 물성 변화 및 미세 구조

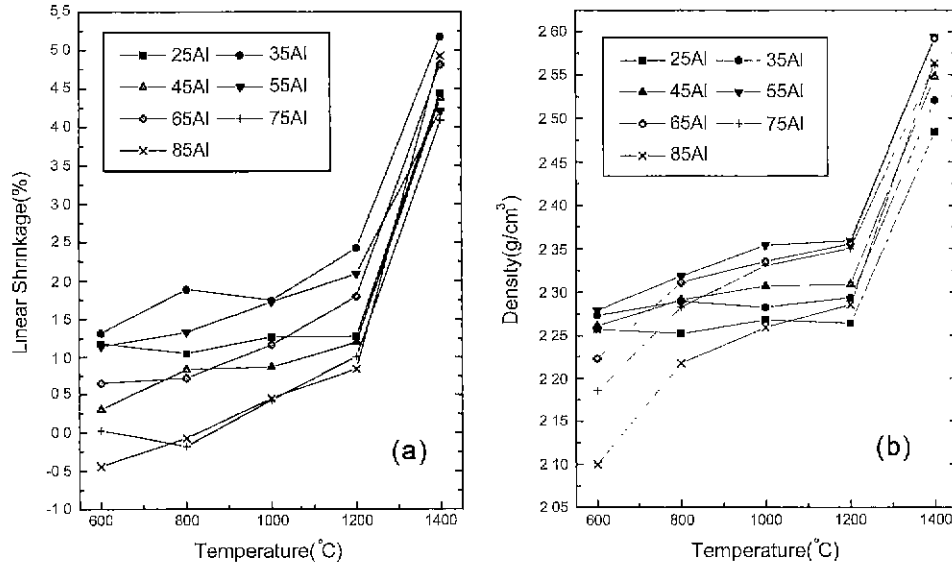


Fig. 5. Effects of oxidation temperature on (a) linear shrinkage and (b) densification on various Al contents.

Fig. 5에 산화반응 온도에 따른 수축률과 밀도 변화를 나타내었다. 분석 결과 1200°C까지는 커다란 변화 없이 점진적으로 증가하지만 1200°C이후 급격히 증가하는데, 이것은 소결이 진행되었기 때문이다. 저온부의 수축률을 살펴보면 Al의 함량이 높은 경우 수축보다는 오히려 팽창하는 것을 알 수 있는데, 이것은 시편 내부에 존재하는 다량의 Al이 산화되면서 시편이 전체적으로 팽창한 것이다. 그러나 1200°C이후 산화반응보다 소결이 우세하게 진행되면서 그런 경향성은 살펴볼 수 없었다. 밀도 변화를 살펴보면 저온 쪽에서 Al 함량이 높을수록 낮은 밀도를 보였는데, 이것은 시편이 수축보다는 오히려 팽창하고 시편 내부에 밀도가 낮은 미반응의 Al이 잔존하기 때문에 산화되지 않은 Al의 양이

많아질수록 밀도가 떨어지는 것이다. 그러나 1200°C이상에서 소결이 진행되면서 그런 경향성은 없어졌고, 오히려 Al의 함량이 높은 시편의 경우 밀도가 더 높아졌다. 소결 진행과 함께 출발 물질의 Al 함량이 높은 시편의 밀도가 더 높게 나타나는 이유는 산화반응을 통하여 새로 생성된 미세한 Al₂O₃ 입자에 의해 소결이 잘 진행되어 치밀화된 정도가 더 높기 때문이다.³⁾

Fig. 6에는 산화반응 온도에 따른 꺾임강도와 경도의 변화를 나타내었다. 산화반응 온도가 높아질수록 꺾임강도와 경도가 증가하는데, 특히 1200°C이상의 온도에서는 소결의 진행과 함께 꺾임강도와 경도가 크게 증가하였다. 1400°C에서 1시간 동안 열처리한 경우 최고 166 MPa의 꺾임강도와

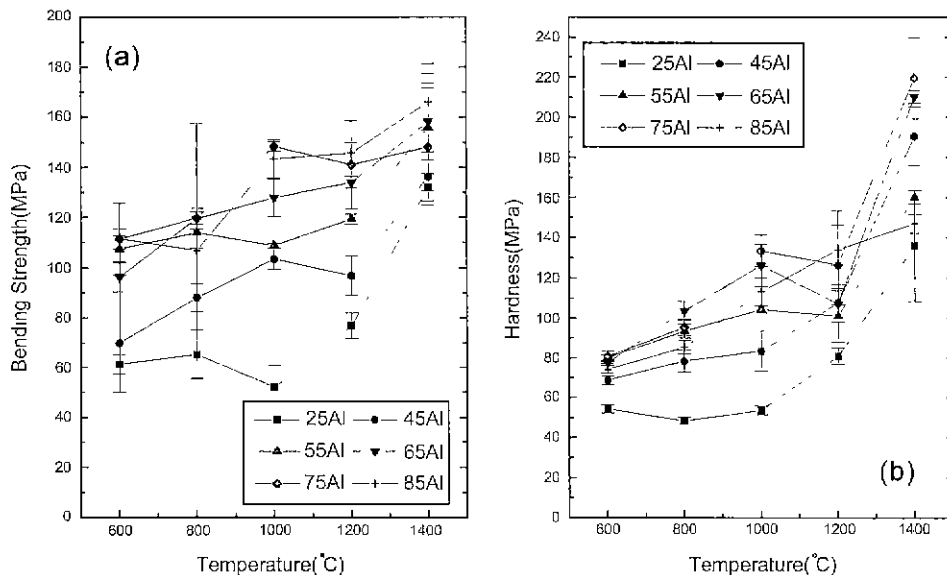


Fig. 6. Effects of oxidation temperature on (a) linear shrinkage and (b) densification on various Al contents.

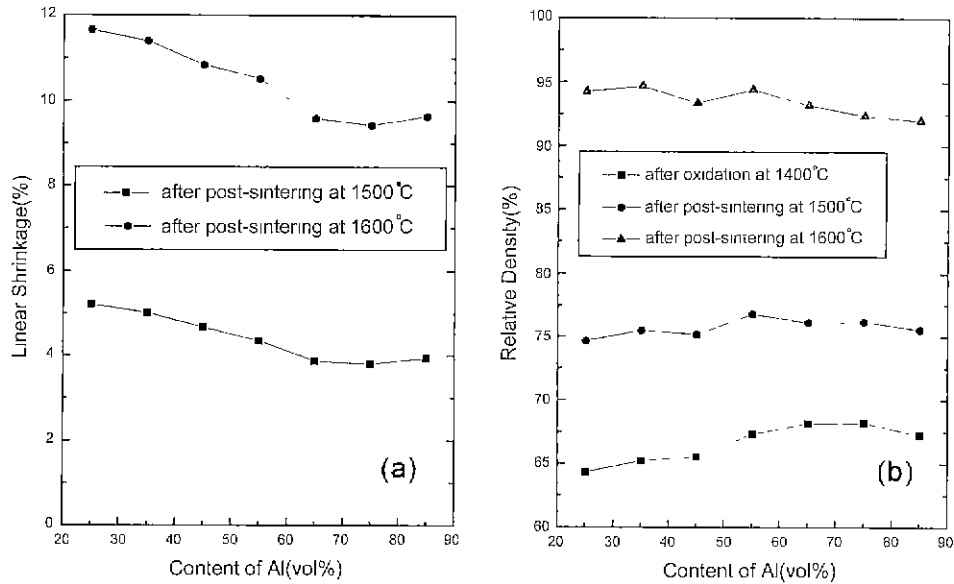


Fig. 7. Effects of Al content on (a) linear shrinkage and (b) densification for the specimens post-sintered for 2 h at 1500°C and 1600°C.

220 MPa의 경도를 얻었는데, 소결이 완결되지 않은 다공성 상태이므로 낮은 특성값들을 나타내었다.

3.3. 산화반응 소결체의 재소결

완전히 산화되어 미반응 Al이 존재하지 않는 시편을 1500°C와 1600°C의 온도에서 2시간씩 재소결하였다. Fig. 7에 출발 물질의 Al 함량과 재소결 온도를 변수로 하여 수축률과 밀도 변화를 나타내었다. 1500°C에서 재소결한 경우 5% 전후의 수축률을 나타내었고, 1600°C에서 재소결한 시편들은 9~12%사이의 비교적 높은 수축률을 나타내었다. 그리고 출발 물질에서 Al의 함량이 높아질수록 수축률이 낮아지는 경향을 보였다. Fig. 7(b)에서 알 수 있듯이 재소결 전 매우 낮은 밀도를 갖던 산화반응 소결체들이 1600°C에서 2시간 동안 재소결한 후에는 이론 밀도의 95% 부근까지 높아졌다. 재소결하지 않은 시편은 출발 물질의 Al 함량이 높을수록 밀도가 높아지는 경향을 보였지만, 1500°C에서 재소결한 시편은 Al 함량의 영향이 나타나지 않았고, 1600°C에서 재소결한 시편들은 오히려 출발 물질의 Al 함량이 높을수록 밀도가 약간씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 1400°C이하의 온도에서 진행되는 소결은 주로 산화반응에 의하여 새로 생성된 미세한 Al_2O_3 입자들에 의해서이다. 그러므로 출발 물질에 Al 함량이 높았었던 시편 내에는 새로 생성된 미세한 Al_2O_3 입자들이 많이 존재하여 치밀화된 정도가 다소 높게 나타난 것이다. 그러나 1600°C에서 재소결한 시편들의 경우 산화반응이 많이 발생한 시편일수록, 다시 말해서 출발 물질에서 Al의 함량이 높을수록 반응소결체들의 밀도가 떨어지는 것은 산화반응 기구 중 액상-기상 반응 기구에 의한 것으로 생각된다. Al이 용융되면 표면 산화막을 뚫고 외부로 용출되어 입자 외부에서 산화하게 되며, 이 때 산화막 내부

는 기공으로 남게 된다.⁴⁾ 소결이 진행되면서 Al 내부는 닫힌 기공이 되기 때문에 소결에 의한 치밀화가 방해될 것이다. 그리고 출발 물질에서 Al의 함량이 높을수록 평균 입경이 더 컸으므로 치밀화가 어려웠을 것이다. 이런 경향성은 Fig. 8의 미세 구조 사진에서 잘 확인할 수 있는데, 출발 물질의 Al 함량이 높을수록 기공율이 높아지고 있는 것을 잘 볼 수 있다. Fig. 8(a)는 1400°C에서 열처리한 시편의 미세 구조 사진이며 1200°C 이상의 온도에서 소결이 진행되어 입자들이 서로 결합되기 시작한 것을 확인할 수 있다. 재소결 온도가 1500°C에서 1600°C로 높아지면서 치밀화가 더욱 진행됨을 볼 수 있다.

Fig. 9에 재소결한 시편들의 꺾임강도와 경도 변화를 나타내었다. 출발 물질의 Al 함량이 55 vol%였었던 시편의 꺾임강도와 경도 평균값이 가장 높게 나타났는데, 그 값은 각각 513 MPa와 718 MPa이었다. 원료 분말 분쇄시 첨가된 상당량의 ZrO_2 에 의하여 513 MPa라는 높은 꺾임강도를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다. Matsumoto 등의 연구에 의하면 ZrO_2 함량이질수록 꺾임강도값이 높아지는 경향을 나타내었고, 약 15 mol% 정도에서 650 MPa의 꺾임강도를 얻었다.¹¹⁾ 이 시편을 재소결한 후 측정된 꺾임강도 값과 파괴 확률을 이용하여 Fig. 10의 Weibull plot을 얻었고, Weibull modulus는 약 16이었다.

결 론

에트리션 밀링으로 분쇄한 Al과 Al_2O_3 혼합 분말로 성형체를 제조한 후, 1400°C 이하의 온도에서 산화반응시키고 1500°C와 1600°C의 온도에서 재소결하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

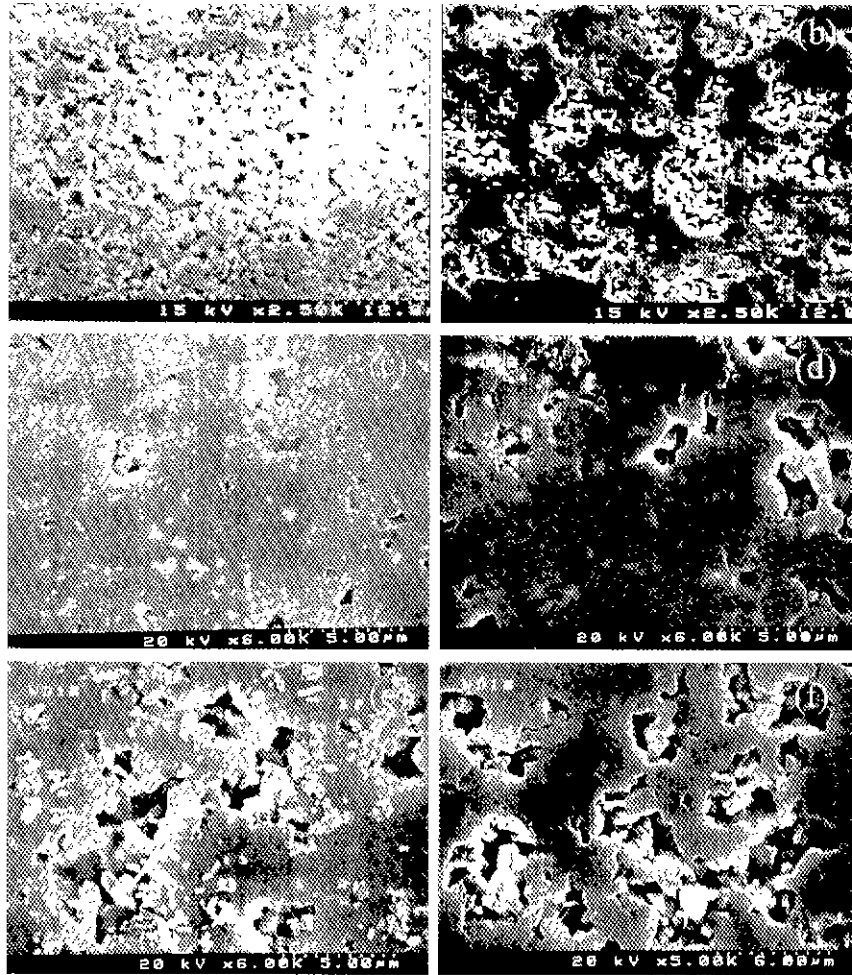


Fig. 8. SEM photographs of specimens oxidized for 1 hr and post-sintered for 2 h. (a) 55Al/45Al₂O₃ specimen oxidized at 1400°C, (b) 55Al/45Al₂O₃ specimen oxidized at 1500°C, (c) 25Al/75Al₂O₃ specimen oxidized at 1600°C, (d) 45Al/55Al₂O₃ specimen oxidized at 1600°C, (e) 65Al/35Al₂O₃ specimen oxidized at 1600°C and (f) 85Al/15Al₂O₃ specimen oxidized at 1600°C.

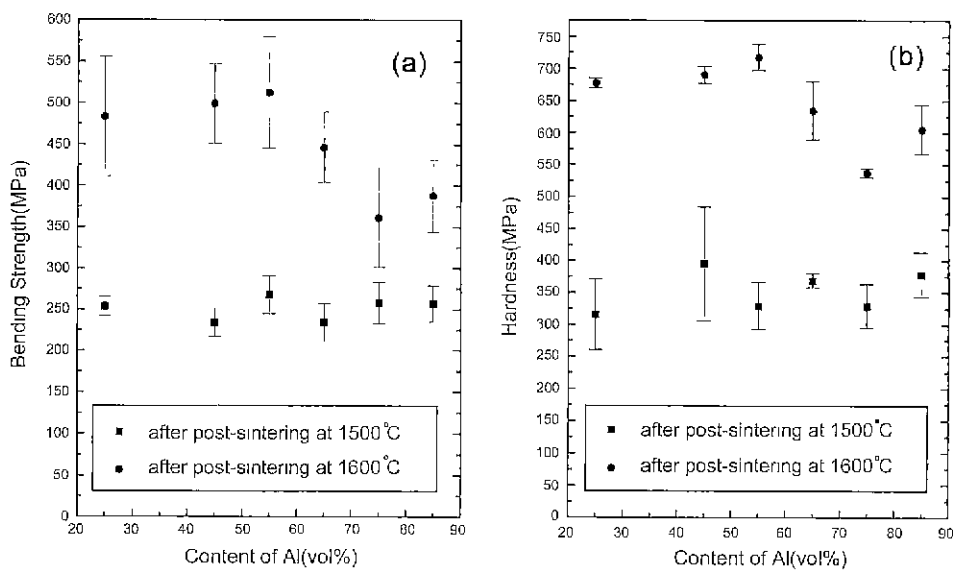


Fig. 9. Effects of Al content on (a) bending strength and (b) hardness for the specimens post-sintered for 2 h at 1500°C and 1600°C.

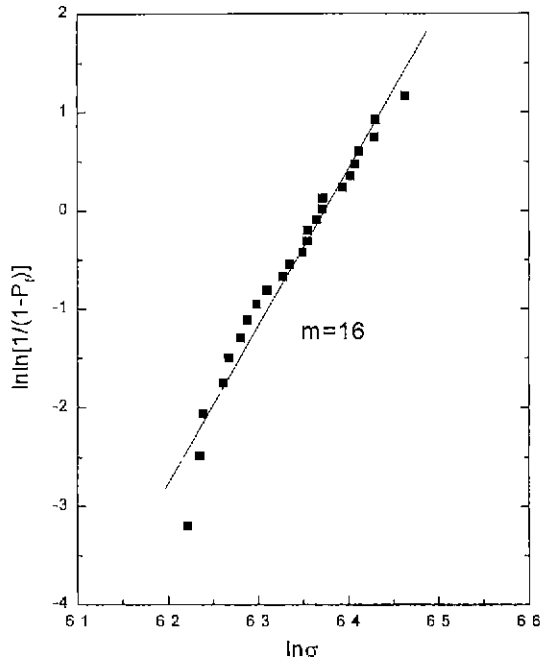


Fig. 10. Weibull plot of 55Al/45Al₂O₃ specimen post-sintered at 1600°C for 2 h.

1. Al과 Al₂O₃의 혼합 분말 분쇄시 Al의 함량이 낮을수록 평균 입경이 낮아졌다. 어트리션 밀링으로 상당량의 지르코니아가 원료 분말에 마모되어 첨가되었다. 분쇄되는 동안 Al 입자의 표면에 두꺼운 비정질 산화층이 형성되어 성형시 치밀화가 방해받았다.

2. 분쇄되는 동안 입자 표면에 흡착되어 있던 유기물들이 분해되면서 약 480°C까지는 무게 감소를 보였으며, 540°C 부근에서 고상-기상 반응에 의하여 가장 빠른 반응 속도를 나타내었다. 분쇄되는 동안 미세한 Al 입자의 상당 부분이 산화되었으므로, 1000°C 이하의 비교적 저온에서 시편을 완전히 산화시킬 수 있었다.

3. 1200°C 이상의 온도에서는 Al의 산화반응에 의하여 형성된 미세한 Al₂O₃ 입자에 의하여 소결이 진행되었고 Al 함량이 높을수록 밀도가 높아지는 경향을 나타내었다. 1400°C에서 열처리한 경우 4~5%의 수축률을 보였고, 상대밀도 70% 미만의 낮은 밀도값을 나타내었다. 산화반응 온도의 증가와 함께 꺾임강도와 경도가 높아졌으며, 1400°C에서 산화 반응시킨 시편은 최고 꺾임강도와 경도는 각각 166 MPa, 220 MPa이었다.

4. 1600°C에서 2시간 동안 제조결한 결과 복합체의 상대 밀도가 95%까지 높아졌다. 출발 물질의 Al 함량이 55 vol%

인 시편의 꺾임강도와 경도의 평균값이 높게 나타났는데, 그 값은 각각 513 MPa, 718 MPa였으며, 꺾임강도에 대한 Weibull modulus는 약 16정도였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제 번호 : 96-0300-20-01-3)의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, T. Le and S. Wu, "Low-Shrinkage Reaction-Bonded Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 2389-2397 (1989).
2. E. Suvaci and G. L. Messing, "Processing Parameter Effects on the Reaction Bonding of Aluminum Oxide Process," *J. Mater. Sci.* **34**(13), 3249-3261 (1999).
3. D. Holz, S. Wu, S. Scheppokat and N. Claussen, "Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2509-2517 (1994).
4. S. Wu, D. Holz and N. Claussen, "Mechanism and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 970-980 (1993).
5. N. Claussen, N. A. Travitzky and S. Wu, "Tailoring of Reaction-Bonded Al₂O₃(RBAO) Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 806-820 (1990).
6. S. Wu, A. J. Gesing, N. A. Travitzky and N. Claussen, "Fabrication and Properties of Al-Infiltrated RBAO-Based Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 277-281 (1991).
7. N. Claussen and S. Wu, "Processing and Properties of Reaction-Bonded Al₂O₃(RBAO) and Mullite Ceramics," pp. 631-646 in *Ceramic Transaction, Vol. 22*, Ceramic Powder Science IV. Ed by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner. *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, OH, 1991.
8. 김일수, 강민수, 박정현, "RBAO 세라믹스 공정에서 어트리티 효율에 미치는 볼 크기의 영향," *한국요업학회지*, **35**(4), 406-412 (1998).
9. 김일수, 강민수, 박정현, "반응결합 강화 알루미늄 세라믹스의 제조에 관한 연구," *한국요업학회지*, **35**(4), 311-318 (1998).
10. ASTM Standard F394-78, pp. 466-450 in *ASTM Annual Book of Standard, Vol. 15.02*. Section 15. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1996.
11. Y. Matsumoto, K. Hirota and O. Yamaguchi, "Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Prepared from Coprecipitated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2677-2680 (1993).