

## 저수축 반응소결 알루미나 세라믹스의 제조

박정현 · 이현권 · 정경원 · 염강섭\*

연세대학교 세라믹공학과

남해요업(주)\*

(1992년 2월 15일 접수)

## Fabrication of Low-Shrinkage Reaction-Bonded Alumina Ceramics

Jeong-Hyun Park, Hyun-Kwuon Lee, Kyung-Won Chung and Kang-Sup Youm\*

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

Nam Hae Ceramics & Trading Co., Ltd.\*

(Received February 15, 1992)

### 요 약

산화 및 젖음조제를 첨가하지 않은  $Al_2O_3$ -Al계의 산화거동, 미세구조 및 물리적 특성 관찰을 통해 이러한 반응조제가 필요없는 저수축 알루미나의 제조 가능성을 제시하였다. Al이  $Al_2O_3$ 의 소결조제로만 작용하는 Al 10w/o 이하의 조성은 제외하였다. 본 실험범위내에서  $Al_2O_3$ -Al계의 산화는 유지시간의 영향을 받지 않고 주로 산화온도에 의존하고 있었다.  $Al_2O_3$ -Al 분말 혼합시 일어나는 Al 분말의 분쇄가 효과적이지 않은 경우, 산화시편내에는 Al의 첨가량이 증가함에 따라 column 구조가 발달하였으며 소결시 치밀화의 저해요인으로 작용하여 저수축  $Al_2O_3$  세라믹스 제조가 불가능하였다. 혼합되는  $Al_2O_3$ 의 분말특성에 의해 Al의 분쇄가 효과적인 경우에는 column 구조가 관찰되지 않아 치밀화가 향상되었으며 -2.7%의 크기변화, 상대밀도 81%의 소결체 제조가 가능하였다. 이상의 결과로부터 Al의 입자크기 감소, 50v/o 이하의 Al 첨가량, 성형밀도의 증가, 고밀도  $Al_2O_3$  제조용 분말사용 등의 조건하에서 산화 및 젖음조제의 첨가없이도 치밀한 저수축  $Al_2O_3$  세라믹스의 제조가 가능하다.

### ABSTRACT

Fabrication possibility of low-shrinkage alumina without oxidation and wetting agent was presented on the basis of observation about oxidation behavior, microstructure and physical characteristics of such reaction agents-free  $Al_2O_3$ -Al system. The composition less than Al 10w/o where Al can act as a sintering agent for  $Al_2O_3$  was excluded. Under the condition of present experiments oxidation of  $Al_2O_3$ -Al system was dependent not on holding time but mainly on oxidation temperature. In the case of Al powder not comminuted effectively during powder mixing of  $Al_2O_3$ -Al, columnar structure which would act as a hindrance to the densification during sintering developed more during oxidation with higher Al contents, and which made the fabrication of low-shrinkage  $Al_2O_3$  ceramics impossible. If Al powder was comminuted effectively due to co-mixed  $Al_2O_3$  characteristics, densification was improved because of no columnar structure and made the fabrication of sintered body with -2.7% dimensional change and 81% relative density possible. As a result, it is possible to fabricate dense low-shrinkage  $Al_2O_3$  ceramics without oxidation and wetting agent under conditions such as smaller particle size of Al, Al contents below 50v/o, higher green density of  $Al_2O_3$ -Al compact and the use of  $Al_2O_3$  powder used for high-density ceramics.

### 1. 서 론

세라믹스가 구조재료로서 금속에 비해 응용이 어려운 것은 세라믹스의 취성파괴로 인한 신뢰도 저하와 갑작

스런 온도변화에 따른 순간적인 파괴같은 재료물성적인 이유와 고밀도를 위해 일반적으로 필요한 15~20%의 많은 소결수축시 유발되는 형상변형, 이로 인한 균열발생, 최종소결체의 정확한 크기예측 및 복잡형상 제조가

어렵다는 것 등의 제조공정상의 이유를 들 수 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 현재 여러가지 연구가 진행되고 있는데, 취성 특성의 개선책으로는 섬유강화 혹은 휘스커강화 복합 세라믹스의 제조나, ZrO<sub>2</sub>의 마르텐사이트 변태를 이용한 고인성 세라믹스의 개발 등을 들 수 있다. 형상 변형의 원인인 성형체내의 불균일성이나 치밀소결시의 고수축으로 인한 문제를 최소화하기 위해서는 성형시 입자의 소성변형이 가능한 금속-세라믹 혼합분말을 이용하여 응력구배를 완화하거나 열처리시 첨가금속의 용융을 통한 입자의 재배열을 이용하여 성형체내 밀도구배를 균일화시키는 방법이 연구되고 있으며, 근본적으로는 성형체와 소결체의 크기 변화가 거의 없는 치밀한 세라믹스를 제조하는 방법이 연구되고 있다.

이 중 금속과 세라믹분말을 혼합하여 제조한 복합체가 수축으로 인한 변형을 최소화할 수 있음이 이미 보고<sup>1)</sup>된 바 있으며, 이러한 복합체를 제조하는 방법으로는 반응소결법을 이용하는 것이 통상적으로 되어 있다. 기존의 반응소결법은 RBSN(Reaction-Bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)이나 RBSC(Reaction-Bonded SiC)와 같은 비산화물계에 국한되어 있었으나 최근들어 용융금속의 직접 산화를 이용하여 산화물계에 적용한 DIMOX(Directed Melt Oxidation) 공정이 제시되었는데, DIMOX 공정을 이용한 세라믹스 제조연구에는 Lanxide 공정<sup>2-5)</sup>과 본 연구 내용인 저수축 RBAO(Reaction-Bonded Aluminum Oxide) 제조공정<sup>6-8)</sup>이 있다. 저수축 RBAO 제조공정이란 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 혼합분말 성형체를 열처리하여 Al의 산화반응으로 인한 부피팽창과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결로 인한 수축이 거의 균형을 이루게 하여 성형체와 소결체 사이에 부피변화가 거의 없는 알루미늄 제조를 목적으로 하고 있는 공정이다.

이 두 공정에서는 용융금속의 급격한 산화를 위해 젖음 및 산화조제(주로 미량의 Mg, Si와 Zn)<sup>2)</sup>를 사용하는데 Lanxide 공정에서는 이러한 반응조제의 사용이 필수적이다. RBAO 공정에서는 반응조제의 역할을 액상 소결시의 젖음조제(wetting agent) 같이 용융 Al이 고상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자에 잘 젖게하여 이로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 재배열을 통해 치밀화의 증진과 미세조직의 균일화를 꾀하는 것과 일정온도에서의 시간 유지만으로도 용융 Al의 급격한 산

화가 일어나게 하는 것을 목적으로 하고 있다. 그러나 기존의 보고<sup>7)</sup>를 살펴보면 반응조제를 첨가했을 경우 온도 증가에 따른 급격한 산화현상은 관찰되었지만 일정온도에서 시간 유지에 따른 급격한 산화는 거의 일어나지 않았으며, 금속 Al 분말의 표면 산화피막으로 인해 용융 Al의 유동이 매우 제한되어 전체적인 입자 재배열 과정도 존재하지 않았다. 아울러 반응조제의 역할에 대해서도 일반적인 제면화학에 기초한 개략적인 제안과 정성적인 실험결과만 있을 뿐 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계에 맞는 반응조제의 종류 선택 및 첨가량에 대한 이론적인 배경이 없으며, 주로 쓰이는 Mg, Zn도 증기압이 매우 커서 정확한 양의 첨가가 어렵고, 그 양 또한 매우 미량(0.5~1.0 w/o)이어서 실험조작시 반응조제 영향에 대한 연구결과와 신뢰도가 의문시 된다. 본 연구의 예비실험결과 적당한 출발분말과 실험조건하에서는 반응조제를 첨가하지 않아도 용융 Al의 커다란 표면용출 현상없이 온도증가에 따른 급격한 산화현상이 관찰되었으므로 반응조제를 배제한 저수축 RBAO 세라믹스의 제조가 가능하다고 생각된다.

본 연구에서는 저수축 반응소결 알루미늄 제조시 필수적인 첨가물로 인식되어온 반응조제를 첨가하지 않은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al계의 산화거동, 미세구조 및 물리적 성질을 관찰하였으며, 이를 통해 궁극적으로 반응조제의 첨가가 필요없는 치밀한 저수축 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 제조 가능성을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 다양한 특성의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 Al 분말을 조합하여 예비실험을 하였다. 그 결과 용융금속의 표면 용출을 최소화하면서 급격한 산화가 일어났던 상용 Al 분말(Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)과 A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Alcoa, U.S.A) 분말을 선택하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말특성이 산화에 미치는 영향을 비교하기 위해 그 특성이 상이한 A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IKEI Co., Japan)도 사용하였다. 각 출발물질내에는 반응조제로서 영향을 미친다고 이미 보고된 Mg, Si와 Zn이 존재하지 않거나 영향이 없을 정도의

Table 1. Characteristics of Starting Materials

Powder		Purity*	Avg. Part. Size#	Spec. Surt. Area#	Particle Shape#	Mg(ppm)	Si(ppm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A-12	99.6 w%	15.82 μm	5.32 m <sup>2</sup> /g	rounded	-	-
	A-16SG	99.7 w%	0.89 μm	10.66 m <sup>2</sup> /g	near spherical	-	-
Al	Junsei	>99.9 w%	23.06 μm	9.63 m <sup>2</sup> /g	flake	36.4 <sup>†</sup>	1517 <sup>‡</sup>

\*from the data of suppliers, †analyzed in this study

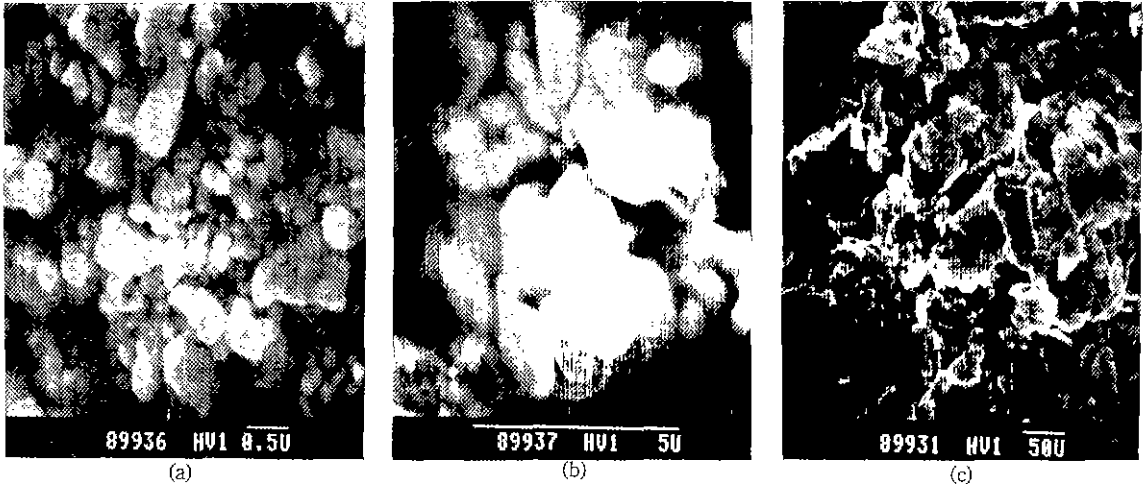


Fig. 1. SEM photographs of starting materials. A) A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B) A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C) Junsei Al

매우 미량이었다. 본 실험에서 사용한 출발물질의 분말 특성을 Table 1에 나타내었으며, 주사전자현미경 관찰 결과는 Fig.1과 같다. Al 분말의 평균 입자크기에 비해 비표면적 값이 상대적으로 큰 이유는 flake 형태의 특성 때문으로 생각된다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al의 조성은 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80 부피비로 하였다. 알루미늄 구석을 사용하여 24시간 동안 ball mixing하였으며, 혼합시 Al의 수화 및 산화를 방지하기 위해 혼합매로 에탄올을 사용하였다. 건조된 분말을 35 MPa의 압력으로 지름 10 mm, 두께 5 mm의 원판모양으로 일축성형한 후 172 MPa의 압력으로 냉간정수압성형하였다. 온도 증가에 따른 산화거동은 성형체를 2~5 °C/mm의 승온속도로 측정온도까지 가열한 후, 시간 유지없이 바로 급냉하여 관찰하였다. 일정온도에서 유지시간에 따른 산화거동은 각 조성의 성형체를 측정온도로 가열한 후 일정시간 산화시켜 급냉한 후 분석하였다. 소결체 제조는 더이상의 무게증가가 없었던 산화온도에서 시간 유지없이 바로 급냉시킨 시편을 4~6°C/min의 승온속도로 1500~1650°C의 온도범위에서 2시간씩 소결한 뒤 노냉시켜 제조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 산화 거동

##### 3.1.1. 산화에 미치는 온도의 영향

Fig.2에는 A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 시편의 무게 증가(%)와 이론적인 완전산화(100% 산화)를 기준으로 계산한 상대산화량(%)을 산화온도에 따라 나타내었다. 600°C 이

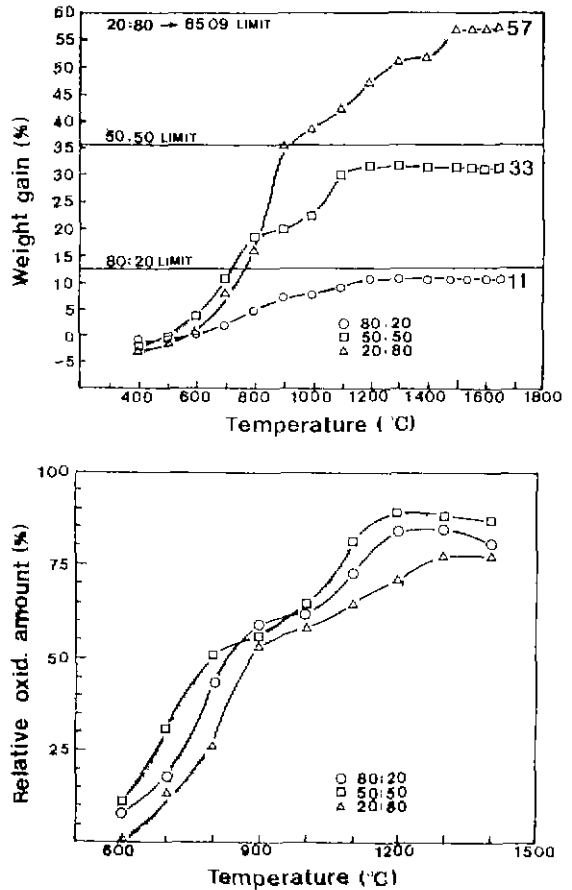


Fig. 2. Weight gain and relative oxidation amount as a function of temperature at each composition of A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al

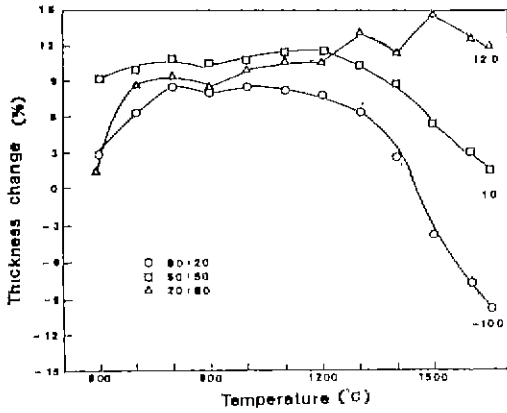


Fig. 3. Thickness change as a function of temperature at each composition of A-16SG  $Al_2O_3$ -Al.

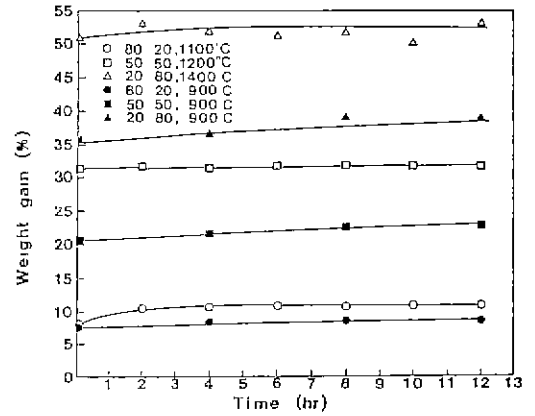


Fig. 4. Weight gain as a function of holding time at each temperature for A-16SG  $Al_2O_3$ -Al compositions.

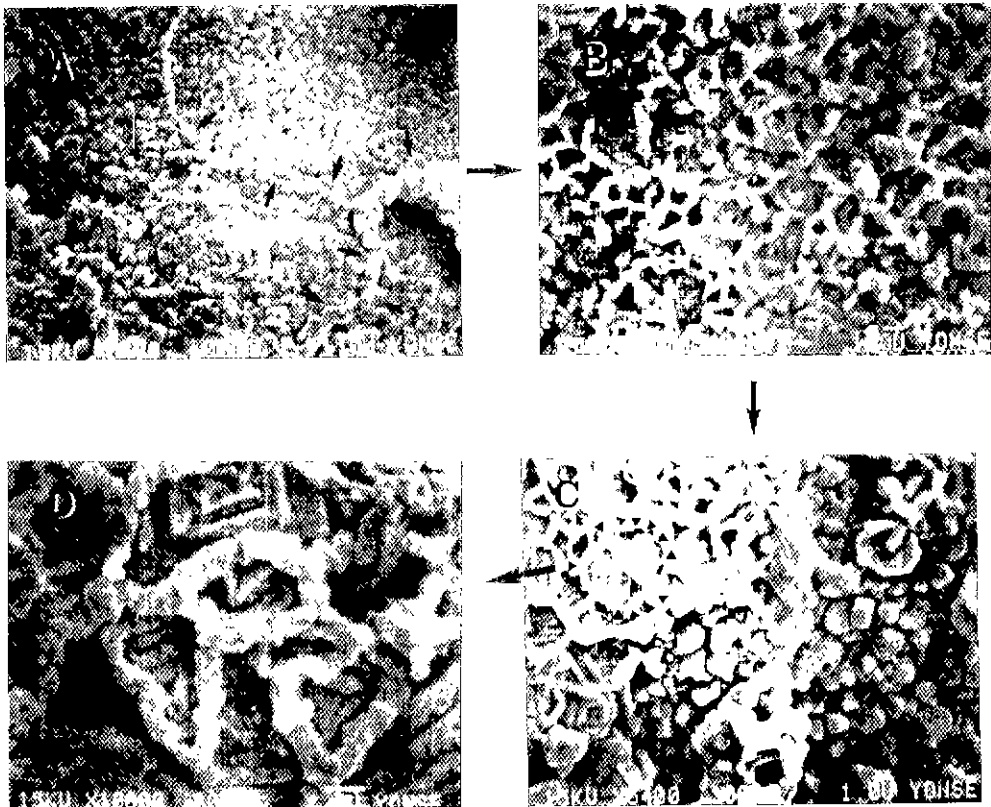


Fig. 5. Surface topography of oxidized A-16SG  $Al_2O_3$ :Al=50:50 with temperature. A) 1000°C B) 1200°C C) 1300°C D) details of C)

하에서의 무게증가는 고상 Al의 산화에 의한 것이며, 이때 일어나는 고상 Al-기상  $O_2$ 간의 반응은 산소가 성형체내의 열린기공 골격을 통해 침입한 후 Al 분말 표

면의 산화피막(약  $10\text{\AA}$ )을 통해 물질이동이 일어나 발생하는 것이다. 전체 산화온도 범위에서 각 조성의 무게증가는 매우 완만한 'S'자 형태가 2~3개 이어져 나

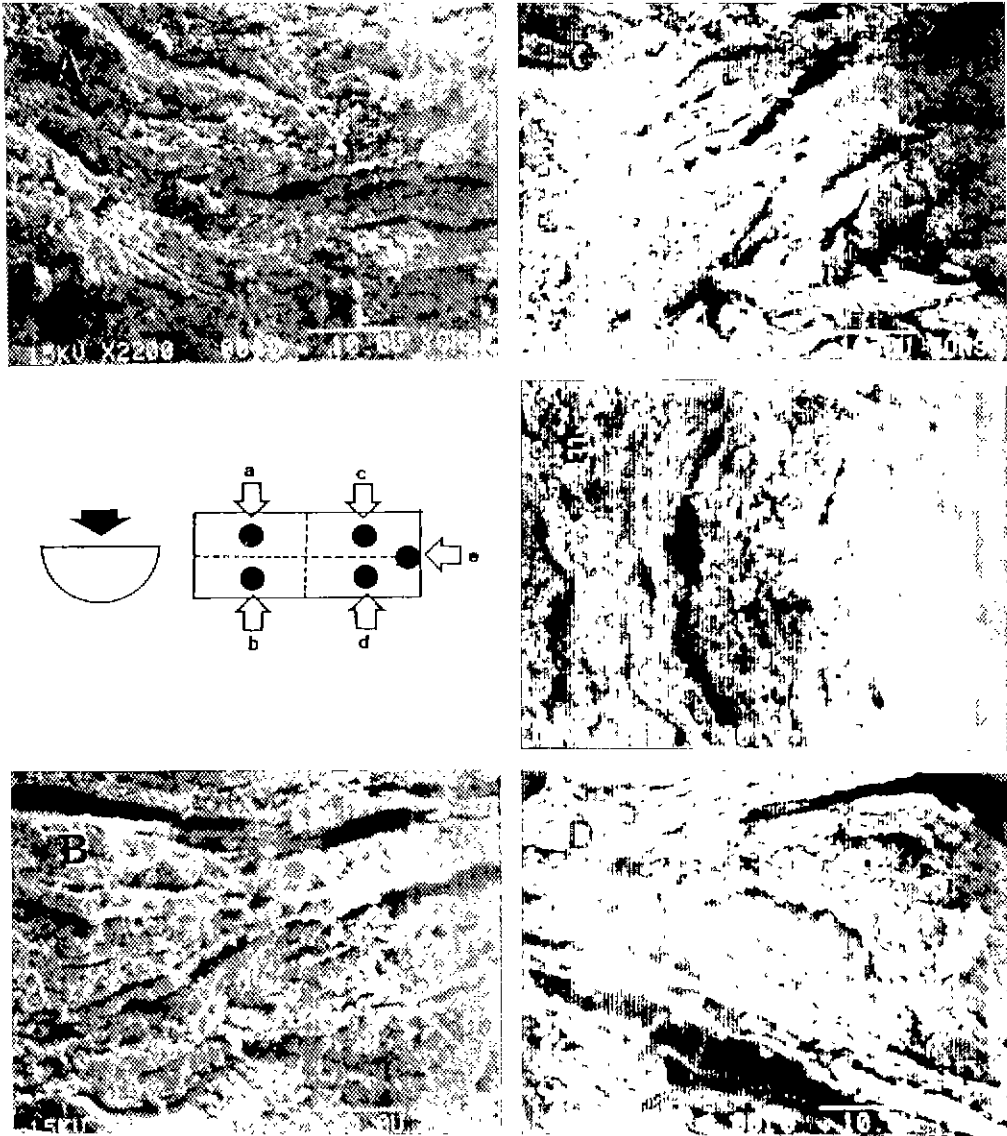


Fig. 6. SEM photographs of fracture surface showing the direction of columns (A-16SG  $Al_2O_3:Al=50:50$  oxidized at  $1200^\circ C$  and sintered at  $1500^\circ C$  for 2 h).

타나는 경향을 보였으며 이러한 현상은 다음과 같은 기구로 설명될 수 있다. Al의 용융온도까지는 고상 Al의 산화로 Al 분말 표면에  $Al_2O_3$  산화층이 형성되면서 서서히 무게증가가 일어난다. Al의 용융온도( $\approx 660^\circ C$ ) 부근에서 Al 분말은 분말 내부의 용융 Al과 표면의  $Al_2O_3$  산화층으로 구성된다. Al 용융온도 이상으로 온도가 증가하면 용융 Al의 부피 및 증기압 증가가 산화층 내부에서 일어나고 용융 Al과 표면 산화층간의 열팽창계수 차에 의한 열응력이 계면에 발생하여 내부 용융 Al이

표면 산화층을 깨고 밖으로 용출되면서 급격히 산화된다. 이에 따라 무게가 갑자기 증가하기 시작하고 이런 급격한 무게증가는 어느 정도 유지되는 것으로 생각된다. 급격한 산화가 어느 정도 진행된 후 용출된 Al의 양이 점점 고갈되게 되고 반대로 새로운 산화층이 그만큼 두텁게 형성되기 때문에 이로부터의 산화는 다시 표면 산화층을 통한 물질이동으로 진행된다. 그러나 물질이동이 고상 Al 산화의 경우에서처럼 표면 산화층으로 제한되어 산화속도는 느려지게 되며 이에 따라 일정온도 구간에서의

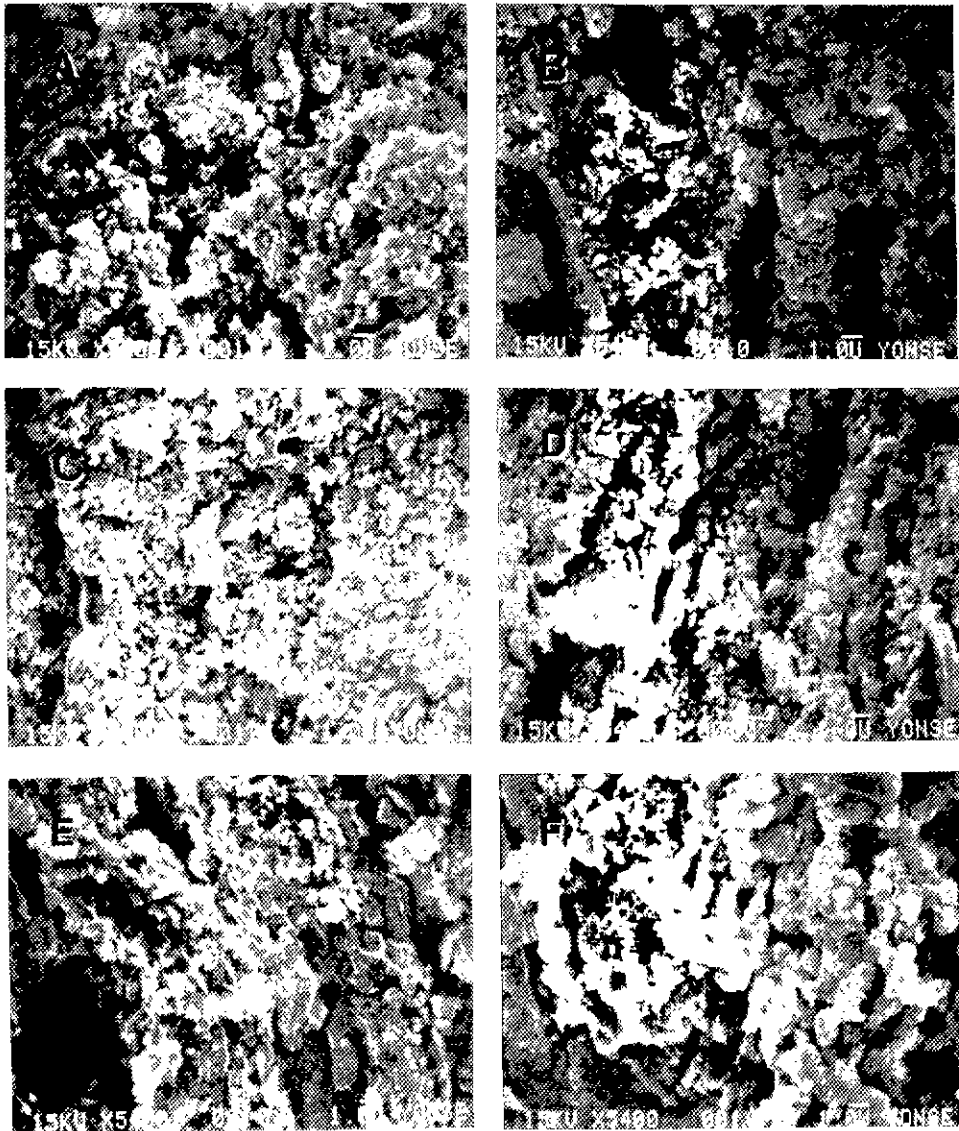


Fig. 7. SEM photographs of fracture surface for the specimen of A-16SG  $Al_2O_3$ -Al.

A) 80:20, oxidized partially, B) 80:20, oxidized at 1100°C, C) 50:50, oxidized partially, D) 50:50, oxidized at 1200°C, E) 20:80, oxidized partially, F) 20:80, oxidized at 1500°C

무게증가 경향은 완만한 'S'자 형태를 보이는 것으로 생각된다. 그러나 단 한번의 용출로 각 조성에서 생성될 수 있는 모든 양의 용출 Al이 용출, 산화되지 않기 때문에 계속적인 온도증가에 따라 미산화 Al에 의해 이러한 현상들이 반복되어 나타나며 이에 따라 전체 산화온도 범위에서 각 조성의 무게증가는 매우 완만한 'S'자 형태가 반복되어 나타나는 것으로 생각된다. 상대산화량 결과를 보면 최초로 Al 분말의 표면 산화층이 깨져 Al이

용출, 산화된 온도라 생각되는 900°C 부근에서 전체 산화의 약 50%가 발생하였는데, 이로부터 900°C 이하에서 용출되는 용출 Al의 양이 가장 많다는 것을 알 수 있었다.

A-16SG  $Al_2O_3$  : Al = 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80 조성에서 대략 11%, 33%, 57%의 무게증가가 일어난 후 일정하게 유지되었는데, 20 : 80 조성의 경우는 타 조성에서 더 이상의 무게증가가 일어나지 않는 온도인 1200°C를 지나서도 산화가 계속 진행하였다. 이러한 무게증가는 완

전 산화반응을 가정하여 이론적으로 계산한 값인 12.94, 36.04, 65.09%에 못 미치는 값이었다. 이런 불일치는 온도증가에 따라 Al 증기압이 증가하여 Al이 감소하는 것과 기존의 보고<sup>2)</sup>에서 언급된 바 있는 고립 Al의 미산화 때문인 것으로 생각된다. 이러한 이유 때문에 상대적으로 Al양이 많을수록 이론치와의 차이가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

위에서 설명한 산화현상은 시편의 두께 변화 측정으로도 확인하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 각 조성에서 Al 분말이 용출하여 급격한 무게증가가 일어날 때 두께 역시 상대적으로 급격히 증가하는 것을 보이고 있다. 그러나 900°C 부근에서 두께가 약간 수축(약 1% 정도)하는 것은 이 온도 이하에서 용출되는 Al 양이 많아 산화량도 전체의 약 50%에 이를 뿐만 아니라 매우 국소적인 입자의 재배열이 발생했던 것으로 생각된다.

### 3.1.2. 산화에 미치는 유지시간의 영향

Fig. 4에는 유지시간에 따른 각 조성에서의 무게증가(%)를 나타내었다. Fig. 2의 결과를 볼 때, A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Al=80 : 20, 50 : 50, 20 : 80 조성의 무게가 더 이상 증가하지 않는 온도는 각각 1100°C, 1200°C, 1500°C 부근인데, 유지시간에 따라 산화가 더 지속되는가를 알아보기 위해 각 온도에서 12시간 동안 유지하였다. 그러나 각 온도의 초기 단계에서만 약간의 무게증가가 있었을 뿐, 유지시간에 따른 무게증가는 거의 없었으며 모든 조성에서 이론 산화량까지는 산화가 진행되지 않았다. 아울러 산화가 급격히 일어나는 온도인 900°C에서 유지하였을 때에도 초기 단계에서만 약간의 무게증가를 보일 뿐 거의 무게증가가 없음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 산화가 온도증가에 따른 산화반응 활성화에너지의 감소와 용융 Al 표면의 산화피막이 파괴되어 진행되는 것이 주된 기구라는 것을 다시 확인시켜주는 것이다. 즉, 동일온도에서는 이러한 현상들이 일어나지 않기 때문에 표면 산화층을 통해 O<sup>2-</sup>, Al<sup>3+</sup>나 전자가 확산하여 산화가 진행되어야 하는데 3~4시간 이하의 유지시간에는 이에 의한 소량의 산화가 진행되다가 시간이 오래될수록 치밀한 산화막이 더욱 형성되어 소량의 물질확산도 제한적이 되므로 거의 일정한 무게량을 유지하는 것으로 생각된다.

### 3.1.3. 산화 시편의 미세구조

A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 조성의 산화시 방향성 산화거동이 관찰되었는데 Fig. 5는 표면에서 일어나는 산화과정을 온도증가에 따라 나타낸 것이다. 성형체의 표면 혹은 표면 가까이 존재하는 일부 용융 Al이 표면으로 미소

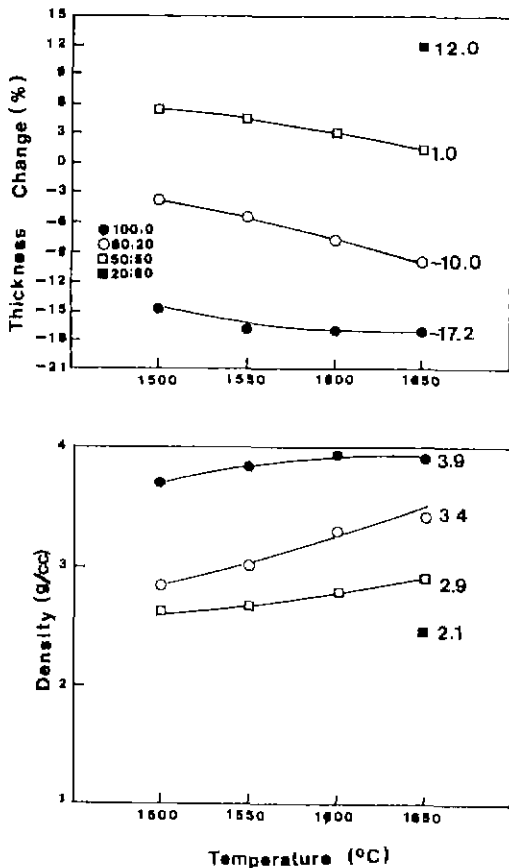


Fig. 8. Thickness change and Bulk density as a function of sintering temperature at each composition of A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al.

용출된 후 표면을 따라 유동, 산화되고(A) 산화량이 증가함에 따라 서로 불규칙한 그물모양의 산화물을 형성하며 연결되어 있는 것(B)을 볼 수 있다. 온도가 더욱 증가함에 따라 불규칙한 그물모양의 산화 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 규칙적인 망목형태로 발전하여 연결되어 있는 모습과 혼합시 첨가된 원태의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(C)도 볼 수 있는데, (D)는 (C)의 화살표 부분을 확대한 것이다. 여기서 관찰되는 미세구조는 용융 Al이 산소와 반응하여 산화물을 형성할 때 핵형성 후 결정성장 속도가 결정축 방향에 따라 달라서 다각형 모양의 구조물 형성한 경우라고 생각되며, 용융물로부터 결정성장이 일어날 때 일반적으로 관찰되는 층성장(step growth) 역시 관찰되었다. 그러나 이러한 방향성 성장의 기구와 방향성 성장이 저수축 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 제조에 미치는 영향은 아직 규명되지 않았다.

표면에서와 마찬가지로 시편내부에서도 방향성이 있는

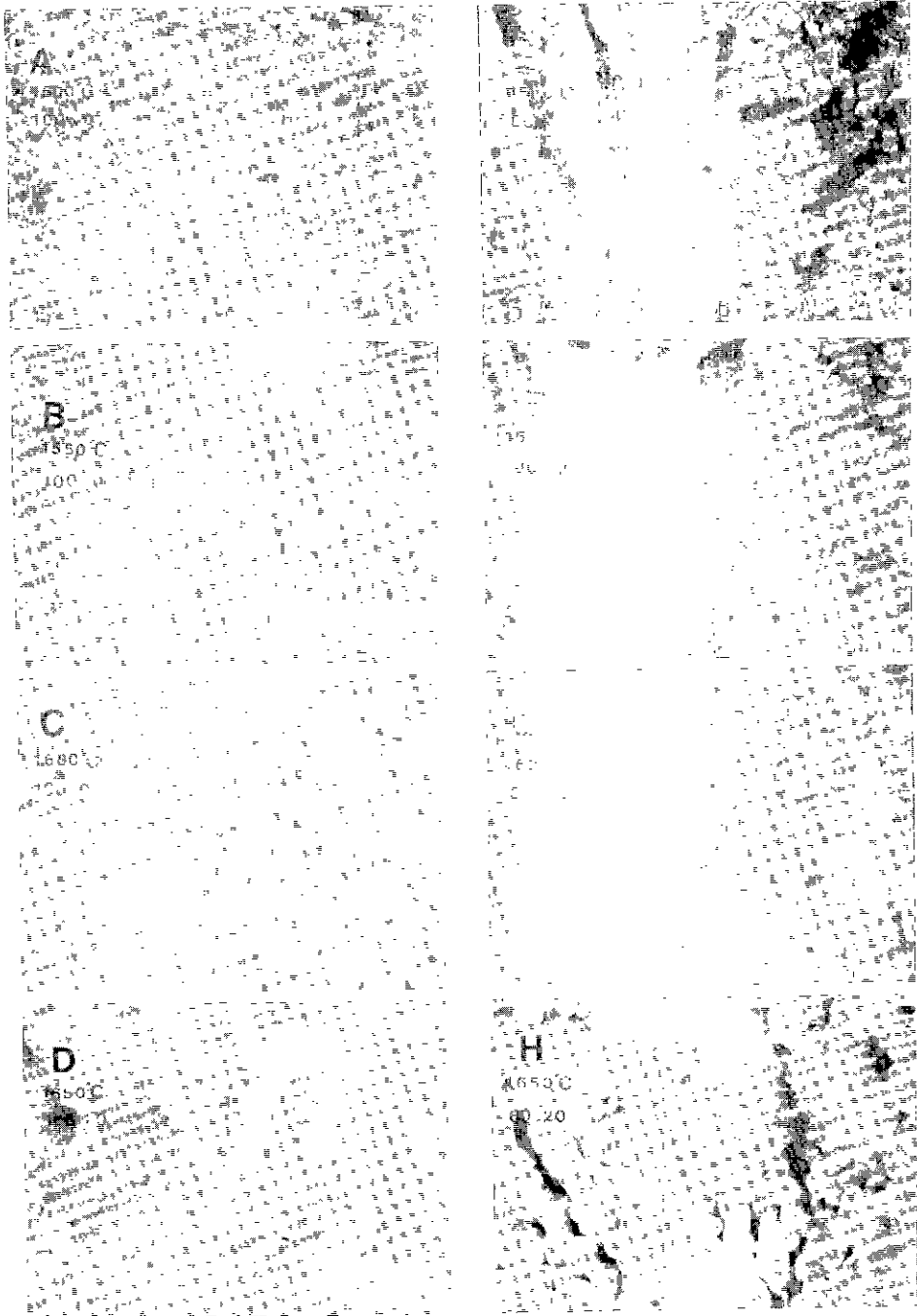


Fig. 9. SEM photographs of fracture surface as a function of sintering temperature for A-16SG (A, B, C, and D) and A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al=80:20 (E, F, G, and H).

column이 관찰되었다. Fig. 6의 결과를 보면 대개의 column은 시편의 표면과 수평하게 형성되어 있었는데(a, b, c, d), 이는 정형시 flake 형태의 Al이 정형압에 의해

수평하게 배열되어 생기는 것으로 산화 도중 형성되어 소결 후에도 잔류하였다. column 사이의 빈 공간은 용융 Al이 인접 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 사이의 작은 기공으로 유동한 후



남게되는 원래 Al 분말이 차지하였던 자리일 것으로 생각되며 column 형성 현상에 대한 개략적인 설명과 모식도를 3.4절에 나타내었다. 시편의 옆면인 e)에서는 표면에 수직하게 column이 형성되어 있었다.

A-16SG  $Al_2O_3$ -Al 산화 시편의 조성별 파단면 관찰결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각 조성에서 상대산화량으로 70% 정도 산화된 시편에서는 용융 Al이 산화되어 생성된 작은  $Al_2O_3$  입자들이 원래의  $Al_2O_3$  입자들을 둘러싸고 있는 것을 볼 수 있다. 특히, A-16SG  $Al_2O_3 : Al = 20 : 80$  조성에서 용융 Al의 일부는 작은  $Al_2O_3$  입자로 산화되었지만, 미처 산화되지 못하고 잔류되어 있는 Al에서는 금속의 인장파괴 특성인 chisel point를 보이고 있었다. 더 이상의 무게증가가 없었던 산화온도에서는 모든 조성에서 column이 관찰되었으며 Al양이 증가할수록 원래의  $Al_2O_3$  입자와 새로운 작은  $Al_2O_3$  입자가 결합되어 생긴 column의 수가 증가하고 있는 것을 볼 수 있다.

### 3.2. 소결 거동

Fig. 3의 두께변화 경향을 보면 A-16SG  $Al_2O_3 : Al = 80 : 20, 50 : 50$  조성에서는 약 1200°C 정도부터 치밀화가 시작되는데, 산화된  $Al_2O_3$ 의 입자크기가 매우 작아 열반응성이 향상되었기 때문인 것으로 생각된다. 20 : 80의 경우에는 1200°C 이후에도 미산화 Al의 산화로 오히려 두께증가가 지속되었는데, 이때에는 산화와 치밀화가 동시에 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 8에 각 조성의 소결온도 증가에 따른 두께변화 및 부피밀도를 나타내었다. A-16SG  $Al_2O_3 : Al = 50 : 50$  조성에서 성형체와 소결체의 두께변화가 거의 1% 정도인 소결체를 얻을 수 있었으나, 밀도값은  $Al_2O_3$  이론밀도(3.97 g/cc)의 73% 정도였다. 80 : 20 조성에서는 약 10%의 수축률을 보이며 상대밀도는 86%였다. A-16SG  $Al_2O_3$ -Al계에서는 Al양이 많을수록 산화시 column이 많이 형성되어 그에 따른 공간이 증가하므로 치밀화되기 어려운 것으로 생각된다. 따라서 20 : 80 조성의 경우는 1650°C 2시간의 열처리로 두께증가 12%, 밀도 2.1 g/cc의 다공성 구조를 나타내었으며 Al의 양이 너무 많아 산화에도 고온이 필요하므로 저수축  $Al_2O_3$  제조에 부적합하다고 생각된다. Fig. 8의 결과는 Fig. 9, 10의 소결체의 파단면 미세구조 사진에서도 확인할 수 있었다. Fig. 9에는 A-16SG 단미와 A-16SG  $Al_2O_3 : Al = 80 : 20$  조성의 소결온도 증가에 따른 미세구조 변화를 보여주고 있다. 80 : 20 조성에서 소결온도가 증가함에 따라 column 사이의 공간이 줄고 column들이 서로 붙어 치밀한 구조로 되었으며, 작은 산화  $Al_2O_3$ 가 서로 neck를 이루며 입성

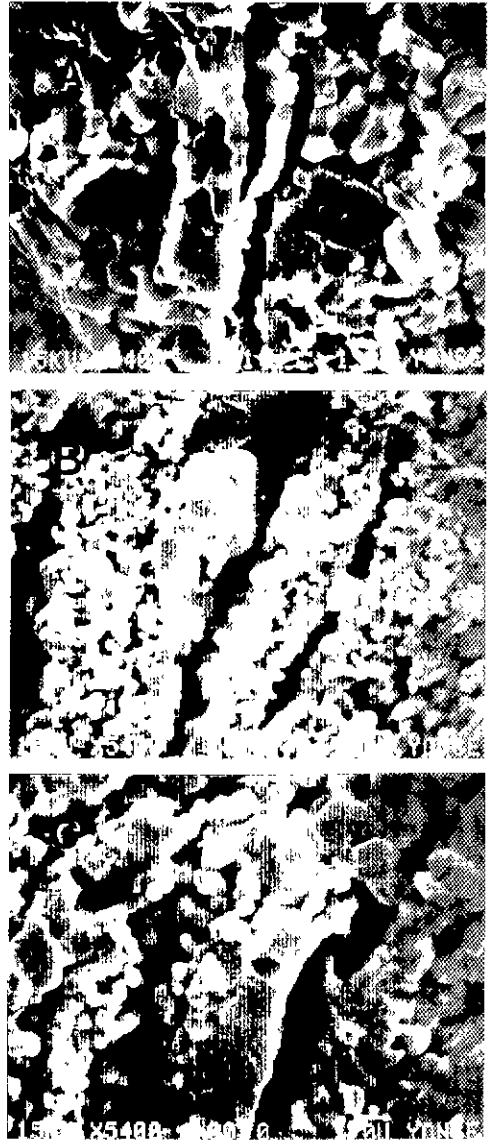


Fig. 10. SEM photographs of fracture surface of A-16SG  $Al_2O_3$ -Al sintered at 1600°C for 2 h.  
A) 80:20 B) 50:50 C) 20:80

장을 하고 있었다. 결국 A-16SG  $Al_2O_3$ -Al계의 소결과정은 column내에서 먼저 치밀화가 일어나고 온도가 더욱 증가함에 따라 column간의 치밀화로 진행한다는 사실을 확인하였으며 최종 밀도는 column간의 치밀화에 크게 의존한다고 생각된다. 또한 단미의 경우 과대입성장이 관찰되었는데, 이로부터 Al 첨가로 인해  $Al_2O_3$  입성장 억제효과도 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 10의 조성별 파단면 사진을 보면 Al의 양이 증가할수록 column

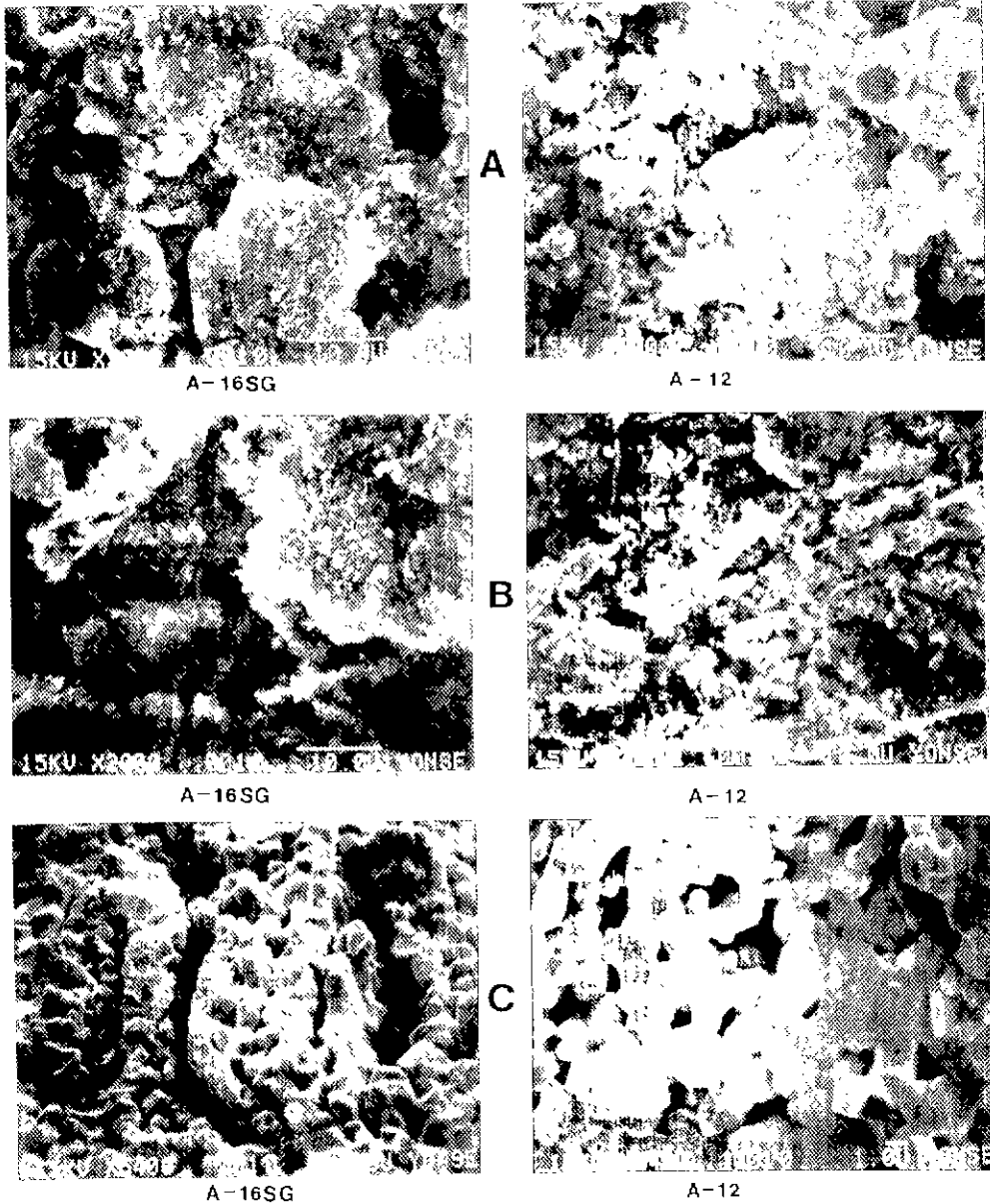


Fig. 11. SEM photographs showing the effect of  $Al_2O_3$  powder characteristics for  $Al_2O_3:Al=50:50$ .  
 A) mixed powder B) green body C) sintered body (1650°C for 2 h)

사이의 공간이 커지고 수가 많아지는 것을 알 수 있으며 이는 밀도감소의 원인으로 작용하였다.

### 3.3. $Al_2O_3$ 분말 특성이 산화 및 소결에 미치는 영향

Table 1의 입도분석 결과에 따르면 A-12  $Al_2O_3$ 는 평균입자 크기가  $15.82 \mu m$ 로  $0.89 \mu m$ 인 A-16SG  $Al_2O_3$ 보다 크며 그 형상 또한 구형의 A-16SG  $Al_2O_3$ 에 비해 round-

ed형으로 Fig. 11의 A)에서 볼 수 있듯이 혼합 공정에서 커다란 Al 분쇄 효과를 주기 때문에 Al 입자의 균질한 분산과 성형밀도의 향상을 가능하게 하였다.

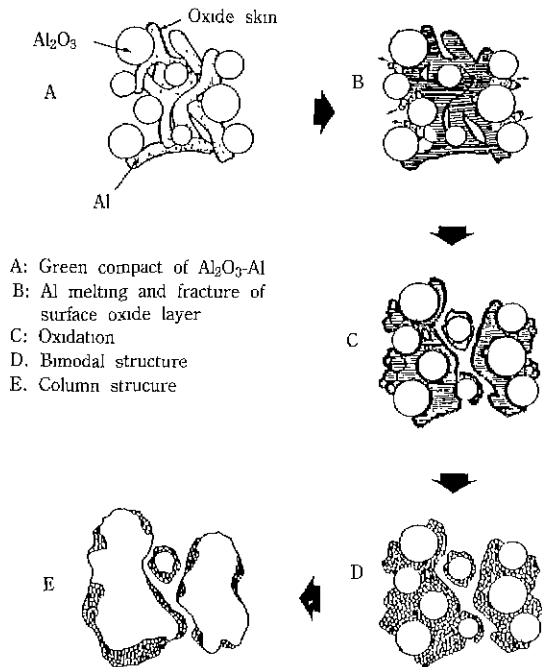
Fig. 11의 B)는 성형체의 과단면 관찰결과이며, A-12  $Al_2O_3$ 와의 충전상태가 훨씬 좋은 것으로 보아 성형시 커다란 Al입자가 입자충진에 커다란 방해로 하는데 A-12  $Al_2O_3$ 와의 혼합으로 그 크기가 상당히 감소하여 결과적

**Table 2.** Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Characteristics on the Physical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al Sintered at 1650°C for 2 h

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Al composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Weight gain (%)	Thickness change (%)	Apparent porosity (%)	Bulk density (g/cc)	Relative density (%)
100:0	A-16SG	-2.3	-17.2	0.4	3.9	98
	A-12	-0.7	-13.2	17.7	3.3	83
80:20*	A-16SG	10.7	-10.0	13.6	3.4	86
	A-12	10.9	-6.5	27.1	2.9	73
50:50 <sup>#</sup>	A-16SG	31.3	1.0	27.3	2.9	73
	A-12	30.8	-2.7	18.1	3.2	81

\*oxidized at 1100°C for 0 h and air quenched before sintering

<sup>#</sup>oxidized at 1200°C for 0 h and air quenched before sintering



**Fig. 12.** Schematic representation of column formation observed in A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al.

으로 성형체의 증진을 우수하게 한 것을 알 수 있었다. Fig. 11의 C)에 각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 얻어지는 소결체의 미세 구조를 나타내었다. A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al의 경우에는 A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al의 구조에 비해 column이 존재하지 않았으며 약 1~2 μm의 미세기공만이 관찰되었다. 이는 A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사용시 Al 분쇄 효과로 인한 용융물형성 입자크기의 감소로 용융 Al이 근처 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 사이로 유동한 뒤에도 원래의 자리에 커다란 빈자리를 남기지 않았기 때문으로 생각된다.

Table 2에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al=100:0, 80:20, 50:50 조성의 소결 후 물성을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 특성에 따라 나타내었다. 온도에 따른 산화거동 관찰 결과를 바탕으로 더이상의 무게증가가 없었던 1100°C, 1200°C 까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al=80:20, 50:50 조성을 승온, 산화시킨 후 시간유연없이 바로 급냉시킨 시편을 1650°C 2시간 소결하였다. 동일한 열처리 조건하에서 각 조성의 무게증가가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성과 그에 따른 성형밀도의 변화에 무관하게 거의 비슷하였는데, 이는 Al의 산화가 Al 분말의 산화피막 파괴를 통해 일어난다는 즉 온도에 의존하는 과정이라는 앞서의 제안과도 일치하는 것으로 생각된다. A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 경우 Al첨가량이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 것은 미세구조 관찰시 확인했던 column의 생성 때문이었으며 이 때문에 소결수축 역시 적었다. A-16SG Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하면 이처럼 밀도와 수축율을 동시에 최적화시킬 수 없으므로 저수축 알루미늄 제조에 적합하지 않다고 생각된다. A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 경우에는 Al의 분쇄가 효과적으로 이루어져 column이 생성되지 않고, Al 첨가량이 증가함에 따라 열반응성이 우수한 미립의 산화된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많이 생성되므로 소결성이 향상되어 밀도가 A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al=80:20 조성에서 일시적으로 감소하였다가 이후에는 오히려 증가하는 것으로 생각된다. A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al=50:50 조성의 경우 수축율 -2.7%, 상대 밀도 81%의 소결체 제조가 가능하였다. 그러나 출발원료인 A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al 분쇄효과는 우수하였지만 A-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자체가 고밀도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 제조용 분말이 아니어서 81%의 상대밀도와 약 18%의 겉보기 기공율을 나타내었다. 그러나 출발원료 선택시 분말크기나 형상은 A-12와 비슷하여 Al 분쇄효과를 기대할 수 있으면서 고밀도의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 제조가 가능한 내화물용 용융 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>같은 분말을 선택하고 성형체의 밀도를 증가시켜 소결시의 수축을 감소시킨다

면 진정한 의미의 고밀도 저수축 반응소결 알루미늄 세라믹스 제조가 가능하다고 생각된다.

### 3.4. Column 형성

A-16SG  $Al_2O_3$ -Al 조성에서 관찰되었던 column 형성 현상을 본 실험에서 제시한 파단면의 미세구조 사진을 근거로 하여 온도변화에 따라 간단히 도식화하면 Fig. 12 와 같다. 성형상태(A)에서 온도가 상승하여 용점 이상이 되면, Al이 용융하게 되고 Al 분말내부 용융물의 증기압과 부피가 증가하고 용융 Al과 표면산화층의 열팽창 계수 차이에 따라 표면을 둘러싸고 있는 치밀한 산화층이 파괴되어 Al이 용출한다. 본 실험에서는 젖음조제가 첨가되지 않았고, 또한 입자 표면의 치밀한 산화층으로 인하여 Al의 유동이 제한되지만 Al입자 크기가  $Al_2O_3$ 보다 매우 커서 용융 Al은 인접  $Al_2O_3$  사이의 기공으로 유동하여 원래 자리에 빈자리가 남게 된다(B). 온도가 증가함에 따라 용융 Al의 표면으로부터 산화가 일어나 점점 내부로 진행하며(C), 완료된다(D). 용융 Al로부터 생성된  $Al_2O_3$ 는 매우 미립이기 때문에, 상대적으로 커다란 첨가  $Al_2O_3$ 가 주위의 미세한  $Al_2O_3$ 를 흡수하면서 입성장이 일어나고 작은 입자끼리도 입성장을 한다. 아울러 원래의  $Al_2O_3$ 끼리의 입성장도 발생하여 전체적으로 연결된 column 구조를 갖게 된다(E).

## 4. 결 론

저수축  $Al_2O_3$  세라믹스 제조를 위해  $Al_2O_3$ -Al 혼합분말 성형체를 반응조제의 첨가없이 산화, 소결시켜 관찰한 본 실험 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화 기구는 유지시간의 영향을 받지 않고 주로 산화온도에 의존하고 있었다. 온도에 따른 산화량의 증가는 산화반응 활성화에너지의 감소와 Al 분말 표면산화층의 파괴로 용융 Al이 용출, 산화되었기 때문이며, 유지시간에 따라서는 물질이동이 표면산화층으로 제한되어 산화가 지속되지 못했다.

2) 미립의 구형 A-16SG  $Al_2O_3$ 를 사용했을 경우, 산화도중 column 구조가 생성되었는데 이는 소결시의 치밀화를 방해하고 밀도와 수축율의 최적화를 불가능하게

하여 저수축  $Al_2O_3$  세라믹스 제조에 적합하지 않았다.

3)  $Al_2O_3$  출발물질로 평균입경이 훨씬 크고 거친 형상의 A-12  $Al_2O_3$ 를 사용한 경우 미립의 구형 A-16SG  $Al_2O_3$ 보다 Al 분쇄효과가 향상되어 column 구조가 관찰되지 않았으며 -2.7%의 크기변화, 상대밀도 81%의 소결체 제조가 가능하였다.

4) Al의 입자크기 감소, 50w/o 이하의 Al첨가량, 성형밀도의 증가, 고밀도  $Al_2O_3$  제조용 분말 사용 등의 조건하에서 산화 및 젖음조제의 첨가없이도 치밀한 저수축  $Al_2O_3$  세라믹스 제조가 가능하다.

## REFERENCES

1. W.E. Washburn and W.S. Coblenz, "Reaction-Formed Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 356-360 (1988).
2. M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker, and E. Breval, "Formation of Lanxide™ Ceramic Composite Materials," *J. Mater. Res.*, **1**, 81-89 (1986).
3. M.K. Aghajanian, N.H. Macmillan, C.R. Kennedy, S.J. Luszcz and R. Roy, "Properties and Microstructures of Lanxide  $Al_2O_3$ -Al Ceramic Composite Materials," *J. Mater. Sci.*, **24**, 658-670 (1989).
4. M.S. Newkirk, H.D. Lesher, D.R. White, C.R. Kennedy, A.W. Urquhart and T.D. Claar, "Preparation of Lanxide™ Ceramic Matrix Composites: Matrix Formation by the Directed Oxidation of Molten Metals," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(7-8), 879-885 (1987).
5. E. Breval, M.K. Aghajanian and S.J. Luszcz, "Microstructure and Composition of Alumina/Aluminum Composites Made by Directed Oxidation of Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2610-14 (1990).
6. N. Claussen, Tuyen Le and Suxing Wu, "Low Shrinkage Reaction-Bonded Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 29-35 (1989).
7. N. Claussen, Suxing Wu and N.A. Travitzky, "Tailoring of Reaction-Bonded  $Al_2O_3$  (RBAO) Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 806-820 (1990).
8. A.G. Gesing, G. Burger, E. Luce, N. Claussen, S. Wu and N.A. Travitzky, "Preparation and Characterization of Reaction-Bonded Aluminum Oxide (RBAO) Matrix SiC Particulate Filler Composite," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 821-841 (1990).