

카올린으로부터 제조한 Al_2O_3/Al 복합체의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 첨가제의 영향

배원태 · 신현택 · 김종필
경상대학교 재료공학부
(1999년 7월 5일)

Effects of Additives on the Microstructures and Mechanical Properties of Al_2O_3/Al Composites Fabricated from Kaolin

Won-Tae Bae, Hyun-teck Shin and Jong-Pil Ha

Division of Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received July 5, 1999)

초 록

카올린 preform을 사용하여 용융 Al의 치환반응으로 Al_2O_3/Al 복합체를 제조하면 silica glass를 preform으로 사용하는 경우에 비하여 복합체의 꺾임강도가 낮아지는 단점이 있다. 본 연구에서는 알칼리 및 알칼리 토류를 함유하고 있는 석분과 점토를 각각 카올린에 첨가하여 in-situ 반응으로 β -형 알루미나를 형성시켜 Al_2O_3/Al 복합체의 꺾임강도를 향상시키고자 하였다. 카올린에 2.5 wt%의 석분이나 5 wt%의 점토를 첨가하여 제조한 복합체의 물성이 가장 우수하였으며, 각각 기공률 1.47%, 흡수율 0.47%, 밀도 3.17 g/cm^3 , 꺾임강도 약 380 MPa 및 기공률 0.91%, 흡수율 0.28%, 밀도 3.22 g/cm^3 , 꺾임강도 약 380 MPa를 나타내었다. preform에 첨가된 알칼리 및 알칼리 토류의 양이 약 2.7 wt%를 초과할 경우에는 복합체의 β -형 알루미나의 생성량은 증가하지만, 꺾임강도는 오히려 감소하였다.

ABSTRACT

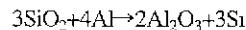
Al_2O_3/Al composites were fabricated by replacement reaction of molten Al from kaolin instead of quartz glass as preform material. In this case the flexural strength of composites were deteriorated. In order to prevent the decrease in flexural strength by forming the β -type alumina in situ reaction as reinforcement, stone powder and clay were added to kaolin as alkali and alkaline earth sources, respectively. Composites, fabricated from either 2.5 wt% stone powder or 5 wt% clay added kaolin preform, showed the maximum value of 380 MPa as determined by 3-point bending tests. When the content of alkali and alkaline earth in the preform exceed 2.7 wt%, the flexural strength of the composite decreased in spite of the increased amount of β -type alumina.

Key words : Al_2O_3/Al composites, Kaolin, β -type alumina, Alkali and Alkaline earth

1. 서 론

알루미나는 물리적, 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 전기·전자적 기능, 광학적 기능, 생물·화학적 기능, 열적 기능 등이 우수하며 원료가 싸고 풍부하여 경제성이 높기 때문에 응용범위가 확대되고 있는 중요한 엔지니어링 세라믹스 재료이다. 그러나, 낮은 파괴인성과 가공하기 어려운 단점 때문에 동적 구조재료로의 사용에 많은 제약을 받는다. 이런 단점을 극복하기 위해서 whisker, fiber, platelet, particulate 등의 이차상을 첨가하여 복합체를 제조함으로써 파괴인성의 증진을 도모하고 있다. 이런 방법중의 하나로 용융 Al에 의한 SiO_2 의 치환반응을 이용하여 Al_2O_3/Al 복합체를 제조하는 방법이 제기되었

으며, 이때의 치환반응은 다음과 같이 진행된다고 알려져 있다.^{1,2)}



이 복합체는 알루미나와 Al이 모두 3차원의 연속된 구조를 가지므로 C⁺복합체(Co-Continuous Ceramic Composites)라고도 부른다.^{3,5)} 또한 이 방법으로 preform과 치수 차이가 없는(net shape) 복합체를 제조할 수 있고, 제조방법이 간단하여 제조비용이 적게 들며, 알루미나의 높은 강도와 알루미나의 높은 인성을 살릴 수 있어 중·저온에서 사용할 수 있는 특징을 가지고 있다. 현재 quartz glass를 preform으로 사용하여 이 복합체를 실용화하기 위한 연구가 진행되고 있으며, mullite를 preform으로

사용하기 위한 연구^{6,7)}도 있다

본 연구에서는 값비싼 quartz glass 대신 카올린을 preform 재료로 이용하여 복합체를 제조하였으며, 이 복합체는 mullite로 제조한 복합체와 비슷한 꺾임강도를 나타내지만 quartz glass로 제조한 복합체에 비하여 꺾임강도가 낮은 것으로 나타나 꺾임강도를 증진시킬 필요가 있었다.

Al₂O₃/Al 복합체의 꺾임강도를 향상시키기 위하여 복합체에 강도를 부여하는 알루미늄 망목을 강화시켜야 한다. 김해두^{8,9)} 등은 α-Al₂O₃에 β"-알루미나와 La-β-알루미나를 생성시킴으로써 α-알루미나 소결체의 꺾임강도와 파괴인성을 증진시킬 수 있음을 보고한 바 있다. 이를 이용하면 복합체의 제조과정에서 알루미늄의 치환반응과 동시에 β-형의 알루미나를 2차상으로 생성시켜 카올린으로 제조한 복합체의 꺾임강도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 β-형 알루미나를 생성시킬 수 있는 성분인 Na₂O 등의 알칼리와 MgO 등의 알칼리 토류를 시약으로 첨가하지 않고, 이 성분들을 함유하는 값싼 원료로서 장석을 함유하는 석분과 장석과 운모를 함유하는 점토를 첨가하여 카올린 preform을 만들고 이 카올린 preform을 용융 Al에 침지시켜 β-형 알루미나로 강화된 Al₂O₃/Al 복합체를 제조하고 복합체의 물성과 꺾임강도 및 미세구조의 변화를 조사하여 복합체의 꺾임강도를 증진시키기 위한 석분 및 점토의 최적 첨가량을 구하였다

2. 실험방법

2.1. 출발물질

카올린은 산청의 낙우산업 제품으로 정제된 A급 백색 카올린이며 halloysite가 주광물이고, α-Quartz가 2차상으로 존재하며 평균입경은 2.7 μm정도이다. 석분은 진주의 정암산업에서 골재 생산 후 부산물로 나오는 석분을 자체 포트에서 자체불을 이용하여 24시간 분쇄한 후 사용하였다. 이 석분은 장석이 주광물이며, α-Quartz와 철분

이 상당량 포함되어 있으며, 분쇄 후의 평균 입경은 2.4 μm 정도이다. 점토는 함양의 연암산업에서 생산된 점토를 자체 포트에서 자체 불을 이용하여 24시간 분쇄한 후 사용하였다. 이 점토는 α-Quartz, 운모 및 장석이 함유된 점토이며, 분쇄 후의 평균입경은 약 2.4 μm정도이다. 사용된 원료의 조성을 Table 1에 나타내었으며, Fig. 1은 X-선 회절분석 결과이다.

2.2. preform의 제조

출발물질인 카올린, 석분 점토를 카올린 단미인 경우와 카올린에 석분 및 점토를 각각 2.5, 5, 7.5 10 wt%씩 첨가하여 폴리에틸렌 병에서 알루미늄 불을 이용하여 습식으로 12시간 혼합하였다. 혼합된 시료의 조합비와 화학조성은 Table 2와 같다. 혼합된 slurry를 105±5°C로 유지된 건조기 속에서 24시간 건조시킨 후

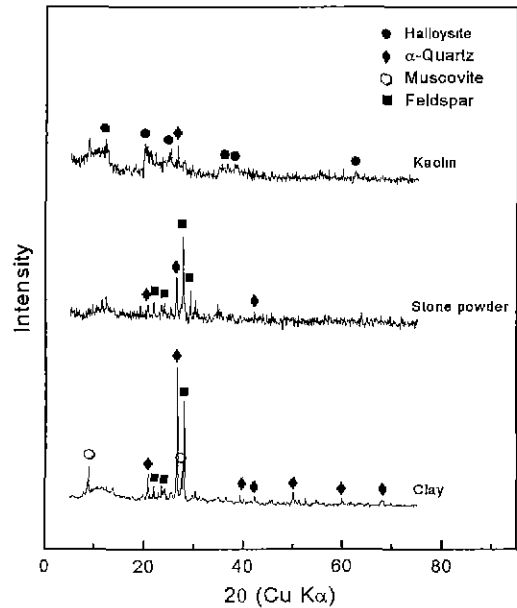


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of starting materials

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

(wt%)

Component Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Kaolin	51.9	44.5	0.61	0.48	0.98	0.17	0.02	1.18	0.16
Stone Powder	52.1	19.33	4.60	2.11	7.81	4.69	0.02	8.08	0.99
Clay	63.6	20.5	3.70	3.78	1.51	0.09	0.04	4.71	0.50
	SiO ₂ +Al ₂ O ₃		Alkali & Alkali Earth				Other Impurities		
Kaolin	96.4		2.27				1.36		
Stone Powder	71.43		19.21				9.09		
Clay	84.1		9.08				5.25		

Table 2. Chemical Composition of Mixed Powders

(wt%)

Material Specimen	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Alkali & Alkali Earth	Other Impurities	Kaolin	Stone Powder	Clay
S ₁	95.78	2.69	1.55	97.5	2.5	
S ₂	95.15	3.12	1.75	95	5	
S ₃	93.90	3.96	2.13	90	10	
C ₁	96.09	2.44	1.46	97.5		2.5
C ₂	95.79	2.61	1.55	95		5
C ₃	95.48	2.78	1.65	92.5		7.5
C ₄	95.17	2.95	1.75	90		10

알루미나 유발에서 분쇄하였다. 혼합된 시료 약 3 g을 금속제 die에 넣고 250 kg/cm²의 성형압으로 사각기둥 모양의 성형체(5 mm×5 mm×60 mm)를 만들었다. 성형체를 SiC 발열체를 사용한 전기로에서 1100°C~1400°C의 온도범위에서 25°C 간격으로 소성하고 최고 온도에서 1시간 유지한 후 로내에서 냉각시켜 preform을 제조하였다.

2.3. 복합체의 제조

칸탈산을 발열체로 하는 원통형 로에 괴상으로 절단한 공업용 알루미늄(순도 99.7%)을 담은 graphite 도가니와 preform을 따로 장입한 후 로내의 온도를 1000°C로 유지하여 Al을 용융시킨 다음 동일온도로 예열시킨 preform을 용융 Al에 침적시켜 24시간 동안 유지하였다. 치환반응된 시편을 Al 용탕에서 꺼낸 후 열충격으로 인한 파괴를 막기 위하여 로내에서 서냉 시켰다. 상온으로 냉각된 후 시편을 꺼내어 SiC 연마지로 시편을 연마하여 Al을 제거하고 복합체 시편으로 하였다.

2.4. 측정 및 분석

원료의 성분은 네덜란드 PHILIPS사의 PW 1480 XRF 장치로 분석했으며, 입도분석은 독일 FRITTSCH GmbH사의 Laser Particle Sizer model analysette로 측정하였다. preform과 복합체의 밀도, 기공율, 흡수율은 KS L 3114에 의해 측정하였고, 일본 Rigaku 사제 D-max 3 model X선 회절분석 장치를 이용하여 결정상 분석을 하였다. 미세구조는 일본 Akasi Beam사의 model SX-40A SEM으로 가속전압 15 kV로 관찰하였으며, 복합체의 알루미나 골격 구조는 복합체를 연마한 후 HCl에서 3시간 etching 시킨 후 SEM으로 관찰하였다. 쥘임강도는 UTM(Universal Testing Machine, 영국, LLORD Instrument LTD, 모델명 : LR30K)을 사용하여 하강속도 0.05 mm/min로 3점 쥘임강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카올린 preform으로 제조한 Al₂O₃/Al 복합체의 물성

카올린 preform의 소성온도에 따른 기공율, 흡수율, 밀도의 변화를 Fig. 2~3에 나타내었다. 소성온도가 상승함에 따라 기공율과 흡수율은 감소하고 밀도는 증가하고 있다. 기공율은 1125°C에서 약 30% 이며, 1325°C에서 약 20% 정도이다.

Fig. 4는 preform의 소성온도에 따른 결정상의 변화를 X선 회절분석으로 조사한 결과이다. 1125°C에서 mullite의 결정화가 시작되고 quartz는 소멸된다. 1200°C에서 cristobalite의 결정화가 시작하며 온도가 올라감에 따라 결정이 발달되어 peak의 강도는 증가하고 있다.

Fig 5에 나타난 사진은 각 온도에서 소성한 preform을 용융 Al에 침지시켜 제조한 복합체의 표면을 실물현미경으로 관찰한 결과이다. 소성온도 1100°C에서 제조한 preform으로는 용융 알루미늄이 preform에 wetting 되지 않아 복합체를 제조할 수 없었다. 이러한 현상은 pre-

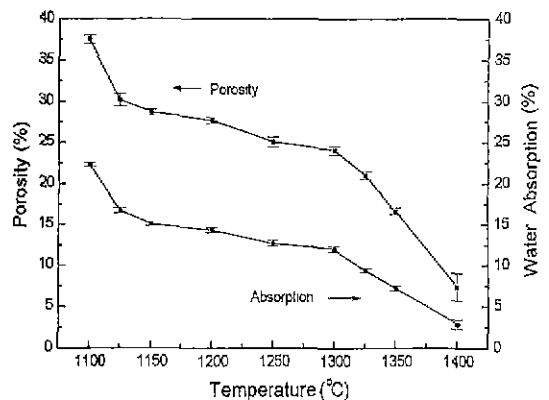


Fig. 2. Apparent porosity and water absorption of kaolin preforms fired at each temperature for 1 h

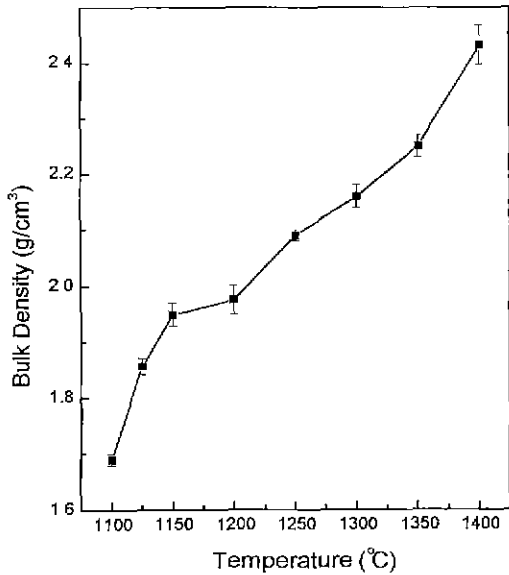


Fig. 3. Bulk density of kaolin preforms fired at each temperature for 1 h.

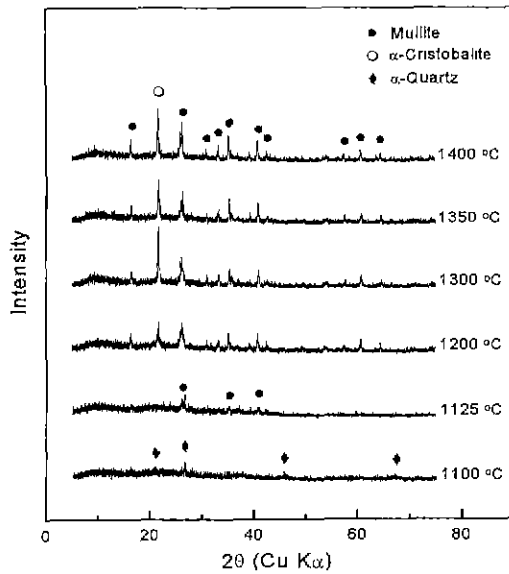
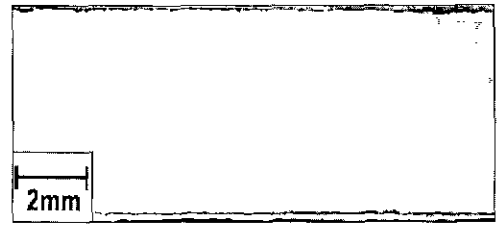


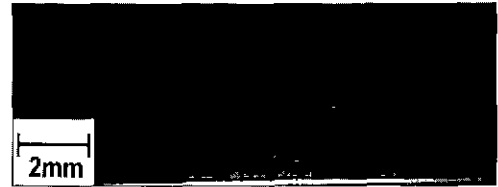
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of kaolin preforms fired at each temperature for 1 h.

form내의 기공의 직경이 커서 용융 알루미늄이 preform에 침투할 수 없기 때문인 것으로 생각된다. 소성온도 1125°C이상에서 제조한 preform은 용융 Al에 의해 치환반응이 일어나 복합체의 제조가 가능하였으며, 1125°C에서 제조한 preform의 기공율은 약 30% 였다.

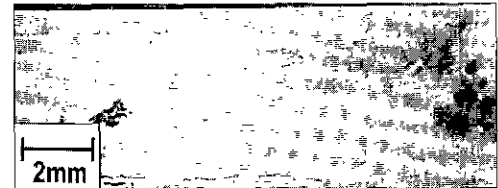
기공율이 약 20% 이하인 1325°C 이상으로 소성한 pre-



(a) 1100°C



(b) 1125°C



(c) 1300°C



Fig. 5. Photomicrographs of Al₂O₃/Al composites fabricated from kaolin preforms fired at each temperature for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al.

form으로 제조한 복합체는 표면에 crack이 발생하며, preform의 소성온도가 높을수록 crack의 크기는 커졌다. 이것은 preform의 소성온도가 높아짐에 따라 생성되는 유리상의 함량이 많아지고 유리상의 치환반응에 의한 체적변화가 결정상에 비하여 크기 때문에 나타나는 현상으로 보이며, 결정상과 유리상의 치환반응기구¹⁰⁾가 달라 치환반응 과정에서 나타나는 수축율의 차이에 의한 응력 때문인 것으로 판단된다.

카올린 preform으로부터 복합체를 제조하기 위해서는 preform의 기공율이 약 20~30% 이어야 하며, 이때의 흡수율은 약 10~15%이며, 밀도는 약 1.87~2.16 g/cm³이었다.

Fig. 6은 카올린으로부터 제조한 Al₂O₃/Al 복합체의 3점 꺾임강도를 측정된 결과이다. preform의 소성온도가

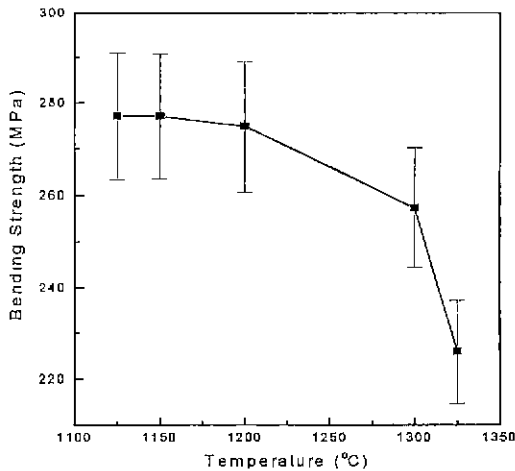


Fig. 6. Flexural strength of composites fabricated from kaolin preforms fired at each temperature for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al.

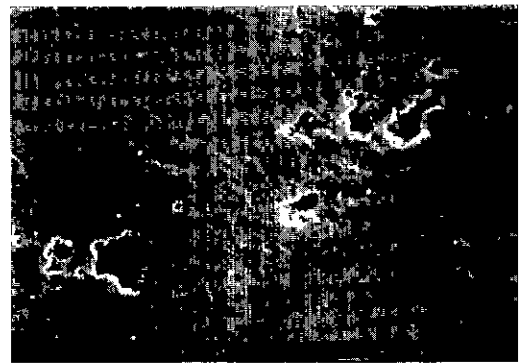
1125~1200°C까지는 강도가 거의 비슷하나 그 이상의 소성온도에서는 온도가 높아짐에 따라서 강도는 급격히 감소한다. preform의 소성온도가 높아질수록 유리상의 생성량은 증가하고 액상소결에 의한 치밀화가 일어나 밀도가 증가하게 된다. Fig 7에 나타난 미세구조 사진을 보면 밀도가 높은 preform으로 제조한 복합체의 미세구조가 밀도가 낮은 preform으로 제조한 복합체에 비하여 치밀한 미세구조를 가짐에도 불구하고 강도가 저하되는 것은 앞서 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 치환반응 과정에서 복합체에 균열이 생성되기 때문이며 이 균열은 preform의 소성온도가 높고 유리상의 생성량이 많을수록 더 많이 생겨나며 복합체의 제조과정에서 복합체가 파괴되는 원인이 된다

이러한 결과들로 미루어 볼 때 카올린 preform을 사용하여 복합체를 제조하는 경우에는 기공율이 20% 이하로 내려가지 않아야 하며, β-형 알루미나를 형성시키기 위하여 석분 및 점토를 첨가하는 경우에도 알칼리 및 알칼리 토류가 유리상의 형성을 촉진하게 되므로 preform의 소성온도가 높으면 복합체에 균열이 생성되어 강도는 저하될 것으로 판단된다.

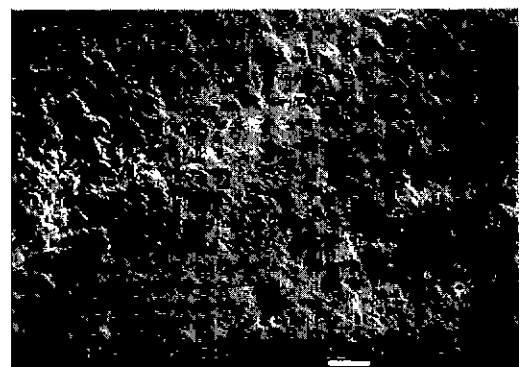
Fig. 8은 카올린 단미로 제조한 Al₂O₃/Al 복합체의 X-선 회절분석 결과이다. 복합체는 α-알루미나와 Al 및 SiO₂의 환원에 의하여 생성된 Si로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 석분이나 점토를 첨가하지 않으면 β-형 알루미나는 생성되지 않음을 알 수 있다.

3.2. 석분 및 점토 첨가의 영향

카올린에 알칼리 및 알칼리 토류를 함유한 석분을 첨



(a) 1125 °C



(b) 1325 °C

Fig. 7. SEM photographs of Al₂O₃/Al composites fabricated from kaolin preforms fired at each temperature for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al.

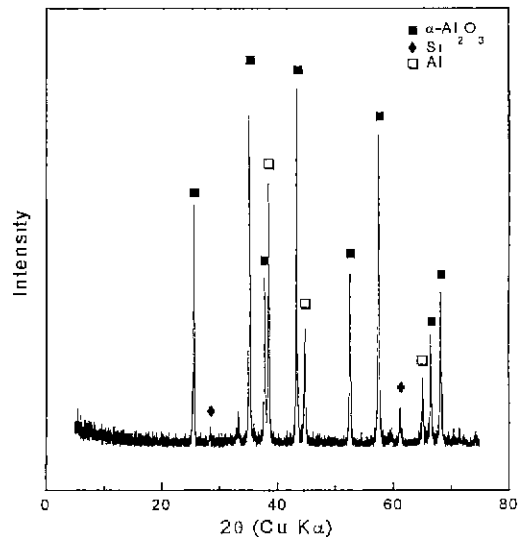


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of Al₂O₃/Al composites fabricated from kaolin preforms fired at 1325°C for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al

가하여 복합체를 제조하고 복합체의 물성과 굽임강도를 조사하였다.

Fig. 9~10과 Fig. 11~12는 석분과 점토를 각각 2.5~10 wt% 첨가한 후 1100~1200°C에서 소성하여 제조한 preform의 기공율과 흡수율 및 부피비중을 측정된 결과이다. 석분과 점토의 첨가량이 증가함에 따라 기공율과 흡수율은 낮아지고 부피비중은 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 첨가한 석분과 점토 중의 장석 및 운모가 유리화 하면서 액상이 생성되어 소결을 촉진하기 때문이다.

석분을 5 wt% 이하 첨가한 카올린 preform을 1100°C에서 소성한 경우에는 기공율이 30% 이상(Fig. 9)으로 나타났으며, 이 preform은 치환반응이 일어나지 않아 복합체를 제조할 수 없었다. 석분을 첨가하여 1200°C에서

소성한 preform의 기공율은 20% 이하로 나타났으며 치환반응시 유리상의 큰 부피 수축으로 인한 응력 때문에 복합체에 균열이 발생하였다. 이러한 결과는 카올린 단미로 제조한 복합체의 경우와 동일하며, preform의 소성온도가 낮아 기공율이 30%이상이면 치환반응 과정에서

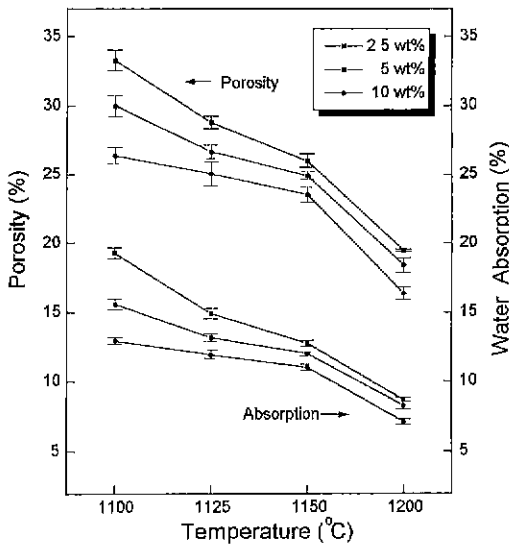


Fig. 9. Apparent porosity and water absorption of stone powder added kaolin preforms fired at each temperature for 1 h

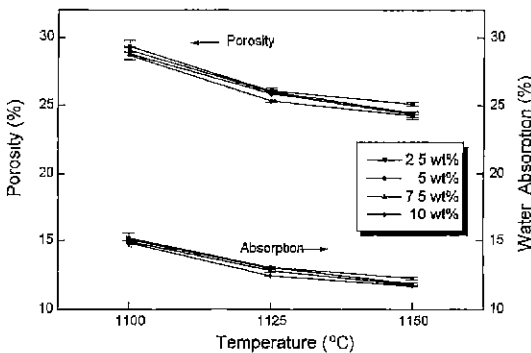


Fig. 10. Apparent porosity and water absorption of clay added kaolin preforms fired at each temperature at 1 h.

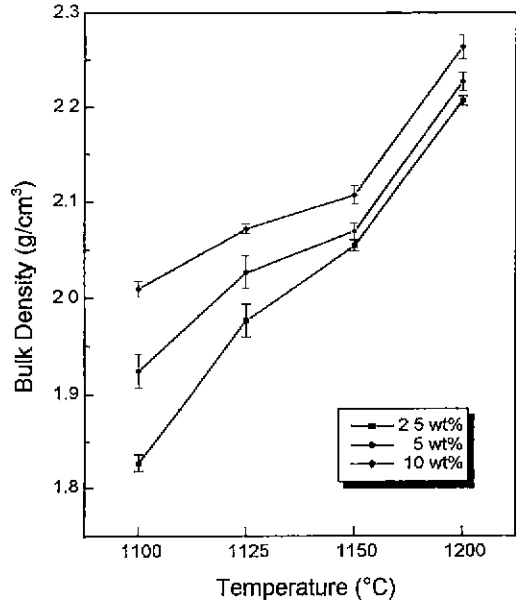


Fig. 11. Bulk density of stone powder added kaolin preforms fired at each temperature for 1 h

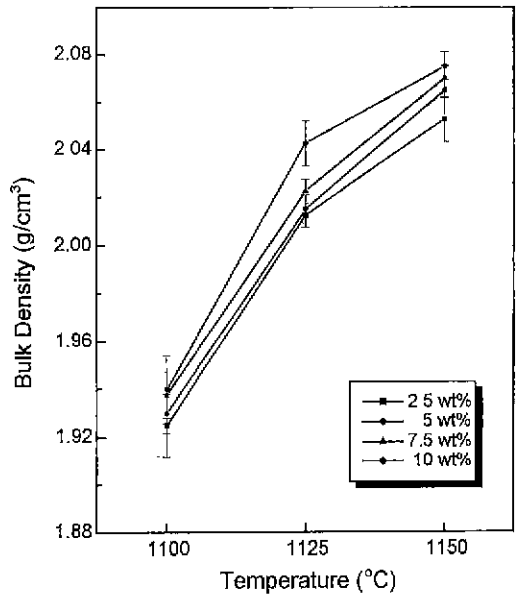


Fig. 12. Bulk density of clay added kaolin preforms fired at each temperature for 1 h.

용융 Al이 preform에 침투하지 않아 복합체를 제조할 수 없으며, preform의 소성온도가 높아 기공율이 20% 이하이면 유리상이 너무 많이 생성되어 치환반응이 일어나는 동안에 복합체에 균열을 생성시켜 강도를 저하시키거나 심하면 복합체가 파괴되는 요인이 된다.

석분과 점토의 첨가량과 소성온도에 따른 복합체의 3 점 꺾임강도의 변화를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다

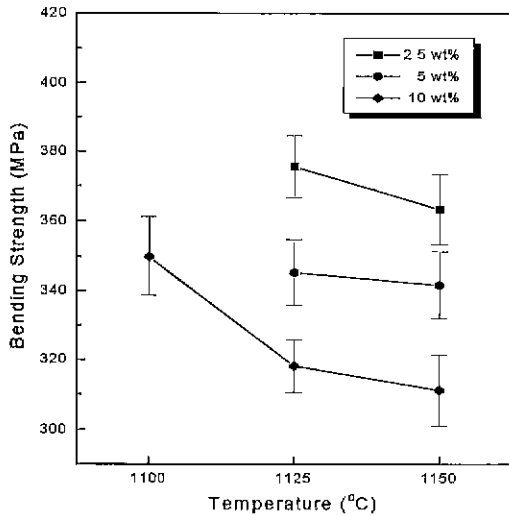


Fig. 13. Flexural strength of Al_2O_3/Al composites fabricated from stone powder added kaolin preforms fired at each temperature for 1 h and reacted at $1000^\circ C$ for 24 h in molten Al.

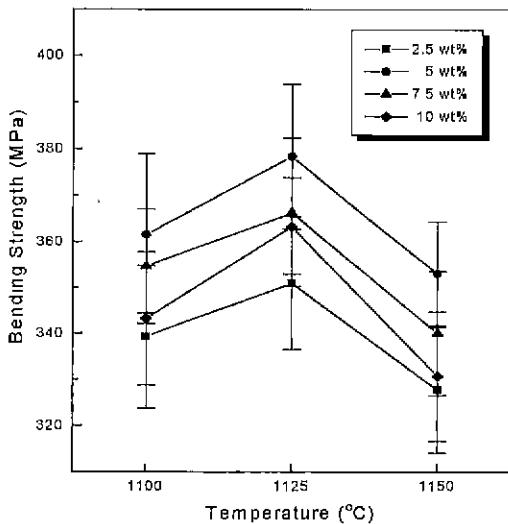


Fig. 14. Flexural strength of Al_2O_3/Al composites fabricated from clay added kaolin preforms fired at each temperature for 1 h and reacted at $1000^\circ C$ for 24 h in molten Al.

석분 및 점토를 첨가하여 제조한 preform을 $1100^\circ C \sim 1150^\circ C$ 에서 소성하여 제조한 모든 복합체의 꺾임강도는 카올린 단미로 제조한 복합체의 가장 높은 꺾임강도(280 MPa)보다 높게 나타났다. 이러한 현상은 카올린 단미의 preform을 $1125^\circ C \sim 1150^\circ C$ 에서 소성하여 제조한 복합체의 꺾임강도가 밀도의 증가에도 불구하고 거의 같으며 소성온도가 $1150^\circ C$ 이상에서는 꺾임강도가 낮아지는 현상 (Fig. 6)과 비교할 때 점토 및 석분을 첨가하여 제조한 복합체의 꺾임강도가 높게 나타나는 것은 유리상의 생성에 의한 preform의 밀도 증가가 복합체의 꺾임강도를 증가시키는 주 요인이라고 보기는 어려우며 Fig 17과 18의 X-선 회절분석 결과에 나타난 β -형 알루미늄의 생성에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

카올린 단미나 카올린에 석분과 점토를 첨가하여 $1125^\circ C$ 에서 소성한 preform이나 카올린 단미로 제조한 복합체를 X-선 회절 분석한 결과 β -형 알루미늄은 나타나지 않았으며, 석분과 점토를 첨가한 preform을 용융 Al에 침지시키면 치환반응 과정에서 in-situ 반응에 의하여 β -형 알루미늄이 생성됨을 알 수 있었다.

점토는 운모를 포함하고 있으며 운모는 $1000^\circ C$ 부근에서 용융되므로 $1100^\circ C$ 에서 소성하는 경우에는 점토를 첨가한 preform이 석분을 첨가한 preform에 비하여 치밀하며 (Fig. 9~10 참조) $1100^\circ C$ 에서 소성한 preform의 기공율은 30% 이하로서 복합체의 제조가 가능하다. 그러나 석분을 첨가하여 $1100^\circ C$ 에서 소성한 경우에는 10 wt%를 첨가한 preform만 기공율이 30% 이하로서 복합체의 제조가 가능하며 2.5 wt% 및 5 wt%를 첨가한 경우에는 장석이 용융되기 시작되는 온도가 $1100^\circ C$ 부근이기 때문에 이 온도에서는 장석이 완전히 용융되지 않아 유리상의 생성량이 많지 않기 때문인 것으로 판단된다.

카올린에 점토를 첨가하여 $1100^\circ C$ 에서 소성한 preform으로 제조한 복합체의 꺾임강도는 (Fig 14) 점토를 2.5 wt% 첨가한 경우가 가장 낮으며, 5 wt% 첨가한 경우가 가장 높고 그 이상을 첨가하면 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도는 낮아진다. preform을 같은 온도에서 소성하면 점토의 첨가량이 많을수록 유리상의 생성은 많아지고 preform의 밀도는 증가한다. 그럼에도 불구하고 점토를 5 wt% 이상 과량으로 첨가하는 경우에 꺾임강도가 낮아지는 현상은 β -형 알루미늄의 생성량이 과다하고 입자크기가 크기 때문인 것으로 생각된다.

김해두 등은 짧은 판상의 β -형 알루미늄이 꺾임강도와 파괴인성의 증진에 효과적이며, La- β 알루미늄의 경우 함량이 12%일 때 최고의 꺾임강도를 나타낸다고 보고⁹⁾한 바 있다. 이로 미루어 볼 때 β -형 알루미늄의 생성량과 입자크기가 복합체의 꺾임강도에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다.

소성온도가 1100°C에서 1125°C로 높아지면 석분을 2.5 wt% 및 5 wt% 첨가한 preform의 기공율은 30% 이하로 되며 복합체의 제조가 가능하다. 석분을 10 wt% 첨가한 preform은 밀도가 증가하나 이 preform으로 제조한 복합체의 꺾임강도는 낮아진다. 이러한 현상은 석분에 포함된 장석의 용융에 의하여 preform내에 생성되는 유리상의 함량이 과다하기 때문인 것으로 생각된다. 석분을 10 wt% 첨가하여 1125°C에서 소성한 preform의 기공율과 밀도는 점토를 10 wt% 첨가하여 1150°C에서 소성한 preform의 경우와 유사하다. 석분은 알칼리 및 알칼리 토류의 함량이 점토의 약 2배이며 장석을 많이 포함하고 있어 장석의 용융이 시작되는 1100°C부근에서는 유리상이 많이 생성되지 않으나 1125°C에서 소성하면 장석이 완전히 용융되어 유리상의 양이 급속히 증가하므로 석분의 첨가량이 과도한 경우에는 유리상의 생성량이 너무 많아 preform은 치밀화 하지만 치환반응이 일어나는 동안에 복합체에 균열이 생성되어 강도는 오히려 저하하는 것으로 판단된다.

점토를 첨가한 preform의 소성온도가 1125°C로 올라가면 preform의 밀도가 증가하며 이 preform으로 제조한 복합체의 꺾임강도도 증가한다. 이로 미루어 볼 때 소량의 유리상의 생성에 의한 preform의 밀도 증가는 복합체의 꺾임강도를 증가시키는 것으로 판단된다. 그러나 석분을 10 wt% 첨가하면 preform의 소성온도가 높아질수록 복합체의 꺾임강도(Fig. 13)가 저하하는 현상으로 미루어 볼 때 유리상의 생성에 의한 치밀화에 따른 강도 증진 효과는 preform의 소성온도가 낮아 유리상의 생성량이 많지 않은 경우에 한하며, 첨가제의 첨가량이 많거나 preform의 소성온도가 높아 유리상의 생성이 과다한 경우에는 유리상의 치환반응시의 부피수축이 결정상의 부피수축에 비하여 크기 때문에 발생하는 응력에 의하여 생성되는 균열이 꺾임강도를 저하시키게 되며 심하면 복합체가 파괴되는 원인이 됨을 알 수 있다.

preform의 소성온도가 1150°C로 올라가면 모든 복합체의 꺾임강도는 저하하는 것으로 나타났다. 동일한 소성 온도에서 preform의 밀도를 비교하면 카올린 단미로 제조한 preform의 밀도에 비하여 석분 및 점토를 첨가한 preform의 밀도가 높게 나타나고 있으며 이는 석분 및 점토를 첨가한 preform의 유리상의 생성량이 카올린 단미로 제조한 preform에 비하여 많음을 나타낸다. 따라서 유리상의 함량이 높은 preform으로 복합체를 제조하는 경우에는 카올린 단미와 마찬가지로 유리상의 치환반응시의 부피수축이 결정상의 부피수축에 비하여 크기 때문에 발생하는 응력에 의하여 생성되는 균열이 꺾임강도를 저하시키는 요인임을 알 수 있다.

최대 꺾임강도를 나타내는 조성에서의 알칼리 및 알칼

리 토류의 함량은 점토를 5 wt% 첨가한 경우에는 약 2.61 wt% 석분을 2.5 wt% 첨가한 경우에는 약 2.69 wt%이다. 따라서 카올린에 β -형 알루미늄을 생성시켜 강도를 증진시키기 위해 첨가하는 알칼리 및 알칼리 토류의 함량은 첨가제의 종류에 관계없이 약 2.7 wt%가 최적인 것으로 판단되며, 알칼리 및 알칼리 토류의 함량이 2.7 wt% 보다 높은 preform으로 복합체를 제조하면 β - Al_2O_3 의 생성량이 과다하여 꺾임강도는 저하되는 것으로 나타났다.

카올린에 석분을 첨가한 경우에는 2.5 wt%를 첨가하여 1125°C에서 1시간 소성한 preform으로 제조한 복합체의 꺾임강도가 약 380 MPa로 가장 높은 값을 나타내었고, 이 복합체의 밀도는 3.17 g/cm^3 , 기공율은 1.47%, 흡수율은 0.47%이었다. 카올린에 점토를 첨가한 경우에는 5 wt%를 첨가하여 1125°C에서 1시간 소성한 preform으로 복합체를 제조한 경우가 380 MPa로 가장 좋은 강도값을 나타내었으며, 이 복합체의 밀도는 3.22 g/cm^3 , 기공율은 0.91%, 흡수율은 0.28%이었다. 석분과 점토를 첨가하여 제조한 복합체의 꺾임강도는 카올린 단미로 제조한 복합체의 꺾임강도(약 280 MPa)에 비하여 약 100 MPa 정도 향상된 것으로 나타났다.

Fig. 15는 카올린에 석분 및 점토를 첨가하여 1125°C에서 소성한 preform으로 제조된 복합체의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 겹쳐 보이는 알루미늄을 밝게 보이는 Al이 둘러싸고 있으며, 첨가제의 첨가량이 증가함에 따라 기공의 크기와 양이 줄어들고 치밀화 됨을 볼 수 있다. 이로 미루어 볼 때 첨가제의 첨가량이 많아지면 preform과 복합체는 모두 치밀화 됨을 알 수 있다.

Fig. 16은 Fig. 15의 복합체를 진한염산에 3시간 etching 하여 Al을 제거하고 남아있는 알루미늄 골격을 관찰한 것이다. 비교적 구상에 가까운 형상을 보이는 것이 α -알루미늄 입자이며 사각형의 판상이나 주상의 입자가 β -형 알루미늄 입자이다. 석분을 2.5 wt% 첨가한 경우와 점토를 5 wt% 첨가한 경우는 미세구조가 유사하며, 구형의 작은 α -알루미늄 입자가 주로 관찰되고 사각 판상형의 β -형 알루미늄은 그리 많지 않은 것을 볼 수 있다. 석분과 점토를 10 wt% 첨가한 사진과 비교하면 알칼리 및 알칼리 토류의 양이 증가함에 따라 사각 판상형의 β -형 알루미늄의 생성량도 많아지고 입자 크기도 더 커진 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 17과 18은 석분과 점토를 각각 첨가하여 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 복합체의 X-선 회절분석 결과이다. α - Al_2O_3 와 Al 및 SiO_2 가 환원된 Si와 함께 β -형 알루미늄이 생성되며, 석분과 점토의 첨가량이 증가함에 따라 β -형 알루미늄 peak의 강도가 높아지는 것으로 나타났다.

Fig. 15에 나타난 바와같이 첨가제의 첨가량이 증가하

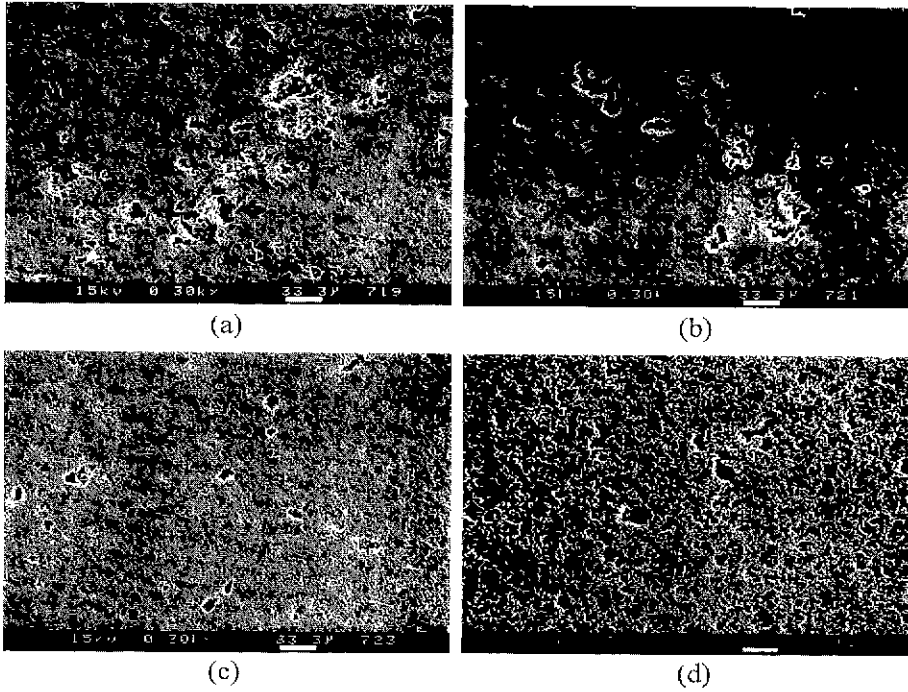


Fig. 15. SEM photographs of Al_2O_3/Al composites fabricated from various preforms fired at $1125^\circ C$ for 1 h and reacted at $1000^\circ C$ for 24 h in molten Al, (a) 2.5 wt% stone powder, (b) 5 wt% clay, (c) 10 wt% stone powder and (d) 10 wt% clay

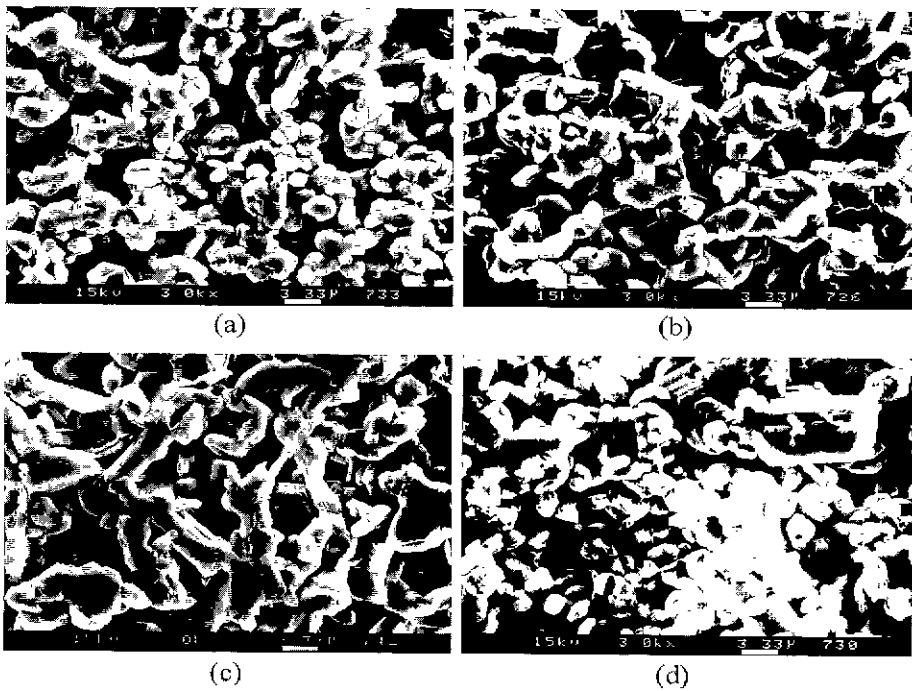


Fig. 16. SEM photographs of Al_2O_3/Al composites fabricated from various preforms fired at $1125^\circ C$ for 1 h and reacted at $1000^\circ C$ for 24 h in molten Al. (a) 2.5 wt% stone powder, (b) 5 wt% clay, (c) 10 wt% stone powder and (d) 10 wt% clay. The specimens were treated in HCl for 3 h before SEM observation.

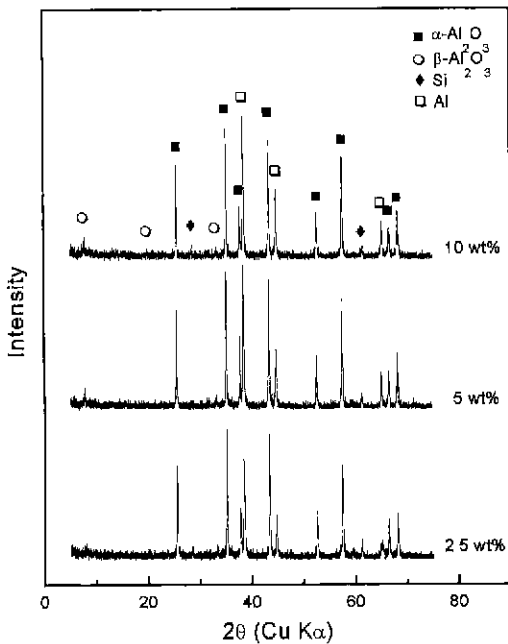


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites fabricated from stone powder add kaolin preforms fired at 1125°C for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al.

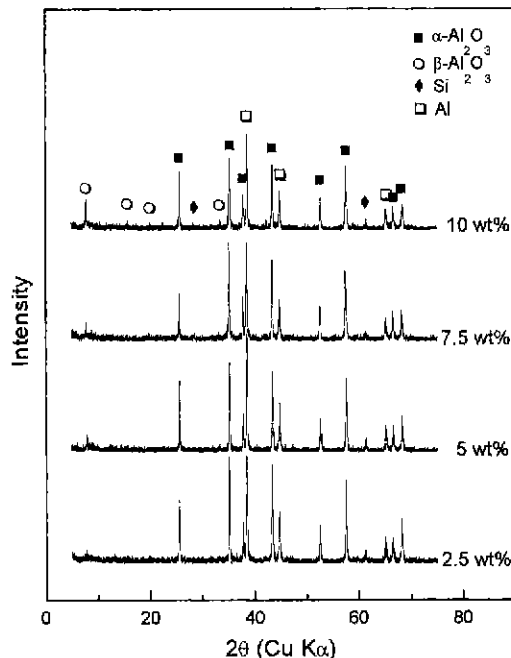


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites fabricated from clay added kaolin preforms fired at 1125°C for 1 h and reacted at 1000°C for 24 h in molten Al.

면 복합체가 치밀화됨에도 불구하고 석분과 점토의 첨가량이 각각 2.5 wt% 및 5 wt% 이상이 되면 첨가제의 첨가량이 증가함에 따라 쪼임강도값(Fig. 13~14)이 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 Fig. 16의 SEM 관찰결과와 Fig. 17~18의 X-선 회절분석 결과에서 나타난 바를 김해두 등의 연구결과⁸⁾와 비교할 때 첨가제의 첨가량이 많으면 β -형 알루미늄의 생성량이 많고 입자 크기가 크게 성장하게 되므로 β -형 알루미늄의 입자 형태가 판상인 것을 감안한다면 과도한 β -형 알루미늄의 생성과 입자성장은 알루미늄아 골격의 치밀화를 방해하고 입자간의 결합 단면적이 줄어들게 되어 알루미늄아 골격의 강도가 저하되는 원인이 되기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

카올린으로부터 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 복합체의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 첨가제의 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. preform의 소성온도가 높아지면 유리상의 생성이 많아지고 preform의 밀도가 증가하지만 과도한 유리상의 생성은 복합체에 균열을 생성시켜 쪼임강도를 저하시키는 요인이 된다.

2. 카올린 단미로 제조한 복합체의 쪼임강도는 최고 약 280 MPa로 나타났다 카올린에 석분 2.5 wt% 및 점토 5 wt%를 각각 첨가한 후 1125°C 에서 1시간 소성하여 만든 preform을 1000°C 의 Al 용탕에 24시간 침지시켜 제조한 복합체의 쪼임강도는 최고 약 380 MPa로 나타났다 이때 석분을 첨가한 복합체의 밀도는 3.17 g/cm^3 , 기공율은 1.47%, 흡수율은 0.47%이었으며, 점토를 첨가한 복합체의 밀도는 3.22 g/cm^3 , 기공율은 0.91%, 흡수율은 0.28%이었다.

3. 복합체의 쪼임강도는 석분 및 점토에 함유된 알칼리 및 알칼리 토류와 치환반응 과정에서 알루미늄과의 in-situ 반응에 의해 생성되는 β -형 알루미늄에 의하여 향상되었으며, 알칼리 및 알칼리 토류의 최적 첨가량은 첨가제의 종류와 관계없이 약 2.7 wt%이고, 알칼리 및 알칼리 토류의 함량이 더 높은 preform으로 복합체를 제조하면 β -형 알루미늄의 입자크기가 커지고 생성량은 과잉이 되어 알루미늄아 골격의 치밀화를 방해하고 입자간의 결합 단면적이 줄어들게 되어 쪼임강도는 저하한다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 : 96-0300-20-01-3)결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCE

1. A. E. Standage and M. S. Gani. "Reaction Between Vitreous Silica and Molten Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(2), 101-105 (1967).
2. K. J. Brondyke, "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractory," *J. Am. Ceram. Soc.*, 36(5), 171-174 (1953).
3. M. C. Breslin, J. Ringnald, J. Seeger, A. L. Marasco, G. S. Daehn and H. L. Fraser, "Alumina/Aluminum Co-Continuous Ceramic Composite(C4) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions : Processing Kinetics and Microstructures," *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, 15(4), 104-112 (1994).
4. M. C. Breslin, B. Starck, L. Xu, G. S. Daehn and H. L. Fraser, "Net Shape Processing Co-Continuous Alumina - Aluminum Composites by the Reaction of Silica and Liquid Aluminum," *FORTH EURO CERAMICS Vol 1*, 413-420 (1995).
5. M. C. Breslin, B. Starck, L. Xu, G. S. Daehn, and H. L. Fraser, "Deformation of Co-Continuous Alumina-Aluminum Composites," *FORTH EURO CERAMICS Vol 3*, 71-77 (1995).
6. E. Saiz, A. P. Tomsia, R. E. Loehman and K. Ewsuk, "Effects of Composition and Atmosphere on Reactive Metal Penetration of Aluminum in Mullite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 275-280 (1996).
7. W. G. Fahrenheitz, K. G. Ewsuk, R. E. Loehman and A. P. Tomsia. "Synthesis and Processing of Al_2O_3/Al Composites by In Situ Reaction of Aluminum and Mullite," in *In Situ Reactions for Synthesis of Composites. Ceramics and Intermetallics*: Edited by E. B. Berrera, F. D. S. Marquis, W. E. Frazier, S. G. Fishman, N. N. Thadhani and Z. A. Munir, 99-109, The Materials Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1995.
8. J. W. Ko, S. Y. Lee, I. S. Lee and B. J. Jun, "Alumina Ceramics Reinforced with Needle-Shaped β -Alumina": pp 107-116 in *Proceedings of KIMM-MRL Symposium on Advanced Materials and Processing*, Changwon, Korea, October 1990.
9. 강석원, 고재용, 김해두, "La- β -Aluminate의 형성이 α -Alumina의 기계적 성질에 미치는 영향," *요업학회지*, 29(1), 23-28 (1992).
10. R. E. Loehman, K. Ewsuk and A. P. Tomsia, "Synthesis of Al_2O_3-Al Composites by Reactive Metal Penetration." *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(1) 27-32 (1996).