

## RBAO 세라믹스 공정에서 어트리터 효율에 미치는 볼 크기의 영향

김일수 · 강민수\* · 박정현\*

동의대학교 재료공학과  
\*연세대학교, 세라믹공학과  
(1998년 2월 5일 접수)

### The Effects of Ball Size on Attritor Efficiency in the Processing of RBAO Ceramics

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

Dept. of Materials Eng., Dongeui Univ.

\*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received February 5, 1998)

#### 요 약

알루미나 분말과 알루미늄 금속분말에 SiC와 ZrO<sub>2</sub> 분말을 각각 첨가하여 near net shape 반응결합 알루미나 세라믹스를 제조하였다. Al과 출발물질의 분쇄는 어트리션 밀로 행하였다. 분쇄효율을 고찰하기 위하여, 한 경우는 3 mm 볼만으로, 다른 경우는 3 mm와 5 mm 혼합볼로 분쇄하였으며, 두 경우를 입도분석과 X-선 회절 분석을 통해 비교하였다. 각 혼합분체를 성형, 소성한 후 무게증가율, 수축율, 밀도를 측정하였고, X-선 회절분석과 주사전자현미경으로 고찰하였다. Al 분말만의 분쇄에는 혼합구가 효율적이었으나, 세라믹 분말과 혼합된 경우에는 단일구가 더 좋은 분쇄능을 보였다. 1600°C에서 5시간 소결한 후의 수축율은 약 10%였고, 밀도값은 이론밀도의 92~98%에 달했다. SiC 분말을 첨가하고 3 mm 볼만을 사용했을 때 98% 이론밀도를 보였으며, 치밀한 미세구조를 갖는 세라믹스가 얻어졌다.

#### ABSTRACT

The reaction bonded alumina ceramics was prepared through the addition of each SiC and ZrO<sub>2</sub> powder to the mixture of Al metal powder and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The mono sized (3 mm) and bimodal sized (3 mm+5 mm) balls were used in attrition milling of Al and starting powders. The milling efficiency of both cases was compared by the analysis of particle size and X-ray diffraction. After the forming and sintering of each powder batches the weight gains, dimensional changes and densities were determined. The specimens were investigated by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope. Bimodal sized balls had better milling effect than single ball size in the milling of Al powder. However in the milling with ceramic powders, mono sized balls milled more effective than the bimodal sized balls. The overall dimensional change of specimens from the green body during the reaction sintering at 1600°C for 5 hours was about 10%. The densities attained the values of 92~98% theoretical. The SiC added specimen that was milled with 3 mm ball media had 98% theoretical density and dense microstructure.

**Key words :** RBAO, Attrition mill, Near net shape, ZrO<sub>2</sub> ball size

#### 1. 서 론

알루미늄은 산화성이 높으므로 표면에 항상 치밀한 산화막을 형성하고 있다. 이 산화막은 고온에 이르기까지 안정하며, 산화막 두께 증가 속도도 대단히 느리다. 이런 특성을 이용하여 Al 분말을 분말야금방식으로 성형하고

소결하게 되면 산화물, 즉 알루미나가 Al 매트릭스 중에 미세하게 분산된 재료를 얻을 수 있고, 이 재료를 SAP (Sintered Aluminum Product)라고 한다. 이와 같은 아이디어로 어떤 금속 매트릭스에 0.01~0.1 μm 크기의 산화물 세라믹스 미립자를 분산시키면, 금속의 변형저항이 높아지고, 고온에서의 기계적 특성을 개선할 수 있다. 이

를 입자 분산 강화 합금이라 한다. 이 방식은 기계적 합금(Mechanical Alloying: MA)기술로 발전되어 1960년대 중반부터 활발히 연구되었고, 비평형상과 구조, 비정질, 나노결정, 금속간 화합물의 합성법으로 발전되었다.

좋은 물성의 입자분산강화합금을 얻기 위해서는 더욱 미세한 산화물 피막이 구조내에 균일하게 분포해야 할 필요가 있고, 이를 위해 금속의 분쇄기술은 필수적이나 금속분말자체의 연성 때문에 입자크기가 작은 금속분말을 얻기는 대단히 어렵다. 어트리션 밀이 MA에 많이 사용되고 있는데, 사용하는 볼 크기를 서로 달리 한 경우가 효율적인 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

한편 1989년 Claussen에 의해 발표된 RBAO(반응결합산화알루미늄) 기술은 금속 Al이 산화하면서 생기는 부피팽창(128%)이 소결수축을 상쇄함으로써 소결수축이 없는(near net shape) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스를 얻을 수 있는 방법이다.<sup>2)</sup> RBAO 세라믹스는 가소성이 있는 Al-금속분말이 생소지에 포함되므로 생소지 강도가 높다는 잇점도 갖고 있다.

고밀도의 무결함, 무수축 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스를 얻기 위해서는 i) 출발물질의 조성, 입도, 형상 ii) 혼합 및 분쇄방식, 분쇄매질 iii) 성형압크기 iv) 소성온도 및 승온속도, 이런 변수들이 잘 조화되어야 한다. 원료의 혼합 및 분쇄방식으로는 볼밀보다는 어트리션 밀이 적합하다.<sup>3,4)</sup> 요업원료의 혼합 및 분쇄용으로 현재는 볼밀이 널리 쓰이고 있으나, 어트리션 밀이 분쇄효과가 더 높고, 분쇄에너지 효율도 높으므로<sup>5)</sup> 경제성만 확보된다면 어트리션 밀의 사용도가 증가할 것으로 예상된다. 어트리션 밀의 분쇄매질로는 안정화 지르코니아 볼이 분쇄효율이 높아 많이 쓰인다.

본 연구의 목적은 RBAO 기술에 MA의 연구결과를 접목하여, 지르코니아 볼을 단일구경으로 하여 분쇄하는 경우와 두 종류의 혼합구경으로 분쇄하는 경우를 서로 비교함으로써, 어떤 것이 RBAO 세라믹스 제조를 위한 원료분쇄에 효율적인지를 살펴보는 것이었다.

## 2. 실험방법

하소알루미늄과 용융알루미늄을 알루미늄 공급원으로, 입자형상이 판형인 금속 Al을 수축을 보정하는 원료로, 그리고 여기에 SiC와 ZrO<sub>2</sub>를 각각 첨가하여 출발물

질로 삼았다. 판상 Al이 구형 Al에 비해 가격도 싸고, 분쇄효율이 더 좋으므로<sup>6,7)</sup> 판상 Al을 택하였다. Table 1에 출발원료의 평균입자크기와 공급원을 나타내었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al의 기본조성비는 65:35(vol%)로 하였다. 강화재 첨가비율은 Al이 전량 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화됨을 가정하여, ZrO<sub>2</sub> 15 vol%, SiC 10 vol%로 하였다. 평량한 시료를 어트리션 밀(고려소재개발, KMD-1B)로 분쇄 혼합하였다. 용기는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된 것이었으며, 임펠러는 ZrO<sub>2</sub>, 회전축은 테프론으로 코팅된 강을 사용하였으며, 아세톤을 분쇄용매로 사용하였다. 분쇄매체는 ZrO<sub>2</sub> 볼이었는데, 한 경우는 직경 3 mm 볼만으로, 또 한 경우는 3 mm와 5 mm ZrO<sub>2</sub> 볼을 50 vol%씩 섞어서 사용하였다. 두 경우 모두 볼이 차지하는 부피는 같도록 했다. 분말과 용매, 볼의 부피비는 10 vol% 분말+40 vol% 아세톤+50 vol% 볼로 하였다. 회전속도는 700 rpm으로 하였고, 총 8시간을 분쇄한 분말 혼합체는 석고판을 깔 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 분말 혼합체를 100 Kgf로 일축성형한 후 300 MPa로 냉간정수압성형 하였다. 성형된 시편은 무게와 직경, 두께를 측정한 후, 1100°C까지 분당 1.5°C의 승온속도로 1차소성하고 5시간 유지한 후 로냉하였다. 승온속도를 느리게 한 것은 승온속도가 빠른 경우 내부 Al의 표면용출현상이 생기기 때문이다.<sup>8,9)</sup> 1차소성 후 무게와 직경, 두께를 측정함으로써 무게증가율, 수축율, 밀도를 계산하였다. 1차 소성한 시편은 1600°C로 2차 소성하였으며, 이때의 승온 속도는 5°C/min로 하였고 최고 온도 유지시간은 5시간으로 하였다. 소성된 시편의 무게와 두께, 직경을 다시 재어 무게증가율, 수축율, 밀도를 계산하였고, XRD로 상분석을 하였다. SEM으로는 미세구조를 관찰하였다.

시료의 표기는 다음의 예와 같이 하였다.

예) C S 3 8: 하소알루미늄, SiC와 함께 3 mm 볼로  
①②③④ 8시간 분쇄한 시료

① 알루미늄의 종류, C: 하소 알루미늄, F: 용융알루미늄

② 강화재의 종류, S: SiC, Z: ZrO<sub>2</sub>

**Table 1.** The Average Particle Sizes (from supplier's data) and Suppliers of Starting Materials

	Calcmed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fused Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	SiC	ZrO <sub>2</sub>
Average particle size (μm)	0.4	5.0	50	2.2	0.05
Supplier	Alcoa	Wako	Junsei	Norton	Tosoh

- ③ 어트리터 볼 크기, 3: 3 mm만, 5: 3 mm+5 mm
- ④ 분쇄시간, 1: 1시간 후, 8: 8시간 후

3. 결과 및 고찰

3.1. Al 단미 만의 분쇄효과

볼의 자유낙하에 의한 볼과 분쇄물 상호간의 충격작용으로 분쇄가 이루어지는 볼밀과는 달리, 어트리션밀은 임펠라의 회전에 의해 볼과 분쇄물간에 충격 및 전단작용에 의해 분쇄가 이루어진다. 일반적으로 분쇄를 위해 분쇄물에 가해지는 힘은 압축과 충격, 전단작용으로 나누고 있으며, 분쇄 후 입자의 형상과 입경은 압축보다는 충격이, 충격보다는 전단작용이 가해질수록 좁고 작은 입도분포를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 즉 미세화를 이루기 위해서는 마모와 절단이 이루어지는 전단응력이 가해지는 것이 바람직하고, 어트리션 밀은 이런 목적을 이루는데 바람직한 분쇄기라고 할 수 있다. 본 연구에서처럼 展延性이 있는 판상 Al-금속분말을 분쇄하는 경우에는 압축응력이 금속분말을 분쇄 중에 더욱 퍼지게 함으로서, 오히려 입자크기를 크게 하는 역할을 할 수 있다. 이 경우 입자가 작아지려면 입자가 잘라져야 하고, 이르기 위해서는 전단응력이 가해지는 방식이 바람직하다. 또한 RBAO 제조에서는 원료 알루미늄나 분말과 함께 분쇄가 이루어지게 되는데, 하소알루미늄나 보다는 입자가 빠죽빠죽한 용융알루미늄의 사용이 바람직하다. 하소알루미늄과 용융알루미늄이 원료로 각각 사용되었을 때 어떤 영향을 미치는지에 대해서는 따로 보고하였다.<sup>12)</sup>

Fig. 1은 Al 분말만을 8시간 분쇄한 후의 입자수를 기준으로 한 입도분포를 나타낸 것이다. 3 mm의 볼만 사용한 경우와 두 종류의 볼을 함께 사용한 경우의 평균입경이 50  $\mu\text{m}$ 였던 Al분말의 평균입경(메디안 경)이 각각 5.31  $\mu\text{m}$ 와 3.10  $\mu\text{m}$ 로 크게 감소하였다. 입도분포곡선의 정점을 나타내는 모드경은 각각 5.66  $\mu\text{m}$ 와 4.19

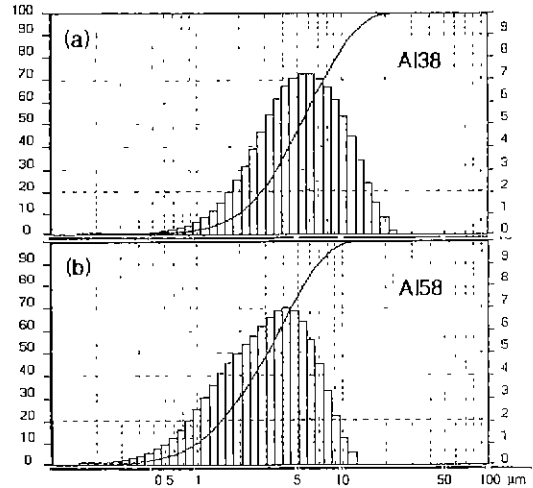


Fig. 1. The Effect of ball size distribution on particle size distribution of Al powder (a) milled with 3 mm balls and (b) milled with ball mix (3 mm+5 mm).

$\mu\text{m}$ 로서 Al158의 경우 더욱 비대칭적인 입도분포를 보이고 있다. 적산분포곡선을 보더라도 Al158이 Al138보다 입자크기가 작은 쪽으로 내려온 것이 뚜렷하다. 이로서 혼합구의 사용이 Al 분말의 분쇄에 더욱 효율적임을 알 수 있다. 비표면적 값도 혼합구를 사용한 경우가 2.99  $\text{m}^2/\text{cc}$ 로서 단일 구경의 볼을 사용한 경우인 1.66  $\text{m}^2/\text{cc}$ 보다 높았다. Fig. 2는 각 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 전체적으로 보아 플레이크 형태의 Al 입자가 서로 엉켜 있는 것을 볼 수 있는데, 혼합구를 사용한 경우 큰 입자가 상대적으로 적고, 입자끼리 들어붙은 정도나, 큰입자에 붙은 작은 입자가 들려있는 정도가 Al158에 덜 발견되고 있음을 알 수 있다.

어트리션 밀의 분쇄효과는 분쇄매체와 분쇄물 간의 접촉가능성이 클수록 더욱 커지게 된다. 큰 구경의 볼과 작은 구경의 볼을 쓰는 경우를 서로 비교할 때, 작은 구

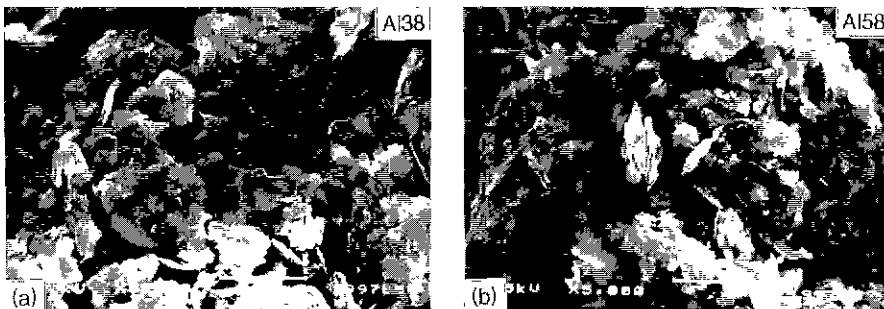


Fig. 2. The SEM-micrographes of Al powder milled with (a) 3 mm balls and (b) ball mix (3 mm+5 mm).

경의 볼을 쓰는 것이 효율적인 이유가 이 때문이다. 혼합구를 사용하는 경우는 큰 구경의 볼 사이의 공극에 작은 구경의 볼이 마치 결정구조에서의 격자혼란처럼 배열함으로써 분쇄매체와 분쇄물간에 접촉 가능성이 높아질 수 있다. 그러나 그 보다는 단일구경의 볼배열에 비해 혼합구의 배열은 불규칙적이므로, 분쇄물의 분산을 원활하게 하고 분리된 입자의 재접촉을 막아 분쇄효과를 높이는 영향이 더욱 크다. 어트리션 밀로 Al 금속분말을 분쇄하는 경우에 분쇄 중에 금속끼리 붙거나 깨지는 메카니즘이 동시에 발생하게 되는데, 단일구를 사용하는 것보다 혼합구를 사용하는 것이 들어붙는 작용에 비해 깨뜨리고 분산시키는 작용이 더욱 활발히 일어나게 된다.<sup>1)</sup> 또한 분쇄효과는 속도가 높을수록 좋아지는데, 이것은 속도가 높을수록 볼 분산효과가 좋아지고, 볼 간, 볼과 분쇄물 간의 접촉횟수가 증가하기 때문이다. 혼합구를 쓰는 경우는 일정속도 이상이 되어야 바람직한 볼 분산이 이루어지며<sup>1)</sup>, 본 실험에서 채택한 700 rpm은 이를 이루기에 충분한 회전 수이다.

### 3.2. Al과 세라믹 혼합분체의 분쇄효과-입도분석과 상 분석

Table 2는 실험한 시료를 입도분석하고, 평균입경과 비표면적을 나타낸 것이다. Al 단미만을 측정할 결과도 함께 나타내었다. 혼합체의 경우 구성성분 각각의 분쇄 거동을 따로 관찰하는 것은 이 결과로는 불가능하다. 전체적인 분쇄 효과를 측정하기 위하여 밀링 1시간 후 시료의 일부를 채취하였는데, 시료의 분쇄에 따른 입도와 비표면적의 변화는 1시간 후와 8시간 후에 현격한 차이를 나타낸다. SiC를 첨가하고 3 mm 볼로만 분쇄한 시료의 경우 어트리션 밀 1시간 후의 평균입자크기와 비표면적은 각각 8.75  $\mu\text{m}$ 와 2.59  $\text{m}^2/\text{cc}$ 였는데, 8시간 밀링을 한 입자는 0.83  $\mu\text{m}$ , 9.28  $\text{m}^2/\text{cc}$ 를 나타내었다. 1시간 후와 8시간 후의 X-선 회절분석한 결과의 차이는 이미 보고한 바 있는데<sup>9)</sup>, 8시간 후의 peak intensity가 1시간 후의 결과에 비해 현저히 낮아지며, base line이 상승한다. 이는 격렬한 분쇄로 인하여 입자가 미세화 되면서, 일부는 비정질화 된 것이다. 또한 금속 Al peak 크기가 크게 감소하는데, 이는 Al이 유리상으로 산화 또는 수화된 결과이다. 그리고 ZrO<sub>2</sub>가 포함되지 않은 경우라도 8시간 후의 그래프 상에서 tetragonal ZrO<sub>2</sub> peak가 발

견된다. 이는 분쇄중에 임펠러와 볼로부터 갈려나온 것으로서, Fig. 4의 CS38과 CS58의 XRD 결과에서도 관찰된다.

Table 2에서 8시간 후의 분체특성을 보면 ZrO<sub>2</sub>를 사용한 경우는 단일구이든 혼합구이든 거의 차이가 없지만, SiC를 첨가했을 때는 3 mm 크기의 단일구를 사용한 경우가 혼합구를 사용한 경우보다 분쇄효과가 나은 것으로 나타나고 있다. 이는 Al 금속분말만을 분쇄한 경우와는 다른 결과이다. Al 단미만을 분쇄한 경우와는 달리 세라믹 입자가 함께 분쇄되는 경우는 세라믹 입자 또한 Al 분쇄에 참여할 것이다. 세라믹 분말은 분쇄된 Al 입자가 다시 들어붙지 않게 분산시킬 것이며, SiC 입자는 각진 형상을 갖고 있으므로 Al 입자를 자르는데 효과적일 것으로 생각된다. Fig. 3은 CS38과 CS58의 입도분포인데 입자크기는 CS38이 작으나 입도분포는 CS58의 경우가 약간 좁게 나타나고 있다. 이런 경향은 FZ 시료도 마찬가지였다.

Fig. 4는 CS38과 CS58의 XRD 결과인데 CS38의 경우가 CS58의 경우에 비해  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  peak intensity가 낮고, Al peak는 높으며, SiC의 peak는 비슷하다. 이것은 CS38의 경우가 Al 입자의 크기감소와 산화가 CS58의

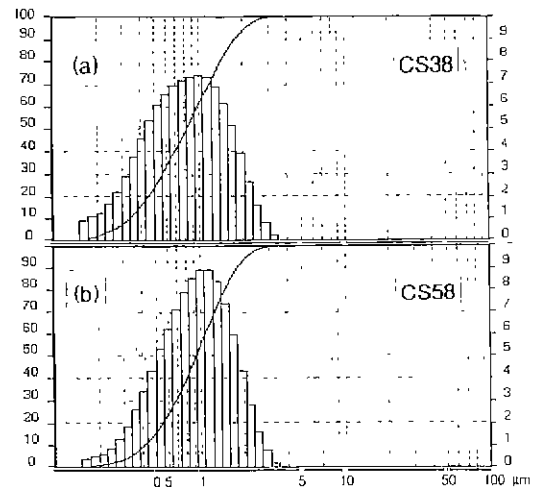
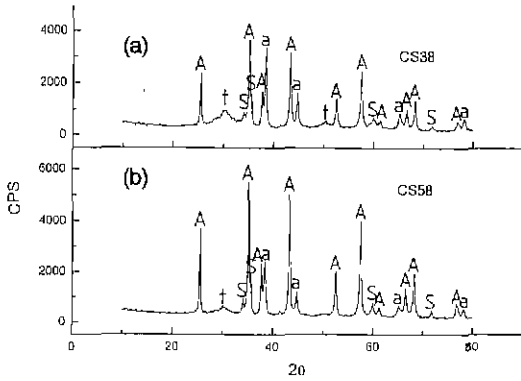


Fig. 3. The Effect of ball size distribution on particle size distribution of SiC added mixture milled with (a) 3 mm balls and (b) ball mix (3 mm+5 mm).

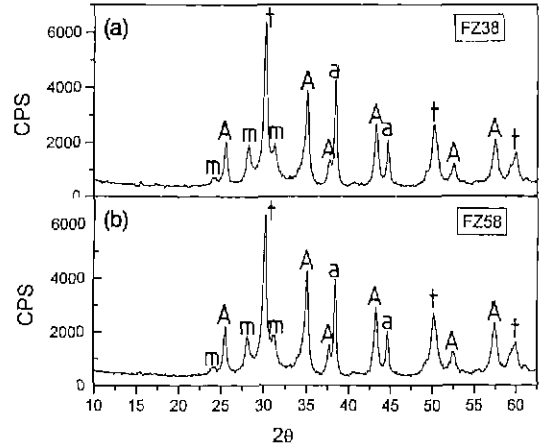
Table 2. The Average Particle Sizes and Specific Surface Areas of Powder Mixtures after Attrition Milling

	Al38	Al58	CS31	CS38	CS58	FZ38	FZ58
average particle size ( $\mu\text{m}$ )	5.31	3.10	8.75	0.83	0.94	0.94	0.93
specific surface area ( $\text{m}^2/\text{cc}$ )	1.66	2.99	2.59	9.28	7.96	8.21	8.11



**Fig. 4.** The effect of ball size distribution on phase changes of mixture with SiC milled with (a) 3 mm balls and (b) ball mix (3 mm+5 mm) (A:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , t: t- $\text{ZrO}_2$ , a: Al, S:  $\alpha$ -SiC).

경우보다 적게 이루어졌음을 의미한다. 또 불과 임펠라로부터 분쇄중에 갈려나온  $2\theta=30^\circ$ 에서 나타나는 tetragonal- $\text{ZrO}_2$  peak는 CS38의 경우가 조금 높게 나타나고 있는데, 이는 분쇄 중  $\text{ZrO}_2$ 의 마모정도가 심했음을 의미하는 것이다. Fig. 5는 FZ38과 FZ58의 XRD 결과인데, 두 그래프의 차이가 거의 없는 듯 보이나 자세히 관찰하면 SiC를 첨가했을 때보다는 그 정도가 덜하지만, FZ38의 경우가 FZ58의 경우에 비해  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  peak intensity가 조금 낮고, Al peak가 다소 높음을 알 수 있다. 이로서 알 수 있는 것은 첫째, 연성이 있는 Al 입자의 분쇄에는 볼 배열이 불규칙적이어서 입자분산효과가 우수한 혼합구의 사용이 효율적이라는 것이다. 둘째, 그러나 취성이 있는 세라믹 입자의 분쇄에는 볼 간, 불과 분쇄물 간에 접촉점이 많은 3 mm 단미가 더욱 효과적이며, 여기에 경도가 높은 SiC 입자와 볼간의 잦은 접촉에 의해  $\text{ZrO}_2$  성분의 혼입이 많아졌음을 알 수 있다. 결국 Al과 세라믹과의 혼합분쇄의 분쇄효과는 3 mm 단미구를 사용하는 것이 3 mm와 5 mm 혼합구를 사용하는 것에 비해 미세입자가 더욱 많으므로 더욱 효율적이라고 할 수 있다.



**Fig. 5.** The effect of ball size distribution on phase changes of mixture with  $\text{ZrO}_2$  milled with (a) 3 mm balls and (b) ball mix (3 mm+5 mm) (A:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , t: t- $\text{ZrO}_2$ , m: m- $\text{ZrO}_2$ , a: Al).

**3.2. 소결과정 중의 변화**

Table 3은 각 시료를 성형한 후 무게와 두께, 직경을 측정하고, 1차소성, 2차소성한 후의 무게증가와, 길이변화, 밀도를 나타낸 것이다. 무게증가는 Al의 산화에 의해 발생하는데, 1100°C의 1차소성만으로 거의 산화가 이루어지고 있으며, 이후 1600°C로 2차소성 후에도 무게증가가 더 이상 발생하지 않고 있다. 길이는 1차소성 후에는 늘어난다. 이 또한 Al의 산화에 의한 팽창의 결과이다. 1차소성에서 오히려 팽창했던 시편은 1600°C로 소성과정을 거치면서 10% 안팎으로 소결에 의해 수축하고 있다. 수축 정도는 일반적인 알루미늄 세라믹스에 비해서는 절반정도에 지나지 않으나, 소성수축이 거의 없는(near net shape) 알루미늄을 이루기에는 부족한 값이다. SiC와  $\text{ZrO}_2$ 가 시편내에 원래의 첨가량대로 존재한다면, 그 이론 밀도 값은 각각 3.87, 4.18이다. 이와 비교해서 얻어진 시편의 상대밀도를 나타내면 CS38은 98%, CS58은 92%, FZ38과 FZ58은 94%이다. CS38과 CS58의 차이는 크나, FZ38과 FZ58의 차이는 없다. 이

**Table 3.** Weight and Length Changes of Specimens and Its Bulk Densities after Presmtering at 1100°C and after Final Sintering at 1600°C

	1100°C for 5 hrs			1600°C for 5 hrs		
	$\Delta W/W (\times 100\%)$	$\Delta L/L (\times 100\%)$	$\rho_B (\text{g/cm}^3)$	$\Delta W/W (\times 100\%)$	$\Delta L/L (\times 100\%)$	$\rho_B (\text{g/cm}^3)$
CS38	5.7	1.4	2.30	5.7	-11.1	3.78
CS58	5.4	2.4	2.23	5.4	-8.8	3.55
FZ38	8.5	2.9	2.34	8.6	-10.0	3.94
FZ58	8.6	2.8	2.33	8.6	-9.9	3.93

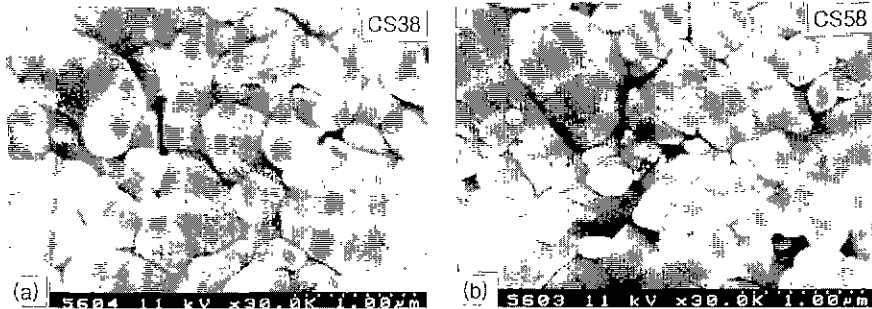


Fig. 6. SEM-micrographes of specimens after sintering at 1600°C for 5 hours. (a) milled with 3 mm balls and (b) milled with ball mix (3 mm+5 mm).

결과는 입도 및 비표면적 결과와 깊은 연관성이 있다. 상대적으로 입자크기가 작았던 CS38 시편은 우수한 소결성을 나타내었다. 1차소성에서도 상대적으로 밀도가 컸고, 2차소성에서도 이론 밀도의 98%에 이르는 결과를 보였다. Fig. 6은 CS38과 CS58 시편의 미세구조를 에칭한 후 관찰한 것이다. CS38의 미세구조는 CS58의 미세구조보다 입자크기가 균일하고 치밀함을 알 수 있다. 역시 분쇄 후 입자의 분말특성이 미세구조에 직접적인 영향을 끼친 것으로 볼 수 있다. ZrO<sub>2</sub> 입자(상대적으로 밝은 입자)가 입계와 입내에 많이 존재한다. SiC 상은 명도의 차이로는 구분이 가지 않는다. CS38에는 0.1 μm 이하 크기의 입내 입자도 보이고 있다. Fig. 4의 XRD 결과에서도 확인되었지만 원료에 혼합되지 않았었던 ZrO<sub>2</sub>는 분쇄 중 불과 입펠라로부터 혼입된 것이다. CS38의 분말의 XRD에서 t-ZrO<sub>2</sub> peak가 더욱 컸었는데, 미세구조에서도 그대로 나타나고 있음을 알 수 있다. 점산법으로 측정해본 시편내의 평균입자크기는 CS38은 0.40 μm, CS58은 0.42 μm로서 그리 큰 차이를 보이지 않는다.

Fig. 7은 최종 소결체를 XRD 분석한 결과이다. 출발 물질이었던 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-SiC 외에 분쇄 중 혼입된 ZrO<sub>2</sub>, 그리고 Mullite peak가 관찰되고 있다. Mullite 상은 SiC 표면의 SiO<sub>2</sub> 산화층이 분쇄와 소성을 거치면서 그 양이 증대하며, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 생성된 것이며 다른 논문에서 논한 바 있다<sup>9)</sup>. ZrO<sub>2</sub> 상은 주로 tetragonal 상으로 존재하며, monoclinic 상은 많지 않다. 이것은 미세구조내의 ZrO<sub>2</sub> 입자가 상전이를 하지 않고 남아 있는 임계크기인 0.3~0.5 μm보다 작기 때문이다.<sup>13)</sup> XRD 분석을 위해 시편이 마쇄되었을 때 t-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub> 상전이 발생한 것으로 생각되므로, 시편 내의 ZrO<sub>2</sub>는 모두 t-ZrO<sub>2</sub>로 보아도 좋을 것 같다. CS38에서 ZrO<sub>2</sub> peak는 CS58의 경우보다 대단히 크다. 이것은 미세구조에도 관찰된 바 있지만 분쇄 중 갈려나온 ZrO<sub>2</sub>의 양이 대단히 많았던 것 같다. 이것은 경도가 ZrO<sub>2</sub>보다 상대적으로 큰

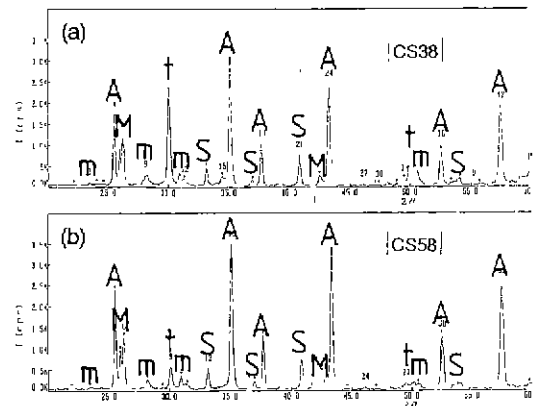


Fig. 7. XRD diagrams of samples sintered at 1600°C for 5 hours. (a) milled with 3 mm balls and (b) milled with ball mix (3 mm+5 mm) (A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, m: m-ZrO<sub>2</sub>, t: t-ZrO<sub>2</sub>, M: Mullite, S: α-SiC).

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC 입자가 분쇄매체인 ZrO<sub>2</sub> 불과 더욱 많이 접촉함으로써, ZrO<sub>2</sub> 볼의 마모가 심하게 되었음을 의미한다.

#### 4. 결 론

Al 단미만을 어트리션 밀했을 때는 3 mm+5 mm 혼합구의 분쇄효과가 더 좋았으나, SiC를 첨가한 RBAO 혼합분체의 경우는 3 mm 단일구를 사용한 경우가 조금 더 분쇄효과가 높았다. ZrO<sub>2</sub>를 첨가제로 사용한 경우에는 별 차이가 없었다. 연성이 있는 Al 입자의 분쇄에는 볼 배열이 불규칙적이어서 입자분산효과가 우수한 혼합구의 사용이 효율적이었다. 그러나 취성이 있는 세라믹 입자의 분쇄에는 볼 간, 불과 분쇄물 간 접촉점이 많은 3 mm 단일구가 더욱 효과적이며, 경도가 높은 SiC 입자와 볼 간의 잦은 접촉에 의해 ZrO<sub>2</sub> 성분의 혼입이 잦아졌다. 최종소결체의 수축율은 10% 내외였다. SiC를 첨

가하고 3 mm 단일구로 분쇄한 RBAO 세라믹스는 이론 밀도의 98%에 이르는 밀도값을 보였고, 미세한  $ZrO_2$  입자가 분포한 치밀한 미세구조를 갖고 있었다. 혼합구를 사용한 경우의 밀도는 이 보다 6% 낮았다.  $ZrO_2$ 를 첨가제로 사용한 경우는 두 경우 모두 94% 이론밀도를 나타내었다.

### 감사의 글

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

### REFERENCES

1. T.M. Cook and T.H Courtney, "The Effects of Ball Size Distribution on Attritor Efficiency," *Metall & Mater. Trans A*, **26A**(9), 2389-2397 (1995).
2. N. Claussen *et al.*, "Low-shrinkage Reaction-bonded Alumina," *J. Eur. Ceram Soc.*, **5**, 29-35 (1989).
3. S. Wu *et al.*, "Mechanisms and Kinetics of Reaction-bonded Aluminium Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 1970-1980 (1993).
4. 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).
5. J.S. Reed, "Principles of Ceramics Processing" 2nd. Ed., pp.313-337, J. Wiley & Sons, Inc., 1995.
6. 황규홍, 박정환, 윤태경, "산화물과 금속분말의 Attrition Milling 및 반응소결: I. 분말의 특성에 따른 분쇄거동", *요업학회지*, **31**(3), 337-345. (1994).
7. 황규홍, 김의훈, "산화물과 금속분말의 Attrition Milling 및 반응소결: II 분말의 분쇄특성에 따른 반응소결거동", *요업학회지*, **31**(4), 448-456 (1994).
8. 장복기, 문종하, 이종호, "반응소결 Alumina의 소결거동과 기계적 성질에 미치는 Al 첨가량의 영향", *요업학회지*, **34**(5), 519-527 (1997).
9. 김일수, 강민수, 박정현, "반응결합 강화 알루미늄산화물 세라믹스의 제조에 관한 연구", *요업학회지에 투고*
10. 김창은, 이홍림, 이형직, 이형복 공역, "세라믹 분체 재료학", pp.103-109, 반도출판사, 1994.
11. 강석호 저, "분체공학", pp.153-160, 회중당, 1995.
12. 김일수, 강민수, 박정현, "알루미나 원료 형상이 RBAO 세라믹스의 제조에 미치는 영향", *투고예정*.
13. N. Claussen, "Umwandlungsverstaerkte Keramische Werkstoffe", *Z. Werkstofftech.*, **13**, 138-147 (1982).