

진공속에서 소결된 알루미나사기재료의 기계적성질에 미치는 탄소의 영향

김주혁, 방철성, 리철남

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학기술과 기계설비의 발전은 재료의 발전에 의하여 담보됩니다. 새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 486~487페이지)

구조용재료로 널리 리용되고있는 알루미나사기재료제작에서는 소결온도를 낮추는것이 중요하다. 진공속에서 알루미나사기재료를 소결하면 소결활성이 높아지므로 소결온도를 낮출수 있다. 그러나 진공소결로의 가열체와 로안불임재료 등은 흔히 흑연을 리용하므로 소결과정에 알루미나가 탄소의 영향을 받아 표면과 자름면이 검은색으로 변하는 현상이 나타난다. 이와 같은 색변화가 일어나는것은 진공속에서 알루미나결정의 일부가 탄소의 영향을 받아 분해되고 대신 탄소원자들이 확산되어들어가기때문이다.[1, 2]

우리는 진공속에서 소결된 Al_2O_3 의 함량이 95질량%인 알루미나사기재료의 구조와 기계적성질에 미치는 탄소의 영향을 고찰하였다.

실험 방법

기본원료로는 순도가 98.5%이고 평균립도가 $10\mu m$ 정도인 $\alpha-Al_2O_3$ 을, 소결첨가제로는 $CaCO_3$ 과 MgO , SiO_2 을 리용하였다. 조성은 Al_2O_3 95질량%, 소결첨가제 5질량%이다. 그리고 PVA를 결합제로 리용하였다. 분말혼합물을 행성식분쇄기(《DECO-PBM》)로 4.5h동안 습식분쇄한 다음 2h동안 건조시키고 결합제를 넣어 130MPa에서 성형하였다. 성형된 시편들의 크기는 $7.2mm \times 7.5mm \times 60mm$ 이다.

알루미나사기재료에 대한 탄소의 영향을 보기 위하여 두가지 방법으로 장입하였다.

첫번째 방법에서는 소결과정에 시편이 탄소의 영향을 받도록 하기 위하여 뚜껑이 없는 흑연도가니에 장입하였다. 이때 장입된 시편들은 흑연도가니와 직접적으로 접촉하지 않도록 이미 소결하였던 알루미나판우에 놓이도록 하였다.

두번째 방법에서는 시편들을 먼저 $900^\circ C$ 에서 1h동안 공기속에서 예비소결하였다. 그 다음 진공소결과정에 탄소의 영향이 최소로 되도록 시편을 뚜껑이 있는 알루미나도가니속에 장입하였다. 이 경우에도 도가니와 시편이 직접 접촉하지 않도록 이미 소결된 알루미나판우에 놓이도록 하였다.

시편은 진공소결로(《HZSL-20》)(도달진공도는 약 1Pa)에서 소결하였다. 이때 온도상승속도는 평균 $5^\circ C/min$ 이다. 시편을 $1580^\circ C$ 에서 2h동안 유지하고 냉각시켰다. 진공소결로의 가열체와 안불임은 각각 흑연, 탄소섬유로서 탄소의 원천으로 될수 있다.

첫번째 방법으로 장입하고 소결한 시편을 시편 1, 두번째 방법으로 장입하고 소결한 시편을 시편 2로 하였다. 매 시편들을 각각 5개씩 제조하고 소결시편들에 대하여 소결전

과 소결 후의 질량변화와 구부림세기를 측정하였다.

실험결과와 분석

소결 후 로본체의 내부에는 어떤 기체가 팽각될 때 응축되었다고 보아지는 응축물이 남아있었다.

소결된 시편들의 크기는 대략 5.8mm×6.1mm×49mm로서 수축률은 약 19%이다.

소결된 시편들을 그림에 보여주었다. 그림에서 보는바와 같이 시편 1은 검은색, 시편 2는 백색이다. 이것은 시편 1은 탄소의 영향을 많이 받고 시편 2는 탄소의 영향을 받지 않았거나 매우 적게 받았다는것을 보여준다.

시편들의 소결전후 질량감소률과 구부림세기를 표에 보여주었다.



시편 1



시편 2

그림. 소결된 시편

표. 시편들의 소결전후 질량감소률과 구부림세기

No.	소결전 질량/g	소결후 질량/g	질량감소률/%	구부림세기/MPa
시편 1	6.52	6.17	5.37	188±12
시편 2	6.20	6.16	0.65	273±27

표에서 보는바와 같이 시편 1의 질량감소률은 5.37%, 시편 2의 질량감소률은 0.65%로서 그 차이가 상당히 크다. 이것은 탄소의 영향을 받은 시편에서는 적지 않은 양이 휘발되었다는것을 의미한다. 또한 시편 1의 구부림세기는 시편 2의 구부림세기에 비하여 평균 85MPa이나 더 작다.

EDS를 장비한 SEM(《JSM-6610A》)을 리용하여 제작된 시편들의 원소함량을 분석하였다. 분석결과 시편 1인 경우 알루미늄원소와 산소원소의 상대적인 함량이 각각 53.6, 42.9질량%이고 기타는 3.5질량%로서 산소원소와 알루미늄원소의 함량비는 0.8이다. 시편 2인 경우 알루미늄원소와 산소원소의 상대적인 함량이 각각 50.2, 46.2질량%, 기타는 3.6질량%로서 산소원소와 알루미늄원소의 함량비는 0.92이다.

제조한 알루미늄아사기재료의 경우 화학량론적조성에 기초하여 계산하면 알루미늄원소와 산소원소의 상대적인 함량은 각각 49.9, 46.4질량%, 기타는 3.64질량%로서 산소원소와 알루미늄원소의 함량비는 0.93이다. 이것은 시편 1에서 산소원소의 함량이 시편 2에 비하여 상대적으로 적다는것을 보여준다. 이것을 구부림세기측정결과와 비교하면 알루미늄아사기재료에서 산소원소의 함량이 상대적으로 적은 경우에 구부림세기도 역시 작다는것을 알수 있다.

진공속에서 알루미늄아사기재료를 소결할 때 산소의 상대적인 함량이 적어지고 기계적성질이 떨어지는것은 다음과 같이 해석할수 있다.

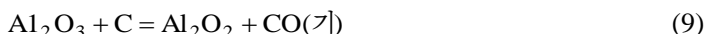
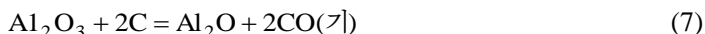
높은 온도에서 알루미늄이나 분해될수 있다. 이때 가능한 분해반응은 다음과 같다.[1]



그러나 이러한 반응들은 매우 높은 온도와 낮은 산소분압을 요구한다. 즉 1 720℃에서 위의 반응들에 대한 평형산소분압은 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ Pa 이다. 만일 환원제인 탄소가 존재하면 이것은 산소와 반응하여 산소의 분압을 급격히 낮추게 되며 따라서 알루미늄의 분해 온도는 훨씬 더 낮아지게 된다. 이때 탄소와 산소와의 반응은 다음과 같다.



식 (1)–(4)와 식 (5)를 결합시키면 다음과 같은 반응식을 얻을 수 있다.



이러한 반응들은 대기압에서는 2 000℃이하에서 일어나지 않지만 진공속에서는 시편 결면과 내부에 탄소가 확산되면 탄소가 존재하는 위치들에서 일어난다. 이때 CO는 기체상으로 시편에서 빠져나가게 되며 Al의 아산화물들의 일부는 시편내부에 존재하고 나머지는 기체상으로 되어 시편밖으로 빠져나간다. 그리하여 시편내에서는 상대적으로 산소 원소의 함량이 적어지게 되며 결국 불완전한 결정구조를 형성한다. 이 불완전한 결정구조는 결국 사기의 기계적성질을 떨어뜨리게 된다.

온도와 압력을 고려한 깁스의 자유에너지를 변화곡선에 대한 해석으로부터 시편밖으로 빠져나온 기체상의 AlO와 Al_2O_2 은 다시 탄소와 반응하여 기체상의 Al과 CO로 분해되며 Al_2O 는 기체상으로 안정하게 존재하게 된다.[1] 이러한 기체생성물들은 결국 시편의 질량을 감소시키는 결과를 가져온다. 이 기체상의 물질들은 대부분이 Al, Al_2O , CO라고 볼 수 있는데 평가될 때 Al을 포함하는 복잡한 화합물을 형성한다. 로체안에 남은 응축물의 원소함량에 대한 분석결과를 보면 알루미늄과 산소, 탄소가 각각 47.6, 44.6, 4.5질량%, 기타 3.3질량%로서 기본원소는 알루미늄과 산소, 탄소이다. 이 응축물은 알루미늄이나사기시편으로부터 휘발된 물질로부터 생겨난것이다.

측정결과와 해석으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 진공속에서 탄소가 존재할 때 탄소에 의한 낮은 산소분압이 형성되어 알루미늄은 Al의 아산화물로 분해된다. 이것은 사기에서 산소원소의 함량을 감소시키며 알루미늄이나사기시편이 불완전한 결정구조를 가지게 한다. 따라서 알루미늄이나사기재료의 기계적성질이 떨어지게 된다. 그러나 뚜껑이 있는 도가니를 리용하여 진공소결하는 경우에는 탄소의 영향을 막고 알루미늄이나사기재료의 기계적성질을 유지할 수 있다.

맺 는 말

진공속에서 탄소가 존재할 때 알루미늄과 탄소의 반응에 의하여 불완전한 결정구조가 형성된다. 이것은 알루미늄이나사기재료의 기계적성질을 떨어뜨리는 원인으로 된다.

참 고 문 헌

[1] Y. Feng et al.; Vacuum, 145, 169, 2017.

[2] A. Bertrand et al.; J. Am. Ceram. Soc., 97, 1, 163, 2014.

The Effect of Carbon on the Mechanical Properties of Alumina Ceramic Material Sintered in Vacuum

Kim Ju Hyok, Pang Chol Song and Ri Chol Nam

We verified that the incomplete crystal structure was formed due to reaction between alumina and carbon in the presence of carbon in vacuum and impaired the mechanical properties of alumina ceramic material.

Keywords: alumina, carbon, vacuum sintering