

## 산화물 첨가에 의한 알루미나의 물성변화 및 알카리 용액에서의 부식성 연구

송 완 · 김 기 주

전북대학교 화학공학과

### A Study on the Physical Properties of Alumina with Oxides Addition and its Corrosion Behavior in Alkaline Solution

W. Song, K. J. Kim

*Dep't of Chemical Engineering, Chonbuk National University*

In the sintering process for high purity alumina, the oxides are usually added in the conventional ceramic process to minimize abnormal grain growth and also to control residual porosity.

In this study, MgO, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> were added to alumina and their physical changes of characteristics were investigated in terms of the sorts and quantities of oxides added. The flexure strength was examined using the ball-on-three ball method and the micro-structure by measuring apparent density and also by analyzing scanning electron microscopes. Corrosion tests were carried out in 35wt% NaOH solution with the lapse of time to observe their chemical changes.

The results can be summarized as follows; the secondary phases appeared as spinel, mullite, and aluminium-titanate when annexing MgO, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> respectively with alumina as expected. The pore structure and micrograin size of alumina ceramics were clearly changed due to a densification when a proper amount of oxide was added, and consequently the addition of 0.5wt.% MgO and 1wt.% of SiO<sub>2</sub> showed the best results in flexure strength and corrosion tests. In the case of TiO<sub>2</sub>, addition of 0.5wt.% was most acceptable in the range examined. The anti-corrosion behaviors of specimens improved in the order of SiO<sub>2</sub> < MgO, whereas TiO<sub>2</sub> couldn't be expected as an anti-corrosion oxide.

### 1. 서 론

미세구조를 변형하여 특수 물성을 갖도록 만든 fine ceramics중 가장 일찍 연구 개발된 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 내화성, 내식성 및 고온강도 등이 우수하고 양호한 열충격 저항성을 가지고 있으므로 물리, 화학적으로 극한 환경의 산업

기계 관련 분야에서 주로 이용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

그런데 알루미나는 소결시 급격한 이상 입자 성장(abnormal grain growth)에 의해 입계와 분리된 잔류 기공이 결정입자 내부에 다수 존재하는 미세구조를 갖게 된다.<sup>3,4)</sup> 알루미나 세라믹스 재료로서 요구되는 보다 우수한 물리, 화학적 특성은 알루미나 단일 성분만으로는 만

측시킴이 어렵다. 따라서 첨가제에 의한 미세구조의 변형으로 성능을 향상시키고자 많은 연구에 노력하고 있다.<sup>5-15)</sup> 또한 세라믹스 재료의 부식 특성에 관한 연구는 주로 고온 및 고농도의 슬라그, 용융염 및 부식 가스 등에서 수행되고 있으나 최근에는 수열 조건 또는 산 및 알칼리 용액 내에서도 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>16-30)</sup>

본 연구에서는 알루미늄 세라믹스 재료의 물리, 화학적 특성을 향상시키기 위한 기초 자료로 활용코자 고순도 알루미늄에 산화마그네슘(MgO), 산화규소(SiO<sub>2</sub>) 및 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)등을 첨가하여 형성된 제2상을 중심으로 알루미늄 소결체의 미세구조, 밀도 및 강도 등의 물성을 검토하였고 또한 알칼리 용액에서의 부식 특성에 관해서도 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

본 실험에서 사용한 원료는 주원료로 고순도 알루미늄(일본 Showa Denkko 제품, CAL-160SG, 평균입경 0.3 $\mu$ m, 순도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=99.5% 이상)를 사용했으며, 첨가물로 산화마그네슘(MgO)은 특급시약(영국 BDH 제품, 평균입경 7.5 $\mu$ m, 순도 MgO=99% 이상)을 사용하였다. 또한 산화규소(SiO<sub>2</sub>)는 1급 시약(일본 Junsei Chemical 제품, 평균입경 18.7 $\mu$ m, 순도 SiO<sub>2</sub>=99% 이상)을 사용하였으며, 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)으로는 1급 시약(일본 Yakuri Pure Chemical 제품, 평균입경 0.5 $\mu$ m, 순도 TiO<sub>2</sub>=99% 이상)을 사용하였다. 유기 바인더(organic binder)로는 acasia powder(동양화학공업(주), Gum Arabic 화학용)를 사용했다.

### 2.2 시편 제조

세라믹 재료의 물리적 특성은 일반적으로 재료의 소결온도, 시간 및 첨가제에 따라 크게 달

Table 1. Mixing properties of alumina with various additives

wt %					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
100	0	99.5	0.5	99.5	0.5
99.5	0.5	99	1	99	1
99	1	97	3	97	3
97	3	95	5	95	5
95	5	93	7	93	7
93	7	90	10	90	10
90	10	85	15	85	15
85	15	80	20	80	20
80	20	72	28	70	30
72	28			50	50

라진다.<sup>31)</sup> 즉, 알루미늄에 산화마그네슘, 산화규소 및 산화티타늄의 산화물을 첨가할 경우 상평형도에서<sup>32,33)</sup> 볼 수 있듯이 각각의 소결온도와 조성에 따라 corundum, spinel, mullite, aluminium-titanate, rutile, periclase, cristobalite 그리고 tridymite 상을 관찰할 수 있다. 그러나 본 연구에 필요한 시편은 상평형도의 여러 결정상 중에 단지 spinel, mullite 및 aluminium-titanate 상만이 각각 생성되는 첨가제의 조성과 소결온도 범위를 택하였다. 따라서 고순도 알루미늄에 첨가제로 산화마그네슘, 산화규소 및 산화티타늄을 Table 1과 같이 각각 첨가하여 ball mill을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 이를 금형에서 40kg/cm<sup>2</sup>로 예비 성형한 다음 cold isostatic press를 이용하여 2ton/cm<sup>2</sup>로 압축하여 성형하였다. 성형된 시편의 소결시간을 정하기 위하여 먼저 상평형도로 부터 순수 알루미늄의 소결에 필요한 온도를 1650 $^{\circ}$ C로 설정했다. 시편을 1650 $^{\circ}$ C로 1-4시간 동안 유지하면서 각시간에서 시편의 밀도비를 구하여 Fig. 1에 나타냈다. 밀도비는 이론밀도(3.97g/cm<sup>3</sup>)에 대한 백분율로서 가열시간이 경과함에 따라 밀도비는 증가하여 3시간 이후는 이론밀도의 95%로 거의 일정하게 되었다. 또한 Fig. 2는 순수 알루미늄에 산화물(산화마그네슘, 산화규소 및 산화티타늄)을 각각 0.5wt%씩 첨가하여 가열온도를

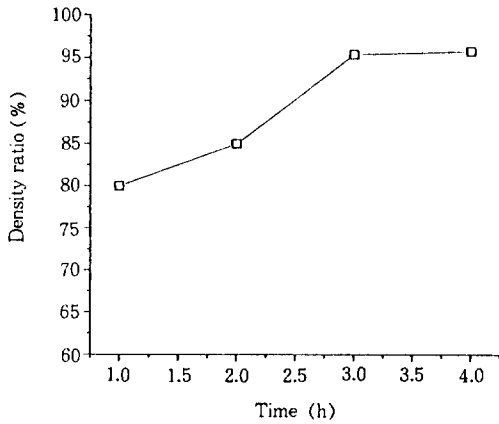


Fig. 1. Changes of density ratio of pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with sintering time at 1650°C

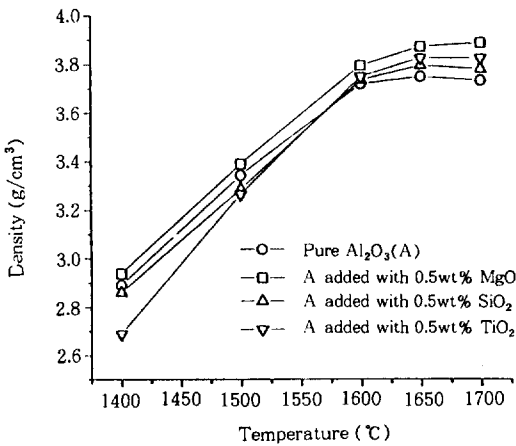


Fig. 2. Density changes of specimens with temperature for 3 hours

1400-1700°C 범위에서 3시간씩 유지하면서 각 온도에서의 시편의 밀도를 구하여 나타낸 것이다. 온도 증가에 따라 시편의 밀도는 큰 폭으로 증가하나 1650°C 이상에서는 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 시편의 소결시간을 3시간으로, 또한 소결온도를 1650°C로 결정하였으며 소결작업은 전기로를 이용하였고, 승온 및 냉각 속도를 5°C/min로 하였다. 소결된 시편을 SiC paper로 연마한 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste 면

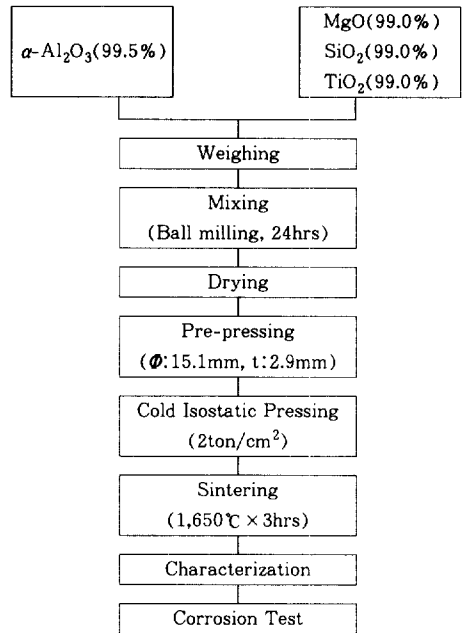


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure

포에서 연마하였다. 그리고 시편 표면의 탈지를 위하여 에틸알코올로 초음파 세척한 후 건조하여 실험에 사용하였다. 시편 제조에 관한 공정도는 Fig. 3과 같다.

### 2.3 물성 측정

알루미나 세라믹스에 첨가된 산화마그네슘, 산화규소 및 산화티타늄등의 혼련상태를 파악하기 위하여 XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer, Japan, Rigaku-3070)를 이용하였다. 또한 소결된 시편의 밀도는 KS L3114에 근거하여 겔보기 밀도를 측정하였다. 시편의 강도는 굽힘강도로써 ball-on-three ball방법을 이용하여 측정하였다. 즉, Fig. 4에 표시된 것과 같이 직경 9mm의 supporting circle상의 중앙하중점으로 부터 거리가 동일한 세 위치에 직경 1.5mm의 강구를 위치시킨 다음, 재료시험기(America Instron Co., Model 4201)의 cross-head speed, 0.5mm/min에서 굽힘 시험을 실시

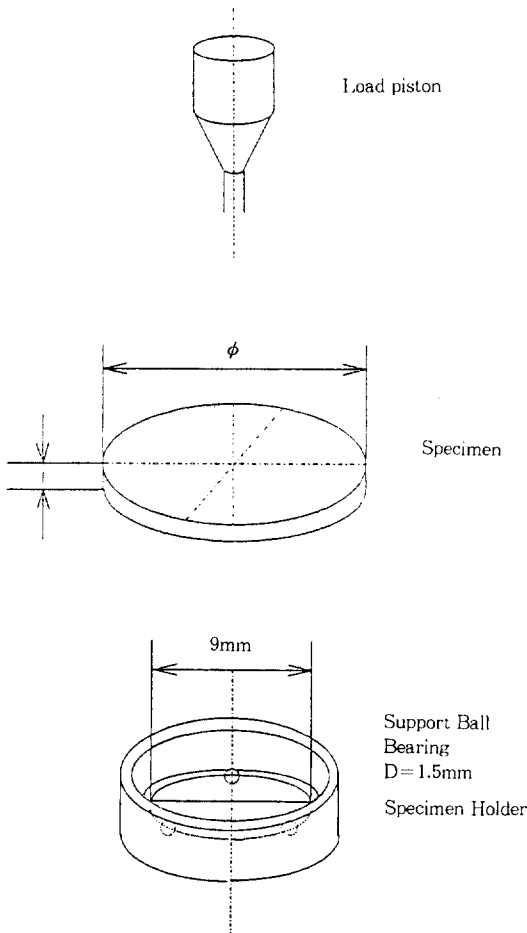


Fig. 4. Schematic illustration of a ball-on-three-ball loading system(Ref. 32)

하였다. 그리고 시편의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석 장치(X-ray Diffractometer, Japan, Rigaku, D/MAXIII A TYPE)를 이용하였고, 이때의 분석 조건은 Cu-K $\alpha$ , Ni-filter, 30kV, 10mA, 주사 속도 2°/min이었다. 또한 시편의 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscope, Japan, Jeol JSM-840A)을 이용하였다.

#### 2.4 부식성 실험

준비된 시편을 35% NaOH용액이 담긴 플라스크(2000ml, Pyrex)에 넣고 heating mantle

을 이용 하여 용액의 온도를 90℃로 유지했다. 이때 용액의 증발을 막기 위해 냉각관을 설치하였다. 실험 시간은 100hrs, 250hrs, 및 500hrs로 하였다. 부식 실험 후 시편의 무게 변화는 10<sup>-4</sup>g scale의 저울을 이용하여 측정하였고, ball-on-three ball방법에 의해 강도 변화를 측정하였다. 그리고 시편의 결정상과 미세구조 변화를 각각 XRD와 SEM을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 산화마그네슘(MgO)첨가

##### 3.1.1 미세구조 고찰

Table 1과 같이 산화마그네슘을 첨가한 시편의 결정상을 확인하기 위하여 XRD분석을 실시한 결과 첨가량이 증가할 수록 스피넬 상에 대한 peak가 현저하게 증가하는 것을 볼 수 있다. (Fig. 5 (a))

알루미늄 세라믹스는 이상 입자 성장을 억제하고 미세 조직의 치밀화를 얻기 위하여 일반적으로 산화마그네슘을 소량 첨가하는데, 이 때 첨가된 산화마그네슘은 알루미늄 입자 사이에서 스피넬 상의 얇은 막을 형성한다. 이러한 미세구조를 고찰하기 위하여 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 결과는 Fig. 6에서 보는 바와 같으며 0.5wt%가 첨가된 경우에는 입자가 조밀해진 것을 볼 수 있지만, 10wt%에서는 불규칙 적이고, 28wt%의 경우에는 입자의 성장이 과대해지며, 오히려 기공이 훨씬 증가한 것을 볼 수 있다. 따라서 산화마그네슘의 첨가량이 증가할 수록 스피넬 상은 증가하나 격자팽창이 일어남에 따라 기공량이 많아짐을 알 수 있다.

##### 3.1.2 치밀화 및 강도 고찰

Fig. 7의 (a)와 Fig. 8의 (a)는 산화마그네슘

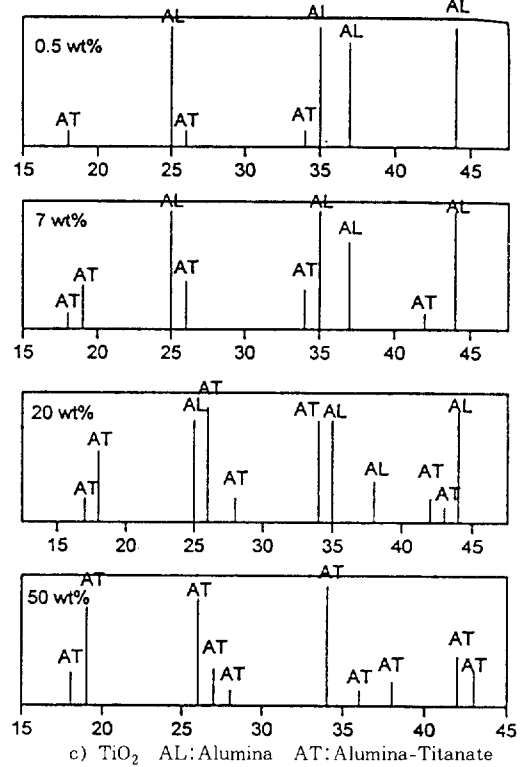
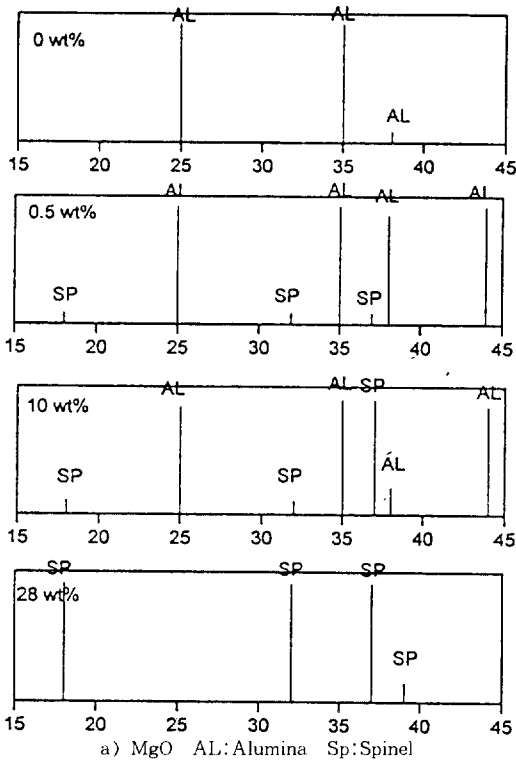
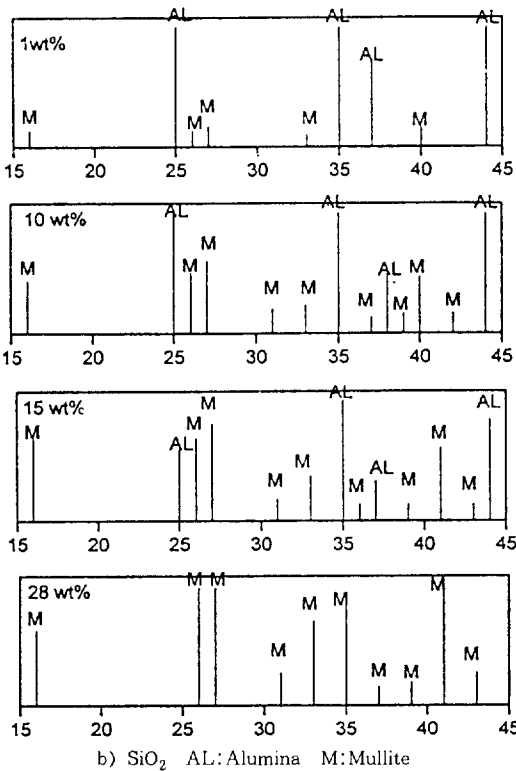


Fig. 5. XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Oxides addition



의 첨가량에 따른 시편의 밀도와 강도의 변화를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보면, 0.5wt%가 첨가된 경우 밀도 및 강도가 최대값을 나타내며, 1wt% 및 3wt%의 첨가의 경우에도 상당히 양호한 효과를 얻을 수 있으나 그보다 많은 양에서는 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 알루미나에 적당량의 산화마그네슘이 첨가되는 경우는, 우선적으로 원자결합의 농도를 증가시켜 치밀화를 촉진하고, 또한 입계의 이동성을 감소시키며 기공의 이동성을 증가시킴으로써 입자의 이상 성장을 억제하기 때문이며, 또한 산화마그네슘을 고용한계 이상으로 첨가하였을 경우는 알루미나-산화마그네슘의 제 2상인 스피넬상이 과다하게 형성되어 성장하기 때문이다.<sup>34)</sup> 이러한 스피넬 상의 성장은 Fig. 6에서도 볼 수 있다. 즉, (c) 및 (d)는 (b)에 비해 입계가 뚜렷하지 못하고 크기만 증가되었음을 알 수 있는

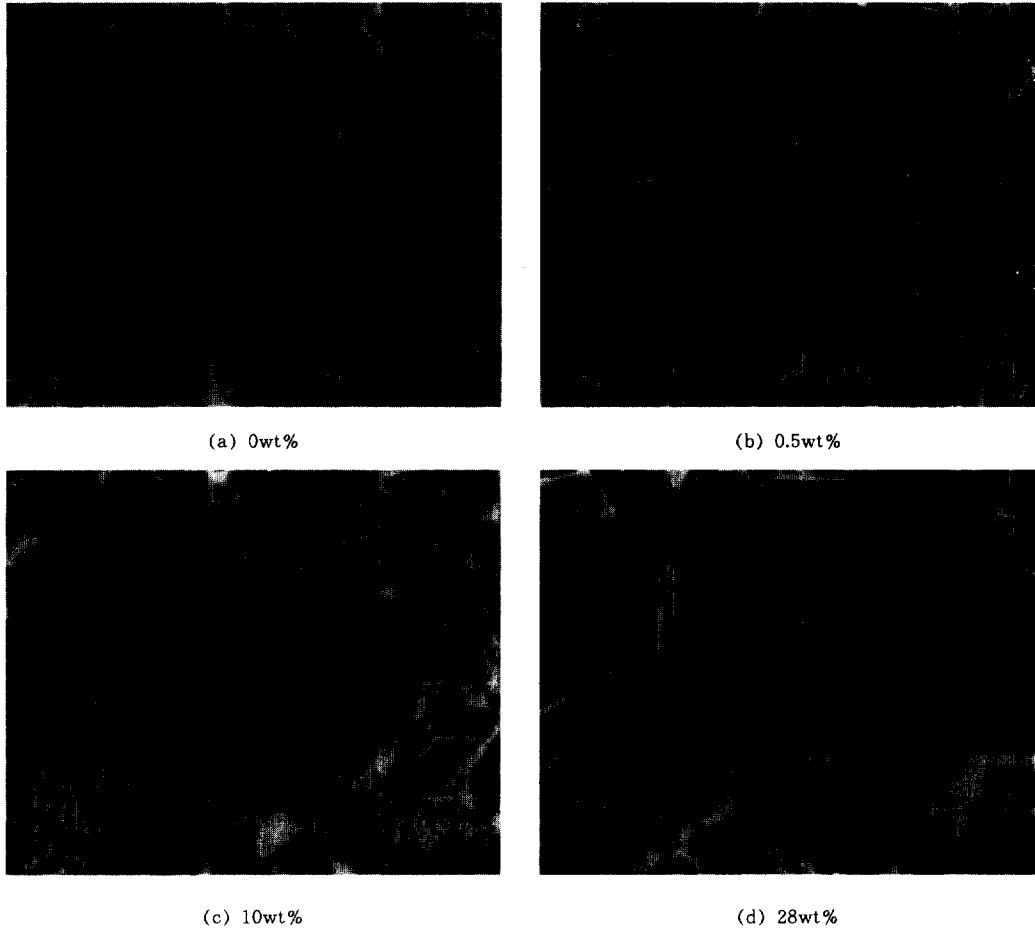


Fig. 6. SEM photographs of  $Al_2O_3$  with MgO addition

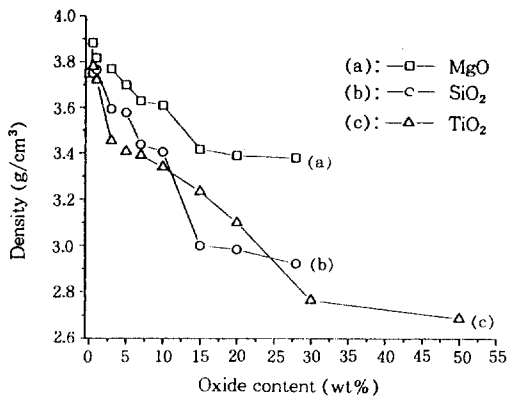


Fig. 7. Density changes of  $Al_2O_3$  with oxides addition

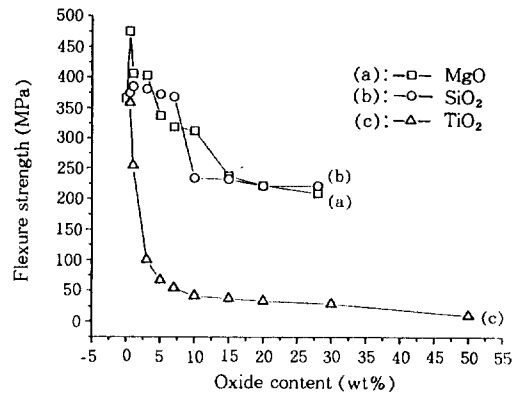
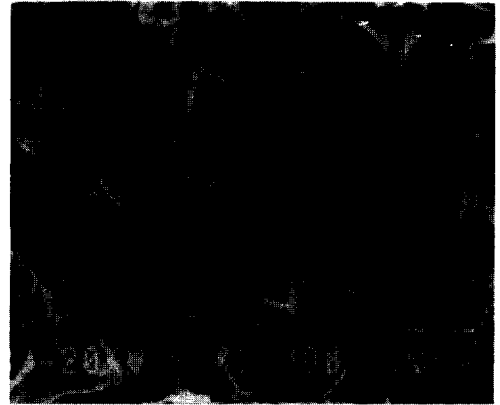


Fig. 8. Flexure strength changes of  $Al_2O_3$  with oxides addition

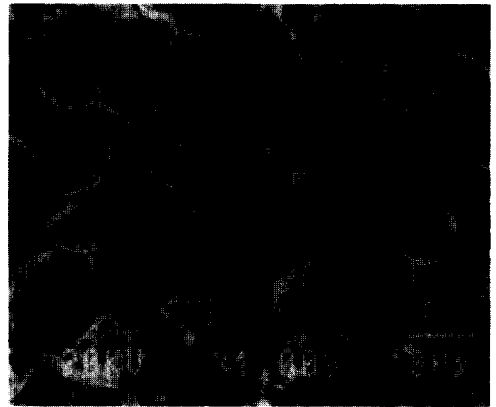
데, 이는 Al이온과 Mg이온의 이온반경 차이로 인한 격자팽창 및 기공의 증가가 다르기 때문이다. 이 결과로 인하여 밀도와 강도가 저하되는 것으로 알려져 있다.<sup>35)</sup>

### 3.1.3 부식특성 고찰

순수 알루미나와 산화마그네슘이 첨가된 경우의 부식 특성을 고찰하기 위하여 준비된 시편을 35wt% NaOH용액에 침지한 후 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 9은 순수알루미나를 35wt%의 NaOH수용액에 침지시간을 다르게 하여 얻은 표면의 미세구조에 관한 SEM사진이며, Fig. 10은 0.5wt%의 산화마그네슘을 첨가하여 같은 방법으로 침지한 후 얻은 SEM사진이다. Fig. 9와 10에서 각각의 침지시간에 대한 미세조직의 입계변화를 고찰하면 산화마그네슘의 첨가(0.5wt%)에 의해 내식성이 증가된다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6의 (b)와 Fig. 10과의 비교로 NaOH 수용액의 영향에 의한 입계변화를 볼 수 있고, 이로써 부식현상을 확인할 수 있으며 침지시간에 따른 부식의 진행정도도 확인이 가능하다. Fig. 11의 (a)는 부식으로 인한 무게 감량을 구하여 나타낸 것인데, 무게 감량은 존재하나 아주 작은 것을 알 수 있고, 침지시간의 증가에도 불구하고 큰 차이를 보이지 않는다. 특히 소량(3wt% 이하)이 첨가되어 형성된 알루미나-스피넬 상은 알카리 용액에서 내식성이 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 12의 (a)는 첨가량과 침지시간을 변화시켜 각각의 강도를 측정하여 나타낸 것이다. 강도 역시 산화마그네슘의 첨가량이 3wt% 이하인 경우는 순수 알루미나보다 크지만 첨가량이 그보다 증가하면 오히려 강도는 감소하는 현상을 볼 수 있다. Fig. 11의 (a)와 12의 (a)를 비교하여 볼 때 같은 조건에서 무게 변화는 적으나 강도 변화는 상당히 큰 것을 볼 수 있다. 이로써 시편 내에 존재하는 알루미나-스피넬 상의 입계 부분의 부식은 그 크기가 작아도 입계의 미세균열에 영향을 주



(a) 100hrs

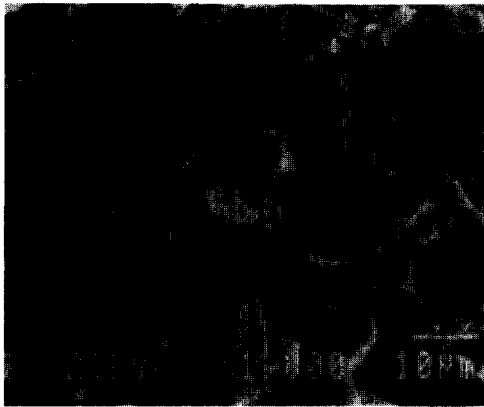


(b) 250hrs

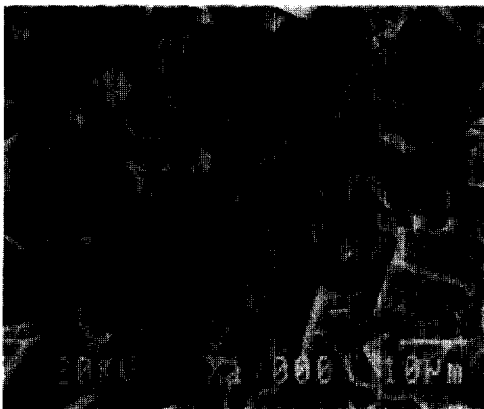


(c) 500hrs

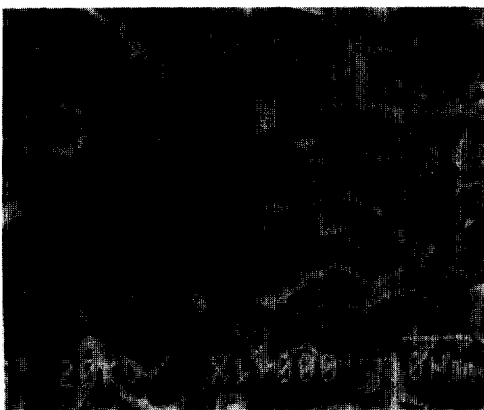
Fig. 9. SEM photographs of  $Al_2O_3$  immersed in 35wt% NaOH solution at  $90^\circ C$



(a) 100hrs



(b) 250hrs



(c) 500hrs

Fig. 10. SEM photographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with 0.5wt% MgO addition immersed in 35wt% NaOH solution at  $90^\circ\text{C}$

어 시편의 강도를 저하시키는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.2 산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 첨가

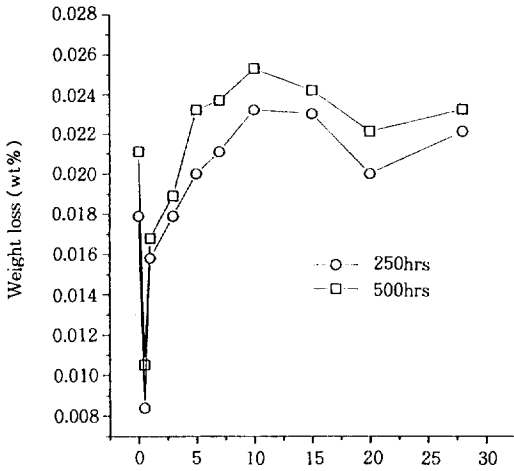
#### 3.2.1 미세구조 관찰

알루미나에 산화규소를 첨가하였을 경우, 제2상인 mullite상의 형성을 XRD분석 결과를 통하여 확인할 수 있다. 즉, 첨가량이 증가함에 따라 mullite상의 증가를 볼 수 있고, 28wt%의 첨가에는 시편 내의 알루미나 상에 대한 peak는 볼 수 없고, mullite상으로만 이루어진 것을 볼 수 있다.(Fig. 5 (b)) 이러한 결정상의 미세구조를 Fig. 6의 (a)와 Fig. 13을 비교하여 고찰하면 산화규소의 첨가량이 증가함에 따라 mullite상이 증가함을 알 수 있다. 또한 mullite생성에 비례하여 미반응 비결정질 실리카의 유리화(vitrification)가 상당히 진행된 것을 관찰할 수 있다. 특히 15wt%와 28wt%첨가 시에는 결정립의 입계형태가 분명하지 않은 비정질 실리카가 현저함을 알 수 있다. 이러한 현상은 알루미나에 대한 실리카의 고용한계로 인해 미고용된 실리카의 유리화에 기인한 것으로 판단된다.<sup>36)</sup>

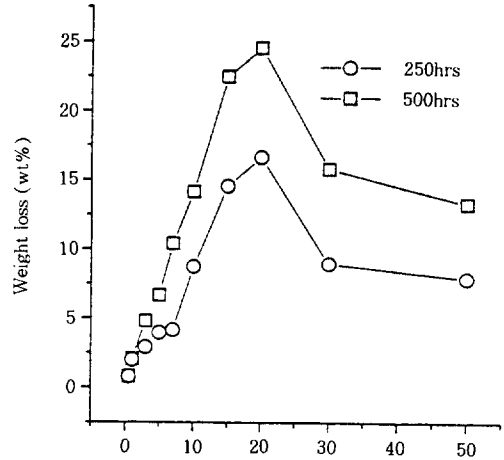
#### 3.2.2 치밀화 및 강도 고찰

산화규소의 첨가량에 따른 알루미나 시편의 밀도 및 강도의 변화는 각각 Fig. 7의 (b)와 Fig. 8의 (b)에 나타내었다. 산화마그네슘 첨가의 경우와 유사한 경향을 보이며, 첨가량이 1wt%의 경우에 시편의 밀도 및 강도가 최대값을 보인다. 10wt% 이상 첨가된 경우는 강도가 현저하게 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 알루미나에 첨가된 산화규소 역시 산화마그네슘과 마찬가지로 고용한계까지는 강도를 향상시키지만, 그 이상의 첨가량에 대해서는 mullite상의 과다 형성 및 성장과 미세 기공의 증가로 인해 밀도 및 강도가 감소하는 것으로 생각된다.

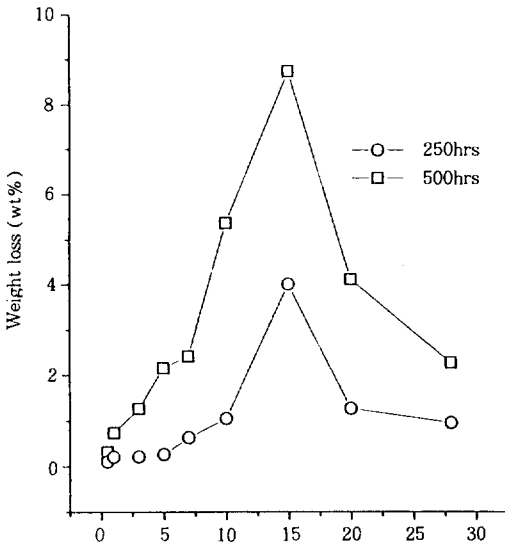




(a) MgO content (wt%)



(c) TiO<sub>2</sub> content (wt%)



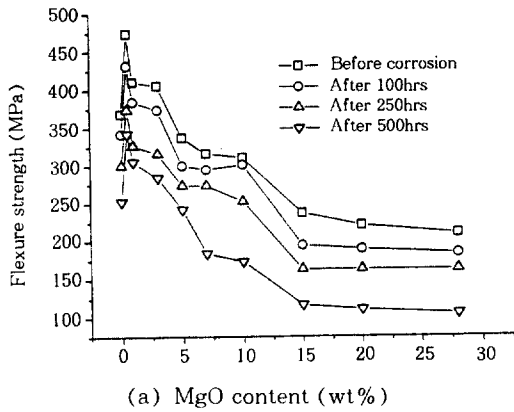
(b) SiO<sub>2</sub> content (wt%)

3.2.3 부식특성 고찰

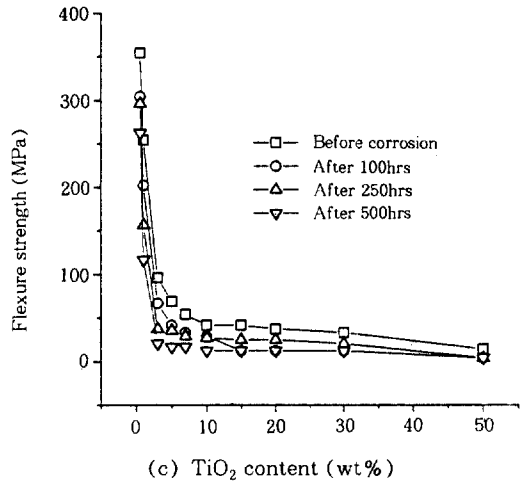
알루미나에 산화규소를 첨가하여 제작된 시편을 35wt% NaOH용액에 침지한 후 침지시간에 따른 부식거동을 고찰한 결과 시간이 경과함에 따라 입계 부분에서 부식이 일어남을 알 수 있다.(Fig. 14) 또한 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 많을 수록 침지시간에 따른 부식의 영향이 컸다. Fig. 11의

Fig. 11. Weight changes of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with oxides addition immersed in 35wt% NaOH solution at 90°C

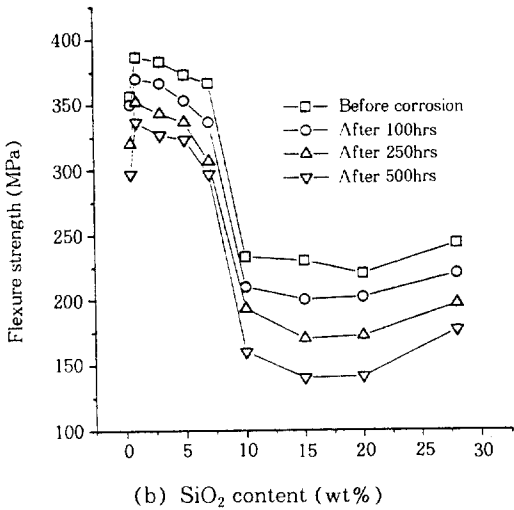
(b)는 35wt% NaOH용액에 침지 전과 후 시편의 무게감량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 때, 15wt%의 경우에 무게감량이 최대값을 보인다. 이는 mullite상의 생성시 미세 기공의 증가로 인해 유효 표면적이 증가되어 NaOH용액과의 접촉 면적이 증가되고 NaOH용액에 의한 부식의 영향이 커지며 따라서 시편의 표면으로부터 부식 생성물의 용출을 활발하게 함으로써 무게 감량이 증가 되기 때문이라고 본다. 그러나 그이상의 SiO<sub>2</sub>의 첨가는 미고용 실리카의 유리화를 증가시키고 이에비해 부식 생성물의 용출량이 상대적으로 작아져 무게감량이 감소된 것으로 생각된다. 또한 Fig. 12의 (b)는 NaOH용액에 침지한 시편의 강도 변화를 침지시간과 SiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라 나타낸 것이다. 강도 역시 무게감량 변화와 유사하게 15wt%에서 가장 작고 그 이상의 첨가량인 경우에는 약간 증가하는 경향을 보이는데 이는 과잉으로 첨가된 산화규소 중의 미고용 실리카의 유리화의 영향으로 생각된다.



(a) MgO content (wt%)



(c) TiO<sub>2</sub> content (wt%)



(b) SiO<sub>2</sub> content (wt%)

Fig. 12. Flexure strength changes of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with oxides addition immersed in 35wt% NaOH solution at 90 °C

경우에 가장 입자가 조밀하게 배열을 하고 있음을 알 수 있고, 7wt% 이상에서는 입자가 점차 커지면서 불규칙적으로 나타나며, 50wt%의 경우에는 AT 상의 과대 성장으로 인해 입계 부분에서 미세 균열이 발생하는 것을 알 수 있다.(Fig. 15) 이는 AT상이 사방정계의 유사 블루카이트(blukite)구조에 속하고, Al과 Ti가 비틀어진 2종의 6배위 공극에 무질서하게 분포되는 결정학적 비등방성이기 때문으로 보고되어 있다.<sup>37)</sup>

### 3.3.2 치밀화 및 강도 고찰

산화티타늄의 첨가량에 따른 알루미늄의 밀도와 강도 변화를 Fig. 7의 (c) 및 Fig. 8의 (c)에 나타냈다. Fig. 7의 (a) 및 Fig. 8의 (a)의 순수 알루미늄과 비교하면, 0.5wt%의 산화티타늄을 첨가한 경우에는 밀도 및 강도가 약간 향상된다. 그러나 1wt% 이상에서는 밀도 및 강도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 AT상의 비등방성에 기인한 것으로서, 치밀화 후 냉각 시 입계 내 미세 균열의 발생 및 입계 팽창, 그리고 입자의 불규칙성 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>38)</sup>

## 3.3 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 첨가

### 3.3.1 미세구조 고찰

산화티타늄 첨가량에 따른 알루미늄 시편의 XRD분석 결과는 SiO<sub>2</sub>나 MgO의 첨가로 나타난 경향과 비슷하다. 즉, 첨가량이 증가함에 따라 aluminium-titanate(AT)의 생성이 증가되는 것을 알 수 있고, 첨가량이 50wt%의 경우에는 알루미늄 상의 peak는 나타나지 않는다.(Fig. 5 (c)) 또한 첨가량에 따른 시편 표면의 미세구조를 SEM을 이용하여 밝혀 본 결과 0.5wt%인

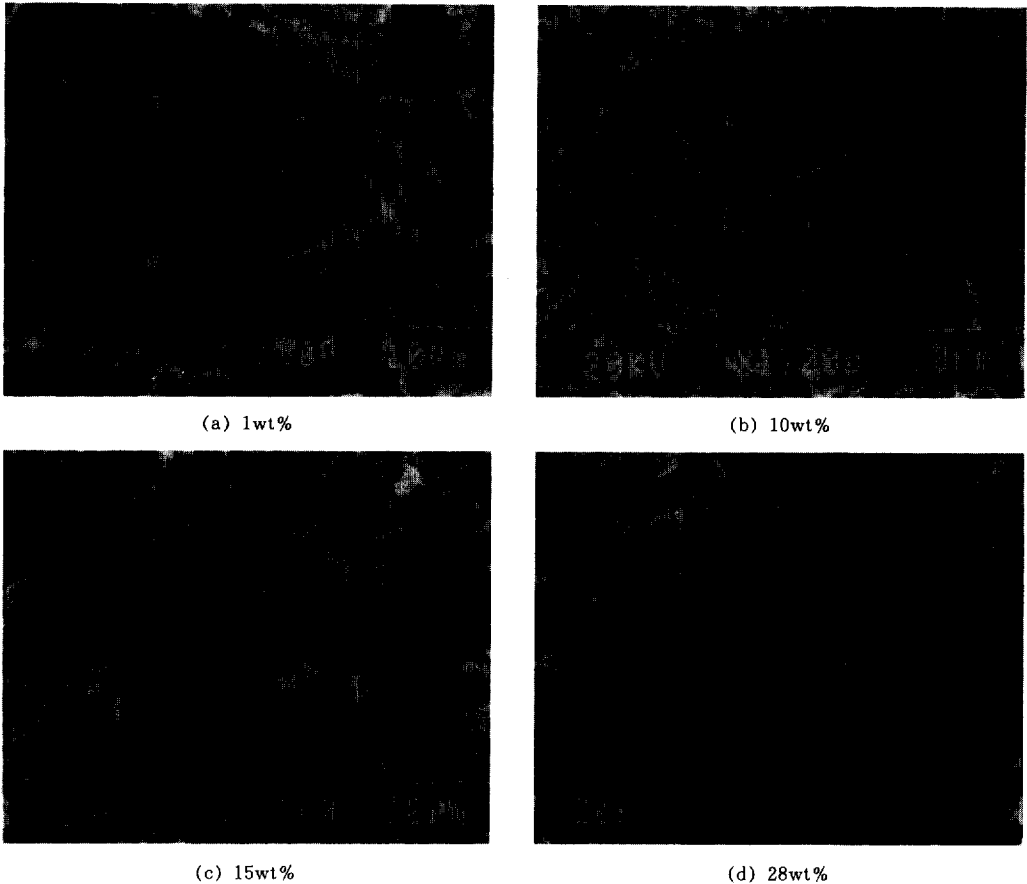
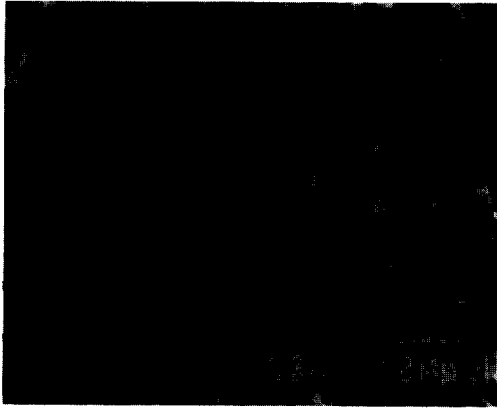


Fig. 13. SEM photographs of  $Al_2O_3$  with  $SiO_2$  addition

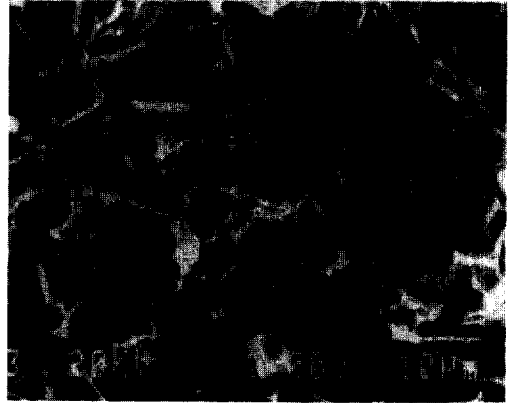
### 3.3.3 부식특성 고찰

산화티타늄을 첨가한 알루미늄의 부식특성을 고찰하기 위하여 35wt% NaOH용액에 침지한 시편의 결정상을 XRD로 분석한 결과 0.5wt%의 산화티타늄을 첨가하여 생성된 AT상의 peak는 시간이 경과함에 따라 점차 감소되는 것을 알 수 있다. 이는 AT상이 알칼리 용액에 취약하여 우선적으로 부식되어 용해한다는 것을 뜻한다.  $TiO_2$ 의 첨가량과 침지시간에 따른 시편 표면의 미세구조를 고찰한 결과 시간이 경과함에 따라 입계부근에서 손상이 일어나는 것을 확인할 수 있고, 특히 첨가량이 증가할수록 손상정도가 더욱 심해지는 것을 알 수 있다.<sup>39)</sup> 시편

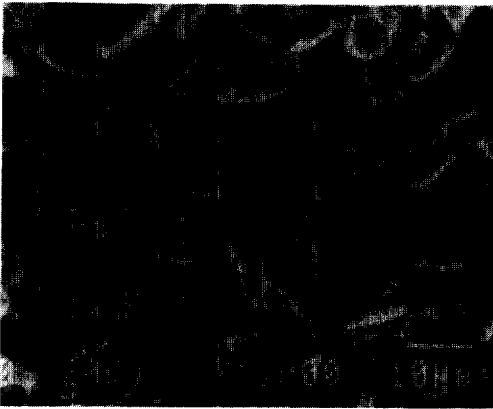
의 손상 정도를 고찰하기 위하여 첨가량에 따라 시편의 무게 감량을 측정된 결과를 Fig. 11의 (c)에 나타내었다. 그림에서  $TiO_2$ 의 첨가량이 증가할수록 무게 감량이 증가하며 20wt%의 경우에 최대값을 나타낸다. 그러나 더 많은 양의  $TiO_2$  첨가 시에는 20wt%의 경우보다 무게 감량이 적음을 볼 수 있다. 이는 첨가량이 많을수록 산화티타늄량에 비하여 부식으로 인하여 시편으로부터 용출되어지는 부식물이 적기 때문인 것으로 생각된다. 또한 첨가량에 따른 부식 전과 후의 강도변화를 고찰한 결과(Fig. 12 (c)), 산화티타늄을 첨가하면 강도가 감소하며 물론 부식 후의 강도 역시 더욱 감소함을 볼 수 있고, 특히 3wt% 이상의 첨가의 경우에는 현저



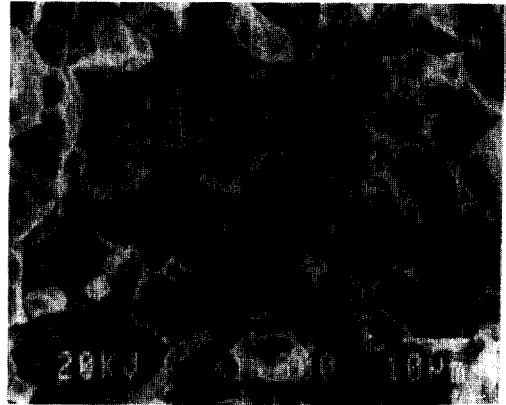
(a) 100hrs



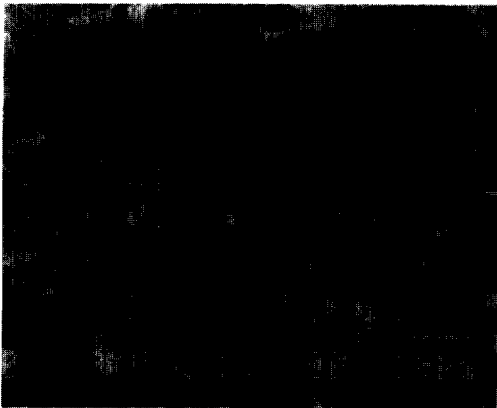
(a) 0.5wt%



(b) 250hrs



(b) 7wt%



(c) 500hrs



(c) 20wt%

Fig. 14. SEM photographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{SiO}_2$  addition immersed in 35wt% NaOH solution at  $90^\circ\text{C}$



(d) 50wt%

Fig. 15. SEM photographs of  $Al_2O_3$  with  $TiO_2$  addition

한 강도의 감소가 나타남으로써 부식 후의 강도의 고찰은 별 의미가 없음을 알 수 있다. 따라서 산화티타늄을 첨가한 알루미늄은 화학장치재료 및 구조재료로는 부적합할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

알루미늄에 산화물 첨가제인 산화마그네슘과 산화규소 및 산화티타늄이 각각 첨가되어 제2상인 스피넬과 물라이트 및 알루미늄 티타네이트 상등이 형성된 시편의 물성 및 NaOH 35% 용액에서의 부식거동을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1) 산화마그네슘을 첨가한 알루미늄의 경우 0.5wt%의 첨가는 밀도, 강도 및 내식성이 가장 양호하고, 첨가량이 3wt% 이하에서는 순수 알루미늄보다 밀도 및 강도가 증가하나 첨가량이 그보다 커지면 저하된다.

2) 산화규소를 첨가한 경우는 3wt%까지는 순수 알루미늄보다 강도가 양호하나 그보다 많은 양이 첨가되면 저하된다. 35wt% NaOH 수용액에 의한 시편의 부식감량은 15wt%의 산화규소가 첨가된 경우 가장 크고 또한 부식으로 인한 시편의 강도는 산화규소의 첨가량이 5wt

%이하에서는 순수 알루미늄보다 크나, 그보다 많은 양이 첨가되면 작아진다.

3) 산화티타늄을 첨가한 경우 0.5wt% 첨가는 강도가 약간 향상되나, 1wt% 이상 첨가할 때는 밀도 및 강도의 급격한 저하를 보이고, 심한 부식 현상을 나타낸다.

4) 부식 전과 후의 미세구조와 무게 및 강도 변화를 관찰한 결과 첨가된 산화물의 종류 및 첨가량에 따라 부식 정도가 현저하게 다르며 내식성의 크기는 MgO,  $SiO_2$ 순으로 존재하며,  $TiO_2$ 는 기대할 수 없다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. Katsutoshi Komeya and Katsutoshi Nishida, *Boshoku Gijutsu*, 35(11), 646-55(1986).
2. 佐久間 健人, 岡田 一樹, 耐熱性サイアロンセラミックス, 金屬 8月號, 27-32(1992).
3. H. L. Marcus and M. E. Fine, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(11), 568-70(1972).
4. Giulio Rossi and Joseph E. Burke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(11-12), 654-59(1973).
5. R. L. Coble, *J. Applied Physics*, 32(5), 787-92(1961).
6. Takayasu Ikegami and Kasuo Kotani, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(12), 885-90(1987).
7. A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(5-6), 317-18(1979).
8. Sylvie Latigue and Louise Priester, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(6), 430-37(1988).
9. I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(11-12), 508-12(1975).
10. P. A. Lessing, R. S. Gordan and K. S. Mazdiysni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(3-4), 149(1975).
11. R. F. Cook and A. G. Schrott, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1), 50-58(1988).
12. Sunggi Balk and Jong Ha Moon, *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, 74(4), 819-22(1991).
13. Liang A. Xue, Xin Wu, and I-Wei Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(4), 842-45(1991).
  14. Nils Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1-2), 49-51(1991).
  15. Y. Misuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, A. Satoh, K. Hiramatsu and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(4), 846-48 (1991).
  16. T. Sato, Y. Koike, T. Endo and M. Shimada, *Material Science Forum*, 34-36, 645(1988).
  17. T. Sato, Y. Koike, T. Endo and M. Shimada, *Material*, 38-424, 39-43(1988).
  18. Omer O. Van Der Biest, Lohn Barnes, John Corish, and James Frank Norton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(7), 456-59(1987).
  19. Ingard Kverness and Sissel Forseth, *Material Science and Engineering*, 88, 61-67(1987).
  20. 吉村昌弘, 早川, 宗宮重行, 日本セラミックス協會學會論文誌, 96(2), 193-200(1988).
  21. 吉村昌弘, 早川, 宗宮重行, 日本セラミックス協會學會論文誌, 96(2), 193-200(1988).
  22. 吉村昌弘, 宗宮重行, 日本窯業協會誌, 94(1), 139-44(1986).
  23. 吉尾哲夫, 小田耕平, 小田喜一, 日本窯業協會誌, 95(4), 435(1987).
  24. K. Komeya and K. Nishida, *Boshoku Gijutsu*, 35(11), 646-55(1986).
  25. 高坂 祥二, 窒化物系セラミックス, 金屬 1月号, 49-54(1992).
  26. T. Sato, Y. Togunaga, T. Endo and M. Shimada, K. Komeya, K. Nishida, M. Komatsu, *J. Material Science*, 23, 3440-46 (1988).
  27. T. Sato, Y. Togunaga, T. Endo and M. Shimada, K. Komeya, K. Nishida, M. Komatsu and T. Kameda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(12), 1074-79(1988).
  28. John A. M. van Hoek, Frans J. J. van Loc and Rudi Metselaar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1), 109-11(1992).
  29. T. Sato, S. Sato and A. Okuwaki, *J. Corrosion Science*, 33(4), 581-590(1992).
  30. T. Sato, S. Sato and A. Okuwaki, *J. Corrosion Science*, 33(4), 581-603(1992).
  31. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics." John Wiley and Sons, New York, 361(1976).
  32. S. Ban, J. Hasegawa, K. J. Anusavice, *J. Dent. Res.*, 69, 1791(1990).
  33. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics." John Wiley and Sons, New York, 16-20(1976).
  34. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics." John Wiley and Sons, New York, 66(1976).
  35. Eugene Ryshkewitch and D. W. Richerson, "Oxide Ceramics", 197, 200, 474, General Ceramics, Inc, New Jersey, USA(1985).
  36. J. A. Pask, *Material Science Forum*, Vol. 34-36, 1-8(1988).
  37. P. Pena, S. de Axa, J. S. Moya, "Ceramic microstructures' 86 role of interfaces", 847 Joseph A. Pask, Plenum Press, New York (1987).
  38. Eugene Ryshkewitch and D. W. Richerson, "Oxide Ceramics", 200, General Ceramics, Inc, New Jersey, USA(1985).
  39. 송완, 석사논문, 전북대학교, 전주, 한국, 57-60(1995).