

Al 분말의 산화에 의한 Al_2O_3 소결에 관한 연구

박정현 · 안주삼 · 김해두
연세대학교 요업공학과
(1982년 1월 13일 접수)

A Study on Alumina Sintering through the Oxidation of Al Powder.

Jeong-Hyun Park, Zou-Sam Ahn and Hai-Doo Kim
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received Jan. 13, 1982)

ABSTRACT

This research is to aim at the study of sintering mechanism through the observation of microstructure by scanning electron microscopy, after the mixture of 30wt% Al powder and 70wt% Al_2O_3 (White Alundum) powder is fired in air at the temperature range of 1350~1500°C in order to sinter Al_2O_3 -Al mixture through the oxidation of Al powder.

The results obtained in this experiment are as follows:

1. While the compressive strength of Al_2O_3 (WA) body fired at 1450°C for 5hrs in air is 150kg/cm², that of Al- Al_2O_3 body fired at 1350°C, 1400°C for 5hrs in air is 1100kg/cm², 1600kg/cm² respectively, and the higher the firing temperature, the more the compressive strength increases. These results from the sintering effect between Al_2O_3 (WA) grains and surrounding Al-oxidation layer.
2. While the compressive strength of Al_2O_3 (WA) body fired at 1500°C for 5hrs in air is 250kg/cm², the compressive strength of Al- Al_2O_3 body fired under the same condition is 2050kg/cm² and water absorption 9.0%, porosity 23.3%, bulk density 2.60gr/cm³.

It is assumed that these results come from not only the grain growth of oxidized Al grains but also the increase of bonding strength between Al_2O_3 (WA) grains.

1. 서 론

알루미나는 상온 및 고온에서 기계적 강도, 경도, 내화학성 등이 우수한 물질이다.

그러나 알루미나의 소결은 상당히 높은 온도에서 이루어지고 있으며, 알루미나의 소결 온도를 낮추기 위해서는 물성에 크게 영향을 미치지 않는 범위에서 MnO, TiO_2 , Cu_2O 등의 첨가제를 사용하고 있다.

본 연구에서는 알루미나의 소결 온도를 낮추기 위해 첨가제를 사용하지 않고, 알루미나와 알루미늄 분말의

혼합체를 공기 중에서 소성하여, 알루미늄 입자가 알루미나 입자 사이에서 산화되어 알루미나로 되면서 얻어지는 소결 효과를 이용함으로써 결과적으로 첨가제를 사용하지 않고도 알루미나의 소결 온도를 낮추는 목적이 있다.

알루미나와 알루미늄 분말의 혼합체의 소성은 1350°, 1400°, 1450°, 1500°C에서 행하였으며 소성 시편에 대해서는 SEM을 이용하여 조직을 관찰하였으며, 같은 조건에서 알루미나 단미만으로 소성한 것과 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1 출발물질

본 실험에서 사용한 원료는 White Alundum(Hitachi 사 #320)과 Al 분말 (Kanto 사)이다.

이들의 화학조성, 물리적 성질 및 입도는 Table 1, 2

Table 1. Chemical and physical properties of Al₂O₃ (White Alundum)* powder.

| | | |
|------------------------------------|---|------------|
| Chemical composition (wt%) | Al ₂ O ₃ | 99.6 |
| | SiO ₂ | 0.02 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.03 |
| | Na ₂ O | 0.2 |
| Crystallography | Alpha alumina in the trigonal class of the hexagonal system | |
| Knoop 100 hardness number | 2050 | |
| Specific gravity | 3.95 | |
| Shape | Blocky, sharp edged | |
| Melting point | 2050°C | |
| Particle size distribution mesh | 80 | 1wt. % |
| | 170 ± | 3~ 5wt. % |
| | 230 ± | 70~80wt. % |
| | 270 ± | 10~15wt. % |
| | 325 ± | 5~10wt. % |

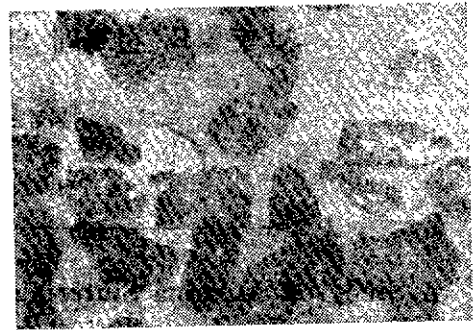
* Hitachi Company #320 White Alundum.

Table 2. Chemical composition and particle size distribution of Al powder*.

| | | |
|---|-------|---------|
| Chemical composition (wt%) | Al | 99.3 |
| | Si | 0.5 |
| | Cu | 0.05 |
| | Fe | 0.6 |
| | As | 0.00005 |
| Particle size distribution (wt%) mesh | 200 ± | 3 |
| | 250 ± | 6 |
| | 350 ± | 20~30 |
| | | 60~70 |

* Kanto Company Aluminum Powder.

와 같으며, Fig. 1은 금속 현미경에 의한 입자의 모양을 보여주고 있다.



(a) Al₂O₃(WA) powder (150X).



(b) Al powder (600X)

Fig. 1. Powder shapes

2-2 시편제작

예비실험을 거쳐, 시편의 조성은 WA 70wt%와 Al 분말 30wt%로 택하였으며, 시편 중량의 5.5%에 상당하는 8% dextrine 수용액을 결합체로 사용했다.

균일하게 혼합된 페트는 금속틀에 넣고 직경 15mm, 높이 15mm의 원주형 시편을 Carver press를 사용하여 1000kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편은 110°C에서 한량이 될때까지 완전 건조하였다.

2-3 시편소성

전조된 시편은 Super Kanthal 발열체를 사용한 머플가마로 공기중에서 소성하였다.

저온에 이르면 Al 용출을 막기 위해 90°C까지는 150°C/hr로 소성온도를 높였으며 900°C 이상에서는 100°C/hr로 하였다.

소성온도는 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C로 하였으며 각 온도에서 1, 2, 5시간 유지시킨후 자연냉각

시켰다.

2-4 불성측정

소성한 시편의 흡수율, 기공율, 부피비중은 KSL 31 14에 의하여 측정하였고, 압축강도는 KSL 3115에 의하여 측정하였다.

2-5 SEM 관찰

소성한 원주형 시편을 시편의 중심부를 지나도록 밀면 수직으로 Diamond Cutter로 절단한 후, 초음파 세척기로 세척하여, 완전건조 시켰으며, SEM 관찰은 시편절단면의 중심부와 가장자리에서 행하였으며, 이때 사용한 SEM은 Hitachi사 405 모델이다.

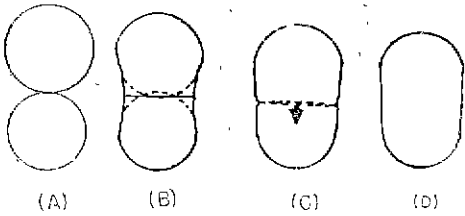


Fig. 2. Qualitative mechanism of grain growth in porous compact. (A) Particles of slightly different size in contact, (B) neck growth between contacting particles, (C) grain boundary migrating away from contact plane, and (D) grain growth.

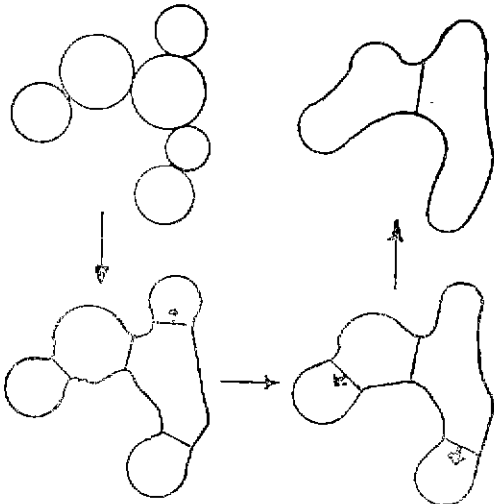


Fig. 3. Diagram illustrating grain growth in cluster of particles by surface diffusion. Arrows on grain boundaries indicate direction of boundary movement.

3. 결과 및 고찰

1972년 K. W. Lay²¹는 다공질 알루미나에서의 소결은 과도한 입계성장에 의해서 이루어진다고 밝히고 있으며, 입자들의 소결과정을 Fig. 2,3과 같은 도형을

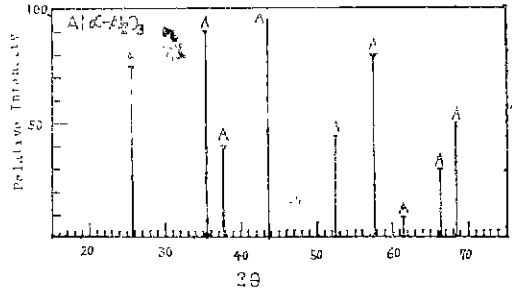


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Al-Al₂O₃ body fired at 1350°C for 1 hour.

Table 3. The physical properties of Al-Al₂O₃ body fired at each temperature.

| 1 hour soaking. | | | | |
|--|------|------|------|------|
| temp (°C) | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 |
| phy. property | | | | |
| water absorption (%) | 11.2 | 11 | 10.7 | 10.3 |
| porosity (%) | 26.3 | 25.7 | 25.0 | 25.0 |
| bulk density (g/cm ³) | 2.34 | 2.40 | 2.43 | 2.43 |
| compressive strength (Kg/cm ²) | 710 | 950 | 990 | 1080 |

| 2 hours soaking. | | | | |
|--|------|------|------|------|
| temp (°C) | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 |
| phy. property | | | | |
| water absorption (%) | 12.1 | 11 | 10.8 | 9.3 |
| porosity (%) | 26.3 | 25.5 | 25.0 | 24.2 |
| bulk density (g/cm ³) | 2.30 | 2.33 | 2.42 | 2.57 |
| compressive strength (Kg/cm ²) | 1000 | 1000 | 1100 | 1160 |

| 5 hours soaking. | | | | |
|--|------|------|------|------|
| temp (°C) | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 |
| phy. property | | | | |
| water absorption (%) | 11.1 | 10.4 | 9.2 | 9.0 |
| porosity (%) | 26 | 25.7 | 23.7 | 23.3 |
| bulk density (g/cm ³) | 2.40 | 2.50 | 2.59 | 2.60 |
| compressive strength (Kg/cm ²) | 1100 | 1600 | 1720 | 2050 |

에로 들어서 다음과 같이 설명하고 있다.

두개의 크기가 다른 입자들 끼리 접촉하게 되면서 (Fig. 2(A)), 표면, 계면, 체적 확산과 같은 물질이동 기구들에 의해 복합적으로 일어나서 neck가 없어지고 (Fig. 2(C)), 이 입자들의 결합으로 발달된 계면이 크기가 작은 입자들을 통해서 이동되어 없어지고, 그래서 Fig. 2(D)와 같은 하나의 큰입자로 형성된다고 하였으며, Fig. 3에서는 6개의 입자가 인접성장하여 2개의 연속 상을 가진 입자로 성장한다고 밝혔다.

Fig. 4는 1350°C에서 한시간 소성한 Al-Al₂O₃ 시편을 X-ray 회절분석한 결과이며, 나타난 광물상은 완전히 α-Al₂O₃ 뿐이었다.

이것으로 부터 시편속의 Al은 산화되어서 α-Al₂O₃로 되었음을 확인할수 있었다.

Table. 3은 각 온도에서 소성한 시편의 물성을 측정 한 결과이며 Fig. 5, 6, 7, 8은 Table 3을 그림으로 표시 할 것이다.

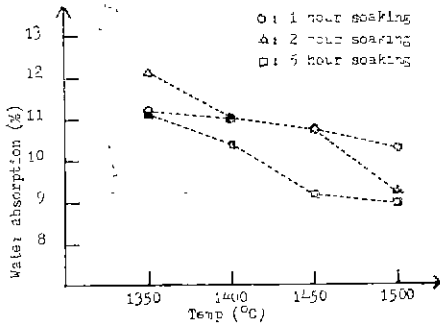


Fig. 5. Water absorption of Al-Al₂O₃ body fired at each temperature.

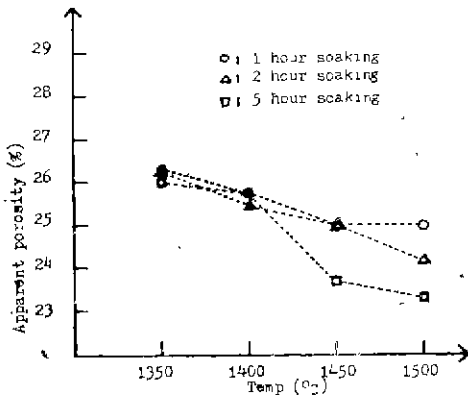


Fig. 6. Porosity of Al-Al₂O₃ body fired at each temperature.

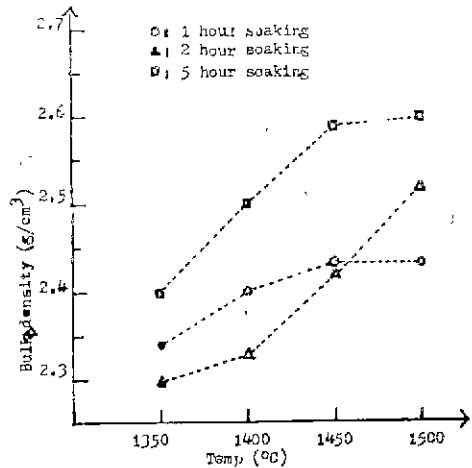


Fig. 7. Bulk density of Al-Al₂O₃ body fired at each temperature.

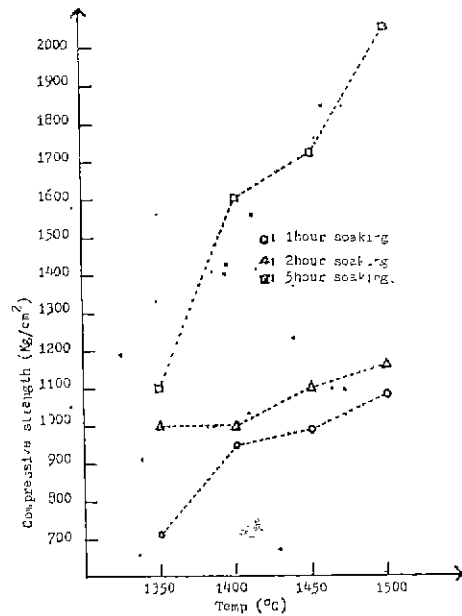


Fig. 8. Compressive strength of Al-Al₂O₃ body fired at each temperature.

Table 4. The compressive strength of Al₂O₃ (White Alundum) body fired at each temperature. 5 hours soaking.

| Firing temp. (°C) | 1350 | 1400 | 1450 | 1500 |
|--|------|--------|------|------|
| Compressive strength (kg/cm ²) | --- | little | 150 | 250 |

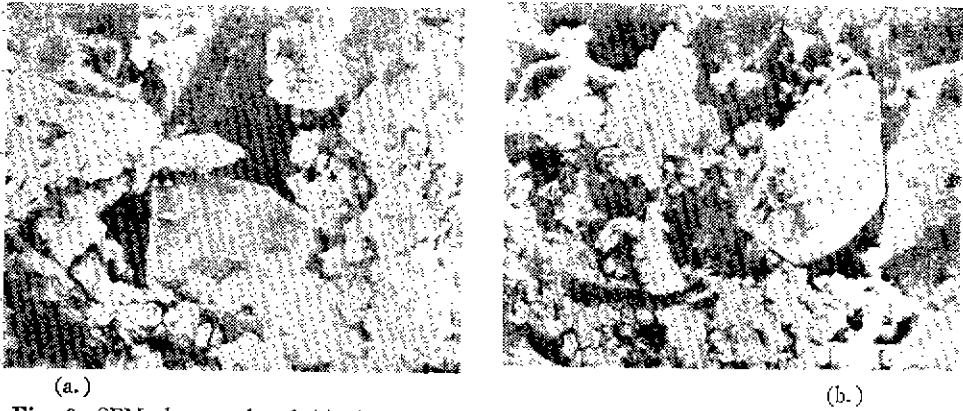


Fig. 9. SEM photographs of (a) the inner part and (b) the outer part of cross-section of Al- Al_2O_3 body fired at $1000^\circ C$ (1000X)

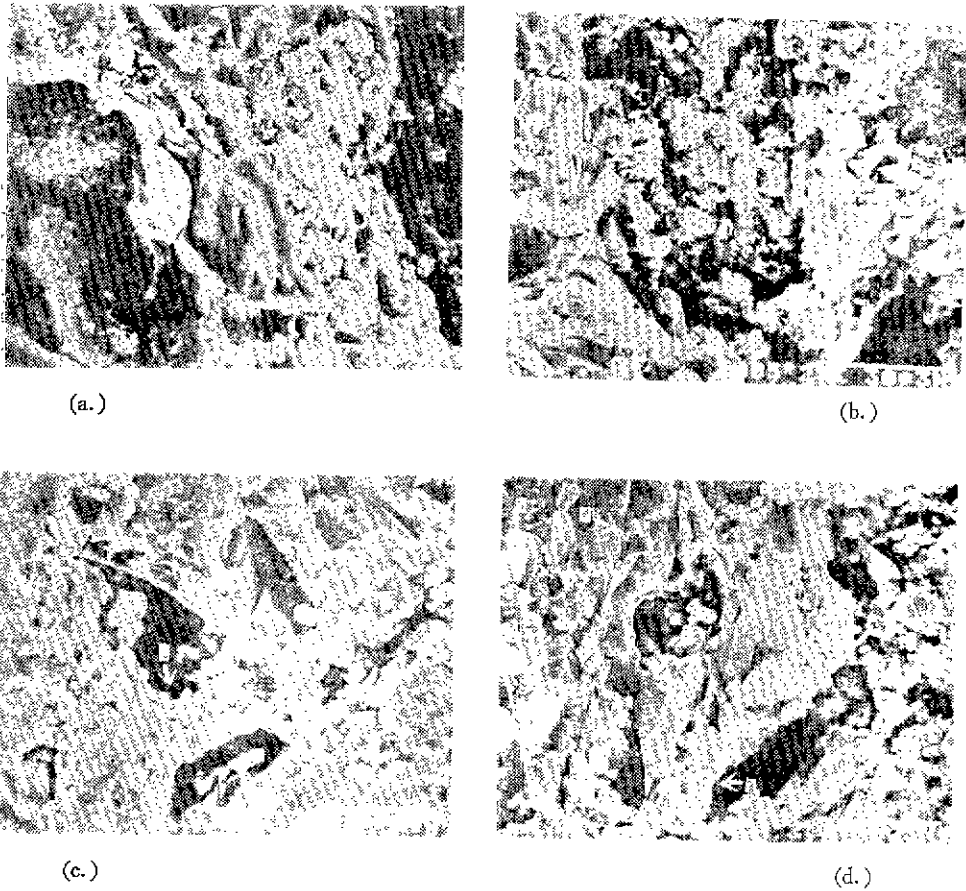


Fig. 10. SEM photographs of the inner part of cross-section of Al- Al_2O_3 body fired at (a) $1350^\circ C$, (b) $1400^\circ C$, (c) $1450^\circ C$, (d) $1500^\circ C$ (1000X)

X : Bonding between Al_2O_3 (White Alundum).

Y : Continuous phase of Al oxidation layer.

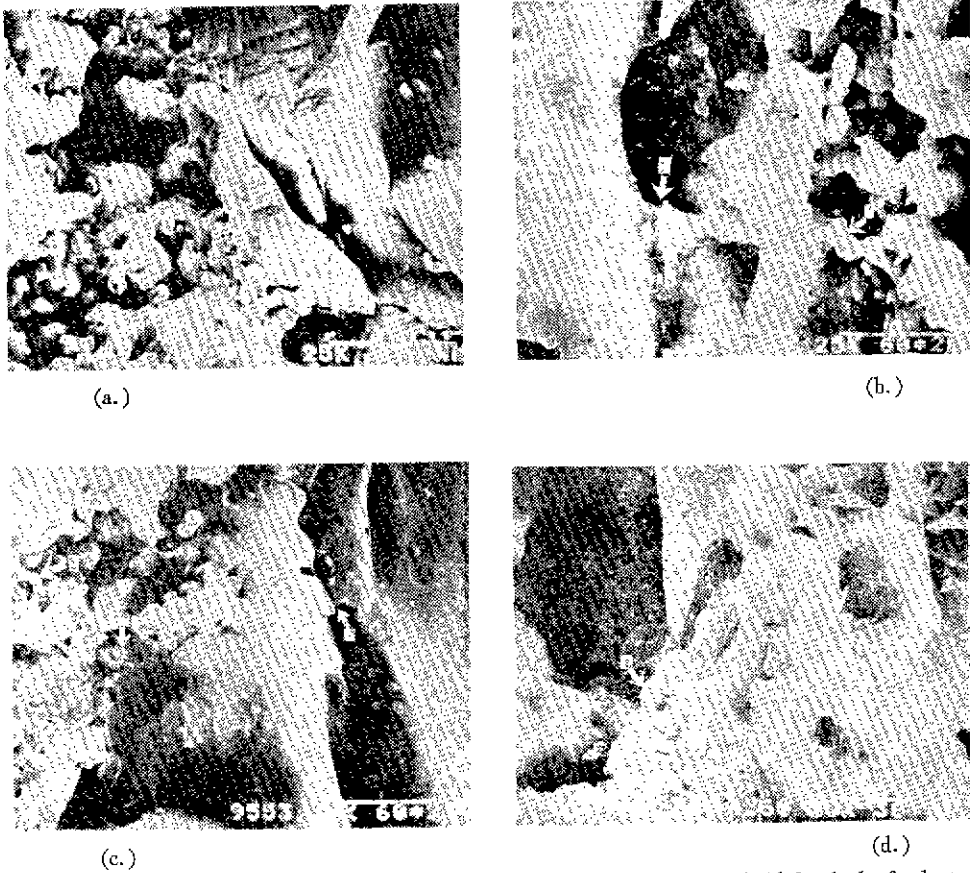


Fig. 11. SEM photographs of the inner part of cross-section of Al-Al₂O₃ body fired at (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C, (d) 1500°C (5000X)
 X : Bonding between Al₂O₃ (White Alundum).
 Y : Continuous phase of Al oxidation layer.
 Z : Bonding between Al₂O₃ (White Alundum) and continuous phase of Al oxidation layer.

이 표로부터 흡수율, 기공율, 부피비중, 압축강도는 소성온도가 높아질수록, 소성시간이 길어짐에 따라, 흡수율, 기공율은 감소하였고 부피비중, 압축강도는 증가하였음을 알수있었다.

Al-Al₂O₃ 시편의 소성조건과 똑같은 조건으로 5시간 소성한 WA 단미의 압축강도는 Table 4와 같다.

1350°C에서 소성한 WA 시편과 Al-Al₂O₃ 시편의 압축강도를 비교해 보면, WA 시편은 이 온도에서 소결이 이루어지지 않아서 압축강도를 측정할수 없으며, Al-Al₂O₃ 시편은 압축강도가 1100kg/cm² 나 되었다.

이 결과를 볼때 Al 산화층의 존재가 Al-Al₂O₃ 시편의 소결에서 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알수

있었다.

Fig. 9는 1000°C에서 2시간 소성한 Al-Al₂O₃ 시편의 SEM 사진으로서, Al 층이 WA 입자를 둘러싸고 결합되어 있음을 볼수 있었으며, 이 층의 표면이 산화되어 있음을 볼수있었으나, 육안으로 시편을 관찰 했을 때, 전제적인 색깔이 진한 회색이었으므로, 산화가 진행중임을 알 수 있었다.

Fig. 10, 11, 12는 작은도에서 5시간 소성한 Al-Al₂O₃ 시편의 SEM 사진인바, 본 연구에서는 이 사진으로 미세구조를 관찰하여 소결기구를 밝히고자 한다.

Fig. 10은 시편절단면의 중심부를 1000배의 배율로 찍은 것으로서, 1350°C에서는 Al 산화층이 입자들 사

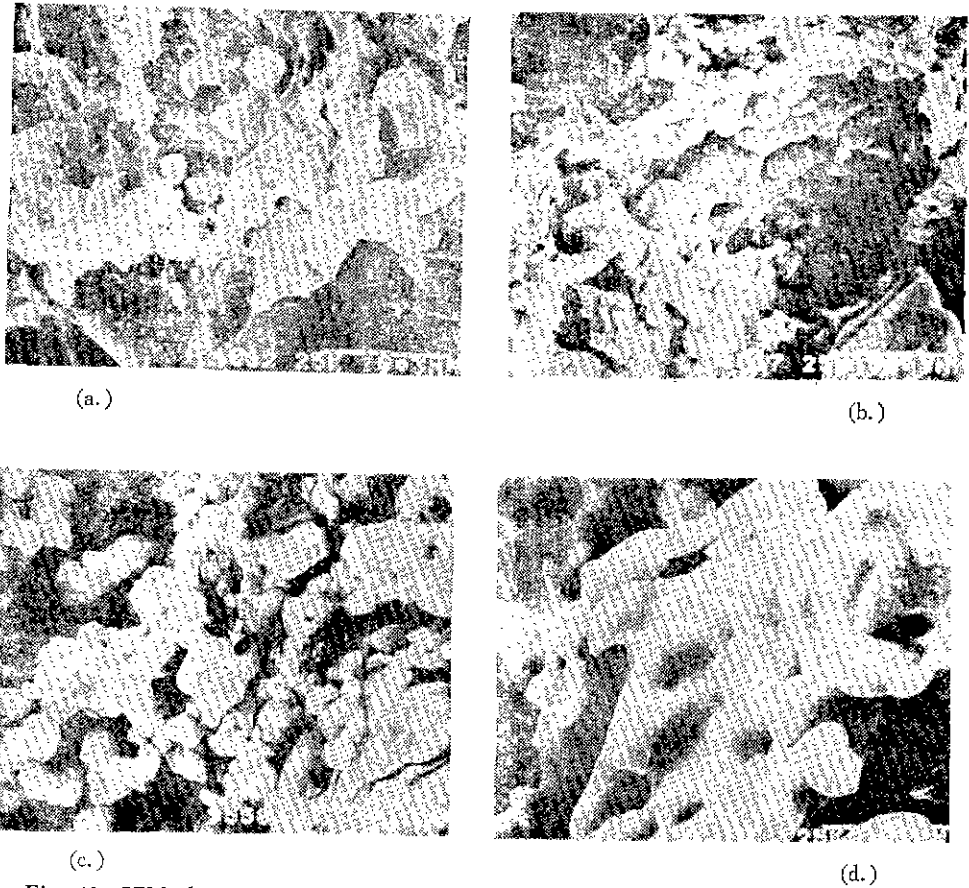


Fig. 12. SEM photographs of the outer part of cross-section of Al- Al_2O_3 body fired at (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C, (d) 1500°C (3000X)
Y : Continuous phase of Al oxidation layer.

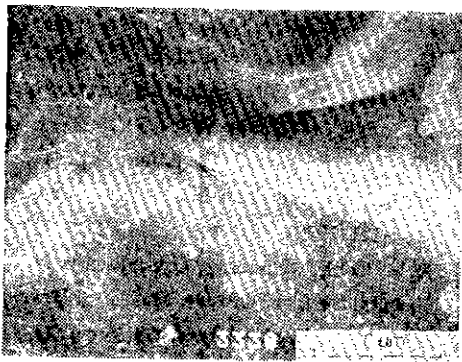


Fig. 13. SEM photographs of the inner part of cross-section of Al_2O_3 (White Alundem) body fired at 1500°C (5000X)

이에 끼여서 결합되어 있고, 또 산화층의 표면에는 작은 $\alpha-Al_2O_3$ 입자로 이루어져 있으며, 연속상이 별로 없음을 볼수 있다.

1400°C에서는 Al 산화층 표면이 1350°C 보다 더 큰입자로 이루어져 있고, 이 입자들 끼리 결합을 해서 약간씩 연속적인 상을 보임을 알수 있다.

1450°C에서는 산화층 표면의 입자들 끼리 결합을 아룬 연속상이 많이 존재하고 있으며, 이 상이 WA 입자와도 잘 결합되어 있음을 볼수 있다. 또 WA 입자끼리의 결합도 보였다.

1500°C에서는 산화층이 연속적인 상을 이루고 있으며, 이 연속상과 WA 입자와 굳게 결합하고 있어서 치밀한 조직을 하고 있으며, WA 입자끼리도 결합하고 있음을 볼수 있다.

Fig. 11은 시편절단면의 중심부를 5000배의 배율로

찍은 사진으로서, 1350°C에서도 산화된 작은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자들 끼리 Fig. 2(A)에서 보는 바와 같이 neck를 이루며 결합되어 있고, 또 산화층이 WA 입자와도 잘 결합되어 있음을 볼수 있다.

이 온도에서 소성한 WA 단미시편은 압축강도가 없으나, Al-Al₂O₃ 시편은 상당한 압축강도로 소결된 점을 비교해 볼때, 이 온도에서의 결합력은 WA 입자들 사이에 끼여서, 둘러싸고 결합해있는 Al 산화층에 의한 것임을 확실히 알수 있었다.

1400°C에서는 보다 큰입자들이 보이는데, 이것은 K. W. Lay²⁾가 보고한 바와같이, 1350°C에서 neck를 이룬 작은입자들이 입계성장하여서 큰 입자를 이룬 것으로 추정된다(Fig. 2참조).

또 이 큰입자들 끼리도 결합하고 있으며, WA 입자들 끼리도 약간씩 결합하고 있음을 볼수 있다.

1450°C에서는 산화층표면의 입자들끼리 연속상을 이루고, 이 연속상이 WA 입자와도 연속상을 이루며 결합되어 있고, WA 입자들 끼리도 결합되어 있음을 볼수 있다.

이것으로 보아서, 산화층 표면에 있는 작은입자가 입계 성장하여서 온도가 높아질수록 더 많은 연속상을 이루었다고 추정되며, Fig. 3의 입계성장모형과도 비슷한 형태를 하고 있음을 알수 있다.

1500°C에서는 연속상을 이룬 산화층과 WA 입자사이로 분간이 안될정도로 치밀한 결합을 하고 있음을 볼수 있다.

Fig. 12은 시편절단면의 가장자리 부분을 3000배의 배율로 찍은 것으로서 Al 산화가 시편결부분에서 부터 이루어졌기 때문에 결부분이 중심부보다 소결효과가 커서, Fig. 10, 11.의 중심부사진과 비교해 볼때, 약간 삼이한 형태를 하고 있음을 볼수 있다.

1450°C에서는 몇개의 입자가 입계성장 한후에 큰입자로 뻗었거나, 연속상을 이루고 있음을 볼수 있으며, 1500°C에서는 매우 큰상을 볼수 있는데, 표면에 기공이 있음을 볼때, Al 산화층이 소성온도가 높아짐에 따라, 입계성장을 하여 큰 연속상으로 뻗었다고 추정된다.

Fig. 13은 같은 조건으로 1500°C에서 5시간 소성한 WA 단미의 절단면중심부 SEM 사진으로서, WA 입자들끼리 결합하고 있음을 볼수 있다.

이것으로 미루어 보아서, 1400°C 이상에서의 압축강도가 증가된 것은 WA 입자끼리의 결합력과, 산화층

표면에서 입계성장에 의해 연속상을 이룬 층이 WA 과도 연속상을 이루면서 생긴 결합력과 함께, 복합적으로 작용해서 결합력이 증가하였기 때문이라고 추정된다.

3. 결 론

Al 분말 30wt%와 Al₂O₃ (WA) 70wt% 혼합체를 1350°C~1500°C에서 소결시킨 본 연구의 결과와 고찰로부터, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al₂O₃ (WA) 단미를 1450°C에서 5시간 공기중에서 소성한 것은 압축강도가 150kg/cm²인데 반해, Al-Al₂O₃ 혼합체는 1350°C에서 1100kg/cm², 1400°C에서 1600kg/cm²로서, 소성온도가 높아짐에 따라 강도의 뚜렷한 증가를 나타내고 있으며, 이는 Al₂O₃ 입자를 둘러싸고 있는 Al이 산화되면서 소결효과를 나타내고 있음을 알수 있다.
2. Al₂O₃(WA) 단미를 1500°C에서 5시간 소성한 것은 압축강도가 250kg/cm²인데 반해, Al-Al₂O₃ 혼합체를 소성한 것은 압축강도 2050kg/cm², 흡수율 9.0%, 기공율 23.3%, 부피비중 2.60gr/cm³을 나타내고 있는데, 이는 산화된 Al₂O₃ 입자의 성장뿐만 아니라 Al₂O₃(WA) 입자간의 결합력도 증가함으로써 나타난 결과로 추정된다.

참 고 문 헌

1. I. B. Cutler, Cyril Bradshaw, C. J. Christensen, and E. P. Hyatt, "Sintering of Alumina at Temperatures of 1400°C, and Below," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(4) pp. 134~139 (1957)
2. C. Greskovich and K. W. Lay, "Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts," *ibid.*, **55**(3) pp. 142~146 (1972)
3. D. Lynn Johnson and I. B. Cutler, "Diffusion Sintering: II, Initial Sintering Kinetics of Alumina," *ibid.*, **46**(11) pp. 545~550(1963)
4. W. Raga Rao and I. B. Cutler, "Initial Sintering and Surface Diffusion in Al₂O₃," *ibid.* **55**(3) pp. 170~171(1972)
5. R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts," *J. Appl. Phys.*, **32**(5) pp. 793~799(1961)