

## 첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미늄 소결에 미치는 영향

### (II. 공기중 1,600~1,800°C에서)

박 정 렬 · 전 병 세\*  
연세대학교 공대 오업공학과  
\*경남대학교 공대 오업공학과  
(1984년 4월 17일 접수)

## The Effect of Al-powder as an additive on the Sintering of $Al_2O_3$ (II. In air, 1600~1800°C)

Jeong-Hyun Park and Byung-Sei Jun\*

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei Univ.

\*Dept. of Ceramic Engineering Kyungthm Univ.

(Received 17 April, 1984)

### ABSTRACT

As the effect of Al-powder as an additive on the sintering of  $Al_2O_3$  was found satisfactory in the range of 1350~1550°C, this experiment was carried out at higher temperature (1600~1800°C), at which the commercial  $Al_2O_3$  body is sintered.

Some physical properties were measured and the microstructures of the specimens were observed by SEM.

Although some measured physical properties of the specimens were improved through the addition of Al powder to  $Al_2O_3$  powder, the systematic changes in microstructures of the specimens could not be observed by SEM.

### 1. 서 론

이러 발표된 보문<sup>1)</sup>에서는 알루미늄의 용출허용 한계인 9w/o를 알루미늄에 첨가하여 1350~1550°C의 온도범위내에서 소성한 결과 알루미늄을 첨가하지 않은 것에 비해 미세구조가 보다 치밀할 뿐만 아니라 기계적 성질등 우수한 물성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서는 알루미늄 분말의 첨가량을 9w/o에 한정하지 않고 3, 5, 7, 9w/o로 변화하였으며 소성은 실제 알루미늄 단미의 소성온도를 감안하여 1600~1800°C 범위에서 행한 후 알루미늄 첨가량의 변화 및 소성온도 변화에 따른 미세구조 및 물리적, 기계적 성질을 측정하였다. 또한 알루미늄의 정확한 산화 및 용융과정을 알기 위해 pellet 과 분말상태를 산소, 공기 분위기에서 열분석을 행하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 출발물질 시편제작 및 소성

본 실험에서 사용한 원료는 CT-999 알루미늄과 시약급 알루미늄 분말이다. 시편의 알루미늄분말의 첨가량은 3~9w/o로 하고 성형압은 1760kg/cm<sup>2</sup>, 시편의 크기는 11.2mmφ×5mmH 이었다. 소성은 프로판가스가마에서 행하였으며 최고온도에서 3시간동안 유지하였다.

#### 2.2. 물성측정 및 미세구조관찰

물성으로서는 흡수율, 부피비중, 소성전수축률 및 압축강도를 측정하였으며 미세구조관찰은 SEM을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 알루미늄분말 및 알루미늄+9w/o 알루미늄분말

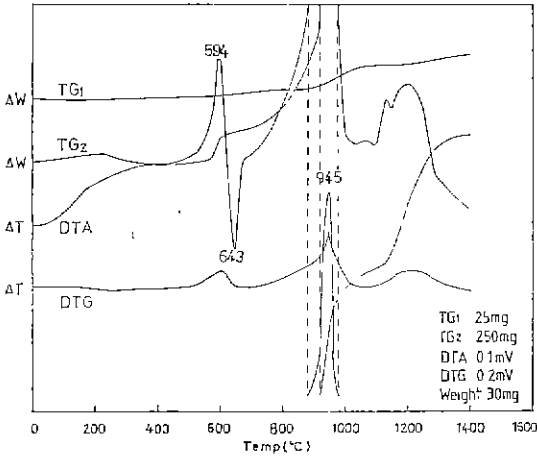


Fig. 1. Thermograms of Al heated in air

Table 1. The Increase in Weight and Reactions of Al Powder in Air at each Temp.(from Fig. 1.)

Temp.(°C)	w/o	Reactions
100	0.4	
200	0.4	
300	0.0	
400	-0.3	
500	-0.2	
600	1.5	Exo.(594°C)
700	2.3	Endo.(643°C)
800	3.6	
900	7.6	Exo.(945°C)
1000	16.8	
1100	18.3	
1200	21.7	Exo.(1200°C)
1300	26.0	
1400	26.7	

의 열분석실험

알루미늄분말에 대한 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TGA)을 행한 결과는 Fig.1과 같다. 여기서 TG<sub>1</sub>과 TG<sub>2</sub>는 측정범위를 뜻하며 각 온도에 대한 무게증가와 및 각 반응은 Table 1에 요약 하였다.

알루미늄분말을 공기중에서 가열한 경우 640°C 부근에서 발열반응을 나타내며 산화되기 시작함을 알 수 있으며 640°C 부근에서의 흡열반응은 알루미늄의 용융을 나타낸다. 알루미늄이 용융된 후 부터는 산화가 가속되다가 945°C 부근에서는 거의 폭발적인 발열반응을 나타내게 되는데 이러한 현상은 알루미늄의 증기압이

어느정도 포화상태에 이른점에서 갑작스런 산화가 일어난 것으로 생각된다.

1200°C 부근에서도 세번째 발열반응을 나타내며 무게증가가 도약한 후 결국 1400°C에서는 26.7%의 무게증가를 나타내고 있음을 알 수 있다. 만일 알루미늄분말이 완전 산화되었을 경우에는 이론상의 무게증가율이 약 89%이어야 하지만 이렇게 낮은 산화율을 나타내는 것은 일부 증발한것도 있겠지만 상당량이 미처 산화되지 못한 것으로 생각된다. 그러나 시편을 전기로에서 일정 시간 유지시킨 후 산화에 의한 중량증가와 및 알루미늄증발에 의한 무게감소 실험은 이미 발표된 논문<sup>1)</sup>에서 밝힌 바 있다.

알루미늄+9w/o 알루미늄분말의 혼합물을 공기중과

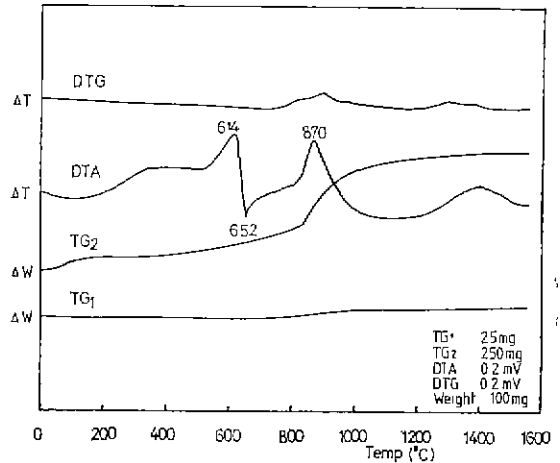


Fig. 2. Thermograms of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+9w/o Al heated in air (5°C/min)

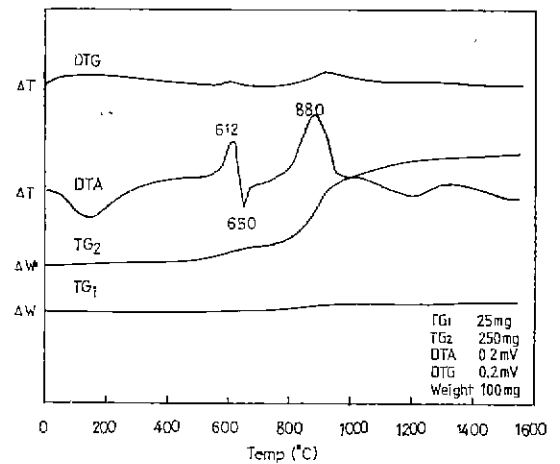


Fig. 3. Thermograms of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+9w/o Al heated in O<sub>2</sub>(5°C/min)

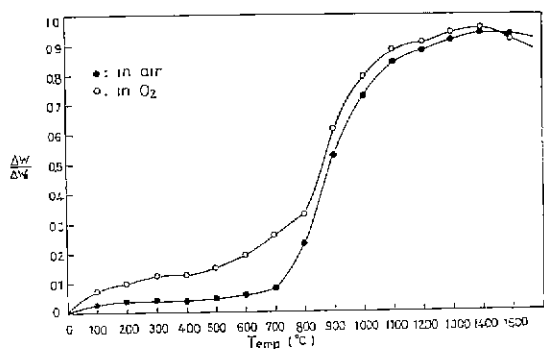


Fig. 4. The variation of  $\Delta w/\Delta w_0$  for the specimen of 0 hr. soaking at each temperature ( $Al_2O_3+9w/o$  Al mixture, powder)

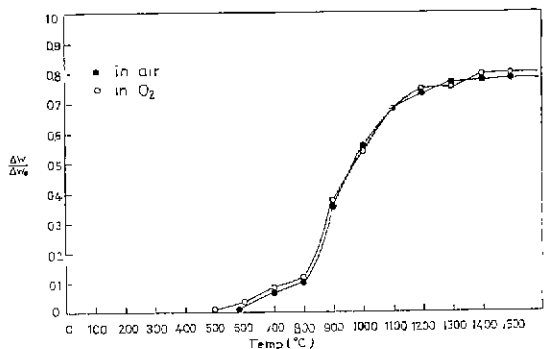


Fig. 5. The variation of  $\Delta w/\Delta w_0$  for the specimen of 0 soaking at each temperature ( $Al_2O_3+9w/o$  Al mixture, pellet)

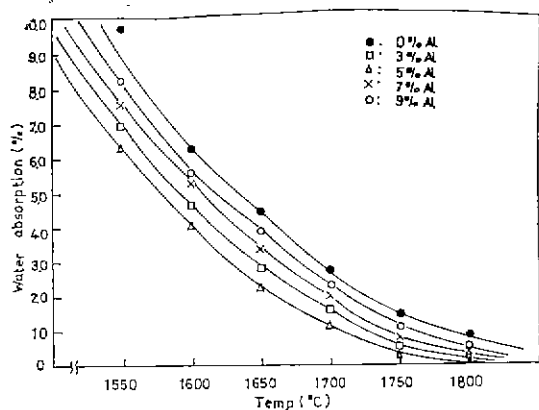


Fig. 6. The water absorption after sintering for 3 hrs. at each temperature.

산소분위기에서 DTA 및 TGA 실험을 위한 결과는 Fig. 2, 3 과 같으며 pellet 상과 분말상의 무게증가율의 차이를 알기위한 TGA 실험결과는 Fig. 4, 5와 같다.

알루미늄분말만을 가열했을 경우와는 달리 발열 흡열의 온도가 다소 변화되었음을 알 수 있는데 이는 알루미늄량의 변화에 따른 영향이라고 생각된다.

분말상의 경우는 공기분위기에서 비해 산소분위기에서 보다 높은 무게증가율을 나타내고 있으나, pellet의 경우는 별차이를 나타내고 있지 않는데 이러한 현상은 시편을 소성할 경우 산화를 촉진 하기위해 산소분위기

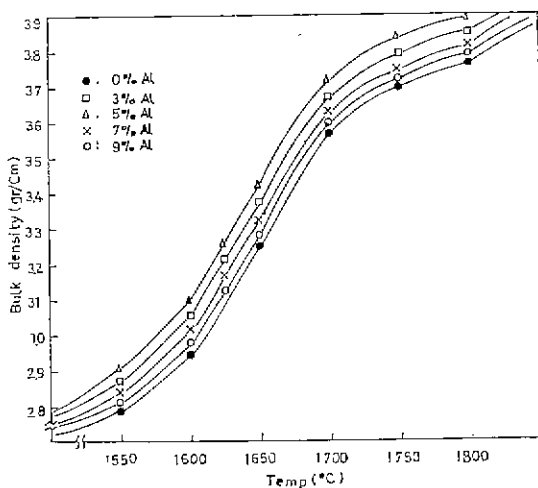


Fig. 7. The variation of bulk density after sintering for 3 hrs. at each temperature.

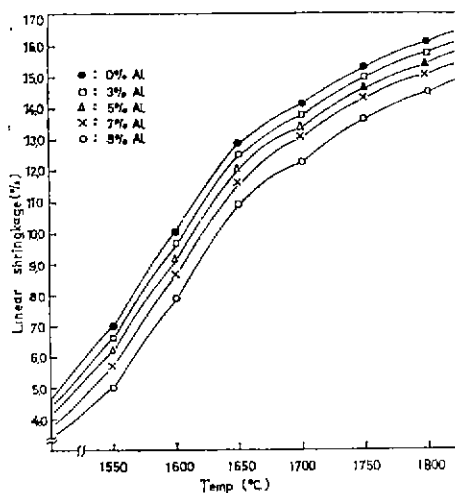


Fig. 8. Linear shrinkage after sintering for 3 hrs. at each temperature.

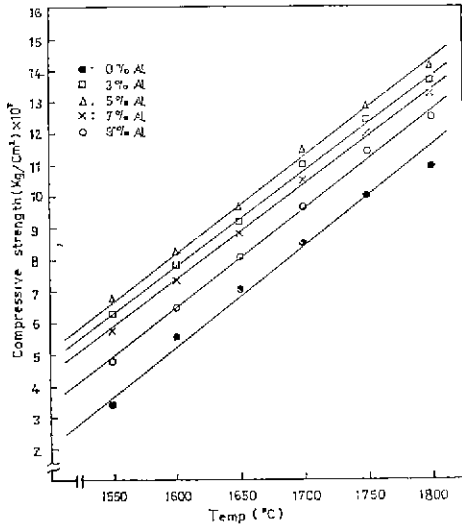


Fig. 9. The compressive strength after sintering for 3 hrs. at each temperature.

에서 소성하더라도 별 효과가 없으리라고 생각된다.

3.2 물성시험 및 미세구조

3.2.1. 물성시험

흡수율, 부피비중, 선수축율 및 압축강도에 대한 물성치는 Fig. 6~9와 같다.

알루미늄에 알루미늄분말을 5w/o 첨가한 경우가 비교적 좋은 물성을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이러한 현상은 알루미늄 입자 사이에 존재하고 있는 알루미늄분말이 산화되면서 충전효과를 나타낼 경우 5w/o의 알루미늄분말 첨가량이 최적량으로 생각되며 5w/o를 초과할 경우는 알루미늄이 산화되면서 서로 뭉치게 되어 충전효과가 알루미늄 첨가량에 비례하지 않는 것으로 생각된다.

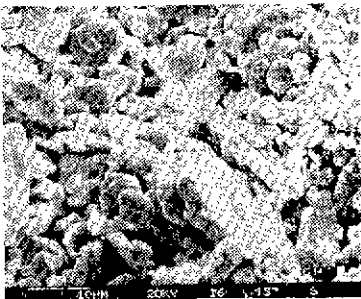
그러나 알루미늄을 첨가하지 않은 것 보다는 좋은 물성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.2.2. 미세구조 관찰

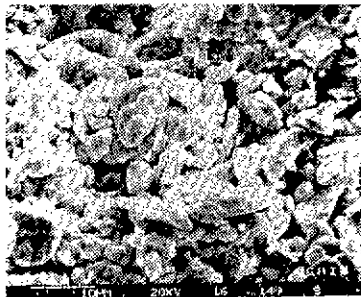
1350~1550°C에서 알루미늄분말의 산화로 인한 알루미늄의 소결효과는 소성시 알루미늄의 응출한계인 9w/o로 한정하여 실험을 행한 바 있으며<sup>1)</sup> 본 실험에서는 알루미늄의 첨가량을 3~9w/o로 변화하면서 1600~1800°C에서 소성한 후 주사현미경을 통해 미세구조를 관찰하였다.

일반적으로 알루미늄 첨가량의 변화에 따라 미세구

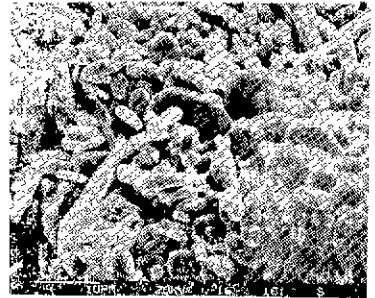
CT-999+0w/o Alumin



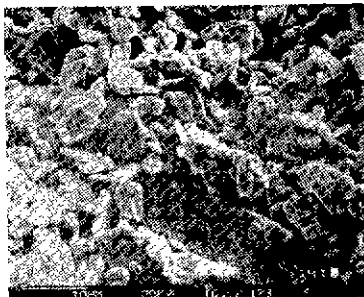
CT-999+3w/o Aluminum



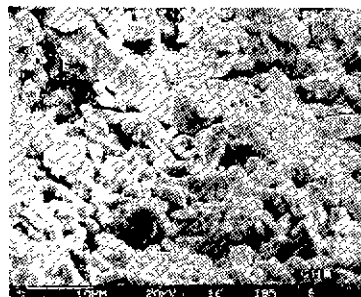
CT-999+5w/o Aluminum



CT-999+7w/o Aluminum



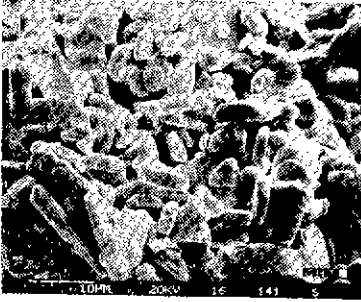
CT-999+9w/o Aluminun



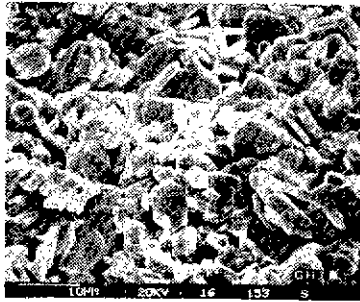
(a) fracture surface, 1600°C

첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미늄 스케일에 미치는 영향

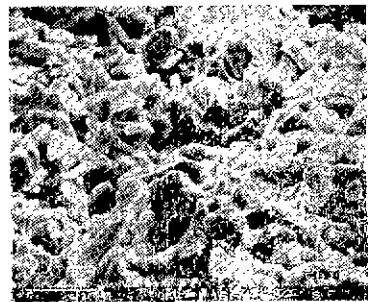
CT-999+0w/o Aluminum



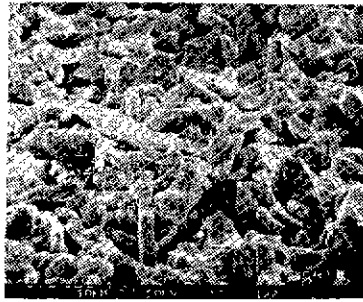
CT-999+3w/o Aluminum



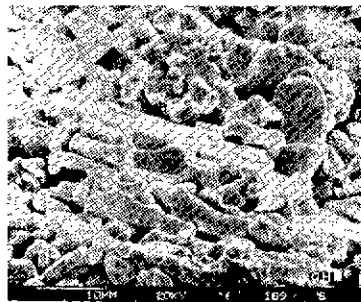
CT-999+5w/o Aluminum



CT-999+7w/o Aluminum

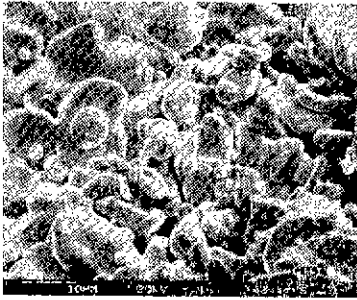


CT-999+9w/o Aluminum

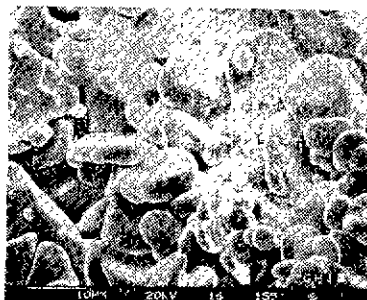


(b) fracture surface, 1700°C

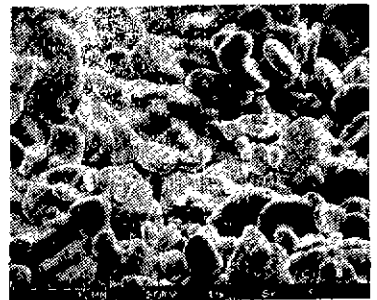
CT-999+0w/o Aluminum



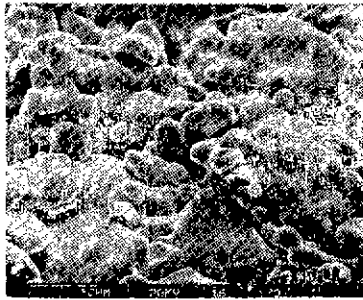
CT-999+3w/o Aluminum



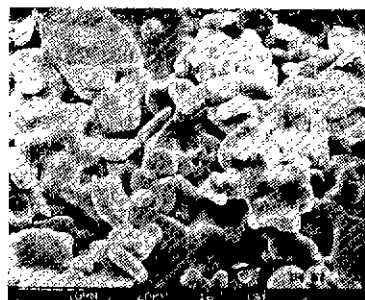
CT-999+5w/o Aluminum



CT-999+7w/o Aluminum

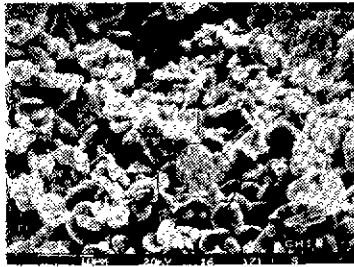


CT-999+9w/o Aluminum

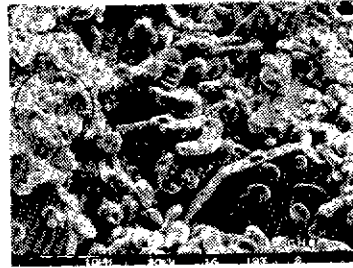


(c) surface, 1800°C

CT-999+7w/o Aluminum



CT-999+9w/o Aluminum



(d) surface, 1600°C

Fig. 10. SEM photos of the specimen heated at each temperature for 3hrs

즈가 뚜렷한 변화를 나타내고 있지는 않지만 1600°C에서 소성한 시편의 표면을 관찰해 보면(Fig. 10(a)) 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 거칠게 잘라진 면이 증가함을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 산화된 알루미늄에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 10(b)는 1700°C에서 소성한 시편의 표면을 나타내고 있는데 알루미늄을 첨가하지 않은 시편도 상당히 소결되었기 때문에 알루미늄을 첨가한 것과 큰 차이를 나타내지 않고 있다.

Fig. 10(c)는 1800°C에서 소성한 시편의 표면사진인데 비교적 알루미늄을 첨가한 효과가 잘 나타나고 있는 듯 하다.

특히 알루미늄을 5w/o 함유한 시편이 비교적 다른 시편에 비해 치밀한 듯 하며 알루미늄을 7w/o, 9w/o 함유한 시편에서는 알루미늄입자들이 산화되면서 뭉쳐진 듯한 입자의 모양을 볼 수 있는데, 1600°C에서 찍은 표면의 사진(Fig. 10(d))과 비교해 보면 알 수 있다.

Baur와 Brunner<sup>2)</sup>는  $Al_2O_3$ -Al 계에 대한 연구에서 용융된 알루미늄은 용융된  $Al_2O_3$ 에 대해 11w/o 까지 용융되면서  $\alpha-Al_2O_3$ 의 용융온도를 2050°C에서 2016°C로 내린다고 보고한바 있으며 결정질의 알루미늄이 산화물(Aluminum Suboxide)로서  $Al_8O_9$ 의 존재가능성을 시사한바 있으나 Koklmeyer와 Lundquist<sup>3)</sup>는  $Al_8O_9$ 이 아닌  $Al_2O$ ,  $AlO$ 의 존재를 시사하는 등 지금까지 많은 사람들이 결정질 알루미늄산화물에 대해 발표한바 있다. Kröger 등<sup>4)</sup>은  $Al_2O$ 와  $AlO$ 는  $Al_4C_3$ 와  $AlTaO_4$ 에서,  $Al_8O_9$ 은  $Al_2O_3$ - $Al_4C_3$ 계에서 기인된 것으로서 결국 도가니등의 오염물질 때문이며 Al과 O 사이에는  $Al_2O_3$ 가 유일한 산화물이며 Al을 첨가함으로써 결국  $\alpha-Al_2O_3$ 의 용융온도가 내려가지 않는다고 보고하고 있으며 Al의 과잉상태에서  $Al_2O_3$ 을 가열할

경우는 기상의  $Al_2O$ , 그렇지 않을 경우는 기상의  $AlO$ 가 존재한다<sup>5-6)</sup>는 것은 고온 X-선회절을 통해 확인하고 있다.

지금까지 발표된 Al-O 계에 대한 문헌을 고찰해 보면 결국 Al과 O 사이에 존재하는 고상은  $Al_2O_3$ 뿐이며 용융상태의 알루미늄이  $Al_2O_3$ 의 소결온도에도 전혀 영향을 미치지 않는다고 생각할 수 있다.

본 실험에서는  $Al_2O_3$ 에 알루미늄분말을 9w/o 까지 첨가한 후 공기중에서 1800°C까지 소결함으로써  $Al_2O_3$ 만을 소결했을때에 비해 물성면에서 다소 좋은 소결효과를 얻게 되었다.

이러한 효과는 위에 언급한 알루미늄산화물의 생성으로인한  $\alpha-Al_2O_3$ 의 소결온도저하로는 생각할 수 없으며 단순히 알루미늄이 산화되면서 미세한  $Al_2O_3$ 입자가 되어 기존  $Al_2O_3$  입자사이에 다소 충전효과를 나타내며 소결온도가 상승하게 되어 입자와입자 사이에 neck가 생성될때는 주로 알루미늄이 산화된 미세한  $Al_2O_3$  입자가 neck 생성에 관여하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

알루미늄에 알루미늄분말을 3~9w/o 첨가한 후 공기중에서 1600~1800°C에서 소성한 결과를 요약하면,

- 1) 알루미늄을 첨가했을 경우 알루미늄이 산화되면서 미세한 알루미늄이 되어 기존 알루미늄의 소결에 도움을 준다.
- 2) 알루미늄첨가량은 5w/o가 적량인 듯하며 그 이상인 경우는 산화된 알루미늄이 서로 뭉쳐 소결효과를 감소시키게 된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 박정현, 안주삼, 김혜두, "첨가된 알루미늄 분말

- 의 산화가 알루미늄나 소결에 미치는 영향 (L. 공기 중, 1350-1550°C에서)" 요업학회지 **20** (1) 49-54 (1983).
- 2) Emil Baur and Roland Brunner, "Fusion in the Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Al<sub>4</sub>O<sub>3</sub> System." *Z. Elektrochem.*, **40** (8) 154-58 (1934).
  - 3) E. J. Kohlmeyer and S. Lundquist, "Thermal Reduction of Argillaceous Earth. Importance of Rate of Heating to the Reduction Process," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **260** (4-5) 280-30 (1949).
  - 4) Hiroaki Yanagida and F. A. Kröger, "The System Al-O", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (2) 700-06 (1968).
  - 5) R. F. Porter, Paul Schissel, and M. G. Inghram, "Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *J. Chem. Phys.*, **23** (2) 339-42 (1955).
  - 6) Leo Brewer and A. W. Searcy, "Gaseous Species of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (11) 5408-14 (1951).