

침전법으로 제조한 Alumina 분말의 특성(III) :
소결거동

홍기곤 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1988년 7월 14일 접수)

Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method (III) :
Sintering Behavior

Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received July 14, 1988)

요 약

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 를 출발물질로 하여 침전법으로 미세하고 입도분포가 좁은 $\alpha-Al_2O_3$ 분말을 제조하였다. pH 변화에 따라 생성된 알루미늄 수산화물로부터 하소공정을 통하여 제조된 $\alpha-Al_2O_3$ 분말의 소결성과 $\alpha-Al_2O_3$ 의 소결성에 미치는 MgO의 영향을 고찰하였다. Al_2O_3 분말의 소결성은 $pH=10 \approx pH=11 > pH=7 \approx pH=9$ 의 순서로 나타났으며, 침전법으로 제조한 boehmite로부터 생성된 $\alpha-Al_2O_3$ 는 상압소결로도 고밀도 소결체(상대밀도 97.5%)를 얻을 수 있었다. MgO는 초기소결단계에서 Al_2O_3 의 수축율에 거의 영향을 미치지 않았지만 최종소결단계에서는 Al_2O_3 의 치밀화를 촉진시켰다. 또한, MgO는 Al_2O_3 의 입성장을 현저히 억제시켰다.

ABSTRACT

Alpha alumina powder with fine particle size and narrow particle size distribution was prepared by precipitation method using $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ as a starting material. The alpha alumina powder was prepared by calcining aluminum hydroxide which was formed under various pH values. The sinterability of alpha alumina powder and the effect of MgO on the sinterability of alpha alumina powder were investigated. The sinterability of alpha alumina powder was the order of $pH=10 \approx pH=11 > pH=7 \approx pH=9$, and alpha alumina obtained from boehmite which was prepared by precipitation method reached to 97.5% of theoretical density by the pressureless sintering. The effect of MgO on volume shrinkage of alumina was very slight in the initial sintering stage but remarkable in the final sintering stage. It was also found that MgO controlled effectively the grain growth of alumina.

1. 서 론

알루미나는 산화물중에서 비화성, 경도, 화학적 안정성, 강도등이 우수하고 비교적 좋은 열충격 저항성을 가지고 있으므로 구조재료로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 알루미나의 소결에 대해서는 여러 연구자들이²⁻⁶⁾ 발표한 바 있지만 알루미나의 소결은 알루미나 분말의 제조과정, 분위기, 첨가제의 종류와 양, 소결온도등 실험과정에 민감하기 때문에 해결해야 할 문제가 많이 남아 있다. 소결성은 두 입자사이의 목성장 속도 (neck growth rate)⁶⁾나 충전 분말 (powder compact)의 수축속도⁷⁾로 정의되는데 소결 이론들은 이들 속도가 주로 출발물질의 입도와 순도에 지배된다고 설명하고 있다. 그러나, 소결특성은 흔히 치밀화가 진행됨에 따라 변하는데 그것은 대개 분말의 충전에 있어서 균질성의 정도에 차이가 있기 때문이다.⁶⁾ 입자의 충전도는 응집입자들의 크기와 경도에 크게 의존하고 있으며, 이제까지 보고된 문헌에 의하면 소결성이 좋은 분말은 일차입자의 크기가 작고 응집체가 약하거나 응집도가 작은 분말이라는 것을 알 수 있다 세라믹 분말에 있어서 가장 일반적인 형태의 응집체는 하소할 때 형성되는데 diffusion bond로 연결되어 있으며 성형시에도 응집체의 특성을 유지할 정도로 결합력이 크다.⁹⁾

본 연구에서는 미세하고 입도분포가 좁은 α - Al_2O_3 분말을 제조하기 위하여 침전법을 사용하였으며, pH변화에 따라 생성된 수산화 알루미늄으로 부터 열처리를 함으로써 제조된 α - Al_2O_3 분말의 소결성과 α - Al_2O_3 의 소결성에 미치는 MgO의 역할에 관해서 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편제조

본 연구에서는 미세하고 입도분포가 좁은 Al_2O_3 를 제조하기 위하여 침전법을 사용하였으며 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (독일, Merck사)를 출발물질로 하여 2차중류수에 녹여 pH가 3.5인 수용액을 만든후, 자력교반기를 사용하여 NH_4OH (2.8 wt% 함유)를 가하여 pH를 7~11의 범위에서 변화시키면서 침전물을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 침전물을 진공여과시키면서 2차중류수를 사용하여 SO_4^{2-} 이온을 제거시키기 위하여 세척하였다. 세척은 1N BaCl_2 용액에 의하여 BaSO_4 침전반응이 일

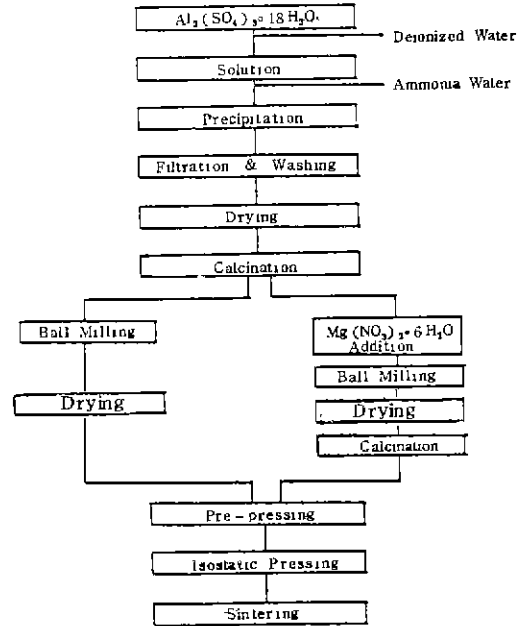


Fig. 1. Experimental procedure.

어나지 않음에 까지 세척하였으며 SO_4^{2-} 이온이 제거된 후에 다시 에탄올로 세척하였다. 세척후에 적외선 램프를 사용하여 에탄올을 제거하기 위하여 건조시켰다. 이때에 pH가 7인 경우는 비정질 알루미늄 수산화물, pH가 9인 경우는 Pseudo-boehmite, pH가 10인 경우는 Pseudo-boehmite + $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 알루미늄 수산화물, pH가 11인 경우는 Bayerite, Gibbsite, Nordstrandite, Hydrargillite가 얻어진다.¹⁰⁾ pH 변화에 따라 제조된 알루미늄 수산화물을 α - Al_2O_3 분말제조에 있어서 각각의 최적화조건¹¹⁾에서 열처리하여 α - Al_2O_3 분말을 제조하였다. 응집체를 부수기 위하여 에탄올을 분산매로 고순도 알루미늄 불과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 48 시간 동안 ball milling하였다. 에탄올을 제거하기 위하여 120°C에서 건조시켰으며 50.7 MPa의 압력으로 일차성형한 후 138 MPa의 압력으로 정수압 성형을 하였으며 소결기등을 고찰하기 위하여 1200~1650°C의 온도범위에서 소성하였다. 소결제로 MgO를 첨가한 경우는 MgO의 공급원으로 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (일본, Junsei Chemical Co.)를 사용하였으며 MgO의 함량이 0.03 wt%가 되도록 첨가한 후 α - Al_2O_3 분말과 함께 에탄올을 분산매로 고순도 알루미늄 불과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 48 시간 ball milling 하였으며 hot-plate를 이용해서 교반시키면서 건조시켰다.

NO₂와 걸정수를 제거하기 위하여 900°C 에서 2 시간 동안 열처리하였으며 암루미나 단미의 경우와 똑 같은 과정으로 시편을 제조하였다 또한, 시편의 형태는 모든 경우에 있어서 10×10 mm의 disk형으로 제조하였다.

2-2. 입도분석

분말의 응집성과 입도분포를 조사하기 위하여 ball milling 전후의 α-Al₂O₃분말의 입도를 laser 입도분석기인 Autosizer IIc(미국, Malvern사)를 사용하였으며 측정 조건은 다음과 같다.

온도 25°C, 점도 0.8911, 글절율 .1.330, 각도 : 90.0°

2-3. 밀도측정

성형밀도와 소결밀도는 부피와 치수를 측정하여 계산하였으니 이때에 각각의 경우에 세개의 시편을 사용하여 시편당 5회 반복하여 측정된 다음 평균을 구하여 사용하였다 상대밀도는 이론밀도의 측정밀도의 백분율로부터 구하였으며 Al₂O₃의 이론밀도는 3.97 g/cm³의 값을 사용하였다.

2-4. 부피수축률 측정

138 MPa의 압력으로 강수압 성형을 하고 난 후의 브피를 기준으로 하여 소결온도와 유지시간의 변화에 따라 제조된 시편의 부피를 밀도측정 때와 마찬가지로 세개의 시편을 사용하여 시편당 5회 반복하여 치수를 측정된 다음 평균을 구하여 사용하였다.

2-5. 미세구조 관찰

소결온도의 변화에 따른 Al₂O₃ 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 MX-833(일본, Maruto Ind.)을 사용하여 도면을 인라한 후 다시 0.1μm의 γ-Al₂O₃로 연마하였으며, 끓는 인산(≒167°C)에서 40초간 etching한 다음 금을 증착시켜 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. pH변화에 따른 α-Al₂O₃ 분말의 입도분포

pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 제조된 알루미늄 수산화물을 최적화소조건¹¹⁾(Table 1에 나타내있음)에서 최소화하여 생성된 α-Al₂O₃분말의 ball milling전후에 있어서의 입도분포를 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 평균입경이 ball milling전에는 0.74~1.49 μm의 크기를 나타내고 있으며 ball milling후에는 평균입경이 0.06~0.12 μm의 입도를 나타내고 있다 ball milling 전의 비교할때 ball milling후에 현격한 입경크기의 감소를 나타내는 것으로 미루어 볼때 분 침전법으로 제조된 α-Al₂O₃ 분말은 응집력이 약하다는 사실을 알 수 있다. 또한, pH가 11인 조건에서 생성된 α-Al₂O₃ 분말이 평균 입경이 가장 작고 입도분포도 가장 좁은 것으로 나타났다

3-2. pH변화에 따른 성형밀도의 변화

MgO가 첨가되지 않은 Al₂O₃와 MgO가 0.03 wt% 첨가된 Al₂O₃의 pH변화에 따른 성형밀도의 변화를 Table 2에

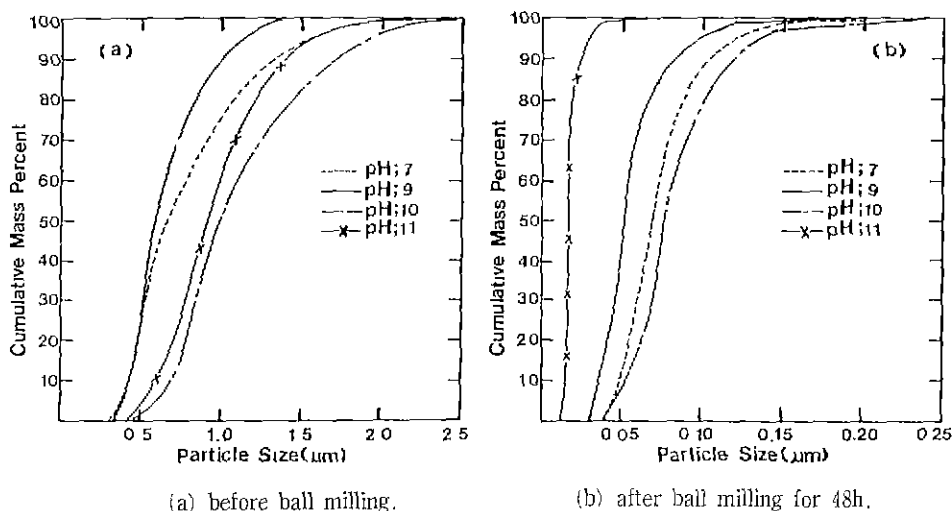


Fig. 2 Particle size distributions before and after ball milling as a function of pH

Table 1. Particle Size Distributions before and after Ball Milling as a Function of pH.

Condition				Data	
pH	Calcination Temp. (°C)	Soaking Time (min)		Mean Particle Size (μm)	Particle Size Range (μm)
7	1200	8	Before Ball Milling	0.85	0.32 - 2.21
9	1150	60		1.15	0.37 - 1.43
10	1150	50		1.49	0.44 - 2.47
11	1150	85		0.74	0.41 - 2.28
7	1200	8	after Ball Milling for 48 h	0.09	0.04 - 0.20
9	1150	60		0.12	0.03 - 0.20
10	1150	50		0.11	0.04 - 0.24
11	1150	85		0.06	0.01 - 0.07

나타내었다. 전체적으로 볼때, 성형밀도가 이룬밀도에 대하여 50% 이상의 상대밀도의 값을 나타내지 못하는 것은 출발물질의 입자가 미세하기 때문이며, MgO가 첨가된 경우에 900°C에서 2시간 동안 열처리가 되었음에도 불구하고, MgO가 첨가되지 않은 경우와 거의 비슷한 성형밀도를 나타내었다. 이것으로 미루어 볼때 하소공정중에 α-Al₂O₃의 입성정이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 또한, pH가 11인 조건에서 제조된 α-Al₂O₃의 성형밀도가 다른 pH조건에서 제조된 α-Al₂O₃의 성형밀도에 비해서 다소 낮은 값을 나타내는 것은 Fig.2와 Table 1에서 보듯이 입자가 가장 미세하기 때문이다

3-3. 소성조건변화에 따른 물리적 성질의 변화

MgO가 첨가되지 않은 Al₂O₃를 1200~1600°C에서 소성했을때의 상대밀도 변화와 부피수축율의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, MgO를 0.03 wt% 첨가시킨 Al₂O₃를 1200~1600°C에서 소성했을 때의 상대밀도 변화와 부피수축율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 경우에 있어서 시편을 각 소성온도에 도달하는 즉시 유지시간 없이 바로 냉각시켰다. 여기서 알 수 있듯이 MgO가 첨가되지 않은 경우와 MgO가 첨가된 경우 모두 상대밀도의 경향은 유사하게 나타났다. 즉, 소성온도가 높아짐에 따라 pH가 7인 경우는 초기증속형, 후기감속형을 나타내었고, pH가 9인 경우는 초기감속형, 후기증속형을 나타내었으며, pH가 10, 11인 경우는 모두 증속형을 나타내었다. 한편,

Table 2. The Relative Density of Green Body as a Function of pH.

	pH	Relative Density (%)
Green Body Undoped with MgO	7	43.42
	9	43.54
	10	43.57
	11	38.26
Green Body Doped with 0.03 wt % MgO	7	42.67
	9	43.67
	10	44.80
	11	38.52

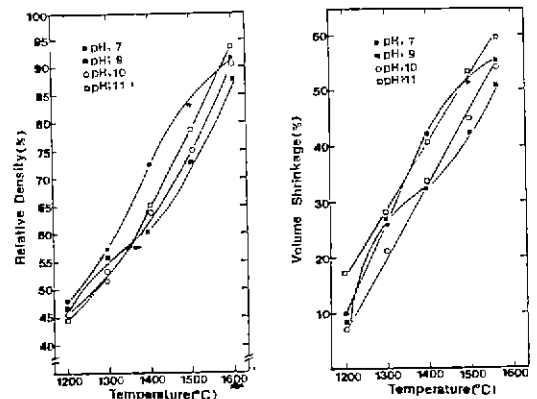


Fig.3. The change of relative density and volume shrinkage as functions of heating temperature and pH (Undoped MgO)
; Not-soaked at each temperature.

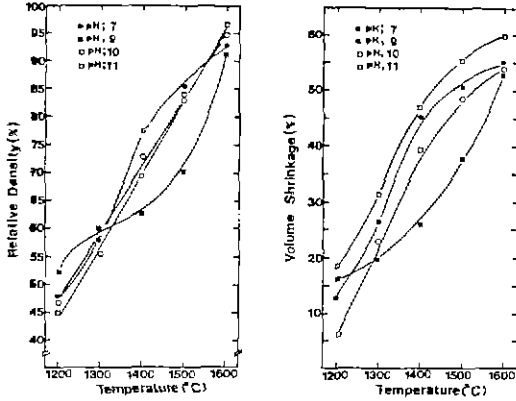


Fig. 4. The change of relative density and volume shrinkage as functions of heating temperature and pH (Doped with 0.03 wt% MgO).
○ : Not-soaked at each temperature.

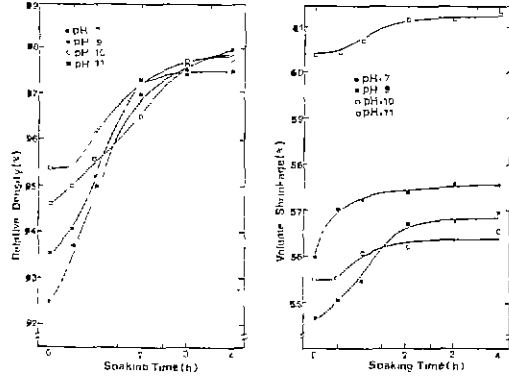


Fig. 5. The change of relative density and volume shrinkage as functions of pH and soaking time at 1650°C.
○ : Undoped MgO.

MgO가 첨가되지 않은 경우는 소성온도가 높아짐에 따라 상대밀도의 변화와 부피수축율의 변화가 비슷한 경향을 나타내었으나 MgO가 첨가된 경우는 pH가 7인 경우를 제외하고는 상대밀도의 변화와 부피수축율의 변화가 다른 경향을 나타내고 있다. MgO가 첨가되지 않은 경우는 상대밀도 변화와 부피수축율의 변화가 비슷한 경향을 나타내므로 1600°C까지는 입자성장이 주된 소결기구라는 사실을 알 수 있다. Fig. 3에서 pH가 9인 경우 초기 소결단계에서 상대밀도의 변화가 감속형을 나타내는 것은 boehmite의 경우 α -Al₂O₃로 전이하면서 pore-network 구조를 갖는 vermicular 구조를 형성시키는데¹²⁾ vermicular 구조는 α -Al₂O₃의 성장과정을 지연시키므로 초기소결단계에서 감속형을 나타낸 것이라 생각된다.

한편, Al₂O₃의 소결에 미치는 MgO의 역할에 대해서 Berry와 Harmer¹³⁾는 다음과 같이 분류했다

- (1) MgO는 확산계수(D_{lattice} or D_{boundary})를 증가시켜 치밀화 속도를 증가시키는 작용을 한다.
- (2) MgO는 표면확산계수(D_{surface})를 직접증가시켜 기공의 이동성(mobility)을 증가시키는 작용을 한다.
- (3) MgO는 표면확산계수를 낮추어 소결동안 입자성장 속도를 감소시키는 작용을 한다.
- (4) MgO는 입체의 이동성을 낮추므로 소결동안 기공들이 moving grain boundary에 부착되어 머물게 한다.

이러한 Al₂O₃의 소결에 미치는 MgO의 역할이 문제가

되는 이유는 Al₂O₃의 치밀화에 미치는 MgO의 영향이 Al₂O₃ 분말의 제조과정, MgO의 양, 소결법, 소성온도 등 실험 과정에 민감하기 때문이며, 이에 반해서 최종소결단계에서 Al₂O₃에 미치는 MgO의 영향이 유익하다는데 대해서는 일치하고 있다.

MgO가 첨가된 경우, pH가 7인 경우를 제외하고는 상대밀도의 변화와 부피수축율의 변화가 다른 경향을 나타내고 있으므로 MgO가 Al₂O₃ 치밀화에 작용한 것으로 생각된다. 그러나, 초기소결단계 즉, 1500°C까지의 각 소성온도에서 MgO가 첨가된 것과 MgO가 첨가되지 않은 것의 상대밀도 값이 유사한 것으로 나타났으므로 설명(1)과 (2)를 보이고 있다. 또한, 설명(3)과 (4)는 MgO를 첨가함으로써 Al₂O₃의 입자성장이 억제된다는 것을 잘 나타내지만 1500°C까지의 소성온도범위에서 Al₂O₃의 치밀화에 미치는 MgO의 영향에 적용하기에는 부적당하다. pH가 9인 경우에는 MgO가 첨가되지 않았을 경우 초기부피수축율이 감소되는 경향을 나타내는 반면, MgO가 첨가된 경우에는 초기부피수축율이 증가되는 경향을 보이므로 pore-network 구조를 완화시킬 것으로 생각되어 설명(2)가 타당할 것 같으나 1500°C까지의 각 소성온도에서 부피수축율 값은 MgO가 첨가된 것이 오히려 더 작게 나타나므로 여기에 적용하기에는 부적절하며, 또한 Al₂O₃의 입자장에 미치는 MgO의 억제효과는 설명(2)로는 설명할 수 없다. 부 연구에서 MgO가 Al₂O₃의 치밀화에 미치는 영향은 1600°C부터 나타났다.

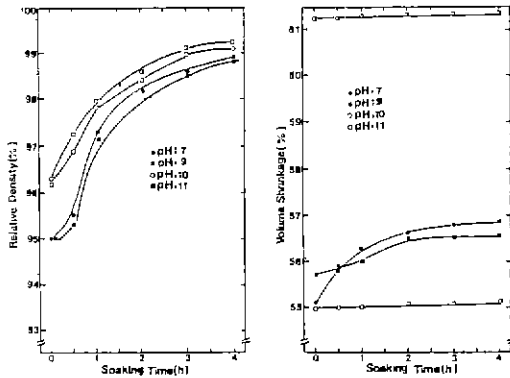
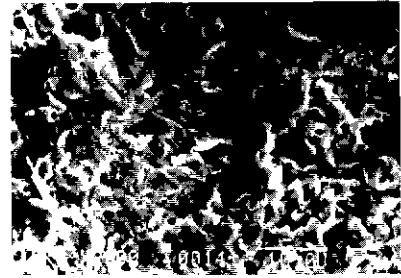
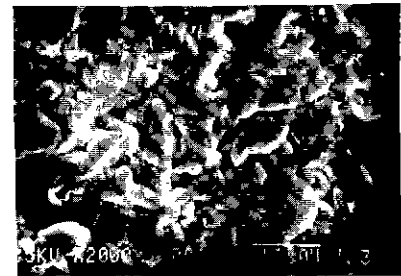


Fig. 6. The change of relative density and volume shrinkage as functions of pH and soaking time at 1650°C. (Doped with 0.03 wt% MgO).

1650°C에서 소성시간 변화에 따른 상대밀도의 변화와 수축율의 변화를 MgO가 첨가되지 않은 경우와 MgO가 첨가된 경우를 각각 Fig.5와 Fig.6에 나타내었는데 MgO가 첨가되지 않은 경우는 최종상대밀도가 98% 정도이며 MgO가 첨가된 경우는 최종상대밀도가 99% 정도로 나타났다. 또한, MgO가 첨가된 경우는 수축율의 변화가 거의 일어나지 않고 상대밀도 값이 증가되는 경향을 나타내지만 MgO가 첨가되지 않은 경우는 유지시간을 2시간 이상 유지시켰을 경우부터 부피수축율의 변화가 거의 일어나지 않음을 관찰할 수 있다 이것은 pH가 10인 조건에서 제조된 Al₂O₃를 1650°C에서 1시간 동안 유지시켜 얻어진 소결체의 미세구조를 나타낸 Fig.7로부터 관찰할



(a)



(b)

Fig.7 Scanning electron micrographs of polished cross sections of aluminas sintered at 1650°C for 1 h (pH ; 10)

- (a) alumina undoped with MgO.
- (b) alumina doped with 0.03 wt% MgO.

수 있는데 MgO가 첨가된 (b)의 경우는 폐기공이 거의 소멸된 반면, MgO가 첨가되지 않은 (a)의 경우는 커다란 기공이 존재하는 것으로 보이 기공소멸단계에 있다는 것으로 부터 잘 설명되며 또한 MgO가 첨가되지 않은 경우

Table 3. Densification Rates as a Function of pH in Undoped and MgO-Doped Al₂O₃ Sintered at 1650°C in Air.

	pH	Densification Rates (Kg / m ³ s)	Soaking Time (sec)				
			1800	3600	7200	10800	14400
MgO-Undoped Al ₂ O ₃	7		2.06660	1.04764	0.53457	0.35840	0.27004
	9		2.07543	1.04984	0.53650	0.35804	0.26800
	10		2.10410	1.06087	0.53593	0.35914	0.26963
	11		2.09528	1.05426	0.53209	0.35877	0.26991
MgO-Doped Al ₂ O ₃	7		2.10631	1.07245	0.54146	0.36245	0.27266
	9		2.10189	1.07080	0.53760	0.36208	0.27239
	10		2.13718	1.07852	0.54257	0.36392	0.27321
	11		2.14490	1.08072	0.54367	0.36428	0.27349

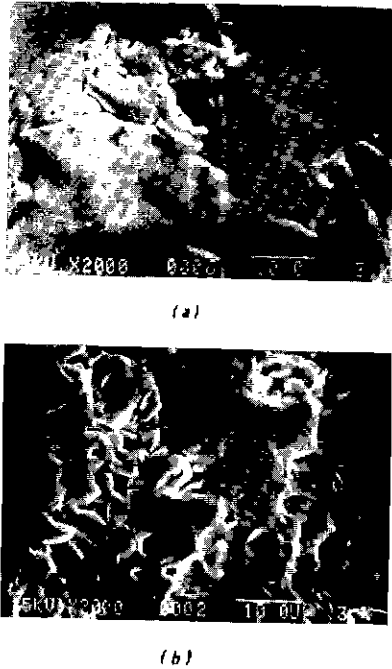


Fig 8 Scanning electron micrographs of polished cross sections of aluminas sintered at 1650°C for 4 h (pH, 9).

- (a) alumina undoped with MgO.
- (b) alumina doped with 0.03 wt% MgO

는 불균일 입성장이 진행되고 있는 것이 관찰되었다. 따라서, MgO에 의한 Al₂O₃의 치밀화는 최종소결단계에서 효과적임을 알 수 있다.

Table 3에는 MgO를 첨가하지 않은 경우와 MgO를 첨가한 경우에 있어서 Al₂O₃를 1650°C에서 소결시켰을 때 유지시간에 따른 Al₂O₃의 치밀화 속도의 변화를 나타내었는데 MgO를 첨가한 경우가 MgO를 첨가하지 않은 경우보다 치밀화 속도가 커서 큰 값을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, MgO의 첨가유무에 관계없이 Al₂O₃분말의 소결성은 pH=10≒pH=11>pH=7≒pH=9의 순서로 나타났다.

Fig 8에는 pH가 9인 조건에서 제조된 Al₂O₃를 1650°C에서 4시간 동안 유지시켜 얻어진 소결체의 미세구조를 나타내었는데 MgO가 첨가된 (b)의 경우 균일한 입자크기를 나타내고 입내에 폐기공이 거의 소멸된 반면에, MgO가 첨가되지 않은 (a)의 경우는 Al₂O₃의 불균일한 이형성

강과 더불어 미세한 폐기공이 다소 존재하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

- (1) 침전법으로 제조한 boehmite로부터 생성된 α-Al₂O₃는 상압소결로도 고밀도(상대밀도 97.5%)를 나타내었다.
- (2) MgO가 첨가되지 않은 경우는 98% 정도의 상대밀도 값을 나타내었으며, MgO가 첨가된 경우는 99% 정도의 상대밀도 값을 나타내었다.
- (3) Al₂O₃분말의 소결성은 pH=10≒pH=11>pH=7≒pH=9의 순서로 나타났다.
- (4) MgO는 초기소결단계에서 Al₂O₃의 수축율에 거의 영향을 미치지 않았다.
- (5) MgO에 의한 Al₂O₃의 치밀화는 최종소결단계에서 촉진되었다.
- (6) MgO는 Al₂O₃의 입성장을 현저히 억제시켰다.

REFERENCE

1. Walter H. Gitzen, "Sintering of Al₂O₃", pp.127-134 in Alumina as A Ceramic Material, Am Ceram.Soc., Columbus, OH., (1970)
2. J. G. J. Pellen, "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al₂O₃", *Mater. Sci. Res.*, **10**, 443-53(1975).
3. M P Harmer et al, "Rapid Sintering of Pure and Doped α-Al₂O₃", *Trans. Br. Ceram Soc.*, **78** (5): 22-25(1979).
4. S. Baik et.al, "Segregation of MgO to the (0001) Surface of Doped Sapphire", *J. Am. Ceram Soc.*, **68** (5) 281-86(1985).
5. R. J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties", *Proc Br. Ceram. Soc.*, **32**, 7-24(1982).
6. W D. Kingery et. al., "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion", *J Appl Phys*, **26** (10): 1205-12(1955).

7. R. L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite", *J Am Ceram Soc.*, **41** (2) 55-62(1978).
8. T. Nomura et al, "Sintering Behavior and Powder Characteristics. II, Sintering Behavior of α -Fe₂O₃ Powders", *J. Jpn Powder Metall*, **26** (7) 250-53(1979).
9. D. E. Niesz et. al, "Structure and Properties of Agglomerates", in *Ceramic Processing before Firing*, John Wiley and Sons, New York(1978).
- 10 G. G. Hong and H. L. Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(I) : Aluminum Hydrate", *J. Kor. Ceram Soc.*, **25** (2) 111-116(1988)
11. G. G. Hong and H. L. Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(II) : Properties of Alumina Powder on Heat-Treatment", *J. Kor. Ceram Soc.*, **25** (3) 193-200(1988).
12. P. A. Badkar et. al, "The Mechanism of Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina", *J. Mat. Sci.*, **11**, 1794-1806(1976).
13. K. A. Berry and M. P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃", *J. Am Ceram. Soc.*, **69** (2) 143-49(1986).