

분무열분해법에 의한 MgO 첨가 Al₂O₃ 분체합성 및 소결성에 관한 연구

박정현·조경식·송규호

연세대학교 요업공학과

(1990년 3월 2일 접수)

A Study on the Preparation and Sinterability of MgO-Doped Al₂O₃ Powders by Spray Pyrolysis Method

Jung-Hyun Park, Kyeong-Sik Cho and Kyu-Ho Song

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received March 2, 1990)

요 약

Al(NO₃)₃·9H₂O와 Mg(NO₃)₂·6H₂O의 혼합 알콜용액을 분무열분해시켜 Al₂O₃와 0.25wt% MgO 첨가 Al₂O₃ 분체를 합성하였다.

각 분체의 합성온도는 900°C와 1000°C였으며, 900°C에서 합성한 분체는 비정질상이었으나 1000°C의 경우는 주로 γ -Al₂O₃ 결정상이었다. MgO 첨가 Al₂O₃ 분체의 입도분포는 0.2-2 μ m이었으며, 첨가하지 않은 분체는 상대적으로 넓은 입도분포 경향을 나타내었다. 900°C와 1000°C에서 합성한 모든 분체를 1100°C에서 1시간동안 하소하였을 때 모두 α -Al₂O₃상으로 전이하였다. 각 분체를 1600, 1650, 1700°C에서 2시간 동안 소결하였는데, MgO를 첨가한 알루미나 분체를 1650°C에서 소결한 시편은 99%의 상대밀도를 나타내었으나, 첨가하지 않았을 때는 1700°C에서 소결하였음에도 95%의 상대밀도를 나타내었다.

ABSTRACT

Al₂O₃ and 0.25wt% MgO-doped Al₂O₃ powders were made from the alcohol solution of Al(NO₃)₃·9H₂O and Mg(NO₃)₂·6H₂O by spray pyrolysis method.

Each powder was prepared at 900 and 1000°C. Powders prepared at 900°C were amorphous phase, but prepared at 1000°C were mainly γ -Al₂O₃ crystalline form. Particle size of the MgO-doped Al₂O₃ powder was in the range of 0.2-2 μ m, but undoped powders showed comparatively wider range of particle size. All the powders prepared at 900 and 1000°C were transformed to α -Al₂O₃ crystalline form by calcination at 1100°C for 1hr. Each powder was sintered at 1600, 1650 and 1700°C for 2hrs. MgO-doped Al₂O₃ body sintering at 1650°C showed 99% of relative density but undoped Al₂O₃ showed 95% of relative density, even sintered at higher temperature of 1700°C.

1. 서 론

MgO를 첨가한 알루미늄의 소결저동에 관한 이제까지의 연구에서는 알루미늄 분체에 MgO를 염의 수용액으로 분산시키거나, 고상혼합에 의한 것이 대다수를 차지하고 있다. 이들 방법은 하소 및 agglomerate를 없애기 위한 분쇄공정이 필요하며 이런 과정에서 MgO의 분산성이 저하될 수 있다. 분무열분해법¹⁻⁴은 단일 혹은 복합금속염 용액을 조절된 고온 분위기 중에 미세한 액적상태로 분무하여 순간적으로 용매를 증발시키고 금속염의 열분해 및 화학종 간의 반응을 단일공정에 의해 원하는 세라믹원료 분체를 제조하는 방법이다 따라서 최종분체의 크기를 제어할 수 있으며, doping 할 경우 성분분리현상을 극소화시킬 수 있다.

따라서 본 연구는 MgO와 알루미늄 공급원으로 질산마그네슘과 질산알루미늄을 에탄올에 용해, 혼합하여 분무열분해법을 이용하여 Al₂O₃ 및 MgO-doped Al₂O₃ 분체를 합성하였다. 일반적으로 본 방법에 의해 분무시킨 하나의 액적이 분체 하나를 형성한다고 가정할 때 한 분체 내에 알루미늄과 MgO가 같이 한정된다고 예상할 수 있다. 그리고 분무열분해법에 의해 합성한 분체를 소결하여 그에 따른 제반특성의 분석과 연구 보고된 문헌들⁵⁻¹⁶과 비교 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발용액의 제조 및 물리적성질 측정

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig.1과 같다. Al₂O₃ 및 MgO-doped Al₂O₃ 분체를 제조하기 위하여, 본 실험에

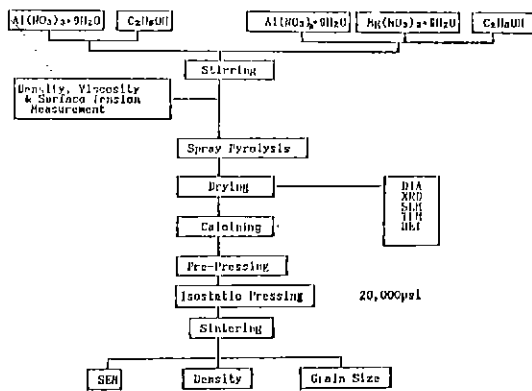


Fig.1. Experimental procedures.

Table 1. Starting Materials.

Material	Purity	Supplier	Grade
Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	>98%	Junsei Chemical Co., Ltd, Japan	S.G.
Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	>99%	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan	E.P.
C ₂ H ₅ OH	>99.9%	Duksan Pharmaceutical Co, Ltd., Korea.	S.G.

서는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Al₂O₃와 MgO 공급원으로서 각각 질산알루미늄과 질산마그네슘을, 용매로는 에탄올을 사용하여 0.6mol/liter의 농도로 자기교반기에 의해 충분히 교반시켜 출발용액을 제조하였다.

출발용액의 점도는 B형 점도측정기(동경계기 BL형, 일본), 밀도는 Hydrostatische Wagge(Sauter, West Germany)를 이용하여 측정했으며, 표면장력은 side effect를 줄이기 위해 폭이 넓은 비이커에 출발용액을 담고, 반경이 0.0575cm로 작고 균일해 접촉각을 "0"으로 볼 수 있는 유리질 모세관을 이용하여 모세관 오름높이를 측정하고, 그 값을 다음식¹⁷에 대입하여 산출했다.

$$\gamma = \frac{r_{\text{tube}} \cdot h \cdot \Delta\rho \cdot g}{2}$$

여기에서, γ 용액의 표면장력(dyne/cm)

r_{tube} 모세관 튜브의 반지름(cm)

h 모세관 높이(cm)

$\Delta\rho$ 용액과 공기의 밀도차(g/cm³)

g 중력가속도(cm/s²)

2.2. 분무액적 크기 관찰

최종분체의 크기에 영향을 주는 액적의 크기를 알아보기 위하여 분체합성을 위해 제조한 각각의 출발용액을 공기중에서 분무시켜, 실리콘웨이퍼를 흡착셀로 이용하여 웨이퍼 표면에 흡착시킨 후 광학현미경(Nicon, Type 104, 일본)으로 관찰하였다.

2.3. 분체제조

본 실험에 사용한 분무열분해장치는 Fig.2에 나타내었다. 제조된 출발용액은 2류체분무노즐을 통해 분무되는데, 외부 공기노즐에 유입되는 압축공기의 힘에 의해 내부용액노즐을 통해 미세한 액적상태로 분무하였다. 노즐 구멍의 크기는 0.2, 1.0mm이며 공기경 내경과 외경이 각각 1.4, 4.4mm이다. 공기공급압력은 1atm, 공기주입

량은 10 liter/min 로 고정시켰으며, 이때 공급된 유량은 3 cc/min 이다. 본 실험에서는 분무된 액적의 급격한 증발을 막기 위하여 두 개의 수직칸탈로를 사용하였는데 첫번째 로는 450~550°C로 유지시켰으며, 두번째 로는 900~1000°C로 변화시켰고, 가열부의 길이는 각각 30, 60 cm 이었다. 합성한 분체는 압축공기의 분사력 및 진공펌프의 흡입력을 이용하여 진식 포집하였는데 이때 포집수율은 약 57%였다. 포집분체는 110°C로 유지시킨 건조기 내에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 이후로, 질산마그네슘을 첨가하여 900°C, 1000°C에서 분무열분해시킨 분체는 편의상 900°C S.P.-0.25wt% MgO, 1000°C S.P.-0.25wt% MgO 로, Al₂O₃ 공급원으로 질산알루미늄만으로 만든 것을 각각 900°C S.P.-0wt% MgO, 1000°C S.P.-0wt% MgO 로 표기하였다.

2.4. 하소 및 소성시편의 제조

900°C와 1000°C에서 합성한 분체를 1100°C에서 각각 한 시간씩 하소할 후 디스크형태의 경화강몰드를 사용하여 1000kg/cm²의 성형압으로 일축성형하고 다시 20,000psi의 압력으로 냉간장수압성형을 하였다.

성형시편을 로내로 부터의 오염을 방지하기 위하여 고순도 알루미늄이나 드카니로 덮고 상업용 알루미늄분말(A-12)로 충전시켜 300°C/hr의 승온속도로 Super-Kanthal 전기로에서 소성한 후 로내에서 자연냉각시켰다. 이때 소성온도는 각각 1600, 1650, 1700°C이었으며 유지시간은 2시간이었다.

2.5. 합성분체 및 소성시편의 특성분석

합성된 각 분체의 일분해, 미반응물의 잔존여부 그리고 결정화온도를 알아보기 위해 열분석기(951 Thermogravimetry Analyzer, Dupont Instruments, 미국)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 DTA를 행하였으며, 결정상 및 상전이를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(D-Max.3, Rigaku, 일본)을 하였다. 각 온도 및 조성에서 합성된 분체의 입자크기 및 형태 등의 미세구조를 관찰하기 위하여 전자현미경(H-600, Hitachi, 일본)으로 관찰을 하였다. 합성된 각 분체의 비표면적은 Surface Area Analyzer (Flow-Sorb II-2300, Micromeritics, 미국)를 사용하여, BET법(single point method)에 의해 비표면적을 측정하였다.

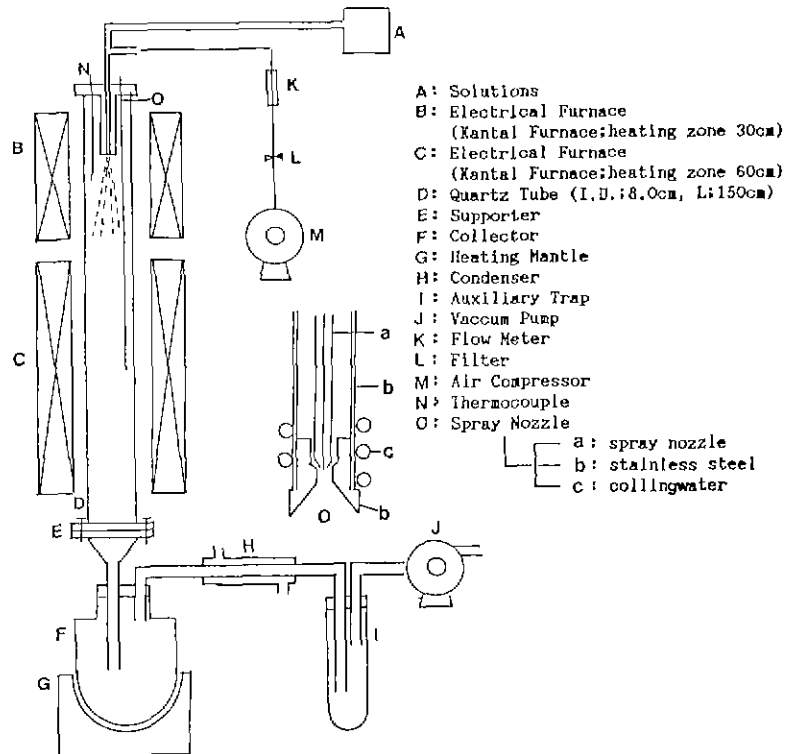


Fig. 2. Apparatus for spray pyrolysis.

소결시편의 밀도측정은 KSL 3114 규격에 준하여 행하였으며 상대밀도는 부피밀도와 이론밀도(3.987g/cm³)와의 백분율로 하였다. 소결시편을 1450℃에서 한시간 동안 열에칭하고 초음파세척한 후 전자현미경과 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 소성온도 및 조성에 따른 입자성장과 미세구조변화를 알아보기 위하여 Image analyzer (Model Q-520)를 이용하여 평균입경과 입도분포로부터 표준편차를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발용액의 물리적 성질 및 분무 액적 크기

질산알루미늄만 용해시킨 용액과 질산알루미늄에 질산

마그네슘을 첨가해서 용해시킨 출발용액의 물리적 성질 측정결과를 Table 2에 나타내었는데 특히 표면장력은 많은 변화를 보이고 있다. 2류체노즐로 부터 고속으로 분무시킨 액적의 평균크기는 Nukiyama와 Tanasawa에 의해 제안된 실험식¹⁸⁾에 잘 따르는 것으로 알려져 있으므로 본

Table 2. Physical Properties of Solutions.

Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Conc. (mol/liter)	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Conc. (Oxide Base) (wt%)	Density (g/cc)	Viscosity (cP)	Surface Tension (dyne/cm)
0.6	0.0	0.854	2.325	31.9982
0.6	0.25	0.880	2.370	37.0957

Table 3. Spraying Conditions and Calculated Mean Droplet Sizes of Solutions.

Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Doping Conc. (Oxide Base) (wt%)	Volumetric Flow Rate (m ³ /s)		Relative Velocity of Air to Solution (m/s)	Calculated Mean Droplet Size (μm)
	Air (10 ⁻⁴)	Solution (10 ⁻⁹)		
0.0	1.67	2.67	327.17	11.783
0.25	1.67	2.55	347.88	11.676

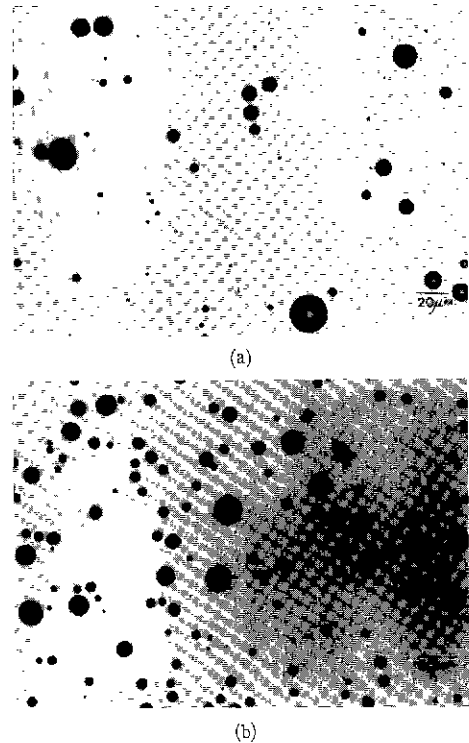


Fig. 3. Photographs of sprayed droplets; (a) 0wt% Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, (b) 0.25wt% Mg(NO₃)₂ · 6H₂O.

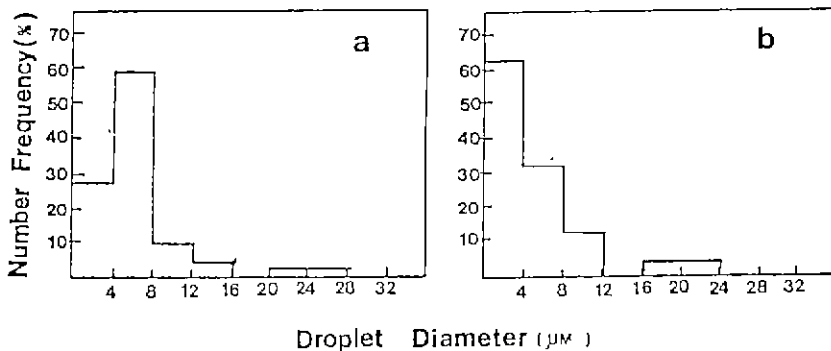


Fig. 4. Droplet size distributions of (a) 0wt% Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, (b) 0.25wt% Mg(NO₃)₂ · 6H₂O.

실험에서도 이 제안식을 이용하여 액적의 평균크기를 계산하고 이를 실측값과 비교하였다. 이 실험식에 이미 구한 출발용액의 밀도, 점도, 표면장력을 대입하였으며, 공기 및 용액의 주입유량은 분무사의 유량계 및 용액용기로 부터의 부피감속속도를 구하여 설정했고, 노즐에서의 상대속도는 각각의 주입유량을 노즐 각각의 단면적으로 나누어 대입하였다. 이렇게 하여 구한 분무조건 및 평균액적크기를 Table 3에 나타내었는데, 평균액적크기는 질산마그네슘을 첨가하지 않은 경우는 약 11.78 μ m, 질산마그네슘을 첨가한 경우는 11.67 μ m였다. 분무액적의 광학현미경 사진은 Fig.3에, 그리고 분무액적의 크기 분포는 Fig.4에 나타내었는데 질산마그네슘을 첨가한 경우가 평균크기도 작으며, 분포는 작은 쪽으로 편향되었음을 보인다.

3.2. 합성분체의 X-선 회절분석

MgO 공급원으로서 질산마그네슘을 첨가한 것과 첨가하지 않은 용액을 900 $^{\circ}$ C와 1000 $^{\circ}$ C에서 분무시켜 얻은 포집분체의 X-선 회절분석 결과는 Fig.5와 같다. 900 $^{\circ}$ C에서 합성한 분체는 비정질상을 띠는 반면, 1000 $^{\circ}$ C의 경우에는 γ -Al₂O₃상이었고 질산마그네슘의 첨가에 따른 차이는 보이지 않는다. 이들 분체를 1100 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간씩 하소하여 얻은 X-선회절분석 결과를 Fig.6에 나타내었다. 900 $^{\circ}$ C나 1000 $^{\circ}$ C에서 합성한 분체를 1100 $^{\circ}$ C에서 각각 한시

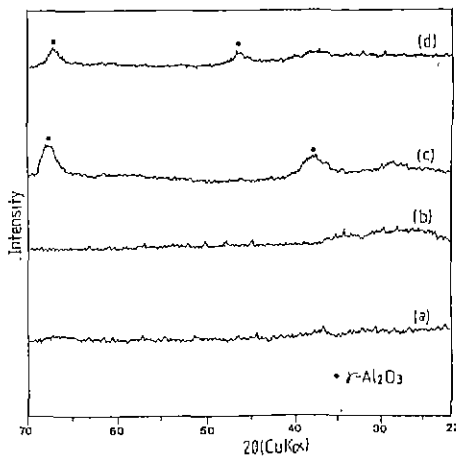


Fig.5. X-ray diffraction patterns of powders prepared at (a) 900 $^{\circ}$ C S.P.-0wt% MgO, (b) 900 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO, (c) 1000 $^{\circ}$ C S.P.-0wt% MgO and (d) 1000 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO.

간씩 하소하였을 경우, 대부분 α 상으로 전이하였다.

3.3. 합성분체의 DTA 분석

900 $^{\circ}$ C와 1000 $^{\circ}$ C에서 합성한 분체의 DTA 결과를 Fig.7에

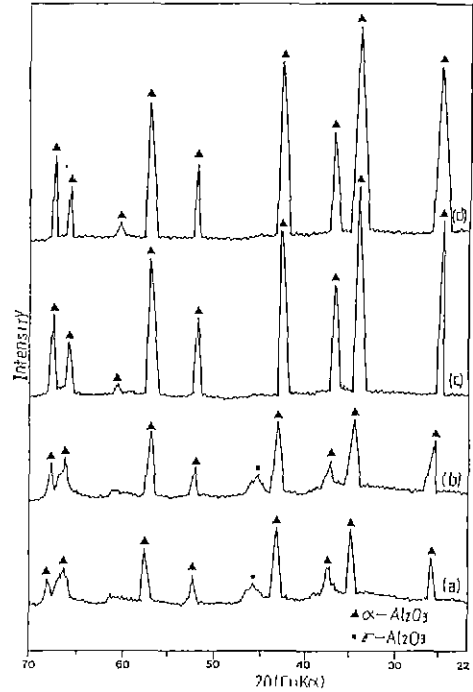


Fig.6. X-ray diffraction patterns of calcined powders at 1100 $^{\circ}$ C for 1h. (a) 900 $^{\circ}$ C S.P.-0wt% MgO, (b) 900 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO, (c) 1000 $^{\circ}$ C S.P.-0wt% MgO and (d) 1000 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO.

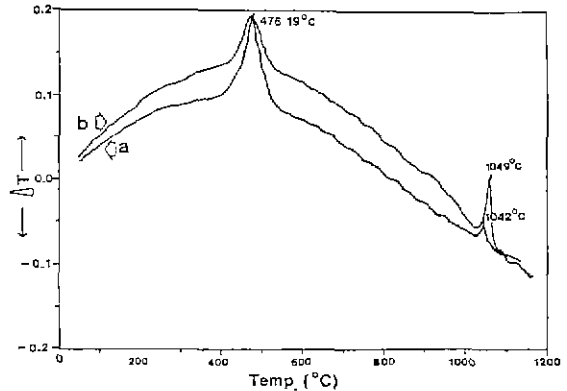


Fig.7. DTA curves of as-prepared powders at (a) 900 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO, (b) 1000 $^{\circ}$ C S.P.-0.25wt% MgO.

나타내었는데 450°C와 1050°C 근방에서 관찰되는 발열피크는 각각 잔류에탄올의 연소에 기인한 것과 알루미늄이 결정상이 γ 상에서 α 상으로의 전이에 의한 것이라고 생각된다.

3.4. 합성분체의 SEM 관찰 및 TEM 관찰

Fig.8, 9는 각각 900°C S.P.-0wt% MgO, 1000°C S.P.-0wt% MgO, 900°C S.P.-0.25wt% MgO, 1000°C S.P.-0.25wt% MgO 분체의 SEM 사진 및 TEM 사진이다. 모든 조성 및 모든 합성온도에서 입자는 대체로 구형을 이루고 있으며 900°C S.P.-0wt% MgO 및 1000°C S.P.-0wt% MgO의 경우에는 그 입도구배가 비교적 크며 요철이 있는 스폰지형 입자와 매끄러운 것이 혼재되어 있다 900°C S.P.-0.25wt% MgO 및 1000°C S.P.-0.25

wt% MgO의 경우 입자의 크기는 0.2~2 μ m이었다. 질산마그네슘의 첨가에 따른 차이를 보면 첨가한 쪽이 비교적 미립이며 구형을 이루고 있는데 이는 분무액적의 크기분포에서도 알 수 있듯이 질산마그네슘을 첨가하게 되면 용액의 물리적 성질이 변하여 액적들의 평균입경이 작은 쪽으로 편향되기 때문이라고 생각된다. 질산마그네슘을 첨가하지 않은 경우는, 분무시 액적크기 자체가 크므로 액적의 가열과정에서 표면이 완전히 고화되기 전에 용액 및 염으로부터 수증기 및 분해가스가 급격한 열분해로 인해 액적 내부에서 연속적으로 발생하여 빠른 속도로 빠져나와 스폰지형 입자 및 중공상 입자가 존재하는 것이라고 생각된다.

본 실험에서 반응관 내에 건조부를 설치하여 급격한 온

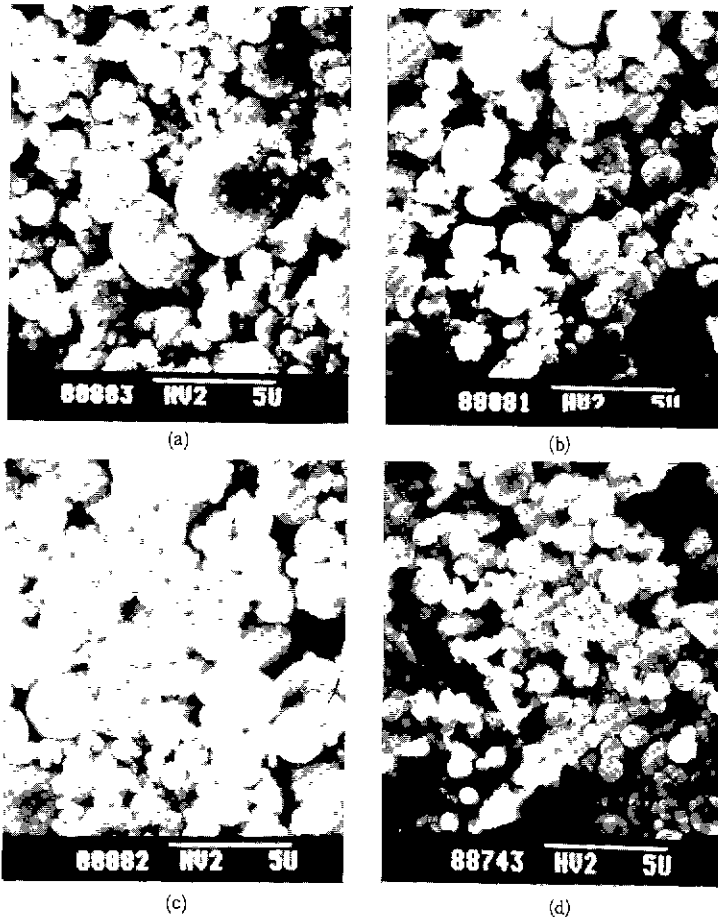


Fig.8. SEM photographs of powders prepared at (a) 900°C S.P.-0wt%, (b) 1000°C S.P.-0wt% MgO, (c) 900°C S.P.-0.25wt% MgO and (d) 1000°C S.P.-0.25wt% MgO.

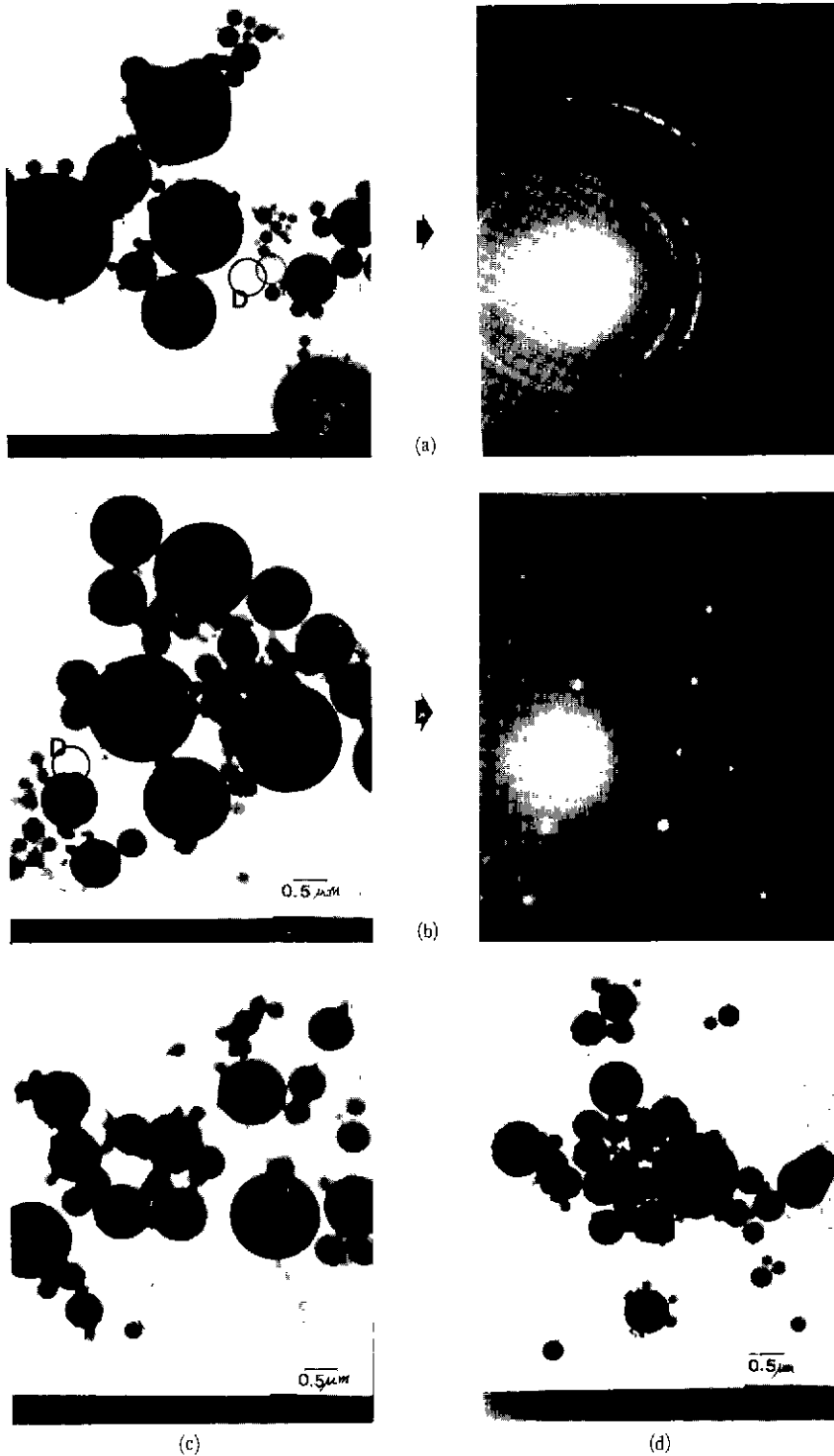


Fig. 9. TEM photographs and electron diffraction patterns of powders prepared at (a) 900°C S.P. - 0wt% MgO, (b) 1000°C S.P. - 0wt% MgO, (c) 900°C S.P. - 0.25wt% MgO and (d) 1000°C - 0.25wt% MgO.

도변화를 줄이므로써 액적내에 포함된 수증기 및 분해가스의 열분해로 인한 압력이 낮아져서 비교적 입자의 형상이 양호하였다.

3.5. 비표면적 측정

각 분체의 비표면적 측정결과는 Table 4와 같다. 분무 온도가 높을수록 비표면적 값이 크게 나타나며, 질산마그네슘을 첨가한 분체의 비표면적 값이 큼을 알 수 있다.

위의 결과로 볼 때, 액적의 물리적 성질과 열분해거동이 최종분체에 큰 영향을 미친다고 할 수 있으며 MgO 첨가원으로서 질산마그네슘을 첨가하여 분체를 제조할 경우 최종분체의 크기가 작아지고 MgO의 분산성이 향상되어 소결체의 밀도 및 미세구조에 바람직한 영향을 미치리라고 예상된다.

3.6. 소결시편의 특성

Fig.10은 900°C S.P.-0wt% MgO 및 1000°C S.P.-0wt% MgO와 900°C S.P.-0.25wt% MgO 및 1000°C S.P.-0.25wt% MgO 분체를 1100°C에서 한 시간 하소

시킨 후 각각 1600°C, 1650°C, 1700°C에서 2시간씩 소결하여 상대밀도를 측정된 결과이다. 질산마그네슘을 첨가하지 않고 합성한 분체는 1700°C에서 소결하여도 95% 정도의 상대밀도를 나타낼 뿐이나 질산마그네슘을 0.25wt% 첨가하여 합성한 분체는 1650°C에서 2시간 소결해서 99% 이상의 상대밀도를 나타낸다 이같은 차이는 MgO 첨가원으로서 질산마그네슘을 첨가하여 합성한 분체는 각 입자내에 MgO 성분이 고르게 분산되어 소결조계로서의 역할을 충분히 해냈다고 생각되며, 이같은 양상은 이전의 수많은 보고^{6,9-12)}와 일치된다. 또한 질산마그네슘을 첨가하

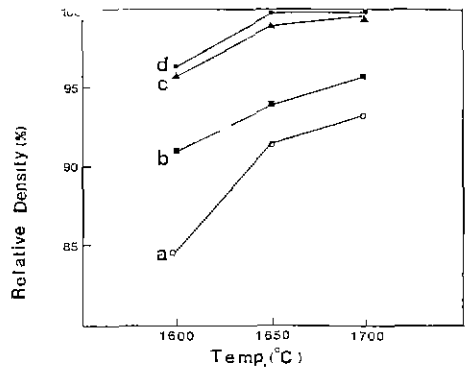


Fig. 10. Relative density sintered at each temperature for 2h; (a) 900°C S.P.-0wt% MgO, (b) 1000°C S.P.-0wt% MgO, (c) 900°C S.P.-0.25wt% MgO and (d) 1000°C S.P.-0.25wt% MgO.

Table 4. BET Surfaces Area of Alumina Powders.

Preparation Temp. (°C)	Doping Content of MgO(wt%)	Surface Area (m ² /g)
900	0	14.82
900	0.25	19.85
1000	0	15.27
1000	0.25	20.28

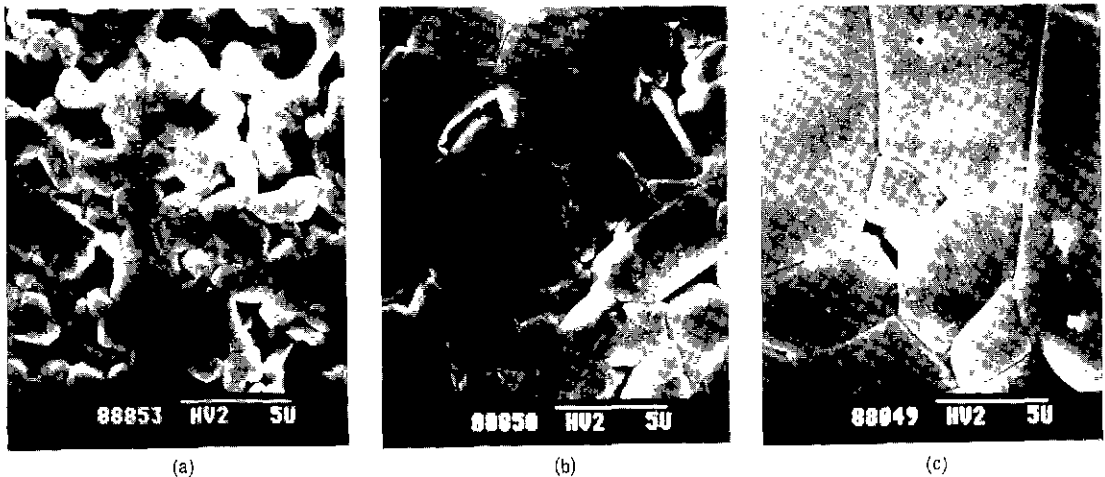


Fig. 11. Microstructure of 900°C S.P.-0wt% MgO specimens at each temperature for 2h. : (a) 1600, (b) 1650 and (c) 1700°C.

지 않고 900°C에서 합성한 분체는 증공상의 입자가 존재하므로 1600°C에서 소결하면 상당히 낮은 밀도값을 나타내지만 입내기공으로 인한 소결밀도의 둔화가 브리리라는 예상과는 달리 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도의 증가율이 상당히 크다.

Fig.11은 900°C S.P.-0wt% MgO를 소결하여 관찰한 SEM 사진이다. MgO 첨가원인 질산마그네슘이 들어가 있지 않았고, 분무온도도 낮아 합성분체가 증공상 및 스펀지형 입자가 다수 존재하며 입도분포가 넓기 때문에 소결체는 불균일하고 기공이 많은 미세구조를 보인다. 소결온도의 증가에 따라 역시 상당한 입자성장을 보이는데 입자의 형상이 매우 불규칙하다. Fig.15에서 나타났듯이 소결온도의 증가에 따른 평균입径의 증가폭이 큰 반면, 표준편차값이 1700°C에서 다소 감소하는 것으로 미루어 소결온도가 증가함에 따라 입자성장이 촉진되어 1700°C에서 거의 전범위에 걸쳐 과대입자성장 및 이방성장이 발생한다고 생각된다.

Fig 12는 1000°C S.P.-0wt% MgO 분체를 소결하여 관찰한 SEM 사진이다. 1600°C에서 소결한 것은 입자의 크기는 작지만 거대기공이 보이며 평균입径 및 표준편차의 양상은 900°C S.P.-0wt% MgO와 유사하다.

Fig.13은 900°C S.P.-0.25wt% MgO 소결시편의 SEM사진이다. 1600°C에서 소결한 것은 입자성장이 억제되어 치밀한 소결체를 얻었다. 간혹 조대한 입자가 눈에 보이지만 입내기공이나 입계에 위치한 기공을 찾아볼

수 없을 정도로 조적이 치밀함을 알 수 있다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라 급격한 입자성장을 관찰할 수 있는데, 이는 분체 자체가 질산마그네슘을 첨가했다 하더라도 분무온도가 낮아 열의 용융으로 인한 매끄러운 표면을 형성하지 못하고 증공상 내지는 스펀지형 입자가 미량 존재하여 소결시 입자가 파괴되면서 MgO의 분산이 어느 특정 부위로 집중되어 과대입자성장의 핵으로 작용하는 것 같다. 아울러 1700°C에서도 입자성장이 완료되지 않고 Ostwald ripening¹⁹⁾에 의해 지속적인 입자잠식현상이 일어나고 있으나 입계 기공은 거의 찾아볼 수 없다.

Fig.14는 1000°C S.P.-0.25wt% MgO 분체를 1600, 1650, 1700°C에서 2시간 소결한 SEM 사진이다. 소결온도의 증가에 따른 입자크기의 변화는 빌로 눈에 띄지 않는다. 다만 1700°C에서 소결한 시편은 부분적으로 과대입자성장이 보인다. 알루미늄에 대한 MgO의 역할에 대한 여러가지 모델 중, 최근에 이론 및 실험적 뒷받침이 되고 있는 것 중에 solute drag mechanism과 selective segregation mechanism 등이 있다. 전자의 경우는 첨가된 Mg²⁺ ion이 입계를 중심으로 분포되어 입계의 이동을 억제시킨다는 설명이며, 후자의 경우는 Mg와 Ca가 서로 다른 입계에 유리되어 입계의 이동속도 차이를 줄여서 입자성장을 억제한다는 것이다. 이같은 설명은 Baik²¹⁾ 등에 의해 실험적으로 최근에 설명되어, MgO의 첨가효과는 진출한 두 가지 기구에 의해 매우 근사하게 설명이 가능하여졌다. 이 두 가지 설명은 MgO의 첨가가 입계이동을

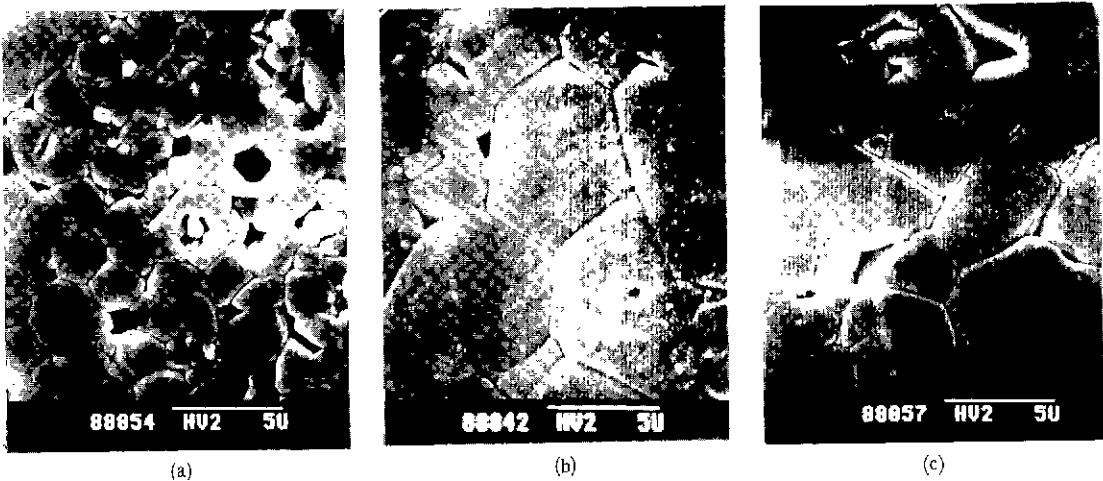


Fig.12. Microstructure of 1000°C S.P.-0wt% MgO specimens at each temperature for 2h. ; (a) 1600, (b) 1650 and (c) 1700°C.

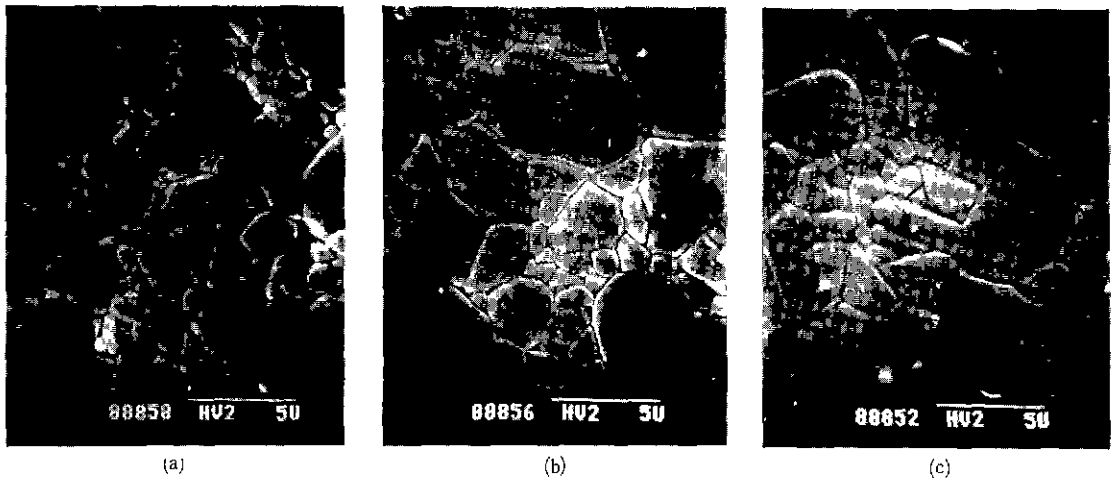


Fig.13 Microstructure of 900°C S.P. -0.25wt% MgO specimens at each temperature for 2h. ; (a) 1600, (b) 1650 and (c) 1700°C.

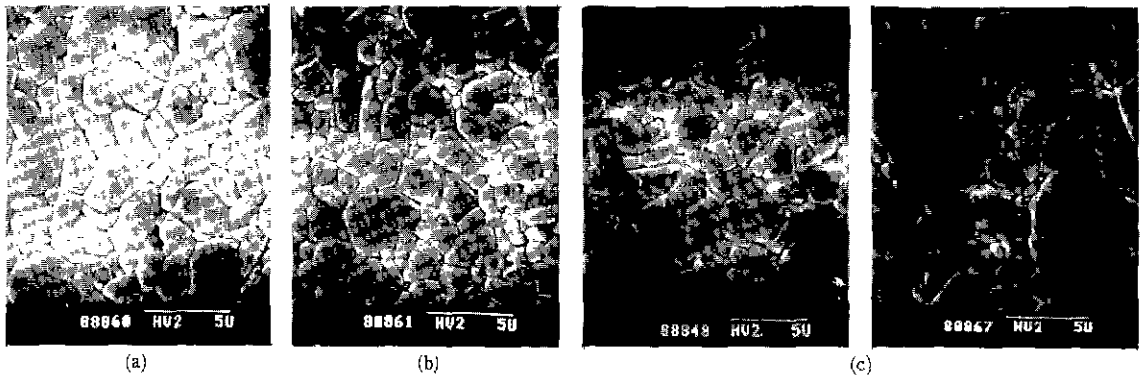


Fig.14. Microstructure of 1000°C S.P. -0.25wt% MgO specimens at each temperature for 2h. ; (a) 1600, (b) 1650 and (c) 1700°C.

저해하는 방식에 대한 견해의 차이이며, 궁극적으로 MgO가 입계의 이동속도를 줄인다는 점에서 일치하고 있다. 본 실험에서도, MgO가 첨가될 경우, Berry⁴⁾ 등이 보고했던 바처럼 입계의 이동도(boundary mobility)를 낮추어서 기공이 입계로부터 탈착이 일어나지 않는 입계입자크기를 증가시켜서, 과대입자성장을 막는다고 생각된다. 1600°C 및 1650°C에서 소성한 시편에서는 입자내 기공을 거의 찾아볼 수 없고 입계에서의 기공도 거의 없는 치밀한 구조를 보이는데, 이는 입계의 이동성을 낮추므로서 소결동안 기공들이 움직이는 입계(moving grain boundary)에 부착되어 머물러 있었다고 추정할 수 있다.

반면, 기공의 이동도(pore mobility)를 증가시켜 과대

입자성장을 막는다고 생각할 수도 있으나 이럴 경우 소결의 최종단계에서 입자크기의 증가를 가져오기 때문에 사진에서 보는 바와 같은 미세구조가 생기지 않으리라고 본다. 이는 각 조성과 소결온도에 따라 Image analyzer를 이용하여 소결체의 입자크기에 대한 평균입경 및 표준편차 그래프인 Fig.15에 나타냈듯이, 1000°C S.P. -0.25wt% MgO는 소결온도에 따른 평균입경이나 표준편차의 값의 증가가 관찰되지 않는 사실로 미루어 짐작할 수 있다.

고상혼합이나 염의 수용액으로 MgO를 첨가할 경우 하소공정을 거쳐 agglomerate를 깨뜨리기 위한 분쇄과정이 선행되어야 하므로 MgO가 분자 스케일로 균일하게 분산되어 있지 않아 효과적인 doping 효과를 기대할 수 없으

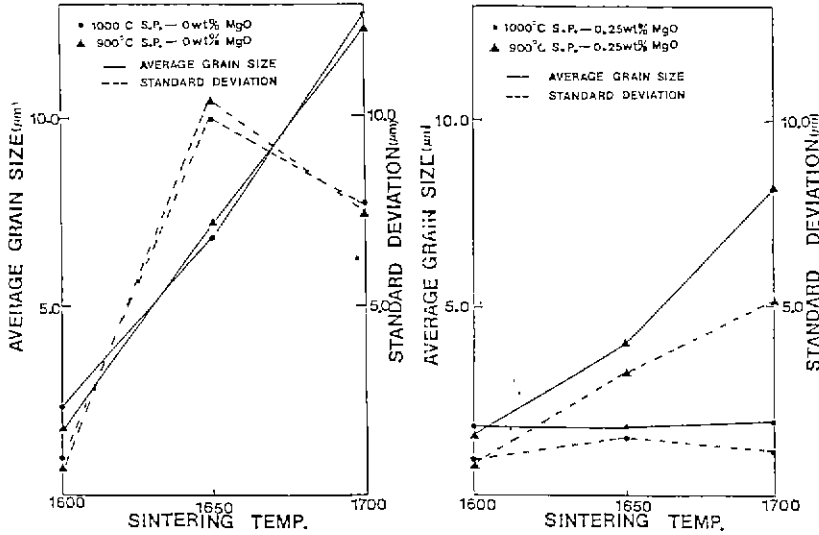


Fig. 15. Average grain size and standard deviation as a function of sintering temperature ; (a) 1000°C S.P. - 0wt% MgO, 900°C S.P. - 0wt% MgO, (b) 1000°C S.P. - 0.25wt% MgO, 900°C - 0.25wt% MgO.

나, 본 방법에 의한 분체합성시 Al, Mg 성분이 한 분체 내에 국한되어 알루미늄과 MgO의 분포가 균일하게, 염의 수용액이나 고상혼합에 의한 첨가방식과는 달리 하소 및 agglomerate를 제거하기 위한 분쇄공정이 필요치 않다. 따라서, 본 실험에서도 agglomerate를 없애기 위한 분쇄공정을 거치지 않았는데도 불구하고 1650°C까지 과대입자성장이 눈에 보이지 않는 것으로 보아 개개의 입자에 MgO가 한정되어 있어 agglomerate의 유무에 상관없이 소결조제로서의 MgO역할이 충분히 발휘되었다고 생각된다. 비록 1700°C에서 부분적인 과대입자성장이 존재하지만 전반적인 입자크기의 증가는 보이지 않고 과대입자성장시 수반되는 입내 기공도 거의 찾아볼 수 없을 정도로 치밀한 미세구조를 띠고 있다.

4. 결론

Al₂O₃에 MgO를 첨가함에 있어, 그 분산성을 극대화하고, 조성상의 균일성을 기대할 수 있는 분무열분해법을 이용하여 Al₂O₃와 MgO-doped Al₂O₃를 합성하고 양자간의 소결성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al₂O₃에 MgO 첨가의 목적으로 질산마그네슘을 첨가한 질산알루미늄 용액의 경우 용액의 물리적 성질의 변화로 액적의 크기 및 열분해거동의 차이에 의해서 생성된 Al₂O₃ 분체는 질산마그네슘을 첨가하지 않은 쪽보다 미립

이며 중공상이 별로 없는 매끄러운 표면을 형성한다.

2) 각 온도에서 합성한 분체의 결정화경도는 900°C에서 비정질, 1000°C의 경우는 γ상 Al₂O₃를 띠며, 1100°C에서 한시간 하소하면 α상으로 전이된다.

3) 분체의 각 부위별에 따른 조성상의 균일화경도는 양호하였다. 각 분체에 MgO가 한정되어 있는지는 확인할 수 없었으나, agglomerate의 존재에도 불구하고 Al₂O₃에 MgO가 소결첨가제로서 충분한 역할을 한 것으로 미루어 MgO의 분산성이 좋음을 알 수 있었다.

[후 기]

"본 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌음"

REFERENCES

1. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Homogeneous Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Powder by Spray Pyrolysis Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10) 1399-1404 (1986).
2. J.H. Park et al., "A Study on the Preparation of MgO-Al₂O₃-SiO₂ System Ceramic Powders by Spray Pyrolysis Method," *J. Kor. Ceramic. Soc.*, **25**(4) 397-407 (1988).

3. A. Kato and F. Tokunaga, "Fine Powders by Spray-Pyrolysis Technique II. Iron Oxide Powders," *J. Powder and Powder Metallurgy, Japan*, **24**(8) 219 (1977).
4. G.L. Messing, T.J. Gardner and R.R. Ciminelli, "Characteristics of EDS-derived Powders," pp. 117 in *Science of Ceramics; Vol.12*, ed. by P. Vincenzinie, Grafiche Galeati, Imola, Italy, (1984).
5. S. Baik, D.E. Fowler, J.M. Blakely and R. Raj, "Segregation of Mg to the (0001) Surface of Doped Sapphire," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5) 281 (1985).
6. K.A. Berry and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Alumina," *ibid.*, **69**(2) 143 (1986).
7. N.J. Shaw and R.J. Brook, "Structure and Grain Coarsening during the Sintering of Alumina," *ibid.*, **69**(2) 107 (1986).
8. Wolfgang A. Kaysser and Marianne Sprissler, "Effect of Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina," *ibid.*, **70**(5) 339 (1987).
9. D.R. Clarke, "Grain Boundary Segregation in an MgO-Doped Alumina", *ibid.*, **63**(5-6) 339 (1980).
10. P.J. Jorgensen, "Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in Alumina," *ibid.*, **48**(4) 207 (1965).
11. P.J. Jorgensen and J.H. Westbrook, "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final Stage Sintering of Alumina," *ibid.*, **47**(7) 332 (1964).
12. W.C. Jhonson and R.J. Coble, "A Test of the Second Phase and Impurity Segregation Models for MgO Entanced Densification of Sintered Alumina," *ibid.*, **61**(4-5) 110 (1978).
13. Richard A. Page, Stephen Spooner and Wayne B. Sanderson, "Pore Evolution during Glow Discharge Sintering of Alumina," *ibid.*, **71**(12) 125 (1988).
14. Sylvie Lartigue and Louisette Priester, "Grain-Boundaries in Fine-Grained Magnesium-Doped Aluminas," *ibid.*, **71**(6) 430 (1988).
15. Stephen J. Bennison and Martin P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Kinetics of Grain Growth in Al_2O_3 ," *ibid.*, **66**, C-90-C-92 (1983).
16. M.P. Harmer and R.J. Brook, "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Alumina," *J. Am. Mat. Sci.*, **15**, 3017 (1980).
17. D.J. Shaw, pp.65 in *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Third Edition, Butterworth & Co, Ltd., (1980).
18. S. Nukiyama and Y. Tanasawa, *Trans. Soc. Mech. Eng., Japan*, **4**, 86 and 138 (1938) ; **5**, 63 and 68 (1939) ; **6** and 117 (1940).
19. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, pp.425 in *Introduction to Ceramics*, Wiley ; New York, (1975).