

## 알콕사이드로부터 알루미나 미분말의 합성과 그 소결특성

김창은 · 이종혁 · 이해욱  
연세대학교 요입공학과  
(1991년 4월 19일 접수)

### Preparation and Sintering Behavior of Alumina Powders Synthesized from Aluminum Alkoxide

Chang-Eun Kim, Jong-Hyuk Lee and Hae-Wook Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received April 19, 1991)

#### 요 약

알루미늄 알콕사이드로부터 에스테르화 반응을 이용하여 알루미나 미분말을 제조한 후 그 분말특성과 소결특성을 연구하였다. 합성한 건조분말을 700°C, 900°C, 1080°C, 1170°C에서 하소하여 얻은 분말의 상은 각각 비정질,  $\gamma$ 상,  $\theta + \alpha$ 상,  $\alpha$ 상이었고, 이들을 소결하였을 때 1170°C에서 하소한 경우 가장 치밀화 소결체를 얻을 수 있었다. 소결 조제는 초기 아세트레이트 형성단계에서 첨가한 경우가 분산성이 뛰어나 가장 효과적이었다. 소결조제로 MgO와  $Fe_2O_3$ 를 동시에 첨가한 경우, 16000°C에서 4시간 동안 상압소결했을 때 98.5%의 밀도를 얻을 수 있었으며, 이것을 승온속도를 조절했을 때 거의 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

The powder characterization and sintering behavior of alkoxide-derived alumina powders prepared by esterification were investigated. The dried powders were calcined at 700°C, 900°C, 1080°C, 1170°C for 1 h. and the resulting crystalline forms were amorphous,  $\gamma$  phase,  $\theta + \alpha$  phase, and  $\alpha$  phase, respectively. The sinterability was best in the case of being calcined at 1170°C. It was most effective to disperse sintering additive in the initial stage from which acetate was formed. At 16000°C for 4 h, 98.5% of relative density was obtained when MgO and  $Fe_2O_3$  were simultaneously doped, and dense sintered body whose density was near theoretical value was obtained when heating schedule was controlled.

#### 1. 서 론

고순도 알루미나는 뛰어난 기계적, 전기적, 화학적, 열적 성질을 지니고 있어서 기계 구조용 재료나 전자 재료, 생체재료 등 그 응용 분야가 광범위하다<sup>1)</sup>. 그러나 이러한 고순도 알루미나는 그 치밀화가 어려워 분체제조 방법이나 여러 가지 소결기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

보통 알콕사이드는 순도가 높고 입도분포가 좁으며 미세한 세라믹 분말을 얻을 수 있는 세라믹 precursor 이어서, 고순도 알루미나 분말의 제조에 많이 이용되어

왔다. 또한 알콕사이드를 사용하여 분말을 제조하면 소량의 금속성분이 다량의 제 2금속성분과 원자단위로 쉽게 혼합될 수 있어, 특히 다성분계에서 입자간의 높은 화학적 균질도를 얻을 수 있는 장점이 있다<sup>2)</sup>. 대부분의 알콕사이드는 낮은 온도에서 물과 반응하여 수화물이나 산화물을 얻는데 이들 수화물이나 산화물의 물리화학적 성질은 온도나 촉매의 영향을 받는 가수분해 속도나 물과 알콕사이드의 몰비에 의해 영향을 받는데<sup>3)</sup>, 알루미늄 알콕사이드의 경우 그 가수분해 속도가 대단히 빨라 여기서 얻어지는 분체는 크기나 형태 등이 불균일해지는 단점을 갖고 있다. 또한 동일한 조건의 알루미늄 분말

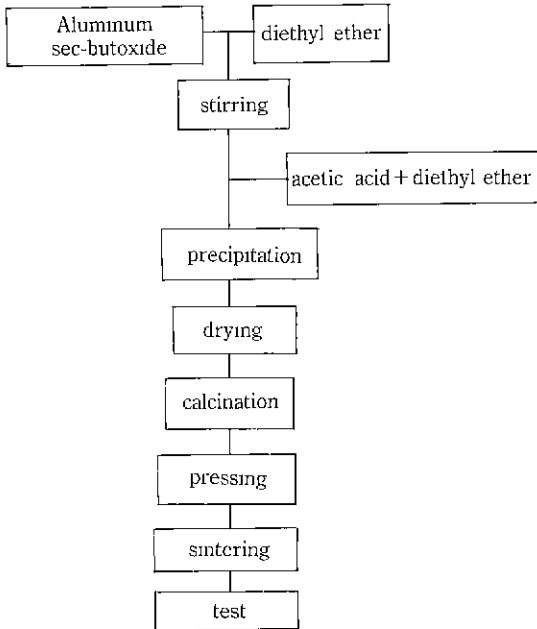


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure.

이라 하더라도 성형밀도, 성형밀도구배, 결합제나, 소결 분위기, 소결조제, 승온속도, 유지시간, 압력 등의 조건에 따라 그 소결성이 변화한다<sup>4,7)</sup>.

따라서 본 연구에서는 최종적인 알루미늄 소결체의 물성에 영향을 미치는 분체를 제조함에 있어 알루미늄사이드에 아세트산을 첨가하여 에스테르화반응을 이용함으로써 균일한 분체를 얻고, 각 소결조건에 따른 이 분체의 소결성을 조사하기 위하여, 합성한 건조분말을 각 온도에서 하소하여 그 분체의 상이나 입자크기, 형태 등이 소결에 미치는 영향과 소결조제의 분산방법이 소결에 미치는 영향, 여러 가지 소결조제의 단독첨가 및 복합첨가가 소결에 미치는 영향 그리고 각 소결조제를 첨가한 상태에서 승온속도가 소결에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말합성

본 실험에 대한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. Al sec-butoxide와 acetic acid를 diethyl ether와 혼합한 용액에 1몰의 알루미늄사이드에 대해 acetic acid 10몰을 첨가하여 침전물을 얻었다. 이때 소결조제의 첨가는 분산성을 높이기 위해 acetic acid 용액에 Mg 공급원과 Fe 공급원으로 각각 Mg-acetate 4수화물과 Fe-nitrate 9수화물을

녹여 알루미늄사이드 용액에 첨가하였다. 이렇게 하여 얻은 침전물 용액에 과잉의 diethyl ether와 acetic acid를 증발시켜 건조분말을 얻었다. 또한 소결조제의 첨가방법에 따른 분산성 효과를 알아보기 위해 위의 방법으로 합성한 건조분말을 1170°C에서 하소하여 얻은 알루미늄 분말에 MgO 분말을 직접 고상으로 섞는 방법과, 알루미늄 분말에 에탄올을 liquid medium으로 하여 MgO 분말을 섞어 24시간 동안 ball-milling을 하여 섞는 방법과, acetic acid 용액에 Mg-acetate와 Fe-nitrate를 녹여, 초기 건조물 단계에서부터 소결조제가 분포되게 하는 방법을 비교하였다.

### 2.2. 하소 및 시편의 제조

하소 온도에 따른 소결성을 알아보기 위하여 700°C, 900°C, 1080°C, 1170°C에서 각각 1시간씩 유지시켜 건조분말을 하소하였다. 이렇게 하여 얻은 분체를 경화강 몰드를 사용하여 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 일축 성형한 다음 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 성형된 시편은 노내에서의 오염을 방지하기 위해 고순도 알루미늄 도가니로 덮고, 같은 성분의 알루미늄으로 충전시켜 각 소결온도까지 10°C/min의 승온속도로 전기로에서 소성하고 각 소결온도에서 4시간 유지시킨 다음, 노내에서 자연 냉각시켰다. 한편 승온속도에 따른 소결성의 변화를 관찰하기 위해 일정한 속도로 승온한 경우(10°C/min)와 900°C까지는 10°C/min, 1300°C까지는 100°C/min, 1600°C까지는 다시 10°C/min로 승온한 경우를 비교하였다.

### 2.3. 합성분말의 특성분말

합성된 분체의 결정상 및 α상으로의 상전이를 확인하기 위하여 X-ray Diffraction(D-Max. 3)를 이용하여 다음과 같은 조건으로 X-선 회절분석을 행하였다[target : CuKα, filter : Ni, power : 30 Kv 10 mA, scanning speed : 8°(2θ)/min, full scale : 2000 cps]. 합성된 분체의 각 열처리 온도에 따른 그 결합상태를 관찰하기 위해 FT-IR spectrometer(Matten Co.)를 사용하여 분석하였다. 합성한 분체의 열분해 및 상변화 특성을 관찰하기 위해 열분석 장치(Santon Redcroft)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1300°C까지 열시차 및 열중량 분석을 행하였다. 각 온도에서 하소한 분말의 입자크기와 입도 분포를 관찰하기 위하여 Autosizer IIc(Marvern Co.)를 사용하여 입도분석을 행하였다. 각 온도에서 하소한 분말의 비표면적 변화를 관찰하기 위하여 Surface Area Analyzer(Micromeritics Co.)를 사용하여 BET법에 의해

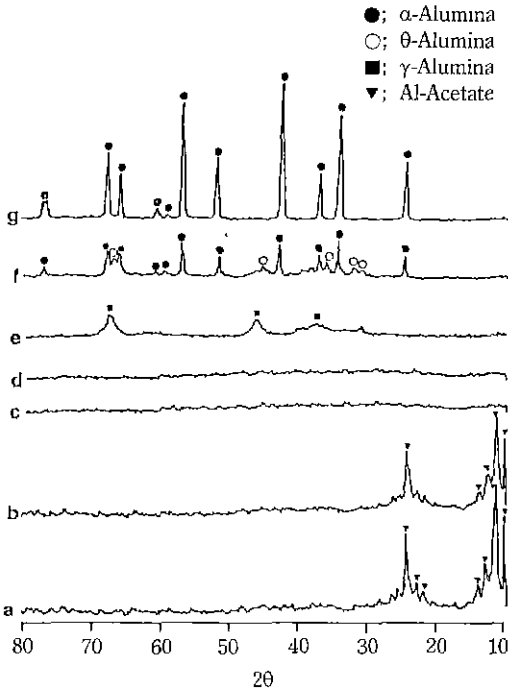


Fig. 2. XRD patterns of powders calcined at each temperature: (a) 90°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 700°C, (e) 800°C, (f), 1080°C, (g), 1150°C.

비표면적을 측정하였다. 각 온도에서 하소한 분말의 크기 및 형태 등의 미세구조와 응집성을 관찰하기 위하여 분체를 에탄올에 분산시키고 탄소피막을 입힌 grid로 시료를 채취하여 진공 건조시킨 다음, 투과전자현미경 (Hitachi Co. M-600)으로 관찰하였다.

2.4. 소결시편의 특성분석

각 온도에서 소결한 시편의 소결성을 알아보기 위하여 KSL 3114 규격에 준하여 밀도를 측정하였다. 상대밀도는 알루미늄의 이론밀도를 3.987 g/cm<sup>3</sup>로 하여 백분율로 나타낸 것이다. 소결시편의 미세구조는 시편을 SiC 연마지와 diamond paste(0.1 μm)로 연마하여, 이 시편을 1400~1450°C 사이의 온도에서(소결밀도가 높은 것은 1400°C에서, 상대적으로 밀도가 낮은 것은 1450°C에서) 1시간 동안 Thermal etching을 행하고 초음파 세척한 후 주사전자현미경(Hitachi Co. M-600)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

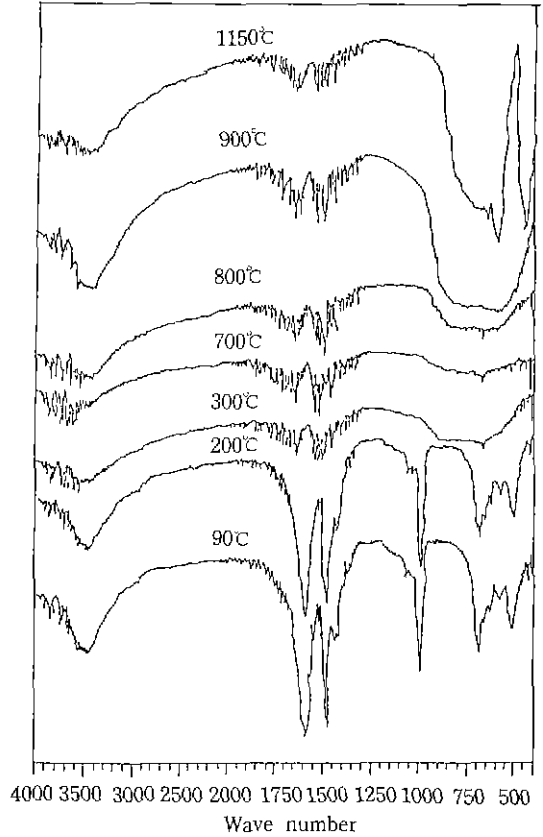


Fig. 3. FT-IR spectra of powders calcined at each temperature.

Fig. 2는 각 온도에서 열처리했을 때의 X-선 회절분석 결과이다. 합성된 분체의 건조물(90°C)은 분석결과 aluminum basic acetate(Al(OH)(OAc)<sub>2</sub>)임을 알 수 있었고, 이 Al-acetate peak는 200°C에서 강도가 약해지다가, 300°C에서 비정질이 나타나는 것으로 보아 300°C부근에서 Al-acetate의 분해가 일어남을 알 수 있었다. 700°C에서도 비정질상이 관찰되었고 800°C에서 γ상, 1080°C에서 θ상과 α상이 공존하였으며 1150°C에서는 α 단일상을 관찰할 수 있었다. Fig. 3에 각 열처리 온도에 따른 FT-IR 분석결과를 나타내었다. CH<sub>3</sub>COO- group의 진동수는 ν<sub>s</sub>(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)가 1145 cm<sup>-1</sup>에서 ν<sub>a</sub>(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)가 1575 cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며 이들의 frequency separation(Δν=130 cm<sup>-1</sup>)은 bidentate acetate ligand의 전형적인 형태이다. 800°C에서 γ알루미나, 1150°C에서 α알루미나의 특성 peak가 600 cm<sup>-1</sup> 부근의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성 peak로 점차 전이해 가는 것으로 보아 열처리 온도에 따른 결정상 변화가 앞의 X-선 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있었다. Fig.

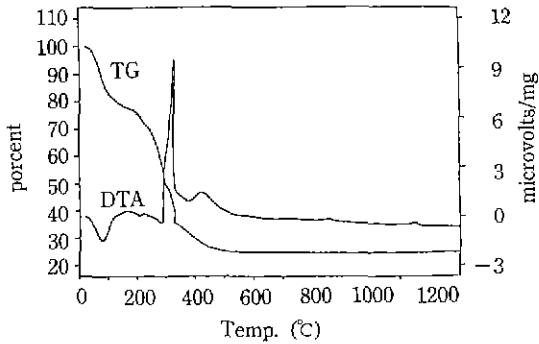
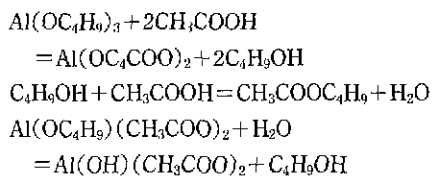


Fig. 4. DTA & TG curves of as-prepared powder.

Table 1. Particle Size Analysis as a Function of Calcination Temperature.

	Mean particle size (nm)
700°C	19.4
900°C	157.4
1080°C	390.7
1170°C	423.6

4에 합성분말의 열분석 결과를 나타내었다. 80°C와 210°C 부근의 흡열 peak는 각각 부차수와 결합수의 증발에 의한 것이며, 330°C, 425°C 부근의 발열 peak는 Al-acetate의 열분해에 의한 것이다. 또한 1150°C 부근의 발열 peak는 α-알루미나의 상전이와 관계된 것이다. 전체 중량감소는 73.8%였으며 대부분의 중량감소는 300°C와 500°C 사이에서 일어났으며, 이는 유기물의 분해에 의한 중량감소가 큰 것으로 인한 결과이다. Table 1에 각 온도에서 하소된 분말의 입도분석 결과와 Fig. 5에 이들 분말의 TEM 사진을 나타내었다. 보통 알루미늄 알록사이드는 가수분해 속도가 대단히 빨라 불균일한 반응이 되기 쉽다. 그러나, 본 연구의 합성방법에서는 에스테르화 반응을 통해 알록사이드와 초산이 반응하여 물이 생성되고 이것이 다시 중간생성물과 반응하여 알루미늄 아세테이트 미분말을 얻을 수 있었다. 그들의 반응식은 다음과 같다.



700°C와 900°C에서 하소된 분말의 평균입경은 19.4 nm,

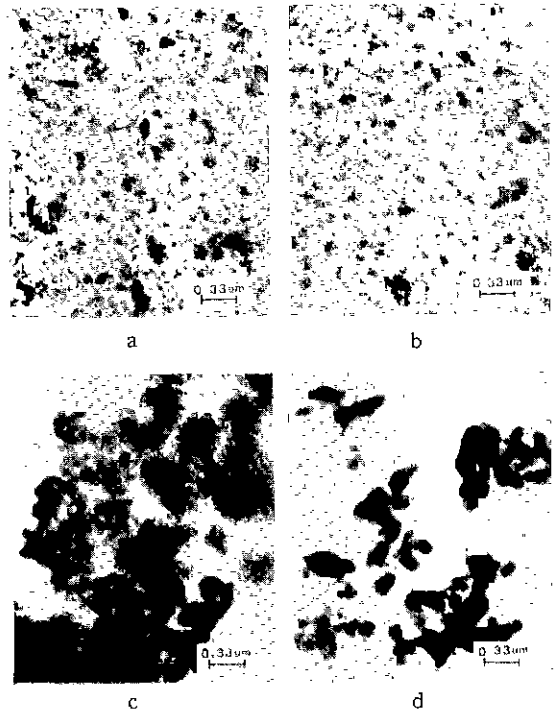


Fig. 5. TEM photographs of powders calcined at each temperature: (a) 700°C, (b) 900°C, (c) 1080°C, (d) 1170°C.

157.4 nm이며, TEM 사진에서 볼 수 있듯이 아주 미세한 입자들이 porous하게 응집되어 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 하소온도가 높아짐에 따라 입자들이 상전이를 하게 되고 이 상전이에 의해 물질이동이 활발하게 되어 1080°C에서는 부분적인 입자의 조대화를, 그리고 1170°C에서는 어느 정도 치밀화가 진행된 입자형태를 관찰할 수 있었다. 1080°C와 1170°C에서 하소된 분말의 평균입경은 390.7 nm, 423.6 nm였다. Fig. 6에 각 온도에서 열처리한 분말의 비표면적 값의 변화를 나타내었다. 전조물의 경우 373.7 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적 값을 나타내었고 이를 900°C하소한 경우 99.04 m<sup>2</sup>/g, 1080°C의 경우 30.73 m<sup>2</sup>/g, 1170°C의 경우 12.5 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다.

### 3.2. 각 소결 조건이 소결에 미치는 영향

#### 3.2.1. 소결조제의 첨가방법이 소결에 미치는 영향

알루미나에 소결조제로 MgO를 첨가할 때는 소결온도에서 용해 한계(solubility limit) 이하(250 rpm at 1630°C under vacuum)<sup>8)</sup>를 첨가할 때 치밀화 속도뿐 아니라 정상적인 입자성장 속도(normal grain growth)도 증진시킨다<sup>9)</sup>. 이때 용해한계 이상일 때는 제 2차상(second

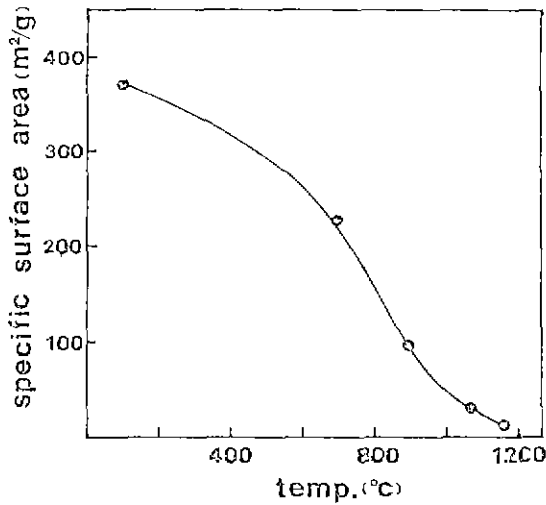


Fig. 6. Specific area curve as a function of calcination temperature.

phase)이 생기고 이것은 입자성장을 억제하는 역할을 하고, 이 때문에 치밀화에 좋지 못한 영향을 미친다<sup>9)</sup>. 그러므로 2차상 형성으로 인해서 생기는 영향을 막기 위해서는 MgO를 용해한계의 양만큼 넣고 이를 완전히 분산시켜야 한다. 그러나 알루미늄에 첨가하는 MgO의 양이 0.03 wt%로 매우 적기 때문에 이를 철저히 분산시키는 것은 매우 힘들다. 본 연구에서는 소결조제의 분산성이 소결에 미치는 효과를 알아보기 위하여 알루미늄 분말에 MgO 분말을 고상으로 섞는 방법과, 에탄올을 매개체로 하여 MgO 분말을 wet ball-milling 하는 방법, 그리고 소결조제를 더욱 균일하게 분산하기 위하여, 알콕사이드에 acetic acid를 첨가하여 알루미늄 아세테이트를 만드는 단계에서 acetic acid 용액에 미리 Mg-acetate를 첨가하여, 침전되는 알루미늄 아세테이트에 Mg가 균일하게 분포하여, 이를 하소하여 최종적으로 생성되는 분체인 알루미늄에 MgO가 균일하게 분포하게 하는 방법을 비교하였다.

각 분산방법으로 소결조제인 MgO를 첨가하여 1600°C에서 4시간 동안 소결했을 때의 소결밀도 값을 Table 2에 나타난 바와 같이 알콕사이드에 acetic acid를 첨가할 때, 소결조제 성분인 Mg-acetate를 acetic acid 용액에 미리 녹여 첨가한 경우가 분말대 분말의 고상으로 섞은 경우나, 이를 24시간 동안 wet ball-milling한 경우보다 소결밀도가 가장 높았다.

이러한 결과는 소결조제의 분산정도에 따라 밀도 값의 차이가 난 것으로 생각되며 전자의 경우가 분산성이 제일

Table 2. Densities Sintered at 1600°C for 4 h as a Function of Sintering Additive Dispersing Method.

	Solid state mixing	Mixing by milling	Initial stage mixing
밀도 (%)	3.67 (92.0%)	3.80 (95.4%)	3.89 (97.5%)

좋았던 것은, 첫째로 Mg 성분 공급원으로 사용한 Mg-acetate 4수화물의 분자량이 214.46으로 MgO 분자량의 약 5.4배가 되어 분산성 향상을 가져왔고, 둘째로 초기 알루미늄 아세테이트 형성단계에서 Mg가 어떤 형태로 결합하고 있다가 이것이 하소되면서, 즉 알루미늄 아세테이트가 분해되고 알루미늄산화물의 전이가 일어날 때 MgO로 되면서 전체적으로 균일하게 분포한 결과로 생각된다.

3.2.2. 하소온도(결정상)가 소결에 미치는 영향

보통 치밀한 소결체를 얻기 위한 최적의 하소조건은 분말의 성형밀도와 하소 동안에 일어나는 분말의 조대화나 인한 활성화의 저하 사이에 균형을 맞춘 온도이어야 한다<sup>10)</sup>. 본 연구에서는 건조상태의 알루미늄 아세테이트를 각 온도로 하소하였을 때의 분말의 상태에 따른 소결성을 조사하였다.

Fig. 7에 소결조제로 MgO를 첨가한 성형체와 소결조제를 첨가하지 않은 성형체의 성형밀도와 이들 성형체를 1600°C에서 4시간 동안 소결한 소결체의 밀도와 수축율을 나타내었다.

각 성형체의 성형밀도는 소결조제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두, 700°C가 1.05 g/cm³, 900°C가 1.15 g/cm³, 1080°C가 1.53 g/cm³, 1170°C가 1.67 g/cm³으로 나타났는데 이는 700°C나 900°C의 경우 그 상이 비정질과 γ상으로 각 상의 분말자체 밀도가 낮을뿐 아니라, 분말의 TEM 사진에서 관찰했던 바와 같이 입자의 크기는 아주 미세하나 입자들이 아주 porous하게 응집되어 있음으로 인한 결과이다. 이에 비해 하소온도가 높아짐에 따라, 나타나는 각상이 θ+α, α상으로 입자 자체의 밀도가 높아 질뿐 아니라, 상전이가 일어남으로 인해 물질이동이 빨라져 입자가 조대화해짐에 따라 어느 정도 치밀한 구조를 갖게됨으로 인해 성형밀도가 높아졌다.

소결조제를 첨가하지 않은 경우의 소결밀도는 700°C 하소분말의 경우 2.85 g/cm³, 900°C의 경우 2.65 g/cm³, 1080°C의 경우 3.26 g/cm³ 그리고 1170°C의 경우 3.63 g/cm³였다. 900°C와 1080°C가 1170°C의 경우 보다 소결

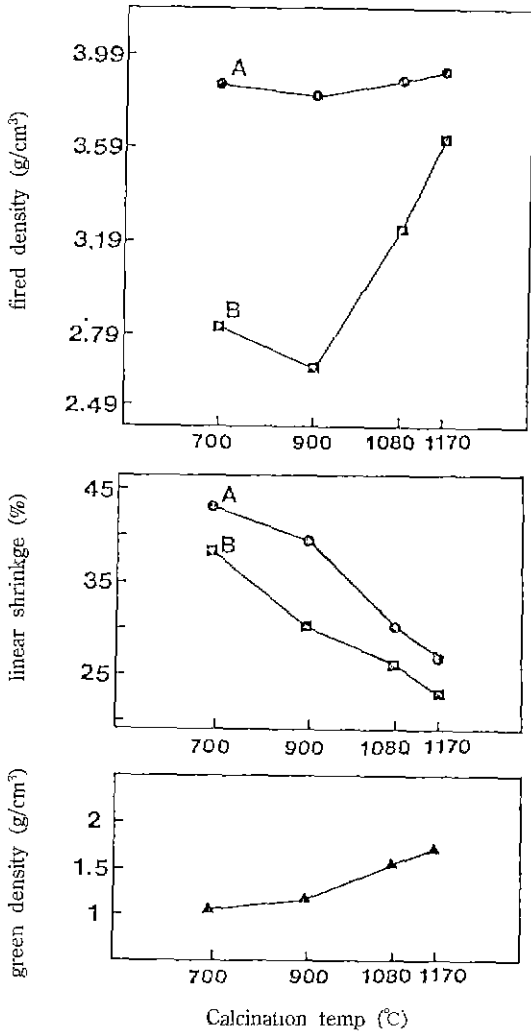


Fig. 7. Green density, fired density (sintered at 1600°C for 4 h) and linear shrinkage curve as a function of calcination temperature: (a) MgO doped, (b) undoped.

밀도가 낮은 것은 성형밀도의 차이에 의한 것일뿐 아니라 상전이가 일어나므로 인한 입자자체의 수축에 의한 부피차이로 인해 기공이 생기고 이러한 기공이 입체내에 분포하여 쉽게 제거되지 않은 결과로 생각된다. 또한 900°C나 1080°C가 1170°C의 경우보다 비표면적 값이 커서 반응성이 좋아 소결에 유리할 것으로 예상했으나, 비표면적 값이 이와 같이 상전이와 관계되어 있을 때는 소결에 큰 영향을 못미침을 알 수 있었다.

또한 수축율은 700°C와 900°C의 경우가 43.5%, 39.7%로 상당히 큰 값을 나타내었는데 이것 또한 소결 중에

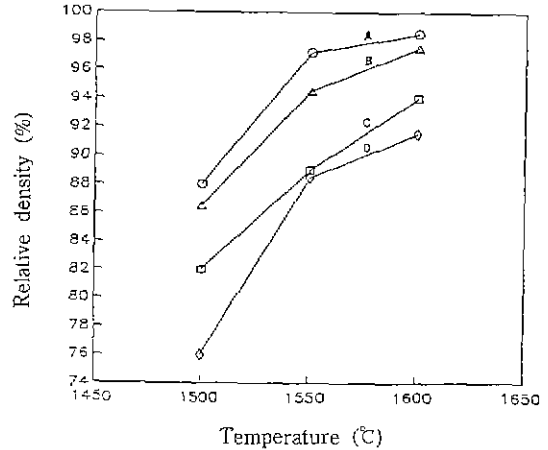


Fig. 8. Relative densities sintered with various additives as a function of temperature: (A) codoped, (B) MgO doped, (C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (D) undoped.

상전이가 일어나고, 입자자체의 수축이 일어나면서 소결이 진행되기 때문이다.

반면 소결조제를 첨가한 경우, 각 하소온도에 열처리한 시편의 소결밀도는 3.84 g/cm<sup>3</sup>, 3.81 g/cm<sup>3</sup>, 3.87 g/cm<sup>3</sup>, 3.89 g/cm<sup>3</sup>로 각 경우의 경향은 소결조제를 첨가하지 않은 경우와 일치하나, 그 차이의 정도가 전자에 비해 크지는 않았다. 이는 MgO가 상전이로 인해 생긴 기공의 이동도를 증가시키고, 과대입자 성장으로 생기는 입체내 기공을 막아, 기공이 소멸될 때까지 입체를 따라 움직였기 때문에 소결을 도운 결과로 생각된다.

한편 두 경우 모두 700°C에서 하소한 경우(비정질)가 900°C에서 하소한 경우(γ상)보다, 성형밀도가 낮음에도 불구하고 소결밀도가 높았는데, 이는 비정질의 소결거동과 결정질의 소결거동의 차이 때문이다. 즉, 물질 이동의 기구가 비정질은 점성유동에 의해 일어나고 결정질은 확산에 의해 일어나는데, 물질 이동은 확산보다는 점성유동에 의해 더 빨리 일어남으로 인해<sup>11)</sup> 비정질의 경우가 γ상의 경우보다 소결성이 떨어진 것으로 생각된다.

그러나 이런 비정질상의 성형체는 기공의 크기가 아주 작고 분포가 균일한 gel과 같은 구조가 아님으로 인해 입자가 어느 정도 치밀하여 성형체의 성형밀도가 높은 α단일상의 경우 보다는 밀도가 떨어진 것으로 생각된다.

### 3.2.3. 소결조제의 종류가 소결에 미치는 영향

Fig. 8에 소결조제를 첨가하지 않은 알루미늄의 소결조제로 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 이 둘을 동시에 첨가하여 승온속도 10°C/min로 각 온도까지 승온한 시편들의 상

**Table 3.** Densities of Sintered at 1600°C for 4 h: (A) Constant Heating Rate, (B) Controlled Heating Rate.

	MgO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	MgO doped	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> doped	undoped
A	3.93(g/cm <sup>3</sup> ) (98.5%)	3.89(g/cm <sup>3</sup> ) (97.5%)	3.75(g/cm <sup>3</sup> ) (94.0%)	3.65(g/cm <sup>3</sup> ) (91.5%)
B	3.95(g/cm <sup>3</sup> ) (99.0%)	3.96(g/cm <sup>3</sup> ) (99.3%)	3.77(g/cm <sup>3</sup> ) (94.5%)	3.69(g/cm <sup>3</sup> ) (92.5%)

대밀도 값을 나타내었다.

소결조제를 첨가하지 않은 경우는 1500°C에서 1550°C로 온도를 높일 때 밀도 값은 76%에서 87.5%로 그 치밀화 속도가 빠른 반면, 1550°C 이후 온도가 증가함에도 불구하고 밀도 값의 증가속도가 크지 않고 1600°C에서 91.5% 정도의 밀도 값을 나타내었다.

반면 MgO를 첨가한 경우와 MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우는, 1600°C에서 각각 상대밀도 97.5%, 98.5%의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

MgO를 첨가한 경우의 이러한 소결성 향상 효과는 Mg의 입계 편석이 입계 이동을 저하시키기 때문이라는 solute drag mechanism<sup>12)</sup>, 그리고 소결조제를 첨가하지 않은 시편에서는 Ca의 불균일한 편석으로 생긴 입계이동도 차이로 과대입자 성장이 일어나지만 MgO를 첨가시킨 시편에서는 Ca와 Mg의 반발로 Ca가 편석되어 있지 않은 입계에 편석된 Mg의 효과로 입계간의 이동도 차이를 감소시켜 과대입자 성장을 억제하고 균일한 입자의 성장을 촉진한다는 selective segregation mechanism<sup>13)</sup>으로 잘 설명된다. 또한 최근의 연구에 의하면 MgO의 첨가로 불순물 특히 Si<sup>4+</sup>의 용해도를 증가시키므로 액상을 감소시키거나 제거하여 화학적 불균일성의 효과를 감소시켜 과대입자 성장 억제효과를 나타낸다는 설명도 있다<sup>14)</sup>.

보통 FeO를 소결조제로 첨가할 때는 소결 초기단계에서 표면확산(surface diffusion)을 증진시켜 입자성장을 촉진한다고 보고되어 있다<sup>15)</sup>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 본 연구에서는 순수한 알루미늄의 경우 보다 대체적으로 높은 밀도 값을 가지나 1600°C에서 94% 정도의 밀도 값을 나타내어, 소결의 최종단계에서 Fe가 치밀화에 영향을 못미침을 확인할 수 있었다.

그러나, MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우는 MgO를 단독으로 첨가했을 때보다 높은 밀도 값을 나타내었는데, 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결 초기단계에서 표면확산에 의한 입자 성장을 촉진시키고, MgO가 소결 말기단계에서 치밀화

속도를 증가시킴으로 인한 결과이다.

### 3.2.4. 승온밀도가 소결에 미치는 영향

Table 3에 각 소결조제를 첨가한 알루미늄 분말을 승온속도를 달리하여 1600°C까지 승온했을 때의 소결체의 밀도 값을 나타내었다. A의 경우는 10°C/min의 일정한 속도로 1600°C까지 승온했을 때의 결과이고 B의 경우는 900°C까지는 10°C/min, 1300°C까지는 100°C/min, 다시 1600°C까지는 10°C/min로 승온한 경우의 결과이다.

보통 승온속도 조절에 의한 소결기술은 표면확산(surface diffusion)에 의해 치밀화는 일어나지 않고 입자조대화(particle coarsening)만 일어나는 저온단계에서 승온속도를 빨리하고, 체적확산(volume diffusion)이 일어나 치밀화가 진행되는 고온부에서 승온속도를 낮추는 것이 그것이다<sup>16)</sup>.

일반적으로 알루미늄의 경우 약 1000°C에서 표면확산이 일어나고 약 1300°C에서부터 치밀화가 빨리 진행되므로 본 실험에서는 B의 승온 schedule을 따랐다.

그 결과 소결조제의 종류에 관계없이 약간의 밀도 증가를 관찰할 수 있었고 특히 MgO를 첨가했을 경우 밀도증가의 정도가 가장 컸다. 전체적인 밀도증가는 치밀화에 불리한 저온단계를 빨리하고 고온영역에서 상대적으로 시간을 끌어감으로 인한 밀도증가로 생각되어 기존의 보고와 일치한다.

다만, 승온속도를 10°C/min로 일정하게 한 경우(A의 경우), MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 단독으로 첨가한 경우는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 저온부에서 입자성장을 촉진시켜 초기 소결속도를 증가시켜 좋은 영향을 미쳤으나, 승온속도를 조절한 경우(B의 경우)는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 입자성장을 증가시키는 영역을 빨리 진행시켜버림으로 인해 A와 B의 차이가 MgO 첨가의 경우 보다 소결밀도의 증가 정도가 떨어진 것으로 생각된다.

### 3.2.5. 소결체의 미세구조 관찰

Fig. 9와 Fig. 10은 각 소결조제를 첨가하여 10°C/min의 일정한 승온속도로 1600°C까지 승온한 경우와 승온속도를 조절하여 1600°C까지 승온하여 얻은 소결체의 미세구조 사진이다.

Fig. 9에서 MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우와 MgO를 첨가한 경우는 비교적 치밀화 미세구조를 관찰할 수 있으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우와 소결조제를 첨가하지 않은 경우는 과대입자 성장과 입계내에 존재하는 기공을 관찰할 수 있었다.

Fig. 10에서는 Fig. 9에서의 각각의 소결체보다 전체적으로 치밀한 미세구조를 가지며, MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우와 MgO를 첨가한 경우는 과대입자 성장이나

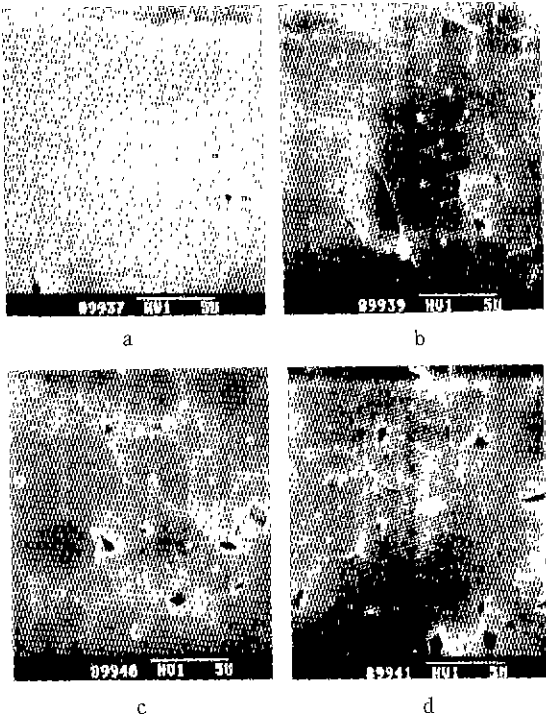


Fig. 9. SEM photographs of sintered body heated to 1600°C for 4 h at a constant rate: (A) codoped, (B) MgO doped, (C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped, (D) undoped.

기공이 거의 없는 아주 치밀한 미세구조를 관찰할 수 있다.

#### 4. 결 론

알루미늄 알루미늄산화물로부터 에스테르화 반응을 이용하여 알루미늄 분말을 얻어 그 분말특성 및 소결특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에스테르화 반응을 이용하여 가수분해 속도를 조절한 결과 균일하고 미세한 침전물을 얻을 수 있었으며 이것의 열분해에 의해 소결성이 우수한 알루미늄 미분말을 얻을 수 있었다.
2. 90°C에서 건조한 침전물은 알루미늄 아세테이트였고, 이를 300°C에서 열처리 하였을 때 나타나는 상은 비정질이었으며, 800°C에서  $\gamma$ 상, 1080°C에서  $\theta + \alpha$ 상 1150°C에서  $\alpha$ 알루미늄 단일상이 관찰되었다.
3. 용액반응 단계에서부터 소결조제를 분산시키는 방법이 분말대 분말의 고상혼합이나 wet ball-milling에 의한 첨가방법보다 소결성이 좋게 나타나 효과적임을 알

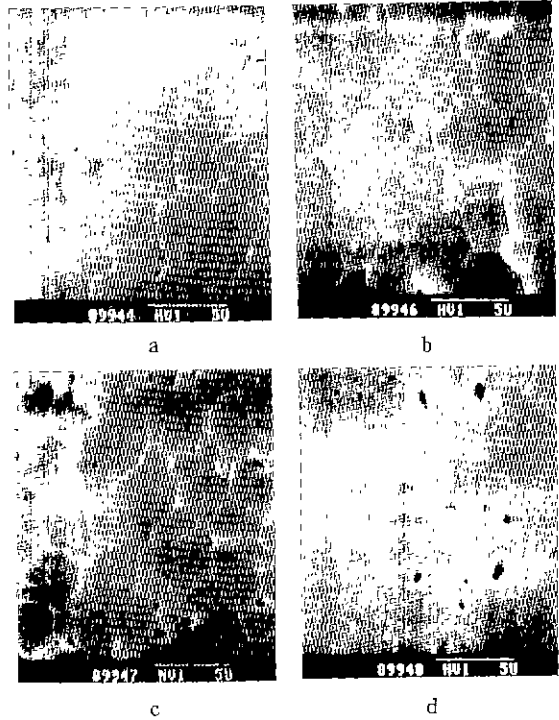


Fig. 10. SEM photographs of sintered body heated to 1600°C for 4 h at a controlled rate: (A) codoped, (B) MgO doped, (C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped, (D) undoped.

수 있었다.

4.  $\alpha$ 상 분말을 소결했을 때가 비정질,  $\gamma$ 상,  $\theta + \alpha$ 상의 경우보다 소결밀도가 높았으며, 소결조제로 MgO를 첨가했을 때 이들의 밀도차가 크지 않음을 알 수 있었다.
5. 소결조제로 MgO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 동시에 첨가한 경우와 MgO를 첨가한 경우, 10°C/min의 승온속도로 1600°C에서 4시간 동안 상압소결한 결과 이론밀도의 97.5%, 98.5%의 소결체를 얻을 수 있었으며, 이것을 승온속도 조절했을 때 이론밀도의 99%, 99.3%의 아주 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

#### REFERENCES

1. W.H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Soc Dawahl W. et al., Ber. Dtsch. Keram. Ges., **41**, 85-96 (1964).
2. David, W. Johnson Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).
3. David Segal, "Development of the Sol-Gel Process for



- Alkoxides," in *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials* pp.63-75 (1986).
4. 김해두, "알루미나의 미세구조 제어," *요업재료의 과학과 기술*, **3**(3), 229-237 (1988).
  5. M.P. Hamer and R.J. Brook, "Fast Firing Microstructural Benefits," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **80**, 147-14 (1981).
  6. H.P. Cahoon and C.J. Christensen, "Sintering and Growth of Alpha-Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 337-344 (1956).
  7. R.L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmospheres," *ibid*, **45**, 123-127 (1962).
  8. S.K. Roy and R.L. Coble, "Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide," *ibid*, **51**, 1 (1968).
  9. J.G. Peelen, *Mater. Sci. Res.*, **10**, pp.443 (1968).
  10. S. Kato, "酸化物の焼結成とその母體: アルシナを中心として," *Ceramics Japan*, **11**, 1101-1108 (1976).
  11. C. Jeffrey Brinker, "Sintering" in *Sol-Gel Science*, pp. 675-738 (1990).
  12. J.W. Cahn, "The Impurity-drag Effect in Grain Boundary Motion," *Acta Metall.*, **10**, 789-798 (1962).
  13. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, c90-c92 (1983).
  14. R.L. Coble *et al.*, "Effect of Chemical Inhomogenities on Grain Growth and Microstructure in Alumina," *ibid*, **72**(1), 130-136 (1989).
  15. W.R. Rao and I.B. Cutler, "Effect of Iron Oxide on the Sintering Kinetics of Alumina," *ibid*, **56**, 588-593 (1973).
  16. M.L. Huckabee and H. Palmour III, "Rate controlled Sintering of Fine Grained Alumina," *Ceram. Bull.*, **51**, 574-576 (1972).