

## Microwave로 가열한 알루미나의 소결 및 입성장 거동

김도형 · 오성록 · 김종희  
한국과학기술원 무기재료공학과  
(1992년 2월 13일 접수)

### Densification and Grain Growth of Alumina Heated by Microwave

D.-H. Kim, S.R. Oh and C.H. Kim  
Dept. of Ceramic Science and Engineering, KAIST  
(Received February 13, 1992)

#### 요 약

가정용 전자오븐(2.45 GHz, 700 W)을 이용하여 알루미나의 microwave 소결을 시도하였다. 상대적으로 microwave 흡수율이 좋은 지르코니아계 단열재를 사용함으로써 단열재에 의한 예열 및 시편가열의 2단계를 거쳐 분당 약 500°C 정도의 빠른 속도로 승온하는 것이 가능하였다. Microwave로 소결한 알루미나는 통상적인 상압소결 방법에 비하여 같은 소결밀도에서 훨씬 작은 평균입경을 갖는 것을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과는 급속한 승온속도와 microwave의 효과 등에 의하여 입성장속도에 대한 치밀화의 속도 비가 현저히 증가되기 때문인 것으로 분석되었다.

#### ABSTRACT

As compared with conventional sintering, rapid heating in microwave system could enhance sinterability and final properties of alumina with a very short sintering time. In this study microwave sintering was performed using zirconia brick as a reaction chamber which was positioned in a 2.45 GHz(700 W) multimode microwave cavity. Microwave-sintered alumina showed high density and smaller grain size than conventionally sintered alumina because the ratio of densification rate/grain growth rate was increased by rapid heating.

#### 1. 서 론

세라믹스를 소결함에 있어서 microwave를 열원으로 사용할 경우 여러가지 장점들이 기대되고 있다. Microwave 소결법은 초급속 가열을 통하여 소결시간을 크게 단축시키고 에너지 효율을 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라, 또한 소결하고자 하는 재료를 발열체를 사용하지 않고 자체부피발열(self volumetric heating)을 시킴으로써 균일한 가열을 가능케하여 미세구조와 물성의 향상을 도모할 수 있는 것으로 알려지고 있다.<sup>1-3)</sup> 또한, 각각의 재료에 대한 microwave의 선택적 가열(selective heating) 특성을 이용할 경우 난소결성 세라믹 복합재료를 보다 용이하게 소결하는 것도 가능하리라 기대되고 있다.<sup>4-6)</sup>

그러나 microwave 소결법은 이제 막 그 연구가 시작되고 있는 단계에 있는데, 가열 특성 및 microwave와

재료의 상호반응, 그리고 출력, 온도, 분위기 등 여러가지 변수들의 영향이 정확히 규명되고 있지 않아 아직까지 많은 연구의 필요성이 남아있다. 따라서 본 연구에서는 microwave를 열원으로 이용하여 알루미나( $Al_2O_3$ )를 소결하면서 microwave에 의한 가열특성을 알아보고자 하였으며 microwave 소결법에 의해 얻은  $Al_2O_3$ 의 미세구조를 일반적인 상압소결법에 의해 얻은  $Al_2O_3$ 의 미세구조와 비교 관찰함으로써 microwave가  $Al_2O_3$ 의 소결에 미치는 영향을 고찰해 보고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 사용 분말

본 연구에서 사용한  $Al_2O_3$  분말(AKP-20, 일본 住友化學)은 순도가 99.99%이며, 0.54  $\mu m$ 의 평균입경을 갖고 있었다. MgO는  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (일급시약, 일본 國產

化學)의 형태로 첨가하였으며, 하소후 MgO의 함량이 0.25 wt%가 되게 하였다.

**2.2. 시편 제조**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 조성에 맞게 칭량한 후, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 수용액을 만들어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 용액상태의 PVA(binder)를 첨가하고 초음파 분산 및 교반을 통하여 slurry를 제조하였다. 이렇게 얻은 slurry는 건조기에서 충분히 건조하여 분쇄한 뒤 60 mesh체를 이용하여 조립화하였다.

조립화가 끝난 분말들은 각 3g씩 칭량하여 강철제 금형(직경=1.74 cm) 속에서 대략 30 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후, 140 MPa의 최종압력으로 정수압 성형(CIP)을 하였다. 성형된 시편들은 800℃에서 1시간 하소하였는데, 이렇게 하여 만든 성형체들의 밀도는 이론밀도의 55-60% 범위에 있었다.

**2.3. 상압 소결**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상압소결은 kanthal super 발열체를 사용하는 전기로에서 공기 중에서 행하여졌다. 이때 소결온도는 1500-1600℃, 승온속도는 6℃/min으로 하였으며, 소결 후에는 로냉을 하였다.

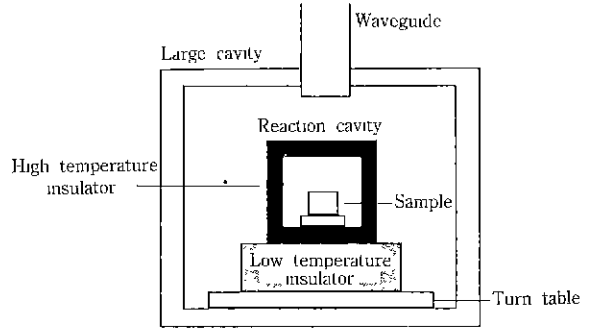
**2.4. Microwave 소결**

본 연구에서 사용한 microwave 장치는 일반가정용 전자오븐(대우전자, KOR-800B)으로서 흔히 'untuned multimode cavity'라고 불리는 것이다. Microwave 발생장치는 주파수가 2.45 GHz, 최대 출력이 700 W였으며, cavity 내에는 회전판이 부착되어 있었다. 이 회전판 위에 microwave 소결을 위한 장치들을 설치하였는데 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 회전판 바로 위에 저온용의 대화석돌을 놓고 그 위에 고온용의 zirconia fiber brick (Zircar Products Inc., ZYZ-3)으로 단열된 반응실을 만들고 그 한가운데에 시편을 놓아 소결을 행하였다. 시편 받침으로는 소결된 알루미늄 판을 사용하였다.

소결중의 시편의 온도는 전면 brick에 난 5 mm 정도의 구멍을 통하여 pyrometer(Minolta Camera Co., TR-630 A)로 측정하였다.

**2.5. 분석**

정확한 원반형을 이루고 있는 성형체들의 밀도는 치수와 무게를 측정하여 계산하였으며, 소결된 시편들의 밀도는 증류수를 사용하여 Archimedes의 원리에 따라 측정하였다.



**Fig. 1.** Schematic diagram of 2.45 GHz (power 700W) multimode microwave applicator.

소결된 시편들의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 소결후 절단된 시편들은 diamond polishing disk로 400, 800, 1200번의 순서로 연마한 후 1µm의 diamond paste로 최종 연마하였으며, 결정립계를 선명히 관찰하기 위하여 공기 중에서 1400℃, 1시간 thermal etching을 행하였다. 시편들의 평균입자크기(mean grain size)는 단선분석법(linear intercept method)에 의하여 측정하였다.<sup>7)</sup>

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. Microwave 장내에서의 가열특성**

일반적인 로에서는 달리 microwave 가열은 세라믹스 시편의 자체 발열에 의한 직접 가열이라는 특징을 갖는다.<sup>1,2)</sup> 이러한 자체 발열은 재료의 유전손실과 관련된다. 재료내에서 일어나는 유전손실은 외부 전장이 가해질 때 발생하는 재료의 분극현상과 직접적인 관계가 있으며, microwave 주파수에서는 배향분극(orientation polarization)이 주요한 기구중의 하나인 것으로 알려져 있다. 전장이 가해지면 재료내의 쌍극자(dipole)들은 전장의 반대 방향으로 배향되려고 하며(Fig. 2 참조) 쌍극자들이 배향될 때 외부 전장의 반대 방향으로 쌍극자에 의한 전장이 발생하므로 내부 전장이 감소하게 된다.<sup>8)</sup> Fig. 2에서 두 판(plate) 위의 전장의 극은 주파수에 따라 일정한 속도로 변하며 쌍극자도 이 변화속도에 따라 180°의 각을 가지며 회전하게 된다. 그러나 일정한 주파수 이상에서는 쌍극자가 그 변화속도만큼 빠르게 회전할 수 없게 된다. Fig. 2에서 (a)와 (b)를 비교해 보면, 가해진 전장은 쌍극자를 평형위치에서 벗어나게 하고, 이때 쌍극자에 의해 흡수된 에너지는 전장이 존재하는 동안 위치에너지(potential energy)로 남는다. 만약 전

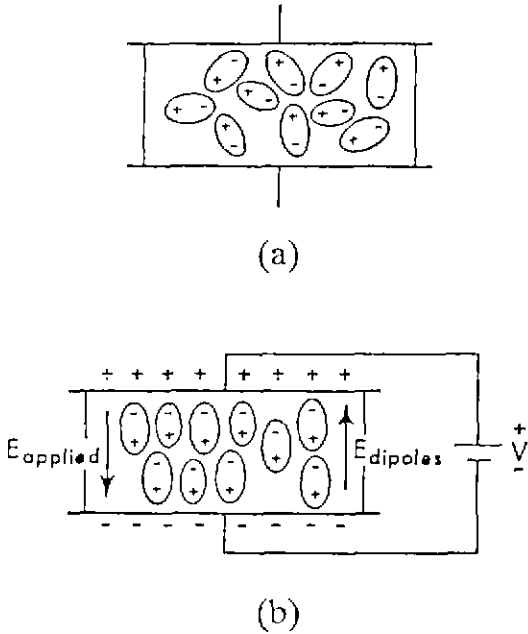


Fig. 2. Random dipole orientation in an uncharged dielectric capacitor (a) and dipole ordering by a constant electric field,  $E_{applied}$  (b). (Ref. 8).

장이 제거되면, 쌍극자는 새로운 평형위치로 완화되고, 위치 에너지는 불규칙 운동에너지(random kinetic energy)로 바뀌며 재료내에서 열의 형태로 발산되게 되는 것이다

Fig. 3에 본 연구에서 사용한 microwave 소결 장치내에서의 시편의 가열형태를 시간에 따른 온도의 변화로 나타내었다 이러한 온도변화는 Fig. 1과 같은 소결장치에 microwave의 출력을 700W로 일정하게 유지하면서 측정한 것이다. 이 곡선에서는 microwave 장치내에서의 온도상승이 세번의 변곡점을 갖는 특이한 형태로 가열이 되고 있음을 알 수 있는데, 이러한 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다.

처음 반응 cavity 내에 microwave가 가해지면 단열재로 사용한 zirconia fiber brick이 먼저 microwave를 흡수하여 서서히 가열된다(이 이유는 아직 불분명한데 zirconia fiber brick의 유전특성과 size effect 등이 관제가 있는 것으로 생각된다. Size effect란 'untuned multi-mode cavity' 내에서는 microwave의 출력 분포가 매우 불규칙하여 부피가 큰 fiber brick 쪽이 high intensity의 microwave와 만날 수 있는 확률이 큰 것으로 추정하는 것이다.). 이때 cavity의 중앙에 있는 알루미늄 시편은 2.45 GHz의 microwave에 대한 낮은 흡수율로 인하여

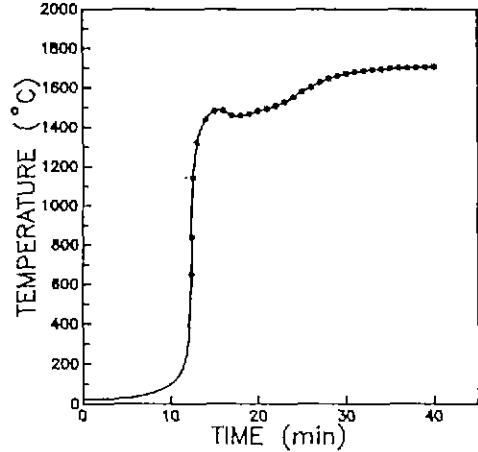


Fig. 3. Temperature versus time in microwave sintering.

가열이 되지 않으며, fiber brick도 상온에서의 낮은 유전손실 때문에 매우 서서히 가열된다.

가열이 진행됨에 따라 fiber brick의 유전손실은 온도에 따라 증가하며 어느 정도의 시간이 지나면 온도와 유전손실이 상호 촉진작용에 의하여 매우 급격히 증가하는 thermal runaway 현상이 일어나는 임계온도에 도달하게 된다.<sup>1,3)</sup> 이때 fiber brick의 특정부위에는 붉은 점(hot spot)이 갑자기 나타나며 cavity 내의 온도는 급격히 상승하게 된다. 붉은 점이 생긴 뒤 fiber brick에서 발생한 열은 cavity 중앙의 시편에 전달되어 시편의 온도도 급격히 상승하게 된다.

붉은 점의 생성과 더불어 급격히 증가하던(분당 수 백도 이상) 온도는 붉은 점의 크기가 점점 커지면서 조금씩 감소하거나 또는 더 이상의 온도증가는 일어나지 않는 기간에 도달하게 된다. Fig. 4에 붉은 점의 생성과 성장 그리고 소멸의 과정을 나타내었다. 이 기간중에 더 이상의 온도 증가가 일어나지 않는 이유는 fiber brick에서 발생한 열에 의하여 시편이 가열됨으로써 시편의 유전손실이 급격히 증가하며, 이에 따라 brick이 흡수하는 microwave 에너지의 양이 조금씩 감소하기 시작하기 때문인 것으로 생각된다. 어느 정도의 시간이 지나면 cavity의 중앙에 있는 시편의 온도가(그리고 유전손실도) 단열을 받지 못하고 있는 fiber brick 보다도 커지게 되어 대부분의 microwave 에너지가 시편에 흡수되어 시편이 직접 발열을 하게 되며, 상대적으로 microwave 에너지의 흡수가 적어지는 fiber brick은 붉은 점이 식으면서 온도가 내려가게 된다.

Fiber brick에서의 붉은 점이 완전히 소멸된 후 시편

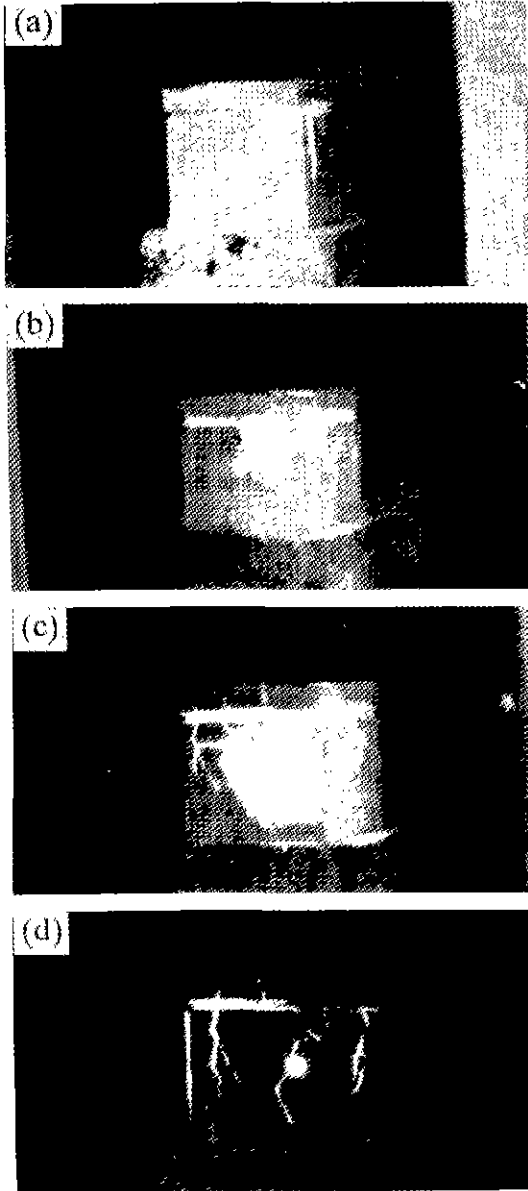


Fig. 4. Size changes of hot spot in zirconia fiber brick. Hot spot was created(a), grew(b and c), disappeared(d).

자체의 발열에 의하여 조금씩 상승 곡선을 보이던 시편의 온도는 시편의 유전손실 특성에 따른 발열량과 fiber brick 단열재를 빠져나가는 열손실과의 평형점에서 최고치를 보이며 포화되게 된다. 본 연구에서 사용한 소결장치내에서는 단열재의 상태에 따라 조금씩의 차이를 보이기는 하였으나 대략 1600-1700°C 사이에서 온도가

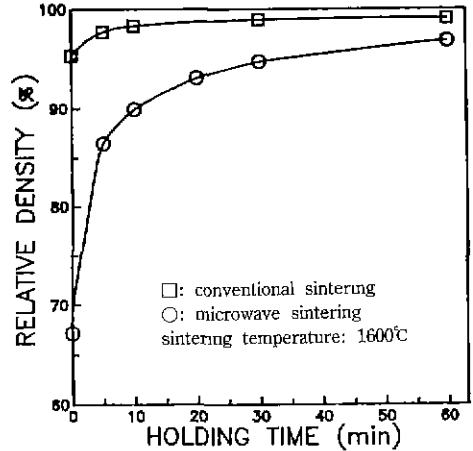


Fig. 5. Relative density variations of MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with isothermal holding time at 1600°C.

포화되는 경향을 보였다.

### 3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Microwave 소결결과

#### 3.2.1. 소결밀도

0.25 wt% MgO를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 상압소결법과 microwave 소결법을 이용하여 소결한 후, 유지시간(또는 소결시간)에 따른 상대밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 등은 유지시간(isothermal holding time)은 소결온도 1600°C에 도달한 뒤의 시간이다. Microwave 소결의 경우 급속가열이 시작된 후(붉은 점의 발생), 이 온도까지의 도달시간은 수분에서 10분 이내이었고, 일반적인 상압 소결법의 경우 1600°C에 도달하는데 약 4시간이 소요되었다. Fig. 5에서는 상압소결의 경우 승온도중에 상당량의 치밀화가 일어나 1600°C에 도달한 이후에는 비교적 밀도증가가 완만하게 나타나는 반면, microwave 소결의 경우는 급속한 승온속도로 인하여 1600°C에 도달한 이후에 빠른 속도로 치밀화가 진행되고 있음을 볼 수가 있다. 상압소결과 microwave 소결의 두 경우 모두 1600°C에서 1시간 정도 유지하였을 때는 상대밀도 96% 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수가 있었는데, 비슷한 소결밀도를 얻기 위한 전체 공정시간의 측면에서는 microwave 소결의 경우가 훨씬 짧은 시간이 소요됨을 알 수가 있었다.

#### 3.2.2. 입성장 속도

Microwave 소결법에서와 같이 급속한 승온이 이루어지는 경우에 있어서 미세구조상의 가장 큰 차이는 입자크기에서 나타나게 된다.<sup>9)</sup> Fig. 6에는 소결온도 1600°C에서의 등은 유지시간(소결시간)에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자

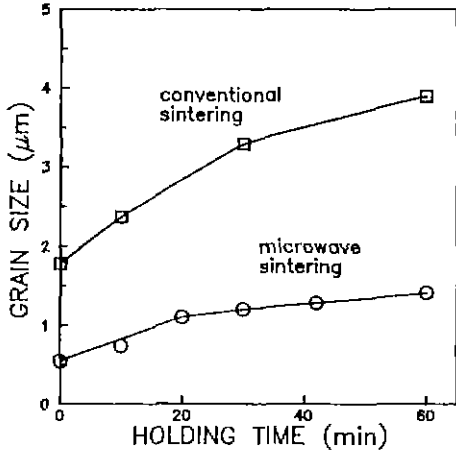


Fig. 6. Effect of isothermal holding time on the average grain size of microwave and conventionally sintered MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1600°C.

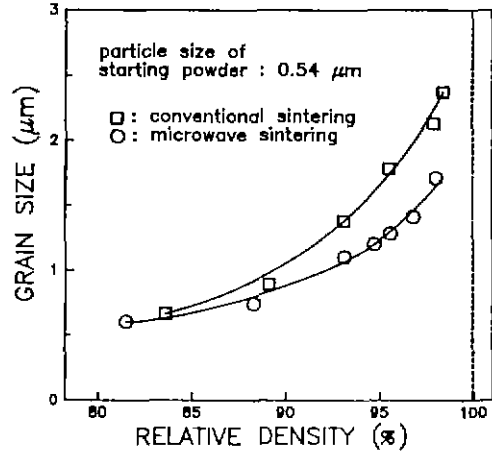


Fig. 8. Grain size variations with relative density of microwave and conventionally sintered MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

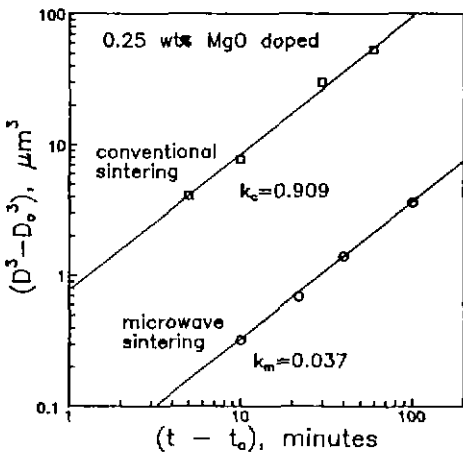


Fig. 7. Grain growth of microwave and conventionally sintered MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of time at 1600°C.

크기의 변화를 microwave 소결과 일반적인 상압소결의 경우를 비교하여 나타내었다. 일반적인 상압소결에 비교하여 microwave 소결의 경우가 같은 시간 유지하였을 때의 평균입자크기도 작으며 시간에 따른 입자크기의 증가 경향(입성장속도)도 낮은 것으로 나타났다.

일반적으로 입성장속도에 대하여서 다음과 같은 실험식이 널리 쓰여지고 있다.<sup>10,11)</sup>

$$D^n - D_0^n = k \cdot (t - t_0) \quad (1)$$

여기서 D는 평균입자크기이며, D<sub>0</sub>는 t<sub>0</sub>에서의 입자크기.

k는 온도의존성이 있는 입성장속도 상수이고, t는 시간, t<sub>0</sub>는 입성장이 시작될 때까지의 시간이다. D의 지수값 n은 입성장이 일어날 때의 물질이동기구에 의해 결정되는 상수인데, 본 연구에서는 본 연구와 거의 유사한 조건에서 실험한 Greskovich<sup>11)</sup>의 결과를 토대로 하여 n의 값을 3으로 가정하였다. Fig. 7에는 본 연구에서 측정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자크기를 식 (1)에 적용하여 입성장속도 상수값을 구한 결과를 나타내었다. 이때 시간 t<sub>0</sub>는 밀도 차이에 의한 입성장기구의 변화 가능성을 최소화하기 위하여 상대밀도가 90%가 얻어지는 시간을 선택하였다.

Fig. 7에서는 상압소결과 microwave 소결의 두 경우 모두에서 직선이 단위기울기를 나타냄으로서 n의 값을 3으로 가정한 것이 타당하였음을 알 수 있다. 또한 직선으로부터 구한 상압소결의 입성장 속도상수는 k<sub>c</sub> = 0.909(μm<sup>3</sup>/min)임에 반해 microwave 소결의 입성장 속도상수는 k<sub>m</sub> = 0.037(μm<sup>3</sup>/min)로 나타남으로서 microwave 소결의 경우가 일반적인 소결에 비해 입성장속도가 매우 느림을 확인할 수 있었다.

Microwave 소결에 의한 입성장 억제현상은 상대밀도 변화에 대한 입자크기의 변화를 관찰하였을 때 보다 분명히 나타났다. Fig. 8은 MgO를 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상압소결 및 microwave 소결시의 상대밀도와 평균입径의 관계를 나타낸 것이다. 소결초기의 낮은 밀도 영역에서는 상압소결 및 microwave 소결 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자크기 차이가 크지 않았으나, 상대밀도가 증가할수록 입자크기의 차이가 커지고 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 microwave 소결시의 입성장속도에 대한 치밀화속도의

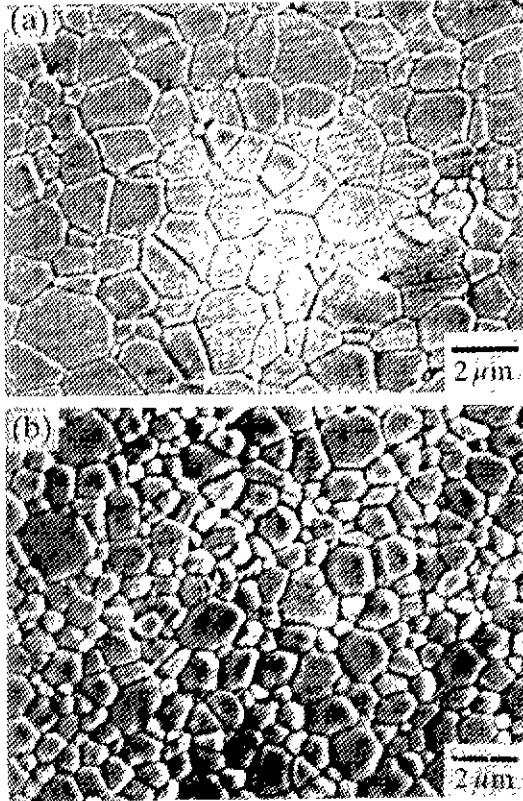


Fig. 9. Scanning electron micrographs of MgO-doped  $Al_2O_3$  conventionally sintered(a) and microwave-sintered(b). Both specimens had a similar relative density.

비가 상압소결의 경우보다 훨씬 크다는 것을 의미한다. Fig. 9에는 상압소결 및 microwave 소결법으로 소결한 비슷한 밀도를 갖는  $Al_2O_3$  시편의 미세구조를 나타내었다. 상압소결의 경우(a : 밀도 95.5 %TD, 평균입경 1.78  $\mu m$ )에 비해 microwave 소결의 경우(b ; 밀도 95.6%TD, 평균입경 1.28  $\mu m$ )가 같은 밀도에서 훨씬 작은 입자크기를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

Microwave 소결법으로 소결한 MgO 첨가  $Al_2O_3$ 에서 치밀화속도/입성장속도의 비가 크게 나타난 이유에 대해서는 아직 명확한 해석이 이루어져 있지 않다. Harmer와 Brook<sup>9)</sup> 등이 제시한 급속소결의 이론에 따르면  $Al_2O_3$ 의 입성장을 지배하는 기구로 알려진 표면확산 등은 활성화에너지가 낮고 따라서 저온 영역에서부터 활발해지는 반면, 치밀화의 주된 물질이동 기구인 입계확산이나 격자확산 등은 활성화에너지가 크므로 상대적으로 고온인 영역에서 활발해진다. 따라서 시편을 급속히 가열시키면 표면확산이 지배적인 저온영역을 짧은 시간에 지

나고 입계확산과 격자확산이 활발해지는 고온 영역에 빠르게 도달하게 되므로 전체적으로 입성장온 적어지는 반면 치밀화가 빠르게 진행되어(즉 입성장속도에 대한 치밀화속도 비의 증가) 입자크기가 작고 치밀한 미세구조를 얻을 수 있게 된다. 본 연구에서 행한 microwave 소결의 경우도 그 승온속도가 상압소결의 경우에 비하여 훨씬 빨랐으므로 Brook이 제시한 것과 같은 급속승온의 효과가 크게 작용하여 같은 밀도에서 보다 미세한 입경을 갖는 미세구조를 얻을 수 있었던 것으로 해석된다.

한편, Swan<sup>10)</sup>은 28 GHz의 microwave를 이용한  $Al_2O_3$ 의 소결실험을 통하여 microwave 장내에서 치밀화의 활성화에너지 값이 낮아진다는 결과를 보고한 바 있다. 본 연구에서는 이러한 효과에 대해서 따로 확인해보지는 못하였으나, 만약 이러한 효과가 확인이 된다면 이 또한  $Al_2O_3$ 의 입성장속도에 대한 치밀화속도의 비를 증가시키는데 기여하였을 가능성이 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Microwave를 이용한  $Al_2O_3$ 의 소결연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2.45 GHz, multimode cavity 내에서의  $Al_2O_3$ 의 단독 가열은 쉽지 않았으며, 상대적으로 microwave의 흡수율이 좋은 zirconia계 단열재를 사용함으로써 단열재에 의한 예열 및 시편가열의 2단계 가열이 가능하였다.
2. 700W의 일정한 microwave 출력을 가해주었을 때  $Al_2O_3$  시편에서 측정된 승온속도는 약 분당 500°C 정도의 빠른 승온속도를 나타내었으며, 이에 따라 통상적인 상압소결 방법보다 훨씬 짧은 시간내(수분-수십분)에 고밀도 저입경의 소결체를 얻을 수가 있었다.
3. Microwave 소결의 경우 상압소결에 비교하여 입성장속도에 대한 치밀화속도의 비가 현저히 증가되는 것으로 분석되었으며, 이러한 결과는 급속승온의 효과와 microwave에 의한 치밀화의 활성화에너지 값의 감소 등 두 가지 요인이 작용하였을 가능성이 있는 것으로 해석되었다.

#### REFERENCES

1. W.H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 376-86 (1989).
2. L.M. Sheppard, "Manufacturing Ceramics with Microwaves: The Potential for Economical Production," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1656-61 (1988).

3. 김도형, 김종희, "총설 : Microwave를 이용한 세라믹스의 소결", *요업재료의 과학과 기술* 투고중.
4. R.D. Blake and T.T. Meek, "Microwave Processed Composite Materials," *J Mater. Sci. Lett.*, **5**, 1097-98 (1986).
5. T.T. Meek, R.D. Blake and J.J. Petrovic, "Microwave Sintering of  $Al_2O_3$ -SiC Whisker Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(7-8), 861-71 (1987).
6. J.D. Katz, R.D. Blake and J.J. Petrovic, "Microwave Sintering of Alumina Silicon Carbide Composites at 2.45 and 60 GHz," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 725-34 (1988).
7. J.C. Wurst and J.A. Nelson, "Linear Intercept technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **53**(2), 109 (1972).
8. W.R. Tinga and S.O. Nelson, "Dielectric Properties of Materials for Microwave Processing-Tabulated," *J. Microwave Power.*, **8**(1), 23-65 (1973).
9. M.P. Harmer and R.J. Brook, "Fast Firing-Microstructural Benefits," *J. Brit Ceram. Soc.*, **80**(5), 147-48 (1981).
10. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second Edition, Chap. 10, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
11. C. Greskovich and K.W. Lay, "Grain Growth in Very Porous  $Al_2O_3$  Compacts," *J. Am Ceram. Soc.*, **55**(3), 142-46 (1972).
12. S Swain, "Microwave Sintering of Ceramics," *Metal Prog.*, **134**(3), 76-82 (1988).