

**Bauxite로부터 습식 산처리법에 의한 알루미나 분체의
제조 및 그 이용에 관한 연구(III):
Aluminum Hydrate Gel의 분산에 의한 알루미나 분체의 소결성 향상**

조철구 · 정원도 · 배원태
경상대학교 무기재료공학과
(1993년 4월 7일 접수)

**A Study on the Preparation of Alumina Powders from Bauxite
by Wet Acid Process and Their Utilization (III):
Effects of the Dispersion of Aluminum Hydrate Gel
on the Sintering Behavior of Alumina Powder**

Chull-Koo Cho, Won-Do Jung and Won-Tae Bae
Dept. of Inorganic Materials Eng., Gyeongsang National Univ.
(Received April 7, 1993)

요 약

보오크사이트를 녹인 황산용액에 분산제를 첨가한 후 암모니아수를 적하하여 침전시켰다. 침전물은 여과, 세척한 다음 분산제를 다시 첨가한 후 볼밀에서 분쇄하여 입자용집을 해소시켰다. 입도분석 결과 분산제를 첨가하면 침전시 응집체의 크기를 약간 줄일 수 있으며, 볼밀에서 재분산시키면 분산제를 사용하지 않은 시료의 평균입경은 0.44 μm 이고 분산제를 1% 첨가한 시료의 평균입경은 0.26 μm 로 분산전의 평균입경보다 현저히 작아졌다. 하소한 후의 입도분석 결과 분산제를 사용하지 않은 시료를 하소한 후의 평균입경은 0.84 μm 로 하소전에 비하여 커지지만 분산제를 사용한 시료는 0.22 μm 로 약간 작아졌다. 이 침전물을 1100°C에서 5시간 하소한 경우 열활성이 가장 좋으며, 이 조건에서 하소시킨 분말을 1550°C에서 3시간 소결시킨 시편의 물성을 측정할 결과 소결밀도 3.94 g/cm³, 4점 꺾임강도 364 MPa, 파괴인성 3.26 MPam^{1/2}이었다.

ABSTRACT

Dispersant was used to avoid the agglomeration of aluminum hydrate precipitate and improve the sinterability of calcined alumina powder. The mean particle size of the aluminum hydrate precipitates was 0.26 μm and 0.44 μm when ball-milled with and without dispersant, respectively. After calcination at 1100°C for 5 hours, the size of the alumina powder without dispersant increased to 0.84 μm , while with dispersant slightly decreased to 0.22 μm . The most thermally active alumina powder was obtained from the sample calcined at 1100°C for 5 hours with the 1% dispersant concentration. Using the calcined alumina powder at the above optimized condition, the specimen showed fired density of 3.94 g/cm³, 4-point MOR of 364 MPa, and K_{IC} of 3.26 MPam^{1/2} after sintered at 1550°C for 3 hours.

1. 서 론

분말의 특성이 소결성에 미치는 영향은 많은 연구자들에 의해 비교적 잘 알려져 있다. 소결성의 향상을 위하여 고려하여야 할 인자들은 입자크기, 입도분포, 구형도, 입자응집 등이다. Herring의 scaling law¹⁾에 따르면 소

결은 입자크기가 작으면 작을수록 더 빨리 진행된다고 하였으며, Coble²⁾은 대립과 소립으로 된 성형체가 소결될 때 접촉점이 많기 때문에 초기 소결속도가 증가하게 된다고 하였다. 입자간에 강한 응집이 일어난 경우에는 응집입자간의 큰 기공들이 소결 후에도 잔존하기 때문에 소결밀도를 저하시키는 요인이 되므로 장시간 분쇄하여

입자응집을 해소시켜야 한다⁴⁾.

알루미늄 수산화물의 침전시 침전속도가 빠른 경우에 포도상의 침전이 생기게 되어 하소 후 강응집입자의 생성요인이 되므로 소결밀도가 매우 나쁜 결과를 가져오게 된다. 따라서, 응집을 억제하기 위하여 pH, 온도 및 seed의 수와 크기분포를 조절하여 침전시키는 방법을 쓰고 있다⁴⁾.

앞서 보고된 방법으로 얻어진 알루미늄 수산화물을 하소하여 분쇄한 후 소결성을 조사한 결과, 작은 입자간의 응집력이 매우 강하여 소결 후 응집체들 사이에 존재하는 큰 기공들은 소멸되지 않아 밀도가 낮은 다공질체로 소결되었다. 이러한 방법으로 제조된 알루미늄 입도분석 결과 입자크기는 약 1 μm 이내로 작지만 SEM으로 관찰한 결과 0.2 μm 정도의 작은 입자들이 몇개씩 응집된 형태를 하고 있어 소결성이 좋지 않은 것으로 나타났다. 따라서 이 방법으로 만든 알루미늄 분체를 원료로 사용하기 위해서는 제조시 입자응집을 억제하여 주어야 할 것으로 생각하였다.

현재 bayer법으로 제조된 알루미늄을 원료로 사용한 제품은 소성온도 1650°C 이상에서 비중 3.94 정도를 나타내고 있으며, 본 연구의 목표도 소성온도 1650°C에서 비중 3.94 정도의 소결체를 얻을 수 있는 분체를 얻는데 두었다. 침전물의 입자응집을 해소하여 알루미늄 분체의 소결성을 향상시키기 위한 방법의 하나로 분산제를 첨가한 후 침전시키고 또, 침전물에 분산제를 첨가한 후 재분쇄하여 침전물의 응집을 해소시키고자 하였으며, 이 방법으로 얻어진 알루미늄 분체의 특성과 소결체의 물성을 조사하여 알루미늄 원료로서의 사용 가능성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. Bauxite의 용해 및 알루미늄 분체의 제조

Bauxite를 분쇄한 후 325 mesh체를 통과시켜 통과분을 건조시켰다. 건조된 시료약 20 g에 황산암모늄 약 8.5 g을 첨가하여 유발에서 2시간 혼합하였다. 혼합물을 350°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 시료를 95°C, 1% 황산용액 2000 cc에 90분간 용해시켰다. 용액을 여과하여 잔사를 제거한 후 여액의 농도 40%의 음이온계인 세라믹용 수계분산제를 첨가한 후 암모니아수를 가하여 pH=7 부근에서 침전시켜 알루미늄 수산화물 침전을 얻었다. 침전은 büchner 깔대기에서 aspirator를 이용하여 감압 여과하였으며, SO_4^{2-} 등의 흡착이온을 제거하기 위하여 수회 반복하여 세척하였다.

세척이 끝난 침전물 약 300 g에 침전시키기 전 용액에 첨가한 양과 동일한 양의 분산제를 증류수 200 g에 녹인 후 첨가하여 폴리에틸렌용기에서 알루미늄분을 사용하여 1시간 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 시료를 가열판이 달린 교반기에서 1차 교반 건조시킨 후 건조기에 옮겨 건조물의 변색이 일어나지 않도록 유의하면서 100°C \pm 5°C에서 24시간 건조시켰다. 건조가 끝난 침전물은 알루미늄 유발에서 건식분쇄한 다음 전기로에서 850~1150°C로 5시간 하소시켜 알루미늄 분말을 얻었다.

2.2. 시편제조

알루미늄 분말에 대한 무계비로 분산제(SN-DISPER-SANT 5468), 결합제(PVA) 및 윤활제(PEG) 각 1%와 소결조제로 magnesium acetate(일본 SANYO Pure Chemicals Co.제)를 MgO 공급원으로 첨가하여 침전물을 분쇄할 때와 동일한 볼밀에서 고휘분 50%로 24시간 분쇄한 후 건조시켰다. 건조가 끝난 분말을 250 mesh(62 μm)체를 이용하여 조립화시킨 후, 시료 약 2 g을 5 cm \times 0.6 cm hardened steel die에서 사각막대형으로 1차 성형한 다음 성형밀도 구배를 줄이기 위하여 2차 정수압 성형하였다. 성형체는 MoSi_2 발열체를 사용한 전기로에서 1400~1700°C 범위에서 50°C 간격으로 3시간 소성한 후 로내에서 자연냉각시켰다.

2.2.1. 분산제의 선정 및 첨가량의 결정

실험에 사용한 분산제는 한국 산노프코사 제품으로 음이온계의 수계분산제인 폴리카복실산 암모늄염계 분산제(SN-DISPER-SANT 5468)와 축합나프타렌 술폰산 암모늄염계 분산제(LOMAR PWA-40)이다.

2종의 분산제를 각각 1% 첨가하여 2.1의 실험방법으로 1100°C에서 하소시켜 만든 알루미늄 분체를 1100°C에서 하소시킨 후 2.2의 실험방법으로 1600°C에서 소결시킨 시편의 비중을 측정하여 비중이 높은 분산제를 선택하였으며, 이때 소결조제는 첨가하지 않았다.

분산제의 선정실험 결과 선택된 분산제를 첨가량만 0~2 vol% 범위에서 0.5 vol% 간격으로 변화시켜 점도 변화를 측정하였으며, 소결시편의 제조는 분산제의 선정실험과 동일한 방법으로 하였다.

2.2.2. 하소온도의 결정

2.2.1의 실험결과를 적용시켜 만든 침전물로부터 열활성이 가장 좋은 상태의 알루미늄 분체를 얻기 위한 최적 하소온도를 찾기 위하여 침전물의 하소온도만 950~1150°C까지 50°C 간격으로 변화시켰으며, 5시간 하소시킨 시료들에 대하여 2.2.1과 동일한 방법으로 실험하였다.

2.2.3. MgO 첨가량의 결정

2.2.1 및 2.2.2의 실험결과를 적용시켜 만든 알루미늄 분체의 소결조제로 MgO를 첨가하는 경우의 최적첨가량을 구하기 위하여 magnesium acetate를 MgO로 환산하여 알루미늄에 대한 무게비로 0~0.5% 범위에서 0.1% 간격으로 변화시켜 2.2의 방법으로 시편을 만들었으며, 소성온도는 1600°C로 하였다.

2.2.4. 물성측정 및 SEM 관찰용 시편제조

2.2.1~2.2.3의 실험으로부터 얻은 결과를 적용시켜 만든 알루미늄분체를 사용하여 2.2의 방법으로 물성측정 및 SEM 관찰용 시편을 제조하였다.

2.3. 측정 및 관찰

일본 RION사제 점도계(model VT-04)를 사용하여 분산시킨 침전물의 분산제의 첨가량에 따른 점도변화를 측정하였으며, 실리코닐(1000 cps)을 표준물질로 하였다. 일본 SHIMADZU사제 입도분석장치(model SA-CP3 L)를 이용하여 침전물과 알루미늄 분말의 입도분석을 하였고, TG-DTA(일본 RIGAKU사제 model Thermoflex), X-선 회절분석(일본 RIGAKU사제 model D-max 3), IR분석(일본 HITACHI사제 270-50 Infrared spectrophotometer) 및 picnometer를 통한 침전물의 열간변화율 조사하였다. SEM(한국 ISI사제 model SX 40-A)을 이용하여 침전물과 알루미늄 분말의 입자형태와 소결시편의 미세구조를 관찰하였으며, 소결시킨 시편은 KS L 3114에 규정된 방법으로 밀도를 측정하고, load cell(국내 동신 load cell제, Type 1000-DBC)을 이용하여 4점 쥘 입강도를 구하였으며, Vicker's 경도계(독일 Zwick사제 model 3212)로 indentation(하중 10 kg, 15초)한 결과를 Lawn과 Fuller가 제안한 식⁶⁾에 대입하여 파괴인성값을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 분산제의 선정 및 첨가량의 결정

앞의 2.2.1의 방법으로 실험한 결과 폴리카르복실산 암모늄염계 분산제를 사용한 시편의 비중은 약 3.88이었으며, 축합나프탈렌 술폰산 암모늄염계를 분산제를 사용한 시편의 비중은 약 3.91이었다.

폴리카르복실산 암모늄염계의 분산제를 용액에 첨가하면 용액이 뿌옇게 흐려지는 현상이 나타났다. 이러한 현상은 분산제의 CMC(critical micelle concentration)가 낮아 잘 용해되지 못하기 때문이거나, 분산제가 용액내의 어떤 이온과 반응하여 침전이 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 카르복실산염의 산성용액에 대한 용해도는

높지만 높은 ionic strength solution이나 2가 양이온에 대한 안정성이 없으며, 카르복실 이온은 수용액 중에서 $pH < (pK_a + 2)$ 인 경우에는 H^+ 이온과 반응하여 불용성의 중성염을 형성하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 유기산의 pK_a 값이 일반적으로 약 4이고, bauxite를 용해시킨 용액의 pH가 2.3 정도인 것을 고려하면 본 실험에서 용액이 흐려지는 현상은 불용성염의 생성 때문인 것으로 판단된다. pH=5에서의 알루미늄 수산화물의 용해도를 계산하면 약 0.01 mole/l 정도이므로 본 실험의 경우에는 pH=5에서 90% 이상의 Al^{+3} 이온이 침전하게 된다. 따라서 분산제에 의하여 생성된 용액내의 미세입자는 알루미늄 수산화물의 불균일 핵형성 site로 작용하게 되어 침전입자가 분산제로 인하여 생성된 불용성염을 둘러싼 형태가 될 것으로 생각된다. 이런 형태의 침전이 생기면 pH=7(침전 종결 pH)이 되어 분산제가 다시 용해된다 하더라도 침전물의 분산에 불리할 것으로 생각된다.

축합나프탈렌 술폰산 암모늄염계의 분산제는 용액에 첨가하여도 용액이 투명한 상태를 유지하고 있으며, 실험결과도 이 분산제를 사용하여 만든 시편의 밀도가 상대적으로 높게 나타나 이후의 실험에서는 축합나프탈렌 술폰산 암모늄염계의 분산제(LOMAR PWA-40)를 사용하였다.

분산제의 적정첨가량을 알기 위하여 분산제의 첨가량을 0, 0.5, 1, 1.5, 2%로 변화시키면서 분산제의 선정시와 동일한 조건으로 시편을 만든 후 비중을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분산제를 1% 첨가한 시편의 비중이 약 3.91로 가장 높았으며, 2% 첨가한 시편의 비중이 약 3.88로 가장 낮았고 0.5 및 1.5% 첨가한 시편의 비중이 약 3.90으로 나타났다. 분산제를 0.5~1.5% 첨가한 시편들의 비중차이는 0.01 이내로 실험오차의 범위내에 있는 것으로 판단되어 명확한 값을 결정하기 어려우며, 분산시킨 침전물의 점도를 측정할 결과도 0.5%를 첨가한 시료의 점도를 150 cps로 하였을 때 1% 첨가한 경우는 120 cps, 1.5% 첨가한 경우는 130 cps 정도로서 큰 차이를 나타내지 않지만 1%를 첨가한 경우가 상대적으로 소결 밀도가 높고, 분산시킨 slurry의 점도도 낮게 나타나 첨가량을 1%로 하였다.

3.2. 분산제의 첨가효과

분산제의 첨가효과를 알기 위하여 분산제를 첨가하지 않은 용액과 1%의 분산제를 첨가한 용액에서 침전물을 얻었다. 침전물들을 불필에서 분산시키는 경우의 입도 분석을 한 결과를 Table 1에 나타내었다.

입도분석 결과로 미루어 볼 때 침전시키기 전 용액에 분산제를 첨가하지 않은 시료가 분산제를 첨가한 시료보다 침전물의 입자크기가 약간 큰 것으로 나타났으나 큰 차이를 보이지는 않으므로 침전시의 응집을 해소하는데는 분산제가 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타

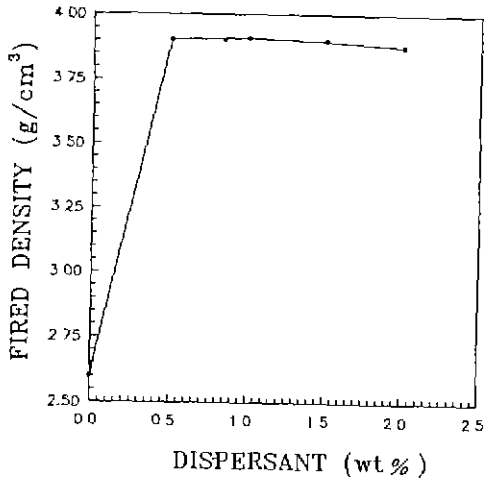


Fig. 1. The change of density of specimens sintered at 1600°C for 3 hours as a function of dispersant.

났다.

침전물을 불밀에서 분산시킨 후의 입도분포를 보면 분산제를 첨가한 시료는 중심입경이 0.26 μm로 낮아지면서 2 μm 이내의 입자크기를 갖는 것으로 나타났으나, 분산제를 첨가하지 않은 시료는 2 μm 이상의 입자가 18% 이상 잔존하고 있어 입자응집이 분쇄만으로 해소되기 어려움을 알 수 있다.

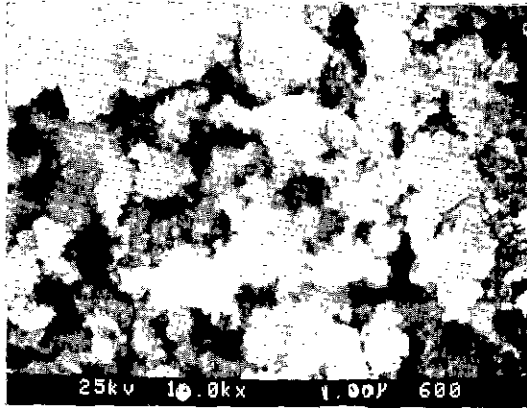
침전물을 분쇄한 후 SEM으로 관찰한 결과(Fig. 2)를 보아도 분산제를 첨가한 경우가 분산제를 첨가하지 않은 경우에 비하여 입자크기도 작고 응집도 덜 일어난 것을 볼 수 있다.

이 두가지 시료를 1100°C 에서 5시간 하소시킨 후 분산제, 결합제, 가소제를 각각 1% 첨가하여 불밀에서 24시간 분쇄한 후 입도분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 분산제를 첨가한 시료의 입자크기는 0.5 μm 이내로서 평균입경 0.22 μm, 비표면적 9.724 m²/g이었으며, 분산제를 첨가하지 않은 시료의 입자크기는 1.3 μm 이내이고 평균입경 0.84 μm, 비표면적 6.509 m²/g이었다. 분산제를 사용하여 침전, 분산시킨 경우에는 하소하기 전의 입자크기보다 하소 후의 입자크기가 작아지지만, 분산제를 사용하지 않고 침전, 분산시킨 침전물은 하소 전의 입자크기보다 하소 후의 입자크기가 오히려 큰

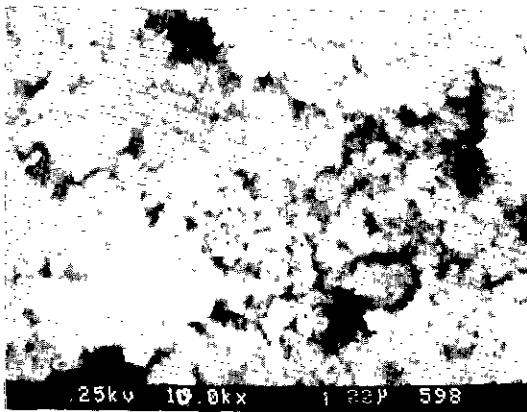
Table 1. Particle Size Distribution of Precipitates Before and After Ball Milling

[wt%]

Precipitate Diameter (μm)	Not dispersant added		1 v/o dispersant added	
	Before ball milling	After ball milling	Before ball milling	After ball milling
20~30	24.9		23.3	
10~8	0.5	2.0	1.3	
8~6	0.7		1.1	
6~5	1.0	0.5	1.4	
5~4	2.1	0.8	1.8	
4~3	2.9	5.2	3.2	
3~2	5.6	9.5	5.3	
2~1	15.2	17.0	11.6	10.4
1~0.8	6.3	3.1	5.1	4.7
0.8~0.6	8.7	5.4	7.9	6.2
0.6~0.5	5.8	4.0	6.2	4.3
0.5~0.4	7.9	4.1	9.8	8.1
0.4~0.3	13.3	7.4	11.9	9.4
0.3~0.2	4.9	8.6	7.3	18.9
0.2~	0.2	32	2.5	38
50% diameter (μm)	0.88	0.44	0.83	0.26
90% diameter (μm)	15.99	3.10	15.84	1.02



(A)



(B)

Fig. 2. SEM photomicrographs of ball milled aluminum hydrates (A) not dispersant added (B) 1 v/o dispersant added.

것으로 나타났다.

이러한 현상은 수산화물은 표면의 반응활성이 매우 높기 때문에 olation 반응에 의하여 축합을 일으키게 되므로 입자끼리 달라붙어 화학결합에 의한 강한 응집체를 형성하게 되며, 분산제를 첨가하여 입자표면을 coating하면 olation 반응이 일어나지 않아 강한 응집체를 형성하는 것을 방지⁸⁾할 수 있으며, 응집이 일어나더라도 van der waals 힘에 의한 약한 응집이 일어나므로 분산이 용이한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

침전물을 분산시킨 후 하소하여 얻은 알루미늄 분말을 성형하여 1600~1700°C에서 3시간 소결한 시편의 상대 밀도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분산제를 첨가하지 않은 시료는 침전입자의 응집이 심하여 1700°C에서 소성하여도 소성밀도가 약 3.5로 나타나 응집입자

Table 2. Particle Size Distribution of Alumina Powders Calcined at 1100°C for 5 hrs [wt%]

Diameter (μm) of the size distribution	Not dispersant added	1 v/o dispersant added
1.3~1.2	3.7	
1.2~1.1	13.5	
1.1~1.0	13.7	
1.0~0.9	13.3	
0.9~0.8	9.8	
0.8~0.7	7.8	
0.7~0.6	8.1	
0.6~0.5	7.1	
0.5~0.4	6.0	3.7
0.4~0.3	1.4	20.0
0.3~0.2	0.8	31.3
0.2~	16.8	45.0
50% diameter (μm)	0.84	0.22
90% diameter (μ)	1.55	0.37
Specific surface area (m ² /g)	6.509	9.724

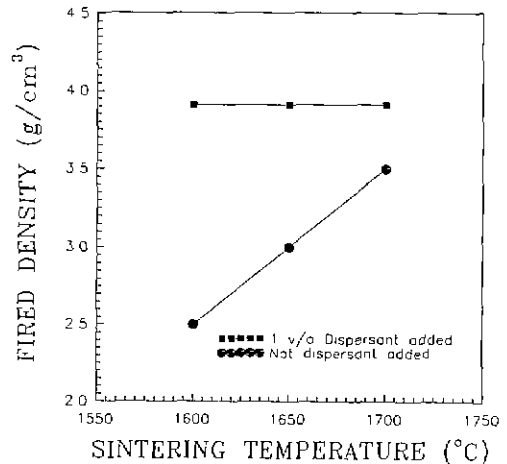


Fig. 3. The density of specimens sintered at various temperature for 3 hrs.

내부의 작은 기공은 소멸되지만 응집입자간의 큰 기공이 소멸되기 어려움을 알 수 있다(Fig. 13 참조). 그러나 분산제를 첨가한 시료는 1600°C에서 비중이 약 3.91로 나타나 이론밀도의 98.5%를 달성할 수 있었다.

3.3. 침전물의 열간변화

(A) 분산제를 첨가하지 않은 침전물과 (B) 첨가한 침

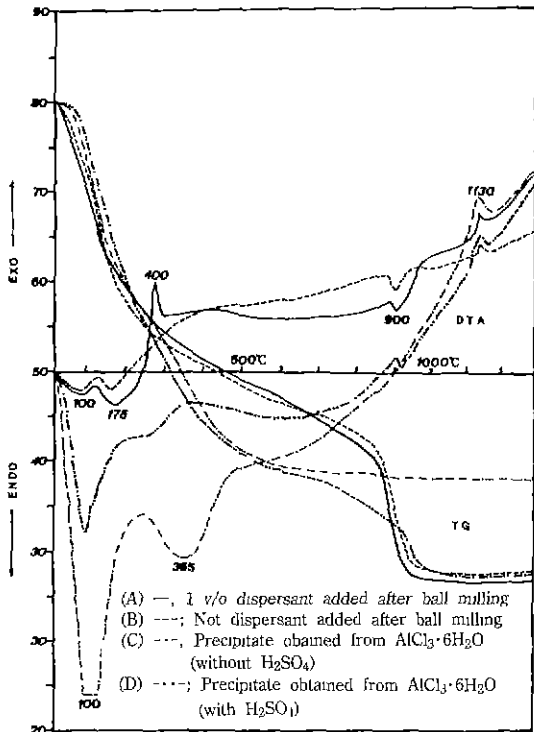


Fig. 4. TG-DTA curves of precipitates.

전물을 분쇄시켜 재분산한 시료의 열분석 결과와, 전이 과정을 비교하기 위하여 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 용해시킨 후 (C) 황산을 첨가하지 않은 용액과 (D) 황산을 첨가한 용액을 각각 암모니아수로 침전시켜 얻은 침전물의 열분석 결과를 Fig. 4에 함께 나타내었다.

(A) 시료와 (B) 시료의 DTA 분석결과를 보면 100°C 이하에서 부착수의 탈수에 의한 흡열 peak와 175°C 부근에서 1차 결정수 탈수에 의한 흡열 peak가 나타났고, 900°C 부근에서 2차 결정수 탈수에 의한 흡열 peak가 나타났다. (B) 시료의 경우에는 (A) 시료에서는 나타나지 않는 400°C 부근에서 분산체의 산화에 의한 발열 peak가 나타나며, (A, B) 두 시료 모두 1130°C 부근에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 발열 peak가 나타난다. TG 결과를 보면 boehmite가 $\gamma-Al_2O_3$ 로 전이⁹⁾하는 것으로 알려진 500°C 부터 950°C 사이에서 약 13% 정도의 무게감소가 있으며, 950°C 에서도 1~1.5% 정도의 잔유수분이 남아 있다. 이 잔유수분은 $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이되는 1130°C 가 되면 모두 탈수된다.

(C) 시료의 분석결과와는 (A, B) 시료와는 달리 365°C 에서 결정수 탈수에 의한 흡열 peak가 나타나지만, $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 발열 peak는 동일하게 1130°C 에서

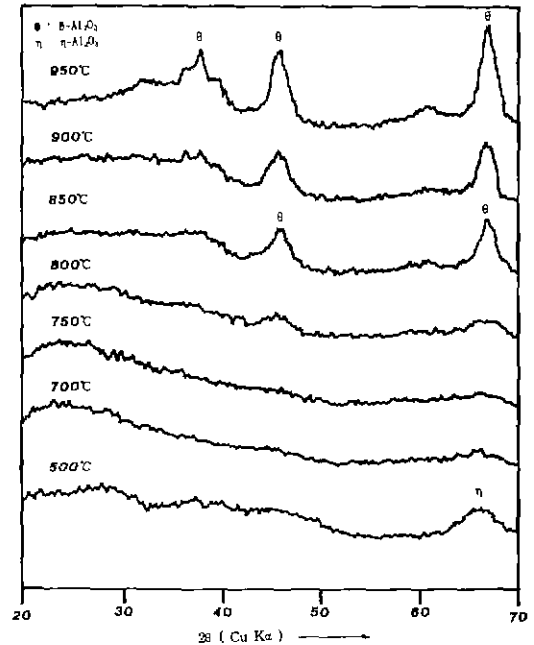


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples heated at each temperature and quenched in air.

나타나고 있다. TG 분석결과 500°C 에서의 잔유수분은 약 3%였으며, 950°C 에서는 잔유수분이 거의 없는 것으로 나타나 전형적인 boehmite 전이를 하고 있음을 알 수 있다.

(D) 시료의 분석결과와는 (A, B) 시료와 유사한 열분석 곡선을 나타내었다.

결과로 미루어 볼 때 (A, B) 시료의 결정수 탈수는 (C) 시료보다 높은 온도에서 일어나며, 그 원인은 공존 이온(SO_4^{2-})의 영향으로 전이경로가 달라지기 때문인 것으로 판단된다.

열분석만으로는 전이과정을 확인하기 어렵기 때문에 각 온도에서의 상을 확인하기 위하여 분산제를 사용하지 않은 시료를 500°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C 및 950°C 까지 가열하여 유지시간없이 급냉시킨 후 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그럼에 나타난 바와 같이 500°C 에서 $\eta-Al_2O_3$ 의 강도 100 peak인 66.2° 에서 peak가 나타나며, 이 peak는 700°C 에서는 나타나지 않는다. 800°C 에서 다시 전이 알루미늄의 강도 100 peak인 66.4~66.5° 부근에서 peak가 나타나며 온도가 상승함에 따라 peak의 강도는 커진다.

알루미늄 수산화물과 전이알루미늄 및 $\alpha-Al_2O_3$ 의 밀도가 다르기 때문에 시료의 밀도를 측정하면 전이된 정도를 대략적으로 알 수 있을 것으로 생각하여 X-선

Table 3. True Density of Samples Heated at Each Temperature and Quenched in Air

Temp. (°C)	Density (g/cm ³)	Phase
200	2.086	Aluminum Hydrate
800	2.436	η -Al ₂ O ₃
850	3.179	(η + θ)-Al ₂ O ₃
900	3.447	θ -Al ₂ O ₃
950	3.885	(θ + α)-Al ₂ O ₃

회절분석한 시료의 밀도를 비중병으로 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 결과에서 볼 때 800°C에서의 밀도가 2.44 g/cm³으로 나타나 boehmite의 밀도(3.01 g/cm³)와는 많은 차이가 있으며 η -Al₂O₃(2.5~3.6 g/cm³)의 가장 낮은 밀도와 유사한 값을 가진다. 850°C가 되면 밀도는 3.18 g/cm³이 되며, 900°C에서는 3.45 g/cm³으로 θ -Al₂O₃(3.56 g/cm³)의 밀도와 비슷한 값을 나타낸다. 950°C에서는 3.89 g/cm³으로 나타나 α -Al₂O₃(3.97 g/cm³)도 생성되었음을 알 수 있다.

각 온도에서 시료들의 상태를 확인하기 위하여 IR 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. IR 분석 결과를 보면 100°C에서는 3400 cm⁻¹의 파수 부근에서 분자수(molecular water)와 구조수(structural water)에 의한 O-H stretching vibration에 의한 흡수 peak가 나타나고, 1630 cm⁻¹의 파수부근에 분자수에 의한 H-O-H bending vibration에 의한 흡수 peak가 나타나고 있으며, 1100 cm⁻¹과 600 cm⁻¹의 파수부근에서 Al-OH bending vibration에 의한 흡수 peak가 나타나고 있다¹⁰⁾. 850°C부터 500 cm⁻¹~900 cm⁻¹의 Al-O bond에 의한 흡수 peak를 나타내고 있으므로 전이 알루미늄이 생성되는 온도는 850°C인 것으로 생각되며, 온도가 더 올라가면 Al-O bond에 의한 500 cm⁻¹~900 cm⁻¹의 흡수 peak는 더욱 명확해지고, 1100 cm⁻¹의 Al-OH bond의 흡수 peak는 점차 감소한다.

위의 실험결과를 종합할 때 겔상의 침전물은 η -Al₂O₃ → θ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃의 전이를 하는 것으로 판단된다⁹⁾

3.4. 하소온도의 영향

하소온도는 분체의 소결성에 직접적인 영향을 미치게 되므로 분체합성시 적절한 하소온도를 결정하여야 한다⁴⁾. X-선 분석결과(Fig. 7)를 보면 5시간 하소하는 경우 950°C 이상에서는 α -Al₂O₃로의 전이가 거의 완료되는 것으로 추정할 수 있으며, DTA 분석 결과에서는 1130°C 부근에서 α -Al₂O₃로의 전이에 의한 발열 peak가 나타나고 있으며, TG 분석 결과에서는 1130°C 이상에서 항량으로 되어 α -Al₂O₃로의 전이가 완료되는 것으로 나타났다. 따

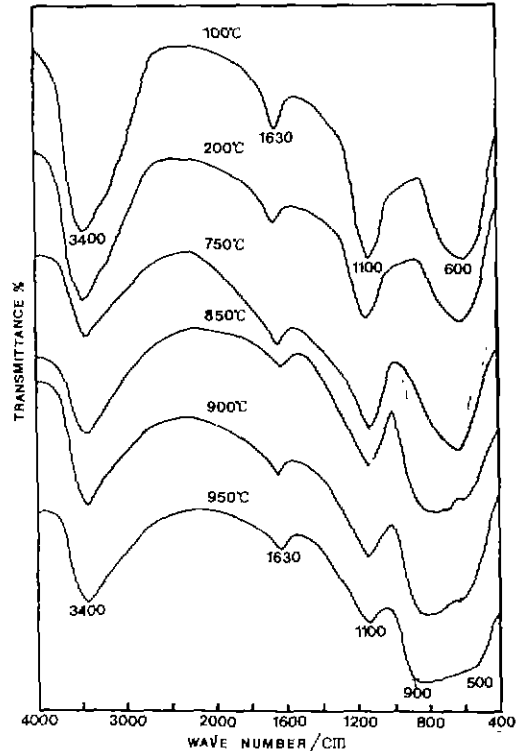


Fig. 6. IR spectra of samples heated at each temperature and quenched in air.

라서 950~1150°C 범위에서 하소온도에 따른 소성밀도 변화를 조사한 결과(Fig. 8) 1050°C 이하에서 하소시킨 시료의 소결밀도는 3.89 이하로 나타났으며, 1100°C 이상에서 하소시킨 시료의 소결밀도는 약 3.91로 나타나 하소조건은 1100°C, 5시간으로 하였다.

3.5. MgO 첨가량에 따른 밀도변화

MgO의 첨가에 의한 알루미늄의 소결밀도 증가효과¹¹⁾는 이미 잘 알려져 있으며, MgO의 적정첨가량은 연구자들에 따라 달리 보고되고 있으나 대체로 0.1~0.5% 범위에 있다. MgO 첨가량 변화에 따른 소결밀도 변화를 측정된 결과(Fig. 9) 0.1% 첨가한 경우 밀도가 가장 높게 나타났으며, 첨가량이 많을수록 밀도가 약간 감소하는 경향은 있으나 거의 유사하게 나타나 MgO 첨가량은 0.1%로 하였다.

3.6. 소결체의 특성

앞의 실험결과로부터 얻은 가장 높은 소성밀도를 갖는 시편을 제조할 수 있는 조건으로 시편을 만들어 소성 밀도와 4점 쥘임강도 및 파괴인성을 측정된 결과를 Fig.

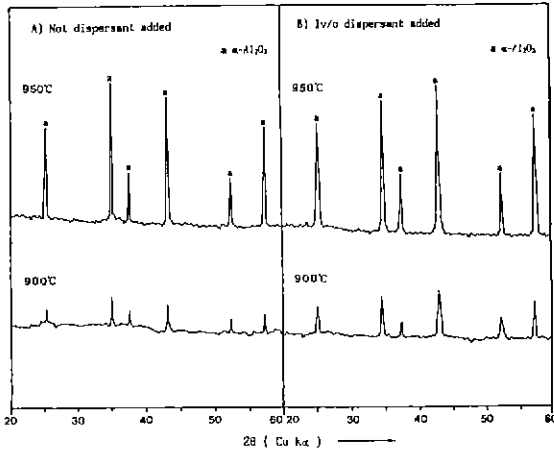


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of alumina powders calcined at each temperature for 5 hrs.

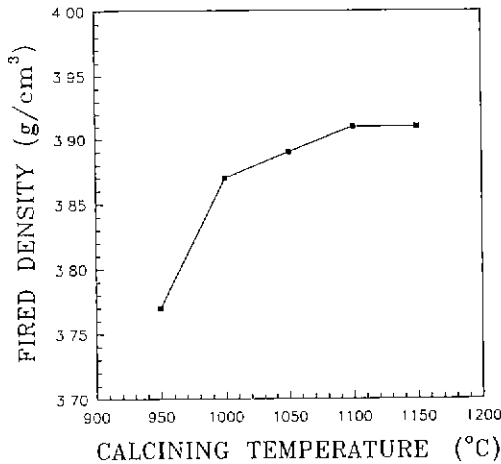


Fig. 8. The change of density of specimens sintered at 1600°C for 3 hours as a function of calcining temperature.

10~12에 나타내었다.

소성온도가 상승함에 따라 소성밀도는 증가하며, 1550°C 이상에서는 소성밀도가 3.94 g/cm³으로 거의 변화가 없는 것으로 나타나 최적 소성온도는 1550°C 인 것을 알 수 있었다.

취임강도값을 측정한 결과(Fig. 10)는 1550°C 에서 약 364 MPa로 최고값을 나타내며, 소성온도가 1600°C 이상에서는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 소성온도가 높아짐에 따라 입자성장이 일어나 강도저하의 요인이 되기 때문인 것으로 생각된다¹²⁾.

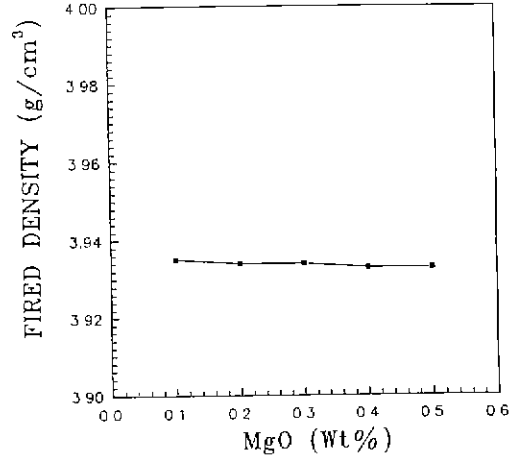


Fig. 9. The change of density of specimens sintered at 1600°C for 3 hours as a function of the amount of MgO.

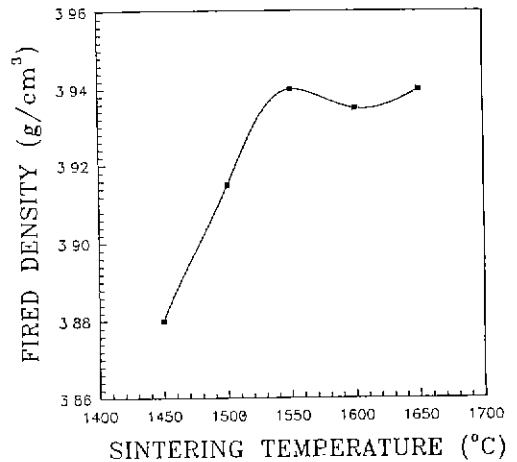


Fig. 10. The density of specimens sintered at each temperature for 3 hrs.

파괴인성을 측정한 결과(Fig. 11)는 2.9~3.7 MPam^{1/2}을 나타내며, 소성온도가 올라갈수록 감소하는 경향을 나타내며, 1600°C 까지 저하하다가 1650°C 에서는 다시 약간 증가하는 것으로 나타났다. 1600°C 까지의 파괴인성값의 감소는 온도상승에 따라 입자성장이 일어나며, 알루미나의 균열전파는 입계를 따라 움직이기 때문에 입자크기가 작을수록 균열전파의 경로가 길어지며 균열편향 효과가 커지는데 기인하는 것으로 판단된다^{13,14)}. 한편 1650°C 에서 파괴인성이 약간 증가하는 현상은 입자성장이 일어나는 과정에서 비정상 입자성장으로 aspect ra-

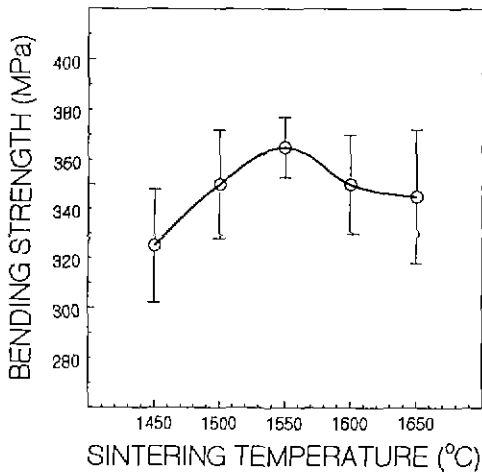


Fig. 11. 4-Point MOR of specimens sintered at each temperature for 3 hrs.

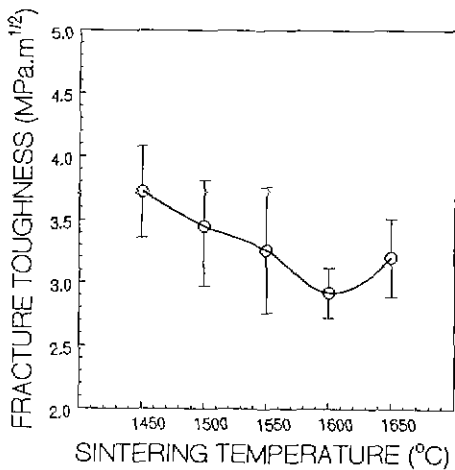


Fig. 12. Fracture toughness of specimens sintered at each temperature for 3 hrs.

ti)가 큰 입자들이 생겨나기 때문인 것으로 생각된다^{13,14}.

이 시편들의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과(Fig. 13) 소성온도가 1550°C 이상이 되면 입자성장이 매우 활발해짐을 볼 수 있다. 동일조건하에서 분산제를 첨가하지 않은 시편은 1700°C에서 소결하여도 다공질체로 나타나 입자응집을 해소하지 않고는 치밀소결체를 만들 수 없음을 알 수 있다.

IV. 결 론

알루미늄 수산화물의 침전시 분산제를 첨가하여 입자

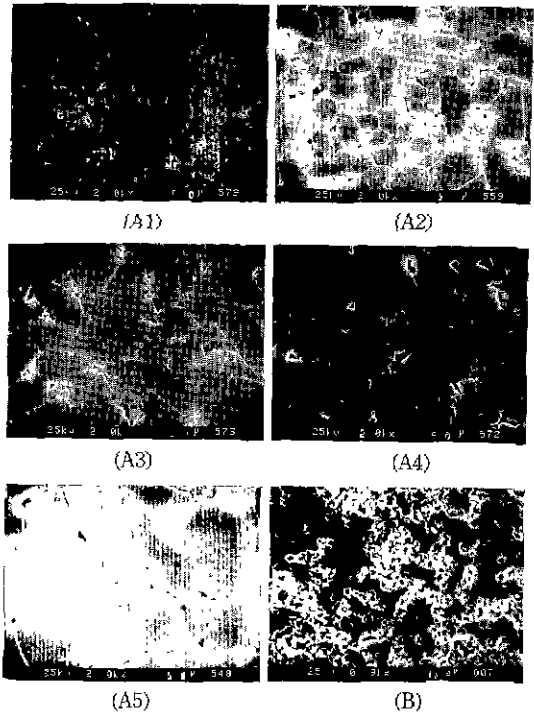


Fig. 13. SEM photomicrograph of specimens sintered at each temperature for 3 hrs. (A) 1 v/o dispersant added, (B) not dispersant added. (A1) 1450°C, (A2) 1500°C, (A3) 1550°C, (A4) 1600°C, (A5) 1650°C (B) 1700°C

응집을 피하고, 알루미나 분체의 소결성을 향상시키기 위한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산제를 첨가하지 않고 침전시킨 알루미늄 수산화물은 입자의 응집강도가 커서 침전물을 분산시킨 후 하소하고 다시 분쇄하여도 입자간의 응집이 강하여 잘 분쇄되지 않으며, 소결밀도가 매우 나빠 1700°C에서 3시간 소결하여도 3.5 g/cm³ 정도였다.
2. 분산제를 첨가하고 침전시킨 알루미늄 수산화물을 입자의 응집강도가 낮아 하소 후 분쇄하면 평균입경 약 0.2~0.3 μm 정도인 분체를 얻을 수 있으며, 1550°C에서 소결시킨 시편의 물성측정 결과 소결밀도 3.94 g/cm³, 4점 쥘임강도 364 MPa, 파괴인성값 3.26 MPa·m^{1/2}를 갖는 알루미나 소결체를 얻을 수 있었으며, 분체의 소결성 향상을 위해서는 침전물의 응집을 피하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. C. Herring, "Effect of Change of Scale on Sintering

- Phenomena," *J. Appl. Phys.*, **21**, 301-303 (1950).
2. R.L. Coble, "Effects of particle Size Distribution in Initial-Stage Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 461-466 (1973).
 3. 이준근, 세라믹스의 소결, 121-123, 반도출판사, 서울 (1991).
 4. 박정현, 뉴세라믹스, 4-7, 반도출판사, 서울 (1990).
 5. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
 6. R.D. Nelson Jr., *Dispersing Powders in Liquids*, 94, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988).
 7. C.J. Brunker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 64-65, Academic Press San Diego (1990).
 8. R.D. Nelson Jr., *Dispersing Powders in Liquids*, 72, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988).
 9. L.D. Hart, *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, 18-19, Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville (1990).
 10. D.E. Clark *et al.*, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, 126-141, John Wiley and Sons Inc., New York (1984).
 11. K.A. Berry and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 143-149 (1986).
 12. N.J. Petch, "Cleavage Strength of Polycrystals," *J. Iron and Steel Inst.*, (London), **174**(1), 25-28 (1953).
 13. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Process—I. Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).
 14. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Process—II. Experiment," *Acta Metall.*, **31**(4), 577-584 (1983).