

## 보헤마이트 졸겔법에 의한 알루미나 세라믹스의 저온소결 II. 미세구조 및 기계적 특성

이철민 · 이홍림

연세대학교 세라믹 공학과  
(1997년 11월 13일 접수)

### Low Temperature Sintering of Alumina by Boehmite Sol-Gel Method II. Microstructure and Mechanical Properties

Hyung Min Lee and Hong Lim Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received November 13, 1997)

#### 요 약

보헤마이트 졸겔법에 의해 제조한 건조겔의 seed 첨가 및 볼밀링에 따른 미세구조 발달, 기계적 특성에 대해 고찰하였다. 건조겔의 소결시 첨가해 준 seed의 함량 즉, seed의 숫자가 증가함에 따라 치밀화가 향상되었다. 1, 3, 5 wt%의 seed 첨가시 seed의 수는 보헤마이트 1 cm<sup>3</sup>당 각각 1.09, 3.35, 5.72×10<sup>12</sup> 개였으며 졸의 볼밀링에 의해서는 약 0.5 wt%의 seed가 첨가되었고 이 때의 seed의 수는 4.72×10<sup>12</sup> 개였다. 1300°C에서 1 시간 소결시 소결밀도는 5 wt%의 seed 첨가시 80% 이하의 낮은 값을 나타낸 반면에 볼밀링을 행한 경우 급격한 밀도의 증가를 보여 97%의 높은 소결밀도를 나타내었다. 미세구조 관찰결과 seed 첨가 소결체의 경우 1500°C의 소결온도에서 3 wt% 이상의 seed가 첨가되어야 97% 이상의 치밀화를 이룰 수 있었다. 반면에 볼밀링을 행한 경우 1300°C의 온도에서 1 시간의 소결로 1 μm 이하의 매우 미세한 결정립을 갖는 소결체를 제조할 수 있었으며 이 경우 1900 kg/mm<sup>2</sup>의 가장 높은 경도 값을 나타내었다. 파괴인성 값은 seed의 함량에 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 커지는 경향을 보였으며 볼밀링을 행한 건조겔의 소결체가 가장 큰 결정립 크기를 나타내어 소결온도에 관계없이 가장 높은 파괴인성 값을 나타내었다.

#### ABSTRACT

The microstructure and mechanical properties of seeded and ball-milled dry gels prepared by boehmite sol-gel method were discussed. The densification of seeded gels was improved with increasing seed content, namely, the number of seed. The number of seed was 1.09, 3.35, 5.72×10<sup>12</sup>/cm<sup>3</sup> boehmite when seeded with 1, 3, 5 wt%, respectively. The ball milled gel contained about 0.5 wt% seed and the number of seed was 4.72×10<sup>12</sup>/cm<sup>3</sup> boehmite. The sintered density of 5 wt% seeded gel was below 80% when sintered at 1300°C for 1 h. On the other hand, that of ball milled gel was very improved, and reached to 97%. In the case of 3 wt% seeded gels, the density over 97% was attained when sintered at 1500°C for 1 h, and the grain of the sintered body was several micrometers in size. However, the sintered body of ball milled gel showed grain size of submicrometer when sintered at 1300°C for 1 h. And this specimen showed highest hardness value of 1900 kg/mm<sup>2</sup>. The fracture toughness increased with increasing sintering temperature. The sintered body of ball milled gel showed the largest grain size and the highest fracture toughness without regard to sintering temperature.

**Key words :** *Boehmite sol-gel method, Densification, Seeded gels, Seed content, Number of seed, Ball milled gel, Grain size, Hardness, Fracture toughness*

1. 서 론

화학적 균일성의 증대, 입자 응집체의 제거, 균일한 성형체의 미세구조 등의 구현으로 인해 소결 온도를 대폭 감소시킬 수 있는 장점을 지닌 졸겔법이 최근 들어 많은 관심을 끌고 있는 가운데 보헤마이트를 출발 물질로 한 졸겔법을 이용하여 알루미늄을 가능한 한 저온에서 소결하고자 하는 알루미늄의 저온소결에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup> 일반적인 분말공정으로 알루미늄을 치밀하게 소결하기 위해서는 보통 1500~1600°C 정도의 높은 온도가 필요하며 이에 따른 결정립과 기공의 성장은 기계적 물성에 치명적인 결점이 될 수 있다. 반면에 졸겔법을 이용하여 알루미늄을 저온에서 소결할 경우 결정립의 성장이 억제되며 미세하고 균일한 구조를 가지게 되어 기계적 물성이 우수한 소결체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 보헤마이트 졸겔법에 의해 알루미늄 세라믹스를 제조할 경우에는 상전이 온도 및 소결 온도를 낮추기 위한 seed의 첨가가 필수적이며 또한 가능한 한 미세한 seed를 이용할 필요가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>4,6)</sup> 전보<sup>6)</sup>에서는 보헤마이트 졸겔법에 의한 알루미늄의 저온소결 가능성 및 seed의 함량과 크기효과에 대해 상전이 및 소결거동을 중심으로 고찰한 바 있는데, 그 결과 좀 더 미세한 seed를 균일하게 분산시킬 수 있는 공정이 필요함을 알 수 있었고 알루미늄 불을 이용한 졸의 불밀링이 매우 미세한 seed를 균일하게 분산시킬 수 있는 효과적인 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 불밀링을 행한 건조젤의 seed 첨가효과에 따른 미세구조 발달 및 기계적 특성에 대해 알루미늄 분말, 보헤마이트 분말 및 불밀링을 행하지 않고 0, 1, 3, 5 wt%의 seed를 첨가한 건조젤 등과 비교함으로써 우수한 미세구조 및 기계적 특성을 나타낼 수 있는 최적의 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발분말의 특성 및 건조젤의 제조

출발분말로 사용한 보헤마이트 분말(CATAPAL-D, Vista Chemical, U.S.A.)은 평균입경이 65 μm인 조대입자이며 질산을 분산제로 사용하여 증류수에 분산시켜 쉽게 분산졸을 얻을 수가 있다. Table 1 및 Table 2에 각각 출발 원료로 사용된 보헤마이트 분말의 화학 조성분말의 물리적 제특성을 나타내었다. 이 보헤마이트 분말은 비표면적이 268 m<sup>2</sup>/g으로 매우 높은 다공성의 분말이다. Seed로는 평균입경이 약 0.22 μm인 미세한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(AKP-53, Sumitomo, Japan)을 사용하였다. Table 3에 seed 분말의 화학조성 및 특성을 나타내었다.

Table 1. Composition of Boehmite Powder

Composition	Weight %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.7
Carbon	0.3
SiO <sub>2</sub>	0.005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.004
Na <sub>2</sub> O	0.004
TiO <sub>2</sub>	0.14
Loss on ignition	29.3

Table 2. Properties of Boehmite Powder

Properties	Value
Surface area(m <sup>2</sup> /g)	268
Particle size(μm)	45~90
Loose bulk density(g/cm <sup>3</sup> )	0.7~0.85
Crystalite size(nm)	4.0((020) Plane)) 6.4((021) Plane))

Table 3. Composition and Properties of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seed Powder

Grade	AKP-53
Purity	99.995% up
Impurity analysis (ppm)	Si≤61 Na≤2 Mg≤g Fe≤8
BET specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	11.6
Average Particle size(μm)	0.1~0.3

건조젤을 제조하기 위하여 먼저 보헤마이트 분말을 증류수에 20 wt%의 고체함량이 되도록 혼합한 후, 여기에 분산제로 14% 질산 수용액을 서서히 적하하면서 교반하여 pH를 약 2.5에 맞추므로써 미세한 보헤마이트 입자가 균일하게 분산된 졸을 제조하였다. 그 후 약 30분간 자력교반기를 이용하여 분산물을 혼합함으로써 균일도를 증가시키고 이 졸을 2000 rpm의 회전속도로 10분간 원심분리하여 미분산된 과대입자를 제거한 미세한 졸을 제조하였다. Seed를 첨가하는 경우에는 이 졸에 평균입경 0.22 μm의 알루미늄 분말을 1, 3, 5 wt% 첨가한 후 10분간 초음파 분산을 통해 균일한 분산을 이룰 수 있도록 하였다. 그 후 이 졸을 자력교반기를 이용하여 가열함으로써 충분히 높은 점도를 가진 점성의 겔이 될 때까지 건조하였다. 이렇게 하여 적당한 점도를 가지게 된 겔을 약 80°C의 온도로 유지시킨 건조기에서 48시간 동안 건조하여 건조젤을 제조하였다. 졸을 불밀링하는 경우에는 원심분리한 졸과 고순도 알루미늄 불을 폴리에틸렌 용기에 채우고 48시간 동안 불밀링 한 후 혼합

**Table 4.** Chemical Composition of Alumina Ball

Chemical composition (wt%)	L.O.I.	0.60
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
	SiO <sub>2</sub>	0.02
	Na <sub>2</sub> O	0.06
	MgO	0.05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9

된 알루미늄 입자가 가라앉지 않고 균일하게 분산될 수 있도록 자력 교반기를 이용하여 가열하면서 건조하여 건조겔을 제조하였다. 이 때 사용한 불은 고순도의 알루미늄 불(AL160SG-3, Showa Denko, Japan)로서 그 화학조성을 Table 4에 나타내었다. 이렇게 제조한 건조겔들은 적당한 크기로 분쇄하여 하소 및 소결체의 제조에 이용하였다. 각 조성의 건조겔은 공기중 1300~1500°C의 온도범위에서 1시간 동안 소결하였으며 승온속도는 10°C/min로 하였다.

## 2.2. 분석 및 측정

출발 분말 및 열처리 분말의 비표면적은 Surface area analyzer(Model 220, Micro-meritics, U.S.A.)를 사용하여 질소의 흡착에 의한 BET법에 의해 측정하였다. 출발분말 및 열처리 분말의 상분석은 X-선 회절 분석기(D-Max.3, Rigaku, Japan)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

Target : Cu K $\alpha$ , Filter : Ni, Power : 30kV-10mA,

Scanning speed : 8°(2 $\theta$ )/min, Full scale : 1000 cps

소결체의 밀도는 KSL-3114에 의한 함수법을 이용하여 측정하였다.

소결체의 미세구조 관찰시에는 소결시편을 SiC 연마지를 사용하여 #800, #1200의 순서로 연마한 후 30, 6, 1  $\mu$ m의 다이아몬드 슬러리 및 최종적으로 매우 미세한 실리카 졸을 이용하여 경면으로 연마한 후 주사전자현미경을 이용하여 연마면을 관찰하였다.

경도 및 파괴인성 측정시에도 역시 미세구조 관찰시와 같은 방법으로 소결체 표면을 경면으로 연마한 후 비커스 미소경도 시험기를 이용하여 압자 압입법으로 측정하였다. 측정 조건은 다음과 같으며 압입 후 압흔의 대각선 길이를 측정하여 Lee와 Brun이 제시한 다음의 식<sup>7)</sup>에 따라 경도 값을 계산하였다.

측정 조건 : 압입하중 0.5 kg, 압입속도 70  $\mu$ m/sec, 압입 시간 12초

$$H=0.4636 \times (P/a^2)$$

여기서 H는 경도, P는 압입하중, a는 압입에 의해 생성된 압흔의 대각선 길이의 절반이다. 또한 소결체의 파괴인성은 압자압입법에 의해 5 kg의 압입하중을 가하여

경도 측정시와 같은 조건으로 압입한 후 압흔의 대각선 길이 및 생성된 균열의 길이를 측정하여 Charles와 Evans가 제안한 다음의 식<sup>8)</sup>으로부터 계산하였다.

$$\frac{K_{IC}\phi}{H a^{3/2}} = 0.15K(c/a)^{3/2}$$

여기서 K<sub>IC</sub>는 파괴인성,  $\theta$  및 K는 상수로서 각각 3 및 3.2의 값을 갖는다. 그리고 c는 압입후 생성된 균열의 길이이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Seed의 첨가 및 불밀링에 따른 소결거동의 변화

전보<sup>6)</sup>에서 알루미늄 분말(AKP-53, 이하 A분말이라 함), 보헤마이트 분말(이하 B분말이라 함), 불밀링을 행하지 않고 0, 1, 3, 5 wt%의 seed를 첨가한 건조겔(이하 각각 CB0S, CB1S, CB3S, CB5S겔이라 함) 및 불밀링을 행한 겔(이하 CMB겔이라 함)의 소결실험 결과 출발분말의 종류 및 seed의 첨가유무, 불밀링 유무에 따라 소결성의 차이가 매우 큼을 알 수 있었다. B분말의 경우 입자크기는 평균 65  $\mu$ m로서 매우 크고 기공율이 높은 것이어서 이 분말의 성형체는 미세한 기공과 거대기공이 혼재해 있는 불균일한 구조를 이루고 있었다. 또한 소결 승온시 상전이에 따른 밀도의 변화를 거치면서 다공성의 구조가 더욱 발달하게 되어 전 온도에 걸쳐서 가장 낮은 소결밀도를 보였다. 반면에 A분말은 평균입경이 0.22  $\mu$ m로서 비교적 미세하고 안정한 최종 상인  $\alpha$ -알루미늄의 상태로 출발하기 때문에 건조겔과 같은 상전이 과정을 거치지 않으므로 소결 온도의 증가에 따라 비교적 안정하게 치밀화가 계속됨을 알 수 있었으며 CMB겔을 제외하고 가장 높은 소결밀도를 보였다. 건조겔들은 nm 크기의 매우 미세한 기공이 균일하게 분포되어 있고 수십 nm의 입자들이 견고하게 응집되어 있는 구조를 하고 있었지만 그 상전이 특성상 seed의 첨가 및 불밀링 유무에 따라 매우 다른 소결거동을 보였다. 이와 같은 미세구조상의 차이 및 상전이 거동의 차이로부터 각 시편들의 소결성의 차이가 발생하였음을 알 수 있었다. Seed의 첨가는  $\alpha$ -알루미늄으로의 상전이 온도를 낮추었고 소결밀도는 seed를 첨가한 쪽과 첨가량이 많은 쪽에서 더 높게 나타났으며 불밀링을 행하였을 경우에는 seed를 첨가했을 때보다 더욱 뛰어난 소결성 향상효과를 볼 수 있었다.

불밀링에 의해 알루미늄의 상전이 거동이 증진된 예로 Dynys 등<sup>9)</sup>의 연구 결과를 들 수 있는데 이들은 alum(NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O)을 하소하여 제조한  $\gamma$ -알루미늄 분말을 성형체 상태로 만들거나 불밀링을 행함으로써  $\alpha$ -

알루미나로의 상전이 온도가 현저히 감소됨을 보고하였다. 그리고 이와 같은 상전이 거동의 변화요인으로서 밀링 매체로부터 혼입된  $\alpha$ -알루미나 입자들이 핵생성 빈도를 증가시켰을 가능성과 볼밀링의 mechanochemical 효과에 의한  $\gamma$ -알루미나 분말의 미세화 및 격자변형의 발생 가능성을 제시하였는데, 상전이 거동에 영향을 미치는 주된 인자는 후자의 볼밀링에 의한  $\gamma$ -알루미나 분말중의 응집체의 감소 및 미세화로서  $\alpha$ -알루미나 입자의 혼입이나 격자의 축적된 변형에너지는 상전이 거동에 직접적인 영향을 미치지 않는다는 결론을 내린 바 있다. 그러나 본 연구에서 볼밀링에 의해 소결성이 증진된 것은 볼밀링시 불의 마모에 의해 혼입된  $\alpha$ -알루미나 입자들에 의한 핵생성 빈도의 증가와 그에 따른 상전이 온도 및 소결 온도의 감소에 의한 것이었다. 이를 확인하기 위해 알루미나 불이 아닌 지르코니아 불을 이용하여 똑 같은 볼밀링 과

정을 거쳐 제조한 겔에서는 상전이 온도의 감소효과를 볼 수 없었다. 또한 seed를 첨가한 조성과 볼밀링만을 행한 조성의 소결성의 차이는 첨가한 seed 분말과 볼밀링에 의해 불에서 혼입된 알루미나 분말의 크기 및 입도분포의 차이에 기인하는 것으로 결론내린 바 있는데, 입도분석 결과(Fig. 1) 첨가한 seed는 평균입경이  $0.22\ \mu\text{m}$ 이고  $0.15\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 의 다소 넓은 입도분포를 나타낸 반면에 볼밀링에 의해 첨가된 알루미나 분말은 평균입경이  $0.107\ \mu\text{m}$ 로 절반 정도의 크기에 입도분포도  $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 로 매우 좁은 균일한 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Seed의 함량보다는 seed 입자의 크기 즉, seed 입자의 수가 상전이 및 소결 온도의 감소에 매우 중요한 요인이 된다는 Kumagai 등의 연구결과<sup>23)</sup>에 비추어 볼 때 볼밀링에 의해 혼입된 매우 미세한 알루미나 입자들이 첨가해 준  $0.22\ \mu\text{m}$  크기의 seed 입자들보다 상전이 및 소결거동의 증진에 더욱 효과적이었음을 알 수 있었다.

볼밀링을 했을 경우에 혼입된 seed의 함량은 볼밀링 전후의 불의 질량차이로부터 계산하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었는데 볼밀링 전후의 질량차이로부터 약  $0.06\ \text{g}$ 의 알루미나 분말이 혼입되었음을 알 수 있었으며 졸겔 공정을 거쳐서 제조된 최종 소결체 상태의 알루미나의 질량을 기준으로 계산하면 약  $0.5\ \text{wt}\%$ 의 알루미나 분말이 seed로 작용하였음을 알 수 있다. 본 실험에서는 출발 보헤마이트의 양을 각 조성의 batch 당  $20\ \text{g}$ 씩 사용하였고 졸겔 공정을 거쳐 최종 소결체로 제조하였을 때의 알루미나의 질량은 약  $12\ \text{g}$ 이었다. 따라서 seed의 함량은 최종 알루미나의 질량인  $12\ \text{g}$ 을 기준으로 하여 각각  $1, 3, 5\ \text{wt}\%$ 가 되게 첨가하였다. 또한 첨가한 seed의 양을 부피로 환산한 후(이 때  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 이론 밀도는  $3.98\ \text{cm}^3/\text{g}$ 으로 함) 이를 seed 한 개의 부피로 나누어 첨가된 seed의 숫자를 계산하였다. Seed는 구형으로 가정하였고 seed의 직경은 직접 첨가한 경우  $0.22\ \mu\text{m}$ , 볼밀링에 의해 혼입된 경우  $0.107\ \mu\text{m}$ 로 하였다. 출발 보헤마이트의 양은 batch 당  $20\ \text{g}$ 이었지만 소화, 원심분리 및 겔화 과정을 거치면서 최종적으로 약  $15\ \text{g}$ 으로 감소하였으므로 seed가 분산된 상태에서의 보헤마이트의 부피를 계산하면(이 때 보헤마이트의 이론밀도는  $3.01\ \text{cm}^3/\text{g}$ 으로 함)  $4.983\ \text{cm}^3$ 가 된다. 따라서 앞서 계산한 seed의 숫자를 이 값으로 나누면 보헤마이트  $1\ \text{cm}^3$ 에 포함된 seed의 숫자를 구할 수 있다. Table 6에 첨가해 준 seed의 함량과 볼밀링에 의해 혼입된 알루미

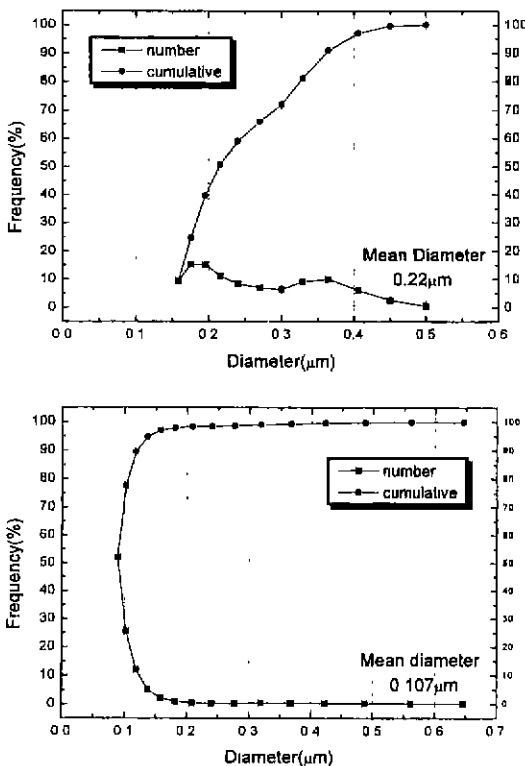


Fig. 1. Particle size distribution of (a) starting seed particle and (b) seed particle added by ball milling.

Table 5. Seed Content Added by Ball Milling of Boehmite Sol for 48 hours with Alumina Ball

Weight of ball before milling(g)	Weight of ball after milling(g)	Weight change of ball before and after milling(g)	Weight of $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrix after sintering(g)	Seed content by ball milling(wt%)
77.4195	77.3595	0.06	12	0.5

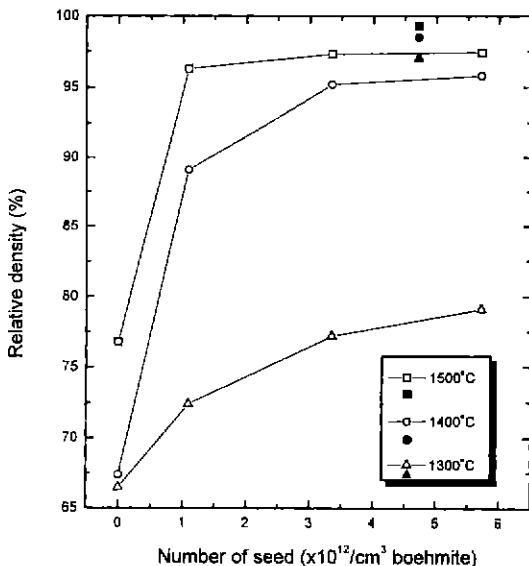
**Table 6.** Content and Number of Seed Particles of CB Gel Series and CMB Gel

Specimen	Seed content (wt%)	Number of seed (number/cm <sup>3</sup> boehmite)
CB0S	0	0
CB1S	1	$1.09 \times 10^{12}$
CB3S	3	$3.35 \times 10^{12}$
CB5S	5	$5.72 \times 10^{12}$
CMB	0.5	$4.72 \times 10^{12}$

나 분말의 함량을 보헤마이트 1 cm<sup>3</sup> 당의 입자수로 환산하여 나타내었다.

앞서 계산한 바와 같이 불밀링을 행했을 경우에 혼입된 알루미늄의 함량은 약 0.5 wt%로서 그 양은 적지만 입자크기는 첨가해준 seed 크기의 절반 정도밖에 되지 않기 때문에 0.22  $\mu\text{m}$ 의 seed를 약 4 wt% 첨가한 것과 같은 수의 seed가 혼입된 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 2에는 CB겔 및 CMB겔에 대해 1300, 1400, 1500°C에서 1 시간 소결한 소결체의 seed 숫자에 따른 소결 밀도의 변화양상을 나타내었다. Seed를 첨가해 준 CB겔의 경우에는 1, 3, 5 wt%의 seed 첨가시 각각 1.09, 3.35,  $5.72 \times 10^{12}$ 개의 seed가 첨가되었으며 seed의 숫자가 증가함에 따라 소결 밀도 역시 증가하는 경향을 보였다. 그러나 1300°C의 소결 온도에서는 5 wt%의 seed 첨



**Fig. 2.** Relative densities of sintered bodies fired at various temperatures of 1h as a function of seed number ( $\triangle \circ \square$ : 0.22  $\mu\text{m}$ ,  $\blacktriangle \bullet \blacksquare$ : 0.107  $\mu\text{m}$  alumina particel added by ball milling).

가에 의해서도 소결 밀도는 약 80% 정도의 낮은 값을 나타낸 것으로 보아 소결 온도가 다소 낮은 것으로 보인다. 그리고 seed를 첨가하지 않은 경우에는 소결 온도가 1400°C로 증가하여도 밀도의 증가는 거의 보이지 않았으며 1500°C가 되어도 소결 밀도는 약 77% 정도의 낮은 값을 나타내었다. 반면에 seed가 첨가될 경우 1400°C의 온도에서부터 치밀화가 급격하게 진행됨을 알 수 있는데 3 wt%의 seed 첨가시 95% 이상의 치밀화율을 보이며 5 wt% 첨가시에도 거의 같은 밀도값을 나타내어 1400°C의 소결 온도에서는 3 wt%의 seed 첨가로 치밀화가 거의 이루어졌음을 알 수 있다. 1500°C의 소결 온도에서는 1 wt%의 seed 첨가로 96% 이상의 치밀화율을 보여 1400°C의 경우보다도 더 적은 seed의 첨가에 의해 소결이 거의 완료되었음을 알 수 있다. 반면에 불밀링에 의해 약 0.5 wt%의 seed가 첨가된 경우의 seed의 숫자는  $4.72 \times 10^{12}$ 개로서 0.22  $\mu\text{m}$ 크기의 seed를 약 4 wt% 첨가해 주었을 때의 경우에 해당하지만 소결 밀도는 불밀링을 행하지 않은 경우보다 현저하게 증가하여 1300°C에서 97%라는 높은 값을 나타내었다. 또한 1400, 1500°C로 소결 온도가 증가함에 따라 밀도값은 각각 98.5, 99.3%로 다소 증가하지만 이미 1300°C라는 낮은 온도에서 치밀화가 거의 다 완료되었음을 알 수 있다. 이와 같이 seed를 첨가해 주는 경우에는 3 wt%의 seed 함량에 1400°C가 되어야 이론밀도의 95% 이상의 치밀화가 이루어지는데 반해 불밀링을 행할 경우에는 1300°C라는 낮은 온도에서 치밀화를 거의 완료시킬 수 있음을 볼 때 이러한 불밀링 방법이 다량의 seed를 첨가해 주는 방법보다도 더욱 효과적인 소결성 증진 방법이 될 수 있으리라 생각된다.

Seed를 첨가한 경우나 불밀링을 행한 경우에 소결성이 증진되는 이유로는 상전이 온도의 감소에 따른  $\alpha$ -알루미나 분말의 미세화를 들 수 있을 것이다. 왜냐하면 분말이 미세할수록 입자들 간의 소결 구동력이 더욱 커질 것이기 때문이다. Table 7에 각 시편의 열처리 온도에 따른 비표면적 값을 비교하여 나타내었다. 모든 시편들은 각 온도에 이른 후에 유지시간 없이 곧바로 로냉하였다. 비표면적 값 옆의 괄호안에는 각각의 온도에서 존재하는 알루미늄의 주된 상을 나타내었다. 평균입경 0.22  $\mu\text{m}$ 인 출발 알루미늄 분말의 비표면적 값은 상온에서 11.6 m<sup>2</sup>/g였으며 1200°C의 열처리에 의해서 5.89 m<sup>2</sup>/g으로 절반 가량의 감소가 있었으나 1200°C의 비교적 고온임에도 불구하고 비표면적의 급격한 감소는 일어나지 않았다. 상온에서 보헤마이트였던 B분말 및 건조겔들은 500°C에서는 모두  $\gamma$ -알루미나로 전이하였으며 1000°C에서의 주된 상은  $\theta$ -알루미나였다. 1100°C에서 B분말과 CB0S겔은 여전히  $\theta$ -알루미나로 존재하였고 1200°C에서 B분말은  $\alpha$ -알루미나로의 상전이가 이루어

**Table 7.** BET Surface Area of Various Specimens as a Function of Temperature

(unit : m<sup>2</sup>/g)

Specimen \ Temperature	Room temperature	500°C	1000°C	1100°C	1200°C
Alumina powder	11.6(α)				5.89(α)
Boehmite powder	268	254(γ)	136(θ)	94 (θ)	52.4(θ,α)
CB0S gel	296	279(γ)	134(θ)	73.2(θ)	10.1 (α)
CB1S gel	310	260(γ)	120(θ)	22.1(α)	
CB3S gel	316	264(γ)	119(θ)	14.0(α)	
CB5S gel	301	276(γ)	129(θ)	14.9(α)	
CMB gel	273	270(γ)	116(θ)	14.1(α)	

지기는 하였지만 여전히 전이 알루미나인 θ상이 잔류하고 있었다. CB0S겔은 B분말과는 달리 1200°C에서 모두 α-알루미나로 전이하였다. 반면에 seed를 첨가한 겔들과 불밀링을 행한 겔은 보다 낮은 1100°C에서 모두 α-알루미나로 상전이가 완료된 상태였다. B분말이나 건조겔의 경우 상온에서의 비표면적값은 268~316 m<sup>2</sup>/g의 매우 높은 값을 가지므로 출발 분말의 입자크기가 매우 미세하다는 사실을 예측할 수 있다. 상온의 경우 B분말 보다는 건조겔들의 비표면적 값이 높았으며 이는 분말 상태에서 졸을 거쳐 겔이 되었을 때 더욱 미세하고 균일한 상태가 된다는 사실을 간접적으로 알 수 있는 결과라고 할 수 있으며 이러한 비표면적의 증가는 핵생성 자리의 증가로 이어져<sup>9)</sup> 상전이 거동의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다. CB겔 시리즈의 경우에는 비표면적 값이 296~316 m<sup>2</sup>/g로서 약 300 m<sup>2</sup>/g 내외의 범위에서 큰 차이 없는 값을 나타내고 있으며 불밀링을 행한 CMB겔의 비표면적 값은 273 m<sup>2</sup>/g으로 다소 작았다. 500°C가 되면 보헤마이트는 모두 γ-알루미나로 상전이 하며 비표면적 값은 상온의 경우보다 다소 작아지는 경향을 보이지만 그다지 큰 차이를 나타내지 않고 높은 값을 나타내는 것은 온도의 증가와 동시에 상전이에 따른 밀도의 증가와 보헤마이트 중의 흡착수 및 결정수의 탈수에 의한 다공성 구조의 형성때문인 것으로 생각된다. 1000°C가 되면 비표면적 값은 500°C일 때보다 매우 작

아져서 절반정도의 값으로 크게 줄어드는데 이 경우에도 역시 500°C에서 1000°C로 온도가 증가함에 따라 θ-알루미나로의 상전이에 따른 밀도증가에 의해 다공성의 미세구조가 발달하게 되지만 입자크기가 매우 미세한 상태이므로 입자간 소결의 구동력이 매우 커져 동시에 입성장이 활발해지기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 경향은 모든 경우에 있어서 매우 유사하게 관찰되었다. 그러나 1100°C에서는 각 시편별로 매우 다른 양상을 보였다. 1100°C에서도 여전히 θ-알루미나로 존재하고 있었던 보헤마이트 분말과 CB0S겔은 비표면적의 감소폭이 그다지 크지 않았으나 seed를 첨가한 CB겔 시리즈와 불밀링을 행한 CMB겔은 α-알루미나로의 전이가 완전히 이루어진 상태였으며 이 경우에는 매우 큰 감소폭을 보여 입자의 성장이 매우 활발하게 일어났음을 알 수 있다. 실제로 각 시편의 열처리 온도에 따른 입자크기의 변화거동을 비교해 보기 위하여 비표면적 값 및 입자의 이론밀도로부터 다음 식<sup>10)</sup>에 의하여 입자의 크기를 계산하였고 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 이 때 모든 입자들은 구형이라고 가정하였다.

$$d_{BET} = \frac{6}{S \rho_{th}}$$

여기서 d<sub>BET</sub>는 입자의 평균입경(μm), S는 BET 비표면적(m<sup>2</sup>/g), ρ<sub>th</sub>는 입자의 이론밀도(g/cm<sup>3</sup>)이다. 예측했

**Table 8.** Average Particle Size of Various Specimens as a Function of Temperature

(unit : nm)

Specimen \ Temperature	Room temperature	500°C	1000°C	1100°C	1200°C
Alumina powder	130				256
Boehmite powder	7.44	7.38	12.4	19.9	32.2
CB0S gel	6.73	6.72	12.6	25.6	149
CB1S gel	6.43	7.21	14.0	68.1	
CB3S gel	6.31	7.10	14.2	108	
CB5S gel	6.62	6.79	13.1	101	
CMB gel	7.30	6.94	14.5	107	

던 바와 같이 보헤마이트 분말이나 건조겔들의 입자크기는 6~7 nm 내외로서 매우 미세함을 알 수 있고 전이 알루미늄 상태에서는 1000°C 까지 온도가 증가하여도 입자크기는 약 2배 정도의 증가만 있을 뿐이다. 그러나 온도가 1100°C가 되어 완전히  $\alpha$ -알루미나로 전이한 seed 첨가 겔과 불밀링을 행한 겔의 경우에는 1000°C에서 1100°C로 온도가 100°C 증가함에 따라 입성장이 급격하게 이루어졌음을 알 수 있다. 반면에 1100°C에서도 여전히 전이 알루미늄(0-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 상태인 B분말과 seed를 첨가하지 않은 CB0S겔의 경우에는 아직도 입자들이 1000°C의 경우에 비해 그다지 크게 성장하지 못했음을 알 수 있다. 다시 말하면 seed를 첨가한 경우에는 보다 저온에서  $\alpha$ -알루미나로의 상전이가 완료되고 입자들 간의 소결 또한 보다 저온에서 시작되므로 seed를 첨가하지 않은 경우보다 더 낮은 온도에서 치밀화가 완료될 수

있음을 알 수 있다. 이와 같은 seed의 상전이 촉진효과는 seed의 함량이 증가할수록 커져서 CB1S겔보다 CB3S, CB5S겔의 입자크기가 더 커졌음을 알 수 있으며 불밀링을 행한 CMB겔의 경우에도 역시 CB3S겔이나 CB5S겔과 비슷한 입자크기를 나타내었다. 반면에 보헤마이트 분말이나 CB0S겔은 1200°C 또는 그 이상의 고온이 되어야  $\alpha$ -알루미나로의 상전이가 완료되며 이에 따라 고온에서 전이가 완료된  $\alpha$ -알루미나 입자의 크기도 상대적으로 더욱 커져서 완전 치밀화를 이루는데는 seed를 첨가한 겔이나 불밀링을 행한 겔의 경우보다 훨씬 높은 소결 온도가 필요해 지는 것으로 판단된다.

### 3.2 미세구조의 관찰

Fig. 3에 A분말 및 B분말을 1100, 1300 및 1500°C에서 1 시간 동안 소결한 소결체 표면의 미세구조를 비교

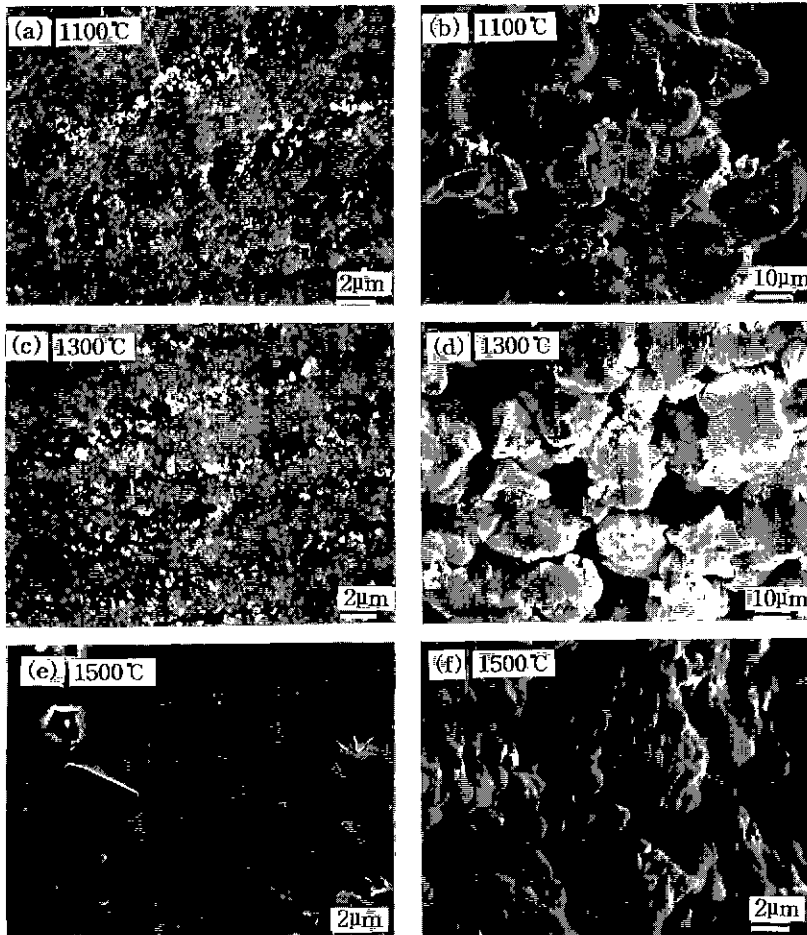


Fig. 3. Scanning electron micrographs of sintered bodies of (a), (c), (e) alumina and (b), (d), (f) boehmite powder fired for 1h at 1100°C~1500°C.

하여 나타내었다. A분말의 경우 1100°C와 1300°C 소결체의 미세구조는 거의 유사하게 나타났다. 1100°C와 1300°C 소결체 모두 처음 출발 분말의 크기와 큰 차이가 없는 상태이며 매우 미세한 기공들이 존재하고 있었고 1100°C에서 1300°C로 200°C의 소결 온도 증가가 있었지만 두 경우에 있어서 입자크기나 기공크기, 분포 등의 미세구조상의 차이는 거의 없었다. 그러나 1500°C로 소결 온도가 증가될 경우 급격한 입성장이 일어났음을 알 수 있는데 소결 밀도값의 측정 결과<sup>6)</sup> 1400°C에서 치밀화가 거의 완료되었음을 알 수 있었고 1400°C에서부터는 밀도의 증가가 거의 없었던 것으로 미루어 보아 1400°C부터는 급격한 입성장이 일어나는 것으로 추정된다. B분말의 경우에도 1100°C와 1300°C의 소결체는 미세구조상의 차이가 거의 없었으며 1500°C 소결체의 경우에는 A분말의 소결체와는 매우 다른 미세구조를 보였다. 보헤마이트의 경우 1300°C까지는 처음 출발 분말의 미세구조를 그대로 유지한 채로 응집체를 이루고 있는 미세한 입자들만이 소결되고 있음을 볼 수 있고 커다란 응집체 간에는 소결이 거의 이루어지지 않는 것과 응집체 사이의 거대기공들 또한 사라지지 않고 있음을 알 수 있다. 반면에 1500°C 소결체의 경우에는 응집체들 간의 거대기공의 크기가 다소 작아진 것으로 미루어 보아 응집체들 간의 소결이 점차 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이 경우 전이 알루미늄의 소결시 흔히 발생하는 ver-

micular 구조를 뚜렷하게 관찰할 수 있었는데 밀도측정 결과에서도 알 수 있듯이 1500°C의 고온에서도 62%의 매우 낮은 밀도를 보인 것은 이러한 다공성의 미세구조 때문인 것으로 생각할 수 있다. A분말의 경우에는 상전이 과정을 거치지 않기 때문에 이러한 vermicular 구조는 생성되지 않으며 1500°C의 소결 온도에서 약 97% 이상의 치밀화를 이룰 수 있었으나 B분말의 경우에는 vermicular 구조의 발달로 완전 치밀화를 이루기 위해서는 1500°C 이상의 높은 소결 온도가 필요함을 알 수 있다. 건조젤의 경우에는 seed의 첨가유무 및 함량, 불 밀링 유무에 따라 서로 다른 미세구조를 보였다. Fig. 4~Fig. 7에는 CB젤 및 CMB젤의 seed 함량 및 소결 온도에 따른 소결체 표면의 미세구조를 비교하여 나타내었다. 1300°C에서 소결한 Fig 4(a)의 CB0S젤의 경우에는 결정립과 기공이 그물모양으로 심하게 얽혀있는 전형적인 vermicular 구조를 보이고 있으며 seed가 첨가될수록 이러한 그물구조는 점차로 사라지지만 1300°C의 소결 온도에서는 seed의 첨가에 의해 이러한 그물구조를 완전히 제거시킬 수는 없었다. Fig. 2의 결과에서도 알 수 있듯이 이러한 미세구조로 인해 1300°C 소결체의 경우 소결 밀도는 seed의 첨가에 의해서도 그다지 향상되지 않았고 다소 낮은 값을 나타내었다. 반면에 소결 온도가 1400°C로 증가될 경우 Fig. 5(a)의 CB0S젤의 경우에는 여전히 vermicular 구조를 나타내고 있지만

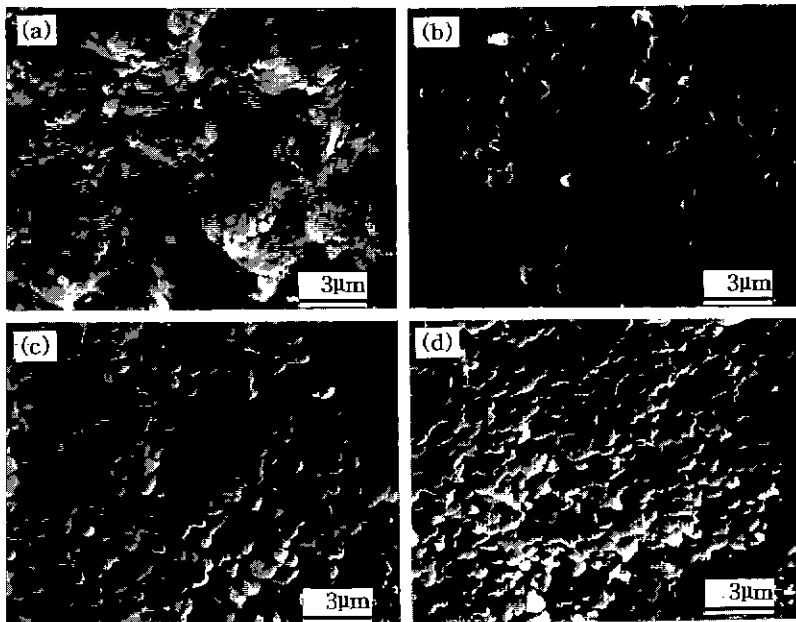


Fig. 4. Scanning electron micrographs of sintered bodies of (a) CB0S, (b) CB1S, (c) CB3S and (d) CB5S gel fired at 1300°C for 1h.



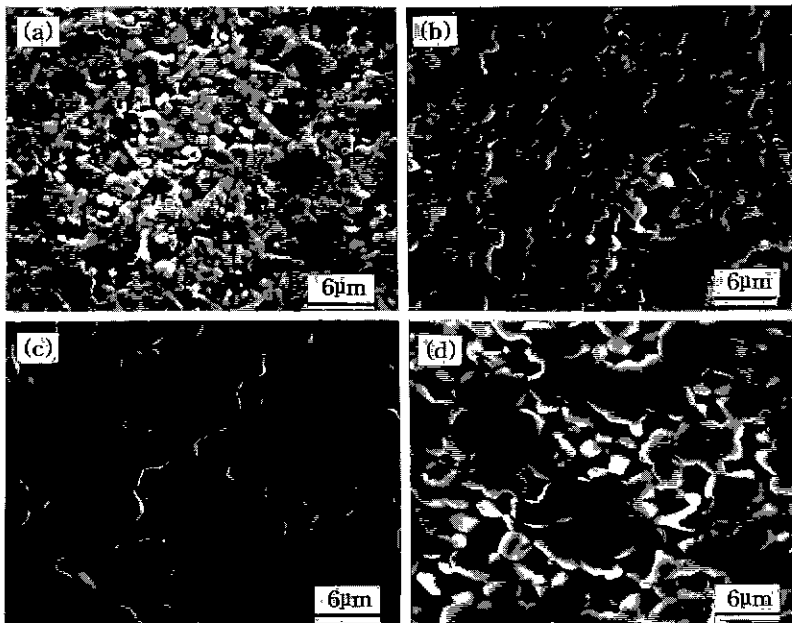


Fig. 5. Scanning electron micrographs of sintered bodies of (a) CB0S, (b) CB1S, (c) CB3S and (d) CB5S gel fired at 1400°C for 1h.

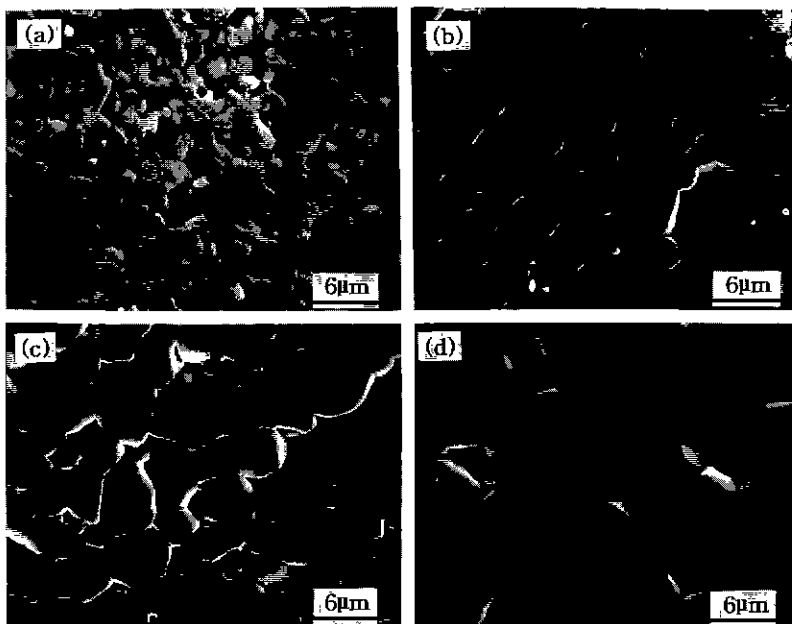


Fig. 6. Scanning electron micrographs of sintered bodies of (a) CB0S, (b) CB1S, (c) CB3S and (d) CB5S gel fired at 1500°C for 1h.

seed가 1 wt% 첨가된 Fig. 5(b)의 경우 이러한 구조가 현저하게 사라졌음을 알 수 있고 치밀화와 함께 입자의 성장이 서서히 일어나고 있음도 관찰할 수 있다. Fig.

5(c)의 CB3S의 경우에는 vermicular 구조가 완전히 사라지고 고립기공들이 나타나고 있으며 입성장도 상당히 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 5(d)의 CB5S겔의 미세

구조는 CB3S겔의 경우와 거의 유사하였다. 소결 온도가 1500°C로 더욱 높아질 경우 Fig. 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 CB0S겔은 여전히 vermicular를 유지한 채 입성장이 상당히 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 1500°C 소결체의 경우에는 Fig. 6(b)의 CB1S겔에서 이

미 vermicular 구조가 완전히 사라졌으며 치밀화가 거의 다 이루어졌고 입성장 또한 매우 활발하게 일어났음을 알 수 있다. 이후 seed의 함량이 많아짐에 따라 Fig. 6(c) 및 Fig. 6(d)에서 알 수 있는 바와 같이 결정립이 계속 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 이렇듯 seed의 첨가가 균일한 미세구조의 발달 및 치밀화의 향상에 큰 효과가 있기는 하지만 기공이 없는 고밀도의 소결체를 얻기 위해서는 여전히 1500 °C 정도의 높은 소결 온도가 필요함을 알 수 있었고 소결 온도의 증가에 따라 결정립이 과대하게 성장하는 문제점도 여전히 존재하였다. 반면에 Fig. 7의 불밀링을 행한 소결체의 경우에는 소결 온도의 감소에 따른 입성장의 억제효과가 크게 나타남을 알 수 있는데 Fig. 7(a)의 1300°C 소결체의 경우 입자크기는 대부분 1 μm를 넘지 않는 매우 미세한 구조를 이루고 있었으며 완전히 사라지지 않은 잔류기공들도 존재하고 있었으나 그 크기는 매우 작음을 알 수 있다. 또한 불밀링을 행한 경우에도 역시 소결 온도가 1300°C 이상으로 증가하게 되면 입성장이 급격하게 이루어짐을 알 수 있는데 이는 이미 1300°C에서 치밀화가 거의 완료된 후 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장이 주로 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 소결체의 결정립 크기는 1400 °C에서 1~3 μm였던 것이 1500°C로 소결 온도가 증가함에 따라 10 μm 내외로 급격하게 성장하였다. 이상과 같은 미세구조의 차이는 경도나 파괴인성과 같은 기계적 특성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되므로 미세구조를 주의깊게 조절함으로써 우수한 기계적 물성을 갖는 소결체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

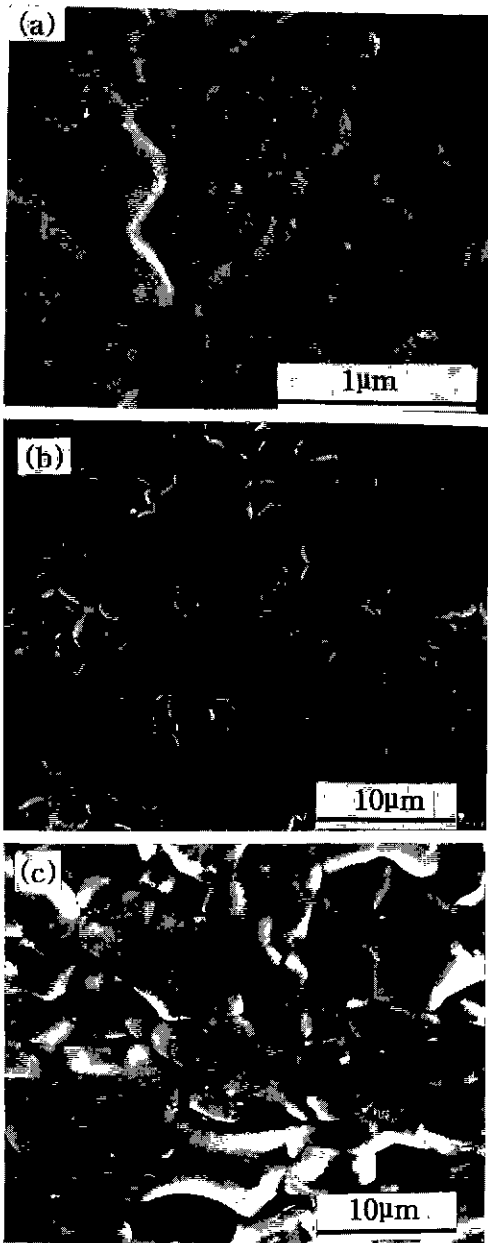


Fig. 7. Scanning electron micrographs of sintered bodies of CBM gel fired at (a) 1300°C, (b) 1400°C and (c) 1500°C for 1h.

### 3.3. 소결체의 기계적 특성

Fig. 8에 CB겔과 CMB겔 및 A분말로부터 제조한 소결체의 소결 온도에 따른 경도 값을 비교하여 나타내었다. B분말로부터 제조한 소결체는 밀도 값이 너무 낮아 경도측정에 부적합하였으므로 측정하지 않았다. 분말공정에 의해 제조한 알루미늄 소결체는 1300, 1400 및 1500°C 소결시 각각 1519, 1779, 및 1845 kg/mm<sup>2</sup>의 경도 값을 나타내어 소결 온도가 높아질수록 경도 값은 점차로 증가하는 경향을 보였다. 알루미늄 소결체의 이와 같은 경도 값의 증가 경향은 밀도증가에 따른 치밀화의 증가에 기인하는 것으로 보인다. CB겔의 경우에는 소결 온도 및 seed의 첨가량에 따라 서로 다른 거동을 보였으며 CMB겔의 경우에는 1300°C에서 가장 높은 경도 값을 나타내었다. CB0S겔은 매우 낮은 소결 밀도를 나타낸 조성으로서 1300°C에서의 경도 값은 465 kg/mm<sup>2</sup>으로 매우 낮았고 소결 온도가 1400°C가 되어도 경도 값은 거의 증가하지 않으며 1500°C의 소결 온도에서도 643 kg/mm<sup>2</sup>의 매우 낮은 경도 값을 나타내었다. 미

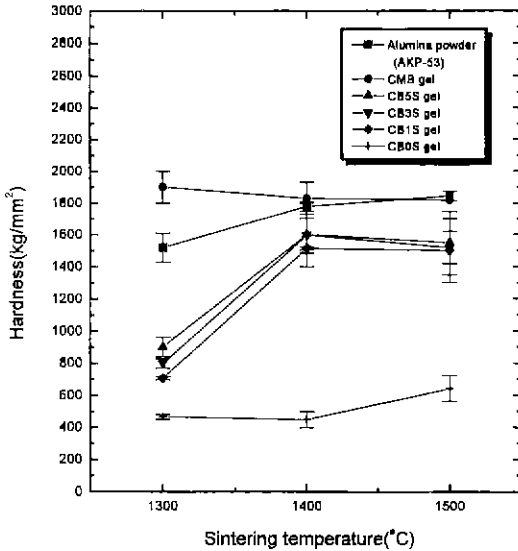


Fig. 8. Comparison of hardness values of various specimens as a function of sintering temperatures.

세구조 관찰결과에서도 알 수 있는 바와 같이 이러한 낮은 경도는 다공성의 vermicular 구조에 기인하는 것이다. 1300°C 소결체는 seed를 첨가 할 경우 그 함량이 증가할수록 경도 값이 증가하기는 하나 CB5S 조성에서도 900 kg/mm<sup>2</sup>로서 매우 낮은 경도 값을 나타낸 반면에 1400°C 소결체의 경우에는 1 wt%의 seed 첨가에 의해서도 경도 값이 급격히 증가하였고 1500~1600 kg/mm<sup>2</sup> 범위의 비교적 높은 경도 값을 나타내었다. 1500°C 소결체의 경도 값은 1400°C 소결체와 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. CMB겔의 경우에는 경도 값의 최고점이 1300°C 소결체에서 나타났는데 이 경우 1900 kg/mm<sup>2</sup> 이상의 높은 경도 값을 나타내었으며 1400, 1500°C로 소결 온도가 증가하여도 더 이상의 경도 값의 증가는 보이지 않았다. 이상의 경도 값의 경향으로부터 seed가 첨가되어 소결 온도가 낮아질수록 보다 저온에서 최고의 경도 값을 나타낸다는 사실을 알 수 있으며 CMB겔의 경우 1300°C라는 매우 낮은 소결 온도에서 가장 높은 경도 값을 나타내었다. 반면에 A분말의 소결체는 CMB겔과는 다른 경향을 나타내어 1300°C에서 1400, 1500°C로 소결 온도가 높아질수록 경도 값이 계속적으로 증가하는 경향을 나타내어 1500°C에서 가장 높은 경도 값을 나타내었다. CMB겔과 A분말 소결체의 최대 경도 값을 비교해 보면 CMB겔은 1300°C에서 1900 kg/mm<sup>2</sup>의 값을 나타내었고 A분말은 CMB겔보다 200°C 높은 1500°C에서 1845 kg/mm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 이와 같이 두 경우 모두 치밀화가 거의 완료되는 온도에서 가장 높은 경도 값을 나타내었지만 비교적 낮은

소결 온도인 1300°C에서의 CMB겔의 더 높은 경도 값은 균일하고 미세한 소결체의 미세구조에 기인하는 것으로 판단되며, 불밀링에 의한 seed의 첨가량이나 seed 입자의 크기를 보다 주의 깊게 조절한다면 좀 더 뛰어난 경도 값을 갖는 소결체를 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 경도 값의 관점에서 보면 CMB겔의 경우 1300°C의 온도가 가장 적당한 소결 온도인 것으로 판단되며 미세 구조에서 볼 수 있는 잔류기공들을 완전히 제거하기 위해서는 MgO등과 같은 소결조제의 첨가나 소결시간, 소결 분위기의 변화 등과 같은 소결 조건들을 세밀하게 조절해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 각 소결체의 소결 온도에 따른 파괴인성값의 변화를 나타내었다. CB겔의 경우에는 1400 및 1500°C에서 소결밀도가 95% 이상인 CB3S와 CB5S 조성의 파괴인성만을 측정하였고 B분말의 소결체나 CB0S, CB1S조성은 소결 밀도가 낮아 파괴인성 측정에서 제외하였다. 전체적으로 소결 온도가 증가할수록 전 조성에서 파괴인성값이 증가하는 경향을 보였다. A분말 소결체와 CMB겔의 소결체를 비교해보면 전 온도에서 CMB겔의 소결체가 더 높은 파괴인성 값을 나타내었다. 소결 온도가 증가할수록 파괴인성 값이 전체적으로 증가하는 것 뿐만 아니라 CMB겔의 소결체가 A분말의 소결체보다 더 높은 파괴인성 값을 나타내는 것은 소결체의 결정립 크기의 증가에 따른 결과라고 생각된다. 일반적으로 알루미늄 소결체의 파괴에너지가 50 m의 결정립 크기범위 내에서는

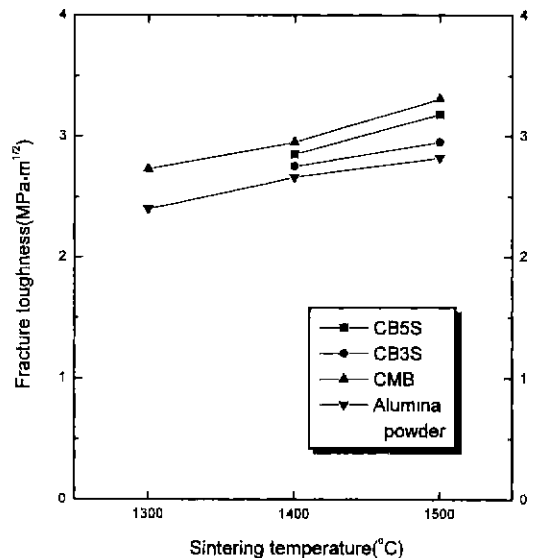


Fig. 9. Comparison of fracture toughness values of various specimens as a function of sintering temperatures.

결정립 크기에 비례하여 증가한다는 연구결과들<sup>11-14)</sup>로부터 결정립 크기의 증가에 따른 파괴에너지 즉, 파괴인성의 증가경향을 설명할 수 있다. 미세구조 관찰 결과에서도 알 수 있듯이 A분말의 소결체나 CMB겔의 소결체 모두 소결 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 급격히 증가하는 거동을 보였으며 A분말의 소결체보다는 CMB겔의 경우 결정립의 크기가 더욱 커졌기 때문에 이러한 미세구조의 차이가 파괴인성 값의 차이를 가져온 것으로 생각된다. 단, 1300°C 소결체의 경우 A 분말(상대밀도 91%)은 CMB겔(상대밀도 97%)보다 소결성이 떨어지므로 단순히 결정립 크기의 영향만으로 파괴인성 값의 차이를 설명하기는 곤란하며 A분말의 파괴인성 값이 작은 것은 치밀화의 부족에 따른 입계의 취약화에 기인한 결과라고 생각된다. 1400°C에서의 파괴인성 값은 A분말, CB3S, CMB5S, CMB 조성의 순으로 커지지만 대체로 2.75~2.95 MPa·m<sup>1/2</sup>의 큰 차이 없는 값을 나타내었으며 소결체의 결정립 크기도 비슷하였다. 1500°C에서도 역시 파괴인성 값은 1400°C의 경우와 같은 경향을 보였고 각각 2.82, 2.95, 3.18 및 3.31 MPa·m<sup>1/2</sup>의 값을 나타내었다. 3 MPa·m<sup>1/2</sup> 이상의 비교적 높은 파괴인성 값을 나타낸 조성으로는 1500°C에서 소결한 CMB 및 CB5S 조성을 들 수 있다. 한편 이 조성들의 경도 값은 각각 1658, 1548 kg/mm<sup>2</sup>로서 다소 낮았다. 경도 값이 가장 높았던 조성으로는 1300°C에서 소결한 CMB겔의 소결체로서 그 값은 1900 kg/mm<sup>2</sup>였지만 이 경우에는 파괴인성 값이 2.73 MPa·m<sup>1/2</sup>으로 다소 낮았다. 이 CMB겔의 소결체는 소결 온도가 높아질수록 파괴인성이 증가하는 반면에 경도 값은 1300°C 이상에서는 증가하지 않았다. 이와 같이 1300°C의 저온에서 소결한 CMB겔 소결체의 경우 미세한 결정립을 가지게 되어 높은 경도 값을 나타내는 반면에 파괴인성이 낮아지는 결점을 지니게 됨을 알 수 있다. 따라서 1300°C라는 저온에서의 소결로 치밀하고 미세한 결정립을 지니는 고경도의 알루미나 소결체를 제조할 수는 있었지만 높은 파괴인성을 나타내지는 못하였다. 본 연구에서 가장 경도가 높고 미세한 결정립을 가지는 조성인 CMB겔은 1300°C에서 1 시간 동안 소결하였을 때 결정립의 크기가 1 μm 이하인 가장 우수한 미세구조와 경도 값을 나타내었지만, 좀 더 높은 파괴인성 값을 가지는 소결체를 제조하기 위해서는 분산상의 첨가등과 같은 별도의 인성증진방법이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

보헤마이트 졸겔법에 의해 제조한 건조겔의 seed 첨가 및 불밀링에 따른 미세구조 발달, 기계적 특성에 대해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.22 μm의 seed를 1, 3, 5 wt% 첨가했을 경우의 seed의 수는 각각 1.09, 3.35, 5.72×10<sup>12</sup>개였으며 seed의 첨가량이 증가함에 따라 소결성이 향상되었고 1500°C의 소결온도와 1 wt% 이상의 seed가 첨가되었을 때 97% 이상의 소결밀도를 나타내었다. 반면에 불밀링에 의해 첨가된 seed의 수는 4.72×10<sup>12</sup>개로서 1300°C의 낮은 소결온도에서도 97%의 높은 소결밀도를 나타내었다.

2. 미세구조 관찰결과 seed를 첨가하지 않은 건조겔의 소결체는 소결온도에 관계없이 전형적인 vermicular 구조를 나타내었으며 1400°C에서 3 wt%, 1500°C에서 1 wt%의 seed 첨가로 vermicular 구조를 제거할 수 있었다. 반면에 불밀링을 행한 경우에는 1300°C의 낮은 온도에서 vermicular 구조가 완전히 제거되었으며 1 μm 이하의 매우 미세한 결정립으로 이루어진 소결체를 제조할 수 있었다.

3. 경도측정 결과 치밀화가 가장 잘 이루어졌던 5 wt%의 seed를 첨가한 1500°C 소결체의 경우 1600 kg/mm<sup>2</sup> 정도의 경도값을 나타내었다. 반면에 불밀링을 행한 경우에는 1300°C의 소결온도에서 1900 kg/mm<sup>2</sup>의 가장 높은 경도값을 나타내었고 소결온도의 증가에 따른 더 이상의 경도값의 증가는 보이지 않았다. 파괴인성은 전 조성에서 소결온도가 높아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 비교적 결정립 크기가 큰 불밀링을 행한 경우의 소결체가 가장 높은 파괴인성 값을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. M. Kumagai and G. L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by α-Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11) C230-C231, 1984
2. M. Kumagai and G. L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α-Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9) 500-505, 1985.
3. G. L. Messing, M. Kumagai, R. A. Shelleman and J. L. McArdle, "Seeded Transformations for Microstructural Control in Ceramics"; pp.259-71 in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1986.
4. T. Yeh and M. D. Sacks, "Low-Temperature Sintering of Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10) 841-44 (1988).
5. G. L. Messing and M. Kumagai, "Low-Temperature Sintering of α-Alumina-Seeded Boehmite Gels," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**(10) 88-91 (1994).
6. H. M. Lee and H. L. Lee, "Low Temperature Sintering of Alumina by Boehmite Sol-Gel Method: I Phase Transformation and Sintering Behavior," *J. Kor. Ceram. Soc* unpublished.
7. Lee and Brun, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 863 (1983).

8. A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8) 371-72 (1976).
9. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9) 442-48 (1982).
10. S. Lowell and J. E. Shields, "Pore Analysis by Adsorption," pp.52-71 in *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd Edition, Chapman & Hall, 1987.
11. G. D. Swanson, "Fracture Energies of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(1) 48-49 (1972).
12. L. A. Simpson, "Discrepancy Arising from Measurement of Grain-Size Dependence of Fracture Energy of  $Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(11) 610-11 (1973).
13. S. W. Freiman, K. R. McKinney and H. L. Smith; pp. 659-76 in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 2. Edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, and F. F. Lange, Plenum, New York, 1974.
14. B. Mussler, M. V Swain and N. Claussen, "Dependence of Fracture Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11) 566-72 (1982).