

알루미나-활석계의 액상소결에서 알루미나 입자 크기가 치밀화 거동에 미치는 영향

김호양 · 이정아 · 김정주
경북대학교 무기재료공학과
(1998년 9월 8일 접수)

Effects of Particle Size of Alumina on Densification Behaviors of Alumina-Talc System During Liquid-Phase Sintering

Ho-Yang Kim, Jung-A Lee and Jeong-Joo Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received September 8, 1998)

요 약

알루미나-활석계 액상소결 요업체에서 알루미나 분체의 입자 크기에 따른 치밀화 거동을 입자의 재배열 과정에 초점을 두고 조사하였다. 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우에는 액상 생성 이후 치밀화가 급격히 촉진되었는데 이는 활석 첨가량이 증가하거나 소결 온도가 높아질수록 고상 입자의 재배열이 쉽기 때문으로 믿어졌다. 반면에 미세한 알루미나 분체를 사용하게 되면 액상 생성 이전에 알루미나 기지부의 치밀화로 인한 입자들의 강한 골격 구조의 형성 때문에 입자 재배열이 어려워져서 활석 첨가량이 증가하거나 소결 온도를 높이면 치밀화가 오히려 억제되는 경향을 보였다. 그 결과 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우가 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우보다 치밀화 정도가 높았다.

ABSTRACT

Effects of particle size of alumina on densification behaviors during liquid-phase sintering of alumina-talc system were investigated with emphasis on particle rearrangement process. In the case of using coarse alumina powder, densification of specimens was rapidly accelerated after formation of liquid phase due to easy particle rearrangement process with addition of talc and increase of sintering temperature. On the contrary, when fine alumina powder was used, premature densification of alumina matrix region formed before formation of liquid phase rigid skeleton structure, and then it seemed to inhibit rearrangement process during liquid phase sintering. Therefore, densification of specimens was rather retarded with addition of talc and increase of sintering temperature. As results, the densification of specimens using coarse alumina powder was higher than that of the case of using fine one.

Key words : Alumina, Talc, Particle size, Particle rearrangement, Densification

1. 서 론

알루미나는 가장 널리 사용되고 있는 요업 재료 중 하나로서 지금까지 이들의 치밀화를 위해 다양한 연구가 있어왔다. 고상소결의 경우에는 보다 소결성이 좋은 미세한 분체를 사용하거나 MgO를 미량 첨가함으로써 거의 완전한 치밀화를 도모할 수 있었고 그 치밀화 기구에 대하여도 다양한 연구가 진행되어왔다.¹⁾ 그 외 저융점의 액상 소결 조제를 첨가하여 소결 도중 액상을 유발하여

소결 온도를 낮추기도 한다.^{2,14)} 특히 여기에 사용되는 액상 소결 조제는 저융점을 형성하는 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계가 되는데 실제로 알루미나 분체에 첨가할 때는 anorthite, talc, kaolinite 그리고 glass 등의 원료를 단독 또는 서로 혼합하여 사용하기도 한다. 이 경우 소결 시 소결 조제가 용해할 때 입자의 재배열과 액상을 통한 빠른 물질이동으로 쉽게 치밀화가 이루어지는 것으로 이해하고 소결 조제의 용점을 낮추는 것이 저온 소결의 관건으로 이해하고 있다.

Kingery²⁾는 액상소결을 고상 입자의 재배열, 용해-재석출 그리고 고상 골격 구조 형성의 세 단계로 구분하였고 이들 중 첫 번째와 두 번째 단계가 액상소결에서 치밀화 촉진을 위한 가장 중요한 단계라고 제안하였다. 이후 액상소결의 치밀화 과정은 이들 두 기구에 관점을 두고 많은 연구가 진행되어 왔다. Prill¹⁵⁾은 재배열 단계를 통한 치밀화 정도가 용해-재석출 기구에 의한 치밀화의 지수값을 낮출 수 있음을 보고하였다. 또한 Kwon⁹⁾은 용해-재석출 과정에 초점을 두고 알루미나 액상소결시 알루미나의 입자가 작을수록 소결 구동력이 높아서 치밀화 속도가 증가되는 것으로 보고하였다.

한편 고상 입자 재배열 단계는 액상이 생성된 직후 액상이 모세관력에 의해 미세한 고상 입자 사이로 빨려 들어갈 때 유발되는 것으로 액상소결단계 중 치밀화 속도가 가장 빠른 것으로 알려져 있는데 이를 위해서는 액상 형성 이전의 고상 입자들은 액상의 모세관력에 의해 쉽게 이동할 수 있도록 서로 분리된 상태이어야만 한다.²⁾ 그런데 실제 소결의 경우는 결합제 소각을 위한 느린 승온 속도, 활성화 소결 그리고 응집체 내부의 우선 소결 등으로 인해 액상 생성 이전에 상당한 고상소결이 일어나 입자 성장은 물론 치밀화가 이루어져 고상 골격 구조가 형성될 수 있다.^{10,11,16)} 이에 따라 German¹⁴⁾과 Huppmann¹²⁾은 고상 입자의 재배열을 다시 두 가지로 구분하였다. 즉 다결정질(polycrystalline)의 액상소결에서 액상 형성 직후 분리된 초기 입자들의 재배열을 고상 입자의 1차 재배열(primary rearrangement)이라 하였고, 이미 소결된 다결정질의 계면을 액상이 용해 침투하여 결정립들을 개개로 분리시킨 후의 입자들의 재배열을 고상 입자의 2차 재배열(secondary rearrangement)로 구분하였다. 결국 고상 입자의 2차 재배열은 고상 입자가 이미 강한 골격 구조를 이루고 있는 경우에 고려되며 이 경우 액상이 입제로 침투하는 것이 상대적으로 느리기 때문에 고상 입자의 1차 재배열 과정이 억제되면 전체적으로 치밀화가 지연될 것이다.

특히 액상 생성 이전에 고상소결에 의한 상당한 치밀화가 이루어진 경우에는 액상 생성만으로 재배열 기구에 의한 치밀화가 바로 이루어지기는 어려울 것으로 생각된다. 따라서 액상소결에 있어서는 소결 구동력을 높이기 위해 미세한 분체를 사용하는 경우 액상 생성 이전에 고상 입자간의 치밀화가 빠르게 진행되어 액상 생성 시 고상 입자의 1차 재배열을 효과적으로 기대할 수 없게 되고 재배열 단계 중 상대적으로 속도가 늦은 2차 재배열 단계가 대부분을 차지하게 되어 오히려 치밀화 속도가 저하될 수 있다. 이러한 액상 형성 이전의 고상소결에 의한 치밀화 정도에 미치는 공정 변수는 사용되는 분체의 입자 크기뿐만 아니라 액상 형성 온도, 성형 밀

도 및 승온 속도 등이 있다.

따라서 본 실험에서는 액상소결에 있어서 액상이 형성되기까지 기지부의 고상소결 정도가 액상 생성 후 치밀화에 미치는 영향을 살펴보았다. 액상 생성 이전의 기지부의 치밀화 정도를 제어하기 위해 입자 크기가 서로 다른 알루미나 분체를 사용하였는데, 미세한 분체를 사용한 경우에는 액상 생성 이전에 상당한 치밀화를 기대하였고 반대로 조대한 분체를 사용한 경우에는 알루미나 기지상의 치밀화 정도는 상대적으로 낮을 것으로 기대하였다. 동시에 이들 분체에 액상 소결 조제로 활석 분체를 첨가해서 소결 온도 따른 치밀화 거동을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 상용의 알루미나 분체는 SUM-ITOMO사의 AM21(99.8%)과 AKP30(99.99%)이었다. 특히 AM21 분체는 분급을 행하여 0.50 μm 이하의 분체를 제거한 다음 원료 분체로 사용하였다. 그리고 알루미나 소결시 액상 소결 조제로 사용된 활석(talc, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 분체는 純正化學(주)의 시약급이었다. 이들 두 알루미나 분체에 대해서 활석 분체를 각각 10 wt%씩 첨가하여 폴리에틸렌 병에 지르코니아 불과 함께 넣어 에탄올을 용매로 하여 24시간 습식혼합하였다. 완전히 건조된 혼합 분체에 10 wt% PVA 수용액을 5 wt%씩 첨가한 후 60메쉬 체로 조립하였다. 성형은 지름이 10 mm인 몰드에서 20 MPa의 압력으로 일축가압 성형을 한 후 다시 120 MPa의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 하였다. 성형된 시편은 길이를 측정하여 성형 밀도(green density)를 구하였다.

소결은 먼저 공기 중에서 2°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온한 후 5시간 동안 유지하여 결합체를 소각한 다음 다시 5°C/min의 승온 속도로 각 소결 온도까지 승온한 후 2시간 동안 유지한 다음 로빙하였다. 이때 소결 온도는 각각 1300°C, 1350°C, 1450°C, 1550°C, 1600°C 그리고 1650°C이었다.

각 분체에 대한 입도 분석은 증류수에 sodium hexameta phosphate[(NaPO_3)₆]을 0.2 wt% 섞은 분산액을 이용하여 알루미나 분체 및 활석 분체를 초음파 혼합기로 잘 분산시킨 후 입도 분석기(Shimadzu, SA-CP3)로 측정하였다. 그리고 각각의 알루미나-활석 성형체에 대해 TMA(SETARAM, TMA 9218)를 이용하여 수축율을 조사하였는데 이때의 승온 속도는 소결 조건과 동일한 5°C/min였다. 또한 서로 다른 온도에서 소결한 시편을 분쇄하여 X-선(Material Analysis and Characterization, M03XHF)을 이용하여 상분석을 하였다.

소결한 시편은 아르키메데스 원리로 밀도를 측정한다

후 수직으로 절단하여 거울면 연마를 행하여 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM-5400)으로 시편 내부의 미세 구조를 관찰하였고, 또한 point counting법으로 기공율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 알루미늄 분체 및 활석 분체의 입도 분포를 측정된 결과이다. AKP30 분체의 경우는 평균 입자 크기는 0.31 μm 이었다. 본 실험에서는 AM21 분체의 경우 Stokes법칙을 이용하여 0.50 μm 이하의 미세한 분체를 제거하여 평균 입자 크기가 4.49 μm 로 하여 사용하였다. 분급 전의 AM21 분체는 평균 입자 크기는 4.32 μm 이고 상대적으로 넓은 입도 분포를 가지고 있었다. 이로서 두 알루미늄 분체는 서로 유사한 입도 분포를 가지고 동시에 평균 입자 크기는 약 14.5배 차이가 났다. 한편, 활석 분체의 평균 입자 크기는 7.86 μm 로 측정되었고 알루미늄 분체와 비교해 상대적으로 넓은 입도 분포를 가지는 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 이들 분체들의 주사전자현미경사진을 나타내었다. (a)는 분급한 AM21 즉 조대한 알루미늄 분체 그리고 (b)는 AKP30 즉 미세한 알루미늄 분체인데 이들 분체의 형태는 불규칙하지만 대체로 등방 형태로 서로 비슷하였다. 한편 (c)는 활석 분체로서 활석 특유의 판상 형태를 유지하고 있었다.¹⁷⁾ 한편 본 실험에서 액상 소결 조제로 큰 입자의 활석 분체를 선택한 것은 활석의 독특한 입자 형태로 인해서 기공의 모양을 보다 쉽게 관찰하기 위해서였다.

Fig. 3에는 소결 온도에 따른 시편의 겉보기 밀도 변화를 나타내었다. 이 경우 소결은 모두 공기 중에서 2시간으로 고정하였다. 활석을 첨가하지 않은 경우 성형 밀도는 조대한 알루미늄 분체를 사용한 경우 $2.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 그리고 미세한 알루미늄 분체를 사용한 경우

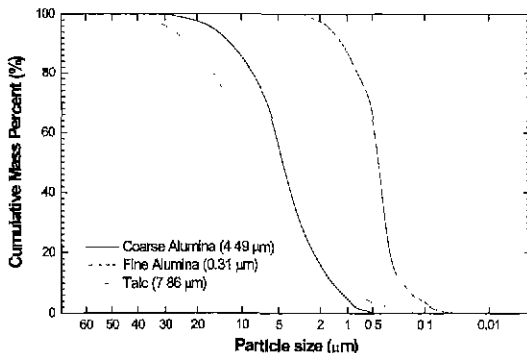


Fig. 1. Particle size distribution of starting powders.

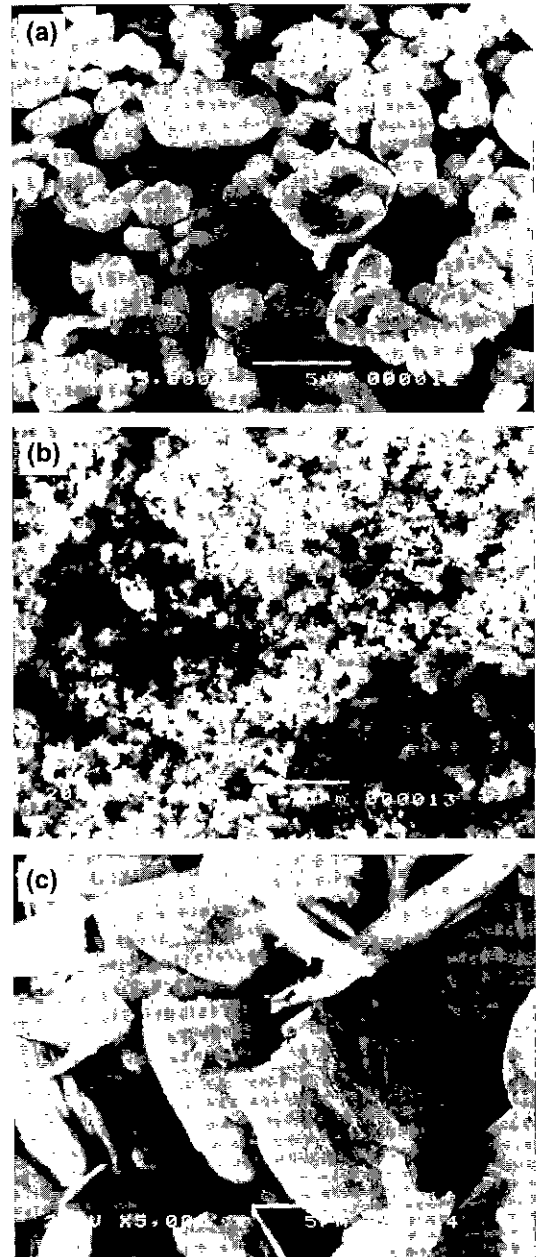


Fig. 2. SEM micrographs of the starting powders; (a) coarse, (b) fine alumina and (c) talc powders.

$2.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 으로 서로 비슷하였다. 그러나 소결시 조대한 알루미늄 분체를 사용하였을 때는 1650°C에서 소결한 시편의 겉보기 밀도는 $2.93 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 인 것으로 그쳐 치밀화가 매우 어려운 것으로 나타났다. 특히 알루미늄의 이론 밀도가 3.98 g/cm^3 인 것을 고려하면 상대 밀도가 73.6% 정도로서 치밀화는 거의 일어나지 않

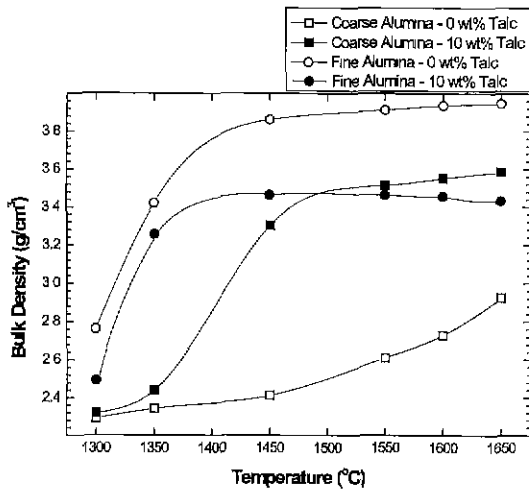


Fig. 3. Variations of bulk densities of sintered specimens as a function of temperature.

있음을 알 수 있었다. 반면 미세한 알루미나 분체를 사용하였을 때는 저온에서도 상당한 치밀화가 이루어져서 1450°C에서 소결한 시편의 겉보기 밀도가 $3.86 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 정도로 측정되었고, 1650°C에서 소결한 경우 시편의 겉보기 밀도는 $3.95 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 으로서 거의 완전한 치밀화를 이루었다. 이와 같이 활석 첨가 없이 알루미나 단독의 고상소결인 경우에는 사용되는 분체의 입자 크기가 작을수록 치밀화 속도는 급격히 증가하게 된다.

한편 10 wt%의 활석을 첨가한 경우 성형 밀도는 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우 $2.17 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ 그리고 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 $2.16 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 으로 이 또한 알루미나 입자 크기에 관계없이 비슷하였다. 이 경우 활석이 첨가되지 않은 성형체보다는 성형 밀도가 다소 낮았는데 이는 저밀도의 활석(2.75 g/cm^3)이 첨가되었기 때문으로 생각되었다. 그런데 활석 첨가에 따라 조대한 알루미나 분체를 사용하였을 경우 1350°C에서부터 훨씬 빠른 치밀화 거동을 보였고 소결 온도 증가에 따라 지속적인 치밀화로 인해서 1650°C에서 소결한 시편의 겉보기 밀도는 $3.59 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 으로 나타났다. 이러한 빠른 치밀화 거동은 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 의 상태도에서 최소 액상 형성 온도인 삼성분계 공정 온도가 1355°C 부근인 것을 고려할 때 알루미나에 첨가된 활석이 소결 도중 알루미나와 반응하여 액상을 형성하여 액상소결을 유발시켰기 때문으로 추정하였다.^{2,6,9,18)} 반면 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우에는 1350°C의 저온에서도 상당한 치밀화가 이루어졌으며 1450°C 이상의 소결 온도에서는 겉보기 밀도는 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 특히

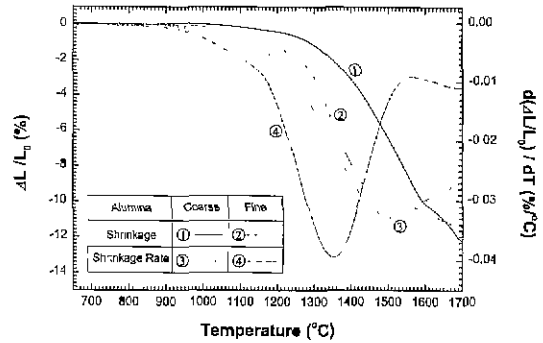


Fig. 4. Dilatometric analyses of mixtures of alumina and talc powder heated up to 1700°C in air with heating rate of 5°C/min.

1650°C에서 소결한 시편의 겉보기 밀도는 $3.43 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 으로 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우보다 오히려 낮게 나타났다.

Fig. 4에는 각각의 알루미나-활석의 혼합분체에 대해 TMA 결과를 나타내었다. 미세한 알루미나 분체를 사용했을 경우 치밀화 속도(shrinkage rate)가 950°C 부근부터 증가하기 시작하여 1350°C 부근에서 가장 높은 값을 나타낸 후 액상 형성이 기대되는 1355°C 이상에서는 오히려 온도가 증가함에 따라 치밀화 속도가 현저히 감소되고 있다. 특히 Fig. 3에서 나타낸 소결 온도에 따른 밀도 변화 결과를 고려할 때 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 1350°C 이하에서는 활석 첨가유무에 관계없이 서로 비슷하게 치밀화 정도가 이루어지는 것을 고려할 때 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 소결 초기의 큰 수축은 활석의 용융에 의한 액상소결 때문이 아니고 미세한 알루미나 입자간의 소결에 의한 것으로 추정할 수 있다. 반면 조대한 알루미나 분체를 사용했을 때에는 액상 생성 후 치밀화 속도가 증가하여 1500°C 부근에서 가장 높은 수축율을 나타내었으며 그 이상의 온도에서도 지속적인 치밀화가 일어났다. 결국 미세한 알루미나 분체를 사용하였을 경우 1350°C 부근까지의 높은 치밀화 속도는 액상 생성 이전의 미세한 알루미나 입자끼리의 치밀화를 의미하며 액상 생성 후의 치밀화속도는 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우에 비하여 상대적으로 낮아지게 된다.

Fig. 5에는 알루미나-활석 혼합 분체를 각 소결 온도에서 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. (a)는 조대한 알루미나 그리고 (b)는 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우이다. 모든 시편에서 활석 첨가량은 10 wt%이었고 소결 시간은 2시간이었다. 1300°C에서 소결하는 경우 알루미나 입자 크기에 관계없이 코린덤(corundum, Al_2O_3) 상 이외에 크리스토팔라이트(cristo-

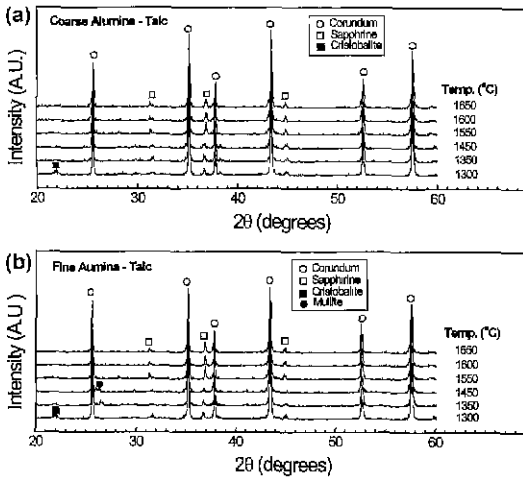


Fig. 5. X-ray diffraction profiles of (a) coarse and (b) fine alumina-talc specimens sintered at various temperatures for 2 h.

balite, SiO_2) 상과 사피린(sapphirine, $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 상이 관찰되었다. 일반적으로 활석의 경우 1000°C 부근에서 엔스타타이트(enstatite, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)와 크리스토팔라이트로 분해되는 반응이 일어나는데 이때 분해 생성물과 알루미나 분체와의 반응으로 이들 상들이 생성된 것으로 추정된다.^{14,17)} 그런데 소결 온도가 높아지면 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우 크리스토팔라이트 상이 소멸되면서 동시에 사피린 상이 관찰되었다. 그리고 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 크리스토팔라이트 상의 소멸과 동시에 1350°C 및 1450°C 에서 사피린상 이외에 물라이트(mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 상이 나타났다.⁶⁾ 이러한 물라이트 상의 형성은 반응성이 큰 미세한 알루미나와 크리스토팔라이트 상과의 반응으로 추정된다. 한편 이들 모두 1550°C 이상 고온으로 소결하는 경우 모두 사피린 상으로 변화되었다. 결국 알루미나 입자 크기에 따라 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ 부근에서의 액상 조성 및 양에 차이가 있을 수 있으며 이에 따른 치밀화 거동도 변화할 것으로 추정되지만 현재 이에 대한 정확한 이해는 부족한 형편이다.

한편 Fig. 6은 각 알루미나 분체에 활석을 10 wt% 첨가하여 1350°C 에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진인데 알루미나 입자 크기에 관계없이 화살표로 나타난 판상 형태의 입자들이 관찰되었고 이것들은 분해된 '활석' 입자로 추정된다. 이와 같이 활석 입자의 형태가 계속 유지되는 것은 Al_2O_3 - SiO_2 -MgO 삼성분계의 최저 액상 형성 온도가 1355°C 이상임을 고려할 때 분해는 일어나지만 용융은 일어나지 않은 단계로 추정된다.¹⁸⁾ (a)는 조대한 알루미나 분체를 사용했을 경우인데 이 소

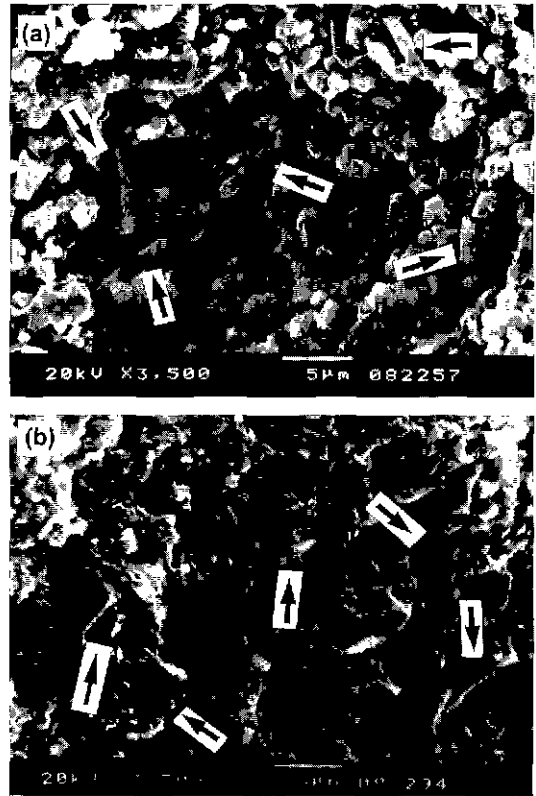


Fig. 6. SEM micrographs of alumina-talc specimens sintered at 1350°C for 2 h: (a) coarse and (b) fine alumina powder.

결체의 겉보기 밀도는 Fig. 3에서와 같이 $2.43 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 으로서 나타내어 거의 치밀화가 일어나지 않았다. 반면 (b)는 미세한 알루미나 분체를 사용했을 경우인데 이 소결체의 겉보기 밀도는 $3.26 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 으로서 매우 높은 치밀화가 일어났음을 알 수 있다. 결국 액상 생성 이전 단계까지는 보다 소결 구동력이 큰 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 치밀화 정도가 큰 것으로 추정된다.

Fig. 7은 각 알루미나 분체에 활석을 첨가하여 1450°C 에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진이다. 이 온도는 Al_2O_3 - SiO_2 -MgO 삼성분계의 최소 공정 온도인 1355°C 보다 100°C 정도 더 높아 액상소결이 유발된 경우로 추정된다. (b)는 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우인데 치밀화된 알루미나 기지부에 크고 긴 기공이 관찰되었다. 이 기공들은 소결시 활석 분체가 알루미나와 반응하여 액상이 생성되고, 이 액상이 모세관력에 의해 알루미나 기지부로 빨려 들어가면서 생성된 것으로 믿어진다.⁶⁾ 이 경우 알루미나 기지부가 이미 상당한 치밀화가 이루어졌기 때문에 단순한 고상 입자 재배열에 의한 기

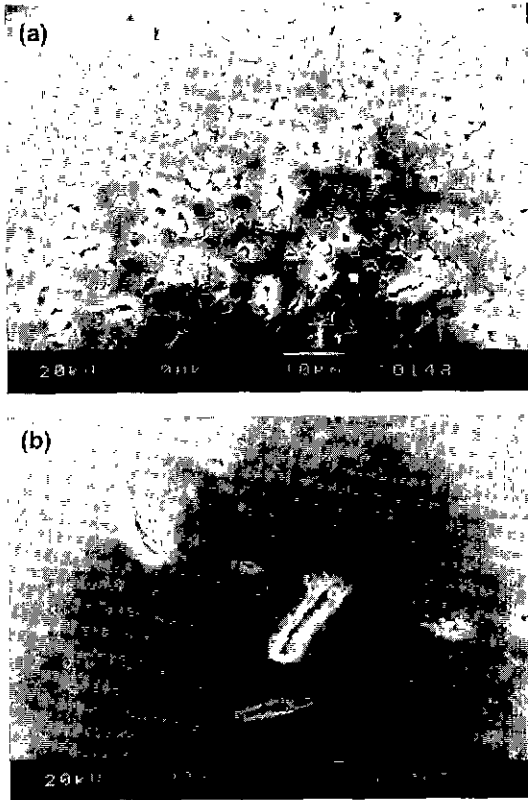


Fig. 7. SEM micrographs of alumina-talc specimens sintered at 1450°C for 2 h; (a) coarse and (b) fine alumina powder.

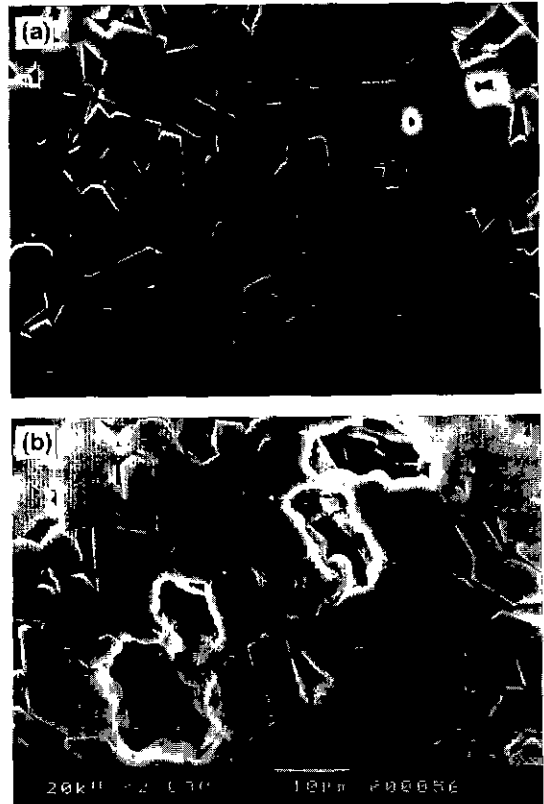


Fig. 8. SEM micrographs of alumina-talc specimens sintered at 1650°C for 2 h; (a) coarse and (b) fine alumina powder.

공 형태 변화가 어려울 것으로 생각된다.^{13,15} 동시에 Fig. 5에 언급한 바와 같이 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우 이 온도에서 플라이트 상이 형성되는데 이러한 플라이트 형성은 망목형성제(network former)인 SiO₂의 감소를 유발하였고 이에 따른 액상량 저하 등에 의해 고상 입자 재배열이 억제될 수 있는데 이에 따른 명확한 증거는 없는 형편이다. 반면 (a)는 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우로 (b)의 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우에 비해 상대적으로 기공의 크기는 작으며 그 모양 또한 구형에 가까움을 알 수 있다. 이는 조대한 알루미나 입자를 사용했을 때는 액상 생성 이전에 알루미나 고상 입자들이 상대적으로 치밀화 정도가 낮기 때문에 활석 입자 자리에 생성된 크고 긴 기공들이 보다 용이하게 액상 유동과 고상 입자의 재배열에 의해 미세하고 균일한 기공 형태를 나타내게 된 것으로 추정된다.^{2,7,9,11}

Fig. 8은 각 알루미나 분체에 활석을 첨가하여 1650°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조사진이다. (a)는 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우인데, 거의 완전

한 치밀화를 이루고 알루미나 결정립은 각진 모양을 한 전형적인 알루미나 액상소결체의 미세조직을 나타내고 있다. 반면 (b)는 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우인데, 여전히 큰 기공들이 남아있고 긴 기공들이 다소 둥근 모양으로 변한 것을 볼 수 있다. 한편 1650°C에서 소결한 시편들을 point counting법으로 기공율을 측정하였다. 조대한 알루미나 분체를 사용했을 경우, 활석을 첨가하지 않았을 때는 26.63±0.79%이었고 10 wt%의 활석을 첨가했을 때는 1.02±0.27%으로 나타나서 조대한 알루미나 분체에 활석이 첨가되면 기공율이 감소 즉 치밀화가 증진되었다. 반면에 미세한 알루미나 분체를 사용했을 경우, 활석을 첨가하지 않았을 때는 0.42±0.06%이었고 10 wt%의 활석을 첨가했을 때는 7.21±0.69%으로 나타나서 미세한 알루미나 분체에 활석을 첨가한 경우에는 기공율이 증가하여서, 오히려 활석이 첨가된 조대한 알루미나 분체의 경우보다도 치밀화 정도가 낮게 나타났다.

즉 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우에는 승온 도중 치밀화 정도가 상대적으로 낮기 때문에 액상을 형성

할 때 고상 입자의 1차 재배열이 용이하고 이에 따라 쉽게 미세하고 균일한 기공을 형성한 다음 치밀화가 이루어지게 된다. 반면 미세한 알루미나 분체를 사용한 경우에는 첨가된 활석이 액상을 형성하기 전에 이미 알루미나 지지부가 상당한 치밀화를 이루어 단단한 고상 골격 구조를 형성하기 때문에 액상이 생성되어도 고상 입자의 1차 재배열이 이루어지기가 어렵고 첨가된 판상 형태의 활석 입자 자리가 Fig. 7의 (b)에서와 같은 길쭉하고 커다란 기공으로 남게 된다. 특히 Fig. 7의 (b)에서 나타낸 바와 같은 길고 커다란 기공들 주위에는 액상이 알루미나 고상 골격 구조 사이의 계면을 따라 침투되면서 결정립들의 2차 재배열 과정이 일어나고 이때 이 전체 계면 에너지를 줄이기 위해서 기공의 형태가 Fig. 8의 (b)에서와 같이 둥근 형태로 변화하게 된 것으로 믿어진다.^{12,13)} 즉, 기공 주위의 고상 입자들은 이미 치밀화가 이루어져 강한 골격 구조를 이루고 있는 상태이기 때문에 액상이 고상 입체를 통한 침투 즉, 고상 입자의 2차 재배열 기구로 기공 형태 변화 및 소멸이 이루어져야 하기 때문에 치밀화 과정이 상대적으로 늦은 것으로 생각된다. 특히 액상에 의한 고립 기공 채움 또한 커다란 기공일수록 보다 많은 입자 성장을 요구하고 있어서 이 경우 보다 긴 소결 시간을 필요로 한다.¹⁹⁻²¹⁾

4. 결 론

$Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 계의 액상소결에서 입자 크기가 서로 다른 알루미나에 대해 치밀화 거동을 조사하였다. 조대한 알루미나 분체에 활석을 첨가한 경우 액상을 형성하기 전에 지지부의 골격 구조형성이 어려워 액상 생성 후 고상 입자의 1차 재배열이 보다 용이하게 일어나 치밀화는 촉진되었다. 그러나 미세한 알루미나 분체에 활석을 첨가한 경우에는 액상을 형성하기 전에 고상 입자들 간의 치밀화가 상당히 진행되어 알루미나 지지부가 이미 강한 골격 구조를 이루었다. 따라서 이 경우 고상 입자의 재배열을 기대하기가 어렵기 때문에 액상 소결 조제로 첨가된 활석이 액상을 형성한 후 활석 입자 자리에 생성된 기공들이 소결 말기 단계까지도 큰 기공으로 남아서 치밀화 정도가 상대적으로 낮았다. 따라서 액상소결에 있어서 액상 형성 이전에 지지부의 치밀화 정도가 큰 경우에는 액상 생성 후 고상 입자 재배열이 상대적으로 어렵기 때문에 시편의 치밀화에 악영향을 미치게 되는 것으로 고려되었다.

REFERENCES

1. Stephen J. Bennison and Martin P. Harmer, "A History of the Role of MgO in the Sintering of $\alpha-Al_2O_3$," pp. 13-49, in Ceramic Transactions, Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics, Ed. by Carol A. Handwerker, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
2. (a) W. D. Kingery, "Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase: I. Theory," *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 301-306 (1959). (b) W. D. Kingery and M. D. Narasimhan, "Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase: II. Experimental," *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 307-310 (1959).
3. Randall M. German, Sintering Theory and Practice, pp. 483-4, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
4. Philip L. Flaitz and Joseph A. Pask, "Penetration of Polycrystalline Alumina by Glass at High Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(7), 449-455 (1988).
5. Wolfgang A. Kaysser and Marianne Sprissler, "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5), 339-343 (1987).
6. Masae Nakahara, Yutaka Hashizuka, Yoshihito Kondo and Kenya Hamano, "Behavior of Talc in Formation of Cordierite Ceramic," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(1), 18-22 (1994).
7. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, pp. 560-6, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1988.
8. Oh-Hun Kwon and Gray L. Messing, "Kinetic Analysis of Solution-Precipitation During Liquid-Phase Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 275-281 (1990).
9. Oh-Hun Kwon, "Liquid-Phase Sintering," pp. 285-90, in Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses, Ed. by Samuel J. Schneider, Jr., The Materials Information Society, New York, 1991.
10. D. A. Nannetti, "Tape Casting and Sintering of Alumina Substrates for Use in the Electronic Industry," pp. 179-85, in Technical Ceramics, Ed. by H. Nosbusch and I. V. Mitchell, Elsevier Science Publishers, New York, 1988.
11. Randall M. German, Liquid Phase Sintering, pp. 65-99, Plenum Press, New York, 1995.
12. W. J. Huppman, S. Pejovnik and S. M. Han, "Rearrangement During Liquid Phase Sintering of Ceramics," pp. 233-40, in Materials Science Research, Vol. 11, Processing of Crystalline Ceramics, Ed. by Hayne Palmour III, R. F. Davis and T. M. Hare, Plenum press, New York, 1978.
13. S. Pejovnik and D. Kolar, "Sintering of Al_2O_3 in Presence of Liquid Phase," *Science of Sintering*, **10**(2), 87-95, 1978.
14. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, pp. 307-18, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1988.
15. A. L. Prill, H. W. Hayden and J. H. Brophy, "A Reanalysis of Data on the Solution-Precipitation Stage of Liquid-Phase Sintering," *Trans. of Metall. Soc. of*

- AIME*, **233**(3), 960-964 (1965).
16. Jong-Ku Park, Suk-Joong L. Kang, Kwang-Yong Eun and Duk N. Yoon, "The Microstructural Change During Liquid Phase Sintering," *Metall. Trans. A.*, **20A**, 837-845 (1989).
 17. J. Hlavac, *The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction*, pp. 45-8, Elsevier Science Publishers, New York, 1983.
 18. E. F. Osborn and Arnulf Muan, in *Phase Diagrams for Ceramists*, Fig. 712, pp. 246, Ed. by Ernest M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie and Margie K. Reser, American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1964.
 19. Hyo-Hoon Park, Seong-Jai Cho and Duk N. Yoon, "Pore Filling Process in Liquid Phase Sintering," *Metall. Trans. A*, **15A**(6), 1075-1080 (1984).
 20. Suk-Joong L. Kang, Kwan-Hyeong Kim and Duk N. Yoon, "Pore Filling and Microstructure Development during the Liquid Phase Sintering," pp. 393-9, in *Advanced Structural Material*, Ed. by Y. Han, Elsevier Science Publishers, 1991.
 21. Suk-Joong L. Kang, P. Greil, M. Mitomo and J. J. Moon, "Elimination of Large Pores During Gas-Pressure Sintering of β -Sialon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1166-1169 (1989).