

MgO 및 TiO₂가 첨가된 알루미나의 치밀화와 입성장 거동

이정아 · 김정주[†]

경북대학교 무기재료공학과
(2002년 10월 4일 접수; 2002년 11월 16일 승인)

Densification and Grain Growth Behavior of MgO and TiO₂-doped Alumina

Jung-A Lee and Jeong-Joo Kim[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received October 4, 2002; Accepted November 16, 2002)

초 록

알루미나 세라믹스에 MgO와 TiO₂를 각각 단독으로 첨가했을 때의 치밀화와 소결 거동을 수축률-소결 밀도 관계를 통해 비교 조사하였다. MgO가 첨가되었을 때는 소결 전과정을 통해 입성장은 억제되고 치밀화는 촉진되었으나, TiO₂가 첨가되었을 때는 입성장은 촉진된 반면 치밀화는 떨어졌다. 또한 입자 크기, 밀도, 수축률등을 통해 수축률-소결 밀도 관계를 구하여 최대 수축률을 나타내는 밀도값(Density of Maximum Shrinkage Rate; $\rho_{M.S.R.}$)을 조사해 보았다. 이때 최대 수축률을 나타내는 밀도값보다 낮은 밀도를 보이는 영역에서는 치밀화가 입성장보다 우세하게 진행되었으며 최대 수축률을 나타내는 밀도값보다 높은 밀도의 영역에서는 입성장이 보다 우세하게 진행되는 것으로 추정하였다. 이때 최대 수축률을 나타내는 밀도값은 TiO₂가 첨가된 알루미나 < 순수 알루미나 < MgO가 첨가된 알루미나의 순서로 높은 값을 보였다.

ABSTRACT

Densification and grain growth behavior of MgO and TiO₂-doped alumina ceramics were investigated. MgO was found to inhibit grain growth and to promote densification, but TiO₂ acted to promote grain growth more than densification. The density which showed the maximum shrinkage rate was investigated in the plot of shrinkage rate versus density. The data suggests that the maximum shrinkage rate separates the two kinetic regimes, below the density of maximum shrinkage, the regime associated with densification and above the maxima, the regime associated with the grain growth. The plot exhibits a maximum which shifts to higher temperatures with MgO doping and to lower with TiO₂ doping.

Key words: Al₂O₃, MgO, TiO₂, Densification, Grain growth, Shrinkage, Shrinkage rate, Microstructure

1. 서 론

세라믹스의 소결시, 치밀화를 증진시키기 위해서 원료 분말의 미세화,¹⁾ 소결 공정에서의 핫 프레스이나 HIP의 사용,²⁾ 소결 분위기 조절,³⁾ 승온속도 조절^{4,6)} 또는 다양한 첨가제의 사용⁶⁻⁹⁾ 등의 여러 가지 방법이 이용되어 왔다. 그 중에서도 첨가제 사용은 가장 보편적인 것으로 이들 대부분의 첨가제는 소결체의 결합 구조 및 계면에너지를 변화시키기 때문에 소결 과정 중 열역학적이거나 동역학적으로 직접적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

알루미나 세라믹스는 NiO,¹⁰⁾ SiO₂,¹⁰⁾ MnO,^{11,12)} FeO,^{10,13,14)} MgO,^{4,12,15-30)} TiO₂^{8,23,24,31,32)} 등의 다양한 소결 조

제를 첨가하는 경우에 대한 소결 거동이 보고되고 있다. 이중에서 NiO를 첨가하였을 경우에는 치밀화와 입성장은 둘 다 억제되었으며 SiO₂의 경우는 치밀화는 억제되었지만 입성장은 촉진되었다고 보고되었다. 또한 MgO가 첨가되었을 경우는 알루미나의 비정상 입성장은 억제시키고 거의 이론 밀도까지 치밀화시킬 수 있으나, TiO₂ 첨가는 알루미나의 치밀화를 증진시킬 뿐만 아니라 입성장도 촉진시킨다고 보고되어 왔다. 뿐만 아니라 소결 초기 단계에서는 TiO₂가 첨가된 알루미나가 MgO가 첨가된 알루미나에 비해 더 빠른 수축률을 보이지만 소결 후기 단계에서는 MgO가 첨가된 알루미나가 더 빠른 수축률을 나타내었으며, 소결 밀도도 MgO가 첨가된 알루미나가 TiO₂가 첨가된 알루미나에 비해 높은 값을 나타내는 것으로 보고되고 있다.²⁵⁾ 그리고 이러한 원인을 이해하기 위한 많은 연구가 있어 왔다.

먼저, 결합구조 측면에서는 알루미나의 소결 초기 단계

[†]Corresponding author : Jeong-Joo Kim

E-mail : jjkim@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5635 Fax : +82-53-950-5645

와 증기·후기단계에서는 격자 확산(lattice diffusion)이 지배적이지만 소결 초기 단계의 율속 반응종은 V_{Al}^{\bullet} 또는 Al_i^- 으로 소결 증기 및 후기 단계에서의 율속 반응종은 Al 이온이며 산소 확산은 입계를 따라 빨리 진행된다.^{7,31)} 이때 MgO가 알루미늄에 첨가되면 Mg^{2+} 는 Al^{3+} 의 자리에 치환되어 Mg_{Al}^{\bullet} 로 존재하고 Al_i^- 의 농도는 증가하며 이로 인해 Al의 확산도가 증가하기 때문에 소결시 치밀화가 증진되는 것으로 알려져 있다. 또한 TiO_2 가 알루미늄에 첨가되었을 경우에는 Al의 공공 농도를 증가시키기 때문에 알루미늄의 초기 소결 단계의 치밀화를 증진시키는데 효과적이라고 알려져 있다.^{31,32)} 한편, Ikegami등²⁵⁾은 순수 알루미늄과 MgO 및 TiO_2 를 각각 첨가한 알루미늄의 이면각을 측정해 본 결과, 이면각의 분포가 $MgO < \text{순수} < TiO_2$ 가 첨가된 알루미늄의 순서로 나타남을 보고하였다. 이때, 소결정도는 소결 초기와 증기 단계에서는 $MgO < \text{순수} < TiO_2$ 가 첨가된 알루미늄의 순서를 보였으나 후기 단계에서는 $\text{순수} < TiO_2 < MgO$ 가 첨가된 알루미늄의 순서를 보인다고 하였다. 따라서 첨가제에 의한 소결 정도의 변화는 초기와 증기 단계에서의 치밀화 속도로부터 야기된 물질 전이 이동도(mobility of mass transfer)와 치밀화 및 입성장에 분산된 구동력에 의한 것으로 설명하였다. 또한 Handwerker등³³⁾도 순수 알루미늄과 MgO가 포함된 알루미늄의 이면각(dihedral angle)을 측정한 연구에서 순수 알루미늄보다 MgO가 첨가된 알루미늄이 더 좁은 분포의 이면각을 가진다고 하였으며 이는 γ_s 또는 γ_{sb} 의 분포가 MgO 첨가에 의해 좁혀지기 때문이라고 보고하였다. 그러나 실제 소결은 확산 계수나 계면 에너지 이면각과 같은 하나의 변수로 해석하기는 어렵다. 따라서 소결 전 과정을 포괄적으로 이해하기 위한 여러 가지 연구 중에서도 소결 플롯(sintering plot)에 관한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되어 왔다. 예로, 온도-밀도 플롯³⁴⁾을 비롯하여 표면적-밀도 플롯,²²⁾ 입자 크기-기공 크기 플롯,^{35,36)} 입자 크기-밀도 플롯^{37,38)} 그리고 미세구조 발달 플롯¹⁹⁾ 등이 제안되어 왔다. 그리고 이러한 소결 플롯들은 여러 변수들이 미치는 영향을 예측하고 공정 변수를 파악할 수 있도록 도울 뿐만 아니라 소결 기구를 분리하여 해석하기 쉬운 장점이 있다.

본 실험에서는 알루미늄 세라믹스에 MgO와 TiO_2 를 각각 첨가하였을 때의 여러 가지 소결 플롯을 작성하여 각각의 첨가제들이 알루미늄의 소결 거동에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보고 이들 소결 플롯들간의 연관 관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 미세한 입자를 가진 고순도 알루미늄 분말(99.99%, AKP-30, Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan)

을 원료 분말로 사용하였다. 첨가제로서는 MgO와 TiO_2 를 택하였으며 그 원료로는 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Acs Reagen, Aldrich Ltd., USA)와 $TiCl_4$ (99.9%, Acs Reagen, Aldrich Ltd., USA)를 사용하였다. 이때 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $TiCl_4$ 는 증류수에 용해시켜 수용액 상태로 만든 후, 알루미늄 분말에 첨가되는 양이 300 ppm이 되도록 첨가한 후 마그네틱 바(bar)를 이용하여 24시간동안 혼합한 다음 건조시켰다. 그리고 첨가제의 양을 300 ppm으로 정한 이유는 본 실험에 앞선 예비 실험에서 MgO의 양을 변화시켜 소결하여 밀도를 측정해 본 결과, 300 ppm일 때 가장 높은 밀도 값을 얻었기 때문이다. 또한 Peelen등²⁸⁾의 연구에서 300 ppm을 첨가하였을 때가 이론 밀도에 가까운 값을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 TiO_2 의 경우는 Harmer등⁴⁾의 연구에서 200 ppm을 첨가하였을 때 알루미늄을 치밀화시키고 소결 밀도를 증진시켰다고 보고하였으나 본 실험에서는 첨가물의 양을 일치시키기 위해서 300 ppm으로 고정하였다.

유기물의 소각을 위해 900°C에서 6시간동안 하소를 한 후, 16시간동안 재분쇄하였다. 건조한 후, 10 wt% 농도의 PVA 바인더를 5 wt% 첨가하여 혼합한 후, 60메쉬 체로 조립하였다. 성형체 제조는 먼저 10 mmφ 몰드를 이용하여 원통형으로 가성형 한 후 100 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(CIP)하였다. 성형체는 1°C/min의 승온 속도로 성형체를 600°C까지 승온한 다음 6시간 동안 유지하여 결합체를 소각하였다. 결합체가 제거된 성형체는 1350°C에서 1650°C 사이의 온도에서 각각 2시간동안 소결하였으며 이 경우 냉각은 로냉하였다.

동시에 소결 전과정을 통한 수축 정도 및 각 온도에서의 수축률 측정을 위해 열분석기(TG-DTA, Thermo Mechanical Analyzer 9216, France)를 이용하여 1700°C까지 측정하였다. 이 경우에 분당 5°C로 승온하여 소결시의 승온 속도와 동일하게 하였다. 각 시편들의 성형 밀도는 샘플의 크기와 무게를 이용하여 계산하였으며 소결 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 미세조직은 각 시편을 SiC 사포 400~2000번에서 연마하였고 0.2 μm 다 이아몬드 페이스트에서 최종 연마하여 열부식한 다음, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, JEOL 5400, Japan)을 이용하여 연마면을 관찰하였다. 각 시편의 평균 입자 크기는 미세구조사진으로부터 linear intercept법³⁹⁾을 이용하여 측정하였으며 각 시편에서 800개 이상 포함되도록 하여 측정 오차를 줄이고자 하였다. 그리고 입자크기는 식(1)에 의하여 구하였다.

$$G = \frac{1.5L}{MN} \quad (1)$$

여기에서 G 는 입자크기, M 은 배율, L 은 전체 선 길이, N 은 입자의 총 갯수를 나타낸다.

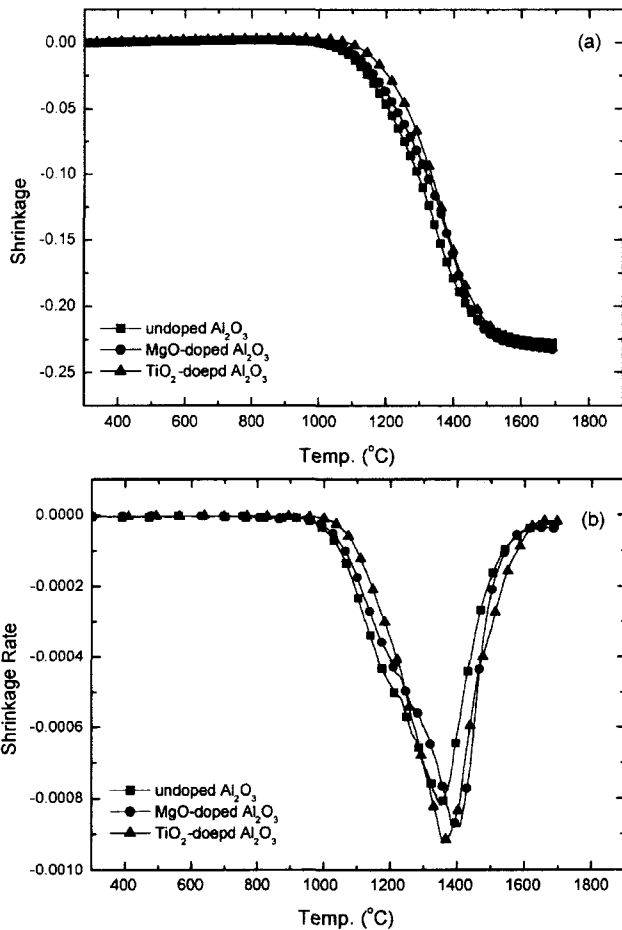


Fig. 1. (a) Shrinkage and (b) shrinkage rate of pure and doped alumina as a function of temperature.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 순수 알루미나와 MgO 및 TiO₂를 300 ppm씩 각각 첨가한 알루미나 시편들을 1700°C까지 열분석기를 이용하여 측정한 수축량(a)과 수축률(b)을 나타내었다. 먼저 (a)의 수축량에서 수축되기 시작하는 온도는 순수한 알루미나의 경우가 가장 낮은 온도인 1000°C, MgO가 첨가된 경우는 1020°C 그리고 TiO₂가 첨가된 경우는 가장 높은 온도인 1100°C 부근으로 측정되었다. 이로써 TiO₂의 첨가가 알루미나의 수축 개시 온도를 상승시켰음을 알 수 있다.

또한 1400°C 이하에서는 순수 알루미나의 수축이 가장 빨랐으나 1400°C를 지나면서 MgO가 첨가된 알루미나가 순수 알루미나의 수축을 초과하기 시작하였다. 그리고 대부분의 수축은 1500°C 부근에서 끝났으며 1700°C에 도달하였을 때의 수축량은 순수 알루미나가 22.7%, MgO가 첨가된 경우는 23.3%, 그리고 TiO₂가 첨가된 경우에는 23.2%를 각각 나타내어 최종 수축량은 첨가제의 종류 및 유무에 상관없이 큰 차이가 없음을 나타내었다.

한편 Ikegami등²⁵⁾의 TiO₂가 알루미나에 첨가되었을 때 소결 초기의 치밀화 속도를 증진시킨다는 보고와는 달리 본 실험에서는 오히려 수축 개시 온도를 상승시킨 서로 상반된 결과를 나타내었는데 현재 이에 대한 정확한 이유는 불분명하다. 그러나 알루미나에 대한 TiO₂의 고용 한계에 대하여 Winkler등⁴⁰⁾은 2500~3000 ppm으로 그리고 Hwang등⁴¹⁾은 2700 ppm 정도라고 보고하였으나 Ikegami등²⁵⁾의 실험에서는 TiO₂의 양을 7500 ppm 정도의 과량으로 첨가하였다. 따라서 이는 TiO₂의 고용 한계를 상당량 벗어나는 것으로 추정되기 때문에 본 실험에서 첨가한 300 ppm의 TiO₂양과 직접 비교하는 것은 상당한 무리가 있는 것으로 생각된다.

그리고 (b)는 (a)에 나타낸 온도 대 수축량 곡선을 온도로 미분하여 구한 수축률을 나타내었다. (b)에 나타낸 바와 같이 순수한 알루미나의 경우가 1367°C, MgO가 첨가된 경우가 1412°C 그리고 TiO₂가 첨가된 경우는 1382°C에서 최대 수축률을 나타내었으며 그 값은 7.69×10^{-4} , 8.65×10^{-4} 그리고 7.10×10^{-4} 으로 각각 나타났다. MgO가 첨가된 알루미나의 경우가 가장 큰 수축률을 보였고 순수 알루미나, TiO₂가 첨가된 알루미나의 순서로 수축률을 나타내었다.

Fig. 2는 Fig. 1(a)에 나타낸 수축량에서 도출된 수축률과 상대 밀도와의 관계를 도시하였다. 모두 타원 형태의 곡선을 보였으며 최대 수축률을 나타내는 밀도값(Density of Maximum Shrinkage Rate : 이하 $\rho_{M.S.R.}$ 로 약칭)은 서로 다른 것으로 나타났다. 이 값은 순수 알루미나의 경우, 최대 수축률을 나타내는 밀도가 71.02%일 때 8.16×10^{-4} 의 값을, MgO와 TiO₂가 첨가된 알루미나의 경우는 75.13%와 66.01%에서 8.92×10^{-4} 과 9.23×10^{-4} 를 각각 나타내어 MgO가 첨가된 경우가 가장 높은 $\rho_{M.S.R.}$ 를 보였으며 TiO₂가 첨가된 경우가 가장 낮은 $\rho_{M.S.R.}$ 를 보였다. 그리고 TiO₂

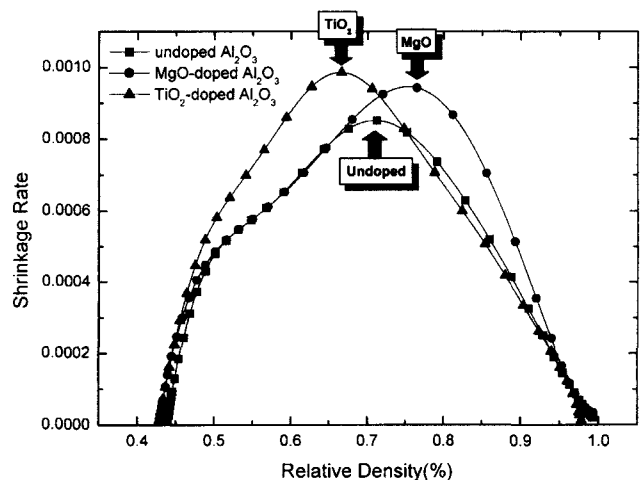


Fig. 2. Shrinkage rate and relative density of pure and doped alumina.

가 첨가된 알루미늄은 직선적으로 최대 수축률을 나타내는 밀도값에 도달한 반면, MgO가 첨가된 알루미늄과 순수 알루미늄은 서서히 최대점에 도달하였음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1의 수축량의 그래프에서 순수 알루미늄과 MgO가 첨가된 알루미늄이 먼저 수축하기 시작한 것과 비교해 보면 의외의 결과로 보인다.

Fig. 3은 1350°C에서 2시간 동안 소결한 시편들의 미세구조 사진이다. (a)는 순수 알루미늄, (b)는 MgO가 첨가된 시편 그리고 (c)는 TiO₂가 첨가된 시편으로서 각 시편들의 평균 입자 크기는 모두 0.45 μm 정도의 비슷한 크기를 나타내었다. 이것은 원료 분말인 알루미늄 분체의

평균 입자 크기가 0.38 μm임을 고려할 때 거의 입성장하지 않았음을 알 수 있다. 그리고 TiO₂가 첨가된 알루미늄의 경우는 균열 형태의 기공이 관찰되었으나 다른 시편들에서는 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 1550°C에서 2시간 동안 소결한 시편들의 미세구조 사진이다. (a)는 순수 알루미늄, (b)는 MgO가 첨가된 시편 그리고 (c)는 TiO₂가 첨가된 시편이다.

입자 크기는 순수 알루미늄의 경우가 $3.97 \pm 0.09 \mu\text{m}$ 그리고 MgO와 TiO₂가 첨가된 경우는 $2.41 \pm 0.06 \mu\text{m}$ 와 $10.25 \pm 0.58 \mu\text{m}$ 를 각각 나타내어 MgO가 첨가된 경우가 가장 작은 입자 크기를 보였고, TiO₂가 첨가된 경우가 가

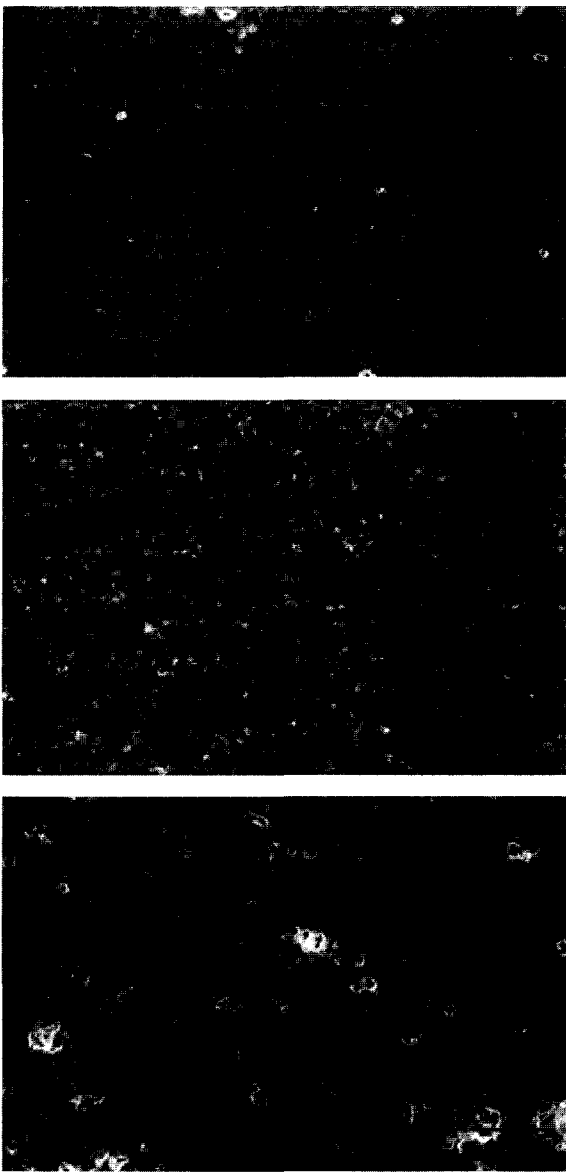


Fig. 3. SEM photographs of (a) pure, (b) MgO-doped and (c) TiO₂-doped alumina specimens sintered at 1350°C for 2 h.

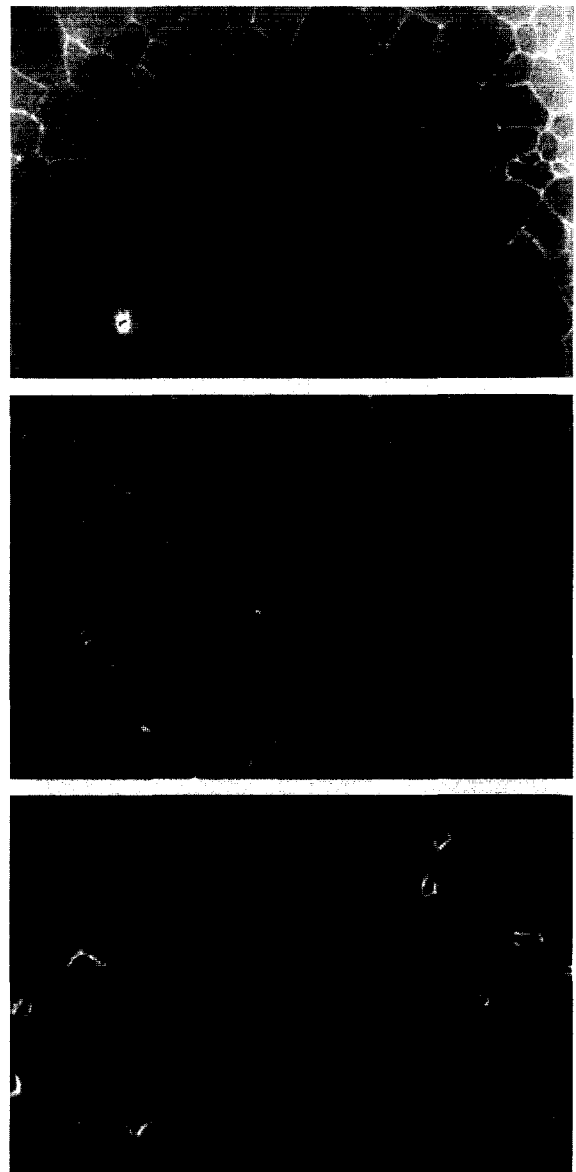


Fig. 4. SEM photographs of (a) pure, (b) MgO-doped and (c) TiO₂-doped alumina specimens sintered at 1550°C for 2 h.

장 큰 입자 크기를 보였다. 또한 1350°C에서 소결한 경우와 비교해 보면 TiO₂가 첨가되었을 경우가 가장 활발한 입성장을 보였으며 1350°C에서 보였던 균열 형태의 기공은 보이지 않았다. 반면, MgO가 첨가된 경우는 오히려 입성장이 억제되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 1650°C에서 2시간 동안 소결한 시편들의 미세구조 사진으로서 (a)는 순수 알루미늄, (b)는 MgO가 첨가된 시편 그리고 (c)는 TiO₂가 첨가된 시편이다. 입자 크기는 $7.00 \pm 0.25 \mu\text{m}$, $5.40 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 그리고 $18.96 \pm 1.08 \mu\text{m}$ 를 각각 나타내었다. 1550°C에서 소결한 경우와 마찬가지로 MgO가 첨가된 시편이 가장 작은 입자를 그리고 TiO₂

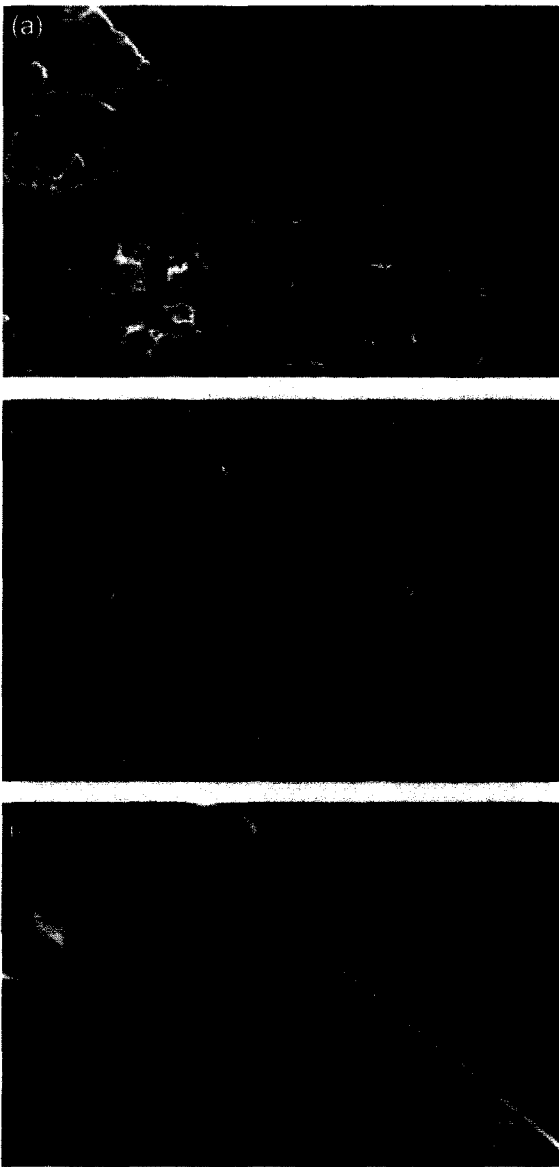


Fig. 5. SEM photographs of (a) pure, (b) MgO-doped and (c) TiO₂-doped alumina specimens sintered at 1650°C for 2 h.

가 첨가된 시편이 가장 큰 입자를 보였다. 순수 알루미늄의 경우에는 비정상 입자가 관찰되었지만 다른 시편들에서는 관찰되지 않았다.

TiO₂가 알루미늄에 첨가되었을 때, 불규칙한 모양의 기공이 생성되는 것은 다른 연구자들에 의해서도 보고되었다.²⁵⁾ 그리고 이러한 불규칙한 모양의 기공이 생성된 것은 TiO₂가 첨가된 알루미늄 시편이 불균질하게 소결되었기 때문이라고 믿어진다. Fig. 2의 수축률과 상대밀도와 의 그래프에서 나타난 바와 같이 TiO₂가 첨가된 경우는 밀도가 증가함에 따라 직선적으로 급격하게 수축된 것에 비해 MgO가 첨가된 경우와 순수 알루미늄의 경우는 완만한 수축을 나타내었다. 이처럼 MgO가 첨가된 경우와 순수 알루미늄은 소결 초기 단계부터 서서히 치밀화 하였기 때문에 불규칙한 모양의 기공은 관찰되지 않은 것으로 추정된다. 또한 본 실험에서는 측정하지 않았으나 Ikegami 등²⁵⁾은 MgO 및 TiO₂가 첨가된 알루미늄의 이면각을 측정해 본 결과, 그 분포는 MgO < 순수 < TiO₂가 첨가된 알루미늄의 순서를 보였다. 이와 같이 이면각 분포가 크다는 것은 치밀화와 입성장의 구동력의 분포가 크다는 것을 의미하는 것으로 TiO₂가 첨가된 알루미늄은 다른 시편들보다 더 넓은 이면각 분포를 가지고 있기 때문에 비록 소결 초기에 균열 형태의 기공이 존재하더라도 더 빨리 소멸하였을 것이다.

Fig. 6에는 입자 크기와 상대 밀도(G-p)의 상관 관계를 나타내었다. 모든 시편은 상대 밀도값의 증가와 동시에 입자 크기가 증가하지만 특정한 밀도 부근에서 급격한 입성장이 급격히 일어남을 알 수 있다. 순수 알루미늄의 경우는 $75.23 \pm 0.31\%$ 에서 $0.46 \pm 0.03 \mu\text{m}$, TiO₂가 첨가된 알루미늄은 $67.51 \pm 0.12\%$ 에서 $0.44 \pm 0.05 \mu\text{m}$, MgO가 첨가된 알루미늄은 $70.53 \pm 0.14\%$ 에서 $0.45 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 보였다. 순수 알루미늄이 $90.41 \pm 0.13\%$ 에서 $0.70 \pm$

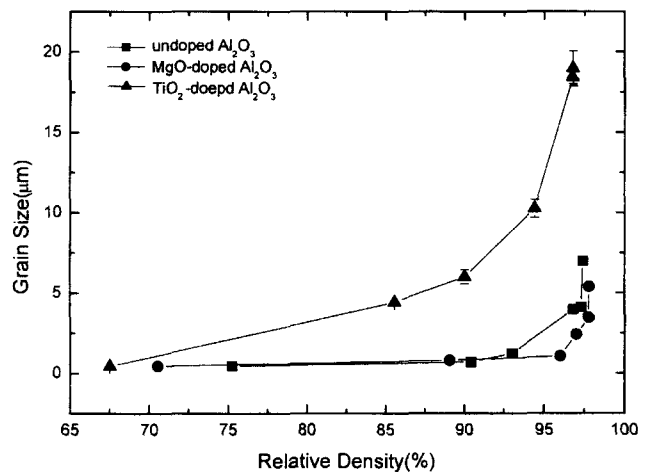


Fig. 6. Grain size and relative density of pure and doped alumina sintered at various temperatures for 2 h.

0.05 μm , MgO가 첨가된 알루미나는 $89.06 \pm 0.21\%$ 에서 $0.80 \pm 0.06 \mu\text{m}$ 를 보인 반면 TiO_2 가 첨가된 알루미나는 $85.57 \pm 0.12\%$ 에서 $4.42 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 로 급격한 입성장을 하였다. 이후, 순수 알루미나와 MgO가 첨가된 알루미나는 $96.81 \pm 0.01\%$ 와 $96.99 \pm 0.38\%$ 에 도달해서야 $7.00 \pm 0.25 \mu\text{m}$ 와 $5.40 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 의 급격한 입성장을 나타내었다. 즉 TiO_2 가 첨가된 경우는 85% 이상에서, 순수한 알루미나의 경우는 90% 그리고 MgO가 첨가된 경우는 95% 이상의 상대 밀도에서 입자 성장이 급격하게 일어났다. 또한 순수 알루미나와 MgO가 첨가된 알루미나의 입자크기-상대밀도의 G-p 궤적에 비해 TiO_2 가 첨가된 알루미나의 궤적이 더 낮은 밀도 값에서부터 경사져 있다. Zaho와 Harmer¹³⁾가 알루미나에 FeO와 MgO를 첨가한 연구에서도 FeO를 첨가한 경우가 순수 알루미나와 MgO를 첨가한 알루미나보다 낮은 밀도값에서 더 경사진 궤도를 보였는데 이는 본 실험과 유사한 결과를 보였다. Gupta⁴²⁾는 소결시, 입성장은 치밀화가 일어나는 동안 천천히 증가하지만 밀도가 90% 이상이 될 때는 급격한 입성장이 일어난다는 것을 보고하였다. 본 실험에서도 순수 알루미나의 경우는 밀도가 90% 이상일 때부터 급격한 입성장이 일어났으며 MgO와 TiO_2 같은 첨가물에 의해 급격한 입성장이 일어나는 밀도가 변화하였음을 알 수 있다. 즉, 알루미나에 첨가된 TiO_2 는 소결동안 입성장 속도를 증가시켰으며 MgO를 첨가했을 때는 입성장 속도를 감소시켰다.

이렇게 급격한 입성장을 나타내는 밀도값은 Fig. 3의 열분석기에서 측정된 수축률과 상대 밀도값의 상관 관계를 나타낸 그래프와 비교해 보면 각각의 값은 다르지만 각 시편들에서 최대 수축률을 나타내는 밀도 값인 $\rho_{\text{M.S.R.}}$ 의 순서와는 동일함을 알 수 있다. 뿐만 아니라, Lange⁴³⁾은 입자의 평균 이면각이 적을수록 급격한 입성장을 나타내는 밀도는 낮다고 보고하였다. 비록 본 실험에서는 이면각을 측정하지는 않았지만 Ikegami²⁵⁾이 측정한 이면각을 살펴보면, TiO_2 가 첨가된 알루미나는 124.2° , 순수 알루미나는 130.2° 그리고 MgO가 첨가된 알루미나는 130.8° 를 각각 나타내었다. 그리고 이 이면각의 크기와 본 실험에서 나타난 입성장 과정을 비교해 보면 이면각이 작을수록 급격한 입성장을 나타내는 밀도가 낮아지는 순서가 일치함을 알 수 있다.

일반적으로 소결 과정은 치밀화 과정과 입성장 과정이 동시에 진행되지만 그 중에서 더 우세한 과정에 의해 영향을 받기 때문에 본 실험에서는 TiO_2 가 첨가된 경우가 순수 알루미나에 비해 입성장 과정이 더 우세하고 MgO가 첨가된 경우는 치밀화 과정이 더 우세한 것으로 고려된다. 따라서 MgO를 첨가한 경우에는 밀도 값이 $96.12 \pm 0.01\%$ 에 도달할 때까지 그리고 순수 알루미나는 $93.01 \pm 0.01\%$, TiO_2 가 첨가된 경우에는 $90.00 \pm 0.04\%$ 에 도달할 때까지는 치밀화 과정이 일어나며 그 이상의 밀도 값에서

는 입성장 과정이 우세하게 일어나는 것으로 추정된다. Lange⁴³⁾은 승온 속도를 변화시켜 알루미나 시편을 소결한 실험에서 최대 수축률을 나타내는 밀도값까지의 소결 단계에서는 치밀화 과정이 우세하지만 그 이상의 단계에서는 입성장 과정이 더 우세하다고 보고하였는데 이는 본 실험의 결과와 유사함을 알 수 있다.

4. 결 론

알루미나에 MgO와 TiO_2 를 각각 첨가했을 때의 치밀화 및 소결 거동을 조사하였다. MgO가 첨가된 경우는 입성장이 억제되었으며 치밀화를 촉진시켰다. 그러나 TiO_2 가 첨가되었을 때는 입성장은 촉진되었으나 순수 알루미나에 비해 치밀화는 떨어졌다. MgO가 첨가된 알루미나는 밀도값이 약 75%에 도달하였을 때, 급격한 입성장이 일어났지만 TiO_2 가 첨가된 경우는 약 66%에 도달하였을 때, 급격한 입성장이 일어났다. 따라서 수축률을 측정하여 소결 밀도값과 플롯해 보았을 때, 최대 수축률을 나타내는 밀도값까지는 수축률이 증가하였으나 그 이상에서는 감소하였다. 순수 알루미나에 첨가된 MgO는 최대 수축률을 나타내는 밀도값을 증가시키고 TiO_2 는 낮추는 역할을 하였다. 그리고 최대 수축률을 나타내는 밀도값보다 낮은 밀도값을 나타내는 영역에서는 입성장 과정보다 치밀화 과정이 더 우세하게 진행되었으며, 이 밀도값보다 높은 밀도값을 나타내는 영역에서는 입성장 과정이 더 우세하게 진행되었음을 알 수 있다.

REFERENCES

1. J.-A. Lee and J.-J. Kim, "Sintering Behavior of Bimodal Size-distributed Alumina Powder Mixtures," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [7] 718-24 (1999).
2. M. P. Harmer and R. J. Brook, "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressure in Al_2O_3 ," *J. Mat. Sci.*, **15** 3017-24 (1980).
3. R. L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [3] 123-27 (1962).
4. M. P. Harmer and R. J. Brook, "Fast-firing-microstructural Benefits," *J. Brit. Ceram. Soc.*, **80** [5] 147-48 (1981).
5. H. Mostaghaci and R. J. Brook, "Fast-firing of Non Stoichiometric BaTiO_3 ," *J. Brit. Ceram. Soc.*, **80** [5] 148-49 (1981).
6. M. Harmer, E. W. Roberts and R. J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **78** [1] 22-5 (1979).
7. C. A. Bateman, S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amount of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [7] 1214-44 (1989).
8. S. K. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang and J. J. Kim, "Sintering Behaviors of ITO Ceramics with Additions of TiO_2 ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [4] 347-54 (1998).

9. J. I. Jung, B. C. Kim, S. H. Chang and J. J. Kim, "Effects of Sintering Atmosphere and Dopant Addition on the Densification of SnO₂ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [12] 1221-26 (1997).
10. H. P. Cahoon and C. J. Christensen, "Sintering and Grain Growth of Alpha-alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** [10] 337-44 (1956).
11. I. B. Cutler, C. Branshaw C. J. Christensen and E. P. Hyatt, "Sintering of Alumina at Temperatures of 1400°C and Below," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40** [4] 134-39 (1957).
12. J. R. Keski and I. B. Cutler, "Initial Sintering of Mn_xO-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [8] 440-44 (1968).
13. J. Zaho and M. P. Harmer, "Sintering of Ultra-high-purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [12] 860-66 (1987).
14. W. R. Rao and I. B. Cutler, "Effect of Iron Oxide on the Sintering Kinetics of Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [11] 588-93 (1973).
15. F. J. T. Lin, L. C. De Jonghe and M. N. Rahaman, "Initial Coarsening and Microstructural Evolution of Fast-fired and MgO-doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [1] 2891-96 (1997).
16. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "A History of the Role of MgO in the Sintering of α -Al₂O₃, pp.13-49, in *Ceramic Transactions*, Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics, Ed. by C. A. Handwerker *et al.*, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
17. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Grain-growth Kinetic for Alumina in the Absence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [1] C-22-C4 (1985).
18. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [5] C-90-C-2 (1983).
19. M. P. Harmer, Use of Solid Solution Additives in Ceramic Processing, pp. 679-96 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10 Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics, Edited by W. D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH. 1984.
20. K. A. Berry and M. P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [2] 143-49 (1986).
21. M. P. Harmer and R. J. Brook, "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al₂O₃," *J. Mater. Sci.*, **15** 3017-24 (1980).
22. J. E. Burke, K. W. Lay and S. Prochazka, The Effect of MgO on Mobilities of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxide," *Mater. Sci. Res.*, **13** 417-25 (1980).
23. S. Sumita, "Influence of Oxide Additives, Firing Temperature and Dispersing Media on Sintered Al₂O₃," *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **99** [7] 538-44 (1991).
24. S. K. Roy and R. L. Coble, "Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** [1] 1-6 (1968).
25. T. Ikegami, K. Kotani and K. Eguchi, "Some Roles of MgO and TiO₂ in Densification of a Sinterable Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [12] 885-90 (1987).
26. N. A. Haroun and D. W. Budworth, "Effects of Additions of MgO and ZnO and NiO on Grain Growth in Dense Alumina," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **69** [2] 73-9 (1970).
27. J. E. Burke and S. Prochazka, "The Effect of MgO on Intragranular Pore Entrapment in Sintered Aluminum Oxide," *Sintering-Theory and Practice*, Proceeding of the 5th International Round Table Conference on Sintering, Vol. 14, pp. 335-41, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
28. J. G. J. Peelen, Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Alumina, in *Sintering and Catalysis*, Edited by G. C. Kuczynski, New York and London, Plenum Press, pp. 443-53, 1975.
29. G. Rossi and J. E. Burke, "Influence of Additives on the Microstructure of Sintered Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [12] 654-59 (1973).
30. C. A. Bruch, "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **41** [12] 799-806 (1962).
31. R. L. Coble, "Effect of TiO₂ on Initial Sintering of Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [2] 114-15 (1971).
32. R. D. Bagley, I. B. Cutler and D. L. Johnson, "Effect of TiO₂ on Initial Sintering of Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [3] 136-41 (1970).
33. C. A. Handwerker, J. M. Dynys, R. M. Cannon and R. L. Coble, "Dihedral Angles in Magnesia and Alumina : Distributions from Surface Thermal Grooves," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [5] 1371-77 (1990).
34. M. F. Ashby, "A First Report on Sintering Diagram," *Acta. Met.*, **22** [3] 275-89 (1974).
35. R. J. Brook, "Pore-grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [1] 56-7 (1969).
36. M. F. Yan, "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics," *Mater. Sci. and Eng.*, **48** 53-72 (1981).
37. R. J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **32** 7-24 (1982).
38. F. M. A. Carpay, The Effect of Pore Drag on Ceramic Microstructure, in *Ceramic Microstructures '76* pp. 261-75 Ed. by R. M. Fulrath and J. A. Pask, Westview Press, Boulder, Co. (1977).
39. E. E. Underwood, "*Quantitative Stereology*," Addison-wesley, Reading, MA, 1970.
40. E. R. Winkler, J. F. Sarver and I. B. Culter, "Solid Solution of Titanium Dioxide in Aluminium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [12] 634-37 (1966).
41. C. Hwang, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Microstructure and Mechanical Strength of TiO₂-doped Al₂O₃ Ceramics Fired in Vacuum Atmosphere," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** [9] 1051-56 (1993).
42. T. K. Gupta, "Possible Correlation Between Density and Grain Size During Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [5] 276-77 (1972).
43. F. F. Lange, Approach to Reliable Powder Processing, pp.1069-83, in *Ceramic Transactions*, Vol. 1B, Sintering of Advanced Ceramics, Ed. by C. A. Handwerker *et al.*, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.