

## 알콕사이드로부터 Seed가 첨가된 알루미나의 제조: (II) 소결특성

김창은 · 임광일 · 이해욱

연세대학교 공과대학 요입공학과

(1992년 3월 31일 접수)

### The Preparation of Seeded Alumina from Alkoxide: (II) Sintering

C.E. Kim, G.I. Lim and H.W. Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received March 31, 1992)

#### 요 약

알콕사이드의 가수분해시에 seed가 첨가된 알루미나 분말의 하소온도, seed 종류와 첨가량에 따른 소결거동에 대하여 연구하였다. 성형성과 입자활성 등에 의해 상온건조분말이 가장 좋은 소결특성을 보여주었다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 seed로 첨가한 경우 전이제어효과로 소결성을 향상시킬 수 있었으며, 2 wt% 첨가된 분말을 1400°C, 2시간 소결하여 상대밀도 97.5%, 입경 1~3  $\mu\text{m}$ 의 치밀한 소결체를 얻었다. Fe nitrate를 첨가한 경우는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온효과로 초소소결성이 향상되었지만 불규칙하게 입성장된 미세구조를 야기시켰다.

#### ABSTRACT

The sintering behaviors of seeded alumina from alkoxide were studied. Room temp. desiccated powder exhibited better sintering behavior due to its packing ability and powder activity.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed acted heterogeneous nuclei of transformation which controlled transformation, so that  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 wt% seeded compacts sintered with 97.5%TD, 1~3  $\mu\text{m}$  diameters at 1400°C, 2 hrs. Fe-nitrate doped compacts resulted in enhanced initial sintering behavior due to ionic effects of  $\text{Fe}^{3+}$  but failed to refined microstructure.

#### 1. 서 론

최근 그 연구가 활발히 진행되고 있는 화학적 합성 방법들, 특히 졸겔법에 의해 얻어진 세라믹스 분말은 화학적 순도와 균일성, 입도와 형상, 응집상태 조절 등에서 많은 장점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다<sup>1)</sup>.

알콕사이드의 가수분해 등에 의해서 얻어지는 boehmite는 평균입경이 수 nm 크기로서 매우 미세하고 반응성이 크므로 저온 소결에 유리할 것으로 보고되고 있다<sup>2)</sup>. 그러나 실제 응용에 있어서는 이들을 소결하는데 있어서 1600°C 이상의 온도에서만 소결이 이루어지고 있다<sup>3)</sup>. 그 이유는 boehmite가  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하면서 결정수의 탈수에 의해 생성된 미세기공이,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이시에 합치되어 알루미나 특유의 전이구조인 vermicular 구조 즉, 입자와 기공이 비슷한 크기로 자기 연속되어있는 그물구조를 형성하기 때문이다<sup>4)</sup>. 이러한 그물

구조는 1600°C에 이르러서도 쉽게 사라지지 않아 치밀한 미세구조의 알루미나를 얻는데에 큰 장애가 되고 있다.

최근 알루미나에 있어서  $\theta$ -상에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 polymorphic 전이는 heterogeneous nucleation에 의해 전이 속도를 조절할 수 있다고 보고되고 있으며, Yarbrough와 Roy은<sup>5)</sup> boehmite 질에 여러가지 산화물 미세분말을 seed로서 첨가하여 결정학적인 동일성을 갖는 경우에만 seed 효과가 나타남을 확인하였고, Messing 등은<sup>6-8)</sup> 상업용 boehmite 분말로부터 출발한 boehmite sol-gel에  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 기타 일련의 seed를 첨가하여 전이제어로 인한 미세구조 제어로 저온에서도 치밀한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조를 가능하게 하였다. 그러나 기존의 연구는 boehmite 분말에서 출발한 Sol-Gel에서 얻어진 겔 조각에 대한 연구에 한정된 것으로 현재 세라믹스산업 전반에서 널리 사용되고 있는 건식분말성형 및 소결과정에 적용할 수 있는 세라믹스 분말을 합성하려는 연구는 미미하였다.

따라서 본 연구에서는 Al sec-butoxide를 출발물질로 하여 알루미늄 분말을 졸겔법으로 제조하였으며, 전이 제어를 위해 알루미늄의 가수분해시에 seed로서 알루미늄계에서 가장 안정한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  및 이와 등구조인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 각각 그리고 동시에 첨가하여 분말을 합성하였다. 각 온도에서 하소한 합성분말을 성형한 뒤 소결하여 성형과정과 이후 소결과정에서 나타나는 치밀화 및 미세구조 발달에 대한 하소온도와 seed 첨가영향을 살펴 보았다.

## 2. 실험방법

본 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. Yoldas에 의한 실험방법<sup>1)</sup>을 따라서 Al-butoxide( $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ )를 가수분해하여 투명한 졸을 생성시켰다. 자기열교반기로 용액을 증발시켜 농축졸을 만들면서 모알콜인 sec-butanol을 과량 첨가하여 분말을 얻었다. seed 원으로 각각 상용  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말(AKP-50, 평균입경  $0.14\ \mu\text{m}$ )과 Fe nitrate를 사용하였으며,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 원심분리를 통하여  $0.2\ \mu\text{m}$  이하의 입자만을 seed로서 사용하였다. seed를 함유한 분말을 제조하기 위해서 미리 양을 조절된 seed를 가수분해에 사용하는 증류수에 첨가하였으며  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 각각 첨가하는 경우와 동시에 복합하여 첨가하는 경우로 나누었으며, 복합시의 비율은 1:1로 하였다. seed의 양은 알루미늄사이드 가수분해시 생성되는 최초의 알루미늄인 Boehmite를 기준으로 1~6 wt%까지 첨가하였다. 가수분해 및 이후의 공정은 seed를 첨가하지 않은 경우와 동일하였다.

소결용 시편을 제작하기 위하여 각 온도에서 하소한 분말을 경화강몰드를 사용하여  $1000\ \text{Kg}/\text{cm}^2$ 의 성형압으로 일축 성형한 다음  $138\ \text{MPa}$ 의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 성형이 잘되지 않는 분말의 경우 가소제(PVA, 5 wt% 수용액)를 1 wt% 첨가하여 동일한 방법으로 성형하였다. 성형된 시편은 각 소결온도까지  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 전기로에서 소결하고 각 소결온도에서 2시간 유지시킨 다음 로내에서 자연냉각시켰다.

분말의 하소온도에 따른 성형성과, seed 종류와 첨가량이 소결체의 치밀화와 미세구조 발달에 미치는 영향을 살펴보기 위해 비표면적 측정(Surface Area Analyzer (Model 220 Micromeritics Co., 미국)), 기공률측정(ASTM 373-72), 수축률측정(ASTM 373-72), 밀도측정(ASTM 373-72), 전자현미경관찰(M-600, Hitachi Co., 일본) 등을 행하였다.

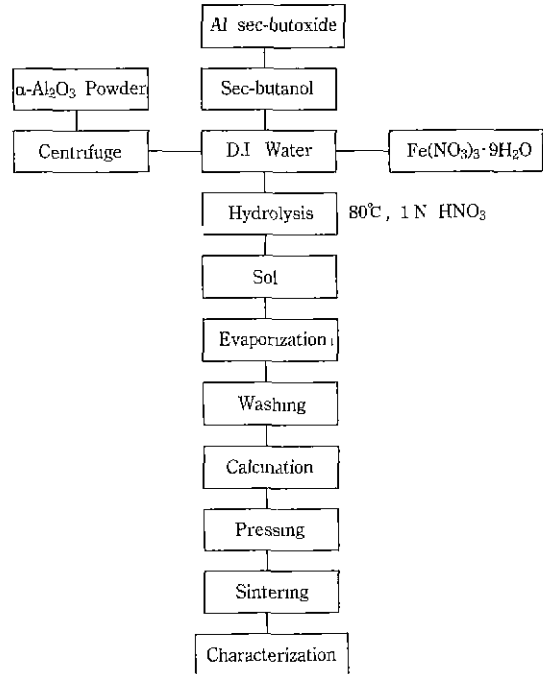


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 하소온도 영향

하소온도에 따른 분말특성의 변화가 소결성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 본 실험에서 합성한 분말을 각 온도에서 하소하여 성형한 시편의 밀도와, 이것을  $1400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 시편의 수축률 및 상대밀도를 Table 1에 나타내었다. 각 조성 공통되게 하소온도가 증가할수록 소결밀도는 감소하고 있다.

이러한 소결밀도 감소와 이유는 크게 두가지로 생각할 수 있다. 첫째는 성형성에서의 차이이다. 하소온도가  $90^\circ\text{C}$ 와  $1100^\circ\text{C}$  경우 성형밀도는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  기준으로 하며 약 45%로서 유사하지만, XRD에서 확인하였듯이  $90^\circ\text{C}$ 에서의 결정상은 boehmite이므로 이것을 기준으로 하면 거의 60%에 이르게 되어 증진도에 차이가 난다. 이러한 차이는  $90^\circ\text{C}$ 에서의 분말입자 크기는 수 nm 정도로 미세하고 비정질적인 요소가 상당부분 유지되어 약간의 압력에 의해서도 쉽게 성형이 되기 때문이다.  $500^\circ\text{C}$ 의 경우 분말자체의 밀도가 낮고, 입자의 크기는 여전히 수 nm 이지만 결정성이 증가하고 입자응집이 일어나 동일 압

**Table 1.** Green Density, Linear Shrinkage and Sintered Density

Sample	Calcination Temp. (°C)	Green Density (%)			Linear Shrinkage (%)	Sintered Density (%)
		Boehmite	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Basis		
A2*	90	59.7	—	45.1	32.9	97.5
	500	—	32.0	25.7	42.1	89.0
	1100	—	—	44.1	17.0	77.8
F2**	90	59.1	—	44.6	36.3	89.8
	500	—	31.9	25.6	41.7	85.6
	1100	—	—	46.7	18.3	81.6
AF2***	90	59.8	—	45.2	32.5	98.2
	500	—	33.3	26.7	43.3	92.5
	1050	—	—	46.7	15.2	78.0

\* $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt%, \*\*Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2 wt%, \*\*\* $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 wt% + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 wt%

력하에서의 성형성이 많이 떨어진다. 한편 고온열처리한 분말은 안정한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 전이가 완전히 일어난 상태로서 분말의 밀도가 증가하여서 성형밀도의 증진에는 도움이 되었지만, 저온 하소 분말에 비해 수백배 이상(> 0.1  $\mu$ m) 입성장하였으며 심한 응집이 일어나 동일한 압력에 의해서는 거의 성형이 되지 않으며 소량의 바인더를 첨가하였을 경우에만 성형이 되고 성형밀도도 낮았다. 이러한 응집은 성형체내의 미세구조를 불균일하게 하여 소결에 치명적인 결함으로 존재하며 고온에서도 쉽게 사라지지 않아 이론밀도로의 소결에 큰 장애가 되는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 성형시의 바인더 첨가 여부로 인한 소결밀도의 별다른 변화가 본 실험에서는 발견할 수 없었다. 따라서 충전도의 차이에 의하여 고온에서 하소한 분말일수록 소결밀도는 떨어지게 된 것이라 생각할 수 있다. 소결밀도 저하의 두번째 이유는 입자의 활성 및 소결유도기구의 부재이다. 특히 500°C 와 1100°C 분말의 경우 성형밀도는 전자가 더 낮지만 소결밀도는 오히려 역전된 양상을 보여주고 있다. 이러한 이유는 1100°C 의 경우 고온 열처리로 인해 전이는 이미 완전히 이루어져 있지만 극부적인 예비소결이 분말상에서 일어나고 있으며 이러한 응결체(hard aggregate)는 활성이 거의 없으므로<sup>11)</sup> 소결을 돕기 위한 별다른 방법이 없는 한 본 실험에서의 1400°C 정도에서 이론밀도로의 소결은 매우 어렵다. 이에 비해 저온 하소분말의 경우 미세한 입경으로 인한 활성이 매우 크므로 1000°C 부근까지의 치밀화속도가 매우 빠르고<sup>2)</sup>, 또 전이알루미나의 소결시 나타나는 가장 큰 문제점인 전이에 의한 치밀화속도의 감소에 있어서도 전이과정에서의 인위적인 핵의 첨가효과로 인하여 전이 이후의 입자배열과 기공크기, 기공분포 등의 미세하고 균일한 미세구조로 생성되어지므로 전이

**Table 2.** Porosity and Specific Area of Pellet Heated at 1150°C

Item Sample	Calcination Temp (°C)	Porosity (%)	Specific Area (m <sup>2</sup> /g)
A2	90	40.2	6.2458
	500	53.6	8.3230
	1100	53.0	6.9951
F2	90	36.4	5.9827
	500	51.2	6.9722
	1100	50.2	5.7771
AF2	90	30.3	5.0330
	500	50.1	5.2969
	1050	46.8	4.9609

후의 치밀화속도가 감소하지 않고 오히려 가속되어 소결은 더욱 증진될 수 있게 된다.

1150°C 에서 2시간 열처리한 시편의 기공율과 비표면적은 위의 사실을 간접적으로 증명해주고 있다(Table 2 참조). 90°C 와 500°C 의 비표면적은 1100°C 경우에 비해 기공율을 기준으로 하여 큰 값을 나타내고 있다. 특히 500°C 의 경우는 성형체의 기공율이 1100°C 경우보다 더욱 컸지만 1150°C 에서 열처리한 결과 기공율 차이는 유사해졌고 더욱이 비표면적은 오히려 500°C 의 경우가 더 컸다. 500°C 의 경우가 기공율이 더욱 감소하였다는 것은 입자의 큰 활성과 seed 첨가 효과로 이미 소결이 진행되고 있었다는 증거이다. 또한 동일한 기공율에서 비표면적이 더 크다는 것은 마찬가지로 이유로 인해 미세구조가 제어되어 미세한 기공이 기공율의 상당부분을 차지하고 있다고 설명될 수 있으며 이러한 전이 후의 미세구조의 차이로 인하여 이후의 소결성의 차이를 나타내었다고 말할 수 있다.

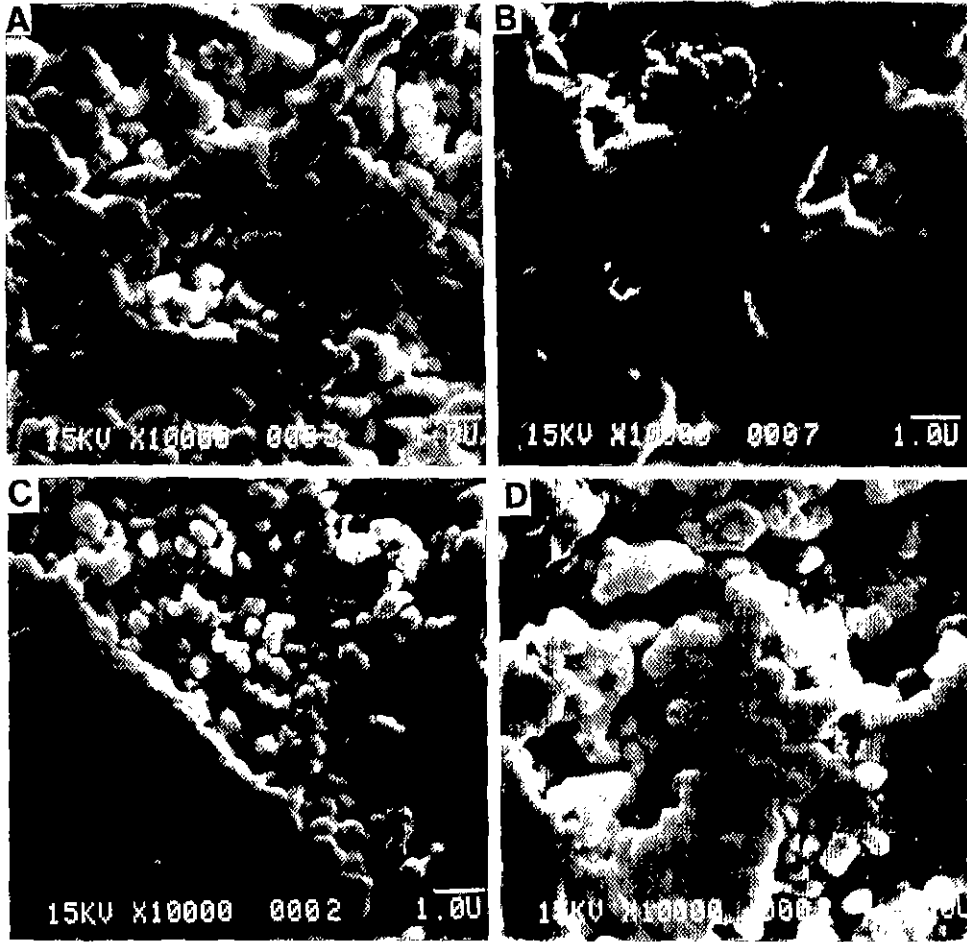


Fig. 2. Scanning Electron Micrographs of seeded compacts heated at 1400°C for 2 hrs. with: (A) Fe nitrate (B)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe nitrate calcined at 500°C (C) Fe nitrate at 1100°C (D)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe nitrate calcined at 1050°C

제조한 분말을 각 온도에서 하소하여 성형한 시편을 1400°C에서 2시간 소결하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 1100°C에서 하소한 분말의 소결체는 성형체내에서 지니고 있던 공정상의 결함이 그대로 소결온도에까지 유지되어 극부적으로 치밀화된 부분들 사이에 커다란 균열이 잔존하거나(Fig. 2D), 또는 분말하소과정에서 심하게 응집을 이루고 있던 부분은 상대적으로 빨리 소결과 입성장이 일어나고 있는데 반해 그렇지 않은 부분은 초기분말수준에서 머무르고 있는 경우(Fig. 2C) 등이 관찰되고 있다. 500°C에서 하소하여 소결한 경우에서도 1100°C의 경우보다 치밀화는 더 일어났지만 미세구조에서의 결함도 어느 정도 가지고 있어서 이론밀도로의 소결은 불가능하였다.

### 3.2. seed 첨가 영향

seed를 첨가하지 않고 알루미나로부터 제조한 순수한 boehmite 분말의 경우 1250~1500°C에서 소결하여도 수축율은 20%에 이르고 있지만 상대밀도는 60%를 겨우 넘어서서 1500°C 2시간 소결한 경우 상대밀도 68%에 머물렀다. 이러한 소결에 치명적인 영향을 주는 미세구조는 Fig. 3에 잘 나타나 있다. 이 그림은 1500°C에서 2시간 소결한 시편을 연마하여 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 1500°C의 고온에서도 고립기공은 나타나지 않고 연속된 기공이 팽범위하게 존재하고 있으며 기공의 크기는 거의 입자크기만큼을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 그물구조를 제거하지 않고는 더 이상의 치밀화증진은 이루어질 수

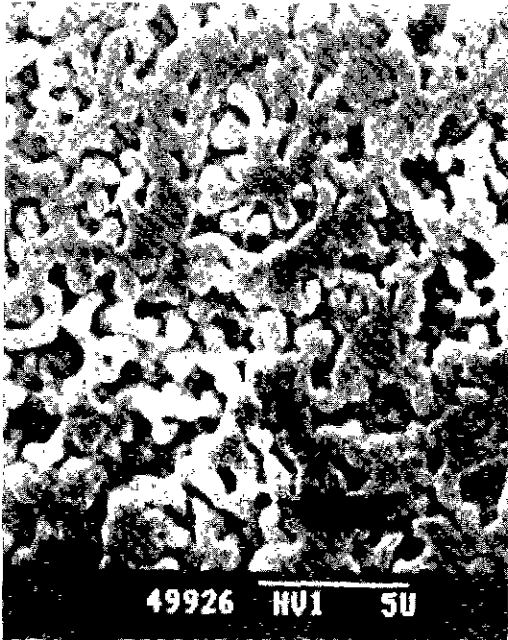


Fig. 3. Scanning Electron Micrograph of unseeded compact heated at 1500°C for 2 hrs.

없었다.

이러한 전이시에 나타나는 그물구조 제거를 위한 한 방법으로  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 seed로서 각각 그리고 복합하여 합성한 상온전조분말을 각 온도에서 소결하였으며, Fig. 4에 소결한 결과를 나타내었다.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  seed를 첨가하면서 소결밀도는 상당히 증가하고 있다. 2 wt%를 첨가한 경우 1200°C에서 이미 상대밀도 72%를 넘고 있으며 1300°C, 1400°C에서는 각각 95%, 97.5%에 이르고 있다. seed를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 이러한 소결성의 차이는 전이의 제어에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 일정한 계내의 핵생성 빈도를 인위적으로 증가시키는 경우에는 단위부피당 입자의 수가 증가되고 입자크기는 감소하게 되어서 응집이 없는 보다 미세한 입자의 충전구조를 이룰 수가 있다. 입계확산에 의해 소결이 이루어지는 알루미늄계에서 이러한 미세한 입자에 의한 균일한 충전구조 즉 보다 많은 입계의 존재는 소결성의 증진을 가져다 줄 수 있으며  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  seed를 첨가한 경우에 있어서의 소결성 증진을 설명할 수 있으리라 생각된다. 또한 전이가 낮은 온도에서 적절한 시간안에 이루어짐으로서 입자의 조대화와 응집에 의한 예비소결의 여지를 줄이게 되어 보다 빨리 소결을 이룰 수 있다. 이는 seed를 첨가하지 않은 경우에 비해서 보다 빨리 소결을 진행할 수 있는 한가지 요인으로 생각할 수 있다.

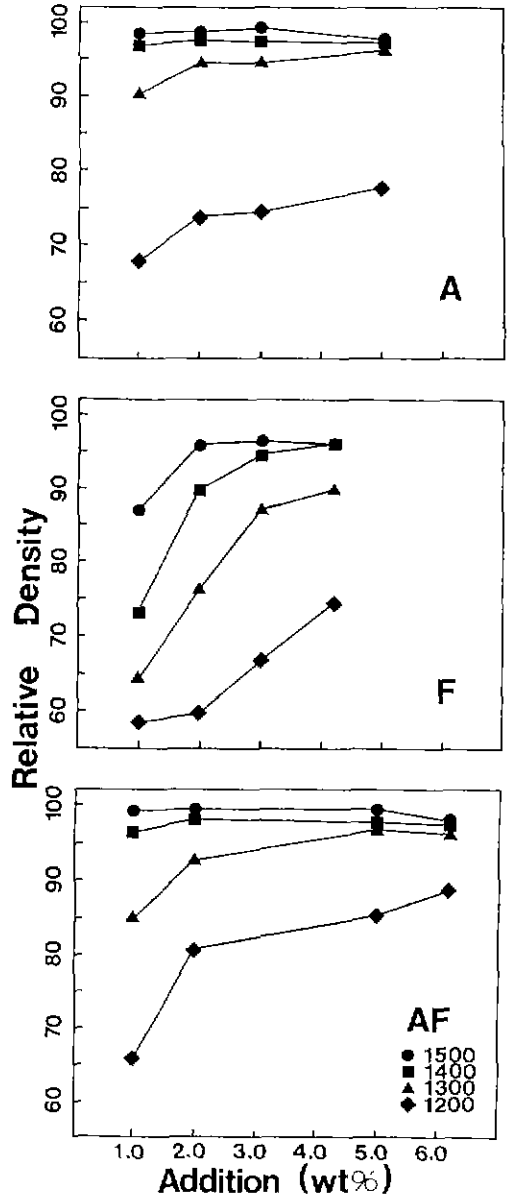


Fig. 4. Relative densities of specimen sintered as function of seed wt% and seed types at each temperature for 2 hrs. with: (A)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (F) Fe nitrate (AF)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe nitrate}$

소결온도 1200°C에서 치밀화는 상대밀도 75%에 이르고 있으며, 1300°C에서는 대부분 치밀화가 이루어져 95% 이상을 이루고 있었다. 대부분의 치밀화가 1300°C 이하에서 이루어지면서 치밀화속도가 매우 빠르다는 것은 전이 후의 정돈된 미세구조로 인한 효과라고 생각할

수 있으며 이것은 저온소결의 가능성을 제시해주고 있다. 알루미나에 있어서 1300°C 이하의 저온소결로서도 치밀한 미세구조를 가진 이론밀도에 가까운 소결체를 제조할 수 있는 경우는 seed가 첨가된 boehmite 겔조각<sup>43)</sup>이나, 고순도의 상업용  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  미세분말을 초원심분리로서 입도분리하여 pressure casting한 65% 이상의 초기성형밀도를 가지는 성형체로부터 가능하다<sup>42)</sup>. 그러나 이러한 방법들에 의해 제조된 시편들은 제조방법이나 크기, 수율 등의 문제점을 지니고 있어서 산업적인 실용성은 의심스러운 바 있다. 이에 비해 본 실험에서와 같이 알콕사이드로부터 제조한 분말을 건조한 후 별다른 분말처리없이 일반적으로 사용되고 있는 건식성형법으로 제조한 시편으로서도 seed 준비, 수축률제어 등의 공정상의 보충연구가 이루어진다면은 실제적인 저온소결을 이룰 수가 있으리라 생각된다.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 동일한 seed 효과를 기대한  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 출발물질로 Fe nitrate를 첨가한 경우에 있어서는 전 온도범위에서 상대밀도는 seed를 첨가하지 않은 경우에 비해서 상당히 증진되어져서 1500°C에서 2 wt%의 첨가로 상대밀도 96%를 얻을 수 있었다. 그러나 첨가량이 작은 경우 치밀화가 이루어지는 속도가  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에 비해 상대적으로 느렸으며 첨가량을 증가시킨 경우에도 최종밀도는 96% 이상을 얻을 수 없었다. 또한 첨가량에 따른 밀도의 변화가 비교적 뚜렷하였음을 지적할 수가 있다.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 복합 첨가한 상온 건조분말을 각 온도에서 소결한 결과로서는 전반적으로 소결밀도는 seed를 첨가하지 않은 경우에 비해서 매우 높았다. 치밀화는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed를 첨가한 경우와 유사하게 1300°C에서 대부분의 소결을 이루어 1400°C에서는 2 wt%의 첨가시 98% 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 복합 첨가하나 경우에 있어서의 특징은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우와 Fe nitrate를 첨가했을 때의 소결거동이 혼합된 듯한 양상을 보여주고 있다. 첨가량이 작은 경우에는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가시와 유사한 경향을 보여주고 있으며, 이론밀도에 이르는 속도가 느린 것을 볼 수 있다. Fe nitrate의 효과가 나타날 수 있는 것은 본 실험의 결과로서는 2 wt% 이상을 첨가한 경우이었으며, 따라서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 합해 1 wt% 첨가할 경우에는 Fe nitrate의 양이 매우 적어서 그 효과를 기대하기가 어려우므로 이 경우에는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 효과가 주효했다고 생각할 수 있다. 그러나 첨가량이 2 wt%를 넘어설 경우  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 효과와 더불어 Fe nitrate의 첨가효과가 나타나기 시작하여 6 wt%를 첨가할 경우에는 1200°C에서

거의 90%의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 이것으로 미루어 보아 초기 치밀화 과정에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 효과도 어느 정도 발현되었지만 오히려 Fe nitrate의 첨가효과가 더욱 더 충분히 발휘되었다고 생각할 수 있다.

Fig. 5은 각 온도에서 소결한 시편을 열에칭하여 관찰한 주사전자현미경 사진이다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우, 1200°C에서 소결한 시편의 미세구조(Fig. 5A)를 보면 vermicular 구조가 사라지고 평균입경 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  정도의 구형입자가 비교적 고르게 증진되어 있으며, 국부적으로는 이미 소결이 진행된 모습을 관찰할 수 있었다. 이것은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed가 전이제어효과를 나타내고 있으며, 이에 따라 전이된  $\alpha$ 상의 입자는 입자성장이 억제되고 정렬된 증진구조를 나타내어 보다 낮은 온도에서 이미 소결이 진행된 결과라고 볼 수 있다. 1300°C에서 소결한 시편의 경우(Fig. 5B)는 1200°C에 비해 입자의 성장이 약간 일어났지만 불규칙한 입성장은 없이 치밀화가 상당히 진척된 모습을 관찰할 수 있었다.

이에 비해 Fe nitrate를 첨가한 경우(Fig. 5C)는 치밀화는 일어나고 있지만  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에 비해서 상당히 입성장된 미세구조를 볼 수 있었다. 알루미나의 소결에서 소결조제로서 사용되고 있는  $\text{Fe}^{3+}$ 는 알루미나의 이온이동도를 증진시켜 초기소결에 도움을 주며 1% 이상을 첨가할 경우 불규칙한 과대입성장을 초래한다고 알려지고 있다<sup>43)</sup>. 그러나 Fe는 소결 증기와 발기에는 별다른 도움을 주지 못하므로 본 실험의 결과와 같이 Fe nitrate만의 단독첨가로 96% 이상의 밀도를 얻기는 어렵다. Fig. 4의 상대밀도와 미세구조 관찰 결과들을 살펴볼 때 Fe nitrate를 첨가한 경우에서의 소결성 증진에 대한 원인은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed를 첨가한 경우에서와 같이 전이제어에 의한 미세구조의 정렬효과를 얻는 결정학적 효과와는 달리, 이온이동도의 증진에 의한 소결 구동력의 향상이라는 이온적인 효과가 지배적이라고 생각할 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 5D에 나타난  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 시편의 미세구조에서도 확인할 수 있었는데,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가에 따른 단위부피당 평균 입자수의 증기와 Fe nitrate 첨가에 따른 입성장 경향이 복합되어 나타나 입도의 분포가 비교적 넓었다.

Fig. 6는 각 첨가물의 양을 달리하여 소결한 시편의 주사전자현미경 사진이다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우(Fig. 6 A, B)는 전반적으로 입자의 크기가 1~2  $\mu\text{m}$  정도로 등방적으로 성장했음을 알 수 있었으며 치밀한 미세구조를 보여주고 있었다. seed의 양이 증가함에 따라서 핵생성 빈도의 증가로 입자의 크기는 다소 작아지는 경향이 있었으나 인근입자들의 국부적인 성장에 의해서 입도의

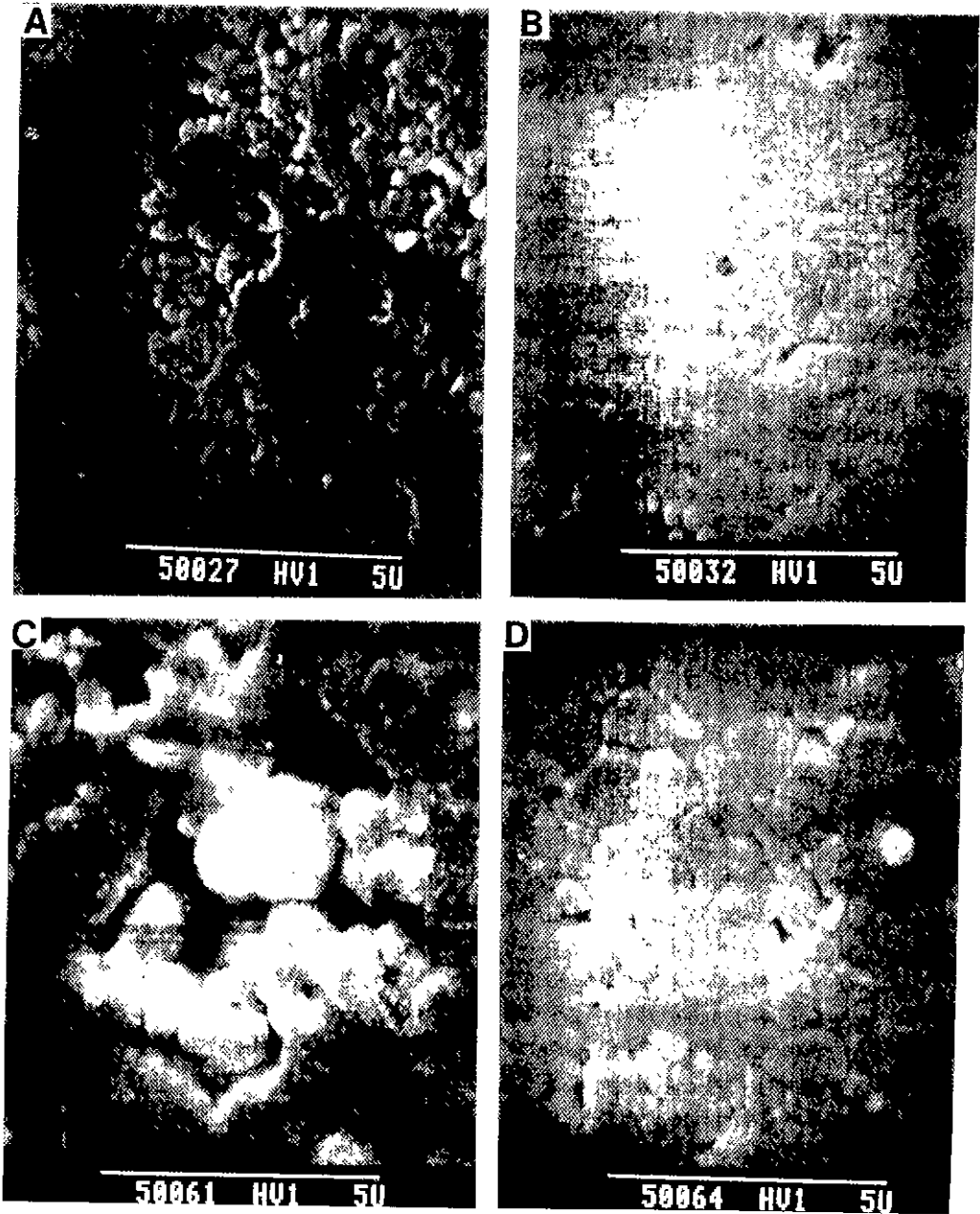


Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of specimen sintered seeded with: (A)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 1200°C (B)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 wt% at 1300°C (C) Fe nitrate (D)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Fe nitrate 6 wt% at 1300°C for 2 hrs.

분포는 넓었다. 한편 Fe nitrate를 첨가한 경우(Fig. 6C, D)에서는 첨가량이 적은 경우는 vermicular 구조가 일부분만 제거되고 치밀화의 정도가 작았다. 그러나 첨가량이 많은 경우는 치밀화는 어느 정도 이루어졌으나 입자의 크기는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed를 첨가한 경우보다 매우

컸으며 과대입성장된 모습도 보이고 있다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed와 Fe nitrate를 복합 첨가한 시편(Fig. 6E, F)은 전반적으로 치밀화는 대부분 이루어졌으나 첨가량에 따른 입자의 크기는 차이를 보이고 있다. 첨가량이 적은 경우는 입자의 크기가 작고 비교적 좁은 입도를 보이고

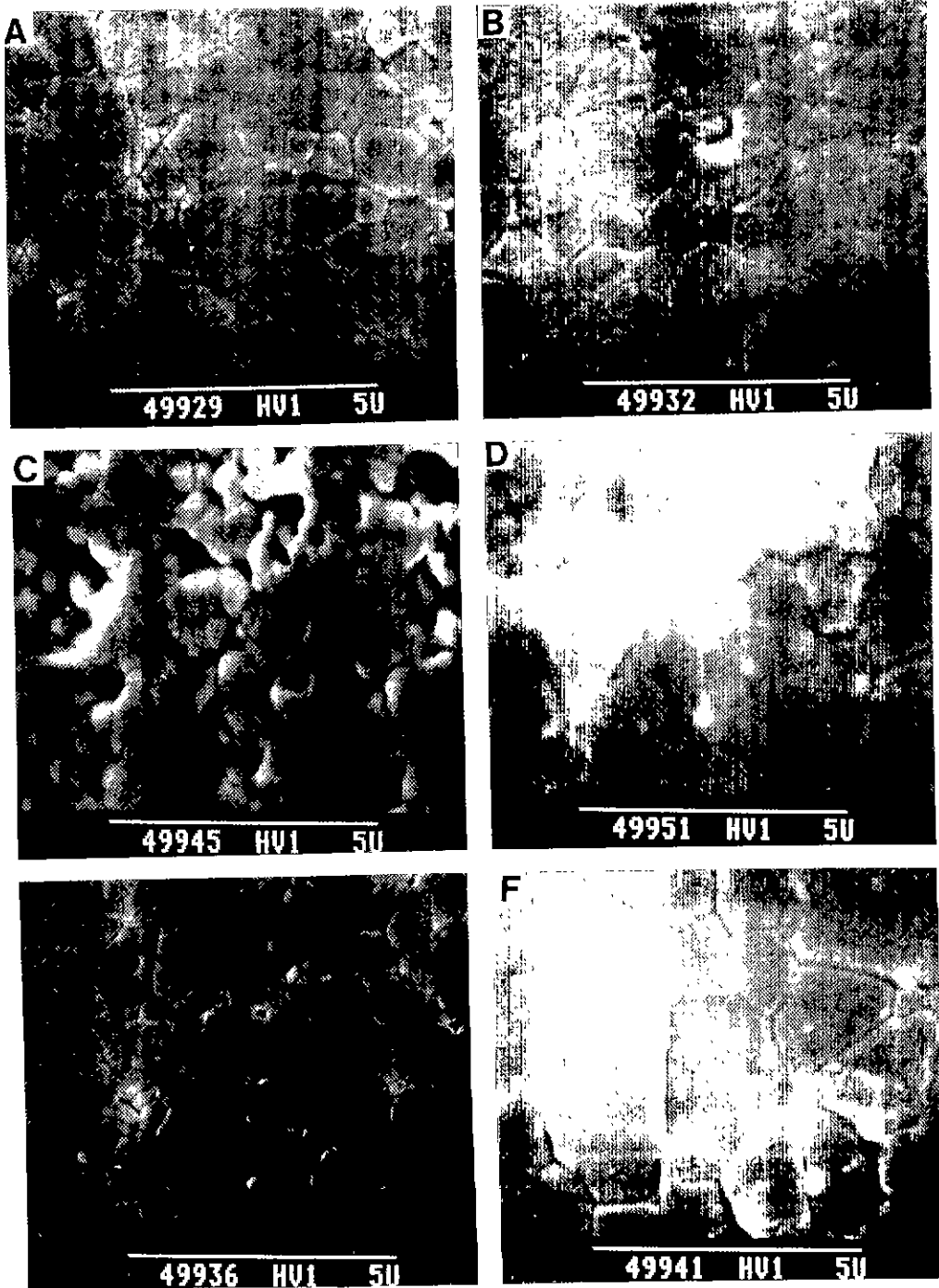


Fig. 6. Scanning Electron Micrographs of specimen sintered at 1400°C for 2 hrs. with: (A)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 wt% (B)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 wt% (C) Fe nitrate 1 wt% (D) Fe nitrate 6 wt% (E)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe nitrate 1 wt% (F)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe nitrate 6 wt%



있는 반면에 첨가량이 많은 경우는 입자의 크기가 크고 불규칙한 입성장이 보이고 있다. 이것은 이미 저온에서 치밀화가 거의 이루어진 상태에서 소결온도가 높아짐에 따라 작은 입자들이 모여서 큰 입자를 이루었다고 생각할 수 있으며, 또한 Fe이온의 입성장촉진 영향도 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

알루미늄사이드로부터 제조한 알루미늄 분말의 seed 첨가에 따른 소결특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분말의 하소온도에 따른 소결성은 성형성과 입자활성, 소결유도기구의 유무에 따라서 상온건조분말이 가장 좋은 특성을 보여주었다.
2. 알루미늄사이드의 가수분해시에는 아무것도 첨가하지 않은 분말은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이시 야기되는 그물구조로 인하여 1500°C, 2시간의 소결에도 68%의 상대밀도에 그쳤다.
3.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 경우에 있어서는 전이제어로 2 wt% 첨가로 1400°C, 2시간의 소결한 결과 상대밀도 97.5%, 입경 1~3  $\mu\text{m}$ 의 치밀한 소결체를 얻었다.
4. Fe nitrate를 첨가한 경우는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온효과로 초기 소결에 도움은 되었지만 소결시 과대입성장된 미세구조를 나타내었다.
5.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 복합첨가한 경우는 소결성의 증진(2 wt% 첨가하여 1400°C 에서 98.2% TD)를 이루었지만, 첨가량이 증가될 경우 심한 과대 입성장을 피할 수 없었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 1991년도 문교부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사합니다.

#### REFERENCES

1. David Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic

materials, Cambridge University Press, Cambridge (1989).

2. P.A. Badkar and J.E. Bailey, "The Mechanism Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina," *J. Mater. Sci.*, 1794-1806 (1976).
3. B.E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(8), 387-393 (1982).
4. F.W. Dynys and J.W. Hallogan, "Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(9), 442-448 (1982).
5. W.A. Yarbrough and R. Roy, "Microstructural Evolution in Sintering of ALOOH Gels," *J. Mater Res.*, 2(4), 494-515 (1987).
6. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by  $\alpha$ -alumina Seeding," *J. Am Ceram. Soc.*, 68(9), 500-505, 1985.
7. J.L. McArdle and G.L. Messing, "Seeding with  $\gamma$ -alumina for Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived  $\alpha$ -alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(5), C-98-101 (1986).
8. J.L. McArdle and G.L. Messing, "Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide Seeding," *Adv. Ceram. Mater.*, 3(4), 387-372 (1988).
9. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54(3), 289-290 (1975).
10. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1), 19-22 (1981).
11. A. Bos *et al.*, "The Production of Fine-Grained Pure Alumina and Zirconia-Alumina Composite," in Euro-Ceramics Vol. 1, Edited by G. de With *et al.*, pp. 1.94, Elsevier Applied Science, New York (1989).
12. T.S. Yeh and M.D. Sacks, "Low-Temperature Sintering of Aluminium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(10), 841-844 (1988).
13. H.P. Cahoon and C.J. Christensen, "Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 39(10), 337-344 (1956).