

석고몰드속에서 Boehmite의 Hydrosol-Gel로부터 제조된 알루미나의 미세구조에 미치는 MgO의 영향

오경영 · 정창주*

동신대학교 무기재료공학과

*전남대학교 무기재료공학과

(1993년 8월 10일 접수)

Effect of MgO on Microstructural Evolution of Alumina Prepared from Hydrosol-Gel Process of Boehmite in Plaster Mold

Kyung-Young Oh and Chang-Ju Jung*

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Dongshun Univ.

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Chonnam Nat'l. Univ.

(Received August 10, 1993)

요 약

α -alumina가 핵으로 첨가된 pseudo-boehmite의 hydrosol을 석고몰드에서 gel화시킴에 따라 몰드표면에서 용출된 CaO를 함유한 알루미나 소결체와, 동일 시료를 1200°C에서 2시간 하소한 하소체를 Mg 수용액에 침적함으로써 얻은 알루미나 소결체의 미세구조를 다른 불순물의 혼입을 배제한 gel로부터 얻은 알루미나의 미세구조와 상호 비교하였다. 석고 몰드속에서 gel화시킴에 따라 몰드표면으로부터 용출된 CaO는 표면으로부터 내부로 약 300~350 μm 까지 경계층을 형성하였고, CaO의 함량은 약 500 ppm로 조사되었다. CaO를 함유하고 있는 시료의 표면층에 MgO가 첨가됨에 따라, 첨가제가 배제된 시료와 MgO만 함유한 시료에 비하여 입자의 성장이 억제되고 균일하였다. 이것은 MgO가 첨가됨에 따라 석고로부터 용출된 CaO의 영향으로 나타나는 이상입자성장 및 flat boundary 형성의 효과를 감소시켜 균일한 미세구조를 나타내는 것으로 사료된다.

ABSTRACT

The microstructures of aluminas, included of dissolved CaO as α -alumina seeded pseudo-boehmite hydrosol was gelled in plaster mold and doped of MgO as dipping of calcines(1200°C -2h) into Mg-nitrate solution, were compared to the one of which additives are excluded during the gellation. It was formed the boundary layer of 300~350 μm distance from surface to the inside, containing of approximately 500 ppm CaO by dissolved Ca from plaster mold. As the MgO addition to the boundary layer with dissolved CaO, the microstructure of the layer was uniformed and inhibited the grain growth, compared to one of that additives be excluded specimen and of MgO doped-inside region. Thus result was considered as abnormal grain growth and effect of flat boundary formation be appeared by effects of dissolved CaO, were decreased by MgO co-doping.

1. 서 론

요업체의 소결온도를 저하시키거나 소결 kinetics의 증진을 위하여는 여러가지 방법이 시도되고 있다. 그것들은 미세한 출발원료를 사용하기 위하여 분말 제조공정과 관련된 기술¹⁾을 응용하거나, 또는 콜로이드

으로 성형체를 제조하여 재료 내부에 응집된 입자(aggglomerates)를 제거하는 방법²⁻⁴⁾ 등이 있다. 고순도 알루미나 요업체의 실례로서 보통 실험실적으로 소결할 때에는 1500~1700°C의 고온이 사용되는 것이 보통이나, Yeh 등⁵⁾은 특별히 분급치리한 초미립 분말을 콜로이드 공정으로 제조하고 1150°C에서 2시간 소결하여 99.2%의

소결체를 얻기도 하였다. 또 다른 방법은 조합물에 소결조제(sintering aids)나 첨가제(additives)를 첨가하는 방법이다. 첨가제는 일반적으로 고용체(solid solution)를 형성하여 확산을 촉진시키고 이를 통한 결합의 생성 가능성을 증가시켜 소결을 쉽게 일으킬 수 있다^{7,8)}.

Cutler 등⁹⁾은 약 4 wt%의 첨가제를 사용하고 1300°C에서 1시간 소성하여 96%의 소결밀도를 얻었다. 최근에 Cannon¹⁰⁾은 Cutler 등이 사용한 첨가제로서 2 mol% CuO와 2 mol% TiO₂를 co-doping하여 1200°C에서 1시간 처리하여 99% 밀도의 소결체를 얻었고, 또 Xue 등¹¹⁾은 알루미나에 콜로이드 공정과 0.9% CuO+0.9% TiO₂+0.1% B₂O₃+0.1% MgO의 액상 형성용 첨가제(liquid-forming additives)의 동시사용으로 1070°C에서 1시간 열처리하여 99% 이상의 밀도를 갖는 소결체를 제조한 바 있다. 또 그들은 이 조합물을 보다 높은 온도에서 소결하면 그들의 미세구조는 크게 길어진 모양(elongated grain)으로 구성된 duplex형 미세구조를 나타내며, 상대적으로 파괴인성이 최적 소결온도의 시편보다 증진되었다고 보고하고 있다.

알루미나의 소결에 중요한 역할을 하는 첨가제는 지금까지의 많은 연구가 있음에도 불구하고 정설로 인정될 만한 기구는 확립되지 않은 실정이다. 많은 첨가제 중에서 알루미나의 소결효과에 가장 뛰어난 MgO의 역할은

(1) 알루미나에 고용되어 입자성장속도보다 소결속도를 증가시켜 치밀화가 이루어지는 이론^{12, 15)}

(2) 알루미나의 입체쪽에 집중적으로 편석(segregation)하여 이상입자성장(abnormal grain growth)을 억제하는 모델¹⁶⁻²³⁾

(3) 잔류한 기공의 표면에 편석하여 이 기공의 표면 확산속도가 증가됨에 따라 이동도가 향상되어 치밀화가 이루어지는 기구²⁶⁻²⁸⁾ 등으로 알려져 있다.

한편 이러한 MgO의 역할을 연구중에서도 이상입자 성장을 방지하는 역할에 대하여는 많은 의문이 제기되어 왔다. 실제 이상입자성장에 관한 연구는 알루미나 성분 이외에 다양한 불순물을 함유하고 있을 경우에 일어나는 것으로 이해되고 있다. 특히 알루미나의 입체에서 액상의 형성을 용이하게 하는 CaO, SiO₂와 같은 성분이 있을 경우에는 입자의 이방성장(anisotropic growth)을 일으키는 것으로 확인되었다^{18-19, 31)}

소결과정에서 입체의 액상으로 존재하는 Ca성분에 Mg가 동시에 첨가된 경우의 연구도 최근 국내에서 보고되고 있다^{12, 13)}. Park 등²³⁾의 연구에서는 1000 ppm의 MgO가 첨가된 고순도 알루미나 슬립을 알루미나 하소체

블드에 주입성형한 시편은 equiaxed grain으로 이루어진 균일 미세구조를 나타냈으나 석고몰드를 사용하여 제조한 시편은 상당수의 elongated grain을 갖는 불균일한 미세구조를 나타낸다고 보고하였다. 그러나 이 구조와 동일한 미세구조가 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO가 동시에 첨가된 알루미나에서도 확인되었다 함은 Kim 등³⁰⁾의 연구결과와 상이함을 나타냈다. Kim 등은 Ca이온이 알루미나에 첨가됨에 따라 알루미나의 입체 및 표면에 이방적인 편석을 일으켜 불균일한 미세구조를 유발하지만, 여기에 MgO가 동시에 첨가된 알루미나의 미세구조는 Ca의 이방편석을 억제시키고 오히려 균일한 미세구조가 형성되고 소결성이 증가한다고 보고하였다.

본 연구는 pseudo-boehmite를 산성에서 분산 처리한(peptized) hydrosol을 석고몰드에서 gel화시킴에 따라 석고몰드로부터 용출되는 CaO의 영향을, gel화 시킬때 불순물의 혼입을 배제한 시료의 미세구조와 비교 검토하였다. 또 본 연구에서 하소 후 제조된 다공성 알루미나 시료에 MgO의 첨가물을 수용성염으로 삼입(infiltration)하여 시편 표면에 석고몰드로부터 용출된 CaO와 침투법으로 혼입된 MgO가 동시에 존재하는 영역과 MgO만 함유하는 시편 내부영역의 미세구조로부터 알루미나의 소결에 미치는 CaO와 MgO의 역할을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 하소체의 제조

본 연구에서 사용한 알루미나는 전보³⁰⁾에 보고한 바와 같이 pseudo-boehmite 원료를 hydrosol-gel 공정으로부터 제조한 α -corundum이다. hydrosol-gel 공정에 의한 시편의 제조는 직경 12 mm, 길이 70 mm의 시편을 얻을 수 있는 석고몰드(plaster mold)속에서 주입이장 성형법으로 hydrosol을 주입하고 약 1일 동안 방치후 gel화시켜 얻었다. 이와 같은 과정에서 얻어진 gel은, 묽은 질산으로 분산시켰기 때문에 산성의 hydrosol로 인하여 석고몰드의 표면으로부터 용출된 Ca의 성분이 표면에 첨가된 형태로 함유되도록 하였다.

제조한 gel의 건조는 공기중에서 약 1주일 동안 건조 후, 강제 순환 건조기 내부에서 50~70°C로 3~7일 동안 수행하였다. 얻어진 건조물은 540°C에서 열처리하여 수산화물의 탈수를 저지하고 이어서 승온하여 1200°C에서 2시간 동안 하소하여 vermicular 구조의 다공성 corundum의 하소체(이하 "cast 시료"로 표기함)를 얻었다. 한편 cast 시료에 비교하기 위하여 gel화 과정에 다른 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 polystyrene 재질의

증발접시에서 gel화시키고 동일한 공정으로 처리한 하소체(이하 "chunk 시료"로 표기함)도 준비하였다. 각각의 α -corundum 결정상 하소체가 갖고 있는 vermicular 구조의 미세한 기공에 침투시킬 Mg 성분의 첨가물은 질산염 수용액으로 제조하여 하소체를 용액속에 일정시간 침적시킴으로서 첨가물이 침투되어 미세기공 내부 표면에 석출되도록 하였다. 침적에 사용한 시편은 얻어진 하소체를 2~3 mm의 두께로 얇게 절단한 후에 사용하였다.

한편 CaO 및 MgO의 영향을 전술한 cast 및 chunk 시료와 비교하기 위하여 시판중에 있는 일본 Sumitomo사의 AKP-HP의 고순도(불순물 총 25 ppm, 평균입경 0.3~0.6 μm , 표면적 4~10 m^2/g) α -corundum 분말로부터 직경 10 mm, 높이 8 mm로 성형된 시료를 1300°C에서 하소하여 첨가물의 수용액을 침투시키기 위한 하소체(이하 "pellet 시료"로 표기함)로 준비하였다.

2.2. Infiltration

이상과 같이 제조한 세 종류의 알루미나의 하소체에 첨가제의 첨가방법은 각각의 시편을 질산염 과포화 수용액에 10초에서부터 약 140시간까지 일정시간 동안 침적(dipping)시킨 후에 공기중에서 건조하고, 또 110°C의 건조기에서 건조한 후 기공의 내부 표면에 첨가할 성분이 수산화물의 결정상으로 석출(precipitation)되도록 하였다. 그 후 MgO가 첨가될 경우는 건조 후 500°C로 2시간, CaO가 첨가될 경우는 800°C에서 2시간 동안 각각 하소하였다.

본 연구에서 첨가제로 사용한 Mg와 Ca의 원료로는 Fluka사에서 제조한 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 일본 Shinyo Pure Chem.사의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 사용하였다. 이상과 같이 석고몰드속에서 gel화시키고 하소하여 얻은 cast, chunk 시료 및 pellet 시료에 MgO 및 CaO를 첨가함에 따라 소결에 미치는 영향을 조사하기 위한 연구흐름도를 Fig. 1에 나타냈다.

2.3. 특성조사

시료의 소결은 1150~1700°C의 최고온도에서 각각 2시간 동안 상자형 전기로에서 행하였다. 소결된 시편의 밀도는 Archimedes의 원리를 이용한 KSL3114 시험법에 준하여 수중에서 측정하였고, 상대밀도는 알루미나의 진비중 3.98 g/cm^3 에 대한 값으로 환산하여 구했다. 하소체 및 소결시편의 연마면과 파단면의 관찰은 광학현미경과 주사형 전자현미경으로 측정하였다.

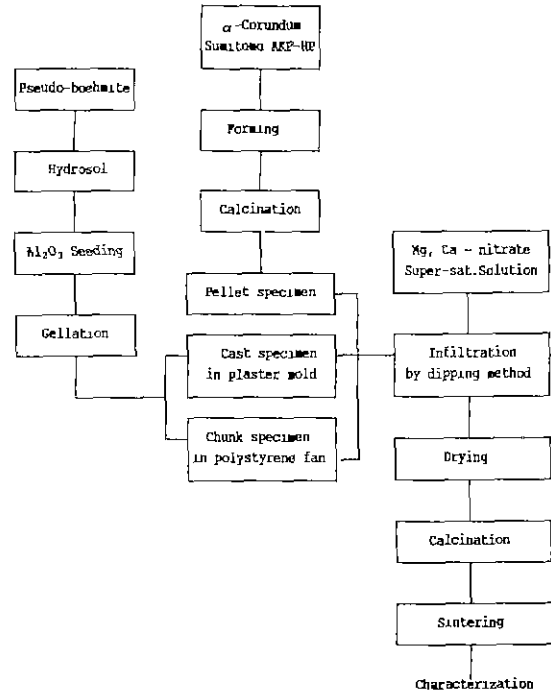


Fig. 1. Experimental procedure of present study.

연마 시편의 준비는 먼저 400번의 diamond 판에서 연마후 600번 SiC질 연마포와 0.3, 0.05 μm 의 d-알루미나까지 순차적으로 미세 연마하고 1200°C에서 2시간 동안 각각 열부식(thermal etching)후 전자현미경으로 관찰하였다. 얻어진 미세구조로부터 약 200~250개의 입자크기를 측정하여 분포도로 도시하였다.

석고몰드로부터 용출된 Ca 및 외부에서 첨가된 Mg의 정량은 일본 JEOL사에서 제조한 JXA-8600의 EPMA (electron probe micro analyzer)에 의하여 각 시료의 표면으로부터 2000 μm 까지 직경 30 μm 의 probe로 100 μm 의 간격마다 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 하소체의 소결특성

Table 1은 hydrosol-gel법으로 제조한 chunk 시료의 열처리 온도별 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 이 chunk 시료는, 전보¹¹⁾에 보고한 바와 같이 전이축진을 위해 α - Al_2O_3 의 seed가 0.45 wt% 첨가된 sol로부터 제조한 것으로서, 1400°C의 온도에서 소결한 결과 3.94 g/cm^3 의 소결밀도로 거의 이론 밀도에 상당하는 소결체를 얻을수

Table 1. Sintering Properties of Heat-Treated Chunk Specimen

Sintering Temperature (°C)	Chunk Specimen	
	Bulk Density	Aver. R.D.*
1150	2.37 U 0.02	59.5%
1200	2.57 U 0.03	64.6
1300	3.17 U 0.09	79.6
1400	3.94 U 0.04	99.0
1600	3.93 U 0.04	98.7

*Average Relative Density.

있었다. 이 시료에 Mg 첨가물을 첨부시키기 위한 cast 시료용 하소체로는 1200°C에서 2시간 하소하여 상대밀도가 64.6%의 특성을 갖는 시료를 선정하였다. Table 1은 cast 시료의 소결 특성을 이해하기 위해 chunk 시료에 대한 소결결과를 나타낸 것이며 1200°C에서 얻은 하소체와 1400°C에서 소결하여 얻은 소결체의 미세구조를 Fig. 2에 도시하였다.

3.2. Chunk 시료의 미세구조

Fig. 2의 소결체 미세구조는, 석고몰드로부터 얻은 cast 시료의는 빌도로 불순물의 혼입을 제조공정중에 완전 배제하기 위하여 polystyrene재질의 증발접시에서 gel화시킨 후 1400°C에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 chunk 시료이다. 이 구조는 전형적인 다결정 알루미늄의 파단면 미세구조를 나타내고 있으며, 잔류한 기공은 대부분 입계에 존재하고 있으나 일부는 최종 소결단계에서 입자 내부에 잔류한 기공의 특성도 보여주고 있다. 한편 외부로부터 첨가제의 유입을 배제하였기 때문에 완전소결되기는 어려울 것이나, 전술한 바와 같이 본래 출발원료내부에 함유된 불순물이 약 25 ppm 정도 함유되어 있기 때문에 이들이 액상으로 작용하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 상대밀도 99%의 소결특성을 나타내는 것으로 사료된다

3.3. Cast 시료의 미세구조

Fig. 3의 (A)~(C)는 cast 시료를 1700°C에서 2시간 동안 소결하고 연마한 후 관찰한 광학현미경 사진이며, (D)는 파단면을 전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 여기서 (A)는 gel의 표면이 석고몰드의 내부면과 접촉한 상태에서 제조한 시료표면이며, Fig. 3(B)는 (A)의 cast 시료표면으로부터 중심방향으로 향한 내부사진이다. 또한 Fig. 3(C)는 시료 표면부분(A)와 중심부분(B)와의 국부적인 경계를 나타내는 사진이며, (D)는 이 경계를

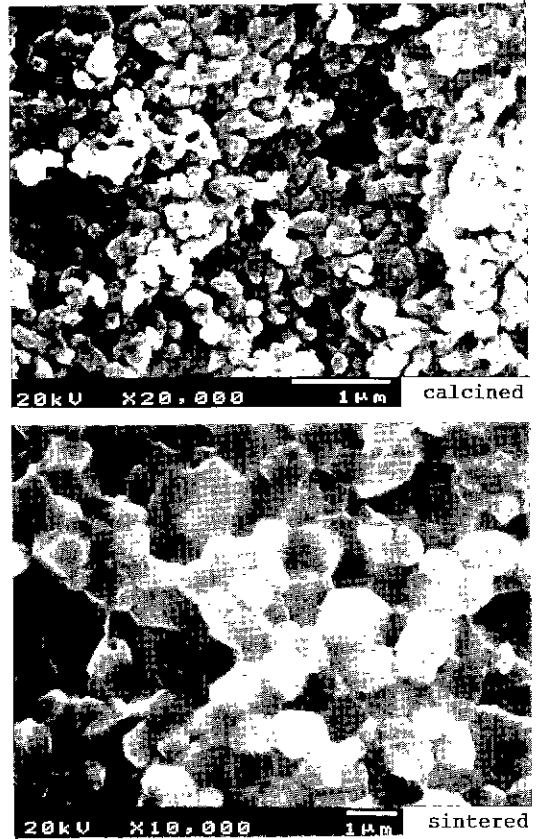


Fig. 2. Scanning electron micrographs of calcined and sintered chunk specimen at 1200°C and 1400°C for 2 hr, respectively.

전자현미경으로 조사한 것이다. 본 시료에서 외부로부터 첨가되는 원소는 석고로부터 용출된 Ca만 고려할 수 있는 시편으로서, 시료 표면으로부터 중심으로 거리에 따라 미세구조가 확연히 다름을 확인하였다.

최근 Park 등³²⁾은 알루미늄의 주입성형 때 석고 몰드로부터 용출된 Ca의 양은, 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO를 동시에 첨가한 알루미늄 현탁액을 몰드로부터 오염을 완전 배제하기 위해 미리 하소하여 제작한 알루미늄 몰드에 주입성형한 후 얻은 시편과의 미세구조와 매우 유사하여, 약 100 ppm의 CaO 정도 임을 보고하였다.

본 연구에서도 gel화되는 과정 중에서 Ca의 용출을 확인하였고, 용출된 Ca의 침투거리는 Fig. 3(D)에서 볼 수 있는 바와 같이 약 300~350 μm으로 조사되었고 또 그 이상의 중심으로 향한 내부에서는 Ca는 거의 존재하지 않은 것으로 조사되었다. 이를 증명하는 cast 시료에 대한 EPMA 분석결과는 시편 표면으로부터 거리에 따라

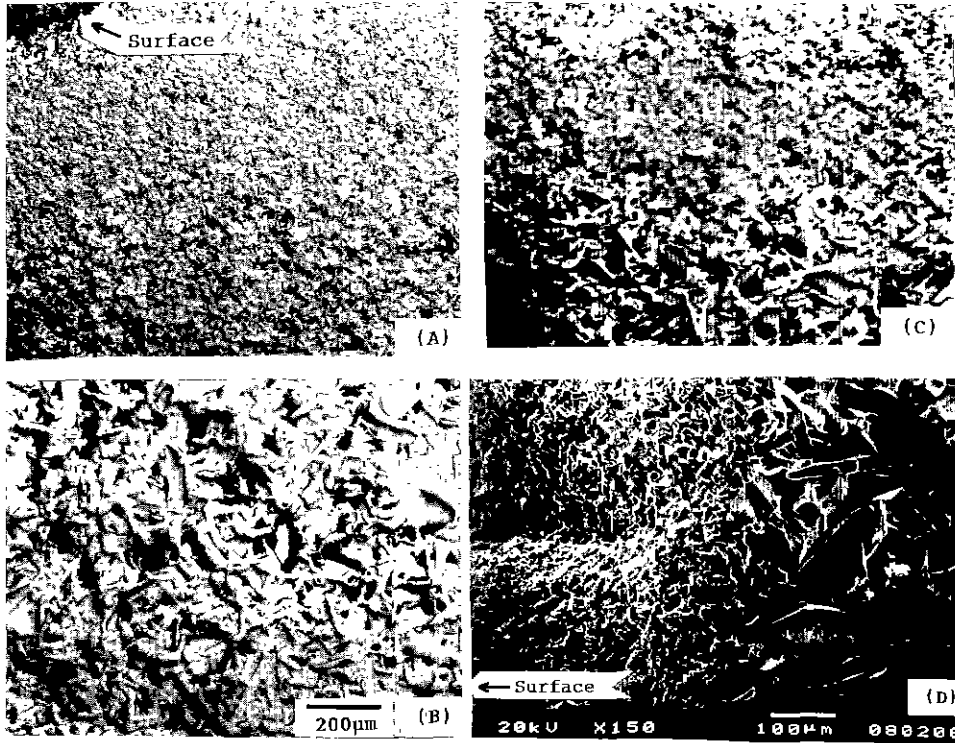


Fig. 3. Optical and scanning electron micrographs of cast specimen sintered at 1700°C for 2 hr. (A) Surface region, (B) Inside region, (C) and (D) Boundary region.

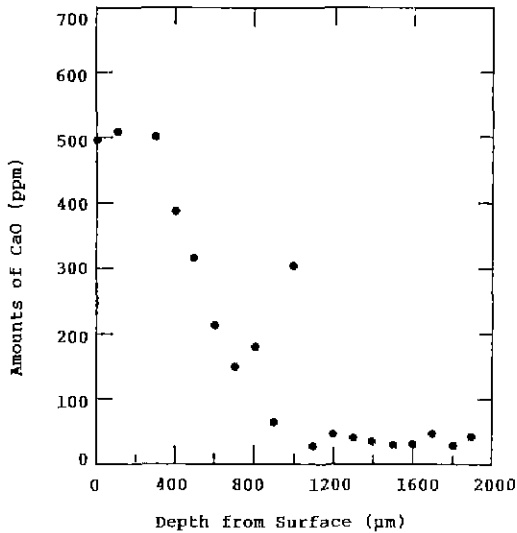


Fig. 4. Quantitative depth profile analysis of dissolved CaO of cast specimen sintered at 1400°C for 2 hr, gelled boehmite hydrosol in the plaster mold, by electron probe micro analyzer.

조사된 CaO의 정량 분포도로서 Fig 4에 도시하였다. 석고 몰드로부터 약 100 ppm의 CaO가 용출된 것으로 보고한 Park 등³²⁾의 연구결과에 비교하여, 본 연구에서는 hydrosol의 분산처리를 위해 pH 3~3.5로 분산 처리하고 약 1일 동안 석고 몰드 속에서 gel화 되었기 때문에 더 많은 양이 용출된 것으로 사료된다. 시편의 표면부근에서 나타난 경계선까지는 약 500 ppm의 CaO가 함유되어 있으며 시료 중심부위에 도달할수록 Ca의 양은 감소하였다. 미세구조의 측면에서 300~350 µm 까지는 석고 몰드로부터 용출된 Ca의 영향이, 또 그 이상은 출발원료에 함유한 불순물과 시료 내부로 확산한 일부 CaO가 액상으로 작용하여 나타난 미세구조로 생각된다.

Song 등^{33,34)}의 연구에 의하면 소량의 규산염계 액상이 존재할 경우 flat boundary에는 액상이 wetting하여 고상-액상간의 일역확적인 안정성이 유지되면 equiaxed grain을 유지하나, 그렇지 못하면 Fig. 3(D)에서 볼 수 있는 바와 같이 입자성장의 방향성이 야기되어 platelike grain이 생성한다고 보고하였다. 따라서 Fig. 3(D)에서 Ca를 함유하고 있는 표면층은 반응속도론적인 입장에서

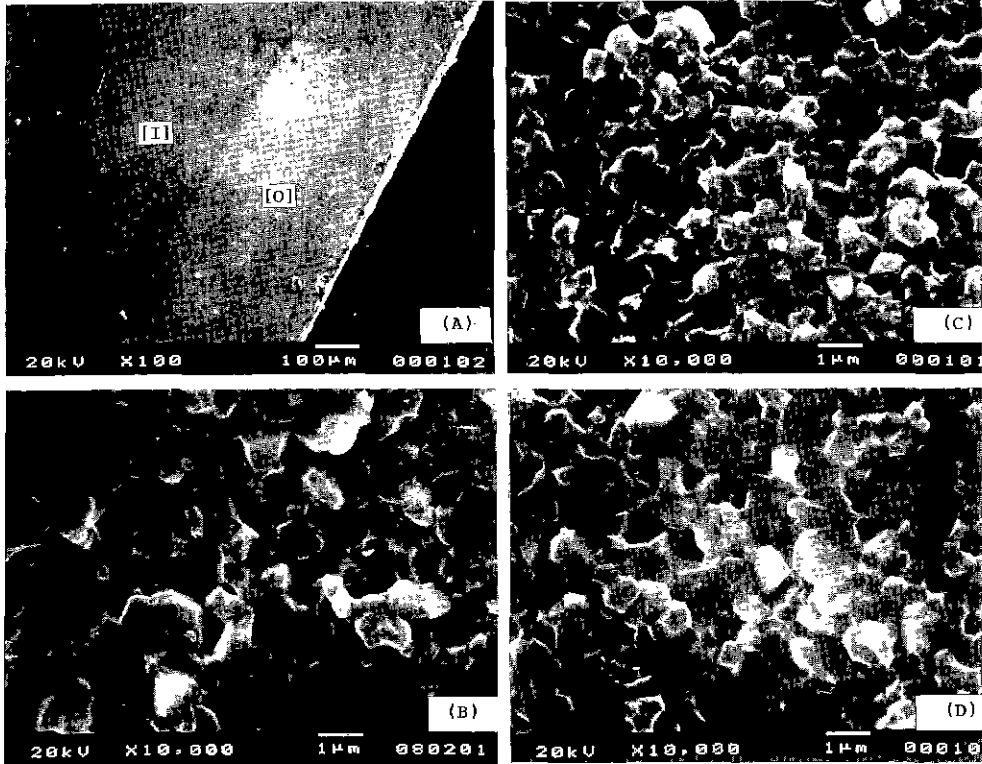


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Mg-infiltrated cast specimen sintered at 1400°C for 2 hr. (A) Mg infiltrated cast specimen for 10 sec, (B) Uninfiltrated cast specimen, (C) [O] position of (A) micrographs, (D) [I] position of (A) micrographs.

Ca가 갖는 표면에너지 이방성에 기인한 선택적 입계편 석현상으로 발미암아 제면 상호간의 액상의 이동도의 차이 때문에 나타나는 미세구조로 볼 수 있다^{18,20)}.

본 그림에서 구간별 미세구조 차이로부터 Ca가 존재하는 표면층은 중심부위의 미세구조와 비교하여 미세입자들로 이루어져 입자의 성장이 억제되었음을 알 수 있고, 또 Ca가 존재하지 않은 내부의 미세구조는 boehmite가 본래 함유하고 있는 SiO₂, Fe₂O₃ 및 Na₂O 등의 불순물과 내부로 확산한 CaO에 의해 형성된 규산질 유리 성분에 의해서 elongated grain으로 성장한 미세구조를 관찰할 수 있다.

3.4. 첨가제 삽입시료의 미세구조

본 연구에서 제조한 시료는 함유된 첨가제의 종류에 따라, 시료 표면부근에 석고 몰드로부터 용출된 Ca를 함유하고 있는 cast 시료와 첨가제의 혼입을 배제한 chink 시료로 각각 구분해 볼 수 있다. 한편 cast 시료를 Mg의 수용액에 침적시킴으로써, 전술한 바와 같이 시편

표면부근에만 존재하는 Ca와 침투범으로 혼입시킨 Mg가 동시에 존재하는(co-doped)영역, 또 시편 내부에는 Mg만 함유하는 영역으로 시편내부에 이질성분을 함유한 조직을 얻을 수 있다.

3.4.1. CaO만 첨가된 Cast 시료의 표면

석고표면에서 용출된 cast 시료의 표면의 미세구조를 Fig. 5(B)에 도시하였다. 지금까지의 연구보고는 CaO의 단일 산화물은 알루미늄이나 소결촉진제의 효과를 나타내지 않는 것으로 잘 알려져 있다. 본 연구에 있어서도 Fig. 4에 도시한 바와 같이 약 500 ppm의 CaO가 함유된 영역은 미세구조로부터 소결현상이 매우 억제되었음을 알 수 있었다.

3.4.2 MgO만 첨가된 Cast 시료의 내부

cast 시료에 Mg를 침투시킴에 따라 내부에 첨가제로 Mg만을 함유한 영역으로 그 미세구조는 Fig. 5의 (A)에 나타낸 바와 같이 육안으로도 cast 시료의 표면층과 구별가능한 경계선을 확인할 수 있었다. Fig. 5의 (D)에 도시한 것은 경계선으로부터 시편의 내부로 150 μm의

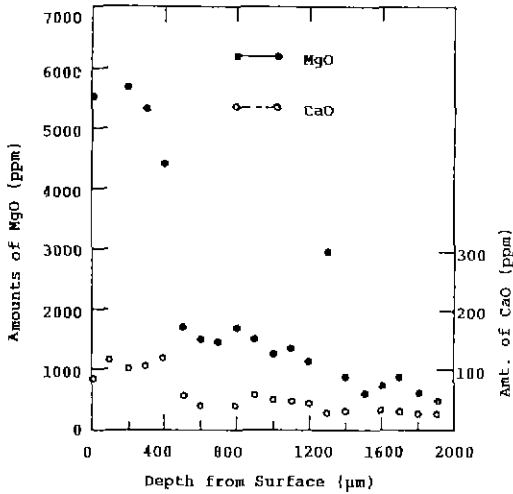


Fig. 6. Quantitative depth profile analysis of dissolved CaO and infiltrated MgO of cast specimen sintered at 1400°C for 2 hr as gelled boehmite hydrosol in the plaster mold and dipped in the Mg-nitrate solution for 24 hr, respectively.

위치를 조사한 것으로, Fig. 2에 도시한 chunk 시료의 미세구조 보다는 입자의 크기가 감소하였다. 또 Fig. 6에 도시한 EPMA의 분석결과에서도 알 수 있는 바와 같이 표면에는 내부보다 Ca와 Mg의 함량이 높았으며, Mg의 경향은 cast 시료에서도 언급한 바와 같이 약 300~350 μm 이상이 되면 Mg의 양도 감소하였다. 이 결과로부터 Fig. 5(D)의 위치에서 조사한 함량은 약 40 ppm CaO와 1700 ppm의 MgO로 조사되었다. 여기서 검출된 CaO는 석고 몰드로부터 용출되어 알루미나 내부로 확산된 것으로 생각된다.

지금까지 알루미나의 소결에 가장 효과적인 첨가제로 알려져 있는 MgO는 다른 첨가성분에 비교하여 체면간의 이동도 차를 감소시킴으로써 입자성장의 이방성을 감소시켜 균일한 미세구조를 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에 있어서도 어떠한 첨가제도 첨가되지 않은 Fig. 5(B)에 비하여 MgO를 주된 성분으로 함유하고 있는 Fig. 5(D)의 입자의 크기가 상대적으로 감소되었음을 확인할 수 있다.

3.4.3. CaO와 MgO가 동시에 첨가된 Cast 시료의 표면

한편 전술한 cast 시료에 CaO와 MgO를 동시에 함유한 표면층의 미세구조를 Fig. 5(C)에 도시했다. 이 위치는 경계선으로부터 표면쪽으로 150 μm에 위치한 곳으로서 CaO와 MgO의 성분함량은 각각 100 ppm과 5700 ppm으로 조사되었다. 즉 경계선 외측은 예상한 대로 CaO와

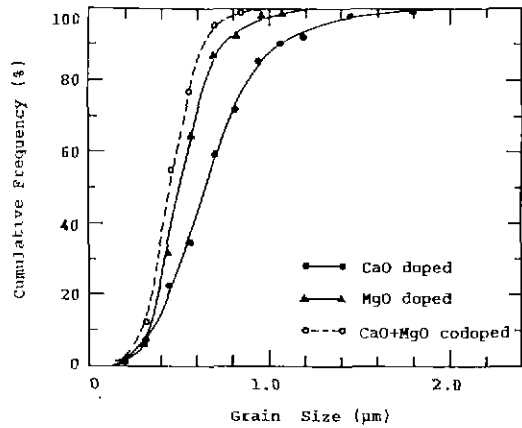


Fig. 7. Grain size distribution of CaO, MgO, and CaO-MgO co-doped cast specimen sintered at 1400°C for 2 hr.

MgO를 동시에 함유하고 있으며, 특히 boehmite로부터 제조한 알루미나의 미세구조는 전술한 바와 같이 MgO만 첨가된 시료의 미세구조와는 입자의 크기면에서 상당히 차이를 확인되었다.

이들의 결과로부터 cast 시료를 Mg 수용액에 침적시킴으로 CaO와 MgO를 동시에 함유한 cast 시료의 입자 크기가 다른 두 종류, 즉 Ca의 첨가물이 석고 몰드로부터 유입된 cast 시료, 또는 첨가물의 혼입이 배제된 chunk 시료에 비하여 입자의 크기가 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

한편, 본 연구에서 조사한 첨가 성분에 따른 입도 분포 상태는 각각의 시료에 대하여 연마한 미세구조로부터 약 220개 이상의 입자크기를 측정하여 Fig. 7에 나타냈다. 우선 평균 입자크기는 첨가제가 유입되지 않은 chunk 시료가 0.65 μm임에 비하여, MgO만 함유되어 있는 시료는 0.5 μm이며, 또 CaO와 MgO가 같이 존재하는 시료의 경우는 0.45 μm로 조사되었다. 즉 첨가제가 첨가되지 않은 알루미나 소결체의 입자 분포는 CaO 나 MgO를 각각, 또는 두 성분을 모두 함유한 시료에 비교하여 넓은 분포를 보이고 있다. 여기에 MgO가 첨가됨에 따라 입자의 평균크기는 감소되고, 분포도 좁아지며, 또 MgO와 CaO가 공존하는 알루미나의 경우에 있어서 입자의 크기 및 분포도가 Mg만 단독으로 존재하는 시편에 비교하여 더 감소하고 균질함을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 Kim 등¹³⁾이 언급한 바와 같이 MgO의 첨가가 입자성장을 억제하는 것으로 잘 알려져 있는 것에 비하여, CaO와 MgO가 동시에 첨가된 알루미나의 입자분포도는 그 측이 CaO만을 함유하고 있는

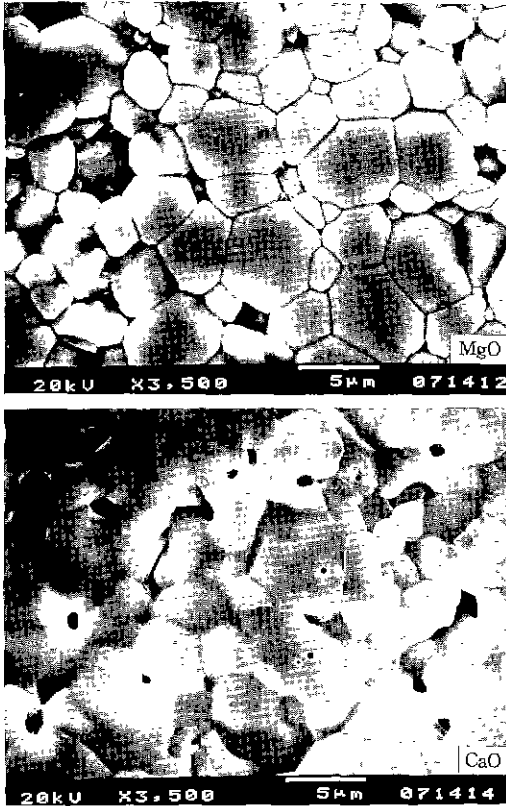


Fig. 8. Micrographs of CaO and MgO infiltrated pellet specimen sintered at 1600°C for 2 hr, respectively.

시편보다 훨씬 좁아짐을 보고하고 있으며, 이때 MgO의 역할은 CaO의 편석을 제어하는데 효과적이라고 하였다. Baik 등²⁰도 CaO가 첨가된 시료에 대한 MgO의 역할은 CaO의 이방편석(anisotropic segregation)을 제어한다고 보고한 바 있다.

3.5. CaO와 MgO가 첨가된 pellet 시료의 미세구조

Fig. 8은 pellet 시료를 두 종류의 수용액속에 침적한 후 1600°C에서 2시간 소결하여 조사한 내부 미세구조 사진이다. MgO가 첨가된 시료는 전형적인 알루미늄의 다결정체 미세구조를 보이고 있으며, 반면에 CaO가 첨가된 시료는 입자의 모양이 한쪽 방향으로 성장하여 elongated grain을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 CaO의 영향으로 알루미늄 소결에서 Baik 등의 연구결과와 같이 이방편석에 기인한 것으로 사료된다.

CaO가 doping된 알루미늄을 1300~1500°C에서 소결 시킬 때 Ca는 입체쪽에 편석되고, 이것이 입체에

따라 Ca성분의 큰 농도변화가 있으며, 그외에도 Ca성분의 입체편석에 관한 결과는 비정상적으로 성장한 입자가 flat한 경계를 갖는 platelike-grain으로 존재한다고 알려져 있다^{25,26}. 또한 액상이 많이 존재할 경우는 이들 액상과 Ca의 이방성 입체편석의 특성이 입체 wetting에 따른 이동도를 증가시켜 더 심한 이방성을 나타내는 것으로 보고되고 있다²⁶.

결론적으로 첨가제를 함유하지 않은 알루미늄 소결체의 입자 분포도는 CaO나 MgO를 각각, 또는 두 성분을 모두 함유한 시료에 비교하여 넓은 입자분포를 나타내며, MgO가 첨가되면 입자의 평균크기는 감소되고 분포도도 좁아지지만, MgO와 CaO가 함께 첨가된 알루미늄의 소결체에 있어서는 입자의 크기 및 분포도가 MgO만 존재하는 시편에 비교하여 더 감소하고 균질함을 알 수 있었다. 이와같은 결과는 Park 등³¹의 연구결과와는 상충되지만, MgO가 첨가됨에 따라 CaO의 영향으로 나타나는 이상입자성장 및 flat boundary 형성의 효과를 감소시켜 균일하게 되는 Baik 등^{25,33}과 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

3.6. 첨가성분에 따른 파괴양상

MgO가 첨가된 Fig. 5(D)의 파단면 미세구조는 Fig. 2의 첨가제가 배제된 chunk 시료와 CaO와 MgO가 동시에 함유된 Fig. 5(C)의 파괴양상에 비하여 상당히 차이가 있었다. 즉 CaO와 MgO가 동시에 함유된 시편은 알루미늄 다결정체의 전형적인 파괴양상인 입계파괴(interganular fracture)를 보인 반면에, MgO만 첨가제로 침투된 시료에 있어서는 그 경향이 Fig. 5(D)에 도시한 바와같이 입내파괴(transcrystalline fracture)특성을 나타내고 있음을 확인하였다.

CaO와 MgO를 동시에 함유한 시편은 CaO, MgO 및 본래 출발원료가 함유하고 있는 SiO₂, Fe₂O₃ 및 Na₂O가 저 열팽창특성을 나타내는 액상성분이 생성되며 이것이 알루미늄 입자 표면의 입체물 측에 압축응력을 유발하여 균열의 최절현상인 intergranular 파괴양상을 보인다고 생각된다. 반면에 MgO만 첨가된 시편의 파괴는 알루미늄 표면에서 MgO-spinel 피막이 형성되어 이는 알루미늄 입자와 비교하여 열팽창계수의 차이가 MgO-spinel측에 압축응력을 유발시킬 정도가 아니고 오히려 인장응력이 발생되어 입내파괴의 특성을 나타내는 것으로 사료된다³⁷.

4. 결 론

석고몰드에서 pseudo-bohemite의 hydrosol을 gel화시

킴에 따라 물드표면에서 용출된 CaO를 함유한 알루미나 소결체와, 동일 시료의 하소체를 Mg 수용액에 침적하므로서 얻은 알루미나 소결체의 미세구조를 다른 불순물의 혼입을 배제한 gel로부터 얻은 알루미나의 미세구조와 상호 비교한 결과는 다음과 같다.

(1) 석고 물드속에서 gel화시킴에 따라 물드표면으로부터 용출된 CaO는 표면으로부터 내부로 약 300~350 μm 까지 일정한 층을 형성하였고 최대 500 ppm으로 조사되었다.

(2) 용출된 CaO가 boehmite로부터 출발한 알루미나의 소결촉진제의 역할은 하지 못하였다. 그러나 CaO를 함유하고 있는 시료의 표면층에 MgO가 첨가됨에 따라, 첨가제가 배제된 시료와 MgO만 함유된 시료내부에 비하여 입자의 성장이 억제되고 균일하였다. 이것은 MgO가 첨가됨에 따라 석고로부터 용출된 CaO의 영향으로 나타나는 이상입자성장 및 flat boundary 형성의 효과를 감소시키기 때문으로 사료된다.

REFERENCES

1. C. Herring, "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena," *J Appl. Phys.*, **21**(4), 301-303 (1950).
2. F.F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 3-15 (1988).
3. R.T. Tremper and R.S. Gordon, "Agglomeration Effects on the Sintering of Alumina Powders Prepared by Autoclaving Aluminum Metal"; pp. 153-176 in *Ceramic Powder Before Firing*. Edited by G. Onoda and L.L. Hench. Wiley, New York, 1978.
4. W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
5. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-89 (1984).
6. T.-S. Yeh and M.D. Sacks, "Low-Temperature Sintering of Alumina Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 841-844 (1988).
7. D.W. Readey, "Mass Transport and Sintering of Impure Ionic Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7), 366-369 (1966).
8. R.D. Bagley, I.B. Curtler and D.L. Johnson, "Effect of TiO_2 on Initial Sintering of Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(3), 136-141 (1970).
9. I.B. Culler, C. Bradshaw, C.J. Christensen and E.P. Hyatt, "Sintering of Alumina at Temperatures of 1400 and Below," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(4), 134-139 (1957).
10. W.R. Cannon, "High Creep Ductility in Alumina Containing Compensating Additives", pp. 679-696 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10, Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics. Edited by W.D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
11. L.A. Xue and I.W. Chen, "Low-Temperature Sintering of Alumina With Liquid-Forming Additives." *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 2011-13 (1991).
12. R.L. Coble, "Transparent Alumina and Method of Preparation," U.S. Pat., No. 3026210, 1962.
13. J.G.J. Peelen, "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al_2O_3 ," *Mater Sci Res.*, **10**, 443-453 (1975).
14. M.P. Harmer, E.W. Roberts and R.J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$," *Trans Br. Ceram. Soc.*, **78**(1), 22-25 (1979).
15. M.P. Harmer and R.J. Brook, "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al_2O_3 ," *J. Mater. Sci.*, **15**, 3017-3024 (1980).
16. R.L. Coble, "Sintering of Crystalline Solids II, Experimental Test of Diffusion Models in Porous Compacts," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 793-799 (1961).
17. N.A. Haroun and D.W. Budworth "Effect of MgO, ZnO, and NiO on Grain Growth in Dense Alumina," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **69**(2), 73-79 (1970).
18. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Grain Kinetics of Grain Growth in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), c-90-c-92 (1983).
19. N.J. Shaw and R.J. Brook, "Structure and Grain Coarsening During the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 107-110 (1986).
20. K.A. Berry and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solution Microstructure Development in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 143-149 (1986).
21. J. Zhao and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution Development. II. First- and Second-Generation Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, 530-539 (1988).
22. C.A. Bateman, S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 1241-1244 (1989).
23. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of Magnesia Solute on Surface Diffusion in Sapphire and the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 833-837 (1989).
24. C.W. Li and W.D. Kingery, "Solute Segregation at Grain Boundaries in Polycrystalline Al_2O_3 ," pp. 368-378 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10, Structures and Properties of MgO and Alumina Ceramics. Edited by W.D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
25. S. Baik and J.H. Moon, "Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(4), 819-822 (1991).

26. A.H. Heuer, "The Role of MgO in the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(5,6), 317-318 (1979).
27. M.J. Bennister, "Comment on the Role of MgO in the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(8), 229-230 (1980).
28. A.H. Heuer, "Reply," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3,4), 230-231 (1980).
29. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), c-22-c-24 (1985).
30. W.A. Kaysser, M. Sprissler, C.A. Handwerker, and J.E. Blendell, "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5), 339-343 (1987).
31. C.A. Handwerker, P.A. Morris and R.L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities of Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 130-136 (1989).
32. J.G. Park, D.G. Lim, I.T. Kim and Y.H. Kim. "Effects of Dissolved Ca from Plaster Mold During Slip Casting on the Microstructure and Fracture Toughness of Sintered Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(12), 1019-1024 (1991).
33. S.S. Kim and S.G. Baik, "Effects of CaO Impurity on Microstructure Evolution during Sintering of Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(1), 1-9 (1992).
34. K.Y. Oh and C.J. Jung, "Microstructure and Phase Transformation of α -Alumina Seeded Boehmite Gel," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(7), 598-606 (1993).
35. H. Song and R.L. Coble, "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grain in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2077-2085 (1990).
36. H. Song and R.L. Coble, "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2086-2090 (1990).
37. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Thermal Properties," pp. 583-645 in *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Edited by W.D. Kingery et al., John Wiley & Sons, New York, 1976.