

## 알루미나의 비정상 입자성장에 미치는 압력의 영향

박 훈 · 박상엽  
강릉대학교 재료공학과  
(1999년 1월 8일 접수)

### The Effect of Pressure on the Abnormal Grain Growth in Alumina

Hoon Park and Sang-Yeup Park

Dept. of Mater. Eng., Kangnung National University, Kangwondo, 210-702, Korea  
(Received January 8, 1999)

#### 초 록

알루미나의 비정상 입자성장에 미치는 압력의 영향을 Sinter-HIP 방법을 통하여 연구하였다. 알루미나 단미의 비정상 입자성장은 시편 내부보다는 시편의 표면부에서 관찰되었다. 유한요소법을 사용하여 시편내에서의 압력분포에 의한 비정상 입자성장 거동을 해석하고자 하였으며, 유한요소법에 의한 압력분포 변화는 시편내의 미세구조 변화와 일치하였다. 이러한 결과는 알루미나 단미의 비정상 입자성장이 시편내의 불균일한 압력분포로 인해 유발된다는 것을 나타내는 것이다. 알루미나에 첨가된 MgO는 압력의 불균일한 분포로 인해 유발되는 알루미나 단미의 비정상 입자성장을 억제하였는데 효과적이었다.

#### ABSTRACT

Abnormal grain growth in alumina was investigated during sinter-HIP process for better understanding of pressure effect on microstructural development. Abnormal grain growth of monolithic alumina was observed near surface region rather than interior region of specimen. Finite element analysis was used to estimate the pressure distribution developed in the specimen. Pressure distribution analysis was in good agreement with grain size distribution in the specimen. The results of finite element analysis provided that abnormal grain growth of monolithic alumina was resulted from the inhomogeneous pressure distribution in the specimen. MgO addition in alumina was effective for the suppression of abnormal grain growth in alumina under inhomogeneous pressure distribution during sinter-HIP process.

**Key word :** Alumina, Abnormal grain growth, Sinter-HIP, Finite element analysis

#### 1. 서 론

알루미나의 상압소결시 주된 관심사는 치밀화와 입자성장으로 시편의 완전한 치밀화를 이루기 위해서는 미세한 크기의 원료분말, MgO 등의 소결조제 첨가, 고온소결, 및 가압소결 등이 사용된다. 상압소결시 알루미나의 입자성장은 소결 말기과정, 즉 고립기공이 형성된 이후에 주로 일어나게 되며 입계에 존재하는 기공과<sup>1,4)</sup> MgO 등의 소결첨가제에 의한 입계 편식,<sup>5,6)</sup> 입계에 존재하는 액상등이<sup>7-10)</sup> 입자성장을 제한하는 것으로 알려져 있다. 알루미나의 경우 육방정계 구조를 지니므로 이방성 입자성장이 초래되며 입자성장을 제한하는 요인들의 분포 및 조성에 따라 비정상 입자성장이 관찰된다. 현재 알루미나를 포함한 세라믹계에서 보고되어온 비정상 입자성장의 원인들은 기공-입계 분리, 불순물, 액상, 입자크기 및 소결밀도 등의 불균일 분포이다.<sup>11-18)</sup>

알루미나에서의 입자성장 거동은 소결온도, 소결시간, 소

결분위기 등의 기본적인 소결변수에 의존한 정상입자성장 거동과 입자성장을 제한하는 요인들인 기공, 입계 불순물 등에 의한 비정상 입자성장 거동으로 크게 구분되어 연구되어져 왔다. 그러나, 소결변수인 외부압력이 알루미나 단미의 비정상 입자성장거동에 미치는 연구는 제한적이며, 이는 알루미나의 치밀화가 비교적 빠르기 때문에 주로 상압소결에 의한 치밀화가 가능하다는 근거로 인한 것으로 판단된다. 열간정수압 소결은 고온, 고압이 동시에 적용됨으로 치밀화 증진 및 결함 제거 등이 가능하고 열간가압소결(hot-press)에 비해 복잡한 형상의 소결체를 얻을 수 있으므로 매우 유용한 소결법으로 알려져 있다.<sup>19,20)</sup> 열간 정수압소결(HIP)시 가해진 압력은 소결체 자체의 소결응력에 추가되는 소결변수로서 입자성장에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 그러나 HIP에 의한 추가적 소결응력이 입자성장에 어떠한 영향을 미칠 것인가에 대한 연구는 그다지 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 열간정수압 소결시 외부압력이 알루미나

단미의 비정상 입자성장에 미치는 영향을 유한요소법을 사용하여 소결시편내의 압력분포를 중심으로 분석하고자 하였다. 한편, 입자성장을 억제하는 MgO가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우를 비교하여 MgO 첨가가 압력분포의 불균일성으로 인한 알루미늄 단미의 비정상 입자성장을 억제하는데 효과가 있는가를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

본 실험에서 사용된 alumina 분말(AHPS-40)은 일본 Sumitomo사의 것으로 순도가 99.99%이고 평균 입자크기는 0.3  $\mu\text{m}$ 이었다. MgO 첨가는  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 에탄올에 녹여 하소한 뒤 MgO 함량이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대해 1000 ppm되도록 첨가하였다. 각 원료분말은 고순도 알루미늄 alumina jar에서 고순도 알루미늄 ball을 사용하여 ethyl alcohol을 milling media로 하여 24시간 ball milling 하였다. 건조는 rota-evaporator를 사용하여 일차로 alcohol을 제거한 후 oven에서 24시간 건조하였다. 얻어진 응집입자는 알루미늄 유발에서 20분간 분쇄후 granulation하였다. Sieving된 분말 약 1.5 g을 지름 14 mm 정도의 금속 die에서 형체만 유지할 수 있을 정도의 압력으로 1차 성형한 후 성형 밀도를 높이기 위해 고무용기에 성형체를 넣고 약 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing) 처리를 하였다. CIP 처리된 시편의 크기는 지름이 약 13 mm였고, 높이는 약 5 mm로 이론밀도의 55~60%인 성형 밀도를 얻을 수 있었다.

### 2.2. 상압소결 및 Hot Isostatic Pressing

알루미늄 단미와 MgO가 첨가된 알루미늄 시편의 상압소결은 Keramax 발열체를 가진 수직관상로를 이용하여 1600°C, O<sub>2</sub> 분위기에서 1 h 동안 행하였다. 시편의 가열 및 냉각속도는 120°C/min이라는 비교적 빠른 속도를 선택하였으며, 이는 알루미늄의 고상소결시 승온속도가 빠를 경우 입자성장보다는 치밀화가 증가되어 미세한 입자조직을 얻을 수 있기 때문이다. 상압소결된 알루미늄 단미와 MgO가 첨가된 알루미늄 시편은 1600°C, 1500 atm의 조건에서 Ar기체를 압력전달 매체로 사용하여 0.5 h 동안 HIP 처리하였다. HIP은 동시 승온, 승압방식을 선택하였으며 BN으로 coating된 흑연도가니에 시편을 넣은 후 400°C까지 진공으로 유지시켜 수차례 고순도 Ar을 사용하여 purging하였으며 HIP 처리시 가열속도 및 냉각속도는 각각 12°C/min, 32°C/min이었다. MgO가 첨가된 알루미늄 시편에서 Mg의 휘발로 인한 표면부에서의 비정상 입자성장을 관찰하기 위해 1600°C, 1500 atm의 조건에서 HIP 처리 시간을 8 h 까지 변화시켰으며, 또한 1600°C, 1500 atm의 조건에서 0.5 h 동안 HIP 처리된 시편을 1600°C, 상압에서 32시간 동안

열처리하였다.

### 2.3. 미세구조 관찰

시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 bakelite로 mounting 된 시편을 SiC 연마지 및 다이아몬드 paste를 이용하여 미세연마하였다. 시편의 etching은 thermal etching 방법으로 1450°C에서 30분간 행하였다. 시편의 미세구조는 각각 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 관찰하였다. 평균 입자크기는 image analyser(Buehler Ominet 3)를 이용하여 입자면적을 계산한 후 평균입경을 구하였다. 평균 입자 크기 측정은 1000~1500개의 입자들을 기준으로 하여 digital image processing 기법으로 구하였다.

### 2.4. ANSYS™을 이용한 유한요소해석

ANSYS™는 Swanson Analysis사의 유한요소해석(FEM: Finite Element Method) package로서 크게 preprocessor-solver-postprocessor(전처리기-해석기-후처리기)로서 구성되어 있다. 초기조건과 경계조건은 PREP 7로 지칭되는 전처리기에서 외부에서 가해지는 압력과 시편의 경계부분사이의 마찰력이 0이라는 점과 시편을 2차원으로 절단한 경우 절단면이 직사각형으로 되고 대칭된다는 점을 고려하여 전체의 1/4 부분에서만 응력해석을 수행하였다. 여기에서 대칭되는 선에는 별도로 경계조건을 부여하였다. 알루미늄 소결체의 고온 탄성계수는 1600°C 값을 사용하였으며, 압력은 1500 atm을 기준으로 직교좌표에서 X축과 Y축 방향으로(압축방향) 외부에서 가해지는 압력을 이용하였다.

Stress analysis 모듈을 이용하였으며 mesh의 종류는 2-D, PLANE 82를 이용하였다. 전체 mesh의 수는 대략 380개이며, 해석하고자 하는 응력구배중에서 내부의 mesh를 보다 조밀하게 하기 위하여 keypoint number를 따로 준 후 거리에 따라 점진적으로 내부에서 외부쪽으로 증가시키는 방법을 선택하였다. Postprocessor에서는 solver를 통해 계산된 각 geometry내에 해석하고자 하는 값들을 도표화하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Sinter+HIP에 의한 비정상 입자성장 거동

Fig. 1은 1600°C, 1500 atm에서 0.5 h HIP 처리된 알루미늄 단미시편의 미세구조이다. 시편의 중심부는 외부에 비해 투광성 띠가 형성되어 있는 것으로부터 시편의 중심부와 외부간에 미세구조 차이를 예측할 수 있다. 알루미늄 시편의 절단면의 위치를 near surface, middle, center의 세부분으로 나누어 미세구조를 구분하였다. 이방성을 지닌 비정상 입자는 near surface 부근에서 주로 관찰되었으며, 등방성의 입자는 시편 중심부에서, 등방성 입자와 이방성을 지닌 비정상 입자는 시편의 표면부와 중심부 사이에 혼재된 상태로 관찰되었다. 이러한 알루미늄 입자의 형상에 대해

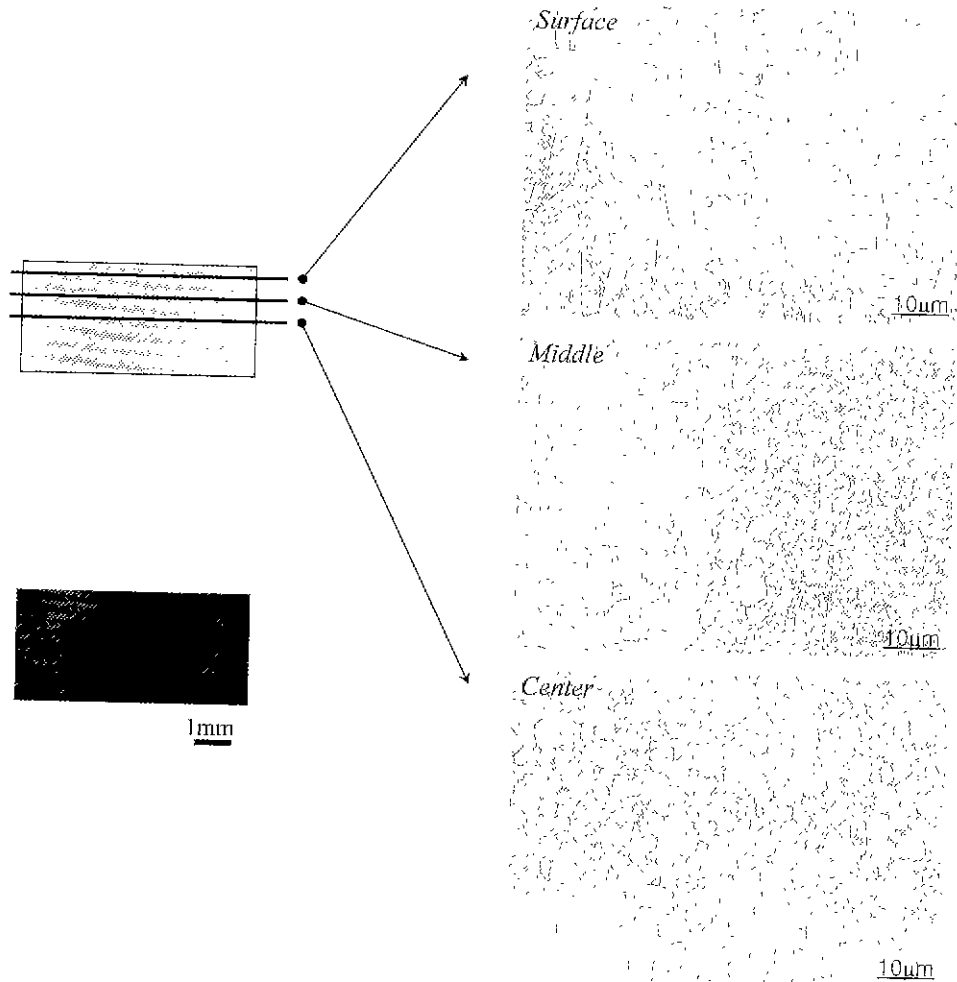


Fig. 1. Cross sectional microstructures of alumina. Specimen sintered at 1600°C, 1500 atm, for 0.5 h.

Song과 Coble<sup>11,15)</sup>은 입계가 평평하고 각진 모습을 지닌 형태로 종횡비(aspect ratio)가 5이상이고 길이가 100 µm이상의 비정상입자는 'plate-like grain'이며, 10 µm이하인 것은 'platelet grain'으로 분류하였다. 또한, 입계가 불규칙적이고 곡률을 지니며(irregular, cusped, curved) 종횡비가 2이상인 입자는 'elongated grain', 종횡비가 2이하인 입자는 'equiaxed grain'이라고 규정하였다. 이상의 분류 방법에 의거하여 본 연구에서 관찰된 알루미나 단미의 입자형태를 분류하면 HIP 초기부터 비정상 입자성장이 일어난 부분(시편 표면부)에서는 plate-like 형태와 platelet 형태가 많이 관찰되고 있으며, HIP 시간이 길어짐에 따라 평평한 계면이 곡률을 지니게 되는 elongated grain이 주로 관찰되었다.

Fig. 2는 시편의 영역에 따른 입자 분포를 나타내는 것으로 비정상 입자성장이 과도하게 일어난 시편 표면부에서는 입자분포가 상대적으로 폭 넓은 입도분포를 지니는 반면, 시편 중심부에서는 상대적으로 폭이 좁은 입도분포를 나타내고 있다. Eun<sup>21)</sup>에 의하면 비정상 입자성장을 나타내는 입도분포의 경우 초기에는 입자크기가 큰 비정상 입자수가 입자

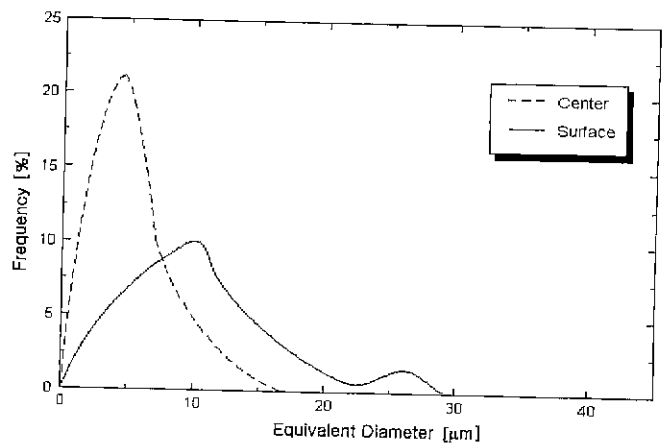


Fig. 2. Grain size distribution of monolithic alumina from surface to center.

크기가 작은 기지상의 입자수에 비해 작으므로 bimodal한 분포를 나타내지만 소결시간이 증가함에 따른 기지상 입자의 입자성장으로 인하여 비정상 입자의 분포곡선 형태로 이

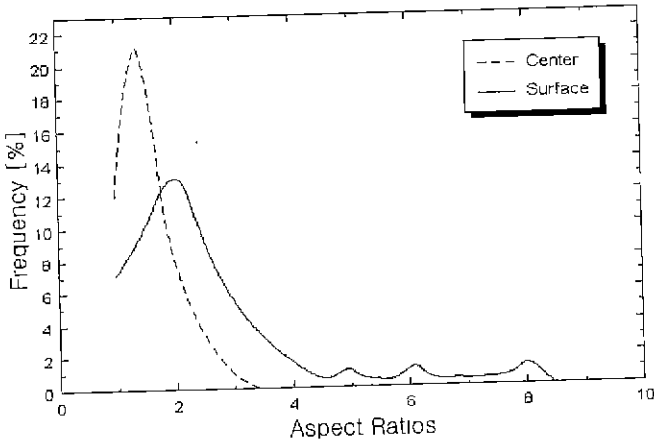


Fig. 3. Variation of aspect ratios in monolithic alumina from surface to center.

동할 것으로 예측하였다. 그러나, 비정상 입자성장이 관찰된 본 실험에서 구한 입자 분포곡선은 bimodal 분포가 아닌 폭넓은 입도분포 곡선을 얻었다. 이는 본 실험의 입자분포 분석시 80 μm 이상 크기의 비정상 입자들이 존재하였으나 그 빈도가 매우 작고(1/1000이하) 비정상 입자주위에 존재하는 작은입자들로 인해 입도분포를 그리면 꼬리(tail)가 긴 그래프 형태가 나오게 된다. 한편, Fig. 3은 시편 표면부 근처에서 시편 중심부까지의 aspect ratio 변화를 나타낸 것으로 aspect ratio가 1에 가까운 즉 등방형의 알루미늄 입자는 시편 중심부에서 빈도가 큰 반면 aspect ratio가 큰(대략 6) 입자들의 경우는 시편 표면부에서 높은 빈도를 나타내었다.

Fig. 4는 HIP 처리 전후의 알루미늄 단미의 입자분포를 나타낸 것으로 HIP 처리에 따른 입도분포 변화의 영향을 나타낸 것이다. 상압소결된 시편의 입도 분포는 시편 중심부와 표면부의 입도분포 차이가 크지 않은 것으로 보아 시편 표면부의 비정상 입자성장은 HIP 처리시 불균일한 압력 분포로 인해 발생된 것으로 판단된다. 한편, HIP 처리된 시편의 입도분포 분석 결과에 의하면 평균 입자 크기는 비정상 입자성장이 많이 일어난 시편의 표면부가 등방성을 지닌 시편 중심부에 비해 작게 나타나고 있다. 이는 비정상 입자성장이 일어난 입자 주위에 미세한 입자들이 많이 존재하는 것에 기인하며 비정상 입자의 크기가 크더라도 그 빈도가 작을 경우 평균입자 크기는 작게 된다는 것을 나타낸다. 그러나 HIP 시간이 증가하면 비정상 입자 주위의 작은입자들은 전반적인 입자성장이 일어나게 되며, 따라서 비정상 입자성장이 관찰되는 부분의 평균 입자크기는 증가될 것으로 예측된다. 한편, HIP 처리시간이 1시간에서 8시간까지 증가될수록 표면부에서 관찰된 비정상 입자성장은 시편 내부로 점차적으로 진행되는 거동을 나타내었다.

상압소결된 알루미늄 소결체를 HIP 처리시 시편 표면부에서 비정상 입자성장이 관찰되었다는 것은 새로운 결과로서 비정상 입자성장이 압력에 의해 발생할 수 있다는 것을

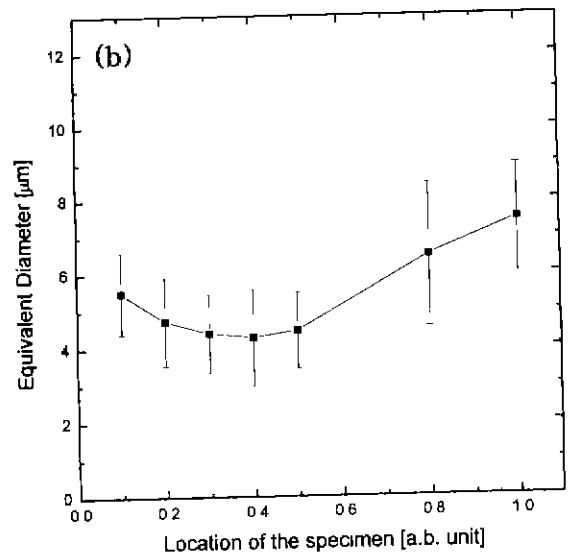
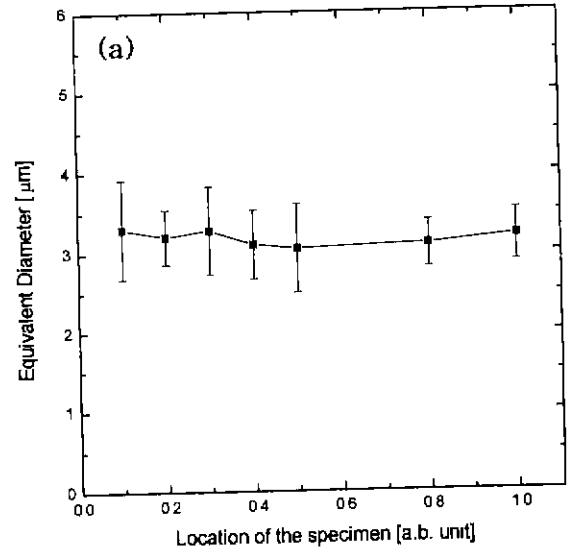


Fig. 4. Variation of average grain size of monolithic alumina from surface to center: (a) Before HIP(1600°C, 1 h) (b) After HIP (1600°C, 1500 atm, 0.5 h).

나타낸다. 현재까지 보고된 알루미늄 계에서의 비정상 입자성장기구로는 1) 기공-입계분리, 2) 입계에 존재하는 불균일한 액상분포, 3) 시편내 불균일한 밀도분포, 4) 시편 표면부에서 용질(MgO)의 휘발<sup>22)</sup>등이 그 원인으로 알려져 있다. 기공-입계분리에 의한 비정상 입자성장의 설명은 시편내 고립기공이 형성되어 치밀화 보다는 입자성장이 주로 일어나는 소결 말기 과정에서 발생된다는 것을 근거로 한 것이다. 따라서, 본 실험과 같은 HIP 처리시 기공-입계 분리 현상에 의한 비정상 입자성장이 가능하려면 상압소결된 시편의 표면부와 내부의 기공률 분포 차이가 존재하여야 한다. 그러나, HIP 처리전 상압소결된 시편의 상대 밀도는 98.8%였으며 표면부와 내부의 미세구조를 관찰시 기공의 크기 및 분포는 일정하였다. 따라서, 본 결과에서 관찰된 비정상 입자

성장은 기공의 불균일한 분포에 의한 것이 아니라는 것을 나타낸다.

한편, 입계에 존재하는 불균일한 액상분포가 비정상 입자성장의 주된 기구라는 것은 이미 여러 연구자들에 의해 보고되었으며, 이는 알루미늄과 같은 육방(hexagonal) 결정구조를 지녀서 결정면에 따른 입자성장 속도 차이가 큰 경우 비정상 입자성장은 보다 쉽게 일어날수 있다는 것을 의미한다. 즉, 입계 이동도가 큰 결정면에 액상이 존재시 비정상 입자성장이 일어나게 되고, 단독 첨가물보다는 원자거나 크기효과를 만족시키는 복합 첨가물의 경우 비정상 입자성장이 잘 발생되는 것으로 보고되어 있다.<sup>12)</sup> 본 논문에서 관찰된 비정상 입자성장의 경우 액상에 의한 요인은 아닌 것으로 판단되는데, 이는 액상으로 인한 비정상 입자성장의 경우 시편 전체에 균일한 비정상 입자성장이 관찰되며 본 연구 결과와 같이 시편 표면에 국부적으로 비정상 입자성장이 발생된다는 보고는 없다.

시편내 불균일한 밀도 분포로 인한 비정상 입자성장은 시편내 응집체를 포함하거나 또는 성형 압력의 불균일성으로 인하여 국부적인 밀도변화가 있는 경우에 발생할 수 있다. 이는, 소결초기에 잔류기공들이 없는 치밀화된 영역으로부터 비정상 입자성장이 시작된다는 것으로 이러한 경우 입계-기공분리등이 비정상 입자성장을 촉진시키게 된다. 비정상 입자성장의 요인으로 제시된 불균일한 압력분포는 소결초기에 존재하는 기공의 크기나 분포 차이로 인한 치밀화 속도의 불균일성을 전제로 하는 것이다. 따라서, 원료 분말 중에 함유된 치밀한 응집체(hard agglomerate)가 존재할 경우 비정상 입자성장은 촉진될 것으로 판단되나 성형압력의 불균일성으로 인한 요인은 그다지 크지 않을 것으로 예상된다. 이는 일반적인 일축 성형압력이 대체로 작아서 성형체의 최대 충전밀도가 상대밀도로 70% 이하로 되며, 만일 성형밀도의 불균일도가 크다면 시편 성형 및 소결시 delamination 현상이 발생되기 때문이다.

알루미늄계에서 관찰된 시편 표면부의 비정상 입자성장은 비정상 입자성장을 억제하는 Mg등이 표면에서 휘발할 경우 입자성장 억제제가 불가능해져서 비정상 입자성장이 일어날 수가 있다. 한편, 외부로부터 비정상 입자성장을 유발시키는 용질 원자가 기상 또는 액상등으로 시편내에 확산되어 들어올 경우에도 가능하다. 그러나 용질원자가 외부로 확산되어 나가는 경우의 비정상 입자성장은 보고되어 있으나, 역으로 용질원자가 확산되어 들어올 경우의 비정상 입자성장은 현재 보고된 바 없다. 현재까지 연구된 HIP 처리시 비정상 입자성장은 비교적 자주 관찰되는 것으로 보고되어 있으나, HIP 처리시 알루미늄의 비정상 입자성장 원인이나 성장기구에 대한 연구는 잘 이루어져 있지 않다. 따라서, 본 논문에서 관찰된 시편 표면부에서의 비정상 입자성장은 HIP 처리시 압력의 불균일성으로 인한 것으로 예상되며 이를 유한요소법에 따른 응력구배 분석을 통해 해석하고자 하였다.

### 3.2. 유한요소법을 사용한 비정상 입자성장 거동 분석

HIP 처리된 시편 표면부에는 다수의 비정상입자들이 관찰되는 반면 시편 내부에는 등방성의 입자가 관찰되고 있는 것으로 부터 비정상 입자성장의 요인은 현재까지 보고된 불순물로 인한 액상 존재의 영향이 아닌 HIP 처리시의 압력의 불균일도 때문으로 판단된다. 이는 액상이나 불순물의 존재가 비정상 입자성장의 원인이라면 실제 HIP 처리 이전인 상압소결시에 비정상 입자성장의 요인이 내재하여야 하고 시편내부에 전반적으로 비정상 입자성장이 관찰되어야 한다. 따라서, HIP 소결은 상압소결과는 다르게 압력이라는 또 하나의 비정상 입자성장의 요인이 존재함으로 시편내의 불균일한 압력 분포가 비정상 입자성장의 요인으로 작용할 수 있다. 따라서, 이러한 가정 하에서 본 연구에서는 비정상 입자성장에 미치는 압력의 불균일성을 유한요소법(FEM: Finite Element Method)을 통한 정성적인 분석을 시도하고자 하였으며, quasi-symmetry model을 설정하고 ANSYS<sup>TM</sup>의 stress analysis module을 이용하였다.

Fig. 5는 유한요소법에 의한 시편내 응력분석 결과로 정수압이 시편에 작용시 시편 표면부와 내부의 변형도의 차이가 발생되었으며 시편 외부에서 내부로 변할수록 변형도는 감소하였다. 특히 시편의 모서리 부분에서 중심부로 들어올 경우 변형도는 크게 변하였다. 그림상에서 MX라고 표기된 곳은 가장 큰 응력이 걸리는 부분으로 원형의 띠처럼 정수압이 걸릴 것으로 판단되며 이는 Fig. 1의 미세구조에서 제시된 시편내 투광성 띠와 관련이 있을 것으로 생각된다. 이는 HIP 처리시 가해진 응력이 정수압이라도 시편의 형상에 따라 영향을 받는다는 것을 나타내는 것으로 본 실험 조건처럼 실린더 형태의 시편의 경우 모서리를 중심으로 집중적인 응력분포가 형성된다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 Kwon과 Kim<sup>23)</sup>이 보고한 알루미늄 분말성형체의 고온 정수압 성형시에 시편 표면부의 모서리 부근에서 성형압력이 최대 되었으며 시편 내부로 갈수록 성형압력이 낮아지고 밀도가 감소된다는 결과와 유사하다. 그러나 Kwon과 Kim의 경우 성형밀도가 낮은 알루미늄 시편을 직접 고온 성형하였으므로 본 연구와 같이 일차로 상압소결되어 소결밀도가

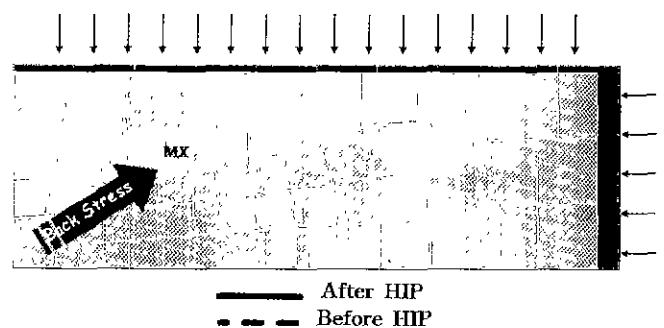


Fig. 5. FEM result of stress analysis in the specimen during HIP process. (Arrow indicates external pressure).

98.8%에 도달된 시편을 다시 HIP 처리한 것과는 차이가 있다. 본 연구에서 실시된 FEM 분석은 외부에 정수압이 가해지더라도 시편내부에서 불균일한 압력분포가 발생할 수 있다는 것을 정성적으로 나타내는 것으로 보다 정량적인 분석을 위해서는 HIP 조건에서의 구성방정식 설정을 통한 부가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

알루미나 단미의 HIP 처리시 관찰된 비정상 입자성장의 보고에 의하면 비정상 입자성장은 HIP 처리 온도나 시간에 의한 요인보다는 압력에 의해 큰 영향을 받으며 150 MPa 이상의 고압이 작용시 잘 발생되는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 그러나, 이는 단순히 비정상 입자성장이 관찰되었음을 보고한 것으로 비정상 입자성장의 요인이나 생성기구에 관해서는 충분히 논의되어있지 않다. 본 연구에서 관찰된 시편 표면부의 비정상 입자성장의 경우는 압력의 불균일 분포와 같은 정성적인 FEM 결과와 일치하며, 일반적으로 고압에서 HIP 처리시에도 발생 가능한 것으로 판단된다. 그러나, 비정상 입자성장의 가능성은 물질 자체가 지닌 결정학적 특성, 즉 이방성적인 결정계(예를 들면, hexagonal 계)나 입계에 존재하는 원자밀도등에 의존할 것으로 판단된다. Kim등은<sup>23)</sup> 유한요소법을 이용 HIP시 압력의 불균일성으로 인해 불균일한 변형이 일어난다고 보고하였다. 이들의 연구에서는 capsule법에 의한 HIP으로서 stainless steel 재질을 지닌 container의 차단효과로 인하여 분말 성형체에 걸리는 압력이 불균일하게 될 수 있다고 보고하였다. Kim등의 결과는 분말 성형체를 capsule을 사용하여 HIP 처리를 하였기 때문에 본 실험 조건에서와 같이 sinter-HIP으로 시편의 표면부가 capsule 역할을 하게되는 즉, 이미 치밀화가 거의 종료되어 입자성장이 활성화되는 조건과는 차이가 있다. 그러나 본 실험의 경우에서도 입자성장시 시편내부와 표면간에 불균일한 압력이 걸리게 되어 비정상 입자성장이 일어날 가능성이 존재한다.

Fig. 6은 HIP 처리 전후의 미세구조를 나타내는 것으로

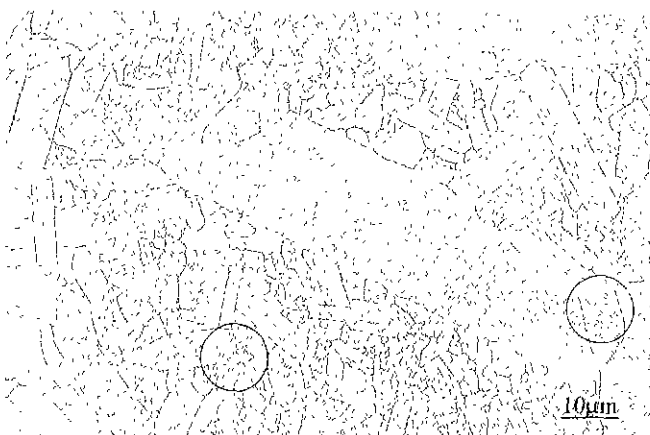


Fig. 6. SEM micrograph shows subgrains in the monolithic alumina grain.

비정상 입자성장이 일어난 시편의 경우 입자내에서 아결정립(subgrain)의 존재가 확인되었으며 상압소결된 시편의 경우 아결정립은 관찰되지 않았다. 아결정립이 생성된다는 것은 입자내에 칼날전위(edge dislocation)가 탄성 변형에너지를 낮추기 위하여 안정한 방향으로 배열되는 것으로 HIP 처리시 가해진 압력이 공격자나 전위의 이동에 기여할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 압력의 불균일성으로 인해 시편내 국부적으로 과도하게 가해지는 압력은 전위생성 및 이동을 활성화시켜 입자의 비정상 입자성장을 촉진할 것으로 예상된다. 최근 Besson과 Abouaf는<sup>24)</sup> 알루미나의 HIP 처리시 TEM 분석을 통해 입자내에서 점결합과 전위루프(dislocation loop)를 발견하였으며, 이들에 의해 입자성장 촉진 효과가 발생할 수 있음을 제시하였다. 즉 HIP 처리시 가해진 압력에 의한 변형은 공격자(vacancy)의 확산을 초래하여 입자내부에 전위루프를 형성하게 되며 이러한 결함들이 입자의 성장을 촉진시킨다는 것이다.

HIP 소결은 고온 고압에서 이루어지는 일종의 고온변형임으로 HIP 소결기구로는 크리프 모델(creep model)의 적용이 가능하다.<sup>24)</sup> 일반적으로 세라믹스계의 크리프는 응력의 준도가 작으므로 입자의 크기의존성을 고려한 격자확산이 주된 Coble 크리프와 입계확산이 주된 Nabarro-Herring 크리프로 설명하고 있다 이러한 크리프 모델은 외부 압력 또는 응력에 따른 공격자 확산에 의해 물질 변형이 수반된다는 것으로 입자성장 거동에도 적용이 가능하다. 즉 공격자의 확산이 촉진됨에 따라 변형, 즉 입자성장은 촉진되어 비정상 입자성장이 일어날 가능성이 충분히 존재한다고 판단된다. 한편, Wills와 McCoy등은<sup>25)</sup> 변형도가 응력에 의존하는 전위크리프를 제시하였다. 이들에 의하면 응력에 따라 전위의 활주 또는 Climb이 촉진되어 변형이 촉진된다는 것으로 전위이동에 의한 크리프는 일반적으로 슬립시스템이 활성화될 수 있는 금속계에만 적용 가능하지만 알루미나의 경우에도 전위크리프기구가 적용될 가능성은 존재한다. 따라서, HIP 처리시 가능한 변형을 입자성장 거동과 관련지어 전위이동등의 요인에 따라 TEM을 통해 분석하는 것이 불균일한 압력분포로 인한 비정상 입자성장 기구를 보다 명확히 이해하는데 도움을 줄 것으로 판단된다.

### 3.3. MgO 첨가에 의한 알루미나의 비정상 입자성장 억제

Fig. 7은 MgO가 첨가된 알루미나와 순수한 알루미나의 미세구조를 비교한 것으로 MgO가 첨가된 경우에는 시편 표면에서 비정상 입자성장이 관찰되고 있지 않다. 따라서, HIP 처리시 시편내에 압력의 불균일성이 존재하더라도 MgO 첨가는 알루미나의 비정상 입자성장을 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 나타낸다. 현재까지 알루미나 단미나 MgO가 첨가된 알루미나에서 진행된 HIP 처리에 따른 연구들이 있어서 외부 압력이 입자성장에 어떠한 영향을 미칠 것인가에 관한 명확한 결론이 제시되어 있지 않다. 이는, 알루미나

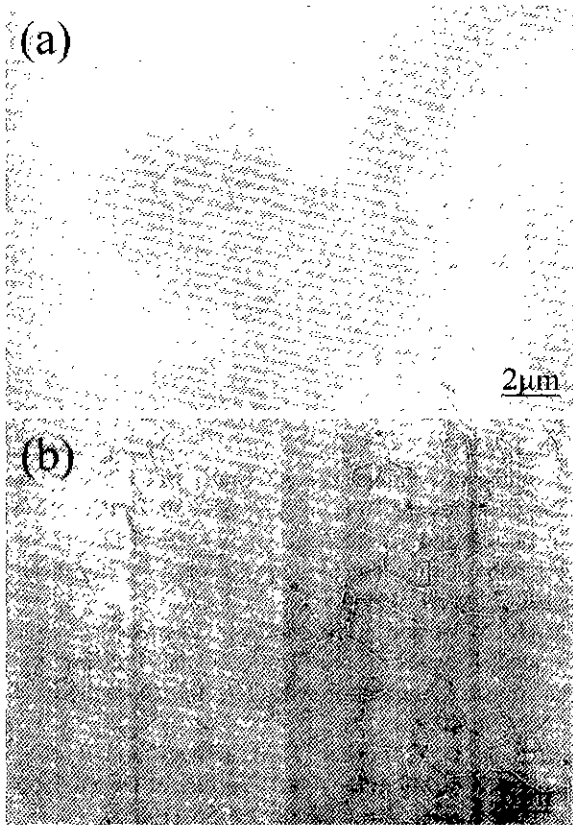


Fig. 7. SEM micrographs of (a) undoped alumina (b) MgO-doped alumina. Specimens were sinter-HIP treated at 1600°C, 1500 atm, for 0.5 h.

#### 4. 결 론

알루미나의 소결시 압력이 비정상 입자성장 거동에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 입자성장을 억제하는 MgO를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편을 상압소결한 후 1600°C, 1500 atm의 조건에서 HIP 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수 알루미나의 경우 HIP 처리시 시편 표면부에서의 비정상 입자성장과 시편 내부에서의 정상 입자성장 거동으로 뚜렷하게 구분되었다. 유한요소법을 사용하여 소결시편 내에서 발생하는 압력에 의한 변형도를 분석한 결과 표면부에서의 변형이 내부에 비해 큰 것으로 관찰되었다. 따라서, 알루미나의 비정상 입자성장은 HIP 처리시 압력의 불균일 분포에 의한 변형의 차이로 인해 유발됨을 알 수 있었다. 한편, MgO 첨가시 입자성장 속도는 알루미나 단미에 비해 감소하였으며, 따라서 MgO 첨가는 압력의 불균일한 분포로 인해 유발되는 비정상 입자성장을 억제하는데 효과적이었다.

2. 비정상적으로 성장된 알루미나의 입자내부에 아결정립(subgrain)의 존재가 확인되었다. 이는 HIP 처리시 가해진 압력의 불균일한 분포가 전위이동에 영향을 주어 비정상 입자성장을 촉진시키는 것으로 예상되며 전위밀도가 비정상 입자성장에 미치는 영향에 관해서는 크리프 모델과 TEM 등을 통한 보다 상세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

1. Y. Liu and B. R. Patterson, "Grain Growth Inhibition by Porosity," *Acta metall. mater.*, **41**(9), 2651-56 (1993).
2. J. Roedel and A. M. Glaeser, "Production of Controlled-Morphology Pore Arrays : Implications and Opportunities," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), C172-C175 (1987).
3. M. Sakarcan, C. H. Hsueh and A. G. Evans. "Experimental Assessment of Pore Breakaway during Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 456-62 (1983).
4. J. W. Roedel, "Application of Controlled Interfacial Pore Structures to Pore Perturbation and Pore Drag in Alumina," Ph D. Thesis, Univ. of CALIFORNIA at BERKELEY (1983).
5. K. A. Berry and M. P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in  $Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 143-45 (1986).
6. P. J. Jorgensen, "Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in  $Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(4), 207-16 (1965).
7. S.-Y. Park, "Influence of a Liquid Phase on the Microstructure Development of  $Al_2O_3$ ," *J. Mat. Sci. Lett.*, **15**, 878-80 (1996).
8. 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-

의 HIP 처리가 주로 치밀화나 소결체 내의 결함 제거를 목적으로 하기 때문인 것으로 판단된다. 현재까지 보고된 바에 따르면 알루미나 단미에 비해 MgO가 첨가된 경우가 치밀화를 이루는데 필요한 임계응력 값이 작아지며,<sup>25)</sup> 알루미나의 HIP 처리시 치밀화 거동은 입계 전위 이동시 계면지배 기구를 따르는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 알루미나의 상압소결시 첨가된 MgO는 공격자를 생성하여 치밀화를 촉진시킬 수 있으나, 첨가된 Mg 이온은 알루미나의 성장속도가 빠른 결정면에 편석되어 입자성장을 억제하는 것으로 보고되어 있다.<sup>26)</sup> 따라서, 알루미나의 HIP 처리시 MgO 첨가는 치밀화 증진 효과에 비해 비정상 입자성장 억제에 보다 효과적일 것으로 판단된다.

본 연구에서 불균일한 압력분포로 인한 알루미나 단미의 비정상 입자성장은 MgO 첨가로 인해 억제되었으나, 시편 표면부에서 Mg가 휘발될 경우 알루미나의 비정상 입자성장이 다시 발생할 가능성이 있다. 그러나, MgO가 첨가된 알루미나 시편을 동일한 온도(1600°C)와 압력조건(1500 atm)에서 HIP시간을 8 h으로 증가시킨 경우와 1600°C, 1500 atm, 0.5 h에서 HIP 처리후 1600°C에서 32 h 동안 열처리한 경우의 미세구조를 관찰한 결과 시편 표면부에서 MgO 휘발로 인한 비정상 입자성장은 관찰되지 않았다.

- 43 (1987).
9. R. Brydson, *et. al.*, "Microstructure and Chemistry of Intergranular Glassy Films in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(2), 369-79 (1998).
  10. D.-Y. Kim, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, C. A. Handwerker and J. E. Blendell, "Stability and Surface Energies of Wetted Grain Boundaries in Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 444-53 (1994).
  11. T.-T. Fang, "Abnormal Grain Growth in Sintering Powder Compact," *Scripta Metal.*, **22**, 9-15 (1988).
  12. H. Song and R. L. Coble, "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2077 (1990).
  13. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta. metall.*, **13**, 227-32 (1965).
  14. P. R. Rios, "Abnormal Grain Growth Development from Uniform Grain Size Distributions," *Acta. mater.*, **45**(4), 1785-89 (1965).
  15. H. Song and R. L. Coble, "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2086-90 (1990).
  16. C. A. Handwerker, P. A. Morris and R. L. Coble, "Effect of Chemical Inhomogenities on Grain Growth and Microstructure in  $Al_2O_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 130-36 (1989).
  17. I. J. Bae and S. G. Baik, "Abnormal Grain Growth of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1149-56 (1997).
  18. 배소익, "알루미나의 비정상 입자성장에 관한 연구," 박사학위논문, 포항공대 (1992).
  19. 이채현, "Sinter-HIP 공정에 의한 SiC Whisker-Alumina계 복합재료에 관한 연구," 석사 학위논문, KAIST (1988).
  20. 민준원, "Sinter plus HIP에 의한  $Al_2O_3$  요업체의 제조에 있어  $ZrO_2$  첨가에 따른 미세구조 변화," 석사학위논문, 서울대학교 (1986).
  21. K. Y. Eun, "The Abnormal Grain Growth and the Effects of Ni Substitution on Mechanical Properties in Sintered WC-Co Alloys," Ph. D. Thesis, KAIST (1983).
  22. S. -D. Shin, C. -S. Son, J. -H. Han and D. -Y. Kim, "Effect of Sintering Atmosphere on the Densification and Abnormal Grain Growth in ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2), 565-67 (1996).
  23. K. T. Kim, Y. S. Kwon and H. G. Kim, "Near-net-shape Forming of Alumina Powder Under Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing," *Int. J. Mech. Sci.*, **39**(9), 1011-22 (1997).
  24. J. Besson and M. Abouaf, "Grain Growth Enhancement in Alumina during Hot Isostatic Pressing," *Acta. metall.*, **39**(10), 2225-34 (1991).
  25. R. R. Wills and J. K. McCoy, "Interface-Reaction-Controlled Kinetics in the Hot Isostatic Pressing of Submicrometer Alumina Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), C95-C96 (1985).
  26. S. Baik, D. E. Fowler, J. M. Blakely and R. Raj, "Segregation of Mg to the (0001) Surface of Doped Sapphire," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), 281-86 (1985).