

저온 소성용 유리-알루미나 복합체에서 알루미나의 부피분율과 입자크기에 따른 소결 거동

박덕훈 · 김봉철 · 김정주 · 박이순*

경북대학교 무기재료공학과

*경북대학교 고분자공학과

(2000년 3월 4일 접수)

Effects of Volume Fraction & Particle Size of Alumina on Sintering Behaviors of the Glass-Alumina Composites for Low Firing Temperature

Duck-Hoon Park, Bong-Chull Kim, Jeong-Joo Kim and Lee-Soon Park*

Department of Inorganic Materials Engineering,

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

(Received March 4, 2000)

초 록

본 실험에서는 저온 소성용 유리-알루미나 복합체 소결시 알루미나분체의 부피분율 및 입자크기에 따른 치밀화 거동을 기공 형태 변화의 관점에서 조사하였다. 알루미나의 부피분율을 증가시키거나, 알루미나의 입자크기를 미세화 한 경우에 기공이 고립화하는 온도가 증가하였다. 평균입경이 2.19 μm 인 알루미나의 부피분율을 20, 30, 40, 그리고 50%로 증가시킨 경우에는 각각 425, 450, 475, 그리고 500°C에서 개기공이 소멸되어 고립화하였고, 30%의 부피분율을 첨가한 경우에서 알루미나의 입자 크기를 0.38 μm 로 미세화 하였을 때 475°C에서 개기공이 소멸되었다. 한편 최대 치밀화를 나타내는 소결온도는 기공이 고립화하는 온도와 일치하였고, 최대 치밀화를 이루고 난 후, 더 이상의 소결에서는 오히려 밀도가 저하하는 과소결이 유발되었다.

ABSTRACT

The sintering behaviors of the glass-alumina composites for low firing temperature were investigated as functions of the volume fraction of alumina powder and the particle size with respect to porosity and pore shape. As the volume fraction of alumina powder was increased or the particle size of it was decreased, the sintering temperature of open pore-closing was raised. When the volume fractions of alumina which had 2.19 μm median diameter were increased with 20, 30, 40, and 50%, the sintering temperatures of open pore-closing were 425, 450, 475, and 500°C. And when the median particle size of alumina was diminished from 2.19 μm to 0.38 μm , the sintering temperature of open pore-closing was increased from 450°C to 475°C. Especially, the sintering temperature, which showed maximum density, was corresponded with the stage of open pore-closing and after achieving maximum density over heating resulted in dedensification of specimen, so called, over-firing behavior.

Key words : Glass-alumina composite, Volume fraction, Particle size, Viscous flow, Over-firing

1. 서 론

저온 소성용 유리-산화물 복합체는 용융점이 낮은 유리분체에 산화물을 첨가하여 제조한 것으로 첨가된 산화물은 균열의 전파를 늦추거나 멈추게 하여 표면결함으로부터 발생되는 파괴를 줄일 수 있고, 동시에 산화물의 종류 및 양을 제어함으로써 열팽창계수 등의 기타 재료물성을 조절할 수 있기 때문에 각종 유리제품 및 금속 그리고 반도체소자의 접합용 등으로 널리 이용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 최근에는 평판표시소자의 한 종류인 PDP(Plasma Display Panel)에서 격벽 재료나 유전체 재료⁵⁾ 형성에도 응용되고 있으며, 이 재료에 사용되고 있는 유리의 조성은 주로 납이나 아연 등을 포함

한 저융점 유리가 사용되어진다. 또한 혼합되는 산화물로는 알루미나, TiO_2 , 페라이트, β -유크립타이트, 코디에라이트 등이 있으며, 사용 용도에 따라 그 종류가 달라지게 된다.⁶⁾

Jean 등^{7,8)}은 유리-코디에라이트 복합체에서 치밀화 거동은 유리의 점도, 젖음각 그리고 코디에라이트의 입자크기 및 부피분율에 따라 변화될 수 있음을 지적하였다. 이때 코디에라이트와 유리의 입자크기비가 클수록, 코디에라이트의 양이 적을수록 빠르고 높은 치밀화를 이룰 수 있다고 하였다. 반면 산화물 양이 증가하게 되면 시편의 치밀화에 필요한 유리성분의 제배열 거리를 증가시키기 때문에 치밀화는 억제되는 것으로 설명하였다. 한편 Scherer⁹⁾는 산화물의 부피분율이 증가함에 따라 치밀화가 억제되는 현상을 이론적인

고찰을 통해 산화물과 유리기지 사이에서 치밀화 과정 중 발생하는 응력에 의한 것으로 해석하였다. 이에 Rahaman 등¹⁰⁾은 soda-lime 유리기지에 SiC가 첨가된 복합체의 치밀화에 관한 연구에서 SiC함량 12 vol%이하의 범위에서 Scherer의 이론식⁹⁾이 잘 적용됨을 보였다. 그 후 Hu 등¹¹⁾은 유리가 계제되지 않은 ZnO-ZrO₂ 복합체의 소결 과정 중 지르코니아 입자간에 접촉으로 골격이 형성하거나, 지르코니아 입자주위에 ZnO상이 불균일하게 분포하면 소결도중 응력 유발에 의해 치밀화가 억제됨을 나타내었다. 이를 요약하면 지금까지의 대부분의 복합체 소결 연구에서 유리의 재배열 거리 변화와 소결도중 유발되는 응력 해소가 치밀화에 가장 중요한 요인으로 고려되고 있는 실정이며, 기공형태나 기공을 변화에 초점을 두고 소결과정을 고찰한 것은 미미한 실정이다.

실제 저융점 유리를 사용한 유리-산화물 복합체의 경우 소결시 유리의 점도가 낮기 때문에 응력이 유발되더라도 쉽게 해소될 수 있어 단순히 응력만으로 치밀화 억제과정을 이해하는 데에는 무리가 있다. 저온 소성용 유리-산화물 복합체의 경우는 앞서서도 언급한 바와 같이 소결시 유리의 점도가 낮고 또한 고상 산화물의 분율도 74 vol%이하¹²⁾로 작기 때문에 치밀화 연구시 응력과 연관시키기보다는 오히려 Coble의 소결단계 모델¹³⁾에 근거를 두고 개기공 등의 변화과정을 중심으로 해석하는 것이 유리하다. Coble의 소결단계 모델에 따르면 기공형태 변화를 기준으로 목성장하는 초기단계, 기공의 형태가 원통형으로 존재하는 중간단계, 그리고 고립기공을 형성하는 마지막 단계로 분류할 수 있다. 즉 혼합된 산화물에서 유리의 점성유동을 통한 개기공의 변화와 치밀화의 상관관계 그리고 고립기공 형성 후의 치밀화 거동 등 기공을 변화에 초점을 두고 조사하는 것이 실제적으로 중요하게 된다. 동시에 저온 소성이 가능한 유리-알루미나 복합체에서 최대 치밀화를 이루는 적정 소결온도를 예측하거나, 그 이상의 소결온도에서 발생할 수 있는 부가적인 현상에 대한 고찰도 용이해진다.

따라서 본 실험에서는 알루미나의 부피분율과 입자크기를 변화시켜 저온 소성이 가능한 유리-알루미나 복합체를 제조하였고, 소결온도에 따른 치밀화 거동과 함께 최대 치밀화를 이루는 소결온도와 개기공이 소멸되는 시점의 변화에 대하여 고찰하였다. 아울러 최대 치밀화를 이루는 온도 이상에서 발생할 수 있는 과소결 현상¹⁴⁻¹⁶⁾과도 관련지어 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 출발원료는 시약급의 PbO(品川化工, 99.5%, Japan), SiO₂(高純度化學研究所, 99.9%, Japan), H₃BO₃(太平洋金屬, 99.7%, Japan) 그리고 Al₂O₃(Sumitomo, ALM43, Japan)였다. 먼저 조성을 무게비로 67.3% PbO, 9.6%

B₂O₃, 19.2% SiO₂ 그리고 3.9% Al₂O₃가 되도록 각각 칭량한 다음 지르코니아 불을 이용하여 6시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합분체는 백금도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 1200°C에서 30분 동안 용융시킨 후, 물에 급랭시켜서 유리를 제조하였다. 이때 유리의 조성은 PDP용 격벽재료에 사용되어지는 유리와 유사한 것으로 예비실험에 의해 500°C 부근에서 소성이 가능한 것으로 선정하였고, 특히 Al₂O₃는 유리의 상 분리를 막고 안정화된 유리를 얻기 위해 첨가하였다.^{6,17)} 다음으로 유리를 막자사발을 이용하여 조 분쇄한 후, 에틸 알콜 용매에 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 미 분쇄하였다.

24시간 분쇄한 유리분체에 알루미나분체를 부피분율로 각각 20%, 30%, 40% 그리고 50%로 변화시켜 혼합하였다. 이때 첨가한 알루미나분체는 Sumitomo사 ALM43으로서 순도는 99.9% 이상, 그리고 평균입경은 2.19 μm였다. 동시에 첨가된 알루미나분체의 입자크기 효과를 관찰하기 위해서 0.38 μm 평균입경을 갖는 Sumitomo사 AKP30분체를 30 vol% 첨가한 시편도 제작하였다. 혼합은 에틸 알콜 용매에 지르코니아 불을 사용하여 2시간 동안 불밀링하였다. 이때 분쇄효과를 억제하기 위해 불의 양을 줄였다. 혼합 후 건조된 분체를 60 메쉬 체로 조립한 후 지름 10 mm인 원통형 몰드로 가성형하고, 이를 다시 100 MPa의 정수압으로 3분 동안 가압하여 유리-알루미나 복합체의 성형 시편을 제조하였다. 성형된 시편은 공기 중에서 5°C/min의 승온 속도로 400°C에서 550°C 사이의 온도에서 25°C 간격으로 소결온도를 달리하여 소결하였다. 이때 모든 시편은 각각의 온도에서 10분간 유지 후 로냉하였다.

한편 제조된 유리의 진밀도는 아르키메데스 원리와 주사전자현미경(SEM; JEOL, JSM-5400, Japan)을 이용하여 측정하였고, 유리의 전이점, 연화점 그리고 열팽창계수의 측정은 TMA(Rigaku, TAS100, Japan)를 이용하였다. 유리분체와 알루미나분체의 입자크기는 입도 분석기(Shimadzu, SA-CP3, Japan)를, 소결시편의 밀도 및 기공율은 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였고, 미세구조 관찰은 주사전자현미경으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 실험에서 사용된 67.3PbO-9.6B₂O₃-19.2SiO₂-3.9Al₂O₃ 조성 유리의 TMA결과를 나타내었다. 유리의 전이점(T_g)은 425°C로, 연화점(T_h)은 475°C로 나타났다. 그리고 25°C와 전이점 사이의 열팽창계수는 5.4×10⁻⁶/°C였다. 유리의 연화점이 475°C로 나타난 것으로 보아 500°C 이하의 저온에서도 소성이 가능할 것으로 보여진다. 이때 제조된 유리의 진밀도는 4.97±0.02 g/cm³인 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 실험에 사용된 분체의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. (a)는 조대한 알루미나분체(ALM43), (b)는 미

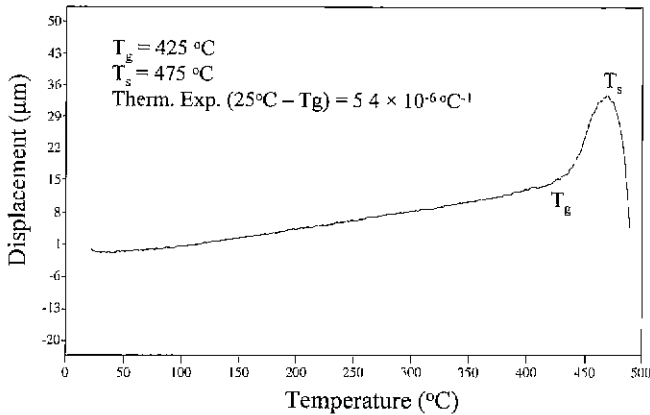


Fig. 1. Thermo-mechanical analysis(TMA) of the glass used in this experiment. The composition of glass was 67.3PbO-9.6B₂O₃-19.2SiO₂-3.9Al₂O₃.

세한 알루미늄산화물(Al₂O₃) 그리고 (c)는 24시간 분쇄한 유리분체이다. (a)와 (b)에 나타난 알루미늄산화물의 입자형상은 모두 불규칙한 형태를 보여주고 있지만, 입도 분석을 행한 결과 평균입경은 (a)와 (b)에서 각각 2.19 μm와 0.38 μm를 나타내어 조대한 경우가 미세한 경우보다 5배 이상 큰 것을 알 수 있다. 그리고 (c)는 24시간 동안 분쇄된 유리분체로서 전형적인 파쇄유리의 형상을 나타내고 있으며, 평균입경은 2.72 μm로 나타나 조대한 알루미늄산화물 보다 약간 더 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 알루미늄산화물의 부피분율을 달리한 시편의 소결온도에 따른 상대밀도의 변화를 나타내었다. 이때 첨가된 알루미늄산화물은 ALM43으로 조대한 입경을 갖는 것이었다. 시편의 성형밀도는 20 vol%, 30 vol%, 40 vol% 그리고 50 vol%의 알루미늄산화물을 혼합한 경우에서 각각 59.4±0.4%, 59.3±0.9%, 59.0±0.3% 그리고 59.4±0.4%를 나타내어 알루미늄 함량에 무관하게 비슷한 값을 나타내었다. 모든 시편에서 소결온도가 증가하는 경우 특정한 온도에서 최대의 밀도를 나타낸 다음, 그 이상의 소결온도에서는 오히려 밀도가 감소하는 거동을 나타내고 있다. 20 vol%의 알루미늄산화물을 혼합한 경우는 400°C 이상에서 급격한 치밀화가 일어나 450°C에서 최대 치밀화를 나타낸 다음 그 이상의 소결온도에서는 오히려 밀도가 저하되었다. 그런데 알루미늄산화물의 혼합을 30 vol%와 40 vol%로 증가시킨 경우에는 상대적으로 치밀화가 억제되어 475°C 부근의 고온에서 최대 치밀화를 나타내었다. 특히 50 vol%의 알루미늄산화물을 혼합한 경우에는 500°C 부근에서 최대 치밀화를 나타내어 혼합된 알루미늄산화물의 부피분율이 증가함에 따라 최대 치밀화 되는 온도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편 최대 치밀화에 도달했을 때의 상대밀도는 혼합된 알루미늄산화물의 부피분율이 20%, 30%, 40% 그리고 50%인 경우에 각각 96.5±0.2%, 94.1±0.8%, 94.4±0.3% 그리고 85.5±0.9%를 나타내어 알루미늄산화물의 부피분율이 증가함에 따라

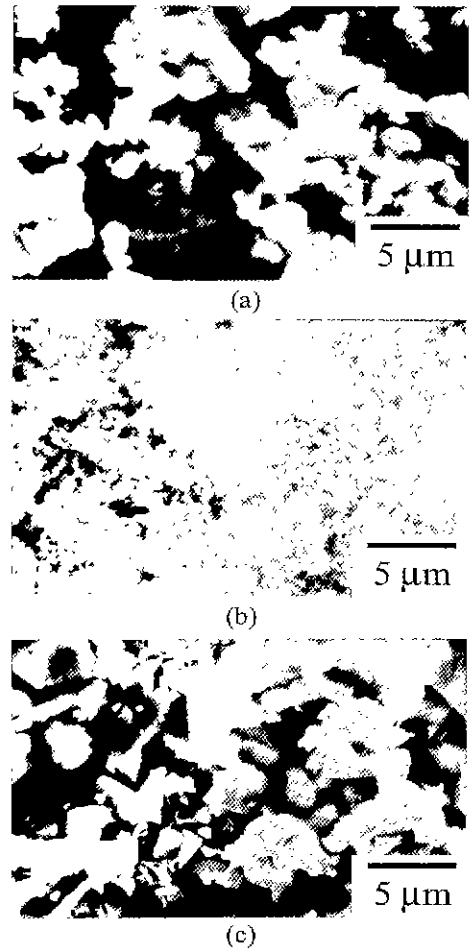


Fig. 2. SEM photographs of (a) coarse alumina (ALM43), (b) fine alumina (AKP30), and (c) glass powder used in this experiment.

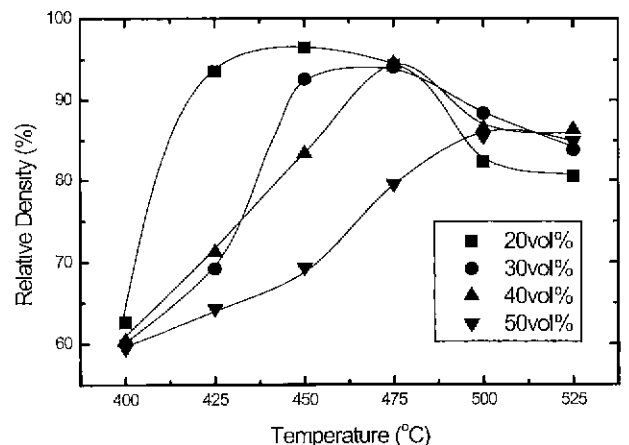


Fig. 3. Relative density variation of glass-alumina specimens as functions of sintering temperature and volume fraction of alumina powder.

라 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4에는 이들 각각의 시편에서 소결온도에 따른 개기

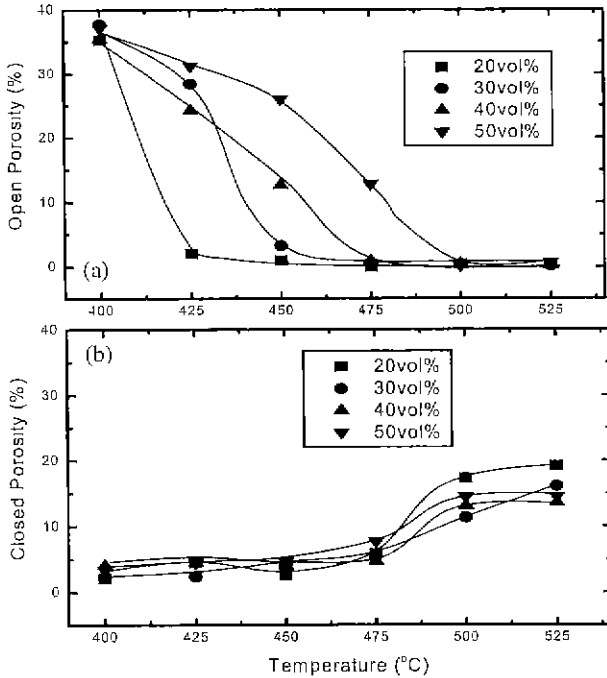


Fig. 4. Variations of (a) open and (b) closed porosity of glass-alumina specimens as functions of sintering temperature and volume fraction of alumina powder.

공을 및 고립기공들의 변화를 나타내었다. (a)는 개기공들의 변화를 나타낸 것으로 모든 시편에서 소결온도가 높아짐에 따라 감소하다가 특정한 온도에서 소멸되었다. 이때 개기공이 소멸되는 소결온도는 혼합된 알루미나분체의 부피분율에

따라 증가하는 경향을 관찰할 수 있는데, 20 vol%의 알루미나분체를 혼합한 경우는 425°C 부근에서 사라졌고, 30 vol%는 450°C, 40 vol%는 475°C 그리고 50 vol%의 알루미나분체를 혼합한 경우는 500°C 부근에서 사라졌다. 여기서 개기공이 소멸하는 온도가 혼합되는 알루미나분체의 부피분율이 증가함에 따라 증가하는 것은 혼합되는 알루미나분체가 증가할수록 소결의 진행이 늦어진다는 것을 의미한다. 한편 이를 Fig. 3에 나타낸 최대 밀도를 갖는 소결온도와 비교해보면 개기공 소멸시점이 최대 치밀화를 이루는 온도와 거의 일치함을 알 수 있고, 동시에 고립기공 형성 이후에는 더 이상의 치밀화가 어려움을 암시하고 있다. 또한 (b)는 고립기공들의 변화를 나타낸 것으로 대부분의 시편에서 특정한 온도 이상에서는 급격히 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 이로써 최대 치밀화를 이루고 난 후, 더 이상의 소결시 발생하는 밀도저하는 고립기공의 팽창으로 고려되고 있다.^{13,15)} 한편, 50 vol%의 알루미나가 함유된 시편의 경우에는 500°C의 소결온도에서 개기공이 소멸되기 전에 고립기공의 팽창이 관찰되고 있는데, 이는 알루미나 첨가량이 상대적으로 많은 경우 일부 불균일 치밀화가 유발되는 것을 암시하고 있다.

Fig. 5에는 450°C에서 소결된 시편의 미세구조 변화를 나타내었다. (a)는 20 vol%의 알루미나분체를 혼합한 것으로 유리분체는 점성유동을 하여 시편 내의 유리분체와 알루미나분체 사이의 기공을 채워 치밀화가 진행된 상태임을 알 수 있다. (b)는 30 vol%의 알루미나분체를 혼합한 것으로 어느 정도 치밀화는 진행되었지만, 불규칙한 형상의 기공이

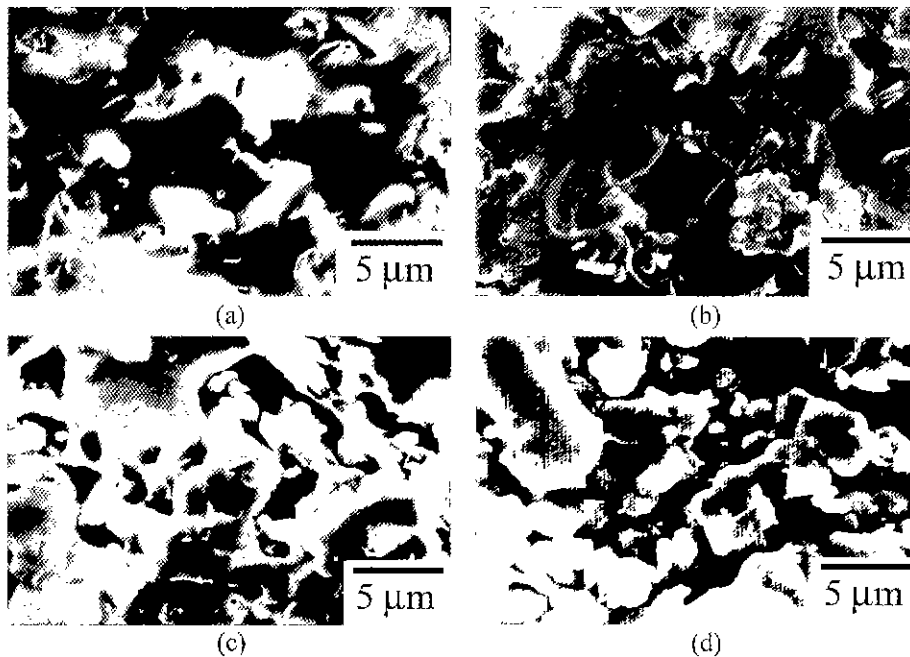


Fig. 5. Microstructures of glass-alumina specimens sintered at 450°C. The alumina volume fraction was (a) 20, (b) 30, (c) 40, and (d) 50 vol%, respectively.

존재하며 그 내부에 알루미나분체도 관찰된다. 한편 (c)는 40 vol%의 알루미나분체를 첨가한 것으로 기공은 형태가 매우 불규칙하며 알루미나분체 주위에서 두드러지게 관찰되는데, 이는 유리분체의 점성유동이 알루미나분체에 의해 억제되는 것을 나타내고 있다. 그리고 (d)는 50 vol%의 알루미나분체를 첨가한 것으로 유리의 점성유동이 상당히 억제된 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 30 vol%의 알루미나분체를 첨가한 시편의 소결온도에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. (a)는 425°C에서 소결한 시편으로 일부 유리분체는 표면에너지를 낮추기 위해 구형으로 변하거나, 이웃하는 분체와 목성장하여 합체한 것을 알 수 있다. (b)는 450°C에서 소결한 시편으로 유리분체가 점성유동을 하여 대부분의 치밀화가 이루어진 것을 알 수 있다. (c)는 475°C에서 소결한 시편으로 직경이 1 μm 이하인 고립기공이 다수 관찰된다. 그리고 (d)는 500°C에서 소결한 시편으로 고립기공 생성이후 단계를 나타내는데, (c)에 나타난 시편에서와는 달리 기공이 팽창하여 고립기공의 직경이 5 μm 이상인 것도 관찰된다.

Fig. 7에는 혼합된 알루미나분체의 입자크기에 따른 유리-알루미나 복합체 시편의 소결온도에 따른 상대밀도의 변화를 나타내었다. 이때 조대한 알루미나분체는 ALM43이고, 미세한 분체는 AKP30을 사용한 것이다. 시편의 성형밀도는 조대한 것과 미세한 것을 사용한 경우에 각각 $59.3 \pm 0.9\%$ 와 $64.1 \pm 0.5\%$ 의 값을 나타내어 미세한 것을 사용한 경우에 4%정도 높은 값을 나타내었다. 이는 상대적으로 조대한 유리분체 사이의 공극을 미세한 알루미나 분체가 효과적으

로 채웠기 때문으로 생각되었다. 여기서도 동일하게 소결온도가 증가함에 따라 밀도는 두 경우 모두 점차 증가하다가 특정한 온도에서 최대의 값을 나타낸 다음, 그 이상의 소결온도에서는 감소하는 동일한 경향을 나타내었지만, 미세한 알루미나분체를 사용한 경우에는 더 높은 온도에서 최대 치밀화를 나타냈으며 그 이상의 온도에서 밀도저하, 즉 과소결 현상은 상대적으로 억제되는 것으로 나타났다. 한편 최대 치밀화 시의 상대밀도는 조대한 것과 미세한 것을 사용한 경우에 각각 $94.1 \pm 0.8\%$ 와 $94.3 \pm 0.4\%$ 의 값을 나타내었다.

Fig. 8에는 입자크기를 달리한 시편의 소결온도에 따른 개기공 및 고립기공의 변화를 동시에 나타내었다. (a)는 개기공의 변화를 그리고 (b)는 고립기공의 변화를 나타낸 것인데 조대한 알루미나 분체를 사용한 경우는 450°C에서, 그리고 미세한 알루미나분체를 사용한 경우에는 475°C에서 개기공이 소멸되어 미세한 알루미나분체의 경우 더 높은 온도에서 소결이 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 개기공 소멸 후에는 고립기공이 급격히 성장하는데, 개기공 소멸이 빠른 조대한 알루미나분체를 사용한 경우가 더 큰 고립기공 성장이 있었다.

Fig. 9의 (a)에는 조대한 알루미나분체를, 그리고 (b)에는 미세한 알루미나분체를 각각 30 vol%씩 첨가하여 450°C에서 소결한 시편의 미세조직을 나타내었다. 미세한 알루미나분체를 사용한 경우 기공의 형태는 상대적으로 더 불규칙적이며, 특히 미세한 알루미나가 응집체 형태로 모여있는 부근에서 큰 기공을 형성하는 것으로 보아, 첨가되는 알루미나분체의 입도가 미세할수록 유리상의 점성유동은 상대적으

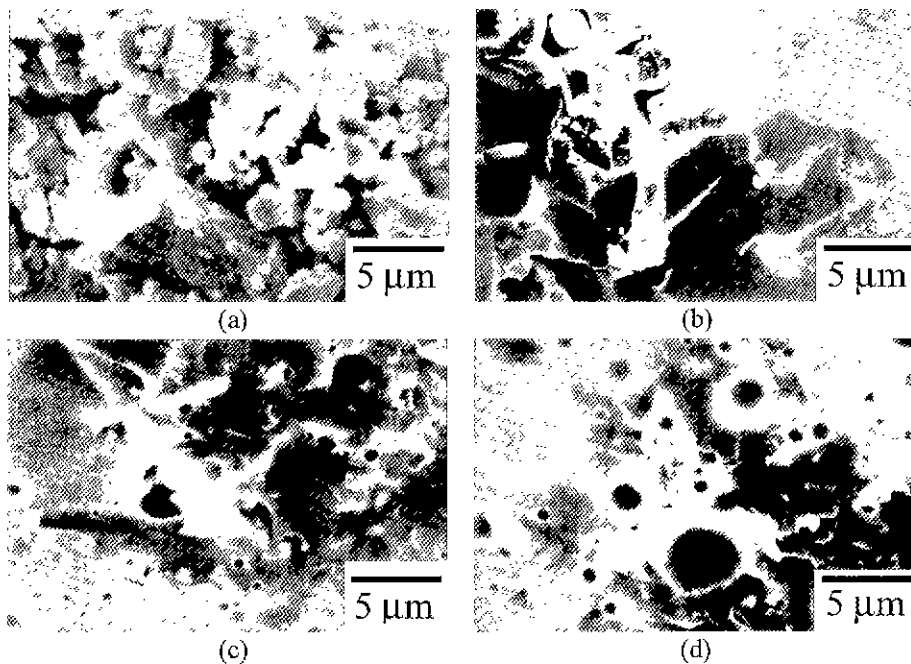


Fig. 6. Microstructures of glass-alumina specimens sintered at (a) 425°C, (b) 450°C, (c) 475°C, and (d) 500°C. The volume fraction of alumina powder was 30 vol%.

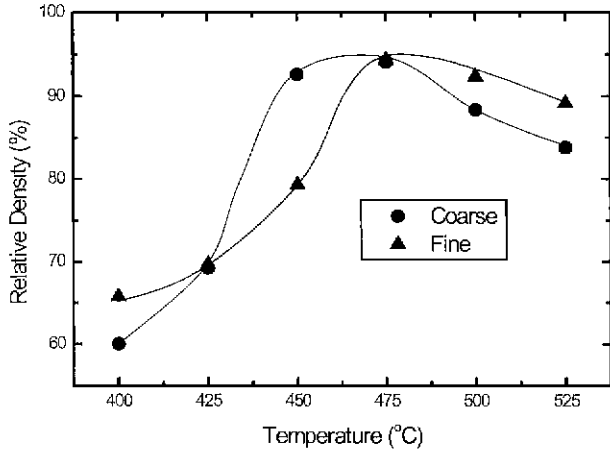


Fig. 7. Relative density variation of glass-alumina specimens as functions of sintering temperature and particle size of alumina powder. The volume fraction of alumina powder was 30 vol%.

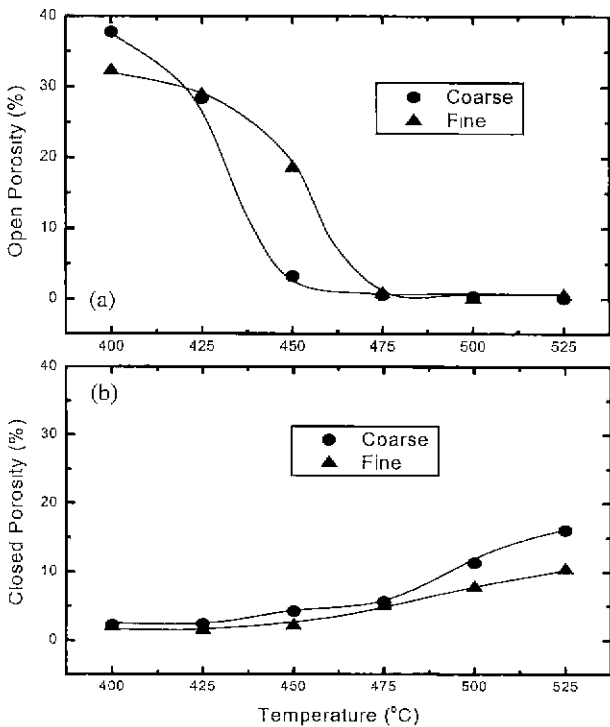


Fig. 8. Variations of (a) open and (b) closed porosity of glass-alumina composites as functions of sintering temperature and particle size of alumina powder.

로 억제되는 것으로 나타났다.

지금까지의 실험 결과는 유리-알루미나 복합체를 소결하는 경우, 알루미나분체의 첨가량이 증가될수록, 그리고 첨가된 알루미나의 입자크기가 미세할수록 시편의 치밀화는 억제되며, 특히 소결시 최대 치밀화를 나타내는 온도는 시편의 개기공이 소멸되는 점과 거의 일치하고, 그 이상에서 소

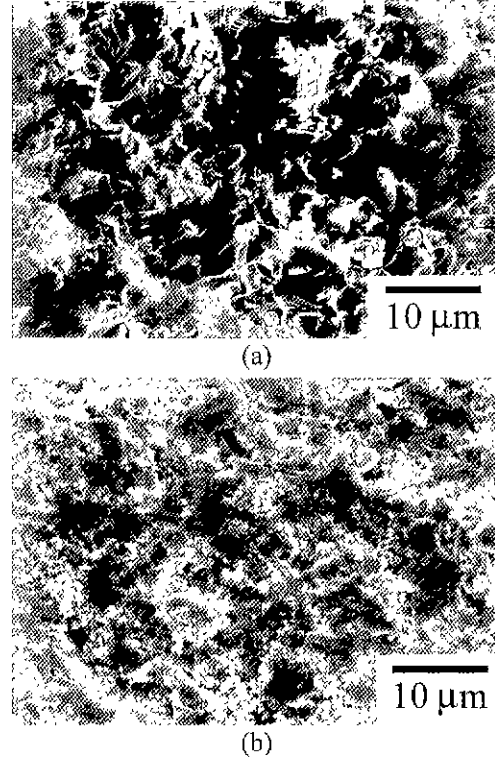


Fig. 9. Microstructures of glass-alumina specimens sintered at 450°C. The particle size of alumina was (a) coarse and (b) fine.

결하는 경우 고립기공 성장에 따라 오히려 밀도가 저하되는 과소결 현상^{14,16)}이 유발되는 것으로 요약된다.

Rahaman¹⁸⁾에 따르면 치밀화 속도 ($\frac{\partial p}{\partial t}$)는 유리의 점도(η)와 유리의 입자크기(G)에 반비례 관계에 있음을 제안하였다.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{A}{\eta G} \quad (1)$$

여기서 A 는 비례상수이다. 식(1)에 따르면 치밀화 속도는 유리분체의 반경이 작을수록, 그리고 유리의 점도가 낮을수록 빨라지게 된다. 본 실험에서는 동일한 크기의 유리분체를 사용하였기 때문에 입자크기(G)는 모든 시편에서 동일할 것으로 고려되었다. 그런데 점도(η)는 알루미나의 첨가량 및 입자크기에 의해 달라질 수 있다. 일반적으로 고상 입자가 포함된 용액의 점도는 식(2)와 같이 표현된다.¹⁹⁾

$$\eta = \eta_0 + A_1 \phi + A_2 \phi^2 + \dots \quad (2)$$

여기서 η_0 는 용매의 점도, ϕ 는 용액에 포함된 고상입자의 분율, 그리고 A_n 은 비례상수로 나타낸다. 따라서 알루미나의 첨가량이 증가하게 되면 유리의 점도는 상대적으로 증가하게 되고 결국 치밀화 속도가 저하하게 된다. 동시에 첨가된 알루미나 입자의 크기가 미세해지면 미세한 알루미나간

의 응집정도도 상대적으로 커지며 이에 따라 응집체 내부에 포획된 기공을 포함하여 고상입자의 유효체적(effective volume)이 증가하게 되기 때문에 이 또한 점도 증가를 유발하고 치밀화 속도를 저하하게 된다. 특히 이러한 점성유동에 의한 치밀화 과정을 Coble¹³⁾에 의해 제안된 소결단계에 적용할 경우, 알루미늄이 함량이 증가할수록 또한 알루미늄의 입자크기가 미세할수록 유리의 겔보기 점도가 증가하기 때문에 말기단계, 즉 고립기공이 형성되는 단계가 더 높은 소결온도에서 가능하게 된다.

또한 시편에서 고립기공 형성 후 기공 속에 포획된 기체가 외부로 확산 가능해야 더 이상의 치밀화를 도모할 수 있지만, 본 실험에서는 공기 중에서 소결하여 질소가 포획되거나, 유리분체나 알루미늄분체 표면에 흡착된 H₂O나 알콜 등의 성분이 분해되기 전에 기공이 고립화되어 소결온도가 증가함에 따라 기공 팽창이 유발되고 이로써 밀도저하가 일어난 것으로 추정된다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그 외 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같이 50 vol%의 알루미늄 분체를 첨가한 경우, 불균일한 치밀화가 이루어져 개기공이 소멸되기 전에 고립기공이 팽창하여 최대 치밀화를 이루는 밀도가 낮아진 사실을 관찰할 수 있는데, 이 또한 응력의 유발에 의한 영향보다는 알루미늄이 상대적으로 많이 분포한 곳에서 점도가 부분적으로 증가하여 불균일 점성유동에 의한 것으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

저온 소성용 유리-알루미늄 복합체를 400~550°C의 온도 범위에서 열처리할 때 치밀화 과정을 기공량 및 기공형태 변화의 관점에서 조사하였다. 이때 시편에 첨가한 알루미늄 분체의 부피분율과 입자크기를 공정 변수로 하였다. 알루미늄의 부피분율을 증가시키거나 미세한 알루미늄분체를 사용할 경우에 보다 높은 소결온도에서 개기공이 소멸되고 고립화하였다. 이는 치밀화가 유리의 점성유동에 의해서 이루어지며, 알루미늄의 양이 증가하거나 입자크기가 미세화 될수록 유리의 겔보기 점도가 증가되어 점성유동을 어렵게 하여 치밀화가 지연되기 때문으로 해석하였다. 개기공이 소멸되는 시점은 최대 치밀화를 이루는 소결온도와 거의 일치하였다. 그리고 최대 치밀화를 이루고 난 후, 더 이상의 소결에서는 오히려 밀도가 저하하는 과소결이 유발되었다. 한편 알루미늄의 부피분율이 증가할수록 최대 치밀화를 이루는 밀도는 감소하였는데, 이것은 불균일한 점성유동에 의한 것으로 해석하였다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. Y. Shimano, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa and T. Watari, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate," *IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Tech.*, **6**, 382-388 (1983).
2. B. Schwartz, "Ceramic Packaging of Integrated Circuits," pp. 1-44 in *Electronic Ceramics*. Ed. by L. M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.
3. M. Kuuugi, N. Soga and A. Konishi, "Mechanical Properties and Microstructure of Glass-Ceramic Composite (Part 2)," pp. 97-104, *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorikai Kenkyu*, **vol. 24**, Japanese Ceramic Society, 1972.
4. P S Nicholson, "Crack Paths and the Toughening of Brittle Materials by Second-Phase Particles," *High Temp. Sci.*, **13**, 279-297 (1980).
5. P. L. Bocko and R. K. Whitey, "Information Display," pp. 1045-1049 in *Engineered materials handbook*, **vol. 4**, Ed. by The Materials Information Society, 1991.
6. C. J. Hudecek, "Sealing glasses," pp. 1069-1073 in *Engineered materials handbook*, **vol. 4**, Ceramics and Glasses Ed. by The Materials Information Society, 1991.
7. J. H. Jean and T. K. Gupta, "Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system," *J. Mater. Sci.*, **27**, 1575-1584 (1992).
8. J. H. Jean and T. K. Gupta, "Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system: particle size effect," *J. Mater. Sci.*, **27**, 4967-4973 (1992).
9. G. W. Scherer, "Sintering with Rigid Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 719-725 (1987).
10. M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe, "Effect of Rigid Inclusions on the Sintering of Glass Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(12), c-348-c-351 (1987).
11. C. L. Hu and M. N. Rahaman, "Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: II, Coated Inclusion Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2066-2070 (1992).
12. O. H. Kwon, "Liquid-Phase Sintering," pp. 285-289 in *Engineered materials handbook*, **vol. 4**, Ceramics and Glasses Ed. by The Materials Information Society, 1991.
13. R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 787-792 (1961).
14. W. D. Kingery, "Implications of Sintering Theories with Regard to Process Controls," *Transactions of the VIIIth International Ceramic Congress*, 461-471 (1960).
15. 이정훈, 유리공학, pp. 109-112. 청문각, 서울, 1996.
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, **vol. 2**, pp. 205-206, John Wiley & Sons, New York, 1976.
17. D. M. Mattox and J. H. Robinson, "Chemical Durability of Lead-Oxide-Based, Thick-Film Binder Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1189-1192 (1997).
18. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 383-389, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
19. R. J. Stokes and D. F. Evans, *Fundamentals of interfacial Engineering*, pp. 91-96, WILEY-VCH, New York, 1997.