

## 알루미나-anorthite계의 액상소결에서 MgO의 첨가가 치밀화 및 미세구조에 미치는 영향

김호양 · 이정아 · 김정주  
경북대학교 무기재료공학과  
(1999년 7월 27일 접수)

### Effects of MgO Addition on Densification and Microstructural Development during Liquid-Phase Sintering of Alumina-Anorthite System

Ho-Yang Kim, Jung-A Lee and Jeong-Joo Kim

Department of Inorganic Materials Engineering  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received July 27, 1999)

#### 초 록

알루미나-anorthite계의 액상 소결시, MgO의 첨가에 따른 미세 조직 변화 및 치밀화 거동을 조사하였다. MgO 성분이 알루미나 또는 anorthite 어느 한쪽에 첨가되더라도 알루미나 고상 입자의 이방성은 저하되었으며 동시에 알루미나의 고상 입자사이에서 서로 맞닿아 형성된 평탄한 계면 면적이 다소 증가되었다. 이에 따라 MgO가 첨가된 경우, 액상 소결 도중, 액상 유동에 따른 알루미나 고상 입자들의 재배열이 상대적으로 어렵게 되고 동시에 시편의 치밀화는 억제되었다.

#### ABSTRACT

Densification behavior and microstructural evolution during the liquid-phase sintering of alumina-anorthite system were investigated as a function of MgO addition. When MgO component was added in either alumina or anorthite glass powder, the aspect ratio of alumina grains decreased and concurrently the area of flat interface, which was formed as a result of contact solid alumina grains, rather increased. Consequently, addition of MgO component in the  $Al_2O_3$ -anorthite system brought about suppression of the rearrangement of solid grains during the liquid phase sintering, and then the densification of specimens was also retarded.

**Key word :** Alumina, Anorthite glass, Magnesia, Densification, Cs, Rearrangement

#### 1. 서 론

알루미나는 가장 널리 사용되고 있는 요업 재료 중 하나로서 지금까지 이들의 소결 도중의 치밀화 및 미세구조 제어에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 고상 소결의 경우에는 MgO를 미량 첨가함으로써 계면에너지의 이방성을 감소시키고 입계의 이동을 낮추어 기공이 입자 내로 포획되는 것을 억제함으로써 거의 완전한 치밀화를 도모할 수 있었고 그 치밀화 기구는 다양하게 제안되고 있다.<sup>1-3)</sup> 또한 알루미나 치밀화를 위해 액상 소결을 이용하기도 하는데 이때 첨가되는 소결 조제로는 anorthite, talc, kaolin 그리고 glass 등을 단독 또는 서로 혼합하여 사용하기도 한다. 이 경우 첨가된 소결 조제는

대부분 저 용점의 CaO-MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 계이며 소결 도중 액상을 형성하며, 입자의 재배열과 액상을 통한 빠른 물질 이동으로 쉽게 치밀화가 이루어진다고 알려져 있다.<sup>5,7)</sup>

이러한 액상 소결 과정은 W.D. Kingery<sup>8)</sup>에 따르면 액상 유동과 고상 입자의 재배열(liquid flow and particle rearrangement), 용해-재석출(solution-reprecipitation) 그리고 고상 골격 구조 형성(solid skeleton sintering)의 세 단계로 구분할 수 있으며 이중 첫 번째와 두 번째 단계가 액상 소결에서 치밀화 촉진에 가장 중요한 단계가 된다. 특히 고상 입자 재배열 단계는 액상이 생성된 직후 이 액상이 모세관력에 의해 고상 입자 사이로 빨려 들어갈 때 유발되는 것으로 액상 소결 전 단계에서 치밀

화 속도가 가장 빠른 것으로 알려져 있다. W.J. Huppmann<sup>10)</sup>과 R.M. German<sup>11)</sup>은 고상 입자의 재배열을 다시 두 가지로 구분하였다. 즉 다결정질(polycrystalline)의 액상 소결에서 액상 형성 직후 분리된 초기 입자들의 재배열을 고상 입자의 1차 재배열(primary rearrangement)이라 하였고, 다결정질의 계면을 액상이 침투하여 입자들을 기계로 분리시킨 후의 입자들의 재배열을 2차 재배열(second rearrangement)이라 하였다.

한편 고상 입자가 이미 강한 골격 구조를 이루고 있을 때 유발되는 고상 입자의 2차 재배열은 액상이 입계를 침투하여 일어나기 때문에 상대적으로 느리다. 따라서 액상 생성 이전에 고상 소결에 의한 상당한 치밀화가 이루어지거나 혹은 원료 분체가 강한 응집체를 형성하였을 때 치밀화 속도는 상대적으로 저하하게 된다. 이러한 이유로 액상 소결중 입자 재배열에 의해 치밀화를 촉진시키기 위해서는 충분한 액상량 이외에도 분체의 응집 정도 및 액상 생성 이전의 모상(matrix)의 치밀화 정도가 낮아야 하고 특히 고상 입자와 액상간의 이면각(dihedral angle)이 작아서 액상이 고상 입자의 입계 사이로 보다 용이하게 침투하여 개개의 입자로 쉽게 분리시키는 것이 중요하다. 소결체 내에서의 이면각은 액상-고상 계면 에너지와 고상-고상 계면 에너지의 관계에 의해서 결정되며 특히 이러한 계면 에너지들은 계의 조성에 크게 의존하게 된다.<sup>12)</sup>

W.J. Huppmann<sup>6,10,11,13)</sup> 등은 알루미늄의 액상 소결에서 다양한 액상의 조성에 대하여 고상 입자의 재배열 거동과 관련지어 치밀화 거동을 조사하였다. 알루미늄의 용해도가 낮은 액상을 사용한 경우에는 치밀화가 저하되었는데 이는 알루미늄의 용해도가 상대적으로 낮은 액상의 경우 고상 입자의 입계를 따라 액상이 용해 침투하기 어려워 고상 입자의 재배열이 상대적으로 저하되기 때문으로 해석하였다. 특히 알루미늄 액상 소결시, MgO성분이 첨가되면 시편의 치밀화는 고상 소결의 경우와는 다르게 오히려 억제되는 것을 관찰하고 이에 대한 여러 가지 가능성이 제안되었다.<sup>5,6,10,13,14)</sup> 즉, MgO가 첨가되면 알루미늄 입자의 표면 및 입계부에 스피넬(spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)상이 형성되어 입계 사이로 액상의 침투를 방해하거나 또는 MgO가 첨가되면 액상이 형성되기 이전에 알루미늄 고상 입자 성장을 촉진시켜 액상 침투 및 소결 구동력을 저하시킬 수 있기 때문으로 제안되고 있지만 지금까지 이에 대한 뚜렷한 실험적 증거는 없는 편이다.

본 실험에서는 알루미늄-anorthite 계의 액상 소결시 MgO 첨가에 따른 미세조직 변화 및 치밀화 거동을 조사하였다. MgO의 첨가는 알루미늄 고상 입자에 첨가된 경우 그리고 anorthite 조성의 glass상에 직접 첨가된 각각의 경우에 대하여 조사하였으며, 이들 각각의 시편에

서 알루미늄 고상 입자의 종횡축비(aspect ratio) 및 알루미늄 입자들이 서로 만나 이루는 계면 면적등을 조사하고 이를 시편의 치밀화와 관련지었다. 동시에 알루미늄 소결체와 액상을 접합하였을 경우, MgO첨가에 따른 액상의 알루미늄 소결체 속으로의 침투 거동도 동시에 조사하였다. 본 실험에서 알루미늄-anorthite 조성의 glass상을 모델계로 택한 이유는 이 계의 상평형 관계가 상대적으로 잘 알려져 있기 때문이다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 원료분체는 알루미늄(Sumitomo, AKP30, 99.99%, Japan), CaCO<sub>3</sub>(東洋化學), SiO<sub>2</sub>(Junsei Chem., Japan), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O(Aldrich Chemical Company Inc., 99%, Japan) 그리고 MgO(Hikotaro Shudzu, MJ-30, 99.9%, Japan)였다. 먼저 알루미늄 분체는 MgO가 첨가된 것과 첨가되지 않은 두 종류를 제조하였다. 알루미늄에 MgO를 첨가하기 위해 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액을 알루미늄에 대하여 무게비로 400 ppm 첨가한 후 이를 600°C에서 6시간 동안 열처리하였다. MgO가 첨가되지 않은 알루미늄의 경우도 위와 동일한 조건으로 처리하여 열처리 과정의 분체 특성의 변화는 배제하였다. 한편 anorthite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaO · 2SiO<sub>2</sub>) 조성의 유리를 제조하였는데 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 그리고 SiO<sub>2</sub> 분체를 1:1:2의 몰 비의 anorthite 조성으로 칭량한 후, MgO를 첨가하지 않은 경우와 2.0 wt% 첨가한 두 종류의 분체 혼합물을 각각 24시간동안 습식 혼합한 다음 900°C에서 4시간 동안 유지하여 CaCO<sub>3</sub>를 분해시킨 후, 1700°C에서 6시간 동안 가열하여 용융 후 물 속에서 급랭하였다. 동시에 MgO를 2.0 wt% 첨가한 유리도 제조하였는데, 이렇게 얻어진 anorthite 조성의 유리는 지르코니아 불을 이용하여 24시간 불밀링하여 미분쇄하였다.

시편의 조성은 알루미늄과 anorthite 조성의 유리 및 무게비로 90:10이 되도록 하였고 소결 도중 기공 형태 변화를 보다 원활하게 관찰하기 위해서 여기에 30-50 μm 크기의 구형 폴리머를 알루미늄 무게에 대하여 0.3 wt% 첨가하였다. 이들 혼합 분체는 12시간 동안 습식 혼합한 다음 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 5 wt%씩 첨가한 후 60 메쉬 체로 조립하였다. 성형은 지름이 10 mm 인 몰드에서 20 MPa의 압력으로 일축 가압 성형을 한 후 다시 120 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형(CIP)을 하였다. 성형체는 600°C에서 5시간 동안 유지하여 PVA 결합제 및 폴리머를 소각한 다음 각 소결 온도에서 2시간 동안 유지한 후 로냉하였다. 이때 승온 속도는 5°C/min, 그리고 소결 온도는 각각 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C 그리고 1700°C이었고 모든 소결을 산소 중에서

행하여 기공 속에는 모두 확산 가능한 기체로 채워지게 하였다. 이때 알루미나와 유리에 모두 MgO가 첨가되지 않은 시편을 M0, 유리에만 MgO가 첨가된 시편을 M2.0 그리고 알루미나 분체에만 MgO가 첨가된 시편은 400A로 각각 칭하였다.

한편 액상 침투를 위한 실험을 위해 알루미나 소결체를 제조하였다 각각의 알루미나 분체를 각각 120 MPa로 냉간 정수압 성형을 하여 MgO가 첨가되지 않은 시편은 1600°C에서 그리고 MgO가 첨가된 시편은 1650°C에서 2시간 동안 산소분위기에서 소결하여 두 시편의 입자 크기 및 기공률이 비슷한 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 고상 알루미나 소결체 위에 각각의 anorthite 유리 분체를 10 wt%씩 올려놓고 다시 1650°C에서 30분 동안 유지한 후 각 시편에서의 액상 침투 거동을 조사하였다.

각 분체에 대한 입도 분석은 침강법으로 입도 분석기(Shimadzu, SA-CP3)에서 조사하였는데 이 경우 각 분체는 증류수에 sodium hexameta phosphate[(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]가 0.2 wt% 첨가된 분산액을 이용하여 초음파 혼합기로 잘 분산시킨 후 측정하였다. 성형 밀도는 시편 치수 측정 방법으로 그리고 소결 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 동시에, 소결한 시편을 분쇄하여 X선(Material Analysis and Characterization, M03XHF)을 이용하여 상분석을 하였다. 각 시편의 미세 조직 관찰을 위해 저속 다이아몬드 절단기로 수직 절단하고 연마한 다음 각 소결온도보다 100°C 낮은 온도에서 10분간 열부식 하였다. 미세 조직은 주사전자현미경(SEM; JEOL, JSM-5400, Japan)으로 관찰하였고 선형 교차법(linear-intercept method)<sup>15)</sup>으로 평균 입자 크기, 입자의 종횡비(aspect ratio) 및 두 개의 알루미나 입자가 서로 만나 이루는 평평한 제면의 면적<sup>16)</sup>을 각각 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 본 실험에 사용된 분체들의 입도 분포, 평균 입경 그리고 폴리머의 형태를 동시에 나타내었다. (a)는 침강법으로 측정된 알루미나와 유리 분체들의 평균 입자 크기 및 분포를 나타낸 것인데 알루미나 분체의 경우는 MgO 첨가 유무에 관계없이 모두 평균 입경은 0.33 μm로 측정되었고 입도 및 분포의 특성 또한 동일한 것으로 나타났다. Anorthite 조성의 유리 분체의 경우, 평균 입자 크기는 MgO가 첨가되지 않은 경우는 4.89 μm 그리고 MgO가 첨가된 경우는 5.04 μm으로 비슷하게 측정되었고 입자 크기 분포 또한 서로 유사한 분포를 보였다. 그런데 유리 분체의 경우가 알루미나 분체에 비하여 평균 입자 크기는 15배 이상 크며 동시에 입도 분포

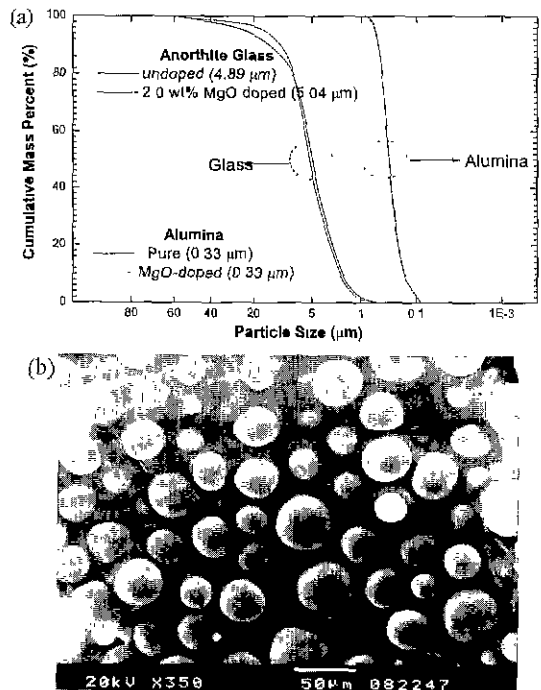


Fig. 1. (a) Particle size distribution of alumina and glass powder and (b) SEM micrograph of polymer used in this study.

도 상대적으로 넓은 것으로 나타났다. (b)는 기공의 모양을 제어하기 위해 첨가된 폴리머 분체의 주사전자현미경 사진으로서 완전한 구형을 가지며 크기는 30 μm에서 50 μm 사이에 존재하였다.

Fig. 2는 알루미나에 10%의 anorthite 조성의 유리를 첨가한 시편을 각각의 소결 온도에서 2시간 소결 했을 때의 겉보기 밀도 변화를 나타낸 것이다. 알루미나-유리 혼합체의 성형 밀도는 사용된 알루미나 및 유리 분체의 종류에 관계없이 모두 2.13±0.02 g/cm<sup>3</sup>의 동일한 값을

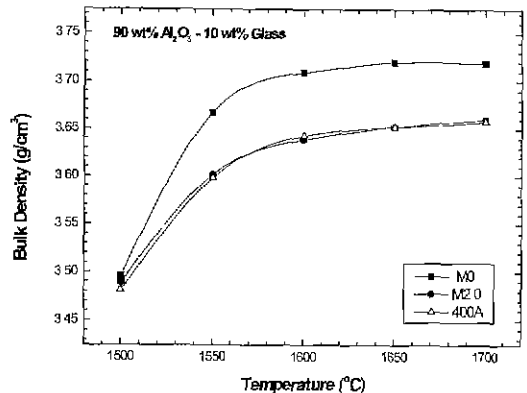


Fig. 2. Variation of bulk density of alumina-glass specimens as a function of sintering temperature.

나타내었다. 1500°C에서 소결한 경우, M0, M2.0 및 400A 시편에서 소결 밀도가 각각  $3.50 \pm 0.01$ ,  $3.49 \pm 0.01$  및  $3.48 \pm 0.02$  g/cm<sup>3</sup>를 나타내어 MgO 첨가 방법이나 첨가 유무에 관계없이 비슷한 치밀화 거동을 보이고 있다. 반면 1550°C에서 소결 했을 때는 M0의 경우  $3.67 \pm 0.01$ , M2.0 및 400A의 경우  $3.60 \pm 0.01$ 과  $3.60 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup>의 밀도값을 보여 MgO가 첨가된 경우가 상대적으로 낮은 치밀화를 나타내었다 소결 온도를 증가시켜 1700°C에서 소결하는 경우에는 M0의 경우  $3.72 \pm 0.01$  그리고 M2.0 및 400A는  $3.66 \pm 0.01$  및  $3.66 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup>를 각각 나타내어 1550°C 이상의 소결 온도에서는 소결 온도에 관계없이 MgO가 첨가된 시편의 경우가 상대적으로 낮은 치밀화 거동을 보였다. 알루미늄-*anorthite* 이성분계의 경우, 공정온도는 1547°C로 알려져 있는데<sup>[7,18]</sup> 1500°C에서 소결한 경우는 액상 생성 이전의 온도이기 때문에 시편은 고상 소결에 의해 치밀화 되는 단계로 고려된다. 그런데 1550°C이상에서 소결 하였을 때는 액상 소결이 유발되었을 것으로 믿어지는데 모든 시편에서 1500°C에서 1550°C사이의 상대적으로 빠른 치밀화는 이로서 설명 가능하다. 그런데 액상 소결이 유발된 1550°C이상의 온도에서 MgO가 첨가된 시편의 경우 전반적으로 치밀화 정도가 낮은 것에 대하여서는 단순히 액상 생성 문제로만 해석하기에는 무리가 있다. 왜냐 하면 일반적으로 MgO의 경우 *anorthite* 조성의 유리에서는 망목 수식제로 작용하기 때문에<sup>[7,18]</sup> 이 경우 유리의 융점 및 점도를 낮출 수 있기 때문에 단순히 액상 생성만 고려하게 되면 MgO가 첨가된 경우가 오히려 치밀화 속도가 빨라야 되기 때문이다.

Fig. 3은 1550°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진으로 (a)는 M0 (b)는 M2.0, 그리고 (c)는 400A의 경우를 각각 나타낸 것이다. 모든 시편에서 30 μm 이상의 커다란 기공이 관찰되었는데 이는 인위적으로 첨가한 폴리머가 분해되어 사라지면서 남긴 기공으로 믿어지며 그 크기 또한 첨가된 폴리머와 거의 일치하는 것으로 나타났다. 동시에 커다란 기공 주위에 불균일한 모양의 작은 기공들도 관찰되었는데 이는 큰 사이즈의 유리 입자들이 소결 도중, 액상을 형성한 후 치밀화 된 알루미늄 기지상 속으로 모세관력에 의해 빨려 들어가고 남은 자리거나 성형시 공극이 액상 형성시 포획되어 생성된 것으로 추정된다.<sup>[9]</sup> 또한 이때의 소결 온도인 1550°C는 알루미늄-*anorthite* 이성분계의 공정점인 1547°C보다 다소 높은 온도이기 때문에 각진 알루미늄 결정립 사이에서 액상 형성을 확인할 수 있었다

Fig. 4는 1650°C에서 2시간 동안 소결한 각각의 시편들의 미세구조 사진이다 (a)의 M0의 경우, 즉 MgO가 첨가되지 않은 시편은 1550°C에서 소결 하였을 때 관찰

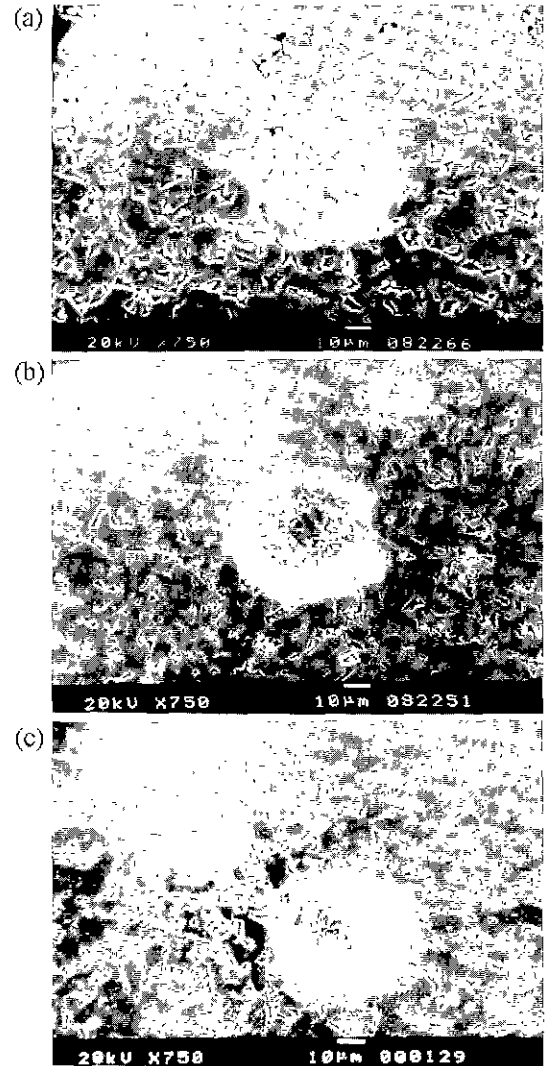


Fig. 3. SEM micrographs of (a) M0, (b) M2.0, and (c) 400A specimens sintered at 1550°C for 2 h.

되었던 크고 둥근 기공들은 시편 전체를 통하여 거의 완전히 소멸되어 보이지 않았다. 반면, (b)의 M2.0과 (c)의 400A의 경우, 즉 MgO가 액상 또는 알루미늄 고상에 각각 첨가된 경우에는 기공의 형태는 다소 불규칙해졌지만 여전히 큰 기공이 관찰되었으며 큰 기공 주위의 작은 기공들도 계속 존재하고 있음을 알 수 있다. 평균 입자 크기는 M0는  $13.8 \pm 1.7$  μm, M2.0은  $13.6 \pm 2.1$  μm 그리고 400A의 경우는  $14.1 \pm 2.3$  μm로서 각각 측정되어 거의 유사한 것으로 나타났다

Fig. 5는 동일한 시편을 1700°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 미세구조 사진으로 (a)는 M0의 경우인데 완전 치밀화 상태에 도달하였고 각진 알루미늄 결정립들이

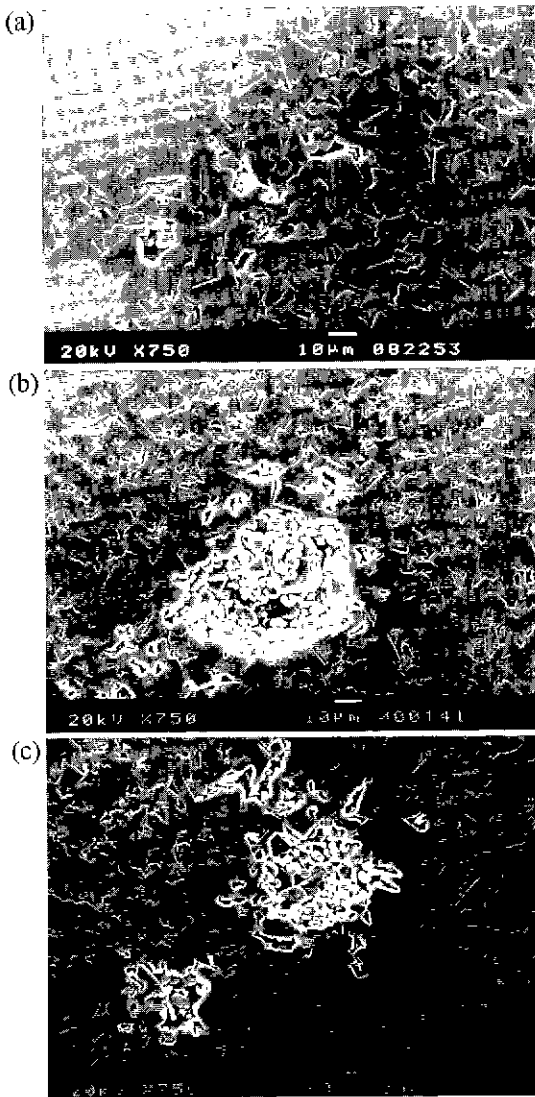


Fig. 4. SEM micrographs of (a) M0, (b) M2.0, and (c) 400A specimens sintered at 1650°C for 2 h.

액상 속에 균일하게 분포되어 있는 전형적인 액상 소결체의 미세조직을 나타내었다. 반면 (b)와 (c)에 나타낸 MgO가 첨가된 시편들은 1650°C 이하의 소결온도에서 나타나던 커다란 기공들이 상당량 수축하여 그 크기가 20 µm 정도로 변화하였지만 여전히 잔류기공들이 존재함을 알 수 있다. 각 경우 point counting 방법으로 측정된 액상 분율은 15.1±0.5, 15.3±0.3 그리고 14.7±0.3%으로 측정되어 MgO첨가에 관계없이 거의 동일한 것으로 나타났다. 또한 이 경우의 기공 채움은 소결이 진행됨에 따라 결정립 성장과 동시에 액상과 고상 입자의 혼합물이 유동에 의해 채워지는 것으로 판단되었

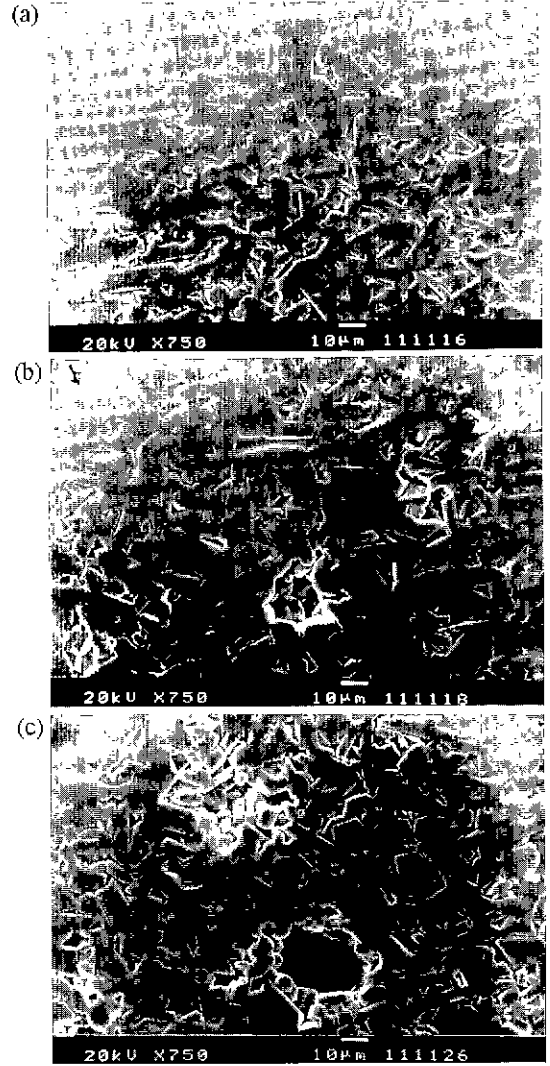


Fig. 5. SEM micrographs of (a) M0, (b) M2.0, and (c) 400A specimens sintered at 1700°C for 2 h.

다.<sup>20,21)</sup> 일반적으로 금속계의 액상 소결에서는 액상의 점도가 상대적으로 낮기 때문에 액상만의 유동으로 기공을 채우고 액상풀(pool)을 형성하는 경우가 많지만 세라믹스 계에서 유리의 경우, 상대적으로 점도가 높기 때문에 액상 유동에 따라 고상 입자도 동시에 유동하여 기공을 채운 것으로 믿어진다.<sup>20,21)</sup>

Fig 6은 1600°C에서 소결된 시편을 분쇄하여 X선 회절 분석을 행한 결과를 나타낸 것이다 X선 분석 결과, MgO 첨가에 관계없이 코린덤(corundum, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 피이크 이외의 2차상의 피이크는 전혀 관찰되지 않았다. G.J. Yurek등<sup>11)</sup>은 알루미나를 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO계 액상에 용해시킬 경우, MgO의 양이 5 wt% 이하로 첨가

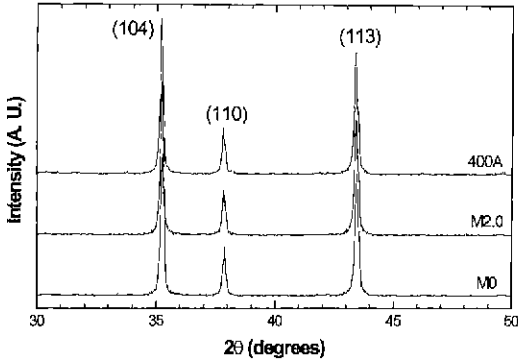


Fig. 6. X-ray diffraction profiles of alumina-glass specimen-sintered at 1600°C for 2 h.

되었을 때는 스피넬과 같은 계 이상이 생성되기 어려운 것으로 보고하였다. 따라서 본 실험에서도 첨가된 MgO의 양이 5 wt%를 크게 밑도는 소량이기 때문에 스피넬 등 계 이상 생성이 불가능하고, 본 실험에서 사용된 조성의 경우에는 알루미나-glass의 두 상만 존재하는 것으로 평가되었다. 그림으로 나타내지는 않았지만 모든 소결 온도에서 동일한 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다.

Fig. 7은 소결된 시편들에 대한 소결 온도에 따른 알루미나 결정립의 종횡축비(aspect ratio)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 종횡축비는 결정립의 가장 긴 길이를 가장 짧은 길이로 나눔으로써 정의되며, 종횡축비가 1일 때는 입자의 모양이 등방형일 경우이고 1보다 더 큰 입자는 비등축성임을 나타낸다. 1550°C에서 소결한 경우의 결정립의 종횡축비는 즉 MgO 첨가가 없는 경우인 M0 시편은 1.9±0.1 그리고 M2.0 및 400A와 같이 MgO가 첨가되는 경우 종횡축비의 값은 둘 다 1.5±0.1로 나타나 MgO가 첨가됨에 따라 종횡축비가 감소하는 것으로

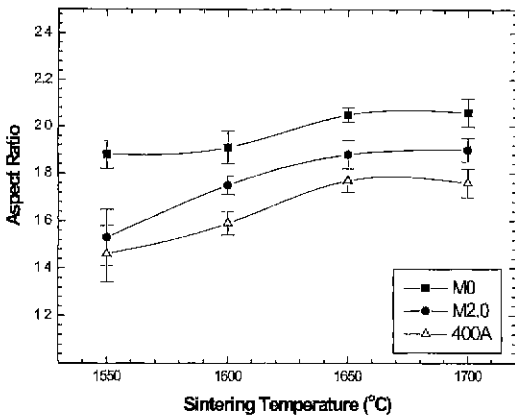


Fig. 7. Variation of aspect ratio of alumina grains as a function of sintering temperature.

나타났다. 1700°C에서는 M0시편은 2.1±0.1 그리고 M2.0 및 400A 시편의 경우 각각 1.8±0.1 및 1.8±0.1로 나타났다. 따라서 어떤 경우든지 MgO가 첨가된 경우가 MgO가 첨가되지 않은 경우보다 결정립의 비등축성의 정도가 감소함을 알 수 있다. 알루미나의 고상 소결 시 미량의 MgO가 첨가되면 알루미나의 계면에너지 이방성 및 계면 이동도를 감소시켜 치밀화를 향상시키고 균일한 결정립 성장이 일어난다는 것은 잘 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> 뿐만 아니라 알루미나-anorthite 액상 소결 시에도 소량의 MgO의 첨가는 균일한 결정립 성장을 유도하는 것으로 보고되고 있다.<sup>6,7)</sup> 결국 첨가된 MgO는 알루미나의 계면에 흡착되어 입계 또는 표면 에너지의 이방성을 감소시키는 역할을 하며 이에 따라 종횡축비가 감소한 것으로 해석되었다

Fig. 8에는 MgO 첨가 및 소결 온도에 따른 알루미나 고상 입자가 서로 만나 평탄한 계면을 형성하였을 때의 계면 면적의 분율(C<sub>s</sub>)을 나타내었다. 여기서 평탄 계면의 분율을 구하는 것은 contiguity<sup>18)</sup> 측정 방법과 동일하였는데 contiguity에서의 입계 면적 대신에 알루미나 고상 입자간 이루어진 평탄 계면을 그리고 액상-고상 계면은 고상 입자가 액상 pool에 노출되어 있는 계면으로 각각 대입하였다. 이는 주사 전자 현미경으로 관찰한 미세 조직에서는 입계 사이에 액상 필름이 존재하더라도 입계와 실제 구분이 어렵기 때문이었다. MgO가 첨가되지 않은 M0 시편의 경우, C<sub>s</sub>값은 1550°C에서 0.33±0.01 그리고 1700°C에서는 0.17±0.02로 감소하였다. MgO가 첨가된 M2.0 및 400A의 경우는 1550°C에서 0.41±0.02, 0.39±0.02를 나타내었고 1700°C로 온도가 높아지면 그 값이 각각 0.24±0.02와 0.25±0.02를 나타내었다. 모든 시편에서 소결 온도가 증가함에 따라 이 값이 감소하고 있으

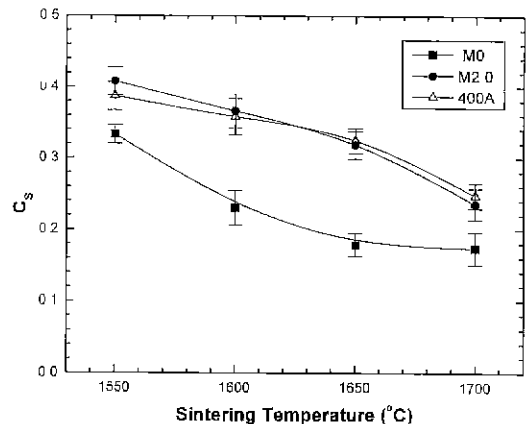


Fig. 8. Variation of C<sub>s</sub> of alumina grains as a function of sintering temperature

며, 특히 MgO가 첨가되지 않은 시편의 경우, 전 온도영역에서 MgO가 첨가되지 않은 시편에 비하여 상대적으로 낮은 값을 나타내고 있다.

한편 이러한 고상 입자 사이의 계면 평탄화 거동은 계면이 입계를 형성하는 경우와 이들 계면에 액상 필름이 존재하는 두 가지 경우로 고려된다. 먼저 계면이 입계를 형성하는 경우에는 이 값은 액상-고상 계면 에너지와 고상-고상 계면 에너지의 비에 의하여 결정되며 고상-고상 계면 에너지가 낮을수록 액상-고상 계면 에너지가 높을수록 증가하게 된다. 특히 계면 에너지의 온도 의존성이 계면 구조의 엔트로피 값에 의해 결정되는 것을 고려할 때 계면 구조상 엔트로피 값이 높은 액상-고상 계면이 온도 상승시, 보다 큰 값으로 계면 에너지가 저하하게 되고 이에 따라 소결 온도를 증가시키는 경우 이들 값이 감소한 것으로 믿어진다.<sup>23)</sup> 또한 MgO가 첨가되는 경우 이들 값이 증가한 것 또한 MgO의 편석에 의해 입계 에너지를 저하시킨 것으로 해석할 수 있다. 그러나 실제 Heuer 등<sup>24)</sup>의 보고에 따르면 이와 유사한 조성의 소결체에서 광범위한 투과 전자 현미경 미세 조직 조사를 통해 몇몇 저각 계면을 제외하고는 대부분 액상이 존재함을 보인 바 있어 본 실험에서는 이를 계면이 입계로만 이루어져 있다고 가정하기에는 무리가 있다.

반면 고상 입자 사이의 평탄 계면이 액상 필름으로 구성되어 있을 경우에는 첫째, 액상량이 충분치 못한 경우 모세관 힘에 의해 입자가 contact flattening이 일어나거나 둘째, 액상 속에서 반 데르 발스 힘에 의해 입자들이 서로 당기는 힘이 커질 경우에도 이러한 계면의 평탄화는 유발 될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>25)</sup> 본 실험에서와 같이 MgO가 미량 첨가되는 경우, 액상량의 변화는 심하지 않을 것으로 고려되며 따라서 고상 입자들이 액상 속에서 반 데르 발스 힘에 의해 응집되는 과정에 계면 평탄화가 유발된 것으로 추정되지만, 현재 이에 대한 명확한 증거는 없는 편이다.

Fig. 7 및 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 알루미나-anorthite 조성 glass를 액상 소결한 경우, MgO 첨가 방법에 관계없이 MgO가 첨가되는 경우, 알루미나 입자의 종횡축비는 감소하고  $C_v$  값은 증가하였다. 일반적으로 액상 소결시 입자의 종횡축비가 큰 경우, 입성장 도중 액상이 유동할 수 있는 길(path)을 크게 하기 때문에 액상 유동이 보다 용이하게 한다.<sup>23)</sup> 동시에  $C_v$  값이 낮은 경우, 액상 유동에 따른 고상 입자의 재배열이 보다 쉬울 것으로 믿어진다. 이에 따라 액상 유동에 따른 고상 입자의 재배열이 촉진되기 때문에 고상 소결시와는 달리 알루미나-anorthite계 액상소결에서는 MgO가 첨가되지 않은 경우가 오히려 치밀화도가 증가되는 것으로 생각되었다.

한편, Fig. 9에는 알루미나 소결체 위에 anorthite 유

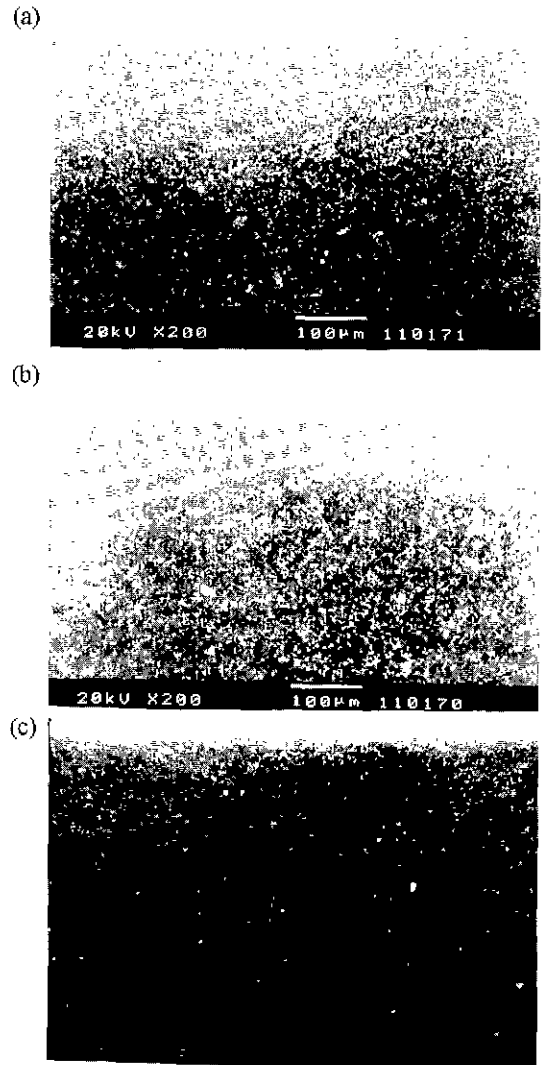


Fig. 9. Vertical cross sections of (a) pure alumina-anorthite glass, (b) pure alumina-2.0 wt% MgO doped anorthite glass, and (c) 400ppm MgO doped alumina anorthite glass specimen after penetration of glass at 1650°C for 30 min.

리분체를 두고 1650°C에서 30분간 열처리할 때 액상이 알루미나 시편 속으로 침투하는 거동을 나타내었다. 사용된 알루미나 소결체의 경우 MgO가 첨가되지 않은 시편은 1600°C에서 그리고 MgO가 첨가된 시편은 1650°C에서 2시간 소결하여 입자 크기는 각각  $4.11 \pm 0.36 \mu\text{m}$ ,  $4.04 \pm 0.23 \mu\text{m}$  그리고 밀도는 둘다 99.1%의 비슷한 시편을 사용하여 액상 침투에 영향을 줄 수 있는 입자 크기 및 밀도 효과를 제거하였다 (a)는 소결체와 유리 분체 모두 MgO가 첨가되지 않은 시편으로 열처리 도중 액상 침투가 약 300  $\mu\text{m}$ 까지 다량 이루어진 것을 알 수

있다. 반면 MgO가 첨가된 유리를 사용한 (b)나 MgO가 첨가된 알루미나 소결체를 이용한 (c)의 경우, 모두 그림에서 나타난 바와 같이 액상의 침투 깊이는 미미하고 그 침투량도 상대적으로 매우 적은 것을 알 수 있다. 이로써 알루미나-anorthite 유리의 액상 소결에 있어서는 MgO 첨가가 알루미나 입자의 중형축비를 감소시키고 동시에  $C_s$ 를 증가시키기 때문에 액상의 유동은 억제되고 결과적으로 시편의 치밀화가 억제되는 효과를 나타낸 것으로 믿어졌다.

#### 4. 결 론

알루미나-anorthite계의 액상 소결시 MgO 성분은 따른 시편의 치밀화 거동을 조사하였다. MgO를 첨가하는 경우, MgO 첨가 방법에 관계없이 알루미나 고상 입자의 중형축비를 감소시키고 동시에 고상 입자의 평탄 계면의 분율( $C_s$ )이 증가되었다. 이에 따라 알루미나-anorthite계 액상 소결에서는 MgO 첨가에 따라 액상 유동에 따른 고상 입자의 재배열이 어려워 치밀화가 억제된 것으로 해석하였다. 동시에 이는 알루미나 소결체에서의 액상 침투 실험에서도 MgO가 첨가된 경우 알루미나 소결체 속으로의 액상 침투가 상대적으로 어려웠는데 이 또한 동일한 이유로 설명되었다.

#### REFERENCES

1. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "A History of the Role of MgO in the Sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," 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.
2. P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries during Final-Stage Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(7), 332-338 (1964)
3. 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-C-24 (1985).
4. 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), 1241-1244 (1989).
5. P. L. Flaitz and J. A. Pask, "Penetration of Polycrystalline Alumina by Glass at High Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(7), 449-455 (1988).
6. M. Sprissler, W. A. Kaysser, J. Huppmann and G. Petzow, "Influence of MgO on Liquid Phase Sintering and Solid Phase Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," pp.312-326, in *Science of Ceramics*, Vol. 10, Ed. by H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1980.
7. W. A. Kaysser and 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).
8. W. D. Kingery, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase: I, Theory," *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 301-306 (1959).
9. W. D. Kingery and M. D. Narasimhan, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase: II, Experimental," *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 307-310 (1959).
10. W. J. Huppmann, S. Pejovnik, and S. M. Han, "Rearrangement during Liquid Phase Sintering of Ceramics," pp.233-240, in *Materials Science Research*, Vol. 11, Processing of Crystalline Ceramics, Ed. by H. Palmour III, R. F. Davis, and T. M. Hare, Plenum press, New York, 1978.
11. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, pp.225-312, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
12. D. R. Clark, "The Wetting and Dewetting of Grain Boundaries," pp 567-576, *Materials Science Research*, Vol. 21, in *Ceramic Microstructures' 86 - Role of Interfaces*, Ed. by J. A. Pask and A. G. Evans, Plenum Press, New York, 1987.
13. S. Pejovnik, D. Kolar, W. J. Huppmann and G. Petzow, "Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Presence of Liquid Phase," *Science of Sintering*, **10**(2), 87-95 1978.
14. K. H. Sandhage and G. J. Yurek, "Indirect Dissolution of Sapphire into Silicate Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(6), 478-489 (1988).
15. E. E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Reading MA 1970
16. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, pp.256-258, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1996.
17. G. A. Rankin and F. E. Wright, in *Phase Diagram for Ceramists*, Fig. 633, p220, Ed. by E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, and M. K. Reser. American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1964
18. D. S. Buist, B. Jackson, I. M. Stephenson, W. F. Ford, and J. White, "The Kinetics of Grain Growth in Two-phase (Solid-Liquid) Systems," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64**(4), 174-192 (1965).
19. M. Nakahara, Y. Hashizuka, Y. Kondo, and K. Hamano, "Behavior of Talc in Formation of Cordierite Ceramic," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(1), 18-22 (1994).
20. O. J. Kwon and D. N. Yoon "Closure of Isolated Pores in Liquid Phase Sintering of W-Ni." 127-133, *Inter. J. Powder Metall. Powder Tech.*, **17** (1981).
21. J. J. Kim, B. K. Kim, B. M. Song, D. Y. Kim, and D. N. Yoon, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores During the Liquid-Phase Sintering of MgO-CaMgSiO<sub>4</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 734-737 (1987).
22. J. J. Kim and M. P. Harmer, "Infiltration of Glass Melts into Fully Dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO Ceramics," *J. Am.*



- Ceram. Soc.*, **81**(1), 205-208 (1998)
23. D. P. WoodRuff, *The Solid-Liquid Interface*, pp.21-31  
Cambridge University Press, London, 1973
24. C. A. Powell-Dogan and A. H Heuer, "Microstructure  
of 96% Alumina Ceramics: I, Characterization of the  
As-sintered Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(12),  
3670-3676 (1990).
25. T. M. Shaw and P. R. Duncombe, "Forces between Alu-  
minum Oxide Grains in a Silicate Melt and Their Effect  
on Grain Boundary Wetting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**  
(10) 2495-2505 (1991).