

첨가된 알루미늄 분말의 산화가 알루미나 소결에 미치는 영향 (I. 공기중, 1350~1550°C에서)

박정현 · 안주삼 · 김해두
연세대학교 요업공학과
(1983년 1월 26일 접수)

The Effect of Al Powder as an Additive on the Sintering of Al_2O_3

(I. In air, 1350~1550°C)

Jeong-Hyun Park, Zou-Sam Ahn and Hai-Doo Kim

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received Jan. 26, 1983)

ABSTRACT

The main object of this study is to investigate the effect of Al powder as an additive on the sintering of calcined alumina comparing with that of calcined alumina alone.

The degree of Al oxidation is calculated by measuring the weight increase during the firing. Water absorption, bulk density, and compressive strength of the Al_2O_3+Al system at each temperature are compared with those of Al_2O_3 alone.

The Al_2O_3+Al system shows better physical properties than Al_2O_3 alone and it seems, by the SEM observation, that the fine oxidized Al particles (fine Al_2O_3 particles, submicron unit) fill the interstices of the original Al_2O_3 particles, and thus result in the well-close-packed arrangement of the particles.

1. 서 론

이러 요업재료중 알루미나(Al_2O_3)의 중요성은 세삼 강조할 필요가 없을 정도이며, 고온물성, 고경도, 유용한 전기적 성질, 화학적 내침식성 등은 알루미나의 우수성을 확실히 해주고 있다.

알루미나에 알루미늄을 첨가한 계는 이미 저자들¹⁾에 의해 발표되었으며, 전보문에서는 용융알루미나(fused alumina)인 WA (white alundum) 분말에 30w/o의 시약급 Al 분말을 첨가하여 1350°C에서 1500°C까지 50°C 간격으로 소성하여 물성실험 및 SEM(주사전자현미경)관찰을 행하였다. 물성실험 결과 WA 단미의 소결 경우보다 30 w/o의 Al을 첨가한 경우가 압축강도 등의 여러 물성이 더 우수하게 나타났으며, 이는

SEM 관찰을 통해 WA 입자들 간의 미약한 결합뿐만 아니라 WA 입자 사이의 산화된 알루미늄층(미세한 Al_2O_3)에 의한 것임을 보고하였다. 본 실험에서는 Al_2O_3-Al 계의 소결에 대한 체계적인 연구를 위해 용융알루미나 대신 용도가 더욱 다양한 하소알루미나(calcined alumina)를 사용하였으며, Al이 산화되는 과정은 SEM 관찰을 통해 설명하였다.

2. 실험

2-1. 출발물질

본 실험에서 사용한 물질로는 CT-999 calcined alumina (평균입경, 63 μm)와 시약급 Al 분말이다. 이들의 화학분석치가 Table 1에 제시되었다.

Table 1. Chemical Analysis of CT-999 Alumina and Al powder quoted from their product data.

CT-999*	
% Al ₂ O ₃	99.3
% SiO ₂	0.03
% Fe ₂ O ₃	0.03
% Na ₂ O	0.5
% Ig. loss	0.1
Al powder†	
% Al	99.3
% Si	0.5
% Cu	0.05
% Fe	0.6
% As	0.00005

*GIULINI W. GERMANY

†KANTO JAPAN

2-2. 시편제작 및 소성

예비실험 결과 CT-999 에 Al 이 다량 첨가되면 Al 이 용출되는 현상을 나타내므로 Al 이 용출되지 않는 최대 첨가량을 9 w/o 로 정하였다. 지름이 11.2mm 인 hardened steel die 에서 1,760kg/cm² 의 성형압으로 시편을 제작하였으며, MoSi₂ 발열체를 이용하여 1350°C 에서 1550°C 까지 50°C 간격으로 공기중에서 200°C/hr 의 속도로 가열하였으며, 각 온도에서의 유지시간은 각각 3시간으로 하였다.

2-3. Al 분말의 산화실험

Al 이 산화되는 정도를 알아보기 위해 400°C 에서부터 1,200°C 까지 200°C 간격으로 가열(O hr soaking) 한 후 각 온도에서의 무게증가를 측정 (0.1 mg 단위) 하였으며, 또한 X-ray 회절분석 및 SEM 관찰도 행하였다.

2-4. 물성측정

소성된 시편의 흡수율과 부피비중은 KSL 3114에 의하여 측정하였으며, 소성 선수축율은 버니어캘리퍼스 (20 μm 단위)를 사용하여 6회 측정 평균치를 구하였으며, 압축강도는 KSL 3115에 근거하여 Universal Testing Machine 을 이용하여 측정하였다.

2-5. SEM 관찰

Al 이 첨가됨에 따른 물성의 변화를 입자모양 및 전체적인 입자배열과 관련, 설명하기 위해 SEM 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Al 분말의 산화실험

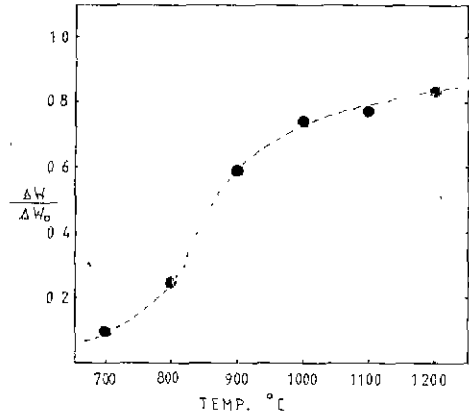
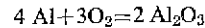


Fig. 1. The variation of ΔW/ΔW₀ for the specimen of 0 hr soaking at each temperature.

Al 이 공기중에서 완전 산화됐을 경우의 반응식은 다음과 같다.



즉 4 Al 이 3O₂ 와 완전 반응했을 때에는 1.8895 배의 무게증가가 발생하게 된다. 따라서 산화정도는 무게가 증가하는 정도를 측정함으로써 알아볼 수 있다. 본 실험에서는 증발량이 없다는 가정하에 다음식을 이용하여 각 온도에서의 산화정도를 측정하였다. (Fig. 1)

$$\frac{\Delta W}{\Delta W_0} = \frac{\text{측정한 무게증가}}{\text{이론적 무게증가}}$$

각 온도에서 가열된 시편들의 X-ray 회절분석 결과 (Fig. 3), 1200°C 에서는 Al Peak 가 전혀 보이지 않음

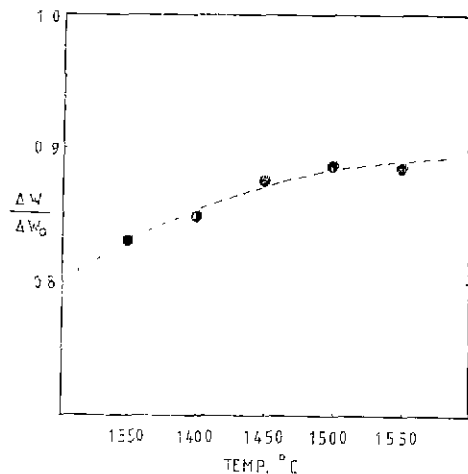


Fig. 2. The variation of ΔW/ΔW₀ for the specimen of 3 hrs soaking at each temperature.

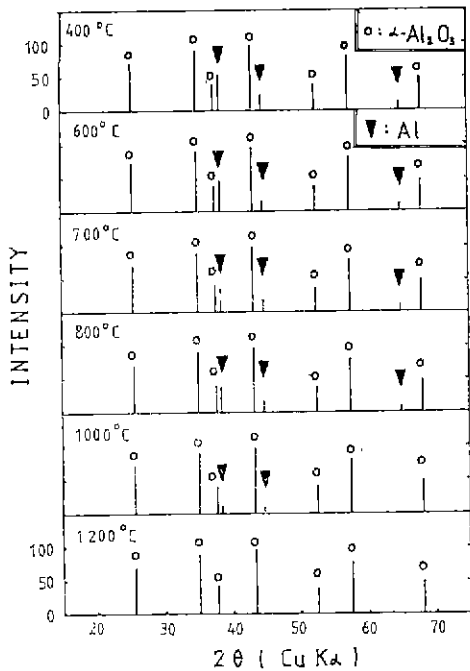


Fig. 3. The X-ray patterns for the specimen of 0 hr at each temperature.

을 알 수 있다. 그러나 1350°C와 1550°C 사이에서 소성한 시편들에 대한 산화정도를 측정한 결과(Fig. 2), 1200°C 이상에서도 약간씩의 산화가 일어남을 알 수 있으며 이는 1200°C 이상에서도 X-ray 회절분석으로는 검출되지 않는 미소한 양의 Al이 남아있다는 것을 의미한다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 800°C와 1000°C 사이에서 Al의 산화가 급격히 진행됨을 알 수 있으며, 이는 산화된 Al의 표면에 균열이 발생하여 O₂가 확산되어 들어가기 시작하기 때문으로 사료된다.

각 온도에서의 SEM 사진은 Fig. 4와 같다.

3-2. 물성실험

CT-999 단미와 CT-999에 9w/o Al을 첨가한 시편에 대한 각 온도에서의 흡수율 및 겔보기비중 값이 Fig. 5, 6에 나타나 있다. 각각의 특성은 온도가 증가함에 따라 직선적으로 변함을 알 수 있으며, CT-999 단미의 경우보다 9w/o의 Al을 첨가한 경우가 부피비중이 높았고, 흡수율은 낮았다.

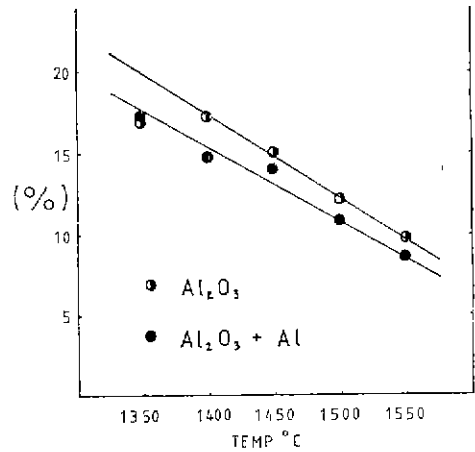
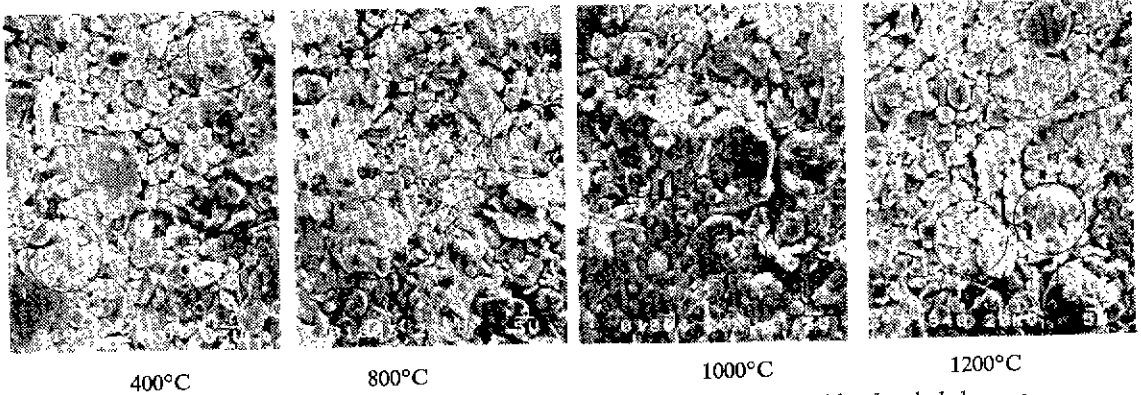


Fig. 5. The water absorption after sintering for 3 hrs at each temperature.



*The gradual oxidation of Al with increasing temperature can be observed by the circled areas.
Fig. 4. SEM photos of the specimen heated at each temperature for 0 hr.

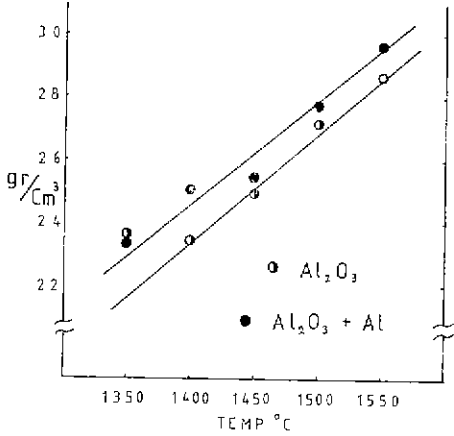


Fig. 6. The variation of bulk density after sintering for 3 hrs at each temperature.

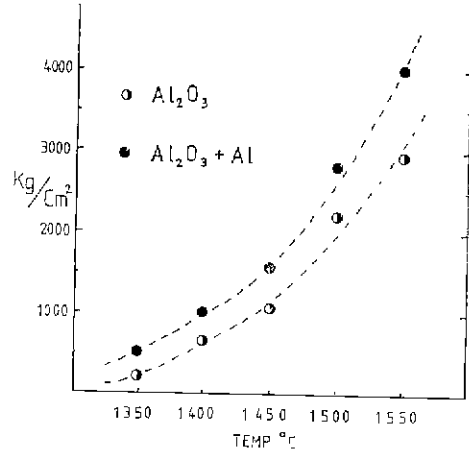


Fig. 8. The compressive strength after sintering for 3 hrs at each temperature.

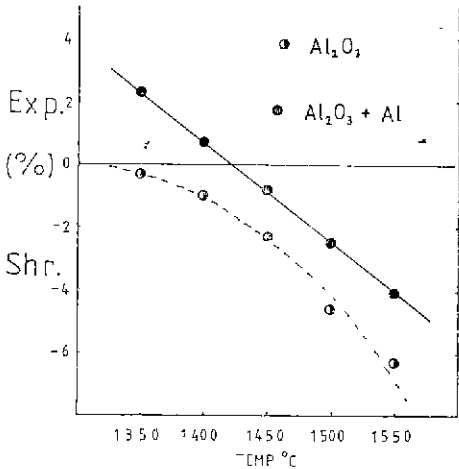


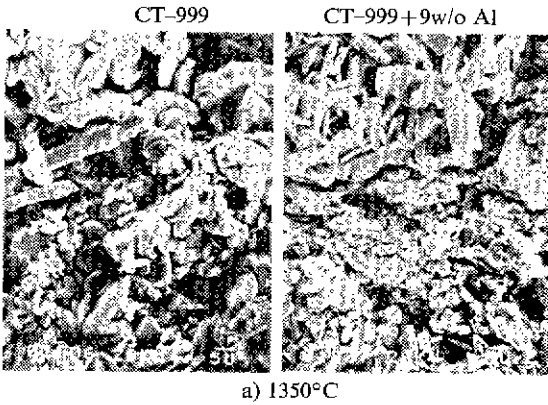
Fig. 7. The linear shrinkage after sintering for 3 hrs at each temperature.

또한 이들의 각 온도에서의 소성선수축율을 측정하여 Fig. 7과 같다. CT-999 단미의 경우는 온도가 증가함에 따라 소결효과가 증가하여 $y = -x^2$ 의 선을 따라 수축율이 증가하나 9w/o의 Al을 첨가한 경우는 적절적으로 빈함을 알 수 있다. 이는 1350°C와 1550°C 사이에서도 미량의 Al 분말의 산화가 계속되고 있음을 보여주고 있는 것으로 생각된다.

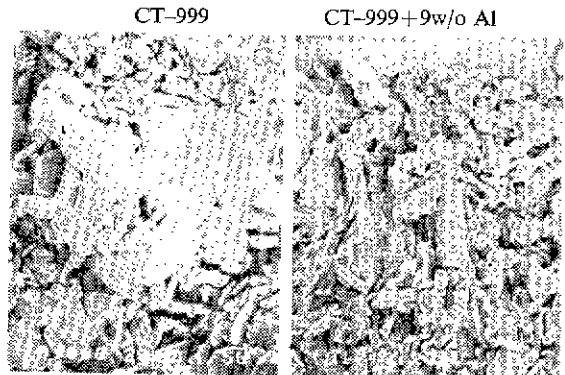
Universal Testing Machine을 사용하여 측정된 압축강도결과는 Fig. 8과 같이 CT-999 단미보다 9w/o Al을 첨가한 경우 강도가 더 우수하였으며 1550°C, 3 hrs.의 경우 9w/o Al을 첨가한 시편의 압축강도는 4.000 kg/cm²를 나타내고 있다.

3-3. 미세구조의 변화

각 온도에서 소성한 시편들에 대한 SEM 사진은 Fig. 9와 같다. 1350°C에서 소성한 CT-999 단미의 경우는 아주 낮은 압축강도를 나타냈는데 이는 CT-999의 입



a) 1350°C



b) 1400°C

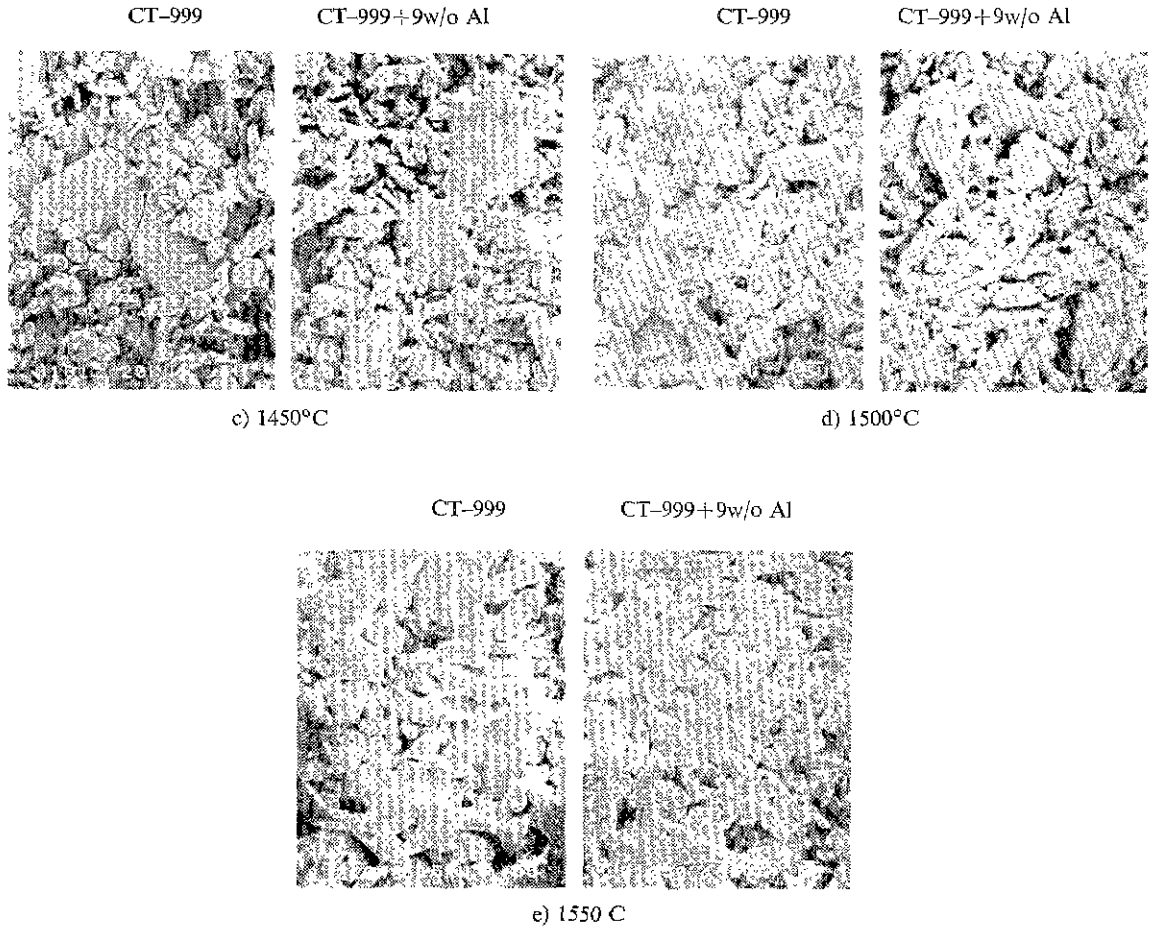


Fig. 9. SEM photo for the specimen sintered at each temp. for 3 hrs.

자모양, 즉 거의 육각관상, 과도 관련이 있다고 하겠다. 즉 이러한 육각관상의 입자들은 그들의 표면에너지가 작기 때문에 상대적으로 소결효과도 작을 것으로 생각된다. 그러나 9w/o의 Al을 첨가한 경우는 매우 미세한 부분이 훨씬 많이 나타나 있는 것을 알 수 있다. 1400, 1450, 1500, 1550°C에서 각각의 경우에 대해 소성한 시편들의 SEM 사진을 관찰해 본 결과 입자들의 배향이 서로 다른 점을 알 수 있으며, 특히 1550°C에서 9w/o의 Al을 첨가한 시편을 소성한 경우 입자크기가 미세한 산화된 Al이 원래의 Al_2O_3 입자들 사이에 끼어 아주 밀하게 충전된 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. (Fig. 10)

4. 결 론

CT-999 담미의 소결 경우보다 9w/o의 Al을 첨가한

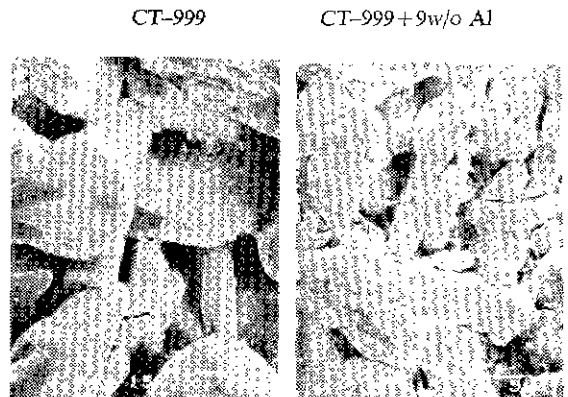


Fig. 10. SEM photo of the specimen sintered at 1550°C for 3 hrs. ($\times 5,000$)

경우가 물성이 더 우수하게 나타났으며, 이는 고온에서 Al이 산화되면서 submicron 단위의 미세한 Al_2O_3 입자로 변하여 전체적으로 입자들이 아주 밀하게 충전되기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Jeong-Hyun Park, Zou-Sam Ahn, and Hai-Doo

Kim, "A Study on Alumina Sintering through the Oxidation of Al powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19** (3) pp. 179-186 (1982)

2. W. C. Sleppy, "Oxidation of Molten High-Purity Aluminum in Dry Oxygen," *J. Electrochemical Soc.*, **108** (12) pp. 1097-1102 (1961)

*본 연구를 위하여 기꺼이 원료를 제공하여 주신 두산산업 백승관씨께 감사의 뜻을 표한다.