

알루미나의 소결 중 CaO 불순물이 미세구조에 미치는 영향

김상섭 · 백성기

포항공과대학 재료·금속공학과

(1991년 9월 19일 접수)

Effects of CaO Impurity on Microstructural Evolution during Sintering of Alumina

Sangsub Kim and Sunggi Baik

Department of Materials Science and Engineering Pohang Institute of Science and Technology

(Received September 19, 1991)

요 약

초고순도 알루미나(>99.999%)에 미량의 CaO 불순물을 첨가하여 "clean" 상태에서 소결 후 미세구조 변화를 관찰하였고, MgO의 첨가가 이에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 불순물이 배제된 순수한 알루미나에서는 소결성이 매우 낮게 나타났으며, 균일한 미세구조가 형성되었다. CaO가 첨가되면 입자크기 및 입제이면각 분포가 넓어지고, facet 면이 발달된 기공이 발생하였다. 반면에 CaO가 존재하더라도 MgO가 함께 첨가되면 그 분포들은 다시 좁아지고 구형의 기공이 형성되는 등 균일한 미세구조가 형성되었으며, 소결성이 급격히 증가하였다. 이러한 결과들은 Ca 이온이 알루미나의 입체 및 표면에 이방적으로 편석함으로써 불균일한 미세구조를 유발시키며 MgO는 이러한 Ca의 이방적 편석을 억제시킴을 나타낸다.

ABSTRACT

The effect of CaO impurity on the microstructural evolution during the sintering of ultrapure alumina(>99.999%) was studied under "clean" firing conditions. The sinterability of undoped alumina was low, but its microstructure was maintained uniform. In the case of CaO-doped alumina, the distribution of grain size and that of grain boundary dihedral angle became wider, and faceted pores observed frequently. When MgO was doped in addition to CaO, the sinterability increased drastically and the uniform microstructural characteristics resumed. This study suggests that the effect of CaO is to induce inhomogeneous microstructures presumably by anisotropic segregation to grain boundaries and pore surfaces, and that MgO suppresses the anisotropic segregation of Ca.

1. 서 론

고밀도의 알루미나 소결체를 얻기 위해서 알루미나 분말의 순도에 관계없이 소량의 MgO(<0.1 wt%)를 첨가하여 함은 잘 알려져 있는 사실이다¹⁻¹⁸⁾. 특히 잔류 기공을 완전히 제거하여 이론밀도를 얻어야 하는 투광성 알루미나의 제조에 있어서는 적어도 99.99% 이상의 고순도 알루미나 분말에 MgO 혹은 MgO+ZrO₂²⁹⁾, MgO+Y₂O₃³⁰⁾ 등의 소결조제를 소량 첨가하여야 가능하다. 이러한 고순도 알루미나는 소결조제 첨가없이 소결최종단계(final stage of sintering)에서 급격한 이상입자

성장(abnormal grain growth)이 일어나 입체와 분리된 잔류기공이 결정입자 내부에 다수 존재하는 미세구조를 얻게되어 이론밀도에 도달할 수 없다. 반면에 수백 ppm 정도의 미량의 소결조제가 첨가된 경우에는 입체와 잔류기공간의 분리가 억제되어 비교적 빠른 입체확산을 통해 기공의 완전제거가 가능하다.

흥미있는 사실은 MgO 등의 소결조제의 역할에 대해서 많은 모델이 제시되어 왔으나 아직도 명확한 결론을 얻지 못하고 있다는 것이다. 현재까지 제시되었던 모델 및 문제점을 정리하면 다음의 세가지로 요약될 수 있다. 첫째는 solid solution model^{1,8,9,11)}로서 MgO가 Al₂O₃에

고용됨으로서 산소공공(oxygen vacancy)을 크게 증가시키고, 결국은 확산속도를 증가시킴으로 소결속도를 입자성장속도에 비해 크게 증가시킨다는 것이다. 그러나 이 모델이 제시된 이후 MgO의 첨가가 입자크기/밀도의 궤적(grain size/density trajectory)에 거의 영향을 주지 못함이 실험적으로 밝혀지게 되어^{17,19,20)} 이 모델은 의문시 되고 있다. 둘째는 입계편석모델^{2-4,11,13,16,17,19,20,22,24)} (grain boundary segregation model)로서 MgO가 결정 입자 내부보다는 주로 입계에 편석하여 소결최종단계에서 입자성장속도를 억제함으로써 이상입자성장을 억제한다는 주장이다. 이를 뒷받침하기 위해 MgO 함유 소결체의 입계에 Mg의 존재를 확인하기 위한 많은 실험이 이루어져 AES, XPS, STEM 등의 다양한 분석기기가 사용되었으나 Mg의 입계존재를 확인하는 데는 실패하였다²¹⁻²⁶⁾. 한가지 흥미로운 사실은 거의 대부분의 경우 입계에 Mg 대신에 항상 Ca가 검출되었고, 간혹 Si의 존재가 확인되곤 하였다^{12,17)}. 특히 Ca 이온의 경우 이온반경이 Mg 이온보다 크기 때문에 입계편석에 의한 입계이동속도를 낮추는데 더 효과적인 것으로 추측되나 실제 CaO는 효과적인 소결첨가제가 되지 못한다. 셋째는 가공표면 편석모델^{10,28,30)} (surface segregation model)로서 이는 Heuer에¹⁰⁾ 의해 처음 제기되었다. Mg가 잔류기공 표면에 편석하여 표면확산속도를 증가시킴으로 기공의 이동도를 높인다는 주장이다. 설사 입계성장이 크게 이루어지더라도 잔류기공이 움직이는 입계를 따라 이동할 수 있게 되어 입계확산을 통해 기공의 완전소멸이 가능하다는 것이다.

1979년에 표면석출 모델¹⁰⁾이 제시된 이후 이를 뒷받침하기 위한 몇 가지의 실험이 시도되었다. Burke 등은¹⁰⁾ MgO가 표면확산속도를 증가시킨다면 특히 소결초기 및 중간단계에서 입자조대화(coarsening)속도에 차이를 줄 것이라는 데 착안하여 소결 시간 및 온도에 따른 표면적의 변화를 살펴보았는데 MgO가 별 영향을 주지 못함을 발견하여 표면석출 모델이 정당화될 수 없다고 결론지었다. 그러나 가장 중요한 소결최종단계의 고립기공(isolated pore)에 대한 관찰이 불가능한 것이 문제점으로 지적되어 질 수 있다. 다음은 Harmer 등에²³⁾ 의한 MgO가 고용된 단결정을 이용한 표면확산속도의 측정 실험을 들 수 있다 MgO가 고용된 경우에 MgO가 고용되지 않은 경우에 비해서 표면확산속도가 약 4배 가량 증가하는 것이 관찰되었으나 이는 MgO에 의한 알루미늄 입계이동속도의 감소라움이 약 50배 가량됨에 비추어 상대적으로 덜 중요한 것으로 결론지어지고 있다.

반면에 Baik 등은¹¹⁻⁴⁴⁾ MgO 및 CaO가 고용되어 있는

단결정을 이용하여 승은 중에 Mg 혹은 Ca 이온이 여러 방향의 단결정 표면에 편석되는지 여부를 실험적으로 관찰하였다. 흥미있는 결과로 Mg의 경우 (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면에 1300℃ 이상에서 상당한 량의 편석이 관찰되었으나 Ca의 경우에는 (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 2)면에는 편석되나 (0001)면에는 편석되지 않는 이방성을 보여주고 있음이 발견되었다. 아울러 초고온도 알루미늄에 미량의 MgO, CaO를 첨가하여 소결하였을 경우에 Ca의 입계편석이 매우 강하게 나타나나 그 정도가 매우 불균일하였고 반면 MgO가 같이 첨가된 경우에는 Ca의 입계편석 농도가 매우 균일하게 나타나는 것이 발견되었다²⁶⁾.

이상의 실험결과는 알루미늄 소결에 있어 MgO의 역할에 관한 또 하나의 가능성을 제시한다. 즉 지금까지 관찰된 고온도 알루미늄에서의 이상입자성은 알루미늄 출발물질에 미량 존재하고 있는 CaO, SiO₂, Fe₂O₃ 등의 불순물에 의해서 발생되며 MgO 역할은 이러한 불순물의 영향을 제거하거나 혹은 최소화한다는 데 있다는 가설이다. Handwerker 등이²¹⁾ 이미 MgO의 역할은 미량 잔존하는 SiO₂의 고용도를 증가시킴으로 소결 중 과도한 액상생성을 방지한다는 모델을 제시한 바 있으며, Harmer 등은²³⁾ 액상이 잔류하는 입계를 주의깊게 관찰한 결과 MgO가 포함된 경우에 wetting 및 nonwetting 입계의 이동도 차이가 최소화되어 균일한 미세구조를 형성한다고 보고를 하고 있어 위의 가설이 어느 정도 타당하다고 여겨진다. 그러나 이를 명확히 규명하기 위해서 위에 제시된 몇가지 미량의 불순물이 각각 알루미늄 소결에 어떠한 영향을 미치며 MgO는 각각 이에 대해서 어떠한 역할을 하는지 보다 상세하게 조사할 필요가 있다.

따라서 본 연구의 목적은 상용 알루미늄에 흔히 존재하는 여러가지 불순원소 중에서 매우 강한 입계편석 경향을 보이는 CaO의 미량첨가에 따라서 알루미늄 소결 중 미세구조 변화를 관찰하고 MgO의 첨가가 이에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하는데 있다. 다른 불순물, 예를들면 SiO₂, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O 등의 존재를 철저히 배제하여 CaO만의 영향을 관찰하기 위해서 초고온도 알루미늄(>99.999%)를 사용하였으며, 특히 소결 중에 주변에서 불순물이 혼입하는 것을 철저히 방지하는 실험방법을 채택하여 CaO 및 CaO+MgO의 영향만을 관찰할 수 있도록 세심한 노력을 하였다.

2. 실험방법

실험에는 99.999% 이상의 순도를 가진 α alumina 분

말을 사용하였다. 평균입자크기는 0.3 μm 정도였고 상당히 응집되어 있는 분말이었다. 재조회사에서 제시한 데이터에 의하면 총 양이온 불순물이 10 wt·ppm 이하로 Na, Ca, Si, Fe, Cu 이온 등이 각각 1 wt·ppm 이하로 규정되어 있다. 이를 확인하기 위해서 ICP 분석을 실시하였으나 각각의 함량이 모두 검출한도(detectability limit)인 1 ppm 이하로 나타났다.

CaO와 MgO를 원자비로 각각 Ca/Al=100 ppm, Mg/Al=300 ppm이 되도록 첨가하였다. 이를 위해 calcium nitrate, magnesium acetate, nanopure water를 사용하여 표준용액을 만든 다음 이의 적정량을 알루미나에 첨가하는 방법을 사용하였다. 이렇게 준비된 슬러리를 ultrasonic probe를 사용하여 혼합시킨 다음, vacuum oven에서 건조하였다. CaO와 MgO를 첨가하지 않은 순수한 분말도 미세구조에서 초기조건의 일치를 위해 nanopure water를 이용하여 같은 방법으로 처리하였다.

건조된 분말은 불순물의 혼입을 방지하기 위해서 분쇄공정을 생략하였으며, 60°C에서 5일 정도 천천히 건조하여 분말의 단단한 응집을 최대한 방지하고자 했다. 이렇게 하여 준비된 분말을 금속 die에서 1차 성형하고 200 MPa의 압력으로 등방성형(CIP)한 다음 성형 중에 시원표면에 부착되었을 가능성이 있는 불순물을 제거하기 위해서 sapphire plate를 이용하여 표면 1 mm 정도를 제거하였다.

소결은 텅스텐 발열체료를 사용하여 아르곤 가스를 흘려주면서 시행하였다. 소결 중 휘발성 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 1600°C에서 10시간 열처리한 고순도 알루미나 보트에 준비된 성형체를 넣고 같은 조성의 초고순도 알루미나 분말로 충전하였고, 소결하는 알루미나 분말의 조성에 따라 각각 개별적인 보트를 사용했다. 상온에서 1000°C까지는 5°C/min의 속도로 승온시키고, 1000°C에서 30분 유지하여 하소한 다음 1750°C까지 20°C/min의 속도로 승온시켜 1시간 유지하였다.

소결한 시편은 20 μm의 diamond plate에서 거칠제 연마한 다음 6, 3, 1, 0.25 μm의 순서로 diamond paste를 이용하여 미세연마하였다. 이를 1600°C에서 30~60분 정도 thermal etching한 후에 미세구조를 관찰하였다. 이때 순수한 알루미나일 경우가 더 긴 시간이 필요하였다. 미세구조는 SEM*을 사용하여 관찰하였고, 평균입자 크기는 image analyzer*를 사용하여 결정하였다. 입계이면각(grain boundary dihedral angle)은 SEM 미

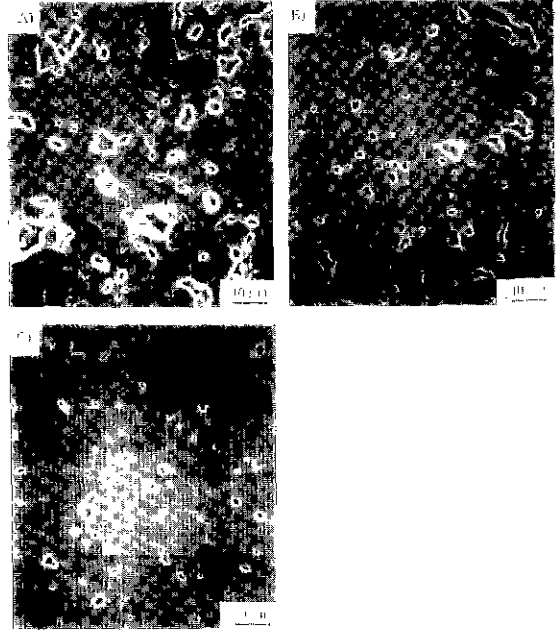


Fig. 1. Cross-sectional microstructures of A) pure, B) CaO doped, C) CaO-MgO doped ultra-purity alumina after sintering at 1750°C for 1 h.

세구조 사진에서 100개의 3-gram junction을 선택하여 tangent line을 그린 다음 그 선 사이의 각을 측정하여 결정하였다.

3. 실험결과

Fig 1은 각각 순수한 알루미나인 경우(A), CaO를 100 ppm 첨가한 경우(B), CaO 100 ppm과 MgO 300 ppm을 함께 첨가한 경우(C)로서 1750°C에서 1시간 소결했을 때의 미세구조를 나타낸다. 순수한 알루미나의 경우는 비교적 균일한 미세구조를 보이는 반면 치밀화가 타 경우에 비해 가장 낮았으며, 크고 불규칙한 형태의 second generation pore²⁰⁾들이 많이 존재함을 보여준다. CaO가 첨가된 경우에는 순수한 알루미나의 미세구조와 비교해서 치밀화가 더 진행되어 큰 기공들이 상당히 소멸되었다. 여기서 흥미로운 것은 이상입자성장은 아직 일어나지 않았으나 기공-입계분리(pore-boundary separation)에 의한 고립기공이 다수 관찰된다는 것이다. Handwerker 등은²¹⁾ 고순도 알루미나를 소결했을 때 이상입자성장이 일어나지 않은 경우에도 고립기공이 많이 존재하는 것을 보고한 바 있는데 이는 본 실험결과와 유사하다. 반면에 CaO와 MgO를 같이 첨가한 경우에는

*AKP 5N, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan

*Model S-170, Hitachi, Japan

*LULEX 500, NIRECO, Japan

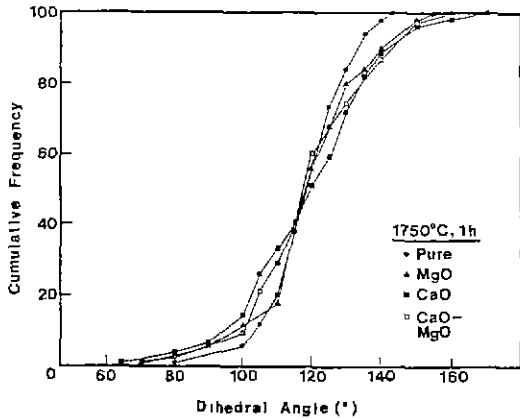


Fig. 2. Grain size distribution of pure, CaO and CaO-MgO doped ultra-purity alumina.

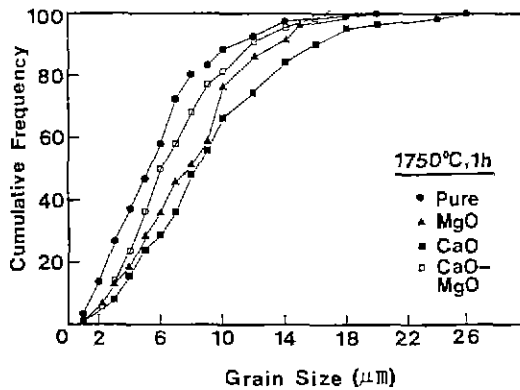
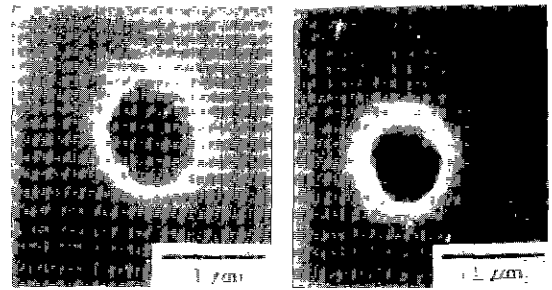


Fig. 3. Grain boundary dihedral angle distribution of pure, CaO and CaO-MgO doped ultrapurity alumina.

가장 균일한 미세구조를 보인다. 치밀화도 가장 많이 진행되어 순수한 경우나 CaO를 첨가한 경우에 관찰되는 큰 기공은 없으며 고립기공도 초미분말의 불균일성을 감안하면 거의 무시할만한 정도이다. Archimedes 원리를 이용하여 이 시편들의 상대밀도를 측정할 결과 각각 (A) 90%, (B) 92%, (C) 97%로서 CaO가 첨가된 경우 오히려 순수한 경우보다 다소 높은 최종밀도를 보여준다.

Fig. 2은 Fig. 1의 미세구조에 대해서 입계이면각(grain boundary dihedral angle) 분포를 측정할 결과이다. 입계이면각은 입계에너지에 따라서 결정되는데 시편이 무작위로 절단된다고 간주하면 입계에너지가 등방성을 갖고 있는 경우 평균 120°의 이면각을 가져야 하며, 입계에너지의 이방성이 클수록 그 분포는 넓어지게 될 것이다. 순수한 알루미늄에서 그 분포가 가장 좁으며,

Pure



100CaO



100CaO-300MgO

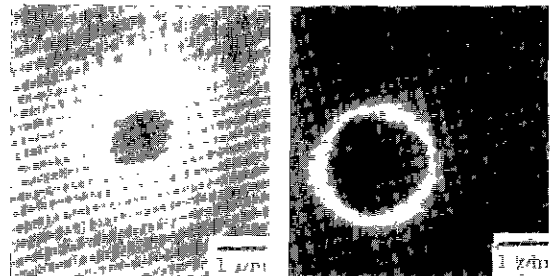


Fig. 4. Shapes of isolated pores in pure, CaO doped and CaO-MgO doped ultra-purity alumina after sintering at 1750°C for 1h.

CaO를 첨가하면 그 분포가 넓어지고 여기에 MgO를 같이 첨가하면 다시 좁아지는 결과를 보여주고 있다. 이는 순수한 알루미늄에 CaO가 첨가되면 입계에너지가 입계의 질정방향에 따라서 차이가 심화되는 이방성이 증가하기 때문이며, 이는 또한 Ca가 알루미늄 입계에 불균일하게 편석을 한다는 실험결과와 유사함을 알 수 있다²⁶⁾.

Fig. 3은 Fig. 1에서 보여준 미세구조에 대하여 입자크기분포를 측정할 결과이다. 순수한 분말에 비해서 CaO를 첨가하면 입자크기분포가 현저하게 넓어지고, CaO에 MgO를 같이 첨가하면 그 폭이 다시 좁아진다. Cummu-

lative frequency가 50일 때를 평균입자크기로 간주하면 각각 5, 8.5, 6 μm 로 CaO를 첨가했을 때 평균입자가 가장 크게 나타나는 결과를 보여주고 있다. 지금까지 불순물이나 혹은 MgO같은 첨가제가 입자성장을 억제하는 역할이 있는 것으로 알려진 것에 비추어 본다면 매우 흥미로운 결과이다.

Fig. 4는 입자내부에 고립된 기공을 확대하여 보여주고 있다. 순수한 알루미나에서는 거의 완전한 구형에 가까운 모양을 나타내고 있으며, CaO가 첨가되었을 때는 특정 면이 발달한 faceting 현상을 보여준다. CaO에 MgO가 같이 첨가된 경우 faceting 현상이 다시 없어지며 구형에 가까운 형태가 대부분이었다. 열적평형상태에서 기공의 모양으로부터 표면에너지의 결정방향에 따른 변화를 예측할 수 있다. 이는 표면의 결정방향에 따른 표면에너지의 변화, 즉 γ -plot에서 각 cusp에 수직인 선의 연결이 평형모양을 결정하기 때문이다. 이때 표면에너지가 결정면의 방향에 관계없이 일정하다면 구형의 기공이 형성될 것이며, 특정방향의 표면에너지가 다른 면과 비교해서 훨씬 낮은 값을 갖게 되면 그 면이 특별히 발달하여 faceting이 된다. 순수한 알루미나에서 구형의 기공이 생기는 것은 알루미나 자체의 결정면에 따른 표면에너지 차이가 기공의 facet를 유발시킬 만큼 크지 않다는 것을 나타낸다. 이 사실은 Fig. 2의 입제이면각 분포에서 순수한 알루미나의 경우 그 분포가 가장 좁다는 결과와 일치한다. CaO가 첨가되면 관찰된 대부분의 기공이 잘 발달된 facet를 보여주는 것으로 비추어 Ca의 이방적편석으로 인하여 표면에너지의 이방성이 심화되었음을 유추할 수 있다. 반면 MgO의 첨가로 구형의 기공이 다시 형성되는 것으로 보아 Mg가 Ca에 의한 표면에너지 차이를 제거하거나 최소화하였음을 시사하고 있다.

4. 고찰

4.1. 순수한 알루미나(Pure Alumina)

상용의 순수한 알루미나 소결 및 미세구조에 관한 지금까지의 연구결과에 의하면 초기분말에 함유되어 있는 액상형성 불순물이 불균일한 미세구조 및 이상입자 성장을 유발하는 것으로 보고되고 있다^{13,18,21,22}. Harmer 등은¹³ 액상형성 불순물이 극히 적게 함유된(Si<10, Ca<0.5 wt·ppm) 고순도 알루미나 분말을 hot pressing하여 기공이 완전히 제거된 이론밀도의 소결체를 만든 다음 열처리해서 입자성장 과정을 관찰한 결과 균일한 미세구조가 형성됨을 보고하였다. 이 결과를 상압소결의 최종단계에서 발생하는 기공-입체분리와 이상

입자성장 현상에 직접적으로 최대 적용시키기에는 문제가 있으며, 만약 불순물이 배제된 순수한 알루미나일 경우 균일한 미세구조가 형성된다면 소결조제를 첨가하지 않고서도 이론밀도의 소결체를 제조할 수 있으나 이는 문제가 남게 된다.

본 실험결과에 의하면 액상형성 불순물을 완전히 배제한 경우 입제이면각 및 입자크기가 매우 균일한 양상을 나타내어 Harmer 등의¹³ 실험결과와 유사하였다. 이는 corundum 결정의 구조적인 이방성이 미세구조의 이방성을 유발할 수 있을 정도의 제면에너지 차이를 가져오지 않음을 보여준다.

그러나 문제는 순수한 알루미나 소결체의 미세구조가 매우 균일함에도 불구하고 소결밀도가 낮다는 것이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 오히려 CaO를 첨가한 경우보다 낮은 밀도를 보여주고 있는데, 이는 균일한 미세구조의 형성이 고밀도의 소결체를 얻기 위한 조건을 완전히 만족시키지 못함을 시사한다. CaO 혹은 MgO가 첨가된 경우에 최종밀도가 증가하는 실험결과로 미루어 이러한 첨가제가 알루미나에 일부 고용되어 산소공공을 증가시키거나 또는 입제에 상당량 잔존하여 체적 혹은 입자확산계수를 현저하게 증가시킴으로 소결속도 즉 기공의 제거속도를 향상시키는 것으로 판단된다. CaO나 MgO의 알루미나에 대한 고용한계에 대해서는 아직 명확하게 알려져 있지 않으나 일부 CaO와 MgO는 알루미나와 같이 소결온도에서 액상을 형성하여 소결을 크게 촉진하였을 가능성도 배제할 수 없다.

4.2. CaO 첨가영향

이미 서론에서 Ca 이온은 매우 강한 알루미나 입체 편석 경향을 갖고 있으며, Mg 이온보다 크기 때문에 입체편석에 의한 입제이동속도를 낮추는데 더 효과적인 것으로 추측되나 실제 CaO는 효과적인 첨가제가 되지 못한다는 실험적 결과를 설명하였다.

순수한 알루미나의 미세구조에서 입제이면각의 분포가 Fig. 3에 보인 바와 같이 120°를 중심으로 가장 좁다는 사실은 알루미나 결정 자체의 구조적인 이방성으로 인한 입제에너지의 차이가 입제이면각의 분포가 지대한 영향을 줄만큼 크지 않다는 것을 시사한다. 즉 불순물이 편석되지 않은 순수한 알루미나만으로 형성된 입제의 입제에너지는 거의 등방적이라는 것이다. 그러나 CaO가 첨가될 경우에는 입제이면각의 분포가 넓어지게 되는데 이는 CaO의 첨가로 인하여 입제에너지의 불균일이 유발되었음을 나타낸다. 결국 순수한 알루미나에 CaO가 첨가되면 등방성의 입제에너지를 갖는 상황에서 입제내

에 존재하는 Ca 이온은 소결 중 열역학적으로 안정한 자리인 입계로 이동하여 편석하게 되는데 이때 Ca의 편석이 입계에 따라 편석 정도가 다른 이방적 편석을 하게 됨으로서 등방성의 입계에너지가 이방적으로 변화된다고 생각된다.

본 실험결과 초고순도 알루미늄에 CaO만 첨가된 경우에 입계 및 표면에너지의 이방성이 현저히 증가하며, 따라서 매우 불균일한 입자형태 및 크기분포를 가져옴을 발견하였다. 또한 최종밀도가 CaO 첨가에 의해서 다소 증가하는 결과를 종합하여 CaO의 영향에 대해서 다음과 같은 해석이 가능할 것이다. 즉 Ca의 강한 입계편석 경향에도 불구하고 CaO가 효과적인 소결조제가 되지 못하는 이유는 Ca의 이방적편석에 있다고 판단할 수 있다. 이를 뒷받침할 수 있는 근거로는 첫째, sapphire를 이용한 표면편석 실험에서¹⁴⁾ Ca의 편석이 결정면에 따라 차이가 많이 나는 이방적편석(anisotropic segregation)임을 확인한 것, 즉 Ca가 (1012), (1010)면에는 상당량 편석하지만 (0001)면에는 전혀 편석하지 않았다는 결과를 들 수 있다. 둘째, 초고순도 알루미늄 소결체의 입계편석 AES 실험에서³⁶⁾ Ca의 편석 정도가 매우 불균일하며, MgO가 같이 첨가되면 그 불균일 정도가 매우 완화된다는 사실을 들 수 있다.

따라서 CaO가 첨가되면 Ca는 입계에 이방적으로 편석하여 입계에너지의 불균일을 심화시키며, 결국 입계 이면각 분포 및 입자크기 분포의 불균일성을 더욱 크게 하는 현상을 보여주는 것으로 판단된다. 아울러 Fig. 4에서 보여준 고립기공에서도 CaO가 첨가되면 facet 면이 크게 발달하는 사실도 같은 이유로 설명되어질 수 있다.

Grest 등은⁴⁵⁾ 이방적 입계에너지(anisotropic grain boundary energy)를 가진 입자의 입자성장에 대한 컴퓨터 모사(computer simulation) 실험을 시행하여, 입계에너지 이방성이 클수록 입자가 성장함에 따라 입자 크기 분포가 넓어지고 아울러 이면각 분포도 넓어짐을 보고하였다. 입자크기 분포의 확대는 몇개의 큰 입자가 주위의 작은 입자를 소모하여 자라는 것을 의미하며, 이러한 현상이 가속되어 이상입자성장이 유발된다. 아울러 Yan 등은⁴⁶⁾ 입계에너지의 차이가 입계이동도(grain boundary mobility) 차이를 초래하며 이것이 소결이 진행함에 따라 입자크기 분포를 넓게 만들고 궁극적으로는 이상입자의 성장을 유도할 수 있음을 컴퓨터 모사로 확인하였다.

4.3. MgO 첨가효과

CaO의 존재에도 불구하고 MgO를 같이 첨가하면

Ca의 이방적편석에 기인한 입계에너지와 입계이동도의 불균일성이 최소화된다는 사실은 Fig. 2~4에서 잘 확인되고 있다. 특히, CaO 첨가에 기인한 입계이면각 분포의 확대가 MgO 첨가로 그 분포가 다시 좁아지는 사실은 Mg가 Ca의 불균일편석에 기인하는 입계에너지의 불균일성을 완화한다는 설명에 대한 좋은 증거가 될 수 있다. Handwerker 등은²⁴⁾ 99.99% 순도의 고순도 알루미늄에 MgO를 첨가하여 입계이면각 분포를 조사한 결과 MgO가 함유된 것이 그렇지 못한 순수한 알루미늄보다 그 분포가 좁다는 것을 보고하였다. Handwerker 등의 실험에 사용된 MgO가 첨가되지 않은 순수한 분말은 그 순도를 고려해 볼 때 본 실험에서 100 ppm CaO가 첨가된 경우와 상응한다고 간주할 수 있으므로 handwerker 등의 보고는 Fig. 2의 결과와 일치한다고 할 수 있다. 이러한 결과들은 위에서 언급한 Baik 등의²⁶⁾ 보고, 즉 미량의 CaO와 MgO가 함유된 초고순도 알루미늄 소결체의 입계편석 AES 실험결과 Ca의 편석이 매우 불균일하며, MgO가 같이 함유된 경우 그 불균일 정도가 크게 완화된다는 보고와 일치하는 것이다.

Ca의 악영향을 Mg가 어떠한 기구로 억제하는지에 대한 자세한 이유는 규명되지 않았지만 두가지 모델이 제시되었다. 첫째는 Hamer 등이¹³⁾ 제시한 것인데 선택적으로 Ca는 “general” 입계에 Mg는 “special” 입계에 편석하여 Ca의 이방적 편석으로 인한 차이를 완화한다는 모델이다. 둘째는 Baik 등이²⁶⁾ 제시한 모델인데, 이는 Ca와 Mg가 입계의 적당한 편석차리를 서로 경쟁적으로 차지하려고 할 때 Ca보다는 Mg이온의 크기가 Al이온 크기에 더 가깝기 때문에 Mg 이온의 이동이 Ca 이온의 이동보다 빠를 것이므로 소결시 온도를 올림에 따라 Mg 이온이 Ca 이온보다 빨리 이동하여 입계 및 기공에 먼저 편석하고 일단 Mg 이온이 편석하면 Ca 이온은 Mg 이온과 같은 극성이어서 전기적인 반발력 때문에 편석이 억제된다는 것이다.

이온의 개면 편석에는 이온의 charge, size, mixing enthalpy 등이 복합적으로 연관되어 나타나는 현상이기 때문에 위의 두 모델에 대한 사실여부는 현재로서는 판단할 수 없으며, Ca의 이방적 편석 경향을 Mg가 어떠한 기구로 억제하는지에 대한 보다 자세한 연구가 필요하리라 판단된다.

본 실험을 통해서 MgO의 역할은 CaO의 영향과 연계하여 조사하였으나 순수한 알루미늄에 MgO가 단독으로 존재하는 경우의 MgO 역할에 대해서 조사하는 것은 매우 중요한 과제로 남게 된다. 이에 관한 주요 연구 결과는 추후에 발표할 예정이다.

5. 결 론

초고순도 알루미나 소결체의 미세구조 및 미량의 CaO와 MgO를 첨가하여 얻은 미세구조를 비교 관찰하여 본 결과 다음의 결론들을 얻을 수 있었다.

첫째, 불순물이 완전히 배제된 초고순도 알루미나의 소결 중 미세구조는 매우 균일한 입자형태 및 분포를 보여주었다.

둘째, 초고순도 알루미나는 미량의 불순물이 함유된 경우에 비해서 소결성이 떨어졌으며, 비록 균일한 미세구조를 형성한다 할지라도 여전히 소결조제가 필요함을 나타내었다.

셋째, CaO는 소결도중 입계 및 기공의 특정면에 이방적으로 편석하여 입계이면각 및 입자크기 분포를 넓게 하고, facet가 발달된 기공을 만들어 불균일한 미세구조를 유발하는 영향을 보여준다.

넷째, MgO는 Ca의 입계 및 표면 이방적 편석을 억제하여 입계이면각 및 입자크기 분포를 좁게 하고, 기공의 faceting을 방지하여 균일한 미세구조를 형성하게 함으로서 소결성 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. R.L. Coble, "Transparent Alumina and Method of Preparation," U.S. Pat., No. 3026210, 1962.
2. R.L. Coble, "Sintering of Crystalline Solids. II, Experimental Test of Diffusion Models in Porous Compacts," *J. Appl Phys.*, **32**(5), 793-799 (1961).
3. P.J. Jorgensen and J.H. Westbrook, "Role of Solute Segregation at Grain Boundaries During Final stage Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(7), 332-338 (1964).
4. N.A. Haroun and D.W. Budworth, "Effects of MgO, ZnO, and NiO on Grain Growth in Dense Alumina," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **69**(2), 73-79 (1970).
5. I.D. Prendergast, D.W. Budworth, and N.H. Brett, "Densification and Grain Size Control in Alumina," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **71**(1), 31-36 (1972).
6. G. Rossi and J.E. Burke, "Influence of Additives on the Microstructure of Sintered Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(12), 654-659 (1973).
7. W.C. Johnson and D.F. Stein, "Additive and Impurity Distribution at Grain Boundaries in Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 485-488 (1975).
8. J.G.J. Peelen, "Influence of MgO on the Evolution of the Microstructure of Al₂O₃," *Mater. Sci. Res.*, **10**, 443-453 (1975).
9. M.P. Harmer, E.W. Roberts, and R.J. Brook, "Rapid

- Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **78**(1), 22-25 (1979).
10. A.H. Heuer, "The Role of MgO in the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(5, 6), 317-318 (1979).
11. M.P. Harmer and R.J. Brook, "The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot Pressing in Al₂O₃," *J. Mater. Sci.*, **15**, 3017-3024 (1980).
12. R.J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **32**, 7-14 (1982).
13. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Grain Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), C-90-C-92 (1983).
14. M.P. Harmer, "Use of Solid Solution Additives in Ceramic Processing"; pp.679-696 in *Advances in Ceramics*. Edited by W.D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
15. 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).
16. 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).
17. K.A. Berry and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 143-149 (1986).
18. 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).
19. J. Zhao and M.P. Harmer, "Sintering of Ultra-High-Purity Alumina Doped Simultaneously with MgO and FeO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(12), 860-866 (1987).
20. J. Zaho and M.P. Harmer, "Effect of Pore Distribution Development. II, First- and Second-Generation Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 530-539 (1988).
21. C.A. Handwerker, P.A. Morris, and R.L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 130-136 (1989).
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 (1990).
24. C.A. Handwerker, J.M. Dynys, R.M. Cannon, and R.L. Coble, "Dihedral Angles in Magnesia and Alumina: Distributions from Surface Thermal grooves," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(5), 1371-1377 (1990).

25. J. Rodel and A.M. Glasser, "Pore Drag and Pore-Boundary Separation in Alumina," *J Am. Ceram Soc.*, **73** (11), 3302-3312 (1990).
26. 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).
27. C.M. Sung, G.C. Wei, K.J. Ostreicher, and W.H. Rhodes, "Segregation of Mg to the Internal Surface of Residual Pores in Translucent Polycrystalline Alumina," unpublished work.
28. S.S. Kim and S. Baik, "Interfacial Segregation of Mg/Ca and Their Effects on Microstructural Evolution During Sintering of Alumina," to appear in the Proc of International Symposium on the Science and Technology of Sintering, Vancouver, Canada, 1991.
29. Charles, U.S. Pat., No. 4285732. 1981.
30. J.J. Cleveland and C.W. Frittsch, U.S. Pat., No. 3834 915, 1974.
31. H.L. Marcus and M.E. Fine, "Grain-Boundary Segregation in MgO-Doped Al_2O_3 ," *J. Am Ceram. Soc.*, **55** (11), 568-570 (1972)
32. R.C. Sundahl, "Relationship between Substrate Surface Chemistry and Adhesion of Thin Film," *J. Vac. Sci. Tech.*, **9**(1), 181-185 (1972).
33. R.I. Taylor, J.P. Coad, and R.J. Brook, "Grain Boundary Segregation in Al_2O_3 ," *J. Am Ceram. Soc.*, **57**(12), 539-540 (1974).
34. W.C. Johnson and R.L. Coble, "A. Test of the Second-Phase Impurity Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3, 4), 111-114 (1978).
35. P.E.C. Franken and A.P. Gehring, "Grain Boundary Analysis of MgO-Doped Alumina," *J Mater. Sci.*, **16**, 384-388 (1981).
36. R.C. McCune and R.C. Ku, "Calcium Segregation to MgO and $\alpha-Al_2O_3$ Surfaces"; pp.217-237 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.
37. 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.
38. M.J. Bennister, "Comment on the Role of MgO in the Sintering of Alumina," *J Am. Ceram Soc.*, **63**(3-4), 229-230 (1980).
39. A.H. Heuer, "Reply," *J Am Ceram Soc.*, **63**(3-4), 230-231 (1980).
40. J.E. Burke, K.W. Lay, and S Prochazka, "The Effect of MgO Additions on the Mobilities of Grain Boundaries and Pores in Aluminum Oxide," *Mater. Sci. Res.*, **13**, 417-424 (1980)
41. S. Baik, D.W. Fowler, J.M. Blakely, and R. Raj, "Segregation of Mg to the (0001) Surface of Doped Sapphire," *J Am. Ceram Soc.*, **68**(5), 281-286 (1985).
42. S. Baik, "Segregation of Mg to the (0001) Surface of Single-Crystal Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(5), C-101-C-103 (1986).
43. S. Baik and C.L. White, "Anisotropic Calcium Segregation to the Surface of Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), 682-688 (1987).
44. S.M. Mukhopadhyay, A.P. Jardine, J.M. Blakeley, and S. Baik, "Segregation of Magnesium and Calcium to the (10 $\bar{1}$ 0) Prismatic Surface of Magnesium-Implanted Sapphire," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 358-363 (1988).
45. G.S. Grest, D.J. Srolovitz and M.P. Anderson, "Computer Simulation of Grain Growth-IV. Anisotropic Grain Boundary Energies," *Acta Metall.*, **33**(3), 509-520 (1985).
46. M.F. Yan, "Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics," *Mater. Sci Eng.*, **48**, 53-72 (1981).