

## 보헤마이트 졸겔법에 의한 알루미나 세라믹스의 저온소결

### I. 상전이 및 소결거동

이형민 · 이홍림

연세대학교 세라믹 공학과  
(1997년 9월 18일 접수)

## Low Temperature Sintering of Alumina by Boehmite Sol-Gel Method

### I. Phase Transformation and Sintering Behavior

Hyung-Min Lee and Hong-Lim Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received September 18, 1997)

#### 요 약

출발 보헤마이트 분말을 균일한 졸로 분산시킨 후 겔화시킴으로써 분말 상태의 경우보다 더 균일하고 미세한 보헤마이트 1차입자들로 견고하게 응집된 건조겔을 제조할 수 있었다.  $\alpha$ -알루미나로의 전이온도는 보헤마이트 분말이 1192°C, 건조겔이 1184°C였고 건조겔에  $\alpha$ -알루미나 seed를 1, 3, 5 wt% 첨가함에 따라 각각 1141°C, 1119°C, 1117°C의 피크온도를 나타내었으며 seed를 첨가하지 않고 졸을 48시간 불밀링한 결과 상전이 온도는 1106°C로 더욱 낮아졌다. 소결실험결과 보헤마이트 분말과 seed를 첨가하지 않은 겔의 소결거동은 거의 유사하였으나 건조겔 쪽이 전 온도에서 약 10%~15% 이상 치밀화가 향상되었다. Seed를 첨가한 겔의 경우에는 소결성이 현저하게 증가하여 5 wt%의 seed 첨가시 1400°C에서 1시간의 소결로 96%의 치밀화율을 보였다. 겔의 소결성을 향상시키기 위해 졸을 48시간 불밀링 한 결과 평균입경 0.107  $\mu\text{m}$ 의 극히 미세한 알루미나 입자가 약 0.5 wt% 첨가된 seeding 효과를 나타내어 소결성이 매우 향상되었으며 1300°C에서 1시간 소결시 97%의 높은 소결밀도를 나타내었다.

#### ABSTRACT

Dry gel composed of primary particles more homogeneous than starting boehmite powder was prepared by dispersing and gelling the boehmite powder. The transformation temperatures of boehmite powder, dry gel seeded with 0, 1, 3, 5 wt%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and ball milled gel were 1192°C, 1184°C, 1141°C, 1119°C, 1117°C, and 1106°C, respectively. Sintering behavior of dry gel without seed was similar to that of boehmite powder, but the sintered density of dry gel was improved as much as 10%~15% than boehmite powder. In the case of dry gel seeded with 5 wt%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sintering behavior was much improved. The relative density of the gel seeded with 5 wt%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 96% when sintered at 1400°C for 1h. On the other hand, ball milling of the non-seeded sol for 48h resulted in the relative density of 97% when sintered at 1300°C for 1h. The size and amount of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles added by ball milling were 0.107  $\mu\text{m}$  and 0.5 wt%.

**Key words :** Boehmite, Transformation temperature, Dry gel,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seed, Sintered density, Ball milling

### 1. 서 론

알루미나는 산화물 중에서 가장 경도가 높으며 그 경도를 초과하는 것은 다이아몬드 및 다이아몬드 구조를 갖는 몇몇 합성 화합물밖에 없는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 이러한 고경도 특성을 이용하여 알루미나는 내마모성을 이용한 마모저항 재료 및 연마제로서 널리 이용되고 있는 것도 하다. 알루미나의 우수한 기계적 특성을 효과적으

로 발휘하기 위해서는 이론밀도에 가까운 치밀한 소결체를 제조하여야 하지만 일반적인 분말공정에 의해 치밀한 알루미나 소결체를 제조하기 위해서는 통상적으로 1500~1600°C 정도의 높은 소결온도가 요구된다.

알루미나에 대한 소결 동역학의 이해와 소결특성의 향상에 관해서는 1950년대 중반 이후로 많은 연구들이 행해져 왔고 Gitzen, Coble, Burke 등과 같은 연구자들에 의해 알루미나의 소결현상에 대한 체계적인 정리가

이루어 졌으며<sup>2,3)</sup>, 고온에서의 소결에 따른 결정립의 성장과 기공의 존재 등과 같은 미세구조적 문제들을 해결하는 것이 주된 과제가 되어 왔다. 알루미늄의 소결시 발생하는 주된 미세구조적 문제로는 출발분말의 응집체와 관련된 기공 및 성형체 형성중의 충전의 불균일성, 소결시의 과대입성장 및 과대입성장에 동반되는 결정립 내의 고립기공 등을 들 수 있다. 알루미늄의 소결시 발생하는 이러한 문제들은 기계적 특성의 향상에 치명적인 결점이 될 수 있으므로 소결시 일반적으로 존재하는 기공의 제거와 향상된 미세구조를 얻기 위해서는 분말 특성의 향상 및 공정의 개선이 필수적이라고 할 수 있다. 이에 따라 화학적 균일성의 증대, 입자 응집체의 제거, 균일한 성형체의 미세구조 등의 구현으로 인해 소결 온도를 대폭 감소시킬 수 있는 장점을 지닌 졸겔법이 많은 관심을 끌고 있다.<sup>4)</sup>

졸겔법은 주로 SiO<sub>2</sub>계에서 많은 연구가 이루어졌으며 기능성 유리, 섬유 및 박막 등의 분야에 응용이 되고 있다.<sup>5,7)</sup> 졸겔법의 장점중의 하나는 저온소결이 가능하다는 점이며 이러한 성질을 이용하여 저온에서 치밀한 알루미늄을 제조하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.<sup>8,9)</sup> Leitheiser 등은 보헤마이트 졸겔 공정을 이용, ZrO<sub>2</sub>와 MgO 등과 같은 산화물을 첨가하여 1250°C의 온도에서 고밀도 소결체를 얻었으며<sup>10)</sup>, 이 밖에도 알루미늄의 저온소결에 관련된 다수의 연구결과들이 보고되고 있다.<sup>11-14)</sup>

현재까지 여러 연구자들이 보헤마이트를 출발물질로 한 졸겔법에 의해 알루미늄의 저온소결을 목적으로 연구를 진행한 결과 1200°C 이하의 매우 낮은 온도에서 1 μm 이하의 결정립 크기를 갖는 매우 미세하고 균일한 구조의 알루미늄 세라믹스를 제조할 수 있게 되었다.<sup>15)</sup> 이는 seed의 첨가에 의한 소결온도의 감소효과에 기인한 결과로서 보헤마이트 겔로부터 알루미늄의 저온소결을 이루고자 할 때에는 seed의 첨가가 필수적이다. 본 연구에서는 보헤마이트 졸겔법을 이용한 알루미늄의 저온소결을 목적으로 보헤마이트의 상전이 및 소결거동에 미치는 seed의 첨가효과와 졸의 볼밀링에 의한 소결성의 증진효과에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 건조겔의 제조 및 소결

본 실험에서는 알루미늄의 출발물질로서 미세한 pseudoboehmite 결정으로 이루어져 있는 보헤마이트 분말을 사용하였다. 보헤마이트 분말은 분무건조에 의하여 제조된 고순도의 분말로서 질산, 염산, 포름산 및 아세트산 등과 같은 1가의 여러 가지 산을 소량 첨가하면 물에서 쉽게 분산이 이루어지는 특징이 있다. Table 1에 출

Table 1. Composition of Boehmite Powder

Composition	weight %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.7
Carbon	0.3
SiO <sub>2</sub>	0.005
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.004
Na <sub>2</sub> O	0.004
TiO <sub>2</sub>	0.14
Loss on Ignition	29.3

발 원료로 사용된 보헤마이트 분말의 화학 조성을 나타내었다. 시판용 보헤마이트는 primary alcohol의 제조에 사용되는 Ziegler process의 부산물로부터 제조되기 때문에 조성중에 carbon이나 TiO<sub>2</sub>의 함량이 많다. 또한 Table 2에는 출발 보헤마이트 분말의 물리적 제특성을 나타내었다. 보헤마이트 분말은 45~90 m 크기의 과립으로 비표면적이 268 m<sup>2</sup>/g으로 매우 높은 것이다. 이 분말은 평균입경이 수십 μm로 매우 큼에도 불구하고 비표면적이 매우 크기 때문에 기공율이 매우 높다는 사실을 알 수 있다. Seed로는 평균입경 약 0.22 μm인 미세한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(AKP-53, Sumitomo, Japan)을 사용하였다. Table 3에 seed 분말의 화학조성 및 특성을 나타내었다. 졸겔법을 이용하여 미세하고 균일한 보헤마이트의 hydrosol을 제조하기 위해서는 보헤마이트 분말의 형태, 함량, 분산제 및 pH 등과 같은 인자들을 잘 조절

Table 2. Properties of Boehmite Powder

Properties	Value
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	268
Particle Size (μm)	45~90
Loose Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.7~0.85
Crystallite Size (nm)	4.0 ((020) Plane))
	6.4 ((021) Plane))

Table 3. Composition and Properties of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Seed Powder

Grade	AKP-53
Purity	99.995% up
Impurity Analysis (ppm)	Si ≤ 61
	Na ≤ 2
	Mg ≤ 9
	Fe ≤ 9
BET Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	11.6
Average Particle Size (μm)	0.1~0.3

해야 한다. 보고된 연구결과에 의하면<sup>16)</sup>, 질산을 사용하여 pH를 약 2에 맞추었을 때 가장 안정한 졸이 얻어진 바 있다. 본 실험에서도 이 조건을 적용하여 보헤마이트 분말을 20 wt%의 고체함량이 되도록 증류수에 분산시켰고, 분산제로는 14% 질산 수용액을 사용하여 매우 안정하고 균일하게 분산된 보헤마이트의 hydrosol을 제조할 수 있었다.

건조겔을 제조하기 위하여 먼저 보헤마이트 분말을 증류수에 20 wt%의 고체함량이 되도록 혼합한 후, 여기에 분산제로 14% 질산 수용액을 서서히 적하하면서 교반하여 pH를 약 2.5에 맞추므로써 미세한 보헤마이트 입자가 균일하게 분산된 졸을 제조하였다. 그 후 약 30분간 자력교반기를 이용하여 분산물을 혼합함으로써 균일도를 증가시키고 이후 이 졸을 2000 rpm의 회전속도로 10분간 원심분리하여 미분산된 과대입자를 제거한 미세한 졸을 제조하였다. 이 졸에 평균입경 0.22  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 분말을 1, 3, 5 wt% 첨가한 졸을 제조하여 seed의 첨가가 상전이 및 소결성에 미치는 영향을 고찰하였다. 제조된 졸은 자력교반기를 이용하여 가열함으로써 충분히 높은 점도를 가진 점성의 겔이 될 때까지 건조하였다. 이렇게 하여 적당한 점도를 가지게 된 겔을 약 80°C의 온도로 유지시킨 건조기에서 48시간 동안 건조하여 건조겔을 제조하였다. 졸을 불필령하는 경우에는 원심분리한 졸과 고순도 알루미늄 불을 풀리에틸렌 용기에 채우고 48시간 동안 불필령 한 후 혼합된 알루미늄 입자가 가라앉지 않고 균일하게 분산될 수 있도록 자력 교반기를 이용하여 가열하면서 건조하여 건조겔을 제조하였다. 이렇게 제조한 건조겔들은 적당한 크기로 분쇄하여 분쇄된 상태 그대로 하소 및 소결체의 제조에 이용하였다. 또한 3.3절에서는 건조겔과의 소결성 비교를 위해 보헤마이트 분말과 seed로 사용한 알루미늄 분말의 성형체를 제조하여 소결실험을 행하였는데 이 경우에는 먼저 각 분말을 70 MPa의 압력을 가하여 직경 14 mm의 펠렛 형태로 1축 성형한 후 138 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 최종 성형체를 제조하였다.

## 2.2. 분석 및 측정

출발 보헤마이트 분말 및 제조한 졸과 겔의 평균입경 및 입도분포를 측정하기 위하여 Laser 입도분석기 (Autosize IIc, Malvern, England)를 사용하였으며, 비 표면적은 Surface area analyzer (Model 220, Micromeritics, U.S.A.)를 사용하여 질소의 흡탈착에 의한 BET법에 의해 측정하였다. 출발분말 및 열처리 후의 건조겔의 상분석은 X-선 회절 분석기(D-Max.3, Rigaku, Japan)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

Target : CuK $\alpha$ , Filter : Ni, Power : 30 kV-10 mA,  
Scanning speed : 8°(2 $\theta$ )/min, Full scale : 1000 cps

그리고, 온도 증가에 따른 보헤마이트 겔의 상전이 과정을 관찰하기 위하여 10°C/min의 승온속도로 1200°C의 온도범위까지 열분석 및 중량분석을 행하였다.

출발분말 및 제조된 겔의 형상, 입자크기는 분산매로 에틸알콜을 사용하여 초음파를 이용하여 분산시킨 후, 이 중에서 소량을 취하여 건조시켜 주사형 전자현미경 (Hitachi H-600, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 소결체의 밀도는 ASTM 373-72에 의한 함수법을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 보헤마이트 졸 및 건조겔의 제조

Fig. 1은 이 보헤마이트 분말의 분산 과정을 설명한 모식도로써 (a)에 초기의 보헤마이트 분말입자를 나타내었다. 처음 분말입자의 크기는 평균 65  $\mu\text{m}$ 로서 약 0.1  $\mu\text{m}$  크기의 미세한 1차입자(primary aggregate)들로 이루어진 응집체로 볼 수 있다. 이것을 증류수에 분산시키기 위해 분산제로서 질산을 첨가하기 시작하면 (b)와 같이 응집체들을 이루고 있는 입자들이 점차로 떨어져 나오기 시작한다. 그 원인은 DLVO이론<sup>17)</sup>으로 설명할 수 있는데 미세한 보헤마이트 입자들의 표면에 흡착된 양성자들이 전기 이중층을 형성함으로써 입자들간에 반발력을 작용시키기 때문이다. 질산의 첨가량이 증가할수록 이 과정이 활발하게 일어나게 되며 (c)에서와 같이 1차 입자들이 균일하게 분산된 상태가 될 때까지 이 과정은 계속된다. 이 시기가 안정한 졸의 상태로서 보헤마이트 1차 입자들의 표면에 흡착된 동종 이온들의 전하에 의해 생긴 반발력으로 인해 이러한 상태는 안정하게 유지된다. 그러나 질산의 첨가량이 너무 많아지면 (d)와 같이 양이온들의 과다한 흡착으로 인해 양이온 cloud로 둘러싸인 microgel의 응집체가 형성되면서 겔화가 진행되므로 적정 pH 값을 유지하는 것이 균일하고 안정한 졸의 제조에 필수적이다.<sup>16)</sup> Fig. 2에 보헤마이트 분말을 분산시킨 후의 졸(이하 B졸이라 함)과 이 졸을 원심분리한 졸(이하 CB졸이라 함), 원심분리 한 졸을 다시 48시간 불필령한 졸(이하 CMB졸이라 함)의 입도분석 결과를 비교하였다. 세 경우 모두 입도분포는 매우 좁아 입자들이 매우 균일한 상태로 분산되어 있음을 알 수 있지만 평균입경은 각각 49.6 nm, 22.1 nm 및 14.7 nm로서 B졸, CB졸, CMB졸로 갈수록 작아지고 있음을 볼 수 있다. 원심분리를 행하기 전인 B졸의 경우에는 분산제인 질산의 작용으로 비교적 안정한 분산상태를 유지하

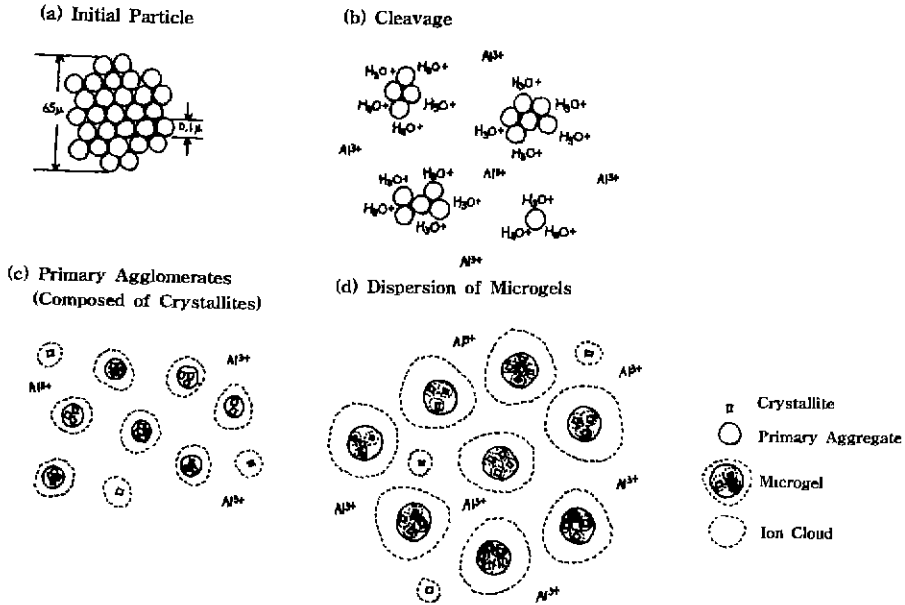


Fig. 1. Dispersion steps of boehmite powder peptized with nitric acid.

며 균일한 크기의 입자들이 존재하고 있으나 약 50 nm ~100 nm의 미분산된 입자들도 함께 존재하고 있으며 100 nm가 넘는 큰 입자들도 존재하고 있음을 알 수 있다. 원심분리를 행한 후의 CB졸에서는 대부분의 입자들이 30 nm 이하로서 30 nm 이상의 큰 입자들은 원심분리에 의해서 제거되었음을 알 수 있고 이 졸을 48시간 동안 볼밀링 한 후에는 평균 입자크기가 14.7 nm이며 99% 이상의 대부분의 입자들은 20 nm 이하의 크기를 갖는 극히 미세하고 균일한 입도 분포를 나타내고 있다. 이와 같이 졸의 원심분리 및 볼밀링을 행한 후에는 입도 분포가 좁아지고 입자크기가 더욱 미세해지는 것을 알 수 있으며 seed의 첨가효과와 함께 이러한 미세구조적 차이 또한 이후의 겔의 소결성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다.

Table 4에 출발 보헤마이트 분말과 각 건조겔들의 성

형밀도, 비표면적 및 평균 기공크기 등을 비교하여 나타내었다. 보헤마이트 분말성형체의 상대밀도는 53.6%, CB겔(CB졸로부터 제조한 건조겔)은 56.3%, CMB겔(CMB졸로부터 제조한 건조겔)은 60.0%로서 분말성형체보다 건조겔의 경우에 더 높은 성형밀도를 나타내었다. 비표면적은 보헤마이트 분말이 268 m<sup>2</sup>/g, CB겔이 295 m<sup>2</sup>/g로서 비표면적은 분말의 상태에서 졸을 거쳐

Table 4. Properties of Boehmite Power and Gel

Properties	Green Body Density (%)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Average Pore Diameter (nm)
Boehmite Powder	53.6	268	6.5
CB Gel	56.3	295	4.6
CMB Gel	60.0	273	4.6

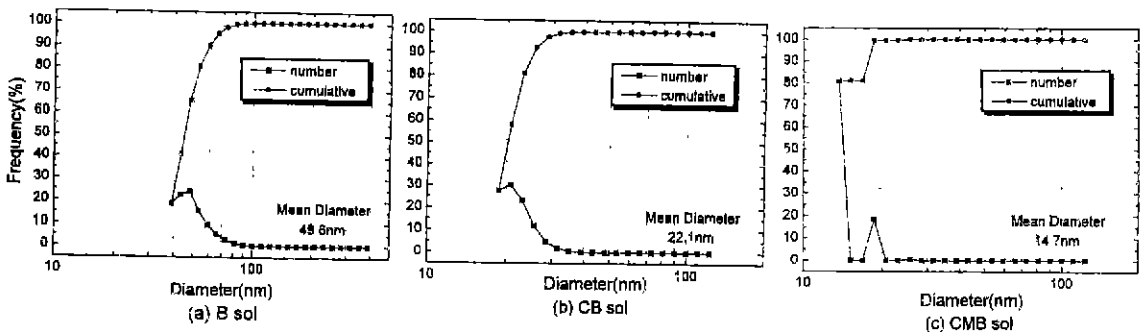


Fig. 2. Particle size distribution of (a) B sol, (b) CB sol and (c) CMB sol.

겔상태로 되었을 때 높아졌으나 평균 기공크기 측정결과 각각 6.5 nm와 4.6 nm로서 두 경우 모두 매우 미세한 기공들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 CMB겔의 비표면적은 273 m<sup>2</sup>/g으로 CB겔보다 다소 낮은 값을 보였지만 졸의 입도분포에서는 다소간의 차이가 있었던 CB겔과 CMB겔의 평균 기공크기는 같았다. 비표면적 값을 비교해 볼 때 보헤마이트 분말과 CB겔, CMB겔은 다소 차이를 보였으나 평균 기공크기는 세 경우 모두 큰 차이 없이 거의 비슷한 상태임을 볼 때 미세구조상의 큰 차이는 없다고 볼 수 있을 것이다. 비표면적 값의 차이는 실험오차의 범위내에 포함되는 것으로 생각되며, 건조겔의 성형밀도가 분말에 비해 높은 이유는 분말이 졸화된 후 서서히 겔화되면서 미세한 줄입자들의 충전도 및 균일도가 분말에 비해 높아지기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 출발 보헤마이트 분말이 균일한 졸로 분산된 후 다시 겔화됨으로써 분말 상태의 경우보다 균일한 보헤마이트 입자들로 견고하게 응집된 건조겔이 됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 출발 보헤마이트 분말, 분말의 성형체, CB겔 및 CMB겔의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 3(a)는 출발분말로서 입자 내부에 미세한 기공들을 포

함하는 커다란 응집체들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이 보헤마이트 분말로 성형체를 제조했을 때는 Fig. 3(b)에 나타낸 바와 같이 성형시 가해지는 압력으로 인해 응집체의 크기나 응집체를 이루고 있는 미세한 기공들이 감소가 되는 것을 알 수 있다. 그러나 과대입자들 간에 존재하는 커다란 기공들은 소멸되지 않으며 이러한 거대기공의 존재는 소결에 장애요인으로 작용하게 될 것이라는 사실을 예측할 수 있다. Fig. 3(c)와 (d)의 CB겔과 CMB겔의 미세구조를 보면 매우 미세하고 균일한 입자와 기공들로 이루어져 있음을 알 수 있고 두 경우의 미세구조는 거의 유사하였지만 CMB겔이 좀더 균일한 미세구조를 이루고 있었다. 건조겔의 제조시 졸은 건조 과정에서 분산매가 증발함에 따라 입자들 간의 거리가 매우 가까워지고 Van der Waals 힘에 의하여 입자들 간의 인력이 급격하게 커져서 서로 응집함으로써 건조가 완료된 후의 건조겔은 매우 미세한 응집체들로 이루어져 있음을 알 수 있으며 이 응집체가 바로 Fig. 1(c)의 1차입자들이다. 이렇게 제조된 건조겔은 입자들간의 결합력이 강하기 때문에 매우 단단한 상태를 유지하고 있었고 이러한 미세구조적 특징으로 인해 소결성이 향상될 수 있으리란 사실을 예측할 수 있다.

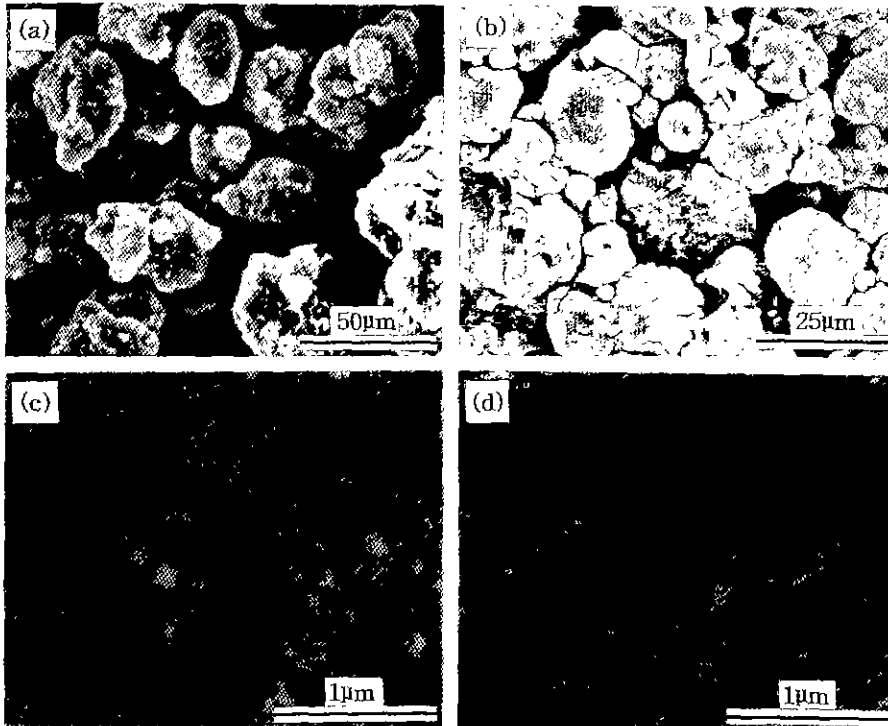


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) starting boehmite powder. (b) green body of boehmite powder, (c) CB gel and (d) CMB gel.

3.2. 상전이 거동

보헤마이트 분말의 성형체와는 달리 졸겔 공정에 의해 제조한 건조겔은 그 구조가 더욱 균일하고 미세해짐을 알 수 있었다. 이러한 미세구조 상의 차이점이 이후의 상전이 및 소결거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 보헤마이트 분말 및 건조겔의 DT-TGA 분석결과를 Fig. 4에 비교하여 나타내었다. 또한 건조겔의 경우 seed의 첨가효과와 볼밀링의 효과를 함께 관찰하였다. Fig. 4(a)의 보헤마이트 분말의 경우 136°C의 흡열피크는 흡착수의 탈수에 의한 것으로 전체 중량감소의 약 35%에 해당하며 좁은 온도범위에서 급격하게 일어나고 있다. 이후 계속적으로 서서히 중량감소가 일어나는데

이것은 보헤마이트 중의 결정수의 탈수에 의한 것으로서 450°C에서 전이 알루미늄나로의 상전이가 일어날 때까지 계속되며 이 온도 부근에서 중량감소가 급격히 일어남을 알 수 있다. 450°C 이상의 온도, 즉 일단 전이 알루미늄나로 상전이가 일어난 후에는 중량감소가 거의 일어나지 않았다. 이러한 중량감소의 경향은 모든 경우에 있어서 거의 비슷하게 나타났다. 보헤마이트 분말에서 1192°C의 큰 발열피크는 전이 알루미늄나에서 α-알루미늄나로의 상전이에 기인하는 것으로서 약 1200°C로 알려진 일반적인 알루미늄나로의 전이온도와 유사하며 비교적 높은 온도에서 상전이가 이루어짐을 알 수 있다. 건조겔들에 있어서 γ-알루미늄나로의 상전이 피크는 seed의 첨

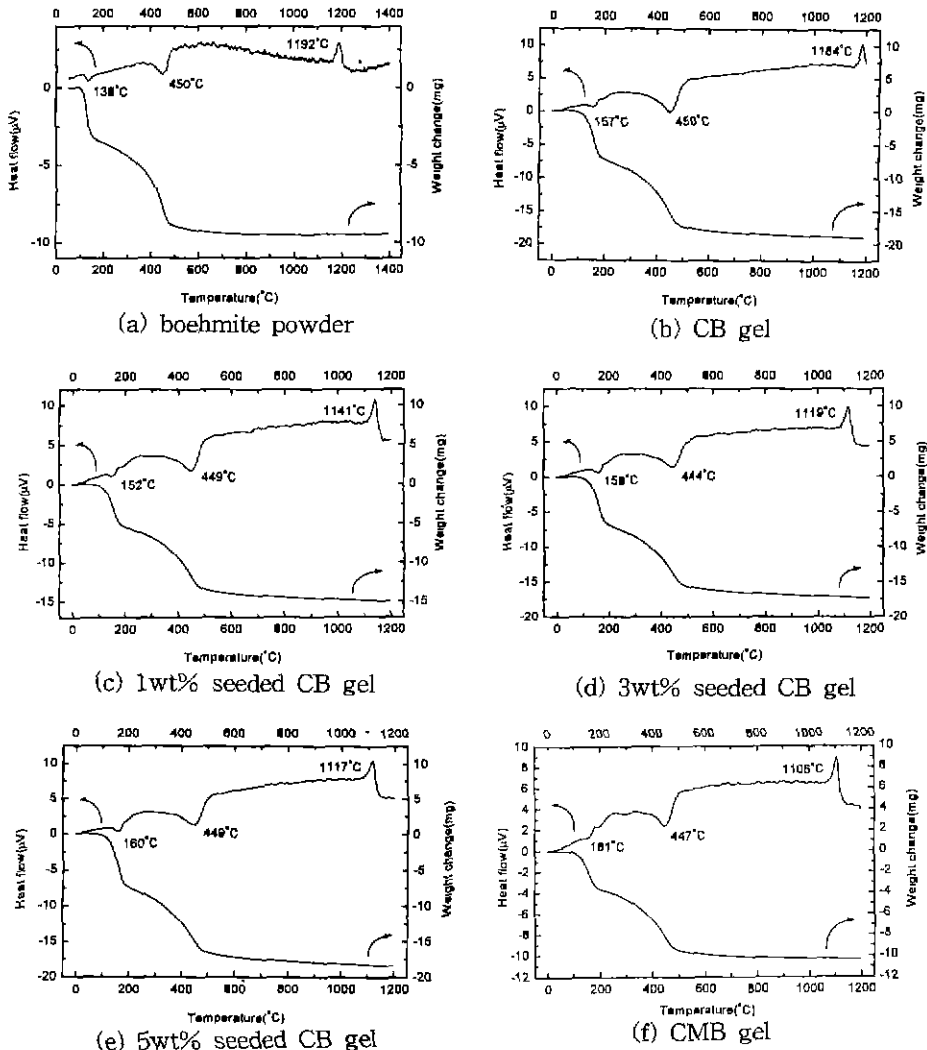


Fig. 4. DT-TGA curves of (a) boehmite powder, (b) CB gel, (c) 1 wt% seeded CB gel, (d) 3 wt% seeded CB gel, (e) 5 wt% seeded CB gel and (f) CMB gel.

가 유무에 관계없이 거의 비슷한 온도범위에서 나타나고 있었으나 흡착수의 탈수온도는 보헤마이트 분말의 경우에 136°C로 가장 낮았고 CB겔의 경우에는 seed의 첨가량에 관계없이 보헤마이트 분말보다 약 20°C 높은 152°C~160°C의 비슷한 범위에서 나타났다. 반면에 CMB겔의 경우에는 181°C의 다소 높은 온도에서 이 피크가 관찰되었는데 이는 보헤마이트 분말로부터 CB겔, CMB겔로 갈수록 더욱 미세한 구조를 이루게 되어 흡착수의 탈수를 억제하는 모세관력이 커지기 때문인 것으로 판단된다.

그리고 seed의 첨가는  $\alpha$ -알루미나로의 상전이 온도에 주로 영향을 미치고 있는 것 또한 알 수 있다. 알루미늄의 소결성에 가장 큰 영향을 준다고 할 수 있는 이  $\alpha$ -알루미나로의 전이온도는 보헤마이트 분말의 경우 1192°C였던 것이 Fig. 4(b)의 seed를 첨가하지 않은 건조겔의 경우에 1184°C로 8°C 정도 낮아졌다. 이와 같이 보헤마이트 분말을 겔화시켜 좀더 미세하고 균일한 성형체 상태로 만들었을 때  $\alpha$ -알루미나로의 전이온도는 1192°C에서 1184°C로 다소 감소하기는 하였으나 분말의 겔화만으로는 상전이 온도의 큰 감소효과는 볼 수 없었다. 그러나 건조겔에 seed를 첨가한 경우 seed의 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도는 점차로 낮아져서 1, 3, 5 wt%를 첨가한 경우에는 Fig. 4(c), (d), (e)에서 알 수 있듯이 각각 1141°C, 1119°C, 1117°C의 피크온도를 나타내었다. Fig. 4(f)에서 알 수 있는 바와 같이 CMB겔의 경우에는 이 피크가 1106°C의 온도에서 나타나고 있다.  $\alpha$ -알루미나로의 전이온도는 보헤마이트 분말의 경우 1192°C였던 것이 원심분리를 행한 경우에 1184°C로 8°C 정도 감소되고 여기에 5 wt%의 seed 첨가시 전이온도가 1117°C까지 낮아졌으며, 볼밀링을 행한 경우에는 1106°C로서 매우 낮은 전이온도를 나타내었다. 보헤마이트 졸을 볼밀링하면 졸 입자의 크기가 미세해지는 하나 앞서 살펴보았듯이 CB겔과 CMB겔은 미세구조 면에서 그다지 큰 차이는 없었다. 따라서 볼밀링을 행한 겔의 상전이 온도의 감소는 볼밀링시 혼입된 seed의 첨가효과로 볼 수 있을 것이다.

본 실험에서는 DTA 분석결과와는 상대적인 전이온도의 감소경향만 알 수 있었을 뿐 상전이가 시작되는 정확한 온도는 알 수가 없었는데 그것은 XRD 분석결과 모든 경우에 있어서 DTA의 피크온도보다 훨씬 낮은 온도에서  $\alpha$ -알루미나 상이 존재하였기 때문이다. Fig. 5~Fig. 8에 보헤마이트 분말과 CB겔, seed를 첨가한 CB겔 및 CMB겔의 하소온도에 따른 X선 회절 분석결과를 나타내었다. 하소온도에 도달한 후에는 유지시간 없이 곧바로 로스팅했다. 먼저 Fig. 5의 보헤마이트 분말의 결과를 보면 500°C에서의 열처리에 의해 보헤마이트는 모

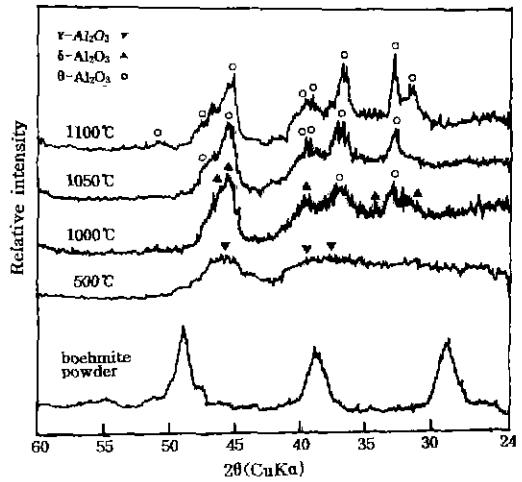


Fig. 5. XRD patterns of boehmite powder heat treated at various temperatures.

두  $\gamma$ -알루미나로 전이하였으며 1000°C에서 주된 상은  $\delta$ -알루미나였고 1050°C, 1100°C에서는  $\theta$ -알루미나가 주된 상이었으며  $\alpha$ -알루미나는 생성되지 않았다.

Fig. 6의 CB겔의 경우에도 상온의 보헤마이트상은 500°C의 하소에 의해 모두  $\gamma$ -알루미나로 전이하였으며 그 이후 하소온도가 증가할수록  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ -알루미나로 상전이를 하고 있음을 알 수 있다. 이 경우에는 1100°C까지도  $\theta$ -알루미나가 주된 상을 이루고 있었으나 1184°C의 상전이 피크온도를 보인 DTA 분석결과와는 달리 1100°C에서 이미  $\alpha$ -알루미나 상이 생성되기 시작함을 알 수 있다.

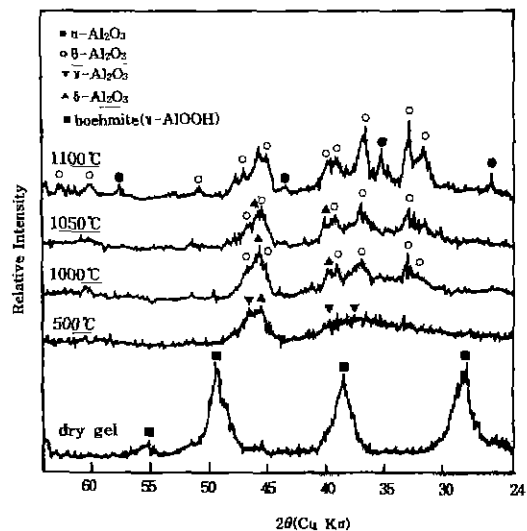


Fig. 6. XRD patterns of CB gel heat treated at various temperatures.

Fig. 7의 seed를 첨가한 CB겔의 경우에도 이와 마찬가지로 DTA 분석상의 상전이의 피크온도보다 훨씬 낮은 1000°C에서부터  $\alpha$ -알루미나 상이 생성되기 시작였고, 이는 seed를 첨가하지 않은 경우보다 약 100°C 정도 전이온도가 감소된 것이다. 그리고 1100°C에서는 seed의 함량에 관계없이 모두  $\alpha$ -알루미나로 전이하였다.  $\alpha$ -알루미나로의 전이율은 seed의 함량이 증가함에 따라 점차로 증가하여 seed의 첨가가  $\alpha$ -알루미나의 생성에 매우 효과적임을 알 수 있었다. 또한 seed의 첨가량이 5 wt%인 경우에는 1050°C의 매우 낮은 온도에서 거의 모

든 전이알루미나가  $\alpha$ -알루미나로 상전이하였음을 알 수 있었고 이 경우 소결온도의 큰 감소가 기대되는 조성이라고 할 수 있다.

Fig. 8의 CMB겔의 경우에도 역시 5 wt%의 seed를 첨가한 경우와 마찬가지로 1000°C에서 이미  $\alpha$ -알루미나상이 생성되기 시작하고 있으며 1050°C에서는 상당량의  $\alpha$ -알루미나가 생성되었고 1100°C에서는 모든  $\theta$ -알루미나가  $\alpha$ -알루미나로 전이되었음을 알 수 있다. 이같이 48시간 동안의 불밀링만으로  $\alpha$ -알루미나가 1000°C의 낮은 온도에서 이미 생성되었고 이러한 결과로부터

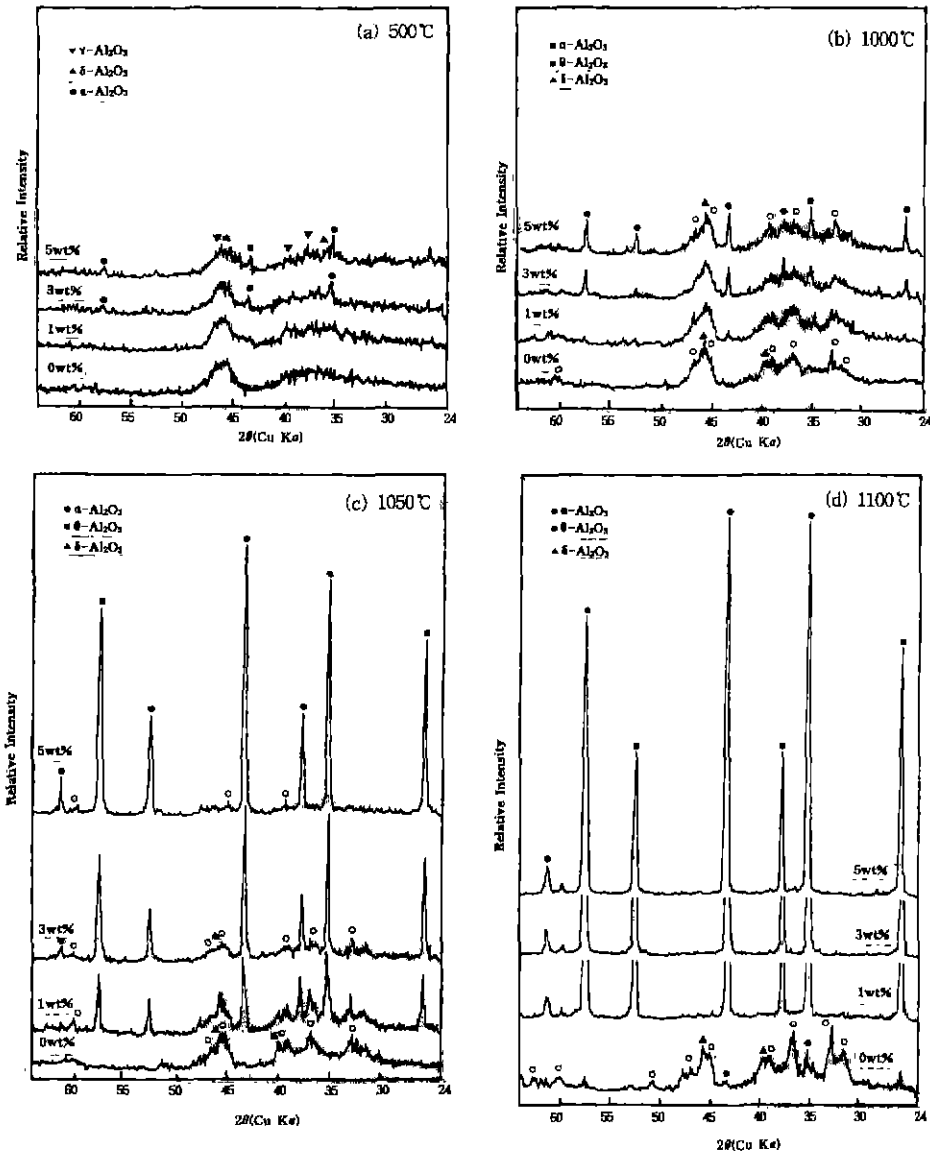


Fig. 7. XRD patterns of CB gels heat treated at various temperatures as a function of seed content. (a) 500°C, (b) 1000°C, (c) 1050°C and (d) 1100°C



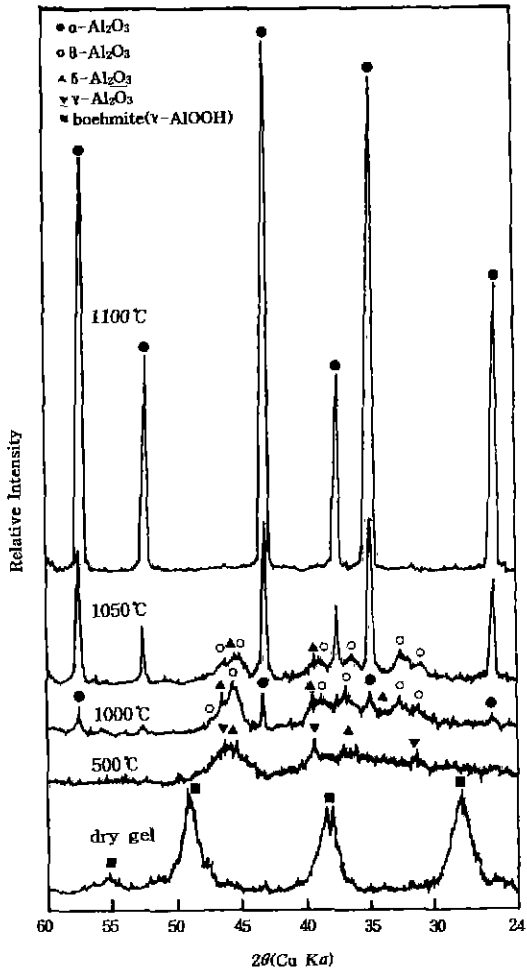


Fig. 8. XRD patterns of CMB gel heat treated at various temperatures.

불밀링이 seed의 첨가효과를 크게 발휘하고 있음을 알 수 있었다.

3.3. 소결거동

Fig. 9에 서로 다른 상전이 특성을 보이는 보헤마이트 분말과 건조겔들의 소결거동을 비교하여 나타내었다. 보헤마이트 분말의 경우에는 일축성형 및 정수압 성형에 의한 분말공정을 거쳐 펠렛 형태의 성형체를 제조하여 소결한 경우이고 건조겔은 겔상태 그대로 소결한 경우의 소결밀도이다. 또한 소결성의 비교를 위해 seed로 사용했던 미세한  $\alpha$ - $Al_2O_3$  분말의 분말공정을 통한 소결 실험 결과도 함께 실었다. 소결은 모두 공기중 각 온도에서 1시간 동안 유지하여 행하였다. 각 시편의 소결 이전의 성형밀도값은 보헤마이트 분말이 53.6%, 알루미나 분말(AKP-53)이 57.9%, CB겔이 56.3%, 1, 3, 5 wt%의

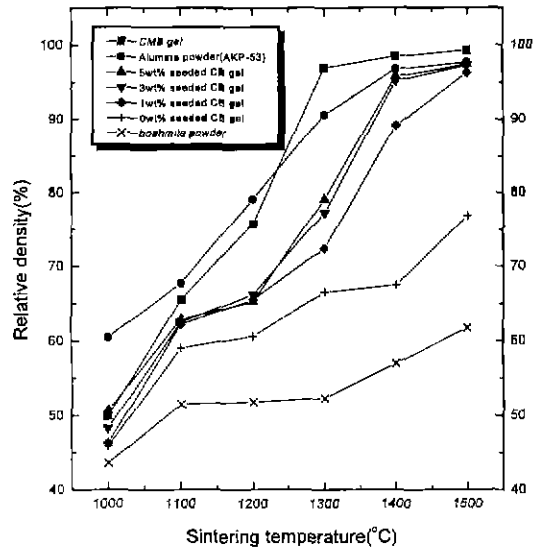


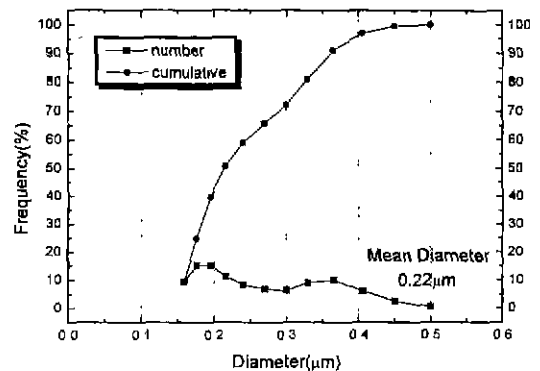
Fig. 9. Comparison of relative densities of sintered bodies fired at various temperatures for 1h.

seed를 첨가한 CB겔이 각각 60.3%, 63.8%, 63.3%였고 CMB겔은 60%의 성형밀도를 나타내었다. 성형밀도를 비교해 보면 보헤마이트 분말의 경우 분무건조에 의해 제조된 과립형 분말이기 때문에 유동성은 좋으나 다소 낮은 성형성을 보인것은 기공을 많이 함유하고 있는 분말의 특성때문인 것으로 생각된다. 반면에 건조겔의 경우에는 미세한 알루미나 분말의 성형체와 유사하거나 더 높은 밀도를 보이고 있어 매우 견고한 겔이 되었음을 알 수 있고 seed가 첨가된 경우의 밀도가 높은 것은 미세기공들 사이에 분포된 고밀도의 seed 입자의 영향인 것으로 생각된다. 전체적인 소결밀도의 경향을 보면 보헤마이트 분말의 경우에는 그 상전이 특성상 치밀한 소결체를 얻기가 매우 어렵다는 것을 알 수 있으며 건조겔의 경우에는 seed의 첨가 유무, 함량 및 불밀링 유무에 따라 서로 다른 소결거동을 보이고 있다. 보헤마이트 분말과 seed를 첨가하지 않은 겔의 소결거동은 거의 유사하였으나 건조겔 쪽이 전 온도에서 약 10%~15% 이상 소결성이 향상되어 성형체 구조의 미세화 및 치밀화의 효과가 있었던 것으로 생각된다. 이같이 건조겔의 경우에는 보헤마이트 분말에 비해 전 온도에 걸쳐 소결성이 향상되었으나 1500°C에서도 77%밖에 안되는 낮은 소결 밀도를 나타내었다. Seed를 첨가하지 않은 겔과 첨가한 겔을 비교해 보면 seed가 첨가된 겔의 경우 1200°C까지는 그다지 큰 소결성의 향상을 보이지 않다가 1200°C를 지나면서부터 급속히 치밀화가 이루어지기 시작하는 것을 알 수 있다. 이후로 소결온도가 1300°C, 1400°C로 증가할수록 seed의 첨가효과는 더욱 커져서 3~5 wt%의

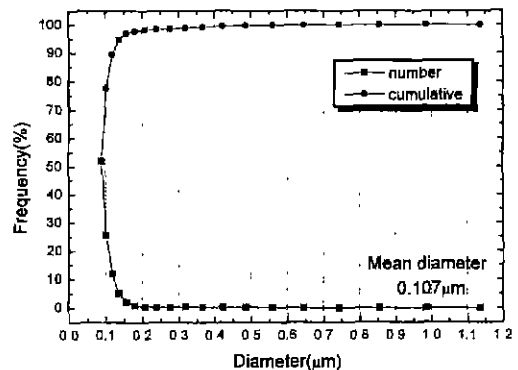
seed 첨가시 1400°C에서 치밀화가 거의 다 이루어졌음을 알 수 있다. 반면에 1 wt%의 seed를 첨가한 겔은 1500°C까지도 계속해서 치밀화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 미세한 알루미늄 분말의 소결체는 전 온도에서 CMB겔을 제외하면 소결밀도가 가장 높았다. 밀도는 1400°C까지 계속 직선적으로 증가하였으며 이 후로 1500°C까지는 치밀화가 더 이상 이루어지지 않았다. CMB겔의 경우에는 이미 1000°C에서  $\alpha$ -알루미늄으로의 상전이 가 완료되고 이후 1300°C까지 치밀화가 급속도로 이루어지고 있음을 알 수 있다. 치밀화속도는 1300°C까지 급격히 증가하다가 이 이후의 온도에서는 급속히 감소하여 1500°C까지 소결하여도 밀도는 1300°C와 큰 차이를 보이지 않았다. 반면에 알루미늄 분말(AKP-53)의 경우에는 1400°C까지도 치밀화가 진행되고 있음을 알 수 있어서 결국 불밀링을 행한 경우에는 저온에서부터 이미 치밀화가 시작되어 급속히 진행되며 1300°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 치밀화가 거의 대부분 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 주목할 만한 사실은 미립의 알루미늄 분말을 출발물질로 한 경우 1500°C의 소결온도에서 약 97%의 치밀화를 이룬 반면에 CMB겔을 이용할 경우 이보다 훨씬 낮은 1300°C의 소결온도에서 거의 같은 밀도를 나타내었다는 점이다. 이상의 결과를 종합해보면 보헤마이트 분말보다는 건조겔의 경우 소결성이 더 향상되었지만 완전 치밀화를 이루기 위해서는 상당히 높은 소결온도가 필요함을 알 수 있었다. 반면에 seed를 첨가한 겔의 경우 소결성이 현저하게 증가하여 5 wt%의 seed 첨가시 1400°C에서 1시간의 소결로 96%의 치밀화율을 보였고, 불밀링을 행할 경우에는 분말공정을 이용한 미세한 알루미늄 분말의 소결체보다도 낮은 온도에서 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다. Kumagai 등<sup>11)</sup>은 서로 다른 크기의 seed(0.4  $\mu\text{m}$ 과 0.1  $\mu\text{m}$ )를 첨가한 비교실험을 통해 seed의 함량보다는 seed 입자의 크기가 상전이 및 소결온도의 감소에 매우 중요한 요인이 된다는 사실을 보고한 바 있다. 즉, 첨가한 seed의 크기가 미세하면 미세할수록 seed 입자의 수가 증가하여  $\alpha$ -알루미늄의 핵형성 자리가 많아지고 이에 따라 핵형성 에너지가 줄어들기 때문에 전이 알루미늄은 쉽게  $\alpha$ -알루미늄으로 상전이 할 수 있게 된다고 하였다. 본 실험에서 사용한 seed 입자의 크기는 약 0.22  $\mu\text{m}$ 로서 Kumagai 등<sup>11)</sup>이 유효한 seed 입자의 크기로 제시한 0.1  $\mu\text{m}$ 에 비해 두 배 이상 큰 것이었다. 이를 seed 입자의 수로 환산하면 같은 함량이 첨가되었을 때 seed의 수는 약 10배 이상의 차이가 나게 되고 이것이 충분한 소결성 향상의 효과를 나타내지 못한 주된 요인이었다고 생각된다. 또한 seed의 함량이 많아지게 되면 seed 입자들끼리의 응집현상을 방지하기 위해 충분한

분산이 이루어져야 하기 때문에 seed의 함량이 많아질 때 발생하기 쉬운 seed 입자들 끼리의 응집 현상은 소결성 향상을 위해 해결해야 할 문제 중의 하나라고 할 수 있다. 따라서 상전이 온도 및 소결 온도를 낮추기 위해서는 더욱 미세한 seed 입자의 사용으로 seed의 함량을 줄이고 seed 입자들 간의 응집을 막는데 주력해야 할 것으로 생각된다.

Fig. 10은 seed로 첨가한 알루미늄 입자와 CMB겔에 분산되어 있는 알루미늄 입자에 대한 입도분석을 행한 결과이다. 첨가해준 seed의 평균입경은 0.22  $\mu\text{m}$ 이며 크기분포도 0.15  $\mu\text{m}$ ~0.5  $\mu\text{m}$ 로 다소 넓고 0.3  $\mu\text{m}$ ~0.4  $\mu\text{m}$  크기의 큰 입자들도 상당량 존재하고 있었다. 반면에 불밀링에 의해 혼입된 seed의 평균 입자크기는 약 0.107  $\mu\text{m}$ 로서 첨가한 seed 입자의 크기보다 매우 작아졌음을 알 수 있고 크기분포도 0.1  $\mu\text{m}$ ~0.2  $\mu\text{m}$ 로 매우 좁아 극히 미세하고 균일한 입자가 seed로서 효과적으로 작용할 수 있었음을 짐작할 수 있다. 이러한 결과를 통해 본 실험에서 이용한 불밀링 방법이 seed 입자의 미



(a) starting seed particle



(b) seed particle added by ball milling

Fig. 10. Particle size distribution of (a) starting seed particle and (b) seed particle added by ball milling.

세화 및 균일화에 매우 효과적이라는 사실을 알 수 있었다. 48시간 불밀링 후 알루미늄 불의 무게감량을 측정해 본 결과 약 0.5 wt%의 알루미늄이 seed 입자로서 작용하였음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

보헤마이트 졸겔법을 이용한 알루미늄의 저온소결 가능성과 알루미늄의 상전이 및 소결거동에 영향을 미치는 seed의 첨가효과, 그리고 졸의 불밀링 효과에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 출발 보헤마이트 분말을 균일한 졸로 분산시킨 후 다시 겔화시킴으로써 분말 상태의 경우보다 더욱 균일하고 미세한 1차입자들로 견고하게 응집된 건조겔을 제조할 수 있었다.

2. 보헤마이트 분말을 겔화시켜 좀 더 미세하고 균일한 성형체 상태로 만들었을 때  $\alpha$ -알루미나로의 전이온도는 1192°C에서 1184°C로 다소 감소시키는 하였으나 분말의 겔화만으로는 상전이 온도의 큰 감소효과를 볼 수 없었다. 그러나 건조겔에 seed를 첨가한 경우 seed의 첨가량이 증가함에 따라 상전이 온도는 점차로 낮아져서 1, 3, 5 wt% 첨가시 각각 1141°C, 1119°C, 1117°C의 피크온도를 나타내었다. 한편, 졸을 48시간 불밀링 했을 때 1106°C의 가장 낮은 전이온도를 나타내었다.

3. 소결실험 결과 보헤마이트 분말의 경우에는 그 상전이 특성상 치밀한 소결체를 얻기가 매우 어려웠다. 보헤마이트 분말과 seed를 첨가하지 않은 겔의 소결거동은 거의 유사하였으나 건조겔쪽이 출발 성형체 구조의 균일화로 인해 전 온도에서 약 10%~15% 이상 치밀화가 향상되었다. Seed를 첨가한 겔은 소결성이 현저하게 증가하여 5 wt%의 seed 첨가시 1400°C에서 1시간의 소결로 96% 이상의 치밀화율을 보였으나 분말공정에 의해 제조한 미세한 알루미늄 분말의 소결체보다는 다소 낮은 소결밀도를 나타내었다. 겔의 소결성을 향상시키기 위해 seed를 첨가하지 않은 졸을 48시간 불밀링 한 결과 평균입경 0.107 $\mu$ m의 극히 미세한 알루미늄 입자가 약 0.5 wt% 첨가된 효과를 나타내어 치밀화 속도가 매우 증가되었으며 1300°C에서 1시간 소결시 97%의 높은 소결밀도를 나타내었다.

#### REFERENCES

1. K. Wefers, "Nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides and Trihy-

droxides," pp. 16-22 in *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, edited by L. D. Hart, American Ceramic Society, Westerville, OH., 1990.

2. W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material," American Ceramic Society, Columbus, OH., 1970.

3. R. L. Coble and J. E. Burke, pp. 197-251 in *Sintering in Ceramics. Progress in Ceramic Science*, Vol. 3, edited by J. E. Burke, Pergamon Press, New York, 1963.

4. M. E. Hermans, "Sol-gel Process-A Curiosity or a Technique?," *Powder Metall. Int.*, 5(3), 137-40, 1973.

5. D. R. Ulrich, "Prospect of Sol-Gel Processes," *J. of Non-Cryst. Solids*, 100, 174-93 (1988).

6. D. W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64(12), 1597-1602 (1985)

7. C. W. Turner, "Sol-Gel Process-Principles and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70(9), 1487-90 (1991).

8. P. A. Badkar, J. E. Bailey and H. A. Barker, pp. 311-22 in *Sintering and Related Phenomena*, Materials Science Research, Vol. 6, edited by G. C. Kuczynski, Plenum, New York, 1973.

9. P. F. Becher, J. H. Somers, B. A. Bender and B. A. McFarlane, pp. 70-86 in *Processing of Crystalline Ceramics*, Materials Science Research, Vol. 11, edited by H. Palmour, R. F. Davis and T. Hare, Plenum, New York, 1978.

10. M. A. Leitheiser and H. G. Sowman, "Non-fused Aluminum Oxide-based Abrasive Mineral." *U.S. Pat.* 4, 314,827, Feb. 9, 1982.

11. M. Kumagai and G. L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-gels by  $\alpha$ -Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(11), C230-C231 (1984).

12. M. Kumagai and G. L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by  $\alpha$ -Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(9), 500-505 (1985).

13. G. L. Messing, M. Kumagai, R. A. Shelleman and J. L. McArdle, "Seeded Transformations for Microstructural Control in Ceramics"; pp. 259-71 in *Science of Ceramic Chemical Processing*, Edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1986.

14. T. Yeh and M. D. Sacks, "Low-Temperature Sintering of Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(10), 841-44 (1988).

15. G. L. Messing and M. Kumagai, "Low-Temperature Sintering of Alumina-seeded Boehmite Gels," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73(10), 88-91 (1994)

16. 이영서 외, "Sol-Gel 법에 의한 Alumina Spinel 재료의 제조," 공업기반기술 과제 최종 보고서, 1992.

17. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," Wiley-Interscience, New York, 1988.