

알루미나 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 MgO 출발물질의 영향

조용익[†] · 정상귀 · 조성용 · 김승재

전남대학교 공업기술연구소

(2001년 10월 9일 접수; 2001년 12월 5일 승인)

Effect of Starting Material for MgO on the Mechanical Properties of Alumina Ceramics

Yong Ick Cho[†], Sang Gwi Chung, Sung Yong Cho and Seung Jai Kim

Engineering Research Institute, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea

(Received October 9, 2001; Accepted December 5, 2001)

초 록

고순도 알루미나 분말에 소결조제로서 초산 마그네슘과 질산 마그네슘을 1000 ppm 첨가하여 제작한 소결체에 대해서 소결조제로 사용한 MgO의 출발물질의 종류가 소결체 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 초산 마그네슘과 질산 마그네슘을 사용해서 제작한 소결체에 대해서 소결온도 1600°C에서 상대밀도의 급격한 감소가 확인되었고 SEM 관찰결과 소결조제로 사용한 두 종류의 출발물질을 첨가한 경우에 동일하게 소결체의 outer layer에서는 입성장 및 기공이 형성되어있고 inner layer에서는 알루미나 입계에 제2상의 존재가 관찰되었다. 이 시편의 EPMA를 이용한 원소분석결과로부터 소결온도 1600°C에서 알루미나 입계에 존재하는 제2상은 Mg를 함유한 혼합물이라는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of kind of starting materials used for a sintering additive, magnesium acetate and magnesium nitrate, on the mechanical properties of alumina sintered body made by adding 1000 ppm of the additives, respectively, was investigated. As for the alumina sintered bodies prepared from magnesium acetate and magnesium nitrate, we observed that their relative densities decreased rapidly with increasing sintering temperature 1600°C. Outer layer of alumina bodies had a duplex microstructure consisting of pores and grain growth. Also the inner layer had a second phase between alumina grain boundaries. By EPMA analysis, we confirmed that the grain boundary phase was a compound containing Mg.

Key words : Al₂O₃ granules, Sintering additive, Spray-dryer, Weibull modulus, Flexural strength

1. 서 론

파인 세라믹스 특히 구조용 재료의 남아있는 기본적 기술 과제는 재질의 신뢰성을 확립하는 일이다. 취성재료라하는 본질을 갖는 파인세라믹스는 강도 등의 기계적 특성값이 확률적인 분포에 따르는 것이 특징이며 이러한 특징은 연성에 의한 응력완화가 가능한 금속재료와는 크게 다른 점이기 때문에 파인 세라믹스의 장점을 최대한 발휘할 수 있는 최적의 제조조건 및 제조방법의 확립이 필요하다. 강도값의 차가 적고 높은 신뢰성을 갖는 세라믹스를 제조하기 위해서는 파괴의 기원이 되는 결함 크기를 가능한 한 작게 하고 그 분포 또한 좁게 할 필요가 있으며 이를 위해서는 파괴원인 제조과정중의 어느 단계에서 유입된 것인지를 파악하여야 한다. 세라믹스는 기계가공에 의한 상처, 유기·무기물의 혼

합물, 조대입자, 응집체등의 여러 가지 결함으로부터 파괴가 일어난다.¹⁾ 연삭가공이 파괴강도에 미치는 영향에 대해서는 연삭가공 방향과 강도, 가공조건이 굽힘강도, 파괴인성에 미치는 영향, 연삭후의 표면 잔류응력등에 대해서 이미 많이 검토가 되어왔다. 또한 유기·무기·금속 등의 혼입물이 파괴강도에 미치는 영향에 대해서도 분쇄조작중의 분쇄기로부터의 파편의 유입, 조제 공정중에 혼입한 불순물 금속과 세라믹스와의 반응생성물에 의한 강도저하, 바인더 또는 무기물 모델입자에 의한 강도저하 등에 대해서 많은 연구가 되어왔다. 프로세스에 의한 기공이 최종적으로 소결체중에 남아있는 경우에는 그 크기가 크고 응력의 집중을 일으키기 쉽기 때문에 소결체의 파괴를 일으키는 대단히 심각한 결함으로서 작용한다. 따라서 결함의 특징과 파괴강도의 관계를 이해하는 것이 세라믹스의 제조 프로세스의 개선 그리고 제품의 신뢰성 향상과 관계가 깊다.

파인 세라믹스 중에서도 특히 산화물계 세라믹스의 소결

[†]Corresponding author : eri@altair.chonnam.ac.kr

에 관한 연구 중에서 알루미늄 산화물의 치밀화에 미치는 마그네시아의 첨가효과에 관한 많은 연구가 있었다. 알루미늄 산화물 소결조제로서의 마그네시아의 첨가 효과는 입성장을 억제해서 소결 후기에 치밀화를 촉진시킴으로서 조직이 균일한 소결체를 얻을 수 있는 것으로 잘 알려져 있다.²⁻⁸⁾ 이처럼 소결중의 알루미늄의 입체와 기공간의 물질이동을 균일하게 제어함으로써 얻어진 소결체는 기계적 특성 또한 향상되지만⁹⁻¹¹⁾ 소결조제의 첨가방법에 따라서 소결체 특성이 저하하는 경우도 있다.

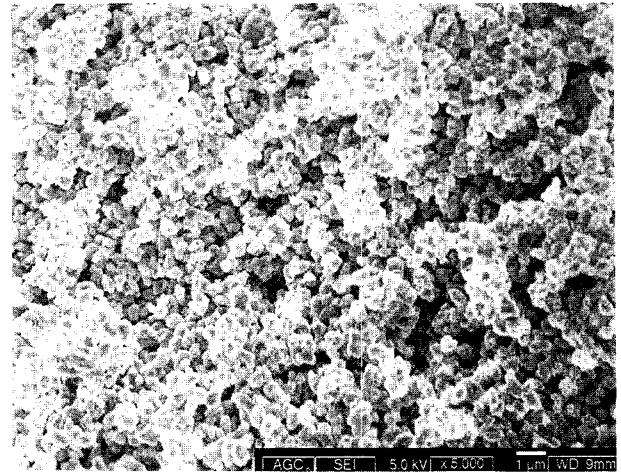
본 연구에서는 고강도이면서 신뢰성이 높은 알루미늄 산화물 소결체를 제작하기 위한 적절한 소결조제를 선택하기 위해서 출발물질이 다른 MgO를 사용하여 소결체의 특성에 미치는 영향에 대해서 검토를 하였다.

2. 실험

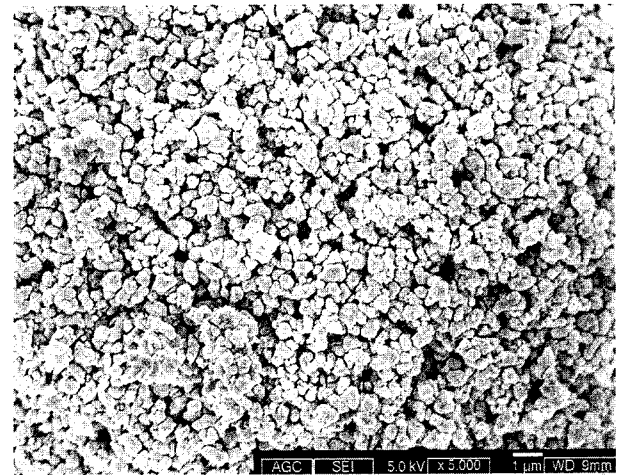
원료 알루미늄 분체로는 평균입경이 $0.5\ \mu\text{m}$ 이고 순도가 99.997%인 α -알루미늄(AKP-20, Sumitomo Chemical Co., Japan)를 사용하였고 소결조제로서 초산 마그네슘($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kojundo Chemical Co., Japan)과 질산 마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical Co., Japan)의 2종류를 사용하여 알루미늄 분체에 대해서 각각 1000 ppm의 MgO가 되도록 첨가하였다. 알루미늄 분체 및 소결조제를 이온 교환수와 함께 포트에서 15 mm 크기의 고순도 알루미늄 분(99.9%)을 사용하여 20시간 혼합을 수행하였다. 혼합중 알루미늄 슬러리의 응집에 의한 불균일 혼합을 억제하기 위해서 분산제(Ceruna D-305, Chukyo Yushi Co., Japan)를 알루미늄 분체에 대해서 1 wt%를 첨가하였다. 분말 후이전 실험¹¹⁾과 동일하게 바인더와 윤활제를 첨가해서 30분간 분말을 행한다음 얻어진 알루미늄 슬러리를 spray dryer를 사용하여 granule을 제작하였고 $100\ \mu\text{m}$ 스테인레스스틸 체를 통과시켜 과립의 크기를 일정하게 하였다. 얻어진 과립의 구조는 SEM(JSM-T300, JEOL Ltd., Japan)을 사용하여 관찰하였다.

열분무 건조기로 제조한 알루미늄 과립은 $60\ \text{mm} \times 60\ \text{mm}$ 의 사각 초경합금몰드를 사용하여 9.8 MPa로 일축가압성형한 뒤 고무주머니에 넣어 180 MPa의 압력으로 3분간 냉간 정수압성형(cold isostatic pressing)을 하여 성형체를 제작하였다. 성형체는 공기 중에서 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온조건으로 1450°C , 1500°C , 1550°C , 1600°C 로 2시간 소결한 후 로냉하여 알루미늄 산화물로 제조하였다.

알루미늄 산화물의 밀도는 물을 용매로 하여 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 강도측정은 제작한 소결체를 $3\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ 의 시험편으로 가공한 다음 만능시험기를 이용하여 500 kgf 로드셀로 크로스헤드 속도 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$, 지점간 거리는 내부와 외부가 각각 10 mm와 30 mm의 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 뒤 4점 꺾임강도를 계산



(A) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$



(B) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Fig. 1. Surface morphology of spray-dried alumina granules fabricated with sintering additives. (A) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and (B) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. (bar: $1\ \mu\text{m}$)

하였다. 이때 꺾임 강도값은 각각 20개의 시험편에 대하여 측정된 평균값으로 하였다. 시험편의 연마된 표면의 미세조직은 각 소결온도 보다 50°C 낮은 온도에서 30분간 열에칭한 뒤 SEM으로 관찰하였고 강도측정후의 시험편을 사용하여 파괴원을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

질산 마그네슘과 초산 마그네슘을 소결조제로 사용하여 spray dryer로 제조한 알루미늄 과립의 구조를 Fig. 1에 나타냈다. 질산 마그네슘을 소결조제로 첨가해서 제조한 과립(Fig. 1(A))의 경우는 알루미늄의 primary particle가 응집한 상태로 존재하고 부분적으로는 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 응집입자도 관찰되었다. 한편 초산 마그네슘으로 조제한 알루미늄 과립(Fig. 1(B))은 질산 마그네슘을 소결조제로 사용한 경우에

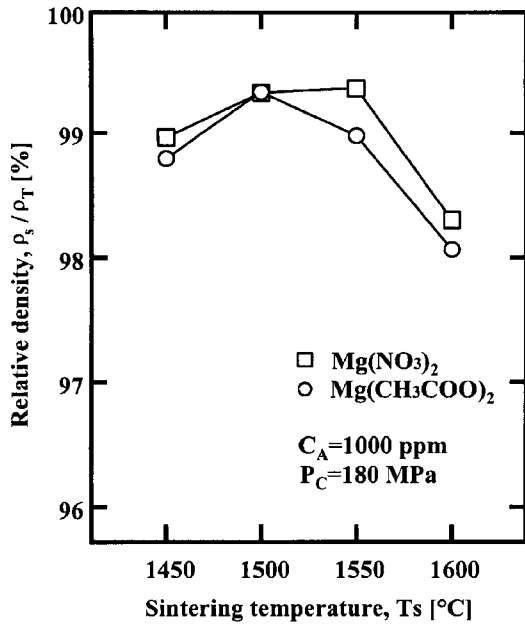


Fig. 2. Effect of sintering additives on the relative densities in alumina ceramics.

비해서 알루미나 primary particle의 응집체가 작고 primary particle이 과립내부에 균일하게 분포되어 있다. 일반적으로 과립의 구조는 거의가 슬러리 상태에 의해 크게 좌우되며¹²⁻¹⁵⁾ 과립내부에 존재하는 알루미나 입자의 응집정도에 따라서 CIP 성형후에도 응집체로 잔류하거나 부서진 응집체로 인한 기공이 형성되어 소결과정에서도 소멸되지 않고 남아있어서 소결체의 기계적 특성에도 직접적인 영향을 미치기 때문에¹⁶⁾ 고강도 및 신뢰성이 높은 알루미나 소결체의 제작에는 소결조제로서 MgO의 출발물질의 종류에 따른 과립의 특성 파악도 중요한 요소라고 판단된다.

Spray dryer로 제조한 과립을 180 MPa로 CIP 성형을 행한 후의 소결온도와 알루미나 소결체의 상대밀도와의 관계를 Fig. 2에 나타냈다. 소결온도의 증가에 따라서 소결체의 상대밀도는 소결조제로서 초산 마그네슘 보다 질산 마그네슘을 사용한 경우가 다소 높고 소결온도의 증가와 함께 증가해서 소결온도 1500°C에서는 양 소결체는 상대밀도가 99.3%까지 도달했다. 그러나 소결온도가 1600°C까지 상승하면 양 소결체 모두 상대밀도가 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 소결조제로서 MgO를 첨가한 알루미나의 소결

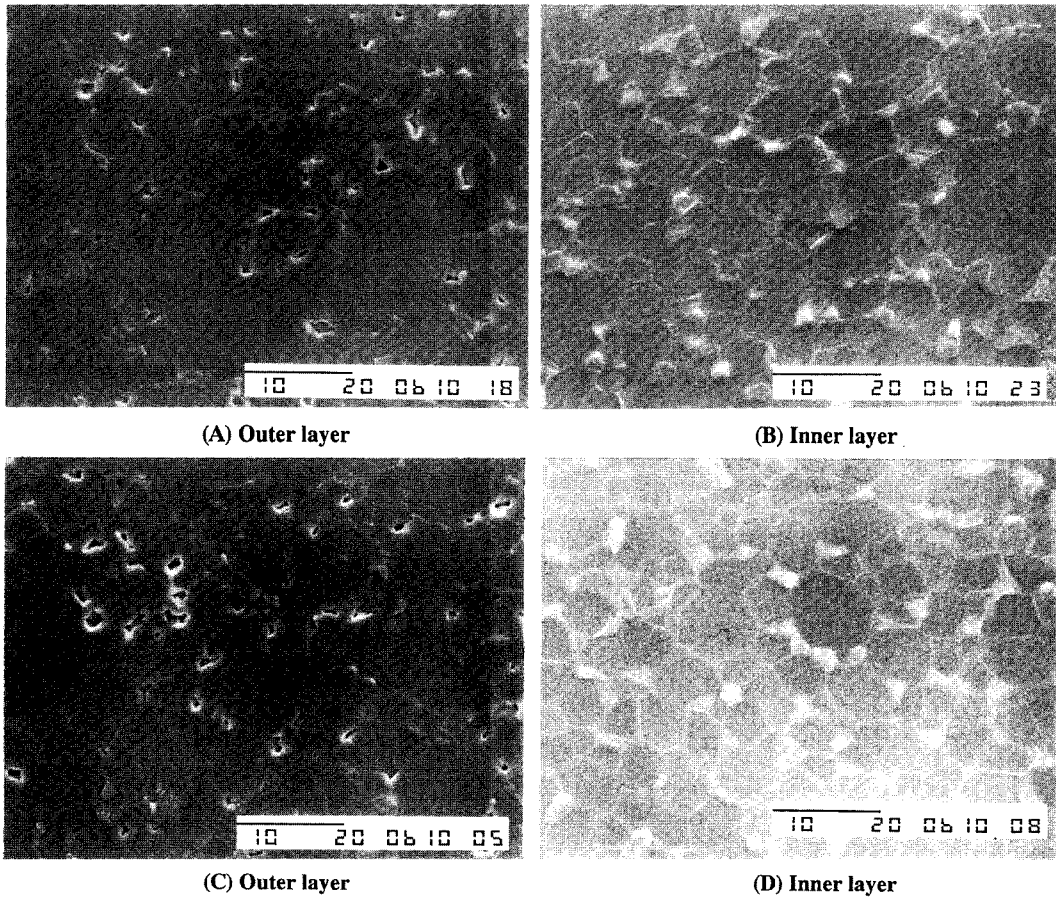


Fig. 3. Microstructure of alumina ceramics sintered at 1600°C for 2 h fabricated with the addition of $Mg(NO_3)_2$, (A) outer layer and (B) inner layer and with the addition of $Mg(CH_3COO)_2$ (C) outer layer and (D) inner layer. (bar: 10 μm)

체에 있어서 공기 중에서 소결을 행할 경우 소결초기에는 소결분위기의 영향은 받지 않으나 소결후기가 되면 소결밀도의 증가가 방해받는다라는 결과도 보고되어 있다.⁴⁾

본 실험에서 제작된 소결체에 대해서 소결온도 1600°C에서 소결밀도가 급격히 감소하는 원인을 고찰하기 위해서 공기 중에서 1600°C에서 2시간 소결한 소결체의 단면 구조를 SEM로 관찰하였고 이하 단면의 바깥쪽 부분을 outer layer 그리고 단면의 안쪽부분을 inner layer로 구분하여 기술하였다. 이 SEM 관찰 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 초산 마그네슘과 질산 마그네슘을 사용하여 제작한 소결체의 상대밀도의 급격한 감소가 확인되었던 1600°C에서는 어느 종류의 소결조제를 첨가한 경우에도 동일하게 소결체의 outer layer와 inner layer가 서로 다른 구조로 되어있는 것을 확인 할 수가 있었다. 즉 Fig. 3(A)와 Fig. 3(C)처럼 소결체의 outer layer에서는 입성장 및 알루미늄 입계주변에 기공이 형성되어있고 Fig. 3(B)와 Fig. 3(D)의 inner layer에서는 알루미늄 입계에 제2상의 존재가 관찰되었다. 이상의 소결체의 단면 구조 관찰 결과 1600°C에서 소결밀도가 급격히 감소하는 원인으로서는 소결체 outer layer의 알루미늄 입계 주변에 형성된 기공이 주된 원인이라고 사려된다.

알루미나 소결체의 입계에 존재하는 제2상의 조성을 확인하기 위해서 1600°C에서 소결한 알루미나 소결체의 단면을 EPMA/WDS를 이용하여 원소분석을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4는 소결조제로 질산 마그네슘을 사용하여 제작한 소결체의 inner layer를 분석한 결과를 나타낸다. 소결체의 inner layer를 Al에 대해서 분석하면 matrix는 대부분 Al로 되어있지만 부분적으로 Al의 농도가 희박한 영역이 존재하며((A)상에 나타난 어두운 반점영역) Al의 농도가 낮은 영역은 소결체의 반사상에 뚜렷하게 나타난 것처럼 알루미나 입계에 편석된 물질과 동일한 위치에 분포를 하고 있다. 한편 Al의 분포가 희박한 장소를 Mg에 대해서 분석한 결과 그 장소로부터는 명확하게 Mg가 검출되었다((B)상에 나타난 밝은 반점영역). 이러한 결과로부터 소결체의 반사상에서 확인된 입계에 존재하는 제2상은 Mg를 함유한 화합물이며 Al이 거의 검출되지 않는 것으로 미루어보아 MgO인 것으로 사려된다. 그러나 Fig. 4와 동일한 시편의 outer layer에 형성되었던 기공은 이번 분석에서는 특정할 수가 없었다.

서로 다른 소결조제를 첨가하여 제작한 시료의 4점 꺾임 강도를 JIS R1601에 따라서 측정된 시험결과로부터 파괴학

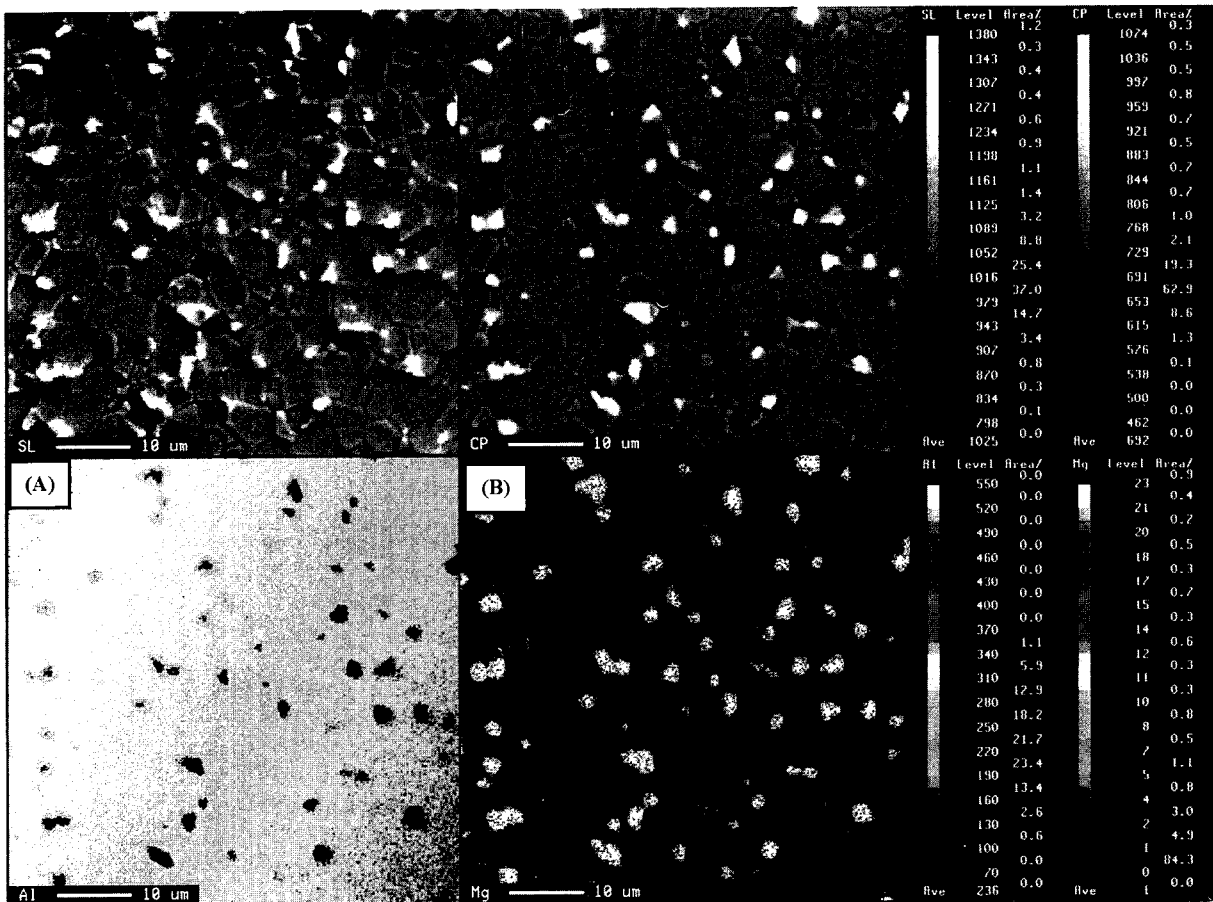


Fig. 4. EPMA analysis of alumina ceramic sintered at 1600°C for 2 h with the addition of Mg(NO₃)₂.

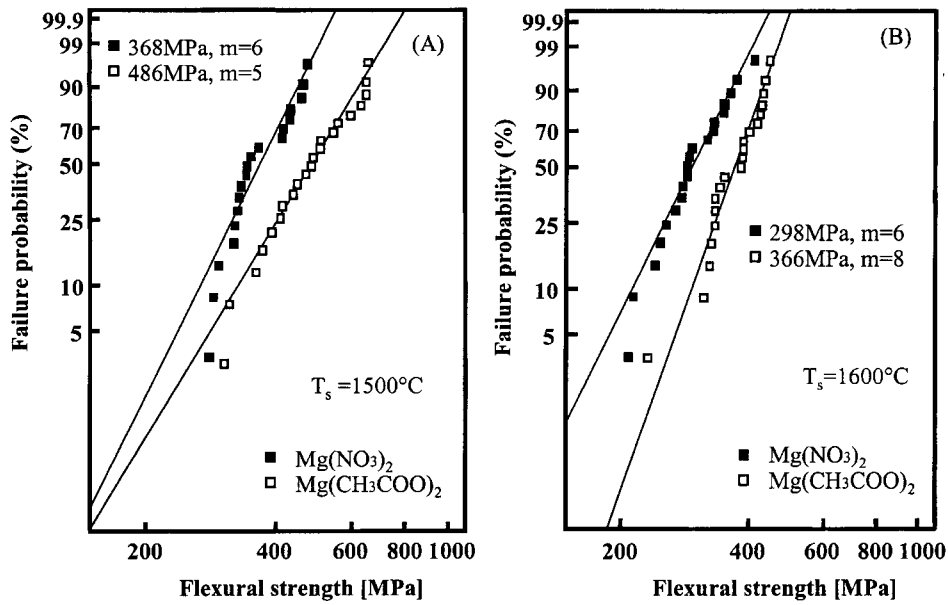
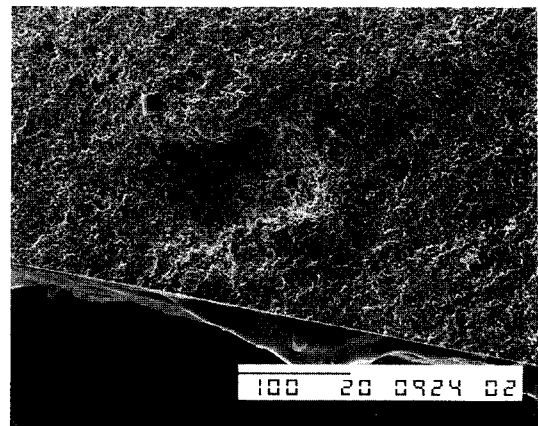


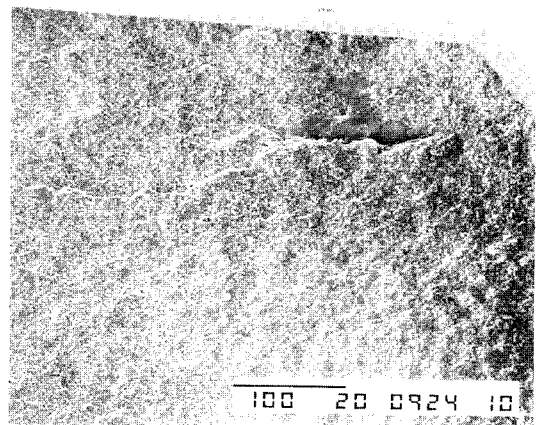
Fig. 5. Weibull plots of the flexural strength for alumina ceramics sintered at (A) 1500°C and (B) 1600°C.

률과 강도와의 관계를 플롯한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. MgO의 휘발에 의해서 소결체 outer layer에 기공이 형성되었던 1600°C의 소결 조건에서는 1500°C의 소결조건에 비해서 강도가 현저하게 감소했다. Fig. 3의 SEM 관찰에서는 소결조제로서 MgO 출발물질의 종류에 따른 소결체 미세구조의 큰 차이점은 없었지만 초산 마그네슘을 사용해서 제작한 소결체가 질산 마그네슘을 사용한 경우보다 비교적 높은 강도를 나타내어 1500°C에서 질산 마그네슘과 초산 마그네슘의 강도가 각각 368 MPa와 468 MPa이 얻어졌고 Weibull 계수는 각각 6.0과 5.0로 나타났다. 일반적으로 세라믹스는 고강도를 나타내는 것도 중요하지만 와이블 계수가 높을수록 더욱 신뢰할 수 있음을 나타내며 이는 적절한 원료 및 첨가제의 선정, 제조 및 가공공정을 최적화하여 강도에 영향을 미치는 제반인자들을 최소화함으로써 가능하다.¹⁷⁾ 본 실험에서 제작한 시편은 최적의 프로세스로 제작한 소결체가 아니기 때문에 평균강도 및 Weibull 계수가 이 시편본체에 있어서 평균적인 기대값 보다 낮게 얻어지는 점에 주의를 요한다.

동일한 제조프로세스 일지라도 소결조제로 사용한 출발물질이 다르므로서 소결체의 강도에 영향을 미치는 것을 고찰하기 위해서 꺾임 강도에 사용한 시험편의 파괴원을 조사하여 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. SEM 관찰결과 확실하게 알 수 있듯이 소결조제가 질산 마그네슘인 경우(Fig. 6(A)) 파립 사이에 존재하는 공극이 파괴원이라는 것을 쉽게 알 수가 있다. 그러나 초산 마그네슘을 소결조제로 제작한 시편은 파괴원이 불명확하여 확정이 곤란하였다. Fig. 6(B)의 사진은 평균강도에 비해서 강도가 낮은 시편의 파괴원이며 균열에 의한 파괴가 일어났다는 사실을 알 수 있다. 파괴원



(A) Mg(NO₃)₂



(B) Mg(CH₃COO)₂

Fig. 6. Fracture origin in alumina ceramics sintered at 1600°C for 2 h with the addition of (A) Mg(NO₃)₂ and (B) Mg(CH₃COO)₂. (bar:100 μm)

의 크기는 두 시편모두 100 μm 정도로 크기는 비슷하지만 그 형태는 전혀 다른 점으로 미루어보아 소결조제에 의한 과립구조의 변화가 주원인이라고 생각되어진다.

4. 결 론

소결조제로서 질산마그네슘과 초산마그네슘을 사용하여 제조한 알루미나 소결체의 특성을 검토한 결과 다음과 같은 실험결과를 얻을 수 있었다.

동일한 소결조건에서는 소결조제로서 초산 마그네슘을 사용하는 경우가 4점 꺾임 강도가 증가하였다. 본 실험에서 제작한 소결체에 대해서는 소결조제로 사용한 출발물질의 종류에 따라서 틀린 과립구조는 소결체중에 응집체로서 잔류해서 파괴원이 되는 가능성이 높고 직접 파괴원이 되지 않을 경우에도 균열발전이 쉽게 일어날 수 있는 영역이 되어서 소결체의 파괴강도에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-Y00316)에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. F. F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
2. C.-J. Ting and H.-Y. Lu, "Defect Reaction and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4), 841-848 (1999).
3. S. I. Bae and S. Baik, "Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2499-2504 (1994).
4. Y. K. Paek, K. Y. Eun and S. J. L. Kang, "Effect of Sintering Atmosphere on Densification of MgO-doped Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(8), C-380-C-382 (1988).
5. 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).
6. J. H. Park, K. S. Cho and K. H. Song, "A Study on the Preparation and Sinterability of MgO-doped Al_2O_3 Powders by Spray Pyrolysis Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(4), 501-512 (1990).
7. C. A. Handwerker, P. A. Morris and R. L. Coble, "Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 130-136 (1989).
8. 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).
9. N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Natio and K. Uematsu, "Effect of Seasons on Density, Strength of Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **78**(2), 81-84 (1999).
10. M. Naito, T. Hotta, H. Abe, N. Shinohara, Y. I. Cho, M. Okumiya and K. Uematsu, "Relevance of the Fracture Strength to Process-related Defects in Alumina Ceramics," *Mater. Trans.*, **42**(1), 114-119 (2001).
11. Y. I. Cho, S. K. Yoo, S. G. Chung, S. Y. Cho, S. J. Kim and M. Okumiya, "Internal Structure and Weibull Modulus of Al_2O_3 Ceramics Sintered with Addition of MgO," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(5), 479-484 (2001).
12. H. Takahashi, N. Shinohara and K. Uematsu, "Influence of Spray-dry Slurry Flocculation on the Structure of Sintered Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(1), 59-62 (1996).
13. W. J. Walker, Jr., J. S. Reed and S. K. Verma, "Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-dried Granules," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(7), 1711-1719 (1999).
14. M. Kitayama and J. A. Pask, "Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8), 2003-2011 (1996).
15. Y. I. Cho, S. G. Chung, S. Y. Cho, S. J. Kim, N. Shinohara and M. Okumiya, "Influence of Granules Characteristics and Compaction Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(3), 212-217 (2001).
16. K. Uematsu, M. Sekiguchi, J. Y. Kim, K. Saito, Y. Mutoh, M. Inoue and Y. Fujino, "Effect of Processing Conditions on the Characteristics of Pores in Hot Isostatically Pressed Alumina," *J. Mater. Sci.*, **28**, 1788-1792 (1993).
17. F. F. Lange and M. Metcalf, "Processing Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 398-406 (1983).