

Mo 첨가가 Al₂O₃ 세라믹스의 미세구조 및 기계적 성질에 미치는 영향

박정현 · 문성환 · 백승수 · 정동익

연세대학교 요업공학과

(1988년 2월 20일 접수)

Effects of Mo Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of Al₂O₃ Ceramics

Jeong-Hyun Park, Sung-Whan Moon, Seung-Su Paek and Dong-Ik Cheong

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei University

(Received February 20, 1988)

요 약

Mo 입자의 첨가가 Al₂O₃ 세라믹스의 미세구조와 기계적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 평균입경이 2- μ m 인 Mo 와 6- μ m 인 Mo 를 Al₂O₃ 에 각각 분산시켜 1600 °C, H₂ 분위기에서 5시간 소결하였다. Mo 는 Al₂O₃ 의 입자성장을 억제시켰으며 Mo 의 입자가 작을때 그 효과는 크게 나타났다. 2- μ m Mo 를 분산한 경우 적임강도와 파괴인성은 크게 증가하였으며, 6- μ m Mo 를 분산한 경우 강도는 증가하지 않았으나 파괴인성은 다소 증가하였다. Al₂O₃-Mo 계의 인성증진기구는 균열편향에 의한 파단면의 증가와 미세균열에 의한 균열전파에너지의 분산에 의한 것으로 보인다.

ABSTRACT

To investigate the effects of Mo addition on the microstructures and mechanical properties of Al₂O₃ ceramics, two kinds of Mo particles with average sizes of 2- μ m and 6- μ m were used as additives. It was shown that Mo particles inhibited the grain growth of Al₂O₃, and the smaller Mo particles were more effective. In case of 2- μ m Mo dispersion, the bending strength and the fracture toughness were increased. Dispersion of 6- μ m Mo did not increase the strength but improved the fracture toughness a little. The toughening mechanisms of Al₂O₃-Mo composites are thought to be the crack deflection and microcracking mechanisms.

1. 서 론

요업체의 모상에 금속입자나 금속첨유물 분산시킨 복합체는 일반적으로 순수한 요업체에 비해 전성, 파괴인성, 인장강도, 열충격저항성 등의 기계적 성질이

우수하다.¹⁾²⁾³⁾ 복합재료에서의 파괴에너지의 증가는 균열편향,⁴⁾ 응력유기 미세균열,⁵⁾⁶⁾ 그리고 상전이⁷⁾ 등 여러가지 기구에 의한다. 경량의 방탄재료로써 여러가지 복합체의 개발이 시도되었으며, 용융온도가 2610 °C 이며, 고강도, 고인성의 Mo 를 Al₂O₃ 에 분산

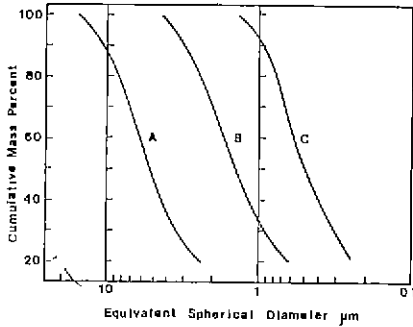


Fig. 1. Particle size distributions of the starting materials.
A : 6- μm Mo B : 2- μm Mo C : Al_2O_3

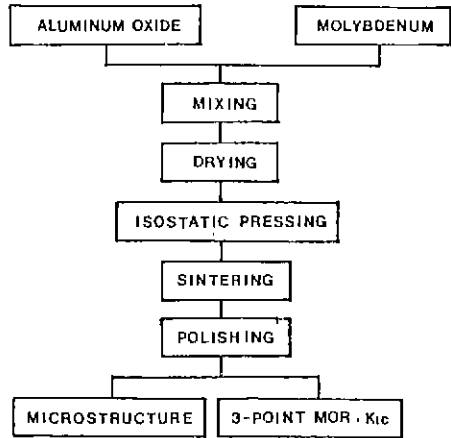


Fig. 2. Experimental procedure.

시킨 Al_2O_3 -Mo 계는 이러한 복합체들의 간편한 모델로서 연구되었다.^{8,9)} Machugh 등⁸⁾ 은 상압소결시 Mo 가 Al_2O_3 의 재결정화를 억제하며 꺾임강도를 증가시킴을 보고하였다. Rankin⁹⁾ 등은 Al_2O_3 에 Mo 를 분산시켜 고온프레스 하였을 때 파괴에너지가 Al_2O_3 만기에 비하여 50% 증가되었으나 Mo 에 의한 Al_2O_3 입자성장의 억제는 관찰되지 않았다고 보고하였다. 그러나 지금까지의 연구에서는 분산된 Mo 의 크기에 대한 영향과 인성증진기구에 대한 고찰이 미흡하였기 때문에 본 연구에서는 고순도의 AES-11C Al_2O_3 를 모상으로 하여 평균입자크기가 6- μm 인 Mo 와 2- μm 인 Mo 를 각각 분산시켰을 때 Mo 가 Al_2O_3 의 미세구조와 기계적성질에 미치는 영향 및 복합체의 인성증진기구에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 원료

분산물질로 사용한 Mo 분말은 순도 99.9%, 평균입경이 6- μm 와 2- μm 인 두가지를 사용하였고, Al_2O_3 의 출발물질로는 순도 99.9%, 평균입경 0.47 μm 인 AES-11C Al_2O_3 를 사용하였으며 그 화학조성은 Table 1 과 같다. 출발물질의 입도분석은 자동입도분

Table 1. Chemical Compositions of the AES-11C Aluminum Oxide.

Component	Al_2O_3	MgO	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O	L.O.I
wt %	99.9	0.04	0.03	0.04	0.01	0.1	0.1

석기(micromeritics sedigraph 5000 ET)에 의해 행하였으며 그 결과를 Fig. 1 에 나타내었다.

2.2 시편의 제작

Fig. 2에 본 실험의 대략의 공정도를 나타내었다. Al_2O_3 에 6- μm Mo 와 2- μm Mo 를 각각 2, 5, 7.5, 10 v/o 첨가하여 ethanol 를 매체로 습식혼합하였다. 건조된 혼합분말은 20,000 psi 의 압력으로 정수압성형하였다. 성형체의 소결은 Super Kanthal 발열체를 사용한 분위기로서 하였으며, Mo 출발물질 표면산화층의 환원과 소결중 Mo 의 산화방지, 그리고 Al_2O_3 의 소결촉진을 위하여 수소분기를 사용하였다. 승온속도는 250 $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 로 하였으며 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간과 5 시간 유지하였다. 소결시편은 상온까지 수소기체를 흘리며 냉각하였다.

2.3 측정 및 미세구조

2.3.1 밀도

밀도는 ASTM 373-72 에 준하여 측정하였으며 상대밀도는 이론밀도와 겉보기 밀도의 비로 나타내었다.

2.3.2 꺾임강도

각 조성의 막대형 소결시편은 SiC 연마지로 # 120 ~ # 1200 의 순으로 연마하고 모서리를 둥글게 하여 diamond paste # 100000 으로 최종 연마하였다. 연마한 시편은 Instron(Model 4204, Instron 사, U. S. A.) 을 사용하여 3점 꺾임시험을 하였으며 하중 500 kg, 하중 하강속도 0.5 mm/min., span 거리 25 mm로 고정하였다.

2.3.3 파괴인성

파괴인성은 꺾임강도 측정후의 시편으로 Vicker's 경도시험기를 사용하여 10 kg 하중으로 10 초간 압인

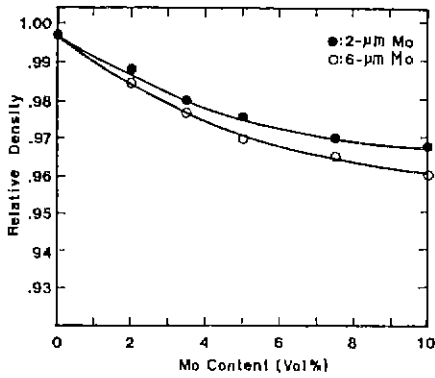


Fig. 3. Relative densities of Al₂O₃/Mo composites as a function of Mo content.

한 후 Evans¹²⁾ 등이 제안한 식에 의하여 계산하였다.

2.3.4 미세구조

소결체에서의 Mo 분산상태 및 균열 전파형태 등은 압인후에 산처리 하지않은 상태로 광학현미경으로 관찰하였으며, 소결체의 결정립 크기, 파단면의 형태 등은 K_{IC} 측정후의 시편을 끓인 인산에서 90초간 산처리하여 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 및 미세구조

Fig. 3에는 Al₂O₃/2-μm Mo 복합체와 Al₂O₃/6-μm Mo 복합체를 1600 °C, 5시간 상압소결한 시편의 상

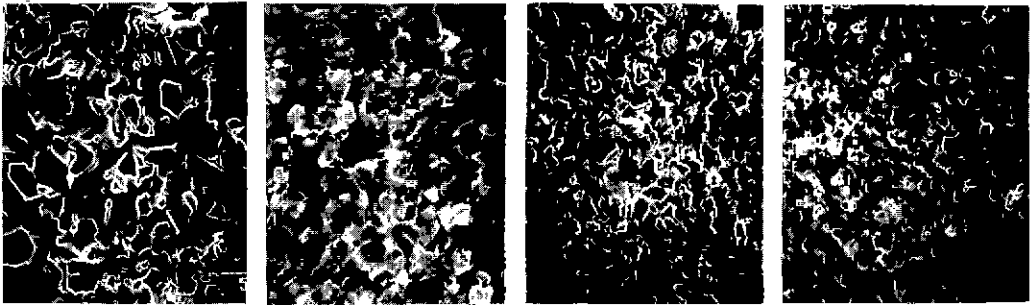


Fig. 4. Microstructures of Al₂O₃ and Al₂O₃/6-μm Mo composites.

A : Al₂O₃ only, B : 2 v/o Mo, C : 5 v/o Mo, D : 7.5 v/o Mo.

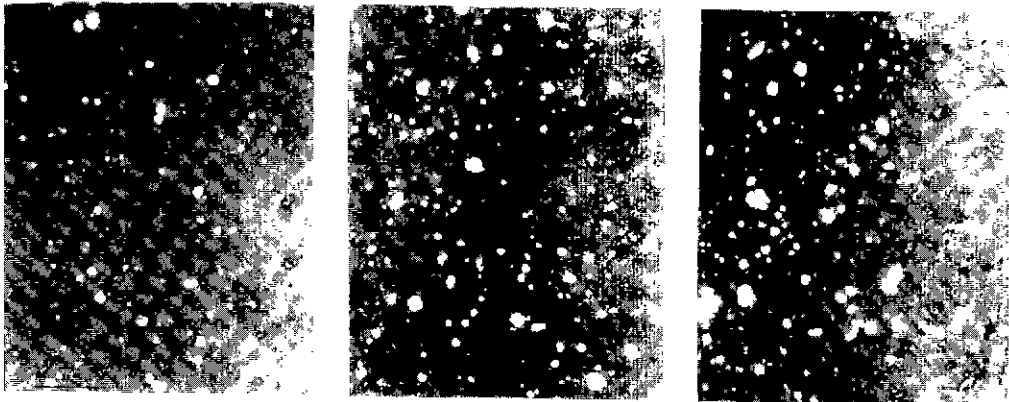


Fig. 5. Microstructures of the unetched Al₂O₃/2-μm Mo composites.

(White spots are Mo) A : 2 v/o Mo, B : 5 v/o Mo, C : 7.5 v/o Mo.

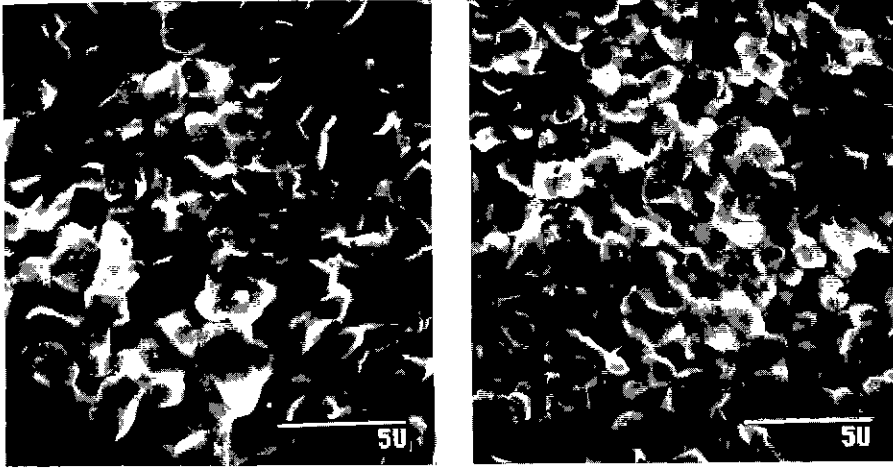


Fig. 6. Fracture surfaces of $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ v/o Mo}$ composites.
A : $6-\mu\text{m Mo}$, B : $2-\mu\text{m Mo}$.

대밀도를 첨가된 Mo의 함량에 따라서 나타내었다. 두 경우 모두 Al_2O_3 단미에 비해 Mo의 첨가량이 증가할수록, Mo의 크기가 클수록 상대밀도가 저하하는 경향을 보이고 있다. Fig. 4는 Al_2O_3 단미와 $\text{Al}_2\text{O}_3/6-\mu\text{m Mo}$ 복합체를 1600°C , 2시간 소결한 시편의 SEM 사진으로서 복합체의 경우 Al_2O_3 단미에 비해 고립기공의 크기가 작을 알 수 있다. Bolling¹³⁾은 이러한 기공 크기의 차이가 성형체에 있어서의 초기기공의 크기분포 차이에 의하거나 원통형 연속기공이 고립기공으로 전이시 작은 기공들의 합체에 의해서 일어날 수 있다고 하였다. 또한 Mchugh⁹⁾는 Mo 입자가 원통형 연속기공의 수축을 방해하여 고립기공으로 전이할 때 기공이 커질 수 있다고 하였다. 그럴 경우 복합체의 치밀화속도는 Al_2O_3 단미에 비해 충분히 느릴 것으로 생각되며 이러한 현상은 Mo 함량이 증가함에 따라 커질 것으로 생각할 수 있다. Zener¹⁴⁾는 소결체의 한계입자크기에 대한 2차상 분산효과에 대하여 다음 식을 제안하였다.

$$G_L = K \cdot r / f$$

여기에서 G_L 은 입자의 한계크기, r 은 분산된 구형입자의 반경, f 는 분산입자의 부피분율, 그리고 K 는 초기입자크기 및 모상과 제 2상의 계면에너지에 의존하는 상수이다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Mo 분산량의 증가로 Al_2O_3 입자크기는 점차 감소한다. Fig. 5는 $\text{Al}_2\text{O}_3/2-\mu\text{m Mo}$ 복합체를 수소분위기 하에서 1600°C , 5시간 소결한 시편을 산처리하지 않은 상태에서 광학현미경으로 관찰한 사진으로 Mo 함량의 증가에

따라 Mo 입자간의 합체현상을 보이고 있다. 이러한 합체는 Mo 입자크기의 증가를 초래하며 따라서 제 2상 부피분율 증가에 따른 한계입자크기 감소효과를 상쇄시킬 것으로 생각된다. 사실상 Mo가 5v/o이상 첨가 되었을 때 한계입자크기의 감소는 별로 나타나지 않았다.

Fig. 6은 $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ v/o } 2-\mu\text{m Mo}$ 복합체와 $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ v/o } 6-\mu\text{m Mo}$ 복합체를 1600°C , 5시간 소결한 시편의 적임장도 시험 후의 파단면 SEM 사진이다. $2-\mu\text{m Mo}$ 가 $6-\mu\text{m Mo}$ 보다 Al_2O_3 입자성장을 더욱 억제시킬 수 있다. 두 경우 모두에서 입체파괴와 입내파괴를 관찰할 수 있으며 미세한 Mo 입자를 관찰할 수 있다.

3.2 적임장도 및 파괴인성

제 2상을 요업체 모상에 분산시킨 복합체에서의 인성증진기구는 균열편향, 응력유기 미세균열, 상전이 등 여러가지가 있으며 이들은 개개로 혹은 복합적으로 작용할 수 있다. Fig. 7은 $\text{Al}_2\text{O}_3/5 \text{ v/o } 2-\mu\text{m Mo}$ 복합체를 10 kg의 하중으로 압인 하였을 때 그 주위의 변형과 파괴형태를 나타낸 것으로 4개의 모퉁이로부터 날카로운 방사형 균열이 발생한 것이 보이며 제 2상에 의한 균열의 휘어짐이 잘 나타나 있다. 복합체의 경우 소결온도로 부터 냉각할 때 모상과 제 2상의 열팽창의 차이로 부터 제 2상 입자 주위에 잔류응력이 발생한다는 것은 잘 알려진 사실이다.¹⁵⁾ 무한히 큰 Al_2O_3 모상에 반경이 R 인 하나의 구형 Mo 입자가 존재한다고 가정할 때의 대략적인 응력형태를 Fig. 8에 나타내었다. 이러한 응력분포 하에서는 접선방향 인장응력은

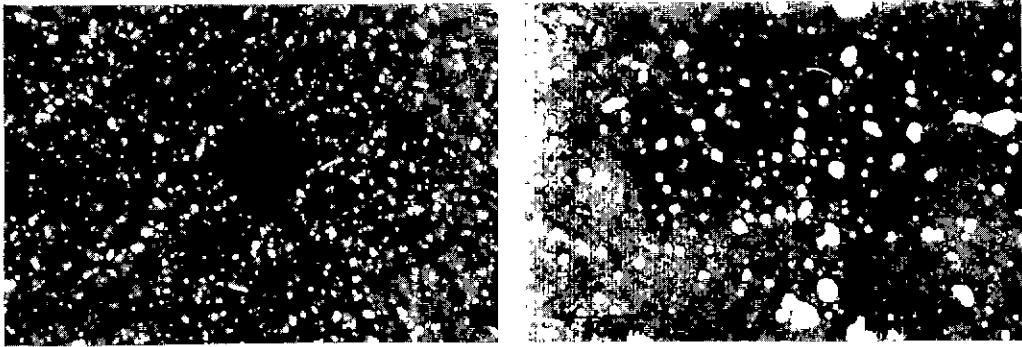


Fig. 7. Fracture around indentation for the Al₂O₃/5 v/o 2- μ m Mo composite. (Arrows are crack propagation direction and white spots are Mo).

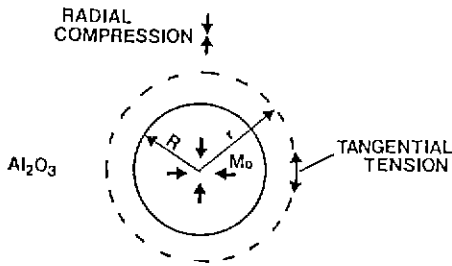


Fig. 8. Stresses in Al₂O₃/Mo composite (ref.16).

로 인해 모상에는 Mo 입자를 중심으로 방사형 미세 균열이 발생할 수 있으며, 자발적 미세균열을 발생시킬 수 있는 Mo의 입체크기는 Lange¹⁷⁾의 식에 의해 약 5.5 μ m 입을 알 수 있다. Fig. 9에 1600 °C, 5 시간 소결한 2- μ m Mo 복합체와 6- μ m Mo 복합체의 적임강도 값을 Mo 분산량의 함수로서 나타내었다. 2- μ m Mo 복합체의 적임강도는 Mo가 2 v/o 첨가된 경우 큰 증가를 보이며 5 v/o 이상에서는 약간씩 감소하는 경향을 보인다. 강도증가의 요인은 Mo 분산에 의한 Al₂O₃ 입자크기의 감소로서 설명될 수 있다. 6- μ m Mo 복합체의 적임강도는 Al₂O₃ 단미와 비교해 볼때 큰 증가가 없으며 단지 Mo가 5 v/o 일 때까지 단미의 강도값을 유지하고 있을 뿐이다. 그 이유는 Mo 첨가에 따른 상대밀도 값의 저하와 함께 방각시 발생한 자발적 미세균열에 의해 강도의 증가가 없는 것으로 설명될 수 있다. Fig. 10은 2- μ m Mo 복합체와 6- μ m Mo 복합체의 파괴인성 값을 Mo 분산량의 함수로서 나타낸 것이다. 두 경우 모두 Mo 5 v/o 까지 파괴인성이 증가하며 그 이상의 첨가시 감소한다.

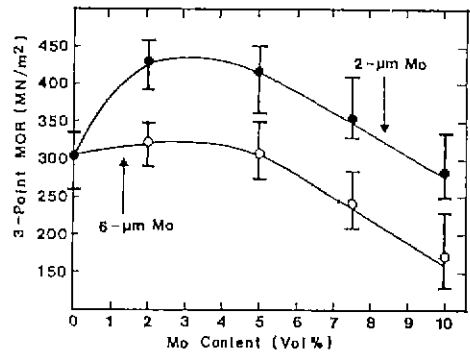


Fig. 9. Bending strength of the Al₂O₃/Mo composites as a function of Mo contents.

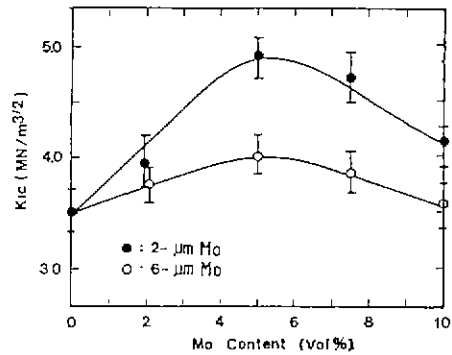


Fig. 10. Fracture toughness of the Al₂O₃/Mo composites as a function of Mo contents.

그러나 같은 5 v/o 일 때의 파괴인성 값은 2- μ m Mo의 경우가 크게 나타났다. Faber 등⁴⁾은 균열편향에 의한 인성증진에서 인성의 증가는 제 2상의 크기에는 무관하며, 단지 제 2상의 모양과 부피분율에만 의존한다고 하였다. 따라서 동일한 부피분율에서의 파괴인성

의 차이로 부터 Al_2O_3 -Mo 복합체의 인성증진 기구로는 균열편향 이외의 또다른 기구가 개제되어 있을 것으로 생각할 수 있으며, 이는 이상의 실험결과로 부터 미세균열에 의한 인성증진기구가 가장 타당하리라 생각된다. 균열편향과 미세균열은 일반적으로 정의 인성증진 효과를 가져오며 따라서 효과적으로 인성증진에 기여한 것으로 생각된다.

4. 결 론

고순도의 AES-11C Al_2O_3 에 Mo를 2~10 v/o 분산시켜 1500 °C에서 5시간 소결시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

5 v/o Mo 입자의 분산에 의해 Al_2O_3 입자성질을 효과적으로 억제시킬 수 있었다. 6- μm Mo의 분산으로는 Al_2O_3 의 강도와 파괴인성이 크게 증진되지 않았으나 2- μm Mo의 분산으로 약 40%의 강도증진과 약 35%의 파괴인성 증진을 가져올 수 있었다. Al_2O_3 -Mo 복합체의 인성증진은 균열편향에 의한 파단면의 증가와 미세균열에 의한 균열 전파에너지의 분산임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. L.A. Simpson and A. Wasylyshyn, "Fracture Energy of Al_2O_3 Containing Mo Fibers", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1) 56-7 (1971).
2. J.W. Mccauley, F. Schmid and D.J. Viechniki, "Molybdenum-Reinforced Aluminum Oxide Single Crystal", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(4) 474-75 (1979).
3. J.G. Zwissler and M.E. Fine, "Strength and Toughness of a Ceramic Reinforced with Metal Wires", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(9) 390-96 (1977).
4. K.T. Faber, A.G. Evans and M.D. Drory, in "Fracture Mechanics of Ceramics", Vol.6, R.C. Bradt et al., eds., p.77-91, Plenum Press, New York (1983).
5. A.G. Evans and K.T. Faber, "Toughening of Ceramics by Circumferential Microcracking", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(7) 394-98 (1981).
6. A.G. Evans and Y. Fu, "Induced Microcracking: Effects of Applied Stress", in *Fracture in Ceramic Materials*, p.171-88, Noyes Publications, (1984).
7. A.G. Evans and A.H. Heuer, "REVIEW - Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5-6) 341-48 (1980).
8. C.O. Mchugh, T.J. Whalen and M. Humenik, Jr., "Dispersion Strengthened Aluminum Oxide", *ibid*, **49**(9) 486-91 (1966).
9. D.T. Rankin, J.J. Stiglich, D.R. Petrak and Robert Rub, "Hot-Pressing and Mechanical Properties of Al_2O_3 with an Dispersed Phase", *ibid*, **54**(6) 278-81 (1971).
10. C.S. Morgan, A.J. Moorhead and R.J. Lauf, "Thermal-Shock Resistant Alumina-Metal insulators," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(9) 974-76 (1982).
11. H.C. Miller, "Thermal Diffusivities of Molybdenum/Alumina Cermets", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(8) C-136-38 (1981).
12. A.G. Evans, E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *ibid*, **59**(7-8) 371-72 (1976).
13. G.F. Bolling, "Remarks on Sintering Kinetics", *ibid*, **48**(3) 168-69 (1965).
14. C. Zener; Reported by J.E. Burke, in "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals [70:30 Brass]", *Trans. AIME*, **180**, 73-91 (1949).
15. J. Selsing, "Internal Stresses in Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(8) 419 (1961).
16. R.W. Rice, "Mechanisms of Toughning in Ceramic Matrix Composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**(7-8) 661-701 (1981).
17. F.F. Lange, "Criteria for Crack Extension and Arrest in Residual, Localized Stress Field Associated with Second Phase Particles", in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Plenum Press, New York and London, Vol. 2: p.599-609 (1974).