

Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ composite

Hyun Park[†] and Kyung-Nam Kim

Division of Advanced Materials & Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received July 19, 2006)

(Accepted August 4, 2006)

Abstract When Al_2O_3 - MoO_3 mixture is reduced, MoO_3 is only reduced to Mo at 900°C . But a compound between Al_2O_3 and Mo is not formed up to 1300°C . In the case of Al_2O_3 - MoO_3 - MnO_2 mixture, an intermediate compound $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ is firstly formed at 900°C and changes to MnAl_2O_4 at 1100°C - 1300°C . $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ composite are manufactured by a selective reduction process in which Mo is only reduced in the powder mixture of Al_2O_3 , MoO_3 and MnO_2 oxide. For $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ composite, the average grain size was not changed with increasing Mo content because of inhibition of grain growth of Al_2O_3 matrix in the presence of Mo particles. Fracture strength increased with increasing Mo content due to phenomenon of grain growth inhibition of Al_2O_3 matrix. Hardness decreased because of a lower hardness value of Mo, whereas fracture toughness increased. For $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ composite, grain growth was facilitated by MnO_2 and it showed a lower fracture strength because of grain growth effect with increasing Mo and MnO_2 content. Hardness decreased because of the grain growth of matrix and coalesced Mo particles to be located in grain boundary, whereas fracture toughness increased.

Key words $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ composite, Selective reduction process, Hot pressing

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ 복합재료의 기계적 특성

박현[†], 김경남

강원대학교 신소재화학공학부, 삼척, 245-711

(2006년 7월 19일 접수)

(2006년 8월 4일 심사완료)

요약 Al_2O_3 - MoO_3 의 혼합물을 환원소성하면 MoO_3 만 900°C 에서 Mo로 환원되고 1300°C 까지 Al_2O_3 와 Mo간의 화합물은 형성되지 않았다. Al_2O_3 - MoO_3 - MnO_2 혼합물의 경우, 900°C 에서 먼저 MnO_2 가 MoO_3 와 반응하여 중간화합물 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 를 형성하였다가 1100°C 와 1300°C 에서 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 화합물은 사라지고 새로운 화합물 MnAl_2O_4 가 생성되었다. Al_2O_3 와 MoO_3 , MnO_2 의 혼합분말 중 Mo만이 선택적으로 환원되는 selective reduction process에 의해 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ 복합재를 제조하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 복합재의 경우 Mo의 함량이 증가함에도 불구하고 Mo입자가 Al_2O_3 matrix의 입성장을 억제하여 평균입경의 변화는 거의 없었다. 파괴강도는 Al_2O_3 matrix의 입성장 억제 현상 때문에 Mo의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 경도는 Mo의 낮은 경도값 때문에 약간 감소하였으나 반면에 파괴인성은 증가하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ 복합재의 경우 MnO_2 는 matrix의 입성장을 촉진시켰고, Mo와 MnO_2 의 함량이 증가함에 따라 MnO_2 의 입성장효과 때문에 오히려 낮은 파괴강도를 보였다. 경도는 입계에 존재하는 coalesced Mo 입자들과 matrix의 입성장 때문에 더욱 감소하였으나 반면에 파괴인성은 더욱 증가하는 경향을 보였다.

1. 서론

최근까지 가장 많이 사용되어온 기판재료는 alumina (Al_2O_3)로 현재까지도 전자회로용 기판의 주종을 이루고 있다. 이것은 그 이전까지 사용되어온 플라스틱 기판에 비하여 열적, 화학적, 기계적인 면에서 그 우수성이 뛰어나

날 뿐만 아니라 배선재료로 사용되는 금속과의 동시소성이 가능하여 고집적화에 대응할 수 있다는 장점 때문이었다. 그러나 alumina는 유전율이 높고 열팽창계수가 금속과 크게 차이가 나며, 비록 금속과 동시소성이 가능하기는 하나 소결온도가 1500°C 이상의 고온이므로 배선재료로 W, Mo 같은 고용점, 고저항, 고가이면서도 전기전도도가 낮은 금속을 사용할 수밖에 없는 한계를 지니고 있다[1, 2].

세라믹스와 금속의 접합은 세라믹스를 실용소재로 응용하는 경우에 매우 중요한 기술이다. 세라믹스와 금속

[†]Corresponding author

Tel: +82-33-570-6564

Fax: +82-33-570-6557

E-mail: hipark@kangwon.ac.kr

의 접합에서 가장 중요한 문제는 양자사이에 어떤 결합력이 생기는가라는 계면 반응의 문제와 세라믹스와 금속의 결합양식이 다른 것에 따른 물성(열팽창계수등)의 차이를 어떻게 극복하는가라는 점이다. Alumina와 금속의 접합에 널리 응용되는 방법 중 하나는 Mo-Mn metallizing 방법[3-5]으로 metallizing시에 가열분위기, 온도 등 정밀한 조건을 필요로 하고, 뛰어난 접합성능을 얻을 수 있는 가압화산 접합시에는 큰 장치를 필요로 하며, 접합가능한 형상이 제한되는 등 단점이 있다.

또한, 세라믹스와 금속의 장점을 동시에 발현하는 방법으로서 세라믹스와 금속의 복합화가 연구되어 왔다. 세라믹스의 파괴강도를 개선하기 위해 세라믹스 matrix보다 강도가 큰 2차상 inclusion을 이용하여 왔다[6, 7]. 세라믹스의 인성을 증가시키기 위해서는 2차 금속상 분산제를 섞어주는 복합체에 대해 연구가 행해져왔다[8-14].

따라서 본 연구에서는 먼저 Al₂O₃-MoO₃-MnO₂ 혼합분말을 제조하고 이것을 원료로 해서 환원분위기하에서 소결하는 것에 의해서 목적하는 산화물만을 환원시키는 공정에 대해 조사한 후 금속입자를 Al₂O₃ 세라믹스에 직접 분산시키는 공정을 이용해서 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재료의 제조를 행하고, 재료의 결정상, 기계적 성질과 미세구조 등에 대해서 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. Al₂O₃-MoO₃-MnO₂ 환원소성

Al₂O₃와 MoO₃, MnO₂의 환원 소성시 반응생성물을 확인하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험공정을 행하였다.

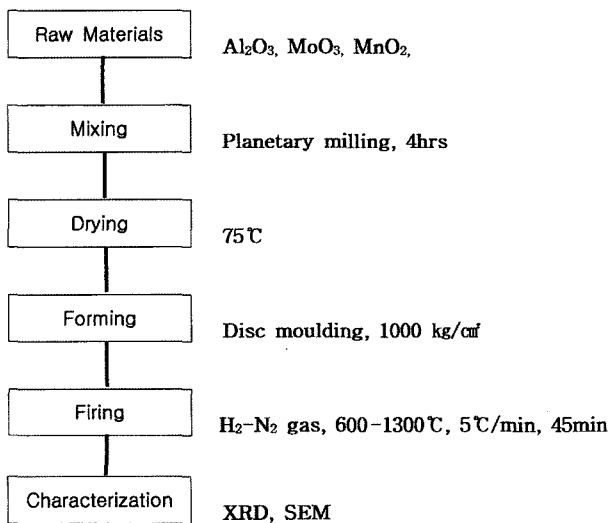


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1
Chemical composition of specimens for reduction firing
(mole ratio)

Symbol	Al ₂ O ₃	MoO ₃	MnO ₂
M1	0.5	0.5	-
M2	0.5	0.3	0.2

출발원료로는 α -Al₂O₃(Kunggi Chem. Co., purity 99.9%, mean diameter 0.3 mm), MoO₃(Ajax, mean diameter 0.76 μ m), MnO₂(Shinyo, mean diameter 28.97 μ m) 시약을 사용하였다.

Table 1과 같은 조성으로 평량하여 planetary ballmill (Fritsch Co.)에서 4시간 동안 증류수와 함께 혼합 분쇄한 후 dry oven에서 75°C로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 유발에서 분쇄한 후 금속몰드(직경 28 mm)로 일축가압(1000 kg/cm²)하여 disc형태로 성형체를 만든 후 산화물의 환원반응을 위해 tube furnace의 H₂ 분위기하에서 600~1300°C로 45분 동안 열처리하였다.

승온속도는 5°C/min로 하였으며, 먼저 N₂를 흘려서 tube안의 공기를 제거한 후 H₂ 분위기하에서 열처리하였으며 냉각시에는 질화물의 생성을 고려하여 200°C 이하로 냉각된 후 N₂로 H₂를 제거하였다.

2.2. Al₂O₃/Mo/MnO₂ composite 합성

Al₂O₃/Mo/MnO₂ composite를 합성하기 위해 Al₂O₃와 MoO₃, MnO₂의 출발원료를 사용하여 Table 2와 같은 조성으로 평량하였다. 평량한 혼합분말을 planetary ballmill에서 4시간 동안 증류수와 함께 혼합 분쇄한 후 dry oven에서 75°C로 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 선택적으로 환원시키기 위해 산화물 원료 분말을 tube furnace의 H₂ 분위기하에서 1100°C로 45분 동안 열처리하였다. 환원된 분말을 로에서 꺼내기 전에 H₂ 분위기하에서 상온까지 냉각시켰다. 환원된 분말의 소결은 hot press(Korea Furnace Development Co.)를 사용하여 Ar 분위기하에서 40 MPa의 압력을 가해 1400°C로 1시

Table 2
Chemical composition of specimens for hot-pressing
(volume%)

Symbol	Al ₂ O ₃	MoO ₃	MnO ₂
HPM0.5	99.5	0.5	-
HPM2.5	97.5	2.5	-
HPM5.0	95.0	5.0	-
HPM10	90.0	10.0	-
HPN0.1	99.5	0.4	0.1
HPN0.5	97.5	2.0	0.5
HPN1.0	95.0	4.0	1.0
HPN2.0	90.0	8.0	2.0

간 동안 hot-pressing하였다.

2.3. 시편의 특성 조사

열처리중 생성된 결정상의 확인을 위하여 X-ray Diffractometer(Rigaku, D-max 2200)를 이용하여 scan speed 4°/min, $2\theta = 15\sim 80^\circ$ 범위에서 분석을 행하였다. 측정조건은 CuK α 를 사용하여 30 kV, 20 mA에서 측정하였다. 측정된 회절강도의 확인은 JCPDS의 표준분석치와 비교하여 상들을 규명하였다.

열처리한 시편들의 미세구조는 시편 표면에 carbon 코팅을 하여 주사전자현미경(SEM : JEOL, JSM-6300)으로 관찰하였으며, #800, #1000, #2000 연마지로 차례로 연마한 후 0.03 μm diamond 분말로 재연마하여 Ar분위기하에서 1200°C에서 1시간 동안 열적에칭을 하였다. 관찰된 미세구조 구성원소들은 SEM에 부착된 EDAX (Oxford Co.)를 이용하여 각상들의 구성원소를 조사하였다. 관찰된 미세구조에서 평균입자 크기는 line intercept 방법[15]으로 사진위에 임의의 직선을 그어 다음식에 의해 계산하였다.

$$\text{평균입경} = (\text{직선의길이}/\text{교차점의 개수}) \times 1.56$$

소결체의 치밀화 정도를 조사하기 위해 hot-pressing한 시편의 표면반응층을 제거한 후 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 파괴강도와 경도 및 인성을 측정하기 위한 hot-pressing한 시편은 bar 형태(40 mm \times 3 mm \times 4 mm)로 절단한 후 0.03 μm diamond 분말로 연마하고 모서리에 존재하는 균열을 제거하기 위하여 45°로 모서리 가공을 하였다.

3점굽힘강도는 만능재료시험기(Instron 4467 Standard)를 이용하여 측정조건 하부 span 30 mm, cross head speed 0.5 mm/min으로 측정하였으며, $S = 3PL/2bd^2$ 의 식으로 계산하였다. 경도와 파괴인성은 Vickers Indentor (Buehler MV6044)를 사용하여 20 kgf의 하중으로 13초간 압입하여 측정하였다. Vickers 경도는 $Hv = 1.8544 P/a^2$, 파괴인성은 $K_{Ic} = (0.02E^{1/2}P^{1/2})/[(c/a)^{3/2}a^{1/2}]$ 으로 구하였다. 여기서 P는 하중, a는 crack의 길이, E는 탄성계수, c는 crack의 길이이다[16].

3. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃-MoO₃-MnO₂ 환원소성

원료분말 MoO₃를 H₂ 분위기하에서 45분간 열처리한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 600°C에서 열처리한 경우 MoO₃가 MoO₂로 환원되었으며, 900°C

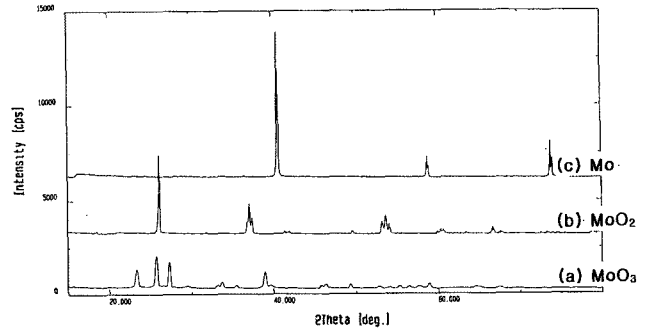


Fig. 2. Multi-recording XRD patterns of (a) raw MoO₃, (b) MoO₃ heated at 600°C and (c) MoO₃ heated at 900°C for 45 min.

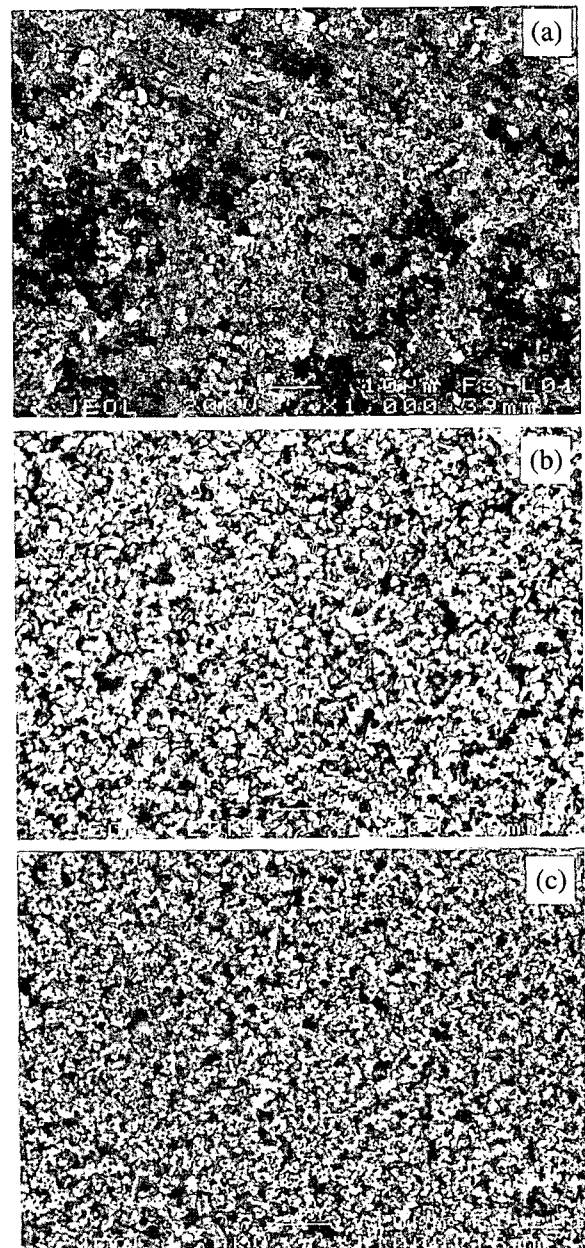


Fig. 3. SEM photographs ($\times 1000$) of (a) raw MoO₃, (b) MoO₃ heated at 600°C, and (c) MoO₃ heated at 900°C for 45 min.

에서 열처리한 경우 Mo 금속으로 환원되었음을 확인하였다. 산화물 MoO₃는 수소와 가열하면 300~470°C에서 MoO₂로 환원되고 500°C에서 Mo로 환원되는 것이 알려져 있으나 본 실험에서는 900°C에서 환원된 금속 Mo를 얻을 수 있었는데 이것은 H₂ gas의 flow 속도와 열처리 조건이 상이함에 따른 결과로 생각된다. 그 밖의 중간 조성을 가진 화합물 Mo₃O₈, Mo₈O₂₃, Mo₉O₂₆, Mo₄O₁₁, Mo₁₇O₄₇, Mo₅O₁₄ 등은 확인할 수 없었다.

Fig. 3은 MoO₃ 원료분말과 600°C에서 열처리하여 환원된 MoO₂와 900°C에서 열처리하여 환원된 금속 Mo의 주사전자현미경사진이다. 금속 Mo로 환원되면 MoO₃ 원료분말이나 환원된 MoO₂보다 입자크기가 상당히 줄어들음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 M1(0.5Al₂O₃-0.5MoO₃) 조성을 가진 성형체를 900~1300°C에서 H₂ 환원분위기로 열처리한 경우의 XRD 분석결과를 나타내었다. 900°C부터 α-Al₂O₃와 환원된 금속 Mo의 회절피크가 나타나고 있으며 Al₂O₃와 Mo간의 중간화합물은 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 M2(0.5Al₂O₃-0.3MoO₃-0.2MnO₂) 조성을 가진 성형체를 900~1300°C에서 H₂ 환원분위기로 열처리한 경우의 XRD 분석결과이다. 900°C에서 열처리한 경

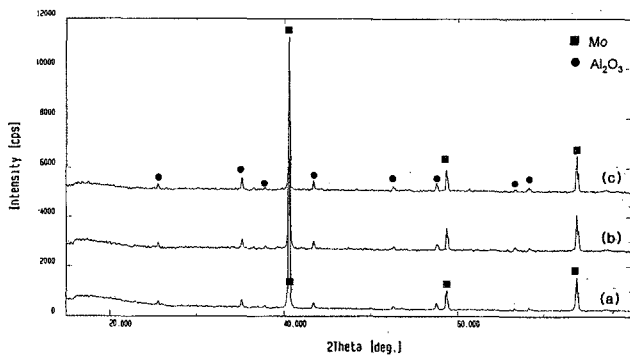


Fig. 4. XRD patterns of M1(0.5Al₂O₃-0.5MoO₃) heated for (a) 900°C, (b) 1100°C, and (c) 1300°C.

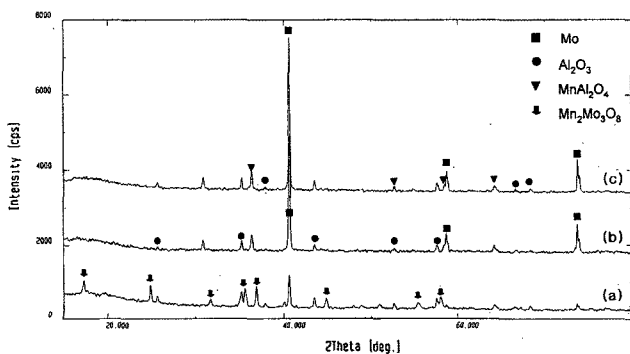


Fig. 5. XRD patterns of M2(0.5Al₂O₃-0.3MoO₃-0.2MnO₂) heated for (a) 900°C, (b) 1100°C, and (c) 1300°C.

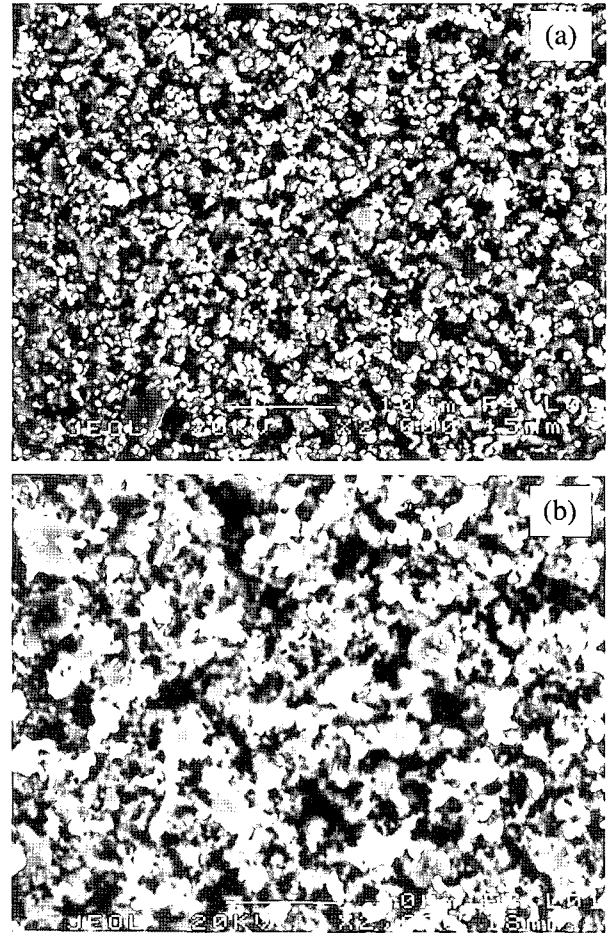


Fig. 6. SEM photographs (×2000) of (a) M1 and (b) M2 heated at 1300°C.

우 MnO₂가 MoO₃와 반응하여 중간화합물 Mn₂Mo₃O₈를 형성하며, 1100°C에서 중간화합물 Mn₂Mo₃O₈는 사라지고 1300°C에서는 MnO₂와 Al₂O₃의 화합물 MnAl₂O₄가 생성됨을 확인할 수 있었다. 각 온도의 모든 경우에 금속 Mo가 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 M1과 M2를 1300°C에서 열처리한 경우의 주사전자현미경사진이다. M1의 경우 Al₂O₃ 입자(크고 어두운 입자) 표면을 환원된 Mo 입자(작고 밝은 입자)가 둘러싸고 있는 것을 관찰할 수 있으며, Al₂O₃와 금속 Mo간의 중간화합물이 존재하지 않았던 XRD 결과와 일치하고 있다. M2의 경우 MnO₂와 Al₂O₃가 반응하여 생성된 화합물 MnAl₂O₄의 입자가 Al₂O₃ 입자보다 크게 성장하고 있음을 볼 수 있으며, 환원된 Mo가 MnAl₂O₄ 입자를 둘러싸고 있음을 볼 수 있다.

3.2. Al₂O₃/Mo/MnO₂ composite 합성

Al₂O₃와 MoO₃, MnO₂의 혼합분말을 이용하여, MoO₃만을 선택적으로 환원시키는 selective reduction process

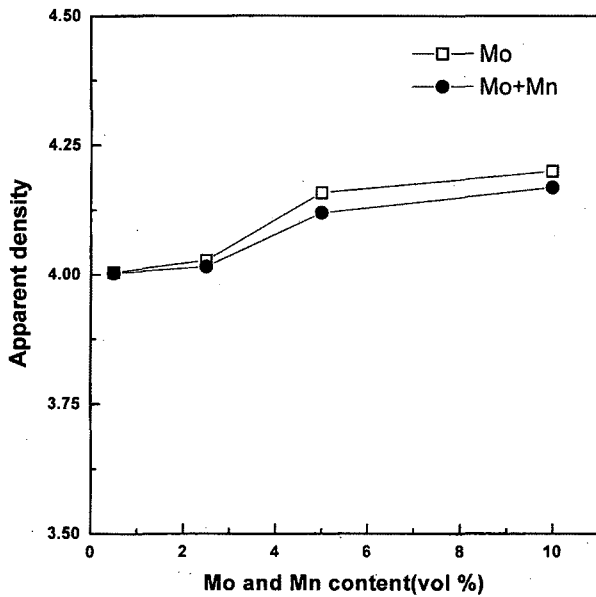


Fig. 7. Density of composites as a function of Mo and Mn content with the specimens hot-pressed at 1400°C for 1 h.

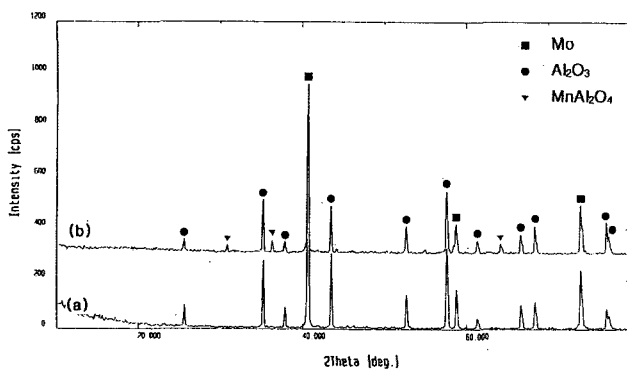


Fig. 8. XRD patterns of (a) HPM10 ($\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{Mo}$) composite and (b) HPM2.0 ($\text{Al}_2\text{O}_3/8 \text{ vol}\% \text{Mo}/2 \text{ vol}\% \text{MnO}_2$) composite hot-pressed at 1400°C for 1 h.

에 의해 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{MnO}_2$ 복합재를 제조하였다.

Fig. 7에 1400°C에서 1시간 동안 hot-pressing한 복합재의 밀도값을 Mo와 MnO_2 함량의 함수로서 나타내었다. Mo의 함량이 0.5에서 10 vol%로 증가함에 따라 밀도값은 4.004에서 4.20(g/cm^2)으로 증가함을 보이는데 이것은 밀도값이 큰 Mo(density 10.2 g/cm^2)과 Al_2O_3 (density 3.970 g/cm^2)의 혼합법칙에 의한 것으로 생각된다. Mo와 MnO_2 가 포함된 시편들 역시 함량이 증가할수록 밀도값이 증가하고 있으며, Mo만 포함된 것에 비해 약간 낮은 밀도값을 보이는데 이것은 MnO_2 가 Mo보다 낮은 밀도값(density 5.026 g/cm^2)을 갖기 때문이다.

Fig. 8은 1400°C에서 1시간 동안 hot-pressing한 HPM10 ($\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{Mo}$) 복합재와 HPM2.0($\text{Al}_2\text{O}_3/8 \text{ vol}\% \text{Mo}/2 \text{ vol}\% \text{MnO}_2$) 복합재의 XRD 분석결과이다. HPM10 복합재의 경우 환원된 금속 Mo와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 만이 검출되었

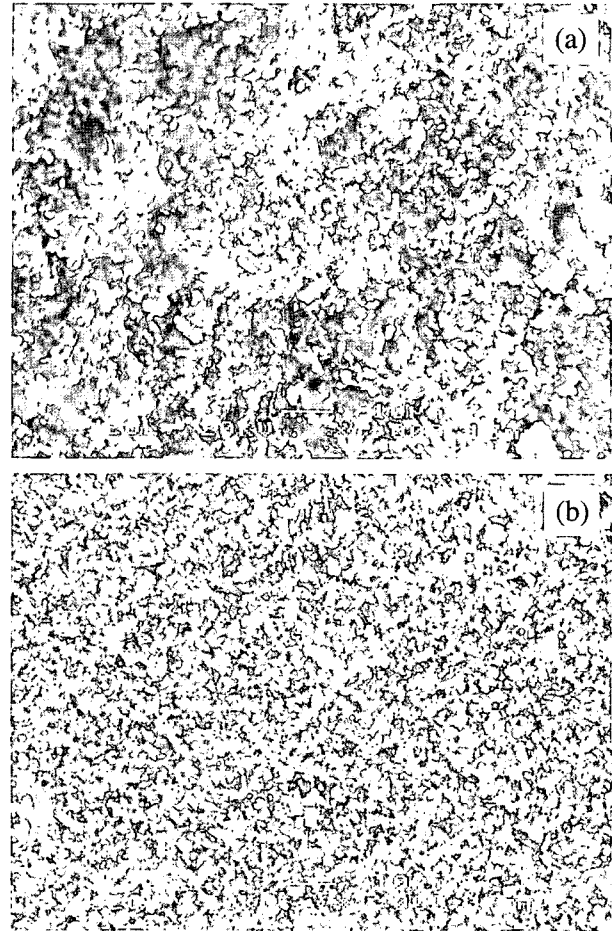


Fig. 9. SEM photographs ($\times 1000$) of fracture surface for (a) HPM0.5 ($\text{Al}_2\text{O}_3/0.5 \text{ vol}\% \text{Mo}$) composite and (b) HPM5.0 ($\text{Al}_2\text{O}_3/5.0 \text{ vol}\% \text{Mo}$) composite.

고 중간화합물은 생성되지 않은 반면에, HPM2.0 복합재의 경우 Mo와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 Al_2O_3 와 MnO_2 가 반응하여 생성된 MnAl_2O_4 가 검출되었다.

Fig. 9는 HPM0.5($\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{Mo}$) 복합재와 HPM10 복합재의 파단면을 나타낸 SEM 사진이다. 1 μm 보다 작은 평균 입경을 가지고 있으며 더 작은 입경의 Mo가 고르게 분포되어 있다. 또한 Mo의 함량이 증가함에 따라 불규칙하고 평균입경의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 Mo 입자는 Al_2O_3 matrix의 입성장을 억제한다는 것을 보여준다.

Fig. 10은 Mo와 MnO_2 가 포함된 (a) HPM0.1($\text{Al}_2\text{O}_3/0.4 \text{ vol}\% \text{Mo}/0.1 \text{ vol}\% \text{MnO}_2$) 복합재와 (b) HPM1.0 ($\text{Al}_2\text{O}_3/4 \text{ vol}\% \text{Mo}/1 \text{ vol}\% \text{MnO}_2$) 복합재의 파단면을 나타낸 SEM 사진이다. HPM0.1보다 MnO_2 의 함량이 많은 HPM1.0 시편이 입성장이 일어나 훨씬 큰 평균입경을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 MnO_2 가 Al_2O_3 matrix의 입성장에 기여하고 있음을 알 수 있다.

MnO_2 의 입성장 효과를 확인하기 위해 Mo만 포함된 (a) HPM5.0($\text{Al}_2\text{O}_3/5.0 \text{ vol}\% \text{Mo}$) 복합재와 Mo와 MnO_2

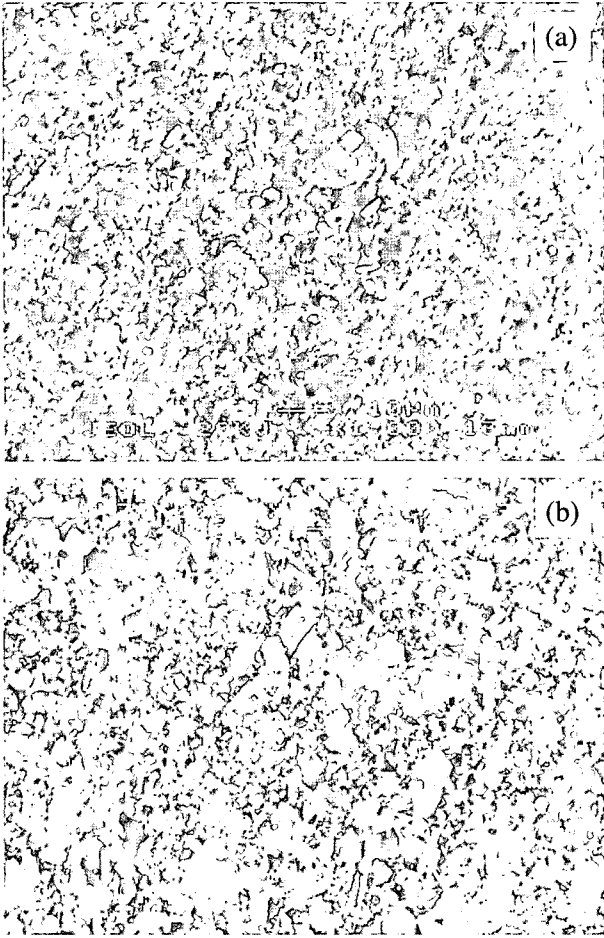


Fig. 10. SEM photographs ($\times 1000$) of fracture surface for (a) HPN0.1 (Al₂O₃/0.4 vol%Mo/0.1 vol%MnO₂) composite and (b) HPN1.0 (Al₂O₃/4 vol%Mo/1 vol%MnO₂) composite.

가 포함된 (b) HPN1.0(Al₂O₃/4 vol%Mo/1 vol%MnO₂) 복합재의 고배율($\times 5000$) SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. Mo 입자를 확실히 구별하기 위해 back-scattered image로 관찰하였는데 (a) HPM5.0의 경우 Al₂O₃ matrix에 밝고 둥근 모양의 Mo 입자가 입계에 주로 분포하고 있으며 입자크기가 다른 것으로 보아 Mo 입자끼리의 coalescence가 일어났음을 알 수 있다. MnO₂가 포함된 (b) HPN1.0의 경우 우선 matrix 입자가 크게 성장했음을 볼 수 있으며 1 μm 정도 크기의 입경을 가진 Mo 입자들만이 입계와 triple junction에 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 MnO₂는 단독으로 존재하는 것이 아니라 Al₂O₃와 반응하여 matrix 입경의 크기를 증가시키고 MnAl₂O₄ 화합물을 형성함을 XRD 결과에서 알 수 있다. Mn은 Fe처럼 여러 원자를 가지며 이러한 Mn의 원자가 변화가 많은 결합구조와 비화학양론적 화합물을 가지게 한다. 원자가가 다른 상태인 여러 Mn 양이온이 결정 구조내의 Al 양이온 자리에 치환되어 공공형성과 잉여 전자를 가져와 volume diffusion rate를 증가시키게 된다. 즉 single grain내에 fast diffusion path를 만들어 excess

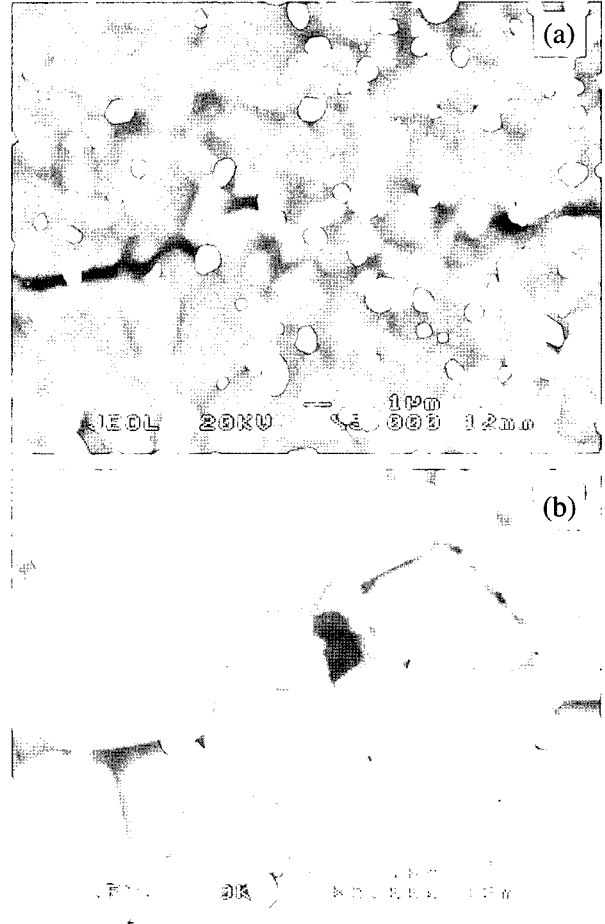


Fig. 11. SEM photographs ($\times 5000$) of back-scattered image for (a) HPM5.0 (Al₂O₃/5.0 vol%Mo) composite and (b) HPN1.0 (Al₂O₃/4 vol%Mo/1 vol%MnO₂) composite.

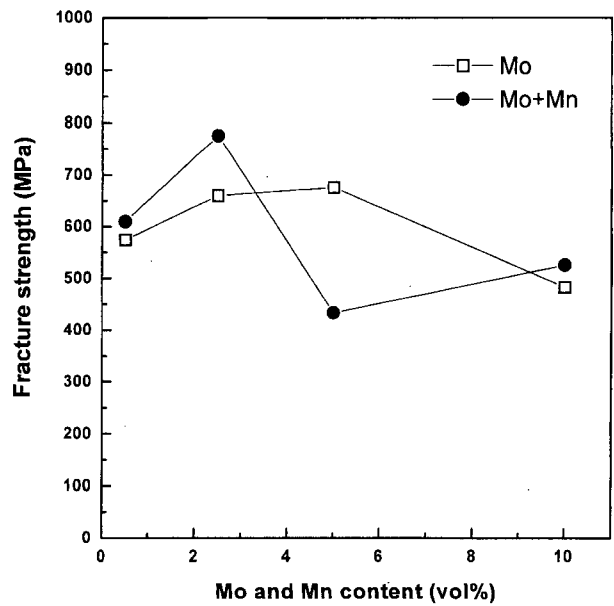


Fig. 12. Fracture strength of composites as a function of Mo and Mn content with the specimens hot-pressed at 1400°C for 1 h.

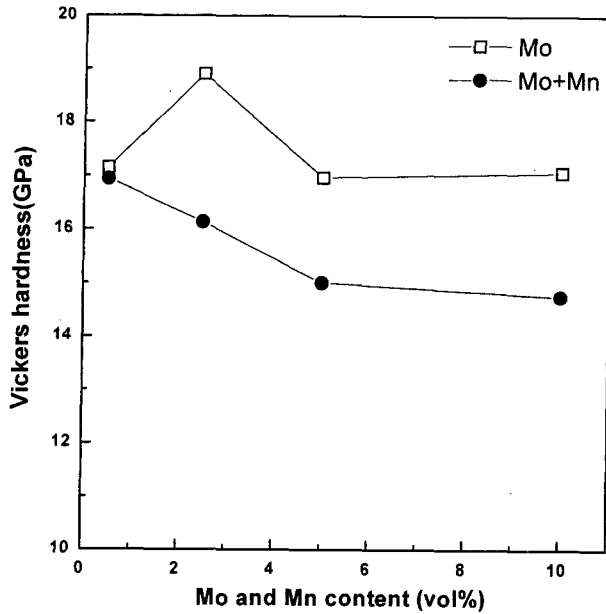


Fig. 13. Vickers hardness of composites as a function of Mo and Mn content with the specimens hot-pressed at 1400°C for 1 h.

grain growth 과정이 활발하게 된다.

Fig. 12에 1400°C에서 1시간 동안 hot-pressing한 복합재의 파괴강도를 Mo와 MnO₂ 함량의 함수로서 나타내었다. Al₂O₃/Mo 복합재의 파괴강도는 Mo의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이것은 Mo 입자가 grain growth inhibitor로 작용하여 Al₂O₃ matrix의 입성장을 억제하였기 때문이라 생각된다. 이와 대조적으로 MnO₂가 포함된 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재는 낮은 파괴강도를 보이는데 이것은 MnO₂가 입성장을 촉진하였기 때문이다.

Fig. 13에 1400°C에서 1시간 동안 hot-pressing한 복합재의 Vickers hardness를 Mo와 MnO₂ 함량의 함수로서 나타내었다. Al₂O₃/Mo 복합재의 경도는 Mo의 함량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이는데 이것은 다결정 Mo의 경도가 2.1 GPa로 Al₂O₃의 18.5 GPa에 비해 낮은 값을 가지며 이 둘의 혼합법칙에 따른 것이라 생각된다. MnO₂가 포함된 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재는 Mo와 MnO₂의 함량이 증가함에 따라 더욱 감소하는 경향을 보이는데 이것은 입계에 존재하는 coalesced Mo 입자들과 matrix의 입성장 때문이라고 생각된다.

Fig. 14에 1400°C에서 1시간 동안 hot-pressing한 복합재의 파괴인성을 Mo와 MnO₂ 함량의 함수로서 나타내었다. Al₂O₃/Mo 복합재의 파괴인성은 Mo의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이것은 금속 Mo에 의한 crack tip의 blunting 또는 bridging에 기인하는 응력의 완화와 crack이 Mo 입자주위에서 많이 deflect 되어 전파되기 때문이라 생각된다. MnO₂가 포함

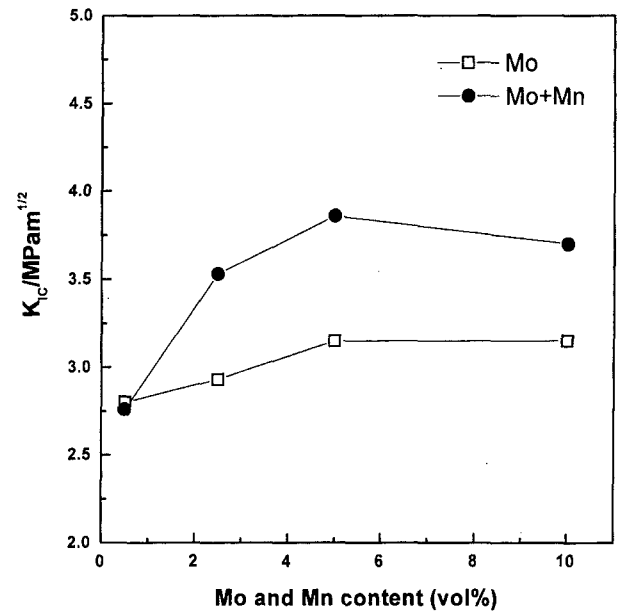


Fig. 14. Fracture toughness of composites as a function of Mo and Mn content with the specimens hot-pressed at 1400°C for 1 h.

Table 3

Data for density, fracture strength, vickers hardness and fracture toughness

Symbol	Density (g/cm ³)	Fracture strength (MPa)	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (K _{IC} /MPam ^{1/2})
HPM0.5	3.933	609.19	17.14	2.80
HPM2.5	4.027	659.4	17.22	2.93
HPM5.0	4.158	675.27	17.06	3.15
HPM10	4.200	525.24	16.96	3.15
HPN0.1	3.98	573.91	16.93	2.76
HPN0.5	4.015	427.38	16.13	3.53
HPN1.0	4.119	433.14	15.0	3.70
HPN2.0	4.168	482.7	14.75	3.86

된 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재는 Mo와 MnO₂의 함량이 증가함에 따라 더욱 증가하는 경향을 보이는데 matrix의 입성장에 따른 입계에 존재하는 Mo 입자들의 coalescence가 늘어나기 때문이라고 생각된다. Table 3에 밀도, 파괴강도, Vickers 경도, 파괴인성 값을 정리하였다.

4. 결 론

Al₂O₃와 MoO₃를 환원소성하면 MoO₃만 900°C에서 Mo로 환원되고 1300°C까지 Al₂O₃와 Mo간의 화합물은 형성되지 않았다. Al₂O₃와 MoO₃, MnO₂를 환원소성하면 900°C에서 MnO₂가 MoO₃와 반응하여 중간화합물 Mn₂Mo₃O₈를 형성하였다가 1100°C와 1300°C에서 Mn₂Mo₃O₈ 화합물은 사라지고 새로운 화합물 MnAl₂O₄

가 생성되었다.

Al₂O₃와 MoO₃, MnO₂의 혼합분말을 이용하여, MoO₃만을 선택적으로 환원시키는 selective reduction process에 의해 Al₂O₃/Mo 복합재를 제조하였다. Al₂O₃/Mo 복합재의 경우 Mo의 함량이 증가함에도 불구하고 평균입径의 변화는 거의 없었으며 Mo 입자는 Al₂O₃ matrix의 입성장을 억제하였다. Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재의 경우 이와 반대로 MnO₂는 matrix의 입성장을 촉진시켰다.

Al₂O₃/Mo 복합재의 Mo 함량변화에 따른 파괴강도는 Mo 입자가 grain growth inhibitor로 작용하여 Al₂O₃ matrix의 입성장을 억제하였기 때문에 Mo의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재의 경우 MnO₂의 입성장효과 때문에 오히려 낮은 파괴강도를 보였다. Al₂O₃/Mo 복합재의 경도는 Mo의 낮은 경도값 때문에 Mo의 함량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이는 한편 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재는 입계에 존재하는 coalesced Mo 입자들과 matrix의 입성장 때문에 Mo와 MnO₂의 함량이 증가함에 따라 더욱 감소하는 경향을 보였다. 파괴인성은 금속 Mo에 의한 crack tip의 blunting 또는 bridging에 기인하는 응력의 완화, crack이 Mo 입자주위에서 많이 deflect 되어 전파되는 점 및 matrix의 입성장에 따른 입계에 존재하는 Mo 입자들의 coalescence가 늘어나는 점 때문에 Al₂O₃/Mo 복합재의 경우 Mo의 함량이 증가함에 따라 증가하고 Al₂O₃/Mo/MnO₂ 복합재의 경우 더욱 증가하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

[1] R.R. Tummala, "Ceramic and glass ceramics packaging in the 1990s", J. Am. Ceram. Soc. 74(5) (1991) 895.
[2] K. Niwa, N. Kamehara, K. Yokouchi and Y. Imanada,

"Multilayer ceramic circuit board with a copper conductor", Adv. Cream. Mater. 2(4) (1987) 832.
[3] M.G. Nicholas, Joining of Ceramics, Chapman and Hall Press, London (1990).
[4] C.H. Kim and H.J. Kim, "The study of alumina ceramic to metal bonding", J. Kor. Ceram. Soc. 15(2) (1978) 89.
[5] C.H. Kim and C.T. Kim, "Bonding behavior of alumina ceramic to metals", J. Kor. Ceram. Soc. 16(3) (1979) 169.
[6] G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC-whisker-reinforced ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull. 64(2) (1985) 298.
[7] R. Lundberg, L. Kahlman, R. Pompe and R. Warren, "SiC-whisker-reinforced Si₃N₄ composites", Am. Ceram. Soc. Bull. 66(2) (1987) 330.
[8] C.O. Mchugh, T.J. Whalen and M. Humenik, Jr., "Dispersion-strengthened aluminum oxide", J. Am. Ceram. Soc. 49(9) (1966) 486.
[9] W.H. Taun and R.J. Brook, "The toughening of alumina with nickel inclusions", J. Eur. Ceram. Soc. 6 (1990) 31.
[10] M. Nawa, T. Sekino and K. Niihara, "Fabrication and mechanical behaviour of Al₂O₃/Mo nanocomposites", J. Mater. Sci. 29 (1994) 3185.
[11] C. Toy, M. Demirci, S. Onurlu, M. Sadik Tasor and T. Baykara, "A colloidal method for manganese oxide addition to alumina powder and investigation of properties", J. Mater. Sci. 30(16) (1995) 4183.
[12] W.H. Taun, H.M. Wu and R.Z. Chen, "Effect of sintering atmosphere on the mechanical properties of Ni/Al₂O₃ composite", J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 735.
[13] T. Sekino and K. Niihara, "Fabrication and mechanical properties of fine-tungsten-dispersed alumina-based composites", J. Mater. Sci. 32 (1997) 3943.
[14] W.H. Taun and Y.T. Chiu, "Toughening alumina with metallic and zirconia inclusions", CSJ Series-Publicated of the Ceramic Society of Japan 2 (1999) 337.
[15] M.I. Mendelson, "Average grain size in polycrystalline ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 52(8) (1969) 443.
[16] B.R. Lawn, A.G. Evans and D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 574.