

ZrO₂(m)–Al₂O₃/ZrO₂(t)–Al₂O₃ 세라믹스의 제조와 물리적 특성

(Fabrication and Physical Properties of ZrO₂(m)–Al₂O₃/ZrO₂(t)–Al₂O₃ Structural Ceramics)

박재성* · 박주태 · 박정량

(Jae-Sung Park · Ju-Tae Park · Jung-Rang Park)

요 약

단사정 ZrO₂(ZrO₂(m)) 또는 Y₂O₃를 5.35[wt%] 첨가한 정방정 ZrO₂(ZrO₂(t))를 Al₂O₃에 첨가하여 물리적 및 전기전도도의 영향을 연구하였다. ZrO₂(m)과 ZrO₂(t)의 첨가는 Al₂O₃의 소결밀도를 증가시켰다. ZrO₂(t)의 첨가함에 따라 비커스 경도 또한 증가했으며, 그 량이 20[wt%]에서 최대가 되었다. 시편의 경도는 소결 밀도에 의존함을 알 수 있었다. Al₂O₃-ZrO₂계의 경도는 ZrO₂(t)의 첨가에 의해 개선되었고, ZrO₂(m)의 첨가가 ZrO₂(t)의 첨가보다 Al₂O₃-ZrO₂계의 열충격 특성에는 더 많은 영향을 받음을 알 수 있었다. 15[wt%] 이상의 ZrO₂(t) 첨가에서 인가전압이 증가 함에 따라 점차로 전기전도도가 증가 하였으나, ZrO₂(m)의 첨가에서는 영향이 없었다.

Abstract

The effects of the addition of either monoclinic ZrO₂(ZrO₂(m)) or tetragonal ZrO₂(ZrO₂(t)) containing 5.35[wt%] Y₂O₃ on the physical properties and electrical conductivity of Al₂O₃ were investigated. The addition of ZrO₂(m) and ZrO₂(t) increased sintered density of Al₂O₃. The Vickers hardness also increased as addition of ZrO₂(t) increased going through a maximum at 20[wt%] and the hardness of the specimens was found to be dependent on the sintered density. The addition of ZrO₂(t) improved the hardness of Al₂O₃-ZrO₂ systems and the ZrO₂(m) addition showed the better effect on the thermal shock property of Al₂O₃-ZrO₂ systems than that of the ZrO₂(t) addition. Above 15[wt%] addition of ZrO₂(t), the electrical conductivity is gradually increased with increasing applied voltage but not effects by addition of ZrO₂(m).

Key Words : Monoclinic, Tetragonal, Electrical Conductivity, Sintered Density, Vickers Hardness, Thermal Shock

* 주저자 : 영남이공대학 전자정보계열 부교수
Tel : 053-650-9247, Fax : 053-651-9275
E-mail : pjssung@ync.ac.kr
접수일자 : 2010년 1월 28일
1차심사 : 2010년 2월 1일
심사완료 : 2010년 2월 18일

1. 서 론

Al₂O₃는 강한 이온성 결합을 바탕으로 산화물 중에서는 강도가 가장 높으며, 내식, 내화학적 그리고 절연

성이 우수하여 각종 전자부품, 접화전, IC기판 그리고 투광관으로 많이 이용되고 있다[1-2]. 그렇지만 Al_2O_3 는 상온에서의 강도는 매우 높지만 $1,000[^\circ C]$ 이상에서의 강도는 현저히 저하되어 취성과파괴 현상으로 사용상 제한되어 왔다. Al_2O_3 와 같이 강도가 높은 고밀도 취성 재료는 열충격시 낮은 임계온도를 보여 고온에서 열충격에 약해진다. 이러한 취성재료의 임계온도를 높이고 임계온도 이상에서도 열충격 저항성을 높이기 위해서는 열충격을 흡수할 수 있는 기공이나 균열을 내부에 존재시키는 방법이 있지만 이 경우 기계적 강도가 낮아진다는 문제점이 있다[3-4].

한편 ZrO_2 는 기계적 강도가 큰 반면에 열전도도가 낮고 탄성률이 크기 때문에 급격한 열응력이 작용하면 갑작스러운 파괴가 일어나므로, 내열용 세라믹스를 가혹한 열충격이 가해지는 조건하에서도 효과적으로 사용하기 위해서는 열응력 파괴에 영향을 미치는 인자들을 규명할 필요가 있다. 순수한 ZrO_2 는 단사정 구조를 하고 있는 반면 미량의 Y_2O_3 를 고용시키면 정방정 구조를 하게 되는데, 이와같이 지르코니아의 정방정과 단사정구조 사이의 상전이를 이용하여 열충격 저항과 인성을 높이는 연구가 진행되어 왔다[5]. 즉 Y_2O_3 를 2-3[mol%] 고용시켜 100[%] 정방정상을 갖게 되면 소결이 용이할 뿐만 아니라 외부응력에 의해 단사정상으로 전이되어 이로 인해 미세크랙이 발생되어 열충격을 흡수하고 인성이 높아지게 된다. 이와같이 지르코니아의 응력유도에 의한 상전이를 이용하여 알루미늄에 정방정 지르코니아를 치환시킨 $Al_2O_3-ZrO_2$ (t:tetragonal)의 복합체는 알루미늄 자체보다 높은 강도와 인성을 나타내게 된다. 또한 알루미늄에 단사정 지르코니아를 치환시키면 강도는 크지 않지만 미세균열 효과 때문에 인성 및 열충격 저항성이 크게 향상된 $Al_2O_3-ZrO_2$ (m:monoclinic) 복합체를 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Al_2O_3 에 ZrO_2 를 첨가함에 있어서 순수한 단사정 구조의 지르코니아를 첨가한 $Al_2O_3-ZrO_2$ (m)와 순수한 지르코니아에 Y_2O_3 를 첨가한 안정화 지르코니아를 첨가한 $Al_2O_3-ZrO_2$ (t) 복합체를 제조하여 각 조성체의 첨가에 따른 전기적 특성과 물리적 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

$Al_2O_3-ZrO_2$ 계를 제조하기 위한 출발원료인 Al_2O_3 (AES-11)는 평균입경이 $0.4[\mu m]$ 인 Sumito-mo사의 것을 사용하였고, 두 종류의 ZrO_2 , 즉 단사정구조의 ZrO_2 (m)(EF-EXTRA)은 평균입경이 $0.75[\mu m]$ 인 미국 Z-TECH사의 것을 이용하였고, 정방정구조의 Y_2O_3 로 안정화시킨 ZrO_2 (t) (KZ-3YF)는 평균입경이 $0.39[\mu m]$ 인 일본 共立窯業사의 것을 이용하였다.

시편의 조성은 Al_2O_3 에 단사정구조의 ZrO_2 (m)와 정방정구조의 ZrO_2 (t)를 0, 5, 10, 15, 20 및 25[wt%]씩 각각 첨가하였다. 조합한 분말은 증류수와 지르코니아 볼과 함께 분말의 분산성을 높이기 위해 분산제 (Cerasperse-5468CF)를 0.5[wt%] 첨가하였고, 성형시 파우더의 윤택성과 결합성을 높이기 위해 윤활제 (HS-LUB 1445) 1[wt%]와 10[wt%]의 PVA 수용액인 바인더를 15[wt%] 첨가하여 4시간동안 2차 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry를 $80[^\circ C]$ 로 건조하여 마노유발을 이용하여 분쇄하고 80 mesh체를 통과시킴으로써 과립화하였다. 과립 분말을 금형몰드에 주입하고 $1[ton/cm^2]$ 의 압력으로 성형하였으며, 이때 시편의 크기는 $12[mm\phi] \times 4[mm t]$ 이었다. 성형체를 전기로를 사용하여 소결하였으며, 이때 소결온도는 $2[^\circ C/min]$ 의 승온속도로 1,450, 1,500, 1,550 및 $1,600[^\circ C]$ 에서 각각 2시간씩 소결한 후 로냉하였다.

2.2 물성 측정

소결된 각 시편을 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, Vickers경도와 파괴인성은 소결된 시편을 SiC 연마지 #800, #1200 및 $1[\mu m]$ 다이아몬드 paste로 충분히 연마한 후 경도 시험기(Matsuzawa사제, DVK-1)을 사용하여 50[kg]의 하중으로 10초간 유지하여 압자압인법으로 측정하였다. 파괴인성(K_{IC})은 경도측정 동일 시편을 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여(Evans와 Charles의 Indentation method or Cook

와 Lawn[6]의 Dummy indentation method) 다음과 같은 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$K_{IC} = 0.029P/C^{3/2} \quad (1)$$

여기서, K_{IC}는 파괴인성[MN/m^{3/2}] P는 하중 [kgf], C는 크랙의 길이[mm]이다.

또한 소결된 시편을 열충격에 의한 크랙발생을 알아보기 위하여 공기분위기에서 400[°C], 800[°C] 및 1,200[°C] 까지 각각 가열하여 20분간 유지시킨 후 20[°C]의 물속으로 떨어뜨려 열충격을 가하였다. 이 열충격을 받은 시편을 건조한 다음 열충격에 의한 외부 크랙 발생 여부를 광학 현미경으로 관찰하였다.

2.3 X-선 회절 분석 및 주사현미경 관찰

소결체의 결정상의 변화 거동을 알아보기 위하여 각 시편의 표면을 X-선 회절분석기(Philips Co., PW 3020)를 이용하여 상변화를 관찰하였으며, 소결체의 입자크기와 결정립 형상을 관찰하기 위하여 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경(JSM-5400, Jeol사제, SEM)을 이용하여 관찰하였다.

2.4 전기전도도

인가 전압에 따른 전류변화를 측정하기 위해 연마된 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극(Hokuriku Toryo #SR #3070)을 칠한 후 800[°C]에서 10분간 어닐링 하였다. 측정은 시편 양면에 고전압을 인가하여 Hewlett Packard HP4194A를 사용하여 전류값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도

그림 1과 그림 2은 각각 단사정 구조의 ZrO₂(m)와 정방정구조의 ZrO₂(t)의 첨가량에 따른 소결온도별 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 그림 1의 ZrO₂(m)을 첨

가한 경우 전반적으로 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 커지다가 소결온도가 1,550[°C] 이상에서는 밀도가 포화치 임을 보여주고 있으며 이 때 첨가량이 증가함에 따라 밀도도 커짐을 볼 수 있다. 결국 소결 밀도 측면에서 보면 첨가량에 따른 최적온도는 1,550-1,600[°C] 사이인 것으로 추측할 수 있다.

그림 2의 ZrO₂(t)를 첨가한 경우도 그림 1의 ZrO₂(m)을 첨가한 경우와 비슷한 경향으로 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 커졌는데, 이러한 결과는 Claussen과 Evan의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다 [7-8]. 결국 Al₂O₃에 단사정 또는 정방정 구조의 ZrO₂를 첨가시킴으로써 소결성을 증진시키고 소결밀도를 향상시킴을 알 수 있었다. 한편 그림 1과 그림 2에서 단사정 ZrO₂(m)와 정방정 ZrO₂(t)를 각각 첨가한 경우 그 밀도를 비교하면 ZrO₂(t)를 첨가한 경우가 단사정 ZrO₂(m) 첨가한 경우보다 전반적으로 높은 밀도값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로서 Al₂O₃-ZrO₂계에 존재하는 ZrO₂의 정방정/단사정 비에 의해 소결성이 영향을 받음을 알 수 있는데, 즉 각 성분의 이론밀도는 Al₂O₃이 3.98[g/cm³], ZrO₂(m)이 5.56[g/cm³]이며, ZrO₂(t)는 6.1[g/cm³]이므로[9] 상대적으로 이론 밀도가 ZrO₂(t)가 ZrO₂(m)보다 이론밀도가 높기 때문에 ZrO₂(t)가 Al₂O₃의 밀도 향상 및 소결성 증진시키는 데는 더 큰 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

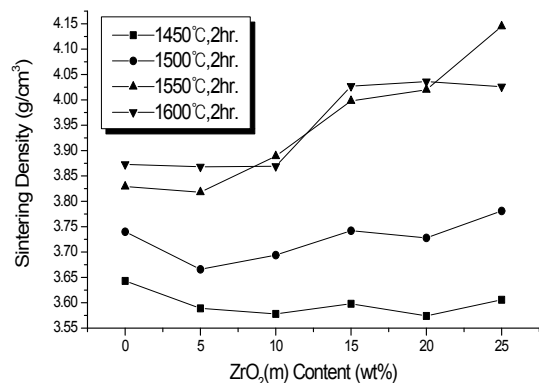


그림 1. ZrO₂(m)의 량에 따른 Al₂O₃-ZrO₂(m)계의 소결 밀도

Fig. 1. Sintering density of Al₂O₃-ZrO₂(m) systems as a function of ZrO₂(m) content

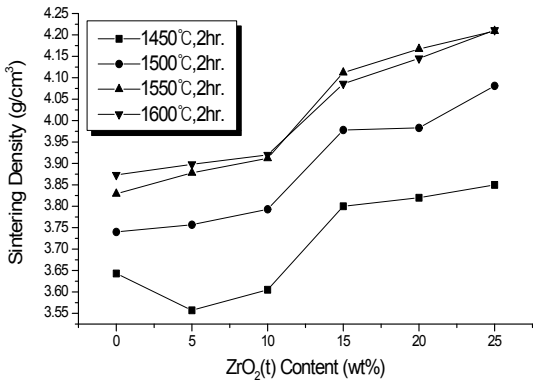


그림 2. ZrO₂(t)의 량에 따른 Al₂O₃-ZrO₂(t)계의 소결 밀도

Fig. 2. Sintering density of Al₂O₃-ZrO₂(t) systems as a function of ZrO₂(t) content

3.2 기계적 특성

그림 3은 소결밀도의 변화에서 비교적 높은 밀도값을 얻을 수 있었던 1,550[°C]에서 소결한 시편을 예로 들어 Al₂O₃에 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)를 각각 첨가한 경우 첨가량에 따른 경도 비커스경도(HV)값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 ZrO₂ 첨가량이 증가함에 따라 경도가 증가함을 볼 수 있는데, 전반적으로 ZrO₂(t)의 첨가가 ZrO₂(m)의 첨가보다 경도를 향상시키는데 더 큰 효과적임을 알 수 있었다. 이러한 경향은 소결밀도와 비슷한 것으로 볼 때, 경도와 밀도는 밀접한 관계가 있다는 기존의 보고서와 잘 일치한다[10].

한편 그림에서 첨가량을 증가시켰을 때 10[wt%]까지는 경도에 큰 영향을 미치지 않았으나 그 이상 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 경도가 증가하다가, ZrO₂(t)를 첨가한 경우 20[wt%] 이상에서는 오히려 경도값을 저하시키는 결과를 볼 수 있었다. 이러한 경향은 20[wt%]까지는 밀도의 증가 즉 재료의 치밀화에 의해 경도값을 증가시킬 수는 있으나 그 이상 과잉의 ZrO₂(t)를 첨가하게 되면 Al₂O₃(HV=2,200[kgf/mm²])에 비해 상대적으로 경도값이 낮은 ZrO₂(t)(HV=1,500[kgf/mm²])의 조성비가 너무 많아져 이에 의한 영향을 더 받기 때문이라 생각할 수 있다. 또 최[11]의 보고에 의하면 Al₂O₃에 정방정의 ZrO₂ 첨가에 의해 과대

입성장에 의한 재료내에 미세균열이 생기기 때문에 결국은 경도가 떨어진다고 해석하고 있는데, 이 미세 구조에 대해서는 그림 6에서 좀 더 구체적으로 검토하고자 한다. 따라서 높은 경도값을 얻기 위해서는 단사정 ZrO₂(m)보다는 정방정 ZrO₂(t)가 더 효과적이며, ZrO₂(t)을 15~20[wt%] 정도 첨가하여 1,550~1,600[°C]에서 소결하였을 때 가장 우수한 경도값을 얻을 수 있었다.

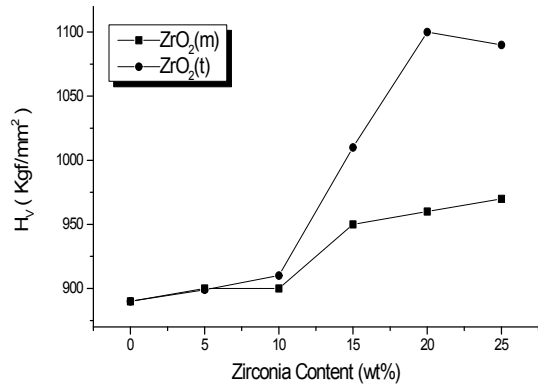


그림 3. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 시편의 ZrO₂량에 따른 비커스 경도

Fig. 3. Vickers hardness vs. zirconia content for specimens sintered at 1,550[°C] for 2hr

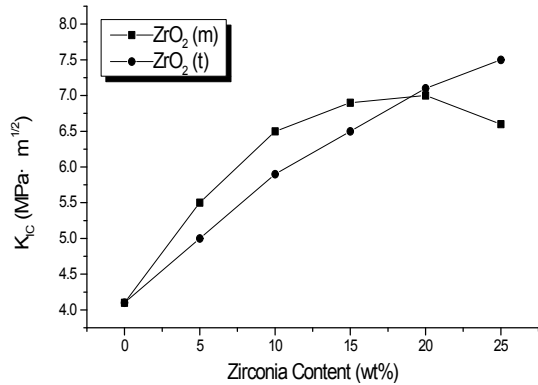


그림 4. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 시편의 ZrO₂량에 따른 파괴인성

Fig. 4. Fracture toughness vs. zirconia content for specimens sintered at 1,550[°C] for 2hr

그림 4은 경도값이 크게 나타난 1,550[°C]에서 소결한 시편의 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)의 첨가량에 따른 파괴인성값을 나타낸 것이다. ZrO₂(m)를 첨가한 경우 첨가

량이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하다가 15~20 [wt%]에서 최고값을 나타내었으며, 그 이상 첨가한 조성에서는 감소함을 볼 수 있다. 이와같이 첨가량의 증가에 따라 인성이 증가하는 것은 적정량의 ZrO₂를 첨가하면 첫째 microcrack toughening 기구[12]에 의한 인성의 증가를 생각할 수 있고, 둘째로 단사정 ZrO₂와 Al₂O₃간에 열팽창계수 불일치로 인한 미세균열이 생겨 이것이 외부 충격에너지를 흡수하여 인성이 증진된다고 생각할 수 있다. 그러나 20[wt%] 이상의 ZrO₂(m)을 첨가하면 과잉 첨가에 의한 미세균열이 너무 심하여 오히려 인성을 저하시킨다고 해석된다. 한편 ZrO₂(t)의 경우는 치환량이 증가함에 따라 인성이 계속 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 외부응력에 의해 정방정의 ZrO₂가 단사정으로 상전이함으로써 생기는 이른바 응력유기 상전이 즉 transformation toughening 기구[12]에 의한 인성의 증가라고 생각할 수 있다. 또한 정방정 ZrO₂의 인성은 Al₂O₃ 보다 두배 높은 값을 나타낸다는 보고[13]에 따라 높은 수준의 인성을 가진 ZrO₂(t)의 첨가에 의한 파괴인성의 증가라고 생각할 수 있다. 결국 Al₂O₃에 ZrO₂(m)나 ZrO₂(t)의 첨가는 파괴인성을 향상시키는 결과를 얻을 수 있었다.

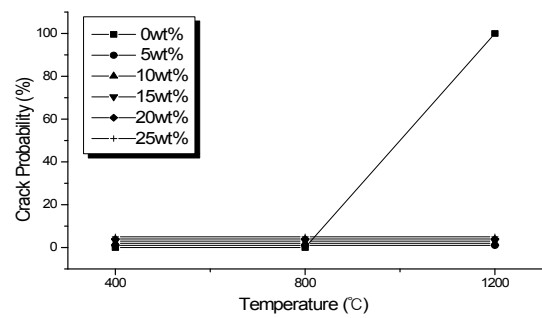
3.3 내열특성

소결된 시편에 대해 열충격에 의한 크랙발생을 알아보기 위하여 400[°C], 800[°C] 및 1,200[°C] 까지 각각 가열한 상태의 시편을 20[°C]의 물속으로 순식간에 떨어뜨려 열충격을 가했다.

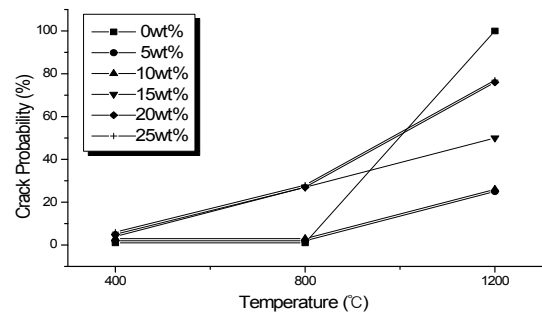
그림 5의 (a)와 (b)는 각각 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)를 1,550[°C]에서 소결한 시편에 대해 가열한 온도에 따른 크랙 발생빈도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 1,200[°C]까지 가열했을 때 순수한 Al₂O₃(즉, 0[wt%] ZrO₂)는 크랙이 100[%] 발생하는 반면에 ZrO₂(m)를 첨가한 시편에서는 첨가량에 관계없이 크랙이 발생되지 않았다. 결국 ZrO₂(m)의 첨가에 의해 열충격 저항성이 향상되었음을 알 수 있는데, 이는 Al₂O₃ 속에 포함된 ZrO₂가 냉각과정에서 단사정으로 변태하게 되면 부피팽창에 의한 미세균열이 유발되는데 이때 유발된 균열이 열충격을 분산 및

흡수하기 때문이라 생각할 수 있다. 또한 김[10]의 보고에 의하면 열충격 저항성 R'은 로 표시되는데, 여기서 σ^f는 파괴강도, α는 열팽창계수 그리고 E는 탄성계수이다. 따라서 σ^f가 증가되거나 α와 E가 감소하면 열충격 저항성이 증가하게 되는데, 특히 미세 균열이 재료내부에 존재하게 되면 E가 감소하게 되는바 이에 따라 열충격 저항성 R'가 증가하게 된다.

$$R' = \sigma^f / \alpha \cdot E \quad (2)$$



(a)



(b)

그림 5. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 시편에 대한 ZrO₂량에 따른 열 충격에 대한 크랙 빈도
(a) ZrO₂(m) (b) ZrO₂(t)

Fig. 5. Crack probability to thermal shock vs. zirconia content for specimens sintered at 1,550[°C] for 2hr
(a) ZrO₂(m) (b) ZrO₂(t)

그림 5의 (b)의 ZrO₂(t)를 첨가한 경우는 1,200[°C]까지 가열했을 때 전반적으로 크랙이 일어났으며, 첨가량이 증가할수록 크랙발생 빈도가 증가함을 볼 수 있다. 따라서 경도를 증가시키기 위해서는 정방정 ZrO₂ 즉, ZrO₂(t)를 첨가하는 것이 효과적이거나 열충격에 대

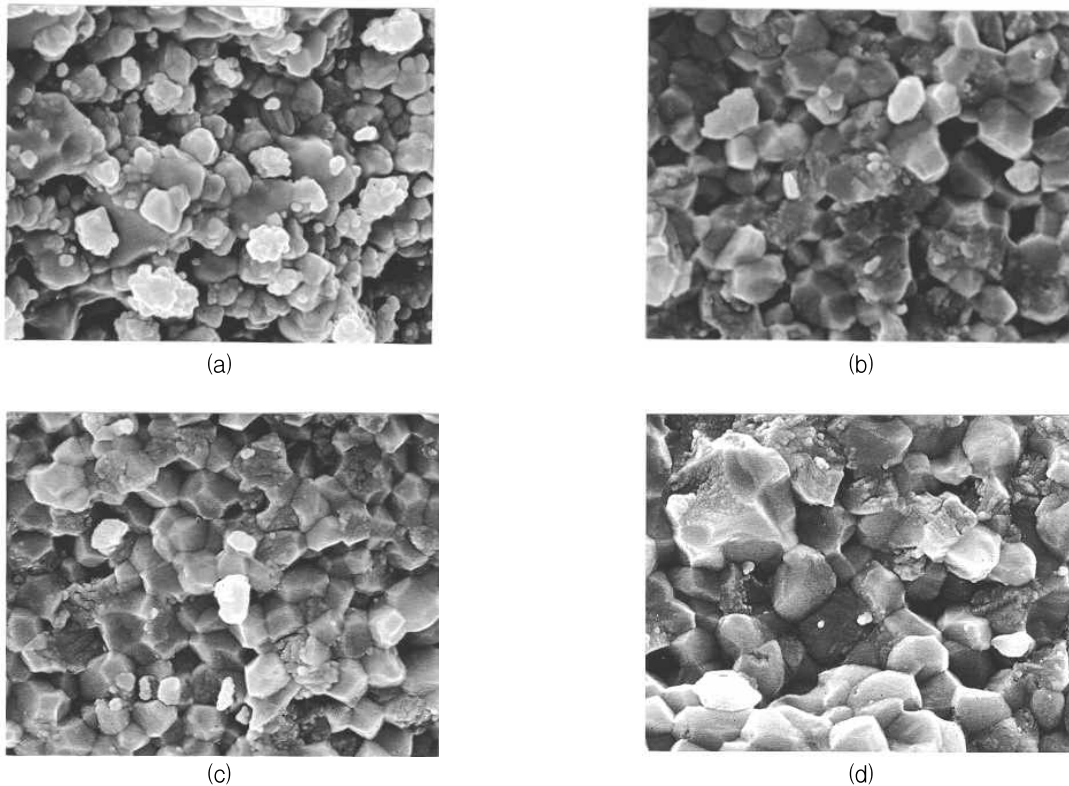


그림 6. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 시편의 Al₂O₃-ZrO₂ 계의 SEM 사진
 (a) 5[wt%] ZrO₂(m), (b) 25[wt%] ZrO₂(m), (c) 5[wt%] ZrO₂(t), (d) 25[wt%] ZrO₂(t)
 Fig. 6. Scanning electron micrographs of Al₂O₃-ZrO₂ systems sintered at 1,550[°C] for 2hr
 (a) 5[wt%] ZrO₂(m), (b) 25[wt%] ZrO₂(m), (c) 5[wt%] ZrO₂(t), (d) 25[wt%] ZrO₂(t)

한 저항을 높이기 위해서는 단사정 ZrO₂ 즉, ZrO₂(m)가 ZrO₂(t) 보다 더 효과적임을 알 수 있다.

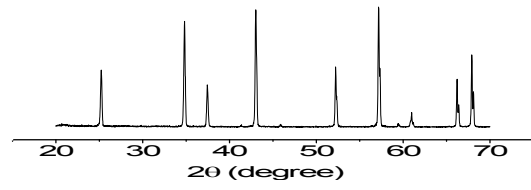
이상의 ZrO₂(t) 첨가에 의한 정도값 저하의 원인이 과대 입자성장에 의한 것임을 추측할 수 있다.

3.4 미세구조

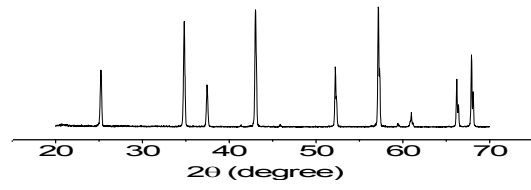
그림 6은 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)를 각각 5[wt%], 25[wt%] 첨가하고, 소결온도 1,550[°C]에서 2시간 (SEM)사진이다. ZrO₂(m)나 ZrO₂(t) 모두 첨가량이 증가함에 따라 입성장이 커짐을 알 수 있고 소결한 시편의 파단면을 나타낸 주사 전자 현미경 ZrO₂(m)를 첨가한 경우가 ZrO₂(t)를 첨가한 경우에 비하여 평균입경이 작음을 알 수 있다. 따라서 입성장 억제 효과는 ZrO₂(m)가 효과적임을 알 수 있으며, 특히 ZrO₂(t)가 25[wt%] 첨가된 조성에서는 과대 입자성장이 다소 관찰할 수 있으며, 결국 이것은 그림 3에서의 20[wt%]

3.5 XRD에 의한 상변화

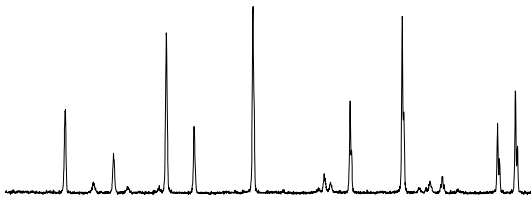
그림 7과 그림 8은 Al₂O₃에 단사정 ZrO₂(m)과 정방정 ZrO₂(t)를 각각 첨가하여 소결성이 우수한 1,550[°C]에서 소결한 시편의 X선 회절 분석을 하였다. 일반적으로 Al₂O₃와 ZrO₂의 혼합시 분리된 피이크로 나타나는데, 본 실험의 분석결과 각각의 ZrO₂가 첨가됨에 따라 회절각(2θ) 28[°] 근처에서 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)의 피이크가 분리되어 나타남을 볼 수 있었는데, ZrO₂(m)를 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 Al₂O₃의 피이크의 강도 변화가 없었으나 ZrO₂(t)의 첨가에서는 첨가량이 증가함에 따라 ZrO₂ 피이크의 강



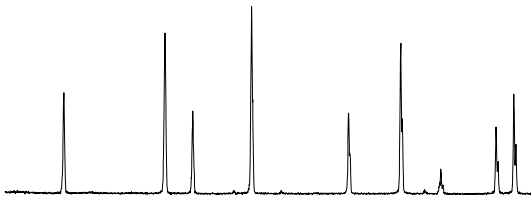
(a) pure Al₂O₃



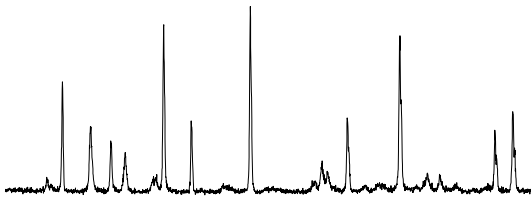
(a) pure Al₂O₃



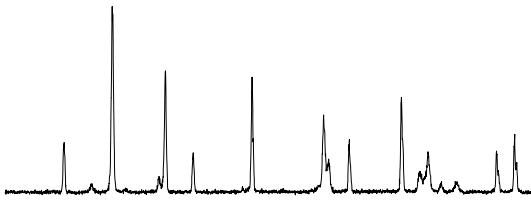
(b) Al₂O₃ + 5[wt%] ZrO₂(m)



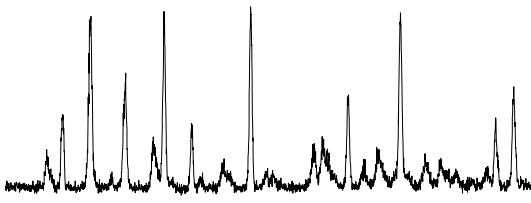
(b) Al₂O₃ + 5[wt%] ZrO₂(t)



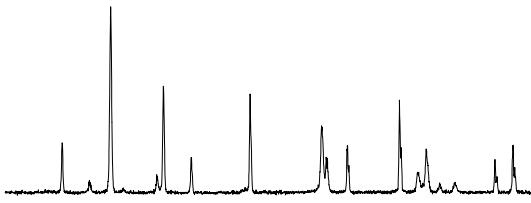
(c) Al₂O₃ + 15[wt%] ZrO₂(m)



(c) Al₂O₃ + 15[wt%] ZrO₂(t)



(d) Al₂O₃ + 25[wt%] ZrO₂(m)



(d) Al₂O₃ + 25[wt%] ZrO₂(t)

그림 7. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 Al₂O₃-ZrO₂(m) 시편의 X-선 회절도

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-ZrO₂(m) specimens sintered at 1,550[°C] for 2hrs

그림 8. 1,550[°C]에서 2시간 소결한 Al₂O₃-ZrO₂(t) 시편의 X-선 회절도

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-ZrO₂(t) specimens sintered at 1,550[°C] for 2 hrs

도가 예리하게 증가한 반면 Al₂O₃의 피이크는 점점 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.6 전기전도도

그림 9와 그림 10은 각각 ZrO₂(m)와 ZrO₂(t)의 첨가에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 금속산화물은 절연체로 알려져 있는데, 표면전도도(surface conductivity)나 결정입계, 혹은 다른 고전

도 경로 때문에 약간의 전도도를 나타내고 있으며[14], 특히 Al₂O₃의 전기적 저항은 미세구조 즉, 결정립의 크기와 밀도에 의해 결정된다[15]. 절연체인 Al₂O₃와 ZrO₂인 경우 역시 에너지 밴드가 대단히 크므로 결정체를 통하여 전자의 이동이 불가능하며, 결정 입계를 통한 이동이라 할 수 있다.

그림 9에서 ZrO₂(m)를 첨가한 경우 1[kV/mm] 이상의 전계에서 전기전도도의 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 그러나 그림 10의 ZrO₂(t)를 첨가한 경우 그 첨

가량이 15 [wt%] 이상일 때 전계가 커짐에 따라 전기 전도도가 현저히 증가함을 볼 수 있다. 이러한 원인은 그림 6의 미세구조에서 볼 수 있는바 $ZrO_2(m)$ 를 치환한 경우는 $ZrO_2(t)$ 를 치환한 경우보다 상대적으로 결정립이 작기 때문에 그 저항값이 더 크다고 생각된다. 한편 $ZrO_2(t)$ 의 치환은 Al_2O_3 의 이온결합을 가져와 강한 전계에 의한 전기 전도도는 증가한다고 할 수 있다. 그러나 절연체의 상온에서의 전기전도도 변화는 많은 연구가 필요하리라 생각한다.

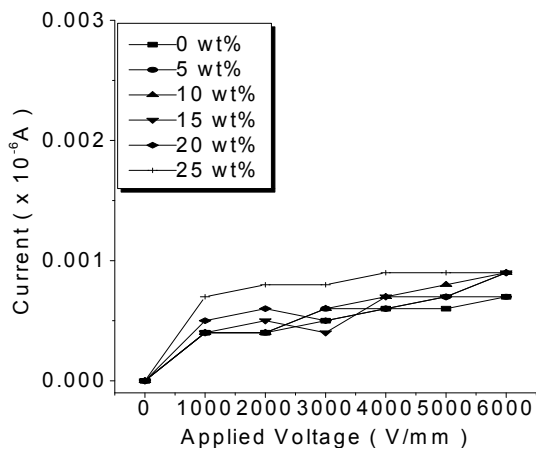


그림 9. $ZrO_2(m)$ 의 량에 따른 Al_2O_3 - $ZrO_2(m)$ 계의 전류-전압 특성

Fig. 9. I-V characteristics of Al_2O_3 - $ZrO_2(m)$ systems according to $ZrO_2(m)$ content

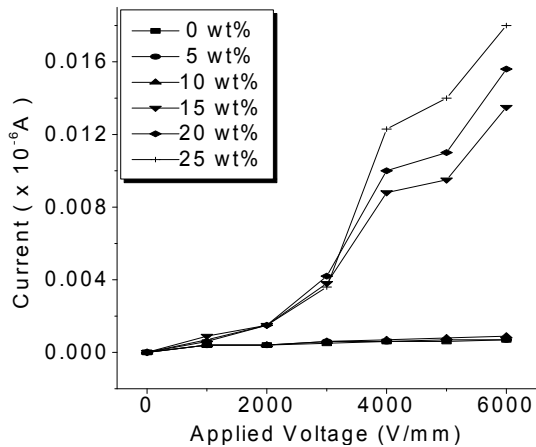


그림 10. $ZrO_2(t)$ 의 량에 따른 Al_2O_3 - $ZrO_2(t)$ 계의 전류-전압 특성

Fig. 10. I-V characteristics of Al_2O_3 - $ZrO_2(t)$ systems according to $ZrO_2(t)$ content

4. 결 론

Al_2O_3 에 단사정 구조의 $ZrO_2(m)$ 과 Y_2O_3 를 첨가한 정방정 구조의 안정화 지르코니아 $ZrO_2(t)$ 를 각각 첨가하여 물리적 특성 및 전기전도도를 조사한 연구결과는 다음과 같이 요약된다.

- 1) Al_2O_3 에 $ZrO_2(m)$ 와 $ZrO_2(t)$ 를 첨가한 경우 소결 온도 및 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하였으며, 소결밀도 측면에서 첨가량에 따른 최적 소결온도는 1,550~1,600[°C] 정도인 것을 알 수 있었다.
- 2) 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도와 비커스 경도 및 파괴인성이 증가하였고, 특히 $ZrO_2(m)$ 의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하다가 15~20[wt%]에서 최고값을 나타내었고, 또한 $ZrO_2(t)$ 가 $ZrO_2(m)$ 보다 경도값 향상에 더 효과적임을 알 수 있었다.
- 3) Al_2O_3 에 $ZrO_2(m)$ 를 첨가한 경우 1,200[°C]까지의 열충격에는 크랙이 발생하지 않았으나, $ZrO_2(t)$ 를 첨가한 경우 10~15[wt%] 이상 첨가한 시편에서 크랙이 발생하여 열충격 저항성 향상에는 $ZrO_2(t)$ 보다는 $ZrO_2(m)$ 가 더 효과적임을 알 수 있었다.
- 4) $ZrO_2(m)$ 를 첨가한 경우 전반적으로 외부 전계가 커짐에 따라 전기전도도의 변화가 거의 없었으며, $ZrO_2(t)$ 를 첨가한 경우 그 양이 15[wt%] 이상에서 전기전도도가 증가하였다.

이 연구실적물은 2007학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의한 것임

References

- [1] 이홍림 역, “엔지니어링 세라믹스,” 반도출판사 1986.
- [2] 이종근 역, “무기재료원료공학,” 반도출판사, 1985.
- [3] N.Claussen, “Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics,” Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.56, No.6, pp.559-562, 1997.
- [4] D.J. Green, “Critical Microstructures for Micro-crack in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites,” J. Am. Ceram. Soc., Vol.65, No.12, pp.610-614, 1982.

- [5] K.H. Hwang and H. Kim, "The Study on the Improvement of the Strength and the Thermal Shock Resistance of Al₂O₃-ZrO₂ Composites," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.25, No.3, pp.225-230, 1988.
- [6] A. G. Evans and B. R. Lawn, "Fracture toughness determinations by indentation", J. Am. Ceram. Soc., Vol.59, pp.371-372, 1976.
- [7] N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particle in Ceramic Matrix," J. Am. Ceram. Soc., Vol.61, No.1-2, pp.85-86, 1978.
- [8] G. Evans, "Toughening by Monoclinic ZrO₂," *ibid*, Vol.66, No.5, pp.328-332, 1983.
- [9] S.H. Hyun and J.Y. Choi, "Preparation of ZrO₂/3Al₂O₃-Mullite Composites Using the Silica Sol Infiltration Method," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.29, No.9, pp.719-728, 1992.
- [10] J.H. Lee and H.C. Park, "Fabrication and Characteristics of Y-TZP/ Ce-TZP Structural Ceramics," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 33, No.10, pp.1177-1185, 1996.
- [11] Y.S. Choi and Y.H. Kim, " Synthesis and Mechanical Properties of Mullite-PSZ Composites by Sol-Gel Process," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.28, No.5, pp.399-405, 1991.
- [12] 김정주, "부분안정화 지르코니아 요업체의 상변태에 따른 미세구조 및 기계적 성질," 요업재료의 과학과 기술, Vol.3, No.3, pp.217-223, 1988.
- [13] Y.G. Jung and S.C. Choi, "Contact Damage and Strength Degradation of Yttria doped Tetragonal Zirconia Polycrystal," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.35, No.5, pp.429-436, 1998.
- [14] 김병훈 공역, "세라믹스 총론," 반도출판사 1987.
- [15] H.L. Song and K.H. Yoon, "Preparation and Electrical Conductivity of β-Al₂O₃," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.23, No.3, pp.1-8, 1986.

◇ 저자소개 ◇



박재성(朴在星)

1963년 4월 12일생. 1986년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1990년 동대학원 전자공학과 졸업(석사). 2000년 동대학원 전자공학과 졸업(박사). 2002년~현재 영남이공대학 전자정보계열 부교수



박주태(朴株台)

1958년 12월 25일생. 1980년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1985년 동대학원 전자공학과 졸업(석사). 1997년 동대학원 전자공학과 졸업(박사). 1991년~현재 영남이공대학 전자정보계열 교수.



박정량(朴貞梁)

1965년 8월 7일생. 1988년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1994~1996년 동 대학원 전산공학과 박사수료.