

Al₂O₃-3YSZ 복합체의 미세구조 및 기계적 특성에 대한 Al₂O₃ 분말 크기의 영향

윤제정, 전승엽, 황진아, 박수영, 전명표^a

한국세라믹기술원

Effects of Particle Size of Al₂O₃ on the Mechanical Properties and Micro-Structures of Al₂O₃-3YSZ Composites

Jea-Jung Yoon, Seung-Yeop Chun, Jin-Ah Hwang, Su-Young Park, and Myoung-Pyo Chun^a
 Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 8, 2016; Revised December 7, 2016; Accepted December 8, 2016)

Abstract: 3YSZ + (x) Al₂O₃ composites (x = 20, 40, 60, 80 wt%) were fabricated and the influences of particle sizes of Al₂O₃ on their microstructures and mechanical properties were investigated with XRD, SEM, vickers hardness and fracture toughness. Al₂O₃-3YSZ composites containing Al₂O₃ powder of a 0.3 μm and an 1.0 μm, which are here in after named as Al₂O₃(0.3 μm)-3YSZ and Al₂O₃(1.0 μm)-3YSZ, respectively, were made by mixing raw materials, uni-axial pressing and sintering at 1,400°C, 1,500°C, and 1,600°C. Al₂O₃(0.3 μm)-3YSZ composites show the higher density and the better mechanical properties than Al₂O₃(1.0 μm)-3YSZ composites. The Vickers hardness of the Al₂O₃(0.3 μm)-3YSZ composites show a peak value of 1,997 Hv at the content of 60 wt% Al₂O₃, which is a slightly higher value in comparison with 1,938 Hv of the Al₂O₃(1.0 μm)-3YSZ composite. However, the fracture toughness of Al₂O₃-3YSZ composites monotonically increases with decreasing the content of Al₂O₃ without any peak values. Al₂O₃(0.3 μm)-3YSZ and Al₂O₃(1.0 μm)-3YSZ composites sintered at 1,600°C have a maximum value of a 6.9 MPa·m^{1/2} and a 6.2 MPa·m^{1/2}, respectively at the composition of containing 20 wt% Al₂O₃. It should be noticed that the mechanical properties and the sintering density of the Al₂O₃-3YSZ composites can be enhanced by using more fine Al₂O₃ powder due to their denser microstructure and smaller grain size.

Keywords: Mechanical properties, Fracture toughness, Vickers hardness, Microstructure, Composites

1. 서 론

알루미나(Al₂O₃)는 열적 안정성, 낮은 열팽창계수 등의 물성으로 LED기판 방열소재, 면상발열체, 세라믹 패키지 및 기판소재로써 사용되어 왔으나 [1-5],

높은 경도에 비하여 파괴인성이 낮은 단점으로 인하여 높은 신뢰성을 요하는 전장용의 ECU, 전력반도체 모듈용의 세라믹패키지, 고해상도의 카메라모듈용의 저배형 세라믹 패키지 등 [6-8]과 같은 고강도를 용하는 전자재료 및 구조재료로써의 응용에는 한계를 보여 왔다 [9,10]. 따라서, Al₂O₃의 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 알루미나의 파괴인성을 높이기 위한 연구가 필요하며 Al₂O₃-YSZ 복합체에 대한 연구가 진행되어 왔다. Y₂O₃가 소량 치환된 지르코니아 (yttria-stabilized zirconia, YSZ)는 우수한 소결성과

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기계적 강도 및 간단한 제조공정으로 인하여 구조용 재료로도 널리 사용되고 있으며 [11,12], 향후 고강도를 요하는 다양한 전자소자용 패키지소재, 다공성의 SOFC 전극, 배터리 분리막 등의 전자소재의 응용성이 증대될 것으로 예상된다 [13,14]. 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)는 기계적 충격과 같은 형태로 에너지를 받으면 국부적으로 상변태가 일어나며, 균열 선단 부근의 준안정상인 정방정상(tetragonal phase)이 안정상인 단사정상(monoclinic phase)으로 비가역적인 상전이가 일어나므로써 균열 전파 에너지를 흡수하게 되는데, 이를 상전이 강화(transformation toughening)라고 한다. 이때 정방정상에서 단사정상으로 응력유기 상변태에 기인하여 강도와 파괴인성이 높게 된다 [15-17]. 즉 Y_2O_3 를 2~3 mol% 고용시켜 100% 정방성을 갖게 되면 소결이 용이할 뿐만 아니라 외부응력에 의해 단사정으로 전이되어 이로 인해 미세크랙이 발생되어 열충격을 흡수하고 인성이 높아지게 된다. 이와 같이 지르코니아의 응력유도에 의한 상전이를 이용하여 Al_2O_3 에 정방정 지르코니아를 치환시킨 ZTA (zirconia toughened Al_2O_3)의 복합체는 Al_2O_3 자체보다 높은 강도와 파괴인성을 나타내게 된다.

Al_2O_3 -3YSZ 복합체에서 Al_2O_3 의 분말크기에 따른 기계적 특성에 대한 연구는 거의 보고되어 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 Al_2O_3 -3YSZ 복합체의 Al_2O_3 분말의 크기(0.3 μm , 1.0 μm)에 따른 소결특성, 미세구조 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

3YSZ + Al_2O_3 복합체(x = 20, 40, 60, 80 wt%)의 출발원료로는 평균입경이 1 μm 와 0.3 μm 인 Al_2O_3 (고순도화학)와 3 mol%의 Y_2O_3 로 안정화시킨 평균입경 0.3 μm 의 정방구조의 3YSZ (terio사)이다. Al_2O_3 와 3YSZ 원료들의 균일한 혼합 및 분쇄를 위하여 첨가제로 분산제(ceras-perse-5468CF)를 0.5 wt% 첨가한 뒤 분말의 분산성을 높이기 위해 각기 다른 크기의 지르코니아 볼(3, 5, 10 ϕ)를 적절히 섞어 24시간 동안 볼 밀링을 통하여 습식 혼합하였다. 분쇄 및 혼합이 완료된 슬러리를 건조로에서 100 $^{\circ}C$ 온도로 건조한 뒤 마노유발을 이용하여 각각의 시료를 건식 분쇄하고, 성형을 위해 100 mesh체를 통과시킴으로써 과립화하였다. 과립화된 분말을 금속몰드에 주입하고

196 MPa의 압력을 주어 일축가압 성형하였으며, 이때 성형 시 파우더의 윤활성과 결합성을 높이기 위해 PVA 수용액인 바인더를 첨가하여 시편을 제작하였다. 이렇게 만들어진 시편을 전기로를 사용하여 5 $^{\circ}C/min$ 의 승온 속도로 1,400 $^{\circ}C$, 1,500 $^{\circ}C$ 및 1,600 $^{\circ}C$ 까지 소결하고 20분 동안 유지하여 로냉하였다. 소결이 완료된 각 시편의 부피 수축율 및 아르키메데스법을 이용하여 상대밀도를 측정하였으며, Vickers 경도는 소결된 시편을 SiC 연마지 #800, #1,200 및 #2,000 및 1 μm 다이아몬드 paste로 충분히 연마한 후 경도 시험기 (MATSUZAWA, VMT-7)를 사용하여 10 kg의 인가하중으로 10초간 3회 측정하여 압자압인법으로 측정하였다. 파괴인성 K_{IC} 는 압흔의 지름과 균열 길이로부터 Tanaka [18]에 의해 도출된 다음 계산식으로 구하였다.

$$K_{IC} = 0.073 \cdot P / C^{1.5} \quad (1)$$

여기서 P : 압입 하중(kgf), C : 크랙 길이의 평균 (mm)이다. 소결체의 분말크기와 결정립 형상을 관찰하기 위하여 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경 (JSM- 5410, JEOL Ltd., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 3YSZ + Al_2O_3 복합체(x = 20, 40, 60, 80 wt%)의 Al_2O_3 분말 크기에 따른 상대밀도 결과를 보여준다. Al_2O_3 분말의 크기가 작을수록 동일한 소결 온도에서 상대밀도는 증가함을 보여준다.

Al_2O_3 가 20wt%인 복합체의 1,600 $^{\circ}C$ 에서 소결된 경우 0.3 μm Al_2O_3 분말 사용 시에는 97% 이상의 상대밀도를 보이나, 1.0 μm Al_2O_3 분말 사용 시에는 상대적으로 낮은 96%의 상대 밀도를 나타내고 있다. 또한, 두 시편 모두 Al_2O_3 의 함량이 감소하고, 소결 온도가 높아질수록 상대밀도는 증가하는 경향을 보이고 있다. Al_2O_3 분말 크기가 작을수록 상대밀도가 더 높게 나타난 것은 Claussen과 Evan의 결과와 잘 일치하였다 [19]. 결국 Al_2O_3 분말 크기가 클수록 조대한 분말 크기 때문에 소결이 느리게 진행되어 낮은 밀도를 보이는 것으로 미루어 Al_2O_3 분말 크기가 소결 시 시편의 치밀화에 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

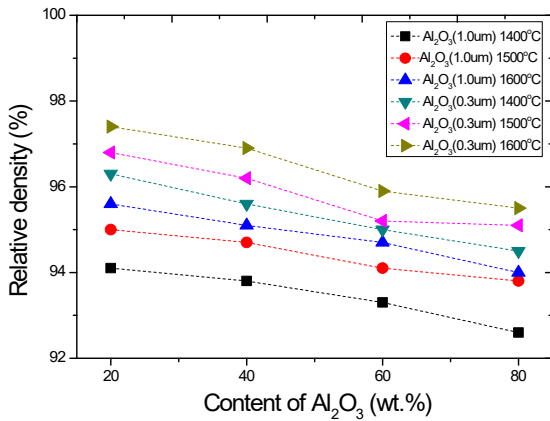


Fig. 1. Relative density of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ composites (x = 20, 40, 60, 80) sintered at various temperatures.

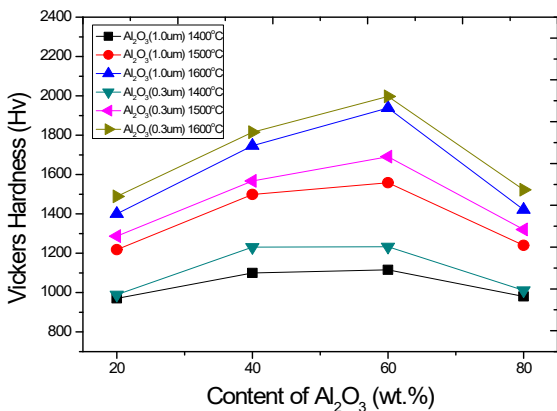


Fig. 2. Vickers hardness of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ composites (x = 20, 40, 60, 80) sintered at various temperatures.

그림 2는 3YSZ + Al₂O₃ 복합체(x=20, 40, 60, 80 wt%)의 Al₂O₃ 분말 크기에 따른 비커스 경도(Hv) 값을 나타낸 결과이다. 소결온도 및 Al₂O₃ 분말 크기에 관계없이 Al₂O₃의 함량이 60 wt%일 때 비커스 경도는 최대값을 보이고 있다. 0.3μm Al₂O₃ 분말의 경우 소결온도 1,600°C에서 최고 1,997 Hv 값을 나타내었으며, 1 μm인 Al₂O₃ 경우에는 같은 조건에서 최고 1,938 Hv 값을 나타내었다. 밀도 결과와 마찬가지로 Al₂O₃의 분말 크기가 작을수록 비커스 경도 값이 증가하는 결과를 알 수 있다. 그러나 Al₂O₃ 함량이 60 wt% 이상 첨가되면 경도 값은 점차 감소하는 경향을 보이며, 이유로 Al₂O₃이 3YSZ에 비해 높은 경도를 가지고 있으나 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 소결이 어려

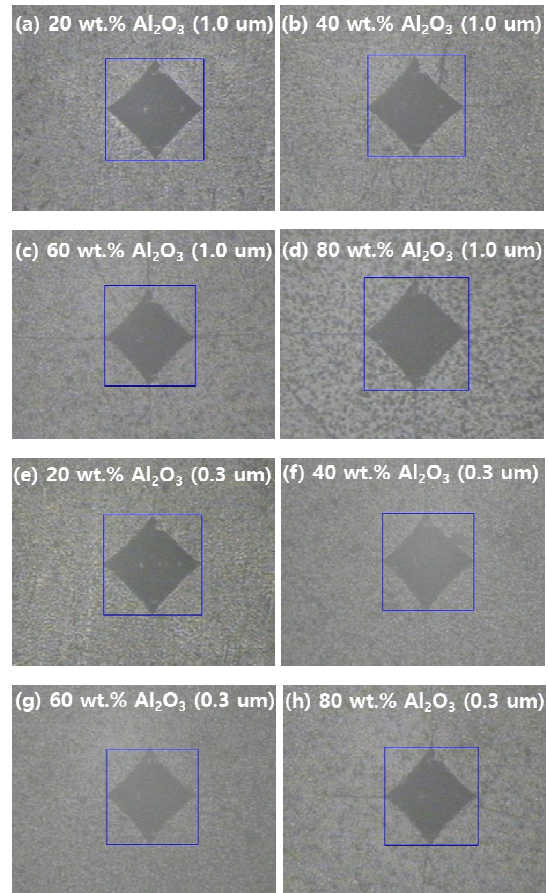


Fig. 3. Vickers indentation of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ composites (x = 20, 40, 60, 80) sintered at 1,600°C.

워 낮은 소결밀도와 결정상 전이가 높아지면서 단사 정상 변태에 의한 미세균열이 존재하기 때문이라고 알려져 있다 [20].

그림 3은 3YSZ + Al₂O₃ 복합체(x = 20, 40, 60, 80 wt%)의 Vickers 압흔을 보여준다. Al₂O₃의 함량이 감소할수록 압흔의 균열의 길이가 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한, Al₂O₃ 분말 크기가 작은 복합체에서 압흔의 크기가 작음을 보여준다.

그림 4는 3YSZ + Al₂O₃ 복합체(x = 20, 40, 60, 80 wt%)의 Al₂O₃ 분말 크기에 따른 파괴인성 값을 나타낸 결과이다. Al₂O₃분말 크기가 다른 두 시편 모두 Al₂O₃ 함량이 증가할수록 연속적으로 파괴인성 값이 감소함을 보이며, 비커스 경도와 달리 60 wt% 함량의 Al₂O₃ 시편에서 최대값은 나타나지 않았으며, 이는 ZrO₂분말의 피닝 효과와 응력유기 상 변태에 의해 응력을 감소시키는 ZrO₂ 고유의 특성에 기인한 인성 증

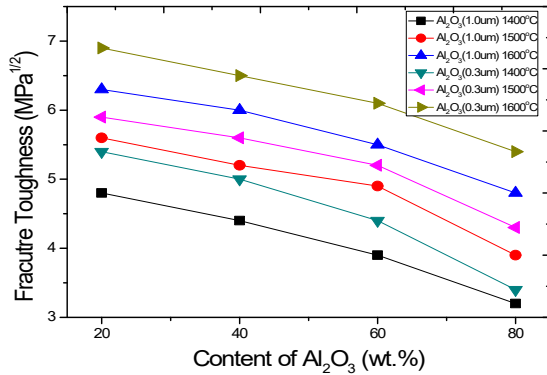


Fig. 4. Fracture toughness of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ composites (x=20, 40, 60, 80) sintered at various temperatures.

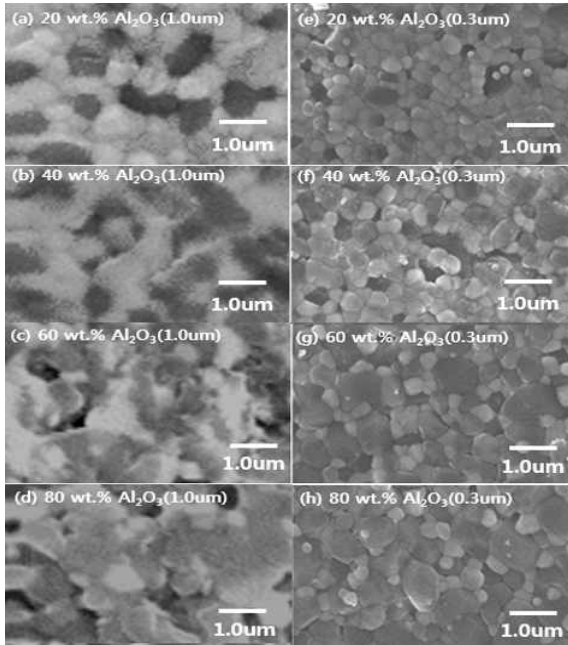


Fig. 5. SEM images of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ composites (x = 20, 40, 60, 80) sintered at 1,600°C.

가로 사료된다. 분말크기 1µm, 0.3µm 시편 모두 Al₂O₃ 함량이 20 wt%일 때 각각 6.3 MPa^{1/2}와 6.9 MPa^{1/2}의 최대의 파괴인성 값을 나타내었다. 이 결과로 말미암아 파괴인성 또한 Al₂O₃의 분말 크기가 작을수록 더 상승하는 결과를 알 수 있었다.

그림 5는 소결온도 1,600°C에서 소결한 Al₂O₃ 분말 크기가 각각 1 µm, 0.3 µm인 3YSZ + Al₂O₃ 복합체 (x = 20, 40, 60, 80 wt%)의 파단면을 나타낸 주사전자

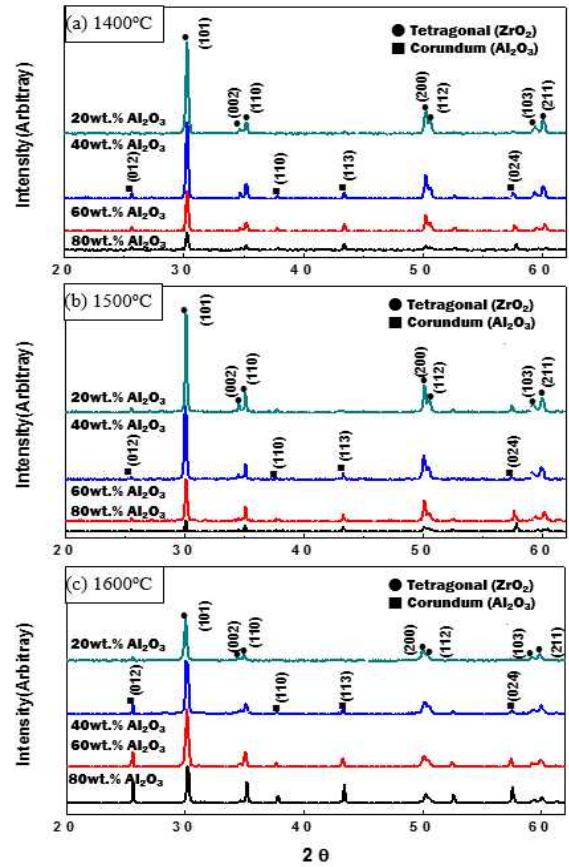


Fig. 6. XRD patterns of 3YSZ + x wt% Al₂O₃ (1.0 um) composites (x = 20, 40, 60, 80) sintered at (a) 1,400°C, (b) 1,500°C, and (c) 1,600°C.

현미경(SEM)사진이다. 검은 부분이 Al₂O₃이고 밝은 부분이 3YSZ임을 EDS 분석을 통하여 확인하였다. Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 검은색의 Al₂O₃결정립의 크기는 증가되나, 흰색의 지르코니아 결정립 성장은 거의 관찰되지 않고 있다. 또한, Al₂O₃의 분말 크기가 작을수록 기공이 적으며 미세구조가 치밀해지는 결과를 보여준다. 따라서 Al₂O₃-3YSZ 복합 세라믹스는 소결 시 상호 분말성장 억제효과를 나타냄을 확인하였다. 한편, 지르코니아의 고온 분산은 균열편향의 효과를 가져와 파괴인성 증진에 효과를 주는 것으로 판단되었다. 그림 5에서 보이듯이 분말 크기가 1µm인 복합시편에서는 분말 크기가 0.3µm인 시편보다 많은 기공이 존재하며, 3YSZ는 분산이 제대로 일어나지 않았으며 파괴인성 증진에 크게 기여하지는 못하고 있다.

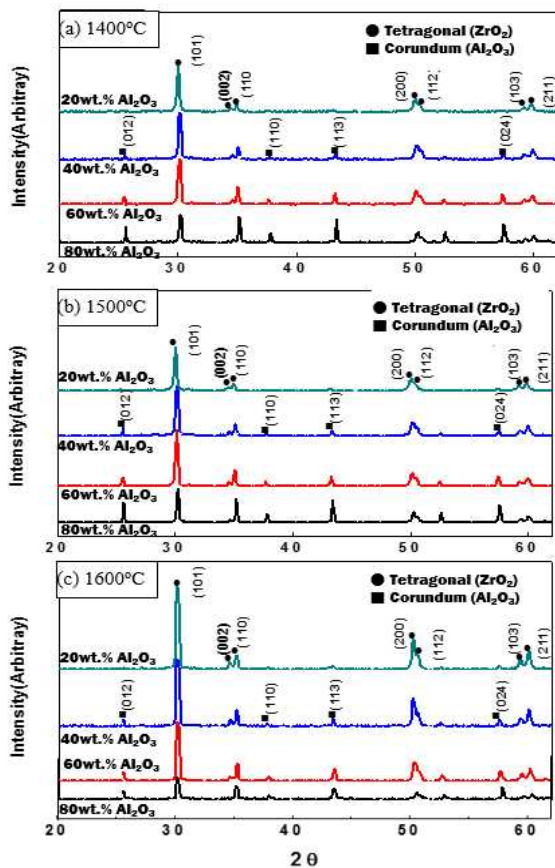


Fig. 7. XRD patterns of 3YSZ + x wt% Al_2O_3 (0.3 μm) composites ($x = 20, 40, 60, 80$) sintered at (a) 1,400°C, (b) 1,500°C, and (c) 1,600°C.

한편 분말 크기가 0.3 μm 인 시편은 모든 조성에서 소결이 잘 진행되었음을 관찰할 수 있으며, 이와 함께 시편 전체에서 고르게 분산된 3YSZ 분말들을 확인할 수 있었다. 또한 1,600 °C의 소결온도까지 결정립 성장이 느리게 진행되어 결과적으로 비슷한 크기의 Al_2O_3 분말들을 가지는 것으로 미루어 3YSZ 분말들이 Al_2O_3 분말 사이에 존재하여 소결 시 Al_2O_3 와 지르코니아가 상호 분말 억제 효과를 나타냄을 확인하였다 [21]. 이러한 결과는 Faber 등의 연구결과에서 보듯이 Al_2O_3 -3YSZ 복합체의 파괴인성 증진 효과를 가져 올 것으로 기대된다 [22].

그림 6과 그림 7은 Al_2O_3 분말크기가 각각 1 μm , 0.3 μm 인 3YSZ + Al_2O_3 복합체($x = 20, 40, 60, 80$ wt%)의 결정상 분석 결과를 보여준다. 두 시편 모두 단사정상(monoclinic phase)이 아닌 정방정상

(tetragonal phase)만 관찰되었으며, 이에 따라서 1,400°C 이상의 소결온도에서는 정방정상으로 상전이 가 완료됨을 확인하였다. Al_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 Al_2O_3 의 회절강도는 증가하였고, 또한, 소결온도가 증가함에 따라 Al_2O_3 의 회절강도가 증가하는 결과를 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 3YSZ + Al_2O_3 복합체($x = 20, 40, 60, 80$ wt%)의 Al_2O_3 분말 크기에 따른 소결 밀도 및 미세구조 그리고 기계적 특성 변화를 조사하였다. Al_2O_3 의 분말 크기가 클수록 Al_2O_3 -3YSZ 복합체의 소결성은 떨어짐을 보였으며, 이를 보완하기 위해서는 높은 소결온도와 긴 소결시간을 필요로 하게 된다. 미세한 Al_2O_3 분말을 사용할수록 시편의 치밀화가 증가되며, 치밀화되는 온도도 낮아짐을 알 수 있었다. 1,600°C에서 소결된 Al_2O_3 가 20 wt% 첨가된 Al_2O_3 -3YSZ 복합체는 97% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었으며, Al_2O_3 첨가량이 감소함에 따라 상대밀도가 높아짐을 알 수 있었다. 비커스 경도는 Al_2O_3 분말크기 및 소결온도에 관계없이 Al_2O_3 가 60 wt%일 때 최대값을 보였으며, 1,600°C에서 소결된 Al_2O_3 분말크기가 1 μm 과 0.3 μm 복합체의 경우 각각 1938 Hv와 1998 Hv를 나타내었다. 비커스 경도와 달리, 파괴인성은 Al_2O_3 의 함량이 감소할수록 연속적으로 증가하였으며, Al_2O_3 가 20 wt%인 복합체의 경우 Al_2O_3 분말 크기가 1 μm 과 0.3 μm 에서 각각 6.2 MPam^{1/2}과 6.9 MPam^{1/2}의 최대치를 보였다. 이는 미세한 Al_2O_3 분말들이 3YSZ 분말들과 사이에서 균일하게 분산되어 소결 시 상호 분말 성장을 억제하기 때문으로 사료된다. 따라서, Al_2O_3 의 분말 크기가 작을수록 보다 작은 결정립으로 구성된 치밀한 미세구조의 고강도의 Al_2O_3 -3YSZ 복합체가 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] B. Adelman and R. Hellmann, *J. Electrical Engineering*, **3**, 111 (2015). [<https://doi.org/10.17265/2328-2223/2015.03.001>]
- [2] N. Rosenberger, B. Steuler, and C. Compson, *Applications for Alumina in the Automotive Market*, <http://www.almatis>.

- com/media/67056/lr_applications_for_alumina_in_the_automotive_market_ca_2015.pdf (2015).
- [3] J. Kathirvelan and R. Vijayaraghavan, *ARPN J. Eng. and Appl. Sci.*, **9**, 2307 (2014).
- [4] M. Kang and S. Kang, *Ceramics International*, **38**, 551 (2012). [<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.075>]
- [5] T. Hirvikorpi, M. V. Nissi, J. Nikkola, A. Harlin, and M. Karppinen, *Surface and Coatings Tech.*, **205**, 5088 (2011). [<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.017>]
- [6] Y. Nishimura, E. Mochizuki, and Y. Takahashi, *Fuji Electric Review*, **51**, 18 (2005).
- [7] Y. Imanaka, *J. Ceram. Sci. Tech.*, **6**, 291 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00050>]
- [8] Z. Jouini, Z. Valdez, and D. Malec, *Engineering*, **8**, 561 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4236/eng.2016.89052>]
- [9] K. Balani, S. R. Bakshi, Y. Chen, T. Laha, and A. Agarwal, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3553 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.851>]
- [10] C. H. Chen and H. Awaji, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 13 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.182>]
- [11] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, *MRS Bull*, **37**, 891 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>]
- [12] M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, B.V. Langerak, R.J.M.O. Scholtenhuis, K. Kreuwel, and A. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **30**, 1854 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00351622>]
- [13] Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, and C. Poulhier, *Starch.*, **62**, 3 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/star.200900139>]
- [14] X. Huang, *J. Solid State Electro. Chem.*, **15**, 649 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1264-9>]
- [15] W. C. Moffatt and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3984 (1989). [<https://doi.org/10.1007/BF01168961>]
- [16] N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09237.x>]
- [17] T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00553200>]
- [18] K. Tanaka, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1501 (1987).
- [19] N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09237.x>]
- [20] J. K. Lee, H. H. Kang, S. D. Seo, E. G. Lee, and H. Kim, *J. Mater. Res.*, **9**, 400 (1991).
- [21] B. R. Cho, J. H. Chae, B. L. Kim, and J. B. Kang, *Mater. Sci. Forum*, **724**, 249 (2012).
- [22] K. T. Faber, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **5**, 408 (1984).