

Effect of Co_2O_3 addition on liquid phase sintering behavior and mechanical properties of commercial alumina

Bok Hyun Oh*, Tae-Gyu Yoon**, Heon Kong***, Nam-Il Kim*** and Sang-Jin Lee*,***,†

*Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

**Mokpo Office, DaeKyung Semco., Ltd, Mokpo 58618, Korea

***Research Institute of Ceramic Industry and Technology, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

(Received June 19, 2020)

(Revised July 9, 2020)

(Accepted July 20, 2020)

Abstract Alumina (Al_2O_3) is mainly used as a structural ceramic material and to have good mechanical properties requires a dense microstructure. In commercial fabrication, the liquid phase sintering process is adjusted to reduce the sintering temperature of alumina. In this study, the effect of added amounts of cobalt oxide as a coloring agent on the microstructure and mechanical properties was investigated in the CaO-SiO₂-MgO-system liquid phase sintering of 92 % alumina at various sintering temperatures. When 11 wt% Co_2O_3 was added, a rearrangement of alumina particles, which is the main densification step in liquid phase sintering, occurred from a sintering temperature of 1200°C. Solution re-precipitation and coalescence steps followed from 1300°C with the grain growth of alumina particles. The addition of excess Co_2O_3 and sintering temperatures above 1400°C resulted in a decrease in sintered density and Vickers hardness, because of the low viscosity of the liquid phase. In 92 % alumina with the addition of 11 wt% Co_2O_3 , a sintered density and Vickers hardness of 3.86 g/cm³ and 12.32 GPa, respectively, were obtained at a sintering temperature of 1350°C.

Key words Alumina, Cobalt oxide, Liquid-phase sintering, Densification, Vickers hardness

Co_2O_3 첨가가 알루미나의 액상소결 및 기계적 물성에 미치는 영향

오복현*, 윤태규**, 공현***, 김남일***, 이상진*,***,†

*국립목포대학교 신소재공학과, 무안, 58554

** (주) 대경셈코, 목포, 58618

***국립목포대학교 세라믹산업기술연구소, 무안, 58554

(2020년 6월 19일 접수)

(2020년 7월 9일 심사완료)

(2020년 7월 20일 게재확정)

요약 구조용 세라믹재료로 주로 사용되는 알루미나(Al_2O_3)는 우수한 기계적 특성을 위해 치밀한 미세구조를 요구하며, 소결온도를 낮추기 위해 상업적으로 액상소결(liquid phase sintering)이 적용된다. 본 연구에서는 SiO_2 , MgO , CaO 를 액상소결 조제로 사용하는 92 % 상업용 알루미나의 액상소결 시, 착색제(coloring agent)로 주로 사용되는 산화코발트(Co_2O_3)의 첨가량과 다양한 소결온도가 알루미나의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 약 11 wt% 산화코발트 첨가에 따라 1200°C부터 고상입자 재배열에 의한 수축이 시작되었고 1300°C 이상의 온도에서 용해 재석출 및 합체(coalescence)에 의한 알루미나의 결정립 성장이 관찰되었다. 1400°C 이상의 열처리 온도 혹은 과량의 Co_2O_3 첨가는 액상의 점도를 낮추어 소결밀도를 감소시켰고, 이와 함께 경도값도 감소하였다. 산화코발트를 11 wt% 첨가하여 1350°C에서 소결할 경우, 3.86 g/cm³의 밀도와 12.32 GPa의 경도를 갖는 치밀한 소결체 제조가 가능하였다.

1. 서론

알루미나는 대표적인 산화물계 세라믹으로 우수한 물리적, 화학적 특성으로 인하여 다양한 분야에서 사용된다.

다. 알루미나는 구조용 세라믹으로 많이 사용되어 왔으나, 세라믹 본연의 취성(brittleness)이라는 특성이 있어 다른 금속이나 고분자에 비해 파괴에 약하고, 기계적 특성이 기공이나 응집체 및 과다 성장한 입자와 같은 미세구조에 따라 크게 달라진다. 기계적 물성이 우수한 알루미나 소결체를 얻기 위해서는 기본적으로 미세구조가 치

†Corresponding author
E-mail: lee@mokpo.ac.kr

밀하고 높은 밀도를 갖는 소결체를 제조하는 것이 필요하다. 기공이나 불순물, 그리고 조대한 입자와 같은 결함으로부터 파괴가 시작되며, 응력이 결함으로 집중되어 파괴가 일어나므로 이러한 결함은 우수한 기계적 물성을 얻기 위해서는 소결공정을 조절하여 제거하는 것이 필요하다[1-3].

비교적 간단하고 경제적인 알루미나 소결 방법으로 SiO_2 , MgO , CaO 등과 같은 산화물을 첨가하여 알루미나 소결체의 입자형상을 조절하거나 치밀화를 증진하는 방법이 있다[4-7]. 그 중 첨가제에 의해 생성된 액상을 활용한 액상소결법(liquid phase sintering)은 W.D. Kingery [8]에 의해 소결기구가 확립되어 있는데, 액상의 형성과 고상입자의 재배열 단계, 용해-재석출 단계, 고상입자의 합체 단계의 소결 매커니즘을 거치게 되며, 대부분의 수축을 동반하는 소결현상은 고상입자의 재배열 단계에서 이루어지게 된다. 이러한 액상소결은 액상에 의해 물질 확산을 촉진시키고, 고체 입자들의 최적충전을 가속화할 수가 있어, 상대적으로 낮은 온도에서도 고밀도의 치밀한 미세구조를 갖는 알루미나 소결체 제조가 가능한 방법이다. 또한 소결 온도가 낮으므로 다른 소결방법에 비해 경제적인 이점을 갖는다. 액상소결 시 생성되는 액상은 고상 입자와 젖음성이 우수하여야 하고, 고상입자의 액상에 대한 용해도가 높아야 액상이 고상입자 사이로 고르게 분포가 가능하다.

상업적인 알루미나의 경우, 약 8%의 액상 소결조제를 첨가하여 92% 알루미나를 제조하여 사용하는데, 알루미나의 색상 발현을 위하여 여러가지 착색제를 추가로 첨가하기도 한다. 대개 한가지 혹은 두 가지 이상의 착색제를 혼합하여 색상을 발현하는데, 이러한 착색제로 넣어주는 산화물 역시 액상을 생성하는 역할을 하기 때문에 액상소결 매커니즘에 큰 영향을 미치게 된다. 본 논문에서는 착색제로 주로 쓰이는 산화코발트를 상업용 92% 알루미나에 첨가할 경우, 그 첨가량에 따라 액상소결에 미치는 영향을 고찰하였다. 치밀한 알루미나 소결체 제조를 위하여 SiO_2 , CaO , MgO 를 액상 소결조제로 첨가하여 액상소결을 유도하는 과정에서, 산화코발트를 추가로 첨가하여 산화코발트의 첨가량과 소결온도 변화에 따른 알루미나 소결체의 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 알루미나 소결체의 밀도 및 수축률의 변화와 이에 따른 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 알루미나는 Sumitomo Chemical사의 AES-11C를 사용하였으며, 평균 입자크기가 $0.4 \mu\text{m}$ 이고, 불규칙한 다각형 형상으로 이루어져 있으며, Fig.

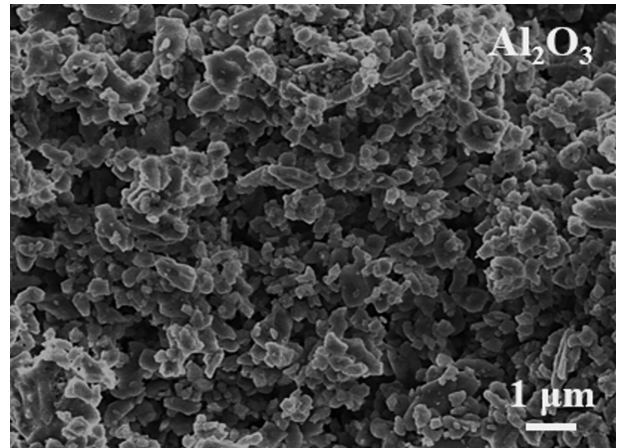


Fig. 1. FE-SEM micrograph of Al_2O_3 powder.

1에 AES-11C 알루미나의 미세구조를 나타내었다. 알루미나의 액상소결을 위한 소결조제로 SiO_2 (Daejung, 97%), CaO (Junsei, 98%), MgO (Junsei, 98%)를 알루미나 대비 8 wt%가 되도록 칭량하여 혼합하였다. 추가적으로 산화코발트(Umicore, 95%)를 알루미나 대비 0~18 wt% 범위에서 첨가하였다. 증류수를 용매로, 지름 3 mm의 알루미나 볼을 사용하여 12시간 동안 습식혼합 한 혼합물은 건조기에서 100°C 의 온도로 24시간 동안 완전히 건조하였으며, 건조된 분말을 200 mesh의 sieve를 통과시켰다. 성형을 위하여 24 mm 구경의 원형몰드를 사용하여 10 MPa의 압력으로 1분간 유지하며 일축가압성형하였다. 성형체는 공기분위기, 1200°C ~ 1450°C 의 온도 범위에서 승온속도는 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 열처리 하였고 고온에서 1시간 동안 유지한 후 로냉하여 알루미나 소결체를 제조하였다.

액상소결된 알루미나의 산화코발트의 첨가량과 소결온도에 따른 소결체의 표면 및 파단면 미세구조 변화를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7100F, JEOL, Japan)을 사용하여 확인하였다. 소결체의 수축률 및 밀도는 치수측정법으로 측정 후 계산하였다. 소결체의 경도는 #160~#2000의 SiC 사포를 사용하여 표면 폴리싱 한 후, 마이크로 비커스경도기(ZH μ -A, INDENTEC, U.K)를 사용하여 압입하중을 1 kgf으로 시험편의 다른 부분을 5회씩 측정하여 평균으로 나타내었다. 산화코발트 첨가에 따른 소결체의 결정상 변화 거동은 X선 회절장치(XRD, SmartLab, Rigaku, Japan)를 사용하여 Cu-K α 특성파장을 사용하여 $4^\circ/\text{min}$ 속도의 scan speed 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2에는 산화코발트의 첨가량에 따른 소결체의

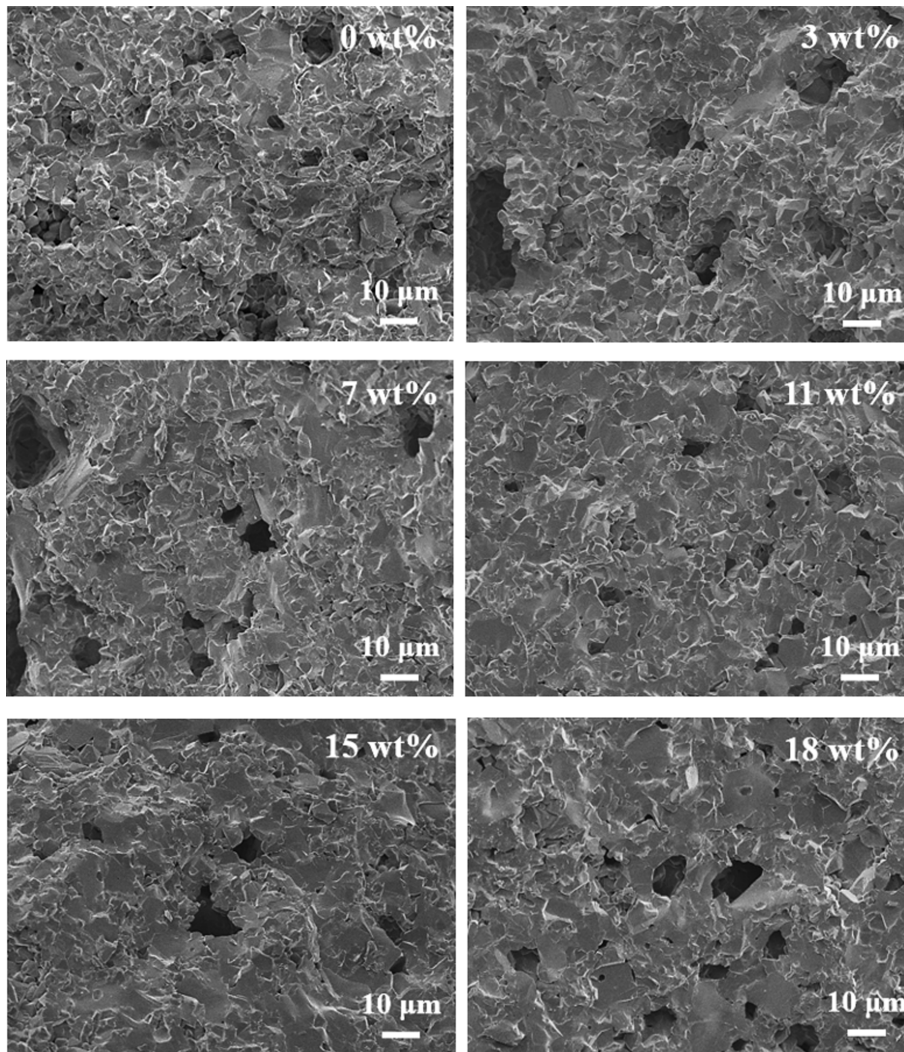


Fig. 2. Microstructures (fracture surface) of liquid phase sintered Al_2O_3 (92%) at different Co_2O_3 content.

미세구조를 나타내었다. 산화코발트의 첨가에 의해 액상의 생성량이 증가할 것으로 예상하여, 통상 92% 알루미나의 소결온도보다 약간 낮은 1400°C 에서 1시간 동안 소결하였다. 소결체의 파단면에서 다양한 크기의 기공들이 관찰되는데, 11 wt%의 Co_2O_3 가 첨가된 샘플에서 상대적으로 기공이 덜 존재하는 치밀화 된 미세구조가 관찰되었다. 본 논문에서는 알루미나 소결체 내의 기공을 줄이기 위해 액상소결을 통해 입자간 치밀화를 유도 하였으나, 성형 시 성형체의 균질한 밀도에 유리한 상업적인 원형의 과립형 알루미나 분말을 사용하지 않았기 때문에 분말의 불규칙한 응집으로 인해 성형체 내에 불규칙한 기공이 존재하고, 이는 액상소결 메커니즘 중에서 가장 많은 수축률을 동반하는 입자간의 재배열에 어느 정도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과는 이전 H.Y. Kim 등[9]의 연구에서 미세한 입자의 액상소결 시 액상이 생성되기 이전의 온도에서 고상 입자간의 국부적인 치밀화로 인해 입자 재배열에 의한 기공

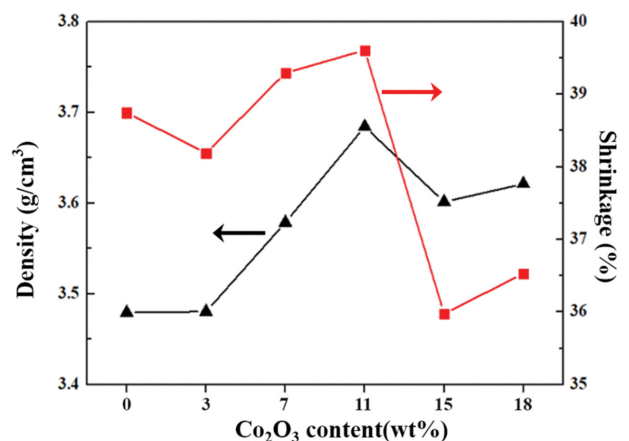


Fig. 3. Sintered density and shrinkage of liquid phase sintered Al_2O_3 (92%) at different Co_2O_3 content.

의 형태변화가 어려운 것으로 보고한 것과도 관련이 있어 보인다. 15 wt% 이상의 산화코발트 첨가량에서 기공

이 다시 증가되는 이유는 산화코발트의 첨가에 따른 과량의 액상이 오히려 입자의 재배열 과정을 원활히 못하게 하여 나타난 결과로 판단된다.

Figure 2의 각 소결체의 밀도와 수축률을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 소결체의 밀도는 산화코발트를 넣지 않았을 때 가장 낮은 값인 3.48 g/cm^3 을 보였고, 산화코발트가 11 wt% 첨가된 소결체의 밀도는 가장 높은 3.68 g/cm^3 을 나타내었다. Co_2O_3 를 15 wt% 첨가하였을 경우 소결밀도는 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 2의 소결체의 미세구조와 어느 정도 일치함을 보이고 있다. 산화코발트 첨가량을 11 wt% 보다 증가시켰을 경우, 밀도의 감소와 함께 수축율도 급격하게 감소하는 현상을 보이는데, 이것은 액상소결 시 입자의 재배열 현상이 원활하게 일어나지 않았음을 의미한다. 즉 과량의 산화코발트 첨가가 CaO-MgO-SiO_2 와 반응하여 액상 형성온도를 낮추어 액상의 점도를 낮춤으로써 모세관 힘에 의한 알루미나 입자의 재배열 과정이 충분히 발현되지 않은

것으로 판단된다. 이러한 원인이 Fig. 2의 15 wt%와 18 wt%의 미세구조에서 보이는 불규칙한 형상을 갖는 다수의 기공 발생의 원인이 되었을 것이며, 산화코발트 첨가량이 11 wt% 보다 적을 경우는 통상 92% 알루미나에서 발현되는 소결 수축율과 비슷하거나 약간의 증가를 보이며 액상의 증가에 따른 입자의 재배열 효과에 어느 정도 영향을 준 것으로 생각된다. Figure 2에서 소결체의 입자크기는 모두 비슷하게 관찰되어, 입자 재배열 이후의 용해 재석출이나 합체에 의한 입성장 현상은 모두 비슷하게 발현된 것으로 판단된다.

소결온도가 액상소결 시 고상입자의 재배열에 미치는 영향 및 소결체 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 1400°C 에서 가장 우수한 치밀화를 보인 11 wt%의 산화코발트가 첨가된 알루미나 샘플을 택하여 1200°C ~ 1450°C 범위에서 소결하였다. Figure 4에 소결 온도에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. 1200°C 에서 소결한 경우 입성장이 거의 일어나지 않았고, 1300°C 에서부터

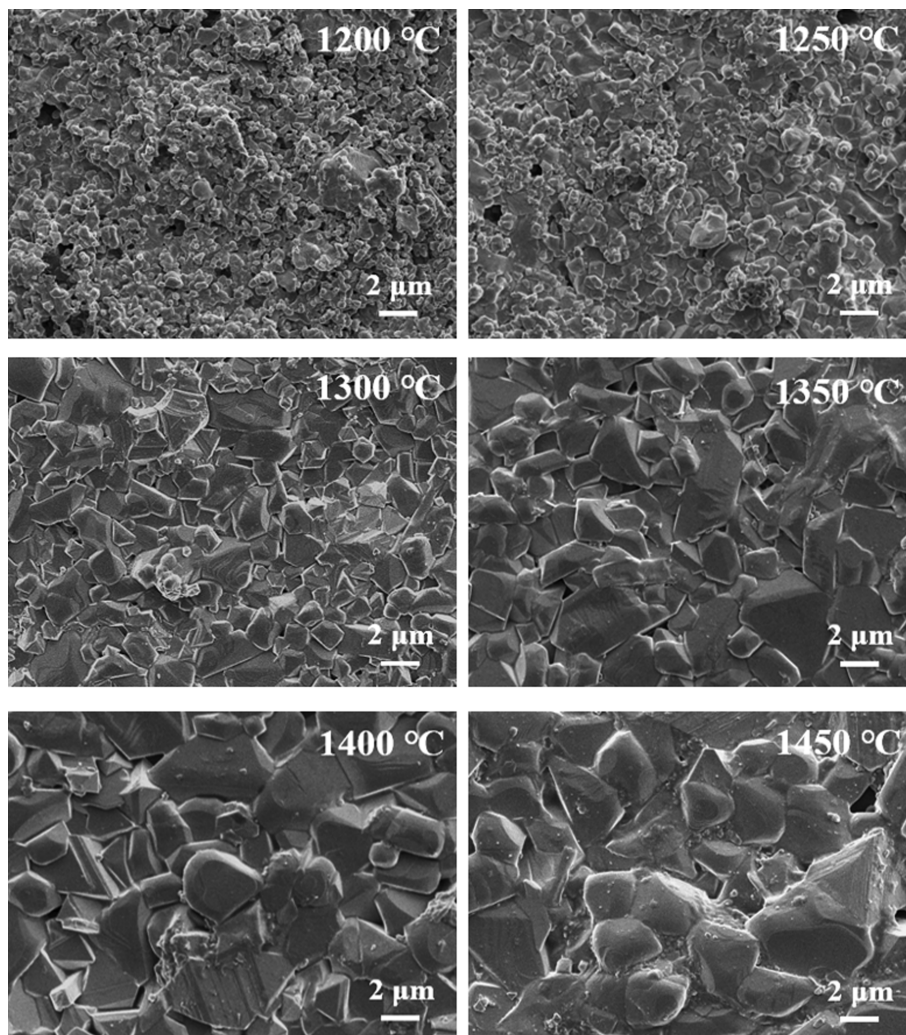


Fig. 4. Microstructures (surface) of liquid phase sintered 92% Al_2O_3 with an addition of 11 wt% Co_2O_3 at various sintering temperatures.

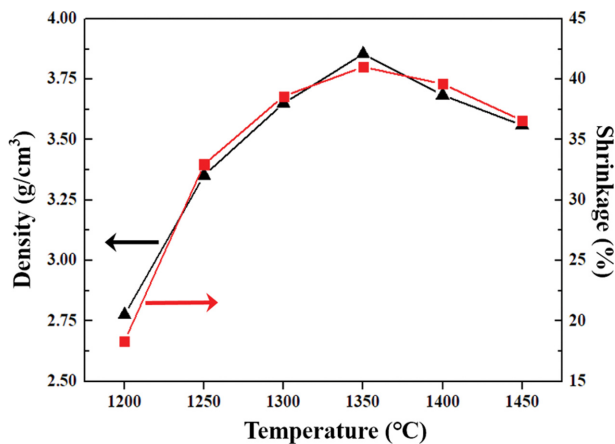


Fig. 5. Sintered density and shrinkage of liquid phase sintered Al_2O_3 (92%) with an addition of 11 wt% Co_2O_3 at various sintering temperatures.

확실한 입성장이 관찰되었으며, 동시에 치밀화의 증가도 동반되었다. W. Huang 등[10]의 논문에 의하면 CaO-MgO-SiO_2 3성분계 시스템에서 액상이 생성되는 온도가 약 1330°C 근처라고 보고 있으며, 산화코발트가 첨가된 알루미나 소결 시 Al_2O_3 와 Co_2O_3 의 영향에 의하여 액상 생성온도는 이 보다 더 낮은 온도일 것으로 판단되며, 이를 감안할 때 1300°C 에서는 어느 정도 충분한 액상생성에 의한 고상입자의 재배열이 일어나고 동시에 용해 재석출 현상도 동반되어 입성장과 치밀화가 동시에 발현된 것으로 판단된다. 이후의 온도에서는 입자의 재배열은 거의 멈추고 고상입자의 합체가 진행되어 지속적인 입성장이 발현되고 있는 것을 볼 수 있다.

Figure 4의 각 소결체의 밀도와 수축률을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 1200°C 소결온도에서는 18.34%의 수축률과 함께 2.77 g/cm^3 의 밀도를 보였으며, 이는 산화코발트의 첨가에 의해 92% 알루미나 보다 낮은 온도에서 액상이 형성되고 있음을 확인할 수 있다. 온도 상승에 따라 밀도는 지속적으로 증가하였다. 1300°C 에서 38.59%의 수축과 함께 알루미나의 소결밀도가 증가하였고, 1350°C 에서 3.86 g/cm^3 의 밀도로 가장 높은 수치를 보였다. 1400°C 이상의 온도에서 밀도와 수축률이 동시에 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 앞서 언급한 것과 같이 더 이상의 고상입자의 재배열과 용해-재석출이 일어나지 않는 상태에서 고상입자의 합체 속도도 줄어들고 반면에 기공의 합체현상이 발생하여 나타나는 현상이라 볼 수 있다. 특히 1450°C 에서는 고온의 열처리에 의해 액상의 점도가 감소하여 소결체의 표면에 액상의 존재가 뚜렷하게 관찰되고 있다.

Figure 6에는 산화코발트의 첨가량과 소결온도에 따른 알루미나 소결체의 경도 측정치를 나타내었다. 산화코발트 첨가량에 따른 결과에서 18 wt% 첨가된 소결체에서

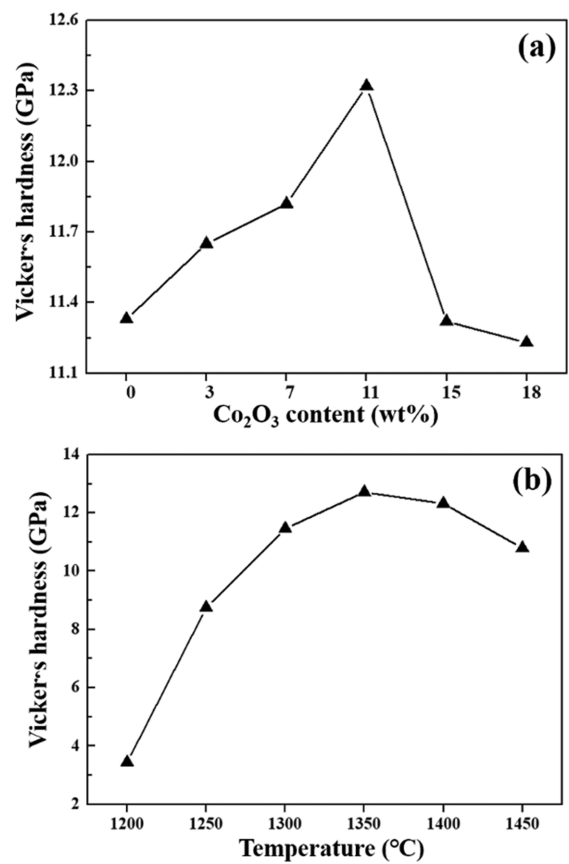


Fig. 6. Vickers hardness of liquid phase sintered Co_2O_3 added 92% Al_2O_3 at (a) various Co_2O_3 content at 1400°C sintering temperature and (b) various temperatures with 11 wt% Co_2O_3 content.

가장 낮은 11.23 GPa의 경도값을 보이고 있는데, 이는 기공의 합체와 과량의 액상으로 인한 유리상이 존재함으로 나타난 결과라 판단되며, 가장 높은 밀도를 보인 11 wt% 첨가 시에는 가장 높은 12.32 GPa의 경도를 나타내었다. 온도에 따른 결과에서는 1250°C 이하의 소결온도에서 10 GPa도 되지 않는 낮은 경도값을 보이는 것은 수축은 이루어졌지만 고상입자간의 합체에 의한 입자간 결합이 충분하지 못하여 나타난 결과이며, 이 후 온도 상승과 함께 입성장 및 치밀화의 증가가 발현되고 경도도 이에 따라 증가하는 현상을 보이지만, 역시 고온에서는 낮은 점도의 액상에 의한 유리상 생성의 영향으로 경도가 감소함을 보이고 있다.

Figure 7에는 산화코발트 첨가 전후의 결정상 변화 관찰을 위한 XRD 결과를 나타내었다. 코런덤(corundum) 결정상을 갖는 Al_2O_3 를 제외한 결정상들은 액상소결 후 냉각 시 생성된 결정들로서, 11 wt% 산화코발트 첨가 시 Al_2CoO_4 가 Mg-Al spinel 대신에 생성되었음을 알 수 있다. 또한 코발트 첨가 시 저각에서 비정질 패턴이 미세하게 관찰되는 것을 확인하였고, 이것은 산화코발트 첨가에 의한 액상의 증가에 따른 결과로 볼 수 있다.

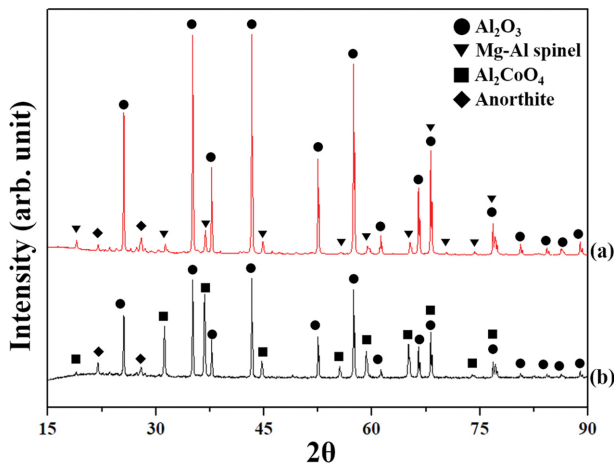


Fig. 7. XRD patterns of liquid phase sintered Al_2O_3 (a) including 92 % liquid phase sintering agent and (b) with an addition of 11 wt% Co_2O_3 on 92 % Al_2O_3 .

4. 결 론

상업용 92 % 알루미나 소결 시 산화코발트의 첨가로 인하여 액상형성 온도가 낮아져 1200°C 의 비교적 낮은 소결온도에서도 소결이 이루어졌으며, 산화코발트를 11 wt% 첨가할 경우 3.86 g/cm^3 의 밀도와 12.32 GPa의 경도를 갖는 치밀한 소결체 제조가 가능하였다. 과량의 산화코발트 첨가나 1400°C 이상의 소결온도에서는 액상의 점도를 낮추어 유리상의 형성과 함께 밀도 및 경도의 감소가 관찰되었다. 92 % 알루미나의 액상소결에서 수축을 가장 많이 동반하는 고상입자 재배열은 11 wt% 산화코발트 첨가 시, 1200°C ~ 1300°C 사이에서 활발히 발현되었으며, 이후의 온도에서는 고상입자의 합체에 의한 입성장이 관찰되었다. 산화코발트를 첨가한 알루미나 소결체의 경도값은 입성장 및 소결밀도 증가와 함께 상승하였으며, 미세조직에서 유리상이 관찰되는 시점부터 감소하기 시작하였다.

감사의 글

이 논문은 2019년 전라남도과 전남테크노파크의 지역 수요맞춤형 연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] H.J. Lim, D.H. Cho, M.K. Kim, S.M. Han and M. Iwasa, "The evaluation of mechanical properties for alumina ceramics", J. Kor. Ceram. Soc. 33 (1996) 339.
- [2] W.J. Clegg, "Controlling cracks in ceramics", Am. Assoc. Adv. Sci. 286 (1999) 1097.
- [3] C.K. Moon and B.A. Kim, "Cyclic crack healing effect of Al_2O_3 ceramics", J. Ocean Eng. Technol. 27 (2013) 69.
- [4] Y.I. Cho, S.G. Chung, S.Y. Cho and S.J. Kim, "Effect of starting for MgO on the mechanical properties of alumina ceramic", J. Kor. Ceram. Soc. 39 (2002) 51.
- [5] H.Y. Kim, J.A. Lee and J.J. Kim, "Effect of MgO addition on densification and microstructural development during liquid-phase sintering of alumina-anorthite system", J. Kor. Ceram. Soc. 36 (1999) 1243.
- [6] I.G. Song, T.S. Kim, K.M. Kang and J.S. Kim, "Influence of MgO additive and sintering temperature on mechanical strength for alumina ceramic anchor", J. Kor. Inst. Met. Mater. 52 (2013) 181.
- [7] I.G. Song and J.S. Kang, "Enhancement of the mechanical properties of alumina ceramic by a granulation process and Y_2O_3 additive", J. Kor. Inst. Met. Mater. 53 (2014) 262.
- [8] W.D. Kingery, "Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory", J. Appl. Phys. 30 (1959) 301.
- [9] H.Y. Kim, J.A. Lee and J.J. Kim, "Effect of particle size of alumina on densification behaviors of alumina-talc system during liquid-phase sintering", J. Kor. Ceram. Soc. 35 (1998) 1308.
- [10] W. Huang, M. Hillert and X. Wang, "Thermodynamic assessment of the CaO-MgO- SiO_2 system", Metall. Mater. Trans. A 26 (1995) 2293.