

Al₂O₃-ZrO₂ 복합체의 강도 및 열충격 저항의 향상에 관한 연구

황규홍 · 배원태 · 최명덕 · 오기동* · 김경운** · 김 환**

경상대학교 재료공학과

*부산대학교 무기재료과

**서울대학교 무기재료과

(1988년 3월 4일 접수)

The Study on the Improvement of the Strength and the Thermal Shock Resistance of Al₂O₃-ZrO₂ Composites

K.H. Hwang, W.T. Bae, M.D. Choi, K.D. Oh*, K.U. Kim** and H. Kim**

Gyeongsang Nat'l Univ.

*Pusan Nat'l Univ.

**Seoul Nat'l Univ.

(Received March 4, 1988)

요 약

Y₂O₃가 ≈ 1 mol. % 고용된 정방정 지르코니아를 알루미늄에 20 vol. % 섞어 체조립에 의해 과립으로 만든 다음 여기에 알루미늄에 단사정 지르코니아를 10~30 vol. % 섞어 만든 과립을 15~30 vol. %가 되도록 과립형태로 분산시켜 성형 및 소결함으로써 단사정 및 정방정 지르코니아의 분산영역이 서로 다른 불균질 조직의 Al₂O₃-ZrO₂ 복합체를 제조하여 강도 및 열충격 거동을 관찰하였다.

이러한 불균질 조직의 Al₂O₃-ZrO₂ 복합체는 분산 agglomerate 내의 낮은 소결밀도에 의한 기공의 존재, 단사정상에 의한 미세균열, 또 이에 따른 주위와의 압축응력 등이 복합적으로 작용하여 향상된 열충격 거동을 보여 주었다.

ABSTRACT

The strength and thermal shock resistance of Al₂O₃-ZrO₂ composites have been studied.

The tetragonal ZrO₂ powder containing 1 mol.% Y₂O₃ and monoclinic ZrO₂ powder were prepared by coprecipitation method and subsequently mixed with Al₂O₃ powder and granulated by sieving.

Duplex composites were prepared by dry mixing matrix agglomerate with 15 to 30 vol.% of dispersion agglomerate, followed by pressing and sintering at 1600°C for 1 hr.

These Al₂O₃-ZrO₂ composites having heterogeneous structure showed improved thermal shock behaviors because of the microcracking and pores in dispersed granules, and compressive stresses around dispersed granules resulting from ZrO₂ transformation.

I. 서 론

일반적으로 알루미늄과 같이 강도가 높은 코팅도 취성재료는 열충격시 낮은 ΔT_c (임계온도)를 보이며 임계온도 이상의 열충격을 받으면 강도가 상당히 낮아진다. 이러한 취성재료의 임계온도를 높이고 또 임계온도 이상의 열충격을 받은 후에도 어느 정도 높은 강도를 유지시키기 위해서는 열충격을 흡수할 수 있는 기공이나 균열을 내부에 존재시키면 되지만 이럴 경우 초기 강도가 낮아진다는 문제점이 있다.¹⁻⁵⁾

한편 지르코니아의 정방↔단사 of 응력유도 상전이를⁶⁻¹²⁾ 이용하여 알루미늄에 정방정 지르코니아(tetragonal zirconia, 이하 (t) ZrO_2 라 표기)를 분산시킨 Al_2O_3 -(t) ZrO_2 복합체는 알루미늄 자체보다 높은 강도와 인성을 나타낸다.⁷⁾¹²⁾ 또한 알루미늄에 단사정 지르코니아(monoclinic zirconia, 이하 (m) ZrO_2 라 표기)를 분산시키면 강도는 높지 않지만 미세균열 효과¹³⁾ 때문에 인성 및 열충격 저항이 크게 향상된 Al_2O_3 -(m) ZrO_2 복합체를 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 강도와 열충격 저항을 동시에 향상시키기 위하여 알루미늄에 정방정 및 단사정 지르코니아를 공존 시키며 그 존재 영역을 서로 다르게 한 복합구조(duplex microstructure)¹⁴⁾의 Al_2O_3 -(t) ZrO_2 / Al_2O_3 -(m) ZrO_2 복합체를 제조하여 강도와 열충격 거동을 관찰하였다.

II. 실험방법

II - 1 분말의 제조

$ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (Junsei ; chemical pure)에 $Y(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ (Aldrich)를 0~1 mole. % 첨가하여 0.2M 수용액 상태로 만든 다음, NH_4OH 를 가하여 침전시켰다. 이 침전물을 Cl^- 이온이 완전히 없어질 때까지 뜨거운 증류수로 세척하고 메타놀에 초음파 분산시킨 다음 건조하여 다시 메타놀을 용매로 불밀에서 6시간 분쇄하였다. 분쇄후 재건조시킨 침전물을 600 °C에서 2시간 하소한 다음 메타놀을 분산매로 다시 분쇄하여 가급적 응집이 적은 ZrO_2 분말을 제조하였다.

이때 Y_2O_3 가 첨가되지 않은 지르코니아 분말은 X-선 회절 분석 결과 80% 정도가 단사정 상이었으므로 (m) ZrO_2 의 분말로 사용하였으며 Y_2O_3 가 1 mol. % 첨가된 지르코니아 분말은 80% 이상이 정방정 상으로 존재하고 있어 이를 (t) ZrO_2 의 분말로 사용하였다.

II - 2 Al_2O_3 -(t) ZrO_2 및 Al_2O_3 -(m) ZrO_2 혼합 파립의 제조

Al_2O_3 (Sumitomo ; AES - 12)에 II - 1에서 제조한 (t) ZrO_2 분말을 20 vol. % 첨가한 시료에 결합제로 Polyethylene Glycol(PEG, # 400)을 4 wt. % 넣고 아세톤을 분산매로 ZrO_2 pot mill에서 혼합한 다음 Al_2O_3 와 ZrO_2 의 비증차이에 의한 분리가 일어나는 것을 방지하기 위하여 잘 저어주면서 80 mesh 채로 체조립하여 80 mesh에서 100 mesh 사이의 파립을 얻었다.

한편 Al_2O_3 -(m) ZrO_2 파립의 경우 Y_2O_3 가 고용되지 않은 (m) ZrO_2 를 Al_2O_3 에 10~30 vol. % 첨가하여 위에서와 같은 방법으로 체조립 하였는데 이 파립들은 취급과정 중에도 쉽게 부취지므로(이하 이를 weak agglomerate로 표기) 이 파립중의 일부를 1300 °C에서 1시간 하소하여 성형시에도 잘 부취지지 않을 만큼 강한 파립(이하 strong agglomerate로 표기)을 만들어 파립의 강도가 소결체에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

II - 3 시편 제조

II - 2에서 제조한 Al_2O_3 -20 vol. % (t) ZrO_2 파립을 matrix agglomerate로, Al_2O_3 -10, 20, 30 vol. % (m) ZrO_2 파립이 dispersion agglomerate가 되도록 85 : 15 및 70 : 30의 부피 비율로 파립들을 섞어 50 × 6 mm의 각 주형 mold에서 30 MPa의 압력으로 1차 성형하고 다시 220 MPa의 압력으로 2차 정수압 성형한 다음 super kantal 전기로에서 1600 °C로 1시간 공기중에서 소결하였다. 소결된 시편들은 밀도측정 및 표면의 X-선 회절 분석을 행하였다.

II - 4 열충격 거동 및 미세구조 관찰

소결된 시편들을 SiC 연마지 # 600으로 시편 길이 방향으로 연마하고 모서리를 rounding 한 다음 수직로 내에 장입하고 ΔT 에 해당하는 온도까지 가열하여 20분간 유지시킨 후 그대로 신속하게 20 °C의 물속으로 떨어뜨려 열충격을 가하였다. 이 열충격을 받은 시편을 건조한 다음 span 30/10 mm의 4점법으로 폭 강도를 측정하여 열충격 저항을 관찰하였다.

또한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 # 1000의 SiC 연마지 및 1 μm diamond paste 까지 연마한 다음 1400 °C에서 3시간 thermal etching 하여 SEM 및 광학 현미경으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

알루미늄에 20 vol. %의 정방정 지르코니아가 분산된 Al_2O_3 -20 vol. % (t) ZrO_2 파립과 알루미늄에 30 vol. % 단사정 지르코니아가 분산된 Al_2O_3 -30 vol. % (m) ZrO_2 파립을 부피 비율로 85 : 15으로 섞어 성

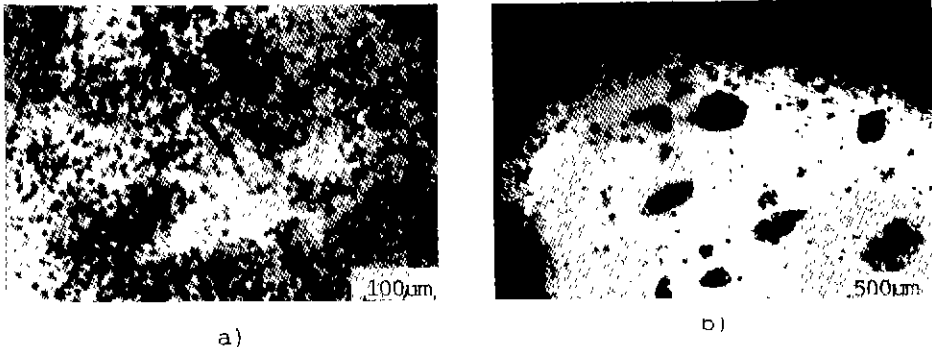


Fig. 1. Optical photographs of Al₂O₃-ZrO₂ duplex composites.
a) Weak agglomerate b) Strong agglomerate.

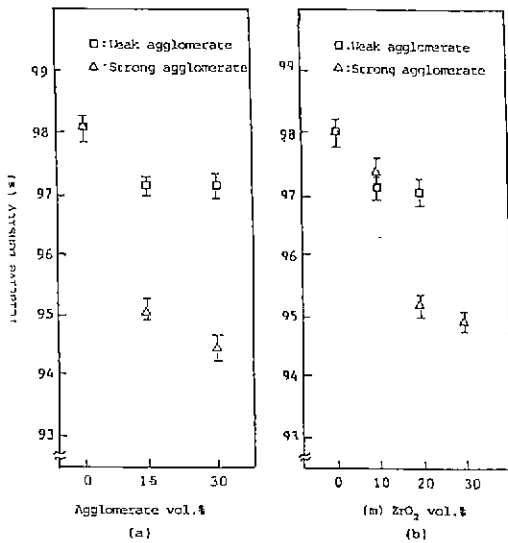


Fig. 2. Relative density of sintered duplex composites as a function of
a) agglomerate contents of Al₂O₃-20 vol. % (m) ZrO₂ in Al₂O₃-20 vol. % (t) ZrO₂
b) (m) ZrO₂ contents in 15 vol. % strong agglomerate-matrix and 30 vol. % weak agglomerate-matrix.

형 및 소결한 복합체의 광학 현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 a)는 Al₂O₃-(m) ZrO₂의 weak agglomerate가 첨가된 경우인데 matrix 부와 분산부의 구분이 많이 없어진 상태인데 반해 b)의 1300 °C에서 1시간 하소한 strong agglomerate가 첨가된 경우에는 분산부가 전부 파편의 형태 그대로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 Fig. 2의 소결밀도에서 보



Fig. 3. SEM photograph of matrix and dispersion agglomerate.

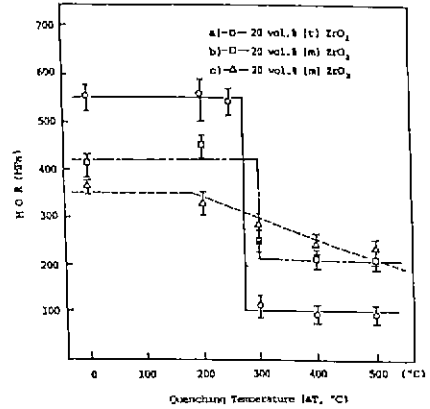


Fig. 4. Thermal shock behaviors of
a) single composite (Al₂O₃-20 vol. % (t) ZrO₂)
b) duplex composite of 30 vol. % weak agglomerate (Al₂O₃-20 vol. % (m) ZrO₂)
c) duplex composite of 30 vol. % strong agglomerate (Al₂O₃-20 vol. % (m) ZrO₂).

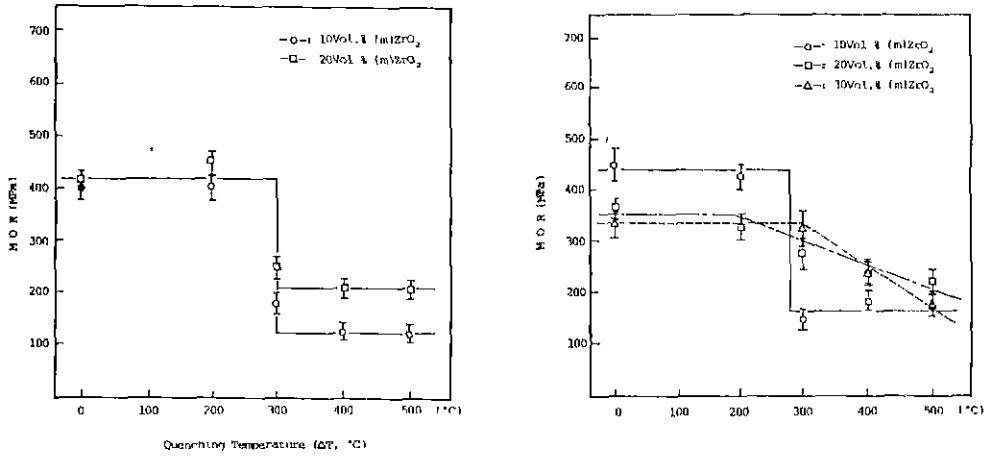


Fig. 5. Thermal shock behaviors of duplex composites as a function of a (m) ZrO₂ contents, a) in weak agglomerate (Al₂O₃-30 vol. % (m) ZrO₂) b) in strong agglomerate (Al₂O₃-15 vol. % (m) ZrO₂).

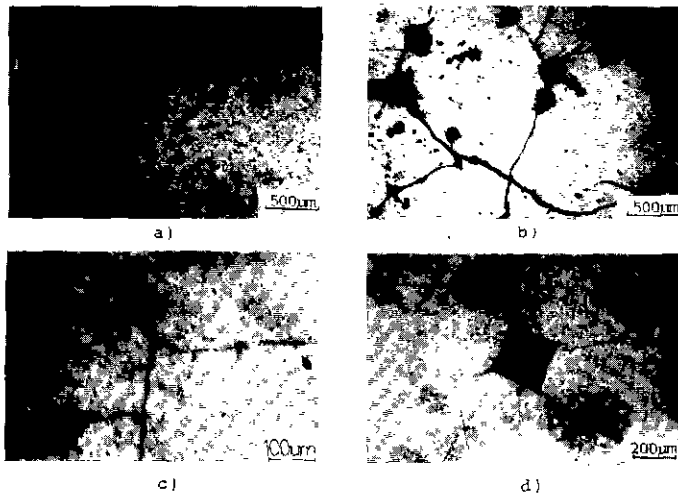


Fig. 6. Optical photographs of a) Matrix (Al₂O₃-20 vol. % (t) ZrO₂) b) Duplex composite (15 vol. % strong agglomerate of Al₂O₃-30 vol. % (m) ZrO₂) c) Duplex composite (30 vol. % weak agglomerate of Al₂O₃-20 vol. % (m) ZrO₂) d) Indention mark of duplex composite (15 vol. % strong agglomerate of Al₂O₃-30 vol. % (m) ZrO₂).

면 strong agglomerate가 분산되는 경우 Fig. 3에서 보듯이 분산부의 소결 밀도가 낮기 때문에 분산량에 따라 밀도가 크게 저하 하지만 weak agglomerate가 첨가되는 경우는 분산부의 형태가 유지되지 않고 있어 밀도의 저하가 별로 일어나지 않고 있음을 볼 수 있다.

이러한 차이는 열충격 거동에서도 나타나는데 Fig. 4에서 보듯이 weak agglomerate의 경우 matrix인 Al₂O₃-20 vol. % (t) ZrO₂ 만의 소결체는 초기강도가 약 550 MPa 인데 비해 약 420 MPa 정도로 초기강도는

낮았지만 거의 비슷한 임계온도를 보이고 있으며 특히 할만한 것은 임계온도 이상의 열충격을 받았을 경우에도 약 200 MPa 정도로 높은 강도값을 유지하고 있음을 보여주고 있다. 반면, strong agglomerate가 분산된 경우에는 초기강도가 약 350 MPa로 매우 낮았지만 특정한 임계온도 없이 온도차에 따라 점진적으로 강도가 저하됨을 보여주고 있다.

이러한 이유는 strong agglomerate 내부의 낮은 소결밀도, 즉 기공의 존재에 주로 기인하는데⁴⁾ Fig. 5

에서 보듯이 분산 agglomerate 내의 단사정 상을 10 vol. %에서 20 vol. % 및 30 vol. %로 높임으로써 소결밀도를 낮추면(Fig. 2 b) 참조) 임계 온도가 없는 열충격 거동을 나타내는 것으로 알 수 있다. 그러나 분산부가 weak agglomerate 일 경우에 보면 분산부 내의 단사정 양이 10 vol. %에서 20 vol. %로 높아지면 밀도 변화는 별로 없었지만(Fig. 2b) 참조) 임계 온도 이상에서의 강도가 훨씬 높아졌음을 볼 수 있어 단사정 상에 의한 미세균열 효과도 열충격 거동에 다소간의 영향을 미치는 것으로 생각된다.¹³⁾

또한 분산부의 밀도가 낮은 strong agglomerate의 경우 matrix 부는 (t) ZrO₂가 존재하고 소결도 잘 되는데 반해 agglomerate 내부는 과립제조시 1300 °C에서 하소 함으로써 초기소결이 먼저 일어나 복합체의 최종 소결 과정에서 치밀화가 어려워 소결도 잘 안되었을 뿐 아니라 빙각시 (t) ZrO₂에서 (m) ZrO₂로의 상변태에 따른 부피 증가로 인해 치밀화된 matrix 부에 압축응력을 줄것으로 생각된다.

이는 Fig. 6 b)에서 보듯이 균열이 대부분 압축응력 때문에 분산 agglomerate 쪽으로 휘면서 branching을 일으킴으로써¹⁴⁾ 짐작할 수 있는데 Fig. 6 a)의 matrix 만의 소결체는 균열이 거의 직선적으로 진행하고 Fig. 6 c)의 weak agglomerate에서는 직선적은 아니지만 균열의 branching이 없는 것으로도 알 수 있다.

또한 Fig. 6 d)의 vickers 압흔에서 보듯이 발생한 균열이 agglomerate 쪽으로 휘면서 상대적으로 짧아졌음을 볼 수 있다. 이러한 결과로 미루어 duplex 복합체의 열충격 저항성은 분산부 내의 기공이나 미세 균열 및 주위의 압축응력이 복합적으로 작용하여 향상되는 것으로 생각된다.

VI. 결 론

Al₂O₃-20 vol. % (t) ZrO₂의 matrix 영역에 Al₂O₃-10~30 vol. % (m) ZrO₂ 영역을 granule 상으로 분산 존재시켜 불균질한 조직을 갖게한 duplex composite의 강도 및 열충격 형태를 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 분산 과립이 weak agglomerate 일 경우 성형시 잘 깨어지므로 분산부의 형태가 잘 유지되지 않았으나 matrix 부 만의 소결체와 비교하여 볼 때 초기 강도는 낮았으나 임계온도는 비슷하였으며, 특히 임계온도 이상의 열충격 강도가 크게 증가하고 있으며 분산부 내의 단사정 상의 양만을 10 vol. %에서 20 vol. %로 증가시켜 보면 밀도나 초기강도, 임계온도는 비슷하지

만 임계온도 이상의 열충격 강도만 크게 증가하여 weak agglomerate의 경우 단사정 상에 의한 미세균열이 열충격 저항의 향상에 주로 기여하는 것으로 생각된다.

2) 분산 과립이 strong agglomerate 일 경우에는 분산부의 낮은 소결밀도, 즉 존재하는 기공 때문에 초기 강도는 낮았지만 특정한 임계온도 없이 강도가 완만히 하락하는 열충격 거동을 보여주고 있었으며 열충격에 의한 균열이 branching을 일으키며 분산 과립쪽으로 휘면서 이 분산과립내에서 사라지는 것으로 부터 큰 부피를 갖는 분산과립 주위에 생기는 압축응력도 열충격 저항성의 향상에 일부 기여하는 것으로 생각된다.

「감사의 글」

본 연구는 한국 과학재단의 1986년도 후반기 연구 지원사업의 지원을 받아 행해진 것으로 관계 기관에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(6), 559-562 (1977).
2. D.J. Green, "Critical Microstructures for Microcrack in Al₂O₃-ZrO₂ Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(12), 610-614 (1982).
3. D.J. Green, et al., "Microstructural Development in PSZ in the System CaO-ZrO₂", *ibid.*, 57(3), 136-139 (1974).
4. R.D. Smith, et. al., "Influence of Induced Porosity on the Thermal Shock Characteristics of Al₂O₃", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (11), 979-982 (1976).
5. K.T. Faber, "Microcracking Contributions to the Toughness of ZrO₂-Based Ceramics", pp.293-305 in *Science and Technology of Zirconia II*, ed. by N. Claussen et. al., Am. Soc. Inc., Ohio, Columbus (1984).
6. F.F. Lange, "Transformation Toughening: Part I", *J. Mat. Sci.*, 17 (1982).
7. Idem, "Transformation Toughening: Part II", *ibid.*
8. Idem, "Transformation Toughening: Part

- III”, *ibid.*
9. Idem, “Transformation Toughening: Part IV”, *ibid.*
 10. T.G. Gupta, et. al., “Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia”, *J. Mat. Sci.*, **12**, 2412-2426 (1977).
 11. T.K. Gupta, et. al., “Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase”, *J. Mat. Sci.* **13**, 1464-1478 (1978).
 12. N. Claussen, “Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particle in Ceramic Matrix”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2), 85-86 (1978).
 13. G. Evans, “Toughening by Monoclinic ZrO_2 ”, *ibid*, **66**(5), 328-332 (1983).
 14. N. Claussen., “Microstructure Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC)”, pp. 325-352 in Science and Technology of Zirconia I (1981).
 15. P.F. Becher, “Transient Thermal Stress Behavior in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37-39 (1981).