

Sol-Gel법에 의한 ZrO_2/Al_2O_3 복합체의 제조에 미치는 Seeding 효과

김 경 · 주치홍 · 장윤식 · 손영국 · 박홍채

부산대학교 무기재료공학과

(1993년 5월 8일 접수)

The Effect of Seeding on Preparation of ZrO_2/Al_2O_3 Composite by Sol-Gel Method

Kyum Kim, Chi-Hong Joo, Yoon-Sik Jang, Young-Gook Soon and Hong-Chae Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received May 8, 1993)

요 약

aluminum isopropoxide와 zirconium butoxide를 사용하여 sol-gel법으로 지르코니아/알루미나 복합체의 제조시 $\alpha-Al_2O_3$ 의 seeding 효과를 XRD, SEM, TG/DTA, IR분석을 통하여 검토하였다. seeding은 알루미나와 지르코니아의 입성장을 억제시키며 냉각과정중 지르코니아의 정방정상의 단사정으로 상변태를 둔화시킴으로써 1400°C, 2시간 소결에서 98%의 상대소결밀도를 갖는 미세한 지르코니아 인성강화 알루미나 소결체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of $\alpha-Al_2O_3$ seeding on preparation of zirconia/alumina gel fragment prepared by sol-gel processing was characterized through XRD, SEM, TG/DTA and IR analysis. Aluminum isopropoxide and zirconium butoxide were used as starting materials. $\alpha-Al_2O_3$ seeding restrained grain growth of alumina and zirconia, and decreased tetragonal to monoclinic phase transformation of zirconia on cooling. Therefore, fine zirconia-toughened alumina composite having the relative sintered density of about 98% of theoretical at 1400°C for 2 h could be obtained.

1. 서 론

지르코니아의 분산에 의한 알루미나 세라믹스의 고인성화(ZrO_2 -toughened Al_2O_3 , 이하 'ZTA'라 칭함)는 부분안정화 지르코니아의 출현과 더불어 각광을 받기 시작하였으며, 이는 ZrO_2 입자의 정방정상(tetragonal)의 단사정(monoclinic)으로의 상변태를 근거로 하고 있다. 변태에 따른 부피팽창과 전단변형이 발생하여 여러 인성증진기구 즉, 응력유기변태인성, 미세균열인성, 압축표면응력, 균열굴절 등의 효과가 나타난다. ZTA의 상온에서의 파괴인성을 증진시키기 위해서는 Al_2O_3 기지(matrix)내에 상당량의 준안정 정방정상의 ZrO_2 가 존재하여야만 한다. 따라서 ZTA의 제조과정에서 냉각에 따른 ZrO_2 의 t \rightarrow m 변태를 억제시키기 위해서는 ZrO_2 의 입자크기를 어떤 임계크기($0.5\sim 0.8\mu m$)¹⁻³⁾ 이하로 유지시켜야만 한다.

고밀도의 ZTA 세라믹스를 제조하기 위해서는 대개 고온소결을 필요로 하므로 이 과정에서 임체크기 이상으로 ZrO_2 의 입성장이 일어나 ZrO_2 의 입자크기 분포나 상의 형태를 제어하기가 힘들다. 따라서 이를 개선하기 위하여 소결온도를 낮추고 Al_2O_3 기지에 ZrO_2 를 균일하게 분포시킬 수 있는 여러 방법¹⁻¹²⁾이 제시되고 있다.

boehmite($Al(OH)_3$) gel의 sol-gel법이 ZTA 합성에 이용되지만, θ 에서 $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이시 vermicular 입성장이 1500°C 이상에서 가압소결하여야만 2 μm 이하의 Al_2O_3 입경을 갖는 치밀한 소결체를 얻을 수 있다^{11,12)}.

최근 G.L. Messing과 M. Kumagai 등^{11,12)}은 boehmite gel의 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이시 $\alpha-Al_2O_3$ seeding 방법으로 1150°C 소결에서 결합재의 첨가없이 거의 이론밀도에 근접하는 균일한 크기의 미세 입경을 갖는 $\alpha-Al_2O_3$ 소결체를 얻었는데, 이는 첨가한 $\alpha-Al_2O_3$ 분말이 Al_2O_3 의 θ 에서 α 로의 전이시 핵형성제로 작용하여 전이활성화

에너지를 낮추기 때문이다.

본 연구에서는 aluminum alkoxide와 zirconium alkoxide를 제이 가수분해하여 혼합 sol을 만들고, 이의 일부에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 seeding하여 gelling한 후 얻은 gel fragment를 하소, 소결하고 그 특성을 조사함으로써 ZTA의 저온소결 가능성과 ZrO_2 의 입성정에 미치는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding 효과를 중심으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

zirconium(IV) butoxide, $\text{Zr}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (Aldrich Chemical Co., 80% solution in 1-butanol)와 aluminum isopropoxide, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (純正化學, 99.0%)를 각각 Zr 원과 Al 원으로 사용하였으며, 용매로는 2차증류수와 isopropyl alcohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (James Barrough Ltd., water <1%)를 사용하였고 pH는 nitric acid, HNO_3 (片山化學, 함량 61%)로 조절하였다.

seeding용 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로는 <SKP-30>(住友化學工業, 99.99%, 평균입경 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$, BET 비표면적 $5\sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$)을 사용하였으며, 분산매로는 isopropyl alcohol을 사용하였다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 분산성이 가장 좋은 pH 2.5로 맞추기 위하여 질산을 사용하였고, 2주일 후 침강물을 제거한 후 부유된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입자크기분포는 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$, 평균입경은 $0.35\ \mu\text{m}$, 편차는 $0.09\ \mu\text{m}$ 이었으며 비표면적은 $4.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 이를 pH 2.5로 조정된 혼합 sol에 첨가하였다.

2.2. 시편제조

두 종류 이상의 금속알콕사이드를 동시에 가수분해시킬 경우 가수분해속도의 차이로 인하여 반응 후 생성물의 부분적인 농도구배를 형성하기 쉽다고 알려져 있다. 따라서 이를 방지하기 위하여 본 연구에서는 Yoldas¹⁵⁾가 보고한 방법으로 가수분해시켰다.

aluminum isopropoxide와 물 100몰을 95°C 에서 혼합하고 질산 0.09몰을 넣어 가수분해시켰다. isopropyl alcohol은 물과 butanol에 모두 혼화(misible)하므로 이에 zirconium butoxide를 초음파로 용해시킨 다음 질산을 약간 첨가하여 부분가수분해시키고, 이들 양자를 서로 혼합, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80$ (vol%)가 되게끔 하였다. 이 혼합 sol의 pH를 2.5로 조정하고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 2 wt% 범위내에서 임의로 첨가하여 분산시켰다. 가수분해를 충분히 완료시키기 위하여 48 시간 동안 교반시킨 후 건조기에서 50°C 로 약 1주일

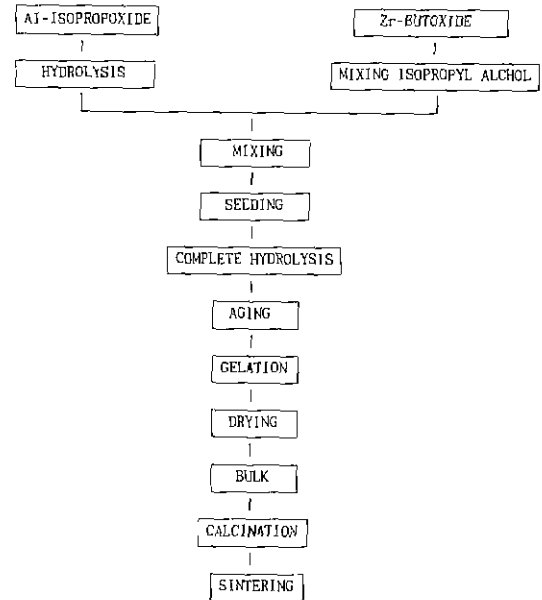


Fig. 1. Experimental procedure.

숙성시켜 gel화하여 bulk상을 얻었다.

얻어진 bulk상을 공기중에서 승온속도 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1500°C 까지 열처리하였다. 본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 열분석 및 IR 분광분석

bulk상의 가열시 열적거동을 알아보기 위하여 TG/DTA 분석을 행하였다. 백금도가니에 시료 20 mg을 넣고 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1250°C 까지 공기분위기 중에서 가열하였다.

green bulk와 500°C 로 하소한 bulk상에 대하여 입자를 구성하고 있는 원자간의 진동스펙트럼을 조사하여 구조수, 흡착수 및 잔류유기물의 존재여부를 확인하기 위하여 KBr 정제법에 의한 적외선 흡수스펙트럼(IR, Perkin Elmer 1330)로 파수범위 $40\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ 에서 분석하였다.

2.4. 상분석

합성물질의 결정상을 동정하고 하소에 따른 상변태과정을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku, D/max)을 행하였다. ZrO_2 의 단사정상의 부피분율 V_m 은 $V_m=1.311 X_m/1+0.311 X_m^{10)}$ 에 의하여 계산하였다. 여기서 V_m 은 단사정상의 부피분율이고, X_m 은 $X_m=I_m(111)+I_m(11\bar{1})/I_m(111)+I_m(11\bar{1})+I_1(111)$ 에 의하여 정의되어지는 적분강도이다.

2.5. 미세구조 및 밀도측정

seed의 농도, ZrO_2 함량, 가열온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 주사형 전자현미경(ABT-130S)를 사용하여 Au 증착된 표면을 관찰하였다.

밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였다. 복합체의 상대밀도는 지르코니아/알루미나의 조성, 정방정/단사정 지르코니아의 존재비로부터 계산된 이론밀도를 기준으로 하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

seed가 첨가되지 않은 경우와 0.5 wt% seed가 첨가된 15 vol% ZTA gel fragment의 TG/DTA 분석결과를 대비하여 Fig. 2에 나타내었다. 500°C 이하에서의 일련의 흡열피크는 잔류수분과 유기물의 휘발에 기인하며 seeding하지 않은 경우 결정화 온도는 약 1127°C 인 반면에 seeding한 경우는 결정화 온도가 약 1095°C 로 seeding에 의하여 전이활성화에너지가 낮아졌음을 알 수 있다. 무게감량은 약 50% 정도로 대부분 500°C 이하에서 발생하였다.

green bulk 및 500°C 에서 하소한 bulk에 대한 IR분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3300 및 1636 cm^{-1} 에서 나타나는 흡수띠는 구조수에 의한 H-O-H bending mode, 3100 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수띠는 흡착수에 의한

O-H stretching vibration이다. 또한 1396, 1075 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 미반응 알콕사이드와 잔류알코올에 존재하는 C-H bending mode에 기인한다. 500°C 하소의 경우 구조수는 여전히 존재하지만 흡착수 및 잔류알코올기는 거의 제거되었음을 알 수 있다. 따라서 열분석 결과 완전한 흡열피크와 미량의 중량감소는 구조수의 탈수에 기인한 것으로 생각된다. 건조기구에 의하면 구조수의 탈수에 따른 부피변화는 거의 없는 것으로 알려져 있다.

1100°C 에서 20분 하소한 Al_2O_3 gel fragment의 seeding 함량에 따른 X-선 회절패턴을 Fig. 4에 나타내었다. seeding하지 않은 경우에는 비교적 낮은 $\alpha-Al_2O_3$ 의 회절강도를 나타내었으며 $\theta-Al_2O_3$ 결정상이 동정되었다. 반면에 seeding하였을 경우는 $\alpha-Al_2O_3$ 의 회절강도는 seeding의 첨가량에 비례하여 증가하였으며 $\theta-Al_2O_3$ 결정상은 소실하였다.

seed가 첨가되지 않은 15 vol% ZTA gel fragment의 하소온도에 따른 X-선 회절패턴을 Fig. 5에 나타내었다.

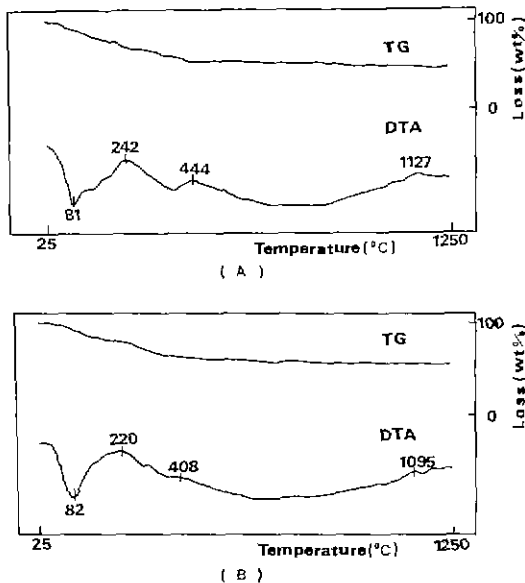


Fig. 2. TG-DTA curves of (A) unseeded and (B) 0.5 wt% seeded 15 vol% ZTA bulk.

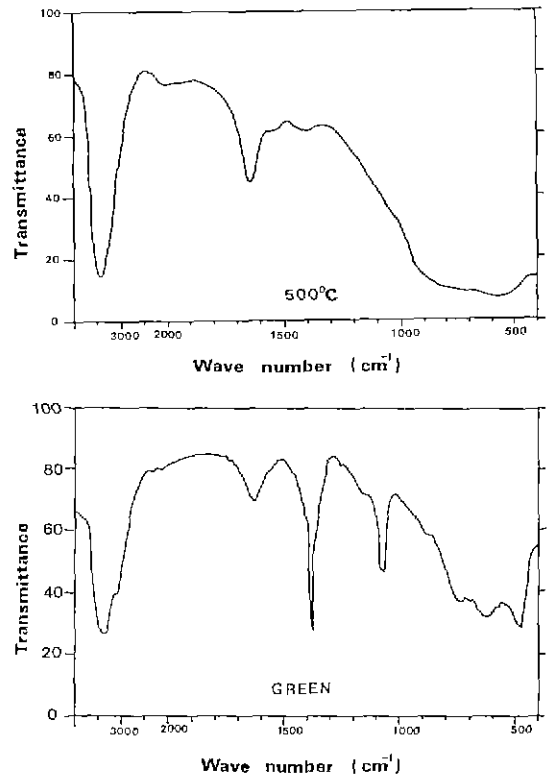


Fig. 3. IR patterns of 2.0 wt% seeded 15 vol% ZTA bulk.

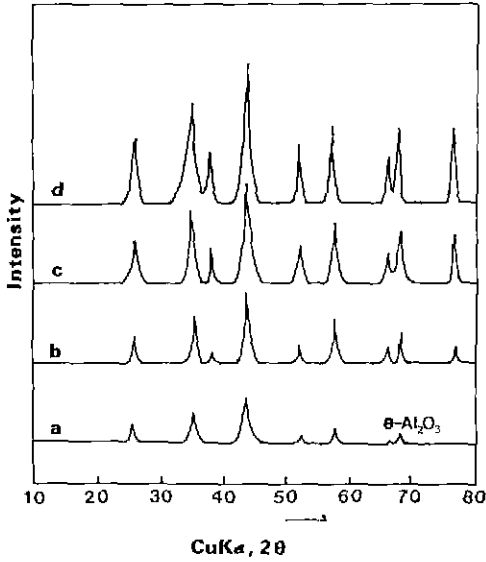


Fig. 4. XRD patterns of (a) 0, (b) 0.125, (c) 0.5 and (d) 2.0 wt% seeded alumina bulk calcined at 1100°C. All peaks are identified as α -Al₂O₃.

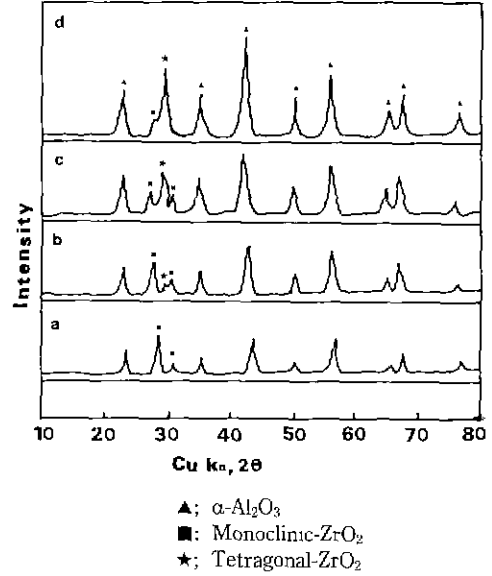


Fig. 6. XRD patterns of (a) 0, (b) 0.125, (c) 0.5 and (d) 2.0 wt% seeded 15 vol% ZTA bulk calcined at 1250°C.

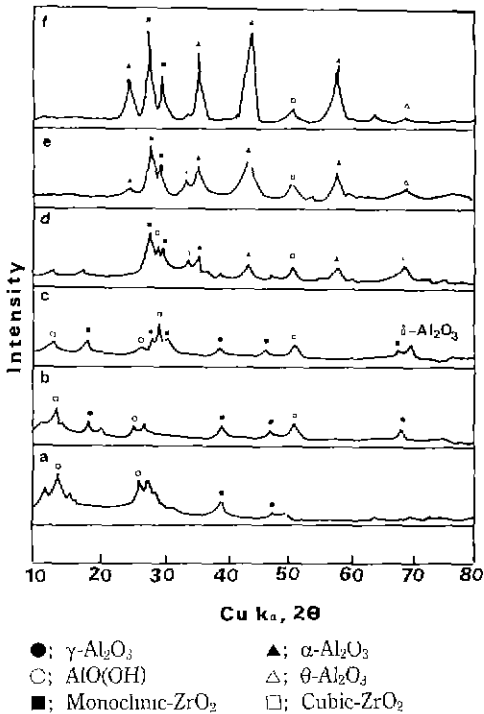


Fig. 5. XRD patterns of unseeded 15 vol% ZTA bulk calcined at various temperature. (a) green; (b) 400°C, (c) 800°C; (d) 1000°C; (e) 1100°C; (f) 1200°C.

green bulk에서는 boehmite상과 γ -Al₂O₃ 결정상만이 동정되었으며, 하소온도가 1000°C로 상승함에 따라 boehmite상과 γ -Al₂O₃는 소실한 반면 m, c-ZrO₂, α , θ -Al₂O₃ 결정상의 주요 회절패턴이 출현하였다. 그 후 1200°C까지 온도상승시 α -Al₂O₃ 및 m-ZrO₂의 회절강도가 상당히 증가하였다.

seed 함량에 따른 1250°C에서 하소한 15 vol% ZTA gel fragment의 X-선 회절패턴을 Fig. 6에 나타내었다. Al₂O₃는 모두 α 상으로 존재하였으며 seed 함량이 증가할수록 α -Al₂O₃의 회절강도 및 t-ZrO₂ 결정상의 회절강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 seed로서 첨가된 α -Al₂O₃가 Al₂O₃의 θ - α 전이시 다량의 핵을 제공하여 핵생성 및 성장시 작은 크기의 Al₂O₃ 입자를 형성케하고, 이것이 ZrO₂ 입자의 크기를 입체크기 이하로 억제함으로써 ZrO₂의 정방정상이 냉각 과정에서 안정화되기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 seed의 함량에 따른 1300°C, 2시간 소결한 15 vol% ZTA gel fragment의 SEM 사진이다. 다공성의 vermicular 입성상을 하고 있으며 seed의 첨가량이 2 wt%까지 증가함에 따라 α -Al₂O₃ 변태에 따른 보다 치밀하며, 입자의 크기는 상대적으로 감소함을 볼 수 있다. 또한 미세한 ZrO₂ 입자가 Al₂O₃입내에 존재한다.

2 wt% seed가 첨가된 15 vol% ZTA의 gel fragment에 대하여 가열온도에 따른 미세구조의 발달과정을 Fig. 8에

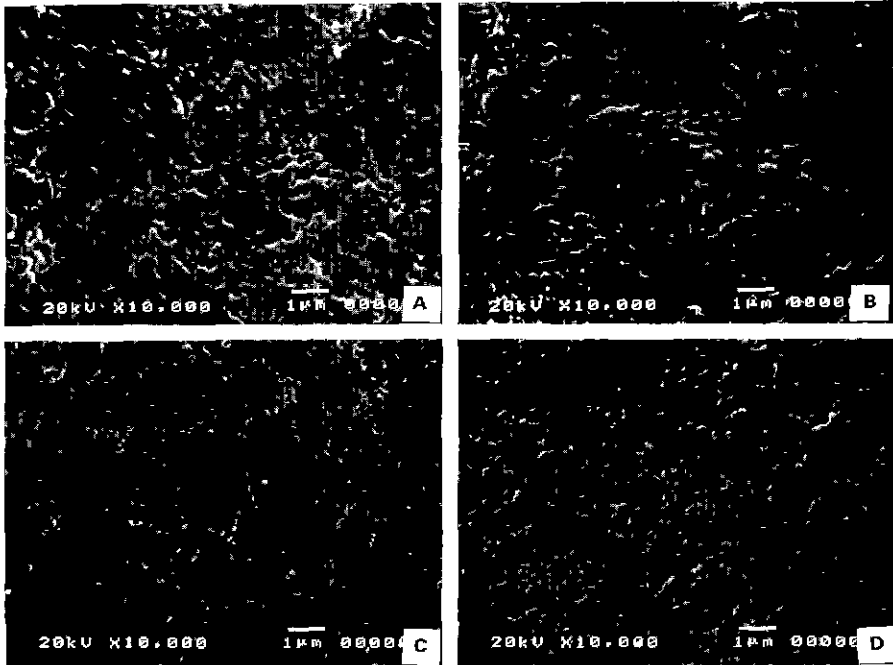


Fig. 7. SEM micrographs of (A) unseeded, (B) 0.125, (C) 0.2, and (D) 0.5 wt% seeded 15 vol% ZTA bulk sintered at 1300°C.

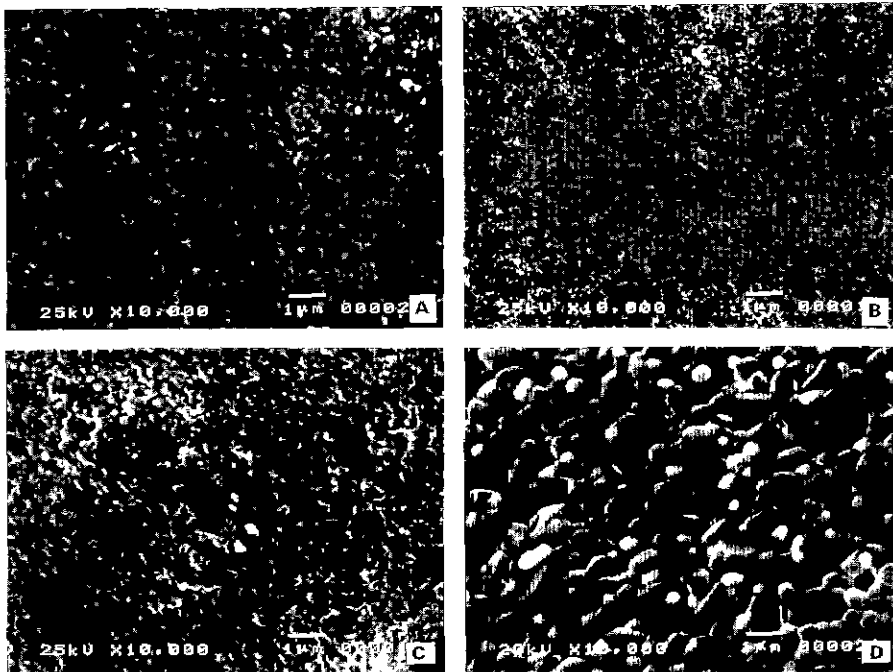


Fig. 8. SEM micrographs of 2 wt% seeded 15 vol% ZTA bulk sintered at various temperature for 2 h. (A) green; (B) 1100°C; (C) 1300°C; (D) 1500°C.

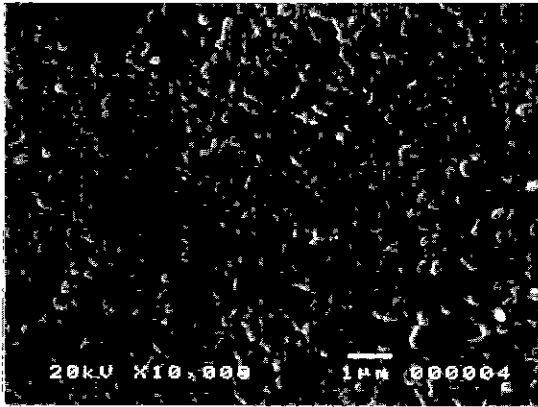


Fig. 9. SEM micrograph of 2.0 wt% seeded alumina bulk sintered at 1300°C for 2 h.

나타내었다. green bulk의 경우 기공을 거의 함유하지 않는 치밀한 조직을 가졌고 온도가 1100°C로 상승함에 따라 수분과 잔류알코올 등이 제거되면서 균일한 미세 기공의 생성을 확인할 수 있으며, 1300°C에서는 기지의 치밀화에 따른 기공의 성장이 일어난다. 1500°C 소결체에서는 0.5 μm 이하의 ZrO₂ 입자가 주로 Al₂O₃의 입체에 균일하게 분산되어 있으며, 알루미늄과 지르코니아의 입성장이 그 이하의 온도에서보다 현저함을 알 수 있다. 1300°C, 2시간 소결에서 2 wt% seed가 첨가된 ZrO₂를 함유하지 않은 Al₂O₃ bulk(Fig. 9)의 경우 균일한 기공 크기 분포를 갖는 전형적인 vermicular 구조를 하고 있는데 반하여 15 vol% ZTA(Fig. 8(c))의 경우는 입자간의 치밀화가 일어남으로 인하여 입자내의 기공은 어느 정도 감소하나 입자간 기공이 상대적으로 성장하여 결과적으로 최종 소결밀도의 감소를 유발할 것으로 예상된다.

1250°C 소결시 seed의 함량에 따른 15 vol% ZTA gel fragment를 구성하고 있는 ZrO₂의 정방정상과 단사정상의 분율을 Table 1에 나타내었다. seed의 함량이 2 wt%로 증가시 단사정상에 대한 정방정상의 상대적 인량이 우세함을 알 수 있으며, 이는 Fig. 6의 XRD 분석 결과와도 잘 일치하는 것으로서 첨가되어진 seed가 간접적으로 ZrO₂의 입성장을 억제하는 효과가 있는 것으로 생각된다.

2 wt% seed가 첨가된 ZTA gel fragment를 1200, 1300, 1400°C에서 각각 2시간 소결시 ZrO₂ 함량에 따른 상대 소결밀도를 Fig. 10에 나타내었다. 1400°C 소결에서는 이론밀도의 98% 정도로 ZrO₂ 함량에 따른 밀도의 변화는 거의 없었으나 1200, 1300°C 소결에서는 5 wt% ZrO₂의 첨가시는 밀도의 급격한 감소를 나타내다가 첨가량이 그

Table 1. The Relative Amounts of Monoclinic and Tetragonal Phase of Zirconia of 15 vol% ZTA Bulk Calcined at 1250°C

| Seed amount (wt%) Phase (vol%) | 0 | 0.125 | 0.5 | 2.0 |
|-----------------------------------|-----|-------|-----|-----|
| Monoclinic | 100 | 89 | 56 | 23 |
| Tetragonal | 0 | 11 | 44 | 77 |

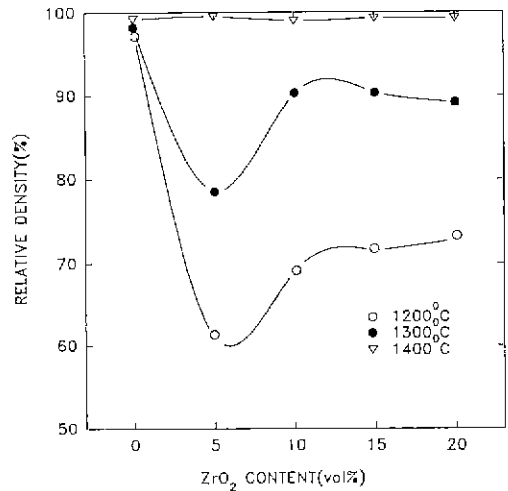


Fig. 10. Relative density of 2.0 wt% seeded ZTA bulk as a function of ZrO₂ concentration and temperature.

이상으로 증가하면서 밀도는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 밀도의 이러한 감소는 균일하게 분산된 ZrO₂ 입자가 α-Al₂O₃의 입성장을 위한 확산경로를 길게 하기 때문으로 생각된다. 그러나 지르코니아의 함량이 어느 한계치 이상으로 증가하게 되면 알루미늄이 변태시 생성되는 보다 짧은 범위의 vermicular 구조내의 기공채널이 지르코니아로 채워지게 되고 이로 말미암아 밀도는 증가하게 되는 것 같다.

4. 결 론

금속알콕사이드로부터 sol-gel법에 의하여 ZrO₂/Al₂O₃ 복합체를 제조하고, 이에 미치는 α-Al₂O₃의 seeding 효과를 검토하였다. seeding으로 인하여 알루미늄의 결정 화온도는 낮아졌다. seeding량의 증가는 소결과정중 알루미늄과 지르코니아의 입성장을 억제하여 결과적으로 정방정 지르코니아의 안정화에 기여하였다. 2 wt%

seed가 첨가된 15 vol% ZTA bulk의 1400°C, 2시간 소결시 상대밀도는 이론치의 약 98%이었다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughening of Alumina with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49/51 (1976).
2. R.C. Garvie, "Microstructure and Performance of an Alumina-Zirconia Tool Bit," *J. Mat. Sci. Lett.*, **3**, 315-319 (1984).
3. A.H. Heuer, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
4. N. Claussen and M. Ruhle, "Design of Transformation-Toughened Ceramics," pp. 137-163 in *Advances in Ceramics*, Vol. 3. Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981.
5. L.A. Aksay, F.F. Lange and B.L. Davis, "Uniformity of $Al_2O_3-ZrO_2$ Composites by Colloidal Filtration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), C-190-C-92 (1983).
6. S. Hori and M. Yoshimura and S. Somiya, " $Al_2O_3-ZrO_2$ Ceramics Prepared from CVD Powders," pp. 794-805 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12. Edited by N. Claussen, A.H. Heuer and M. Ruhle. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
7. D.W. Sproson and G.L. Messing, "Preparation of Alumina-Zirconia Powders by Evaporative Decomposition of Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), C-92-C-93 (1984).
8. S. Somiya, S. Kikugawa and M. Yoshimura, "Fine Grained $Al_2O_3-ZrO_2$ Ceramics by Hydrothermal Reaction Sintering," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(3), 459 (1984).
9. B. Fegley, Jr., P. White and H.K. Bowen, "Preparation of Alumina-Zirconia Powders by Zirconium Alkoxide Hydrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2), C-60-C-62 (1985).
10. W.C. Moffatt, P. White and H.K. Bowen, "Production of Alumina-Zirconia Composite Ceramics by Nonsolvent Flocculation of Polymer-Containing Powder Dispersions," pp. 645-653 in *Ceramic Powder Science-II*. Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller and H. Hausner. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.
11. P.E. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZTA," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37-39 (1981).
12. R.W. Rice, "Processing of Advanced Ceramics Composites," pp. 337-345 in *Better Ceramics through Chemistry*, Materials Research Society, Vol. 32. Edited by C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, Elsevier Science Publishing Co., New York, 1984.
13. M. Kumagai and G.L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gel by Alpha Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11), C-230-C-231 (1984).
14. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by Alpha Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 500-505 (1985).
15. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
16. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, C-119-C-121 (1984).