

졸-겔법에 의한 알루미늄 강화 지르코니아 소결체의 제조 및 특성

임경란† · 박선진 · 홍국선 · 전형우
한국과학기술연구원 세라믹스 공정실
(1993. 4. 10. 접수)

Preparation of Sintered ATZ by Sol-Gel Process and Properties

Kyoung Ran Han†, Sun Jin Park, Kug-Sun Hong and Hyung Woo Jun
Ceramic Processing Lab., Korea Institute of Science and Technology, Cheongrang
P.O.Box 131, Seoul 136-791 Korea
(Received Apr. 10, 1993)

요약 : 알루미늄 강화 지르코니아(10-30ATZ) 제조에 있어 지르코니아(TZ-2Y or TZ-0Y)와 알루미늄(AKP-30)분말 slurry에 2wt% 알루미늄에 해당하는 알루미늄졸을 첨가한 후 겔화시킴으로써 분말이 고르게 분산되어 있고, 동시에 알루미늄겔이 분말의 표면을 코팅함으로써 응집이 일어나는 것을 막았다. 이렇게 제조된 ATZ는 1450~1550°C 이상에서 2시간 소결로 알루미늄 grain이 0.5 μ m 이하로 잘 분포되어 있는 좋은 미세구조와 이론 밀도의 99% 이상의 소결밀도를 보여 주었다. 또한 20ATZ 부근에서의 K_{IC} 값은 $\sim 8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 볼-밀링으로 얻는 $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 높은 값을 보여 주고 있다.

Abstract : ATZ was prepared by adding an alumina sol equivalent to 2wt% as Al_2O_3 to an aqueous slurry of alumina (AKP-30) and zirconia (TZ-2Y or TZ-0Y) in the range of 10-30ATZ, followed by gelation, calcination, and sintering between 1450°C~1550°C for 2h. They showed excellent microstructure with alumina grains of $<0.5\mu\text{m}$ and $>99\%$ of the theoretical density. Fracture toughness of $\sim 8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ was observed around 20ATZ which was higher than $6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ obtainable by ball-milling.

Key Words : ATZ, sol-gel, alumina coating.

1. 서론

구조세라믹스로서의 지르코니아에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 지르코니아는 열전도율 ($\sim 8 \times 10^{-3} \text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 이 매우 낮고 열팽창계수 ($\sim 10^{-5} / ^\circ\text{C}$) 가 가장 큰 세라믹으로, 철이나 철합금의 열팽창계수와 비슷할 뿐만 아니라, 실온에서 의외로 높은

굽힘강도 ($>1000\text{MPa}$, 3Y-PSZ의 경우) 또는 파괴인성 ($>15\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 을 나타낸다.¹⁻⁵ 이러한 지르코니아는 안정화제로 Y_2O_3 , MgO , CeO_2 등을 사용하며 일반적인 상압소결보다는 HIP(Hot Isostic Press)을 함으로써 critical flaw size 를 감소시켜 보다 나은 기계적 성질을 얻을 수 있다. HIP는 굽힘강도를 현저하게 증가시키나 파괴인성에는 거의 영향을 미치지 못한다.

이러한 우수한 기계적 성질에도 불구하고 Y-PSZ는 150~350℃에서 ageing만으로도 열화가 일어나며, 습기가 있을 때는 열처리에 의한 열화가 더욱 심해져 Y-PSZ 사용에 많은 제한을 받게 된다.⁶⁻⁸ 이러한 ageing 문제는 알루미늄과 복합체를 만듦으로써 극복될 수 있다.⁶⁻⁹ 따라서 ZTA 혹은 ATZ 복합체에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 복합체를 만들기 위해 일반적으로 milling, 공침법, 침전에 의한 코팅방법 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 ATZ 복합체를 만들기 위해 지르코니아와 알루미늄 분말의 slurry에 적은 양의 알루미늄 졸을 첨가하여 겔화시킴으로써 알루미늄젤이 분말의 표면을 싸게 하여 응집이 일어나는 것을 막아 균일한 미세구조를 얻고 소결성을 증진시키고자 하였다.

2. 실험방법

알루미늄(Sumitomo, AKP-30), 지르코니아(Tosoh Co.), Al(O-iBu)₃ (95%, Alfa Prod.), Y₂O₃ (H. C. Starck, The finest), 그리고 증류수를 사용하였다.

알루미늄졸은 Al(O-iBu)₃를 70~80℃에서 산·가수분해 및 중합반응으로 제조되었다. ATZ의 성형공정은 지르코니아 분말 (TZ-0Y, 혹은 TZ-2Y)을 15~30wt% 알루미늄 분말과 증류수에 섞어 polypropylene 병에서 알루미늄분을 사용하여 48시간 혼합한 후 110℃에서 17시간 건조 후 분쇄하였다. 건식성형으로 preform을 만들어 16000psi에서 CIP하여 성형체를 제조하였다.

알루미늄졸을 이용하는 실험방법은 다음과 같다. 적당한 양의 알루미늄과 지르코니아를 위와 같은 방법으로 4시간 밀링한 후 비이커에 옮겨 magnetic bar로 교반하면서 2wt% 알루미늄에 해당하는 알루미늄졸을 첨가한 후 10분간 교반하였다. 이 slurry를 석고틀에 부어 실온에서 건조시켰다. 건조된 성형체를 100℃에서 건조한 후에 450℃에서 3시간 하소시킨 다음 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 200mesh체를 통해 거른 후 건식성형한 후 CIP하여 성형체를 만들었다. 소결은 1400~1550℃에서 2시간 공기 중에서 행하였으며, 5℃/분의 승온속도로 1000℃까지 올린 후 3℃/분으로 소결온도까지 승온시켰으며, 냉각속도는 1000℃까지 3℃/분으로 내린 후 자연냉각시켰다.

비중은 water-immersion 방법으로 측정하였고 시

편의 미세구조를 연마 후 1400℃에서 30분 thermal etching한 후 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 파괴인성 측정에는 Vickers 경도계(Model 1900-2000, Buehler)를 부하 20kg, loading speed 100μm/초, load time 15초에서 사용하였다. 파괴인성은 압흔 주위의 균열길이를 재어 Evans and Charles의 식을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄 분말과 지르코니아분말(TZ-2Y)을 증류수에 분산시키고 2wt% 알루미늄에 해당하는 알루미늄 졸을 가한 후 알루미늄졸을 겔화시킴으로써 알루미늄과 지르코니아가 잘 혼합되고 동시에 분말이 알루미늄으로 코팅될 수 있는 새로운 공정방법을 시도하였다.

알루미늄 강화 지르코니아 복합체를 만드는 데 알루미늄졸을 사용하는 코팅방법과 알루미늄과 지르코니아 분말을 증류수에 알루미늄분을 사용하여 48시간 밀링하여 혼합하는 밀링방법을 비교하였다. 코팅방법과 밀링방법으로 만들어진 ATZ 복합체의 소결밀도와 공정과정과의 관계를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 알루미늄의 양이 약 12~13wt% 사이에서는 거의 완전소결이 이루어짐을 알 수 있으며, 알루미늄의 양이 많을수록 소결이 쉬워지는 듯하다. 시편 E는 48시간 밀링하여 혼합한 것으로 약 98%의 상대밀도를 얻을 수 있었으나, 시편 B(18.4 wt% Al₂O₃)는 졸-겔의 코팅 방법을 이용하여 약 1시간 정도의 공정으로 제조되어 99% 이상의 상대밀도를 보여 주었다. 이들의 미세구조를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 이 미세구조 사진들로부터 48시간의 밀링으로도 알루미늄과 지르코니아가 잘 혼합되지 못하여 1~5μm 크기의 응집된 알루미늄 grain들을 볼 수 있다. 반면 시편 B는 알루미늄이 0.5μm 이하의 grain들로 고르게 분포되어 있는 좋은 미세구조를 보여 준다.

알루미늄졸의 코팅방법으로 준비한, Y₂O₃ 안정화제가 들어 있지 않은 지르코니아(TZ-0Y)와 20wt%의 알루미늄을 혼합하여 만든 ATZ의 SEM 사진이 Fig. 3에 나타나 있다. 지르코니아 grain들이 안정화제인 Y₂O₃가 없어 3μm 정도로 자란 grain들도 있고, 알루미늄도 약 1μm 정도 크기의 grain도 있으나 대체로 0.5μm 이하의 크기로 지르코니아 matrix에 고르게 분포되

Table 1. Relative density of ATZ as a function of amount of Al₂O₃ and sintering temperature for 2h.

	Specimen	Added Al ₂ O ₃ (AKP-30) (wt%)	Relative density (%)			
			1400℃	1450℃	1500℃	1550℃
coating	A	12.3	98.6	98.8	98.4	98.4
	B	18.4	98.4	99.6	100	99.8
	C	22.6	97.6	99.3	98.9	98.9
	D	27.8	97.2	99.2	99.4	99.4
milling	E	15.7	97.0	97.7	97.5	97.3
	F	30.0	96.8	98.9	99.0	—

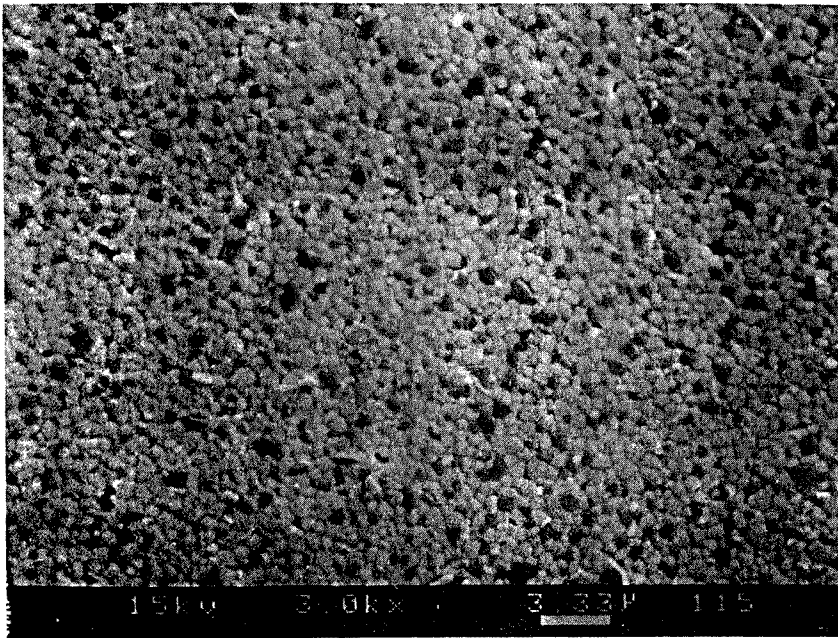


Fig. 1. SEM picture of thermally etched surface of specimen E sintered at 1550℃ for 2h.

어 있음을 볼 수 있다. 이렇게 알루미늄 졸 코팅 방법으로 제조된 ATZ의 물리적 성질을 조사하였다.

시편 B(18.4wt% Al₂O₃) 와 시편 D(27.8wt% Al₂O₃) 에 있어 소결밀도와 온도 사이의 관계를 Fig. 4에 표시하였다. 1450℃에서 2시간 소결로 상대밀도 99% 이상의 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있으며, Fig. 5는 소결시간에 따른 소결밀도를 나타낸 것으로서, 밀링에 의한 ATZ와 coating에 의한 ATZ 모두 소결시간이 2시

간 이상에서는 소결밀도에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Fig. 6은 알루미늄과 파괴인성(K_{IC})과의 관계를 나타낸 것으로, 약 8MPa·m^{1/2} 정도의 높은 값을 20wt% 알루미늄 근처에서 얻을 수 있다. 특히 오차범위가 5% 이내로 작은 것은 시편의 균일함을 나타낸다고 본다. 따라서 알루미늄 졸을 이용하는 분말 코팅방법으로 밀링 방법보다 향상된 미세 구조와 소결밀도를

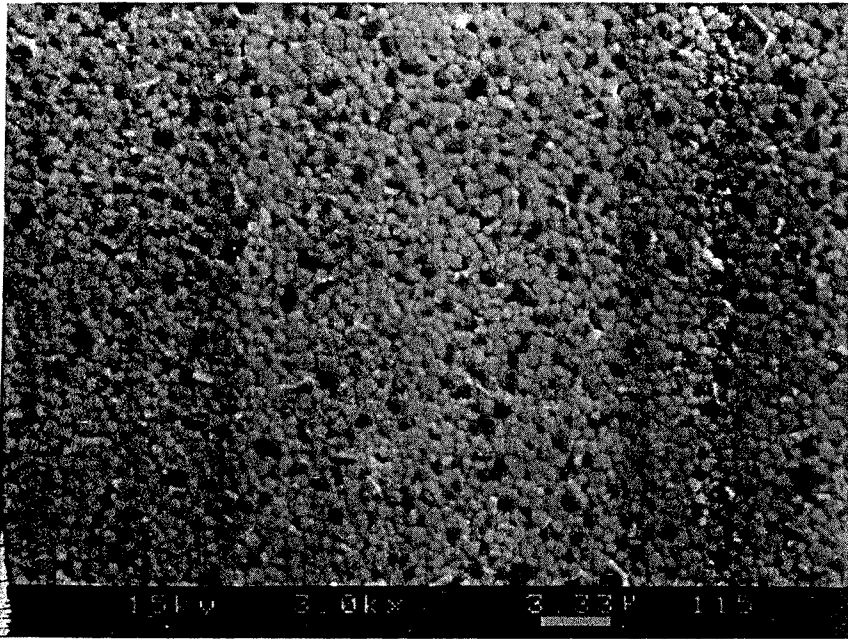


Fig. 2. SEM picture of thermally etched surface of specimen B sintered at 1550°C for 2h..

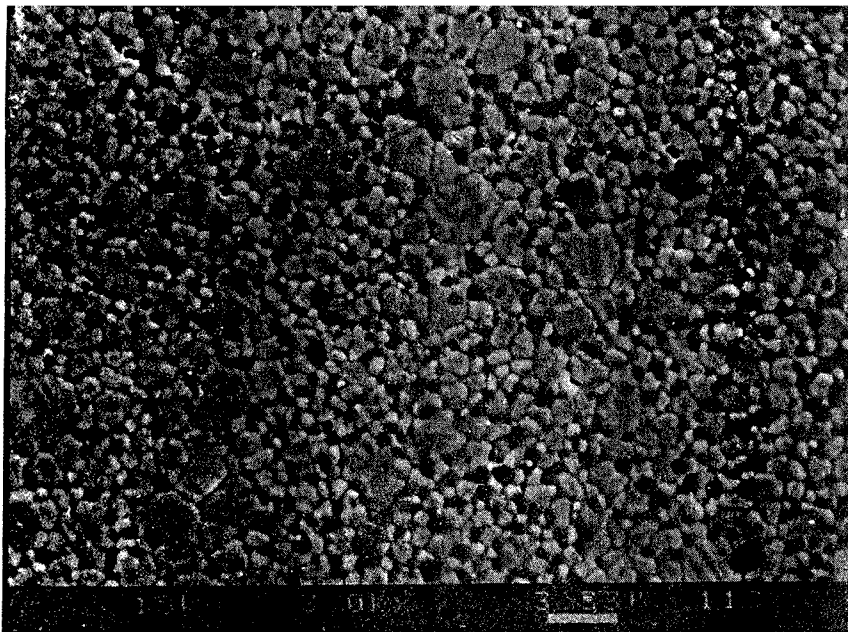


Fig. 3. SEM picture of thermally etched surface of ATZ prepared from 20wt% Al₂O₃-80wt% TZ-0Y, and sintered at 1550°C for 2h..

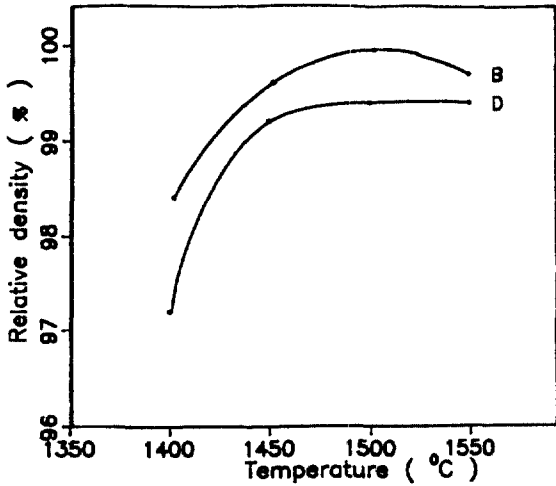


Fig. 4. Density vs sintering temperature for 2h in case of ATZ specimen of B and D.

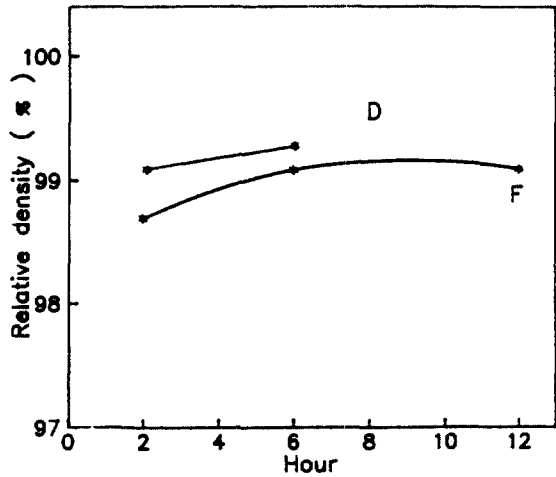


Fig. 5. Density vs sintering time at 1550°C for ATZ specimen of D and F.

갖는 ATZ 복합체를 만들 수 있음을 알 수 있다.

20ATZ의 상업화 제법은 소결 후 HIP을 거치는데, 그 이유는 상업소결로는 97~98%의 상대밀도를 얻을 수 있어 critical crack flaw를 줄이고, 상대밀도를 99% 이상으로 높여 굽힘강도를 증가시키기 위해서이다. 따라서 이 코팅방법을 잘 이용하면 HIP을 거치지 않고 높은 굽힘강도를 얻을 수 있을 가능성을 시사하고 있

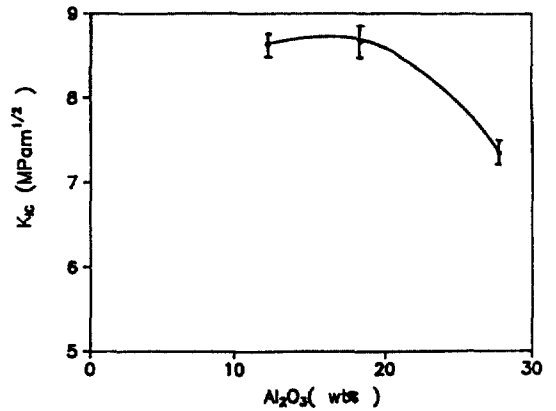


Fig. 6. Fracture toughness vs amount of Al₂O₃ in ATZ sintered at 1550°C for 2h.

다. 이에 대한 연구가 본 실험실에서 진행중이다.

4. 결론

알루미나 코팅방법에 의해 제조된 ATZ는 1450~1500°C에서 2시간 소결함으로써 상대밀도 99% 이상을 얻을 수 있으며, 그 소결체는 알루미나가 잘 분산되어 있는 우수한 미세구조를 보여 주며 약 20wt% 알루미나를 포함하는 ATZ에서 약 8MPa·m^{1/2}의 K_{1c}값을 작은 오차(~5%) 범위 내에서 보여 준다.

참고문헌

1. N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49(1976).
2. F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 247(1982).
3. K. Tsukuma and K. Ueda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C4(1985) ; **68**, C56(1985).
4. J. Wang and R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, **23**, 804(1988).
5. M. Hirano and H. Inada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 606 (1991).
6. T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C212 (1984) ; **68**, 356(1985).
7. T. Masaki, *Int. J. of High Tech. Ceramics*, **2**, 85(1986).
8. K. Tsukuma and M. Swimada, *J. Mater. Sci. Letters*, **4**, 857(1985).
9. T. Sato and M. Swimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1382(1985).