

## 알루미나몰드를 사용한 슬립캐스팅법에 의한 3Y-TZP/SUS316계 경사기능재료의 제조

여정구 · 정연길 · 이세훈 · 최성철  
한양대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1996년 11월 8일 접수)

### Fabrication of 3Y-TZP/SUS316 Functionally Graded Material by Slip Casting Method Using Alumina Mold

Jeong-Gu Yeo, Yeon-Gil Jung, Sea-Hoon Lee and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received November 8, 1996)

#### 요 약

3Y-TZP/SUS316계 경사기능재료를 슬립캐스팅법을 이용하여 제조하였다. 슬립캐스팅 공정에서 석고몰드를 대체하기 위해 알루미나몰드를 제조하였고, 3Y-TZP/SUS316 2상 슬러리의 최적 분산조건을 ESA, 점도계, 침전거동의 관찰 등을 통해 결정하였으며, 석고몰드와 알루미나몰드로 캐스팅한 시험편의 제반 특성을 소결수축율변화, 건조 및 소결거동, 미세구조 관찰 등으로 조사하였다. 그 결과 알루미나몰드를 사용하여 제조된 시험편에서는 석고몰드 사용시 나타나는 표면에서의 오염이 관찰되지 않았으며, 각 층의 두께조절이 쉬웠고 높은 재현성을 나타냄을 알 수 있었다. 특히 알루미나몰드를 사용하여 제조한 SUS316에서는 어떤 열화현상도 관찰되지 않았다. 결국 슬립캐스팅 공정으로 3Y-TZP/SUS316계 경사기능재료를 제조함에 있어서 기존의 석고몰드보다 다공질 알루미나몰드의 사용이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

3Y-TZP/SUS316 Functionally Graded Material (FGM) was fabricated by slip casting method. Alumina mold was used to overcome problems of gypsum mold in slip casting process, and the optimal dispersion conditions of 3Y-TZP/SUS316 binary slurries was determined using electrokinetic sonic amplitude and a viscometer, and observing sedimentation behavior. The properties of the specimens casted by gypsum mold and alumina mold were compared in terms of changes in shrinkage rate, drying and sintering conditions, and microstructure. It was found that the specimens obtained from the alumina mold showed a clean surface, easier thickness control of each layer, and higher productivity. Especially, no degradation was observed in the SUS316 prepared using alumina mold. Thus it is desirable to use porous alumina mold rather than gypsum mold for the slip casting of 3Y-TZP/SUS316-FGM.

*Key words : Functionally Graded Material(FGM), Slip casting, Alumina mold, Gypsum mold.*

#### 1. 서 론

3Y-TZP는 우수한 기계적 물성을 가지며, 특히 세라믹 중 열팽창계수가 매우 높은 특성을 가진다. 따라서 일반적으로 세라믹보다 열팽창계수가 높은 금속과의 열응력을 줄일 수 있다는 장점 때문에 금속-세라믹계 경사기능재료의 세라믹부분으로 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup> 금속-세라믹계 경사기능재료 제조시의 문제점

들 가운데 가장 중요한 것 중 하나는 접합재료의 내열강도를 지배하는 잔류응력을 극복하는 것이며, 이러한 잔류응력은 주로 세라믹스와 금속간 계면에서의 열팽창계수, 영률 등 재료간의 제반 물성차이에 기인하는 것으로, 시험의 소결 후 냉각 시에 계면에서 생성되는 잔류응력은 접합재료의 파괴강도를 넘는 매우 높은 응력이다.<sup>6-9)</sup> Fig. 1에 지르코니아-금속 또는 지르코니아-세라믹 계면에서 열팽창계수 차이에 따른 파괴결함크기를 나타

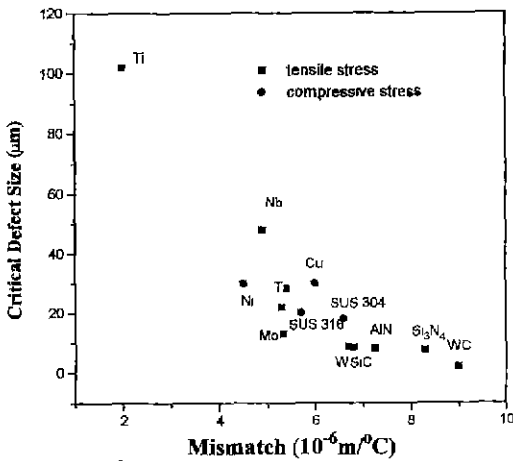


Fig. 1. Effect of thermal expansion coefficient mismatch on critical defect size ZrO<sub>2</sub>-metal and ZrO<sub>2</sub>-ceramic joining at 1250°C<sup>10)</sup>.

내었으며, 열팽창계수 차이가 클수록 작은 결합에서도 계면파괴가 일어남을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 따라서 우수한 접합 특성을 위해서는 열팽창계수 차이가 적은 재료들을 접합재료로 선택해야 한다.

본 연구에서는 3Y-TZP와의 열팽창계수차가 비교적 작고, 높은 내식성으로 가혹한 환경에서 많이 사용되고 있는 SUS316을 금속재료로 선택하였으며, 슬립캐스팅법에 의해 3Y-TZP/SUS316계 경사기능재료를 제조하기 위해 최적의 3Y-TZP/SUS316 2상 슬러리의 분산조건, 알루미늄몰드와 석고몰드를 사용했을 때의 3Y-TZP/SUS316계 슬러리의 캐스팅 특성 및 생성된 캐스트의 건조, 소결 특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료의 특성 및 제조공정

본 연구에서는 출발원료로서 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal, Tosho Co., 99.9%, Japan : 이하 TZP로 약함) 및 구형의 스테인레스 강 316(Anval Co., Sweden : 이하 SUS로 약함) 분말을 사용하였다. 원료로서 사용된 TZP의 평균입경은 0.3 μm, 열팽창계수(×10<sup>-6</sup>/°C)는 9.6(20~400°C), 11.8(20~1000°C)이고, SUS의 평균입경은 10.5 μm, 열팽창계수는 15.9(0~100°C), 16.2(0~315°C), 17.5(0~538°C)이다. TZP의 분산에는 Daxad-34(25wt% 농도의 polymethacrylic acid 수용액, Mw=10,000, U.S.A. : 이하 PMAA로 약함)를 사용하였으며, SUS의 분산은 steric 안정화와 현탁 효과를 동시에 나

타나게 하기 위하여 PMAA와 Carboxymethylcellulose sodium salt(Yakuri Chem. Co., Japan : 이하 Na-CMC로 약함)를 사용하였다. TZP와 SUS 각각에 대하여 20 vol% 슬러리를 제조한 후, 이를 조성에 따라 혼합량을 변화시켜줌으로써 원하는 조성의 TZP/SUS계 슬러리를 얻었다. 제조된 슬러리를 석고몰드 및 알루미늄몰드에 각각 캐스팅한 후 얻어진 캐스트를 SUS의 부식 우려가 없는 저온인 40°C로 유지되는 건조기(WTC, binder BD-53, Germany) 속에서 48시간 건조하였다. 건조가 끝난 시험편은 분위기로(아전공업사)를 사용하여 Ar 분위기 하에서 1150°C와 1300°C에서 2시간 동안 소결하였다.

### 2.2. 분산거동 및 입도분포 측정

TZP와 SUS에 대해 각각 상이한 양의 분산제 첨가에 따른 분산거동은 Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA 8000, Matec Applied Sc., U.S.A : 이하 ESA로 약함) 및 점도계(Brookfield, DV-II)를 사용하여 측정하였다. ESA분석을 통하여 분산제가 첨가된 system의 최적 pH를 결정한 후, 분산제의 양을 변화시키면서 점도변화를 측정하였다. 또한 SUS의 경우는 현탁제에 의해 침전속도를 늦추어준 것이므로 시간변화에 따른 침전거동과 침전물의 특성을 함께 관찰하였다.

마이크론 이하의 미세한 입경을 갖는 TZP 분말의 입경은 측정가능범위가 수십nm~수μm 범위의 입도분석기(model 370, Nicomp, U.S.A.)를 사용하여 측정하였으며, 현탁제로 분산시킨 SUS 분말의 부유물 및 침전물의 입도분포는 측정범위가 0.5 μm 이상인 레이저 산란방식의 입도분석기(model 770A, Nicomp, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 몰드 제조조건

석고몰드는 석고/물 비가 높을수록 단단하고 내구성이 좋아지나 캐스팅 특성이 저하되므로 보통 물에 혼합하는 석고의 양은 전체의 40~55wt% 범위가 된다. 그리고 알루미늄몰드 제조에서는 다공성 알루미늄몰드를 제조하기 위해 활성탄을 사용하였으며, 알루미늄/활성탄 슬러리의 캐스팅 속도는 활성탄 비가 증가할수록 빨라졌고, 활성탄의 양이 20% 이상부터는 급격히 증가한다. 또한 알루미늄/활성탄 2상 슬러리의 최적 분산조건은 pH 9에서, 0.3wt% Davan-C, 3wt% monopol를 첨가한 경우였다. 본 연구에서는 석고몰드의 경우 예비실험 결과 내구성과 캐스팅 측면에서 가장 우수한 특성을 나타낸 50wt%(석고의 양)를 사용하였으며, 알루미늄몰드는 알루미늄+20wt% 활성탄 슬러리를 사용하여 900°C에서 5시간 소결한 후 1100°C에서 2차 소결할 때 가장

우수한 조건의 몰드를 제조할 수 있었다.

## 2.4. 수축률 측정 및 미세구조 관찰

각각의 조성에 대하여 알루미늄 및 석고몰드를 사용한 후 그 건조 및 소결수축율을 10  $\mu\text{m}$ 까지 측정 가능한 마이크로미터를 사용하여 측정하였다. 그리고 건조 및 소결시에 각각의 몰드에서 얻어진 캐스트들의 변화거동 및 미세구조를 광학현미경(Metaplan-2, Reichert, Germany) 및 전자주사현미경(SEM, S-270, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 이를 바탕으로 TZP/SUS계 경사기능 재료의 제조를 위한 제반조건들을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분산거동

SUS의 분산에는 분산매의 점도가 가장 중요한 역할을 하므로 물에 대한 Na-CMC의 양(wt%)을 변화시키면서 측정된 분산매의 점도와 각 조성에서 10분간 침전시켰을 때의 침전물의 양을 Fig. 2에 나타내었다. 분산매의 점도는 Na-CMC의 첨가량이 증가할수록 급격히 증가함을 알 수 있었다. 침전물의 양은 점도가 증가할수록 감소하지만 0.7wt% 이상의 Na-CMC이 첨가된 경우에는 침전량이 완만히 감소함을 알 수 있었다. 드레인 캐스팅을 이용한 FGM 제조시에 캐스팅 시간은 각 조성당 2분 이하일 것으로 예상되므로, 10분동안 침전시켰을 때 침전량이 전체의 20% 이내일 경우 침전에 의한 캐스트의 조성편차는 무시할 수 있을 것으로 고려하여 분산매의 점도를 0.7wt% Na-CMC+30vol% SUS 슬러리의 점도, 즉 128CPS를 기준 점도로 잡았다. 시간에 따른 침전량 변화

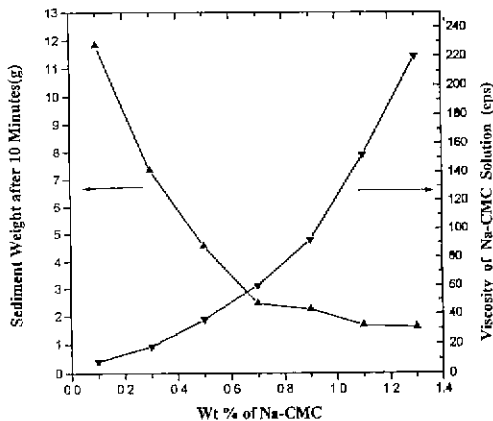


Fig. 2. Variations in viscosity of dispersoid and sedimented SUS weight with Na-CMC content.

를 관찰한 결과, 2시간 침전시에는 0.1wt% Na-CMC용액의 침전이 완결되었고, 2일 침전시에는 0.1~0.7wt% Na-CMC 용액의 침전이 완결되었다. 4일 침전시에는 Na-CMC 양에 상관없이 모든 슬러리에서 침전이 완결됨을 알 수 있었다.

Fig. 3에 SUS 분말을 기준점도(128CPS)에서 3분간 침전시킨 후, 침전물 및 부유물의 SEM사진을 나타내었으며, 침전물에는 20  $\mu\text{m}$  이상의 큰 입자들이 주로 존재함을 알 수 있었다. Stokes' equation에서 입자의 침강속도가 입자직경의 자승에 비례하므로,<sup>11,12</sup> 캐스팅할 때 캐스트의 높이에 따른 조성변화를 나타내는 원인들은 주로 침전에 의한 큰 입자들에 기인하며, 따라서 본 실험에서는 SUS 슬러리를 초기 3분간 침전시킨 후 그 부유물을 2상 슬립용으로 사용하였다.

Na-CMC 사용에 의해 침전물의 양은 줄일 수 있었으나, 이들이 입자의 분산작용을 촉진시키는지의 여부는 알 수 없었다. Fig. 4에 pH 8에서의 Na-CMC 용액과 Na-CMC+SUS 슬러리의 전단을 변화에 따른 유동거동을 나타내었다. 입자들의 분산이 우수한 경우, 슬러

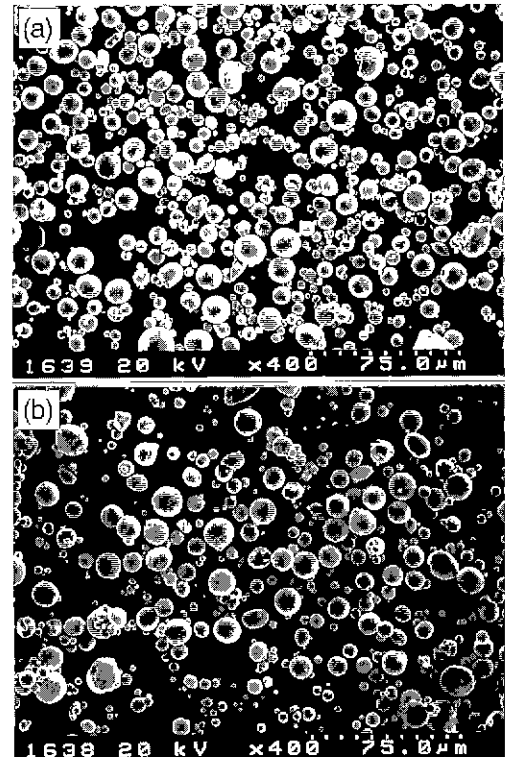


Fig. 3. SEM photographs of SUS powder in (a) slurry and (b) sediment after 3 minutes sedimentation.

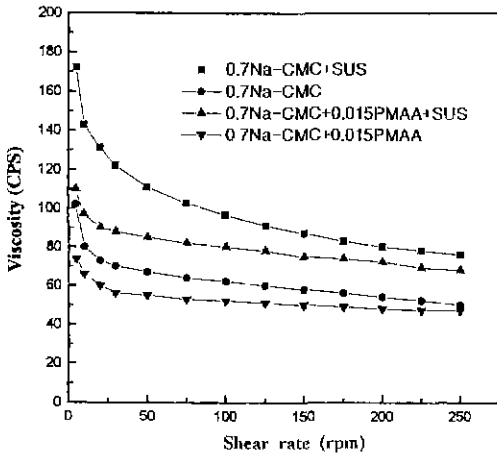


Fig. 4. Rheology behavior of SUS slurries with dispersion condition.

리는 분산매와 유사한 유동을 나타내지만, SUS의 경우는 분산매보다 초기 점도가 훨씬 높고, 전단율이 증가할수록 점도가 급격히 감소하며, 높은 전단율에서 분산매와 유사한 점도를 나타내는 shear thinning 거동을 나타내었으며, 이로부터 SUS 입자들이 분산매 속에서 뭉쳐서 응집체를 이루고 있음을 알 수 있었다.<sup>13)</sup> 따라서 SUS 분말 표면에 흡착되어 steric 안정화에 의해 SUS 입자들간의 응집을 억제하기 위한 분산제로써 PMAA를 선택하였다. pH 8에서의 Na-CMC+PMAA와 Na-CMC+PMAA+SUS 슬러리의 전단율 변화에 따른 유동 거동을 살펴보면(Fig. 4) Na-CMC보다 Na-CMC+PMAA의 점도가 더 낮으며, 이는 Na-CMC과 PMAA가 반응하여 Na-CMC의 젤망목이 끊어지기 때문으로 생각된다. Na-CMC+SUS 슬러리와 달리 Na-CMC+PMAA+SUS 슬러리는 Na-CMC+PMAA용액과 유사한 점도감소 현상을 나타내며, 이로부터 PMAA를 사용하여 슬러리 내의 입자들을 응집없이 잘 분산시킬 수 있음을 알 수 있었다.

다양한 조건에서 SUS 슬러리의 표면전하변화를 Fig. 5(a)에 나타내었다. PMAA가 첨가되지 않은 경우, pH 7.2에서 Zeta potential(이하  $\xi$ 로 표기) 값이 +에서 -로 급격히 변함을 알 수 있으며, 이는 금속은 쉽게 대전되므로 Isoelectric Point(이하 IEP로 약함) 부근에서  $\xi$  값이 급격히 변한다는 보고와 일치하고 있다.<sup>14)</sup> SUS+PMAA계의 IEP는 3.2로 이동하게 되며, SUS+Na-CMC계의 IEP는 3.6이 되었다. Na-CMC 용액 내에 과량의 PMAA가 들어가면 분산매의 점도는 감소되고, SUS의 침전속도는 빨라지므로 SUS 표면에 흡착될 만큼의 PMAA양만을 첨가해 주는 것이 중요하다. Fig. 5(b)

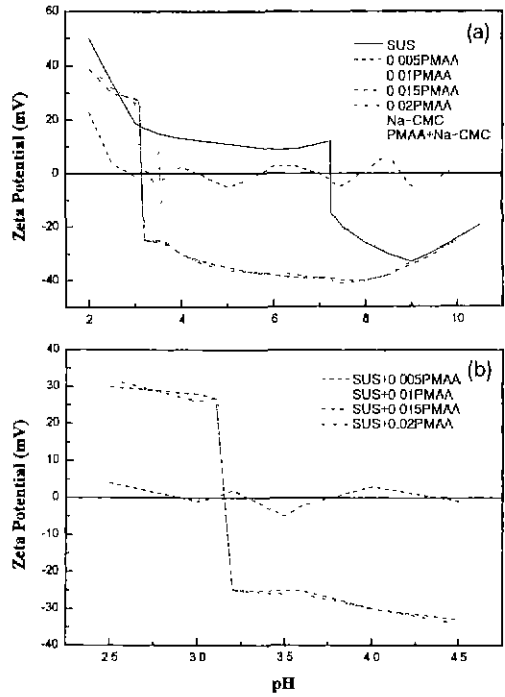


Fig. 5. Zeta potential of SUS slurries with organic additives as a function of pH. (a) pH 2~10 and (b) pH 2.5~4.5

에 PMAA양의 변화에 따른 SUS 분말의  $\xi$ 값 변화를 나타내었다. PMAA의 첨가량이 0.005%일 때는 표면전하 값이 pH에 따라 불규칙하게 변하며, 이는 SUS 표면에 monolayer로 흡착될 만큼 충분한 양의 PMAA가 첨가되지 않았기 때문으로 생각된다. 첨가량이 0.01%일 때는 IEP가 3.5, 0.015% 이상일 때는 IEP가 3.2로 고정되었으며, 이는 PMAA가 0.01% 첨가되었을 때에도 완전히 SUS의 표면을 덮지 못하며, 0.015% 이상일 때 SUS 표면에 PMAA의 monolayer가 덮임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과에 의해 최적의 SUS 분산조건은 0.015wt% PMAA 수용액에 SUS를 초음파 분산을 통하여 분산시켜 입자표면에 PMAA를 흡착시킨 후, 이 슬러리를 0.7wt% Na-CMC 용액과 혼합시킨 뒤 전체 슬러리의 pH를 8로 조절하여 주는 것임을 알 수 있었다.

한편 TZP의 분산거동을 관찰하기 위해 다양한 유기물의 첨가에 따른 TZP 슬러리의  $\xi$ 변화를 Fig. 6에 나타내었다. PMAA로 분산시킨 TZP의 IEP는 3.5였으며, pH 6.5 이상에서는 안정한 표면전하거동을 나타내었다. 최대 표면전하는 pH 8일 때 형성됨을 알 수 있었다. pH를 8로 고정시킨 후 PMAA의 첨가량 변화에 따른 TZP의 점도 변화거동을 Fig. 7에 나타내었으며, PMAA의 첨가량이 TZP에 대해 0.45wt%일 때 최저의 점도를 나타내었다.

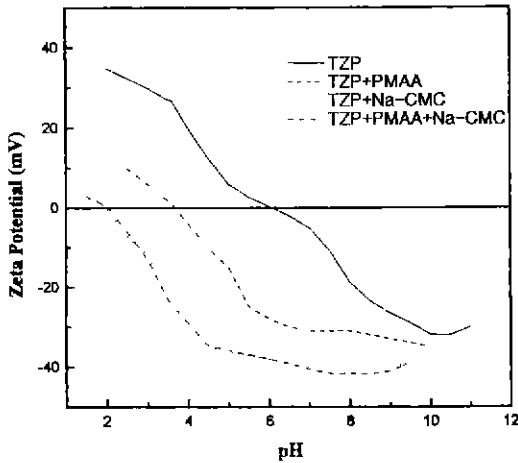


Fig. 6. Zeta potential of TZP slurries with organic additives as a function of pH.

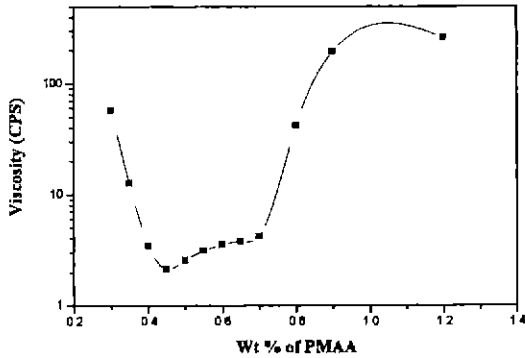


Fig. 7. Viscosity change of TZP slurries with PMAA content.

이 조건에서 제조한 슬러리를 SUS 슬러리와 혼합한 후 그 분산거동을 관찰한 결과, 2상 슬러리 내에 SUS의 양이 적을 수록 SUS의 침전이 빨리 일어남을 알 수 있었다. 이는 위의 조건에서 제조된 TZP 슬러리는 점도가 매우 낮으므로, 혼합 슬러리 내에 SUS의 양이 적을 경우 혼합 슬러리의 점도가 감소함에 따라 침전억제효과가 감소되어 SUS 분말의 침전이 발생하기 때문으로 생각된다. 따라서 TZP 슬러리에 현탁제인 Na-CMC를 첨가하여 슬러리의 점도를 SUS 분산 점도인 0.7wt% Na-CMC 용액과 유사하게 맞추어 주었다. Fig. 8에 TZP+PMAA 슬러리에 다양한 양의 Na-CMC를 첨가하였을 때의 점도변화를 나타내었다. 0.15wt%의 Na-CMC를 첨가하였을 때 최적의 점도조건을 나타내었으며, Na-CMC의 양이 많아질수록 점도는 급격히 증가함을 알 수 있었다.

결국 TZP/SUS 2상 슬러리의 최적 분산조건 및 제조 방법은 기존의 연구들<sup>15,16)</sup>에 의하면, 각 상을 최적의 분산

요입학회지

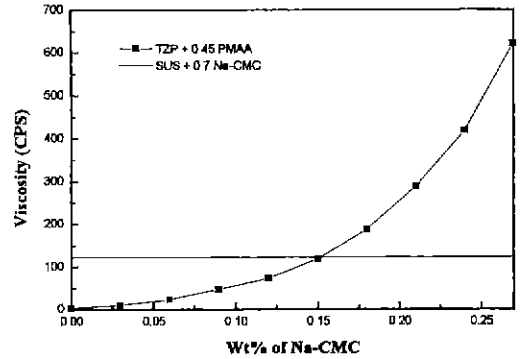


Fig. 8. Viscosity of TZP+PMAA slurries with Na-CMC content. Viscosity of TZP+PMAA+0.15wt% Na-CMC is near that of SUS+PMAA+0.7wt% Na-CMC.

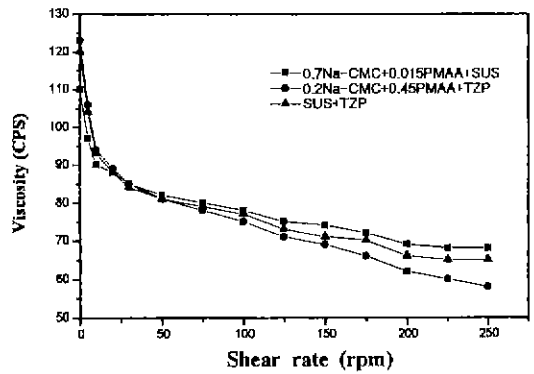


Fig. 9. Viscosity of TZP, SUS and TZP/SUS slurries vs. shear rate.

조건으로 각각 분산시킨 뒤 이를 혼합하는 것이다. 따라서, 최적의 분산조건으로 분산된 TZP 및 SUS 용액을 제조한 뒤, 이를 1시간동안 ball-milling 함으로써 균질한 슬러리를 얻었다. 혼합물의 분산안정성을 알아보기 위하여 혼합물의 유동 거동을 살펴보았으며, 이때 두 혼합물간의 상호작용에 의해 분산이 불안정해진다면, 슬러리내에 응집체가 생성되어 혼합 슬러리의 유동은 혼합전 슬러리들과는 전혀 다른 거동을 나타내어야 한다. 실험결과 혼합물의 점도가 각각의 점도의 평균값과 비슷한 값을 나타내고, 혼합전 슬러리들과 유사한 유동을 나타냄을 알 수 있었으며(Fig. 9), 이로부터 안정한 2상 slip이 제조되었음을 알 수 있었다. 또한 혼합 슬러리의  $\xi$ 값은 두 상의 중간정도의 변화거동을 나타내었다(Fig. 10).

### 3.2. 캐스팅 및 건조거동

Fig. 11에 석고 및 알루미늄으로 각 조성의 슬러리를 캐스팅하였을 때의 캐스팅 속도를 나타내었다. TZP

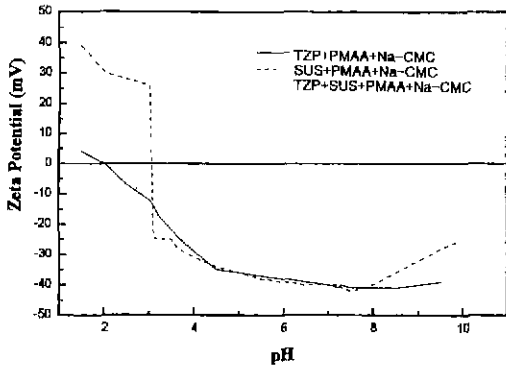


Fig. 10. Zeta potential of TZP/SUS binary slip as a function of pH.

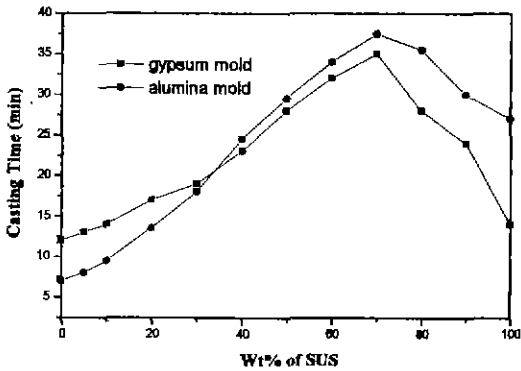


Fig. 11. Variation in casting rate of TZP/SUS slurries with SUS content.

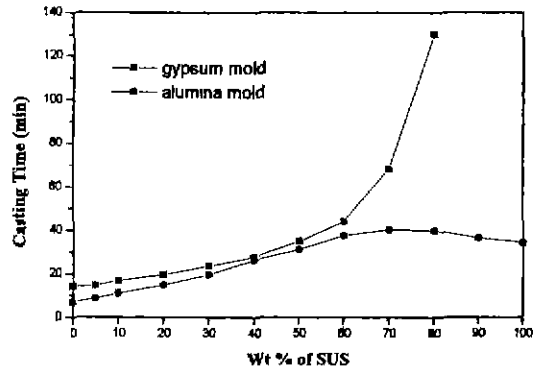


Fig. 12. Casting rate change of TZP/SUS slurries with repeated casting process.

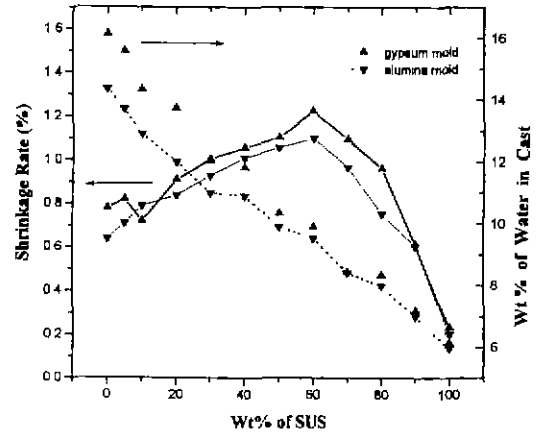


Fig. 13. Variation in drying shrinkage rates and water contents of casts with SUS content.

단일조성에서 SUS 단일조성으로 슬러리의 조성이 이동해 감에 따라 캐스팅 속도는 점차 감소하여 70 wt% SUS일 때 캐스팅 시간이 가장 많이 걸렸으며, SUS의 양이 그 이상일 경우에는 캐스팅 시간이 다시 감소하였다. 이는 다음과 같은 원인에 기인하는 것으로 생각된다; (1) SUS 단일조성으로 갈수록 SUS 분말을 슬러리 내에 유지시키기 위한 Na-CMC 양이 많아지며, 이 경우 물 속에 존재하는 젤망목이 캐스팅시에 몰드로 들어와 몰드구멍을 막게 된다.<sup>17)</sup> (2) SUS는 상당히 큰 평균입경을 갖는 반면에 TZP는 평균입경이 작아서 SUS와 TZP 캐스트간의 투수율에 차이가 심하게 나며, 큰 입자와 작은 입자간의 bimodal packing 이론에 따라<sup>18)</sup> SUS 70 wt% 까지는 TZP가 SUS 입자간에 생성되는 큰 기공을 막을 수 있으므로 캐스트의 투수율이 SUS 양에 큰 영향을 받지 않으나, SUS의 양이 이보다 많아지면 SUS 입자들 중에 생성되는 큰 기공이 많아지므로 투수율이 증가되기 때문이다. 따라서 캐스팅이 진행되어도 생성된 캐스트에 의한 캐스팅 속도의 감소효과는 나타나지 않는다. (3) Tiller 등<sup>19)</sup>에 의하면 캐스트의 두께

L은 다음과 같은 관계를 가지므로 점도가 증가할수록 캐스팅속도는 감소한다.

$$L = \frac{2Ct}{\mu} \quad (1)$$

여기서 t: 시간  
 $\mu$ : 점도  
 C: 상수

한 번 캐스팅한 몰드를 사용하여 여러번 반복해서 캐스팅할 경우, 석고몰드의 경우 SUS의 양이 증가할수록 캐스팅 속도는 감소되었다(Fig. 12). 특히 SUS 양이 90% 이상인 경우에는 캐스팅이 매우 느리게 진행되며, 생성된 캐스트도 단단하게 성형되지 못하고 젤 형상으로 나왔다. 이는 첫 번째 캐스팅 과정에 SUS 슬러리 속에 과량으로 첨가된 Na-CMC이 몰드에 잔류되어 있다가 몰드 건조시에 단단하게 굳어서 몰드 구멍을 막아버리기 때문으로 생각된다. SUS가 주로 함유된 조성인 슬

러리를 캐스팅한 석고몰드 주입구 주위에 노란 색 얼룩이 생성되며, SUS 양이 많아질수록 더욱 색깔이 짙어지는 것으로도 유기물이 석고몰드의 캐스팅 속도를 감소시킴을 알 수 있었다. 반면 800°C에서 1시간 열처리한 알루미늄나몰드를 사용할 경우, 반복사용시 캐스팅 속도의 감소가 매우 완만히 일어났으며 동일한 몰드로 10회 이상 반복해서 캐스팅할 수 있었다. 이는 열처리과정에서 몰드에 흡착된 유기물들이 제거되었기 때문으로 생각되며, 현탁제를 사용한 금속 슬랩의 캐스팅시에는 반복사용을 위해서 반드시 알루미늄나 등 고온에서 열처리 가능한 몰드를 사용하여야 함을 알 수 있었다.

각 조성별 캐스트의 건조수축률 및 함수율을 Fig. 13에 나타내었다. 건조수축은 중간조성에서 가장 많이 일어났

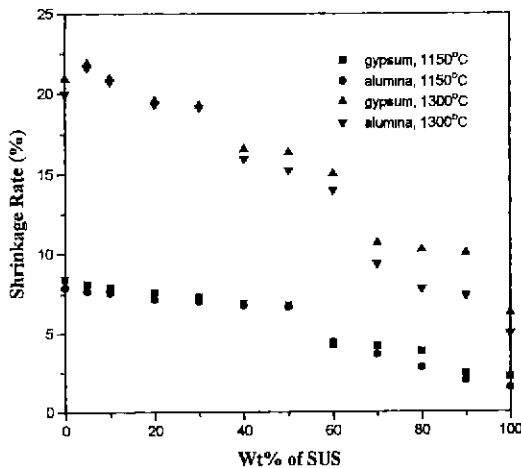


Fig. 14. Sintering shrinkage rate of casts as a function of sintering temperature and SUS contents.

고, SUS의 양이 60%이상으로 될 때부터 수축율은 감소하다가 80%이상일 때 수축율의 현저한 감소가 일어나며, SUS 100%일 때는 건조수축이 거의 일어나지 않았다. 이러한 조성변화에 따른 건조수축율의 차이는 건조시에 경사기능재료의 층 사이에 응력을 유발시켜서 균열을 발생하게 한다. 건조수축율은 석고몰드를 사용한 경우에 더 높게 나타났으며, 이는 석고몰드의 캐스팅 압력이 알루미늄나몰드보다 낮기 때문에 석고몰드로 캐스팅한 캐스트의 습윤밀도가 더 낮게 나타난다. 따라서, 캐스트의 건조균열을 방지하기 위해서 석고몰드보다 알루미늄나몰드를 사용하는 것이 더 바람직함을 알 수 있었다. 함수율은 지르코니아가 많이 포함될수록 높게 나타났으며, 이는 미세한 지르코니아 입자의 경우, 투수율이 불량하므로 캐스트 내에 비교적 많은 수분을 함유하게 되고, 투수율이 높은 SUS는 캐스팅 즉시 캐스트 내부의 수분이 제거되었기 때문으로 생각된다. 또한 석고몰드로 캐스팅한 캐스트가 알루미늄나몰드로 캐스팅한 것보다 전 조성범위에서 더 높은 함수율을 갖으며, 이러한 함수율의 차이로도 석고몰드와 알루미늄나몰드간의 건조수축을 차이를 설명할 수 있다.

### 3.3. 소결거동 및 미세구조

Ar가스를 이용하여 1150°C 및 1300°C에서 2시간 동안 소결한 각 조성별 캐스트의 소결수축율을 Fig. 14에 나타내었다. SUS 조성이 증가할수록 소결수축율은 선형으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 전체 조성의 50%이상을 SUS가 차지하면, 주상으로 된 SUS 입자들이 큰 입경을 지니고있으므로, TZP보다 작은 비표면적으로 소결에 필요한 구동력이 상대적으로 줄어들어 결국, TZP가 주상인 조성보다 수축율이 현저히 감소하는 것을 보이고 있다. 또한, 1150°C에서 소결수축율이 약 7%에 불과한 TZP는 1300°C에서는 20% 이상의 소결수

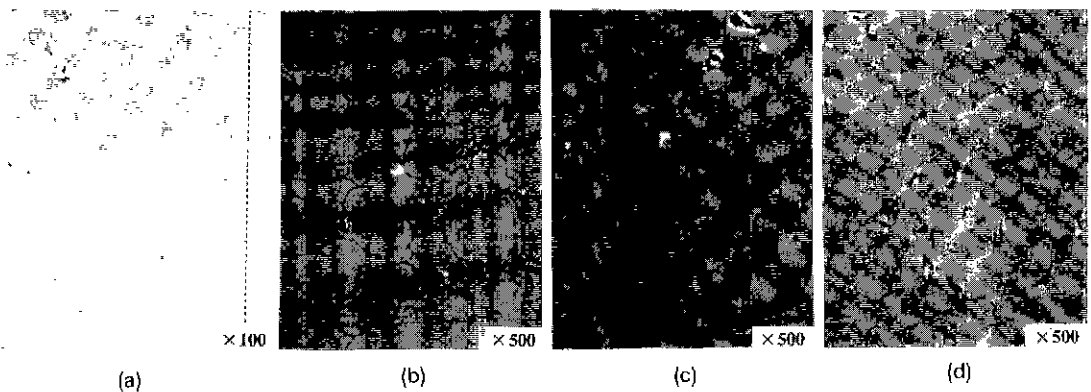


Fig. 15. Microstructure of sintered SUS (a) total area casted by gypsum mold. (b) surface area casted by gypsum mold. (c) inter area casted by gypsum mold and (d) inner area casted by alumina mold.

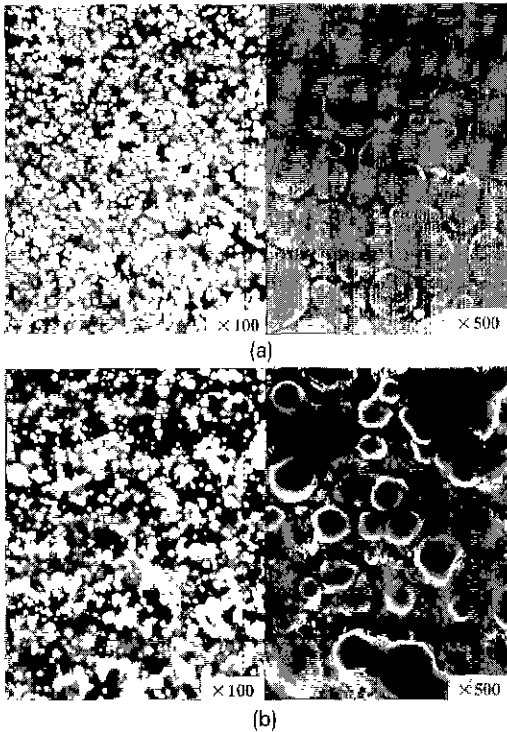


Fig. 16. Surface morphology of 70 vol% SUS. (a) alumina mold and (b) gypsum mold

축을 나타내었다.

Fe는 S와 고온에서 반응하여 화합물인 FeS와 고용상인 Fe<sub>1-x</sub>S를 생성하며<sup>21)</sup> 이러한 철의 황화물은 철의 특성을 크게 변화시킨다. Fig. 15에 석고 및 알루미나몰드로 캐스팅한 후, 1150°C, 1300°C에서 소결한 100% SUS 소결체의 표면상태를 나타내었다. 석고몰드를 사용할 경우, 오염에 의한 소결상태에 차이가 생기는 계면은 캐스트 표면으로부터 약 2 mm 정도 안쪽에 위치하였으며, 석고에 의하여 심하게 오염된 표면부위는 입자들간 neck의 성장과 함께 액상 및 과소결 상태를 확인할 수 있었으나, 비교적 오염이 작은 내부는 입자간에 neck이 생기기 시작하는 초기소결단계에 머무르고 있으며, 이 부분은 작은 면적을 차지하고 있어 전체적인 수축율에 기여하는 정도는 낮음을 알 수 있었다. 또한, 입자표면에 얇은 황화철 막이 생성됨을 관찰할 수 있었으며, 이는 고온에서 기화된 황 증기가 내부입자의 표면을 황화하여 소결을 억제하기 때문으로 생각된다. 이에 비해 알루미나 몰드로 캐스팅한 SUS는 시편위치에 상관없이 neck의 성장에 의해 균일하게 수축이 일어나고, 전체적인 수축율은 불균일하게 일어나는 석고몰드를 사용한 경우가 과소결 등으로 인해 더 커짐을 알 수 있었다.

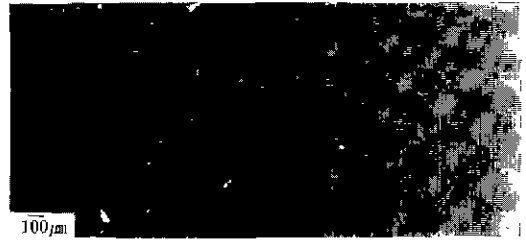


Fig. 17. Multilayer structure of 11 layered TZP/SUS FGM fabricated by alumina mold.

70% SUS를 1150°C에서 소결한 미세구조 사진에서 (Fig. 16) 석고몰드를 사용한 경우, 연마면에 존재하던 SUS 입자들이 연마과정 중에 많이 이탈되었으며, 알루미나몰드를 사용한 경우에 이러한 현상은 발생하지 않았으며, 계면상태도 매우 양호함을 알 수 있었다. 이는 석고몰드를 사용하는 경우, 소결과정에서 SUS 입자표면의 황화에 의한 계면접합력의 감소와 고용체 형성에 의한 TZP의 물성변화에 기인한 것으로 생각된다.

따라서 알루미나몰드를 사용하여 최적의 소결조건으로 10vol%의 조성변화(11층)를 갖는 TZP/SUS계 경사기능재료를 제조하였으며, 다중층 구조를 Fig. 17에서 나타내었다. 다중층 구조는 조성의 변화에 따라 연속적으로 변화하였으며, 조성간의 경계면에서 나타나는 단계적 연속성은 경사기능재료를 소결법으로 제조하는 경우에 나타나는 일반적인 현상이다.

#### 4. 결 론

1. 최적의 TZP 분산조건은 0.45wt% PMAA를 첨가하여 pH 8.0에서 분산시키는 것이며, 최적의 SUS 분산 조건은 0.7wt% Na-CMC+0.015 wt% PMAA를 첨가하여 pH 8.0에서 분산시키는 것이다. 최적의 조건으로 얻은 각 슬러리들을 혼합하여 안정한 2상 슬러리를 얻을 수 있었다.
2. 건조수축율은 중간조성에서 최대로 나타났으며, 함수율은 지르코니아 양이 많아질수록 높게 나타났다. 알루미나몰드를 사용할 경우에 조성간 건조수축율이 더 작게 나타났으며, 건조과정에 생길 수 있는 층간 균열방지를 위해 알루미나몰드의 사용이 더 바람직함을 알 수 있었다.
3. 모든 온도범위에서 지르코니아의 양이 많을수록 소결수축율은 증가하였다. 석고몰드를 사용한 경우에는 전 조성범위에서 알루미나몰드를 사용한 경우보다 높은 소결수축율을 나타내었으며, 표면부분이 더 치밀하게 소결됨을 알 수 있었다. 미세구조 관찰결과로서 석고몰



드를 사용한 경우, 중간조성에서는 상간 접합특성 및 기지의 기계적 특성이 나빠짐을 관찰할 수 있었다.

4. 알루미늄을 사용하여 1300°C에서 계면 안정성을 갖는 TZP/SUS계 경사기능재료를 제조할 수 있었으며, 제조된 경사기능재료의 다중층 구조는 TZP 혹은 SUS의 첨가량에 의존하면서 연속적인 변화를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. T. Hirai, "Functionally Gradient Material," *J. Japan Powder and Powder Metall. Soc.*, **37**(2), 60 (1990).
2. M. Niino, "Development of Functionally Gradient Material," *J. Japan Powder and Powder Metall. Soc.*, **37**(2), 61-64 (1990).
3. M. Sasaki and T. Hirai, "Fabrication and Properties of Functionally Gradient Materials," *The Centennial Memorial Issue of the Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 1002-1013 (1991).
4. R. Watanabe, "Powder Processing of Functionally Gradient Materials," *MRS Bull.*, 32-34 (1995).
5. R. Watanabe and A. Kawasaki, "Development of Functionally Gradient Materials via Powder Metallurgy," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, **39**(4), 279-286 (1992).
6. O. Kimura and T. Kawashima, "Analysis of Thermal Stresses in Ceramic-Metal Joint," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, **34**(8), 1-6 (1987).
7. O. Kimura, "Analysis of Thermal Stresses in a Ceramic-Metal Joint (II)," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, **34**(9), 518-521 (1987).
8. O. Kimura and T. Kawashima, "Analysis of Thermal Stresses in a Ceramic-Metal Joint with Thermal Expansion Mismatch(III)," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, **36**(1), 1-6 (1989).
9. Y. Itoh, H. Kashiwaya, "Residual Stress Characteristics of Functionally Gradient Materials," *J. Japan Ceram. Soc.*, **100**(4), 476-481 (1992).
10. O. M. Akselsen, "Advances in Brazing of Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **27**(8), 1989-2000 (1992).
11. J. S. Hirschhorn, Introduction to Powder Metallurgy, *American Powder Metallurgy Institute*, 118 (1969)
12. H. H. Hausner, "The Forming of Complicated Shapes by Powder Metallurgy Slip Casting," *AEC Rept., NYO-8665* (Aug., 1958).
13. J. E. Funk and D. R. Dinger, "Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions," *Kluwer Acad. Pub., London*, 253-256 (1993).
14. R. D. Nelson, Jr., "Dispersing Powder in Liquids," *Elsevier Co. Inc., New York*, 71 (1988).
15. I. D. Robb, "Polymer-Small Molecule Interactions in Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers," edited by C. A. Finch, *Plenum Press, New York*, 193 (1983).
16. J. Requena and J. S. Moya, "Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1511 (1989).
17. Y. Zhang and Keizo Uematsu, "Measurement of Diffusion of PVA through Pores of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compact," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **100**(11), 1348 (1992).
18. D. C. C. Lam and M. Nakagawa, "Packing of Particles (part 3)," *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(2), 133 (1994)
19. F. M. Tiller and C. D. Tsai, "Theory of Filtration of Ceramics :I. Slip Casting" *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(12), 882 (1986).
20. R. S. Roth and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramics," Vol. 6, *Am. Ceram. Soc Inc., Ohio*, 111 (1987).
21. R. S. Roth and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramics," Vol. 5, *Am. Ceram. Soc Inc., Ohio*, 111 (1987).