

반응결합에 의해 제조된 ZTA복합체의 기계적 특성

장복기 · 백용혁 · 문중하 · 이종호

전남대학교 무기재료공학과
(1997년 4월 28일 접수)

Mechanical Properties of ZTA Composites Fabricated by Reaction Bonding

Pok-Kie Chang, Yong-Hyuk, Jong Ha Moon and Jong-Ho Lee

Dept. Inorganic Materials Eng., Chonnam Natl. University
(Received April 28, 1996)

요 약

RBAO(reaction bonded aluminium oxide)방법에 의해 제조된 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 기계적 특성을 조사하였다. ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 소결밀도는 감소하였으나, 내마모 특성은 향상되었다. ZrO_2 함량이 일정할 경우 Al 함량이 증가함에 따라 꺾임강도는 증가하였으며, Al함량이 일정할 경우 ZrO_2 함량이 증가함에 따라 꺾임강도는 25 wt% ZrO_2 에서 최대 값을 나타낸 후 감소하였다. 파괴 인성은 Al함량이 증가함에 따라 감소하였으나, ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 한편, Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 파괴양상은 입자간 파괴(intergranular fracture)와 입내파괴(transgranular fracture)가 혼재되어 나타났다.

ABSTRACT

The mechanical properties of Al_2O_3 - ZrO_2 composites fabricated by RBAO(reaction bonded aluminium oxide) process were investigated. As the amount of ZrO_2 increased the sintered density of Al_2O_3 - ZrO_2 composites decreased slightly, but wear resistance was enhanced. Bending strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composites increased in proportion to the amount of Al in case of a fixed ZrO_2 content. When the amount of Al was fixed bending strength reached its maximum value at 25 wt% ZrO_2 . The fracture toughness(K_{Ic}) increased with increasing content of ZrO_2 , but decreased with increasing Al amount. On the other hand, the fracture mode of Al_2O_3 - ZrO_2 composites was the mixed mode of inter- and transgranular fracture.

Key word : Al_2O_3 - ZrO_2 composite, RBAO process, Bending strength, Wear resistance, K_{Ic} , Fracture mode

1. 서 론

Alumina는 다른 산화물 세라믹스에 비해 기계적 강도, 경도, 고온 안정성, 내식성, 열 전도성 등 제반 물성이 우수하여 기계 구조 재료로서 높은 이용 가능성을 가지고 있으나, 재료 고유의 취성과 소결시 큰 수축으로 인하여 응용이 크게 제한되고 있다. 그러나 알루미늄이나 지르코니아를 첨가하여 복합체를 제조할 경우 인성이 향상되어 취성이 크게 개선되는 것으로 보고되어 왔다.¹⁻³⁾ 한편, Claussen 등⁴⁻⁷⁾은 소결수축을 저감시키기 위해 반응 소결법(Reaction Bonded Aluminum Oxide; RBAO)으로 알루미늄을 제조하였으며, 또한 이 방법으로 RBAO-Nb 복합체⁸⁾ 제조를 시도한 바 있다.

본 연구에서는 미분쇄된 Al/ Al_2O_3 혼합 분말에 ZrO_2 (3Y-PSZ)를 첨가한 후, 반응 소결에 의해 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체를 제조하였으며, Al과 ZrO_2 첨가량에 따른 복합체의 미세 구조와 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Al 원료는 일본 Yakuri Pure Chemical사의 판상 Al을 사용하였으며, 평균 입경 101.73 μm , 비표면적은 0.03 m^2/g 이었다. Al_2O_3 원료는 Al의 분쇄효율성을 고려하여⁹⁾ 거친 입자를 사용하였으며, 일본 Junsei사의 특급 시약으로 평균 입경은 55.28 μm , 비표면적은 0.45 m^2/g 이었다. ZrO_2 원료는 일본

Dosoh사의 3mol% Y₂O₃로 부분 안정화시킨 3Y-PSZ분말로 평균 입경은 0.65 μm, 비표면적은 16 m²/g이었다.

원료조합은 먼저 Al/Al₂O₃혼합분말을 제조한 후 ZrO₂분말을 첨가하였다. Al/Al₂O₃혼합분말의 Al첨가량을 15, 35, 55 vol%로 변화시켰으며, 분쇄는 attrition mill을 사용하였다. 이때 직경 5 mm의 지르코니아 볼과 분쇄매액으로 아세톤을 사용하였으며¹⁰⁾, 회전속도는 600 rpm이었다.

Al첨가량이 증가함에 따라 분쇄속도가 현저히 낮아지므로 비슷한 입도의 혼합분말을 얻기 위해 Al함량에 따라 분쇄시간을 각각 10, 15, 20시간으로 조정하였다. 분쇄된 혼합분말의 입도분석결과는 Fig. 1과 같다.

제조된 혼합분말은 rotor evaporation법으로 건조한 후

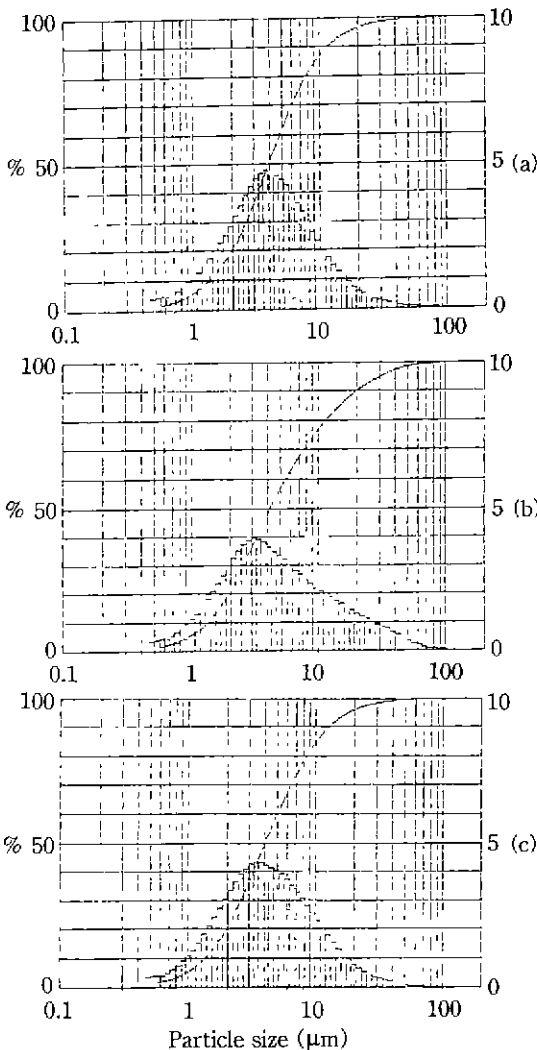


Fig. 1. Particle size distribution of Al/Al₂O₃ milled powders : (a) 15 vol% Al (b) 35 vol% Al (c) 55 vol% Al.

3Y-PSZ 분말을 10~30 wt% 첨가하여 PET용기에서 아세톤과 함께 10시간 습식혼합하였다. 혼합된 분말을 건조시킨 후 100 μm sieve로 조립하여 성형하였다. 성형시편의 크기는 8×8×40 mm였으며, 50 MPa의 압력으로 1차 성형한 후 300 MPa의 정수압하에서 2차 성형하였다. 반응소결은 상자형 고온 전기로를 사용하여 1600°C에서 행하였다. 소결과정은 2-단계 방식⁴¹⁾과 1-단계 방식⁵⁷⁾이 고려되고 있는 바, 본 연구에서는 1-단계 방식을 채택하였다. 1100°C까지의 승온속도를 0.5~2°C/mm으로 변화시켜 반응소결 거동을 관찰하였다. 1100~1600°C의 승온속도는 5°C/min였으며, 1600°C에서 3시간 유지한 후 5°C/min로 냉각하여 반응소결을 종료하였다.

반응소결 후 무게변화와 마이크로미터를 이용하여 선수축율을 측정하였으며, 소결밀도는 KSL 3114에 의거하여 측정하였다. 꺾임강도는 3점식으로 측정하였으며, 이때 지지점간 거리는 30 mm, 그리고 가압속도는 10 mm/min이었다. 파괴인성은 미소 경도계를 사용하여 압자압입법으로 측정하였으며, 압입하중은 4 kgf, 가압시간은 15초이었다. 동일시편에 대하여 5군데씩 측정한 후 KSL 1600 및 JISR 1607에 따라 K_{1c}를 계산하였다.

내마모성 측정은 자체 제작한 내마모 시험장치를 사용하였으며, 각 시편에 대하여 1,000 m 접동 후 비마모량을 측정하여 마찰 마모 특성을 비교하였다. 접동 속도는 1 m/sec였으며, 접동 상대 재료는 140~170 mesh의 diamond wheel이었고, 하중은 0.8 kg이었다. Fig. 2에 접동 상태의 모식도를 나타내었다.

비마모량의 측정은 마모흔(wear trace)으로부터 다음 식들에 의해 마모량(W)을 구한 다음 비마모량(W_s)을 계산하였다.

$$W = B \left[r^2 \sin^{-1} \frac{b}{2r} - \frac{b}{2} \left(r^2 - \frac{b^2}{4} \right) \right] \approx \frac{Bb^3}{12r}$$

$$W_s = 1.5 \frac{W}{P \cdot x}$$

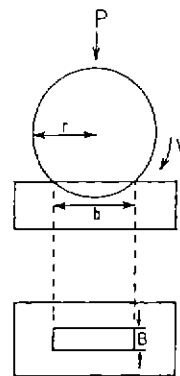


Fig. 2. Schematic diagram of wear testing apparatus.

여기서 B는 마모흔의 폭, b는 마모흔의 길이, r은 sliding wheel의 반경, P는 가압 하중, x는 접동 거리이다. SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며, 인위적으로 생성시킨 균열의 진행경로를 현미경에서 관찰하여 파괴양상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무게 변화 및 소성 수축률

반응 소결 후 시편의 무게 변화 및 소성 수축률 측정 결과를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. Fig. 3의 무게 변화, 즉 반응 소결후의 무게 증가율은 ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. ZrO_2 가 첨가되지 않은 시편의 무게 증가율은 15, 35, 55 vol% Al에서 각각 3.4, 14.4, 28%였다. 각각의 조성에서 10 wt% ZrO_2 가 첨가될 경우 3.1, 12.5, 24%, 그리고 ZrO_2 의 첨가량이 30 wt%로 증가될 경우 2.3, 10.2, 19.5%로 감소하였다. 소성 선수축률은 반응 소결 전후의 시편의 길이를 마이크로미터로 정밀 측정하였으며, Al첨가량이 일정할 경우 ZrO_2 함량

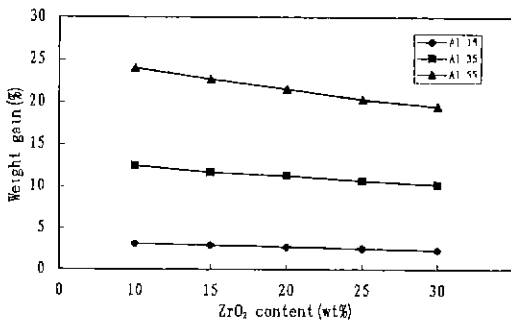


Fig. 3. Weight gain after reaction sintering as a function of Al and ZrO_2 content.

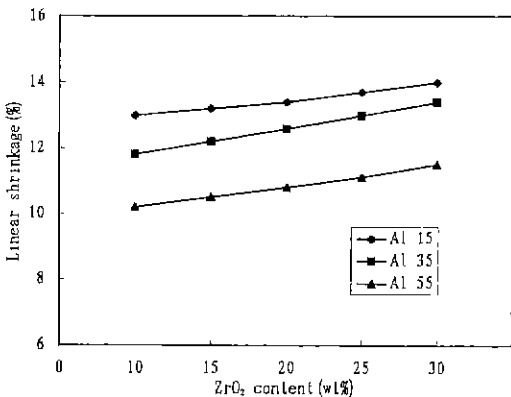


Fig. 4. Sintering shrinkage of Al_2O_3 - ZrO_2 composites as a function of Al and ZrO_2 content.

이 증가함에 따라 소성 수축률은 선형적으로 증가하였다. ZrO_2 를 첨가하지 않은 Al/ Al_2O_3 소성 선수축률은 15, 35, 55 vol% Al일 때 각각 12.8, 8.8, 6.5%이었다. 여기에 ZrO_2 가 첨가되면 선 수축률의 증가폭은 Al첨가량이 증가에 비례해서 증가하고 있다. ZrO_2 첨가량이 많아질수록 무게 증가량이 감소하고 소성 선수축률이 증가하는 이유는 ZrO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 ZrO_2 의 함량만큼 반응전 Al의 함량이 감소하기 때문이다.

3.2. 반응 소결 복합체의 밀도와 흡수율

Fig. 5는 ZrO_2 첨가량에 따른 반응 소결 복합체의 상대 밀도이다. 전 조성에 걸쳐 94~96%의 소결 밀도를 나타내고 있으며, ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 다소 감소하고 있다. 이것은 ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 알루미늄의 입성장이 억제되어 소결 중간단계에 소결속도가 지연되기 때문으로 생각된다.^{12,13)}

Fig. 6의 흡수율 측정 결과에 의하면 모든 시편들에서 흡수율은 0.02~0.04%로 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 94~96%의 소결 밀도에도 불구하고 개기공은 거

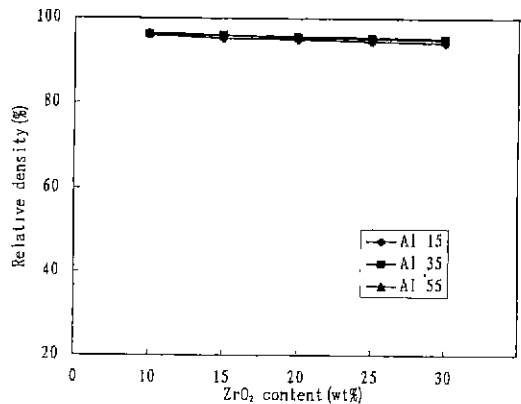


Fig. 5. Relative density of Al_2O_3 - ZrO_2 composites as a function of Al and ZrO_2 content.

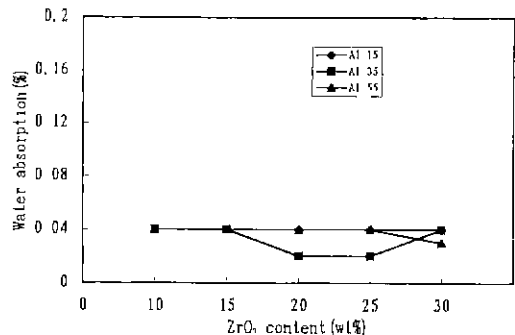


Fig. 6. Water absorption of Al_2O_3 - ZrO_2 composites as a function of Al and ZrO_2 content.

의 없으며, 4~6%의 잔존 기공은 대부분 폐기공으로 존재하고 있는 것을 예상할 수 있다.

3.3. 미세 구조 관찰

Fig. 7은 35 vol% Al조성의 입계면 관찰 결과이다. 사진에서 어둡고 큰 입자들은 알루미늄 입자이고, 작고 밝게 보이는 입자들은 ZrO₂입자이다. 일부에서 지르코니아 입자끼리 뭉쳐 있는 모습도 관찰되나, 지르코니아 입자들은 알루미늄 입자들 사이에 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. Lineal intercept method¹¹⁾로 측정된 평균 입

경은 15, 35, 55 vol% Al조성에 각각 10 wt% ZrO₂가 첨가된 복합체의 경우 2.08, 1.95, 1.64 μm이었으며, 0 wt% ZrO₂시편(2.4~2.8 μm)에 비해 매우 작음을 알 수 있다. 15, 35, 55 vol% Al조성에 20 wt% ZrO₂가 첨가된 시편의 평균입경은 각각 1.83, 1.73, 1.56 μm로 알루미늄 함량이 일정할 경우 ZrO₂함량이 증가함에 따라 평균입경은 급격히 감소하였다. 이것은 입계에 존재하는 ZrO₂입자가 알루미늄의 입성장을 억제하기 때문이다.²⁾

3.4. 기계적 특성

RBAO에 의해 제조된 ZrO₂-Al₂O₃복합체의 3점 꺾임 강도 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 15, 35, 55 vol% Al에 10 wt% ZrO₂를 첨가한 시편의 강도는 각각 450, 550, 610 MPa이었으며, ZrO₂가 첨가되지 않은 시편에 비해 약 5~20% 증가하였다. ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 15, 35, 55 vol% Al조성의 꺾임강도는 증가하여 25 wt% 첨가시 각각 560, 640, 670 MPa로 최대값을 나타낸 후, 30 wt%에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

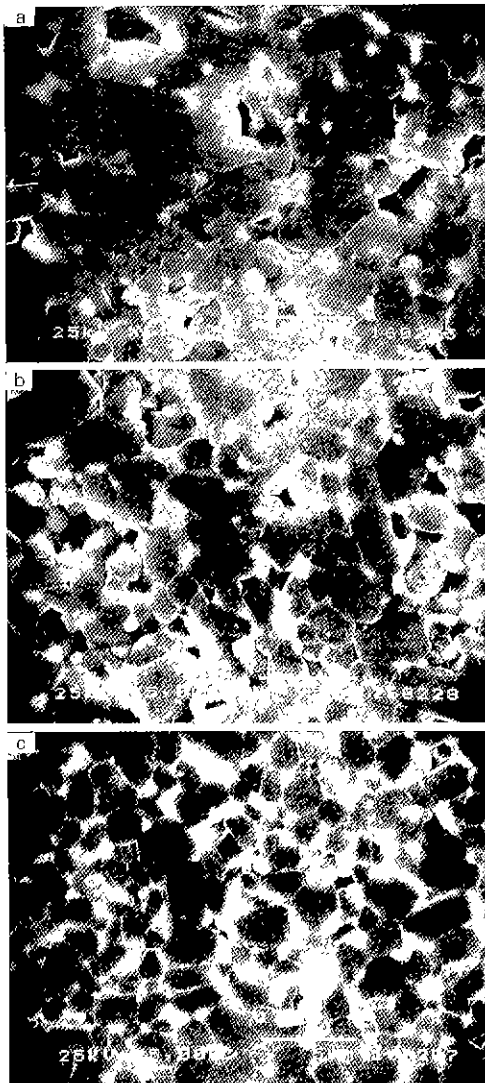


Fig. 7. SEM micrographs of Al₂O₃-ZrO₂ composites (Al 35): (a) 10 wt% ZrO₂ (b) 20 wt% ZrO₂ (c) 30 wt% ZrO₂.

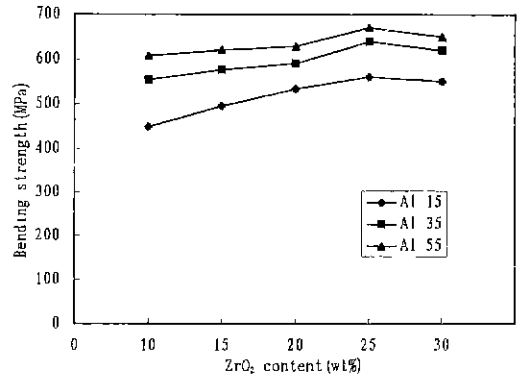


Fig. 8. Bending strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites as a function of Al and ZrO₂ content.

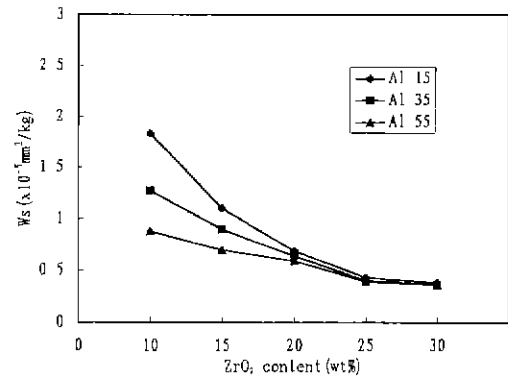


Fig. 9. Specific wear rate of Al₂O₃-ZrO₂ composites as a function of Al and ZrO₂ content.

Fig. 9의 내마모 시험 결과에 의하면 15, 35, 55 vol% Al조성에 10 wt% ZrO₂가 첨가된 시편의 비마모량은 각각 1.83, 1.27, 0.88×10⁻⁵ mm²/kg이었으며, ZrO₂무 첨가 시편에 비해 70%이상 감소하였다. 즉, 마모저항성은 무첨가 시편에 비해 70%이상 증가하였다. ZrO₂와 Al첨가량이 증가할수록 마모 저항성은 향상되었으며, 15, 35, 55 vol% Al조성에 30% ZrO₂가 첨가된 경우에는 0.36~0.38×10⁻⁵ mm²/kg로 서로 비슷한 값을 나타내고 있다.

Fig. 10은 35 vol% Al조성의 균열 진행 경로를 보여준 SEM결과이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 균열의 진행 양상은 입자간 및 입내 파괴가 혼재되어 나타나고 있으며, Al첨가량이 증가함에 따라 입내파괴의 비율

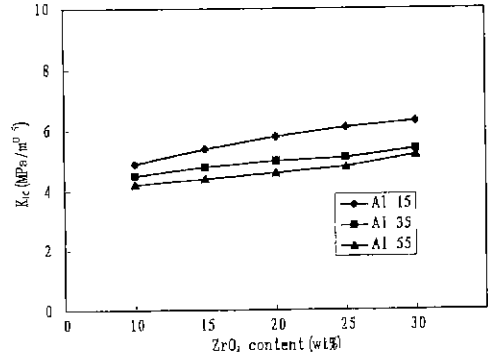


Fig. 11. Fracture toughness of Al₂O₃-ZrO₂ composites as a function of Al and ZrO₂ content.

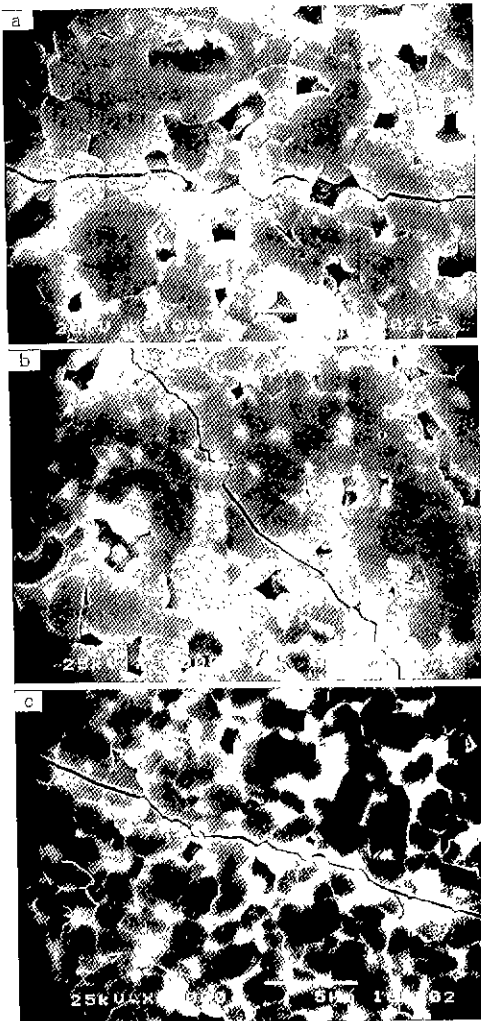


Fig. 10. SEM micrographs of crack propagation of Al₂O₃-ZrO₂ composites (Al 15) : (a) 10 wt% ZrO₂ (b) 20 wt% ZrO₂ (c) 30 wt% ZrO₂.

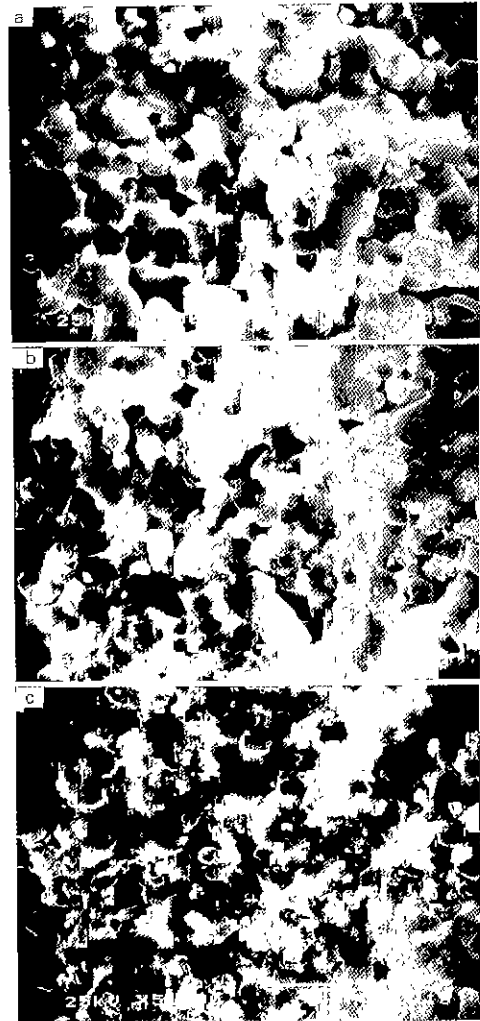


Fig. 12. SEM micrographs of fractured surface of Al₂O₃-ZrO₂ composites (Al 55) : (a) 10 wt% ZrO₂ (b) 20 wt% ZrO₂ (c) 30 wt% ZrO₂.

은 증가하였다.

Fig. 11은 파괴인성(K_{Ic}) 측정 결과이다. 파괴 인성은 15 vol% Al의 경우 $4.9\sim 6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 35 vol% Al의 경우 $4.5\sim 5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 55 vol% Al의 경우 $4.2\sim 5.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 값을 나타내고 있다. ZrO_2 의 함량이 일정할 경우 Al함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하고 쪼임강도가 증가함에도 불구하고 파괴인성은 감소하며, Al함량이 일정할 경우 ZrO_2 의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다.

ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 재료의 인성이 향상되는 것은 Claussen¹⁵⁾과 Kamiya 등¹⁶⁾이 보고한 바와 같이 균열이 전파될 때 알루미늄 기지 내에 분산된 ZrO_2 입자의 상변태로 인한 변형 에너지 흡수와 ZrO_2 입자에 의한 알루미늄 기지의 입성장 억제 효과 등의 복합적인 작용에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 12는 55 vol% Al조성의 파단면 관찰 결과이다. ZrO_2 첨가량이 증가할수록 알루미늄 기지의 입자크기가 작아짐에도 불구하고 입내파괴의 경향이 높아짐을 알 수 있다. 이와 같이 입내파괴가 지배적으로 발생하는 것은 본 실험에서 확인된 알루미늄 반응 소결체의 독특한 특성으로서 앞으로 보다 깊이 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. 반응 소결 복합체의 상대 밀도는 94~96%로 ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 흡수율이 0.02~0.04%로 매우 낮아 잔존 기공들은 대부분 폐기 공으로 존재함을 알 수 있었다.

2. ZrO_2 첨가에 의해 쪼임강도는 10~40%개선되었으며, Al함량이 일정할 경우 25 wt% ZrO_2 에서 최대 값을 나타낸 후 감소하였다.

3. 마모저항성은 ZrO_2 첨가에 의해 70%이상 증가하였다.

4. 파괴양상은 입내파괴와 입자간 파괴가 함께 나타났으며, Al첨가량이 증가할수록 입내파괴의 비율이 증가하였다.

5. 복합체 시편의 파괴 인성은 Al첨가량이 증가함에 따라 감소하였고, ZrO_2 첨가량에 비례하여 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구 조성비(신소재) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with on unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2) 49-51 (1976).
2. N. Claussen, J. John, "Mechanical Properties of Sintered in-situ Reacted Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3-4) 228-29 (1980).
3. F. F. Lange, "The Interaction of a Crack Front with a Second Phase Dispersion," *Philos. Mag.*, **22** 983-92 (1970).
4. N. Claussen, T. Le and S. Wu, "Low Shrinkage Reaction-Bonded Alumina," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **5** 29-35 (1989).
5. D. Holz, S. Wu, S. Scheppokat and N. Claussen, "Effect of Processing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10) 2509-17 (1994).
6. S. Wu, D. Holz and N. Claussen, "Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Oxide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4) 970-80 (1993).
7. N. Claussen, S. Wu and D. Holz, "Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO) Composites: Processing, Reaction Mechanism and Properties," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **14** 97-109 (1994).
8. N. Claussen, S. Wu and D. Holz, "Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO) Composites: Processing, Reaction, Mechanism and Properties," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **14**, 97-109 (1994).
9. 황규홍 박정환, 윤태경, "산화물과 금속 복합 분말의 Attrition Milling 및 반응소결: I. 분말의 특성에 따른 분쇄거동," *한국요업학회지*, **31**(3) 337-45 (1994).
10. W. L. Archer and V. L. Stevens, "Reactivity of Aluminum with Solvent and Additives in Coatings," *J. Coat. Technol.*, **54**(691) 47-53 (1982).
11. N. Claussen, N. A. Travitzky and S. Wu, "Tailoring of Reaction-Bonded Al_2O_3 (RBAO) Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8) 806-20 (1990).
12. H. Harata and T. Sakuma, "Densification Behavior of High Purity Al_2O_3 and Al_2O_3 -15 vol% ZrO_2 ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(2) 136-40 (1991).
13. 김진영, 황규홍, 김환, " Al_2O_3 - ZrO_2 계에서 기계적 성질에 미치는 준안정 정방정 ZrO_2 상의 효과," *한국요업학회지*, **21**(2) 149-55 (1984).
14. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for measuring Grain size in Two Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2) 109-111 (1972).
15. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2) 85-86 (1978).
16. H. Kamiya, M. Sakakibara and Y. Sakurai, "Erosion Wear Properties of Tetragonal $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Tetragonal Al_2O_3 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3) 666-72 (1994).