

TiO₂ 첨가량에 대한 알루미나 세라믹스의 특성에 관한 연구

류 수 착

밀양대학교 재료공학과

A Study on the Properties of Alumina Ceramics as the Amount of TiO₂ Addition

Su-Chak Ryu

Department of Materials Science and Engineering, 1025-1, Naei-Dong, Miryang-Si, Kyung-Nam, 627-130

(1999년 6월 4일 받음, 1999년 7월 31일 최종수정본 받음)

초 록 TiO₂ 분말을 Al₂O₃ 분말에 대하여 무게비로 1, 3, 5, 7, 9와 11wt%로 혼합하여 알루미나 세라믹스의 미세조직 및 기계적 물성변화를 관찰하였다. TiO₂ 분말의 첨가량이 증가할수록 부피비중은 3.26에서 2.90g/cm³으로 감소하였으며 기공율은 TiO₂ 분말의 첨가량이 7wt%까지는 감소하였으나 9wt% 이상 첨가할 경우 증가하였다. 압축강도 측정 결과 파괴강도는 TiO₂ 분말의 첨가량이 7wt%까지는 증가하였으나 9wt% 이상 첨가할 경우 감소하였다. 3점 곡강도를 측정된 결과 최대 파괴 응력 값은 TiO₂ 분말의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

Abstract The effects of TiO₂ addition on the microstructural evolution and mechanical properties of alumina ceramics were studied. Bulk density decreased with an increase of the amount of TiO₂. Apparent porosity decreased with an increase of the amount of TiO₂ up to 7wt%. But beyond 9wt% of TiO₂ powders, apparent porosity increased. In the compression test, the modulus increased with an increase of the amount of TiO₂ addition. In the three point bending test, the stress at yield decreased with an increase of the amount of TiO₂ addition. The addition of TiO₂ promoted the grain growth of alumina ceramics.

1. 서 론

알루미나는 물리적, 화학적 성질이 우수하여 고 용점, 고 경도, 고 절연성 세라믹스로서 오래 전부터 주목 받아오고 있다. 그러나 고온구조용 세라믹스 재료에서 널리 사용되는 알루미나는 인성과 고온강도 측면에서 불충분하기 때문에 이를 보완하는 연구가 필요하게 되었다. 따라서 이러한 알루미나의 성질을 유지하면서 소결성을 향상시키고 미세 구조를 제어하며 간단히 소결체의 물성을 향상시키는 방법으로 소량의 첨가물을 이용하는 방법이 있다. 이와 같은 방법 중 하나로 알루미나에 소량의 티탄리아를 첨가할 경우 초기 소결기구는 지배적으로 확산기구가 임계확산으로부터 체적확산으로 변화하고 수축속도가 증가한다고 보고되어졌다.¹⁾ 이때, 소량의 티탄리아와 알루미나 소결과정 중에 aluminum titanate (Al₂TiO₅)가 생성되며 이는 우수한 저열팽창재료로서 열충격 저항성을 향상시킬 수 있다.^{2,3)} 그러나 Aluminum titanate (Al₂TiO₅)의 저열팽창성은 결정 축에 따른 열팽창계수의 이방성으로 인하여 매트릭스에 미세균열을 발생시키는 원인으로 알려져 있다.^{4,5)} 따라서 본 연구에서는 알루미나 매트릭스에 titanium oxide를 첨가하여 알루미나 세라믹스의 우수한 물성을 유지하면서 동시에 기계적 강도를 향상시키고 1450℃의 비교적 낮은 온도에서 알루미나를 소결할 수 있도록 소결성을 향상시키기 위하여 알루미나 매트릭스에 소량의 TiO₂를 단계적으로 무게비

로 혼합하여 소결체를 제조함으로써 알루미나에 첨가될수 있는 TiO₂ 양을 확인하고 TiO₂ 첨가량에 따른 알루미나 소결체의 물성변화를 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 원료는 순도 99%의 aluminum oxide 분말 (Junsei. Co.)과 첨가체로서 순도 99% titanium oxide 분말 (Junsei. Co.)을 사용하였다. 먼저 matrix로 사용할 aluminum oxide 분말을 6개로 분할하여 동량으로 전자저울을 이용하여 소숫점 셋째자리까지 측정하여 준비한 후 각각의 aluminum oxide 분말에 대하여 titanium oxide 분말을 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 무게비로 전자저울을 이용하여 소숫점 셋째자리까지 칭량한 후 준비된 aluminum oxide 분말에 각각 첨가한 후 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합하였다. 혼합된 분말을 각각 10g을 채취하여 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 성형하여 각 혼합분말에 대하여 4개씩 성형시편을 준비하였다. 성형된 시편은 전기로를 이용하여 5℃/min의 승온속도로 1450℃에서 2시간 열처리한 후 로냉시켰다. 이와같이 열처리된 후 로냉된 시편은 광학현미경 (Olympus, Co.)을 이용하여 소결체의 표면을 관찰하였고 열처리된 시편은 XRD (Rigaku, Co.)를 이용하여 결정상을 확인하였으며 또한 아르키메데스법을 이용하여 소결체의 부피비중과 기공율을 측정하였다. 또한 dilatometer (U.S.A)을 이용하여

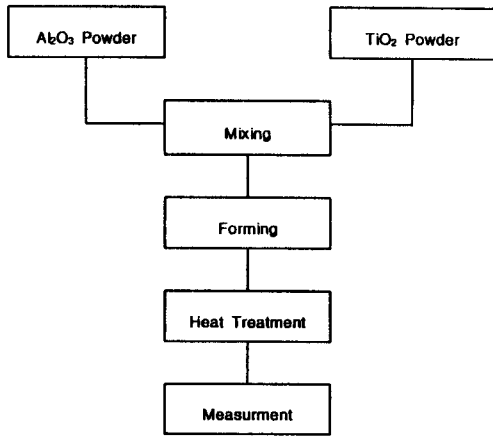


Fig. 1. Experimental procedure.

열팽창계수를 측정하였고 Instron(U.S.A)을 이용하여 소결체의 압축강도 및 공강도를 측정하였으며 SEM(Rigaku, Co.)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

이상과 같은 실험방법을 Fig. 1에 도식화하였다.

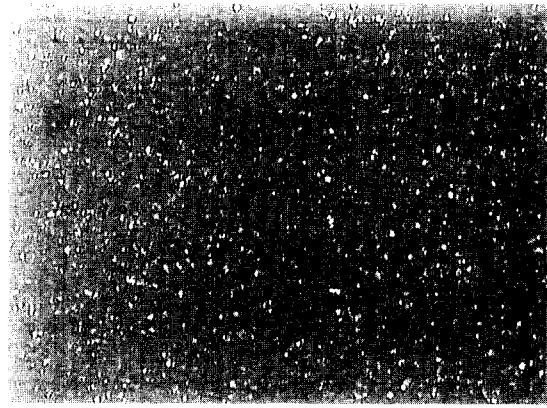
3. 결과 및 고찰

3.1 광학현미경 관찰

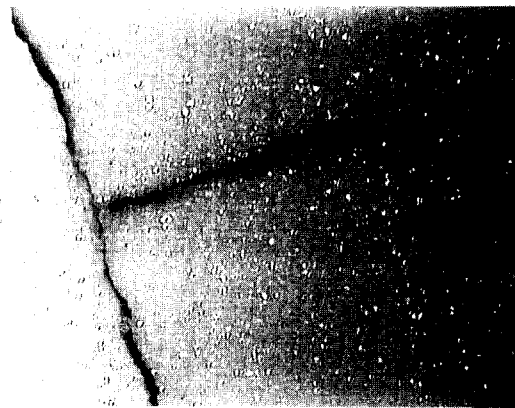
Aluminum oxide 분말에 대하여 무게비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가하고 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 각각 4개씩 성형하여 전기로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 1450°C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편 중 7wt%의 titanium oxide 분말을 첨가한 alumina matrix의 소결체의 표면과 7wt%의 titanium oxide 분말을 첨가한 alumina matrix의 소결체의 광학현미경 촬영 결과를 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. 7wt%를 기준으로 9wt%와 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가한 alumina matrix의 소결체는 표면의 균열이 뚜렷하게 관찰되었고 반면 7wt%이하로 Titanium Oxide 분말을 첨가한 alumina matrix의 소결체는 표면의 균열이 발견되지 않았다. 이러한 광학현미경의 표면균열은 첨가된 titanium oxide 분말이 열처리 과정 중 aluminum titanate (Al₂TiO₅)로 결정상이 변함에 따라서 alumina matrix의 상대적으로 높은 열팽창성과 aluminum titanate의 상대적으로 낮은 열팽창성으로 인한 열팽창의 급격한 차이로 인하여 표면 균열이 발생된 것으로 생각된다.⁶⁾ 즉, aluminum oxide 분말을 기준으로하여 무게비로 7wt%의 titanium oxide 분말의 첨가량이 alumina 소결체의 표면 균열이 거시적으로 나타나지 않는 임계 첨가량인 것으로 생각된다.

3.2 XRD 측정

Aluminum oxide 분말에 대하여 무게 비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가하고 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 각각 성형하여 전기로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 1450°C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편을 미소절단기로 절단하여 절단면을 미세연마



(a)



(b)

Fig. 2. Optical micrographs of the surfaces of specimens. (a) 93wt% Al₂O₃ + 7wt% TiO₂ (b) 91wt% Al₂O₃ + 9wt% TiO₂

한 후 건조기를 이용하여 100°C에서 12시간 건조한 시편을 Cu target를 사용하여 10~60° 범위로 하여 XRD 측정을 하였다. 모든 시편에서 alumina (Al₂O₃)와 aluminum titanate (Al₂TiO₅)의 결정피크를 확인할 수 있었고 titanium oxide 분말의 첨가량이 증가할수록 aluminum titanate의 결정피크의 수가 상대적으로 많이 확인되었고 intensity도 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이상과 같은 결과를 Fig. 3에 도식화하였다.

3.3 부피비중 및 기공률 측정

Aluminum oxide 분말에 대하여 무게비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가하고 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 각각 10mm×50mm 크기로 성형하여 전기로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 1450°C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편을 미소절단기를 이용하여 10mm×10mm의 크기로 절단하여 각각 4개의 시편을 준비한 후 아르키메데스법을 이용하여 부피비중 및 기공률을 측정하였다. Titanium oxide 분말의 첨가량이 증가할수록 부피비중은 감소하는 경향을 보였으며 부피비중의 분포값은 평균 3.26~2.90g/cm³의 값을 나타내었다. 또한

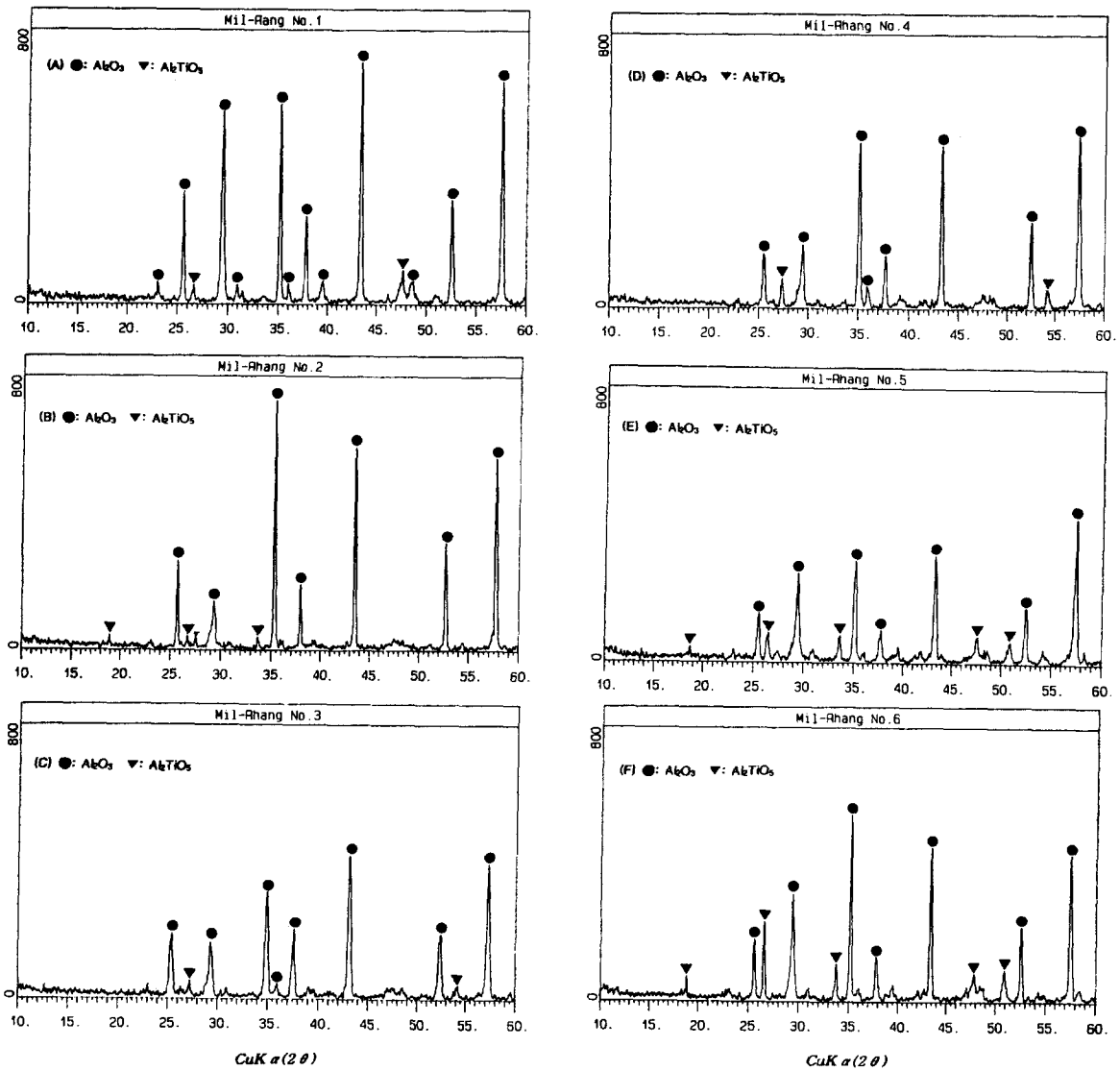


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the alumina ceramics. (a) 1wt% TiO₂ addition (b) 3wt% TiO₂ addition (c) 5wt% TiO₂ addition (d) 7wt% TiO₂ addition (e) 9wt% TiO₂ addition (f) 11wt% TiO₂ addition

기공율은 평균 14.6-19.7%를 나타내었고 titanium oxide 분말을 7wt%까지 첨가할 경우에는 감소하는 경향을 나타내었으며 9wt% 이상을 첨가할 경우에는 오히려 기공율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 기공율의 변화가 titanium oxide 분말의 첨가량이 7wt%를 기준으로 감소하고 증가하는 경향은 titanium oxide 분말의 첨가량이 9wt% 이상인 alumina matrix 소결체에서의 표면 균열에 기인한 것으로 사료되며 titanium oxide 분말의 첨가량이 증가할수록 aluminum titanate의 양적 증가에 원인이 되어 열팽창성이 증가함에 따라 열팽창계수의 이방성에 의한 균열에 기인하는 것으로 사료된다.^{4,5)}

이상과 같은 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

3.4 압축강도 및 곡강도 측정

Aluminum oxide 분말에 대하여 무게비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가하고 전식 불밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여

250kg/cm²의 성형압으로 각각 10mm×50mm 크기로 성형하여 전기로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 1450°C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편을 각각 4개씩 준비한 후 Instron(U.S.A)을 이용하여 압축강도와 곡강도를 측정하였다. 압축강도 측정된 결과 평균 13510-47691MPa의 분포를 나타내었고 1~5wt%의 titanium oxide 분말을 첨가할 경우 첨가량이 증가할수록 파괴강도(Modulus)은 증가하는 경향을 나타냈으며 7wt%이상의 titanium oxide 분말을 첨가할 경우 첨가량이 증가할수록 파괴강도(Modulus)은 감소하는 경향을 나타내었다. 3점 곡강도를 측정된 결과 최대응력 값(Stress at Yield)은 평균 92.6-24.2MPa의 분포를 나타내었고 titanium oxide 분말의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향성은 9wt%이상의 titanium oxide의 분말을 첨가할 경우에 열팽창 계수의 이방성에 의한 미세균열이 발생하여 기계적 강도를 낮추는 요인으로 작용하는 것으로 사료된

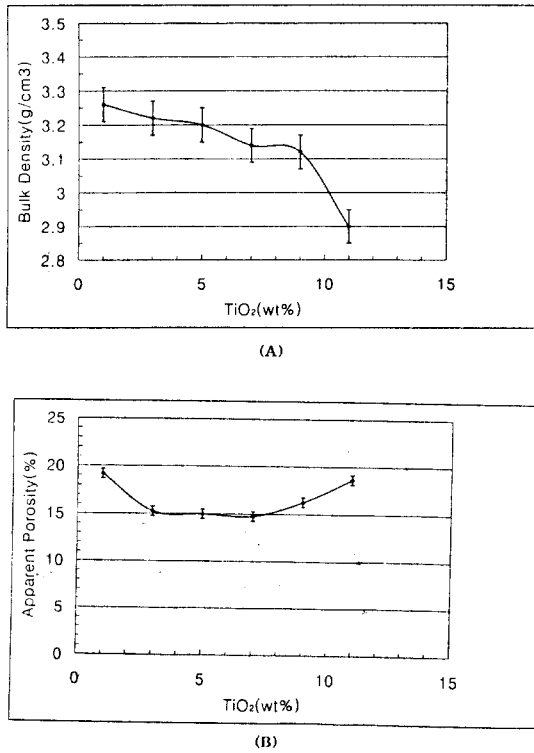


Fig. 4. The results of bulk density(A) and porosity(B) test of the alumina ceramics with addition of TiO₂ component.

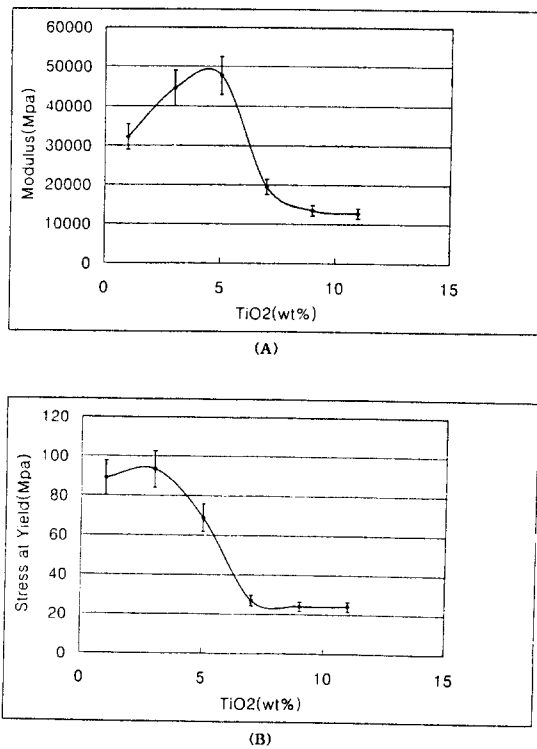


Fig. 5. The results of compression(A) and bending test(B) of the alumina ceramics with addition of TiO₂ component.

다.^{4,5)} 이상과 같은 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

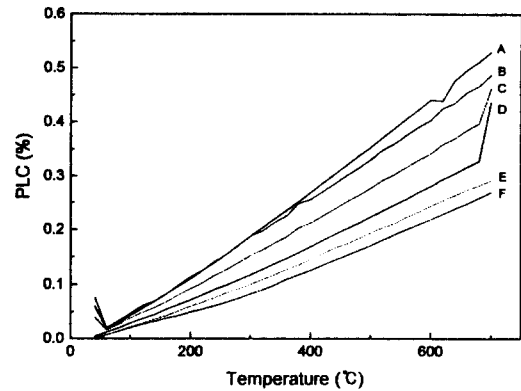


Fig. 6. Thermal coefficient of the alumina ceramics with addition of TiO₂ component. (A) 1wt% TiO₂ addition (B) 3wt% TiO₂ addition (C) 5wt% TiO₂ addition (D) 7wt% TiO₂ addition (E) 9wt% TiO₂ addition (F) 11wt% TiO₂ addition

3.5 열팽창을 측정

Aluminum oxide 분말에 대하여 무게 비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 titanium oxide 분말을 첨가하고 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 성형하여 전기로를 이용하여 5 °C/min의 승온속도로 1450 °C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편을 길이 2.54cm로 절단한 후 Dilatometer을 이용하여 승온속도를 3 °C/min로 하여 700 °C까지 열팽창계수를 측정하였다. 측정결과 7.84~3.97×10⁻⁶을 나타내었으며 열팽창계수는 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 titanium oxide 분말의 첨가량이 증가할수록 열팽창계수가 낮은 aluminum titanate의 양적 증가가 원인인 것으로 사료된다. 이상과 같은 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

3.6 SEM 관찰

광학현미경 관찰 결과 표면균열이 발생하지 않은 1, 3, 5, 7wt%의 titanium oxide 분말을 첨가한 알루미나 세라믹스에 대하여 전자현미경을 관찰하였다. 먼저 각각의 혼합 분말을 건식 볼밀을 이용하여 12시간 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 250kg/cm²의 성형압으로 각각 10mm×50mm 크기로 성형하여 전기로를 이용하여 5 °C/min의 승온속도로 1450 °C에서 2시간 열처리한 후 로냉한 시편을 미소절단기를 이용하여 5mm×10mm의 크기로 절단한 후 레진을 이용하여 마운팅한 후 미세연마기를 이용하여 연마한 후 건조기에서 충분히 건조한 후 10% HF 수용액을 사용하여 1분간 2회 에칭한 후 세척하여 충분히 건조한 후 SEM으로 관찰하였다.(Fig. 7(A), (B),(C),(D),) 입자형태는 구형에 가까운 육각형의 모양을 나타내었고 입경은 titanium oxide의 양이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 나타내고 있으며 입계에 의해 형성되는 기공은 감소하며 크기도 감소하는 경향을 나타내고 있다.

4. 결 론

알루미나 분말에 무게비로 1, 3, 5, 7, 9, 11wt%의 tita-

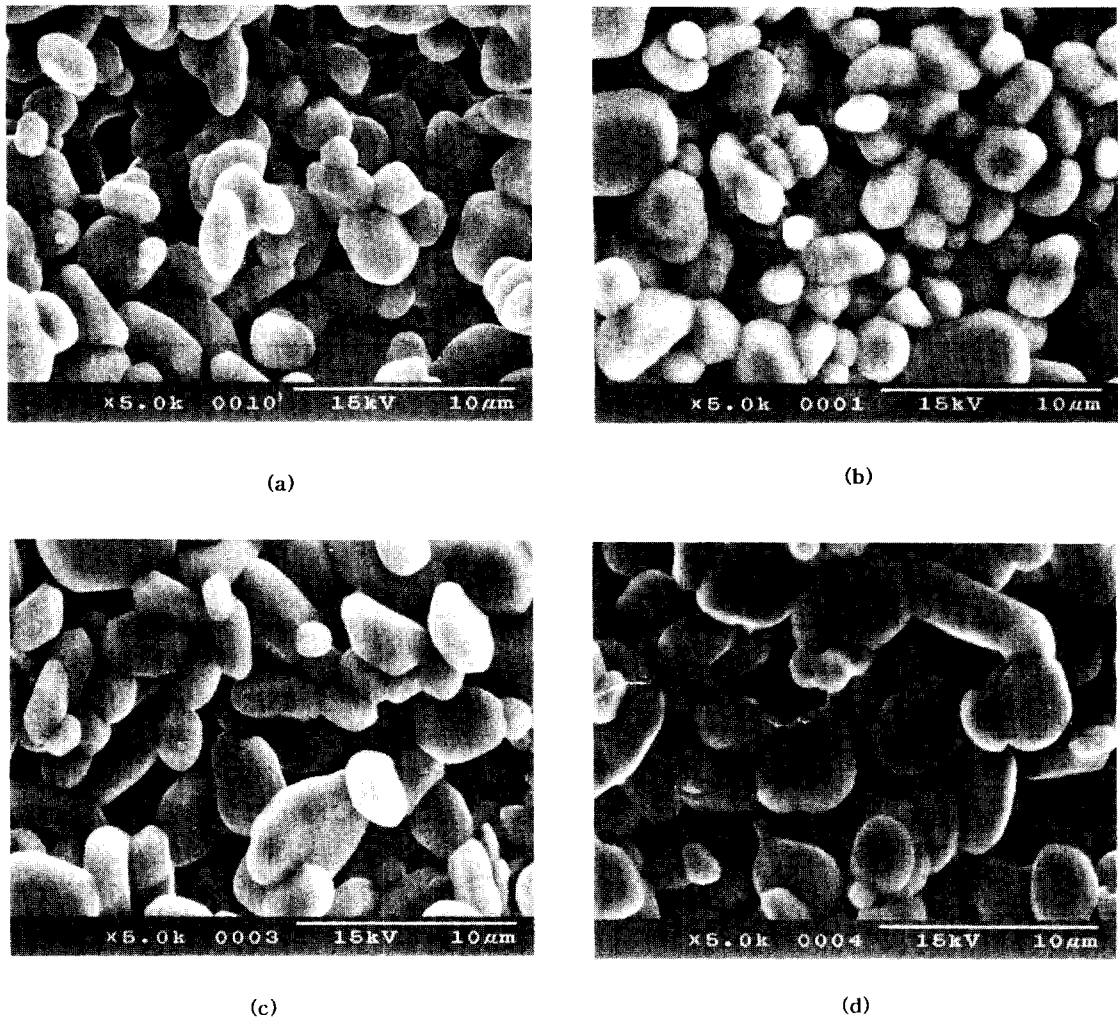


Fig. 7. SEM micrographs of the alumina ceramics with addition of TiO_2 component. (a) 1wt% TiO_2 addition (b) 3wt% TiO_2 addition (c) 5wt% TiO_2 addition (d) 7wt% TiO_2 addition

niium oxide 분말을 첨가하고 혼합한 후 가압성형기를 이용하여 성형한 후 1450°C 에서 2시간 열처리한 알루미나 소결체의 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 알루미나 소결체의 파괴비중과 기공율은 TiO_2 분말의 첨가량이 7wt%를 기준으로 감소하는 반면 그 이상을 첨가했을 때는 소결체의 미세균열로 인하여 오히려 증가하였다.
- 2) 알루미나 소결체의 파괴강도 (Modulus)는 TiO_2 분말의 첨가량이 7wt%를 기준으로 증가하는 반면 그 이상을 첨가했을 때는 소결체의 미세균열로 인하여 오히려 감소하였다.
- 3) 알루미나 소결체의 열팽창계수는 TiO_2 분말의 첨가량이 증가할수록 낮은 값을 나타내었다.
- 4) 이상과 같은 결과 알루미나 매트릭스의 TiO_2 첨가량은 5wt%가 적절하다.

감사의 글

본 연구 논문은 1998년 밀양대학교 산업과학 기술연구소의 지원을 받아 작성된 것입니다.

참고 문헌

1. R.D. Bagley, I.B. Cuter and D.L. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 136-41 (1970).
2. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, "Structure and Properties of Ceramics", Materials Science and Technology, vol.II, 528-530 (1994).
3. Hiroyuki Morishima, Zenzikato, Keizo Uematsu, Katsukazu Saito, Toyohiko Yano and Noboru Ootsuka, J. Mat. Sci. Letters, **6**, 389-390 (1987).
4. Yutaka Ohya, Kenya Hamano, and Zenbe Nakagawa, J. Am. Ceram. Soc., **70** (8), 184-186 (1987)
5. Fred J. Parker and Roy W. Rice, J. Am. Ceram. Soc., **72** (12), 2364-2366 (1989).
6. H. A. J. Thomas, and R. Stevens, Br. Ceram. Trans., **88**, 144-151 (1989).