

ZrO₂ 첨가에 따른 자기 애자의 기계적 강도 개선

최연규[†] · 송병기 · 안권옥 · 안응호* · 김상범* · 이동일*

(주) 고려애자 삼영중앙기술연구소

*한국전력공사 전력연구원

(2001년 2월 16일 접수; 2001년 5월 14일 승인)

Improvement of Mechanical Strength of Porcelain Insulator with ZrO₂ Addition

Yeon-Gyu Choi[†], Byoung-Ki Song, Kwun-Ok Ahn, Yong-Ho An*,

Sang-Beom Kim* and Dong-II Lee*

Korea Insulator Industrial Co., Ltd, Samyoung Technology Research Institute, Kyungnam 630-850, Korea

*Korea Electric Power Corporation, Korea Electric Power Research Institute, Taejon 305-380, Korea

(Received February 16, 2001; Accepted May 14, 2001)

초 록

장석, 석영, 점토와 17 wt% Al₂O₃를 함유한 알루미나질 자기 애자를 제조하였다. 분말을 ball milling으로 6시간 분쇄하였으며 성형체를 압출법으로 제조한 후 터널가마에서 1300°C, 50분 동안 소결하였다. 터널가마에서 소결한 시편의 소결밀도는 이론밀도의 97%에 도달하였고 3점 꺾임강도는 1658 kgf/cm²이었으며 ICL(indentation crack length) 방법으로 측정된 파괴인성은 2.3 MPa · m^{1/2}이었다. 기계적 성질을 향상시키기 위하여 ZrO₂를 첨가하여 15 wt% Al₂O₃-2 wt% ZrO₂와 12 wt% Al₂O₃-5 wt% ZrO₂를 복합체를 제조하였다. ZrO₂를 첨가한 시편의 꺾임강도는 1740 kgf/cm²이고 파괴인성은 2.4 MPa · m^{1/2}로 약 10% 기계적 성질이 향상되었다.

ABSTRACT

The porcelain insulators were fabricated with various raw materials such as feldspar, quartz, clay and 17 wt% alumina. Green compacts were made by the extrusion after powders ball milling for 6 h and were sintered at 1300°C for 50 min in the tunnel kiln. All of the specimens were densified 97% of the theoretical density. The 3-point flexural strength was 1658 kgf/cm² and the fracture toughness measured by the ICL (indentation crack length) was 2.3 MPa · m^{1/2}. To improve mechanical property, the composites of 15 wt% Al₂O₃-2 wt% ZrO₂ and 12 wt% Al₂O₃-5 wt% ZrO₂ have been fabricated. The flexural strength and the fracture toughness of sintered parts were 1740 kgf/cm² and 2.4 MPa · m^{1/2}, respectively. Therefore the mechanical properties of specimen contained ZrO₂ were improved about 10%.

Key words : Alumina porcelain, Insulator, Al₂O₃-ZrO₂ composite, Flexural strength, Fracture toughness, Indentation crack length

1. 서 론

현재 고압 전력용 절연물로 사용하는 자기 애자(porcelain insulator)는 제조 원료에 따라 장석질 애자, cristobalite질 애자, 알루미나질 애자로 구분될 수 있다. 애자 제조의 초기 제품으로 가장 많이 사용되었던 장석질 애자는 장석, 점토, 규석(silica flint)으로 구성되어지며 보통 1200~1250°C에서 소결한다.¹⁾ 이미 알려진 바와 같이 장석질 애자는 규석을 함유하고 있기 때문에 시유굽힘 강도는 600~1000 kgf/cm²으로 기계적 강도가 매우 낮다. Cristobalite질 애자는 높은 소성온도(1250~1300°C)로 인하여 석영상이 cristobalite로

상이 전이되어 cristobalite 결정상을 15~40% 함유하고 있으며 그 외에도 mullite와 미량의 석영상으로 구성되어 있다. 그러므로 시유굽힘 강도는 1000~1400 kgf/cm²로 석영질 애자의 기계적 강도 보다 높다.²⁻⁵⁾ 그러나 열팽창율이 높고 220°C 부근에 cristobalite에 의한 팽창의 굴곡점이 있으므로 열충격에 대한 저항이 낮은 단점이 있다. 알루미나질 애자는 장석질 애자의 기계적 강도를 높이기 위하여 기본 소지에 알루미나를 10~40% 첨가하여 제조하고 있으며, 이 자기의 시유굽힘 강도는 1200~1700 kgf/cm² 정도로 장석질 자기의 굽힘강도보다 약 두 배 향상되었다.⁶⁻⁹⁾ 장석질 자기의 기계적 강도보다 알루미나질 자기의 기계적 강도가 높은 원인은 알루미나 결정이 가진 높은 탄성률과 고유강도 때문이다. 따라서 알루미나의 함유량이 많고, 석영이 적을수록

[†]Corresponding author : ygchoi@kri-sy.com

강도는 높다.

오늘날 산업의 발전은 전기에너지의 급격한 수요를 증가시켰고 이러한 전력수요 증가를 대처하기 위해 154 kV, 345 kV인 송전전압을 765 kV로의 송압송전이 진행되고 있으며 일부가 현재 시험운영 중이다. 이와 같은 송전전압의 상승은 전력선의 도체수(2,4도체→6도체)를 증가시켰고, 이로 인해 전선의 무게가 증가하였으므로 보다 더 높은 기계적 성질을 가진 애자를 요구하고 있다.

알루미나를 30-50 wt% 함유한 기존의 알루미나질 애자의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 Zivanovic⁶⁾이 tufa, talc, TiO₂, MnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ 등을 첨가하여 조사한 결과 0.5 wt% ZrO₂를 함유한 애자소지의 시유굽힘 강도가 1744 kgf/cm²로 가장 우수한 값을 나타냈다. Blodgett⁸⁾와 Harada⁹⁾은 알루미나를 65 wt% 첨가하여 무유굽힘 강도가 1478~2230 kgf/cm²인 자기를 제조하였다.

본 연구에서는 17 wt% 알루미나를 함유한 기존의 알루미나질 애자의 기계적 특성을 향상시키기 위해서 ZrO₂를 첨가하여 시편을 제조하였고, ZrO₂가 애자소지의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 밀도, 꺾임강도, 경도, 파괴인성등을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료와 성형체 제조 및 소결체 제조

본 연구에서는 국내 애자 회사에서 사용하고 있는 도석, 장석, 점토(Kyoritsu Ceramic, Japan), 알루미나(Nippon Light metal, Japan) 및 지르코니아(MZY-3, 미래소재, Korea)로 구성된 원료로부터 자기 애자 소지를 제조하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 소지의 배합비율을 나타낸 것이다. 각 소지는 배합비율에 따라 원료를 칭량한 후 6시간 ball milling 하였다. Ball milling한 슬러리를 탈철과 filter press한 후 압출 성형기(extrusion)로 시편을 제작하였다. 이 성형체를 60°C 오븐에서 24시간 건조한 후 1300°C, 50분 동안 터널가마에서 소결하였다. 소지의 화학성분과 결정상을 분석하기 위해 ball milling한 슬러리를 오븐에서 건조시킨 후 50 mesh로 과립화한 분말을 사용하였다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1. 입자크기 분석

분쇄한 분말의 입자크기는 레이저를 이용한 입도분석기

Table 1. Mixing Rate of Specimens

Specimen	Pottery Stone	Feldspar	Kaoline	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
K-1	22 wt%	21 wt%	40 wt%	17 wt%	-
K-2	22 wt%	21 wt%	40 wt%	15 wt%	2 wt%
K-3	22 wt%	21 wt%	40 wt%	12 wt%	5 wt%

mastersizer(Malvern, England)로 측정하였다. 입자크기를 측정하기 위해 슬러리를 정전기적으로 안정화(electrostatic stable suspension)시켰으며 각각 2~3 wt%의 슬러리를 사용하였다.

2.2.2. X-선 회절분석

혼합 분쇄된 소지를 1300°C에서 열처리한 후 각 소지에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(X'Pert, Philips, Netherlands)로 CuK α , 40 kV-30 mA, Scan speed 3°/min 조건하에서 회절각(2 θ) 10~70° 범위에서 분석하였다.

2.2.3. 기계적 특성 측정

소결밀도는 ASTM C20에 따라 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였다. 꺾임강도를 측정하기 위해 직경 15 mm, 길이 150 mm인 MOR-bar 시편을 제작하였고 꺾임강도 시험기 AFG-250N (Mecmesin, England)를 이용하여 3점 꺾임강도를 측정하였다. 이 때의 크로스헤드의 속도는 0.1 mm/min이고 사용한 시편은 각각 15개였다. 경도 및 파괴인성을 측정하기 위해 15, 9, 6, 3, 1 μ m의 다이아몬드 페이스 트에서 차례로 경면 연마하였다. 경도(H_v)는 vickers 경도계(Mitutoyo, Japan)를 이용하여 하중 10 kgf, 유지시간 10 sec에서 생긴 압흔으로 측정하였고, 파괴인성(K_{IC})은 압자압입법(ICL, Indentation Crack Length)⁹⁾(136° Vickers indenter, Mitutoyo, Japan)으로 측정하였다. 이 때 하중은 10 kgf, 유지 시간은 10 sec로 하였다. 탄성률은 Puls-Echo 방법에 의한 측정기(RAM 5000, RITEC, U.S.A)로 longitudinal(C)과 transversal(C)의 파장을 측정해 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$E = G \times \frac{3 - 4 \times \left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2}{1 - \left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2} \quad (1)$$

$$G = \rho \times C_t^2 \quad (2)$$

G : shear modulus, ρ : density

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발분말의 특성

애자를 제조하기 위한 분말의 입도는 파인세라믹과는 다르게 미립과 조립의 입자가 혼합된 monomodal 형태의 입도분포를 가지고 있는 것이 좋다. 애자 성형공정인 jigging법으로 성형하기 위해서는 성형조건에 맞는 입도분포 즉 sub μ m~수십 μ m 범위내의 입도를 가져야 한다. 따라서 성형 가능한 입도분포를 갖도록 K-1, K-2, K-3 소지를 6시간 ball milling하였다. Fig. 1에 6시간 분쇄한 K-1, K-2, K-3 소지의 입도분포를 도시하였으며, 10 μ m 이하의 입자는 약 82%이었다. 따라서 이 입도분포는 습식 성형법인 jiggging

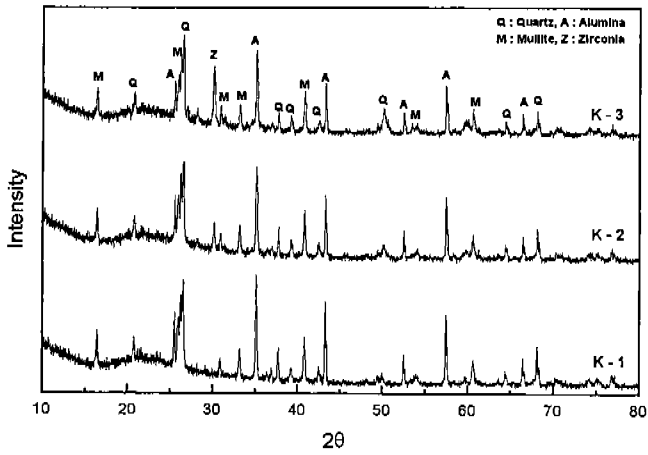


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of K-1, K-2 and K-3 specimens sintered at 1300°C for 50 min in tunnel kiln.

높은 밀도를 나타내었다. 즉 건식방법으로 성형체를 제조할 때 발생할 수 있는 입자들의 응집(agglomerate)을 습식방법에서는 슬러리를 안정화시킴으로서 분말의 응집을 제거할 뿐 아니라 분말이 잘 분산되어 성형체의 밀도를 높일 수 있었다. 온도에 따른 밀도 변화를 관찰하기 위해 K-1의 성형

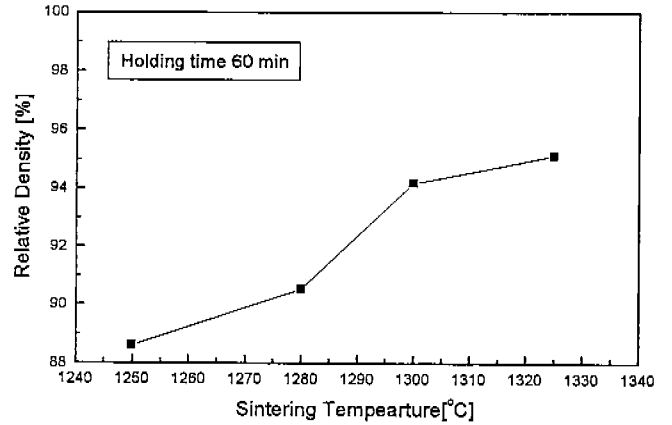


Fig. 4. Effect of sintering temperature on relative density for K-1 specimen.

체를 1250~1325°C, 60분동안 전기로에서 소성하였으며, 소결한 시편의 상대밀도는 gas pycnometer를 이용하여 측정된 이론밀도로 계산하였다. Fig. 4는 소성온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. 소성온도가 높을수록 소결밀도는 증가하였으며, 1325°C에서 소결밀도가 이론밀도의 약 96%에 도달하였다.

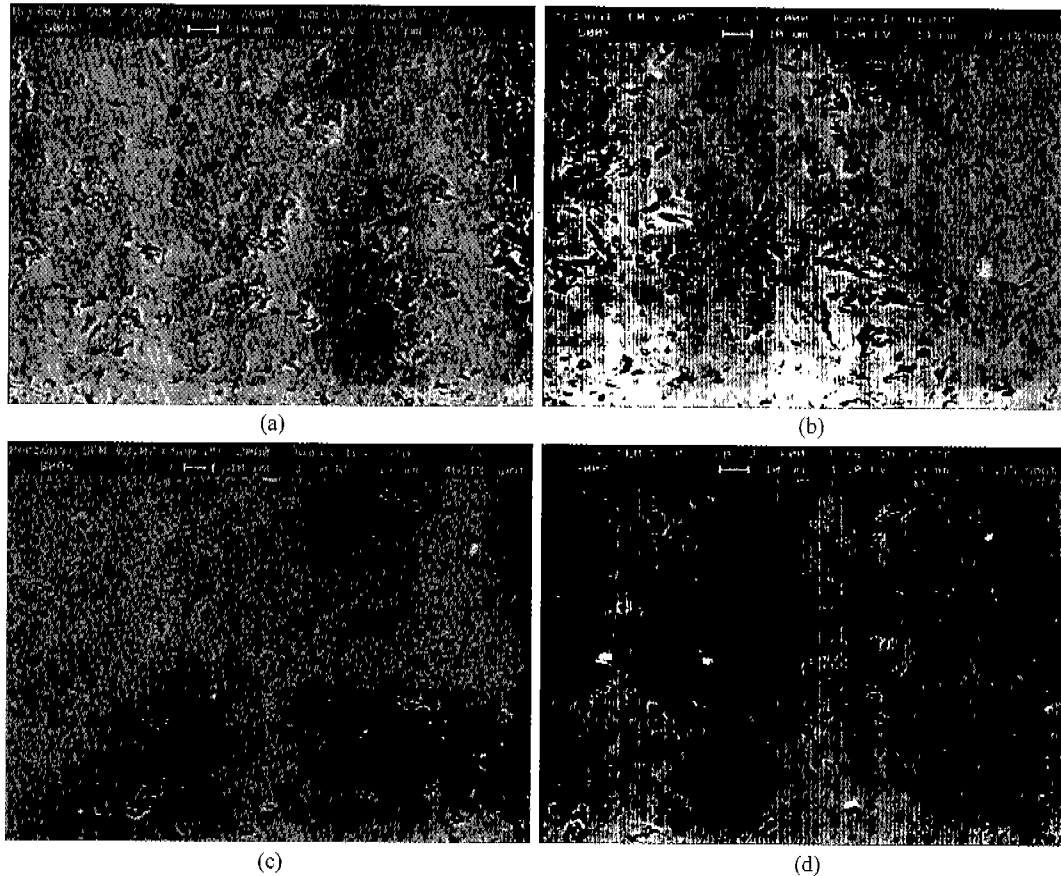


Fig. 5. SEM photographs of K-1 porcelain sintered at (a) 1250°C, (b) 1280°C, (c) 1300°C and (d) 1325°C for 60 min in electronic furnace.

기공의 형태와 분포를 조사하기 위해 각 온도별로 소결한 시편을 미세연마 후 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 1300°C 이하의 온도에서 소성한 소결체의 미세구조는 Kobayashi등¹³⁾이 보고한 것처럼 낮은 소결온도 때문에 약 15~20%의 기공을 나타내고 있으며 각 기공들이 서로 연결된 개기공의 형태를 보여주고 있다. 그러나 소성온도가 증가할수록 개기공들이 폐기공으로 변화되어 기공율이 감소하였고, 1300°C 이상의 온도에서 소결한 시편은 폐기공으로만 구성된 치밀한 조직을 나타내고 있다. 즉 소결성이 증진됨을 알 수 있다.

1300°C, 60분동안 전기로에서 소결한 시편의 소결밀도가 95%TD 이상으로 가장 치밀한 미세조직을 나타내었으므로

애자 제품을 직접 생산하는 터널가마에서 K-1, K-2와 K-3 소지로 제조한 성형체를 1300°C에서 50분 동안 소결하였다. Archimedes 방법으로 계산한 소결체의 상대밀도는 Table 3에 나타낸 것과 같이 모두 97%TD 이상의 높은 밀도를 나타내었으며 ZrO₂의 함유량과 관계없이 소결밀도는 거의 일정한 값을 보여주었다. 전기로에서 실행한 소결조건은 산화분위기로 heating rate와 cooling rate가 각각 5°C/min, 10°C/min이었지만, 터널가마에서 실행한 소결조건은 CO 환원분위기로 heating rate와 cooling rate가 각각 1°C/min으로 소결을 하였기 때문에 산화분위기에서 소결한 밀도보다 환원분위기에서 소결한 밀도가 약 2% 더 높게 나타났다. Fig. 6은 1300°C, 50분 동안 터널가마에서 소결한 시편의 표면

Table 3. Flexural Strength, Fracture Toughness, Vickers Hardness, Sintered Density of Specimens after Sintering at 1300 for 50 min in the Tunnel Kiln

Specimen	Absolute Density [g/cm ³]	Relative Density [%]	Flexural Strength [kg/cm ³]	Young's Modulus [GPa]	Vickers Hardness [GPa]	Fracture Toughness [MPa m ^{1/2}]
K-1	2.58	97.7	1658	102	27.5	2.3
K-2	2.58	97.7	1740	98	29.2	2.3
K-3	2.61	98.1	1670	98	27.8	2.4

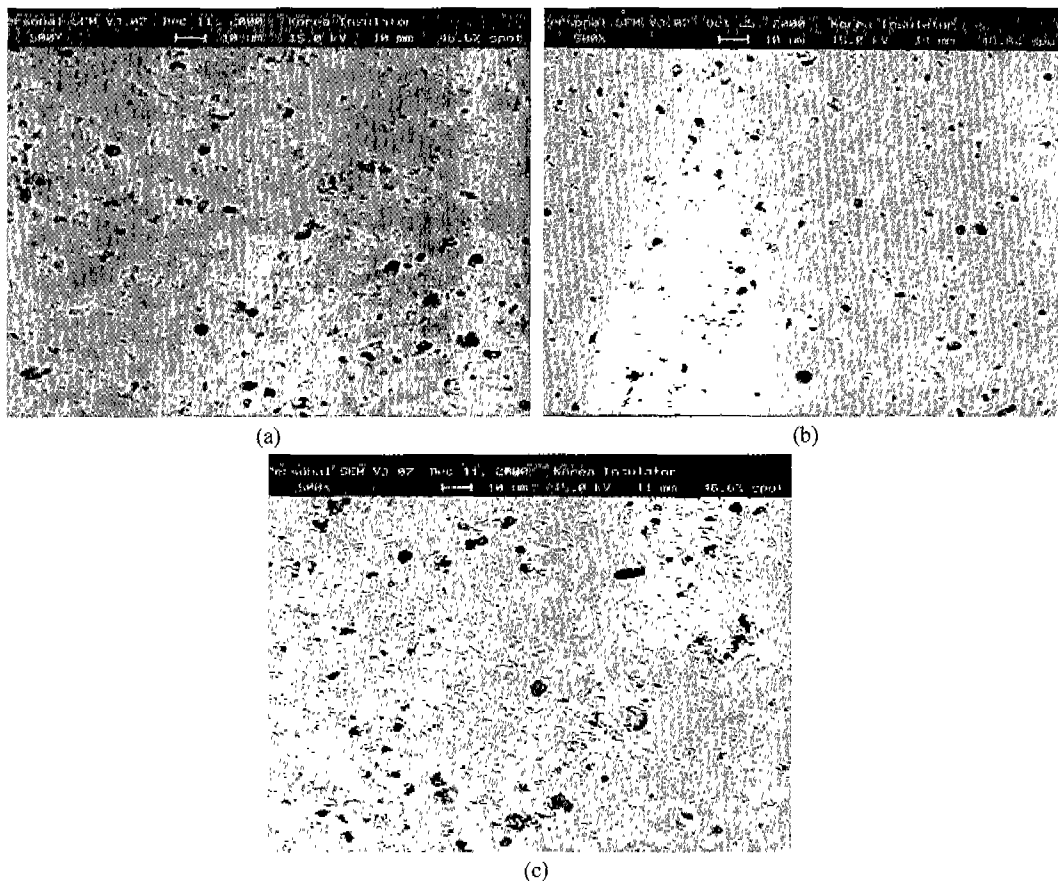


Fig. 6. SEM photographs of porcelain sintered at 1300°C for 50 min in tunnel kiln. (a) 17 wt% Al₂O₃ contained porcelain, (b) 15 wt% Al₂O₃-2 wt% ZrO₂ contained porcelain and (c) 12 wt% Al₂O₃-5 wt% ZrO₂ contained porcelain.

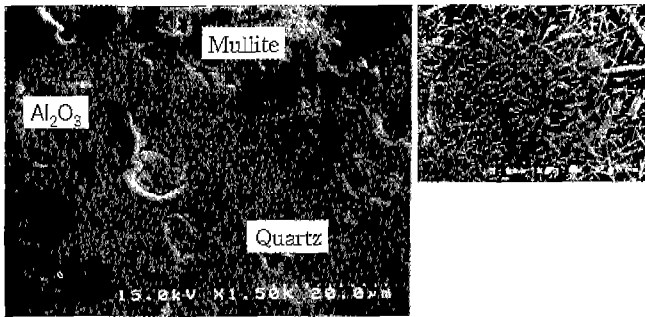


Fig. 7. SEM photograph of 15 wt% Al₂O₃-2 wt% ZrO₂ contained porcelain sintered at 1300°C for 50 min in tunnel kiln.

을 미세연마 후 주사전자현미경으로 기공의 분포를 관찰한 것이고, Fig. 7은 10% HF 용액으로 5분 에칭한 후 미세조직을 조사한 것이다. X-선 회절 분석 실험 결과에서 나타난 것처럼 침상구조인 mullite, 다각형인 quartz와 알루미나 결정상 및 매트릭스인 비정질 유리상을 Fig. 7에서 볼 수 있다. 그러나 첨가한 소량의 지르코니아는 관찰하기가 어려웠다. 일반적으로 자기에 존재하는 kaolinite로부터 생성된 mullite는 대부분 침상형태를 나타내며 quartz와 알루미나는 다각형 형태를 나타낸다.^{14,15} 터널가마에서 소결한 K-1, K-2, K-3 시편의 기계적 성질을 Table 3에 요약하였다. ZrO₂가 첨가되지 않은 K-1 시편의 무유취임 강도는 1658 kgf/cm²이었고, 2 wt% ZrO₂를 첨가한 K-2의 무유취임 강도는 1740 kgf/cm²으로 ZrO₂가 첨가되지 않은 시편의 무유취임 강도보다 약 10% 증가하였다. 일반적으로 실행하고 있는 산화분위기에서 소결한 알루미나질 애자의 시유취임 강도(1200~1700 kgf/cm², 10~40 wt% Al₂O₃ 함유⁶)보다 환원분위기에서 소결한 애자의 취임강도가 매우 높게 나타났고 또한 ZrO₂를 첨가함으로써 알루미나질 애자(K-1)의 기계적 성질을 더 향상시킬 수 있었다. ZrO₂ 첨가에 따른 기계적 성질의 향상은 mullite/ZrO₂ 복합체에 의한 조직의 치밀화와 서로 다른 열팽창계수를 갖는 mullite(5.3×10⁻⁶/°C), Al₂O₃(8.3×10⁻⁶/°C)와 ZrO₂(10.0×10⁻⁶/°C)의 입계에 생성되는 잔류응력 때문이라 생각된다.¹⁶⁻¹⁹

4. 결 론

장석, 도석, 점토에 17 wt% Al₂O₃을 첨가하여 알루미나질 애자를 제조한 후 기계적 성질을 조사하였다. 소결밀도는 이론밀도의 97%에 도달하였고 취임강도는 1658 kgf/cm²이고 파괴인성은 2.3 MPa·m^{1/2}으로 장석질 애자의 기계적 성질(취임강도 600~1000 kgf/cm², 파괴인성 1.4 MPa·m^{1/2})보다 우수한 기계적 특성을 나타냈다. 또한 알루미나질 자기 애자의 기계적 성질을 더 향상시키고자 ZrO₂를 첨가하여 15 wt% Al₂O₃-2 wt% ZrO₂(K-2)와 12 wt% Al₂O₃-5 wt%

ZrO₂(K-3)의 시편을 제조하여 1300°C, 50분 동안 터널가마에서 CO 환원분위기에서 소결하였다. ZrO₂를 ~5 wt%까지 첨가한 시편은 순수한 알루미나질 자기 애자 보다 높은 소결밀도인 2.61 g/cm³ (98.1%TD)에 도달하여 더 치밀한 미세구조를 나타냈다. 애자를 제조하는데 사용한 kaolinite가 소결중에 mullite를 생성하고 첨가한 ZrO₂와 반응하여 mullite/Al₂O₃/ZrO₂ 복합체를 형성함으로써 ZrO₂가 미첨가된 시편 보다 미세조직이 더 치밀화되었으며 취임강도(1740 kgf/cm²)와 파괴인성(2.4 MPa·m^{1/2})이 향상되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 애자의 기계적 성질은 Al₂O₃ 40 wt%와 ZrO₂ 0.5 wt%⁵)를 함유하고 있는 애자의 기계적 성질과 동일한 우수한 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한전 중소기업지원 협력연구개발사업(협약번호 : 제00중기2호) 지원에 의하여 수행되었고, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain-raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 3-20 (1990).
2. K. Hamano, Z. Nakagawa and M. Hasegawa, "Improvement of Mechanical Strength of Porcelain Bodies by Grinding of Raw Materials," *J. Ceram. Soc. Jpn.(in Jpn)*, **100**(8), 1066-1069 (1992).
3. J. E. Schroeder, "Inexpensive High Strength Electrical Porcelain," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(10), 526 (1978).
4. L. Mattyasovszky-Zsolnay, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(9), 299-306 (1957).
5. 오경영, 이준근, 장성도, "애자의 Toughness," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**(3), 229-235 (1982).
6. B. Zivanovic, S. Isakovski, M. Aleksic, N. Hajdukovic, J. Cinkler and J. Ranogajec, "Electroporzellan Mit Sehr Guten Mechanischen Eigenschaften," *Keram. Zeitschrift*, **32**(7), 367-369 (1980).
7. S. K. Khandelwal and R. L. Cook, "Effect of Alumina Additions on Crystalline Constituents and Fired Properties of Electrical Porcelains," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(5), 522-526 (1970).
8. W. E. Blodgett, "High Strength Alumina Porcelains," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **40**(2), 74-77 (1961).
9. R. Harada, N. Sugiyama and H. Ishida, "Al₂O₃-strengthened Feldspathic Porcelain Bodies : Effect of the Amount and Particle Size of Alumina," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17**(11), 88-98 (1996).
10. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Cracks-to-indent Ratio," *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
11. J. F. Duncan and K. J. D. Mackenzie, "Kinetics and Mech-

- anism of High-temperature Reaction of Kaolinite Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(2), 74-77 (1969).
12. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-mullite Reaction Series," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 170-173 (1978).
 13. Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi and E. Kato, "Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelains for Tableware," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1801-1806 (1992).
 14. K. H. Schiller, "Reaction between Mullite and Glassy Phase in Porcelains," *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **63**, 102-107 (1964).
 15. H. Shin, C. S. Kim and S. N. Chang, "Mullitization from a Multicomponent Oxide System in the Temperature Range 1200~1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(5), 1237-1240 (2000).
 16. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Properties of Zirconia-toughened Mullite Synthesized by the Sol-gel Method," pp. 553-566 in *Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*. Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998.
 17. H. Shiga, M. G. M. U. Ismail and K. Katayama, "Sintering of ZrO₂ Toughened Mullite Ceramics and Its Microstructure," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(6), 782-786 (1991).
 18. 김세훈, 김인섭, 이병하, "Gel Coating법에 의한 Kaolin으로부터 Mullite-Zirconia 복합체의 합성," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(5), 497-504 (2000).
 19. 손영권, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, "침투된 지르코니아-물라이트 복합체의 미세구조 및 기계적 성질," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(2), 174-180 (2000).