

습식법에 의한 Al_2O_3 - TiO_2 복합체의 합성 및 특성연구 I. Al_2O_3 - TiO_2 복합체의 기계적 특성(2)

류 수 착[†]

밀양대학교 재료공학과

(2001년 9월 19일 접수; 2001년 12월 26일 승인)

Study on Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Composites by Wet Method I. Mechanical Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Composites(2)

Su Chak Ryu[†]

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Received September 19, 2001; Accepted December 26, 2001)

초 록

습식법에 의하여 제조된 Al_2O_3 -1~11 wt% TiO_2 계 복합체를 1350°C, 1450°C에서 2시간 열처리 한 후 이에 대한 기계적 물성 변화 및 미세구조를 조사하였다. 그 결과, TiO_2 첨가량이 3 wt%였을 때의 복합체가 bulk density도 높고 기공율도 낮은 치밀한 미세구조를 이루었으며 이 때 young's modulus는 35.5 GPa, 곡강도값은 68.7 MPa로서 다른 TiO_2 첨가량에 비하여 우수한 물성을 나타내었다. TiO_2 첨가량이 증가할수록 많은 양의 aluminium titanate의 합성으로 인해 열팽창 계수는 낮은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Al_2O_3 composites powders with 1~11 wt% TiO_2 were prepared by wet method and sintered at 1350°C, 1450°C for 2 h. Mechanical properties and microstructural evolution were investigated in this study. Al_2O_3 -3 wt% TiO_2 composite were high bulk density of 2.37 g/cm³ and low apparent porosity of 6.3%. The composites containing of 3 wt% TiO_2 showed moderately high bending strength of 68.9 MPa and the young's modulus of 35.5 GPa. The composites with increasing TiO_2 contents exhibit reduced thermal expansion coefficient due to the formation of Al_2TiO_5 phase.

Key words : Al_2O_3 - TiO_2 composite, Mechanical property, Microstructure, Thermal expansion coefficient

1. 서 론

알루미나는 용점이 높고, 경도 및 기계적 강도가 높을 뿐만 아니라 내열성, 고온전기절연성이 우수하며 화학적 성질 또한 우수하기 때문에 구조용 재료로서 널리 사용되고 있다.¹⁾ 그러나, 고온 강도와 낮은 열충격 저항성 때문에 이를 보완하기 위하여 소량의 TiO_2 를 첨가함으로써 기계적, 열적 특성을 향상시킬 수가 있다.²⁾ 이와 같이 Al_2O_3 matrix에 TiO_2 를 첨가하여 1300°C 이상에서 열처리하는 동안 Al_2TiO_5 가 생성되는데, 이는 낮은 열팽창계수($1.0\sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)를 가지는 저열팽창 재료로 알려져 있으며 열충격 저항성이 매우 우수하다.³⁾

그러므로 많은 연구자들에 의해 고상법,⁴⁾ 액상법,⁵⁾ 기상 반응법⁶⁾등을 이용한 Al_2O_3 - TiO_2 복합체 제조에 관한 연구가 이루어졌으며 이러한 방법들 중에서 반응성이 좋은 미세

한 분말을 얻을 수 있는 액상법을 본 실험에 이용하였다. 그리고 기존의 액상법 중에서도 제조과정 및 실험조건이 까다로운 점을 고려하여 보다 간단한 방법으로 Al_2O_3 -1~11 wt% TiO_2 복합체를 제조하였다. 이 복합체를 성형하여 Al_2TiO_5 가 생성되는 1350°C와 1450°C의 비교적 낮은 온도에서 소결하여 이에 대한 기계적, 열적 특성변화를 조사하고 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험은 전보에서 보고한 것과 같이⁷⁾ 제조된 분말을 체가름 하여 10%의 농도를 갖는 PVA 수용액을 첨가한 후 400 kgf/cm²의 압력으로 일축가압 성형하여 10 mm × 50 mm 크기의 성형체를 제조하였다. 성형체는 전기로를 사용하여 승온속도 2°C/min로 가열하여 1350°C, 1450°C에서 각각 2시간 동안 소결하였다. 소결한 시편은 XRD(Rigaku Co. Japan)를 이용하여 결정상을 확인하였다. 기계적 특성을 확

[†]Corresponding author : scriu@arang.miryang.ac.kr

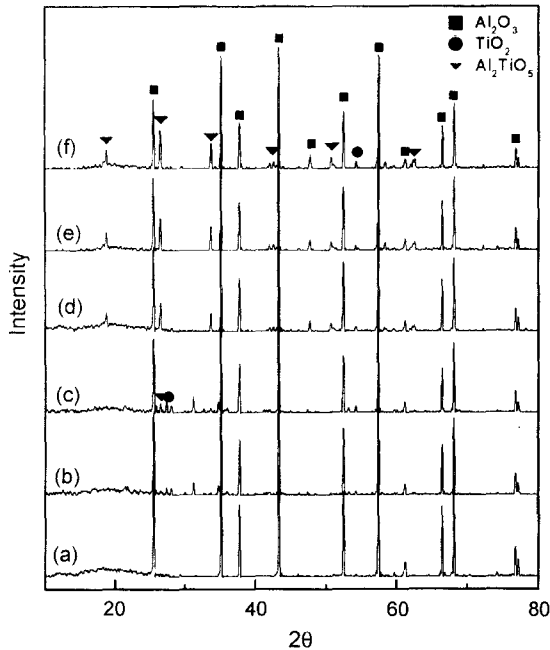


Fig. 1. XRD patterns of Al_2O_3 - TiO_2 composites sintered at 1450°C for 2 h.

(a) TiO_2 1 wt%, (b) TiO_2 3 wt%, (c) TiO_2 5 wt%,
(d) TiO_2 7 wt%, (e) TiO_2 9 wt%, (f) TiO_2 11 wt%.

인하기 위하여 만능시험기(Instron 사제, Model 8516, U.S.A)를 이용하여 압축강도와 3점 곡강도를 측정하였으며 Vickers 경도계(Future-Tech 사제, Fm-7, U.S.A)를 이용하여 경도값을 측정하였다. 소결체의 부피비중과 기공율, 흡수율은 아르키메데스법으로 측정하였다. 또한, dilatometer(Micromeritics, U.S.A)를 이용하여 열팽창 계수를 측정하였으며 SEM(Rigaku, Co, Japan)으로 소결체의 표면 및 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 측정

1450°C 에서 2시간 소결한 후의 시편을 미소절단기로 절단하여 그 절단면을 미세 연마하여 100°C 에서 건조하였다. 건조한 시편은 Cu target를 사용하여 10°C ~ 80°C 범위로 하여 XRD 측정을 하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 측정결과 시편의 주피크는 Al_2O_3 로 확인되었고 TiO_2 첨가량이 5 wt%일 때부터 미량의 Al_2TiO_5 결정피크를 확인할 수 있었으며 Al_2O_3 와 반응하지 않은 TiO_2 피크도 존재하였다. 또한 TiO_2 첨가량이 증가할수록 Al_2TiO_5 의 결정피크의 수가 상대적으로 많이 확인되었으며 intensity도 증가하였다.

3.2. 압축강도 및 곡강도 측정

습식법으로 제조된 Al_2O_3 - TiO_2 복합분체를 건조하여

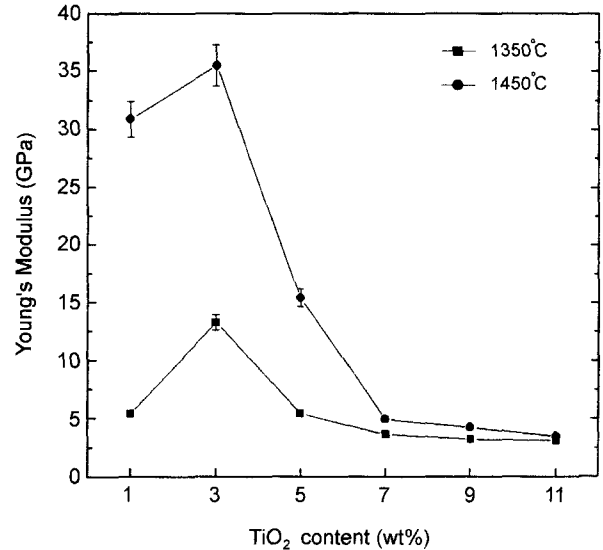


Fig. 2. Young's modulus of Al_2O_3 - TiO_2 composites sintered at 1350°C and 1450°C for 2 h.

700°C 에서 하소한 후 400 kgf/cm^2 의 압력으로 가압 성형하였다. Al_2TiO_5 의 형성 온도인 1350°C 와 1450°C 의 온도에서 소결한 Al_2O_3 - TiO_2 복합체 시편들의 young's modulus는 Fig. 2와 같다.⁸⁾ 1350°C 에서 2시간 소결한 시편의 modulus 값은 3~13 GPa로 나타났고, TiO_2 첨가량이 3 wt%인 경우에 강도값이 가장 높게 나타났으며, 그 이상 첨가시 young's modulus 값이 감소하는 경향을 보였다. 1450°C 에서 소결한 시편의 압축강도값은 3.5~35.5 GPa로 나타났고, 1350°C 에서 소결한 시편의 young's modulus 결과와 유사하게 3 wt% TiO_2 첨가시 강도값이 가장 높았으며 3 wt% 이상 첨가시 감소하였다. 3 wt%의 TiO_2 를 첨가한 시편이 강도가 높은 것은 다른 시편에 비하여 기공도 적고 치밀한 구조를 이루고 있는 Fig. 10(b)와 같이 미세구조 관찰의 결과와도 일치한다. 그 이상의 TiO_2 를 첨가한 시편은 TiO_2 가 Al_2O_3 와 반응하여 상이한 결정축을 갖고 있는 Al_2TiO_5 의 생성으로 인해 소성 후 냉각중에 발생하는 미세 균열이 강도저하의 원인이 되는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 4의 소결체의 표면관찰에서 볼 수 있듯이 TiO_2 를 7 wt% 첨가한 소결체의 표면에서는 균열이 관찰되지 않았으나 9 wt% TiO_2 를 첨가한 소결체의 표면에서는 균열이 뚜렷하게 관찰되었다. 7 wt%의 TiO_2 를 첨가한 소결체는 XRD상에서 Al_2TiO_5 가 생성되었으나 표면 균열이 거시적으로 나타나지 않은 것으로 사료된다.

1350°C 와 1450°C 에서 소결한 시편의 3점 곡강도 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3점 곡강도 측정결과 1350°C 에서 소결한 시편의 3점 곡강도값은 4.4~15.5 MPa로 나타났고 TiO_2 첨가량이 3 wt%인 경우에 3점 곡강도값이 15.5 MPa로서 가장 높았으며 그 이상 첨가시 감소하는 경향을

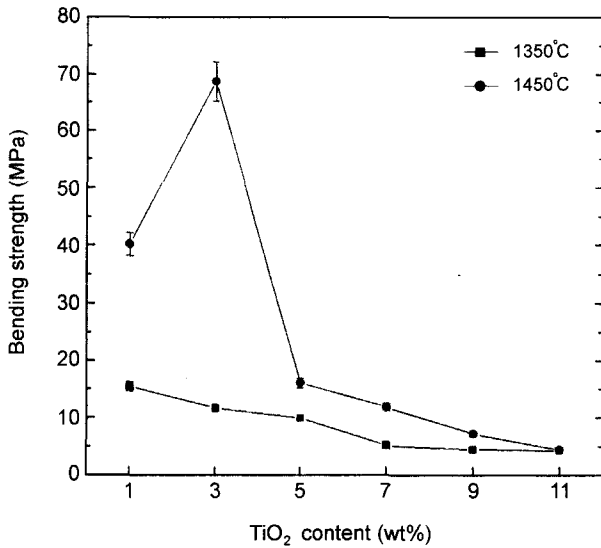


Fig. 3. Three point bending strength values of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1350°C and 1450°C for 2 h.

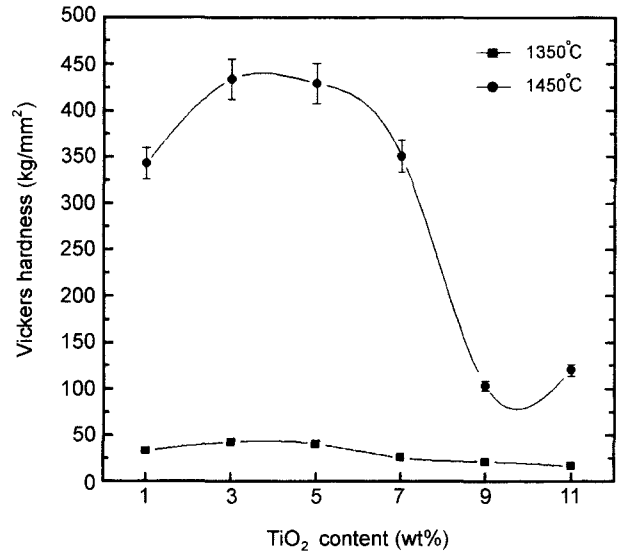


Fig. 5. Vickers hardness of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1350°C, 1450°C for 2 h.

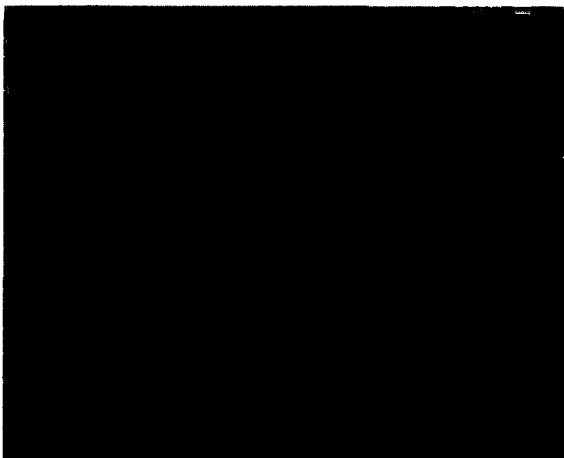
나타내었다. 1450°C에서 소결한 시편의 3점 곡강도값은 4.6 ~ 68.7 MPa로서 3 wt% TiO₂ 첨가시 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상 첨가시에는 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 합성된 Al₂TiO₅의 각기 다른 열팽창 축에 따른 상이한 열팽창에 의한 미세 균열로서 낮은 강도값을 나타낸다.

3.3. Vickers 경도 측정

각각의 소결 시편을 SiC 연마지 1000#과 1200#으로 표면을 연마한 후 Vickers Microhardness Tester(Future-Tech사제)를 사용하여 하중 50 gr, 200 gr, loading time 10초의 조건으로 압자 압입법에 의해 임의적으로 10회 반복 측정하여 그 평균값을 Vickers 경도값으로 하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 1350°C에서 소결한 시편의 경도값은 16.7 ~ 42.5 kg/mm²로서 대체적으로 낮았고 그 중 TiO₂ 첨가량이 3 wt%일 때가 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상 첨가시 경도값이 감소하였다. 그리고, 1450°C에서 소결한 시편의 경도값은 120 ~ 434 kg/mm²로 나타났고 TiO₂ 또한 첨가량이 3 wt%일 때 가장 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었는데 이는 미세조직 관찰의 결과와도 일치한다. 그 이상의 TiO₂가 첨가된 시편은 Al₂TiO₅의 생성으로 인해 경도에도 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.4. 부피비중 및 기공률 측정

Fig. 6은 아르키메데스법을 이용하여 Al₂TiO₅가 형성되기 시작하는 온도인 1350°C와 1450°C에서 소결한 시편들의 bulk density의 변화를 측정한 결과이다. 1350°C에서 소결한 시편의 bulk density는 1.81 ~ 2.24 g/cm³로서 나타났으며 TiO₂ 첨가량이 9 wt%까지 bulk density가 감소하는 경



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of the surfaces of specimens. (a) TiO₂ 7 wt% and (b) TiO₂ 9 wt%.

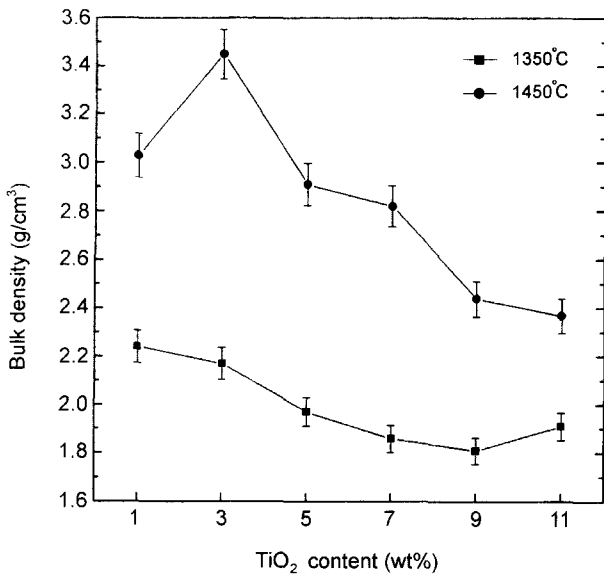


Fig. 6. Bulk density of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1350°C, 1450°C for 2 h.

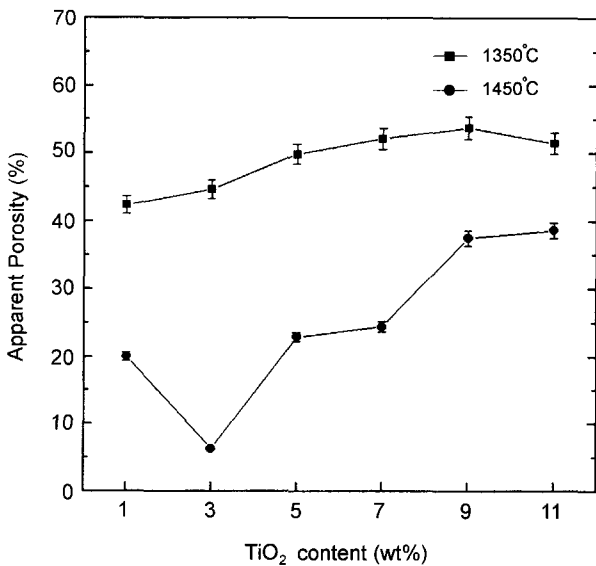


Fig. 7. Apparent porosity of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1350°C, 1450°C for 2 h.

향을 보였다. 1450°C에서 소결한 시편은 2.37~3.45 g/cm³의 bulk density값을 나타내었고 TiO₂ 첨가량이 3 wt%일 때 가장 높은 값을 보였으며 TiO₂량이 그 이상 첨가되었을 때는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 Al₂O₃ (3.98 g/cm³)에 TiO₂(4.25 g/cm³)를 첨가시 비교적 이론밀도가 낮은 Al₂TiO₅(3.10 g/cm³)의 생성으로 인하여 약 10% - 15%의 부피팽창이 일어나므로 이로 인하여 bulk density가 저하된다.

Fig. 7은 TiO₂ 첨가량에 따른 1350°C와 1450°C에서 소

결한 시편의 기공을 변화를 나타내었다. 1350°C에서 소결한 시편의 기공율은 평균 42.4~53.8%로서 대체적으로 높게 나타났으며 TiO₂ 첨가량이 9 wt%까지는 감소하는 경향을 보였다. 1450°C에서 소결한 시편의 기공율은 평균 6.3~38.7% 정도를 보였고 TiO₂ 첨가량 중에서 3 wt%일 때가 가장 낮은 값을 나타내었으며 5 wt%부터 기공율이 다시 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 TiO₂ 첨가량에 따라서 기공율의 변화를 가져오는 원인은 TiO₂ 첨가량이 3 wt%까지 Al₂O₃내에 최대로 고용되어 가장 최밀한 충전구조를 이루고 있기 때문이며 TiO₂ 첨가량이 5 wt%부터는 Al₂TiO₅가 생성되어 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 Al₂TiO₅양도 함께 증가함으로서 Al₂TiO₅가 가지고 있는 저열팽창성의 증가로 인해 발생하는 균열과 부피팽창에 의한 이유 때문으로 사료된다.⁹⁾

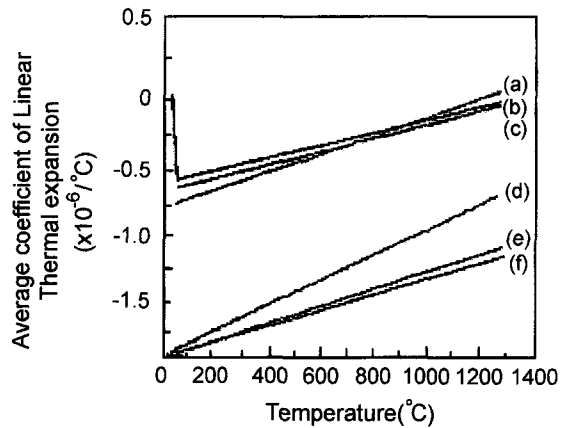


Fig. 8. Thermal expansion coefficient of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1350°C for 2 h.

(a) TiO₂ 1 wt%, (b) TiO₂ 3 wt%, (c) TiO₂ 5 wt%, (d) TiO₂ 7 wt%, (e) TiO₂ 9 wt%, (f) TiO₂ 11 wt%.

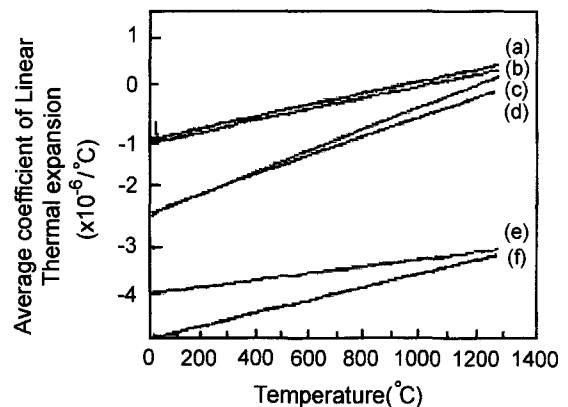


Fig. 9. Thermal expansion coefficient of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1450°C for 2 h.

(a) TiO₂ 1 wt%, (b) TiO₂ 3 wt%, (c) TiO₂ 5 wt%, (d) TiO₂ 7 wt%, (e) TiO₂ 9 wt%, (f) TiO₂ 11 wt%.

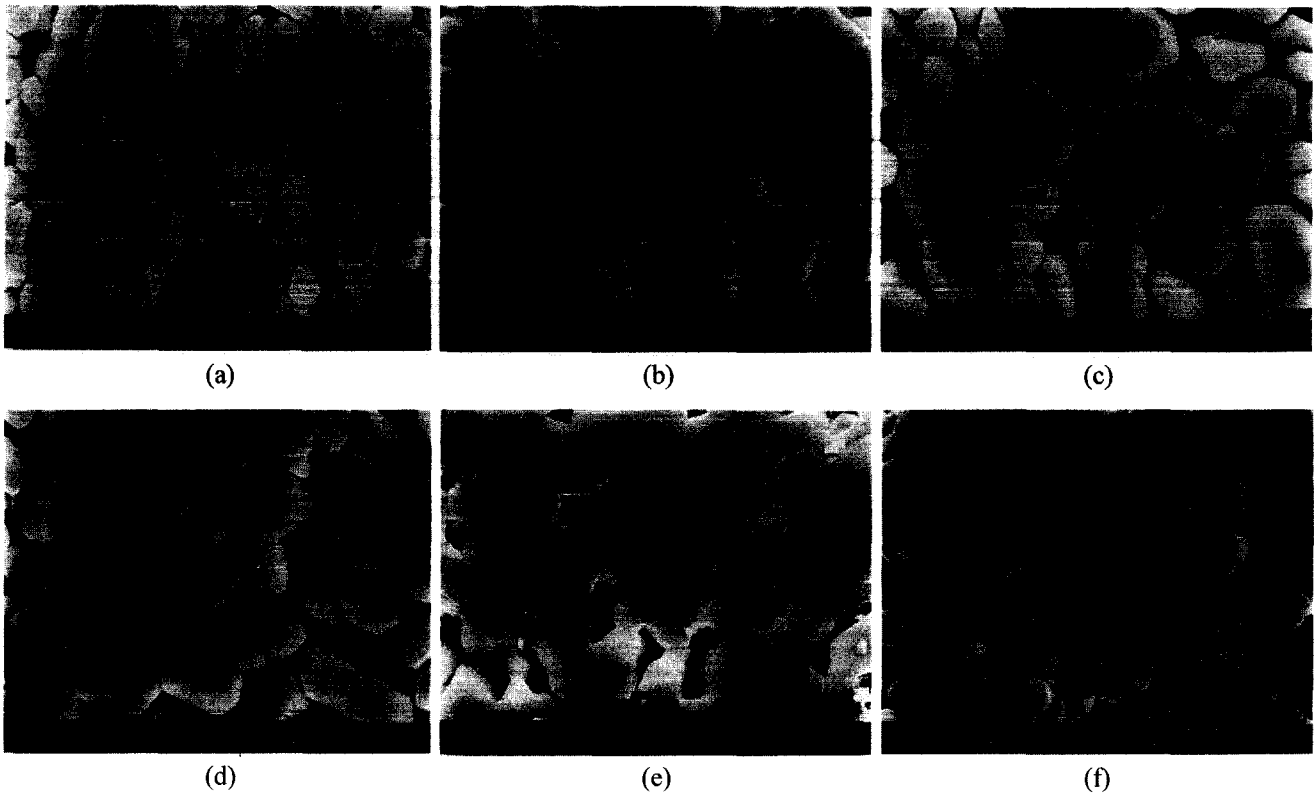


Fig. 10. SEM photographs of fractured surface of Al₂O₃-TiO₂ composites sintered at 1450°C for 2 h.
 (a) TiO₂ 1 wt%, (b) TiO₂ 3 wt%, (c) TiO₂ 5 wt%, (d) TiO₂ 7 wt%, (e) TiO₂ 9 wt%, (f) TiO₂ 11 wt%.

3.5. 열팽창률 측정

Figs. 8과 9는 제조된 시편을 소결한 후 20~1300°C 범위에서 dilatometer를 이용하여 열팽창 계수를 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 8은 1350°C에서 소결한 시편의 열팽창 계수는 0.016~ $-1.218 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라서 열팽창 계수값이 낮아지고 있음을 알 수가 있다. Fig. 9는 1450°C에서 소결한 시편의 열팽창 계수는 0.376~ $-3.138 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 열팽창 계수가 감소하고 있음을 확인할 수가 있다. 이와 같이 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 열팽창 계수가 낮아지는 이유는 Al₂TiO₅의 양적 증가로 인해 발생하는 미세균열의 증가 때문으로 사료된다.⁹⁾

3.6. 미세구조 관찰

1450°C에서 소결한 Al₂O₃-TiO₂ 시편의 수직단면을 polishing한 후 1300°C에서 120분간 thermal etching시켜서 촬영한 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 대체적으로 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 기공의 양과 크기가 증가하였고 입자크기는 TiO₂의 첨가량이 5 wt%까지 다소 커지는 경향을 보였으나 TiO₂ 첨가량이 그 이상에서는 입자크기가 작아지는 것 같다. 이것은 TiO₂ 첨가량의 영향에 의해서 TiO₂가 5 wt%까지는 입자성장을 촉진시키는 것으로 볼 수

있으며 그 이상의 첨가시에는 입자성장을 억제시키는 경향을 나타내었다. 또한, SEM 관찰에서 알 수 있듯이 시편들 중 TiO₂를 1, 3 wt%까지 첨가한 시편의 경우 기공이 감소하는 치밀한 구조를 나타내고 있었으며 이러한 SEM 관찰의 결과 구조적인 치밀함이 TiO₂ 첨가량이 3 wt% 이상인 시편이 다른 시편에 비하여 우수한 기계적 특성을 나타내는 원인 중 하나로 사료된다.

4. 결 론

상기의 실험방법에 의하여 제조된 Al₂O₃-TiO₂ 소결체의 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al₂O₃-1~11 wt%TiO₂ 소결체 중에서 1450°C, 2시간 열처리한 3 wt% TiO₂-Al₂O₃ 소결체가 기공이 적고 치밀한 미세구조를 이루고 있으며 young's modulus(35.52 GPa) 및 곡강도(68.69 MPa), 경도(434 kg/mm²)등 기계적 특성이 우수하였다.
2. 소결체의 열팽창 계수는 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 Al₂TiO₅의 양이 증가하여 상이한 열팽창계수로 인해 냉각시 발생하는 미세균열 때문에 감소하였다.
3. Al(OH)₃와 H₂SO₄에 용해시킨 TiO₂를 출발원료로 사용하여 Al₂O₃-1~11 wt%TiO₂ 소결체를 제조한 결과 TiO₂

의 첨가량이 3 wt%일 때 구조적으로 치밀하고 물성이 가장 우수한 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, "Structure and Properties of Ceramics," *Materials Science and Technology*, **II**, 528-530 (1994).
2. L. J. Kim, H. B. Lee and Y. S. Ko, "Aluminium Titanate-Part 2," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **10**(1), 68-75 (1995).
3. B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-state Reaction of Fine Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 33-38 (1987).
4. B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-state Reaction of Coarse Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 22-28 (1988).
5. H. L. Lee and H. S. Lee, "A Study on the Preparation of Al_2O_3 - TiO_2 Nanocomposite Powders," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(2), 115-122 (1993).
6. W. F. Kladnig and H. Mayer, "Aluminium Titanate Formation by the Gas-phase Hydrolysis Method," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1973-1977 (1990).
7. S. C. Ryu and J. Y. Um, "Synthesis and Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Composites by Wet Method, 1. Synthesis of Al_2O_3 - TiO_2 Composite Powders (1)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(5), 412-417 (2001).
8. H. A. J. Thomas and R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review, Part 2: Engineering Properties and Thermal Stability," *Br. Ceram. Soc.*, 184-190 (1989).
9. Y. Ohya, K. Hamano and Z. Nakagawa, "Effects of some Additives on Microstructure and Bending Strength of Aluminium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), 184-186 (1987).