

## ZrO<sub>2</sub>의 고분자화 분산법을 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 요업체의 제조

조명제 · 황규홍<sup>†</sup> · 이종국\*

경상대학교 공학연구원

\*조선대학교 재료금속공학과

(2003년 12월 12일 접수; 2004년 2월 7일 승인)

## Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Ceramics by the Polymerization Dispersion Process

Myung Je Cho, Kyu Hong Hwang,<sup>†</sup> and Jong Kook Lee\*

Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Division of Metallurgical and Material Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received December 12, 2003; Accepted February 7, 2004)

### 초 록

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 기계적 성질 향상을 위하여 분산되는 ZrO<sub>2</sub> 상을 Zr-Y-polyester의 고분자화(polyesterization) 공정(Pechini법)을 이용하여 알루미늄 기지 중에 초미립으로 균질하게 분산시키기 위한 방안을 고찰하여 보았다. 일반적으로 공침법에 의해 제조되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 경우 초기 ZrO<sub>2</sub> 입자의 크기가 매우 작아도 알루미늄 내에 분산되는 ZrO<sub>2</sub> 입자가 소결시에 비교적 빠르게 성장 및 입자간의 응집이 발생하게 되며 이로 인해 분산의 불균일을 유발하여 미세하고 균질한 복합체를 얻기가 힘들다. 따라서 상용 이소결성 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(Sumitomo : AES-11(0.5 μm))에 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 citric acid/ethylene glycol과 혼합한 polyesterization시켜 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 표면에 미세하고 균질하게 코팅 형태로 부착되도록 하였다. 이를 900°C에서 하소한 후 1450~1600°C의 온도에서 소결하여 미세한 ZrO<sub>2</sub> 입자가 매우 균질하게 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체를 제조하였으며 이의 기계적 성질을 관찰하였다.

### ABSTRACT

To improve mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites have been controlled dispersion of ultra low size ZrO<sub>2</sub> particles in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by polymeric precursor method (Pechini process). In case of coprecipitation or mechanical mixing of ZrO<sub>2</sub> powders with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, homogeneous dispersion and controlling the ZrO<sub>2</sub> size were relatively difficult due to high sintering temperature. So the polyesterization process of Zr/Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-citric acid solution in ethylene glycol with the commercial sub-micron sized α-alumina powder (Sumitomo : AES-11(0.4 μm)) was adopted in order to obtain homogeneous dispersion of ZrO<sub>2</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. By this partial polyesterization process, the homogeneous dispersion of relatively low sized ZrO<sub>2</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites was achieved at 1450~1600°C of sintering temperature range and their mechanical properties were measured.

**Key words :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites, Pechini process, Polyesterization, Mechanical properties

### 1. 서 론

세라믹스는 일반적으로 낮은 인성 때문에 구조용 재료의 응용에 많은 제한을 받아왔다. 이러한 이유로 지금까지의 구조 세라믹의 연구는 균열전파저항 증진에 초점을 맞추어 왔다.<sup>1-3)</sup> 이러한 노력의 결과로 최근 알루미늄 및 지르코니아, 탄화규소, 질화규소, 몰라이트, 스피넬 등을 중심으로 한 고강도 고인성의 요업체가 어느 정도 응용에 성과를 거두어가고 있다.<sup>4-9)</sup> 이러한 균열 전파에 대한 저항성 증진은 입자 분산, 혹은 섬유나 위스커 분산

등을 통해 주로 이루어지게 되는데, 이 중 입자 분산에 의한 균열 전파의 저항성 증진을 기할 수 있는 지르코니아 분산 알루미늄 요업체(Zirconia-Toughened Alumina)가 경제성 면에서 널리 주목받고 있다.<sup>4-6)</sup>

이러한 지르코니아 분산 알루미늄 요업체의 경우 분산된 준안정 정방정(t) 개재물의 응력유기상변태 및 냉각과정 중 전이된 단사정(m) 개재물 주위에 생성된 미세균열 등 미시적으로 작용하는 강화기구에 의해 고강도 고인성을 나타내게 된다.<sup>4-6)</sup> 하지만 분산된 제2상이 취약한 모질(matrix)의 파괴원으로 작용하지 않도록 할 필요가 있다. 특히 소결 후에도 나노 크기의 알루미늄과 지르코니아 입자 크기를 유지할 수 있을 경우 획기적인 강도 및 인성의 향상을 가져올 수 있다고 알려져 있다.<sup>5,9,10)</sup> 그러나 종래의 공침과 기계적 혼합에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 제

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyu Hong Hwang  
E-mail : khhwang@nongae.gsnu.ac.kr  
Tel : +82-55-751-5329 Fax : +82-55-758-1987

조에서는 첨가되는 ZrO<sub>2</sub>의 초기 입자의 응집 및 상대적인 크기로 인해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상대적으로 높은 소결온도로 인해 ZrO<sub>2</sub>의 입자 크기 제어가 힘들고 균질 분산 또한 어렵다.<sup>12,13)</sup>

한편 polymeric precursor method, 즉 Pechini process가 H. Anderson에 의해 페로브스카이트 분말 제조에 처음으로 적용된 이래 이 방법을 응용하여 많은 복합물들이 제조되어졌다. Pechini법은 양이온과 citric acid와 같은 hydroxycarboxylic acid 간에 chelate가 형성 되는 것을 이용하는데, 공정이 약간 복잡하고 최종 산화물에 영향을 주는 많은 실험 변수를 가지고 있다. 하지만 고분자 전구체 사이에 산화물이 미세하게 분산된 형태로 형성되기 때문에 미세한 1차 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다.<sup>17,18)</sup>

본 연구에서는 알루미늄은 미리 제조된 상업용 분말을 사용하고 분산되는 지르코니아만 polymeric precursor method를 이용한 부분적 고분자화에 의해 Zr-Y-hydroxid 형태로 알루미늄 분말 표면에 부착 분산시켜 균질한 분산과 입성장 억제를 유도하여 보았다.

## 2. 실험방법

본 실험의 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(Junsei, RG)와 이에 대해 3 mol%의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Junsei, RG)를 citric acid(Junsei, RG)와 증류수에 용해 하였다. Citric acid는 첨가된 양이온에 대해 몰비를 1:5로 하였으며 용해를 위해 이를 80°C까지 가열하였다. 알루미늄 분말(Sumitomo:AES-11(0.5 μm))은 서브 마이크론 크기의 상용 알루미늄 분말을 사용하였으며 혼합 및 분산을

위해 에탄올에서 4시간 ball milling후 ethylene glycol 용액과 혼합하였다. 이때 알루미늄 : 지르코니아의 양은 부피비로 90 : 10이 되도록 조정하였으며 알루미늄이 혼합된 ethylene glycol(Junsei, RG)을 상기 80°C로 가열된 citric acid 용액에 EG/CA의 몰비가 5가 되도록 섞어 균질하게 혼합한 다음 140°C까지 온도를 올려 polyesterization과 gellation을 유도하였다.

이렇게 얻어진 괴상의 수지를 300~350°C에서 최종적으로 탄화시킨 다음, 막자 사발로 가볍게 분쇄 후 에탄올을 용매로 24시간 ball milling하였다. Milling후 건조된 탄화물 입자를 100 mesh체에 통과시켜 600, 900, 1200°C로 공기중에서 하소하였다.

공침에 의해 분산되는 정방정 ZrO<sub>2</sub> 분산의 경우 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O에 3 mole%의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 및 10~20 mole%의 AlCl<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 조성의 수용액을 출발 원료로 하였다.

먼저 알루미늄 분말((Sumitomo : AES-11(0.5 μm))의 응집 제거와 균질한 분산을 위하여 24시간동안 증류수를 이용 ball mill을 행하였다. 여기에 10 vol%의 정방정 지르코니아 분산되도록 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 이를 기준으로 3 mol%의 yttrium nitrate, 10~20 mole%의 AlCl<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 조성의 수용액을 혼합한 후 NH<sub>4</sub>OH로 pH 9.5 이상에서 공침시켰다. 침전물 중의 잔류 Cl<sup>-</sup> 이온을 증류수로 세척한 후 acetone-toluene-acetone 순으로 2차 세척하여 잔류 수분을 제거하였다. 이를 110°C에서 24시간 건조 후 900°C에서 1시간 하소하였다.

기계적 혼합법에 의한 정방정 ZrO<sub>2</sub> 분산의 공침에 의해 제조된 분말의 알루미늄 분말(AES-11)과 24시간 ball mill하여 제조하였다.

이렇게 제조되어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말에 분산제와 결합제로 1 wt%의 Davan C(R. T. Vanderbilt company inc., USA)와 2 wt%의 PEG(#20000, Darmstadt. Germany)를 섞어 24시간 ball milling한 후 회전 진공 증발기에서 감압 건조하여 성형용 과립 분말을 제조하였다. 이를 50 MPa에서 1차 일축 성형한 후 250 MPa에서 2분간 2차 정수압성형을 행하였다. 이렇게 제조된 시편을 공기 중에서 1450~1600°C, 2시간 소결하였다.

하소 전 유기물을 포함한 분말의 열적 거동을 분석하기 위해 상온에서 1200°C까지 5°C/min의 속도로 TG/DTA(Labsys<sup>TM</sup>, Rigaku, Japan)를 측정하였으며 하소 후 분말의 BET(FlowsorbII2300, Micromeritics, USA)와 TEM(Jeol 1030) 관찰을 하였다.

소결된 시편을 아르키메데스법(KSL 3114)을 이용하여 밀도를 측정하였으며 4점 곡강도 시험은 UTM(LR30K, LLRD Instrument, England)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, support span 30 mm, inner span 10 mm로 측정하였다. 파괴인성은 Vickers Indenter(FV-7e, Future-Tech)에서 20 N으로 압입 후 균열 크기를 측정하여 niihara

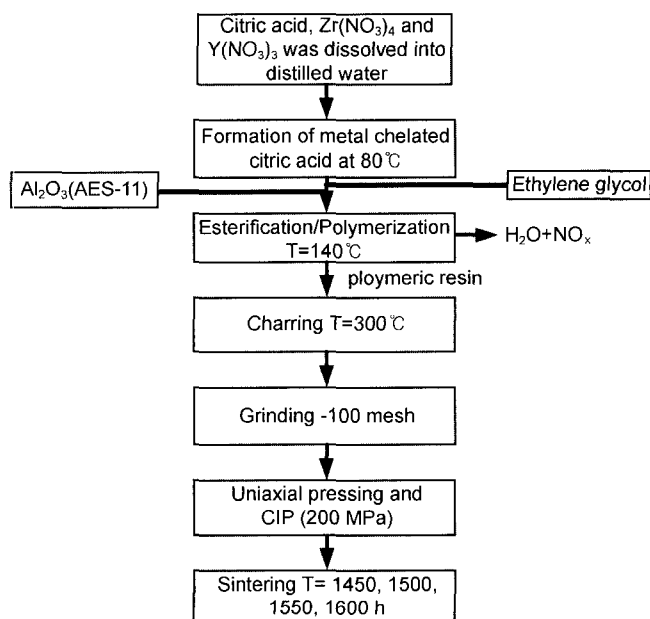


Fig. 1. The experimental procedure of experiment.

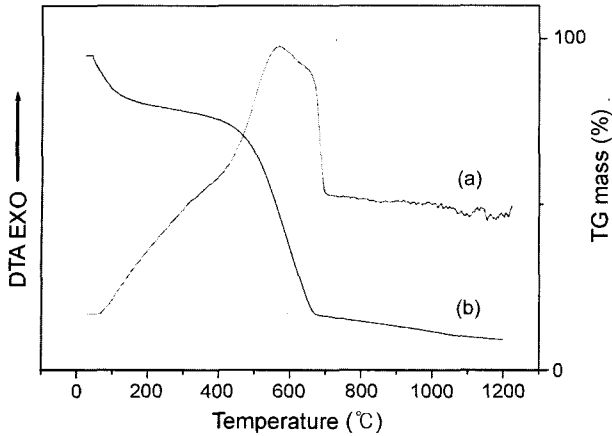


Fig. 2. (a) differential thermal analysis and (b) thermo-gravimetric analysis curves of Zr-Y-polyester with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

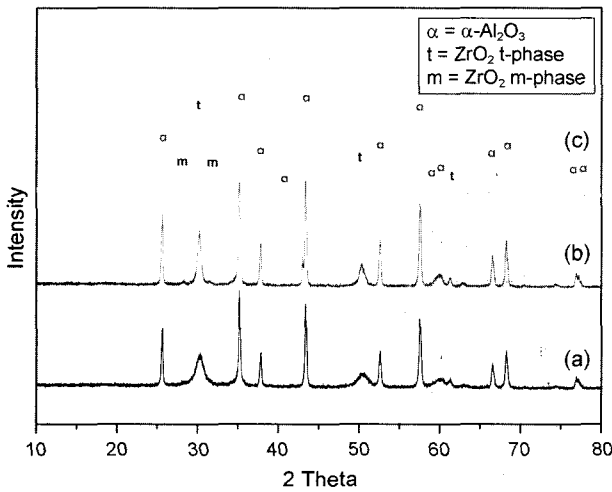


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders after calcination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zr-Y polyester. (a) 600°C, (b) 900°C, and (c) 1200°C.

식<sup>5)</sup>으로  $K_{IC}$ 를 계산하였다. 소결체의 미세구조는 thermal etching 후 연마면을 주사 전자 현미경(XL 30S, Philips)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 Zr-Y-polyester를 부착시킨 전구체의 TG/DTA 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 감량이 없음을 고려할 때 Zr-Y-polyester의 감량이 매우 큼을 알 수 있으며 650°C 정도에서 감량이 거의 완료됨을 알 수 있다.

Fig. 3의 하소 후 분말의 XRD 패턴을 보면 600°C에서 하소한 분말도 정방정 ZrO<sub>2</sub> 상으로 존재하며 1200°C에서 하소한 경우 단사정 ZrO<sub>2</sub> 상도 일부 존재함을 관찰할 수 있었다. Fig. 2의 TG/DTA 열분석 결과와 Fig. 3의 XRD 패턴에서 잔류 유기물의 완전 하소와 정방정 지르코니아의 결정화도를 고려 하였을 때 하소 온도는 900°C 정도가 적정한 것으로 판단된다.

하소 후 제조된 분말의 투과 전자 현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 알루미나 입자 주위에 비교적 미세하고 균질한 지르코니아 입자의 분포 양상이 관찰되었는데 600°C 하소 후 15 nm 이하의 입자를 관찰할 수 있었지만 900°C에서는 30~50 nm까지 증가하였으며 1200°C에서는 알루미나 입자 표면에서 입성장이 급격히 일어났음을 관찰할 수 있다.

Fig. 5에는 이렇게 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 vol% ZrO<sub>2</sub> 복합체의 소결에 의한 상대밀도와 수축율의 변화를 나타내었다. 기지재료로 사용한 이소결성 알루미나(AES-11)가 동일한 경우 3Y-TZP 분말을 기계적으로 혼합 첨가한 경우나 공침법으로 분산 복합시키는 것과 거의 비슷한 소결 양상을 보여줌을 알 수 있었다.

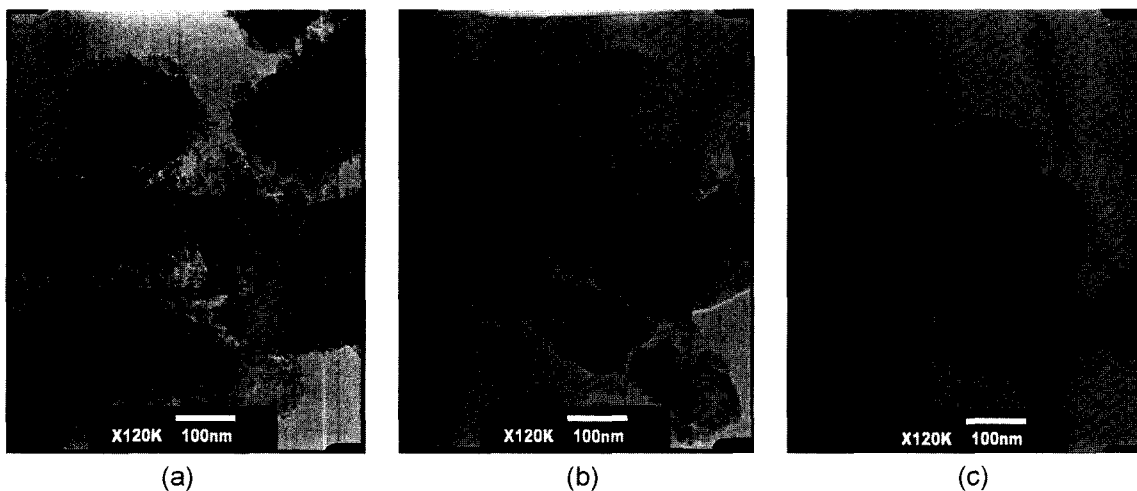


Fig. 4. The particle shapes of Pechini-processed (polymeric precursor method) ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles adsorbed to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AES-11). Calcined at (a) 600°C, (b) 900°C, and (c) 1200°C.

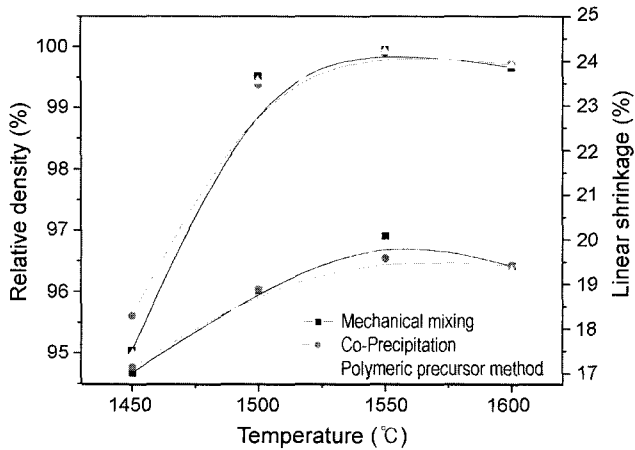


Fig. 5. Relative densities and linear shrinkages of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 vol%ZrO<sub>2</sub> sintered body as a function of sintering temperature.

그러나 Fig. 6에서 보듯이 기계적 혼합법이나 공침법에 의해 ZrO<sub>2</sub>를 분산시킨 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 미세구조에 비해 Pechini process에 의해 지르코니아가 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 경우 크기도 작고 매우 균질한 ZrO<sub>2</sub> 분포를 나타내었다. 즉 1550°C에서 소결하는 경우 치밀화는 거의 비슷한 정도로 나타났지만 분산되는 지르코니아의 분포와 크기는 기계적 혼합법보다는 공침법이, 공침법보

다는 고분자전구체법이 더 우수함을 알 수 있다. 이는 초기 원료 상태에서의 지르코니아의 분산이 소결체에서의 분산 양상과 크기와 밀접한 관계가 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 7에는 기계적 혼합법, 공침법, Pechini process에 의해 제조된 복합체의 파괴 인성을 비교하여 나타내었다. 강도의 경우 기계적 혼합법이나 공침법에 비해 고분자 전구체법(Pechini법)에서 가장 높은 값을 얻을 수 있었는데 이는 ZrO<sub>2</sub>의 분산이 잘 이루어진 것과 분산된 ZrO<sub>2</sub> 입자가 보다 미세하기 때문으로 생각된다. 하지만 파괴인성의 경우 Pechini process는 모상인 알루미늄의 입계성장을 억제로 인해 강도증진을 유도 할 수는 있으나 인성 증진을 위해 첨가한 지르코니아의 입계 크기가 임계 크기 이하가 되면서 crack의 전파시 bridging의 감소시켜 인성은 급격하게 감소 사료된다.

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체에서 분산되는 ZrO<sub>2</sub>의 크기 및 분포를 조절하고자 고분자 전구체법(Pechini Process)을 이용하여 미세한 ZrO<sub>2</sub> 입자를 알루미늄 기지에 분산시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 분산된 ZrO<sub>2</sub> 입자의 형태는 초기 원료 분말에서의 분산 양상에 크게 좌우되므로 고분자 전구체법에

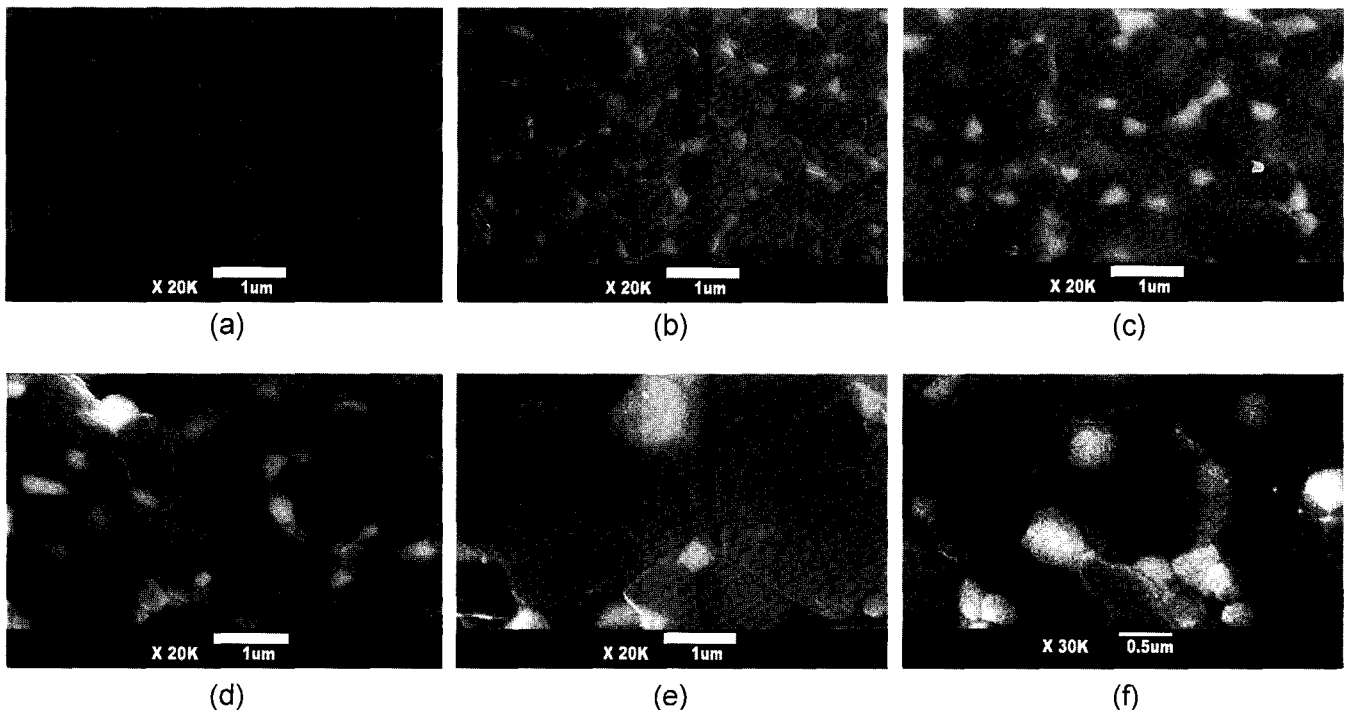


Fig. 6. The SEM micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11)/10 wt%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites. (a) ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was dispersed by polymerization method(Pechini processed) to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AES-11) and sintered at 1450°C, (b) 1500°C, (c) 1550°C, (d) 1600°C for 2 h, (e) mechanically mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AES-11) with pre-coprecipitated ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and sintered at 1550°C for 2 h, and (f) ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was dispersed by coprecipitation directly to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11) and sintered at 1550°C for 2 h.

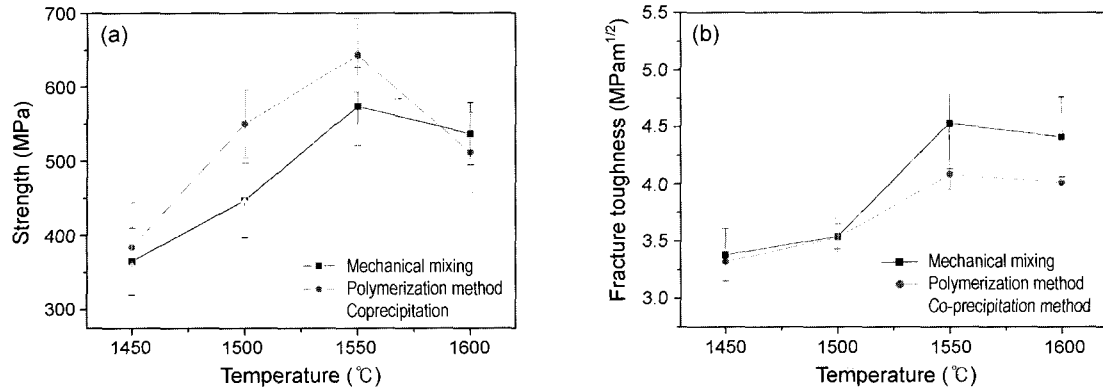


Fig. 7. (a) bending strength and (b) fracture toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ wt}\% \text{ZrO}_2$  composite as a function of sintering temperature.

의해 미세하고 균질한 지르코니아의 분산을 이룰 수 있었으며 치밀화 과정은 분산상의 역할보다는 주로 지지상인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 소결에 좌우되었다.

2. Pechini process에 의한 알루미늄에의 Zr-Y polyester의 분산법은 균질한  $\text{ZrO}_2$ 의 분산과 분산 입자의 크기를 줄일 수 있어 공침법이나 기계적 혼합에 의해 분산된  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  복합체보다 높은 파괴강도 값을 나타내었다.

3. Pechini process에 의한  $\text{ZrO}_2$ 의 분산법은 다른 분산법에 비해 균질한 초기 지르코니아의 분산을 유도하여 강도의 증진에는 기여하였지만 소결체의 치밀화나 인성의 증가에는 별 영향이 없음을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 연구비(2000-1-30100-008-3)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

### REFERENCES

- A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2] 187-206 (1990).
- R. M. McMeeking and A. G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** 242-46 (1982).
- A. H. Heuer, "Alloy Design in Partially Stabilized Zirconia," in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, pp. 98-115, Edited by A. H. Heuer, et al., The American Ceramic Society, Inc. (1981).
- S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack-Resistance Characteristics," *J. Mater. Sci.*, **24** 3169-76 (1989).
- K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** 10-6 (1991).
- N. Claussen and J. Steeb, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 457-58 (1976).
- D. B. Marshall, J. J. Ratto, and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2979-87 (1991).
- R. W. Rice, S. W. Freiman, and P. F. Becher, "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics : I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [6] 345-50 (1981).
- R. W. Rice, S. W. Freiman, and P. F. Becher, "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics : II," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [6] 350-54 (1981).
- J. Yoo, K. M. Cho, W. S. Bae, M. Cima, and S. Suresh, "Transformation-Toughened Ceramic Multilayers with Compositional Gradients," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [1] 21-32 (1998).
- M. J. Cho, J. L. Choi, J. K. Park, K. H. Hwang, and J. K. Lee, "Dispersion of ZrO<sub>2</sub> by Coprecipitation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 704-09 (2002).
- N. Claussen and G. Petzow, "Strengthening and Toughening Models in Ceramics Based on ZrO<sub>2</sub> Inclusion," pp. 680-91 in *Energy and Ceramics*, Edited by P. Vincenzini. Elsevier. Amsterdam, 1980.
- J. Y. Kim, K. H. Hwang, and H. Kim, "Effect of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Phase on the Mechanical Properties in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** [2] 149-55 (1984).
- K. H. Hwang, W. T. Bae, M. D. Choi, K. U. Kim, and H. Kim, "The Study on the Improvement of the Strength and the Thermal Shock Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [3] 225-30 (1988).
- K. H. Hwang, E. H. Kim, and H. Kim, "The Thermal Shock behaviors of Y-TZP/Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites having Dual Microstructure," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [7] 544-50 (1992).
- I. C. Baek, K. H. Hwang, and J. K. Lee, "Microstructure of Multi-Layer Ce-TZP/Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 418-23 (2001).
- E. N. S. Muccillo, "Preparation of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZrO<sub>2</sub> by Polymeric Precursor Techniques," *Mater. Lett.*, **53** 353-58 (2002).
- L. Tai and P. A. Lessing, "Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powder : Part 1 : Optimization of Polymeric Precursors," *J. Mater. Res.*, **7** 502-09 (1992).