

Al₂O₃-ZrO₂/Al₂O₃-TZP 세라믹스의 제조 및 기계적·전기적 특성

Mechanical and Electrical Characteristics of Al₂O₃-ZrO₂/Al₂O₃-TZP Structural Ceramics

박재성*, 남효덕* 이희영**

(Jae-Sung Park*, Hyo-Duk Nam*, and Hee-Young Lee**)

Abstract

The effect of monoclinic ZrO₂(pure) and tetragonal ZrO₂ containing 5.35wt% Y₂O₃(Y-TZP) addition on the mechanical properties and thermal shock resistance of Al₂O₃ ceramic were investigated. The addition of ZrO₂(m) and Y-TZP increased sintering density of Al₂O₃. The vickers hardness increased with increasing the volume fraction of Y-TZP going through a maximum at 20wt%. The hardness of the specimens was found to be depend on the sintering density. With increasing the volume fraction of ZrO₂(m) and Y-TZP, the fracture toughness of the composite is increased. This result may be taken as evidence that toughening of Al₂O₃ can also be achieved by the transformation toughening and microcrack toughening of ZrO₂. The property of thermal shock for Al₂O₃-ZrO₂ composites was improved by increasing the volume fraction of monoclinic ZrO₂(pure). Grain size increased with increasing the volume fraction of ZrO₂.

Key Words(중요용어) : Thermal shock resistance(열충격저항), Vickers hardness(비커스경도), Fracture toughness(파괴인성).

1. 서 론

Al₂O₃는 강한 이온성 결합을 바탕으로 산화물 중에서는 강도가 가장 높으며, 내식, 내화학성의 성질이 우수한 것으로 알려져 있다. 그렇지만 Al₂O₃는 상온에서의 강도는 매우 높지만 1000℃ 이상에서의 강도는 현저히 저하되어 취성파괴 현상으로 사용상 제한되어왔다. Al₂O₃와 같이 강도가 높은 고밀도 취성 재료는 열충격시 낮은 임계온도를 보여 고온에서 열충격에 약해진다. 이러한 취성재료의 임계온도를 높이고 임계온도 이상에서도 열충격 저항성을 높이기 위해서는 열충격을 흡수할 수 있는 기공이나 균열을 내부에 존재시키는 방법이 있지만 이 경우 기계적 강도가 낮아진다는 문제점이 있다.¹⁾ 한편 ZrO₂는 기계적 강도가 큰 반면에 열전도도가

낮고 탄성률이 크기 때문에 급격한 열응력이 작용하면 갑작스러운 파괴가 일어나므로, 내열용 세라믹스를 가혹한 열충격이 가해지는 조건하에서도 효과적으로 사용하기 위해서는 열응력 파괴에 영향을 미치는 인자들을 규명할 필요가 있다. 순수한 ZrO₂는 단사정 구조를 하고있는 반면 미량의 Y₂O₃를 고용시키면 정방정 구조를 하게 되는데, 이와같이 지르코니아의 정방정과 단사정구조 사이의 상전이를 이용하여 열충격 저항과 인성을 높이는 연구가 진행되어왔다.²⁾ 즉 Y₂O₃를 2-3mol% 고용시켜 100% 정방정상을 갖게 되면 소결이 용이할 뿐만 아니라 외부응력에 의해 단사정상으로 전이되어 이로 인해 미세크랙이 발생되어 열충격을 흡수하고 인성이 높아지게 된다.

따라서 본 연구에서는 Al₂O₃에 ZrO₂를 치환함에 있어서 순수한 단사정 구조의 지르코니아를 치환한 Al₂O₃-(m)ZrO₂와 순수한 지르코니아에 Y₂O₃를 첨가한 안정화 지르코니아를 치환한 Al₂O₃-(t)ZrO₂ 복합

* : 영남대학교 전기전자공학부
(경북 경산시 대동 214-1, Tel : 053-810-2493, Fax :
053-813-8230, E-Mail : hdnam@yucc.yeungnam.ac.kr)

** : 영남대학교 금속재료공학부

체를 제조하여 기계적 특성과 열충격 저항성을 조사하여 우수한 재료를 개발하고 각 ZrO₂의 치환에 의한 전기전도도 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 원료

Al₂O₃-ZrO₂ 복합체를 조성하기 위한 출발물질로 출발원료로 입균입경이 0.4 μ m인 Al₂O₃와 두 종류의 ZrO₂, 즉 순수한 ZrO₂와 순수한 지르코니아에 Y₂O₃를 첨가한 안정화 지르코니아를 각각 사용하였다. 먼저 순수한 ZrO₂는 단사정 구조를 하고 있으며, 안정화 지르코니아는 정방정 구조를 갖기 때문에 Y-TZP(Yttrium Tetragonal Zirconia Polycrystal)라고 하였는데, 여기서 Al₂O₃에 순수한 단사정 지르코니아(ZrO₂)와 정방정의 안정화 지르코니아(Y-TZP)의 치환량에 따른 기계적 및 열적 특성을 알아보기 위해서 두 종류의 지르코니아를 0, 5, 10, 15, 20 및 25wt% 씩 각각 치환시켰다.

2.2 혼합 및 조립

조합한 분말은 증류수와 지르코니아 불과 함께 분말의 분산성을 높이기 위해 분산제를 0.5wt% 첨가하여 플라스틱 용기에서 20시간 동안 1차 습식 혼합하였다. 혼합된 분말의 윤활성과 결합성을 높이기 위해 윤활제 1wt%와 10wt%의 PVA 수용액인 바인더를 15wt% 첨가하여 4시간동안 2차 습식 혼합하였다.

2.3 성형 및 소결

과립분말을 1 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 이때 시편의 크기는 15mm ϕ x 4 mm t 이었다. 성형체를 전기로를 사용하여 소결하였으며, 이때 소결온도는 2 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 1450, 1500, 1550 및 1600 $^{\circ}$ C에서 각각 2시간씩 소결한 후 로냉하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다.

2.4 기계적성질 측정

Vickers경도와 파괴인성은 소결된 시편을 SiC 연마지 #1200 및 1 μ m 다이아몬드 paste로 충분히 연마한 후 경도 시험기를 사용하여 50Kg의 하중으로 10

초간 유지하여 압자압인법으로 측정하였다. 파괴인성(K_{IC})은 경도측정 동일 시편을 압흔한 후 균열의 길이를 측정하여 Niihara식³⁾에 의해 계산하였다.

2.5 전기전도도

전기전도도는 복소임피던스를 이용한 교류 2단자법으로 측정하였다, 측정용 시편을 연마한후 시편의 양면에 스크린 인쇄법으로 은전극(Hokuriku Toroyo #SR #3070)을 형성한 후 600 $^{\circ}$ C에서 어닐링하여 전기전도도를 1KHz에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결밀도

그림 1과 그림 2은 각각 단사정 구조의 순수 ZrO₂와 정방정구조의 안정화 지르코니아 Y-TZP의 치환량에 따른 소결온도별 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 그림 1의 ZrO₂(pure)을 치환한 경우 전반적으로 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도가 커지다가 소결온도가 1550 $^{\circ}$ C 이상에서는 밀도가 포화치 임을 보여주고 있으며 이 때 치환량이 증가함에 따라 밀도도 커짐을 볼 수 있다. 결국 소결밀도 측면에서 보면 치환량에 따른 최적 온도는 1550 - 1600 $^{\circ}$ C 범위인 것으로 추측 할 수 있다. 그림 2의 Y-TZP를 치환한 경우도 그림 1의 순수한 ZrO₂를 치환한 경우와 비슷한 경향으로 치환량이 증가함에 따라 밀도가 커졌는데, 이러한 결과는 Claussen과 Evan의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.⁴⁾ 결국 Al₂O₃에 단사정 또는 정방정 구조의 ZrO₂를 치환시

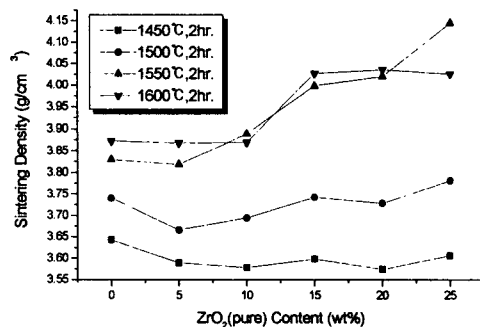


Fig.1. Sintering density of Al₂O₃-ZrO₂(pure) composites as a function of ZrO₂(pure) content

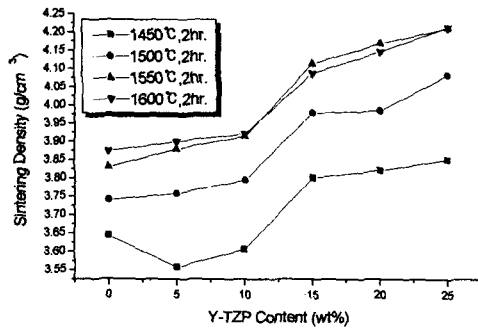


Fig.2. Sintering density of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{pure})$ composites as a function of Y-TZP content

킴으로써 소결성을 증진시키고 소결밀도를 향상시킬 수 있었다. 한편 그림1과 그림2에서 단사정 ZrO_2 와 정방정 Y-TZP를 각각 치환한 경우 그 밀도를 비교해 보면 정방정의 Y-TZP를 치환한 경우가 단사정 ZrO_2 를 치환한 경우보다 전반적으로 높은 밀도값을 얻을 수 있었다. 이 결과로서 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합체내에 존재하는 ZrO_2 의 정방정/단사정 비에 의해 소결성이 영향을 받음을 알 수 있는데, 즉 각 성분의 이론밀도는 Al_2O_3 이 3.98g/cm^3 , $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 이 5.56g/cm^3 이며, Y-TZP는 6.1g/cm^3 이므로⁵⁾ 상대적으로 이론 밀도가 Y-TZP가 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 보다 이론 밀도가 높기 때문에 Y-TZP가 Al_2O_3 의 밀도 향상 및 소결성 증진시키는데는 더 큰 영향을 미친다고 생각할 수 있다.

3.2 기계적 특성

그림 3은 1550°C 에서 소결한 시편을 예로 들어 Al_2O_3 에 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 와 Y-TZP를 각각 치환한 경우 치환량에 따른 경도 Hv값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 ZrO_2 치환량이 증가함에 따라 경도가 증가함을 볼 수 있는데 전반적으로 Y-TZP의 치환이 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 치환보다 경도를 향상시키는데 더 효과적임을 알 수 있었다. 이러한 경향은 소결밀도와 비슷한 것으로 볼 때, 경도와 밀도는 밀접한 관계가 있음을 추측할 수 있다. 그림 4은 경도값이 크게 나타난 1550°C 에서 2시간 소결한 경우를 예로 들어 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 와 Y-TZP의 치환량에 따른 파괴인성값을 나타낸 것이다. $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 를 치환한 경우 치환량이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하다가

$15\text{-}20\text{wt}\%$ 에서 최고값을 나타내었으며, 그 이상 치환한 조성에서는 감소함을 볼 수 있다. 이와같이 치환량의 증가에 따라 인성이 증가하는것은 적정량의 ZrO_2 를 치환하면 첫째 microcrack toughening 기구⁶⁾에 의한 인성의 증가를 생각할 수 있고, 둘째로 단사정 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 와 Al_2O_3 간에 열팽창계수 불일치로 인한 미세균열이 생겨 이것이 외부 충격에너지를 흡수하여 인성이 증진된다고 생각 할 수 있다. 그러나 $20\text{wt}\%$ 이상의 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 첨가의 경우처럼 너무 과잉의 ZrO_2 를 치환하면 미세균열이 너무 심하여 오히려 인성을 저하시킨다고 해석된다. 한편 Y-TZP의 경우는 치환량이 증가함에 따라 인성이 계속 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 외부응력에 의해 정방정의 Y-TZP가 단사정으로 상전이함으로써 생기는 이른바 응력유기 상전이 즉 transformation toughening 기구⁸⁾에 의한 인성의 증가라고 생각 할 수 있다. 결국 Al_2O_3 에 $\text{ZrO}_2(\text{pure})$ 나 Y-TZP의 치환은 파괴인성을 향상시키는 결과를 얻을 수 있었다.

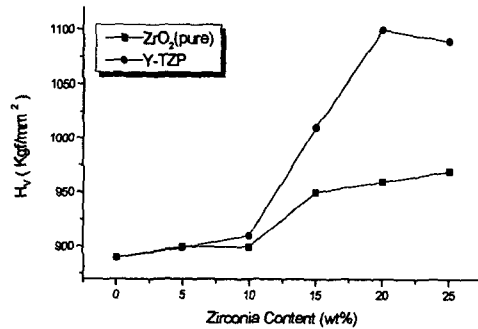


Fig.3. Vickers hardness vs. zirconia content for specimens sintered at 1550°C for 2hr

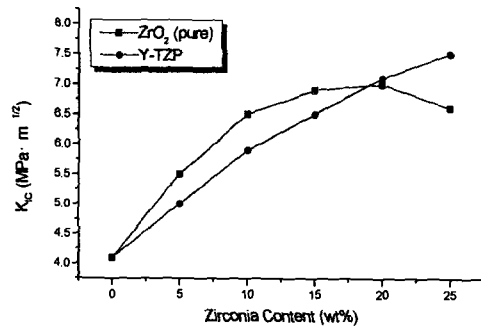


Fig.4. Fracture toughness vs. zirconia content for specimens sintered at 1550°C for 2hr.

3.3 전기전도도

그림 5와 그림 6은 $ZrO_2(m)$ 와 Y-TZP의 첨가량에 따른 전기전도도를 나타낸 것이다. 일반적으로 세라믹스는 넓은 범위에 걸친 전기전도도 특성을 가지고 있으며, 비록 소량일지라도 전자나 정공이 있으면, 이들은 이온의 이동도보다 몇배나 이동도가 크기 때문에 전기 전도에 큰 영향을 미친다. 그림 4은 ZrO_2 치환의 경우 치환량이 10wt% 이상에서 전기전도도가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 Al_2O_3 입계에 고용한계를 초과한 ZrO_2 가 편석됨에 따라 입계를 통한 자유전자의 이동 또는 첨가물에 의한 결합농도의 증가로 carrier 이동의 용이함에 따른 전기전도도의 증가라고 추측 할 수 있다. 그리고 그림 5의 Y-TZP의 치환시 전도도의 변화가 없음을 볼 수 있는데, 이것은 치환량 증가에 따른 산소이온 공극자(Vo^{\cdot})의 수는 증가하였지만 Al_2O_3 와 Y-TZP의 Vo^{\cdot} 와의 interaction 또는 clustering 때문에 입자(grain)내에서의 산소이온의 이동도가 오히려 낮아 지는데 기인된 것으로 생각된다.

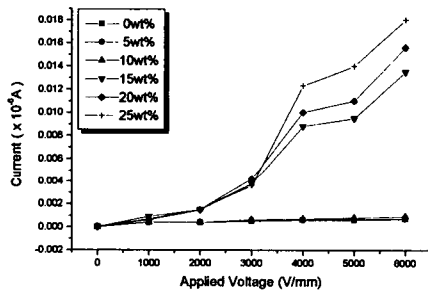


Fig.5. I-V characteristics of Al_2O_3 ceramics with volume fraction of $ZrO_2(m)$ content

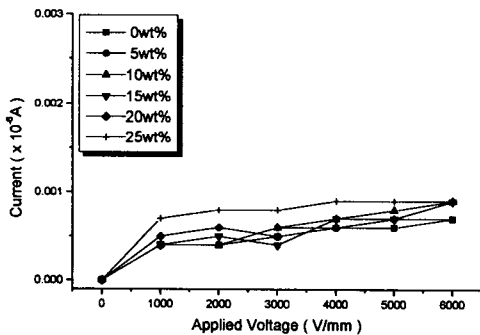


Fig.6. I-V characteristics of Al_2O_3 ceramics with volume fraction of Y-TZP content

4. 결론

Al_2O_3 에 단사정 구조의 순수한 ZrO 와 Y_2O_3 를 첨가한 정방정 구조의 안정화 지르코니아 Y-TZP를 각각 치환하여 기계적 특성, 열충격 저항성 그리고 전기전도도를 조사한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) Al_2O_3 에 단사정 구조의 $ZrO_2(pure)$ 와 정방정 구조의 안정화 지르코니아 Y-TZP를 치환한 경우 소결온도 및 치환량이 증가함에 따라 소결밀도는 증가하였으며, 소결밀도 측면에서 치환량에 따른 최적 소결온도는 1550-1600°C 정도인 것을 알 수 있었다.
- 2) 치환량이 증가함에 따라 소결밀도와 파괴인성이 증가하였고, 특히 $ZrO_2(pure)$ 를 치환한 경우 치환량이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하다가 15-20wt%에서 최고값을 나타내다가 그 이상 치환한 조성에서는 감소함을 볼 수 있었다.
- 3) 전기전도도의 경우 ZrO_2 를 치환하였을 때 그 함량이 10wt% 이상에서 증가함을 볼 수 있었고 Y-TZP의 치환의 경우는 전도도에 큰 영향을 미치지 않았다.

참고 문헌

1. N. Claussen, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(6), 559-562 (1997).
2. K.H. Hwang and H. Kim, "The Study on the Improvement of the Strength and the Thermal Shock Resistance of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," *J. Ko. Ceram. Soc.*, 25(3), 225-230(1988).
3. K. Niihara, R. Morea and D.P.H. Hasselman, "Evaluation of KIC of Brittle Solids, by the Indentation Method with Crack-to-Indent Ratio", *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, 13-16(1982).
4. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particle in Ceramic Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2), 85-86 (1978).
5. S.H. Hyun and J.Y. Choi, "Preparation of ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite Composites Using the Silica Sol Infiltration Method," *J. Ko. Ceram. Soc.*, 29(9), 719-728(1992).
6. 김정주, "부분안정화 지르코니아 요업체의 상변태에 따른 미세구조 및 기계적 성질," 3(3), 217-223 (1988).