

Al₂O₃/Ca-TZP 복합체의 제조 및 그 특성

곽 효섭 · 백 응혁 · 이 종국*

전남대학교 무기재료공학과, 광주, 500-757

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Preparation of Al₂O₃/Ca-TZP Composites and its Characteristics

H. S. Kwak, Y. H. Baik and J. K. Lee*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chon-Nam National University, Kwangju, 500-757, KOREA

*Dept. of Mater. Eng., Chosun University, kwangju, 501-759, KOREA

요 약

알루미나 분말과 수열반응법으로 합성한 칼시아 안정화 지르코니아(Ca-TZP)분말을 이용하여 Al₂O₃/Ca-TZP 복합체를 제조한 후 그 물성을 고찰하였다. 이러한 복합체에서는 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가할 수록 기지상내에 안정화 상태로 유지되는 정방정상 지르코니아 입자의 단사정 입자에 대한 상대적인 비율은 감소하였으나 시편 내에 존재하는 정방정상의 절대량은 점차 증가하였다. 파괴인성은 파괴가 진행될때 단사정상으로 전이하는 정방정 지르코니아의 양에 비례하였는데 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가할수록 점차 증가하였다.

ABSTRACT

Al₂O₃/Ca-TZP composites was prepared by using the starting powder of alumina and Ca-TZP synthesized by hydrothermal reaction and investigated to its characteristics. The ratio of tetragonal zirconia to monoclinic within Al₂O₃ matrix was decreased with an addition of Ca-TZP content, but the absolute amount of tetragonal phase in composites was increased with an addition of Ca-TZP content. The value of fracture toughness in Al₂O₃/Ca-TZP composites was proportional to the amounts of transformed tetragonal phase which formed by crack propagation in fracture, and therefore, it was gradually increased with an addition of Ca-TZP content.

1. 서 론

일반적으로 취성을 보이는 세라믹스 재료는 다른 재료에 비하여 낮은 파괴인성을 가지며

이로 인하여 그 신뢰도에 많은 문제점이 제기되어 왔다. 이에 따라 세라믹스를 기계구조용 재료로 응용하기 위하여 파괴인성의 증진에 따른 신뢰도 향상에 관한 연구가 많이 진행되어

왔다. 이러한 연구로는 HIP등을 이용한 공정상의 여건을 개선하여 소결체내 존재하는 균열이나 기공을 줄여 인성을 증진시키는 방법과[1] 고인성의 섬유나 위스커, 또는 정방정상 지르코니아 입자를 기지상에 분산시켜 복합체를 만드는 방법[2, 3] 등이 알려져 있다. 이 중에서도 지르코니아 입자를 분산시키는 방법은 복합체를 만드는 방법이 간단하고 인성증진 효과도 비교적 뚜렷하기 때문에 Al_2O_3 [4], mullite[5], Si_3N_4 [6] 등 구조용재료 뿐만 아니라 ZnO[7] 재료등에도 복합화시켜 기지상의 인성을 개선하려는 연구가 진행되어 왔다.

지르코니아 세라믹스가 고인성을 가지는 것은 균열선단(crack tip)의 응력장 내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파 에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 응력유기 상전이(stress induced phase transformation)에 의한 인성증진 효과와 전이시 파괴팽창으로 발생하는 미세균열에 의한 인성강화 효과가 발현되기 때문인 것으로 알려져 있다[8-10]. Lange는 응력유기 상전이에 의하여 증진되는 파괴인성을 다음과 같은 식으로 유도한 바 있다[11].

$$K_c = [K_0^2 + 2RE_c V_i (1 - \Delta G^* / \Delta G_{i-m}^* f) / (1 - \nu_c^2)]^{1/2}$$

여기서

K_c : critical stress intensity factor

K_0 : critical stress intensity for the material without transformation

R : the size of the transformation zone associated with the crack

E_c : Young's modulus

V_i : the volume fraction of retained high temperature phase

$(1 - \Delta G^* / \Delta G_{i-m}^* f)$: the work done per unit volume by the stress field to induce the transformation

ν_c : Poisson's ratio of the composite materials

따라서 응력유기 상전이를 통해서 최대의 파괴인성치를 갖는 지르코니아 분산강화 복합체를 얻기 위해서는 준안정상인 정방정상의 분율(V_i) 및 기지상의 영률을 크게하며 적은 응력하에서도 많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하는 고 전이도(high transformability)의 준안정 정방정상 지르코니아 소결체의 제조가 요구된다.

칼시아 안정화 지르코니아 다결정체(Ca-TZP)는 Y-TZP나 Ce-TZP에 비하여 상온에서 정방정상으로 준안정화되는 임계 입자크기가 작기 때문에 일단 정방정상의 준안정화 상태로 존재하면 고 전이성(high transformable)의 지르코니아 입자를 얻을 수 있다[12]. 그러므로 영률이 큰 Al_2O_3 에 Ca-TZP분말을 분산시켜 복합체를 제조할 경우 알루미늄의 높은 탄성률에 의하여 Ca-TZP의 상온 안정화가 용이하게 되고 Ca-TZP분말의 분산에 따른 고인성의 복합체 제조가 가능할 것으로 예상되며 이에 따라 Al_2O_3 의 취약성인 낮은 파괴인성과 열충격 저항성을 향상시켜 구조재료나 절삭공구등에의 이용을 더욱 확대시킬 것으로 예상된다.

본 연구에서는 수열법으로 제조한 칼시아 안정화 정방정 지르코니아 분말을[13] 이용하여 Ca-TZP/ Al_2O_3 복합체를 제조한 다음 Al_2O_3 기지내 정방정상 지르코니아 입자의 안정화 경향과 복합체의 기계적 물성간의 연관성을 고찰하였으며 이를 통하여 Ca-TZP/ Al_2O_3 복합체 제조에 관한 최적의 조건을 밝히고자 하였다.

본 연구에서는 수열법으로 제조한 칼시아 안정화 정방정 지르코니아 분말을[13] 이용하여 Ca-TZP/ Al_2O_3 복합체를 제조한 다음 Al_2O_3 기지내 정방정상 지르코니아 입자의 안정화 경향과 복합체의 기계적 물성간의 연관성을 고찰하였으며 이를 통하여 Ca-TZP/ Al_2O_3 복합체 제조에 관한 최적의 조건을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 지르코니아 분말은 7.5mol%의 CaO로 안정화된 정방정상 분말을 사용하였으며 이 분말은 240°C에서 수열반응법으로 합성하였다[13]. Al_2O_3 (Sumitomo Co., AES 11) 분말에 0, 10, 15, 20wt%의 Ca-TZP 분말과 에탄올을 첨가하여 20시간 동안의 ball milling으로 습식혼합을 행한 후 36시간 동안 건조한 다음 마노유발에서 분쇄하여 Ca-TZP/

Al₂O₃ 복합체 분말을 제조하였다. 이 분말을 원주형 mold에 넣고 1Mpa의 압력으로 1차 성형하여 disk형 및 사각형의 1차 성형체를 제조하였으며, 이 시편에 250Mpa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 2차 성형체를 제조하였다. 소결은 1550°C의 전기로에서 2시간 동안 하였는데, 이때 승온속도는 100°C/h로, 냉각은 노냉상태로 행하였다. 소결 후 Archimedes 방법으로 복합체의 밀도를 측정하였으며 시편내에 준안정상으로 존재하는 정방정 지르코니아의 양은 XRD분석 후 Garvie-Nicholson 방법으로 계산하였다[14]. 또한 소결체의 표면을 연마한 후 thermal etching을 행한 다음 SEM으로 복합체 시편의 미세구조를 관찰하였다. 3-point bending에 의한 꺾임강도 측정과 Vickers 경도계를 이용, 압입법에 의한 K_{1c} 측정으로 복합체의 기계적 성질을 관찰하였으며 파단면 표면의 XRD 분석 및 SEM 관찰로 파단면에서의 응력유기에 의한 상전이 효과를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에는 복합체 표면을 상분석한 XRD peak를, 그리고 Fig.2에는 복합체 기지내에 존재하는 지르코니아 입자 중 XRD peak로 부터 계산한 정방정 지르코니아 입자의 분율을 첨가된 지르코니아의 양에 대하여 도식하였다. 이 그림에서 보듯이 복합체내에 존재하는 정방정 지르코니아의 분율은 첨가된 지르코니아 양이 증가할 수록 준안정 정방정상으로 존재하는 지르코니아 입자는 점차 감소하였으며 반대로 단사정상의 양은 점차로 증가하였는데 10wt%의 Ca-TZP를 첨가한 시편에서는 기지상내에 분산된 지르코니아 중 약 84%의 입자가 정방정상으로 유지된 반면에 20wt%의 Ca-TZP를 첨가한 시편에서는 약 57%의 입자만이 정방정상으로 유지되었다. 소결체의 밀도를 측정한 결과 첨가된 지르코니아의 양과 관계없이 모든 시편에서 93-95%의 상대밀도를 나타내는 것으

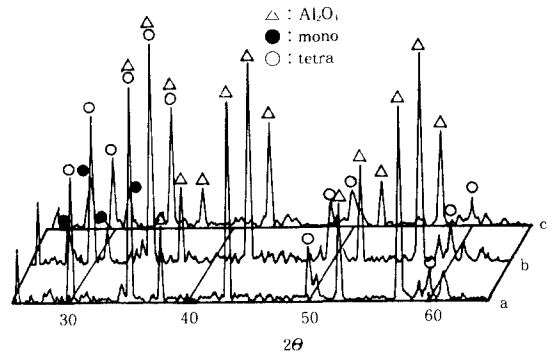


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃/Ca-TZP composites with a Ca-TZP content of (a) 10wt%, (b) 15wt% and (c) 20wt%, respectively.

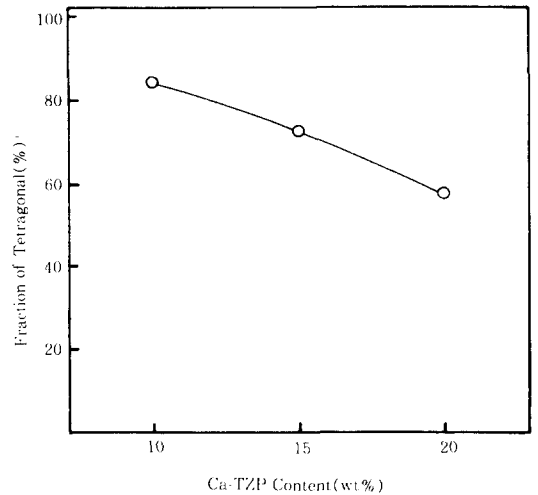


Fig. 2. The amounts of tetragonal phase in Al₂O₃/Ca-TZP composites with the addition of Ca-TZP content.

로 보아 이러한 경향은 지르코니아 입자에 작용하는 알루미늄의 구속력 차이 및 정방정상 지르코니아 입자의 입성장과 연관된 것으로 보인다[15, 16]. 즉, 알루미늄 기지내에 분산된 지르코니아 입자는 Fig.3에서 보듯이 알루미늄 입자로 둘러싸인 삼각구석에 위치하는데 열팽

창계수의 차이 및 알루미나 입자간의 소결로 인하여 압축응력을 받게된다. 이러한 압축응력은 결과적으로 전이에 대한 변형에너지의 변화를 증가시켜 정방정상의 안정화에 기여하게 된다. 따라서 알루미나의 입성장이 많이 일어나고 기지내에 적은 양의 지르코니아가 존재하는 10wt% Ca-TZP 첨가 시편에서 보다 큰 구속력을 받게 되므로 준안정상으로 유지되는 정방정상의 양은 증가하게 된다. 또한 Al_2O_3 - ZrO_2 계에서는 두 성분간에 고용량이 극히 미미하기 때문에 지르코니아 입자가 Al_2O_3 기지내에 고립 분산되어 있는 경우 지르코니아의 입성장은 극히 제한된 범위내에서 이루어지게 된다. 따라서 첨가된 지르코니아의 양이 많은 시편에서는 지르코니아의 입자간 거리가 짧게 되므로 작은 확산 거리로 인하여 입성장이 보다 원활하게 일어날 것으로 보인다. 이에 따라 Ca-TZP 분말의 첨가량이 많은 시편에서는 소결시 정방정상 안정화를 위한 임계입자 크기보다 큰 크기로 성장하는 입자가 증가하게 되고 이러한 입자는 냉각시 마르텐사이트 전이 온도인 910 °C 근처에서 단사정상으로 전이하게 된다. 그러나 첨가된 Ca-TZP 양을 감안한다면 Ca-TZP의 양이 많이 포함된 시편에서는 비록 정방정상의 잔존율은 상대적으로 적지만 전체 시편에 포함된 정방정상의 절대적인 양은 Ca-TZP의 양이 적게 첨가된 시편보다 더 많아지게 된다. Fig.3은 복합체 시편을 연마하여 관찰한 SEM 사진으로 첨가된 지르코니아의 양이 증가할 수록 기지내 알루미나의 입자크기가 점차 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 두 성분간의 상호 고용한계가 매우 작고 이로 인하여 상호 입성장이 억제하기 때문인 것으로 알려져 있다 [17].

Fig.4에는 Ca-TZP의 첨가량에 따른 꺾임강도와 파괴인성을 나타낸 그림으로 Ca-TZP의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성은 8MPam^{1/2}로부터 14MPam^{1/2}까지 점차 증가하였으며 반면에 꺾임강도는 첨가된 Ca-TZP의 양이 15wt%

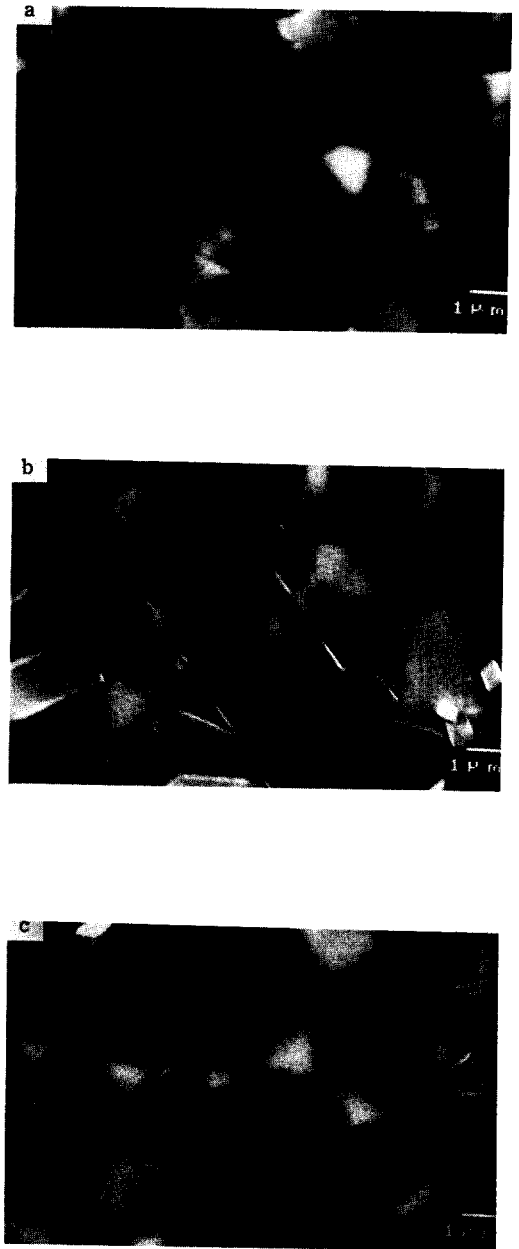


Fig. 3. SEM micrographs of Al_2O_3 /Ca-TZP specimen with a CaO addition of (a) 10wt%, (b) 15wt% and (c) 20wt%, respectively.

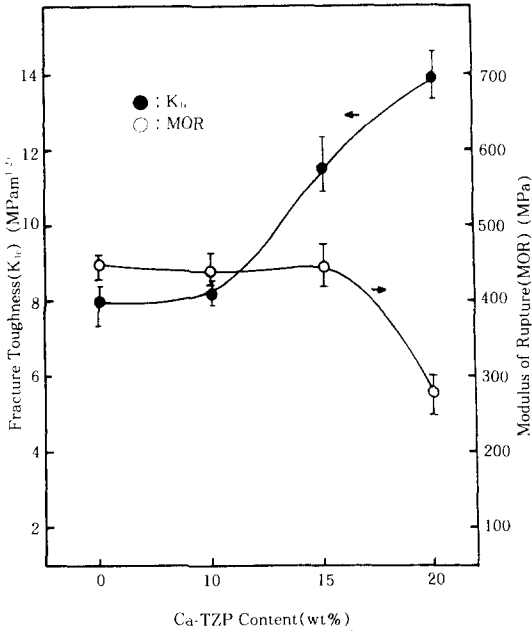


Fig. 4. Modulus of rupture and fracture toughness of Al₂O₃/Ca-TZP composites .

가 될때까지 초기 값 450MPa을 유지하다가 20wt%의 Ca-TZP를 첨가한 시편에서는 280MPa로 급격히 감소하였다. 지르코니아를 분산시킨 복합체에서 파괴인성이 증가하는 것은 균열선단(crack tip)의 응력장 내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파 에너지를 흡수하여 단사정상으로 전이하는 응력유기 상전이 때문인데 기지상에 존재하는 정방정상의 양이 증가하면 응력유기 상전이 효과도 증가하게 된다. 따라서 Fig.4에서 Ca-TZP의 양이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하는 것은 기지내 존재하는 정방정상의 증가에 따른 응력유기 상전이 효과의 증가에 기인되는 것으로 이해 할 수 있다. 이러한 인성 증진 효과는 파괴가 일어나기 전 표면에 존재하는 정방정상의 양과 파단면에서 존재하는 정방정상의 양을 조사하여 비교함으로써 좀더 명백히 확인할 수 있다. Fig.5에는 연마면과 파단면을 상분석한 XRD

peak를, Fig.6에는 이 peak로 부터 계산한 시편내 정방정상의 양을 나타내었다. 연마면과 파단면의 상을 비교하여 살펴보면 파괴가 일어나면서 많은 양의 정방정상이 단사정상으로 전이하였음을 알 수 있다. 10wt%의 Ca-TZP를 분산시킨 시편의 경우 연마면에서는 84%의 정방정상이 존재하였으나 파단면에서는 55%

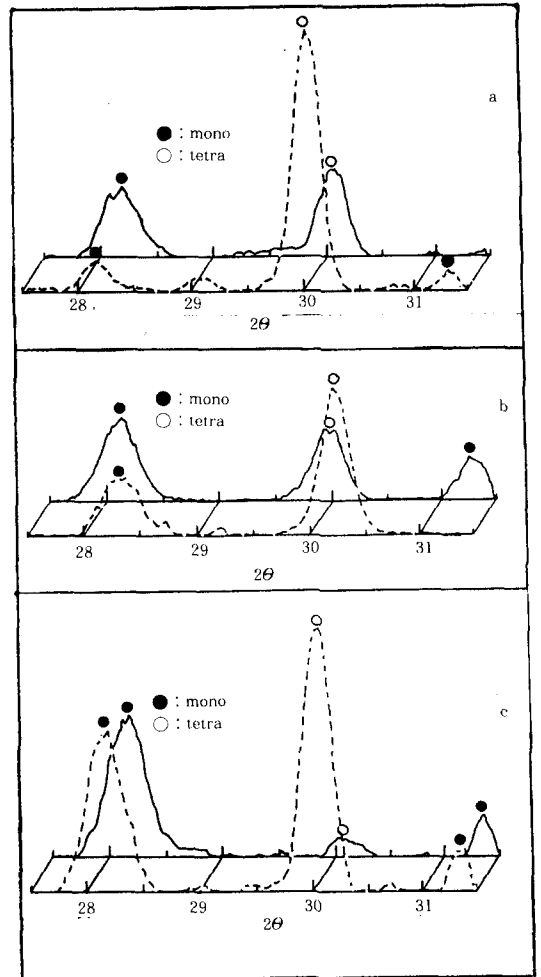


Fig. 5. X-ray diffraction patterns on the fracture surface of Al₂O₃/Ca-TZP specimen with a Ca-TZP addition of (a) 10wt%, (b) 15wt% and (c) 20wt%, respectively. (··· : before fracture, - : after fracture)

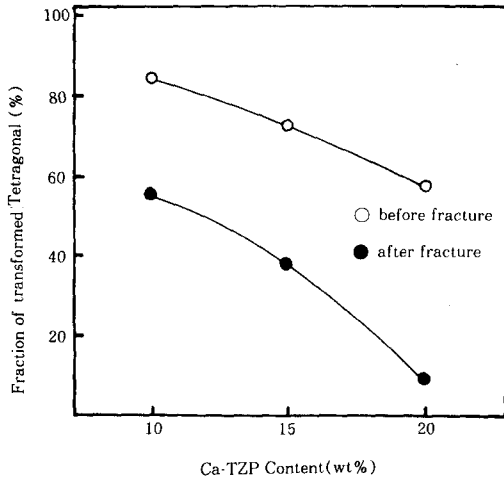


Fig. 6. The amounts of transformed tetragonal phase on fracture surface of Al_2O_3 /Ca-TZP specimen with a CaO addition of (a) 10wt%, (b) 15wt% and (c) 20wt%, respectively.

의 정방정상만이 존재하였다. 따라서 파괴가 진행되면서 시편내 존재하던 정방정상의 29%가 단사정상으로 전이하였다. 이와는 달리 20wt%의 Ca-TZP를 함유한 시편에서는 초기 연마면에서는 57%의 정방정상이 존재한 반면에 파단면에서는 9%의 정방정상만이 잔존하므로 약 48%의 정방정상이 응력유기에 의하여 단사정상으로 전이하였음을 보여주고 있다.

Fig.6에서는 단순히 파단 전후에 존재하는 정방정상의 차이를 Ca-TZP양의 변화에 따라 보여 주고 있으나 첨가된 Ca-TZP의 양을 고려한다면 파괴진행시 전이된 정방정상의 절대적인 양은 Fig.6에서 나타난 것 이상으로 Ca-TZP의 첨가량에 따라 더욱 큰 차이를 보이게 된다. 이와 같이 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가할 수록 파괴진행시 단사정상으로 전이하는 정방정상의 양이 증가하는 것은 앞에서 서술한 바와 같이 알루미나 입자 사이에 존재하는 구속력의 차이에서 기인되는 것으로 판단된다.

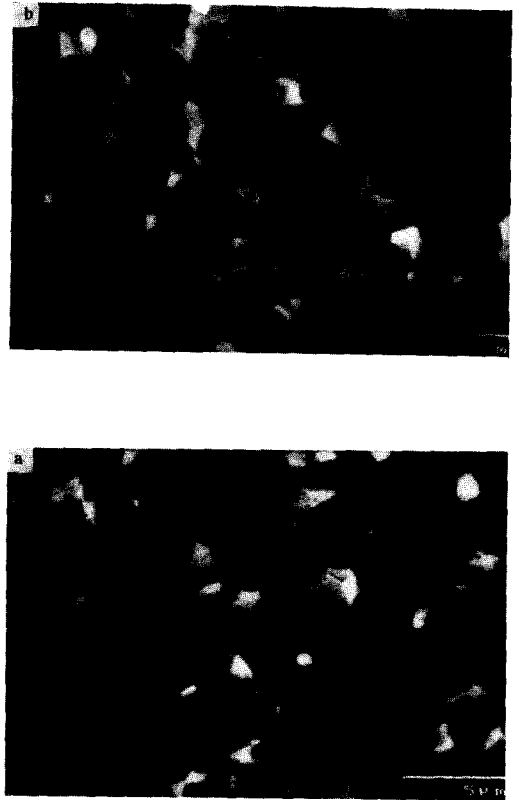


Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface in Al_2O_3 /Ca-TZP specimen With a CaO addition of (a) 10 wt% and (b) 20wt%.

즉, 알루미나 기지내에 분산된 지르코니아 입자는 Fig.3 및 Fig.7에서 보듯이 알루미나 입자에 의하여 압축응력을 받게 되고 이러한 응력은 상전이에 대한 변형에너지의 변화에 직접적인 연관을 갖는다[15]. 따라서 이러한 응력을 크게 받는 10wt% Ca-TZP 첨가 시편내 정방정 지르코니아 입자는 단사정상으로의 전이가 억제되고 반면에 이러한 응력이 여러 입자에 분산되어 그 크기가 상대적으로 적은 20wt% Ca-TZP 첨가 시편내 지르코니아 입자는 적은 응력하에서도 쉽게 단사정상으로 전이하게 된다. 한편 Fig.4에서 Ca-TZP를 20wt% 첨가한 시편에서 격임강도가 감소한 원인은 지르코니아 중

33%가 단사정상으로 존재하기 때문인 것으로 판단되는데 냉각시 정방정상에서 단사정상으로 전이할 경우 약 4-7%의 부피팽창으로 인하여 미세균열이 발생하고 이러한 균열들은 복합체의 강도를 급격히 감소시키게 된다[10].

Fig.7은 파단면의 SEM 사진으로 연마면에서와 마찬가지로 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가하면서 알루미늄의 입자크기가 점차 감소함을 보여주고 있으며 또한 기지상 내에 존재하는 지르코니아 입자가 비교적 균질한 분포를 나타내고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

알루미나 분말과 수열반응법으로 합성한 칼시아 안정화 지르코니아(Ca-TZP)분말을 사용하여 Al₂O₃/Ca-TZP 소결체를 만든 후 그 물성을 고찰한 결과 소결밀도는 93-95% 이고 정방정 지르코니아 입자의 유지율이 57-84%인 복합체를 제조할 수 있었다. 이러한 복합체에서는 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가할 수록 기지상 내에 안정화 상태로 유지되는 정방정상 지르코니아 입자의 단사정 입자에 대한 상대적인 양은 감소하였으나 시편내에 존재하는 정방정상의 절대량은 점차 증가하였다. 파괴인성은 파괴가 진행될 때 단사정상으로 전이하는 정방정 지르코니아의 양에 비례하였는데 첨가된 Ca-TZP의 양이 증가할 수록 점차 증가하였다. 반면에 복합체의 격임강도는 시편내에 잔존하는 단사정상이 증가함에 따라 20wt%의 Ca-TZP를 분산시킨 복합체에서 가장 낮은 값을 보였다.

참 고 문 헌

- [1] T. Watanabe and K. Shobu, "Mechanical Properties of Hot Pressed TiB₂-ZrO₂ Composites", J. Am. Ceram. Soc., 68[2] 642-650 (1985)
- [2] N. Claussen, K. L. Weisskopf and M. Ruhle, "Tetragonal Zirconia Polycrystals Reinforced with SiC Whiskers", J. Am. Ceram. Soc., 69[3] 288-292 (1986)
- [3] N. Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with Unstabilized Dispersed Phase" J. Am. Ceram. Soc., 59[1-2] 49-51 (1976)
- [4] P. F. Becher, "Slow Crack Growth Behavior in Transformation Toughened Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 66[7] 485-488(1983)
- [5] Q. M. Yaun, J. O. Tan and Z. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia Toughened Mullite Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 69[2] 265(1986)
- [6] N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered and Hot Pressed Si₃N₄-ZrO₂ Composites", J. Am. Soc., 61[1] 94(1978)
- [7] H. Ruf and A. G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 66[5] 328-332(1983).
- [8] R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?", Nature, 258, 703-704 (1975)
- [9] N. Claussen, "Stress Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices", J. Am. Ceram. Soc., 61[1-2], 85-86(1978)
- [10] D. L. Porter and A. H. Heuer, "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)", J. Am. Ceram. Soc., 60[3-4], 183-184(1977)
- [11] F. F Lange, "Transformation Toughening Part 2: Contribution to Fracture Toughness", J. Mater. Sci., 17, 235-239 (1982).
- [12] M. Ruhle and A. H. Heuer, "Phase Transformations in ZrO₂-Containing

- Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t-ZrO₂”, p14-32 in Adv. in Ceramics v.12. Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- [13] H. S. Kwak, Y. H. Baik, G. D. Moon and J. K. Lee, “Preparation of Calcia Stabilized Tetragonal Zirconia Powders by Hydrothermal Synthesis Techniques”, 한국 결정성장 학회지, 2(2) in press(1992. 11)
- [14] R. C. Garvie and P. S. Nicholson, “Phase Analysis in Zirconia System”, J. Am. Ceram. Soc., 67[6], 303-305 (1972).
- [15] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Ruhle, “Stability of Teteragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrics”, J. Am. Ceram. Soc.m 65[12] 642-650 (1982).
- [16] P. F. Becher, “Transient Thermal Stress Behavior in ZrO₂ Toughened Al₂O₃”, J. Am. Ceram. Soc., 64[1] 37-42(1982).
- [17] F. F. Lange, “Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusion”, J. Am. Ceram. Soc., 67[3] 164-168 (1984)