

상압소결 ZTA의 분말 성형 공정 최적화

신동우, 김경도, 박삼식, 임창성*, 이수완**

경상대학교 재료공학부 무기복합재료연구실, 첨단소재연구소, 진주, 660 - 701

*한서대학교 재료공학과, 서산, 352 - 820

**선문대학교 재료공학과, 아산, 337 - 840

Optimization of powder compaction parameters for the pressureless sintered ZTA

Dong-Woo Shin, Gyeong-Do Kim, Sam-Sik Park, Chang-Sung Lim* and Soo-Wohn Lee**

Kyongsang National University, Division of Materials Science and Engineering, Ceramic Matrix Composites(CMCs) Lab., Advanced Materials Research Institute, Chinju 660 - 701, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hanso University, Seosan 352 - 820, Korea*

***Department of Materials Engineering, Sunmoon University, Asan 337 - 840 Korea*

요 약 $Al_2O_3 / 15 \text{ vol\% } ZrO_2$ (Zirconia Toughened Alumina : ZTA)를 상압소결에 의해 제조시 분무건조한 granule의 특성에 따른 성형밀도 및 소결밀도의 변화를 고찰하여, 소결밀도의 재현성을 향상시킬 수 있는 성형 공정 조건을 제시하였다. 결합제의 첨가 유무에 따라 granule의 구형도, 평균크기, granule 내의 hollow의 생성정도, 수분 함유량 등이 다름을 확인하였다. granule의 물성 차이가 성형거동에 미치는 영향을 성형압(80~120 MPa)과 성형방법(일축성형과 정수압 성형)에 따른 성형밀도의 변화를 통하여 조사하였다. granule의 특성 변화에 의한 밀도의 낮은 재현성은 성형압과 성형방법의 최적화를 통하여 극복될 수 있음을 확인하였다. 즉 가능한 낮은 압력(80 MPa)에서 일축성형한 후 고압(500 MPa)에서 정수압 성형하였을 때 소결후 밀도 변화는 1 %이내에서 조절되었다.

Abstract The dependence of green and sintered densities of Zirconia-Toughened Alumina (ZTA: $Al_2O_3 / 15 \text{ vol\% } ZrO_2$) on the properties of spray-dried granules was studied thoroughly to establish the optimum compaction condition leading to high reproducibility in the light

of sintered density. The sphericity, mean size, degree of hollow occurrence and moisture content of spray-dried granules were largely different in between the granule containing binder and the ones with no binder. The effect of these differences in the characteristic of granules on the compaction behavior was examined in terms of the compaction pressure from 80 MPa to 120 MPa with 10 MPa increment and the compaction method, i.e., uniaxial and cold isostatic pressing. This work confirmed that the reproducibility of sintered density caused by the variation of granule property could be improved by the optimization of compaction process. The variation of sintered density was controlled within 1 % deviation by compacting the granules under a relatively low pressure of 80 MPa in an uniaxial forming and subsequent cold isostatic pressing at high pressure of 500 MPa.

1. 서 론

Al₂O₃/15 vol% ZrO₂(Zirconia Toughened Alumina : ZTA) 구성 성분으로 하여 이론밀도의 99 % 이상을 나타내는 치밀화된 소결체를 상압소결 과정을 통하여 제조하기 위하여 혼합/분쇄, 분무 건조, 성형, 소결의 각 공정 단계별 변수에 관한 연구를 시험 생산 설비 (pilot-plant)에서 수행하였다. 그러나 동일 조건에서 제조된 ZTA의 성형 및 소결밀도, 기계적 물성의 재현성을 수차례 반복 실험을 통하여 검증한 결과 재현성이 비교적 낮음이 확인되었다. 즉, 4점곡강도의 경우 같은 조건에서 제조하였음에도 100 MPa 이상의 편차를 보였으며, 성형 및 소결의 상대밀도 값의 편차는 같은 제조조건에서 약 2 % 이상되었다. 혼합/분쇄, 분무 건조의 공정 조건을 일정하게 유지 시켰음에도 불구하고 밀도 및 기계적 물성의 재현성이 낮은 것은 결합제 첨가에 따른 분무 건조된 granule의 특성이 크게 달라지는 데에 기인하는 것이라 판단되었다. 낮은 재현성의 문제를 극복하기 위하여 분무 건조 분말의 특성 즉 granule의 항복강도 및 형태에 가장 크게 영향을 줄 수 있는 변수인 결합제의 첨가 유무에 따른 granule의 특성

변화와 성형압 및 성형방법에 따른 성형밀도 및 소결밀도의 변화에 대한 보다 자세한 연구가 요구되었다.

PVA결합제가 1~3 wt% 첨가된 분무 건조된 granule은 일반적으로 약 50 %의 기공을 함유하고 있으며[1,2], 성형 mold에 granule을 장입한 후, 압력을 가하기 전에 tapping 하였을 때 밀도는 이론 밀도의 약 30 %인 것으로 보고되었다[1,5]. 성형시 매우 낮은 압력에서 시작하여 서서히 압력을 증가하면, 특정 압력에서 부터 granule이 변형되어 granule과 granule 사이에 있는 intergranule 기공을 메우기 시작하는데 이때의 외부응력은 일반적으로 granule의 항복응력 (yield stress)으로 나타낸다. granule의 항복응력에 가장 큰 영향을 주는 인자로는 결합제의 종류[1,3], 양[1], 습도[2,5], 결합제의 유리전환 온도(T_g)등을 들 수 있다[1,2].

본 연구의 목적은 granule의 특성이 다른 두 종류의 ZTA 분무건조 분말에 대하여 성형압 및 성형방법을 달리하여 granule 분말 특성에 따른 최적 성형조건을 연구하고자 한다. 즉 분무 건조한 granule의 항복응력 및 형태가 각기 다른 성형조건에서 성형성 및 소결밀도에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

이를 위하여 결합제를 첨가하여 분무 건조한 granule과 첨가하지 않은 granule을 제조하고 두 종류 granule의 평균크기, 평균 aspect ratio, granule 내에 도넛 형태의 동공(hollow) 존재 유무를 평가한 후 성형압과 성형 방법을 변화 시켰을때 성형 및 소결밀도의 변화를 granule의 특성 관점에서 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1는 본 연구에서 수행된 실험과정을 나타낸 흐름도이다. Al₂O₃ 원료 분말(Alcoa SG-16)에 ZrO₂(Tosoh Inc.,Japan)를 부피분율 15 vol%가 되게 칭량한 다음 2ℓ용량의 91 % Al₂O₃ 재질의 milling jar에 직경 15 mm의 91 % Al₂O₃ ball media를 2 kg (27.75 vol%) 장

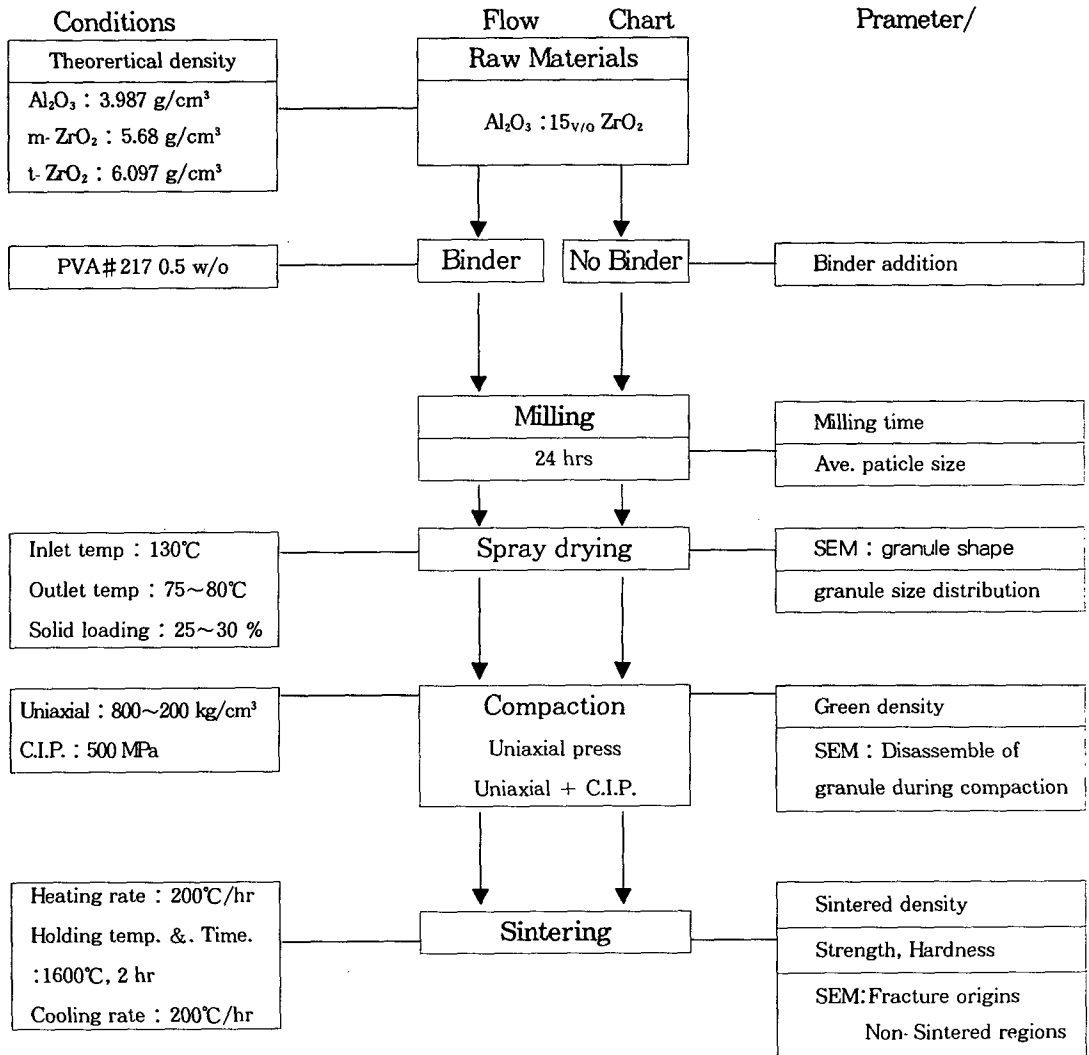


Fig. 1. Experimental procedure for the effect of the compaction pressure and compaction method on the green and sintered densities.

입하였다. 원료 충전율은 mill의 내용적에 대하여 10 vol%로 고정하였다. 혼합/분쇄후 slurry 내의 원료분말의 비가 약 30 vol%를 유지할수 있게끔 pot 내용적에 대하여 약 23 vol/% 물을 투입하였다.

혼합/분쇄 과정에서 결합제 첨가 유무에 따라 두 종류의 slurry를 제조하였다. 결합제가 첨가된 경우 결합제로는 PVA 용액을 원료 분말의 무게에 대하여 0.5 wt% 첨가하였다. 분쇄과정중 입자간의 응집을 가능한 줄이고 분쇄효과를 증가시키기 위하여 slurry의 pH를 3.5로 조정하였다. 결합제가 첨가되지 않은 slurry는 혼합/분쇄 과정에서 기포가 생성되지 않았으나, 결합제가 첨가된 경우 기포가 다량 생성되었다. 기포는 milling시 분산을 저해할 우려가 있고, 분무건조시 granule 내에 동공생성을 촉진시킬 가능성이 있으므로 isoprophanol계의 소포제를 첨가하여 기포생성을 억제하였다. 혼합/분쇄후 원료분말의 입자크기 및 분포는 입도 분석기(Malvern Instruments M3.1)를 사용하여 동일 slurry에 대하여 각각 5번 측정하여 평균값을 택하였다. 24시간 분쇄후 평균입자 크기는 결합제를 첨가하지 않은 경우 0.33 μm , 결합제를 첨가한 경우 0.38 μm 이었다. 24시간 혼합/분쇄후의 slurry의 특성을 Table 1에 정리하였다.

slurry내의 원료분말의 부피분율은 30 vol

%로 동일하였다. 결합제를 첨가하지 않은 slurry A와 결합제를 첨가한 slurry B를 입구 온도(inlet temp) 130°C, 출구온도(outlet temp) 75~80°C, r.p.m 13,500의 동일 조건에서 분무건조하여 건조된 분말의 granule 크기 및 형태를 SEM과 Image-Pro Software(Media Cybernetics, U.S.A)를 사용하여 분석하였다. 분무건조된 분말의 수분 함유량을 일정하게 하기 위하여 상대습도 50 %에서 25°C로 유지된 항온항습기에 3일간 저장하였다. 항온항습기 72시간 저장후 건조분말의 수분을 측정한 결과 결합제를 첨가하지 않은 분말의 수분함량은 원료분말 시료의 무게에 대하여 약 0.5 wt% 결합제를 첨가한 경우는 0.2 wt%로서 결합제를 첨가하지 않은 granule이 많은 수분을 함유하고 있음이 확인되었다.

항온항습기에 저장된 분무건조 granule은 가로 50 mm, 세로 40 mm 금형에서 두께 약 6 mm의 ZTA 시편을 성형하였다. 일축성형 압력은 800 kg_f/cm^2 에서 1200 kg_f/cm^2 까지 100 kg_f 단위로 각기 다른 성형압력 조건에서 50개의 시편을 성형한 후 그중 각 조건에서 25개를 500 MPa의 압력으로 정수압 성형(cold isostatic pressing)하였다. 성형밀도는 시편의 치수와 무게로 부터 밀도를 계산한 후 분무건조 분말중 ZrO_2 가 100 % monoclinic 상태로 존재한다고 가정한 이론밀도와 비교하여 상대밀도 값을 구하였다.

Table 1
Characteristics of slurry after 24 h milling

Property	A (No Binder)	B (Binder:PVA 0.5 wt%)
pH	3.46	3.7
Viscosity (cps)	577	590
Specific gravity (g/cc)	1.85	1.87
Mean particle size (μm)	0.335	0.38

1600°C에서 2시간 소성시킨후 bulk density를 Archimedes 방법으로 구하였다. 이때 성형조건을 달리한 후 동일한 조건에서 소성한 시편내의 ZrO_2 상의 monoclinic- ZrO_2 (m- ZrO_2)와 tetragonal- ZrO_2 (t- ZrO_2)의 부피분율은 Garvie가 제안한 분석방법[6]을 사용하였다. XRD 분석에 의해 m- ZrO_2 : t- ZrO_2 분율을 계산한 후 각 조건에서의 이론밀도 값으로 부터 소결시편의 상대밀도 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결합제의 첨가가 granule의 형상에 미치는 영향

결합제를 첨가하지 않고 분무 건조한 granule(이하A)와 PVA 용액을 0.5 wt% 첨가한 granule(이하B)의 granule 형태의 차이를 Fig. 2의 SEM micrograph에 나타내었다. granule A위에 점도가 낮은 resin을 부은 후 resin을 경화시킨 다음 grinding 하여 granule 내부의 모양을 관측하였다. granule A는 대체로 구형이며 내부에 hollow가 거의 관측되지 않으나, granule B는

각 granule이 도넛 모양을 하고 있으며 대다수가 hollow를 포함하고 있다. 약 1000개의 granule을 포함하고 있는 SEM 사진을 computer에 저장한 후 granule의 형태를 분석하여 Table 2에 정리하였다. 결합제를 첨가한 A가 B에 비하여 aspect ratio의 분포 범위가 좁을 뿐 아니라 hollow가 있는 granule이 극히 소수인 것을 알 수 있다. B granule은 A granule에 비하여 높은 asperity 나타내며 hollow가 차지하는 면적이 A에 비하여 10배이상 큰 것을 알 수 있다. 결국 B가 A에 비하여 평균 크기가 크고 분포가 넓은 뿐 아니라 granule의 모양도 구형에서 많이 벗어나며 granule에 hollow를 다수 포함하고 있음을 알 수 있다. 25°C에서 상대습도 50 % 항온 항습기에 72시간 저장한 후 A의 수분 함유량은 0.5 wt%, B는 0.2 wt%이어서 A granule이 성형 압력에 대한 변형성 즉 가소성이 더 큰 것을 예견할 수 있다.

3.2. 성형압과 성형방법에 따른 성형밀도와 소결밀도의 변화

일축성형 압력을 800 kg/cm²부터 1000 kg,

Table 2
Morphology of spray-dried $Al_2O_3/15$ vol% ZrO_2 granules

Granule morphology	A (No Binder)	B (Binder PVA 10 % 0.5 wt%)
Distribution of aspect ratio	1~4.27	1~6.03
Max. diameter (μ m)	101	128
Mean diameter (μ m)	29.34	33.03
Area of hollow (%) ⁽¹⁾	0.25	2.94
Moisture content (wt%)	0.5	~0.2

* Data were obtained from about 1000 granules. (1) The ratio of the total hollow area in granules to the total cross-sectional area of granules investigated (~1000 granules)

/cm²까지 100 kg_f/cm² 단위로 증가 시키면서 5 mm × 40 mm × ~6 mm 성형체를 제조할 때 성형압력에 따른 성형밀도의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 각 일축성형 압력조건에서 50여개의 성형시편에 대한 평균값과 편차를 나타내었다. A granule에 대하여 일축성형 압력을 800 kg_f/cm²에서 1000 kg_f/cm²로 높였을 때 성형밀도는 56 %에서 62 % 상승하였으나, 1100 kg_f/cm² 압력에서는 과도한 성형압의 불균질한 분포로 인하여 성형체 내에 층밀림(lamination)현상이 생기면서 성형밀도가 저하되었다. B의 경우 일축성형 압력 전범위에서 lamination이 발생하지 않고 성형밀도는 55 %에서 58 %로 상승하였다. 그러나 B의 성형밀도는 A에 비해 일축성형 압력 전범위에서 낮은 값을 보여주었다.

A는 B에 비하여 수분 함유량이 많고 결합제를 포함하고 있지 않은 이유로 granule의 항복강도가 낮을 뿐 아니라 granule내에 hollow를 거의 포함하고 있지않고, 구형도가 높고 평균 granule 크기가 작다. 따라서 시료를 성형 mold에 충전 시킨후 tapping 하였을 때 A의 tap density(~31 %)가 B(~28 %)에 비하여 크게 나타났다. Fig. 4는 A와 B를 일축성형 압력 1000 kg_f/cm²로 일축 성형한 후 500 MPa에서 정수압 성형한 성형 시편의 표면을 나타내는 SEM 사진이다. A의 경우 판상형태로 변형된 granule의 모습과 B의 경우 미세한 granule로 분쇄된 것을 잘 나타내고 있다. A는 매우 낮은 성형 압력에서도 결합력과 큰 가소성 때문에 granule이 쉽게 변형되어 granule과 granule 사이의 intergranular 기공과 granule 내부의 intragranular 기공이 동시에 메워지기 시작한다. B는 결합제를 포함하고 있으므로 낮은 성형 압력에서는 granule의 변형없이 전형적인 성형 초기 단계인 재정렬을 통한 자리메꿈이 일어난다. B

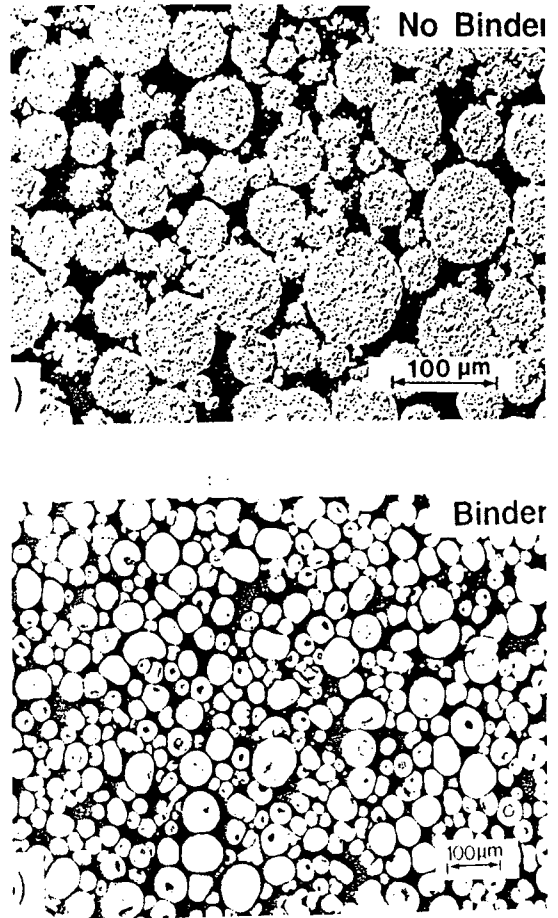


Fig. 2. SEM micrographs showing the morphology of spray-dried ZTA granules (A) without binder and (B) with 0.5 wt% of PVA binder.

의 경우 granule의 항복응력 이상의 압력에서는 granule이 변형됨과 동시에 작은 크기의 granule로 파괴가 일어나면서 intergranular 기공을 매우게 된다. B는 결합력이 크고 가소성이 작으므로 granule이 깨지지 않는한, 변형에 의해서 intragranular 기공이 메워지는 정도는 A에 비하여 작다고 하겠다. B granule은 변형되기 보다는 더 작은 granule로 파괴가 일어날 가능성이 크므로(Fig. 4) A에 비하여 압력 전달이 효과적으로 이루어

지며, 따라서 높은압력($P \geq 100$ MPa)에서도 lamination이 발생하지 않게 된다. 표면에서부터 내부에 이르기까지 존재하는 미세하게 파괴된 granule 내부에 있는 intragranular 기공 때문에 성형밀도는 같은 압력에서 A에 비하여 낮게 나타나게 된다.

각기 다른 압력에서 일축성형한 시편을 500 MPa의 압력에서 냉간 정수압 성형하였을 때 전체적으로 일축 성형밀도에 상관없이 약 63~64 %의 거의 일정한 상대밀도를 나타낸다. 이는 매우 큰 정수압 성형압력(500 MPa)에서는 균질하게 전달된 압력이 시편 전체에 걸쳐 고르게 granule을 변형시켜서 고밀도 성형체를 얻을 수 있음을 보여준다. 또한 정수압 성형을 통하여 성형체의 성형밀도 값의 편차가 줄어던 것도 알 수 있다.

성형 방법 및 성형 압력이 소결밀도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 소결 시편 표면의 t-ZrO₂의 부피분율은 약 47~56 vol %로 나타났으며 시편표면을 연마한 후의 t-ZrO₂의 부피분율은 약 20~30 vol%로 줄어들었다. 각 성형 조건에서의 t-ZrO₂/m-ZrO₂의 비를 구하여 이론밀도를 계산하였다. A의 경우 일축성형후 성형밀도가 58~62 %, 정수압 성형후 63~64 %로 향상되었으나 소결밀도는 성형밀도에 크게 의존하지 않고 98.8~99.2 % 범위내에서 거의 일정한 상대밀도를 나타내었다. 반면 B의 경우는 성형밀도의 변화와 소결밀도의 변화 경향이 거의 일치함을 알 수 있다. 즉 성형밀도가 높을수록 소결밀도도 높다. 정수압 성형한 시편의 소결밀도는 일축성형한 경우보다 높으며, 같은 일축성형 조건에서도 성형압력이 증가함에 따라 소결밀도도 증가되었다. A와 B 모두 정수압 성형후의 소결밀도 편차가 일축성형만 한 경우의 소결밀도 편차보다 훨씬 줄어들었음을 알 수 있다.

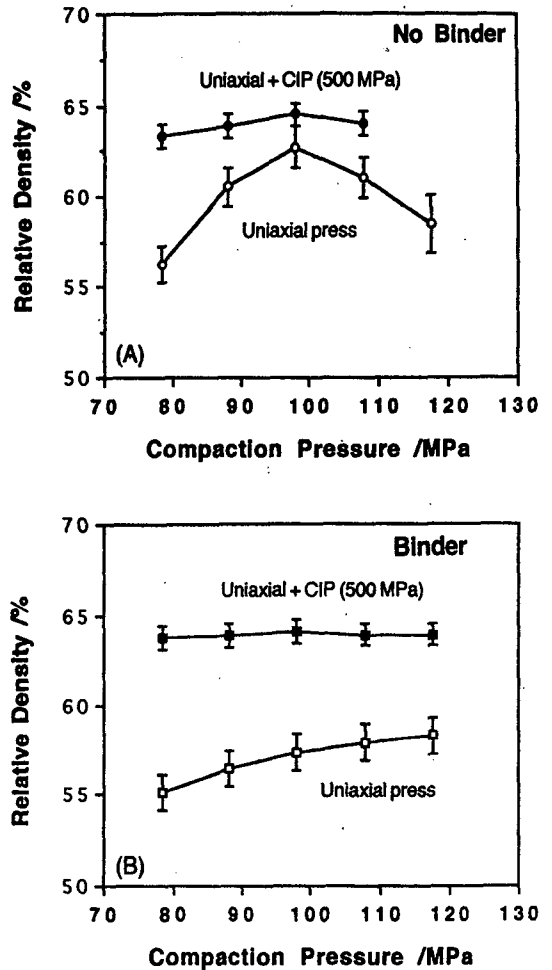


Fig. 3. Dependence of the relative compaction density on the compaction pressure and compaction method for (A) the granules containing no binder (B) the granules with PVA binder.

성형밀도와 소결밀도의 관계에 있어서 A와 B가 각기 다른 거동을 나타낸 것은 대다수 B granule 내에 존재한 hollow에 원인이 있다고 생각된다. B의 경우 성형압력이 증가함에 따라 Fig. 4에서 보여주었듯이 granule이 잘게 부서지면서 변형되어 성형밀도가 지속적으로 증가한다. 그러나 granule 내부의 기공과 부

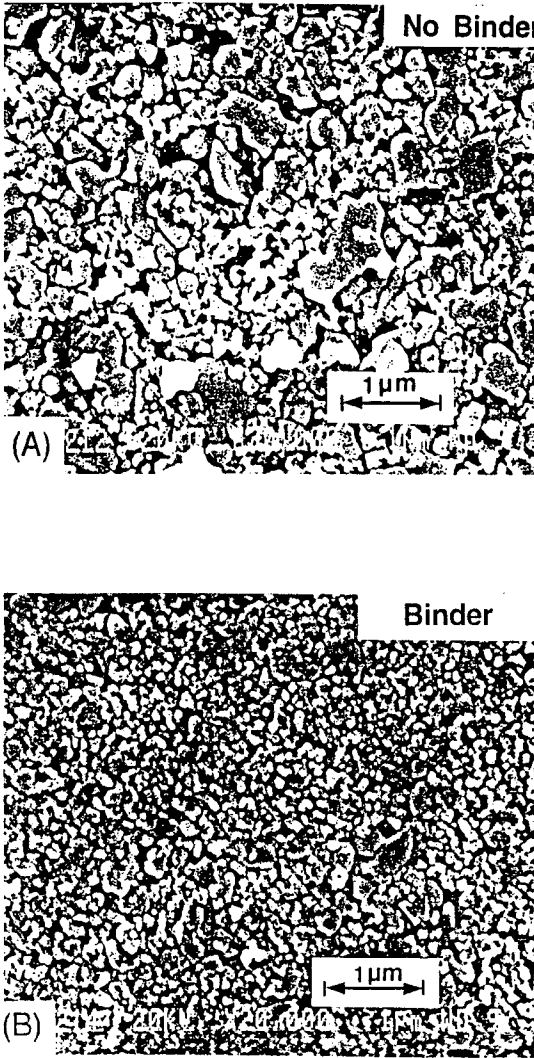


Fig. 4. SEM micrographs showing the surface of green body dry-pressed at ~ 100 MPa prior to an isostatic-pressing at 500 MPa (A) the granules containing no binder (B) the granules with PVA binder.

분적인 압력 불균형으로 잘게 부서지지 않고 거의 원래 모양으로 남아있는 granule은 내부에 hollow가 있는 상태로 소결되어 소결밀도를 심각하게 저하시키게 된다. B의 경우 성형압력 상승에 비례하여 hollow가 성형시

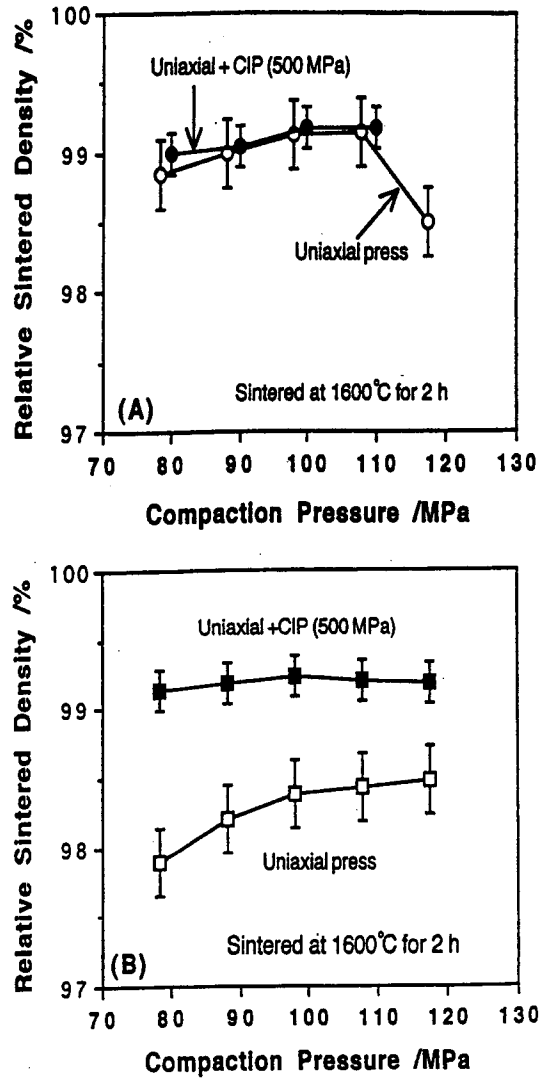


Fig. 5. Relative sintered density vs compaction pressure and compaction method using (A) the granules without binder (B) the granules with PVA binder.

제거되므로 성형밀도가 높을수록 소결밀도도 높게된다. 그러나 A는 granule 내에 hollow를 거의 포함하고 있지 않으므로 제거되지 않은 크기가 작은 intragranular 기공에 의해 성형 밀도가 결정된다. Intragranular 기공은 소결 과정중 쉽게 제거 가능하므로 성형밀도에 상

관없이 소결밀도가 일정한 값을 나타낸다고 하겠다.

4. 결 론

granule의 항복강도 및 가소성에 각각 직접적으로 영향을 미치는 결합체의 양 및 수분함유량이 다른 두 종류의 분무건조한 ZTA granule에 대하여 성형압 및 성형방법을 달리하여 성형밀도 및 소결밀도의 변화를 고찰하였다.

1) 결합체를 첨가하지 않고 수분 함유량 (0.5 wt%) 큰 A granule의 경우는 결합체를 첨가하여 항복응력이 상대적으로 크리라 예상되는 B granule에 비하여 같은 일축성형 압력에서 상대 성형밀도가 높았다. 이는 낮은 성형압력에서 A granule이 쉽게 변형되어 intragranule 및 intergranule 기공이 메꾸어 질 수 있기 때문이다.

2) A granule은 성형밀도(56~64 %)에 상관없이 소결밀도가 이론밀도 99 % 이상을 나타내었으나, B granule은 성형밀도(55~64 %)가 높을수록 소결밀도가 증가하였다. 이는 B에 포함되어 있는 hollow가 일축성형 압력을 증가시키거나 고압(500 MPa)의 정수압 성형압력에 비례하여 파괴될 가능성이 큰 데서 기인한다. A의 경우는 hollow를 거의 포함하고 있지 않으며, 성형밀도를 좌우하는 intragranule 기공은 소결과정중 그 수에 관계없이 대부분 제거 가능하므로 성형밀도에 상관없이 소결밀도가 일정하다.

3) 결합체를 포함하고 있는 granule의 경우 granule 내부의 hollow, 큰 aspect ratio 등의 문제로 인한 성형밀도 감소요인과 이로 인한 낮은 물성의 재현성은, 수분 함유량을 일정하게 유지시킨 상태에서 가능한 높은 압력으로 정수압 성형함으로써 극복될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구과제 과제번호 95-0300-01-01-3 지원에 의해 이어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C.W. Nies and G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc. 67(4) (1984) 301.
- [2] R.A. Dimilia and J.S. Reed, Am. Ceram. Bull. 62(4) (1983) 484.
- [3] J.A. Brewer, R.H. Moore and J.S. Reed, Am. Ceram. Bull. 62(2) (1981) 212.
- [4] G.L. Messing, C.J. Markhoff and L.G. McCoy, Am. Ceram. Bull. 61(8) (1982) 857.
- [5] R.A. Youshaw and J.W. Halloran, Am. Ceram. Bull. 61(2) (1982) 227.
- [6] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink and M.V. Swain. J. Mater. Sci. Lett. 1(8) (1982) 437.