

Microstructure and Mechanical Properties of Alumina/Zirconia Layered Composites

Seung Woo Lyu, Young Min Park, Tae Young Yang, Su Chak Ryu,*
Young Woo Kim,** Seog Young Yoon, and Hong Chae Park†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Department of Nano Information Materials Science and Engineering, Pusan National University, Miryang 627-702, Korea

**Functional Materials Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea

(Received January 27, 2006; Accepted March 13, 2006)

알루미나/지르코니아 층상 복합체의 미세구조 및 기계적 성질

유승우 · 박영민 · 양태영 · 류수착* · 김영우** · 윤석영 · 박흥채†

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 나노정보소재공학과

**포항산업과학연구원 기능성재료연구팀

(2006년 1월 27일 접수; 2006년 3월 13일 승인)

ABSTRACT

Symmetric three-layer Al_2O_3/ZrO_2 composite has been prepared by freeze casting and pressureless sintering at 1400–1600°C in air. The layered material sintered at 1600°C showed the maximum fracture strength (410 MPa), measured by a four-point bending test. Contact damage strength was superior in three-layer composite compared with corresponding mono-layered material, possibly due to the development of relatively large compressive stress. The grain growth of ZrO_2 particles was mainly governed by coalescence mechanism.

Key words : Symmetric three-layer Al_2O_3/ZrO_2 composite, Freeze casting

1. 서 론

알루미나(Al_2O_3)는 우수한 기계적 성질 및 열적·화학적 안정성으로 인하여 단상물질 뿐만 아니라 복합재료의 기지물질로서 각광을 받고 있다. 또한, 정방정 지르코니아($t-ZrO_2$)는 고강도·고인성 세라믹스로서 널리 알려져 있다. 세라믹 복합체의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 세라믹기지 내에 분산 또는 석출되어진 $t-ZrO_2$ 입자의 단상정도의 상변태를 이용하고 있다.¹⁻³⁾ 이 상변태시 수반되는 체적팽창과 전단변형은 응력유기변태, 미세균열, 압축표면응력, 균열편향을 포함하는 여러 인성기구를 유발한다.⁴⁾ 이와 같은 원리를 이용한 대표적인 것이 알루미나/지르코니아 복합체이다.⁵⁾

$t-ZrO_2$ 입자를 함유하는 알루미나의 다층화는 미시적으로 작용하는 강화기구(준안정 정방정 계재물의 응력유기상변태 및 냉각과정 중 전이된 단상정 계재물 주위에 생

성된 미세균열)나 다층 복합체에 있어서 거시적으로 작용하는 계면기구(다른 열수축의 결과 발생하는 내부응력은 계면 하에서 균열편향을 야기)에 의하여 기계적 성질의 향상을 기대할 수 있다. 특히, 외부 층이 압축응력을 갖도록 설계된 대칭성 구조 3층 복합체는 손상저항성을 포함하는 기계적 성질을 효과적으로 증가시킬 수 있는 것으로 보고⁶⁻⁸⁾되어 있다.

프리즈캐스팅(freeze casting)⁹⁻¹¹⁾은 복잡한 형상의 세라믹부품을 제조하기 위하여 보다 간단히 접근할 수 있는 성형기술로서 슬립의 제조, 동결, 승화건조, 하소공정을 포함한다. 동결된 용매의 고유한 강도는 탈형을 위한 일시적인 결합재의 역할을 한다. 따라서 이 방법에서는 공정첨가제의 농도를 최소화함으로써 고품질의 순도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 보다 빨리 결합재를 제거할 수 있다. 아울러 승화에 의한 용매의 제거는 일반적인 건조과정중 발생하는 균열이나 뒤틀림과 같은 결함을 유발하는 건조응력과 수축을 최소화할 수 있다.¹²⁾

본 연구에서는 구조세라믹스의 기계적 성질의 향상을 위하여 잔류표면압축응력을 갖는 알루미나/지르코니아 대칭성 3층 복합체를 프리즈캐스팅기법을 이용하여 제조하

†Corresponding author : Hong Chae Park
E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr
Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

고 소결체의 미세구조 및 기계적 성질을 평가하였다.

2. 실험 방법

Al_2O_3 (AES-11C, Sumitomo Chemical Co., Japan, 'A') 및 3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 ZrO_2 (TZ3YS-E, Tosho Co., Japan, 'Z')가 본 실험에 사용되었다. 분말 A 및 Z의 평균입자크기와 비표면적은 $0.57 \mu\text{m}$, $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 $0.28 \mu\text{m}$, $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 분산제로서 ammonium polymethacrylate anionic dispersant (Darvan C, R.T. Vanderbilt Co. Inc., USA), 계면활성제로서 ethoxylated acetylenic diol (Dynol604, Air Products and Chemicals, Inc., USA), 동결보호제로서 glycerol (Fisher Scientific Ltd., USA), 결합제로서 중합도 1500을 갖는 분자량 60,000인 polyvinyl alcohol (Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)을 사용하였다.

탈이온 증류수를 사용하여 고체함량 57.5 vol%를 갖는 3종류의 슬러리, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=100/0$ (100A), 95/5 (95A5Z) 및 85/15 (85A15Z) (vol%)를 제조하였다. 증류수에 일정량의 동결보호제, 분산제, 계면활성제, 결합제의 순서로 자기교반을 지속하면서 첨가하고 최종적으로 고체분말을 투입한 후 봉상형 초음파파쇄기를 사용하여 충분히 균질화시켰다. 제조된 슬러리를 진공 하에서 5-10분간 탈포한 후 실리콘 고무몰드 내부로 조성 95A5Z, 85A15Z, 95A5Z의 순서로 주입하였다. 액체질소를 사용하여 시료를 동결한 후 동결건조기 (Labconco 77540, Western Medics, USA) 내에서 용매를 승화시켰다. 공정첨가제의 제거를 위하여 건조물을 600°C , 2시간 하소한 후 승온속도 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $1400-1600^\circ\text{C}$, 2시간 소결함으로써 95A5Z를 외부 층, 85A15Z를 내부 층으로 하는 대칭성 3층 복합체를 제조하였다.

XRD (D-MAX 1400, Rigaku, Japan)을 이용하여 존재하는 결정상을 동정하였다. 물을 매체로 한 Archimedes법에 의하여 부피밀도를 측정하고 구성성분의 이론밀도 3.98

($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 및 6.08 ($t\text{-ZrO}_2$)를 기준으로 혼합법칙을 적용하여 상대소결밀도를 계산하였다. 소결체의 연마면 및 파단면에 대하여 SEM (S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결시험편 (길이 40 mm)을 표면연마한 후, 만능시험기 (model 6025, Instron, USA)를 이용하여 inner span 10 mm, outer span 30 mm, crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 상온에서 꺾임강도를 측정하였다. 손상저항성을 평가하기 위하여 Vickers indenter를 사용하여 9.8-294 N의 하중으로 연마한 시편의 장력면의 중심에 압입균열이 발생할 수 있도록 유의하면서 압입한 후 위와 동일한 조건으로 4점 꺾임강도시험을 행하였다. 압자압입법 (136° Vickers indenter, 196 N, 10 s)¹³⁾으로 파괴인성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

단층물질 100A, 95A5Z, 85A15Z의 $1400-1600^\circ\text{C}$ 소결체에 대한 X-선 회절패턴을 조사하고 1600°C 에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. 1400° 및 1500°C 소결체의 경우도 Al_2O_3 회절강도에 있어서의 약간의 감소를 제외하고는 이와 유사한 경향을 나타내었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $t\text{-ZrO}_2$ 가 동정되었으며 ZrO_2 첨가량의 증가에 따른 $t\text{-ZrO}_2$ 회절강도의 현저한 변화는 나타나지 않았다. 소결온도로부터 냉각과정 중 $m\text{-ZrO}_2$ 가 거의 생성되지 않은 것은 알루미늄이 지지 ZrO_2 의 자발적인 $t \rightarrow m$ 변태를 위한 입계크기¹⁴⁾ 이하로 $t\text{-ZrO}_2$ 의 입성장을 효과적으로 억제시켰기 때문인 것으로 보여 진다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 순수한 알루미늄으로 구성된 100A의 경우 소결온도가 1400°C 에서 1500°C 로 증가함에 따라 상대소결밀도는 94%에서 거의 이론밀도에 근접할 정도로 치밀화 되었으나 1600°C 소결에서는 96% 정도로 다소간 감소하였다. 소결온도의 적당한 상승은 알루미늄의 입성장 및 입계기공의 소멸을 유발하여 치

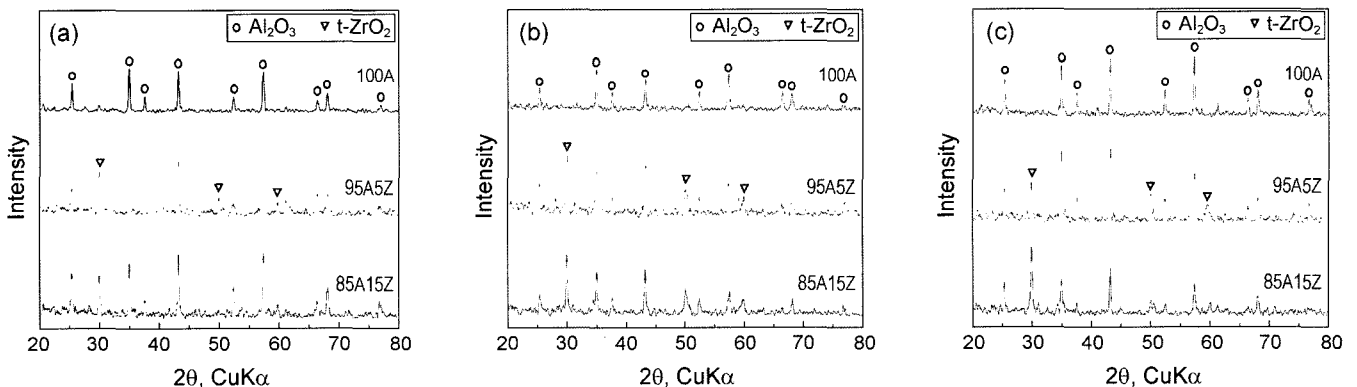


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of materials consisting of layered composites sintered at (a) 1400°C , (b) 1500°C , and (c) 1600°C for 2 h in air.

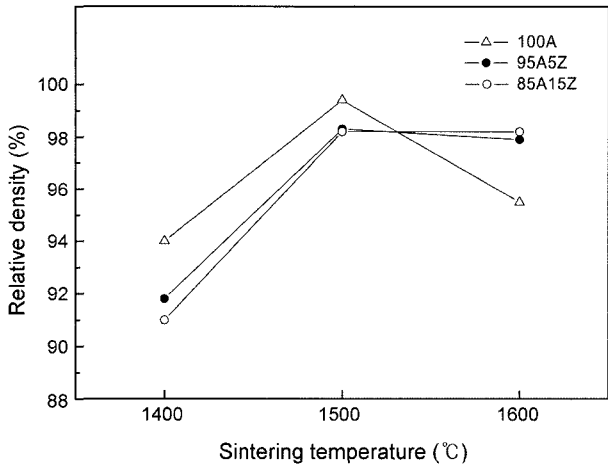


Fig. 2. Relative sintered densities of monolithic 100A, 95A5Z, and 85A15Z materials consisting of layered composites.

밀화에 기여하나 과도한 소결온도의 적용에 따른 비정상적인 입성장은 입내기공 및 입계기공의 잔류시켜 소결밀도를 저하시킬 수 있다. 5-15 mol% ZrO₂를 첨가한 1400°C 소결체의 경우 기지상과의 치밀화 정도의 차이로 인하여 100A보다 다소 낮은 ~92%의 소결밀도를 나타내었다. Al₂O₃

에 고용될 수 있는 ZrO₂의 양(1000-2000 ppm)은 매우 적으므로 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체는 두 개의 별개의 상으로 구성되는 미세구조를 갖는다. 입자 분산상을 갖는 복합체의 소결시 일반적으로 치밀화의 감소를 초래하며, 소결속도는 제 2상의 부피분율이 증가할수록, 입자크기가 감소할수록 단일상 물질에 비하여 현저히 감소한다.¹⁵⁾ 그러나 보다 높은 온도(1600°C)에서 소결이 이루어질 경우, 첨가된 ZrO₂ 입자는 기지상 Al₂O₃ 입자의 상대적으로 균일한 입성장을 유도하여 단상물질에 비하여 잔류기공을 감소시키는 것 같다.

~98%의 치밀화를 나타내는 1500°C 및 1600°C에서 소결한 층상물질의 SEM미세구조를 단상물질 100A와 비교하여 Figs. 3, 4에 나타내었다. 100A 소결체는 <1 μm의 비교적 미세한 입자와 서로 인접해 있는 수 μm정도의 조대한 다각형의 입자들이 혼재되어 있는 미세구조를 나타내었다. 1600°C 소결에서 존재하는 조대한 기공(~2 μm)들이 1500°C에 비하여 낮은 소결밀도(Fig. 2)를 갖게 하는 원인으로 작용한 것 같았다. ZrO₂ 입자를 함유하는 구성층의 경우, 기지상 Al₂O₃의 입성장은 제 2상 입자에 의한 pinning효과에 의해서 억제되었으며, ZrO₂의 첨가량 및 소결온도가 증가할수록 제 2상의 존재에 의한 기지상의 억

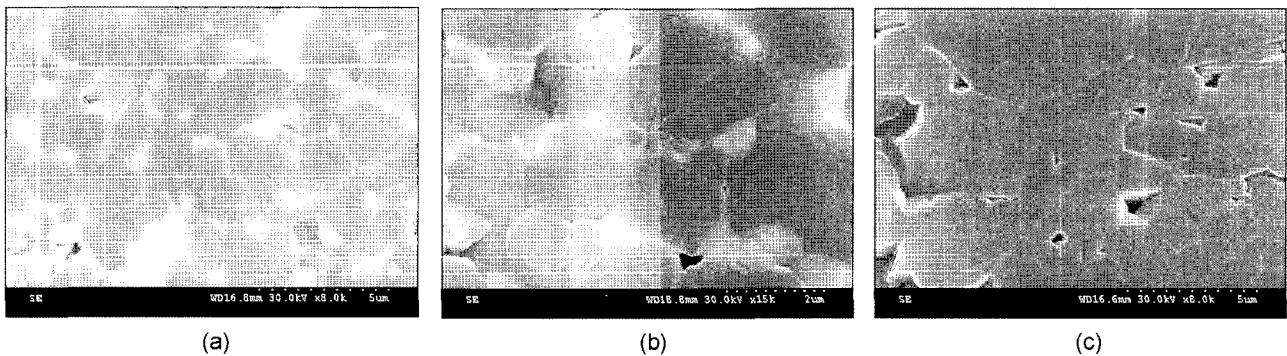


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) outer 95A5Z and (b) inner 85A15Z layer consisting of layered composites compared with (c) monolithic 100A, sintered at 1500°C for 2 h in air.

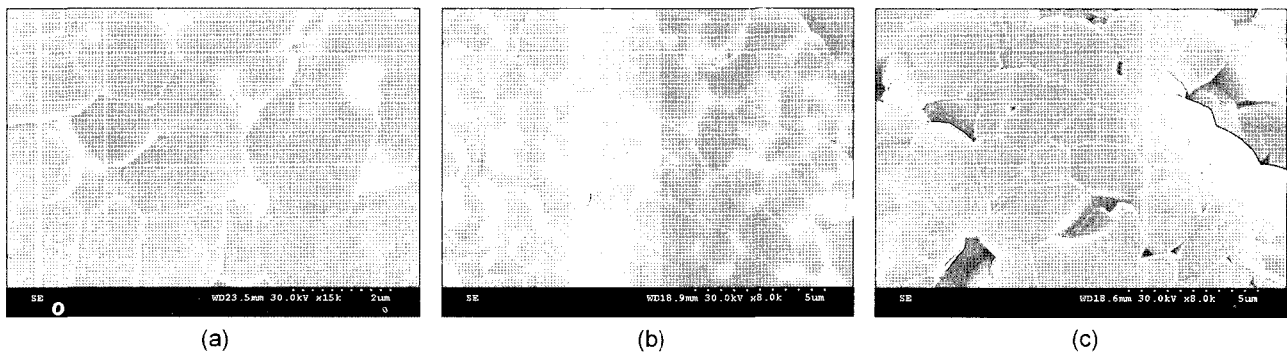


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) outer 95A5Z and (b) inner 85A15Z layer consisting of layered composites compared with (c) monolithic 100A, sintered at 1600°C for 2 h in air.

제효과는 다소 우세한 (~0.5 μm) 것으로 나타났다. 소결체의 미세구조에서 다음과 같은 특징을 확인할 수 있었다. 단상물질 (100A)의 경우, 소수의 Al₂O₃ 입자에서 입내기공이(Fig. 3(c)) 존재하였으나 이 경우의 Al₂O₃ 입자가 반드시 평균입경보다 크다고 단정 지을 수는 없었다. 복합물질로 이루어진 구성 층의 경우는, 전반적으로 Al₂O₃와 ZrO₂ 입자들로 둘러싸여진 입계기공이 존재하였다. 대부분의 ZrO₂ 입자는 서로 접촉하고 있는 집단(cluster)의 형태로 알루미나 입계에 위치하였으나 극소수의 미세한 (<0.3 μm) 구상 형태의 ZrO₂가 Al₂O₃ 입내(Fig. 4(a))에 존재하였다. 소결온도가 1500°C에서 1600°C로 증가함에 따라서 ZrO₂ 입자는 빠른 속도로 성장하였다. 세라믹복합체에서 제 2상의 입성장은 Ostwald ripening이나 합체(coalescence)과정을 통하여 일어날 수 있다. Figs. 3, 4에서 볼 수 있는 바와 같이 대부분의 ZrO₂ 입자는 집합상태로 알루미나 입계에 존재하였다. 따라서 소결과정 중 ZrO₂ 입자의 조대화는 주로 합체기구에 의해서 지배되었으며, 이 경우 합체의 정도는 ZrO₂의 첨가량 및 소결온도에 의존하였다.

1400-1600°C 소결 후, 단층물질 및 층상물질의 평균취임강도를 Fig. 5에 나타내었다. 1400°C 소결에서 ZrO₂를 함유하고 있는 단층물질의 강도는 순수한 알루미나에 비하여 70-80 MPa정도 컸으나, 층상물질에 있어서는 계면 층에서의 불충분한 결합으로 인하여 그 증가의 정도가 다소간 감소하였다. 소결온도가 1500°C로 증가함에 따라서 순수한 알루미나(100A)의 강도는 Al₂O₃의 입성장에 따른 치밀화에 의하여 현저히 증가하였으나 ZrO₂를 함유하는 경우는 그 증가의 정도가 미소하였다. 층상물질은 >300 MPa의 상대적으로 높은 파괴강도를 나타내었다. 1600°C 소결시, ZrO₂를 함유하는 단층물질에 비하여 층상물질에서의 강도 증가가 현저하였다. 층상복합체의 인성(4.5-4.8 MPa · m^{1/2})

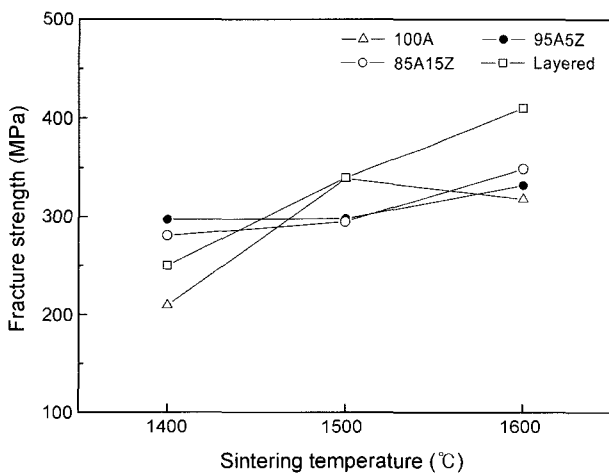


Fig. 5. Four-point bend strength of monolithic 100A, 95A5Z, 85A15Z and symmetric three-layer composite.

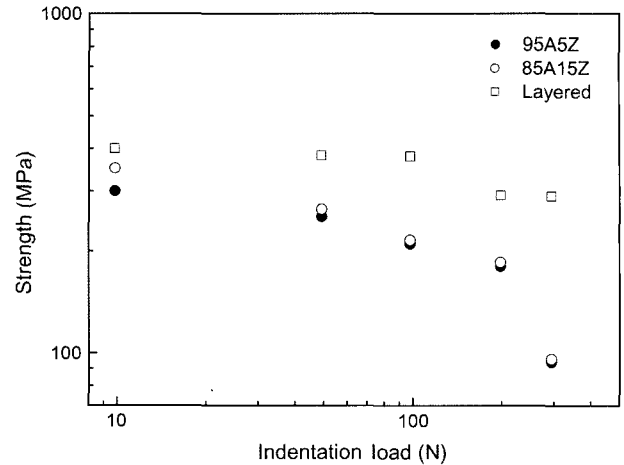


Fig. 6. Band strength of monolithic 95A, 85A15Z and three-layer materials sintered at 1600°C after indentation at different loads.

(≥1500°C)은 ZrO₂의 함량에 관계없이 거의 유사하였다.

1600°C 소결 후, 단층물질 및 층상물질의 평균압입강도를 Fig. 6에 나타내었다. 낮은 압입하중(9.8 N)을 갖는 층상물질(~400 MPa)은 단층물질에 비하여 다소 높은 강도를 나타내었다. 압입하중이 98 N으로 증가함에 따라서 단층물질의 경우 30-38%정도 강도가 감소한 반면에 층상물질의 경우는 그 감소의 정도가 현저히 작았으며 보다 높은 압입강도(294 N) 하에서도 여전히 높은 강도(292 MPa)를 유지하였다. 압입하중의 증가와 더불어 단층물질에서의 연속적인 강도감소는 압자에 의해서 유도된 균열이 파괴의 근원으로 작용한다는 것을 의미한다. 그러나 높은 압입하중 하에서 층상물질에서의 높은 강도의 보유는 압입균열 이외의 흠 (flaw)이 파괴의 근원으로 작용할 수 있다는 가능성을 제시한다. 층상물질에서는 층간의 계면을 따라 압입균열을 편향시킴으로써 이를 어느 정도 상쇄시킬 수 있을 것이다.

잔류표면응력을 갖지 않는 물질에 대한 압입강도(σ_f^0)는 대략적으로 다음 식,¹⁶⁾ $\sigma_f^0 = 2 K_{IC}^{4/3} (H/E)^{1/6} P^{-1/3}$ 을 따른다. 여기서, K_{IC} 는 파괴인성, H 는 경도, E 는 탄성계수, P 는 압입하중이다. 이 식은 접촉손상에 의한 강도의 감소는 고인성 재료에 있어서 덜 민감하다는 것을 의미한다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 단층물질에서의 손상저항성에서는 이러한 관계가 반영되었으나 층상물질에서의 손상저항성을 이것만으로 설명하기에는 무리가 따른다. 층상물질에서의 높은 손상저항성의 보유는 내부 층에 비하여 외부 층에서의 보다 적은 ZrO₂함량에 따른 잔류압축응력이 소결온도로부터 냉각할 동안 외부 층에 생성되었기 때문으로 생각된다. 지르코니아($\alpha = 10.6 \times 10^{-6} K^{-1}$)는 알루미나($\alpha = 6.0 \times 10^{-6} K^{-1}$)보다 큰 열팽창계수를 갖는다.

4. 결 론

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=95/5(95\text{A}5\text{Z})$ 를 외부 층, $85/15 \text{ vol}\%(85\text{A}15\text{Z})$ 를 내부 층으로 하는 대칭성 3층 복합체를 해당 조성의 슬러리를 freeze casting한 후 $1400-1600^\circ\text{C}$ 에서 상압 소결함으로써 제조하였다. 층상복합체는 단층물질에 비하여 우수한 강도 및 손상저항성을 나타내었다. 1500°C 이상에서 소결한 층상물질의 인성은 ZrO_2 의 함량 및 소결온도에 크게 영향을 받지 않는다고 나타났다. 소결에 따른 ZrO_2 입자의 조대화는 주로 합체기구에 의해서 지배되었으며, 그 정도는 ZrO_2 의 첨가량 및 소결온도에 의존하였다.

Acknowledgments

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2004-002-D00178)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 49-51 (1976).
2. W. C. Moffatt and H. K. Bowen, "Thermal Processing and Properties of Highly Homogeneous Alumina-Zirconia Composite Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **24** 3984-99 (1989).
3. R. A. Cutler, R. J. Mayhew, K. M. Prettyman, and A. V. Virkar, "High Toughness Ce-TZP/ Al_2O_3 Ceramics with Improved Hardness and Strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 179-86 (1991).
4. D. J. Green, R. H. J. Hannink, and M. V. Swain, "Transformation Toughening of Ceramics," pp. 57-93, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
5. J. Wang and R. Stevens, "Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **24** 3421-40 (1989).
6. C. J. Russo, M. P. Harmer, H. M. Chan, and G. A. Miller, "Design of a Laminated Ceramic Composite for Improved Strength and Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 3396-400 (1992).
7. O. Sbaizero and E. Lucchini, "Influence of Residual Stress on the Mechanical Properties of a Layered Ceramic Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** 613-18 (1996).
8. H. Wang and X. Hu, "Surface Properties of Ceramic Laminates Fabricated by Die-Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 553-56 (1996).
9. S. W. Sofie and F. Dogan, "Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 1459-64 (2001).
10. F. Dogan and H. Hausner, "The Role of Freeze-Drying in Ceramic Powder Processing"; pp. 127-34 in *Ceramic Transactions, Vol. 1, Ceramic Powder Science, Part A*. Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
11. C. A. Sundback, B. E. Novich, and R. W. Adams, "Quickset Injection Molding of High-Performance Ceramics"; pp. 157-64 in *Ceramic Transactions, Vol. 26, Forming Science and Technology for Ceramics*. Ed. by M. J. Cima, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991.
12. R. S. Russell-Floyd, B. Harris, R. G. Cooke, J. Laurie, F. W. Hammett, R. W. Jones, T. Wang, and C. M. Bagnall, "Colloidal Suspensions for the Preparation of Ceramics by a Freeze Casting Routes," *J. Non-Cryst. Solids*, **147** 320-25 (1992).
13. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Wquilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10** 2016-24 (1975).
14. I. Nettleship and R. Stevens, "Trtragonal Zirconia Polycrystals (TZP)-A Review," *Int. J. High. Tech. Ceram.*, **3** 1-32 (1987).
15. K. Ranjbar, B. T. Rao, and T. R. M. Mohan, "Effect of Zirconia Allotropes on Fracture Toughness of α -Alumina"; pp. 473-84 in *Ceramic Transactions, Vol. 38, Advances in Ceramic-Matrix Composites*. Ed. by N. P. Bansal, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1993.
16. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Technique for Measuring Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** 533-40 (1981).