

Boehmite Sol 함침에 의한 3Y-TZP 소결체의 표면 강화

최기식·김영정*·김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

*선문대학교 공과대학 재료공학과

(1994년 4월 7일 접수)

Surface Strengthening of 3Y-TZP Ceramics by Boehmite Sol Infiltration

Ki-Sik Choi, Young-Jung Kim* and Hwan Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon University

(Received April 7, 1994)

요 약

세라믹스가 인장응력에 약하다는 단점을 보완하기 위해 연구되는 방법 중 본 연구에서는 지르코니아(3Y-TZP) 표면에 알루미늄을 함침시켜 이들 재료의 열팽창계수 차이에 따른 잔류압축 응력을 이용하는 방법을 사용하였다. 높은 기공율을 갖는 1차 소결체에 Boehmite Sol을 함침시킨 후 이를 다시 소결하여 표면층 알루미늄의 분율이 최고 18%가 되도록 복합소결체를 제조하였다. 이때 함침 깊이는 100~200 μm 이 되었으며 이들 시편에 대해 Vickers hardness indenter로 파괴인성을 측정된 결과 잔류압축응력이 작용함을 확인하였다.

ABSTRACT

To improve the low resistance of ceramics to tensile stress, many techniques for introducing and retaining surface compressive stress have been suggested. In present work, in order to introduce the compressive stress on the surface of TZP ceramics $\text{TZP-Al}_2\text{O}_3$ composites were made with infiltration technique. Highly porous 3Y-TZP pre-sintered specimens were submerged in $\text{Al}(\text{OH})_3$ (boehmite) sol and the sol penetrated into them through open pore channels with moderate depth after that specimens were sintered. It was known that controlling the number of infiltration time can vary the amount of Al_2O_3 phase and the fraction of alumina at surface reached up to 18%. The depth of composite surface layer were 100~200 μm , and these were acceptable in surface strengthening which were proved by Vickers hardness indentation method.

1. 서 론

세라믹스는 여타 뛰어난 특성으로 인해 구조용재료로 이용될 수 있음에도 불구하고 낮은 인성으로 인한 급작스런 파괴로 그 응용 범위가 제한을 받고 있다. 세라믹스의 낮은 인성을 개선하기 위해 미세구조의 조절을 통한 물성증진 방법이 제시되고 있으며¹⁻⁴⁾ 이와 관련하여 세라믹스 표면에 압축응력을 유발시켜 역학적 성질을 개선하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. 재료의 표면에 압축응력이 남아 있게 되면 외부로부터 주어지는 인장응력을 상쇄시키고, 재료파괴의 원인이 되는 표면

근처의 균열이 쉽게 성장하지 못하도록 단아주는 역할을 하여 궁극적으로는 재료의 강도 및 인성이 증진된다.

최근의 세라믹스 내부 압축응력 이용에 관한 연구는 알루미늄-지르코니아 계에서 활발히 연구되고 있는데 이는 알루미늄의 인성증진⁵⁾ 및 지르코니아의 저온 열화 거동의 억제등에 다양하게 이용되고 있다. 정방정 지르코니아(TZP) 시편의 표면에 알루미늄-지르코니아 복합체층이 형성되면 그 표면층은 첨가된 알루미늄에 의해 내부의 지르코니아 단일상보다 열팽창계수가 감소하게 되어 소결후 냉각시 압축응력이 잔류될 것을 예측할 수 있다 또한 알루미늄 첨가 효과가 나타날 경우 복합 표

면층은 내부의 TZP단일체 보다 강도 및 인성이 증가하게 되어 결과적으로 재료전체의 파괴에 대한 저항성을 높여주게 될 것이라고 생각된다.

따라서 본 실험에서는 세라믹스에서 응력유기 상전이 효과에 의해서 높은 강도와 인성을 갖는^{5,6)} 3Y-TZP 시편의 표면에 압축응력을 발생시키는 방법으로 현재까지 보고된 바 없는 boehmite(AlOOH) sol의 함침 공정 연구 및 형성된 알루미늄-지르코니아 복합체의 파괴인성 증진 효과를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 1차소결체 제조

지르코니아(3Y-TZP, Tosoh Co, Japan)를 지름 1 cm의 원반형으로 10 MPa의 비교적 낮은 압력으로 성형한 후 함침공정에 견디도록 시간당 300°C로 승온, 1000°C에서 2시간 동안 1차 소결하였다. 1차 소결체는 외견상 크기가 변하지 않았으며 수는 압입법으로 측정된 1차소결체의 기공의 크기는 대략 0.6 μm 에서 부터 0.004 μm 에 걸쳐 분포하였으며 중간값은 0.07 μm 이었다. 밀도를 Archimedes법으로 측정된 결과 시편들은 약 34%의 상대밀도를 가졌는데 이때의 기공들을 모두 개기공이라고 가정하면 시편의 기공율은 약 66%이다.

2.2. Boehmite sol 제조 및 함침

boehmite sol은 Condea(독일)사에서 제조한 Disperal sol P4 분말을 YoldasTM가 제안한 가수분해조건을 따라서 물 : Disperal Sol P, 분말 : 산의 비율 100 : 1 : 0.07로 제조하여 지르코니아 표면에 Fig.1에 나타낸 개략도와 같이 함침시켰다. 1차 소결된 시편을 boehmite sol에 일정시간(5초, 30초, 1분, 1시간) 동안 담가 함침시킨 후 표면 코팅층이 형성되지 않도록 표면의 sol을 제거하였다. 이를 다시 100°C로 유지되는 건조기에서 4시간 이상 충분히 건조시킨 후 시편의 무게 증가를 측정하였고 이와 같은 조작을 수차례 반복하여 함침량을 증가시켰다.

2.3. 2차소결

성형체의 성형밀도를 증진시키기 위해 정수압 성형을 가하는데 본 연구에서는 성형후 1차소결 그리고 boehmite sol 함침 후 450 MPa의 정수압을 가하여 상대 밀도를 34%에서 약 40%로 증가시켰다.

이 시편을 시간당 300°C로 승온, 1500°C에서 2시간 동안 소결하여 소결 밀도 99% 이상의 치밀한 소결체를 제조하였다.

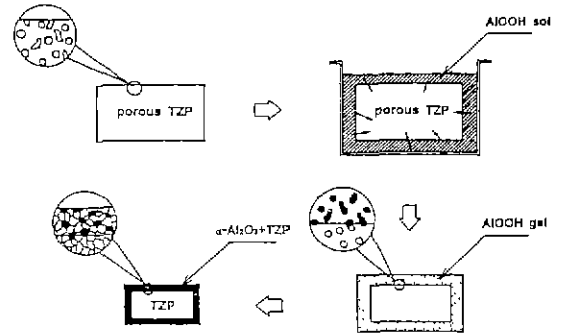


Fig. 1. Schematic representation of the processing steps for incorporating Al_2O_3 into ZrO_2 .

2.4. 미세구조 관찰 및 물성측정

원반형 시편을 함침면에 수직으로 절단하여 최종 1 μm 의 다이아몬드 연마재로 연마한 후 1450°C에서 1시간 thermal etching하여 광학 현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다.

시편의 상분석을 위하여 표면 및 단면에 대해 Cu target을 사용하여 X선 회절분석을 하였다.

파괴인성 측정을 위해 최종 1 μm 다이아몬드 연마재로 연마된 표면을 Vickers hardness 측정기에서 10초간 10 N, 또는 20 N의 하중을 가하고 1초안에 하중을 거두었을 때 발생한 방사형 균열 길이를 측정하여 이를 파괴인성으로 환산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Al_2O_3 표면 함침 복합체 제조

본 실험에서 제조하여 사용한 boehmite sol은 입자크기가 3~4 nm인 particulate sol로서, 건조시키면 gel로 되고 여기에 물을 가하면 다시 sol상태로 되돌아 가는 재분산(redispersion)이 일어났다. 건조시킨 gel body를 1100°C 이상에서 열처리하면 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 되는데 본 실험에서는 1200°C에서 열처리하여 gel무게의 57%에 달하는 알루미늄의 수율을 얻을 수 있었다. 이는 Glass¹⁻³⁾ 등이 Y-TZP 함침에 사용한 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 의 수율 15%에 비하면 높은 값을 갖는 우수한 함침제임을 알 수 있다.

Fig. 2는 함침한 원반형 시편을 건조시킨 후 측정된 무게 증가를 시편의 원래의 무게에 대한 백분율로 나타낸 것이다. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 의 경우 함침을 거듭할수록 기공의 분율 감소로 함침량이 급격히 감소하는 경우와 달리 함침을 거듭할수록 함침량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 boehmite sol함침 방법을 통하여 알루미늄의 함침량을 용이

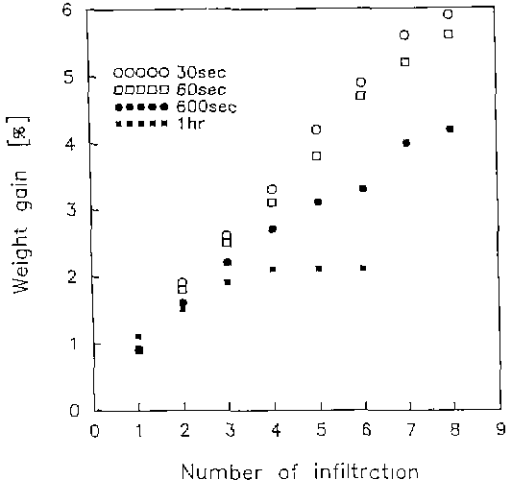


Fig. 2. Weight increase of the specimens as a function of the number of infiltration treatment (in wt%).

하게 증가시킬 수 있었다. 함침을 계속하여도 질량의 증가가 일어나는 이유는 개기공을 통해 침투하여 기공

벽에 흡착된 sol이 건조되면서 큰 부피 수축을 수반하는 gelation을 일으켜 다음의 함침공정에서도 sol이 침투할 수 있는 공간이 발생하기 때문이라 생각된다. Fig. 2의 결과에서 비교적 짧은 시간의 반복적인 함침으로 함침량의 증가가 있는 반면 긴 시간의 함침의 경우 함침량이 포화됨을 알 수 있다. 이 이유는 시편에 존재하는 66%에 달하는 높은 기공으로 인해 함침 초기에 빠른 속도로 함침이 일어나므로 함침 시간을 증가시키는 경우 기공 벽면에 부착되어 gel화 된 입자들이 기공을 통해 재차 침투한 sol속의 수분에 의해 재분산이 일어나고 따라서 더 이상의 함침이 불가능해지기 때문이다. 따라서 함침량의 증가를 위해서는 비교적 짧은 시간동안 함침시킨 후 건조하는 공정을 반복하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 함침을 통하여 복합체를 제조하는 경우 2차상의 부피분율을 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$V_v = \frac{F(1-G)(1-L)\rho_f/\rho_c}{G + F(1-G)(1-L)\rho_f/\rho_c}$$

V_v : 알루미늄 부피분율

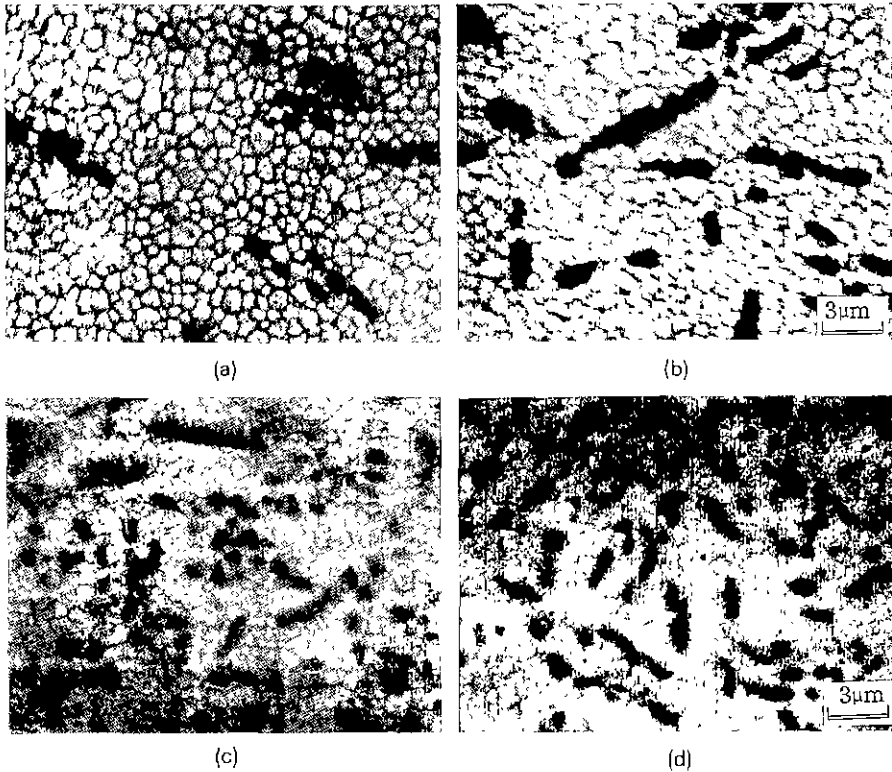


Fig. 3. Variation of Al_2O_3 content with multiple infiltration. (a) 1 time (b) 3 times (c) 5 times (d) 8 times

- G : 함침체의 상대밀도
- F : 함침으로 채워지는 기공의 분율
- L : 함침체의 중량손실비
- ρ_f : 함침체의 밀도
- ρ_c : 함침체 분해시 밀도

개기공이 모두 함침되었다는 가정하에 위 식에 F를 1로 하고 $G=0.34$, $L=0.43$, $\rho_f=1.03 \text{ g/cm}^3$, $\rho_c=3.98 \text{ g/cm}^3$ 를 대입하여 계산하면 알루미늄의 최대분율 V_{max} 는 약 22 vol%가 되는데 본 실험에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 30초간 함침을 8회 반복하여 18 vol%의 알루미늄(사진상에서 검은 입자가 알루미늄)이 함침된 복합체를 제조할 수 있었다.

3.2. 표면 복합체의 상분석 및 미세구조

함침깊이는 소결후 복합체층의 두께가 되고 복합체층의 두께는 복합체 표면 압축응력의 크기에 영향을 미치기 때문에 중요하다. 본 실험에서는 함침시간과 함침 깊이와의 관계를 알아보기 위해 함침시간을 5초, 30초, 3600초로 그리고 함침횟수를 5회로 고정하여 침투깊이를 측정하였다. Fig. 4에 이들 시편의 단면 광학 사진을 나타내었다. 사진의 검은 점들이 알루미늄 입자로, 그 분포에서 sol의 침투깊이를 결정할 수 있었다. 표면 가까이에서 복합체층이 형성되었지만 시편의 내부까지도 알루미늄의 입자가 분포하는 것을 볼 수 있었는데 이는 함침공정중 침투한 sol이 침투당하지 않은 개기공으로 계속 침투하여 생성된 것으로 볼 수 있다. 하지만 함침횟수의 증가로 기공은 표면부터 메워지고 이러한 침투는 더이상 일어나지 못하게 되어 불연속적인 분포가 이루어진 것을 알 수 있다. Fig. 4에서와 같이 100 μm 에서 200 μm 의 두께를 갖는 복합체층이 형성되었는데 함침시간이 길어질수록 두께가 증가하는 경향은 발견할 수 없었다. 오히려 30초간 함침한 시편에서 1시간 함침한 시편의 경우보다 더 깊은 함침이 일어났는데 이는 sol의 분산입자 크기가 기공에 비해 매우 작고 점도 또한 10 cps 미만으로 낮아서 침투속도가 매우 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 함침시간이 길어져도 침투가 진행되지 않는 이유는 함침초기 약 30초 안팎에 대부분 침투가 끝나며 이보다 긴 시간의 함침에서는 기공에 부착된 건조 gel이 sol속의 수분으로 재분산이 일어나 기공을 막기 때문이다. 형성된 복합체층 두께 100~200 μm 는 Vikar[®] 등이 한계장도 조절 걸참크기(typical strength controlling flaw)가 50~200 μm 라고 한 것을 감안할 때 표면에 압축응력을 유발시킬 수 있는 두께임을 알 수 있다.

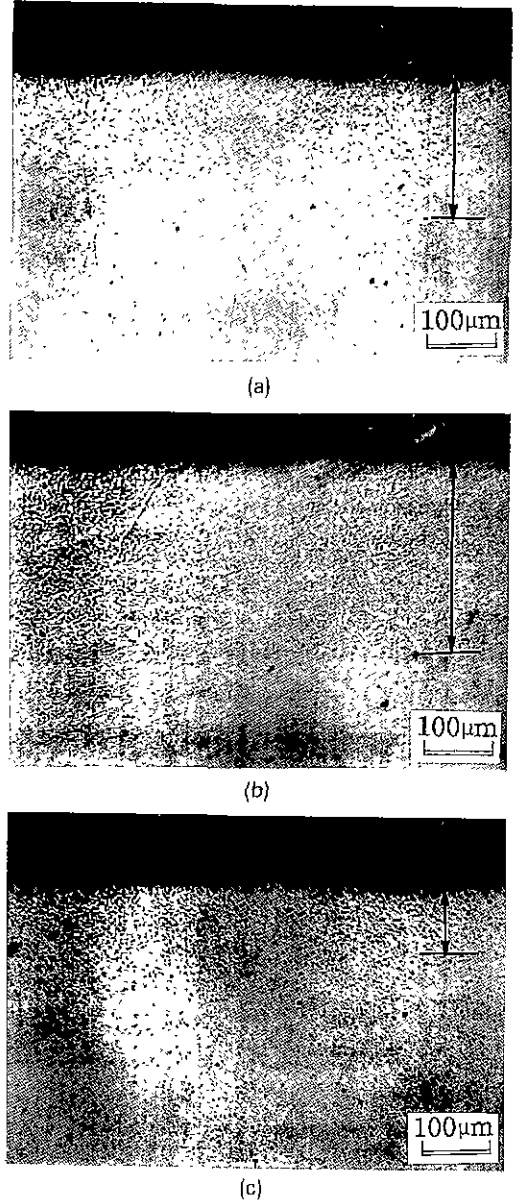


Fig. 4. Thicknesses of outer layer of specimens with various times of infiltration (5 times infiltrated), (a) 5 sec (b) 30 sec (c) 1 hr

Fig. 5에 함침후 소결한 시편 표면을 연마한 후 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 전형적인 지르코니아 정방정상 회절 peak와 43°에는 α -알루미늄의 (113)peak를 볼 수 있다 이 결과로부터 함침한 시편 표면은 정방정 지르코니아와 α - Al_2O_3 의 복합체이며 연마에 의해서도 단사정상으로 전이하지 않는다는 사실에서 표면부에 정

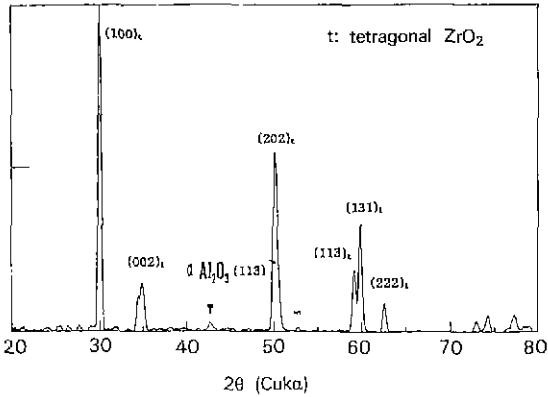


Fig. 5. XRD pattern of polished surface of the specimen which is modified by infiltration.

방정상에서 단사정상으로 전이를 억제하는 압축응력이 존재하는 것을 알 수 있다.

지르코니아 표면 및 수직방향으로 존재하는 알루미늄 입자사진을 Fig. 6에 나타내었다. 검은 입자들이 알루미늄 입자 크기가 지르코니아와 비슷한 0.5~1 μm임을 나타내었다. Fig. 6(b)는 함침면에 수직으로 절단하여 관찰한 사진으로 알루미늄 입자들이 길쭉한 형상을 하고 있다. 이는 Glass 등¹⁻³⁾이 설명하였듯이 함침제가 침투하는 개기공이 벌래모양의 구불구불한 구조(Vermicular structure)를 갖고 있기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 표면부 파괴인성증가

함침체를 소결한 후 냉각 시키는 과정에서 함침된 표면부와 내부간에 열팽창차이가 발생하게 된다. 즉 내부의 경우 지르코니아만으로 이루어져 큰 열팽창계수로 수축이 일어나지만 함침된 표면의 경우 상대적으로 낮은 열팽창계수를 갖는 알루미늄과의 복합체 형성으로 시편 내부에 비해 적은 수축을 하게 되고 이로 인해 표면부 위에 압축응력이 유발되게 된다. 이에 대한 증거로서 시편 표면을 연마한 후 X선 회절분석 결과(Fig. 5), 즉 연마 후에도 표면의 잔류 응력으로 여전히 정방정상이 유지되는 현상을 들 수 있다. 또한 전파 진행거동을 알아보는 척도로 사용되는 Indentation 방법에 의한 파괴인성 측정으로 표면부에 잔류하는 압축응력 유무를 확인할 수 있었다. Fig. 7에 함침 시편과 함침시키지 않은 시편의 표면부를 Indentation한 결과를 나타내었다. 각각의 하중에서 공히 균열의 길이가 감소한 것을 확인할 수 있다. 균열의 길이가 감소한 원인으로서는 본 연구에서 의도하는 표면부의 잔류압축응력의 영향과 또한

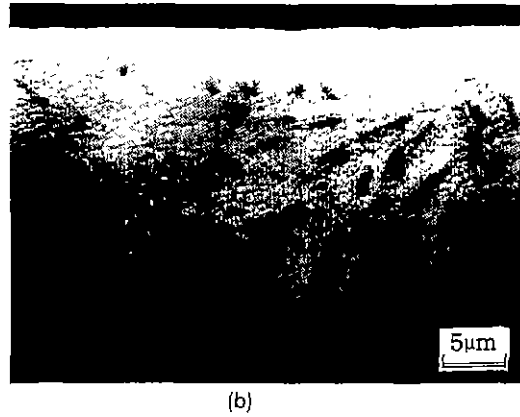
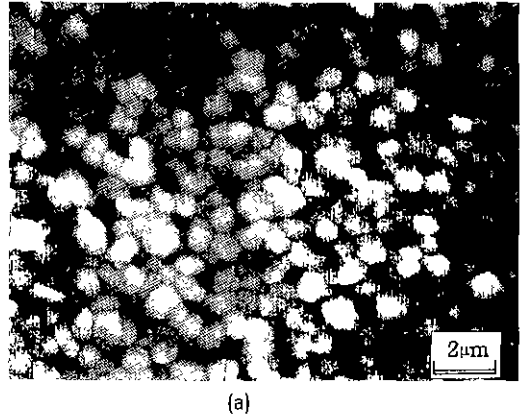


Fig. 6. Microstructures of outer layer. (a) as-sintered surface (not polished) (b) polished surface of cross section

지르코니아-알루미늄 복합체형성에 따른 효과로 분리하여 볼 수 있으나 미세조직 상으로 알루미늄에 의한 균열의 저지현상은 관찰할 수 없었다. 또한 표면을 연마한 후 X선 회절시험 결과에서 확인하였듯이 정방정 지르코니아가 단사정 지르코니아로 변하지 않은 현상등으로 볼때 표면부에 존재하는 압축응력이 인성증진에 영향을 끼친 것으로 유추된다.

Anstis 등⁹⁾은 Vickers hardness indenter로 인한 균열의 길이와 파괴인성과의 관계를 다음과 같이 제시하였다.

$$K_{Ic} = \chi P / C^{3/2} \quad \text{단 } \chi = 0.016(E/H)^{1/2}$$

여기서 P는 하중, C는 radial crack의 길이, E는 재료의 탄성계수 그리고 H는 재료의 경도를 나타낸다. 본 실험에서는 표면 복합층의 깊이에 따라 알루미늄의 분율이 달라지므로 위 식에서 χ의 값을 계산할 수 없었다. 마

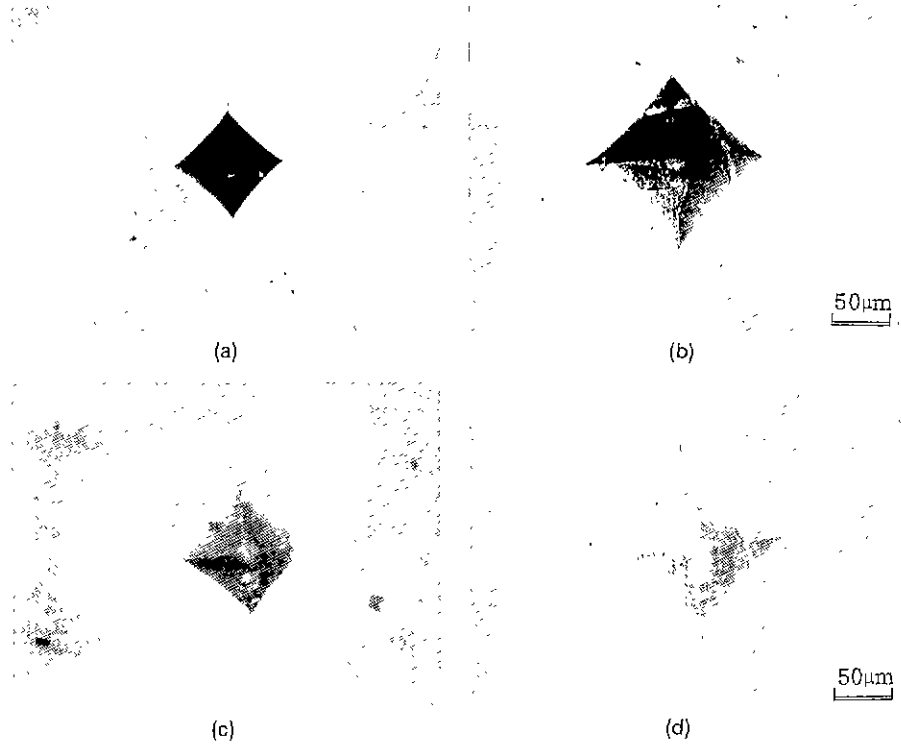


Fig. 7. Lengths of radial cracks by a Vickers hardness indenter.
 (a) not infiltrated, load 10 N (b) not infiltrated, load 20 N
 (c) infiltrated, load 10 N (d) infiltrated, load 20 N

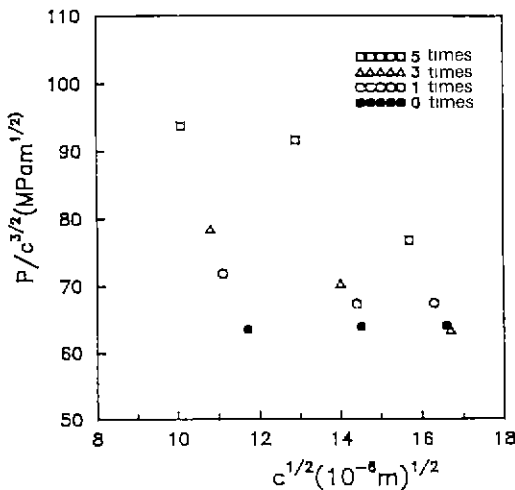


Fig. 8. Variation of $P/C^{3/2}$ with $C^{1/2}$ for the modified composites and 3Y-TZP.

라서 K_{IC} 값 대신에 $P/C^{3/2}$ 과 균열 길이 C 와의 관계를 알아보았다. 이들 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 함침을

하지 않은 시편의 경우 $P/C^{3/2}$ 값은 상수인 K_{IC}/λ 와 같이 일정한 값을 나타내는 반면, 함침한 시편의 경우 균열 길이의 증가에 따라 $P/C^{3/2}$ 값이 감소하나 그 값은 함침하지 않은 시편의 값보다 높은 것을 알 수 있다. 즉 K_{IC} 의 값으로 환산하는 경우 증진된 것을 확인할 수 있었으며 특히 균열길이의 증가에 따라 $P/C^{3/2}$ 값이 감소하는 현상으로부터 표면에 압축응력이 존재함을 간접적으로 확인할 수 있다.

4. 결 론

기공율 34%의 다공성의 지르코니아 1차 소결체에 대하여 Boehmite sol을 약 30초 동안 8회 함침시켜 이를 다시 450 MPa의 정수압으로 성형한 후 1500°C에서 2시간 동안 소결하여 상대밀도 99%, 알루미늄의 분율 약 18%에 달하는 표면복합 소결체를 제조하였다. 침투한 sol은 개기공 형상의 인자모양을 갖는 알루미늄으로 변환되었고 복합체층의 두께는 대략 100~200 µm를 갖게 되어 소결온도에서 냉각시키는 경우 표면에 압축응력이

발생되었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Jill Galss and David J. Green, "Surface Modification of Ceramics by Particle Infiltration," *Adv. Ceram. Mat.*, **2**(2), 129-31 (1987).
2. S. Jill Galss and David J. Green, "A Novel Technique for the Surface Modification of Y-TZP," *Advances in Ceramics*, Vol. 24, 311-318 (1988).
3. S. Jill Galss and David J. Green, "Fabrication of Multi-phase Particulate Ceramics by Infiltration into Powder Compacts," pp. 784-91 in *Ceramic Transactions*, Vol. 1B. *Ceramic Powder Science II*, 1988.
4. A.G. Evance and A.H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics and Martensitic Transformation in Crack-tip Stress Fields," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 241-48 (1980).
5. 황규홍, "이중조직을 갖는 지르코니아 요업체의 열-기계적 성질," 서울대학교 공학박사 학위논문 (1989).
6. N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-toughened Ceramics (ZTC)"; pp. 325-351 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Am. Ceram. Soc. Inc. (1984).
7. B.E. Yoldas, "Effect of Variation in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(8), 387-93 (1982).
8. A.V. Virkar, J.L. Huang and R.A. Cuttler, "Strength of Oxide Ceramics by Transformation-induced Stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 714-18 (1987).
9. G.R. Anstis et al., "A Critical Evaluation of Introduction Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-538 (1981).