(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월23일
(11) 등록번호 10-1308887
(24) 등록일자 2013년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/10 (2006.01) *C04B 35/645* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0082921
(22) 출원일자 2012년07월30일
심사청구일자 2012년07월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009107902 A
JP2001130950 A
JP2009107887 A
JP2004051481 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
주식회사 하스
강원도 강릉시 대전동 강릉과학산업단지 가-2-3 벤처2공장 301호, 306호
(72) 발명자
김용수
강원도 강릉시 교동 롯데캐슬아파트 102동 1203호
오경식
인천광역시 남구 관교동 동아아파트 3동 203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
고길수

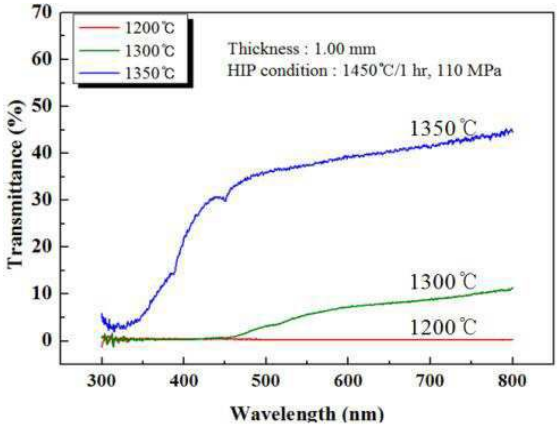
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 박환수

(54) 발명의 명칭 **투광성 알루미나 복합체의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질과 α-Al_2O_3를 출발원료로 준비하고 혼합하는 단계와, 혼합이 이루어진 출발원료를 하소하는 단계와, 하소된 결과물을 미분화하기 위하여 분쇄하는 단계와, 분쇄된 결과물을 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계 및 성형된 결과물을 1200~1800℃의 온도로 상압 소결하거나 1300~1400℃에서 가소결하고 1400~1800℃의 온도에서 열간 정수압 열처리하는 단계를 포함하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 기존의 알루미나보다 투광성과 가공성(machinability)이 뛰어나면서 강도가 개선되고 치수정확성과 가공성이 뛰어나며 공구에 대한 절삭저항성을 줄일 수 있다.

대 표 도 - 도34



(72) 발명자

홍영표

강원도 강릉시 내곡동 현대아파트 104동 1104호

임형기

강원도 강릉시 교1동 부영5차아파트 505동 603호

전현준

부산광역시 연제구 거제동 현대흠타운1차아파트 105동 1401호

조원승

서울특별시 양천구 신정1동 목동아파트 904동 1202호

임형봉

경기도 안산시 상록구 건건동 350-8 청실빌라 B동 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	S1072625
부처명	중소기업청
연구사업명	중소기업기술혁신개발사업
연구과제명	구치부 크라운용 고강도 Machinable Ceramic Block 개발
주관기관	(주) 하스
연구기간	2010.05.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

$CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질과 α-Al_2O_3를 출발원료로 준비하고 혼합하는 단계;

혼합이 이루어진 출발원료를 하소하는 단계;

하소된 결과물을 미분화하기 위하여 분쇄하는 단계;

분쇄된 결과물을 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계; 및

성형된 결과물을 1200~1800℃의 온도로 상압 소결하거나 1300~1400℃에서 가소결하고 1400~1800℃의 온도에서 열간 정수압 열처리하는 단계를 포함하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질은 α-Al_2O_3 100중량부에 대하여 0.01~5중량부 혼합하는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 냉간정수압프레스는 건조된 결과물에 80~200MPa 범위의 압력으로 1~60분 동안 인가되는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계 전에,

건조된 결과물을 30~150MPa 범위의 압력으로 10초~60분 동안 일축가압 성형하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 출발원료의 혼합은 습식 볼밀링을 이용하며,

상기 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하며,

상기 습식 볼밀링은 30~500rpm의 회전 속도로 1~72시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 하소된 결과물의 분쇄는 습식 볼밀링을 이용하며,

상기 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하며,

상기 습식 볼밀링은 30~500rpm의 회전 속도로 1~72시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나

복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 투광성 알루미나 복합체를 목표하는 형태로 연마하는 단계; 및

상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 시 발생하는 높은 응력으로 인하여 정방정에서 단사정으로 상변화된 변질층을 제거하기 위하여 상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 후에 1100~1300℃의 온도에서 10분~6시간 동안 산화 분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알루미나 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 치아용으로 사용될 있는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 재료는 압축강도, 내마모성, 심미성 및 화학적 안정성이 우수한 장점을 갖고 있지만, 취성이 있기 때문에 인장응력 및 충격에 약하고, 소결시 수축이 커서 수복물의 미세한 제어가 어렵다는 단점이 있다.

[0003] 이러한 단점을 보완하기 위해 장석계 도재 하부에 금속을 강화한 금속도재관이 도입되었다. 하지만 금속도재관 하단부에서 금속산화물의 확산과 반투명한 도재에 금속이 비쳐 보임에 따른 심미성의 저하와 금속에 의한 알레르기 반응 등의 문제점이 있다.

[0004] 따라서, 금속도재관은 그 사용이 줄어들고 심미적인 보철 수복치료가 가능한 완전도재관(all ceramic crown)의 사용이 증가하고 있는 추세이다. 완전도재관은 보철물 내부에 금속이 들어가지 않기 때문에 법랑질과 상아질의 광학적 특성의 재현이 가능하고, 생체적합성이 뛰어나다. 또한 화학적인 안정성이 있으며, 절연체로서 열 민감성과 치수자극이 감소된다.

[0005] 최근에는 심미적 특성이 낮은 아말감이나 금 합금 및 금속에 의한 낮은 심미성과 부작용을 유발하는 금속도재관을 대체하는 세라믹 도재관의 사용이 증가하고 있다. 치과수복을 위한 치관 및 브릿지의 세계판매량은 년당 1억개 정도로 치관 및 브릿지의 85%가 금속이며, 15% 정도가 세라믹으로 제조된다. 세라믹 도재관 분야는 매년 12~15% 정도 성장하고 있는 반면 금속분야는 2~3% 정도 성장이 감소하는 것으로 추정된다. 특히 캐드/캠(CAD/CAM) 기술의 장기적인 장점, 즉 강도, 안정성 및 심미성을 제공하는 점이 부각되면서 치과의사, 기공사 및 환자의 태도와 이해가 변해가고 있다.

[0006] 완전도재관으로 다공성의 알루미나에 용융 유리를 침투시킨 유리 침투 알루미나를 제작하고, 이를 이용하여 크라운을 제작하는 방법이 연구되고 있다. 고강도의 알루미나가 복합체의 코어(core) 역할을 해서 기계적 강도가 양호하나 구치부에서의 사용이 제한적이고, 심미적으로 불투명하며, 제작과정이 복잡하다는 단점이 있다.

[0007] 고강도의 물성을 요하는 구치부 크라운은 치수정확성과 가공성이 뛰어야 하고, 캐드/캠(CAD/CAM) 가공의 최적화를 위한 소재의 개발이 요구되고 있다. 기존의 알루미나 보다 가공성(machinability)가 뛰어나면서 강도가 개선된 소재의 개발의 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 기존의 알루미나보다 투광성과 가공성(machinability)이 뛰어나면서 강도가 개선되고 치수정확성과 가공성이 뛰어나며 공구에 대한 절삭저항성을 줄일 수 있는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질과 α-Al_2O_3를 출발원료로 준비하고 혼합하는 단계와, 혼합이 이루어진 출발원료를 하소하는 단계와, 하소된 결과물을 미분화하기 위하여 분쇄하는 단계와, 분쇄된 결과물을 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계 및 성형된 결과물을 1200~1800℃의 온도로 상압 소결하거나 1300~1400℃에서 가소결하고 1400~1800℃의 온도에서 열간 정수압 열처리하는 단계를 포함하는 투광성 알루미나 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0010] $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질은 α-Al_2O_3 100중량부에 대하여 0.01~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다.

[0011] 상기 냉간정수압프레스는 건조된 결과물에 80~200MPa 범위의 압력으로 1~60분 동안 인가되는 것이 바람직하다.

[0012] 상기 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계 전에, 건조된 결과물을 30~150MPa 범위의 압력으로 10초~60분 동안 일축가압 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 출발원료의 혼합은 습식 볼밀링을 이용하며, 상기 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하며, 상기 습식 볼밀링은 30~500rpm의 회전 속도로 1~72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 하소된 결과물의 분쇄는 습식 볼밀링을 이용하며, 상기 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하며, 상기 습식 볼밀링은 30~500rpm의 회전 속도로 1~72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 투광성 알루미나 복합체의 제조방법은, 상기 투광성 알루미나 복합체를 목표하는 형태로 연마하는 단계 및 상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 시 발생하는 높은 응력으로 인하여 정방정에서 단사정으로 상변화된 변질층을 제거하기 위하여 상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 후에 1100~1300℃의 온도에서 10분~6시간 동안 산화 분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 기존의 알루미나보다 투광성과 가공성(machinability)이 뛰어나면서 강도가 개선되고 치수정확성과 가공성이 뛰어나며 공구에 대한 절삭저항성을 줄일 수 있다.

[0017] 본 발명의 투광성 알루미나 복합체의 제조방법은, 제조 공정이 간단하여 대량 생산이 가능하고, 재현성이 있어 신뢰성 있는 알루미나 복합체의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 수소분위기에서 1600~1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 상대밀도(relative density)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 2는 수소분위기에서 1600~1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 영률(young's moduls)을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 수소분위기에서 1600~1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 전단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 4는 수소분위기에서 1600~1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 입자 크기(grain size)를 보여주는 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 수소분위기에서 1600～1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 투과도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 6은 수소분위기에서 1600～1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3의 이축강도(biaxial strength)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 7은 1400～1600℃의 상압 조건에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(TM-DAR)의 상대밀도(relative density)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 8은 1400～1600℃의 상압 조건에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(TM-DAR)의 이축강도(biaxial strength)를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 3Y-TZP 함량에 따른 상대밀도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 3Y-TZP 함량에 따른 경도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 3Y-TZP 함량에 따른 탄성율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 12는 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 3Y-TZP 함량에 따른 이축강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 13은 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 3Y-TZP 함량에 따른 X-선회절 패턴을 보여주는 도면이다.

도 14는 날카로운 노치(sharpened notch)를 갖는 알루미나-지르코니아 복합체를 보여주는 사진이다.

도 15는 3Y-TZP 첨가량에 따른 알루미나-지르코니아 복합체의 파괴인성을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 16은 알루미나(TM-DAR)를 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 소결체의 전단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진과, 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 20～80부피% 첨가하고 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 전단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 17은 열 팽창 부정합(thermal expansion mismatch)에 기인하는 Al_2O_3-3Y-TZP 복합체에 대한 반경인장응력(radial tensile stress)과 후프압축응력(hoop compressive stress)을 보여주는 모식도이다.

도 18은 3Y-TZP 입자로 강화된 Al_2O_3 세라믹 복합체의 입자간 거리(interparticle distance)(λ)를 보여주는 모식도이다.

도 19는 3Y-TZP 함량에 따른 Al_2O_3-3Y-TZP 복합체의 반경인경응력과 후프압축응력을 계산한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 20은 3Y-TZP 함량에 따른 Al_2O_3-3Y-TZP 복합체의 화학적 내구성을 계산한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 21a은 주축 스핀들(main spindle)의 회전 속도에 따른 가속도계(accelerometer)의 아이들링(idling) 특성을 보여주는 그래프이고, 도 21b는 주축 스핀들(main spindle)의 회전 속도에 따른 가속도계(accelerometer)의 툴링(tooling) 특성을 보여주는 그래프이다.

도 22a은 주축 스핀들(main spindle)의 회전 속도에 따른 절삭력(cutting force) 특성을 보여주는 그래프이고, 도 22b는 주축 스핀들(main spindle)의 회전 속도에 따른 가속도 신호(accelerometer signal) 특성을 보여주는 그래프이다.

도 23a 및 도 23b는 공구마모(tool wear)에 따른 절삭력과 가속도 신호를 보여주는 그래프이다.

도 24a 내지 도 24d는 실험에 사용하였던 다이아몬드 전착 공구의 가공 후 상태를 나타낸 사진이다.

도 25 및 도 26은 가소결 열처리 온도를 변화시키며 HIP 열처리를 한 시편의 상대밀도와 이축강도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 27 내지 도 32은 가소결 열처리 온도를 변화시키며 HIP 열처리를 한 시편들의 미세구조를 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰한 사진들이다.

도 33 및 도 34는 HIP 열처리한 후 투과율 변화를 관찰하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 캐드/캠(CAD/CAM)용 크라운 가공소체의 최적 조건은 가공 후와 열처리 후에 치수가 동일한 값을 나타내는 1:1 가공이 가능해야 한다는 것이다. 왜냐하면 수축에 따른 치수변화는 곡면이나 비구면의 수축율이 다르기 때문에 정확한 치수정확성을 보장받을 수 없다. 또한 가소결 상태에서 가공 중에 미세균열과 오염 등이 발생할 수 있으며, 이는 최종 보철물의 강도 저하의 원인이 될 수 있기 때문이다.

[0021] 이런 점에서 볼 때 알루미나 소재는 소결한 소체에 대해 가공성이 우수하여 1:1 가공이 가능하고, 고난위도 캐드/캠(CAD/CAM) 가공 기술을 보유하여야 이용이 가능한 소재이다. 그리고 알루미나 소결체의 제조에 있어 가공이 쉬운 조성 개발과 열처리 기술 및 치과 심미보철로 응용 가능한 쉐이드(shade) 구현이 어렵다는 것이 그 한 계점으로 꼽히고 있다.

[0022] 기존 산업용 알루미나를 의료용 수준의 순도로 업그레이드 하면서, 치밀화 소결을 위한 조성 및 소결조제, 소결공정을 최적화할 필요가 있다. 치과용으로 적용 가능한 머시너블(machinable) 알루미나 소재의 개발이 현실화된다면 치과보철의 오랜 숙원인 1:1 가공이 가능해지고 이를 구치부나 브리지에도 적용 가능해 지면서 모든 치아 부위가 완전도재관으로 구현 가능해 질 것이다.

[0023] 알루미나는 치과분야에서 가장 오래 사용되어 온 세라믹 소재로써 구조세라믹 산업 및 전자소재로도 가장 널리 이용되는 소재이다. 이는 기초적인 물성면에서 타 세라믹 소재보다 우수할 뿐만 아니라 특히 가공성과 심미성이 지르코니아 치과세라믹 보다 월등하다.

[0024] 일반적으로 치아의 위치별 저작압은 구치부의 소구치와 대구치는 각각 약 288N과 560N의 교합하중이 발생하는 것으로 보고되고 있다. 치아의 교합은 수직 또는 경사하중이 반복적으로 장기간 가해지는 열악한 환경이기 때문에 인공보철물의 소재에 대한 강도가 매우 중요하다. 현재 구치부로 사용가능한 세라믹 소재는 알루미나와 지르코니아가 대표적인데, 알루미나가 소결된 상태에서 가공이 더 쉽고 심미적으로도 투광성이 뛰어나 지르코니아보다 적합하다 할 수 있다. 그러나 경가공에 따른 공구의 이송속도를 최소화 하여야 하기 때문에 가공 시간이 길고, 고순도의 원료 성분에 따른 고온의 열처리 온도와 상압에서 소결 가능한 소결조제 및 조색제(pigment)의 첨가가 필요하다.

[0025] 지르코니아는 굽힘강도가 매우 높고, 파괴인성이 높아 파절저항성이 크다는 장점을 가지고 있지만, 소결 후 수축 및 높은 강도로 인해 밀링이 힘들다는 단점이 있다. 그러나 캐드/캠(CAD/CAM) 기술의 도입으로 수축을 보상할 수 있고, 보철 수복물 제작이 가능하다. 하지만 완전 소결된 지르코니아는 절삭이 매우 힘들어 많은 시간이 소요되고, 반소결된 지르코니아는 절삭은 비교적 용이하지만 완전 소결 후 수축이 일어나 정밀도가 떨어진다. 또한 지르코니아 코어에 염색을 통해 심미성을 향상시키지만 지르코니아 자체의 불투명성 때문에 심미성이 떨어진다. 지르코니아는 물성면에 우수하지만 고강도 및 고인성 때문에 오히려 정밀 가공이 힘들고, 공구의 마모가 심하기 때문에 사용이 제한적이다.

[0026] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 투광성 알루미나 복합체의 제조방법을 설명한다.

[0027] 출발원료로 $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질과 α-Al_2O_3를 준비한다. $CaO(NO_3)_2$, $MgO(NO_3)_2$, CeO_2, 및 GeO_2 중에서 선택된 1종 이상의 물질은 α-Al_2O_3 100중량부에 대하여 0.01~5중량부 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 $CaO(NO_3)_2$의 소스원료로 $CaO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$를 사용할 수 있으며, $MgO(NO_3)_2$의 소스원료로 $MgO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 사용할 수도 있다.

[0028] 출발원료를 혼합한다. 출발원료를 혼합하는 방법은 건식 또는 습식 볼 밀링(ball milling), 밀링 미디어(milling media) 등 다양한 방법을 사용할 수 있다.

[0029] 이하 볼밀링법에 의한 혼합 공정을 구체적으로 설명한다. 출발원료를 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하

여 용매와 함께 습식 혼합한다. 상기 용매는 물, 알코올 등일 수 있다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 출발원료를 기계화학적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하는 것이 바람직하다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 0.1㎜~50㎜ 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 30~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있으며, 1~72시간 동안 실시한다. 볼 밀링에 의해 출발원료는 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기 분포를 갖게 되며, 균일하게 혼합되게 된다. 슬러리 상태의 출발원료에 대하여 탈수 공정을 수행한다. 압출 여과기(filter press)를 이용하여 탈수 처리할 수 있다.

[0030] 혼합이 이루어진 출발원료를 전기로와 같은 퍼니스(furnace)에 장입하고 하소 공정을 수행한다. 상기 하소 공정은 600~1000℃ 정도의 하소 온도에서 10분~24시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 상기 하소 온도까지는 1~50℃/min의 승온속도로 상승시키는 것이 바람직한데, 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승에 의해 열적 스트레스가 가해질 수 있으므로 상기 범위의 승온 속도로 온도를 올리는 것이 바람직하다. 상기 하소는 산화 분위기(예컨대, 산소(O_2) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다. 하소 공정을 수행한 후, 퍼니스 온도를 하강시켜 하소가 이루어진 출발원료(이하 '하소원료'라 함)를 언로딩한다. 상기 퍼니스 냉각은 퍼니스 전원을 차단하여 자연적인 상태로 냉각되게 하거나, 임의적으로 온도 하강률(예컨대, 10℃/min)을 설정하여 냉각되게 할 수도 있다. 퍼니스 온도를 하강시키는 동안에도 퍼니스 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 하소 공정에 의해 출발원료로 사용된 $CaO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$는 아래의 반응식 1과 같이 분해되어 CaO를 형성한다.

[0032] [반응식 1]

[0033] $CaO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow CaO + 2HNO_3 + H_2O$

[0034] 또한, 상기 하소 공정에 의해 출발원료로 사용된 $MgO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$는 아래의 반응식 2과 같이 분해되어 MgO를 형성한다.

[0035] [반응식 2]

[0036] $MgO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgO + 2HNO_3 + 5H_2O$

[0037] 하소원료를 미분화하기 위하여 분쇄한다. 하소원료를 미분화하는 방법은 건식 또는 습식 볼 밀링(ball milling), 밀링 미디어(milling media) 등 다양한 분쇄 방법을 사용할 수 있다.

[0038] 이하 볼밀링법에 의한 분쇄 공정을 구체적으로 설명한다. 하소원료를 볼밀링기(ball milling machine)에 장입하여 용매와 함께 습식 혼합한다. 상기 용매는 물, 알코올 등일 수 있다. 볼 밀링기를 이용하여 일정 속도로 회전시켜 하소원료를 기계화학적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링에 사용되는 볼은 모두 같은 크기의 것일 수도 있고 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다. 습식 볼밀링에 사용되는 볼은 불순물의 생성을 억제하기 위하여 출발원료로 함유된 α-Al_2O_3 성분과 동일한 알루미나 재질로 이루어진 것을 사용하는 것이 바람직하다. 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절하여 목표하는 입자의 크기로 분쇄한다. 예를 들면, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 0.1㎜~50㎜ 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 30~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자의 크기 등을 고려하여 1~72시간 동안 실시한다. 볼 밀링에 의해 하소원료는 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기 분포를 갖게 되며, 균일하게 혼합되게 된다. 슬러리 상태의 하소원료에 대하여 탈수 공정을 수행한다. 압출 여과기(filter press)를 이용하여 탈수 처리할 수 있다.

[0039] 분쇄된 하소원료를 냉간정수압프레스를 이용하여 성형한다. 상기 냉간정수압프레스는 건조된 결과물에 80~200MPa 범위의 압력으로 1~60분 동안 인가되는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하는 단계 전에, 분쇄된 하소원료를 30~150MPa 범위의 압력으로 10초~60분 동안 일축가압 성형하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0041] 성형이 이루어진 성형체를 1200~1800℃의 온도로 상압 소결하거나, 1300~1400℃에서 가소결하고 1400~1800℃의 온도에서 열간 정수압 열처리한다.

[0042] 상압 소결은 다음과 같이 이루어질 수 있다.

[0043] 성형이 이루어진 성형체를 전기로와 같은 퍼니스(furnace)에 장입한다. 상기 상압 소결 공정은 1400~1800℃ 정도의 온도에서 1시간~48시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 상압 소결하는 동안에 퍼니스 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.

[0044] 상기 상압 소결은 1200~1800℃ 범위의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 소결온도가 1200℃ 미만인 경우에는 불완전한 소결로 인해 투광성 알루미나 복합체의 열적 또는 기계적 특성이 좋지 않을 수 있고, 1800℃를 초과하는 경우에는 에너지의 소모가 많아 비경제적일 뿐만 아니라 과도한 입자성장을 가져와 투광성 알루미나 복합체의 물성이 좋지 않을 수 있다.

[0045] 상기 소결온도까지는 0.5~50℃/min의 승온속도로 상승시키는 것이 바람직한데, 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승에 의해 열적 스트레스가 가해질 수 있으므로 상기 범위의 승온 속도로 온도를 올리는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 상기 상압 소결은 소결온도에서 1~48시간 동안 유지하는 것이 바람직하다. 소결 시간이 너무 긴 경우에는 에너지의 소모가 많으므로 비경제적일 뿐만 아니라 더 이상의 소결 효과를 기대하기 어려우며, 소결 시간이 작은 경우에는 불완전한 소결로 인해 투광성 알루미나 복합체의 물성이 좋지 않을 수 있다.

[0047] 또한, 상기 상압 소결은 산화 분위기(예컨대, 산소(O_2) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0048] 상압 소결 공정을 수행한 후, 퍼니스 온도를 하강시켜 투광성 알루미나 복합체를 언로딩한다. 상기 퍼니스 냉각은 퍼니스 전원을 차단하여 자연적인 상태로 냉각되게 하거나, 임의적으로 온도 하강률(예컨대, 10℃/min)을 설정하여 냉각되게 할 수도 있다. 퍼니스 온도를 하강시키는 동안에도 퍼니스 내부의 압력은 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 가소결과 열간 정수압 열처리는 다음과 같이 이루어질 수 있다.

[0050] 상기 가소결은 1300~1400℃에서 10분~48시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 상기 가소결은 산화 분위기(예컨대, 산소(O_2) 또는 공기(air) 분위기)에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 열간 정수압 열처리는 1400~1800℃의 온도에서 10분~48시간 정도 수행하는 것이 바람직하다. 열간 정수압 열처리는 10~200MPa 범위의 압력을 인가하면서 수행하는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 투광성 알루미나 복합체의 제조방법은, 상기 투광성 알루미나 복합체를 목표하는 형태로 연마하는 단계 및 상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 시 발생하는 높은 응력으로 인하여 정방정에서 단사정으로 상변화된 변질층을 제거하기 위하여 상기 투광성 알루미나 복합체의 연마 후에 1100~1300℃의 온도에서 10분~6시간 동안 산화 분위기에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0053] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예들을 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예들에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0054] <실험예 1> 순수 알루미나에 대한 물성 평가

[0055] 투광성 알루미나로 사용 가능한 고순도의 α-Al_2O_3 2종에 대하여 기초 물성실험을 수행하였다. 첫 번째 알루미나는 99.9%의 평균 입도 0.2㎛(SM-8, France)이고, 다른 하나는 99.99%의 평균 입도 0.18㎛(TM-DAR, Japan)이다. 이 두 원료는 평균 입도는 유사하지만 미량의 불순물의 양이 다르다는 차이점이 있다. 이들을 수소분위기에서 1600~1700℃에서 1시간 동안 소결한 후, 상대밀도를 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0056] 도 1을 참조하면, 온도에 상관없이 상대밀도가 99% 이상으로 치밀하게 소결된 것을 확인할 수 있었다. 예비 열처리 실험 결과에서도 두 원료는 1350℃에도 상대밀도 80% 이상을 보였고, 이를 통해 미분의 알루미나에 대한 우수한 소결성을 확인하였다.

[0057] 향후 투과도 실험에서 기공 및 입계는 중요한 인자이므로 소결성이 우수한 알루미나를 사용하는 것이 중요하다. 투광성 알루미나와 불투명 알루미나의 차이점은 투광성 알루미나가 불순물 함량이 적고 소결 치밀도가 우수하다는 점이다. 이런 면에서 두 원료는 투광성 알루미나로 사용 가능하리라고 사료되고, 이들에 대한 기초 물성을 측정하였다.

[0058] 이들 원료에 대한 영률(young's moduls)을 측정하여 도 2에 나타내었다.

[0059] 도 2를 참조하면, 온도가 1600℃에서 1700℃로 증가하면서 약하게 감소를 하며, 이것은 온도증가에 따른 입자성장 때문에 재료의 응력에 대한 변형률이 줄어들기 때문이다.

[0060] 두 가지(SM8, TM-DAR)의 순수 알루미나 소결체의 전단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰하여 도 3에 나타내었다. 도 3에서 'a'는 수소분위기에서 1600℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(SM8)의 주사전자현미경 사진이고, 'b'는 수소분위기에서 1650℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(SM8)의 주사전자현미경 사진이며, 'c'는 수소분위기에서 1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(SM8)의 주사전자현미경 사진이고, 'd'는 수소분위기에서 1600℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(TM-DAR)의 주사전자현미경 사진이며, 'e'는 수소분위기에서 1650℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(TM-DAR)의 주사전자현미경 사진이고, 'f'는 수소분위기에서 1700℃에서 1시간 동안 소결한 α-Al_2O_3(TM-DAR)의 주사전자현미경 사진이다.

[0061] 도 3을 참조하면, 열처리 온도가 증가할수록 평균 입경이 증가하였고, TM-DAR이 SM-8보다 크게 입자 성장한 것을 확인할 수 있다. 이것은 주사전자현미경(SEM) 사진을 토대로 평균입자 크기를 계산한 도 4에서도 확인할 수 있다.

[0062] 입자의 성장은 불순물 및 입자 크기에 기인하는데 α-Al_2O_3 원료의 평균 입경 크기가 TM-DAR이 더 작았기 때문에 계면에너지가 높아 과잉자유에너지(excess free energy)를 감소하는 방향으로 입계가 더 크게 성장한 것으로 보여진다. 그리고 1700℃에서 소결한 SM-8의 경우 판(platelets) 형상이 관찰되는데 이것은 불순물에 기인한 액상 필름이 존재할 때 나타나는 현상으로 이러한 형상이 없는 TM-DAR보다 순도가 낮다는 것을 의미한다.

[0063] 다음은 이들 입자 형상 및 크기가 투과도에 미치는 영향을 알아보고자 시편의 두께를 1.0mm로 하여 투과도를 측정하였고, 파장 550nm에 해당하는 투과도값만 취해 도 5a 및 도 5b에 나타내었다. 도 5a는 SM8에 대한 투과도를 보여주고 도 5b는 TM-DAR에 대한 투과도를 보여준다.

[0064] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, TM-DAR(도 5b 참조)이 SM-8(도 5a 참조)보다 높은 투과도를 나타내었고, 특히 TM-DAR은 모든 온도에서 30% 이상의 우수한 투과도 값이 측정되었다. 이것은 도 3을 참조하여 설명하였듯이 SM-8보다 크게 성장한 입자 때문에 입계 면적이 그 만큼 적어 입계 산란이 덜 일어났기 때문이다. 그리고 투과도 면에서 단일체 크라운(monolithic crown)으로 사용가능하기 위해서 35% 이상의 투광성을 내야하는데, 출발 원료만으로 30% 값을 나타낸 것은 향후 입자크기를 조절하는 실험을 통해 투광성을 증진시킬 수 있는 가능성이 클 것으로 보여진다.

[0065] 두 종류의 알루미나(SM8, TM-DAR)에 대한 이축강도 결과를 도 6에 나타내었다.

[0066] 도 6을 참조하면, 온도가 증가할수록 강도는 감소하는 경향을 보였고, 두 재료(SM8, TM-DAR)의 강도를 비교해 보면 1600~1650℃에서 소결한 경우에는 근소한 값을 나타내지만 1700℃에서 소결한 경우에는 SM-8이 TM-DAR보다 더 높게 측정되었다. 소결 온도 증가에 따른 강도 감소는 도 3 및 도 4에서 알 수 있듯이 입자크기의 성장에 따른 크랙의 입계 진행 거리가 감소되면서 에너지가 더 적게 소모되었기 때문이다. 그리고 1700℃에서 소결한 SM-8의 높은 강도는 판(platelets) 형상으로 성장한 입자 때문인 것으로 사료된다. 입자의 형상이 판상으로 성장하면 그 만큼 크랙의 진행이 굴절되고, 진행거리가 멀어져 강도가 증진되기 때문이다. 이러한 종횡비(aspect ratio)가 크게 차이가 나는 입자를 이용해 템플레이트 텍스쳐(template texture) 구조의 소재를 제조하기도 하는데 이것은 모두 알루미나의 이방성 입자 성장(anisotropic grain growth)에 기인한 물성 증진효과라 할 수 있다.

[0067] 이러한 점을 종합해 볼 때 판상의 알루미나 형상은 균열 저항성을 증진시켜 강도는 증가시키지만 빛의 산란을 증가시켜 투과도는 감소시키는 것으로 보여진다. 따라서 향후 복합체 실험에서는 투과도가 중요한 인자이므로 TM-DAR을 이용하여 실험을 진행하였다.

[0068] TM-DAR의 온도에 특성 조건을 최적화하기 위해 1400~1600℃의 상압 조건에서 소결하여 이들의 상대 밀도를 측정하여 도 7에 나타내었다.

[0069] 도 7을 참조하면, 도 1에 나타낸 1600℃ 이상의 수소분위기에서 소결한 경우의 상대밀도와 큰 차이 없이, 1400℃에서 소결한 경우에도 99% 이상의 상대 밀도를 나타내었고 이를 통해 넓은 온도 범위에서 소결특성이 우수한 소재임을 다시 한번 확인하였다.

[0070] 도 8은 동일한 시편에 대해 이축강도를 측정한 결과이다.

[0071] 도 8을 참조하면, 1400~1600℃의 온도에서 소결한 경우에서 500~600MPa의 강도값이 측정되었고, 강도 변화가 거의 없었기 때문에 향후 복합체 소결실험에서는 투과도(고온에서 우수하였음)를 고려하여 1600℃의 소결온도로 실험을 진행하였다.

[0072] <실험예 2> 알루미나/지르코니아(Zirconia toughened alumina) 복합체의 제조

[0073] Al_2O_3(TM-DAR, Al_2O_3>99.99%, 0.2㎛, Taimei, Japan)와, 3몰%의 Y_2O_3가 도핑된 안정화 ZrO_2(>99.7%, 90nm, Tosoh, Japan; 이하 '3Y-TZP'라 함)를 출발원료로 사용하였다.

[0074] 시약병(500mℓ)에 Al_2O_3 및 0~80부피%의 3Y-TZP분말을 첨가하여 ZrO_2 볼(dia. 10㎜)과 에탄올을 넣은 후 100rpm의 회전 속도로 24시간 동안 볼밀링(ball milling) 하였다.

[0075] Al_2O_3(3.97g/cm^3)와 3Y-TZP(6.08g/cm^3)와의 비중차로 인한 분말 건조 과정에서의 중력 편석을 방지하기 위해, 슬러리를 핫플레이트(hot plate)와 교반기를 동시에 사용하여 2시간 도안 가열 건조하였다. 상기 핫플레이트에 의한 가열은 80℃ 정도의 온도에서 이루어졌고, 상기 교반기에 의한 교반은 100rpm 정도의 속도로 이루어졌다.

[0076] 이렇게 제조된 혼합분말을 25메쉬(mesh) 이하로 체(sieve)질하고, 100MPa 정도의 압력하에서 2분 동안 일축가압하여 성형체를 제조하였다.

[0077] 그리고, 150MPa의 압력하에서 10분 동안 정수압 성형을 실시한 후, 1550℃, 1600℃에서 2시간 동안 공기 중에서 상압 소결하였다.

[0078] 소결 후 다이아몬드 휠(220 grit diamond wheel)을 이용하여 연삭한 뒤, 1㎛ 다이아몬드 페이스트(diamond paste)를 이용하여 연마하여 3×4×40mm 크기의 사각형 시편과 직경 16mm, 두께 1.2mm의 디스크 모양의 시편을 제조하였다.

[0079] 일부(3Y-TZP가 첨가된) 시편은 연삭 시 발생하는 높은 응력으로 인하여 정방정에서 단사정으로의 상변화에 의한 변질층을 제거하기 위해 연마한 후에 1200℃에서 1시간 동안 공기 중에서 열처리(어닐링)하였다.

[0080] <실험예 3> CaO, MgO, CeO_2, GeO_2가 도핑된 투광성 알루미나 복합체의 제조

[0081] Al_2O_3(TMDAR, Al_2O_3>99.99%, 0.2㎛, Taimei, Japan) 매트릭스(matrix)에 2가 산화물인 CaO, MgO와 4가 산화물인 CeO_2, GeO_2를 도핑하여 투광성 알루미나 복합체를 제조하였다. 이때 알루미나에 첨가되는 CaO는 50, 100, 150ppm이고, MgO, CeO_2, GeO_2는 0.1, 0.3, 0.6중량% 였다.

[0082] 투광성 알루미나 복합체의 제조는 다음과 같은 공정으로 이루어졌다.

[0083] $CaO(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MgO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CeO_2 및 GeO_2를 각각 준비하고 α-Al_2O_3와 혼합하였다. 출발원료의 혼합은 습식 볼 밀링(ball milling) 방법을 이용하였으며, 습식 볼밀링에 사용된 볼의 크기는 10㎜ 정도 였고, 볼 밀링기의 회전속도는 300rpm 정도 였으며, 알코올을 용매로 하여 24시간 동안 수행하였다.

[0084] 혼합이 이루어진 출발원료를 전기로에 장입하고 하소 공정을 수행하였다. 상기 하소 공정은 850℃ 정도의 하소온도에서 2시간 동안 수행하였다. 상기 하소 온도까지는 10℃/min의 승온속도로 상승시켰으며, 상기 하소는 공기(air) 분위기에서 실시하였다.

[0085] 하소된 결과물(하소원료)을 30메쉬(mesh)의 체(sieve)로 분급한 다음, 하소원료를 미분화하기 위하여 분쇄하였다. 하소원료의 분쇄는 습식 볼 밀링(ball milling) 방법을 이용하였으며, 습식 볼밀링에 사용된 볼의 크기는 10㎜ 정도 였고, 볼 밀링기의 회전속도는 300rpm 정도 였으며, 알코올을 용매로 하여 24시간 동안 수행하였다.

[0086] 분쇄된 하소원료를 100MPa 정도의 압력으로 2분 동안 일축가압 성형을 수행하였다.

[0087] 일축가압 성형된 결과물을 냉간정수압프레스를 이용하여 성형하였다. 상기 냉간정수압프레스는 일축가압 성형된 결과물에 150MPa 정도의 압력으로 10분 동안 인가되게 하였다.

[0088] 성형이 이루어진 성형체를 전기로에 장입하고 소결 공정을 수행하였다. 상기 소결 공정은 1450℃의 온도에서 2시간 동안 수행하거나 1600℃의 온도에서 2시간 동안 수행하였다. 소결하는 동안에 퍼니스 내부의 압력은 일정하게 유지하였다. 소결온도까지는 10℃/min의 승온속도로 상승시켰으며, 상기 소결은 공기(air) 분위기에서 실시하였다.

[0089] 소결 후 연마 및 어닐링 공정은 실험예 2의 알루미나/지르코니아 복합체 제조와 동일하게 하였다.

[0090] <실험예 4> 알루미나-지르코니아 복합체에 대한 물성 평가

[0091] 도 9에 Al_2O_3에 각각 0~80부피%의 3Y-TZP를 첨가하여 1600℃에서 2시간 동안 소결한 Al_2O_3-3Y-TZP 복합체의 Al_2O_3 함량에 따른 상대밀도 측정 결과를 나타내었다.

[0092] 도 9를 참조하면, 모든 조성의 시편의 상대밀도는 99% 이상으로 거의 치밀화 되었으며, 안정화지르코니아(3Y-TZP)의 함량이 증가하면서 상대밀도는 약하게 감소하였다.

[0093] 도 10에 이들의 표면을 비커스 경도로 측정한 결과를 나타내었다.

[0094] 도 10은 지르코니아 함량이 증가하면서 감소하는데, 이것은 지르코니아가 알루미나 보다 인성이 높고, 반대로 탄성이 작은 재료(Al_2O_3는 400GPa, ZrO_2는 192GPa)이기 때문이다.

[0095] 탄성율을 측정한 도 11에서도 알 수 있듯이 지르코니아 첨가량이 증가할수록 탄성율도 감소하기 때문이다. 이들의 탄성율은 혼합규칙(mixed rule)에 의한 이론값과도 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

[0096] 다음은 이들의 이축강도를 측정하여 도 12에 나타내었다.

[0097] 도 12를 참조하면, 지르코니아의 함량이 많이 들어간 복합체에서 강도가 높게 나타났고, 20부피% Al_2O_3/80부피% 3Y-TZP 조성에서 최대강도인 약 1100MPa를 나타내었다.

[0098] 안정화 지르코니아는 알루미나 보다 높은 강도를 갖고 있다. 지르코니아의 첨가량에 따른 강도 증가는 고강도 재료의 첨가 효과로 생각할 수 있다. 예를 들어 지르코니아가 20부피% 들어가 있는 조성은 알루미나 매트릭스(matrix)에 지르코니아가 첨가된 경우로 두 재료의 열팽창계수의 차이로 매트릭스에 후프 압축(hoop compression)이 걸리고, 반대로 첨가제인 지르코니아에 장력(tension)이 걸리게 된다. 이 강도 증진 효과는 잔류압축응력이 작용하는 매트릭(알루미나)에 의해 결정되는데, 지르코니아의 함량이 증가할수록 압축응력이 증가하게 된다. 자세한 강화 메커니즘은 다음과 같다.

[0099] ZrO_2의 상변태 강화기구로서는 (1) 변태강화(transformation toughening), (2) 마이크로 크랙 강화(microcrack toughening), (3) 입자가교강화(toufhening by grain bridging), (4) 균열우회 균열편향(crack deflection toughening), (5) 정방정 도메인 배향 강화(ferroelastic tetragonal domain switching), (6) 표면변태강화(surface transformation toughening) 등이 제안되고 있다.

[0100] 이중에서도 변태강화는 정방정(tetragonal) 지르코니아 입자가 균열첨단에서 응력유기되어 단사정(monoclinic)으로 변태해서 프로세스 영역(process zone)을 형성하고, 이것에 의해 차폐효과가 생기는 것으로 ZrO_2와 약간의 안정화제가 첨가된 부분안정화 지르코니아(PSZ), 혹은 정방정 지르코니아 다결정체(TZP)에서 주된 강화기구로 알려져 있다.

[0101] 따라서, Al_2O_3-3Y-TZP 복합체의 강도 평가 후의 파단면을 X-선회절(X-ray diffraction; XRD)분석하여 단사정으로의 상변태 여부를 조사한 결과를 도 13에 나타내었다.

[0102] 도 13을 참조하면, 정방정상의 회절피크만이 관찰되고 단사정상에 해당되는 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 Al_2O_3-3Y-TZP 복합체의 경우에는 상변태 강화가 강도증가의 원인이 되지 않음을 알 수 있었다. 강도증가의 원인으로는 추후 기술하는 Al_2O_3과 3Y-TZP간의 열팽창계수의 차이에 의한 알루미나 매트릭스 내에 잔류압축응력의 발생과 더불어 3Y-TZP의 결정립 미세화 효과에 주로 기인됨을 알 수 있었다.

[0103] SEVNB(single edge V-notched Beam)법으로 파괴인성을 측정하기 위해 도 14와 같이 V-노치(V-notch)의 직경을

40㎛ 이하로 도입한 후 4점 강도 측정에 의해 3Y-TZP 첨가량에 따른 알루미나-지르코니아 복합체의 파괴인성을 측정하여 도 15에 나타내었다.

[0104] 도 15를 참조하면, 3Y-TZP의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성은 증가하는 경향을 나타내었고, 지르코니아의 함량이 40부피% 이상부터는 10 $MPa \cdot m^{0.5}$ 이상의 우수한 인성값을 보였다. 이것은 지르코니아가 고인성 재료이기 때문에 첨가량이 증가할수록 그 값이 증가한 것인데, 순수한 지르코니아의 인성값보다 더 크게 측정되었다. 이를 통해 매트릭스인 알루미나가 인성강화에 역할을 한 것으로 사료되며 이들의 주사전자현미경을 측정하여 자세히 살펴보았다.

[0105] 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 20~80부피% 첨가한 조성들을 1600℃에서 2시간 동안 소결한 후 알루미나-지르코니아 복합체의 전단면을 주사전자현미경으로 측정하여 도 16에 나타내었다. 도 16에서 'a'는 알루미나(TM-DAR)를 1600℃에서 2시간 동안 소결하여 얻은 소결체의 주사전자현미경 사진이고, 'b'는 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 20부피% 첨가하여 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 주사전자현미경 사진이고, 'c'는 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 40부피% 첨가하여 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 주사전자현미경 사진이며, 'd'는 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 60부피% 첨가하여 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 주사전자현미경 사진이며, 'e'는 알루미나(TM-DAR)에 지르코니아를 80부피% 첨가하여 소결하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 주사전자현미경 사진이다.

[0106] 도 16을 참조하면, 순수 알루미나의 경우(도 16의 a 참조) 평균 입자크기가 약 4㎛로 원료(TM-DAR)의 평균 입자크기인 0.18㎛ 대비 20배 이상으로 입자성장(grain growth)된 것을 알 수 있다. 통상 20배 이상의 결정성장의 경우 비이상 입자성장(abnormal grain growth)으로 평가하기도 하는데, 본 조성의 알루미나는 입자크기가 균일하고 강도 등의 물성 저하가 없는 것으로 보아 정상적인 입자성장을 한 것으로 사료된다. 여기에 알루미나가 20, 40, 60, 80부피% 첨가하여 얻은 알루미나-지르코니아 복합체의 미세조직의 경우 흰색의 지르코니아 입자와 검은색의 알루미나 입자가 고르게 분산되어 소결된 것을 알 수 있고, 지르코니아의 첨가량 증가에 따라 알루미나 입자의 크기가 줄어드는 효과(제너(zener) 효과)가 나타나고 있다. 또한 지르코니아의 입자성장이 억제된 미세한 입자분포의 조직을 보이고 있다.

[0107] 따라서 앞에서 기술한 지르코니아의 첨가량에 따른 이축강도와 파괴인성의 증가 이유도 이를 통해 설명할 수 있다. 미세한 입자의 고른 분포가 이축강도값을 증가시켰고, 알루미나 입자의 크기 감소는 순수 지르코니아에서도 측정되지 않는 고인성의 복합체를 가능하게 하였다.

[0108] 통상 정수가압열처리(HIP)를 통해 입자성장을 억제한 고밀도의 소결체를 제조하게 되는데, 본 실험에서는 상압열처리에서도 지르코니아와 알루미나의 입자성장이 억제된 복합체를 제조할 수 있었고, 이들 때문에 고강도 고인성의 물성 발현이 가능했던 것으로 사료된다.

[0109] <알루미나-지르코니아 복합체에 대한 강도 강화 메커니즘>

[0110] Al_2O_3에 3Y-TZP를 복합화한 세라믹 복합체에서는 매트릭스(Al_2O_3, a=8.1×10^{-6}/℃)와 입자(3Y-TZP, a=10.3×10^{-6}/℃)간의 열팽창계수의 불일치로 인하여 고온으로부터 제조한 후 냉각과정에서 잔류응력이 발생한다. 도 17의 모식도에 나타낸 바와 같이 Al_2O_3에는 후프압축응력(hoop compressive stress)(s_m)이 발생하고 3Y-TZP입자에서는 반경인장응력(radial tensile stress)(s_{rm})이 발생한다. 이 경우 균열은 입자에 의한 균열편향이 일어난다.

[0111] 미세한 세라믹 입자가 세라믹 매트릭스 내에 분산된 입자 복합체를 무한 탄성 연속체 내에 삽입된 균일한 크기의 탄성 구로 가정한다면, 탄성이론으로부터 입자 복합체 내의 잔류응력은 다음과 같이 계산된다.

$$\sigma_{rm} = \frac{P}{1-V_p}\left(\frac{a^3}{r^3} - V_p\right), \quad V_p = \left(\frac{a}{b}\right)^3$$

[0112]
$$\sigma_{\theta m} = -\frac{P}{1-V_p}\left(\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^3} + V_p\right)$$

$$P=(\alpha_m-\alpha_p)\Delta T\Big/\left[\frac{0.5(1+\nu_m)+(1-2\nu_m)V_p}{E_m(1-V_p)}+\frac{1-2\nu_p}{E_p}\right],\quad \Delta T=-1200^\circ C$$

[0113]

[0114] 동일한 크기의 입자를 복합화한 입자 복합체의 경우 최인접 입자간 거리 λ는 입자의 반경 r_p와 입자의 체적분율 V_f에 비례한다. 구형입자가 입방정(cubic) 배열을 이루고 있다고 가정하면 평균입자간 거리는 다음과 같이 계산된다.

$$\lambda=\left(\frac{4\pi r_p^3}{3V_p}\right)^{\frac{1}{3}}$$

[0115]

[0116] 도 18에는 이웃하는 인접 입자 간의 평균 입자간 거리에 대한 모식도를 나타내었다. 예를 들어 10, 20, 30부피% 3Y-TZP를 첨가한 알루미나-지르코니아 복합체에 대한 평균 입자간 거리를 계산한 결과를 표 1에 정리하여 나타내었다. 3Y-TZP 입자 첨가량이 증가할수록 평균입자간 거리는 감소하였다.

표 1

[0117]

샘플	r_p(㎛)	λ(㎛)		λ/2(㎛)
Al_2O_3/10부피 3Y-TZP	0.045	$\lambda=\left(\frac{4\pi r_p^3}{3V_p}\right)^{\frac{1}{3}}$	0.156	0.078
Al_2O_3/20부피% 3Y-TZP			0.124	0.062
Al_2O_3/30부피% 3Y-TZP			0.108	0.054

[0118] 도 19에 이들 세 종류의 복합체에 발생하는 후프압축응력(hoop compressive stress)(s_m)과 반경인장응력(radial tensile stress)(s_{rm}) 계산 결과를 정리하여 나타내었다.

[0119] 도 19를 참조하면, X축은 3Y-TZP 입자로부터의 거리를 입자반경으로 나누어 규격화시킨 거리로 나타내었다. 3Y-TZP 입자 내에서는 일정한 반경인장응력(radial tensile stress)이 발생하며, 3Y-TZP의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 예를 들어, Al_2O_3/10부피 3Y-TZP와 Al_2O_3/30부피% 3Y-TZP에서 잔류 인장응력은 각각 약 730MPa와 약 580MPa로 계산되었다. 3Y-TZP 입자로부터 멀어질수록 반경인장응력(radial tensile stress)은 점차적으로 감소하여 0으로 수렴하였으며, Al_2O_3/10부피% 3Y-TZP에 비해 Al_2O_3/30부피% 3Y-TZP에서 더 빠르게 0으로 수렴하는 경향을 보였다. 한편, Al_2O_3 내에 발생하는 후프압축응력(hoop compressive stress)은 입자와 매트릭스의 계면에서 Al_2O_3/10부피% 3Y-TZP, Al_2O_3/20부피% 3Y-TZP, Al_2O_3/30부피% 3Y-TZP의 경우 잔류압축응력은 각각 약 487MPa, 574 Pa, 664MPa로 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고 점차적으로 감소하여 0으로 수렴하였으며, 계면에서 멀리 떨어질수록 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 한편, 도 19에 점선의 화살표로 나타내었는데, 이는 전술한 도 18에서 나타낸 평균 입자간 거리의 반(λ/2)이 되는 지점에서 발생하는 잔류응력을 나타낸 것으로 모든 조성의 시편에서 잔류 인장응력과 압축응력 값들이 0보다 큰 값을 보이고 있다. 이는 하나의 3Y-TZP 입자 근처에서 발생하는 잔류응력이 바로 옆에 존재하는 3Y-TZP 입자의 잔류응력장에 의해 영향을 받는 것을 의미하며, 탄성범위 내에서 적용이 가능한 중첩의 원리(principle of superposition)를 적용하면 복합체 전체에서 발생하는 잔류응력을 해석할 수 있을 것으로 생각된다.

[0120] <알루미나-지르코니아 복합체에 대한 화학적 내구성>

[0121] ISO 6872, ISO 3696에 준하여 시편 표면적 30cm^2인 시편을 80℃ 오븐에서 16시간 반응 후 반응 전과 후의 무게를 측정하여 무게손실을 계산해 도 20에 나타내었다.

[0122] 도 20을 참조하면, 알루미나에 첨가되는 지르코니아의 함량에 상관없이 무게손실은 약 35㎍/cm^2 이하로 측정되었고, 이들 값은 오차범위에서 거의 비슷하게 측정되었다.

[0123] 지르코니아와 알루미나는 생체재료에서 생체불활성 재료로 알려져 있고, 세라믹 중에서도 산에 대한 내식성이 우수한 소재이다. 따라서 본 발명에 따른 알루미나-지르코니아 복합체는 화학적 안전성 면에서 신뢰성이 높을

것으로 사료된다.

[0124] <순수 알루미나에 대한 가공성 평가>

[0125] 가공 조건 선정 및 정밀 상태 측정을 위하여 고속 에어베어링 스핀들의 고유 진동수 및 위험속도를 분석하였다. 주축 스핀들 하우징에 가속도 센서를 장착하여 아이들링과 공구를 장착한 상태에서 10000rpm에서 90000rpm까지 주축회전 속도를 증가시키면서 스핀들의 진동특성 및 위험속도를 관찰하여 도 21a 및 도 21b에 나타내었다.

[0126] 도 21a 및 도 21b를 참조하면, 주축 스핀들의 회전 속도가 증가함에 따라 10000rpm에서부터 70000rpm까지 진동이 일정하게 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 고속 에어베어링 스핀들의 공진이 안정적임을 의미한다. 회전속도가 증가함에 따라 진폭이 커지는 것은 스핀들의 잔류 불평형에 의한 가진력으로 진폭이 증가하기 때문이다. 따라서 안정적인 가공 상태와 신뢰할 수 있는 센서 신호의 데이터를 획득하기에는 주축 스핀들의 회전속도가 10000rpm에서 70000rpm까지가 이상적인 영역이라고 판단된다.

[0127] 도 22a 및 도 22b는 연삭속도 변화에 따른 절삭력과 가속도 신호를 분석한 것이다. 고속 가공 시 연삭 속도가 증가함에 따라 절삭력은 감소하였고, 진동 신호는 증가하는 경향을 보였다. 진동 신호가 증가하는 것은 연삭 속도가 증가할수록 스핀들 내부에 잔류 불평형에 따른 가진력으로 진폭이 증가하기 때문이다.

[0128] 도 23a 및 도 23b는 공구마모(tool wear)에 따른 절삭력과 가속도 신호를 분석한 것이다. 도 24a 내지 도 24d는 실험에 사용하였던 다이아몬드 전착 공구의 가공 후 상태를 나타낸 것이다. 연삭 속도가 증가할수록 다이아몬드 입자의 탈락 정도가 증가하였는데 이것은 가공열에 의한 것으로 판단된다. 가공열로 인한 다이아몬드 입자의 탈락 현상은 도 23a 및 도 23b에서처럼 절삭력과 진동신호의 원신호에서도 확인할 수 있었다.

[0129] <열간 정수압 열처리(HIP)에 의한 물성 변화>

[0130] 가소결 온도(pre-sintering temperature)에 따른 열간 정수압 열처리(HIP) 조건을 최적화하기 위해서 1200℃, 1300℃, 1350℃에서 1시간 동안 가소결한 알루미나와 MgO가 도핑된 알루미나를 1450℃에서 110MPa의 압력으로 1시간 동안 열간 정수압 열처리하여 물성 변화를 관찰하였다.

[0131] 도 25 및 도 26에 가소결 온도를 변화시키며 열간 정수압 열처리를 한 시편의 상대밀도(relative density)와 이축강도(biaxial strength) 변화를 나타내었다. 상대밀도는 가소결 온도가 증가할수록 증가하였고, 1200~1300℃ 가소결 온도 구간에서 기공이 존재하다가, 1350℃로 가소결 했을 때 기공이 없는 거의 완전 소결체를 얻을 수 있었다. 이축강도 변화에서도 1200~1300℃ 가소결한 후 열간 정수압 열처리한 시편에서는 420~450MPa의 유사한 강도값을 보이다가 1350℃에서 가소결한 후 열간 정수압 열처리한 시편에서는 강도가 600MPa로 크게 증가하였다. 이때 조성에 따른 강도값은 MgO가 첨가된 알루미나가 순수한 알루미나 보다 높았고, 여기에서도 MgO 첨가에 따른 입자성장 억제효과에 따른 강도 증진 효과를 관찰할 수 있었다.

[0132] 도 27 내지 도 32에 이들의 미세구조를 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. 도 27은 순수 알루미나를 1200℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이고, 도 28은 순수 알루미나를 1300℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이며, 도 29는 순수 알루미나를 1350℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이고, 도 30은 0.3중량%의 MgO가 도핑된 알루미나를 1200℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이며, 도 31은 0.3중량%의 MgO가 도핑된 알루미나를 1300℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이고, 도 32는 0.3중량%의 MgO가 도핑된 알루미나를 1200℃에서 가소결하고 1450℃에서 열간 정수압 열처리한 한 시편의 주사전자현미경 사진이다.

[0133] 순수한 알루미나가 MgO가 도핑된 알루미나 보다 입자가 크게 성장한 것을 확인할 수 있다. 그리고 낮은 가소결 온도(1200~1300℃)에서 가소결한 시편은 열간 정수압 열처리를 하더라도 기공이 소멸되지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면 1350℃에서 가소결하고 열간 정수압 열처리 했을 때는 저온에서 가소결한 경우와 같은 거대한 기공은 관찰되지 않았고, 이 온도가 열간 정수압 열처리 공정을 수행하는 경우에 최적의 가소결 온도라고 생각한다.

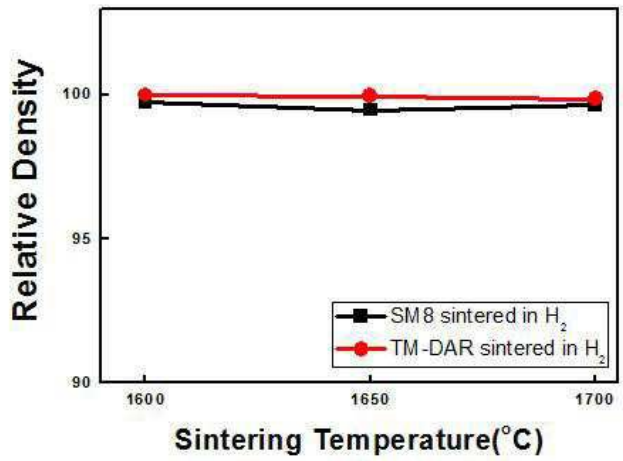
[0134] 다음은 열간 정수압 열처리한 후 투과율 변화를 관찰하여 도 33 및 도 34에 나타내었다. 투과율은 순수한 알루미나가 MgO가 도핑된 알루미나 보다 높았고, 이것은 입계면적에 영향을 받았다. 즉 불순물(MgO)에 의해 알루미

나 입성장이 억제되면서 입계면적이 증가하였고, 이 입계에서의 빛의 산란이 가중되어 투과율이 감소한 것이다. 가소결 온도가 증가할수록 투과율이 증가한 것은 입계면적의 감소가 원인일 수 있지만 여기서는 기공이 더 큰 영향을 미친 것으로 사료된다. 알루미나의 굴절율(n_d)은 1.749로 공기의 굴절율 1.000308과 큰 차이를 보이기 때문에 미량의 존재만으로 산란원으로 크게 작용해 투과율을 저하시킬 가능성이 높기 때문이다.

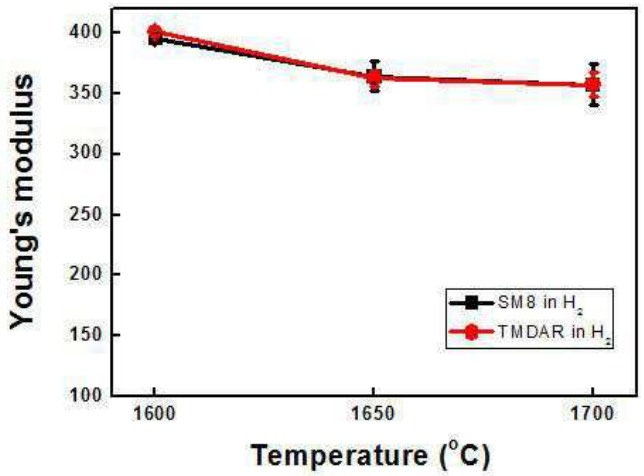
[0135] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

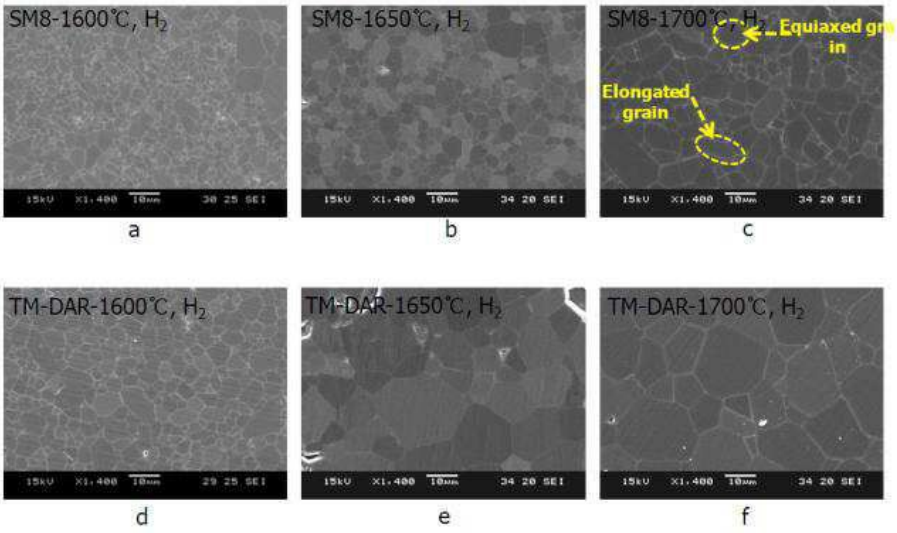
도면1



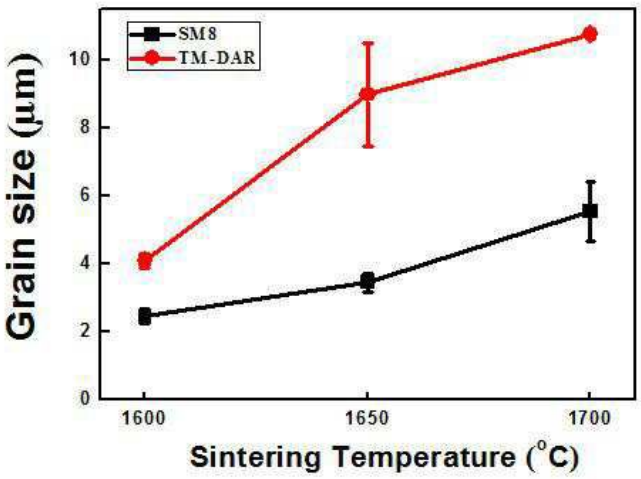
도면2



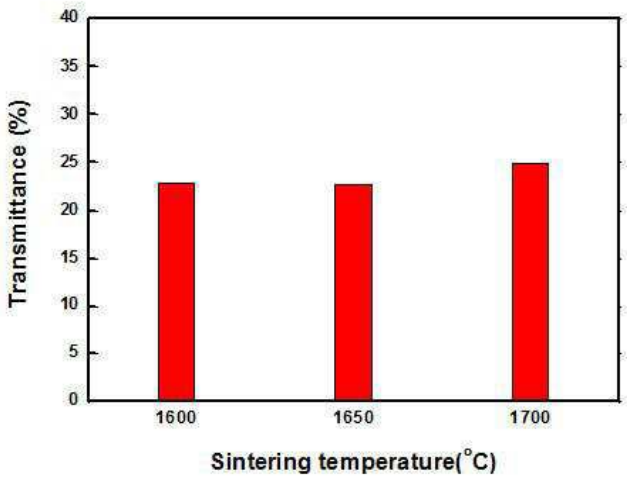
도면3


SM8-1600℃, H2
SM8-1650℃, H2
SM8-1700℃, H2
Equiaxed grain
Elongated grain
a
b
c
TM-DAR-1600℃, H2
TM-DAR-1650℃, H2
TM-DAR-1700℃, H2
d
e
f

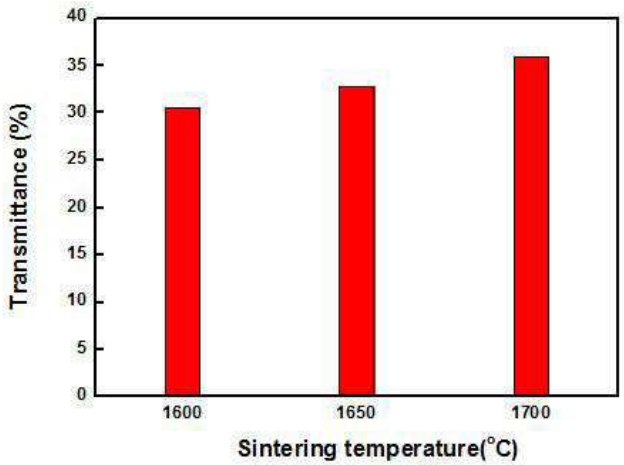
도면4


SM8
TM-DAR
Grain size (μm)
0
2
4
6
8
10
1600
1650
1700
Sintering Temperature (°C)

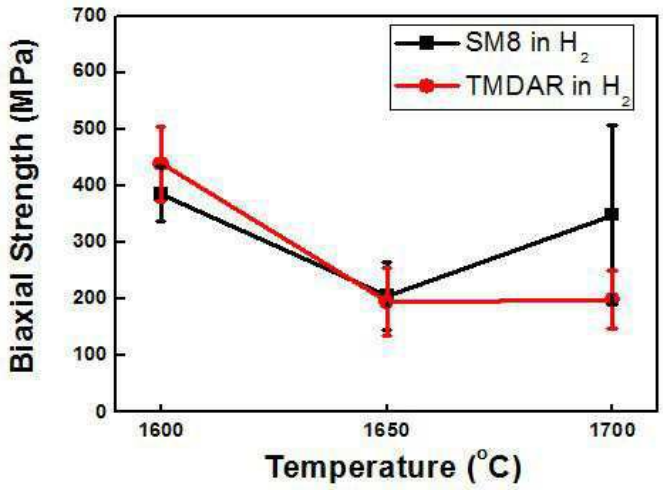
도면5a


Transmittance (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
1600
1650
1700
Sintering temperature(°C)

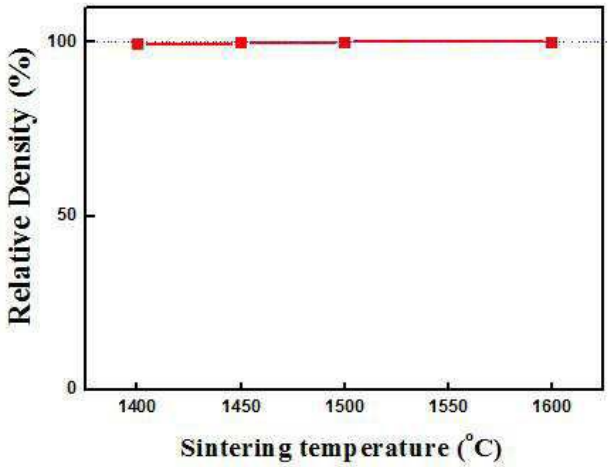
도면5b


Transmittance (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
1600
1650
1700
Sintering temperature(°C)

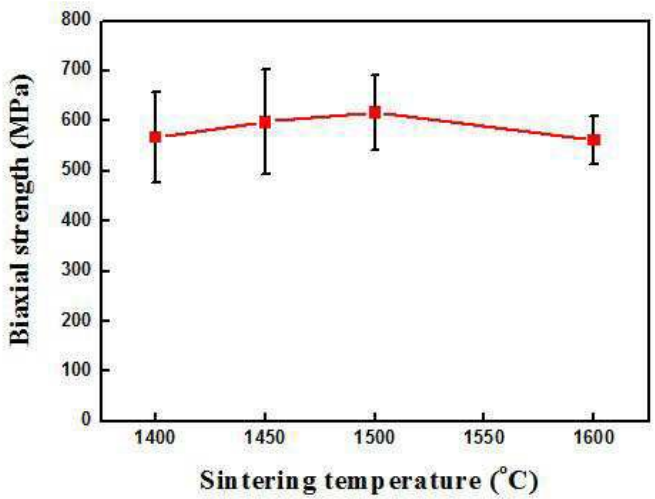
도면6


Biaxial Strength (MPa)
700
600
500
400
300
200
100
0
1600
1650
1700
Temperature (°C)
SM8 in H2
TMDAR in H2

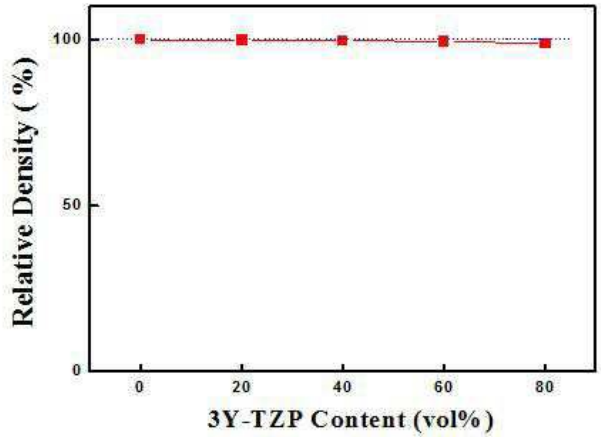
도면7


Relative Density (%)
100
50
0
1400
1450
1500
1550
1600
Sintering temperature (°C)

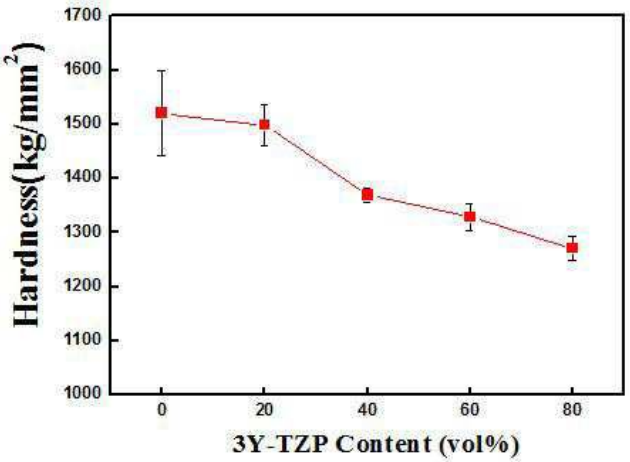
도면8


Biaxial strength (MPa)
800
700
600
500
400
300
200
100
0
1400
1450
1500
1550
1600
Sintering temperature (°C)

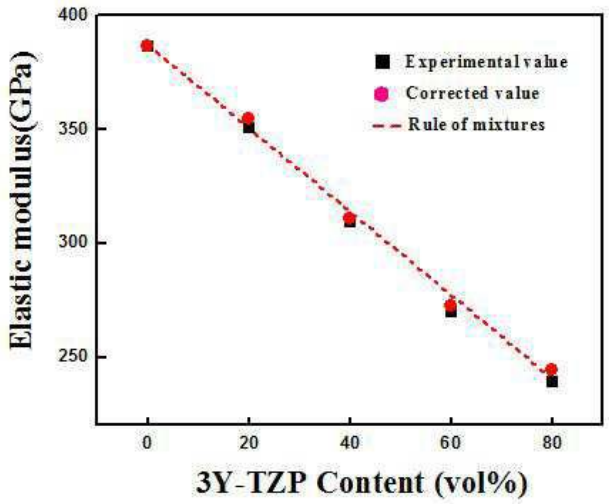
도면9


Relative Density (%)
100
50
0
0
20
40
60
80
3Y-TZP Content (vol%)

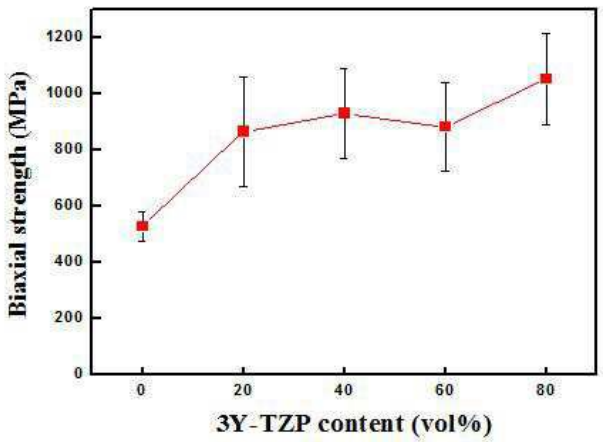
도면10


Hardness(kg/mm2)
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
0
20
40
60
80
3Y-TZP Content (vol%)

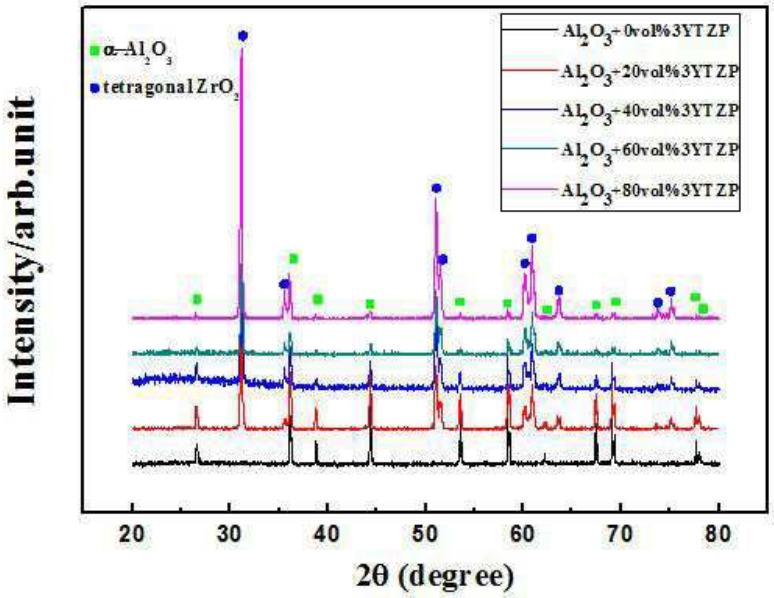
도면11


Elastic modulus(GPa)
400
350
300
250
0
20
40
60
80
3Y-TZP Content (vol%)
Experimental value
Corrected value
Rule of mixtures

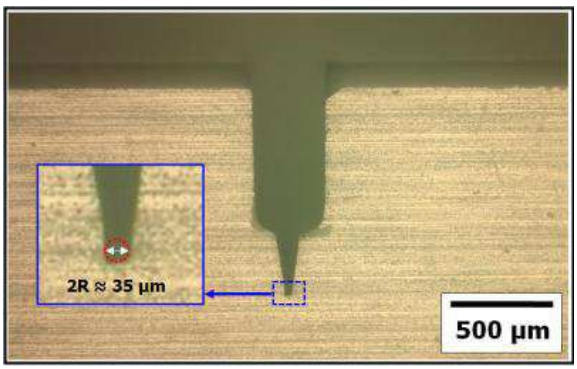
도면12


Biaxial strength (MPa)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
3Y-TZP content (vol%)

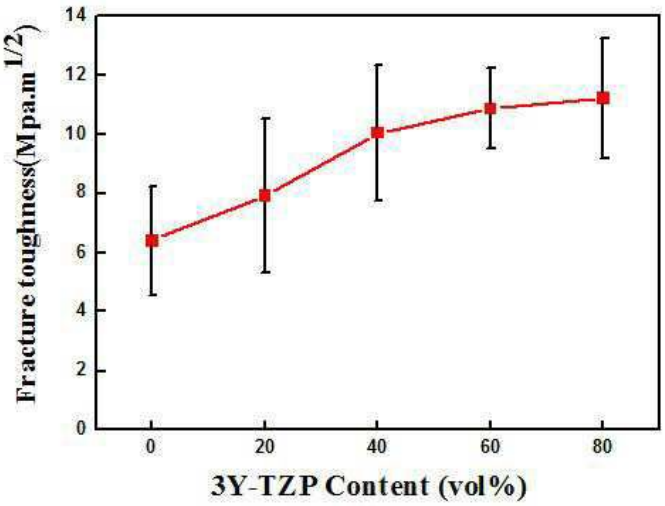
도면13


α-Al2O3
tetragonal ZrO2
Al2O3+0vol%3YTZP
Al2O3+20vol%3YTZP
Al2O3+40vol%3YTZP
Al2O3+60vol%3YTZP
Al2O3+80vol%3YTZP
Intensity/arb.unit
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

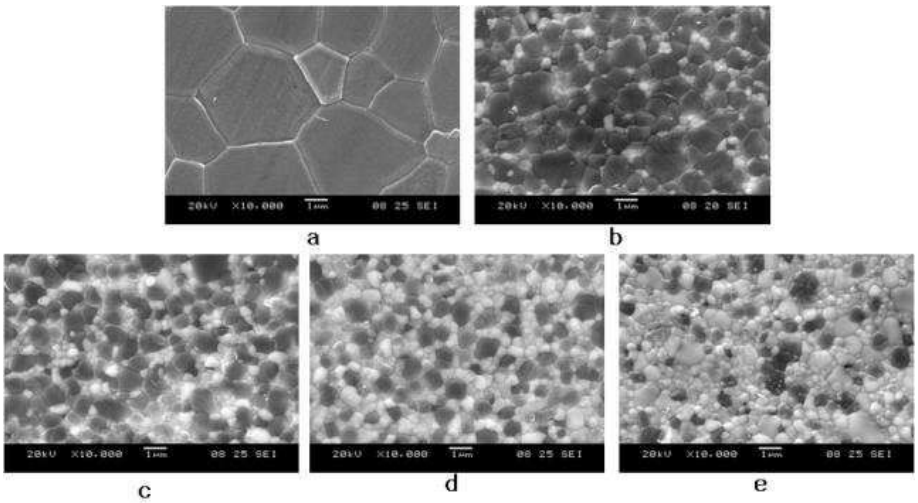
도면14


2R ≈ 35 μm
500 μm

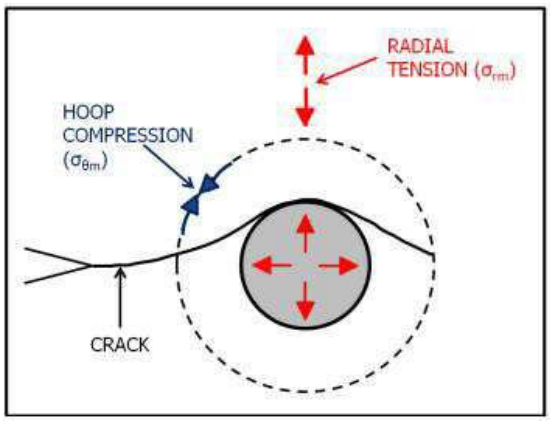
도면15



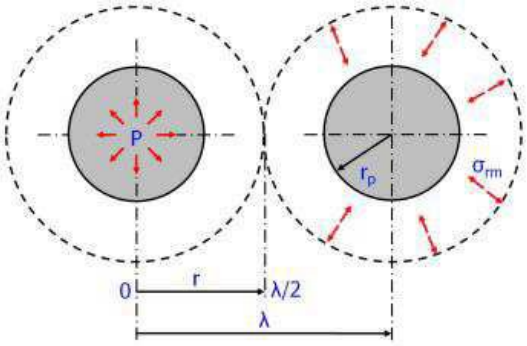
도면16



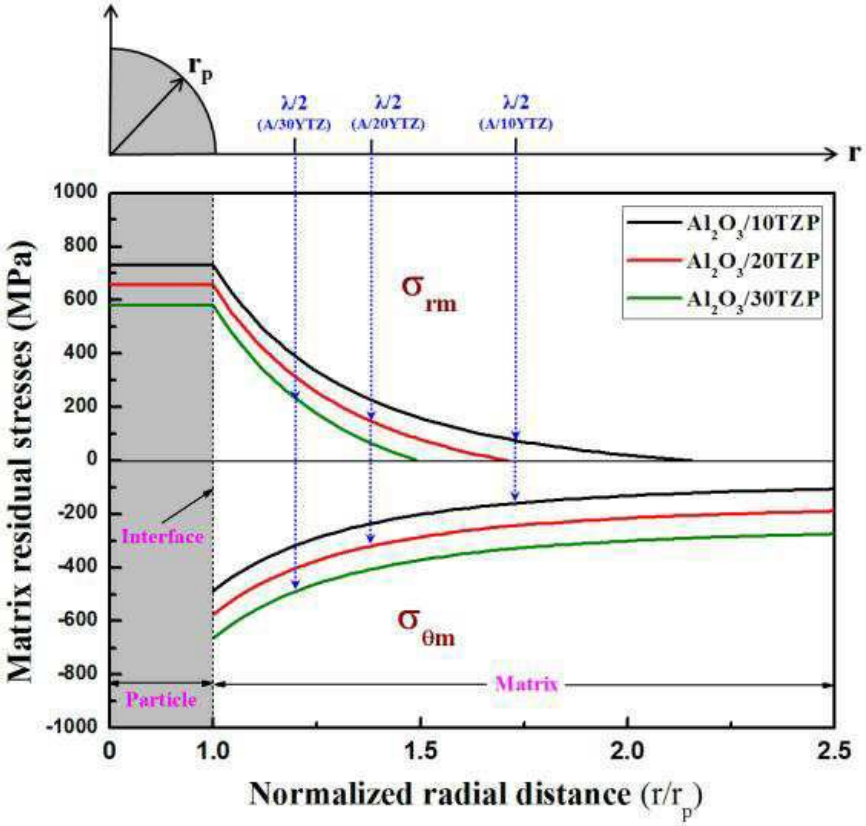
도면17



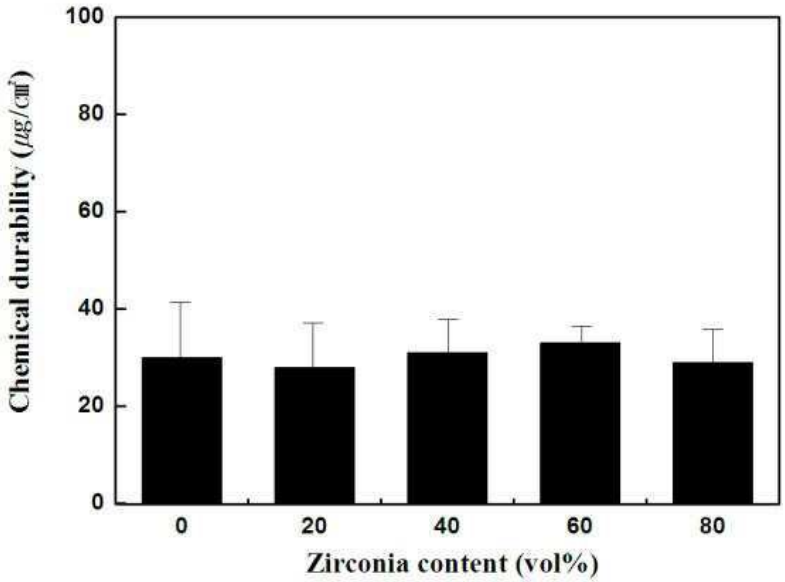
도면18


P
r_p
σ_{rm}
0
r
λ/2
λ

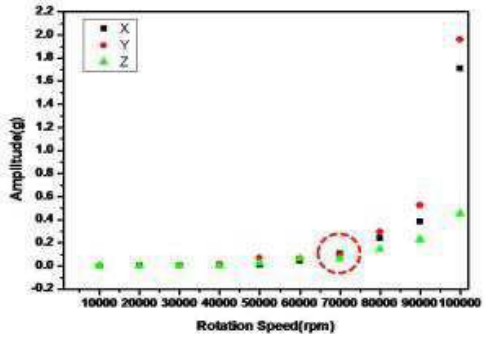
도면19


r_p
λ/2 (A/30YTZ)
λ/2 (A/20YTZ)
λ/2 (A/10YTZ)
r
Al_2O_3/10TZP
Al_2O_3/20TZP
Al_2O_3/30TZP
σ_{rm}
$\sigma_{\theta m}$
Interface
Particle
Matrix
Matrix residual stresses (MPa)
Normalized radial distance (r/r_p)
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
0
1.0
1.5
2.0
2.5

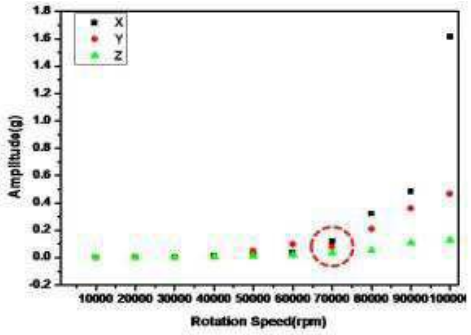
도면20



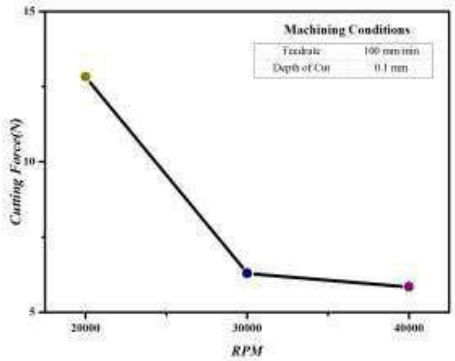
도면21a



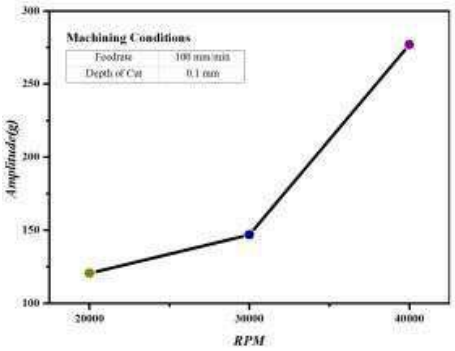
도면21b



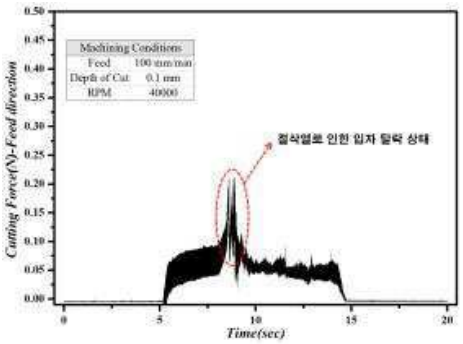
도면22a



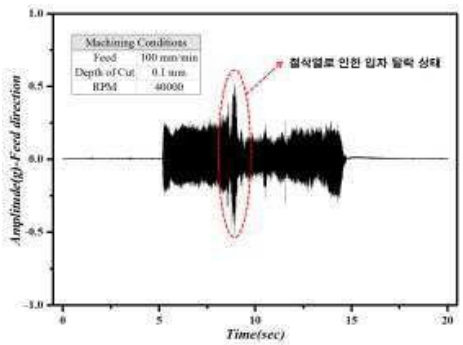
도면22b



도면23a



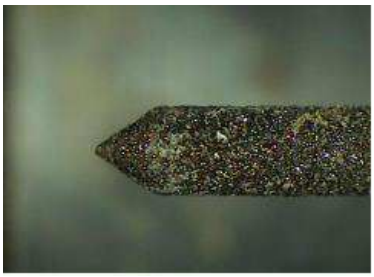
도면23b



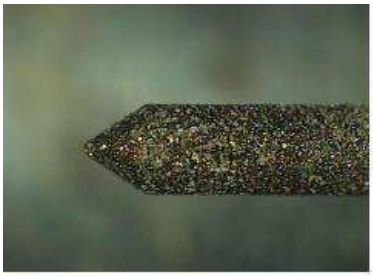
도면24a



도면24b



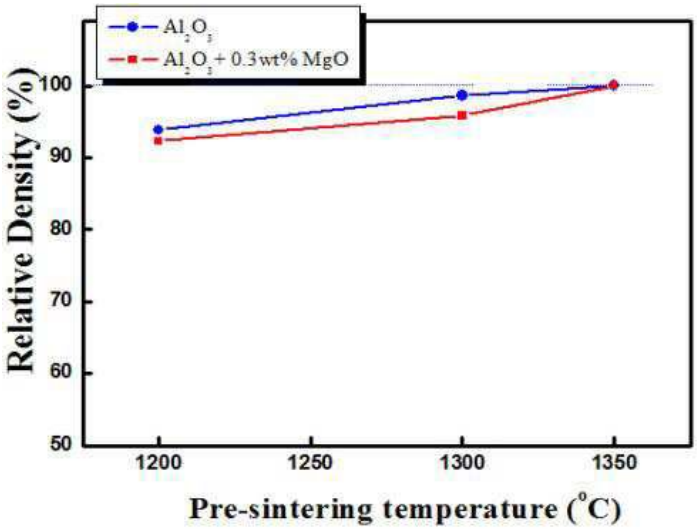
도면24c



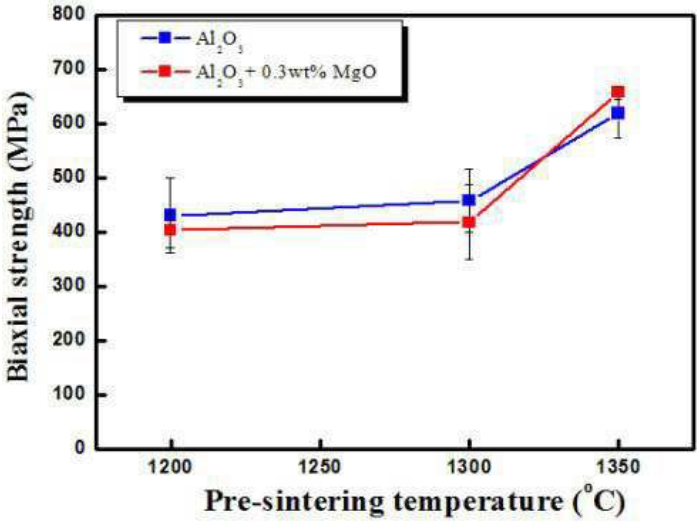
도면24d



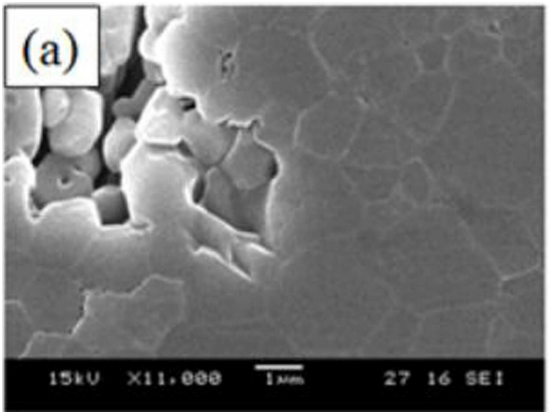
도면25



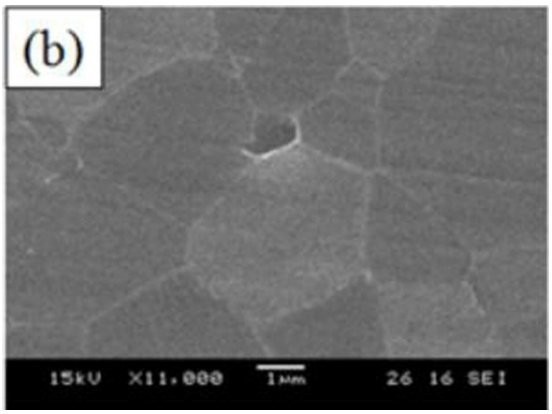
도면26



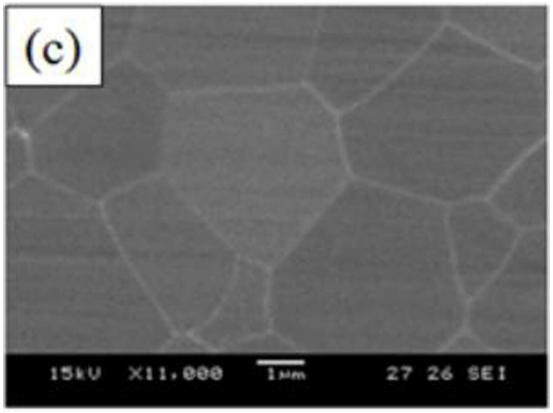
도면27



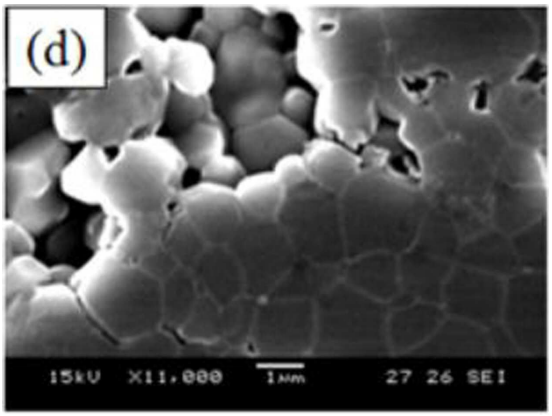
도면28



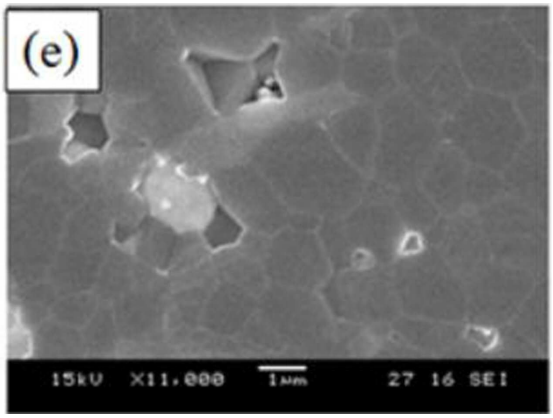
도면29



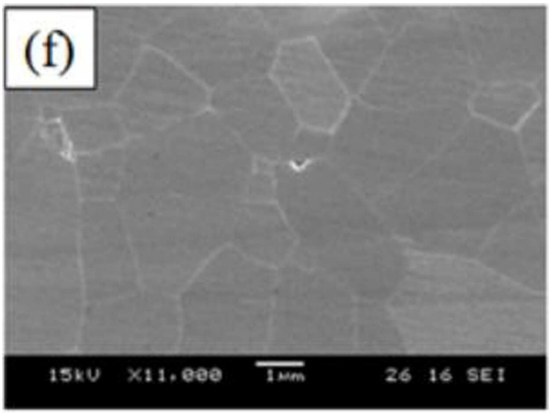
도면30



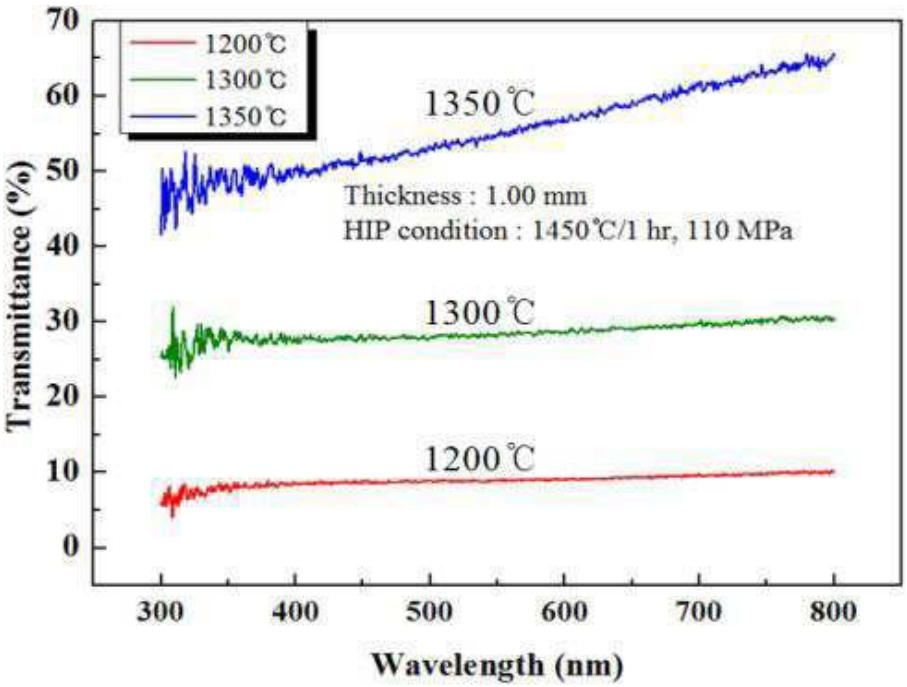
도면31



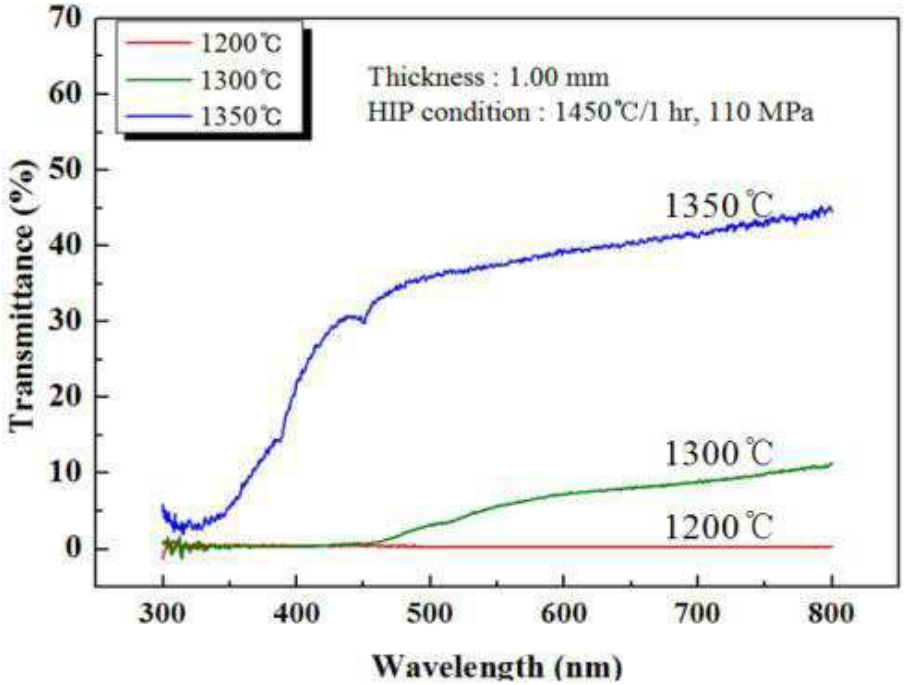
도면32



도면33



도면34


1200℃
1300℃
1350℃
Thickness : 1.00 mm
HIP condition : 1450℃/1 hr, 110 MPa
1350℃
1300℃
1200℃
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
300
400
500
600
700
800