



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0077310
(43) 공개일자 2013년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/48 (2006.01) *C04B 41/85* (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01) *C04B 35/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0145949

(22) 출원일자 2011년12월29일

심사청구일자 2012년01월02일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자

공영민

울산광역시 울주군 범서읍 구영리 동문굿모닝힐 102-102호

김병기

울산광역시 남구 무거동 롯데캐슬아파트 105동 1104호

(74) 대리인

안승태

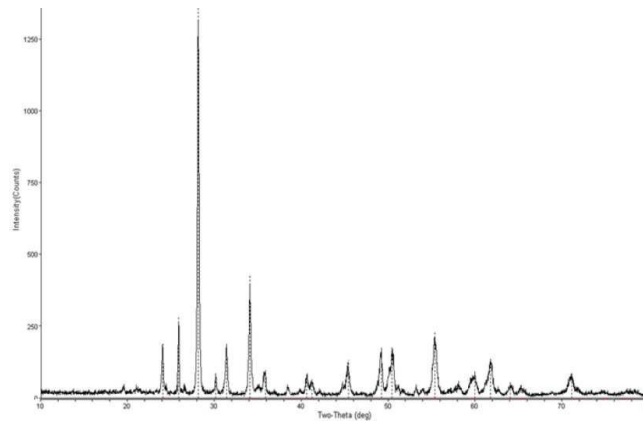
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 지르코니아 소결체의 제조방법

(57) 요약

코어(core)부는 인성이 높은 정방정계 구조를 가지고, 셸(shell)부는 경도가 높은 단사정계 구조를 가지는 지르코니아 소결체를 제조하는데 있어서, 지르코니아 성형체를 소결할 때 승온속도를 향상시켜 생산효율을 높이고, 내마모성을 향상시킬 수 있는 지르코니아 소결체의 제조방법을 제공한다. 그 제조방법은 지르코니아 분말로 제조된 성형체에 TCP(Tri-Calcium Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)를 도포한 후, TCP가 도포된 성형체를 소결한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

지르코니아 분말로 제조된 성형체에 TCP(Tri-Calcium Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)를 도포하는 단계; 및

상기 TCP가 도포된 성형체를 소결하는 단계를 포함하는 지르코니아 소결체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 지르코니아 분말에는 이트륨, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 니오브, 스칸듐, 네오디뮴, 플루토늄, 프라세오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 프로메튬 및 에르븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물이 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 TCP의 두께가 상기 성형체의 두께와 동일하도록 도포되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 성형체를 소결하는 단계는,

상기 성형체가 포함된 노의 온도를 1200 ~ 1600 °C의 소결온도까지 적어도 1 °C/분의 속도로 승온시키는 단계; 및

상기 소결온도에서 성형체를 0.5 ~ 6시간 동안 유지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 소결체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 지르코니아 소결체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코어(core)부는 인성이 높은 정방정(tetragonal)계 구조를 가지고, 셸(shell)부는 경도가 높은 단사방정(monoclinic)계 구조를 가지는 지르코니아 소결체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 직물, 종이 또는 필름 등의 제조에 사용되는 천공기 또는 슬리터(slitter) 나이프와 같은 절삭 가공기에는 파손 및 부식의 방지를 위한 내충격성 및 내구성 및 생산성의 개선을 위한 내마모성이 요구된다. 이와 같은 요구는 고속도강, 담금질 스테인레스강 및 초경합금(cemented tungsten carbide) 등으로 어느 정도 충족되지만, 내마모성이 부족하여 잦은 정비가 필요하다는 문제가 있었다. 이에 반해, 지르코니아계 세라믹 재료, 예를 들면 이트리아(Y_2O_3)-도핑 정방정 지르코니아 다결정(Y-TZP) 등은 상대적으로 인성 등이 좋아서 종이 또는 필름의 절단 및 천공 등에 주로 사용되고 있다.

[0003] 지르코니아는 정방정계에서 단사정계로의 상변태(phase transformation) 시에 열의 출입 및 원자의 확산이 없고, 부피 팽창이 수반되는 마르텐사이트 변태(martensitic transformation)를 겪는다. 이러한 지르코니아의 특유의 성질은 정방정 지르코니아 다결정체(tetragonal zirconia polycrystal) 및 지르코니아 강화 복합재료(zirconia reinforced composite)에서 균열의 확대에 대한 저항성을 나타내는 파괴 인성의 증진을 가져온다. 구체적으로는, 부분적으로 안정화된 지르코니아(partially stabilized zirconia) 또는 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystals)는, 균열이 진행될 때, 정방정계의 지르코니아가 단사정계의 지르코니아로 전이되는 마르텐사이트 변태가 일어나 부피가 증가하여 균열의 진행이 억제된다.

[0004] 위와 같은 특성 때문에, 정방정 지르코니아 다결정체 또는 지르코니아 강화 복합재료에서 원하는 물성을 얻기 위해서는 지르코니아의 상변태를 제어하는 것이 중요하다. 지르코니아의 상변태를 제어하는 방법으로는 입자 크기를 조절하는 것 및 안정화제 또는 변태촉진제와 같은 용질 원자를 고용시켜 지르코니아 자체의 구조 안정성을

변화시키는 것이 대표적이다. 지르코니아의 상변태를 억제하는 안정화제로는 Y_2O_3 , CaO 또는 MgO 등을 들 수 있고, 단사정계로의 상변태를 촉진하는 촉진제로는 HfO_2 가 있다.

[0005] 미국등록특허 제5290332호 및 제5358913호, 그리고 일본등록특허 제3542616호는 네트 형태에 근접한 정방정계 지르코니아 고용체(solid solution)로 물품을 압축 성형하고, 이를 MgO, CaO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 , 희토류 산화물 불순물 또는 상기의 혼합물과 접촉시킨다. 그후, 느린 승온 및 냉각 속도로 소결하여 인성이 높은 정방정계의 코어(core)부 및 경도가 높은 입방정계의 셸(shell)부를 제조하는 방법을 개시하였다. 이 방법에서는 소결 공정에서 정방정계 지르코니아 분말 성형체의 표면으로, 불순물이 확산, 침투하여 코어(core)부는 경도가 높은 입방정계, 그리고 내부는 인성이 높은 정방정계로 존재하는 소결체를 제조할 수 있다고 밝히고 있다.

[0006] 또한, 미국등록특허 제5677072호, 제5674794호 및 제5824123호는 정방정계 지르코니아 합금 코어(core)부 및 단사정계의 셸(shell)부를 가지는 소결체의 제조 방법을 개시하였다. 상기 특허들은 불순물(dopant)이 존재하지 않아 단사정계로 존재하는 순수 지르코니아 분말 등을 정방정계의 지르코니아 합금 분말의 성형체와 접촉을 시키고 매우 느린 승온 및 냉각 속도로 열처리를 하는 방법을 제시하였다. 이에 따라 정방정계 지르코니아 합금 성형체에 존재하고 있던 상안정화제의 일부가 순수한 지르코니아 분말로 빠져나가게 되어 표면부가 경도가 높은 단사정계로 변태된다고 밝히고 있다.

[0007] 그러나 상기 종래 기술에서 개시하고 있는 방법들은 모두 지르코니아 성형체를 소성함에 있어 $0.5^\circ C$ /분 미만의 매우 느린 승온속도 및 냉각속도로 제어하는 것이다. 따라서 생산성이 떨어지고 또한 제조된 소결체의 셸(shell)부의 단사정계 또는 입방정계로의 변태가 효율적으로 일어나지 않았다. 이에 따라 승온속도를 높이기 위해서, 종래에는 아파타이트계 재료로서 히드록시 아파타이트를 사용하는 경우가 제시되었다. 아파타이트는 소결 과정에서 지르코니아 성형체와 접촉하고 있는 부위에서 열분해되어 CaO를 생성시킨다. 이와 같이 생성된 CaO는 소결체 표면에서부터 확산되어 들어가므로 소결체의 표면에는 입방정계의 지르코니아가 형성되고, 소결체의 내부는 CaO가 확산되지 않아 정방정계의 지르코니아로 존재하게 된다. 이 경우에는 입방정계 셸(shell)부를 가지면서 정방정계 코어(core)부를 가지는 소결체를 종래 기술(미국등록특허제5290332호 및 제5358913호, 그리고 일본등록특허 제3542616호)보다 더욱 빠른 승온속도에서 만들 수 있었으나, 단사정계 셸(shell)부와 정방정계 코어(core)부를 가지는 소결체를 빠른 승온속도로 만드는 기술은 아직까지 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 코어(core)부는 인성이 높은 정방정계 구조를 가지고, 셸(shell)부는 경도가 높은 단사정계 구조를 가지는 지르코니아 소결체를 제조하는데 있어서, 지르코니아 성형체를 소결할 때 승온속도를 향상시켜 생산효율을 높이고, 내마모성을 향상시킬 수 있는 지르코니아 소결체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조방법은 지르코니아 분말로 제조된 성형체에 TCP(Tri-Calcium Phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$)를 도포하는 단계 및 상기 TCP가 도포된 성형체를 소결하는 단계를 포함한다.

[0010] 여기서, 지르코니아 분말에는 이트륨, 마그네슘, 칼슘, 세륨, 니오브, 스칸듐, 네오디뮴, 플루토늄, 프라세오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 프로메튬 및 에르븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물이 도핑되어 있을 수 있다. 또한, 상기 TCP의 두께가 상기 성형체의 두께와 동일하도록 도포되는 것이 바람직하다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 성형체를 소결하는 단계는 상기 성형체가 포함된 노의 온도를 $1200 \sim 1600^\circ C$ 의 소결온도까지 적어도 $1^\circ C$ /분 이상의 속도로 승온시키는 단계 및 상기 소결온도에서 성형체를 0.5~6시간 동안 유지시키는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조방법에 의하면, 지르코니아 분말로 이루어지는 성형체에 TCP(Tri-Calcium

Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)를 도포한 상태에서 소결함으로써, 승온속도가 종래에 비해 빠르고 인성이 높은 정방정계의 코어(core)부 및 경도가 높은 단사정계의 셸(shell)부를 가지는 지르코니아 소결체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 지르코니아 소결체의 XRD 그래프이다.

도 2는 실시예 2에 따라 제조된 지르코니아 소결체의 XRD 그래프이다.

도 3은 비교예 1에 따라 제조된 지르코니아 소결체의 XRD 그래프이다.

도 4는 비교예 2에 따라 제조된 지르코니아 소결체의 XRD 그래프이다.

도 5는 실시예 3에 따라 제조된 지르코니아 소결체의 파단면부 미세조직 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0015] 본 발명의 실시예는 지르코니아 분말로 이루어지는 성형체에 TCP(TriCalcium Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)를 도포한 상태에서 소결함으로써, 승온속도가 종래에 비해 빠르고 인성이 높은 정방정계의 코어(core)부 및 경도가 높은 단사정계의 셸(shell)부를 가지는 지르코니아 소결체를 제조하는 방법을 제시한다. 승온속도가 높으면 생산성이 개선되고, 경도가 높은 단사정 셸(shell)부가 인성이 높은 정방정 코어(core)부를 둘러싼 형태의 지르코니아 소결체는 정방정으로만 구성된 지르코니아 소결체보다 내마모성이 향상되어 절삭기 등의 공구에 보다 적합하다는 것은 자명하다.

[0016] 본 발명의 실시예에서 사용되는 지르코니아 분말은 순수 지르코니아 분말, 상기와 다른 성분과의 혼합 분말 및 합금 분말, 그리고 지르코니아 고용체 분말을 포함하며, 또한 가소제와 같은 통상의 첨가제가 첨가되어 있을 수 있다. 순수한 지르코니아 분말의 경우에는 후술하는 소결공정 후의 냉각과정 중 정방정계에서 단사정계(monoclinic system)로의 상변태가 일어나 강도가 저하될 우려가 있다. 따라서 본 발명에서는 단사정계로의 상변태를 방지하기 위하여, 이트륨(yttrium), 마그네슘(magnesium), 칼슘(calcium), 세륨(cerium), 니오브(niobium), 스칸듐(scandium), 네오디뮴(neodymium), 플루토늄(plutonium), 프라세오디뮴(praseodymium), 사마륨(samarium), 유로퓸(europium), 가돌리늄(gadolinium), 프로메튬(promethium) 및 에르븀(erbium)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물이 도핑되어 있는 지르코니아 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 소결 후에 단사정계의 셸(shell)부 및 정방정계의 코어(core)부 형성이 용이한 이트리아가 도핑된 지르코니아 분말을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0017] 본 발명의 지르코니아 성형체는 프레스 성형, 압출 성형 또는 사출 성형과 같은 이 분야의 통상의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 프레스 성형 등의 경우에는 지르코니아 분말에 PVA 또는 PVB와 같은 가소제를 소량 혼합한 혼합분말을 첨가할 수 있다. 보다 복잡한 형상을 갖는 소결체는 제조된 성형체를 소결온도보다 약 200℃ 이상 낮은 온도에서 예비 소결하는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는 상기 예비 소결 후에 성형체가 네트 형태에 근접한 형상(near-net shape)을 갖도록 각종의 연삭 또는 절삭 등과 같은 기계적 가공을 더 수행할 수도 있다.

[0018] 본 발명에 사용되는 TCP는, 화학식이 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 공업적으로 합성되며 Tri-Calcium Phosphate의 약어로 통상적으로 사용된다. 이때, TCP 재료는 특별히 한정되지 않으나, TCP계 화합물의 분말, TCP계 화합물의 슬러리 또는 TCP계 화합물의 전구체 용액인 것이 바람직하다. 또한, 상기 나열된 TCP계 화합물에는 Sr, Mg 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분이 도핑되어 있을 수 있다.

[0019] 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조방법을 살펴보면, 먼저 TCP (Tri-Calcium Phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)가 성형체의 표면을 충분히 덮을 수 있도록 도포한다. 이때, 이를 위한 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 도포된 TCP의 두께가 100 nm 이상이 되거나, TCP가 성형체 표면의 30% 이상을 덮을 수 있도록 도포하는 것이 바람직하고, TCP가 성형체 표면의 30% 이상을 도포하면서, 도포된 재료의 두께가 100 nm 이상이 되도록 하는 것이 더욱 바람직하다. 그러나 상기 내용은 본 발명의 도포 방법의 일례에 불과할 뿐이며, 본 발명의 도포 방법은 성형체

의 표면이 TCP에 의해 충분히 덮히도록 수행된다면 모두 가능할 것이다. 다시 말해, TCP를 도포하는 방법은 성형체의 크기 및 형상 등에 따라 자유롭게 조절될 수 있으며, 성형체의 두께와 동일한 두께로 TCP를 충전하는 것이 가장 바람직하다.

[0020] 그 후, TCP가 도포된 성형체를 소결하여, 지르코니아 소결체를 제조한다. 이때, 소결공정은 특별히 한정되지 않으나 보다 치밀한 조직의 소결체를 얻기 위해서는, 성형체가 포함된 노(furnace)의 온도를 상온에서 1200 ~ 1600 °C의 소결 온도까지 승온시키고, 소결 온도에서 성형체를 일정시간 유지시키는 것을 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 구체적으로, 상기 승온시키는 과정은 TCP로 도포된 성형체가 포함된 노의 온도를 상온에서 소결 온도까지 올리는 것이다. 이때, 통상적인 소결 온도는 예를 들면 1300 ~ 1600 °C, 바람직하게는 1250 ~ 1500 °C이다. 본 발명의 주요한 특징 중 하나는 상기 승온시키는 과정에서 종래보다 빠르게 설정하면서도, 코어(core)부 및 셸(shell)부 구조의 소결체를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명에서의 승온속도는 1 °C/분 이상이 바람직하며, 5 °C/분 이상이 더욱 바람직하다.

[0022] 상기 유지시키는 과정은 소결 온도에서 성형체를 일정시간 즉, 소결시간 동안 유지시키면서 소결 공정을 진행시키는 것이다. 이때, 성형체의 소결시간은 0.5 내지 6 시간이 바람직하다. 그러나 상기 소결시간은 하나의 예에 불과하며, 성형체의 두께 또는 목적하는 소결체의 물성 등에 따라 자유롭게 변경할 수 있다. 예를 들어 성형체의 두께가 두껍다면 소결시간을 상기보다 길게 하고, 얇다면 소결시간을 짧게 조절할 수 있으며, 이 분야의 숙련된 기술자에 의해 성형체에 따라 최적의 소결시간으로 조절될 수 있다. 본 발명의 소결공정은 상기 승온 및 유지 과정을 순차적으로 거친 후에, 노랭 공정, 즉 더 이상의 열은 가하지 않고 노를 냉각시키는 공정으로 마무리된다.

[0023] 이어서, 소결 공정 후에 소결체의 표면에 존재하는 TCP를 제거한다. TCP를 제거하는 방법은 다양할 수 있으며, 예를 들면 초음파 세척 공정 등을 이용할 수 있다. 상기과 같은 공정을 통하여 제조된 지르코니아 소결체는 내부에는 코어(core)부 그리고 표면에는 셸(shell)부의 구조를 가지게 되며, 이때 상기 코어(core)부는 정방정계를, 셸(shell)부는 단사정계의 결정구조를 가지게 된다.

[0024] [실시예]

[0025] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위는 하기에 제시된 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0026] (실시예 1)

[0027] 이트리아(yttria: Y_2O_3)가 3몰(mol)% 도핑된 지르코니아 분말(TZ-3Y, Tosoh Co. Ltd(일본))을 직경이 약 20 mm 이고, 두께가 약 2 mm인 디스크상의 펠릿 형태의 성형체로 제조하였다. 알루미늄 도가니의 바닥에 TCP(Tri-Calcium Phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$)분말(Merck (독일))을 약 2 mm의 두께로 평평하게 충전한 후, 상기 성형체를 넣고, 다시 그 위에 동일한 TCP 분말을 약 2 mm 두께로 평평하게 충전하였다. 그 후 도가니의 뚜껑을 덮고, 상온에서 1400 °C까지 5 °C/분의 승온속도로 가열하여 1400 °C에서 2시간 동안 유지하고, 노냉 후, 표면에 잔존하는 TCP를 초음파 세척을 통하여 제거하여 소결체를 제조하였다.

[0028] (실시예 2)

[0029] 이트리아가 3 mol%(몰%) 도핑되고, 알루미늄이 0.25 wt%(무게%) 혼합된 지르코니아 분말(TZ-3YE, Tosoh Co. Ltd(일본))을 사용하고, 소결온도를 1250 °C로 하면서 소결시간을 4시간으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.

[0030] (실시예 3)

[0031] 소결온도를 1500 °C로 하고 소결시간을 4시간으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.

[0032] (비교예 1)

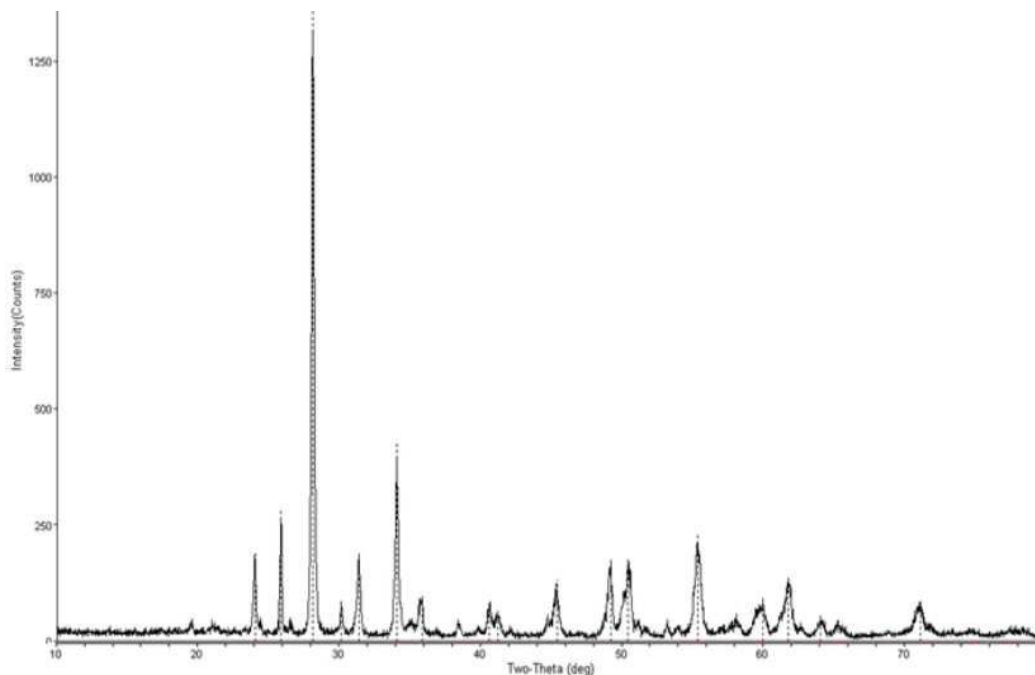
[0033] 제조된 성형체의 표면에 아무런 분말도 도포하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.

[0034] (비교예 2)

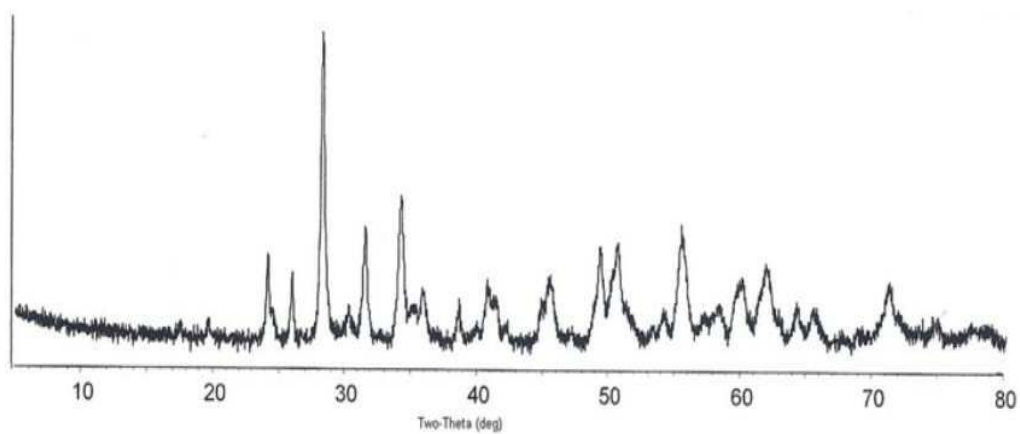
- [0035] 제조된 성형체 표면에 아무런 분말도 도포하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 2과 동일한 방법으로 소결체를 제조하였다.
- [0036] 상기의 실시예 및 비교예로 제조된 각각의 지르코니아 소결체에 대하여, XRD를 측정하여 그 결과를 도 1 내지 도 4에 나타내었다. 도 1 내지 도 4는 각각 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1, 및 비교예 2의 소결체에 대한 X선 회절 분석의 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0037] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 해당하는 도 1 및 2에서는 회절각 30도에서의 정방정 주 피크(main peak)와 35도에서 2개의 정방정 피크(peak)가 매우 미약하게 나타나면서 회절각 28도에서의 단사정 주 피크(main peak)가 나타났고, 비교예 1 내지 2에 해당하는 도 3 내지 도 4에서는 상기의 30도와 35도 각도에서의 정방정 피크가 잘 나타났음을 알 수 있다. 따라서 실시예 1 및 2의 소결체의 셸(shell)부에서는 회절각 28도에서 1개의 주 피크가 나타났으므로, 소결체의 표면부인 셸(shell)부는 단사정계 지르코니아로 존재하는 것을 알 수 있었다.
- [0038] 반면, TCP분말을 사용하지 않은 비교예 1 및 비교예 2에서는, 도 3 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 30도에서 1개의 주 피크와 35도 근처에서의 2개의 피크가 나타나 소결체의 셸(shell)부가 정방정계 지르코니아로 이루어졌다는 결과를 얻었다. 이 결과로부터, TCP분말을 도포재료로 사용했을 경우에는 5 ℃/분의 빠른 승온속도에서도 셸(shell)부에 경도가 높은 단사정계 구조를 가지는 지르코니아 소결체를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.
- [0039] 도 5는 상기의 실시예 3에 의해 제조된 지르코니아 소결체의 파단면을 보여주는 현미경 사진이다. 도 5(a)는 실시예 3에 의해 제조된 소결체의 표면부와 코어부를 같이 보여주고 있으며, 도 5(b)는 그 경계를 확대한 사진이다. 단사정 셸(shell)부를 이루고 있는 지르코니아 입자와 정방정 코어(core)부를 이루고 있는 지르코니아 입자의 크기가 확연히 다를 수 있다.
- [0040] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

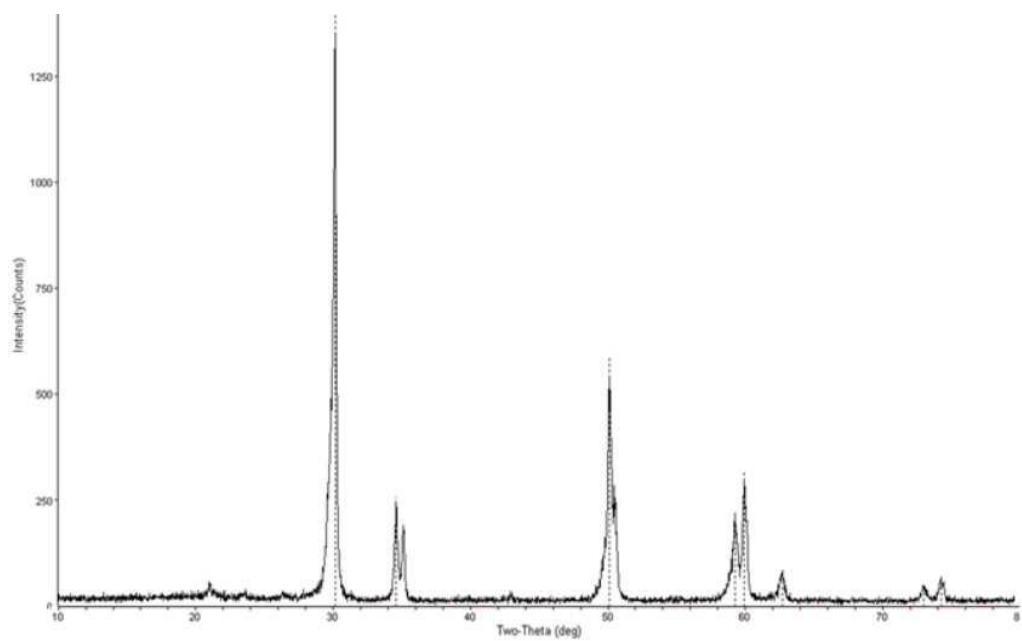
도면1



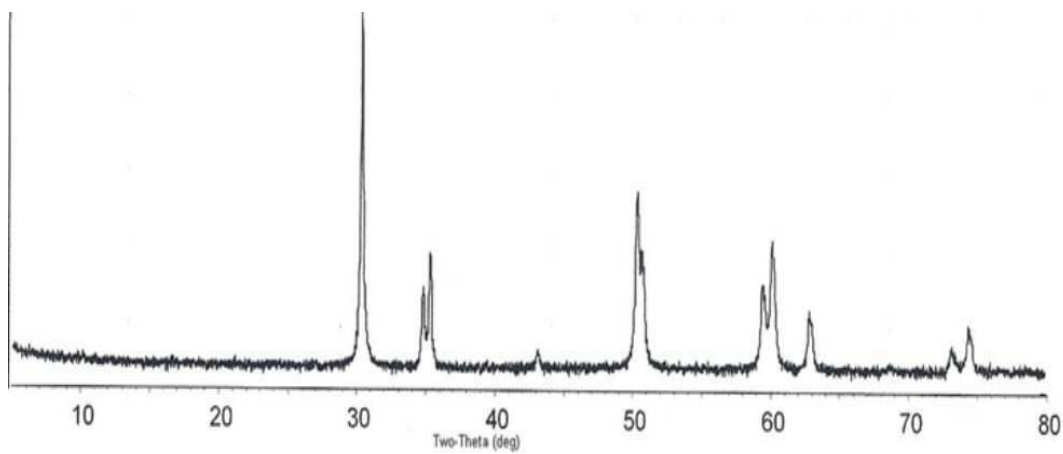
도면2



도면3



도면4



도면5

