

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C04B 35/106 C04B 35/10 C04B 35/18	(45) 공고일자 1996년09월24일 (11) 공고번호 특1996-0012722 (24) 등록일자 1996년09월24일
(21) 출원번호 특1994-0001775 (22) 출원일자 1994년01월31일	(65) 공개번호 특1995-0023467 (43) 공개일자 1995년08월18일

(73) 특허권자	금호석유화학주식회사 김흥기
(72) 발명자	서울특별시 종로구 서린동 70번지 (우 : 110-110) 김승의 서울특별시 강동구 명일동 신동아파트 1동 1508호 김동환 전라남도 여천시 안산동 440번지 류기홍 전라남도 여천시 안산동 440번지 황강선 전라남도 여천시 안산동 440번지
(74) 대리인	송재근

심사관 : 정삼석 (책자공보 제4646호)

(54) 알루미늄-지르코니아 복합 분체의 제조방법

요약

요약없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

알루미늄-지르코니아 복합 분체의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 알루미늄-지르코니아 복합분체의 제조 공정도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 세라믹 구조 재료에 사용되는 알루미늄-지르코니아 복합분체의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 지르코늄 염의 침전과 알루미늄 분말의 수화를 동시에 일어나게 하여 균일하게 혼합된 알루미늄-지르코니아 복합분체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

알루미늄-지르코니아 분체를 이용하여 제조한 알루미늄-지르코니아 소결체는 내열성, 내마모성, 내식성 등이 우수하여 엔진 부품, 절삭공구, 베어링, 볼 등의 기계부품이나 세라믹 구조 재료로서 널리 이용되어 오고있다. 1956년 에이취. 피. 캐훈(H. P Cahoon) 등에 의해서 알루미늄에 지르코니아를 소결 조제로 첨가하여 치밀한 소결체를 제조하는 방법이 알려진 이래로 지난 십 수년동안 지르코니아 강화 알루미늄(Zirconia toughened Alumina)에 관한 제조방법이 꾸준히 연구되어 왔다. 알루미늄-지르코니아의 소결체를 제조하는 방법에는 일반적으로 다음과 같은 것들이 알려져 있다.

(1) 기계적인 혼합 방법

알루미늄( $Al_2O_3$ ), 지르코니아( $ZrO_2$ ) 분말을 볼밀 등을 이용하여 직접 혼합하는 방법으로 대개 혼합시 소결 조제와 물 또는 유기용매와 분산제를 첨가하여 볼밀로 수십시간 혼합하는 방법이다. 이러한 방법으로는 균일하게 혼합된 분체를 얻는 데는 한계가 있다. 즉, 고강도 소결체를 제조하기 위하여 미립의 알루미늄과 지르코니아의 분말을 사용하게 되는데, 지르코니아 미분말은 응집성이 커서 혼합이 어려울 뿐만아닐 소결조제 첨가시 불균일 혼합되어 치밀한 고강도 소결체를 제조하는 것이 어렵다는 결점이 있었다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 여러가지 공정이 제안된 바 있다. (일본 공개 특허 평 2-97424, 소 61-275159, 평 3-170365, 평 2-275751, 평 1-157461)

(2) 화학적인 합성방법

이와 같은 기계적인 혼합 방법의 단점을 극복하고 보다 균일하게 혼합된 분말을 얻기 위하여 지르코늄염이나 알루미늄염을 이용하는 화학적인 합성방법이 개발되었다. 즉, 황산알루미늄 수용액에 황산 지르코니아 수용액을 혼합하여 가열 침전시키고 탈수 고화시켜 복합분체를 제조하는 방법, 또는 염화지르코니아 수용액에 알루미늄 또는 염화알루미늄을 혼합하여 복합분체를 침전 생성시키는 방법 등이 일반적으로 실시되고 있다. (일본 공개특허 소 63-156058, J. Am. Ceram. Soc. 74(7)1707-1709(1991), J. Am. Ceram. Soc. 67 C-92(1984), 일본 세라믹스 협회 제10회 고온재료 기초토론회집 54-58)

### (3) 그외의 방법

그외에도 알루미늄과 지르코늄의 화합물을  $H_2/O_2$ 의 불꽃속으로 주입시켜 화학증착에 의해 분말을 제조하는 화학증착공정(Chemical vapor deposition) (Advances in Ceramics, Vol. 12p. 794. (1974)), 알루미늄과 지르코늄의 알콕사이드를 이용하여 가수분해를 통해 분체를 제조하는 졸-겔법(J. Amer. Ceram. Soc. 69(1986) C-120(1986). J.Mater. Lett. 4. p426(1986)),  $ZrAl_3$ 나  $Zr_5Al_3$  등을 수열합성하는 방법 등이 있으나 이들 방법(요업학회지 91. p182(1983).. Advances in Ceramics, p. 23(1984))은 공정이 까다롭거나 수율이 낮은 단점이 있었다.

이와 같은 종래의 방법으로부터 알 수 있듯이 기계적인 혼합방법으로는 알루미늄-지르코니아 복합 분체 제조시 알루미늄과 지르코니아의 분말이 불균일하게 혼합되는 문제가 있을 뿐만 아니라 CVD법이나 졸-겔(sol-gel)법, 수열 합성법으로는 합성분체가 매우 균일하고 순도는 높으나 많은 양을 생산하는 것이 어렵고 수율이 낮은 단점이 있다.

본 발명은 이와 같은 종래기술의 결점을 해소하기 위하여 창안된 것으로서, 종래에는 출발물질로서 지르코늄염과 알루미늄염의 침전을 이용한 공침법이나, 또는 지르코늄염과 알루미늄 분말 또는 지르코니아 분말과 알루미늄염을 이용하여 알루미늄-지르코니아 분체에 코팅(coating)하는 화학적 합성 방법이 주로 사용되었으나, 본 발명은 출발물질로서 금속 알루미늄 분말과 지르코늄염을 사용하며, 상기한 지르코늄염의 침전과 금속 알루미늄 분말의 수화를 동시에 일어나게 하여 균일하게 혼합된 알루미늄-지르코니아 복합분체를 제조하는 화학적 합성 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상세한 설명은 다음과 같다.

먼저, 미세하고 균일한 지르코늄염의 침전물을 얻기 위해서는 다음과 같은 공정을 행한다. 지르코늄염을 증류수에 넣고, pH를 2~3으로 조절하여 균일하게 지르코니아 수화물의 핵을 생성시킨 다음 다시 온도를 올리면서 교반을 행하고 pH는 4~7로 맞추어 수화물의 핵을 균일하게 성장시킨다. 최종적으로 pH를 9~10으로 조절하여 응집이 없는 균일한 nm크기의 지르코니아 수화물을 얻는다. (Ceramics Today, Elsevier Science Publisher B. V., PP943-949, 1991)

이 수용액에 알루미늄 분말을 첨가할 경우, 알루미늄 분말 표면활성이 상기 수용액의 표면활성보다 크므로 물속에서 식(1)과 같이 수화된다.(Allumina Chemicasl Sci. and Tech Hand book pp 13-22(1990). Water Chemistry, John Willey Sons Inc. pp 209-268(1980))



식(1)에서 보는 바와 같이, 알루미늄 분말이 상기 수용액과 반응후  $OH^-$ 기를 생성시키므로 수화와 동시에 pH가 증가된다. 이렇게 생성된  $Al^{+3}$  이온은 6개의 물분자와 결합하여  $Al(H_2O)^{+3}$ 을 형성하고 이들이 다시 수화하여 알루미늄 수화물인 바이어라이트(bayerite :  $Al(OH)_3$ )와 베마이트(boemite :  $AlO(OH)$ )를 생성시킨다. (J. Catalysis 33, pp265~278(1974)) 알루미늄은 내식성이 우수한 물질로 알려져 있는데 그것은 표면에 산화막을 형성시키기 때문이며 생성된 산화막이 내부로 산화되는 것을 저지하기 때문에 산화가 상당히 서서히 일어나게 된다. 실제 사용되는 알루미늄 샷시 등은 표면을 산처리하여 내식성을 크게 증가시킨 것들이다. 그러나 pH가 높은 수용액 중에 알루미늄 분말의 수화를 행하여 보면 분말의 표면에서부터 생성된 결정질 알루미늄 수화물이 성장후 떨어져 나가면서 수화가 입자 내부로 점차 진행되어 완전히 수화물로 변하게 된다. 완전한 알루미늄 분말의 수화에는 수용액의 pH와 온도가 큰 영향을 미치게 되는데, 수용액의 pH가 높을수록 수화는 촉진된다. 그러나 수용액의 pH가 높아도 온도가 너무 높으면(90℃) 알루미늄 분말표면에 비정질 알루미늄 수화물인 슈도-베마이트(pseudo-boemite)가 왕성히 생성되어 내부로 수화가 진행되는 것을 막기 때문에 단시간에 완전한 수화가 일어나지 않는다. 또한, 수화온도가 너무 낮으면(30℃) 알루미늄 분말과 수용액과의 반응성이 낮아지므로 수화가 완결되기 위해서는 오랜 시간이 소요된다. 알루미늄 분말을 60℃ 수용액에서 초기 pH를 10으로 하여 17시간 수하시킨 결과 x선회절 분석상으로 완전한 알루미늄 수화물로 변화된 것을 관찰할 수 있다. (류기홍, 최상욱, 알루미늄분말의 수화를 이용한 산질화 알루미늄의 제조, 인하대학교 석사학위 논문(1993))

본 발명은 이와 같이 지르코늄염의 침전과 알루미늄분말의 수화를 동시에 일어나게 하여 균일하게 혼합된 알루미늄-지르코니아 복합 분체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 알루미늄 분말과 지르코니아 염을 수용액에 넣고 온도를 올리면서 교반을 행하여 균일하게 혼합한 다음, 이 혼합 수용액에 요소(urea)와 암모니아수를 pH조절제로 수화와 침전을 동시에 일어나게 한다. 즉, 90℃의 수용액에 첨가하여 지르코늄염을 넣고 교반을 행하여 용해시킨다. 이때, 지르코늄 염으로서는  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 그후, 이 수용액에 알루미늄 분말을 첨가하면 알루미늄 분말 표면의 수화로 인해 식(1)과 같은 반응으로  $H_2$ 가 생성되고 pH가 증가되면서 지르코늄염의 핵이 고르게 생성된다. 이 수용액에 다시 요소를 첨가하거나 수시간 유지하여 pH를 4~6으로 조절함으로써 균일한 지르코니아 수화물의 핵생장이 이루어진다. 그런 다음 다시 60℃로 온도를 내려서 암모니아수로 수용액의 pH를 9~10으로 조절하여 알루미늄 분말의 수화와 지르코늄염의 침전반응이 완결되도록 한다. 생성된 지르코니아 수화물이 응집이 없이 알루미늄 분말의 수화와 동시에 고루 혼합되면서 균일한 Al-Zr 수화물을 제조하는 것을 가능하게 해준다. 한편, 알루미늄-지르코니아 수화물 제조시  $Y_2O_3$ , MgO, CaO, BaO,  $CO_2$ 를 첨가하거나 이들의 염을 첨가하여 분말을 제조하는 것이 바람직하다. 알루미늄 분말과 지르코늄염의 수화공정이 완전히 끝나면 겔(gel)상의 수화물

을 얻을 수 있는데 이것을 감압 여과후 건조시켜서 400~1200℃로 하소시킨다. 이렇게 얻어진 수화물을 성형하여 1400~1600℃ 사이에서 소결하여 소결체를 얻게 되는 것이다. 이러한 방법으로 지르코니아-알루미나 분체를 제조할 경우 수용액 중에서 알루미늄 분말에 지르코니아염이 고루 혼합, 수화와 침전이 동시에 일어나므로 볼밀(ball mill) 등의 기계적인 혼합을 할 필요가 없게 된다.

본 발명의 궁극적인 목적은 균일하게 혼합된 지르코니아-알루미나 복합분체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 실시에는 다음과 같다. 그러나 본 발명의 아래의 실시예로 국한된 것은 아니다.

#### 실시예 1

77.6mol%  $Al_2O_3$ -20mol% $ZrO_2$  -2.8mol%  $Y_2O_3$  의 분체를 제조하기 위하여 700ml의 증류수에  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와  $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 를 각각 15.45g과 2.45g 넣어서 용해시킨다. 이 수용액에 325메쉬(mesh) 이하의 입자크기를 가진 알루미늄 분말을 10g 첨가하여 교반시킨다. 교반과 동시에 온도를 90℃로 올려서 5시간 유지시키면 pH가 초기 1.5에서 4.5로 증가된다. 요소를 첨가하여 수용액의 pH를 6~7로 맞추후 다시 온도를 60℃로 내린다.

그런 다음, 암모니아수를 첨가하여 이 용액의 pH를 10으로 맞추어 7시간 유지하면 완전 수화가 일어나게 된다. 이렇게 생성된 겔(gel)상의 수화물을 증류수로 세척한 후 건조하여 1200℃로 하소한 다음, 금형을 사용하여 800kg/cm<sup>2</sup>으로 일축성형하여 10×40×5mm의 생소지를 제조한 후 1400~1600℃로 소결하여 시편을 제조한다. 그 공정도는 그림 1과 같다. 또한 이 시편의 소결온도에 따른 적임강도는 표 1에 나타내었다.

[표 1]

지르코니아-알루미나 복합분체의 소결온도에 따른 적임강도

	지르코니아	알루미나	이트리아	소 결 온 도		
				(mol%)	1500℃	1550℃
실 시 예	20	80	0	520Mpa	580Mpa	550Mpa
	20	77.2	2.8	550Mpa	620Mpa	600Mpa

#### 실시예 2

알루미나와 지르코니아가 80/20의 mol비인 분체를 제조하기 위하여 90℃, 700ml의 증류수에  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 14.91g 용해시킨다. 이 수용액에 알루미늄 분말을 10g 첨가하여 교반시킨 다음, 다시 요소를 첨가 pH를 4.5로 맞추고 지르코니아 염( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )과 알루미늄 분말의 수화를 진행시킨다. 그런 다음 온도를 60℃로 낮추어 암모니아수를 첨가하여 pH를 10으로 높여 8시간 동안 교반을 시키면 흰색의 알루미나-지르코니아 수화물을 제조할 수 있다. 이 수화물을 1200℃로 하소한 후 실시예 1과 같이 성형하여 1400~1600℃로 4시간 소결하면 고강도의 소결체를 제조할 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

알루미나-지르코니아 복합분체를 제조하는 방법에 있어서, 약90℃의 지르코늄염 수용액에 지르코늄염에 대하여 약 50중량부의 금속 알루미늄 분말을 첨가시켜 혼합용액을 제조한 후, 여기에 요소를 첨가하여 pH를 4~6으로 조절하고, 수용액의 온도를 약 60℃로 내린후 여기에, 암모니아수를 첨가하여 pH를 9~10으로 조절하여 알루미나-지르코니아 수화물을 생성시키고, 이 수화물을 400~1200℃에서 하소하여 알루미나-지르코니아 복합분체를 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 지르코늄 염이  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$ 인 알루미나-지르코니아 복합분체를 제조하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 지르코늄 염과 함께  $Y_2O_3$ , MgO, CaO, BaO, CeO<sub>2</sub>를 첨가하여 알루미나-지르코니아 복합분체를 제조하는 방법.

### 도면

도면1

