

## 알콕사이드로 부터 Mullite 분말의 합성 및 Mullite-Zirconia 복합체의 특성

함종근·이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1990년 1월 4일 접수)

---

### Synthesis of Mullite Powder from Alkoxides and the Properties of the Mullite-Zirconia Composites

Jong-Keun Ham and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received January 4, 1990)

#### 요 약

Mullite의 강도와 파괴인성의 증진을 위해 공침법으로 제조한  $ZrO_2$ -3m/o  $Y_2O_3$  분말을 mullite 기지에 대해 15v/o 첨가하여 mullite- $ZrO_2$  복합체를 제조하고 합성 mullite에서 t- $ZrO_2$ 의 retention과 densification 효과를 관찰하였다.

금속알콕사이드로 부터 mullite 조성이 되도록 가수분해 된 Al-Si 계 수산화물은 IR분석 결과 Al-O-Si 결합의 형성이 확인되었고, 온도상승과 더불어 중간 생성물인 Si-Al spinel 상을 거치서 mullite화 하였다. 1300°C 이상의 하소온도에서 mullite분말의 격자상수값( $a_0=7.5468 \text{ \AA}$ )은 화학양론조성을 갖는 mullite(71.8wt%  $Al_2O_3$ )의 격자상수( $a_0=7.5456 \text{ \AA}$ )에 거의 일치하는 값을 나타내었다. Mullite-15v/o  $ZrO_2$  복합체에 관해서 소결거동, 미세구조, 기계적 성질을 연구한 결과 mullite-15v/o  $ZrO_2$ (+3m/o  $Y_2O_3$ ) 복합체는 1600°C에서 소결했을 때 96%의 상대밀도값을 나타내었고, 1250°C에서 하소한 mullite 분말을 기지로 하여 1600°C에서 소결했을 때 썸임강도(307MPa) 및 파괴인성( $2.50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )이 최대값을 나타내었다. Mullite-zirconia 복합체가 mullite 단미에 비해 파괴인성이 증가한 것은 정방정  $ZrO_2$ 의 응력유기 상전이와 단사정  $ZrO_2$ 에 의하여 발생한 미세균열에 의한 균열 편향기구의 복합효과 때문이었다.

#### ABSTRACT

The mullite-15v/o  $ZrO_2$  composites were prepared by dispersing  $ZrO_2$ -3m/o  $Y_2O_3$  powders into the mullite matrix in order to improve the mechanical properties of the mullite. The densification and retention of t- $ZrO_2$  in the matrix of synthetic mullite were also investigated.

From IR spectroscopic analysis, the obtained amorphous  $SiO_2$ - $Al_2O_3$  powder was observed to have Si-O-Al chemical bond in its structure which might result in the homogeneous mullite composition. The lattice parameter of the mullite powder calcined above 1300°C ( $a_0=7.5468 \text{ \AA}$ ) is nearly close to the value of stoichiometric mullite (71.8wt%  $Al_2O_3$ ,  $a_0=7.5456 \text{ \AA}$ ).

The sintering behavior, microstructure, flexural strength and fracture toughness of the mullite and mullite-15v/o  $ZrO_2$  composites have been studied.

The mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ceramics with relative densities of 96% were obtained when sintered at 1600°C. The flexural strength and fracture toughness of the composites sintered at 1600°C (calcination temperature of mullite powders ; 1250°C) had maximum values of 307MPa and 2.50MPa · m<sup>1/2</sup>, respectively. The fracture toughness improvement in the mullite-ZrO<sub>2</sub> composite is assumed to be resulted from the combined effect of the stress-induced phase transformation of tetragonal ZrO<sub>2</sub> and the crack deflection due to microcracking by the monoclinic ZrO<sub>2</sub> formation.

## 1. 서 론

Mullite는 소결성이 용이할 뿐만 아니라 비교적 우수한 기계적 성질<sup>1,2)</sup>을 가지고 있으며, 낮은 열팽창계수<sup>3,4)</sup>와 높은 creep 저항성<sup>5)</sup> 그리고 고온에서의 기계적 안정성<sup>6)</sup>으로 인해 고온구조재료로서 기대되는 물질이다.

Matrix에 분산된 t-ZrO<sub>2</sub>가 균열전파를 억제하여 파괴 특성을 증진시킨다는 것은 잘 알려진 바이다. Claussen과 John<sup>7)</sup> 등은 mullite에 zirconia를 분산시킴으로써 파괴인성이 증가함을 보였다. 따라서 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체는 mullite에 의해 고온강도가 유지되고, ZrO<sub>2</sub>입자에 의해 중간온도 영역까지의 강도 및 인성이 증진될 것이다.

Mullite의 강도와 파괴인성의 증진을 위해 공침법으로 제조한 ZrO<sub>2</sub>-3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 mullite기지에 대해 15 v/o 첨가하여 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체를 제조하고, 합성 mullite에서 t-ZrO<sub>2</sub>의 retention과 densification 효과를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말합성

#### 2.1.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말의 합성

본 연구에서 사용된 실험과정을 Fig.1에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 출발물질로 Al-isopropoxide[Al(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]와 TEOS[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]를 각각 사용하여 알루사이드 가수분해법으로 분말을 합성하였다<sup>8)</sup>

#### 2.1.2. 공침법에 의한 ZrO<sub>2</sub>-3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 합성

ZrO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 출발물질로서 각각 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O와 YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 사용하였고, 공통수용액을 만들기 위하여 이들을 2차 증류수에 용해시켰다. 그리고 자력교반기를 이용하여 강하게 휘저어 주면서 NH<sub>4</sub>OH (28wt% NH<sub>3</sub> 함유)를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 공통수용액의 pH는 7로 고정시켰다. 이렇게 하여 얻어진 침전물을 진공 여과시키면서 2차 증류수를 사용하여 세척한 후 무수에탄올로

다시 세척하였다. 여기서 세척은 0.1N AgNO<sub>3</sub> 용액을 적하하여 여액중에 존재하는 Cl<sup>-</sup>가 침전반응을 일으키지 않을 때까지 계속하였다. 이렇게 하여 얻어진 비정질 수화물을 600°C에서 1시간 동안 하소하여 ZrO<sub>2</sub>-3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 공침분말을 얻었다.

#### 2.1.3. Mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub>의 분말의 합성

공침시켜 얻은 ZrO<sub>2</sub>-3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 mullite-zirconia 복합체 제작시의 mullite 기지에 대한 2차상으로 사용하기 위하여 800°C와 1250°C에서 합성한 mullite 분말에 대해 목적조성이 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>-15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o

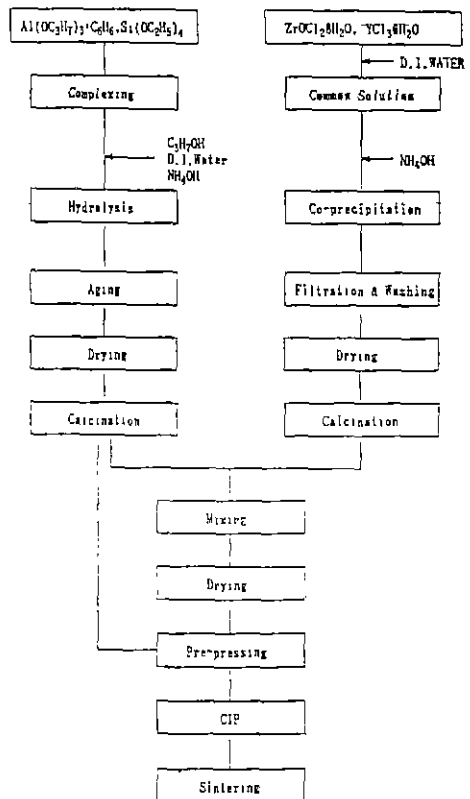


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Starting Materials.

Materials	Source	Purity
Al(O-1-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Fluka Chemical Co., Ltd., Switzerland	>98%
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Fluka Chemical Co., Ltd., Switzerland	>98%
ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	Junsei Chemical Co., Ltd., Japan	Chem. Pure
YCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chemical Co., Inc., U.S.A.	99.9%

Table 2. Specific Surface Areas and Particle Size Distributions of ZrO<sub>2</sub> (+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Powders before and after Ball Milling.

pH	Calcination Temp (°C)	Soaking Time (min)	Ball Milling	Particle Size Range (μm)	Mean Particle Size (μm)	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
7	600	60	Before	0.28-1.60	0.74	45.6
			After	0.09-0.48	0.27	--

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 되도록 칭량 및 배합하였다. 그리고 부수에탄올을 분산매로 하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball 과 플라스틱 jar 를 사용하여 24시간 동안 혼합한 다음 110°C에서 24시간 건조하여 mullite-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 혼합분말을 제조하였다. 여기에서 사용된 출발물질들 Table 1에 나타내었고, 합성한 ZrO<sub>2</sub> 분말의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.2 시편제조

Mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub> (+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 분말을 7.08mm × 39.86mm 의 4가 금형을 사용하여 78MPa 의 압력으로 일축 가압성형을 한 후, 138MPa 의 압력으로 냉간 정수압성형을 하였다.

성형된 시편들을 발열체가 super kanthal 인 전기로에서 1600°C와 1650°C에서 각 2시간 동안 공기분위기에서 상압소결하고 노냉시켜 시편을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정방법

2.3.1 X선 회절분석

Mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 최종 소결체 및 파단면의 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 존재비를 정량적으로 결정하기 위하여 X-선 분석을 행하였다. 이때 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 존재비는 Garvie 와 Nicholson<sup>9)</sup>에 의해 보고된 polymorph method 를 사용하여 식 (1)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_r(111)} \dots\dots\dots(1)$$

여기서, X<sub>m</sub> , 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 분율  
 I<sub>m</sub>(111) ; 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 적분강도  
 I<sub>m</sub>(11 $\bar{1}$ ) , 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 (11 $\bar{1}$ )면의 적분강도  
 I<sub>r</sub>(111) , 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 (111)면의 적분강도

2.3.2. FTIR 분석

합성한 mullite 분말의 온도에 따른 결합형태의 변화를 관찰하기 위하여 FTIR-Spectroscopy (Mattson Instruments Co., 미국)를 사용하여 KBr 법으로 적외선 분광분석을 하였으며, 측정범위는 400~4000cm<sup>-1</sup>의 파수였다.

2.3.3. 비표면적 측정

ZrO<sub>2</sub>-3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 비표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics사의 Specific Surface Area Analyzer 848을 사용하여 각 분말의 비표면적을 구하였다.

2.3.4. 입도분석

Malvern사의 laser 입도분석기인 Autosizer II<sub>c</sub>를 사용하여 입도분석을 행하였다.

2.3.5. 격자상수 측정

하소분말을 X선 회절분석의 방법으로 2θ 값을 측정하고 정확한 값으로 보정하여 X선 분석기에서 발생할 수 있는 기계적 오차를 최대한 줄였다. 이렇게 얻어진 d-value 로 부터 IBM PC/AT 를 이용하여 격자상수를 측정하였다.

2.3.6. 상대밀도 및 선수축률 측정

겉보기 밀드는 KSL-3114에 따라 측정하였고, 상대밀도는 겉보기 밀도와 이론 밀도의 백분율로부터 구하였다. 선수축율은 냉간 정수압성형을 하고 난 후의 치수를 기준으로 하여 소결온도의 변화에 따라 제조된 시편을 5회 반복하여 치수를 측정한 다음 평균을 구하여 사용하였다.

2.3.7. 꺾임강도 및 파괴인성 측정

1600°C와 1650°C에서 소결한 시편들을 SiC 언머지를 사용하여 #150, #220, #400, #600, #1000, #1200의 순으로 시편의 길이방향에 따라 연마한 후 각 모서리를 45°로 연마하여 꺾임강도 측정용 시편을 준비하였다. 3점 꺾임강도는 500kg load cell로 cross head speed 0.5mm/min, span 거리 20mm 의 조건으로 파괴하중을 구한 후 다음식으로 계산하여 구하였다.

$$S = 3PL / (2bd^2)$$

여기서, S : 꺾임강도

- P ; 파괴하중
- L ; span의 거리
- b ; 시편의 폭
- d, 시편의 두께

소결시편의 파괴인성 측정은 소결시편을 충분히 연마한 후 Vickers 경도 시험기로 10kg의 하중으로 압입(indentation)하여 A.G. Evans와 E.A. Charles의 식에<sup>10)</sup> 대입하여 구하였다.

2.3.8 SEM 관찰 및 EDS 분석

소결시편의 미세구조 관찰을 위하여 저울면으로 연마한 후 소결온도보다 100°C 아래에서 30분간 열에칭하였다. 그리고 합성된 분체의 구성 성분비를 알아보기 위하여 EDS 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mullite 분말의 특성

Fig. 2는 하소온도에 따른 mullite 분말의 비표면적 변화를 나타낸 것이다. 800°C에서 하소한 비정질 mullite는 114.7m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었고, 1250°C에서는 20.6m<sup>2</sup>/g으로 크게 감소하였다. 따라서 1200°C 이상의 하소는 소결성을 감소시킬 것으로 생각된다. 입도분포와 비표면적의 변화로부터 금속알루미늄을 원료로 한 mullite 조성

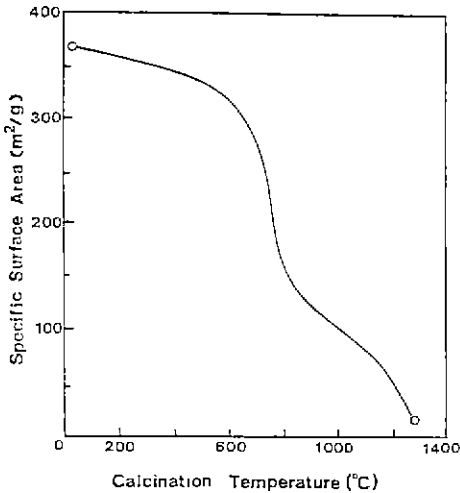


Fig. 2. Change of the specific surface areas of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders as a function of heat-treatment temperature.

의 미분체에서 결정상을 석출시키지 않고 gel이 가지는 높은 자유에너지를 소결의 구동력으로 이용하여 치밀화시킨 후에 결정화시키는 것이 가능한 지를 조사하기 위해 금속알루미늄에서 유래하는 잔류유기물을 완전히 제거할 수 있는 800°C(비정질)와 1250°C(결정질)를 소결전 분말 하소온도로 택하였다.

알루미늄 가수분해법과 공침법에서는 급속하게 반응시켜 침전을 만들면 spinel상이 생성되고, 서서히 반응시켜서 침전을 일으키면 mullite가 결정화한다<sup>11)</sup>. 이 spinel상은 1250°C 부근에서 발열반응을 수반하여 mullite로 전이한다. Okada<sup>12)</sup> 등은 mullite화 과정의 차이는 출발원료 중의 알루미늄 성분과 실리카 성분의 혼합상태에 의존한다고 기술하고 있다.

Fig. 3은 Mackenzie에<sup>13)</sup> 의해 분석된 ideal mullite(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)에 대한 이론적 흡수대와 함께 본 연구에서 알루미늄 가수분해법으로 목적조성이 화학양론조성이 되도록 합성한 mullite 분말의 하소온도에 따른 IR spectra의 변화를 나타내었다. 건조한 Al-Si계 비정질 수산화물의 스펙트럼은 비정질 SiO<sub>2</sub> 분말 또는 boehmite

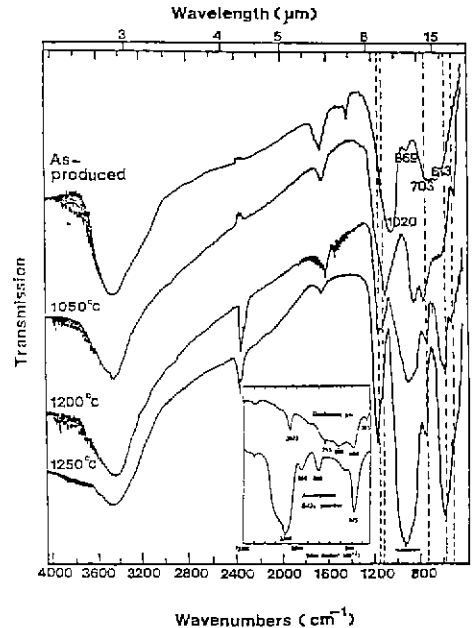


Fig. 3. Change of IR spectra with heating for the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with a composition of 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>. Dotted lines and parenthesis indicate the calculated absorption bands of the ideal mullite<sup>21)</sup>.

gel의 스펙트럼<sup>14)</sup>과는 차이를 나타내며 1050°C에서 열처리한 Si-Al spinel 분말의 스펙트럼과 유사하다. 이러한 결과는 Al-Si 계 비정질 수산화물은 단순히 SiO<sub>2</sub>와 알루미늄 수산화물의 혼합물이 아니라 구조내에 Si-O-Al 화학결합을 형성하고 있음을 나타내는 것이다. 1010cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 SiO<sub>2</sub>에 대한 약 1100cm<sup>-1</sup>에 해당하는 흡수대 ν<sub>Si-O</sub>가 Si-O-Al 결합의 도입으로 인해 낮은 파수로 이동<sup>15)</sup>하기 때문에 tetrahedral Si-O-Al bond에 해당한다고 볼 수 있다. 500~800cm<sup>-1</sup> 범위에 있는 흡수대는 octahedral Al-O bond, tetrahedral Al-O bond와 연관이 있다. 1050°C 하소분말의 스펙트럼에서 mullite에 해당하는 약한 흡수대가 관찰되었다. 1250°C에서 하소한 mullite의 흡수대는 490cm<sup>-1</sup>, 1120cm<sup>-1</sup>에서 tetrahedral Si-O bond, 584cm<sup>-1</sup>에서 octahedral Al-O bond, 738cm<sup>-1</sup>, 1166cm<sup>-1</sup>에서 tetrahedral Al-O bond를 나타내고 있으며, 820cm<sup>-1</sup>에서 950cm<sup>-1</sup> 사이의 넓은 흡수는 octahedral Al-O bond, tetrahedral Al-O bond 및 tetrahedral Si-O bond를 나타내는 것으로 이론적으로 계산된 피수<sup>13)</sup>와 일치하였다. 건조분말과 1050°C 하소분말의 IR 스펙트럼과 DTA 상의 980°C에서<sup>8)</sup> 나타난 발열피크를 연관지어 생각해 보면 저온에서 이미 Al-O-Si 결합이 생성되어 상당량의 4배위 Al이 존재하고 이는 Si-Al spinel 생성에 유리하게 작용하리라 생각된다.

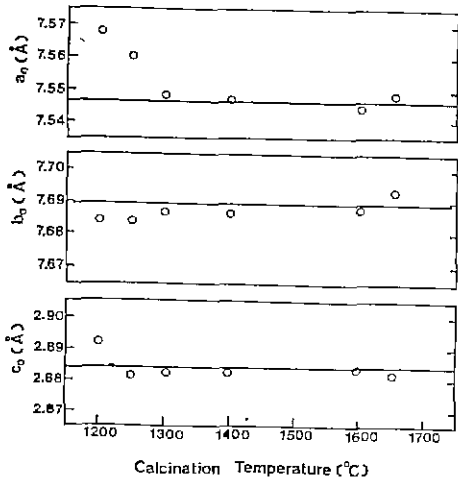


Fig. 4. Change of the lattice parameters of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders as a function of heat-treatment temperature. Solid lines show the values from ASTM 15-776

A K Chakravorty 등은<sup>16,17)</sup> Si-Al spinel상은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[8Al<sup>IV</sup>(Al<sub>13.33</sub><sup>IV</sup>□<sub>2.67</sub>)O<sub>32</sub>]와 같이 결합 spinel이며, Al은 4배위와 6배위를 모두 취할 수 있으므로 Si-Al spinel상이 생성되면 Si<sup>IV</sup>는 tetrahedral 자리를 채우고 Al<sup>3+</sup>는 부분적으로 tetrahedral로 부터 octahedral 자리로 이동을 하게 된다고 보고한 바 있다. 그리고 두 양이온은 이온반경에 있어 작은 차이[Si<sup>IV</sup>(0.4 Å) < Al<sup>3+</sup>(0.5 Å)]가 있으므로 Si-Al spinel이 형성되면 Si-Al spinel은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 약간 더 작은 unit cell size를 나타내게 된다. 금속알록사이드의 가수분해에 의해 합성한 비정질 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말에 대해 Hirata<sup>18)</sup>등은 IR분석 결과를 토대로 그 구조가 Si(Al)O<sub>4</sub> tetrahedron과 AlO<sub>6</sub> octahedron이 산소 원자를 공유하여 불규칙하게 결합되어 있는 형태이며, 이 분말은 980°~1005°C 부근에서 Si-Al spinel 상을 생성한다고 보고하였으며, 본 실험의 결과 또한 이와 잘 일치하고 있다. 이렇게 하여 생성된 spinel상은 균질하기 때문에 핵생성 위치가 적고, 임경이 작기 때문에 spinel 상으로부터 mullite 상으로 전이하는 속도가 느리다<sup>19)</sup>. 그러나 전이에 필요한 자유에너지 변화는 작아도 이루어지기 때문에 DTA 발열피크의 발열량이 적게 된다.

Fig. 4는 mullite 분말을 1200°C 이상에서 하소시켰을 때의 격자상수의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 mullite는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과잉측에 넓은 고용범위를 가지며, 고용체의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량이 증가함에 따라서 b<sub>0</sub>는 감소하고, a<sub>0</sub>와 c<sub>0</sub>는 증가하며 a<sub>0</sub>가 가장 큰 조성의존도를 나타낸다. 따라서 a<sub>0</sub>의 변화에 의해 생성된 mullite 분말의 조성을 추측하는 것이 가능하다<sup>20)</sup> 본 실험에서 합성한 mullite 분말의 경우에 있어서도 b<sub>0</sub>와 c<sub>0</sub>의 변화는 작고, 1200°C~1600°C의 온도 범위에서 거의 일정한 값을 보였다. a<sub>0</sub>의 값은 1300°C 이

Table 3. Relative Densities and Linear Shrinkages as Functions of Calcination Temperature of the Mullite Powders and Sintering Temperature.

Sys	Calcination Temp of Mullite (°C)	Sintering Temp. (°C)	Relative Density (%)		Linear Shrinkage (%)
			Green Body	Sintered Body	
M+Z	800	1600	29.4	96.0	33.7
	1250		35.5	96.0	27.1
	800	1650	30.1	95.0	33.7
	1250		36.4	95.0	27.5

\*M+Z=Mullite+15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

상의 하소에서 화학양론 조성을 갖는 mullite 에 대해 보고된 문헌치<sup>20,21)</sup>인  $a_0 = 7.5456$ 에 가까운 값인  $a_0 = 7.5468$ 을 나타내었다.

3.2. Mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 특성

Table 3은 mullite 분말의 하소온도와 소결온도에 따른 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 상대밀도와 선수축율을 나타낸 것이다. 소결은 불균일한 혼합물로 부터 시작되므로 소결에 있어 출발물질의 성질(순도, 크기, 형상, 입도분포, 응집 그리고 혼합조건)이 최종 소결체의 미세구조와 물성에 크게 영향을 미친다. 800°C에서 하소한 비정질 mullite 분말을 사용하였을 경우 비정질 분말의 높은 비표면적은 큰 값의 성형밀도를 얻는 것을 어렵게 하며, 이론밀도의 30~35%만이 냉간정수압성형 후의 시편에서 얻어졌다. 성형밀도는 입자크기에 의해 조절될 수 있으므로 1250°C의 하소온도에서 성장한 입자들은 더 높은 성형밀도를 나타낸 것으로 여겨진다. Mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체에 있어 소결온도의 증가에 따른 상대밀도의 작은 감소는 과대입자성장으로 인한 입자내 기공율의 증가 때문으로 여겨지는데, 여기에 대해서는 Fig. 7의 미세구조에서 자세히 논의할 것이다. 선수축율의 경우는 비정질 mullite를 출발물질로 하여 소결한 경우가 결정질 분말을 사용한 경우보다 큰 값을 나타내었다.

Table 4에 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 기계적 특성을 요약하여 나타내었다. 전보<sup>6)</sup>에서 나타낸 mullite의 기계적 특성과 비교했을 때, 전반적으로 mullite 단미에 비해서 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 꺾임강도 및 파괴인성이 더 높게 나타났다. 또한 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 경우는 1600°C에서 소결했을 경우가 1650°C에서 소결했을 때보다 기계적 물성치가 더 양호한 것으로 나타났으며 출발물질의 하소

Table 4. Mechanical Properties of Mullite/ZrO<sub>2</sub> Composites as Functions of Calcination Temperature of the Mullite Powders and Sintering Temperature.

System	Calcination Temp. of Mullite (°C)	Sintering Temp. (°C)	M O R (MPa)	K <sub>1c</sub> (MPa · m <sup>1/2</sup> )
M+Z	800	1600	300	2.41
	1250		307	2.50
	800	1650	223	2.50
	1250		222	2.47

\* M+Z=Mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

조건에 따른 영향은 거의 없었다. 1650°C의 경우가 1600°C의 경우에 비해서 강도가 저하한 것은 Table 5에서 보듯이 1650°C의 경우가 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 생성량이 많으므로 시편내에 미세균열의 밀도를 증가시켜 낮은 강도값을 나타내게 한 것으로 생각한다. 이와 유사한 저동이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>계<sup>22)</sup>에서 관찰된다. 그러나 mullite 단미의 경우는 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 경우와는 반대의 경향을 나타내었다. 이러한 소결온도에 따른 기계적 물성의 차이들은 Fig. 7의 미세구조에서 자세히 논의할 것이다.

Mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체의 기계적 물성의 차이는 Table 5로 부터 설명할 수 있으며, Fig. 5에 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체 중 꺾임강도가 가장 높았던 조건에 대한 파괴전후에 있어서의 정방정 ZrO<sub>2</sub>와 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 존재량을 대표적으로 나타내었다.

기계적 물성값과 ZrO<sub>2</sub>의 파괴전후에 있어서의 상전이 관례를 연관해서 고찰해 볼때, 파괴강도는 소결시편내의 총 ZrO<sub>2</sub>와 전이가능한 t-ZrO<sub>2</sub>의 함량에 의존하므로 1250°C에서 하소한 mullite 분말을 사용하여 1600°C에서 소결한 복합체가 가장 큰 강도값을 나타낸 것으로 생각된다. t-ZrO<sub>2</sub>의 양이 파단면에서 감소하는 것은 균열전파영역 주위의 transformation toughening mechanism을 나

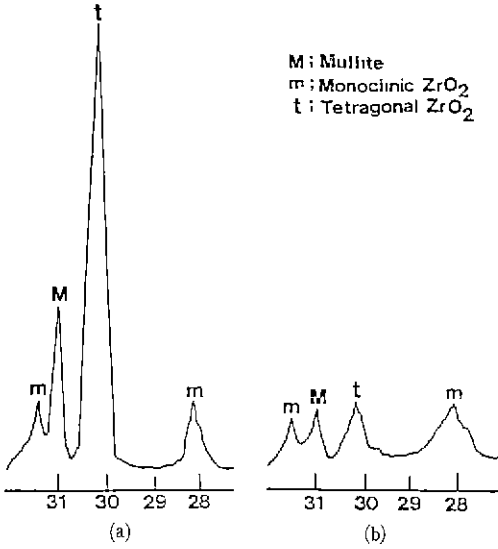
Table 5. Tetragonal-to-Monoclinic ZrO<sub>2</sub> Ratio as Functions of Calcination Temperature of the Mullite Powders and Sintering Temperature.

System	Calcination Temp. of Mullite (°C)	Sintering Temp (°C)	Ratio of X <sub>m</sub> and X <sub>t</sub> (%)		ΔX <sub>t</sub>
			As-Fired Surface	Fractured Surface	
M+Z	800	1600	X <sub>m</sub>	21.7	9.2
			X <sub>t</sub>	78.3	
			X <sub>m</sub>	20.2	
	1250	1600	X <sub>t</sub>	79.8	15.7
			X <sub>m</sub>	53.5	
			X <sub>t</sub>	46.5	
800	1650	X <sub>m</sub>	51.5	6.9	
		X <sub>t</sub>	48.5		
		X <sub>t</sub>	47.7		
1250	1650	X <sub>t</sub>	47.7	0.8	
		X <sub>m</sub>	52.5		
		X <sub>t</sub>	48.5		

\*M+Z=Mullite+15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

\*Subscripts m and t are monoclinic ZrO<sub>2</sub> and tetragonal ZrO<sub>2</sub>, respectively.

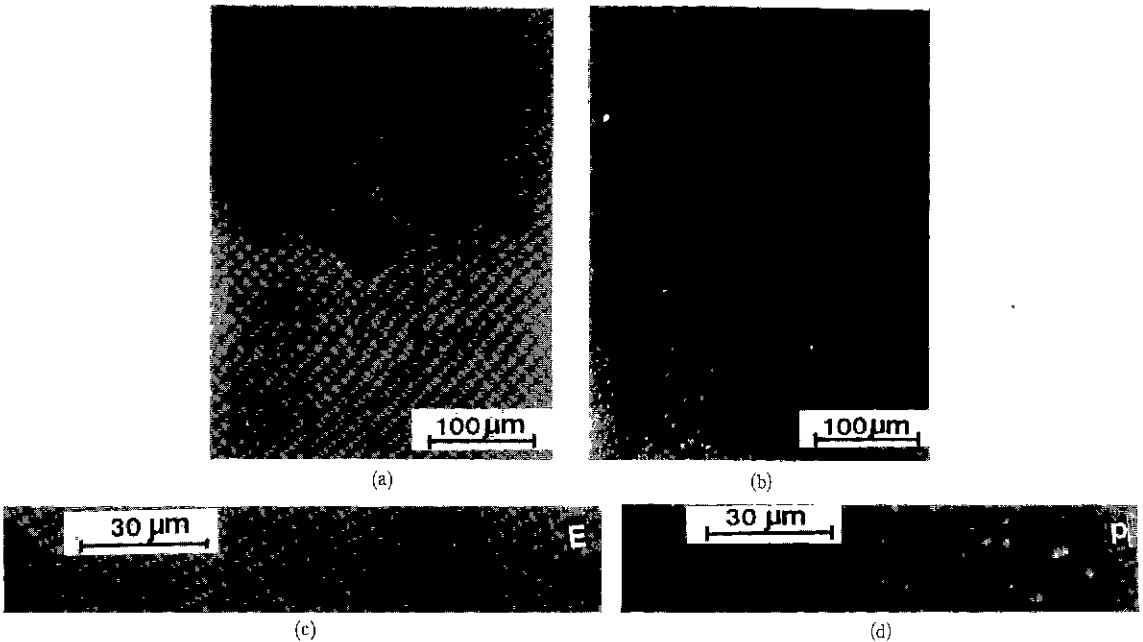
\*ΔX<sub>t</sub>=Amount of Transformed Tetragonal ZrO<sub>2</sub> before and after Fracture.



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of mullite/ $ZrO_2$  composite sintered  $1600^\circ C$  for 2h. Mullite powder was calcined at  $1250^\circ C$  for 2h.  
(a) as-fired surface, (b) fractured surface

타내는 결과이다. 파괴인성의 경우는 압입후의 균열전파 경로를 나타낸 Fig.6으로 부러 설명될 수 있다. Mullite 단미의 경우는 균열이 전파될 때 이차상의 영향이 없으므로 거의 직선적으로 전파되고 있는 반면에 mullite- $ZrO_2$  복합체의 경우는  $ZrO_2$ 에 의해서 균열이 굴절되어 전파되므로 mullite- $ZrO_2$  복합체의 파괴인성이 더 높게 나타난 것으로 생각된다. 한편 mullite- $ZrO_2$  복합체에 있어서는 Table 5에서 보듯이 소결시편에 20~50% 정도의 단사정  $ZrO_2$ 가 존재하고 파괴전후에 상당량의 정방정  $ZrO_2$ 가 응력유기상전이 효과를 발휘함을 관찰할 수 있다. 또한 Fig.6에서는  $ZrO_2$ 에 의한 균열편향(crack deflection)도 관찰되므로, 이러한 균열편향은 소결시편에 존재하는 단사정  $ZrO_2$ 에 의해서 생성된 미세균열의 영향때문으로 생각된다. 그러므로 mullite- $ZrO_2$  복합체에서의 인성증진은 정방정  $ZrO_2$ 의 응력유기상전이기구와 단사정  $ZrO_2$ 에 의하여 발생한 미세균열에 의한 균열편향기구의 복합효과 때문으로 생각된다.

Fig 7과 Fig.8은 mullite- $ZrO_2$  복합체의 연마면과 파단

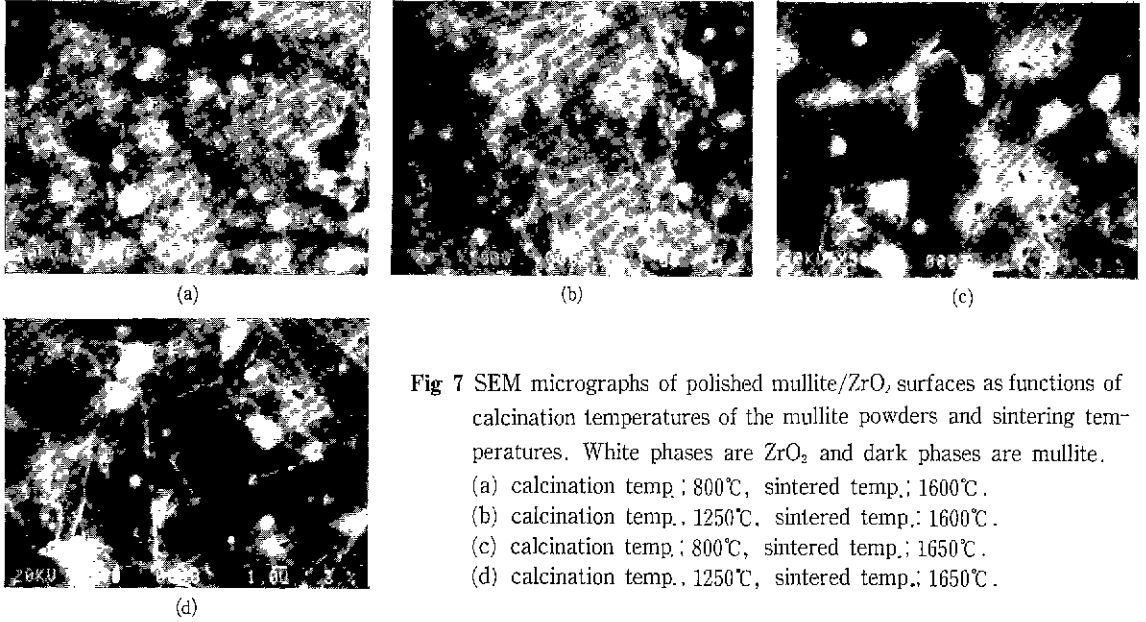


**Fig.6** Optical photomicrographs showing crack path of mullite and mullite/ $ZrO_2$  composite produced by a Vickers indenter.

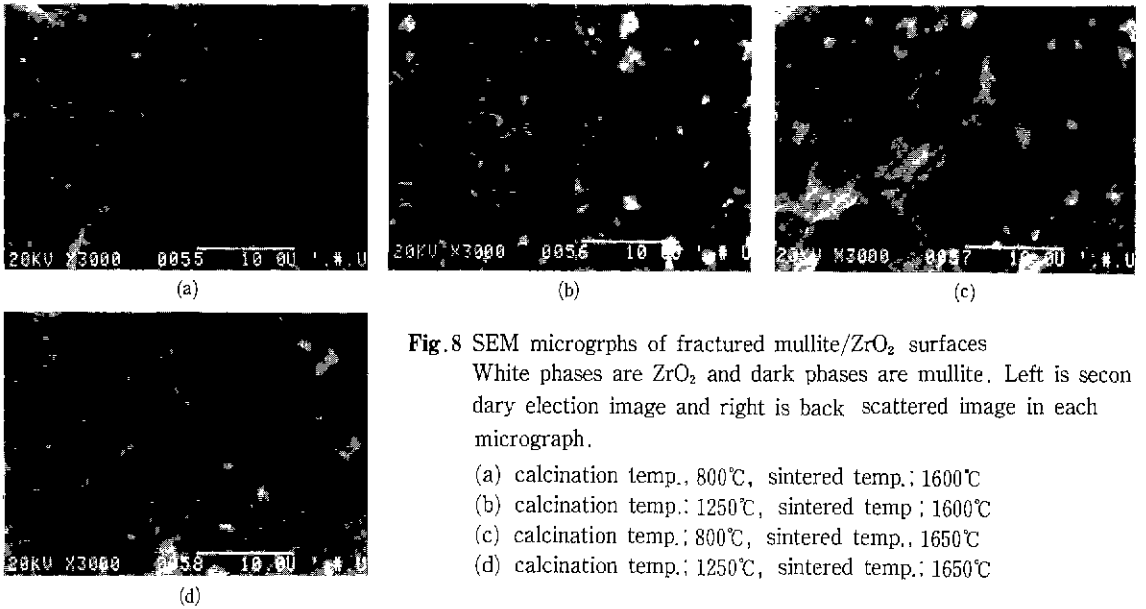
I, Indentation site, P; Crack pinning by  $ZrO_2$  particles, E, End point of crack propagation.

(a) and (b); Mullite sintered at  $1650^\circ C$  for 2h.

(c) and (d), Mullite/ $ZrO_2$  sintered at  $1600^\circ C$  for 2h.



**Fig 7** SEM micrographs of polished mullite/ZrO<sub>2</sub> surfaces as functions of calcination temperatures of the mullite powders and sintering temperatures. White phases are ZrO<sub>2</sub> and dark phases are mullite.  
 (a) calcination temp ; 800°C, sintered temp ; 1600°C.  
 (b) calcination temp. , 1250°C, sintered temp. ; 1600°C.  
 (c) calcination temp ; 800°C, sintered temp. ; 1650°C.  
 (d) calcination temp. , 1250°C, sintered temp. ; 1650°C.



**Fig.8** SEM micrographs of fractured mullite/ZrO<sub>2</sub> surfaces  
 White phases are ZrO<sub>2</sub> and dark phases are mullite. Left is secondary electron image and right is back scattered image in each micrograph.  
 (a) calcination temp., 800°C, sintered temp.; 1600°C  
 (b) calcination temp.: 1250°C, sintered temp ; 1600°C  
 (c) calcination temp.; 800°C, sintered temp., 1650°C  
 (d) calcination temp.; 1250°C, sintered temp.; 1650°C

면의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. Fig.7을 살펴 보면 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체에 있어서 지지상인 mullite의 미세구조는 mullite 단미의 경우와 유사함을 알 수 있다 즉 침상뿐만 아니라 일정하게 등축인 입자들로 구성되어

지 있다. 연속적인 입계상이 존재하는 세라믹스에 있어 어떠한 미세구조적 변화는 물질이동의 경로인 이 입계상을 포함할 것이다<sup>29)</sup> Fig.7에서 소결온도가 증가하면서 지지상인 mullite 입자의 성장동안에 mullite 입계 주위의 미세



한 t-ZrO<sub>2</sub> 입자들은 입계를 따라 물질이동에 의해 삼중점으로 이동하여 합체현상(coalescence)을 일으킨 것으로 생각된다. 한편, mullite 입자 내부에 존재하는 ZrO<sub>2</sub> 입자들은 이 경우에 있어 ZrO<sub>2</sub> 입자의 이동속도가 mullite 입계의 이동속도에 미치지 못하여 소결이 진행됨에 따라 mullite 입계가 끊어지면서 mullite 입자의 내부에 존재하게 된 것으로 생각된다. 따라서 원래의 mullite 입자내에 석출된 미세한 t-ZrO<sub>2</sub> 입자들은 성장한 mullite 입자의 중심에서 거의 변화없이 머물러있게 된다.

Fig.8에서도 소결온도의 증가에 따라 mullite-ZrO<sub>2</sub>의 파단면에 있어 mullite 기지내에 분포하고 있는 ZrO<sub>2</sub> 입자들의 뚜렷한 합체현상을 관찰할 수 있다. 따라서 mullite-ZrO<sub>2</sub> 복합체에서 1600°C에서 소결한 경우에 비해 1650°C에서 소결했을 때 강도값이 저하한 것은 앞서 서술했듯이 1650°C의 경우가 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 생성량이 많으므로 시편내에 미세균열의 밀도를 증가시켜 상대밀도의 감소를 나타내고, 소결온도에 따른 ZrO<sub>2</sub>의 입자성장이 mullite 기지내에 응력을 유발하여 균열을 발생시키고, 결과적으로 mullite 기지와 ZrO<sub>2</sub> 입자간의 열팽창의 부조화<sup>24)</sup>를 초래하기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Al-alkoxide(aluminium isopropoxide)와 Si-alkoxide(TEOS)를 출발물질로 하여 알루미늄사이드 가수분해법에 의하여 mullite 분말을 제조하고 그 특성을 살폈으며, 소결한 mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub> 복합체에 관하여 미세구조, 소결거동, 기계적 성질을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1) 금속알루미늄사이드로부터 mullite 조성이 되도록 가수분해된 Al-Si 계 수산화물은 IR 분석 결과 Al-O-Si 결합의 형성이 확인되었고, 온도상승과 함께 중간생성상인 Si-Al spinel 상을 거쳐 mullite 화 하였다.

2) Mullite 분말은 1300°C 이상의 하소온도에서 격자상수 값( $a_0=7.5468$ )이 화학양론조성을 갖는 mullite(71.8 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 격자상수와 일치하는 값을 나타내었다.

3) Mullite-15v/o ZrO<sub>2</sub>(+3m/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 복합체는 1600°C에서 소결했을 때 96%의 상대밀도값을 나타내었고, 1250°C에서 하소한 mullite 분말을 기지료하여 1600°C에서 소결했을 때 격임강도(307MPa) 및 파괴인성(2.50 MPa·m<sup>1/2</sup>)이 최대값을 나타내었다. Mullite 단미에 비

해 파괴인성이 증가한 것은 정방정 ZrO<sub>2</sub>이 응력유기상진이의 단사정 ZrO<sub>2</sub>에 의해서 발생한 미세균열에 의한 균열편향기구의 복합효과 때문이었다.

#### REFERENCES

1. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am Ceram. Soc.*, **68** (1) C-6-C-7 (1985).
2. S.Kanzaki, T. Kumazawz, J. Asami, O. Abe and H. Tabata, "Dependency of Mechanical Property of Sintered Mullite on Chemical Composition", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (7) 407 (1985)
3. M.H. Leipold and J.D. Sibold, "Development of Low-Thermal Expansion Mullite Bodies", *J. Am Ceram. Soc.*, **65** (9) C-147-C-149 (1982).
4. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, pp. 583 in *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, (1975).
5. P A. Lessing, R S. Gordon and K.S. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4) 149 (1975)
6. P.C Dokko, J A. Pask and K.S. Mazdiyasi, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression", *ibid.*, **60** (3-4) 150-155 (1977).
7. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, in Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites", *ibid* , **63** (3-4) 228-29 (1980).
8. Hong-Lim Lee and Jong-Keun Ham, "알루미늄사이드로부터 Mullite 분말의 합성 및 그 특성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (6) 763-770 (1989)
9. R.C Garvie and P S Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems", *J Am. Ceram. Soc.*, **55** (6) 303-305 (1972).
10. A G. Evans and E A Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *ibid.*, **59** (7-8) 371-372 (1976)
11. K. Okada and N. Otsuka, "Characterization of

- Spinel Phase from  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Xerogels and the Formation Process of Mullite", *ibid.*, **69** (9) 652-656 (1986).
12. K. Okada, N. Otauka and J. Osaka, "Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence", *ibid.*, **69** (10) C-251-C-253 (1986).
  13. K J.D. Mackenzie, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ )", *ibid.*, **55** (2) 68-71 (1972).
  14. I M. Low and R. Mcpherson, "The Origins of Mullite Formation", *J. Mater. Sci.*, **24**, 926-936 (1989)
  15. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita, K Shimada and Y. Ishihara, "Characterization and Sintering Behavior of Alkoxide-Derived Aluminosilicate Powders", *J. Am Ceram Soc.*, **72** (6) 995-1002 (1989).
  16. A.K Chakraborty "Formation of Silicon-Aluminium Spinel", *ibid.*, **62** (3-4) 120-124 (1979).
  17. A.K. Chakraborty and D K. Ghosh, "Crystallization Behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the Presence of  $\text{SiO}_2$ ", *ibid.*, **70** (3) C-46-C-48 (1987).
  18. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, "Property of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Powders Prepared form Metal Alkoxide", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (1) 36-44 (1985).
  19. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, "Preparation of Ultra Fine Mullite Powder from Metal Alkoxides", *ibid.*, **96** (1) 67-73 (1988).
  20. W.E. Cameron, "Composition and Cell Dimensions of Mullite", *Am. Ceram. Soc Bull.*, **56** (11) 1003-11 (1977).
  21. W.E. Cameron, "Mullite, A Substituted Alumina", *Am. Mineral.*, **62**, 747-755 (1977).
  22. D.J. Green, "Critical Microstructure for Microcracking in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composites", *J. Am. Cerams. Soc.*, **65** (12) 610-614 (1982).
  23. B. Kibbel and A.H. Heuer, "Exaggerated Grain Growth in  $\text{ZrO}_2\text{-Toughened Alumina}$ ", *ibid.*, **69** (3) 231-236 (1986).
  24. J.S. Moya and M I. Osendi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/ $\text{ZrO}_2$  Composites", *J Mater. Sci.*, **19**, 2909-2914 (1984).