

실리카 졸 침투법을 이용한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 제조

현상훈 · 최지영

연세대학교 세라믹공학과
(1992년 7월 28일 접수)

Preparation of ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite Composites Using the Silica Sol Infiltration Method

Sang-Hoon Hyun and Ji-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received July 28, 1992)

요 약

ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체가 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 소지에 실리카 졸을 침투시켜 제조되었다. 침투용 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 소지는 에멀전-가열석유 증발법으로 합성한 $ZrO_2(20 \text{ wt}\%)/Al_2O_3$ 복합분체로부터 성형되었으며 실리카 졸의 제조는 TEOS 알콜용액의 가수분해-분산법에 의하였다. ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite나 ZrO_2/Al_2O_3 복합체는 1650°C 에서 4 시간 소결하였을 때 모두 우수한 소결성을 보여주었으며 첨가된 mullite 양이 많을수록 상온에서의 단사정에 대한 정방정 지르코니아의 비는 증가하였다. ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 파괴인성값은 $5.48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도로서 ZrO_2/Al_2O_3 계보다 훨씬 높은 값을 갖고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite composites were prepared by infiltration of the silica sol to the porous ZrO_2/Al_2O_3 bodies. The porous ZrO_2/Al_2O_3 bodies for infiltration were fabricated using $ZrO_2(20 \text{ wt}\%)/Al_2O_3$ composite powders synthesized by the emulsion-hot kerosene drying method. The preparation of silica sols was conducted by the hydrolysis-peptization of an alcoholic TEOS solution. When ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite and ZrO_2/Al_2O_3 composites were sintered at 1650°C for 4 hrs, both of them showed an excellent sinterability. As the amount of mullite added in the composites increased, the ratio of the tetragonal phase of zirconia to the monoclinic phase at the room temperature became higher. It was known that values of the fracture toughness of the ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite composites were about $5.48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ much larger than that of the ZrO_2/Al_2O_3 system.

1. 서 론

ZrO_2/Al_2O_3 복합체는 알루미늄 매트릭스내 미세한 지르코니아 입자를 균질하게 분산시켜 줌으로써 얻을 수 있으며 이들 복합체내에는 정방정 지르코니아가 상온에서도 준안정한 상태로 존재할 수 있게 된다. 따라서 외력이 가해졌을 때 일어나는 정방정 지르코니아에서 단사정 지르코니아로의 상전이에 의해 파괴인성이 증진될 수 있다. Lange와 Becher 등¹⁻⁴⁾은 이와같은 파괴인성 증진기구를 응력유기상전이기구와 미세균열파괴기구로 설명하였으며 지금까지의 연구결과로는 지르코니아의

양이 20 wt%일 때 최대인성증진효과를 나타내고 그 이상이 첨가되면 감소하는 것으로 보고되고 있다. 그러나 Osendi 등⁵⁾의 ZrO_2/Al_2O_3 복합체에 대한 고온물성연구에 따르면 이들 복합체는 700°C 이상의 온도 영역에서 파괴인성과 파괴강도값이 급격히 저하되는 현상을 갖고 있다. 반면에 Mullite는 저온영역에서는 파괴강도와 인성이 좋지 않으나⁶⁾, 고온영역에서는 열팽창 계수가 작고⁷⁾, 열충격 저항이 크며⁸⁾, 크립 저항성이 우수할 뿐만 아니라^{9,10)} 파괴강도가 우수한 재료라고 알려져 왔다¹¹⁾. 따라서 ZrO_2/Al_2O_3 복합체와 Mullite의 물성을 상호 보완할 수 있는 최적조성의 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체를

제조한다면 고온구조재료에 적합한 물성을 얻을 수 있을 것이다.

분산상 세라믹 복합체(particulate ceramic composite)를 효율적으로 제조할 수 있는 방법 중에는 가압성형이나 slip casting과 같은 일반성형법으로 제조한 다공성 성형체의 기공내에 화학증기(chemical vapor)^{12,13)}, 금속용융물¹⁴⁾, 염용융물¹⁵⁻¹⁸⁾, 졸¹⁹⁻²¹⁾ 등을 침투시켜 제 2상을 분산시킬 수 있는 침투법을 들 수 있는데 그 장점은 다음과 같다. 첫째, 미세한 기공이 균일하게 분포되어 있는 다공성 성형체에 침투제를 침투시킴으로써 미립의 이차상을 균질하게 분산시킬 수 있다^{20,21)}. 둘째, 일반성형법으로 제조한 성형체의 기공내에 침투제가 채워지므로 성형밀도를 높임으로써 수축율을 낮추고 동시에 소결성을 증진시킬 수 있다^{18,19)}. 셋째, 화이버나 휘스커 강화 복합체 제조에서 소결밀도를 높이기 위하여 가압소결을 하게 되는데 침투법을 사용하면 가압소결을 거치지 않고도 소결밀도를 높일 수 있다^{13,18)}. 넷째, 표면개질에 의해 표면압축응력을 발생시켜 강도를 증진시키고자 할 때 액상침투제의 점도 및 침투시간을 조절함으로써 용이하게 표면개질영역의 두께를 조절할 수 있다¹⁵⁻¹⁷⁾. 이와같은 장점을 갖고 있는 침투법을 활용한다면 다성분계 복합체의 효율적 제조에까지 그 응용범위를 넓힐 수 있으리라 기대된다. 따라서 일정크기의 미세한 기공을 갖는 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체를 제조한 후 기공내에 실리카졸을 침투시켜 소결하는 실리카 졸 침투법을 이용한다면 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체를 효율적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 지르코니아의 안정화에 의한 인성증진효과도 최대를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이미 본 연구실에서 확립된 에멀전-가열석유증발법²²⁾에 의해 $ZrO_2(20\text{ wt\%})/Al_2O_3$ 복합분체를 제조하고 이로부터 얻은 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 성형체에 실리카 졸을 침투시켜 고온구조재료에 적합한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체를 제조하였으며 $ZrO_2(20\text{ wt\%})/Al_2O_3$ 복합분체의 특성과 복합체의 침투공정상의 조건에 따른 소결성, 미세구조 및 기계적 물성변화를 규명하여 복합화공정으로서의 실리카 졸 침투법의 효율성 여부를 제시하였다.

2. 실 험

2.1. 침투용 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 제조

알루미나 매트릭스내에 미립의 $ZrO_2(2차상)$ 와 Mullite (3차상) 입자들이 균일 분산된 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합

Table 1. Preparative Conditions of Emulsion .

Items	Numerical Value
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 13-14H_2O:ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (mol%)	82.85:17.15
Conc. of Precursors in Common Solution (wt%)	10
Vol. Ratio of Solution/Kerosene	60/40
Vol. Ratio of Span 80/Emulsion	1/100
Stirring Time (min)	60
Stirring Rate (rpm)	6500

체를 효율적으로 제조하기 위하여 예비소결한 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체에 실리카 졸을 침투시킨 후 열처리하는 방법이 사용되었다. 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체를 제조하기 위한 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체는 이미 본 연구실에서 보고된^{22,23)} 에멀전-가열석유증발법의 장치 및 공정에 따라 합성되었으며 이를 위한 water-in-oil 타입 에멀전 제조조건은 Table 1에 주어진 바와 같다. 본 연구에서는 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 조성을 80 wt% Al_2O_3 : 20 wt% ZrO_2 로 국한하였는데, 이는 본 연구실에서의 연구결과 ZrO_2 의 함량이 20 wt%인 복합체가 상온에서의 정량적 지르코니아 존재량과 파괴인성값에서 최대를 갖고 있었기 때문이다.

합성한 복합분체의 하소온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 하소온도를 900°C 와 1100°C 로 달리하였으며, 약한 응집(agglomerate)을 없애기 위하여 각각을 알루미나 유발에서 20분 정도 분쇄하여 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체용 분체로 사용하였다. 합성분체의 결정상과 형상은 각각 X-선 회절분석기(Rigaku, D/Max. 3, Japan)와 TEM(Hitachi, H600, Japan)으로 관찰 분석하였다.

다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체는 복합분체를 일축가압성형한 후 isostatic pressing하여 제조되었다. 성형압이 성형체의 기공크기분포 및 상대밀도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 일축 성형압과 isostatic pressing 압력을 각각 4000 psi와 20000 psi 그리고 12000 psi와 30000 psi로 달리하였으며 침투공정에서 요구되는 성형체의 기계적 강도를 부여하기 위하여 4°C/min의 승온속도로 1000°C 에서 1500°C 사이 온도에서 2시간 동안 예비소결하였다.

ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체내의 Mullite 양과 분포를 좌우하는 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 상대밀도와 기공크기 분포를 측정하였다. 복합성형체의 상대밀도는 Archimedes법에 의하여 밀도를 측정 후 알루미나/지르코니아의 조성, 정량정/단사정 지르코니아의 존재비 그리고 각 성분의 이론밀도(Al_2O_3 -3.98 g/cm³, $ZrO_2(t)$ -6.10 g/cm³,

$ZrO_2(m)$ -5.56 g/cm³)들을 이용한 가성식으로부터 계산한 복합체의 이론밀도에 대한 상대치로 구하였다. 기공 크기분포는 Mercury Porosimetry(Autopore II 9220 V 1.05)를 사용하여 측정하였으며 복합성형체의 미세구조와 상분석은 표면 SEM 사진과 X-선 회절분석에 의하였다.

2.2. 침투액 실리카 졸의 제조

다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체에 Si 성분을 공급하기 위한 침투용 실리카졸은 일반적으로 흔히 사용되고 있는 TEOS의 알콜용액을 산성의 알콜 수용액으로 가수분해-분산시키는 방법에 의하여 제조되었다. 구체적인 실험방법은 Sacks¹⁹⁾ 등이 제시한 조건과 동일하게 하였으며 사용한 증류수 : TEOS : 에탄올 : 질산의 물비는 15.5 : 1.0 : 3.8 : 0.01이었다.

실리카 졸이 침투된 시편내에서의 거동을 간접적으로 알아보기 위하여 실리카 졸을 상온에서 공기 중에 노출시켜 시간변화에 따른 점도 변화를 Model B-type 점도계로 측정하였다. 침투된 실리카의 열분해 특성과 열처리에 따른 상변화를 규명하기 위하여 졸을 겔화하여 얻은 분말에 대한 DTA & TG와 X-선 회절분석을 실시하였다.

2.3. 침투법에 의한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 제조

2.3.1. 실리카 졸 침투실험

상온에서 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체를 실리카 졸에 일정시간 동안 침적시켜 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 기공내에 SiO_2 성분을 침투시켰으며 침투가 끝난 시편의 표면에 묻은 침투액은 알콜이 약간 묻은 거즈로 닦아냈다. 시편의 모든 면에서 일정한 속도로 침투액의 용매증발이 일어나도록 하기 위하여 침투시편이 바닥면과 최소한만 접촉하도록 하여 상온에서 건조하였으며 건조시간은 졸의 점도변화로부터 겔화될 때까지의 시간으로 하였다.

실리카 졸을 SiO_2 로 분해시키기 위한 열처리 과정은 열분석 및 증량분석 결과로부터 얻은 1°C/min의 승온속도로 600°C에서 2시간 유지하고 2°C/min의 승온속도로 1000°C에서 2시간 유지하는 승온 schedule로 행하였다. 침투시간과 침투회수에 따른 침투량의 변화에 대해 조사하였으며 침투량은 침투전의 다공성 성형체의 건조 무게와 침투-건조-분해 과정 후의 시편무게 차에 의한 복합체내에서의 SiO_2 의 양으로부터 구하였다. 침투회수에 따라 침투-건조-분해 과정을 반복하여 다회침투(mu-

lti-infiltration) 실험을 행하였다.

2.3.2. 복합체의 소결 및 물성 측정

ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체내의 Al_2O_3 와 침투된 SiO_2 가 반응하여 Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 생성하는 온도를 알아보기 위하여 침투-건조-분해 후의 시편을 1300~1500°C 온도범위(4°C/min)에서 2시간 열처리하여 상온에서 X-선 회절분석을 하였다. 침투시킨 시편의 소결은 건조-분해 과정을 거친 후 공기분위기하에서 super kanthal 로를 이용하여 행하였으며 상온에서 1000°C까지는 10°C/min, 1650°C까지는 4°C/min의 속도로 승온시킨 후 4시간 동안 소결하여 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 소결체를 제조하였다.

복합소결체내에 존재하는 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아 비는 X-선 회절분석에서 얻은 각 상에 대한 피크강도를 이용하는 Garvie²⁴⁾ 등의 polymorph법에 의하여 구하였다. 복합체의 소결성은 이론밀도에 대한 상대밀도로 비교하였으며 이론밀도는 침투된 모든 실리카가 플라이트화 되었다는 가정하에 알루미늄/지르코니아/플라이트의 조성. 복합체내에 존재하는 정방정/단사정 지르코니아의 존재비 그리고 각 성분의 이론밀도(즉, Al_2O_3 -3.98 g/cm³, Mullite-3.19 g/cm³, $ZrO_2(t)$ -6.10 g/cm³, $ZrO_2(m)$ -5.56 g/cm³)를 이용한 가성식으로부터 계산하였다. 또한 복합소결체의 미세구조는 표면을 800, 1200 grit의 SiC 연마지를 사용하여 순서대로 연마한 후 다시 다이아몬드 혼합물로 2차 연마하여 거울면을 만든 다음 1500°C에서 1시간 열엿친 후 SEM으로 관찰하였다. 복합소결체의 파괴인성값은 소결시편을 미세구조 관찰용 시편과 마찬가지로 연마한 후 Vickers Microhardness Tester로 10 Kg중의 하중으로 20초간 압입한 뒤 Charles-Evans식²⁵⁾을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침투용 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체

실리카 졸 침투법을 이용한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 제조공정에 있어서 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체의 특성과 성형압 및 예비소결온도에 따라 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 기공크기 및 분포와 기공율이 좌우되고 또한 최종적으로는 복합체내에서의 3차상인 mullite의 분산성과 mullite 함량이 결정된다. Fig. 1와 Fig. 2은 하소온도를 900°C와 1100°C로 달리하여 제조한 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체의 X-선 회절분석과 TEM 사진 결과이다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 하소온도를 900°C로 하여 제조한 복합분체는 약간의 γ -알루미늄과 정방정 지르코니아가 섞여

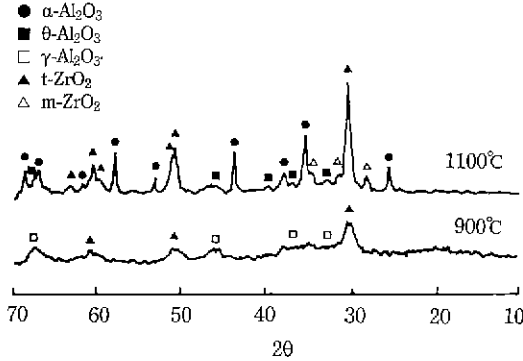


Fig. 1. XRD patterns of ZrO_2/Al_2O_3 composite powders calcined at $900^\circ C$ and $1100^\circ C$ for 2 hrs.

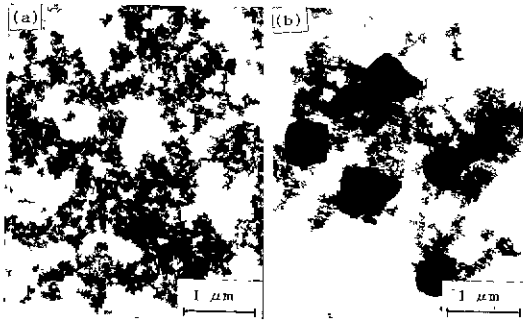


Fig. 2. TEM photographs of ZrO_2/Al_2O_3 composite powders calcined at (a) $900^\circ C$ and (b) $1100^\circ C$ for 2 hrs.

있는 비정질 상태인 반면에, 하소온도를 $1100^\circ C$ 로 하였을 때는 α 와 전이상인 θ 상이 섞여있는 알루미늄과 정방정과 단사정의 지르코니아로 이루어졌음을 알 수 있었다. Fig. 2의 TEM 사진으로부터 $900^\circ C$ 하소분체는 미세한 1차 입자들이 응집된 다공성 입자들로 이루어져 있으며 $1100^\circ C$ 하소분체는 결정화가 일어난 비교적 구형의 치밀한 입자와 비정질로 보이는 미세한 다공성 입자들이 공존하고 있음을 확인할 수 있었다.

복합분체의 하소온도와 성형압을 달리한 성형체에 대하여 예비소결온도에 따른 상대밀도를 측정된 결과가 Fig. 3에 주어져 있는데 하소온도와 성형압이 높은 조건 ($1100^\circ C$, 30000 psi)에서 예비소결하였을 때 각 온도에서의 상대밀도값이 높았으며 특히 $1100^\circ C$ 에서 하소환분체는 성형압의 영향을 크게 받고 있다. 또한 소결온도를 $1200^\circ C$ 로 하였을 때 성형체의 평균기공크기 및 분포는 복합분체의 하소온도 및 성형조건에 따라 크게 변화하지 않고 대략 $0.07 \sim 0.2 \mu m$ 정도의 매우 좁은 범

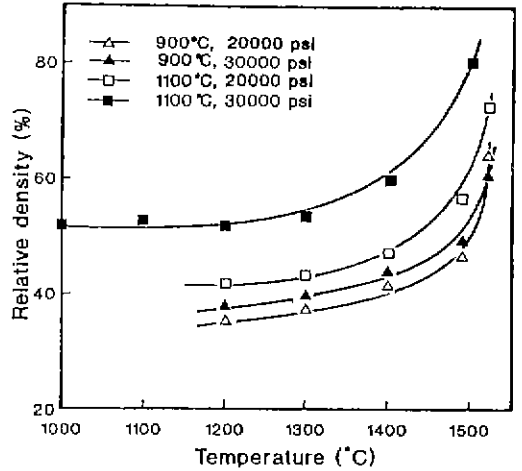


Fig. 3. Variation of relative densities of porous bodies with presintering temperatures.

위를 알 수 있었다.

일반적으로 알루미늄과 실리카를 반응소결하여 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 제조하는 경우 mullite화와 치밀화가 동시에 일어나지만 이때 전자는 후자를 억제하게 된다¹⁸⁾. 이는 mullite가 합성될 때 부피팽창을 할 뿐만 아니라 일단 합성되고 나면 확산성이 떨어지기 때문인 것으로 보고되고 있다(mullite와 알루미늄의 확산을 위한 활성화에너지는 각각 700 kJ/mol 과 500 kJ/mol 이다^{26,27)}). 따라서 소결밀도를 높이기 위해서는 mullite화를 지연시키거나 mullite 생성온도 $1000 \sim 1500^\circ C$ 이전에 소지의 치밀화를 가능한 최대로 진행시키는 것이 바람직하다고 할 수 있다 이런 측면에서 볼 때 mullite화 반응이 일어나기 이전 온도에서 다공성 소지의 치밀화가 가장 잘되는 하소온도 $1100^\circ C$ 와 성형압 30000 psi 조건이 본 실험의 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체 제조를 위한 소지로 적합하였기 때문에 이후의 모든 실험은 이들 성형체에 대해서만 실시하였다.

ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체에 대한 예비소결은 1회 침투로 복합체내에 mullite 양이 최대가 되도록 하기 위하여 52% 정도의 낮은 상대밀도값을 갖는 온도범위인 $1000 \sim 1200^\circ C$ 에서 행하였다. Fig. 4는 성형체의 예비소결온도에 따른 기공크기분포를 측정된 것으로 예비소결온도가 $1000^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 인 경우 기공크기는 각각 $0.01 \sim 0.03 \mu m$ 와 $0.3 \mu m$ 범위에서 bimodal 분포를 나타내며 $1200^\circ C$ 인 경우에는 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ 범위에서 unimodal 분포를 하고 있다. $1000^\circ C$ 와 $1100^\circ C$ 에서 예비소결하였을 때 bimodal 분포를 나타내다가 $1200^\circ C$ 소결시에는 unimodal

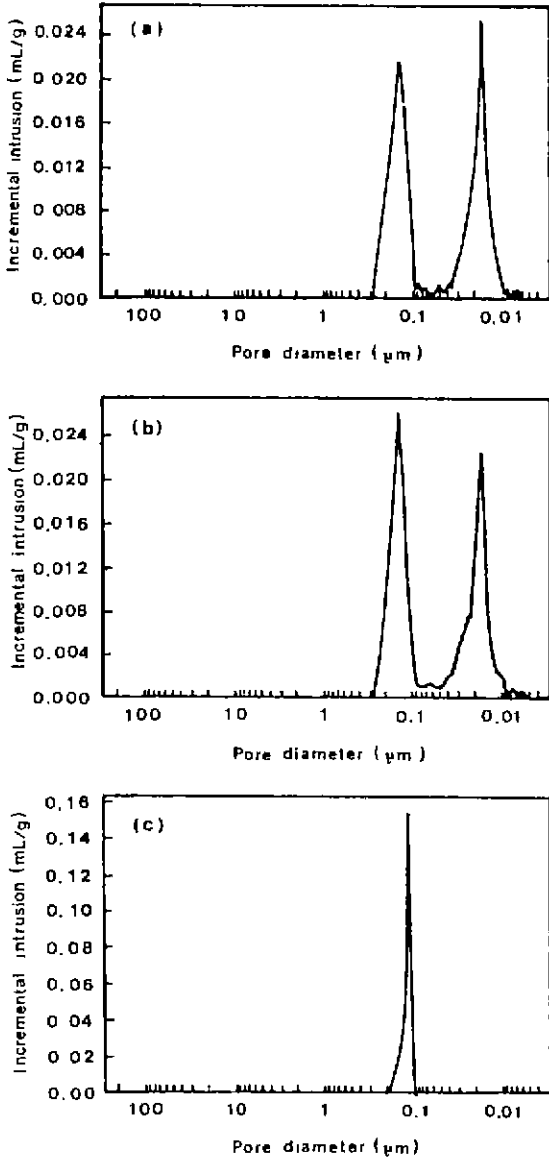


Fig. 4. Pore size distributions of ZrO_2/Al_2O_3 preforms presintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, and (c) 1200°C for 2 hrs.

분포를 나타내는 이유는 1100°C 에서 하소한 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체에 존재하고 있던 다공성의 $\gamma-Al_2O_3$ 가 1200°C 예비소결 중에 치밀한 $\alpha-Al_2O_3$ 로 상전이하여 0.01~0.03 μm 부근의 기공들이 사라지기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 최종 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서 mullite가 균일분산되기 위해서는 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 기공분포가 균일할 뿐 아니라 기공크기가 미세해야 하나

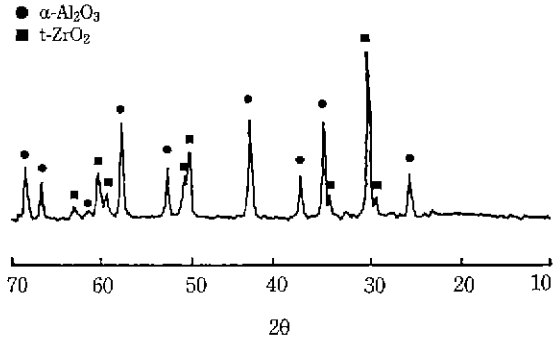


Fig. 5. XRD pattern of the porous ZrO_2/Al_2O_3 composite preform presintered at 1200°C for 2 hrs.

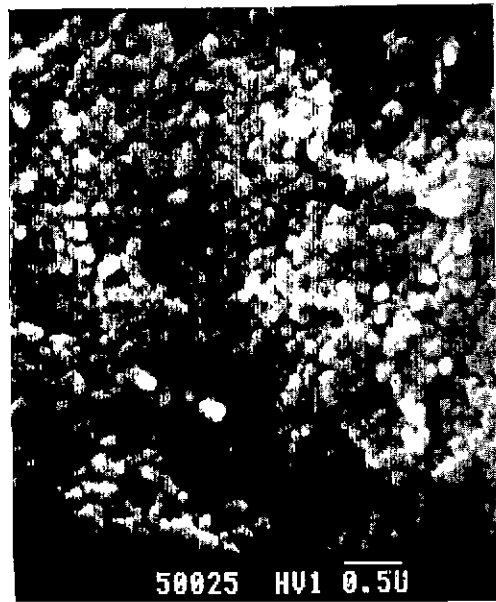


Fig. 6. SEM photograph of the porous ZrO_2/Al_2O_3 composite preform presintered at 1200°C for 2 hrs.

기공크기가 너무 작을 경우에는 침투시 0.01 μm 이하¹⁰⁾의 침투자가 기공벽면으로부터 받는 마찰이 커지므로 0.01~0.03 μm 범위의 기공들이 완전히 사라지는 1200°C가 본 실험의 최적 예비소결온도임을 알 수 있었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 하소온도 1100°C인 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체로부터 isostatic pressing 압력 30000 psi로 성형하여 1200°C로 예비소결한 52%의 상대밀도와 0.1~0.2 μm의 기공크기분포를 갖는 최종조건의 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체의 X-선 회절분석(Fig. 5)과 표면 SEM 분석(Fig. 6) 결과로서 Al_2O_3 는 완전한 $\alpha-Al_2O_3$ 이고 ZrO_2 는

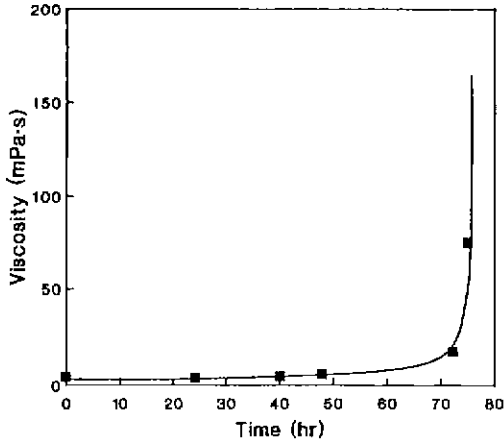


Fig. 7. Variation of viscosity of silica sol with time.

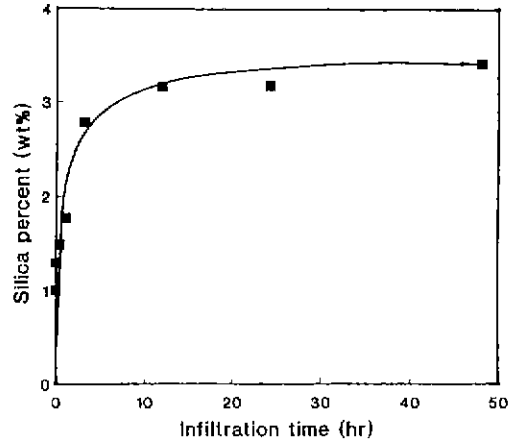


Fig. 8. Variation of silica content with the infiltration time.

모두 정방정상이며 미세구조는 매우 균일함을 확인할 수 있었다.

3.2. 실리카 졸의 특성

실리카 졸 침투법에서 다공성 성형체의 기공분포가 매우 균일하다 하더라도 그 이후 공정 중에 발생하는 여러가지 원인에 의하여 실리카가 불균일하게 분포될 수도 있다^{19,20}. 특히 본 실험에서는 실리카가 불균일하게 분포되는 원인 중에서 모세관력에 의한 증발속도차에 의한 불균일성을 제어하고자 침투시편의 모든 면에서 공기 노출이 일정하도록 하였으며 다공성 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체내의 졸이 건조 중에 겔화되도록 하였다. Fig. 7은 다공체내의 졸의 거동을 간접적으로 알아보기 위하여 실리카 졸을 상온의 공기 중에 노출시켰을 때 시간에 따른 점도변화를 보여주고 있는데 75시간 이후 급격한 점도증가를 수반하면서 겔화되고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서의 건조는 상온에서 4일간 행하였다.

실리카 졸의 건조 겔에 대한 열분석 및 중량분석 결과로부터 잔존 알콜과 물의 기화에 의한 질량감소는 200 °C 까지 36.9%로 대부분 일어났으며 1000 °C 까지의 총질량감소는 38.9%였다. 침투-건조 후 분해하는 과정 동안 급격한 분해로 인한 응력발생을 방지하면서 모든 분해 물이 완전히 제거되도록 하기 위하여 1 °C/min로 승온하여 600 °C 에서 2시간 유지하고 2 °C/min로 승온하여 1000 °C 에서 2시간 유지하였다. 건조 실리카 겔의 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과로부터 실리카는 1200 °C 까지는 비정질상으로 존재하나 1300 °C 부근부터는 α -cristobalite로 결정화되기 시작하여 1500 °C 에서는 완전히 결정화됨을 알 수 있었다.

3.3. ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 제조 특성

실리카 졸의 침투시간을 결정하기 위하여 침투시간에 따른 침투량 변화를 측정된 결과가 Fig. 8에 주어져 있다. 실리카 졸의 침투는 초기 3시간 이내에 대부분 진행되었으며 12시간 이후에는 거의 완결됨을 알 수 있었다. 따라서 침투시간은 충분한 침투가 이루어질 수 있도록 24시간으로 고정시켰다.

또한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체내의 3차상인 mullite의 양을 조절하기 위하여 다회침투실험을 행하였다. 침투회수를 1, 2, 3회로 증가시킴에 따라 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체내의 SiO_2 함량은 각각 3.2, 4.6, 6.0 wt%로 증가되었으며 stoichiometric mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 함량으로 환산했을 때는 11.3, 16.3, 21.24 wt%로 증가되었다.

침투-건조-분해 후의 시편을 소결하는 과정에서는 앞서 언급했듯이 치밀화 뿐 아니라 mullite화 반응이 일어나는데 Fig. 9는 mullite화 반응이 일어나는 온도를 규명하기 위하여 온도에 따른 상분석을 행한 결과이다. 전술한 실리카겔의 상분석 결과에서 볼 때 실리카는 1300 °C 에서부터 α -cristobalite로 존재하였으나 본 침투시편에서는 침투되는 실리카의 양이 적기 때문에(1회 침투시 3.2 wt%) 1300 °C 와 1400 °C 에서는 mullite화되기 이전의 실리카 성분에 대한 피크는 검출되지 않고 알루미늄이나 지르코니아 피크만 존재하고 있다. Mullite는 1450 °C 부근에서 합성되기 시작하여 1500 °C 에서는 그 피크강도가 약간 증가하였다. Green 등²⁰이 실리카 졸 침투법으로 mullite/ Al_2O_3 복합체를 제조하였을 때 mullite가 1475 °C 에서 합성되었던 것과 비교하면 본 실험에서의

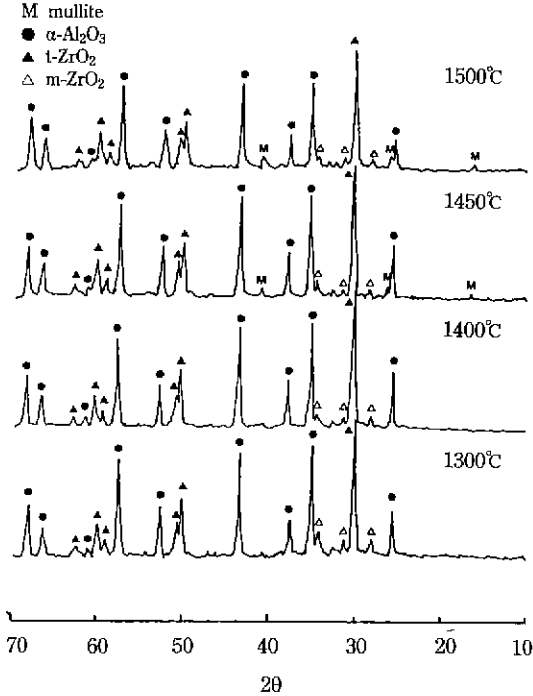


Fig. 9. XRD patterns of a 1st-infiltrated sample heat-treated at various temperatures for 2 hrs.

결과는 이보다 약간 낮은 온도였다.

3.4. ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합소결체

3.4.1. 상분석 및 미세구조

침투시편을 $1650^\circ C$ 에서 4시간 동안 소결한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합소결체에서 mullite 함량에 따른 단사정과 정방정 지르코니아 함량비의 변화를 규명하기 위하여 ZrO_2/Al_2O_3 와 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합소결체에 대해서 상분석을 행한 결과가 Fig. 10에 주어져 있다. ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서 침투회수를 2회로 늘려 실리카 함량 (4.6 wt%)을 증가시켰을 때 mullite 피크 강도가 더 커짐을 알 수 있었으며 이 X-선 회절분석 결과로부터 복합체내에서의 지르코니아의 정방정과 단사정의 존재량의 비를 계산한 결과가 Table 2에 주어져 있다. 정방정 지르코니아 함량은 ZrO_2/Al_2O_3 복합체에서보다 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서 더 많았으며 mullite 양이 증가할수록 증가하였다.

ZrO_2/Al_2O_3 복합소결체와 침투회수를 1, 2회로 달리한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합소결체의 표면 미세구조 관찰결과는 Fig. 11과 같다. 모든 복합소결체에서 알루미늄, 지르코니아, mullite 각각의 grain은 확인할 수 없었으나

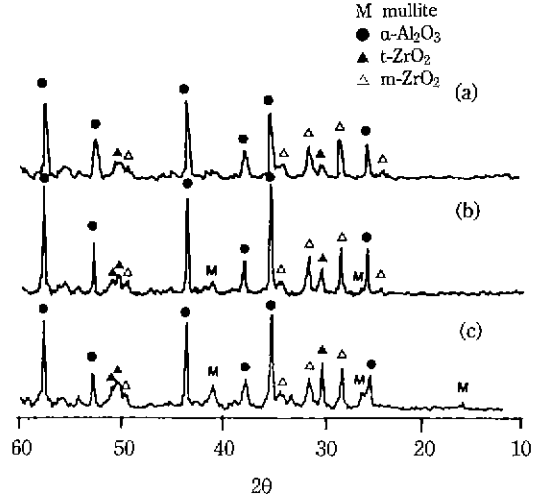


Fig. 10. XRD patterns of (a) ZrO_2/Al_2O_3 , (b) 1st-infiltrated ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite, and (c) 2nd-infiltrated ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite composites sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs.

Table 2. Ratios of Tetragonal/Monoclinic Zirconia in ZrO_2/Al_2O_3 and ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite Composites Sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs.

Composite	ZrO_2/Al_2O_3	ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite	
Infiltration Number	0	1	2
Tetragonal ZrO_2 Content(%)	15.9	19.8	34.4

ZrO_2/Al_2O_3 복합체와 1회 침투시킨 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서는 전체적으로 $3\sim 5\mu m$ 정도의 입자와 $1\mu m$ 내외의 입자들로 이루어져 있으며 두 복합체의 미세구조에는 큰 변화가 없었다. 그러나 Fig. 11(c)에서 알 수 있듯이 2회 침투시킨 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서는 부분적으로 film층이 확인되었으며 입성장이 두드러짐을 알 수 있었다. 이 film 층은 1차 침투 및 건조과정에서 다공체의 표면기공이 막히거나 작아져서 2차 침투시 졸이 표면층에 쌓여 형성된 것으로 polishing을 거치는 동안 제거되어 일부만이 관찰된 실리카층으로 생각된다. 그러나 Fig. 10의 X-선 회절분석 결과에서는 미반응 실리카 피크가 발견되지 않았는데 이것은 film층의 두께가 얇아 상대적으로 너무 소량이기 때문이라고 볼 수 있다. 따라서 실리카졸 침투법을 이용하여 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체를 효율적으로 제조하기 위해서는 다회침투실험이 가능하도록 최적의 건조조건 및 졸의 제조조건에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다.

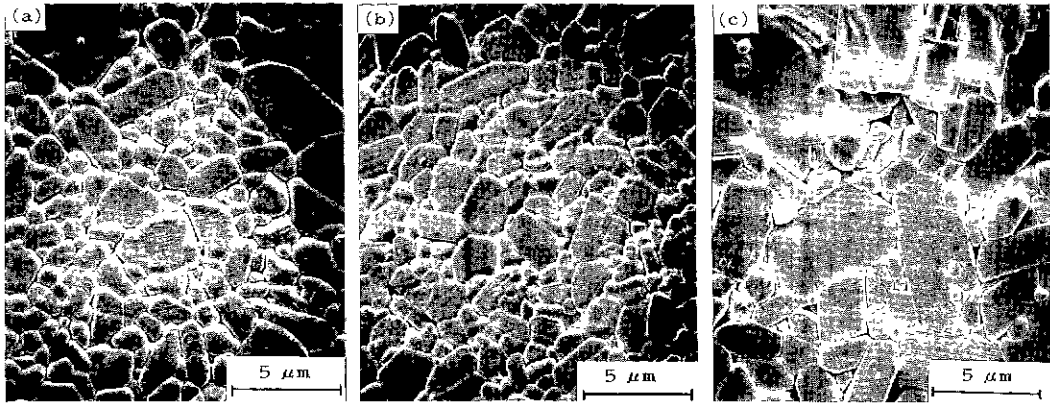


Fig. 11. SEM photographs of (a) ZrO_2/Al_2O_3 , (b) 1st-infiltrated ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite, and (c) 2nd-infiltrated ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite composites sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs.

Table 3. Properties of ZrO_2/Al_2O_3 and ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite Composites Sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs.

Composite	ZrO_2/Al_2O_3	ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite	
Infiltration Number	0	1	2
Theoretical Density (g/cm^3)	4.23	3.40	3.20
Bulk Density (g/cm^3)	4.15	3.98	3.84
Open Porosity (%)	1.58	1.95	2.66
K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	4.46	5.48	5.48
Hardness (GPa)	10.66	9.68	10.76

3.4.2. 소결특성 및 기계적 물성

ZrO_2/Al_2O_3 복합체와 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체의 이론밀도와 아울러 소결특성 및 기계적 물성을 측정된 결과가 Table 3에 주어져 있다. ZrO_2/Al_2O_3 복합체의 이론밀도에 대한 상대밀도값은 98%로 같은 에멀전-가열석유 증발법으로 제조했던 결과(95%)에 비해 높은 값을 보여주고 있다²²⁾. 1, 2회로 침투회수를 달리한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서는 침투된 실리카가 모두 stoichiometric mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 형성하였다는 가정 하에 그 이론밀도를 계산한 결과 각각 $3.40 g/cm^3$ 와 $3.20 g/cm^3$ 이었으나 이 값들이 측정된 bulk density $3.98 g/cm^3$ 와 $3.84 g/cm^3$ 보다 높을 뿐만 아니라 열린 기공이 각각 1.95%와 2.66% 존재한다는 결과를 고려한다면 계산된 이론밀도의 오차가 매우 큼을 알 수 있었다. 이와같은 오차가 발생한 것은 침투된 실리카 중 mullite화되지 않은 미반응 실리카가 존재하거나 실리카가 지르코니아와 알루미늄에 미량 고용되어 실제 mullite 생성량이

예상된 양보다 작기 때문이라 생각할 수 있다. 실제 Rincon 등²⁰⁾이 TEM-EDAX 분석을 이용하여 Mullite/ Al_2O_3/ZrO_2 복합체에서 지르코니아에 9 wt%의 실리카가 고용되어 있음을 확인한 바 있다. 따라서 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서 mullite 양을 X-선 회절분석에 의한 정량분석이나 다른 기기분석법에 의하여 정확한 복합체의 이론밀도를 산출할 필요가 있다. 그러나 본 실험에서는 각 복합체에 대한 소결성을 열린 기공율로 간접적으로 유추해 보았으며 ZrO_2/Al_2O_3 에 mullite가 첨가됨에 따라 그리고 그 양이 증가됨에 따라 복합체의 소결성은 약간 감소하였으나 전체적으로 이들 복합체의 소결성은 비교적 우수하다고 할 수 있다.

Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 이들 복합소결체의 파괴인성을 나타내는 K_{IC} 값은 ZrO_2/Al_2O_3 와 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서 각각 $4.46 MPa \cdot m^{1/2}$ 과 $5.48 MPa \cdot m^{1/2}$ 였으며 경도값은 1차 침투시편에서 가장 낮게 나타났다. 이와같이 ZrO_2/Al_2O_3 에 비해 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체가 높은 파괴인성값을 갖는 것은 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체에서의 정방정 지르코니아 함량이 보다 높기 때문이며 또한 침투나 건조과정 중 시편의 표면에서 실리카의 함량이 커지는 불균일 분포현상이 생겨 소결 중 수축을 차이에 의해 표면압축응력이 발생하여 인성증진효과를 나타낸 것으로 설명될 수도 있다.

4. 결 론

에멀전-가열석유 증발법으로 제조하여 $1100^\circ C$ 에서 하소한 ZrO_2/Al_2O_3 복합분체를 30000 psi로 isostatic pres-

sing한 후 $1200^\circ C$ 에서 예비소결하였을 때 최적의 침투용 ZrO_2/Al_2O_3 복합성형체를 얻을 수 있었으며 이 다공성 성형체의 기공율은 52%였고 기공크기분포는 $0.1\sim 0.2 \mu m$ 의 매우 좁은 범위로 균일하였다.

이 다공성 성형체를 TEOS를 가수분해시킨 침투액 실리카 졸에 24시간 동안 침적시켜 1회 침투시켰을 때 11.2 wt% mullite를 갖는 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체를 얻을 수 있었으며 침투시편을 열처리하였을 때 $1450^\circ C$ 에서 mullite가 생성되었다.

ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite나 ZrO_2/Al_2O_3 복합체는 $1650^\circ C$ 에서 4시간 소결하였을 때 우수한 소결성을 갖고 있었으며 첨가된 mullite 양이 많을수록 상온에서의 단사정에 대한 정방정 지르코니아의 비는 증가하였다. ZrO_2/Al_2O_3 복합체와 1차 침투시킨 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합소결체의 미세구조는 큰 차이가 없었으나 2회 침투시킨 경우는 입자성장이 두드러졌으며 ZrO_2/Al_2O_3 와 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 소결체에서의 파괴인성값은 각각 $4.46 MPa \cdot m^{1/2}$ 와 $5.48 MPa \cdot m^{1/2}$ 정도로서 침투법에 의한 ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite 복합체가 높은 값을 갖고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with Unstabilized Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49-51 (1976).
2. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2), 85-86 (1978).
3. P.F. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37-39 (1981).
4. F.F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mat. Sci.*, **17**(1), 235-254 (1982).
5. M.I. Osendi, B.A. Bender, and D. Lewis, "Influence of TiO_2 on the Mechanical Properties at High Temperature of Zirconia-Toughened Alumina," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(6), 563-568 (1988).
6. P.D.D. Rodrigo and P. Boch, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering," *Int. J. High Technol. Ceram.*, **1**(1), 3-30 (1985).
7. K.S. Mazdiyasi and L.M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(11), 548-552 (1972).
8. J.P. Singh, "Effect of Drop Height on Critical Temperature Difference (ΔT_c) for Brittle Ceramics Subjected to Thermal Shock by Quenching into Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), C-194-C-195 (1983).
9. P.A. Lessing, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
10. P.C. Dokko, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).
11. T. Mah and K. S. Mazdiyasi, "Mechanical Properties of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 699-703 (1983).
12. R.D. Veltri and F.S. Galasso, "Chemical-Vapor-Infiltrated Silicon Nitride, Boron Nitride, and Silicon Carbide Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2137-2140 (1990).
13. D.P. Stinton, A.J. Caputo, and R.A. Lowden, "Synthesis of Fiber-Reinforced-SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 347-350 (1986).
14. C. Toy and W.D. Scott, "Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 97-101 (1990).
15. S.J. Glass and D.J. Green, "A Novel Technique for the Surface Modification of Y-TZP," pp. 311-318 in *Advances in Ceramics Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
16. S.J. Glass and D.J. Green, "Fabrication of Multiphase Particulate Ceramics by Infiltration into Powder Compacts," pp. 784-791 in *Ceramic Transactions. Vol. 1B, Ceramic Powder Science II*, Edited by G.L. Messing, E.R. Fuller Jr., and H. Hausner, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
17. S.J. Glass and P.J. Green, "Surface Modification of Ceramics by Partial Infiltration," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(2), 129-131 (1987).
18. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al_2O_3 Composites: II, Effects of Sintering Additives and Green Body Infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1894-1900 (1990).
19. M.D. Sacks and S.D. Vora, "Preparation of SiO_2 Glass from Model Powder Compacts: III, Enhanced Densification by Sol Infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 245-249 (1988).
20. B.R. Marple and D.J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2043-2498 (1989).
21. B.R. Marple and D.J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing: II, Infiltration and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(12), 3611-3616 (1990).
22. S.H. Hyun and J.G. Paik, "Preparation of Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Powders by the Use of Emulsion; II, Emulsion-Hot Kerosene Drying Method," *J. Korean Ceramic Soc.*, **25**(3), 284-292 (1988).

23. J.G. Paik, "Preparation and Characteristics of Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Powders by the Emulsion-Kerosene Drying Method," M.E. Thesis, Yonsei University, Seoul, Korea (1987).
24. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
25. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8), 371-372 (1976).
26. B.B. Ghate, D.P.H. Hasselman, and R.M. Springgs, "Kinetics of Pressure Sintering and Growth of Ultra Fine Mullite Powder," *Ceramurgia Int.*, **1**, 105-110 (1975).
27. R.M. Cannon, W.H. Rhodes, and A.H. Heuer, "Plastic Deformation of Fine Grained Alumina; I, Interface Controlled Diffusional Creep," *J. Am. Ceram Soc.*, **63** (1-2), 46-53 (1980).
28. J.M. Rincon, T.R. Dinger, G. Thomas, J.S. Moya, and M.I. Osendi, "Microstructure of Mullite/ ZrO_2 and Mullite/ Al_2O_3 / ZrO_2 Ceramic Composites," *Acta Metall.*, **35** (5), 1175-1179 (1987).