

Al₂O₃/ZrO₂-Spinel계 복합체의 미세구조 및 물성제어: I. Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체의 제조 및 소결특성

현상훈 · 송원선

연세대학교 세라믹공학과
(1992년 7월 18일 접수)

Control of Microstructures and Properties of Composites of the Al₂O₃/ZrO₂-Spinel System: I. Preparation and Sintering Behavior of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders

Sang-Hoon Hyun and Won-Seon Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received July 18, 1992)

요 약

Al₂O₃/ZrO₂-Spinel계 복합체의 출발물질로 사용하기 위한 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합분체가 에멀전-가열 석유 증발법에 의하여 제조되었다. 합성 Al₂O₃-ZrO₂ 복합분체내의 ZrO₂는 분쇄 전에는 상온에서 전량 정방정으로 존재한 반면에 분쇄 후에는 m-ZrO₂가 미량 확인되었다. 복합분체를 1100°C 에서 하소-분쇄하여 성형한 후 1650°C 에서 4시간 소결하였을 때 99%의 상대밀도를 갖는 소결체의 경도, 파괴인성 및 꺾임강도는 각각 15.7 GPa, 4.97 MN/m^{3/2}, 390 MPa이었으며 꺾임강도 측정시의 파괴 메카니즘은 입계파괴였다.

ABSTRACT

Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ composite powders to be used as the starting materials of the Al₂O₃/ZrO₂-Spinel composite system were prepared by the use of the emulsion-hot kerosene drying method. The crystalline phase of ZrO₂ in the synthesized Al₂O₃-ZrO₂ composite powders was 100% tetragonal but the small amount of t-ZrO₂ was transformed into m-ZrO₂ after crushing. The hardness, fracture toughness, and flexural strength of the composite, which was sintered at 1650°C for 4 hrs after calcining at 1100°C for 2 hrs and had the relative density of 99%, were 15.7 GPa, 4.97 MN/m^{3/2}, and 390 MPa, respectively. The fracture form in the sintered composites was found to be the intergranular fracture.

1. 서 론

알루미나계 세라믹스에 있어서 알루미나 매트릭스에 미세한 지르코니아 입자를 균일하게 분산시킴으로써 그 파괴인성과 꺾임강도를 증가시킬 수 있다는 것은 아주 잘 알려진 사실이다¹⁻⁴. 알루미나에 지르코니아를 소결 조제로 소량(1000~2000 ppm) 첨가할 경우에는 격자결함(lattice defect)에 의해서 치밀화 과정을 증진시키는 고용체(solid solution)를 형성하게 되지만 ZTA의 경우는 고용체를 형성하지 않는 두 상이 존재하게 된다고 보고되고 있다⁵. 또한 이와같은 복합체에서는 t-ZrO₂

→m-ZrO₂로 전이(transformation)가 일어나게 되어 응력유기상전이(stress induced phase transformation), 미세균열에 의한 인성증진(microcracking toughening), 압축표면응력(compressive surface stresses) 및 균열의 편향(crack deflection) 등과 같은 인성증진기구(toughening mechanism)에 의해서 그 물성이 증진되게 되는데^{3,6,7} 물성증진효과를 극대화시키기 위해서는 많은 양의 미세한 지르코니아를 균일하게 알루미나 매트릭스에 분산시킬 수 있는 복합공정의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서 이용되는 에멀전-가열 석유 증발법^{8,9}은 아주 작은 용액의 액적을 만들 수 있을 뿐만 아니라

급증발시킬 수 있기 때문에 기화과정에서 발생할 수 있는 선택적 결정화를 방지하거나 매우 작은 액적내에 국한시켜 최소화함으로써 균질한 복합분체의 제조가 가능하며 또한 합성 복합분체에서 지르코니아는 상온에서 전량 정방정으로 존재하기 때문에 물성증진효과를 극대화시킬 수 있을 것으로 예측할 수 있으나 아직까지 공정변수에 따른 소결체의 물성변화에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

반면에 알루미늄이나 MgO를 소량 첨가함으로써 과대 입자성장을 막을 수가 있으며 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수가 있다고 Coble⁴⁰⁾이 보고한 이후로 첨가제가 순수한 Al₂O₃의 소결에 미치는 역할에 대해서 광범위하게 연구되어 왔다. 한편 매트릭스에 분산된 ZrO₂ 입자의 tetra→mono 전이를 이용하면 세라믹재료의 인성을 향상시킬 수가 있는데 이러한 방법은 부분안정화 지르코니아에서 효과적인 것으로 밝혀졌으며⁴¹⁾ 그 후에는 Al₂O₃³⁾와 다른 세라믹 매트릭스에 대해 그 효과가 입증되었다. 부분안정화 지르코니아의 경우에는 안정화제(MgO나 CaO)의 양과 열처리 조건을 적절하게 변화시켜 줌으로써 최적의 기계적 물성을 얻을 수가 있다고 보고되어 왔다³⁾. 또한 MgO가 소결조제로서 Al₂O₃-ZrO₂ 복합체에 첨가된다면 치밀화 과정에 대한 MgO와 ZrO₂의 복합효과가 기대될 수 있을 뿐만 아니라 첨가된 MgO는 매트릭스내의 정방정 지르코니아의 안정성을 증가시킬 수도 있다. 첨가된 MgO의 양이 많을 때는 지르코니아보다도 elastic modulus가 높은 Spinel(MgAl₂O₄)이 형성되기 때문에 정방정 지르코니아를 안정화시킬 수가 있어서 알루미늄에서처럼 지르코니아를 Spinel에 첨가함으로써 파괴인성과 꺾임강도를 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다⁴²⁾.

따라서 "Al₂O₃/ZrO₂-Spinel계 복합체의 미세구조 및 물성제어"에 관한 본 연구에 있어서 Al₂O₃-ZrO₂에 MgO를 소결조제로 소량첨가하는 것부터 시작하여 Spinel이 과량 생성되는 범위까지 MgO를 첨가하였을 때 소결복합체내의 상변화, 정방정 지르코니아의 안정화 정도, 소결체의 미세구조 및 물성변화를 규명하기 위한 최종 목표를 달성하기 위해서는 우선 출발물질인 Al₂O₃-ZrO₂ 복합체의 제조 및 물성에 대한 최적화가 이루어져야만 한다.

본 연구에서는 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합분체의 합성 조건에 따른 분체의 형상, 상전이, 소결체의 미세구조 및 물성변화 등을 규명하여 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel계 복합체 제조를 위한 Al₂O₃-ZrO₂ 출발물질의 최적합성조건을 제시하였다.

Table 1. Preparative Conditions of Emulsion.

	Numerical Value
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·13-14H ₂ O : ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (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 Rate (rpm)	6500
Stirring Time (min)	60

2. 실험방법

2.1. 에멀전 제조

Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합분체를 제조하기 위한 알루미늄과 지르코니아의 공급원으로는 시약급 Al₂(SO₄)₃·13~14H₂O와 ZrOCl₂·8H₂O를 사용하였다. 에멀전은 HLB(hydrophile-lipophile balance)값이 4.3인 Span 80을 계면활성제로 사용하여 금속염 수용액을 분산매인 석유상에 분산시킨 Water-in-oil 타입으로 이미 본 연구실에서 보고⁹⁾된 것과 같은 동일한 방법으로 제조하였으며 그 제조조건은 Table 1과 같다. Al₂O₃/ZrO₂의 중량비(weight percent)를 80/20으로 선정한 이유는 에멀전-가열 석유증발법⁹⁾에 의한 연구결과 지르코니아 함량이 20 wt%일 때 상온에서의 정방정 지르코니아 존재량이 최대였으며 또한 가장 높은 파괴인성을 나타내었기 때문이다.

제조된 에멀전의 점도와 액적크기는 각각 점도계(Model B Type, Tokyo Keiki)와 금속현미경(Type 104, Nikon Co.)을 사용하여 측정·관찰하였다.

2.2. 복합분체 제조 및 특성평가

제조된 에멀전을 이미 보고된 증발장치⁹⁾내의 165~175℃로 유지된 석유속으로 서서히 적하시켜 에멀전 액적내의 물을 급증발시킨 다음 석유속에 남아있는 무수금속 복합염을 여과-건조-하소하여 최종복합분체를 얻었다. 에멀전의 적하속도는 3.5 cc/min로 하였으며 증발 후 플라스크 용기내에 잔존하는 금속염분체는 여과지(whatman filter paper #42)를 사용하여 수거하였다.

석출금속염의 온도에 따른 상변화와 복합분체 합성을 위한 하소온도를 결정하기 위하여 DTA와 TG(CN 8078 B2, Rigaku) 분석을 하였으며 700℃에서 1200℃까지 100℃ 또는 50℃ 간격으로 2시간 열처리한 뒤 분쇄 전·후의 상온에서의 X-ray 분석을 통하여 온도에 따른 결

정상을 분석하였다. SEM과 TEM을 이용하여 하소온도에 따른 복합분체의 형상 및 입자크기를 관찰하였으며 하소온도에 따른 비표면적변화와 입도분포를 각각 BET 장치(Flowsorb 2300, Micromeritics)와 입도분석기(Autosizer IIc, Malvern)로 측정하였다.

2.3. 복합체의 소결 및 물성측정

복합체의 소결은 일축가압성형에 의하여 시편을 제조한 뒤 207 MPa로 등방가압성형(cold isostatic pressing)한 후 1650°C에서 4시간 동안(승온속도 6°C/min) 실시하였다. 상온에서 소결체내에 존재하는 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아비는 X-선 회절분석에서 얻은 각 상에 대한 피크강도를 이용하는 Garvie 등의 Polymorph법¹²⁾에 의하여 구하였다. 소결체의 밀도측정은 Archimedes법에 의하여 측정하였으며 복합체의 소결성은 이론밀도에 대한 상대밀도로 비교하였다. 한편 소결체의 미세구조는 표면을 800, 1200 grit의 SiC 연마지를 사용하여 순서대로 연마한 후 다시 다이아몬드 혼합물로 2차 연마하여 거울면으로 만든 다음 1500°C에서 1시간 동안 열에칭(thermal etching)한 후 SEM(H6010A, Hitachi)으로 관찰하였다.

미세구조의 관찰에서와 같은 방법으로 소결시편을 거울면으로 연마한 후에 Vickers Microhardness Tester (MV 6044, Buehler)를 이용하여 10 kg중의 하중으로 20초간 압입한 뒤 Charles-Evans식¹³⁾을 이용하여 K_{IC}값을 구하였으며 꺾임강도용 시편은 표면을 800 grit의 SiC 연마지로 연마한 후, 모서리를 rounding하여 3점 꺾임강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에멀전 특성

Fig. 1은 제조된 에멀전 액적에 대한 가상도로서 에멀

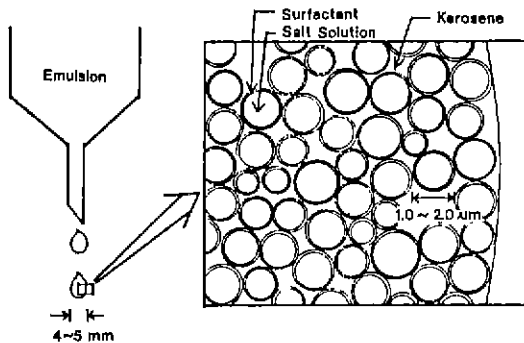


Fig. 1. Schematic diagram of emulsion droplets.

전 적하시에는 4~5 mm 정도되는 용액을 165~175°C로 유지된 석유속에 연속적으로 떨어뜨리게 되는데 그 용액내에 있는 실제 에멀전 액적의 크기는 Fig. 2에 주어진 실제 에멀전에 대한 금속현미경 사진에서 알 수 있는 바와 같이 1~2 μm 정도이다. 본 실험에서 만든 에멀전은 1일 이내에는 에멀전층의 분리없이 아주 안정한 형태를 보여주고 있었으며 그 점도는 회전축의 속도가 6 rpm에 해당되는 전단속도(shear rate)하에서 450 cP의 값을 갖고 있었으며 전단속도에 따라 점도가 상당히 변화되기 때문에 non-Newtonian 유체임을 알 수 있었다.

3.2. 합성분체의 특성

3.2.1. 복합금속염

에멀전-가열석유 증발법에 의해서 얻은 복합금속염의 열처리 온도에 따른 상변화와 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합 분체합성을 위한 하소온도를 결정하기 위한 열분석결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3(a)와 (b)는 각각 출발 물질인 시약용 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃·13~14H₂O)과 옥시염화지르코늄(ZrOCl₂·8H₂O)에 대한 결과를 보여주는 것으로서 황산알루미늄은 3개의 흡열피크를 보여주고 있는데 113°C에서 구조수, 322°C에서 결정수 그리고 835°C에서 황산알루미늄의 분해가 일어나고 있으며 옥시염화지르코늄은 100°C에서 시작하여 대략 500°C까지 넓은 범위에서 구조수와 결정수 및 분해반응이 일어나고 있다. Fig. 3(c)와 (d)는 각각 에멀전법으로 제조한 Al₂O₃ 금속염과 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합금속염에 대한 것으로 에멀전법으로 제조한 경우는 입자가 작고 반응성이 좋기 때문에 순수한 황산알루미늄보다는 전체적으로 분해온도가 15~30°C 정도 낮음을 알 수 있다. 여기서 에멀전법으로 만든 Al₂O₃의 경우에는 결정수에 의한 흡열피크가 295°C에서 나타나고 있는 반면에 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂의 경우에는 옥시염화지르코늄의 영향으로 결정수에 의한 흡열피크가 명확히 나타나고 있지 않는데 이는 현

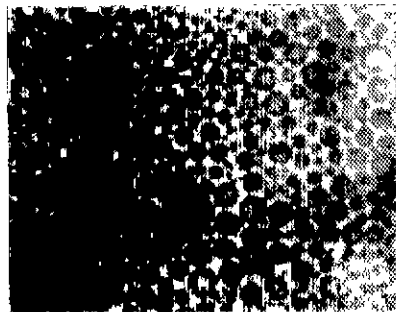


Fig. 2. Optical micrograph of an emulsion droplet.

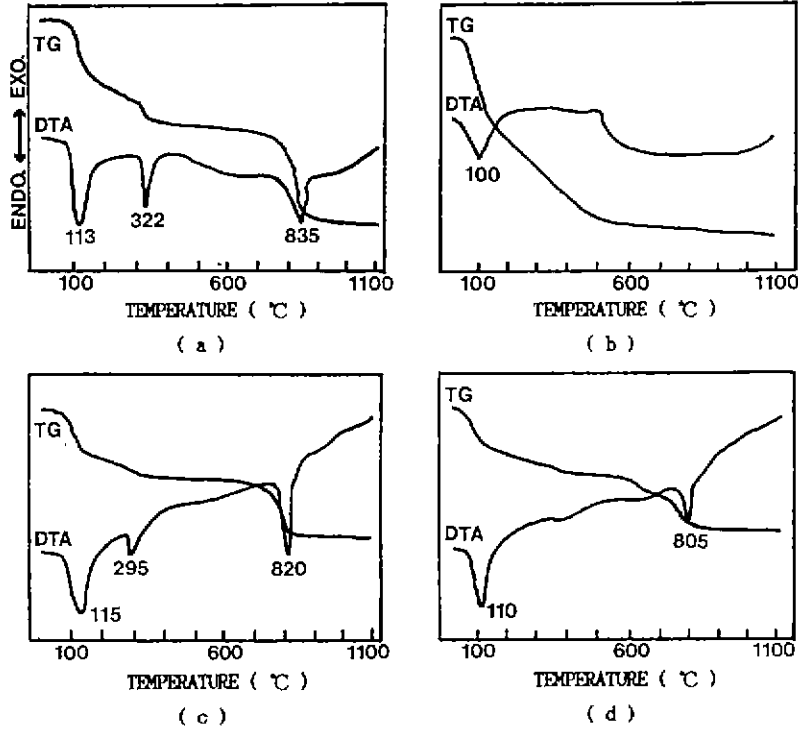


Fig. 3. DTA and TG curves of powders: (a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (c) Al_2O_3 , and (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ wt\% ZrO}_2$ powders derived from the emulsion-hot kerosene drying method.

등⁹⁾이 설명한 “에멀전법에서는 급증발 효과에 의해서 결정수 피크가 소멸된다”라는 해석과는 다른 결과였다.

이상과 같은 열분석 결과로부터 하소온도는 무게감소가 거의 일어나지 않는 900°C 이상으로 정하였으며 또한 열처리 온도에 따른 복합금속염 및 복합분체의 상변화를 관찰하기 위하여 분쇄 전과 분쇄 후의 분말에 대해서 상온 X-ray 회절분석을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 4에 나타냈다. 열분석결과와 마찬가지로 800°C에서는 어느 정도 황산알루미늄의 분해가 일어나고 있으며 900°C에서는 지르코니아와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 보이고 있다. 복합분체내의 알루미늄은 온도에 따라서 $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 변화를 거치고 있으며 분해를 거치지 않은 경우는 1200°C에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $t\text{-ZrO}_2$ 만이 존재하고 있는 반면에 분쇄과정을 거친 후의 경우는 $m\text{-ZrO}_2$ 가 조금씩 X-ray 피크상에 나타나고 있는데 이는 분쇄로 인하여 Al_2O_3 매트릭스에 의한 응력유기상전이가 일어났기 때문으로 생각된다. 건조한 복합금속염의 형상은 본 논문의 전편⁹⁾에서 이미 관찰하였는데 그 형상은 구형이며 크기는 1 μm 정도 이하로써 전체적으로 에멀전 액적의 크기보다 작음을 알 수 있었는데 이는 에멀전 액적이 증발과정에서 수축과

균열에 의하여 미세화된 결과라고 밝히고 있다.

3.2.2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ wt\% ZrO}_2$ 복합분체

하소온도에 따른 입자형상변화를 비교하기 위하여 분쇄한 분체를 TEM으로 관찰한 결과가 Fig. 5에 주어졌다. 900°C로 하소한 분체는 50 nm 이하의 미세한 1차 입자들이 응집된 다공성 입자들로 이루어져 있으며 점차 하소온도가 높아짐에 따라서 결정화가 진행되어 다공성의 1차 입자들의 응집이 일어나면서 치밀한 입자가 생성되다가 1200°C [Fig. 5(e)]에서는 완전한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 보이고 있다. 분체의 크기는 하소온도가 높아짐(900°C \rightarrow 1150°C)에 따라서 50 nm 이하의 미세한 입자들이 줄어들고 0.4 μm 이상의 입자들이 생성되다가 하소온도가 1200°C 일 때에는 치밀한 입자가 생성되지만 그 입자크기는 작아지는데 이는 1150°C 까지 존재하던 점성이 1200°C에서는 사라지기 때문에 다른 하소온도에 비해서 1200°C에서는 분쇄가 아주 잘 되기 때문이다. Fig. 5(f)는 1200°C에서 하소한 분체를 더 크게 확대(5단계)하여 관찰한 것으로 에멀전법으로 만든 순수한 Al_2O_3 입자 [Fig. 5(g)]와의 차이점을 비교해 볼 때 조그만 입자들은 지르코니아 입자들일 것으로 추측된다. 이때의 비표면

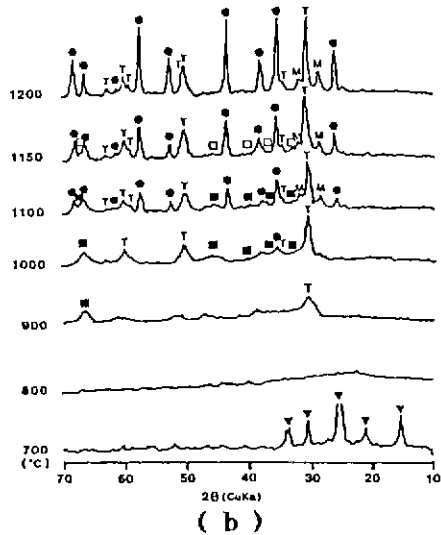
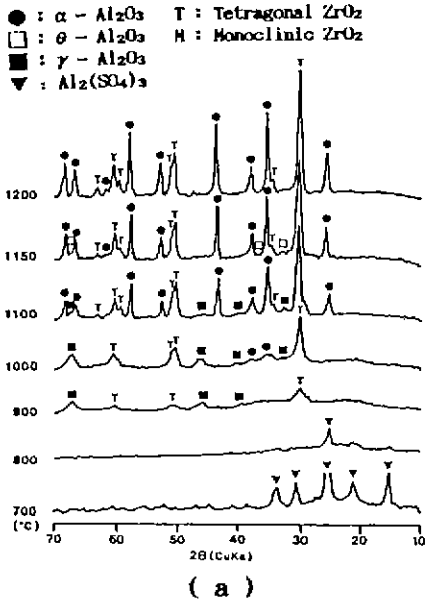


Fig. 4. XRD curves of Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ powders calcined at various temperatures: (a) before crushing and (b) after crushing.

적의 변화는 하소온도가 900, 1000, 1100, 1150, 1200°C로 바뀔에 따라서 95, 67, 55, 32, 6 m²/g으로 각각 변화되었는데 이는 앞서의 TEM 사진의 결과에서도 알 수 있듯이 다공성의 입자들이 사라지고 치밀한 입자가 생성됨을 간접적으로 입증하는 것이다.

Table 2는 하소온도에 따른 복합분체의 입자크기 및

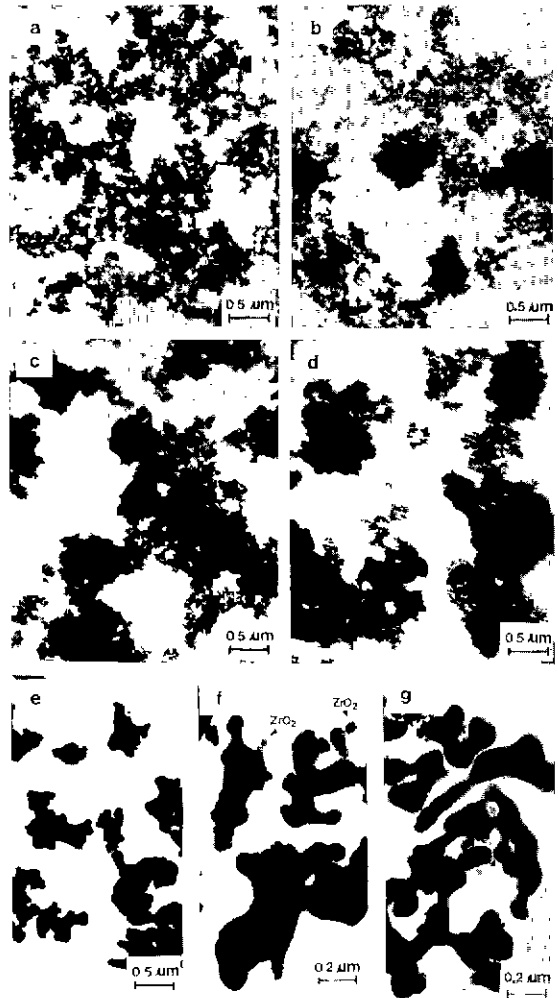


Fig. 5. TEM photographs of synthesized Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ (a~f) and Al₂O₃ (g) powders at each calcination temperatures: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, (e) 1200°C (×20000), (f) 1200°C (×50000), and (g) 1200°C (×50000).

성형밀도 분석결과를 보여주고 있는데 900°C와 1000°C 하소의 경우는 평균입자크기가 작기는 하지만 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 미세한 기공이 아주 많은 입자들이 뭉쳐있는 상태이기 때문에 성형밀도(green density)가 각각 1.52와 1.65 g/cm³ 정도로 아주 낮은 값을 보여주고 있다. 반면에 하소온도가 1150°C까지 높아짐에 따라 입도분포범위가 점차 넓어지고 성형밀도도 1100°C와 1150°C일 때 각각 1.92와 1.99 g/cm³(상대밀도=46.6%)로 높게 나타났으며 하소온도가 1200°C일 때에는 분쇄가 잘 됐기 때문에 입자크기 분포가 0.09~2.24 μm로 좁아

Table 2. Particle Size Distribution and Green Density of Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ Powders at Calcination Temperatures .

Calcination Temperature	Particle Size Range (μm)	Average Particle Size (μm)	Green Density (g/cm ³)
900℃	0.20~0.66	0.35	1.52
1000℃	0.04~3.14	0.36	1.65
1100℃	0.13~3.18	0.61	1.92
1150℃	0.03~7.39	0.43	1.99
1200℃	0.09~2.24	0.44	1.90

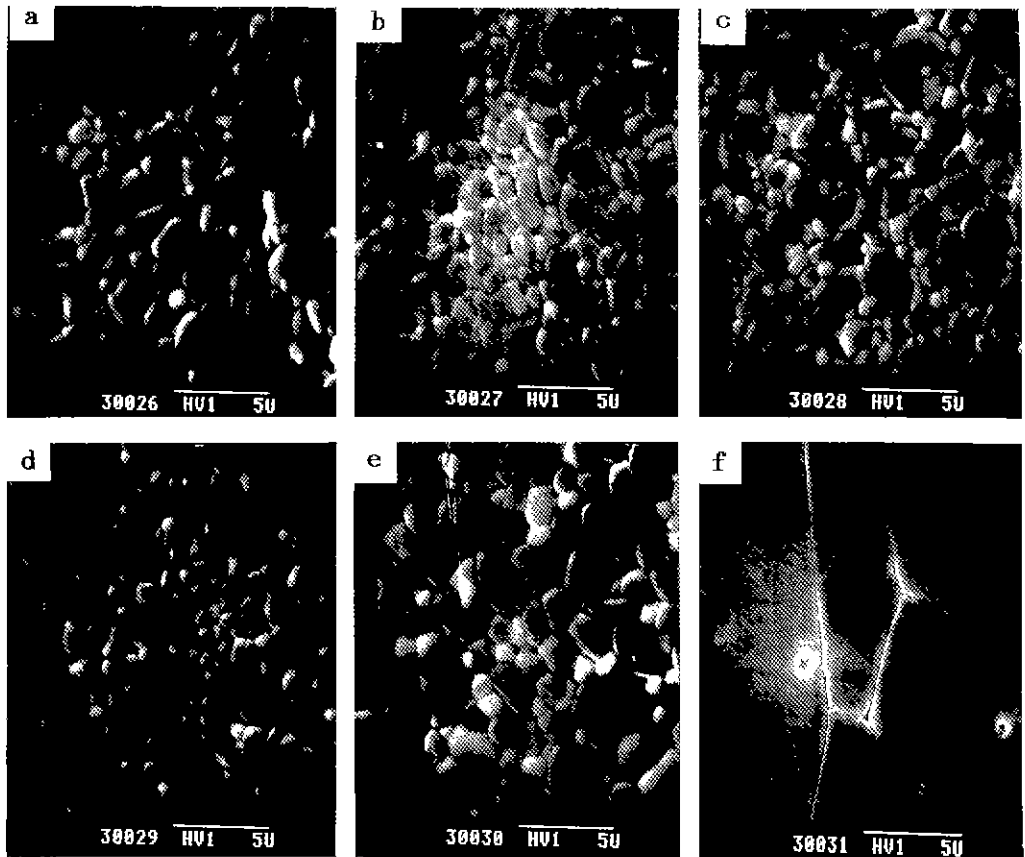


Fig. 6. SEM photographs of Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ composites (a~e) and Al₂O₃ (f) sintered at 1650℃ for 4 hrs: calcined at (a) 900℃, (b) 1000℃, (c) 1100℃, (d) 1150℃, (e) 1200℃, and (f) 1200℃ for 2 hrs.

졌는데, 본 실험에서는 성형조제를 사용하지 않았기 때문에 1200℃에서 하소한 경우에는 점성이 떨어져 다른 하소온도에 비해서는 성형이 떨어지므로 성형밀도가 1.90 g/cm³로 낮아졌다.

3.3. 복합체의 소결 및 물성

본 실험에서 제조한 복합분체의 소결성을 규명하기

위하여 각 하소온도에서 하소한 후 분쇄과정을 거쳐 성형하여 1650℃에서 4시간 동안 소결한 소결체에 대해서 상온에서의 SEM 사진(Fig. 6)을 관찰하였다. 초기 하소온도가 최종소결체의 미세구조에 미치는 영향에 대한 결과는 하소온도가 900~1150℃일 때[Fig. 6(a)-(d)]까지는 그 미세구조상에 큰 차이가 없다가 하소온도가 1200℃일 때[Fig. 6(e)]에는 다소 입자들이 성장했음을

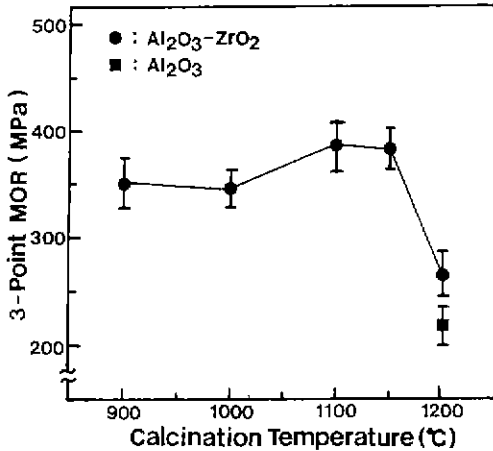


Fig. 7. Flexural strength of Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ composites and Al₂O₃ sintered at 1650°C for 4 hrs plotted against calcination temperature.

알 수 있다. 또한 Al₂O₃와 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂의 입자성장 정도를 비교해 보면 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합소결체는 ZrO₂에 의해서 Al₂O₃의 입성장이 상당히 억제되고 있는 반면에 Al₂O₃는 소결체의 경우 입자성장이 억제되지 않고 이상 입성장(abnormal grain growth)이 일어나 그 입자크기가 상당히 커져있음을 관찰할 수 있었다.

Table 3은 각 소결체의 겉보기 밀도, 상대밀도, 단사정/정방정 지르코니아의 비, 경도 및 K_{IC}값을 측정·관찰한 것으로서 ZrO₂에 대하여 mono : tetra의 비를 살펴보면 900°C에서 하소한 경우를 제외하고 하소온도가 높아짐에 따라 정방정 지르코니아의 양이 점차로 줄어들고 있는데 이는 하소온도가 높아져서 입자크기가 커짐으로 인하여 정방정→단사정으로의 전이가 일어나기 때문이다. 하소온도가 900°C 일 때는 최종소결체의 입자크기는 작지만 소결밀도가 낮고 기공이 많이 분포하고

있기 때문에 매트릭스에 의한 상전이 억제 효과가 감소하므로 복합소결체내에 존재하는 정방정 지르코니아의 양이 그렇게 많지가 않았다. 에틸렌법으로 제조한 순수한 Al₂O₃보다는 동일한 방법으로 제조한 Al₂O₃-ZrO₂ 복합소결체의 경도와 K_{IC}값이 높았는데 이미 보고된 바와 같이 ZrO₂에 의한 인성증진과 물성증진 효과 및 Al₂O₃에 대한 입성장 억제에 의한 것이라 할 수 있다. 1200°C에서 하소했을 때는 다른 하소온도와 비교해 볼 때 복합체의 K_{IC}값이 상당히 높았는데 이는 이미 존재해 있는 microcrack의 영향과 하중을 가했을 때 일어나는 m→t-ZrO₂로의 전이효과가 가장 크기 때문으로 해석할 수 있겠으나 소결체내에 존재하는 t-ZrO₂의 양이 13% 정도로 아주 낮기 때문에 주된 인성증진기구는 microcrack에 의한 것이라 하겠다. 일반적으로 microcrack이 많이 존재하는 세라믹스는 K_{IC}값은 좋지만 강도값이 떨어진다¹⁾는 사실은 Fig. 7의 꺾임강도 측정결과 1200°C에서 하소한 후 소결한 소결체의 강도값이 가장 낮은 것을 잘 입증해주고 있다.

소결체에 대한 3점 꺾임강도를 측정한 결과가 Fig. 7에 주어져 있는데 1100°C에서 하소한 후 소결했을 때 가장 높은 강도값(=390 MPa)을 나타냈는데 이는 Table 3에서도 알 수 있듯이 소결밀도값 등이 우수하기 때문으로 생각된다. 그리고 하소온도가 1200°C인 복합소결체는 강도값이 크게 떨어지고 있는데 이는 Nils clausen¹⁴⁾ 등이 입증한 것처럼 입자크기가 커지면 강도가 감소한다는 해석(Fig. 6의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 ZrO₂의 입자성장이 진행되어 그 입자 크기가 상당히 커졌다)이나 아니면 앞에서 설명했듯이 microcrack이 많이 존재하는 세라믹스는 K_{IC}값은 좋지만 강도값이 떨어진다¹⁾라는 해석을 할 수 있다. 이미 발표된 물성값¹⁵⁾(Hardness=17.3 GPa, K_{IC}=5.71 MN/m^{3/2}, X_t=50%)들과 비교해 볼 때 다소 떨어지기는 하지만 위의 물성값들은 Hot

Table 3. Physical and Mechanical Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Composites and Al₂O₃ Sintered at 1650°C for 4 hrs.

Material	Calcination Temperature (°C)	Bulk Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	ZrO ₂ Mono-/Tetra-	Open Pore (%)	Closed Pore (%)	Hardness (GPa)	K _{IC} Value (MN/m ^{3/2})
Al ₂ O ₃ -20 wt% ZrO ₂	900	4.041	95.4	72.6/27.4	3.9	0.7	14.5	4.89
	1000	4.147	97.8	64.7/35.3	1.3	0.9	14.9	5.58
	1100	4.194	99.0	69.5/30.5	0.4	0.6	15.7	4.97
	1150	4.148	98.0	77.8/22.2	1.4	0.6	14.8	5.10
	1200	4.145	98.0	86.5/13.5	1.5	0.5	11.1	7.09
Al ₂ O ₃	1200	3.869	97.2	-	0.1	2.7	13.2	4.45

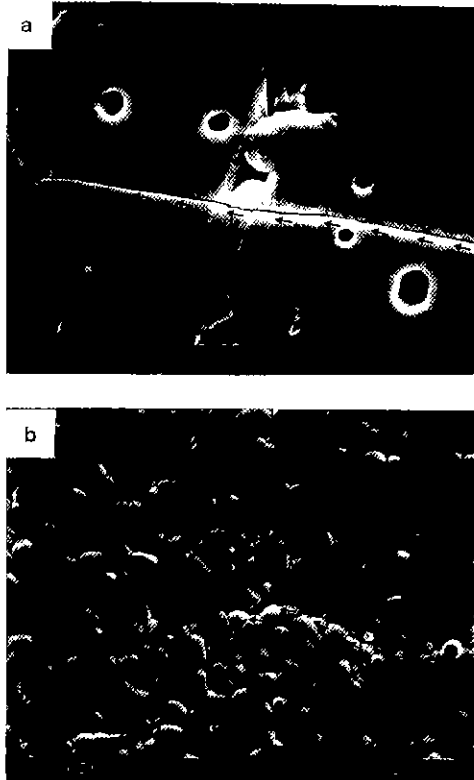


Fig. 8. SEM photographs of (a) Al_2O_3 and (b) Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 composites sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs: (a) calcined at $1200^\circ C$ for 2 hrs and (b) calcined at $1000^\circ C$ for 2 hrs.

Pressing에 의해서 얻은 값들임을 고려해 본다면 비교적 만족할만한 결과라고 할 수 있다.

Fig. 8은 Vickers hardness indenter로 K_{IC} 값을 측정한 후 균열의 진행경로를 SEM으로 관찰한 것으로 Fig. 8(a)는 Al_2O_3 에 대한 그림으로 알루미늄은 균열이 계면을 따라서 진행되기에는 거리가 너무 멀기 때문에 가까운 길인 입자의 내부를 통과하고 있는 반면에 Al_2O_3 - ZrO_2 는 입자크기가 작을 뿐만 아니라 기지물질인 알루미늄과 분산상인 지르코니아 입자간에 elastic modulus와 열팽창계수가 다르기 때문에 스트레인의 차가 발생하여 균열이 편향되므로¹⁶⁾ 계면을 따라서 균열이 진행된다고 할 수 있으며 K_{IC} 증진 기구는 t - $ZrO_2 \rightarrow m$ - ZrO_2 의 전이에 의한 것과 이미 존재하고 있는 microcrack에 의한 균열 전파에너지의 흡수 및 균열의 편향이라고 생각할 수 있다. 이들 그림에서 s는 균열의 전파가 끝나는 지점이다. Fig. 9는 $1100^\circ C$ 에서 하소한 후 $1650^\circ C$ 에서 4시간 소결한 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 소결체의 파단면 SEM 사진으로, Fig.



Fig. 9. SEM photograph showing the intergranular fracture of the Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 composite sintered at $1650^\circ C$ for 4 hrs.

8의 K_{IC} 결과를 종합해본다면 본 실험범위내에서는 입계파괴만이 일어남을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 미세구조, 밀도값, 정방정 ZrO_2 의 존재량, 기공율, 경도, K_{IC} 값 및 M.O.R.값을 전체적으로 비교했을 때 $1100^\circ C$ 에서 하소한 후 분쇄과정을 거쳐 소결한 복합체의 경우에 가장 우수한 소결특성 및 물성값을 보여주었으며 에멀전-가열석유 증발법은 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 제조에 효율적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

에멀전-가열석유 증발법을 이용한 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 복합체의 제조에 있어서 에멀전 액적의 크기는 $1 \sim 2 \mu m$ 정도였으며 1일 이내에는 에멀전층의 분리없이 아주 안정한 형태를 보여주었다. $900^\circ C$ 에서 하소한 후 분쇄한 입자가 제일 작고 좁은 입도분포를 나타내기는 했지만 다공성의 비정질상태이기 때문에 $1650^\circ C$ 에서 4시간 소결했을 때 기공이 많이 존재했으며 상대밀도값은 본 실험범위내에서는 가장 낮은 95%였다. 반면에 $1100^\circ C$ 에서 하소한 후 분쇄했을 때는 γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , t - ZrO_2 및 m - ZrO_2 가 혼재해 있는 분체였으며 최종적으로 $1650^\circ C$ 에서 4시간 동안 소결했을 때 가장 우수한 소결특성 (상대밀도=99%, 경도=15.7 GPa, $K_{IC}=4.97 MN/m^{3/2}$,

취임강도=390 MPa)을 보여주었다. 복합 소결체내에 존재하는 t-ZrO₂의 존재량의 비는 13~36% 정도였으며 소결체의 파괴메카니즘은 입계파괴였다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 연세대학교 학술연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49-51 (1976).
2. A.V. Virkar, J.L. Huang and R.A. Cutler, "Strengthening of Oxide Ceramics by Transformation-Induced Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), 164-170 (1987).
3. W.R. Cannon, "Transformation Toughened Ceramics for Structural Applications," *Treatise on Mater. Sci. and Technology*, Vol. 29, 195-228 (1989).
4. N. Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO₂-Toughened Ceramics at High Temperatures," *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 23-38 (1985).
5. J. Wang and R. Stevens, "Review: Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3421-3440 (1989).
6. M. Ruhle and N. Claussen, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO₂-Toughened Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 195-197 (1986).
7. T. Kosmac, M.V. Swain and N. Claussen, "The Role of Tetragonal and Monoclinic ZrO₂ Particles in the Fracture Toughness of Al₂O₃-ZrO₂ Composites," *Mater. Sci. and Eng.*, **71**, 57-64 (1985).
8. P. Reynen, H. Bastius and M. Fiedler, "Use of Emulsion in the Preparation of Ceramic Powders," in *Ceramic Powder*, Edited by P. Vincenzini (Elsevier, Amsterdam), pp. 499-504, 1983.
9. S.H. Hyun and J.G. Paik, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsions: II. Emulsion Hot-Kerosene Method," *J. Korean. Ceramic Society*, **25**(3), 284-292 (1988).
10. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids, II," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 793-799 (1961).
11. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**(5537), 703-704 (1975).
12. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
13. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
14. N. Claussen, J. Steeb and R.F. Barst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Ceram. Bull.*, **56**(6), 559-562 (1977).
15. F.F. Lange, "Transformation Toughening I-V," *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 225-263 (1982).
16. K.T. Faber, A.G. Evans and M.D. Drory, "A Statistical Analysis of Crack Deflection as a Toughening Mechanism in Ceramic Materials," pp. 77-91 in *Fracture Mechanics of Ceramics*, edited by R.C. Bradt et al., Vol. 6, 1974.