

지르코니아 분말의 치밀화와 소결거동: II. 소결거동

박홍채 · 김 겐 · 김영우 · 이윤복 · 오기동 · Frank L. Riley*

부산대학교 무기재료공학과

*영국 리즈대학교 요업과

(1993년 5월 8일 접수)

Compaction and Sintering Behaviour of Zirconia Powders: II. Sintering Behaviour

H. C. Park, K. Kim, Y. W. Kim, Y. B. Lee, K. D. Oh and Frank L. Riley*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

*Division of Ceramics, School of Materials, The University of Leeds

(Received May 8, 1993)

요 약

서로 다른 공정으로 처리된 지르코니아 분말의 소결거동이 검토되었다. 300 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 압분체의 1400°C, 2 h 소결후의 소결밀도는 이론치의 약 99% 이상이었으나 소결온도가 그 이상으로 상승시 비정상적인 입성장은 냉각과정 중 정방정의 단사정으로의 상변태를 유발시키고, 상변태에 따른 미세균열은 소결밀도를 감소시켰다. 건조분말의 종류에 관계없이 1600°C 까지 승온시 수축거동은 유사하였으며, 1200°C 부근에서 최대의 수축속도(0.99~1.27%/min)를 나타내었으며 최종 수축률은 19~20%이었다. 전 소결과정을 통하여 입성장과 응집입자의 재배열이 치밀화를 주도하였고, 연속적인 응집체간의 기공이 붕괴하여 고립기공이 생성되면서 불균일한 비정상적인 입성장이 일어났으며 수축률은 현저히 감소하였다.

ABSTRACT

Sintering behaviour of zirconia powders prepared by different processing treatment was discussed. About >99% densities of theoretical were obtained on sintering at 1400°C for 2 h in case of 300 MPa uniaxially cold-pressed compact. But the lower densities were obtained on sintering above this temperature due to abnormal grain growth enabling the tetragonal to monoclinic phase transformation during cooling resulted in microcracks. All kinds of different dried powders exhibited nearly the same shrinkage behaviour with end-point shrinkage between 19 and 20%, and had maximum shrinkage rate (0.99~1.27%/min) around 1200°C. During whole sintering process densification was mainly governed by grain growth and rearrangement of agglomerates. Heterogeneous abnormal grain growth and abrupt decrease in shrinkage were observed when continuous interagglomerate pore collapsed into isolated pores.

1. 서 론

소결속도를 증진시키고 고밀도의 세라믹 소결체를 얻기 위하여 흔히 미세한 분말을 출발물질로 사용한다. 이러한 미세분말은 일반적으로 응집입자를 함유하며, 이들은 압분체의 성형밀도를 저하시키고 불균일화를 유발하여 소결에 의한 치밀화를 저해한다¹⁾. 응집입자는 개개의 입자 상호간의 약한 결합력으로 인하여 비교적

쉽게 분리되어질 수 있는 입자들의 그룹인 약한 응집입자(soft agglomerate)와 강한 결합력으로 인하여 분리될 동안 입자파괴가 일어나는 입자들의 그룹인 강한 응집입자(hard agglomerate)로 분류된다²⁾.

소결속도와 입성장은 응집상태에 의존한다³⁾. 입자의 크기분포나 표면적, 성형밀도가 동일하다 할지라도 소결거동과 미세구조의 발달은 분말의 응집상태에 따라서 크게 달라진다. 따라서 고성능 세라믹스의 제조공정시

분말의 특성을 극대화하기 위해서는 소결과정의 이전 단계에서 분말의 응집화 문제를 극복하는 것이 필요하다.

분쇄는 분말의 응집을 감소시키는 일반적인 방법이고, 혼합산화물의 제조시 절대 필요한 공정이다. 고순도의 균일한 소결성 세라믹 분말을 제조하기 위하여 수산화물의 침전과 같은 화학적인 방법이 널리 이용되고 있다. 이정우 침전물을 건조, 하소시킴으로써 산화물로써 전환이 완료된다. 일반적인 공정에서는 습식분쇄에 의해서 응집체를 파쇄한 후 건조가 행하여지며, 용액-침전법에서는 침전물의 열분해전에 수세, 건조하여야만 한다. 이렇게 하여 얻어진 대부분의 분말들은 수십 nm 정도의 1차 입자들로 구성되어 있지만, 이들은 다시 수백 nm 정도의 응집체를 형성한다. 따라서 세라믹 미분말의 소결시 장점으로 기대되는 많은 부분이 실질적으로 충분히 파악되고 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 서로 다른 건조법으로 처리된 세리아를 함유한 지르코니아 분말의 분말특성이 소결거동에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

분말의 구체적인 처리방법 및 특성은 전보⁵⁾에서 자세히 언급하였으나 그 개략을 기술하면 다음과 같다. 12 mol% 세리아를 함유하는 분무건조 지르코니아 분말(이하 분말 'ZS'라 칭함)을 출발원료로 사용하였다. 탈이온 증류수를 사용하여 ball milling한 후 현탁액의 일부를 동결건조(이하 분말 'ZF'라 칭함)시키고, 나머지를 회전진공건조(이하 분말 'ZR'라 칭함)시켰다. 이들 분말은 224 Å 정도의 평균결정크기를 갖는 70% 정방정과 30% 단사정으로 구성되어 있었다. 정도의 차이는 다소 있으나 모든 분말은 응집입자를 함유하고 있었다. 응집의 정도는 분말 ZS, ZF, ZR의 순으로 나타났다. 분말 ZS, ZF, ZR의 비표면적은 각각 9.6, 10.2, 9.9 m²/g으로 비슷하였으며, tap 밀도는 각각 26, 27, 32%, 평균입자크기는 각각 13.5, 8.8, 7.0 μm이었으며 90%까지의 입경은 각각 61.8, 31.6, 38.9 μm이었다. 270 MPa까지의 연속가압시 충진능은 분말 ZF가 다소 우수하였으나 성형밀도는 분말 ZR, ZF, ZS의 순으로 나타났다.

건조분말의 수축거동은 고온소결열팽창기를 사용하여 결합체의 첨가없이 100 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후 300 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형한 5×5×15 mm 크기의 시편을 1 bar-Ar 분위기 중에서 1600°C 까지 승온속도 4°C/min으로 가열한 후 2시간 유지시킬 때까지의 연속적인 수축률과 수축속도를 조사하여 검토

하였다.

소결밀도에 미치는 성형압의 영향을 조사하기 위하여 내경 1.27 cm의 2중 연마한 원통형 금형에 약 2.5 g의 분말을 주입하여 6-300 MPa의 압력범위내에서의 일축가압 성형한 압분체를 공기중에서 승온속도 4°C/min으로 가열하여 1300°C, 2시간 유지시켰다. 또한 소결밀도에 미치는 가열온도의 영향을 조사하기 위하여 300 MPa의 압력으로 일축가압성형한 압분체를 1500°C까지의 온도 범위내에서 원하는 온도에서 2시간 유지시킨 후 노냉시켰다.

밀도는 아르키메데스 방법에 의해서 측정하였다. 상대밀도는 격자지수 측정으로부터 계산된 이론밀도 6.23 g/cm³를 기준으로 하였다. 단사정상의 부피분율 V_m은 V_m = 1.311 X_m/1 + 0.311 X_m³에 의해서 계산하였다. 여기서 V_m은 단사정상의 부피분율이고, X_m은

$$X_m = I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})}/I_{m(111)} + I_{m(1\bar{1}1)} + I_{(111)}$$

에 의해서 정의되어지는 적분강도이다. 여기서 첨자 m과 t는 각각 단사정상과 정방정상을 나타낸다. 소결체의 기공크기분포는 수은압입법으로 측정하였다. 주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과

3.1. 소결

300 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 분말 ZS, ZF, ZR 압분체(성형밀도 47~50%)의 소결에 따른 치밀화곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 실질적인 치밀화는 1000°C 이상에서 일어났으며, 온도상승과 더불어 소결밀도는 증가하여 1400°C, 2 h에서 분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 소결밀도는 각각 이론치의 약 97.3, 99.0, 99.4%로 최대 값을 나타내다가 1500°C 소결에서는 밀도가 다소 감소하였다. 분말 ZS 압분체의 다소 낮은 소결밀도는 이 분말의 상대적으로 보다 큰 평균입자크기에 따른 긴 확산거리에 기인한다. 지르코니아 세라믹스의 최종밀도에 영향을 주는 주된 인자는 소결온도로 알려져 있으며⁷⁾ 본 실험에서의 최적의 소결온도는 1400°C 부근임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 건조분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 소결밀도에 미치는 성형압의 영향을 나타낸다. 소결밀도는 가해진 성형압에 비례하여 증가하였으며, 전 압력구간에서 분말 ZR 압분체의 소결밀도가 가장 큰 반면에 분말 ZS 압

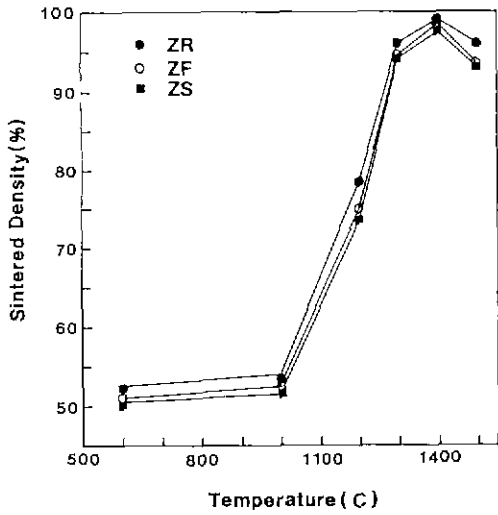


Fig. 1. Relative density of ZS, ZF and ZR compacts pressed at 300 MPa as a function of sintering temperature. Holding time is 2 h.

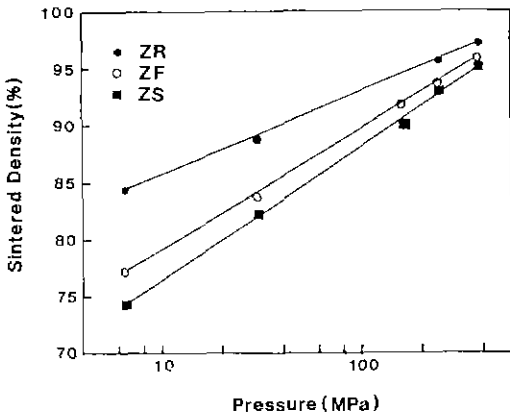


Fig. 2. Relative density of ZS, ZF and ZR compacts as a function of forming pressure at 1300°C for 2 h.

분체의 소결밀도가 가장 작았으나 그 차이는 소결온도의 증가와 더불어 감소하였다. 이러한 경향은 전조분말의 서로 다른 응집특성에 따른 성형밀도와 기공크기 분포 차이⁵⁾와 관계한다.

분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 승온에 따른 연속적인 수축거동을 Figs. 3, 4에 나타내었다. 분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 성형밀도는 이론밀도의 약 54%로 동일하였다. 소결에 따른 수축 정도에는 다소간의 차이는 있으나 거의 유사한 수축경향을 나타내었다. 전조분말의 종류에 관

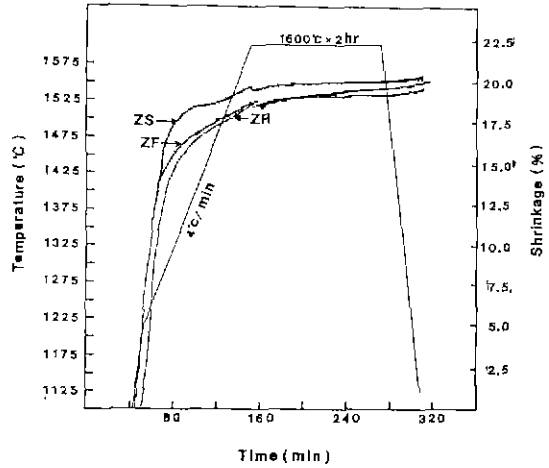


Fig. 3. Shrinkage curves vs temperature of ZS, ZF and ZR compacts.

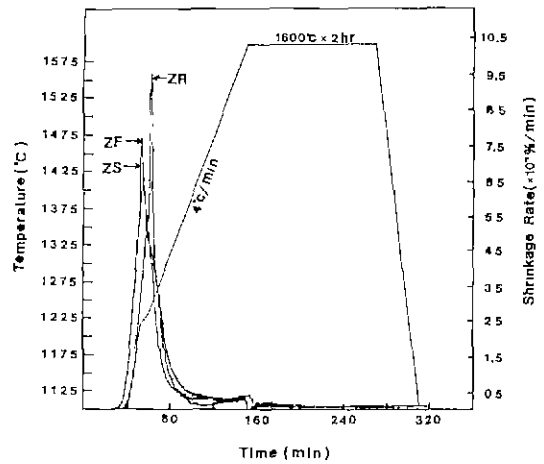


Fig. 4. Shrinkage rate curves vs temperature of ZS, ZF and ZR compacts.

계없이 1200°C 부근에서 최대의 수축속도(0.99~1.27%/min)를 가지며, 1600°C, 2h 유지시켰을 때의 최종수축률은 분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 경우 각각 20.4, 19.6, 19.9%이었다. 1280°C 부근을 전후하여 수축곡선의 기울기가 완만해지며 이러한 결과는 Fig. 1의 소결온도-밀도 측정값과 잘 일치하는 것으로서, 이 온도를 기점으로하여 소결체의 치밀화를 유발하는 주된 기구가 상이함을 알 수 있다. 분말 ZS, ZF, ZR 압분체의 상온에서의 최종 소결밀도는 78.9, 84.3, 83.5%이었다(1600°C, 2h). 1600°C 까지 승온에 따른 수축율의 계속적인 증가에도 불구

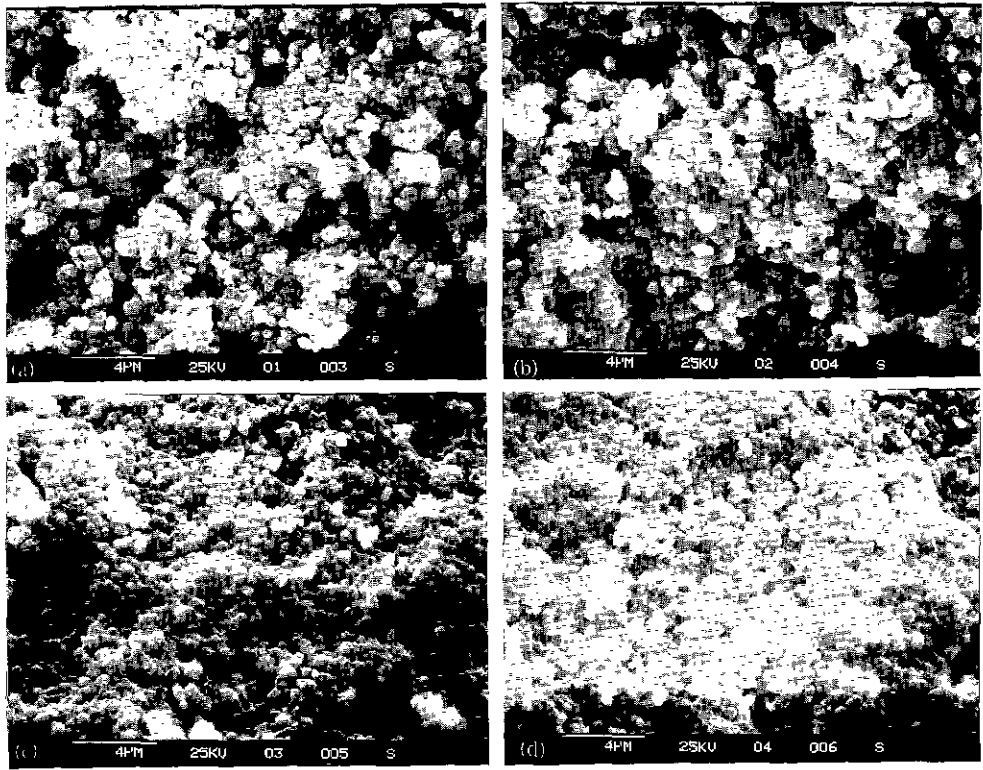


Fig. 5. Microstructure of 1300°C, 2 h sintered ZF compacts pressed at (a) 6.37, (b) 31.85, (c) 254.78 and (d) 300 MPa.
(a) 77.5%, (b) 83.5%, (c) 93.6%, (d) 94.3% of theoretical density.

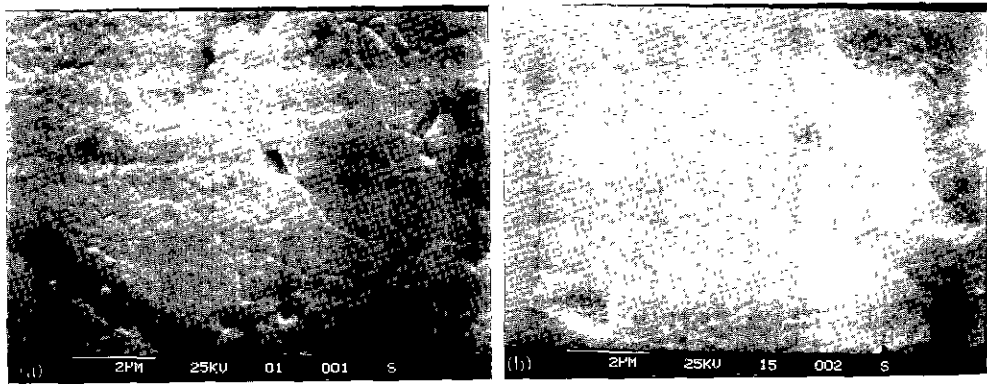


Fig. 6. Microstructure of sintered ZR compacts showing abnormal growing grains.
(a) 1400°C, 2 h, 99.3% of theoretical density; (b) 1500°C, 2 h, 92.9% of theoretical density.

하고 최종소결밀도가 이처럼 낮은 것은 어떤 임계온도 이상으로 소결시 냉각과정중 소결체의 밀도를 감소시키는 어떤 요인이 발생하는 것으로 생각된다. XRD 분석

결과 1400°C 소결체에서는 지르코니아의 단사정이 거의 동정되지 않았으나 1600°C 소결체에서는 건조분말의 종류에 따라 다소간의 차이가 있으나 약 66~80% 범위의

단사정상이 존재하였다.

3.2. 미세구조의 관찰

소결과정중 미세구조의 발달에 미치는 성형압의 영향을 조사하기 위하여 성형압을 달리한 분말 ZF 압분체를 1300°C, 2 h 소결한 후 그 소결체의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 성형압이 증가할수록 기공의 크기 및 존재 범위는 현저히 감소하였으며 약 32 MPa 이하의 압력하에서는 상호연결된 기공에 의해서 분리되어지는 보다 치밀한 응집입자들이 서로 연결되어 있음을 알 수 있다.

그러나 성형압이 "high pressure breakpoint"를 넘어선 약 254 MPa 이상에서는 압분체를 구성하고 있는 응집입자의 감소로 인하여 보다 균일한 치밀화를 나타내고 있다. 또한, 성형압이 증가할수록 응집체간의 기공(interglomerate pore)의 크기는 감소하였다.

1300°C 소결체에서는 보다 작고 균일한 크기의 입자 (Fig. 5d)를 나타내고 있으나 소결온도가 1400°C로 증가하면서 Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 이상입성장이 뚜렷하며 응집입자와 기지와의 치밀화속도의 차이로 인하여 보다 큰 기공이 잔존하였다. 이러한 입자의 조대화

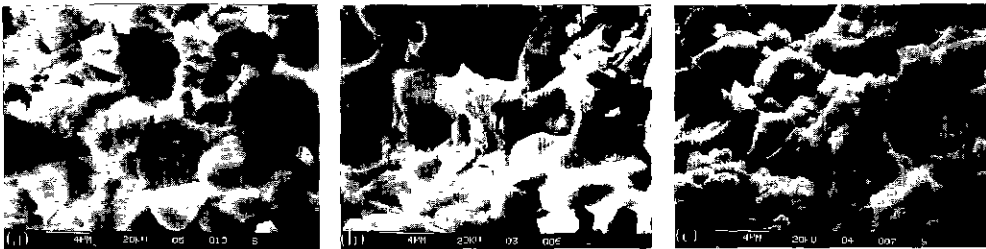


Fig. 7. Microstructure of sintered (a) ZS, (b) ZF and (c) ZR compacts pressed at 300 MPa isostatically, 1600°C, 2 h.

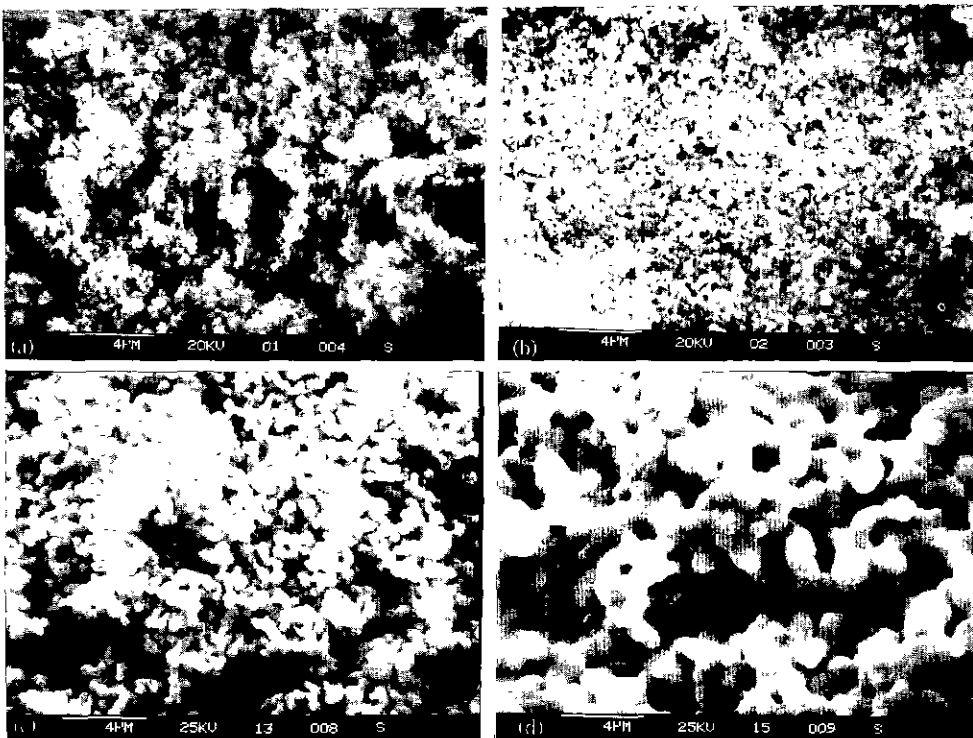


Fig. 8. Microstructural development of sintered ZS compacts without pressing.

(a) 1000°C, 2 h; (b) 1200°C, 2 h; (c) 1300°C, 2 h; (d) 1500°C, 2 h.

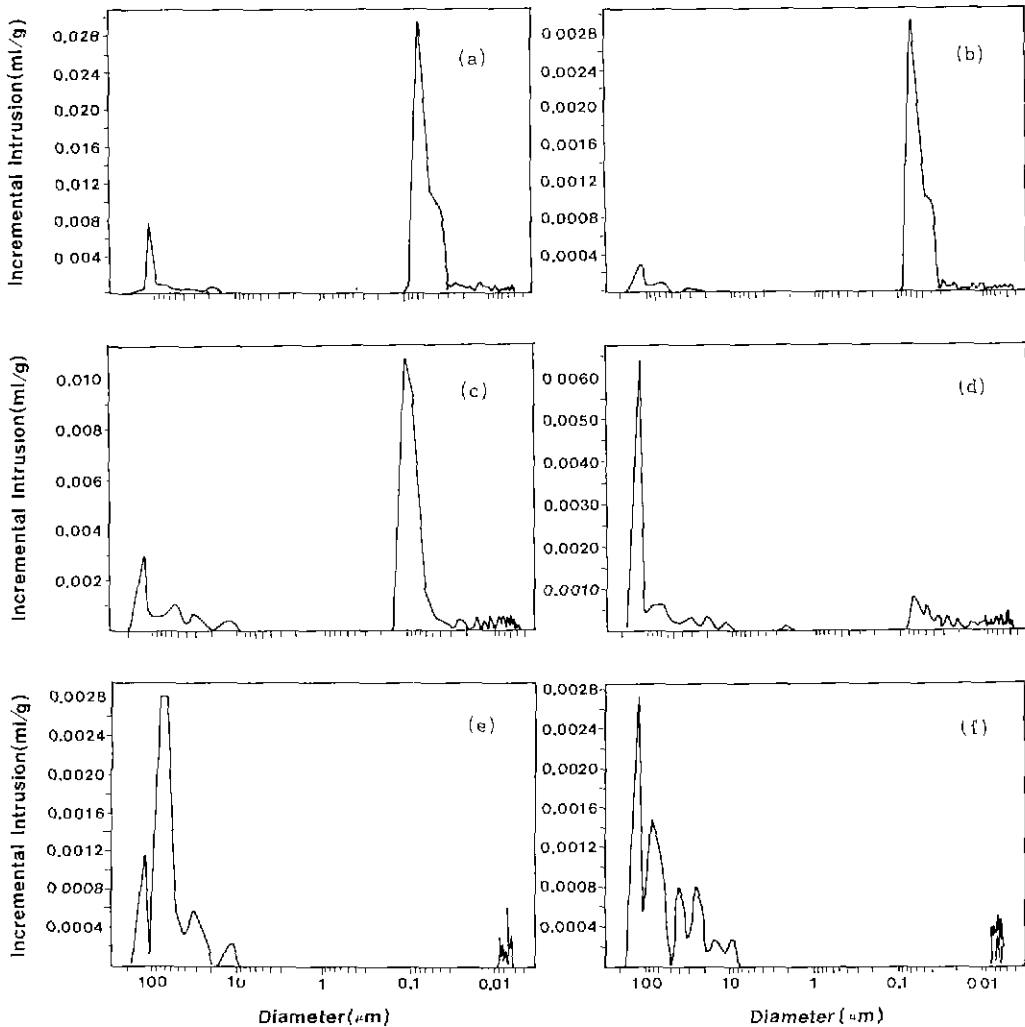


Fig. 9. Pore size distribution of sintered ZS compacts pressed at 300 MPa. (a) 600°C; (b) 100°C; (c) 1200°C; (d) 1300°C; (e) 1400°C; (f) 1500°C. 2 h.

현상은 1600°C 소결체(Fig. 7)에서 더욱 뚜렷하며 냉각 과정에서 정방정상의 단사정으로의 상변태로 인하여 유기된 입내 및 입계균열을 확인할 수 있다. 이러한 변태유기균열의 발생이 이 소결체의 밀도를 감소시키는 주된 요인으로 작용하는 것 같다.

또한 소결체의 미세구조에 미치는 전식가압 성형법과 습식무가압 성형법의 차이를 간단히 비교하기 위하여 이소프로필알콜을 분산매로 하여 만든 30 v/o 지르코니아 현탁액을 여과지에 통과시킨 후 대기중에서 진조시킴으로써 얻은 성형체를 1000~1500°C 온도범위에서 2 h 소결한 소결체의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 소

결에 의한 치밀화가 거의 일어나지 않은 1000°C 소결 온도에서는 다소 큰 응집입자간 기공이 존재하였다. 소결온도의 상승과 더불어 응집입자의 재배열로 큰 기공이 소멸하고 미세기공이 균일하게 분포(Fig. 8b)되어 있으며 응집입자의 치밀화가 뚜렷한 1300°C를 거치면서 입자들의 넥크형성이 현저하였다. 또한, 수축속도의 상이에 따른 응집체간 기공이 부분적으로 존재하였고, 비교적 낮은 압력으로 가압한 압분체(Fig. 5a)에 비하여 균일한 치밀화가 일어났으며, 또한 입자의 형상도 다소간 차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 차이는 1500°C 소결체에서 더욱 뚜렷하게 나타난다. 즉, 300 MPa로 가압한 경우(Fig.

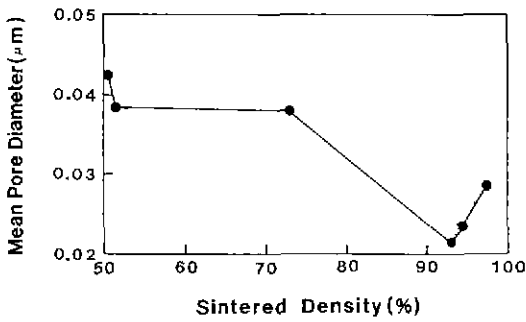


Fig. 10. Mean pore size change during densification of ZS compact pressed at 300 MPa.

6b) 기공을 거의 함유하고 있지 않고 입성장이 불균일한 반면에 무가압인 경우에는 주로 3~5개의 입자에 의한 고립기공을 함유한 상대적으로 훨씬 균일하고 작은 크기의 다각형입자로 구성되어 있다.

치밀화 과정에서 발생하는 기공의 변화과정을 알아보기 위하여 300 MPa로 일축가압성형한 전조분말 ZS 압분체를 600~1500°C 온도범위에서 2 h 소결한 후 기공크기분포 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 소결에 의한 치밀화가 거의 일어나지 않는 1000°C 이하에서는 압분체의 기공크기분포와 유사한 0.03~0.1 μm 범위의 응집체내 기공(intraagglomerate pore)과 100 μm 부근의 응집체간 기공의 bimodal 기공크기분포를 나타내고 있다. 1000°C 소결에서는 600°C에 비하여 100~200 μm 크기 범위의 기공의 전부피(total volume)가 다소 감소하는 것으로 나타났으나 이것은 응집체간의 소결에 의한 것으로는 보기 힘들며 압분체의 서로 다른 미세구조에 원인이 있는 것 같다. 1200°C 소결에서는 응집체 내부에서의 치밀화로 인하여 0.1 μm 부근의 미세기공의 전부피가 현저히 감소하였으며 기공크기분포도 multimodal 양상을 나타내고 있다. 소결온도가 1300°C 이상으로 상승함에 따라 응집체 내부에서의 치밀화가 본격적으로 일어남으로 인하여 기공크기분포에 다소 큰 변화가 발생한다. 1300°C 소결체에서는 100~200 μm 정도의 크기를 갖는 기공의 전부피가 그 이하의 온도에서 보다 현저히 증가하다가 온도의 상승과 더불어 다시 감소하는 반면에 40~100 μm 기공의 전부피는 상당량 증가한다. 또한 이 온도에서 10~40 μm 크기를 갖는 기공이 일부 소멸하였다. 1400°C 이상의 소결에서는 0.1 μm 부근의 크기를 기공이 완전히 소멸하였다. 1500°C 소결체의 기공크기분포는 다소 복잡한 양상을 하고 있음을 알 수 있다. 1400°C 소결체에 비하여 10 μm 이상의 기공크기가 보다 다양해졌으며, 70

μm 부근의 크기를 갖는 기공의 전부피는 감소한 반면에 오히려 보다 큰 기공인 100~200 μm 범위의 기공 및 20~50 μm 범위의 기공의 전부피는 증가하였다. 이 소결온도에서의 기공크기 및 전부피의 이러한 변화의 일부는 냉각과정중 발생한 것으로 생각되며, 이러한 현상이 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 소결밀도의 감소를 유발한다 하겠다.

소결밀도에 대한 평균기공크기변화를 Fig. 10에 나타내었다. 소결밀도가 이론치의 약 50%에서 92.8%로 증가함에 따라 평균기공크기는 0.043 μm에서 0.021 μm으로 감소하였으며 소결의 탈기단계에서는 치밀화가 증가함에 따라 평균기공크기가 다소 증가함을 알 수 있으나 이러한 변화는 냉각에 따른 지르코니아 소결체의 미세구조변화 특성상 소결에 따른 치밀화 과정에서 발생한 것으로만 단적으로 단정할 수는 없을 것 같다.

4. 고 찰

지르코니아 세라믹스에서 과도한 소결온도^{7)나} 소결시간^{8, 10)}으로 인한 밀도의 감소는 냉각과정 중의 정방정상(t)이 단사정(m)으로 상변태시 발생하는 미세균열의 생성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 즉, 입체크기 이상의 입자는 냉각과정 중에 t→m 변태를 하고 이에 따라 균열을 유발한다. 따라서 변태시 단위정의 부피팽창과 개기공의 생성으로 밀도의 감소가 기대되어진다. 이러한 관점에서 보면, 본 실험에서는 1600°C 까지 승온가열시 지속적인 수축(Fig. 3a)에도 불구하고 냉각후의 소결밀도는 1400°C 소결체에 비하여 1500°C의 경우가 평균 4.57%, 1600°C의 경우 평균 14.2% 감소하는데 이것은 1500°C 이상의 소결체에서 관찰되어지는 입자크기의 증가가 상온에서 측정된 밀도감소의 주된 요인으로 작용한다 하겠다. 이와 결부된 기공크기와 누적기공부피의 증가(Fig. 9)는 t→m 변태시 생성된 미세균열에 의해서 설명되어질 수 있다.

응집입자를 함유한 압분체의 소결은 뚜렷한 불연속성이 존재하는 것은 아니지만 응집체내의 소결과 응집체간의 소결로 나누어 생각할 수 있다. 소결이 일어날 동안 보다 작은 크기의 응집체내 기공은 보다 짧은 확산거리 때문에 보다 빨리 수축하여 소멸하며, 보다 큰 응집체간 기공은 수축속도가 느리며 소결체내에 잔존하게 된다(Figs. 3, 4, 9). 따라서 성형밀도가 낮을수록 다량의 응집체간의 기공을 함유하게 되고, 동일한 소결온도에서 소결체의 평균기공크기는 증가한다(Fig. 5).

기공이 상호연결된 상태로 존재하는 영역(Fig. 5)에서

는 입성장이 느린 반면에 연속적인 기공이 붕괴하여 고립기공을 형성하면서부터 입성장이 비정상적인 상태로 급격히 성장(Figs. 6, 7)한 조대입자가 현저히 작은 입자들의 집단에 의해서 둘러싸여지게 되며, 또한 소결속도는 입자크기의 지수로서 변화¹¹⁾하기 때문에 이러한 급격한 입성장은 소결속도를 현저히 감소(Fig. 3)시킨다. 소결에 따른 응집체내 기공의 소멸온도인 1400°C 이하에서는 정상적인 입성장이 일어나며, 이 경우 기공의 성장(Fig. 9 c)과 입성장(Fig. 5)이 동시에 일어난다.

300 MPa로 가압한 압분체의 경우 소결에 따른 입성장 전이온도가 1400°C 정도인 반면에 무가압한 성형체의 경우는 분말입자들의 균일한 충전과 다량의 응집체간의 기공으로 인하여 1500°C 까지 느린 속도로 보다 균일한 입성장을 하고 있다.

응집입자를 함유하는 압분체의 소결에서 입성장과 응집입자의 재배열이 치밀화를 주도하는 두 과정임이 확인되었다. 입성장의 역할은 기공의 배위수를 감소시키며 재배열의 역할을 두가지 측면으로 생각해 볼 수 있다⁴⁾. 평균보다 많은 수의 접촉점을 갖는 상호연결된 응집입자들은 기지보다 빨리 수축하여 공공을 만든다. 이러한 재배열은 치밀화에 유해하다. 반면에 소결의 후기단계에서 이러한 공공의 크기를 감소시키기 위한 새로운 입자간 접촉점이 나타나는데 이러한 재배열은 치밀화에 유익하다 하겠다.

5. 결 론

서로 다른 건조법으로 처리된 세리아 함유 지르코니아 분말의 소결거동이 검토되었다.

(1) 분무건조, 동결건조, 회전진공건조분말 압분체(300 MPa)의 1400°C, 2 h 소결후의 밀도는 각각 이론밀도의 약 97.3, 99.0, 99.4%이었으며 소결온도가 그 이상으로 상승시 냉각과정 중에 일어나는 정방정의 단사정으로의 상변태로 인하여 소결밀도는 감소하였다.

(2) 소결밀도는 가해진 성형압에 비례하여 증가하였으며, 전 압력구간(16~300 MPa)에서 회전진공건조분말 압분체의 소결밀도가 가장 큰 반면에 분무건조분말 압분체의 소결밀도가 제일 작았으나 그 차이는 소결온도의 증가와 더불어 감소하였다.

(3) 건조분말의 종류에 관계없이 1600°C 까지 승온수축거동은 유사하였으며, 1200°C 부근에서 최대의 수축속도(0.99~1.27%/min)를 나타내었으며 최종 수축율은 19~20%이었다.

(4) 1000°C 이하의 소결온도에서는 0.03~0.1 μm 범위의 응집체내의 미세기공과 100 μm 부근의 응집체간의

기공의 bimodal 기공크기분포를 나타내었으며, 소결온도의 상승과 더불어 응집체내의 치밀화에 따른 40~200 μm 범위내에서 다소 복잡한 양상의 기공의 소멸과 성장이 일어났다.

(5) 고립기공의 생성과 더불어 불균일한 비정상적인 입성장이 일어났으며 수축률은 현저히 감소하였고, 1400°C 이상의 소결온도에서는 가압성형한 압분체는 불균일한 입성장을 하는 반면 무가압성형체는 상대적으로 균일하고 느린 입성장을 하였다.

(6) 전 소결과정에서 일어나는 치밀화는 입성장과 응집입자의 재배열에 의해서 주도되었다.

REFERENCES

- Lang, F.E., "Processing Related Fracture Ornges: I. Observation in Sintering and Isostatically Hot-pressed Al₂O₃/ZrO₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 396-398 (1983).
- W.H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effect on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 19-22 (1981).
- E.P. Stover, "A Critical Survey of Characterization of Particulate Ceramic Raw Materials," Tech. Rept. AFML-TH-65-79, pp. 65. May 1967.
- F.F. Lang, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 489-495 (1984).
- H.C. Park and F.L. Riley, "Compaction and Sintering Behaviour of Zirconia Powders: I Compaction Response," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(6), 489-495 (1992).
- H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), C-119-121 (1984).
- Y.L. Chen and R.J. Brook, "Microstructure and Mechanical Properties of TZP Prepared from Electro-refined Powders," *Br Ceram. Trans. J.*, **88**, 7-12 (1989).
- J.G. Duh and M.Y. Lee, "Fabrication and Sinterability in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4467-4474 (1989).
- T. Sato and M. Shumada, "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1382-1384 (1985).
- A. Smith and J.F. Barmard, "Sinterability of Tetragonal ZrO₂ Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(7), 1144-1148 (1987).
- C.F. Cameron and R. Raj, "Grain-Growth Transition during Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1031-1035 (1988).