

Al₂O₃/ZrO₂-Spinel계 복합체의 미세구조 및 물성제어:

II. 용액침투법에 의한 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합소결체

현상훈 · 송원선

연세대학교 세라믹공학과

(1993년 7월 10일 접수)

Control of Microstructures and Properties of Composites of the Al₂O₃/ZrO₂-Spinel System:

II. Al₂O₃/ZrO₂-Spinel Composites Prepared by the Solution Infiltration Method

Sang-Hoon Hyun and Won-Seon Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received July 10, 1993)

요 약

에멀전 가열석유 증발법으로 합성한 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합분체의 예비소결 성형체에 황산마그네슘 용액을 침투시킨 후 건조-분해-소결과정을 거쳐 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합체를 제조하였다. 성형체의 예비소결온도와 침투시간 등을 조절함으로써 개질 복합체의 미세구조와 조성을 제어할 수 있었다. 용액 침투시간이 6시간 정도일 때는 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합소결체의 내부에서보다 표면에 다량의 spinel상이 생성되는 반면에 2일 정도 침투시에는 균일한 분포의 spinel상을 얻을 수 있었다. 6시간 침투시킨 복합소결체의 상대밀도값은 98.6%이고 파괴인성값은 7.2 MN/m^{3/2} 이었다.

ABSTRACT

Al₂O₃/ZrO₂-Spinel composites were prepared by infiltrating magnesium sulfate solution into the porous preform made from Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ composite powders derived through an emulsion route. The microstructure and composition of the modified composites could be controlled by manipulating the presintering temperature of the preform, infiltration time, and so on. It was found that spinel phases were concentrated near the surface than in the interior of the Al₂O₃/ZrO₂-Spinel composites infiltrated for 6 hrs, while spinel phases were uniformly distributed in the composites infiltrated for 2 days. The relative density and fracture toughness of the composite infiltrated for 6 hrs were 98.6% and 7.2 MN/m^{3/2}, respectively.

1. 서 론

세라믹재료의 유용성여부는 그 표면의 상태에 아주 민감하다. 예를 들면 구조세라믹스에 있어서 표면은 접촉면의 손상(contact damage)이나 고온의 열적응력을 받기 쉽기 때문에 세라믹스를 실제 산업체에 이용하기 위해서는 그 표면의 성질을 조절하는 것이 상당히 중요하다. 표면을 개질하는 방법에는 여러가지가 있지만 그 표면에 대해서 원하는 깊이까지 개질시키기는 아주 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 소결전의 공

정에 참여하여 개질된 표면의 깊이와 조성을 조절할 수 있는 새로운 침투법이 80년대말부터 활발히 연구되어 왔다¹⁻³. 이 방법은 다공성의 성형체에다가 액체나 졸 및 용융금속⁴을 침투시킨 후 시스템에 따라 적당한 온도에서 분해 및 소결시키는 것인데, 이러한 방법을 이용하면 성형체 전체 또는 표면부분만 침투시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 특정 계에서는 이러한 표면개질 방법을 이용하여 표면에 압축응력을 유발시킬 수가 있는데 이를 위해서는 표면과 내부층(bulk)의 열팽창계수를 잘 고려해야만 한다. 다시 말해서 내부층의

열팽창계수보다 개선된 층의 열팽창 계수를 더 낮게 함으로써 표면에 압축응력을 만들어 재료의 물성을 향상시키는데 사용할 수 있으며 계에 따라서는 인성이나 경도를 증가시킬 수가 있게 된다. 그러나 본 연구에서는 매트릭스인 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 보다 열팽창계수가 큰 spinel상이 생성되기 때문에 표면에 인장응력이 생성될 것으로 생각되며 침투법에 의해서 첨가된 MgO 의 양이 소량일 때는 매트릭스내의 정방정 지르코니아의 안정성을 증가시킬 수 있을 것이다. 또한 첨가된 MgO 의 양이 많을 때는 지르코니아보다도 elastic modulus가 높은 spinel (MgAl_2O_4)이 형성되기 때문에 정방정 지르코니아를 안정화시킬 수가 있어서 알루미늄에서처럼 지르코니아를 spinel에 첨가함으로써 파괴인성값을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.

이와같이 표면부분만을 개선시켜 전체적인 물성을 향상시키려는 연구는 여러가지가 발표되었는데 초기의 실험은 Cr_2O_3 를 사용하여 알루미늄 세라믹스의 표면만을 부분 개선시킴으로써 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 세라믹스를 제조하는 것⁷⁾이었으며 최근의 연구에서는 Y-TZP에다가 Al_2O_3 줄을 침투시켜 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합소결체를 제조하였는데¹⁻³⁾ 경도와 인성이 증가되었다. 경도가 증가된 이유는 Al_2O_3 가 매트릭스인 ZrO_2 보다 경도가 더 크기 때문이며 Al_2O_3 의 열팽창계수가 ZrO_2 보다 더 작기 때문에 표면에 압축응력이 생성되어 인성이 증가된 것으로 보고되었다. 그러나 Y-TZP에 침투시킬 수 있는 알루미늄의 양은 단지 5.5 vol% 정도로 적었으며 침투시킨 후에 표면에 흠(flaw)이 존재했다. 결과적으로 침투량을 증가시키기 위해서는 강열감량이 적은 침투제를 선택하거나 성형체와 반응하여 새로운 2차상을 생성시킬 수 있는 계를 선택할 필요가 있었다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 계에 대한 연구가 Marple 등^{4,6)}에 의해 이루어졌는데 이는 알루미늄 성형체에다가 SiO_2 줄을 침투시켜 최종적으로 표면에 mullite를 생성시키는 실험이었다. 침투되는 2차상의 양을 최대로하기 위해서는 성형체가 되도록이면 큰 기공률을 갖고 있어야 하는 것이 바람직하지만 이러한 경우 균열이 생성되기 때문에 최종적으로 이론밀도의 69%인 밀도를 갖는 성형체를 사용하였다. 또한 줄을 침투시키기 전에 성형체에 적당한 강도를 부여하기 위해서 1200°C에서 예비소결한 Al_2O_3 성형체(preform)를 사용하였으며 침투 실험 후에 1600~1700°C에서 소결한 소결체의 밀도는 98% 이상이었으며 침투법으로 생성된 mullite 입자는 알루미늄의 입자성장을 상당히 억제시키는 것으로 보고된 바 있다.

복합체의 물성은 매트릭스와 분산된 2차상들의 종류와

함량 그리고 미세구조, 형상 및 입자크기 등을 제어할 수 있는 복합화 공정에 의하여 좌우되기 때문에 새로운 복합체를 개발하기 위해서는 복합체의 종류와 복합화 공정에 대한 연구가 동시에 이루어져야만 한다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄이나 spinel의 물성을 상호 보완할 수 있는 복합체의 개발을 위한 연구로서 최근 연구개발단계에 있는 액상침투(liquid infiltration)법을 이용하여 Mg 성분을 다공성 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합체내에 침투시켜 소결하였을 때 침투조건에 따른 Spinel 생성정도, 분산 ZrO_2 의 구조, 소결성, 복합체의 미세구조 변화 및 물성증진 효과를 규명하여 새로운 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Spinel}$ 계 복합체를 개발함과 동시에 복합화를 위한 액상침투법의 효율성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 침투용 성형체의 제조

이미 본 실험실에서 연구된 황산알루미늄(aluminium sulfate)과 옥시염화지르코늄(zirconium oxychloride)을 출발물질로 사용하여 예비결 가열석유 증발법⁸⁾으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20 wt% ZrO}_2$ 복합분말(평균입자크기: 1.84 μm , 표준편차: 2.15 μm)을 이용하여 성형체를 제조하였으며, 이때 분말제조 조건 중 염용액의 농도와 Span 80의 농도는 각각 20 wt%와 2 vol%로 하였다. 성형체를 제조할 때에 일축가압성형압은 12 MPa이었으며 밀도를 더욱 증진시키고 일축가압시에 생길 수 있는 밀도구배를 최소화하기 위해서 207 MPa로 등방가압성형(cold isostatic pressing)하였다. 이 성형체들은 4°C/m의 승온속도로 일정한 온도(700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C)까지 올린 후 2시간 동안 유지시키고 나서 로냉하였다. 예비소결한 성형체(시편크기는 지름이 10 mm이고 두께가 3 mm)의 밀도는 기하학적 밀도(geometric density)를 측정하였으며 기공분포도는 Mercury Porosimetry(Autopore II 9220 V1.05)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 침투 및 열분해

침투법에 의해서 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Spinel}$ 복합체를 만드는 방법을 Fig. 1에 도시하였다. 예비소결한 다공질의 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 성형체를 마그네슘 공급원이 들어있는 용액에 일정시간 동안 담가 침투실험(Fig. 1(a))을 한 후 분해-스피넬형성(Fig. 1(b))-소결과정(Fig. 1(c))을 거쳐 최종적으로 침투조건에 따라 시편 내부와 표면의 조성이 다른 복합체를 제조할 수가 있게 된다.

침투제를 선택할 때는 여러가지 인자들을 고려해야

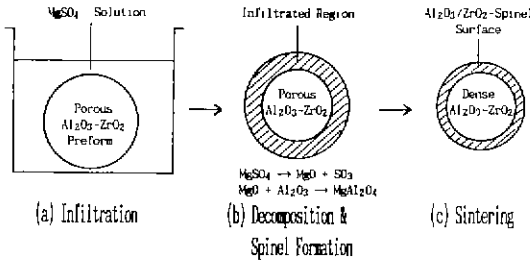


Fig. 1. Schematic of the partial infiltration process.

하는데^{1,6,9,10}), 최종적으로 생성되는 spinel의 양을 최대로 하기 위해서는 침투체의 밀도와 MgO 함량을 동시에 높여야 한다. 또한 침투시키는 동안 성형체와 반응이 일어나서는 안되며 최종적으로 치밀화가 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 분해가 일어나야 한다. 이와같은 여러가지 조건을 만족시키기 위해서 본 실험에서는 황산마그네슘(MgSO₄·7H₂O)용액을 침투제로 사용하였다.

또한, 침투량을 변화시키는 인자에는 침투용 성형체(preform)내의 기공율, 침투체의 종류와 침투용액의 농도, 침투횟수, 그리고 침투시간 등이 있는데, 예비소결 온도를 변화시켜 침투용 성형체의 기공율을 조절하는 것에 관한 연구는 이미 Hyun 등¹¹에 의하여 이루어졌으며, 실험의 편의상 본 연구에서는 침투용액의 농도를 고정하고 침투시간을 변화시키는 실험을 행하였으며 침투횟수를 변화시키는 실험은 차후에 이루어질 것이다. 침투실험은 상온에서 행하였으며 2.1절에서 제조한 다공성의 Al₂O₃-ZrO₂ 성형체를 무수염(unhydrated salt)의 농도가 25 wt%인 황산마그네슘용액에 완전히 담근 후 적당한 시간동안 유지시켜 침투량과 침투깊이를 조절하였다. 침투실험이 끝난 시편은 표면을 종류수로 조심스럽게 닦고 상온에서 하루동안 건조시킨 후 온도에 따른 상변화와 분해온도 schedule을 결정하기 위해서 10°C/min의 승온속도로 DTA와 TG(CN 8078 B2, Rigaku) 분석을 하였으며 동시에 800°C에서 1200°C까지 50~200°C 간격으로 2시간 열처리한 후 상온에서의 X-ray 분석을 통하여 온도에 따른 결정상을 분석하였다. 침투시편내의 황산마그네슘을 분해시킬때의 승온 schedule은 상온에서 400°C까지는 2°C/min, 400°C에서 900°C까지는 4°C/min, 그리고 900°C에서 1100°C까지는 1°C/min로 온도를 올린 후 1100°C에서 1시간 유지한 후 로딩하였다. 침투시간에 따른 침투깊이를 알아내기 위해서 침투-분해시킨 시편의 표면을 800 grit의 SiC 연마지로 원하는 깊이만큼 연마한 후 X-ray 회절분석을 하여 spinel 100 peak/Al₂O₃ 100 peak의 intensity비를 비교함으로써 존재하는 Al₂O₃에

대한 spinel의 상대적인 양을 간접적으로 확인하였다.

2.3. 소결 및 물성측정

전조-분해과정을 거친 시편의 소결은 super kanthal로프를 이용하여 1650°C에서 4시간(승온속도 4°C/min) 동안 공기분위기에서 행하였다. 상온에서 소결체내에 존재하는 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아 비는 X-선 회절분석에서 얻은 각 상에 대한 피크강도를 이용하는 Garvie 등의 Polymorph¹²에 의하여 구하였다. 소결체의 밀도측정은 Archimedes법에 의하여 구하였으며 이론밀도는 침투시키기 전과 소결 후의 무게차이를 측정·계산하여 구했는데 침투된 MgO는 Al₂O₃와 완전히 반응하여 전량 spinel을 생성하였다는 가정하에 계산하였다. 이러한 가정은 X-ray 측정결과 MgO는 존재하지 않고 Al₂O₃와 spinel 및 ZrO₂만이 존재했기 때문이다. 이론밀도 계산시에 사용한 Al₂O₃, spinel, t-ZrO₂, m-ZrO₂의 이론밀도는 각각 3.98, 3.58, 6.10, 5.60 g/cm³이었다. 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. 소결시편의 파괴인성은 본 논문의 전편⁹에서와 동일한 방법으로 측정하였다.

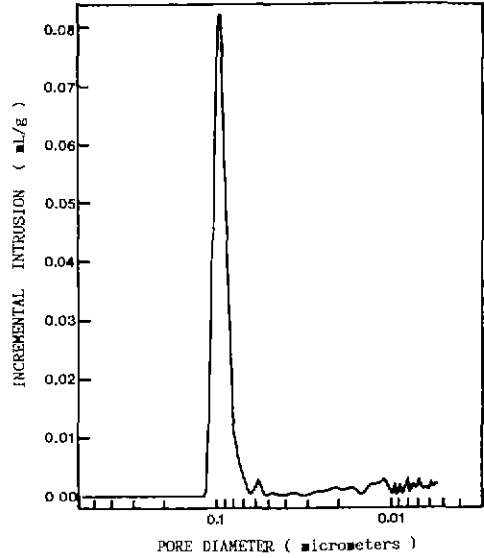
3. 결과 및 고찰

3.1. 침투용 성형체의 특성

본 논문의 2.2절에서도 언급했듯이 생성되는 2차상의 양을 가급적 많게 하기 위해서는 성형체의 기공율이 크면 클수록 좋을 것이다. 그러나 부분소결하지 않은 성형체 및 900°C 이하의 온도에서 부분 소결한 성형체는 침투용액을 침투시키거나 전조 또는 분해시킬때 표면에 균열이 생성되어 침투실험용 시편으로 적당하지 않았다. 또한 1000°C와 1100°C에서 부분소결한 시편은 bimodal한 기공분포를 갖고 있었기 때문에 비교적 균일한 침투실험을 위해서는 적합하지 않았다. Fig.2는 침투시키기에 비교적 적합한 1200°C에서 2시간 동안 부분소결한 침투용 성형체(Al₂O₃-20wt% ZrO₂)의 표면 SEM 사진(a)과 기공분포도(b)를 나타내고 있다. 침투과정중에 균열이 발생되지 않게 하기 위해서는 입자간에 충분히 결합이 형성되어야 한다는 Asami 등¹³의 보고를 참고로 할 때 표면 SEM 사진을 살펴보면 약간의 소결이 진행되어 입자와 입자간에 neck이 형성되어 침투-전조-분해과정을 견디기에 충분한 강도를 갖고 있음을 확인할 수



(a)



(b)

Fig. 2. SEM (a) and proe size distribution (b) of the presintered preform (Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2) heat-treated at $1200^\circ C$ for 2 hrs.

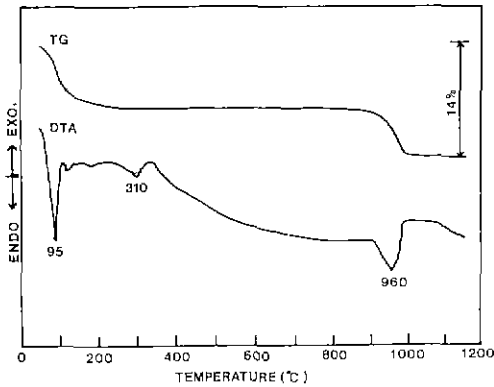


Fig. 3. DTA and TG curves of the Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 preform infiltrated with magnesium sulfate solution.

있었다. Fig. 2(b)의 기공분포도를 보면 unimodal한 분포를 하고 있으며 그 평균 기공크기는 $0.095 \mu m$ 정도로 균일한 기공분포를 하고 있어서 침투용 성형체로 적합한 것으로 생각되며 이때의 상대밀도는 이론밀도의 52% 정도였다. 침투용 성형체에 존재하는 상들을 X-ray로 확인한 결과 $\alpha-Al_2O_3$ 와 $t-ZrO_2$ 만이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 열분해 및 침투량

부분소결한 다공성 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 성형체에 황

산마그네슘 용액을 침투-건조시킨 시편에 대해서 열처리 온도에 따른 상변화와 분해 schedule을 결정하기 위한 열분석 결과가 Fig. 3에 주어져 있다. 열분석 결과를 분석해 보면 $95^\circ C$ 에서 구조수, $310^\circ C$ 에서 결정수, 그리고 $960^\circ C$ 부근에서 황산마그네슘($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)의 분해가 일어나고 있음을 알 수 있으며 분해가 완료되는 온도인 $1000^\circ C$ 이후에서의 무게감량은 약 14% 정도였다. 예비소결한 Al_2O_3 - ZrO_2 성형체에 발생할 수 있는 균열의 정도를 최소화하기 위해서는 분해와 더불어 spinel상이 생성되는 온도인 $900^\circ C \sim 1000^\circ C$ 사이에서 온도를 천천히 올려야 할 필요가 있음을 알았다. Fig. 4는 각 온도에서 2시간동안 열처리한 후 표면을 X-ray 회절분석한 결과인데, $950^\circ C$ 에서 spinel상이 생성되고 있는 것을 잘 보여주고 있다. Fig. 3의 열분석 결과와 Fig. 4의 X-ray 결과를 종합해 보면 황산마그네슘의 분해로 인하여 MgO 가 생성되며 MgO 가 생성되자마자 매트릭스인 Al_2O_3 와 반응하여 spinel상($MgAl_2O_4$)이 생성되는 것이라고 생각할 수 있다.

침투제를 침투시킨 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 를 분해시키기 위해서는 분해시킬 때의 온도 및 승온 schedule을 잘 고려해야만 한다⁶⁾. 첫번째 사항으로서 침투제의 분해 온도는 치밀화가 시작되는 온도보다 낮은 온도에서 시작되어야 하는데 본 연구에서 사용되는 다공성 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 의 치밀화 온도는 $1200^\circ C$ 이상이므로 열분석 결과(Fig. 3)와 X-ray 분석결과(Fig. 4)에서 알 수 있듯이

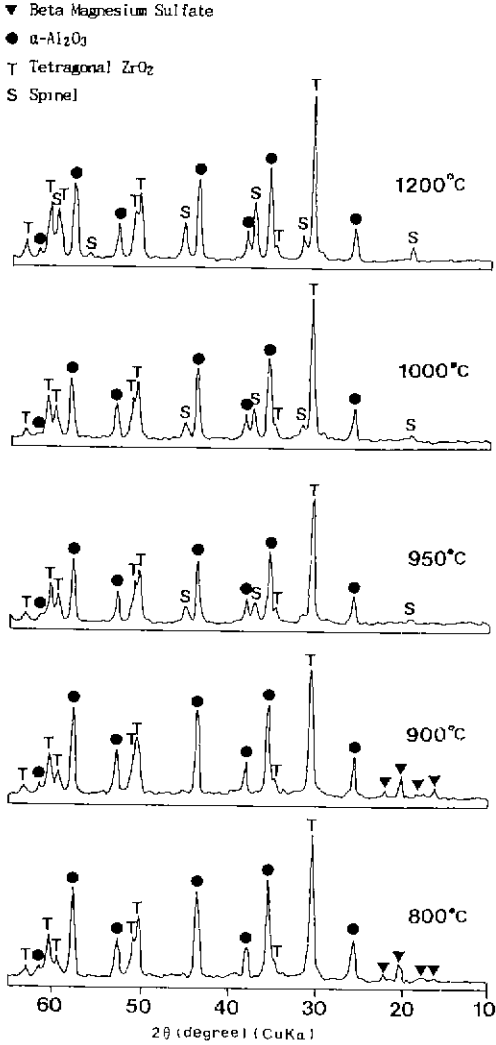


Fig. 4. XRD curves of composite pellets heat-treated at various temperatures.

침투제로 사용되는 황산마그네슘의 분해온도가 950°C 근처이므로 침투제로 적당함을 알 수 있었다. 둘째로 성형체내에 지나치게 큰 응력을 발생시키지 않기 위해서는 승온속도를 잘 조절해야 하는데, 이와같은 조건들을 만족시켜주기 위해 본 연구에서는 구조수와 결정수가 없어지는 온도인 400°C까지는 2°C/min, 아무런 변화가 없는 400~900°C 사이에서는 4°C/min, 그리고 황산마그네슘의 분해 및 spinel 상의 생성온도영역인 900°C ~ 1100°C 사이에서는 1°C/min로 아주 천천히 승온시켰으며 1100°C에서 1시간 동안 유지시켰다.

침투시간에 따른 침투량의 변화는 Fig. 5와 같다. 무

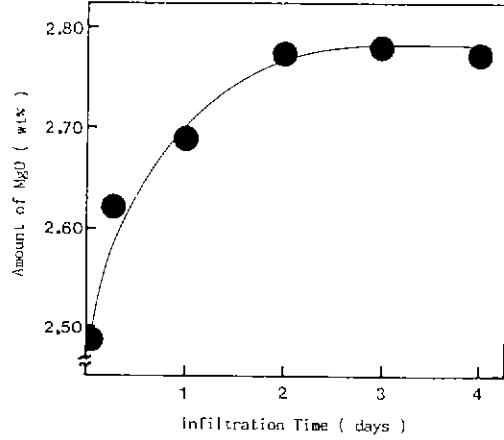


Fig. 5. Variation of MgO content with the infiltration time after decomposing at 1100°C for 1 hr

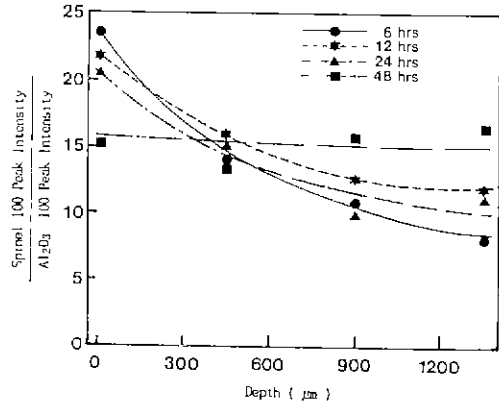


Fig. 6. Profiles of spinel 100 peak/Al₂O₃ 100 peak intensity of infiltrated and decomposed pellets as a function of depth. Infiltration time is 6, 12, 24, and 48 hrs.

게변화는 침투건의 무게와 침투 후 건조-분해(1100°C에서 1시간 유지)과정을 거친 후의 무게변화로부터 계산한 결과로서 최종시편내에 존재하는 MgO의 양을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1시간 동안 침투시켰을 때 침투되는 MgO의 양은 2.48 wt%이었으며 계속 침투시간을 늘려서 2일 동안 침투시켰을 때는 2.77 wt%의 침투량을 보인 후, 침투시간을 늘려도 더 이상 침투량은 변화하지 않았다. 따라서 1시간부터 2일까지 침투시킨 시편에 대해서만 조절을 실시하였다. Fig. 6에는 침투-분해과정을 거친 시편의 깊이에 따른 spinel 100 peak/Al₂O₃ 100 peak의 intensity의 비를 나타내었다.

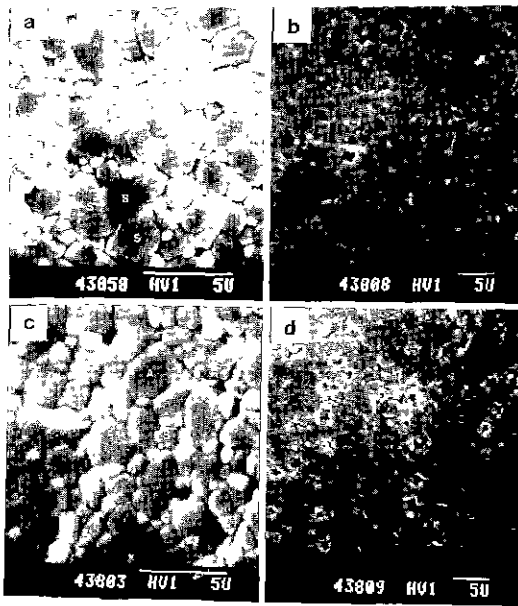


Fig. 7. SEM photographs of solution infiltrated composites sintered at 1650°C for 4 hrs: (a) surface (×5000), (b) surface (×2000), (c) center (×5000), and (d) center (×2000) (Mark S is spinel, A is alumina, and Z is zirconia).

실험에서 사용한 시편의 중심까지의 거리는 1450 μm였는데 침투시간에 관계없이 시편의 중심에서는 spinel상이 확인되었다. 그러나 침투시간에 따라서 spinel의 상대적 인 intensity의 비는 다른 결과를 보이고 있는데 침투시간이 6시간일 때 상대적인 비가 9이었다가 점차 침투시간이 증가되어 2일 동안 침투시켰을 때는 17로 증가하였다. 이 결과는 침투시간이 길어짐에 따라서 시편의 내부에 생성되는 spinel의 양이 점차 증가함을 뜻하며 특히 침투시간이 6시간일 경우에는 표면에서 내부로 갈수록 spinel의 양이 조금씩 감소하는 시편을 만들 수 있으며(partial infiltration) 침투시간이 2일 이상일 때에는 시편내에 존재하는 spinel의 양을 표면이나 내부에 있어서 모두 일정하게 할 수가 있었다(complete infiltration). 반면에 침투시간에 따라 표면에서의 spinel 양의 비는 예상과는 달리 감소하는 경향을 보여주고 있는데 실험오차에 의한 것인지 현재로서는 그 원인이 명확하지 않으며 이에 대해서는 계속 연구중에 있다.

3.3. 복합체의 미세구조 및 물성

침투법으로 제조한 복합체의 소결성 및 존재하는 상들을 규명하기 위해서 침투법으로 제조한 2.62 wt%의

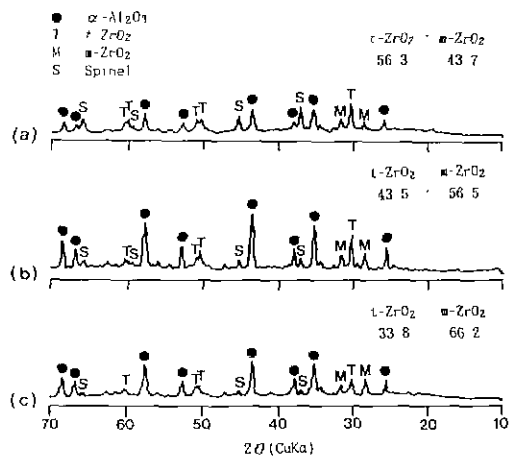


Fig. 8. XRD curves of $Al_2O_3:ZrO_2$ -Spinel composites sintered at 1650°C for 4 hrs: (a) as-sintered surface, (b) polished surface, and (c) polished center

MgO를 함유하고 있는 시편(침투시간 6시간)을 1650°C에서 4시간 동안 소결한 후 상온에서 SEM(Fig. 7) 관찰 및 X-ray(Fig. 8) 분석을 행하였다. Fig. 7의 (a)와 (b)는 시편의 표면 그리고 (c)와 (d)는 시편의 중심부를 보여주고 있는데, 시편의 표면과 내부 모두에 있어서 1 μm 이하의 ZrO_2 입자(그림에서 Z로 표시)가 알루미늄(그림에서 A로 표시) 매트릭스 내에 균일하게 분포되어 있다. 그러나 spinel 입자(그림에서 S로 표시)는 시편의 내부에서는 드물게 관찰되나 시편의 표면에서는 아주 많은 양이 분포되어 있으며 그 분포가 불균일함을 알 수 있었는데 이는 예비소결한 성형체내부의 기공분포가 생각했던 것만큼 균일하지 않음을 말해주고 있다. 따라서 성형체의 기공분포를 더욱 균일하게 하기 위한 연구가 더 진행되어야 할 것이다. 침투법으로 제조한 복합소결체에 대한 X-ray 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 침투-분해-소결후에 아무런 처리도 하지 않은 소결시편에 대한 X-ray 분석결과이고 Fig. 8(b)와 Fig. 8(c)는 각각 소결시편의 표면과 중심부를 800, 1200 grit의 SiC 연마지로 연마한 후 다이아몬드 혼합물로 2차 연마하여 거울면으로 만든 후에 X-ray를 분석한 결과이다. Fig. 7(c)의 그림에서도 언급했듯이 중심부(Fig. 8(c))에서는 소량의 spinel상이 존재하는 반면에 소결표면(Fig. 8(a)) 및 표면연마후의 시편표면(Fig. 8(b))에서는 다량의 spinel상이 존재하는 것으로 확인되었는데 이 결과는 시편내부로 갈수록 spinel의 양이 감소하는 Fig. 6의 그림과도 일치하는 말이다. 한편 존재하는 t- ZrO_2 의 양은 표면에

56.3%로 가장 많았으며 내부로 갈수록 안정화 효과가 감소하여 그 양은 점차 줄어들었으며 시편의 중심부에서의 양은 33.8%로 성형체인 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂를 같은 온도에서 소결했을 때 존재하는 t-ZrO₂의 양과 거의 같았다. 여기서 t-ZrO₂의 안정화효과는 생성된 spinel에 의한 안정화효과라고 생각할 수 있으며 또한 X-ray 피크상에서는 확인되지 않았지만 미량 존재할 수도 있는 미반응 MgO 성분에 의한 t-ZrO₂의 안정화효과라고도 할 수 있을 것이다.

침투된 MgO 성분이 전량 Al₂O₃와 반응하여 spinel을 형성했다고 가정하여 소결 후의 무게변화로부터 계산된 시편내에 존재하는 spinel의 양은 9.29 wt%이었으며 Fig. 8의 X-ray 분석결과로부터 알 수 있듯이 최종 소결체내에 존재하는 상들은 α-Al₂O₃, spinel, t-ZrO₂, m-ZrO₂이었다. 침투법으로 제조한 소결체의 선팽창률과 부피팽창률은 각각 21.1%와 50.7%로 같은 조성에 대해서 에멀전 가열석유 증발법으로 제조한 복합체가 각각 26.0%와 59.5%인 것을 생각할 때 침투법으로 제조한 복합소결체가 치수제어에 용이한 것을 알 수 있다. Archimedes법으로 측정된 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합소결체의 밀도는 98.6%로 비교적 우수함을 알 수 있었으며 Vickers Microhardness Tester로 측정된 경도값은 15.8 GPa. 그리고 Charles-Evans식¹⁴⁾으로 계산해서 구한 K_{1c}값은 7.2 MN/m^{3/2}였다. 에멀전법으로 제조한 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂를 1650℃에서 4시간 동안 소결한 복합소결체의 K_{1c}값이 5~6 MN/m^{3/2}을 나타내는 것과 비교하면 파괴인성값이 향상되었는데 이 이유는 앞에서 언급한 침투법에 의해서 새로 생성된 spinel상에 의한 t-ZrO₂의 안정화효과나 소량의 MgO가 ZrO₂에 고용되어 ZrO₂의 안정화정도를 증가시키는 것 외에도 표면에 생성된 인장응력에 의해서 그 파괴인성값이 향상된 것으로 생각할 수 있다. 결국 ZrO₂의 안정화에 의하여 t-ZrO₂의 양이 증가됨으로써 유기응력상전이(stress-induced transformation)에 의해서 파괴인성값이 증가되었다고 말할 수 있다.

이상과 같은 소결체의 미세구조, 밀도값 및 파괴인성값 등에 관한 결과로부터 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합소결체를 제조하는데 있어서 용액침투법은 유용한 방법임을 알 수 있었으며, 앞으로는 정확한 침투깊이, 침투횟수에 따른 침투량 변화, 정밀한 소결 승온 schedule의 조절 및 침투량에 따른 소결체의 강도값의 변화에 관한 연구등이 계속되어야 할 것이다.

4. 결 론

용액침투법에 의한 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합체의 제조에 적합한 침투용 성형체는 에멀전법으로 합성한 Al₂O₃-20 wt% ZrO₂ 복합분체로부터 제조되었으며 침투시 요구되는 강도의 균일한 기공분포를 갖게하기 위해서 1200℃에서 2시간 동안 부분소결하였다. 침투된 시편에서 spinel상이 생성되는 온도는 950℃ 부근이었으며 황산 마그네슘이 분해되자마자 spinel상이 생성되는 것을 알 수 있었다. 침투시간에 따른 침투량의 변화는 1시간 동안 침투시켰을 때 침투되는 MgO의 양은 2.48 wt%이었으며 계속 침투시간을 늘려 2일 동안 침투시켰을 때 2.77 wt% (spinel의 양은 9.82 wt%)였고 그 이후에는 침투시간을 늘려도 더 이상 침투량은 변화하지 않았다. 소결체의 미세구조에 있어서 용액 침투시간이 6시간 정도일 때는 Al₂O₃/ZrO₂-Spinel 복합소결체의 내부에서보다 표면에 다량의 spinel상이 생성되는 반면에 2일 정도 침투시에는 균일한 분포의 spinel상을 얻을 수 있었다. 6시간 침투시킨 복합소결체의 상대밀도는 98.6 %였으며 파괴인성값은 7.2 MN/m^{3/2}이었다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. S.J. Glass and D.J. Green, "A Novel Technique for the surface Modification of Y-TZP," pp 311-18 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.
2. S.J. Glass and D.J. Green, "Surface Modification of Ceramics by Partial Infiltration," *Adv Ceram. Mater.*, **2**(2), 129-31 (1987).
3. S.J. Glass and D.J. Green, "Fabrication of Multiphase Particulate Ceramics by Infiltration into Powder Compacts," pp. 784-91 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.
4. B.R. Marple and D.J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by an Infiltration Technique," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 586-587 (1989).
5. C. Toy and W.D. Scott, "Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration," *J Am Ceram Soc.*,

- 73(1), 97-101 (1990).
6. B.R. Marple and D.J. Green, "Incorporation of Mullite as a Second Phase into Alumina by an Infiltration Technique," *J. Am Ceram. Soc.*, **71**(11), C-471-C-473 (1988)
 7. H.P. Kirchner and R.M. Gruver, "Chemical Strengthening of Polycrystalline Ceramics," *J Am Ceram Soc.*, **49**(6), 330-333 (1966).
 8. S.H. Hyun and W.S. Song, "Control of Microstructures and Properties of Composites of the Al_2O_3/ZrO_2 -Spinel System: I. Preparation and Sintering Behavior of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites Powders," *J. Kor Ceram. Soc.*, **29**(10), 797-805 (1992).
 9. B.R. Marple and D.J. Green, "Mullite/Alumina Particulate Composites by Infiltration Processing," *J Am Ceram Soc.*, **72**(11), 2043-48 (1989).
 10. 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).
 11. S.H. Hyun and J.Y. Choi, "Preparation of ZrO_2/Al_2O_3 -Mullite Composites Using the Silica Sol Infiltration Method," *J. Kor Ceram Soc.*, **29**(9), 717-728 (1992).
 12. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J Am Ceram Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
 13. J. Asaumi, H. Yoshida, N. Miyata, H. Kamiaka, and C. Yamagishi, "Surface Modification of Mullite by Partial Infiltration of Zirconia," *J Ceram. Soc. Jpn Inter. Ed.*, **98**(50-59), 52-59 (1990).
 14. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am Ceram Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976)