

Ce-TZP/Al₂O₃ 세라믹 복합재료의 소결과 미세구조

박홍채 · 홍상희 · 이운복 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

(1994년 1월 31일 접수)

Sintering and Microstructure of Ce-TZP/Al₂O₃ Ceramic Composite

H. C. Park, S. H. Hong, Y. B. Lee and K. D. Oh

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received January 31, 1994)

요 약

α - 및 γ -Al₂O₃를 기지로 하여 5~20 vol% ZrO₂를 분산상으로 한 Ce-TZP/Al₂O₃ 복합체의 800~1600°C 온도구간에서 가열에 따른 소결 및 미세구조의 변화가 검토되었다. 소결밀도는 가해진 성형압에 비례하여 증가하였으며 6~300 MPa 압력구간에서 20 vol% ZrO₂가 함유된 압분체의 소결밀도가 가장 컸으며 1600°C, 2시간 소결후의 밀도는 이론치의 약 99.2%(300 MPa) 이상이었다. 1600°C까지의 승온수축거동은 유사하였으며 1400°C 부근에서 최대의 수축속도(0.41~0.54%/min)를 나타내었으며 최종수축율은 20~24%이었다. 1600°C 소결체에서의 입성장은 α -Al₂O₃를 기지로하여 출발한 경우가 γ -Al₂O₃를 기지로한 경우보다 다소 컸다. 1300°C 소결에서 α -Al₂O₃를 기지로 하여 출발한 경우 0.03~0.2 μ m 부근의 응집체내의 미세기공과 60 μ m 부근의 응집체간 기공의 bimodal 기공크기분포를 나타내었으나 γ -Al₂O₃의 경우는 0.1 μ m 부근의 거의 unimodal 기공크기분포를 나타내었다. 냉각시 ZrO₂의 t \rightarrow m 변태에 따른 미세균열의 발생이 확인되었다.

ABSTRACT

Sintering and microstructure of Ce-TZP/Al₂O₃ composite with α - and γ -Al₂O₃ matrix containing dispersed 5~20 vol% ZrO₂ were discussed. Sintered density was increased with elevating forming pressure in range of 6~300 MPa and about >99.2% of theoretical density was obtained at 1600°C for 2 h in case of 300 MPa uniaxially cold-pressed compacts containing 20 vol% ZrO₂. All kinds of different batch composition exhibited nearly the same shrinkage behaviour with end-point shrinkage between 20 and 24%, and had the maximum shrinkage rate (0.41~0.54%/min) around 1400°C. The grain growth was occurred faster in α -Al₂O₃ than in γ -Al₂O₃ starting matrix during sintering at 1600°C. Bimodal pore size distribution of intraagglomerate pores with size of 0.03~0.2 μ m and of interagglomerate pores with size of around 60 μ m was obtained in Ce-TZP/ α -Al₂O₃ composite sintered at 1300°C. But unimodal pore size distribution with around 0.1 μ m was observed in Ce-TZP/ γ -Al₂O₃ composite sintered at the same temperature. Microcracks were occurred due to the t \rightarrow m transformation of ZrO₂ on cooling process.

1. 서 론

세라믹스의 취성적 성질을 개선하기 위하여 지르코니아(ZrO₂)의 정방정(t)에서 단사정(m)으로의 상전이를 유효하게 이용하고 있다¹⁻⁵⁾. 즉, ZrO₂의 고온 안정상인 t 상을 실온에서 준안정화 시키고 외부응력에 의한 t \rightarrow m 변태(응력유기마르텐사이트변태)를 유발하여 인성을 증진시키는 것이다. Al₂O₃-ZrO₂계 세라믹스(ZTA)는 높은

강도를 갖는 Al₂O₃ 기지와 변태인성을 부여하는 ZrO₂를 제 2상으로 하는 복합재료로서 고강도, 고인성을 보유하면서 우수한 내식성과 내열성을 갖는다. 일반적으로 세라믹 압분체의 소결과 소결과정중 발생하는 미세구조의 발달은 세라믹 분말특성-입자크기, 입자크기분포, 형상, 응집상태, 화학 및 상적구성-과 압분체에 함유되어 있는 결합에 의하여 광범위하게 영향을 받는다.

본 연구에서는 알루미늄 황산염의 열분해로부터 얻은

서로 다른 분말특성을 갖는 γ - 및 α - Al_2O_3 를 기지로 하고 세리아를 함유하는 정방정 지르코니아 다결정(Ce-TZP) 입자를 분산상으로 하여 ZTA복합체를 제조하고, 이의 소결 및 미세구조의 발달에 미치는 여러 변수의 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질 및 하소분말의 특성

출발물질로서 시약급의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (순정화학, 일본)과 Ce-TZP(TZ12CE, Tosoh사, 일본)를 사용하였다. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 20 wt% 수용액이 되도록 자기교반기를 사용하여 30°C에서 24시간 교반하면서 충분히 용해시켰다. 용해된 수용액을 30°C에서 회전진공증발시켜 얻은 건조물을 1100°C와 1300°C에서 각각 2시간 하소시켰다.

XRD, SEM, BET, 입자크기분포 측정결과⁶⁾ 1100°C 하소물은 γ - Al_2O_3 결정상의 평균입경 6.6 μm , 비표면적 136 m^2/g 을 갖는 판상의 입자들로 구성되어 있었고, 1300°C 하소물은 α - Al_2O_3 결정상의 평균입경 6.7 μm , 비표면적 9.1 m^2/g 을 갖는 판상의 입자들로 구성되어 있었다. α - Al_2O_3 분말에 비하여 γ - Al_2O_3 분말의 높은 비표면적으로부터 이 분말은 다공성의 입자로 구성되어 있음을 알 수 있었다. Ce-TZP 분말은 224 Å 정도의 평균결정자크기, 평균입경 13.5 μm , 비표면적 9.6 m^2/g 을 갖는 구상의 정방정 지르코니아로서 일부 단사정상을 함유하고 있었다⁷⁾.

2.2. 시료조합 및 성형, 소결

γ - 및 α - Al_2O_3 분말에 Ce-TZP가 각각 5, 10, 15, 20 vol%가 첨가되도록 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 불과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 24시간 동안 ball milling 함으로써 혼합, 분쇄하였다. 상분리를 방지하면서 에탄올을 제거하기 위하여 30°C에서 자기교반시키면서 건조하였다.

조합비에 따른 시료의 구분은 α - Al_2O_3 분말의 경우는 'A', γ - Al_2O_3 분말의 경우는 'B'로 표기하였고 여기에 덧붙여 5, 10, 15, 20 vol% Ce-TZP가 첨가된 경우 각각 1, 2, 3, 4의 첨가를 붙였다. 일례로, 시료 A₂의 조합비는 vol%로 Ce-TZP/ α - Al_2O_3 =10/90이며, B₄의 조합비는 vol%로 Ce-TZP/ γ - Al_2O_3 =20/80이다.

가열에 따른 건조분말의 수축거동은 열팽창기가 부착된 고온분위기 가압소결로를 사용하여 결합체의 첨가없이 100 MPa으로 일축가압성형한 후 300 MPa의 압력에

로 냉간정수압성형한 5×5×15 mm 크기의 시편을 1bar-Ar분위기 중에서 1600°C까지 승온속도 4°C/min으로 가열한 후 2시간 유지시킬때까지의 연속적인 수축율과 수축속도를 조사하여 검토하였다. 성형밀도, 소결밀도 및 소결체의 미세구조에 미치는 성형압의 영향을 조사하기 위하여 내경 1.27 cm의 2중 연마한 원통형 금형에 약 2.5 g의 분말을 주입하여 6~300 MPa의 압력범위내에서 일축가압성형하였다. 소결은 공기중에서 승온속도 4°C/min으로 가열하여 1400°C 및 1600°C에서 각각 2시간 유지시켰다. 소결밀도에 미치는 가열온도의 영향을 조사하기 위하여 300 MPa의 압력으로 일축가압한 압분체를 1600°C까지의 온도범위내에서 원하는 온도에서 각각 2시간 유지시킨 후 노냉시켰다. 소결밀도 및 미세구조의 발달에 미치는 유지시간의 영향을 조사하기 위하여 소결밀도의 측정을 위해서는 1500°C, 미세구조의 관찰을 위해서는 1300°C 및 1500°C에서 각각 480분까지 유지시켰다.

2.3. 분석방법

소결체의 결정상을 X-선회절법으로 동정하였으며, ZrO₂의 단사정상의 존재량은 $V_m = 1.311X_m / (1 + 0.311X_m)$ ⁸⁾에 의하여 계산하였다. 여기서 V_m은 단사정상의 부피분율이고, X_m은 $X_m = I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})} / I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})} + I_{c(011)}$ 에 의하여 정의되어지는 적분강도이다. 여기서 첨가 m과 t는 각각 단사정상과 정방정상을 나타낸다. 소결체의 기공 크기분포는 수은압입법으로 측정하였다. 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다. 소결밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였으며, 성형밀도는 무게와 부피로부터 계산하였다. 상대밀도는 각 상의 이론밀도 γ - Al_2O_3 =3.47 g/cm³, α - Al_2O_3 =3.95 g/cm³, Ce-TZP=6.26 g/cm³⁽¹¹⁾를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형 밀도

A₂, B₂, A₄, B₄ 압분체의 성형밀도에 미치는 성형압의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 전 압력구간에서 α - Al_2O_3 분말을 사용한 A₂, A₄의 성형밀도가 γ - Al_2O_3 분말을 사용한 B₂, B₄에 비하여 높게 나타났으나, 성형압이 증가함에 따라서 그 차이는 감소하였다. 그러나, 분말의 압력에 따른 %이론밀도의 증가율 즉 충전능은 32~300 MPa 범위내에서 γ - Al_2O_3 (B₂, B₄)의 경우가 α - Al_2O_3 (A₂, A₄)의 경우보다 우세하였다. 성형밀도에 미치는 Ce-TZP의 첨가량의 영향은 미미하였다. 일반적으로 높은

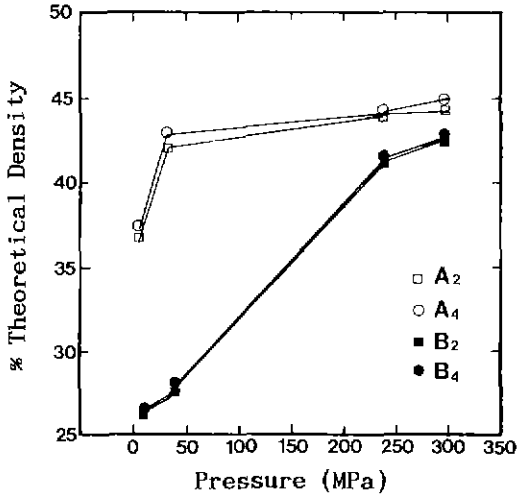


Fig. 1. Green density of A₂, A₄, B₂ and B₄ powder compacts as a function of forming pressure.

밀도를 갖는 응집체를 함유하는 세라믹 분말은 높은 tap 밀도를 나타내며 가압에 따른 높은 치밀화를 얻기 위해서는 높은 부피밀도의 응집체를 함유하여야만 할 뿐만 아니라 응집체의 충전성이 우수 하여야만 한다⁹⁾.

α -Al₂O₃ 분말을 사용한 경우(A₂, A₄) 32 MPa에서의 성형밀도는 이론밀도의 약 43%에 달하였으나 γ -Al₂O₃ 분말을 사용한 경우(B₂, B₄) 이론밀도의 42%에 달하였고, α -Al₂O₃ 분말의 경우는 32 MPa, γ -Al₂O₃ 분말의 경우는 240 MPa 이상의 압력에서의 성형밀도의 증가는 미소하였다. 따라서, α -Al₂O₃ 분말의 경우 성형압이 32 MPa까지 증가할 동안 응집입자의 채배율과 응집체의 파괴에 따른 1차 입자들의 재배열로 인하여 보다 급격한 밀충진이 일어나나 그 이상의 높은 압력범위에서는 단위밀도 변화를 위한 압력의 변화가 상당히 큼을 알 수 있다. 그러나 실질적인 세라믹 분말계에 함유되어 있는 모든 응집입자가 동일한 강도를 갖는다고는 보기 어려우며 또한 Fig. 1에서의 γ -Al₂O₃ 분말의 경우에서처럼 32 MPa 이하의 낮은 압력범위에서 뚜렷한 변곡점이 나타나지 않는 경우도 있다. 이것은 이들 분말의 응집강도가 비교적 약하고 가압이 일어날 동안 거의 전 압력구간에서 아마도 응집체가 연속적으로 균일하게 부서지거나 변형하기 때문으로 생각된다. 가장 높은 성형밀도를 나타낸 A₄의 경우 300 MPa의 압력에서 이론밀도의 44.8%의 성형밀도를 나타내었다

3.2. 수축거동

A₂, A₄, B₄ 압분체의 승온에 따른 연속적인 수축거동을

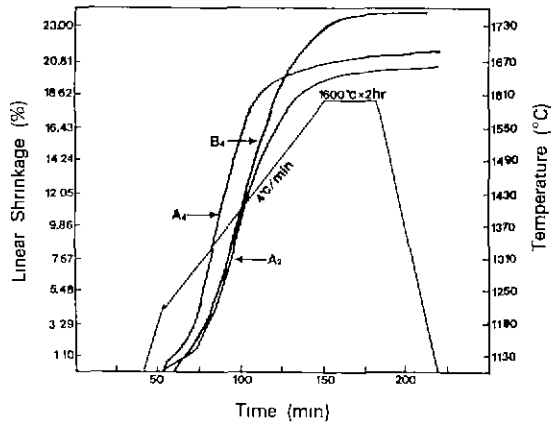


Fig. 2. Shrinkage curves vs temperature of A₂, A₄ and B₄ powder compacts.

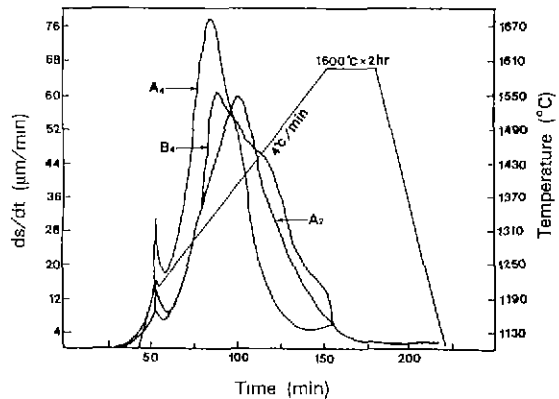


Fig. 3. Shrinkage rate curves vs temperature of A₂, A₄ and B₄ powder compacts.

Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. 소결에 따른 수축의 정도에는 다소간의 차이가 있으나 거의 유사한 수축경향을 나타내었다. 1600°C, 2 h 유지시켰을 때의 최종수축률은 A₂, A₄, B₄ 압분체의 경우 각각 20.5, 21.5, 24% 정도이었으며, 또한 최대의 수축속도를 나타내는 온도는 A₂, A₄, B₄ 압분체의 경우 각각 1408°(0.41%/min), 1332°(0.54%/min), 1316°(0.45%/min)이었다. Ce-TZP 분말의 첨가량이 많은 A₄ 압분체가 Ce-TZP 첨가량이 적은 A₂ 압분체보다 비교적 낮은 온도에서 최대수축속도를 나타내었으며, 또한 동일한 온도에서 수축율이 컸다.

α -Al₂O₃를 사용한 경우(A₂, A₄)의 수축속도곡선은 거의 대칭성을 나타내는 반면에 γ -Al₂O₃를 사용한 경우(B₄)는 $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ 구조변태에 기인한 비대칭성을 나타내었다. XRD 분석결과 이 변태는 거의 1200~1300°C 범위내에서 일어났으며, 이 변태와 결부된 격자부피변화($\rho_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$ =

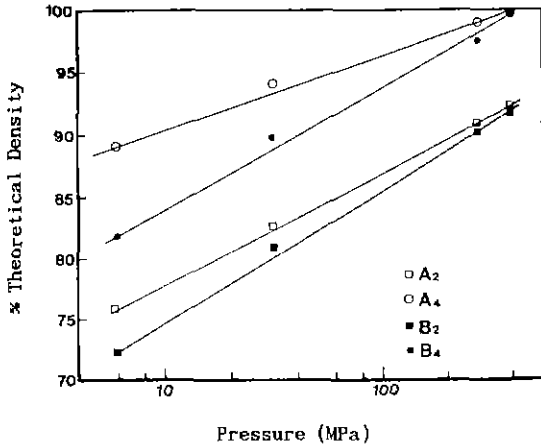


Fig. 4. Sintered density of A₂, A₄, B₂ and B₄ powder compacts as a function of forming pressure. 1600°C, 2 h.

3.47 g/cm³, $\rho_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 3.95 \text{ g/cm}^3$)가 이러한 비대칭성의 수축속도곡선을 만드는 한 요인으로 작용하는 것 같았다. Morgan과 Scala¹⁰⁾에 의하면 이러한 변태는 소결성에 도움을 준다.

3.3. 소결에 미치는 성형압, 소결온도, 유지시간의 영향

Fig. 4는 A₂, B₂, A₄, B₄ 압분체의 소결밀도에 미치는 성형압력의 영향을 나타낸 것이다. 소결밀도는 가해진 성형압에 비례하여 증가하였으며, 전 압력구간에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우(A₂, A₄)가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우(B₂, B₄)보다, Ce-TZP 분말의 첨가량이 많은 경우(A₄, B₄)가 적은 경우(A₂, B₂)보다 상대적으로 소결밀도가 크게 나타났으나 그 차이는 성형압이 증가할수록 감소하였다.

이러한 경향은 건조분말의 서로 다른 입자크기분포와 응집특성에 따른 성형밀도의 차이(Fig. 1, 압분체 A>B)에 기인한다. 그러나 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 압분체 B₄가 압분체 A₂보다 성형밀도가 낮음에도 불구하고 높은 소결밀도를 나타내는 것은 상대적으로 다량 첨가되어진 미세한 Ce-TZP 입자들로 말미암아 승온에 따른 보다 낮은 온도에서의 최대수축속도(Fig. 3)와 보다 높은 최종수축률(Fig. 2)에 그 원인이 있는 것 같다.

일반적으로 성형압이 증가할수록 응집체간의 보다 큰 기공의 파괴분율이 감소하게 되고 따라서 동일한 조건 하에서 소결밀도는 증가하게 된다.

300 MPa의 압력으로 일축가압성형한 A시리즈 압분체($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 기지, 성형밀도%44~45%)와 B시리즈 압분체(γ -

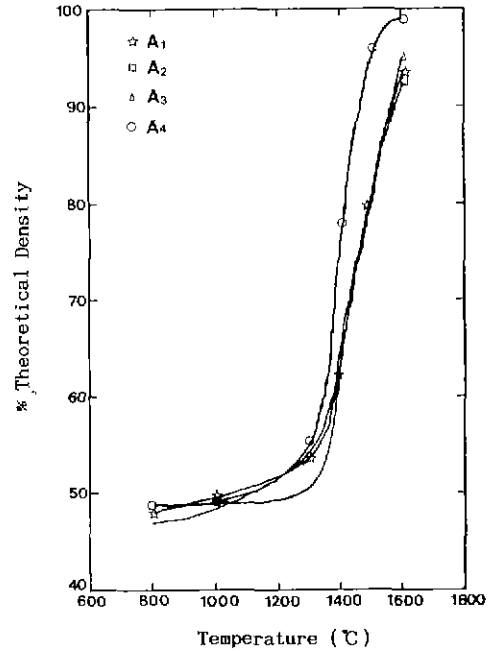


Fig. 5. Sintered density of A₁, A₂, A₃ and A₄ powder compacts pressed at 300 MPa.

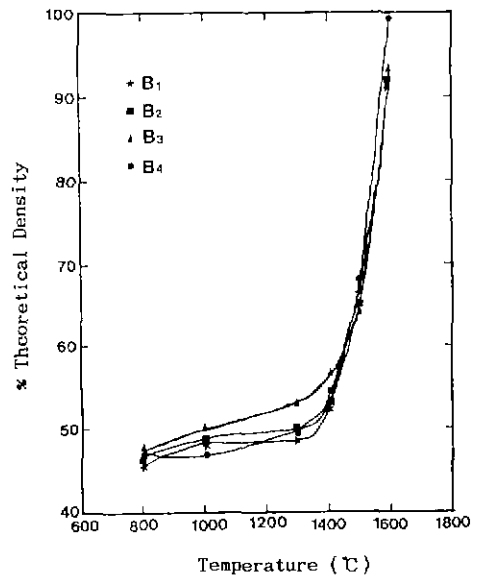


Fig. 6. Sintered density of B₁, B₂, B₃ and B₄ powder compacts pressed at 300 MPa.

Al_2O_3 기지, 성형밀도=42~43%)의 소결에 따른 치밀화곡선을 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 기지로 사용한 A시리즈(Fig. 5)의 경우 1300°C까지는 소결

이 아주 완만하게 진행되다가 그 이후 1600°C 까지 치밀화가 가속화되었다. A₄압분체의 경우가 1600°C 에서의 상대소결밀도 약 99.8%로 가장 높았다. 반면에, B시리즈 (Fig. 6)의 경우는 실질적으로 치밀화가 일어나기 시작하는 온도는 A시리즈보다 100°C 정도 높은 1400°C 부근으로 나타났으며, 1600°C 에서 B₄의 상대소결밀도는 99.2% 정도로 A₄ 압분체의 경우와 비슷하였다. 1600°C 에서의 소결밀도는 A시리즈와 B시리즈가 비슷하였으나 전반적으로는 A시리즈가 B시리즈보다 높은 소결밀도를 나타내었다.

승온에 따른 치밀화 경향은 A시리즈와 B시리즈가 다소 다른 양상을 나타내었다. 그 밀레트째, 동일한 할량의 Ce-TZP 분말을 함유하고 있는 A₄와 B₄ 압분체를 비교하여 보면, 1380°C 정도까지는 높은 성형밀도를 갖는 A₄ 압분체가 B₄ 압분체에 비하여 큰 수축속도(Fig. 3)를 유지하면서 높은 소결밀도를 나타내었으나 그 이상의 온도에서는 A₄ 압분체가 B₄ 압분체에 비하여 작은 수축속도를 나타냄에도 불구하고 높은 소결밀도를 보유하고 있었다. 그러나 최종 소결온도하에서의 소결밀도는 성형밀도에 관계없이 비슷하였다. 이상을 요약하면, 어느 임계 온도 이하에서의 수축속도는 성형밀도에 비례하여 증가하지만 그 이상의 온도범위에서의 수축속도는 성형밀도에 반비례하며 또한 소결밀도의 대소는 반드시 수축속도나 수축정도(Fig. 2)와 일치하지 않는다.

그러나 본 실험에서와 같이 서로 다른 종류의 기지를 사용한 경우 수축정도나 치밀화의 변화를 성형밀도의 대소와만 관계지어 단순하게 설명하기에는 다소간의 무리가 따른다. 그 이유로는 첫째, 여기에서 측정된 밀도 값은 상온소결밀도이며 둘째, 가열과정중 γ -Al₂O₃는 α -Al₂O₃로 상변태하여 초기 변태과정에서 vermicular구조를 형성하며 셋째, ZrO₂의 특성상 냉각과정중 상변태에 따른 체적변화 및 미세균열의 발생 등을 들 수 있다.

따라서 이러한 관점에서 살펴보면 특히 γ -Al₂O₃를 기지로 하는 B시리즈의 경우 1000°C 까지의 소결밀도는 A시리즈와 비슷한 값을 가지나 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태가 완료되어 지는 1300°C 를 지나면서 상변태에 따른 전체의 기공부피의 증가로 인하여 최대의 수축속도를 나타내었다. 그러나 소결밀도의 증가는 1500°C 까지는 A시리즈에 비하여 훨씬 낮았으나 1380~1440°C 온도범위를 지나면서 상대적으로 높은 수축속도의 결과 1600°C 에서의 소결밀도는 A시리즈와 비슷한 값을 가졌다. 소결밀도에 미치는 냉각과정중 발생하는 ZrO₂의 정방정상의 단사정로의 상변태의 영향에 대해서는 별도로 언급하기로 한다.

소결밀도에 미치는 유지시간의 영향을 알아보기 위하

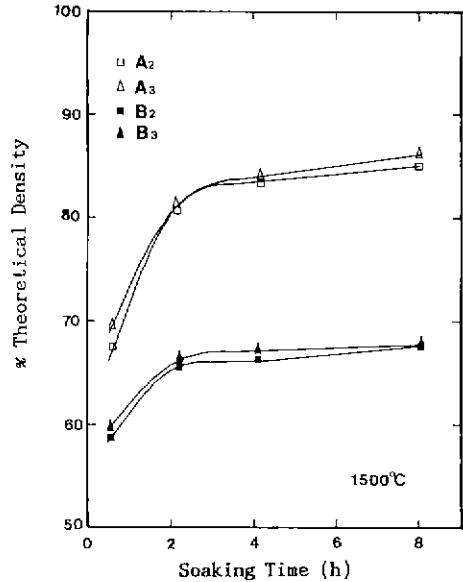


Fig. 7. Sintered density of A₂, A₃, B₂ and B₃ powder compacts pressed at 300 MPa as a function of soaking time.

여 300 MPa의 압력으로 일축가압성형한 A₂, A₃, B₂, B₃ 압분체를 1500°C 에서 30, 120, 240, 480분간 유지시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 2시간까지 유지시간을 증가시키에 따라서 상대소결밀도는 A시리즈의 경우 이론 밀도의 약 81%, B시리즈의 경우 약 65%로써 각각 30분간 유지시킨 소결체의 밀도값에 비하여 평균 19.9%와 11.5%의 증가가 있었으나 2시간 이후에서는 아주 미소한 증가를 나타내었다.

3.4. X-선 회절분석

1000~1600°C 온도범위내에서 가열한 후 냉각한 A₂ 및 B₂ 압분체에 대한 X-선 회절패턴을 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다.

Fig. 8로부터 α -Al₂O₃를 기지로 사용한 A₂의 경우 1400°C 까지 온도가 상승함에 따라 결정 성장에 따른 α -Al₂O₃와 정방정 ZrO₂의 회절강도가 증가하다가 1500°C 를 지나면서 정방정 ZrO₂의 회절강도의 감소와 더불어 단사정 ZrO₂ 회절선이 출현하여 1600°C 까지 그 회절강도가 증가함을 알 수 있었다. 또한, Fig. 9에서는 γ -Al₂O₃를 기지로 사용한 B₂의 경우 1000°C 에서의 알루미늄은 결정도가 낮은 γ -Al₂O₃상태이었으며, 1300°C 이상에서는 α -Al₂O₃상만이 존재함을 알 수 있었다. 이 경우도 역시 ZrO₂는 1400°C 까지는 정방정상만으로, 그 이상의 온도에서는

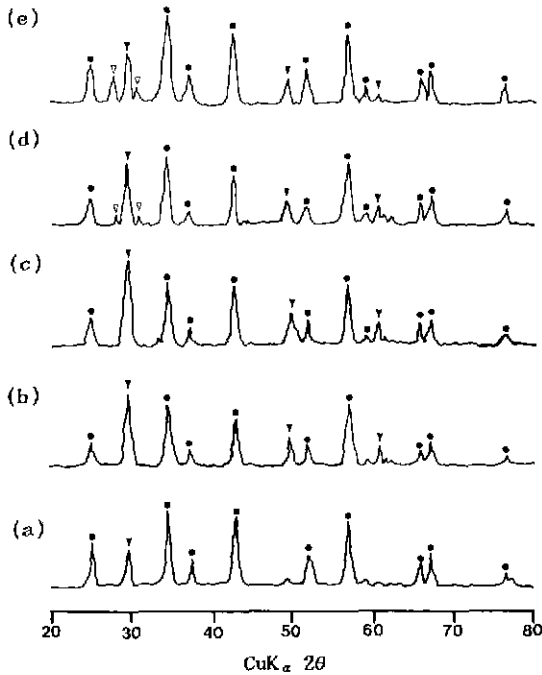


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the A₂ powder compacts sintered at (a) 1000, (b) 1300, (c) 1400, (d) 1500 and (e) 1600°C for 2 h.
●: α-Al₂O₃, ▽: m-ZrO₂, ▼: t-ZrO₂

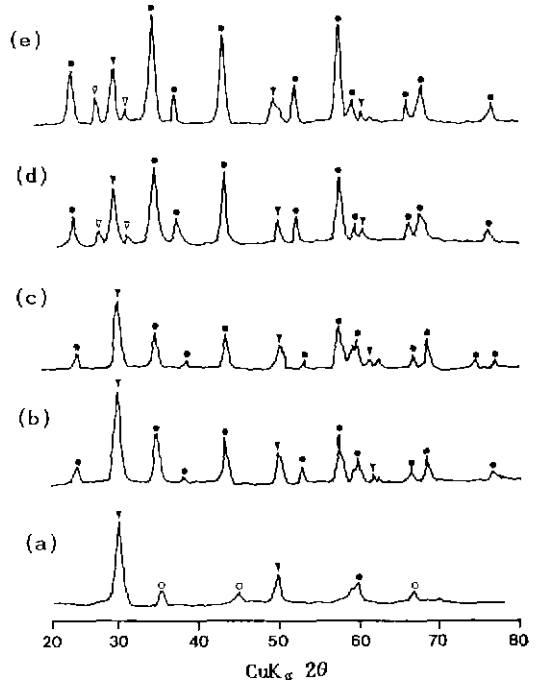


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the B₂ powder compacts sintered at (a) 1000, (b) 1300, (c) 1400, (d) 1500 and (e) 1600°C for 2 h.
●: α-Al₂O₃, ○: γ-Al₂O₃, ▽: m-ZrO₂, ▼: t-ZrO₂

정방정상과 단사정상이 혼재하였고 온도의 상승과 더불어 단사정상의 상대적인 양은 증가하였다.

단사정상의 상대적인 양을 정량적으로 결정하기 위하여 X-선 회절분석을 행한 결과, 1500°C에서 소결한 A₂ 및 B₂ 압분체의 경우 m-ZrO₂/t-ZrO₂비가 각각 0.10과 0.29 이었으며, 1600°C에서 소결한 경우는 그 값이 각각 0.43 과 0.44로써 1500°C 소결에 비하여 단사정상의 분율이 상당량 증가하였다. 냉각과정중 발생하는 지르코니아의 정방정상의 단사정으로의 상변태는 단위정의 부피팽창과 미세균열에 따른 개기공의 생성으로 인하여 밀도의 감소를 유발한다¹¹. 따라서 1500°C 소결에서 B₂ 압분체의 소결밀도가 이론치의 65.2%(Fig. 6)로써 A₂ 압분체의 80.6%(Fig. 5)에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내는 것은 냉각과정중 상대적으로 많은 양의 단사정상의 생성이 그 한 요인으로 작용한다 하겠다. 지르코니아에서 t→m변태의 정도는 입자크기, 응력상태, 입자의 위치 등에 의존하는 것으로 알려져 있다¹².

3.5. 미세구조의 관찰

소결과정중 미세구조의 발달에 미치는 성형압의 영향

을 조사하기 위하여 성형압을 달리한 A₄, B₄ 압분체를 1400°C와 1600°C에서 각각 2시간 소결한 후, 그 소결체의 파단면의 SEM 사진을 Figs. 10~13에 나타내었다.

전반적으로 성형압이 증가할수록 기공의 크기 및 존재범위는 감소하였다. 1400°C에서의 A₄, B₄ 소결체에서는 거의 비슷한 미세구조가 관찰되어졌으며 입성장은 미미하였고, 상호 연결되어진 기공에 의하여 분리되어 지는 치밀한 응집입자들이 서로 연결되어져 있음을 알 수 있다. 그러나 1600°C 소결에서는 1400°C에 비하여 현저한 입성장이 일어났으며, A₄ 압분체에 비하여 상대적으로 낮은 성형밀도(Fig. 1)를 갖는, 특히 낮은 압력으로 가압된 B₄ 소결체(Fig. 13(a, b))에서는 입자들의 뚜렷한 벡킹현상과 응집체내의 소결로 인하여 보다 큰 응집체간 기공이 확인되었다. 또한 성형압이 증가할수록 응집체간 기공은 현저히 줄어들었으며 입계기공과 부분적인 입내 기공이 존재하였다.

300 MPa으로 일축가압성형한 A₂, B₂ 압분체를 1300°C, 1500°C에서 각각 30, 120, 240, 480분간 유지에 따른 소결체의 미세구조의 변화과정을 Figs. 14~17에 나타내었다.

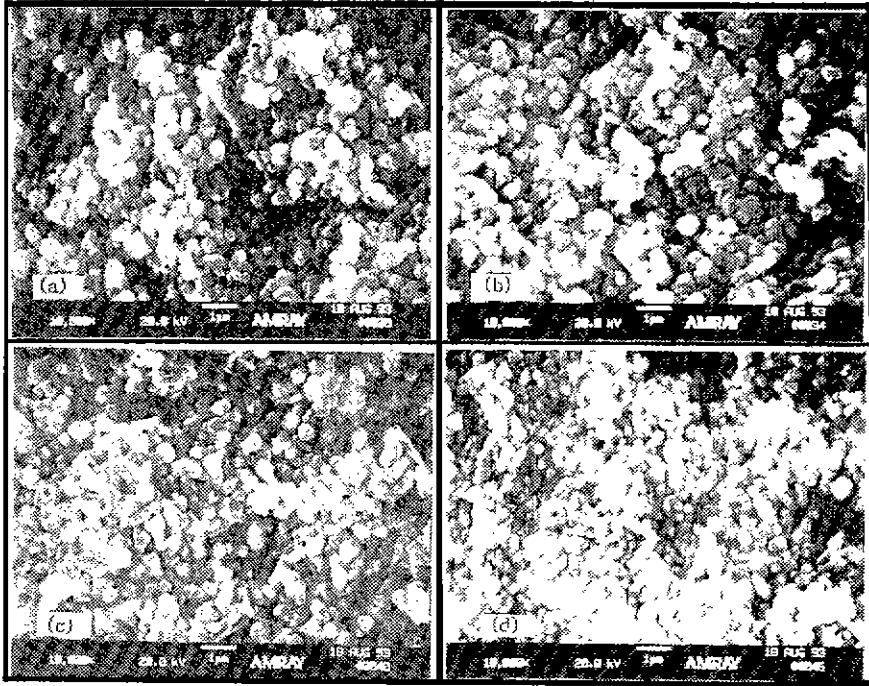


Fig. 10. Scanning electron micrographs of A₄ powder compacts pressed at (a) 6, (b) 32, (c) 240 and (d) 300 MPa, and sintered at 1400°C for 2 h (fracture surface).

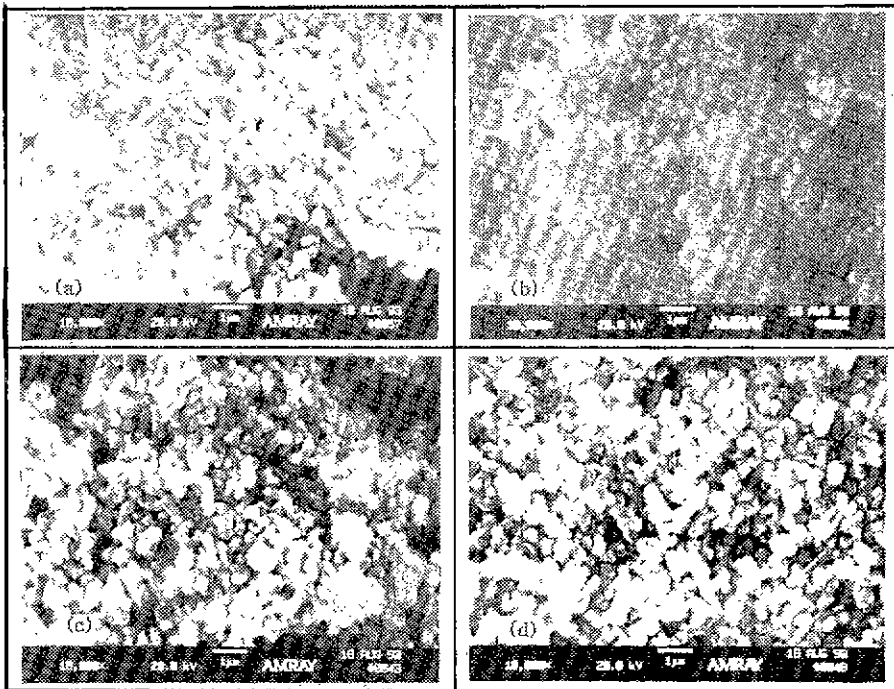


Fig. 11. Scanning electron micrographs of B₄ powder compacts pressed at (a) 6, (b) 32, (c) 240 and (d) 300 MPa, and sintered at 1400°C for 2 h (fracture surface).

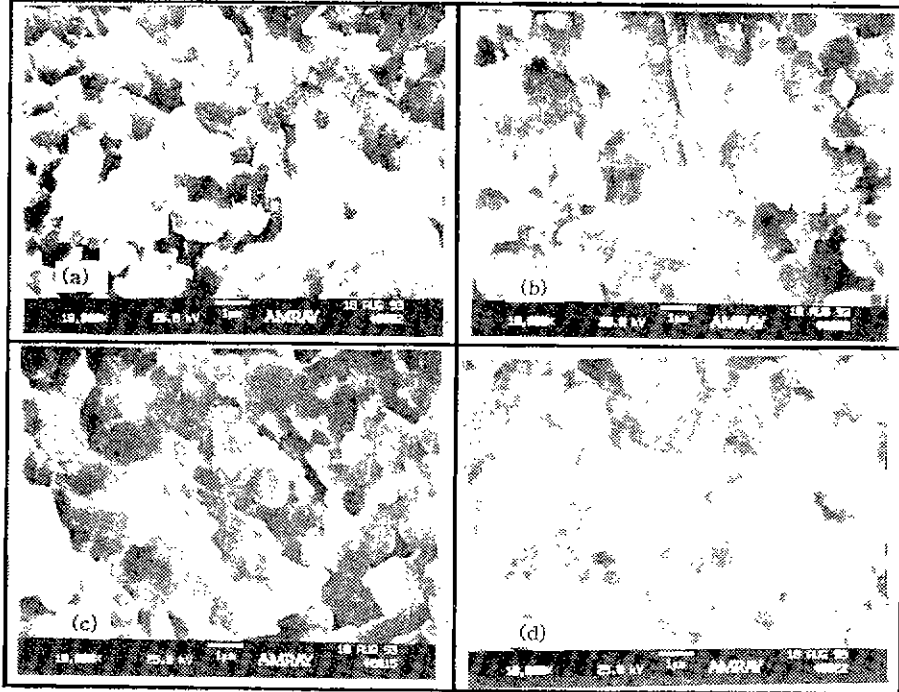


Fig. 12. Scanning electron micrographs of A₄ powder compacts pressed at (a) 6, (b) 32, (c) 240 and (d) 300 MPa, and sintered at 1600°C for 2 h (fracture surface).

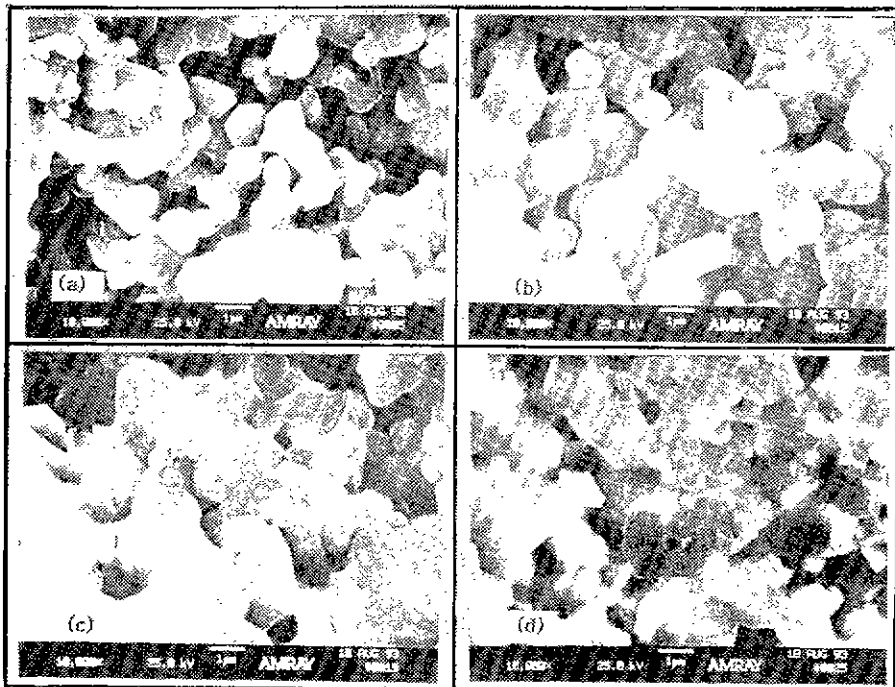


Fig. 13. Scanning electron micrographs of B₄ powder compacts pressed at (a) 6, (b) 32, (c) 240 and (d) 300 MPa, and sintered at 1600°C for 2 h (fracture surface).

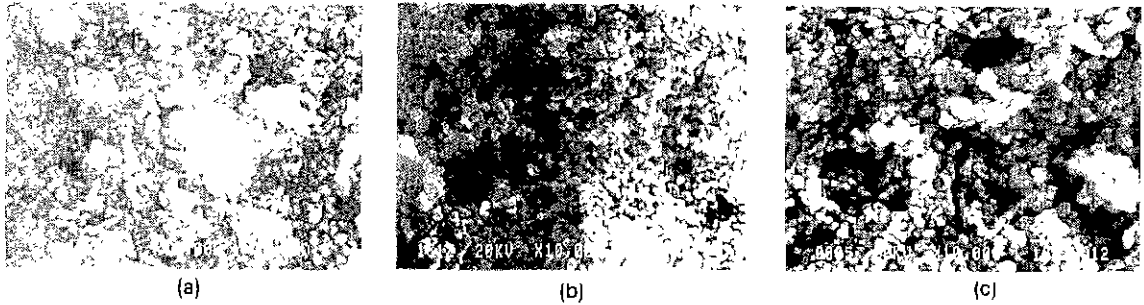


Fig. 14. Microstructural development of A_2 powder compacts during isothermal sintering at 1300°C for (a) 30, (b) 120 and (c) 480 min (polished surface).

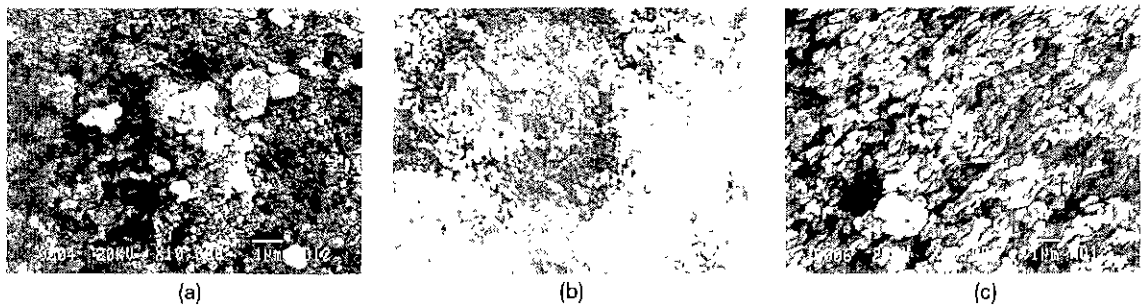


Fig. 15. Microstructural development of B_2 powder compacts during isothermal sintering at 1300°C for (a) 30, (b) 120 and (c) 480 min (polished surface).

1300°C 소결체의 모든 경우에 있어서 거의 공공을 함유하지 않는 유사한 형상의 다결정의 큰 지르코니아 응집입자를 확인할 수 있었다. ZTA내에 존재하는 이러한 지르코니아 개재물은 알루미나 기지의 입성장과 소결성을 저해한다¹³⁾. 일반적으로 높은 밀도를 갖는 응집입자가 먼저 치밀화(Fig. 16(a))되어 최종 소결밀도에 도달하지만 낮은 밀도 영역은 높은 밀도의 응집입자보다 빨리 소결되어진다.

1300°C 소결에서는 120분까지 입성장은 거의 일어나지 않았으며, A_2 압분체의 경우 120분간 소결에서는 높은 성형밀도 영역의 소결로 인하여 30분간 소결에 비하여 보다 큰 기공의 존재범위가 확대되어졌으나 480분간 소결에서는 다소간의 입성장에 따른 치밀화가 확인되었다. B_2 소결체에서는 A_2 소결체에 비하여 존재하는 응집입자의 수가 적었고 또한 그 크기도 작았으며 상대적으로 균일한 소결이 일어났다. 480분간 유지시킨 B_2 소결체에서 $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상전이의 영향으로 vermicular 입성장이 일어났다.

1500°C 소결에서의 입성장과 치밀화는 B_2 소결체에 비하여 A_2 소결체에서 뚜렷하였다. A_2 압분체의 경우 30

분간 소결에서는 기지의 균일한 다각형으로의 입성장과 치밀화가 일어났다. 유지시간이 480분까지 증가시 3~5개의 입자에 의하여 둘러 싸여진 입계기공의 성장이 확인되었다. 반면에, B_2 소결체의 경우는 A_2 소결체에 비하여 균일한 미세조직을 가지나 낮은 성형밀도로 인하여 120분까지 뚜렷한 입성장이 일어나지 않았다. 그러나 240분간 이상에서는 부분적인 입성장이 일어났으며 응집체간 기공은 감소한 반면에 소결에 따른 입계기공이 생성되었다.

치밀화 과정에서 발생하는 기공크기의 변화과정을 알아 보기 위하여 300 MPa으로 일축가압성형한 A_4 , B_4 압분체를 $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 온도범위내에서 2h소결한 후 기공크기분포 측정결과를 Fig. 18에 나타내었다. A_4 압분체의 경우 1300°C 소결에서 $0.1\ \mu\text{m}$ 부근의 응집체내의 기공과 $60\sim 100\ \mu\text{m}$ 부근의 응집체간 기공의 bimodal 기공크기 분포를 나타내고 있었으며, 소결온도가 1500°C 까지 증가함에 따라 치밀화의 결과 $60\ \mu\text{m}$ 부근의 큰 기공은 소멸하였고 $0.1\ \mu\text{m}$ 부근의 미세기공의 전부피(total volume)는 감소하였다. B_4 소결체의 경우는 $0.1\ \mu\text{m}$ 크기의 unimodal 기공크기분포를 나타내고 있었으며 1500°C 까

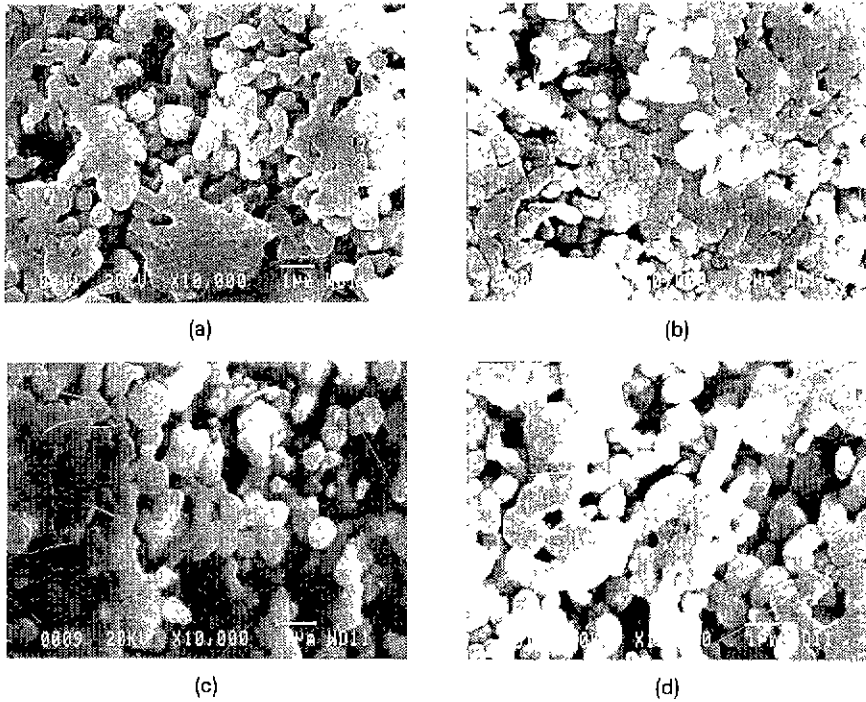


Fig. 16. Microstructural development of A_2 powder compacts during isothermal sintering at 1500°C for (a) 30, (b) 120, (c) 240 and (d) 480 min (polished surface).

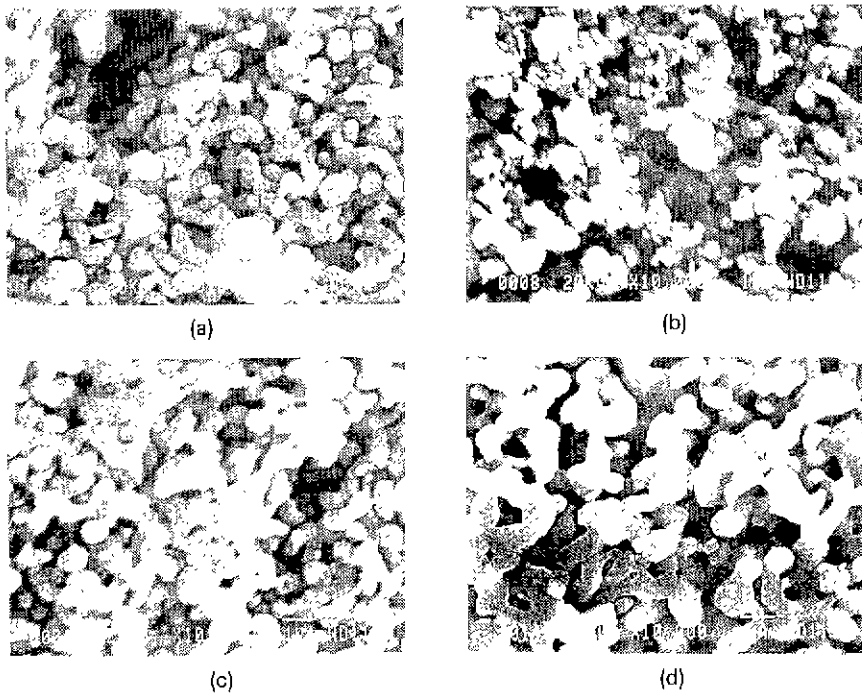


Fig. 17. Microstructural development of B_2 powder compacts during isothermal sintering at 1500°C for (a) 30, (b) 120, (c) 240 and (d) 480 min (polished surface).

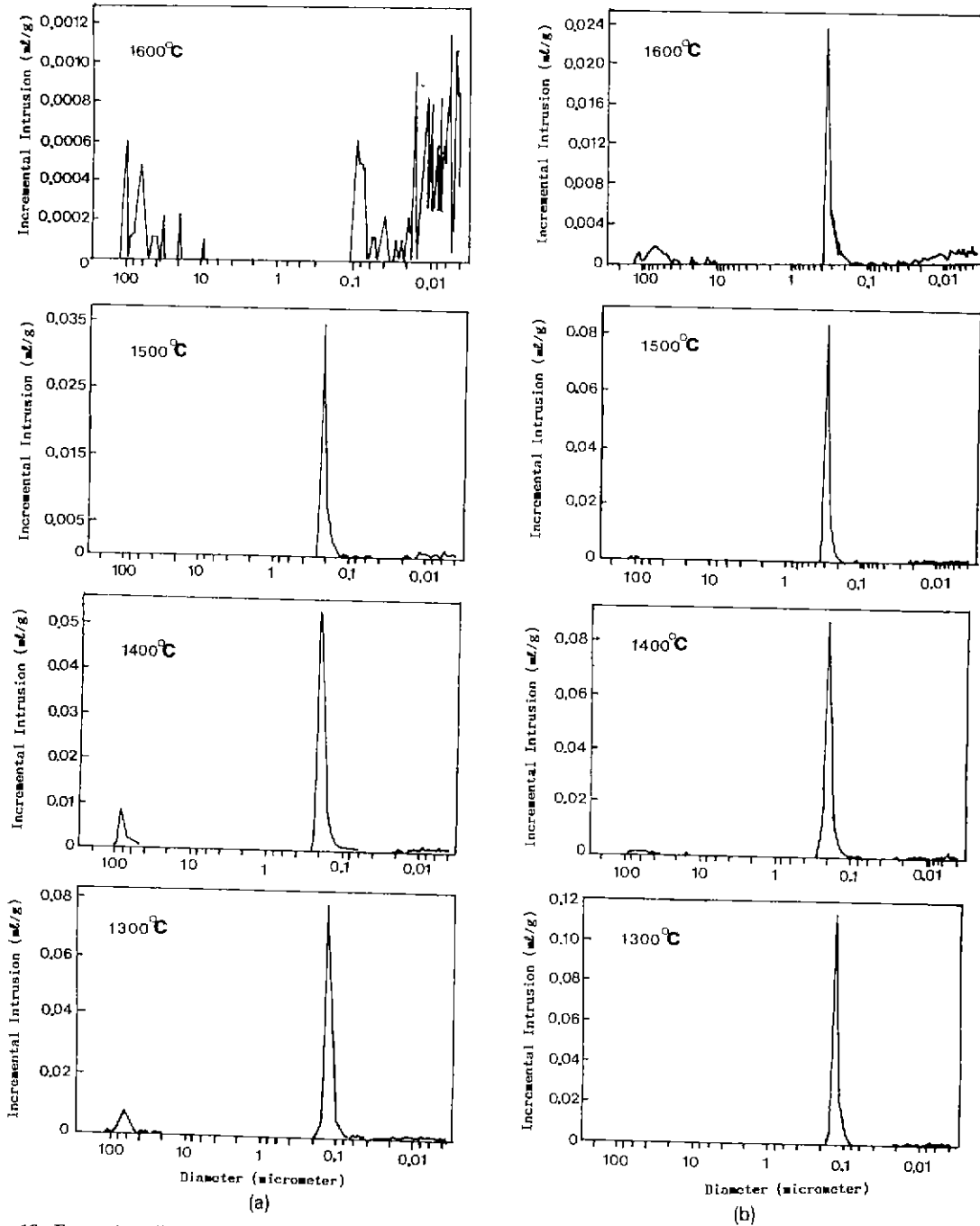


Fig. 18. Pore size distribution of (a) A₄ and (b) B₄ powder compacts pressed at 300 MPa and sintered at each temperature for 2 h.

지 온도의 증가와 더불어 기공의 전부피는 다소 감소하였다. 그러나 1600°C 소결체의 기공크기분포는 다소 복잡한 양상을 나타내고 있다. A₄ 소결체의 경우 0.2 μm

부근의 기공은 소멸한 반면에 0.1 μm 이하의 기공크기 분포를 갖는 미세기공과 10~100 μm 범위의 보다 큰 기공이 존재하였다. 한편, B₄ 소결체의 경우는 A₄ 에

비하여 다소 단순하였지만 0.3 μm 부근의 기공의 전부 피는 감소하였고 0.1 μm 및 10~100 μm 크기를 갖는 기공이 새로 생성되었다. 이러한 복잡한 양상의 기공크기 분포는 소결의 진행과 냉각과정 동안 발생하는 정방정 지르코니아의 단사정으로의 상전이에 따른 미세균열의 발생에 기인하는 것 같다.

4. 결 론

α- 및 γ-Al₂O₃를 기지로 하여 5~20 vol% ZrO₂를 분산상으로한 Ce-TZP/Al₂O₃ 복합체의 800~1600°C 온도 구간에서 가열에 따른 소결 및 미세구조의 변화가 검토되었다.

(1) 실질적인 치밀화는 1400°C 이상에서 일어났으며 1500°C 에서 소결밀도에 미치는 유지시간의 영향은 2시간 이상에서는 그렇게 크지 않았다.

(2) 소결밀도는 가해진 성형압에 비례하여 증가하였으며 전 압력구간(6~300 MPa)에서 20vol% ZrO₂가 함유된 압분체의 소결밀도가 가장 컸으며, 1600°C, 2시간 소결후의 밀도는 이론치의 약 99.2%(300 MPa) 이상이 었다.

(3) 압분체의 조성에 관계없이 1600°C 까지의 승온수축 거동은 유사하였으며 1400°C 부근에서 최대의 수축속도 (0.41~0.54%/min)를 나타내었으며 최종수축율은 20~24%이었다.

(4) 1400°C 소결체에서의 입성장은 뚜렷하지 않았으며 성형압이 32 MPa 이상으로 증가시 응집체간 기공의 크기 감소는 현저하지 않았다. 1600°C 소결체에서의 입성장은 α-Al₂O₃를 기지로 하여 출발한 경우가 γ-Al₂O₃를 기지로 한 경우보다 다소 컸다.

(5) 1300°C 소결에서 α-Al₂O₃를 기지로 하여 출발한 경우 0.03~0.2 μm 부근의 응집체내의 미세기공과 60 μm 부근의 응집체간의 기공의 bimodal 기공크기분포를 나타내었으나 γ-Al₂O₃의 경우는 0.1 μm 부근의 거의 unimodal 기공크기분포를 나타내었다.

(6) 소결온도의 상승과 더불어 응집체내의 기공은 다소 감소한 반면에 응집체간 기공은 증가하다가 소결온도가 1600°C 의 경우 특히 α-Al₂O₃의 경우 기공은 현저히 감소하였으나 냉각시 지르코니아의 t→m상변태시 발생한 균열로 인하여 복잡한 기공크기 분포양상을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의

자유공모(지방대육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 49 (1976).
2. W.C. Moffatt and H.K. Bowen, "Thermal Processing and Properties of Highly Homogeneous Alumina-Zirconia Composite Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3984-3990 (1989).
3. D.J. Green, "Critical Microstructure for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 610-614 (1982).
4. R.A. Cutler, R.J. Mayhew, K.M. Prettyman and A.V. Virkar, "High-Toughness Ce-TZP/Al₂O₃ Ceramics with Improved Hardness and Strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 179-186 (1991).
5. K. Tsukuma and K. Ueda, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-Pressed Composites of Al₂O₃ and Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C-4-C-5 (1985).
6. 박홍채, "Ce-TZP/Al₂O₃ 세라믹 복합재료의 소결과 미구조," 92 자유공모 (지방대학 육성)과제 연구보고서, **99**, 29-33 (1994).
7. 박홍채, F.L. Riley, "지르코니아 분말의 치밀화와 소결 거동: I. 가압에 따른 치밀화 응답," *요업학회지*, **29**(6), 489-495 (1992).
8. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(6), C-119-121 (1984).
9. W.F.M.G. Zevvert, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Thennussen and A. J. Burggraaf, "Powder Preparation and Compaction Behaviour of Fine-Grained Y-TZP," *J. Mater. Sci.*, **25**, 3449-3455 (1990).
10. P.E.D. Morgan and E. Scala, "Formation of Fully Dense Oxides by Pressure Calcining of Hydroxides," PP. 861-94 in Proceedings of 2nd International Conference on Sintering and Related Phenomena, Edited by G.C.V. Kuczynsk, Gordon and Breach, 1967.
11. 박홍채, 김겸, 김영우, 이윤복, 오기동, F.L. Riley, "지르코니아 분말의 치밀화와 소결거동: II. 소결거동," *요업학회지*, **30**(6), 449-456 (1993).
12. A.H. Heuer, N. Claussen and W.M. Kriven, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650 (1982).
13. F.F. Lange and B.I. Davis, "Processing-Relative Fracture Origins: III. Differential Sintering of ZrO₂ Agglomerates in Al₂O₃ZrO₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 407-408 (1983).