

## 금속 알콕사이드로부터 PSZ-seeding Mullite 복합체의 합성 및 소결체의 특성

임 평<sup>†</sup> · 임재석\* · 김영호\*\*  
배재대학교 나노고분자재료공학과  
\*(주)효성 기술원 중앙연구소  
\*\*(주)두원 C&C 기술연구센터

## Synthesis of PSZ-seeding Mullite Composite from Metal Alkoxides and Its Characteristics of Sintered Body

Going Yim<sup>†</sup>, Chai Suk Yim\* and Young Ho Kim\*\*

Dept. of Nanopolym. Mat. Eng., Col. of Eng., Paichai University, Daejeon 302-735, Korea  
\*Hyosung Corp. R&D.B. Labs, Cent. Res. Inst., Gyunggi-do 431-080, Korea  
\*\*Doowon C&C Co., Tech. R&D Center, Gyunggi-do 445-910, Korea

(2006년 11월 30일 받음, 2007년 1월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** Mullite-PSZ composite was prepared by sol-gel method using  $\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . The sinterability and mechanical properties of powder compacts sintered at  $1,650^\circ\text{C}$  for 4 hrs were investigated for various PSZ contents. In result Al-Si spinel formed at  $980^\circ\text{C}$  from amorphous dried gel, and zirconia as well as mullite crystal formed above  $1,200^\circ\text{C}$ . The sintered body was densified to 97~98% except the specimen containing 25 vol% PSZ which showed the relative density of about 95% obtained by sintering at  $1,650^\circ\text{C}$  for 4 h. The flexural strength of the sintered body was a maximum value of 290 MPa in 20 vol% PSZ, which was also considerably larger than the value of 200 MPa without PSZ. The value of the fracture toughness increased linearly with increase of PSZ content and showed a maximum value of  $4.3 \text{ MPam}^{1/2}$  in 25 vol% PSZ. Namely this value was remarkably larger than the value ( $2.6 \text{ MPam}^{1/2}$ ) of pure mullite without PSZ.

**Key words** PSZ-seeding mullite composite, Metal Alkoxides, Sol-gel method, Flexural strength, Fracture toughness.

### 1. 서 론

멀라이트(mullite,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )는 상압하에서 안정하게 존재하는 화합물로서 우수한 기계적 성질을 가지고 있으며 고융점( $1828 \pm 10^\circ\text{C}$ ),<sup>1,2)</sup> 높은 고온강도 및 내침식성,<sup>3,4)</sup> 높은 크립저항성,<sup>5)</sup> 또 열적, 화학적 안정성을 지닌 고온용 구조재료 및 기능성 세라믹스로 각광을 받고 있으나 파괴인성이 낮아 그 응용에 제한을 받고 있다. 따라서 구조재료로서 멀라이트의 효용을 향상시키기 위해서는 이의 고인성화가 요구되므로 기계적 성질을 증진시키기 위하여 멀라이트 기지 내에 분산 또는 석출된 지르코니아입자의 정방정(tetragonal)에서 단사정(monoclinic)으로의 응력유기 상전이를 이용하고 있다.<sup>6-9)</sup> 상전이할 때 수반되는 체적팽창과 전단슬립은 여러 인성기구를

유발한다.<sup>10)</sup>

또 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )는 높은 융점을 가지며 화학적 안정성과 내열성, 내식성, 고강도 및 고인성 등으로 인하여 기계구조용 재료로서 널리 사용되고 있다.<sup>11)</sup> 그러나  $900^\circ\text{C}$  부근에서의 정방정-단사정의 상전이에 따른 3~5 vol%의 부피팽창으로 인한 균열의 발생 때문에 구조용 세라믹스로의 용도가 제한되어 왔으며, 이러한 단점을 극복하기 위하여 안정화제인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  등을 첨가시킴으로써 고온상인 입방정과 정방정을 석출시켜 정방정-단사정 전이를 억제한 부분안정화 및 안정화 지르코니아를 제조하였다.<sup>12)</sup>

멀라이트-지르코니아를 제조하기 위한 가장 일반적인 방법은  $\text{ZrSiO}_4$ 과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 반응소결을 이용하는 것으로서<sup>13,14)</sup> 이 방법은 원료 및 공정코스트가 저렴하고 순수한 멀라이트에 비하여 파괴강도와 인성이 우수한 기계적 성질을 가지나 반응소결공정은 반응과 소결이 동시에 일어나기 때문에 이를 제어하기 어렵다. 다른 방법으로는

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : gyim@pcu.ac.kr (G. Yim)

지르코니아와 용융멀라이트<sup>6,15)</sup> 혹은 미세한 멀라이트<sup>9,16,17)</sup>의 분쇄된 혼합물 및 졸-겔법으로 얻어진 분말<sup>18-20)</sup>의 소결을 들 수 있으나 이들은 지르콘의 반응소결에 비하여 비경제적이다. 또 Lathabai 등<sup>21)</sup>은 Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 지르콘의 혼합분쇄물의 압분체를 1,550°C에서 열처리하여 여러 물성을 갖는 반응결합 멀라이트-지르코니아 복합체를 얻었다고 보고하였다.

한편 지르코니아는 상온에서 높은 파괴인성 및 강도를 나타내는 재료로 알려져 있는데,<sup>22)</sup> Claussen 등<sup>14)</sup>은 ZrSiO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 반응소결법에서 꺾임강도가 400 MPa 정도의 값을 얻었고, Prochazka 등<sup>6)</sup>은 용융멀라이트와 ZrO<sub>2</sub>를 분쇄한 후 ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 멀라이트의 소결성을 증진시켜주고 멀라이트의 입성장을 억제시키는 역할을 한다고 보고하였다. Rundgren 등<sup>20)</sup>은 졸-겔법을 사용하여 멀라이트분말, 멀라이트-지르코니아분말, 그리고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 멀라이트-지르코니아분말을 합성하여 소결시킨 결과 순수 멀라이트분말에 비해 멀라이트-지르코니아 복합체의 경우가 소결성과 꺾임강도가 우수하며, ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 멀라이트의 소결성을 증진시키고 입성장을 저해시키는 반면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 멀라이트의 입성장을 증가시킨다고 하였다.

ZrO<sub>2</sub> 복합체에 일반적으로 존재하는 입계액상은 고온에서 기계적 물성을 크게 약화시킨다고<sup>24)</sup> 하지만 멀라이트-지르코니아 복합체의 경우 입계액상에 의한 기계적 특성은 약화현상을 극복할 수 있다고 하였다.<sup>23,24)</sup>

본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 멀라이트 소결체의 기계적 강도를 증진시키기 위하여 졸-겔법을 이용하여 ZrO<sub>2</sub>에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 PSZ(partially stabilized zirconia)를 균일하게 seeding하여 mullite-PSZ의 복합분말을 합성하고 PSZ의 첨가량에 따른 소결성 및 기계적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. Mullite-PSZ 분말의 제조

출발물질로는 tetraethyl orthosilicate(TEOS, Fluka, ACS grade)와 isopropanol(Sigma, ACS grade)에 희석시킨 aluminium secbutoxide(Fluka, ACS grade)를 사용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비를 3:2가 되도록 하고 isopropanol과 0.1N HCl을 용매로 하여 온도 60°C에서 2시간 교반하여 혼합졸을 제조하였다. PSZ분말의 제조는 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O(99%)를 증류수에 용해시키고, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)분말은 0.1N HCl에 용해시켜서 사용하였다. 두 용액을 교반시키면서 ZrO<sub>2</sub>의 양에 대해서 5 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 되도록 혼합하고 여기에 NH<sub>4</sub>OH용액(28% NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)을 가하여 혼합졸을 제조하였다. 잔류된 Cl<sup>-</sup>이온은 증류수로 충분히 수세하여 제거하였다.

제조한 혼합졸을 증류수와 함께 처음 제조한 혼합 알콕사이드졸에 멀라이트의 양에 대하여 각각 0, 5, 10, 15, 20, 25 vol%의 ZrO<sub>2</sub>의 양이 되도록 적하시켜 얻어진 겔을 상온에서 24시간 숙성시킨 다음, 60°C에서 건조시켜 건조겔을 얻었고 이것을 전기로에서 1,200°C로 1시간 동안 하소시켜 mullite-PSZ 분말을 제조하였다.

### 2.2. Mullite-PSZ 소결체의 제조

제조한 분말을 지르코니아 포트에서 isopropanol과 지르코니아 구석을 분쇄매체로 하여 24시간 분쇄한 후 105°C에서 건조시켰다. 분쇄한 분말은 5×6×50 mm의 사각몰드 내에 주입시켜 200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 일축가압한 다음, 400 kg/cm<sup>2</sup>로 냉간정수압성형을 행하였다. 적당한 예비소결온도를 알아보기 위하여 superkanthal 전기로를 사용하여 압분체를 1,650°C에서 공기 중 4시간동안 유지한 후 노냉시켜 소결체를 제조하였다.

### 2.3. 시료의 분석 및 측정방법

#### 2.3.1. 열분석 및 X-선회절분석

열분해 및 상변화 특성은 제조한 건조겔을 분쇄하여 상온에서 1,400°C까지 10°C/min의 속도로 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 표준물질로 하여 DTA-TG(TAS-100, Rigaku)분석을 행하였고, 건조겔과 소결체의 온도에 따른 생성상은 X-선회절장치(D/MAX IIC, Rigaku)를 CuKα, Ni filter, 30 kV-20 mA, scanning speed 2°/min, 2θ(radiation) 5~70°의 조건에서 얻은 회절도형으로부터 ASTM 자료를 이용하여 동정하였다.

#### 2.3.2. 입도분석, 비표면적 측정 및 미세구조 관찰

건조겔을 1,200°C에서 1시간 하소하고 지르코니아 포트에서 24시간 분쇄한 분말의 입도분포를 레이저입도분석기(Granulometer-715, Cilas)로 측정하였고, 비표면적은 BET(Micromeritics, ASAP 2000, V3.01)를 이용하였다. 또 소결체의 시편은 20% HF로 에칭시킨 후 진공증착기로 금코팅하여 SEM(JSM-5800, JEOL)으로 미세구조를 관찰하였다.

#### 2.3.3. 소결체의 밀도 및 선수축율

소결체의 밀도는 KSL 3114 규격에 따라 상대밀도를 겔보기밀도와 이론밀도의 백분율로 구하였으며, 소결한 시편의 선수축율은 성형후의 치수를 기준으로 하여 측정하였다.

#### 2.3.4. 꺾임강도 및 파괴인성 측정

1,650°C에서 소결한 시편은 SiC연마지를 사용하여 #400, #600, #1000, #1500순으로 길이방향으로 연마한 다음, 각 조건 당 5개의 시편에 대하여 500 kg load cell, 0.5 mm/min의 cross head speed, 10-30 mm inner-outer span의 조건에서 만능재료시험기(UTM Model 4202, Instron)를 사용하여 하중을 측정후 꺾임강도를

MOR=3P(L-a)/2bd2 식(P: 파괴하중, a, L: 내외측 스펀 간격, b, d: 시편의 폭과 두께)으로부터 구하였다. 또 파괴인성도 같은 연마지로 연마한 다음 Vickers경도계(MVK-E, Akashi)를 사용하여 10 kg의 하중으로 각 조건의 시편을 5 mm 간격으로 5회 압입하여 균열의 길이를 측정 후 파괴인성값을 구하였다.<sup>25)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Mullite-PSZ 분말의 특성

제조한 mullite-PSZ 건조겔의 열중량분석결과를 Fig. 1에 예시하였다.

300°C 부근의 발열피크는 유기물 및 OH-기의 탈리현상에 의한 것이고, 980°C에서의 발열피크는 Al-Si 스피넬의 생성에 의한 것으로 생각된다.<sup>20)</sup> 중량변화에서 1,400°C까지 46%의 감소율을 보인 것은 주로 흡착수나 결정수 및 유기물의 산화분해에 기인한 것으로 생각된다.

또 mullite-PSZ 건조겔의 입자모양을 확인한 결과 구형의 미세한 입자들이 서로 응집된 상태였으며, 이들 입자의 비표면적은 대략 300~350 m<sup>2</sup>/g이었다.

건조겔을 900~1,200°C까지 100°C 간격으로 하소하여 얻은 X-선회절도형을 Fig. 2에 나타냈다.

PSZ의 첨가량에 상관없이 900°C에서 하소한 분말은 t-ZrO<sub>2</sub>상만이 나타나고 1,000~1,100°C에서는 t-ZrO<sub>2</sub>와 Al-Si 스피넬상이 나타났다. 또 1,200°C에서 스피넬은 소멸되고 멀라이트결정의 주회절특성피크가 (210), (120), (111) 및 (110)면(ASM 15-776)에서 생성되고 동시에 t-ZrO<sub>2</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub>상이 확인되었다. 이것은 하소온도가 높아짐에 따라 ZrO<sub>2</sub>의 입성장이 일어나서 t-ZrO<sub>2</sub>가 존재할 수 있는 임계입자크기를 넘어서 m-ZrO<sub>2</sub>로 상전이하였기 때문으로 생각된다.

Ismail 등<sup>26)</sup>에 따르면 boehmite sol, silica sol과

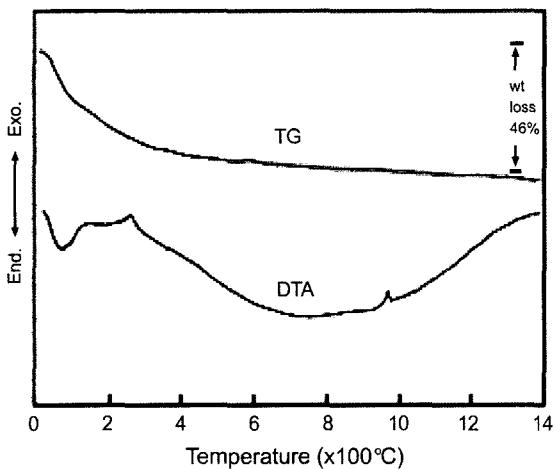


Fig. 1. TG-DTA curve of mullite-20 vol% PSZ powder.

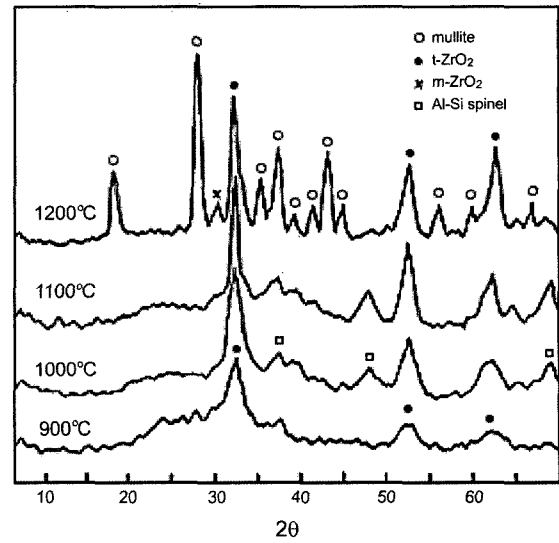


Fig. 2. XRD patterns of mullite-20 vol% PSZ powder at calcined temperatures.

zirconia sol의 혼합졸을 겔화시켜 1,260°C에서 하소한 경우에 멀라이트를 얻었다는 보고로부터 본 실험의 1,200°C에서 얻은 결과와 비교해 볼 때 멀라이트의 생성온도가 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 이것은 부분적 가수분해법에 의하여 알루미늄 알콕사이드와 실리콘 알콕사이드의 가수분해속도를 적절히 조절하여서 균일한 조성의 멀라이트 전구체가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다.

#### 3.2. Mullite-PSZ 소결체의 특성

X-선회절분석결과에서 멀라이트가 생성된 1,200°C에서 1시간 하소한 다음, 지르코니아 포트에서 24시간 분쇄하여 얻은 분말의 평균입경은 1.0~2.0 μm이었고, 이 분말을 성형하여 1,650°C에서 4시간 소결시켜 제조하였을 때 mullite-PSZ 소결체의 상대밀도와 선수축율을 Fig. 3에 나

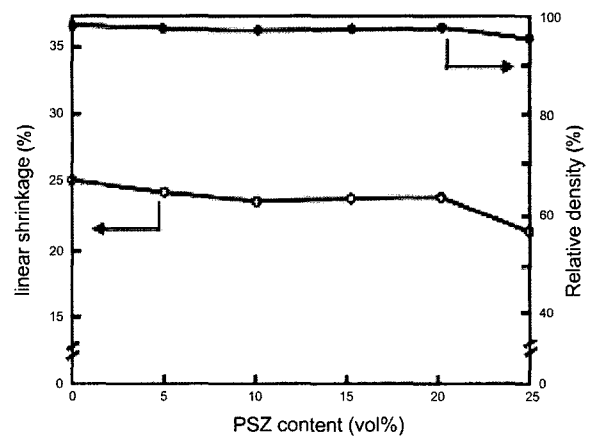


Fig. 3. Relative density and linear shrinkage of specimens for PSZ content sintered at 1,650°C for 4hr.

타냈다.

PSZ의 첨가량이 20 vol%까지는 시편의 선수축율이 24~25%이고, 상대밀도는 97~98%를 갖는 우수한 소결체를 얻을 수 있었으나 25 vol%를 첨가한 경우에는 선수축율이 22%, 상대밀도는 95%로 오히려 소결성이 저하됨을 알 수 있었다. Prochazka 등의 보고<sup>6)</sup>에 따르면 지르코니아의 첨가는 소결성을 증진시킨다는 것에 반하여 Kibbel 등<sup>27)</sup>은 지르코니아에 이트리아를 첨가한 PSZ가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지에서 기계적 특성을 증진시킨다는 효과에 대해서 지르코니아와 이트리아의 양이 증가함에 따라 특히 소결체의 상대밀도는 감소하였고 그 원인은 기공율의 증가 때문이라고 언급하였다. 또 Rundgren 등<sup>20)</sup>은 멀라이트에 PSZ를 첨가한 경우 이트리아가 멀라이트와 지르코니아입자의 입성장을 증진시키는 원인이 된다고 주장하였다.

본 연구에서도 PSZ 20 vol%의 첨가까지는 다소 소결성의 증진에 기여한다고 볼 수 있고 25 vol% 이상이 되면 소결성 저하와 기공증가현상이 나타나므로 Rundgren 등<sup>20)</sup>과 Kibbel 등<sup>27)</sup>의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또 PSZ 25 vol%의 경우에는 상대밀도가 저하되고 있는데 이처럼 소결밀도의 감소는 멀라이트입자와 지르코니아입자의 과다한 성장으로 인한 기공의 증가 때문으로 생각되지만 Kibbel 등<sup>27)</sup>의 주장을 신뢰하기에는 미흡하다고 사료된다.

Fig. 4는 1,650°C로 4시간 소결시켰을 때 시편의 X-선회절을 나타낸 것으로서 PSZ의 첨가량에 관계없이 여러 조건에서 멀라이트가 생성되고 있으며 PSZ의 첨가량

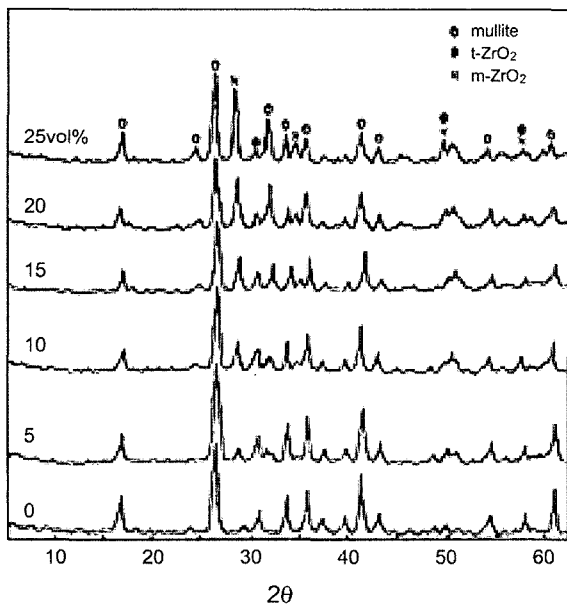


Fig. 4. XRD patterns of specimens for various PSZ content sintered at 1,650°C for 4 hr.

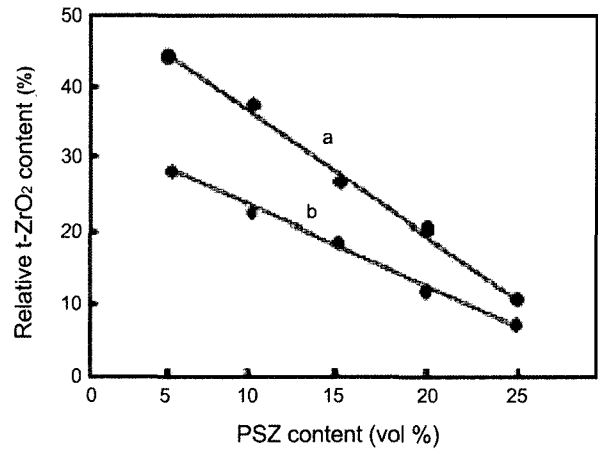


Fig. 5. Relative t-ZrO<sub>2</sub> content of specimens for PSZ content sintered at 1,650°C for 4 hr. a) unpolished, b) polished.

이 증가함에 따라 t-ZrO<sub>2</sub>의 피크강도가 점점 감소하고 상대적으로 m-ZrO<sub>2</sub>의 강도는 극히 미소한 증가를 볼 수 있었다.

이에 관해서 Fig. 5는 Fig. 4의 X-선회절분석에 의하여 Garvie 등<sup>28)</sup>의 식으로부터 구한 t-ZrO<sub>2</sub>의 함량을 표시한 것이다.

ZrO<sub>2</sub>를 세라믹 기지에 분산시켰을 경우, t-ZrO<sub>2</sub>가 냉각시 m-ZrO<sub>2</sub>로 상전이를 일으키지 않고 상온에서 유지되는 이유로 기지의 억제효과<sup>29)</sup>와 결정립크기효과<sup>30)</sup> 등을 들 수 있는데, t-ZrO<sub>2</sub>의 결정립은 세라믹 기지에 의하여 억제되어 내압이 발생하며, 이 압력효과에 의해 억제되지 않은 상태보다 상전이온도가 낮아져서 상온에서 t-ZrO<sub>2</sub>가 유지될 수 있다. 또 줄-겔법에서 지르코니아의 파괴인성 증진기구는 결정립크기효과로 설명할 수 있으며, 이 효과는 Garvie<sup>30)</sup>에 의해 상온에서는 정방정의 자유에너지가 단사정의 자유에너지보다 크므로 단사정의 표면적 및 표면에너지가 증가하여 t-ZrO<sub>2</sub>가 상온에서도 안정하게 된다는 이론이다.

이러한 이론에 근거하여 Fig. 4와 5에서와 같이 PSZ 양의 증가에 따라 m-ZrO<sub>2</sub>의 양이 증가하는 이유는 분산된 PSZ의 양이 많아지면 멀라이트 기지가 PSZ의 상전이를 억제하는 효과<sup>31)</sup>가 적어질 뿐만 아니고, Fig. 7에 나타난 것처럼 PSZ입자의 크기가 커져서 t-ZrO<sub>2</sub>가 존재할 수 있는 입자크기를 넘어서 기지의 억제력에 의한 결합력을 잃어버리고 전이에 필요한 구동력이 변화할 때에 발생하는 변형에너지 보다 훨씬 크기 때문에 t-ZrO<sub>2</sub>가 m-ZrO<sub>2</sub>로 상전이가 일어난 것으로 생각된다.<sup>27)</sup>

Fig. 5의 경우와 같이 소결체의 표면을 연마한 경우가 연마하지 않은 경우보다 t-ZrO<sub>2</sub>의 함량은 줄어들고 m-ZrO<sub>2</sub>의 함량이 증가하는 이유는 연마에 의해서 표면에

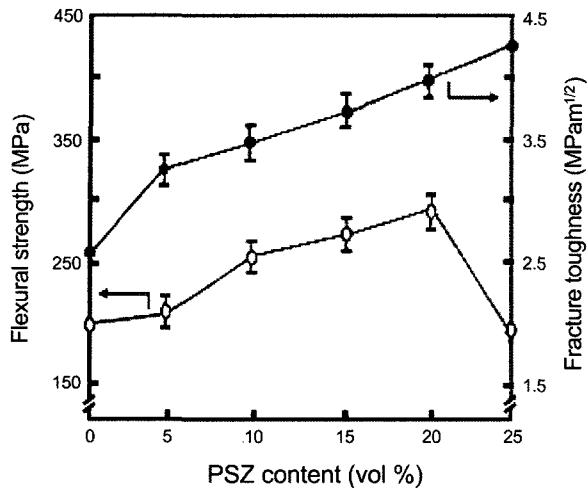


Fig. 6. Flexural strength and fracture toughness of specimens for PSZ content sintered at 1,650°C for 4 hr.

의력이 발생하면 응력유기 상전이에 의해 t-ZrO<sub>2</sub>가 m-ZrO<sub>2</sub>로 상전이하기 때문이라고 판단된다.<sup>6,7,9)</sup>

### 3.3 Mullite-PSZ 소결체의 기계적 특성

1,650°C에서 4시간 소결시켜 제조한 mullite-PSZ 소결체의 꺾임강도와 파괴인성을 측정하여 Fig. 6에 표시하였다.

멀라이트 소결체의 경우는 꺾임강도값이 200 MPa이었으며 PSZ의 20 vol%를 첨가했을 때는 290 MPa로 가장 우수하였고 25 vol%의 경우에는 오히려 순수 멀라이트 소결체보다 다소 떨어졌다. 또 파괴인성값은 멀라이트 소결체의 경우에 2.6 MPam<sup>1/2</sup>이었고 PSZ의 첨가량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며 PSZ가 25 vol%일 때 4.3 MPam<sup>1/2</sup>로 순수 멀라이트 소결체에 비하여 상당히 우수한 효과를 나타냈다. 꺾임강도의 변화는 지르코니아와 이트리아의 증가가 PSZ 20 vol% 첨가까지 다소 소결성의 증진에 기여하나 첨가량이 25 vol%로 높아지면 멀라이트입자와 지르코니아입자의 과다한 입성장에 기인한 소결성 저하와 기공율의 증가 때문에 꺾임강도가 저하된 것으로 생각된다. 즉, 첨가량이 25 vol%로 되면 1,650°C에서 소결한 시편이 입성장으로 인하여 시편 내에 기공의 크기가 상대적으로 커지게 되어 상대밀도의 감소로 꺾임강도가 낮아지는 것이라고 판단된다.<sup>32)</sup>

Rundgren 등<sup>20)</sup>은 졸-겔법으로 멀라이트분말, 멀라이트-지르코니아 분말 및 이트리아가 함유된 멀라이트-지르코니아 분말을 각각 제조하여 소결시킨 결과, 순수 멀라이트분말에 비해 멀라이트-지르코니아 복합체의 경우가 소결성과 꺾임강도가 좋다고 하였으며, 지르코니아의 첨가는 멀라이트의 소결성을 증진시키고 입성장을 저해시키

는 반면에 여기에 이트리아의 첨가는 멀라이트의 입성장을 증진시키는 원인이 된다고 하였다. 또 Claussen<sup>23)</sup>은 지르코니아 복합체에 일반적으로 존재하는 입계액상은 고온에서 기계적 물성을 크게 약화시킨다고 언급하였다. 그러나 멀라이트-지르코니아 복합체의 경우에 있어서는 입계액상에 의한 기계적 특성의 약화현상이 극복될 수도 있다고 보고하였다.<sup>23,24)</sup>

한편 Wang<sup>33)</sup>은 세라믹 기지 내에서 지르코니아에 의한 파괴인성의 증진기구에 대해서 응력유기 상전이(stress induced phase transformation)에 의한 인성증진기구 및 응력유기 미세균열에 의한 인성증진기구, 그리고 자발적인 미세균열에 의한 인성증진기구 등으로 설명하였다. 이러한 현상은 표면의 연마나 소결 후 냉각시에 t-ZrO<sub>2</sub>가 m-ZrO<sub>2</sub>로 전이하여 기지 내에 미세균열을 생성시킴으로써 파괴에너지가 전파될 경우 에너지를 흡수하여 파괴인성이 증진되는 경우와 파괴가 진행되는 균열선단(crack tip)근처에 있는 t-ZrO<sub>2</sub>의 마르텐사이트 전이에 의한 에너지흡수로 파괴인성이 증진되는 경우이다.

따라서 본 연구에서 파괴인성이 PSZ의 첨가량의 증가에 따라 점차로 커지는 이유는 소결체표면의 연마와 파괴하려는 외압에 의하여 t-ZrO<sub>2</sub>가 m-ZrO<sub>2</sub>로 상전이는 응력유기 상전이에 따른 균열의 파괴에너지를 흡수하는 기구<sup>6,7,9,34)</sup>와 냉각에 의한 t-ZrO<sub>2</sub>의 자발적인 m-ZrO<sub>2</sub>로의 상전리로 멀라이트 기지에 발생하는 미세균열의 효과<sup>26)</sup> 때문인 것으로 생각된다. 특히 PSZ 25 vol%를 첨가한 경우는 미세균열효과 외에도 기공크기의 증가에 따른 인성증진효과도 있었을 것으로 추측되나 본 실험에서는 확실하게 판단할 수 없었다.

Fig. 7은 1,650°C에서 4시간동안 소결시킨 시편에 대해서 PSZ의 함량에 따른 소결체의 미세구조를 나타낸 것으로서 구형의 지르코니아입자가 신장된(elongated) 멀라이트입자와 입자간(intergranular) 또는 입자내(intragranular) 형태로 존재하고 있는 것을 알 수 있었으며, PSZ의 증가에 따라 멀라이트와 지르코니아입자의 성장은 이트리아의 영향에 기인한 것으로 생각된다.

대체적으로 PSZ의 첨가량이 증가함에 따라 입자형태가 주상형 멀라이트 결정상이 발달되어 있다. 그림 (a)는 PSZ가 첨가되지 않은 순수 멀라이트 소결체로서 입자모형은 부서진 판상을 나타내고, (b)~(f)에서는 PSZ의 첨가량에 따라 멀라이트결정들이 (a)의 입자모형과는 달리 변형되어 막대모양의 입자형태가 유지되었으며 대략 2.0 μm 크기의 주상형 결정상으로 발달해 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 소결온도가 더욱 높아지면 멀라이트 결정은 일축방향으로 급성장하여 밀도와 강도에 미치는 영향이 더욱 있을 것으로 추측된다.

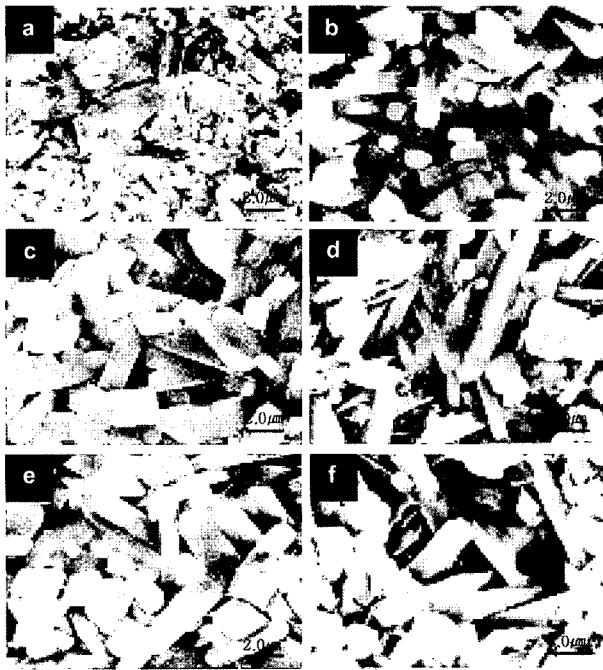


Fig. 7. SEM microphotographs of specimens for PSZ content sintered at 1,650°C for 4 hr. a) mullite, b) mullite-5 vol% PSZ, c) mullite-10 vol% PSZ, d) mullite-15 vol% PSZ, e) mullite-20 vol% PSZ, f) mullite-25 vol% PSZ.

#### 4. 결 론

1. 제조된 분말은 980°C에서 Al-Si 스피넬이 생성되었으며 1,200°C부터는 멀라이트결정이 생성되면서 소량의 t-ZrO<sub>2</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub>상도 확인되었다.

2. 1,650°C에서 4시간 소결하여 얻은 mullite-PSZ 소결체의 상대밀도는 PSZ의 첨가량이 20 vol%까지 97~98%로 치밀화가 진행되어 우수한 소결성을 갖지만 25 vol%의 경우는 대략 95%로 소결성이 감소되었다.

3. 꺾임강도는 멀라이트 소결체의 경우 200 MPa이고 PSZ 20 vol%의 첨가에서는 290 MPa로 가장 우수하였지만 25 vol%의 경우는 오히려 순수한 멀라이트 보다 낮았다.

4. 파괴인성은 멀라이트 소결체의 경우 2.6 MPam<sup>1/2</sup>의 값을 나타내었으나 PSZ의 첨가량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하여 25 vol%의 경우에는 4.3 MPam<sup>1/2</sup>의 값으로 대단히 우수하였다.

#### 참 고 문 헌

1. F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, *Ceram. Trans.*, **6**, 15 (1990).
2. I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507 (1975).

3. P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdiyasi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150 (1977).
4. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-C7 (1985).
5. P. A. Lessing, R. S. Gorden and K. S. Mazdiyasi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 149 (1975).
6. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C125-C127 (1983).
7. J. S. Moya and P. Miranzo, in *High Tech. Ceram.*, ed. by P. Vincenzini (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987), p. 1317.
8. Q. M. Yuan, J. Q. Tan and Z. G. Jin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 265 (1986).
9. J. S. Moya and M. I. Osendi, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2909 (1984).
10. D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics*, pp. 57-93, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1989).
11. R. C. Garvie, in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, ed. by A. H. Heur and L. F. Hobbs Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981), p. 465.
12. A. H. Heur and M. Ruhle, in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, ed. by N. Claussen *et al.*, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984), p. 1.
13. E. I. Di Rupo and M. R. Anseau, *J. Mater. Sci.*, **15**, 114 (1980).
14. N. Claussen and J. Jahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 228 (1980).
15. G. De Portu and J. W. Henny, *Brit. Ceram. Trans. J.*, **83**, 69 (1984).
16. J. S. Moya and M. I. Osendi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 599 (1983).
17. J. M. Rincon, T. R. Dinger, G. Thomas, J. S. Moya and M. I. Osendi, *Acta. Metal.*, **35**, 1155 (1987).
18. H. Shiga, M. G. M. U. Ismail and K. Katayama, *J. Ceram. Soc. Jpn., Int., Ed.*, **99**, 782 (1991).
19. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1988), p. 553.
20. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K. P. D. Lagerlof and B. Larsson, in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1988), p. 1043.
21. S. Lathabai, D. G. Hay, F. Wagner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 248 (1996).
22. M. Imose, A. Ohta, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc., Inc.*, **81**, 1050 (1998).
23. N. Claussen, *Master. Sci. Eng.*, **71**, 23 (1985).
24. I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2343 (1991).
25. A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
26. M. G. M. U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, in *Advances in Ceramics*, Vol. 24, ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida (Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1988), p. 119.
27. B. Kebbel and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 213

- (1986).
28. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303 (1972).
29. A. H. Heuer, N. Claussen, W. N. Kriven and R. Ruhle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 642 (1982).
30. R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
31. F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225 (1982).
32. I. S. Kim, J. S. Park, M. W. Lee, B. H. Lee and Y. Y. So, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 878 (1998).
33. J. Wang, *J. Mater. Sci.*, **23**, 804 (1988).
34. Q. M. Yuan, J. Q. Tan and Z. G. Jin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 265 (1986).