

침전법에 의한 $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 세라믹스의 기계적 특성

김준태 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1988년 1월 7일 접수)

Mechanical Properties of the Ceramics of the System $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ Prepared by the Precipitation Method

Joon-Tai Kim and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received January 7, 1988)

요 약

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ 및 $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ 를 출발물질로 하여 침전법으로 제조한 $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 분말을 $1650^\circ C$ 에서 2시간동안 소결하여 얻은 소결체의 기계적 성질과 미세구조에 관하여 연구하였다.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 를 별도로 침전시켜 얻은 $\alpha - Al_2O_3$ 분말을 $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ 및 $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ 두 시약을 공침시켜서 얻은 $ZrO_2 - Y_2O_3$ 분말에 혼합함으로써 제조한 분말로 만든 소결체는 그 조직이 치밀하여 강도 및 파괴인성 증진 기구는 주로 응력유기상전이에 의한 것으로 잘 나타나고 있으나, 위의 세가지 출발물질을 동시에 침전시켜서 얻은 분말로 만든 소결체는 조직이 치밀하지 못하여 ZrO_2 함량이 15 vol% 이상인 소결체에 있어서는 강도가 감소하고 있어서 응력유기상전이 효과에 의한 강도증진효과가 잘 나타나지 않았다

ABSTRACT

The mechanical properties and microstructure of ceramics of the system $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ sintered at $1650^\circ C$ for 2 h after powder preparation by the precipitation method from $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ and $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ were investigated.

The $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics sintered at $1650^\circ C$ for 2 h after mixing $\alpha - Al_2O_3$ and $ZrO_2 - Y_2O_3$ powders, both were separately precipitated and calcined, were found to have the relative density higher than 97.5% so that the strengthening and toughening mechanisms could be explained mainly as the stress-induced phase transformation. On the other hand, the sintered bodies prepared by co-precipitating the three starting materials were measured to have the relative density lower than 85% so that the degradation of strength were observed above 15 vol% ZrO_2 contents due to the high porosity by which the effect of stress-induced phase transformation was assumed to be depressed.

1. 서 론

세라믹재료는 다른 재료에 비하여 우수한 성질을 가지고 있음에도 불구하고 취성파괴현상으로 인하여 동적구조 재료로서의 사용이 제한되어 왔다. 따라서 세라믹재료의 취성파괴현상을 극복하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구중에서 한가지는 Al_2O_3 에 ZrO_2 를 분산시켜 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로의 martensite¹⁾ 전이를 이용함으로써 Al_2O_3 의 강도와 파괴인성을 증진시키는 것이다

이러한 강도와 파괴인성증진기구는 응력유기상전이 (stress-induced phase transformation)²⁻⁴⁾ 와 미세균열 파괴 (inclusion-induced micro-fracture)⁵⁻⁷⁾ 등으로 밝혀지고 있으며, 응력유기상전이를 일으키는 정방정 ZrO_2 는 고용효과⁸⁾, 입자크기효과⁹⁾ 그리고 기지의 억제효과¹⁰⁾ 에 의해 상온에서 유지될 수 있다고 보고된 바 있다.

또한 미세구조면에서 살펴보면 ZrO_2 가 Al_2O_3 의 입자에 고르게 분산되어 있을 경우 Al_2O_3 의 입자성장이 억제된다고 보고되어 있으나¹¹⁾, ZrO_2 가 Al_2O_3 입자의 내부에 존재할 경우의 거동에 관하여는 확실하게 보고된 바 없다. 만일 Al_2O_3 기지내에 존재하는 정방정 ZrO_2 가 너무 미세하여 단사정 ZrO_2 로의 전이를 일으킬 수 있는 임계입자크기보다 작다면 이러한 정방정 ZrO_2 는 파괴시에 단사정 ZrO_2 로 전이하지 않으므로 강도 및 파괴인성에 거의 영향을 미치지 못하게 된다.¹²⁾ 따라서 속성을 통하여 이러한 전이되지 않는 정방정 ZrO_2 (untransformable tetragonal zirconia) 의 입자를 임계입자크기까지 성장시킨다면 강도 및 파괴인성증진에 보다 효과적일 수 있을 것이다.

앞서 행한 연구¹³⁾에서 $\alpha-Al_2O_3$ 분말과 $ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말을 별도로 침전법에 의해서 합성하였을 경우와 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말을 동시에 공침시켜서 얻었을 경우에 대해서 비교한 결과 전자의 경우가 후자의 경우보다 입자의 크기가 작았으며 특히 후자의 경우에는 임계입자크기보다 작은 크기의 ZrO_2 입자가 Al_2O_3 입자내에 존재하는 것이 관찰되었으며 Al_2O_3 의 응집현상도 크게 나타나는 것이 관찰되었다.

본 연구에서는 침전법으로 합성한 Al_2O_3 와 공침법으로 합성한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 분말을 기계적으로 혼합하여 만든 혼합분말과 공침법으로 동시에 합성한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말, 즉 화학적으로 혼합한 분말을 사용하여 만든 소결체의 강도와 파괴인성 증진기구를 ZrO_2 의 상전이 효과

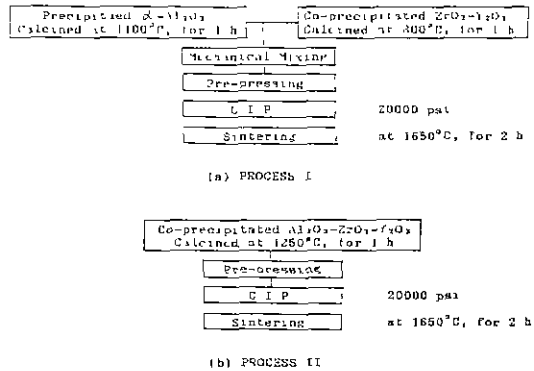


Fig.1 Experimental Procedure.

와 미세구조적인 면에서 비교 연구 함으로써 공침법으로 분말을 제조함에 있어서 나타나는 Al_2O_3 입자의 응집현상과 untransformable 정방정 ZrO_2 입자의 영향을 관찰하고 이를 개선하기 위해서는 별도로 침전시킨 다음 기계적으로 혼합하는 방법이 효과적인지의 여부를 밝히고자 하는 것이다.

2. 실험과정

편의상 침전법으로 합성한 Al_2O_3 분말¹³⁾ 과 공침법으로 합성한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말¹³⁾ 을 기계적으로 혼합한 경우를 Process I, 그리고 공침법으로 동시에 합성한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말¹³⁾, 즉 화학적으로 혼합한 경우를 Process II로 칭하기로 한다.

2-1. 시편제조

Al_2O_3 에 대하여 5, 10, 15, 20, 25 vol% ZrO_2 가, 그리고 ZrO_2 에는 각각 1.5, 3 mole% Y_2O_3 가 포함된 조성으로 혼합한 분말에 결합체로서 PVA(poly vinyl alcohol) # 500 을 첨가하고, 7.08 mm × 39.86 mm 의 4 각형틀을 사용하여 2000 kg/cm²의 압력으로 일축가압 성형을 한 후 1470 kg/cm²의 압력으로 냉간정수압 성형을 하였다. 성형된 시편들을 발열체가 super kanthal 인 전기로에 넣고 1650°C 에서 2 시간 동안 공기분위기에서 상압소결하고 냉각하였다. 또한 속성효과를 보기 위하여 Process I 시편중에서 일부조성을 소결시와 같은 조건을 사용하여 1450, 1500, 1550, 1600°C에서 각각 4 시간 동안 속성하였다.

이러한 실험공정의 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

2-2. 분석 및 측정방법

2-2-1. X선 회절분석

본 실험에서 제조한 소결체의 소결면 및 파단면의 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 존재비를 경량적으로 결정하기 위하여 X 선 회절분석(처리조건 Ni-filtered Cu-K α radiation, 30 kV, 15 mA)을 행하였다. 이때 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 존재비는 Garvie 와 Nicholson¹⁴⁾에 의해서 보고된 polymorph method 를 사용하여 식(1)로부터 계산하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \dots\dots\dots(1)$$

여기서,

- X_m : 단사정 ZrO_2 의 분율
- $I_m(111)$: 단사정 ZrO_2 의 (111) 면의 회절강도
- $I_m(11\bar{1})$: 단사정 ZrO_2 의 (11 $\bar{1}$) 면의 회절강도
- $I_t(111)$: 정방정 ZrO_2 의 (111) 면의 회절강도

2-2-2 상대밀도 측정

밀도는 ASTM C 373-72(standard test method for bulk density)에 따라서 측정하였고, 상대밀도는 부피밀도와 이론밀도의 백분율로부터 구하였으며, 각 상의 이론밀도는 $Al_2O_3=3.987$, 단사정 $ZrO_2=5.56$, 정방정 $ZrO_2=6.10$, $Y_2O_3=4.84$ 의 값을 취하였다. 이때 각 시편 중 ZrO_2 의 이론밀도는 2-2-1항에서 설명한 방법으로 ZrO_2 의 존재비를 결정하고 여기에 각 조성당 ZrO_2 의 부피분율을 고려하여 계산하였다

2-2-3. 격임강도 측정

각 조성의 막대형태의 시편을 SiC 연마지를 사용하여 # 150, # 220, # 400, # 600, # 800, # 1000의 순으로 시편의 길이방향에 따라 연마한 후 모서리를 rounding 하여 시편을 준비하였다. 연마된 시편은 Instron 을 사용하여 3점격임으로 측정하였으며 이때 조건은 load cell=200 kg, cross head speed=0.5 mm/min, span=25.40 mm 였다.

여기서 구한 하중값을 사용하여 다음식으로 강도를 계산하였다

$$S = 3 PL / (2 bd^2) \dots\dots\dots(2)$$

- 여기서, S 격임강도(MPa)
- P 파괴가 일어날 때의 하중 (kg)
- L : span의 길이 (m)
- b : 시편의 폭 (m)
- d : 시편의 두께 (m)

2-2-4. 파괴인성 측정

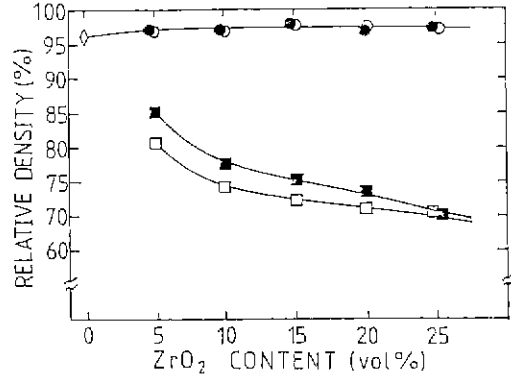


Fig.2. Relative density of $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics sintered at 1650°C for 2 h as a function of zirconia content

- ◇ Al_2O_3 process I
- $Al_2O_3 + ZrO_2 (+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3 + ZrO_2 (+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3 + ZrO_2 (+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II
- $Al_2O_3 + ZrO_2 (+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II

각 조성의 시편을 SiC 연마지를 사용하여 # 150, # 220, # 400, # 600, # 800, # 1000 순으로 연마하였으며 최종적으로 0.1 μm 의 지립크기를 가진 diamond paste로 연마하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기로 세척한 후 Vickers 경도 측정기를 사용하여 10 kg 중의 하중으로 indentation 하고 이때 발생한 균열의 길이 및 압흔의 half diagonal을 측정하여 K_{IC} 값을 다음식¹⁵⁾으로 계산하였다.

$$K_{IC} \phi / H \sqrt{a} = 0.15 K (c/a)^{-3/2} \dots\dots\dots(3)$$

- 여기서, K_{IC} 파괴인성 ($MN/m^{3/2}$)
- H : 경도 (kg/m^2)
- ϕ : 역제상수 (≈ 3)
- c : Indentation 후의 균열길이 (m)
- a : Vickers indentation의 halfdiagonal(m)
- at large c/a value $K \approx 3.2$

2-2-5. 미세구조 관찰

소결체의 입자크기 및 Al_2O_3 기지 내에서의 ZrO_2 의 분산위치는 SEM을 사용하여 secondary electron 영상과 backscattered electron 영상으로 관찰하였다. 이 때

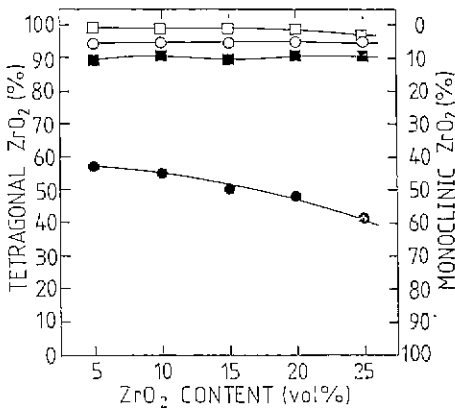


Fig. 3. Monoclinic to tetragonal ZrO_2 ratio as-fired surfaces of process I and II as a function of ZrO_2 volume percent

- $Al_2O_3+ZrO_2(+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3+ZrO_2(+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3+ZrO_2(+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II
- $Al_2O_3+ZrO_2(+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II

SEM 시편은 끓는 인산(≒167°C)에서 40 초간 etching 한 후 금을 증착하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 상대밀도의 변화

Process I 과 Process II 분말을 1650°C 에서 2 시간 동안 상압소결한 소결체에 있어서 ZrO_2 함량에 따른 상대밀도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다

Process I 소결체의 경우에는 ZrO_2 의 함량에 관계없이 97.5% 이상의 상대밀도를 보이고 있으나, Process II 소결체의 경우에는 85% 이하의 상대밀도를 나타내며, ZrO_2 함량이 증가함에 따라서 밀도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. Process II 소결체의 밀도가 이렇게 낮은 이유는 공침법으로 분말제조시, 하소후 분말의 입자형태¹⁾가 소결체의 미세구조에 영향을 주었기 때문이라고 생각되며, ZrO_2 함량에 따라서 상대밀도가 감소한 것은 공결정화 효과의 증대에 의한 미세구조적 요인뿐만 아니라 3-5 절의 Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 ZrO_2 함량이 증가함에 따라

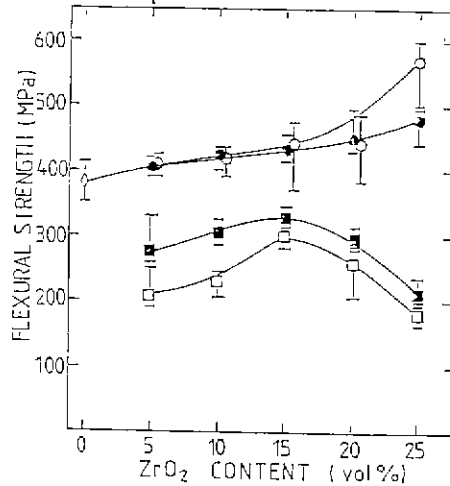


Fig. 4. Flexural strength of sintered bodies as a function of ZrO_2 volume percent

- ◇ Al_2O_3 process I
- $Al_2O_3+ZrO_2(+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3+ZrO_2(+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process I
- $Al_2O_3+ZrO_2(+1.5 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II
- $Al_2O_3+ZrO_2(+3.0 \text{ mole\% } Y_2O_3)$ series : process II

서 생성되는 단사정 ZrO_2 의 절대량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

3-2. 소결체 표면의 상분석 결과

Fig. 3은 Process I 와 Process II 소결체의 표면에 존재하는 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 상대비를 ZrO_2 부피분율에 따라서 나타낸 그림이다.

Process I 시편에 있어서, Y_2O_3 를 3 mole% 첨가한 경우에는 정방정 ZrO_2 의 상대량이 ZrO_2 의 함량에 관계없이 약 99% 이상으로 일정하였으며, Y_2O_3 를 1.5 mole% 첨가한 경우에는 정방정 ZrO_2 의 상대량이 약 60% 이하였고, ZrO_2 함량이 증가함에 따라서 단사정 ZrO_2 의 생성량이 증가한 것으로 보인다.

Process II의 경우에는 소결체의 낮은 밀도에 기인하여 기지의 억제효과가 결이짐에도 불구하고 90% 이상의 정방정 ZrO_2 가 유지되었는데, 이것은 Al_2O_3 기지속에 존재하는 ZrO_2 의 입자크기가 입계입자크기 보다 훨씬 작기 때

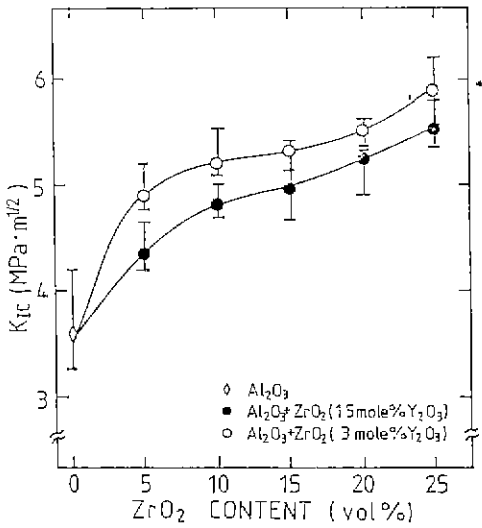


Fig. 5. The change of fracture toughness as a function of ZrO₂ content (process I)

문이다¹³⁾ 또한 Y₂O₃를 3 mole% 첨가한 경우가 1.5 mole% 첨가한 경우보다 더 많은 양의 정방정 ZrO₂를 나타내고 있는데, 이것은 Y₂O₃ 양의 증가함에 따라서 정방정 ZrO₂의 안정성이 커지기 때문이다.¹⁶⁾

3-3. 격임강도의 변화

Process I 과 Process II 소결체의 격임강도의 변화를 ZrO₂ 함량의 함수로서 Fig. 4에 나타내었다.

Process I 소결체에서 Al₂O₃ 단미의 경우는 평균 380 MPa의 강도를 보였으며, ZrO₂ 양이 증가함에 따라서 강도가 계속 증가하여 25 vol% ZrO₂를 첨가하였을 때 평균 580 MPa의 강도를 나타내었다. 또한 Y₂O₃를 3 mole% 첨가한 경우가 1.5 mole% Y₂O₃ 첨가시보다 다소 높은 강도를 보였다.

Process II 소결체의 경우 Y₂O₃ 첨가량에 관계없이 ZrO₂ 함량에 따라서 강도가 증가하다가 15 vol% ZrO₂ 함량을 기점으로 하여 강도가 감소하는 경향을 나타내었고, Process I과는 달리 Y₂O₃를 1.5 mole% 첨가한 경우가 3 mole% 첨가한 경우보다 더 높은 강도를 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 미세구조 및 정방정 ZrO₂의 안정성으로부터 설명이 가능한데, 3-5의 3-6항에서 설명하기로 한다.

3-4. 파괴인성

Process I 소결체의 ZrO₂ 첨가량에 따른 K_{1C}의 변화를

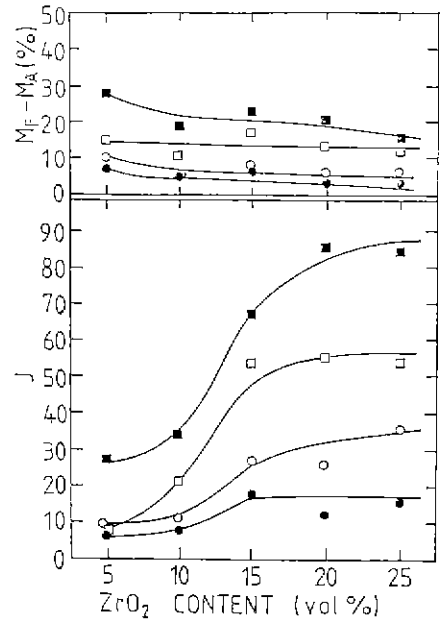


Fig. 6. Transformed monoclinic ZrO₂ change as a function of ZrO₂ content. ($J = (M_f - M_a) \cdot (\text{vol\% ZrO}_2) / 5$), where

J conversion value of transformed monoclinic ZrO₂

M_f monoclinic fraction of fracture surface

M_a monoclinic fraction of as-fired surface

● Al₂O₃+ZrO₂ (+1.5 mole% Y₂O₃) series : Process I

○ Al₂O₃+ZrO₂ (+3.0 mole% Y₂O₃) series : process I

■ Al₂O₃+ZrO₂ (+1.5 mole% Y₂O₃) series : process II

□ Al₂O₃+ZrO₂ (+3.0 mole% Y₂O₃) series : process II

Fig 5에 나타내었다. Process II 소결체는 낮은 밀도를 갖기 때문에 indentation method에 의해서는 측정이 불가능하므로 K_{1C}를 측정하지 않았다.

Al₂O₃ 단미의 경우는 평균 3.7 MPa·m^{1/2}의 값을 나타내었고, ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 K_{1C}값이 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 ZrO₂의 첨가량에는 관계없이 Y₂O₃를 3 mole% 첨가한 경우가 1.5 mole% 첨가한 경우보다 더 큰 K_{1C} 값을 나타내었다. 이러한 결과에 대한 원인은 3-5항에서 설명하기로 한다.

3-5. 파괴로 인하여 생성된 단사성 ZrO₂

Fig. 6은 Process I 과 Process II 소결체를 파괴하였

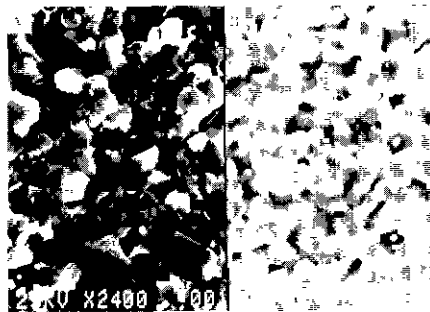
을 데 생성된 단사정 ZrO_2 의 전이량(M_F-M_A)과 환산량(J)을 Y_2O_3 의 첨가량 및 ZrO_2 의 부피분율에 따라서 나타낸 그림으로서 이 때 전이량(M_F-M_A)은 소결직후의 표면과 파단면에서의 단사정 ZrO_2 양의 차이로, 환산량(J)은 전이량에 ZrO_2 첨가량의 비를 곱하여 결정하였다.

우선 Process I 에 대하여 살펴보면 Y_2O_3 양에 약간의

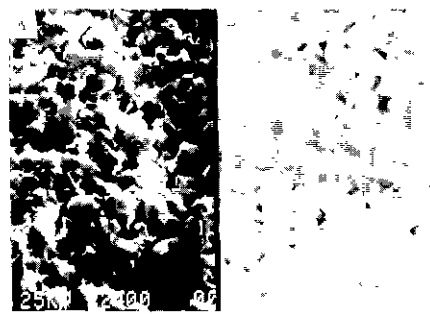
영향을 받지만 파괴시 생성된 단사정 ZrO_2 의 전이량은 10% 이하의 낮은 값을 나타내었고, ZrO_2 의 함량이 증가함에 따라서 환산량은 계속 증가하였다. 따라서 ZrO_2 함량에 따른 Process I 소결체의 강도와 파괴인성의 증가는 응력유기성진이 효과에 의존한다는 것을 알 수 있으나, 생성된 단사정 ZrO_2 의 양이 그다지 크지 않은 것으로 보아



(a) Al_2O_3

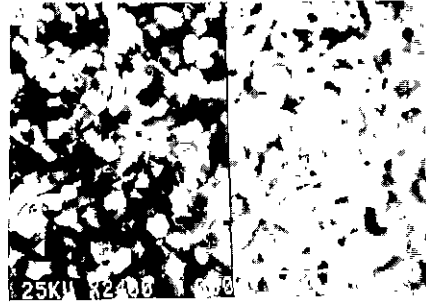


(b) $Al_2O_3 + 15vol\% ZrO_2 (+ 3mole\% Y_2O_3)$

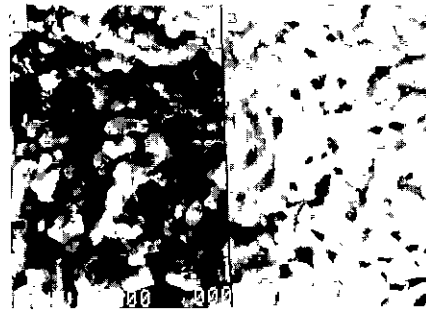


(c) $Al_2O_3 + 25vol\% ZrO_2 (+ 3mole\% Y_2O_3)$

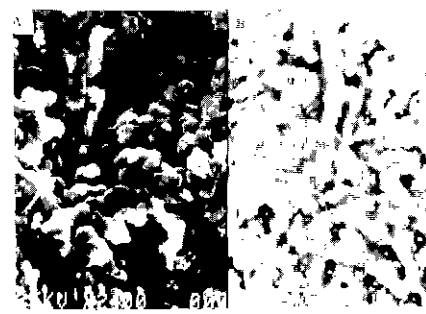
Fig. 7. SEM photographs of fracture surfaces.
(process I)
A : secondary electron image
B : backscattered electron image



(a) $Al_2O_3 + 5vol\% ZrO_2 (+ 1.5mole\% Y_2O_3)$



(b) $Al_2O_3 + 15vol\% ZrO_2 (+ 1.5mole\% Y_2O_3)$



(c) $Al_2O_3 + 25vol\% ZrO_2 (+ 1.5mole\% Y_2O_3)$

Fig 8. SEM photographs of fracture surfaces.
(process II)
A : secondary electron image
B : backscattered electron image

서 미세구조적 요인이 더 크게 작용한 것으로 보인다. 또한 Y_2O_3 를 3 mole% 첨가한 경우가 1.5% 첨가한 경우보다 파괴시 더 많은 단사정 ZrO_2 가 생성되었기 때문에 강도 및 파괴인성값이 1.5 mole% Y_2O_3 의 경우보다 더 큰 것으로 짐작된다.

Process II의 경우에는 파괴시 생성된 단사정 ZrO_2 의 전이량이 비교적 많고 ZrO_2 부피분율이 증가함에 따라서 단사정 ZrO_2 의 환산량이 계속 증가하는 경향을 나타낸다. 즉 Fig. 4의 Process II에서 강도가 증가하는 부분은 응력 유기상전이 효과로 설명되며, 강도가 감소하는 영역의 것은 이 경우 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 상대밀도가 85% 이하이며 ZrO_2 의 함량과 더불어 상대밀도가 점점 더 떨어져서 이 때문에 응력유기상전이가 효과보다 미세구조적 요인이 크게 작용한 것으로 나타낸다고 생각된다. 그리고 1.5 mole% Y_2O_3 를 첨가한 경우가 3 mole% Y_2O_3 를 첨가한 경우에 대하여 더 높은 강도를 나타낸 것은 파괴시 생성된 단사정 ZrO_2 의 환산량이 많기 때문이다.

3-6. 미세구조

Process I과 Process II 시편의 파단면의 SEM 사진을 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. ZrO_2 가 첨가된 시편의 경우는 secondary electron 영상(A)으로 촬영한 부분을 다시 backscattered electron 영상(B)으로 촬영하여 ZrO_2 입자의 분산상태 및 입자크기를 관찰하였는데 (B)의 경우 회색 나타낸 부분이 ZrO_2 입자이고 나머지 회색으로 나타낸 부분이 Al_2O_3 기지이다.

Process I 시편의 경우 Al_2O_3 단미 (a)의 경우에 비하여 ZrO_2 를 첨가한 경우, (b), (c)의 Al_2O_3 입자크기가 더 작은 것을 알 수 있으며, ZrO_2 의 부피분율이 15 vol% (b)에서 25 vol% (c)로 증가함에 따라 Al_2O_3 의 입자성장이 효과적으로 억제된 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 미세구조적 요인이 Process I 소결체의 강도와 파괴인성에 크게 작용하여, ZrO_2 부피분율에 따라서 강도와 파괴인성이 크게 증가하는 경향을 나타낸 것이다.

Process II 시편의 경우 미세한 ZrO_2 입자들이 Al_2O_3 입자의 내부와 입계에 존재하고 있는 것을 볼 수 있으며, ZrO_2 가 적게 첨가된 조성의 경우 (a)에는 어느 정도 등축상으로 Al_2O_3 입자들이 성장하는 것을 볼 수 있으나, ZrO_2 의 첨가량이 많은 경우 (b), (c)에는 Al_2O_3 입자들이 vermicular 구조와 유사하게 성장하였다. 따라서 ZrO_2 의 부피분율이 증가할수록 불규칙한 다공질구조가 발달하게 되어 강도가 떨어지게 되며, 이것으로 Fig 4의 Process



Fig. 9. SEM photograph of fracture surfaces after sintered at 1670°C for 4 h, the powder of which was prepared by co-precipitation method ($Al_2O_3 + 20 \text{ mole\% } ZrO_2 (+ 3 \text{ mole\% } Y_2O_3)$). Ref. .21.

II에서 15 vol% ZrO_2 를 기점으로 하여 강도가 떨어지는 것을 설명할 수 있다. 한편 이러한 vermicular 구조가 생긴 원인은, 첫째로 $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ 계 분말제조때¹⁹⁾ 출발 pH가 2.5로서 Al_2O_3 분말제조때¹³⁾의 출발 pH 3.5보다 낮았기 때문에 종결 pH를 7로 고정하는 과정에서 Al_2O_3 분말 제조때 보다는 과량의 NH_4OH 가 들어감으로써 더 많은 양의 $(OH)^-$ 기가 공급되어 pH 9에서 형성되는 boehmite에 가까운 비정질 수화물이 얻어졌기 때문인 것으로 생각되며, 둘째로는 ZrO_2 가 Al_2O_3 내부에 존재하는 비정질 수화물로 부터 $\alpha - Al_2O_3$ 로 전이하는 과정에서 입자의 형태를 이와 같이 변화시켰기 때문이라고 생각된다. 그리고 ZrO_2 가 Al_2O_3 입자내부에 존재할 수 있는 조건¹⁸⁻²⁰⁾은 다음과 같다. 첫째, 첨가된 ZrO_2 의 부피분율이 작은 경우에는 i) ZrO_2 의 입자의 이동속도가 Al_2O_3 입계의 이동속도에 미치지 못하는 경우 소결이 진행됨에 따라 Al_2O_3 입계가 끊어지면서 Al_2O_3 입자의 내부로 들어가거나 ii) 전이 Al_2O_3 가 $\alpha - Al_2O_3$ 로 전이됨에 따라서 침전 시부터 전이 Al_2O_3 내부에 존재하던 ZrO_2 가 $\alpha - Al_2O_3$ 입자내부에 남게되며, 둘째 첨가된 ZrO_2 의 부피분율이 클 경우에는 ZrO_2 에 의해서 Al_2O_3 의 입자성장이 효과적으로 억제되어서 ii) 번의 경우에 의해서만 ZrO_2 가 $\alpha - Al_2O_3$ 입자내부로 들어가게 되는데 이러한 사실은 Fig. 9에서 확인할 수 있다.

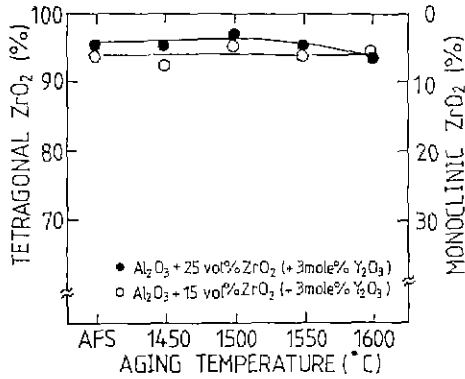


Fig. 10. Monoclinic-to-tetragonal ZrO_2 ratio of as-aged surfaces as a function of aging temperature, aged for 4 h at each temperature. (process I)

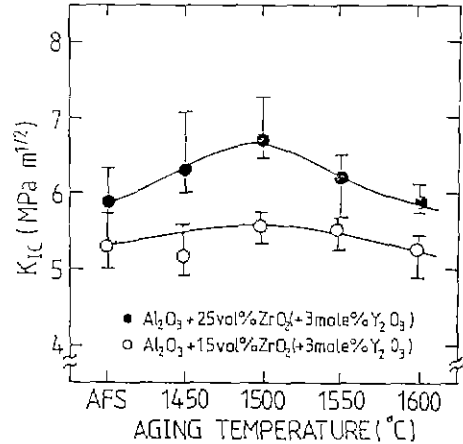


Fig. 11. The effect of aging on fracture toughness as a function of aging temperature, aged for 4 h at each temperature. (process I)

Fig. 9는 여기서 수행한 방법과 같이 공침법으로 제조²¹⁾한 분말을 1670°C에서 4 시간 동안 소결하여 얻은 소결체의 표면 사진인데 Al_2O_3 입자의 내부에 약 $0.5 \mu m$ 의 구형 ZrO_2 입자들이 분포하고 있으며 Al_2O_3 입계를 둘러싸고 과량의 미세한 ZrO_2 가 존재하여 Al_2O_3 의 입계이동을 억제하고 있는 것을 볼 수 있다.

3 - 7. 숙성효과

Process I 시편 중 15 vol%와 25 vol% ZrO_2 (+3 mole% Y_2O_3)를 함유한 시편을 1450, 1500, 1550, 1600°C에서 각각 4 시간동안 숙성한 경우, 소결체의 표면에 존재하는 정방정 ZrO_2 의 상대비의 변화 및 K_{Ic} 의 변화를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10에서는 숙성온도에 관계없이 정방정 ZrO_2 의 상대비가 숙성하기 이전(AFS)에 비하여 거의 변화하지 않았음을 알 수 있으며, Fig. 11에서는 1500°C에서 숙성한 경우가 가장 좋은 것을 나타내고 있다. 이렇게 숙성함에 따라 정방정 ZrO_2 의 양에는 변화가 없음에도 불구하고 1500°C에서 K_{Ic} 값이 최대치를 나타내는 이유는 untransformable 정방정 ZrO_2 가 성장하여 transformable 정방정 ZrO_2 로 되는 가장 적당한 온도가 1500°C이기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

침전법에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 소결체의 기계적 성질에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전법으로 제조한 $\alpha-Al_2O_3$ 와 공침법으로 제조한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 를 기계적으로 혼합한 분말로 만든 소결체의 경우에 ZrO_2 첨가량에 따라서 강도와 파괴인성이 증가한 것은 ZrO_2 에 의한 Al_2O_3 입장의 성장억제 및 응력유기상전이 효과에 의한 것이다.

2. 침전법으로 제조한 $\alpha-Al_2O_3$ 와 공침법으로 제조한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 를 기계적으로 혼합한 분말로 만든 소결체중에서 15 vol%와 25 vol% ZrO_2 (+3 mole% Y_2O_3)를 첨가한 시편을 여러 온도에서 숙성한 결과 1500°C가 가장 효과적이었다.

3. 공침법으로 동시에 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말로 만든 소결체의 경우 15 vol% ZrO_2 조성까지 강도가 증가한 것은 응력유기상전이 효과 때문이며 그 보다 큰 ZrO_2 의 조성에서 강도가 감소한 이유는 vermicular 구조의 발달에 기인하여 기공율이 큰 때문이다.

4. 공침법으로 동시에 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ 계 분말로 만든 소결체의 경우 ZrO_2 의 부피분율에 관계없이 1.5 mole% Y_2O_3 를 첨가한 경우가 3 mole% Y_2O_3 를 첨가한 경우에 비하여 높은 강도값을 나타낸것은 3 mole% 첨가시 정방정 ZrO_2 가 보다 안정하여 untransformable 정방정 ZrO_2 로 존재하기 때문인 것으로 추정된다.

REFERENCES

1. C. M. Wayman, "Martensite Transformation",

- in advanced in Ceramics, Vol. 3. "Science and Technology of Zirconia", *The Am Ceram. Soc. Inc.*, 64-81. (1981).
2. A. H. Heuer, "Alloy Design in Partially Stabilized Zirconia", *ibid.*, 98-115.
 3. T. K. Gupta et al, "Effect of Stress Induced Phases Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", *J. Mater Sci*, 13 1464-1470(1978).
 4. Nils Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2) 85-86(1978).
 5. Nils Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase", *ibid.*, 59(1-2) 49-51 (1976).
 6. Nils Claussen et al., Effedt of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics, *ibid.*, 56(6) 559-562 (1977).
 7. David J. Green, "Critical Microstructure for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites", *ibid.*, (12) 610-614 (1982).
 8. F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part 3 Experimental Observations in the ZrO₂-Y₂O₃ System", *J. Mater Sci.*, 17 240-246 (1982)
 9. R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phy Chem*, 69 1238 (1965).
 10. E. D. Whitday, "Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(12) 612-613 (1962)
 11. F. F. Lange, "Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusion", *ibid.*, 67(3) 164-168 (1984).
 12. A. H. Heuer et al., "Stability of Tettagonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrics", *ibid.*, 56(12) 642-650 (1982).
 13. J. T. Kim, G. G. Hong and H. L. Lee, "Powder Properties of Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ System Prepared by Precipitation Method", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 25(2), 117-124 (1988).
 14. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6) 303-372 (1972).
 15. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentatioin", *ibid.*, 59(7-8) 371-372 (1976).
 16. F. F. Lange and D. J. Green, "Effect of Inclusion Size on the Retention of Tetragonal ZrO₂: Theory and Experiments", *The Am. Ceram. Soc. Inc.*, 217-225, (1981).
 17. B. W. Kibbel and A. H. Heuer, "Rippening of Inter- and Intragranular ZrO₂ Particles in ZrO₂-Toughened Al₂O₃", in Advanced in Ceramics, *The Am. Ceram. Soc. Inc.*, Vol. 12, 415-424, (1984).
 18. Yoshio Murage et al., "Stability of ZrO₂ phases in Ultrafine ZrO₂-Al₂O₃ Mixture", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(2) 83-87 (1986)
 19. B. Kibbel and A. H. Heuer, "Exaggerated Grain Growth in ZrO₂-Toughened Al₂O₃", *ibid.*, 69(3) 231-236 (1986).
 20. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Ed., Introduction To Ceramics, John Willy and Sons, 457-458 (1976).
 21. H. L. Lee, J. T. Kim, G. G. Hong and H. B. Lee, "Effect of Y₂O₃ Contents on Properties of Al₂O₃-ZrO₂ Ceramics", *J. Eng. Research Institute, Yonsei Univ.*, 18(2) 257-264 (1986).