

침전법으로 제조한 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3)계 세라믹스의 소결거동

홍기곤 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1989년 4월 27일 접수)

Sintering Behavior of Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) Ceramics Prepared by Precipitation Method

Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received April 27, 1989)

요 약

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 단일침전법으로 제조한 Al_2O_3 와 공침법으로 제조한 ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 분말을 기계적으로 혼합하여 만든 혼합분말(series A)과 공침법으로 동시에 제조한 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 복합분말 (series B)을 사용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 소결성과 미세구조의 발달에 미치는 ZrO_2 의 영향에 대하여 고찰하였다. series A의 경우가 series B의 경우에 비해서 더 높은 최종밀도값을 나타내었으며, 두 경우 모두 상온에서 95% 정도의 정방정 ZrO_2 를 유지시켰다. ZrO_2 입자들은 Al_2O_3 의 grain 내에서 보다는 입계에서 더 급속히 합체현상을 일으켰으며, Al_2O_3 의 3-grain junction 과 4-grain junction 에 위치하여 Al_2O_3 입자들의 입성장을 억제시켰다. MgO 는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 치밀화에는 기여했으나, MgO 에 의한 Al_2O_3 입자의 현저한 억제효과는 나타나지 않았다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 제조방법에는 관계없이 미세구조의 불균일성은 관찰되지 않았으며, 균일한 미세구조를 갖는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체가 얻어졌다.

ABSTRACT

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites were prepared by precipitation method using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ as starting materials and NH_4OH as a precipitation agent. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites(series A) were prepared by mixing Al_2O_3 powder obtained by single precipitation method with ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) powder obtained by co-precipitation method. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites (series B) were prepared by co-precipitation method using the three starting materials. In all cases, the composition was controlled as Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3).

The effects of ZrO_2 on sinteribility and microstructure development of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites were investigated.

The composites of series A showed higher final relative densities than those of series B and tetagonal ZrO_2 in all cases was retained to about 95% at room temperature. ZrO_2 particles were coalesced more rapidly in grain

boundary of Al_2O_3 than within Al_2O_3 grain. ZrO_2 particles were located at 3- and 4-grain junction of Al_2O_3 and limited the grain growth of Al_2O_3 . It was observed that MgO contributed to densification of Al_2O_3 but limited grain growth of Al_2O_3 by MgO was not remarkable. In all Al_2O_3/ZrO_2 composites, exaggerated grain growth of Al_2O_3 was not observed and Al_2O_3/ZrO_2 composites were found to have homogeneous microstructures.

1. 서론

세라믹재료의 치명적 단점인 취성과파괴현상을 극복하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이러한 연구중의 한 가지는 Al_2O_3 에 ZrO_2 를 분산시켜 정방정 ZrO_2 에서 단사정 ZrO_2 로의 martensite 전이를 이용하여 Al_2O_3 의 강도와 파괴인성을 증진시키는 것이다.

이러한 강도와 파괴인성증진기구로서는 응력유기상전이와 미세균열과파괴등으로 밝혀지고 있으며, 이에 대해서는 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁻⁴⁾. 그러나, Al_2O_3 의 기계적 물성의 증진에 ZrO_2 의 분산효과가 크게 기여한다는데 있어서는 모든 연구자들의 견해가 일치하고 있지만⁴⁻⁹⁾ Al_2O_3 의 소결성과 미세구조의 발달에 미치는 ZrO_2 의 영향과 입계와 입내에 존재하는 ZrO_2 의 거동에 대해서는 연구자마다 조금씩 다른 결과를 나타내고 있다⁹⁻¹¹⁾

본 연구에서는 단일침전법으로 제조한 Al_2O_3 와 공침법으로 제조한 $ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ 분말을 기계적으로 혼합하여 만든 혼합분말과, 공침법으로 동시에 제조한 $Al_2O_3-15v/o ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ 계 분말을 사용하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 소결결과 미세구조의 발달에 미치는 ZrO_2 의 영향, 그리고 입계와 입내에 존재하는 ZrO_2 의 거동에 대하여 연구하였으며, MgO의 첨가효과에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 연구에서는 미세하고 입도분포가 좁은 Al_2O_3/ZrO_2 복합분말을 제조하기 위하여 침전법을 사용하였으며 실험과정을 Fig.1-1과 Fig.1-2에 나타내었다. Al_2O_3 , ZrO_2 ,

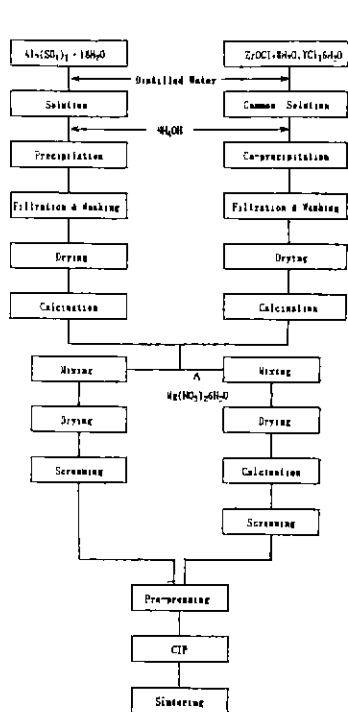


Fig.1-1. Experimental procedure of series A.

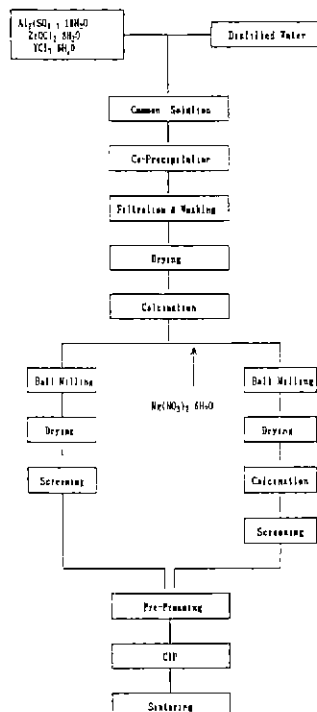


Fig.1-2. Experimental procedure of series B.

Y_2O_3 의 공급원으로서 각각 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ (Merck 사, 독일), $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ (순정화학, 일본), $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ (Aldrich, 미국)를 사용하였으며 구체적인 실험과정은 다음과 같다.

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 를 2차 증류수에 녹여 pH가 3.5인 수용액을 만든 후, 자력교반기를 사용하여 교반시키면서 NH_4OH 를 가하여 pH를 7~11의 범위에서 변화시키면서 침전물을 얻었다. 침전물중의 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위하여 세척여액에서 1 N $BaCl_2$ 용액에 의하여 $BaSO_4$ 침전반응이 일어나지 않을 때 까지 2차 증류수로서 세척하였다.

SO_4^{2-} 이온이 제거된 후에는 에탄올로써 다시 세척하였으며, 에탄올을 제거하기 위하여 적외선 램프를 사용하여 건조시킨 후 건조물을 하소시켜 $\alpha-Al_2O_3$ 분말을 제조하였다. ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 복합분말은 $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ 와 $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ 에 2차 증류수를 가하여 pH가 1.5인 공통수용액을 만든 후, NH_4OH 를 가하여 pH가 7인 조건에서 공침물을 제조하였으며 세척여액에서 0.1 N $AgNO_3$ 용액에 의하여 $AgCl$ 의 침전반응이 일어나지 않을 때 까지 2차 증류수로 세척하였다. Cl^- 이온이 제거된 후에는 에탄올로써 다시 세척하였으며, 에탄올을 제거하기 위하여 적외선 램프를 사용하여 건조한 후 건조물을 600°C에서 1시간 동안 하소시켜 정방정 ZrO_2 분말을 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 $\alpha-Al_2O_3$ 분말과 정방정 ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 분말을 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3)의 조성이 되도록 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 고순도 알루미늄나볼과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 48시간 동안 혼합하였다. 상분리를 방지하면서 에탄올을 제거하기 위하여 hot-plate를 이용해서 교반시키면서 건조시켰다. 건조물의 응집성을 피하고 입자들의 과립화를 위해서 250 mesh 체를 통과시켰으며 50.7 MPa의 압력으로 밀차 성형한 후, 138 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 하여 시편을 제조하였다. 이렇게 하여 제조된 시편을 소결거름을 고찰하기 위하여 1,300~1,650°C의 온도범위에서 소성하였다. 소결조제로 MgO 를 첨가한 경우는 MgO 의 공급원으로 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (순정화학, 일본)를 사용하였으며 MgO 의 함량은 Al_2O_3 에 대하여 0.03 wt.%가 되도록 하였다. MgO 를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 혼합과 건조과정을 거친후 NO_x gas와 결정수를 제거하기 위하여 600°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소후의 공정은 MgO 를 첨가하지 않은 경우와 동일하게 행하였

다. 이러한 방법으로 Al_2O_3/ZrO_2 복합체를 제조하는 공정을 series A로 칭하기로 한다.

공침법에 의하여 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 복합분말을 제조하는 경우에는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$, $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ 에 2차 증류수를 가하여 pH가 2.5인 공통수용액을 제조한 후, NH_4OH 를 가하여 pH를 7~11의 범위에서 변화시키면서 공침물을 제조하였다. 공침물제조후의 공정은 series A의 경우와 동일하며 이러한 방법으로 Al_2O_3/ZrO_2 복합체를 제조하는 공정을 series B로 칭하기로 한다.

Fig.2에서 보듯이 Al_2O_3 의 경우에는 pH가 2~3인 범위에서 분산성이 가장 좋으며, ZrO_2 의 경우에는 pH가 3인 부근에서 분산성이 가장 좋으므로 HCl을 사용하여 pH가 3인 조건에서 series A와 series B의 혼합공정과 분쇄공정을 행하였다. 또한, 시편의 형태는 모든 경우에 있어서 10×10 mm의 disk 형으로 제조하였다.

2.2. 입도분석

ball milling 진후에 있어서 $\alpha-Al_2O_3$, 정방정 ZrO_2 , Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) 복합분말의 입도는 laser 입도분석기인 Autosizer II c (Malvern 사, 미국)를 사용하여 분석하였으며 측정조건은 다음과 같다.

온도 : 25°C, 점도 : 0.8911, 굴절률 : 1.330, 각도 : 90.0°

2.3. 밀도측정

성형밀도와 소결밀도는 무게와 치수를 측정하여 계산하였으며, 이때에 각각의 경우에 세계의 시편을 사용하여 시편당 5회 반복하여 측정한 다음 평균을 구하여 사용하였다. 상대밀도는 이론밀도와 측정밀도의 백분율로 부터 구

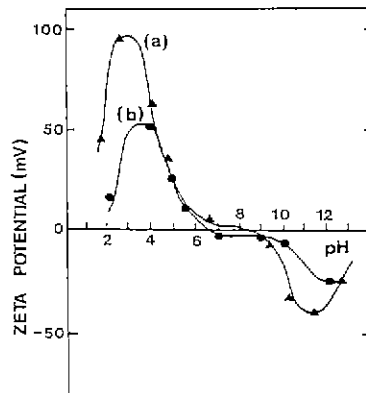


Fig.2. Plots of zeta potential against pH for (a) Al_2O_3 and (b) ZrO_2 suspensions.

하였으며 사용한 각 상의 이론밀도(g/cm³)는 다음과 같다.

Al₂O₃ : 3.97, 정방정 ZrO₂ : 6.10,
 단사정 ZrO₂ : 5.56, Y₂O₃ : 4.84

2.4. 선 수축률 측정

138 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 하고 난 후의 치수를 기준으로 하이 소결온도와 유지시간의 변화에 따라 제조된 시편의 선 수축율을 밀도측정배와 마찬가지로 세계의 시편을 사용하여 시편당 5회 반복하여 치수를 측정 한 다음 평균을 구하여 사용하였다.

2.5. 미세구조 관찰

Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 미세구조를 관찰하기 위하여 MX-833(Marto Ind., 일본)을 사용하여 포틴을 연마한 후 다시 0.1 μm의 γ-Al₂O₃로 연마하였으며, 끓는 인산 (≒ 167°C)에서 30초간 etching 한 다음 카본을 증착시켜 SEM으로 관찰하였다

2.6. 입자의 morphology 관찰

series B의 경우에 있어서 Al₂O₃ 입자에 분포되어 있는 ZrO₂ 입자의 형태를 관찰하기 위하여 분산매로 에탄올을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후 TEM 관찰을 하였다.

2.7. 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비

최종 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 소결면에서 존재하는 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비를 정량적으로 결정하기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. 이때 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비는 Garvie와 Nicholson¹²⁾에 의하여 보고된 polymorph method를 사용하여 다음식으로 부피 구하였다.

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

여기서, X_m=단사정 ZrO₂의 분율.

I_m(111)=단사정 ZrO₂의 (111)면의 회절강도.

I_m(11 $\bar{1}$)=단사정 ZrO₂의 (11 $\bar{1}$)면의 회절강도.

I_t(111)=정방정 ZrO₂의 (111)면의 회절강도.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발물질의 입도분포

series A와 series B의 pH 변화에 따른 생성상의 변화를 Table 1에 나타내었으며, 각 수산화물의 특성에 대해

Table 1. Phases of Aluminum Hydroxides as a Function of pH in Series A and Series B.

	pH	Phase of Aluminum Hydroxide
Series A	7	Amorphous
	9	Pseudo-boehmite
	10	Pseudo-boehmite, Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite
	11	Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite
Series B	7	Amorphous
	9	Pseudo-boehmite, [Al(OH) ₃ Type] _t
	10	Pseudo-boehmite, Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite
	11	Nordstrandite, Bayerite, Gibbsite, Hydragillite

* Subscript t=Trace

서는 본 연구자들이 이미 발표한 바 있다¹³⁻¹⁶⁾. Table 2에 최적화소조건에서 제조된 series A와 series B의 입도분포를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 ball milling 전과 비교해 볼 때, ball milling 후에 현격한 입자크기의 감소를 나타냄으로 본 연구에서 침전법으로 제조된 분말들은 응집력이 약하다는 사실을 알 수 있으며, series B의 경우가 series A에 비해서 출발입자의 크기가 더 크게 나타났다.

3.2. 성형밀도

Table 3에 series A와 series B의 MgO가 첨가된 경우와 MgO가 첨가되지 않은 경우에 있어서 pH 변화에 따른 성형밀도의 변화를 나타내었다. 전체적으로 성형밀도가 이론밀도에 대하여 50% 이상의 상대밀도값을 나타내지 못하고 있다. 이것은 Table 2에서 알 수 있듯이 출발입자가 미세하여 입자간의 void수가 많기 때문으로 생각된다. 또한, MgO가 첨가된 경우는 600°C에서 1시간 동안 열처리가 되었음에도 불구하고, MgO가 첨가되지 않은 경우와 거의 비슷한 성형밀도를 나타내므로 하소공정 중에 입성장은 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다.

3.3. 소성조건에 따른 물리적 및 미세구조적 변화

Fig. 3, 4, 5, 6에 각각 pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 제조된 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 소성온도 변화에 따른 상대밀도와 선 수축율의 변화를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 시편을 각 소성온도에 도달하는 즉시 유지시간 없이 바

Table 2. Particle Size Distributions before and after Ball Milling as a Function of pH.

(a) Series A

	pH	Calcination Temp. (°C)	Soaking Time(min)		Particle Size Range (μm)	Mean Particle Size (μm)
Al ₂ O ₃	7	1200	8	before Ball Milling	0.32-2.21	0.85
	9	1150	60		0.37-1.43	1.15
	10	1150	50		0.44-2.47	1.49
	11	1150	85		0.41-2.28	0.74
ZrO ₂	7	600	60		0.28-1.60	0.74
Al ₂ O ₃	7	1200	8	after Ball Milling for 48 h	0.04-0.20	0.10
	9	1150	60		0.03-0.20	0.12
	10	1150	50		0.04-0.24	0.11
	11	1150	85		0.01-0.19	0.06
ZrO ₂	7	600	60		0.09-0.48	0.27

(b) Series B

pH	Calcination Temp (°C)	Soaking Time (min)		Particle Size Range (μm)	Mean Particle Size (μm)
7	1250	60	before Ball Milling	0.37-3.01	0.87
9	1250	90		0.93-2.93	1.71
10	1250	60		0.49-2.27	0.69
11	1250	120		0.47-3.17	0.76
7	1250	60	after Ball Milling for 48 h	0.13-0.75	0.28
9	1250	90		0.30-1.14	0.46
10	1250	60		0.15-0.56	0.31
11	1250	120		0.12-0.54	0.27

로 생각시켰다.

MgO의 첨가효과는 1,400~1,500°C를 지나면서 나타나며, 전체적으로 불매 MgO를 첨가한 경우가 MgO를 첨가하지 않은 경우에 비해서 치밀화 속도가 다소 빠르게 나타나고 있는 있으나 커다란 차이는 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것으로 미루어 불매 ZTA에서는 Al₂O₃의 치밀화에 영향을 미치는 것은 소결조제인 MgO의 첨가효과보다는 이차상으로 분산된 ZrO₂의 거동이 주된 요인이라는 것을 알 수 있다. 또한 기계적으로 혼합하여 제조된 series A의 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우가 화학적으로 혼합되어 제조된 series B의 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에 비해서 치밀화 속도가 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 치밀화 속도의 차이는 Fig. 7의 TEM 사진으로 부터 설명할 수 있다.

Fig. 7의 TEM 사진은 pH가 7인 조건에서 series B의 제조공정을 거쳐 1,250°C에서 1시간 동안 하소시켜 제조

된 Al₂O₃/ZrO₂ 복합분말의 morphology를 나타낸 것이다. (다른 pH 조건에서도 유사한 morphology를 나타냄) 25~50mm 정도 크기의 ZrO₂ 입자들이 Al₂O₃ 입자의 내부의 외부쪽에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있으며, Al₂O₃ 입자의 내부에 있는 ZrO₂는 구형인 반면에 Al₂O₃ 입자 외부쪽에 있는 ZrO₂는 렌즈모양을 하고 있다. 이것은 Al₂O₃ 입자 내부에 있는 ZrO₂는 등방적 압축응력을 받고 있는 반면에, Al₂O₃ 입자의 외부쪽에 있는 ZrO₂는 이방적 압축응력을 받고 있기 때문이라 생각된다. 따라서, series B의 방법으로 제조된 Al₂O₃/ZrO₂ 복합분말의 경우는 Al₂O₃ 입자 내부에 있는 ZrO₂가 Al₂O₃ 입자가 성장하는데 필요한 구동력인 mobility를 감소시켰기 때문에 치밀화 속도가 series A에 비해서 작게 나타난 것으로 생각된다. 즉, Al₂O₃의 입체가 이차상인 ZrO₂에 접근 (approach), 부착 (attachment), 이탈 (break-away)의 과정을 거쳐 Al₂O₃의 입성장이 일어나면서 치밀화가 일어

Table 3. Relative Density of Green Body as a Function of pH.

		pH	Relative Density (%)
Series A	Green Body Undoped with MgO	7	43.89
		9	44.68
		10	43.43
		11	41.44
	Green Body Doped with MgO	7	41.48
		9	41.52
Series B	Green Body Undoped with MgO	7	42.71
		9	43.35
		10	41.13
		11	41.78
	Green Body Doped with MgO	7	41.92
		9	43.32
		10	40.91
		11	42.22

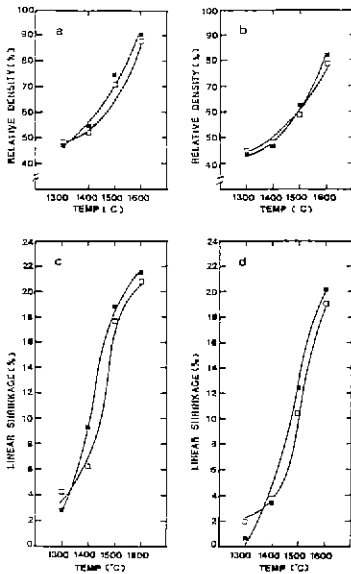


Fig. 3. Relative densities and linear shrinkages as a function of firing temperature (pH=7); non-soaking in each temperature. (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are undoped with MgO.) (a) and (c); Series A. (b) and (d); Series B.

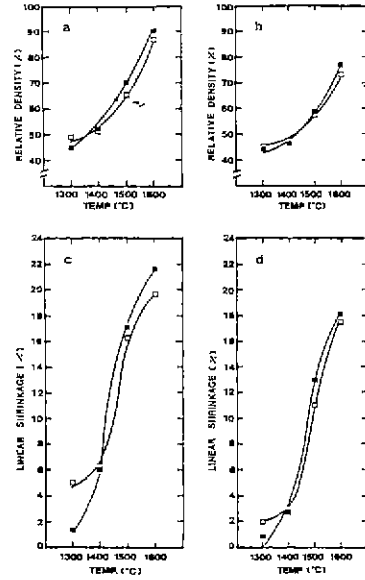


Fig. 4. Relative densities and linear shrinkages as a function of firing temperature (pH=9); non-soaking in each temperature (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.) (a) and (c); Series A. (b) and (d); Series B.

나는데, Al_2O_3 의 입계가 ZrO_2 로 부터 이탈하여 이동하기 위해서는 계면에너지가 증가해야만 한다¹⁷⁾. 그러나 Al_2O_3 / ZrO_2 의 interphase energy는 Al_2O_3 의 grain boundary energy 보다 더 작으며¹⁸⁾, series B의 경우가 series A의 경우보다 Al_2O_3 / ZrO_2 interphase의 수가 훨씬 더 많기 때문에 series B의 경우가 치밀화를 위해서 더 많은 에너지를 필요로 하게 되어 동일한 조건에서는 series A에 비해서 series B의 경우가 치밀화 속도가 늦어지게 된다고 생각된다

Fig. 8, 9, 10, 11에 pH가 7인 조건에서 제조된 Al_2O_3 / ZrO_2 복합체의 소성온도 변화에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 각 소성온도에 도달하는 즉시 유지시간 없이 바로 냉각시킨 시편에 대한 미세구조 사진이다.

Fig. 8과 Fig 9에서 보듯이 1,300°C와 1,400°C에서는 Al_2O_3 / ZrO_2 복합체의 제조방법과 MgO의 첨가유무에 관계없이 Al_2O_3 입자와 ZrO_2 입자들이 명확히 구별되지 않고 Al_2O_3 와 ZrO_2 가 모두 cluster 상태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

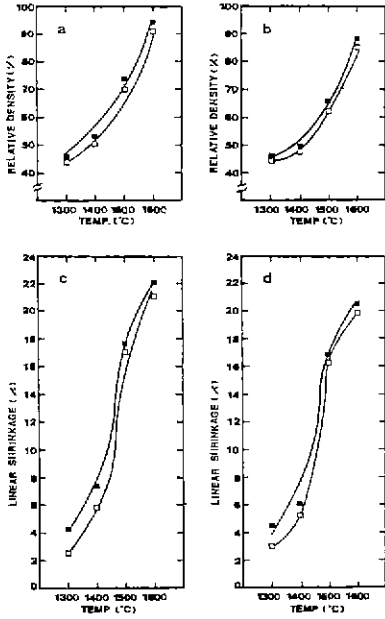


Fig. 5. Relative densities and linear shrinkages as a function of firing temperature (pH=10); non-soaking in each temperature. (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.) (a) and (c); Series A (b) and (d); Series B.

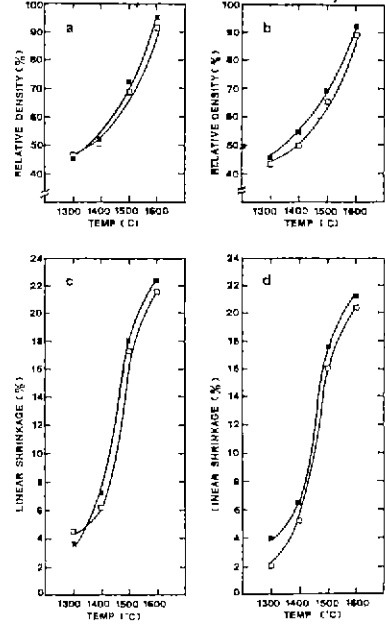


Fig. 6. Relative densities and linear shrinkages as a function of firing temperature (pH=11); non-soaking in each temperature (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.) (a) and (c); Series A. (b) and (d); Series B.

Fig. 10에 1,500°C에서 소성한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 미세구조를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 Al_2O_3 의 grain 생성이 완전하지는 못하나 치밀화가 급속히 일어나기 시작했다는 것을 알 수 있으며, series A의 경우가 series B의 경우에 비해서 ZrO_2 입자들의 합체현상이 더 급속도로 일어남을 알 수 있다. 또한, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 각 제조방법에서 MgO가 첨가된 경우가 MgO가 첨가되지 않은 경우에 비해서 ZrO_2 입자들의 합체현상이 더 크게 나타났으며 void의 수가 더 작다는 것을 알 수 있다 series B의 경우는 ZrO_2 입자들이 Al_2O_3 grain 내에 균일하게 분포되어 있으며 vermicular 구조가 발달하기 시작했음을 알 수 있다.

1,600°C에서 소성한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 미세구조를 Fig. 11에 나타내었다. 1500°C에서 소성한 경우에 비해서 Al_2O_3 grain의 완전한 생성과 성장을 관찰할 수 있으며 ZrO_2 입자의 성장도 더 크게 나타났다. 그러나 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 제조조건에 관계없이 아직까지도 완전한 intergranular ZrO_2 에 의한 치밀화는 일어나지 않았다

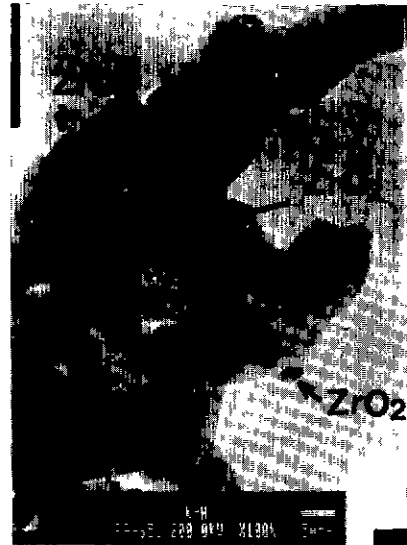


Fig. 7. TEM photograph of Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) powder calcined at 1,250°C for 1h. (Series B, pH=7)

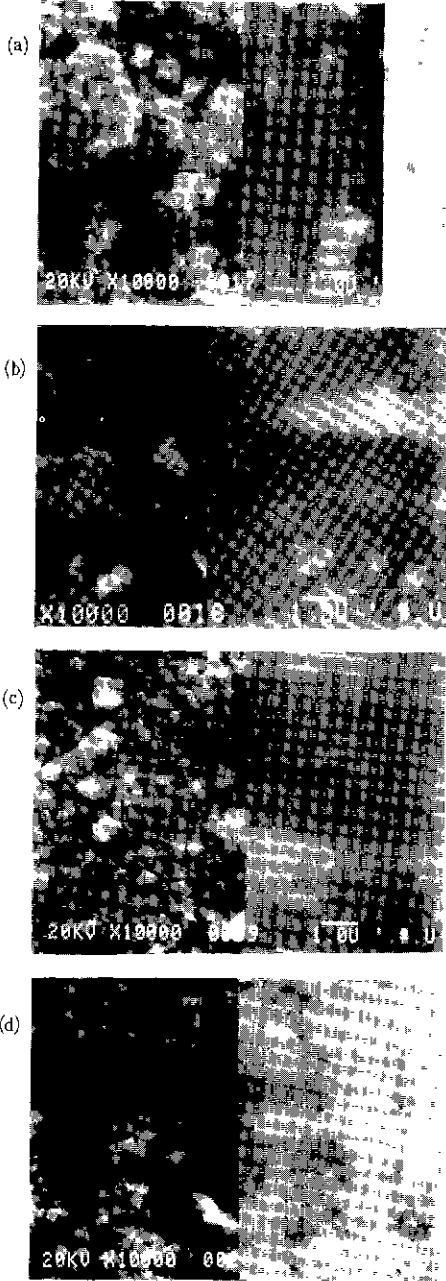


Fig.8. SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites fired at $1,300^\circ\text{C}$ for 0h (pH=7). Left is secondary electron image and right is backscattered image in each micrographs.
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

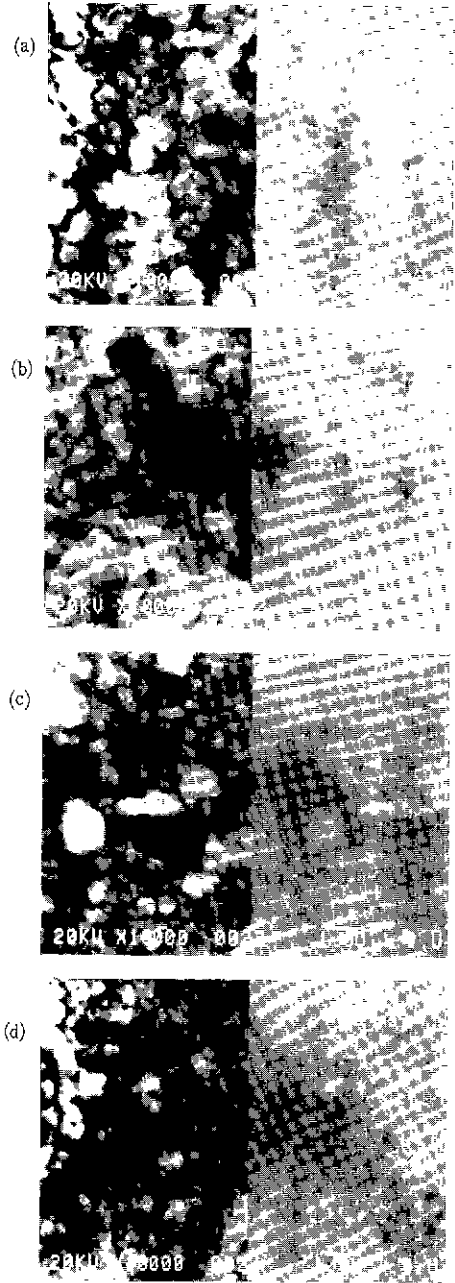


Fig.9. SEM. micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites fired at $1,400^\circ\text{C}$ for 0h (pH=7). Left is secondary electron image and right is back-scattered image in each micrographs.
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

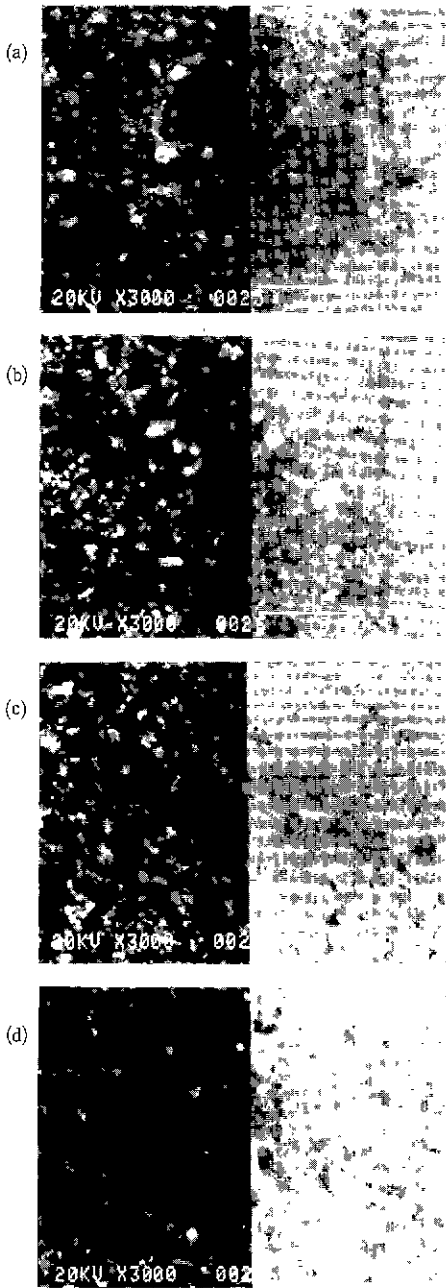


Fig.10. SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites fired at $1,500^\circ\text{C}$ for 0 h (pH=7). Left is secondary electron image and right is back-scattered image in each micrograph.
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

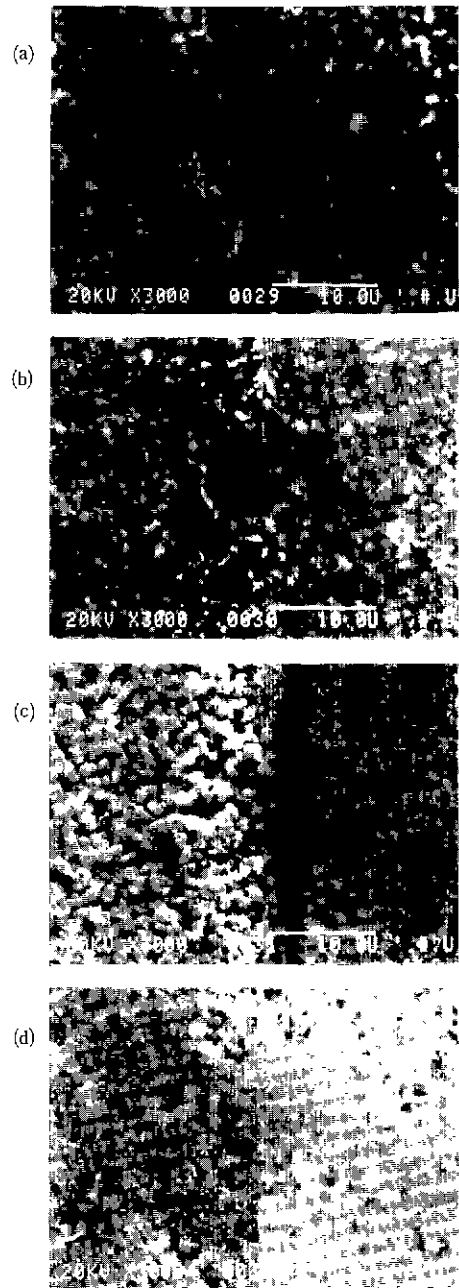


Fig.11. SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites fired at $1,600^\circ\text{C}$ for 0 h (pH=7). Left is secondary electron image and right is back-scattered image in each micrograph.
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

MgO가 첨가되지 않은 series B의 경우(c)는 vermicular 구조가 확실하게 발달하였으며, ZrO₂ 입자들이 거의 모두 Al₂O₃ 입자 내부에 존재하나 Al₂O₃의 입자쪽으로 이동해가고 있음을 알 수 있다. MgO가 첨가된 series B의 경우(d)는 MgO가 첨가되지 않은 series B의 경우(c)에 비해서 void의 존재수가 훨씬 작고 vermicular 구조가 소멸단계에 접어들었으며 ZrO₂ 입자들의 합체현상이 Al₂O₃ 입계에서 명확히 나타남으로, MgO가 Al₂O₃의 소결에 효과적이라는 것을 알 수 있다

Fig. 12, 13, 14, 15에 각각 pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 제조된 Al₂O₃/ZrO₂ 시편을 1,650°C에서 소결시간을 변화시켰을 때 나타나는 상대밀도와 선수축율의 변화를 나타내었다 전체적으로 series A의 경우가 series B의 경우에 비하여 더 높은 최종소결밀도값을 나타내었으며, 각각의 경우에 있어서는 MgO를 첨가한 경우가 MgO를 첨가하지 않은 경우에 비해서 최종소결밀도가 높게 나타났다.

pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 제조한 Al₂O₃/ZrO₂ 시편을 1,650°C에서 4시간 동안 소결하여 얻어진 Al₂O₃/ZrO₂

복합체의 미세구조 사진을 각각 Fig. 16, 17, 18, 19에 나타내었다. Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 제조조건에 관계없이 Al₂O₃ grain의 junction에서 ZrO₂ 입자들의 cluster들이 존재하므로 ZrO₂ 입자들의 성장은 coalescence process에 의하여 성장됨을 알 수 있으며, ZrO₂ 입자들은 거의 Al₂O₃ grain의 3-grain junction과 4-grain junction에 위치하여 Al₂O₃의 입성장을 억제시켰다. 또한 Al₂O₃ grain의 내부에 폐기공이 관찰되지 않는 것으로 미루어 볼때 ZrO₂ 첨가에 의한 Al₂O₃의 입성장 억제효과는 Al₂O₃의 소결온도 부근에서 일어난다는 것을 알 수 있다. 이차상의 입자들이 너무 크다면 matrix 분말의 interstice 내에 위치할 수 없으므로 이차상의 입자들은 수축하는 기지에 의하여 수축하지 않으며 불활성 제재물(inert inclusion)로서 작용하는 것으로 알려져 있다^{18,19)}. 그러나 본 연구에서는 적용되지 않는다. 즉, ZrO₂ 입자들의 크기가 Al₂O₃ grain들 보다 훨씬 더 작고, 최종적으로 ZrO₂ 입자들이 거의 Al₂O₃ grain의 3-grain junction과 4-grain junction에 위치하며 Al₂O₃ grain의 내부에 거의 위치하지 않으므로, 본 연구에서 사

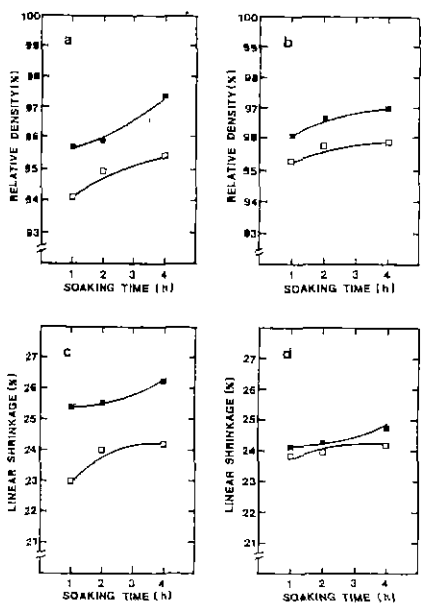


Fig. 12. Relative densities and linear shrinkages as a function of soaking time at 1,650°C (pH=7). (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.) (a) and (c), Series A. (b) and (d); Series B.

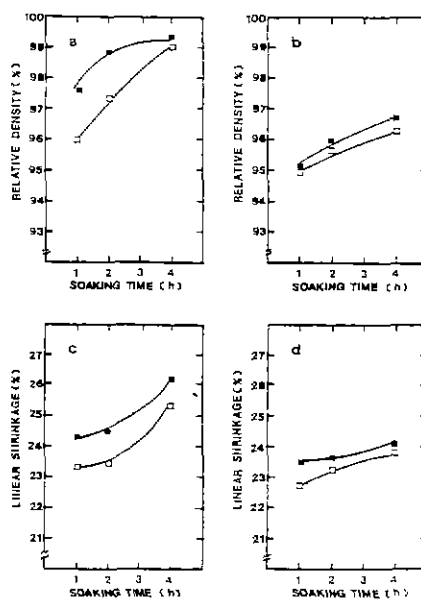


Fig. 13. Relative densities and linear shrinkages as a function of soaking time at 1,650°C (pH=9). (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.) (a) and (c); Series A. (b) and (d); Series B.

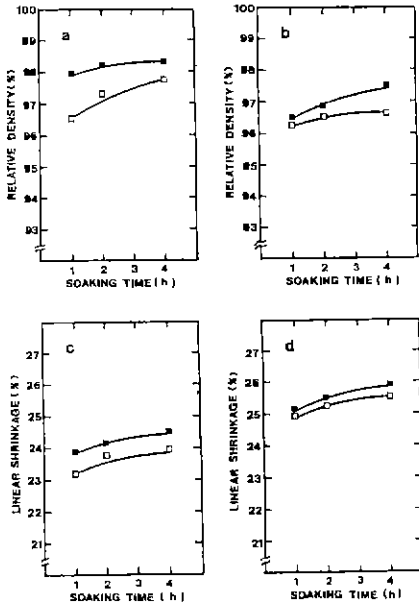


Fig.14. Relative densities and linear shrinkages as a function of soaking time at 1,650°C (pH=10). (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.)
(a) and (c) ; Series A. (b) and (d) ; Series B.

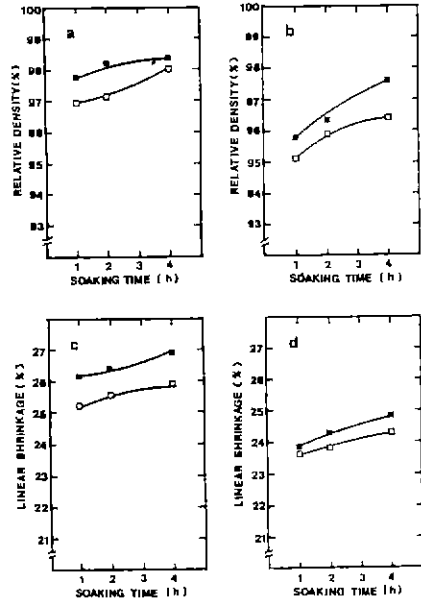


Fig.15. Relative densities and linear shrinkages as a function of soaking time at 1,650°C (pH=11). (Closed marks are specimens doped with MgO and open marks are specimens undoped with MgO.)
(a) and (c) , Series A. (b) and (d) ; Series B.

용된 ZrO_2 입자들은 불활성계재물이 아니라 Al_2O_3 의 치밀화와 그에 따르는 grain growth 동안 이동한다는 것을 알 수 있다. 전체적으로 series A에 비해서 series B의 경우가 ZrO_2 입자의 크기가 다소 작으며 균일하게 분포되었다. 한편, Fig.12, 13, 14, 15에서 고찰했듯이 MgO의 첨가효과에 의한 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 치밀화는 관찰되었다. 그러나 MgO의 첨가에 의한 Al_2O_3 단미의 경우에 나타나는 Al_2O_3 grain size의 현저한 균일성과 억제효과는 본 연구의 Al_2O_3/ZrO_2 복합체에서는 나타나지 않았다. 그러므로, Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우에는 Al_2O_3 grain size에서의 균일성과 억제효과는 ZrO_2 입자의 분산효과에 의해서 지배된다는 것을 알 수 있다. 만일, 이차상인 ZrO_2 입자들이 균일하게 분산되지 않았을 경우에 모든 기지의 grain corner 들이 똑같이 억제될 수 없으며 이때에는 대부분의 기지 grain의 성장이 억제되는 반면에 몇몇 기지 grain들은 자유롭게 성장하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 미세구조에 있어서 불균일성을 일으키는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 그러나 본 연구에서는 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 미세구조

에서의 불균일성은 series A와 series B의 어느 경우에나 관찰되지 않았으므로, 이차상인 ZrO_2 의 분산이 균일하게 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

3. 4. 소결후의 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 존재량

Table.4에 pH가 7, 9, 10, 11인 조건에서 제조한 Al_2O_3/ZrO_2 시편을 1650°C에서 4시간 동안 소결하여 얻어진 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 소결면에 존재하는 정방정 ZrO_2 와 단사정 ZrO_2 의 존재량을 나타내었다. 전체적으로 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 제조방법과 MgO의 첨가유무에 관계없이 상온에서 95% 정도의 정방정 ZrO_2 가 유지되었으며, 이러한 정방정 ZrO_2 에 의한 응력유기상전이효과로 Al_2O_3 의 기계적 물성이 증진될 것으로 기대된다.

4. 결 론

(1) 기계적으로 혼합하여 제조된 Al_2O_3/ZrO_2 복합체 (series A)의 경우가 화학적으로 혼합하여 제조된 Al_2O_3/ZrO_2 복합체 (series B)의 경우에 비해서 더 높은 최종상

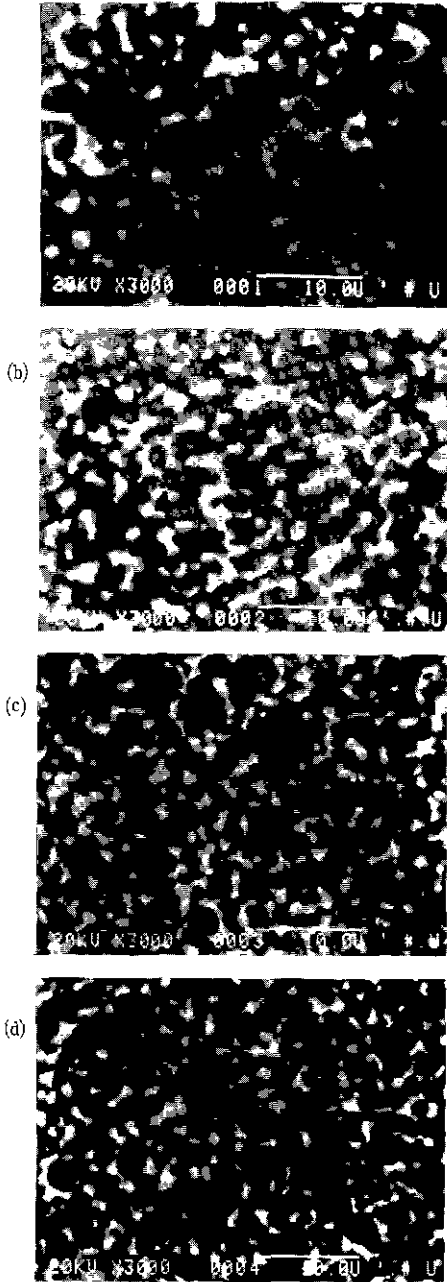


Fig.16. Backscattered SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites sintered at $1,650^\circ\text{C}$ for 4 h (pH=7). White phases are ZrO_2 and dark phases are Al_2O_3 .
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

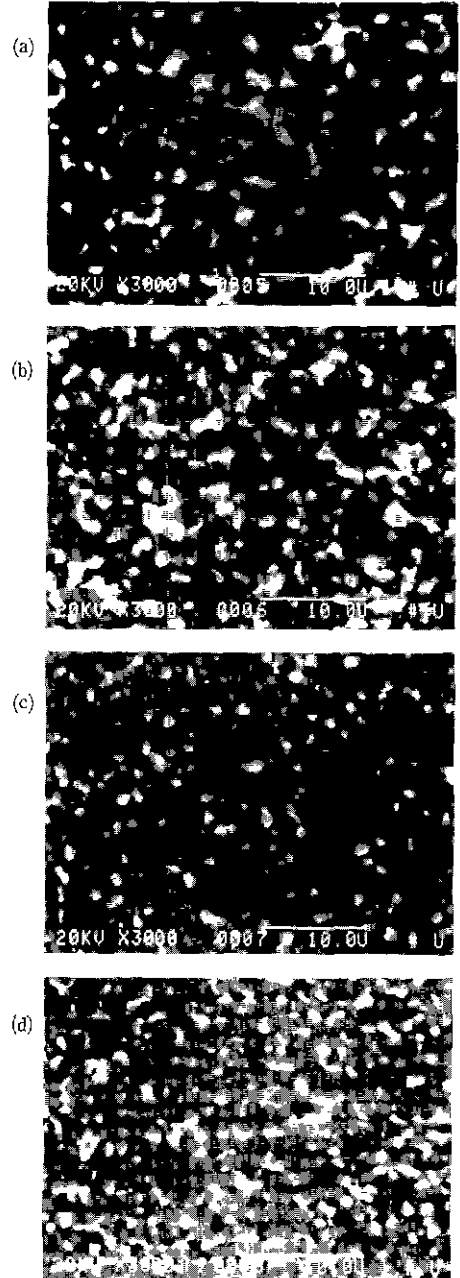


Fig.17. Backscattered SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites sintered at $1,650^\circ\text{C}$ for 4 h (pH=9). White phases are ZrO_2 and dark phases are Al_2O_3 .
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

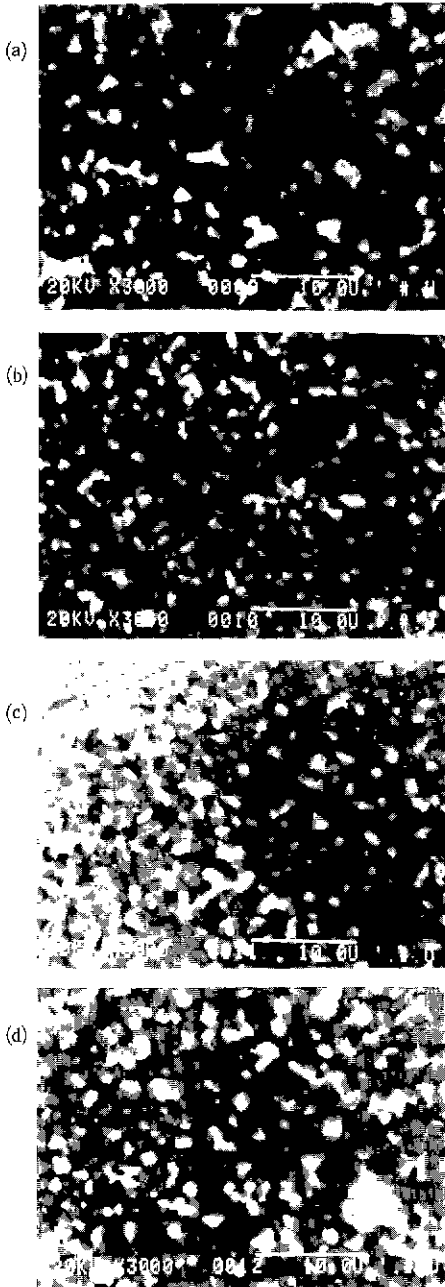


Fig.18. Backscattered SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites sintered at 1,650°C for 4h (pH=10). White phases are ZrO_2 and dark phases are Al_2O_3 .
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

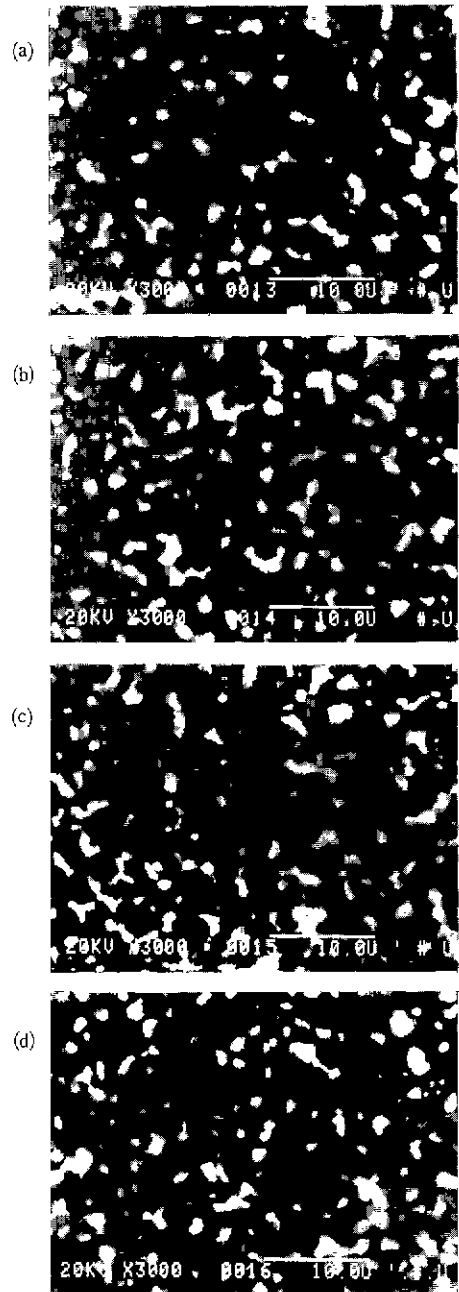


Fig.19. Backscattered SEM micrographs of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites sintered at 1,650°C for 4h (pH=11). White phases are ZrO_2 and dark phases are Al_2O_3 .
 (a) Series A undoped with MgO.
 (b) Series A doped with MgO.
 (c) Series B undoped with MgO.
 (d) Series B doped with MgO.

Table 4. Tetragonal-to-Monoclinic ZrO₂ Ratio as a Function of pH in As-Fired Surface of Al₂O₃-15 v/o ZrO₂ (+3 m/o Y₂O₃) Composite Sintered at 1650°C for 4 h.

		pH	Tetragonal (%)	Monoclinic (%)
Series A	Composite Undoped with MgO	7	94.05	5.95
		9	97.79	2.21
		10	98.70	1.30
		11	98.27	1.73
	Composite Doped with MgO	7	98.08	1.92
		9	96.66	3.34
		10	98.30	1.70
		11	98.87	1.13
Series B	Composite Undoped with MgO	7	97.81	2.19
		9	97.67	2.33
		10	93.30	6.70
		11	95.72	4.28
	Composite Doped with MgO	7	98.46	1.54
		9	97.44	2.56
		10	97.87	2.13
		11	98.35	1.65

대밀도값을 나타내었다.

(2) Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 제조방법에 관계없이 95% 정도의 정방정 ZrO₂가 상온에서 유지되었다.

(3) ZrO₂ 입자들은 Al₂O₃ grain 내에서 보다는 입계에서 더 급속히 합체현상을 일으켰다.

(4) MgO는 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 치밀화에는 기여했으나, MgO에 의한 Al₂O₃ 입자의 현저한 균일성과 억제효과는 나타나지 않았다.

(5) ZrO₂ 입자들은 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 제조방법에는 관계없이 Al₂O₃의 3-grain junction과 4-grain junction에 위치했으며, Al₂O₃ 입자들의 입성장을 억제시켰다.

(6) Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 제조방법에 관계없이 미세구조의 불균일성은 관찰되지 않았으며, 균일한 미세구조를 갖는 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체가 얻어졌다.

REFERENCES

1. A.G.Evans, D.B.Marshall and N.H.Burlingham, "Transformation Toughening in Ceramics",

Advances in Ceramics, Vol.3., pp.202-216, Edited by A.H.Heuer and L.W.Hobbs, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981).

2. D.L.Porter and A.H.Heuer, "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4) 183-184 (1977).

3. F.F.Lange, "Transformation Toughening", *J. Mater. Sci.*, **17**, 235-254 (1982).

4. N.Claussen, J.Steeb and R.F.Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6) 559-562 (1977).

5. N.Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2) 49-51 (1976).

6. D.J.Green, "Critical Microstructures for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites", *ibid.*, **67**(3) 164-168 (1984).

7. D.F.Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO₂ Toughened Al₂O₃", *ibid.*, **64**(1) 37-39 (1981).

8. D.J.Green, F.F.Lange and M.R James, "Residual Surface Stresses in Al₂O₃-ZrO₂ Composites", pp.240-250 in Science and Technology of Zirconia II, published in The Am. Ceram., Soc., Inc. Columbus, Ohio (1984).

9. F.F.Lange and M.M.Hirlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3) 164-168 (1984).

10. A.H.Heuer, N.Claussen, W.M.Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices", *ibid.*, **65**(12) 642-650 (1982).

11. B.W.Kibbel and A.H.Herer, "Ripening of Inter- and Intragranular ZrO₂ Particles in ZrO₂-Toughened Al₂O₃", pp.415-424 in Advances in Ceramics, Vol.12, Science and Technology of Zirconia II, Edited by N.Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, Am.Ceram.Soc., Columbus, Ohio (1984).

12. R.C.Garvie and P.S.Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6)

- 303-305 (1972).
13. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(I) : Aluminum Hydrate", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(2) 111-116 (1988).
 14. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(II) . Properties of Alumina Powder on Heat-Treatment", *ibid.*, **25**(3) 193-200 (1988).
 15. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation method(III) : Sintering Behavior", *ibid.*, **25**(5) 465-472 (1988).
 16. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) Powder Prepared by Co-precipitation method", *ibid.*, **26**(2) 210-220(1989).
 17. W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Recrystallization and Grain Growth", pp.448-468 in Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons (1976).
 18. R.Raj and R.K.Bordia, "Sintering Behavior of Bimodal Powder Compacts", *Acta Metall.*, **32**(7) 1003-1020 (1984).
 19. C.H.Hsueh, A.G.Evans and R.M.Mcmeeking, "Influence of Multiple Heterogeneties on Sintering Rates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4) C-64-C-66 (1986).
 20. B.Kibbel and A.H.Heuer, "Exaggerated Grain Growth in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ", *ibid.*, **69**(3) 231-236 (1986).