

지르코니아 韌性強化 알루미나 粉體의 製造 및 燒結

李 銓 · 崔相旭 · 韓基成 · 金勝泰

仁荷大學校 無機材料工學科

(1991년 12월 31일 접수)

Preparation and Sintering of Zirconia-Toughened Alumina Powder

Jhun Rhee, Sang-Wook Choi, Ki-Sung Han and Seung-Tae Kim

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received December 31, 1991)

요 약

알루미나 粒子表面에 이트리아가 固熔된 지르코니아를 均질하게 코오팅한 ZTA 粉體를 제조하였다. 지르코니아의 均질한 코오팅 방법으로는 알루미나 粉體를 지르코늄 알콕사이드의 에탄올 용액에 분산시킨 뒤 지르코늄 알콕사이드를 加水分解하였으며 여기에 이트리아를 固熔시켜 正方晶 지르코니아로 安定化시켰다. 제조된 ZTA 粉體는 粒成長이 억제되면서 낮은 溫度에서도 燒結이 잘되었으며, 燒結體의 破壞韌性도 크게 증가되었다. 1550°C의 낮은 溫度의 燒結로 98% 이상의 相對密度와 약 5 MPa·m^{1/2}의 K_{IC}값을 얻었다.

ABSTRACT

Zirconia-toughened alumina(ZTA) powders that were uniformly coated with zirconia and yttria on the surface of alumina particles were prepared in order to inhibit the grain growth of alumina. Alumina particles were ultrasonically dispersed in the ethanol solution of Zr-n-propoxide, and then the Zr-alkoxide was hydrolyzed. Hydrated zirconia as thin film was stabilized to tetragonal crystalline form by doping yttria as a stabilizer. The prepared ZTA powders had the good sinterability even at the lower temperature. As a result, the sintered bodies showed the enhanced fracture toughness compared with pure alumina. The relative density and fracture toughness(K_{IC}) of the ZTA bodies sintered at 1550°C were 98% and 5 MPa·m^{1/2} respectively.

1. 緒 論

지르코니아의 마르텐사이트 轉移에 의한 韌性強化 機構를 이용하여 알루미나의 破壞韌性和 強度를 증진시키고자 하는 研究¹⁻⁸⁾들이 많이 進行되어 왔으나 대부분 두 酸化물을 기계적으로 混合하는 방법을 선택하여 왔다. 그러나 이러한 방법으로는 알루미나와 지르코니아를 均질하게 혼합되기 어렵다.

알루미나 粒子的 表面에 지르코니아를 均질하게 코오팅하는 방법으로는 알루미나 粒자를 미리 지르코늄 알콕사이드의 에탄올 용액에 분산시키고 지르코늄 알콕사이드의 加水分解로 생성된 미세한 水和 지르코니아를 이용하는 것이 바람직하다.

Fegley 등^{9,10)}은 지르코늄 알콕사이드의 에탄올 溶液에

알루미나 粉體를 分散시키고 알콕사이드를 加水分解하여 無晶質 水和 지르코니아로 코오팅시킨 알루미나 粉體를 얻은 바 있다. 그러나 韌性強化를 위하여 지르코늄 알콕사이드에 지르코니아의 安定化劑를 첨가하여 ZTA 粉體를 제조하고, 그 粉體의 燒結特性에 관하여는 보고된 바 없다.

따라서 本 研究에서는 두 酸化물의 기계적 混合方法에 의한 ZTA 粉體보다 더 낮은 溫度에서 치밀한 燒結이 일어나도록 하며 알루미나의 粒成長을 억제하는 두 가지 效과를 얻기 위하여 濕式法인 알콕사이드 加水分解法을 이용하여 加水分解母液을 分離 除去하는 방법과 그리고 加水分解母液을 分離 除去하지 않는 두 方法으로 알루미나 粉體의 表面에 水和 지르코니아를 코오팅한 뒤에 이트리아를 固熔시키는 工程과, 알루미나 粒子的 表面에

지르코니아-이트리아 2 성분계 겔을 코오팅하는 공적으로 분체를 제조하고 지르코니아를 TZP(tetragonal zirconia polycrystal)로 안정화시켰다. 이들 분체의 입자 특성과 이 분체를烧结하여 그烧结체의相轉移,緻密化度,微細構造 및 破壊靱性 등을 측정하였다.

2. 實驗方法

2.1. ZTA 분체의 제조

2.1.1.加水分解 方法

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체*를 $\text{Zr}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ (Alfa)의 0.25 M 에탄올 용액에 넣고 알루미늄 입자가 응집되지 않고 충분히 분산되도록 30분 동안 초음파 분산시킨 후 반응액을 50°C로 유지, 20분 동안 교반하면서 환류시켰다. Microsyringe pump를 이용하여 3배몰의 1.0 M H_2O (EtOH 용액)를 5 ml/min의 속도로流入하여加水分解시켰다.加水分解水の流入이 끝난 후 50°C의反應溫度에서 20분 동안 熟成하여加水分解反應을 完結시켰다.本 研究에서는 75 wt% Al_2O_3 -25 wt% ZrO_2 의 ZTA 組成을 택하였다.

2.1.2.加水分解母液을 제거한 분체

加水分解로 생긴 슬러리중에서 분체를 얻기 위하여 원심분리하여加水分解母液을 제거하고 殘留母液을 아세톤으로 세척하여 제거한 후 110°C에서 1~2시간 동안 乾燥하였다. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich社)를 熱分解하여 Y_2O_3 로 되는 比率를 실험으로 측정한 뒤 2 m/o의 Y_2O_3 가 되는 量의 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 秤量하여 에탄올 용액을 만들었고 이 용액에 乾燥된 분체를 초음파 분산시켜 噴霧乾燥함으로써 2 m/o의 Y_2O_3 가 함유된 水和 지르코니아를 코오팅한 알루미늄의 造粒粉體를 얻었다.

2.1.3.加水分解母液을 포함한 분체

加水分解를 完結시킨 후 母液을 제거하지 않은懸濁液 그대로에 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 의 에탄올 용액을 넣고 초음파 분산시킨 다음 噴霧乾燥함으로써 2 m/o의 Y_2O_3 가 함유된 水和 지르코니아를 코오팅한 알루미늄의 造粒粉體를 만들었다.

2.1.4. 지르코니아-이트리아계 겔을 코오팅한 분체

앞의 두 경우의 분체는 달리 $\text{Zr}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ 의 0.25 M 에탄올 용액에 지르코니아成分에 대하여 2 m/o Y_2O_3 가 doping되는 量의 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 미리 넣은 다음 反應液을 50°C로 유지시키고 20분 동안 교반 환류시킨 뒤 microsyringe pump를 이용하여 3배몰의 1.0 M H_2O 를 5 ml/min의 속도로 流入하여 완전히 加水分解하였다.

*AKP-20(평균粒徑 0.56 μm , Sumitomo Co.)과 AKP-50(평균粒徑 0.25 μm , Sumitomo Co.)

이것을 50°C에서 20분 동안 熟成하여 얻어진 溶液에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 30분 동안 超音波 分散시킨 다음 噴霧乾燥하여 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 2 성분계 겔로 코오팅된 알루미늄의 造粒粉體를 얻었다.

2.2. 분체의 特性

2.2.1. 粒度分析, SEM 觀察 및 熱分析

本 研究에서 사용한 알루미늄 분체(AKP-20, 50)와 加水分解를 完結시킨 뒤 加水分解母液을 제거한 분체를 에탄올에 초음파 분산시켜 粒度分析(Micromeritics 5000 ET)을 하였고, 合成된 ZTA 분체를 Au로 sputter coating한 후 走査電子顯微鏡(Hitachi X-650)을 사용하여 입자의 형태 및 凝集性을 관찰하였다. 또한 세 가지 방법(2.1.2, 2.1.3 및 2.1.4節)으로 제조된 ZTA 분체를 공기 분위기에서 10°C/min로 50~900°C까지 昇溫하여 DSC 分析(Du pont series 99 XR)과 TG 分析(Rigaku TG 8110)을 하였다.

2.2.2. 분체의 成形 및 燒結特性

平均粒徑 0.56 μm 와 0.25 μm 의 알루미늄 분체를 사용하여 앞서의 세 가지 방법(2.1.2, 2.1.3 및 2.1.4節)으로 제조한 造粒粉體를 12時間 동안 에탄올로 濕式 milling한 후 噴霧乾燥하여 30 Mpa로 1軸成形(지름 13 mm, 두께 1.5 mm)한 후 100 Mpa로 靜水壓成形하여 燒結用 시편을 제조하였다. 이 成形體를 高溫 dilatometer를 사용하여 1000°C까지는 15°C/mm로 昇溫시키고, 그 이상의 온도에서는 3°C/min로 昇溫시켜 소정의 溫度에서 2時間 동안 유지하여 熱間收縮率을 측정하였다.

2.3. 燒結體의 微細構造 및 物性

2.3.1. 微細構造

燒結體의 절단면을 1次 研磨한 후 0.3 μm Al_2O_3 분말로 鏡面研磨한 시편을 1500°C에서 20분 동안 thermal etching하여 SEM(Hitachi X-650)으로 燒結體의 微細構造를 관찰하였다.

2.3.2. 物性

각각의 溫度에서 燒結한 燒結體의 表面을 $\text{CuK}\alpha(\text{Ni filter})$ 로 X線 回折分析(Pillips PW 1710)을 하였으며, ASTM 830-88에 따라 燒結體의 孔隙密度를 측정하였고 相對密度를 다음의 式을 이용하여 制限하였다.

$$\text{相對密度} = \frac{\text{부피密度}}{\text{理論密度}} \times 100(\%)$$

또한 鏡面研磨한 시편에 微小硬度 측정장치(Zwick 3212)를 이용하여 다이아몬드壓子を 荷重 5 kg, cross head

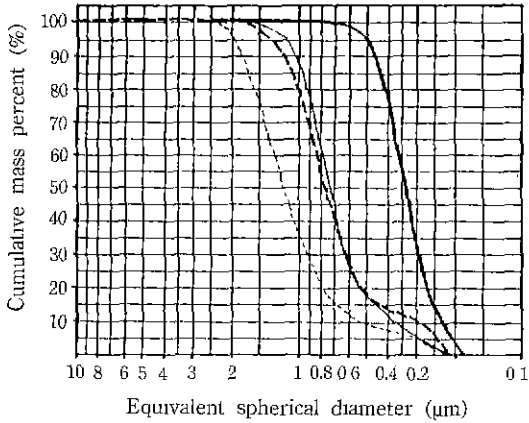


Fig. 1. Particle size distribution of various Al₂O₃ powders with the removal of mother sol and ZTA powder (dried at 110°C for 1 hr).

- : Al₂O₃ powder of 0.25 μm in mean dia (AKP-50)
- : Al₂O₃ powder of 0.56 μm in mean dia (AKP-20)
- : ZrO₂-coated Al₂O₃ powder of 0.25 μm in mean dia (AKP-50)
- : ZrO₂-coated Al₂O₃ powder of 0.56 μm in mean dia (AKP-20)

속도 0.3 mm/min로 壓入하여 20秒 동안 유지하였다. 破壞韌性(K_{IC})은 다음의 式¹¹⁾을 이용하여 구하였다.

$$K_{IC} = 0.0726 \times \frac{P}{(D^{3/2})}$$

- 여기서 K_{IC} : 破壞韌性(Mpa·m^{1/2})
- P : 荷重(kgf)
- D : 壓入에 의하여 발생한 龜裂길이의 1/2(m)

이때 龜裂길이는 壓子를 壓入하여 龜裂이 발생된 시편을 Au로 코오팅(Eiko Engineering IB-2)하여 SEM과 光學顯微鏡으로 관찰 측정하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 粉體의 特性

3.1.1. 지르코니아의 코오팅

2.1.2.節의 방법으로 加水分解母液을 제거하여 만든 ZTA 粉體와 첨가제가 없는 알루미나 粉體에 대하여 粒度分析한 결과를 Fig.1에 실었다. 두 曲線을 비교하여 볼 때 粒度分布의 경향은 거의 같고 平均粒度만 증가하는 것으로 보아 水和 지르코니아가 알루미나 粒子의 表面에

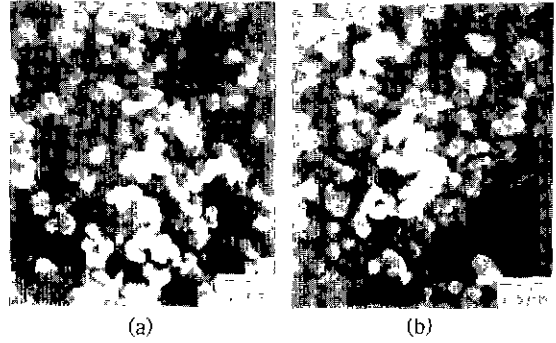


Fig. 2. Scanning electron micrographs of ZTA powders with 0.56 μm Al₂O₃.
(a) ZTA powder, mother sol separated
(b) ZTA powder, ZrO₂-Y₂O₃(2Y-TZP) system gel coated

균질하게 코오팅된 것으로 판단된다. 또한 본 실험에서 Zr(n-OC₂H₅)₄의 0.25 M 에탄올溶液을 1.0 M H₂O로 加水分解한 것은 水和 지르코니아의 球形 單分散인 粒子가 형성되는 조건¹²⁾이었으나 이 溶液에 미리 알루미나를 分散시켜 加水分解하여 얻은 粉體인 경우에는 走査電子顯微鏡(Fig. 2(a), (b)) 관찰에서 球形의 水和 지르코니아 粒子가 별도로 확인되지 않은 것으로 보아서 알루미나 粒子의 表面에 水和 지르코니아가 코오팅된 것으로 판단한다.

3.1.2. 走査電子顯微鏡 觀察

1) 加水分解母液을 제거한 粉體

平均粒度 0.56 μm와 0.25 μm의 알루미나 粉體를 사용하여 얻은 ZTA 粉體의 走査電子顯微鏡 사진을 Fig. 2(a) 및 2(b)와 Fig. 3(a) 및 3(b)에 각각 나타내었다.

이 그림에서와 같이 凝集狀態를 볼 수 있는데, 이것은 코오팅된 粒子로부터 加水分解母液을 제거한 후 아세톤으로 粒子間의 殘留母液을 세척 제거하였으나 Y(NO₃)₃·5H₂O의 에탄올 溶液을 噴霧乾燥하여 造粒하는 工程에서 Y(NO₃)₃ 成分이 造粒粉體內의 1次 粒子 表面에 남게된 까닭으로 생각되며 이 結果는 凝集에 영향을 준 것으로 생각된다. 이러한 凝集狀態는 粉體의 燒結時에 凝結體를 이루는 원인이 되어 燒結에 좋지 않은 영향을 줄 것으로 생각된다.

2) 加水分解母液을 포함한 粉體

加水分解母液을 포함한 粉體는 粒子로 成長하지 못하고 母液에 凍狀態로 존재하는 加水分解 生成 化學種이 이트리아를 doping하기 위한 噴霧乾燥 工程에서 造粒粉體의 1次 粒子들에 凍狀態로 코오팅되어 加水分解母液을 제거한 粉體보다는 심한 凝集狀態를 보였다.

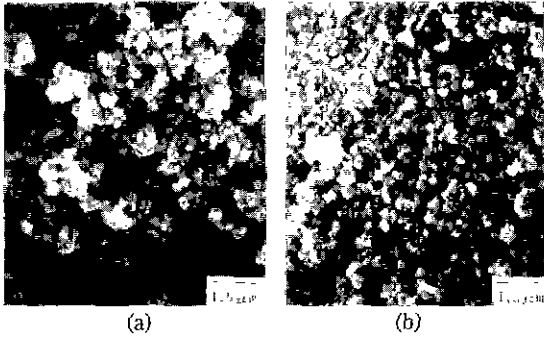


Fig. 3. Scanning electron micrographs of ZTA powders with 0.25 μm Al_2O_3 .
 (a) ZTA powder, mother sol separated
 (b) ZTA powder, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(2\text{Y-TZP})$ system gel coated

3) 지르코니아-이트리아 2성분계 겔을 코오팅한 粉體 $\text{Zr}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ 의 에탄올 용액에 2 m/o Y_2O_3 의出發物 質로서 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였을 때 용액은 酸性을 나타냈으며, 알콕사이드의 加水分解時 加水分解化學種이 水和 지르코니아 粒子로 성장하지 못하고 졸狀態를 이루었다. 이 졸 용액에 0.56 μm 와 0.25 μm 粒徑의 알루미늄 粉體를 分散시켜 噴霧乾燥함으로써 지르코니아-이트리아 2성분계의 겔로 코오팅된 粉體를 얻었다. 이들의 走査 電子顯微鏡 사진을 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 지르코니아-이트리아 2성분계의 겔로 코오팅된 造粒粉體는 加水分解母液을 제거한 粉體보다 심한 凝集狀態를 보여주었고, 母液을 포함한 粉體와 거의 차이가 없었다.

그러나 母液을 제거한 粉體를 milling하였을 경우에는 凝結되었던 粒子가 다른 두 경우보다 쉽게 떨어질 것으로 보이기 때문에 成形密度를 높일 수 있고 따라서 높은 燒結密度를 나타낼 것으로 생각된다.

3.1.3. 熱分析

$\text{Zr}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ 의 加水分解에 의하여 水和 지르코니아로 코오팅된 알루미늄 粉體에 대하여 DSC 분석 및 TG 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 위의 세 가지 방법으로 제조된 ZTA 粉體의 組成은 모두 같기 때문에 類似한 熱分析曲線을 보여주고 있다. 100°C 부근의 吸熱피크는 吸着水의 脫着에 의한 것이고 270°C 부근의 1次 發熱피크는 殘留 有機物의 分解酸化에 起因한 것이며, 450°C 부근의 2次 發熱피크는 無晶質의 水和 지르코니아가 準安定한 正方晶相으로 轉移¹³⁾하는 結晶化피크임을 알 수 있다. TG 분석 결과 500°C 정도까지 6~7%의 무게감량을 나타내고 이후 900°C까지는 무게

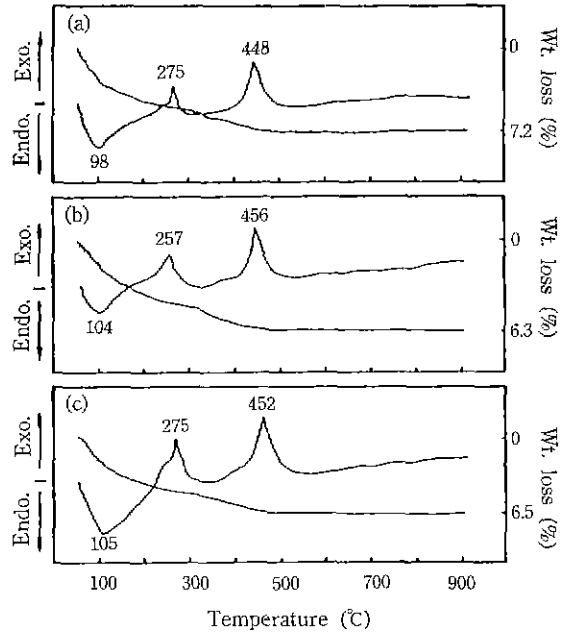


Fig. 4. DSC and TGA curves of prepared ZTA powder.
 (a) ZTA powder, mother sol separated
 (b) ZTA powder, mother sol involved
 (c) ZTA powder, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(2\text{Y-TZP})$ system gel coated

감량이 거의 없었다.

3.1.4. 粉體의 處理 및 成形

3.1.3.節의 熱分析 結果에 따라 粉體의 煨燒工程을 다음과 같이 정하였다. 즉 無晶質의 지르코니아를 準安定한 正方晶 지르코니아로 結晶化하는 450°C에서 1時間 동안 유지하였으며 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 가 分解하여 완전히 Y_2O_3 로 되는 온도가 530°C이므로 550°C에서 1時間 동안 유지하였다. 殘留炭素가 완전히 分解된 온도는 700°C이나 煨燒溫度가 높으면 1次 粒子가 凝結體를 이루게 되므로 이것을 방지하기 위하여 공기를 흘려보내면서 熱處理하였을 때 殘留炭素가 모두 酸化되도록 550°C에서 1時間 동안 유지하였다. 0.56 μm 및 0.25 μm 粒徑의 알루미늄을 사용하여 지르코니아-이트리아 2성분계의 겔을 코오팅한 粉體를 2, 6, 12, 24時間 동안 에탄올로 蠟式 milling한 후 噴霧乾燥하여 造粒粉體(10~30 μm)로 하였다. 이때 milling에 의하여 생긴 微粒이 噴霧乾燥時 造粒粉體의 表面으로 모이게 되었다. 燒結時 12時間과 24時間 milling한 것의 결과는 큰 차이를 보이지 않았으므로 12時間을 milling 時間으로 정하였다.

100 MPa의 靜水壓으로 成形한 成形體에 대한 밀도측정 결과는 Table 1과 같았다.

Table 1. Bulk Densities of formed ZTA Bodies (%)

Base Al ₂ O ₃ Powder ZTA powder	0.25 μm dia.	0.56 μm dia.
A	48.8	47.1
B	50.0	48.8
C	49.6	47.5

- A: ZTA powder, mother sol separated
- B: ZTA powder, mother sol involved
- C: ZTA powder, ZrO₂-Y₂O₃ system gel coated

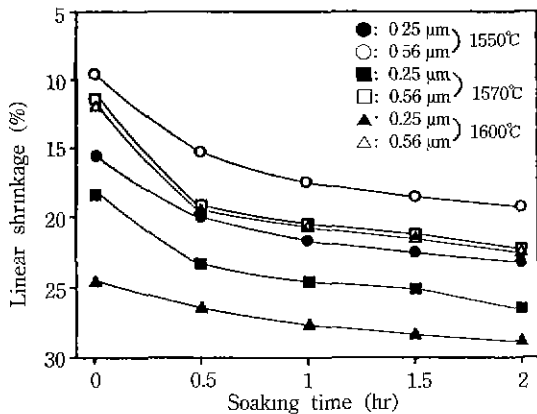


Fig. 5. Dilatometric densification curves for ZTA compact with various soaking time.

3.1.5. 成形體의 熱間收縮率 測定

ZTA 粉體를 100 MPa의 압력으로 一軸成形하여 2.2.2. 節에 따라 熱處理하면서 熱間收縮率을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

세 가지 方法에 따라 제조된 ZTA 粉體의 成形體 모두 類似한 收縮曲線을 보였으며, 단지 사용한 알루미늄의 粒徑에 따라 收縮의 차이를 보였으므로 母液을 포함한 粉體의 收縮曲線만을 나타내었다. 또한 燒結溫度가 높아질수록 粒徑이 0.56 μm인 알루미늄을 사용하였을 때 보다 0.25 μm인 것을 사용하였을 때 收縮率은 더 커졌는데 이것은 사용된 알루미늄의 平均粒徑이 거의 절반으로 작아졌기 때문인 것으로 생각된다.

또한 Butler¹⁴⁾에 의하면 CaO-MgO-SiO₂系的 燒結에서 diffusion induced grain boundary migration(DIGM)에 의하여 物質移動이 일어난다고 보고하고 있으며, Heuer¹⁵⁾는 ZrO₂-Y₂O₃系的 燒結에서 liquid film migration(LFM) 또는 reactive film migration(RFM)에 의하여 物質移動이 일어난다고 보고하였으나 위 3가지 燒結機構의 차이는 뚜렷하지 않으며 오히려 類似하다고 할 수 있다.

本 研究의 系에서도 Al₂O₃에 코오팅된 25 wt%의 ZrO₂

Table 2. Relative Densities of ZTA Bodies sintered at Various Temperatures (%)

Size		0.25 μm dia.			0.56 μm dia.		
Powder	A B C D	Sintering temperature (°C)			Sintering temperature (°C)		
		1550	1570	1600	1550	1570	1600
	A	98.8	98.2	98.3	98.6	98.3	98.5
	B	98.7	98.2	97.8	88.5	94.3	95.7
	C	98.6	98.1	97.9	95.4	97.7	98.1
	D	—	—	—	83.2	87.0	94.4

- A: ZTA powder, mother sol separated (12 hr milled)
- B: ZTA powder, mother sol involved (12 hr milled)
- C: ZTA powder, ZrO₂-Y₂O₃ system gel coated (12 hr milled)
- D: ZTA powder, mother sol separated (unmilled)

(2 m/o Y₂O₃ 도우핑)중 一部量이 reactive film을 形成하여 粒子連接空間으로 모인 것으로 보이며 粒界에 殘存한 나머지 量에 의하여 Al₂O₃의 粒成長도 억제된 것으로 생각된다.

3.2. 成形體의 微細構造 및 物性

3.2.1. 相對密度

燒結體의 相對密度 측정결과는 Table 2와 같았고, 平均粒徑이 0.56 μm인 알루미늄을 사용한 粉體의 경우보다 平均粒徑이 0.25 μm인 알루미늄을 사용한 粉體가 더 높은 소결밀도를 나타내었다. 平均粒徑이 0.56 μm인 알루미늄을 사용한 粉體에서는 다른 두 粉體와 동일한 시간 동안 milling하였을 경우 母液을 제거한 粉體의 燒結密度가 가장 높음을 볼 수 있는데 이것은 다른 두 粉體의 경우보다 凝結體를 이루고 있던 1次 粒子들이 milling으로 인하여 쉽게 떨어짐으로써 成形密度를 높여주게 되어 燒結에 더 좋은 영향을 준 것으로 생각된다.

3.2.2. 微細構造

2.2.2. 節과 같은 熱處理條件으로 燒結하여 얻은 燒結體의 중앙부 절단면을 1次 研磨하고 鏡面研磨한 후 thermal etching하여 走査電子顯微鏡으로 관찰한 사진을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었고, 또한 1550°C에서 0, 1, 2 및 15시간 유지하였을 때의 微細構造의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

母液을 제거한 경우 milling을 하지 않았을 때에는 1次 粒子의 凝結로 燒結性이 좋지 않으나 다른 두 경우의 粉體와 같은 시간 동안 milling하였을 때(Fig. 6(a))에는 1次 粒子들의 凝結體를 부서줌으로써 燒結性이 좋아짐을

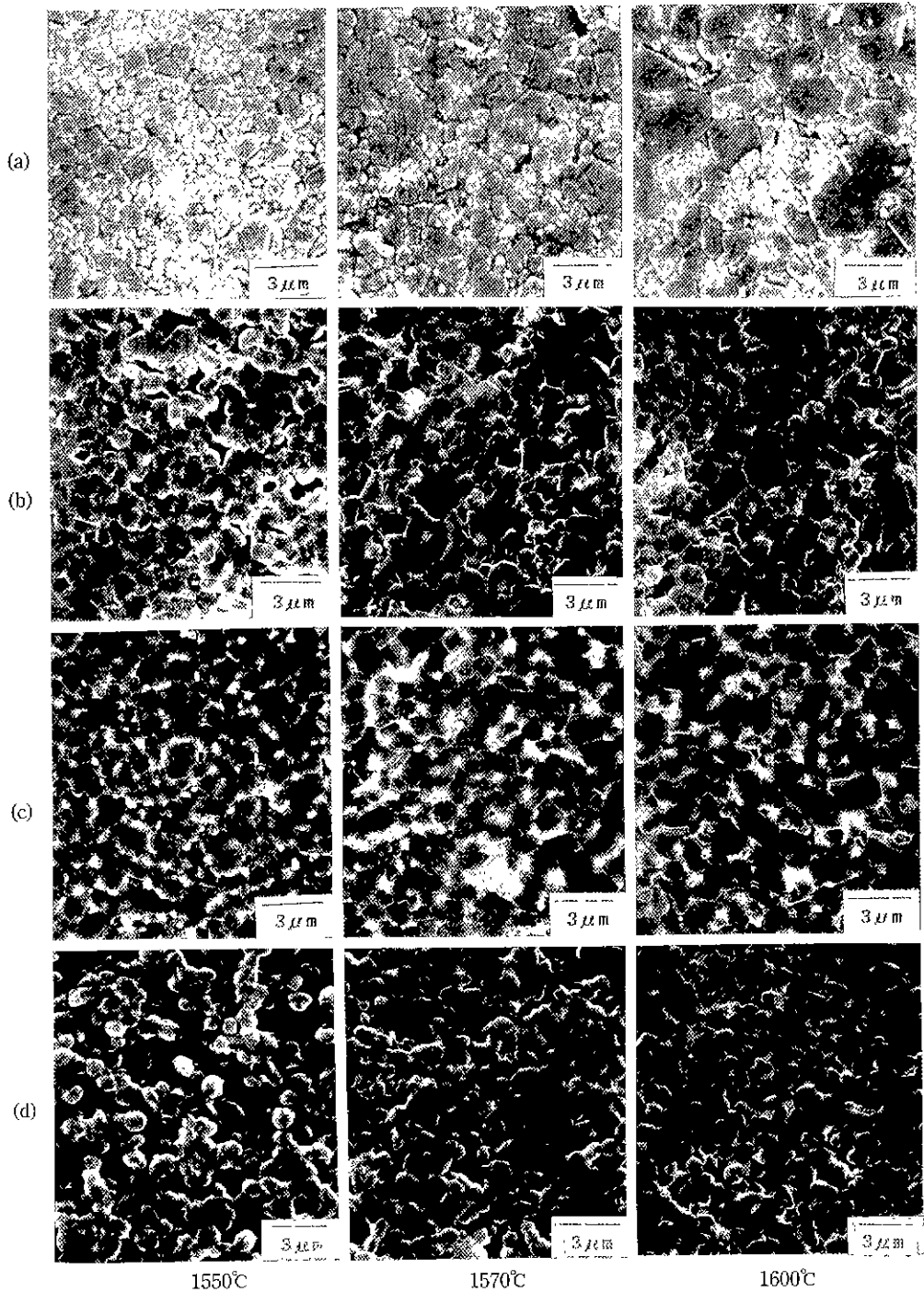


Fig. 6. Microstructure of polished and thermally-etched surfaces of ZTA bodies with $0.56 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ sintered for 2 hr.

- (a) ZTA powder, mother sol separated (12 hr milled)
- (b) ZTA powder, mother sol involved (12 hr milled)
- (c) ZTA powder, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2Y-TZP) system gel coated (12 hr milled)
- (d) ZTA powder, mother sol separated (unmilled)

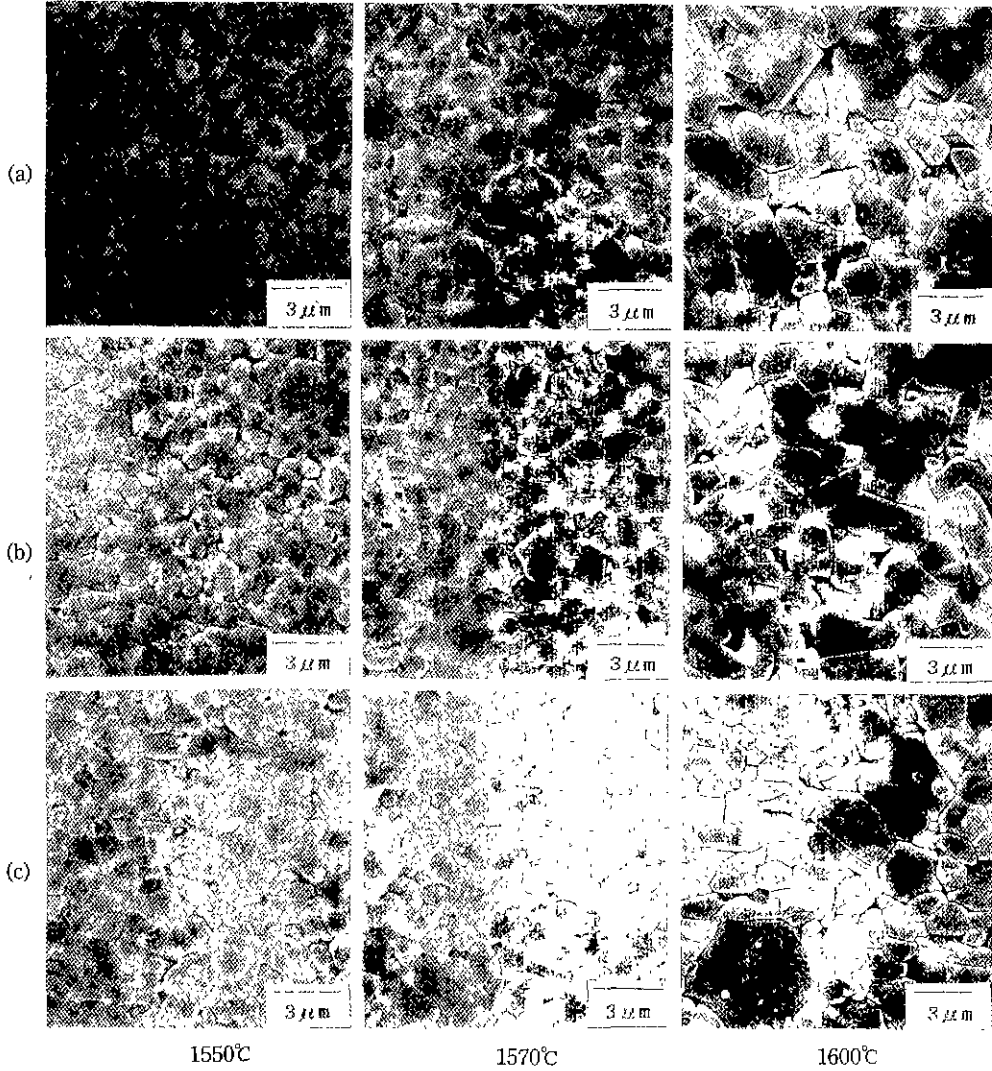


Fig. 7. Microstructure of polished and thermally-etched surfaces of ZTA bodies with $0.25 \mu\text{m}$ Al_2O_3 sintered for 2 hr.

- (a) ZTA powder, mother sol separated
- (b) ZTA powder, mother sol involved
- (c) ZTA powder, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3(2\text{Y-TZP})$ system gel coated

알 수 있었다. Fig. 6 및 7에서 세 가지 방법으로 제조한 ZTA 粉體 모두 粒成長 억제효과가 좋았는데 이것은 코오팅된 지르코니아가 3 粒이나 4 粒이 連接된 곳으로도 이동하지만 알루미나의 粒界를 따라서 均一하게 分布됨으로써 적절한 燒結助劑의 역할을 한 것으로 판단된다. 또한 온도가 상승하면서 粒子成長이 일어나지만 산화물을 혼합한 경우¹⁶⁾보다는 훨씬 적게 일어나고 있다. 이는 水和 지르코니아가 알루미나 粒子的 表面에 均一하게 코오팅되었기 때문인 것으로 판단된다.

微細構造에서 알루미나의 粒子들이 連接된 부분과 粒界를 따라 밝게 보이는 부분들은 Zr 원자의 atomic contrast에 의하여 나타난 것으로서 지르코니아가 알루미나의 粒子들이 連接된 부분과 粒界에 존재하는 것을 볼 수 있다.

그러나 Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 오랜 시간 유지하였을 경우에는 지르코니아는 알루미나 粒子的 내 부쪽으로 확산되어 들어간을 보여주고 있다.

3.2.2. X線 回折分析

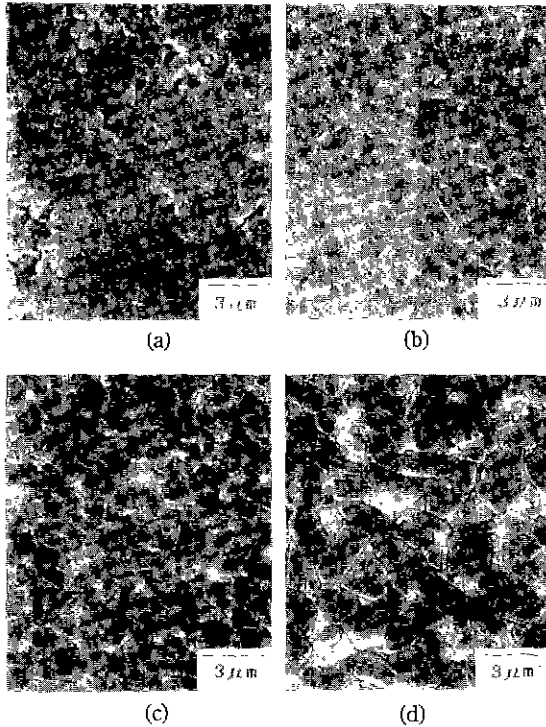


Fig. 8. Microstructure of sintered ZTA body with various soaking time at 1550°C.
(a) 0 hr (b) 1 hr (c) 2 hr (d) 15 hr

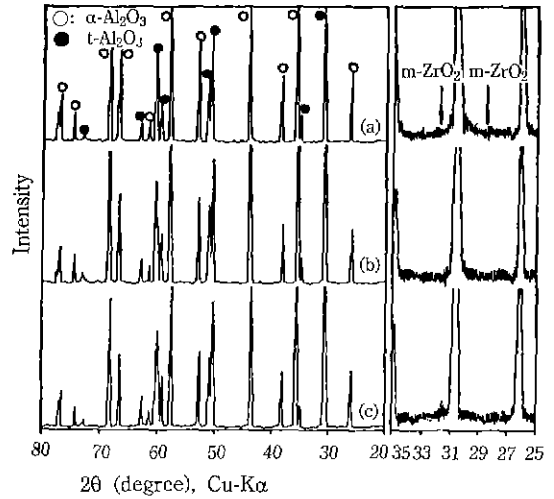


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of sintered ZTA bodies with 0.56 μm Al_2O_3 . Heating rate was 15°C/min up to 1000°C and 3°C/min up to 1500°C, then soaked for 2 hr at this temperature.
(a) ZTA powder, mother sol separated
(b) ZTA powder, mother sol involved
(c) ZTA powder, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2Y-TZP) system gel

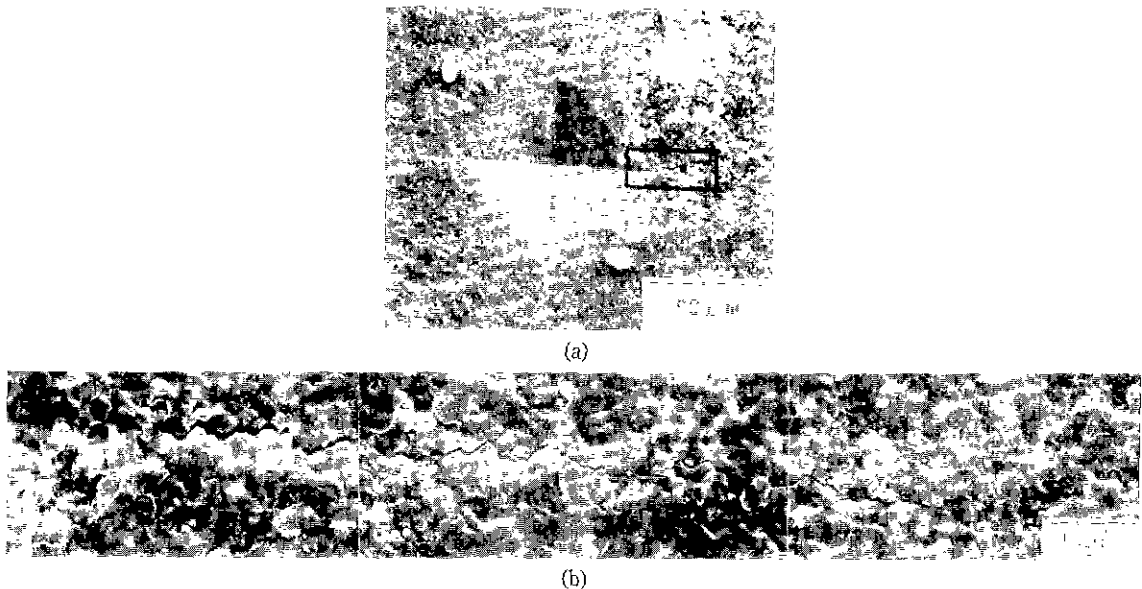


Fig. 10. Intergranular crack propagation of ZTA body with 0.56 μm Al_2O_3 that involved mother sol in the processing and sintered at 1570°C for 2 hr (indentation under 5 kg load).
(a) Scanning electron micrograph of crack path in sintered ZTA body
(b) Magnified crack path of squared portion of (a)

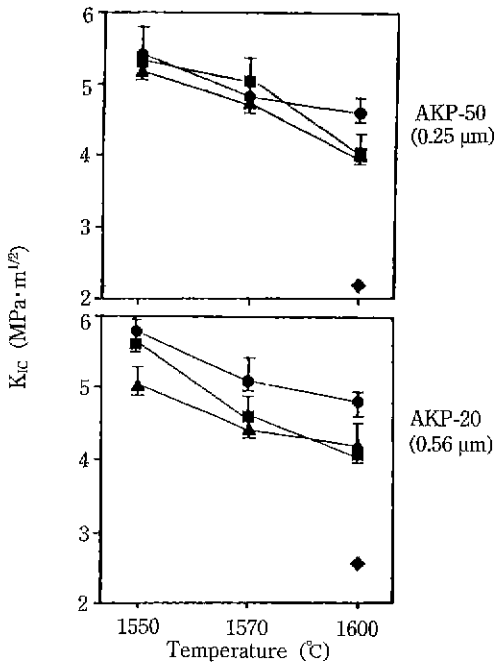


Fig. 11. Fracture toughness for sintered Al_2O_3 and ZTA body by indentation method.

- : ZTA powder, mother sol separated
- : ZTA powder, mother sol involved
- ▲: ZTA powder, ZrO_2 - Y_2O_3 (2Y-TZP) system gel coated
- ◆: sintered Al_2O_3 body¹⁷⁾

세 가지 방법으로 제조한 ZTA 粉體를 2.2.2.節에 따라 燒結한 燒結體의 X線 回折分析 결과 세 경우 모두 組成이 같기 때문에 별다른 차이가 없었으며 따라서 1550°C에서 2시간 동안 유지한 燒結體에 대하여 X線 回折分析한 결과만을 Fig. 9에 나타내었다. 세 경우 모두 α - Al_2O_3 와 正方晶 지르코니아의 피이크만이 나타났으며 2θ를 25°에서 35°까지 감도를 높여서(2000 cps→500 cps) 回折分析한 결과 單斜晶 지르코니아의 주 피이크(28.3°와 31.5°)가 나타나지 않았고 정방정 지르코니아의 주 피이크만 나타난 것으로 보아 코오팅된 지르코니아는 2Y-TZP로 된 것으로 판단된다.

3.2.3. 破壞韌性

2.3.2.節에 따라 走査電子顯微鏡과 光學顯微鏡으로 관찰한 龜裂의 모양을 Fig. 10, 龜裂길이를 측정하여 계산한 破壞韌性 측정결과를 Fig. 11에 각각 나타내었다. 순수한 알루미나의 燒結體보다 알루미나粒子的 表面에 2Y-TZP로서 지르코니아를 코오팅하여 燒結한 결과 알루미나의 粒成長 억제효과가 좋을 뿐만 아니라 보다 낮은 온도에서

燒結이 되었으며, 破壞韌性도 증진되었다.

Fig. 10의 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 ZTA 燒結體의 龜裂길이가 이미 보고된 순수한 알루미나 燒結體의 것¹⁷⁾보다 훨씬 더 짧게 나타났고, 이 길이에서 계산한 ZTA 燒結體의 破壞韌性は Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 4.2~5.8 $MPa \cdot m^{1/2}$ 로서 순수한 알루미나 燒結體의 破壞韌性值 2.5 $MPa \cdot m^{1/2}$ 보다 약 2배 정도로 向上되었다. 이것은 알루미나 粒界 사이에 準安定 正方晶 지르코니아가 존재하여 龜裂 傳播時에 單斜晶으로 마르텐 사이트 轉移를 하여 應力誘起 相轉移 韌性強化機構가 작용함으로써 알루미나 燒結體의 破壞韌性を 증진시킨 것으로 판단된다. AKP-20을 사용한 ZTA 粉體에 있어서는 각 소결온도에서 母液을 제거한 粉體의 破壞韌性值가 가장 높았다. 이것은 다른 두 粉體의 경우보다 煶 燒時 凝結이 적게 일어났고 따라서 形成密度가 높아졌기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 AKP-50을 사용한 ZTA 粉體에 있어서는 1570°C에서 약간의 차이가 있으나 傾向은 같다고 할 수 있다.

4. 結 論

本 研究에서는 0.25 μm 와 0.56 μm 粒徑의 알루미나粉體를 $Zr(n-OC_2H_5)_4$ 의 에탄올溶液에 分散시켜 알콕사이드를 加水分解하여 水和 지르코니아를 알루미나에 코오팅하는 방법으로

(1) 加水分解母液을 제거하는 방법

(2) 加水分解母液을 포함하는 방법

(3) 지르코니아-이트리아系 졸에 알루미나粉體를 分散시켜 噴霧乾燥함으로써 複合 겔을 코오팅하는 방법 등의 세 가지 相異한 방법으로 ZTA 粉體를 만들었으며, 이들의 成形體를 燒結하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 세 가지 相異한 방법으로 제조한 ZTA 粉體들은 지르코니아 酸化物을 기계적으로 混合한 경우보다 약 100~150°C 程度 낮은 온도에서도 98% 이상의 相對密度로 燒結시킬 수 있었다.

2) 세 가지 相異한 방법으로 제조한 ZTA 粉體 모두 지르코니아는 2Y-TZP가 되었으며, 알루미나粒子的 表面에 코오팅된 지르코니아가 粒界에 均질하게 분포되어 燒結時 粒成長 억제효과를 나타내었다.

3) 加水分解母液을 제거한 ZTA 粉體는 凝結이 약간 있었으나 milling 하였을 경우 粒成長도 더 억제되고 보다 높은 燒結密度를 나타내었다.

4) 破壞韌性值가 4.2~5.8 $MPa \cdot m^{1/2}$ 로서 순수한 알루미나 燒結體보다는 2배 이상으로 증진되었다.

5) 燒結溫度가 상승됨에 따라 燒結粒子는 1600°C에서 갑자기 성장하였지만 酸化物을 기계적으로 混入한 경우 보다는 2倍 정도의 粒成長 역제효과를 나타내었다.

감사의 글

本 研究는 仁荷大學校 附設 産業技術研究所의 學術研究助成費에 의하여 이루어졌기에 謝意를 表한다.

REFERENCES

1. J. Wang and R. Stevens, "Review: Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **24**, 3421-3440 (1989).
2. P.F. Becher and V.J. Tennery, "Fracture Toughness of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," pp. 383-399, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum, New York, London, (1983).
3. T.K. Lee, E.K. Lim and H. Kim, "Effect of Stress Induced Phase Transformation on Al_2O_3 Matrix Dispersed with ZrO_2 - Y_2O_3 ," *J. Kor Ceram Soc.*, **22**(1), 11-18 (1985).
4. A.H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Process in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 195-197 (1986).
5. H. Ruf and A.G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 328-332 (1983).
6. N. Claussen, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6), 559-562 (1977).
7. H. Okamura, E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Preparation and Sintering of Narrow-Sized Al_2O_3 - TiO_2 Composite Powders," *J. Mat Sci.*, **24**, 1867-1880 (1989).
8. J.Y. Kim, K.H. Hwang and H. Kim, "Effect of Metastable Tetragonal ZrO_2 Phase on the Mechanical Properties in Al_2O_3 - ZrO_2 System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(2), 149-155 (1984).
9. B. Fegley, P. White and H.K. Bowen, "Preparation of Zirconia-Alumina Powders by Zirconium Alkoxide Hydrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(2), C-60-62 (1985).
10. B. Fegley and E.A. Barringer, "Synthesis, Characterization, and Processing of Monodispersed Ceramic Powders," in the *Better Ceramic Through Chemistry I*, Vol. 32, edited by C.J. Brinker, D.R. Ulrich and D.E. Clark, pp. 187, M.R.S. Symp. Proc., (1984).
11. R.H. Marion, in *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, ASTM STP 678, edited by S.W. Freiman, pp. 103-111, Phila., (1979).
12. J. Rhee and D.S. Jo, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Powder by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(2), 167-175 (1991).
13. T. Iketomo, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particle," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **93**(9), 585-586 (1985).
14. E.P. Butler and A.H. Heuer, "Grain-Boundary Phase Transformations During Aging of a Partially Stabilized ZrO_2 -A Liquid-Phase Analogue of Diffusion-Induced Grain-Boundary Migration (DIGM)(?)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 197-202 (1985).
15. R. Cham and A.H. Heuer, "Phase Equilibration in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys by Liquid-Film Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 243-248 (1986).
16. F.F. Lange and M.M. Hirlinger, "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1), 164-168 (1984).
17. S.S. Smith and B.J. Pietka, "Indentation Fracture of Single Crystal and Polycrystalline Aluminum Oxide," pp. 189-209, in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum, New York, London, 1983.