

Alumina-Zirconia-Mullite 복합체의 상생성 및 치밀화 특성에 미치는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Seeding 효과

조성목 · 장현명

포항공과대학 재료공학과 정밀세라믹스 공정과학연구소
(1994년 7월 29일 접수)

Effects of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Seeding on Phase Formation and Densification Characteristics of Alumina-Mullite-Zirconia Composites

Seong-mock Cho and Hyun M. Jang

Department of Materials Science and Engineering,
and Advanced Ceramics Processing Science Laboratory,
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)
(Received July 29, 1994)

요 약

다상 솔 겔 방법에 의해서 조성상으로 3성분계인 boehmite-silica-zirconia 복합 겔을 합성하고, 이에 따른 상생성 및 소결특성을 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding의 존재 유무에 따라 비교, 검토하였다. Seed를 첨가하지 않은 겔의 결정화는 1300°C에서 일어났으며, 이때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 mullite상이 동시에 생성되었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding은 낮은 온도에서 corundum상($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)의 선택적 생성을 유도하였으며 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 epitaxial growth를 촉진하였다. 또한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding은 겔로부터 생성된 alumina-mullite-zirconia 복합체의 소결을 현저히 촉진시켰으며, 이러한 관찰을 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeds의 존재하에서 일어나는 mullite상 생성의 지연현상과 결부하여 해석하였다.

ABSTRACT

Compositionally triphasic boehmite-silica-zirconia composite gels were prepared by a multiphase sol-gel route. Phase-formation characteristics and densification behavior of the gel compacts were examined with and without $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding. In the unseeded triphasic gels, both $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and mullite crystallize simultaneously at 1300°C. On the other hand, the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding selectively induces the formation of corundum phase ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) at a significantly lower temperature (~1100°C) and facilitates an epitaxial growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ between 1100~1300°C. The densification of alumina-mullite-zirconia composite (derived from the triphasic gels) was also enhanced by the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding, and this was attributed to the delayed crystallization of mullite in the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeded gel.

1. 서 론

Alumina는 높은 강도, 열저항성, 내부식성, 내마모성, 절연성 등의 우수한 물성을 가지고 있을 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 비교적 저렴한 생산가를 가지고 있기 때문에 정밀 세라믹스 재료중 가장 광범위하게 응용되고 있다. 그러나 alumina를 고인성이 요구되는 정밀 재료로 사용하기 위해서는 복합재료화를 통한 파괴강도(σ_c)의 증진과 기계적 물성의 신뢰성 증진이 필수적으로 대두

되고 있다. 복합 재료화를 통한 alumina의 물성 증진의 대표적 예는 alumina-zirconia 복합체이다. 이 경우 ZrO_2 의 복합화를 통한 인성증진은 복합재료에서 균열의 전파시 (i) 균열 선단에서의 정방정상/단사정상 무확산 변태(tetragonal/monoclinic martensitic transformation)를 통한 인성강화효과¹⁾와 (ii) 전파하는 균열 선단 주위에서의 미세균열 생성(microcrack nucleation)²⁾을 그 전제 조건으로 한다. 그러나 부분 안정화 ZrO_2 는 대략 600°C 이상에서는 정방정상이 단사정상보다 열역학적으로 더 안정

정하기 때문에 균열의 전파시 정방정→단사정 전이와 같은 무화산 변화가 어렵게 되어 고온에서는 인성 증진 효과를 거의 기대할 수 없게 된다. 이러한 현상은 F. Lange 등의 실험결과에서 잘 관찰되고 있다³⁾. 뿐만 아니라 zirconia 복합체에 일반적으로 존재하는 입계액상은 고온에서 기계적 물성을 크게 약화시킨다⁴⁾. 따라서 상온에서 우수한 기계적 특성을 가진 alumina-zirconia 복합체도 고온구조용 재료로 사용하기에는 한계를 지닌다.

한편 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)는 광, 전자, 고온 구조용 재료 등의 분야에서 그 중요성이 대두되고 있는 재료인데, 특히 ~1300°C 이상의 고온에서까지 creep에 대한 저항성이 매우 크므로 고온 구조용 재료로 유망시되고 있다⁵⁻⁸⁾. 뿐만 아니라 mullite-zirconia 복합재료의 경우 입계액상에 의한 기계적 특성 약화 현상이 극복될 수 있다고 보고되고 있다^{4,9)}. 따라서 alumina-zirconia계에 mullite를 복합화할 경우 복합체의 고온에서의 기계적 특성이 크게 향상되어 넓은 온도범위에서 응용가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서 복합체 제조에 사용한 다상 솔-겔(multiphase sol-gel) 방법은 Roy 등에 의해 aluminosilicate gel에서 처음으로 도입되었는데⁹⁾, 이는 수십 nanometer (nm) 혹은 그 이하의 결정화된 미립자나 비정질 상태의 콜로이드 등을 혼합하여 혼합 솔을 형성한 후 겔화 함으로써 복합분말을 합성하는 방법이다. 이렇게 합성된 분말은 전체적으로 균질하나 수십 nm 수준에서는 완전히 불균질한(maximally heterogeneous) 특성을 지닌다. 이러한 초미세 수준의 불균질도를 가지는 다상(multiphase) 겔은 단상(monophasic) 겔에 비하여 일반적으로 높은 자유에너지를 지니기 때문에 결정화 온도의 감소, 소결성 및 소결후의 미세구조가 개선될 수 있는 이점을 가지고 있다^{9,10)}. 이후 이 방법과 이와 유사한 변형 방법(혼합 콜로이드법)은 다성분 세라믹스 분말 합성 및 세라믹 복합체 합성에 활발히 응용되고 있다¹¹⁻¹⁶⁾. 따라서 이 방법은 소결특성이 나쁜 mullite 함유 복합체의 소결특성 및 미세구조를 개선하는 유력한 방안이 될 것이다.

또한 alumina계의 경우 Messing 등이 θ-Al₂O₃에서 α-Al₂O₃로 전이하는 과정에 α-Al₂O₃를 seeding함으로써 낮은 온도에서 상을 전이시키면서 미세구조를 제어하여 치밀화를 이루는 방법을 제안한 바 있다^{17,18)}. 그 후 여러 제에 대해 이 epitaxial seeding의 방법이 적용되었는데^{14,19-22)}, 일반적으로 2차 생성 기공을 억제하여 소결을 촉진시키고 입성장을 억제할 수 있으며, 첨가하는 seed의 양으로 미세구조도 함께 제어할 수 있다고 알려져 있다.

이상의 논의들을 바탕으로 본 연구에서는 Al₂O₃-ZrO₂ 복합 세라믹스계에 mullite를 첨가하는 alumina-mullite-zirconia의 3성분계 복합 분말을 다상 솔-겔 방법으로 제조하는 간편하고 새로운 방법을 제시하고, 이 3성분 다상 겔에서 α-Al₂O₃의 seeding이 상생성과 소결특성에 미치는 영향을 체계적으로 분석, 검토하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 복합체 합성에 관한 본 실험의 기본 구상을 정리하여 나타낸 것이다. 먼저 동적으로 안정한 boehmite-silica-zirconia 복합 솔을 제조하고, 여기에 inert salt를 첨가하여 상분리를 방지하면서 빠른 겔화를 유도하였다. 제조된 분말을 소결시 저온영역에서는 silica 성분에 의한 점성유동 소결을 기대하였고, 고온영역에서 상생성과 최종 소결을 이루고자 하였다. 실험의 상세과정은 다음과 같다.

2.1. 사용 원료

본 실험에서 사용한 주요 분말은 초미립의 boehmite (AlOOH), ZrO₂ 및 Ludox silica이다. Boehmite는 Disperal(Remet Chem. Co. Chadwicks, NY)을 사용하였으

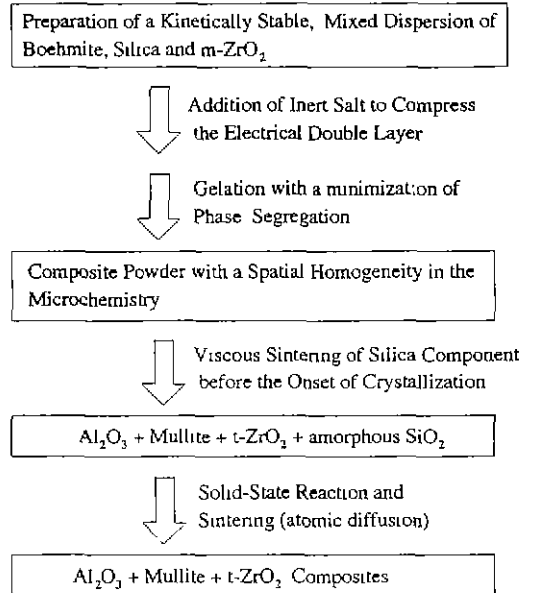


Fig. 1. Schematic diagram illustrating the basic idea of fabricating alumina-mullite-zirconia composites by a multiphase sol-gel (mixed colloidal processing) route.

며, ZrO_2 는 단상정상인 UEP(Daichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Japan)를 사용하였다. Ludox silica는 AS-40 (Du Pont Chemical)을 사용하였다. Laser 광산란 방법에 의해 측정된 boehmite(BET 비표면적; $160 \text{ m}^2/\text{g}$)와 ZrO_2 미분말의 평균입도는 pH 4에서 각각 70 nm와 40 nm이었다. 또한 silica 분말의 입도는 투과전자현미경을 이용하여 조사하였으며 대략 40 nm를 나타내었다. 또 Al_2O_3 seed는 평균 입도가 $0.4 \mu\text{m}$ 인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말(AL-160SG-1, Showa Denko, Japan)을 원심분리하여 사용하였으며, 특별한 언급이 없는 한 복합체에서의 seed 함량은 3 wt.%이다.

2.2. Seed 준비

평균 입도 $0.4 \mu\text{m}$ 인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 증류수에 100 g/l 의 농도로 넣고 잘 섞은 후, 슬의 pH를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 슬이 동적 안정성을 가지는 영역인 3에 맞추고 초음파 분산기로 3분간 분산시켰다. 분산된 슬을 원심분리기로 4000 rpm에서 10분간 분리하여 큰 입자들을 제거하였다. 원심분리후 광산란(laser 광산란) 방법으로 측정된 슬의 평균 입도는 약 $0.13 \mu\text{m}$ 였다. 원심분리 슬의 pH를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 iep(isoelectric point) 부근인 8~9에 맞추어 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 응집시키고 남은 여액을 제거하였다. 응집된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 증류수로 한번 세척한 후(재분산후 응집) 건조오븐($\sim 100^\circ\text{C}$)에서 건조하였다. 건조후 광산란 방법으로 측정된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 평균 입도는 pH 3에서 약 $0.22 \mu\text{m}$ 였다.

2.3. 복합 분말 제조

본 실험에서 사용한 모든 복합분말의 조성은 50 wt.% Al_2O_3 -30 wt.% mullite-20 wt.% ZrO_2 이었으며, 이러한 복합 분말은 슬 혼합의 방법을 이용하여 제조하였다^{15,16}. 분말 제조 과정은 다음과 같다:

먼저 상기의 조성이 되도록 boehmite와 zirconia를 정확히 평량하고, 증류수를 가하여 boehmite-zirconia 혼합 슬을 만들었다. Seeding된 시편의 경우 seed의 첨가는 이때 행하였다. 이 혼합 슬의 pH를 질산을 이용 boehmite-zirconia 혼합 슬이 동적 안정성을 가지는 3으로 맞추고, 초음파 분산 4시간 경과한 후 이를 사용하였다.

슬 혼합은 boehmite-zirconia 혼합 슬을 강하게 교반시키면서 Ludox silica 슬을 방울씩 첨가하여 시행하였다. 혼합 시작시 boehmite-zirconia 혼합 슬의 pH는 3이었으며, 혼합 종료시 pH는 3.4로 전과정은 boehmite-zirconia 혼합 슬이 안정한 영역에서 이루어졌다. 혼합된 슬은 계속 교반하면서 혼합 슬(혼합 콜로이드)에서 일어나기

쉬운 상 분리(phase segregation)를 방지하기 위해 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 용액을 첨가하여 입자주위의 확산 전기 이중층을 압축함으로써 빠른 젤화를 유도하였다(Fig. 1). 이때 젤화(gelation)를 유도하는 주된 기구는 "Secondary Minimum Coagulation"라고 판단되나 이에 대한 구체적인 증거에 대해서는 아직 보완 연구 중이다.

젤은 건조 오븐(100°C)에서 48시간 건조하였으며, 건조된 젤은 막자 사발로 잘 분쇄하여 분말로 만들었다. 분쇄된 분말을 box furnace를 이용하여 500°C 에서 4시간 하소하였다. 하소후 분말을 에탄올 용매와 zirconia ball을 이용하여 48시간 milling하고, 건조 오븐(100°C)에서 건조하였다. 건조된 분말을 직경 14 mm 금속 die에서 일축 성형한 후, 2000 Kg/cm^2 으로 정수 압축하여 성형체를 만들었다.

2.4. 열처리 및 분석

열처리는 box furnace를 이용하여 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 행하였다. 이때 승온과 냉각속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 소결 시편의 경우 각 1시간씩 소결하였으며, 선형 수축률을 측정하기 위한 시편은 각 온도에서 유지시간없이 공기중에서 급냉하여 제조하였다.

열처리 후 XRD를 이용하여 소결 온도에 따른 상변화를 관찰하였다. 미세구조는 thermal etching 후 SEM을 이용하여 관찰하였다. 소결 시편의 밀도는 Boiling Water Method(ASTM Standards C-20)에 따라 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\rho = d_{\text{wat}} \times W_d / (W_{\text{sat}} - W_{\text{sus}})$$

여기에서 ρ 는 시편의 밀도, W_d (dry weight)는 건조 무게, W_{sat} (saturated weight)는 시편을 끓여 개기공을 물로 채운 후 측정된 무게, W_{sus} (suspended weight)는 개기공을 물로 채운 시편을 물속에서 측정된 무게이며, d_{wat} (density of water)는 물의 밀도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상 생성 특성

Fig. 2는 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 각 1시간씩 소결한, alumina-mullite-zirconia 복합체 시편의 XRD pattern이다. Seeding 여부에 관계없이 전 온도 영역에서 SiO_2 의 결정화나 zircon(ZrSiO_4)의 생성은 관찰되지 않았다. Zircon의 생성이 억제된 것은 Al_2O_3 의 존재 때문으로 추측된다. Al_2O_3 가 존재할 경우 zircon은 1400°C 이상에서 Al_2O_3 와 반응하여 mullite와 zirconia를 생성시

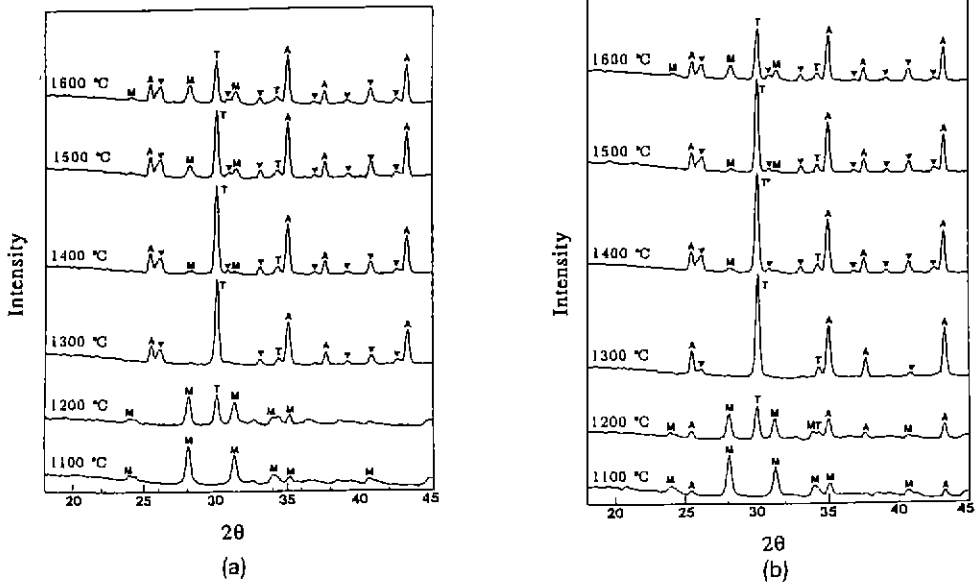


Fig. 2. XRD patterns of alumina-mullite-zirconia powder compacts heat-treated at various temperatures for 1 h (A: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▼: mullite, T: $t\text{-ZrO}_2$, M: $m\text{-ZrO}_2$): (a) unseeded specimens; (b) 3 wt.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeded specimens.

키는데 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{ZrO}_2$), 이 반응은 mullite-zirconia 복합체 합성에 이용되고 있다^{23,24}. 따라서 Al_2O_3 의 존재가 zircon의 생성을 억제시킴을 예측할 수 있다. Seeding되지 않은 시편의 경우 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 mullite의 peak는 1300°C의 온도에서 소결한 시편에서부터 보인다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seed를 3 wt.% (넣어준 boehmite가 전부 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변태할 때의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 양을 기준으로 했을 때) 첨가한 소결 시편의 경우에는 1100°C에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seed의 영향으로 보이는 peak가 관찰되고 있다. 이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 peak는 1100~1300°C의 온도범위에서 강도의 점진적인 증가를 보이는데, seeding되지 않은 시편의 경우에는 1300°C에서 최초로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 peak가 관찰되므로 seeding이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상 생성을 촉진시킴을 알 수 있다. 1300°C에서 1시간 소결한 시편의 경우 seeding된 시편이 seeding되지 않은 시편보다 상대적으로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 양이 많고 mullite의 양이 적음을 볼 수 있다. 따라서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding이 mullite 생성을 감소시킨다는 사실을 알 수 있다.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 mullite peak들의 강도를 특정 기준에 대한 비로 나타내 보면 위의 논의들은 더욱 명확해진다. 본 복합체에서 상 생성 정도에 관계없이 항상 전체 zirconia의 양은 일정하므로 전체 zirconia의 XRD peak 강도를 내부 기준(internal reference)으로 삼을 수 있다. Fig. 3

은 각 온도에서 유지시간없이 급냉한 시편들에서 전체 zirconia peak 강도($I_{\text{tetra}(111)} + I_{\text{mono}(111)} + I_{\text{mono}(1\bar{1}\bar{1})}$)에 대한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113) peak와 mullite (210) peak의 온도에 따른 상대적인 강도 변화를 보여주고 있다. Seeding되지 않은 시편의 경우 1300°C에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 mullite의 빠른 상 생성이 동시에 관찰된다. 반면에 3 wt.% seed를 첨가한 시편의 경우는 1300°C 이하에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 선택적 상 생성과 1300°C 이상의 온도에서의 mullite상 생성으로 상 생성 반응이 어느 정도 분리되는 특성을 나타낸다. 특히 1100~1300°C의 온도 범위에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 빠른 선택적 상 생성이 관찰[Fig. 3의 curve(1)]되는데, 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding에 의한 epitaxial growth 효과로 해석된다. 또 1350°C의 온도에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상의 일시적인 감소가 관찰된다. 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 비정질 SiO_2 와 반응하여 mullite상을 생성시키기 때문이다(Fig. 3). 그리고 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding에 의한 mullite상 생성 지연 현상도 관찰되고 있는데, 이는 SiO_2 와 반응하여 mullite로 변태되어야 할 전이 Al_2O_3 의 일부가 seeding 효과에 의해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 먼저 변태되기 때문으로 판단된다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 전이 Al_2O_3 에 비해 상대적으로 안정한 상이므로 SiO_2 가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 반응하여 mullite를 생성시키는 것은 전이 Al_2O_3 와 반응하는 것보다 더 큰 활성화에너지를 필요로 할 것이고, 따라서 더 고온에서 일어날 것이다. 결과적

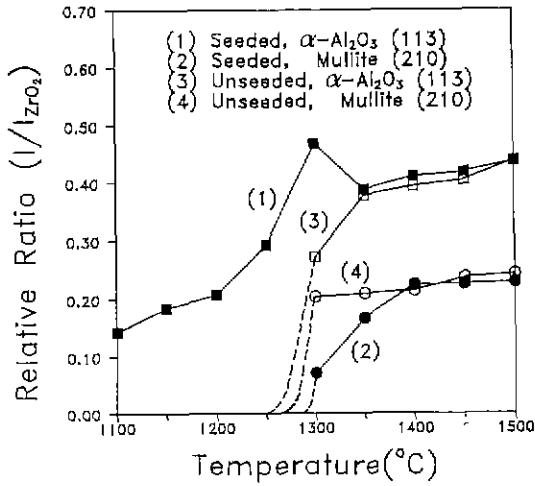
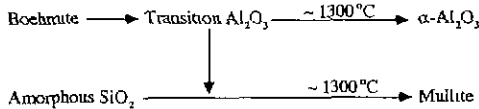


Fig. 3. Relative XRD peak intensities of (113) plane of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (210) plane of mullite as a function of temperature. The XRD peak intensities were normalized to the total intensity of zirconia ($I_{\text{ZrO}_2} = I_{\text{tetra}(111)} + I_{\text{mono}(111)} + I_{\text{mono}(11\bar{1})}$), and all the specimens were heated to a desired temperature with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ and quenched immediately to room temperature: (1) (113) plane of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seeded specimen; (2) (210) plane of mullite, seeded specimen; (3) (113) plane of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, unseeded specimen; (4) (210) plane of mullite, unseeded specimen.

Reaction Sequence

1) Unseeded Gel



2) Seeded Gel

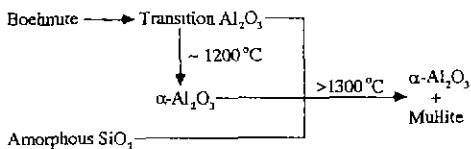


Fig. 4. Sequence of solid-state reactions occurring in boehmite-zirconia-silica composite powder prepared by a multiphase sol-gel route: (1) Unseeded gel; (2) Seeded gel.

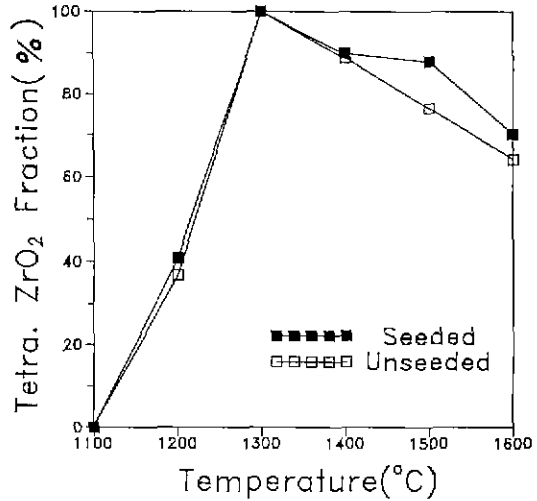


Fig. 5. Fraction of tetragonal ZrO_2 as a function of sintering temperature. All the specimens were sintered for 1 h.

으로 seeding한 시편에서 mullite의 생성은 seeding하지 않은 시편에 비해 지연될 것으로 예측되며, 이는 Fig. 3의 결과와 일치하고 있다.

이상의 논의들로부터 본 3성분계의 상 생성 순서는 Fig. 4에 나타난 바와 같음을 알 수 있다. Seeding되지 않은 경우에는 전이 Al_2O_3 가 바로 비정질 SiO_2 와 반응하면서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 mullite상을 생성한다. 반면에 seeding된 경우에는 전이 Al_2O_3 가 대부분 먼저 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변태하고, 이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 비정질 SiO_2 와 반응하여 mullite상을 생성시킨다. 그리고 이러한 상 생성 순서의 차이 때문에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding에 의한 mullite 상 생성의 지연 현상이 일어난다.

Fig. 5는 $1100\sim 1600^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 각 1시간 소결한 시편들의 정방정상 ZrO_2 분률(전체 ZrO_2 에 대한)을 보여주고 있다. 정방정상 ZrO_2 의 분률은 XRD 결과(Fig. 2)로부터 Garvie-Nicholson 등이 제안한 다음의 식을 이용하여 계산하였다²⁵⁾:

$$\begin{aligned} \% \text{Tetragonal} = \\ 100 \times I_{\text{tetra}(111)} / (I_{\text{tetra}(111)} + I_{\text{mono}(111)} + I_{\text{mono}(11\bar{1})}) \end{aligned}$$

Fig. 5에 나타난 결과로부터 단사정상/정방정상의 변태는 약 1300°C 에서 완료됨을 알 수 있다. 1300°C 이상의 온도에서는 정방정상의 감소가 관찰되는데, 이는 ZrO_2 의 입자크기가 증가하기 때문이다. 상온에서 안정화되는 정방정상 ZrO_2 의 분률은 정방정상/단사정상 변태에 따르는 화학적 자유에너지 감소, 변태시 유도되는 탄성변

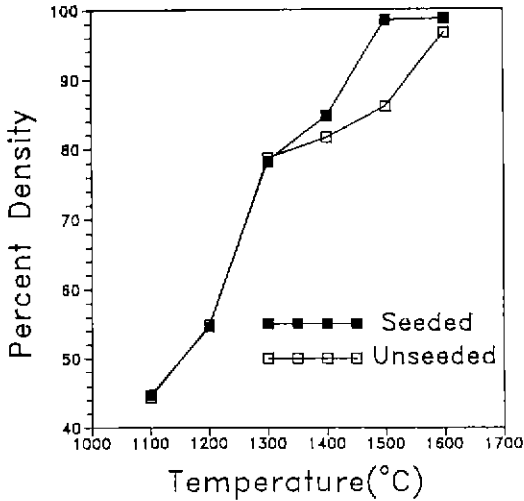


Fig. 6. Relative density (% of theoretical density) of seeded and unseeded alumina-mullite-zirconia powder compacts sintered at various temperatures for 1 h.

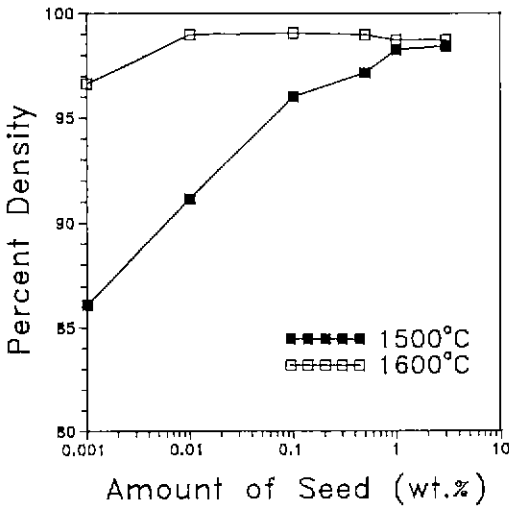


Fig. 7. Relative sintered density (% of theoretical density) of seeded and unseeded alumina-mullite-zirconia powder compacts as a function of amount of seeds added. The composite specimens were sintered either at 1500°C or at 1600°C for 1 h.

형에너지, 그리고 기지상과 분산된 ZrO_2 입자 사이의 계면에너지 등에 의해 결정된다. 일반적으로 기지상의 탄성계수가 클수록, 분산된 입자의 크기가 작을수록 정

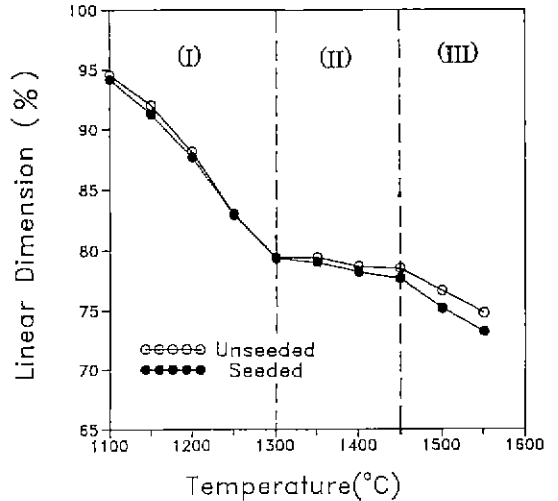


Fig. 8. Linear shrinkage curves of seeded and unseeded alumina-mullite-zirconia powder compacts as a function of temperature. All the specimens were heated to a desired temperature with a heating rate of 5°C/min and quenched to room temperature without holding.

방정상이 더 안정화된다. 3 wt.% seeding에 의한 영향은 1500°C 이상의 고온영역에서 관찰되는데, seeding이 정방정상 ZrO_2 를 안정화시킨다는 사실을 알 수 있다.

3.2. 소결 특성

Fig. 6은 1100~1600°C 범위의 여러 온도에서 각 1시간씩 소결한 시편들의 밀도를 보여주고 있다. 1300°C 이하의 온도에서는 3 wt.%로 seeding된 시편과 seeding되지 않은 시편의 밀도차이가 거의 없으나, 그보다 더 높은 온도에서는 seeding된 시편의 밀도가 더 높다. Seeding된 시편의 경우 1500°C, 1시간의 소결에서 이론밀도의 98% 이상을 가진 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 seed 양의 변화에 따른 소결체의 밀도 변화를 보여주고 있다. 소결은 1500, 1600°C의 온도에서 각 1시간 행하였다. 1500°C 소결체의 경우 seed 양이 증가할수록 소결 밀도가 증진되는 현상이 관찰되고 있다. 반면 1600°C, 1시간 소결한 경우는 seed 양에 관계없이 모든 시편이 ~96% 이상의 높은 소결 밀도를 보인다. 따라서 위 결과로부터 seed에 의한 현저한 소결 촉진 현상은 1300~1500°C의 온도범위에서 나타남을 알 수 있다.

Fig. 8은 1100~1550°C의 온도범위에서 열처리한 시

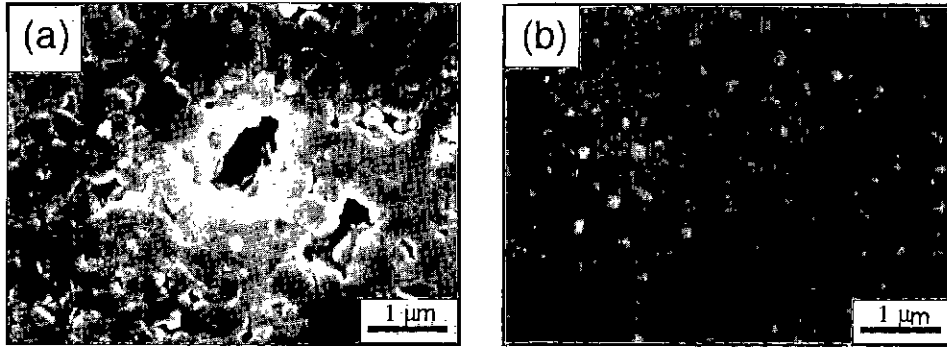


Fig. 9. Scanning electron micrographs of polished surfaces of alumina-mullite-zirconia composite specimens sintered at 1500°C for 1 h: (a) unseeded specimen; (b) 3 wt.% α -Al₂O₃ seeded specimen.

편들의 선형 수축률 변화를 나타낸 그래프이다. 열처리하는 5°C/min의 속도로 승온하여 각 온도에서 유지시간없이 공기중에서 급냉하였다. Fig. 8로부터 소결은 온도에 따라 급격한 수축률을 나타내는 1100~1300°C의 영역 I, 소결이 거의 중지되는 1300~1450°C의 영역 II, 다시 소결이 일어나는 1450°C 이상의 영역 III, 이상의 3단계로 진행됨을 볼 수 있다. 이러한 소결 특성을 동일 조건에서 일어나는 상 생성 특성에 관한 결과(Fig. 3)와 비교하면 많은 정보를 얻을 수 있다. Fig. 3으로부터 ~1300°C에서 mullite의 결정화가 시작됨을 알 수 있다. 결정화된 SiO₂나 mullite가 그 이전의 온도에서 전혀 형성되지 않으므로, 약 1300°C까지는 silica가 비정질 상태로 존재할 것이다. 결정화되지 않은 silica 성분은 1300°C 이하의 낮은 온도에서도 빠른 점성유동소결을 일으키는데, 이런 현상은 TVS(Transient Viscous Sintering) 방법 등에 응용되고 있다²⁶⁾. 따라서 빠른 소결이 진행되는 영역 I (1100~1300°C)은 silica 성분에 의한 점성유동소결로 해석된다. 영역 II에서 소결의 중지는 mullite상의 생성과 관계있는 것으로 생각된다. 약 1300°C에서 mullite가 결정화되는데 이는 본 3성분 겔의 소결특성에 있어 중요한 의미를 지닌다. Mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)의 결정화는 곧 비정질 silica 성분의 고갈을 의미하고, 이러한 현상은 silica 성분에 의한 점성유동소결을 중지시킬 것이다. 따라서 영역 II에서 소결의 중지는 silica 성분의 결정화에 기인한다. 약 1450°C 이상의 온도에서는 다시 소결이 진행되는데, 이는 온도 증가에 따라 성분원소들의 확산 계수가 증가하기 때문으로 보인다. 즉 거의 결정화가 완료된 상태에서 고상 확산에 의한 소결이 1450°C 이상에서 일어나고 있다.

Seeding에 의한 소결 촉진현상도 역시 기본적으로는 상 생성 특성과 관계있는 것으로 보인다. 앞에서 논의한

것처럼 seeding은 mullite상 생성을 지연시킨다(Fig. 3). 그리고 이러한 mullite상 생성의 지연은 비정질 silica 성분이 소모되는 속도가 느려짐을 의미한다. 따라서 seeding에 의해 1300~1500°C 온도범위에서 일어나는 소결촉진(Fig. 6)은 잔존하는 비정질 silica 성분에 의해 부분적으로 점성유동소결이 지속되기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 9는 1500°C의 온도에서 1시간 소결한 시편들의 미세구조를 보여주고 있다. Zirconia 입자(사진에서 밝게 보이는 입자들)의 공간적 분포는 seeding에 관계없이 전체적으로 균일하였다. 그러나 seed를 첨가하지 않은 시편은 다수의 기공($p \sim 86\%$ of p_{in})을 가진 반면에 seed를 첨가한 시편은 거의 소결이 완료된 상태($p \sim 99\%$ of p_{in})임을 알 수 있다.

4. 결 론

다상 솔-겔 방법(Multiphasic Sol-Gel Route)에 의해 합성한 boehmite-silica-zirconia 복합 분말을 열처리할 때 대략 1300°C에서 겔 성분의 결정화가 일어나며, 이때 생성되는 상은 α -Al₂O₃와 mullite이었다. 복합 분말(gel)의 합성시 α -Al₂O₃ seeding(3 wt%)을 함으로써 α -Al₂O₃의 epitaxial growth 효과와 mullite 상 생성의 지연 현상을 관찰할 수 있었다.

소결은 seeding 여부에 관계없이 온도에 따라 다음의 3단계로 진행되었다. 1100~1300°C의 낮은 온도 영역에서는 비정질 silica에 의한 빠른 점성유동소결, 1300~1450°C에서는 mullite의 결정화에 따른 일시적 소결의 중지, 그리고 1450°C 이상의 고온에서는 결정화가 거의 완료된 상태에서 고상 확산에 의한 소결이 일어났다. α -Al₂O₃ seeding에 의해 낮은 온도에서 소결을 촉진시킬 수 있었으며, 1500°C에서 1시간 소결에 의해 대략 이론

밀도의 98% 이상의 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었다.

Seeding 여부에 관계없이 ZrO_2 입자의 공간적 분포는 균일하였다. 또한 seeding에 의해 단사정상/정방정상 무확산 변태시 필요한 정방정상을 더 많이 안정화시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. A.G. Evans, and A.H. Heuer, "Review-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack-Tip Stress Fields," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 241-248 (1980).
2. M. Rühle, N. Claussen, and A.H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 195-197 (1986).
3. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 5. Effect of Temperature and Alloy on the Fracture Toughness," *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 255-262 (1983).
4. N. Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO_2 -toughened Ceramics at High Temperatures," *Mater. Sci. Eng.*, **71**, 23-38 (1985).
5. I.A. Aksay, D.M. Dabbs, and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343-2358 (1991).
6. A.P. Hynes and R.H. Doremus, "High-Temperature Compressive Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2469-2475 (1991).
7. P.A. Lessing, R.S. Gorden, and K.S. Mazdiyasn, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
8. P.C. Dokko, J.A. Pask, and K.S. Mazdiyasn, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).
9. D.W. Hoffman, R. Roy, and S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phass in the System Al_2O_3 - SiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 468-471 (1984).
10. S. Komarneni, Y. Suwa, and R. Roy, "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), C-155~C-156 (1986).
11. M.G. Ismael, H. Tsunatori, and Z. Nakai, "Preparation of Mullite-Cordierite Composite Powders by the Sol-Gel Method: Its Characteristics and Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 537-543 (1990).
12. W.C. Wei, and J.W. Halloran, "Phase Transformation of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), 166-172 (1988).
13. G. Vilmin, S. Komarneni, and R. Roy, "Lowering Crystallization Temperature of Zircon by Nanoheterogeneous Sol-Gel Processing," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3556-3560 (1987).
14. A.M. Kazakos, R. Roy, and S. Komarneni, "Sol-Gel Processing of Cordierite: Effect of Seeding and Optimization of Heat Treatment," *J. Mater. Res.*, **5**(5), 1095-1103 (1990).
15. H.M. Jang, K.S. Kim, and C.J. Jung, "Development of SiC-whisker-Reinforced Lithium Aluminosilicate Matrix Composites by a Mixed Colloidal Processing Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2883-2886 (1992).
16. B.C. Lim, and H.M. Jang, "Homogeneous Fabrication and Densification of Cordierite-Zirconia Composites by a Mixed Colloidal Processing Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1482-1490 (1993).
17. M. Kumagai, and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 500-505 (1985).
18. G.L. Messing, and M. Kumagai, "Low-Temperature Sintering of Seeded Sol-Gel-Derived, ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 40-44 (1991).
19. G. Vilmin, S. Komarneni, and R. Roy, "Crystallization of $ThSiO_4$ from Structurally and/or Compositionally Diphasic Gel," *J. Mater. Res.*, **2**(4), 489-493 (1987).
20. P. Ravindranathan, S. Komarneni, and R. Roy, "Solid-State Epitaxial Effects in Structurally Diphasic Xerogel of $Pb[Mg_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 1024-1025 (1990).
21. B.C. Lim and H.M. Jang, "Crystallization Kinetics and Phase Transformation Characteristics in Seeded Monophasic Cordierite Gel," *J. Mater. Res.*, **6**(11), 2427-2433 (1991).
22. T.J. Morz, Jr., and J.W. Laughner, "Microstructures of Mullite Sintered from Seeded Sol-Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 508-509 (1989).
23. E.D. Rupo, E. Gilbert, T.G. Carruthers, and R.J. Brook, "Reaction Hot-Pressing of Zircon-Alumina Mixture," *J. Mater. Sci.*, **14**, 705-711 (1979).
24. P. Descamps, S. Sakaguchi, M. Poorteman, and F. Cambier, "High-Temperature Characterization of Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2476-2481 (1991).
25. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
26. M.D. Sacks, N. Bozkurt, and G.W. Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2428-2437 (1991).