

Mullite-Zirconia 복합체의 소결거동 및 기계적 성질

박 상 엽

강릉대학교 재료공학과

Sintering Behavior and Mechanical Properties of Mullite-Zirconia Composites

Sang-Yeup Park

Department of Materials Engineering, Kangnung National University

Kangnung 210-702, Korea

(Received August 13, 1996)

ABSTRACT The mullite-zirconia composites were prepared by the pressureless sintering with addition of 10~20 vol% ZrO_2 (TZ3Y) in the fused mullite and sol-gel mullite matrix. The densification rate of sol-gel mullite was higher than that of fused mullite, and the addition of ZrO_2 (TZ3Y) was effective on the densification of fused mullite. The enhancement of densification and anisotropic growth of mullite in ZrO_2 added specimen can be explained by the solid solution effect of Zr^{4+} ion in mullite. Both mechanical strength and fracture toughness of mullite-zirconia composite were enhanced compared to those of mullite. The enhancement of mechanical properties is attributed to the hinderance of grain growth and the combined toughening effects of tetra-mono phase transformation and crack deflection due to the residual stress between mullite/ ZrO_2 .

1. 서 론

Mullite는 낮은 열팽창 계수와 높은 열 전도도 및 고온에서 우수한 creep 저항성 등으로 인하여 산화물계 고온 구조 재료로 주목을 받고 있으나, 상대적으로 소결이 용이하지 않고 기계적 강도나 파괴 인성이 낮다는 단점으로 인하여 실제 고온 구조 재료로 이용하는 데 많은 어려움을 지니고 있다.^{1,3)} Mullite의 소결성을 높이기 위한 방법으로는 출발 원료분말을 미세한 입자 크기를 갖는 premullite²⁾나 졸-겔 mullite⁴⁾로 하는 것과 zirconia 등의 산화물을 소결 첨가제로 사용하는 법,^{5,7)} 반응 소결법⁸⁾ 및 가압 소결법⁹⁾ 등의 다양한 소결 방법을 도입하는 것이다. 최근 Al_2O_3 에 zirconia를 첨가하여 zirconia의 정방정-단사정의 상변태를 이용한 파괴 인성증진이 보고됨에 따라^{10,11)} mullite에 zirconia를 첨가한 mullite-zirconia 복합체의 제조에 많은 연구가 진행되고 있다.^{8,9)}

Mullite는 Al_2O_3 - SiO_2 이성분계에서 상압하에 존재할 수 있는 유일한 화합물로서 공유 결합성이 강한 것

으로 알려져 있으며¹²⁾ mullite가 갖는 고용도 범위가 넓으므로¹³⁾ 소결시에 부분적으로 화학적 조성이 균일하지 않을 수 있다. Mullite 입자형태는 Al_2O_3 와 SiO_2 의 화학조성 비에 따라 변하며, 표준조성($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 기준으로 SiO_2 가 증가하면 이방성 형태를 나타내고 Al_2O_3 가 증가하면 등방성을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 mullite 기지상에 zirconia 첨가로 인한 mullite 입자 성장거동 및 기계적 성질에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 본 논문에서는 통상적인 용융 mullite와 졸-겔 mullite를 출발 원료분말로 사용하여 상압 소결시 mullite 원료분말 조성 및 zirconia 첨가량에 따른 mullite-zirconia 복합체의 소결거동과 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

Mullite 분말은 통상적으로 사용되는 용융법으로 제조된 것(fused mullite: 이후 MF로 표기)과 졸-겔법으로 제조된 것(sol-gel mullite : 이후 MSG로 표기)

Table 1. Specification of mullite powders

Chemical Composition	Fused Mullite	Sol-Gel Mullite
Al ₂ O ₃	76.8 wt%	71.8 wt%
SiO ₂	22.9 wt%	28.2 wt%
TiO ₂	0.01 wt%	0.1 wt%
Fe ₂ O ₃	0.05 wt%	0.01 wt%
CaO	0.04 wt%	-
MgO	0.04 wt%	-
Na ₂ O	0.01 wt%	0.01 wt%
K ₂ O	0.01 wt%	0.01 wt%
Average Particle Size	1.0 μm	1.0 μm

으로 자세한 자료를 Table 1에 제시하였다. Mullite에 첨가된 ZrO₂는 3mol% Y₂O₃가 고용된 부분안정화 ZrO₂(TZ3Y)로 일본 Toyo soda사 제품이었다.

Mullite와 ZrO₂ 분말은 attrition milling후 약 70℃ oven에서 24시간 동안 건조후 200 μm 체를 통하여 체거름 하였다. 제조된 분말은 성형 밀도 증진을 위하여 640 MPa로 정수압 성형하였다. 소결은 Box형로(Naber, Germany)에서 소결온도를 1600℃~1700℃로 변화시켜 공기 중에서 1시간 소결하였다. 시편의 치밀화 곡선을 얻기 위하여 LVDT(Liner Voltage Differential Transformer)가 부착된 흑연 저항로(Astro, USA)를 사용하였다. 소결된 시편들을 diamond cutter에서 절단한 후 호마이카로 mounting하여 자동 연마기(Buehler, USA)에서 1 μm까지 미세연마 하였다. 연마된 시편들은 1450℃에서 1시간 동안 thermal etching후 금으로 표면을 coating 하여 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 소결체 내의 평균입경 측정은 주사 전자현미경 사진상에서 자동 입자측정기(OMNIMET, Buehler, USA)를 사용하였다. 소결된 시편의 tetragonal 분률 계산은 Garvie등이 제시한 식¹⁹⁾에 의해 25°-36° 범위에서 단사정의 (111), (111) peak와 정방정의 (111) peak의 적분 강도 값을 이용하여 계산하였다. 시편의 기계적 강도는 4점 곡강도법(4-point bending strength method)을 이용하였다. 파괴인성값은 ISB (Indentation/Strength-in Bending)법에 의해 측정하였다. 균열원으로 시편의 중앙부에 Vickers indenter를 사용하여 30 kg의 하중을 가하였으며 3점 곡강도법에 의해 파괴인성값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

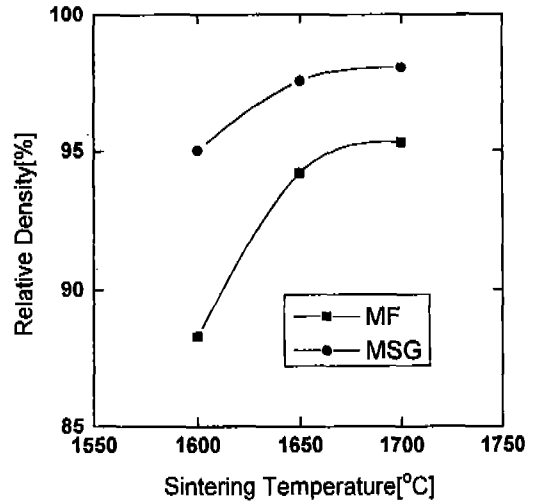


Fig. 1. Relative density as a function of sintering temperature for fused(MF) and sol-gel mullite(MSG).

3-1. 치밀화 거동

그림 1은 졸-겔법과 용융법으로 제조된 두 종류의 분말을 1600℃에서 각각 1시간씩 소결한 시편들의 상대밀도를 나타낸다. 이 결과는 졸-겔 방법으로 제조된 mullite가 용융법에 의해 제조된 mullite에 비해 입자 크기가 작고(비표면적 12 m²/g) 반응성이 좋으며 또한 화학적 방법으로 제조되어 균일한 화학조성 유지가 가능하므로 상대적으로 치밀화가 용이하다는 것을 나타낸다. 반면 용융법으로 제조된 mullite는 Al₂O₃와 SiO₂를 mullite 조성에 맞추어 용융시킨후 기계적 방법으로 분쇄한 것으로 Al₂O₃와 SiO₂의 혼합체가 분자 단위로 잘 혼합되지 않을 우려가 있고 또한 분말제조시 SiO₂의 휘발성²⁰⁾으로 인해 부분적으로 불균일한 조성을 갖기 때문에 치밀화가 졸-겔 mullite에 비해 상대적으로 낮다. 그림 1에 표시된 소결밀도값은 모두 4시간의 attrition milling을 거친 것으로 용융 mullite의 경우 1시간 동안 milling된 것은 1700℃, 1h의 소결조건에서 76%의 상대밀도를 갖는 것에 비해 4시간 동안 충분히 milling된 것은 95%의 상대밀도를 나타내었다. 이는 용융법과 같은 통상적으로 제조된 분말을 사용시에는 충분한 milling을 통하여 치밀화를 증가시키는 것이 중요하다는 것을 의미한다.

그림 2는 용융 mullite와 졸-겔 mullite의 치밀화 곡선으로 용융 mullite의 경우 소결온도인 1650℃에 도달시에도 시편의 수축이 계속 일어나고 있으며, 이에

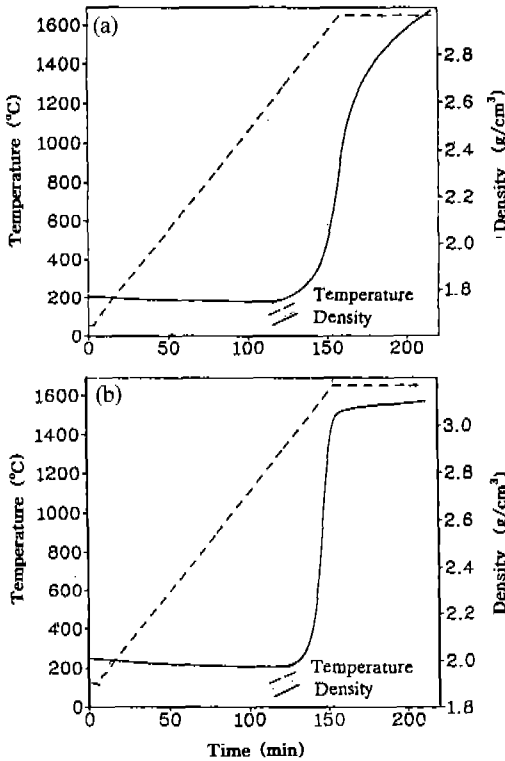


Fig. 2. Sintering curves for (a) fused and (b) sol-gel mullite.

비해 졸-겔 mullite의 경우는 1600°C에서 시편의 수축 곡선이 완만한 것으로 보아 대부분 치밀화된 것을 알 수 있다. 참고적으로 1650°C에서 소결시 소결수축으로부터 계산된 최대 치밀화 속도를 비교하면, 용융 mullite에서는 최대 치밀화 속도를 나타내지 않는 반면 졸-겔 mullite에서는 1600°C에서 2.8%/min의 최대 치밀화 속도를 나타내고 있다(그림 3). 이는 1650°C 소결 온도가 용융 mullite에서는 충분하지 않으며 보다 높은 온도에서 소결해야 된다는 것을 의미한다.

그림 4는 용융 mullite와 졸-겔 mullite에 각각 10 vol%의 ZrO_2 를 첨가한 시편에서는 졸-겔 mullite를 base로 한 mullite- ZrO_2 복합체가 용융 mullite를 base로 한 mullite- ZrO_2 복합체에 비해 치밀화가 용이하다는 것을 보여준다. 특히 용융 mullite에 10 vol% ZrO_2 첨가시 1400°C를 경계로 수축곡선이 완만하게 증가하고 있는 것을 살펴보면 ZrO_2 첨가가 mullite의 치밀화를 돕고있는 것을 알 수 있다. Dinger 등¹⁰⁾은 mullite에 ZrO_2 를 첨가시 치밀화 증진 요인을 mullite에

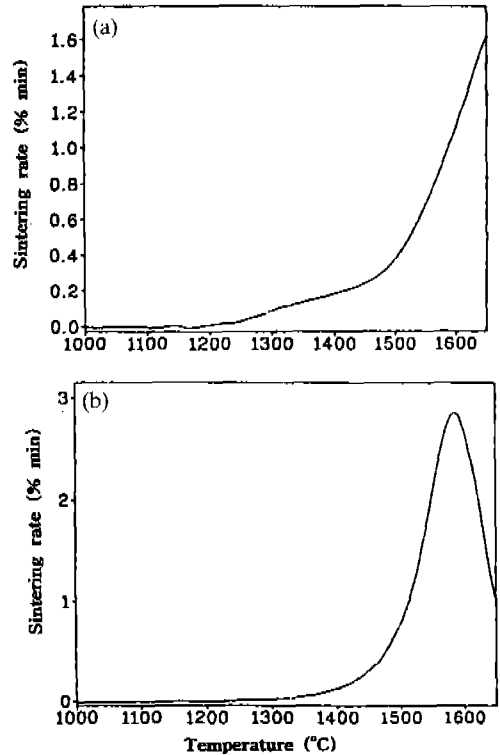


Fig. 3. Sintering rate curves for (a) fused and (b) sol-gel mullite.

ZrO_2 가 고용(고용한계 $34 \pm 3\%$)시에 생성되는 Al^{3+} vacancy로 인해 입계확산이 촉진된다는 고용화기구로서 설명하였다. 특히 mullite- ZrO_2 계에서 이온 치환 관계를 이온 반경비를 고려하여 계산하면 $Si^{4+}/Zr^{4+} = 0.57$, $Al^{3+}/Zr^{4+} = 0.71$ 이 된다. 따라서, mullite내의 Al^{3+} 치환 가능성은 Zr^{4+} 의 치환이 Si^{4+} 치환에 비해 훨씬 용이할 것이라는 것을 알 수 있다. 첨가된 ZrO_2 는 소결조제로서의 역할 뿐 아니라 Al_2O_3 - ZrO_2 계에서와 같은 기계적 성질 증가에도 기여할 수 있으므로⁹⁾ mullite 소결에 있어서 가장 이상적인 소결 첨가제로 볼 수 있다.

그림 5는 1650°C에서 소결시 소결수축으로부터 계산된 최대 치밀화 속도를 비교한 것으로, 용융 mullite-10 vol% ZrO_2 에서는 1630°C에서 2.7%/min 이고 졸-겔 mullite -10 vol% ZrO_2 에서는 1530°C에서 2.2%/min을 나타내었다. 이러한 결과는 용융 mullite보다는 졸-겔 mullite가 치밀화 면에서 유리하다는 것을 나타내며 또한 ZrO_2 첨가시 최대 치밀화 속도를 나타내는 온도가 감소하고 있음을 볼 때 ZrO_2 첨가로 인

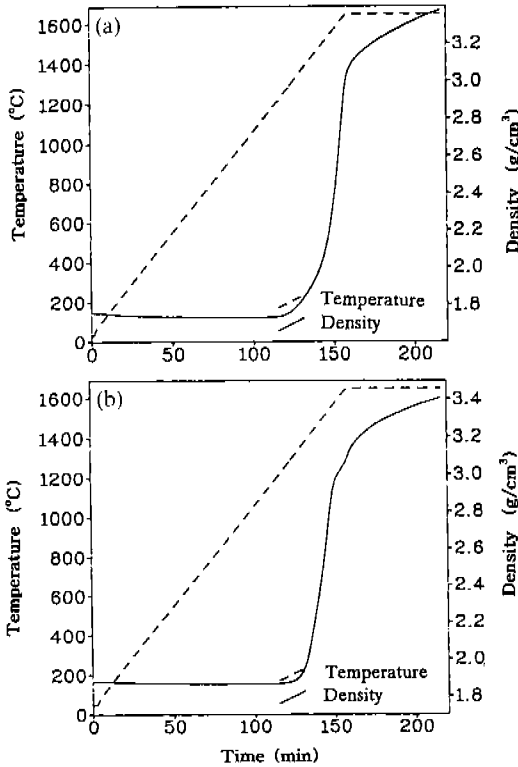


Fig. 4. Sintering curves for (a) fused and (b) sol-gel mullite with 10 vol% ZrO_2 .

한 치밀화 증진을 피할 수 있음을 나타낸다. 치밀화 곡선이 실제 소결과정에서 갖는 의미는 최적 소결조건을 구할 수 있다는 것으로 수축이 일어나는 온도 이전까지는 빠른 속도로 가열하고 수축이 일어나는 온도에서는 서서히 가열하여 치밀화의 최적조건을 구할 수 있다는 것이다.

3-2. 입자성장 거동 관찰

그림 6은 용융 mullite와 졸-겔 mullite 성형체를 1700°C에서 1시간 소결하였을 때의 미세구조를 보여 준다. 앞절의 치밀화 곡선에서 설명된 바와 같이 용융 mullite의 미세 구조 내에는 비교적 많은 수의 고립기공이 보이고 있는 반면 졸-겔 mullite에서는 상대적으로 적은 수의 고립기공이 보인다. 입자의 형태는 두 종류 mullite 모두 동축상에 가까운 형태를 보여주고 있으며 이는 초기 mullite 분말조성이 표준조성에 가깝기 때문이다. 입자크기는 졸-겔 mullite의 경우 1.9 μm 으로 용융 mullite (2.4 μm)에 비해 작다. 이는 졸-겔 mullite 제조시 amorphous precursor를 사용한

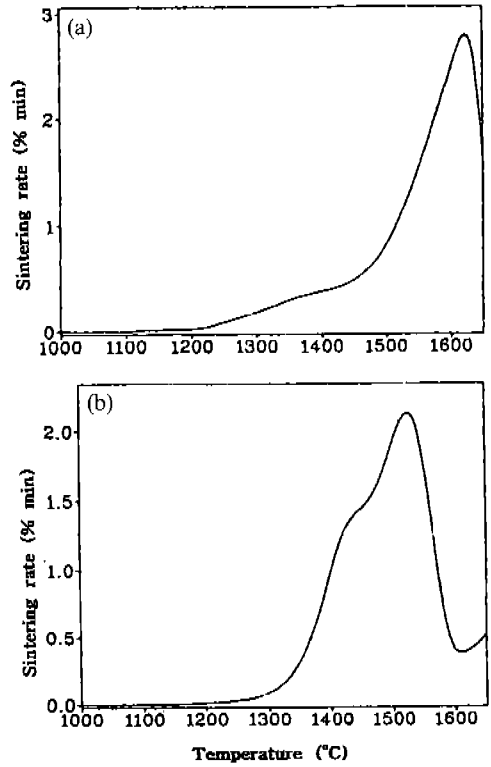


Fig. 5. Sintering rate curves for (a) fused and (b) sol-gel mullite with 10 vol% ZrO_2 .

화학적인 방법으로 제조하므로 용융법에 의해 제조된 mullite에 비해 소결후 미세한 입자의 소결체를 얻을 수 있기 때문이다.

용융 mullite에 첨가된 tetra- ZrO_2 는 mullite의 치밀화를 증가시키는 동시에 matrix의 입자성장을 억제한다. 그림 7에서 ZrO_2 첨가량을 10 vol%에서 20 vol%로 증가시키면 용융 mullite의 입자크기는 2.5 μm 에서 1.75 μm 으로 감소된다. 이처럼 ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 mullite의 입자성장이 억제되는 것은 2차상이 matrix의 입계이동을 억제하는 Zener효과에 의한 것으로 판단되며, $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서 ZrO_2 첨가로 인한 입자 성장 억제 역할과 같다¹⁷⁾.

용융 mullite와 졸-겔 mullite에 ZrO_2 첨가시 ZrO_2 양의 증가에 따른 입자성장 억제 경향을 그림 8에 나타내었다. ZrO_2 첨가량이 10 vol%에서 15 vol%로 증가될 때의 입자성장 억제 효과가 15 vol%에서 20 vol%로 증가될 때의 효과에 비해 크게 나타나고 있는데 이는 ZrO_2 첨가량이 15 vol% 이상으로 증가되면 ZrO_2 가 접촉하는 확률이 증가하므로 합체(coale-

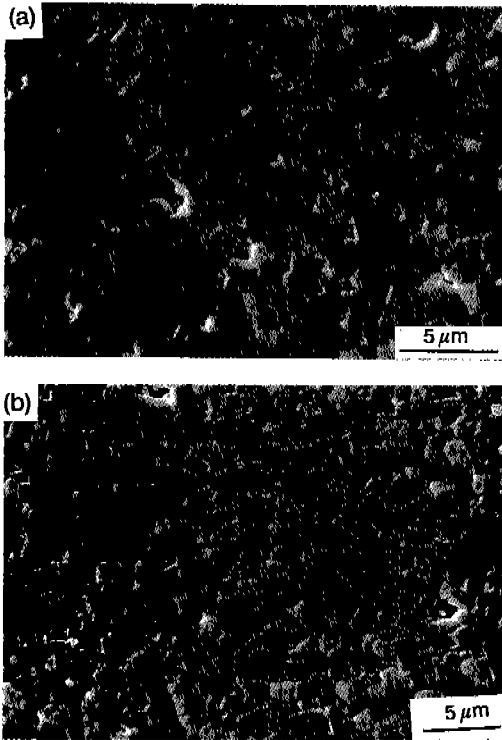


Fig. 6. SEM micrographs of (a) fused and (b) sol-gel mullite sintered at 1700°C for 1h.

science) 등에 의한 ZrO_2 의 입성장이 초래되어 입자성장 효과가 감소된 것으로 생각한다. 또한 용융 mullite에 ZrO_2 첨가시 졸-겔 mullite에 비해 입자성장 억제 효과가 크게 나타나는데 이는 졸-겔 mullite의 입자크기 분포가 용융 mullite에 비해 균일하기 때문으로 판단된다.

일반적으로 소결체의 입자성장은 소결온도 상승에 따라 증가하며, 이러한 경향은 용융 mullite계에서 뚜렷하였다. 용융 mullite에 10 vol% ZrO_2 가 첨가된 시편을 1600°C, 1700°C에서 각각 1 시간씩 소결한 시편(그림 9)에서 mullite 평균 입자크기는 1600°C에서 2.5 μm인 반면, 1700°C에서는 4.7 μm으로 거의 2배에 가까운 입자성장이 초래되었다. 또한, ZrO_2 입자도 1600°C에서 1.2 μm 이던 것이 1700°C에서는 2.6 μm으로 증가되어 1700°C 소결온도에서는 ZrO_2 첨가에 의한 입자성장 억제 효과가 감소됨을 알수 있다. 이러한 소결온도 증가에 따른 입자성장 경향은 졸-겔 mullite를 matrix로 하여 10 vol% ZrO_2 를 첨가한 경우인(그림 10)에서도 명확히 관찰할 수 있다.

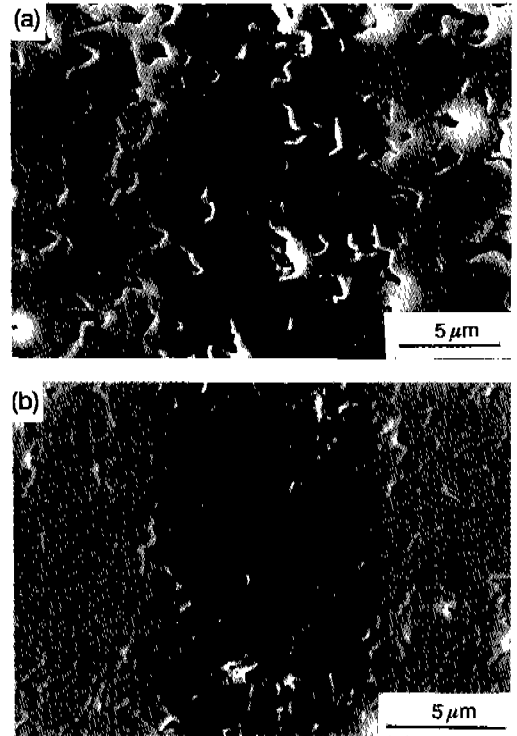


Fig. 7. SEM micrographs of (a) fused mullite-10vol% ZrO_2 and (b) fused mullite-20 vol% ZrO_2 . Specimen sintered at 1600°C for 1h.

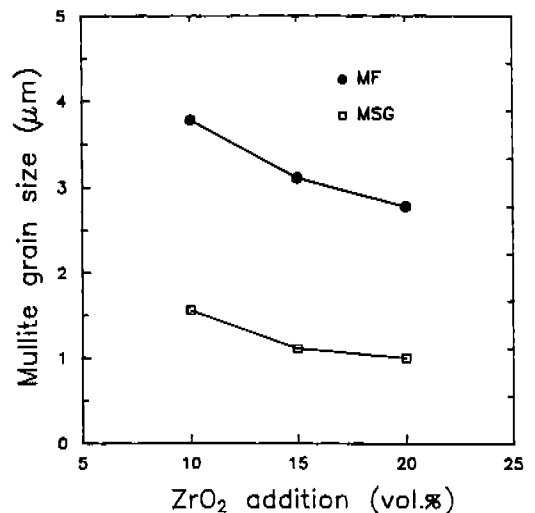


Fig. 8. Variation of mullite grain size as a function of ZrO_2 addition. Specimen sintered at 1650°C for 1h.

용융 mullite와 졸-겔 mullite에 각각 15 vol% ZrO_2 를 첨가하여 1600°C, 1650°C, 1700°C에서 matrix 입

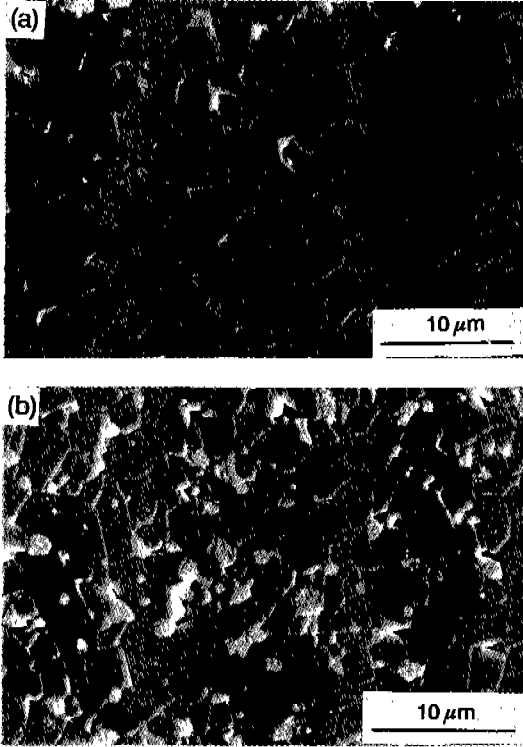


Fig. 9. SEM micrographs of fused mullite-10vol% ZrO₂ sintered at (a) 1600°C and (b) 1700°C.

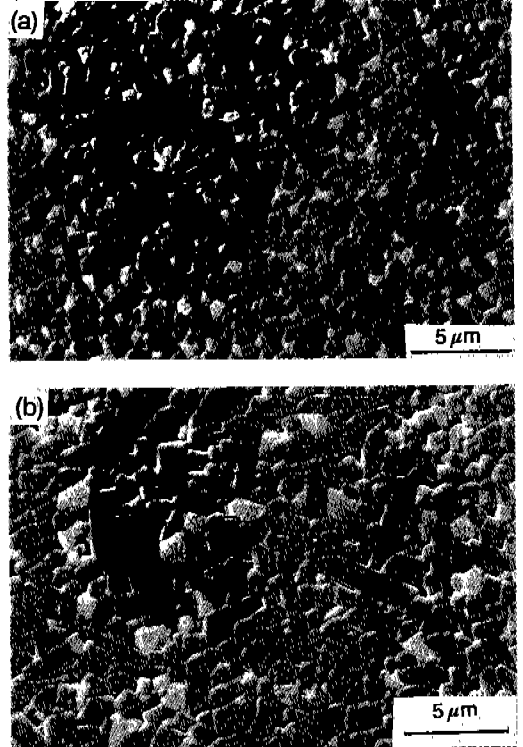


Fig. 10. SEM micrographs of sol-gel mullite-10 vol% ZrO₂ sintered at (a) 1600°C and (b) 1700°C.

자의 크기를 조사한 결과(그림 11) 소결온도 증가에 따른 입자성장은 졸-겔 mullite 복합체에 비해 용융 mullite 복합체에서 훨씬 증가되고 있다. 이 결과는 그림 9, 10의 용융 mullite 복합체와 졸-겔 mullite 복합체의 미세구조를 비교하면, 용융 mullite의 입자 크기가 졸-겔 mullite에 비해 크므로 ZrO₂ 입자는 용융 mullite 입자내에 포함되거나 입계에 위치하는 intragranular 미세구조를 보이고 있는 반면 졸-겔 mullite 복합체에서는 대부분의 ZrO₂ 입자가 grain edge 나 corner에 존재하고 있는 intergranular 미세구조를 나타낸다. Lange 등¹⁷⁾은 Al₂O₃-ZrO₂계에서 ZrO₂가 입자의 corner나 edge에 존재하는 intergranular 미세구조를 지닐 수록 입자성장 억제 효과가 크다고 보고하였으며, 효과적인 입자성장 억제를 위하여 ZrO₂의 균일 분산 및 초기 matrix 입자가 균일하고 미세하여야 한다.

Mullite 단일상에 비해 mullite-ZrO₂ 복합체는 소결 온도 및 ZrO₂ 첨가량 증가에 따라 mullite 입자 형상은 등방성에서 이방성으로 변하였다. Dinger 등¹⁶⁾에

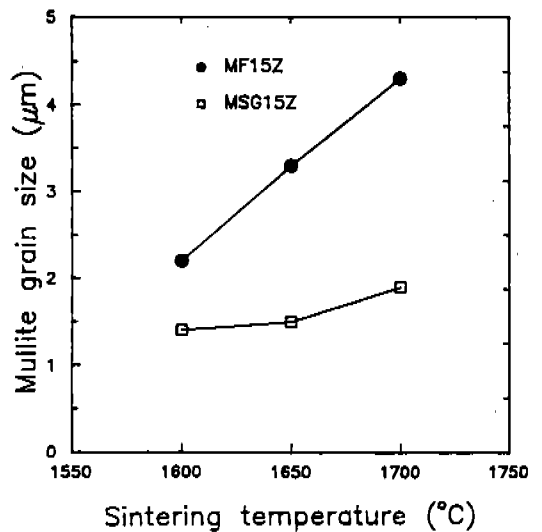


Fig. 11. Variation of mullite grain size in mullite-15 vol% ZrO₂ as a function of sintering temperature.

의한 mullite- ZrO₂ 복합체의 STEM 분석 결과에 따르면 Zr⁴⁺ 이온은 mullite에 고용될수 있으므로 치환

고용시 Al^{3+} 에 대한 Si^{4+} 비가 증가되어 mullite 입자의 이방성 입자 성장을 나타낸 것으로 판단된다. 이는 mullite 소결시 mullite의 화학조성이 정량적인 조성을 벗어나 SiO_2 함량이 높아지면 mullite 입자 성장 거동은 이방성화하고 상대적으로 Al_2O_3 양이 많아지면 mullite 입자성장은 등방성화 한다.¹⁶⁾ 따라서, ZrO_2 첨가시 Al^{3+} 에 대한 Si^{4+} 비가 증가되어 mullite 입자 성장 거동이 이방성을 나타낸 것으로 판단된다.

3-3. 소결에 따른 ZrO_2 상의 변화

그림 12는 용융 mullite 및 졸-겔 mullite에 15 vol% ZrO_2 가 첨가된 시편에서 소결온도에 따른 tetragonal ZrO_2 상의 분률 변화를 나타낸다. 용융 mullite 복합체는 tetragonal ZrO_2 의 분률이 1600°C 소결시 졸-겔 mullite 복합체에 비해 낮다. 그러나, 용융 mullite 복합체의 tetragonal ZrO_2 상 분률은 1650°C, 1700°C 소결 시에는 졸-겔 mullite 복합체에 비해 높은 것을 알 수 있다. ZrO_2 가 첨가된 시편에서는 용융 mullite의 입자 성장 속도가 졸-겔 mullite에 비해 크므로 용융 mullite 복합체의 경우가 졸-겔 mullite 복합체에 비해 잔류하는 tetra- ZrO_2 분률이 낮을 것으로 짐작된다. 그러나 1650°C 이상의 소결온도에서 입자성장속도가 빠른 용융 mullite는 그림 9에서 제시된 다수의 미세한 ZrO_2 입자가 mullite 입자내부에 포획됨으로 정방정 ZrO_2 를 유지시킬 수 있는 임계크기 이하의 ZrO_2 가

소결체내에 존재할 수 있게 된다. 따라서, ZrO_2 입자가 mullite 입자내부에 덜 포획되는 졸-겔 mullite 경우가 낮은 tetragonal ZrO_2 분률을 지닐것으로¹⁵⁾ 판단된다.

Mullite에 첨가된 ZrO_2 가 소결후에 tetragonal ZrO_2 로 존재하는 것은 matrix 입자성장과 큰 관련이 있다. 즉, ZrO_2 가 matrix내에서 tetragonal 상으로 존재하기 위해서는 소결후 냉각시 tetra → mono 상변태를 수반하는 ZrO_2 의 임계크기(Al_2O_3 - ZrO_2 의 경우 1 μm) 보다 작아야 한다. 그러나 소결온도가 증가할수록 matrix의 입자성장으로 인한 ZrO_2 입자들간의 합체등으로 tetra → mono 변태시 필요한 임계크기를 넘어서게 되어 tetragonal상의 양은 감소하고 상대적으로 monoclinic상이 많아지게 된다. 또한, ZrO_2 양이 증가할수록 미세구조내에서 ZrO_2 입자간의 거리는 가까워지고, 소결온도가 증가할수록 ZrO_2 입자성장 속도가 빨라지게 되어 소결체 내의 tetragonal상 분률이 감소되는 결과를 초래한다.

3-4. 기계적 성질

그림 10, 11에 mullite 및 mullite- ZrO_2 계에서 ZrO_2 양의 변화에 따른 파괴강도 및 파괴 인성값을 제시하였다. Mullite의 경우에서는 앞서 미세구조에서 고찰한 바와 같이 입자가 미세하고 치밀화 정도가 높은 졸-겔 mullite가 용융 mullite에 비해 우수한 기계적 성질을 나타낸다. 용융 mullite의 경우 1650°C, 1시간 소결조건에서 106 Mpa의 파괴강도와 1.2 Mpa· \sqrt{cm} 의 파괴인성값을 나타낸 반면 졸-겔 mullite는 같은 소결조건에서 127 Mpa의 파괴강도와 1.8 Mpa· \sqrt{cm} 의 파괴인성값을 나타내었다. 이러한 결과는 졸-겔 mullite의 경우 상대 밀도가 높고(98.0%) 입자크기가 작아서 95.3%의 상대밀도를 지닌 용융 mullite에 비해 높은 기계적 성질을 나타낸 것으로 판단된다.

Mullite- ZrO_2 의 경우는 ZrO_2 분률이 증가함에 따라 기계적 강도 값이 증가하는 경향을 보이는 반면, 파괴 인성값은 ZrO_2 분률 증가에 따라 거의 일정한 경향을 보인다. Evans 등¹⁹⁾이 제시한 ZrO_2 의 martensitic 변태를 이용한 응력유도 상전이기에 따르면 ZrO_2 분률이 높아 질수록 상변태가 가능한 tetragonal상의 분률이 증가하게 됨으로 파괴인성값은 증가해야 한다. 그러나 본 실험 결과에서 나타난 1650°C 이상의 온도에서 파괴인성값이 ZrO_2 첨가량과 관계없이 일정하다는 것은 ZrO_2 의 입자성장으로

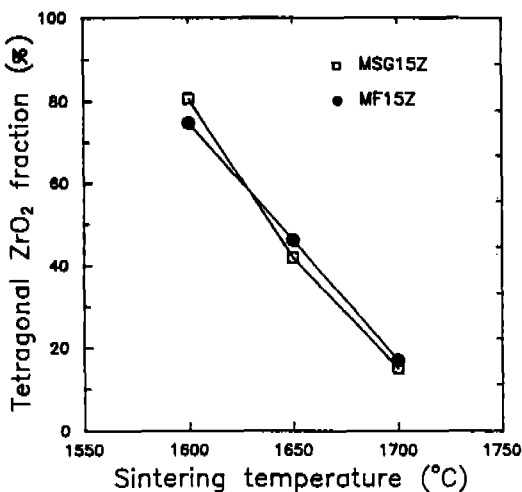


Fig. 12. Variation of tetragonal ZrO_2 fraction as a function of sintering temperature in mullite-15 vol% ZrO_2 .

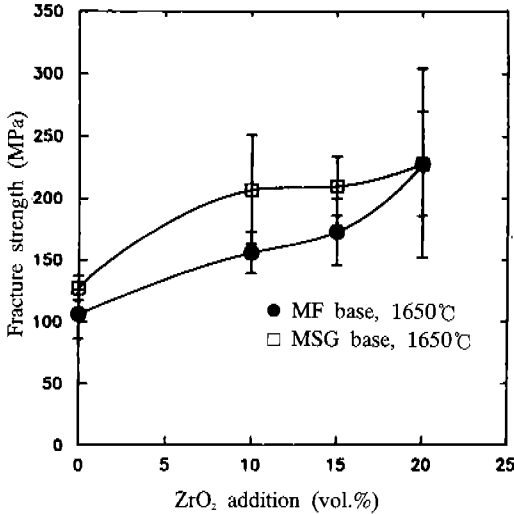


Fig. 13. Variation of fracture strength for mullite and mullite-ZrO₂ composite as a function of ZrO₂ addition.

인하여 응력 유도 상전이 기구로 인한 파괴인성 증진 효과가 감소된 것을 의미한다.

Al₂O₃-ZrO₂계에서 Claussen³⁾에 의해 제시된 미세균열로 인한 인성 증진기구에 따르면 ZrO₂ 분율이 높아질수록 matrix와 ZrO₂의 탄성계수차이 및 ZrO₂의 상변태로 인한 부피팽창으로 생성된 미세균열이 증가하게 되어 파괴인성값이 증가하는 반면 기계적 강도 값은 일정 또는 감소해야 한다. 그러나 본 실험결과에서 제시된 ZrO₂ 분율 증가에 따라 기계적 강도 값이 증가하는 반면 파괴인성값이 일정한 것은 미세균열에 의한 파괴인성 증가 기구를 적용할 수 없다는 것을 나타낸다.

Mayer 등⁴⁾은 mullite-ZrO₂계에서 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 통한 미소분석결과 ZrO₂가 mullite내에 10wt%이상의 고용도가 있음을 확인하여 ZrO₂와 mullite간의 입계강화로 파괴양상이 입계파괴보다는 입내파괴로 일어난다는 것을 제시하고 입계강화로 인한 파괴인성 증진을 주장하였다. 그러나 일반적으로 입내파괴가 일어날 경우 입계파괴에 비해 파괴강도 및 인성이 저하된다고 알려져 있으므로, 입계강화로 인한 파괴인성 증가기구는 아직까지는 정설로 받아들여지고 있지 않다.

요업체 matrix에 2차상을 첨가하여 복합체를 만들 경우 소결후 냉각시에 분산된 2차상과 matrix간의 탄성율이나 열팽창계수차이로 인하여 생성된 잔류

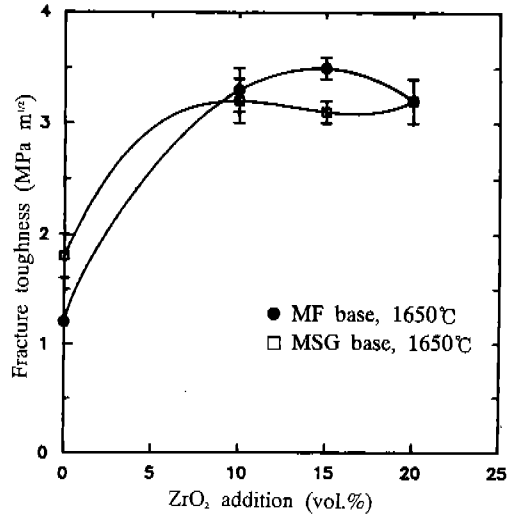


Fig. 14. Variation of fracture toughness for mullite and mullite-ZrO₂ composite as a function of ZrO₂ addition.

응력은 외부에서 가한 응력으로 인해 생성된 균열이 전파됨에 따라 균열전단의 stress intensity를 감소시키므로 파괴인성 및 파괴강도를 증진시킬 수 있으며 이러한 이론은 균열굴절(crack deflection)로 알려져 있다.¹⁸⁾ Mullite-ZrO₂ 복합체의 경우 mullite matrix의 열팽창계수가 ZrO₂에 비해 작으므로 소결후 냉각시에 분산된 ZrO₂ 주위의 mullite matrix에는 접선방향으로 압축응력이 걸리고 방사선방향으로는 인장응력이 작용하게 되어 전파되는 균열은 이러한 잔류응력과 작용하여 ZrO₂ 입자를 돌아 나가는 균열굴절현상이 일어나게 된다. 이러한 균열굴절로 인하여 mullite-ZrO₂ 계의 인성증진이 가능하며, 또한 Evans 등¹⁹⁾은 ZnO-ZrO₂계에서 ZrO₂양이 증가 할수록 균열굴절에 의한 파괴인성값이 증가한다고 보고하였으나 이는 본 실험결과에서 ZrO₂양이 10 vol%에서 20 vol%로 증가시에 파괴인성값이 거의 일정한 것과는 상반된다. 이러한 결과는 ZrO₂ 분율이 증가시에 ZrO₂ 간의 거리가 가까워지게 되고 따라서 잔류응력장이 중첩되기 때문에 파괴인성 증가 효과가 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

Mullite 및 mullite-ZrO₂ 복합체의 소결에 있어서 matrix를 줄-겔 및 용융 mullite로 한 경우 ZrO₂ 첨가

량 변화에 따른 미세구조와 기계적 성질을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mullite 단상에 비해 ZrO_2 첨가시 밀도가 증가되었고 미세구조는 등축상에서 비등축상으로의 변화가 관찰되었다.

2) Mullite- ZrO_2 복합체에서는 ZrO_2 첨가량 증가에 따라 mullite 입자성장이 억제되었고, 입자성장 억제 경향은 졸-겔 mullite에 비하여 입자성장 속도가 빠른 용융 mullite에서 효과적이었다.

3) 용융 mullite 단상에 비해 20 vol.% ZrO_2 가 첨가된 mullite- ZrO_2 를 1650°C에서 소결시에 파괴강도는 106 MPa에서 228 MPa로, 파괴인성은 $1.2 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 에서 $3.2 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 로 각각 증가되었다. 파괴강도 증가는 mullite의 입자성장 억제 및 치밀화 증진 효과이며 파괴인성 증가는 ZrO_2 의 상변태로 인한 요인과 mullite와 ZrO_2 의 열팽창 계수차이로 인한 잔류응력으로 인한 복합적인 요인이었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 차관 기자재 지원 사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Mah and K. S. Mazdiyasi: J. Am. Ceram. Soc., **66**(10) (1983) 699.
2. S. Kanzaki and H. Tabata: J. Am. Ceram. Soc., **68**(1) (1985) C6.
3. J. Rincon and G. Thomas and J. Moya: J. Am. Ceram. Soc., **69**(2) (1986) C29.
4. M. Ismile, Z. Nakai and S. Somiya: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1) (1987) C7.
5. S. Prochazka, J. Wallace and N. Claussen: **66**(8) (1983) C125.
6. S. P. Chaudhuri: Ceram. Inter., **13** (1987) 177.
7. Q.-M. Yuan, J.-Q. Tan and Z.-G. Jin: J. Am. Ceram. Soc., **69**(3) (1986) 265.
8. N. Claussen and J. Jahn: J. Am. Ceram. Soc., **63**(3-4) (1980) 228.
9. R. Ruh, K. S. Mazdiyasi and M. G. Mendiratta: J. Am. Ceram. Soc., **71**(6) (1988) 503.
10. F. F. Lange: J. Mat. Sci., **17** (1982) 247.
11. N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **56**(6) (1977) 559.
12. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tanata: Yokyo-Kyo Kai-Shi, **93**(7) (1985) 407.
13. I. A. Aksay and J. A. Pask: J. Am. Ceram. Soc., **58**, (1975) 507.
14. H. Schneider, M. Schmuker, K. Ikeda, and W. A. Kaysser: J. Am. Ceram. Soc., **76**(11) (1993) 2912.
15. R. C. Garvie and P. S. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., **67**(6) (1972) 303.
16. T. R. Dinger, K. M. Krishnan and G. Thomas, M. I. Osendi and J. S. Moya: Acta Metall., **32**(10) (1984) 1601.
17. F. F. Lange and M. F. Herlinger: J. Am. Ceram. Soc., **67**(3) (1984) 164.
18. A. G. Evans and R. M. Canon: Acta Metall., **34**(5) (1984) 761.
19. K. T. Faber and A. G. Evans: Acta Metall., **31**(4) (1983) 565.