

Al₂O₃/Cr₂O₃-ZrO₂/HfO₂ 계의 기계적 거동

신동우 · 오근호 · 이증근

한양대 학교 무기재료공학과

Max-Planck-Institut für Metallforschung G. Petzow, N. Claussen

(1985년 6월 27일 접수)

Mechanical Behavior of Al₂O₃/Cr₂O₃-ZrO₂/HfO₂ System

D. W. Shin, K. K. Orr and C. K. Lee

Hanyang University Dept. of Inorganic Materials Engineering

Max-Planck-Institut für Metallforschung G. Petzow, N. Claussen

(Received 27 June, 1985)

ABSTRACT

Several Al₂O₃-based polycrystalline which had different dopant ratio in the range of 0.5mol%, were prepared by doping pure Cr₂O₃, ZrO₂, HfO₂.

Single crystalline which had same composition with above polycrystalline were made by means of floating zone method.

This study examined the role of each dopant for enhancing the mechanical properties of Al₂O₃-based Ceramics.

Optical micrographs ($\times 200$) of Al₂O₃-Cr₂O₃ single crystal showing not only radial crack (rc) on the specimen surface but median crack(mc) and lateral crack(lc) under surface at the edge of indentation mark.

Fracture toughness of Al₂O₃-based Ceramics was increased with ZrO₂ content.

Alloying effect of Cr₂O₃ contributed to the hardness of Al₂O₃ based ceramics.

I. 서 론

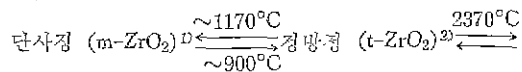
Alumina는 가장 널리 사용되는 대표적인 요우재로이나 강한 이온결합성에 의한 취성파괴현상 때문에 동적 구조 재료 (dynamic structural materials)로서 직접 응용이 제한되었다. 그러므로 이러한 취성파괴현상은 Alumina를 구즈 재료로서 응용시 시급히 해결해야 할 선결 문제로 지적되어 왔다.

Al₂O₃-Based Ceramic의 기계적 물성을 증진시키기 위한 현재까지의 연구들 기초로 본 연구에서는 Al₂O₃에 ZrO₂, HfO₂, Cr₂O₃를 0.5mol 범위 내에서 미량 첨가한 후 이러한 첨가제의 분산 및 고용효과에 의하여 기계적 물성 증진을 꾀하였으며, 아울러 동일한 조성의 단결정체를 만들어 다결정체와 비교성 및 파괴인성치를 비교함과 동시에 외부응력에 의해 생성되는 각 균열의 전파특성을 직접 관찰하였다.

II. 문헌 조사

II-1. ZrO₂ 분산 효과

ZrO₂는 온도에 따라 다음과 같은 3가지 동질이상형을 가진다.



입방정 (c-ZrO₂)³⁾

정방정에서 단사정으로 변태시 약 3~5v/o 정도의 부피팽창을 한다.

說 1) m-ZrO₂; monoclinic ZrO₂

2) t-ZrO₂; tetragonal ZrO₂

3) c-ZrO₂; cubic ZrO₂.

Bansal and A. H. Heuer¹⁾등에 의하여 m-ZrO₂ 단결정을 가열후 냉각시켜 광학현미경, 전자현미경으로 관찰해 본 결과 타원형의 정방정 상이 짧은 시간에 생

상되면서, martensitic 변태의 훌륭한 실험적 증거인 Surface Upheaval 현상을 관찰하여 t-ZrO₂와 m-ZrO₂ 상전이는 martensitic 변태임을 밝혔다.

이러한 ZrO₂ 상변태 특성에 의한 ZrO₂-containing ceramics의 파괴인성증진기구는 여러 보고자에 의해서 상이한 관점에서 설명되어 왔으며 이를 요약하면 다음과 같다.

1-1. 미세균열의 생성 및 확장(Microcrack Nucleation & Extension)²⁰⁻²⁵

Lange 및 Davidge와 Green²⁷⁾은 복합체에서 일어나는 균열 현상을 각각 다른 방향에서 접근하여 다음과 같은 결론을 유도하였다.

$$D_C \geq c/\sigma_t^2$$

D_C: 균열을 생성하는 임계입자 크기

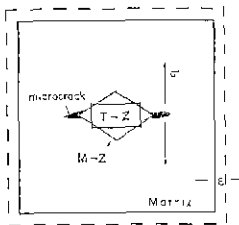
σ_t²: 인장기지응력 (Tensile Matrix Stress)

따라서 인장기지응력(σ_t)이 증가하면 균열을 생성하는 임계입자크기(D_C)가 감소하여 작은 입자에 의해 미세균열(Microcrack)이 생성 가능하다고 설명하였다.

Fig. 1은 Ceramic 복합체의 열처리 과정에서 일어나는 일반적인 현상을 도시하였다.

1) 일반적으로 기지의 열팽창계수(α_t)보다 큰 복합체에서는 냉각시 단지 열팽창계수의 차이(Δα=α_m-α_t)에 의해서는 생성되는 인장기지응력의 크기가 작아, 큰 입자에 의해 자발적으로 성장이 용이한 임계크기 이상의 불안정한 균열을 생성하므로 복합체의 파괴물성을 저하시킨다.

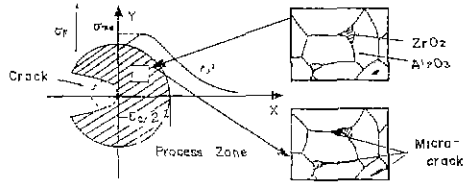
2) 그러나 이차상으로 상온에서 m-ZrO₂로 존재하는 ZrO₂ 입자를 분산시킬 경우, 냉각시 t-ZrO₂→m-ZrO₂



- 1) α_m > α_t
- 1) Δα (α_m - α_t) = Small tensile matrix stress
Macrocrack (by Coarse particle) > Cr₁ size
- 2) Δα † Phase Tran = Large tensile matrix stress.
Microcrack (by Fine Particle) < Cr₁ size
- D_C ≥ C/σ_t² (Lange's energy balance eq)
- σ_t → D_C
- D_C: Cr₁ particle size
- σ: Tensile Matrix stress

2 Other elastic properties

Fig. 1. General phenomena of composite ceramics



Particle size > Cr₁ size
For Jittering Agent = Microcrack (mono ZrO₂)

Fig. 2. Simplified stress distribution in process zone at tip of primary crack; b₁ elastic-quasiplastic solution. Intergranular and granular microcracks formed at inclusion within process zone. (Nils Claussen) Ref. (4)

상전이에 따른 부피팽창효과에 의해 단지 기지와 분산상간의 열팽창 계수 차이(Δα)에 의해서 발생할 수 있는 인장기지응력(σ_t)보다도 훨씬 큰 σ_t를 유발시켜 균열을 생성할 수 있는 임계입자 크기를 감소시키므로, 이러한 작은 입자에 의한 미세균열을 재료내에 균일하게 생성하게 된다.

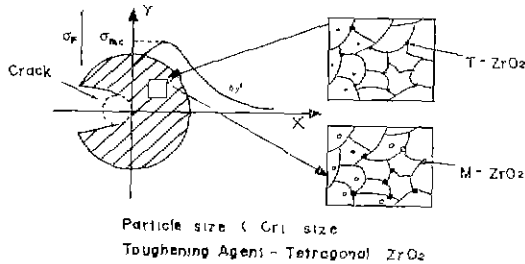
위의 사실을 근거로 Claussen²⁰⁻²⁵⁾ 등은 ZrO₂-based composite에서 Fig. 2에서 보여주듯 기지의 임계에 위치하는 임계크기 이상의 t-ZrO₂ 입자는 냉각시 m-ZrO₂으로 상전이를 일으켜 미세균열을 생성하게 되고 이러한 미세균열이 외부응력에 의해서 생성된 균열선단(crack tip)에 인장응력이 영향을 미치는 영역인 process zone 내에 있다면 인장응력이 미세균열을 안정된 크기로 성장시키는 에너지, 즉 미세균열의 파괴표면 에너지로 전이되어 인장응력이 흡수되므로 재료의 파괴인성이 증가한다고 설명하였고, ZrO₂ 결정립의 크기가 임계크기 이하일 경우 상온에서 t-ZrO₂로 유지된 ZrO₂가 process zone 내에서 m-ZrO₂로 전이됨에 따라 미세균열 생성(microcrack nucleation)에 의해서 에너지가 흡수된다고 설명하였다.

이때 미세균열의 확장으로 흡수되는 에너지의 양은 m-ZrO₂의 입자크기가 작고 부피분율이 증가할수록 커지며, 동시에 파괴표면 에너지가 흡수될수록 증가한다고 보고하였다.

1-2. 응력 유도 상전이²⁸⁻³⁰⁾ (Stress-Induced Phase Transformation)

t-ZrO₂에서 m-ZrO₂으로 상전이에 따른 에너지 흡수효과를 Fig. 3에 나타내었다.

PSZ 및 ZrO₂-containing composite에서 파괴가 진행되는 균열선단의 응력장 내에 있는 임계크기 이하의 준안정 t-ZrO₂ 입자가 안정한 m-ZrO₂으로 상전이를 일



Stress-Induced Phase Transformation

Fig. 3 Simplified stress distribution in process zone at tip of primary crack; $b_p^{1/2}$ elastic-quasiplastic solution. Compressive stress occurs around $ZrO_2(m)$ crystallite due to transformational volume expansion within process zone (Nils Claussen) Ref:(4)

으킴으로 기지와 Coherency 를 상실하여 응력장의 에너지를 흡수함과 동시에 상전이에 따른 부피팽창효과로 입자주위에 압축응력을 발생시켜 균열의 진행을 억제시킴으로써 파괴인성을 증진시킨다는 이론이다.

따라서 파괴인성을 증진시키기 위해서는 ZrO_2 입자의 크기를 감소시키고 동시에 고용산화물(Y_2O_3 , CaO , MgO) 등을 적절히 조절하여 t- ZrO_2 의 부피분율을 증가시키는 것이 필요하다.

II-2. ZrO_2 - HfO_2 고용 효과^{1D~15)}

탄성분성이 큰 기지(matrix)에 미량의 ZrO_2 를 분산시킬 경우, 기지의 억제효과(constraint effect)에 의하여 ZrO_2 는 상온에서 대부분 정방정(t- ZrO_2)으로 존재함으로써 Al_2O_3 - ZrO_2 계의 toughening의 주된 기구인 미세균열 확장에 따른 파괴인성의 증진을 기대할 수 없게 된다.

따라서 ZrO_2 와 동일한 구조를 가지며 온도에 따른, 상변태 특성이 ZrO_2 와 같은 $III O_2$ 를 고용시킬 경우, 전 조성범위에서 HfO_2 는 ZrO_2 와 거의 완전한 치환형 고용체를 형성한 뿐 아니라 HfO_2 의 상전이 온도가 ZrO_2 보다 높으므로 기지의 큰 억제효과에도 불구하고 HfO_2 의 양이 증가할수록 ZrO_2 고온상(t- ZrO_2)이 냉각시 ZrO_2 저온상(m- ZrO_2)으로 전이되는 온도를 상승시켜 상온에서 미량 분산된 ZrO_2 의 일부를 단사정으로 존재하게 할뿐 아니라, ZrO_2 의 열팽창 계수를 감소시켜 Al_2O_3 와 열팽창 계수의 차를 증가시키므로 ZrO_2 상변태에 따른 미세균열의 생성을 더욱 용이하게 하며, 또한 상변태에 따른 화학적 구동력(chemical driving force)을 크게 하여 미량 첨가된 ZrO_2 에 의한 파괴인성 증진을 가능하게 한다.

II-3. Al_2O_3 - Cr_2O_3 ^{16~17)} 고용효과

Cr_2O_3 는 Al_2O_3 와 동일한 구조(corundum)를 갖고 $(Al,Cr)_2O_3$ 고용체를 형성하여 ZrO_2 나 HfO_2 와는 binary phase 를 형성하지 않으므로 ZrO_2 , HfO_2 에 의한 Al_2O_3 파괴인성 증진에 악영향을 주지 않고 Cr_2O_3 에 강한 결

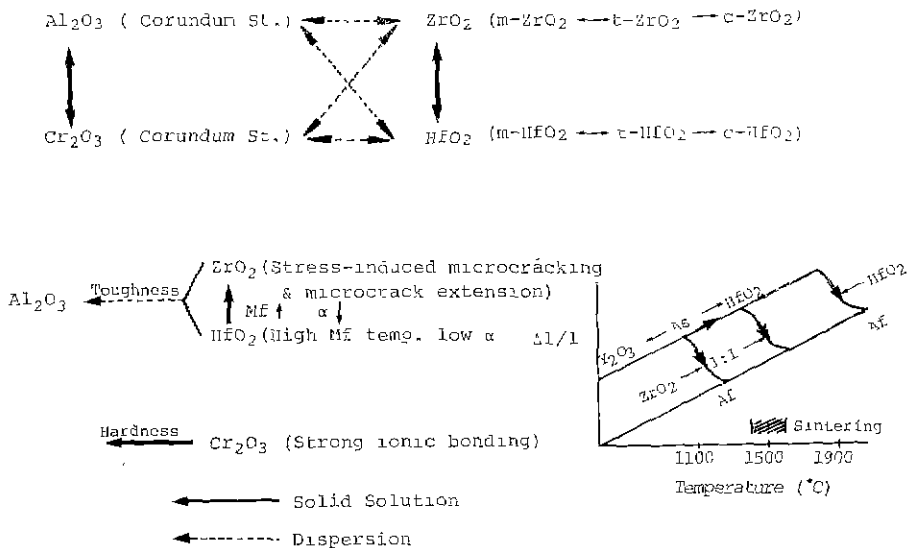


Fig. 4. Expected alloying and dispersion effect of each dopants in Al_2O_3 -based ceramics. Dashed line represents solid solution formation and dotted line indicates dispersion states.

Table 2. Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂ Batch Composition

System (m/o)	Symbols	Sintering Condition
C-20, Z-20, A-60	1	1500C, 1600C (2hr.)
C-20, Z-40, A-40	2	"
C-20, Z-60, A-20	3	"
C-40, Z-20, A-40	4	"
C-40, Z-40, A-20	5	"
C-60, Z-20, A-20	6	"

C: Cr₂O₃, Z: ZrO₂, A: Al₂O₃

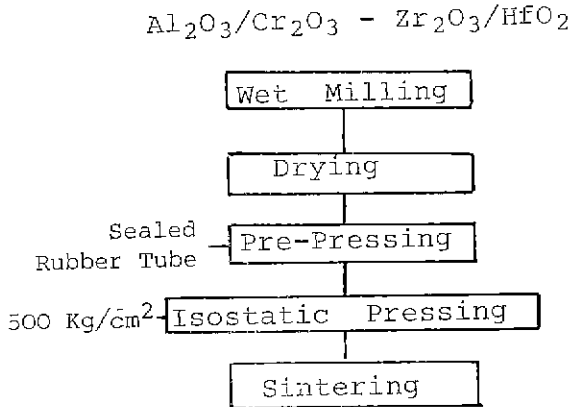


Fig. 5. Experimental procedure & batch composition for Al₂O₃-based polycrystalline specimen. Batch composition of table 2 were prepared intentionally for examining the solid solution and dispersion relation of Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂ in entire composition range.

Table 1. Preparation of Polycrystalline Specimen

System (m/o)	Symbols	Sintering Condition
A: 99.50% C: 0.50%	P-1	1750C
A: 99.50% Z: 0.50%	P-2	1850C
A: 99.50% C: 0.30% Z: 0.20%	P-3	1850C
A: 99.50% Z: 0.30% H: 0.20%	P-4	1850C
A: 99.50% C: 0.30% Z: 0.10% H: 0.10%	P-5	1850C

합성에 의한 Al₂O₃고용체의 마모성 증진을 기대할 수 있다.

Fig. 4는 위의 요철에 근거하여 Al₂O₃에 ZrO₂, HfO₂, Cr₂O₃를 첨가시 각 재료의 구조적 관점에서 예상되는 고용 및 분산관계를 도시하였으며 각 성분의 고유특성에 따른 Al₂O₃-based ceramics의 예상되는 첨가효과를 나타내었다.

III. 실험 방법

III-1. 시편 제작

1-1. 다결정 시편제작

Fig. 5는 다결정 시편제작 과정과 각 시편의 조성을 나타내었다. Al₂O₃의 소결온도 범위에서 Table 1에 나타낸 첨가제의 고용 및 분산관계를 보다 명확히 밝히기 위하여 Table 2의 조성을 택하였다.

본 실험에서 출발원료로 사용한 Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, HfO₂ 시약은 각기 순도 99.7% 이상을 사용하였으며, Table 1, Table 2와 같이 각 조성별로 평량한 시료들 ethanol을 용매로 하여 마너유말에서 반복하여 습식 분쇄한 후 충분히 건조하였다. 성형은 분쇄한 시료를 크루 tube에 넣고 cylinder 형태로 1차 성형한 후 500 kg/cm²의 압력으로 isostatic pressing하여 Table 1, 2에 나타낸 소결온도로 상압공기 분위기에서 소결시켜 로빙하였다.

2-1. 단결정 시편제작¹³⁾

위의 공정에 의해서 각 조성별로 얻은 다결정체를 이용하여 Table 3에 나타낸 조건으로 Fig. 6에 도시한 장치에서 Al₂O₃를 resevoir로 하여 FZ 방법으로 단결정 시편을 준비하였다.

1-1, 1-2에 의해서 제작된 시편을 직경 1cm, 높이 3mm 정도로 diamond cutting하여 측정 및 관찰을 하였다.

III-2. 시편의 특성 조사

2-1. 임계 응력 확대 계수 (K_{IC}) 및 경도 측정

각기 다른 첨가제가 Al₂O₃기지의 파괴인성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Table 1에 나타낸 시편의 임계응력 확대계수 (critical stress intensity factor) 즉 K_{IC} 값을 indentation 방법을 사용하여 측정하였다. 이때 시편은 SiC 연마지 및 1μm, 0.3μm diamond paste로 잘 연마한 후 vicker 경도 측정기를 사용하여, 다

Table 3. Preparation of Single-Crystalline Specimen

System (m/o)	Symbols	Fusing Condition
A: 99.50 % C: 0.50 %	S-1	over 2000C Seed Ruby
A: 99.50 % Z: 0.50 %	S-2	over 2000C Seed Sapphire
A: 99.50 % C: 0.30 % Z: 0.20 %	S-3	"
A: 99.50 % Z: 0.30 % H: 0.20 %	S-4	"
A: 99.50 % C: 0.30 % Z: 0.10 % H: 0.10 %	S-5	"

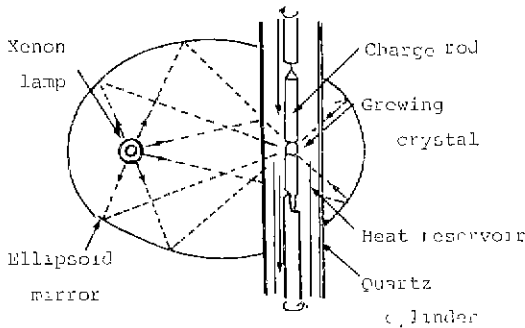


Fig. 6. FZ system with infrared radiation convergence type heater.

결정체의 경우 7Kg 하중으로, 단결정은 6Kg 하중으로 indentation 하였다. K_{IC} 값은 Evans 와 Charles¹⁹⁾가 보고 한 식에 의하여 계산하였다.

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

K_{IC} : Fracture Toughness

H: Hardness

ϕ : Constraint Factor ≈ 3

c: Indentation Crack Length

a: Half Diagonal of Vickers Indenter.

At large c/a value $K \approx 3.2$

2-2. X-선 회절 분석

Al_2O_3 소결 온도 범위에서 $Al_2O_3-Cr_2O_3-ZrO_2$ 3 성분계의 고용 및 분산 관계를 확인하기 위하여 Table 2에

표시된 각 조성의 시편을 X-선 회절 분석하였다.

2-3. 미세구조의 관찰

소결체의 결정립의 크기, 이차상의 분산 위치 등 미세구조를 관찰하기 위하여 주사 현미경 (SEM)을 사용하였으며 indentation mark 주위의 균열의 전파 특성을 관찰하기 위하여 광학 현미경을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

IV-1. $Al_2O_3-Cr_2O_3-ZrO_2$ 계의 고용 및 분산

Cr_2O_3 는 Al_2O_3 와 치환형 고용체를 형성할 때 Al_2O_3 의 정도, 마모성 증진을 기대할 수 있으며 ZrO_2 는 Al_2O_3 기지에 분산될 때 비로소 ZrO_2 고유의 상변태 특성에 의한 Al_2O_3 기지의 파괴인성 증진을 기대할 수 있다. 이므로 본 실험에 앞서 전조성 범위에서 3 성분 간의 분산 및 고용관계를 관찰하였다.

Fig. 7은 Table 2에 도시한 각 조성을 3 성분계, 상평형도에 표시하였으며 Fig. 8은 Table 2의 조성의 시편을 1500°C에 소성했을 때 나타나는 peak를 도시하였다. Fig. 8의 X-ray 분석으로부터 ZrO_2 는 항상 순수한 ZrO_2 peak 위치에서 X-선 회절이 일어나고 있음을 보여주며, 또한 ZrO_2 양의 증감에 따라 ZrO_2 peak의 intensity도 비례하여 변화하고 있음을 알 수 있다.

그러나 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 는 순수한 Al_2O_3 , Cr_2O_3 peak 위치에서 벗어난 중간 영역에서 각 조성의 peak를 보여주고 있으며, Cr_2O_3 의 양이 증가함에 따라 중간 영역의 peak가 순수한 Cr_2O_3 의 peak 위치로 접근하는 경향을 보여주고 있다. 이는 Cr^{3+} 의 이온반경이 Al^{3+} 에 비해 크므로 치환되어 고용될수록 Al_2O_3 고용체의 interplaner distance (d)가 커져서 diffraction angle이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

위의 결과로 미루어 보아 ZrO_2 는 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 와 이

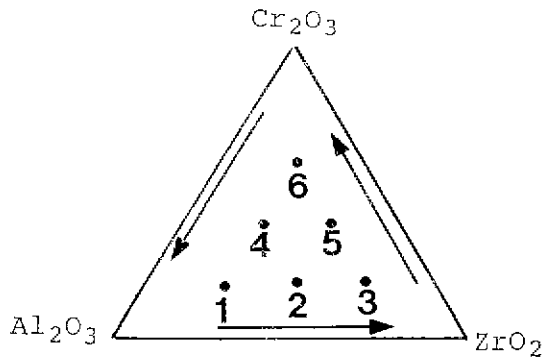


Fig. 7. Each numbered dot represent the specimen batch composition of table 2 respectively.

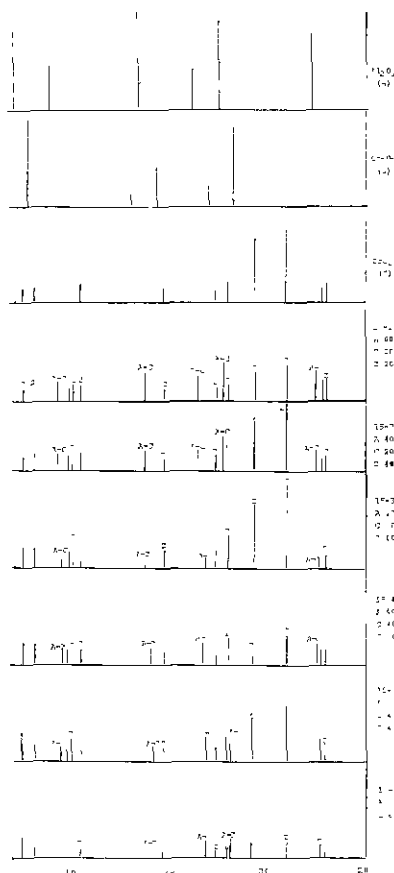


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of polycrystalline specimen (table 2). The first to third patterns are showing standard X-ray peak of pure oxides.

면 종류의 화합물이나 고용체도 형성하지 않으며 Cr₂O₃는 Al₂O₃와 1500°C (Al₂O₃ 소결온도)에서 전조성 범위에서 완전한 고용체를 형성한다.

W-2. Indentation Mark 주위의 균열의 전파 특성
2-1. 단결정체의 경우

Fig. 9는 Table 1의 S-1 조성의 단결정의 Laue Back Reflection Pattern 이며 [0001] zone axis 로 단결정이 비교적 잘 성장된 모습을 보여주고 있다.

Fig. 10은 Table 1의 S-1 조성의 단결정의 표면에 6kg load로 indentation 한 후 indentation mark 주위의 균열의 전파특성을 보여주는 광학 현미경 사진이다.

Fig. 10의 (a) 사진으로 부터 Al₂O₃/Cr₂O₃ 단결정의 표면에 indentation load에 의하여 indentation mark 모서리에서 전파되는 radial crack 뿐만 아니라 시편의

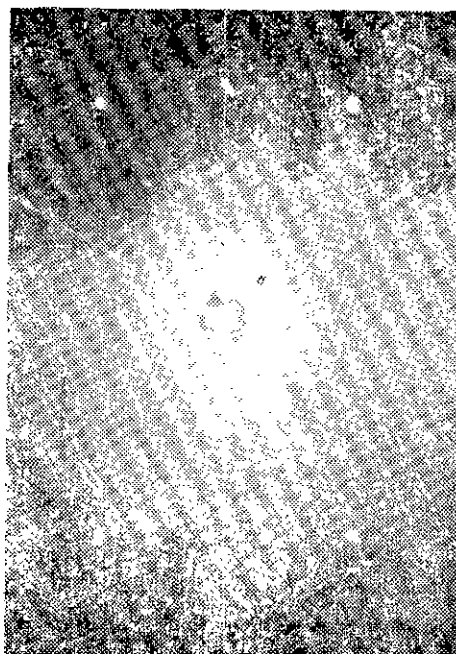


Fig. 9. Diffraction pattern of Al₂O₃ (99.5)-Cr₂O₃ (0.5) singlecrystal. [0001] zone axis

내부에 존재하는 median crack 과 lateral crack 도 동시에 보여주고 있다. (b)는 완전히 시편 표면으로 성장한 lateral crack 에 의한 clipping 현상을 보여주고 있다.

Ceramic 에 sharp 한 stress 를 가하면 radial crack 이외에는 불투명한 시편의 표면 하부에 생성되어 관측이 불가능하여, 주로 glass 표면에 indentation 하여 median crack 과 lateral crack 의 존재를 보여주었다. Indentation 후의 indentation mark 주위의 radial crack 과 lateral crack, median crack 의 생성과정을 Fig. 11에서 도식적으로 나타내면 다음과 같다.²⁰⁻²¹⁾

(A) Pyramid 형태의 indenter 로 load 를 가할때 indenter tip 부근에 plastic zone 이 형성되며

(B) Plastic zone 과 이 zone 의 주위의 elastic zone 의 접점에서 인장응력이 발생하고 가장 인장력이 큰 영역 (median vent)에서 median crack 이 생성된다. 이때 median vent 는 indenter 의 대각선 방향의 평행한 두께의 상호 수직인 penny 형태의 crack 으로 형성된다.

(c) 임계 plastic zone 이상으로 계속 load 를 가함에 따라 표면 하부의 penny 형태의 crack 이 불안정해져 시편 표면으로 전파하게 된다.

(d) 최종적으로 median crack 은 잔여 응력에 의해

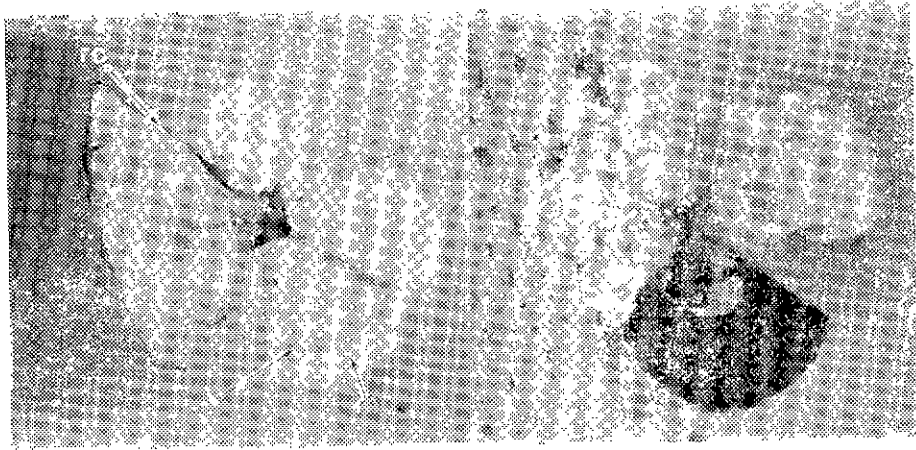


Fig. 10. Optical micrographs ($\times 2000$) of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ single crystals showing crack propagation at the edge of indentation mark after 6kg load. Above photo showing not only radial crack (rc) on the surface but median crack (mc) and lateral crack (lc) under surface.

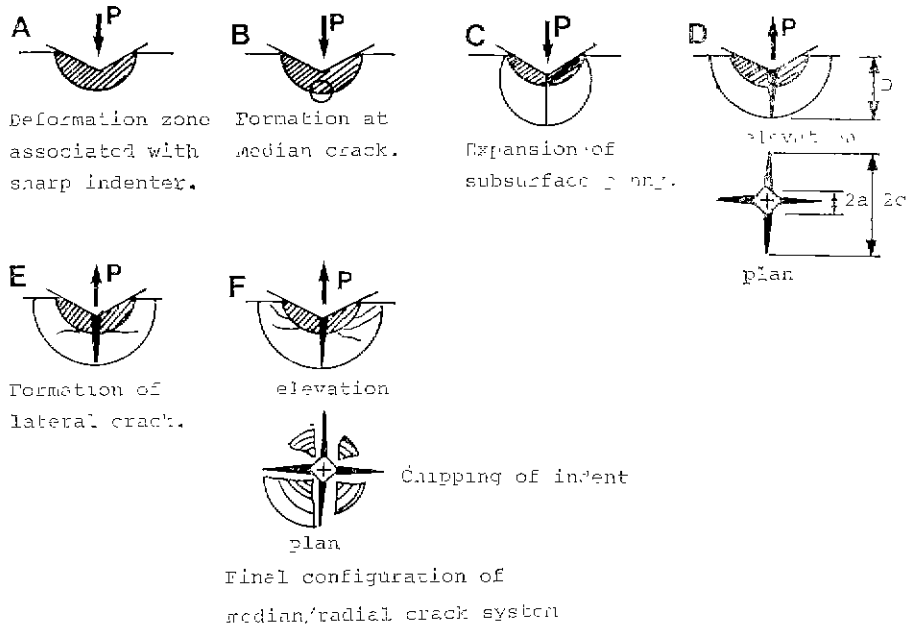


Fig. 11. Schematic diagrams of median, radial, lateral cracks occurrence procedure.

half-penny 형태를 이루며, 서로 수직인 crack (radial crack)을 생성하게 된다.

(e) 역시 plastic zone 과 elastic zone 과의 mechanical mismatch 에 의한 잔여 응력에 의해 pastic 표면과 평형하게 전파된다.

(f) 만일 indenter 에 걸린 load 가 너무 크면 lateral crack 은 시편 표면으로 향하게 되어 그림과 같은 clipping 현상을 보이게 된다.

Fig. 12의 (a), (b), (c), (d)는 각 조성의 단결정의 표면에 6Kg load 로 indentation 한 후 균일의 전파특성을 보여주는 광학 현미경 사진이며, Fig. 12의 (e)는 S-4 조성에서의 철가계의 분산위치를 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 12의 (a), (b), (c), (d)에서 radial crack 은 조성에 관계없이 크게 전파되어 있으며, Fig. 12의 (c)에서 ZrO_2 , HfO_2 입자가 Al_2O_3 melting 시 segregation 되었음을 알 수 있다.

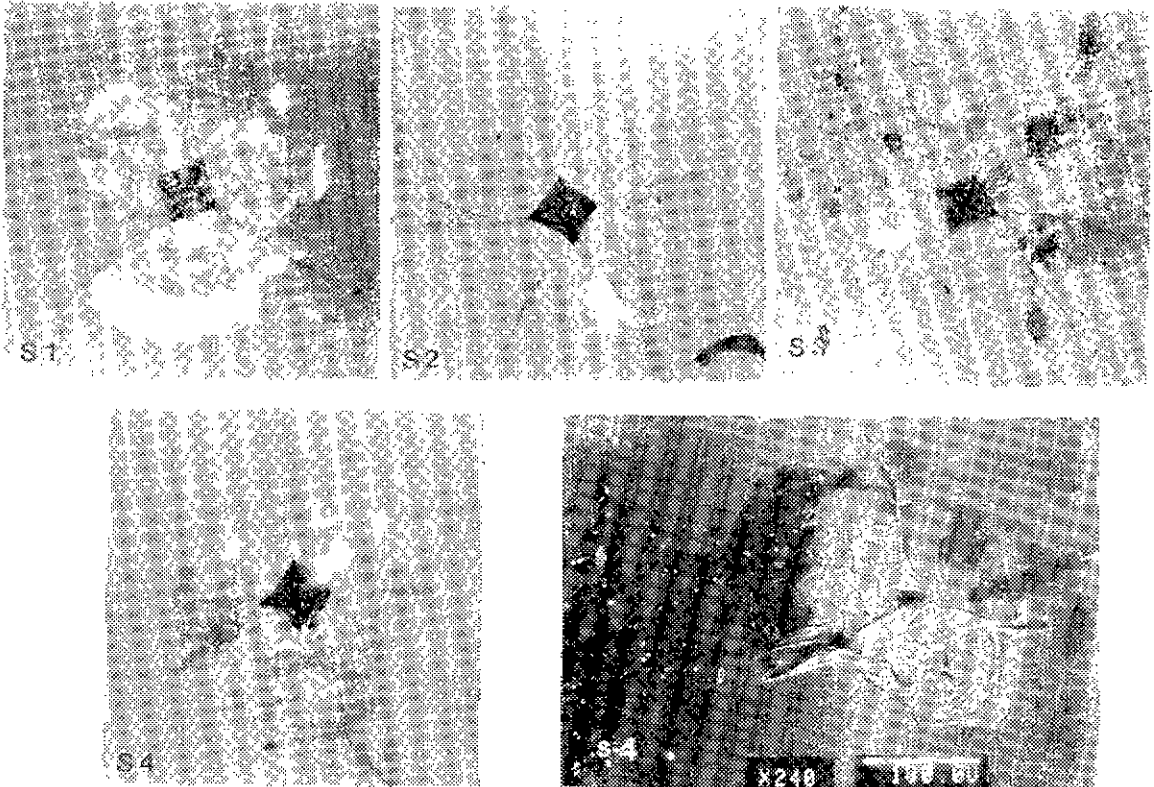


Fig. 12. Optical micrographs ($\times 200$) of Al₂O₃-based singlecrystals showing crack propagation at the edge of indentation mark after 6Kg load.

SEM micrograph showing the segregation of HfO₂ & ZrO₂ particle in S-4 system.

2-2. 다결정체의 경우

Fig. 13은 Table 1에 나타낸 각 조성의 다결정체의 표면에 7Kg load로 indentation 한 후 indentation 주위의 균열의 전파특성을 보여주는 광학 현미경 사진이다.

Fig. 13 (a)로부터 Al₂O₃-Cr₂O₃ system 이 가장 균일한 조적을 보여주고 있으며 Fig. 13 (b) ZrO₂가 첨가됨에 따라 crack의 길이가 Fig. 13 (a)에 비해 감소하고 있으나 Fig. 13 (c)에서, Cr₂O₃ 양이 다시 증가함에 따라 crack은 다시 확장되어 인성이 감소하고 있다.

Fig. 13 (d)는 HfO₂가 첨가됨에 따라 HfO₂의 소결 온도가 높아 시편의 소결밀도가 저하되고 그 양이 미량이어서 쉽게 ZrO₂와 고용체를 형성하지 못하여 시편의 조직이 불균질함을 보여주고 있다.

IV-3. Al₂O₃-Based Ceramics의 파괴 인성 및 경도

Table 1에 나타낸 각 조성의 단결정과 다결정의 파괴인성치 및 경도값을 Fig. 14와 Fig. 15에 각각 나타내었다.

3-1. 다결정체의 경우

ZrO₂ 함량이 많은 P-2조성에서 가장 높은 파괴인성치를 보여주고 있으며, ZrO₂함량이 감소함에 따라, 즉 P-4, P-3, P-5의 순으로 파괴인성치가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이는 ZrO₂ 고온상인 t-ZrO₂가 저온에서 유지되어 외부 응력장 내에서 m-ZrO₂로 상전이를 일으키면서 Al₂O₃의 결정립계를 따라 미세균열을 생성하는 응력 유도 미세균열(stress-induced microcracking) 기구에 의하여 toughness가 증가되었다고 생각한다.

HfO₂는 ZrO₂와 고용체를 형성하여 ZrO₂의 열팽창계수를 감소시키고 동시에 t-ZrO₂→m-ZrO₂로 전이되는 온도를 상승시켜 상온에서 미세균열의 확장기구에 의한 toughening 효과를 기대하였으나 HfO₂의 소결 온도가 높아 HfO₂ 첨가량이 증가할수록 소결체의 소결밀도가 (Fig. 13 (d)) 저하되며, 산화물 형태로 미량 혼합되어 있으므로 Al₂O₃ 기지내에 넓은 간격으로 분산되어 있어서 소결시 Al₂O₃ 결정립계를 따라 확산에 의한 물

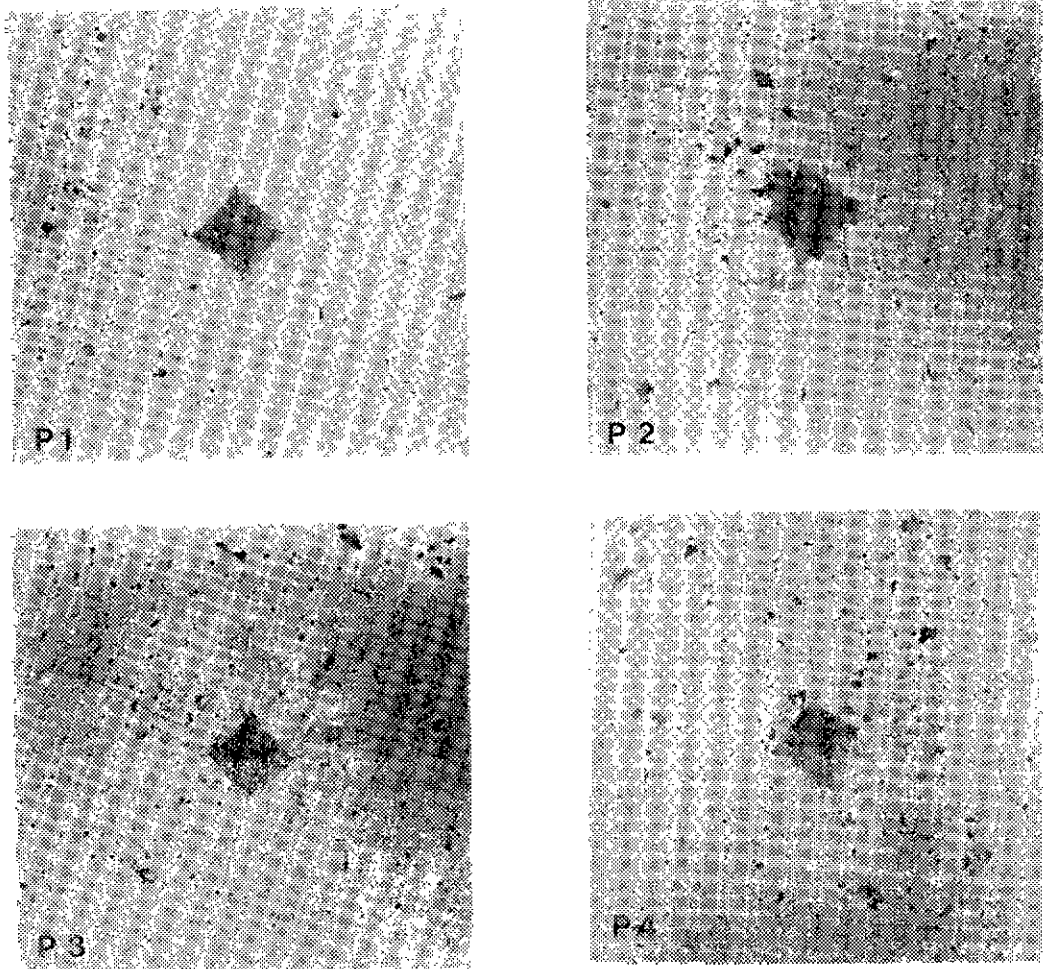


Fig. 13. Optical micrograph ($\times 200$) of Al_2O_3 -based polycrystals showing crack propagation at the edge of indentation mark after 7Kg load.

결 이동이 어려워 ZrO_2 와 고용체 형성이 힘들어져 뚜렷한 첨가효과를 나타내지 못하였다.

Cr_2O_3 는 앞서의 X-ray 분석결과에서 보듯 Al_2O_3 와 전조성 범위에서 치환형 고용체를 형성할 뿐 아니라, Al_2O_3 의 소결밀도를 증진시킴으로써 소결체의 파괴인성이 증진된다. 또한 경도치는 Cr_2O_3 의 양이 많은 P-1 조성이 가장 큰 경도치를 보여주며, Cr_2O_3 양이 감소할수록 경도치는 감소하고, 같은 양의 Cr_2O_3 를 첨가한 P-3, P-5 조성은 같은 경도치를 보여주고 있다. Al_2O_3 기지에 비해 탄성물성이 큰 Cr^{3+} 이 치환되어 고용체물 형성 (Fig. 8)함에 따라 마모성이 증가되었다고 생각한다.

P-4 조성에서 경도치가 가장 낮은 이유는 HfO_2 첨가에 따른 소결밀도의 저하와 분산된 이차상의 불균일성에 기인한다(Fig. 13 (d)),

3-2. 단결정체의 경우

단결정의 파괴인성은 다결정체보다 크게 낮으며 (Fig. 12), 전 조성범위 (S-1, S-2, S-3, S-4, S-5)에서 거의 동일한 파괴인성치를 보여주고 있다.

이는 단결정의 밀도는 거의 이론 밀도에 가까워 ZrO_2 결정립에 대한 억제효과가 클 뿐 아니라 다결정체에서 존재하는 결정립계가 존재하지 않아 Al_2O_3 결정립계를 따라서 확산기구에 의한 ZrO_2 결정립 성장이 용이하지 않아, 응력장 내에서 ZrO_2 의 상전이가 힘들게 되며,

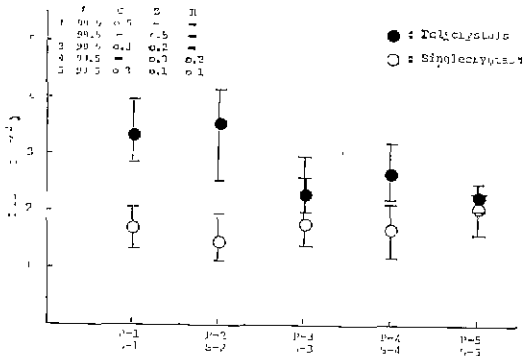


Fig. 14 Change in critical stress intensity factor (K_{IC}) as a function of batch systems and crystals form. Figure show that the K_{IC} value of polycrystals are higher than those of single crystal.

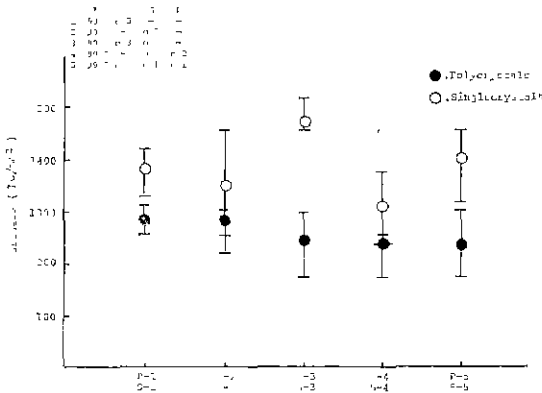


Fig. 15. Change in hardness as a function of batch systems and crystals form. Figure shows that the hardness values of single-crystal are higher than those of polycrystals.

또한 단결정 제조시 미량 첨가된 ZrO₂, HfO₂가 melting zone에서 segregation (Fig. 12 (e))되어 단결정에 크게 분산되지 않아 toughening 효과를 기대할 수 없으므로 낮은 파괴인성치를 나타낸다.

단결정체는 다결정체에 비해 정도가 전체적으로 증가하였으며, Cr₂O₃를 고용한 단결정(P-1, P-3, P-5)이 우수한 마모성을 나타내고 있다. 이는 단결정의 밀도가 이룬 밀도에 가까울 뿐 아니라 다결정에 비하여 미세구조가 균일하기 때문이다. ZrO₂, HfO₂가 첨가될 수록 분산된 이차상의 segregation에 기인한 조직의 불균일성 때문에 측정치의 오차범위가 상당히 넓어짐을 보여주고 있다.

V. 결론

1. Cr₂O₃는 Al₂O₃와 치환 고용체를 형성하나 ZrO₂ (HfO₂)와는 고용체를 형성하지 않는다.
2. Al₂O₃에 ZrO₂를 분산시키면 Al₂O₃ 고용체의 파괴 인성이 증진된다.
3. Al₂O₃에 Cr₂O₃를 고용하면 Al₂O₃ 고용체의 정도가 증진된다.
4. Al₂O₃-ZrO₂계에 HfO₂를 미량 분산시키면 Al₂O₃의 소결밀도를 저하시키고, ZrO₂와 고용체 형성이 어려워 파괴인성을 저하시킨다.
5. Al₂O₃-Based Ceramic의 단결정 표면의 광학 현미경 사진으로부터 indentation 후의 median crack, lateral crack 생성 과정을 확인하였다.

※본 연구는 1984년도 한국과학재단 연구비에 의한 것으로 한국과학재단에 깊은 감사말 드리며 또한 단결정 제작에 많은 도움을 주신 일본무기재료 연구소(NI-RIM) KIMURA 박사님께 진심으로 감사드립니다.

참고 문헌

1. G.K. Bansal and A.H. Heuer, "Martensitic Phase Transformation in ZrO₂" I. Acta. Metall., 20 (11) pp. 1281~89, 1972. II. *ibid* 20(4)pp. 409~417, 1974.
2. W. Kreher, W. Pompe, "Increased fracture toughness of ceramics by energy-dissipation mechanism" *J. Am. Cer. Soc.*, 16 pp. 694~706, 1981.
3. N. Claussen, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics" *ibid.*, 56 p. 6, 1977.
4. N. Claussen, "Fracture Toughness of Alumina *ibid.*, an unstabilized Zirconia Dispersed Phase" with 59. p. 6, 1976.
5. N. Claussen, "Slow Growth of Microcracks: Evidence for one Type of Zirconia Toughening" *ibid.*, C-191, 1982.
6. D.J. Green, "Critical Microstructure for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composit" *ibid.*, 65. p. 610, 1982.
7. D.J. Green "Microcracking Mechanism in Ceramics" Fracture Mechanics of Ceramics, Plenum Press, New York-London vol. 5. pp. 457~458.
8. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanism of

- Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)” *J. Am. Cer. Soc.*, **65**, p. 610, 1982.
9. T. K. Gupta, “Role of stress-induced phase Transformation in Enhancing Strength and Toughness of ZrO₂ Ceramics”
 10. F. F. Lange, “Transformation Toughening” *J. Mat. Sci.*, **17**, pp. 235~256, 1982.
 11. Robert Ruh *et al.*, “The System Zirconia-Hafnia” *J. Am. Cer. Soc.*, **51**, p. 24, 1968.
 12. O. M. Stansfield, “Thermal Expansion of Polycrystalline HfO₂-ZrO₂ Solid Solution” *ibid.*, **48**, p. 436, 1965.
 13. Robert Ruh *et al.*, “Axial and Linear Thermal Expansion of ZrO₂ and HfO₂” *ibid.*, **90**, p. 504, 1981.
 14. Robert Ruh *et al.*, “Phase Relations and Thermal Expansion in the System HfO₂-TiO₂” *ibid.*, **59**, p. 495, 1976.
 15. S. C. Dole *et al.*, “Microcracking of Monoclinic HfO₂” *ibid.*, **61**, p. 486, 1978.
 16. William C. Hagel, “Initial Sintering of α -Cr₂O₃” *ibid.*, **49**, p. 23, 1966.
 17. P. D. Owhy, “Final Sintering of Cr₂O₃” *ibid.*, **55**, p. 433, 1972.
 18. Kenji Kitamura, “Control of Interface Shape by Using Heat Reservoir in FZ Growth with Infrared Radiation Convergence Type Heater” *J. Crystal Growth*, **57**, pp. 475~481, 1982.
 19. A. G. Evans, E. A. Charles, “Fracture Toughness Determination by Indentation” *J. Am. Cer. Soc.*, **59**, p. 371, 1976.
 20. D. B. Marshall, “Geometrial Effects in Elastic/Plastic Indentation” *ibid.*, **67**, p. 57, 1984.
 21. D. B. Marshall, “Residual Stress Effects in Shape Contact Cracking” *J. Mat. Sci.*, **13**, p. 2001, 1979.