

Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂계의 상(phase)관계에 관한 연구

장동석·조병곤·오근호·이종근
한양대학교 무기재료공학과
(1986년 1월 21일 접수)

Phase Relationships of Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ System

D. S. Jang, B. K. Cho, K. K. Orr and C. K. Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. HanYang University

(Received January 17, 1987)

요 약

본 연구에서는 Al₂O₃-HfO₂, Cr₂O₃-ZrO₂, Cr₂O₃-HfO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-HfO₂, Al₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 계의 상평형 관계를 조사하였다. 각 계에서, 각 성분간의 미량첨가에 대한 1500°C와 1600°C에서의 solubility를 조사하였다. 그리고 4 성분계에서는 상관계 조사에 필요한 제한된 조성범위에서 연구 조사하였다.

ABSTRACT

The investigation includes phase equilibria of Al₂O₃-HfO₂, Cr₂O₃-ZrO₂, Cr₂O₃-HfO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-HfO₂, Al₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂. In the systems the solubility near the end members has been studied at 1500°C and 1600°C, respectively. Selective Compositions were investigated in the area of the quaternary system where the phase relation was examined.

1. 서 론

ZrO₂의 상변태 특성을 이용한 ZTA (Zirconia Toughened Alumina)가 높은 파괴인성과 강도를 가지고 있어서 고온 구조재료나 동적 구조재료로서 많은 연구가 행하여지고 있다.

ZTA의 주된 파괴인성 증진기구(mechanism)인 응력 유도 상전이(Stress Induced Phase Transformation)¹⁾ 효과를 증진시키기 위해 HfO₂를 첨가하고²⁻⁵⁾ Al₂O₃의 hardness를 증진시키기 위해 Cr₂O₃를 첨가한 4 성분 복합체에 대한 연구가 행하여지고 있다. 이러한 4 성분 복합체의 물성이 상호간의 상관관계에 의해 크게 좌

우된다고 생각되며, 아직까지도 이 4 성분간의 상적 관계가 명확하게 밝혀져 있지 않다. 다만, Al₂O₃와 Cr₂O₃, 그리고 ZrO₂와 HfO₂는 전조성 범위에서 완전한 고용체를 형성하며, Al₂O₃와 ZrO₂는 상호간에 미량의 solubility만을 가지고 있음이 밝혀져 있다.

본 연구에서는 이 세가지의 2 성분계를 제외한 그림의 2 성분계와 3 성분계 및 4 성분계에 대한 상호간의 상관계를 제한된 조성 범위내에서 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편제작

각 시편의 조성은 위의 Table (1~8)에 나타내었다.

Al₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, HfO₂의 시약은 순도 99.9% 이상의 것을 사용했으며, 각 조성을 정량한 다음, ethanol을 용매로 하여 마노유발에서 습식분쇄한 후 oven에서 충분히 건조하였다. 1.5 ton/cm²의 압력으로 가압성형하여 disk 형태의 시편을 만들고, 1500°C와 1600°C에서 상압공기 분위기로 6시간 소결한 후 노냉하였다.

2-2. X-선 회절 분석

X-선 회절 분석으로 열처리후에 생성된 상들을 조사하였다.

Table 1. Phase Identified for the System Al₂O₃-HfO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

No.	Composition (mol %)		Phase	
	Al ₂ O ₃	HfO ₂	Heat Treatment (°C)	
			1500	1600
1	99.95	0.05	(Al ₂ O ₃) _{ss}	(Al ₂ O ₃) _{ss}
2	99.	0.1	(Al ₂ O ₃) _{ss}	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂
3	99.	0.5	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂
4	99	1	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂
5	98	2	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂	(Al ₂ O ₃)-HfO ₂
6	0.05	99.95	(HfO ₂)	(HfO ₂)
7	0.1	99.9	(HfO ₂)	(HfO ₂)
8	0.5	99.5	(HfO ₂)	(HfO ₂)
9	1	99	(HfO ₂)	(HfO ₂)
10	2	98	(HfO ₂)	(HfO ₂)

3. 결과 및 고찰

3-1. 2성분계

3-1-1. Al₂O₃-HfO₂ System

Al₂O₃ Matrix에 HfO₂를 2 mol %까지 첨가했을 때의 결과를 보면 1500°C로 소결한 경우 0.1 mol %까지는 HfO₂의 X-ray peak가 검출되지 않았다. 반면에 HfO₂에 Al₂O₃를 2 mol %까지 첨가한 경우 1500°C와 1600°C 모두의 경우 Al₂O₃의 peak가 존재하지 않고 있다. 실험 결과를 Table 1과 Fig. 1에서 표시한 것과 같이

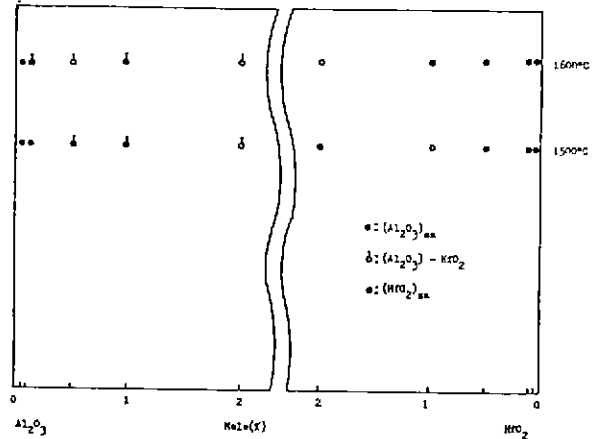


Fig. 1. Phase diagram near the end members of the system Al₂O₃-HfO₂ after heat treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Table 1-2. Lattice Parameters of Al₂O₃-HfO₂ Solid Solution.

No.	Composition (mol %)		Sintering Temp.(°C)	Lattice Parameter of Solid Solution(Å)				
	Al ₂ O ₃	HfO ₂		a ₀	b ₀	c ₀	β	Structure
1	99.95	0.05	1500	4.753		12.978		Hexagonal
2	99.9	0.1	1500	4.883		13.326		"
6	0.05	99.95	1500	5.245	5.299	5.419	99.21°	Monoclinic
			1600	5.177	5.238	5.342	99.27°	
7	0.1	99.9	1500	5.105	5.157	5.274	99.17°	"
			1600	5.055	5.117	5.223	99.25°	
8	0.5	99.5	1500	5.145	5.194	5.316	99.21°	"
			1600	5.03	5.094	5.196	99.29°	
9	1	99	1500	5.13	5.183	5.302	99.20°	"
			1600	5.179	5.238	5.353	99.25°	
10	2	98	1500	5.157	5.197	5.331	99.19°	"
			1600	5.136	5.197	5.307	99.25°	

HfO₂는 Al₂O₃에 0.1 mol % 이하의 solubility를 가지며, Al₂O₃는 HfO₂에 2mol % 이상의 solubility를 보였다. 그리고 고용체를 이룬 시편들에 대해 X-ray Data로부터 구한 lattice parameter를 Table 1-2에 나타내었다.

Table 2. Phases Identified for the System Cr₂O₃-ZrO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)			Phase	
No.	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Heat Treatment (°C)	
			1500	1600
1	99.95	0.05	(Cr ₂ O ₃) _{ss}	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂
2	99.9	0.1	(Cr ₂ O ₃) _{ss}	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂
3	99.5	0.5	(Cr ₂ O ₃) _{ss}	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂
4	99	1	(Cr ₂ O ₃) _{sb}	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂
5	98	2	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂	(Cr ₂ O ₃)-ZrO ₂
6	0.05	99.95	(ZrO ₂) _{ss}	(ZrO ₂) _{ss}
7	0.1	99.9	(ZrO ₂) _{ss}	(ZrO ₂) _{ss}
8	0.5	99.5	(ZrO ₂) _{ss}	(ZrO ₂) _{ss}
9	1	99	(ZrO ₂) _{ss}	(ZrO ₂) _{ss}
10	2	98	(ZrO ₂) _{ss}	(ZrO ₂) _{ss}

3-1-2. Cr₂O₃-ZrO₂ System

ZrO₂에 Cr₂O₃를 첨가하였을 경우 X-선 회절 분석 결과는 Cr₂O₃의 peak가 없는 ZrO₂의 peak만으로 이루어져 있다. 결국 Cr₂O₃는 ZrO₂에 2mol % 이상의 solubility를 갖는다는 것을 알 수 있다. 반면 Cr₂O₃에 ZrO₂를 첨가한 경우 1500°C에서 1mol %까지만이 고용이 되었다. 각 시편의 상관계를 Table 2와 Fig. 2에서 표시하였으며, Table 2-2는 고용체를 형성한 시

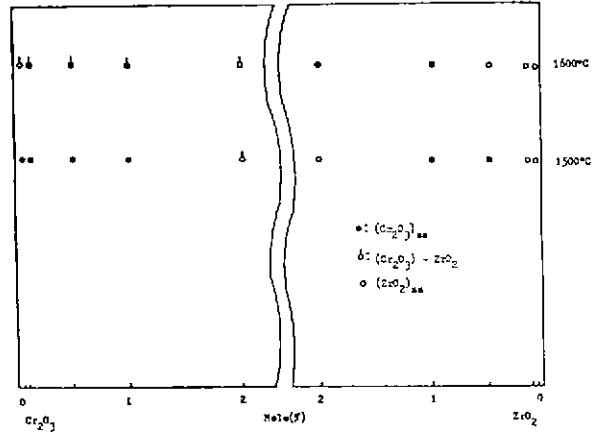


Fig. 2. Phase diagram near the end members of the system Cr₂O₃-ZrO₂ after heat treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Table 2-2. Lattice Parameters of Cr₂O₃-ZrO₂ Solid Solution.

Composition (mol %)			Sintering	Lattice Parameter of Solid Solution (Å)				
No.	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Temp.(°C)	a ₀	b ₀	c ₀	β	Structure
1	99.95	0.05	1500	5.008		13.703		Hexagonal
2	99.9	0.1	1500	4.975		13.642		"
3	99.5	0.5	1500	5.006		13.706		"
4	99	1	1500	4.964		13.597		"
6	0.05	9.95	1600	5.015	5.062	5.17	99.43°	Monoclinic
		9.99	1500	4.996	5.035	5.15	99.24°	"
7	0.1	99.9	1600	5.073	5.116	5.225	99.17°	"
			1500	5.043	5.085	5.203	99.23°	"
8	0.5	99.5	1600	5.10	5.155	5.259	99.21°	"
			1500	5.-37	5.094	5.196	99.25°	"
9	1	99	1600	5.081	5.135	5.238	99.29°	"
			1500	4.991	5.039	5.146	99.22°	"
10	2	98	1600	5.076	5.118	5.235	99.24°	"
				5.01	5.05	5.164	99.15°	"

편들의 격자정수 (lattice parameter) 값을 나타내 주고 있다. 모든 경우에 있어서 tetragonal ZrO_2 상은 존재하지 않고 있다. 즉, 냉각과정에서 monoclinic 상으로 완전한 전이가 이루어지고 있다. 이것은 Cr_2O_3 가 완전히 소결이 이루어지지 않았기 때문에 ⁴⁻⁵⁾ 상전이에 미치는 기지의 억제 효과를 기대할 수 없기 때문이다.⁶⁻⁸⁾

$Cr_2O_3 - ZrO_2$ 2성분계는 2090°C에서 66wt. %의 Cr_2O_3 를 함유한 액상이 되는 공융점 (eutectic point)을 갖는다는 보고가 있으며 ⁹⁾, 본 실험의 결과에서 공융

점 이하의 온도인 1500°C와 1600°C에서 소결하였기 때문에 미량의 고용성 (solubility)를 보였다.

3-1-3 $Cr_2O_3 - HfO_2$ System

$Cr_2O_3 - ZrO_2$ 2성분계에서와 유사한 결과를 보여주고 있는데, Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 HfO_2 가 ZrO_2 에 비해 Cr_2O_3 에 고용되기 어렵다는 것을 알 수 있다. 이것으로 HfO_2 가 ZrO_2 에 비해 소결성이 나쁘고, 그 온도가 높다는 것을 확인할 수 있다. 작은 이온인 Cr_2O_3 는 HfO_2 의 기지에 2mol % 이상의 solubility를 가지며, HfO_2 는 Cr_2O_3 에 0.05mol% 이하의 solubility를 갖는다는 것을 알 수 있다. 그리고

Table 3. Phases Identified for the System $Cr_2O_3 - HfO_2$ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

No.	Composition (mol %)		Phase	
	Cr_2O_3	HfO_2	Heat Treatment (°C)	
			1500	1600
1	99.95	0.05	$(Cr_2O_3)_{ss}$	$(Cr_2O_3) - HfO_2$
2	99.9	0.	$(Cr_2O_3) - HfO_2$	$(Cr_2O_3) - HfO_2$
3	99.5	0.	$(Cr_2O_3) - HfO_2$	$(Cr_2O_3) - HfO_2$
4	99	1	$(Cr_2O_3) - HfO_2$	$(Cr_2O_3) - HfO_2$
5	98	2	$(Cr_2O_3) - HfO_2$	$(Cr_2O_3) - HfO_2$
6	0.05	99.	$(HfO_2)_{ss}$	$(HfO_2)_{ss}$
7	0.1	99.	$(HfO_2)_{ss}$	$(HfO_2)_{ss}$
8	0.5	99.	$(HfO_2)_{ss}$	$(HfO_2)_{ss}$
9	1	9	$(HfO_2)_{ss}$	$(HfO_2)_{ss}$
10	2	8	$(HfO_2)_{ss}$	$(HfO_2)_{ss}$

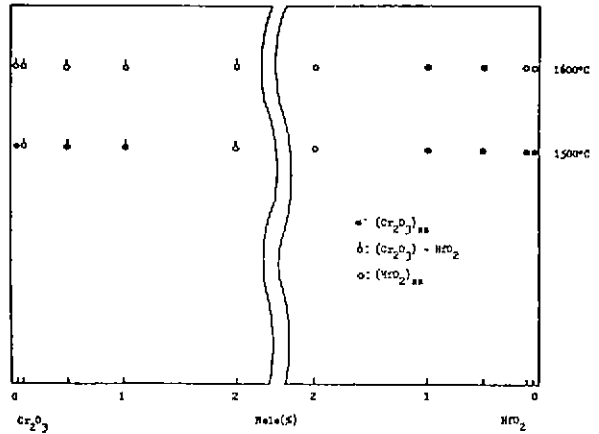


Fig. 3. Phase diagram near the end members of the system $Cr_2O_3 - HfO_2$ after heat treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Table 3-2. Lattice Parameters of $Cr_2O_3 - HfO_2$ Solid Solution.

No.	Composition (mol %)		Sintering Temp.(°C)	Lattice Parameter of Solid Solution (Å)				
	Cr_2O_3	HfO_2		a_0	b_0	c_0	β	Structure
1	99.95	0.05	1500	4.989		13.677		Hexagonal
			1500	4.98	5.03	5.14	99.17°	Monclmic
6	0.05	99.95	1600	5.044	5.094	5.208	99.21°	"
			1500	5.088	5.137	5.253	99.11°	"
7	0.1	99.9	1600	5.066	5.117	5.229	99.16°	"
			1500	5.03	5.083	5.192	99.18°	"
8	0.5	99.5	1600	5.045	5.101	5.209	99.12°	"
			1500	5.039	5.084	5.204	99.21°	"
9	1	99	1600	5.076	5.132	5.242	99.21°	"
			1500	5.052	5.102	5.219	99.10°	"
10	2	98	1600	5.088	5.126	5.256	99.23°	"

HfO₂는 1750°C 부근에서 Monoclinic ↔ Tetragonal 전이가 이루어지기 때문에¹⁰⁾ 1500°C와 1600°C로 소결한 경우 Tetragonal 상이 존재하지 않는 것은 당연하다. 그리고 Table 3-2는 고용체를 이룬 시편들의 격자정수 값을 나타내고 있다.

3-2. 3 성분계

3-2-1. Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂ System

Table 4에서 표시한 것과 같이 Cr₂O₃의 첨가량에 관계없이 1~6번까지의 경우 X-선 분석에서 Cr₂O₃의 peak는 보이지 않고 약간 이동된 Al₂O₃의 peak와 ZrO₂의 peak

Table 4. Phases Identified for the System Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)				Phases	
No.	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Heat Treatment (°C)	
				1500	1600
				1	90
2	85	5	10	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T
3	80	5	15	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T
4	85	10	5	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T
5	80	10	10	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T
6	75	10	15	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂ - T
7	60	20	20	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂
8	40	20	40	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂
9	20	20	60	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂
10	40	40	20	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂
11	20	40	40	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂
12	20	60	20	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - ZrO ₂

Table 5. Phases Identified for the System Al₂O₃-Cr₂O₃-HfO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)				Phases	
No.	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	HfO ₂	Heat Treatment (°C)	
				1500	1600
				1	90
2	85	5	10	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
3	85	10	5	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
4	80	10	10	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
5	94	3	3	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
6	92	3	5	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
7	87	3	10	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - HfO ₂
8	1	3	96	(HfO ₂) _{ss}	(HfO ₂) - (Al, Cr) ₂ O ₃
9	4	3	93	(HfO ₂) - (Al, Cr) ₂ O ₃	(HfO ₂) _{ss}
10	8	3	89	(HfO ₂) - (Al, Cr) ₂ O ₃	(HfO ₂) - (Al, Cr) ₂ O ₃

가 검출되었다. 결국 Cr_2O_3 는 Al_2O_3 에 완전히 고용이 되어졌다. 그리고 ZrO_2 의 상중에 극히 미량의 tetragonal상이 존재하였다.¹⁰⁾ 반면 7~12까지의 시편에서는 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 의 고용체와 ZrO_2 의 monoclinic상만이 존재하였다. 이 경우 ZrO_2 의 양이 20mol % 이상이어서 소결시에 Grain이 성장하여 임계크기 이상이 됨으로써 쉽게 전이가 이루어졌고^{11), 12)} Cr_2O_3 의 양이 많아 소결성이 나빠고, 치밀화가 이루어지지 못해¹³⁾ 기지역재력이 감소하였기 때문으로 사료된다. 위의 결과로 본 3 성분계에서는 ZrO_2 의 상이 Al_2O_3 - Cr_2O_3 고용체 속에 분산된 상으로 존재함을 알 수 있다.

3-2-2. Al_2O_3 - Cr_2O_3 - HfO_2 System

Table 5에서 표시한 것과 같이 Al_2O_3 를 기지로서 하여 Cr_2O_3 와 HfO_2 를 각각 5 mol %와 10 mol %까지 첨가한 경우 Cr_2O_3 는 Al_2O_3 와 완전한 고용체를 형성하여 Al_2O_3 의 고용체 peak가 약간 이동

된 형태로 나타났다. 그리고 HfO_2 의 peak는 그대로 존재하였다. HfO_2 는 Al_2O_3 에 거의 고용이 되지 않는다는 것을 알았고, 이는 앞서 2 성분계에서도 같은 결과를 언급했다. HfO_2 를 기지로서 하여 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 를 첨가시킨 8번과 9번 시편의 경우에 HfO_2 상만이 존재하고 있었다. 그것은 앞서의 2 성분계의 결과에서 보았듯이 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 는 HfO_2 에 2 mol % 이상의 solubility를 가지고 있다. 그리고 8번과 9번 고용체의 적자정수 값을 Table 5-2에 표시하였다.

3-2-3. Al_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 System

Table 6에서 보듯이 Al_2O_3 상과 ZrO_2 - HfO_2 고용체상이 존재하였다. Al_2O_3 와 ZrO_2 그리고 Al_2O_3 와 HfO_2 는 거의 고용이 되지 않음은 이미 알려진 사실인데, Al_2O_3 기지에 분산된 ZrO_2 와 HfO_2 가 완전한 고용이 이루어진 것으로 보아서 1500°C와 1600°C의 소결시에 두 분산된 입자들이 충분한 유동성을 가지고 Al_2O_3

Table 5-2. Lattice Parameters of Al_2O_3 - Cr_2O_3 - HfO_2 Solid Solution.

Composition (mol %)			Sintering	Lattice Parameter of Solid Solution (A)				
No.	Component	mol %	Temp. (°C)	a_0	b_0	c_0	β	Structure
8	Al_2O_3	1	1500	5.077	5.132	5.243	99.12°	Monoclinic
	Cr_2O_3	3						
	HfO_2	96						
9	Al_2O_3	4	1600	5.089	5.146	5.258	99.17°	Monoclinic
	Cr_2O_3	3						
	HfO_2	93						

Table 6. Phases Identified for the System Al_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)				Phases	
No.	Al_2O_3	Cr_2O_3	HfO_2	Heat Treatment (°C)	
				1500	
				1600	
1	85	10	5	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T
2	85	7	8	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T
3	85	8	7	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T
4	85	5	10	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T
5	95	4	1	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2 -T
6	95	3	2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2
7	95	2	3	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2
8	95	1	4	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2	Al_2O_3 -(Zr, Hf) O_2

grain의 성장과 함께 입계 (grain boundary)를 따라 이동되어 합체 (coalescence) 현상이 일어남을 실증할 수 있었다.¹⁰⁾ 그리고 HfO₂의 첨가에 의해 ZrO₂ 고용체의 monoclinic ↔ tetragonal 상전이 온도가 상승하므로 1~4 번 시편의 경우 1600°C 소결시에 그리고 ZrO₂의 양이 상대적으로 많은 1번시편 1500°C 소결시와 5번의 경우 1600°C에서만 미량의 tetragonal 상이 존재하였다.

3-2-4. Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ System

Table 7에서 표시한 것과 같이 ZrO₂와 HfO₂가 완전한 고용체를 형성하고 있다. 그 고용체의 tetragonal 상이 존재하지 않고 있으며, 그것은 HfO₂에 의한 전이온도의 상승과^{11,12)} grain의 성장에 비해 Cr₂O₃의 기지역제력 (constraint)이 약하기 때문으로 사료된다. Cr₂O₃의 소결은 산소의 분압에 크게 좌우되어지며, 1600°C에서 산소 분압이 10⁻¹¹~10⁻¹² atm 일때 이론밀도의 98%가 되며, 산소의 분압이 증가할수록 휘발량이 증가하고 밀도가 감소되어진다

는 보고가 있으며^{11,12)}, 본 실험에서는 상압공기 분위기에서 소결하였기 때문에 치밀화가 이루어지지 못해 Al₂O₃를 기지로 한 경우와 같은 상변태 특성은 없었다.

3-3. Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ System

Al₂O₃에 미량의 Cr₂O₃, ZrO₂, HfO₂를 첨가한 조성 에 한하여 상관계를 조사하였다. Table 8에서 표시한 것과 같이 본 4 성분계는 2 성분계와 3 성분계의 상관계로서 예상되는 결과와 잘 부합되고 있다. Cr₂O₃는 Al₂O₃에 완전고용이 이루어지고, 분산된 ZrO₂와 HfO₂도 서로 완전한 고용체를 형성하여, (Al₂O₃-Cr₂O₃)고용체와 (ZrO₂-HfO₂) 고용체의 두 상만이 존재하였다. 그리고 ZrO₂의 양이 많은 1번과 3번 시편에서 1600°C로 소결한 경우에만 tetragonal 상이 미량 존재하였다.

4. 결 론

Al₂O₃-HfO₂, Cr₂O₃-ZrO₂, Cr₂O₃-HfO₂의 2성

Table 7. Phases Identified for the System Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)				Phases	
No.	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Heat Treatment (°C)	
				1500	1600
1	90	8	2	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
2	90	5	5	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
3	90	2	8	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
4	85	10	5	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
5	85	7	8	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
6	85	5	10	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	Cr ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂

Table 8. Phases Identified for the System Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂-HfO₂ after Heat Treatment at 1500°C and 1600°C in Air.

Composition (mol %)					Phases	
No.	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Heat Treatment (°C)	
					1500	1600
1	89	1	8	2	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂ - T
2	89	1	5	5	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
3	87	3	8	2	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂ - T
4	87	3	5	5	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂
5	87	3	2	8	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂	(Al, Cr) ₂ O ₃ - (Zr, Hf)O ₂

분계는 1500°C와 1600°C로 소결하였을 때 미량의 solubility를 가진다. 그리고 3성분계와 4성분계에서 ZrO₂와 HfO₂는 (Al₂O₃, Cr₂O₃)_{ss} 속에 분산된 경우 1500°C와 1600°C에서 소결할 때 grain 합체현상에 의해 완전한 고용체를 형성한다. 그리고 HfO₂의 양의 증가에 따라 상온에서 존재할 수 있는 tetragonal 상의 양이 감소하였다.

“ 감사의 말 ”

본 연구는 1986년도 한국과학재단(KOSEF)과 독일과학재단(DFG)의 연구비에 의한 연구결과로써 두 재단에 깊은 감사를 드립니다.

References

1. D.L. Porter and A.H. Heuer, “Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 183-184, 1977.
2. Nils Claussen, Feodor Sigulinski, and Manfred Puhle, “Phase Transformation of Solid Solutions of ZrO₂ and HfO₂ in an Al₂O₃ matrix”, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, 164-167, 1981.
3. F.M. Kriven and E. Bischoff, “Anomalous Thermal Expansion in Al₂O₃-15Vol% (Zr_{0.5}Hf_{0.5}) O₂”, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, 425-427, 1984.
4. John W. Halloran and Harlan U. Anderson, “Influence of O₂ Partial Pressure on Initial Sintering of Alpha Cr₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(3), 150, 1974.
5. J.M. Neve and R.L. Coble, “Initial Sintering of Cr₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(6), 274-275, 1974.
6. E. Daw Whitney, “Effect of Pressure on Monoclinic-Tetragonal Transition of Zirconia; Thermodynamics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(12), 612-613, 1962.
7. F.F. Lange, “Transformation Toughening; Part I; Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations”, *J. Mater. Sci.*, **17**, 225-234, 1982.
8. David J. Green, “Critical Microstructure for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 610-614, 1982.
9. Akira Yamaguchi, “Densification of Cr₂O₃-ZrO₂ Ceramics by Sintering”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4), C-67, 1981.
10. Denzil W. Stacy, J. Keith Johnstone, and D.R. Wilder, “Axial Thermal Expansion of HfO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(9), 482-483, 1972.
11. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, and M. Ruhle, “Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-650, 1982.
12. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, and U. Totsuke, “Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 97-101, 1974.
13. F.F. Lange and Margaret M. Hirlinger, “Hindrancel of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 164-168, 1984.