

ZTA 계에서 첨가물(Cr_2O_3 , HfO_2)에 따른 물성 변화 및 기계적 성질이 마모성에 미치는 영향

최성철·이응상

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 2월 14일 접수)

Characteristics and Effects for the Mechanical Properties on the Wearness of the ZTA System with Cr_2O_3 and HfO_2 as Additives

Sung Churl Choi and Eung Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received February 14, 1990)

요 약

ZTA 계 구조재료에 Cr_2O_3 , HfO_2 를 각각 여러 조성으로 분리 첨가시켜 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 의 solid solution을 혼합에 의한 가사소결법으로 형성시켜 1600°C에서 소결한 후 여러 기계적, 열적인 물성변화 및 재료강화 mechanism, 그리고 기계적 성질과 시험된 재료의 마모성을 이론과 비교 검토하였다.

ZTA의 강화 mechanism은 조성변화에 따라 다소 차이는 있으나, 대체로 stress-induced transformation, microcracking 및 crack deflection에 의한 파괴인성증진효과가 모든 조성의 시편에서 확인되었고, 이는 실험결과와 잘 부합되었으며, 경도와 파괴인성값으로부터 내마모성을 충분히 사전 인지할 수 있음을 이론과 비교하여 실험적으로 일치됨을 보였다.

ABSTRACT

ZrO_2 -Toughened Alumina-Ceramics(ZTA) with Cr_2O_3 and HfO_2 as addition were synthesized by as-sintering method for solid solution of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$, and were prepared by pressureless sintering at 1600°C. The effects of Cr_2O_3 and HfO_2 on the thermal and mechanical properties, the sintering mechanism, and the wearness between theory and experiment were investigated. Among three kinds of mechanisms such as stress-induced transformation, microcracking, and crack deflection it contributed to the ZTA system with a few exceptions according to composite. We show that wearness can be estimated sufficiently by H_v and K_{Ic} through theory and experiment.

1. 서 론

ZrO_2 로 분산강화된 Al_2O_3 (ZTA)는 높은 경도와 탄성계

수 등에 연관된 고강도 및 내식성 등으로 인해 주어진 온도에서 구조재료로서의 응용성이 가장 활발한 재료이다. ZrO_2 의 상변태에 의한 Al_2O_3 재료의 기계적 성질변화에

대한 강화 기구는 미세균열 형성에 의한 설과 응력유도 ZrO₂ 변태설로 연구발표 되고 있다¹⁻³⁾ 미세균열 형성에 대한 강화기구설은 Al₂O₃ matrix에 단사정 ZrO₂ 입자가 지배적일 때 주도되는 강화기구이고 적용온도에서 ZrO₂의 정방정형태가 대부분일 때 확장되는 균열부근의 martensitic transformation, 즉 정방정이 단사정으로 변화되면서 재료가 강화되는 응력유도 ZrO₂ 변태설이다.

ZTA 구조재료의 기계적 성질의 보다 나은 개선책을 위하여는 응력유도 ZrO₂ 변태설과 자연적인 미세균열 생성의 적절한 조화가 필요할 것이다. 실제로 강화효과의 중요한 인자는 분산된 ZrO₂ 입자의 정방정→단사정변태를 위한 Gibb's free energy (ΔG)이다. 이 ΔG 는 martensite transformation에 대한 화학적 구동력 ΔG_{chem} 와 입자크기, 형태, 화학조성 및 matrix에 균일하게 분산된 입자의 탄성계수 등의 여러 요인에 의해 결정된다. 구조용 요업재료의 변태강화의 적절한 효용은 정방정→단사정의 상변태에 대한 충분히 큰 화학적 구동력 (ΔG_{chem})이 필요하다. Al₂O₃ matrix에 분산된 정방정 ZrO₂ 입자가 온도상승과 더불어 ΔG_{chem} 의 급격한 감소를 보임으로 400°C 이상의 온도에서 ZTA요업체의 기계적 성질의 저하를 나타낸다⁴⁾.

따라서 이 연구의 목적은 보다 확장된 온도 범위에서 ZrO₂로 분산강화된 Al₂O₃ 요업체의 기계적 성질을 Al₂O₃와 완전 고용체를 이루는 Cr₂O₃ 첨가로서 경도 및 탄성계수 변형에 따른 열적 전도성 그리고 ZrO₂와 isomorphous인 HfO₂의 첨가로서 상변태온도를 더욱 증가시켜, 보다 높은 온도에서 활용성을 기계적, 열적인 면에서 고찰하고 이 제반 성질들, 특히 기계적 성질로부터 구조재료로써 응용될 수 있는 마모성에 대한 기본자료를 제시함에 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편제작

ZrO₂와 (Zr, Hf)O₂ 입자를 분산시킨 Al₂O₃계 시편에 대한 출발원료의 특성을 Table 1에서 나타내고 있다. Al₂O₃에 1, 2.5, 5, 7.5, 10 및 12.5mol%의 Cr₂O₃를 평량 첨가한 후 각 원료 100g에 대해 Al₂O₃-15wt% SiO₂로 된 직경 2-3mm의 혼합분쇄구석을 이용하여 isopropanol을 습식용매로 하여 1000u/min의 속도로 4시간 동안 습식혼합 분쇄한 후 60°C의 항온에서 건조시킨 후 100 μ m 이하로 입도조절하여 기본 matrix의 혼합조성 원료로 취하였다. 이 조성에 분산 첨가재료로 ZrO₂와 (Zr_xHf_{1-y})를

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
Chemical analysis	Alcoa (A16)	Merck Art.Nr. 2483	Magnesium Elektron Ltd ZO SC 20	H. C. Starck HCST 1409
	Al ₂ O ₃ 99.5%	Cr ₂ O ₃ 99.0%	ZrO ₂ (HfO ₂) 99%	HfO ₂ 95.5%
	Na ₂ 0.06-0.1%		SiO ₂ 0.2%	ZrO ₂ 3.5%
	SiO ₂ 0.05-0.12%		TiO ₂ 0.15%	
	Fe ₂ O ₃ 0.01-0.02%		Fe ₂ O ₃ 0.02%	
Molecular Weight Density (g/cm ³)	101.96	151.99	123.22	210.49
	3.98	5.21	5.86	9.68

7.5-17.5vol% 변화 첨가하여 전과 동일한 과정으로 혼합 조정하였다. 건조하여 입도조절된 혼합물은 기계적, 열적 성질을 측정하기 위해서 bar 형태로, 그리고 소결 및 미세구조 관찰을 위해서는 disc 형태로 냉각 가압성형법으로 640MPa의 압력하에서 시편들을 제작하였고, 성형 후의 초기밀도는 이론밀도의 약 60%에 달하였다. 성형된 시편은 MoSi₂ 발열체를 이용한 로에서 1600°C 온도로 소결하였고, 소결시의 Cr₂O₃의 휘발을 억제하기 위해 같은 조성의 분밀속에서 시편을 파묻고 바닥에는 순수한 Al₂O₃ 분밀을 사용하여 수행하였다. 가열속도는 10°C/min였으며 소결온도에서 2시간 유지한 후 약 13°C/min의 냉각속도로 서냉하였다.

2.2. 시편의 기본특성 평가

소결시편의 밀도는 표면의 개기공을, 밀도는 아는 lacquer 층으로 피복시킨 후 부력법으로 구하였고, 각시편의 이론밀도는 다음의 값으로부터 혼합물 계산법을 이용하여 산출하였다.

$$Al_2O_3 = 3.97, Cr_2O_3 = 5.21, ZrO_2(\text{tetragonal}) = 6.10, ZrO_2(\text{monoclinic}) = 5.68, HfO_2(\text{tetragonal}) = 10.01, HfO_2(\text{monoclinic}) = 9.68$$

2.2.1. X-선 회절분석

소결된 시험편의 결정상을 보기 위해 X-선 회절분석 하였다. 이때 특히 각 시험편을 여러 처리과정, 즉 소결 시험, 절삭된 면, 연삭 후의 표면 및 파괴면 등에 대해서 분산입자의 정방정상과 단사정분을 변화에 대해 면밀히 관찰 분석하였다. X-선 회절분석은 monochromatic Cu_{Kα} (λ=15.405μm)를 이용하여 각 속도 10°/min의 속도로 2θ 범위 15°-75°까지에 대해 측정하였다. 분산첨가물의 단사정과 정방정상의 분율은 각속도 0.25°/min으로 2θ가 26-34°의 범위에 대한 회절 강도를 측정하여 다음의 식으로 부터 계산하였다⁵⁾.

$$X_t = \frac{I_t(101)}{I_m(111) + I_t(111) + I_t(101)} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 X_t은 정방정상의 분율, I_m(h, k, l)은 분산입상의 monoclinic(m)과 tetragonal(t)의 회절강도를 나타낸다.

2.2.2. 미세구조 관찰

소결시험편의 구조는 SEM을 이용하여 연마한 면과 파 단면을 열처리한 후 시험편의 정전기적 부하를 없애기 위해 Au를 피막코팅하여 관찰하였다. 이때 thermal etching 조건은 예비실험을 통해 1400°C에서 약 12min 유지한 후 실온 급냉처리 하였다. 모든 SEM 분석은 15KV의 가속전압을 갖는 Jeol J-SM-35C를 이용하였으며, 구조입자의 평가는 계산기와 plotter(HP 9825)를 부착한 MOR/AM02분석기로 분석하여 통계적으로 평가하였고, 입자크기 측정을 위해서는 각 500-700개의 입자들을 평균하여 정하였다.

2.3. 물성측정

소결된 시험편은 기계적 성질의 평가를 위해서 파괴인성, 강도, 경도, 탄성을 및 마모도, 그리고 dilatometer와 열충격 저항성으로써 열적 성질을 평가 검토하였다.

2.3.1. 기계적 성질

강도측정은 35×3.5×2.5mm의 소결시험편에 대해 4-점 곡강도 측정법을 이용하여 측정하였으며 1000°C의 고온강도측정은 SiC 발열체로 된 로내에 장착시킨 Timius-ohlsen 압축인장장치를 이용하여 측정하였다.

ISB method를 이용하여 파괴인성을 Vickers 경도측정기로써 50-400N으로 부가하중을 변화시켜가며 4-점 곡강도 측정방법으로 강도측정시와 같은 크기의 시험편에 대해 시행하였다. 이때 시험편의 부가하중이 가해진 부분에 대해서 응력(tension crack)에 의한 부식을 없애기 위

하여 Silicon oil을 피막시켰다. 파괴인성은 다음의 식으로 부터 산출되었다⁶⁾.

$$K_{IC} = \eta(E/H)^{1/8} (\sigma P_i^{1/3})^{3/4} (MPa \cdot m^{1/2}) \dots\dots\dots(2)$$

여기서 상수 η는 0.59이고, E는 탄성계수, H는 Vickers 경도, σ는 강도 측정값, 그리고 P_i는 부가하중이다. 강도 측정과 파괴인성은 0.1mm/min의 가중속도로 6개 이상의 시험편에 대한 평균값으로 정하였다

탄성계수는 평행하게 잘 연마된 5mm 두께의 시험편을 이용하여 Ultrasonics Velocity 측정방법을 적용하였으며, 이때 longitudinal Velocity(V_L)과 transverse Velocity(V_T)는 Ultrasonics 측정장치(USIP11)를 이용하여 reference 시험편으로 철(V_L=5920m/s, V_T=3250m/s)을 사용하여 측정되었다. 탄성계수는 다음 식으로 부터 산출되었다.

$$E = 2(1+\mu)\rho V_T^2 = \frac{1+\mu}{(1-\mu)} \rho V_L^2 (Pa) \dots\dots(3)$$

이때 $\mu = \frac{1/2(V_L/V_T)^2 - 1}{(V_L/V_T) - 1} \dots\dots\dots(4)$

ρ는 시험편의 밀도이다

경도측정은 30-100N의 하중을 변화하여 약 15초 동안 지속시켰으며 Vickers method에 따른 Zwick 장치를 이용하였다.

마모도 측정은 ϕ10mm이고, 10mm 높이의 양면이 평행한 disc형 시험편을 이용하여 1μm의 diamond 입자를 사용하여 30N의 일정한 하중을 시험편에 가한 후 연마판을 75u/min의 일정속도로 유지시켜 일정시간 동안의 시험편의 무게의 감량을 측정하였다. 연마조건을 가능한한 일정하게 하기위해 연마판 위에 1μm의 diamond 입자를 30초의 일정한 간격으로 분사시켰으며 상대습도는 65%로 일정하게 하였다.

2.3.2. 열적 성질

ZrO₂와 HfO₂의 martensitic transformation(정방정-단사정)에서 일어나는 부피변화를 관찰하기 위해 dilatometer를 통한 열팽창 계수 측정을 하였고, 열팽창성은 재료의 열충격성고도 밀접한 관계를 지니므로, 열적 성질에 대한 비교검토를 이 두가지에 대해 시행하였다. 열팽창성 측정은 20mm 길이의 시험편을 differential dilatometer를 이용하여 승온 냉각속도를 10°C/min로 일정하게 하여 측정하였다. 이때 reference 시험편은 Al₂O₃

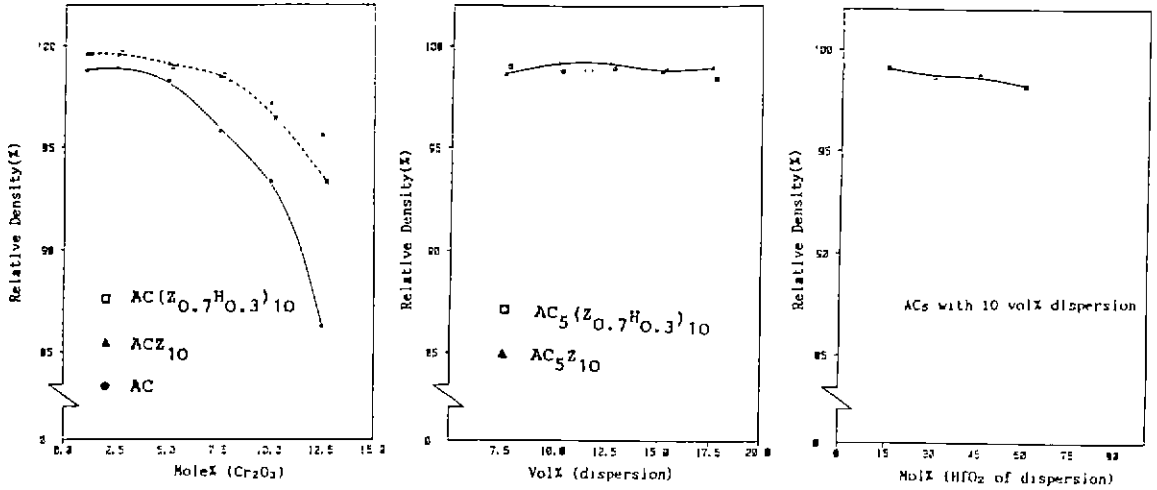


Fig.1. Relative experimental density to theory variation with (a) Cr₂O₃ mole percent of Al₂O₃ matrix with/ without 10vol% dispersion, (b) ZrO₂ and ZrO₂/HfO₂ volume percent of Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ (AC₅) matrix, (c) HfO₂ mole percent of 10vol% dispersion in AC₅ matrix sintered at 1600°C for 2hr.

($\Delta L/L_0 = -0.18 + 5.494 \times 10^{-4}T + 2.252 \times 10^{-7}T^2 - 2.894 \times 10^{-11}T^3$, at 20-1620°C)로 하였다. 열충격성은 작열온도의 시험편을 급냉시킨 후, 4-점 곡강도 측정방법을 이용한 강도시험으로 측정하였다. 이때 냉각은 20°C의 항온조의 길이 1m에서 행하였다. 열충격성을 위한 강도시험에서도 최소 6개의 시험편에 대한 평균값으로 평가하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 치밀화 및 미세구조 관찰

에러시험을 통해 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 소결조건을 1600°C, 2시간으로 하여 분산첨가물은 10vol%로 고정시킨 후, Cr₂O₃ 첨가에 따른 밀도변화를 Fig.1(a)에서 나타

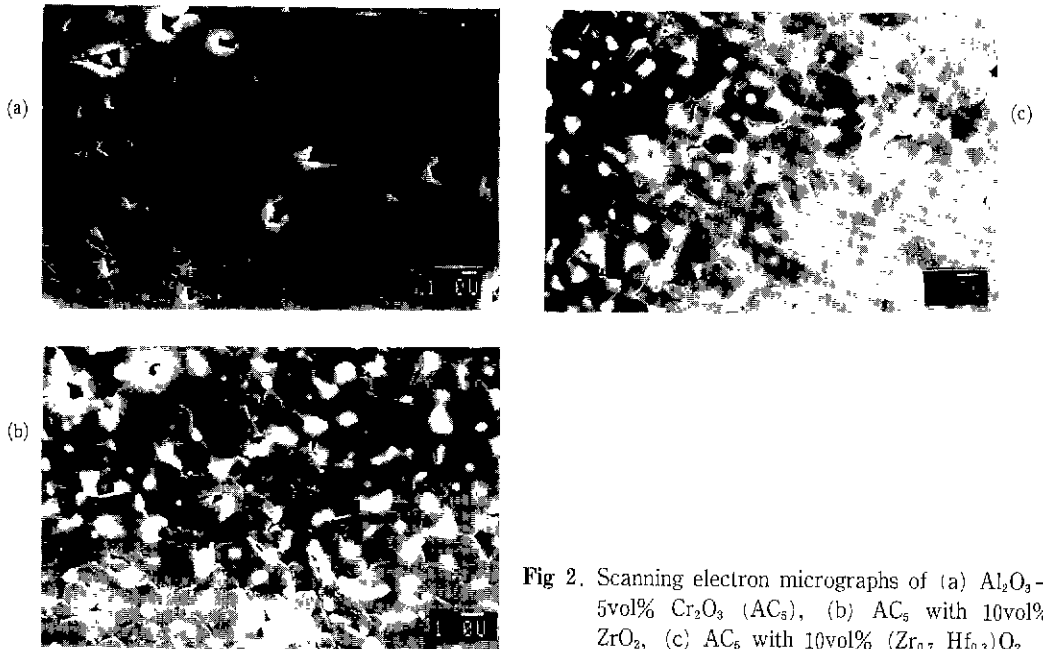


Fig 2. Scanning electron micrographs of (a) Al₂O₃ - 5vol% Cr₂O₃ (AC₅), (b) AC₅ with 10vol% ZrO₂, (c) AC₅ with 10vol% (Zr_{0.7} Hf_{0.3})O₂

내고 있다. 시편의 밀도는 분산첨가물을 갖는 조성의 시험편에 약 2% 정도 더 높게 나타났다. 그러나 일정 소결 조건하에서 Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 의 matrix 조성에 대한 분산첨가물의 부피분율 변화에 따른 소결밀도 변화는 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 1(b), (c)). 예상한대로 Al_2O_3 에 Cr_2O_3 의 첨가는 완전 고용체 형태로 나타났으며, 분산 첨가물들은 Al_2O_3 의 matrix에서 intergranular로 분포되어 있음을 Fig. 2를 통해 알 수 있다. 1600°C, 2시간의 소결조건하에서 Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 의 matrix의 평균 입자크기는 약 2.9 μm 이나, 상당히 불연속적인 입도분포를 나타내고 있다. 10vol% ZrO_2 를 첨가시킨 것은 matrix의 입자크기가 약 2 μm 로 줄었으며, 분산된 ZrO_2 입자는 약 0.75-0.85 μm 의 분포를 보였고 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 를 첨가시킨 경우에는 거의 같게 나타났다(Fig 3(a), (b)).

Matrix의 조성변화는 분산첨가물의 입자크기에 거의 영향을 주지 못했다. 그러나 분산첨가물의 부피분율의 증가에 따라서는 첨가물의 입자크기가 현저하게 증가됨과 동시에 matrix의 입자크기를 역으로 감소시킴을 보인다(Fig. 4(a), (b)). 이에 대한 미세구조는 Fig. 5에서 나타내고 있다. $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 의 첨가에서는 두 양의 변화에 따른 matrix와 분산첨가물의 미세구조변화는 거의 찾아 볼 수 없었다

치밀화와 재료의 구조형성은 대체로 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 의 완전 고용체 형성, 분산첨가물에 의해서 미세하나마 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 분산첨가제의 경우 ZrO_2 와 HfO_2 간의 고용체 형성 및 Cr_2O_3 와 분산첨가물의 균일분포성 등에 의해 영향을 받는다. 소결중 Cr_2O_3 의 헤리 및 취발의 영향은 같은 조성의 분말로 완전 밀폐하는 방법으로 상당히 효과를 기대할 수 있었으나 많은 양의 Cr_2O_3 첨가시 소결밀도의 감소 즉, 기공율의 증가를 나타내고 있었다. 아주 미량의 ZrO_2 나 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 의 용해성에서도 소결시의 diffusion mechanism의 변형을 기대할 수 없으므로 소결성 즉, 치밀화의 변화는 분산첨가 입자를 갖는 조성의 입자성장속도의 영향으로 생각해야 한다.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ matrix의 삼중점에 위치한 분산입자는 소결과정시 matrix 입계로 이동하여 입자의 이동성을 억제시킨다 즉 matrix의 입자성장이 감소되는 것이다. 또한 분산입자량의 증가에 따라서 더욱 효과적으로 matrix 입자성장을 억제시키고 있다.

분산된 ZrO_2 와 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 입자의 경방정상과 단사정상의 분포에 대해서는 특히 응력유도 상변태에 유의하여 여러 공경단계의 시험편에 대해서 비교검토 하였다(Table 2). Cr_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 정방정상의 분율은 급격히 감소하였으며, ZrO_2 만을 첨가시킨 시험편이 같은 양

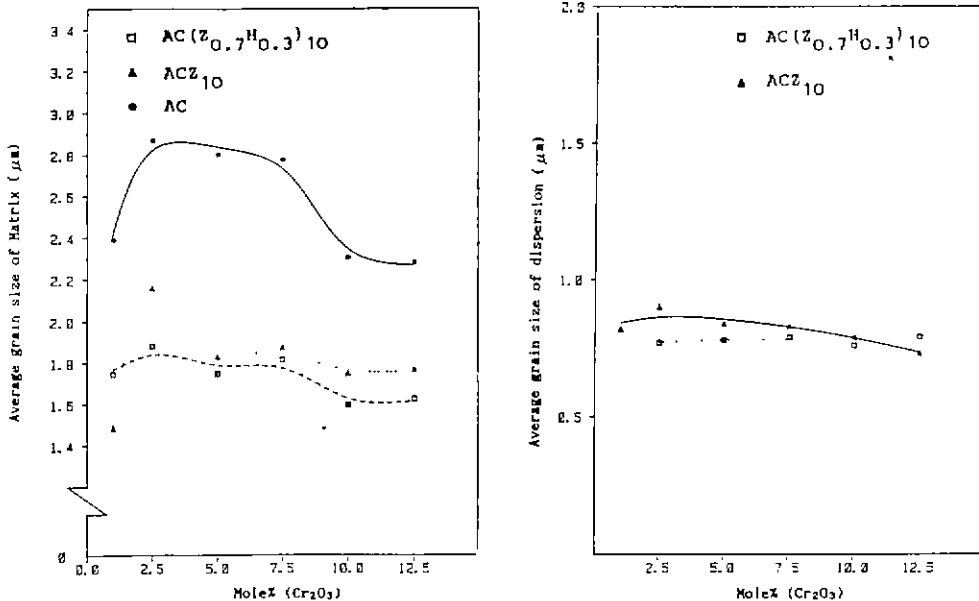


Fig. 3. Average grain size variations with Cr_2O_3 mole percent of (a) Al_2O_3 matrix with/without 10vol% dispersion, (b) 10vol% dispersion sintered at 1600°C for 2hr.

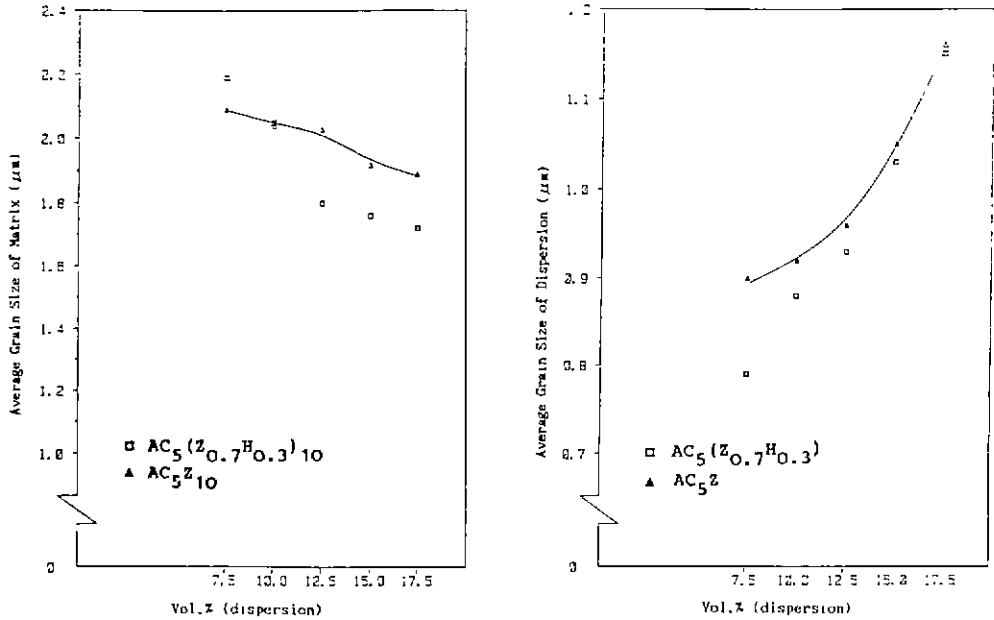


Fig 4. Average grain size variation with ZrO_2 and ZrO_2/HfO_2 Volume Percent of (a) $Al_2O_3-5mol\% Cr_2O_3(AC_5)$ matrix, (b) dispersion in AC_5 sintered at $1600^\circ C$ for 2hr.

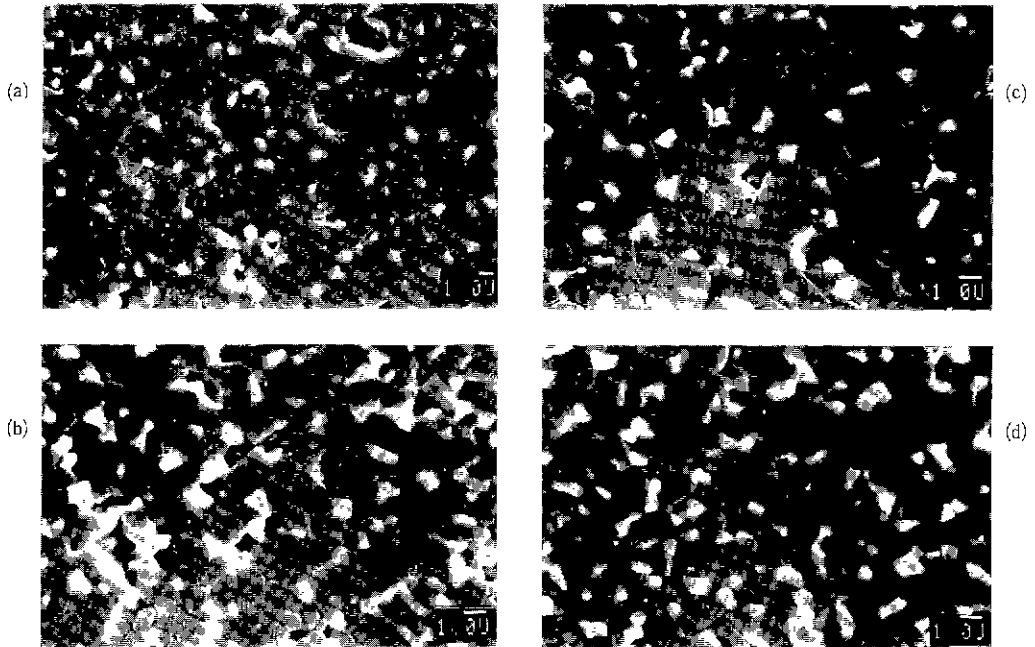


Fig. 5. Scanning electron micrographs of $Al_2O_3-5mol\% Cr_2O_3$ with (a) $7.5vol.\% ZrO_2$, (b) $15vol.\% ZrO_2$, (c) $7.5vol.\% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O_2$, (d) $17.5vol.\% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O_2$.

의 ZrO_2/HfO_2 를 분산시켰을 때보다 약 10% 이상의 많은 정방정상을 나타내고 있다. 분산첨가물의 부피분율을 증

가시킴에 따라서 파괴면의 정방정상의 분포는 7.5vol%에서 약 40%이던 것이, 17.5vol%에서는 약 3%까지 감소

Table 2. Tetragonal Phase on the Surface Treated by Several Process AC_xZ₁₀ or AC_x(Z_{0.7}H_{0.3})₁₀: Al₂O₃-X mol% Cr₂O₃ Matrix AC₅Z₁: Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with 10vol % ZrO₂ or 10vol.%(Zr_{0.7}Hf_{0.3})O₂ AC₅(Z_kH_{1-k})₁₀: Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with 10 Vol.% (Zr_kHf_{1-k})O₂.

Material	Tetragonal phase(%) on the surface			
	Sintered	Cutting	Grinding	Fractured
AC ₁ Z ₁₀	88.92	65.74	51.29	48.57
AC _{2.5} Z ₁₀	89.01	65.74	49.97	46.50
AC ₅ Z ₁₀	79.42	53.68	39.78	36.58
AC _{7.5} Z ₁₀	80.47	51.92	40.23	36.64
AC ₁₀ Z ₁₀	79.54	46.90	34.49	31.18
AC _{12.5} Z ₁₀	73.03	43.80	29.09	28.26
AC ₁ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	69.91	52.39	39.76	37.36
AC _{2.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	70.32	52.82	39.71	36.59
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	71.80	47.89	37.37	33.00
AC _{7.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	63.32	43.05	34.42	30.96
AC ₁₀ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	58.40	39.82	27.01	24.96
AC _{12.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	54.72	23.92	20.76	18.66
AC ₅ Z _{7.5}	88.69	55.59	43.56	40.45
AC ₅ Z _{12.5}	53.22	32.39	28.27	24.88
AC ₅ Z ₁₅	16.16	15.05	13.12	10.12
AC ₅ Z _{17.5}	4.58	4.24	2.91	2.70
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{7.5}	74.62	56.14	39.33	35.72
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{12.5}	33.20	23.97	16.73	13.69
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₅	13.38	12.42	10.14	8.95
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{17.5}	6.94	5.87	5.14	4.52
AC ₅ (Z _{0.85} H _{0.15}) ₁₀	76.60	53.37	40.83	37.82
AC ₅ (Z _{0.55} H _{0.45}) ₁₀	37.55	30.75	20.91	16.23
AC ₅ (Z _{0.4} H _{0.6}) ₁₀	11.43	11.03	9.70	6.78

되었다. HfO₂의 변화점가에 대해서는 더욱 급격한 정방정상의 감소를 나타내고 있다.

ZrO₂와 ZrO₂/HfO₂ 입자의 단사정과 정방정상의 분율은 시편의 기계적 처리뿐만 아니라, 열적 처리, matrix의 조성, 그리고 분산입자의 입자크기에 따라서 달라진다⁴⁾. 정방정상의 안정화를 위해서는 고용응력 즉 $1/2\sigma_{ij}\epsilon_{ij}$ (σ_{ij} 는 고용입자의 내부응력, ϵ_{ij} 는 자유롭게 변형된 입자의 strain tensor)이 정방정-단사정간의 변형을 위한 화학적 구동력, ΔG_{chem} 보다 커야 될 것이다. matrix에 Cr₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 낮아지는 소결밀도 뿐 아니라 후에 얻 급열 열팽창성이나 탄성율의 변화로 인해 $1/2\sigma_{ij}\epsilon_{ij} < \Delta G_{chem}$ 로 될 것이고, 따라서 분산입자의 일정한 크기에 대해서 단사정분율은 증가될 것이다.

ZrO₂에 HfO₂이 첨가는 ΔG_{chem} 을 증가시키므로¹⁰⁾ HfO₂

분율의 증가와 더불어 현저하게 단사정량이 증가된다.

3.2. 기계적 성질 및 열적 성질

전 조성의 파괴인성 및 경도에 대한 값을 Table 3에서 나타내고 있다. Matrix와 비교된 10vol% 분산입자를 갖는 조성의 K_{IC}는 현저하게 향상되어 있음을 나타내고 있다. 또한 Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃로 고정된 matrix에서의

Table 3. K_{IC} and H_v of Specimens Sintered at 1600°C for 2hr Determined by Indentation Method, Calculated Wearness ($1/V = K_{IC}^{3/4} H^{1/2}$), and Convenient Brittle Index (H/H_{IC}). AC_xZ₁₀ or AC_x(Z_{0.7}H_{0.3})₁₀: Al₂O₃-X mol% Cr₂O₃ Matrix with 10vol % ZrO₂ or 10Vol.% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O₂ AC₅Z_Y: Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with Y Vol.% or Y Vol.% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O₂ AC₅(Z_kH_{1-k})₁₀: Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with 10Vol.% (Zr_kHf_{1-k})O₂

Material	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})	H (GPa)	K _{IC} ^{3/4} × H ^{1/2}	H/K _{IC}
AC ₁	5.55	13.86	13.46	2.50
AC _{2.5}	5.27	13.86	12.95	2.63
AC ₅	4.72	12.62	11.38	2.70
AC _{7.5}	5.06	11.49	11.43	2.27
AC ₁₀	4.13	11.12	9.66	2.70
AC _{12.5}	2.91	8.32	6.42	2.86
AC ₁ Z ₁₀	6.44	15.33	15.83	2.38
AC _{2.5} Z ₁₀	6.67	15.33	16.25	2.27
AC ₅ Z ₁₀	6.47	14.94	15.68	2.33
AC _{7.5} Z ₁₀	6.56	14.56	15.64	2.22
AC ₁₀ Z ₁₀	6.25	13.85	14.71	2.27
AC _{12.5} Z ₁₀	5.35	12.28	12.33	2.63
AC ₁ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.78	15.33	14.60	2.50
AC _{2.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	6.20	15.33	15.38	2.56
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.81	14.94	14.46	2.56
AC _{7.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.90	14.94	14.63	2.56
AC ₁₀ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.60	13.85	13.55	2.50
AC _{12.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.08	12.01	11.73	2.38
AC ₅ Z _{7.5}	5.65	14.75	14.07	2.63
AC ₅ Z _{12.5}	6.15	14.38	14.81	2.33
AC ₅ Z ₁₅	5.74	13.97	13.86	2.44
AC ₅ Z _{17.5}	4.16	10.52	9.45	2.50
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{7.5}	5.72	15.73	14.67	2.78
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{12.5}	5.63	14.75	14.04	2.63
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₅	5.69	13.51	13.54	2.38
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{17.5}	4.32	11.61	10.21	2.70
AC ₅ (Z _{0.85} H _{0.15}) ₁₀	5.94	14.83	14.67	2.50
AC ₅ (Z _{0.55} H _{0.45}) ₁₀	5.41	14.40	13.47	2.66
AC ₅ (Z _{0.4} H _{0.6}) ₁₀	5.23	13.37	12.69	2.56

분산 입자에 대한 K_{IC} 값도 분산첨가물의 부피분율에 의존됨을 보인다

ZrO_2/HfO_2 를 분산시킨 것에서는 15vol%까지 약 5.7 MPa · m^{1/2}의 경미한 K_{IC} 향상을 나타내고 있다.

ZrO_2 에 HfO_2 분율을 변화 첨가한 것은 HfO_2 첨가분율을 증가시킴에 따라 K_{IC} 값은 거의 직선적으로 약 5.9MPa · m^{1/2}을 나타내다가 60%이상 첨가시에는 5.3MPa · m^{1/2}로 감소되었다.

또한 경도값은 Cr_2O_3 첨가량에 따른 소결밀도 감소와 연관되어 급격히 감소됨을 알 수 있다. 그러나 분산 첨가물을 가진 조성의 경도도(reference Al_2O_3 가 20GPa 이고 ZrO_2 가 11GPa 를 가짐에도 불구하고) 뚜렷이 증가됨을 보였다. Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 조성을 고정된 후 분산첨가량의 변화에 따른 경도 값은 역시 부피분율에 의존성을 나타낸다. 즉 10vol% ZrO_2 첨가의 경우 약 16GPa의 경도값을 나타내던 것이 17.5vol% 첨가량에 대해서는 10.5GPa로 연속적인 감소치를 보이고 있다. 그러나 분산첨가물에 대한 HfO_2 분율의 변화는 거의 경미한 값의 차이를 나타내었다.

상온에서의 Al_2O_3 matrix의 강도는 Cr_2O_3 첨가량의 증가와 더불어 10vol% 첨가까지는 거의 변화가 없으나, 12.5mol% 이상의 Cr_2O_3 의 첨가량에 대해서는 급격히 감소되었다(Fig. 6(a)). 그러나 10vol% 분산첨가물을 가진 조성의 강도는 Cr_2O_3 첨가량에 따라 직선적으로 감소됨을 나타낸다. 분산첨가제의 변화를 통한 강도값은 430-470

MPa의 분포를 나타내나, 17.5vol% 이상에서는 급격히 저하된 값을 보인다(Fig. 6(b)). 10vol% ZrO_2 에 15mol% 이상의 HfO_2 를 함유하는 것은 450MPa의 강도를 나타내나, HfO_2 첨가량이 증가됨에 따라 급격히 감소됨을 보였다(Fig. 6(c)).

반면에 1000°C에서의 Al_2O_3 matrix에 대한 Cr_2O_3 첨가는 거의 일정함을 알 수 있다(Fig. 7(a)) 10vol% 분산첨가제를 가진 조성은 현저하게 향상된 고온성을 나타내고 있고, 분산첨가량의 변화에 따른 고온강도변화는 첨가량의 증가에 따라 약간 감소되나 HfO_2 의 변화첨가량에 따라서는 급격한 감소현상을 나타낸다(Fig. 7(b), (c)).

Al_2O_3/Cr_2O_3 조성의 단결물은 Cr_2O_3 첨가와 더불어 감소되는 소결밀도와 마찬가지로 선형적으로 감소된다(Fig. 8(a)) 그러나 10vol% ZrO_2 나 ZrO_2/HfO_2 를 갖는 조성은 Al_2O_3 matrix에 7.5mol% Cr_2O_3 까지 첨가시 350-360 GPa로 거의 변화가 없었다. 분산첨가물 부피분율의 증가는 12.5vol% 까지에서는 350GPa로 거의 경미한 변화를 나타내고 있고, HfO_2 분율의 변화 첨가에 대해서는 거의 영향을 받지 않았다(Fig. 8(b), (c)).

Fig. 9는 열팽창율에 대해서 나타내고 있다 5mol% 이하의 Cr_2O_3 첨가는 Al_2O_3 matrix와 거의 유사하였으나, Cr_2O_3 첨가량이 보다 증가함에 따라 냉각시 더 큰 열적 이력곡선을 나타내고 있다. 평균 열팽창계수는 40-1500°C 온도범위에서 $8.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 를 나타내었다. ZrO_2 와 ZrO_2/HfO_2 첨가조성의 경우 열팽창계수는 거의 영향을

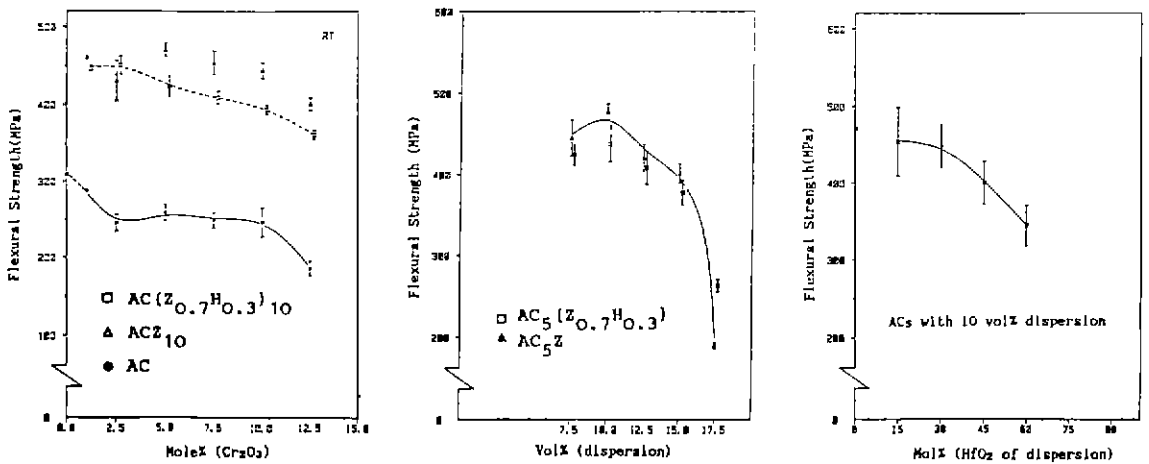


Fig. 6. Flexural strength variation with (a) Cr_2O_3 mole percent of Al_2O_3 matrix with/without 10vol% dispersion, (b) ZrO_2 and ZrO_2/HfO_2 volume percent of Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 (AC_5) matrix, (c) HfO_2 mole percent of 10vol% dispersion in AC_5 matrix at RT.

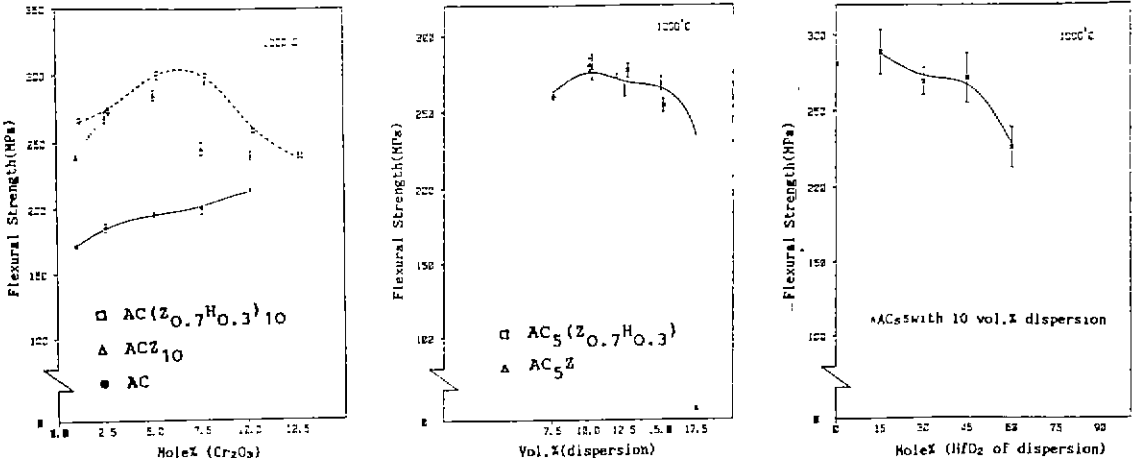


Fig.7. Flexural strength variation with (a) Cr_2O_3 mole percent of Al_2O_3 matrix of with/without 10vol.% dispersion, (b) ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ volume percent of Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 (AC_5) matrix, (c) HfO_2 mole percent of 10vol.% dispersion in AC_5 matrix at 1000°C

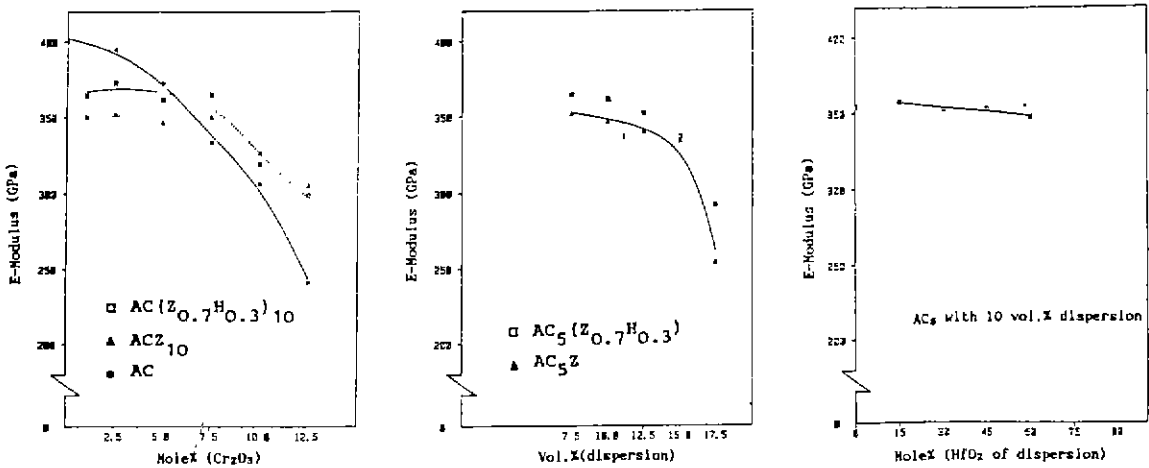


Fig 8. E-Modulus variations with (a) Cr_2O_3 mole percent of Al_2O_3 matrix with/without 10vol.% dispersion, (b) ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ volume percent of Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 (AC_5) matrix, (c) HfO_2 mole percent of 10vol.% dispersion in AC_5 matrix sintered at 1600°C for 2hr.

받지 않으나 가열시 970°C (As-Temp)에서 단사정 ZrO_2 , 단사정 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 의 경우 1200°C에서 경방정변환이 있고, 냉각시 역변태로 570°C (Ms-Temp.)와 1000°C에서 각 팽창율의 변화를 나타내었다. 그러나 분산첨가물의 부피분율에 의한 As, Ms 온도변환은 거의 찾아볼 수 없었다. ZrO_2 에 HfO_2 를 변화첨가하였을 때는 약간의 As, Ms 온도상승을 확인할 수 있었다.

급냉으로 인한 강도변화는 열팽창율, poisson's ratio,

탄성을 등 여러 요인에 의해 지배된다.

Fig.10에서는 몇몇 시험편에 대한 급격한 온도변화에 따른 강도변화를 나타내었다. 대체로 시험편은 각 임계온도 차, ΔT_c 에서 조성에 무관하게 약 100MPa 이상의 잔류강도 증가를 나타내었다.

이상에서 ZrO_2 에 의한 기계적 성질 증진효과, 특히 파괴인성은 분산된 입자의 종류 및 양에 따라 영향을 크게 받을 것이다. 즉 크게 나누어 일정한 임계크기의 정방점

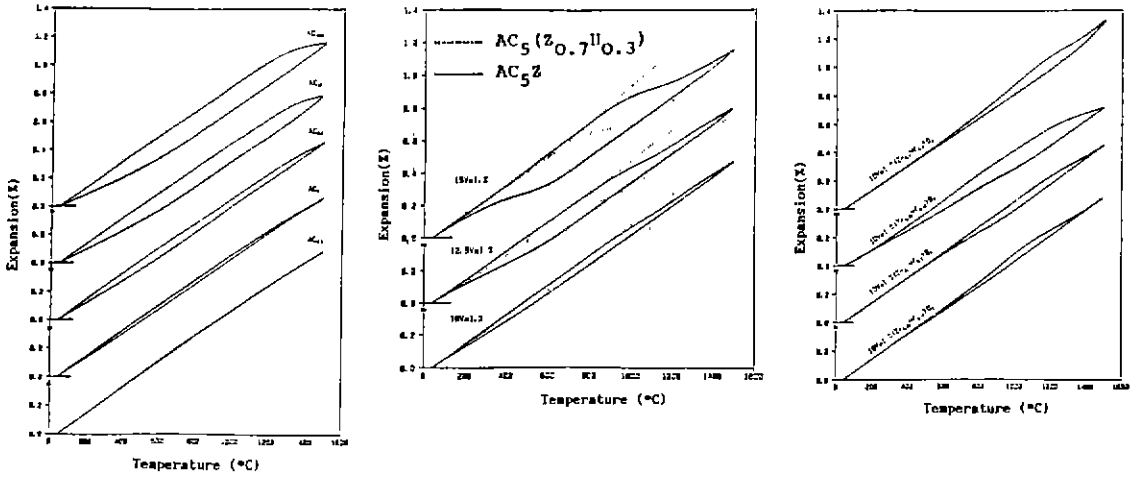


Fig. 9. Thermal expansion variations with (a) Cr_2O_3 mole percent of Al_2O_3 matrix, (b) ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ volume percent of Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 (AC_5) matrix, (c) HfO_2 mole percent of 10vol.% dispersion in AC_5 matrix at 40-1500°C

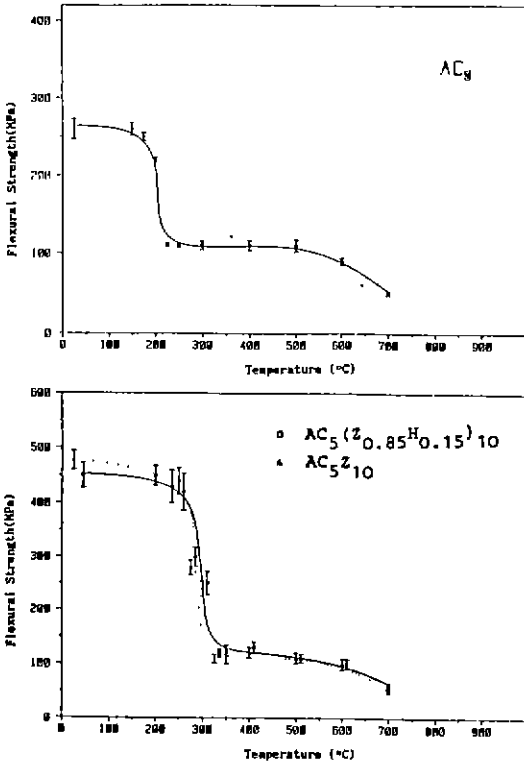


Fig. 10. Flexural strength variations with temperature for thermal shock in (a) Al_2O_3 -5mol% Cr_2O_3 (AC_5), (b) AC_5 with 10vol.% ZrO_2 and 10 vol.% $(\text{Zr}_{0.85} \text{Hf}_{0.15})\text{O}_2$

입자가 보다 안정한 단사정상으로의 응력유도변태, 단사 정입자에 대한 미세균열 형성 및 실제 강화 기구로서의 crack deflection, crack blunting 과정 등으로 논의 될 수 있다^{1-4,11)}.

실제 ZrO_2 를 함유하는 구조재료의 강화 기구는 이제까지 수 없이 논의되어 온 이 모든 기구들의 matrix와 관련된 상호작용으로 더욱 좋은 효과를 나타낸다고 생각된다.

McMeeking과 Evans⁹⁾는 정방정-단사정 변태에 의한 부근의 균열선단에서 matrix process zone에 발생된 압축응력에 의해 파괴인성의 증진효과를 주장하였다.

$$\text{즉, } \Delta K_c = (0.22/1-\nu) E_c f \epsilon_{ij}^T h^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 E_c 는 조성재료의 탄성율, f 는 변형할 수 있는 정방정상의 부피분율, ϵ_{ij}^T 는 strain tensor, 즉 분산입자와 matrix 간의 열적결합($\Delta\alpha\Delta T$)에 의해 조정된 ($\epsilon_{ij} = \Delta V/V - 3\Delta\alpha\Delta T$) 분산입자의 부피증가이고, h 는 변태영역 폭의 상수이다¹²⁾.

ΔK_c 는 식에서와 마찬가지로 변태될 수 있는 ZrO_2 입자의 부피분율에 따라 직선적으로 증가될 수 있을 것이다.

위의 기구와 더불어 변태 ZrO_2 입자의 부피증가로 부터 야기될 수 있는 matrix와 ZrO_2 경계면에서의 응력유도 미세균열을 재료강화효과로 생각해 볼 수 있고 이는 변태 ZrO_2 입자의 process zone 내에서의 미세균열의 밀도와 길이에 영향을 받게 될 것이다.

이에 따른 파피인성 증진효과, ΔK_{IC} 은 다음 식으로 나타낼 수 있으며,

$$\Delta K_M = 0.25 E_c f_s \theta h^{1/2} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 f_s 는 미세균열 형성 밀도이고 이는 탄성율과 poisson's ratio로부터 산출될 수 있다.

$$f_s = \frac{45}{16} \frac{(2-\nu_1)(1-E_1/E)}{(1-\nu_1^2)(10-3\nu_1)} \dots\dots\dots (7)$$

θ 는 미세균열 형성으로부터 발생하는 변형으로 약 0.02¹²⁾로 고정될 수 있다.

응력유도 상변태 기구와 미세균열 형성의 온도 의존성은 비슷한 것이다. 미세균열 형성을 위한 구동력은 온도 증가와 함께 감소되므로 열적 응력과 탄성변형이 온도 증가와 더불어 제한 될 수 있다.

분산입자와 matrix의 경계면에서의 미세균열 형성설과 더불어 또한 강화기구로 간주될 수 있는 것이 crack deflection이다. Crack deflection은 균열이 상대적으로 약한 입체나 입체상의 인장응력에 의해 영향을 받거나, 진행중인 균열 확장면의 주 응력에 대해 수직인 균열이 전향될 때를 고려해 볼 수 있다. 이 면으로부터 crack의 deflection을 통해 균열 선단에서 국부적 응력 집중 인자가 감소되며 균열확장을 위한 구동력이 줄어들면서 파괴 인성이 증가될 수 있다¹³⁾.

Crack deflection에 의한 기구는 입자형태와 균일분포뿐만 아니라, 분산 입자의 부피분율에도 크게 의존된다.

균열확장에 대한 구동력의 감소는 균열선단의 경각과 비틀림의 각에 의존되며¹⁴⁾, 균열확장은 변형에너지 이완

을 G에 의해 정해진다¹⁴⁾

Crack front 상의 평균변형에너지 이완율, $\langle G \rangle$ 가 균열확장의 효율적인 추진력이 될 것이며 굴절되지 않은 균열의 변형에너지 이완율, G^m 과의 비교로부터 강화효과 G_c 를 얻을 수 있다.

$$\text{즉, } G_c = (G^m / \langle G \rangle) G_c^m \dots\dots\dots (8)$$

여기서 c는 critical, m은 matrix를 나타낸다.

G_c/G_c^m 의 구형의 분산입자에 대해서 부피분율의 의존성에 대한 코다 개선된 Δ (분산입자 간 거리)에 대한 개선법을 적용한 것이¹⁵⁾ Fig.11에 나타나 있다.

$$G_c = K_c^2 (1-\nu^2) / E \dots\dots\dots (9)$$

Table 4. Comparison of Fracture Toughness Between Experiment (K_M : Matrix, K_P : Composite) and Sintering Mechanism such as Stress-Induced Transformation (ΔK_{SI}), Stress-Induced Microcracking (ΔK_m), and Crack Deflection (ΔK_{RA}).

AC_xZ₁₀ or AC_x(Z_{0.7}H_{0.3})₁₀: Al₂O₃-X mol% Cr₂O₃ Matrix with 10 Vol.% ZrO₂ or 10 Vol.% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O₂.

AC₃Z_Y Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with Y Vol.% or Y Vol.% (Zr_{0.7}Hf_{0.3})O₂.

AC₃(Z_kH_{1-k})₁₀. Al₂O₃-5mol% Cr₂O₃ Matrix with 10 Vol.% (Zr_kHf_{1-k})O₂.

Material	K_M	ΔK_{SI}	ΔK_m	ΔK_{RA}	$K_{IC} + \Delta K$ (SI, m, RA)	K_P
AC ₁ Z ₁₀	5.55	0.22	0.21	0.63	6.61	6.44
AC _{2.5} Z ₁₀	5.27	0.22	0.24	0.60	6.33	6.67
AC ₅ Z ₁₀	4.78	0.22	0.07	0.54	5.61	6.47
AC _{7.5} Z ₁₀	5.06	0.22	-	0.57	5.85	6.56
AC ₁₀ Z ₁₀	4.13	0.24	-	0.57	4.84	6.56
AC ₃ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.55	0.18	0.07	0.63	6.43	5.78
AC _{2.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.27	0.18	0.04	0.60	6.09	6.20
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.06	5.81	-	0.54	5.53	5.81
AC _{7.5} (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	5.06	0.17	-	0.57	5.80	5.90
AC ₁₀ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₀	4.13	0.16	-	0.47	4.76	5.60
AC ₂ Z _{7.5}	4.78	0.19	0.10	0.47	5.54	5.65
AC ₅ Z _{12.5}	4.78	0.17	0.13	0.61	5.69	6.15
AC ₅ Z ₁₅	4.78	0.03	0.16	0.66	5.63	5.74
AC ₃ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{0.5}	4.78	0.16	-	0.47	5.41	5.72
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) _{12.5}	4.78	0.11	-	0.61	5.50	5.63
AC ₅ (Z _{0.7} H _{0.3}) ₁₅	4.78	0.03	0.13	0.66	5.60	5.69
AC ₅ (Z _{0.85} H _{0.15}) ₁₀	4.78	0.20	-	0.54	5.52	5.94
AC ₅ (Z _{0.55} H _{0.45}) ₁₀	4.78	0.09	0.03	0.54	5.44	5.41
AC ₅ (Z _{0.4} H _{0.6}) ₁₀	4.78	0.01	0.10	0.54	5.43	5.23

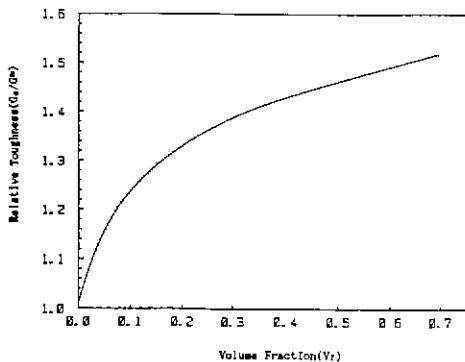


Fig.11. Calculated relative toughness for crack deflection depend on volume fraction of spherical dispersion.

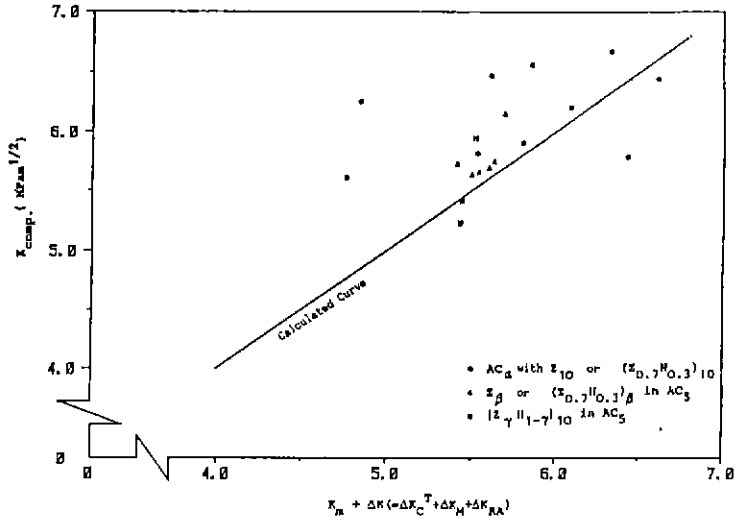


Fig. 12. Comparison of fracture toughness between experiment and strengthening mechanism by Table 4. Calculated.

윗 식으로부터 crack deflection에 의한 파괴인성 증진, ΔK_{RA} 를 산출할 수 있다.

$$\Delta K_{RA} = K_c / K_c^M = (G_c / G_c^M)^{1/2} \dots\dots\dots (10)$$

이상의 논의된 3가지 기구식에 의한 파괴인성 증진효과와 실제의 실험을 통한 비교를 Table 4와 Fig. 12에서 나타내었다. 이론적으로 평가된 값과 실험적인 값의 약간의 편차는 소결성에 의한 것과 여러 조성에 의한 matrix 구조의 차이로 부터 기인된 것으로 생각되나 대체로 잘 부합됨을 알 수 있다.

3.3. 마모도에 대한 기계적 성질의 영향

시험편의 마모성에 대한 결과를 Fig. 13에서 나타내고 있는데 실험에서는 마모시간에 따른 시험편의 부피감소를 내마모성으로 정하였다. Al_2O_3 matrix의 내마모성은 Cr_2O_3 첨가량이 증가됨에 따라 소결성이나 기계적 성질들 즉 강도, K_{IC} , 경도, 탄성률의 경향과 동일하게 감소되었다. 그러나 분산 첨가물을 가진 것은 $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ matrix의 마모정도보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 분산량의 변화에 따라서는 분산된 분율이 증가될 수록 내마모도는 감소되 시험편의 마모 및 연마성과 기계적 성질은 직접적으로 연관되어 있다. 주어진 재료의 탄성변형을 고려해 볼 때, ¹⁶⁻¹⁸⁾

$$a \propto (P/H)^{1/2} \dots\dots\dots (11)$$

$$c \propto (P/K_{IC})^{3/4} \dots\dots\dots (12)$$

즉, a를 하중 P가 가해진 곳에서의 직경이라 할때, 주어진 접촉면적은 재료의 경도 H에 반비례되며, 하중이 걸린 동안 생긴 균열길이 c도 역시 파괴인성 K_{IC} 에 비례된다

또한 재료의 경도 H의 부피손실 의존성은¹⁹⁾

$$V \propto 0.1P/H \dots\dots\dots (13)$$

로 주어짐으로 취성재료에 대해 Moore¹⁹⁾는 마모성을 파괴인성과 경도의 연관하여

$$V = A K_{IC}^{-3/4} H^{-1/2} \dots\dots\dots (14)$$

로 나타내었다. 여기서 비례상수 A는 응용된 하중의 종류에 따른 것이다. 이 식에 따른 기계적 성질과 마모정도의 비교를 convenient brittleness index, H/K_{IC} 와 더불어 Table 3에서 나타내고 있다.

시험결과와 식 (14)로 부터 산출된 결과가 잘 일치됨을 보여준다(Fig. 14(b)). 즉, 취약한 재료의 마모성은 가해진 하중의 종류 외에 간접적으로 그 재료의 경도와 파괴인성에 절대적으로 영향을 받는다.

4. 결 론

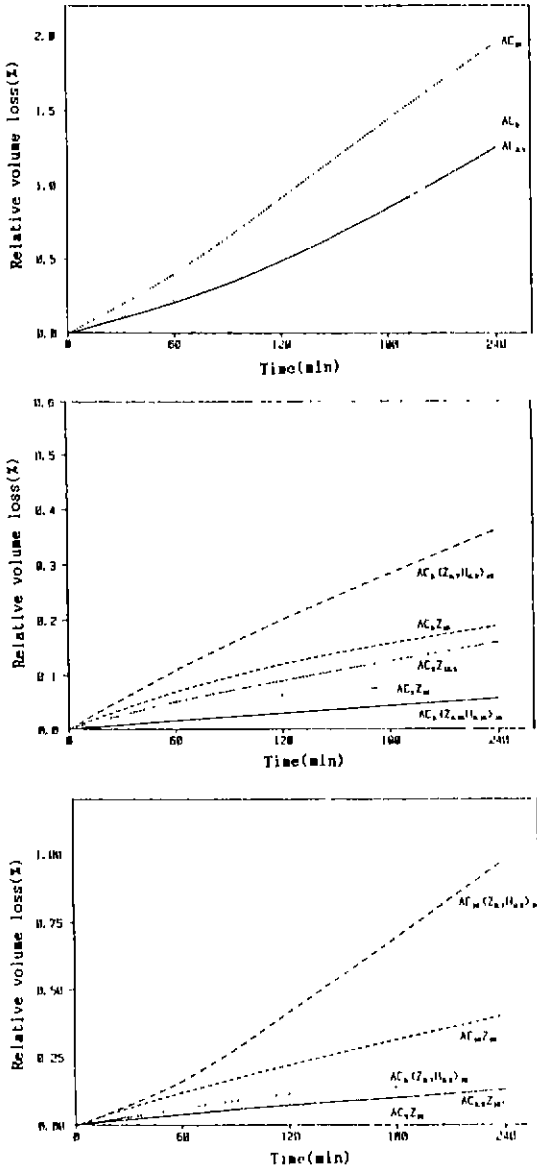


Fig.13. Relative volume loss variations with (a) Cr_2O_3 mole percent of Al_2O_3 matrix, (b) ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ volume percent of dispersion in AC_5 , (c) HfO_2 mole percent of 10vol.% dispersion in AC_5 under a constant load as a function of time.

ZTA 계의 구조재료에 Cr_2O_3 와 HfO_2 를 변화 첨가시켜 여러 물성변화를 시험한 후 실제의 파괴인성 증진효과를 이론과 비교 검토하였고, 아울러 기계적 성질만으로 오염 재료에 대한 내마모성의 간접적인 자료로서 제시될 수 있

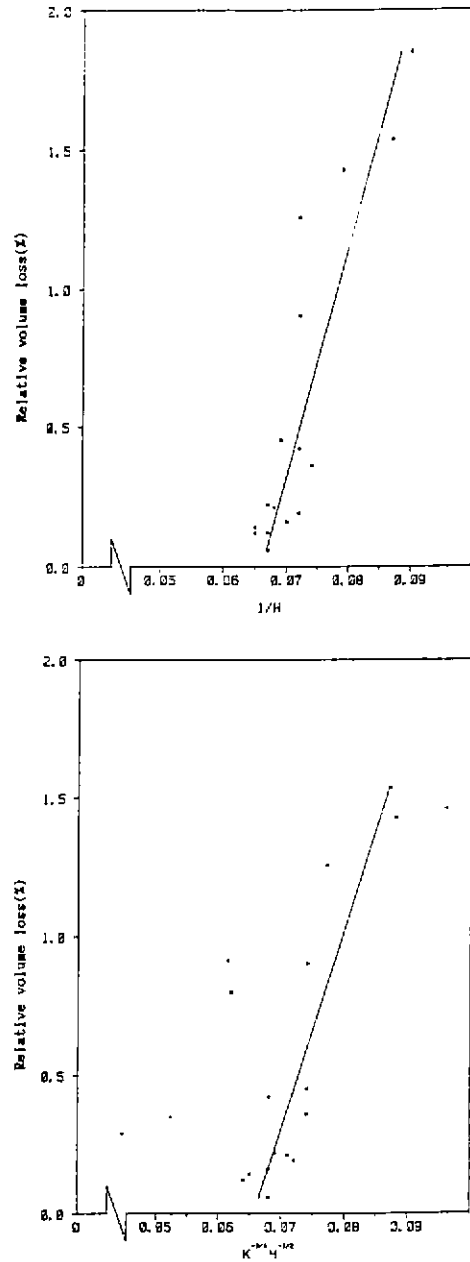


Fig.14. Comparison of relative volume loss with (a) Microhardness, (b) Toughness and Hardness by eq. (14)

는가를 실험적으로 검증하였는 바, 다음의 몇가지를 확인할 수 있었다.

Cr_2O_3 첨가에 대한 소결성은 일정한 소결온도 및 유지 시간에 따라 약간 감소하였으나 1600°C 이상의 소결온도

에서 같은 조성의 분말 속에서의 소결방법으로도 이론밀도 96% 이상을 얻을 수 있었다.

Al₂O₃ matrix 에 5mol% Cr₂O₃ 첨가량에 소결성과 여러 물성면에서 가장 우수한 matrix 조건을 나타냈으며, 또한 HfO₂ 첨가에 따른 여러 물성변화는 열적 변화에서 상변태 온도를 약간 상승시키는 외에, 다른 물성에서는 ZrO₂만을 첨가한 것과 거의 유사한 특성을 나타내었다.

ZTA 계 실제 강화 기구는 응력유도 상변태, 미세균열 및 crack deflection 의 3가지 모두가 공존, 기여됨을 알 수 있었다. 그러나 matrix 의 조성변화 및 분산첨가량에 따라 이 세가지 기구의 기여도는 조금씩 다르게 나타났다.

재료의 마모성은 기계적성질 즉 경도와 K_{1C} 값에 절대적으로 의존됨을 볼 수 있으며, 분산첨가량이 증가할 수록 오히려 내마모성은 감소됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. D.J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in Al₂O₃-ZrO₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 610-614 (1982).
2. A G Evans, K T Faber, "Crack-growth Resistance of Microcracking Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 255-260 (1984).
3. R M McMeeking and A G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 242-246 (1982).
4. F.F Lange. "Transformation Toughening. Part 1-Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformation," *J. Mat. Sci.*, **17**, 225-234 (1982).
5. N. Claussen, R.L. Cox and J.S. Wallace, "Slow Growth of Microcrack : Evidence for one Type of Zirconia Toughening," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C190-C191 (1982).
6. D.J. Green, "Stress Induced Microcracking at Second Phase Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 138-141 (1981)
7. H.J. Hofmann and H.J. Fahrenwaldt, "Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung,"(Heidelberg) **197**, 216 (1975).
8. B.A. Booley and H. Weiner, "Theory of Thermal Stresses," John Wiley & Sons (New York) (1960).
9. R.T. Grimley, "Thermodynamics of the Vaporization of Cr₂O₃ : Dissociation Energie of CrO, CrO₂, CrO₃," *J. Chem. Physics*, **34**, 664-667 (1961).
10. H. Tomaszewski, "Effects of Cr₂O₃ Additions on the Sintering and Mechanical Properties of Al₂O₃," *Ceram. Intern.*, **8**, 60-64 (1982).
11. M. Rühle, N Claussen, and A.H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO₂-Toughened Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 195-197 (1986).
12. R.W Davidge and T.J. Green, "The Strength of Two-phase Ceramic/Glass Materials," *J. Mat. Sci.*, **3**, 629-634 (1968).
13. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 2-Contribution to Fracture Toughening," *J. Mat. Sci.*, **17**, 235-239 (1982)
14. J D. Eshelby, Progress in Solid Mechanics (2) ed by I.N. Sheddon and P.Hill, (New York) 89-140 (1961)
15. H.Y. Liu and S.C. Choi, "Modified Calculation of Mean Nearest Neighbor Spacing and Crack Deflection for Spherical Particles," Not Published-
16. F F Lange, "Criteria for Crack Extension and Arrest in Residual, Localized Stress Fields Associated with Second Phase Particles," Fracture Mechanics of Ceramics, 2, ed. R C. Bradt, Hesselman, and Lange. Plenum (New York) 599-609 (1974).
17. A.G. Evans, "The Role of Inclusions in he Fracture of Ceramic Materials," *J. Mat. Sci.*, **9**, 1145-609 (1974)
18. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Processes I, II," *Acta. Metall.*, **31**, 565-584 (1983).
19. R.C Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 303-305 (1972).