

ZrO₂를 이차상으로한 복합체의 기계적 특성

신 동 우 · 김 종 희
한국과학기술원 재료공학과
(1985년 7월 15일 접수)

A Study on the Mechanical Properties of ZrO₂ Based Composite

Dong-Woo Shin and Chong-Hee Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received 15 July, 1985)

ABSTRACT

Mechanical property enhancing mechanisms of Al₂O₃-ZrO₂ two phase ceramic composites were studied for several compositions of different ZrO₂/Al₂O₃ ratio.

Microstructural analysis of Al₂O₃-ZrO₂ (pure) composites indicated that pre-existing microcrack due to larger ZrO₂ particle at grain boundary extended along alumina grain boundaries within process zone. Microcracks also nucleated when very small ZrO₂ particles at the grain boundaries transformed to monoclinic phase at near of main crack tip. These types of microcracks could contribute to the toughening achieved by creating additional crack surface area during crack propagation. Microstructural analyses also showed that the average grain size and abnormal grain size of Al₂O₃ were decreased with increasing ZrO₂ vol% in Al₂O₃ matrix.

As a result, it could be concluded as follows.

In Al₂O₃-ZrO₂ (pure) system,

1. Microcrack nucleation (stress-induced microcracking) and extension was effective mechanism for absorption of fracture energy.
2. More narrow distribution and smaller grain size of Al₂O₃ due to ZrO₂ particles mainly contributed to maintain the strength and hardness.

I. 서 론

화인 세라믹스는 그 우수한 물리 및 기계적 특성에도 불구하고 요입재료의 고유물성으로 지니고 있는 강한 취성파괴현상 때문에 동적 구조 재료(dynamic structural materials)로서 직접 응용이 제한되고 있다. 그러므로 이러한 취성파괴현상은 화인 세라믹스를 구조 재료로서 사용하기 위하여 시급히 해결해야 할 선결문제로 지적되어 왔다.

Zirconium Dioxide (ZrO₂)는 온도변화에 따라 구조에 세가지 등결이상(polymorphism)을 가지고 있으며, 열처리, 입자크기, 첨가제의 양 등을 적절히 조절하여 정방정(ZrO₂)을 균일하게 형성시킴으로써 부분안정

화된 지르코니아 (partially stabilized zirconia: 이하 PSZ로 표기함)를 얻을 수 있으며, PSZ 내의 정방정 ZrO₂의 상연태 특성을 이용한 에너지 흡수기구에 의해 재료의 강도와 파괴인성을 증가시킬 수 있다는 것이 보고되고 있다¹⁾.

그러나 자체적으로 우수한 탄성물성을 지닌 matrix에 ZrO₂를 분산시킨 복합체의 파괴인성 증진기구(toughening mechanism)는 여러 보고자에 의하여 상이한 관점에서 설명되어 왔다^{2)~7)}.

본 연구에서는 matrix 내 분산된 ZrO₂결정립이 상온에서 대부분 단사정(ZrO_{2(t)})으로 존재함으로써 일어나는 제현상과 상온에서 대부분 정방정(ZrO_{2(m)})으로 존재함으로써 일어나는 현상을 비교하여 Al₂O₃-ZrO₂

복합체의 파괴인성을 포함한 기계적 물성 증진 기구를 규명하고자 하며, 궁극적으로는 같은 증진기구가 기대되는 새로운 matrix 재료에 ZrO₂를 분산시킴으로써 강도 및 경도를 저하시키지 않고 파괴인성이 높은 새로운 재료의 개발과 그 응용을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

2-1 원료 조합 및 시편 제작

본 실험에서 사용된 matrix 조성의 원료는 순도가 99.7% 이상의 Al₂O₃와 첨가제로서 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 사용하였으며 이차성 원료로는 99.0%의 단사정 ZrO₂와 Y₂O₃로 부분안정화시킨 ZrO₂를 사용하였다. 그들로부터 만든 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Al₂O₃ 소결체의 소결밀도를 증진시키고 입계성장을 억제하기 위하여 Al₂O₃에 용이하게 분산되는 Mg(NO₃)₂·6H₂O를 하소 후 잔유 MgO의 양이 약 1500 ppm이 되게 첨가하여 첨가하였다⁸⁾.

Table 1과 같은 각 조성별로 청량한 시료를 α-Al₂O₃와 ZrO_{2(c)}의 사이에 응집현상이 가장 작은 적정 산도인 PH 2.5HCl 용액에서 48시간 습식분쇄하였다⁹⁾.

분쇄한 시료를 충분히 건조하여 400°C에서 4시간 하소시킨 후 다시 건조분쇄하였으며 이렇게 해서 얻은 분말은 결합제를 첨가하지 않고 조립화시켰다.

조립화된 일정량의 시료를 0.8×3.5cm 크기의 금형서 넣고 1.2tons/cm²의 압력으로 1차 성형한 다음 1.8 tons/cm² 압력으로 등압성형(isostatic pressing)하고 이 성형체를 1670°C에서 2시간 소결시킨 후 로빙하였다.

Table 1에 나타낸 기호 AMZ는 단사정 ZrO₂를 사용한 시편이며 기호 ATZ는 Y₂O₃로 부분안정화시킨 ZrO₂를 사용한 시편을 말한다.

2-2 소결체 특성조사

2-2-1. 소결밀도 및 흡수율 측정

소결된 시편을 ASTM Cro-74(Archimedes) 방법에 의해 밀도와 흡수율을 측정하였다. 측정시 측정에 영향을 미치는 외적 요인을 보정하기 위하여 동일 조성의 시편 5개를 취하여 측정한 후 평균값을 취하였으며 이러한 작업을 5회 반복하여 평균값의 상한치와 하한치를 근거로 오차 범위를 구성하였다.

이론 밀도는 X-선 회절분석에 의한 ZrO₂ 상의 정량 분석으로 ZrO_{2(c)}}·ZrO_{2(t)}의 비를 결정하여 각 조성에서의 ZrO₂ 부피 분율을 구하여 계산하였다.

X-선 회절 분석은 AMZ, ATZ 각 조성에서 각 3개의 시편을 취하여 각각에 대하여 X-선 회절 분석한 후

Table 1. The Volume Percent of ZrO₂ in Al₂O₃ Matrix*.

Samples	Pure ZrO ₂	3m/oY ₂ O ₃ doped ZrO ₂
AMZ-1	2.5	—
AMZ-2	5.0	—
AMZ-3	7.5	—
AMZ-4	10.0	—
AMZ-5	12.5	—
AMZ-6	15.0	—
AMZ-7	20.0	—
ATZ-1	—	5.0
ATZ-2	—	7.5
ATZ-3	—	10.0
ATZ-4	—	15.0

*MgO is added for grain growth inhibitor.

이를 평균하여 AMZ, ATZ 각 조성에서 ZrO_{2(c)}}:ZrO_{2(t)}}의 비를 Garvie¹⁰⁾ 등의 분석방법을 사용하여 결정하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_t(111)}$$

X_m: ZrO_{2(c)}}의 분율

I_m(111):ZrO_{2(c)}} (111)면의 회절 강도

I_m(1 $\bar{1}\bar{1}$):ZrO_{2(c)}} (1 $\bar{1}\bar{1}$)면의 회절 강도

I_t(111):ZrO_{2(t)}} (111)면의 회절 강도

2-2-2. 임계 응력 확대 계수(K_{IC}) 및 썸민강도(MOR) 측정

각 조성에서 임계응력 확대계수(critical stress intensity factor) 즉, K_{IC} 값을 indentation 방법을 사용하여 측정하였다.

잘 연마된 시편은 Vickers 경도 측정기를 사용하여 AMZ의 경우는 7kg, 8kg, 10kg의 하중으로, ATZ의 경우는 8kg의 하중으로 indentation하였다. K_{IC}의 값은 Evans와 Charles¹¹⁾가 보고한 식에 의해서 계산하였다.

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

K_{IC}: Fracture Toughness

H: Hardness

φ: Constraint Factor ≈ 3

c: Indentation Crack Length

a: Half Diagonal of Vickers Indenter

K: Correction Factor; at large c/a value, K ≈ 3.2

썸민강도 시편은 각 조성에서 5개의 시편을 취하여 시편의 표면을 diamond 연마판에서 연마한 후 Instron을 사용하여 100kg load cell로 cross head speed

0.5mm/min 조건으로 하중을 가하여 3-point 곡강도를 측정하였다.

2-2-3. 미세구조 관찰

소결체의 결정립크기, 이차상의 분산 위치 미세균열의 생성등 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여으며, indentation 주위 균열의 전파 특성을 관찰하기 위하여 광학현미경을 사용하였다. 주사전자현미경 관찰용 시편은 H₃PO₄ 용액으로 etching 한 다음 표면을 금으로 증착시킨 후 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. Al₂O₃-ZrO₂계의 파괴인성 증진기구

3-1-1. ZrO₂함량 증가에 따른 상변태 특성

AMZ와 ATZ의 ZrO₂부피 분율에 따른 X-Ray 회절 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다.

AMZ의 경우는 ZrO₂의 부피분율이 증가함에 따라 분산된 ZrO₂내의 ZrO_{2(m)}의 분율이 완만한 증가를 보이다가 ZrO₂ 부피분율이 10v/o, 12.5v/o로 증가함에 따라 ZrO_{2(m)}분율이 각각 52%, 88%로 급격한 증가를 보여주고 있다.

AMZ에서 ZrO₂의 이러한 상변태 특성은 Fig.9에서 볼 수 있듯이 2.5v/o ZrO₂ 첨가시 분산된 ZrO₂ 양이 적어 Al₂O₃의 4-grain junction을 다 채우지 못하며 (Fig. 9a), 7.5v/o ZrO₂ 첨가한 경우 분산된 ZrO₂는 Al₂O₃ 4-grain junction의 대부분을 채워 Al₂O₃ 결정립 성장을 효과적으로 저지하여 분산된 ZrO₂ 입자가 더욱 가까이 접근하게 되어 소결시 이웃하는 ZrO₂ 결정립이 coalescence¹²⁾에 의해 입자크기 이상으로 입자 성장이 용이하게 된다. 또한 탄성물성이 Al₂O₃에 비하여 낮은 다량의 ZrO₂를 분산시킴에 따라 Al₂O₃ matrix가 ZrO₂ 입자를 억제하는 효과가 감소되므로 Al₂O₃ matrix에 단사정 ZrO₂를 10v/o 이상 첨가시 거의 대부분의 ZrO_{2(m)}가 ZrO_{2(m)}으로 상전이를 일으킨다. 이러한 현상은 Green⁶⁾이 보고한 임계 미세구조 (critical microstructure)와 같은 현상이라 볼 수 있다.

ATZ의 경우는 ZrO₂ (+3m/o Y₂O₃)를 5v/o에서 15v/o 까지 첨가한 전 조성 범위에서 거의 대부분의 ZrO₂가 ZrO_{2(m)}로 존재함을 알 수 있다. 이는 ZrO₂와 치환형 고용체를 형성하여 ZrO₂의 구조 자유에너지를 낮춰주는 Y₂O₃ 고용효과와 출발 분말의 입경이 대부분 1μm 이하이므로, 결정립 크기 효과에 의하여 ZrO₂는 ZrO_{2(m)}로 상온에서 유지될 수 있다고 믿어진다.

3-1-2. ZrO₂ 함량에 따른 흡수율 변화

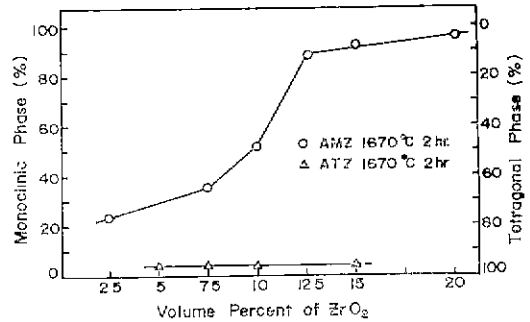


Fig. 1. The amount of monoclinic phase as a function of ZrO₂ contents in samples heat-treated at 1670°C for 2 hrs. in air.

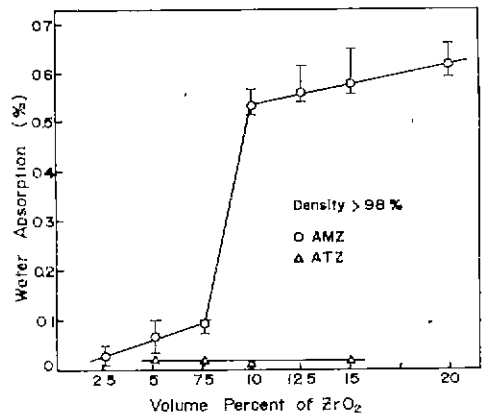


Fig. 2. Change in water absorption as a function of ZrO₂ contents in samples heat-treated at 1670°C for 2 hrs. in air.

Fig. 2는 AMZ와 ATZ의 각 조성에서 흡수율 변화를 나타낸 것이다.

AMZ의 경우 전 조성 범위에서 소결체의 밀도는 이론밀도의 98% 이상으로 측정되었으나 ZrO₂ 부피분율이 2.5v/o에서 7.5v/o로 증가함에 따라 흡수율은 0.1v/o 이하의 완만한 증가를 나타내다가 ZrO₂ 함량이 10v/o 때 흡수율은 약 0.54%로 급격한 증가경향을 보여주고 있다.

이는 ZrO₂ 함량이 따른 ZrO_{2(m)}으로의 상변태 경향과 일치하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 흡수율은 소결체의 개기공(open porosity)를 나타내는 값이며 소결체의 소결 밀도를 간접적으로 나타내는 지표로 사용되기도 한다. 그러나 본 실험 결

파에서 보면 Al₂O₃-ZrO₂ 계에서 상대 밀도는 98% 이상으로 별 변화가 없으나 흡수율이 증가하고 있으며, 이러한 흡수율 증가 경향이 ZrO₂ 함량이 따른 ZrO_{2(m)} 분율 증가 경향과 일치하고 있다는 사실로 부터 다음과 같은 해석을 할 수 있다.

소결체의 표면에 있는 ZrO_{2(c)} 입자는 내부에 있는 ZrO_{2(c)} 입자에 비해 matrix로 부터 억제되어 있는 부분의 면적이 상대적으로 작고 억제압력 또한 낮으므로 이러한 억제효과 감소에 의해 표면에 있는 ZrO_{2(c)} 입자는 냉각시 쉽게 ZrO_{2(m)}으로 상변태를 하게 된다.

대부분 Al₂O₃ 4-grain Junction에 위치하는 ZrO₂ 결정립은 상변태시 부피 팽창에 의하여 결정립 내부보다 약한 Al₂O₃ 결정립계를 따라 미세균열을 생성하게 되고, 이러한 미세균열 개기공과 같은 거동을 하여 소결체의 흡수율을 증가시키게 되고 따라서 시편 표면에 존재하는 미세균열은 상대 밀도에 영향을 주지 못하게 되며 흡수율 증가는 ZrO_{2(m)}상의 분율의 증가에 따라 같은 증가경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

ATZ의 경우는 ZrO₂ (+3m/o Y₂O₃)의 5v/o에서 15v/o까지의 조성 범위에서 소결체의 밀도는 AMZ와 마찬가지로 이론밀도의 98% 이상을 나타내며, ZrO₂ 부피분율이 증가하여도 흡수율은 별 변화없이 미량의 흡수율을 나타낼 뿐이다.

AMZ와 마찬가지로 ATZ의 양에 따른 흡수율의 변화도 ZrO₂ 상의 분율 변화의 경향과 비슷한 경향을 보여주고 있다. 이는 Y₂O₃ 고용효과 및 결정립의 크기 효과가 소결체 표면에서 대부분의 ZrO₂는 상온에서 정방형 ZrO_{2(c)}로 남아 있게 한다. 소결체의 표면에서 상전이에 따른 미세 균열의 생성이 없으므로 흡수율은 단지 기존 개기공에 의해 영향을 받게 된다.

3-1-3. 미세 균열이 소결체의 파괴 인성에 미치는 영향

AMZ와 ATZ의 각 조성에서 측정된 K_{IC} 값을 Fig. 3에 도시하였다.

AMZ의 경우를 보면 7.5v/o ZrO₂를 첨가한 시편의 K_{IC} 값은 6.5MN/m^{3/2}인 반면 10v/o ZrO₂를 첨가한 시편은 약 8.3MN/m^{3/2}으로 최대의 파괴인성값을 나타내고 있다. 그러나 ZrO₂ 함량이 12.5v/o 이상 되면 파괴인성값이 다시 급격히 감소하고 있음을 관찰할 수 있다.

앞서의 실험결과와 연관시켜 생각하면 10v/o ZrO₂를 첨가한 시편까지는 ZrO_{2(c)}→ZrO_{2(m)} 상변태에 따른 미세균열의 양이 증가할수록 K_{IC} 값이 증가하고 있으며 10v/o 단사정 ZrO₂를 첨가한 시편에서 K_{IC} 값이 최

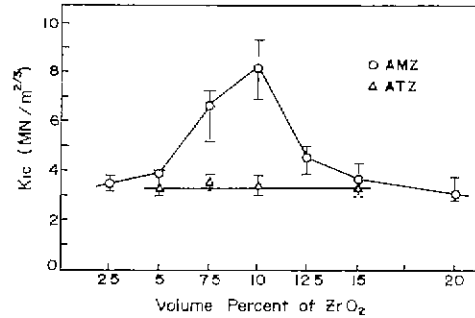


Fig. 3. Critical stress intensity factor as a function of ZrO₂ contents in samples heat treated at 1670°C for 2 hrs. in air.

대트 림을 알 수 있다. 10v/o ZrO₂를 첨가한 시편에서 K_{IC} 값이 최대치를 나타내는 것은 이 시편 표면에 존재하는 ZrO_{2(c)}가 응력장 내에서 ZrO_{2(m)}으로 급격히 상변태하는 임계구조인 까닭이라고 생각된다.

12.5v/o 이상의 ZrO₂를 첨가한 시편에서는 분산된 ZrO₂의 대부분이 ZrO_{2(m)}으로 존재함에 따라 많은 양의 미세균열이 서로 연결 (microcrack junction) 되어 불안정한 크기의 균열로 성장하게 되어 파괴인성을 감소시키는 것으로 생각된다.

ATZ의 시편에서는 Fig 3에서 볼 수 있듯이 전 조성에 걸쳐 3.5MN/m^{3/2} 정도의 낮은 파괴인성치를 나타내고 있다.

여러가지 조성을 가지는 ATZ 시편에 8kg 하중으로 indentation 한 후 indentation mark 모서리에서 전파된 균열의 크기를 광학현미경 사진으로부터 관찰한 결과에 의하면 각 시편에 있어서 indentation으로 인한 균열이 중심에서 약 150μm 정도 진행되어 있으며 균열의 크기가 ZrO₂의 함량에 별 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

이러한 사실과 앞에서의 실험결과를 토대로 하여 생각해보면 Al₂O₃-ZrO₂ 계에서 응력유도 상전이 기구는 파괴인성 증진에 거의 영향을 미치지 않는다고 생각할 수 있다.

3-1-4. Al₂O₃-ZrO₂ 계의 파괴인성 증진기구

ZrO₂를 5v/o 첨가한 시편의 indentation mark 주위에서 ZrO_{2(m)} 상으로의 상변태를 일으킴으로 생긴 미세균열을 나타낸 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4(a)는 10kg의 하중으로 indentation 한 후 indentation mark 모서리에서 균열이 전파되어 가는 것을

나타낸 저배율 사진이며 전파된 균열 중 화살표 부분의 근처를 확대한 사진은 Fig. 4(b)와 같다.

Fig. 4(c)는 그림 (c)의 사각 부분을 확대한 사진이다. Fig. 4(d)는 (a)사진의 다른 모서리에서 전파되는 균열을 나타내는 사진이다. 이 사진들에서 볼 수 있듯이 의부응력(indentation load)에 의해서 생성된 균열 그림(a)의 화살표에서 균열선단의 인장응력이 영향을 미치는 영역(process zone)내에 있는 ZrO_2 입자(그림(b))는 인장응력에 의해서 상변태됨과 동시에 Al_2O_3 결정립계를 따라 미세균열을 생성하게 된다(그림(c)와(d)).

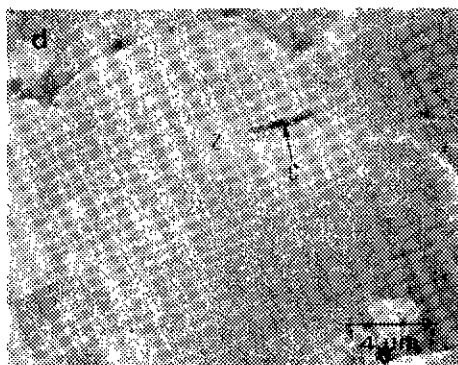
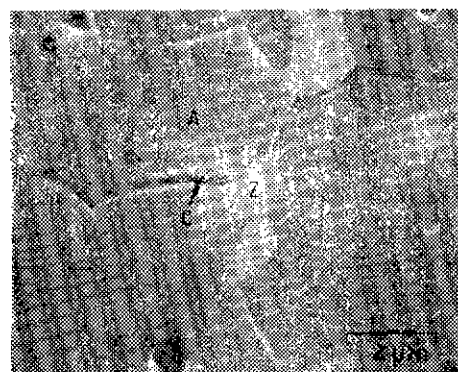
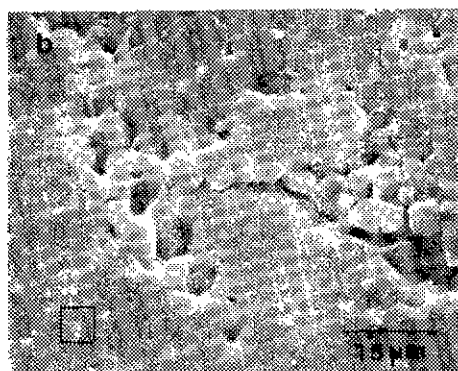
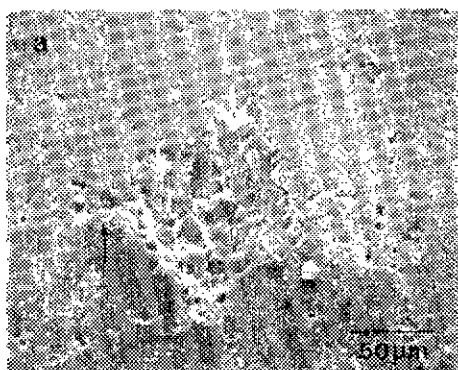


Fig. 4 Scanning electron micrographs showing indentation mark of Al_2O_3 -5 v/o ZrO_2 (pure) specimen.

- (a) Crack at the edge of indentation mark (arrow)
- (b) Magnified micrograph of arrow mark in (a).
- (c) and (d) High magnification micrographs of rectangular portion of (b) showing microcrack.

A; Al_2O_3 grain, Z, ZrO_2 grain at four grain junction of Al_2O_3 , C; microcrack due to ZrO_2 phase transformation.

Process zone 밖에 위치한 입체크기 (Al_2O_3 - ZrO_2 계에서는 대략 $1\mu m$) 이상의 $ZrO_{2(m)}$ 입자에 의하여 생성되는 미세균열을 나타내는 주사진자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

여기서 그림(a)는 7.5v/o의 ZrO_2 를 첨가한 시편을 indentation 한 후 indentation mark 모서리 부분(H로 표시된 부분)을 포함한 사진이며 그림(b)는 그림(a) 사진의 사각부분을 확대한 사진이고, 그림(c)의(d)는 20v/o를 첨가한 시편에서 process zone 밖의 $ZrO_{2(m)}$ 에 의한 미세균열을 나타낸 사진이다.

이들 사진으로 부터 process zone 밖의 Al_2O_3 의 4-grain junction에 위치하는 입체크기 이상의 ZrO_2 입자(그림(a))는 소결 후의 냉각과정에서 $ZrO_{2(m)}$ 으로 상변태 함으로써 미세균열(사진에서 C으로 표시된 곳)을 생성하게 된다(그림(b), (c) 그리고(d)).

이상의 결과로 부터 ZrO_2 -based composite 파파인성 증진기구는 응력유도 미세균열(stress-induced microcracking)과 미세균열의 확장이 주된 증진기구이며 ATZ 시편에서 알 수 있듯이 응력유도 상변태 효과가 없는 것이라 믿어진다.

더 나아가서 Fig. 4에서 관찰된 결과들 Fig. 6(A)의 그림을 가지고 개념적으로 설명하면 다음과 같다.

분산된 ZrO₂입자 중 입자입자크기 이하인 입자는 기지의 억제효과(Pt)와 입자크기 효과가 상호작용하여 상온에서 ZrO_{2(c)}로 유지된다고 생각할 수 있으며 ZrO_{2(c)}가 process zone 내에 있을때 matrix의 억제효과(Pt)와 반대방향으로 작용하는 인장응력(σ_c)에 의해 matrix의 억제효과가 감소되어 ZrO_{2(m)}으로 상전이를 일으킨다고 볼 수 있다.

또한 상전이시 약 5% 부피팽창에 의해 matrix의 결정립계를 따라 미세균열을 생성하여 결과적으로 인장응력의 일부가 미세균열의 표면 에너지로 전이되어 파괴인성이 증진된다는 것을 알 수 있다.

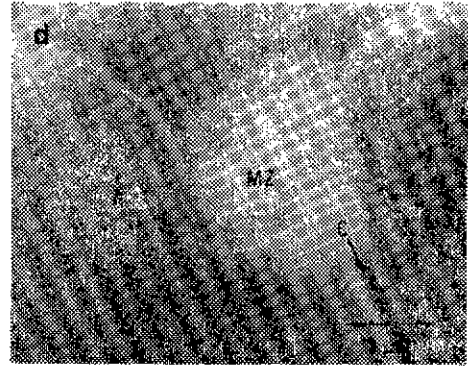
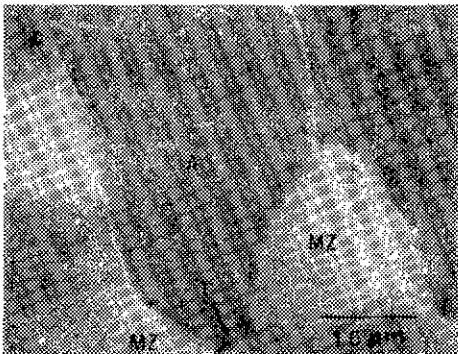
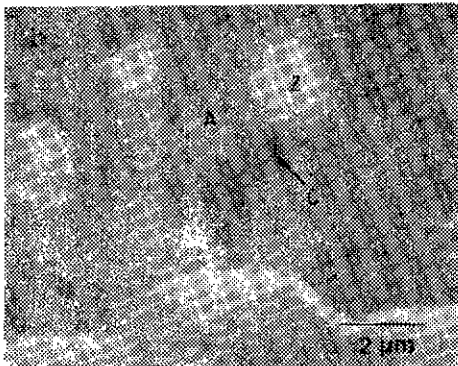
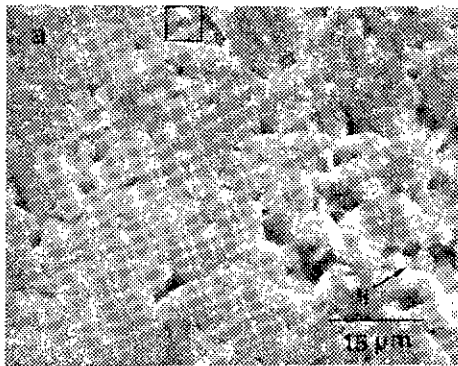
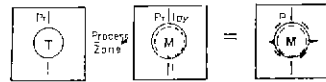


Fig. 5. Scanning electron micrographs.
 (a) Near the edge of indentation mark (H) in Al₂O₃-7.5 v/o ZrO₂ (pure) specimen
 (b) Magnified micrograph of rectangular partion in(a).
 (c) and (d) High magnification micrographs of Al₂O₃-20 v/o ZrO₂ (pure) showing microcrack (arrow) run from monoclinic ZrO₂ particle (MZ) into Al₂O₃ grain boundary.



(A) Stress - induced Microcracking (Microcrack Nucleation)
 Particle size ΔCr size



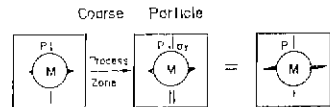
$$P_t = K \Delta V / V$$

K : Constrain factor
 $\Delta V : V_{tetra} - V_{ortho}$

σ_c (Crack tip)
 \rightarrow Microcrack surface e

- $\rightarrow P_t$ (Compressive stress)
- $\rightarrow M_t$ (temp.)
- $\rightarrow Tetra - ZrO_2$ Retain (at R.T)

(B) Microcrack Extension



σ_c (Crack tip)
 \rightarrow Extended surface e of microcrack

Fig. 6. Schematic diagrams illustrating the concept of toughening mechanism in Al₂O₃-ZrO₂ composite.

이와 함께 Fig 5에 나타난 결과를 Fig.6(B)의 그림과 함께 아래와 같이 설명할 수 있다.

즉 분산된 ZrO₂입자 중 크기가 입자입자크기 이상인 입자는 소결 후 냉각시 ZrO_{2(m)}으로 상변태함과 동시에 미세균열을 생성하게 된다.

또한 이러한 $ZrO_{2(m)}$ 이 process zone 내에 위치하게 될 때 인장응력(σ_c)에 의해 균열이 안정된 크기로 확장되면서 에너지를 흡수한다고 볼 수 있다.

3-2. $Al_2O_3-ZrO_2$ 계의 강도 및 정도증진기구

ZrO_2 부피분율 증가에 따른 AMZ의 꺾임강도(MOR)의 변화를 Fig. 7에 표시하였다. 이 도표에서 보면 ZrO_2 를 7.5v/o를 첨가할 때까지는 약 $380MN/cm^2$ 정도의 일정한 폭강도 값을 나타내다가 ZrO_2 첨가 10v/o 이상일 경우에는 폭강도가 약 $200MN/cm^2$ 이하로 급격히 감소하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 8은 ZrO_2 부피분율 증가에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로 AMZ 시편의 경우는 ZrO_2 첨가율이 7.5v/o까지는 양에 관계없이 12.7GPa 정도의 경도치를 나타내는 반면 10v/o ZrO_2 이상의 첨가시편에서는 9GPa 이하로 경도값이 감소하고 있음을 볼 수 있다.

그러나 ATZ 시편의 경우는 $ZrO_2 (+3m/o Y_2O_3)$ 첨가량의 변화 (5~15%)에도 불구하고 약 14.3GPa 정도의 일정한 경도치를 유지하고 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 9의 (a), (b)는 각각 Al_2O_3 에 2.5v/o ZrO_2 와 7.5% ZrO_2 를 첨가한 시편들의 연마표면을 고배율($\times 2200$)로 확대한 주사전자현미경 사진들이다.

그림(a)에서 보면 Al_2O_3 의 모든 4-grain junction을 ZrO_2 입자가 다 채워주지 못하여 Al_2O_3 만의 결정립결을 많이 관찰할 수 있으며 비정상 입자성장도 볼 수 있다.

반면 그림(b)의 조직사진을 보면 대부분의 Al_2O_3 의 4-grain junction에 ZrO_2 가 들어가므로 Al_2O_3 의 입계 성장을 효과적으로 저지하여, 비정상 입자성장 역시 억제되어 입자크기가 작은 결정조직을 나타냄을 관찰할 수 있다.

이와같은 사실은 AMZ의 각 조성에서 Al_2O_3 의 결정

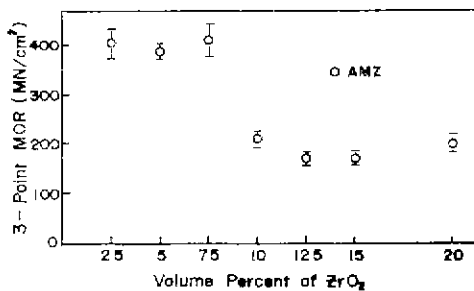


Fig. 7. Modulus of rupture strength as a function of ZrO_2 contents in AMZ sample.

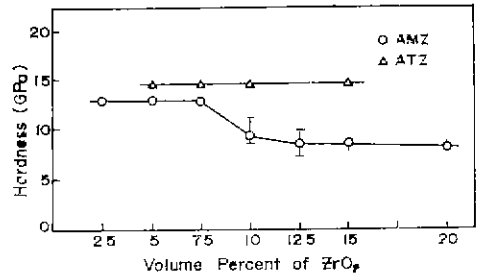


Fig. 8. Microhardness values as a function of ZrO_2 contents in samples.

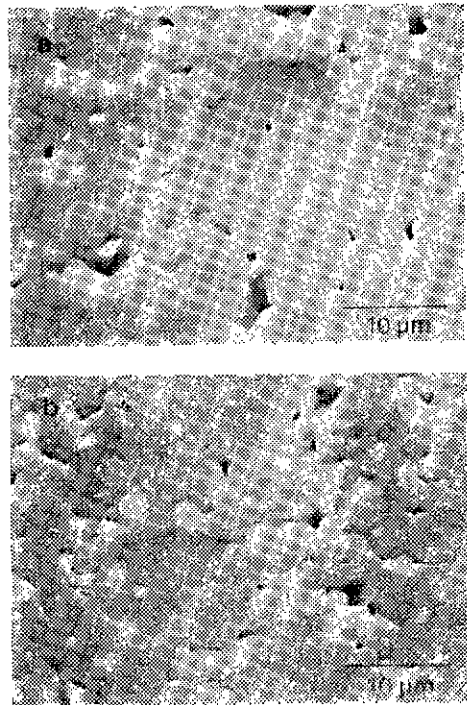


Fig. 9. Scanning electron micrographs. (a) $Al_2O_3-2.5 v/o ZrO_2$ (pure) (b) $Al_2O_3-7.5 v/o ZrO_2$ (pure)

립 분포를 통계적으로 처리하여 막대그래프로 나타낸 Fig. 10에서 더 확실히 알 수 있다.

그림 중의 결론은 각 조성에서의 평균 결정립 크기를 나타낸 것으로 10v/o 조성까지는 ZrO_2 함량이 증가됨에 따라 Al_2O_3 의 평균 결정립 크기가 감소되고 있으며 비정상적으로 성장된 입자크기도 줄고 있음을 알 수 있다. 10v/o 조성 이상에서는 평균 결정립 크기 감소는 거의 없으나 비정상적으로 성장된 입자 크기는 계속 줄어들어 결정립의 분포를 균일하게 하고 있음을 관찰

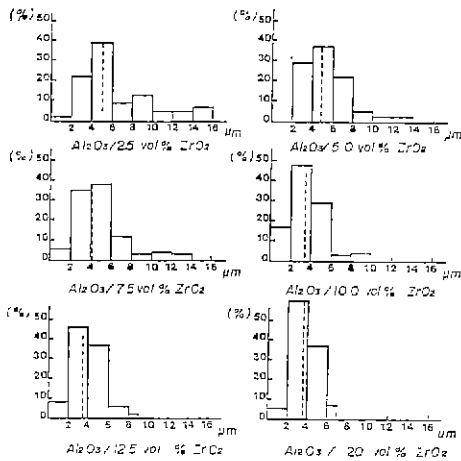


Fig. 10. Histograms represent Al₂O₃ grain size distribution as a function of volume fraction of ZrO₂ (pure). Dashed line indicates average grain size of Al₂O₃. Histogram showing more regular distribution and smaller grain size of Al₂O₃ due to ZrO₂ dispersion effect.

할 수 있다.

이와같은 실험결과를 종합해보면 AMZ와 ATZ의 파괴인성증진에 응력유도 상전이효과를 볼 수 없었으며 ATZ의 경도가 ZrO₂함량에 따라 증가하지 않는 사실로 미루어 보아 ZrO₂-based composite는 Lauge²⁾가 보고한 응력유도 상전이 효과 보다는 첨가한 ZrO₂ 이차상에 의한 효과에 기인했다고 생각할 수 있다.

일반적으로 재료의 결정립이 크기가 감소함에 따라 파괴강도는 증가하게 되며 또한 재료내에 비정상 성장 입자가 응력집중의 요인이 되어, 파괴강도와 결정립관계에서 평균 결정립자보다는 가장 큰 결정립자가 강도를 제한하는 요인이 되고 있다.

Al₂O₃-ZrO₂계에서 ZrO₂상변태에 따른 미세균열의 크기는 ZrO₂입자크기와 matrix의 탄성물성에 의해서 주로 제한되며 Al₂O₃결정립 크기에 의해 영향을 받게된다. 일반적으로 탄성물성이 우수한 기지에 상대적으로 탄성물성이 낮은 이차상을 분산시킬 경우, 이차상의 함량이 증가할수록 강도 및 경도는 감소하게 된다.

또한 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 미세균열의 양이 증가하는 AMZ 시편의 경우에 있어서는 ZrO₂첨가량이 증가함에 따라 강도값이 더욱 심하게 저하될 것으로 생각된다.

그러나 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이 ZrO₂첨가량이 7.5vol%에 이르기까지 강도 및 경도값이 지

되지 않고 일정한 값을 유지하는 것으로 보아 이차상으로 ZrO₂를 7.5vol% 이하 Al₂O₃에 분산시킬 경우, 소결시 Al₂O₃평균 결정립 크기를 감소시키며, 특히 응력집중의 요인이 되는 큰 비정상 입자 성장을 효과적으로 제어함으로써 앞에서 언급한 두 강도 감소효과를 상쇄하여 나타난 결과라 생각된다. ZrO₂를 10vol% 이상 첨가한 시편에서는 많은 양의 ZrO₂가 분산되어 탄성물성값을 크게 저하시킬 뿐 아니라 미세균열이 서로 연결되어 불안정한 크기로 성장함에 따라 강도 및 강도값이 급격히 저하된다고 생각한다.

IV. 결 론

1) 상분석 결과에 의하면 AMZ 복합체 (Al₂O₃에 순수 ZrO₂를 분산시킨 시편)는 ZrO₂함량이 7vol%~12.5vol% 되는 범위에서 분산된 ZrO₂의 90% 이상이 ZrO_{2(m)}로부터 ZrO_{2(c)}으로 상전이 일었으며 한편 ATZ 복합체 (Al₂O₃에 ZrO₂(+3m/o Y₂O₃)를 분산시킨 시편)는 건조 범위에서 거의 대부분의 ZrO₂가 ZrO_{2(c)}로 존재함을 알 수 있었다.

2) 시편의 소결밀도는 건조 범위에서 이론밀도의 98% 이상이였으며 흡수율은 AMZ의 경우는 7.5vol% ZrO₂를 첨가한 복합체의 10vol% ZrO₂를 첨가한 복합체 사이에서 급격히 증가하였으며, ATZ에 있어서는 건조 범위에서 낮은 값으로 별 변화를 보이지 않았다.

3) 외부로부터 응력을 가했을 경우 응력장 내의 ZrO_{2(c)}가 ZrO_{2(m)}으로 상전이하여, Al₂O₃결정립계를 따라 미세균열이 생성된 미세조적 및 응력장 밖의 ZrO_{2(m)} 주위에 미세균열이 발생된 미세조적을 관찰할 수 있었다.

4) 파괴 인성은 AMZ 복합체에서는 ZrO₂함량이 10vol% 이하의 조성에서는 ZrO₂함량이 증가할수록 파괴 인성치가 증가하였으며 ZrO₂가 10vol%첨가된 시편에서 약 8.3MN/m^{3/2}의 최대파괴 인성치를 얻을 수 있었으며 반면 ATZ는 모든 조성 범위에 걸쳐 3.5MN/m^{3/2} 정도의 낮은 파괴 인성치를 나타내고 있다.

이러한 결과는 Al₂O₃-ZrO₂계의 파괴인성은 응력유도 미세균열(미세균열의 생성) 및 미세균열의 확장기구에 의해 증가된다는 것은 입증해 주고 있다.

5) AMZ의 쥐임강도는 7.5V%까지 약 330MN/cm² 정도의 일정한 값을 유지하다가 10vol% ZrO₂이상에서는 약 200MN/cm² 이하로 급격히 감소하는 경향을 나타내며, 경도치 역시 AMZ의 경우 7.5vol% 조성에서 약 12.7 GPa의 경도치를 나타내다가, 10vol% ZrO₂

조정 이상에서는 9 GPa 이하로 급격히 감소하였으며 ATZ는 모든 조정 범위에서 약 14 GPa의 일정한 값을 나타내었다.

6) Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 경우 ZrO_2 는 대개 Al_2O_3 의 4-grain junction에 위치하며 ZrO_2 함량이 증가함에 따라 Al_2O_3 회대 결정립 및 평균 결정립 크기가 감소하고 있음을 현미경 조직관찰로 부터 알 수 있으며 이러한 ZrO_2 의 이차상 효과에 의한 Al_2O_3 회대 결정립 크기의 감소 및 결정립 분포의 균일화가 Al_2O_3 - ZrO_2 계의 높은 강도 및 정도 유지의 주된 원인이라고 믿어진다.

(후 기)

본 연구는 재단법인 아산사회복지사업재단의 1984년도 학술연구비에 의해서 수행된 것으로 아산재단에 대하여 심심한 사의를 표합니다.

REFERENCE

1. R. H. J. Hannink, M. J. Murry et al "Toughened PSZ Ceramics Their Role as Advanced Engine Components" Special Pub. (Soc. Auto Mat Eng.) SP-543, 65-71 (1983)
2. N. Claussen "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, (6) (1977)
3. N. Claussen "Fracture Toughness of Alumina with an Unstabilized Zirconia Dispersed Phase" *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, (1-2) 6 (1976)
4. N. Claussen, R. L. Cox, and J. S. Wallace "Slow Growth of Microcracks: Evidence for One Type of Zirconia Toughening" *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, (11) C191(1982)
5. D. J. Green "Critical Microstructure for Microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, (12) 610(1982)
6. D. L. Porter and A. H. Heuer "Mechanism of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)" *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, (3-4) 183(1977)
7. F. F. Lange "Transformation Toughening" *J. Mat. Sci.* **17**, 235-254, (1982)
8. Tomaz Kosmac "Influence of MgO Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, (5) C66(1982)
9. I. A. Aksay "Uniformity of Al_2O_3 - ZrO_2 Composite by Colloidal Filtration" *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, (10) C190 (1983)
10. R. C. Garvie, et al "Phase Analysis in Zirconia System" *J. Am Ceram. Soc.*, **55**, (6) 303(1972)
11. A. G. Evans, E. A. Charles "Fracture Toughness Determination by Indentation" *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, (7-8) 371 (1976)
12. F. F. Lange, et al "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 Inclusion" *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, (3) 164(1984)