

침전법으로 제조한 Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스의 미세구조 및 기계적 특성

홍기곤* · 이홍림

연세대학교 공과대학 요입공학과

*산업과학기술연구소 에너지 연구부

(1990년 6월 5일 접수)

Microstructures and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Ceramics Prepared by a Precipitation Method

Gi-Gon Hong* and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Energy Department, Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST)

(Received June 5, 1990)

요 약

고기능성을 가지는 Al_2O_3/ZrO_2 계 세라믹스를 제조하기 위하여 여러가지 유망한 액상반응법 중에서 침전법을 택하였다. Al_2O_3 , ZrO_2 및 Y_2O_3 공급원으로 각각 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 단일 침전법(series A) 및 공침법(series B)으로 pH 7-11의 범위에서 여러가지 형태의 수산화물을 제조한 후, 최적 하소조건에서 미분체를 제조하고 Al_2O_3 의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 ZrO_2 의 역할을 연구하였다. Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우는 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3m/o Y_2O_3)의 조성으로 고정하였다. Al_2O_3 의 결정립 성장은 MgO 보다는 ZrO_2 에 의해서 더욱 억제되며 Al_2O_3 결정립의 균일성도 ZrO_2 에 의해서 더욱 증가되었다. Al_2O_3 세라믹스의 경우는 340-430 MPa 정도의 꺾임강도값을 나타내었으며, Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우는 540-820 MPa 정도의 꺾임강도값을 나타내어 ZrO_2 첨가에 의하여 20-50% 정도의 강도증진효과를 나타내었다. Al_2O_3/ZrO_2 복합체에서는 ZrO_2 의 응력유기 상전이 효과에 의해서 파괴인성이 증진되었으며 미세균열에 의한 인성증진효과는 거의 나타나지 않았다. Al_2O_3 와 Al_2O_3/ZrO_2 복합체인 series A와 series B의 weibull 계수는 각각 4.34, 5.17, 9.06이었다. 파괴확률이 0.5이상일때 Al_2O_3 세라믹스는 400 MPa 이상의 꺾임강도 값을 나타내었으며, series A는 700 MPa 이상의 값을, series B는 650 MPa 이상의 꺾임강도 값을 나타내었다.

ABSTRACT

A precipitation method, one of the most effective liquid phase reaction methods, was adopted in order to prepare high-tech Al_2O_3/ZrO_2 composite ceramics. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $YCl_3 \cdot 6H_2O$ were used as starting materials and NH_4OH as a precipitation agent, various types of metal hydroxides were obtained by single precipitation(series A) and co-precipitation(series B) method at the pH condition between 7 and 11. Fine Al_2O_3 - ZrO_2 powders were prepared at optimum calcination condition and the effects of ZrO_2 on microstructures and mechanical

properties of Al_2O_3 were investigated. The composition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites was fixed as Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3). ZrO_2 limited the grain growth of Al_2O_3 and increased grain size homogeneity of Al_2O_3 more effectively than MgO . Flexural strength values in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites were 340–430 MPa and 540–820 MPa, respectively, and the effect of strength improvement showed 20–50% by adding ZrO_2 to Al_2O_3 . Fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites was improved by stress-induced phase transformation of tetragonal ZrO_2 and toughening effect by microcrack was not observed. Also, ZrO_2 particles located at Al_2O_3 grain junction contributed to toughening, while spherical ZrO_2 particles located within Al_2O_3 grain did not contribute to toughening. Weibull moduli of Al_2O_3 ceramics and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites of series A and series B were 4.34, 5.17 and 9.06, respectively. Above 0.5 of failure probability, strength values in Al_2O_3 ceramics and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites of series A and series B were above 400 MPa, 700 MPa and 650 MPa, respectively.

1. 서 론

세라믹스의 용도가 다양해지면서 엔지니어링 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 금속재료나 유기고분자재료에 비하여 세라믹스가 지니고있는 고유의 장점인 내열성, 내식성, 내마모성, 경량성 등을 살리면 보다 더 넓은 분야에 엔지니어링 세라믹스가 사용될 수 있다. 그러나, 세라믹스는 고유의 약점인 취성파괴현상 때문에 동적구조재료로서의 사용이 제한되어 왔으며, 최근에 취성 파괴현상을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

세라믹스-세라믹스 복합체에 의한 취성파괴현상을 극복하기 위한 연구는 다음과 같은 것이 있다.

(1) 탄성계수가 큰 세라믹스 기지내에 이차상으로서 ZrO_2 를 균일하게 분산시켜 응력유기상전이효과¹⁾와 미세 균열파괴효과²⁾를 이용하는 것.

(2) 기지와 이차상과의 열팽창계수의 차이에 의하여 발생하는 잔류응력으로 인하여 균열의 경로를 편향(deflection) 시키는 것³⁾.

(3) 이차상에 의하여 균열선단이 고정(pinning) 되도록 하는 것⁴⁾.

(4) 균열의 경로를 심하게 굴절시키기 위하여 장축과 단축의 비(aspect ratio)가 큰 침상형태의 입자⁵⁾나 whisker⁶⁾를 세라믹스 기지내에 첨가하여 균열전파에너지를 흡수시킴으로써 파괴인성을 증진시키는 것.

이 중에서 단사정, 정방정, 입방정의 3가지 동질이상⁷⁾을 갖고있는 ZrO_2 가 무열전이(athermal transformation), 무확산전이(diffusionless transformation), 체적변화의 특성¹⁰⁾을 갖는 정방정에서 단사정으로의 martensite 전이를 이용하면 응력유기상전이효과에 의하여 탄성계수가 큰 세

라믹 기지의 강도, 파괴인성 등 기계적 물성을 증진시킬 수 있으며, ZrO_2 의 응력유기상전이효과를 이용하기 위해서는 정방정 ZrO_2 를 상온에서 유지시켜야 하는 것이 필수적이다. 이를 위해서는 고용효과¹¹⁾, 입자크기효과¹²⁾, 기지의 억제효과¹³⁾를 잘 조화시켜 준 안정상인 정방정 ZrO_2 를 상온에서 유지시켜야 한다.

본 연구에서는 원료를 액상으로 공급하여 거의 이론값의 생성수율을 나타내고 높은 비표면적과 본체의 활성도가 높은 고순도의 미분체를 합성함으로써 우수한 특성을 갖는 소결체를 제조하기 위하여 침전법을 사용하여 기계구조용 재료에 적합한 Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스의 기계적 특성을 향상시키고자 한다.

Al_2O_3 와 ZrO_2 , Y_2O_3 의 공급원으로 각각 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 단일 침전법(series A) 및 공침법(series B)으로 pH 7–11의 범위에서 여러가지 형태의 금속 수산화물을 제조하였다. 최적 하소조건에서 Al_2O_3 - ZrO_2 계 미분체를 제조하고 Al_2O_3 의 결정립 크기와 기계적 물성에 미치는 ZrO_2 의 역할을 연구하였으며, Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 경우에는 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3m/o Y_2O_3)의 조성으로 고정하였다. 또한 Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스의 결정립 크기에 미치는 MgO 의 역할도 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분체합성 및 시편제조

본 연구에서는 Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 의 공급원으로 각각 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Merck 사, 독일), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (순정화학, 일본) 및 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 미국)를 사용하

있으며, 구체적인 실험과정은 다음과 같다.

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O를 2차 증류수에 녹여 pH가 3.5인 수용액을 만든 후, 자력교반기를 사용하여 교반시키면서 NH₄OH를 가하여 pH를 7-11의 범위에서 변화시키면서 침전물을 얻었다¹⁴⁾. 침전물중의 SO₄²⁻ 이온을 제거하기 위하여 세척여액에서 1 N BaCl₂ 용액에 의하여 BaSO₄ 침전반응이 일어나지 않을 때까지 2차 증류수로 세척하였다. SO₄²⁻ 이온이 제거된 후에는 에탄올로써 다시 세척하였으며, 에탄올을 제거하기 위하여 적외선 램프를 사용하여 건조시킨 후, 건조물을 하소시켜 α-Al₂O₃ 분체를 제조하였다¹⁵⁾.

ZrO₂ (+3m/o Y₂O₃) 복합분체는 ZrOCl₂ · 8H₂O와 YCl₃ · 6H₂O에 2차 증류수를 가하여 pH가 1.5인 공통수용액을 만든 후, NH₄OH를 가하여 pH가 7인 조건에서 공침물을 제조하였으며, 세척여액에서 0.1 N AgNO₃ 용액에 의하여 AgCl의 침전반응이 일어나지 않을 때까지 2차 증류수로 세척하였다. Cl⁻ 이온이 제거된 후에는 에탄올로써 다시 세척하였으며, 에탄올을 제거하기 위하여 적외선 램프를 사용하여 건조한 후, 건조물을 600°C에서 1시간 동안 하소시켜 정방정 ZrO₂ 분체를 제조하였다¹⁶⁾.

이렇게 하여 제조된 α-Al₂O₃ 분체와 Y-TZP 분체를 Al₂O₃-15 v/o ZrO₂ (+3m/o Y₂O₃)의 조성이 되도록 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 고순도 알루미늄 불과 플리에틸렌 용기를 사용하여 48시간 동안 혼합하였다. 상분리를 방지하면서 에탄올을 제거하기 위하여 hot-plate를 이용하여 교반시키면서 건조하였다. 건조물의 응집을 피하고 입자들의 과립화를 위해서 250 mesh 체를 통과시켰으며 50.7 MPa의 압력으로 밀차성형한 후, 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하여 시편을 제조하였다. 소결조제로 MgO를 첨가한 경우는 MgO의 공급원으로 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였으며 MgO의 함량은 Al₂O₃에 대하여 0.03 wt.%가 되도록 하였다. MgO를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 방법으로 혼합과 건조과정을 거친 후, NO_x gas와 절정수를 제거하기 위하여 600°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소후의 공정은 MgO를 첨가하지 않은 경우와 동일하게 행하였다. 이러한 방법으로 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체를 제조하는 공정을 series A로 칭하기로 한다.

공침법에 의하여 Al₂O₃-15 v/o ZrO₂ (+3 m/o Y₂O₃) 복합분체를 제조하는 경우에는 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O, ZrOCl₂ · 8H₂O, YCl₃ · 6H₂O에 2차 증류수를 가하여 pH

가 2.5인 공통 수용액을 제조한 후, NH₄OH를 가하여 pH를 7-11의 범위에서 변화시키면서 공침물을 제조하였다¹⁷⁾. 공침물 제조후의 공정은 series A의 경우와 동일하며 이러한 방법으로 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체를 제조하는 공정을 series B로 칭하기로 한다.

Al₂O₃ 단미의 시편을 제조하는 경우에는 series A에서 언급한 방법으로 α-Al₂O₃ 분체를 제조한 후, series A와 series B의 경우와 동일한 과정을 거쳐 시편을 제조하였다.

모든 경우에 있어서 7.08mm×39.86mm의 4각형의 금형을 사용하여 시편을 제조하였으며, 공기중 1650°C에서 4시간 동안 소결하여 소결체를 제조하였다.

Hashiba¹⁸⁾ 등에 의하면, Al₂O₃의 경우에는 pH가 2-3인 범위에서 분산성이 가장 좋으며, ZrO₂의 경우에는 pH가 3인 부근에서 분산성이 가장 좋은 것으로 보고된 바 있으므로, 본 연구에서는 HCl을 사용하여 pH가 3인 조건에서 series A와 series B의 혼합공정과 분체공정을 행하였다.

본 연구에서 출발물질의 평균입자 크기는 α-Al₂O₃ 분체의 경우는 0.06-0.12 μm, TZP 분체의 경우는 0.27 μm, Al₂O₃/ZrO₂ 복합분체의 경우는 0.27-0.46 μm였다¹⁹⁾.

2.2. 측정 및 관찰

2.2.1. X-선 회절분석

소결체의 표면과 꺾임강도 측정 전후에 있어서 경방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비 계산, 표면연마에 의한 ZrO₂ 전이층의 두께 등의 확인 및 분석을 위하여 X-선 회절분석기(D-Max.3, Rigaku, 일본)를 사용하여 10≤2θ≤80의 범위에서 다음과 같은 조건으로 X-선 회절분석을 하였다

Target : CuKα, Filter : Ni, Power : 30 KV-10 mA, Scanning Speed : 8 (2θ)/min, Full Scale : 2000 cps, Time Constant : 0.5 sec

2.2.2. 미세구조

소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 연마기(mx-833, Marto Ind., 일본)를 사용하여 diamond grit 400으로 시편을 연마한 후, 다시 diamond grit 8000-12000을 사용하여 시편의 표면을 거울면으로 만들었다. MgO가 첨가되지 않은 Al₂O₃ 소결체는 금속현미경(type 104, Nikon Co., 일본)으로 관찰하였으며, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체 및 MgO가 첨가된 Al₂O₃ 소결체는 카본을 증착시켜 SEM

(JSM-35CF, Jeol, 일본)으로 관찰하였다.

2.2.3. 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비

Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에 있어서 소결면 및 연마면, 그리고 파단면에 존재하는 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 존재비를 정량적으로 결정하기 위해서 X-선 회절분석을 하였다. X-선회절에 의한 ZrO₂의 정량에는 식 (1)에 나타낸 Toraya²⁰⁾의 식을 이용하였다.

$$V_m = \frac{1.311X_m}{(1+0.311X_m)} \dots\dots\dots (1)$$

여기서, V_m은 단사정 ZrO₂의 체적분율이며 X_m은 Garvie와 Nicholson²¹⁾에 의하여 보고된 polymorph method를 사용하여 식 (2)로 부터 구하였다

$$X_m = \frac{[I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})]}{[I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_t(111)]} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, X_m = 단사정 ZrO₂의 분율

I_m(111) : 단사정 ZrO₂의 (111) 면의 적분강도

I_m($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) : 단사정 ZrO₂의 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 면의 적분강도

I_t(111) : 정방정 ZrO₂의 (111) 면의 적분강도

2.2.4. 소결체의 결정립크기

소결체의 평균결정립크기와 분포를 측정하기 위하여 Image Analyzer(Cambridge Quantimet 520, Cambridge Instruments Plc., 영국)를 사용하였다. MgO가 첨가되지 않은 Al₂O₃ 소결체에 대해서는 광학현미경 사진을 사용했으며, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체 및 MgO가 첨가된 Al₂O₃ 소결체는 SEM 사진을 사용하였다. 이때, 각 조성당 500여개의 length가 Image Analyzer에서 측정되었다.

2.2.5. 꺾임강도

소결시편을 연마기(MX-833, Marto Ind., 일본)를 사용하여 diamond grit 400으로 연마한 후, 모서리를 rounding 하였다. 이때 연마방향은 시편의 길이방향으로 하였으며, 각 조성당 5-7개의 시편을 취하여 3점 꺾임강도를 측정하였다.

연마시편은 Instron(Model 4204, Instron Japan Ind., 일본)을 사용하여 500Kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 20mm의 조건으로 하중을 구한 뒤 식 (3)²²⁾으로 부터 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \dots\dots\dots (3)$$

여기서, S : 꺾임강도 b : 시편의 폭

P : 파괴하중 d : 시편의 두께

L : span의 길이

2.2.6 경도 및 파괴인성

미세구조의 관찰에서와 같은 방법으로 시편을 거울면으로 연마한 후에 경도 및 파괴인성을 Vicker's Microhardness 시험기를 이용하여 압자압입법(Indentation Method)으로 측정하였으며, 압입 후 20초간 유지하였다. 경도측정은 균열이 발생하지 않는 최대하중인 1Kg을 가하여 압입한 후, 압흔의 대각선 길이를 측정하여 Lee와 Brun²³⁾이 제시한 식 (4)를 이용하여 계산하였다

$$H = 0.4636 \times (P/a^2) \dots\dots\dots (4)$$

여기서, H : 경도

P : 압입시의 하중

a : 압입에 의해 생성된 압흔의 반경

압입법에 의하여 파괴인성을 측정할 경우에는 압입시의 하중을 10Kg으로 하였으며, 모든 crack mode는 median crack으로 가정하여 문헌상에서 가장 많이 사용되는 3가지 식을 사용하여 계산한 후, 비교하였다.

(1) Charles와 Evans 식²⁴⁾

$$\frac{K_{Ic}\Phi}{Ha^{1/2}} = 0.15K(c/a)^{-3/2} \dots\dots\dots (5)$$

(2) Lawn과 Fuller 식²⁵⁾

$$K_{Ic} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan 68} \times \frac{P}{C^{3/2}} \dots\dots\dots (6)$$

(3) Niihara 식²⁶⁾

$$\frac{K_{Ic}}{Ha^{1/2}} = 0.203(c/a)^{-3/2} \dots\dots\dots (7)$$

여기서, K_{Ic} : 파괴인성

P : 압입시의 하중

c : 압흔후의 균열의 길이

H : 경도

Φ : 역제상수(≈3)

a : 압흔후의 대각선길이의 반

K 상수(≈3.2)

2.2.7. 전이층의 깊이

Al₂O₃-ZrO₂계 세라믹스에 있어서 표면연마에 의해 생성된 전이층의 깊이를 측정하기 위하여 Kosmac²⁷⁾ 등에 의하여 제시된 식 (8)로 부터 계산하여 구하였다.

$$a = \frac{\ln[X_{bulk} - X_{trans.}]/(X_{meas} - X_{trans.})}{2\mu} \sin \theta \dots\dots (8)$$

여기서, a : 전이층의 길이

X_{bulk} : 소결면에 존재하는 단사정 ZrO₂의 비

X_{meas} : 표면연마 후에 존재하는 단사정 ZrO₂의 비

X_{trans} : 정방정 ZrO₂가 완전히 단사정 ZrO₂로 전이했을 때의 단사정 ZrO₂의 비 즉, 1.0

μ : 질량흡수계수

θ : 반사각 (15°)

2.2.8. 임계균열 크기

임계균열의 크기는 파괴인성과 쥘임강도 값을 사용하여 Griffith 식의 수정형으로서 Davidge²⁸⁾에 의하여 제안된 식 (9)를 사용하여 계산하였다.

$$K_{IC} = 2\sigma_f \times a^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성

σ_f : 파괴강도

a : 임계균열의 길이

2.2.9. Weibull 통계 및 파괴확률

취성재료중에 존재하는 결함은 어느 정도의 규칙적인 분포가 있는데, 강도분포를 정확하게 처리할 수 있다면 취성재료의 개발과 응용에 있어서 신뢰성이 높은 설계를 할 수 있다. 이와같은 파괴특성을 처리하기 위해서 현재 가장 널리 이용되고 있는 것이 Weibull 통계처리법²⁹⁾인데 그 식을 (10)에 나타내었다.

$$\ln \ln \frac{1}{1-F} = m \ln(\sigma - \sigma_u) - m \ln \sigma_0 + \ln V \dots\dots (10)$$

여기서, F : 파괴확률

m : weibull 계수

σ : 파괴시의 응력

σ_u : 파괴가 일어나지 않는 응력의 하한 값(즉, 재료의 최저강도), 일반적으로 세라믹스에서는 0이다.

σ₀ : 결함이 있을 때의 파괴응력 즉, 이론강도

V : 인장응력이 걸린 재료의 부피

Weibull 계수는 표준편차로서 약 10%의 편차를 가지며, 재료의 최저강도 σ_u를 0으로 하는 것이 경우에 따라서는 문제가 되기도 한다. 본 연구에서는 각 조성당 시험편을 21-30개 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

pH가 9인 조건에 대하여 1650°C에서 4시간 동안 소결 시켜 얻어진 Al₂O₃ 및 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 미세구조를 Fig.1에 나타내었다. (다른 pH 조건에서도 유사한 경향의 미세구조를 나타냄) Al₂O₃ 세라믹스에 있어서는 MgO가 첨가된 경우 균일한 입자 크기를 나타내고 입내에 폐기공이 거의 소멸된 반면에, MgO가 첨가되지 않은 경우는 Al₂O₃의 불균일한 이방성정과 더불어 미세한 폐기공이 입내에 존재하고 있음을 알 수 있다. Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 복합체의 제조방법에 관계없이 ZrO₂가 Al₂O₃ grain의 3-grain junction과 4-grain junction에 위치

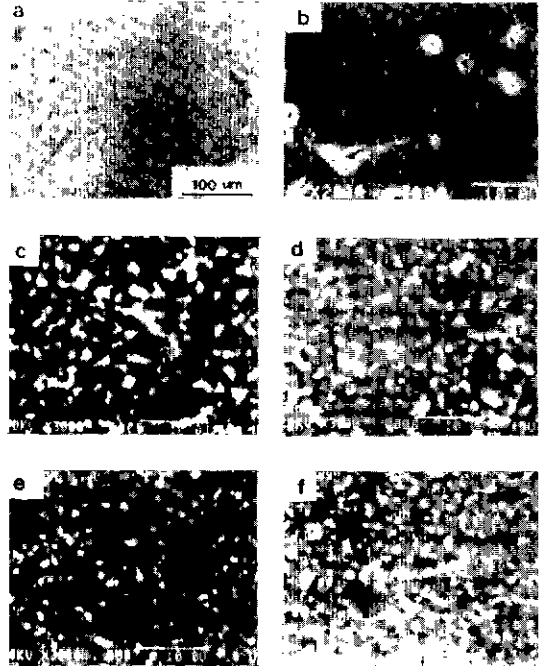


Fig.1 Optical micrograph (a) and SEM micrographs (b-f) representing microstructures of Al₂O₃ ceramics (a-b) and Al₂O₃/ZrO₂ composites sintered at 1650°C for 4h. (powder preparation condition pH=9) White phases are ZrO₂ and dark phases are Al₂O₃ (c-d, back-scattered SEM micrographs). a : Al₂O₃ undoped with MgO, b : Al₂O₃ doped with MgO, c : Series A undoped with MgO, d : Series A doped with MgO, e : Series B undoped with MgO, f : series B doped with MgO.

하여 Al₂O₃의 결정립 성장을 억제시켰으며, Al₂O₃의 결정립 크기가 매우 작고 균일해 졌음을 알 수 있다.

한편, 모든 소결체의 경우에 있어서 최종 소결밀도는 이론밀도의 98% 이상이었다^{19,20}.

소결체의 결정립 크기분포를 통하여 소결체의 균일성을 논의할 경우에 일반적으로 평균 결정립 크기가 가장 많이 사용되고 있지만, 표준편차가 클 경우에는 평균 결정립의 크기는 커다란 의미를 갖지 못한다. 그러므로, 본 연구에서는 평균 결정립 크기외에도 Al₂O₃ 세라믹스의 파피원으로 작용하는 가장 큰 결정립과 평균 결정립 크기의 비 (AR)를 도입하여 Al₂O₃ 소결체의 균일성을 논하였으며, AR 이 작을수록 Al₂O₃의 결정립의 균일성은 증가한다. 또한 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 AR 외에도 ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립의 균일성을 논하기 위하여 ZrO₂의 평균 결정립 크기와 Al₂O₃의 평균 결정립 크기의 비 (Z/A)를 도입하였으며, ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립의 균일성을 부여하기 위해서는 Z/A 가 커야만 한다.

Table 1에 본 연구에서 제조된 소결체의 결정립 크기를 나타내었다. Al₂O₃ 세라믹스의 경우 평균 결정립 크기 및 표준편차, AR 등이 모두 크게 나타나고 있다. 특히, MgO 가 첨가되지 않은 Al₂O₃ 세라믹스의 경우, pH 가 7인 경우를 제외한 나머지 분체제조 pH 조건에서는 표준편차가 매우 크므로 평균 결정립 크기 분포는 커다란 의미를 갖지 못하며 Al₂O₃ 결정립의 균일성을 논의할 경우는 AR로서 검토해야 한다. pH 가 10인 경우에 있어서 AR 값이 9.58로서 가장 큰 값을 나타내는 것은 출발입자에 침상입자와 판상입자가 공존¹⁶⁾하는데 주로 침상입자에 의하여 Al₂O₃ 결정립의 과대성장이 일어났기 때문이라 생각된다.

Al₂O₃ 결정립 성장의 억제효과에 미치는 MgO 의 ZrO₂ 와 영향을 조사하기 위하여, MgO 가 첨가되지 않은 Al₂O₃ 세라믹스에서 평균 결정립 크기와 표준편차가 가장 작은 pH 가 7인 경우를 선택하였다.

MgO 가 첨가되지 않은 Al₂O₃ 세라믹스의 경우는 Al₂O₃

Table 1. Gram Size Data for Al₂O₃/ZrO₂ Composites

pH	MgO	System	Mean Grain Size (μm)		Standard Deviation		Largest Size (μm)		Smallest Size (μm)		AR	Z/A
			Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂		
7	Undoped	Al ₂ O ₃	12.01	-	7.30	-	58.59	-	1.06	-	4.87	-
9			104.14	-	70.67	-	342.86	-	9.52	-	3.29	-
10			106.37	-	68.27	-	1019.2	-	8.33	-	9.58	-
11			57.62	-	56.22	-	277.78	-	8.33	-	4.82	-
7	Doped	Al ₂ O ₃	7.64	-	4.39	-	25.81	-	1.29	-	3.38	-
9			8.15	-	7.39	-	30.97	-	1.29	-	3.80	-
10			8.09	-	7.88	-	45.81	-	1.29	-	5.68	-
11			16.00	-	7.20	-	34.51	-	4.19	-	2.16	-
7	Undoped	Series A	3.68	1.06	1.99	0.48	8.83	2.25	0.50	0.25	2.40	0.29
7		Series B	3.62	0.86	1.28	0.31	8.25	1.83	1.50	0.33	2.28	0.24
7	Doped	series A	2.31	1.33	1.64	0.91	4.75	4.65	0.25	0.42	2.06	0.58
9			3.07	1.15	2.05	1.15	7.17	3.75	0.21	0.25	2.34	0.37
10			2.67	0.92	1.16	0.37	5.42	2.50	0.33	0.33	2.03	0.34
11			4.81	0.51	4.48	0.47	8.42	2.83	0.42	0.33	1.75	0.11
7		series B	2.08	0.82	1.56	0.31	4.33	1.75	0.25	0.25	2.08	0.39
9			5.24	1.20	5.15	1.20	10.25	2.40	0.33	0.25	1.96	0.23
10	2.21		0.97	1.19	0.39	5.67	2.50	0.33	0.25	2.57	0.44	
11			5.69	0.46	4.85	0.40	7.82	2.50	0.92	0.33	1.37	0.08

$$AR = \frac{\text{Largest Al}_2\text{O}_3 \text{ Grain Size}}{\text{Mean Al}_2\text{O}_3 \text{ Grain Size}}$$

$$Z/A = \frac{\text{Mean ZrO}_2 \text{ Grain Size}}{\text{Mean Al}_2\text{O}_3 \text{ Grain Size}}$$

의 평균 결정립 크기가 12.01 μm 이며, MgO 가 첨가되면 Al₂O₃의 평균 결정립 크기가 7.64 μm 로서 36% 정도의 평균 결정립 크기의 감소효과가 있었으며, AR 도 감소하여 Al₂O₃의 결정립의 균일성도 증가하였다. 또한, MgO 가 첨가되지 않은 series A 와 series B 의 경우는 Al₂O₃의 평균 결정립 크기가 각각 3.68 μm 와 3.62 μm 이므로 70% 정도의 Al₂O₃ 결정립 크기의 감소효과가 나타났으며, AR 도 더 작아졌으므로 MgO 보다는 ZrO₂가 Al₂O₃ 결정립 성장 억제에는 더 효과적이라는 사실을 알 수 있다. MgO 가 첨가된 series A 와 series B 의 경우는 Al₂O₃의 평균 결정립 크기가 각각 2.31 μm 와 2.08 μm 이므로 ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립 성장 억제효과 외에도 MgO 에 의한 Al₂O₃ 결정립 성장 억제효과도 관찰되었으며 AR 값도 가장 작으므로 Al₂O₃ 결정립의 균일성도 증가되었다. 즉, MgO 가 첨가되지 않은 series A 와 series B 를 기준으로 하면, MgO 가 첨가되므로써 Al₂O₃의 평균 결정립 크기는 37-45% 감소되었으며, ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립 억제효과의 척도인 Z/A 도 MgO 가 첨가된 경우가 더 크게 나타났다.

이상의 결과로 부터 Al₂O₃ 결정립의 성장은 MgO 보다는 ZrO₂에 의해서 더욱 억제되며, Al₂O₃ 결정립의 균일성도 ZrO₂에 의해서 더욱 증가된다는 사실을 알 수 있다. 또한, Al₂O₃ 결정립의 평균크기 및 균일성은 MgO 가 첨가된 series A 와 series B 의 경우가 가장 양호한 것으로 나타났다.

그러므로, 본 연구에서의 Al₂O₃ 세라믹스의 Al₂O₃/ZrO₂ 복합계 소결체의 특성 연구에서는 MgO 가 첨가된 경우를 택하여 연구하였다.

표면연마에 앞서서 소결면에 존재하는 정방정 ZrO₂의 존재비는 모든 경우에 있어서 98% 이상인 것으로 확인한 바 있으며¹⁹⁾, 표면연마 후에 존재하는 정방정과 단사정 ZrO₂의 존재비 및 시료표면으로 부터의 전이층의 깊이를 Table 2에 나타내었다. 전이층의 깊이는 Kosmac²⁷⁾ 등에 의하여 제시된 식 (8)로 부터 계산하여 구하였다. 이 식을 사용하기 위해서는 정방정 ZrO₂가 30% 이상 유지되어야 하는데, 본 연구에서는 정방정 ZrO₂가 그 이상 유지되므로 이 식의 사용은 타당하다.

표면연마후에 존재하는 정방정 ZrO₂의 존재비는 90% 진후로서 표면연마후에 정방정에서 단사정으로 급격한 상전이는 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이것은 Table 1에서 보듯이 ZrO₂의 평균 결정립이 0.46-1.33 μm 이므로 정방정 ZrO₂의 안정성이 우수하기 때문으로 생각된다. 즉, Lange²¹⁾ 등에 의하면 ZrO₂의 안정화제가 첨가되지 않은 Al₂O₃-15 v/o ZrO₂계에 있어서는 Al₂O₃ 기지의 억제력 효과에 의하여 정방정 ZrO₂의 임계입자크기가 0.85 μm 로 보고된 바 있는데, 본 연구에서는 ZrO₂에 대한 안정화제로서 Y₂O₃가 3 m/o 첨가되어 있으므로 정방정 ZrO₂의 임계입자크기는 더 클 것으로 생각된다.

또한, 전이층의 깊이는 1 μm 전후로 나타났다. Claussen²²⁾ 등에 의하면 전이층의 깊이가 1 μm 전후일 때에는 전이층의 깊이에 의한 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 기계적 물성이 거의 영향을 받지 않는 것으로 보고된 바 있으므로 본 연구에서는 표면연마후 annealing 을 하지 않았다.

Fig. 2에 pH 변화에 따른 쪼임강도의 변화를 나타내었

Table 2. Data for Polished Surface Conditions.

pH		Monoclinic ZrO ₂		Tetragonal ZrO ₂		Transform Depth (μm)
		V _m (%)	X _m (%)	V _t (%)	X _t (%)	
7	Series A	11.74	8.21	88.26	90.79	0.50
9		17.03	13.54	82.97	86.46	0.73
10		16.66	13.23	83.34	86.77	0.82
11		20.48	16.42	79.52	83.58	1.10
7	Series B	11.25	8.82	88.75	91.18	0.50
8		15.25	12.07	87.75	87.93	0.67
10		13.33	10.50	86.67	89.50	0.58
11		19.87	11.57	80.13	88.43	0.69

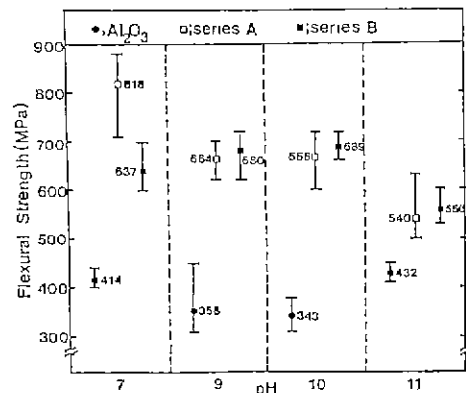


Fig. 2 Flexural strength of specimens sintered at 1650°C for 4h as a function of pH.

다. Al₂O₃ 세라믹스의 경우에는 340-430 MPa 정도의 꺾임강도값을 나타내었으며, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우에는 540-820 MPa 정도의 꺾임강도 값을 나타내어 ZrO₂ 첨가에 의하여 20-50% 정도의 강도증진 효과를 나타내었다. 이것은 Table 3에서 보듯이, 파괴전후에 ZrO₂가 평균적으로 20% 정도 정방형에서 단사정으로 전이하였으므로 응력유기상전이 효과와 ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립의 균일화(Table 1)에 의하여 강도가 증진된 것으로 생각된다. Al₂O₃ 세라믹스의 경우, pH가 9와 10인 경우가 pH가 7과 11인 경우에 비해서 다소 낮은 꺾임강도 값을 나타내는 것은 Table 1에 나타내었듯이 Al₂O₃ 결정립의 균일성이 척도인 AR 값이 크기 때문으로 생각된다. 또한, pH가 11인 조건이 Al₂O₃의 평균 결정립이 가장 큼에도 불구하고, pH가 9와 10인 조건에 비해서 더 높은 꺾임강도 값을 나타내는 것은 AR이 가장 작으므로 Al₂O₃ 결정립의 균일성 증대에 의한 것이라 생각된다. 그러므로, 평균 결정립 크기 외에도 결정립 크기 분포도 꺾임강도에 커다란 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 pH가 7인 조건에서 제조된 series A의 경우가 가장 높은 꺾임강도 값을 나타내는 것은 Table 1에서 보듯이 정방형 ZrO₂의 결정립이 가장 크므로 전이량의 증가(Table 3)에 의한 것이라고 생각된다. 또한 pH가 11인 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우가 다른 조건에 비하여 가장 작은 꺾임강도 값을 나타내는 것은 ZrO₂의 결정립 크기가 작아서 정방형에서 단사정로의 응력유기상전이 양이 작고, ZrO₂에 의한 Al₂O₃ 결정립의 균일화 기여도인 Z/A 값이 작은 것에 의한 것이라 생각된다.

Fig. 3에 꺾임강도 측정후의 파단면에서의 미세구조를 나타내었다. Al₂O₃ 세라믹스는 파단면의 표면이 비교적 매끄러운 반면에, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 파단면은 전반적으로 거칠게 나타나고 있다. 또한, Al₂O₃ 세라믹스의 경우는 인장응력이 걸리는 부분부터 입계파괴가 일어나며 최종적인 파괴가 일어날 때까지 파괴의 형태는 바뀌지 않고 있다. 반면에 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 인장응력이 작용하는 부분에서는 파괴형태가 입계파괴지만 파단의 중앙부에서는 파괴의 형태가 주로 입계파괴이기는 하나 입내파괴도 관찰되고 있으며, 최종적으로 파괴가 일어나는 영역에서도 파면의 중앙부에서의 파괴형태가 유지되고 있다. 이와같이, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에서 파괴형태가 응력이 걸리는 영역에 따라 다소 달라지는 것은 ZrO₂에 의한

것으로 생각된다. 즉, 가장 큰 응력이 걸리는 인장응력에서는 ZrO₂에 의한 응력분산효과가 효과적으로 작용하지 못하여 입계파괴가 일어나지만 파면의 중앙부로 갈수록 응력이 미치는 크기가 작아지므로, 입계에 존재하는 ZrO₂에 의하여 파괴가 입계를 따라 진행하지 않고 편향되어 입내파괴도 관찰되는 것으로 생각된다.

Table 4에 파괴인성과 입계균열 크기를 나타내었다. 식(9)를 사용할 때 미세균열이 현저하다면 이 식을 사용할 수 없으나, 본 연구에서 제조된 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에서는 Table 2에서 보듯이 표면연마후에 정방형 ZrO₂의 존재비가 90% 전후이므로 이 식의 사용이 가능하다고 생각된다. 파괴인성은 Al₂O₃에 ZrO₂가 첨가됨으로써 전반적으로 증가하였다. Witek¹⁹⁾ 등은 Al₂O₃ 및 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에 있어서, 파괴인성은 Al₂O₃의 결정립 크기에 의존하지 않는다고 보고한 바 있으므로, Al₂O₃ 세라믹스에 비해서 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 파괴인성이 더 크게 나타난 것은 ZrO₂의 응력유기상전이 효과에 의한 인성증가로 생각된다.

압입에 의하여 생성된 균열의 전파경로를 나타낸 Fig. 4의 (B)와 (C)에서 살펴보면, ZrO₂ 입자들이 transgranular fracture를 일으키며 crack deflection에 의한 toughening은 관찰되지 않고 균열이 비교적 직선적으로 전파되고 있음을 알 수 있다. 이것은 파괴전후에 있

Table 3. Data for Fractured Surface Conditions.

pH		Monoclinic ZrO ₂		Tetragonal ZrO ₂		Transform Depth (μm)	T.A (%)
		X _m (%)	V _m (%)	X _t (%)	V _t (%)		
7	Series A	24.04	29.32	75.96	70.68	1.67	27.51
9		14.79	18.54	85.21	81.46	0.82	14.85
10		19.78	24.43	80.22	75.57	1.33	22.71
11		20.57	25.35	79.43	74.65	1.43	24.23
7	Series A	18.55	23.00	81.45	77.00	1.24	21.42
9		12.47	15.74	87.53	84.26	0.70	12.84
10		16.24	20.27	83.76	79.73	1.02	18.00
11		15.62	19.53	84.38	80.47	1.00	17.76

* T.A. = Transformation Amount from Tetragonal to Monoclinic after Fracture.

$$T.A. = [(V_a - V_f) / V_a] \times 100$$

where, V_a: Tetragonal ZrO₂ Existed on As-Fired Surface (Volume Fraction)

V_f: Tetragonal ZrO₂ Existed on Fractured Surface (Volume Fraction)

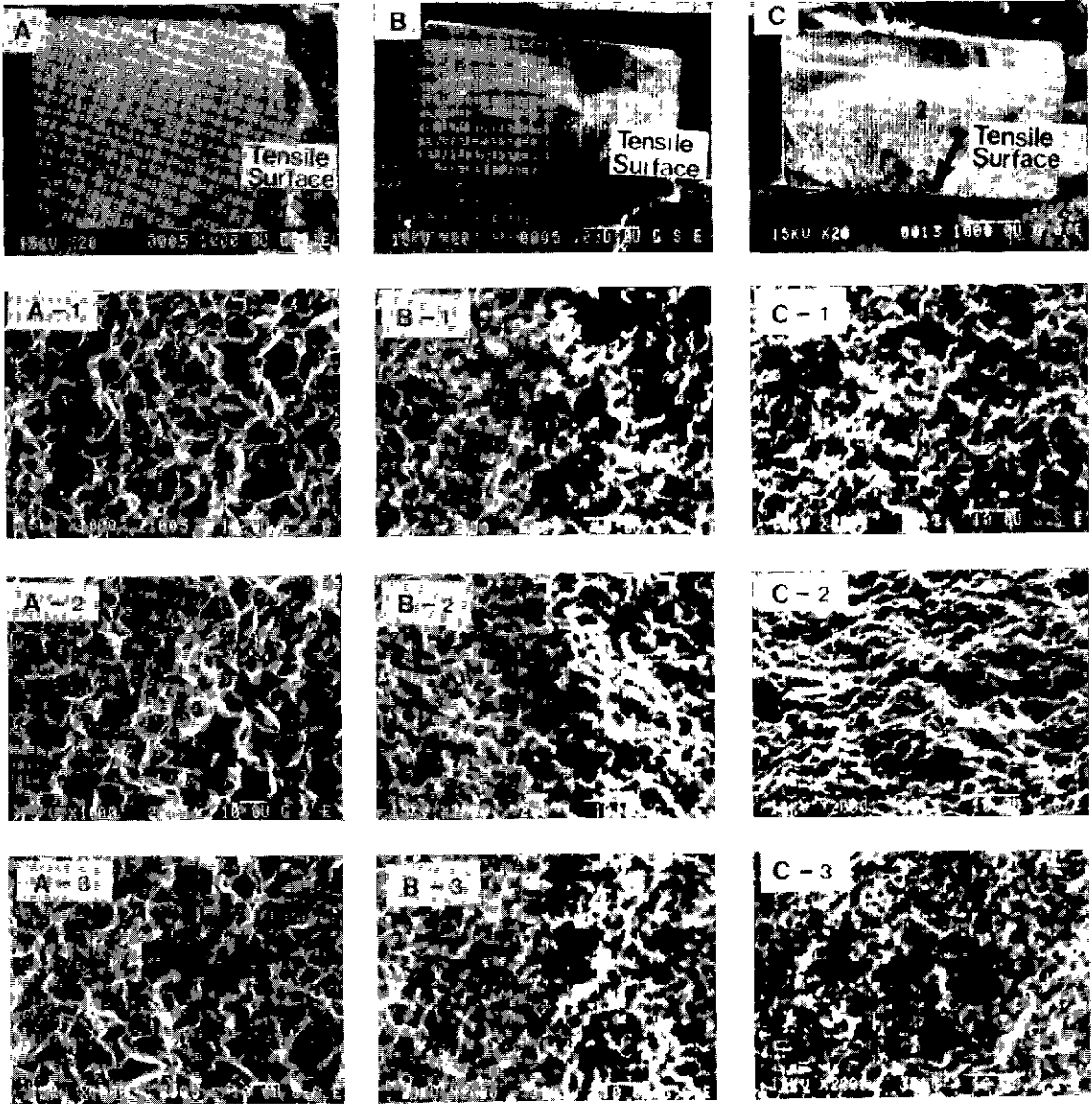


Fig. 3 SEM photographs showing fractographs of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ composites (Powder preparation condition : pH=7). (A) Al₂O₃, (B) series A and (C) series B
 Number 1 : Upper part of fracture surface, Number 2 : Middle part of fracture surface,
 Number 3 : Lower part of fracture surface.

어서 정방정 ZrO₂의 전이량을 나타낸 Table 3에서 살펴보면 ZrO₂의 응력유기상전이 효과는 20% 진후이므로 파괴 인성의 증진에 미치는 transformation toughening의 양이 비교적 작기 때문으로 생각된다. 또한, crack deflection이 관찰되지 않는 것으로 미루어 볼때 미세균열에 의한 인

성증진 효과는 거의 없는 것으로 생각된다. 한편, 균열의 전파가 시작되는 부분에서는 외부응력이 크게 작용하여 Al₂O₃의 입체파괴가 시작되지만 균열의 중앙부에는 Al₂O₃의 입내파괴(미세구조 사진내에 "g"로 나타낸 부분)도 관찰되는데, 이것은 Fig.3에 나타낸 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체

Table 4. Data for Fracture Toughness and Calculated Flaw Size of Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 Composites as a Function of pH

System	pH	Equation	Fracture Toughness ($MPa\ m^{1/2}$)			Calculated Flaw Size (μm)		
			Charles & Evans ²⁴⁾	Lawn & Fuller ²⁵⁾	Nuhara ²⁶⁾	Charles & Evans	Lawn & Fuller	Niihara
Al_2O_3	7		2.80	2.74	3.55	11.4	11.0	18.4
	9		2.70	2.63	3.41	14.4	13.6	22.9
	10		2.70	2.63	3.41	15.5	14.7	24.7
	11		2.50	2.44	3.17	8.4	8.0	13.5
Series A	7		3.72	3.64	4.72	5.2	5.0	8.3
	9		3.55	3.48	4.58	7.1	6.7	11.9
	10		5.67	5.54	7.20	18.1	17.3	29.2
	11		4.04	3.99	5.13	14.0	13.6	22.6
Series B	7		3.72	3.64	4.72	8.5	8.2	13.7
	9		2.97	2.86	3.71	4.8	4.4	7.4
	10		3.68	3.61	4.67	7.1	6.9	11.5
	11		3.72	3.64	4.71	11.2	10.7	17.9

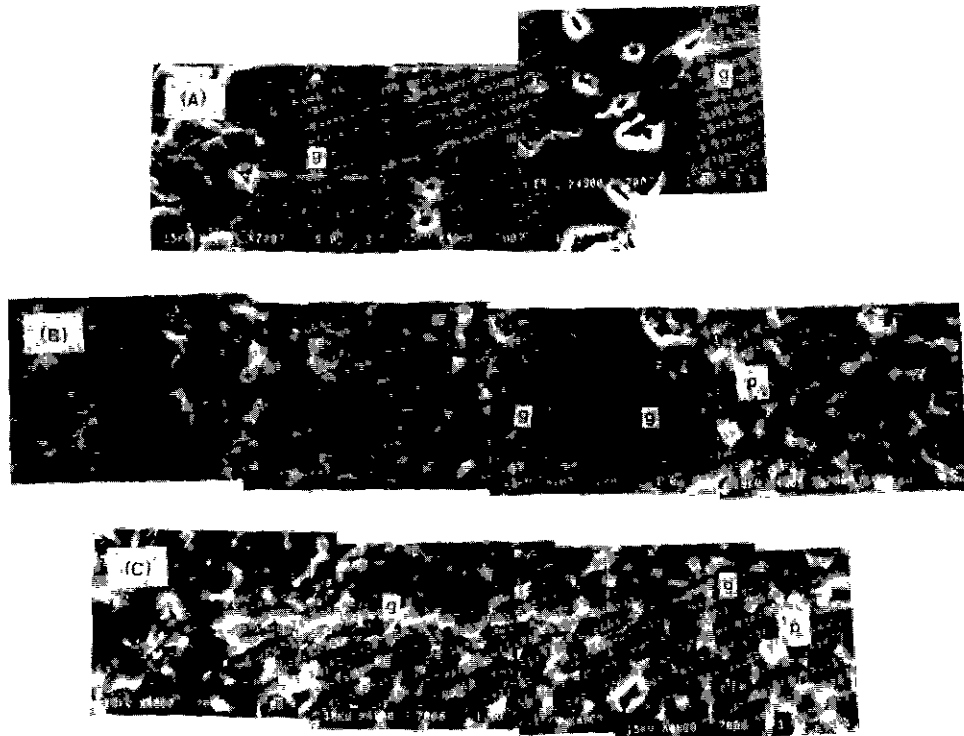


Fig. 4 SEM micrographs showing crack path of Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 composites produced by a Vickers indenter (power preparation condition pH=7 and white phase : ZrO_2). Notation "g" is transgranular cracks of Al_2O_3 grain (A) Al_2O_3 , (B) series A and (C) series B.

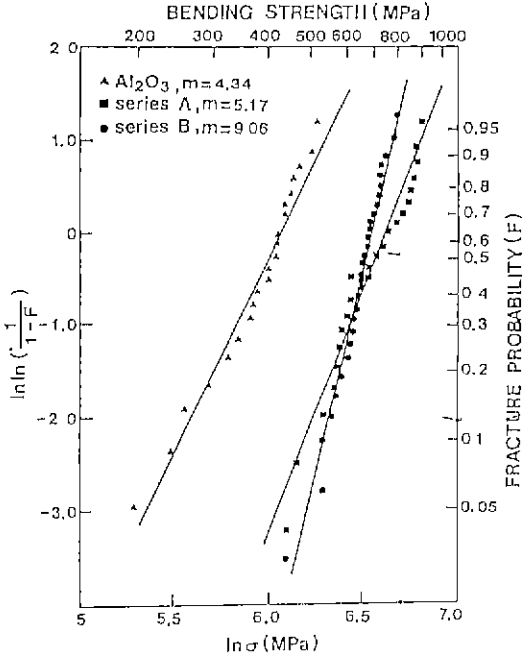


Fig. 5 Strength distribution and fracture probability of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ composites. (Powder preparation condition . pH=7).

의 파단면에서 관찰되는 파괴거동과 잘 일치하고 있다. 또한, 균열의 전파가 끝나는 부분에서는 series A와 series B 모두 ZrO₂에 의하여 균열이 pinning 됨을 관찰할 수 있다. (B)의 경우에는 Al₂O₃의 결정립내에 존재하는 ZrO₂가 거의 관찰되지 않지만 (C)의 경우에는 Al₂O₃의 결정립내에 ZrO₂가 구형의 형태로 다수 존재하고 있다. 균열이 전파될 때 Al₂O₃의 결정립내에 존재하는 ZrO₂는 균열의 전파를 억제하지 못하고 있는 것으로 나타나므로 Al₂O₃의 결정립내에 존재하는 구형의 ZrO₂는 인성증진에 기여하지 않는다는 사실을 알 수 있다.

Al₂O₃ 세라믹스의 경우는 제산된 임계균열 크기가 Al₂O₃의 최대 결정립크기 (Table 1)보다 더 작게 나타났다. 이것은 강도가 Al₂O₃의 결정립크기 외에도 intrinsic flaw (예를 들면 기공 같은 것)에 의하여 지배된다는 것을 의미하며, Al₂O₃의 결정립이 큰 영역에서는 입내파괴가 일어날 것으로 기대된다³⁹⁾. 압입에 의하여 생성된 균열의 전파경로를 나타낸 Fig.4의 (A)에서 살펴보면 Al₂O₃의 결정립이 작은 영역에서는 입제파괴가 일어나지만 Al₂O₃의 결정립이 큰 영역에서는 입내파괴가 진행되고 있음을 알

수 있다

Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 임계 flaw size가 Al₂O₃의 최대결정립크기 (Table 1)보다 더 크게 나타났다 이것은 강도가 surface void와 같은 extrinsic flaw(예를 들면 표면기공에 의하여 정방정 ZrO₂가 단사정으로 상전이하면서 생성시키는 미세균열)나 intrinsic flaw의 복합효과에 의하여 지배된다는 것을 의미한다. 또한, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체 중에서 pH가 9인 series B 복합체만이 제산된 임계 flaw size가 최대 Al₂O₃ 결정립크기보다 작게 나타났는데, 이것에 대한 이유는 현 단계에서는 확실하지 않다. Fig 5에 Weibull 계수 및 파괴확률을 나타내었다. Al₂O₃ 세라믹스의 경우는 Weibull 계수가 4.34였으며, series A와 series B는 Weibull 계수가 각각 5.17과 9.06이었다. 이와같이 ZrO₂의 첨가유무 및 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 제조 방법에 따라 신뢰성에 차이가 나타난 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다.

(1) Al₂O₃ 세라믹스에 비해서 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 신뢰도가 더 크게 나타난 것은 ZrO₂가 첨가됨으로서 Al₂O₃ 기지의 균일성이 증진되었기 때문이다 (Table 1).

(2) series A의 경우보다 series B의 경우가 신뢰도가 더 크게 나타난 것은 series A는 기계적 혼합방법인 반면에 series B는 화학적 혼합방법이므로, series B가 Al₂O₃와 ZrO₂의 균질한 혼합이라는 측면에서 재현성이 다소 우수했기 때문으로 생각된다.

파괴확률이 0.5 이상일 때 Al₂O₃ 세라믹스는 400 MPa 이상의 쪼임강도 값을 나타내었으며, series A와 series B는 각각 700 MPa 과 650 MPa 이상의 쪼임강도 값을 나타내었다. 그러므로, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체에 있어서 Weibull 계수값에 의한 신뢰도는 series B의 경우가 우수했지만 파괴확률 0.5 이상에서는 series A의 경우가 더 높은 쪼임강도 값을 나타내었다.

4. 결 론

1) Al₂O₃ 결정립의 성장은 MgO 보다는 ZrO₂에 의해서 더욱 억제되며, Al₂O₃ 결정립의 균일성도 MgO 보다는 ZrO₂에 의해서 더욱 증가되었다.

2) Al₂O₃ 세라믹스의 경우는 340-430MPa 정도의 쪼임강도 값을 나타내었으며, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 경우는 540-820 MPa 정도의 쪼임강도 값을 나타내어 ZrO₂ 첨가에 의하여 20-50% 정도의 강도증진효과를 나타내었다.

3) Al_2O_3 세라믹스의 경우는 파면의 전 영역에서 입체 파괴면이 관찰되었지만, Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우는 입계파괴와 입내파괴가 공존하였다. 또한, Al_2O_3 세라믹스에서는 과대 결정립 성장을 나타내는 부분에서는 입내파괴가 일어났다.

4) Al_2O_3/ZrO_2 복합체에서는 ZrO_2 의 응력유기상전이 효과에 의하여 파괴인성이 증진되었으며, 미세균열에 의한 인성증진효과는 거의 관찰되지 않았다. 또한, Al_2O_3 의 결정립계에 존재하는 ZrO_2 는 파괴인성의 증진에 기여했지만, Al_2O_3 의 입내에 존재하는 구형의 ZrO_2 는 파괴인성의 증진에 기여하지 못했다.

5) Al_2O_3 세라믹스와 Al_2O_3/ZrO_2 복합체인 series A 와 B의 Weibull 계수는 각각 4.34, 5.17, 9.06이었다. 파괴 확률이 0.5 이상일 때 Al_2O_3 세라믹스는 400MPa 이상의 써임강도 값을 나타내었으며, series A 와 series B는 각각 700 MPa 과 650 MPa 이상의 써임강도 값을 나타내었다

REFERENCES

1. T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
2. N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (6) 559-562 (1977).
3. C. Greskovich and J.A. Palm, "Observations on the Fracture Toughness of $\beta-Si_3N_4-\beta-SiC$ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (9-10) 597-599. (1980).
4. S. Umebayashi, H. Nakamura, E. Tani, K. Kishi and Kobayashi, "Some Mechanical Properties of Hot-Pressed β -Sialon with SiC," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (3) 162-163 (1985).
5. T. Uchiyama, K. Niihara and T. Hirai, "Strengthening of Alumina," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94** (8) 756-760 (1986).
6. R. Lundberg, L. Kahlman, R. Pompe, R. Carlsson

- and R. Warren, "SiC-Whisker Reinforced Si_3N_4 Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (2) 333-338 (1987).
7. R.G. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hesselman and F.F. Lange, *Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 7*, pp.61-73, Plenum Press, 1985.
8. S.C. Samanta, S. Musikant, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6** (7-8) 663-672 (1985).
9. E.C. Subbarao, *Advances in Ceramics Vol. 3*, pp. 1-24, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1981.
10. G.M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in ZrO_2 and HfO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (9) 418-422 (1963).
11. F.F. Lange, "Transformation Toughening," *J. Mater. Sci.*, **17**, 235-254 (1982).
12. R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phy. Chem.*, **69**, 1238 (1965).
13. A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) 643-650 (1982).
14. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder by Precipitation Method(I) : Aluminum Hydrate," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** (2) 111-116 (1988).
15. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder by Precipitation Method(II) . Properties of Alumina Powder on Heat-Treatment," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** (30) 193-200 (1988).
16. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of the System $ZrO_2+3 m/o Y_2O_3$ Powder by Co-Precipitation Method(I) : Stability of Tetragonal ZrO_2 Powder," to be Printed in *J. Kor. Ceram. Soc.* (1990).
17. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of $Al_2O_3-15 v/o ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ powder Prepared by Co-Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (2) 210-220 (1989).
18. M. Hashiba, H. Okamoto, Y. Nurishi and K.

- Hiramatsu, "The Zeta-Potential Measurements for Concentrated Aqueous Suspension by Improved Electrophoretic Mass Transport Apparatus -Application to Al_2O_3 , ZrO_2 and SiC Suspensions," *J. Mater Sci.*, **23**, 2893-2896 (1988).
19. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Sintering Behavior of Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3) Ceramics Prepared by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (3) 423-437 (1989).
20. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-119-121 (1984).
21. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (6), 303-305 (1972).
22. D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, pp.87, Marcel Dekker Inc., 1982.
23. Lee and Brun, pp.863 Cer. Sci. Eng. Proc., 1983.
24. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 371-372 (1976).
25. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
26. 新原皓一, pp.59, 第21回 窯業基礎討論會講演要旨集, 福岡, 1983.
27. T. Kosmac, R. Wagner and N. Claussen, "X-Ray Determination of Transformation Depth in Ceramics Containing ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, C-72-C-73 (1981).
28. R.W. Davidge, Mechanical Behavior of Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1979.
29. W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, **18**, 293 (1951).
30. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of Alumina Powder Prepared by Precipitation Method(III) - Sintering Behavior," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** (5) 465-472 (1988).
31. F.F. Lange and D.J. Green, Advances in Ceramics Vol 3, pp.217-225, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1981
32. N. Claussen and J. John, Ber. Dtsch, *Keram. Ges.*, **55**(11) 487-491 (1978)
33. S R. Witek and E.P. Butter, "Zirconia Particle Coarsening and the Effects of Zirconia Additions on the Mechanical Properties of Certain Commercial Aluminas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (7) 523-529 (1986).