

침전법으로 제조한 Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스의 열충격 거동

홍기곤* · 이홍립

연세대학교 공과대학 요업공학과

*산업과학기술연구소 에너지 연구부

(1990년 6월 5일 접수)

Thermal Shock Behavior 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 July 5, 1990)

요 약

원료를 액상으로 공급하여 거의 이론값의 생성수율을 나타내고 높은 비표면적과 분체의 활성도가 높은 고순도의 미분체를 합성함으로써 우수한 특성을 갖는 소결체를 제조하기 위하여 침전법을 사용하였으며, Al_2O_3 - ZrO_2 계 세라믹스의 열충격 거동에 미치는 ZrO_2 의 응리유기상전이효과에 영향을 고찰하였다. Al_2O_3 와 ZrO_2 , Y_2O_3 의 공급원으로 각각 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 단일 침전법(process A) 및 공침법(process B)으로 pH 7의 조건에서 금속 수산화물을 제조하였으며, Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우에는 Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3m/o Y_2O_3)의 조성으로 고정하였다. 열충격에 의하여 급격한 강도열화 현상을 나타내는 임계온도차는 Al_2O_3 세라믹스(175°C)에 비해서 Al_2O_3/ZrO_2 복합체(process A : 200°C, process B : 215°C)가 다소 높게 나타났다. Al_2O_3/ZrO_2 복합체에 있어서 열충격 특성이 다소 개선된 것은 ZrO_2 첨가에 의한 상온강도 증가가 주된 factor였으며, 상온강도가 클수록 ΔT_c 에서의 강도열화는 더 크게 나타났다. 열충격에 의하여 균열전파가 시작되는 에너지는 ZrO_2 에 의한 파괴인성의 증가로 인하여 Al_2O_3 세라믹스에 비하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우가 더 크게 나타났다.

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, and the effects of stress-induced phase transformation of ZrO_2 on thermal shock behavior of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics were investigated. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $YCl_3 \cdot 6H_2O$ were used as starting materials and NH_4OH as a precipitation agent. Metal hydroxides were obtained by single precipitation(process A) and co-precipitation(process B) method at the condition of pH=7, and the composition of Al_2O_3/ZrO_2 composites was fixed as Al_2O_3 -15 v/o ZrO_2 (+3 m/o Y_2O_3). Critical temperature difference showing rapid strength degradation by thermal shock showed higher value in Al_2O_3/ZrO_2 composites(process A : 200°C, process B : 215°C) than in Al_2O_3 (175°C). The improvement of thermal shock property for Al_2O_3/ZrO_2 composites

was mainly due to the increase of strength at room temperature by adding ZrO_2 . The strength degradation was more severe for the sample with higher strength at room temperature. Crack initiation energies by thermal shock showed higher values in Al_2O_3/ZrO_2 composites than in Al_2O_3 ceramics due to increase of fracture toughness by ZrO_2 .

1. 서 론

엔지니어링 세라믹스란 고온에서 장시간 동안 신뢰성 있게 사용할 수 있는 세라믹스를 의미하는데, 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 용융점이 높고 열역학적 안정성 및 내식성, 기계적 물성 등이 뛰어나야 한다. 그러나, 구조용 세라믹스로서 널리 알려져 있는 Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 및 B_4C 등은 엔지니어링 세라믹스가 지녀야 하는 이러한 계반특성을 충족시키고는 있으나, 열전도도가 낮고 높은 탄성률을 지니고 있으므로 급격한 열응력이 작용하는 열적 조건하에서는 갑작스러운 파괴가 일어나게 된다. 그러므로, 엔지니어링 세라믹스를 가혹한 열응력이 작용하는 조건하에서 효과적으로 사용하기 위해서는 열응력 파괴에 영향을 미치는 인자들에 대하여 세부적으로 이해할 필요가 있다.¹¹

단사정, 정방정, 입방정의 3가지 등결이상¹²을 갖고 있는 ZrO_2 가 무열전이(athermal transformation), 무확산전이(diffusionless transformation), 체적변화의 특성¹³을 갖는 정방정에서 단사정으로의 martensite 전이를 이용하면, 응력유기상전이효과에 의하여 탄성계수가 큰 세라믹 기지의 강도 및 파괴인성 등의 기계적 물성을 증진시키는 것으로 알려져 있다¹⁴.

세라믹 기지내에 이차상으로서 정방정 ZrO_2 가 분산되어 있다면도 표면가공 등을 통하여 ZrO_2 가 정방정에서 단사정으로의 상전이에 의하여 미세균열이 발생함¹⁵으로 이러한 응력유기상전이효과가 세라믹 기지의 열충격 거동에 영향을 미칠 가능성도 있다. 또한, 응력유기상전이효과에 의한 파괴인성의 증가도 열충격 거동에 영향을 미칠 수도 있다.

본 연구에서는 원료를 액상으로 공급하여 거의 이론값의 생성수율을 나타내고 높은 비표면적과 분체의 활성도가 높은 고순도의 미분체를 합성함으로써 우수한 특성을 갖는 소결체를 제조하기 위하여 침전법을 사용하였으며, $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스의 열충격 거동에 미치는 ZrO_2 의 응력유기상전이효과에의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분체합성 및 시편제조

Al_2O_3 와 ZrO_2 , Y_2O_3 의 공급원으로 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Merk 사, 독일), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (순정화학, 일본), $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 미국)를 사용하여 단일 침전법(process A) 및 공침법(process B)으로 pH 7의 조건에서 금속 수산화물을 제조하였으며, Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우에는 $Al_2O_3-15v/oZrO_2(+3m/oY_2O_3)$ 의 조성으로 고정하였다. Al_2O_3 및 ZrO_2 분말의 제조공정은 문헌의 보고¹⁶⁻¹⁸에 따라 진보¹⁹에서와 같이 하였다.

이렇게 하여 제조된 $\alpha-Al_2O_3$ 분체와 Y-TZP 분체를 $Al_2O_3-15 v/o ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ 의 조성이 되도록 칭량한 후, 에탄올을 분산매로 고순도 알루미나 볼과 플리에틸렌 용기를 사용하여 48시간 동안 혼합하였다. 이때, 소결조제로 MgO를 첨가하였으며, MgO의 공급원으로 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (순정화학, 일본)를 사용하였는데 MgO의 함량은 Al_2O_3 에 대하여 0.03wt.%가 되도록 하였다. 상분리를 방지하면서 에탄올을 제거하기 위하여 hot-plate를 이용해서 교반시키면서 건조하였다. 혼합과 건조과정을 거친 후, NO_x gas와 걸짐수를 제거하기 위하여 600°C에서 1시간 동안 하소하였다. 이렇게 하여 제조된 분체들의 응집을 피하고 입자들의 과립화를 위해서 250 mesh 계를 통과시켰으며 50.7MPa의 압력으로 일차 성형한 후, 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하여 시편을 제조하였다. 이러한 방법으로 Al_2O_3/ZrO_2 복합체를 제조하는 공정을 process A로 칭하기도 한다.

공침법에 의하여 $Al_2O_3-15v/oZrO_2(+3m/oY_2O_3)$ 복합 분체를 제조하는 경우에는 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 에 2차 증류수를 가하여 pH가 2.5인 공통 수용액을 제조한 후, NH_4OH 를 가하여 pH 7의 조건에서 공침물을 제조하였다¹⁹. 공침물 제조후의 공정은 process A의 경우와 동일하며 이러한 방법으로 Al_2O_3/ZrO_2 복합체를 제조하는 공정을 process B로 칭하기도 한다.

Al_2O_3 단파의 시편을 제조하는 경우에는 process A에서 언급한 방법으로 $\alpha-Al_2O_3$ 분체를 제조한 후, process A와 process B의 경우와 동일한 과정을 거쳐 시편을 제조하였다.

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

Hashiba 등¹⁰⁾에 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 process A와 process B의 혼합공정과 분쇄공정을 행하였다.

본 연구에서 출발물질의 평균입자 크기는 α-Al₂O₃ 분체의 경우에는 0.10μm, TZP 분체의 경우는 0.27μm, Al₂O₃/ZrO₂ 복합분체의 경우는 0.28μm였다¹¹⁾.

2.2. 측정 및 관찰

2.2.1. 열충격 저항

소결시편을 연마기(MX-833, Marto Ind., 일본)를 사용하여 diamong grit 400으로 연마한 후, 모서리를 rounding 하였다. 이때 연마방향은 시편의 길이방향으로 하였으며, 공기중 소정온도에서 15분간 유지한 후, 20℃로 온도를 일정하게 유지한 수중으로 투하하여 급냉시켰다. 급냉된 시편을 완전히 건조한 후, Instron(Model 4204, Instron Japan Ind., 일본)을 사용하여, 500 Kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 20mm의 조건으로 하중을 구한 뒤 다음 식¹²⁾으로 부터 썸임강도를 계산하였다.

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

여기서, S : 썸임강도

P : 파괴하중

L : span의 길이

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

2.2.2. 열팽창율

소결시편을 길이가 25mm가 되도록 절단한 후, double push load식 열팽창측정장치(Thermal Analysis Station TAS 100, Rigaku, 일본)를 사용하여 열팽창율을 측정하였다. 측정조건은 5mmΦ×25mm의 사파이어 단결정을 표준시료로 하여 공기중에서 5℃/min의 승온속도로 가열하여 1250℃까지 측정하였다. 이때, 온도보정은 40℃로 고정된 일정 온수발생기가 부착된 chamber에서 보상하였다.

2.2.3. 영율 및 Poisson 비

영율 및 Poisson 비는 fraction generator와 주파탐지기를 갖춘 acoustic spectrometer를 이용하여 amplifier에서 나오는 wave가 시편의 길이방향을 통과한 후의 주파수를 이용하는 longitudinal resonance 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1에 온도변화에 따른 열팽창율을 나타내었다. Al₂O₃에 ZrO₂가 첨가됨으로써 열팽창율은 다소 증가되었으며 process A의 경우가 가장 큰 열팽창율을 나타내었다. 각각의 경우에 있어서의 열팽창계수 값을 Table 1에 나타내었다. ZrO₂의 첨가량이 증가할수록 Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 열팽창계수가 증가하는 것은 Esper¹³⁾ 등에 의해서도 보고된 바 있다.

그런, Esper 등은 Al₂O₃에 ZrO₂가 첨가된 경우 기공율의 영향을 미친다고 설명하고 있으나 Coble¹⁴⁾ 등에 의하면 열팽창계수는 기공율에 의존하지 않는다고 보고하고 있으므로 ZrO₂ 첨가에 의한 열팽창계수의 증가는 현 단계에서는 명확히 설명할 수 없다. Table 1에 나타낸 영율과 Poisson 비를 살펴보면 ZrO₂가 첨기됨으로써 영율은 다소 감소했지만 Poisson 비에는 거의 변화가 없었다. 그러나, Al₂O₃/ZrO₂ 복합체의 영율은 Al₂O₃와 Y-TZP의 영율로부터 rule of mixture에 의해서 계산된 값보다는 다소 높

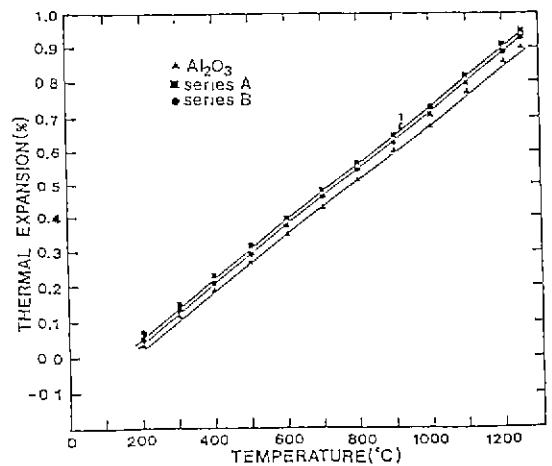


Fig.1. Thermal expansion curves of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ composites as a function of temperature.

은 값을 나타내고 있다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 본 연구에서 제조된 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우와 같이 Al_2O_3 기지에 분산된 정방정 ZrO_2 가 단사정 ZrO_2 로의 급격한 상전이를 일으키지 않고 거의 정방정 ZrO_2 로 유지 (Table 3) 된다면 영물의 급격한 갑소를 막을 수 있으며 rule of mixture 에서의 가성성을 부여할 수 있다는 사실을 알 수 있다. 이때, rule of mixture 에 의하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 영물을 계산할 때에는 Al_2O_3 에 대해서는 측정값을 사용하였으며, ZrO_2 에 대해서는 Saito¹⁵⁾ 등이 $ZrO_2 + 3m/oY_2O_3$ 의 조성인 Y-TZP 영물에 대하여 보고한 200 GPa 이라는 값을 사용하였다.

열전도도는 Al_2O_3 의 경우, Kingery¹⁶⁾ 등에 의하여 보고된 $30.2W/m \cdot K$ 의 값을 사용하였으며, Al_2O_3/ZrO_2 복합체에 대해서는 보고된 문헌값이 없으므로 Y-PSZ의 열전도도 값¹⁷⁾인 $4.62W/m \cdot K$ 의 값과 Al_2O_3 의 열전도도값으로부터 rule of mixture 에 의하여 계산하여 $26.4W/$

$m \cdot K$ 의 값을 취하였다. 그러므로, 열전도도는 ZrO_2 가 첨가됨으로써 감소함을 알 수 있다.

Fig.2에 Al_2O_3 세라믹스와 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 열충격 거동을 나타내었다. 열충격에 의하여 급격한 강도열화 현상을 나타내는 임계온도차(ΔT_c , critical temperature difference)는 Al_2O_3 세라믹스에 비해서 Al_2O_3/ZrO_2 복합체가 다소 높게 나타났다. 즉, Al_2O_3 세라믹스의 경우는 ΔT_c 가 $175^\circ C$ 였지만 process A는 $200^\circ C$, process B의 경우는 $215^\circ C$ 였다. ZrO_2 첨가에 의하여 Al_2O_3 기지의 열충격 특성이 다소 개선되기는 했지만 현격한 ΔT_c 의 증가는 나타나지 않았다. 이것은 다음의 두가지 이유때문이라 생각된다.

(1) 기지인 Al_2O_3 가 열충격에 대한 저항성이 크지 않다는 기지 고유의 특성

(2) 이차상으로 분산시킨 Y-TZP의 열화현상

Y-TZP의 열화현상에 대하여 Saito 등¹⁸⁾은 $83 \sim 120^\circ C$ 의 열수중에서 유지한 부분안정화 ZrO_2 에 있어서 표면에 존재하는 정방정은 단사정으로 상전이를 일으키고, 시료 표면에 미개한 균열을 발생시켜 강도의 열화를 일으킨다고 보고하였다. 또한, Yoshimura 등¹⁹⁾은 Y-TZP가 H_2O 에 의하여 지온에서 열화현상을 일으킨다고 보고한 바 있다. 즉, Y-TZP의 표면에서 H_2O 의 해리성 화학흡착이 일어나 Zr-OH가 생성됨으로써 응력집중 영역을 생성시키고, 계속해서 OH^- 이온이 표면 또는 격자내로 확산하여 응력을 축적시킴으로써 축적된 응력 값이 임계값을 넘으면 그 영역이 단사정 생성의 핵으로 되어 상전이를 일으킨다고 하였다.

본 연구의 경우 거의 $150^\circ C$ 이상의 온도에서 $20^\circ C$ 의 수중으로 급냉했기 때문에 짧은 시간동안이긴 하나, 시료 표면은 고온의 물과 접촉하므로 열수화의 화학반응에 의한 ZrO_2 의 정방정에서 단사정으로의 상전이 문제가 중요해질 가능성도 있다.

Table 2에 Al_2O_3 와 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 열충격 거동을 요약하여 나타내었는데, 각 열충격 거동을 계산할 때에는 Table 1과 Fig.2에 나타난 값을 사용하였다.

급냉 열충격을 준 시험편에 발생한 균열의 길이는 Hasselman²⁰⁾의 이론식으로 부터 구하였다.

$$\sigma_r = \left[\frac{G_2 E}{\pi l_f (1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

이 식은 σ_r <열충격전의 상온에서의 강도(σ_r)>의 조건이

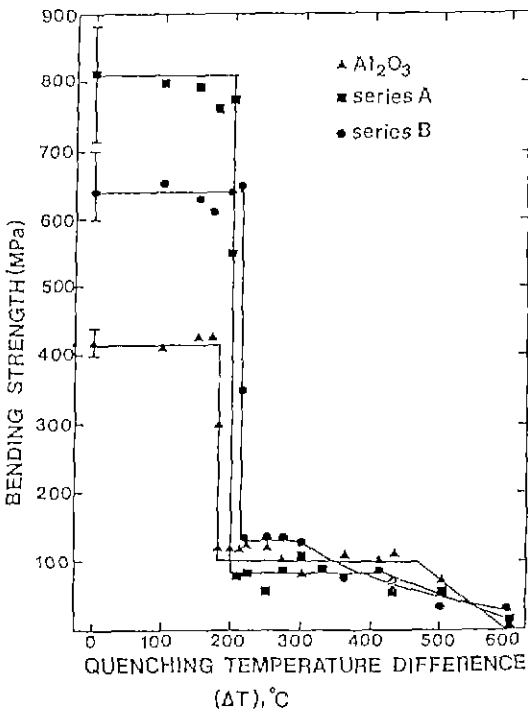


Fig.2. Thermal shock behavior of Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 composites as a function of quenching temperature difference. (Powder preparation condition : pH=7)

Table 1 Physical Properties of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ Composites as a Function of Temperature.

Physical Properties	System		
	Al ₂ O ₃	Series A	Series B
Thermal Expansion Coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	7.34	7.70	7.56
Young's Modulus (GPa)	391	377 (362)	370 (362)
Poisson's Ratio	0.270	0.273	0.273
Thermal Conductivity (W/m·K)	30.20	26.40	26.40

만족될 때 유효하다. 식 (1)을 l_i에 대하여 나타내면,

$$l_i = \frac{G_2 E}{\pi \sigma_i^2 (1-\nu^2)} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, l_i : 시험편 표면에서 균열선단까지의 깊이
 σ_i : ΔT_c에서 급냉열충격 후에 유지된 강도
 E : 균열이 없는 시험편의 영률
 ν : Poisson 비

G₂ : 열충격 시험환경에 대응하는 표면파괴 에너지
 본 연구에서는 l_i측정에 있어서 G₂만이 미지수인데, G₂에 대하여 Hasselman²⁰⁾은 치밀한 소결체에 대하여 G₂=40-60 Pa·m로 가정하여 σ_i의 계산을 행하고 실측치와 비교하여, G₂가 40Pa·m일 때 실험치와 잘 일치한다고 하였으므로, 본 연구에서는 40 Pa·m의 값을 사용하였다.

파괴저항계수는 열충격이 소결체에 가해질 때 균열의 발생에 대한 소결체의 저항정도를 의미하고, 손상저항계수는 열충격이 가해질 때 균열발생후의 균열이 전파정도를 나타내는 계수이다

파괴저항계수에 대하여 열충격저항에 대하여는 열충격 조건에 따라서 여러가지 식이 제안되고 있지만, 수증급냉 조건에 적합한 식은 Hasselman²¹⁾에 의하여 제안된 식 (3) 또는 식 (4)이다.

$$R = \frac{S_i(1-\nu)}{\alpha E} \dots\dots\dots (3)$$

$$R' = R \cdot k \dots\dots\dots (4)$$

여기서, R과 R' : 파괴저항계수
 S_i : 시험편의 실온에서의 인장강도

α : 열팽창계수
 E : 영률
 ν : Poisson 비
 k : 열전도도

시험편의 실온에서의 인장강도(S_i)는 식 (5)²²⁾로부터 구하였다.

$$S_r = 0.57 \sigma_i \dots\dots\dots (5)$$

여기서, σ_i : 열충격전의 실온에서의 강도
 Buessem²³⁾과 Kingery²⁴⁾ 등은 R과 R' 모두를 사용할 때에는 열충격의 정도를 나타내는 biot 계수(β)를 구하여 판단하여야 하며, β≥10-20이라면 식 (3)을, β<10이라면 식 (4)를 적용하여야 한다고 보고한 바 있다.

$$\beta = r_m h / k \dots\dots\dots (6)$$

여기서, r_m은 시험편 두께의 1/2이며, h는 급냉매체의 열전달계수인데, 본 연구에서는 급냉매체로서 물을 사용했으므로 4.2×10⁴W/m²·K의 값을 사용하였다.

Table 2에 나타낸 biot 계수의 계산 결과를 보면 모두

Table 2. Thermal Shock Behavior of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ Composites(Powder Preparation Condition pH=7).

System		Al ₂ O ₃	Series A	Series B
Items				
Crack Length from Surface to Crack Tip, l _i (mm)		0.54	0.81	0.29
Biot Number, β		2.32	2.66	2.66
Resistance to Fracture Initiation	R(°C)	60	117	94
	R'(W/m)	1.81×10 ⁴	3.08×10 ³	2.48×10 ³
Resistance to Propagation Damage	R _{ii} ''(Pa ⁻¹)	9.62×10 ⁻⁶	2.39×10 ⁻⁶	3.86×10 ⁻⁶
	R _c '''(μm)	73.5	33.3	34.1
ΔT _c (°C)		175	200	215
Initial Unshocked Strength, σ _i (MPa)		414	818	637
Strength in ΔT _c , σ _r (MPa)		100	80	130
σ _r /σ _i		0.24	0.10	0.20
Strength Loss in ΔT _c (%)		76	90	80
Crack Initiation Energy η _c (J/m ²)		16.10	29.50	30.10

10 이하의 값을 나타내므로, 파괴저항계수는 R' 을 이용하는 것이 타당하리라 생각된다.

손상저항계수 R''' 의 값은 Hasselman²⁰⁾에 의하여 제안된 식 (7)로부터 구하였다.

$$R_{II}''' = \frac{E}{S_c^2(1-\nu)} \dots\dots\dots (7)$$

또한, Claussen²⁶⁾ 등은 고밀도, 고강도인 세라믹스의 열충격저항에 있어서, ΔT_c 에서의 강도열화정도는 상온에서의 썩임강도와 파괴인성 사이의 관계식을 이용함으로써 예측할 수 있다고 코고한 바 있는데, 관계식을 (8)에 나타내었다.

$$R_c''' = K_{IC}^2/\sigma^2 \dots\dots\dots (8)$$

식 (8)에 사용된 파괴인성 값을 Table 3에 나타낸 Niihara 식에 의하여 계산된 값을 취하였다.

또한, 균열의 전파가 시작되는 에너지(crack initiation energy)는 파괴인성과 영률의 관계식인 Griffith 식으로부터 계산하였으며, 파괴인성 값은 Table 3에 나타낸 Niihara 식에 의하여 계산된 값을 취하였다.

$$\gamma_c = K_{IC}^2/2E \dots\dots\dots (9)$$

열충격이 소결체에 가해질 때 균열발생에 대한 저항성 (R')은 Al_2O_3 세라믹스에 비하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우가 1.4~1.7배 정도 더 크게 나타났다. 이것은 Table 1에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 와 Al_2O_3/ZrO_2 복합체에 있어서 측정된 열팽창율, 영률, Poisson 비 및 rule of mixture에 의하여 계산된 열전도도에 있어서 물성차이가 거의 없으므로 ZrO_2 첨가에 의한 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 상온강도 증가가 주된 factor 라는 사실을 알 수 있다.

Table 3. Polished Surface Condition, Fracture Toughness and Calculated Flaw Sizes of Al_2O_3 and Al_2O_3/ZrO_2 Composites.

	Polished Surface Condition (%)		Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})	Calculated Flaw Size (μm)	Remark
	Mono-clinic ZrO ₂	Tetragonal ZrO ₂			
Al_2O_3	—	—	3.55	18.4	Ref.) 27
Process A	11.74	88.26	4.72	8.3	
Process B	11.25	88.75	4.72	13.7	

또한, Hasselman²⁰⁾은 취성재료에 대해서는 다음과 같은 일반식이 적용될 수 있다고 하였다.

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_1} \propto \frac{2E\gamma_c}{\sigma_1^2} \times \frac{8N}{\pi} \dots\dots\dots (10)$$

여기서, N은 열충격을 가하기 전 상온에서의 단위면적당 flaw의 초기밀도이다

Table 2에 나타난 γ_c 는 ZrO_2 첨가에 의한 인성증가로 인하여 Al_2O_3 세라믹스에 비하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우가 더 크다는 사실을 알 수 있다

Table 3에서 보듯이 표면가공후에 존재하는 정방정 ZrO_2 가 90% 전후이므로 flaw의 초기밀도(N)가 일정하다고 가정하면, γ_c 의 증가로 인하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체에 있어서 σ_r/σ_1 의 비가 더 커야 하지만 본 연구에서는 그 반대의 경우로 나타났다. 또한, 표면가공후에 10% 전후의 단사정 ZrO_2 가 존재하므로, 실제로는 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우가 더 작았다. 이것으로 미루어 볼 때, 본 연구범위의 조성에서는 초기강도가 클수록 강도열화 현상이 크며(즉, σ_r/σ_1 는 초기강도의 지배를 받는다.), 열충격에 의하여 균열전파가 일어나 파괴가 일어나기 시작하면 ZrO_2 가 균열전파를 용이하도록 해준다(즉, ZrO_2 주위에 생성된 미세균열들의 연결)는 사실을 알 수 있다.

Hasselman 이 제안한 식으로부터 계산된 손상저항계수(R_{II}''')를 살펴보면, 초기강도가 클수록 손상저항계수는 더 작게 나타났으며, ΔT_c 에서 강도열화가 급격히 일어났다. 또한, Claussen 이 제안한 식으로부터 계산된 손상저항계수(R_c''')도 같은 경향을 나타내고 있으므로, 열충격 전의 상온강도와 파괴인성의 값을 알고 있다면 조성이나 다른 소결체에 있어서 ΔT_c 에서의 강도열화 순서를 예측할 수 있다는 사실을 알 수 있다.

또한, R_c''' 과 Table 3에 나타낸 임계 flaw size (Niihara 식에 의하여 계산된 임계 flaw size)를 비교해 보면, 본 연구 범위내의 조성에서는 열충격에 의한 강도 열화는 임계 flaw size보다 2.5~4배 증가되었을 때 시작 된다는 사실을 알 수 있다.

본 연구에서의 방법으로 열충격을 시험하는 경우, 고강도이면서 파괴가 주로 임계파괴로 진행되면 ΔT_c 에서의 강도열화율은 60% 이상이라고 보고²⁵⁾되고 있는데, 본 연구에서도 파괴의 형태가 주로 임계파괴²⁷⁾이므로, ΔT_c 에서의 강도열화가 70% 이상으로 크게 나타났다.

시험된 표면에서 균열선단까지의 길이(l)를 살펴보면,

초기강도가 큰 process A의 경우가 가장 크게 나타났다. 반면에, process B의 경우는 k_1 가 가장 작게 나타났는데 Arato 등²⁹⁾은 ΔT_c 가 증가하다고 해서 반드시 k_1 가 증가하는 것은 아니라고 보고하고 있으므로, process B는 이 경우에 해당한다고 생각된다. 그러나, Fig.2에서 보듯이 ΔT_c 이상에서는 Al_2O_3 세라믹스와 process A의 경우는 안정한 균열전파의 영역이 비교적 커서 400°C까지는 강도 열화가 나타나지 않으나, process B의 경우는 안정한 균열전파의 영역이 작아서 300°C 부근에서 부터 강도 열화가 나타나므로 300°C를 전후해서 급격한 k_1 의 증가가 일어날 것으로 생각된다.

4. 결론

1) 열충격에 의하여 급격한 강도열화 현상을 나타내는 임계온도차는 Al_2O_3 세라믹스(175°C)에 비해서 Al_2O_3/ZrO_2 복합체(process A: 200°C, process B: 215°C)가 다소 높게 나타났다. Al_2O_3/ZrO_2 복합체에 있어서 열충격 특성이 다소 개선된 것은 ZrO_2 첨가에 의한 상온강도 증가가 주된 factor였으며, 상온강도가 클수록 ΔT_c 에서의 강도열화는 더 크게 나타났다.

2) 열충격에 의하여 균열전파가 시작되는 에너지는 ZrO_2 에 의한 파괴인성의 증가로 인하여 Al_2O_3 세라믹스에 비하여 Al_2O_3/ZrO_2 복합체의 경우가 더 크게 나타났다.

3) 열충격 전의 상온강도와 파괴인성의 값을 알고 있다면 조성이 다른 소재체에 있어서 ΔT_c 에서의 강도열화 순서를 예측하는 것이 가능하였다.

REFERENCES

1. D.P.H. Hasselman, Fundamental Structural Ceramics, pp.261-281, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, Japan, 1987.
2. E.C. Subbarao, Advances in Ceramics, Vol.3, pp. 1-24, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1981.
3. G.M. Wolten, "Diffusionless Transformation in ZrO_2 and HfO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (9) 418-422(1963).
4. D.J. Green, "Critical Microstructures for Microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) 610-614 (1982).

5. N. Claussen and M. Ruhle, Advances in Ceramics, Vol.3, pp.137-163, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1981.
6. 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).
7. 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** (3) 193-200 (1988).
8. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of the System $ZrO_2 + 3m/o Y_2O_3$ Powder by Co-Precipitation Method (I) : Stability of Tetragonal ZrO_2 Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (1990).
9. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Properties of $Al_2O_3-15v/o ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ Powder Prepared by Co-Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (2) 210-220 (1989).
10. 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 Suspension," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2893-2896 (1988).
11. Gi-Gon and Hong-Lim Lee, "Sintering Behavior of $Al_2O_3-15 v/o ZrO_2(+3m/o Y_2O_3)$ Ceramics Prepared by Precipitation Method," *J. Kor Ceram. Soc.*, **26** (3) 423-437 (1989).
12. D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, pp.87, Marcel Dekker Inc., 1982.
13. F.J. Esper, K.H. Friese and H. Geier, Advances in Ceramics, Vol.12, pp.528-536, The Am. Ceram. Soc. Inc., 1984.
14. R.C. Coble and W.D. Kingery, "Effect of Porosity on Thermal Stress Fracture." *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** (1) 33-37(1955).
15. T.Saito, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, Advances in Ceramics Vol.24A, pp.29-37, The

- Am. Ceram. Sc. Inc., 1988.
16. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, pp.640-643, John Wiley & Sons, 1975.
 17. E. Ryshkewitch and D.W. Richerson, Oxide Ceramics, pp.522-523, Academic Press Inc., 1985.
 18. T. Saito and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 356-359 (1985).
 19. M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somiya, "The Role of H_2O on the Degradation Process of Y-TZP," *J. Mater. Sci. Let.*, **6**, 465-467 (1987).
 20. D.P.H. Hasselman, "Strength Behavior of Polycrystalline Alumina Subjected to Thermal Shock," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (9) 490-495 (1970).
 21. D.P.H. Hasselman, "Thermal Stress Resistance Parameters of Brittle Refractory Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull*, **49** (12) 1033-1037 (1970).
 22. 窯業協會 編輯委員會 講座小委員會編, 窯業協會, pp. 65. 1979.
 23. W R. Buessem, "Resistance of Ceramic Bodies to Temperature Fluctuations," *Sprechsaal*, **93** (6) 137-141 (1960).
 24. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, pp.633, John Wiley & Sons Inc., 1969.
 25. N. Claussen, R. Pabst and L.P. Lahmann, *Proc. Br. Ceram. Soc*, **25**, 139-149 (1975).
 26. D.P.H. Hasselman, "Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation of Brittle Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (11) 600-604 (1969).
 27. Gi-Gon Hong and Hong-Lim Lee, "Microstructures and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Ceramics Prepared by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, (1990).
 28. T. Arato, K. Nakamura and M. Sobue, "Characteristics of Thermal Shock Durability of Porous Al_2O_3 Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **97** (8), 803-811 (1989).