

Al₂O₃-ZrO₂-SiC Whisker 복합재료에서의 R-curve 거동에 관한 연구

김현하 · 박 현* · 최성철

한양대학교 무기재료공학과

*삼척산업대학교 재료공학과

(1993년 5월 12일 접수)

Study on the R-curve Behaviour in Al₂O₃-ZrO₂-SiC Whisker Composite

Hyun-Ha Kim, Hyun Park* and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

*Dept. of Mater. Eng., Samchok National Univ.

(Received May 12, 1993)

요 약

Al₂O₃(matrix)-ZrO₂-SiC whisker계 복합재료에서 R-curve 거동을 확인하였고, Al₂O₃에 첨가되는 이차상인 ZrO₂와 SiC whisker가 R-curve에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-SiC whisker계에 대하여도 실험을 행하였다. Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker, Al₂O₃-SiC whisker계 복합재료는 1700°C, 15 MPa로 1시간 열간 가압 소결을 행하였고, Al₂O₃-ZrO₂계 복합재료는 1600°C에서 상압 소결하였다. Controlled flaw/strength technique을 이용하여 균열 확장률의 함수로서의 fracture resistance force를 구하였으며, R-curve 거동은 $K_R = K_0(\Delta a)^m$ 으로 나타내었다. 위의 세가지 조성에 대한 실험결과로부터 R-curve 거동은 Al₂O₃-ZrO₂에 대해서는 $K_R = 6.173 \times \Delta a^{0.031}$, Al₂O₃-SiC whisker에 대해서는 $K_R = 18.796 \times \Delta a^{0.172}$ 그리고 Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker에 대해서는 $K_R = 11.96 \times \Delta a^{0.110}$ 으로 나타났다. Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker계 복합재료에서의 R-curve 거동은 초기에 ZrO₂ 첨가에 의한 강화효과가 주도적이었으며, 균열이 확장된 후에는 SiC whisker의 첨가에 의한 영향이 주도적이었다. SEM과 X-ray 분석결과 wake 지역에서의 whisker에 의한 가교(whisker bridging)와 인출(whisker pull-out)기구가 R-curve 거동을 나타내는 주된 기구였음을 확인하였다.

ABSTRACT

R-curve measurements were performed on Al₂O₃(matrix)-ZrO₂-SiC whisker composite and Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-SiC whisker composites in the favor of comparing the effect of ZrO₂ and SiC whisker, as a second phase, to Al₂O₃ matrix. Al₂O₃-SiC whisker and Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker were fabricated by hot pressing at 1700°C, 15 MPa and Al₂O₃-ZrO₂ by pressureless sintering at 1600°C. A controlled flaw/strength technique was utilized to determine fracture resistance as a function of crack extension and R-curve behaviour was determined from the relationship which is $K_R = K_0(\Delta a)^m$. R-curve results were $K_R = 6.173 \times \Delta a^{0.031}$ for Al₂O₃-ZrO₂, $K_R = 18.796 \times \Delta a^{0.172}$ for Al₂O₃-SiC whisker and $K_R = 11.96 \times \Delta a^{0.110}$ for Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker composite. From the analysis of R-curve and experimental data above three composites, it is found that R-curve behaviour of Al₂O₃-ZrO₂-SiC whisker composite was dominated initially by the strengthening effect of ZrO₂ and after, some extended crack were influence by the effect of SiC whisker. Analysis of SEM and X-ray data revealed that whisker bridging in the crack wake and whisker pull-out mechanisms were the main mechanism for the R-curve behaviour.

1. 서 론

세라믹 재료는 높은 강도와 우수한 화학적 안정성을 가지고 있으며, 탄성계수 및 경도가 높고 전기적 성질이

우수하며 금속재료에 비하여 무게가 가볍다는 특징 등으로 인하여 자동차 엔진부품, 연마재, 절삭공구, 정밀 기계부품 등으로 활발히 개발되고 있다. 그러나 취성과 파괴로 인하여 구조재료로서 사용에 많은 제약을 받아 왔기

Table 1. Chemical Composition of Starting Material

| | Al ₂ O ₃ | | TZP | | SiC-whisker | |
|------------------------------|--------------------------------|------------|--------------------------------|-------------|-----------------------|--------|
| | Alcoa A16 | | Tosho Corp. Grade TZ-3Y | | Tokai Carbon CO., LTD | |
| Chemical Analysis | Al ₂ O ₃ | 99.5% | Y ₂ O ₃ | 5.02 wt% | SiC(W) | >99% |
| | Na ₂ O | 0.06~0.1% | Al ₂ O ₃ | <0.0005 wt% | SiO ₂ | 0.1% |
| | SiO ₂ | 0.05~0.12% | Fe ₂ O ₃ | 0.003 wt% | Fe | 0.013% |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.01~0.02% | Na ₂ O | 0.021% | Co | 0.030% |
| | | | | | Cr | 0.006% |
| Density [g/cm ³] | 3.98 | | 6.05 | | 3.2 | |

때문에 미세구조를 설계하여 취성파괴의 약점을 보강하려는 노력에 관심이 집중되어 다양한 복합체에 관한 연구가 진행되어 왔다¹⁾. 그 중에 ZrO₂의 상변태 강화효과를 이용하여 강화시킨 재료²⁾ 및 fiber나 whisker와 같은 첨상의 이차상을 분산시켜 강화시키는 방법 등³⁾이 널리 연구되어 왔다. 특히 SiC whisker는 높은 강도 및 탄성계수 그리고 화학적 안정성이 뛰어난 성질 등을 가지고 있어서 여러 취성재료와 복합체를 시도하였고, ZrO₂와 SiC whisker를 동시에 첨가하여 여러 인성증진 기구에 의한 강화효과를 얻으려는 시도도 있었다. 이렇듯 여러 가지 형태의 2차상들로 강화된 재료는 다양한 인성증진기구에 의하여 상당히 인성이 증진되는 효과를 가지고 왔다.

최근 이러한 강화된 재료나 일부 세라믹 단체에서 일정한 K_{IC}값을 가지지 않고 균열의 길이가 증가함에 따라 파괴에 대한 저항이 증가하는 현상, 즉 균열길이가 증가함에 따라 fracture resistance force(R)가 증가하는 현상인 이른바 R-curve 거동이 관찰되고 있으며 이러한 R-curve 거동에 대한 이론의 확립 및 표현식에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다³⁾.

본 연구에서는 여러가지 인성증진효과가 기대되는 3 mol% Y₂O₃가 고용된 ZrO₂와 SiC whisker를 첨가한 재료에서의 R-curve 거동과 이차상으로 존재하는 첨가물들이 R-curve에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 또한 R-curve 거동을 나타내는 원인을 규명하기 위하여 SEM 및 광학현미경 등을 이용하여 미세구조, 파괴단면, 균열과 미세구조와의 상호작용 등을 분석하였고, X-ray 회절실험을 통하여 ZrO₂의 상전이에 관하여 고찰하였다.

세라믹에서의 R-curve는 다양한 방법으로 조사되고 있으며, 일반적으로는 load-displacement curve에서 compliance의 변화량을 구하여 R-curve 거동을 확인하는 compliance method⁴⁾, indentation 후 균열의 길이를 측

Table 2. Compositions of Specimen in Terms of Volume Percent

| | Al ₂ O ₃ | TZP | SiC-whisker |
|------|--------------------------------|------|-------------|
| ATZ | 87.5 | 12.5 | 0 |
| AW | 90 | 0 | 10 |
| ATZW | 77.5 | 12.5 | 10 |

정하여 R-curve 거동을 확인하는 indentation method⁵⁾, 임의로 도입한 균열의 길이를 직접 관찰하여 R-curve 거동을 확인하는 방법 등⁶⁾이 많이 사용되고 있으며, 본 연구에서는 비교적 측정하기가 용이하고, 고온에서도 측정이 가능한 controlled flaw/strength technique를 이용하여 R-curve 거동을 관찰하였다⁶⁾.

2. 실험방법

2.1. 출발원료의 특성 및 시편의 제작

본 연구에서 사용한 Al₂O₃ 분말은 Alcoa사의 A16등급을 사용하였으며, ZrO₂는 Tosho사의 TZ-3Y 그리고 SiC whisker는 Tokai사의 제품을 사용하였고, 자세한 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 시험편의 조성은 ZrO₂는 12.5 vol%를, SiC whisker는 10 vol%로 시편의 조성을 고정시켜 실험하였고, 이차상이 R-curve에 미치는 영향을 알아보기 위하여 ZrO₂만 12.5 vol% 그리고 SiC whisker만을 10 vol% 첨가한 시편에 대하여도 동일한 실험을 행하였으며 각각 ATZS, ATZ, AS라 명명하였다 (Table 2).

ATZ계는 각각의 출발원료를 10⁻⁴g까지 측정이 가능한 전자저울로 칭량하여 50g의 원료를 만들고 이에 대하여 3Y-TZP 혼합분쇄구석을 이용하여 iso-propyl alcohol을 용매로 24시간 동안 습식 혼합 분쇄하고 밀도차이에 의한 불균일한 분산을 억제하기 위하여 가열식 자력

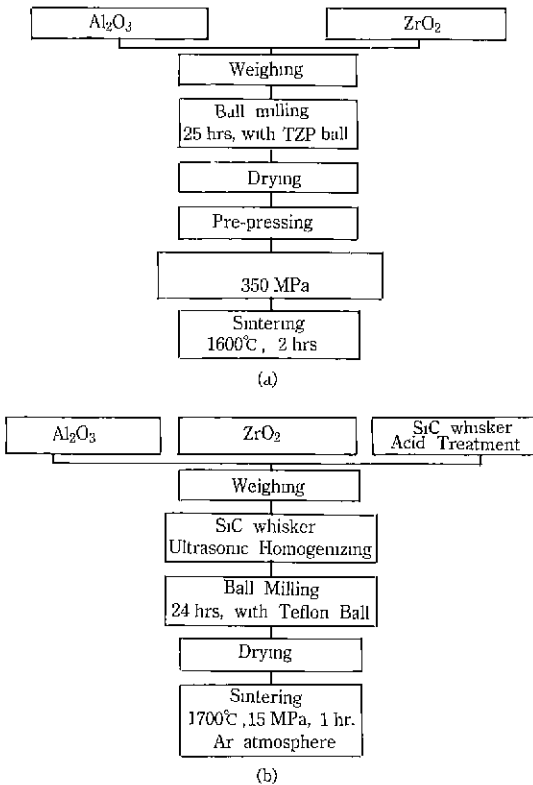


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure for (a) ATZ system and (b) AS and ATZS system.

교반기를 이용하여 가열과 교반을 동시에 행하였고, 완전한 건조를 위하여 항온건조조에서 충분히 건조한 후 조성원료로 취하였다. 건조분말을 유발에서 분쇄하여, 형태만 유지할 수 있을 정도의 낮은 압력으로 1차 성형을 한후 350 MPa의 압력으로 냉간 가압 성형(cold isostatic press)을 하였다. 성형된 시편은 MoSi₂ 발열체를 이용함으로써 1600°C의 온도로 공기중에서 소결하였고 가열 속도는 10°C/min이었으며 소결 온도에서 2시간 유지한 후 20°C/min의 속도로 냉각하였다(Fig. 1(a)).

Whisker가 첨가되는 AS, ATZS계에서는 SiC whisker를 질산, 암모니아수 및 증류수로 번갈아 세척한 후 각각 초음파·분산기(ultrasonic-homogenizer)로 충분히 분산시킨 후에 준비한 원료와 혼합하고 plastic ball을 이용하여 ball milling한 후, ATZ계와 동일한 방법으로 조성원료를 취하였다. 소결은 Graphite die에서 1700°C, 15 MPa, Ar분위기로 1시간 열간 가압 소결 하였다(Fig. 1 (b)).

2.2. 시편의 기본특성 평가

2.2.1. 밀도측정

소결된 시편은 ASTM C20의 방법에 따라 겉보기 밀도를 측정하였다. 각각의 원료의 이론 밀도는 Al₂O₃=3.98(g/cm³), TZ-3Y=6.05(g/cm³), SiC(whisker)=3.2(g/cm³)으로 알려져 있으므로, 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 각 조성의 이론밀도를 구하고, 상대밀도는 이론밀도의 백분율로 구하였다.

2.2.2. X-선 회절분석

ZrO₂가 첨가된 시편은 분말상태, 소결, 절삭, 연마, 파괴 등 여러 처리과정중 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂와의 정량분석을 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. ZrO₂의 정방정상과 단사정상의 분율은 26°~35° 범위에 대한 회절강도를 측정하여 Nicholson⁷⁾의 방법을 이용하여 계산하였다.

2.2.3. 미세구조 관찰

소결시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 자체 제작한 low speed cutter를 이용하였고, hot press된 시편은 SiC whisker의 배향성을 고려하여 hot press방향에 수직되도록 cutting을 하였다. Polishing은 pedemax 2가 장착된 planopal-3 polishing machine(Struers,Denmark)을 이용하여 9 μm, 6 μm, 3 μm, 1 μm, 1/4 μm의 순으로 하였으며, 각각의 단계가 끝난 후에는 초음파 세척기로 충분히 세척하였다.

ATZ계는 연마한 면과 파괴된 단면을 1500°C, 8분 동안 유지하여 실온 급냉처리 하는 방법으로 thermal etching을 행하였으며, AS, ATZS계는 KOH 용액에 담가 40초간 chemical etching하였다. SEM은 시편의 정전기적 부하를 없애기 위하여 Au coating을 하여 20 KV의 가속전압을 가지는 Jeol J-Sm-35c를 이용하여 관찰하였다.

2.3. Indentation 및 곡강도 실험

소결된 시편은 low speed cutter를 이용하여 너비 3.1 mm 높이 2.7 mm로 절단한 다음(AS, ATZS계의 경우 hot press 방향에 수직된 면이 곡강도 실험시 인장응력을 받도록 절단하였다) indentation을 행하려는 면에는 미세구조관찰 실험시 행하였던 것과 동일한 방법으로 연마하였으며 모서리에서 발생할 수 있는 결함을 막기 위하여 모서리를 연마하였다. 연마한 면은 Vicker's indenter를 사용하여 1 kg, 5 kg, 10 kg, 20 kg의 하중을 가하고, 15초간 유지하는 방법으로 indentation을 행하였으며, 광학현미경을 이용하여 indentation에 의한 균열

길이를 구하였다. 곡강도 시험은 Instron(model 4204, Instron, Japan Ind)을 사용하여 500 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/mm, span거리 20 mm의 조건으로 3점 곡강도 실험을 행하여 하중을 구한 뒤 광학현미경으로 관찰하여 indentation에 의한 flaw가 파괴의 원인으로 작용한 것에 대하여 다음의 식을 이용하여 강도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Controlled flaw/strength technique을 이용한 R-curve 거동의 해석

이 방법은 Cook과 Lawn에 의하여 기초가 확립되었으며⁸⁾ 그 후 많은 연구자들에⁹⁾ 의하여 그 응용이 시도되었으며 간단히 요약하면 다음과 같다.

Indentation 후 곡강도 실험시 전체 K(stress intensity factor)는 indentation에 의해 나타나는 Kr(residual stress intensity factor)과 곡강도 실험시 나타나는 K₀(applied stress intensity factor)와의 합으로 나타난다

$$K = K_0 + K_r \quad (1a)$$

이때 K₀는

$$K_0 = \psi \sigma_a a^{1/2} \quad (1b)$$

ψ : numerical crack geometry factor
 σ_a : uniform applied stress
 a : crack length

이때 K_r은

$$K_r = \chi P a^{3/2} \quad (1c)$$

χ : numerical constant
 P : indentation load

이다.

Fig. 2에서는 균열 길이에 대하여 K_r과 K₀값의 변화에 따른 전체 K값의 변화를 나타낸 그림이다. 초기에는 전체 K값은 K₀의 영향으로 인하여 균열이 확장되면서 감소하지만, 이후 K_r의 영향이 점차 커지면서 K값이 증가하는 양상을 나타낸다. 즉 Kr은 파괴에 대하여 안정시키는 작용을 하지만 K₀는 불안정하게 하는 작용을 하는 인자가 된다.

일반적으로 R-curve는 지수함수의 형태를 가지게 되는데 이 가정을 사용하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

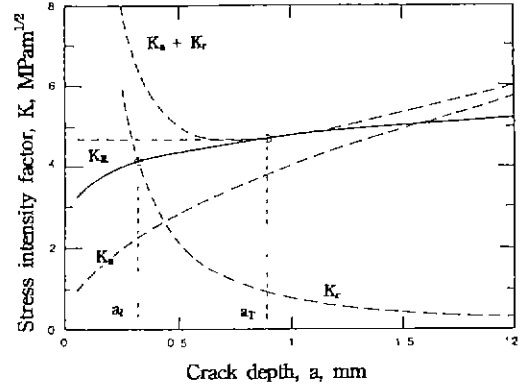


Fig. 2. Typical stress intensity curves for alumina as a function of crack depth⁹⁾.

$$K_r = K_0(\Delta a)^m \quad (2)$$

K₀ : base toughness of the material

m : toughness exponent

여기서 m은 인성이 증가되는 비율을 나타내는데 m=0 라면 K_r=K₀가 되어 완전히 취성인 재료가 갖는 평활한 R-curve를 가진다.

Indentation 후 시편에는 K_r만이 존재하고 균열에 가해지는 응력이 없기 때문에 K=K_r이 만나는 점에 대하여 공식을 풀면 indentation에 의한 균열의 길이 a₁에 관한 공식을 얻을 수 있다.

$$a_1 = (P/\gamma)^{m/(3+2m)} \quad (3)$$

$$\gamma = K_0/\chi$$

Indentation 후 곡강도 실험시에는 K₀와 K_r이 동시에 존재하게 되고 초기 indentation에 의한 균열(a₀)이 안정하게 성장하다가 임계치(a₁)에 이르게 되면 불안정한 균열성장이 일어나게 된다(Fig. 2). 불안정한 균열의 성장이 발생하는 점을 찾기 위해서 $\sigma_a = S$ (파괴가 시작되는 점이므로)로 놓고 R-curve에서 불안정한 파괴가 시작되는 조건을 이용하여 풀면 다음과 같은 식을 얻게 된다^{8,9)}.

$$a_1 = [4P/\gamma(1-2m)]^{2/(3+2m)} \quad (4)$$

$$S = \alpha P^{-\beta} \quad (5a)$$

이때 계수 α , β 는 다음과 같은 관계를 가진다.

$$km = \frac{(1-3\beta)}{(2+2\beta)} \quad (5b)$$

$$K_0 = \psi \alpha (\beta \gamma)^{-\beta} (1 + \beta)^{(1+\beta)} \quad (5c)$$

또한 (3)과 (4)를 이용하여 indentation 때의 균열의 길이(a_T)와 불안정한 파괴가 시작되는 균열의 길이(a_T)의 비를 구할 수 있다.

$$\frac{a_T}{a_1} = \left[\frac{4}{(1-2m)} \right]^{2/(3+2m)} \quad (6)$$

따라서 공식 (5)를 이용하면 indentation 후 강도실험을 통하여 m과 K₀를 구할수 있고 이것을 (2)식에 대입하면 R-curve를 구할 수 있다.

3.2. R-curve의 비교

R-curve를 얻기 위하여 공식 (5a)의 양변에 log를 취하면

$$\log S = -\beta \log P + \log \alpha \quad (7)$$

을 얻는다. 각각 3가지 조성에 대하여 indentation 및 강도실험한 자료를 강도의 평균값 및 indentation load 값에 log값을 취한 후 각각 y축과 x축에 나타내었다. 강도값은 indentation한 곳에서 파괴가 발생하였는가를 검사한 후에 자료로 취하였고 최소 자승법을 이용하여 3가지 조성에 대한 직선의 방정식을 구하여 기울기 -β와 y절편 logα를 얻었고(Fig. 3), α와 β를 공식 (5b)와 (5c)에 대입하여 m과 K₀를 얻었다. 이때 γ값은 (3)식을 이용하여 구하였다. ψ값은 Krause, Jr의 계산을 이용하여 9) 1.174로 고정하였다. 이렇게 구한 3가지조성의 m값과 K₀값을 공식 (2)에 대입하여 R-curve를 구하였고, 이때 얻어진 data 및 R-curve를 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3을 살펴보면 AS계가 ATZ계보다 m값 및 K₀값이 크게 나타나는데 이는 ATZ계에서 정방정 지르코니아의 상전이 응력이 높기 때문에 상전이에 의한 강화효과를 기대하기 힘들고, 따라서 기계적 성질이 우수한 입자의 분산에 의한 균열 굴절기구가 주된 인성증진기구로 작용하게 되는데, 이보다는 whisker에 의한 가교기구나 인출기구에 의한 효과가 R-curve 거동을 나타내는데 더욱 효과적이었음을 보여주고 있다. ATZS계의 경우 ZrO₂ 입자에 의한 균열 굴절기구와 SiC whisker에 의한 가교기구나 인출기구에 의하여 ATZ, AS계보다 m 및 K₀가 모두 큰 경향을 나타내리라 생각하였으나 m값 및 K₀의 값이 AS계보다는 낮게 나타났다. 이는 위의 파괴원인분석에서도 자세히 다루었지만 파괴의 형태가 입내파괴가 대부분을 차지하고 있었기 때문에 균열진행

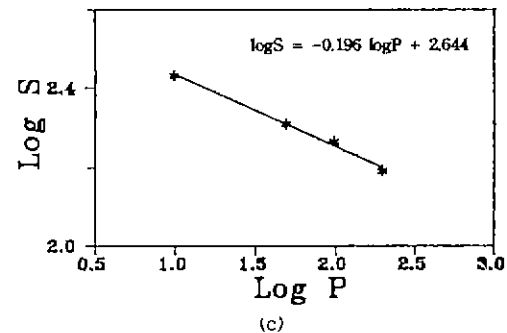
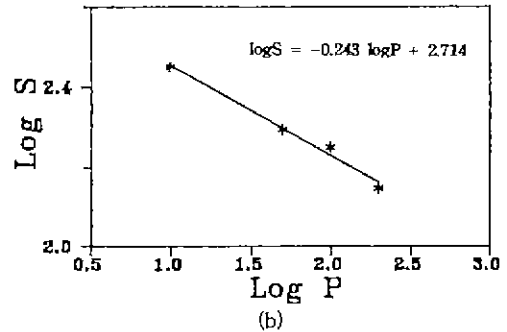
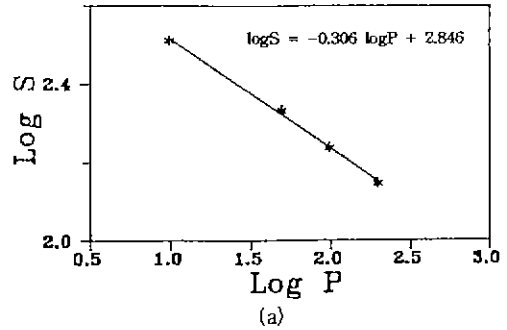


Fig. 3. Flexural Strength, S, as a function of indentation load, P, for the (a) ATZ, (b) AS, (c) ATZS systems. The solid line at each system is a least-square-fit for the solid point.

Table 3. Summary of the Analytical Results Using Controlled Flaw/strength Technique

| | ATZ | AS | ATZS |
|--------------------------------|-------|--------|--------|
| α | 2.846 | 2.644 | 2.714 |
| β | 0.306 | 0.196 | 0.242 |
| log γ | 7.84 | 8.53 | 8.13 |
| m | 0.031 | 0.172 | 0.110 |
| K ₀ | 6.173 | 18.796 | 11.960 |
| a _T /a ₁ | 2.58 | 2.94 | 2.76 |

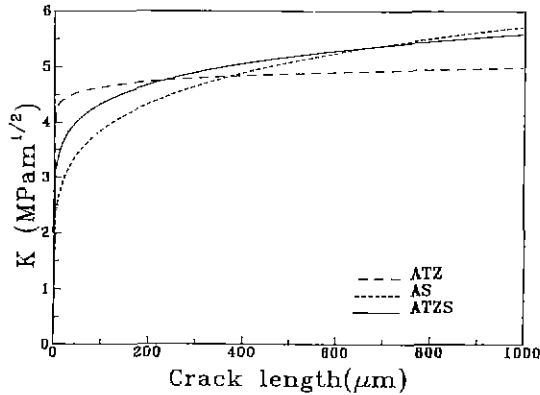


Fig. 4. Fracture resistance force as a function of crack extension for the ATZ, AS, ATZS by the indentation/bending technique.

역제효과가 입계파괴를 나타내는 AS계보다는 다소 떨어지는 경향을 나타내었다. Fig. 4를 보면 ATZ계는 균열길이에 따른 K값의 증가가 미미한 반면에 초기 K값은 제일 컸다. 반면에 AS계는 K의 증가 비율이 상당히 컸지만 초기 K값은 작았다. 초기 K의 값은 ATZ, ATZS, AS계의 순이었는데 이는 강도에 의한 영향으로 생각된다. 즉 ATZ계의 경우 높은 강도의 영향으로 초기 K의 값이 컸지만 균열 진행을 방해할만한 뚜렷한 인성증진 기구가 없어 K값의 증가가 미미하였고, AS계는 초기 K값이 낮아도 SiC whisker의 뚜렷한 인성증진작용으로 K값의 증가가 컸다. ATZS계는 이들 값의 중간을 차지하였는데, 위의 두가지 조성의 결과를 비교하여 볼 때 초기에는 ZrO₂ 첨가에 의한 강도 증진 효과에 기인하는 작용이, 균열의 성장이 있은 후에는 SiC whisker의 첨가에 의한 인성증진작용이 많은 영향을 끼쳤으리라 생각된다.

공식 (6)을 이용하면 indentation load에 의한 초기 균열(a_i)이 일정 응력에 의해 급작스러운 파괴가 시작될 때까지(a_T) 길이의 비율 구할 수 있고, a_i부터 a_T까지 안정한 균열 성장동안 증가되는 fracture toughness의 증가를 R-curve에서 알 수 있다. 공식 (4)에 각각의 조성에 대한 a_T, P 그리고 m값을 대입하여 ATZ계의 경우 a_T/a_i의 값은 2.58, AS계는 2.94 및 ATZS의 경우 2.76의 값을 나타내었다. m값이 크다는 것은 많은 양의 안정한 균열 성장이 발생하고 파괴동안에 많은 양의 파괴 에너지를 흡수한다고 할 수 있다. 따라서 ATZ계는 강도는 뛰어났으나 파괴까지의 K값의 증가는 미미한 반면에 AS계의 경우 강도는 낮았지만 균열 길이의 증가에 따

르는 K값의 증가비율(m값) 뿐만 아니라 급작스러운 파괴까지의 균열 길이의 증가도(a_T/a_i) 크기 때문에 파괴에 대하여 높은 저항성을 나타내었고, ATZS계는 AS계의 낮은 강도와 ATZ계의 낮은 m값을 상당량 증진시켰다. Indentation 실험후 발생한 초기 균열 길이에 대하여 최종 균열 길이를 계산하고 이 최종 균열에 대한 K값을 Fig. 4에 있는 각각의 R-curve위에 표시하였다.

또한 R-curve거동을 나타내는 재료의 중요한 특성중 하나는 R-curve 거동이 없는 재료와는 달리 균열의 길이가 증가할수록 더욱 더 큰 파괴에 대한 저항을 받게 되어, 작은 균열이 성장하는데 받는 저항보다 큰 균열이 성장하는데 받는 저항이 크게되고 따라서 재료내에 존재하는 큰 flaw에 대한 영향이 줄어들게 되는데 이는 재료의 강도분포를 좁히고, 결과적으로 신뢰성을 높히는데 매우 효과적이라는데 있다. Cook⁸⁾ 또는 Shetty³⁾ 등이 제시한 Weibull 계수와 R-curve 거동과의 관계에서 알 수 있듯이, m값이 증가함에 따라 Weibull 계수가 증가하는데 이를 기초로 위 세조성에 대한 Weibull 계수를 예측하면 AS계가 가장 좋은 신뢰도를 나타낸다고 할 수 있고 그 다음이 ATZS, ATZ계의 순이된다.

이상의 사실을 종합해 볼때 ATZS계에서 ZrO₂의 첨가는 whisker 첨가에 의한 밀도감소 및 강도감소 현상을 줄이는데 효과적이었으며, 또한 이러한 밀도 및 강도증가 현상으로 인하여 R-curve의 초기 K값에 영향을 미쳤다. 그러나 ZrO₂ 복합체에서 R-curve 거동을 나타내는 주된 원인으로 알려진 상전이에 의한 wake effect는 ZrO₂의 높은 상전이 응력으로 인하여 상전이에 의한 인성증진 효과가 거의 없었고¹⁰⁾, 따라서 균열 길이 증가에 따른 K값의 증가치도 미미하였다. 그러나 SiC whisker의 첨가에 의한 효과로 인하여 균열이 확장됨에 따라 K값이 상당히 증가하는 것으로 미루어 ATZS계에 SiC whisker의 첨가는 균열이 확장될 때 SiC whisker에 의한 여러 인성증진기구, 예를들면 whisker에 의한 가교나 인출기구 등에 의한 영향을 받아 균열길이 증가에 따라 K값을 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

3.3. 파괴의 원인 분석

R-curve 거동은 여러가지 원인에 의해서 발생하는데, 본 실험에서 사용한 Al₂O₃, ZrO₂, SiC whisker 등이 모두 R-curve를 나타내는 요인으로 작용할 수 있기 때문에 각각의 경우에 대하여 고찰하였다.

우선 지지상인 Al₂O₃는 일반적으로 R-curve 거동을 나타내는 물질로 알려져 있으나 그 경우 평균 grain의 크기가 20 μm 정도로 상당히 크고, 유리상이 입계에 존

재하는 Al₂O₃에 대한 실험 결과였다⁶⁾. 그러나 Al₂O₃를 기지로 사용하는 복합체는 평균 grain 크기가 1~3 μm 정도로 상당히 작고, 또한 입계의 유리상이 거의 존재하지 않기 때문에 Al₂O₃가 R-curve 거동을 나타내는 원인으로 알려진 TEA(thermal expansion anisotropy)에 의한 미세균열 효과나, 비교적 큰 grain들의 입계파괴에 의한 grain bridging 현상이 미약하게 되므로 Al₂O₃ 기지에 의한 R-curve 거동은 거의 나타나지 않는다고 할 수 있다. 본 연구에서도 Al₂O₃의 grain 크기가 1~3 μm 정도로 유지되었고 유리상은 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Al₂O₃ 기지에 대한 R-curve 효과를 무시하고 ZrO₂나 SiC whisker의 첨가에 의한 영향만을 고려하였다.

ATZ계의 경우 앞절에서 설명한 것과 같이 ZrO₂의 정방정상이 상온에서 상당히 안정하기 때문에 상전이 응력이 높아서 상전이에 의한 효과는 거의 미미하다고 할 수 있다. X-ray 회절실험의 결과를 보면 소결후, 절단 후, 연마후 그리고 파괴후에 대한 정방정상의 분율은 거의 100%에 이르고 있다. 이는 파괴될 때에도 정방정상의 단사정으로의 전이가 거의 이루어지지 않았음을 의미하고, R-curve 거동을 나타내는 원인으로 작용할 수 있는 상전이에 의한 효과는 거의 없다는 것을 의미한다. 따라서 R-curve 거동이 발생하는 원인으로서는 기지보다 우수한 기계적 성질을 가진 지르코니아 입자가 입계에 존재하여 균열의 진행을 방해하는 즉, 균열 blunting이나 균열 굴절과 같은 작용에 의해 R-curve 거동이 나타난다고 할 수 있다. 파괴단면의 사진(Fig. 5(a))의 관찰결과 파괴된 면에는 입계파괴와 입내파괴가 모두 존재하고 있었으며, indentation 후 균열과 미세구조와의 상호작용을 SEM으로 관찰한 사진으로부터(Fig. 6(a)) 균열이 Al₂O₃ 기지상을 가르고 지나가는 현상을 볼 수 있었다. 이는 Al₂O₃ 기지에 순수한 ZrO₂를 첨가하였을 경우 일반적으로 입계파괴가 대부분을 차지하고 있으며 이러한 입계 파괴현상이 입계에 존재하는 ZrO₂를 정방정에서 단사정으로 상전이를 유도하지만, Y₂O₃로 안정화된 ZrO₂를 첨가하였을 경우에는 입계가 강화되어 입내파괴로 파괴형태가 변화하여 강도는 증가하는 반면에 ZrO₂의 상전이 효과는 억제된다는 사실과 일치하고 있다¹³⁾. 따라서 ATZ계는 균열 굴절작용이 미미할 뿐만 아니라 ZrO₂의 상전이에 의한 wake effect가 발생하지는 않기 때문에 AS계나 ATZS계에 비하여 뚜렷한 R-curve 거동은 발생하지 않은 것으로 생각된다.

AS계는 whisker에 의한 균열 굴절과 whisker 가교나 whisker 인출에 의한 wake effect로 R-curve 거동을

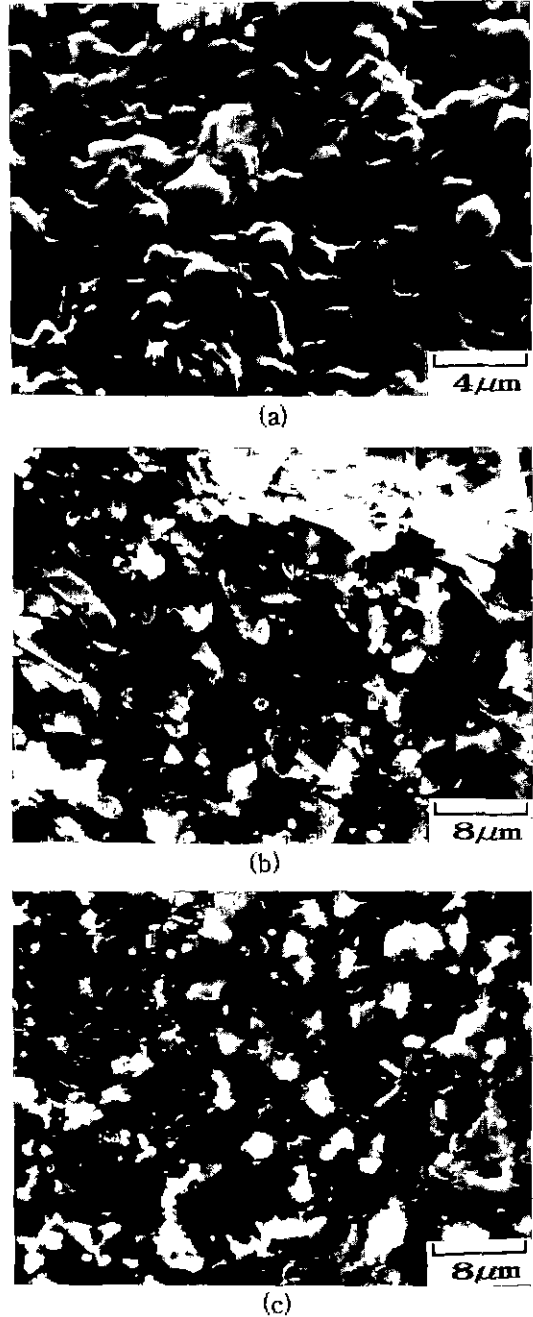


Fig. 5. SEM photographs of fractured surface; (a) ATZ, (b) AS, and (c) ATZS systems.

해석할 수 있다. 파괴단면의 사진(Fig. 5(b))으로부터 파괴는 대부분 입계파괴임을 알 수 있었고, indentation 후 SEM 사진 관찰로부터(Fig. 6(b)) whisker의 균열가교현

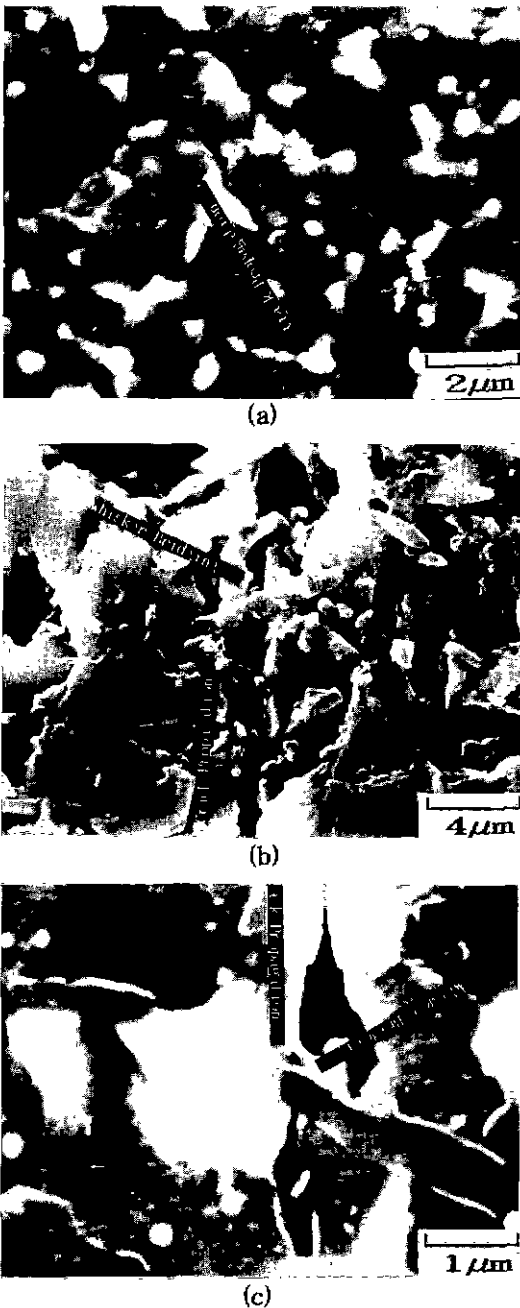


Fig. 6. SEM photographs of indented surface; (a) ATZ, (b) AS, and (c) ATZS systems.

상도 관찰할 수 있었다. 이러한 결과와 다른 여러 연구자들의 결과를¹²⁾ 종합할 때 SiC whisker에 의한 R-curve 거동은 whisker 가교와 인출기구에 의해 나타난다고

할 수 있다. ATZ계와 비교하여 보면 AS계는 whisker 가교에 의한 wake effect가 생기는 반면 ATZ계는 wake effect가 생기지 않기 때문에 R-curve의 증가율을 나타내는 m값의 상당한 차이를 보이는 것으로 해석된다.

ATZS계는 앞에서 설명한 SiC whisker나 ZrO₂에 의한 영향을 모두 받게 된다. ZrO₂에 의한 영향은 ATZ계와 거의 동일한 양상으로 나타났다. ZrO₂는 소결 후 정방 정상으로 존재하고 있었고, 단사정의 검출은 없었다. 절단 및 연마와 파괴매의 시편에서도 동일하게 단사정상의 검출은 없었다. 파괴단면을(Fig. 5(c)) 관찰한 결과 파괴는 대부분 입내파괴였으며, whisker가 인출된 자리를 관찰할 수 있었다. Indentation 후 SEM 관찰 결과(Fig. 6(c))로부터 ZrO₂가 응집된 곳에서 입내파괴가 일어나고 있었고, whisker에 의해 균열이 가교되는 현상을 관찰할 수 있었다.

이상의 사실을 종합하면, ATZS계에서 SiC whisker는 가교나 인출 등의 기구로 R-curve 거동에 상당한 기여를 하고, ZrO₂는 파괴현상을 입계파괴에서 입내파괴로 상당량 전이시킴에 따라 R-curve 거동에서 K의 증가량을 나타내는 m값의 감소를 가지고 왔다.

4. 결 론

Al₂O₃-ZrO₂(TZ-3Y)-SiC whisker계 재료의 R-curve 거동에 대하여 실험한 후 그 형태 및 거동을 Al₂O₃-ZrO₂(TZ-3Y), Al₂O₃-SiC whisker계와 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

위의 3가지 조성을 비교검토한 결과 Al₂O₃-ZrO₂(3 mol% Y₂O₃)-SiC whisker계 복합재료에서 ZrO₂의 첨가는 밀도 및 강도 증진에 기여하였다. R-curve 거동은 controlled flaw/strength technique으로 측정된 결과 Al₂O₃-ZrO₂(3 mol% Y₂O₃)-SiC whisker계 조성은 $K_R = 11.96 \times \Delta a^{0.11}$ 의 방정식을 나타내었다. 첨가제의 영향을 알아보기 위해 조사한 Al₂O₃-ZrO₂(3 mol% Y₂O₃), Al₂O₃-SiC whisker계의 R-curve는 각각 $K_R = 6.173 \times \Delta a^{0.031}$, $K_R = 18.796 \times \Delta a^{0.172}$ 로 나타났다. 위의 세가지 조성에 대한 R-curve를 분석한 결과 Al₂O₃-ZrO₂(3 mol% Y₂O₃)-SiC whisker계의 R-curve 거동은 초기에는 ZrO₂(3 mol% Y₂O₃)의 첨가에 의한 밀도와 강도증진의 효과가 지배적으로 나타났고, 균열이 성장한 후에는 whisker에 의해 지배적으로 나타났다. 파괴단면의 분석결과 R-curve 거동을 일으키는 주된 기구로는 whisker에 의한 가교나 인출 기구 등이 주된 원인으로 작용하고 있었고, ZrO₂ 첨가에 의해 강도는 증가되지만 입내파괴를 유도하여 균열이

확장된 후에는 ZrO₂가 R-curve에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 분석되었다.

REFERENCES

1. 강대갑, 국일현, "취스키 강인화 세라믹 복합재료의 물성," *요업재료의 과학과 기술*, 3(3), 199-216 (1988).
2. J. Wang, R. Stevens, "Review: Zirconia-toughened Alumina(ZTA) Ceramics," *J. Mat. Sci.*, 24, 3421-3440 (1989).
3. Dinesh K. Shetty, Jr-Sheng Wang, "Crack Stability and Strength Distribution of Ceramics That Exhibit Rising Crack-Growth-Resistance(R-curve) Behaviour," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(7), 1158-1162 (1989).
4. A. Bornhauser, K. Krompt, R.F. Pabst, "R-curve Evaluation with Ceramic Materials at Elevated Temperature by an Energy Approach Using Direct Observation and Compliance Calibration of the Crack Length," *J. Mat. Sci.*, 20, 2586-2596 (1985).
5. Richard, M. Anderson, Linda, M. Braun, "Technique for the R-curve Determination of Indentation of Indentation-Produced Flaw," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(10), 3059-3062 (1990).
6. M.V. Swain, "R-curve Behaviour in a Polycrystalline

- Alumina' Maternal," *J. Mater. Sci. Letter*, 5, 1313-1315 (1986).
7. Ronald, C. Garvie, Patric, S. Nichalson, "Phase Analysis in Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6), 363-365 (1972).
8. R.F. Cook, P.R. Clarke, "Fracture Stability, R-Curve and Strength Variability," *Acta metall.*, 36(3), 555-562 (1988).
9. Ralph. F. Krause, Jr., "Rising Fracture Toughness from the Bending of Indented Alumina Beams," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(5), 338-343 (1988).
10. Arun, K. Bhattacharya, John J. Petrone, "R-curve Behaviour in Zirconia-Reinforced Molybdenum Disilicide Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1), 23-27 (1992).
11. T. Shimata, K. Nagata, M. Hashiba, E. Miura, T. Ono, Y. Nurish, "Strength and Fractographic Observation of Microstructure in Al₂O₃-ZrO₂ Compositm," in Science and Technology of Zirconia III, Advances in Ceramics Vol. 24A, Shigeeyuki Somiya, Noboru Yamamoto, Niraki Hamagida, p.397-403.
12. Joseph Homeny, Wallace L. Vaughn, "R-Curve Behaviour in a Silicon Carbide Whisker/Alumina Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(7), 2060-2062 (1990)