

SiC와 ZrO₂를 함유하는 Al₂O₃ 입자복합체의 균열저항거동: I. 실험

박관수* · 이승환 · 이재형
영남대학교 재료금속공학부
(2000년 2월 25일 접수)

R-Curve Behavior of Particulate Composites of Al₂O₃ Containing SiC and ZrO₂: I. Experiment

Kwan Soo Park,* Seung Whan Lee and Jae Hyung Lee
School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University
Kyongsan, Kyongbuk, 712-749, Korea
(Received February 25, 2000)

초 록

Al₂O₃/SiC, Al₂O₃/ZrO₂ 및 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체들을 제조하여 이들의 균열저항거동을 살펴보았다. Al₂O₃에 3 μm SiC가 30 vol% 첨가된 Al₂O₃/SiC는 SiC 입자에 의한 균열접속으로 인해 균열저항이 크게 증가했으며 균열길이 1000 μm에서 9.1 MPa√m의 매우 높은 파괴인성을 보였다. Al₂O₃/ZrO₂는 잘 알려진 ZrO₂의 응력유기상변태에 의해 고인성을 지니나 균열저항은 짧은 균열에서 크게 증가하는 것으로 추측되며, 본 실험에서의 균열길이 구간에서는 균열저항이 거의 없이 높고 평평한 R-curve를 보였다. 상변태에 의한 인성증진과 SiC 첨가로 인한 균열접속으로 인한 인성증진이 복합적으로 나타난 Al₂O₃/ZrO₂/SiC(30 vol%) 복합체의 R-curve 형태는 Al₂O₃/SiC의 것과 유사하면서 파괴인성은 전체적으로 다소 높게 나타났다. SiC 입자의 첨가는 ZrO₂의 상대적인 양의 감소와 더불어 ZrO₂의 자발적 상변태를 초래하여 상변태에 의한 인성증진을 50% 감소시켰다. 그러나 이를 고려해도 이중인성증진기구가 나타나는 이 복합체의 긴 균열에서의 파괴인성 증진은 각 인성증진의 단순 합보다는 현저히 낮았다.

ABSTRACT

Particulate composites of Al₂O₃/SiC, Al₂O₃/ZrO₂ and Al₂O₃/ZrO₂/SiC have been fabricated to investigate their R-curve behaviors and toughening mechanisms. Al₂O₃ containing 30 vol% SiC particles of 3 μm showed rising R-curve behavior owing to the strong crack bridging by SiC particles. The fracture toughness reached 9.1 MPa√m at the crack length of 1000 μm. On the other hand, ZrO₂-toughened Al₂O₃ had a high flat R-curve since it rose steeply in the short crack region due to the well known transformation toughening. For Al₂O₃/ZrO₂/SiC composites, the R-curve behavior was similar to that of Al₂O₃/SiC but with slightly higher toughness. The SiC particles in this composite decreased the amount of transformable tetragonal phase to reduce the effect of transformation toughening by 50%. It was also found that the fracture toughness of this composite with two different toughening mechanisms was markedly lower than that estimated by the simple addition of two contributions.

Key words : Particulate composites, R-curve, Fracture toughness, Crack bridging, Transformation toughening

1. 서 론

세라믹스 재료의 파괴인성을 증진시키는 기구는 크게, 균열편향과 같이 균열의 진행방향과 관련되는 기하학적인 것과 '균열전단의 뒤에서 균열의 벌어짐을 막아 균열의 진행을 억제하는 방법(crack-tip shielding process)의 두 가지로 분류할 수 있다.¹⁾ 후자의 특징은 균열이 자람에 따라 파괴인성이 증가하는 균열저항을 보인다는 것이다. 이에 속하는 중요한 파괴인성 증진기구는 다시 두 가지가 있으며, 하나는 1970년대 발명된 획기적인 재료인 고인성 지르코니아에서 나타나는 응력유기상변태(stressed-induced transforma-

tion) 인성증진기구로서, 지난 20여 년 간 많은 연구의 대상이 되어 왔고 또한 비교적 잘 규명되어 있다.²⁻⁵⁾ 다른 하나는 최근에 연구가 활발해진 균열접속기구(crack bridging mechanism)로서, 초기에는 주로 섬유, 휘스커 또는 연성(ductile)의 이차상이 함유된 복합체에서 적용되어 왔다.^{6,7)} 그러나 단일체 알루미늄(monolithic alumina)에서 결정립에 의한 균열접속기구 즉 결정립접속(grain bridging)기구가 작용한다는 것이 알려진 후^{8,9)} 크게 주목을 끌어 왔으며, 이와 관련, Si₃N₄ 또는 액상소결된 SiC 등에서 미세구조를 조절함으로써 결정립 접속에 의해 인성을 높이는 연구도 많이 수행되고 있다.^{10,11)} 단일체 알루미늄의 경우, 결정립접속에

의한 인성증진의 폭은 결정립크기의 함수이나 비교적 작은 편이다.¹²⁾ 이는 균열접속의 인성증진 효과가 계면에서의 압축응력에 비례하는 데, 알루미늄 다결정의 경우 이방성에 의해 입계에 존재하는 열응력이 크지 않기 때문이다.

인성을 증가시키기 위해 세라믹스 기지에 첨가하는 강한 이차상으로 휘스커, 입자, 디스크(platelets) 등이 있다.¹³⁻¹⁷⁾ 입자복합체들의 경우는 균열편향에 의한 인성증진이 주로 연구되어 왔다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 그러나 때때로 균열편향과 입자에 의한 균열접속을 구별하기 어려운 경우가 많다.²⁰⁾ 특히 입자의 크기가 작을 때, 균열선단(crack tip) 뒤로 생기는 균열접속의 process zone의 길이(wake)가 짧아져서, 균열저항의 유무를 판단할 수 있는 균열저항거동(R-curve behavior)으로도 구분이 어려울 수 있다. 1990년대에 들어서 미세한 SiC 입자를 첨가하는 Al₂O₃/SiC 나노복합체가 많은 연구대상이 되어 왔으나, 인성증진의 폭이 비교적 작은데다 그 원인에 대해서도 잔류응력에 의한 인화, 균열편향, 균열선단 pinning, 작은 크기의 계면균열접속 등 논란이 되고 있다.²¹⁻²⁷⁾ 또한 Al₂O₃-SiC 휘스커 복합체에서도 균열편향 또는 균열접속의 두 보고가 공존하며 논란이 있다.^{13,28,29)} 최근에는 약 12 μm 직경의 비교적 큰 디스크형태의 SiC(SiC platelets)를 알루미늄에 첨가한 복합체가 연구되었으며, 이 역시 증가하는 R-curve 즉 균열저항을 보이지 않아서 균열편향이 인성증진의 원인으로 보고되었으나³⁰⁾ 이는 이전의 다른 연구결과와는 상반된다.¹³⁾ 이상과 같이 세라믹스에 강한 이차상을 첨가함으로써 복합체를 만들어 인성을 증진시키는 연구가 활발히 이루어져 왔으나, 많은 시스템에서 그 주요 증진기구가 특히 균열편향인지 또는 균열접속인지는 아직도 논란의 대상이 되고 있다. 더욱이 세라믹스 입자복합체에서는 대부분 균열편향에 관한 연구였으며, 잔류응력에 의한 균열접속을 연구한 보고는 아직 없다.

한편으로, 두 가지의 서로 다른 인성증진기구가 공존하는 이중인성증진(coupled toughening)에 대해서는, 휘스커 복합체를 ZrO₂로서 상변태 인화시킨 시스템에 대한 연구가 있었으며 이는 본 논문에서의 시스템과 흡사한 점이 많다. 즉, Al₂O₃ 또는 몰라이트에 SiC 휘스커와 ZrO₂를 첨가하여, 휘스커로 인한 인화와 응력유기상변태(stress-induced transformation)에 의한 인성증진 두 가지를 동시에 작용하게 하여 두 가지 각각의 합 또는 그보다 더 큰 인성증진을 얻은 보고가 있다.^{6,31,32)} 이에 대해 휘스커가 기지를 강화시켜서 상변태인성증진의 효과를 크게 하였다는 해석이 있으나,⁶⁾ 비교적 큰 SiC 입자를 사용하는 본 연구의 입자복합체에는 적용되지 않는다.

본 연구에서는 Al₂O₃에 ZrO₂, 3 μm 크기의 SiC 입자, 또는 이들을 동시에 첨가시킨 입자복합체를 제조하여 균열저항거동(R-curve behavior)을 서로 비교하여 살펴보았다. Al₂O₃ 또는 ZrO₂ 인화 Al₂O₃(zirconia-toughened alumina)에 3 μm 크기의 SiC 입자를 첨가시킨 이유는, SiC 입자가

알루미늄 또는 Al₂O₃/ZrO₂ 기지에 존재하여 균열접속현상을 보인다면 계면에 생기는 기지와 의 큰 열팽창계수의 차이로 인한 잔류응력으로 그 인성증진 효과가 매우 클 것으로 예상되기 때문이다.¹⁾ Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체에는 잘 알려진 응력유기상변태와 입자균열접속의 두 가지 강력한 인성증진 기구가 동시에 작동하게 하였으며, 결과적으로 파괴인성과 R-curve가 어떻게 나타나는 가를 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말들은 고순도 미분말인 일본 Sumitomo사의 AKP-50(순도 99.995%) Al₂O₃와 일본 Tosho사의 TZ-0Y 및 TZ-3Y ZrO₂, 그리고 평균입경 3 μm (Shimadzu사의 SA-CP3 침강입도분석기로 측정한 평균입경은 3.2 μm)로 알려진 노르웨이 Norton사의 F1200 SiC 분말이었다. Fig. 1에 SiC 분말의 사진이 나와 있다. Al₂O₃/ZrO₂ 시편은 TZ-0Y와 TZ-3Y를 혼합 첨가하여 2 mol% Y₂O₃로 안정화된 30 vol%의 ZrO₂와 70 vol%의 Al₂O₃로 구성되었다. SiC는 모든 R-curve 측정 시편에는 30 vol% 그리고 상분석과 압입법에 의한 파괴인성 측정을 위한 시편에는 10에서 40 vol%가 첨가되었다.

SiC 분말을 제외한 원료분말들을 에틸알코올에 넣고 초음파분산기로 5분간 미리 혼합시킨 후 우레탄용기와 직경 6 mm의 3Y-ZrO₂ 볼을 사용하여 20시간 불밀하였다. 평균입경 3 μm인 SiC분말의 혼합은, 분쇄를 최소화하기 위해 다른 분말들의 슬러리를 20시간 미리 불밀한 후 이에 별도로 첨가하여 30분간의 추가 불밀을 하였다. 불밀된 슬러리는 분말간의 편석 방지를 위해 회전증발건조기를 이용하여 건조시켰으며 50 mesh의 스테인레스 체를 통과시켰다.

본 연구의 모든 시편은 흑연발열체를 사용하는 고온가압 소결로를 사용하여 아르곤 가스 분위기 하에서 30 MPa의 압력을 가하여 제조되었다. Al₂O₃/SiC 복합체는 1800°C에서 1시간동안, 그리고 Al₂O₃/ZrO₂와 Al₂O₃/ZrO₂/SiC는 각각



Fig. 1. The SEM micrograph of the 3 μm SiC powder used in this study.

1650°C와 1700°C에서 1시간 가압소결되었다. 또한 미세조직 및 균열진행로의 비교를 위한 단일체 Al₂O₃ 시편은 1500°C에서 30분간 가압소결되었다. 본 실험에서 가압소결로 얻어진 모든 시편의 밀도는 기공이 거의 없는 이론밀도에 달하였다. 가압소결된 시편은 직경이 30 mm이고 두께가 5 mm의 디스크 형태였으며 절삭 및 연삭으로 3 mm×3 mm×24 mm의 막대 형태로 가공하였다. 가공된 시편은 6 μm와 1 μm 다이아몬드 슬러리를 이용하여 표면연마되었으며 모서리는 15 μm 다이아몬드휠을 사용하여 길이방향으로 연마 후 다시 6 μm 다이아몬드 슬러리로 표면연마되었다. 특히 ZrO₂가 첨가된 일부 시편은 X선 회절법으로 상분석을 하기 위해 0.25 μm의 다이아몬드 슬러리로 다시 충분히 표면연마하였다.

균열저항곡선(R-Curve)은 R. F. Krause의 방법을 따라서 얻어졌다.³³⁾ 일본 Matsuzawa Seiki사의 비커스 경도기(DVK-2S)와 일본 Shimadzu사의 만능시험기(Autograph 500)를 사용하여, inner span 길이는 10 mm, outer span 길이는 20 mm, 그리고 crosshead 속도는 0.5 mm/min으로 하여 압입 후 4점 곡강도(indentation strength in bending)를 구하였다. 압입하중은 9.8 N에서 490 N까지 변화시켰으며 본 논문에 나오는 압입강도값은 3개 또는 4개의 시편을 시험하여 얻은 평균값이다. 압입파괴법에 의한 파괴인성은 연마면에 49 N의 하중을 가해 측정하였으며, 압입속도는 150 μm/min으로 하였고 압입유지 시간은 25초였다.³⁴⁾ 시편

들의 탄성계수는 굴곡진동법으로 측정되었다.

대부분의 시편들은 주사전자현미경(일본 Hitachi사 S-4200)으로 연마면의 압입균열과 파단면이 관찰되었다. 또한 SiC 입자가 응력유기상변태에 미치는 영향을 이해하기 위해 Al₂O₃/ZrO₂ 및 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체의 ZrO₂ 상을 X선 회절기(일본 Hitachi사 E-1010)로 분석하였다. 단사정상의 비율은 정방정상과 단사정상의 주요 peak 강도 비율로부터 계산되었다.³⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 파단면과 균열의 진행로

단일체(monolithic) Al₂O₃와 Al₂O₃/ZrO₂(2Y-ZrO₂가 30 vol% 함유된 Al₂O₃) 그리고 3 μm SiC 입자를 30 vol% 함유하는 이들의 복합체 파단면의 SEM 사진들이 Fig. 2에 나타나 있다. 모든 시편들에서 입계파괴가 주로 관찰되며, 특히 Al₂O₃/SiC와 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체에서는 비교적 큰 SiC 입자들이 기지(matrix)에서 뽑힌(pullout) 흔적을 쉽게 발견할 수 있다. 단일체 Al₂O₃와 Al₂O₃/ZrO₂ 역시 결정립들이 뽑힌 흔적이 많이 보인다. 그러나 단일체 Al₂O₃에서는 자주 나타나는 입내파괴(transgranular fracture) 때문에 그 빈도는 상대적으로 작다. 이러한 pullout 흔적들은 균열이 진행할 때 결정립접속 또는 입자접속이 많이 일어났다는 것을 입증한다.⁸⁾ ZrO₂가 함유된 시편들이 국부적으로 미세하

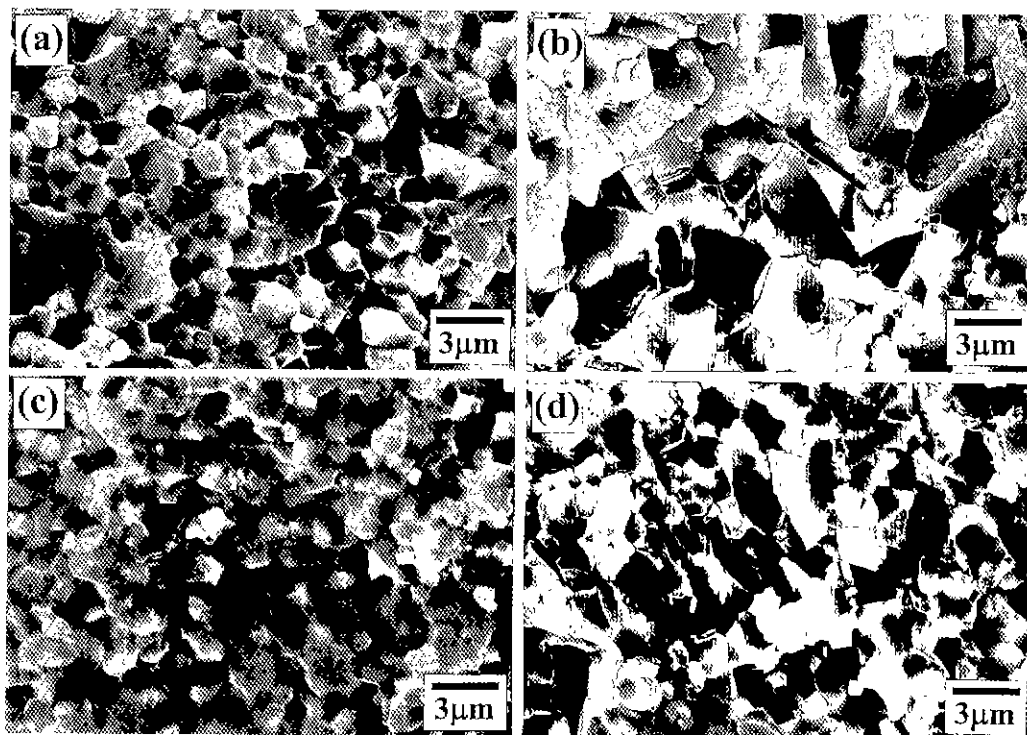


Fig. 2. SEM micrographs of fracture surfaces of (a) Al₂O₃, (b) Al₂O₃/30 vol% SiC, (c) Al₂O₃/ZrO₂(30 vol% 2Y-ZrO₂) and (d) Al₂O₃/ZrO₂/30 vol% SiC.

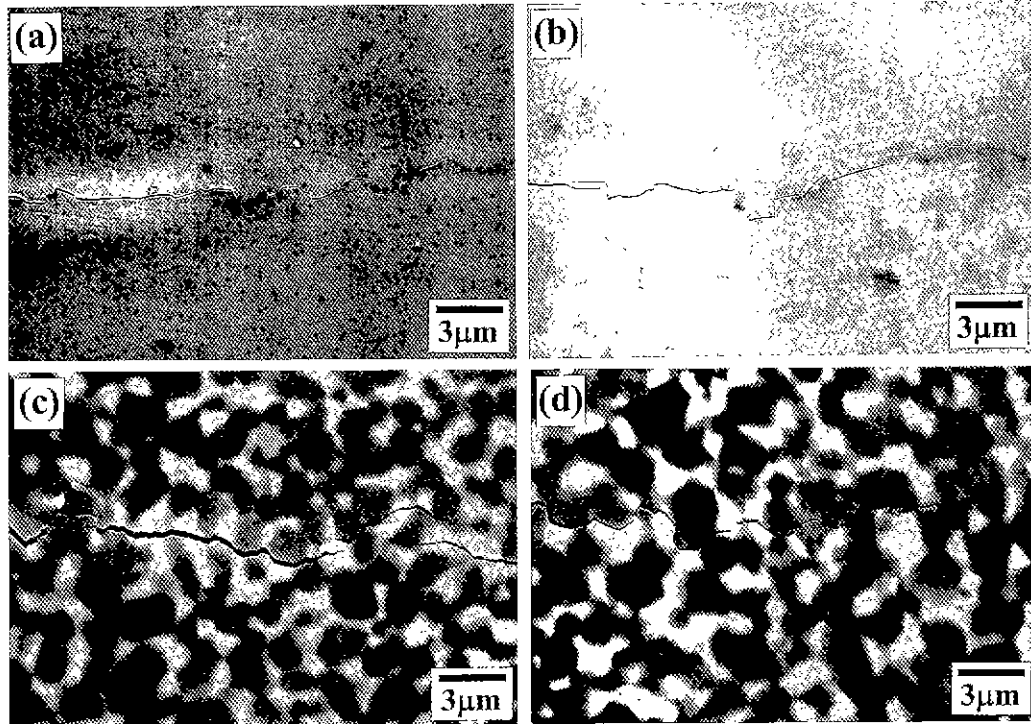


Fig. 3. SEM micrographs of indentation crack paths of (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/30 \text{ vol}\% \text{ SiC}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(30 \text{ vol}\% 2\text{Y-ZrO}_2)$ and (d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/30 \text{ vol}\% \text{ SiC}$. Whiter grains in (c) and (d) are zirconia.

계 거친 표면을 지나는 것은, 파괴시 정방정 ZrO_2 가 단사정 상으로 부피팽창을 동반하는 상변태가 일어났기 때문이다. 이는 응력유기상변태에 의한 인성증진기구가 작동했음을 보여준다.

Fig. 3는 압입균열의 진행로(indentation crack path)를 보여주는 SEM 사진들이다. 모든 시편들의 압입균열들은, 앞서 본 파단면 사진들에서 예측되었듯이, 구불거리며 진행하여 입계파괴가 많이 일어났음을 보여주며, 또한 절정립접속 또는 입자균열접속의 흔적이 많이 보인다. SiC와의 복합체들은 균열의 구불거리움이 더욱 심한 것으로 보였으며, Fig. 3에서는 확실하지 않지만, 균열접속의 흔적도 상대적으로 더 많이 보였다.

3.2. 압입강도와 R-Curve

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ 복합체 시편들의 압입하중에 따른 압입강도가 Fig. 4에 나타나 있다. 압입강도는 압입하중 즉 압입균열의 증가에 따라 감소하며, 시편이 균열저항을 보이는 경우 그 감소 정도가 작아진다. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 는 압입강도가 비교적 급하게 감소하고 SiC가 함유된 복합체는 보다 완만한 감소를 보이며, 그 정도는 최소 제곱법으로 구한 직선의 기울기에서 알 수 있다. 기울기 $-1/3$ 은 균열저항을 전혀 보이지 않는 시편의 경우이며 기울기의 절대값이 작을수록 균열저항이 큰, 즉 균열이 자라면 파괴인성도 더욱 크게 증가하는 시편이다. 그림에서 $\text{Al}_2\text{O}_3/$

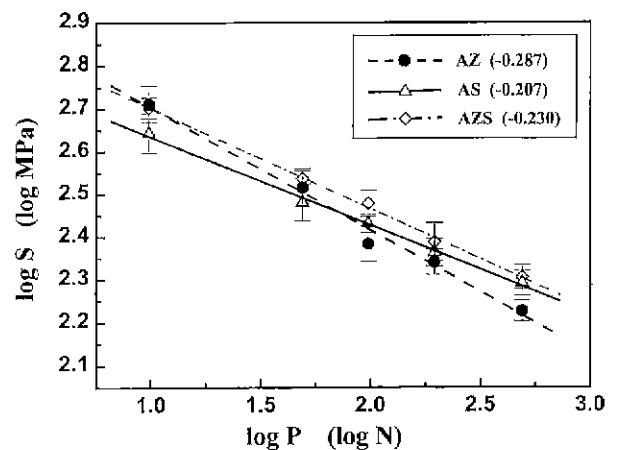


Fig. 4. Log strength versus log indentation load for $\text{Al}_2\text{O}_3/30 \text{ vol}\% \text{ SiC}(\text{AS})$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{AZ})$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/30 \text{ vol}\% \text{ SiC}(\text{AZS})$. Numbers in parentheses are the slopes of the lines obtained by the least square method.

ZrO_2 는 응력유기상변태 현상으로 인해 높은 파괴인성을 갖는 재료임에도 불구하고 기울기가 균열저항이 없는 것을 의미하는 $-1/3$ 에 가까운 -0.29 이며 이는 다음에 보이는 R-curve(균열저항곡선)에서 설명된다. 이에 비해 SiC가 함유된 복합체 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ 는 기울기가 각각 -0.21 및 -0.23 이므로 절대값이 작으며 따라서 큰 하중 또는 긴 균열에서 상대적으로 강도가 높아서 균열저항이 높다는 것

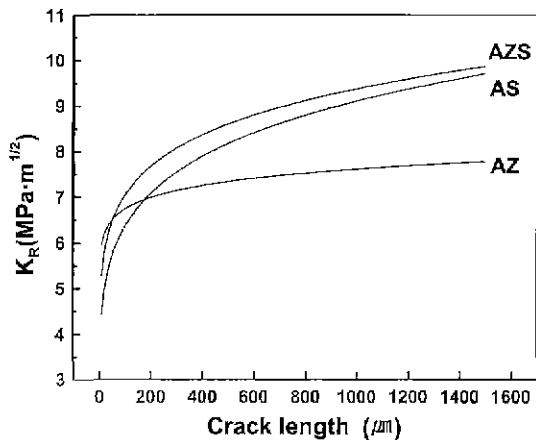


Fig. 5. R-curves for Al₂O₃/30 vol% SiC(AS), Al₂O₃/ZrO₂(AZ) and Al₂O₃/ZrO₂/30 vol% SiC(AZS).

을 알 수 있다.

Fig. 5는 이러한 압입강도, 하중 그리고 압입균열의 크기 간의 관계식을³³⁾ 사용하여 얻어진 R-curve를 보여준다. R-curve는 파괴인성을 균열크기의 함수로 보여주는 것이다. Al₂O₃/ZrO₂, Al₂O₃/SiC 및 Al₂O₃/ZrO₂/SiC는 3 μm 결정립 크기를 가지는 일반적인 단일체 Al₂O₃의 파괴인성 약 3-3.5 MPa√m에 비해 모두 매우 높은 파괴인성을 보였다.^{12,35)} Al₂O₃에 ZrO₂나 SiC 또는 두 가지 모두를 첨가했을 때 파괴인성이 크게 증가됨을 알 수 있다. 그러나 주목해야 할 것은, Al₂O₃/ZrO₂와 Al₂O₃/SiC의 R-curve 거동들이 서로 근본적으로 다르다는 것이다. 즉, Al₂O₃/ZrO₂는 균열이 작을 때부터 이미 약 7 MPa√m 이상의 높은 파괴인성을 가지며, 균열이 커짐에 따른 파괴인성의 증가는 미미했다. 따라서, Fig. 4의 압입강도에서 예상되었듯이, 본 실험의 균열 길이 구간에서는 거의 균열저항을 보이지 않았다. Al₂O₃/ZrO₂는 서론에서 언급된 잘 알려진 ZrO₂에 의한 응력유기상변태 현상으로 인해 강력한 균열저항을 가지며 높은 파괴인성을 갖는다. 그럼에도 불구하고 본 실험에서 얻어진 Al₂O₃/ZrO₂의 R-curve가 평평한 이유는, 3Y-ZrO₂에서의 경우처럼,^{36,37)} (또는 Mg-PSZ와는 달리¹⁾) 응력유기상변태의 process zone의 폭이 매우 작았고 따라서 효과적인 wake의 길이도 짧았기 때문일 것이다. 그러나 인성증진효과는 매우 커서 결과적으로 짧은 균열에서 급격하게 증가하여 빨리 안정화되는 R-curve를 보였다. 그러므로 균열저항곡선은 실험구간을 벗어난 짧은 균열에서 급격히 증가하고, Fig. 5에 보이는 Al₂O₃/ZrO₂의 R-curve는 이미 높은 인성으로 안정화되어 평평하다. 그럼에도 불구하고 약간의 균열저항을 보이는 것은 아마도 파단면이나 압입균열에서 보였던 것처럼 결정립에 의한 균열접속이 미약하게나마 일어났기 때문으로 추측된다. 앞서의 논의와 같이 파단면이나 압입균열에서는 균열접속의 흔적이 많이 관찰되었으나 균열저항이 상대적으로 크게 낮은 것은, 결정립크기가 1 μm이하로 작으며 또한

SiC 복합체에 비해 잔류응력이 작기 때문인 것으로 사료된다. 이는 단일체 알루미늄에서 평균 결정립크기가 약 1 μm 이하일 때는 Fig. 2와 3에서처럼 많은 결정립접속을 보임에도 균열저항 효과가 거의 무시될 정도로 작은 것과 흡사하다.^{9,12)}

이와 반면에 Al₂O₃/SiC는 균열저항이 균열길이의 증가에 따라 보다 서서히 증가하며 이는 shielding process zone의 wake가 상대적으로 길다는 것을 의미한다. 서론에서 언급한 바와 같이, 이렇게 균열의 성장에 따라 증가하는 균열저항은 3 μm SiC 입자가 첨가된 Al₂O₃/SiC 입자복합체의 인성증진기구가 많은 다른 종류의 입자복합체에서 보고되었던 입자에 의한 균열편향에 의한 것이 아니라 균열접속이 원인이라는 증거가 된다. 어쨌든 파괴인성은 균열크기의 증가에 따라 계속 증가하여, 짧은 균열에서는 Al₂O₃/ZrO₂가 상대적으로 높은 파괴인성을 보였으나 균열이 약 350 μm 이상에서는 Al₂O₃/SiC의 파괴인성이 더 높았으며 1000 μm에서는 9.1 MPa√m에 달하였다. 이는, 앞서의 Fig. 4에서 보인 바와 같이, 짧은 균열에서는 Al₂O₃/SiC의 압입강도가 Al₂O₃/ZrO₂보다 상대적으로 낮았으나 긴 균열에서는 더 높아지는 원인이 된다. 이러한 R-curve 거동은 SiC 입자가 알루미늄 기지에 존재하여 강한 균열접속현상을 보이고 있다는 것을 의미한다. 또한 강한 균열접속은 SiC와 Al₂O₃ 기지와의 큰 열팽창계수의 차이로 인해 계면에 생기는 높은 잔류응력 때문인 것으로 사료된다. 즉 계면에서의 높은 잔류압축응력은 SiC 입자가 pullout될 때 마찰력을 크게 해주며 이는 입자의 균열접속을 더욱 효과적으로 만들었을 것이다. 이차상 또는 SiC 입자의 균열접속에 대한 이론적인 고찰은 연속 논문에서 자세히 다루어진다.³⁷⁾

이번에는 Al₂O₃/SiC에 ZrO₂를 첨가한, 바꾸어 말하면, Al₂O₃/ZrO₂에 30 vol% SiC 입자를 첨가하여 제조된 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체의 R-curve를 고찰해 보자. 우선 Al₂O₃/SiC와 비교해 보면, 전체적인 R-curve의 형태가 크게 변하지는 않고 균열의 길이에 따라 약간의 차이는 있으나 전반적으로 파괴인성이 약 5 내지 10% 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Al₂O₃/SiC에 첨가된 ZrO₂가 균열이 진행할 때 응력유기상변태를 일으키면서 인성증진을 추가적으로 유도한 것으로 쉽게 설명된다. 그러나 이 인성증진의 폭은 앞서 언급한 파괴인성이 3-3.5 MPa√m인 Al₂O₃에 ZrO₂를 첨가했을 때에 비해 크게 작은 것을 알 수 있다. 반면에 Al₂O₃/ZrO₂와 비교하면, SiC 입자의 첨가가 긴 균열에 대한 파괴인성을 약 20% 가까이 증가시켰으나 100 μm 이하의 짧은 균열에서의 파괴인성은 오히려 감소시켰음을 볼 수 있다. 따라서 SiC 입자는 균열접속을 야기하며 어느 정도 인성증진을 가져왔으나, 짧은 균열에서는 오히려 파괴인성을 감소시키는 역효과를 가져왔다. 또한 균열접속에 의한 인성증진폭은 Al₂O₃/SiC에서와 비교하면 뚜렷이 낮은 것을 알 수 있다. 물론 Al₂O₃/ZrO₂에 SiC 입자를 30 vol% 첨가하면 이

복합체내 ZrO_2 의 양은 30%가 줄어들어 상변태의 인성증진 효과는 역시 30%가 줄어들 것으로 예상할 수 있다. 그러나 이것만으로는 Al_2O_3/SiC 에 ZrO_2 를 첨가했을 때 인성증진폭이 10% 이내에 불과한 것을 설명할 수 없다.

3.3. SiC 입자에 의한 ZrO_2 의 자발적 상변태

$Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 복합체에서 SiC 입자는 Al_2O_3/ZrO_2 와, 또는 ZrO_2 및 Al_2O_3 와 열팽창계수가 크게 달라 소결 후 냉각될 때 SiC 입자 주위에 큰 잔류응력이 생기게 된다. 물론 이러한 큰 잔류응력은 강한 균열접속의 원인이 되기도 하지만, 동시에 시편이 냉각될 때 주위의 정방정 ZrO_2 상을 단사정상으로 바꿀 수도 있을 것이다. 응력유기상변태의 인성증진효과는 일반적으로 균열선단의 응력에 의한 상변태가 가능한 정방정상의 양에 비례하므로 냉각중의 자발적인 상변태는 인성증진의 폭을 감소시킬 수 있다.

Fig. 6은 Al_2O_3/ZrO_2 와 이에 10 내지 40 vol% SiC를 함유한 $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 복합체의 X선 회절 패턴을 보여준다. 즉 SiC가 함유되지 않은 Al_2O_3/ZrO_2 는 ZrO_2 가 모두 정방정상이었으나 SiC 첨가량이 늘어날수록 단사정상이 늘어나는 것을 볼 수 있다. 이는 시편이 소결 후 냉각될 때 SiC 입자 주위의 잔류응력으로 ZrO_2 가 자발적인 상변태를 일으켰다는 것을 의미한다. X선 peak들의 강도에서 계산된 단사정상 함량이 시편에 첨가된 SiC 양의 함수로 Fig. 7에 나타나 있다. SiC가 없을 때는 단사정상이 나타나지 않았으나, SiC 첨가에 따라 그 함량이 직선적으로 비례하여 증가하며 30 vol% SiC일 때 ZrO_2 의 약 30%가 단사정상이었다.

3.4. $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 복합체에서의 이중인성증진

Al_2O_3/ZrO_2 에 30 vol% SiC 첨가는 이와 같이 정방정상을 30% 정도 감소시키고 상변태에 의한 인성증진 효과도 30% 감소시켰을 것이다. 반면에 SiC 첨가로 생긴 단사정상의 존재는 미세균열 인성증진기구로 인해 인성을 증가시킨

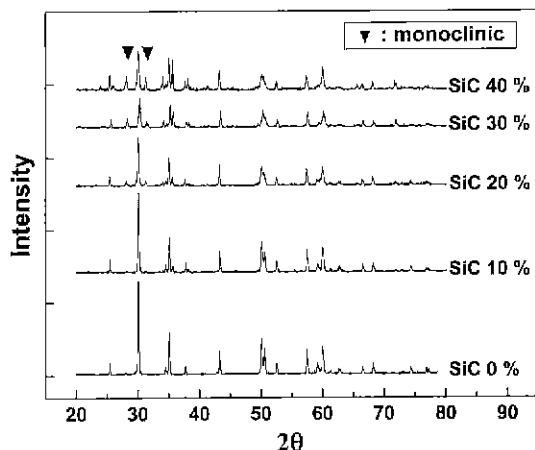


Fig. 6. XRD Patterns of Al_2O_3/ZrO_2 and $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ composites containing various amounts of SiC.

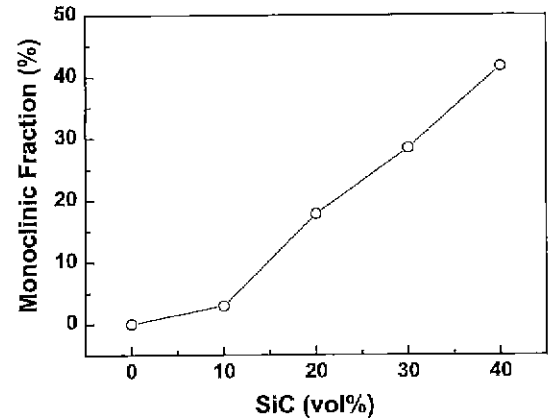


Fig. 7. Monoclinic fraction of ZrO_2 in Al_2O_3/ZrO_2 and $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ composites as a function of vol% SiC.

다는 예상이 있어 왔으나,³⁹⁾ 최근의 연구보고에 따르면 Al_2O_3/ZrO_2 에서 미세균열 인성증진기구의 역할은 무시할 수 있을 만큼 작다는 것이 밝혀졌다.⁴⁰⁾ 결국은 자발적 상변태에 의해 인성증진 효과가 30% 감소하며, 이와 동시에, 앞서 언급했던 것처럼 SiC의 30 vol% 첨가로 인해 시편 내 ZrO_2 의 함량이 30% 더 감소한다. 따라서 상변태에 의한 인성증진 효과의 감소는 이 두 가지를 고려하여 최대 50%에 달한다. 물론 첨가된 SiC 입자는 균열접속으로 인해 인성을 증진시켰을 것이다. Al_2O_3/SiC 에서 보이는 것처럼 짧은 균열에서는 그 효과가 작았다. 결과적으로 짧은 균열에서는 $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 가 Al_2O_3/SiC 보다는 높지만 Al_2O_3/ZrO_2 보다는 파괴인성이 현저히 낮게 나타났다.

긴 균열에서 $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 는 SiC 입자균열접속으로 인해 파괴인성이 더욱 증가하여, 균열길이 1000 μm 일 때 Al_2O_3/ZrO_2 보다 1.8 $MPa\sqrt{m}$ 증가된 9.4 $MPa\sqrt{m}$ 의 매우 높은 파괴인성을 보인다. 비슷한 크기의 결정립크기를 가지는 단일체 Al_2O_3 의 파괴인성을 3.0 $MPa\sqrt{m}$ 로 가정하면 Al_2O_3/SiC 의 파괴인성은 균열길이 1000 μm 에서 9.1 $MPa\sqrt{m}$ 이므로, SiC 첨가에 의해 즉 균열접속에 의해 같은 균열 길이에서 증진되는 파괴인성 폭은 6.1 $MPa\sqrt{m}$ 이 된다. 그러나 SiC 입자는 균열접속으로 파괴인성을 증가시키는 동시에 응력유기상변태에 의한 인성증진 효과를 감소시킨다. 즉, 단일체 Al_2O_3 에 ZrO_2 가 첨가된 Al_2O_3/ZrO_2 에서의 상변태에 의한 인성증진은 약 4.6 $MPa\sqrt{m}$ 이므로 SiC의 첨가로 이중 50%가 감소한다고 보면 그 감소폭은 최대 약 2.3 $MPa\sqrt{m}$ 이다. 따라서 균열접속으로 증진되는 폭이 단일체 Al_2O_3 에 SiC가 첨가될 때와 같다고 가정했을 때, Al_2O_3/ZrO_2 에 SiC를 첨가하면 파괴인성 증진은 6.1 $MPa\sqrt{m}$ - 2.3 $MPa\sqrt{m}$ 즉 3.8 $MPa\sqrt{m}$ 가 될 것이며, 실제의 증가폭인 1.8 $MPa\sqrt{m}$ 는 이에 비해 훨씬 작다. 이번에는, Al_2O_3/SiC 에 ZrO_2 가 첨가된 것으로 보면, 상변태에 의한 인성증진 효과는 2.3 $MPa\sqrt{m}$ 로 예상되어 이는 $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ 가 Al_2O_3/SiC 에

비해 1000 μm 의 균열길이에서 약 0.3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 높은 파괴 인성이 얻어진 것에 비교된다. 이러한 비교는 각 인성기구와 서로간의 영향에 대한 정확한 분석이 없이 대략적으로 이루어진 것이며 보다 정확한 계산과 비교는 논문 II³⁸⁾에서 이루어진다. 그럼에도 불구하고, 위의 단순한 계산들은 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체에서 이차상 입자의 균열접속과 ZrO₂ 상변태의 두 가지 인성증진기구가 동시에 작용할 때, 즉 이중인성증진이 일어날 때, 전체적인 인성증진은 두 기구에 의한 인성증진의 단순한 합으로 얻어지지 않는다는 것을 보여 준다. 이에 대한 원인 역시 연속 논문에서³⁸⁾ 각 복합체 파괴인성의 분석을 통해 규명된다.

Fig. 8은 Al₂O₃/ZrO₂와 이에 3 μm SiC 입자를 10에서 40 vol%까지 첨가한 복합체의 파괴인성을 SiC 함량의 함수로 보여 준다. 여기서의 파괴인성은 압입법(indentation-fracture)으로 측정되었으며 하중은 49 N이었다. Al₂O₃/ZrO₂의 파괴인성은 약 7.5 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 이었으며, SiC 입자가 40 vol%까지 첨가되어도 파괴인성의 증가는 미미했다. Fig. 4의 R-curve를 다시 보면, 균열길이 약 100 μm 근처에서 Al₂O₃/ZrO₂와 30 vol% SiC가 첨가된 Al₂O₃/ZrO₂/SiC의 파괴인성이 서로 일치하는 것이 보인다. 즉 SiC 입자에 의한 응력유기상변태의 감소와 균열접속 증가가 서로 상쇄되는 지점이다. 하중 49 N에서의 실제 압입 균열길이는 약 250 μm 이었으나 본 실험의 결과는 압입법에 의한 파괴인성은 다소 더 작은 균열길이에서의 R-curve 값에 상응한다는 문헌 보고와 일치한다.¹⁰⁾ 어쨌든 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체에서는, 앞에서 논의한대로, 응력유기상변태와 균열접속이 서로 영향을 주고받으며, 그 결과로 압입 파괴인성은 SiC의 첨가 또는 그 양에 관계없이 일정했다. 이에 비해, Fig. 8에서는 보이지 않지만, Al₂O₃/SiC의 같은 하중으로 측정된 파괴인성은 5.7 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 로서 상대적으로 낮았으나, 이는 R-curve에서도 짧은 균열길이에서의 파괴인성이 Al₂O₃/ZrO₂나 Al₂O₃/ZrO₂/SiC에 비해 낮은 것과 역시 부합한다.

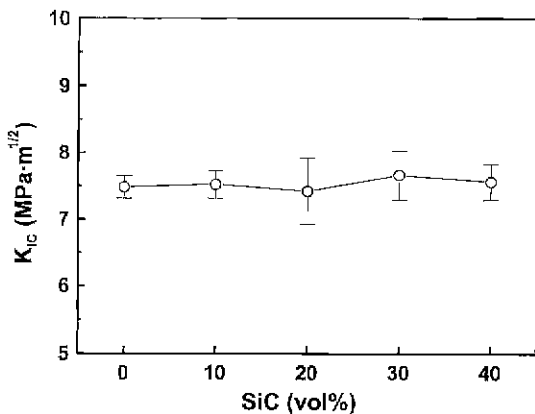


Fig. 8. Fracture toughness of Al₂O₃/ZrO₂ and Al₂O₃/ZrO₂/SiC composites as a function of vol% SiC determined by the indentation-fracture method.

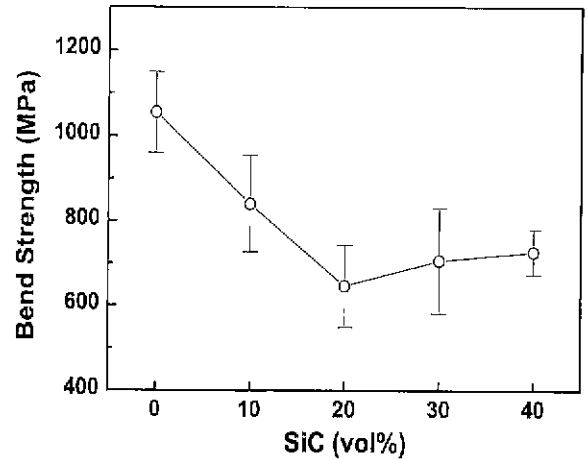


Fig. 9. Bend strength of Al₂O₃/ZrO₂ and Al₂O₃/ZrO₂/SiC composites as a function of vol% SiC.

3.5. 굽힘강도, 경도 및 영률

Fig. 9는 Al₂O₃/ZrO₂에 SiC를 첨가했을 때의 굽힘강도의 변화를 보여 준다. 이는 1 μm 다이아몬드 분말로 연마하여 압입없이 측정된 것이다. SiC 입자가 첨가된 Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체는 1 GPa 이상을 보이는 고강도 Al₂O₃/ZrO₂에 비해 일반적으로 강도가 현저히 낮았으며 10 vol% SiC일 때 840 MPa였다. 그럼에도 불구하고, Fig. 9에는 나타나지 않지만, 단일체 알루미늄과 Al₂O₃/SiC 복합체를 각각 측정 한 강도인 550 MPa과 510 MPa보다는 ZrO₂의 인화 및 강화효과로 인해 크게 높았다. Al₂O₃/ZrO₂/SiC에서는 이러한 ZrO₂의 효과가, 앞서 논의한 바와 같이, SiC로 인해 감소하기 때문에 Al₂O₃/ZrO₂에 비해서는 강도가 낮아진 것으로 보인다. 또한, Fig. 5의 R-curve에서 보이는 것처럼, Al₂O₃/ZrO₂/SiC 복합체의 파괴인성이 짧은 균열에서 SiC 입자로 인해 낮아졌기 때문이기도 하다. 균열저항 또는 결합에 대한 저항력을 보여주는 압입강도와는 달리, 잘 연마된 면에 대한 파괴강도는 일반적으로 짧은 균열에서의 파괴인성에 좌우된다. 그러나 첨가된 3 μm 크기의 SiC 입자가 Al₂O₃의 결정립 크기보다 다소 크기 때문에, 큰 SiC 입자와 잔류응력의 영향으로 임계결합의 크기를 어느 정도 증가시키는 것도 또 하나의 이유가 될 수 있다. SiC의 첨가 함량이 20 vol%로 증가했을 때 ZrO₂의 강화효과는 더욱 감소하여 강도는 700 MPa 이하로 다시 감소하였다. 그 이상 첨가했을 때는 700 MPa 근처에서 약간 증가하는 추세를 보이나 이는 실험오차 범위 내인 것으로 보인다. Fig. 10에 보이는 경도와 탄성계수는 서로 유사한 경향을 보이는 데, 단순 혼합법칙을 따르지 않고 SiC 입자의 첨가에 따라 특히 20 vol%까지는 증가하지 않았으며 그 이상부터 서서히 증가를 보였다. 이는 SiC 입자 주위에 형성된 큰 잔류응력과 또한 그로 인해 일어난 자발적인 상변태의 영향인 것으로 보인다.

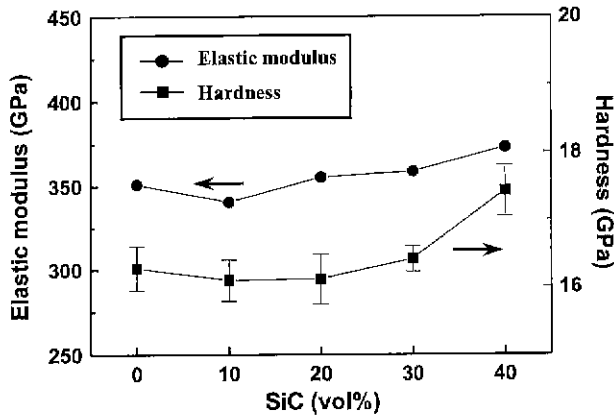


Fig. 10. Elastic modulus and hardness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ composites as a function of vol% SiC.

4. 결 론

1. Al_2O_3 에 3 μm SiC가 30 vol% 첨가된 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 복합체는 SiC 입자에 의한 강한 균열접속으로 인해 균열저항이 크게 증가되었으며 균열길이 1000 μm 에서 9.1 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 의 매우 높은 파괴인성을 보였다. 이는 주로 SiC와 기지간의 큰 열팽창계수차이로 인한 높은 잔류응력 때문인 것으로 보인다.

2. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (30 vol% 2Y- ZrO_2)는 응력유기상변태에 의해 고인성을 가지나 균열저항은 짧은 균열에서 급격히 증가한 것으로 추측되며, 본 실험에서의 균열길이 구간에서는 균열저항을 거의 보이지 않는 높고 평평한 R-curve를 보였다.

3. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ (30 vol%) 복합체의 R-curve 형태는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 의 것과 유사하면서 전체적인 파괴인성은 다소 높았다. 이는 상변태에 의한 인성증진과 SiC 첨가로 인한 균열접속으로 인한 인성증진이 복합적으로 나타난 결과이다. SiC 입자의 첨가는 ZrO_2 의 상대적인 양의 감소와 더불어 ZrO_2 의 자발적 상변태를 초래하여 상변태에 의한 인성증진을 감소시켰을 것으로 추정된다. 그러나 이를 고려해도 적어도 긴 균열에서의 복합체의 파괴인성증진은 두 가지 인성증진의 단순한 합보다는 현저히 낮았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 ('97 특정기초연구, 과제번호; 97-0300-0201-3) 연구비 지원으로 수행되었기에 감사를 드리며, 또한 나상용씨의 원고작성에 준 도움에 역시 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Lawn, Fracture of Brittle Solids-Second Edition, pp. 194-248, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993.

- R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature (London)*, **258**, 703-704 (1975).
- A. G. Evans and A. H. Heuer, "REVIEW-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 241-48 (1980).
- F. F. Lange, "Transformation Toughening. Part 4: Fabrication, Fracture Toughness and Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composites," *J. Mat. Sci.*, **17**, 247-254 (1982).
- R. H. Green, J. Hannink and M. V. Swain, Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press, Florida, 1989.
- P. F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 255-269 (1991).
- A. G. Evans, "Perspective on the Development of High Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 187-206 (1990).
- P. L. Swanson, C. J. Fairbanks, B. R. Lawn, Y.-W. Mai and B. J. Hockey, "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(4), 279-289 (1987).
- Y.-W. Mai and B. R. Lawn, "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: II, Theoretical Fracture Mechanics Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(4), 289-294 (1987).
- S. R. Choi and J. A. Salem, "Crack-Growth Resistance of in Situ-Toughened Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1042-1046 (1994).
- N. P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 519-523 (1994).
- P. Chantikul, S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2419-2427 (1990).
- A. G. Evans and R. M. McMeeking, "On the Toughening of Ceramics by Strong Reinforcements," *Acta Metall.*, **34**(12), 2435-2441 (1986).
- M. A. Janny, "Microstructural Development and Mechanical Properties of SiC and SiC-TiC Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 357-62 (1986).
- G. C. Wei and P. F. Becher, "Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(8), 571-574 (1984).
- H. Endo, M. Ueki and H. Kubo, "Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC-TiC Composites," *J. Mat. Sci.*, **26**, 3769-3774 (1991).
- C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghie and J. E. Garnier, "Microstructure and Material Properties of SiC-TiB₂ Particulate Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 325-329 (1987).
- K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-I. Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).
- K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes-II. Experiment," *Acta Metall.*, **31**(4), 577-584 (1983).
- J. Roedel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 143-150 (1992).
- M. Sternitzke, "Review: Structural Ceramic Nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1061-1082 (1997).
- K. Niihara, K. Izaki and T. Kawakami, "Hot-Pressed Si₃N₄-

- 32% SiC Nanocomposite from Amorphous Si-C-N Powder with Improved Strength above 1200°C," *J. Mat. Sci. Letter*, **10**, 112-14 (1990).
23. G. Pezzotti and M. Sakai, "Effect of a Silicon Carbide Nano-Dispersion on the Mechanical Properties of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 3039-41 (1994).
 24. J. Zhao, L. C. Stearns, M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller, "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 503-10 (1994).
 25. I. Levin, W. D. Kaplan and D. G. Brandon, "Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 254-56 (1995).
 26. T. Ohji, Y.-K. Jeong, Y.-H. Choa and K. Niihara, "Strengthening and Toughening Mechanisms of Ceramic Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1453-1460 (1998).
 27. R. W. Davidge, R. J. Brook, F. Cambier, M. Poorteman, A. Leriche, D. O'Sullivan, S. Hampshire and T. Kennedy, "Fabrication, Properties and Modelling of Engineering Ceramics Reinforced with Nanoparticles of Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 799-802 (1996).
 28. T. Hansson, R. Warren and J. Wasen, "Fracture Toughness Anisotropy and Toughening Mechanisms of a Hot-Pressed Alumina Reinforced with Silicon Carbide Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 841-848 (1993).
 29. R. W. Steinbrech, "Toughening Mechanisms for Ceramic Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 131-142 (1992).
 30. Y. Chou and D. J. Green, "Silicon Carbide Platelet/Alumina Composites; III, Toughening Mechanisms," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 1985-92 (1993).
 31. P. F. Becher and T. N. Tieg, "Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), 651-54 (1987).
 32. N. Claussen and G. Petzow, "Whisker-Reinforced Zirconia-Toughened Ceramics," pp. 649-662 in Tailoring of Multiphase and Composite Ceramics, Vol. 20, Materials Science Research. Edited by R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano and R. E. Newnham. Plenum, New York, 1986.
 33. R. F. Krause, Jr., "Rising Fracture Toughness from the Bending Strength of Indented Alumina Beams," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 338-342 (1988).
 34. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), C-119-121 (1984).
 35. R. G. Munro, "Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(8), 1919-1928 (1997).
 36. R. M. Anderson and L. M. Braun, "Technique for R-Curve Determination of Y-TZP Using Indentation Produced Flaws," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10), 3059-3062 (1990).
 37. S.-Y. Lie and I. W. Chen, "Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: II, Crack Propagation, Fatigue Striations, and Short-Crack Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1206-1216 (1991).
 38. S. W. Na and J. Lee, "R-Curve Behavior of Particulate Composites of Al₂O₃ Containing SiC and ZrO₂: II. Theoretical Analysis," In this volume.
 39. M. R. Hele, N. Claussen and A. H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO₂-Toughened Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 195-197 (1986).
 40. Y.-S. Shin, Y.-W. Rhee and S.-J. L. Kang, "Experimental Evaluation of Toughening Mechanisms in Alumina-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), 1229-1232 (1999).