

Nanoindentation을 이용한 산화물 층상 복합체의 기계적 성질 평가

윤석영 · 백동주 · 양태영 · 박홍채[†]

부산대학교 재료공학부

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 6월 17일 승인)

Nanoindentation Investigation of Mechanical Properties in Oxide Laminar Composites

Seog Young Yoon, Dong Joo Baek, Tae Young Yang, and Hong Chae Park[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted June 17, 2003)

초 록

테이프 캐스팅법을 이용하여 알루미나/지르콘(반응결합 몰라이트/지르코니아 유도)을 내부층으로 하고 알루미나/지르코니아 혹은 몰라이트/지르코니아를 외부층으로 하는 산화물 층상 복합체를 고온가압소결법으로 제조하였다. 나노압입시험법을 이용하여 층상 산화물 복합체의 기계적 성질(경도 및 탄성계수)을 측정하고, SEM을 통하여 복합체의 미세구조를 관찰하였다. 산화물 층상 복합체의 제조를 위한 가열·냉각시 유도된 구성 산화물간의 열팽창 계수의 차이로 인하여 생성된 잔류응력을 하중-변위곡선을 이용하여 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Tape cast laminar composites with alumina/zircon(reaction-bonded mullite/zirconia) as an inner layer and alumina/zirconia or mullite/zirconia as an outer layer have been fabricated by hot-pressing. The mechanical properties(hardness and Young's modulus) and microstructure of laminar composites were examined using a nanoindentation technique and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. The indentation load-displacement curve revealed the existence of residual stress in laminar composites.

Key words : Tape cast laminar composites, Hot-pressing, Nanoindentation technique, Indentation load-displacement curve, Residual stress

1. 서 론

세라믹 복합체의 다층화는 우수한 손상저항 및 균열저항을 부여하므로 많은 관심을 집중시키고 있다.^{1,2)} 그러나 다층 복합체의 제조시 구성성분의 서로 다른 열팽창으로 인한 적당한 잔류응력의 생성은 균열의 성장을 억제시키는 작용을 하나,³⁾ 과다한 잔류응력은 내부의 균열을 서로 접속시켜 표면으로 전파시킴으로써 재료의 특성을 저하시킨다.⁴⁾ 따라서 이러한 다층 복합체에 있어서 층간의 계면부근에서 발생하는 잔류응력은 재료의 기계적 성질을 좌우하는 중요한 요소로 여겨진다. 다층 복합체에 있어서 구성 층 계면의 폭은 마이크론 크기를 가지므로 종래의 Vickers 압입법으로는 계면 층 부근의 기계적 성질의 차이를 결정하는 것이 실질적으로 가능하지 않다.

대단히 작은 하중하에서 미세균열의 생성에 관한 한 가지 연구기법으로 특별한 시편의 채취 없이 *in-situ* 적용이

가능하고 인가하중에 따라 nm 수준의 국소영역의 잔류응력까지도 측정할 수 있는 나노압입시험법⁵⁻⁷⁾이 제안되었다. 나노압입시험법은 기존의 압입경도법과는 달리 낮은 인가하중으로 시험중 압입하중과 나노크기 수준의 압입자의 침투깊이를 연속적으로 측정하여 압입하중-변위 곡선을 형성할 수 있다. 압입하중-변위 곡선은 압입자를 통하여 시편에 압입하중을 인가하는 단계의 하중-변위곡선과 최대 하중 이후 시편에서 압입자가 후퇴하는 단계에서의 하중제거곡선으로 구성된다. 특히, 탄성회복 과정인 하중제거곡선의 분석을 통하여 구하여진 최대하중에서의 기울기와 압입자/시편의 접촉면적을 바탕으로한 재료의 경도 및 탄성계수의 평가가 이루어져 왔다.^{7,8)} 나노압입시험을 통한 이러한 기계적 성질의 조사는 박막재료나 다층 복합재료에 있어서의 잔류응력을 이해하는데 중요하다.

본 연구에서는 doctor-blade 및 고온가압소결법으로 제조한 다성분계 산화물(알루미나/지르콘, 알루미나/지르코니아, 몰라이트/지르코니아) 층상 복합체에 있어서 표면층의 구성성분이 내부층의 기계적 성질(경도 및 탄성계수)에 미치는 영향을 나노압입법을 이용하여 검토하였다.

[†]Corresponding author : Hong Chae Park

E-mail : hepark1@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

Table 1. Characteristics of as-received Al_2O_3 , ZrSiO_4 , Mullite and Zirconia Powders

	Al_2O_3	ZrSiO_4	Mullite	Zirconia
Particle size distribution (μm) <10%, <50%, <90%	0.32, 0.56, 0.72	0.40, 0.61, 0.89	0.23, 0.71, 4.68	0.36, 0.49, 12.21
Bulk density (g/cm^3)	2.62	3.34	2.02	3.87
Specific surface area (m^2/g^{-1})	9.1	9.3	13.3	14.2
Thermal expansion coefficient (25–1000°C) (K^{-1})*	8.0×10^{-6}	6×10^{-6}	5.2×10^{-6}	10×10^{-6}

*The thermal expansion coefficient was taken from Ref. 9.

2. 실험방법

출발물질로는 알루미나(Al_2O_3 , AES-11C, Sumitomo Chemical Co., Japan, 이하 ‘A’라 칭함), 지르콘(ZrSiO_4 , Junsei Chemical Co., Japan, ‘Z’), 물라이트($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, Baikalox-SASM, France, ‘M’), 그리고 3 mol% Y_2O_3 가 첨가된 ZrO_2 (HWA-ZY3, Hanwha Advanced Ceramics, Australia, ‘YZ’)분말을 사용하였다. 출발물질의 비표면적과 입자크기분포는 질소흡착(GEMI 2735, Micromeritics, USA)에 의한 BET법¹⁰⁾과 레이저 산란법(Mastersizer Microplus, Malvern Instruments, UK)으로 각각 측정하였다. 부피밀도는 헬륨 흡착에 의한 밀도측정장치(AccuPyc 1330, Micromeritics, USA)를 이용하였다. 각각의 분말특성은 Table 1과 같다. 테이프 캐스팅 슬러리를 제조하기 위하여 용매로 methyl isobutyl ketone (MIBK, Aldrich Chemical Co., USA)를 분산제로 polyester/polyamine condensation polymer(‘Hypermer’ KD-1, ICI Chemical Co., Spain), 가소제로 dibutyl phthalate (Aldrich Chemical Co., USA), 결합제로 polyvinyl butyral (PVB, Aldrich Chemical Co., USA)를 사용하였다.

출발물질을 이용하여 3 종류의 혼합물을 만들었다. 분말 A와 Z의 경우는 소결과정 중 물라이트의 생성($3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{ZrSiO}_4 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{ZrO}_2$)을 위하여 3:2(몰비)로 혼합하였다(이하 ‘A/Z’라 표기함). A와 YZ(‘A/YZ’) 및 M과 YZ(‘M/YZ’)의 경우는 각각 부피비로 1:1이 되도록 혼합하였다. 용매 100 cc에 분산제 3 g, 복합산화물 100 g 을 혼합하고 지르코니아 볼을 이용하여 1차 볼밀한 후, 결합제 15 g과 가소제 11 cc를 첨가하여 2차 볼밀하였다. 탈포공정 후, doctor-blade 장치를 이용하여 테이프 캐팅하였다. 칼날의 높이는 0.45 mm로 하였고 캐스팅 속도는 10 mm/s, 테이프의 폭은 150 mm로 고정하였다. 제작된 테이프를 상온에서 건조시킨 뒤 36 mm × 36 mm의 크기로 절단하여 Fig. 1에 나타낸 적층순서로 85°C에서 5 MPa의 하중으로 15분간 가압하였다. 저온 소성로를 이용하여 450°C에서 8시간동안 텔지하고, 최종적으로 Ar 분위기에서 20 MPa의 압력 하에서 승온속도 2°C/min으로 1500°C, 2시간 고온가압 소결한 후, 냉각속도 2°C/min 으로 로냉시킴으로써 대칭성 3층 산화물 복합체를 제조하였다.

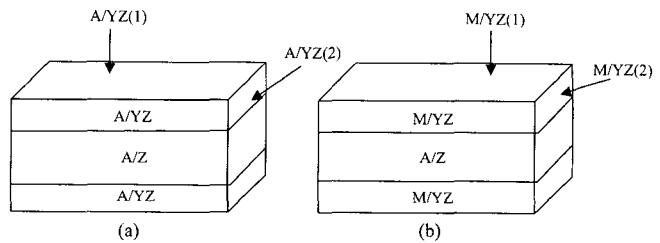


Fig. 1. Schematic diagram of stacking sequence for symmetric trilayer composites.

산화물 층상 복합체의 표면층의 종류에 따른 경도 및 탄성계수의 변화를 조사하기 위하여 나노압입시험기(2NT-1100A, Elionix Inc., Japan)를 이용하여 적층방향에 대하여 수직으로 절단한 면과 표면층 각각에 대하여 압입시험을 행하였다. 신뢰성 있는 경도 및 탄성계수를 얻기 위하여 8회씩 반복하여 압입시험을 행하여 평균값을 취하였다. 복합산화물 층상 소결체를 수직으로 절단한 다음 절단면을 1 μm 다이아몬드 슬러리로 연마한 후 1400°C에서 30분간 열에 칭한 후 주사전자현미경(SEM, MK3, Cambridge, UK)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

산화물 층상 복합체의 적층방향에 대한 수직 절단면 (Fig. 1에서 A/YZ(2), A/Z, M/YZ(2)로 표기함)과 외부표면 (A/YZ(1)와 M/YZ(1))에 대하여 나노압입시험을 행하고 하중-변위 곡선으로부터 얻은 경도 및 탄성계수의 평균치를 Fig. 2에 나타내었다. 수직절단면상에서 A/Z층과의 계면에 인접한 A/YZ(2)와 M/YZ(2)에서의 경도 및 탄성계수가 외부표면 A/YZ(1) 및 M/YZ(1)에 비하여 현저하게 낮게 나타났다. 또한 외부표면 A/YZ(1)의 경우가 M/YZ(1)에 비하여, A/YZ를 외부층으로 한 경우가 M/YZ를 외부층으로 한 경우에 비하여 내부층 A/Z의 기계적 성질이 우수한 것으로 나타났다. 내부층으로 사용한 A/Z는 외부층 A/YZ 및 M/YZ는 보다 낮은 열팽창계수를 갖는다 (Table 1). 만약 이들 층이 분리되어져 있다면 냉각될 동안 A/Z층이 A/YZ 및 M/YZ층에 비하여 보다 덜 수축하게 될 것이다. 변형의 차이는 식(1)¹¹⁾에 의해서 주어진다.

$$\varepsilon_r = \int_{T_i}^{T_f} (\alpha_{A/Z} - \alpha_{A/YZ(M/YZ)}) dT \quad (1)$$

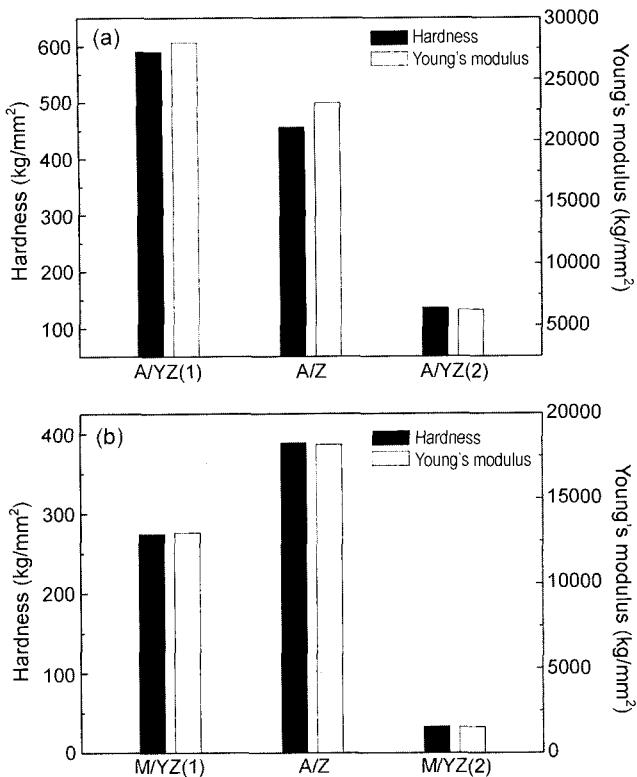


Fig. 2. Variation of Hardness and Young's modulus. (a) A/YZ (1) : outer surface of A/YZ layer, A/Z : vertically cutting surface of intermediate layer, A/YZ (2) : vertically cutting surface of A/YZ layer and (b) M/YZ (1) : outer surface of M/YZ layer, A/Z : vertically cutting surface of intermediate layer, M/YZ (2) : vertically cutting surface of M/YZ layer.

여기서 T_i 와 T_f 는 냉각할 동안의 초기온도와 최종온도, $\alpha_{A/Z}$ 와 $\alpha_{A/YZ(M/YZ)}$ 는 A/Z 및 A/YZ(M/YZ)층의 열팽창계수이다. 만약 이들 중이 결합된다면 변형의 불일치(식(1))는 A/Z층에 잔류압축응력을 유발하게 된다.⁴⁾

$$\sigma_r = \frac{\varepsilon_r E_{A/Z}}{1 - \nu_{A/Z}} \left[1 + \frac{t}{w} \frac{E_{A/Z}/(1 - \nu_{A/Z})}{E_{A/YZ(M/YZ)}/(1 - \nu_{A/YZ(M/YZ)})} \right]^{-1} \quad (2)$$

여기서 t 와 w 는 각각 A/Z와 A/YZ(M/YZ)층의 두께, E 와 ν 는 이들 중의 양율과 포이즌비이다. 따라서 내부층(A/Z)과 외부층(A/YZ, M/TZ)의 강한 계면으로 인하여 냉각할 동안 A/Z층의 수축은 억제되어 지고 잔류압축응력이 생성되는데 반하여 층간 계면 부근의 A/YZ(2) 및 M/YZ(2)에서는 잔류인장응력이 생성되고, 이것이 동일한 구성성분을 함유하고 있음에도 불구하고 외부표면에 비하여 A/YZ(2)와 M/YZ(2)에서의 낮은 경도 및 탄성계수의 원인이 되는 것으로 생각된다. A/YZ(1)와 비교하여 M/YZ(1)의 낮은 기계적 특성은 알루미나에 비하여 물라이트의 치밀화와 입성장을 위한 높은 활성화에너지¹²⁾로 인한 미세조직의 불충분한 발달에 기인한다. 외부층이 A/

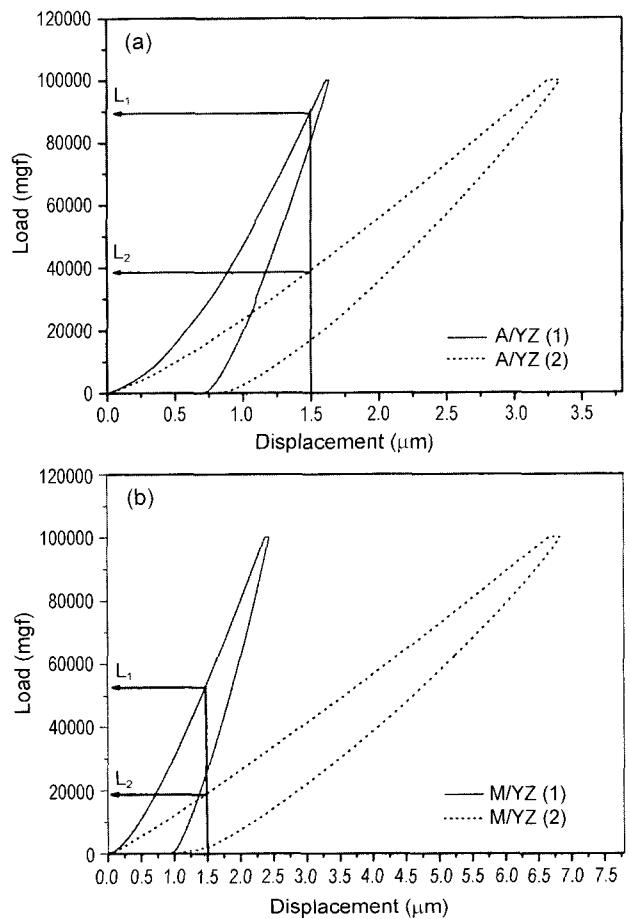


Fig. 3. Hysteresis loop shape of indentation load-displacement. (a) A/YZ (1) : outer surface of A/YZ layer, A/YZ (2) : vertically cutting surface of A/YZ layer and (b) M/YZ (1) : outer surface of M/YZ layer, M/YZ (2) : vertically cutting surface of M/YZ layer.

YZ인 경우가 M/YZ인 경우보다 내부층 A/Z(소결과정중 물라이트와 지르코니아 생성)의 우수한 기계적 성질은 외부층과 내부층의 보다 큰 열팽창의 차이로 인하여 보다 큰 잔류압축응력의 생성에 기인한 것으로 생각되나, 이것은 어디까지나 구성성분의 열팽창계수를 근거로 한 것이기 때문에 보다 정확한 논의를 얻기 위해서는 실질적인 잔류응력에 관한 데이터가 필요할 것 같다.

Fig. 3은 A/YZ와 M/YZ층의 외부표면과 수직 절단면에 대한 나노 압입시험 후 얻어진 하중-변위 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, A/YZ층의 경우 동일한 압입 깊이(1.5 μm)를 얻기 위하여 외부표면 A/YZ(1)에 있어서는 대략 90 g(L_1)의 하중이 필요한데 반하여 수직 절단면 A/YZ(2)에 있어서는 이보다 훨씬 작은 40 g(L_2) 정도의 하중이 필요하였다. 일정한 변위를 만드는데 요구되어지는 인가하중의 크기는 잔류압축응력의 크기에 비례하므로⁷⁾ A/YZ(2)에서의 주된 인장응력이 인가하중에 효과적으로 저항하지 못한 것 같다. M/YZ층

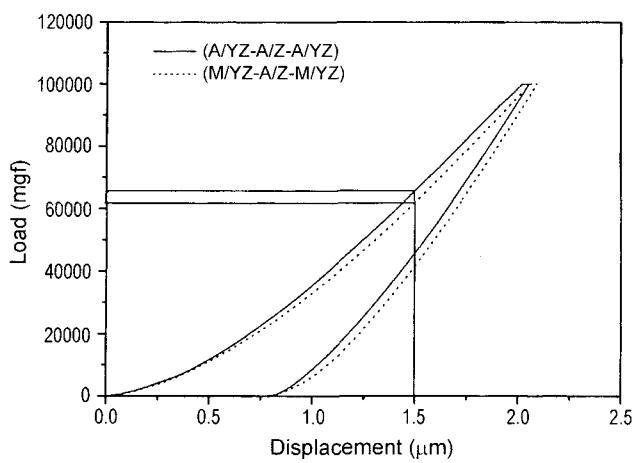


Fig. 4. Hysteresis loop shape of indentation load-displacement in intermediate A/Z layer of trilayer composites having different outer layer.

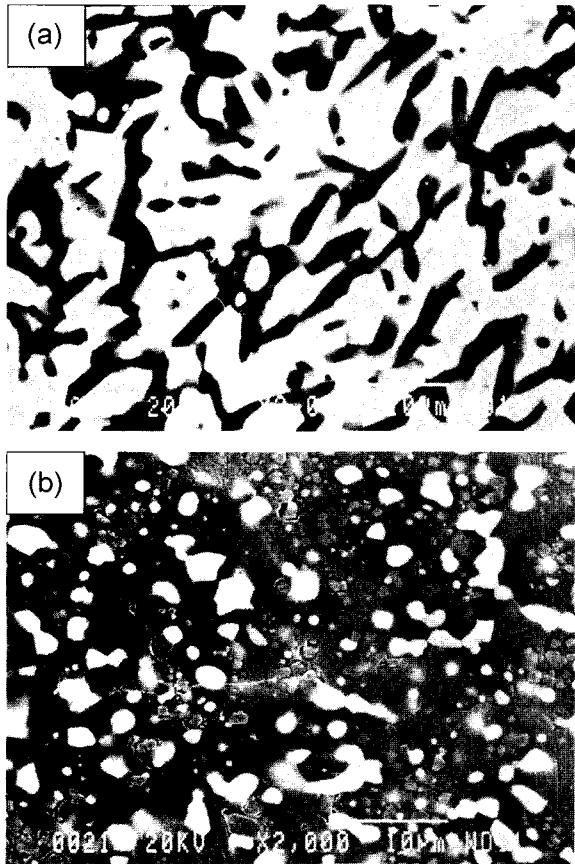


Fig. 5. Cross-sectional scanning electron micrographs of (a) outer layer A/YZ and (b) inner layer A/Z.

(Fig. 3(b))의 경우도 이와 유사한 경향을 나타내었으나 인가하중($L_1 : 52\text{ g}$, $L_2 : 18\text{ g}$)의 크기에 있어서 다소간의 차이가 있었다. 2종류의 외부층을 갖는 각각의 층상 복합체를 수직으로 절단하고 내부층(A/YZ)에 대한 하중-변위 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 외부층의 종류에 관계없이 유

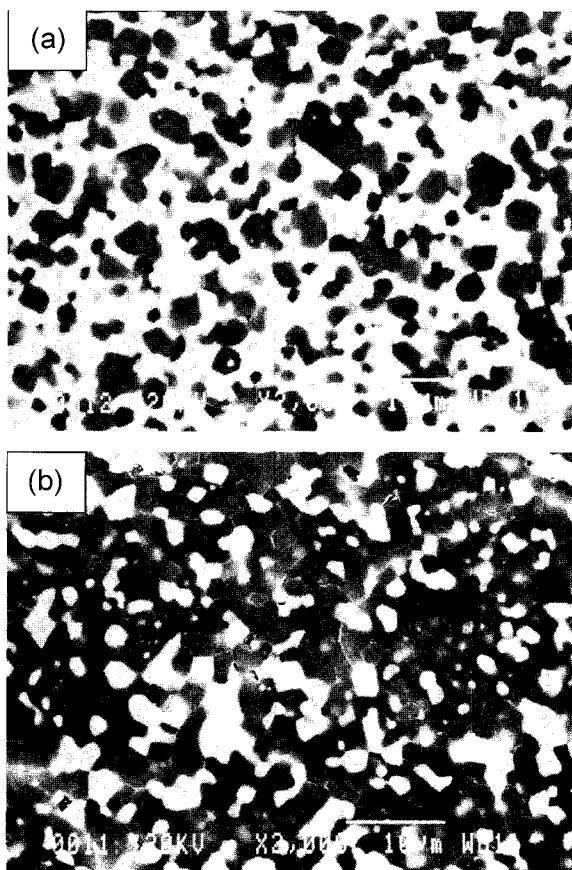


Fig. 6. Cross-sectional scanning electron micrographs of (a) outer layer M/YZ and (b) inner layer A/Z.

사한 하중-변위관계를 나타내었으며, 이는 내부층에 형성된 잔류압축응력의 크기가 유사함을 반영하는 것이다.

A/YZ 및 M/YZ를 외부층으로 하는 층상복합체의 수직 절단 면에 대한 SEM 사진을 Figs. 5, 6에 각각 나타내었다. 반응소결 물라이트/지르코니아를 갖는 내부층(A/Z)은 반응에 따른 부피팽창과 낮은 소결수축¹³⁾으로 인하여 다소간의 기공과 미세균열을 함유하고 있었다(Figs. 5(b), 6(b)). 반면에 외부층은 비교적 치밀한 미세조직을 나타내었으며 M/YZ(Fig. 6(a))에 비하여 A/YZ(Fig. 5(a))의 잘 발달된 미세조직이 상대적으로 우수한 경도와 탄성계수(Fig. 2)를 갖게 함을 알 수 있었다.

4. 결 론

테이프 캐스팅법을 이용하여 알루미나/지르콘을 내부층으로 하고 알루미나/지르코니아 혹은 물라이트/지르코니아를 외부층으로 하는 산화물 층상 소결체를 제조하고, 이들의 기계적 성질을 나노압입법을 이용하여 조사하였다.

층상 산화물 복합체의 제조시 구성 산화물간의 열팽창계수의 차이로 유도된 내부층에서의 잔류압축응력을 나

노압입시험으로 얻어진 하중-변위곡선을 이용하여 간접적으로 확인할 수 있었다. 동일한 조성(알루미나/지르코니아 또는 몰라이트/지르코니아)으로 구성된 외부층의 경우 일자라도 외부표면과 중간층과의 계면부근에서의 경도와 탄성계수는 현저한 차이가 있음을 확인하였다. 중간층(알루미나/지르콘)의 경도 및 탄성계수는 외부층이 알루미나/지르코니아로 구성된 경우가 몰라이트/지르코니아로 구성된 경우보다 다소 높음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 부산대학교 학술연구비(연구정착금)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. A. Seluck and A. Atkinson, "Strength and Toughness of Tape-cast Yttria-stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 2029-35 (2000).
2. H. C. Park, T. Y. Yang, and R. Stevens, "Fracture Strength and Damage Resistance of Slip Cast Y-TZP/Ce-TZP Layered Composites," *J. Mater. Sci.*, **38** 561-64 (2003).
3. D. B. Marshall, J. J. Ratto, and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO₂ and Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2979-87 (1991).
4. S. Ho and Z. Suo, "Tunneling Cracks in Constrained Layers," *J. Appl. Mech.*, **60** [12] 890-94 (1993).
5. J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, "Hardness Measurement at Penetration Depths as Small as 20 nm," *Philos. Mag. A*, **48** [4] 593-606 (1983).
6. I. N. Sneddon, "The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile," *Int. J. Eng. Sci.*, **3** 47-57 (1965).
7. J. H. Hahn, "Nanoindentation Experiments on Some Thin Films on Silicon," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [6] 596-603 (2000).
8. Y. H. Lee, Y. Choi, and D. G. Kwon, "Evaluation of Thin Film Residual Stress Through the Nanoindentation Technique and the Modeling of Stress Relaxation," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **39** [10] 744-51 (2001).
9. R. Morrell, *Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics* (Part 1); p. 82, National Physical Laboratory, London, 1989.
10. J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*; pp. 126-29, John Wiley & Sons, New York, 1995.
11. C. Hillman, Z. Suo, and F. F. Lange, "Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [8] 2127-33 (1996).
12. H. Schneider, K. Okada, and J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*; pp. 148-49, John Wiley & Sons, 1994.
13. S. Wu and N. Claussen, "Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction-bonded Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2460-63 (1991).