

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층복합체의 균열생성 및 전파거동

방희곤 · 박상엽  
강릉대학교 세라믹공학과  
(2000년 8월 3일 접수)

### Crack Formation and Propagation Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Laminate Composites

Hee-Gon Bang and Sang-Yeup Park

Dept. of Ceramics Eng., Kangnung Univ., Kangnung, 210-702, Korea  
(Received August 3, 2000)

#### 초 록

연속슬립캐스팅 및 상압소결법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층복합체를 제조하였으며, 적층복합체에서 ZrO<sub>2</sub>층을 단사정, 정방정 및 입방정으로 각각 달리 적층하여 균열생성 및 전파 거동에 미치는 ZrO<sub>2</sub>상의 영향을 고찰하였다. 균열 생성은 냉각시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 ZrO<sub>2</sub>층 간의 열팽창 계수의 차이에 의한 열적불일치응력이 가장 큰 요인으로 작용하였다. 적층체 내에 존재하는 균열은 tetra-ZrO<sub>2</sub>의 경우 적층두께 조절로 제거가 가능하였으며, cubic-ZrO<sub>2</sub>의 경우는 냉각속도 조절로 균열밀도를 크게 낮출 수 있었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체를 구성하는 세가지 ZrO<sub>2</sub>상(mono, tetra, cubic)들 중에서 cubic-ZrO<sub>2</sub>가 포함된 적층체의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 계면에 형성된 잔류압축응력으로 인한 균열굴절 효과를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminate composites were fabricated by continuous slip casting and pressureless sintering to observe the effect of ZrO<sub>2</sub> phase (mono, tetra, cubic) on the crack formation and propagation behavior. It was demonstrated that thermal mismatch stresses due to different thermal expansion coefficient were closely related to the formation of cracks and the crack propagation behavior in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites. Despite crack-free laminate composites can be fabricated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> system by the control of ZrO<sub>2</sub> layer thickness, cubic-ZrO<sub>2</sub> among three forms of ZrO<sub>2</sub> (monoclinic, tetragonal, cubic) was effective for crack deflection at the interface due to the residual compressive stress between layers.

**Key words :** Laminate composites, Thermal expansion coefficient, Crack propagation

#### 1. 서 론

산화물/산화물 적층복합재료는 고온에서 우수한 산화저항성을 지니므로 고온구조재료로 폭 넓은 응용성이 기대되는 재료이다. 최근 소결체 내에 균열이 존재하더라도 균열전파를 느리게 하거나 또는 균열전파를 억제하는 damage tolerance 개념을 이용한 파괴인성 증진에 따른 신뢰성을 확보하기 위한 연구가 진행됨에 따라 산화물/산화물 적층복합재료에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>1)</sup> 산화물계 층상복합재료나 섬유강화 복합재료에서 damage tolerance 특성을 증진시키기 위해서는 계면제어가 중요한 것으로 알려져 있으며, 층간 계면을 약한 결합층으로 하여 계면에서의 균열굴절 및 bridging등을 유도하여 파괴인성 증가를 도모하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup>

산화물계 적층복합재료를 제조하는 방법은 테입캐스팅,<sup>4)</sup> 슬립캐스팅,<sup>5)</sup> 다이프레스링<sup>6)</sup> 및 전기영농법<sup>7)</sup> 등으로 제조되

며 더욱 많은 증들을 집적하여 파괴인성을 효과적으로 증진시키고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 일반적으로 적층복합체는 재료의 성질이 서로 다른 것으로 조합되어 치밀화도나 열팽창계수 차이등으로 인하여 균열이 발생하기 쉬우므로 적층재료의 제조시 균열 생성의 원인규명을 통한 결함제거가 중요한 과제로 알려져 있다.<sup>8,9)</sup> 현재까지 보고된 바에 따르면 적층재료 제조에 관찰되는 대표적인 결함은 계면에 평행한 방향으로 생성되는 엣지(edge)형 균열과 계면에 수직인 방향으로 형성되는 채널(channel)형 균열 및 층과 층이 박리되는 층분리(delamination)이다.<sup>10,11)</sup> 최근 Messing<sup>8)</sup> 등은 테입캐스팅법에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체 제조시 생성되는 균열을 제거하고자 하였으며, 층의 결함을 제거하기 위해서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 단일상으로 적층하는 것보다는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층에 일정량의 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 열팽창계수를 제어하는 것이 중요하다는 것을 보고하였다. 그러나 열팽창계수를 제어하기 위해서는 층의 조성 변화 외에도 층 두께 조

질도 중요할 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 ZrO<sub>2</sub>상을 단사, 정방 및 입방상으로 각각 변화시켜, 적층체 제조시에 발생하는 균열의 생성원인과 제거방법 및 계면에서의 균열전파거동을 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 출발원료

본 실험에서 사용된 분말은 일본 Sumitomo사의 고순도 Alumina(AKP50)로 순도는 99.99%이고 평균입자의 크기는 0.1~0.3 μm이다. Zirconia는 단사정과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3 mole 첨가된 정방정 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 8 mole 포함된 입방정 분말을 사용하였다. 슬립의 특성을 향상시키기 위하여 분산제 및 바인더를 소량 첨가한 후 자석식 교반기에서 일정 시간동안 안정화 처리하였다.

### 2.2. 연속 슬립캐스팅

시편은 닥터 블레이드(doctor blade)법과 슬립캐스팅법의 장점을 결합한 연속 슬립캐스팅법으로 제조하였으며, 적층시 각 층의 두께는 마이크로 미터를 이용하여 gate의 높이를 조절하였다. 연속 슬립캐스팅법에 의해 제조된 적층체의 조성은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>이며, 적층후 시편들을 상온에서 24 h 동안 자연 건조하였다.

### 2.3. 상압소결 및 소결변화측정

건조된 적층체는 700°C에서 2 h 동안 하소한 후에 1600°C에서 2 h 동안 상압소결하였다. 소결시 냉각속도는 튜브로에서 푸셔(pusher)를 이용하여 조절하였으며 냉각속도는 10°C/min, 5°C/min, 1°C/min로 변화하여 소결하였다. 소결시 치밀화 과정을 관찰하기 위해 dilatometer (Anter Co., USA)를 사용하여 10°C/min 승온속도 조건하에서 수축률을 측정하였다. 한편, 슬립제조시 사용된 첨가제 및 분산제의 휘발거동을 관찰하기 위하여 열중량분석기(Shamadzu Co., Japan)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1200°C까지 측정하였다. 측정결과 슬립 제조시 첨가된 바인더 및 분산제 등은 약 200°C부터 burn-out되기 시작하여 대략 600°C에서 모두 휘발되는 것으로 관찰되었다.

### 2.4. 시편연마 및 균열전파거동관찰

시편의 표면연마를 위해 소결체를 고속 micro-cutter (Buhler Isomet 2000, USA)를 이용하여 절단한 후 bakelite로 mounting하여 SiC 연마지 및 다이아몬드 paste를 이용하여 순차적으로 1 μm까지 미세연마하였다. 연마된 시편은 Vickers indenter를 이용하여 10 kg 하중으로 indentation한 후 적층체 계면에서 균열 전파거동을 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 균열생성기구

Fig. 1은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 미세구조 사진들로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub> 적층체(Fig. 1(a))는 층과 층 사이가 박리되는 delamination 현상을 나타내고 있으나, 반면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체(Fig. 1(b))는 층내 결합이 없는 미세구조를 지니고 있다. 한편, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체(Fig. 1(c))로 ZrO<sub>2</sub> 층 내에 채널형태의 결합을 나타내고 있다. 이처럼 적층체에 존재하는 결합은 층들 간의 서로 다른 수축 또는 팽창에 따른 불일치응력(mismatch stress)으로 인하며, 결합요인으로는 건조시 건조속도 차이에 의한 것과 소결 치밀화시 치밀화도 차이 및 가열과 냉각시 열팽창 계수차이에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 본 시편들의 경우 적층후 건조된 시편내에 존재하는 결합을 광학현미경을 통해 관찰한 결과 결합생성을 관찰할 수 없었다. 따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체에서 관

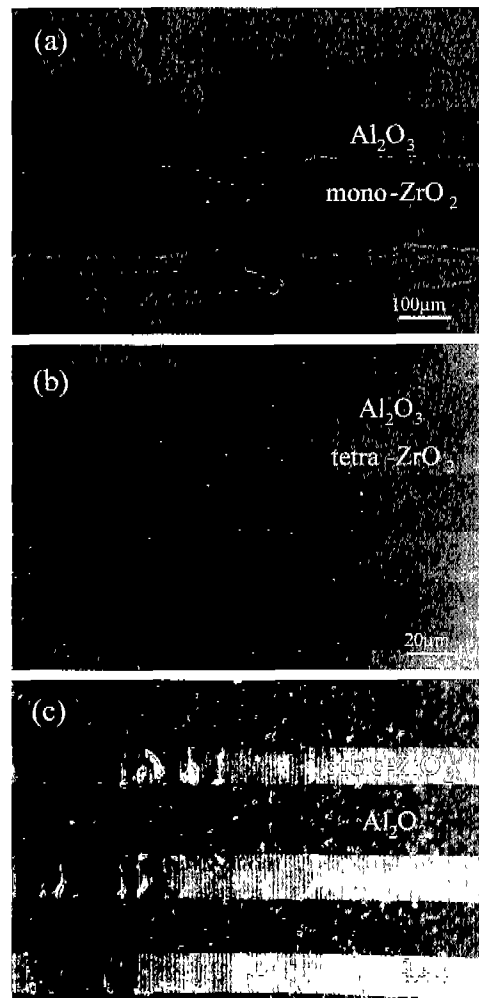


Fig. 1. SEM micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub> laminate composites sintered at 1600°C, for 2 h. (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> and (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>.

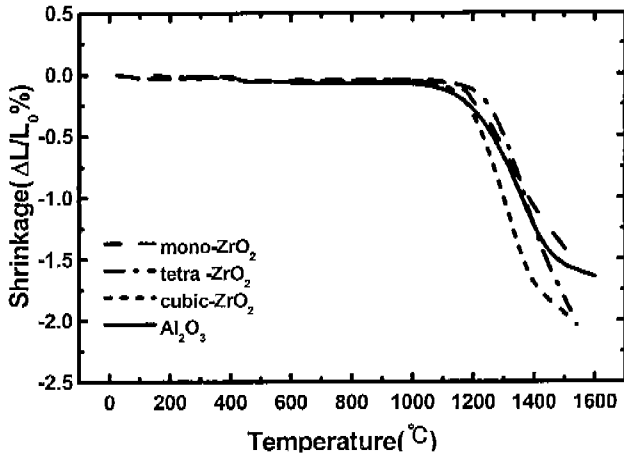


Fig. 2. Shrinkage measurement as a function of temperature.

찰된 결함인 delamination이나 채널형태의 결함은 소결치밀화도나 열팽창계수 차이에 의한 것으로 유추할 수 있다.

Fig. 2는 dilatometer 측정으로 나타낸 소결시 시편의 수축 거동을 나타내는 것으로 1500°C까지 소결시 대략 1000°C 부근에서 수축이 시작되었으며 수축률은 mono-ZrO<sub>2</sub>, tetra-ZrO<sub>2</sub>, cubic-ZrO<sub>2</sub> 순서로 수축률이 증가되었다. 이는 존재하는 ZrO<sub>2</sub> 상에 따라 서로 다른 치밀화 거동을 나타낸다는 것으로 이처럼 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 층간의 치밀화도 차이에 따라 적층체 내의 결함생성이 가능하다. 그러나, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 ZrO<sub>2</sub> 층간의 소결 치밀화 차이로 인한 결함 생성 가능성을 살펴보면 소결 치밀화도가 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층에 주로 채널형태의 균열이 발생되며 ZrO<sub>2</sub>층에는 균열이 관찰되지 않는다. 최근 Messing<sup>9)</sup>등은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub>계에서 층두께와 각층의 탄성계수 및 푸아송비에 따른 점탄성적 불일치 응력을 계산하였으며, 그 결과 치밀화 정도 차이에 의한 결함생성은 거의 없는 것으로 보고하였다. 본 실험 결과에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 서로 다른 ZrO<sub>2</sub> 층과의 치밀화도 차이는 거의 유사한 것으로 판단되며, 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 두 층간의 소결치밀화도 차이로 인한 결함 생성의 가능성은 거의 없는 것으로 판단된다. 따라서 적층체 내의 결함 생성요인으로는 냉각 또는 가열시에 열팽창계수 차이에 의한 균열생성을 유추할 수 있다.

Fig. 3은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>에서 온도변화에 따른 열팽창계수 변화를 나타내며 알루미늄의 경우 대략  $6.6 \times 10^{-6}/K$ , 정방정 및 입방정 ZrO<sub>2</sub>의 경우 각각  $9.0 \times 10^{-6}/K$ ,  $10.5 \times 10^{-6}/K$ 로 됨을 알 수 있다. 한편, mono-ZrO<sub>2</sub>의 열팽창계수 값은 1100°C와 1200°C사이에서 급격히 감소하고 있는데, 이는 mono-ZrO<sub>2</sub>가 가열시 mono-tetra 상변태에 따른 부피 감소에 기인하는 것으로 정방정 및 입방정 ZrO<sub>2</sub>와 비교시 상이한 거동을 나타낸다.

Fig. 4는 단사정 ZrO<sub>2</sub>의 가열과 냉각시 온도변화에 따른 길이 변화를 나타내는 것으로 가열시 1150°C에서는 ZrO<sub>2</sub>의

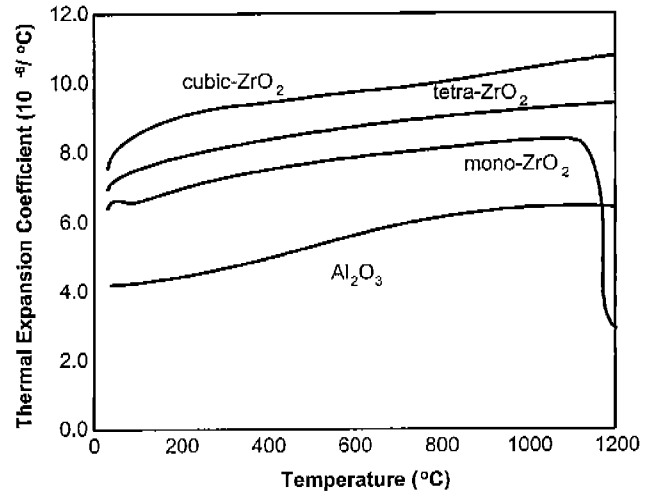


Fig. 3. Thermal expansion coefficients of specimens; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mono-ZrO<sub>2</sub>, tetra-ZrO<sub>2</sub> and cubic-ZrO<sub>2</sub>.

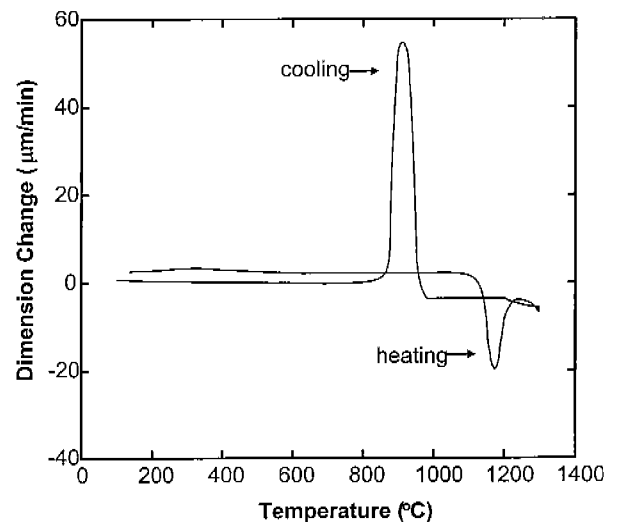


Fig. 4. Dimension changes in mono-ZrO<sub>2</sub> during thermal cycle.

mono-tetra 상변태로 인하여 수축이 일어나는 반면, 냉각시 933°C에서는 ZrO<sub>2</sub>의 tetra-mono 상변태로 인한 팽창을 나타내고 있다. 이처럼 mono-ZrO<sub>2</sub>가 냉각시 부피팽창을 나타낸다는 것은 ZrO<sub>2</sub>층 내에 압축응력이 걸리는 것을 의미한다. 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub> 적층체에서의 delamination 현상은 ZrO<sub>2</sub>층 내에 형성된 압축응력으로 인해 발생한 것으로 생각되며, 이러한 delamination 형태의 균열은 엇지형 균열이 확장된 것으로 해석할 수 있다. 적층체 내에 엇지형 균열이 존재할 경우 외부에서 전파된 균열이 엇지형 균열을 따라 나누어져서 전파되며, Lange<sup>11)</sup>등은 이를 crack bifurcation으로 명명하였으며, 엇지형 균열의 원인을 열팽창 계수 차이에 따른 것으로 보고하였다. 이러한 형태의 균열은 ZrO<sub>2</sub>층 내의 균열전파제어에 측면에서 보다 효과적인 것으로 판단될 수 있으나 delamination을 초래할 수 있으므로

균열의 크기제어가 중요한 연구과제로 되어있다.

정방정 및 입방정 ZrO<sub>2</sub>의 열팽창계수는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 훨씬 큰 값을 지니므로 냉각시 알루미늄에 비해 훨씬 더 수축하려는 경향을 지니므로 정방정 및 입방정 ZrO<sub>2</sub>층 내에는 계면과 수직한 방향으로 채널형태의 균열이 생성될 것으로 기대된다. 그러나, tetra-ZrO<sub>2</sub>의 경우에는 어떠한 형태의 균열도 생성되지 않은 반면 cubic-ZrO<sub>2</sub>층에는 채널형태 균열 생성이 관찰되었다. 이는 cubic-ZrO<sub>2</sub>의 열팽창계수가 tetra-ZrO<sub>2</sub>의 열팽창계수에 비해 크기 때문으로 판단되며, tetra-ZrO<sub>2</sub>층 내에 균열생성이 없다는 것은 적층두께 조절에 의해 균열방지가 가능한 것을 의미한다. 실제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 보고되고 있는 적층두께는 대부분 100 μm 이상으로 두꺼우므로 적층체 내의 ZrO<sub>2</sub>층에 균열생성이 관찰되고 있다. Messing<sup>3)</sup>의 경우 ZrO<sub>2</sub>층에 형성된 균열생성을 억제하기 위해 ZrO<sub>2</sub>의 일부를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 대체하고자 하였으며 20% 이상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우 균열생성이 억제됨을 보고하였다. 균열생성 방지가 적층체 두께 감소에 의해 가능한 근거는 다음 식으로 설명할 수 있다.<sup>11)</sup>

$$\sigma_r = \frac{\epsilon_r E_{Zr}}{1 - \nu_{Zr}} \left[ 1 + \frac{t E_{Zr} / (1 - \nu_{Zr})}{w E_{Al} / (1 - \nu_{Al})} \right]^{-1}$$

여기서,  $\sigma_r$  : 잔류응력,  $\epsilon_r$  : 잔류변형,  $t, w$  : ZrO<sub>2</sub>층과

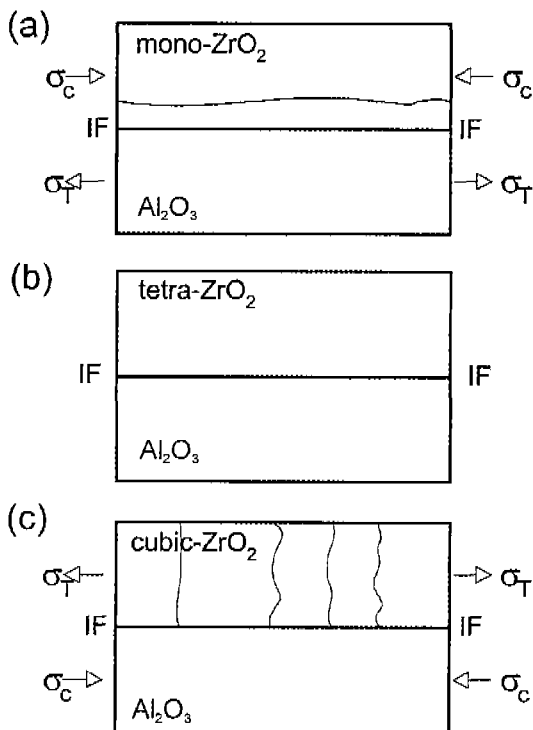


Fig. 5. Schematic demonstration of cracks in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminate composites; (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub>, (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>. ( $\sigma_T$ ; tensile stress,  $\sigma_C$ ; compressive stress, IF; interface).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 두께,  $E_{Zr}, E_{Al}$  : ZrO<sub>2</sub>층과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 탄성계수,  $\nu_{Zr}, \nu_{Al}$  : ZrO<sub>2</sub>층과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 Poisson 비이다.

Fig. 5는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체들에 있어서 위해서 관찰된 균열생성 결과를 기준으로 하여 적층체 내에 형성된 잔류응력을 도식화한 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub> 적층체에서는 지르코니아 층내에는 잔류 압축응력이 존재하여 계면에 평행한 방향으로 균열이 생성되지만 cubic-ZrO<sub>2</sub>층 내에는 잔류 인장응력의 존재로 인해 계면에 수직한 방향으로 채널형태의 균열이 발생하는 것을 나타낸다. Cubic-ZrO<sub>2</sub>의 경우 ZrO<sub>2</sub>층 내에 형성된 균열밀도는 상당히 높으며 이러한 균열밀도를 낮추기 위해 소결후 냉각시 냉각속도를 제어하고자 하였다.

### 3.2. 냉각속도 조절에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 균열밀도 제어 및 미세구조

Fig. 6, 7은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 소결시 냉각속도

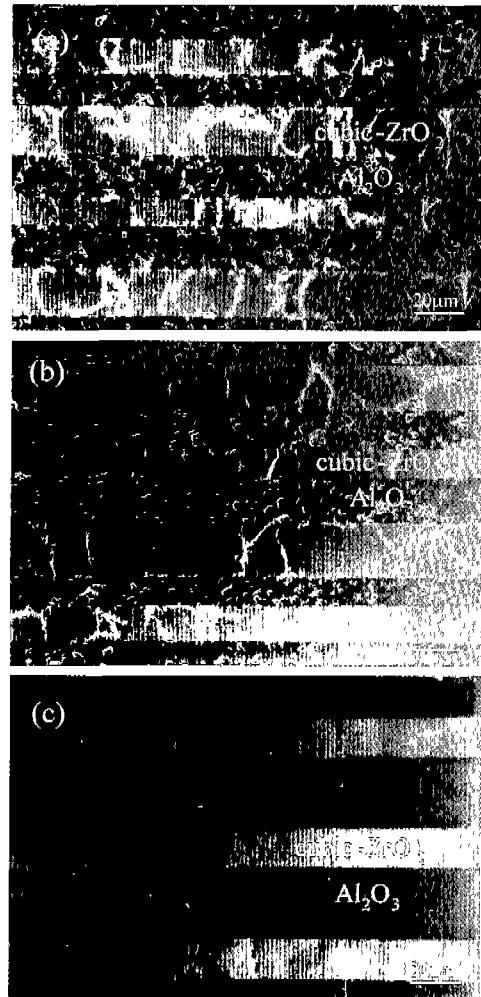


Fig. 6. SEM Micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> laminate composites at different cooling rate; (a) 10°C/min, (b) 5°C/min and (c) 1°C/min.

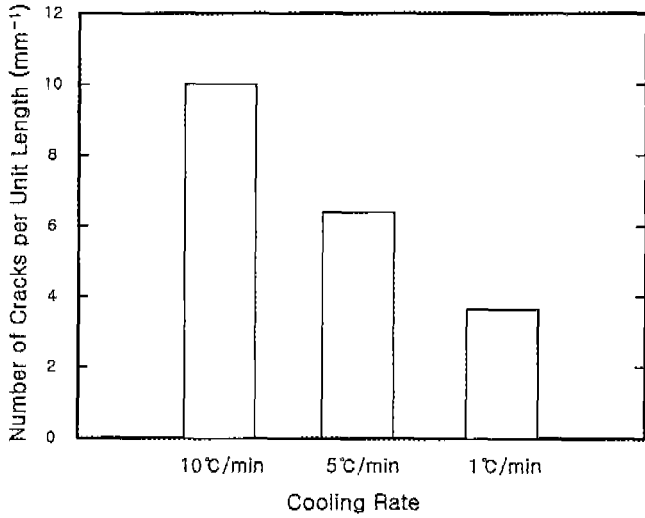


Fig. 7. Crack density change in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> laminate composites at different cooling rate.

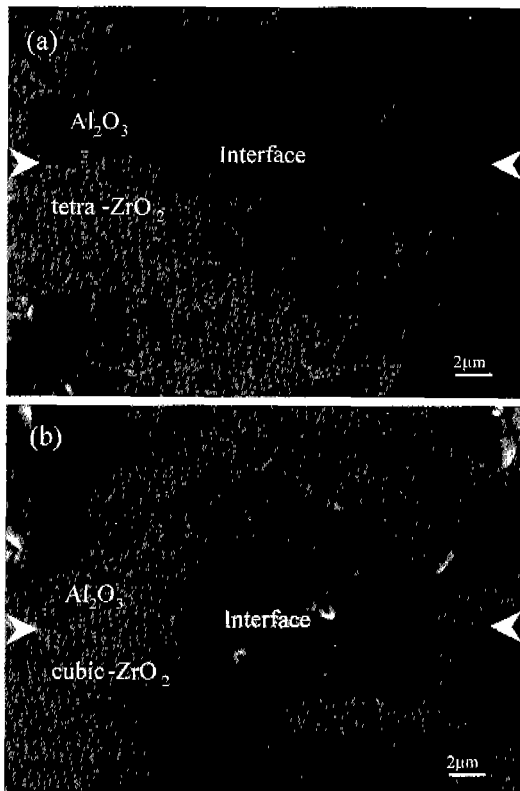
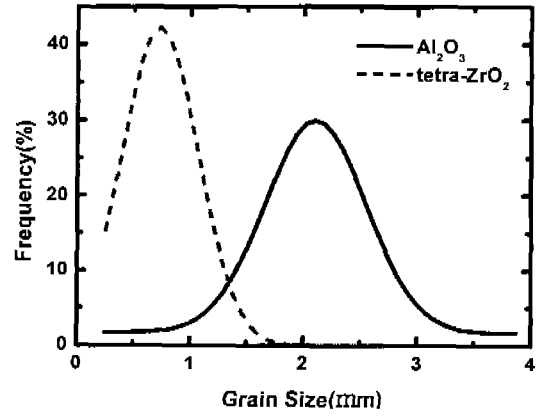
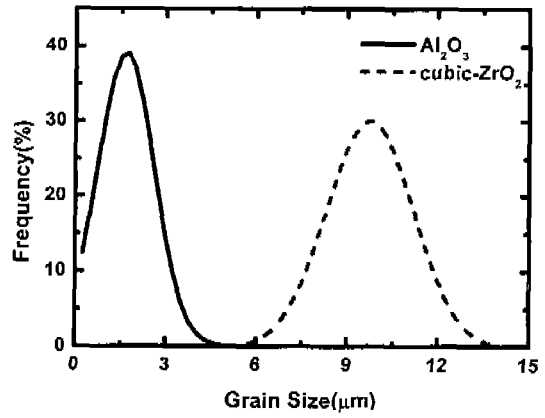


Fig. 8. SEM micrographs of the interface of laminate composites sintered at 1600°C for 2 h. (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>.

를 10°C/min, 5°C/min 및 1°C/min으로 변화하였을 때의 균열밀도 변화를 나타내는 것으로 냉각속도 감소에 따라 균열밀도가 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이처럼 균열밀도가 냉각속도에 의존한다는 것은 균열생성 요인이 냉각시 열팽창계수 차이로 인한다는 것을 명확히 입증하는 것으로



(a)



(b)

Fig. 9. Grain size distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminate composites sintered at 1600°C for 2 h. (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>.

냉각시 ZrO<sub>2</sub>층 내에 형성된 잔류인장응력은 서냉을 통해 이 완될 수 있다는 것을 나타낸다. Fig. 8은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 미세구조로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 모든 계면에서는 화학반응에 따른 반응상의 흔적이 없는 깨끗한 계면을 나타내고 있다. Fig. 9는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 입도분포를 나타내는 것으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub>의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자크기는 2.5 µm이고 ZrO<sub>2</sub>의 입자크기는 대략 1 µm이며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자크기는 3 µm으로 ZrO<sub>2</sub> 입자크기인 10 µm에 비해 작게 나타내고 있다. 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>의 경우 안정화제로 첨가된 8 mol의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 내로 확산되어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자성장을 촉진시킨 것으로 판단된다.

### 3.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체에서의 균열전파거동

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체에서의 균열전파 거동은 Vickers indentation을 통해 관찰하였으며, 이는 적층체 계면뿐만 아니라 섬유강화 복합체의 강화섬유의 코팅층에서 균열전파거동을 관찰하는데도 사용되는 효과적인 실험방법이다.<sup>12,13)</sup>

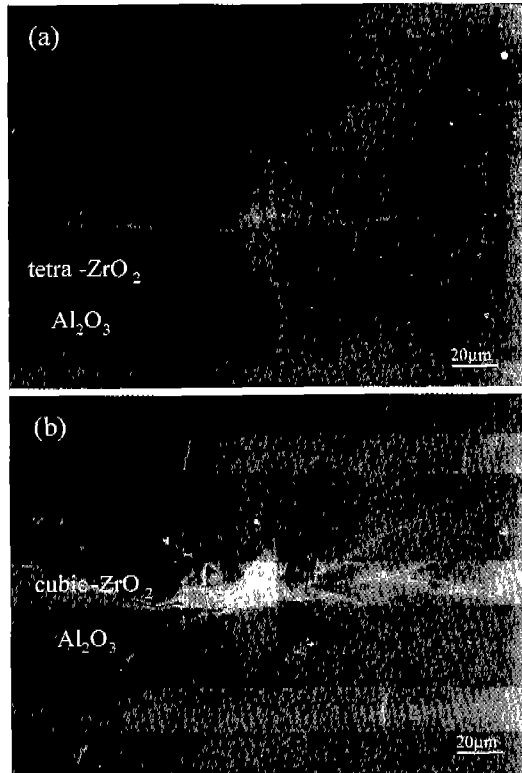


Fig. 10. SEM micrographs of crack propagation after Vickers indentation with 10 kg load in (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub>.

Fig. 10(a)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 indentation시 균열의 전파거동을 나타내는 것으로 indenter의 각 모서리로부터 시작된 균열은 직선적으로 전파되고 있으며 계면에서의 균열굴절이 관찰되지 않았다. Fig 10(b)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체에서 균열 전파거동을 나타내는 것으로 ZrO<sub>2</sub> 층에서의 균열전파는 하나의 균열이 나누어지는 것과 같은 균열분지 현상이 관찰되었으며, 균열의 굴절도 관찰되고 있다. 한편, 일부의 균열은 ZrO<sub>2</sub>층 내에 형성된 채널형태의 균열로 인하여 계면을 직선적으로 통과하기도 하였으나 대부분의 균열은 ZrO<sub>2</sub>층 내에서 균열전파가 억제되고 있는 것을 나타낸다.

Fig. 11, 12는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체 계면에서의 균열전파 거동을 보다 상세히 관찰한 미세구조이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 계면에서 직선적 균열 전파경향을 나타내고 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 층 내에서는 입계파괴로 인한 균열의 굴절현상을 나타내고 있다. 한편, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 균열은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 계면에서 굴절되어 더 이상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층 내부로 전파되지 않는 것을 나타낸다. 이러한 계면에서의 균열굴절 현상은 입자크기가 큰 cubic-ZrO<sub>2</sub>의 경우 입계파괴보다는 입내파괴 경향을 나타내므로 입내를 통과하여 균열의 에너지가 소모되기 보다는 비교적 결합강도가 약한 ZrO<sub>2</sub>와

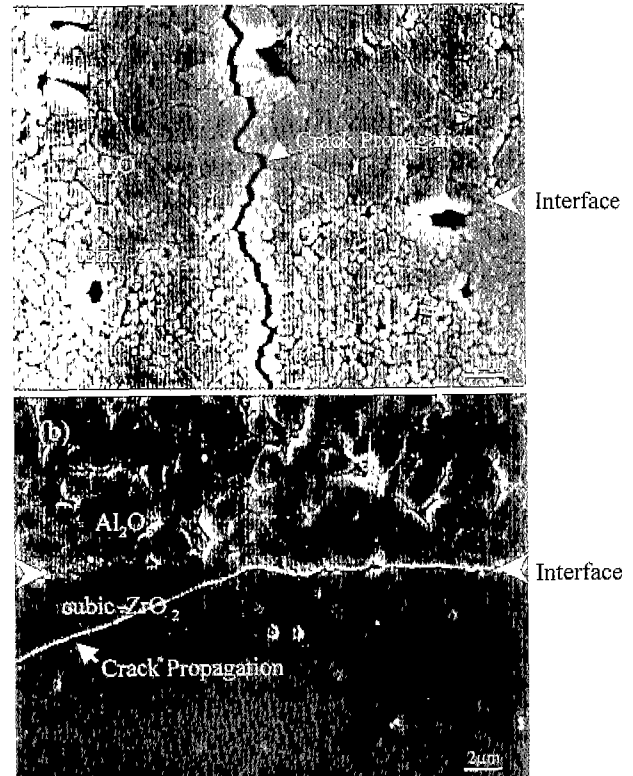


Fig. 11. SEM micrographs of crack propagation at the interface of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> after Vickers indentation with 10 kg load.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 계면을 통해 균열이 전파되는 것을 나타낸다. 따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체 계면에서 관찰된 미세적인 균열굴절 보다는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체 계면에서 관찰되는 거시적인 균열굴절이 균열전파를 억제하는데 있어서 보다 효과적인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연속 슬립캐스팅과 상압소결에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층복합체를 제조하였으며, 적층복합체 내에 존재하는 균열의 생성원인과 균열전파 거동에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 균열은 냉각시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 사이의 열팽창계수 차이에 의해 발생되었다. 적층체 내의 균열은 존재하는 ZrO<sub>2</sub>상에 따라 각기 다르게 발생되었으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mono-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 냉각시 ZrO<sub>2</sub>상의 tetra-mono 변태로 인한 잔류압축응력으로 인해 ZrO<sub>2</sub>층 내에서 delamination현상이 관찰되었다.

2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 ZrO<sub>2</sub>층에 형성되는 잔류인장응력으로 인한 채널형태의 균열 발생이 가능하나, 본 실험 조건에서는 균열이 없는 적층체 제조가 가능하였다.

3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체에서는 ZrO<sub>2</sub>층에 형성되는 잔

류인장응력으로 인한 채널형태 균열이 발생되었으며, 균열 밀도는 냉각속도를 10°C/min에서 1°C/min으로 감소시킴에 따라 크게 감소하였다.

4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 계면에서 균열굴절 현상이 관찰된 반면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tetra-ZrO<sub>2</sub> 계면에는 균열굴절 현상이 관찰되지 않았다. 따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cubic-ZrO<sub>2</sub> 적층체의 경우에만 균열굴절에 의한 균열전파 억제 가능성이 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 심원학술재단의 1999년 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. J. She, S. Scheppokat, R. Janssen and N. Claussen, "Reaction-Bonded Three-Layer Alumina Based Composites with Improved Damage Resistance," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), 1374-76 (1998).
2. P. E. D. Morgan and D. B. Marshall, "Functional Interfaces for Oxide/Oxide Composites," *Mat. Sci. Eng., A*, **162**(1-2), 15-25 (1993).
3. D.-H. Guo, W. M. Kriven and T. J. Mackin, "Control of Interfacial Properties through Fiber Coatings: Monazite Coatings in Oxide-Oxide Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(12), 2987-96 (1997).
4. P. Boch, T. Cartier and M. Huttepain, "Tape Casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Laminates Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-191 (1986).
5. J. Requena, R. Moreno and J. S. Moya, "Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1511-13 (1989).
6. H. Wand and X. Hu, "Surface Properties of Ceramic Laminates Fabricated by Die Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2), 553-56 (1996).
7. P. Sarkar, X. Huang and P. K. Nicholson, "Zirconia/Alumina Functionally Graded Composites by Electrophoretic Deposition Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1), 1955-56 (1993).
8. P. Z. Cai, D. J. Green and G. L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates I: Experimental Observations of Processing Defects," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(8), 1929-39 (1997).
9. P. Z. Cai, D. J. Green and G. L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates II: Viscoelastic Stress Computation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(8), 1929-39 (1997).
10. S. Ho and Z. Suo, "Tunneling Cracks in Constrained Layers," *J. Appl. Mech.*, **60**(12), 890-94 (1993).
11. M. Oechsner, C. Hillman and F. F. Lange, "Crack Bifurcation in Laminar Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1834-38 (1996).
12. P. E. D. Morgan and D. B. Marshall, "Ceramic Composites of Monazite and Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6), 1553-63 (1995).
13. D.-H. Guo and W. M. Kriven, "Chemical Stability, Microstructure, and Mechanical Behavior of LaPO<sub>4</sub>-Containing Ceramics," *Mat. Sci. Eng.*, **A210**, 1123-34 (1996).