

## 상압소결에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub> 소결체의 미세조직과 파괴특성

김기만 · 안종관 · 이병택  
공주대학교 공과대학 신소재공학부

### Microstructures and Fracture Characteristic of Pressureless-Sintered DyNbO<sub>4</sub> body

Gi-Man Kim, Jong-Gwan Ahn and Byong-Taek Lee

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received 18 April 2002 ; Accepted form 8 May 2002)

**Abstract** The microstructures and indentation fracture of pressureless-sintered DyNbO<sub>4</sub> crystalline were investigated as a basic study for the application of weak phase of fibrous monolithic composites. They were comprised with many lamella twins as well as micro-cracks at the grain boundaries. The hardness at room temperature was remarkably low value(575 Hv) due to the low relative density and existence of microcracks at grain boundaries. The main fracture mode was a typical intergranular fracture, and showed remarkable micro-cracking effect. The heavy plastic deformation was observed around the site of indentation. In addition, the DyNbO<sub>4</sub> was expected to apply as a weak phase in the fibrous monolithic composites because of the low hardness and easily plastic deformation that could be led the preferable pulled-out and microcracking toughening under the failure.

**Keywords** : Pressureless-sintered Dynbo<sub>4</sub>, Microstructures, Fracture characteristic, Fibrous monolithic

#### 1. 서 론

상변태 강화(Phase transformation toughening) 세라믹 재료로 대표적인 ZrO<sub>2</sub>는 결정립의 크기에 따라 다소 차이가 있지만 약 1170°C 부근에서 단사정-정방정(monoclinic-tetragonal)의 상변태가 일어나며,<sup>1)</sup> 이 때, 다수의 쌍정을 동반한 마르텐사이트 변태로 약 3 vol.%의 부피변화가 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 이들의 쌍정변형에 의한 전단응력에 의해 다른 세라믹기지, 예를 들면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등에 분산시킬 경우 입계 및 계면에 잔류응력과 미소균열을 형성시켜 미세균열 및 균열편향(crack deflection) 인성기구를 유도할 수 있다.<sup>3)</sup> 또한 적당량의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 및 CeO<sub>2</sub> 등의 안정화제를 첨가한 부분안정화 ZrO<sub>2</sub>의 경우, 유기응력된 상변태에 의해 파괴인성이 현저히 향상되지만 구조용 세라믹의 기지에 분산시키는 경우, 주변 입자들에 의한 압축응력에 의해 상변태 인

성기구는 그렇게 큰 효력을 발휘하지 못한다. 이와 유사한 상변태형 세라믹 소재로 LaNbO<sub>4</sub>에 관한 연구가 진행되어 왔지만 상변태 온도가 약 500°C로 낮기 때문에 공업적 흥미보다는 결정학적 학술연구에 국한된 보고들이었다.<sup>4,5)</sup>

한편 이들과 유사한 상변태 거동을 보이는 DyNbO<sub>4</sub> 결정은 상변태 온도가 약 850°C로 LaNbO<sub>4</sub>에 비해 높기 때문에 단상섬유(fibrous monolithic) 복합재료의 계면에 약한 상(weak phase)으로써 공업적 응용에 대한 가능성이 기대되고 있지만 이들 소재에 대한 연구 결과는 극히 미진한 상태이다.<sup>6)</sup> 특히 최근 구조 세라믹의 파괴인성과 신뢰성 향상을 위해 집중적으로 연구되고 있는 단상섬유 복합재료 공정은 초기에 고가의 섬유를 이용하지 않으면서도 특수 제조공정에 의한 재료파괴시 단상섬유조직을 나타내어 현저한 균열가교(crack bridging)와 균열편향(crack deflection)기구를 유도하는 것으로 알려져 있다.<sup>7,8)</sup>

이 때, 단상섬유조직이 용이하게 적용하기 위해서는 이들 단상섬유사이에 최적의 성질을 갖는 계면에 약한 상(weak phase)의 역할이 중요하다. 그 동안 단순히 난소결체를 채택하여 다수의 기공을 포함한 약한 상(weak phase)이 이용되어 왔지만 고기능성의 단상섬유 복합재료를 얻기 위해서는 약한 상(weak phase)의 역할뿐만 아니라 인성강화재로써의 동시 목적을 부여한 소재의 개발이 요망된다. 따라서 본 연구에서는 상압소결에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub>의 TEM 미세조직과 압입파괴특성을 고찰하여 단상섬유 복합재료용 계면의 약한 상(weak phase)으로의 응용 가능성에 대해 검토하였다.

## 2. 실험 방법

원료로 NbCl<sub>5</sub>, Dy(NO<sub>3</sub>)·3.5H<sub>2</sub>O 및 ethylene Glycol을 일정 비율로 용기에 장입 한 다음, ethyl alcohol을 적당량 첨가한 후, 교반공정을 통해 균일한 액체 용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 300°C에서 자력교반기를 이용하여 균일한 상태로 유지하면서 건조시켜 케이크상의 고체상 응집체를 얻었다. 응집체를 볼밀에 의해 미 분쇄를 한 후 700°C에서 1시간 탈치처리를 행하였으며 최종 100 mesh로 체질하여 소결용 DyNbO<sub>4</sub> 분체를 제조하였다. 이 분말을 이용하여 일축프레스로 20 kg/mm<sup>2</sup>의 압력으로 성형체를 제조하였으며 1350°C에서 2시간 상압소결을 행하였다. Archimedes법을 이용하여 상대밀도를 측정하였으며 Micro-Vickers를 이용하여 경도를 측정하였다. 소결체의 입도 형상, 파단면, 내부 미세조직 및 압입에 의해 전파된 균열을 관찰하고자 SEM(JEOL-6335F) 및 TEM(JEOL-2010EX)을 이용하였다. TEM시편의 제조는 시편을 100 μm의 두께로 연마 후 초음파 절단기로 3 mmφ의 직경으로 만든 다음 한 면을 다이아몬드 연마제를 이용하여 경면으로 연마한 후 반대 면으로부터 딴플연마(dimple grinding)하여 약 20 μm두께로 한 다음 이온 밀러(gatan-PIPS)를 이용하여 최종 연마한 후 탄소증착을 한 후 관찰하였다. 한편 균열전파를 관찰하고자 3 mmφ 디스크형상의 TEM시편의 한쪽 경면에 50 g 하중으로 압입한 후, 반대면에서 딴플연마 및 이온밀링을 하여 TEM시료를 제작하였다.

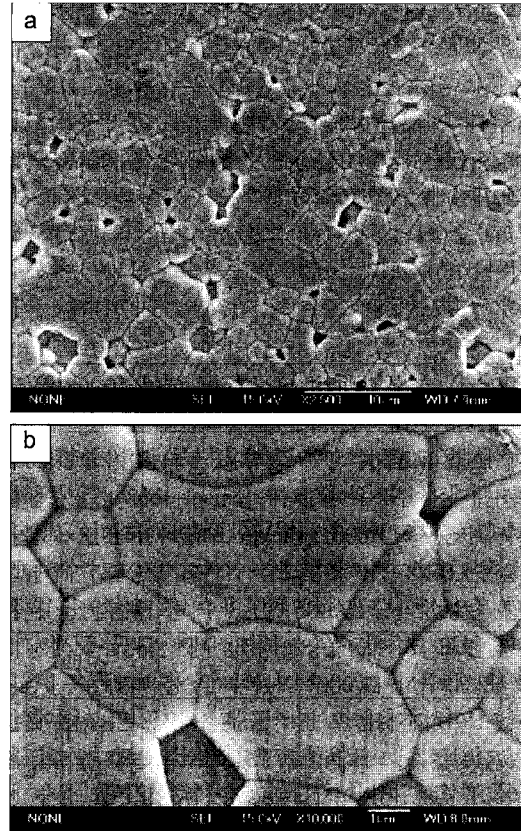


Fig. 1. SEM image(a) and enlarged image(b) of DyNbO<sub>4</sub> sintered body.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 상압 소결에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub> 소결체를 열부식(thermal etching)한 후 관찰한 SEM 조직이다. 이들 소결체는 다결정 결정립으로 등축정 형태의 미세조직을 보였으며, 이들은 약 0.5 μm에서 4 μm크기의 직경으로 비교적 광범위한 입도 분포를 보였지만 대부분은 약 3 μm 크기의 결정립으로 이루어져 있다. 또한 소결체 전체에서 상당량의 잔류 기공이 관찰되며, 고온 소결 및 열에칭시 냉각과정에서 상변태에 기인한 쌍정형성에 의해 시료 표면에 심한 표면기복 현상이 관찰되었다.

이들 DyNbO<sub>4</sub> 소결체의 결정상을 조사하기 위해 X-선 분말법에 의해 얻은 XRD 결과를 그림 2에 나타내었다. 이들 결과로부터 Poly Vinyl Alcohol법에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub> 소결체는 실온에서 단일상의

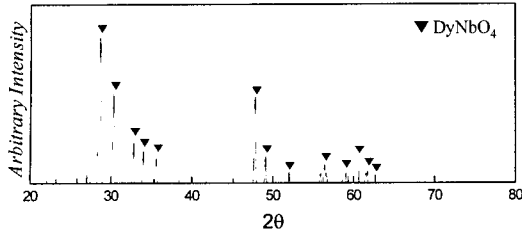


Fig. 2. XRD profile of DyNbO<sub>4</sub> sintered body.

Table 1. Material properties of DyNbO<sub>4</sub> sintered body.

Relative density	Hardness(Hv)		Thermal expansion coefficient( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	
	Room temp.	1000 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
96.3	575	183	7.32	10.07

단상구조를 보임을 알 수 있다.

그림 3은 전형적인 DyNbO<sub>4</sub>소결체의 TEM 미세 조직(a)과 확대상(b) 및 P영역에서 얻은 전자선 회절 도형이다. 모든 결정립 내에는 lamella 형태의 twin 결합이 다수 포함되어 있으며 고온 소결 후, 냉각과정에서 상변태에 의한 twin형성시 발생하는 전단응력에 의해 입계에는 microcrack이 관찰되었다. 이들의 미세조직은 부분 안정화제를 첨가하지 않은 monoclinic ZrO<sub>2</sub>와 유사한 미세 조직으로 lamella twins 이외의 dislocations등의 다른 내부결합은 관찰 되지 않았다.

상압소결에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub> 소결체의 물성을 표 1에 나타내었다. 상대밀도가 비교적 낮은 것은 그림 1에서 관찰된 잔류기공 뿐만 아니라 상변태시 쌍

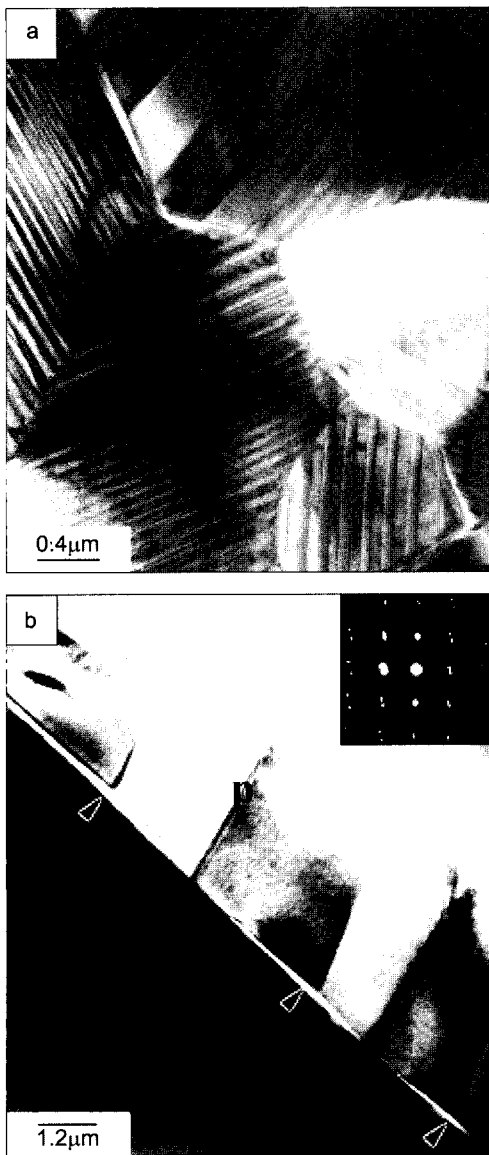


Fig. 3. TEM image(a) and enlarged image(b) of DyNbO<sub>4</sub> sintered body.

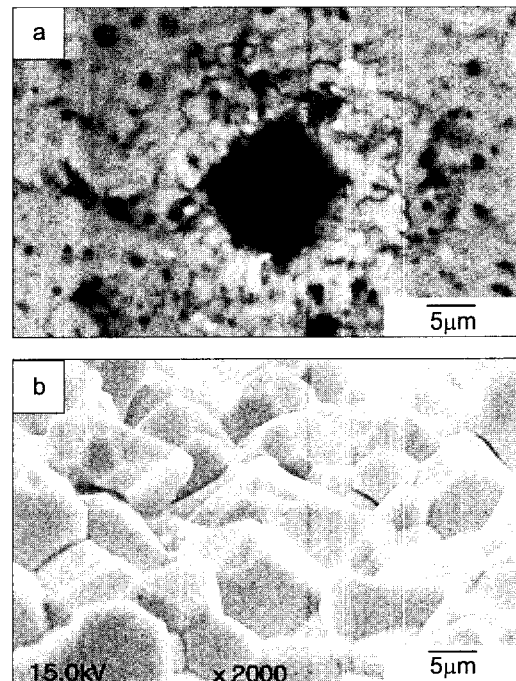


Fig. 4. Optical(a) and SEM images(b) showing an indentation shape and fracture surface, respectively.

정형성에 의해 입계에 다수의 미세균열의 존재 때문으로 사료되며, 이들은 경도에도 영향을 주어 낮은 경도 값을 보이고 있다. 한편 100°C 및 1000°C의 열팽창계수는 각각  $7.32 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  및  $10.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 대부분의 구조용 세라믹재료에 비해 높은 값을 보이고 있다.

그림 4는 하중 100 g으로 비이커스 압입에 의해 도입된 압입주변의 광학 현미경 사진과 이에 의해 파단된 SEM 파단면을 보여주는 결과이다. 압입자주변에 다수의 미세균열들이 관찰되고 있다. 일반적으로 구조용 세라믹의 경우 균열의 전파시 다이아몬드 압입의 모서리로부터 직선적으로 전파하지만 본 실험 결과에서는 그와 같은 경향은 찾아 볼 수 없었다. 이것은 압입에 의해 균열도입 시 다수의 미세균열들을 형성시킴으로써 직선적으로 전파하는 균열의 전파에너지를 분산시키기 때문으로 생각된다. 압입에 의해 파단된 시편의 한 부분을 SEM으로 관찰한 그림 4(b)는 전형적인 입내파괴를 보여 주고 있으며 따라서 파단면에 등축정 입자들의 형상을 선명하게 볼 수 있다.

그림 5는 하중 50 g에 의해 도입된 압입자주변의 TEM 사진이다. 그림 4(a)와 같이 현저한 미세균열현상이 관찰된다.

또한 확대된 그림 5(b)의 사진에서 층상쌍정들 내에 다수의 전위들이 관찰된다. 특히 [101]결정 방향을 따라 직선적인 우선 방위가 관찰되는 것으로부터 결정학적 방위가 DyNbO<sub>4</sub>의 주요 슬립계로 작용되고 있는 것으로 이해된다.

일반적으로 세라믹재료의 경우 버거스 벡터와 원자결합력이 금속재료에 비해 현저하게 크고, 대부분 복잡한 결정구조를 갖고 있기 때문에 실온에서 소성변형이 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 DyNbO<sub>4</sub>의 경우 실온에서도 결정입내에 전위가 다수 관찰되는 것으로부터 소성변형이 비교적 용이함을 알 수 있다. 더욱이 그림 3에서 지정한 바와 같이 소결 후 냉각 도중에 발생하는 단사정-정방정상 변태에 의한 미세균열의 형성은 입계파괴를 보다 용이하게 유도하기 때문에 현저한 미세균열에 의한 인성강화를 유도할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 DyNbO<sub>4</sub>를 단상섬유 복합재료의 계면상인 약한 상으로써 적용되기 위해서는 파괴강도를 유지하면서 미세균열에 의한 인성강화와 단상섬유 조직을 적용함으로써 균열

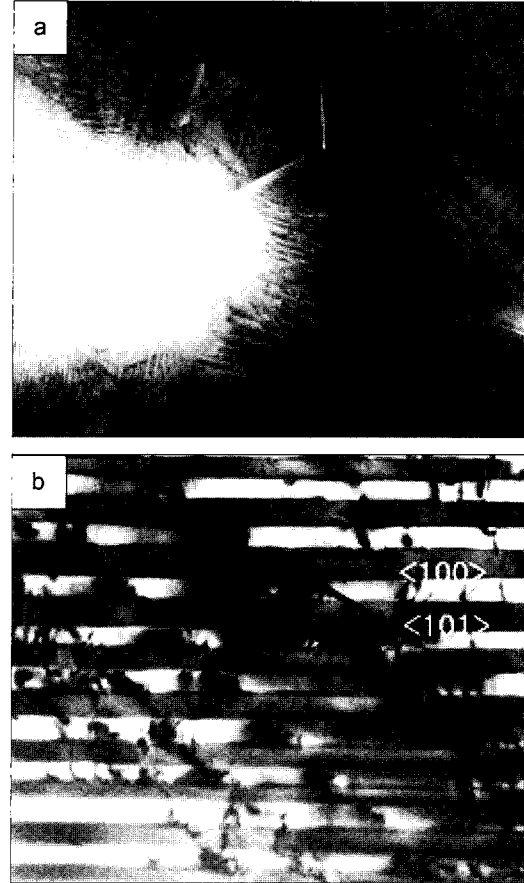


Fig. 5. TEM image(a) of DyNbO<sub>4</sub> sintered body showing around indentation site and enlarged image(b).

가교효과를 촉진시켜 파괴인성을 향상시켜야 하며 최적량의 부피분을 뿐만 아니라, 대상 기지소재와의 열팽창 계수, 탄성계수 및 계면반응 등의 상관관계에 관한 기초연구가 요망된다.

#### 4. 결 론

상압소결에 의해 제조된 DyNbO<sub>4</sub> 소결체의 미세조직 및 압입파괴특성에 관한 기초연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DyNbO<sub>4</sub> 소결체는 다결정의 단상구조로 결정립 내에는 층상형의 쌍정결합이 관찰되었다. 또한 이들 입계에는 쌍정형성시 발생하는 전단변형에 의해 다수의 미세균열이 관찰되었다.
2. 비커스 압입에 의해 도입된 균열의 전파 특성에

서 전형적인 미세균열(microcracking) 인성강화 현상이 관찰되며, 이 때, 압입자주변에는 전위의 형성에 의한 심한 소성 변형이 관찰되었다.

3. DyNbO<sub>4</sub> 소결체의 주요 파괴양식은 전형적인 입내파괴를 보였으며 현저한 미세균열 현상과 소성 변형이 진행되므로 단상 섬유복합재료의 약한 상으로의 적용가능성이 높을 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. G. Teufer: Acta Crystallogr. **15** (1962) 1187.
2. G. K. Bansal and A. H. Heuer: Acta metall. **20** (1972) 1281.
3. B. T. Lee and K. Hiraga: J. Mater. Res. **9** (1994) 1199.
4. L. Jian, C. Huang, G. Xn, C. M. Wayman: Mater. Lett. **21** (1994) 105.
5. L. Jian, C. M. Wayman: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 803.
6. L. F. Siah, W. T. Kriven: The 26th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa, in press (2002).
7. S. Baskaram, S. D. Nunn, D. Popovic and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc. **76** (1993) 2209.
8. D. Kovar, B. H. King, R. W. Trice and J. W. Halloran: J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 2471.