

## 테이프 캐스팅 산화물 층상 복합체에서의 균열

김지현 · 양태영 · 이윤복 · 윤석영 · 박흥채<sup>†</sup>

부산대학교 재료공학부

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 4월 23일 승인)

## Cracks in Tape Cast Oxide Laminar Composites

Ji Hyun Kim, Tae Young Yang, Yoon Bok Lee, Seog Young Yoon and Hong Chae Park<sup>†</sup>

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

(Received April 19, 2002; Accepted April 23, 2002)

### 초 록

테이프 캐스팅된 알루미나/지르코니아 또는 몰라이트/지르코니아를 표면층으로 알루미나/지르콘(소결시 반응결합 몰라이트/지르코니아 유도)을 내부층으로 적층하고 고온가압소결함으로써 층상 복합체를 제조하였다. 소결체에서 다양한 형태의 균열을 관찰 할 수 있었으며, 이는 주로 표면층으로의 횡단균열(channel crack, 계면에 수직방향으로 전파되는 균열), 중간층 내에서의 종단균열(transverse crack, 계면에 거의 평행한 방향으로 전파되는 균열)과 층간사이를 분리시키는 계면 균열(interface crack, 계면을 따라 전파되는 균열)들로 구성되어 있었다. 이러한 균열들은 층을 이루는 복합산화물간의 열팽창계수의 차이에 의해 형성된 것으로 여겨졌다. 특히, 표면층을 몰라이트/지르코니아로 적층하였을 경우 층간 계면에 평행한 균열과 중간층 내로의 종단균열이 생성되었으나, 알루미나/지르코니아로 하였을 경우는 이러한 균열이 확인되지 않았다. 한편, 압흔하중에 의한 적층체의 잔류응력 역시 표면층의 종류에 따라서 상이한 양상을 나타내었다.

### ABSTRACT

Hot-pressure sintered laminar composites with alumina/zirconia or mullite/zirconia as an outer layer and alumina/zircon (resulting in reaction-bonded mullite/zirconia during sintering) as an inner layer were fabricated by tape casting and lamination. Various forms of crack were observed in sintered laminar composites, these cracks included channel cracks in the outer layer, transverse cracks in the inner layer and interface cracks debonding interlayer. Based on detailed microscopic observations, the cracks were attributed to thermal expansion mismatch between the oxides consisting of the each layer. In particular, the interlayer and transverse cracks were confirmed in the laminates consisted of the mullite/zirconia system as the outer layers, however, those cracks were not observed in the alumina/zirconia system used. In addition, the crack propagation did not exhibit same behavior in the two kinds of outer layer when the indentation load was applied.

**Key words :** Tape casting, Laminar composites, Cracks, Indentation

### 1. 서 론

층상 세라믹 복합체는 손상저항, 균열저항, 인성 및 강도를 향상시킬 수 있다는 장점으로 인하여 구조재료로의 응용에 관심이 모아지고 있다.<sup>1-5)</sup> 그러나 이러한 층상 복합체의 소결과정에서 생성될 수 있는 과도한 잔류응력은 균열의 생성을 유발하고, 이로 인하여 재료자체의 우수한 특성 및 다 기능성이 저해되는 경우가 있다.<sup>6)</sup> 다층 복합체의 제조시 발생하는 소결결합 및 잔류응력이 균열의 생성에 미치는 영향에 대하여는 주로 단일 산화물(알루미나 혹은 지르코니아)을 이층(비대칭 구조) 또는 다층(대칭구조)으로 적층한 후 미세구조 및 기계적 시험을 통하여 연

구되고 있는 실정이다.<sup>7-9)</sup> 일반적으로 이층으로 적층시 비대칭구조로 인하여 적층체가 휘어지는 현상을 나타내고, 이의 해결방안으로 출발물질 상호간의 소결거동을 제어하는 방법<sup>10,11)</sup>과 중간층의 도입<sup>12)</sup>으로 재료내의 잔류응력을 완화시키는 방법 등에 관한 시도가 행하여지고 있다. 한편, 다층으로 적층시는 건조과정에서 각 층의 변형차이, 유기결합제의 분해, 소결시 서로 상이한 치밀화, 그리고 냉각에 의한 수축정도의 차이 등으로 인하여 통상적으로 각 층에 잔류응력이 생성된다. 이 잔류응력의 크기가 충분히 큰 경우는 소결시 발생된 층 내부의 흠들을 연결시킴으로써 균열들이 서로 접촉되어 표면으로 전파되는 것으로 보고되어져 있다.<sup>13)</sup> 이와 같이 균열을 형성시키는 잔류응력은 식(1)에 나타낸 바와 같이 층간 재료의 열팽창계수의 차이에 의해 야기된 변형과 식(2)에서의 층간재료의 탄성계수, 포아송비 그리고 층간 두께에 의해서

<sup>†</sup>Corresponding author : hcpark1@pusan.ac.kr  
Tel : 82-51-510-2392 Fax : 82-51-512-0528

결정되어진다.

$$\sigma_r = \frac{\epsilon_r E_s}{1 - \nu_s} \left[ 1 + \frac{t E_s / (1 - \nu_s)}{w E_f / (1 - \nu_f)} \right] \quad (1)$$

여기서,  $\sigma_r$ 은 잔류응력을,  $E_s$ 와  $E_f$ 는 각각 표면층과 중간층의 탄성계수를, 그리고  $\nu_s$ 와  $\nu_f$ 는 각각 표면층과 중간층의 포아송비를 나타낸다. 그리고  $t$ 와  $w$ 는 각각 표면층과 중간층의 두께를 나타낸다.

$$\epsilon_r = \int_{T_1}^{T_f} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad (2)$$

여기서,  $\epsilon_r$ 은 변형을 나타내며,  $T_1$ 와  $T_f$ 는 각각 초기온도와 최종온도는 의미한다.  $\alpha_s$ 는 표면층의 열팽창계수 그리고  $\alpha_f$ 는 중간층의 열팽창계수를 나타낸다.

그러나 층상 세라믹 복합체에서의 균열의 생성 및 전파에 관한 연구는 대부분 단일 산화물을 개개의 구성 층의 성분으로 한 것이며, 각 층이 복합산화물로 구성되는 층상 세라믹 복합체<sup>14)</sup>에 대해서는 이러한 연구가 거의 행하여지고 있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 다 성분 산화물계 층상 복합체의 제조를 위한 선행연구로서 doctor-blade법으로 복합산화물(알루미나/지르콘, 알루미나/지르코니아, 물라이트/지르코니아)의 층상체 테이프를 제조한 후, 이들을 다양하게 적층시킨 성형체를 고온 가압 소결함으로써 층상 복합체의 제조를 시도하고 소결과 결부된 균열양상을 검토함으로써 공정결함을 평가하고자 시도하였다. 아울러 압흔하중이 층상복합체에서의 균열전파에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험방법

출발물질로서 알루미나( $Al_2O_3$ , AES-11C, Sumitomo Chemical Co., Japan, 이하 'A'라 칭함), 지르콘( $ZrSiO_4$ , Junsei Chemical Co, Japan, 이하 'Z'라 칭함), 물라이트( $Al_6Si_2O_{13}$ , BaikaloX-SASM, France, 이하 'M'이라 칭함), 그리고 3 mol%  $Y_2O_3$ 가 첨가된  $ZrO_2$ (HWA-ZY3, Hanwha Advanced Ceramics, Australia, 이하 'YZ'라 칭함)를 사용하였으며, 이들 분말의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 또한 테이프 캐스팅 슬러리를 제조하기 위하여 용매로는 methyl isobutyl ketone(MIBK, Aldrich Chemical

Co., USA)를, 분산제로는 polyester/polyamine condensation polymer('Hypermer' KD-1, ICI Chemical Co., Spain)를, 가소제로 dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., USA)를, 결합제로 polyvinyl butyral(PVB, Aldrich Chemical Co., USA)를 사용하였다.

출발물질을 이용하여 3종류의 혼합물을 만들고자 하였다. 즉, 분말 A와 Z의 경우는 소결과정 중 물라이트의 생성( $3Al_2O_3 + 2ZrSiO_4 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2ZrO_2$ )을 유도하기 위하여 몰비로 3:2가 되게끔 하였으며(이하 'A/Z'라 표기함), A와 YZ(이하 'A/YZ'라 표기함) 및 M과 YZ(이하 'M/YZ'라 표기함)의 경우는 각각 부피비로 1:1(이론밀도를 이용하여 무게로 환산)이 되게끔 하였다. 용매 100 cc에 분산제 3g, 복합산화물 100g을 주입하고 지르코니아 ball media을 이용하여 1차 ball milling한 후, 결합제 15g과 가소제 11cc를 첨가하여 2차 ball milling하였다. 탈포 공정을 거친 뒤 doctor-blade 장치를 이용하여 테이프 캐스팅하였다. 칼날의 높이는 바닥으로부터 0.45 mm로 하였고 캐스팅 속도는 10 mm/s로 하였으며 테이프의 폭은 150 mm가 되게끔 하였다. 제작된 테이프를 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 36 mm x 36 mm의 크기로 절단하여 Fig. 1에 나타난 바와 같은 적층순서로 85°C에서 50 MPa의 하중으로 15분간 가압함으로써 층상체를 제조하였다.

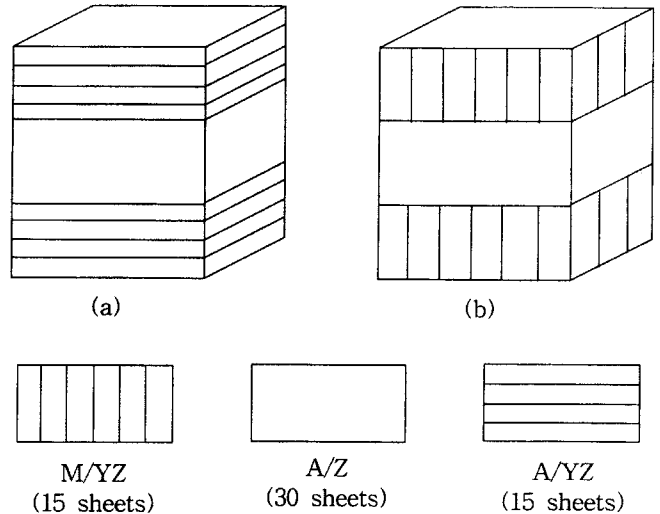


Fig. 1. Schematic diagram of stacking sequence for symmetric three-layer composites.

Table 1. Characteristics of As-received  $Al_2O_3$ ,  $ZrSiO_4$ , Mullite and Zirconia

	$Al_2O_3$	$ZrSiO_4$	Mullite	Zirconia
Particle size distribution ( $\mu m$ ) <10%, <50%, <90%	0.37, 0.56, 0.72	0.40, 0.61, 0.89	0.23, 0.71, 4.68	0.36, 0.49, 12.21
Bulk density ( $gcm^{-3}$ )	2.62	3.34	2.02	3.87
Specific surface area ( $m^2g^{-1}$ )	9.1	9.3	13.3	14.2
Thermal expansion coefficient ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$6.0 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$10 \times 10^{-6}$

이어서 저온소성로를 이용하여 450°C에서 8시간동안 탈지하고, 최종적으로 20 MPa의 압력 하에서 승온속도 2°C/min으로 1500°C, 2시간 고온가압소결한 후, 냉각속도 2°C/min으로 로냉시킴으로써 대칭성 층상 복합산화물 소결체를 얻었다.

주사전자현미경(SEM, MK3, Cambridge, UK)을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 적층방향에 대하여 수직으로 절단하고, 절단면을 1 μm 다이아몬드 슬러리로 연마한 후 1400°C에서 30분간 thermal etching하였다. 또한 균열의 전파 양상에 미치는 압흔하중의 영향을 검토하기 위하여 미세경도기(DVK-1, Matsuzawa Seiki, Japan)를 이용하여 구성 층의 내부 및 층 경계의 근접한 부위에 압자압입(136° Vickers indenter, 98 N, 10초)하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 M과 YZ의 복합산화물(M/YZ)과 A와 Z의 복합산화물(A/Z)을 각각 층상체로 하여 적층시킨 후, 고온가압소결한 층상 산화물 복합체의 적층방향에 대한수직 절단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. M/YZ로 구성된 표면층에서 층간 계면을 따른 균열의 형성(Fig. 2(a) 'I')과 또한 A/Z로 구성된 중간층 내에서 종단균열이 형성(Fig. 2(a) 'T')되어 있음을 볼 수 있으나, 표면층에서 가시화 된

균열은 확인되지 않았다. 이와 같은 현상은 복합산화물을 적층하여 소결하는 과정에서 각 산화물의 열팽창계수의 차이로 인한 잔류응력의 영향으로 설명될 수 있다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 표면층을 구성하고 있는 몰라이트와 지르코니아의 열팽창계수의 큰 차이로 인하여 유도된 압축응력이 중간층에 대하여 인장응력으로 작용함에 따라서 계면에 평행한 균열과 중간층 내로의 종단 균열이 형성되어 전파된 것으로 여겨지며, 이는 Cai 등<sup>7)</sup>에 의해서 관찰된 바와 거의 일치한다. 한편, Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 표면층에서는 이를 구성하는 몰라이트와 지르코니아 사이에 열팽창계수의 차이가 크에도 불구하고 균열이 거의 보이지 않고 보다 치밀한 조직을 나타내었다. 이는 열팽창계수의 차이로 인하여 야기된 잔류압축응력이 조직을 압축시켜 치밀하게 만드는 반면에, 그 반작용으로 중간층으로는 강한 인장응력으로 작용되어 두 층이 인접하는 계면으로 균열을 유발시키고 더불어 중간층내의 조직까지 그 힘이 작용된 것으로 추정된다. 그러나, 중간층의 미세구조 나타내는 Fig. 2(c)를 보면, M/Y로 구성된 표면층과 비교하여 조직이 치밀하지 않고 많은 입계 및 입내 균열들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 위에서 언급한 표면층의 잔류압축응력에 의해 중간층으로 작용된 인장응력의 영향과 알루미늄 나와 지르콘의 몰라이트화 반응에 따른 부피팽창<sup>13)</sup>의 결

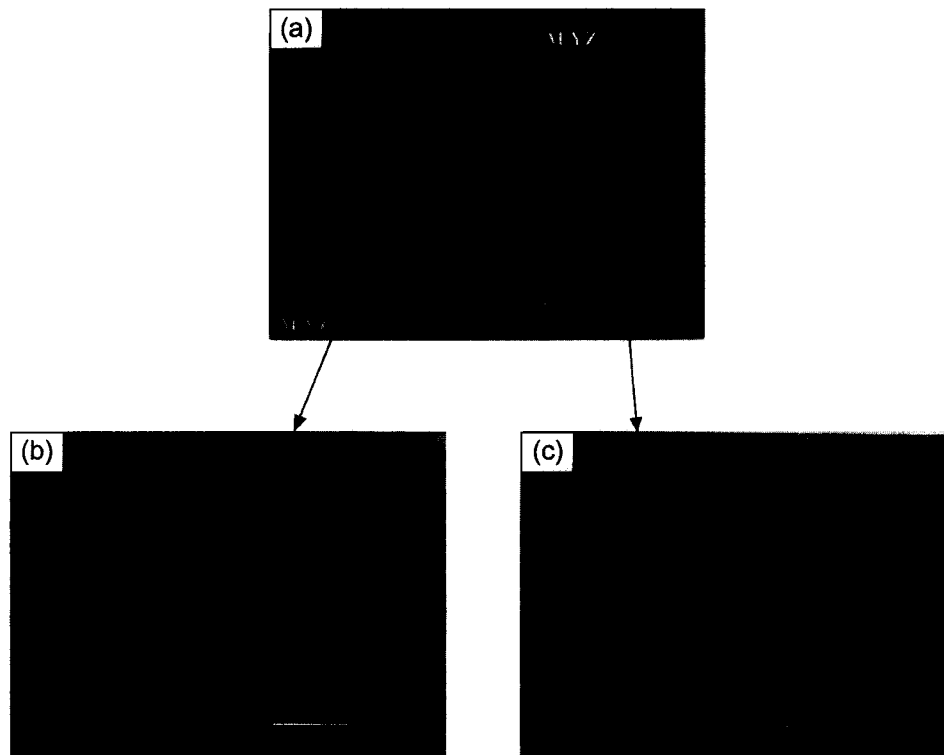


Fig. 2. Cross-sectional scanning electron micrographs of three-layer composites with mullite/zirconia (M/YZ) as an outer layer and alumina/zircon (A/Z) as an inner layer: (a) over all view of entire layers, (b) outer layer and (c) inner layer.



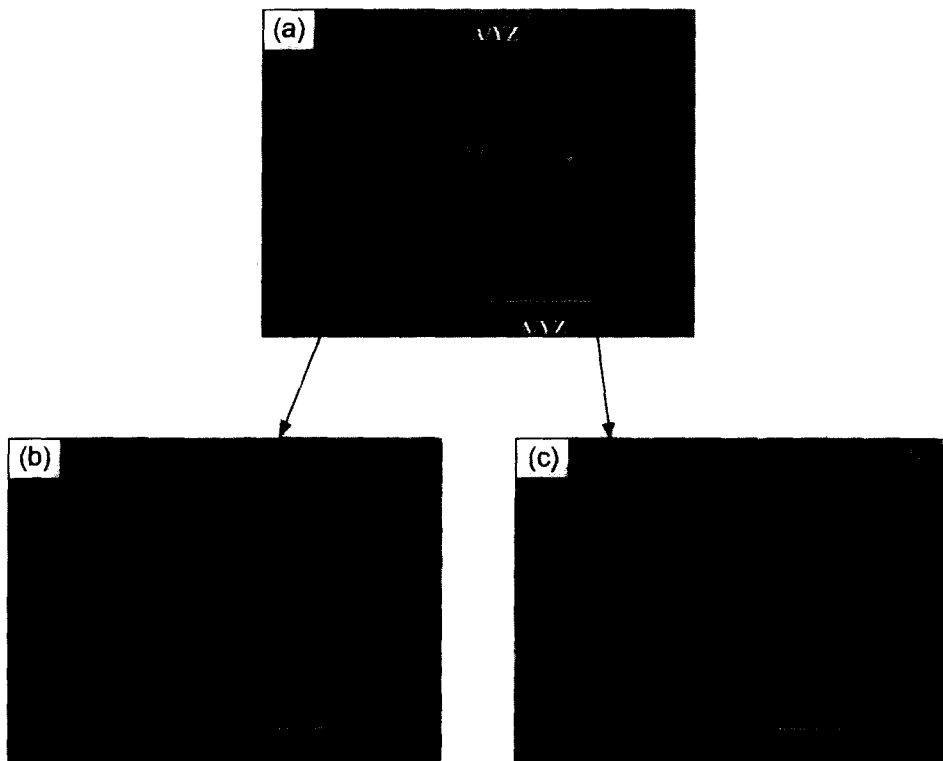
**Fig. 3.** Crack propagation in outer layer with mullite/zirconia (M/YZ) under indentation load of 98 N.

과 보다 덜 치밀한 조직의 형성에 기인하는 것으로 간주 될 수 있다.

Fig. 3은 표면층에 압흔하중 98 N을 가하였을 때 압흔 주위 균열의 형성 및 전파거동을 나타낸 것이다. 일반적으로 취성이 강한 세라믹재료에 압흔하중을 가하는 경우 응력집중에 의해서 균열이 방사상 형태(radial cracks, 압흔의 4꼭지점으로부터의 균열발생)로 나타난다. 그러나 본

실험에서는 압흔으로 생긴 균열이 방사상 형상을 띠지 않고 계면에 평행한 방향(A와 B)으로 전파되어짐을 볼 수 있다. 이는 압흔으로 유도된 압축응력과 잔류응력으로 야기된 압축응력이 서로 상쇄되어 계면에 수직인 방향으로 는 균열이 형성되지 않은 것으로 여겨진다. 한편, 횡단균열은 소결과정에서 이미 생성된 계면균열이 압흔으로 인하여 D점에서의 응력집중으로 균열이 진행되어 압흔에서 생긴 균열B와 접하여 응력의 이완이 발생된 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 표면층을 A/YZ 복합산화물로 대체한 경우의 적층체의 수직단면에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. M/YZ 복합산화물을 표면층으로 하였을 때 (Fig. 2(a))와는 다르게 계면균열이나 종단균열을 관찰할 수 없었다 (Fig. 4(a)). 이는 알루미나/지르코니아의 열팽창계수의 차이가 몰라이트/지르코니아에 비하여 상대적으로 작기 때문에 잔류응력으로 유도된 압축응력으로 인한 계면에서의 인장응력이 계면을 따라 균열을 전파하기에는 미흡한 것으로 보인다. 한편, Fig. 4(a)에서 화살표의 공공(void)은 복합산화물 적층체의 소결과정에서 야기되는 공정결함으로, 일반적으로 다른 조성의 산화물 적층체에서도 관찰되고 있으며, 이를 제어하기 위하여 완충층(buffer layer)을 도입하는 연구가 최근에 행하여지고 있다.<sup>12)</sup> Fig. 4(b), (c)는 각 층의 내부의 미세조직에 대한 SEM 사진이다.



**Fig. 4.** Cross-sectional scanning electron micrographs of three-layer composites with alumina/zirconia(A/YZ) as an outer layer and alumina/zircon(A/Z) as an inner layer: (a) over all view of entire layers, (b) outer layer and (c) inner layer.

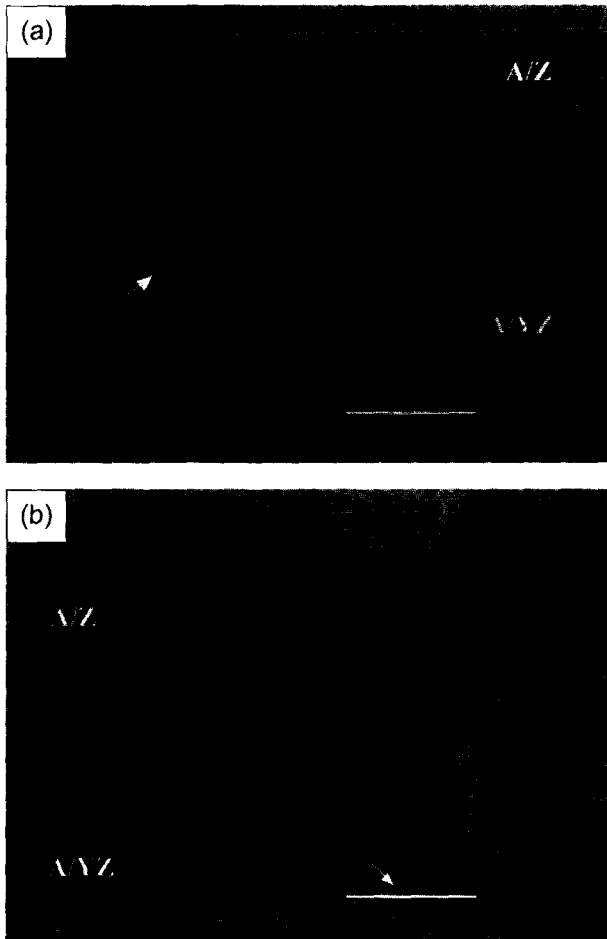


Fig. 5. Cracks in (a) inner layer with alumina/zircon(A/Z) and (b) outer layer with alumina/zirconia(A/YZ), under indentation load of 98 N.

Fig. 4(b)에서 볼 수 있는 것처럼, A/YZ로 이루어진 표면층의 내부는 중간층(Fig. 4(c))에 비하여 다소 치밀함을 알 수 있다. 이 역시 앞에서 설명한 바와 같은 현상으로, 표면층을 구성하고 있는 알루미늄과 지르코니아의 열팽창계수의 차이로 인하여 야기된 잔류압축응력의 영향인 것으로 추정된다. 이에 반하여 A/Z로 이루어진 중간층의 내부조직에서 입내균열과 입계균열을 동시에 관찰할 수 있다. Fig. 5는 표면층과 중간층에 압흔하중 98 N을 가하였을 때 압흔주위에서의 균열형성 및 전파거동을 나타내고 있다. 압흔주위의 균열의 형태는 앞의 경우(Fig. 3)와는 달리 방사상 형태임을 알 수 있다(Fig. 5(a), (b)). 그러나 압흔을 중간층에 가하였을 경우(Fig. 5(a)), 화살표로 나타낸 것과 같이 계면으로부터의 횡단균열이 발생되어 있음을 알 수 있다. 이는 소결결함으로 형성된 잔류응력이 계면에 응축되어 있는 상태에서 압흔에 의한 압축응력이 작용함에 따라 이 응력을 상쇄시키기 위하여 계면으로부터 균열이 형성되어 중간층내부로 전파되는 것으로 생각된다.

다. 한편, 표면층에 압흔을 가한 경우에는 압흔주위의 균열형성 및 전파되는 양상에 다소간의 차이가 있음을 볼 수 있다. Fig. 5(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 압흔주위에 방사상 균열들이 형성되어 전파되는 것 이외에 화살표로 표시된 압흔의 측면에서도 균열들이 형성되어 전파되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 표면층을 구성하고 있는 알루미늄과 지르코니아의 열팽창계수 차이로 인하여 소결과정에서 유도된 잔류압축응력을 이완시키기 위하여 다양한 방향으로의 균열형성 및 전파가 야기된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

테이프 캐스팅법을 이용하여 알루미늄/지르콘을 내부층으로 하고 알루미늄/지르코니아 혹은 플라이트/지르코니아를 표면층으로 하는 고온가압 층상 산화물 복합체를 제조하고, 이들의 미세구조 및 압흔하중의 인가에 따른 균열의 형성 및 전파거동을 검토하였다.

1. 표면층이 플라이트/지르코니아로 구성된 층상 소결체에서는 중간 계면을 따라서 균열이 발달되었고 또한 중간층 내부에서 종단균열을 확인할 수 있었다. 표면층에 압흔하중 98 N을 가하였을 때 압흔으로 인하여 계면에 평행한 방향으로 균열이 성장함을 알 수 있었다.

2. 반면에, 표면층이 알루미늄/지르코니아로 구성된 층상 소결체에서는 계면균열이나 종단균열을 관찰할 수 없었다. 표면층에 압흔을 가한 경우, 압흔 주위에서 균열이 방사상 형태로의 전파뿐만 아니라 압흔의 측면에서도 균열들이 형성되었다. 이 소결체의 내부층에 압흔을 가한 경우 계면으로부터의 횡단균열이 발생되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음(KRF-99-042-E00132 E5203). 구성성분의 다층화와 소결체의 미세구조 관찰에 각각 도움을 주신 한국기계연구원의 박동수 박사과 포항산업과학기술연구원 김영우 박사께 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A. Selcuk and A. Atkinson, "Strength and Toughness of Tape-cast Ytria-stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 2029-35 (2000).
2. D. B. Marshall, J. J. Ratto and F. F. Lange, "Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2979-87 (1991).
3. J. R. Mawdsley, D. Kovar and J. W. Halloran, "Fracture Behavior of Alumina/Monazite Multilayer Laminates," *J. Am Ceram. Soc.*, **83** [4] 802-08 (2000).

4. H. J. Jung, E. S. Na and S. C. Choi, "The Fabrication and Electrical Properties of PMS-PZT Ceramics Using a Tape Casting Method(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [9] 860-65 (2001).
5. B. K. Jang and S. K. Woo, "Toughening of  $Al_2O_3/LaAl_{11}O_{18}$  Composites(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1266-73 (1998).
6. M. L. Santella, "A Review of Techniques for Joining Advanced Ceramics," *Am. Ceram. Bull.*, **71** [6] 947-54 (1992).
7. 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] 1921-39 (1997).
8. 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] 1940-48 (1997).
9. M. Oechsner, C. Hillman and F. F. Lange, "Crack Bifurcation in Laminar Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1834-38 (1996).
10. R. Watanabe, "Powder Processing of Functionally Gradient Materials," *MRS Bull.*, **20** 32-4 (1995).
11. Y. G. Jung, "Sintering of Layer Structure Materials: Effect of Starting Material on Sintering Defects and Residual Stress(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 61-8 (1999).
12. M. Niino and T. Kawai, "Concept of Functionally Gradient Materials," *Electronic Mat.*, **8** 103-08 (1991).
13. S. Ho and Z. Suo, "Tunneling Cracks in Constrained Layers," *J. Appl. Mech.*, **60** [12] 890-94 (1993).
14. 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).
15. J. S. Wallace, G. Petzow and N. Claussen, "Microstructure and Property Development in Situ-reacted Mullite-ZrO<sub>2</sub> Composites," pp. 436-42 in *Advanced in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia*. Ed. by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1984.