1108 대한기계학회논문집 A권, 제31권 제11호, pp. 1108~1114, 2007

<학술논문>

Y_2O_3 첨가량에 의한 Al_2O_3 복합재 세라믹스의 균열 치유와 고온 굽힘강도 특성

남기우† · 김해숙* · 손창석** · 김성광** · 안석환***
(2007년 7월 10일 접수, 2007년 10월 8일 심사완료)

Cracked-Healing and Elevated Temperature Bending Strength of Al_2O_3 Composite Ceramics by an Amount of Y_2O_3

K. W. Nam, H. S. Kim, C. S. Son, S. K. Kim and S. H. Ahn

Key Words: Al_2O_3 Composite Ceramics(Al_2O_3 복합재 세라믹스), In-situ Observation (현장 관찰), Crack-healing (균열치유), Elevated Temperature (고온), Bending Strength(굽힘강도)

Abstract

The four kinds of Al_2O_3 composite ceramics were prepared using a mixture of 85 wt.% Al_2O_3 (mean size 0.5 μm), 15 wt.% SiC powder with Y_2O_3 as an additive powder (0, 1, 3 and 5 wt.%). The crack-healing strengths were studied as functions of crack-healing temperature and amount of Y_2O_3. The in-situ crack-healing behavior was observed at 1,573 K for 1 h in the air. The heat treated specimen with 3 wt.% of Y_2O_3 showed better crack-healing ability than specimen with 1 or 5 wt.% of Y_2O_3. In case of specimen with 3 wt.% of Y_2O_3, the bending strength of the crack-healed specimen at 1,473 K was recovered to the bending strength of smooth specimen treated at 1573 K. The heat-resistance limit temperature of Al_2O_3 composite ceramics was 1,073 K, 1,373 K, 873 K for the specimen with 1, 3, 5 wt.% of Y_2O_3.

1. 서 론

알루미나(Al_2O_3)는 세라믹스 재료 중에서 가장 일반적인 재료이고, 내열성, 내식성, 내마모성, 전기절연성을 이용하여, 각종 보호관, 절삭공구, 숫돌, 전자기판 등 다방면으로 사용되고 있다. 그러나 세라믹스는 취성적이며 인성이 낮기 때문에 신뢰성이 낮아 중요기기에는 사용이 제한되어 있다. 일반적으로 세라믹스의 취성을 극복하는 방법(인성개선)으로 미세(micro)에서 초미세(submicro) 크기의 세라믹스 입자 또는 휘스커 등을 복합화하는 방법이 알려져 있다.[1~6] 최근에는 나노복합재라는 나노 입자를 복합화하여 강도향상 보고[7~10] 등도 있다. 또, 금속과의 복합화[11~13]에 의한 방법이나 지르코니아와 같이 상변태[14,15]를 이용하는 방법이 알려져 있다.

또한 소결보조제 이트리아를 사용함으로서 고강도의 알루미나를 개발하고 있다.[16~20] 알루미나에 이트리아를 소량 첨가함으로서 알루미나의 융점을 약 473 K 떨어뜨릴 수 있어, 소결온도를 낮출 수 있다. 따라서 알루미나의 입성장이 일어나지 않으므로 결정입경이 작은 고강도의 소결체를 얻을 수 있다.[21] 더욱이 구조용 재료에서 가장 위험한 것은 균열이다. 균열은 제조 중에 발생된 것도 있지만, 대부분의 경우 사용 중에 발생하여 세라믹스 부품의 신뢰성을 떨어뜨린다. 그러나 사용 중인 세라믹스가 균열 치유 능력을 가지고 있고, 균열 치유부가 사용 조건에서 모재와 동등

† 책임저자, 회원, 부경대학교 신소재공학부
E-mail : namkw@pknu.ac.kr
TEL : (051)620-1640 FAX : (051)624-0746
* 부경대학교 대학원 재료공학과
** 국방기술품질원
*** 부경대학교 기계공학부

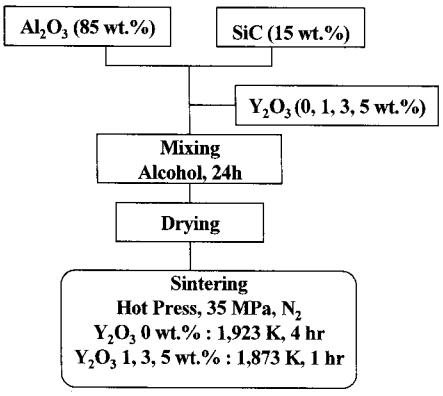

Fig. 1 Flow chart of sintering

한 강도를 가지게 된다면 염려할 필요 없다.[22~25] 그리고 탄화규소는 1,773 K,[26] 질화규소에 탄화규소를 15 wt.% 첨가한 복합재 세라믹스는 1,573 K[27,28]에서 균열치유능력이 있음을 확인하였다. 저자는 0.3 ㎛ Al_2O_3/SiC에 소결조제 Y_2O_3의 1, 2, 3 %의 영향에 대하여 상온 결과를 보고하였다.[29]

따라서 본 연구에서는 0.5 ㎛ Al_2O_3에 0.27 ㎛ SiC를 복합화하여, 소결온도를 떨어뜨리는 소결보조제 0.27 ㎛ Y_2O_3의 양을 0, 1, 3, 5 wt.%로 변화시켜 고온균열치유현상을 관찰하고, 이트리아 양에 따른 고온 굽힘강도를 평가하였다

2. 재료 및 실험방법

본 실험에 사용한 분말은 0.5 ㎛ Al_2O_3, 0.27 ㎛ SiC 및 0.27 ㎛인 소결보조제 Y_2O_3이다. Table 1은 각각의 조성을 나타내고 Fig. 1은 소결 흐름도를 나타낸다. 소결체는 3.0 × 4.0 × 22 ㎜의 크기의 시험편으로 가공하여 경면연마 한 후, 모따기를 하였다. Fig. 2에 시험편의 형상과 치수를 나타낸다.

예균열의 도입은 비커스 경도기의 압자 이용하여 19.6 N의 하중으로 시험편 표면의 중앙부에 길이 약 80 ~ 120 ㎛의 균열이 만들었다. 최적의 균열치유 조건을 알아보기 위한 치유 조건은 1373, 1473, 1573, 1673 K의 온도조건하에서 1시간동안 대기 중에서 열처리를 실시하였다. 모든 파괴시험은 실온에서 3점 굽힘 시험으로 실시하였으며 스팬(span)은 16 ㎜이며, 크로스헤드속도는 0.5 mm/min으로 실시하였다.

Table 1 Batch composition of Al_2O_3/SiC composite ceramics

Powder	Al_2O_3 (wt.%)	SiC (wt.%)	Y_2O_3 (wt.%)
ASY0	85	15	0
ASY1	85	15	1
ASY2	85	15	3
ASY3	85	15	5

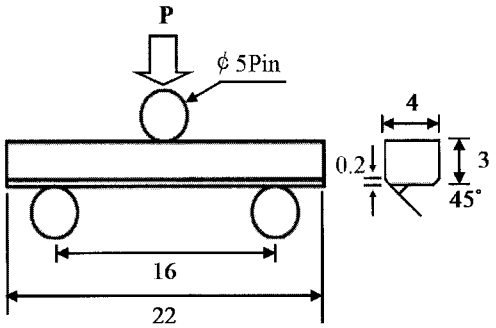

Fig. 2 Three point bending specimen and rough scheme of test system (unit: mm)

In-situ관찰은 3 x 4 x 1 ㎜ 의 시험편을 경면연마 한 후, 비커스 경도기를 이용하여 19.6 N의 하중으로 균열을 도입하였다. 균열이 도입된 시험편은 1,573 K, 대기 중에서 1시간 유지되는 동안에 균열의 변화과정을 관찰하였다.[30]

3. 결과 및 고찰

3.1 In-situ 관찰

Fig. 3은 소결보조제 Y_2O_3를 0, 1, 3, 5 wt.% 첨가 한 Al_2O_3/SiC 복합재의 1,573 K에서 1시간 경과에 따른 균열 치유 현상을 나타낸다. ASY0는 1,573 K에서 17분 경과 후에 표면 균열을 찾아볼 수 없었고, 1시간 후에는 완전히 치유되었다. ASY1은 1시간 경과 후에도 균열이 완전히 치유되지 않았다. 화살표는 미치유 균열을 나타낸다. ASY3은 15분 경과 후, 가로 측의 표면균열은 완전하게 치유되었지만, 세로 측의 표면 균열은 1시간 후에도 미세하게 남아 있는 것을 알 수 있었다. ASY5는 1시간 후에도 표면 균열이 완전하게 치유되지 않고 남아 있는 것을 알 수 있었다. In-situ 관찰의 결과 ASY0는 1573 K, 1시간 경과 후 표면 균열이 완전히 치유 되어 표면 균열을

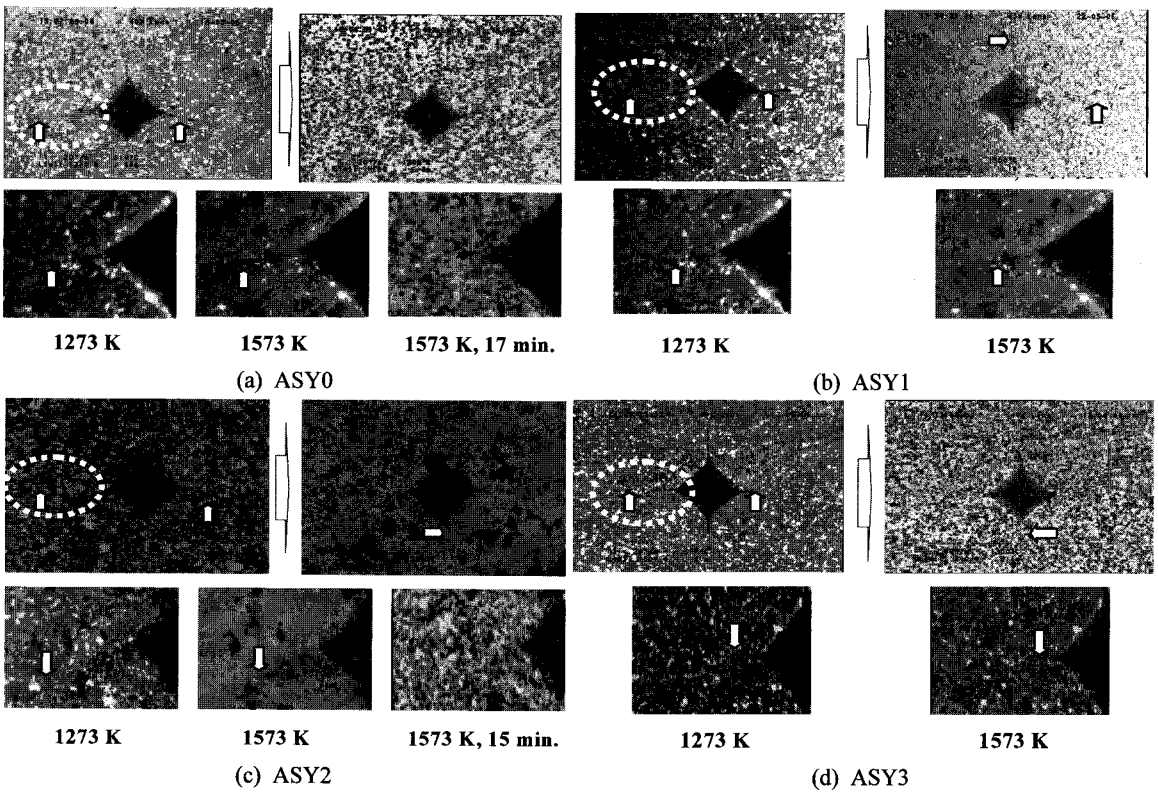

Fig. 3 In-situ observation of Al2O3/SiC composite ceramics for crack healing phenomenon according to amount of Y_2O_3 additive

찾아 볼 수 없었으며, Y_2O_3를 첨가한 경우에는 ASY3이 ASY1과 ASY5보다 균열 치유가 잘 되었다고 판단된다. 이것은 뒤에서 설명하는 Fig. 4에서 ASY3 균열 치유재의 굽힘강도가 ASY1과 ASY5보다 낮은 온도에서 높은 것으로 부터 알 수 있다.

3.2 균열 치유 온도에 의한 상온 굽힘 강도

Fig. 4는 Al_2O_3/SiC복합재 세라믹스에 소결 보조제 Y_2O_3 양에 따른 치유 전 후의 평활재 강도를 나타낸다. 흰기호(△, □, ○)는 평활재, 검은 기호(▲, ■, ●)는 1573 K에서 1시간동안 열처리한 평활재이다. 이후 데이터는 한가지 조건에 2개의 시험편을 사용하였고, 분산이 많을 때에는 최대 4개의 시험편을 사용하였다. 그림에서 첨가제의 양이 증가함에 따라서 ASY3 평활재가 가장 높은 상온 굽힘 강도를 나타내고,[29] 첨가량이 많은 ASY5는 강도의 저하가 크다. 그리고 열처리 평활재는 ASY1과 ASY3은 비슷한 강도를 나타내고, ASY5는 강도 회복이 거의 없다. 이것은 Fig. 5에 나타낸 열처리 전후의 조직사진에서 ASY1과 ASY3는 Al_2O_3/SiC의 입성장을 억제하여 섬유상 조직을 나타내지만, ASY5는 많은 양의 첨가제가 소결을 방해하였다고 판단된다.

Fig. 6은 균열치유온도가 상온 굽힘강도에 미치는 영향을 조사한 것이다. 절반 검은기호는 균열재, 검은 기호는 균열치유재의 강도를 나타낸다.

ASY1 균열치유재는 1,373 K와 1,473 K에서 강도 회복이 불충분하지만, 1,573 K에서 열처리한 균열재가 1,573 K에서 열처리한 평활재와 비슷한 강도까지 회복된 것으로 보아, 균열치유가 충분히 이루어진 것으로 판단된다. 또한 1,673 K에서 열처리한 균열재의 강도는 1,573 K의 강도와 비슷한 것으로 보아, 최적 균열 치유온도는 1,573 K라고 판단된다.

ASY3 균열치유재는 1,473 K에서 열처리 한 균열재의 강도가 1,573 K에서 열처리 한 평활재의 강도와 비슷하게 회복되었다. 그러나 1,673 K에

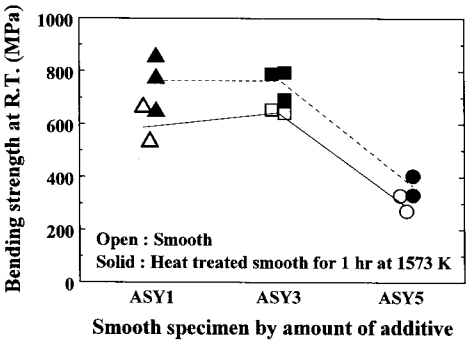

Fig. 4 Bending strength between smooth specimen and heat treated smooth specimen

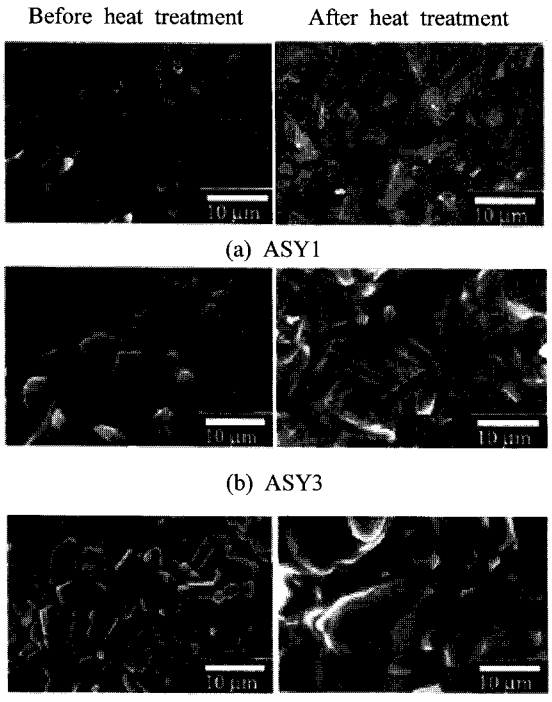

Fig. 5 SEM images. Smooth specimen of before-and-after heat treatment for 1 hr at 1573 K

서 열처리한 균열재의 강도는 1,573 K보다 약간 감소되는 경향을 보이고 있다. 이것은 고온에서 열처리 하면 균열 치유부가 과산화하여 노치와 같은 형상을 형성하기 때문이다.[26]

ASY5 균열치유재는 ASY1, ASY3 균열재 강도

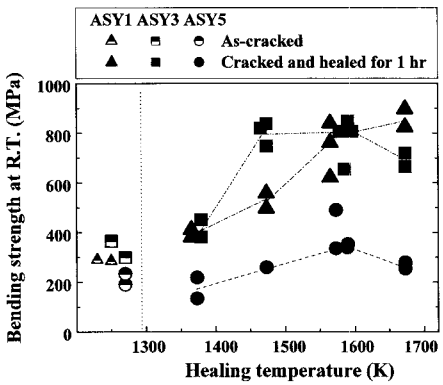

Fig. 6 Relation between bending strength and crack healing temperature

보다 저하하였으며, 열처리에 의한 강도회복도 미약하게 나타났다. 즉, 1,573 K에서 열처리 한 균열재의 경우 평활재를 열처리 한 시험편과 비슷한 강도를 나타내고 있으며, 1,673 K에서 균열 치유한 시험편의 경우 강도가 저하되는 경향을 보였다.

이상으로부터 ASY1과 ASY3는 비슷한 모재강도를 보이지만, ASY5는 ASY1과 ASY3의 약 1/2 정도 모재강도를 나타내었다. 그리고 Y_2O_3 첨가 복합재 세라믹스는 열처리에 의하여 강도가 회복하지만, 특히 ASY3의 1,473 K가 균열 치유 온도 등의 경제적인 조건을 고려하면 최적 균열치유 온도라고 판단된다.

3.3 균열치유재 굽힘강도의 온도 의존성

구조용 세라믹스는 고온에서 많이 사용하므로 고온강도의 평가가 매우 중요하다. 통상 세라믹스는 1273 K이상의 고온에서 사용되므로 치유에 의한 내열 한계의 증가가 요구된다.[11] 본 연구에서는 균열재를 1573 K, 대기 중에서 1 시간 열처리 실시한 후, 각 균열치유재에 대한 고온강도 특성을 평가하였다. Fig. 7은 균열치유재의 굽힘강도에 대한 온도 의존성의 결과를 나타내었으며, 고온 강도 시험은 실온에서부터 1573 K까지 온도를 변화시키며 실시하였다.

ASY1(○)은 실온에서 균열치유재의 평균굽힘강도가 약 740 MPa이고, 고온굽힘강도는 873 K까지는 실온의 굽힘강도와 거의 비슷한 강도를 보

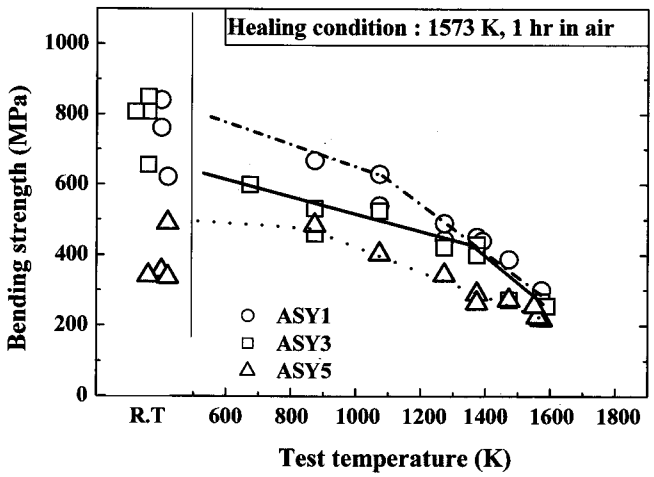

Fig. 7 Effect of test temperature on the bending strength of crack healed specimen according to amount of Y_2O_3 additive

인다. 그러나 1073 K이후는 굽힘강도가 급격하게 저하하기 시작하였고, 1473 K에서 약 284 MPa의 굽힘 강도를 보였다.

ASY3(□)은 실온에서 균열치유재의 평균굽힘강도가 약 770 MPa이고, 고온굽힘강도는 673 K에서 실온의 굽힘강도보다 약 150 MPa 정도 낮은 강도를 보인다. 그러나 673~1373 K까지는 450 MPa 또는 그 이상의 고온굽힘강도를 가지며, 1373 K를 넘으면서 급격히 강도가 저하되어 1573 K에서는 약 260 MPa의 강도를 보였다.

ASY5(△)는 실온에서 균열치유재의 평균굽힘강도가 약 400 MPa이고, 고온굽힘강도는 873 K에서 실온의 굽힘강도와 비슷한 강도를 보인다. 그러나 873 K 이후는 강도가 저하하기 시작하였다.

이상에서 Y_2O_3 첨가 복합재 세라믹스의 내열한계 온도는 상온강도와 조직과의 상관 관계를 고려하면 ASY1은 1073 K, ASY3은 1373 K, ASY5는 873 K로 판단된다.

4. 결 론

소결 보조제 Y_2O_3의 첨가량이 Al_2O_3/SiC 복합재 세라믹스의 굽힘강도와 균열치유거동에 미치는 영향을 조사하였다. 균열치유 거동은 평활재, 열처리한 평활재, 균열재 및 치유 온도 변화에 따른 균열치유재의 고온굽힘강도를 조사하였으며, 각 재료의 In-situ 관찰을 통해 균열치유과정을 알아보았다.

(1) In-situ 관찰을 통하여 Al_2O_3/SiC의 경우 열처리 후에는 균열이 완전히 치유되었으나, ASY3 (소결 보조제 Y_2O_3의 3 wt.%첨가)가 ASY1과 ASY5보다 균열 치유가 충분히 이루어졌다.

(2) ASY1과 ASY3는 높은 모재강도를 보이지만, ASY5의 강도는 ASY1과 ASY3의 약 1/2정도 모재강도를 나타내었다.

(3) ASY1, ASY3 및 ASY5는 열처리에 의하여 강도 회복을 나타내지만, 특히 ASY3는 1473 K에서 1시간 열처리 한 균열재가 1573 K에서 1 시간 열처리 한 평활재와 비슷한 강도를 가지는 것으로 보아 균열 치유 온도 등의 경제적인 조건을 고려하면 최적 균열치유 온도라고 판단된다.

(4) Al_2O_3/SiC 복합재 세라믹스의 내열한계의 임계점이 되는 온도를 ASY1은 1073 K, ASY3는 1373 K, ASY5는 873 K임을 알 수 있었다.

참고문헌

(1) Sacks, M. D., Lee, H. W. and Rojas, O. E.,

1988, "Suspension Processing of Al_2O_3/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, pp. 370~379.

(2) Björk, L. and Hermansson, L. A. G., 1989, "Hot Isostatically Pressed Alumina Silicon Carbide Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 1436~1438.

(3) Iio, S., Watanabe, M., Matsubara, M. and Matsuo, Y., 1989, "Mechanical Properties of Alumina/Silicon Carbide Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, pp. 1880~1884.

(4) Ishigaki, T., Sato, K. and Moriyoshi, Y., 1989, "Pressureless Sintering of TiC-Al_2O_3 Composites," *J. Mater. Sci. Letter*, Vol. 8, pp. 678~680.

(5) Lee, H. W. and Sacks, M. D., 1990, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al_2O_3 Composites II-Effects of Sintering Additives and Green Body Infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, pp. 1894~1900.

(6) Kim. Y. W. and Lee, J. G., 1991, "Pressureless Sintering of Al_2O_3-SiC Whisker Composites," *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, pp. 1316~1320.

(7) Vasy, O., Sakka, Y. and Skorokhod, V. V., 2006, "Nano-Blast Synthesis of Nano-size CeO_2-Gd_2O_3 Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, pp.1822~1826.

(8) Faheem, Y. and Shoaib, M., 2006, "Sol-Gel Processing and Characterization of Phase-Pure Lead Zirconate Titanate Nano-Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, pp. 2034~2037.

(9) Kondo, H., Sekino, T., Tanaka, N., Nakayama, T., Kusunose, T. and Niihara, K., 2005, "Mechanical and Magnetic Properties of Novel Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia/Ni Nano-composite Prepared by the Modified Internal Reduction Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, 1468~1473.

(10) Liu, N., Chao, S. and Huang, X., 2006, "Effects of TiC/TiN Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-fine Grade Ti (C, N) -Ni Cermets," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 3861~3870.

(11) Vasylkiv, O., Sakka, Y., Maeda, Y. and Skorokhod, V. V., 2004, "Nano-engineering of Zirconia-noble Metals Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24, pp. 469~473.

(12) Raddatz, O., Schneider, G. A., Mackens, W., Vob, H. and Claussen, N., 2000, "Bridging Stresses and R-curves in Ceramic/metal Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 20, pp. 2261~2273.

(13) Tanaka, H. and Iyi, N., 1995, "Polytypes, Grain Growth, and Fracture Toughness of Metal Boride Particulate SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, pp. 1223~1229.

(14) Vasylkiv, O., Sakka, Y. and Skorokhod, V. V., 2003, "Low-Temperature Processing and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia-Alumina Nanoceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86, pp. 299~304.

(15) Bamba, N., Choa, Y. H., Sekino, T. and Niihara, K., 2003, "Mechanical Properties and Microstructure for 3 mol% Yttria Doped Zirconia/silicon Carbide Nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, pp. 773~780.

(16) Mitamura, T., Kobayashi, H., Ishibashi, N. and Akiba, T., 1991, "Effects of rare earth oxide addition on the sintering of mullite," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 99, pp. 351~356.

(17) Hwang, C. S. and Fang, D. Y., 1992, "Effects of Y_2O_3 Addition on the Sinterability and Micro-structure of Mullite (Part 1)-Phase Transformation and Sinterability," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 100, pp. 1159~1164.

(18) Fang, D. Y. and Hwang, C. S., 1993, "Effects of Y_2O_3 Addition on the Sinterability and Micro-structure of Mullite (Part 2)-Crystallization of Liquid Phase and Grain Growth," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 101, pp. 331~335.

(19) Ando, K., Tsuji, K., Nakatani, M., Chu, M. C., Sato, S. and Kobayashi, Y., 2002, "Effects of Y_2O_3 on Crack Healing Ability and High Temperature Strength of Structural Mullite," *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, Vol. 51, pp. 458~464.

(20) She, J., Mechnich, P., Schmucker, M. and Schneider, H., 2002, "Reaction Bonding Behavior of Mullite Ceramics with Y_2O_3 Addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp. 323~328.

(21) Lee, S. K., Ono, M., Nakao, W., Takahashi, K.

and Ando, K., 2005, "Crack-healing Behaviour of Mullite/SiC/Y_2O_3 Composites and Its Application to the Structural Integrity of Machined Components," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, pp. 3495~3502.

(22) Ando, K., Houjyou, K., Chu, M. C., Takeshita, S., Takahashi, K. and Sakamoto, S., 2002, "Crack-healing Behavior of Si_3N_4/SiC Ceramics Under Stress and Fatigue Strength at the Temperature of Healing (1000°C)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp. 1339~1346.

(23) Ando, K., Takahashi, K., Nakayama, S. and Saito, S. 2002, "Crack-healing Behavior of Si_3N_4/SiC Ceramics Under Cyclic Stress and Resultant Fatigue Strength at the Healing Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 2268~2272.

(24) Takahashi, K., Kim, B. S., Chu, M. C., Sato, S. and Ando, K. 2003, "Crack Healing Behavior and Static Fatigue Strength of Si_3N_4/SiC Ceramics Held Under Stress at Temperature (800, 900, 1000°C)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, pp. 1971~1978.

(25) Nakao, W., Ono, M., Lee, S. K., Takahashi, K. and Ando, K., 2003, "Mechanical Properties of SiC Reinforced Alumina Composites Attached Crackhealing Ability," In *Proceedings of the 11th Materials and Processing Conference. The Japan Society of Mechanical Engineers*, Tokyo, pp. 59~60.

(26) Lee, S. K., Ishida, W., Lee, S. Y., Nam, K. W. and Ando, K., 2005, "Crack-Healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, No. 5, pp. 569~576.

(27) Nam, K.W., Kim, M. K., Kim, H. S., Kim, J. W. and Ahn, S. H., 2006, "Bending Strength of Si3N4 Monolithic and Si_3N_4/SiC Composite Ceramics and Elastic Wave Characteristics by Wavelet Analysis," *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 20, No. 25~27, pp. 4279~4284.

(28) Kim, M. K., Kang, S. B., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2007, "Strength and Surface Morphology of Si_3N_4 Composite Ceramics Coated with SiO_2 Gel," *Solid State Phenomena*, Vols. 124-126, pp. 719~722.

(29) Kim, H. S., Kim, M. K., Kim, J. W., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2007, "Strength of Crack Healed-Specimen and Elastic Wave Characteristics of Al_2O_3/SiC Composite Ceramics," *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 31, No. 4, pp. 425~431.

(30) Kusunoki, M., Yonemitsu, K., Sasaki, Y. and Kubo, Y., 1993, "In Situ Observation of Zirconia Particles at 1200°C by High-Resolution Electron Microscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 763~765.