

파괴역학을 이용한 초강도 엔진  
세라믹의 특성 연구

A Study on Characteristics of Ceramics of Heat Engine  
by using a Fracture Mechanics Approach

연구기관  
한국과학기술원

과 학 기 술 처

## 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “ 파괴역학을 이용한 초강도 Engine 용  
세라믹의 특성연구 ” 과제의 최종 보고서를 제출합니다.

1989. 9. 7.

주관연구기관명 : 한국과학기술원

연구책임자 : 유진 (한국과학기술원 교수)

파괴역학을 이용한 초강도 Engine 용 세라믹의 특성연구

A Study on Characteristics of Ceramics of Heat Engine  
by using a Fracture Mechanics Approach

연구기관명 : 한국과학기술원

연구책임자 : 유진 (재료공학과 교수)

연구원 : 조현준 (재료공학과 박사과정)

이영민 (재료공학과 박사과정)

이환철 (재료공학과 석사과정)

이용성 (재료공학과 석사과정)

김용식 (재료공학과 석사과정)

## 요 약 문

### I. 제 목 :

파괴역학을 이용한 초강도 Engine-용 Ceramic의 특성연구

### II. 연구개발의 필요성

1970년대 초반의 에너지 위기로 선진 공업국들은 에너지 사용을 줄이고 열 효율을 높일 수 있는 새로운 세대의 엔진 개발에 국가적인 과감한 투자와 연구를 수행해왔다. 이에 가장 주목받기 시작한 part는 fine ceramics를 사용한 동력추진기관의 개발 과제이었다. Heat Engine에 사용되는 구조용 ceramics의 특징에는 고온에서 고강도를 유지하며, 뛰어난 열 충격 저항성, 낮은 열 전도성으로 고온 Engine 작동이 가능하며 cooling system이 필요하지 않기 때문에 기존의 Engine보다 열 효율을 30 - 50 % 향상시킬 수 있다. 이밖에 기존 엔진에 비해 소음이 적고, 배기가스가 정화되어 엔진 수명이 길며 환경공해도 훨씬 줄어든다. 이러한 이유로 미국, 일본, 독일등 선진국에서는 막대한 연구비를 투자하여 본 연구를 수행하고 있으며 1990년대 중반에는 실용화될 전망이다. 따라서, 자동차 수출국인 우리나라에서도 이 과제에 집중적인 투자와 지속적인 연구로 선진기술을 따라가야 한다. Heat Engine에 사용될 구조용 ceramics의 가장 큰 문제점은 재료의 취약성(brittleness)이다. 그러므로 재료의 파괴인성을 증진시키는 것이 중요한 연구방향이 된다. 본 연구는 cast iron과 compatibility가 좋은 Zirconia계 ceramic에서 표면층의 잔류응력에 의한 파괴인성 증진기구와 저온 aging에 의한 기계적

물성 변화를 연구하여 Zirconia ceramic의 체계적인 물성을 확립하였다. 이러한 연구는 구조용 ceramic의 응용성을 확대하고 차세대 엔진 개발에 필수적인 연구이다. 또한 본 연구개발로 얻을 수 있는 효능은 파괴인성이 우수한 ceramic을 cutting tool로 사용할 수 있다.

### III. 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구는 크게 두 part로 나눌 수 있는데 첫째는, 3 mol%  $Y_2O_3$ -TZP에서 200 - 500 °C 영역에서 장시간 사용하게 될 때 저온 aging에 의한 기계적 물성(mechanical property)이 급격히 저하(degradation)된다고 알려져왔다. 그런데  $ZrO_2$ 가 정방정상에서 단사정상으로 상변태할 때 4 % 부피팽창을 수반하기때문에 표면층에 압축 잔류응력이 유도되어 저온 aging 초기에는 기존의 해석과는 다르게 파괴저항이 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 물성저하의 원인이 표면에서 상변태에 의한 미세균열의 coalescence에 기인한다는 기존의 해석과는 다르게 표면층과 내부층의 잔류 응력의 급격한 구배에 의해 mode II 파괴가 일어나 물성이 저하한다는 또다른 연구 결과가 얻을 수 있었다. 둘째는, Zirconia Toughened Alumina(ZTA)에서 표면층과 내부층의  $ZrO_2$ 의 안정화 정도가 다르게 하여 표면층의 파괴인성을 향상시켜 파괴강도 및 파괴인성의 물성을 향상시켰다.  $ZrO_2$ 의 dilatational transformation을 이용한 3-layer ZTA는 잔류응력층 두께를 임의로 조절할 수 있어 사용 환경(using environment)에 따라 응용성(applicability)을 확대할 수 있다.

### IV. 연구개발의 결과와 활용에 대한 건의

TZP에서 저온 aging 초기에 표면층의 상변태에 의한 잔류응력은 사용 조건이 상온일 경우에 표면강화에 의해 파괴저항이 향상된다. 그리고 ceramic은 표면 잔류 압축 응력에 의해 파괴인성이 향상되어 재료의 인성을 증진시킬 수 있다. 하지만 소결 시간에 무관하게 저온 aging 시간이 48 시간 이상에서는 잔류 응력의 급격한 구배와 미세균열의 증가로 파괴 진전자리를 제공함으로써 파괴강도는 급격히 감소한다. 따라서 기존의 해석과 다르게 표면 잔류 응력의 해석 및 파괴거동을 modelling 함으로써 TZP에서 저온 aging의 정확한 원인 규명을 할 수 있을 것으로 기대된다. 그리고 3-layer ZTA는 표면 잔류 압축 응력 효과로 파괴강도, 파괴인성이 기존의 ZTA보다 50 % 향상되었다. 열 충격 저항성 실험에서 알 수 있듯이 잔류응력의 존재로 파괴 진전을 억제하는 성질을 볼 수 있었다. 따라서 3-Layer 시편을 conventional compact process가 아닌 slip casting 이나 spray coating 등의 새로운 process 개발로 본 연구 결과를 열 충격을 받는 환경 조건에서 응용할 수 있다.

## SUMMARY

### I. SUBJECT

A study on the characteristics of ceramics of heat engines by using a fracture mechanics approach.

### II. Objectives and significances of study

The developed countries have performed the project the development of heat engine for the forgoing generation because of energy crisis in the early 1970's. The heat engine reduces energy consumption and increases heat efficiency. Among various parts of this project the most attentive part is the development of heat engine using fine ceramics.

The characteristics of structural ceramics used in heat engine has high strength at high temperature, excellent thermal shock resistance, low thermal conductivity. Therefore the heat efficiency can be raised up to 30 - 50 %, because the ceramic heat engine can operate at higher temperature and without cooling system. Also, the ceramic heat engine has small noise, leave less harmful exhaustion gas, and has relatively longer life time compared to the conventional metal engines. From the above reasons, the enormous investments have been made in the developed countries, such as U.S.A., Japan, Germany. The research is expected to be

commercialized until middle 1990's.

The car has been one of the main exporting items in our country, so that the intensive investment should be made to catch up with the technologies in above countries. But the most serious problem in applying the ceramics to the engineering structure is the brittleness of the ceramic material. Therefore it is important to raise up the fracture toughness.

In this study, among the structural ceramics  $ZrO_2$  is adopted because of high fracture toughness and good compatibility with cast iron. Fracture toughening mechanism by residual stress at surface and mechanical property change by low-temperature aging are studied in the zirconia system. Therefore the properties of zirconia ceramic are systematically established. This study broadens the applicability of structural ceramics, which is essential to the development of ceramic heat engine. Also, the effects of this study are that cutting tools can be used the ceramics with higher fracture toughness.

### III. The contents of the research and its range

This study is divided into two parts. In the former part, it is reported that mechanical properties are rigorously degraded for low-temperature (200 - 500°C) aging in TZP. But the transformation from tetragonal to monoclinic makes 4% dilatational volume expansion. This phenomena is used to



surfacial strengthening because the transformation can induce residual compressive stress in the early low-temperature aging stage. The residual can improve to fracture resistance. Up to now, the cause in degradation of mechanical properties is known to coalescence of microcracks induced to transformation at surface. But the degradation mechanism can be interpreted to the mode II fracture by the sharp gradient of residual stress from surface to inside. The interpretation is new results.

In the latter part, the mechanical properties of fracture strength and fracture toughness are improved by the toughening at surface in ZTA (Zirconia Toughened Alumina). The toughening mechanism is that the reason that stability of  $ZrO_2$  between outer layer and inner layer is not same make residual compressive stress at outer layer. This 3-Layer ZTA can control the depth of compressive stressed layer. The results can broaden the applicability of using environment in ZTA.

IV. The results of the research and recommendation about its utilization

In the TZP, fracture resistance can be improved by surface strengthening that is caused to residual stress because of the transformation induced low-temperature aging if used at room temperature. In other words, ceramics can be toughened by residual compressive stress at surface. But the longer

aging time than 48 hours makes the reduction of fracture strength because the sharp gradient of residual stress and the coalescence of microcracks provide the site of crack initiation. Therefore it is expected that the degradation mechanism can be found out correctly by the interpretation of residual stress and the modelling of fracture behavior. And fracture toughness and fracture strength of 3-layer ZTA are improved to 50 % than common ZTA. The experiment of thermal shock resistance show that the residual stress restrain the fracture propagation. Therefore the other processes(slip casting or spray coating) can be applied to this research.

## CONTENTS

<b>Part I : Effects of the residual stress induced by low</b>	
<b>temperature aging in TZP with 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17
Chapter 1. Introduction	19
Chapter 2. Experimental methods	21
Section 1. Raw material and sintering condition	21
Section 2. Phase analysis	21
Section 3. Flexural strength measurement	21
Section 4. Fracture toughness measurement	22
Section 5. Microstructure analysis	22
Section 6. Low - temperature aging	23
Chapter 3. Results and discussion	24
Section 1. Phase analysis of sintered specimen	24
Section 2. Microstructure and grain size	24
Section 3. Fracture pattern and mechanical property	24
Section 4. Property change by Low - temperature aging	35
1. Phase transformation Characteristics	35
2. Strengthening by residual stress	37
Chapter 4. Conclusion	43
References	44
<b>Part II :On fracture toughness enhancement by residual</b>	
<b>compressive stress at surface in ZTA</b>	47
Chapter 1. Introduction	49
Chapter 2. Literature survey	51
Section 1. Thermodynamic property	51

1. ZrO <sub>2</sub> Property	51
2. Phase Diagram	51
Section 2. Fracture Toughness Enhancement	54
1. Transformation toughening	54
2. Microcracking toughening	56
3. Residual stress toughening	57
Chapter 3. Experiment methods	65
Section 1. Raw material and specimen composition	65
Section 2. Specimen preparation	65
Section 3. Relative density test	68
Section 4. X-ray diffraction analysis	70
Section 5. M.O.R. and K <sub>IC</sub> measurements	70
Section 6. Thermal shock test	72
Section 7. Microstructure analysis	72
Chapter 4. Results and Discussion	73
Section 1. Microstructure	73
1. Grain size change	73
2. Phase transformation property	74
Section 2. Mechanical property	74
1. M.O.R.	80
2. K <sub>IC</sub>	85
Chapter 5. Conclusion	92
References	93

## 목 차

<b>Part I : 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TZP에서 저온 aging에 의한</b>		
<b>잔류응력의 효과에 대한 연구</b>		17
제 1 장	서론	19
제 2 장	실험 방법	21
제 1 절	분말 특성 및 소결 조건	21
제 2 절	상 분석	21
제 3 절	격임강도 측정	21
제 4 절	파괴인성 측정	22
제 5 절	미세구조 관찰	22
제 6 절	저온 aging 실험	23
제 3 장	결과 및 고찰	24
제 1 절	소결체의 상 분석	24
제 2 절	미세구조 및 입자크기 변화	24
제 3 절	파괴 양상 및 기계적 물성	24
제 4 절	저온 aging에 의한 물성 변화	35
1.	상변태 특성	35
2.	잔류응력에 의한 강화	37
제 4 장	결론	43
참고 문헌		44
<b>Part II : ZTA에서 표면 잔류 압축응력에 의한</b>		
<b>파괴인성 증진에 대한 연구</b>		47
제 1 장	서론	49
제 2 장	이론 고찰	51
제 1 절	열역학적 특성	51
1.	ZrO <sub>2</sub> 의 상 특성	51
2.	상 평형도	51

제 2 절	파괴인성 증진 기구	54
1.	상변태에 의한 파괴인성 증진기구	54
2.	미세균열에 의한 파괴인성 증진기구	56
3.	표면 잔류응력에 의한 파괴인성 증진기구	57
제 3 장	실험 방법	65
제 1 절	원료분말 및 시편 조성	65
제 2 절	시편 제작 공정	65
제 3 절	상대 밀도 측정	68
제 4 절	X - Ray 회절 분석	70
제 5 절	파괴강도 및 파괴인성 측정	70
제 6 절	Thermal Shock Test	72
제 7 절	미세 구조 관찰	72
제 4 장	결과 및 고찰	73
제 1 절	미세 구조 관찰	73
1.	입자크기 변화	73
2.	상변태 특성	74
제 2 절	기계적 성질	74
1.	파괴강도 ( M.O.R. )	80
2.	파괴인성 ( $K_{Ic}$ )	85
제 5 장	결론	92
참고 문헌		93

Part I.

3 mol%  $Y_2O_3$ -TZP에서 저온 aging에 의한 잔류응력의 효과에 대한 연구

## 제 1 장 서 론

TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystals)는 균열 주위의 정방정상의  $ZrO_2$ 가 단사정상  $ZrO_2$ 로 응력 유도 상변태(stress-induced transformation)를 함으로써 파괴저항(fracture resistance)이 향상되어 1000 Mpa정도의 고 파괴강도와 10 Mpa $\sqrt{m}$ 정도의 고 파괴인성을 갖기 때문에 구조용 재료(structural material)로 주목받아왔다.[1,2,3,4]

그러나 1000 °C이상의 고온 annealing에 의해 정방정상  $ZrO_2$ 가 안정해져서 상변태에 의한 파괴인성 증진효과가 없어지며, 특히 200 - 500 °C 영역에서 저온 aging에 의해 파괴강도와 파괴인성의 기계적 물성저하( degradation)가 나타남으로써 구조용 재료의 응용에 한계를 가져왔다.[5,6,7]

TZP의 저온 aging시에 표면의 단사정상  $ZrO_2$ 의 양에 따라 파괴강도와 파괴인성 저하가 일정한 관계를 나타냄으로써 저온 aging에 따른 물성저하(property degradation)의 직접적인 원인은 표면의 정방정상  $ZrO_2$ 가 단사정상  $ZrO_2$ 로의 상변태시 수반되는 미세균열의 coalescence에 기인되는 것으로 알려져왔다.[8,9]

지금까지 저온 aging에 의한 물성저하기구(mechanism of property degradation)는 Sato, Shimada등이 주장하는 water vapor와 같이 proton donor의 존재하에서 Zr-O-Zr의 debonding이 일어나 상변태가 조장된다는 기구[8]와 Lange등이 주장하는 water vapor와  $Y_2O_3$ 가 반응하여 20 - 50 nm 크기의  $\alpha$ -Y(OH) $_3$ 의 clusters형성되어 표면의 정방정상  $ZrO_2$ 가 destabilization되어서 상변태가 일어난다는 기구[9]로 설명되어왔다.

비록, 지금까지 저온 aging의 정확한 기구가 제시되지 못하였지만 저온 aging에 의한 물성 저하가 표면층의 정방정상  $ZrO_2$ 가 단사정상  $ZrO_2$ 로 상변태에 기인하는 현상이라고 확신되고 있다. 그런데, 저온



aging시 표면층에서만 4 % 부피 팽창을 수반하는 상변태가 일어나므로[10] 표면층에 잔류 압축 응력이 유발될 수있고, 이러한 잔류 압축 응력은 세라믹 재료의 표면 강화로 인하여 파괴강도 및 파괴인성의 증진을 가져올 수 있다.[11,12]

그러나, 이러한 강화는 잔류응력이 해소되지않는 저온 aging 초기에 가능하고 저온 aging이 충분히 진행되어 상변태에 의한 미세균열의 coalescence에 의한 잔류응력이 해소되거나, 표면층에서 내부로의 잔류 응력구배의 급격한 변화에 의한 파괴가 일어나서 잔류응력이 해소되면 재료의 기계적 물성은 급격한 저하가 일어나게된다.

따라서, 본 연구는 안정화제로 3 mol%  $Y_2O_3$ 를 사용한 TZP 재료에서 저온 aging시 입자크기 변화에 의한 안정화 정도변화가 물성 저하에 미치는 영향과 저온 aging 초기에 잔류 응력에 의한 물성강화 가능성을 연구하고자 한다.

## 제 2 장 실험 방법

### 제 1절 분말 특성 및 소결 조건

본 연구에 사용된  $ZrO_2$  분말은 Toyo Soda 사의 TZ-3Y 분말을 사용하였고 분말의 특성은 Table 1 에 나타내었다. 시편 성형은  $360 \text{ Kg/cm}^2$ 의 압력으로 1차 성형하고,  $1.2 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)하여 성형체를 얻었다. 소결은 상압, 공기중,  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 하였고 소결 시간에 따라 시편 Code는 TZP-1H(소결시간; 1 시간), TZP-3H(소결시간; 3 시간), TZP-5H(소결시간; 5시간), TZP-7H(소결시간; 7시간)로 구분하였다. 이때의 승온 속도는  $300 \text{ }^\circ\text{C/hr}$ 으로 하였고, 냉각은 노냉하였다.

### 제 2 절 상 분석

소결체의 상 종류 분석은 Schmid가 제시한 X-Ray 회절 분석 방법을 이용하였고[13], 정방정상과 단사정상의 정량분석은 Garvie 등의 분석 방법을 사용하였다.[14]

### 제 3 절 적임강도 측정

적임강도 측정은 4-point bending test로 행하였다. 시편 준비는 각 조건에서 5개 시편을 취하여 #100, #400, #800 순서의 diamond disc로 시편 길이 방향으로 연마하였고, 시편 모서리는 응력 집중을 막기위하여 rounding 하였다. 측정 조건은 1000Kg load cell, cross head speed  $0.5\text{mm/min.}$ , outer span length 36 mm, inner span length 18 mm로 하였다. 적임 강도는 파괴 하중을 구한 후 다음 식으로 구하였다.

$$\sigma_f = 3P(L_2 - L_1) / (2bd^2)$$

- $\sigma_f$  : 꺾임 강도
- P : 파괴 하중
- $L_2$  : outer span 길이
- $L_1$  : inner span 길이
- b : 시편의 폭
- d : 시편의 두께

#### 제 4 절 파괴인성 측정

파괴인성 측정은 Virkers' 경도 시험기를 사용하여 구하였다. 시편 준비는 bakelite로 mounting하여 #100, #400, #800, #1200 순서의 diamond disc로 연마한 후 6 um, 3 um, 1 um, 0.25 um 순서의 diamond paste로 polishing하였다. 파괴인성은 Lawn 과 Fuller의 다음 식으로 구하였고[15], 하중 조건은 10 Kg이며 indentation의 각은 136°이었다.

$$K_c = P / ( (\pi C)^{3/2} \tan(\theta/2) )$$

- P : indentation 하중
- $\theta$  : angle of indenter
- C : indentation 후의 균열 길이

#### 제 5 절 미세 구조 관찰

미세 구조는 미세연마(fine polishing)한 시편을 1400 °C에서 30분 동안 thermal etching하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰 하였다. 소결시편의 입경은 Fullman Method를 이용하여 구하였다.[16]

## 제 6 절    저온 aging 실험

안정화제로 3 mol%  $Y_2O_3$ 를 사용한 TZP 재료는 저온 Aging 물성 저하 현상이 250 °C 영역에서 잘 나타난다고 보고되고있다.[17] 따라서, 공기중, 250 °C에서 aging 시간 증가에 따른 표면의 단사정상 증가가 파괴강도, 파괴인성에 미치는 효과를 재료 역학적인 면에서 규명하였다.

Table 1    Raw material used in this experiment.

Power	Composition	Particle Size	Crystal Structure	Production Company
TZ-3Y	94.9 % $ZrO_2$ 5.10 % $Y_2O_3$	0.4 $\mu m$	Tetragonal	Toyo Soda

## 제 3 장 결과 및 고찰

### 제 1절 소결체의 상 분석

Fig.1은 소결 시간에 따른 소결체의 X-Ray 회절 분석 결과이다. 공기중, 1500 °C에서 소결한 ZrO<sub>2</sub> 소결체의 상 분석은 기지 ZrO<sub>2</sub> 상의 정방정상 혹은 입방정상 여부를 Schmid가 제시한 방법으로 구분하였는데, [13] 회절각 34° - 35° 영역에서 모든 소결체가 (002)<sub>t</sub>, (200)<sub>t</sub> peak로 split되고 단사정상의 {111}<sub>m</sub> peak가 거의 나타나지 않았기때문에 7 시간 소결할때까지 모든 소결체가 기지상이 정방정상인 TZP임을 알 수있었다. 그리고 9시간 이상 소결한 경우에는 TZP의 안정화 정도가 낮아서 소결후 냉각시에 소결체가 파괴되는 것을 확인 할 수 있었다.

### 제 2 절 미세구조 및 입자 크기 변화

Fig.2는 TZP-3H의 미세구조를 관찰한 주사 전자현미경(SEM) 사진이다. SEM 관찰에서 모든 소결체는 이론 밀도에 가까운 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있었다. Fig.3은 소결 시간 증가에 따른 평균 입자 크기 변화를 나타낸 것인데 소결 시간에 1차적으로 비례하여 평균 입자 크기가 증가함을 알 수 있다.

### 제 3 절 파괴 양상 및 기계적 물성 변화

Fig.4는 4-point bending test 후 파단면을 관찰한 SEM 사진이다. 세라믹에서 파괴는 시편내에 존재하는 flaws에서 시작되는데, Fig.4(a)의 A 지점은 최대 인장 응력을 받는 표면 영역의 flaw이며 파괴가 시작된 지점임을 알 수 있다. 그리고 Fig.4(b)는 파괴가 시작된 A 지점에서 먼 영역인데 균

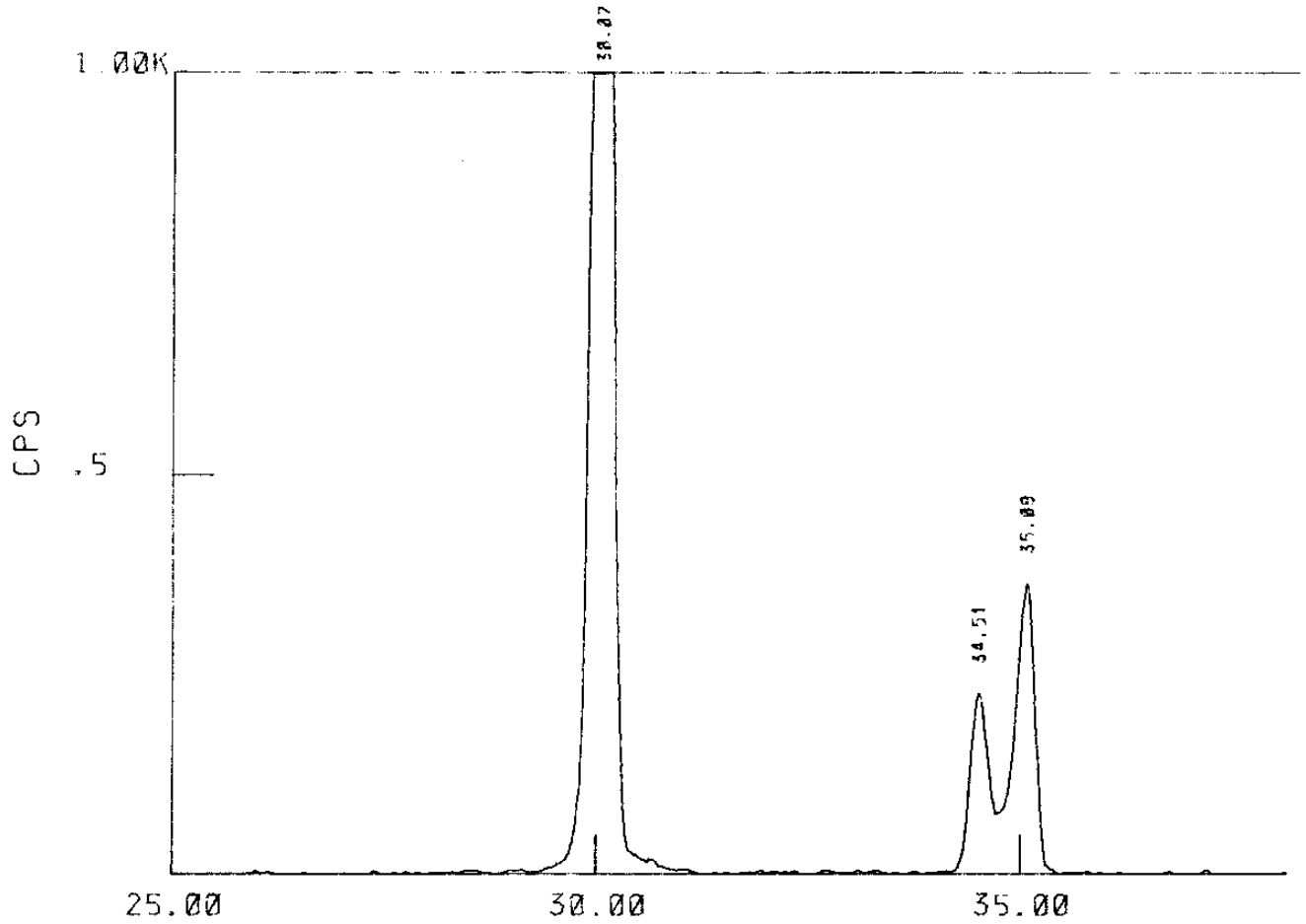
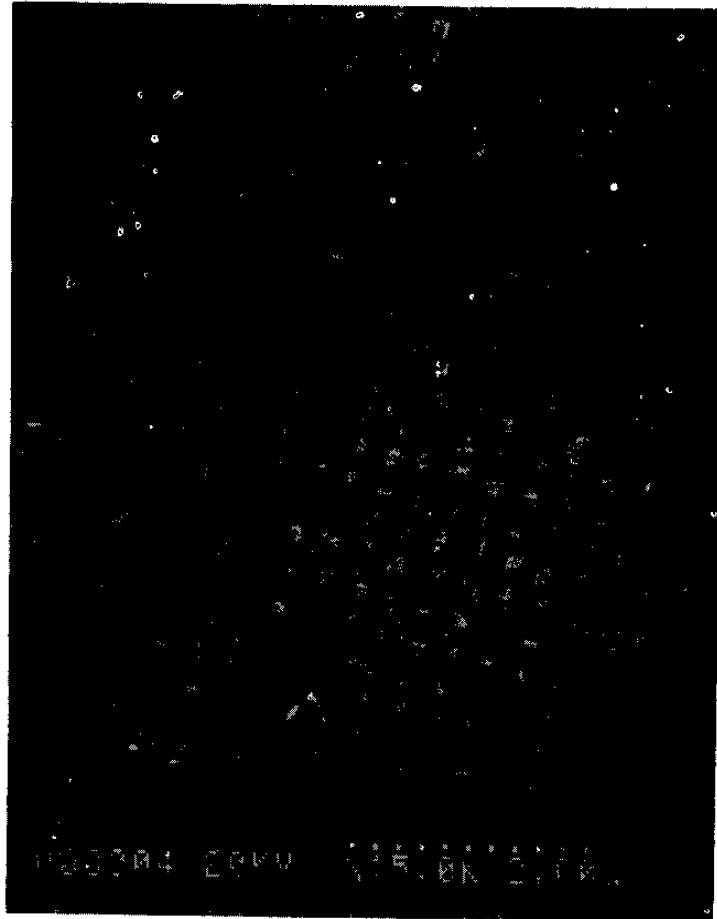
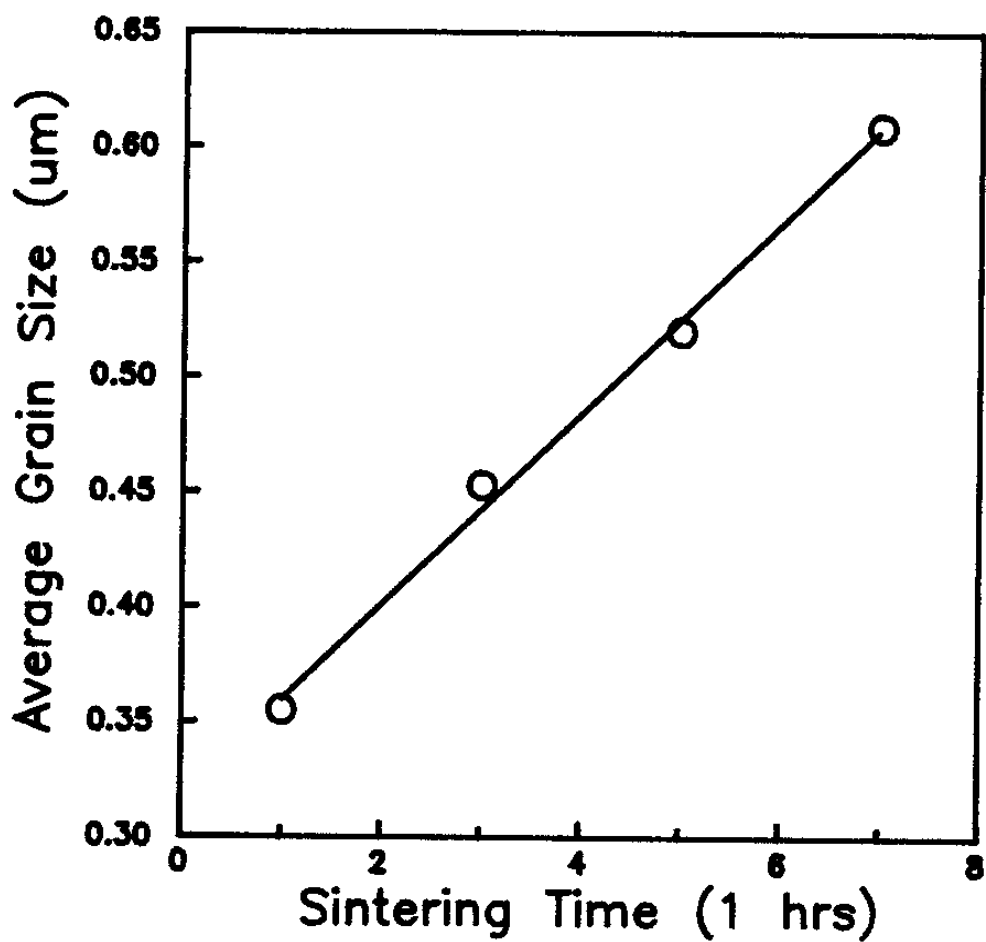


Fig.1 X - Ray diffraction patterns of 7H-TZP.

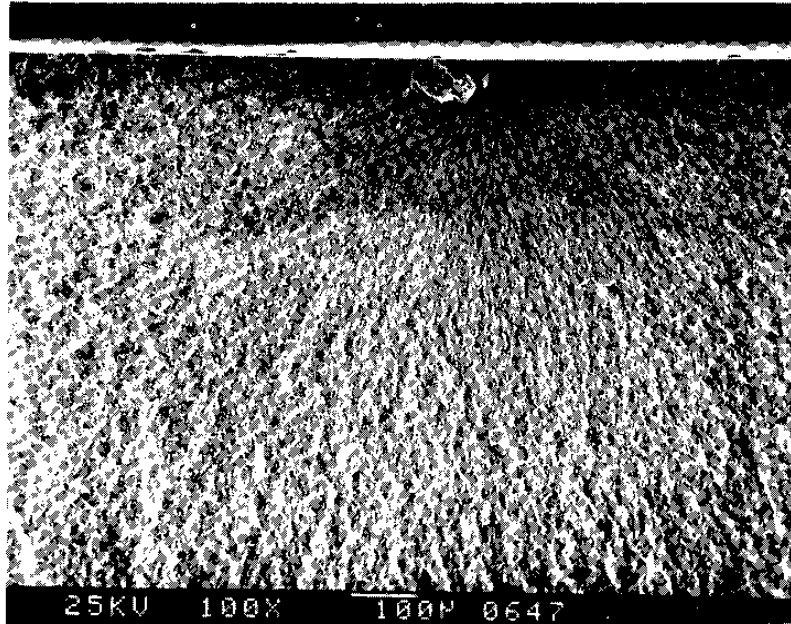


**Fig.2 Microstructure (polished and thermally etched surface) by SEM.**

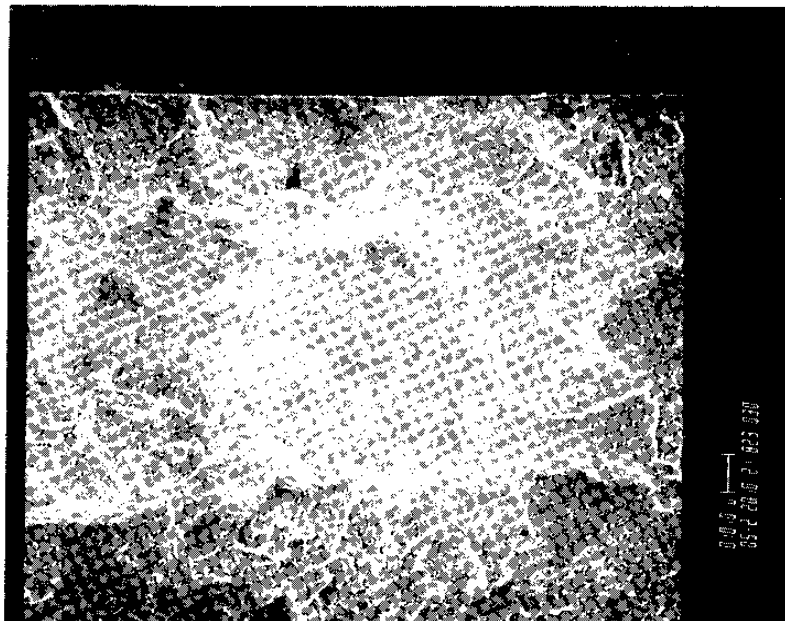


**Fig.3. Relationship between average grain size and sintering time.**





(a)



(b)

Fig.4 (a) Fracture surface near surface flaw.  
(b) Fracture surface far surface flaw.

열 진전면이 deflection된 양상을 보여주고 있다. Fig.5는 고 배율 SEM으로 파면을 관찰한 미세구조인데 파괴 양상이 입계파괴(intergranular fracture)로 진행됨을 알 수 있다. 소결시간 변화에 따른 적임강도를 Fig.6에 나타내었다. TZP에서 정방정상의 안정화 정도는 입자크기와 안정화제(stabilizer)양에 좌우되는데, 안정화 정도가 갖는 물리적 의미는 안정화가 클수록 정방정상에서 단사정상으로의 상변태에 필요한 임계응력( $\sigma_c$ )이 커진다.[4] 따라서 Fig.7에서 알 수 있듯이 안정화가 작은 경우에 파괴가 진행되는 균열 첨단에서 응력 유도에 의한 상변태 영역이 커지고 이로 인해 균열 첨단에 가해지는 압축응력이 증가함으로써 균열 진전을 억제하는 crack shielding 효과가 증진된다.[2,3] 그러므로 소결시간 증가로 인해 입자크기가 큰 소결체일수록 적임강도가 증가하게 된다. Fig.8은 4-point bending에 의한 파괴면을 X-Ray 회절 분석으로 상변태된 단사정상 양을 구한 것이다. 이 결과도 안정화 정도가 낮은 TZP일수록 단사정상으로 상변태가 많이 일어남으로써 상변태에 의한 파괴인성 증진 효과가 커질 것으로 믿어진다. Fig.9은 indentation method로 파괴인성을 측정한 결과이다. 앞서 설명한 것과 같이 소결시간이 긴 TZP일수록 응력유도에 의한 상변태 파괴인성 증진(stress-induced transformation) 효과가 커짐으로써 높은 파괴인성을 나타낸다.

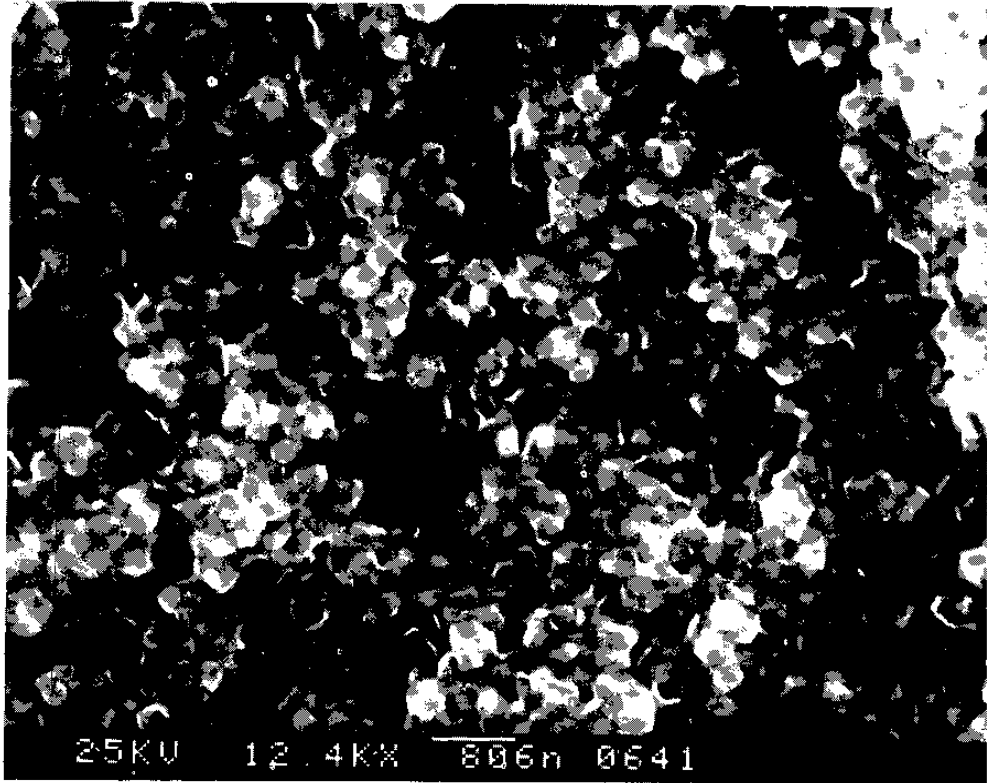


Fig.5 Microstructure of fracture surface of TZP ceramics.

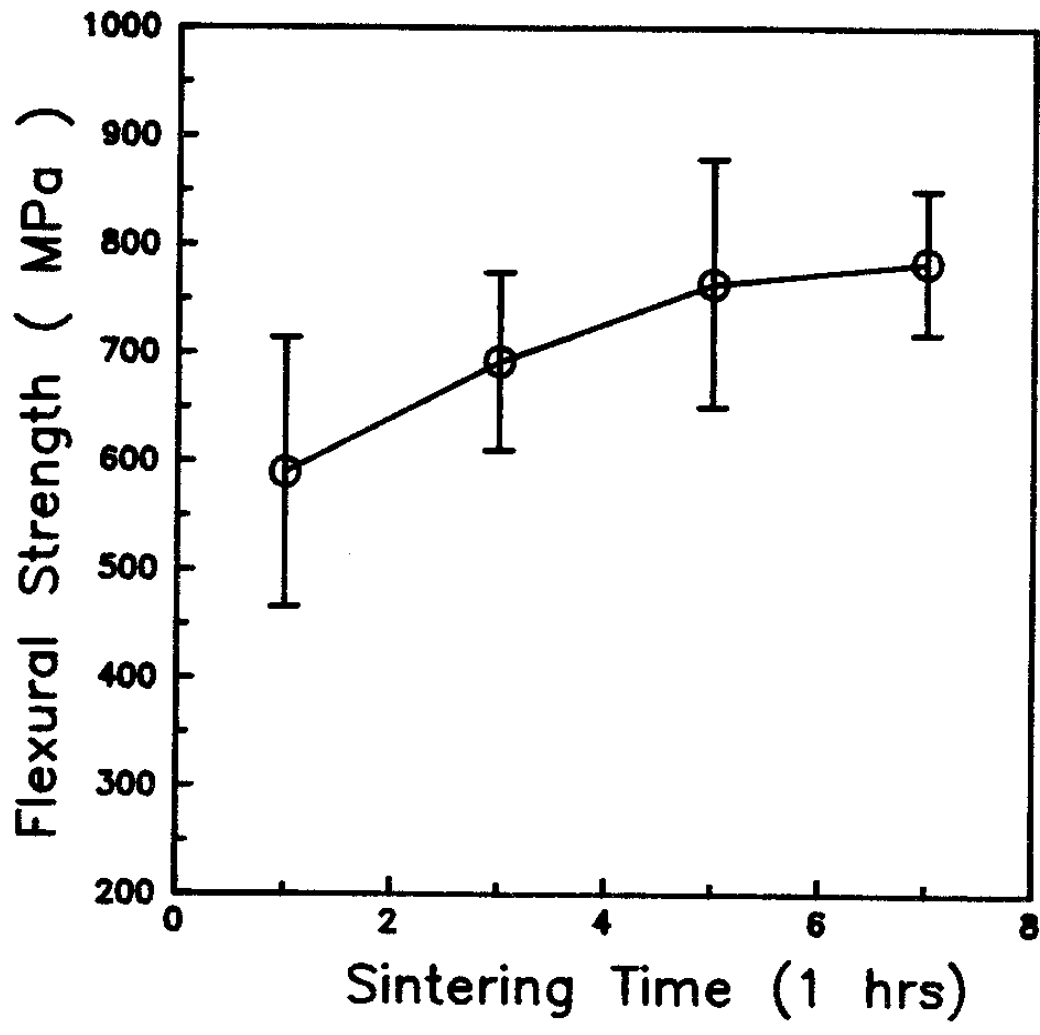


Fig.6. Relationship between sintering time and flexural strength for TZP with 3 mol%  $Y_2O_3$ .

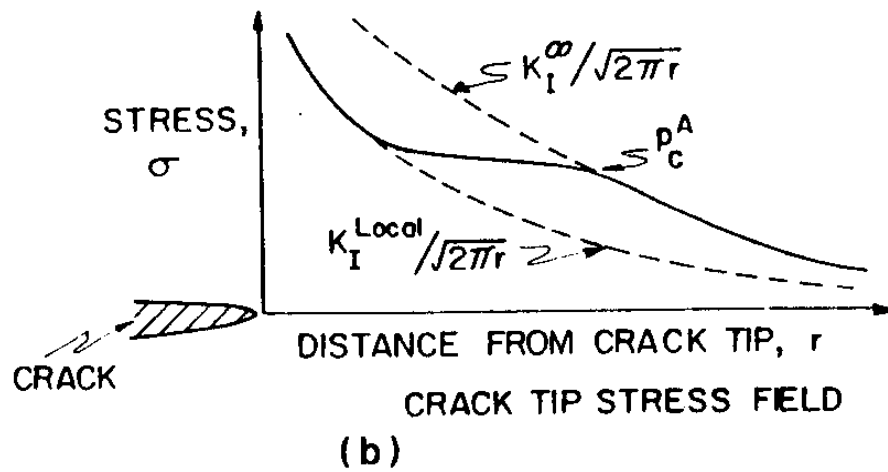
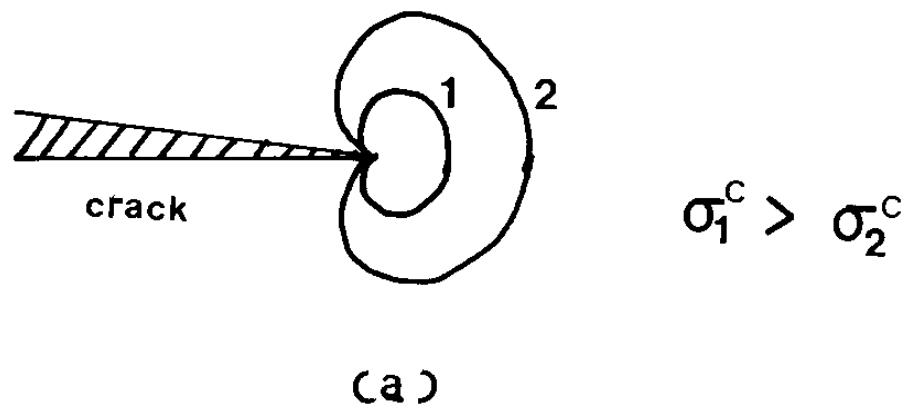


Fig.7 Schematic illustrating the basis for crack shielding by a transformation.  
 (a) Transformation zone size  
 (b) Modified crack tip stress field induced toughening.

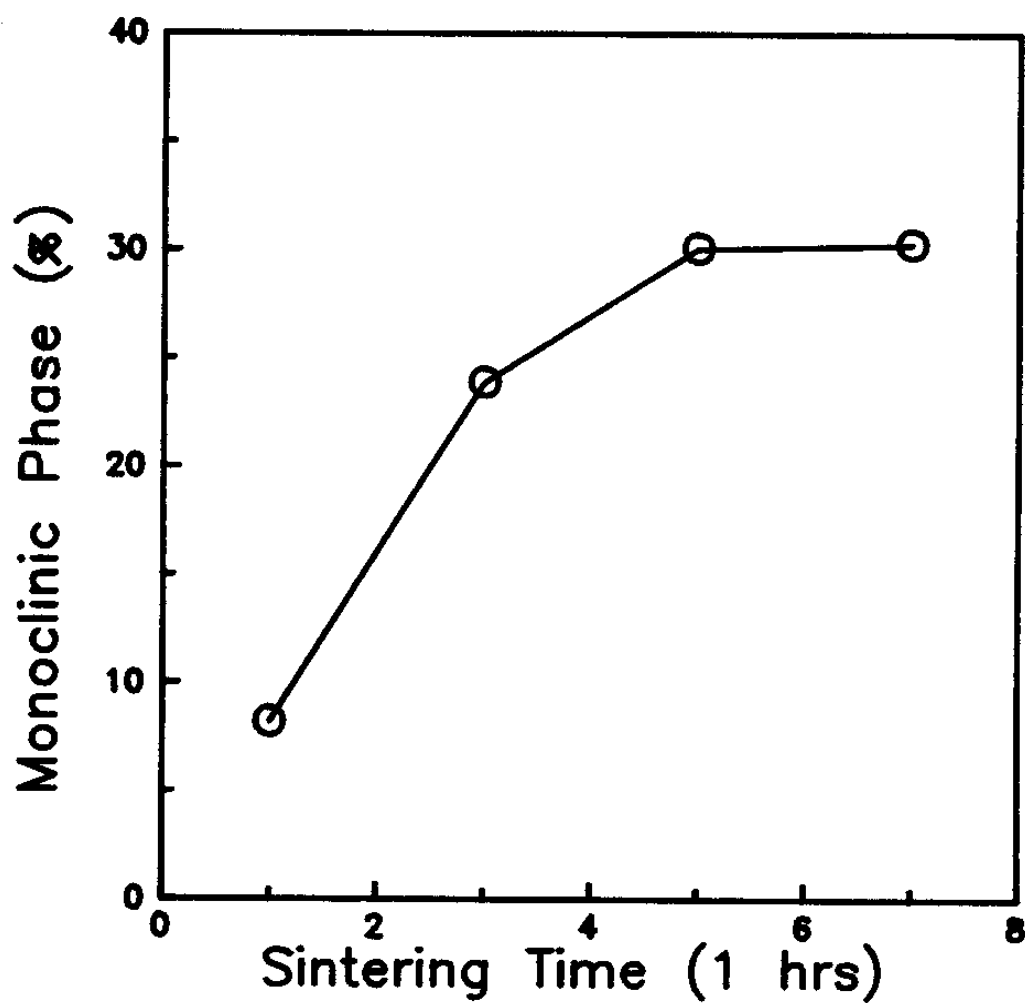
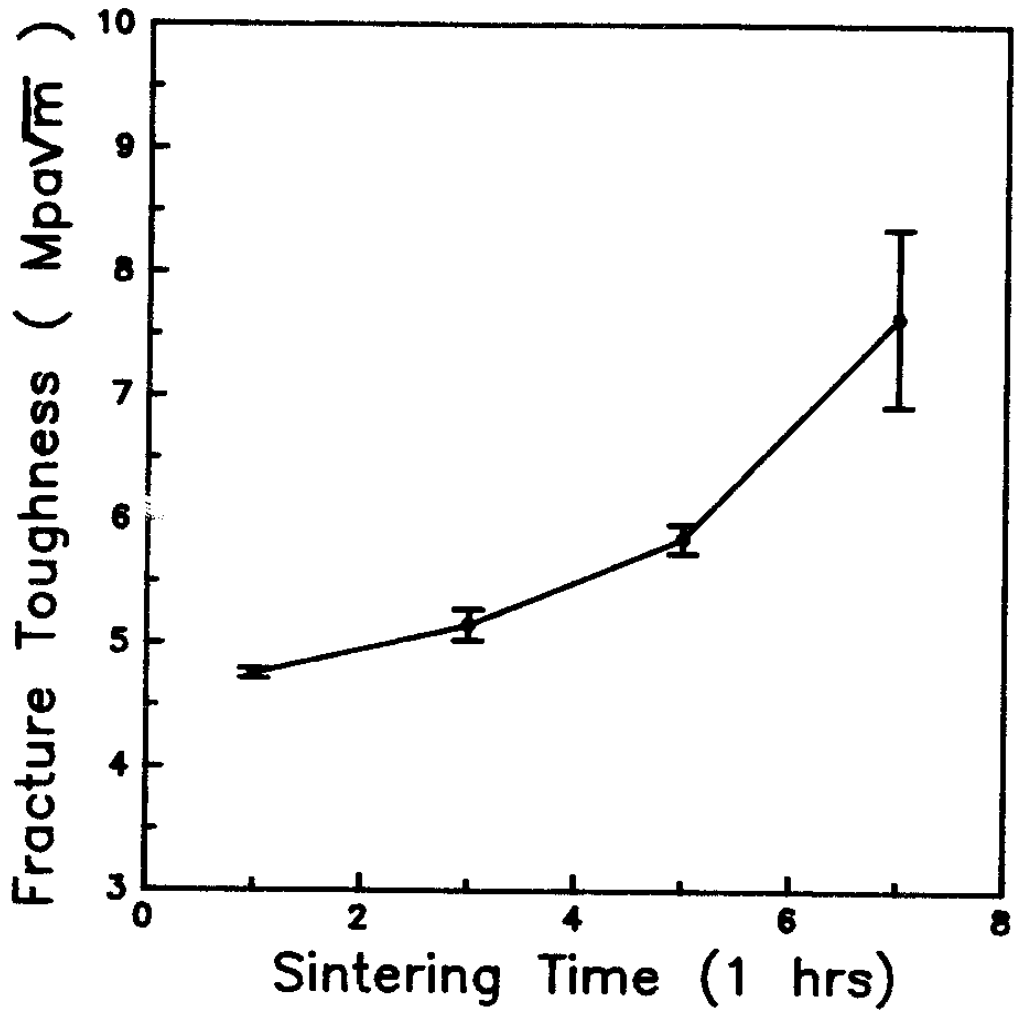


Fig.8. Fraction of transformed monoclinic phase in the fractured surface plotted vs sintering time.



**Fig.9. Relationship between sintering time and fracture toughness measured by indentation technique.**

#### 제 4 절    저온 aging에 의한 물성 변화

지금까지의 결과로부터 TZP 소결체는 소결시간이 증가할수록 상변태에 의한 인성 증진 효과가 커지면서 기계적 물성이 향상된다는 결과를 확인했다. 따라서 안정화 정도가 저온 aging에 의한 물성 저하(property degradation)에 미치는 효과를 알아보기 위해서 입자크기가 작으므로써 정방정상의 안정화 정도가 큰 TZP-1H와 5 시간 소결에 의한 충분한 입자 성장으로 안정화 정도가 낮아져 상대적으로 상변태에 의한 증진 효과가 큰 TZP-5H의 두 종류 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TZP 소결체를 저온 aging 현상이 활발히 일어난다고 보고되고 있는[17] 공기중, 250 °C에서 aging 시간 증가에 따라 표면에서 정방정상에서 상변태된 단사정상 양의 변화와 격임강도의 상호 관계를 알아보고, 저온 aging 초기에 4 % 부피 팽창을 수반하는 단사정상으로의 martensitic 상변태에 의한 표면층의 잔류 압축 응력에 물성 강화 효과를 고찰하여 보고자 한다.

##### 1. 상변태 특성

Fig.10은 TZP-1H, TZP-5H 두 종류의 소결체의 저온 aging 시간에 대한 표면에서 상변태된 단사정상을 X-ray 회절 분석으로 측정된 결과이다. 상변태 구동력이 큰 TZP-5H 시편은 6 시간 aging하에서 상변태된 단사정상이 17.5% 정도이며 24 시간 이상의 aging에서는 30% 이상 45% 까지 상변태가 일어났다. 반면에, TZP-1H 시편은 상변태에 대한 구동력이 상대적으로 작기때문에 aging 시간이 48 시간까지는 표면에서 상변태된 단사정상 양의 증가가 거의 없고 그 양도 TZP-5H 시편보다 훨씬 작은 4% 정도 밖에 되지않는다. 72 시간 aging하에서는 단사정상의 양이 25% 정도로 증가했다. 따라서 250 °C, 저온 aging시에 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TZP 재료는 입자 크기가 클 수록 표면에서 정



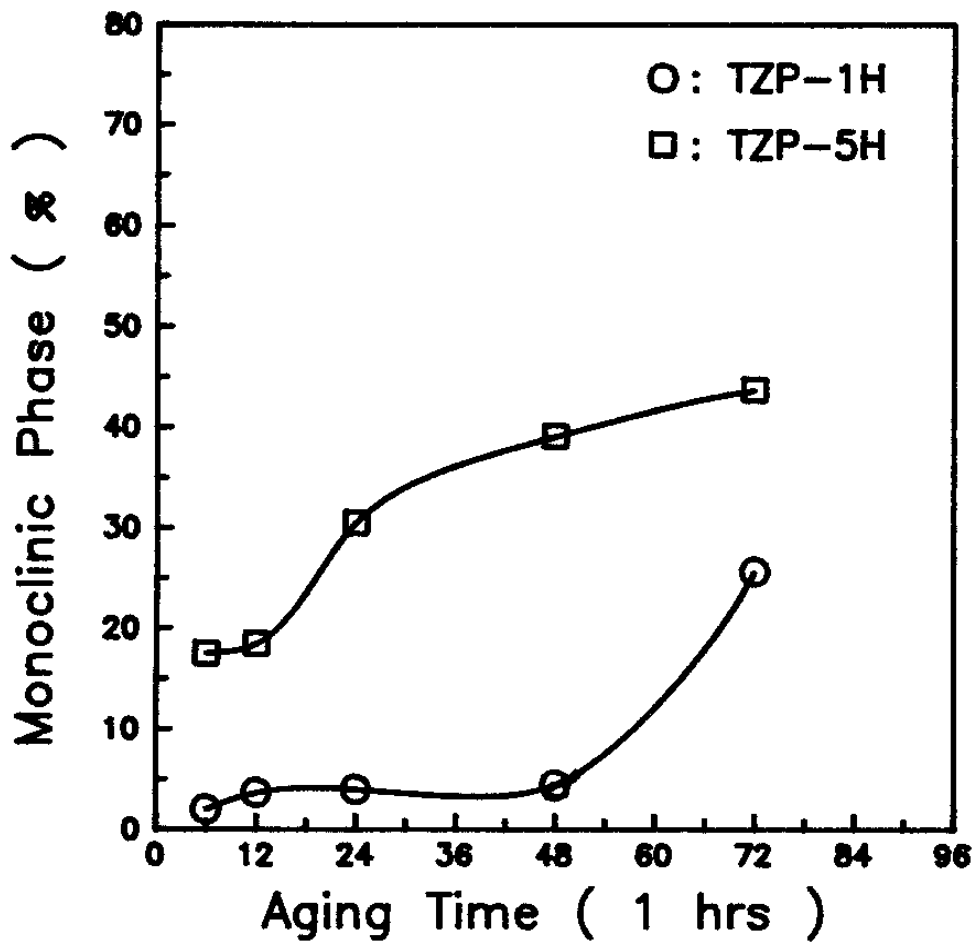


Fig.10. Monoclinic phase content of the specimen surface vs aging time.

방정상에서 단사정상으로의 상변태가 많이 일어나며, 저온 aging 초기 48 시간까지는 상변태 속도( $dV_m/dt$ )가 훨씬 빠름을 알 수 있다.

Fig.11은 TZP-1H와 TZP-5H를 250°C에서 24 시간 저온 aging 처리한 후 표면을 # 1200 diamond disc로 polishing으로 제거하면서 상변태된 단사정상의 양을 X-Ray 회절 분석을 통해 측정된 결과이다. TZP-1H는 상변태된 두께가 45  $\mu\text{m}$ 이하인데 TZP-5H는 상변태가 200  $\mu\text{m}$  깊이까지 일어난 것을 알 수 있다. 따라서 저온 aging 시간이 같을 때 안정화 정도가 낮은 TZP일수록 상변태된 표면층 두께가 두꺼운 것을 알 수 있다.

## 2. 잔류 응력에 의한 강화

지금까지 TZP 재료의 저온 aging 현상에서 주로 장시간 aging 처리 후 표면에서 상변태된 양과 적임강도, 파괴인성등의 기계적 물성 변화에 관심을 가져왔다.[18,19] 즉 표면에서는 기지 억제 효과가 작기때문에 상변태의 구동력을 증가시켜 부피 팽창을 수반하는 상변태가 쉽게 일어남으로써 이로인해 미세 균열이 표면층에 많이 생겨나게 된다. 그러므로 이러한 미세 균열의 coalescence로 인해 파괴가 시작될 수 있는 균열 시작 자리(crack initiation site)을 충분히 제공함으로써 기계적 물성이 급격히 저하되는 현상 규명에 연구가 집중되어왔다.

그러나 정방정상  $\text{ZrO}_2$ 가 단사정상  $\text{ZrO}_2$ 로 martnsitic 상변태를 할때 4% 부피 팽창을 수반하기때문에 TZP의 저온 aging 현상처럼 표면에서만 상변태를 함으로써, Fig.12에서 알 수 있듯이 표면에 수직한 방향으로 표면층과 내부의 변형차에 의해 표면층은 잔류 압축응력이 존재할 수 있어 표면에서 파괴 저항(fracture resistance)이 향상될 수 있다.[11] Fig.13은 TZP-1H와 TZP-5H를 저온 aging 처리 시간에 대한 적임강도를 측정된 결과이다. 두 종류 시편이 aging 처리가 짧은 24 시간내에서는 aging 처리를 하지않은 경우에 비해 모두 향상된 것을 알 수 있다. 그것은 aging 처리 초기에는 상변

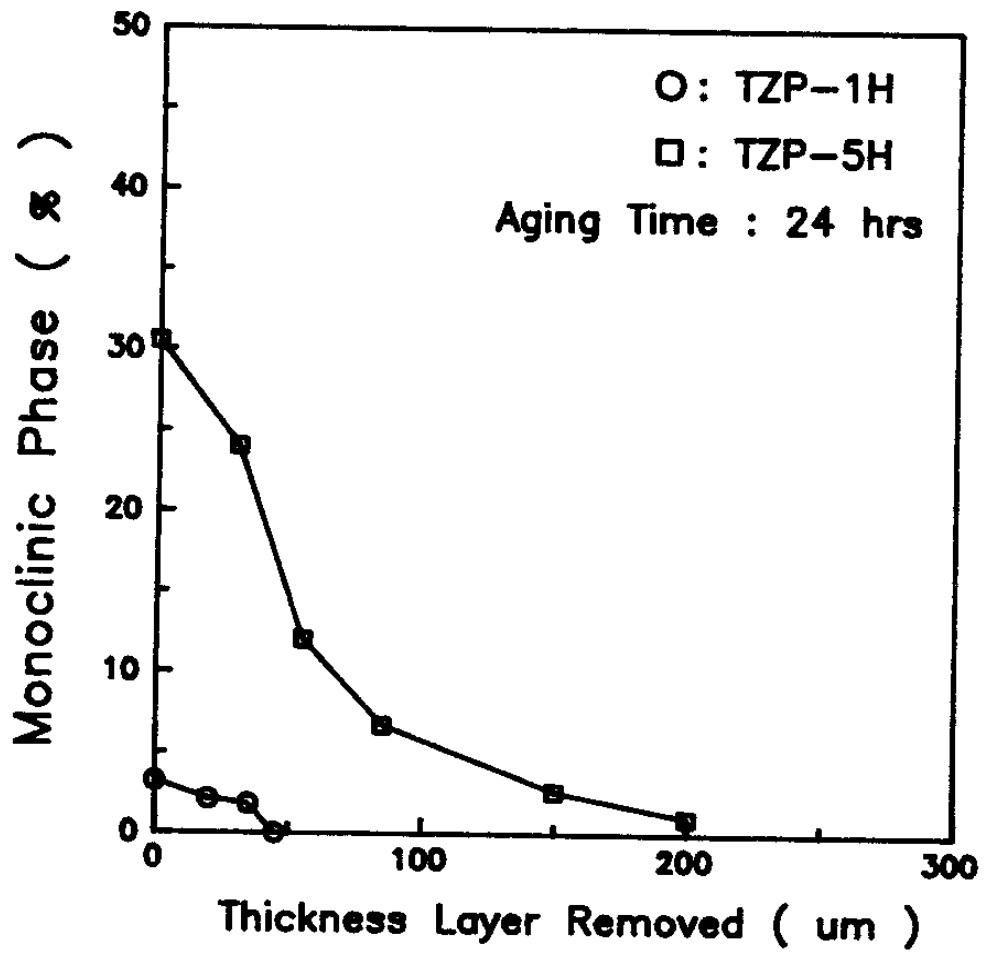


Fig.11. Transformation profile of samples aged at 250°C for 24 hrs in air.

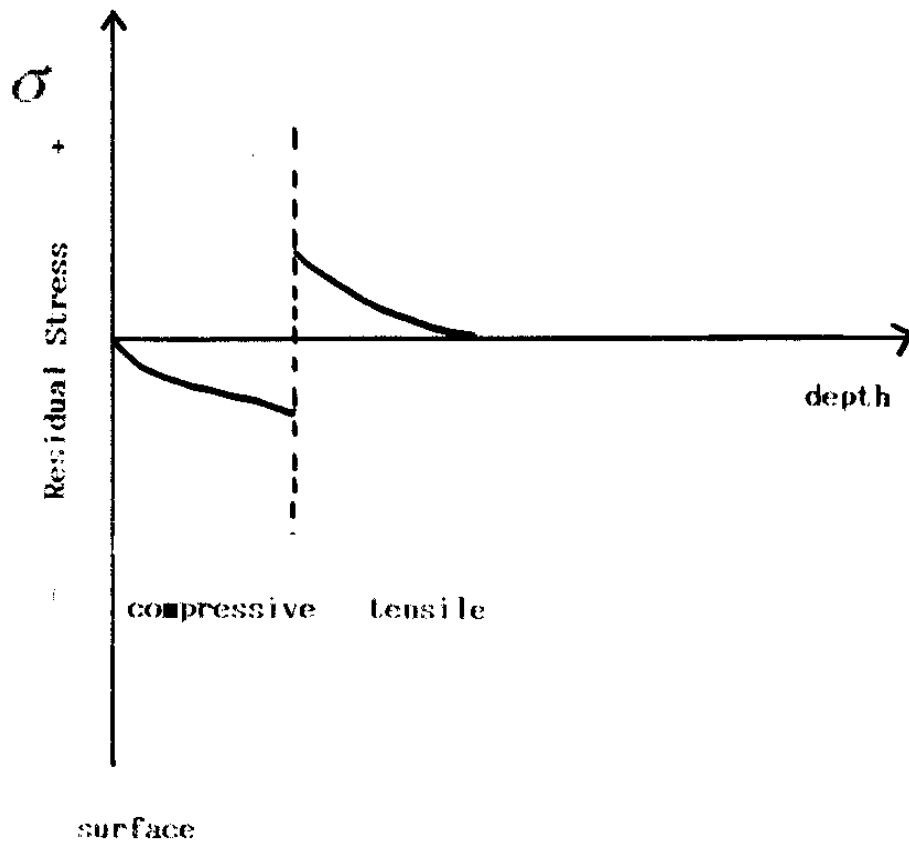


Fig.12 Schematic of residual stress induced surfacial dilatational transformation

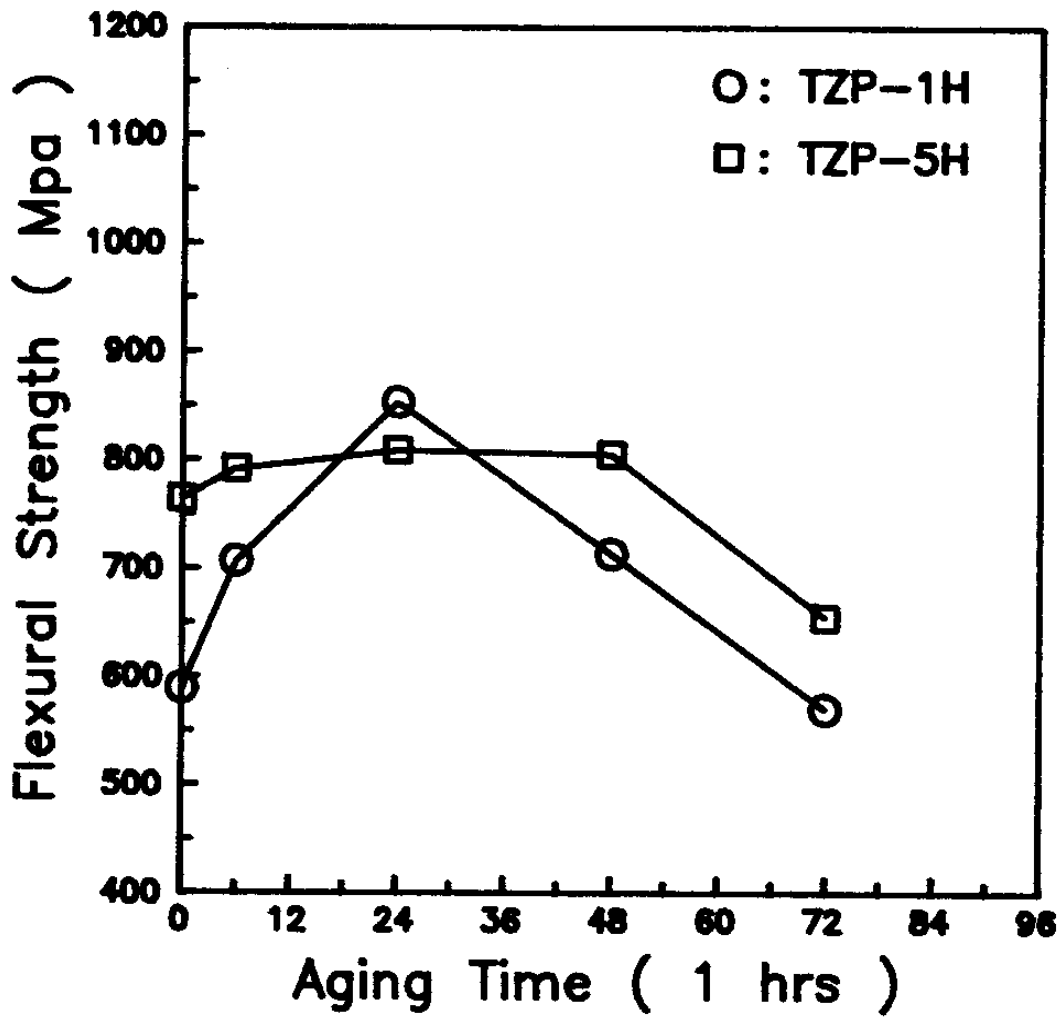
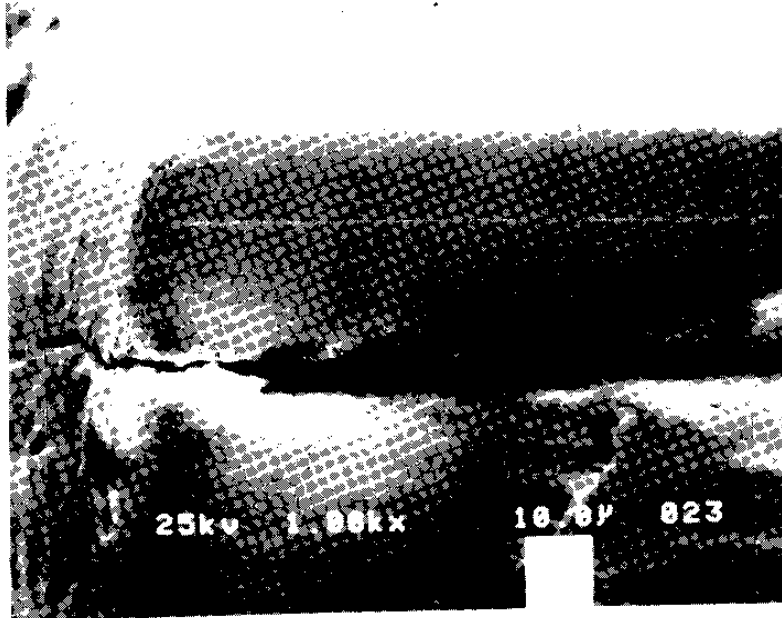
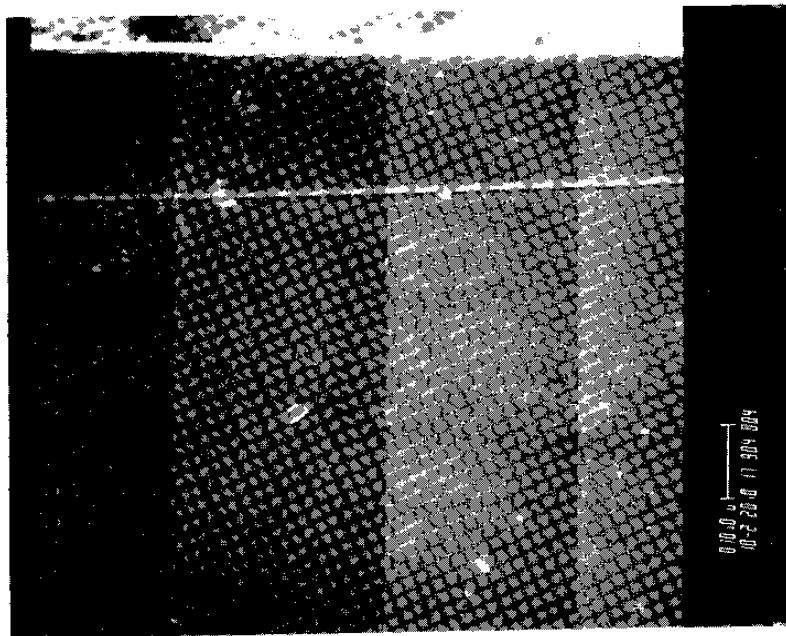


Fig.13. Relationship between flexural strength and aging time ( sintering time: o ; 1h , □ ; 5h )

태가 일어날 때 미세균열이 잔류 응력을 해소시킬 만큼 충분히 생겨나지 않아 표면층에는 압축 잔류응력이 존재하기때문이라고 믿어진다. 그러나 aging 처리 시간이 길어지면 기존의 해석과 같이 미세균열의 coalescence에 의해 잔류응력이 해소되면서 균열 시작 자리(crack initiation site)를 제공하거나 Fig.12에서 설명한 것처럼 표면층은 압축잔류 응력이 존재하고 내부층은 인장 잔류 응력이 존재함으로써 그 경계에서 응력의 급격한 구배에 의해 파괴가 일어나기 때문이라고 믿어지는데, Fig.14이 이러한 해석을 증명해주는 결과로써 표면층에 수직한 면으로 파괴가 일어난 것을 보여주고 있다. 따라서 TZP 재료는 장시간 저온 aging 처리에 의해 기계적 물성이 저하되지만 짧은 시간 저온 aging 처리에서는 표면층에 잔류 압축 응력을 유발하여 표면 강화에 의한 기계적 물성이 향상될 수 있다.



(a)



(b)

Fig.14 (a) Scanning electron micrographs of the mode II fractured edge for the TZP-5H aged 48 hrs at 250 °C  
 (b) Scanning electron micrographs of the mode II surface boundary for the TZP-5H aged 48 hrs at 250 °C

## 제 4 장 결 론

1. 3 mol%  $Y_2O_3$  - TZP 재료는 상온에서 소결 시간 증가에 따라 적임강도, 파괴인성이 증가한다.
2. TZP-1H는 초기 Aging 12시간내에서는 표면 잔류 압축응력에 의해 표면강화를 얻을 수 있다.
3. 그러나 TZP-1H는 Transformed Depth가 작고, aging 시간이 48시간까지 증가해도 표면의  $\blacksquare$ - $ZrO_2$  양의 증가가 거의 없어 aging 24시간이상에서는 미세균열의 coalescence로 적임강도가 저하된다.
4. TZP-5H는 Aging 시간 48 시간까지는 강화현상이 계속 나타나지만, 그 이상에서는 미세균열의 Coalescence와 잔류 응력 구배에 의한 균열이 생겨 잔류응력의 해소로 적임강도가 급격히 감소한다.
5. 따라서, TZP 재료는 안정화 정도에 따라 저온 Aging 시간의 조절에 의해 표면 잔류 압축응력에 의한 기계적 물성 강화가 일어나지만, aging 시간이 길어지면 미세균열의 Coalescence와 잔류응력의 해소에 의해 물성이 급격히 감소한다.



## References

1. A.G.Evans, *Advances in Ceramics, Amer.Cer.Soc.*, Vol.12, 193(1984)
2. R.C.Garvie, R.H.Hannik and R.T.Pascoe, *Nature*, Vol.258, 703(1975)
3. B.Budiansky, J.W.Hutchinson and Lambropoulos, *Int.J.Sol. Struct.*, Vol.19, 337(1983)
4. R.M.McMeeking and A.G.Evans, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.65, 242(1982)
5. Masakazu and I.Fukuura etc., *Advances in Ceramics*, Vol.12 391(1984)
6. Kuroda and T.Saka etc., *Advances in Ceramics*, Vol.24, 49(1988)
7. T.Sato and M.Shimada etc., *Advances in Ceramics*, Vol.24, 501 (1988)
8. T.Sato and M.Shimada, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.68, 1985(356)
9. F.F.Lange, G.L.Dunlop and B.I.Davies, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.69, 237(1986)
10. J.W.Hutchinson, *Acta Metall.*, Vol.35, 1605(1987)
11. D.J.Green, F.F.Lange and M.R.James, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.66, 623(1983)
12. 이 영민, M.S.Thesis, KAIST, Korea(1989)
13. H.K.Schmid, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.70, 367(1987)
14. R.C.Garvie and P.S.Nicholson, *J.Amer.Cer.Soc.*, Vol.55, 303 (1972)
15. B.R.Lawn and E.R.Fuller, *J.Mat.Sci.*, Vol.10, 2016(1975)

16. Fullman, R.L., Trans. of A.I.M.E., Vol.197, 447(1953)
17. Hong Yang Lu and San Yuan Chen, J.Amer.Cer.Soc., Vol.79, 537(1987)
18. David B.Marshall, Michael R.James and John R.Porter, J.Amer.Cer.Soc., Vol.72, 218(1989)
19. M.Watanabe, S.Iio and I.Fukuura, Advances in Ceramics, Vol.12, 391(1984)

Part II.

**ZTA에서 표면 잔류 압축 응력에  
의한 파괴인성 증진에 대한 연구**

## 제 1 장 서 론

Ceramic 재료는 강도, 내식성, 내열성, 내마모성등의 물성은 우수하나, 근본적인 취약성(Brittleness)때문에 구조용 재료로 사용하기에 많은 제약이 따른다. 대부분의 Ceramic 재료의 파괴인성이  $1 - 5 \text{ Mpa} \sqrt{\text{m}}$  정도인데 Zirconia계 재료는 Zirconia의 응력유도 상변태 증진기구(Stress - Induced Transformation Toughening Mechanism)에 의해 파괴인성이  $6 - 18 \text{ Mpa} \sqrt{\text{m}}$ 로 향상됨이 알려졌다.(1) Transformation Toughening Mechanism은 응력 유도에 의해 Metastable 정방정상  $\text{ZrO}_2$ 입자가 Stable 단사정상  $\text{ZrO}_2$ 입자로 Martensitic 상변태를 할 때 약 4 % 부피가 증가하여 Macroscopic Crack Tip에 압축 응력을 가함으로써 Crack Tip Shielding 효과를 가져온다.(2,3,4)

Claussen(5)등에 의해  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기지에  $\text{ZrO}_2$  입자를 분산시켜서 인성을 증가시킨 새로운 System인 ZTA(Zirconia Toughened Alumina)에 있어서는 파괴인성 증진이 PSZ(Partially Stabilized Zirconia)에서와는 달리 복합적인 기구로 이루어진다고 보고되고 있다.(3,4,6) 첫째기구는 PSZ에서와 같이  $\text{ZrO}_2$  입자의 상변태에 의한 파괴인성 증진기구이며, 둘째기구는  $\text{ZrO}_2$  입자의 상변태시 Twin 영역과 열팽창 계수차이등에 의한 미세균열(Microcrack)을 생성시키면서 탄성에너지를 흡수하는 미세균열 증진기구(Microcrack Toughening Mechanism)이다. 이외에 Crack Deflection에 의한 증진 효과도 보고되고 있다.(7)

따라서 본 실험은 ZTA 에서 정방정상의  $\text{ZrO}_2$  입자를 사용한 AZY 시편과 단사정상의  $\text{ZrO}_2$ 입자를 사용한 AZO 시편을 통해 각각  $\text{ZrO}_2$ 입자 부피 변화에 따른 기지상과  $\text{ZrO}_2$ 상의 입자크기 변화와 이에 따른 파괴강도, 파괴인성 변화로 부터 파괴인성 증진기구를 알아보았다. 또한 표면층은 AZO 시편의 분말을 사용하고 내부층은 AZY 시편의 분말을 사용한 3 - Layers 시편을 만들어 소결후 냉각시 표면층의  $\text{ZrO}$  입자만 상변태를 조장시

켜 표면층에 압축 잔류응력을 유도하여 표준시편들과 비교하여 잔류  
응력에 의한 파괴인성 증진효과를 규명하였다.(8)

## 제 2 장 이 론 고 찰

### 제 1 절 열역학적 특성

#### 1. $ZrO_2$ 의 상특성

ZTA(Zirconia Toughened Alumina)의 물성은  $ZrO_2$ 에 크게 좌우되므로  $ZrO_2$ 의 상특성을 알아야한다.  $ZrO_2$ 는 제조방법이나 Phase의 종류에 따라 PSZ(Partially Stabilized Zirconia), ZTA(Zirconia Toughened Alumina), TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)등으로 구분된다. Fig.1의 상태를 보면  $ZrO_2$ 는 상온에서 단사정상(Monoclinic Phase)으로 안정하다. 하지만 단사정상의 Surface Energy가 고온상인 정방정상(Tetragonal Phase)의 Surface Energy보다 크므로 결정립의 크기가 작아질수록 Surface Energy항이 우세하여 정방정상이 안정하게된다.(9) 이때, 임계 입자크기는 0.3  $\mu m$  정도라고 알려져있는데 기지의 상변태 억제 효과로 실제로 0.6  $\mu m$  - 1.0  $\mu m$  까지 정방정상이 안정할 수 있고 기지의 Modulus가 증가할수록 임계 입자 크기가 증가하게된다.(10,11) 또한 상온에서 정방정상을 얻기위해  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ 등의 안정화제(Stabilizer)를 첨가하여 Stabilized  $ZrO_2$ 를 얻는다.(12,13,14) 이와같이  $ZrO_2$ 는 정방정상에서 단사정상으로 4%의 부피팽창을 수반하는 Martensitic 상변태를 하는데 이러한 열역학적 특성이 재료의 파괴인성을 높이는데 중요한 역할을 하기때문에 구조용 Ceramic 재료로 각광을 받아왔다.

#### 2. 상 평형도

Fig.2는  $Al_2O_3 - ZrO_2$ 의 상평형도이다.(15) 소결 온도인 1600  $^{\circ}C$ 에서  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 는 서로의 고용도가 거의 없는 2상 상태로 존재한다.

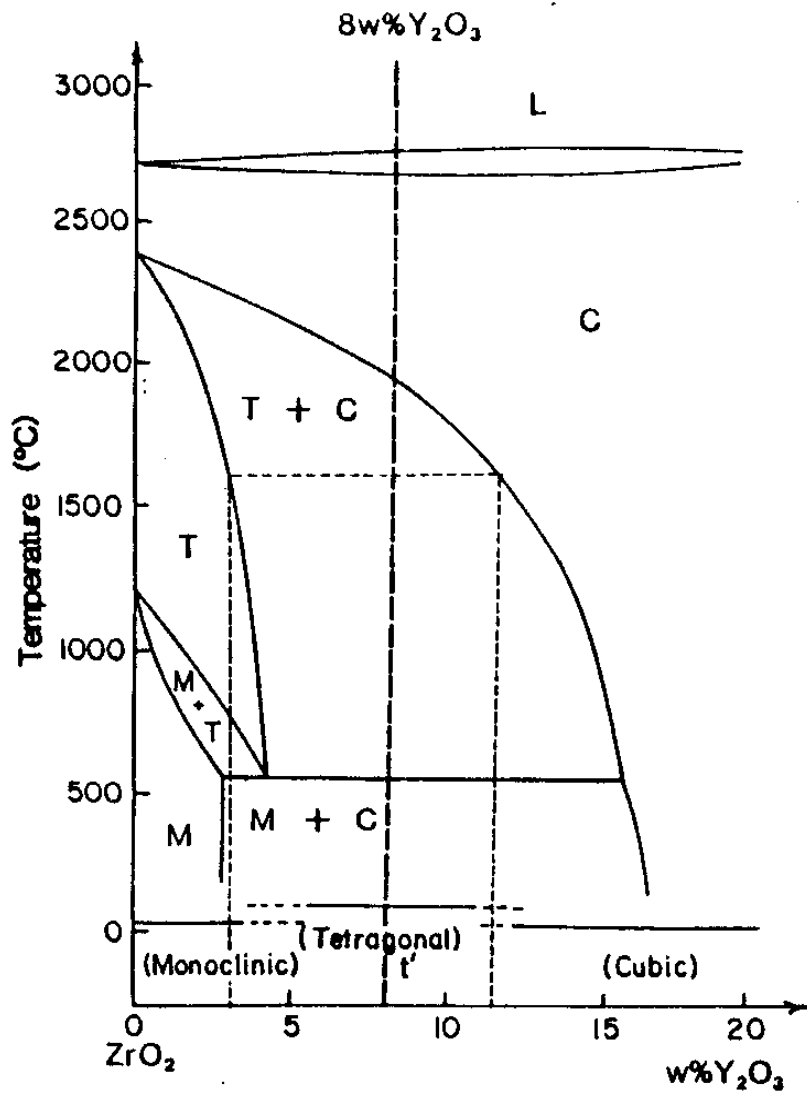


Fig.1 Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub> - rich region of the system ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

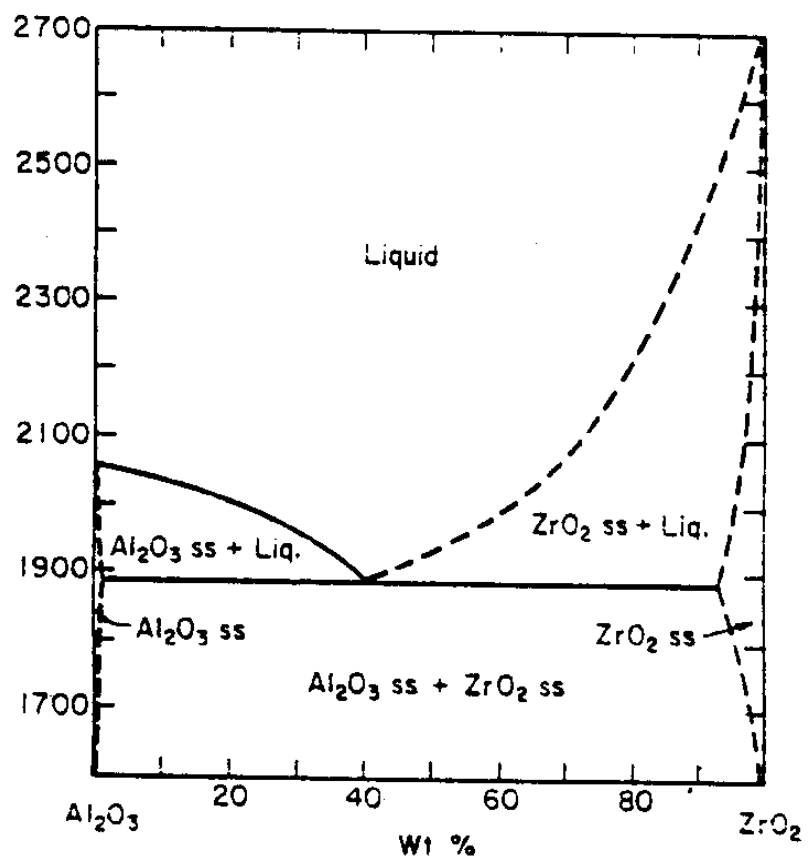


Fig.2 Phase diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>



## 제 2 절 파괴인성 증진기구

ZrO<sub>2</sub> Alloys에서 작용하는 파괴인성 증진기구는 Transformation Toughening, Microcracking Toughening, Deflection Toughening이 있다. 이러한 파괴인성 증진기구를 설명하기위해서 역학적인 접근(Mechanics Approach)과 열역학적 접근(Thermodynamic Approach)방법이 시도되어왔다. (3,4,16,17)

### 1. 상변태에 의한 파괴인성 증진 기구(Transformation - Toughening Mechanism)

ZrO<sub>2</sub>와 같은 재료는 응력 유도에 의해서 Martensitic 상변태가 일어난다. 이때 수반되는 잔류 변형(Dilational Residual Strain)에 의하여 재료의 파괴인성이 증진된다. 이러한 재료의 전형적인 Stress - Strain Curve는 Fig.3 에 나타내었다. Fig.4 에서 증진 기구를 살펴보면, Crack Tip에서 응력 집중이 ZrO<sub>2</sub>가 상변태가 일어나기 위한 임계응력(σ<sub>c</sub>)에 도달하면 ZrO<sub>2</sub>는 부피팽창을 수반하는 상변태가 일어난다. 이때, 균열 첨단에 압축응력을 가해 균열 첨단의 K - Field를 낮추어 균열 진전을 억제하게 된다. (3,4) Fig.4 에서 Crack Tip에서 응력 분포는

$$\sigma_{ij} = \frac{K_{\infty}^2}{\sqrt{2\pi r}} f(\theta_{ij}) \quad ; \text{ far field} \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{K_{tip}}{\sqrt{2\pi r}} f(\theta_{ij}) \quad ; \text{ crack tip field} \quad \text{-----} \quad (2)$$

이며, Crack이 진전하지 않을때 Path 1,2로 J - Integral을 구하면(3)

$$J_1 = (1 - \nu^2) \frac{K_{\infty}^2}{E} \quad \text{-----} \quad (3)$$

$$J_2 = (1 - \nu^2) \frac{K_{tip}^2}{E} \quad \text{-----} \quad (4)$$

이다. 그런데 J - Integral은 Path Independent하므로 상변태가 일어나도  $K_{\infty} = K_{tip}$  이므로 파괴인성은 증진되지않는다. 그리고, Crack이 진전할 때 Eshelby Technique과 Bueckner와 Rice의 Weight Function Method로써 파괴인성 증진 효과를 구해보면 (18,19,20)

$$\begin{aligned} \Delta K &= \int_{S_T} T h \, ds \\ &= \left( \frac{E}{1 + \nu} \right) \int_{S_T} \frac{n e^t h + \nu e^T n h}{1 - 2\nu} \, ds \quad \text{-----} \quad (5) \end{aligned}$$

T : traction applied through the line  $S_T$   
h : weight function

에서, Dilational Transformation의 경우에

$$\Delta K_I = P^I \int_{S_T} n h \, ds$$

$$= P^I \int_{A_T} h \, dA \quad \text{-----} \quad (6)$$

$$P^I = e^I E / (3 (1 - 2 \nu))$$

$e^I$  ; permanent dilatation

이다. Fig.5 에서처럼 Crack이 진전할 때 파괴인성 증진은

$$\Delta K_{Ic} = E e^I V_f F(\Delta a/h, \nu) \quad \text{-----} \quad (7)$$

$V_f$  ; volume fraction

로 주어진다. Fig.5 에서  $\Delta a = 0$  일때 상변태에 의한 파괴인성 증진은 없고, Process Zone이 커지면서 Crack Resistance(R - Curve) 특성을 가지게되며 F 함수는 0.22에 수렴함을 알 수 있다.

## 2. 미세 균열에 의한 파괴인성 증진기구(Microcracking Toughing Mechanism)

Ceramic과 같이 Brittle한 고체에서는 응력 집중영역 혹은 Crack Tip에서 미세균열이 발생할 수 있다. 이때, 미세균열에 의해 균열 전파를 억제하는 Crack Shielding 효과를 갖게된다.(21) 이러한 미세균열에 의한 증진 효과를 갖는 재료의 전형적인 Stress - Strain Curve는 Fig.6 에 나타내었다. 재료내에 미세균열이 생성되는 이유는 대략 다음과 같은 세 가지 원인에 의해 기지내에 잔류응력을 일으킨다.

- 1) 단일상의 다결정체에서 열팽창 계수의 이방성
- 2) 다상 공존시 각 상사이의 열팽창 계수의 차이
- 3) Martensitic 상변태시 부피 팽창

이때, 외부에서 응력을 가하면 잔류응력을 제거(Residual Stress

Release)하면서 미세균열이 생성될 수 있는 임계 응력(  $\sigma_c$  )에 도달하는 영역내(Process Zone)에서 결정입자 크기의 미세균열(Microcrack)이 입계에서 생기게된다. 미세균열에 의한 증진 기구는 크게 두가지로 설명된다.(21,22,23) Fig.6 에서 알 수 있듯이 첫째로, 균열 첨단에서 응력이 임계응력에 도달하면 미세균열에 의한 재료내에 잔류 변형(Residual Strain)이 발생하여 이로 인해 앞의 상변태에 의한 증진 기구와 같이 파괴인성이 증진되며(Region I), 둘째로 미세균열 영역의 재료의 Modulus의 감소에 의한 파괴인성이 증진된다.(Region II) Evans등은 미세균열에 의한 파괴인성 증진을 Process Zone에서 미세균열의 생성이 완전히 생성되어 균열이 진전할 때 다음과 같이 정량화하였다.(23)

$$K_c^\infty / K_c = (1 - f_s) + b E f_s h \theta / K_c \quad \text{-----} \quad (8)$$

- $K_c^\infty$  : fracture toughness associated with applied field
- $K_c$  : fracture toughness of the material
- a, b : material constant
- $f_s$  : volume fraction of microcrack at saturation
- h : process zone height
- $\theta$  : permanent dilatation induced by microcrack

윗식에서 Process Zone이 없을 때는 탄성 계수감소에 의한 약간의 파괴인성 증진이 있고, Process Zone이 증가함에 따라 잔류 변형에 의한 파괴인성이 증진함을 알 수 있다.

### 3. 표면 잔류응력에 의한 파괴인성 증진기구(Surface Residual Stress Toughening Mechanism)

ZrO<sub>2</sub>계 재료의 파괴인성 증진기구는 앞서 논한 것 같이 상변태와 미세균열의 효과로 설명하였다. 그러나 표면층에서 파괴가 일어

나는 환경(Environment)에서는 표면층에 압축 잔류응력을 만들어주므로써 재료의 기계적 성질을 부가적으로 향상시킬 수 있음이 알려져왔다.(24,25,26) 따라서, 재료 표면층에서  $ZrO_2$ 를 상변태시켜 부피팽창에 의한 압축 잔류응력을 인위적으로 표면층에 유발시킨다. 이때, 재료의 파괴가 잔류응력 영역의 균열에서 일어나면 잔류응력에 의해 파괴 진전이 억제된다.(8) 표면 상변태 현상은 Garvie등에 의해 처음 발견되었다.(27) Grinding 에 의해 표면에서  $m - ZrO_2$ 의 양이 증가함에 따라 재료의 파괴강도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 예로,  $Al_2O_3 - ZrO_2$  복합재에서 Ground Surface를 Annealing함으로써 재료의 기계적 성질이 크게 감소함을 알았다.(28) 따라서,  $ZrO_2$ 계 재료에서는 표면에서 파괴가 일어날 경우, 표면 압축잔류응력을 유발시켜 재료의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.(29)  $ZrO_2$ 계 재료의 표면에 상변태에 의한 잔류응력을 가하는 방법은 이제까지 크게 2가지방법이 제시되었다.(30,31)

1) Grinding 에 의한 표면의  $ZrO_2$  상변태 촉진

2) 고온에서 정방정상 안정화제(Stabilizer)를 확산에 의해 제거함으로써 상변태 촉진

그러나, 1)의 방법은 Grinding에 의한 상변태층의 깊이가 한정되며 Grinding에 의해 재료에 Damage를 가할 수 있어 큰 향상을 기대하기가 어렵다. 또한 2)의 방법은 고온, 진공에서 확산에 의해  $Y_2O_3$ 를 제거해야 함으로 경제적인 면에서 바람직하지 못하고 탈안정화층의 두께조절이 어렵다. 또한, 고온 열처리과정에서 결정립 성장을 야기시킬 수 있다. 따라서, Fig.7 에 나타낸 모양으로 표면층은 Unstabilized  $ZrO_2$ 의 분말을 사용하고, 내부층은  $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ 의 분말을 사용하여 시편 성형(Green Forming)을 한 후에 소결(Sintering)을 한다. 그러면 두 영역의 소결 특성이 비슷하므로 소결후 냉각시에 표면층 영역은 정방정상의  $ZrO_2$ 에서 단사정상의  $ZrO_2$ 로 상변태가 일어나서 압축 잔류응력이 생겨난다. 이 방법은 시편 제작이 용이하고 압축 잔류응력 영역의 두께를 임의로

조절할 수 있다. 이러한 3 - Layers 복합재의 잔류응력을 분석해보면, 소  
 결후 냉각시 표면층에서 상변태가 일어날때 상대적인 부피팽창이 일어난다.  
 만약, 표면층이 억제되지않고(Unconstrained) 자유 팽창할때 단위길이당  
 표면층과 내부층의 길이차이를  $\epsilon_0$  이라면, 실제로 각 층간은 구속되어있  
 기때문에(Constrained) 각 층은 힘의 균형(Force Balance)을 이루는 조  
 건에서 변형이 일어나야한다. 따라서, Fig.7 에서처럼 3 - Layed Beam  
 에서 표면층과 내부층의 자유팽창의 차이를  $\epsilon_0$  라하고 각 층의 두께를  
 $d_1, d_2$ 라하면, i) 각 Layer 의 Poisson Ratio가 같다면, 힘의 균형조건에  
 서

$$\sigma_1(2d_1) + \sigma_2(d_2) = 0$$

$$\frac{\epsilon_1 E_1 (2d_1)}{1 - \nu} + \frac{\epsilon_1 E_1 d_1}{1 - \nu} = 0 \quad (9)$$

이고, ii) 각 Layer 는 Constraint 되어있기때문에

$$-\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_0 \quad (10)$$

이다. 따라서 (9), (10)에서 각 층의 응력을 구해보면

$$\sigma = \frac{-E_1 E_2 d_2 \epsilon_0}{(1 - \nu)(2E_1 d_1 + E_2 d_2)}$$

$$\sigma = \frac{2E_1 E_2 d_1 \epsilon_0}{(1 - \nu)(2E_1 d_1 + E_2 d_2)} \quad (11)$$

이다.

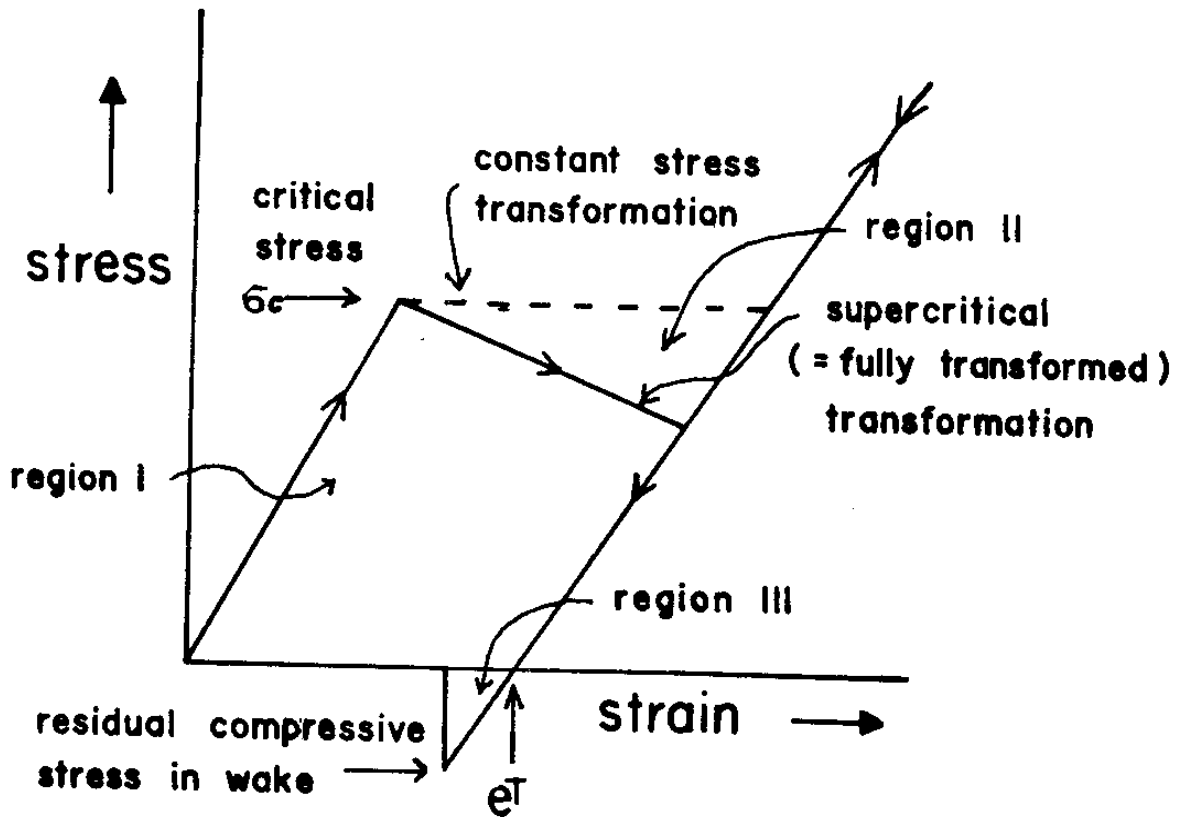
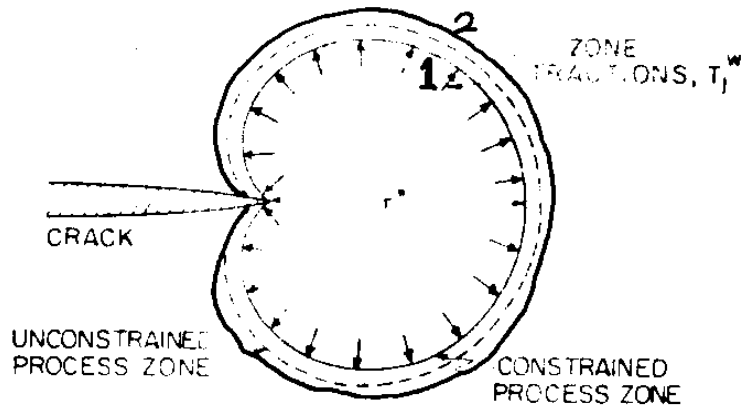
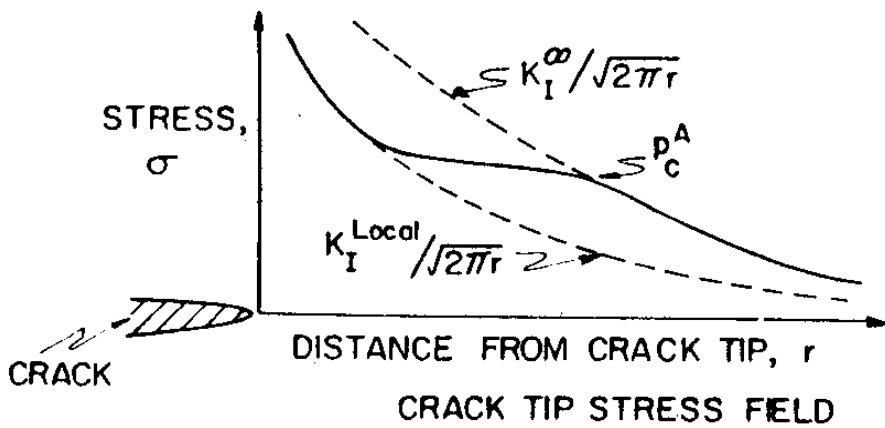


Fig.3 Stress - strain curve for an element of material subject to martensitic transformation. Region I is an area attributed to transformation at constant stress. Region II is an area that allows for the stress decrease due to supercritical transformation. Region III is the strain energy stored in the wake.



(a)



(b)

Fig.4 Schematic illustrating the basis for crack shielding by a transformation zone.  
 (a) The modified stress field ahead of the crack tip.  
 (b) Unconstrained and constrained transformation zones, indicating tractions needed to maintain stress continuity.



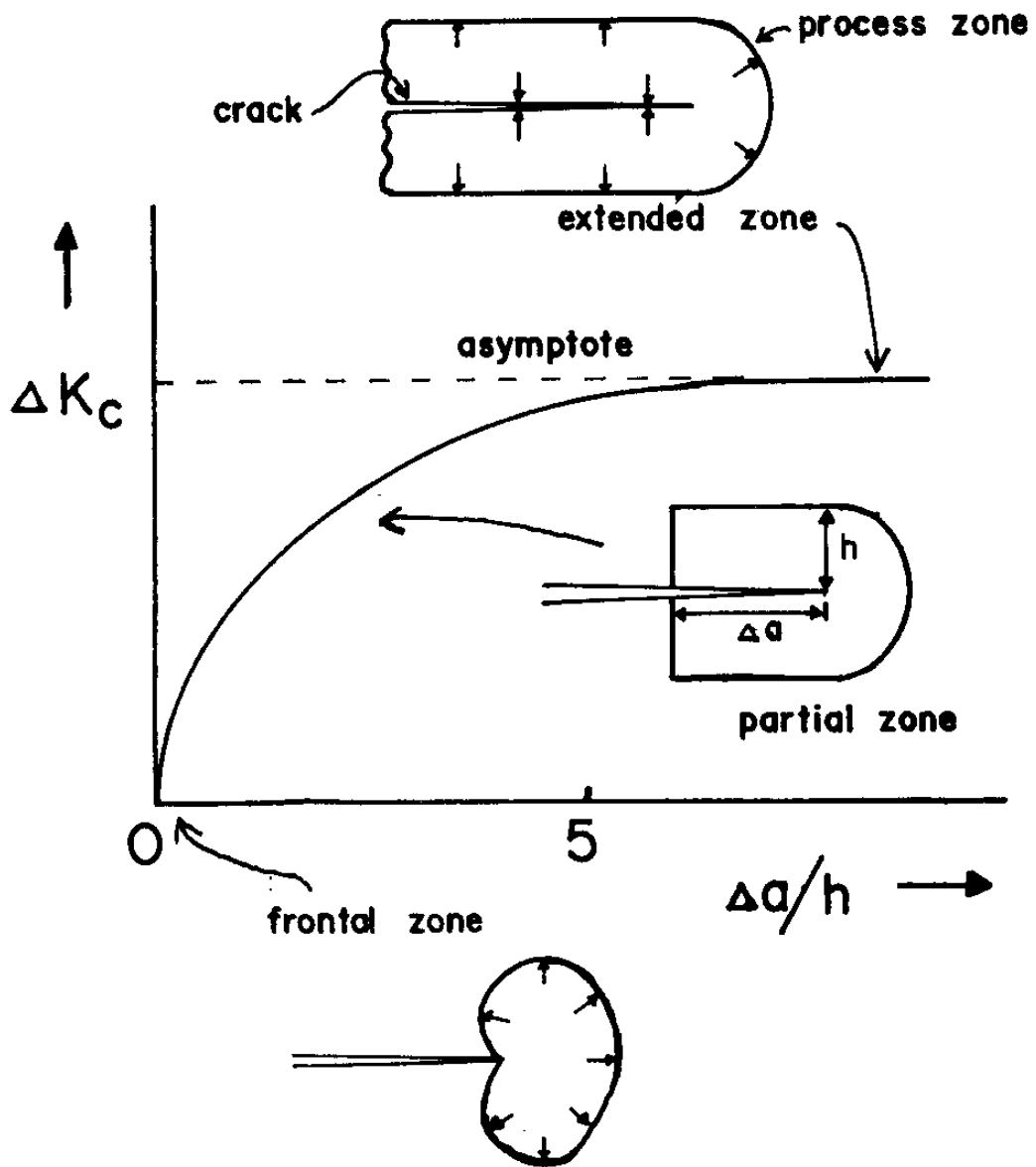


Fig.5 Schematic showing the R - curve and the associated transformation zone shapes.

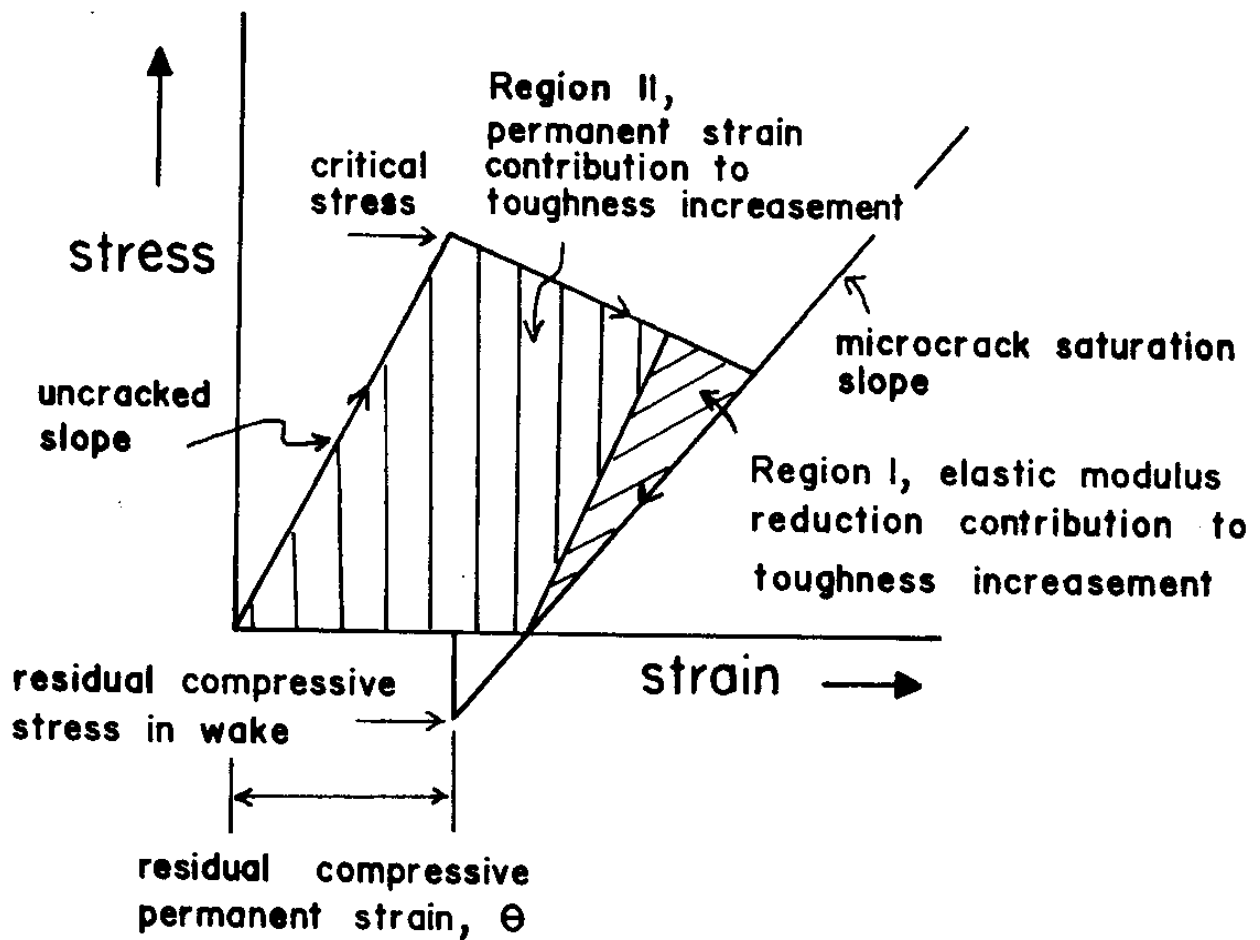


Fig.6 Stress - strain curve for a microcracking materials.

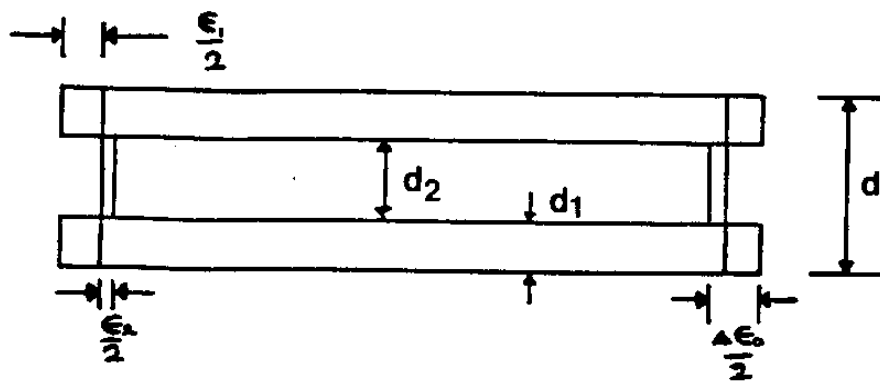


Fig.7 Schematic of strains introduced in unconstrained and constrained outer layers.

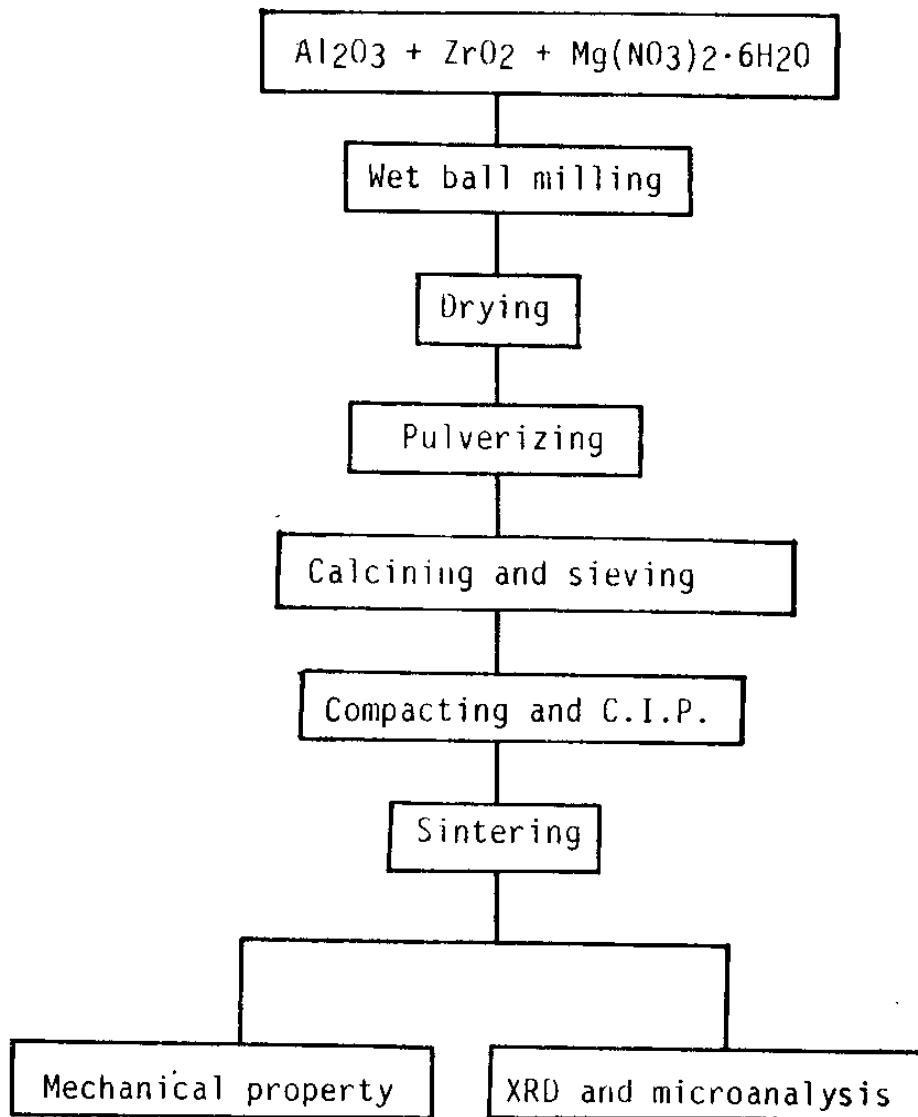
### 제 3 장 실험 방법

#### 제 1 절 원료 분말 및 시편 조성

본 연구에 사용된 분말은 Sumitomo사의 AKP - HP Alumina 분말과 TOYO SODA사의 Zirconia 분말을 사용하였다. 각 분말의 특성은 Table 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 ZTA계 시편의 종류는 3 가지로 구분된다. 첫째는 상변태에 의한 파괴인성 증진효과(Transformation Toughening)를 알아보기 위하여  $Y_2O_3$  안정화제(Stabilizer)로 상온에서 정방정상으로 안정화시킨  $ZrO_2$ (Stabilized  $ZrO_2$ )분말을 사용한 표준시편(AZY)이며, 둘째는 미세균열에 의한 증진효과(Microcracking Toughening)를 알아보기 위하여 상온에서 단사정상으로 존재하는  $ZrO_2$ (Unstabilized  $ZrO_2$ )분말을 사용한 표준시편(AZO)이며, 셋째는 표면 압축 잔류응력(Residual Stress)에 의한 인성 증진효과를 알아보기 위하여 표면층은 소결후 냉각시에 단사정상으로 상변태를 일으키는 AZO 분말을 사용하고 내부층은 냉각시에 상변태가 일어나지 않고 상온에서 정방정상으로 존재하는 AZY 분말을 사용한 3 Layers 시편(AZL)이다. 또한,  $Al_2O_3 - ZrO_2$  복합재에서 결정립의 과대성장 (Abnormal Grain Growth)을 막기위하여 1500 ppm의 MgO를 첨가하였다.(32)

#### 제 2 절 시편 제작 공정

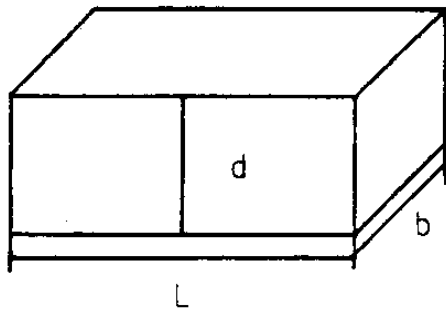
시편제작은 일반요업재의 공정에 준 하였으며 그 순서도는 Fig.8 에 나타내었고 각 시편의 형태는 Fig.9 에 나타내었다. 각 시편의 분말은 원하는 조성의  $Al_2O_3$  분말,  $ZrO_2$  분말,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  분말을 24 시간동안 Wet Milling 한 후 공기중에서 건조하였다. 건조된 분말은 MgO 성분만 남기기



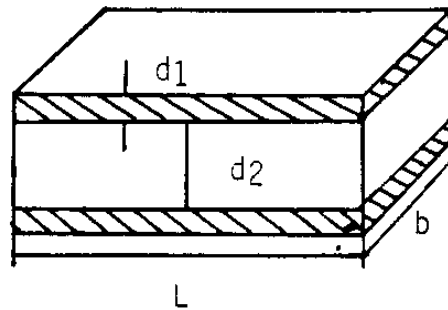
**Fig.8 Experimental procedures.**

**Table 1 Raw material used in this experiment.**

Power	Composition	Particle Size	Crystal Structure	Production Company
TZ-3Y	94.9 % $ZrO_2$ 5.10 % $Y_2O_3$	0.4 $\mu m$	Tetragonal	Toyo Soda



( a ) AZO , AZY



( b ) AZL

**Fig.9 Schematic specimen shape.**

위하여 600 °C에서 2 시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄하여 60 번째로 체가름하였다. AZY 시편과 AZO 시편은 40 mm 7 mm 금속 Die 에서 360 Kg/Cm<sup>2</sup>의 압력으로 1차 성형하였고, AZL 시편은 10 v/o ZrO<sub>2</sub>의 AZO 분말을 원하는 두께만큼 넣고 형태를 유지할 만큼 압력을 가해 표면층을 만든 후에 10 v/o ZrO<sub>2</sub>의 AZY 분말을 원하는 두께만큼 넣고 낮은 압력을 가해 내부층을 만들고 마지막으로 같은 방법으로 AZO 분말의 표면층을 만들었다. 그런 후에 표준시편과 같이 1차 성형하였다. 그리고 모든 시편을 1.5 ton/Cm<sup>2</sup>의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)를 하였다. 성형된 시편은 1600 °C에서 1.5 시간 동안 공기중에서 소결하여 최종적인 시편을 만들었다. 소결시의 가열속도와 냉각속도는 Fig.10 에 나타내었고 최종적인 시편의 크기는 길이(L) 32mm, 폭(b) 5.6 mm, 두께(d) 3.4 mm 이었다.

### 제 3 절 상대 밀도 측정

시편의 소결밀도는 ASTM C2D 방법에 의해 측정하였다. 측정방법은 시편을 증류수에 넣고 3 시간 이상 끓인 후에 10 시간 동안 상온에서 유지시켰다가 시편을 수중에서 꺼내어 젖은 수건으로 표면의 수분을 제거한 다음 무게를 측정하여 포수무게를 구하고, 이 시편을 철사망에 넣고 물속에서 무게를 측정한 다음 철사망만의 무게를 감하여 현수무게를 측정하였다. 그리고 건조무게를 측정하기 위하여 65 °C 건조기에서 10 시간 이상 건조한 후 건조무게를 측정하였다. 측정치를 사용하여 부피비중(Bulk Density)은 다음식에서 구하였다.(33)

$$d_b = \frac{W_d}{W_{sat} - W_{susp}} \quad (12)$$

W<sub>d</sub> : 건조무게

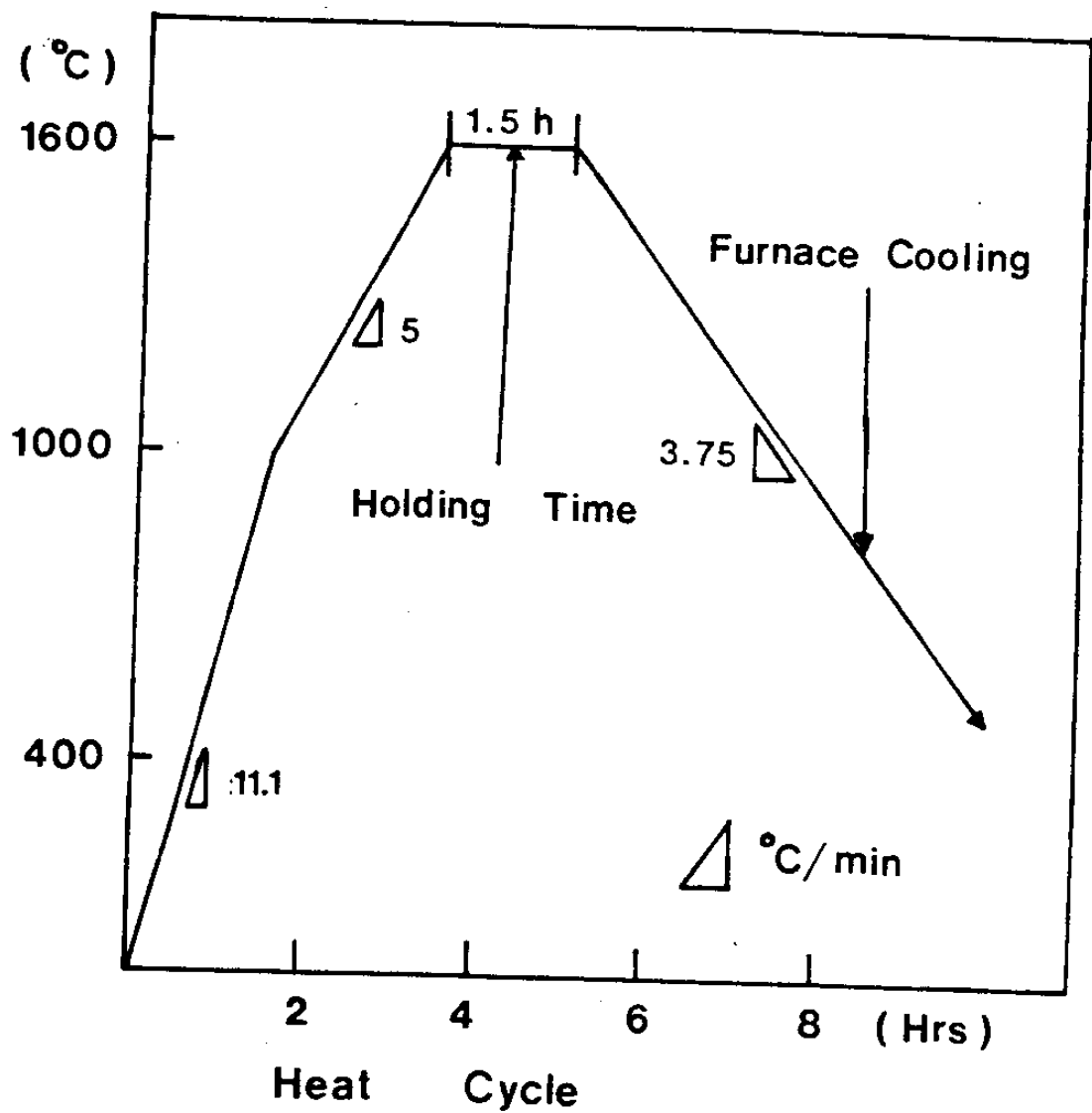


Fig. 10 Heat-treatment curve.



$W_{usp}$  : 현수무게

$W_{wt}$  : 포수무게

상대밀도는 이론밀도에 대한 백분율로 구할 수 있으며 각 상의 이론밀도는  $Al_2O_3$  :  $3.99(g/cm^3)$ ,  $t-ZrO_2$  :  $6.05(g/cm^3)$ ,  $m-ZrO_2$  :  $5.56(g/cm^3)$ 를 혼합 법칙으로 계산하였다.  $m-ZrO_2$ 과  $t-ZrO_2$ 의 양은 X-Ray 회절 분석에서 얻은 각각의 부피 분율을 중량 분율로 환산하여 계산하였다.

#### 제 4 절 X-Ray 회절 분석

ZTA 시편에서 정방정상의  $ZrO_2$ 과 단사정상의  $ZrO_2$ 의 정량분석을 위하여 Garvie등의 분석 방법을 사용하였다. (34)  $ZrO_2(t)$  :  $ZrO_2(m)$ 의 비율 구하여 지지내의 총  $ZrO_2$  입자에 대한  $ZrO_2(t)$  과  $ZrO_2(m)$ 의 부피 분율을 구하였다.

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(111)}{I_m(111) + I_m(111) + I_m(111)} \quad (13)$$

$X_m$  : mon. phase vol. frac. of  $ZrO_2$

$X_t$  : tet. phase vol. frac. of  $ZrO_2$

I : integrated intensity

#### 제 5 절 파괴강도 및 파괴인성 측정

파괴강도 측정은 4 - Point Bending Test를 행하였다. 시편의 준비는 각 조건에서 5 개 이상의 시편을 취하여 표면을 #100, #400, #800의 Diamond Disc로 연마하였다. 표면의 연마방법은 시편의 길이 방향으로 하였고, 시편의 모서리는 응력 집중을 막기위하여 Rounding하였다. 측정 조건

은 Instron에서 200Kg의 Load Cell, 0.5 mm/min.의 Cross Head Speed로 하였고, Span Length는 Outer Span Length 21 mm, Inner Span Length 7 mm 로 하였다. 파괴강도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma_f = \frac{3 p ( L_1 - L_2 )}{2 b d^2} \quad (14)$$

- L<sub>1</sub> : inner span length
- L<sub>2</sub> : outer span length
- P : fracture load
- b : width of specimen
- d : height of specimen

파괴인성의 측정은 Indentation Method로써 행하였다. 시편 준비는 각 조건에서 시편을 2 mm 4mm 정도로 절단하여 Bakelite로 Mounting하여 #100, #400, #800, #1200, 순서의 Diamond Disc로 잘 연마한 후에 6 um, 3 um, 1 um, 0.25 um의 Diamond Paste 순서로 Polishing하였다. 파괴인성(K<sub>1c</sub>)은 Lawn과 Fuller에(35) 의한 다음식으로 부터 구하였고, 하중 조건은 10 kg이었고 Indentation의 각은 136°이었다.

$$K_c = \frac{P}{(\pi C)^{3/2} \tan(\theta/2)} \quad (15)$$

- $\theta$  : angle of indenter
- C : length of crack
- P : indentation load

Crack의 길이 측정은 Loading후에 시편을 잉크속에 담궈서 Ultrasonic Cleaner를 이용하여 균열속으로 잉크가 스며들도록 한 후에 광학 현미경으로 사진을 찍어 길이를 측정하였다.

## 제 6 절 Thermal Shock Test

표면층의 압축 잔류 응력을 가시적으로 보기위하여 시편을 수직로에서 온도를 균일하게 유지한 후에, 20 °C 물에 낙하시켜 Water Quenching 하였다.

## 제 7 절 미세구조 관찰

입자 크기와 소결 상태를 알기위하여 SEM 사진을 찍었다. 시편 준비는 파괴인성 측정시와 같이 Polishing한 다음에 Ultrasonic Cleaner에서 세척한 후 1400 °C 에서 1.5 시간 동안 Thermal Etching 하였다. Etching 한 시편을 1 만 배율로 SEM 사진을 찍었다. 평균 입자 크기는 Linear Intercept Method을 이용하여 분석하였다.(36)

## 제 4 장    결 과 및 고 찰

### 제 1 절    미 세 구 조 관 찰

소결후 시편의 밀도는 식(12) 에 의한 측정 결과가 모두 상대밀도가 98 - 98.5 % 이었으며 AZY가 AZO에 비해 0.3 % 높았다. 이것은 AZO에서 미세균열이 많이 존재하기 때문이다.

#### 1. 입자크기 변화

AZO와 AZY시편에서  $ZrO_2$  부피 분율 변화에 따른 지지상  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$  입자크기를 알아보았다. AZO 시편과 AZY 시편의 각 입자크기 변화를 Table 2 와 Table 3 에 나타내었다. Table 2 에서 AZO는  $ZrO_2$ 의 부피분율이 증가할수록 지지상  $Al_2O_3$ 의 결정립 크기는 감소하고  $ZrO_2$  입자크기는 증가함을 알 수있다. 마찬가지로 Table 3 에서 AZY는  $Al_2O_3$ 의 결정립 크기는 감소하나  $ZrO_2$ 의 입자크기는 완만하게 증가함을 알 수있다.  $ZrO_2$ 의 부피 분율에 따른 SEM 조직사진을 Fig.11 에 나타내었다. AZO와 AZY의 소결 성질이 비슷하므로 AZO 시편으로 통일하였다. AZO-5 시편은 지지상  $Al_2O_3$ 의 결정립이 조대화되면서 Fig.11(a)처럼  $Al_2O_3$ 의 결정립속에  $ZrO_2$  입자가 몰입되는 것이 생기기도한다. 그러나 AZO-10 시편은 Fig.11(b)처럼  $ZrO_2$  입자가  $Al_2O_3$  입계 corner에 존재하면서 지지상의 성장이 억제되었음을 볼 수있다. 그러나 AZO-20 시편은  $ZrO_2$  부피분율이 커져 Fig.11(c)처럼  $ZrO_2$  입자의 Coalescence가 일어남을 알 수있다. 그런데, Ceramic은 기계적 성질이 재료내에 존재하는 Flaws 크기에 영향을 받는다. 따라서 Flaws 크기가 입자크기에 비례하므로  $ZrO_2$ 의 부피분율에 따라  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 의 입자크기가 변하는 것이 기계적 성질에 영향을 미치게 된다.

## 2. 상변태 특성

Fig.12 는 AZO-10, AZY-10, AZL( $d_1/d = 0.225$ )시편의 단사정상  $ZrO_2$ 의 부피분율을 구한 X-Ray 회절 분석이다. 시편을 Grinding하면 표면에서 정방정상의  $ZrO_2$ 가 응력 유도에 의해 Transformation이 일어나기때문에 X-Ray 분석은 Unground 시편을 사용하였고, 표준시편과 AZL시편의 기계적 성질을 비교하기 위한 실험이므로 AZO, AZY 시편은 10 v/o  $ZrO_2$ 시편을 택하였다. Table 4 는 각 시편에서  $ZrO_2$ 상의 단사정상 부피분율과 정방정상  $ZrO_2$ 가 단사정상  $ZrO_2$ 로 상변태가 일어나는 임계크기를 나타내었다. AZO-10 시편은 Powder 상태에서 거의 단사정상  $ZrO_2$ 입자로 존재하지만 소결하면 기지역제 효과로 57.4 % 만 상변태가 일어나며 임계크기는 0.46  $\mu m$  이다. 그러나 AZY-10 시편은 정방정상  $ZrO_2$ 입자가 89.9 % 이며 임계크기가 0.83  $\mu m$  로 증가하게되어 상변태 강화효과가 크게 작용할 것으로 기대된다. AZL 시편은 표면층은 AZO-10과 같은 조성이지만 잔류 압축응력에 의해 상변태가 더욱 억제되어 39.3 % 만이 단사정상  $ZrO_2$ 로 존재하게 되고, 따라서, 표면층에서 상변태 임계크기도 0.60  $\mu m$  로 증가됨을 알 수있다.

### 제 2 절 기계적 성질

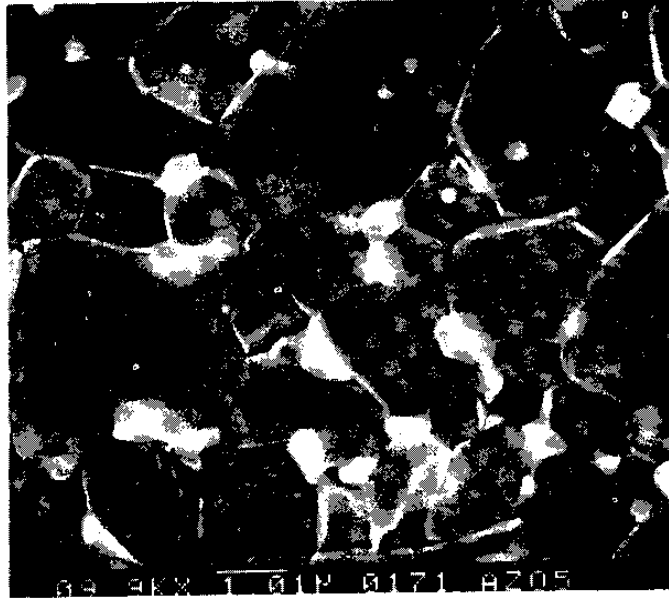
ZTA 표준시편에서 기계적 성질은 크게 두가지 성질에 좌우된다. 첫째는  $ZrO_2$  입자 크기와 상 종류이며, 둘째는 기지상  $Al_2O_3$ 의 입자크기이다. 왜냐하면, 미세균열이 생기는 원인이 소결후 냉각시  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 의 열팽창 계수의 차이와  $ZrO_2$ 가 상변태를 할때 극부적인 응력 집중때문이다. 이때, 미세균열이 입계에서 생기게되며 미세균열의 크기가 입자크기정도이기 때문이다. 그리고 3 - Layers 시편은 표면층과 내부층의 잔류응력이 각 Layer 두께에 의존하므로 두께변화가 기계적 성질을 좌우한다. 따라서 이러한 특성

**Table 2**

Specimen	AZO - 5	AZO - 10	AZO - 15	AZO - 20
Average grain size of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06 um	1.79 um	1.61 um	1.50 um
Average grain size of ZrO <sub>2</sub>	0.39 um	0.47 um	0.57 um	0.68 um

**Table 3**

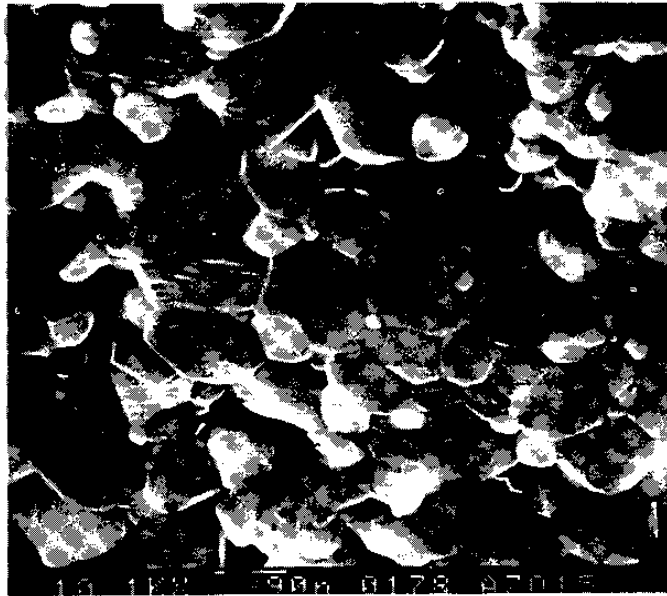
Specimen	AZY - 5	AZY - 10	AZY - 15	AZY - 20
Average grain size Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.28 um	1.70 um	1.71 um	1.59 um
Average grain size ZrO <sub>2</sub>	0.55 um	0.55 um	0.55 um	0.60 um



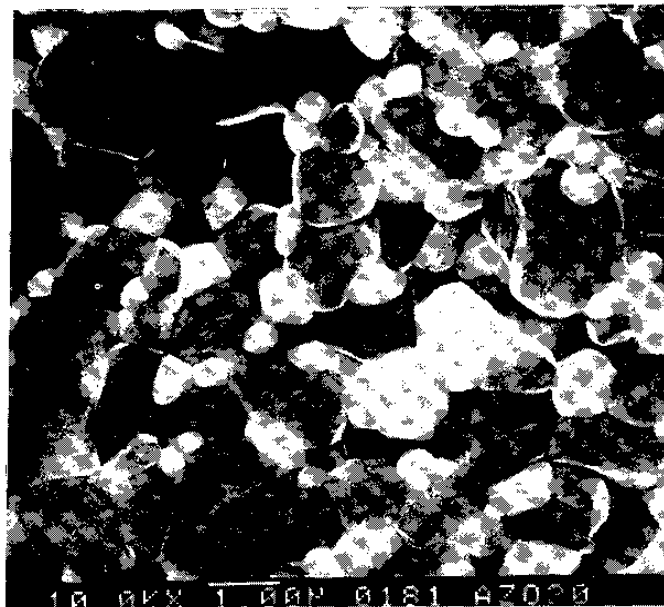
(a)



(b)



(c)



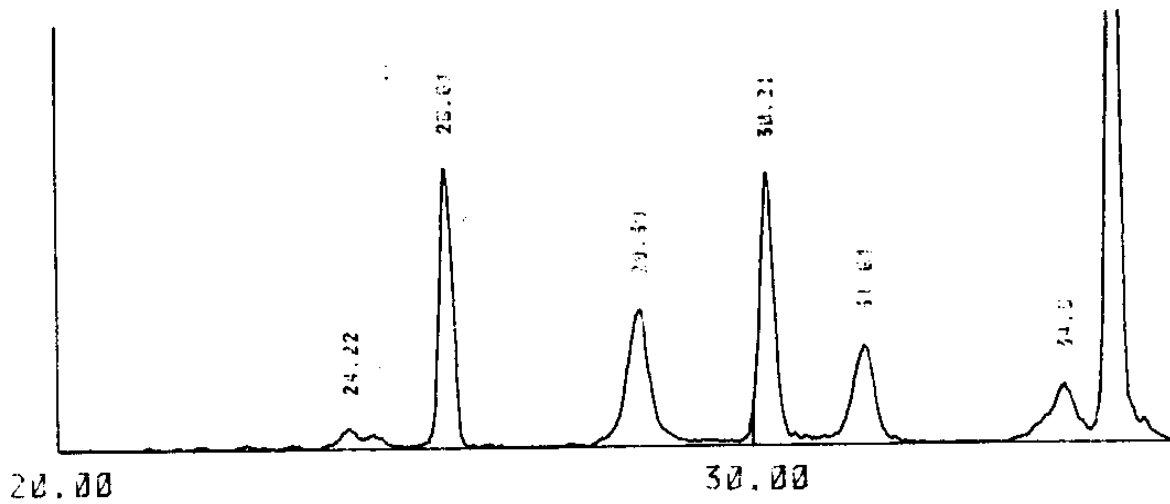
(d)

Fig.11 SEM microstructure of AZO specimens.  
(a) AZO - 5  
(b) AZO - 10  
(c) AZO - 15  
(d) AZO - 20

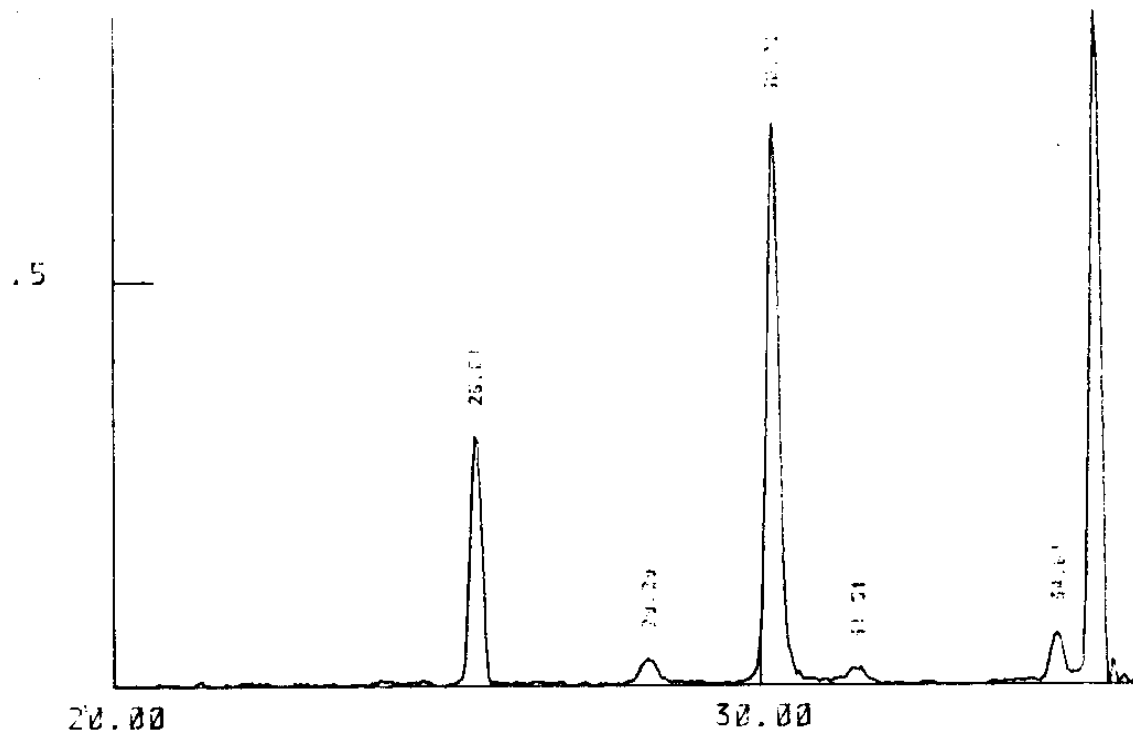


**Table 4** The phase transformation characteristics of the specimens.

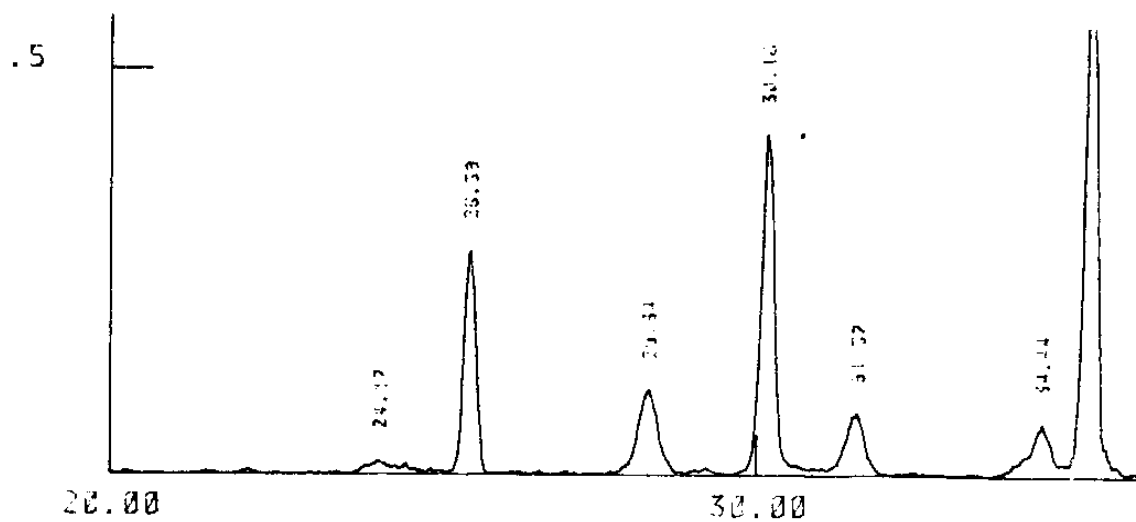
	AZO-10	AZY 10	AZL
$\frac{m\text{-ZrO}_2}{\text{ZrO}_2(\text{total})}$	57.4 %	10.1 %	39.3 %
Critical ZrO <sub>2</sub> particle size	0.46 $\mu\text{m}$	0.83 $\mu\text{m}$	0.60 $\mu\text{m}$



(a)



(b)



(c)

Fig. 12 X - Ray diffraction patterns of  
 (a) AZO - 10  
 (b) AZY - 10  
 (c) AZL ( $d_1/d=0.225$ )

을 고려하여 고찰하였다.

### 1. 파괴강도 ( M.O.R. )

AZO 시편의 파괴강도는 Fig.13 에 나타내었다. AZO 시편의 파괴인성은 시편내에 존재하는 Flaws 크기에 크게 좌우된다. AZO-5 시편은 ZrO<sub>2</sub> 부피분율이 작아 기지상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조대화로 Flaws가 크기때문에 파괴강도가 낮아진다. 또한 AZO-15, AZO-20 시편들은 ZrO<sub>2</sub>입자가 많아지면서 기지상의 결정립은 작아지지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 입계가 많아지면서 Thermal Stress와 상변태에 의한 응력 집중영역이 많아지면서 Microcrack이 커지기 때문으로 여겨진다. 이것은 Evans(37)등의 실험에서 7 um 이상의 Abnormal Microcrack이 생겨 파괴강도가 급격히 낮아진다는 보고에서도 알 수 있다. 따라서, 기지상의 성장억제와 Microcrack이 적은 AZO-10 시편이 최대 파괴강도를 갖는다. AZY 시편의 파괴강도는 Fig.14 에 나타내었다. AZY-5 시편은 AZO-5와 같이 기지상의 조대화가 가장 낮은 파괴강도를 갖는 주된 이유가 되고, 상변태 강화효과도 가장 적기때문이다. 그러나 AZY-10 시편은 기지상의 성장이 억제되고 상변태 강화가 잘 일어나기때문이다. AZY-15, AZY-20 시편은 ZrO<sub>2</sub>양이 많아지면서 열팽창 계수차이로 입계에서 미세균열이 발생하여 파괴강도가 낮아지지만 상변태 강화가 커질 수 있으므로 AZO 시편과는 달리 완만하게 감소함을 알 수 있다. AZL 시편의 파괴강도는 Fig.15 에 나타내었다. Table 4 에서 표면층의 잔류 압축응력을 보면 표면층의 두께가 증가할수록 압축 잔류응력이 낮아지지만 파괴강도는 잔류응력에 비례하지 않음을 알 수있다. 이것은 표면층의 압축 잔류응력이 표면층의 두께가 커지면서 크게 감소하고, 파괴강도 측정방법이 4-Point Bending이기때문이다. 즉,  $d_1/d = 0.159$ 인 시편이  $d_1/d = 0.225$  시편보다 낮은 이유는 내부층의 인장 잔류응력이 커서 Layer 경계영역에서 4-Point Bending시 최대 응력이 걸리기 때문이다. 그러나, 표면층의 두께가 충분히 커지면 내부층의 잔류

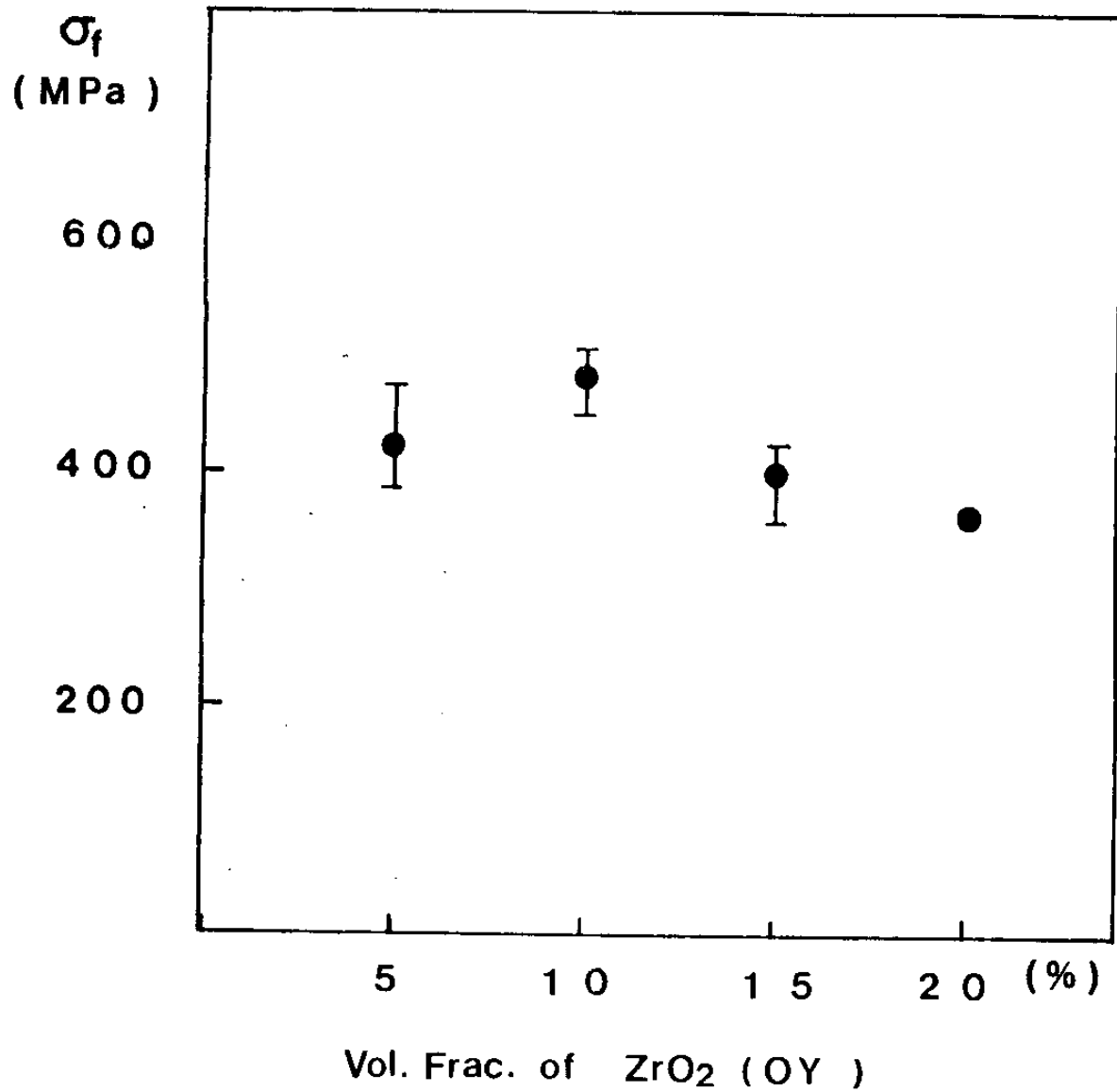


Fig.13 Fracture strength as a function of unstabilized  $ZrO_2$  volume fraction.

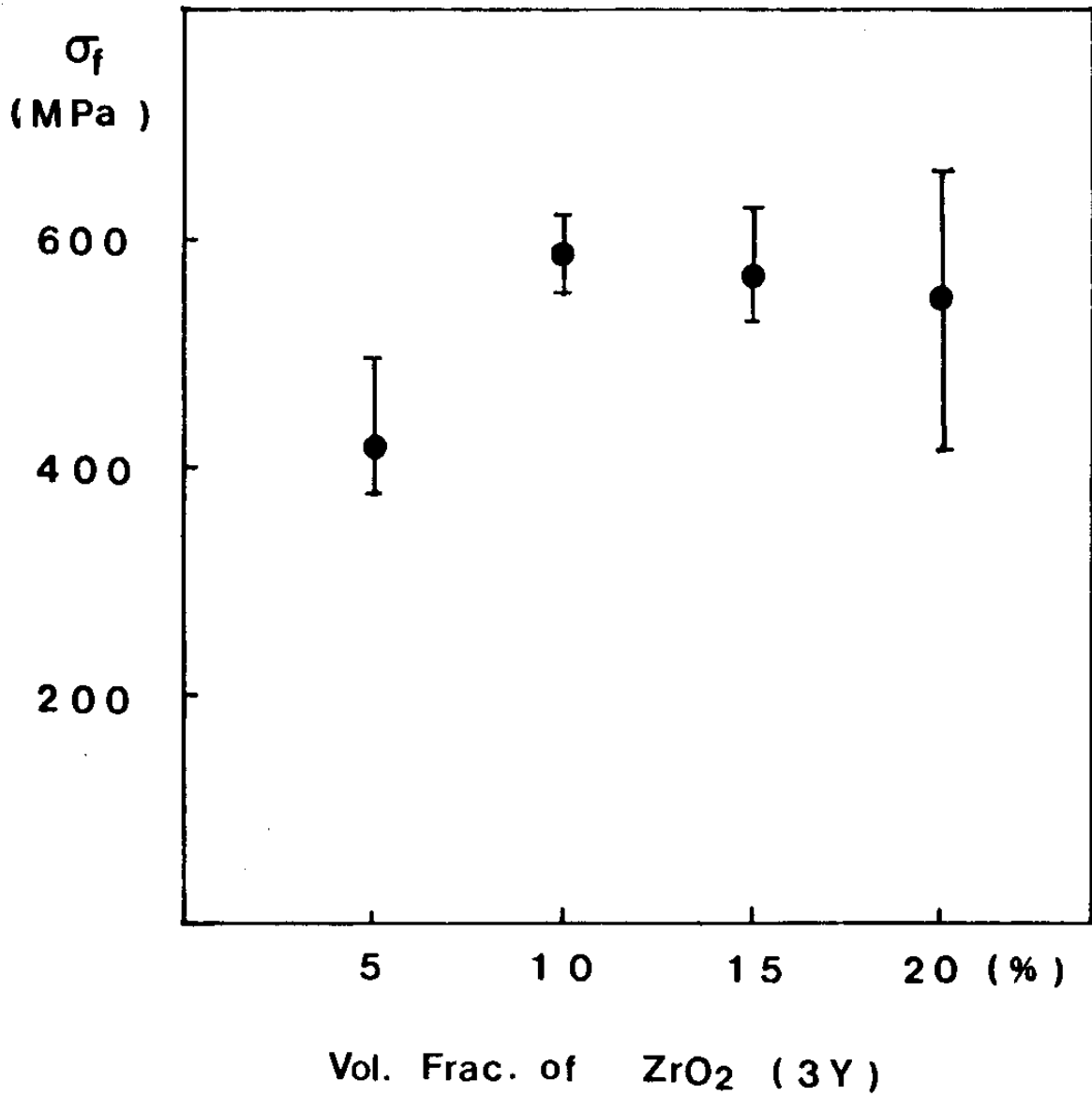


Fig.14 Fracture strength as a function of stabilized ZrO<sub>2</sub> volume fraction.

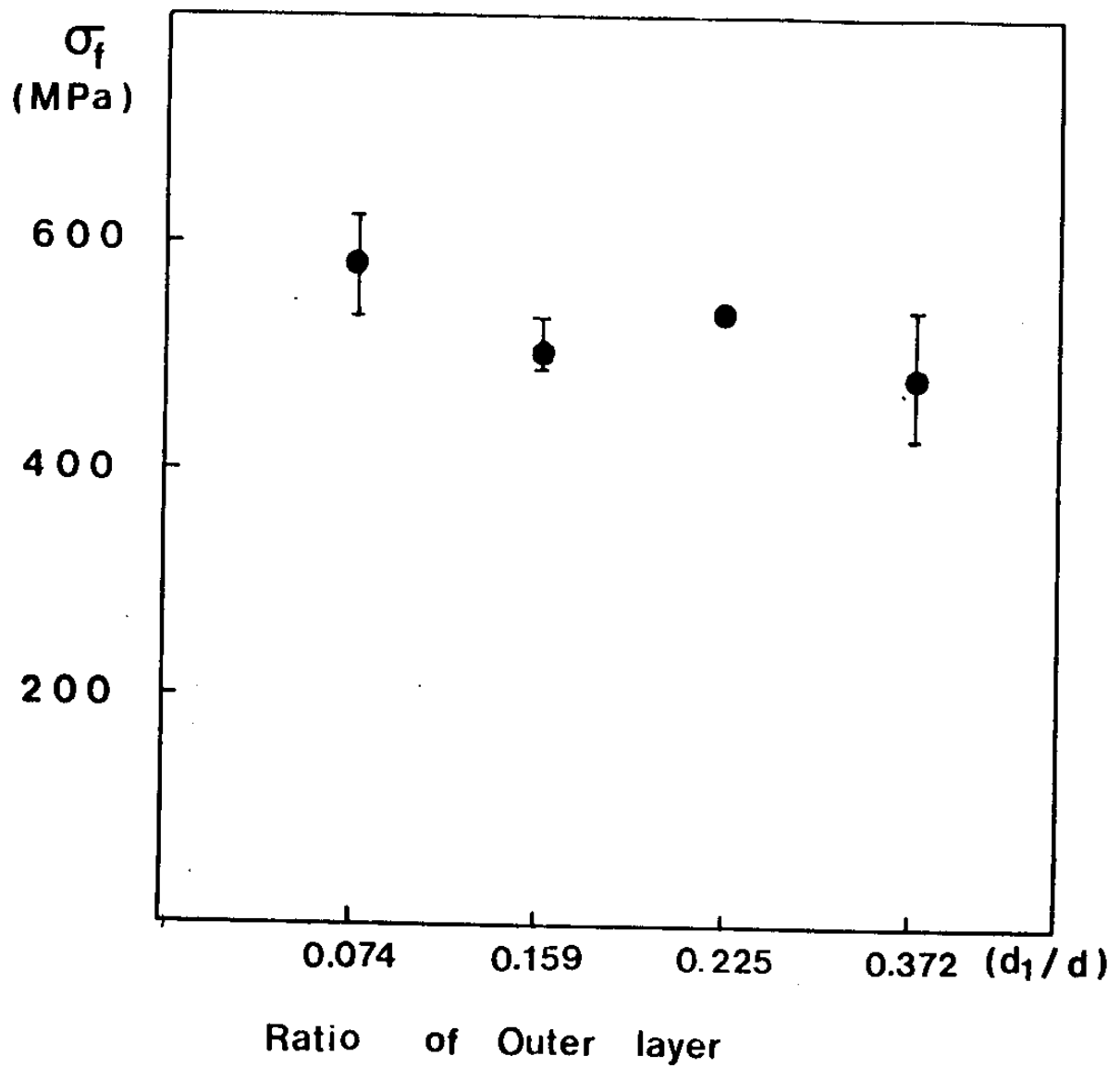
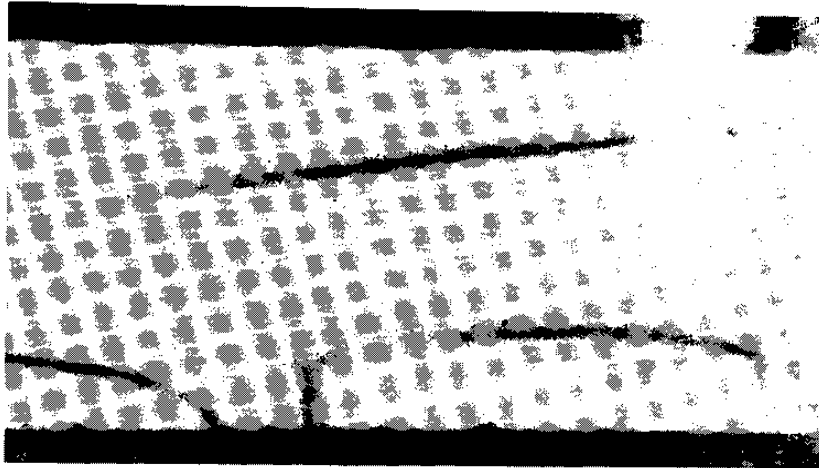
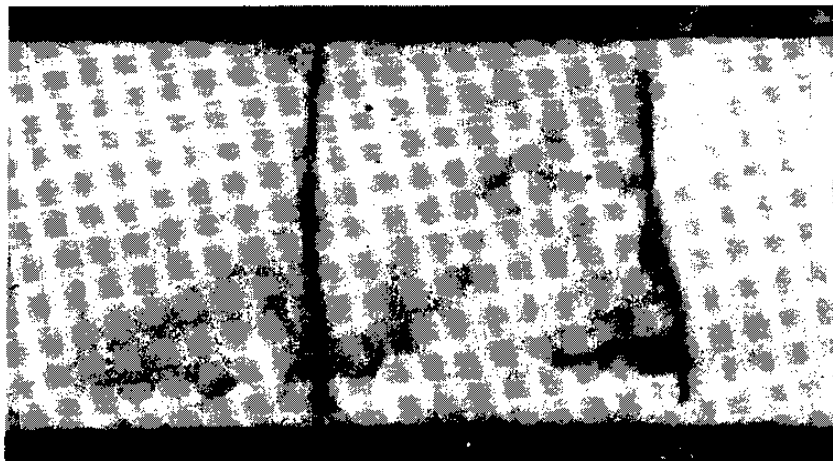


Fig.15 Fracture strength as a ratio of outer layer.



(a)



(b)

Fig.16 (a) Thermal cracks in the AZO ( $\Delta T : 340^{\circ}\text{C}$ )  
(b) Thermal cracks in the inner layer  
of AZL ( $\Delta T : 380^{\circ}\text{C}$ )

응력은 크지만 표면층의 압축 잔류응력의 Release가 일어나서 4-Point Bending 응력을 가할때 표면층에서 최대응력이 걸리기때문이다. Fig.(16)는 AZO-15와 AZL 시편 Side를 Water Quenching한 후에 찍은 것이다. Fig.16(a)에서 표준시편은 시편의 Edge에서 Thermal Stress가 집중되어 Crack Propagation이 시작되어 안으로 진전하는데 AZL 시편은 표면층의 잔류응력에 의해 Crack이 내부층에서 진전되어 표면층 경계영역에서 Arrest 됨을 보여준다. 이는 표면 압축응력이 열충격에 대해서도 효과적인 강화법임을 알 수 있다.

## 2. 파괴인성 ( K<sub>IC</sub> )

Fig.17 은 AZO 시편의 파괴인성을 나타낸 것이다. AZO 시편의 파괴인성은 식 (8)에서 알 수 있듯이 미세균열에 의한 강화효과와 재료의 물성저하에 좌우된다. AZO-10은 재료은 물성 저하가 일어나지만 잔류 변형(Residual Strain)을 수반하는 미세균열 강화가 작용해 최대값을 갖는다. AZO-5는 기지상 조대화와 미세 균열 강화가 작아 파괴인성은 작다. AZO-15, AZO-20은 재료내에 미세균열이 많아지면서 재료 물성이 크게 나빠지기때문에 파괴인성이 급격히 감소한다. Fig.18 은 AZY 시편의 파괴인성을 나타낸 것이다. AZY 시편의 파괴인성은 정방정상 ZrO<sub>2</sub>입자의 상변태 강화에 기여할 수 있는 능력(Potential)으로 설명된다. AZY-10은 ZrO<sub>2</sub>입자가 기지상 입계에 균일하게 분포하여 상변태 강화효과가 가장 크게 작용해 최대 파괴인성을 가진다. 그러나 AZY-5는 ZrO<sub>2</sub> 부피분율이작아 상변태 강화가 일어날 능력이 작고기지상의 조대화로 최소 파괴인성을 갖는다. AZY-15, AZY-20은 ZrO<sub>2</sub> 부피분율이 증가하면서 ZrO<sub>2</sub>입자의 조대화로 단사정상 ZrO<sub>2</sub>가 점차 많아지면서 미세균열에 의한 물성저하에 따라 파괴인성이 점차 감소함을 알 수 있다. Fig.19 은 AZL 시편의 표면층 파괴인성을 나타낸 것이다. Table 5 는 표면층 잔류응력, 실험적 파괴인성, 식(16)로부터 구한 이



론적 파괴인성을 나타낸 것이다. AZL 시편의 표면층에서 파괴가 일어날때 Fracture Criterion은

$$K_C = K_0 - 2 \sigma_R \sqrt{C/\pi} \quad (16)$$

$K_0$  : fracture toughness of the material

$\sigma_R$  : residual stress

이다. 따라서 표면층 파괴인성은 잔류 압축응력이 커질수록 파괴인성은 잔류응력에 비례하여 증가해야한다. 그러나 표면층 두께가 작을때는 이론적으로 구한 파괴인성과 실험적으로 구한 파괴인성이 일치하는 경향을 보이지만 표면층의 두께가 커질수록 두 파괴인성의 오차가 증가함을 알 수 있다. 이것은 표면에서 Constraint가 작아지면서 잔류 압축응력의 Release가 커지기때문으로 생각된다. Fig.20 은 AZL 시편에서 표면층과 내부층에서의 Indentation 결과인데 표면층에서는 압축 잔류응력효과로 균열진전이 현저하게 억제됨을 알 수 있다. Indentation Test가 재료의 표면에 접촉 충격(Contact Damage)을 가하는 것이므로, 상변태 특성을 이용하여 잔류 압축응력을 유도한 AZL 시편은 접촉 충격에 의한 재료의 파괴저항이 향상된다.

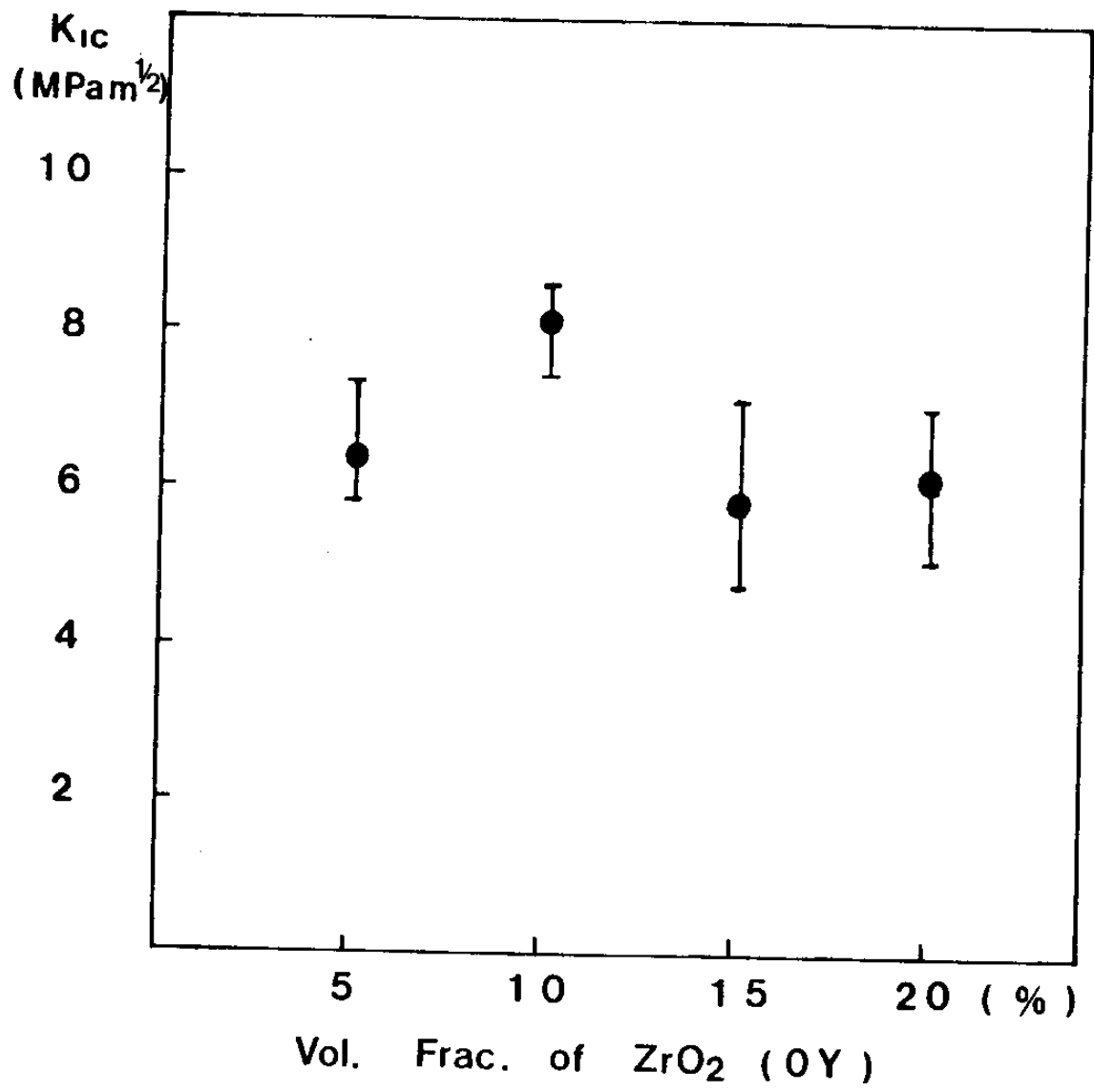


Fig.17 Fracture toughness as a function of unstabilized ZrO<sub>2</sub> volume fraction.

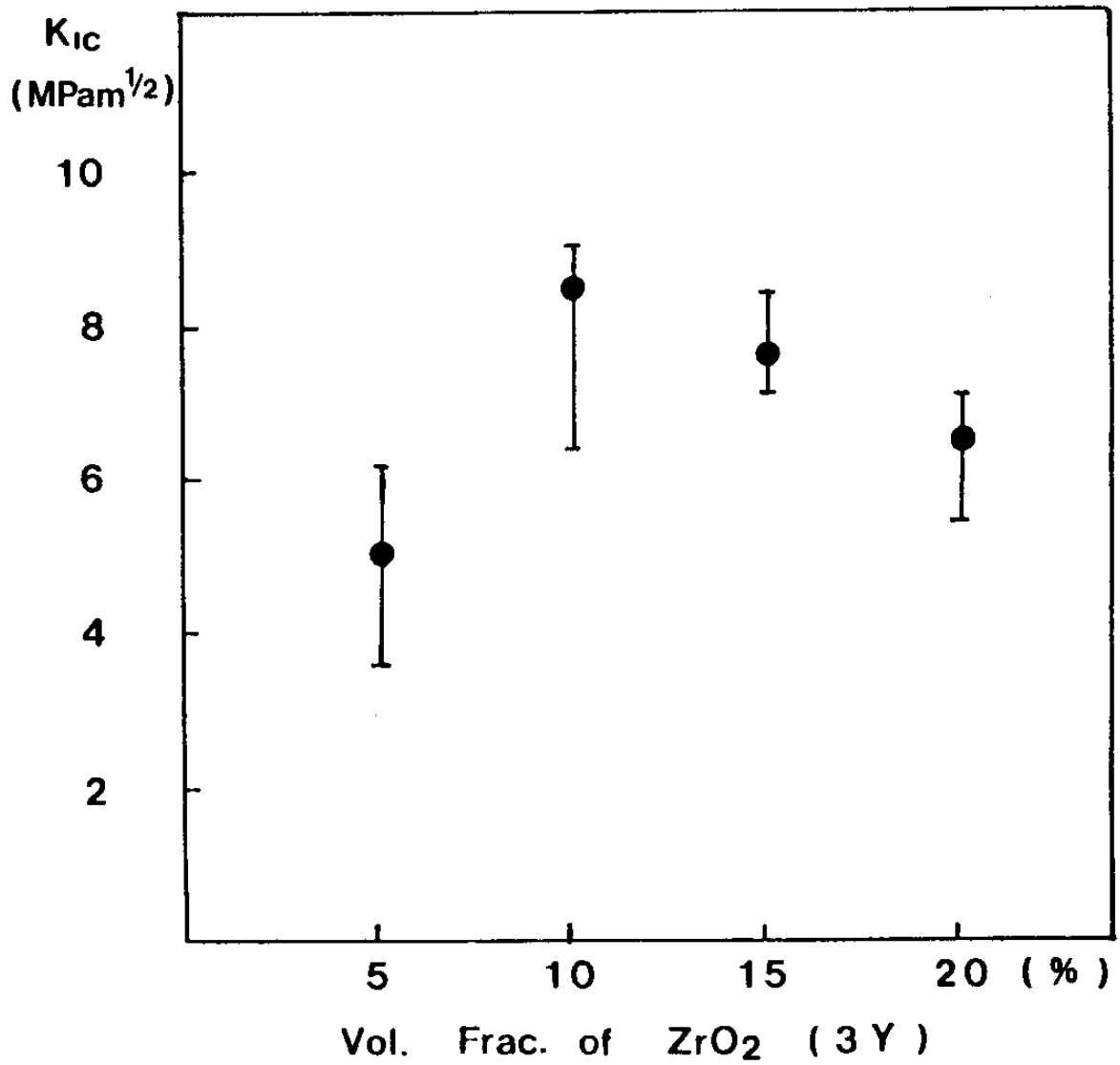


Fig.18 Fracture toughness as a function of stabilized ZrO<sub>2</sub> volume fraction.

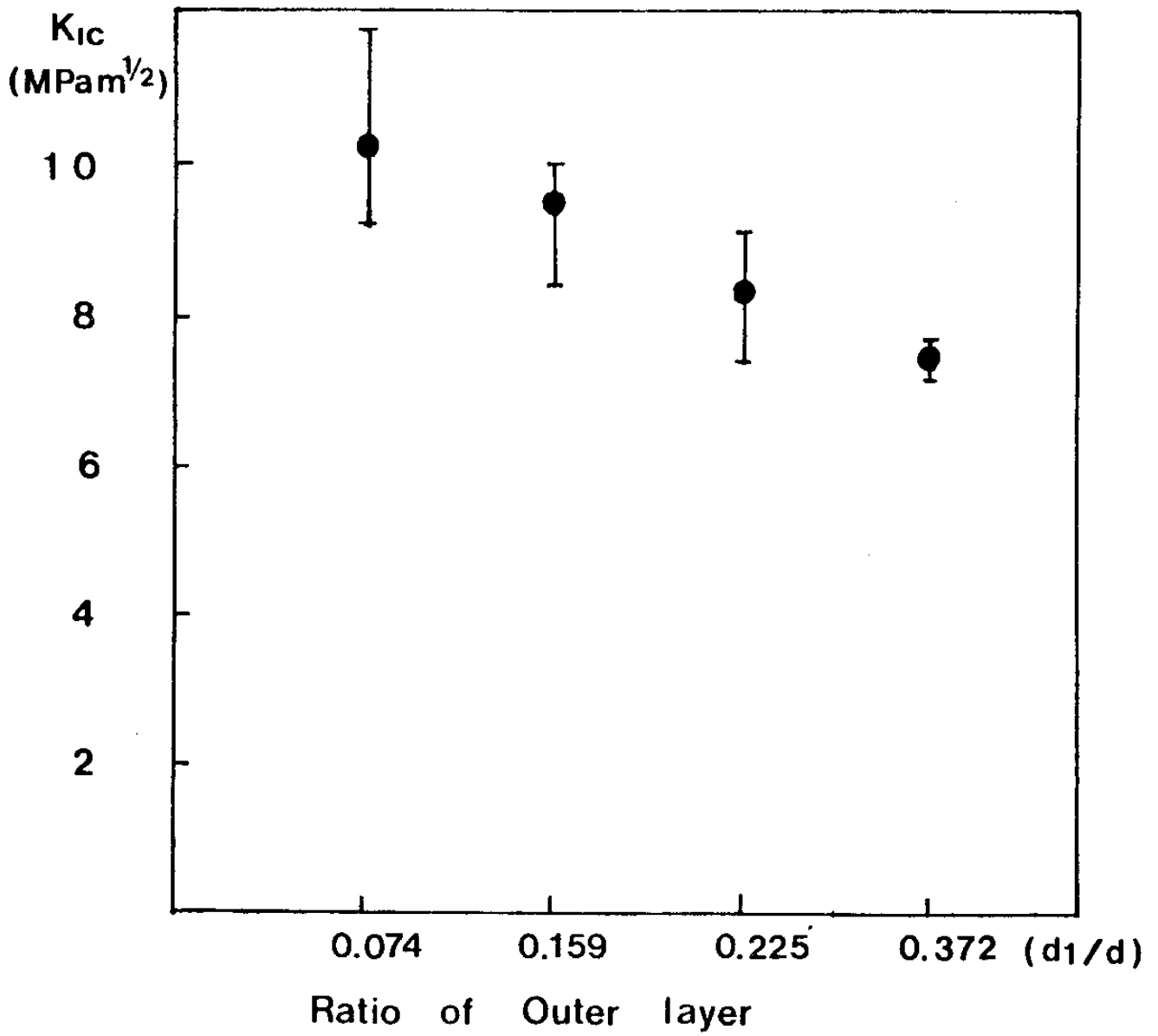
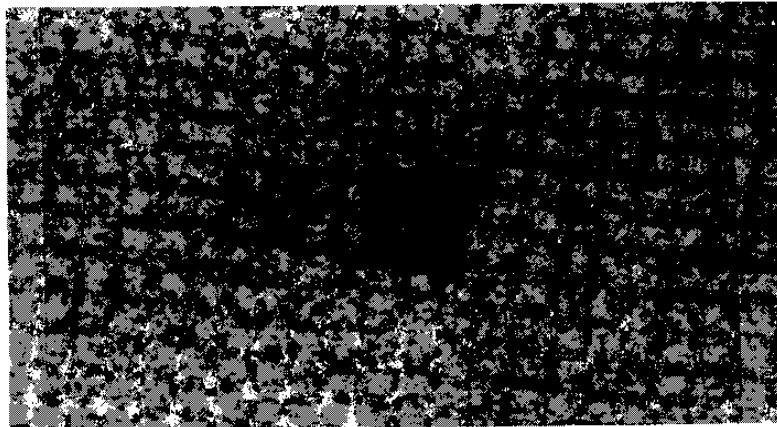


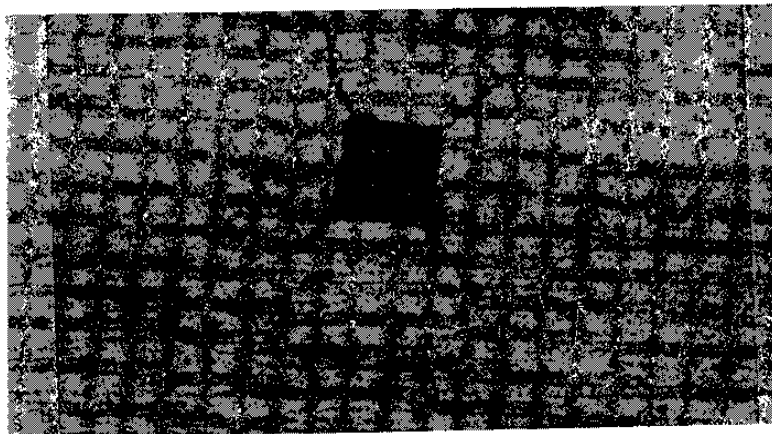
Fig.19 Fracture toughness as a function of ratio of outer layer.

**Table 5**

$d_1/d$	0.074	0.159	0.225	0.372
Residual stress ( $\sigma_R$ ) ( Mpa )	-228	-184	-148	-69
$K_{Ic}$ ( cal. ) Mpa $m^{1/2}$	10.44	9.96	9.58	8.7
$K_{Ic}$ ( exp. ) Mpa $m^{1/2}$	10.21	9.50	8.27	7.43



( a )



b)

Fig.20 (a) Indentation crack on the outer layer of AZL.  
(b) Indentation crack on the inner layer of AZL.

## 제 5 장 결 론

1. AZO 시편의 파괴강도는 재료내에 이미 존재하는 Flaws 크기에 가장 큰 영향을 받는다. 그러나 파괴인성은 AZO-10은 미세균열 증진효과에 의해 AZY 시편의 파괴인성과 비슷한 8.1 Mpa $\cdot$ m 을 갖는다.

2. AZY 시편의 파괴강도는 상변태 강화효과와 미세 균열발생 원인이 작기때문에 AZO 시편보다 향상된다. ZTA 재료의 파괴강도는 Stabilized ZrO<sub>2</sub>를 사용하는 것이 효과적이다. 또한, 파괴인성도 상변태 증진효과로 AZO 시편보다 크다.

3. AZL 시편의 파괴강도는 내부층의 잔류응력으로 파괴가 표면층과 내부층의 경계에서 발생하여 AZY 시편에 비해 향상되지않았다.

4. 그러나 표면층 압축 잔류응력으로 Thermal Shock Resistance은 향상되었다.

5. AZL 시편의 파괴인성은 표면층의 압축응력으로 기존의 표준 시편들보다 50 % 이상 향상되었다.

6. AZL 시편은 접촉충격 환경(Contact Damage Environment)에서 파괴 저항이 향상된다.

## REFERENCE

1. A.G.Evans, Advances in Ceramics, Amer.Cer.Soc., Vol.12, 193(1984)
2. R.C.Garvie, R.H.Hannik and R.T.Pascoe, Nature, Vol.258, 703(1975)
3. B.Budiansky, J.W.Hutchinson and Lambropoulos, Int.J.Sol. Struc., Vol.19, 337(1983)
4. R.M.McMeeking and A.G.Evans, J.Amer.Cer.Soc., Vol.65, 242(1982)
5. N.Claussen, J.Amer.Cer.Soc., Vol.59, 49(1984)
6. J.W.Hutchinson, Acta Metall., Vol.35, 1605(1987)
7. K.T.Faber and A.G.Evans, Acta Metall., Vol.31, 565(1983)
8. A.Virkar, J.L.Huang and R.A.Cuttler, J.Amer.Cer.Soc., Vol.70, 164(1987)
9. R.C.Garvie, J.Phy.Chem., Vol.69, 1238(1965)
10. A.H.Heuer et al., J.Amer.Cer.Soc., Vol.65, 642(1982)
11. F.F.Lange, J.Mat.Sci., Vol.17, 247(1982)
12. M.Rühle, N.Claussen and A.H.Heuer, Amer.Cer.Soc., Vol.12 352(1984)
13. T.Tsukuma, Y.Kutota and T.Tsukidate, 382 in Ref.12
14. D.R.Clarke, J.Amer.Cer.Soc., Vol.63, 104(1980)
15. F.F.Lange, in Fracture Mechanics of Ceramics , Plenum



- Press, Vol.2, 599(1974)
16. A.G.Evans and A.H.Heuer, J.Amer.Cer.Soc., Vol.63, 241(1980)
  17. D.B.Marshall, M.D.Drory and A.G.Evans, in Fracture Mechanics of Ceramics, Plenum Press Vol.5, 289(1980)
  18. H.F.Bueckner, Z.Angew.Math.Mech., Vol.50, 529(1970)
  19. J.R.Rice, Int.J.Sol.Struc., Vol.8, 751(1972)
  20. P.C.Paris, R.M.McMeeking and H.Tada, ASTM STP 601, 471(1976)
  21. A.G.Evans and Y.Fu, Acta Metall., Vol.34, 761(1986)
  22. A.G.Evans and K.T.Faber, J.Amer.Cer.Soc., Vol.64, 394(1981)
  23. A.G.Evans and K.T.Faber, J.Amer.Cer.Soc., Vol.67, 255(1984)
  24. D.A.Duke, J.E.Megles, J.E.MacMowell and H.E.Bopp, J.Amer.Cer.Soc., Vol.51, 98(1968)
  25. M.L.Torti, Jr. and D.W.Richerson, U.S.Pat.No.3911 188, Oct.7(1975)
  26. R.A.Cutler and A.V.Virkar, J.Mater.Sci., Vol.20, 3557(1985)
  27. R.R.Pascoe and R.C.Garvie, in Ceramic Microstructures '76, Westview Press, Boulder, CO(1977)
  28. J.S.Reed and A.Lejus, Mater.Res.Bull., Vol.12,

949(1977)

29. D.J.Green, F.F.Lange and M.R.James, J.Amer.Cer.Soc.,  
Vol.66, 623(1983)
30. D.J.Green, J.Amer.Cer.Soc., Vol.66, C-178(1983)
31. D.J.Green, J.Amer.Cer.Soc., in Advances in Ceramics,  
Amer.Cer.Soc., Vol.12, 240(1984)
32. Tomas Kosmac, J.Amer.Cer.Soc., Vol.65, C-66(1982)
33. 임응극, "요업학 기초실험", 반도체출판사, 58(1979)
34. R.C.Garvie and P.S.Nicholson, J.Amer.Cer.Soc.,  
Vol.55, 303(1972)
35. B.R.Lawn and E.R.Fuller, J.Mat.Sci., Vol.10,  
2016(1975)
36. McCall and Steele, ASTM STP 839, 118(1983)
37. A.G.Evans, Acta Metall., Vol.35, 2701(1987)

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.