

自動車用 뉴세라믹스의 開發動向

Trends on Development of New Ceramics for Automobile

金 炳 胤 *
Byong Ho Kim

1. 서 언

세라믹스는 내열성, 고온강도, 내creep성, 내식성, 내마모성이 우수하며 경량이라는 점 등, 금속재료나 유기고분자재료와 비교하여 구조재료로서 이용하기 위한 많은 우수한 성질을 구비하고 있다. 따라서 세라믹스를 고효율 열기관, 정밀기계 가공부품, 생체재료 (Bio-ceramics) 등의 신분야 즉, 금속재료나 유기고분자재료로는 기대할 수 없는 가혹한 사용조건하에서 구조재료로의 이용이 기대되고 있으며 엔진부품, 치फल재료, seal 재 등 일부에서는 실용화 되고 있기도 하다.

그러나 세라믹스재료는, 강도는 실온에서도 금속재료에 필적하는 것이 얻어지고 있으나 인성 (toughness)이 낮고 깨지기 쉬우며 안정성 및 신뢰성이 결핍되어 있어 사용상 큰 문제점으로 되어있다. 따라서 세계선진각국에서는 세라믹재료의 신뢰성을 높이기 위해 세라믹스의 고강도, 고인성화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

필자는 세라믹엔진부품에 이용되고 있거나 가까운 장래에 이용이 가능한 각종 부품들에 대해 소개하고 세라믹엔진의 실용화를 위한 최근의 연구동향을 정리하여 소개하고자 한다.

2. 자동차부품용 뉴세라믹스

세라믹스란 「비금속무기재료로 제조공정중 고온처리를 한 생성물」로 정의되어 그 범위는 도자기, 시멘트, 유리, 내화물, 범람, 연마재, 탄소제품, 인조보석 등 매우 넓은 범위에 걸쳐 있다. 이들 제품은 세라믹스가 갖는 ①높은 내열성, ②높은 내식성, ③높은 내마모성 등의 특성을 이용한 것이다. 한편, 취성 (brittleness)이라는 결점때문에 기계·구조용 재료로서의 사용에는 한계가 있었다. 따라서 세라믹재료가 자동차부품에 사용되어 온 것은 spark plug 절연체, water pump 용 mechanical seal, 창유리 등 극히 적은 분야였다.

20세기에 들어와 양자물리학, 통계학 등의 발전에 의해 개척된 근대물성론의 장족의 발전에 힘입어 물질의 성질을 물질구조론의 입장에서 해명하려는 재료과학 및 재료공학의 학문이 집대성되고 있는 현시점에서 소재에 대한 요구가 고도화 및 다양화됨에 따라 종래의 세라믹스 (Traditional Ceramics)에서 ①精選된 원료를 사용, ②고도로 제어된 제어공정과 기술에 의한 생산, ③치수정밀도를 포함하여 정밀하게 설계, 제조된 구조, ④고도의 기능을 발휘하는 재료본래의 성질을 최대한으로 살릴

* 정회원, 고려대학교 공과대학 재료공학과

려는 뉴세라믹스(New Ceramics 또는 Fine Ceramics, High Technology Ceramics, Advanced Ceramics) 분야가 대두되기 시작하고 있다.

자동차부품에 관련된 뉴세라믹스분야로는 ① Electronic Ceramics - 산소센서, 온도센서, 압전센서 등과 ② Engineering Ceramics - 종래 사용되어온 금속재료로 된 구조부품을 대체할 수 있는 세라믹스의 총칭으로 대별할 수 있다.

한편 자동차업체의 앞으로의 커다란 기술과 제도 electronics 화와 재료혁명이라고 할 수 있으나 그 배경에는 배기가스규제의 강화와 2차에 걸친 에너지 파동에 따른 생(省)에너지의 강한 지향에 있다고 하겠다. 단계적으로 강화되고 있는 배기가스의 규제를 극복하기 위해 배기가스처리시스템의 기술적 개발에 노력이 경주되었으나 이들이 확립되면서 다시 연비삭감의 요구가 강하여 졌다.

따라서 연료혼합비의 제어에 고도의 정밀화가 요구되어 지금까지의 기계적 또는 유체제어방식으로는 기능적으로 만족할 수 없게 되어 전자제어방식으로 변환되었다. 이런 흐름 가운데 특히 엔진제어와 3원촉매방식을 조합한 전자식 제어장치가 큰 효과를 보게 되었다. 그 배경에는 3원촉매(탄화수소, CO, NO_x)를 동시에 정화시킨다는 의미로 사용) 방식에 적합한 열충격에 강한 고밀도 셀인 Cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) monolith의 개발, 미묘한 배기중의 산소농도를 신속하게 feed back 하는 ZrO₂ 질 산소센서, 온도를 감지하는 thermistor 형 ZrO₂ 소자 등 세라믹스소재의 기능이 충분히 발휘된 것에 기인한다.

또 하나의 과제인 재료혁명은 경량화 및 자원절약을 위해 금속대신 비중이 작은 세라믹 재료 또는 그 복합재료를 사용하려는 시도와 세라믹스재료에서 새로운 기능을 얻어볼려는 움직임이다. 특히 후자에 대해 기대되는 것은 고온강도에 강한 비산화물계 세라믹스(SiC, Si₃N₄, Sialon 등)와 산화물에서도 새로 개발된 부분안정화 ZrO₂(PSZ)나 안정화 Al₂O₃·TiO₂ 등이다.

이들을 사용할려는 곳은 내열성, 단열성, 내마모성 등 사용장소에 따라 다르다. 가솔린기관에서 실린더, 피스톤을 세라믹화하므로서 경량화하여 작동온도를 높일 수 있다면 연비가 향상된다. 또 디젤엔진에서도 연소실주위의 부품을 세라믹화하므로써 엔진의 에너지손실의 대부분을 점유하는 냉각손실을 감소하여 엔진의 열효율을 높일려는 연구도 활발하며, 일부 와류실의 capsule 등을 세라믹화하여 연소의 개선과 배기가스의 정화 등의 실용화도 이루어지고 있다. 그러나 이중에서 현재 최대규모로 개발중인 것은 가스터빈엔진의 세라믹화로 연소통, rotor, stator, shroud, scroll 등 광범위하게 시험제작, 테스트가 되풀이되고 있다.¹⁾

현재 응용개발의 대상이 되고 있는 자동차용 세라믹부품에 대해 표 1과 그림 1에 나타냈다.

표 1. 뉴세라믹스의 자동차에의 응용 예

이용하는 성질	재 료	기능소자명	응용 장치
내 마 모 성	Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄ , TiC, TiN	Pump	유압부품
		Mechanical seal	선통부품
		Bite	철삭공구
		Rocker arm 등	동변계부품
내 열 성	Al ₂ O ₃ ·TiO ₂ , Cordierite	Port liner 연교환기 배기가스촉매 담체	배기가스 처리부품
고 온 고 강 도	Si ₃ N ₄ , SiC, Sialon	Rotor, 연소통 연교환기	가스터빈부품
		발전소자 Capsule	디젤엔진부품
		Turbo charger	
절 연 성	Al ₂ O ₃	Spark Plug	점화계 부품
		Ceramic heater	흡기가열용 부품
이 온 전 도 성	ZrO ₂	온도센서 산소센서	배기가스처리 시스템
전 차 전 도 성	TiO ₂ 원이금속산화물	산소센서 습도센서	동 상
압 전 성	PZT, PbTiO ₃	Knock 센서 Oil 센서	엔진제어계
		조음파센서	후방검출장치 차고센서

2.1 스파크 플러그

구조용 세라믹스로서 알루미늄세라믹스를 플

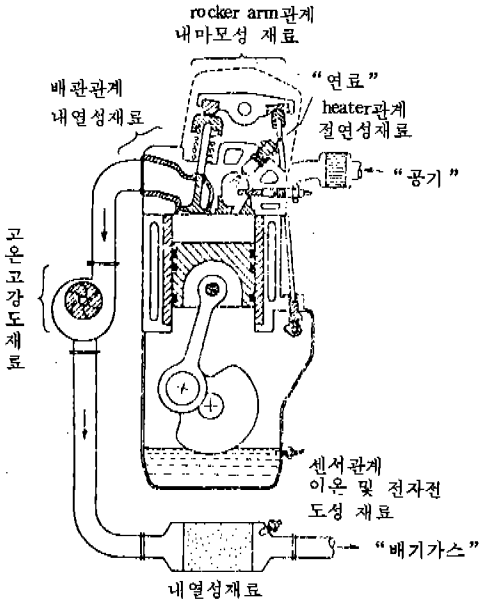


그림 1. 뉴세라믹스의 자동차부품으로의 응용에

러그에 사용하려는 시도는 1930년대 후반 독일의 Siemens 사에 의해 시작되었으나 소결온도가 높고 성형성이 좋지 않아 실용화는 되지 못했다. 그 후 1940년대 후반을 지나 미국에서 공융용 알루미늄세라믹스의 연구가 진전되어 유효한 소결조제의 발견, 성형성을 부여하는 가소제의 개발 및 그 사용방법의 연구가 결실을 보아 절연체의 양산방법의 개발이 착실하게 진행되었다. 이것과 병행하여 소형 고온 터널가마, rubber press 법 등 유효한 생산기술도 진전되어 오늘날과 같이 대량생산체제를 갖추게 되었다. 알루미늄이나 뉴세라믹스중에서도 가장 일반화된 것으로 산업용 부품으로 널리 사용되고 있다. 그중에서도 플러그절연체는 고강도, 고열전도율, 높은 전기절연성, 우수한 화학내식성 등 알루미늄의 특징을 충분히 살린 좋은 응용 예이다. 이외에 알루미늄세라믹스의 내마모성을 이용한 water pump 용 mechanical seal 과 절삭공구가 있다.

일본의 이스쯔자동차에서 1981년 ceramic glow plug가 개발되었으며 이것은 질화규소 (Si_3N_4)의 우수한 내열성, 내산화성, 내열충격성이 효과적으로 활용된 것이다. 800 °C까

지 2초에 승온시킬 수 있어 예열시간이 크게 단축되었고²⁾ 시동후 장시간 900 °C로 유지할 수 있게 (after glow system)되어 디젤승용차는 가솔린차와 거의 같은 시동조작이 가능하게 되었고 after glow system에 의해 시동 직후의 소음, 진동, 배기가스의 白煙 등이 억제되었다.³⁾

이외에도 세라믹스의 단열성을 이용한 hot plug도 일본에서 1983년부터 대량생산되고 있다.

이들 플러그의 실용화를 위해서는 구조해석에 의한 설계방법의 확립, 검사법의 선정 이외에도 세라믹스-금속의 접합법이 모색되었다. Si_3N_4 와 금속의 접합은 고용점 금속을 metallizing 한 세라믹면과 금속을 은납땜을 이용하여 brazing 하는 방법이 일반적이다. 그러나 세라믹스-금속의 접합강도는 겨우 $10kg/mm^2$ 을 넘을 정도로 구조재의 강도로는 충분하지 않다. 최근 세라믹재료의 접합에 관한 연구도 활발하여 Ti, Cu 등의 질화규소결합조직으로의 확산성이 활발하다는 점을 이용한 접합법도 개발되고 있다. 세라믹스-금속의 접합강도는 $20\sim30kg/mm^2$ 이상이 필요하며 접합면의 안정성이 요구되고 있어 앞으로의 더욱 많은 연구가 필요한 분야라고 생각된다.

2.2 디젤엔진

최근 에너지의 유효이용, 공해대책이라는 면에서 가솔린엔진에 비해 본질적으로 열효율이 좋고 배기가스중의 NO_x 성분이 적은 디젤엔진이 주목을 받고 있다. 디젤엔진의 부품을 세라믹스화함으로써 디젤엔진의 문제점인 시동성의 개선, 부품수명의 향상 등이 고려되고 있으며 연소효율의 향상도 기대된다.

연소효율의 향상을 위해서 엔진을 단열화하여 에너지손실의 주류를 이루는 냉각체통을 없애고 고온배기가스 에너지를 회수하여 재이용하려는 시도가 있다. 또 재질적으로는 디젤엔진에는 값비싼 내열합금이 많이 사용되고 있으나 이것을 대체하는 자원절약이라는 관점에서 세라믹스화의 목적이 있다.

디젤엔진에서의 세라믹스화의 효과 및 세라믹특성의 관계에 대해 표 2에 나타냈고 그림 2는 장차 세라믹스화를 기대할 수 있는 부품 표 3에는 이들 부품이 세라믹스화되는 경우 사용될 재질 및 성형법을 나타냈다.⁴⁾

표 2. 구조용 뉴세라믹스에의 기대

자동차로서의 이점	검 도 내 용	세라믹스의 특성
연비의 향상	• 엔진연소의 개선	단열성
	• 배기에너지의 회수	단열성, 내연성
	• 손실마리의 감소	마찰, 마모특성, 내연성
배기가스의 정화	• 엔진연소의 개선	단열성
	• 디젤매연의 포집	내열성
	• 중량의 감소	경량성
성능의 향상	• 고온연소에 의한 출력의 향상	내열성
	• 터어보 차야저의 성능 향상	경량성, 내열성
	• 소음의 감소	단열성
내구성의 향상	• Clearance의 감소	저열팽창성
	• 마모문제의 감소	마찰, 마모특성
대체연료의 대응	• 부식문제의 감소	내식성
	• 디젤연료의 Cetane가 감소에의 대응	단열성
신동력원의 출현	• 소형가스터빈엔진의 열효율 향상	내연성
	• 소형스털링엔진의 열효율 향상	내연성
	• 고압급속의 대체	내연성, 마찰, 마모특성

표 3. 세라믹스의 디젤엔진부품으로의 응용 예

명 칭	적 용 재 질	성형법
Rocker arm seat (발브축)	SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃	K
Top seat	"	K
배기 Port liner	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , Mica Cordierite, β-Spodumene	S
Turbo charger seat	SiC, Si ₃ N ₄	I, S
배기 Valve	"	R, I
Valve seat	"	K
Cylinder liner	SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃	R
Piston crown	"	K, R
Piston pin	"	O
Rocker arm chip (push rod 측)	"	K, I
Push rod chip	"	O
예비 연소실	Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , Cordierite β-Spodumene, Mica	I
Glow plug	SiC	I
Cylinder head	SiC, Si ₃ N ₄	K
Tappet	SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃	K
Cam	"	K
Capsule	SiC, Si ₃ N ₄	I
Valve guide	SiC, Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , Mica	R, O

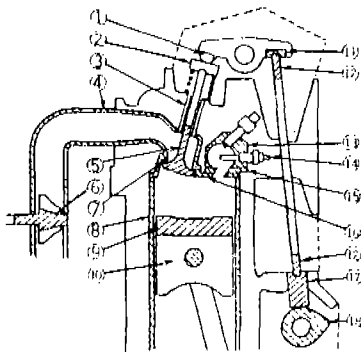
K : 금형 press 성형, I : Injection 성형, O : 압출성형
R : Rubber press 성형, S : Slip cast 성형

2.3 세라믹 터어보 차야저 로우터

turbo charger의 rotor를 세라믹스화 할려는 연구개발은 전세계의 자동차제조업체, 세라믹제조업체가 주목하고 있는 부분이다.

1985년 세계최초의 터어보자동차가 일본 닛산자동차에서 실용화 되었으나 세라믹로우터에는 일본특수도업(NGK)이 제조한 가스압 소결 질화규소가 사용되고 있다. 터빈로우터의 효과때 금속로우터의 문제가 되고 있는 급가속시 로우터가 고회전역에 도달할 때까지의 약간의 늦음이 있기 때문에 비중이 작은 세라믹스로 대체하므로써 관성력을 작게하여 가능한 늦음을 작게하고 또 고온가스와 접촉되는 가혹한 조건에 견딜 수 있다.⁵⁾

로우터의 세라믹스화는 단지 이들과 같은 단면의 실용적 가치뿐만 아니라 세라믹엔진의 실현이라는 관점에서도 큰 관심이 되고 있다. 즉 고온하에서 고속회전을 가능케하는 세라믹로우터의 성공은 장래의 가스터빈개발상 가장



- ① rocker arm seat
- ② top seat
- ③ valve guide
- ④ 배기 port liner
- ⑤ 배기 valve
- ⑥ turbo charger
- ⑦ valve seat
- ⑧ cylinder liner
- ⑨ piston crown
- ⑩ piston
- ⑪ rocker arm chip
- ⑫ push rod chip
- ⑬ 예비연소실
- ⑭ glow plug
- ⑮ capsule
- ⑯ cylinder head
- ⑰ tappet
- ⑱ cam

그림 2. 세라믹스의 디젤엔진부품으로의 응용예

어려운 부품의 세라믹화에 밝은 전망을 세울 수 있기 때문이다.

로우터와 같이 고속회전체에 세라믹스를 사용할 경우 국부적 응력집중을 피해야 한다.⁶⁾ 운전시 최고온도인 로우터날개 입구 가스온도 900℃와 80℃의 윤활유에 의해 냉각되는 축부의 온도구배때문에 정상열응력은 최대 60 MPa 이 된다.⁷⁾ 이와 같이 가혹한 사용조건하에서는 강도, 인성, 내열충격성이 요구되며 표 4에서와 같은 소재들을 생각할 수 있다.⁷⁾ 이들 소재의 성형방법으로는 로우터와 같은 복잡형상물에는 가스압 소결이 적합한 것으로 알려려져 있다.

표 4. 각종 재료의 특성비교

특 성	질화구소	β -Sialon	탄화구소
꺾임강도 실온 (kg/cm ²)	80-100	50-70	50-70
1000℃	70-90	50-70	50-70
파괴인성 (kg/cm ^{3/2})	15-25	10-15	10-15
내열충격성 ΔT (℃)	500-700	400-500	300-400
내산화성, (mg/cm ²) 1000℃ × 24h	< 0.1	< 0.1	< 0.1

2.4 세라믹 가스터빈

가스터빈엔진은 연료를 연소시켜 생긴 고온 가스의 에너지로 터빈을 회전시켜 동력을 얻는 기관으로 다양한 연료를 사용할 수 있고, 완전 연소가 쉽고, 기관의 진동이 작다는 등 많은 장점을 생각할 수 있다. 그러나 자동차용 엔진에 사용할 경우 초소형 엔진이 되기 때문에 유체역학적 불리한 면이 생기거나 터빈날개용 냉각부분의 삽입이 곤란하며 가격면에서도 현재의 가스터빈과 같이 값비싼 내열합금을 다량 사용할 수 없다.

이런 문제를 해결하기 위해 고온 무생각 세라믹 가스터빈이 착안되어 미국에서는 AGT (Advanced Gas Turbine) 계획으로 대규모 연구가 진행되고 있으며 그후 세계각국에서도 활발한 연구가 이루어지고 있다. 표 5에 가스터빈엔진의 세라믹부분의 재질과 성형법을 나타냈다.

표 5. 세라믹스의 가스터빈으로의 응용 예

명 칭	적 용 재 질	성형법
Combustor	Si C	R
Gasifier turbine	Si C, Si ₃ N ₄	I, S
Power turbine	Si C, Si ₃ N ₄	I, S
Turbine inlet guide vanes	Si C, Si ₃ N ₄	I, S
Scroll	Si C, Si ₃ N ₄	S
Regenerator	β -spodumen, Cordierite Mullite	D

R : Rubber press 성형, I : Injection 성형
S : Slip cast 성형, D : Doctor sheet 성형

3. 세라믹스의 강인화

고도기술의 개발과 관련하여 각종 산화물, 비산화물 세라믹스 및 그 복합체가 새로운 구조재료로 주목을 받게 되어 많은 고성능 세라믹스의 개발과 함께 앞절에서 기술한 것과 같이 일부는 이미 실용화되고 있다. 그러나 세라믹스는 금속재료나 고분자재료에 비해 취성이 매우 크다. 즉, 파괴에너지 또는 파괴인성이 낮기 때문에 그 기계적 특성은 재료의 표면 및 내부에 존재하는 미소결함(micro-crack)에 민감하여 파괴는 급격히 일어나며 기계적 열충격에 약하고 난가공성이다. 따라서 각종 특성이 제조공정에 지배되는 미세구조에 크게 의존하여 변화한다는 문제점을 갖고 있다. 이런 이유때문에 세라믹재료를 세라믹엔진과 같은 구조재료로 널리 실용화하기 위해서는 그 취성의 극복이 가장 중요한 문제가 되고 있다.

3.1 강인화의 이론

세라믹스의 파괴는 순간파괴와 느린 파괴로 나눌 수 있다. 어떤 경우에도 그 파괴는 재료의 표면 또는 내부에 존재하는 미소crack의 성장에 의해 생긴다. 이때 파괴조건은 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma_i}{C}} = \frac{1}{Y} \frac{K_{Ic}}{\sqrt{C}} \dots\dots\dots(1)$$

여기서, σ_f 는 파괴응력, Y 는 미소crack의 형상인자, E 는 Young 율, γ_i 는 파괴에너지, C 는 crack 의 크기, K_{Ic} 는 임계응력확대계수 (파괴인성)이다.

K_{Ic} 는 취성파괴를 일으키는 재료의 파괴에 대한 저항의 척도를 나타내는 재료상수로 K_{Ic} 가 큰 재료는 고인성재료라고 할 수 있다.

식(1)과 같은 세라믹스의 파괴조건은 임계응력하에서는 crack 은 성장하지 않는다는 가정하에서 유도된 것이다. 그러나 실제 재료에서는 임계응력이하에서도 crack 이 천천히 성장한다. 즉 Griffith⁸⁾의 파괴조건이하의 응력에서도 Slow Crack Growth(SCG)의 현상이 관찰된다. 이 SCG는 물에 의한 응력부식, 입계의 slip, 입계에서의 cavity 생성, 원자의 확산 등에 의해 생기며 그 성장속도는 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dc}{dt} = AK_1^n \dots\dots\dots(2)$$

여기서 A 와 n 는 재료와 환경에 의존하는 상수, K_1 은 crack 선단에 외부응력(σ_a)의 몇 배의 응력이 생기는 가를 나타내는 역학매개 변수 ($K_1 = Y\sigma_a\sqrt{C}$)이다.

따라서 실제의 세라믹스의 파괴는 미소crack 이 식(2)에 따라 안정하게 성장하여 성장된 crack 이 식(1)을 만족할 때 불안정성장하므로써 발생한다.

세라믹스의 취성은 ①전위밀도가 낮다. ②전위의 이동도가 작다. ③slip 계가 적다. ④crack 의 생성·성장의 에너지가 작다. 등의 이유때문이다. 그러나 기본적으로는 세라믹스는 방향성 있는 매우 강한 이온결합, 공유결합으로 되어 있기 때문에 ①용점이 높다. ②화학적으 로 안정. ③단단하여 마찰, 마모에 강하다.④ creep 에 강하다. ⑤Young 율이 크다. ⑥고온 강도가 높다. 등의 특성도 갖고 있다.

따라서 세라믹스의 K_{Ic} 를 개선하기 위해서

는 세라믹스의 장점을 손상시키지 않고 K_{Ic} 를 향상시켜야 한다. 이 문제를 해결하기 위해서는 ①재료중에 제어된 응력을 도입하여 이것을 이용하는 방법과, ②이 제어된 응력에 의해 미세영역에서 취성파괴를 일으켜 이것을 이용하는 방법 등을 사용하여야 된다. 후자의 경우에는 세라믹스의 결점인 취성을 이용하여 미세한 영역에서 제어된 파괴를 일으켜 거시적으로는 취성을 개선하는 방법이다.

3.2 강인화의 메카니즘

세라믹스의 파괴인성 (Fracture Toughness), K_{Ic} 는 식(1)로부터 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$K_{Ic} = \sqrt{2E\gamma_i} \dots\dots\dots(3)$$

따라서 고인성 세라믹스를 얻기 위해서는 Young 율과 파괴에너지가 큰 재료를 개발하여야 된다. 일반적으로 Young 율은 구조불민감적 (structure insensitive) 물질상수이므로 강인화 (Toughening)의 주목적은 γ_i 의 증가를 목표로 하게 된다. 그런데 γ_i 는 열역학적 표면에너지(γ_o)이외에 다른 에너지들의 흡수메카니즘을 함유하고 있어 식(4)와 같이 소성변형의 기여(γ_p), 기공의 기여(γ_{po}), 입계의 기여(γ_{gb}), 미세균열의 기여(γ_{mc}), 분산 입자변태의 기여(γ_i), 빛, 소음 등 기타의 기여(γ_{etc})의 합으로 나타낸다.

$$\gamma_i = \gamma_o + \gamma_{po} + \gamma_{gb} + \gamma_{mc} + \gamma_i + \gamma_{etc} \dots\dots\dots(4)$$

세라믹스의 강인화의 연구는 이와같은 각종 에너지흡수의 메카니즘을 찾아 내어 실제 재료에 적용시켜 나가는데 있다. 표 6에 세라믹스의 강인화 메카니즘을 정리하여 나타냈다.⁹⁻¹²⁾

파괴에너지 증대에 크게 기여하는 본질적인 메카니즘은 crack 선단에서의 소형변형이나 이 방법은 세라믹스의 경우는 특수한 목적의 경우를 제외하고는 바람직하지 못하다. 즉 이 방법은 세라믹스의 경우는 특수한 목적의 경우를 제외하고는 바람직하지 못하다. 즉 이 메카니즘은 세라믹스에서도 소형변형을 일으키

는 고온을 제외하고 실제 적용은 일반적으로 어렵다.¹³⁾

다결정 세라믹스의 K_{Ic} 값은 단결정의 값보다 훨씬 크다. 이것은 다결정의 파괴과정이 단결정보다 훨씬 복잡하며 결정 입경, 형상, 기공, 입계, 불순물상, 미세균열, 잔류응력 등의

미세구조가 K_{Ic} 에 크게 영향을 미친다는 것을 의미한다. 따라서 이들 세라믹스의 미세구조의 제어에 의해 K_{Ic} 값을 높일 수 있다. 즉 파괴시 가능한 복잡한 파면을 형성시켜 crack 전파의 에너지를 가능한 많이 흡수시켜 보다는 큰 효과를 올릴 수 있을 것이다. 미세구조제어에 의한 강인화를 정리하여 표 7에 실었다.¹⁴⁾

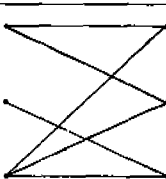
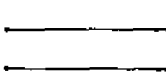
다음으로 생각해야 될 강인화 메카니즘은 제 2상 또는 불균질체(동일 물질이라도 형상 및 치수가 다른 결정립)를 분산시켜 이들에 의해 K_{Ic} 를 향상시키는 즉, 복합화에 의한 강인화 방법이다. 이 메카니즘을 분산재로 금속을 사용하는 경우와 세라믹스를 사용하는 경우로 대별할 수 있다.

전자는 금속의 소성변형을 이용하여 crack 선단의 집중응력을 흡수시키는 강인화 방법이다. 이 메카니즘에서 가장 중요한 인자는 crack이 금속상내를 전파하지 않으면 안된다. 이 메카니즘을 가장 유효하게 이용한 재료는 5~15wt%의 Co 박막이 WC 입자를 둘러싼 초경합금(Cermet)이며 약 $20 \text{ MN/m}^{3/2}$ 의 K_{Ic} 값이 얻어지고 있다.^{12,13)} 그러나 이 경우에는 상당량의 금속을 분산시켜야 하므로 이 메카니즘에 의한 강인화는 세라믹스의 우수한 특

표 6. 세라믹스의 강인화 메카니즘

I. 본질적 개선 - 소성변형
II. 미세구조의 제어 기공, 입경, 입형, 입계, 미소균열 등
III. 복합화에 의한 인성의 개선
(1) 세라믹스 / 금속계
(2) 세라믹스 / 세라믹스계
(a) Crack 선단과 분산상과의 상호작용에 의한
• Crack 선단의 Pinning
• Crack 선단의 bowing
• Crack 선단의 deflection과 distortion
(b) Crack 선단의 Process zone 내에서의
• 응력유기변태
• microcrack의 생성
• whisker나 섬유상의 빼냄 (pull-out)

표 7. 세라믹스소결체의 미세구조와 파괴인성과 관계

미세구조인자	파괴인성		강인화 메카니즘
	낮음 ←	→ 높음	
입형상	구상 (동축상)	판상 주상 (섬유상)	 crack deflection 입자 pull-out
입경		최적입경 (잔류응력존제)	
입계성상	입계상없음	입계상없음 (유리상등)	microcracking
	입내파괴	입계파괴	
기공	많음	적음	 고 Young을 crack의 Pinning
		최적기공	

성의 일부를 희생시키게 된다.

한편 후자는 세라믹스를 분산시켜 강인화를 달성하는 방법이므로 세라믹스의 본질적인 특성이 손상되지 않는다. 이 메카니즘은 (1) crack 선단과 분산상과의 상호작용에 의한 "crack 선단의 pinning", "crack 선단의 만곡", "crack 선단의 편향"을 일으키는 방법과 (2) crack 선단 부근의 process zone 내에서 "분산상(정방정 ZrO₂)의 결정변태", "microcrack", "whisker 또는 섬유질의 빼냄"을 일으켜 crack 선단의 집중응력을 완화시키는(또는 발생된 압축응력에서 crack의 전파를 억제) 방법으로 분류할 수 있다.

(1)에 의한 강인화의 경우 위의 3메카니즘 중 어느 쪽이 유효한 기는 매트릭스와 분산상과의 열팽창율과 Young 율의 차이 또는 이방성 때문에 재료를 제조온도로부터 냉각할 때 생기는 분산상 주위의 잔류응력에 의해 결정된다. 한편 crack 선단의 편향에 의한 K_{IC}의 향상은 분산상의 형상에 크게 의존하여 입상보다 원판상, 원판상보다 봉상이 효과가 크다.¹⁵⁾ 또 crack 선단부근에 process zone을 형성시켜 외부응력을 차폐하므로써 K_{IC}를 향상시키는 강인화 메카니즘에서는 매트릭스(matrix)가 금속이나 플라스틱의 경우와는 달리 세라믹스의 경우에는 crack 선단부근에서 whisker 또는 섬유질의 빼냄이 가장 중요하며 crack 편향도 중요한 역할을 한다.

이상과 같은 세라믹스의 각종 강인화 메카니즘을 재고하여 보면, 세라믹스의 K_{IC}는 일반적으로 조직을 불균질화하고 미세구조의 제어에 의한 K_{II} 및 복합화에 의한 K_{III} mode의 파괴를 부분적으로 발생시켜 개선된다는 것을 알 수 있다. 그러나 조직을 불균질화하게 되면 파권원인이 되는 crack의 치수가 커져 강인한 세라믹스제조가 어려워진다. 따라서 조직의 불균질화에 의해 매트릭스의 입계 crack 치수를 증대시키지 않는 것이 중요하다. 즉, 세라믹스의 미세구조는 입계 crack의 치수증대를 동반하지 않는 범위에서 불균질화하는 것이 바람직하다.

3.3 강인화 연구의 현상(現狀)

선진제국의 활발한 연구결과 최근 각종 강인화 메카니즘을 이용한 고인성 세라믹스가 다수 개발되었다. 표 8에 최근 보고된 세라믹스의 강인화에 관한 성과의 일부를 소개하였다.¹⁶⁻¹⁹⁾

고온재료로서 가장 주목을 받고 있는 SiC 및 Si₃N₄ 세라믹스의 경우는 입계 crack 치수를 증대시키지 않는 범위에서 봉상의 입자를 성장시켜(조직을 불균질화시켜) 이것에 의해 crack의 편향을 일으켜 강인화에 의해 K_{IC}가 6 MN/m^{3/2} 이상의 재료가 개발되고 있다.

부분안정화 ZrO₂(PSZ)의 경우는 10 MN/m^{3/2} 이상의 K_{IC}가 보고되고 있으나 이것은 단사정근정방정의 변태온도 이하에서만 유효한

표 8. 최근 개발된 고인성 세라믹스

세라믹스	K _{IC} (MN/m ^{3/2})	강인화 메카니즘	문헌
Si ₃ N ₄	4 → 6	봉상입자에 의한 crack의 편향	16
SiC	4 → 6	"	14
PSZ(Y ₂ O ₃)	1 → 10	ZrO ₂ 의 응력유기변태	17
Al ₂ O ₃ /PSZ	3.5 → 8.0	"	17
Al ₂ O ₃ /SiC whisker	3.5 → 8.7	Crack의 편향, Whisker의 빼냄	18
Mullite/SiC whisker	2.8 → 4.4	"	17
TZP/SiC whisker	6.8 → 11.0	"	17
LAS/SiC 섬유	1.2 → 24	섬유의 빼냄	19

()는 소결조제, TZP : Tetragonal Zirconia Polycrystal
 LAS : Lithium Aluminium Silicate 결정화유리

메카니즘이기 때문에 이 재료는 저온재료에 속한다. TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal)/SiC whisker 는 ZrO_2 의 이런 결점을 보강할 목적으로 연구되고 있다. 이 계에서는 $11.0 MN/m^{3/2}$ 의 K_{Ic} 가 얻어지고 있으나 강도는 약 1/2로 떨어지고 있다. 이것은 ZrO_2 와 SiC가 공기중에서는 고온에서 반응하기 때문이며 고온에서의 K_{Ic} 및 강도를 개선하려는 시도는 아직 달성되지 않은 상태이다.

이 분야에서 최근 가장 괄목할만한 진전의 하나는 SiC whisker 또는 섬유에 의한 산화물계 세라믹스의 강인화이다. whisker 강화- Al_2O_3 의 경우는 ZrO_2 의 응력유기 상변태의 강인화 (transformation toughening)에 의해 얻어진 K_{Ic} 와 거의 같은 $8\sim 9 MN/m^{3/2}$ 의 값을 얻고 있다.

또 리튬·알루미늄규산염 결정화유리 (Glass Ceramics)에서는 SiC 섬유를 복합화함으로써 초경합금보다 큰 $24 MN/m^{3/2}$ 의 K_{Ic} 를 얻었고 $1,000^\circ C$ 의 고온에서도 K_{Ic} 는 $16 MN/m^{3/2}$ 이상, 파괴강도는 $700 MN/m^2$ 이라는 매우 높은 값을 얻고 있다. 이 값은 불활성가스중에서의 값이며 공기중에서는 상당히 떨어진다고 보고되고 있다.¹⁹⁾

장섬유에 의한 세라믹스의 강인화 및 고강도화는 각종 메카니즘중에서도 가장 유효하며 효과가 크다고 생각되나 이 메카니즘을 산화물 및 비산화물 세라믹스중에서 활용하기 위해서는 더 높은 온도에서 견디는 고강도섬유의 개발 및 섬유를 균일하게 분포시키는 새로운 제조공정의 개발이 필요하다. 한편 Aspect비가 큰 whisker 또는 섬유로 복합화한 재료의 응력-스트레인곡선은 금속과 같이 연성파괴를 나타낼 것으로 예상되어 미세파괴에 의해 거시적으로는 연구변형한다고 기대된다. 만일 이와 같은 파괴가 생긴다면 이 파괴는 제어하기가 조금은 쉬워질 것으로 생각된다.

새로운 장섬유 및 제조공정의 개발이 필요하다고 생각되는 섬유의 빼냄 (pull-out) 이외의 강인화 방법에 의해 얻어지는 K_{Ic} 값은 약 $6\sim 10 MN/m^{3/2}$ 이다. 따라서 $20\sim 30 MN/$

$m^{3/2}$ 의 높은 K_{Ic} 를 갖는 구조용 세라믹스를 개발하기 위해서는 단독이 아니고 복수인 강인화 메카니즘을 다룬 해를 마치지 않고 독립적으로 발휘시키는 Multiple Toughening 이 필요하다.

이 multiple 강인화는 의식적으로 도입하지 않아도 실제 재료중에서는 이미 일어나는 경우가 있다. 예를 들면 $Al_2O_3/ZrO_2/SiC$ whisker -복합체에서 ZrO_2 를 분산시켰을 때 일어나는 crack의 편향과 ZrO_2 의 상변태의 2가지 메카니즘에 의한 강인화 등이다.²⁰⁾ 이와 같이 multiple 강인화는 매트릭스에 합치하면서 독립적으로 존재할 수 있는 강인화 메카니즘의 조합을 생각하여 나간다면 가까운 장래에 세라믹스의 K_{Ic} 는 $20 MN/m^{3/2}$ 이상으로 향상될 것으로 기대된다.

지금까지 고찰된 세라믹스의 강인화는 입계를 제외하고는 마이크로단위의 구조제어만을 고려하였으나, 결정립내의 보다 작은 즉, submicron level의 구조제어를 생각한다면 세라믹스의 인성은 더욱 향상될 것이다.²¹⁾ 예를 들면 결정립내에 제 2상을 submicron 단위마다 직충시키는 즉, 결정립내에 submicron 단위의 제 2상을 봉상 또는 whisker 상으로 복합화시키거나 또는 결정립내에 쌍정 (twin crystal) 또는 적층결합을 도입하는 등의 방법도 생각할 수 있다. 이 방법은 세라믹스의 최소단위로 생각되는 결정립자체의 구조제어를 하므로써 세라믹스의 취성을 본질적으로 개선하려는 시도이다. 앞으로 이 영역의 연구 특히 분체합성의 연구가 진전된다면 결정립자체의 취성을 크게 개선할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 언

세라믹 엔진이 완성되지 않은 현재 세계각국의 연구자들에 따라 반응은 매우 달라 세라믹 엔진이 유망하다는 사람과 전연 가능성이 없다는 사람들로 당혹함을 금치 못하는 실정이다. 세라믹 엔진의 역사는 겨우 10년에 지나지 않는다. 100년 이상을 걸쳐 개량을 거듭하

여 발전되어 온 금속엔진의 성능을 그렇게 간단히 능가할 수 없다는 것은 당연한 일이라 하겠다. 그러나 세라믹스를 이용한 엔진부품 또는 구조재의 개발은 앞으로도 더욱 활발하게 전개되어 나갈 것이며 이들 연구·개발과정에서 얻어지는 연구결과들은 주변 관련공업에의 파급효과 또한 클 것이라 예상된다.

한편 세라믹스의 강인화에 관한 연구와 함께 엔지니어링 세라믹스를 자동차용 구조재료로 사용할려는 시도는 그 역사가 짧기 때문에 각종 물성에 기초를 둔 평가기술과 설계기술이 아직 확립되어 있지 않은 상태이다. 따라서 고온성능, 파괴확률의 통계적 처리, 장기내구성(fatigue), Fractography 등 각종 기초평가기술을 엔지니어링 세라믹스에 적용시켜 기초데이터와 실용 성능데이터를 축적해 나가야 될 것이다. 이와같은 다각적인 연구 개발(R&D)을 통해 냉각계를 갖지 않고 연비(燃費)가 우수한 다연료기관인 세라믹 엔진이 가까운 장래에 실현될 것이라고 확신한다.

참 고 문 헌

- 1) 大澤恂 : 自動車技術, 34(8), 819(1980)
- 2) 河村英男 : *ibid.*, 36(8), 825(1982)
- 3) H. Kawamura : SAE 830580
- 4) 森田正俊 : ファインセラミックス, 85, 79(1985)
- 5) 岡崎洋一郎 : F. C. Report Vol. 3(8), 16(1985)
- 6) 川瀬道彦 외 1명 : 第141回ガスタービン定期講演會講演論文集, 121(1986)
- 7) 服部善憲 외 1명 : 自動車技術, 40(8), 975(1986)

- 8) A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A 221, 163(1920)
- 9) S. Wiederhorn, Ann. Rev. Mater. Sci., 14, 373(1984)
- 10) B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Fracture of Brittle Solids" Cambridge Univ. Press (1975)
- 11) A. G. Evans, A. H. Heuer and D. L. Porter, Frature, I, 527(1977)
- 12) 新原皓一, 機能材料, No. 6, 12(1982)
- 13) A. K. Khaund and P. S. Nicholson, J. Mater. Sci., 15, 177(1980)
- 14) K. Suzuki, Ceramics, 21(7), 596(1986)
- 15) K. T. Faber and A. G. Evans, Acta Metall., 31, 577(1983)
- 16) F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 62, 428(1979)
- 17) N. Claussen, Mater. Sci. Eng., 71, 23(1985)
- 18) P. F. Becher and G. C. Wei, J. Am. Ceram. Soc., 67, C 267(1984)
- 19) R. L. Stewart, K. Chyung, M. P. Taylor and R. F. Cooper Fracture Mechanics of Ceramics, 7, Plenum Press (1986)
- 20) S. Inoue, K. Niihara, T. Uchiyama and T. Hirai, "Proc. of Int. Symp. on Ceramic Materials and Component for Engines," Lübeck(1986) in press.
- 21) K. Niihara, T. Hirai, G. Sasaki, K. Hiraga and M. Hirabayashi, "Proc. of Int. Symp. on Ceramic Microstructure, 86: Role of Interfaces, Plenum Press (1986) in press.