

## ZTA-SiC Whisker계 재료의 기계적 및 구조적 특성

이응상 · 최성철 · 정연길  
한양대학교 무기재료공학과  
(1991년 1월 17일 접수)

### Mechanical and Microstructural Characterization of ZTA-SiC Whisker Composite

Eung-Sang Lee, Sung-Churl Choi and Yeun-Gil Jung

Dept. of Inorg. Mat Eng., Hanyang University

(Received January 17, 1991)

#### 요 약

ZTA계 구조재료에 SiC 휘스커를 분산첨가시켜서, 1600°C와 1650°C에서 상압소결한 것과 1600°C의 Ar분위기 하에서 HIP한 것을 기계적, 구조적, 열적 물성변화 및 재료의 강화기구에 대하여 이론과 비교 검토하였다. 위와 같은 실험결과 휘스커강화 복합재료의 주요 강화기구인 균열굴절, 휘스커 가교 및 휘스커 인출이 모두 공존 기여함을 확인할 수 있었고, 이로 인해 기지와 SiC 휘스커간의 약간의 불균일 혼합과 공정결함 등에도 불구하고, 파괴인성은  $8.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 곡강도는 600 MPa까지 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

ZrO<sub>2</sub>-Toughened Alumina-Ceramics (ZTA) with SiC Whisker as dispersive additive were prepared by pressureless sintering at 1600°C and 1650°C and by HIPing at 1600°C in Ar atmosphere. Effects of SiC-Whisker addition on microstructural, mechanical, and thermal properties were investigated and the toughening mechanisms between theory and experiment were compared. Specimens with 15 vol% Whisker prepared by HIPing showed  $8.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  in fracture toughness and 600 MPa in flexural strength owing to contribution of the three mechanisms such as crack deflection, whisker bridging and whisker pullout in spite of difference between the theoretical and experimental values due to the partial inhomogeneous dispersion of SiC-Whisker in the matrix and the processing flaw.

#### 1. 서 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(ZTA)계 재료는 높은 경도나 탄성적 성질로부터 얻어지는 높은 강도와 내식성 등으로 인해 고온구조용 재료로서 많은 주목을 받아왔으며, 온도 응용성이 매우 활발한 재료이다. 그러나 구조용 재료로서 ZTA를 포함한 요업체는 아직도 기계적 성질과 취약성(Brittleness) 등으로 인한 많은 문제들을 내포하고 있다. 그러므로 ZTA 구조재료의 기계적, 열적 성질의 개선을 위해 원료의 전처리과정 및 치밀화과정을 연구하고 있다. 또한 매우 높은 강도, 탄성율, 내마모성과 열적 안정화의 특성을 갖고 있는 고순도 단결정인 SiC 휘스커를 첨가시켜 ZTA계에 제 2상으로서 침상의 분산효과를 기대할

수 있고, ZrO<sub>2</sub>의 강화기구와 휘스커 강화기구를 적용시켜 복합강화효과를 기대할 수 있다<sup>1-3)</sup>. 이와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 좋은 물성의 기지속에 ZrO<sub>2</sub>와 SiC 휘스커를 동시에 첨가하여 만든 복합재료는 기존의 요업재료에 비해 인성, 강도, 내열충격성 및 크리프변형에 대한 저항성이 우수하여 절삭공구, 자동차엔진부품, Seal Ring, 밸브 및 밸브시트, 베어링 및 각종 금형 등의 구조재료로 많은 응용이 시도되고 있다<sup>4-5)</sup>.

위와 같은 이론에 의하여 본 연구에서는 휘스커강화 복합재료에서 일반적으로 지적되는 휘스커 덩어리(Cluster)나 기지상만의 응집체 등의 공정결함을 사전정제과정을 통해 최소화한 뒤 최적조건의 상압소결법으로 소결한 것을 종래의 가압소결법(Hot Press)인 HIP 소결

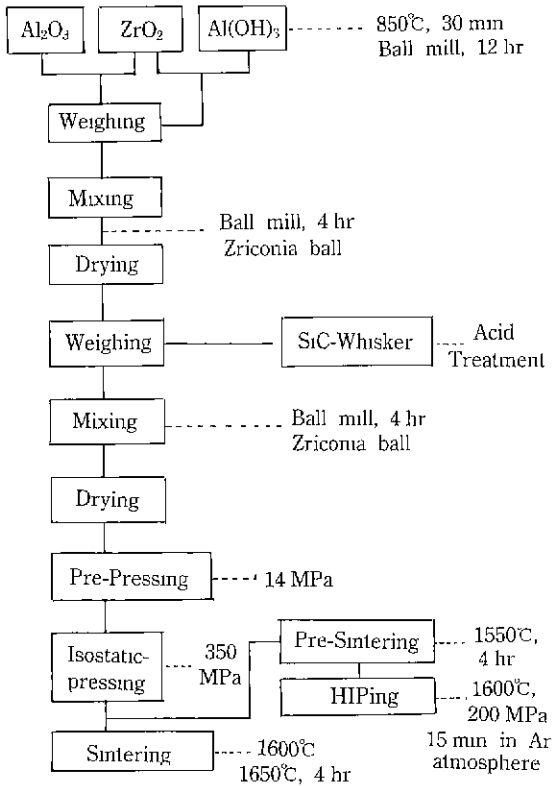


Fig. 1. Flow chart of composite processing.

법의 제반 문제점들과 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료 특성 및 시편제작

본 연구에서는 특급시약인  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ (기시다 Chem. Co.),  $ZrO_2$ (고순도 화학연구소), SiC 휘스커(Tokai Carbon, Co.)를 출발물질로 하였으며, 실험의 제조 공정은 Fig. 1에 도시하였다.

$Al_2O_3$ 와  $Al(OH)_3$ 를 850°C에서 30분간 하소한 뒤 이소프로필 알콜과  $ZrO_2$  구석을 이용하여 12시간 동안 분쇄한 각각의 것에 5, 10 및 15 vol%의  $ZrO_2$ 를 평량 첨가하였다. 각 원료 30g에 대해 동일방법으로 4시간 동안 습식혼합 분쇄하여 얻어진 분말을 60°C 항온 건조조에서 충분히 건조한 후, 325 mesh 이하로 입도 조절하여 기본 기지의 혼합 조성원료로 하였다.

반경이 평균 0.5  $\mu m$ 이고 길이가 약 30  $\mu m$ 인 SiC 휘스커를 질산, 암모니아 수 및 증류수로 번갈아 세척한 후, 이소프로필 알콜에서 초음파로 분산시켜 325 mesh를

통과한 제 2차상의 분산상인 SiC 휘스커를 5, 10 및 15 vol%로 위 조성에 변화 첨가시켜 전과 동일한 과정으로 혼합 조정하였다.

전조하여 3g으로 평량한 혼합물에 14 MPa의 압력을 가하여 각주형태로 1차 성형한 후, 350 MPa의 압력으로 냉간정수압성형하여 시편들을 제작하였다. 이때 초기 성형밀도는 이론밀도의 50~55%에 달하였다. 성형된 시편은  $MoSi_2$  발열체를 이용한 전기로에서 바닥에 동일조성의 Powder를 깔고 그 위에 시편들을 놓는 방법으로 1600°C와 1650°C에서 산화분위기로 각각 소결하였다. 가열속도는 10°C/min였으며 소결온도에서 4시간 유지한 후 약 15°C/min의 속도로 냉각하였다. 그리고 1550°C에서 1차 소결한 시편을 1600°C에서 Ar분위기로 15분간 200 MPa의 압력으로 HIPing하였으며, 이때 승온속도는 40°C/min로 하였다.

## 2.2. 미세구조

### 2.2.1. X-선 회절분석

소결된 시편의 결정상 분석을 위해 X-선 회절분석을 하였다. 이때 각 소결시편의 소결표면, 연마한면 및 파괴면에 대해서 지르코니아 분산입자의 정방정상과 단사정상의 분유번화를 분석하였다.

분산첨가물의 정방정상과 단사정상의 분율은 20가 26°~35°인 범위에 대한 회절 강도를 측정하여 다음의 식으로 계산하였다<sup>7)</sup>.

$$X_1 = \frac{I_1(101)}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_1(101)} \quad (1)$$

여기서  $X_1$ 는 정방정상의 분율이며,  $I_m(h, k, l)$ 과  $I_1(h, k, l)$ 는 각각 단사정상과 정방정상의 회절강도이다.

$Cu_K(\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$  Target과 Ni필터를 사용한 X-선 회절장치(Rigaku)로 측정하였다.

### 2.2.2. 주사 전자현미경(SEM) 관찰

소결시편을 #800, #1000, #1200 SiC 연마지와 #2000, #4000, #6000 SiC 분말을 사용하여 연마한 후 1  $\mu m$ 의 Diamond Paste로 각각 30분간 연마하고 초음파로 세척한 후 thermal etching하여 미세구조 관찰을 하였다. 이때 예비 실험을 통해 1400°C에서 약 15분 유지한 후 실온급냉 처리하는 조건으로 thermal etching 하였으며, 모든 미세구조분석은 15 KV의 가압전압을 갖는 SEM(Jeol J-SM-35C)을 이용하여 관찰하였다.

## 2.3. 물성측정

소결된 시편의 기계적 성질평가를 위해서 파괴인성,

강도, 경도 및 탄성률을, 그리고 열적 성질평가를 위하여 열팽창 측정기를 사용하여 열팽창계수를 측정하였다

2.3.1. 기계적 성질

강도측정에는 36×6.5×2.5 mm의 소결시험편에 대해 4-점 곡강도 측정법이 이용되었다. 압입강도 측정방법을 이용하여 파괴인성을 Vickers 경도 측정기로써 50~400 N으로 부가하중을 변화시키면서 측정하였다. 이때 시험편의 부가하중이 가해진 부분에 대해서 응력(Tension Crack)에 의한 부식을 없애기 위해 실리콘 오일을 피막시켰다. 파괴인성은 다음 식으로부터 산출되었다<sup>8)</sup>.

$$K_{IC} = \eta(E/H)^{1/2}(\sigma P_1^{1/2})^{1/2} (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad (2)$$

여기서, 상수  $\eta$ 는 0.59이고, E는 탄성계수, H는 Vicker's 경도,  $\sigma$ 는 강도 측정값 그리고 P<sub>1</sub>는 부가하중이다. 강도 측정과 파괴인성은 5개 이상의 시험편에 대한 평균값으로 정하였다

탄성계수 측정방법으로, 평행하게 잘 연마된 5mm 두께 이상의 시험편을 이용한 초음파 속도 측정방법을 사용하였으며, 세로속도(V<sub>L</sub>)와 가로속도(V<sub>T</sub>)는 초음파 측정장치(USIP11)를 이용하였다. 이때 기준 시험편으로 철(V<sub>L</sub>=5920 m/s, V<sub>T</sub>=3250 m/s)를 사용하였다. 탄성계수는 다음으로부터 산출되었다.

$$E = 2(1+\mu) \rho V_T^2 = \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \rho V_L^2 (\text{Pa}) \quad (3)$$

$$\mu = \frac{1/2(V_L/V_T)^2 - 1}{(V_L/V_T) - 1} \quad (4)$$

여기서,  $\rho$ 는 시험편의 밀도이다.

경도측정은 빅커 방법에 따른 Zwick 장치를 이용하여 30~100N의 하중변화로 약 15초 동안 지속시키면서 측정되었다.

2.3.2. 열적 성질

ZrO<sub>2</sub>의 마르텐 사이트 빈태(정방정-단사정)에서 일어나는 부피변화를 관찰하기 위해 열팽창 측정기를 통한 열팽창계수 측정을 하였다. 열팽창계수의 측정은 12mm 길이의 시험편을 미분 열팽창 측정기를 이용하여 승온 및 냉각속도를 10°C/min로 일정하게 하여 측정하였다. 이때 기준 시험편은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\Delta L/L_0 = -0.18 + 5.494 \times 10^{-1} \times T + 2.252 \times 10^{-7} \times T^2 - 2.894 \times 10^{-11} T^3$ , 20~1350°C)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 치밀화 및 미세구조

치밀화에 미치는 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 영향을 알아보기 위해 1600°C에서 4시간, 1650°C에서 4시간 상압소결한 것과 1600°C에서 15분간 HIP한 것에 대해, ZrO<sub>2</sub>의 첨가변화량에 따른 밀도변화와 분산 첨가물로 SiC 휘스커를 5 vol%로 고정시의 밀도변화를 Fig. 2(a-b)에서 나타내고 있다.

5 vol%의 휘스커 분산첨가물을 갖는 시험편의 밀도가 약간 낮게 나타났으며, ZrO<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 따른 밀도변화는 거의 없었다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub>의 기조성에 SiC 휘스커를 변화 첨가시킬 때, 상압소결한 경우에는 분산 첨가물의 부피분을 증가에 따라 소결밀도가 현저하게 감소하였고 HIP한 시험편은 별다른 변

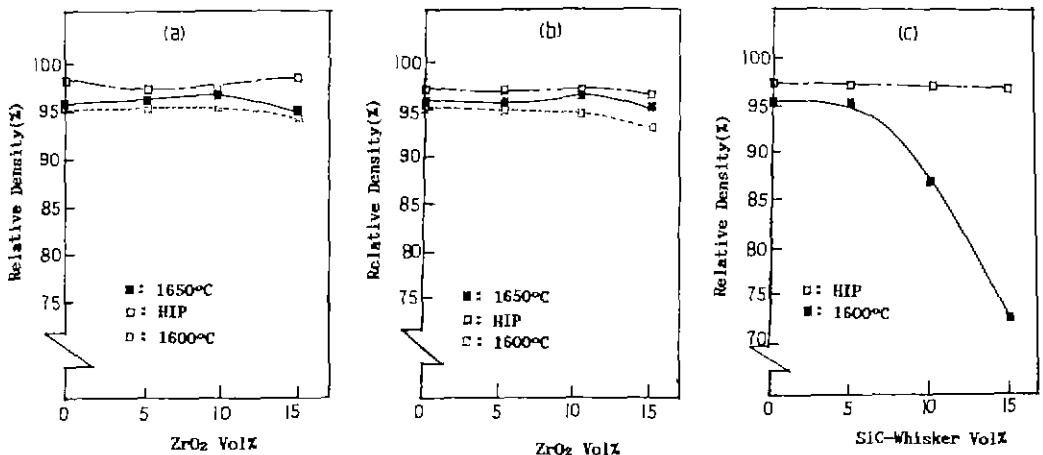


Fig. 2. Relative density variation with (a) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix, (b) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix with 5 vol% SiC-whisker and (c) SiC-whisker volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>5</sub>) matrix.

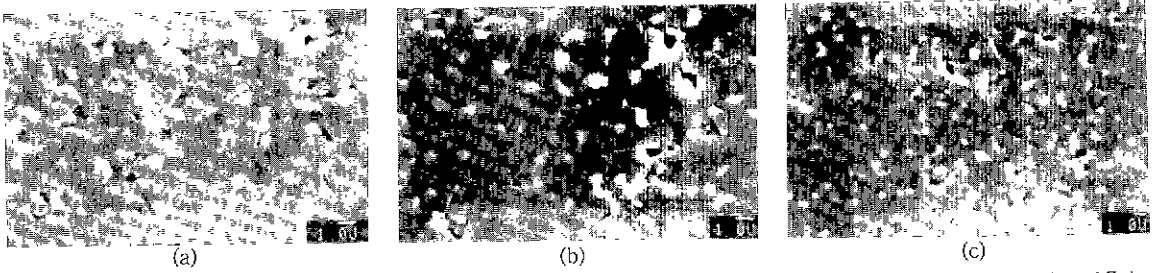


Fig. 3. Scanning electron micrographs of a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% (AZ<sub>5</sub>), b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>10</sub>), c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 vol% (AZ<sub>15</sub>).



Fig. 4. Scanning electron micrographs of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub> with a) 10 vol% SiC-whisker, b) 15 vol% SiC-whisker.

화가 없었다(Fig. 2(c)).

SEM을 통한 미세구조 관찰로부터 ZrO<sub>2</sub> 입자는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 분포되어 있음을 알 수 있고, ZrO<sub>2</sub> 부피분율 증가에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자크기는 상대적으로 감소됨을 보인다(Fig. 3). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub> 기지조성에 10 vol%와 15 vol%의 휘스커를 분산 첨가시킨 시험편의 파단면을 Fig. 4에서 보여주고 있는데, 휘스커의 불균일 분포와 약간의 인출(pullout)이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 15 vol%의 휘스커 첨가시에는 휘스커 덩어리가 형성되어 소결밀도에 상당히 악영향을 끼치고 있음을

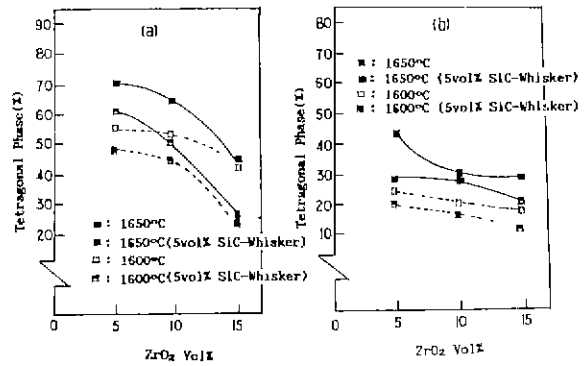


Fig. 5. Tetragonal phase with ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix with 5 vol% SiC-whisker at (a) sintered surface and (b) polished surface.

보여주고 있다.

시험편의 치밀화와 구조형성은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 균일 혼합, 분산첨가물의 균일분포성 및 장경비 등에 의해 영향을 받게 되며, 특히 휘스커의 균일분포성은 소결밀도와 재료의 미세구조에 크게 영향을 미친다<sup>2,3,9,10</sup>. 휘스커의 균일분포를 위해 첨가하기전 정제 처리와 체가름하는 방법으로 상당한 효과를 거둘 수 있었으나 많은 양의 휘스커첨가는 응집상 형성 및 소결시의 확산억제 등으로 인한 소결밀도의 감소, 즉 기공율의 증가를 나타내고 있었다.

ZTA와 SiC 휘스커를 1600~1650°C에서 공기 중에서 소결 처리시, ZTA와 SiC 휘스커 재료의 계면에서 결합성 및 SiO<sub>2</sub>의 유리상과 CO-gas상에 기인하는 Gas bulk의 형성 등이 Fig. 4에서 보여지고 있으나, 외형변형은 부분적으로 드물게 나타나고 있다. 그러나 이러한 SiC 휘스커의 표면물성의 변화는 Glassy interface layer의 softening에 의한 응력이완으로 비롯되는 부분적인 강도증진 효과도 보고되고, 휘스커 인출(whisker pullout)에

**Table 2.** Comparison of Fracture Toughness Between Experiments ( $K_M$ : Matrix,  $K_P$ : Composite) and Toughening Mechanisms such as Whisker Bridging ( $\Delta K_{WB}$ ), Whisker Pullout ( $\Delta K_{PO}$ ), and Crack Deflection ( $\Delta K_{CD}$ ) at HIP

Material	$K_M$	$\Delta K_{WB}$	$K_{PO}$	$\Delta W_{CD}$	$K_M + \Delta K_{(WB PO CD)}$	$K_P$
AZ <sub>5</sub> W <sub>5</sub>	5.55	0.62	0.79	1.88	8.84	6.41
AZ <sub>5</sub> W <sub>10</sub>	5.55	0.87	1.12	1.94	9.48	7.08
AZ <sub>5</sub> W <sub>15</sub>	5.55	1.08	1.37	1.96	9.96	7.44
AZ <sub>10</sub> W <sub>5</sub>	6.17	0.6	0.81	1.88	9.46	6.79
AZ <sub>10</sub> W <sub>10</sub>	6.17	0.86	1.16	1.94	10.13	7.71
AZ <sub>10</sub> W <sub>15</sub>	6.17	1.06	1.42	1.96	10.61	8.26
AZ <sub>15</sub> W <sub>5</sub>	5.35	0.58	0.94	1.88	8.75	6.18
AZ <sub>15</sub> W <sub>10</sub>	5.35	0.82	1.3	1.94	9.41	6.86
AZ <sub>15</sub> W <sub>15</sub>	5.35	1.00	1.63	1.96	9.94	7.50

의한 기구(mechanism)에 더 좋은 효과를 끼치리라 생각된다. Fig. 7, 8에서 보듯이 휘스커 첨가시 강도 증진 정도를 볼 수 있다.

### 3.2. X-선 회절분석

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 분산된 ZrO<sub>2</sub>의 정방정상과 단사정상의 분율을 소결한 시험편과 연마한 시험편에 대해서 비교 검토하였다(Fig. 5(a), (b)).

ZrO<sub>2</sub>첨가량이 증가함에 따라 정방정상의 분율은 급격한 감소를 보였으며, 5 vol%의 SiC 휘스커를 첨가시킨 시험편은 ZrO<sub>2</sub>만을 분산시켰을 때보다 약 15% 이상의 적은 정방정상을 나타내었다. 연마면의 정방정상은 연마과정에서 응력을 받게 되면 단사정상으로 상변태를 일으키므로 연마하지 않은 것보다 약 30% 이상 감소하게 된다.

ZrO<sub>2</sub>의 단사정상과 정방정상의 분율은 시험편의 기계적 처리 뿐만 아니라 열적 처리, 그리고 분산입자의 크기 등에 따라서 달라지게 되며, 정방정상의 안정화를 위해서는 고용응력 즉  $1/2\sigma_0\epsilon_0^2$ 이 정방정-단사정간의 변형을 위한 화학적 구동력,  $\Delta G_{hem}$ 보다 커야 된다<sup>9)</sup>.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 낮은 탄성계수를 갖는 ZrO<sub>2</sub> 영향으로 기지의 탄성계수는 감소하게 되며, 이것은 ZrO<sub>2</sub> 입자에 대한 억제효과를 줄어들키게 하여 상변태가 쉽게 일어나게 하므로 현저한 단사정상의 증가를 가져온다.

기지에 휘스커 첨가는 소결밀도 저하를 가져오게 되며 이로 인한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상변태 억제효과를 감소시켜 휘스커 첨가량의 증가와 더불어 정방정상의 감소를 가져온다.

### 3.3. 기계적 성질

#### 3.3.1. 파괴인성( $K_{IC}$ )

전 조성의 시험편에 대한 파괴인성의 이론적인 값과 실제로 측정된 값을 비교하여 Table 1에서 나타내고 있다. 기지의 파괴인성은 전반적으로 5.3~6.7 MPa·m<sup>1/2</sup>을 보이며 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라 10 vol%까지는 증가하지만, 10 vol% 이상의 ZrO<sub>2</sub> 첨가량에 대해서는 감소하였다. 그리고 휘스커 첨가에 따른 파괴인성의 증가는 분산 첨가물의 부피분율에 의존됨을 보였다.

이와 같이 첨가된 SiC 휘스커에 의한 기계적 성질의 증진효과, 특히 파괴인성은 휘스커의 강도, 휘스커의 부피분율, 복합체의 휘스커간의 Young's Modulus의 비, 휘스커의 형상 및 배향성 그리고 기지의 계면 파괴에너지와 기지의 휘스커간의 계면파괴에너지 등에 의해 영향을 받게 된다<sup>10,11)</sup>. 즉, 휘스커에 의해서 기계적 특성의 증가를 가져오는 기구로는 균열전단(crack front)의 저지와 균열의 가교(crack bridging), 기지로부터 국부적인 휘스커의 인출(pullout) 및 균열굴절(crack deflection) 등으로 논의될 수 있으며, 이러한 각각의 강화기구에 의한 정량적인 해석이 가능하게 된다.

Becher<sup>11)</sup> 등의 보고에 의하면 휘스커 가교에 의한 파괴인성 증진효과는 균열 끝(crack tip) 다음의 영역(region)에서 균열을 가교시키는 강한 휘스커에 의해 유래되며, 이러한 휘스커는 균열 끝의 바로 다음 영역에서 상호작용을 유지하고 균열 표면과 결합하게 된다. 휘스커 가교로 인한 가교영역의 길이가 증가함에 따라 인성은 증가하고, 휘스커 가교에 의해 균열종결응력(crack closure stress)이 부가된다. 결국 균열 끝뒤의 거리( $D_B$ )에 대해, 휘스커가 균열 끝이 진행하기 위해 극복해야만 하는 종결응력(closure stress)을 발휘하게 된다. 이에 따라 휘스커 가교에 기인하는 인성증진 효과는 다음과 같다<sup>11)</sup>.

$$\Delta K_{WB} = 2\sigma^c (2D_B/\pi)^{1/2} \quad (5)$$

여기서,  $\sigma^c$ 는 균열에 부가되는 종결응력이며,  $D_B$ 는 균열 끝뒤의 가교된 영역의 길이이다.

균열 끝뒤의 가교된 영역의 길이( $D_B$ )는 균열 개시 변형에 대한 해로서 구해지며, 휘스커 계면의 분리조건, 휘스커 강도 및 복합체의 탄성특성의 함수이다. 따라서 가교된 영역의 길이( $D_B$ )는

$$D_B = (\gamma^m E^c / \gamma^l E^w) [\pi r / 48 (1 - \nu^2) V_f] \quad (6)$$

으로 구할 수 있다. 여기서,  $\gamma^m$ 과  $\gamma^l$ 는 기지와 계면의 파괴에너지,  $r$ 은 휘스커의 반경,  $E^c$ 와  $E^w$ 은 복합체와 휘스커의 탄성률, 그리고  $\nu$ 는 복합체의 포아손 비이다.

휘스커에 의해 유지되는 최대 응력은 휘스커의 인장 파괴강도( $\sigma_r^w$ )와 동일하게 취해질 수 있으므로, 균열에 부가된 종결응력은

$$\sigma^c = V_f \times \sigma_r^w \quad (7)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서  $V_f$ 는 휘스커의 부피분율이다.

위의 기구와 더불어 강한 2차상의 휘스커에 의해 일어나는 휘스커 인출에 의한 강화효과는 휘스커의 인출이 가능한 임계길이, 휘스커의 파괴강도 및 기지에 형성되는 전단응력( $\tau_i$ )에 영향을 받는다.

평균길이  $L^0$ 를 갖는 평행으로 배열된 휘스커의 일정한 부피분율  $V_f$ 에서의 휘스커 인출은<sup>10)</sup>

$$W_{FO} = V_f / 12 (\pi r L_c^2) \tau_i (L_c / L^0) \quad (8)$$

로 나타낼 수 있고,  $L_c$ 는 휘스커의 임계길이이며 아래의 식으로 표현된다.

$$L_c = \sigma_r^w \times r / 2\tau_i \quad (9)$$

그리고 기지에 형성된 전단응력( $\tau_i$ )은 마찰계수( $\mu$ )와 휘스커의 세로축에 평행한 계면에 수직으로 작용하는 응력( $\sigma_n$ )에 의해 결정되며, 기지와 휘스커의 열팽창계수와 탄성률이 다를 때,  $\sigma_n$ 은 냉각과정에서 유도되는 이방수축으로부터 기인되는 방사기지응력(radial matrix stress)( $\sigma_r$ )으로 나타낼 수 있다.

$$\tau_i = \mu \times \sigma_n \quad (10)$$

여기서,

$$\sigma_n = \sigma_r = \frac{(\alpha_w - \alpha_m) \Delta T}{[(1 + \nu_m) / 2 E_m + (1 - 2\nu_m) / E_w]} \quad (11)$$

이고,  $\Delta T$ 는 계면완화가 일어나지 않는 아래의 온도에서 냉각시 온도차에 의해 결정되어지며,  $\alpha_w$ 와  $\alpha_m$ 는 휘스커와 기지의 열팽창계수이다.

이에 따른 파괴인성 증진효과  $\Delta K_{PO}$ 는 다음과 같다<sup>10)</sup>.

$$\Delta K_{PO} = [(W_{FO}) E]^{1/2} \quad (12)$$

휘스커 가교와 휘스커 인출은 첨가되는 휘스커의 부피분율에 대한 의존성을 나타낸다

균열굴절에 의한 기구<sup>11)</sup>는 입자형태, 균일분포 그리고 분산입자의 부피분율과 장경비에 크게 의존하게 된다. 균열확장에 대한 구동력의 감소는 경각(tilt)과 비틀림각(twist)에 의존하게 되며 균열확장은 변형에너지 이완율,  $G$ 에 의해 정해진다. 균열전단의 평균에너지 이완율,  $\langle G \rangle$ 가 균열확장의 효율적인 구동력이 될 것이며, 이때의  $\langle G \rangle$ 를 굴절되지 않는 균열의 길이에 대해서 일반화하면 다음과 같이 나타낼 수 있다

$$\langle G \rangle = \eta / 2 \langle G \rangle^T + \xi / 2 \langle G \rangle^l \quad (13)$$

여기서 첨자 T와 l는 각각 비틀림각과 경각을 나타내며,  $\eta$ 와  $\xi$ 는 굴절된 균열전단의 길이에 대한 굴절되지 않는 균열전단 길이의 비로 나타낸다. 따라서 균열전단에 의해 증가된 파괴인성은 굴절되지 않는 균열의 변형에너지 이완율,  $\langle G \rangle$ 의 비교로부터 얻을 수 있다.

즉 강화효과,  $G_C$ 는

$$G_C = (G^m / \langle G \rangle) G_C^m \quad (14)$$

로 얻어질 수 있다 여기서 C는 Critical, M은 기지를 나타내며, 강화효과  $G_C$ 는 다시 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_C = K_C^2 (1 - \nu^2) / E \quad (15)$$

윗 식으로부터 균열굴절에 의해 파괴인성 증진,  $\Delta K_{CB}$ 를 산출할 수 있다.

$$\Delta K_{CB} = K_C / K_C^M = (G_C / G_C^M)^{1/2} \quad (16)$$

이상의 강화기구에 의해 이론적으로 계산된 파괴인성은 기지의 파괴인성( $K_M$ )과 휘스커의 첨가에 따른 파괴인성 증진효과, 즉 휘스커 가교( $\Delta K_{WB}$ ), 휘스커 인출( $\Delta K_{PO}$ ) 및 균열굴절( $\Delta K_{CB}$ )에 의한 각각의 증진효과와의 합으로 나타낼 수 있다.

기지의 파괴인성( $K_M$ )은  $ZrO_2$ 에 의한 균열굴절과 균열전단의 저지 등으로 인해 10 vol%까지는 증가되었지만 10 vol% 이상의 첨가시에는 기지의 강도나 탄성률 등의

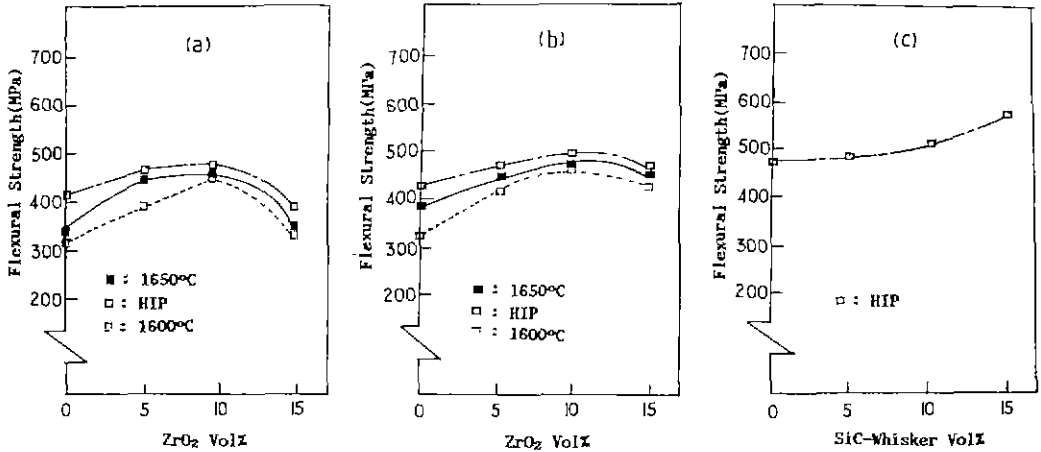


Fig. 7. Flexural strength variation with (a) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix, (b) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix with 5 vol% SiC-whisker, (c) SiC-whisker volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>5</sub>) matrix.

영향으로 감소되었다. 기지에 휘스커를 분산첨가시킨 경우, 이론값과 실험값이 휘스커 첨가량의 증가에 따라 증가하는 것에서 파괴인성이 휘스커의 파괴분율에 의존됨을 알 수 있으며, 휘스커 첨가량에 따른 이론값과 실험값의 증가분이 유사한 것에서 주요 강화기구들이 모두 적용된다고 생각된다. 그리고 기지의 파괴인성에 따라 휘스커 강화기구의 파괴인성증진효과는 차이를 나타내었으며 균열굴절에서 1.96 MPa·m<sup>1/2</sup>로 최대값을, 휘스커 가교에서 0.58 MPa·m<sup>1/2</sup>로 최소값을 나타내었다. 이론값과 비교된 실험값은 전반적으로 약 2.5 MPa·m<sup>1/2</sup> 정도로 낮은 값을 나타내었으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub>에 15 vol%의 휘스커를 분산첨가시킨 조성에서 8.26 MPa·m<sup>1/2</sup>의 최고값을 나타내었다. 이러한 이론값과 실험값의 차이는 휘스커 분산시 기지와 균일한 혼합분산이 이루어지지 않은 것과 이로 인한 공정상의 결함, 그리고 기지의 제 2차상을 분산첨가된 구형의 ZrO<sub>2</sub>와 침상의 휘스커 사이의 상호작용으로 인한 다중강화기구의 기여가 결여된 것에 기인한다고 생각한다.

그리고 분산 및 이로 인한 공정상의 결함을 극복하고 구상과 침상간의 상호 다중강화에 대한 보다 이론적이고 실험적인 정립이 진행된다면 보다 나은 고인성 복합재료에 대한 연구결과를 기대할 수 있으리라 생각된다.

### 3.3.2. 강도

기지의 강도는 ZrO<sub>2</sub> 첨가량의 증가와 함께 10 vol% 첨가까지는 증가를 하지만 10 vol% 이상의 첨가에 대해서는 ZrO<sub>2</sub>의 고용효과 등의 영향으로 급격하게 감소하였다(Fig. 7(a)). 한편 5 vol%의 휘스커를 갖는 기지는 고강도 휘스커의 영향에 의해 약 10% 이상의 강

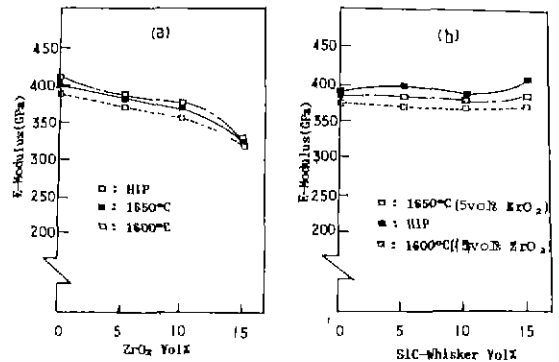


Fig. 8 E-Modulus variation with (a) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix (b) SiC-whisker volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>5</sub>) matrix.

도증가를 나타내었으며, 10 vol% 이상의 ZrO<sub>2</sub> 첨가에 의한 급격한 감소를 완만한 감소로 바꾸었다(Fig. 7(b)). 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub>에 휘스커의 첨가시 강도는 첨가량의 증가에 따라 점차적으로 증가하였다(Fig. 7(c)).

HIP 처리한 시험편은 전반적으로 높은 강도값을 보이며, 1650°C에서의 강도는 1600°C에서 소결한 시험편보다 전반적으로 높은 강도값을 나타내었다. 이것은 소결 방법과 소결온도에 따른 소결밀도, 탄성율, 경도 등 복합적인 요소에 의한 것이다.

### 3.3.3. 탄성율과 경도

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 조성의 탄성율은 비교적 낮은 탄성율을 갖는 ZrO<sub>2</sub>의 영향으로 선형적인 감소를 나타내었으며 (Fig. 8(a)), SiC 휘스커의 첨가는 SiC 휘스커가 높은

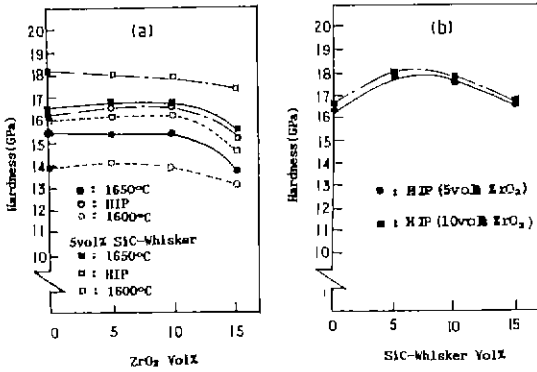


Fig. 9. Hardness variation with (a) ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix with/without 5 vol% SiC-whisker (b) SiC-whisker volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>5</sub>) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub> (AZ<sub>10</sub>) matrix.

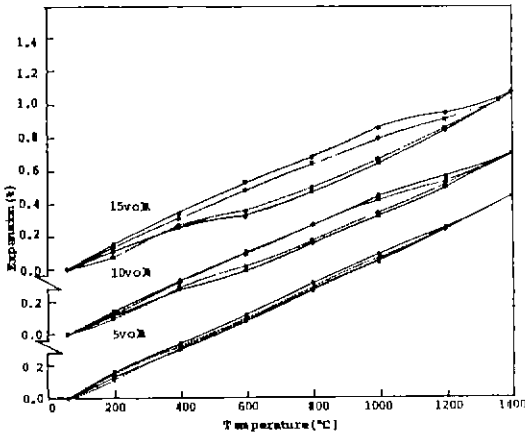


Fig. 10. Thermal expansion variation with ZrO<sub>2</sub> volume percent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% SiC-whisker.

탄성계수를 갖음에도 불구하고, 전체 조성변화에 대해 약 380 GPa로 별다른 영향을 주지 못했다(Fig. 8(b)). 또한 경도값은 ZrO<sub>2</sub>의 고용효과와 탄성률 등의 복합적인 영향으로 인해 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라 10 vol% ZrO<sub>2</sub>까지는 변화없이 일정한 값들을 가지지만 10 vol% ZrO<sub>2</sub> 이상의 첨가시에는 급격한 감소를 나타내었으며, 5 vol% SiC 휘스커를 기지에 첨가한 경우 휘스커의 영향으로 전반적으로 증가된 경도값을 내었다(Fig. 9(a)). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 vol% ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub>에 SiC 휘스커 첨가시 HIP한 시험편은 5 vol% SiC 휘스커에서 각각 18 GPa의 경도값을 나타내었으며, 이상의 첨가에서는 완만한 감소를 나타내었다(Fig. 9(b)).

3.4. 열적 성질

기지와 기지에 5 vol% SiC 휘스커를 첨가시킨 조성에 대한 열팽창률을 Fig. 10에 나타내고 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 ZrO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 더 큰 열적이력을 나타내었으며, 5 vol%의 휘스커를 첨가한 시험편에 대해서는 별다른 변화를 보여주고 있지 않다. 평균 열팽창계수는 상온에서부터 1400°C의 온도범위에서 8.5×10<sup>-6</sup>·C<sup>-1</sup>를 나타내었고, 5 vol% SiC 휘스커 첨가시 열팽창계수는 거의 영향을 받지 않았으며 가열시 980°C(A-Temp)에서 정방정으로의 상변태가 발생하였고, 냉각시의 역변태로 600°C(M<sub>3</sub>-Temp)에서 단사정으로의 상변태가 발생하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

ZTA계 구조재료에 제2차상으로 SiC 휘스커를 변화 첨가시켜 여러 물성변화를 시험한 후, 실제의 파괴인성 증진효과를 이론과 비교 검토하였다.

휘스커 첨가에 대한 소결성은 휘스커 첨가량에 따라 현저한 감소를 나타내었고, 기지조성은 상압소결하에서 이론밀도의 95% 이상을 얻을 수 있었다. 기지에 대한 SiC 휘스커의 첨가량이 증가됨에 따라 파괴인성과 굽힘강도는 전반적으로 증가하였으며, 파괴인성은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 vol% ZrO<sub>2</sub> 기지에 15 vol%의 SiC 휘스커를 첨가한 경우 최고 8.26 MPa·m<sup>1/2</sup>의 값을 얻을 수 있었다.

기지조성에서 ZrO<sub>2</sub> 첨가량의 증가에 따라 탄성률은 현저하게 감소하였으나, 휘스커 첨가에 따른 탄성률의 변화는 거의 없었다.

경도는 휘스커를 첨가한 것이, 첨가하지 않은 것에 비해 전반적으로 높은 경도값을 나타내었으며, 5 vol%의 휘스커를 갖는 경우에 약 18 GPa의 값을 얻을 수 있었다. 또한 휘스커 첨가에 의한 열팽창성은 ZrO<sub>2</sub>만을 첨가한 것과 거의 유사한 특성을 나타내었다.

ZTA-SiC 휘스커계의 파괴인성 증진효과에 있어 공정 결함 등을 통한 실험값과 이론값의 차이는 있지만, 이계의 강화기구인 균열물질, 휘스커 인출 및 휘스커 가교가 모두 공존, 기여함을 알 수 있었다. 그러나 이러한 강화기구의 기여도는 기지조성과 분산첨가물의 부피분율에 의존하여 조금씩 다르게 나타난다.

REFERENCT

1. M. Bohmer and E.A. Almond, "Mechanical Properties and Wear Resistance of a Whisker-Reinforced Zirconia-Toughened Alumina," *Mater. Sci. Eng.*, 105-116



- (1988)
2. P.F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini and T.N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1050-1061 (1988).
  3. P.F. Becher and T.N. Tieg, "Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), 561-564 (1987).
  4. 최성철, 이응상, "ZTA계에서 첨가물( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ )에 따른 물성변화 및 기계적 성질이 마모성에 미치는 영향," *요업학회지*, (3), 369-382 (1990)
  5. E. Billman, P.K. Mehrotra, A.F. Shuster and C.W. Beeghly, "Machining with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-Whisker Cutting Tools." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(6), 1106-1119 (1988).
  6. D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery, E.L. Long and R.B. Schulz, "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 276-281 (1985).
  7. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
  8. P. Chantikul *et al.*, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. II Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 539-543 (1981).
  9. F.F. Lange, "Transformation Toughening Part 1-5," *Mat. Sci.*, **7**, 225-262 (1982).
  10. P.F. Becher, T.N. Tieg, J.C. Ogle and W.M. Warwick, "Toughening of Ceramics by Whisker Reinforcement," *Fracture Mechanics of Ceramics.*, **7**, 61-74 (1985).
  11. P.F. Becher, C.H. Hsueh and P. Angelini, T.N. Tieg, "Factors Influencing the Toughening Behavior of Whisker Reinforced Ceramics," Whisker and Fiber Toughened Ceramics, 109-112 (1988).
  12. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation." *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7, 8), 371-372 (1976).