

MDF 시멘트-SiC 위스커 복합재료의 미세구조적 특성

김태현 · 최상홀

한양대학교 무기재료공학과
(1992년 7월 21일 접수)

Microstructural Characterization of MDF Cement-SiC Whisker Composites

T.H. Kim and S.H. Choi

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Hanyang Univ.

(Received July 21, 1992)

요 약

High alumina cement-PVA계 macro defect-free(MDF) 시멘트 복합재료의 휨강도 특성에 미치는 SiC 위스커의 영향을 연구하기 위하여, MDF 시멘트에 SiC 위스커를 첨가하여 제조한 복합재료 시편의 미세구조적 특성을 조사하였다. SiC 위스커 주변에 미세공극들이 생성되었고 MDF 시멘트는 SiC 위스커와 반응하지 않았다. 그러나 복합재료의 휨강도는 향상되었다. 복합재료의 파괴형태는 미수화 입자와 SiC 위스커 주위를 지나가는 입계형의 파괴가 대부분이고 부분적으로는 입내형의 파괴도 나타난다. SiC 위스커로 강화한 MDF 시멘트 복합재료의 주된 강화기구는 균열의 편향과 microcracking, 그리고 균열가교로 고려된다.

ABSTRACT

In order to study on the effect of SiC whisker in flexural strength characterization of macro defect-free (MDF) cement composites, which composed of high alumina cement and polyvinyl alcohol, microstructural characterization of the composite specimens fabricated by the addition of SiC whiskers was investigated. Microproes are created around the SiC whisker, MDF cement didn't react with the SiC whisker. However, flexural strength of the composites have been improved. Fracture morphology of the composites, presents mainly intergranular type fracture passing around the unhydrated particles and SiC whiskers, and partially transgranular type fracture. The main strengthening mechanisms of the MDF cement composites reinforced with SiC whiskers are characterized by crack deflection, microcracking, and bridging of cracks.

1. 서 론

시멘트 경화체가 20 내지 30%의 공극률을 함유하는 다공성 물질 이어서 10 MPa 이하의 낮은 휨강도값을 가지는 것에 비해, MDF(Macrodefect-free) 시멘트 복합재료는 수용성 폴리머에 의한 시멘트 입자들간의 윤희성을 향상시키는 역할과 반응성을 가진 유기질의 충전제 역할로 휨강도를 150 MPa 이상으로 향상시키면서부터 커다란 주목을 받기 시작했다^{1,2)}.

최근 들어서는 MDF 시멘트 복합재료의 기계적 특성을 향상시키기 위해 섬유강화에 의한 복합재료의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 섬유강화 MDF 시멘트 복합재료에 사용되는 섬유로는 크게 나누어 Kevlar, polypro-

pylene, nylon과 같은 고분자 섬유와 carbon fiber, glass fiber와 같은 무기질 섬유로 구분되며³⁾ 이러한 섬유로 강화한 복합재료의 기계적 특성은 사용된 섬유의 종류에 따라 다른 특성을 나타내고 섬유의 크기와 첨가량 및 첨가방법에 따라서도 많은 영향을 미친다. Alford 등⁴⁾은 소량의 섬유(약 2 vol%)를 첨가하여 MDF 시멘트 복합재료를 제조하였을 때 기계적 특성 특히 파괴인성이 크게 향상되었다고 보고하였다. SiC 위스커는 우수한 파괴인성, 높은 탄성률, 그리고 화학 안정성이 뛰어나기 때문에 요업재료의 기계적 특성과 신뢰성을 향상시킬 목적으로 널리 이용되는 재료이다⁵⁾. Becher 등⁶⁾은 알루미늄 기지상에 SiC 위스커를 복합화하였고 최근에는 구조용재료의 인성강화 목적 이외에도 glass 분이⁷⁾에 이르기까지

Table 1. Mixing Proportions of Specimens (wt%)

| Symbol | HAC | PVA | SiC _w | SP | W/S |
|--------|-----|-----|------------------|----|-----|
| GP10 | 100 | 10 | — | 3 | 0.1 |
| SW 2 | 100 | 10 | 2 | 3 | 0.1 |
| SW 3 | 100 | 10 | 3 | 3 | 0.1 |
| SW 5 | 100 | 10 | 5 | 3 | 0.1 |
| SW 8 | 100 | 10 | 8 | 3 | 0.1 |
| SW10 | 100 | 10 | 10 | 3 | 0.1 |

HAC: High alumina cement

PVA: Polyvinyl alcohol

SiC_w: βSiC whisker (vol.% addition)

SP: Sulfonate naphthalene formaldehyde condensate

W/S: Water/Solid (Solid = HAC + SiC_w)

위스커 강화 세라믹스 복합재료의 연구개발이 확대되어 왔으나, 시멘트 기지상에 SiC 위스커를 복합화한 연구는 보고된 바가 없다.

본 연구는 MDF 시멘트에 SiC 위스커를 첨가하여 MDF 시멘트 복합재료를 제조하고 SiC 위스커의 첨가에 따른 휨강도 특성 변화와 기공경분포, SiC 위스커에 의한 강도 발현기구에 대하여 미세구조적 면에서 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

시멘트는 국내 U회사 시판의 high alumina cement (HAC)로 화학조성은 Al₂O₃(71.92%)와 CaO(24.65%)가 주성분이고, SiO₂(0.56%), TiO₂(0.02%), Fe₂O₃(0.27%)가 미량 함유되어 있으며, 분말도는 Blaine값으로 5,410 cm²/g이다. 수용성 폴리머는 상품명 "Gohsenol KH-17S"의 시판용 PVA(polyvinylalcohol; Gohsei 회사, 일본)를 사용했으며, 고성능 감수제는 시판용 sulfonate naphthalene formaldehyde condensate(상품명 Mighty 150) 비중 1.21의 것을 사용하였다. 실험에 사용된 SiC 위스커의 평균지름과 길이는 각각 0.5~0.8 μm, 20~40 μm인 β상의 것(Tateho 회사, 일본)을 사용하였다.

2.2. 시편의 제조

출발원료는 Table 1에 따라 조합하였다. 이때 PVA는 전보⁸⁾에서 10 wt% 첨가했을 때 휨강도 특성이 가장 우수했으므로 본 연구에서는 PVA를 10 wt%로 고정시켰고 SiC 위스커의 첨가량만 HAC에 대한 부피비로 2%부터 10%까지 변화시켜 복합재료 시편을 제조하였다.

SiC 위스커는 원료내 함유하고 있는 불순물을 제거

하기 위해 전처리한 것을 원료로 사용하였다. Whisker cluster와 같은 결함을 풀어주기 위해 에탄올을 분산제로 첨가하여 일정시간 동안 초음파 분산을 한 후, 4시간 불활 혼합을 하였다.

HAC-SiC 혼합물에 PVA와 물, 고성능 감수제를 각각 10 wt%, 10 wt%, 3 wt%씩 첨가하여 two roll mill에서 혼합물이 균일한 색상을 가질 때까지 10분간 sheet 상태가 되도록 혼합하였다. 그리고 시편내부에 유입되어 미쳐 빠져나가지 못하고 남아있는 미량의 공기들을 제거하기 위해 80℃ 온도에서 2시간 동안 5 MPa로 가압(warm pressing)하였다. 각 시편은 절단을 하고 80℃의 건조기내에서 2일간 건조양생을 하였다.

2.3. 물성측정

건조양생이 끝난 후 시편은 SiC 연마지로 #200부터 #1,200까지 순차적으로 연마를 하고 Instron(모델명 4204, Instron 회사, 일본)을 사용하여 3점 지지법으로 복합재료의 휨강도를 측정하였다. 시편의 크기는 3×4×36(mm³)로 하였고, 측정조건으로서 cross head speed는 0.5 mm/min, span 간 거리는 30 mm로 하였으며, 5개의 시편을 산술평균하여 평균 휨강도값으로 하였다. 또 시편을 다이아몬드 페이스트로 1/4 μm까지 표면연마를 하고 Vickers 압자의 압입하중을 달리하면서 압입하고 균열이 압자끝에서 생겨나는 현상과 전파되는 과정을 주사전자현미경으로 관찰하였으며, Mercury porosimeter(Autopore II 9220, Micromeritics 회사)를 이용하여 기공의 크기가 120 μm에서 30Å 영역 사이에 존재하는 것을 측정하여 각 시편들간의 기공경분포를 비교검토했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 휨강도 특성과 기공경분포

SiC 위스커의 첨가량을 변화시켰을 때 복합재료 시편의 휨강도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. SiC 위스커를 첨가하지 않은 시편의 평균 휨강도가 156 MPa인 것에 비해 위스커의 첨가량이 증가할수록 휨강도는 향상되었다. 특히 SiC 위스커 첨가량이 10%일 때 240 MPa의 값을 나타냈다.

기지상에서 SiC 위스커는 시멘트 겔상과 화학반응 생성물을 형성시키지 않는 것으로 나타났고 SiC 위스커 주변에는 미세한 크기의 기공들이 다수 보이고 있다(Fig. 2).

SiC 위스커를 세라믹스 기지상에 첨가했을 때 위스

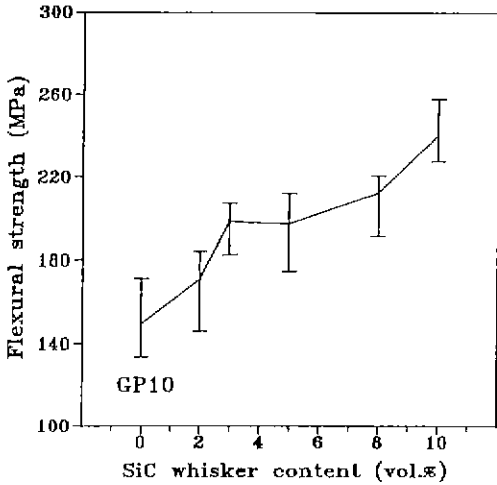


Fig. 1. Flexural strength of SiC whisker reinforced MDF cement composites.



Fig. 2. SiC whiskers in cementitious matrix.

커의 첨가량이 많으면 상대밀도는 낮아지고 기공률은 증가하는 것이 일반적인 현상인데, 그것은 SiC 위스커의 aspect ratio에 의한 영향이라 여겨지며, 그로 인해 복합재료의 치밀화가 어렵게 된다. Fig. 3은 Mercury porosimeter를 사용하여 복합재료 시편들의 기공경분포를 측정된 것으로서 그림에서 보듯이 SiC 위스커의 첨가량이 많을수록 복합재료의 기공률은 커지는 것을 알 수가 있다. 이러한 현상은 특히 휨강도가 높은 시편에서 기공들이 많아진 것을 볼 수 있는데, 이러한 사실로부터 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도가 응력집중인자로 작용할 수 있는 균열형 기공(crack-like pore)의 크기 뿐만 아니라 기공률에 의한 영향도 고려해야 한다는 점을 알 수 있다.

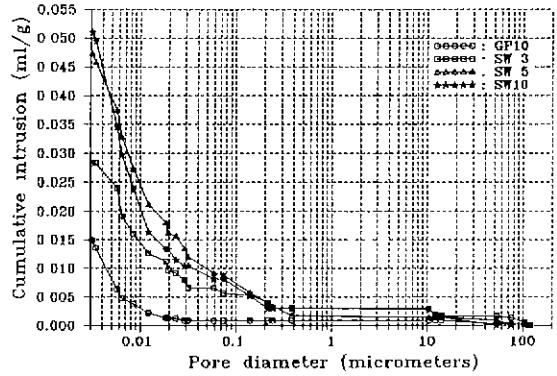


Fig. 3. Pore size distribution of MDF cement composites reinforced with SiC whiskers.

Birchall 등은 기공의 부피와 크기효과를 고려하여 Griffith의 이론식을 일부 수정하여 발표하였는데 그것은 100 μm 이상의 크기를 가진 날카로운 균열형 기공은 아주 낮은 압력으로도 초기에 균열을 일으키기에 충분하여 파괴의 주요원인이 되고, 이와는 달리 크기가 sub-micrometer인 colloidal pore는 복합재료의 탄성률과 파괴에너지를 감소시키기 때문에 균열의 크기가 작고, 초기에 균열을 일으키기는 어려우나 이러한 균열들이 많아지면 MDF 시멘트 복합재료의 휨강도는 낮아진다는 이론이다. 이와는 다른 견지에서 Alford는¹⁰⁾ 시멘트 경화체에서 강도값과 기공률 사이에는 비선형적인 관계가 있으며 휨강도에 영향을 미치는 인자 가운데에는 최대 크기의 기공 뿐만 아니라 미세구조의 불연속상도 중요한 역할을 한다는 점을 강조하였다. 본 연구에서도 복합재료의 미세구조에서 기공의 크기는 중요하지만, 단순히 기공의 크기만 가지고 휨강도 특성을 설명하는 것은 어렵고, 이보다는 오히려 사용된 재료 자체가 가지고 있는 탄성률과 미세구조의 조절이 복합재료의 휨강도에 커다란 영향을 미친다고 사료된다. 그러므로 SiC 위스커를 첨가했을 때 휨강도가 향상되는 주요원인 가운데 하나는 SiC 위스커가 시멘트 기지상에서 미반응의 골재로 남아 있으면서 주위에 미세한 기공들을 남기더라도, 위스커의 탄성률이 시멘트 기지상에 비해 대단히 높아서 균열의 성장을 억제하고, 균열의 전파에 필요한 에너지를 위스커가 흡수하기 때문인 것으로 여겨진다.

3.2. 미세구조

Fig. 4는 SiC 위스커를 3% 첨가하여 제조한 시편(SW 3)과 8% 첨가하여 제조한 시편(SW8)의 압자압입 후 균열의 생성과 전파과정을 주사전자현미경으로 관찰한

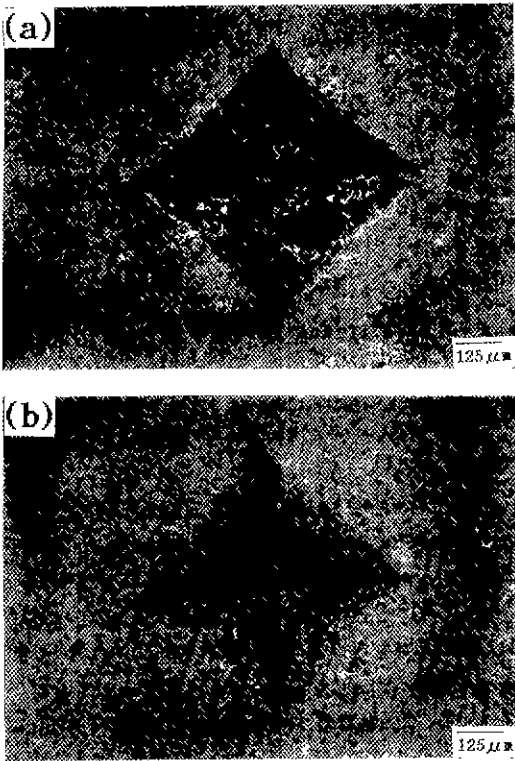


Fig. 4. SEM photographs of crack emanating from a indent tip in (a) SW3 specimen and (b) SW8 specimen under 30 kg loading condition.

사진이다.

HAC-PVA계의 MDF 시멘트 복합재료 시편의 미세구조는 PVA가 시멘트에서 일부 용해되어 나온 Ca^{2+} , Al^{3+} 와 반응하여 칼슘아세테이트의 화합물을 만들어 교차결합부(crosslinked)의 생성물을 형성하는데¹¹⁾, 이 생성물은 비정질형태의 시멘트 겔상이고 이밖에도 미수화된 상태로 남아있는 시멘트 입자, 미세기공들이 불규칙적으로 구성되어 있다. 그러므로 시편표면에 Vickers 압자를 압입하면 미수화물의 탄성계수와 시멘트 겔 기지상의 탄성계수가 달라 압자위치에 따라 균열의 생성과 진행경로가 항상 일정하지는 않게 된다. 따라서 MDF 시멘트 복합재료 시편에 있어서 압자압입법을 이용한 임계응력확대계수(K_{Ic})의 측정은 좋은 신뢰성을 가진 데이터를 얻기가 어렵다는 것을 알았다. HAC-PVA계의 MDF 시멘트 복합재료의 임계응력확대계수를 미소압자 압입법(Indentation Microfracture : IM)으로 측정 한 예는 小谷 등¹²⁾과 Mai 등¹³⁾의 보고에서도 비교되었다. 小谷 등은 압입하중을 0.9, 5, 10, 20, 30 kg의 다섯가지로 설

정하여 PVA의 첨가량 변화와 압입하중에 따른 임계응력확대계수의 변화를 측정하였는데 각 하중에서 균열들은 전부 발생되었고, 특히 PVA를 10% 첨가한 시편에서 $2.73 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 최대값을 얻었다고 보고하였다. 이와는 달리 Mai 등은 압입하중을 15g에서부터 1kg까지 변화시켰을 때 균열의 발생을 보였는데 0.1 kg 및 0.2 kg의 하중에서 균열의 발생과 전파가 잘 나타난다고 보고하였다. 본 연구에서는 하중조건을 달리하여 압입 후 균열의 생성과 전파과정을 살펴보았다. 하중이 1 kg 이하에서부터 20 kg에 이르기까지 하중을 변화시켜 각 시편에 압입을 한 후 균열의 생성여부를 관찰한 결과 어떤 시편에서도 균열이 명확하게 나타나는 것을 볼 수 없었다. 그러나 하중이 30 kg에서는 Fig. 4의 (a)에서처럼 균열이 생성되어 성장해 나가는 것이 확인되었다. 균열의 성장은 SiC 위스커의 첨가량이 많을수록 억제되었고 특히 (b)의 위스커를 8% 첨가한 시편(SW8)에서는 하중조건에 관계없이 균열은 생성되지 않았다. 비록 압자압입법으로 정확한 파괴인성 데이터를 구하지는 못했으나 SiC 위스커를 첨가할수록 Vickers 압자 끝에서 균열전파가 억제되는 현상으로부터 위스커 첨가량이 많아지면 취강도 뿐 아니라 파괴인성 역시 향상된다는 것은 추측할 수 있었다.

3.3. 파괴기구

SiC 위스커를 첨가했을 때의 복합재료 시편에서 나타나는 균열의 진행현상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이 Fig. 5이다. 그림에서 보듯이 균열의 미세구조는 균열선단에서 branch, fork, 그리고 offset 현상들이 동시에 여러 곳에서 나타나고 있다. 균열의 branch는 전방 뿐만 아니라 후방으로도 진행되고 있고 이러한 branch는 방향에 따라 일정하게 나타나지는 않았다. 균열은 또한 미수화 시멘트 입자 주위에서 fork하기도 하는데 앞서의 branch 현상과 fork 현상은 microcracking이라는 강화 이론으로 해석될 수 있다. 또한 중요한 사실은 균열이 미파괴된 영역을 만들면서 미파괴된 부분별로 offset 현상을 보인다는 점이며, 이러한 현상은 미파괴된 영역을 균열이 연결해가는 균열가교(bridging of crack)가 이루어진다는 사실을 뒷받침해주고 있다.

파괴의 양상은 크게 나누어 입체형의 파괴와 입내형의 파괴로 나타나고 있다. 대개의 경우 MDF 시멘트 복합재료의 파괴거동은 약한 결합력을 가진 시멘트 입자-폴리머 접경면을 따라서 균열이 진행되는 입체형의 파괴가 대부분이지만 일부에서는 미수화 시멘트 입자 내부로 균열이 취성적으로 진행되어나가는 입내형의 파괴현상을

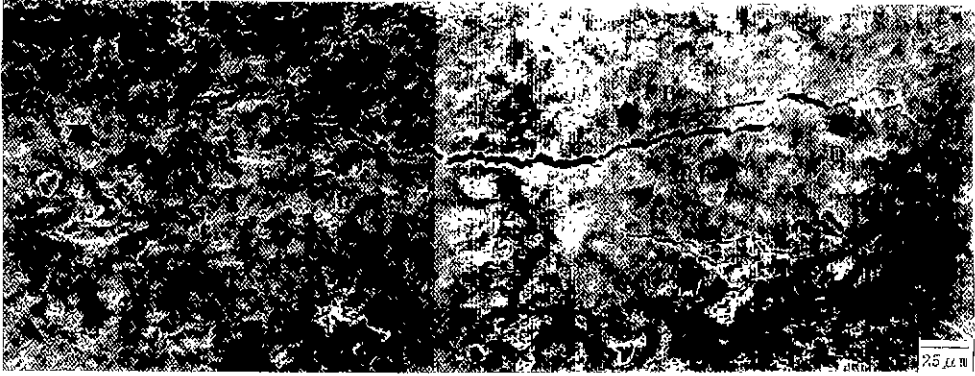


Fig. 5. SEM photographs of crack propagation at the Vickers indent tip in SW2 specimen. (MC: microcracking, F: Fork, Z: zig-zag, RB: reverse branch, FB: forward branch. OS: offset).

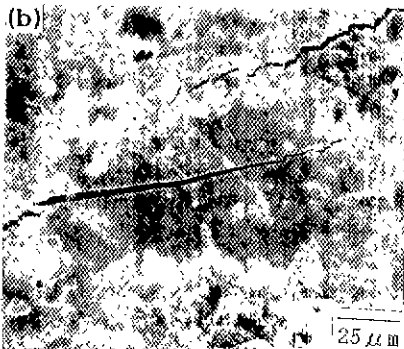
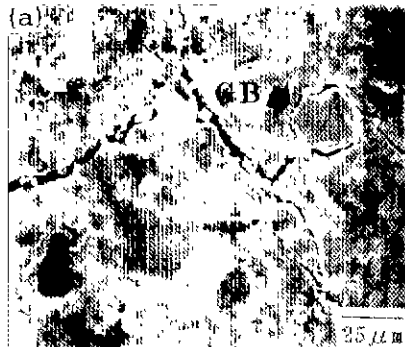
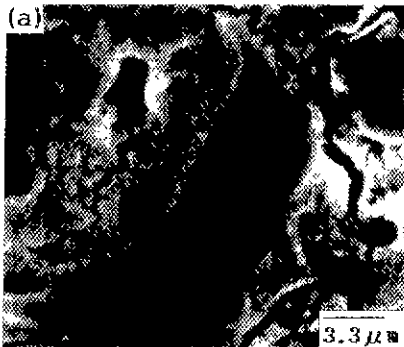


Fig. 6. SEM photographs of SiC whisker reinforced MDF cement composites. Fracture pattern represents intergranular type (a) and transgranular type (b).

Fig. 7. SEM photographs of SiC whisker reinforced MDF cement composites. (a) represents grain bridging and (b) represents crack deflection by SiC whisker.

나타내기도 한다. Fig. 6의 (a)에서는 입체형의 파괴를, (b)에서는 입내형의 파괴를 각각 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Popoola 등¹⁴⁾도 MDF 시멘트의 파괴는 세라믹-폴리머 접경면 혹은 폴리머상 내부에서 생겨나거나 세라믹 입자 내부로 입내형의 파괴가 생겨난다고

보고하였다.

Fig. 7은 MDF 시멘트 복합재료에서 grain bridging과 위스커-시멘트 기지상을 따라 균열이 편향(crack deflection)되는 현상을 보이고 있다. 그림 (a)의 우측 상단은 미수화 시멘트 입자들레를 따라 균열이 연결되어 나가고

있고, (b)에서는 균열이 중앙에 위치한 SiC 위스커를 통과하지 못하고 편향되어 나가는 것을 나타내고 있다. Mai 등¹⁵⁾은 MDF 시멘트 복합재료의 경도가 다른 요업재료에 비하여 낮아 fracture process zone이 crack tip의 선단에서 일어나기 어렵기 때문에 MDF 시멘트의 인성강화이론은 균열이 주로 crack tip 바깥에서 전개되는 입자가교(grain bridging)기구와 polymer fibril bridging 기구 등이라고 보고하였다. 폴리머에 의한 가교기구에 대해서는 전보⁸⁾에서도 밝힌 바가 있고 Fig. 7의 (a)는 Mai 등¹⁵⁾이 제안했던 입자가교기구를 보이고 있으므로 앞서의 이론과 잘 부합된다.

따라서 SiC 위스커가 복합재료의 기계적 특성에 영향을 미치는 요인들을 미세구조적 면에서 고찰해보면 다음과 같다. 첫째로 SiC 위스커의 고유성질인 높은 탄성률로 인하여 균열의 전파가 편향(crack deflection)되며, 둘째로는 branch 현상과 fork 현상으로부터 알 수 있듯이 균열이 microcracking으로 분파되어 나감으로써 얻어지는 부가적인 인성강화 효과를 발휘하고 있으며, 셋째로는 offset 현상에서 보듯이 미파괴된 영역이 존재하다가 어느 주어진 한계응력 이상에서 균열가교(bridging of cracks)로 휨강도 뿐 아니라 파괴인성 역시 증진된다고 생각된다.

4. 결 론

SiC 위스커를 복합하여 제조한 MDF 시멘트 복합재료 시편에서 미세구조적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SiC 위스커의 첨가량이 많을수록 휨강도는 증진되었고, 특히 10% 첨가한 시편에서의 휨강도는 240 MPa 이었다.

2. SiC 위스커의 첨가량이 많을수록 기공률이 증가하였다. 이로써 휨강도 특성은 결함인자로 작용하는 기공에 의해서만 단순히 지배되는 것은 아니고 사용된 재료의 기계적 물성과 복합재료 미세구조의 조절로 바뀌어 질 수 있음을 알 수 있었다.

3. 복합재료 시편의 압자하중은 30 kg에서 균열의 생성을 확인할 수 있었다. 그러나 SiC 위스커를 8% 이상 첨가하면 균열의 생성과 전파가 크게 억제되었다.

4. 균열의 미세구조는 branch, offset, fork 등의 현상이 복잡한 양상을 띠며 불규칙적으로 나타나고 있으며, 주된 파괴경로로는 미수화시멘트입자와 폴리머의 접경면을 따라서 균열이 진행되는 것이 대부분이었고 특히 SiC 위스커 주위를 돌며 진행되는 균열의 편향이 확인되었다.

5. SiC 위스커를 첨가하여 제조한 MDF 시멘트 복합재료의 주된 강화기구는 균열의 편향과 microcracking, 그리고 균열가교로 여겨진다.

REFERENCES

1. D.M. Roy, "New Strong Cement Materials:Chemically Bonded Ceramics," *Science*, **235**, 651-658 (1987).
2. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendall, "Flexural Strength and Porosity of Cement," *Nature*, **289**, 388-390 (1981).
3. S.P. Shar and J.F. Young, "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement-Based Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69** (8), 1319-1331 (1990).
4. N.M. Alford, J.D. Birchall, "Fibre Toughening of MDF Cement," *J. Mater. Sci.*, **20**, 37-45 (1985).
5. P.F. Becher and T.N. Tieg, "Whisker Reinforced Ceramics." *Engineered Materials Handbook, Vol. 1, Composite*. 941-944 (1987).
6. P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC Whisker Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C267-269 (1984).
7. J.J. Brennan and S.R. Nutt, "SiC Whisker-Reinforced Glass-Ceramic Composites: Interfaces and Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1205-1216 (1992).
8. 김태현, 최상훈, "MDF 시멘트 복합재료의 휨강도와 수분민감성에 미치는 수용성 폴리머의 영향," *요업학회지*, **29**(4), 298-304 (1992).
9. K. Kendall, A.J. Howard and J.D. Birchall, "The Relation between Porosity Microstructure and Strength, and Approach to Advanced Cement-Based Materials," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A310**, 139-153 (1983).
10. N.M. Alford, "A Theoretical Argument for the Existence of High Strength Cement Pastes," *Cem. Conc. Res.*, **11**, 605-610 (1982).
11. S.A. Rodger, S.A. Brooks, W. Sinclair, G.W. Groves and D.D. Double, "High Strength Cement Pastes:Part 2 Reactions During Setting," *J. Mater. Sci.*, **20**, 2853-2860 (1985).
12. 小谷田秀雄, 後藤誠史, 木村脩七, "PVA-セメント 硬化體の機械的性質に及ぼす湿度の影響," *セメント技術年報*, **39**, 396-399 (1985).
13. Y.W. Mai, B. Barakat, B. Cotterell and M. Swain, "Mechanisms of Crack Growth Resistance in Macro-Defect-Free Cement Paste," *Proc. of Mat. Res. Soc. Symp.*, Part III, R (1988).
14. O.O. Popoola, W.M. Kriven and J.F. Young, "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate Polymer Composite (MDF Cement)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1928-1933 (1991).