

3Y-TZP/SiC 복합체의 제조 및 기계적 성질

이홍림 · 이형민

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1992년 9월 21일 접수)

Preparation and Mechanical Properties of 3Y-TZP/SiC Composites

Hong-Lim Lee and Hyung-Min Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received September 21, 1992)

요 약

3Y-TZP 분말에 β -SiC 분말을 0~30 vol% 조성이 되게 혼합한 후 1500°C, 아르곤분위기하에서 30 MPa의 압력으로 60분간 열간가압소결하여 3Y-TZP/SiC 복합체를 제조하였다. 3Y-TZP에 대한 SiC의 복합화 효과를 연구하기 위하여 상온 및 고온(1000°C)에서의 쥘임강도, 파괴인성, 경도 측정 및 미세구조 관찰을 행하였다. 복합체의 평균입자크기는 0.5 μ m 내외였으며, SiC의 첨가로 인해 입자크기가 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 상온 및 고온물성 모두 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 증진되었으며, 특히 고온강도 및 고온파괴인성의 경우 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체에서 2배 이상의 물성증진효과를 얻을 수 있었다. 경도 또한 SiC의 첨가량에 따라 계속적으로 증가하여 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체에서 최대치를 나타내었다.

ABSTRACT

Tetragonal zirconia powder with 3 mol% Y_2O_3 was mixed with up to 30 vol% of β -SiC powders, and the mixtures were hot-pressed at 1500°C for 60 min under a pressure of 30 MPa in Ar atmosphere. Flexural strength and fracture toughness were measured at room- and high-temperature (1000°C). Evolution of microstructure was also conducted to investigate the effects of SiC addition on the properties of 3Y-TZP ceramics. Average grain size of the composites was about 0.5 μ m, and decreased with SiC addition. Both room- and high-temperature mechanical properties of the composites were improved with SiC content. Particularly, high-temperature strength and fracture toughness of 3Y-TZP/30v/o SiC composite were twice as high as those of 3Y-TZP. The hardness of the composites also increased with SiC content and reached maximum value at 3Y-TZP/30v/o SiC composite.

1. 서 론

1975년 Garvie 등¹⁾이 강도와 인성이 매우 뛰어난 PSZ (Partially Stabilized Zirconia : 부분안정화 지르코니아)를 발견한 이래, 정방정에서 단사정으로의 마르텐사이트 상전이를 통한 강도 증진 및 인성 증진에 있어 지르코니아의 역할에 관심이 집중되어 왔으며, 이후 Mg-PSZ²⁾, Ca-PSZ³⁾, Y-PSZ⁴⁾, ZTA(Zirconia Toughened Alumina : 지르코니아 강화 알루미늄)⁵⁾, ZTM(Zirconia Toughened Mullite : 지르코니아 강화 몰라이트)⁶⁾, Y-TZP(Y_2O_3 -Tetragonal Zirconia Polycrystal : Y_2O_3 안정화 정방정 지르

코니아 다결정체)^{7,8)} 등과 같은 일련의 지르코니아 강화 세라믹스들이 개발되어 왔다. 이 중에서도 특히 2~3 mol%의 Y_2O_3 로 안정화시킨, 1 μ m 이하의 매우 미세한 단일상의 정방정 지르코니아로 이루어진 Y-TZP 세라믹스는 기계적 물성이 매우 우수하여, 엔지니어링 세라믹스로서 주목받고 있다.

그러나, Y-TZP 세라믹스는 높은 강도와 파괴인성값을 가짐에도 불구하고 구조재료로써 널리 응용되지 못하고 있는데, 그 이유는 고온에서의 강도가 급격히 감소하기 때문이다. Y-TZP 세라믹스는 고온에서 쉽게 변형되는데, 이것은 매우 미세한 입자크기 때문($\leq 1 \mu$ m)이라고 생각

된다. Matsusue 등의 최근의 연구결과도 꺾임강도와 파괴인성 모두 고온에서는 급격하게 저하된다고 보고하고 있다⁹⁾.

한편, TZP의 이와같은 단점을 극복하기 위하여 SiC 휘스커와 같은 분산제를 도입하는 연구가 진행되고 있는데, Claussen 등은 TZP에 SiC 휘스커를 첨가하여 복합체를 제조함으로써 고온에서의 강도와 인성을 증진시켰다고 보고한 바 있으며^{10,11)}, TZP/SiC계 외에도 Lange 등¹²⁾이 Si₃N₄-SiC계 복합체를, Niihara 등¹³⁾이 Al₂O₃-SiC 복합체를 제조하여 상당한 물성증진의 효과를 보고하였다. 그러나 Claussen 등이 제조한 TZP/SiC 휘스커 복합체는 열팽창계수의 차이로 기지내에 높은 인장응력이 발생하고, 휘스커들의 응집으로 임계균열크기가 증가하여 상온물성이 저하하는 등의 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 Y-TZP의 상온에서의 기계적 물성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고온에서의 급격한 물성저하를 막기 위한 방법으로, 탄성계수 및 경도가 매우 높고 고온에서도 높은 강도값을 유지하는 특성을 지니고 있는 SiC를 분산상으로 선택하여 3Y-TZP/SiC 복합체를 제조하였으며, 3Y-TZP 세라믹스의 기계적 성질 및 미세구조에 미치는 SiC의 첨가영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 소결체의 제조

TZP 및 SiC의 출발물질로는 각각 상용 3Y-TZP 분말(Tosho Corp., Japan)과 β-SiC 분말(H.C. Starck, Germany)을 사용하였으며, 평균입径은 각각 0.5 μm과 0.62 μm이다. 3Y-TZP 분말에 대하여 β-SiC 분말을 각각 0, 5, 10, 15, 20, 30 vol.%가 되게 정량하여 혼합한 후, 각 조성의 분말을 에탄올을 분산매로 고순도 알루미늄 불화폴리에틸렌 용기를 사용하여 48시간 동안 습식 볼밀링하였다. 혼합분말은 에탄올을 제거하기 위하여 자력교반기를 사용하여 교반하면서 120°C의 온도로 가열·건조하였고, 건조한 혼합분말을 아르곤 분위기하 1500°C의 온도에서 60분 동안 30 MPa의 압력으로 열간가압소결한 후 로냉하였다.

2.2. 분석 및 관찰

2.2.1. 밀도 측정

소결체의 밀도는 정밀 밀도측정기(Electronic Densimeter(ED-120T, Mirage Trading Co., Japan))를 사용하여 측정하였다. 3Y-TZP의 상대밀도는 Y₂O₃의 몰분율과 ZrO₂의 unit cell의 크기를 이용하여 (1)식¹⁴⁾에서 구한

이론밀도와 백분율로부터 산출하였다.

$$TD = \frac{492.88 - 50.25 \times m}{N \times A} \quad (1)$$

여기서, N : 아보가드로 수(6.023 × 10²³)

m : Y₂O₃의 mol 분율(0.03)

A : unit cell의 크기(134.42 × 10⁻²⁴ cm³)

복합체의 상대밀도는 (2)식에 따라 구한 이론밀도와 백분율로부터 산출하였다.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{M_z}{\rho_z} + \frac{M_\beta}{\rho_\beta} \quad (2)$$

여기서, ρ : 복합체의 이론밀도

M_z : 3Y-TZP의 무게분율

M_β : β-SiC의 무게분율

ρ_z : 3Y-TZP의 이론밀도

ρ_β : β-SiC의 이론밀도

2.2.2. 소결체의 상분석

X-선 회절 분석장치를 이용하여 소결시편의 연마면 및 파괴시편 후의 파단면의 상분석을 하였다. 이때의 측정조건은 다음과 같다.

Target : CuKα, Filter : Ni, Power : 30 kV~10 mA,
Scanning Speed : 8°(2θ)/mm,
Time Constant : 0.5 sec

그리고, X-선 회절분석 결과로부터 Garvie와 Nicholson에 의하여 보고된 polymorph method를 사용하여 (3)식¹⁵⁾으로부터 정방정에서 단사정으로의 지르코니아의 상전이량을 계산하였다.

$$X_m = \frac{[I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})]}{[I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1}) + I_t(111)]} \quad (3)$$

여기서, X_m : 단사정 지르코니아의 분율

I_m(111) : 단사정 지르코니아의 (111)면의 적분강도

I_m(1 $\bar{1}\bar{1}$) : 단사정 지르코니아의 (1 $\bar{1}\bar{1}$)면의 적분강도

I_t(111) : 정방정 지르코니아의 (111)면의 적분강도

2.2.3. 꺾임강도 측정

소결시편을 정밀 절단연삭기(MX-833, Maruto Ind., Japan)를 사용하여 diamond grit #140, #600의 순서로 연마하고, 시편의 크기가 3 mm × 4 mm × 34 mm가 되도록

록 연마방향으로 절단한 후, 모서리에 존재하는 흠을 제거하기 위하여 각 모서리를 45° 각도로 가공하고 꺾임강도 시험기(Model 4024, Instron Co., U.S.A)를 사용하여 각 조성당 3~5회 반복 실험하였으며, 이때 500 Kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤, (4)식¹⁶⁾에 따라 3점 꺾임강도를 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4)$$

여기서, S : 꺾임강도
 P : 파괴하중
 L : span 길이
 b : 시편의 폭(4 mm)
 d : 시편의 두께(3 mm)

2.2.4. 경도 및 파괴인성 측정

① IM(Indentation Microfracture)법에 의한 경도 및 파괴인성의 측정

소결체를 4 mm×4 mm×3 mm의 크기로 절단하여 #1000번의 SiC 연마지로 연마한 후, 3 μm 크기의 diamond paste를 사용하여 거울면이 생길 때까지 최종연마한 시편을 Vickers 경도 시험기(Akashi AVK-C1 Hardness Tester)를 사용하여 10 kg의 하중으로 압입하여 10 초 동안 유지하였고, 이때의 압흔과 균열의 길이를 측정하여 경도 및 파괴인성을 계산하였다. 경도는 Lee와 Brun이 제시한 (5)식¹⁷⁾을 이용하여 계산하였다.

$$H = 0.4636 \times (P/a^2) \quad (5)$$

여기서, H : 경도
 P : 압입시의 하중
 a : 압자 압입 후 압흔의 대각선 길이의 반

파괴인성은 Niihara 등에 의해 제안된 (6)식¹⁸⁾으로부터 계산하였다.

$$\frac{K_{IC}}{H \cdot a^{1/2}} = 0.203(c/a)^{-3/2} \quad (6)$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성
 H : 경도
 a : 압자 압입 후 압흔의 대각선 길이의 반
 c : 압자 압입 후의 균열의 길이의 반

② SENB(Single Edge Notched Beam)법에 의한 파괴인성의 측정

3 mm×4 mm×34 mm의 크기로 절단한 꺾임강도용

시편의 중앙부에 diamond cutter를 사용하여 폭 0.1 mm, 깊이 1 mm의 notch를 내어 시편을 제조한 후, 꺾임강도 시험기를 사용하여 4점 꺾임법으로 파괴하중을 구하였다. 이때의 측정조건은 cross head speed 0.05 mm/min, outer span 30 mm, inner span 10 mm였으며, (7)식¹⁹⁾에 의하여 파괴인성을 계산하였다.

$$K_{IC} = \sigma Y a^{1/2} \quad (7)$$

여기서, a : notch의 길이
 σ : 파괴강도
 Y : 형상계수

$$Y = 1.99 - 2.47(a/d) + 12.97(a/d)^2 - 23.17(a/d)^3 + 24.8(a/d)^4$$

$$\sigma = \frac{3P(L_o - L_i)}{2bd^2}$$

$$L_o = 30 \text{ mm}, L_i = 10 \text{ mm}$$

여기서, L_o 와 L_i 는 outer 및 inner span, b는 시편의 폭(3 mm), d는 시편의 두께(4 mm)이다.

고온 파괴인성의 측정시에는 위와 동일한 측정조건하에서 100°C/min의 승온속도로 1000°C 까지 올려 10분간 유지한 후에 파괴시험을 행하였다.

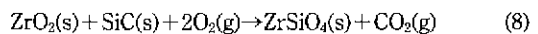
2.2.5. 미세구조 관찰

4 mm×4 mm×3 mm의 크기로 절단한 소결체를 #1000번의 SiC 연마지를 사용하여 연마하고 거울면이 생길 때까지 3 μm 크기의 diamond paste를 사용하여 최종 연마한 후에, 1500°C 아르곤 분위기하에서 40분 동안 thermal etching하여 제조한 시편의 연마면 및 파괴시험 후의 시편의 파단면의 미세구조를 각각 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3Y-TZP/SiC 복합체의 제조

Fig. 1에 1500°C 대기중에서 2시간 동안 상압소결한 소결체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 공기분위기 중에서는 소결온도에서 반응의 자유에너지가 음의 값이며, 다음의 (8)식에 따라 ZrO_2 와 SiC가 반응하여 새로운 화합물인 $ZrSiO_4$ 가 생성된다는 것을 알 수 있다.



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{ZrSiO_4} + \Delta G^\circ_{CO_2} - \Delta G^\circ_{ZrO_2} - \Delta G^\circ_{SiC} - 2\Delta G^\circ_{O_2}$$

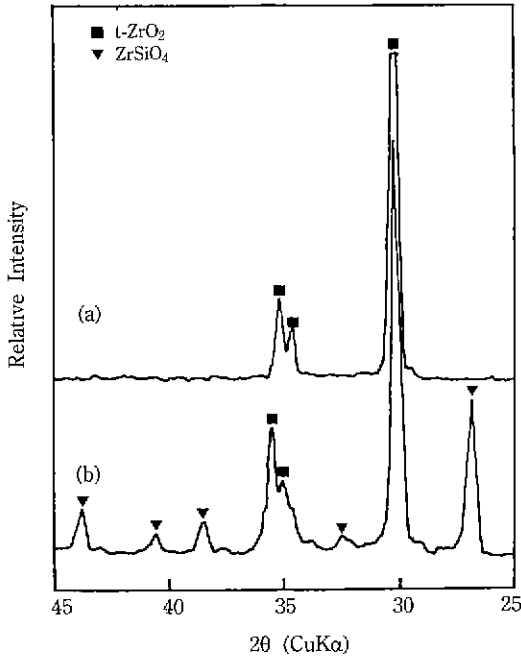


Fig. 1. XRD patterns of the surfaces of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite pressureless sintered at 1500°C for 2 hours in oxygen atmosphere.

$$\begin{aligned}
 &= (-324.407) + (-94.749) - (-182.899) \\
 &\quad - (-13.613) - 2(0) \\
 &= -222.644 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

3Y-TZP 단미의 경우에는 상대밀도가 이론밀도의 99% 이상으로서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었으나, SiC가 첨가된 경우에는 새로운 화합물이 생성되어 충분한 밀도의 3Y-TZP/SiC 복합체를 얻을 수 없었으며 70% 이하의 낮은 상대밀도값을 나타내었다.

ZrSiO₄의 생성을 방지하기 위하여 1500°C 아르곤 분위기하에서 2시간 동안 상압소결한 경우에 ZrO₂와 SiC는 반응하지 않고 안정하게 존재하였으나, SiC의 첨가량이 증가할수록 소결체의 밀도가 급격하게 감소하였다. 분위기를 조절함으로써 새로운 화합물의 생성을 방지하기는 하였지만, 난소결성의 SiC가 첨가되었기 때문에 상압소결로는 고밀도의 소결체를 얻을 수 없었다.

Fig. 2에는 1500°C 아르곤 분위기하에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 열간가압소결한 소결체의 X선 회절분석 결과를 나타내었는데, 그림에서 알 수 있듯이 아르곤 분위기하에서 열간가압소결한 경우에는 새로운 화합물이 생성되지 않고 ZrO₂와 SiC가 안정하게 존재

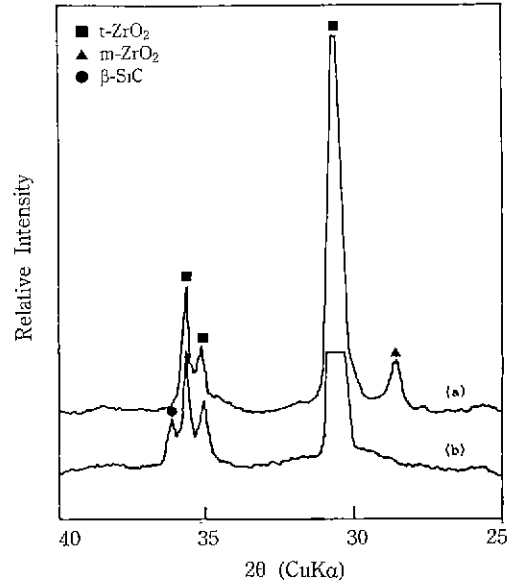


Fig. 2. XRD patterns of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/SiC composite hot-pressed at 1500°C for 60 min under a pressure of 30 MPa in Ar atmosphere.

하였을 뿐만 아니라 고밀도의 복합체를 얻을 수 있었다. 따라서, 본 연구에서는 불활성 기체인 아르곤 분위기하의 열간가압소결법을 택하여 3Y-TZP/SiC계의 복합체를 제조하였다.

3.2. 3Y-TZP/SiC 복합체의 밀도 및 미세구조

1500°C 아르곤 분위기하에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 열간가압소결한 소결체의 상대밀도는 3Y-TZP 단미의 경우 99.9% 이상의 높은 값을 나타내었으며, SiC의 첨가량이 30 vol.%인 복합체까지도 98% 이상의 높은 상대밀도값을 보였다. Fig. 3은 3Y-TZP 단미 및 3Y-TZP/15v/o SiC, 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 연마면 SEM 사진으로서, SiC가 첨가된 조성들의 경우 평균입자크기는 1 μm 이하이며 3Y-TZP 단미보다 작음을 알 수 있는데, 이것은 SiC가 ZrO₂ 입자의 성장을 억제하였기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 입자크기는 정방정 지르코니아가 안정하게 존재할 수 있는 영역이며²⁰⁾, 이는 Fig. 2의 상분석 결과를 통해서도 알 수 있는 사실이다. 3Y-TZP 단미는 약간의 단사정 지르코니아상을 포함하고 있는데 그 이유는 복합체에 비해 상대적으로 큰 입자크기 때문인 것으로 생각되며, SiC가 첨가되어 입자크기가 감소한 복합체는 거의 100% 정방정 지르코니아로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그리고 3Y-TZP/30v/o SiC 복

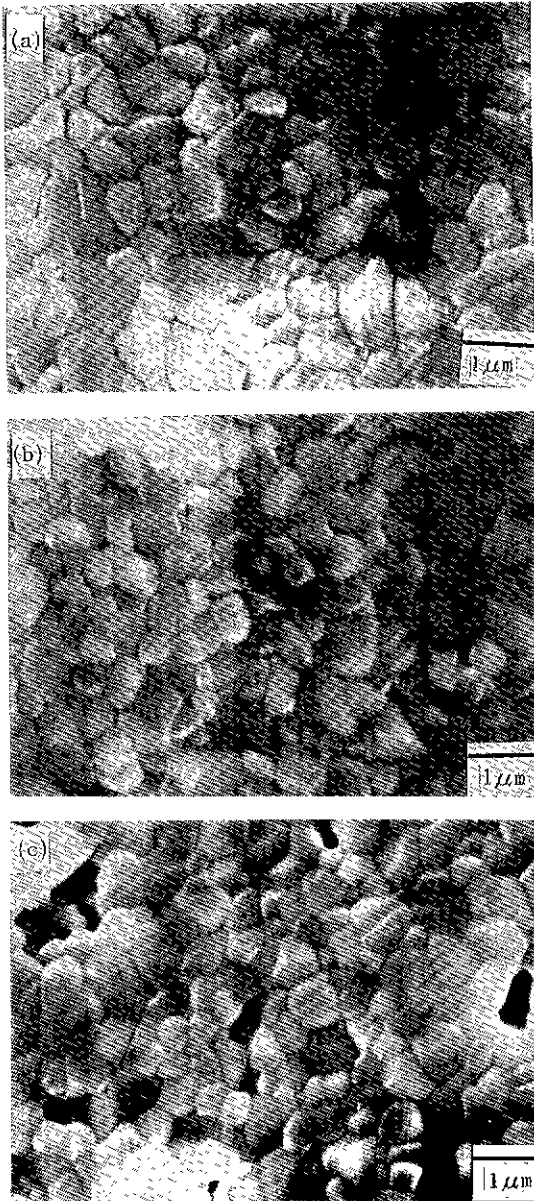


Fig. 3. SEM photographs of polished surfaces of (a) 3Y-TZP, (b) 3Y-TZP/15v/o SiC and (c) 3Y-TZP/30v/o SiC composite.

합체의 경우 연마면의 표면에 생긴 기공들을 관찰할 수 있는데, 이와같은 기공은 thermal etching시 발생한 것으로서 SiC의 함량이 많은 복합체일수록 그 발생 정도가 증가하는 것으로 미루어 보아, SiC 분말 중에 함유된 Si 등의 불순물들이 분해되어 생긴 것으로 생각된다.

3.3. 3Y-TZP/SiC 복합체의 연마면 및 파단면의 상 분석

Table 1에 상온 및 고온에서 파괴시험한 시편의 연마면 및 파단면 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 상온 파괴시험의 경우 3Y-TZP 단미의 연마면에 약간의 단사정 상이 존재하였으며, 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 연마면은 거의 100% 정방정 상으로 이루어져 있었다. 복합체의 경우에는, 3.2에서 언급했던 것처럼 입자크기가 다소 감소하여 정방정 지르코니아가 매우 안정하게 존재하고 있는 것으로 생각된다. 3Y-TZP 단미 및 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체 모두 파괴시험 후에 정방정→단사정 상전이는 거의 일어나지 않았다. 고온에서는 정방정 상의 안정성이 더욱 증대하므로 역시 파괴시험 후에도 단사정 지르코니아는 관찰되지 않았다. 이와같은 분석 결과로부터 정방정→단사정 상전이시의 응력흡수효과는 3Y-TZP/SiC 복합체의 강도 및 파괴인성 증진에 크게 기여하지 못할 것이라는 사실을 예측할 수 있다.

3.4. 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 및 고온 썩임강도

3.4.1. 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 썩임강도 및 파단면의 분석

Fig. 4에 1500°C 아르곤 분위기하에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 열간가압소결한 소결체의 상온 3점 썩임강도값을 SiC의 첨가량에 대하여 나타내었다. 3Y-TZP 단미의 경우 평균강도값은 954 MPa이었으며, 이후 SiC의 첨가량이 증가할수록 강도값은 증가하다가 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체에서 1068 MPa의 최대강도값을 나타내었다. 이와같이 SiC의 첨가에 따라 강도값이 증가된 이유로는 3Y-TZP와 열팽창계수의 차이가 큰 SiC ($\alpha_{3Y-TZP} = 10.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\alpha_{SiC} = 4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)를 분산상으로 첨가함으로써 기지내에 상당한 잔류응력이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다. Wei 등은 분산상과 기지의 thermal mismatch를 이용한 물성증진을 목적으로 TiC를 분산상으로 하는 SiC-TiC 복합체를 제조하였으며, TiC의 첨가량이 증가함에 따라 강도 및 파괴인성이 증진되었다고 보고하였다²¹⁾. 이 경우 TiC와 SiC의 열팽창계수는 각각 $7.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 및 $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 상당한 차이가 있으므로 복합체 제조시 냉각과정에서 TiC 입자와 입자 주변의 SiC 기지에 잔류응력이 생기며, 주로 이 잔류응력에 의한 균열의 편향과 일부 미세균열의 생성에 의해 파괴인성이 증가하는 것으로 설명하고 있다. 본 연구에서 제조한 3Y-TZP/SiC 복합체의 경우 3Y-TZP 및 SiC의 열팽창계수가 각각 $10.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 및 $4.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서

Table 1. Frcton of Monoclinic-ZrO₂ Phase of 3Y-TZP and 3Y-TZP/30v/o SiC Composite Before and After Fracture Test at Room Temperature and 1000°C

specimen	composition (SiC vol.%)	monoclinic ZrO ₂ of grinded surface (%)	monoclinic ZrO ₂ of fractured surface (%)
R.T. MOR	0	13	16
	30	0	0
R.T. SENB	0	10	11
	30	0	0
H.T. MOR	0	0	0
	30	0	0
H.T. SENB	0	0	0
	30	0	0

*R.T.: Room Temperature, H.T.: High Temperature.

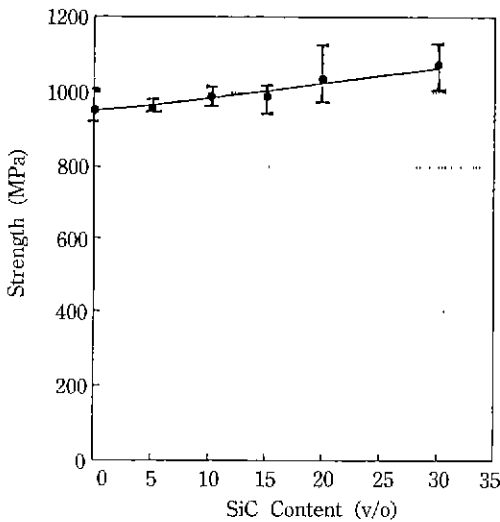


Fig. 4. Flexural strength of 3Y-TZP ceramics as a function of SiC content.

SiC-TiC계의 경우와는 반대로 분산상인 SiC의 열팽창 계수가 기지의 열팽창계수보다 작으며, 이 경우에는 소결체 제조 후 냉각시에 잔류응력으로서 압축응력이 발생되어 균열이 입계가 아닌 입자 내부를 향하여 전파됨으로써 파괴에 필요한 에너지를 증대시키는 효과를 얻게 되는 것으로 생각된다. 이때 분산상의 점선방향으로는 인장응력이 작용하지만, Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 제조한 복합체에서는 균열의 발생이 관찰되지 않았으며 급격한 강도저하도 없는 것으로 보아, 잔류인장응력에 의한 영향은 고려하지 않아도 될 것으로 생각된다.

Fig.5의 (a) 및 (b)는 각각 상온 쪼임강도 시험 후의

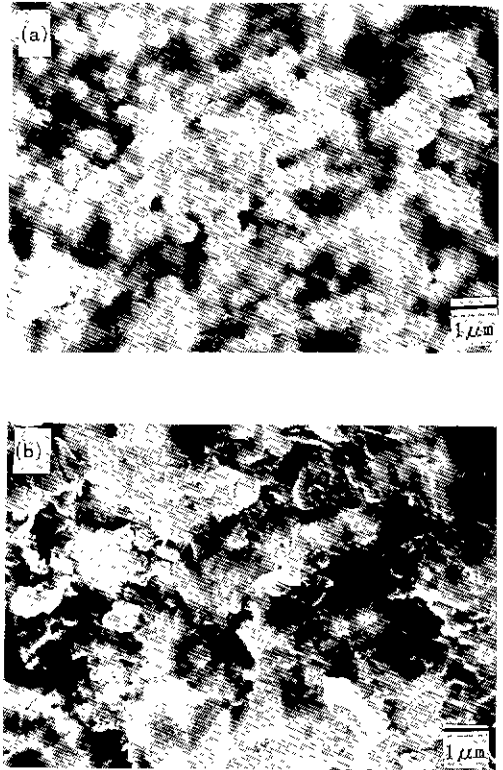


Fig. 5. SEM photographs of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite fractured at room temperature.

3Y-TZP 단미 및 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 파단면 SEM 사진이다. (a)에서는 TZP 세라믹스의 전형적인 파괴양상인 입계파괴의 모습을 관찰할 수 있으며, (b)의

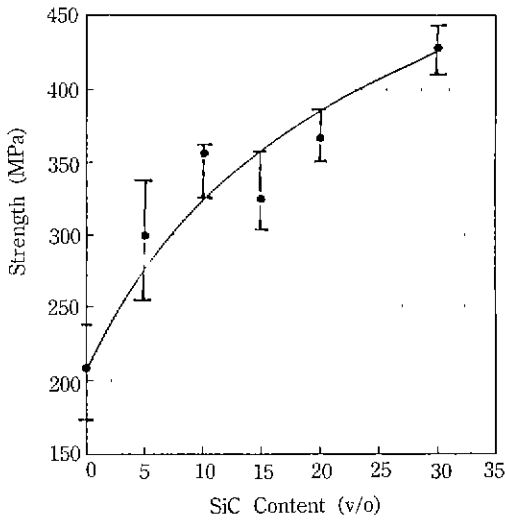


Fig. 6. Flexural strength of 3Y-TZP ceramics at 1000°C as a function of SiC content

3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우에는 SiC가 첨가됨으로써 파괴의 양상이 변하고 있는 것을 볼 수 있다. SiC가 3Y-TZP 기지내에 분산되어 잔류응력을 발생시키며 이에 따라 입계파괴에서 입내파괴로 파괴의 양상을 변화시켰다는 사실을 알 수 있으며 이로 인해 강도값도 향상된 것으로 생각된다. 일반적으로 단상재료의 경우 입내파괴보다 입계파괴시에 파괴경로의 증대로 인한 강도증진 효과가 클 것으로 생각되지만, 본 실험에서 제조한 복합체의 경우에는 파괴경로의 증대효과보다는 입내파괴로 인한 파괴에너지의 증대효과($\gamma_{\text{tattice composite}} > \gamma_{\text{grain boundary ZrO}_2}$)가 더욱 우세하였던 것으로 생각된다.

3.4.2. 3Y-TZP/SiC 복합체의 고온 쪼임강도 및 파단면의 분석

Fig. 6에 1000°C에서 측정된 3Y-TZP 세라믹스의 고온 쪼임강도값을 SiC의 첨가량에 따라 나타내었다. 고온에서도 상온에서의 결과와 마찬가지로 SiC의 함량이 증가할수록 강도값은 계속적으로 증가하였으며, 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우 3Y-TZP 단미에 비해 두배 이상의 강도향상 효과를 나타내었다. Y-TZP 세라믹스는 고온에서 강도가 급격히 저하하며 이와같은 고온강도의 저하는 정방정→단사정 상전이효과 감소에 기인하는 것으로 알려져 있다. Claussen 등은 3Y-TZP 세라믹스에 SiC 휘스커를 첨가하여 고온에서 강도증진 효과를 보았으며^{10,11)}, Niihara 등도 Al₂O₃/SiC계 복합체를 제조하여 고온물성을 향상시킨 결과를 보고한 바 있다¹²⁾. 기지와 분산상간의 thermal mismatch로 인해 분산입자 주위에

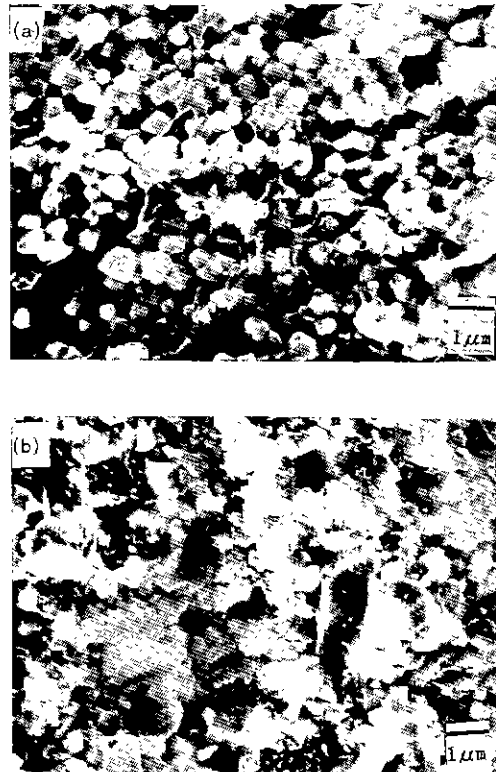


Fig. 7. SEM photographs of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite fractured at 1000°C.

생성되는 응력은 다음의 (9)식에 의해 구할 수 있다.

$$\sigma = \frac{(\alpha_m - \alpha_p) \cdot E_p \cdot V_p \cdot \Delta T}{1 + V_p \cdot (E_p/E_m - 1)} \quad (9)$$

여기서, σ : 접선방향의 응력

α : 열팽창계수

E : 탄성계수

V : 분산상의 분율

ΔT : 계면이완이 발생하지 않는 온도(약 1200°C)

이며, m과 p는 각각 기지와 분산입자를 뜻한다.

본 연구에서 제조한 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우에 분산상인 SiC 입자 주변에 생성되는 잔류응력은 (9)식에 의해 상온에서 $\sigma = 620$ MPa, $\sigma_r = 310$ MPa 정도가 되며(σ : tangential tensile stress, σ_r : radial compressive stress), 고온(1000°C)에서는 생성되는 잔류응력의 크기가 감소되기는 하나, 역시 이러한 잔류응력은 여전히 존재하는 것으로 생각된다. 고온강도시험의 결과 지르코니아의 정방정→단사정 상전이효과가 나타나지 않았

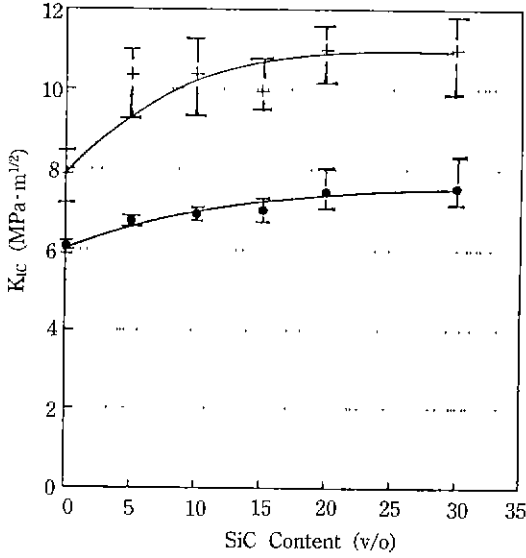


Fig. 8. Fracture toughness of 3Y-TZP composites measured with (a) IM and (b) SENB method as a function of SiC content.

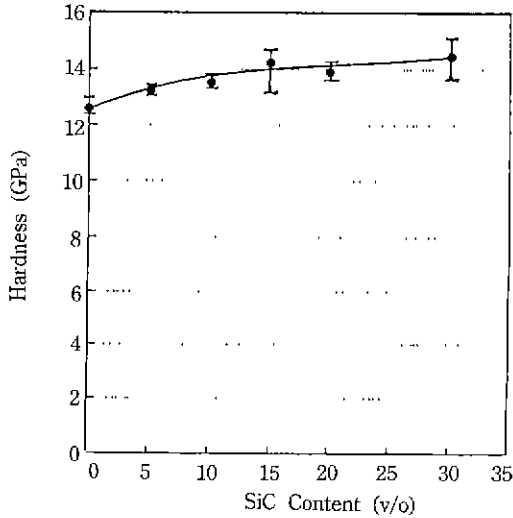


Fig. 9. Vickers hardness of 3Y-TZP ceramics as a function of SiC content.

음에도 불구하고 복합체에서 상당한 강도증진의 효과를 볼 수 있었으며, 이러한 사실로부터 잔류응력이 효과적으로 발휘되었다고 생각된다.

Fig. 7(a) 및 (b)는 각각 3Y-TZP 단미 및 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 고온 쥐임강도 시험 후의 파단면 SEM 사진이다. (a)의 경우 고온에서 쉽게 입계파괴가 일어났음을 알 수 있으며, 30v/o의 SiC가 첨가된 (b)의 경우에는

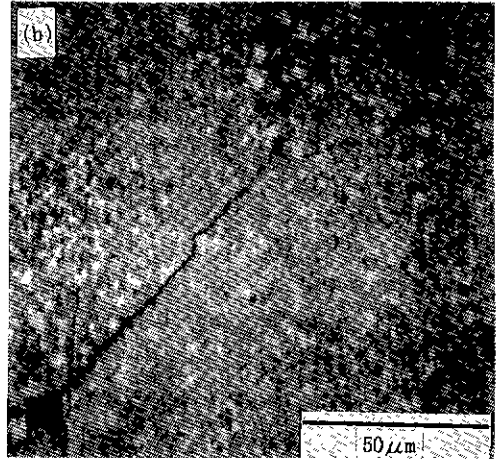
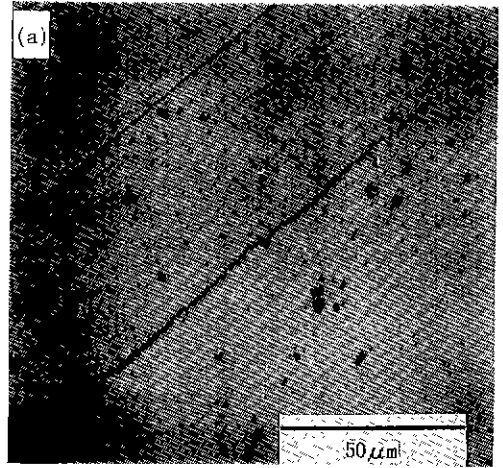


Fig. 10. Optical micrographs showing cracks of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite after indentation.

입계 미끄러짐이 방해를 받아 파면이 매끄럽지 못하며 파괴양상도 입내파괴로 바뀌었다는 것을 알 수 있다.

3.5. 3Y-TZP/SiC 복합체의 파괴인성

3.5.1. IM(Indentation Microfracture)법 및 SENB(Single Edge Notched Beam)법에 의한 상온 파괴인성 및 경도

Fig. 8의 (a) 및 (b)에 IM법 및 SENB법에 의해 측정된 파괴인성값을 SiC의 첨가량에 따라 나타내었다. 파괴인성값은 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, IM법의 경우 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체에서 7.53 MPa·

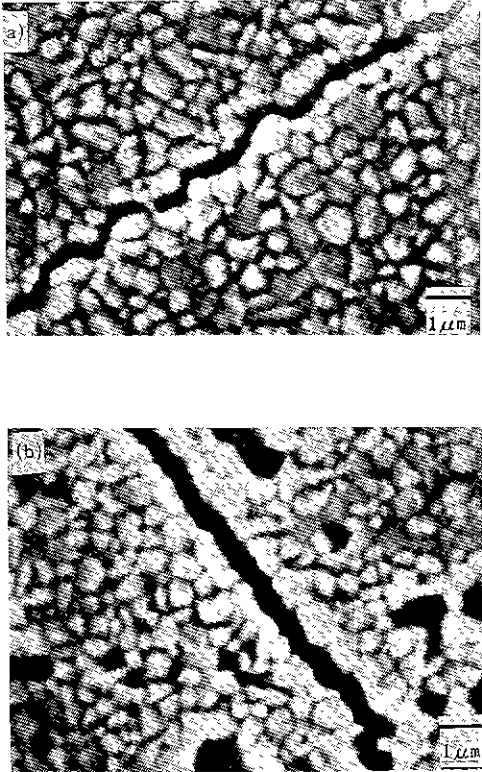


Fig. 11. SEM photographs showing crack propagation paths of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite.

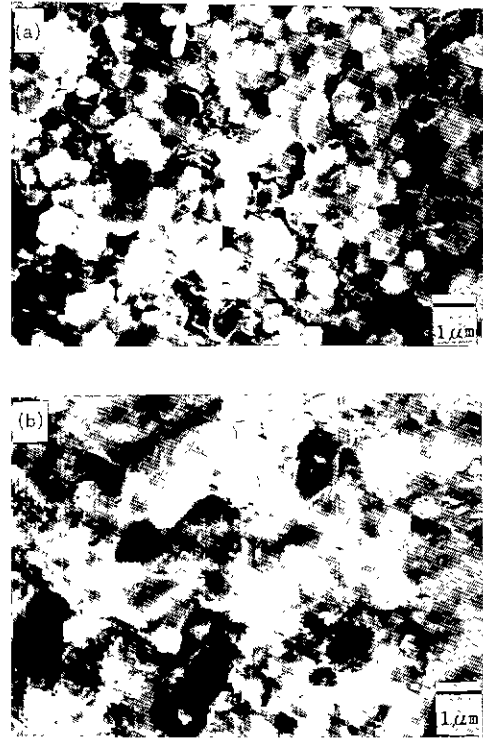


Fig. 12. SEM photographs of fractured surfaces of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite after SENB K_{Ic} measurement at room temperature.

$m^{1/2}$, SENB법의 경우 역시 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체에서 $10.99 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ 의 최대 파괴인성값을 나타내었다.

Fig. 9의 경도값 역시 분산상인 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 이러한 결과는 혼합법칙(rule of mixture)에 의해서 고경도 물질인 SiC(Y-TZP의 경도: 1500 kg/mm^2 , SiC의 경도: 3300 kg/mm^2)의 함량이 증가함에 따른 것임을 알 수 있다. Fig. 10은 IM법으로 파괴인성을 측정된 후에 생성된 균열의 광학현미경 사진이다. 3Y-TZP 단미의 경우에 비해 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우 균열의 진전이 매우 억제되었음을 알 수 있으며, 그 이유로는 Fig. 11의 SEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 3Y-TZP 단미의 경우 균열은 입계를 따라 자연스럽게 전파되었지만, 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우에는 첨가된 SiC로 인하여 기지내에 잔류응력이 발생하고 균열의 진전이 방해를 받아 입계가 아닌 입자 내부로 균열이 전파되면서 균열전파에너지의 손실이 많았기 때문이라고 생각된다. 파괴인성의 경우에 있어서도

역시 3.4.1에서 언급했듯이 균열경로의 효과보다는 표면 에너지의 효과가 더욱 크기 때문에 복합체의 파괴인성이 증가된 것으로 생각된다. Fig. 12의 SENB법에 의해 측정된 파괴인성 시편의 SEM 사진에서도 역시 SiC의 첨가에 의해 입계파괴에서 입내파괴로 파괴양상이 변화하였음을 알 수 있다.

3.5.2. SENB법에 의한 고온 파괴인성

Y-TZP 세라믹스는 일반적으로 고온강도 뿐 아니라 고온 파괴인성도 급격히 저하하는데, 이는 고온으로 갈수록 정방정→단사정 전이온도와의 차이가 커지게 되어 정방정 지르코니아의 안정성이 높아지므로 상전이에 의한 인성증진의 효과를 기대할 수 없기 때문이다. Becher 등도 고온에서의 파괴인성 저하의 원인을 정방정 지르코니아의 안정성에 기초하여 설명하면서 다음과 같은 식을 제시하였다²²⁾.

$$\Delta K_{Ic}^T = AB^{1/2} (e^T)^2 V_c E^2 K_{Ic}^M / \Delta S (T - M_c) \quad (10)$$

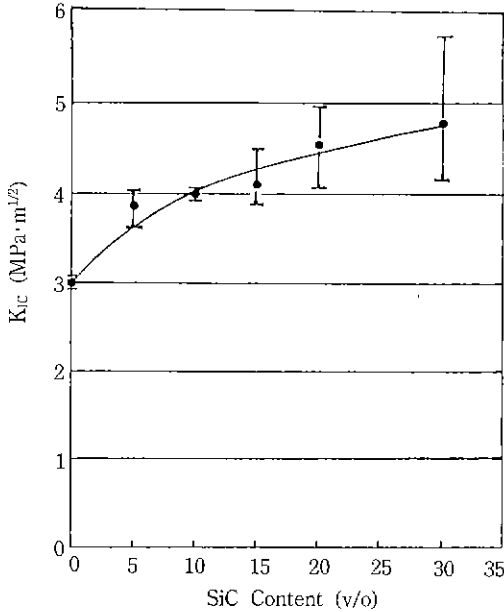


Fig. 13. Fracture toughness of 3Y-TZP composites measured with SENB method at 1000°C as a function of SiC content.

여기서, ΔK_{Ic}^T : 상전이에 의한 파괴인성의 증가량
 T: 파괴인성 측정온도
 M_s : 정방정→단사정 상전이 온도

위의 식에서 알 수 있는 바와 같이, 파괴인성 측정온도와 정방정→단사정 전이온도와의 차이가 클수록 상전이에 의한 파괴인성 증진효과는 감소한다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 13에 1000°C에서 SENB법으로 측정된 파괴인성 값을 SiC 첨가량에 따라 나타내었는데, 3Y-TZP 단미의 파괴인성값은 예측했던대로 급격하게 저하되어 상온 파괴인성값의 절반 이하로 감소하였으나 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우에는 SiC의 첨가로 인해 상당한 인성증진의 효과를 얻을 수 있었다. 본 실험에서 제조한 3Y-TZP 세라믹스의 경우 상온에서 정방정→단사정 상전이에 의한 인성증진의 효과를 기대할 수 없었으므로, 고온에서의 파괴인성값 저하의 주 원인으로는 위의 식에 의한 인성증진효과의 감소보다는 고온에서의 인성측정시 인장면의 입자들이 쉽게 이완되기 때문인 것으로 생각되며, SiC가 첨가된 복합체의 경우 분산상에 의한 잔류 응력의 생성으로 입계의 이완이 억제된 것으로 보인다. Fig. 14에 SENB법에 의해 측정된 고온 파괴인성 시편의 파단면 SEM 사진을 나타내었는데, 상온에서와 마찬가지로

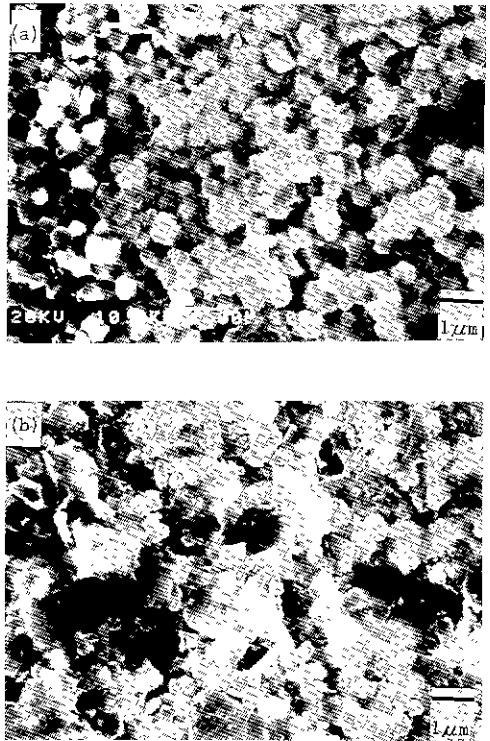


Fig. 14. SEM photographs of fractured surfaces of (a) 3Y-TZP and (b) 3Y-TZP/30v/o SiC composite after SENB K_{Ic} measurement at 1000°C.

지로 SiC의 첨가에 의해 파괴양상이 입계파괴에서 입내파괴로 변화하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

3Y-TZP 분말에 이차상으로 β -SiC 분말을 0, 5, 10, 15, 20, 30 vol.% 조성으로 혼합하여 1500°C 아르곤 분위기 하에서 30 MPa의 압력으로 60분간 열간가압소결하여 제조한 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 및 고온물성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SiC의 분해를 방지하고 높은 밀도의 소결체를 얻기 위하여 아르곤 분위기하에서 열간가압소결한 결과 전 조성에 대하여 98~99.9%의 높은 밀도값을 갖는 안정한 3Y-TZP/SiC 복합체를 제조할 수 있었으며, SiC가 첨가된 복합체의 경우 3Y-TZP 단미에 비해 입자크기가 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 및 고온강도는 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 이와같은 물성증

진의 주 원인으로서는 열팽창계수의 차이가 큰 분산상의 첨가에 의하여 잔류응력이 형성되고, 이로 인해 균열생성에 대한 저항성이 증대되었기 때문인 것으로 생각된다.

3. 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 및 고온강도 시험 후 시편의 파단면의 분석결과, SiC의 첨가로 인하여 파괴양상이 입계파괴에서 입내파괴로 변화였다.

4. 3Y-TZP/SiC 복합체의 상온 및 고온 파괴인성은 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 파괴인성의 증진기구 역시 SiC의 첨가에 의한 잔류응력의 발생 및 균열전파에 대한 저항성의 증대라고 생각된다. 3Y-TZP 단미의 고온 파괴인성값은 정방정상의 안정성의 증대로 인하여 급격히 저하하였으나, 3Y-TZP/30v/o SiC 복합체의 경우에는 SiC의 복합화 효과로 인하여 상당한 인성증진 효과를 얻을 수 있었다.

5. 3Y-TZP 세라믹스의 상온 및 고온물성의 증진에 SiC는 매우 효과적인 분산재로 작용하였다.

REFERENCES

1. R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?," *Nature*, **258**, 703-704 (1975).
2. D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(5-6), 183-184 (1977).
3. M.V. Swain, R.H.J. Hannink and R.C. Garvie, "The Influence of Precipitate Size and Temperature on the Fracture Toughness of Calcium- and Magnesia-Partially Stabilized Zirconia," pp. 339-353 in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6, Edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum, NY (1982).
4. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 3: Experimental Observations in the ZrO₂-Y₂O₃ System," *J. Mater. Sci.*, **17**(1), 240-246 (1982).
5. K. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, "Strength and Fracture Toughness of Isostatically Hot-pressed Composites of Al₂O₃ and Y₂O₃-Partially Stabilized ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C4-C5 (1985).
6. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(3-4), 228 (1980).
7. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, "Effect of Microstruc-

- ture on the Strength of Y-TZP Components," pp. 371-381 in *Advances in Ceramics*. Vol. 12. Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984).
8. H. Schubert, N. Claussen and M. Ruhle, "Preparation of Y₂O₃-stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Y-TZP) from Different Powders," pp. 766-773 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Edited by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984).
9. K. Matsusue, Y. Fujisawa and K. Takahara, "Tensile Strength of Hot-Pressed ZrO₂-Y₂O₃ at High Temperature," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 59-61 (1983).
10. N. Claussen, K. Weisskopf and M. Ruhle, "Tetragonal Zirconia Polycrystals Reinforced with SiC Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 288 (1986).
11. N. Claussen, K.L. Weisskopf and M. Ruhle, "Mechanical Properties of SiC Whisker Reinforced TZP," in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 7, Edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press (1986).
12. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 445-450 (1973).
13. K. Niihara, A. Nakahira, T. Uchiyama and T. Hirai, "High-Temperature Mechanical Properties of Al₂O₃-SiC Composites," in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 7, Edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, Plenum Press (1986).
14. P.E. Evans, "Sintering Additives for Zirconia Ceramics," p. 171, The Parthenon Press (1986).
15. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(6), 303-305 (1972).
16. D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering," Marcel Dekker, Inc., p. 87 (1982).
17. Lee and Brun, *Cer. Sci. Eng. Proc.*, 863 (1983)
18. 新原皓一, 第21回 窯業基礎討論會 講演要旨集, 福岡, 59 (1983).
19. W.F. Brown and J.E. Strawley, "Plane Strain Crack Toughness Testing of High-Strength Metallic Materials," ASTM STP. 410, 13 (1967).
20. K. Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1386 (1986).
21. G.C. Wei and P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 571 (1984)
22. P.F. Becher, M.V. Swain and M.K. Ferber, "Relation of Transformation Temperature to the Fracture Toughness of Transformation-Toughened Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **22**, 76-84 (1987).