Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 30, No. 6, PP. 457~468, 1993.

ZTA-Al_2O_3 Whisker계 복합재료의 미세구조 변화에 따른 열적, 기계적 특성에 관한 연구

이문환 · 최성철 · 이응상
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1993년 5월 12일 접수)

Thermo-mechanical Properties and Microstructures of ZTA-Al_2O_3 Whisker Composites

Moon-Hwan Lee, Sung-Churl Choi and Eung-Sang Lee
Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang Univ.
(Received May 12, 1993)

요 약

산화물 기지와 SiC(W)계 복합재료에서 고온에서의 산화와 Si원자의 확산에 기인되는 화학적 불안정성과 유리질상의 형성은 ceramic 재료에서의 취성파괴와 낮은 신뢰성을 야기시킨다. 기지상과 whisker간의 debonding에 유도되는 각각의 인성증진 기구의 기여양상은 기지와 whisker사이의 계면형상에 따라 보완될 수 있다. 본 연구에서는 구형의 ZrO_2 입자와 화학적으로 안정한 Al_2O_3(W)가 Al_2O_3기지에 분산 첨가되었을 때, slip형성시 slip의 분산기구와 안정화 기구에 대해서 고찰하였고, 서로 다른 2차상에 기인하는 복합강화효과에 대하여 검토하였다. slip 성형된 복잡 성형체를 소결하여 98%~99% R.D.에 이르는 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다. 지금까지 보고된 이론과 비교하여 복합강화효과에 대해서 무열확산 거동에 의한 ZrO_2의 상분석 그리고 미세구조 특성과 기계적 성질을 토대로 하여 고찰하였다.

ABSTRACT

In oxide matrix-SiC(W) composites, instability and glassy phase formation due to oxidation at the high temperature and the diffusion of Si, respectively, cause brittle fracture and low reliability for ceramic materials. The mode of contribution in each mechanisms induced by matrix-whisker debonding, varies with the morphology of matrix-whisker interfaces. This work has described the dispersion behaviours and stabilization mechanisms in slip systems, and multiple toughening mechanisms by dint of two second phase different from each other when spherical ZrO_2 and chemically stable Al_2O_3(W) is repectively added in Al_2O_3 matrix. To obtain complex-shaped components, slip casted bodies were sintered at 1600℃, 2hrs up to 98~99% R.D.. Multiple toughening mechanisms in comparison with theories reported until now will be discussed as a result of the phase analysis of ZrO_2 by athermal behaviors and microstructural characterizations as well as measured mechanical properties.

1. 서 론

복합재료는 재료내부의 미세구조를 설계하여, 파괴에 대한 높은 저항력과 결함에 대한 유연성을 가지며, 이로 인해 좋은 기계적 특성을 나타내는 재료이다.

미세구조 설계에 의한 인성증진의 방법은 탄성재료 및 복합재료에서 매우 효과적이다 복합재료의 미세구조 설계방법 중 대표적인 것으로 ZrO_2 입자의 상변태에 기인하는 부피변화를 이용하여, 미세균열 및 내부응력을 유도함으로써, 인성을 높히는 변태강화(transformation toughening)법과 높은 강도의 ceramic fiber 및 ceramic whisker를 2차상으로 복합화하는 fiber reinforcement 및 whisker reinforcement가 있다[1,2].

대표적인 세라믹스 복합재료인 산화물 기지와 SiC-whisker계에서 고온에서 보강재의 산화와 Si원자의 확산에 기인하는 화학적 불안정성과 유리질상의 형성은

ceramic 재료에서의 취성파괴와 낮은 신뢰성을 일으킨다. 기지상과 whisker간의 debonding에 의해 유도되는 각각의 인성증진 기구의 기여 양상은 기지와 whisker 사이의 계면형상에 따라 변화될 수 있는데, 이는 구상과 침상의 보강제의 분산에 의하여 강화효과를 유도하려는 다상강화 복합재료에서 분산보강재의 형상에 의존하여 달리 작용되는 강화기구의 효율을 약화시키는 요인이 되고 있다.

Whisker 강화복합재료에 적용되는 주요강화기구로는 crack deflection, whisker pull-out, 그리고 whisker bridging에 의한 효과 등으로 보고되어지고 있다. Faber 등에 의해 제시된 crack deflection model[3]에 의하면, 2차상은 균열의 굴절을 위해 기하학적으로 큰 효과를 나타내며, 이론적으로 기지상보다 2배에 이르는 인성증가를 나타낸다. 2차상은 균열선단과 작용하여, 응력방향에 대해 수직으로 균열을 굴절시키고, non-planar 균열을 형성하며 균열전파의 구동력과 응력집중의 감소를 유도하여 파괴인성을 증대시킨다. 이러한 균열굴절은 2차상 주위 잔류응력의 크기나 입자의 크기보다는 입자의 형태와 양에 크게 영향을 받게되며, 굴절각도는 입자의 방향과 위치에 영향을 받게된다. whisker pull-out 기구는 계면의 파괴인성보다 상대적으로 큰 파괴인성을 가지는 whisker와 whisker에 전달되는 전단응력이 whisker의 파괴강도보다 작고, whisker와 기지상의 계면의 전단저항보다 클 것을 요구하며, 이때 whisker와 기지상의 계면을 따라 whisker pull-out이 일어난다.

전단저항은 화학적, 기계적 결합에 따라 달라지므로, whisker pull-out이 잘 일어나려면 whisker와 기지상사이의 반응성이 작아서 계면강도가 약해져야 하는데 이 세가지 조건을 만족하지 못할 경우, whisker가 파괴되거나 다른 파괴기구를 형성하게 된다.

Whisker pull-out과 연관되는 기구로써, 성장하는 균열이 whisker 영역에서 whisker가 균열을 가로질러 bridging될 때 일어나는 것이 whisker bridging이다. 이외에도 whisker와 기지상의 탄성률의 비($E_{whisker}/E_{matrix}$)가 2 이상이고, 응력을 기지에서 whisker로 전달하기에 충분한 계면강도를 가질 때, 일어나는 whisker 응력전달(load transfer)기구와 $\alpha_{whisker}>\alpha_{matrix}$인 경우, 기지상의 압축응력에 의해 형성되는 내부응력(matrix prestressing)에 의한 강화효과 등이 있다.

이들 강화기구의 인성증진 기여양상을 고려하면, 각각의 강화기구가 복합적으로 작용하여, 보강재의 선택과 그에 따른 2차상과 기지사이의 미세구조형상은 강화기구의 효율적인 적용과 함께 재료의 보강효과를 크게 좌우한다.

따라서 본 연구에서는 구형의 ZrO_2 입자와 화학적으로 안정한 Al_2O_3-whisker가 Al_2O_3 기지에 분산 첨가되었을 때, 서로 다른 2차상에 기인하는 복합강화효과에 대해서 고찰하였다. 서로 다른 비표면적을 갖는 2차상의 분산능력을 증진시키고져, 입자간의 surface potential을 조절하여, 균일한 분산특성과 안정성을 갖는 slip을 이용하여 complex-shaped body의 성형, 소결특성 및 미세구조 형상을 고찰하였다.

2. 실험방법

각각의 조성에 따라 평량된 Al_2O_3, ZrO_2, TZ-3Y 원료분말을 ZrO_2 구석을 이용하여, Iso-propyl alcohol을 용매로 24시간 동안 ball milling하여, 충분히 건조한 후 조성원료로 취하였다. Al_2O_3-whisker(aspect ratio=20)의 분산을 위해서, 건조된 조성원료와 평량하여 ultrasonic homogenizer를 이용한 분산과 plastic ball을 이용하여 4시간 동안 wet milling을 단계적으로 행하여 혼합하였다.

건조과정에서 밀도차이에 의한 불균질한 분산을 억제하기 위해, 가열과 stirring을 동시에 진행하였고, 건조된 조성원료를 Al_2O_3 유발에서 분쇄하여 형태만 유지할 수 있을 정도의 낮은 압력으로 1차 성형한 후, 350 MPa의 압력으로 냉간가압성형을 행하였다.

기계적 성질을 측정하기 위해서 bar 형태로, 소결거동과 미세구조 관찰을 위해서 disc 형태로 성형하였고, 성형 후 초기밀도는 이론밀도의 50~60%에 달하였다. 성형된 시편은 $MoSi_2$ 발열체를 이용한 로에서 1600℃의 온도로 2시간 소결하였으며, Al_2O_3-whisker가 분산된 조성에 대해서는 1500℃, 30 MPa의 압력조건하의 Ar분위기에서 hot pressing을 행하였다.

Slip casting 공정에서는 예비실험을 근거로 하여, 조성원료와 증류수의 질량비율을 50 : 50(wt%)으로 고정하였고, 각 원료에 대해서 Na-CMC를 4시간 동안 mechanical agitation을 통해 얻은 slip을 plaster mould(solid/water=65 : 35)에서 pressure-assisted casting을 하였다.

Casting된 시편은 1600℃의 온도로 2시간 동안 상압소결하였고, TMA-profile을 통해 얻어진 소결거동을 기초로 하여 rate-controlled sintering하였다.

소결시험편의 밀도는 ASTM C2D 방법에 따라 측정하였으며, 이론밀도는 각 성분의 밀도를 혼합법칙으로 계산하여, 이론밀도에 대한 백분율로 구하였다. ZrO_2의

열간변화를 관찰하고 plaster mould에 의한 시편의 오염을 관찰하기 위해서 X-선 회절실험(Geigerflex, Rigaku, Japan)을 행하였고 미세구조의 관찰은 SEM(Jeol J-SM-35C)을 이용하였다.

Slip의 점도 변화에 따른 안정화도를 관찰하기 위하여 concentric cylinder rotational viscometer(Model RV-100 /CV, Haake Inc.)를 이용하여 점도를 측정하였고, slip 내의 고상 입자와 분산제 사이의 정전기적 상호작용과 결합거동을 고찰하기 위해서 적외선 흡수분광분석(FT-IR Spectrometer A-100, Jasco)을 행하였다.

파괴인성은 Chanticul(ISB Method)식[1]을 이용하여 indentation된 시편의 파괴강도를 측정하여 계산하였고, 각각의 파괴인성증진기구에 기인하여 계산된 파괴인성의 이론치와 비교하였다 파괴강도는 Instron(Model 4204, Instron Japan Ind.)을 이용하여 4점 굽힘 실험을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 치밀화와 미세구조 형상

예비실험을 통해 2차상인 ZrO_2와 Al_2O_3-whisker의 분산상에 따른 상압소결 조건을 1600℃, 2시간으로 고정하였고, Al_2O_3-whisker의 첨가에 따른 소결밀도 감소를 극복하기 위해서, 1500℃ 에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 hot pressing 하였다.

2차상의 변환첨가에 따른 시편의 상대밀도를 Fig. 1에서 보여주고 있고, 소결된 시편내에 존재하는 정방정 ZrO_2와 단사정 ZrO_2의 분율을 Table 1에서 보여주고 있는데, 소결시험편에 대해서 절삭, 연마, 파괴 등의 가공 경로를 거친 각각의 표면에 투사된 X-선 분석으로 측정, 계산된 값을 나타내고 있다.

AZ계 시편의 경우, 시편의 밀도는 10vol% ZrO_2가 분산된 조성에서 부터 첨가량이 증가할수록 감소하였으며, 이는 Al_2O_3 기지상에 의한 ZrO_2 입자의 구속력에 따른 정방정 ZrO_2의 상온안정성에도 밀접한 영향을 나타냄을 알 수 있었다. ZrO_2의 분산량이 15 vol%에 이를 때에는 소결체 내에 존재하는 정방정 ZrO_2의 양은 20%에도 미치지 못하였다. 이는 출발원료로 사용된 Alcoa A16 Al_2O_3의 평균 입경이 0.45 μm인 반면에, 넓은 입도분포 범위를 가지고 있어 단상의 상태에서 입자의 치밀화 진행경로가 용이하고 성형능력이 우수하여 성형밀도가 균일한 양상을 보이고 있으나, Al_2O_3에 비해서 상대적으로 큰 1 μm의 평균 입경을 갖는 ZrO_2 입자가 기지의 치밀화 진행에 장애물로 작용함으로써 기지의 성형밀도를 저하

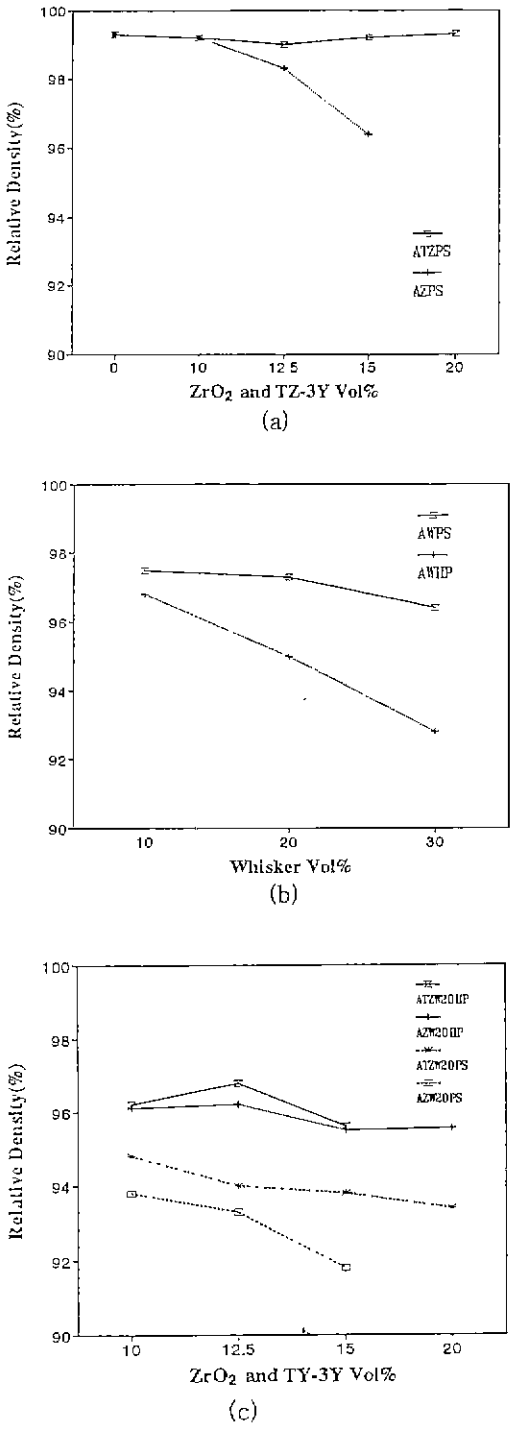


Fig. 1. Relative density of AZPS and ATZPS (a), AWHP (b), and AZW20HP and ATZW20HP systems (c) (PS: Pressureless Sintered Specimen, HP: Hot Pressed Specimen).

Table 1. Tetragonal Phase (%) on the Surface Treated by Several Processes

	Tetragonal phase (%) on the surface			
	Sintered	Cutting	Grinding	Fracture
AZ10PS	61.52	50.41	41.55	
AZ12.5PS	49.55	36.21	29.30	21.27
AZ15PS	19.22	11.43	9.91	8.52
ATZ10PS	99.17	95.72	91.27	89.93
ATZ12.5PS	98.82	94.97	90.41	89.75
ATZ15PS	97.85	94.43	91.02	89.01
ATZ20PS	98.03	95.07	90.81	88.28
AZ10W20HP	68.29	57.25	44.15	35.82
AZ12.5W20HP	45.81	33.83	28.08	20.41
AZ15W20HP	15.91	9.59	6.93	6.45
ATZ10W20HP	98.75	93.85	90.50	86.27
ATZ12.5W20HP	98.66	92.91	88.36	87.98
ATZ15W20HP	97.48	92.51	90.31	87.20
ATZ20W20HP	97.85	92.68	87.29	86.81

시키고, 이로인해 최종 소결밀도가 감소되어지는 것으로 생각된다.

미세한 Al_2O_3와 ZrO_2 복합체의 소결과정에서, 초기에는 Al_2O_3 기지 입자들이 서로 interconnection되어 wormy structure[5]를 형성하고, 주위의 ZrO_2 입자가 Al_2O_3의 입자성장과 함께 Al_2O_3 입자내에 고립되면서, Al_2O_3 기지의 치밀화를 이룰 수 있다. 이는 2차상의 평균입경이 기지의 평균입경보다, 큰 복합체의 경우에는 넓은 입도분포범위를 갖는 기지의 소결진행 경로가 2차상에 의해서 억제되어, 소결밀도는 감소하게 된다.

ATZ계의 경우, Al_2O_3와 TZP의 평균 입도가 균일하고, 보다 넓은 입도분포 범위를 갖는 Al_2O_3에 대한 TZP의 입자 충진효과의 증가에 기인하여, 보다 높은 성형밀도와 이로인한 높은 소결밀도를 얻을 수 있었다. 특히 ATZ계의 소결특성 중에, 소결초기에 많이 발견될 수 있는 wormy structure의 증거로서, TZP 입자가 기지입계 내부에 국부적으로 존재하고 있었고, 입계에 존재하는 TZP 입자에 의한 영향으로 Al_2O_3의 비정상적인 입계성장을 억제할 수 있었다. 그리고 ATZ계에서 TZP 입자의 분산량이 증가함에 따라 소결밀도의 불규칙한 증가를 나타내고 있는데, Claussen 등[6]은 cordierite-Y-TZP계에서 Y-원자가 유리질 상으로 확산됨에 따라 t-ZrO_2는 불안정하게 되고, 1300~1400℃ 의 온도에서 Al_2O_3-SiO_2-Y_2O_3계의 공융상(eutectic phase)이 형성되어, cordierite와 t-ZrO_2 사이의 화학반응을 억제하는 장애물로 작용한다고 보고하였다. Y-TZP계와 mullite-Y-TZP계에서 Y-, Si- 그리고 Al-rich 입계상이 형성된다는 사실에 기초로 하면, TZP 입자내에 존재하는 Y-원자가 Al_2O_3와의 계면으로 이동되어, TZP내의 주요 불순물인 SiO_2와 함께 액상을 형성함으로써 기인되는 액상소결의 영향[7-9]과 미세한 TZP 입자에 의한 성형물 자체의 밀도 증가에 기인하는 것으로 보인다. 또한 이러한 사실은 TZP계 재료에서 입계경계에 wetting되어 있는 비정질상을 TEM으로 관찰한 Claussen의 보고와도[10] 일치하고 있고, t-ZrO_2상의 국부적인 불안정성과 m-ZrO_2로의 부분전이를 확인한 X-선 회절실험과도 잘 부합된다.

Al_2O_3-whisker가 분산되어 있는 경우, whisker의 부피증가에 따른 소결밀도는 대체로 감소하는 경향을 보이고 있다. AZW계의 경우에도, whisker에 의한 소결밀도 저하 및 이로인한 ZrO_2의 구속력 약화에 기인하는 정방정 ZrO_2상의 불안정성을 확인할 수 있었다. AW계와 AZW계 및 ATZW계의 시편을 hot pressing 하였을 때, 소결 밀도의 증가와 관련된 치밀화 효과와 기지의 구속력으로 인한 t-ZrO_2상의 분율증가는 유도할 수 있었지만, ZrO_2상의 분산량이 증가할수록 소결밀도는 감소됨을 보였다. 반면에 ATZW계에서 TZP 입자의 분산량은 치밀화 거동을 크게 좌우하지 않음을 알 수 있다.

Thermo-mechanical analyzer에 의한 AZW계와 ZTA-SiC whisker계의 소결과정에 기인하는 Al_2O_3-whisker와 SiC-whisker(Tokai Carbon Co. Ltd., Median Diameter

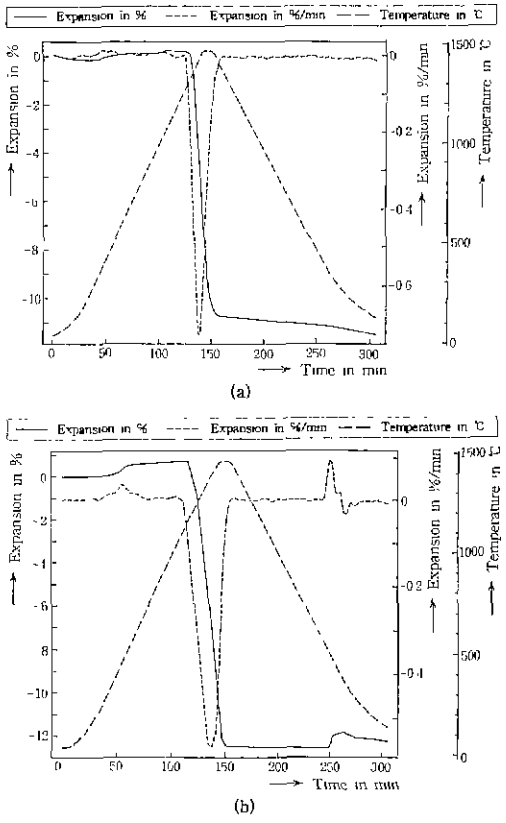


Fig. 2. Thermo-mechanical hysteresis profiles of AZ12.5W20 (a) and AZ12.5SW20 (b).

=0.5 μm, Length=30 μm)의 화학적 안정성과 소결특성을 Fig. 2에 나타내었다.

먼저 AZW계에서, 500℃ 부근의 온도에서 ball milling 과정에서 polyethylene 용기의 마모에 의해 자연적으로 시편에 분산된 유기질 결합제의 burn-out에 기인하여, 기체상의 분압증가에 의한 미소한 부피팽창을 수반하고 있고, 1300℃ 부터는 시산과 온도에 선형적인 수축을 나타내고 있다. 반면에 ZTA-SiC whisker계 재료의 열이력 곡선과 비교하여, 냉각과정 중에 형성되는 t-ZrO_2의 m-ZrO_2로의 상전이에 기인하는 500℃ 부근의 열팽창은 나타나지 않고 있다. 이는 SiC-whisker에 비해서 큰 반경과 길이를 갖는 Al_2O_3-whisker에 의한 치밀화의 억제로 인하여 AZW계의 t-ZrO_2가 m-ZrO_2로의 상전이시 수반되는 부피증가가 시편에 전반적인 영향을 미치지 못하고 있음을 알 수 있다. 또한 500℃ ~1000℃ 의 온도영역에서 ZTA-SiC whisker계의 경우는 정도가 크고 지속적인 부피팽창을 이루고 있는데, 이는 공기중에서의 가열에 의한 결합제의 burn-out과 함께 생성되는 CO gas가 SiC-whisker에 침투되면서, SiC-whisker의 산화와 CO gas의 생성이 동시에 발생되어 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 3에서 보여주고 있는 것처럼, Al_2O_3에 분산된 ZrO_2의 입자는 기지의 3중입계 또는 4중입계의 위치에서 intergranular하게 분산되어 있고, 상대적으로 작은 입자는 기지 입자내에 국부적으로 위치하고 있음을 알 수 있다. 기지의 평균입경은 ZrO_2의 첨가량이 증가함에 따라 대략 2~3 μm 범위의 입자로 존재하고 있다. Al_2O_3-whisker는 기지상과의 반응이 전혀없이 존재하고 있고, 약간 불균질한 응집상이 관찰되었으나, 대체로 고른 분포를 이루었고, 초기의 표면형상을 유지하고 있었다. δ-Al_2O_3상인 침상의 2차상과 기지는 미소한 열팽창계수의 차이로 인하여 주로 기계적인 결합을 이루고 있음을 알 수 있다.

3.2. Slip의 안정화와 분산기구

예비실험을 통해 slip에 대한 분산제(Na-CMC)의 양을 0.5 wt%로 고정하였다. 진공상태에서 4시간 동안 mechanical agitation 과정을 거친 slip에 대해서 보강재의 형상과 입자크기에 따른 점도의 변화를 Fig. 4에 보여주고 있다. AZ와 ATZ계에서 12.5vol%로 동일하게 분산된 ZrO_2와 TZP 입자의 비표면적의 차이에 기인하여, 보다 큰 표면적을 갖는 TZP 입자가 Na^+ 및 COO^- counter ion의 흡착범위를 증대시킴으로 해서 ZrO_2와 TZP 입자가 자체의 surface potential에 의존하는 isoelectric point (pH_{IEP})의 shift difference에 의해 점도가 감소되는 경향을 보이고 있다[11,12].

Al_2O_3-whisker가 포함된 계에서는 polymerized macromolecules의 chain length와 관련하여, 결합제로서의 Na-CMC의 적용반경이 확대되고, 이로 인한 결합력의 증가 그리고 binding migration 억제효과와 더불어 anion polyelectrolyte의 macro-ion인 COO^- counter ion의 deflocculant 효과에 기인하여 점도가 감소하는 것으로 생각된다 AZW계에서의 급격한 점도의 감소현상은 서로 다른 입자형상을 갖는 보강재의 분산거동에 따른 임계결과로 추정하고 있다. 하지만 일반적으로 알려져 있는 내용을 기초로 하면[13], 입자의 이방성이 매우 큰 경우 (needlike crystalline), 변형장 내에서의 rotational motion이 매우 증가하게 되고, 이로 인해 발생되는 energy는 rotational motion이 유지되는 동안 발산되어, 점도는 증가하게 된다. 이때 rotation에 대한 turning moment는 변형장의 방향에 대한 입자의 배향성에 의존하게 된다 즉, moment에 기인하는 입자의 각속도는 입자가 변형장에 대해서 90°일 때가 최대가 되고, 평행하게 유지되어 있는 경우에 최소가 된다. 또한 입자의 aspect

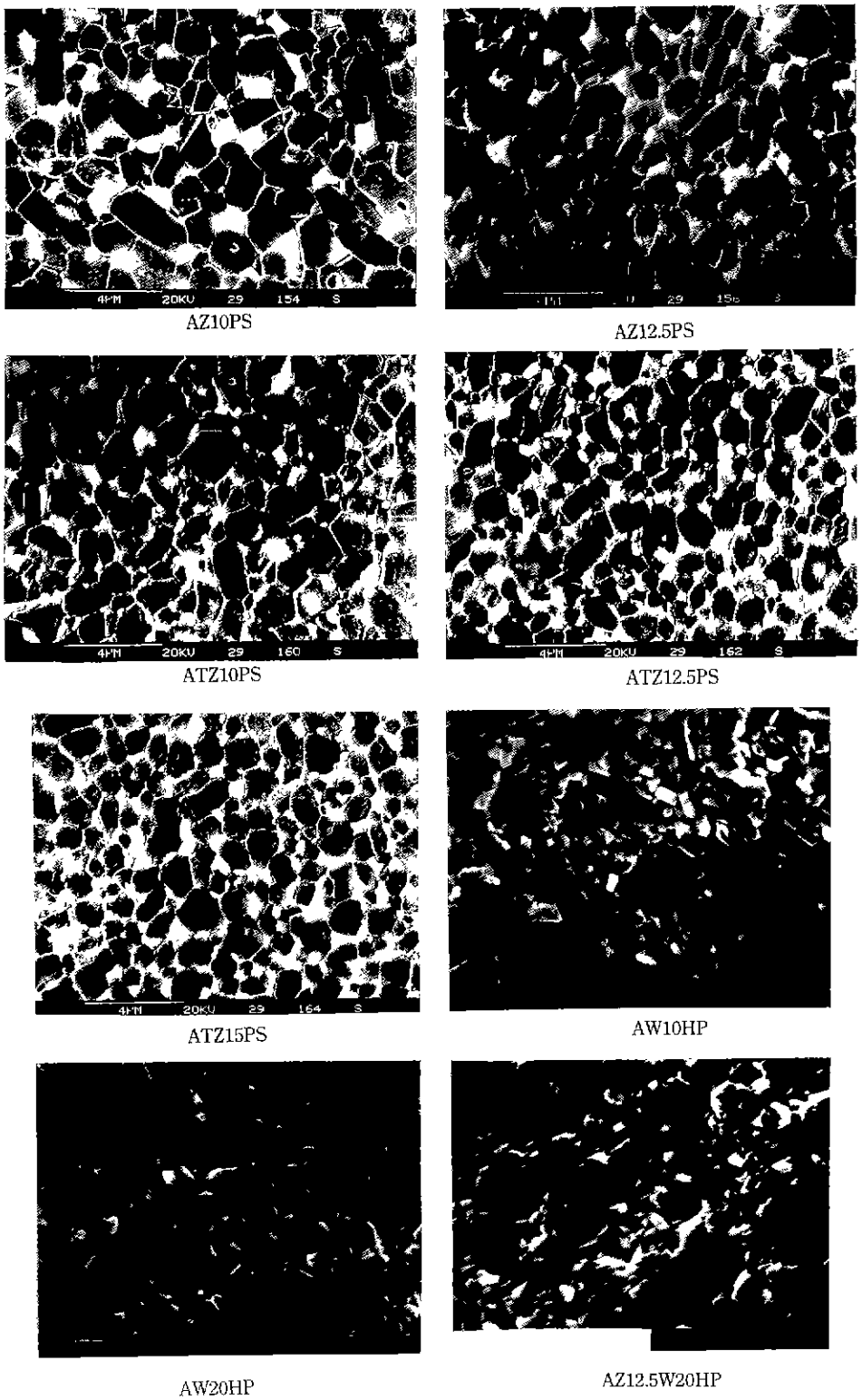


Fig. 3. SEM photographs of sintered specimens.

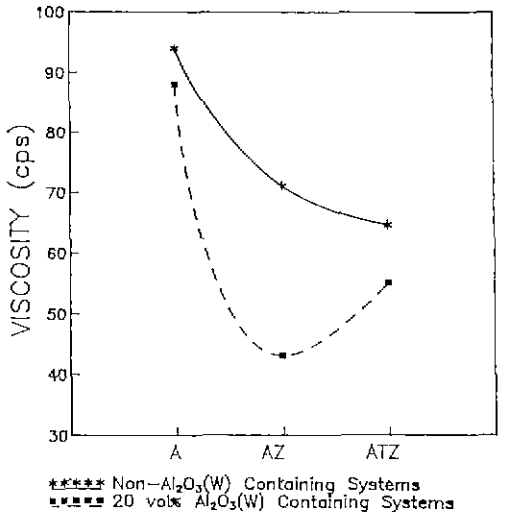


Fig. 4. Viscosity in the variation with particle size and shape of the second phases.

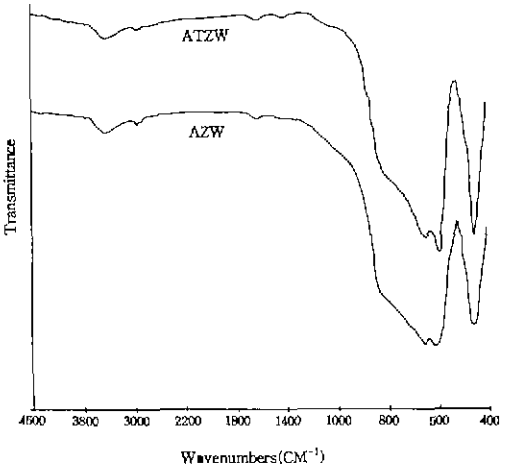


Fig. 5. FT-IR spectrums of green compacts.

ratio가 증가함에 따라, 입자의 배향성에 따른 각속도 변화는 거의 평행한 입자배향성을 유지할 때까지 크게 증가하게 된다.

Electroviscous effect를 고려하는 경우에도, 전기 이중층(electrical double layer)은 변형장에 의해 구형 형상으로 부터 변형되어 intrinsic viscosity는 증가된다. 더우기 이중층사이의 반발력은 입자의 유효충돌 반경(effective collision diameter)을 증대시키고, 이로 인해 유효부피도 증가하게 되어 입자항적은 distortion되어, 결국 점도는 증가하게 된다. 하지만 입자에 대해서 흡수층이 존재할 때, 유효반경은 증가하게되고, 이 흡수층이 polyelectrolyte molecules인 경우, 흡수층의 유효반경은 salt concentration과 pH에 동시에 의존하게 되고, 용액조성이 변화되면, 흡수층은 보다 더 치밀하게 되어 점도는 감소하게 된다[14,15].

Fig. 5에서는 slip casting된 성형체에 대한 FT-IR spectrum을 보여주고 있다. 3430 cm^{-1} 부근의 흡수대에서 slip의 건조과정에서 발생 가능한 미증발 OH기와 Na-CMC에 의한 OH기의 stretching vibration이 관찰되고 있고, 2925 cm^{-1} 흡수대에서 C-H bonding 사이의 antisymmetric 그리고 symmetric deformation을 동반하는 stretching vibration peak가 관찰되었다. 또한 1625 cm^{-1} 흡수대에서는 carboxylic acid salt에서 일반적으로 관찰될 수 있는 COO^-기, 즉 C=O double bonding의 antisymmetric stretching을 동반하는 bending vibration peak가 미약하게 나타나고 있다. FT-IR spectrum의 결과는 순수한 Na-CMC peak와는 현저히 변형된 peak 양상을 보이고 있는데, 이는 증류수내에서 이온화된 COO^-와 Na 가 solid 입자와의 정전기력을 유도하게 되는 구동력으로 작용함과 동시에 분산제의 입자 표면 흡착으로 인해서, solid/polymer의 계면흡착 반응층의 생성에 기인하는 것으로 보인다[16].

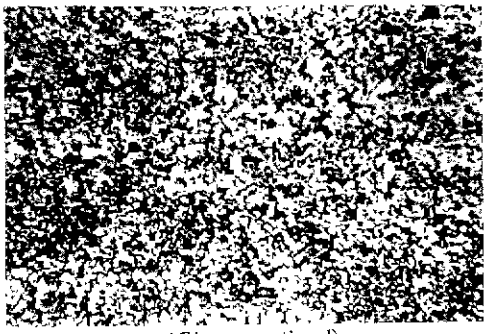
Fig. 6에서 slip casting된 성형체의 치밀화 양상을 보여주고 있다. 복잡한 형상의 body인 관계로 정확한 성형밀도를 고려할 수는 없지만, 외형적으로 높은 치밀화를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 특히 Al_2O_3-whisker가 포함된 계의 경우, whisker 배향성이 plaster mould의 표면에 대해 수직으로 배열하고 있음을 알 수 있다[17].

Mould와의 접촉면에 대해 주사한 SEM을 통하여 관찰된 사실로는 Al_2O_3-whisker의 배향성이 mould의 표면에 대하여 수직을 이루고 있으며, 시편의 중심으로 갈수록 whisker는 보다 무질서하게 배열되어 있었다. ZrO_2 입자는 Al_2O_3-whisker를 중심으로 분산되어 있음을 알 수 있다

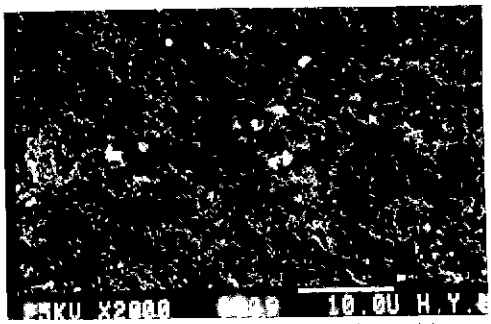
이는 plaster mould에 의해 형성되는 모세관력에 의한 여과효과에 동반되는 현상을 생각되며, 이 모세관력은 slip내에 존재하는 변형장에 의한 whisker의 rotational motion을 억제함으로 해서, casting 과정에서 slip의 유동특성을 활성화하여, 높은 치밀화와 성형강도를 얻을 수 있었다. Mechanical forming과정에서 불안정한 분산에 의한 침상결정의 골격구조 형성과 침상의 보강재가 bowing되어 치밀화가 억제되어, 재료의 신뢰성을 저해시키는 요인을 크완할 수 있었다.

Fig. 7에서는 각 시편에 대해서 성형공정에 따른 소결

AW(cross-sectional)



AZ(cross-sectional)



AZ12.5W20(parallel to casting axis)

Fig. 6. SEM photographs of green compacts by slip casting.

밀도를 비교하여 나타내었다. Slip casting한 시편에 대해서는 상압소결을 행하였고, Al_2O_3, AZ 및 ATZ계에서는 냉간가압성형공정 후 상압소결된 시편에 대해서, 그리고 Al_2O_3-whisker가 조합된 AZW와 ATZW계에 대해서는 hot pressing된 시편에 대해서, 공정변수를 고려하여 소결밀도를 비교하였다. AZ 및 ATZ계에서는 냉간가압성형공정에 의한 결과에 매우 근접해 있음을 알 수 있고, Al_2O_3-whisker가 포함된 계에서 hot pressing에 의해서 소결된 시편보다 더 높은 소결밀도를 보이고 있다. 이는 결합제(Na-CMC)의 bridging 길이와 관련한 적용반경이

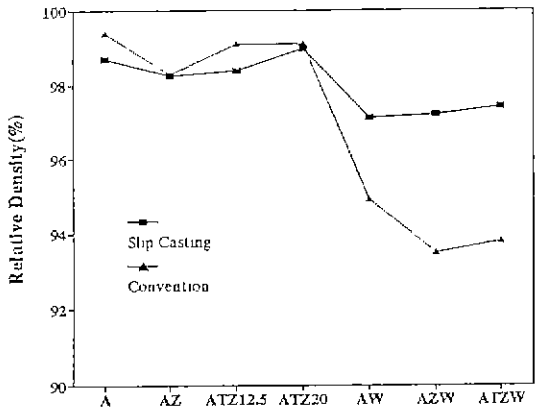


Fig. 7. Relative density profiles in the variation with each processing.

확대되어 결합력이 증가되는 효과와 binding migration 억제기구에 의한 것으로 whisker의 rotational motion이 모세관력의 진행방향과 일치하게 되어 입자의 유동특성이 증가됨에 따른 것으로 생각된다.

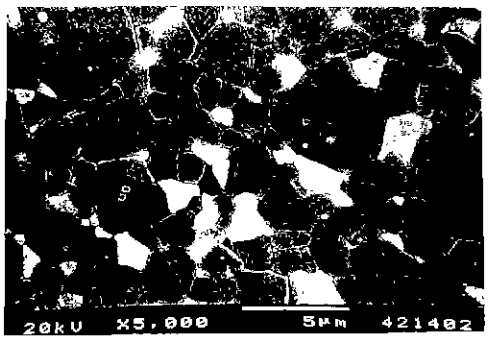
Fig. 8에서는 slip casting된 시편의 미세구조를 보여주고 있다. 전반적으로 고른 분산특성을 이룰 수 있었으며, mechanical mixing에 의한 경우와 비교하여, TZP 입자의 응집크기를 현저하게 줄일 수 있었다. 침상의 2차상인 Al_2O_3-whisker는 poly-type의 short-fiber로 1600 ℃ 정도의 온도로 소결 시, 내부 입계크기는 약 1000 Å에 이른다고 보고되어지고 있다. SEM 관찰을 위해 행해진 thermal etching 과정에서, Al_2O_3-whisker내의 poly-grain과 기지 사이의 계면를 관찰하기 위해서는 매우 세심한 조건이 요구되어지는데, 본 연구에서는 기지-whisker간 형상을 관찰하기 위해, 고온에서 Al_2O_3-whisker의 surface upheaval 현상으로 기지상과 구별하였다[18]. 실용응용을 위해, Al_2O_3계 복합재료로 이루어진 cornical head gear를 slip casting으로 제조한 시편을 Fig. 9에서 보여주고 있다. 사진에서처럼 약 1 mm의 wheel thickness를 유지할 만큼 정교한 형상을 이룰 수 있었다.

3.3. 기계적 성질

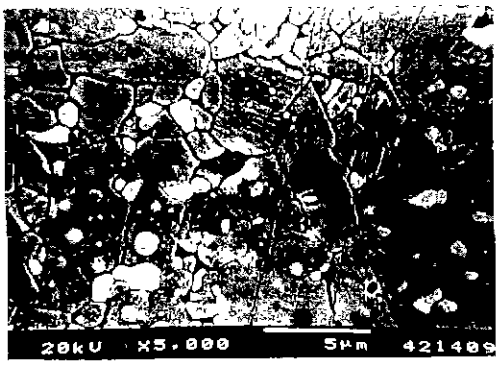
기계적인 물성 측정은 Al_2O_3-whisker가 포함된 경우, hot pressing된 시편에 대해서 행하였고, 나머지는 냉간가압성형후 상압소결된 시편에 대해서 행하였다.

AZ와 ATZ계를 기지로 가정하고, Al_2O_3 whisker에 의한 인성증진 요소들을 실험적으로 측정된 파괴인성값과 비교, 검토하였다

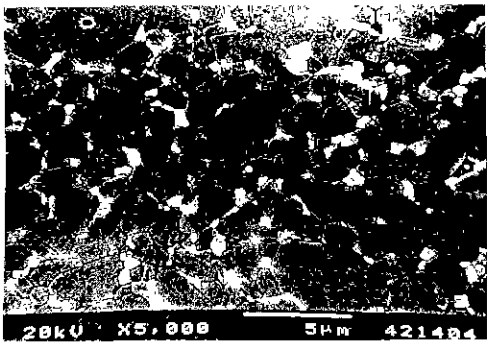
Whisker bridging 효과는 균열선단을 따르는 영역에서



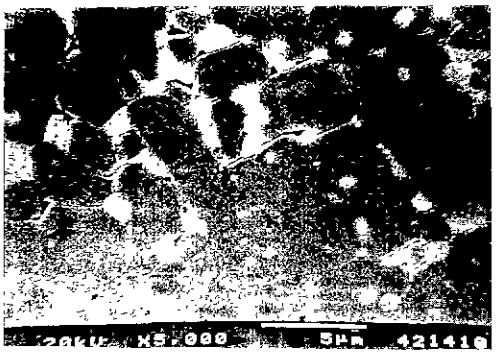
AZ12.5SC



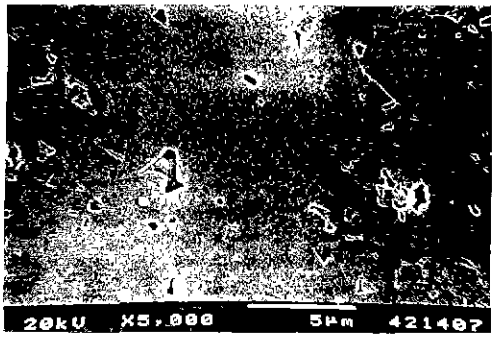
AZ12.5W20SC



ATZ12.5SC



ATZ12.5W20SC



AW20SC

Fig. 8. SEM photographs of sintered specimens by slip casting (SC: slip casting).

균열을 연결하는 강한 whisker에 의해서 유도된다[19]. whisker bridging의 영역의 길이가 증가함에 따라 인성은 증가되고, bridging된 whisker에 의해서 균열에는 closure stress가 부가된다. 결국 bridging whisker는 균열 선단을 진행시키기 위해 극복되어져야 하는 closure stress를 균열선단을 뒤따르는 bridging zone(D_B)에 가하게 된다. 따라서 whisker bridging에 기여하는 인성증진 효과는 균열선단 뒤의 bridging 영역의 길이(D_B)와 균열에 부가되는 closure stress(σ^c)의 함수로 나타낼 수 있다.

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

이때 D_B는 crack opening displacement에 대한 해로서 구해지며, whisker 계면의 debonding 조건, whisker의 강도 및 복합체의 탄성적 성질의 함수이다. whisker가 배향된 경우, bridging된 whisker에 의해 부가되는 σ^c는 bridging zone에 존재하는 각각의 whisker에 부가되는 closure stress의 합으로 된다 whisker에 의해 유지되는 최대 응력은 인장파괴강도(σ_f')로 취해질 수 있다. bridging zone내에서 closure stress가 일정하다고 가정하면

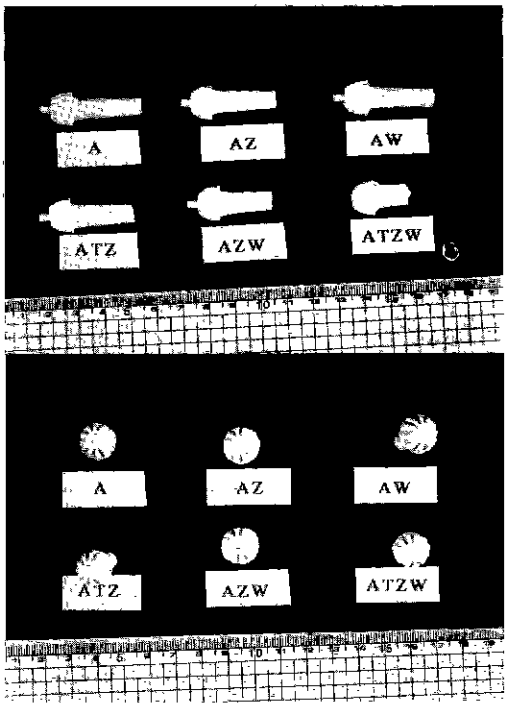


Fig. 9. Photographs of sintered specimens by slip casting.

σ^c는 σ_f^c와 whisker의 부피분율과의 곱으로 나타낼 수 있다.

위의 기구와 더불어 강한 2차상의 whisker에 의해 일어나는 whisker pull-out에 의한 강화효과는[20] whisker pull-out이 가능한 임계길이(L_c), whisker의 파괴강도 및 기지에 형성되는 전단응력(τ_i)에 영향을 받는다. 그리고 whisker에 형성된 전단응력(τ_i)은 파괴계수(μ)와 whisker의 세로축에 평행한 계면에 수직으로 작용하는 응력(σ_n)에 의해 결정되며, 기지와 whisker의 열팽창성과 탄성율이 다를 때, σ_n은 냉각과정에서 유도되는 이방수축으로부터 기인되는 radial matrix stress(σ_r)로 나타낼 수 있다. 이에 따른 파괴인성증진효과는 다음과 같다.

$$\Delta K_{PO}=[\{V_f/12(\pi r L_c^2)\tau_i(L_c/L')\}E]^{1/2}$$

Crack deflection 기구는[3] 입자형태, 2차상의 통계확률적 분포양상 그리고 분산입자의 부피분율과 aspect ratio에 크게 의존하게 된다. 균열확장에 대한 구동력의 감소는 경각과 비틀림각에 의존하게 되며 균열확장은 변형에너지 이완율, G에 의해서 정해진다 crack front의 상이 평균에너지 이완율 〈G〉가 균열확장의 효율적인 구동력이 될 것이며, 이때 〈G〉를 굴절되지 않는 균열

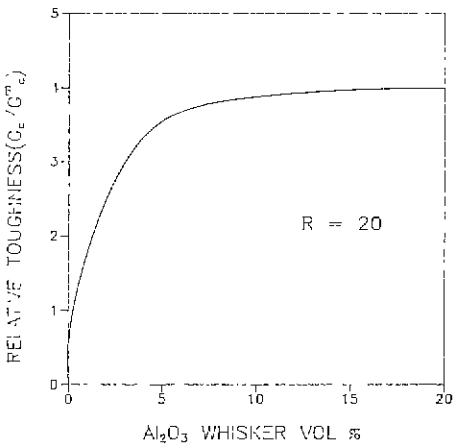


Fig. 10. Relative toughness predictions from crack deflection model for rod-shaped particles.

길이의 길이에 대해 일반화하면 다음과 같다.

$$\langle G\rangle=\eta/\langle G\rangle^T+\xi/2\langle G\rangle^t$$

첨자 T와 t는 각각의 경각과 비틀림각을 나타내며, η와 ξ는 굴절된 crack front 길이에 대한 굴절되지 않는 crack front 길이의 비로 나타낸다. 따라서 crack deflection에 의한 증가된 파괴인성은 굴절되지 않는 균열의 변형에너지 이완율 〈G〉의 비교로부터 얻을 수 있다.

즉, 강화효과 G_c는

$$G_c=(G_m/\langle G\rangle)G_c^m(c:\text{critical, } m:\text{matrix})$$
$$G_c=K_c^2(1-\nu^2)/E$$

윗 식으로부터 균열굴절에 의한 파괴인성증진 ΔK_{CD}를 산출할 수 있다.

$$\Delta K_{CD}=K_c/K_c^m=(G_c/G_c^m)^{1/2}$$

또한 이에 대한 상대파괴인성증진효과를 Fig. 10에 나타내고 있다

이상의 강화기구에 의해 이론적으로 계산된 파괴인성은 기지상의 파괴인성(K_m)과 whisker의 첨가에 따른 파괴인성의 증진효과, 즉 whisker bridging(ΔK_{WB}), whisker pull-out(ΔK_{PO}) 및 crack deflection(ΔK_{CD})에 의한 각각의 파괴인성 증진효과와의 합으로 나타낼 수 있다.

Table 2에서, 각각의 조성에 대해 계산된 파괴인성과 ISB법으로 측정된 복합체의 파괴인성(K_{IC})을 비교하였다. 전 시편에 대해서 낮은 소결밀도, 분산 whisker의 불균질함 그리고 공정상의 결함에 기인하는 이론치와 실험치사이의 편차를 보이고는 있으나, 전반적으로 이론치와

Table 2. Comparisions of Fracture Toughness between Experiment (K_M: Matrix, K_P: Composite) and Toughening Mechanisms such as Whisker Bridging (ΔK_{WB}), Whisker pull-out (K_{PO}) and Crack Deflection (K_{CD}) in Hot-pressed Specimens

Material	K_M	ΔK_{WB}	ΔK_{PO}	ΔK_{CD}	$K_M+\Delta K_{(WB-PO+CD)}$	K_P
AW10HP	4.95	0.62	0.79	1.88	7.24	6.81
AW20HP	4.95	0.87	1.12	1.94	8.88	7.03
AW30HP	4.95	1.08	1.37	1.96	9.36	7.52
AZ10W20HP	6.17	0 67	0.77	1.90	9.51	7.92
AZ12.5W20HP	6.87	0.82	0.78	1.93	10.40	8.31
AZ15W20HP	5.71	0.61	0.73	1.91	8.96	7.14
ATZ10W20HP	5.92	0.64	0 81	1.94	9.31	7.53
ATZ12.5W20HP	6.31	0.71	0.84	1.96	9.82	7.69
ATZ15W20HP	6.18	0.69	0.83	1.92	9.62	7.63
ATZ20W20HP	6.24	0.70	0.83	1.89	9.66	7.51

유사한 경향을 나타내고 있다. ZrO_2 입자와 Al_2O_3-whisker간의 뚜렷한 복합인성증진 효과는 관찰되지 않았으나, 각각의 인성증진 기구는 부피분율에 크게 의존됨을 알 수 있었다. 이는 낮은 소결밀도에 기인하는 ZrO_2 입자의 구속력 약화로 인하여, ZrO_2의 상전이에 의한 인성증진 효과가 감소된 것으로 생각된다. 또한 ZrO_2 입자가, 소결과정중에 Al_2O_3 입자 cluster에 의해 migration되어, 정상적인 3중입계 그리고 4중입계 위치에 존재하지 못하고, 기지와 whisker 계면에 국부적으로 존재하게 되어 계면응력 상태에 대한 변수로 작용하고 있는 것으로 생각된다. TZP 입자의 분산량은 파괴인성에 큰 영향을 미치지 못하고 있으며, 소결밀도 증가에 국한됨을 알 수 있었다.

Whisker/fiber 복합재료에서의 파괴경로는, 균열선단의 파괴에너지가 whisker/fiber에 하중을 전달하게 되어 계면에서의 debonding 현상을 유발할 수 있는 vibration mode가 생성되고, 이는 whisker bridging과 pull-out으로 연결된다. 이때 균열의 진행 방향은 기지와 whisker의 계면응력상태에 기인하여 crack deflection 기구와 연관된다.

Al_2O_3-whisker를 포함하는 계에서 약한 기계적 결합 특성을 갖는 계면으로의 파괴가 우선적으로 일어나게 되고, 상용되는 SiC whisker에 비해서 상대적으로 낮은 이론강도를 갖는 Al_2O_3 whisker의 선택적 파괴현상이 관찰되었다. 이는 계면결합의 약화와 whisker와 기지상 사이의 계면에 국부적으로 존재하는 ZrO_2 입자에 의해, 균열선단의 진행이 효율적인 계면응력에너지의 이완으로 인해 억제된 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서 예측될 수 있는 사실로는 whisker pull-out 기구와 ZrO_2 및 TZP 입자 그리고 Al_2O_3 whisker에 의한 연쇄적인 crack deflection 기구가 시편전반에 대한 유효인성증진기구로 작용됨을 알 수 있고, 이는 실험결과와도 잘 일치되고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

ZTA계 재료에 Al_2O_3-whisker를 분산첨가한 복합재료에서 미세구조제어와 성형능력개선을 위해 slip casting을 이용하여, 복잡한 형상을 갖는 소결체를 소결조제 없이 제조하였다. Solid/water(50/50%)에 0.5wt% 첨가된 Na-CMC를 분산제로 하여 점도, 성형밀도 그리고 균일한 분산을 최적제어 할 수 있었으며 이론밀도에 근접한 소결밀도(98~99% R.D.)에 이르는 복잡형상의 소결체를 얻을 수 있었다. ZTA-Al_2O_3 whisker계 재료에서 Al_2O_3-whisker의 분산에 따른 소결성은 첨가량에 의존되고, t-ZrO_2의 상은 안정성은 치밀화에 의해서 크게 좌우된다는 사실을 확인하였다. 기지에 대한 Al_2O_3-whisker의 계면간 결합은 화학적 결합이 아니라, 열팽창 계수 차이와 계면간에 존재하는 ZrO_2 입자의 상전이 부피팽창에 기인하는 기계적 결합을 이루고 있었고, 이로 인해서 인성증진 기구의 효율적인 적용이 가능하였다. 시편 전반에 대한 유효인성증진기구로는 whisker pull-out 기구와 ZrO_2 입자 및 TZP 입자 그리고 Al_2O_3 whisker에 의한 연쇄적인 crack deflection 기구가 지배적으로 나타남을 알 수 있었고, 이는 실험결과와도 잘 일치되고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase," *J. Am Ceram Soc.*, **59**(1-2), 49-51 (1976).
2. A.G. Evans, "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J Am Ceram. Soc.*, **73**(2), 187-206 (1990).
3. A.G. Evans and K. T. Faber, "Crack Deflection Process. I Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 567-576 (1983).
4. P. Chantikul. G.R. Antis, B.R Lawn and D.B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method," *J. Am Ceram. Soc.*, **64**(9), 539 (1981).
5. C.S. Oh and G. Tomandl, "Untersuchungen uber den Einflu von zugegebenen Keimen auf die Herstellung von umwandlungsverstarkter Keramik uber ein Sol-Gel-Verfahren.," DGM/DKG-Symposium, October, 8-9 (1991) Hamburug, Germany.
6. N.A Travitzky and N. Claussen, "Chemical Stability of Cordierite-ZrO2 Composites," *J Eur. Ceram. Soc.*, **5**, 327-331 (1989)
7. M.Rhle, N. Claussen and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y2O3- Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals(Y-TZP)," in Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics, Vol. 12, N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer Eds, The American Ceramic Society, Colombus, Ohio, p. 352-370 (1984).
8. M. Ishitsuka, T Sato and M. Shimada, "Sintering and Mechanical Properties of Yttria-doped Tetragonal Zirconia-Mullite Composites," *J. Am Ceram. Soc.*, **70**(C), 342-346 (1987).
9. P.J. Whalen, F. Reidinger, S.T. Correale and J. Marti, "Yttria Migration in Y-TZP during High-Temperature Annealing," *J. Mater Sci*, **22**, 4465-4469 (1987).
10. N Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO_2-Toughened Ceramics at High Temperatures," *Mat. Sci and Eng.*, **71**, 23-38 (1985).
11. I.A. Aksay, F.F. Lange and B I. Davis, "Uniformity of Al_2O_3-ZrO_2 Composites by Colloidal Filtration," *J Am Ceram. Soc*, **66**(10), C-190-C-192 (1983).
12. St. Gutze, W. Schulle and H.W. Hennike, "Investigation of the Deflocculation and the Cast-forming Behavior of SiC Slips," *cfi/Ber., DKG.* **69**(3), 82-87 (1992).
13. D.H. Everett, "Basic Principles of Colloid Science," p. 121-124, The Royal Society of Chemistry (1988).
14. E.M Deliso. A.S. Rao and W.R. Cannon, "Electrokinetic Behavior of Al_2O_3 and ZrO_2 Powders in Dilute and Concentrated Aqueous Dispersions," Advances in Ceramics, Vol. 21, Ceramic powder science, p. 525-535, Edited by G.L. Messing, S. Mazdiyasni, J.W McCanley and R.A. Harver, American Ceramic Society (1987).
15. M. Green, T. Kramer, M. Parish, J Fox, R. Lalanandham, W. Rhine, S. Barclay. P. Calvert and H.K Bowen, "Chemically Bonded Organic Dispersants," Advances in Ceramics, Vol. 21, Ceramic Powder Science. p. 449-465, Edited by G.L. Messing,. S. Mazdiyasni, J W. McCanley, and R.A. Harver. American Ceramic Society (1987).
16. A.J. Ruys and C.C. Sorell, "Slip Casting of High-Purity Alumina Using Sodium Carboxymethylcellulose as Deflocculant/Binder," *Am. Cer Soc Bull.*, **69**(5), 828-832 (1992).
17. J. Lehmann, B.Muller and G. Ziegler. "Optimization of Slip-Casting Technique for Short Fiber and Whisker Reinforced Ceramic Composites." Euro-Ceramics, Vol 1, Processing of Ceramics. p. 1196-1200, Edited by G.de With. R.A. Terpstra and R Metselaar, Elsvier Applied Science (1989).
18. J.D Brichall, J.A.A Bradbury and J Dinwoodie, "Alumina Fibers: Preparation, Properties and Applications," Handbook of Composites, Vol. 1-Strong Fibers, Edited by W. Watt and B.V. Perov, Elsevier Science Publishers B.V. (1985)
19. P.F. Becher, C.H. Hseuh. P. Angelini and T.N. Tieg, "Factors Influencing the Toughening Behavior of Whisker Reinforced, in Whisker- and Fiber-Toughened Ceramics," R A. Bradley, D.E. Clark, D.C. Larsen, J.O. Stiegler, American Ceramic Society, ASM International, 109-112 (1988).
20. P.F. Becher, T.N. Tiegs, J.C Ogle and W.M. Warwick, "Toughening of ceramics by whisker reinforcements," in Fracture Mechanics of Ceramics, Vol. 7, 61-74 (1985).