

신요업재의 소결과 소결체 성질에 관한 연구

-복합 강화 요업 소결 신요업체의 소결과
소결체 성질에 관한 연구(Ⅲ)

Processing and Properties of Multiply Reinforced
Composite Ceramics

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “신요업체의 소결과 소결체 성질에 관한 연구(III)”과제의 최종보고서로 제출합니다.

1990년 8월

주관 연구 기관 : 한국과학기술원

연구 책임자 : 강 석 증

공동연구책임자 : 윤 덕 용

연구 원 : 박 상 엽

신 유 선

김 관 형

이 호 용

이 수 민

연구 조 원 : 조 의 성

요 약 문

I. 제목

신요업재의 소결과 소결체 성질에 관한 연구 — 복합 강화 요업 소결체의 제조와 소결체 성질에 관한 연구(III)

II. 연구 개발의 목적 및 필요성

최근 십 수년 동안 구미, 일본 등 선진 각국에서의 신요업재, 특히 구조용 신요업재에 대한 연구와 투자는 실로 막대한 것이었다. 이러한 투자의 이유는 신요업재가 기능면에서 지금까지 다른 재료가 갖지 못한 탁월한 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 부가가치가 높고 기술집약적이기 때문에 장차 이의 시장이 크게 확대되리라는 것이다.

이와 같이 국가적인 규모로 기초 연구를 지원하는 목적은 신요업재의 제조에 기본적으로 해결하여야 할 문제가 많고 이들 문제가 해결되어야 재료의 성능을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다. 이런 의미에서 기본적으로 해결하여야 할 문제는 소결 관련 문제이다. 즉 신요업재의 일반적인 제조 방법에서 나타나는 소결 문제에 있어서 이를 어떻게 제어하며 나아가서 소결 미세 조직과 연결시켜 궁극적으로 원하는 성질을 갖는 재료를 어떠한 방법으로 얻을 수 있는가 하는 문제이다.

이러한 의미에서 본 연구에서는 우선 신요업재의 소결 현상을 규명하는데 연구의 초점을 두고 나아가서 신요업재료의 근간을 이루는 Al_2O_3 계 복합 재료를 개발하는데 목표를 두고 있다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 Al_2O_3 및 Al_2O_3 -base composite에 대하여 다음과 같은 점들을 연구하였다.

a. Al_2O_3 - ZrO_2 복합재의 상변화와 기계적 성질에 관한 연구

Al_2O_3 - ZrO_2 복합체에서 파괴 인성 증진 기구에 대한 정량화를 실험적으로 정립하기 위하여 복합체내의 ZrO_2 를 단사정으로 변태 촉진시켰다.

b. 반응소결된 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체의 미세구조와 기계적 성질

기존의 Al_2O_3 - ZrO_2 복합재료에 ductile한 Nb금속입자를 분산시킨 복합재료를 반응소결법을 이용하여 제조하였고 기계적 성질과 미세구조에 관하여 연구하였다.

c. 상압 소결에 의한 mullite- ZrO_2 복합체의 제조

Mullite기지에 2차상으로 ZrO_2 를 첨가하여 강화 효과를 시도하였으며 제 3차 강화재로써 Al_2O_3 (fiber, platelet, particle), 또는 SiC를 첨가하였을 때의 치밀화 및 미세조직, 기계적 성질에 관하여 연구하였다.

IV. 연구개발의 결과 및 활용에 대한 건의

Al_2O_3 - ZrO_2 복합체에서 toughening mechanism에 관한 이제까지의 연구결과에서는 두 toughening mechanism이 동시에 인성을 증진시키는데 기여하였으므로 두 기구의 역할을 분리할 수가 없었다. 본 연구에서는 Al_2O_3 기지에서 ZrO_2 입자의 크기를 동일하게 하고 정방정 및 단사정으로 존재하게 하는 실험적 조건을 확립하였다.

Al_2O_3 - ZrO_2 기지에 반응소결법으로 금속의 Nb입자를 미세하게 분산시켜서 파괴인성이 보다 증가된 복합재료를 얻을 수 있었다. 이 때 Nb입자의 분산을 위하여 반응소결법을 사용하였으며 파괴인성이 증가된 것은 균열면상의 금속 Nb입자의 소성변형에 기인한 것임을 보였다.

Mullite와 Mullite- ZrO_2 복합체의 분말 성형시 attrition milling방법을 도입하여 단순한 ball milling에 비해 효과적으로 소결밀도를 증진시키고 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. Mullite- ZrO_2 matrix에 3차상 강화재

로써 Al_2O_3 또는 SiC platelet을 첨가하였을 때 mullite- ZrO_2 복합체에 비해 기계적 성질이 증가되었으며 특히 10vol.% Al_2O_3 platelet 첨가시에 290MPa의 파괴강도와 $4.7\text{MPam}^{1/2}$ 의 비교적 높은 파괴인성을 얻을 수 있었다.

Al_2O_3 - ZrO_2 계의 toughening mechanism에 관한 본 연구는 두 기구를 분리시킬 수 있는 실험적 조건을 제시하였다. 앞으로 이에 관한 기계적 성질의 측정이 이루어져야 할 것이며 그렇게 되면 Al_2O_3 - ZrO_2 계의 toughening mechanism을 더욱 잘 이해할 수 있는 결과가 될 것이다. 본 연구를 통하여 개발된 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체는 새로운 세라믹-금속 복합체로서 Nb금속입자를 반응소결을 이용하여 미세하게 분산시켰다. 이 연구결과를 바탕으로 앞으로 보다 정밀한 실험과 본 연구에서 시도한 반응소결법을 다른 계에도 적용시키는 연구가 요망된다. 따라서 앞으로 실제 응용과 관련된 연구를 하는 것이 바람직할 것이다. Mullite기지의 복합체도 본 연구결과를 볼 때 크게 기대되는 바 앞으로 복합체의 물성 증진을 위한 응용면의 연구가 요청된다.

Summary

I. Title

Processing and properties of multiply reinforced composite ceramics

II. Research objective and necessity

For the last two decades, the research and investment for the development of new ceramics, in particular new structural ceramics, have been remarkable in Japan and western countries. The reason for such an intensive investment resides on the bright future for the materials which have superior properties and high added values over the conventional materials.

The propriety of basic researches on these materials in national scale can be found in basic complex problems for their preparation and improvement in properties. Among the problems, sintering related areas are of basic importance, namely, control of microstructure and related properties via sintering schedule. Under this context, the present research aims at the understanding of the sintering phenomena in fabricating new structural ceramics, in particular, Al_2O_3 base composite ceramics, and the development of highly-toughened materials.

III. Contents and range of research

In the present investigation, the following problems on Al_2O_3 and Al_2O_3 base materials have been studied.

a. Phase transformation and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite.

In order to evaluate quantitatively the contribution of each toughening mechanism in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, a technique in preparation of specimens containing monoclinic ZrO_2 have been developed.

b. Microstructure and mechanical properties of reaction sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ composite.

Ductile Nb particles could be finely dispersed in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ by a reaction sintering. The microstructure change during the reaction and mechanical properties have been measured.

c. Preparation of mullite- ZrO_2 base composites by pressureless sintering.

ZrO_2 , as a second phase and Al_2O_3 (fiber, platelet, particles) or SiC (platelet), as a third phase, were added to mullite for toughening of the matrix. The densification, microstructure and mechanical properties of the composites have been studied.

IV. Results and suggestion

In previous investigations, it was difficult to distinguish the effects of two toughening mechanisms, transformation toughening and microcrack toughening, because the two toughening mechanisms were both operative during the test. In the present investigation, an experimental technique which can separate each contributions of the two mechanisms was developed by preparing specimens containing either tetragonal or monoclinic ZrO_2 particles with equal size.

Toughened $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites was prepared by dispersing fine Nb particles in the matrix. The fine dispersion of the metal particle was possible by reaction sintering of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Zr}_2\text{Al}$. The increase of the toughness was found to be due to the plastic deformation of Nb particles when the crack was propagated.

It was possible to get higher sintered density and more uniform microstructure of mullite and mullite- ZrO_2 composite by using attrition milling instead of conventional ball milling. The mechanical properties of mullite- ZrO_2 was improved when Al_2O_3 or SiC platelet was added. Ten vol.% of Al_2O_3 platelet was most effective; the fracture strength was 29MPa and the fracture toughness $4.7\text{MPam}^{1/2}$.

The basic research on the toughening mechanism of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ has provided an experimental means for the separation of the two toughening contributions. Mechanical test and evaluations should be followed and will result in better understanding of the toughening mechanisms in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. The developed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ composite contains fine Nb particles. Although the experimental technique, the reaction sintering, for dispersing Nb particles have been developed, tailoring of the microstructure and application of the technique to other systems are needed to be explored in future. It is thus recommended to do a combined research, basic and applied. The experimental results on the mullite base materials suggest a more careful applied research for improving the mechanical properties of the composites.

Contents

I. Phase transition and mechanical properties in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite

1. Introduction	1
2. Experimental procedure	3
2-1. Specimen preparation	3
2-2. X-ray diffraction experiment	4
3. Results and discussion	5
3-1. X-ray diffraction experiment	5
3-2. Microstructure	5
4. Conclusion	7
5. References	8
Tables and Figures	10

II. Microstructure and mechanical properties of reaction-sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}$ composite

1. Introduction	14
2. Experimental procedure	16
3. Results and discussion	18
3-1. Sintering characteristics	18
3-2. Mechanical properties	19
4. Conclusion	22
5. References	24
Tables and Figures	26

III. Preparation of mullite-ZrO ₂ composite by pressureless sintering	
1. Introduction	34
2. Experimental procedure	36
2-1. Initial powders	36
2-2. Method of powder preparation	36
2-2-1. Conventional methods	36
2-2-2. Coatong method	37
2-3. Compacting and sintering	39
2-4. Density measurement	39
2-5. Phase analysis of ZrO ₂	40
2-6. Microstructure observation	40
2-7. Mechanical properties	41
2-7-1. Bending strength	41
2-7-2. Fracture toughness	41
3. Results and disicussion	43
3-1. Pressureless sintering characteristics of mullite-ZrO ₂ system	43
3-1-1. Densification	43
3-1-2. Microstructure observation	45
3-1-3. ZrO ₂ phase change	49
3-1-4. Mechanical properties	50
3-2. Pressureless sintering characteristics of Al ₂ O ₃ or SiC doped mullite-ZrO ₂ composite	53
3-2-1. Densification	53
3-2-2. Microstructure observation	55

3-2-3. Mechanical properties	57
4. Conclusion	60
5. References	62
Tables and Figures	66
Appendix 1. Calculation of coherency strain energy	99
Appendix 2. List of publications	107

목 차

I. Al_2O_3 - ZrO_2 계의 상변태와 기계적 성질

1. 서론	1
2. 실험 방법	3
2-1. 시편 제작	3
2-2. X선 회절 실험	4
3. 결과 및 고찰	5
3-1. X선 회절 실험 결과	5
3-2. 미세 구조	5
4. 결론	7
5. References	8
Tables and Figures	10

II. 반응소결된 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체의 미세구조와 기계적 성질

1. 서론	14
2. 실험 방법	16
3. 결과 및 고찰	18
3-1. 소결 특성	18
3-2. 기계적 성질	19
4. 결론	22
5. References	24
Figures and Tables	26

III. Mullite-ZrO₂ 및 Mullite-ZrO₂-(fiber, platelet, particle) Al₂O₃

계의 상압소결 거동 및 기계적 성질

1. 서론	34
2. 실험 방법	36
2-1. 사용 분말	36
2-2. 분말 준비 방법	36
2-2-1. 통상적인 방법	36
2-2-2. Coating 방법	37
2-3. 분말의 성형 및 소결	39
2-4. 소결 밀도 측정	39
2-5. ZrO ₂ 상분석	40
2-6. 미세 구조 관찰	40
2-7. 기계적 특성 조사	41
2-7-1. 곡강도 측정	41
2-7-2. 파괴인성 측정	41
3. 결과 및 고찰	43
3-1. Mullite-ZrO ₂ 계의 상압소결 특성	43
3-1-1. 치밀화	43
3-1-2. 미세구조 관찰	45
3-1-3. 소결에 따른 ZrO ₂ 상의 변화	49
3-1-4. 기계적 성질	50
3-2. Al ₂ O ₃ 혹은 SiC가 첨가된 mullite-ZrO ₂ 계의 상압소결	53
3-2-1. 치밀화	53
3-2-2. 미세구조 관찰	55
3-2-3. 기계적 성질	57

4. 결론	60
5. References	62
Figures and Tables	66
부록 I. Calculation of coherency strain energy	99
부록 II. List of Publications	107

I. Al₂O₃-ZrO₂복합체의 미세구조와 기계적 성질

1. 서론

고탄성의 Al₂O₃기지에 ZrO₂입자를 미세하게 분산시켜 인성을 증가시킨 Al₂O₃-ZrO₂복합재료(Zirconia Toughened Alumina, ZTA)는 취성재료인 ceramics의 인성을 증가시킴으로써 보다 향상된 기계적 성질을 갖는 구조용 요업재료라는 일차적 측면 뿐 아니라, ZrO₂의 상변화와 관련하여 brittle fracture mechanics의 많은 복합적이고 다양한 현상을 수반하기 때문에 학문적으로도 큰 의미를 지닌 계이다[1,2]. 따라서 이러한 ZTA계에서 인성을 증진시키는 각 toughening mechanism에 대한 toughening effect를 정량적으로 확립하는 것은 학문적으로나 기술적으로도 큰 의미를 갖는다고 하겠다. Claussen의 발표[3]이후 본 계에 대한 많은 연구 결과, 인성을 증진시키는 주요 toughening mechanism은 stress-induced phase transformation toughening mechanism과 microcrack toughening mechanism인 것으로 밝혀졌다[4,5]. 그럼에도 불구하고 아직까지 본 계의 각 toughening mechanism에 대한 정량적인 분석이 되어 있지 못한 못한 이유는 fracture mechanics에 의거하여 풀이된 다양한 이론들을 뒷받침할 만한 실험적 결과가 다음과 같은 까닭으로 아직 제시되지 못했기 때문인 것으로 풀이된다.

Transformation toughening mechanism과 microcrack toughening mechanism의 파괴인성 증진에 대한 영향을 비교하기 위해서는 여타의 파괴 역학적 조건은 동일하도록 유지하면서 두 mechanism이 독립적으로 인성증진에 기여할 수 있는 조건 — ceramics기지에서 ZrO₂입자가 전자를 위해서는 정방정으로, 후자를 위해서는 단사정으로 존재하여야 한다 — 을 형성시켜야 한다. 그런데 ceramics기지에서 ZrO₂의 상변태를 지배하는 인자는 오직

입자크기만이어서[6] 임계크기 이상의 ZrO_2 입자만이 단사정으로 변태를 하는 반면, ZrO_2 의 입자 크기가 다르면 transformation zone의 크기가 달라지므로 각 mechanism에 의한 toughening effect는 매우 달라진다[1,7]. 즉 이런 경우 변태량만 서로 다를 뿐 다른 파괴역학적인 조건들은 전혀 다른 상태이므로 서로 기계적 특성을 비교할 수 있는 상태가 되지 못한다. 그러므로 ZrO_2 입자크기를 달리하여 변태량을 조절한 기존의 실험적 방법[8]은 두 mechanism을 비교하는데 있어서 부적절한 것으로 인식된다.

본 연구에서는 ZrO_2 에 적당한 단사정인 MoO_2 를 첨가하여 Al_2O_3 기지에서 ZrO_2 입자의 정방정-단사정 변태를 촉진시킴으로써 순수한 ZrO_2 를 사용한 시편과 같은 입자크기를 가지면서 서로 다른 phase를 유지하도록 하여 전술한 두 가지 toughening mechanism이 독립적으로 작용할 수 있는 실험적 조건을 얻었다. 이 방법을 이용한 실험은 아직까지 정립되지 못한 toughening mechanism의 정량화에 대한 실험적 근거를 제시하는 데에 궁극적인 목적이 있다.

2. 실험 절차

2-1. 시편 제작

ZrO₂가 단사정으로 변태 촉진된 시편을 만들기 위하여 우선 ZrO₂에 MoO₂를 미량 고용시킨 분말을 준비하였다. ZrO₂(Toyosoda, TZ-0)에 대하여 200ppm의 양이 되도록 MoO₂분말을 혼합한 후 1000°C, N₂분위기에서 2시간 동안 유지시켜서 MoO₂가 ZrO₂에 고용되도록 하였다. 이렇게 준비한 ZrO₂분말과 순수한 ZrO₂분말을 각각 원료 분말로 하여 두 종류의 ZTA(Zirconia Toughened Alumina)시편을 제작하여 각각 AZM, AZT로 구분하였다.

이후의 시편 제작 과정은 Fig.1에 나타내었다. 우선 Al₂O₃분말(Sumitomo, AKP-50)과 ZrO₂분말, 그리고 Al₂O₃에 대하여 1000ppm의 MgO가 되도록 칭량한 Mg(NO₃)₂·6H₂O분말을 alcohol용매, Y-PSZ ball media를 사용하여 하여 5시간 동안 attrition milling(Union Process, 01-std type attritor)을 하였다. AZM시편의 경우 소결온도에서 AZT시편에 비하여 입자성장이 빠르기 때문에 최종시편에서 ZrO₂입자의 크기를 갖게 하기 위하여 AZT의 ZrO₂분말만을 milling 시작 1시간 후에 넣어 4시간 동안 milling되도록 하였다. Milling후 건조시킨 cake를 mano유발에서 분쇄한 다음 50번 sieve를 통과시키고 650°C, 공기중에서 2시간 동안 하소하여 최종 소결용 분말을 얻었다. 여기에서 하소는 Mg의 nitrate 성분을 날려보내기 위하여 실시하였다.

하소된 분말은 graphite heating element, graphite die를 사용한 hot press에서 각 조성의 분말 20g씩을 1 batch로 하여 1550°C, 30MPa, 진공 분위기(300 mtorr)에서 1시간 동안 소결하였다.

2-2. X선 회절 실험

단사정으로 변태된 ZrO_2 의 양을 측정하기 위하여 소결된 시편의 as-sintered surface에 대하여 X선 회절실험을 하였다. 변태된 단사정 ZrO_2 의 양은 Porter-Heuer의 방법[9]에 의하여 다음 식으로 구하였다.

$$V_m = \frac{1.603 \times I(111)_m}{I(111)_t + 1.603 \times I(111)_m}$$

- V : volume fraction
- I : integrated intensity
- t : tetragonal phase
- m : monoclinic phase

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. X선 회절 실험 결과

Fig. 2는 AZT와 AZM 두 시편의 as-sintered surface에 대한 X선 회절 실험 결과이다. AZM시편의 경우 AZT시편보다 단사정으로의 변태가 훨씬 많이 이루어졌음을 알 수 있다. Porter-Heuer식에 의하여 AZT와 AZM의 두 시편의 단사정의 양을 측정한 결과 각각 19.5%와 68.4%를 나타내었다. 이 것은 MoO₂를 첨가하였기 때문으로 이전의 결과에서 밝혀진 사실이다[10].

3-2. 미세 조직

Fig. 3은 각각 15vol.%의 ZrO₂를 함유하고 있는 AZT와 AZM시편의 미세구조로서 기공이 없이 완전치밀화된 것을 보여준다. 두 시편조직에서 ZrO₂입자는 거의 같은 크기를 보이고 있으며 입자 크기의 분포도 좁아서 매우 양호한 분산상태를 보인다. 위의 X선 회절 실험 결과와 함께 본 미세구조의 결과는 서론에서 기술한 바와 같은 ZTA계에서 두 toughening mechanism의 toughening effect를 비교하는 실험에 적합한 조건이 된다. 즉 ZrO₂입자의 크기는 같으면서 서로 다른 양의 단사정을 함유하고 있으므로 여타의 파괴역학적인 조건이 변하지 않는 상태에서 두 시편의 인성을 직접적으로 비교할 수가 있다고 판단된다.

Fig. 4는 두 시편의 파괴단면을 보인 것이다. AZT시편의 경우(Fig. 4(a))에 파괴 균열이 입계를 따라서 잘 진행되어 입계 파괴의 전형적인 모습을 보이고 있다. Ceramics의 입자가 매우 작을 때 일반적으로 입계파괴가 일어난다는 사실로 미루어 본 실험 결과는 ZTA계의 일반적인 파괴 현상을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 AZM시편의 경우(Fig. 4(b))에는 상당한 부분의 입내 파괴가 이루어졌음을 알 수 있다. Rühle등[7]은 ZTA계에서 입

계에 위치한 ZrO_2 입자가 단사정으로 변태를 할 때 microcrack이 Al_2O_3 의 입계를 따라서 형성됨을 TEM분석을 통하여 직접적으로 관찰하였다. 그런데 본 파단면의 관찰결과는 microcrack toughening mechanism에 의한 toughening효과가 있을 것으로 예상되는 AZM시편에서 transformation toughening mechanism에 의한 toughening효과가 있을 것으로 예상되는 AZT시편에 비하여 오히려 입내파괴의 경향을 보이므로 Ruehle의 결과와는 상치된 점을 보이고 있다. 따라서 이 점은 앞으로의 연구에 있어서 해결되어야 할 과제로 남는다.

4. 결 론

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 복합체의 toughening mechanism에 관한 지금까지의 연구에서 동일한 파괴역학적 조건하에서 각 mechanism을 비교하여야 함에도 불구하고 ZrO_2 의 입자크기가 서로 다른 것에 대한 비교를 함으로써 실험 data를 얻는데 결정적인 오류가 있었다. 따라서 본 실험에서는 이러한 오류를 제거하기 위하여 변태촉진제를 사용하여 ZrO_2 의 입자크기는 동일하면서 phase는 서로 달라서 toughening mechanism의 비교연구에 적합한 실험적 조건을 제시하였다. 이 실험결과를 바탕으로 앞으로 기계적 성질의 측정과 이론적인 해석이 있어야 할 것으로 생각된다.

5. References

1. A.G.Evans, "Toughening mechanisms in Zirconia Alloys", Advances in Ceramics edited by N.Claussen, M.Ruhle, A.H.Heuer, the American Ceramic Society, Inc. Columbus, vol.12, p.193 (1984)
2. B.Budiansky, J.W.Hutchinson, J.C.Lambropoulos, "Contuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics", Int. J. Solid Structures, vol.19[4], 337-355 (1983)
3. N.Claussen, "Fracture Toughness of Alumina with Unstabilized Zirconia Dispersed Phase", J. Am. Cer. Soc., 59, 49 (1976)
4. R.M.McMeeking, A.G.Evans, "Mechanics of transformation toughening in Brittle Materials", *ibid.*, 65[5], 242 (1982)
5. K.T.Faber, "Microcracking contributions to the Toughness of ZrO₂-based Ceramics", Advances in Ceramics edited by N.Claussen, M.Ruhle, A.H.Heuer, the American Ceramic Society, Inc. Columbus, vol.12, p.293 (1984)
6. F.F.Lange, D.J.Green, "Effect of Inclusion on the Retension of Tetragonal ZrO₂:Theory and Experiments", Advances in Ceramics edited by A.H.Heuer, L.W.Hobbs, the American Ceramic Society, Inc. Columbus, vol.3, p.217 (1981)
7. M.Ruhle, A.Strecker, D.Weidelich, B.Kraus, "In-situ Observations of Stress induced Phase Transformations in ZrO₂-containing Ceramics", Advances in Ceramics edited by N.Claussen, M.Ruhle, A.H.Heuer, the American Ceramic Society, Inc. Columbus, vol.12, p.256 (1984)

8. M. Ruhle, N. Claussen, A.H. Heuer, "Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO_2 -toughened Al_2O_3 ", J. Am. Cer. Soc., 69[3], 195 (1986)
9. D.L. Porter, A.H. Heuer, "Microstructural Development in MgO Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)", *ibid.*, 62[5-6], 298 (1979)
10. 신 유선, M.S. Thesis, KAIST (1988)

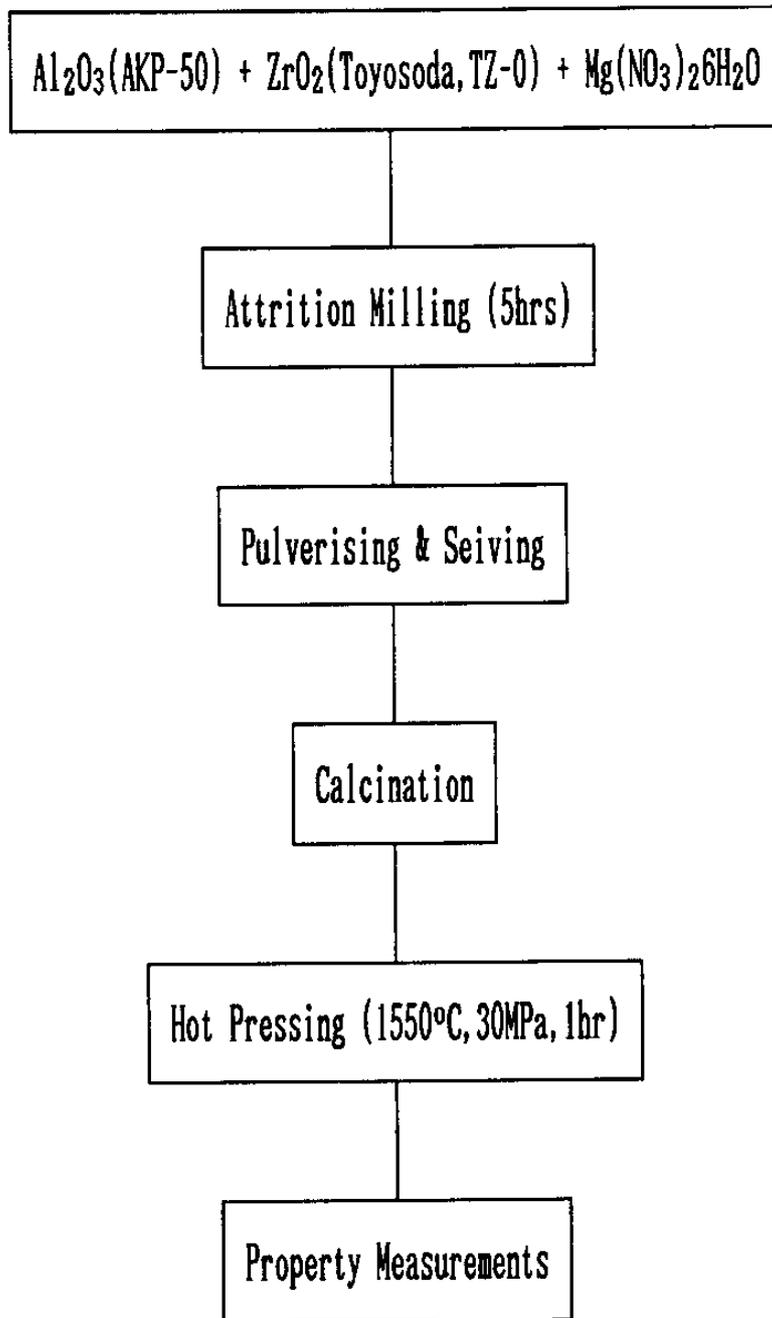


Fig.1 Experimental Procedure

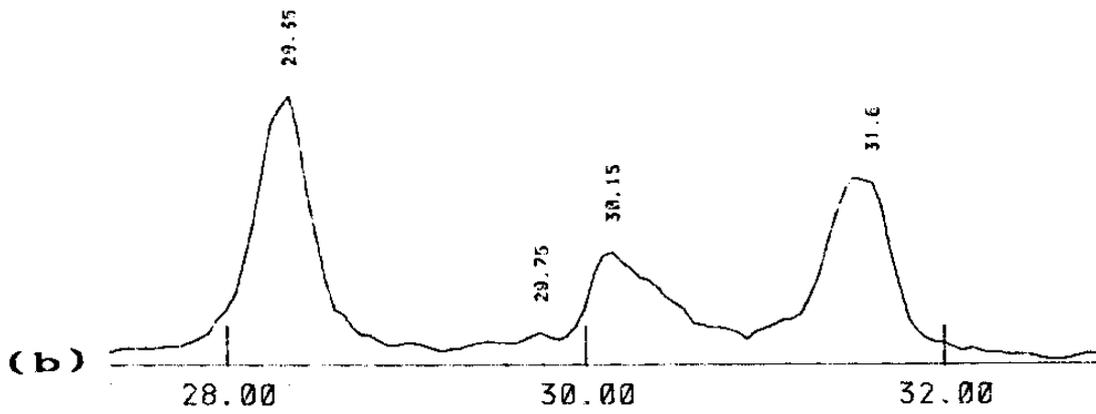
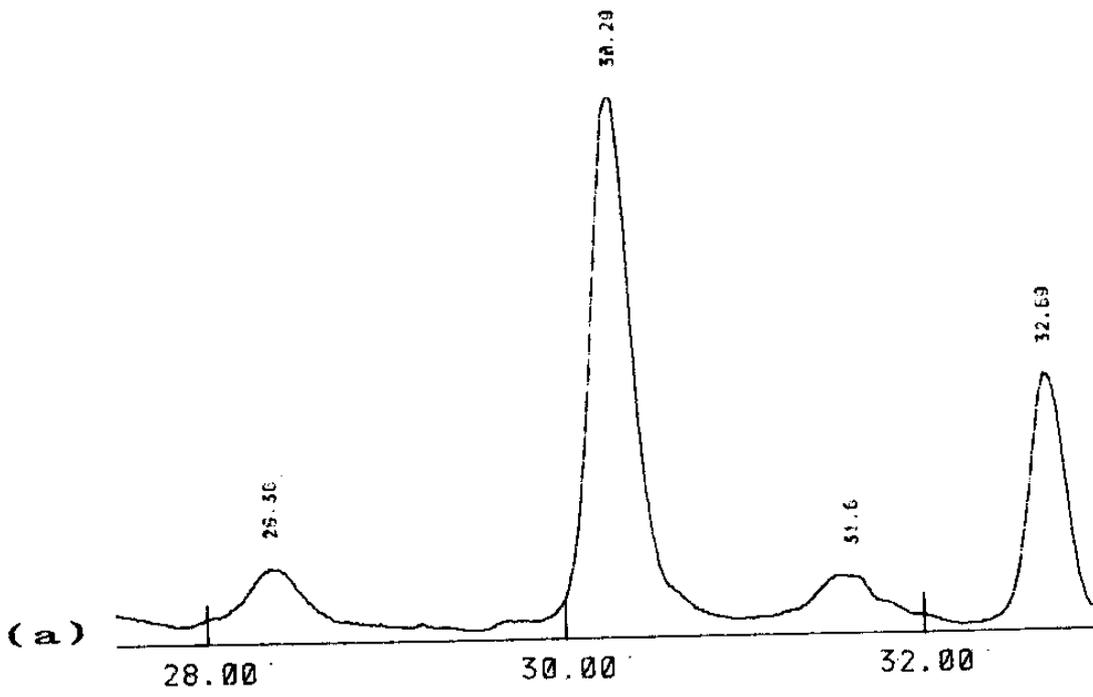
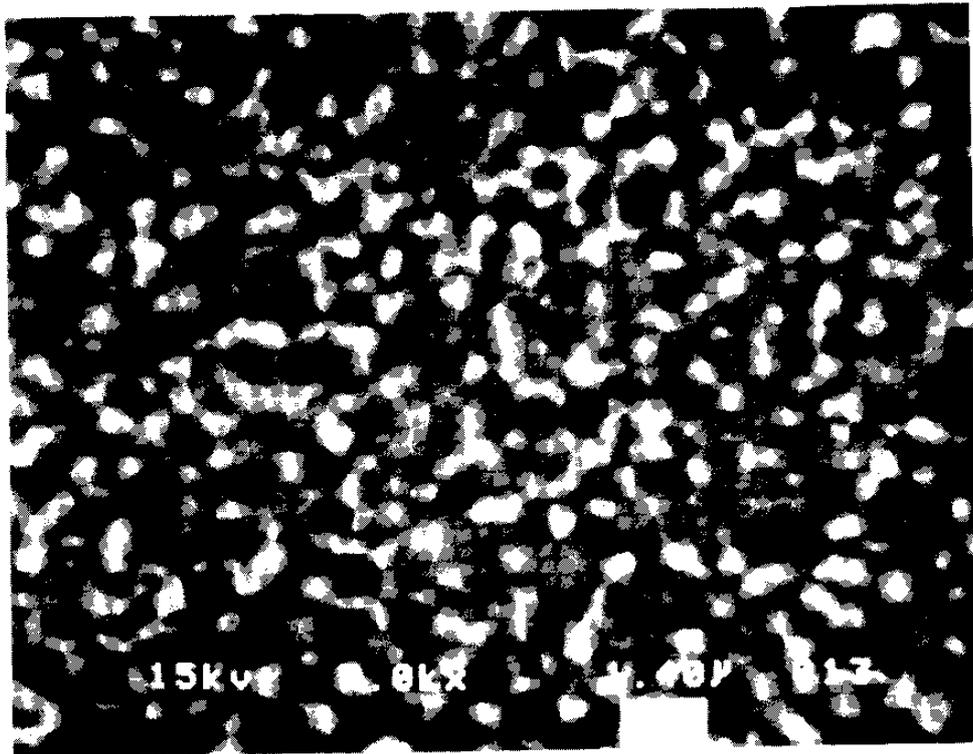
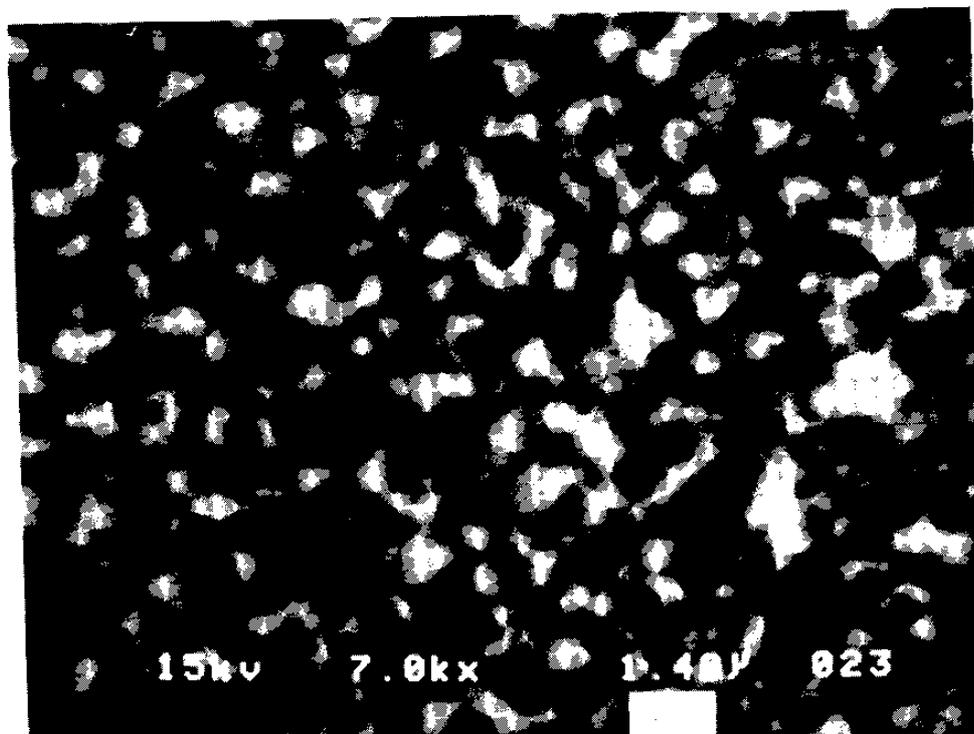


Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a)AZT, (b)AZM specimens.

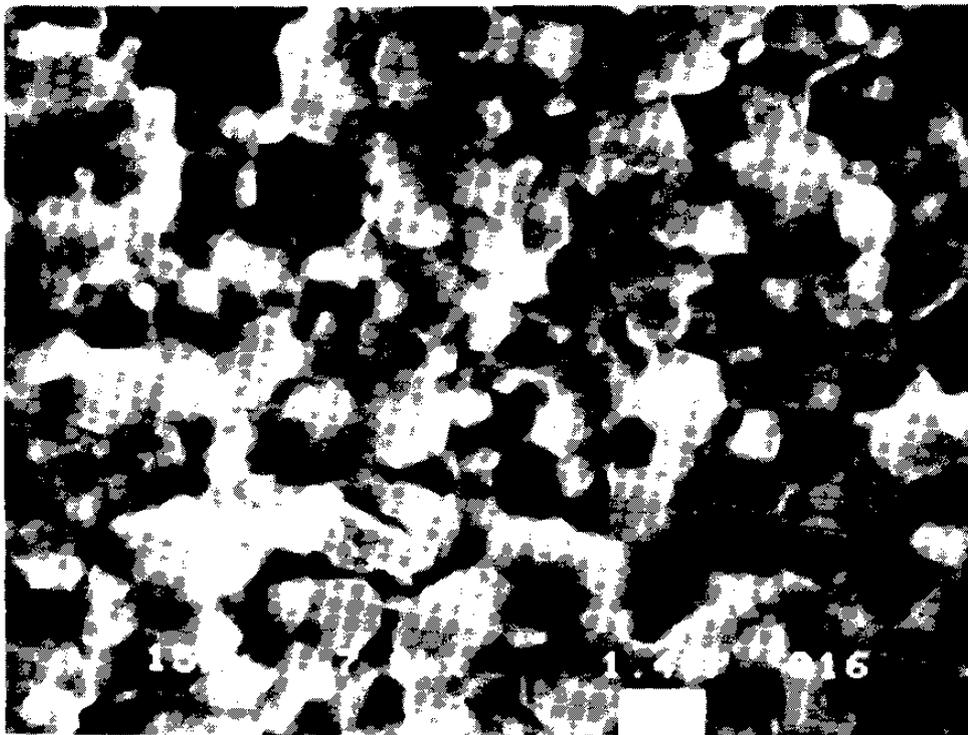


(a)

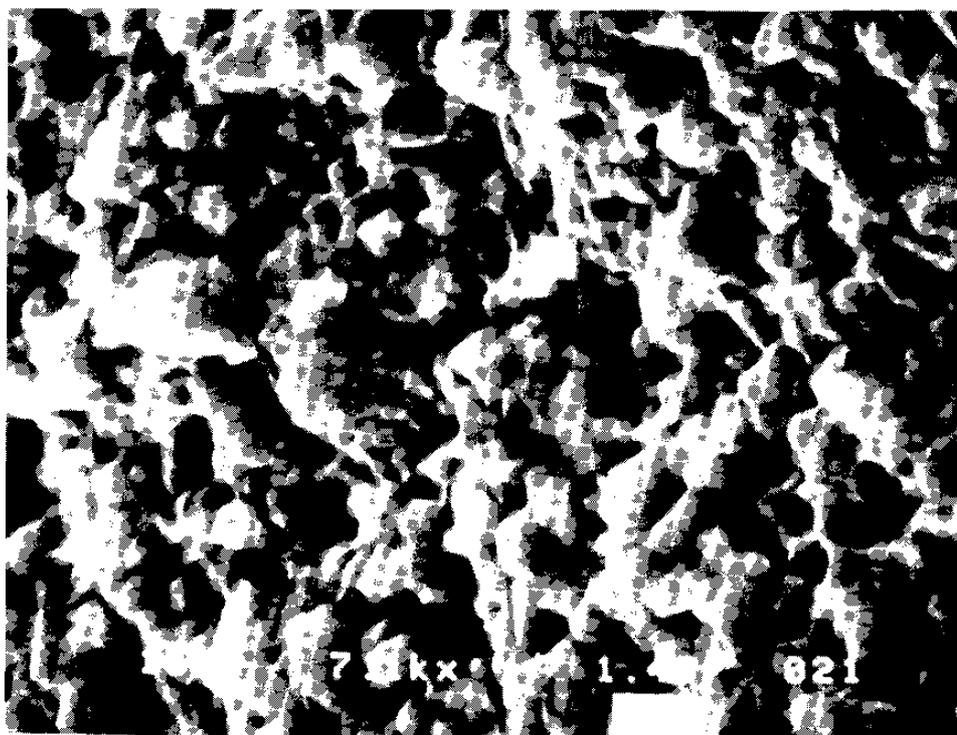


(b)

Fig.3 SEM photographs showing the microstructure of (a)AZT, (b)AZM specimens.



(a)



(b)

Fig.4 SEM photographs showing the fracture surfaces of (a)AZT, (b)AZM specimens.

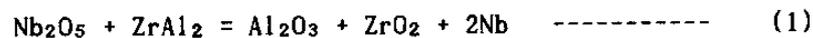
II. 반응소결된 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체의 미세구조와 기계적 성질

1. 서론

알루미나 요업재료는 고용점, 고경도, 내마모성, 내화학성등 유용한 성질을가지고 있어 구조재료로서 광범위한 응용이 기대되지만 대부분의 요업재료에서 보편적으로 나타나는 순간적인 파괴(catastrophic failure) 현상때문에 그 응용에 큰 제약이 있다. 이에 따라 요업재료에 파괴인성을 증진시키고자 하는 방향으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 파괴인성을 증진시킬 수 있는 중요한 방법 중의 하나는 제2상 혹은 3상을 균일하게 분산시켜 복합재료를 만드는 것으로 이 방법에 의하면 파괴인성뿐 아니라 강도나 경도의 증진을 꾀할 수 있다. Al_2O_3 기지에 제2상으로서 ZrO_2 입자를 균일하게 분산시켜서 ZrO_2 입자의 상전이시 발생하는 체적팽창, 미세균열 형성등의 현상을 이용해 알루미나 요업재료의 인성을 증가시키려는 연구가 많이 행해져 왔으며[1, 5, 8], 제2상으로 SiC whisker나 TiC같이 기계적 성질면에서 Al_2O_3 보다 우수한 물질을 분산시켜 물성을 향상시키려는 연구도 많다[2, 3, 4]. 이처럼 제 2상 혹은 제 3상은 기계적 성질면에서 우수하거나 균열 전파에너지를 흡수할 수 있는 상들이다. 그러나, 분산제로서 요업체가 나타낼 수 있는 인성증진 효과는 분산제 역시 취성을 갖는 요업체라는 점에서 한계가 있다. 최근 요업체에 금속입자를 분산시켜 금속의 ductile한 성질을 이용해 인성을 증진시키려는 시도가 행해지고 있다[4-9]. 즉, ductile한 금속입자를 분산시킬 경우에 균열이 금속입자를 가로질러 전파하도록 유도하고 동시에 소성변형을 일으켜 금속의 높은 파괴인성 효과를 기대하는 것이다 [10].

본 연구에서는 세라믹 분산제로 ZrO_2 , 금속 분산제로 Nb를 사용한

Al₂O₃-ZrO₂-Nb 삼성분계 복합체의 제조와 그 성질에 관하여 연구하였다. 일반적인 요업공정으로 금속분말을 세라믹 기지상에 submicron 정도로 미세하게 분산시키는 것은 대단히 어려우므로 본 연구에서는 반응소결법 (Reaction Sintering) 을 이용하였으며, 선택한 계는 Al₂O₃-ZrO₂-Nb₂O₅-ZrAl₂로서 기대되는 반응은 다음과 같다.



즉, Al₂O₃기지에 Nb₂O₅와 ZrAl₂를 각각 1 : 1 의 mole비로 반응시켜 Al₂O₃, ZrO₂ 및 Nb입자를 형성시키는 것이다. 이 방법은 반응에 의해 Al₂O₃기지에 ZrO₂입자를 균일하게 분산시켜서 ZrO₂입자의 정방정-단사정 상전이에 의한 파괴인성의 증진효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 ceramic-metal복합체로서 Nb금속입자의 역할을 기대할 수 있다. 특히 Al₂O₃와 Nb는 열팽창 계수가 각각 81x10⁻⁷/°C, 78x10⁻⁷/°C로 비슷하고 1500°C-1800°C, 3-15 MPa의 압력에서 계면에 NbO_x를 형성해 강한 bonding을 한다고 알려져 있다[18, 19].

2. 실험 방법

실험에 사용된 분말은 Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrAl_2 , ZrO_2 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이었다. Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 분말은 평균 입자크기가 모두 submicron으로서 아주 미세하였다. ZrAl_2 는 as-received분말의 입자크기가 $150\mu\text{m}$ 이하로 컷으나 vibratory mill로 분쇄하여 $5\mu\text{m}$ 이하의 분말을 얻었다. 반응소결에 의해 제조된 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체에서 제3상인 Nb의 효과를 연구하고자 반응소결 시편조성과 비교 시편조성을 준비하였으며 각각의 시편조성을 Table 1에 나타내었다. AZN-5 시편은 반응소결후 5 vol%의 ZrO_2 와 5 vol%의 Nb이 형성되는 시편으로서, ZrO_2 분말을 5 vol%첨가한 AZ-5 시편과 비교하였다. 마찬가지로 AZN-10 시편은 5 vol%의 ZrO_2 분말이 첨가된 시편으로 반응소결에 의해 5 vol%의 ZrO_2 와 5 vol%의 Nb이 형성된다. 이 시편은 ZrO_2 가 10 vol.% 첨가된 AZ-10 시편과 비교하였다. Nb_2O_5 - ZrO_2 의 상평형도[11]를 보면 Nb_2O_5 가 ZrO_2 에 10 mole% 정도 고용되므로 반응에 필요한 Nb_2O_5 의 양이 고용된 만큼 부족하게 된다. 따라서 AZN-5와 AZN-10시편에 0.5 wt%의 Nb_2O_5 를 excess로 첨가하여 ZrAl_2 와 stoichiometric 반응이 일어날 수 있도록 하였다. 또한 모든 시편에는 1000ppm의 MgO를 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 첨가하였는데 이는 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체의 소결밀도를 높이기 위한 것이다[12].

Table 1과 같이 각 조성별로 평량한 시료를 teflon jar에 넣고 alumina ball을 이용하여 12시간 동안 습식혼합하였다. 건조 후 얻어진 혼합물을 mano유발에서 분쇄한 후 50mesh체($300\mu\text{m}$)를 통과한 분말을 금속 die에서 1차 성형하고 성형밀도를 높이기 위하여 200MPa의 압력으로 등압성형(CIP)하여 성형체를 준비하였다.

소결은 Astro사의 흑연 저항로를 이용하였다. 시편에 존재하는 ZrAl_2 와 반응생성물 Nb금속상의 산화방지를 위해 진공 펌프로 노내의 공기를 200

mtorr이하로 뽑아 낸 다음 Ar기체를 넣어 주는 과정을 2-3회 반복한 후 Ar기체를 흘려주면서 가열하였다. 승온은 15 K/min의 속도로 하였고 소결 직후 노냉하였다. 소결체의 기계적 성질은 고온가압소결(hot press)한 시편에서 측정하였다. 준비된 분말을 20g씩 칭량하여 흑연을 발열체로 하는 Astro사의 고온가압 소결로에서 1650°C, 30분, Ar분위기에서 25MPa의 가압 상태로 소결하였다.

소결된 시편의 상대밀도는 400배로 확대한 미세조직 사진위에 2400(60x44)개의 grid를 중첩시켜 점분석법[13]으로 측정하였다. 소결 후 반응에 의해 형성된 상 중에서 정방정 ZrO₂와 단사정 ZrO₂의 상대적인 양을 계산하기 위하여 아래의 Porter-Heur[14]식을 이용하였다.

$$V_m = \frac{1.603 \times I(111)_m}{I(111)_t + 1.603 \times I(111)_m} \quad \text{-----} \quad (2)$$

- V : volume fraction
- I : integrated intensity
- m : monoclinic phase
- t : tetragonal phase

시편의 파괴인성(K_c)과 경도는 Vickers indentation 방법으로 측정하였다. 시편 한 개당 5차례의 시험을 한 후 그 평균값을 취하였으며 최대 최소값을 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 소결 특성

본 실험에서 소결은 Al_2O_3 기지에서 Nb_2O_5 와 $ZrAl_2$ 가 화학 반응됨과 동시에 진행된다. 이 때에 일어날 반응은 식 (1)과 같다. Fig.1(a)와 2(b)는 AZN-5, AZN-10조성의 압분체를 $1650^\circ C$ 에서 30분 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 반응물질인 Nb_2O_5 와 $ZrAl_2$ 는 회절 peak에서 검출되지 않았고 형성물질인 ZrO_2 와 Nb peak만이 뚜렷이 나타난 것으로 보아 (1)식의 반응이 일어났음을 확인할 수 있다. Fig.1에서는 언급된 peak 외에도 확인할 수 없는 작은 peak들이 관찰되었는데 이는 반응중에 형성된 미량의 다성분계 화합물로 여겨진다. 위 반응의 반응온도를 조사하기 위하여 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)실험을 하였다. 그 결과 반응이 시작되는 온도는 $1490^\circ C$ 이고 발열 반응이었으며 반응이 액상의 형성과 거의 동시에 일어남을 알 수 있었다.

Fig.2는 본 실험에서 반응소결에 의해 제조된 시편의 미세구조로 $1700^\circ C$, Ar 분위기에서 30분 소결한 시편의 주사 전자현미경 사진이다. 사진에서 어둡게 보이는 것이 Al_2O_3 입자이며, 밝게 보이는 것은 반응에 의해 형성된 ZrO_2 및 Nb입자들이다. 각 상을 확인하기 위해 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)로 시편의 조성을 분석하였다. 그 결과 가장 밝은 부분은 Nb상이고 그 다음 밝은 것은 ZrO_2 이며 어두운 기지는 Al_2O_3 이었다.

Fig.3은 반응소결한 AZN-5시편과 AZN-10시편의 소결온도에 따른 상대밀도 변화를 보여준다. 소결밀도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며 두 시편에서 모두 $1650^\circ C$ 에서 급격히 증가한다. $1600^\circ C$ 에서의 소결밀도는 두 조성이 서로 비슷하였으나 소결온도가 $1650^\circ C$ 이상인 경우에는 AZN-10이 AZN-5보다 높은 소결 밀도를 나타내고 있다. Fig.4는 $1600^\circ C$,

1650°C, 1700°C, 1750°C에서 30분간 소결한 AZN-5 시편의 미세조직을 보여주는 광학 현미경사진이다. 1600°C에서 소결된 시편(Fig. 8(a))에서는 기공이 매우 많으며 10 μ m 정도의 큰 기공도 많이 관찰된다. 소결온도가 증가됨에 따라 전체적인 기공의 수는 줄어들고 밀도도 증가하나 1750°C에서도 5 μ m 정도의 큰 기공들은 시편 전체에 걸쳐 남아 있음을 볼 수 있다.

1650°C에서 30분간 반응소결된 AZN-5와 AZN-10시편의 X-선 회절결과(Fig. 1)로부터 계산된 정방정 ZrO₂의 상대 부피 분율은 각각 35.5 vol.%, 68 vol.%이었다. 정방정 ZrO₂의 부피분율이 작게 나타나는 것은 반응물질로 사용되는 ZrAl₂입자크기가 커서 이로부터 형성되는 ZrO₂입자 역시 클 것이며, 따라서 정방정으로 존재할 수 있는 ZrO₂입자의 양이 작았기 때문인 것으로 해석된다. 다른 이유로는 ZrO₂입자의 상변태에 대한 기지의 억제효과 감소를 들 수 있다. Heuer등[16]은 상온에서 정방정으로 존재할 수 있는 ZrO₂의 임계 입자크기는 기지의 탄성계수가 작아서 억제효과가 감소하게 되면 작아진다고 하였다. 본 연구에서 Nb는 탄성계수가 104.9 GPa로 작고 미세구조에서 볼 때 ZrO₂입자와 이웃하여 존재하는 경향이 있으므로 반응으로 생성된 ZrO₂입자에 대한 상전이 억제효과가 작을 것이고 따라서 단사정으로 상전이가 많이 일어났을 것으로 생각된다.

3-2. 기계적 성질

고온가압 소결된 AZN시편과 AZ시편의 상대밀도는 AZN시편의 경우 99%였으며 AZ시편은 100%이었다. Table 2는 각 시편의 경도값을 보여 준다. 모든 시편에서 ZrO₂의 양이 증가할수록 경도값이 감소하였다. 반응소결 시편의 경도값은 ZrO₂의 함량에 무관하게 서로 거의 비슷한 경도값을 보이고 있으며, AZ-series 시편의 경도값보다 작다. 이처럼 AZN시편의 경도값이 낮은 것은 1%의 기공을 포함하고 있다는 것 외에도 두 가지 가능성이 있다고

생각된다. 첫 째, Nb금속상의 존재에 따른 Young's modulus의 감소이다. 즉 반응소결 시편은 약 5 vol%의 Nb금속상을 포함하고 있는데 Nb의 Young's modulus가 104.9GPa로 Al₂O₃의 300GPa에 비해 훨씬 작아 Young's modulus의 감소와 함께 경도의 감소도 일어난 것으로 생각된다. 이는 Al₂O₃-Mo복합체를 연구한 Rankin등[5]의 결과와도 유사하다. 두번 째 가능성으로는 미세균열의 생성이다. Lange[17]는 Al₂O₃-ZrO₂계의 경도값은 ZrO₂의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며, 특히 단사정 ZrO₂의 부피분율이 증가할수록 상변화에 의하여 미세균열이 형성되기 때문에 현저하게 감소한다고 보고하였다. 고온가압소결된 시편에 존재하는 단사정 ZrO₂의 부피분율은 AZN-5에서 55.8%, AZN-10에서 35.5%이고, AZ-series시편은 모두 단사정 ZrO₂가 존재하지 않았다. 따라서, AZN-series 시편이 AZ-series 시편보다 작은 경도값을 나타내는 것은 Lange의 결과로도 설명할 수 있으며, 이 시편들은 미세 균열을 포함하고 있는 것으로 짐작된다.

반면 Table 2에 나타낸 바와 같이 반응소결한 AZN-5와 AZN-10의 파괴인성값은 AZ-5와 AZ-10의 값보다 높다. 이처럼 Nb입자를 포함한 시편의 파괴인성값이 높은 것은 Nb입자의 강화효과 때문인 것으로 생각된다. 특히 AZN 시편의 경우 AZ시편의 경우보다 정방정 ZrO₂입자의 양이 적어서 ZrO₂에 의한 강화효과가 감소했을 것이라는 점을 감안할 때 Nb입자의 강화효과는 분명함을 볼 수 있다. Krstic[10]는 brittle한 기지에 ductile한 입자를 분산시켜 Fig.12에서와 같이 균열이 ductile한 입자를 가로질러 전파할 때 소성변형을 통해 높은 파괴인성을 얻을 수 있음을 보고하였다. 이 경우 ductile한 입자로 입내파괴가 일어나기 위해서는 기지와 입자간의 계면에서 bonding이 필수적이며 기지와 입자의 열팽창 계수가 비슷하여야 한다고 하였다. 한편, Fig.5(b)에서처럼 균열전파시 약간의 debonding이 있을 때 파괴인성에 있어서 최대의 효과를 얻을 수 있다고 하였다. Al₂O₃와 Nb는 열

팽창계수가 비슷하고 강한 bonding을 이루는 것으로 알려져 있으므로[18] Krstic가 제시한 조건을 잘 만족하고 있는 계임을 알 수 있다.

Fig. 6은 indentation에 의해 생긴 균열로서 $Al_2O_3-ZrO_2-Nb$ 계에서 Nb금속 입자로의 입내파괴와 동시에 소성변형이 일어났음을 보여준다. 즉, Fig. 6(a)는 균열의 진행초기 부분으로서 Nb입자의 입내 파괴(화살표)가 일어났음을 볼 수 있으며, Fig. 6(b)는 균열의 선단 부분으로서 Nb입자가 소성 변형(화살표)되었음을 알 수 있다. 이는 Fig. 5의 모델과 잘 일치하는 현상이다. Nb는 bcc구조로 기지상에 비하여 ductile하므로 Nb입자내로 균열이 진행하였을 때 Nb금속이 소성변형되고 이로 인하여 파괴 인성이 증진되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

Al_2O_3 , ZrO_2 , $ZrAl_2$ 와 Nb_2O_5 의 분말을 사용하여 반응소결방법으로 Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 삼원계 복합체를 제조하였으며, 이 때 수반되는 반응소결거동과 미세구조, Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb복합체의 기계적 성질과 파괴거동에 미치는 Nb 금속입자의 영향등을 연구하였다.

$ZrAl_2$ 와 Nb_2O_5 의 반응은 Nb_2O_5 가 액상으로 됨과 동시에 일어났으며, 반응속도가 빨라서 수분 이내에 완료되는 것으로 보인다. 반응에 의하여 생성된 ZrO_2 입자와 Nb 입자는 서로 인접해 있으며, 큰 덩어리로 되어 있었고 시편 전체에 걸쳐 존재하였다. 이러한 양상은 반응물질인 금속 $ZrAl_2$ 입자가 컷기 때문인 것으로 생각된다. 시편의 밀도는 높은 편이었으나 큰 기공들이 존재하였다. 이는 반응진행중에 생긴 것으로, 반응에 의하여 생기는 부피감소가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 생성된 ZrO_2 상에서 정방정 ZrO_2 상의 상대적인 부피분율은 1650°C에서 30분 소결한 AZN-5시편의 경우 35.5 vol%였다. 이와 같이 정방정 ZrO_2 의 상대 부피분율이 작은 것도 $ZrAl_2$ 입자가 커서 생성된 ZrO_2 입자 역시 컷기 때문으로 보여진다. 반응소결된 시편은 금속 Nb가 없는 AZ시편에 비해 경도값은 낮게 나타났으나 파괴인성에서는 보다 높은 값을 나타내었다.

본 연구가 가지는 의미는 현재 많이 연구되고 있는 Al_2O_3 기지 복합체에 ductile한 제 3상 금속입자를 반응소결을 이용하여 미세하게 분산시킬 수 있다는 것과 Nb입자를 분산시킴으로써 기계적 성질을 증진시킬 수 있다는 가능성을 제시하였다는 데에 있다. Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb 계 복합체에서 Nb입자의 효과는 입내 파괴와 동시에 소성변형을 일으켜 파괴인성을 증진시킨다는 것이며, Nb 입자의 분포, 크기와 양을 조절하면 보다 높은 파괴인성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 한편, 입도가 큰 $ZrAl_2$ 분말의 사용은 조대한

ZrO₂입자를 생성시켰으므로 ZrAl₂입자크기를 보다 미세하게 분쇄하는 것이 더욱 우수한 기계적 성질을 갖는 Al₂O₃-ZrO₂-Nb계 복합체의 제조에 있어서 해결되어야 할 점이라고 판단된다.

V. References

1. A. G. Evans, "Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys"; pp. 193-212 in *Advances in Ceramics*, Vol.12, Science and Technology of Zirconia II. Edited by N. Claussen, M. Ruhle, A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
2. P. F. Becher and G. C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [12] C-267-69 (1984).
3. M. P. Borom and M. Y. Lee, "Effect of Heating Rate on Densification of Al_2O_3 -TiC Composites," *Adv. Ceram. Mat.*, 335-40 (1986).
4. C. O. McHugh, T. J. Whalen, and M. Humenik, Jr., "Dispersion-Strengthened Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 [9] 486-91 (1966).
5. D. T. Rankin, J. J. Stiglich, D. R. Petrak, and R. Ruh, "Hot-Pressing and Mechanical Properties of Al_2O_3 with an Mo-Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 [6] 277-81 (1971).
6. P. Hing and G. W. Groves, "Strength and Fracture Toughness of Polycrystalline Magnesium Oxide Containing Metallic Particles and Fibers," *J. Mat. Sci.*, 7 [4] 427-34 (1972).
7. M. A. Stett and R. M. Fulrath, "Strengthening by Chemical Bonding in Brittle Matrix Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 [10] 599-600 (1968).
8. V. V. Krstic and P. S. Nicholson, "Toughening of Glasses by Metallic Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9] 499-504 (1989).
9. Y. Nivas and R. M. Fulrath, "Limitation of Griffith Flaws in Glass Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [4] 188-91 (1970).
10. V. D. Krstic, "On the Fracture of Brittle-Matrix/Ductile-Particle

- Composites," *Philos. Mag. A*, 48 [5] 695-708 (1983).
11. R. S. Roth, M. A. Clevinger, and D. McKenna, *Phase Diagrams for Ceramists*, pp.172 Vol. 3, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1964).
 12. T. Kosmac, "Influence of MgO Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," 65 [5] C-66-67 (1982).
 13. E. E. Underwood, "Quantitative Metallography"; pp. 123-34 in *Metal Handbook*, Vol.9, ASM, 1985.
 14. D. L. Porter and A. H. Heuer, "Microstructural Development in MgO -Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 [5-6] 298-304 (1979).
 15. "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Edited by R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer, 68th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1987-1988).
 16. A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [12] , 642-50 (1982).
 17. F. F. Lange, "Transformation Toughening Part 4," *J. Mat. Sci.*, 17, 247-54 (1982).
 18. S. Morozumi, M. Kikuchi, and T. Nishino, "Bonding Mechanism between Alumina and Niobium," *J. Mat. Sci.*, 16, 2137-44 (1981).
 19. R. E. Loehman and A. P. Tomsia, "Joining of Ceramics," *Ceram. Bull.*, 67 [2] , 375-80 (1988).

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Al_2O_3	Nb_2O_5	ZrAl_2	ZrO_2	MgO
AZN - 5	78.32 wt %	14.02 wt %	7.66 wt %	—	1000 ppm
AZN - 10	72.34 wt %	13.76 wt %	7.52 wt %	6.38 wt % (5 Vol %)	1000 ppm
AZ - 5	95 Vol %	—	—	5 Vol %	1000 ppm
AZ - 10	90 Vol %	—	—	10 Vol %	1000 ppm

Table 2. Mechanical properties of various specimens

	VICKERS HARDNESS (Kg/mm ²)	FRACTURE TOUGHNESS (MPa·m ^{1/2})
AZ-5	1900	3.3
AZN-5	1400	4.1
AZ-10	1800	3.6
AZN-10	1300	4.8

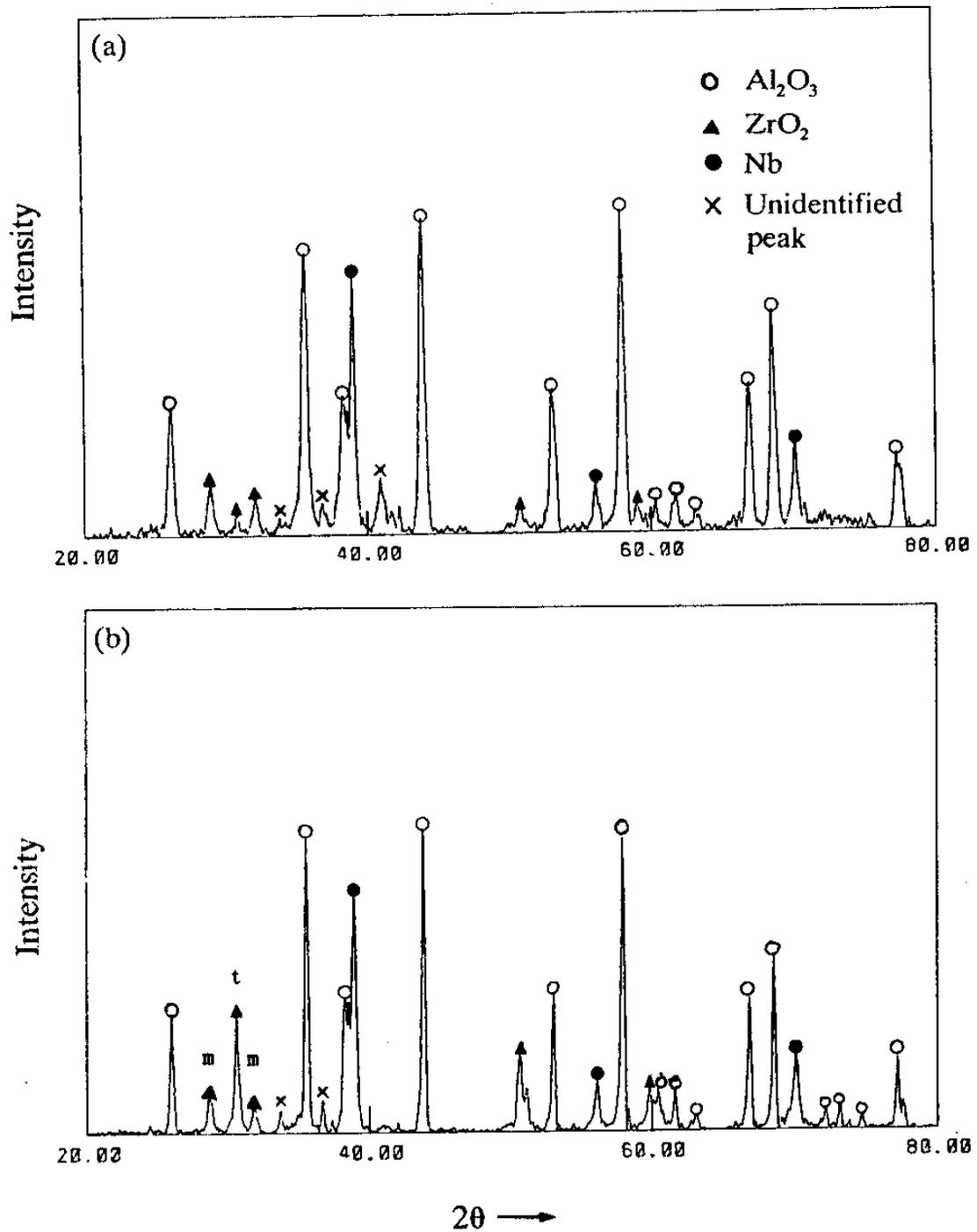


Fig.1 X-ray diffraction patterns of (a)AZN-5 and (b)AZN-10 reaction sintered at 1650°C for 30 min in Ar. t:tetragonal ZrO_2 peak; m:monoclinic ZrO_2 peak.

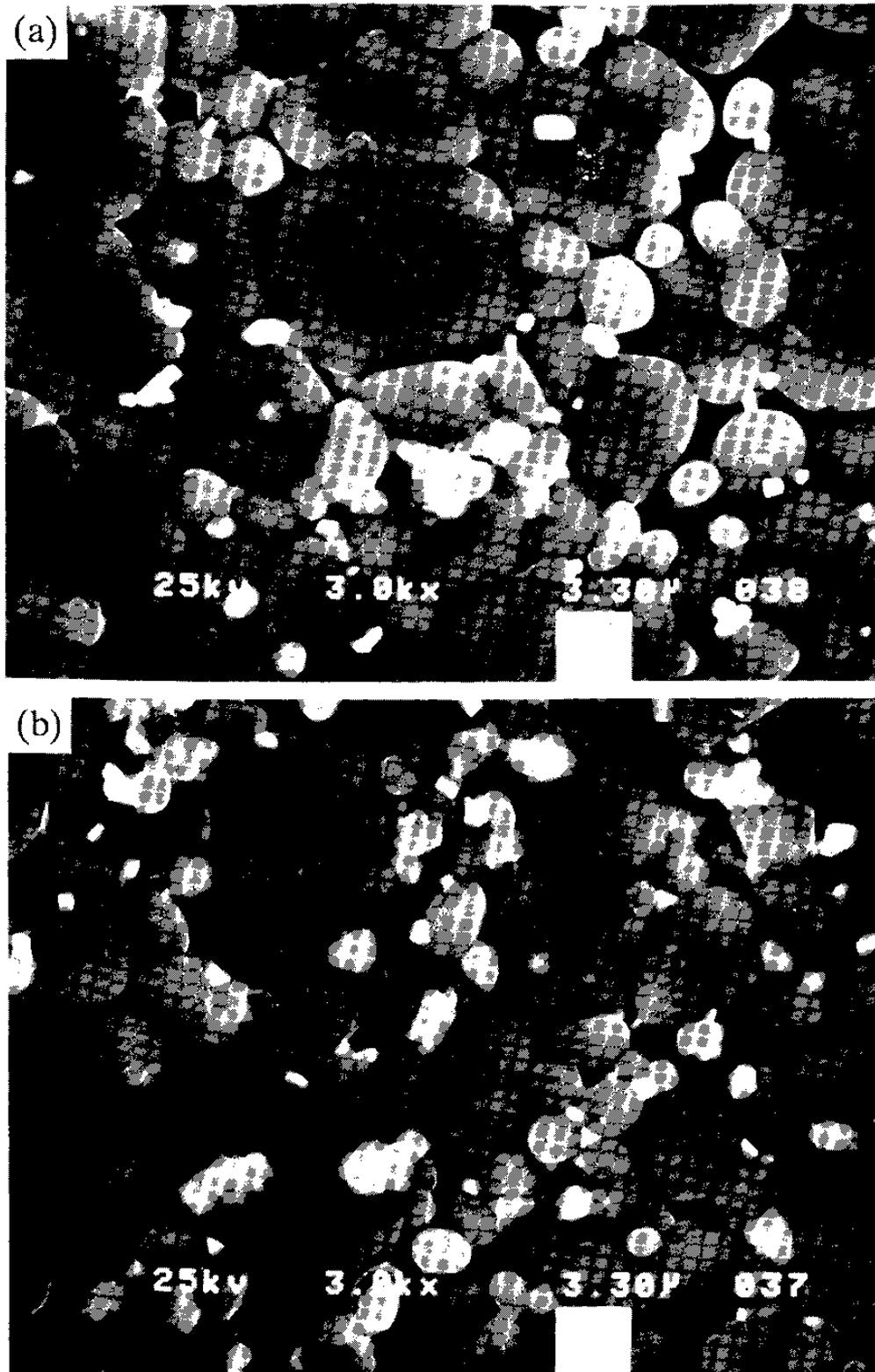


Fig.2 SEM micrographs of (a)AZN-5 (b)AZN-10 reaction sintered at 1700°C for 30 min in Ar.

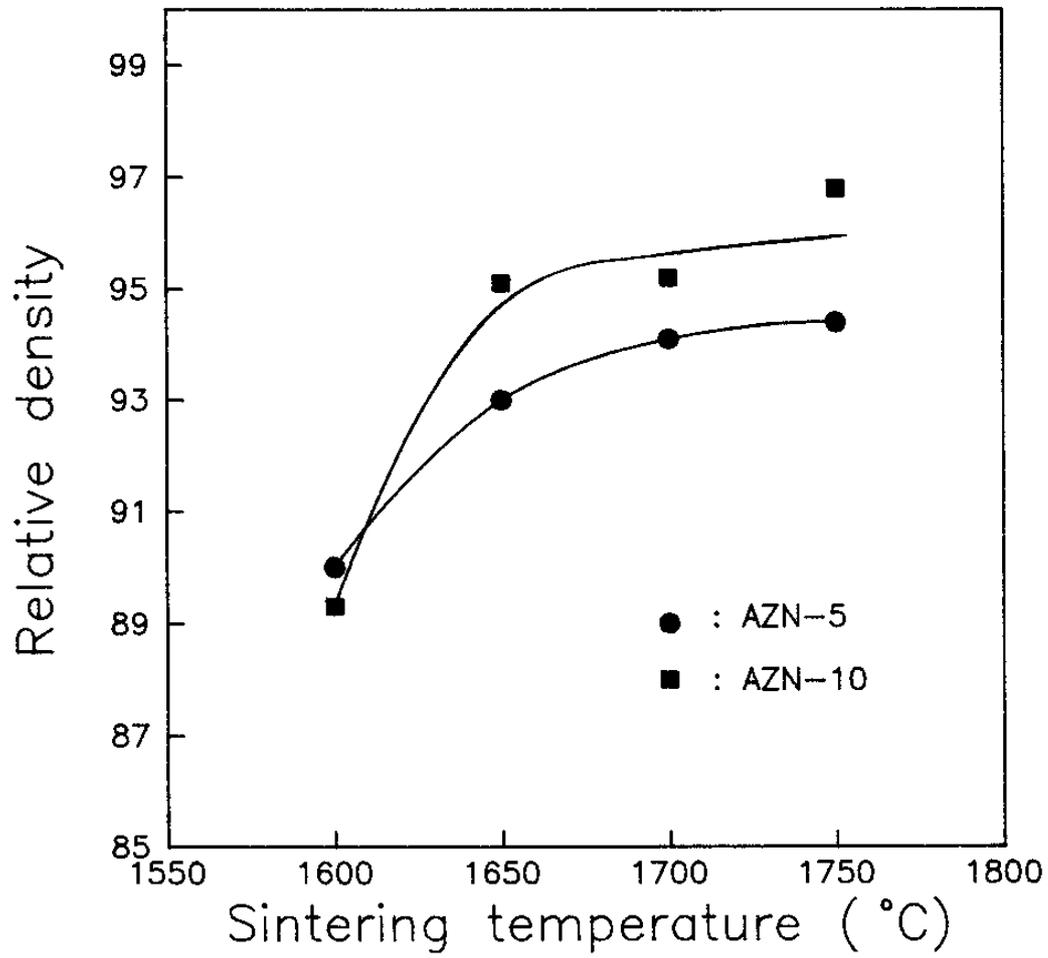


Fig.3 Variation of sintered density with sintering temperature of AZN-5 and AZN-10 specimens sintered for 30min in Ar.

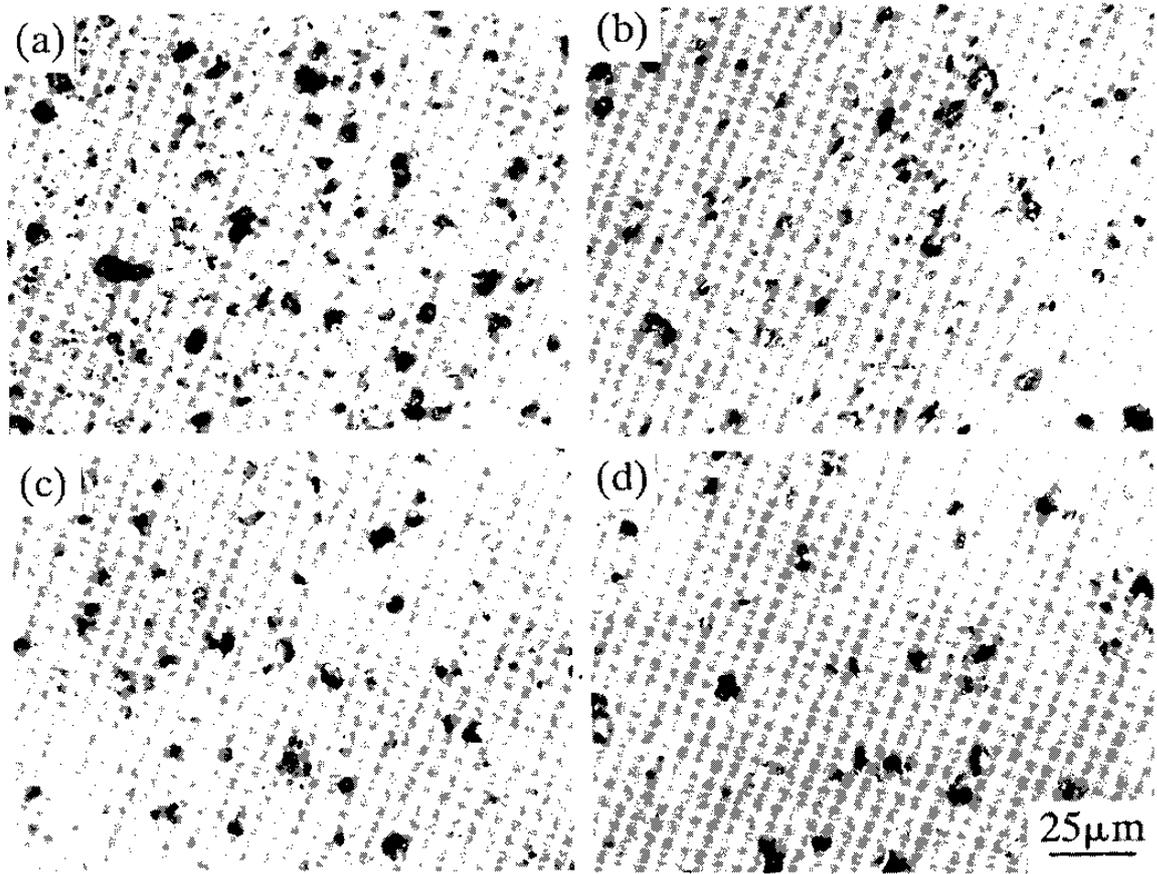
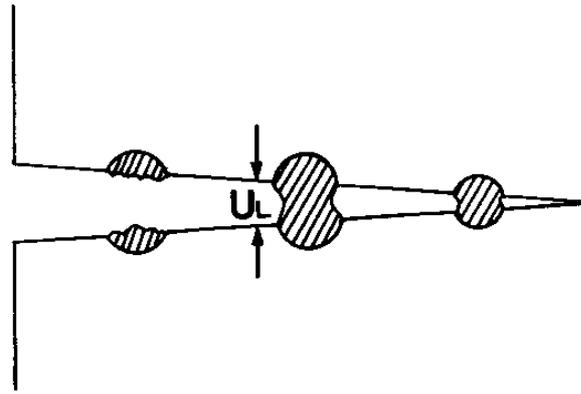
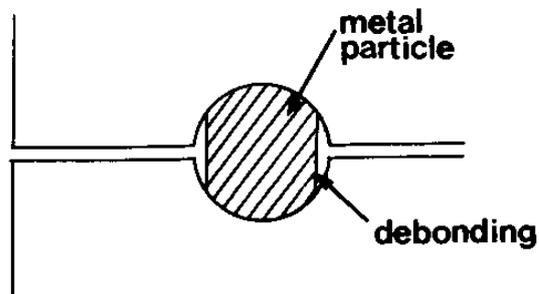


Fig.4 Optical micrographs of AZN-5 sintered at (a)1600°C, (b)1650°C, (c)1700°C, (d)1750°C for 30min in Ar.



(a)



(b)

Fig.5 Schematic representation of the fracture of ductile particle strongly bonded to brittle matrix: (a) crack bridging, (b) debonding[10].

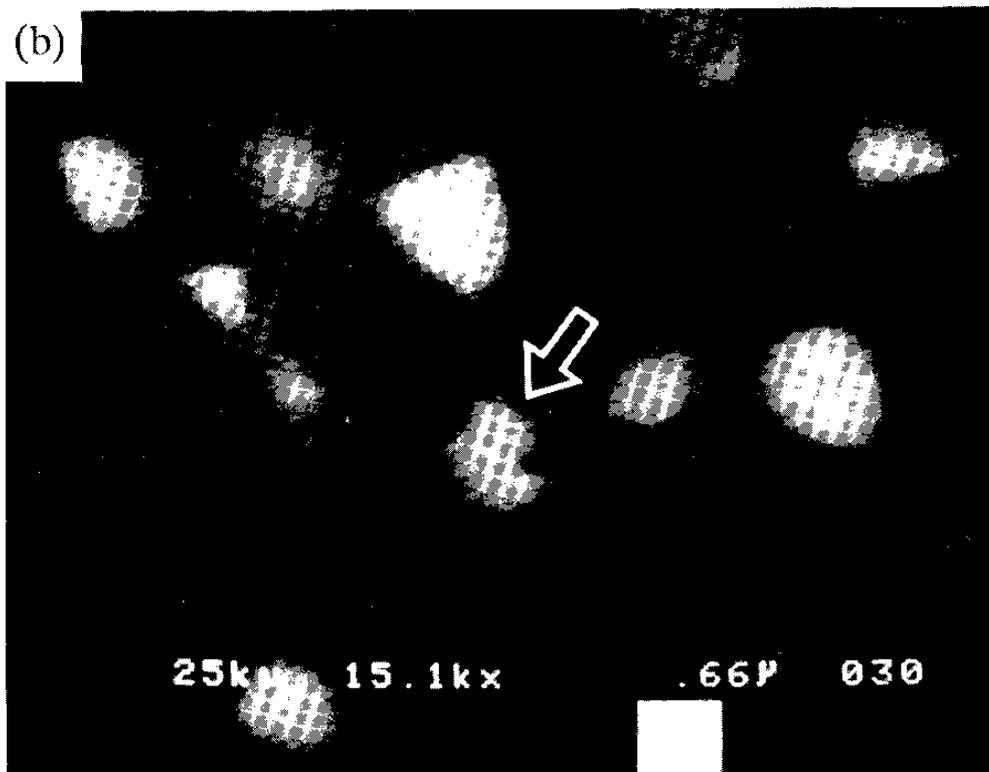
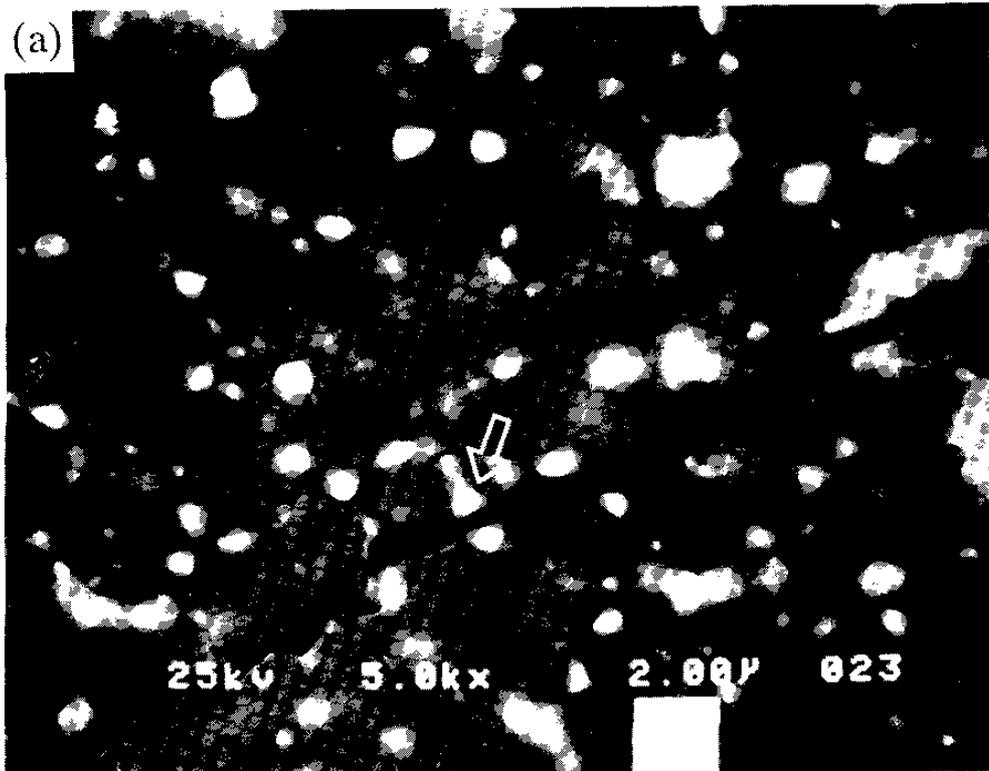


Fig.6 SEM micrographs showing (a) crack propagated through Nb metal particles and (b) deformation of Nb particle.

III. 상압소결에 의한 mullite-ZrO₂ 복합체의 제조

1. 서론

Mullite는 낮은 열팽창 계수 및 creep rate, 높은 열전도 등의 성질로 인하여 산화물계 고온구조재료로 주목을 받고 있으나[1] 상대적으로 낮은 기계적 강도와 파괴인성으로 실제 고온구조재료로 이용하는데 많은 문제점을 지니고 있다. 최근 Al₂O₃와 같은 산화물계 matrix에 ZrO₂를 2차상으로 첨가하여 ZrO₂의 정방정 - 단사정의 martensite 변태를 이용한 기계적 성질을 증가시키는 연구가 활성화 됨에 따라[2-5] mullite에 ZrO₂를 첨가하여 고온구조재료로 활용하는데 많은 연구가 진행되고 있다[6-8]. 그러나 mullite에 Y-TZP (Y₂O₃안정화 ZrO₂)를 첨가할 경우 상변태 인성증가기구로 인한 파괴인성 증가는 대략 700°C까지 가능하며[9], 그 이상의 온도에서는 상변태 인성증가기구가 작용하지 않게 되므로 whisker등을 3차상으로 첨가하여 1000°C 정도의 고온에서 구조재료로 사용하려는 연구가 시도되고 있다[10].

휘스커를 첨가한 강화요업재료는 단일상의 기계적 성질에 비해 훨씬 높은 기계적 성질 증가를 나타낸다고 알려져 있으나[11], 사용되는 휘스커는 주로 SiC이므로 산화물 복합재료를 만들 경우 소결성이 단일상 산화물에 비해 현저히 감소하게 된다. 따라서 고온가압소결등의 소결방법을 사용하여야 하며, 대기중에서 사용시에 산화로 인하여 휘스커 표면에 SiO₂성분의 유리질을 형성하므로[12] 고온에서 급격한 기계적 성질 저하를 가져올 수 있는 단점을 지니고 있다. 따라서 가장 이상적인 고온구조재료는 기계적 성질이 우수한 산화물계 복합재료로 상압소결로 제조가 가능하고, 사용도중 산화등에 의한 급격한 기계적 성질저하가 없는 것이다. 현재로서는 Al₂O₃ 휘스커가 쉽게 사용되어질 수 없으며 또한 휘스커는 1 μ m이하의 작은 바늘

형태를 하고 있어 분말성형 도중에 체내에 흡입될 경우 유해하므로 실제 제품의 생산에 어려움이 따른다. 따라서 Mullite-ZrO₂ matrix에 Al₂O₃로 된 짧은 fiber, platelet, particle 등으로 휘스커를 대체시켜서 상압 소결방법 등에 의해 고온구조용 산화물 복합체를 제조하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 Mullite에 ZrO₂를 첨가하여 소결거동 및 기계적 성질을 살펴보고자 하였으며 휘스커를 대체할 3차상으로서 Al₂O₃로 된 fiber, platelet, particle 등을 첨가하여 상압소결시 소결거동과 미세구조변화 및 기계적 성질을 고찰함으로써 산화물계 고온구조 복합강화 소결체 제조시에 발생하는 제반 문제점들을 규명하려하였다.

2. 실험 방법

2-1. 사용 분말

산화물 복합체의 matrix로서 mullite 분말은 일반적으로 사용되는 용융법으로 제조된 것(fused mullite type)과 졸겔방법으로 제조된 것(sol-gel type)으로 자세한 자료를 표 1에 제시하였다. Mullite에 2차상 강화재료로 첨가된 ZrO_2 는 3mol% Y_2O_3 가 고용된 부분안정화 ZrO_2 (Y-TZP)로 일본 TOYO SODA사 제품이었다. 사용된 3차상 강화재료로서 첨가된 Al_2O_3 는 3종류의 각각 다른 입자모양 (particle, platelet, fiber)을 지녔으며 이들의 주사현미경사진을 Fig. 1에 나타내었다. Al_2O_3 입자는 독일 H.C. Starck사의 순도 99.8%로 주사현미경 관찰결과 평균입자크기는 $30 \mu m$ 이었다. Al_2O_3 fiber는 미국 Dupont사의 순도 99%로 입자크기는 길이가 $200 \mu m$, 지름은 $20 \mu m$ 이었다. 사용된 platelet는 일본 Showa Denko Electric사 제품의 Al_2O_3 platelet와 미국 American Matrix사 제품의 SiC platelet (Fig.2에 표시)로서 자세한 자료를 표 2에 나타내었다.

2-2. 분말 준비 방법

본 연구에서 시도한 분말준비방법은두 가지로 하나는 통상적인 방법이며 다른 하나는 공침법을 이용하여 Al_2O_3 platelet에 ZrO_2 를 coating하는 것이다.

2-2-1. 통상적인 방법

Mullite와 ZrO_2 를 조성에 따라 90 g정도 취한 후에 ZrO_2 의 균일한 분산을 위하여 1000 rpm의 속도로 4시간 동안 테프론 jar에서 attriting하였다. 이때 사용된 attritor용 ball은 90 wt% Al_2O_3 - 10 wt% SiO_2 의 조성을 지닌

직경 2.5mm ball로서 약 800g을 취하였으며 attrition 후의 Al_2O_3 ball의 마모량은 0.05g으로 milling 전의 분말조성을 크게 변화 시키지 않았다. Milling media는 적당한 휘발성을 갖고 있는 isopropanol을 사용하여 milling rate를 향상시키는 동시에 Al_2O_3 ball의 마모를 줄일 수 있었다. Milling후 32 μ m 체를 통과시켜 Al_2O_3 ball을 걸러낸후 약 70°C의 oven에서 24시간 동안 건조시킨 다음 200 μ m 체를 통하여 체가름 하였다.

3차상으로서의 Al_2O_3 platelet 혼합방법은 Fig. 3에 나타난 과정을 따랐으며 platelet은 처음 원료분말을 32 μ m 체로 체가름하여 초음파 세척기에서 10분정도 두어 가능한한 응집체를 제거하였다. Mullite- ZrO_2 분말과의 혼합을 위해서 Al_2O_3 platelet을 직경 3mm의 plastic ball과 isopropanol에서 20 시간 tumbling mixing을 한후 attrition된 mullite- ZrO_2 분말과 혼합하여 다시 4시간 tumbling mixing을 하였다. Mixing된 분말은 건조시 platelet와 분말과의 응집체형성을 막기위해서 Rota-evaporator (Büchi, swiss) 에서 80°C, 0.03 Pa의 조건으로 건조시켰다. 충분히 건조된 분말은 315 μ m 체로 체가름한 후 냉간정수압 성형을 거쳐 성형체를 제조하였다.

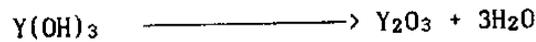
2-2-2. Coating 방법

Mullite matrix 와 Al_2O_3 는 소결시 계면에서 반응을 일으켜서 소결물성이 저하될 수 있으므로 본 연구에서는 반응방지를 위해서 Al_2O_3 platelet에 ZrO_2 를 공침법에 의한 방법으로 표면을 coating하였다. 시작분말로 Al_2O_3 -platelet와 염형태의 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (MEL Company and Merck Darmstadt) 와 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Rhone Poulenc and Merck Darmstadt)을 첨가하였다. 우선적으로 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 와 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 70°C온도를 유지하면서 혼합하였으며 이때의 PH값은 1 이었다. Al_2O_3 -platelet은 NH_4OH 용액(6N)에

서 spray된 $ZrOCl_2 + YCl_3$ 와 함께 혼합되었다. 이때의 PH값은 10 정도로 증가하였으며 mixing 시간이 증가함에 따라 혼합된 분말들은 gel 상태를 유지하게 되어 부피가 증가하였다. 이때에 Al_2O_3 -platelet 위에 coating 되는 침전의 반응식은 다음과 같다.



반응후 생성된 침전물은 water pump를 사용하여 filter paper를 통해 걸러냈으며 Cl 이온 제거를 위해 deionized water로 7 차례 isopropanol로 3 차례 세척한 후 oven에서 24 시간 건조시켰다. 건조된 cake는 응집체 형성을 방지하기 위해 $135\mu m$ 체를 통하여 체가름 하였다. 체가름된 분말은 $500^\circ C$ 에서 1 시간 하소한 후 2차로 $950^\circ C$ 에서 2 시간 하소하였다. 2단계 하소를 한 이유는 하소과정에서 발생하는 다음의 반응을 보다 효과적으로 하기 위해서이다.



하소시에 생성된 큰 응집체를 제거하기 위하여 plastic ball을 이용하여 $50\mu m$ 체를 통해 체가름 하였다. Al_2O_3 -platelet에 ZrO_2 가 coating된 정도는 광학 현미경을 통해 coating 전후의 Al_2O_3 -platelet을 비교함으로써 확인하였다. Zr 이온이 Al_2O_3 위에 coating 될경우 입자의 색이 밝은색에서 검은색으로 변하므로 비교적 간단하게 coating 정도를 확인할 수 있었으며 본 실험결과 coating은 균일하게 되어 있었다.

Mullite 분말과의 혼합은 우선 mullite 분말 80g과 Y-TZP ball 800g을 Ethanol과 25 % NH_3 를 혼합한 PH 10의 media를 사용하여 20 시간 ball milling한후 Y-TZP ball대신 지름 2 mm 정도의 작은 Al_2O_3 ball 420g과 coating된 Al_2O_3 -platelet을 첨가하여 4 시간 mixing 하였으며 그 이후의

과정은 conventional 한 것과 같다.

2-3. 분말의 성형 및 소결

분말을 640 MPa의 압력으로 냉간정수압하여 분말압분체를 얻었다. 분말 압분체의 성형밀도는 rule of mixture로 계산된 이론밀도를 기준으로 한 상대밀도로 50-60%이었다. 압분체는 super-kantal을 발열체로한 상자형로를 이용하여 1600°C, 1650°C, 1700°C의 공기중에서 1시간 동안 소결하였다. 이때 승온 및 냉각속도는 각각 10°C/min으로 일정하게 하였다.

시편의 치밀화 곡선을 얻기위해 고온 dilatometer를 사용하였다. 고온 dilatometer는 흑연저항로인 ASTRO사 제품에 부착된 LVDT (Linear Voltage Differential Transformer) 를 이용한 것으로, 시편의 치밀화 곡선을 얻기 위해 실린더형태의 시편을 냉간정수압성형후 시편의 양면을 500번 SiC paper에 갈아 평면을 유지하게 한후 길이를 12mm, 직경을 10 mm로 되게 가공하였다. 준비된 시편을 BN 도가니에 넣은후 Ar으로 3-4번 purging하여 노내의 산소를 제거한 후 10°C/min의 속도로 승온시켜 소결온도에서 1시간 유지후 노냉하였다. 소결된 시편의 길이와 밀도를 측정후 LVDT를 통하여 얻은 소결시 선수축자료와 함께 computer 프로그램을 이용하여 치밀화곡선 및 치밀화속도를 구하였다.

2-4. 소결 밀도 측정

이론밀도(D_{th})는 rule of mixture를 사용하여 계산하였으며 소결된 시편의 밀도는 포수법에 의하여 측정하였다. 이론밀도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$D_{th} = V_m \cdot D_m + V_{tz} \cdot D_{tz}$$

- V_m : mullite 의 volume fraction
- V_{tz} : tetragonal Zirconia 의 volume fraction
- D_m : mullite 의 이론밀도 (3.16g/cm^3)
- D_{th} : tetragonal Zirconia 의 이론밀도 (6.10g/cm^3)

2-5. ZrO_2 상분석

Transformable Zirconia volume fraction 계산은 Garvie와 Nicolson[12] 이 제시한 식에 따라 X선 회절 분석법으로 구하였다.

$$X_t = \frac{I_{(111)t}}{I_{(111)t} + I_{(111)m} + I_{(111)m}}$$

- $I_{(111)t}$: tetragonal Zirconia의 (111)면의 측정강도
- $I_{(111)m}$: monoclinic Zirconia의 (111)면의 측정강도
- $I_{(111)m}$: monoclinic Zirconia의 (111)면의 측정강도

2-6. 미세구조 관찰

소결된 시편의 미세구조관찰을 위하여 소결시편을 diamond wheel cutter 로 절단하여 호마이카로 mounting하였다. Mounting된 시편은 자동 polishing기계 (PEDEMAX, Strver)를 사용하여 diamond lapping disk로 80 μ , 60 μ , 15 μ 순서로 연마한 후 diamond spray를 사용하여 6 μ , 3 μ , 1 μ 의 순으로 미세연마하였다. 소결체를 1450°C에서 1 시간 동안 thermal etching한 후 주사전자현미경 사진상에서 반자동 입경측정기 (MOP-AM 02, Kontron, W. Germany) 로 소결체의 평균입경을 측정하였다.

2-7. 기계적 특성 조사

2-7-1. 곡강도 측정

곡강도는 4점 곡강도법 (4-point bending strength) 으로 측정하였다. 소결된 시편의 양면을 평면연삭기에서 연삭한 후 diamond wheel을 사용하여 자동절단기에서 4x3x50 mm³의 규격으로 절단하였다. 절단된 시편은 미세구조 관찰용 시편준비방법과같이 자동연마기에서 1μm까지한 면을 미세연마하였다. 절단 및 연마시에 발생된 미세균열을 제거하기 위하여 1000번 SiC paper로 각 모서리를 갈아내었다.

시편의 강도는 상온에서 내부간격 20mm, 외부간격 40mm인 steel jig위에서 곡강도 시험기 (Zwick) 를 사용하여 측정하였다. 측정시 cross head speed는 0.1mm/min으로 하였으며 최소한 5개의 시편을 측정하여 평균값을 산출하였다. 4점 곡강도 계산시 사용된식은 다음과 같다.

$$\sigma_{13} = \frac{3}{2} \frac{p(l_1 - l_2)}{b \cdot h^2}$$

l ₁	: span의 외부간격
l ₂	: span의 내부간격
b	: 시편의 너비
h	: 시편의 높이
p	: 시편의 파괴시 가해진 하중

2-7-2. 파괴 인성 측정

파괴인성값(K_{1c})은 indentation/strength in bending(ISP)방법으로 하였다. ISP방법은 controlled surface flaw방법으로도 불리우며 4점 곡강도 측정된 시편 중에서 길이가 span거리에 맞는 것을 선택하여 중심부에 Vickers indentator를 사용하여 30Kg의 하중을 가하였으며 더이상 균열전파를 막

기위하여 압흔된 자리에 한 방울 정도의 오일을 첨가하였다. 그 후에 3점 극강도 시험으로 시편이 부러졌을 때의 강도값을 측정하였다. 3점 극강도 측정시 span길이는 12mm였으며 cross head speed는 0.1mm/min으로 하였다.

파괴인성값은 앞절의 극강도 측정과 같이 최소한 5개의 시편값을 평균하여 다음 식[13]에 의거하여 계산하였다.

$$K_{Ic} = 0.59 (E/H)^{1/8} (\sigma P_i^{1/3})^{3/4}$$

$$\left[\begin{array}{l} E : \text{Elastic modulus} \\ H : \text{Hardness} \\ \sigma : \text{3 point strength} \\ P : \text{indentation load} \end{array} \right.$$

여기서 σ 의 값은 다음 식에 의하여 계산되었다.

$$\sigma = \frac{3 \cdot p \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. Mullite-ZrO₂ 계의 상압 소결 특성

3-1-1. 치밀화

Mullite는 Al₂O₃-SiO₂ 이성분계에서 상압하에 존재할 수 있는 유일한 화합물로서 공유 결합성이 강한 것으로 알려져 있으며[14] mullite가 갖는 고용도 범위가 넓으므로[15] 소결시에 부분적으로 화학적 조성이 균일하지 않을 수 있다[16].

Fig. 4는 졸-겔법(sol-gel method)과 용융법으로 제조된 두 종류의 분말을 1600°C에서 각각 1시간씩 소결된 시편들의 상대밀도를 나타낸다. 각각의 mullite는 71.8wt%(60 mol%) Al₂O₃와 28.2wt%(40 mol%) SiO₂의 표준 조성을 지닌 것으로 졸-겔 mullite가 용융 mullite에 비해 소결밀도가 우수함을 알 수 있다. 이 결과는 졸-겔 방법으로 제조된 mullite가 용융방법에 의해 제조된 mullite에 비해 입자 크기가 작고 (비 표면적 12m²/g) 반응성이 좋으며 또한 화학적 방법으로 제조되었으므로 균일한 화학조성 유지가 가능하여 치밀화가 상대적으로 용이하다는 것을 나타낸다. 반면 용융법으로 제조된 mullite는 Al₂O₃와 SiO₂를 mullite 조성에 맞추어 용융시킨후 기계적 방법으로 분쇄한 것으로 Al₂O₃와 SiO₂의 혼합체가 분자 단위로 잘 혼합되지 않을 우려가 있고 또한 분말제조시 SiO₂의 휘발성[16]으로 인해 부분적으로 불균일한 조성을 갖기 때문에 치밀화가 졸-겔 mullite에 비해 상대적으로 낮다.

Fig. 4에 표시된 소결밀도값은 모두 4시간의 attration milling을 거친 것으로 용융 mullite의 경우 한 시간 milling된 것은 1700°C, 1h의 소결조건에서 76%의 상대밀도를 갖는 것에 비해 4 시간 동안 충분히 milling된 것은 95%의 상대밀도를 나타내며 이는 용융법과 같은 통상적으로 제조된 분말을 사용시에는 충분한 milling 등을 통하여 치밀화를 증가 시키는 것이 중요하다는 것을 의미한

다.

Table 2는 졸-겔법 및 용융점으로 제조된 mullite에 3 mol% Y_2O_3 가 안정화제로 포함된 $ZrO_2(TZ3Y)$ 를 첨가시 소결조건에 따른 상대밀도변화를 나타낸 것으로 mullite 자체에 비해 ZrO_2 첨가시에 상대밀도가 증가된 것으로 알 수 있다. 첨가된 ZrO_2 는 소결조제로서의 역할 뿐 아니라 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서와 같은 기계적 성질 증가에도 기여할 수 있으므로[3] mullite 소결에 있어서 가장 이상적인 소결 첨가제로 볼 수 있다.

ZrO_2 첨가시 3mol% Y_2O_3 가 포함된 부분 안정화 ZrO_2 를 첨가한 이유는 mullite 소결시 Y_2O_3 를 첨가함으로써 치밀화를 증진시켰다는 문헌상의 보고[17] 및 실제 예비 실험시 Y_2O_3 가 포함되지 않은 ZrO_2 (TZO) 첨가시 소결밀도 증가가 부분 안정화 $ZrO_2(TZ3Y)$ 에 비해 현저하지 않았기 때문이다. 또한 ZrO_2 에 Y_2O_3 가 고용될 때 부분 안정화 ZrO_2 가 되며 이는 소결 후 냉각시에 Y_2O_3 가 ZrO_2 의 tetra 상에서 mono상으로의 변태를 억제하므로 ZrO_2 가 tetra-mono로 변할 때 crack의 energy를 흡수하는 transformation toughening 효과를 증진시켜 기계적 성질 향상을 도모할 수 있다는 양면성을 지니고 있기 때문이다. Mullite에 ZrO_2 첨가시 소결밀도가 증가하는 것에 대한 설명은 Dinger 등[18]에 의한 고용화기구로서 가능하다. 그들은 mullite matrix에 ZrO_2 의 치환(34+3%)으로 metastable mullite 고용체가 형성되고 또한 mullite에 ZrO_2 가 고용시 상대적으로 Al_2O_3 vacancy가 형성되어 입계확산을 증진시켜 치밀화가 증진된다고 하였다. 특히 mullite- ZrO_2 간의 이온치환관계를 이온반경비를 고려하여 계산하면 $Si^{+4}/Zr^{+4}=0.53$, $Al^{+3}/Zr^{+4}=0.65$ 이므로 Al^{+3} 대신 Zr^{+4} 의 치환이 Si^{+4} 치환에 비해 훨씬 용이할 것이라는 것을 알 수 있다.

Mullite와 ZrO_2 를 첨가한 시편들의 치밀화곡선을 Fig.5에 나타내었다. Fig.5(a), (b)에 나타난 용융mullite와 졸-겔mullite의 치밀화 곡선을 살펴보면 용융mullite의 경우 소결온도인 $1650^{\circ}C$ 에 도달시에도 시편의 수축이 계속 일어

나고 있으며 이에 비해 졸-겔mullite의 경우는 1500°C를 전후하여 시편의 수축 곡선이 완만하게 있는 것으로 보아 대부분의 치밀화는 1500°C이전에 진행됨을 알 수 있다. 또한 Fig.5(c), (d)에 나타난 용융mullite와 졸-겔mullite에 각각 10 Vol%의 ZrO₂ 를 첨가시에도 졸-겔mullite를 base로 한 mullite-ZrO₂ 복합체가 용융mullite를 base로 한 mullite-ZrO₂ 복합체에 비해 치밀화가 용이하다는 것을 보여준다. 특히 용융mullite 에 10 Vol% ZrO₂ 첨가시 1400°C를 경계로 수축 곡선이 완만하게 증가하고 있는 것을 비교하면 ZrO₂첨가가 mullite의 치밀화를 돕고 있는 것을 알 수 있다. 위와 같은 설명은 Fig.6의 소결온도에 따른 치밀화 속도곡선을 참고하면 보다 명확하게 이해될 수 있다. 용융mullite (Fig.3(a))에서는 다른 시편과 같은 최대수축곡선이 보이지 않고 있는데 이는 1650°C 소결온도가 용융mullite에서는 충분하지 않으며 따라서 보다 높은 온도에서 소결해야 된다는 것을 의미한다. 한편 졸-겔 mullite (Fig.3(b))에서는 1600°C에서 2.8%/min의 최대치밀화속도를 나타내고 있으며, 용융mullite - 10Vol%ZrO₂ (Fig.3(c))에서는 1630°C에서 2.7%/min 이고 졸-겔mullite - 10Vol% ZrO₂ (Fig.3(d))에서는 1530°C에서 2.2%/min의 최대치밀화 속도를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 용융mullite보다는 졸-겔mullite가 치밀화 면에서 유리하다는 것을 나타내며 또한 ZrO₂ 첨가시 최대치밀화속도를 나타내는 온도가 감소하고 있음을 볼 때 ZrO₂ 첨가로 인한 치밀화증진을 피할 수 있음을 나타낸다. 치밀화 곡선이 실제 소결과정에서 갖는 의미는 최적소결조건을 구할 수 있다는 것으로 수축이 일어나는 온도 이전까지는 빠른 속도로 가열하고 수축이 일어나는 온도에서는 서서히 가열하여 치밀화의 최적조건을 구할 수 있다는 것이다.

3-1-2. 미세 구조 관찰

Mullite 입자는 화학적 조성에 따라서 대략 2 가지 형태를 지닌다. 즉 Al₂O₃ 와 SiO₂의 mol 비가 3:2인 표준조성 mullite에서 SiO₂양이 증가하게되면

소결시에 SiO_2 가 유리상을 형성하여 mullite입자는 등축상을 지니게된다. Figure 7은 용융 mullite와 졸겔 mullite 성형체를 1700°C에서 1시간 소결하였을 때의 미세구조를 보여준다. 앞질의 치밀화 곡선에서 설명된 바와 같이 용융 mullite 의 미세 구조 내에는 비교적 많은 수의 고립기공이 보이고 있는 반면 졸겔 mullite 에서는 상대적으로 적은 수의 고립기공이 보인다. 입자의 형태는 두 종류 mullite 모두 등축상에 가까운 형태를 보여주고 있으며 이는 초기 mullite 분말조성이 표준조성을 지니고 있기 때문이다. 입자크기는 졸겔 mullite의 경우 $1.9\mu\text{m}$ 으로 용융 mullite ($2.4\mu\text{m}$) 에 비해 작다. 이는 졸겔 mullite 제조시 amorphous precursor를 사용한 화학적인 방법으로 제조하므로 용융법에 의해 제조된 mullite에 비해 소결후 미세한 입자의 소결체를 얻을 수 있기 때문이다.

졸겔 방법에 의해 제조된 mullite는 amorphous precursor를 1200°C정도에서 하소 처리후 분쇄 과정을 거치므로 미세한 입자들이 비교적 강한 응집체를 형성하여 성형도중에도 분쇄되지 않을 경우가 있다. 이 경우에는 비록 화학적 방법을 통하여 비표면적이 큰 미세한 분말을 제조했지만 실제 소결시에 이러한 응집체들로 인하여 내부와 외부의 수축속도 차이로 발생하는 differential densification을 야기시킬 수 있다. Figure 8은 졸겔 방법으로 제조된 분말의 attrition milling 처리 유무에 따른 소결체의 미세조직이다. Attrition 밀링 처리를 하지 않은 시편에서는 약 $200\mu\text{m}$ 정도의 커다란 응집체들이 보이고 있는 반면 attrition 밀링 처리를 거친 시편에서는 이러한 응집체들을 볼 수 없다.

소결시편내에 응집체들이 존재할 경우 소결시 differential densification 으로 인한 치밀화속도 감소 및 소결 후 기계구조용 부품으로 사용시에 파괴를 일으키는 요인으로 작용하므로 기계적 성질 감소를 초래한다. 따라서 이러한 응집체들을 attrition 밀링 등을 통해 제거하여 균일한 미세구조 및 기계적 성질을 얻도록 하여야 한다.

Figure 9는 ceramic 복합체에서 분말의 혼합이 충분하지 못할 때 나타나는 전형적인 불균일한 소결시편의 미세조직이다. 약 150 μm 크기의 구형 응집체 부분은 ZrO_2 함유량이 높고 mullite 입자크기가 응집체 외부의 mullite 입자크기에 비해 작으며 치밀한 미세조직을 보이고 있다. 이는 응집체 내부에 존재한 높은 ZrO_2 분율이 mullite의 입자성장을 억제하는 동시에 mullite의 치밀화를 촉진시킨 것으로 생각된다. 응집체 주위에 나타난 동심원의 crack은 밀링시간이 충분치 못하여 ZrO_2 입자들이 균일하게 분산되지 못한 까닭으로 ZrO_2 를 다량 포함한 응집체내부와 ZrO_2 를 소량 포함한 응집체 외부사이의 수축속도가 달라서 발생된 differential densification으로 인한 것이다. 참고적으로 mullite의 열팽창 계수가 $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이고 ZrO_2 의 열팽창계수가 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이므로 응집체 내부와 외부사이의 ZrO_2 분율을 고려한다면 응집체 내부와 외부사이의 thermal mismatch로 인한 crack 형성을 유추할 수 있다.

Figure 10은 응집체 외부에서 관찰된 mullite의 이상입자성장을 나타내는 미세구조이다. mullite 입자는 SiO_2 양이 표준 mullite 조성에 비해 증가할수록 길쭉한 모양 (elongated shape)을 나타낸다고 보고된 바 있으며[19] 이런 각진 모양의 입자는 흔히 입자 주위에 액상이 존재할 때 나타나는 전형적인 것으로 액상존재로 인하여 mullite의 이상입자성장이 촉진되었을 것으로 생각한다. 또한 이상 입성장된 mullite 입자 내부에는 round 형태의 ZrO_2 입자가 trap되어 있는데 이는 ZrO_2 로 인한 입자성장 억제효과보다 이상입자성장으로 인한 mullite 입계이동속도가 커서 mullite 입자내에 trap된 것이다. Mullite 입자 내부에 trap된 ZrO_2 가 round 하게 보이는 것은 ZrO_2 자체의 interfacial anisotropy로 인한 것 보다는 thermal etching을 통하여 ZrO_2 가 비교적 smooth한 입계를 가질 수 있기 때문으로 생각한다.

분말의 혼합이 불균일하면 극부적조성의 불균일성을 유발하여 이상입자성장을 초래하고 응집체로 인한 differential densification이 일어나게 되므로 분말

의 균일한 혼합을 위하여는 충분한 밀링을 해야하며 실제로 4 시간 동안의 attrition 밀링 후에는 분말이 균일하게 혼합되어 위에서 관찰된 것과 같은 processing defects를 제거할 수 있었다. 용융 mullite에 첨가된 tetragonal ZrO_2 는 1600°C 온도에서 mullite의 치밀화를 증가시키는 동시에 matrix 입자의 입성장을 억제한다. ZrO_2 분율을 10 vol%에서 20 vol%로 증가시키면 용융 mullite의 입자크기는 2.5 μm 에서 1.75 μm 으로 감소된다 (Fig. 11 (a),(b)). 이처럼 ZrO_2 분율이 증가함에 따라 mullite의 입자성장이 억제되는 것은 2 상 조직에서 제 2 상이 matrix 의 입계이동을 억제하는 Zener효과[20]에 의한 것으로 판단되며 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서 ZrO_2 첨가로 인한 입성장억제역활과 같다[21]. ZrO_2 양의 증가시 입성장 억제 효과가 커지는 것은 limiting grain size가 작아 지기 때문이다. 용융 mullite와 졸겔 mullite에 ZrO_2 첨가시 ZrO_2 양의 증가에 따른 입자성장억제 경향을 Fig. 12 에 나타내었다. ZrO_2 첨가량이 10 vol%에서 15 vol%로 증가될 때의 입자성장 억제 효과가 15 vol%에서 20 vol%로 증가될 때의 효과에 비해 크게 나타나고 있는데 이는 ZrO_2 첨가량이 15 vol% 이상으로 증가되면 ZrO_2 가 접촉하는 확율이 증가하므로 합체(coalescence) 등에 의한 ZrO_2 의 입성장이 초래되어 입자성장효과가 감소된 것으로 생각한다. 또한 용융 mullite에 ZrO_2 첨가시 졸겔 mullite에 비해 입자성장억제 효과가 크게 나타나는데 이는 졸겔 mullite의 입자크기가 용융 mullite에 비해 작기 때문이며 이러한 2 상에 의한 입자성장효과는 입성장속도가 큰 계에 보다 효과적인 것을 알려준다.

소결체의 입자성장속도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하며 이러한 경향은 2 차상을 포함한 복합체에서 matrix의 입자성장속도가 큰 경우 뚜렷하다. 용융 mullite 에 10vol% ZrO_2 가 첨가된 시편을 1600°C, 1700°C에서 각각 1 시간씩 소결한 시편의 미세구조 (Fig. 13 a,b) 를 살펴보면 1600°C에서 mullite 입자의 평균직경이 2.5 μm 인 반면 1700°C에서는 4.7 μm 으로 거의 2 배 가까운 입자

성장이 촉진되었고 또한 ZrO_2 입자도 $1600^\circ C$ 에서 $1.2 \mu m$ 이던것이 $1700^\circ C$ 에서는 $2.6 \mu m$ 으로 증가되어 $1700^\circ C$ 고온에서는 ZrO_2 첨가에 의한 입자성장 억제 효과가 감소됨을 알수 있다. 이러한 소결온도 증가에 따른 입자성장은 졸겔 mullite를 matrix로 하여 10 vol% ZrO_2 를 첨가한 경우 (Fig.14 (a),(b)) 에도 뚜렷하게 나타난다. 용융 mullite와 졸겔 mullite에 각각 15vol% ZrO_2 를 첨가하여 $1600^\circ C$, $1650^\circ C$, $1700^\circ C$ 에서 matrix 입자의 크기를 조사한 결과 (Fig. 15) 소결온도증가에 따른 입성장은 졸겔 mullite 복합체에 비해 용융 mullite 복합체에서 훨씬 증가되고 있다. 이 결과는 $1700^\circ C$ 에서 1 시간 소결된 용융 mullite 복합체 (Fig.13 (a))와 졸겔 mullite 복합체 (Fig.14 (a))의 미세구조를 비교하면, 용융 mullite의 입자성장이 졸겔 mullite에 비해 빠르므로 ZrO_2 입자가 용융 mullite 입자내에 포함되거나 입계에 위치하는 intragranular 미세구조를 보이고 있는 반면 졸겔 mullite 복합체에서는 ZrO_2 입자가 대부분 grain edge 나 corner에 존재하고 있는 intergranular 미세구조를 보이고 있다. Lang[21] 등은 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서 ZrO_2 가 입자의 corner나 edge에 존재하는 intergranular 미세구조를 지닐 수록 입자성장억제 효과가 크다고 보고하였으며 이처럼 ZrO_2 가 균일하게 분산되어 효과적인 입자성장억제를 위하여 초기 matrix 입자가 균일하고 미세해야 된다. 졸겔 mullite 복합체에서 ZrO_2 첨가로 인한 입자성장효과가 큰 것은 용융 mullite에 비해 mullite 분말 입자가 균일하고 미세하기 때문이다. 참고적으로 mullite- ZrO_2 복합체에서 ZrO_2 양 및 소결온도변화에 따른 mullite와 ZrO_2 의 입자크기 변화를 Table 2에 나타내었다.

3-1-3. 소결에 따른 ZrO_2 상의 변화

Table 4는 소결온도 및 ZrO_2 양의 증가에 따른 tetragonal ZrO_2 상의 분율을 보여주는 데 소결온도 및 ZrO_2 양이 증가함에 따라 tetragonal ZrO_2 상의 분율은 감소하는 경향을 보이고 있다. Fig. 16은 15vol% ZrO_2 가 첨가된 용융 mullite

및 졸겔 mullite에서 소결온도에 따른 tetragonal ZrO₂상의 분률 변화를 보여준다.

Mullite에 첨가된 ZrO₂가 소결후에 tetragonal ZrO₂로 존재하는 것은 matrix 입자성장과 큰 관련이 있다. 즉, ZrO₂가 matrix내에서 tetragonal 상으로 존재하기 위해서는 소결후 냉각시 tetra → mono 변태를 수반하는 ZrO₂의 입계크기 (Al₂O₃-ZrO₂의 경우 1 μm) 이하를 유지해야 한다. 그러나 소결온도가 증가할수록 matrix의 입자성장으로 인하여 ZrO₂ 입자간의 합체등으로 tetra → mono 변태시 필요한 입계크기를 넘어서게 되어 tetra 상의 양은 감소하고 상대적으로 mono 상이 많아지게 된다. ZrO₂ 양이 증가할수록 미세구조내에서 ZrO₂ 입자간의 거리는 가까워지므로 소결온도 증가에 따라 ZrO₂ 입성장이 용이해져서 미세구조내의 tetragonal ZrO₂ 상을 감소시키는 결과를 초래한다. Fig. 16에서 용융 mullite 복합체에서 tetragonal ZrO₂의 분율이 1600°C에서는 졸겔 mullite 복합체에 비해 낮으나 1650°C, 1700°C 소결온도에서는 졸겔 mullite 복합체에 비해 높은 것을 알 수 있다. ZrO₂가 첨가된 시편에서 용융 mullite의 입자성장이 졸겔 mullite의 입자성장보다 크므로 용융 mullite복합체의 경우가 졸겔 mullite 복합체에 비해 tetragonal ZrO₂ 분율이 낮을 것으로 짐작된다. 그러나 1650°C 이상에서 용융 mullite의 빠른 입성장은 Fig. 13 (a)에서와 같이 미세한 ZrO₂ 입자를 mullite 입자내부에 trap시키므로 입계크기이하의 ZrO₂가 소결체내에 존재할 수 있게되어 ZrO₂ 입자가 졸겔 mullite matrix에 포함되지 않은 경우에 비해 tetragonal ZrO₂의 분률이 높은 것으로 생각한다.

3-1-4. 기계적 성질

Table 5에 mullite 및 mullite-ZrO₂ 계에서 소결온도 및 ZrO₂양의 변화에 따른 파괴강도 및 파괴 인성값을 제시하였다. Mullite의 경우에는 앞서 미세구조에서 고찰한 바와 같이 입자가 미세하고 치밀화정도가 높은 졸겔 mullite가 용

용 mullite에 비해 높은 기계적 성질을 유지한다. 졸겔 mullite의 경우 1700°C, 1 시간 소결조건에서 221 Mpa의 파괴강도와 2.5 Mpa \sqrt{m} 의 파괴인성값을 나타낸 반면 용융 mullite 는 같은 소결조건에서 111 Mpa의 파괴강도와 1.7 Mpa \sqrt{m} 의 파괴인성값을 나타내었다. 이러한 결과는 졸겔 mullite가 98.0%의 상대밀도를 갖고 있으므로 95.3%의 상대밀도를 지닌 용융 mullite에 비해 보다 치밀한 미세조직을 가지므로 높은 기계적 성질을 나타낸 것으로 생각한다.

Mullite-ZrO₂의 경우는 대체적으로 ZrO₂ 분률이 증가함에 따라 기계적 강도 값이 증가하는 경향을 보이는 반면 (Fig. 17) 파괴 인성값은 ZrO₂ 분률 증가에 따라 거의 일정한 경향을 보인다(Fig. 18). Evans[22] 등이 제시한 ZrO₂의 martensitic 변태를 이용한 응력유도 상전이 기구에 따르면 ZrO₂ 분률이 높아 질수록 상변태가 가능한 정방상의 양이 증가하게 되어 파괴인성값은 증가해야 한다. 그러나 본 실험 결과에서 나타난 파괴인성값이 ZrO₂ 첨가량과 관계없이 일정하다는 것은 mullite-ZrO₂계에서 응력유도상전이 기구가 적용되지 않는다는 것을 의미한다.

Al₂O₃-ZrO₂계에서 Claussen[3]에 의해 제시된 미세균열로 인한 인성 증진 기구에 따르면 ZrO₂분률이 높아질수록 matrix와 ZrO₂의 탄성계수 차이 및 ZrO₂의 상변태로 인한 부피팽창으로 생성된 미세균열이 증가하게 되어 파괴인성값이 증가하는 반면 기계적 강도값은 일정 또는 감소해야 한다. 그러나 본 실험 결과에서 제시된 ZrO₂ 분률 증가에 따라 기계적 강도 값이 증가하는 반면 파괴인성값이 일정한 것은 미세균열에 의한 파괴인성 증가 기구를 적용할 수 없다는 것을 나타내며 미세균열에 의한 파괴인성 증가 효과가 크기 위해서는 가능한한 matrix와 ZrO₂ 사이의 열팽창계수 차이가 적어서 정방상에서 단사정 ZrO₂로 변태시 생성되는 stress가 외부에서 가해진 응력으로 인한 균열전파를 완화하는데 사용되어야 한다. 그러나 mullite matrix의 열팽창계수가 5x10⁻⁶/K 인데 비해 ZrO₂의 열팽창계수는 10x10⁻⁶/K 로 열팽창계수 차이가 커서 ZrO₂ 변태로 인한 미세 균열 생성을

이용한 파괴인성증진을 예측하기 어렵다.

최근 Mayer[4] 등은 mullite-ZrO₂ 계에서 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 통한 미소분석결과 ZrO₂가 mullite내에 10wt%이상의 고용도가 있음을 착안하여 ZrO₂와 mullite간의 입계강화로 파괴양상이 입계파괴보다는 입내파괴로 일어난다는 것을 제시하고 입계강화로 인한 파괴인성증진을 주장하였다. 그러나 일반적으로 입내파괴가 일어날 경우 입계파괴에 비해 파괴강도 및 인성이 저하된다고 알려져 있으므로[23] 입계강화로 인한 파괴인성증가기구는 아직까지는 정설로 받아들여지고 있지 않다.

요업체 matrix에 2차상을 첨가하여 복합체를 만들 경우 소결후 냉각시에 분산된 2차상과 matrix간의 탄성율이나 열팽창계수차이로 인하여 잔류응력이 생성되어 외부에서 가한 응력으로 생성된 균열전파시에 균열선단의 stress intensity를 감소시켜 파괴인성 및 파괴강도를 증진시킬 수 있으며 이러한 이론은 균열굴절(crack deflection)으로 알려져 있다[24]. Mullite-ZrO₂복합체의 경우 mullite matrix의 열팽창계수가 ZrO₂에 비해 작으므로 소결후 냉각시에 분산된 ZrO₂ 주위의 mullite matrix에는 접선방향으로 압축응력이 걸리고 방사선방향으로는 인장응력이 작용하게 되어 전파되는 균열은 이러한 잔류응력과 작용하여 ZrO₂ 입자를 돌아 나가는 균열굴절현상이 일어나게 된다. 이러한 균열굴절로 인하여 mullite-ZrO₂계의 인성증진이 가능하며 또한 Evans[25] 등은 ZnO-ZrO₂계에서 ZrO₂ 양이 증가 할수록 균열굴절에 의한 파괴인성이 증가한다고 보고하였으나 이는 본 실험결과에서 ZrO₂ 양이 10 vol% 에서 20 vol% 로 증가시에 파괴인성값이 거의 일정한 것과는 상반된다. 이러한 결과는 ZrO₂ 분률이 증가시에 ZrO₂ 간의 거리가 가까워지게 되고 따라서 잔류응력장이 중첩되기 때문에 파괴인성값에 변화가 없었던 것으로 생각한다.

3-2. Mullite-ZrO₂계에 Al₂O₃ 혹은 SiC가 첨가된 상압 소결

3-2-1. 치밀화

Fig. 14는 용융 mullite에 10vol% ZrO₂를 첨가한 matrix에 Al₂O₃ platelet 첨가에 따른 소결밀도 변화를 나타낸다. Al₂O₃ platelet 양이 증가함에 따라 소결밀도는 급격히 감소하는 경향을 나타내며, 소결온도가 1650°C일 경우 1700°C에 비해 감소되는 경향은 현저하다. 이러한 현상은 요업복합체 제조시에 나타나는 일반적인 것으로 matrix에 소결시 수축율이 다른 2차상 또는 3차상의 강화재를 첨가시에 강화재 주위에는 matrix의 수축으로 인한 내부응력이 걸리게 된다. 이때 걸리는 내부응력은 소결시 matrix입자들의 수축으로 인해 발생하는 stress인 sintering stress와는 상반되는 성질을 지니므로 back stress[26]라고 한다. 고상소결 중기단계에서의 sintering rate는 입계확산기구인 경우 다음 식으로 표시될 수 있다 [27].

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{A D b \Omega}{k T} \frac{1}{G^m} \Sigma \text{-----} (1)$$

A는 기하학적 계수, Db는 grain boundary diffusion coefficient

Ω는 molecular volume, k는 Boltzmann const., T는 소결 온도

G는 입자크기로 grain boundary diffusion이 지배적일 경우

exponent m은 3이 된다.

Σ는 sintering stress로 소결 구동력이 된다.

윗식은 단일상일 때의 소결속도를 나타내며, 2차상 또는 3차상을 첨가하여 복합체를 제조시에는 첨가상에 대한 back stress를 고려해야 한다.

$$\left[\frac{d\rho}{dt} \right] / \left[\frac{d\rho}{dt} \right] \approx \Sigma \left[\frac{f}{1-f} \right] \text{-----} (2)$$

f는 첨가상의 volume fraction 이고, $\sigma(t)$ 는 viscoelastic back stress 이다. 식 (2)에 따르면 첨가상의 volume fraction이 증가할수록 치밀화속도는 감소하게 되므로 Fig.19에서와 같이 30vol% Al₂O₃ platelet 첨가시 낮은 소결밀도를 갖게된다.

Mullite-ZrO₂ matrix에 10vol% SiC platelet을 첨가시에 상대 밀도는 1650°C, 1시간 소결조건에서 95.7%로 Al₂O₃ platelet 첨가시에 비해 낮은 소결밀도를 지닌다. SiC platelet 첨가의 경우 SiC의 산화로 인해 흑연저항발열체로(Gero, W.Germany)에서 Ar 분위기하에서 소결하였으며 소결온도를 1700°C로 높일 경우 SiC와 oxide인 matrix 사이의 반응으로 인하여 생성된 액상으로 시편이 팽창하였다.

Fig.20을 mullite-ZrO₂ matrix에 Al₂O₃ 및 SiC platelet 첨가시 치밀화곡선을 나타낸다. 위에서 설명한 바와 같이 Al₂O₃ platelet 첨가시 SiC platelet 첨가에 비해 치밀화가 용이한 것을 알 수 있으며, 이는 Al₂O₃ platelet의 크기는 지름이 약 32 μ m 인 것에 비해 SiC platelet은 약 50 μ m으로 platelet 크기 차이로 인한 back stress가 SiC platelet에서 크기 때문에 치밀화가 잘되는 것으로 생각한다. SiC platelet 대신 SiC powder를 첨가하였을 경우 같은 소결 조건에서 상대밀도가 98.7%인 비교적 높은 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 첨가된 SiC powder의 크기가 submicron이므로 소결시 SiC platelet에 비해 훨씬 작은 back stress를 나타내므로 소결도가 향상된 것으로 생각한다.

Fig.21은 mullite matrix에 2차상으로 ZrO₂를 첨가하였을때 및 3차상으로 platelet 형태의 Al₂O₃를 첨가하였을때 소결 온도에 따른 상대밀도변화를 나타낸다. 기계적강도 측면에서 보면 aspect ratio (길이와 너비의 비)가 클수록 강화효과가 크다고 알려져 있으나[28] 치밀화 측면에서는 aspect ratio가 클수록 back stress의 이방성을 크게 하므로 치밀화를 감소시킬 수

가 있다. 본 연구에서 사용된 Al_2O_3 는 aspect ratio 순서로 platelet, particle, fiber이다. 즉, 길이(L)과 너비(d)의 비 L/d 가 1일 경우는 particle에 해당하고 platelet의 경우 0.3, fiber의 경우 10이다. 따라서 fiber 첨가시에 tensile stress가 커지므로 소결밀도가 감소됨을 알 수 있다. 또한 platelet과 particle을 비교하면 aspect ratio가 0.3과 1이므로 back stress차이가 크지 않으며 소결 온도가 상승할수록 back stress는 완화되므로 1700°C 소결시에 거의 같은 소결밀도를 지님을 알 수 있다.

Mullite-ZrO₂ matrix에 Al_2O_3 첨가시 Al_2O_3 shape에 따른 치밀화를 보다 상세하게 관찰하기 위하여 고온 dilatometer를 통해 소결온도에 따른 sintering rate를 Fig. 22에 제시하였다. 치밀화 속도는 Al_2O_3 particle과 fiber 첨가시 1400°C와 1500°C 구간에서 감소되는 경향을 나타내는데, 이처럼 치밀화속도가 감소된다는 것은 시편 내부에서 reaction을 통해 high viscosity를 지닌 액상이 형성되거나 또는 밀도가 낮은 상이 생성되기 때문이다. 이러한 결과는 미세구조 분석 결과 Al_2O_3 상 주위에 미세한 mullite 상이 생성됨을 확인하였는데, Al_2O_3 와 mullite로부터 공급된 SiO₂가 반응하여 Al_2O_3 가 많은 조성의 mullite 생성시에 밀도감소가 일어나므로 액상형성과 같은 부피팽창효과가 일어나기 때문이다.

3-2-2. 미세구조 관찰

Fig. 23은 mullite-10ZrO₂ matrix에 각각 10vol% Al_2O_3 및 SiC platelet을 첨가하여 1650°C, 1시간 소결한 시편의 미세조직이다. 사진상에서 비교적 밝고 크기가 큰 부분은 platelet이고 작은 하얀 부분은 mullite matrix 내부에 위치한 ZrO₂를 나타낸다. 시편 내의 검은 부분은 기공을 나타내며 platelet 형태의 각진 기공들은 시편을 연마할 때 떨어져 나간 부분들로 생각한다. Platelet의 분포는 Al_2O_3 나 SiC 모두 균일하게 분포가 되어있다.

그러나 platelet의 첨가량을 20vol%로 증가시킬 경우 분말 형성시 건조 과정에서 발생한 응집체들로 인하여 Fig.23 (a)에서 원으로 표시한 것과 같은 기공들이 많이 보이며 이러한 부분의 주사전자현미경 사진을 Fig.24에 제시하였다. Platelet을 포함한 요업복합체 slurry의 건조과정중에서 platelet의 크기가 크고 밀도가 mullite분말에 비해 상대적으로 높아서 응집체를 이루기 쉬우므로, 소결후 응집체로 인한 밀도저하를 초래한다. 따라서 이러한 응집체들을 제거하여 비교적 균일한 platelet의 분포를 지닌 미세구조를 얻기 위해서는 slip casting 등에 의한 성형 방법이 요구된다.

Fig.25는 mullite-15ZrO₂ matrix에 각각 10vol% Al₂O₃ fiber 및 particle을 첨가하여 1700°C, 1시간의 조건에서 소결된 미세구조의 광학현미경사진이다. 앞서의 Fig.23의 시편들에 비해 비교적 치밀화가 잘 되어 있는 것을 알 수 있다. Al₂O₃ fiber가 10vol% 첨가된 시편(Fig.25(a))의 미세구조를 보면 약 200 μ m 정도의 큰 입자들이 관찰되며 이들 주위에는 matrix에 비해 ZrO₂가 적은 것을 알 수 있다. 또한 앞서 Fig.1에서 제시된 균일한 형태의 fiber에 비해 소결체 미세구조 내에서의 fiber는 불균일한 형태를 나타내고 있다. 이러한 불규칙한 형태의 fiber들은 whisker와는 달리 polycrystalline으로 구성되어 있으므로 소결 도중 mullite matrix와의 반응으로 인하여 fiber 형태가 소실된 것으로 생각된다. 특히 fiber 주변의 미세구조를 주사전자현미경으로 보면 (Fig.26(a)) fiber는 약 10 μ m 정도의 Al₂O₃ 입자로 나누어져 있으며 주위는 아주 미세한 입자들로 둘러싸여 있다. EDX로 조성을 분석한 결과 미세한 입자들은 mullite로 밝혀졌다. 이때 생성된 mullite 입자들의 조성은 초기 mullite 입자의 Al₂O₃ 함유량이 72wt%인 것에 비해 78.4wt%로 Al₂O₃ 함유량이 높다. 또한 Al₂O₃ fiber가 소결 도중 mullite matrix와 반응하여 Al₂O₃ 함유량이 높은 mullite를 생성시키는 현상은 Al₂O₃ 입자를 첨가한 경우에도 동일하여 이를 Fig.26(b)에 나

타내었다. 3차상 강화재로 첨가된 Al_2O_3 가 mullite matrix와 반응하여 mullite를 만드는 현상은 상평형도[15]에서 mullite 화합물이 형성되는 영역이 $1700^{\circ}C$ 에서 72wt% ~ 82wt% Al_2O_3 로 넓기 때문이다.

Al_2O_3 3차상과 mullite-ZrO₂ matrix 사이에 일어나는 반응을 억제하기 위하여 Al_2O_3 platelet을 ZrO₂로 표면을 coating하였다. ZrO₂가 Al_2O_3 표면에 coating되는 정도는 광학현미경을 통해 알 수 있다. 즉 coating 전후를 비교하면 coating하기 전의 Al_2O_3 platelet은 밝은 빛을 띄는데 비해 coating된 것은 어두운 색을 나타낸다. 이는 Zr이 Al에 비해 원자량이 크므로 광학현미경상에서는 어두운 빛을 띄기 때문이다. 광학현미경을 통해 coating 정도를 확인한 결과 coating이 잘 이루어져 있음을 알 수 있었다. Fig. 27은 ZrO₂가 표면에 coating된 Al_2O_3 platelet이 첨가된 mullite의 미세구조사진이다. 소결밀도는 coating하지 않은 일반적인 방법으로 혼합전 platelet 소결체에 비해 3% 정도 상대밀도저하가 일어났다. 이는 미세구조에서 보이는 것과 같은 coating된 platelet 주위에 형성된 crack-like void 때문이다. Mullite matrix는 열팽창계수가 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 로 ZrO₂의 열팽창계수 $10.2 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 에 비해 낮기 때문에 열팽창계수 차이로 인한 crack이 형성되었기 때문으로 생각한다. 이러한 crack 생성을 억제하기 위해서는 10 μ m이하의 작은 platelet을 사용하여 ZrO₂를 coating한다면 역으로 열팽창계수 차이에 의한 응력집중현상으로 인한 기계적 성질 증진은 물론 Al_2O_3 3차상의 reaction에 의한 형태 손상을 방지하여 보다 치밀한 미세구조를 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

3-2-3. 기계적 성질

ZrO₂와 Al_2O_3 platelet이 첨가된 용융 mullite의 파괴강도 및 인성값을 Fig. 28에 나타내었다. Mullite 단일상에 비해 ZrO₂ 첨가시 파괴강도값은

111 MPa에서 195 MPa로 75% 증가하였고 ZrO₂와 Al₂O₃ platelet을 동시에 첨가한 경우 파괴강도는 290 MPa로 mullite에 비해 2.6배나 되는 높은 증가를 나타내었다. 또한 파괴인성값은 ZrO₂첨가시 3.6 MPa·m^{1/2}로 mullite에 비해 1.9MPa·m^{1/2}이 증가하였으며 Al₂O₃ platelet 첨가시에는 4.7 MPa·m^{1/2}으로 단일상 mullite에 비해 무려 3 MPa·m^{1/2}이나 증가되었다. 이러한 강화재첨가로 인한 기계적 성질 증가는 단순한 단일상보다는 2차상 복합재료가 우수하고, 3차상 강화재 첨가시 보다 큰 기계적 성질 증가를 가져올 수 있다는 것을 나타낸다.

Table.6에 나타낸 SiC첨가 복합재료의 기계적 성질값을 참고하면 mullite-ZrO₂ matrix에 SiC가 입자 또는 platelet 형태로 첨가될 때 파괴인성이나 파괴 강도값이 증가될 수 있으나, Al₂O₃ platelet 첨가에 비해서는 낮은 기계적 성질값을 지닌다. 특히 SiC 첨가의 경우 앞절에서 논의된 바와 같이 소결 온도가 1650°C로 제한되어 있으므로 SiC platelet의 경우 상압소결로는 95.7%이상의 소결밀도를 이루기 어렵다. 그러나 미세구조에서 관찰된 바와 같이 95.7%의 소결밀도는 이미 고립기공상태를 의미하므로 상압소결후 고온정수압소결 (hot isostatic pressing) 을 거치면 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수가 있으므로 보다 높은 기계적 성질값을 나타내리라고 생각한다.

Fig.29(a)는 mullite-ZrO₂ matrix에 10vol% Al₂O₃ platelet가 첨가된 시편을 Vicker's indentation 처리후의 crack 전파모습을 나타낸다. Fig.29(a)에서 원으로 표시한 부분을 확대한 Fig.29(b)를 보면 Al₂O₃ platelet 첨가시에 crack의 전파가 platelet에 의해 방해되어 굴절되는 것을 알 수가 있다. 이러한 균열굴절효과로 인하여 mullite-ZrO₂에 비하여 3차상으로 Al₂O₃-platelet이 첨가된 경우 높은 파괴인성값을 나타내었으며, 균열굴절기구는 저온보다는 고온에서의 인성증가에 효과적이므로 고온에서

높은 기계적 성질이 요구되는 요업 재료에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 생각한다.

Fig.30은 mullite-ZrO₂ matrix에 3차상으로서 Al₂O₃-fiber를 첨가하여 소결한 후 Vicker's indentation에 의한 crack의 전파모습이다. 같은 matrix에 Al₂O₃-platelet을 첨가한 시편의 crack전파양상 (Fig.29) 와 비교하면 Al₂O₃-fiber의 경우 crack이 전파되는 길이가 Al₂O₃-platelet의 경우에 비해 짧으며, 또한 fiber와 mullite 간에 생성된 반응층에서 crack 전파가 억제되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 mullite와 fiber가 소결시에 fiber로부터 Al₂O₃를, mullite로부터 SiO₂를 공급 받아서 반응이 일어나게 되며 새로운 조성의 mullite 화합물을 형성하게 되어 부피 팽창을 일으키게 된다. 따라서 부피 팽창은 matrix와 새로 생성된 mullite 화합물 간의 경계에 잔류응력을 발생시키게 되고 이로 인하여 crack의 전파가 어렵게 된다. 이처럼 crack전파길이가 Al₂O₃-platelet 첨가시에 비해 Al₂O₃-fiber 첨가시 더 짧다는 것은 파괴인성값이 상대적으로 높다는 것으로 반응으로 인해 생성된 화합물과 matrix간에 발생하는 잔류응력을 이용한다면 보다 효과적인 인성증가를 피할 수 있을 것으로 생각한다. 아직 반응으로 인해 형성된 화합물에서 발생하는 잔류응력을 이용하여 기계적 성질을 증진시키는 것에 대한 보고는 없으며 보다 확실한 기구 규명을 위하여 많은 연구가 따라야 할 것이다.

4. 결론

Mullite에 2차상 강화재로서 ZrO_2 첨가 및 3차상 강화재로서 Al_2O_3 또는 SiC 첨가시에 치밀화 및 미세조직, 기계적 성질에 관해서 연구하였다. Mullite나 mullite- ZrO_2 복합체의 분말성형시 attrition milling 방법을 도입하여 단순한 ball-milling에 비해 보다 효과적으로 소결밀도증진 및 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. Mullite에 ZrO_2 가 첨가 됨으로서 고용효과에 의한 치밀화를 증진시킬 수 있었으나, ZrO_2 양 증가에 따른 소결밀도변화는 없는 반면 mullite matrix의 입자성장은 크게 억제 되었다. Mullite에 ZrO_2 첨가시 단일상 mullite에 비해 기계적 성질이 크게 향상되었다. 특히 파괴인성값은 mullite의 입자성장이 비교적 작게 일어나는 $1600^\circ C$ 의 소결 온도에서는 ZrO_2 양이 증가함에 따라 증가되는 경향을 나타내었으나, mullite의 입자성장이 활발하게 일어나는 $1650^\circ C$ 이상의 소결온도에서는 ZrO_2 양의 증가에 무관한 일정한 값을 유지 하였다. 이러한 현상은 $1600^\circ C$ 의 소결온도에서는 mullite의 입자성장이 적게 일어나 ZrO_2 가 tetra상을 유지할 수 있는 임계크기이하로 되므로 ZrO_2 의 transformation toughening 효과가 적용되지만, mullite와 ZrO_2 의 입자성장이 $1650^\circ C$ 이상의 소결온도에서는 빠르므로 ZrO_2 의 입자가 임계크기이상으로 성장하여 mullite와 ZrO_2 간의 열팽창계수차이로 인해 발생하는 잔류응력에 의한 인성증가로 인한 것으로 생각한다. 따라서 mullite- ZrO_2 복합체의 기계적 성질 증진을 위해서는 낮은 온도에서의 소결이나, ZrO_2 를 임계크기이하로 존재시킬 수 있는 분말 성형방법 등의 연구가 필요하다.

Mullite- ZrO_2 matrix에 3차상 강화재로서 Al_2O_3 또는 SiC platelet 등을 첨가 하여 상압소결시 10vol% 첨가시에는 모두 95% 이상의 상대밀도를 얻었

으며 기계적 성질도 mullite-ZrO₂복합체에 비해 증가되었다. 특히 10vol% Al₂O₃ platelet 첨가시에 290 MPa의 파괴강도값과 4.7 MPa·m^{1/2}의 비교적 높은 파괴인성값을 나타내었다. 3차상 강화 재료로서 Al₂O₃의 입자형상을 particle 또는 fiber로 대치하여 소결시에 matrix와의 반응으로 인하여 계면 부근에 Al₂O₃ 함유량이 높은 작은 mullite가 생성되었다.

참고문헌

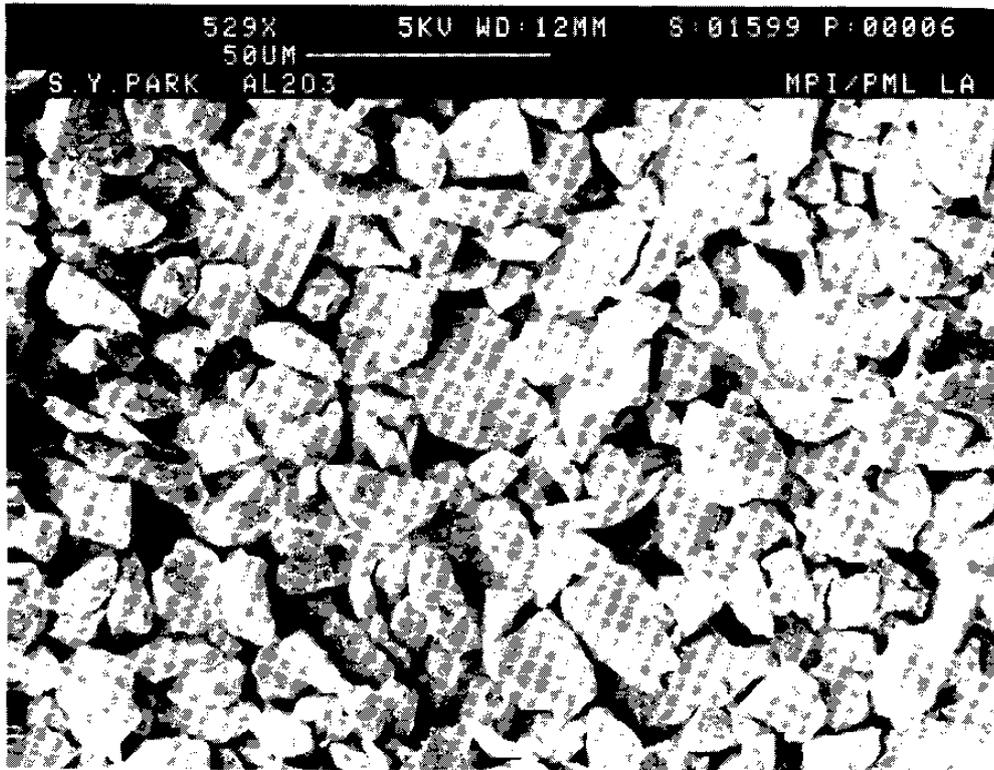
1. T. Mah and K. S. Maddiyasni, "Mechanical Properties of Mullite," J. Am. Ceram. Soc., 66 [10] 699-703 (1983).
2. T. Kosmic, M. V. Swain and N. Claussen, "The Role of Tetragonal and Monoclinic ZrO₂ Particles in the Fracture Toughness of Al₂O₃ - ZrO₂ Composites," Mat. Sci. Eng., 71, 57-64 (1985).
3. N. Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase," J. Am. Ceram. Soc., 59 [1-2] 49-51 (1976).
4. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Effect of ZrO₂(ss) in Mullite on the Sintering and Mechanical Properties of Mullite/ZrO₂ Composites," J. Mat. Sci., 2, 599-601 (1983).
5. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered mullite-Zirconia Composites," J. Am. Ceram. Soc., 66 [8] C125-C127 (1983).
6. N. Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," J. Am. Ceram. Soc., 63 [3-4] 228-229 (1980).
7. K. H. Heussner and N. Claussen, "Yttria- and Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP, Ce-TZP) Reinforced with Al₂O₃ Platelets," J. Euro. Ceram. Soc., 5, 193-200 (1989).
8. R. Rue, K. S. Mazdiyasi and M. G. Mendriratta, "Mechanical and Microstructural Characterization of Mullite and Mullite-SiC Whisker and ZrO₂-Toughened-Mullite-SiC Whisker Composites," J. Am.

- Ceram. Soc., 71 [6] 503-512 (1988).
9. P. F. Becher and T. N. Tiegs, "Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening." J. Am. Ceram. Soc., 70 [9] 651-654 (1987).
 10. P. F. Becher, G. C. Wei, "Toughening Behavior in SiC Whisker Reinforced Alumina," J. Am. Ceram. Soc., 67 [12] C267-C269 (1984).
 11. P. F. Becher and T. N. Tiegs, "Temperature Dependence of Strengthening by Whisker Reinforcement: SiC Whisker-Reinforcement Alumina in Air," Adv. Ceram. Mat. 3 [2] 148-153 (1988).
 12. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 55 [6] 303-305 (1973).
 13. P. Chantikul, G. B. Antist, B. R. Lawn and Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness:II. Strength Method," J. Am. Ceram. Soc., 64 [9] 539-543 (1981).
 14. S. Kansaki, "Sintering Properties of High Purity Mullite (in Japanese)," Ceramics, 23 [11] 1061-1064 (1988).
 15. I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$," J. Am. Ceram. Soc., 58, 507-512 (1975).
 16. S. P. Chaudhuri, "Melting/Decomposition of Mullite: Incongruent or Congruent? II. responsible Factors for Dual Nature of Mullite," Ceram. Int., 13, 177-181 (1987).
 17. Q.-M. Yuan, J.-Q. Tan, and Z.-G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia-Toughened Mullite Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 69 [3] 265-267 (1986).

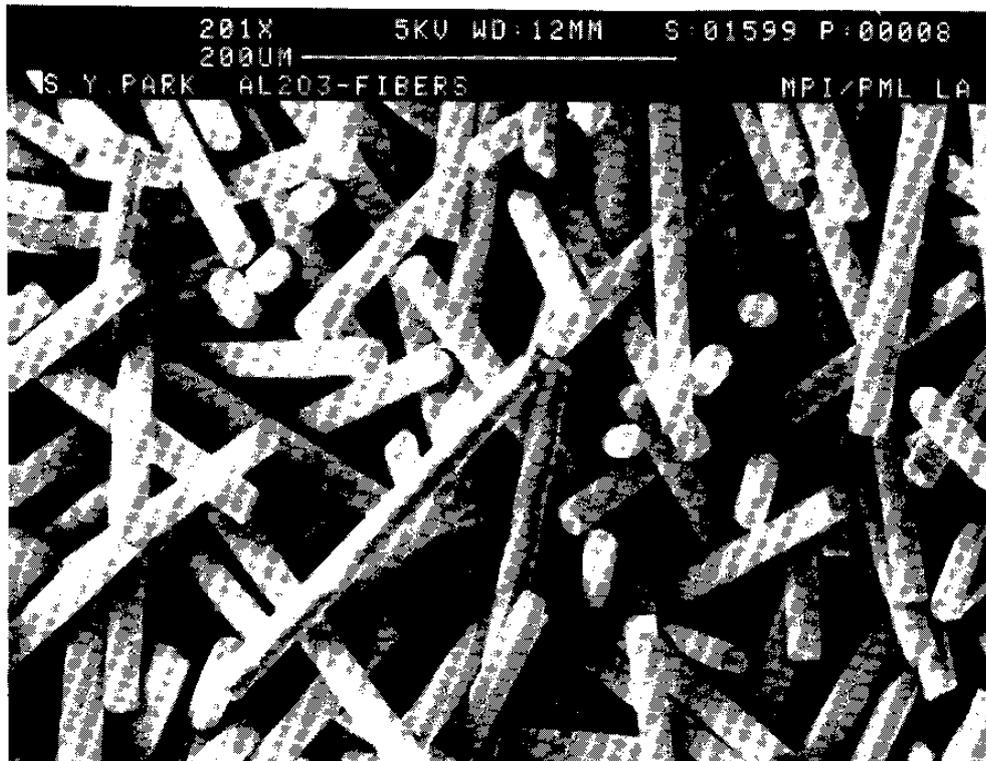
18. T. R. Dinger, K. M. Krishnan and G. Thomas, M. I. Osendi, and J. S. Moya, "Investigation of ZrO₂/Mullite Solid Solution by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy and Electron Diffraction," *Acta Metall.*, 32 [10] 1601-1607 (1984).
19. D. Sack and J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I. Effect of Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [2] 65-70 (1982).
20. C. S. Smith, "Grain, Phase and Interfaces: An Interpretation of Microstructure," *Trans. AIME*, 17 [5] 345 (1984).
21. F. F. Lange and M. M. Herlinger, "Hinderance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [3] 164-168 (1984).
22. A. G. Evans and R. M. Cannon, "Toughening of Brittle Solid by Martensitic Transformations," *Acta Metall.*, 34 [5] 761-800 (1986).
23. K. T. Faber and A. G. Evans, "Observation of Intergranular, Crack Deflection Toughening Mechanism in Silicon Carbide," PP.99-108 in *Fracture in Ceramic materials*, Edited by A. G. Evans, Noyers Publication, NJ (1984).
24. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Processes," *Acta Metall.*, 31 [4] 565-576 (1983).
25. H. Ruf and A. G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [5] 328-331 (1983).
26. W. H. Tuan, E. Gilbert, R. J. Brook, "Sintering of Heterogeneous Ceramic Compacts," *J. Mat. Sci.*, 24, 1062-1068 (1989).
27. M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe and R. J. Brook, "Effect of Shear

Stress in Sintering," J. Am. Ceram. Soc., 69 [1] 53-57 (1986).

28. F. F. Lange, "Fracture Toughness of Si₃N₄ as a Function of Initial
-Phase Content," J. Am. Ceram. Soc., 62, 428, (1979).



(a) Al₂O₃ powder



(b) Al₂O₃ fiber



(c) Al₂O₃ platelet

Fig. 1 Morphologies of (a) Al₂O₃ powder, (b) Al₂O₃ fiber, and (c) Al₂O₃ platelet.

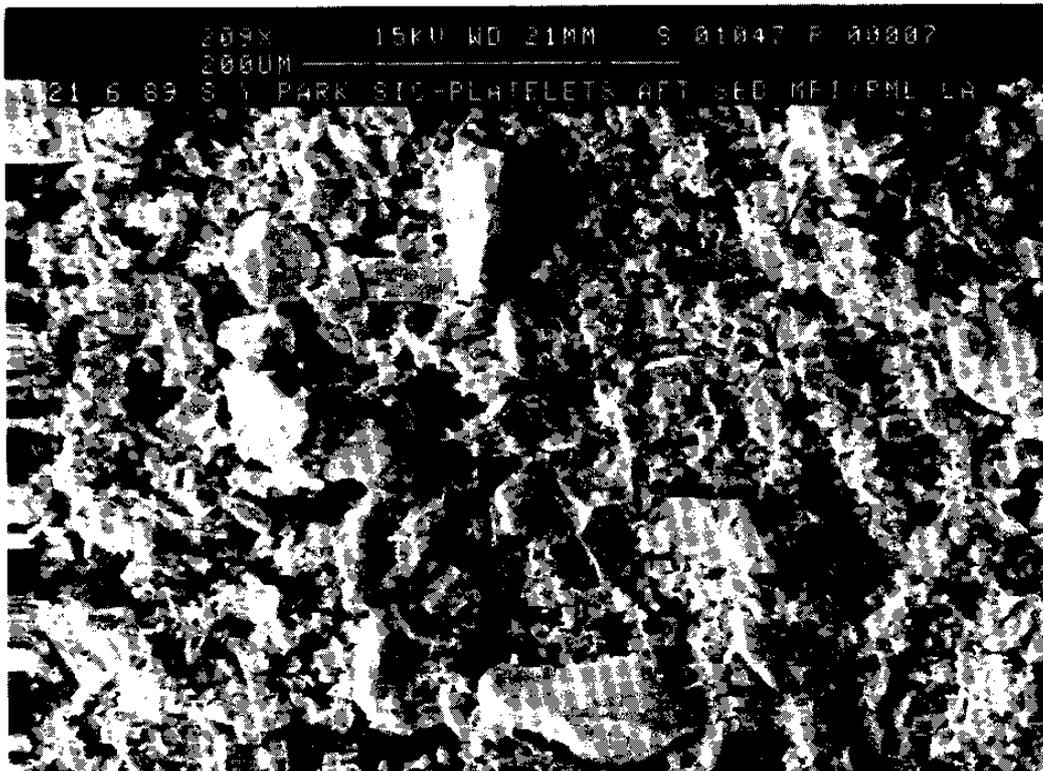


Fig. 2 Morphology of SiC platelet.

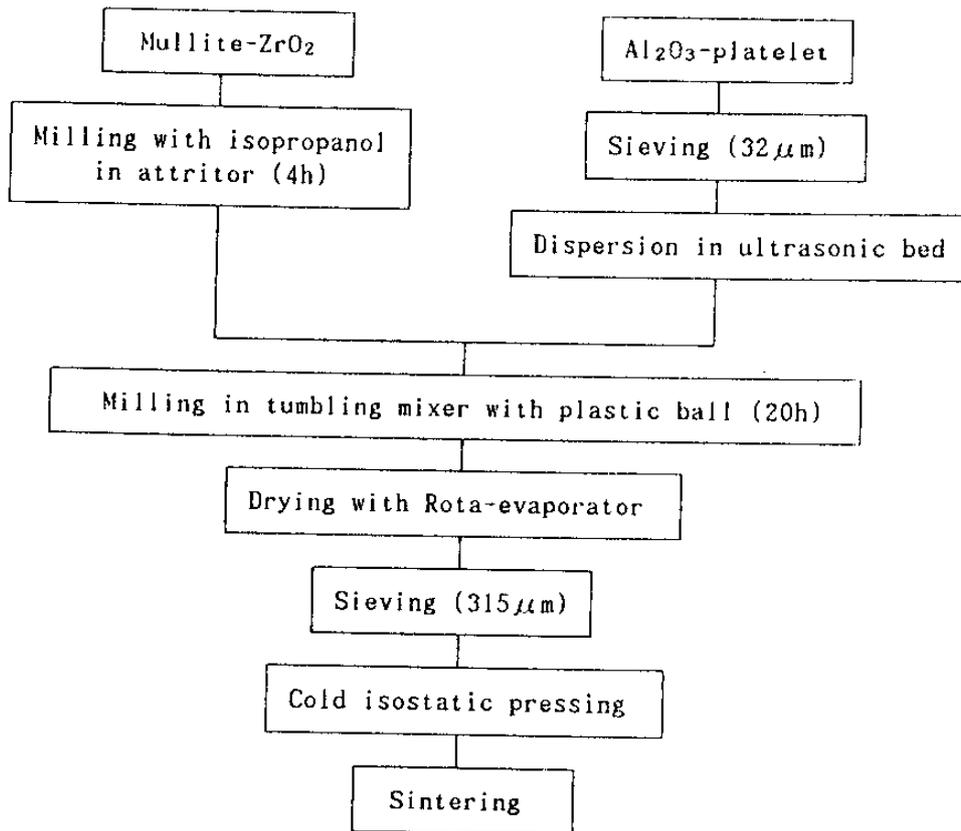


Fig. 3 Flow-chart of mullite-ZrO₂-Al₂O₃ platelet composite processing

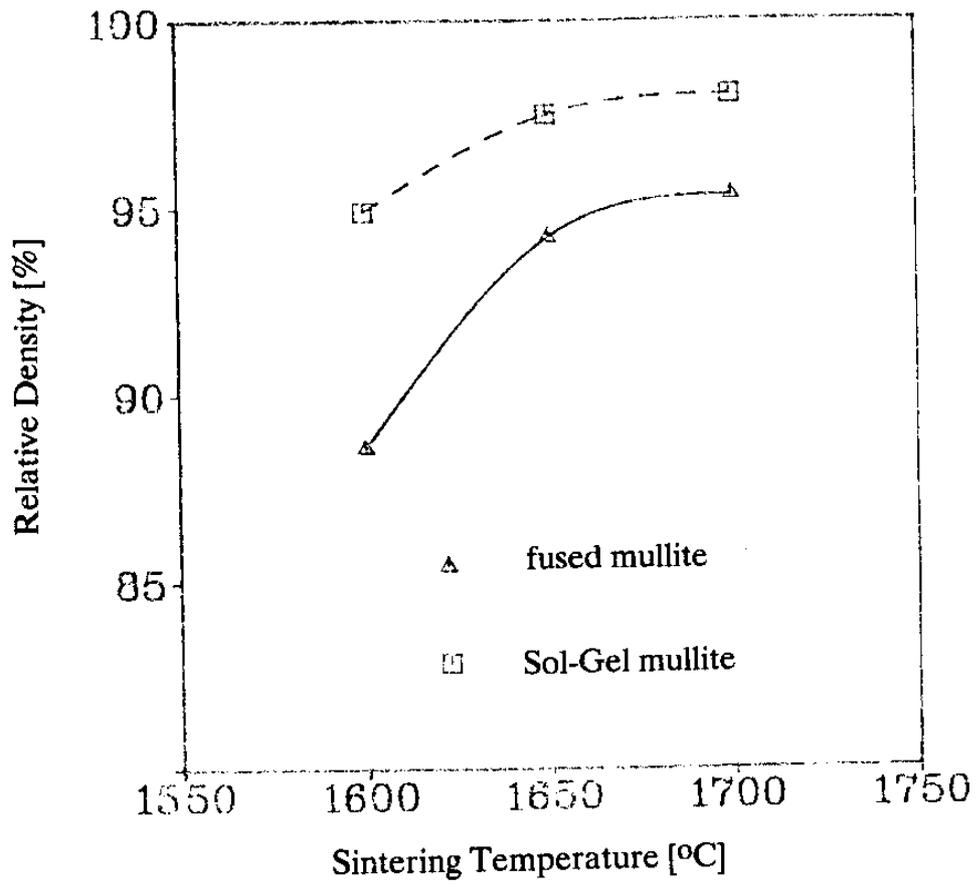
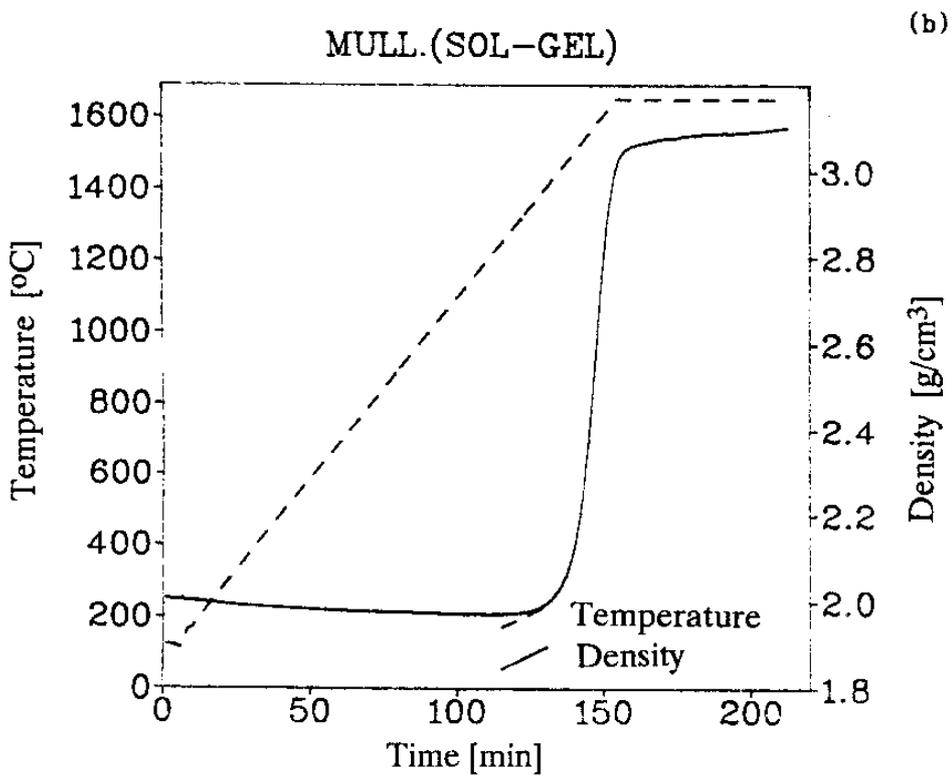
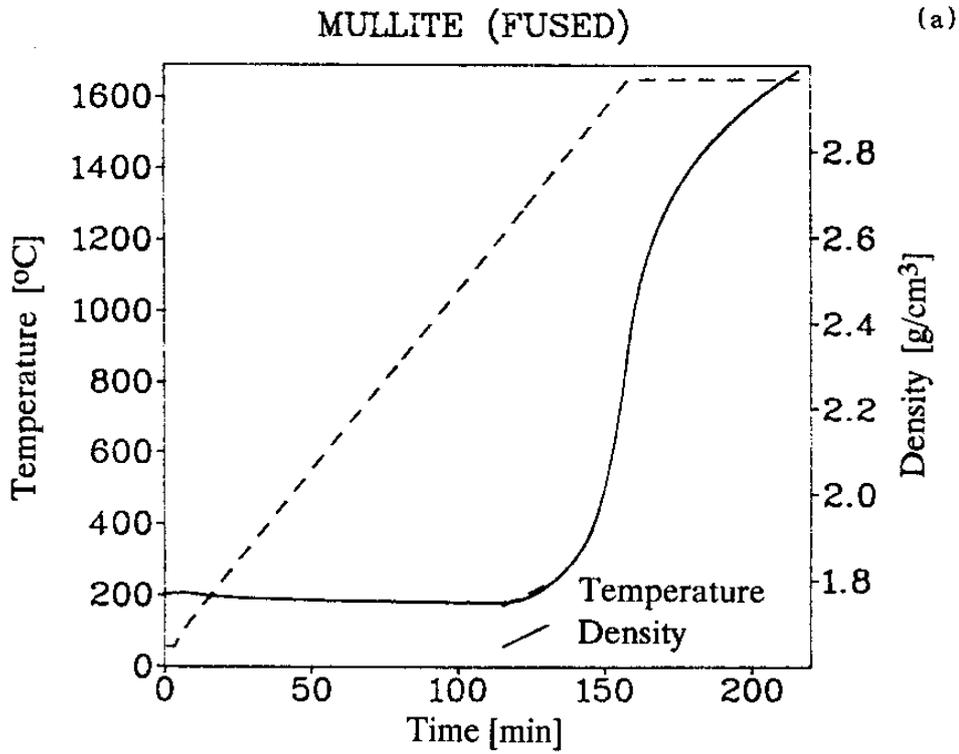


Fig. 4 Density increase of sol-gel and fused mullites with sintered temperature.



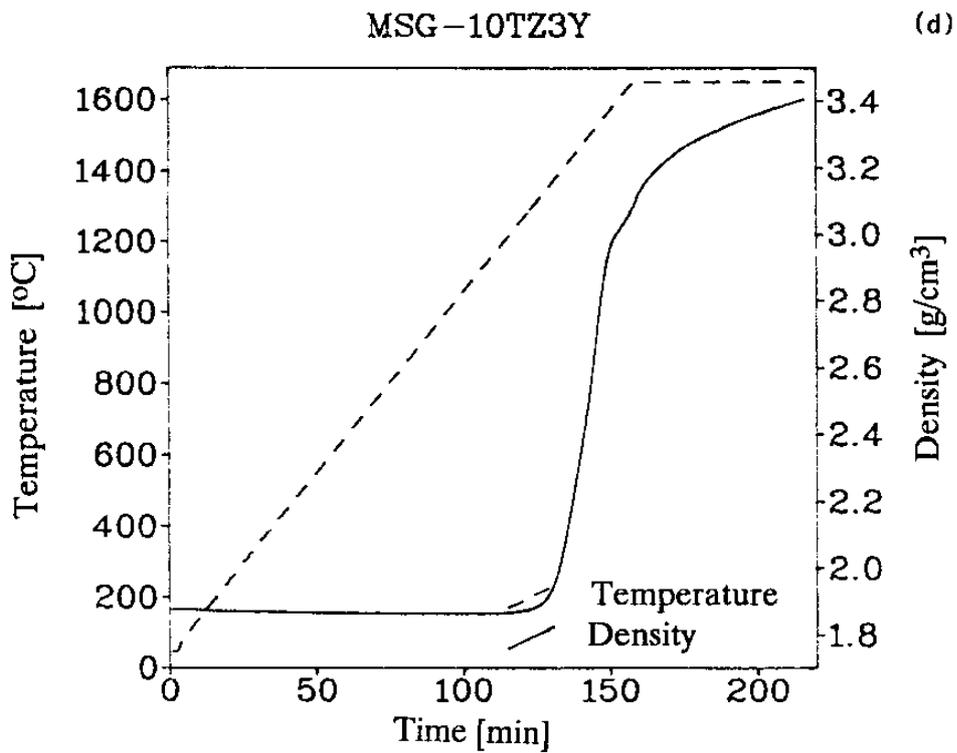
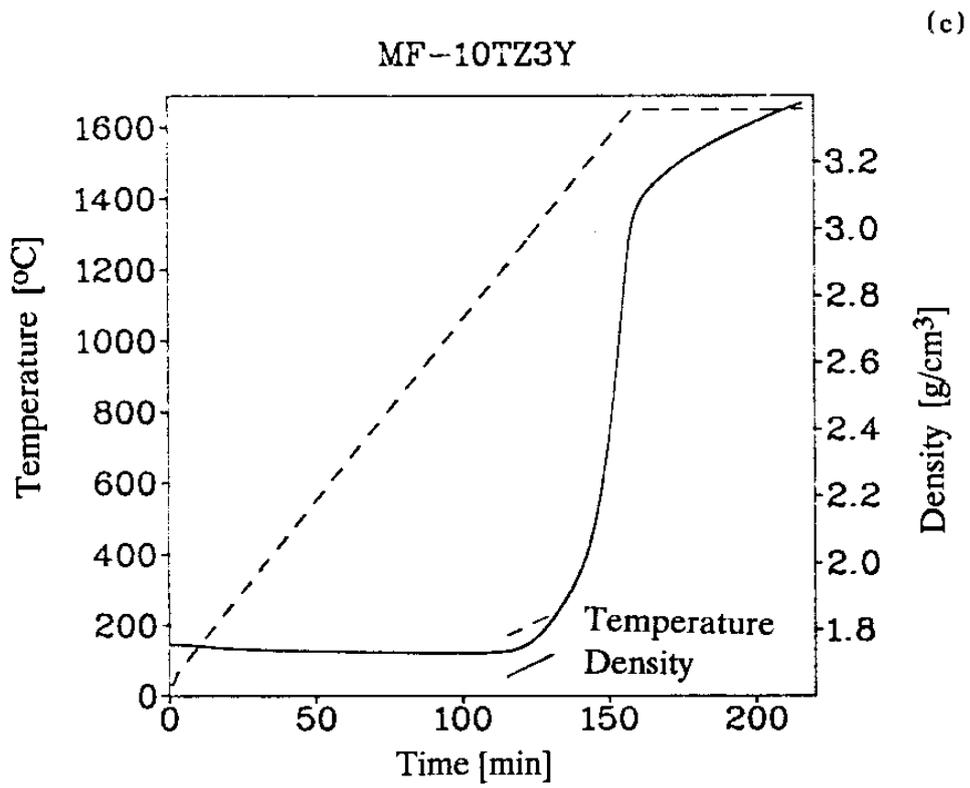
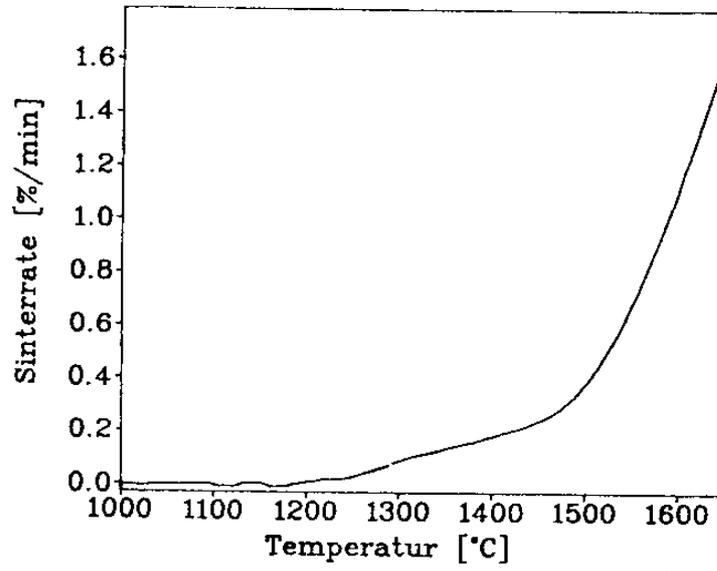


Fig. 5 Sintering curves of fused (a and c) and sol-gel (b and d) mullites with (c and d) or without (a and b) ZrO₂.

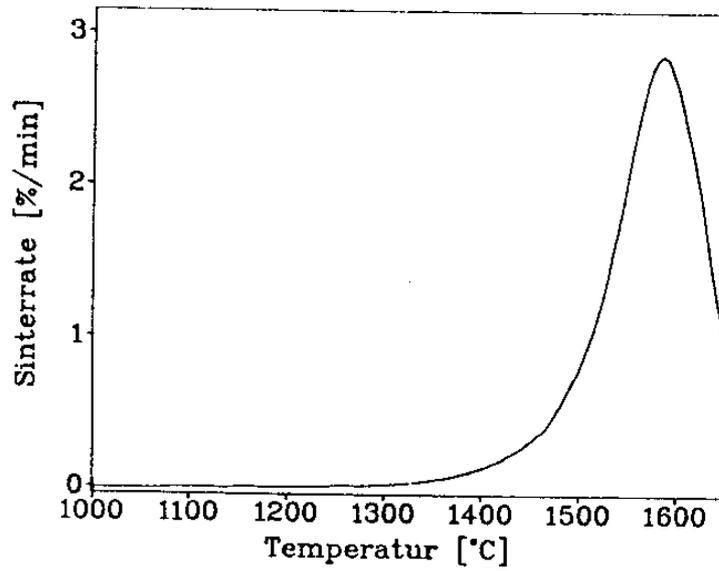
MULLITE (FUSED)

(a)



MULLITE (SOL-GEL)

(b)



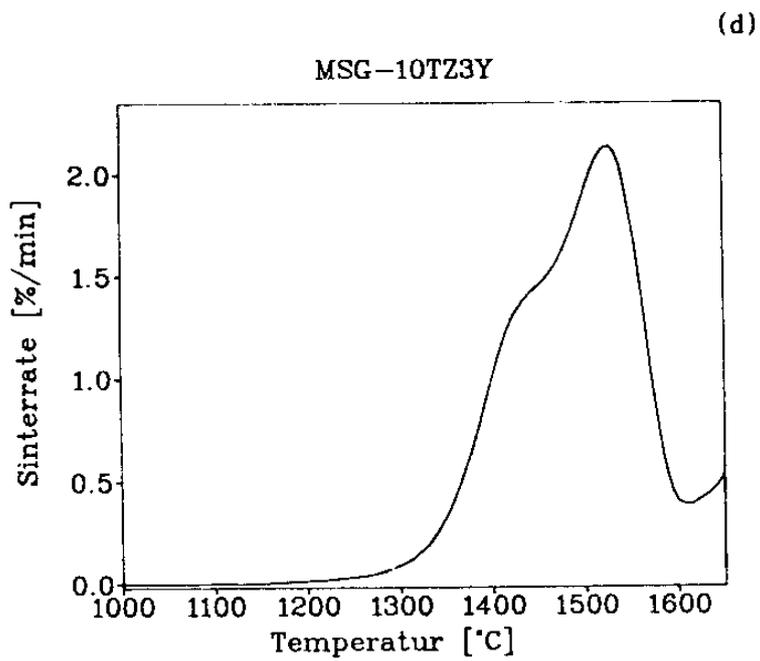
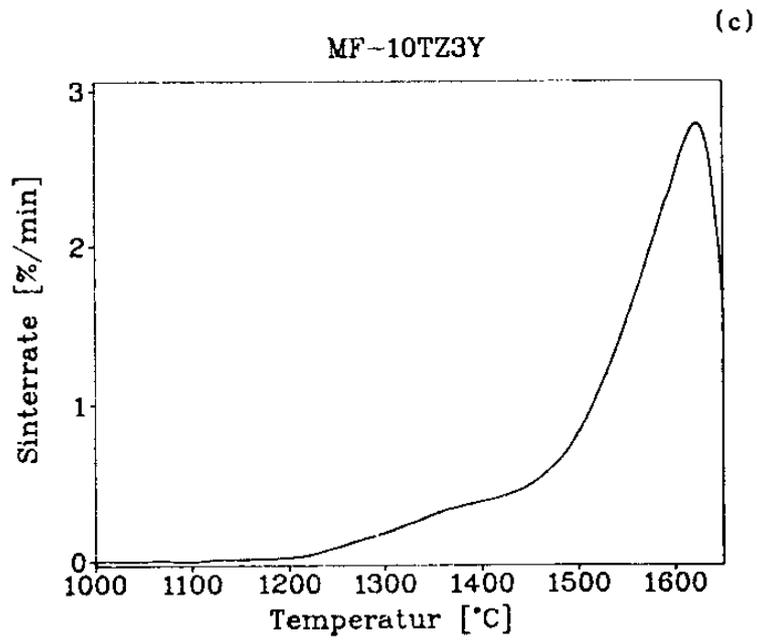
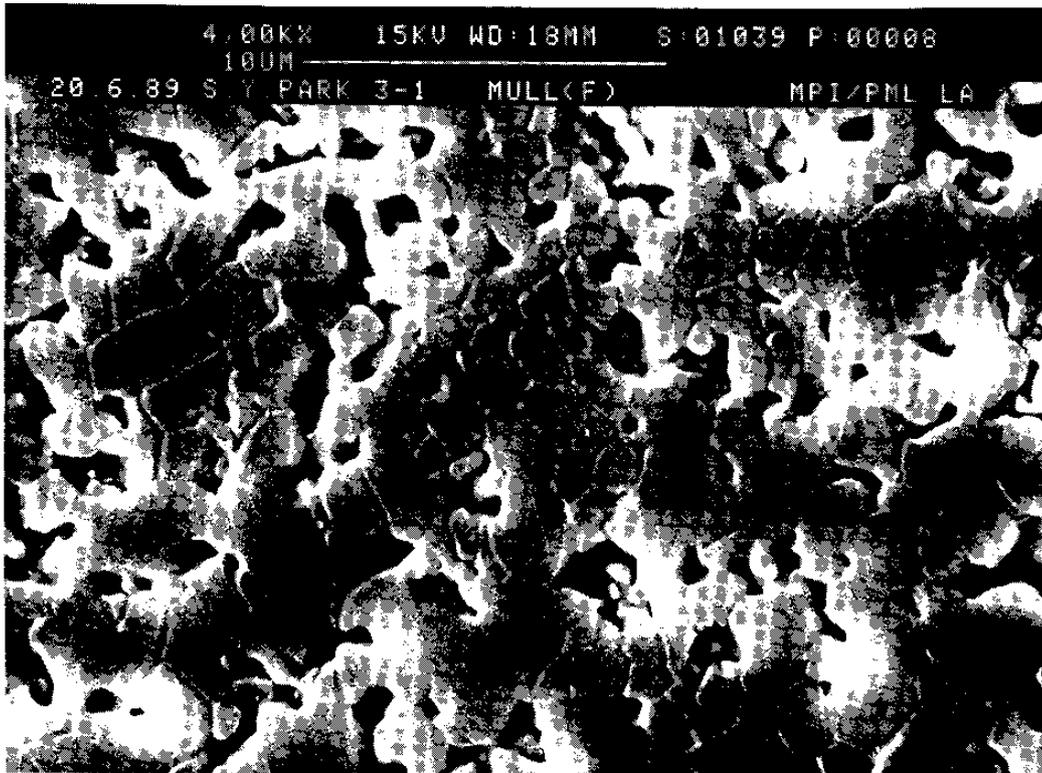
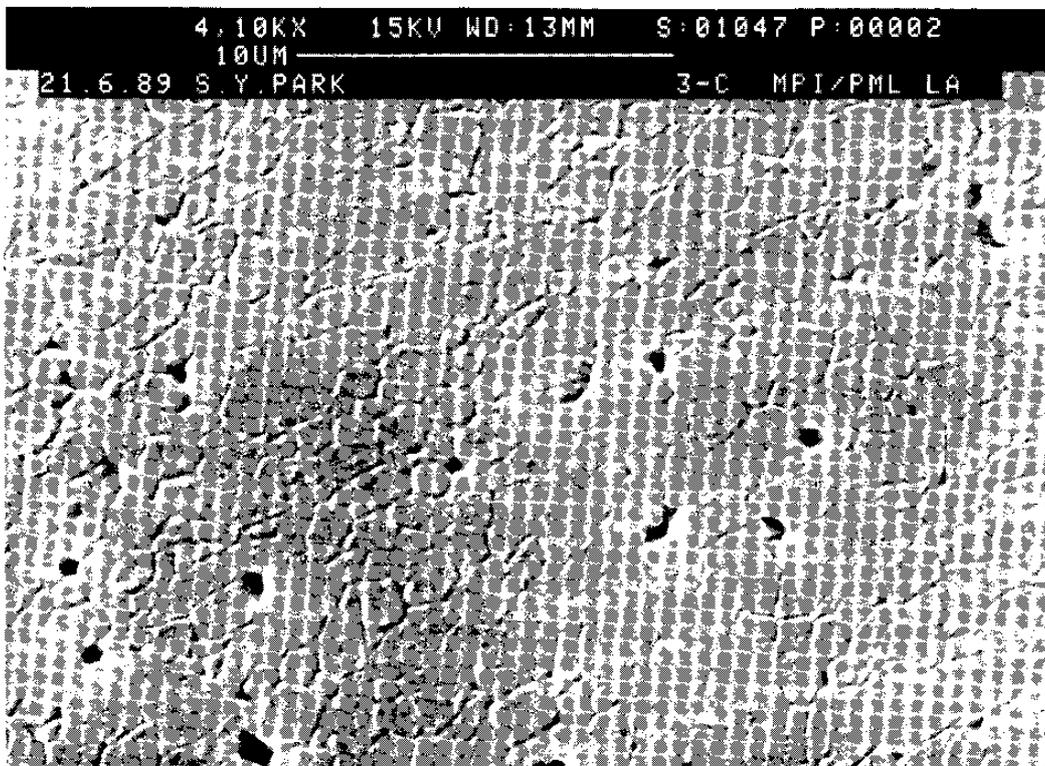


Fig. 6 Change of sintering rates with temperature at a constant heating rate of 10°C/min for specimens in Fig. 5.

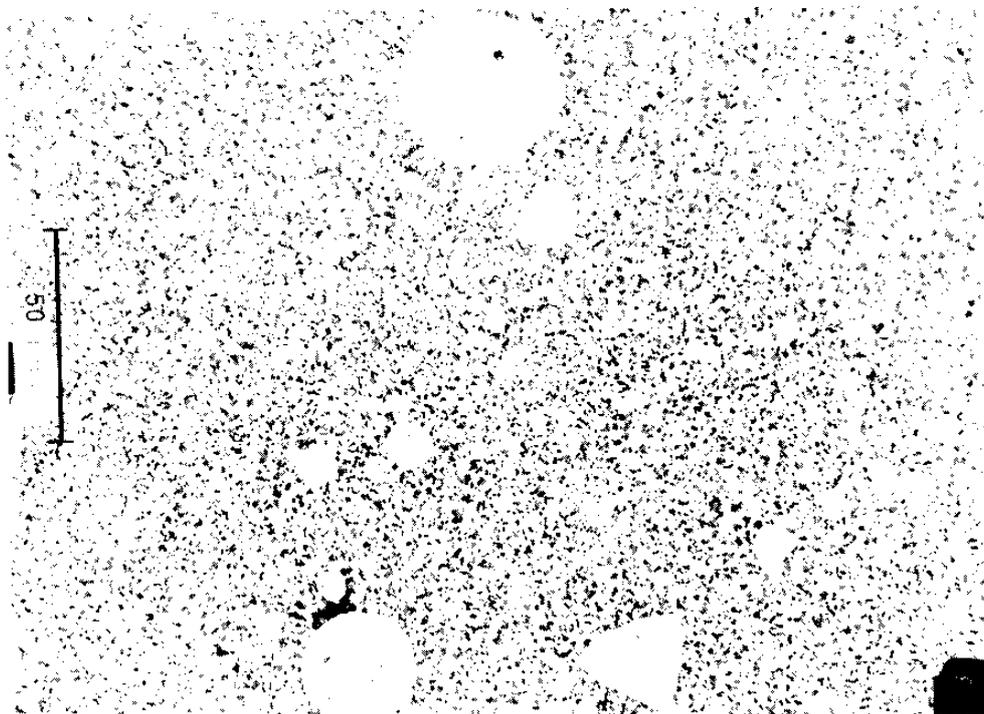


(a)

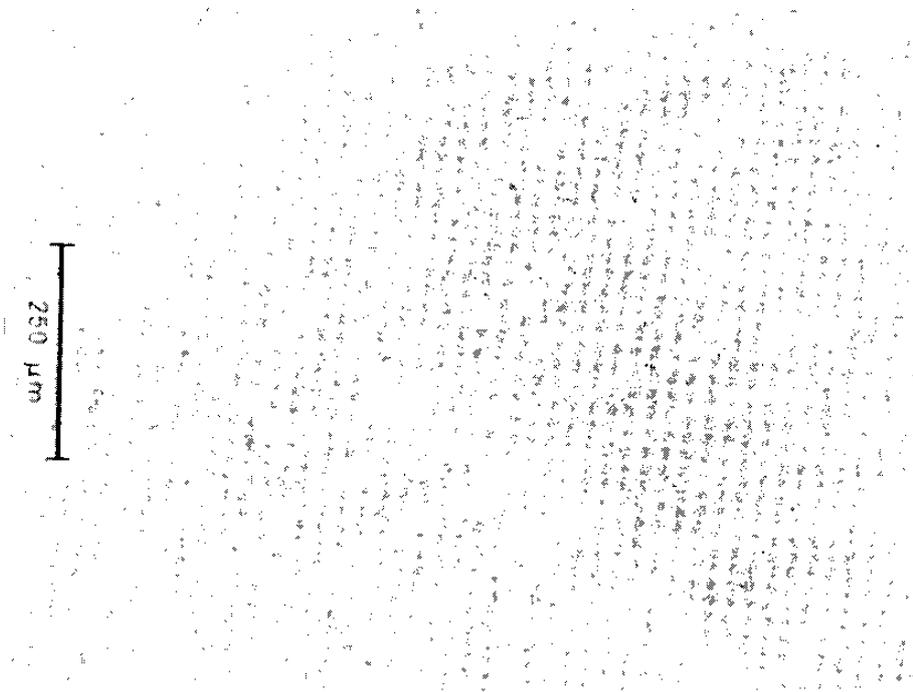


(b)

Fig. 7 Microstructures of (a) fused mullite and (b) sol-gel mullite sintered at 1700°C for 1h in air.



(a)



(b)

Fig. 8 Microstructures of sintered sol-gel mullite (a) without attrition and (b) with attrition of 1h. Specimen sintered at 1600°C for 1h in air.



Fig. 9 Typical defective microstructure of mullite-(5vol%)ZrO₂ (TZ-3Y) composite due to inhomogeneous mixing. Specimen sintered at 1600°C for 16h in air.

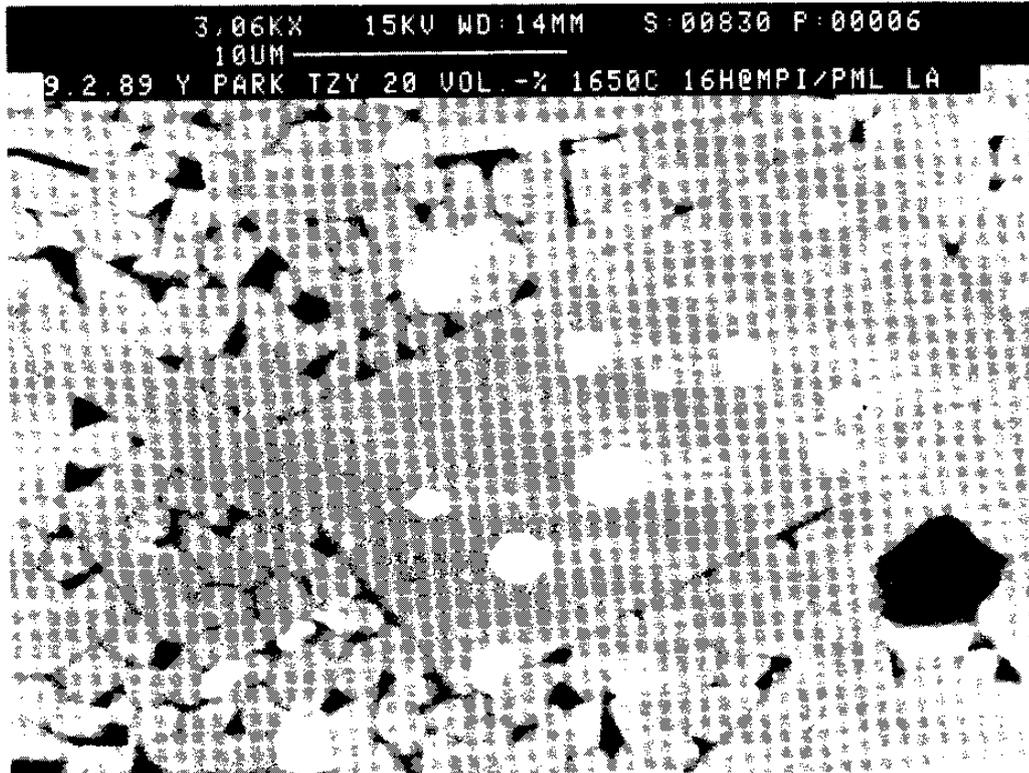
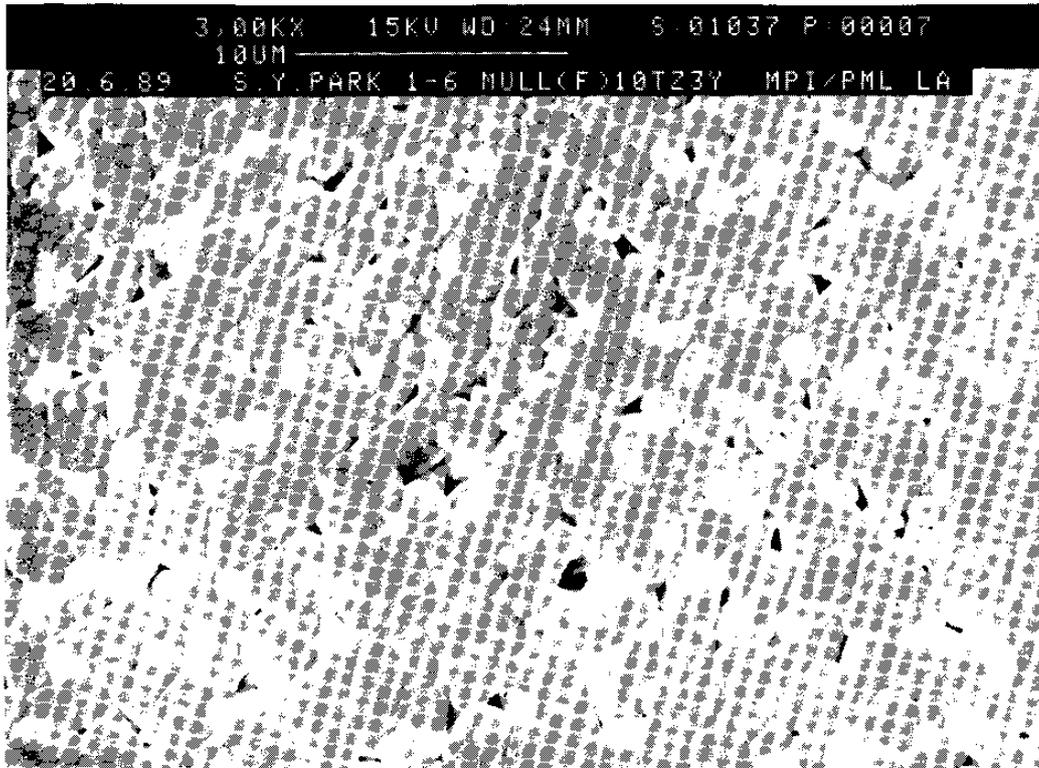
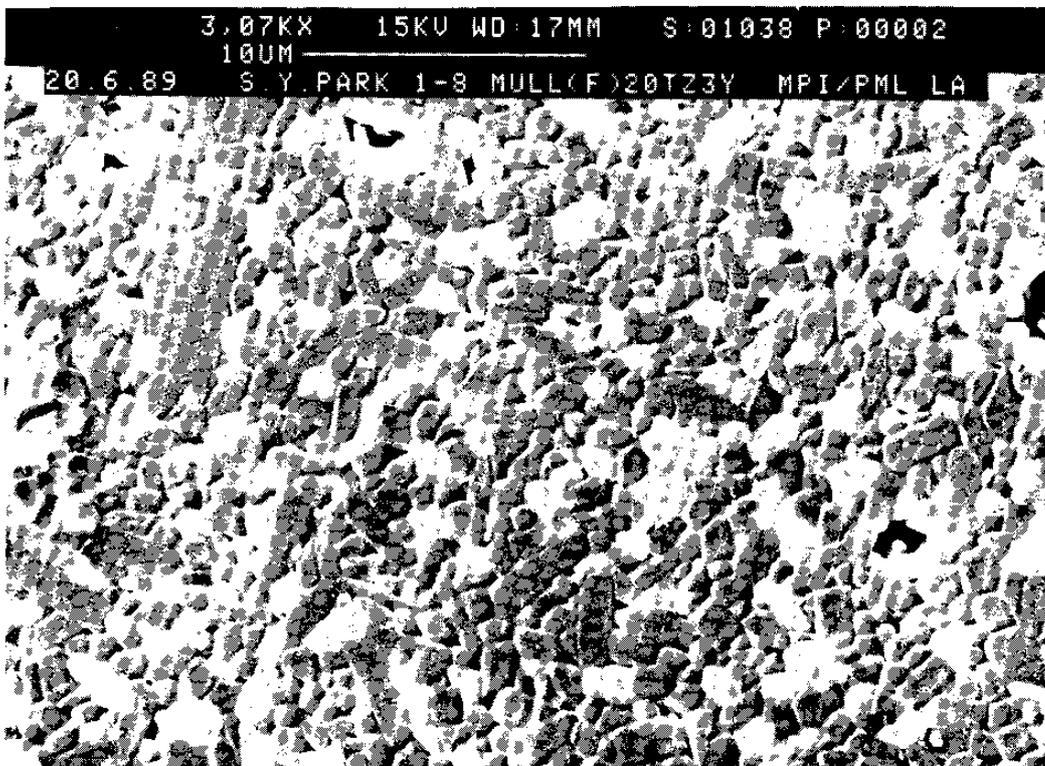


Fig. 10 Abnormally grown grain in mullite-(5vol%)ZrO₂ (TZ-3Y) attrited for 1h and sintered at 1650°C for 16h in air.



(a)



(b)

Fig. 11 Microstructures of (a) mullite-10ZrO₂ (TZ-3Y) and (b) mullite-20ZrO₂ (TZ-3Y) sintered at 1600°C for 1h in air.

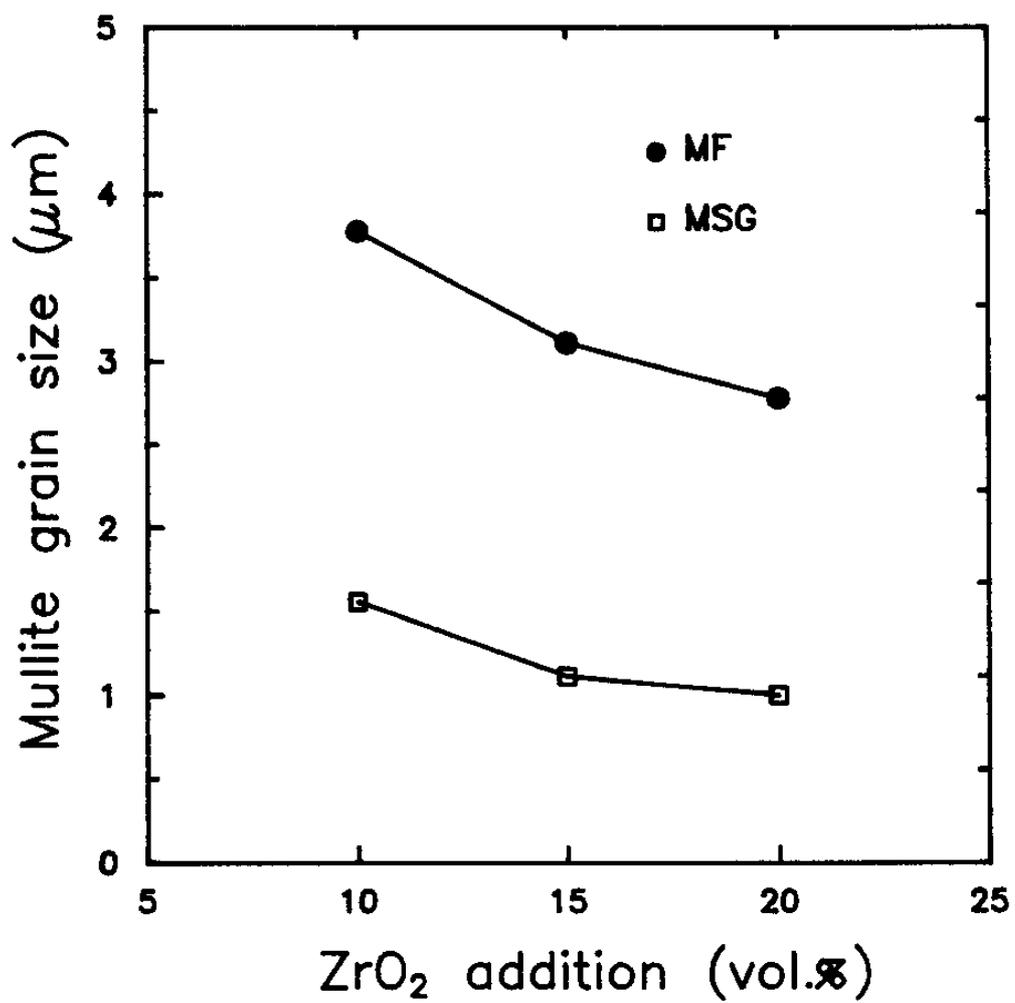
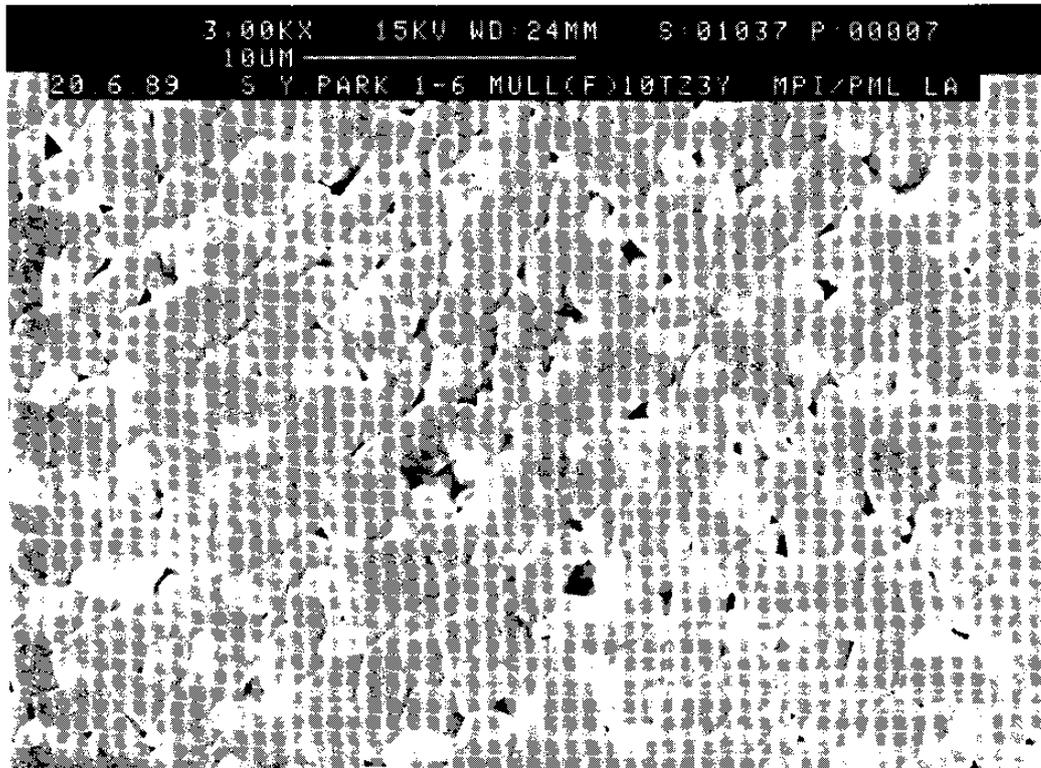
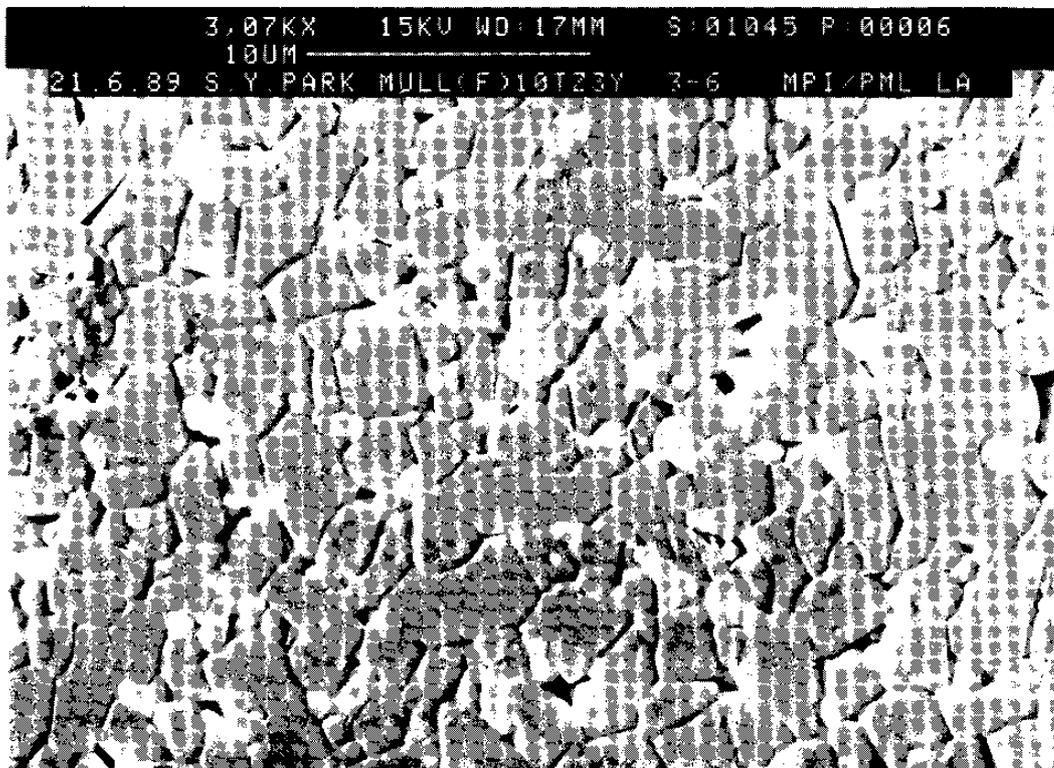


Fig. 12 Decrease of mullite grain size with ZrO₂ (TZ-3Y) addition. Specimens sintered at 1650°C for 1h.

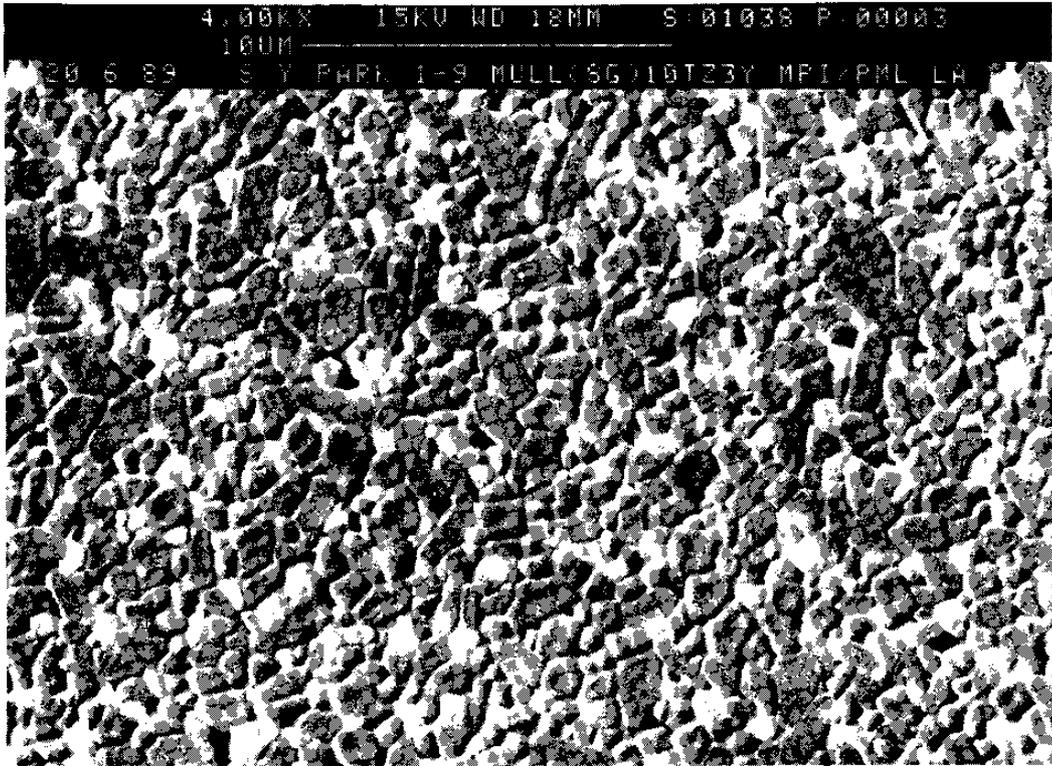


(a)

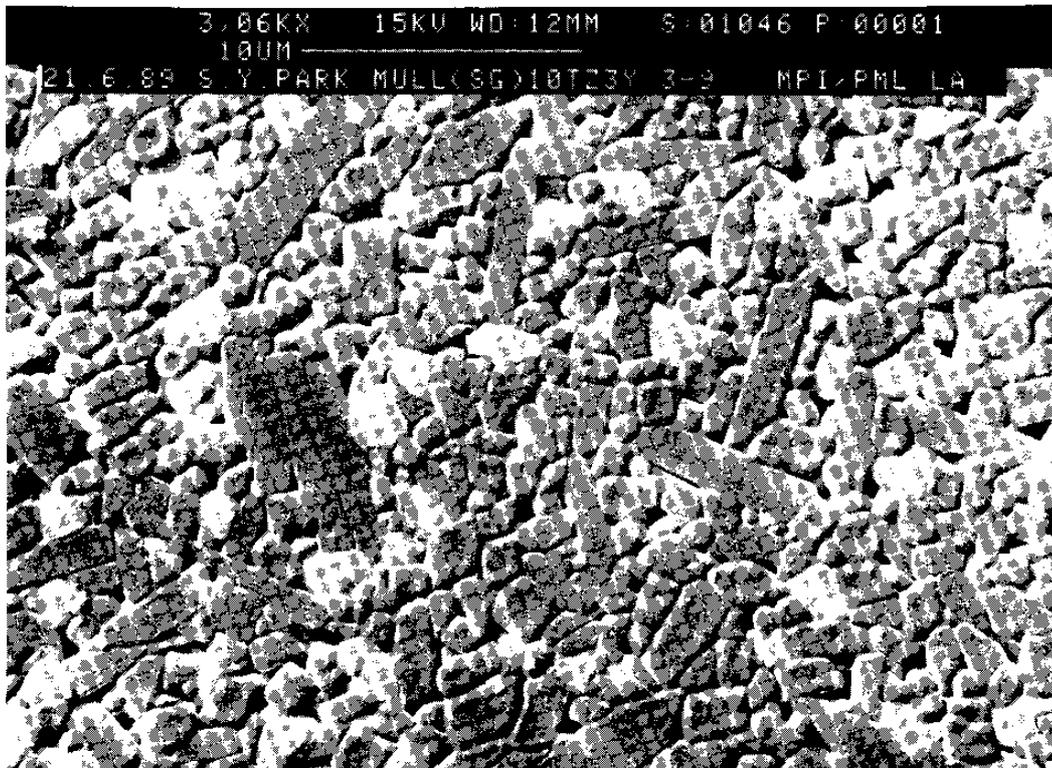


(b)

Fig. 13 Microstructures of fused mullite-10ZrO₂ (TZ-3Y) sintered at (a) 1600°C and (b) 1700°C.



(a)



(b)

Fig. 14 Microstructures of sol-gel mullite-10ZrO₂ (TZ-3Y) sintered at (a) 1600°C and (b) 1700°C.

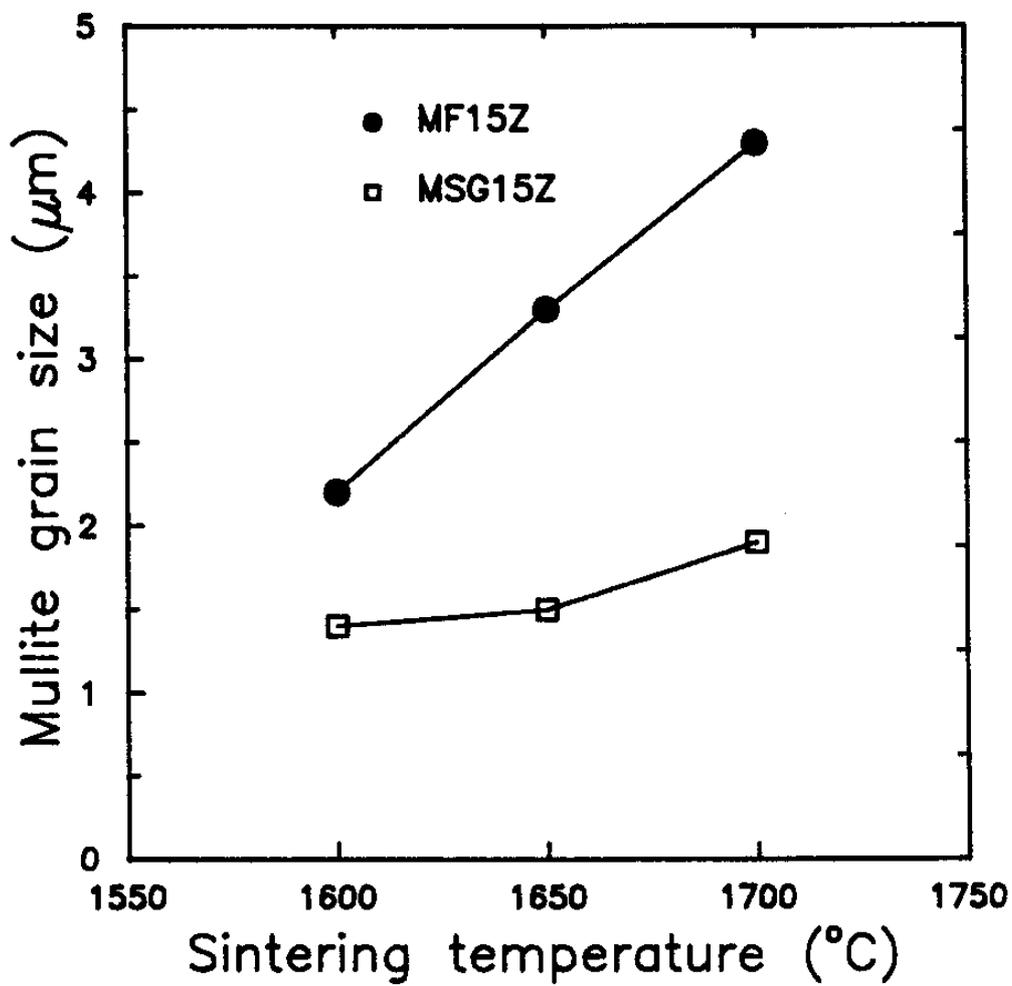


Fig. 15 Increase of grain size with sintering temperature in mullite-15ZrO₂.

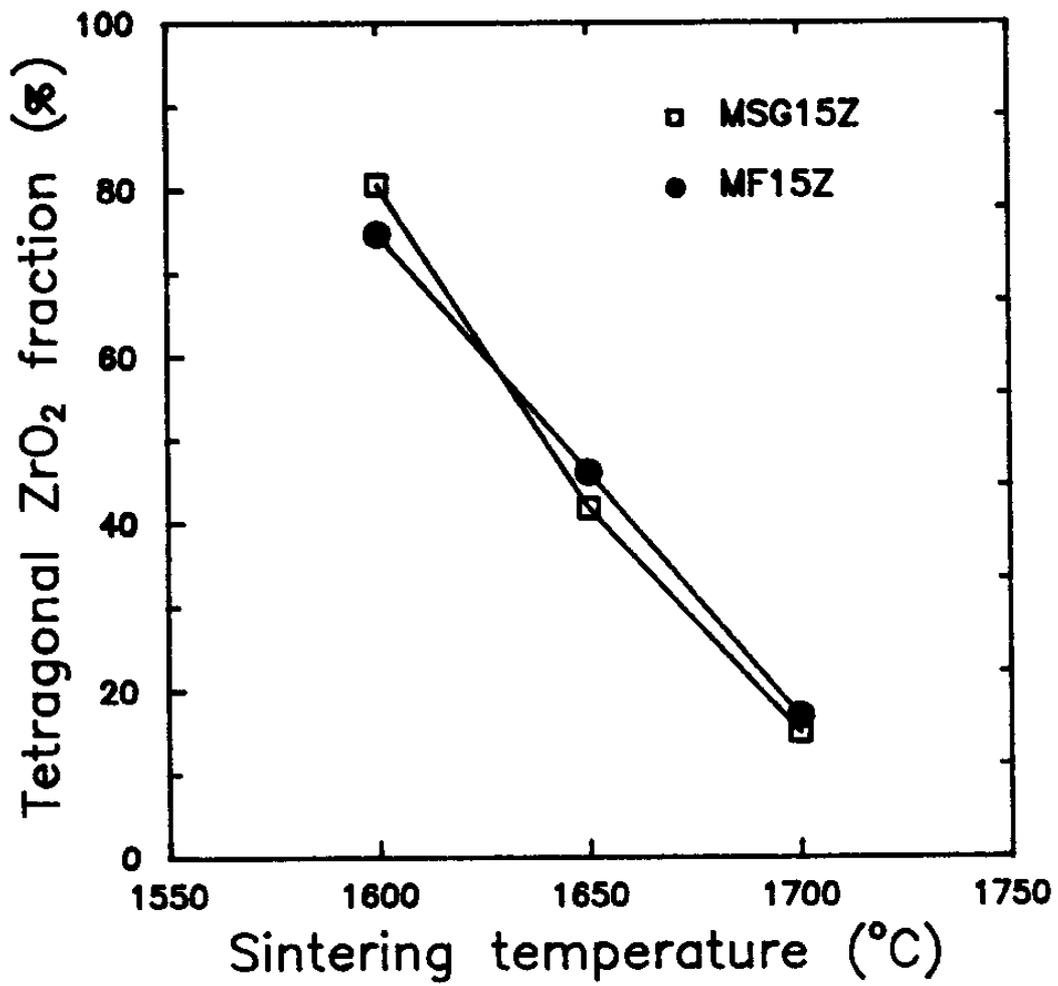


Fig. 16 Decrease of tetragonal ZrO₂ fraction with sintering temperature in mullite-15ZrO₂.

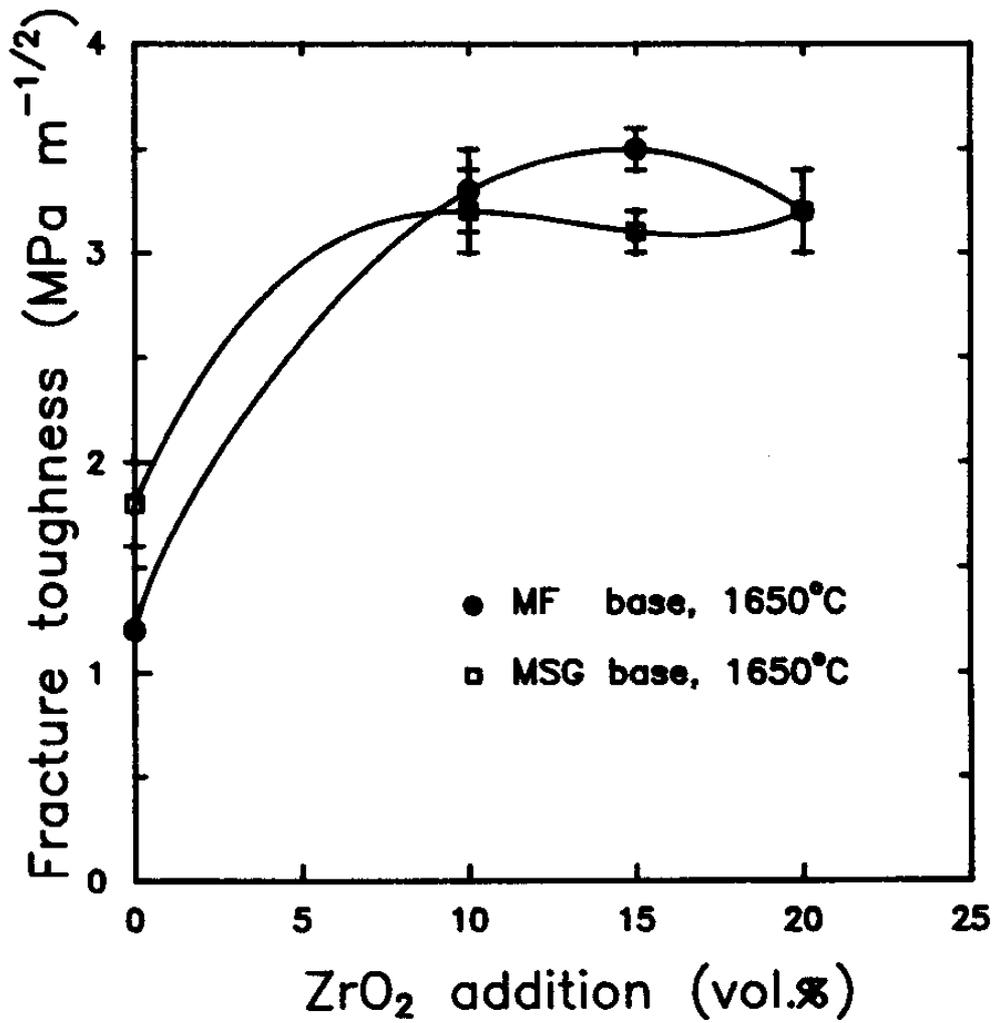


Fig. 17 Fracture toughness of mullite and mullite-ZrO₂ composite as a function of ZrO₂ addition.

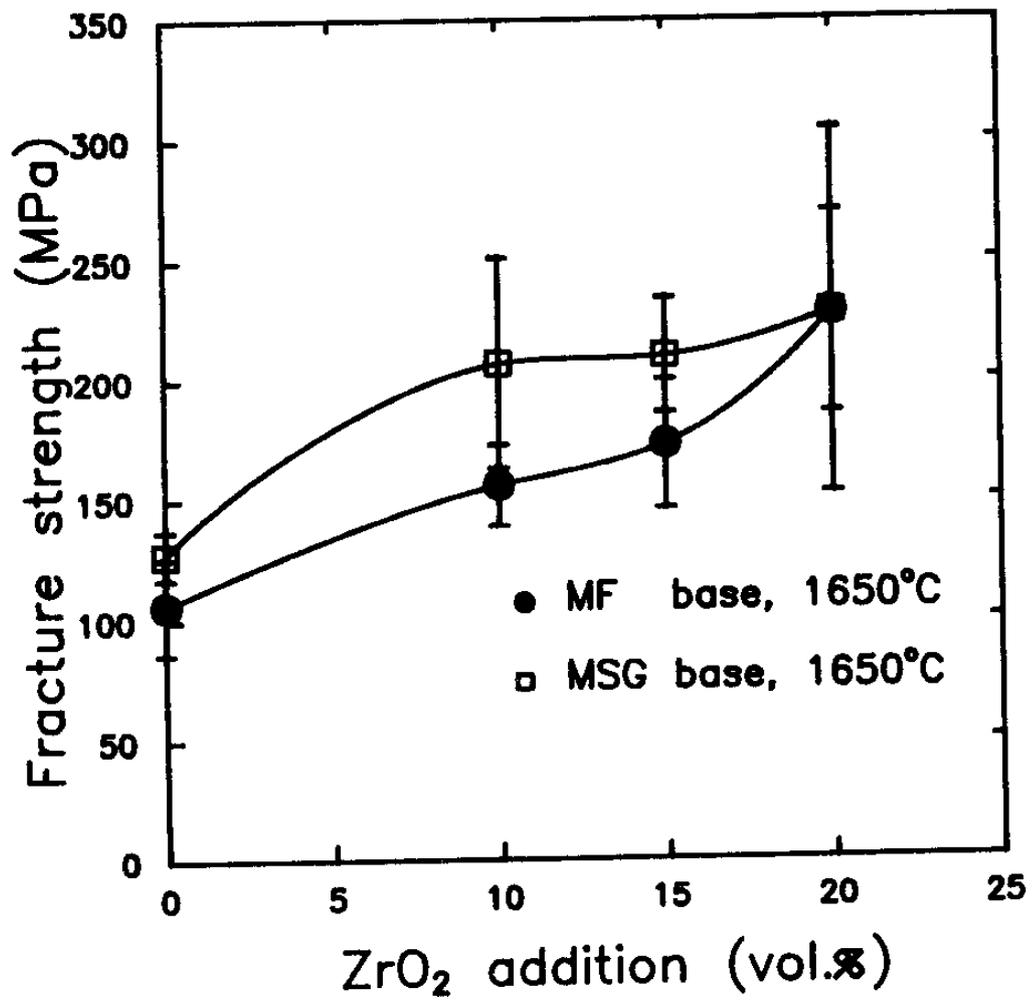


Fig. 18 Fracture strength of mullite and mullite-ZrO₂ composite as a function of ZrO₂ addition.

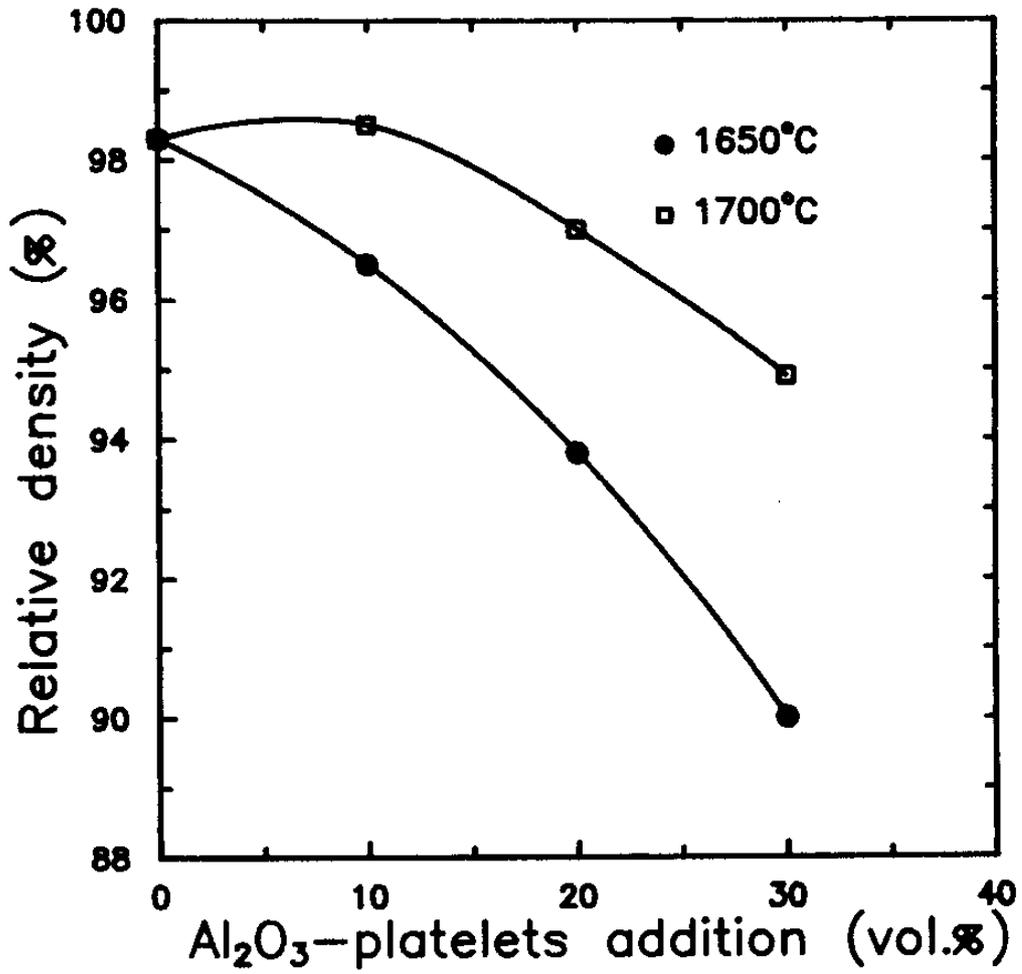


Fig. 19 Relative density of mullite-ZrO₂-Al₂O₃ composite as a function of Al₂O₃ platelet content.

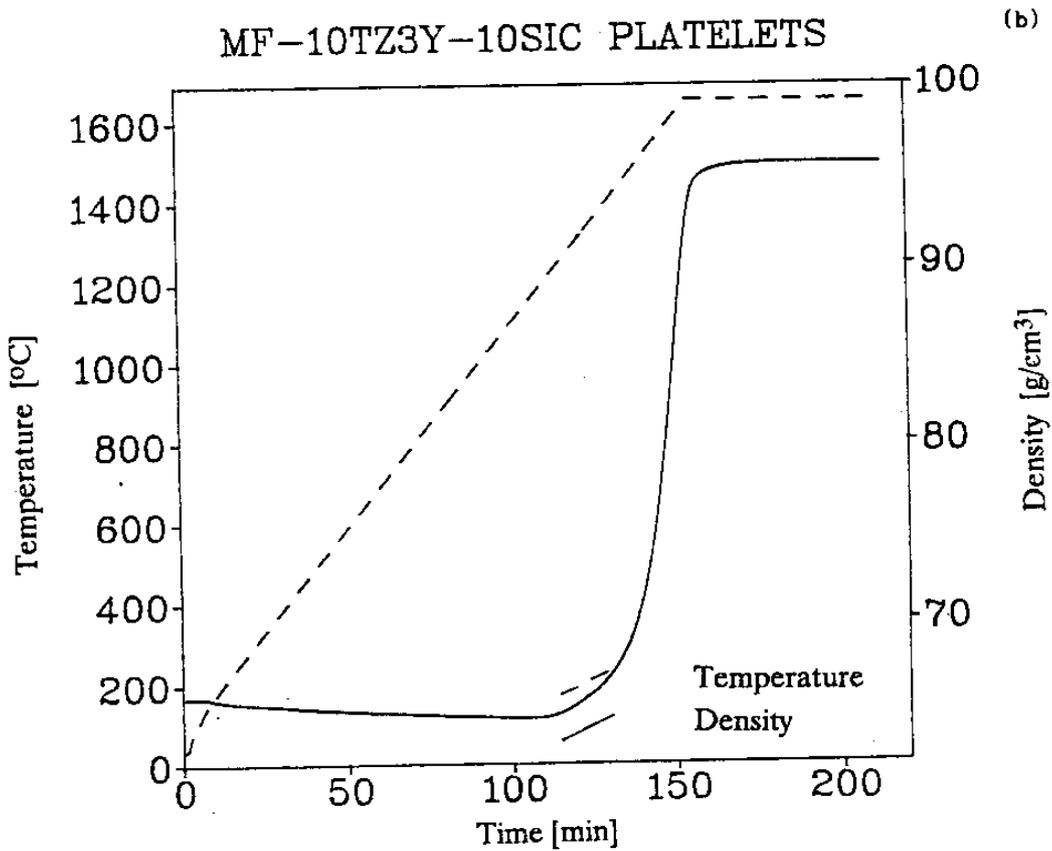
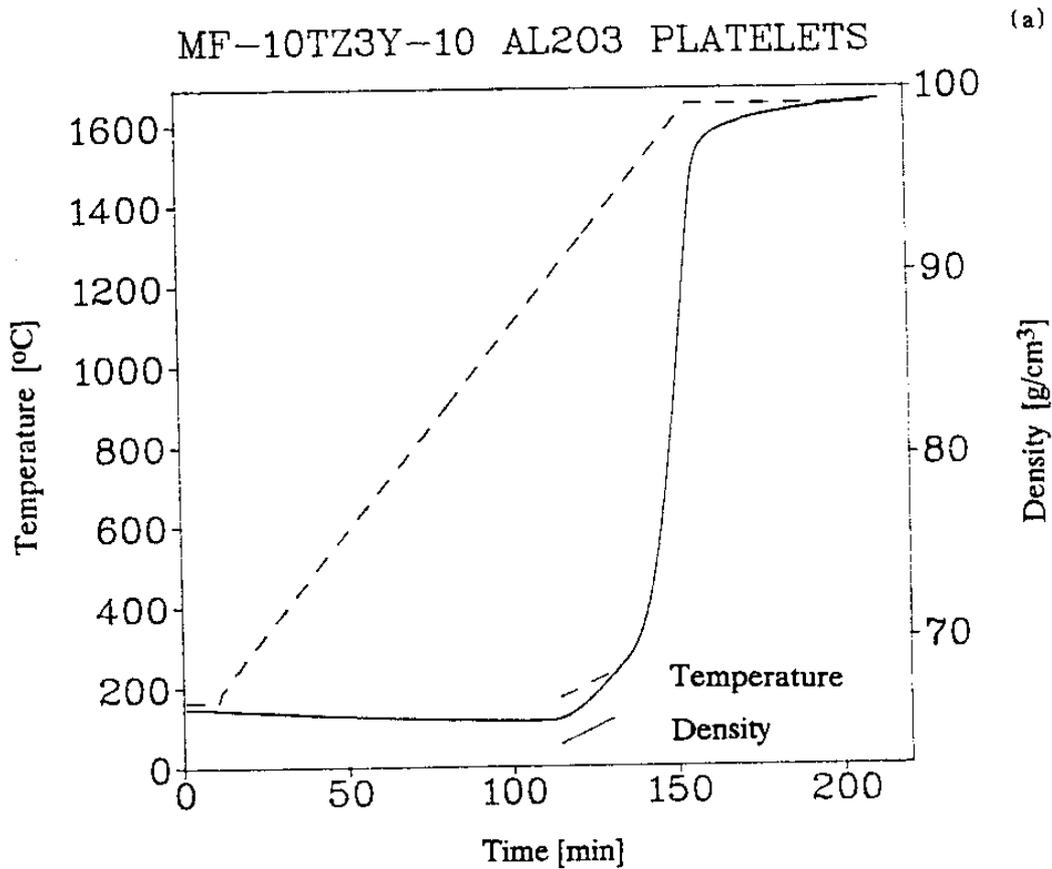


Fig. 20 Sintering curves of (a) MF-10ZrO₂-10Al₂O₃sp and (b) MF-10ZrO₂-10SiCp. Specimens heated with 10°C/min.

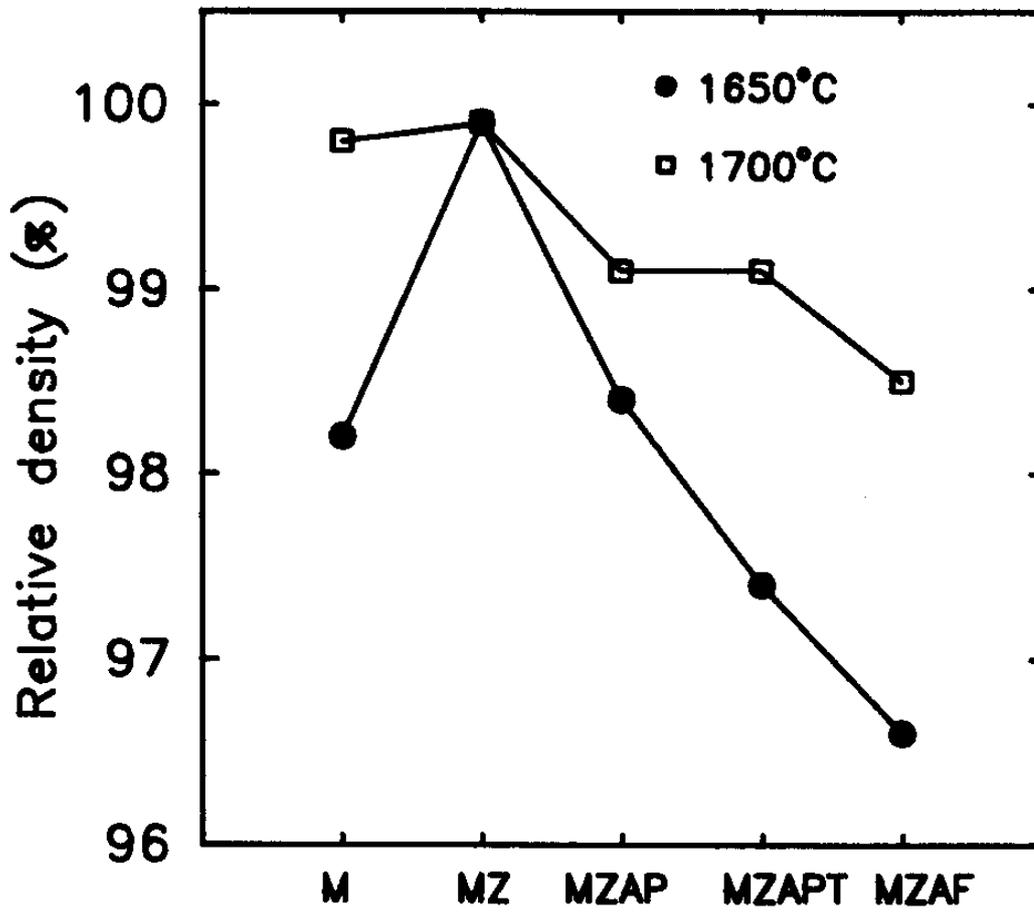


Fig. 21 Relative density of various mullite based composites.

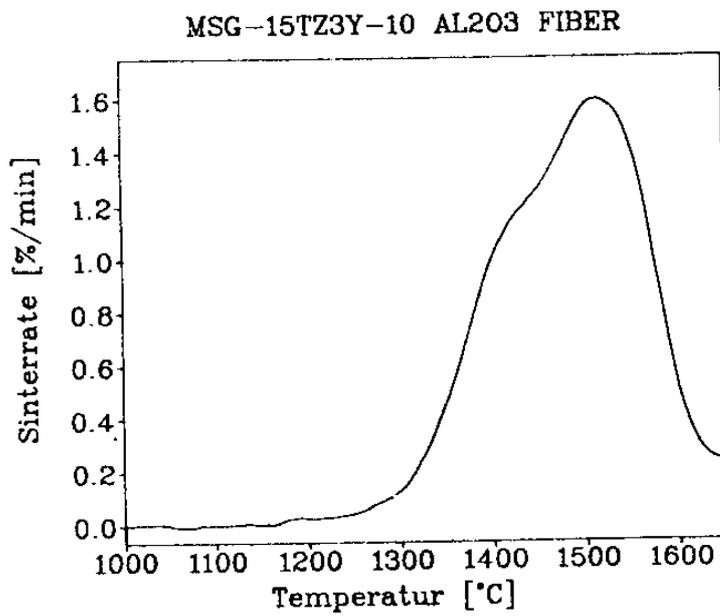
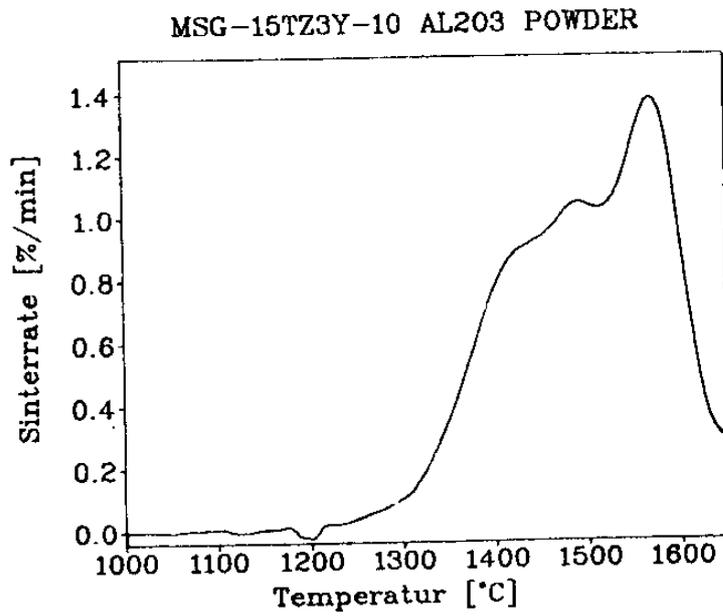
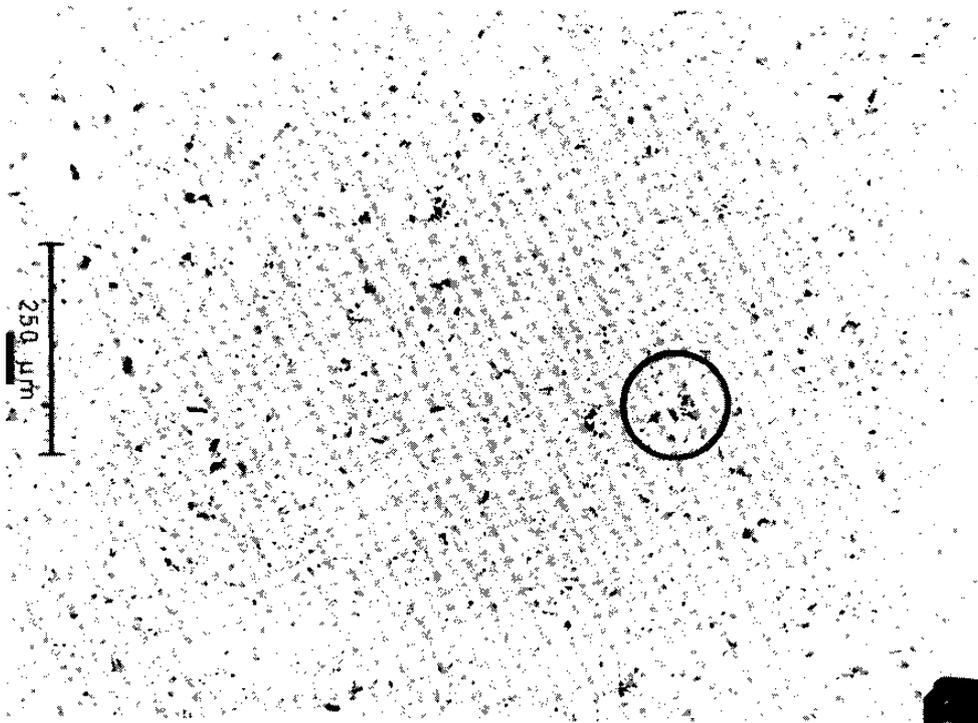
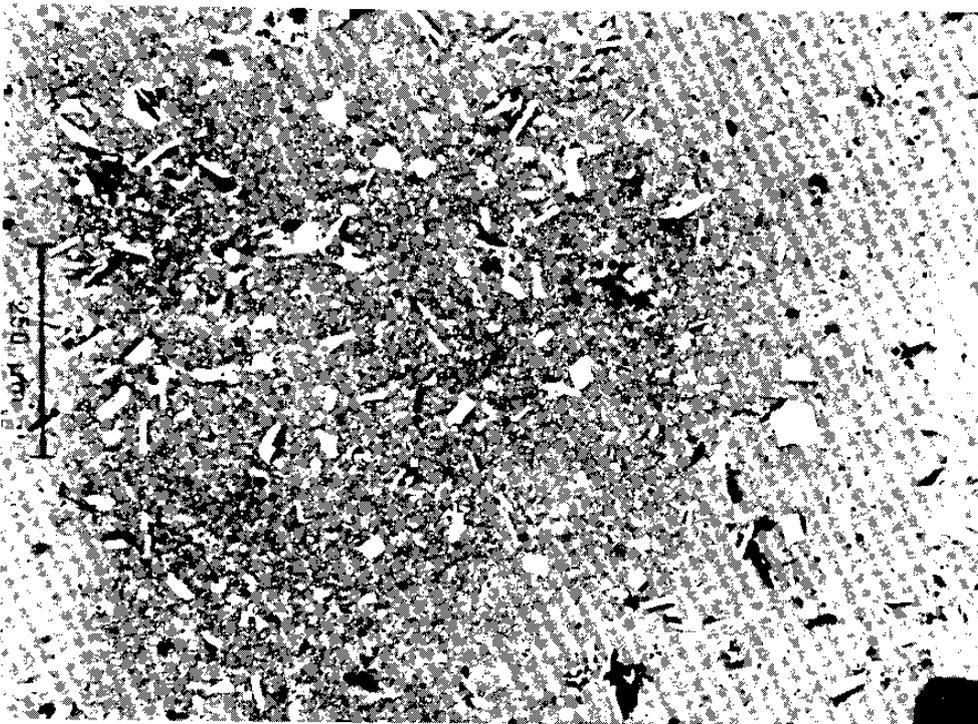


Fig. 22 Sintering rate vs temperature for mullite-ZrO₂-Al₂O₃ composites.



(a)



(b)

Fig. 23 Microstructures of (a) mullite-ZrO₂-Al₂O₃ platelet and (b) mullite-ZrO₂-SiC platelet composite. Specimens sintered at 1650°C for 1h in air.

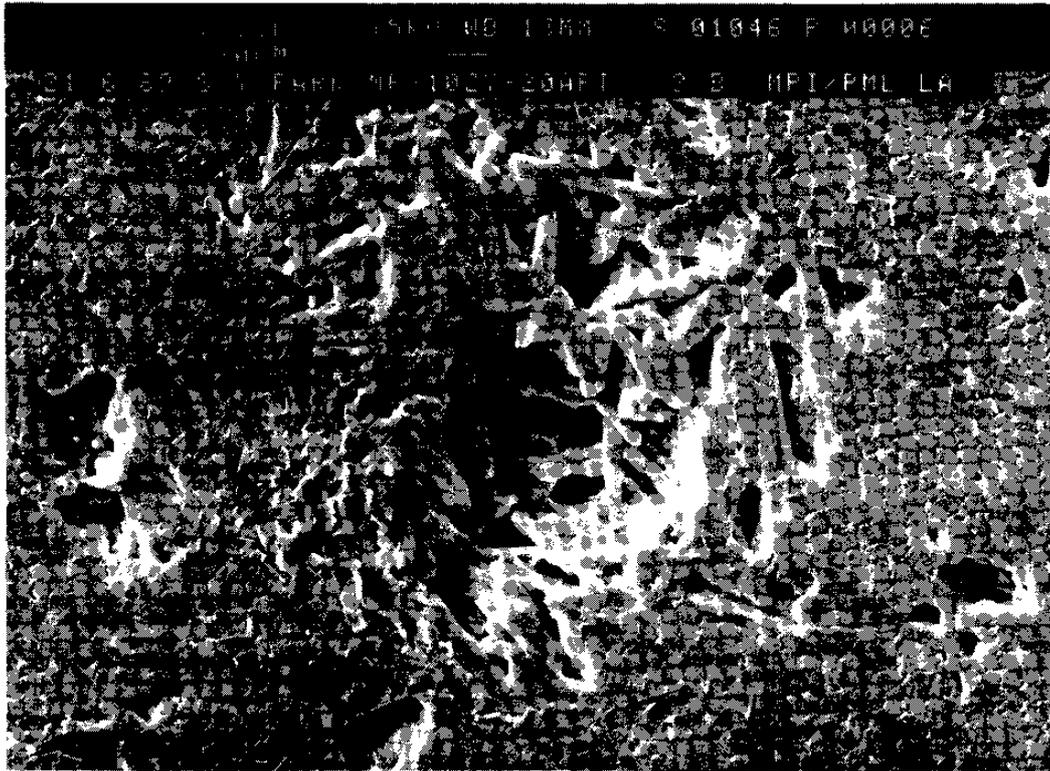
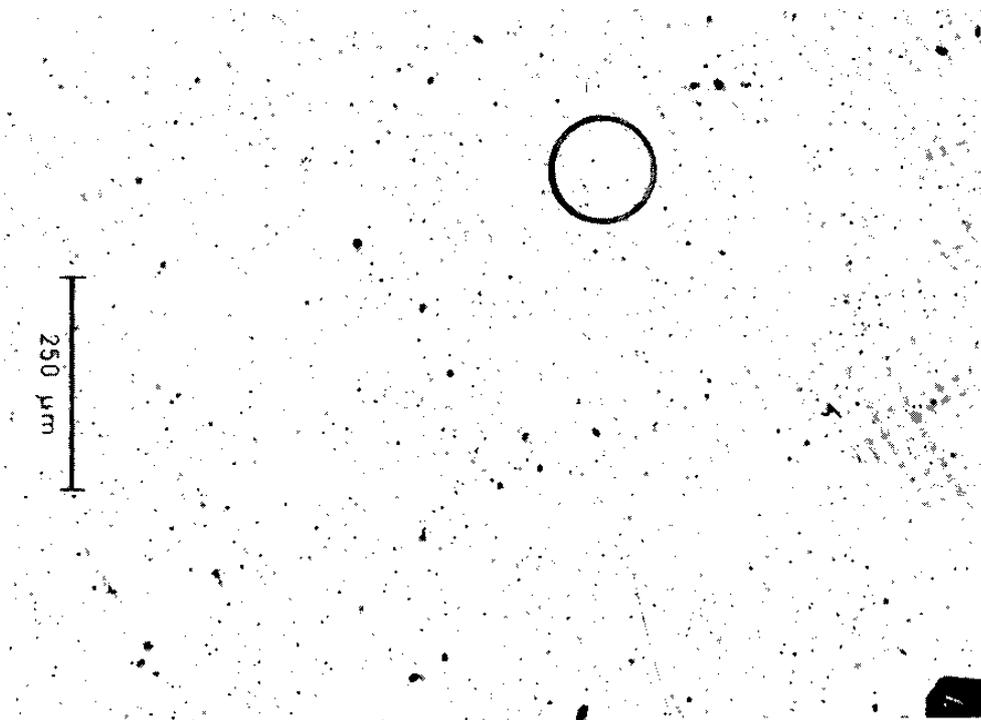
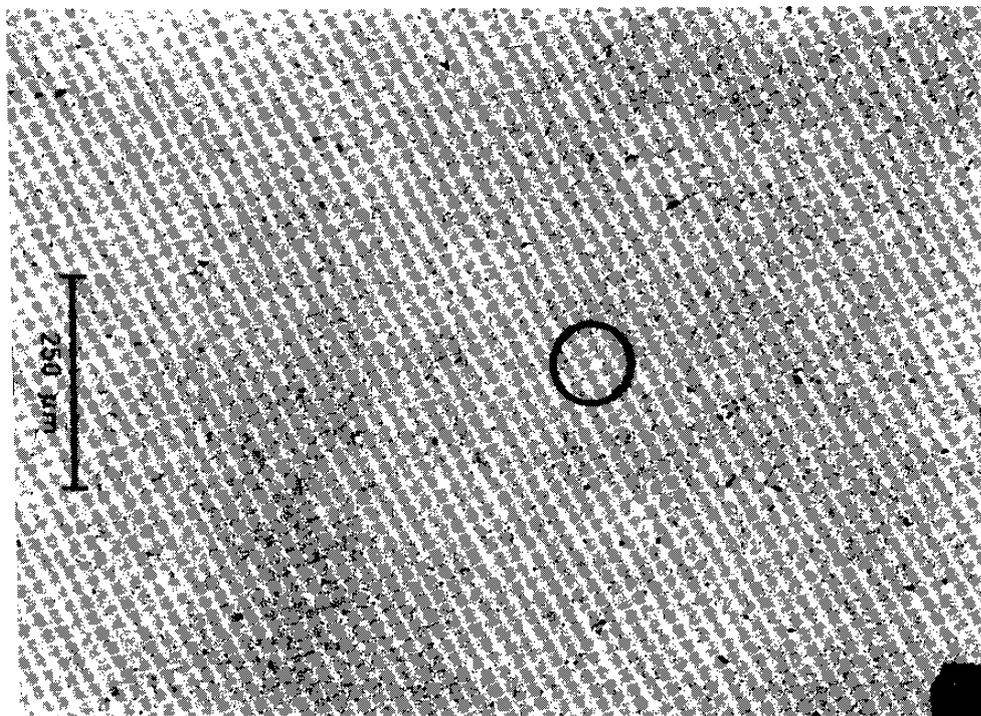


Fig. 24 Processing defect in mullite-ZrO₂-20Al₂O₃ platelet composite sintered 1650°C for 1h in air (High magnification of the circle region in Fig. 23 (a)).

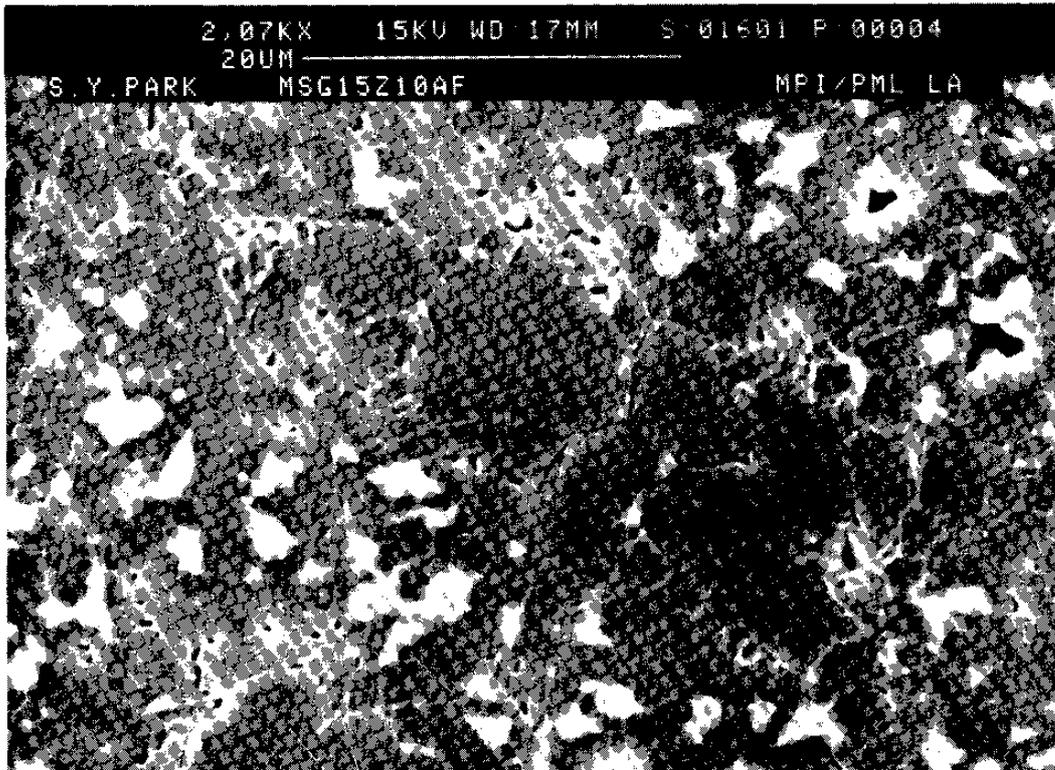


(a)

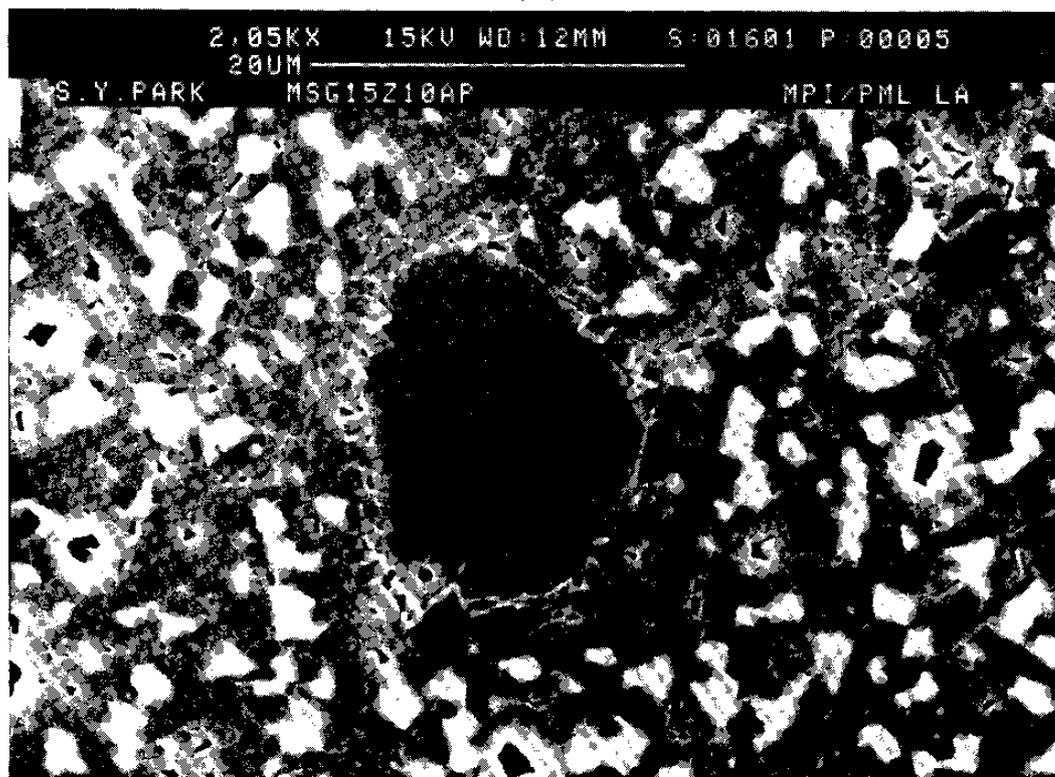


(b)

Fig. 25 Optical microstructures of Al_2O_3 containing composite, sintered at 1650°C for 1h in air : (a) mullite - ZrO_2 - (10vol%) Al_2O_3 fiber and (b) mullite- ZrO_2 -(10vol%) Al_2O_3 particle.



(a)



(b)

Fig. 26 Reaction between mullite and Al_2O_3 phase. (a) mullite- ZrO_2 - Al_2O_3 fiber composite and (b) mullite- ZrO_2 - Al_2O_3 particle composite sintered at 1650°C for 1h.

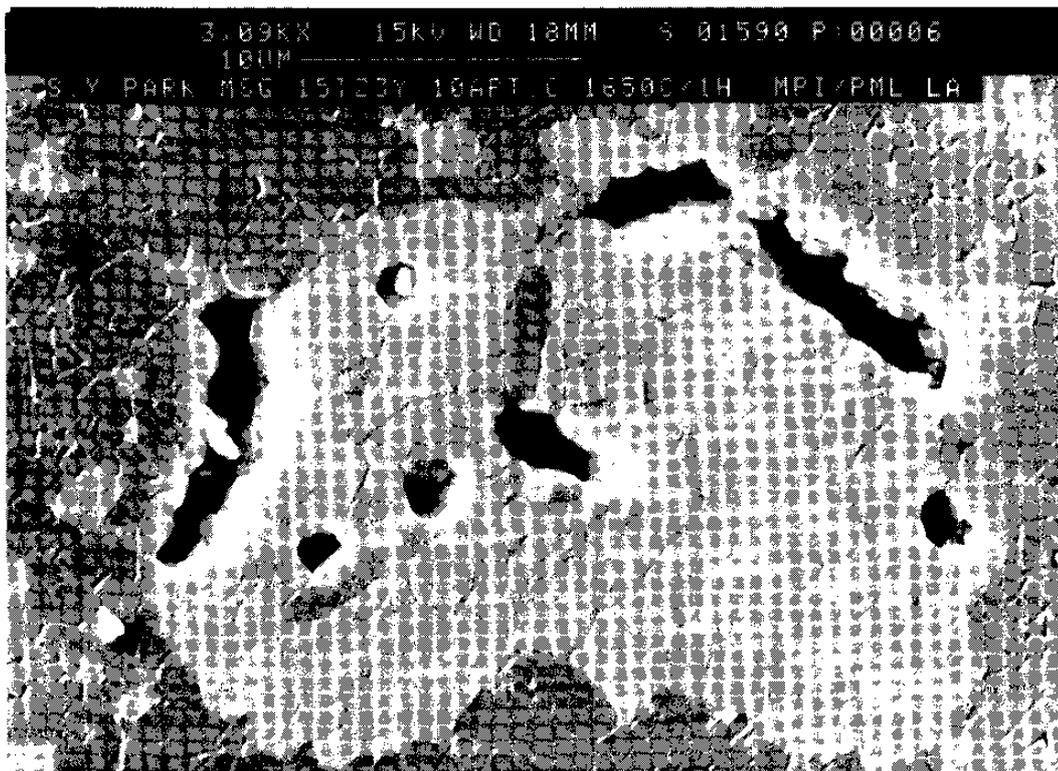


Fig. 27 Crack-like void formed between mullite matrix and ZrO₂ coated Al₂O₃ platelet. Specimen sintered at 1650°C for 1h.

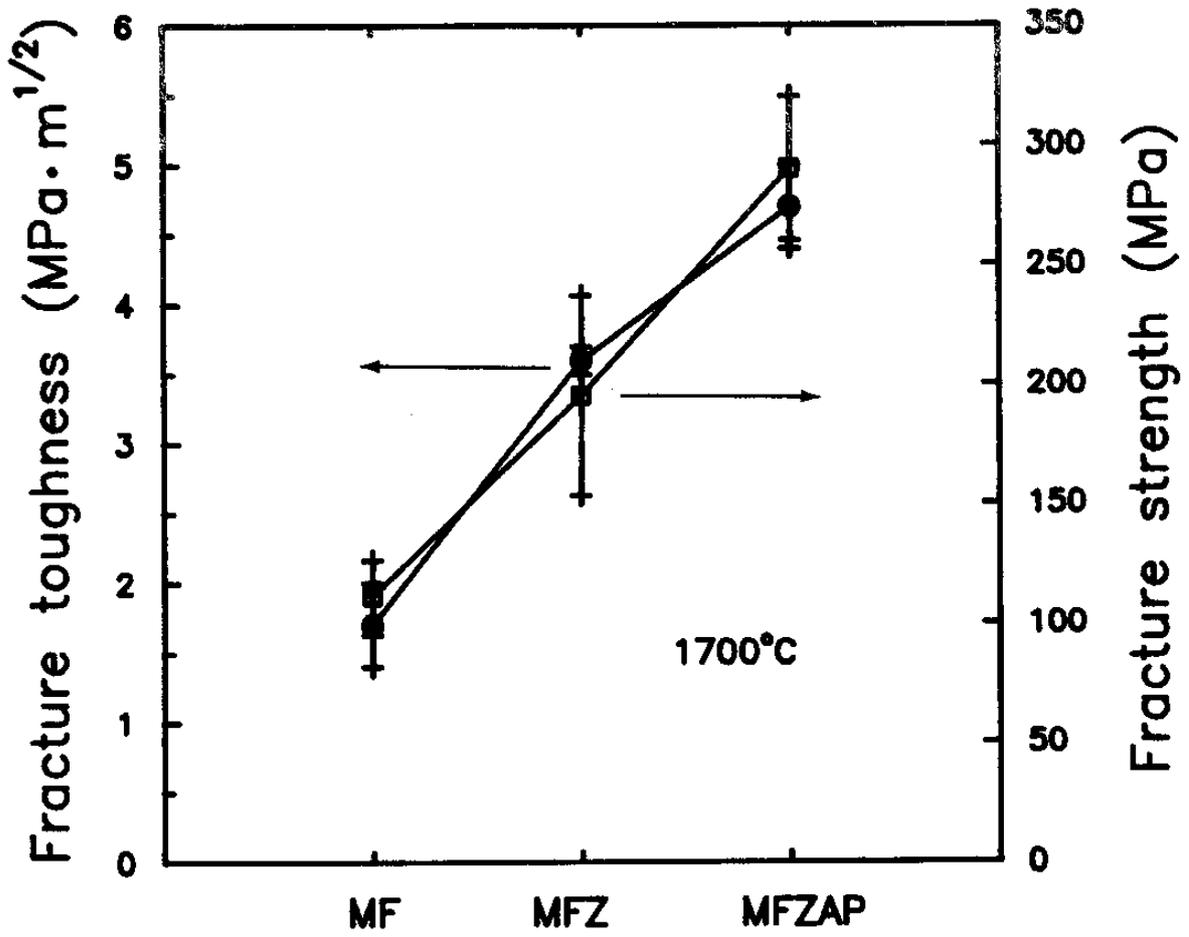


Fig. 28 Improvement of mechanical properties of fused mullite by addition of ZrO_2 (MFZ) and Al_2O_3 platelet (MFZAP). Specimen sintered at 1700°C for 1h.

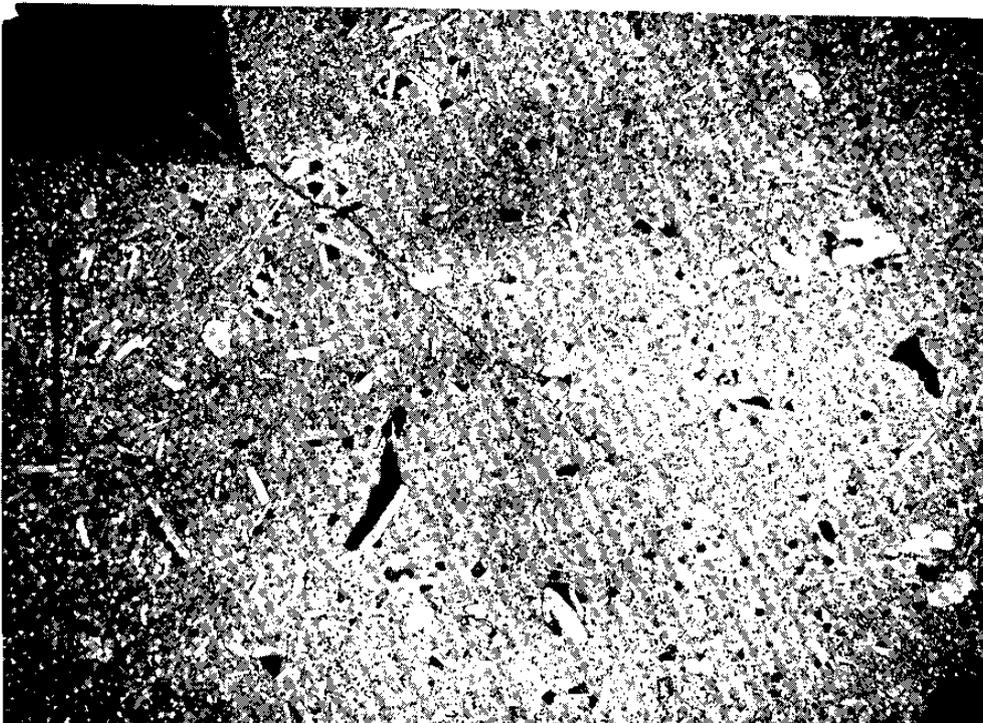
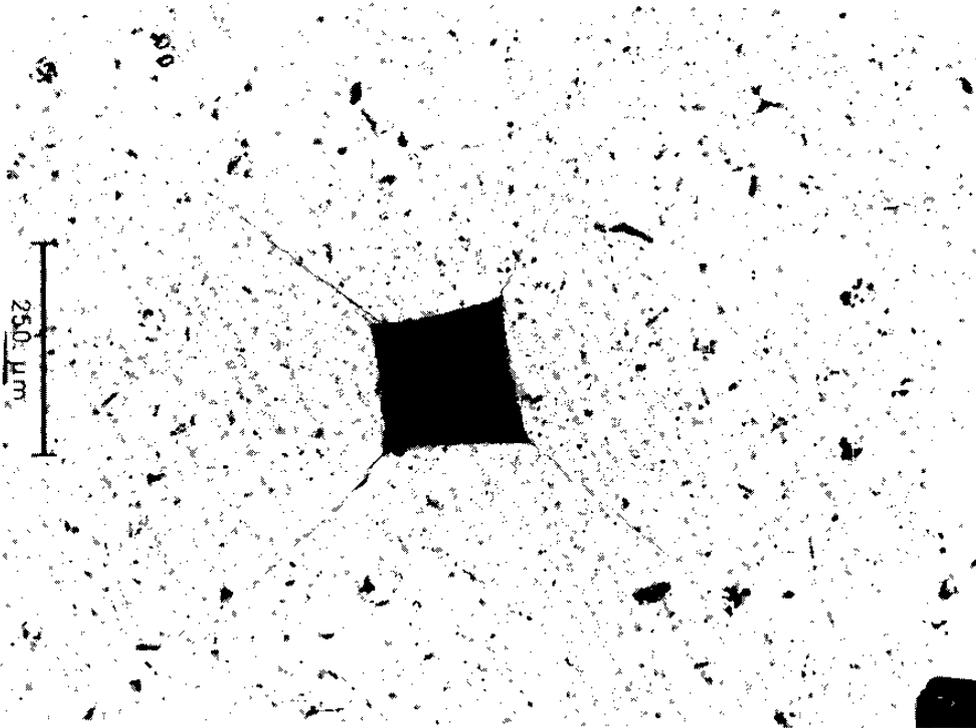


Fig. 29 Crack propagation during Vicker's indentation in mullite- ZrO_2 -(10vol%) Al_2O_3 platelet composite sintered $1650^\circ C$ for 1h in air.

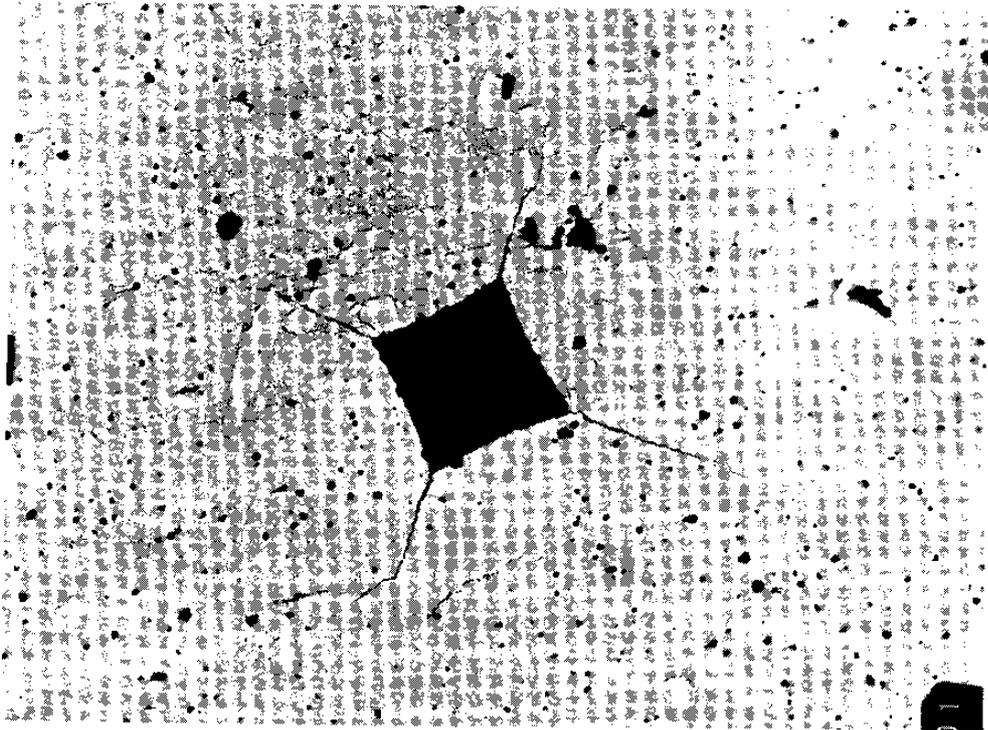


Fig. 30 Suppression of crack propagation in the reaction region of Al_2O_3 fiber with mullite- ZrO_2 matrix. Specimen sintered at 1650°C for 1h.

Appendix. 1

Calculation of Coherency Strain Energy

금속재료[1,2]에서 chemically induced interface migration (CIIM)은 이미 일반적인 현상으로 널리 알려져 있으며 요업재료[3,4]에서도 계속 발견되고 있다. 이러한 CIIM 현상의 구동력으로 여러 이론이 제시되었으나 최근에 Mo-Ni 계[5,6]에서 얻어진 일련의 실험결과들은 금속계에서 이 현상의 구동력이 이동하는 계면 선단부의 확산층에 형성되는 diffusional coherency strain energy임을 분명히 보여 주었다. 그러나 CIIM의 구동력으로 생각하는 정합변형 에너지 (coherency strain energy) 에 대한 완전한 기술은 cubic system[7]을 제외하고는 이루어져 있지 않다.

Cubic system을 제외한 다른 결정계에 속하는 재료에서 CIIM 양상을 정확하게 이해하고 예측하기 위하여서는 다른 결정계의 coherency strain energy를 정확하게 해석하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 cubic system 에서 Hilliard[8]의 유도방법을 참고로 하여 cubic system은 물론이고 다른 결정계에도 사용이 가능한 coherency strain energy의 일반식을 유도하였다.

먼저, Fig. A1의 bar와 그 bar의 끝으로 부터 잘라낸 slice를 생각하자. 그리고 bar와 slice를 구성하는 모상원자와 크기가 다른 용매원자가 고용도이내에서 slice내부로 확산해 들어간다고 하자. 용질원자와 크기가 다른 용매원자가 slice내부에서 단단한 공과 같이 작용한다고 하면, 용매원자는 용매원자주위에 hydrostatic stress, σ_{solute} ,를 발생시킨다. 이러한 용매원자와 용질원자의 크기차이로 인하여 생긴 stress는 용매원자가 slice내부에 균일하게 분포할 때, slice내부 전체에는 일정하고 균일한 hydrostatic stress, σ_h ,가 작용하게 된다. 이 uniform hydrostatic stress가 재료의 탄성변형범위내에 있을 때, 첨가된 용매원자에 의하여 변형된 slice내부에 존재하는 단위부피당 elastic strain energy, $E(I)$,는