

## 코디어라이트 - SiC 위스커 복합재료의 열팽창 특성

강 대 갑 · Weiskopf\*

한중석공업 주식회사

\*Max-Planck 연구소, 서독

(1987년 4월 4일 접수)

### Thermal Expansion Behavior of Cordierite - SiC Whisker Ceramic Composites

T. K. Kang and K. L. Weiskopf\*

Korea Advanced Energy Research Institute

\*Max-Planck Institute, Stuttgart, FRG.

(Received April 4, 1987)

#### 요 약

부피분율로 40%까지 SiC 위스커를 함유한 코디어라이트 - SiC 위스커 복합재료의 열팽창 및 열팽창계수를 조사하였다. 시편은 1523 K에서 30분간 28.5 MPa 압력으로 Ar 분위기에서 가압소결되었으며 시편의 열팽창은 시차열팽창측정기로 공기중에서 1262 K까지 측정되었다. 열팽창 및 열팽창계수는 SiC 위스커 함량증가에 따라 증가하였다. SiC 위스커 함량변화에 따른 열팽창계수의 변화를 시편의 미세조직을 판상구조요소가 위스커 평면 위에 불규칙하게 분산되어 있는 형태로 모델화함으로써 해석하였다.

#### ABSTRACT

Thermal expansions and thermal expansion coefficients of cordierite ceramics reinforced by SiC whiskers up to 40 vol. % were investigated. The composite specimens were hot pressed at 1523 K for 30 min under 28.5 MPa pressing pressure in Ar atmosphere.

Thermal expansions of the hot pressed composites were measured using a differential dilatometer up to 1262 K in air. Thermal expansions and thermal expansion coefficient of the composites increased with SiC whisker content. Thermal expansion behaviors of the composites were well explained by modelling parallel slabs randomly distributed on the whisker plane as the microstructural element of the composites.

#### I. 서 론

매우 낮은 열팽창계수로 인하여 우수한 열충격저항 특성을 보이는 코디어라이트( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )

의 가장 커다란 취약점은 기계적 강도가 낮다는 점이다. 코디어라이트의 우수한 열적 특성을 살리면서 기계적 강도를 높이기 위한 한가지 방법으로서는 최근 코디어라이트에 SiC 위스커를 분산시킨 코디어라이트-

SiC위스커 복합재료에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 높은 강도, 높은 탄성계수 그리고 우수한 고온 화학안정성을 갖는 SiC 위스커로 코디어라이트를 강화시킴에 따라 곡강도, 파괴인성 및 열충격저항이 향상되었다. 코디어라이트와 비교하여 상온에서 코디어라이트-SiC 위스커 복합재료의 곡강도는 180 MPa에서 260 MPa로,<sup>1)</sup> 파괴인성은 2.2 MPa√m에서 4.5 MPa√m으로<sup>2)</sup> 그리고 특히 열충격저항 능력을 나타내는 임계 온도차이(critical temperature difference)는 약 350 K<sup>3)</sup>에서 약 600 K<sup>2)</sup>로 증가하였다.

이와 같이 기계적 강도와 열충격저항 능력이 향상된 코디어라이트-SiC위스커 복합재료에 대하여 본 연구에서는 이 복합재료의 열팽창 특성을 관찰하였다. 상온부터 1262 K까지의 구간에서 열팽창측정기(dilatometer)를 써서 코디어라이트 및 코디어라이트-SiC 위스커 복합재료의 열팽창 및 열팽창계수를 측정하였으며 측정결과를 미세조직의 관점에서 고찰하였다.

II. 실험 방법

원료로는 코디어라이트 분말과 SiC위스커를 사용하였다. 코디어라이트 분말은 유리상(glass phase)에서 결정석출 방법으로 얻어진 것으로써 미량의 잠류유리상을 포함하고 있었고, SiC 위스커는 지름 0.05~0.2 μm, 길이 10~40 μm로 길이 대 지름의 비율(長徑比, aspect ratio)이 매우 큰 것이었다. 코디어라이트 분말을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 재질 애트리터( attritor)에서 습식으로 분쇄한 다음, SiC 위스커의 함량이 소결체에서 부피분율로 0, 10, 20, 30 및 40%되게 원료분말을 조제한 후, 흑연금형에 넣어 Ar 분위기에서 28.5 MPa의 압력으로 1523 K 30분 가압소결(hot pressing)하였다. 가압소결하여 제조된 직경 약 35 mm, 두께 약 5 mm의 원반형 시편을 연마 절단하여 단면적 약 3.6 mm × 2.8 mm의 각주형 시편으로 제조하였다. 시편제조에 대한 상세한 사항은 이미 보고된 바 있다.<sup>1)</sup>

절단된 각주형 시편을 사용하여 상온에서 1262 K 구간의 열팽창 특성을 측정하였다. 측정시편과 기준시편을 동시에 넣어 두시편 사이의 길이차이, 즉 상대변위차를 구하는 시차 열팽창 측정기(differential dilatometer, Theta 사 제품)를 사용하였다. 열팽창 측정기의 한쪽 끝은 313 K의 항온으로 유지되었으며 기준시편은 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 재질이였다. 온도변화에 따른 두 시편의 길이변화는 동일한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 재질로 된 두 개의 환봉에 의하여 각각 전달된 후 X-Y기록계에 상대변위차로 표시되었다. 측정시편과 기준시편의 길이를 동일하게 하여(약 18.7 mm) 사용하였으며 대기중에서 10 K

/min의 속도로 가열 및 냉각시켰다. 기준시편 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 293-1900 K 구간 열팽창 특성은 아래의 식(1)로 표시된다.

$$\frac{\Delta L^s}{L_0^s} = -0.180 + 5.494 \times 10^{-4} T + 2.252 \times 10^{-7} T^2 - 2.894 \times 10^{-11} T^3 \dots\dots\dots (1)^{4)}$$

여기서 ΔL<sup>s</sup> 및 L<sub>0</sub><sup>s</sup>는 각각 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준시편의 길이 변화 및 293 K에서의 시편길이이며 T는 절대온도이다.

III. 결과 및 고찰

광학 및 주사전자 현미경으로 관찰된 시편의 조직은 SiC위스커가 소결체 내에서 방향성을 띠고 있음을 보였다. Fig. 1에 도시한 바와 같이 장경비가 매우 큰 SiC 위스커가 가압소결 후 가압방향(HP 방향)에 수직으로 배열하여 위스커 평면(whisker plane)을 이루고 있으며 위스커 평면 위에서는 불규칙(random)하게 배열하고 있었다. 원반형 소결체로부터 얻어진 본 연구의 각주형 시편의 열팽창 특성은 위스커 평면 방향(EXP 방향)에서 측정되었다.

육방정계를 갖는 코디어라이트 결정은 매우 낮은 열팽창 특성을 보이며 결정방향에 따라 이방성을 띠고 있다.<sup>5)</sup> 298-1173 K 구간에서의 열팽창은 0.16%로써 이는 구간평균 열팽창계수 1.80 × 10<sup>-6</sup> /K를 나타낸다. 그러나 화학조성이 코디어라이트의 화학정량(stoichiometry)에서 벗어나거나 불순물함량이 증가하게 되면 열팽창이 증가하게 된다.<sup>5-7)</sup> 즉 소결조제첨가 등으로 불순물의 함량이 높은 코디어라이트계 소결체제품의 1300 K 부근까지의 열팽창은 0.2-0.3%로써 이는 구간평균 열

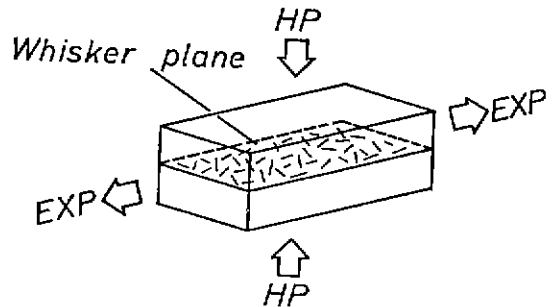


Fig. 1. Schematic drawing of microstructure of hot pressed cordierite-SiC whisker composites (HP : hot pressing direction, EXP : direction for measuring thermal expansion).

팽창계수로  $2 \sim 3 \times 10^{-6}/K$ 에 해당된다.<sup>9)</sup> 한편 SiC는 코디어라이트보다 높은 열팽창을 나타낸다. 1200 K까지 0.39%의 열팽창을 보이며 이는 구간평균 열팽창계수로  $4.4 \times 10^{-6}/K$ 에 해당된다.<sup>9)</sup>

X-Y기복계에 표시되는 시차열팽창특성곡선은  $T_0$  온도를 기준으로 하여  $T_1$  온도에서의 기준시편과 측정시편의 길이차이, 즉 상대변위차,  $\Delta L$ 을 나타낸다. 시차열팽창 특성곡선으로부터 측정시편만의 열팽창을 아래의 식(2)로 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta L^p}{L_0^p} = \alpha_s \Delta T - \frac{\Delta L}{L_0^p} \dots\dots\dots(2)$$

여기서  $\Delta L^p$ 는 측정시편의 길이변화,  $L_0^p$ 는  $T_0$ 에서의 측정시편의 길이,  $\alpha_s$ 는  $T_0$ 에서  $T_1$ 까지의 온도구간,  $\Delta T$ 에서 기준시편의 구간평균 열팽창계수를 나타낸다. 식(2)를 이용하여 313 K를 기준으로 한 각 조성시편의 열팽창을 구하였다. Fig. 2에 도시된 바와 같이 SiC가 가장 높은,<sup>9)</sup> 그리고 순수한 코디어라이트 결정이 가장 낮은<sup>9)</sup> 열팽창을 보였으며 본 연구에서 측정된 시편들의 열팽창값은 그 사이에 위치하였다. 코디어라이트-SiC 위스커 복합재료 시편에서, 열팽창계수가 큰 SiC 위스커의 함량이 높을수록 열팽창도 컸다. SiC 위스커 함량이 가장 높은 40% 위스커 함유 복합재료 시편의 열팽창이 가장 컸으며 위스커 함량이 감소할수록 시편의 열팽창도 감소하였다. 위스커를 함유하

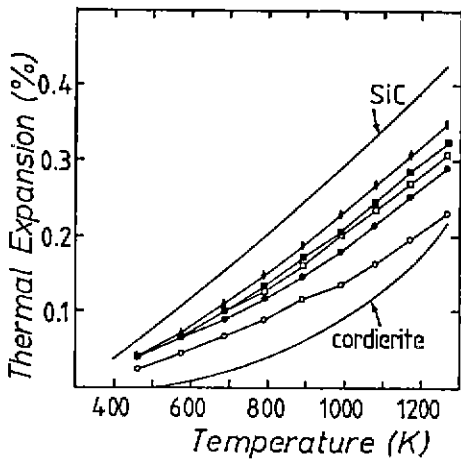


Fig. 2. Changes of thermal expansions of cordierite-SiC whisker composites with whisker contents: 0% (—○—), 10% (—●—), 20% (—□—), 30% (—■—) and 40% (—◇—).

고 있지 않은 코디어라이트 조성시편이 순수한 코디어라이트 결정보다 높은 열팽창을 보였는데 이는 원료로 사용한 코디어라이트 분말이 소량의 잔류유리상을 함유하고 있었고 또한  $Al_2O_3 - SiO_2$  제질 애트리터로 코디어라이트 분말을 분쇄하는 과정에서 약간의 불순물이 혼입되었기 때문으로 생각된다.

복합재료의 열팽창특성은 재료의 미세조직특성으로부터 영향을 받는다. 복합재료의 열팽창계수에 관하여 일반적으로 Turner의 식과 Kerner의 식이 언급된다.<sup>10)</sup> 서로 다른 열팽창계수를 갖는 두가지 상으로 구성된 2상조직 복합재료에서 냉각과정 중에 각 상의 열팽창계수 차이로 인하여 재료내부에 미세응력(micro stress)이 발생하게 된다. 여기서 두 상이 균일하게 분포되어 있으며 구형에 가까운 각 입자가 등방응력(hydraulic stress)을 받는다고 할 때 재료의 총체적인 열팽창계수는 Turner에 의하여 아래의 식으로 표시된다.

$$\alpha_T = \frac{\alpha_1 K_1 f_1 + \alpha_2 K_2 f_2}{K_1 f_1 + K_2 f_2} \dots\dots\dots(3)$$

한편 Kerner는 입체면에 나타나는 전단효과(shear effect)를 감안하여 재료의 총체적인 열팽창계수를 아래의 식으로 표현하였다.

$$\alpha_K = \alpha_1 + f_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \times \frac{K_1 (3K_2 + 4G_1) + 4G_1 (K_2 - K_1)}{K_1 (3K_2 + 4G_1) + 4G_1 (K_2 - K_1) f_2} \dots\dots\dots(4)$$

여기서 밑수(subscript) 1, 2는 상1과 상2를 나타내며  $\alpha, K, f, G$ 는 각각 열팽창계수, 체탄성계수, 부피분율 및 전단계수이다. Turner의 식(3)은 금속기지상과 요업분산상으로 된 복합재료에 잘 적용되며<sup>10)</sup> Kerner의 식(4)는 코디어라이트-몰라이트 복합재료<sup>10)</sup> 등에 잘 적용된다.

그러나 본 연구의 코디어라이트-SiC 위스커 복합재료의 미세조직은 식(3)과 (4)에서 가정된 구형에 가까운 미세조직과는 다르게 Fig. 1에 도시한 바와 같이 장경비가 매우 큰 SiC 위스커가 위스커평면을 이루면서 코디어라이트 기지상에 분산되어 있는 모양을 갖는다. 이에 따라 시편의 미세조직을 Fig. 3과 같은 판상구조요소가 위스커평면(x-y평면) 위에 무수히 그리고 불규칙하게 분포되어 있는 모양이라고 모델화할 수 있다(parallel slab model). 이때 판상구조요소의 두께는 위스커평면의 두께에 해당된다. 계면강도가 충분히 높은 경우 Fig. 3의 판상구조요소의 x 및 y 방향으로의 열팽창계수,  $\alpha_x$ 와  $\alpha_y$ 는 각각

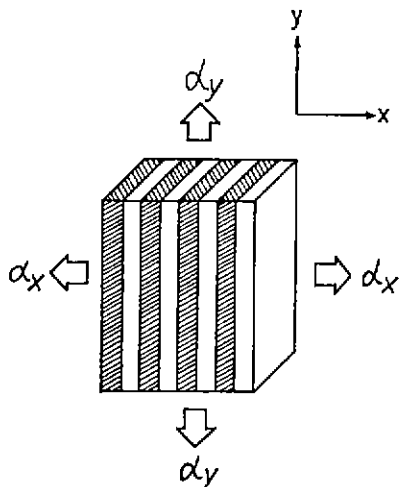


Fig. 3. Parallel slabs as microstructural element on whisker plane ( $\alpha_x$  and  $\alpha_y$ : thermal expansion coefficients in x and y direction, respectively)

$$\alpha_x = \alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 \dots\dots\dots(5)$$

$$\alpha_y = \frac{\alpha_1 E_1 f_1 + \alpha_2 E_2 f_2}{E_1 f_1 + E_2 f_2} \dots\dots\dots(6)$$

로 표시된다. 기지상보다 열팽창계수와 탄성계수 E가 큰 제 2상이 기지상과 복합재료를 이룰 경우  $\alpha_x$ 와  $\alpha_y$ 는 판상구조요소가 나타낼 수 있는 최소 및 최대 열팽창계수에 해당된다. 최소열팽창계수  $\alpha_x$ 는 혼합률(rule of mixture)에 해당되며, 한편 기지상과 제 2상의 poisson 비가 같다고 할 경우 최대열팽창계수  $\alpha_y$ 는 Turner의 식(3)과 같게 된다.

수없이 많은 판상구조요소(Fig. 3)가 위스커평면 위에 불규칙하게 배열되어 있는 경우 위스커평면 방향으로 표현되는 총체적인 열팽창계수는  $\alpha_x$ 와  $\alpha_y$ 의 사이의 값을 갖게 된다. 판상구조요소의 판의 배열이 Fig. 3의 y방향으로부터 각도  $\theta$  만큼 어긋나게 되어 있는 경우 y방향으로 표현되는 판상구조요소의 열팽창계수,  $\alpha_\theta$ 는

$$\alpha_\theta = \alpha_x + (\alpha_y - \alpha_x) \cos \theta \dots\dots\dots(7)$$

로 표시되며 이때  $\alpha_\theta$ 의 최대값은  $\alpha_y$ 이며 최소값은  $\alpha_x$ 가 된다. 이와 같은 판상구조요소가 위스커평면 위에 무수히 그리고 불규칙하게 분포되어 있으므로 y방향으로 나타나는 총체적인 평균 열팽창계수,  $\alpha_a$ 는  $\alpha_a$

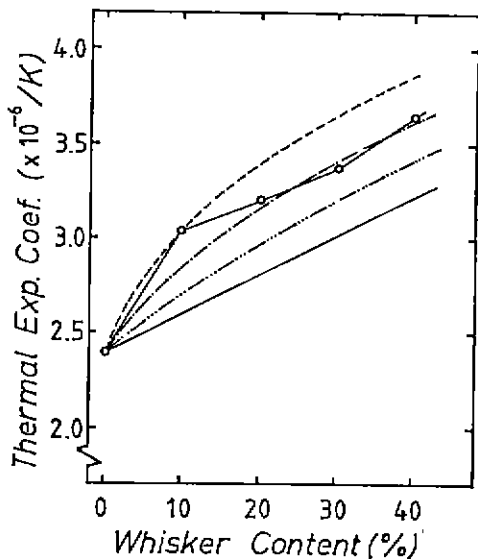


Fig. 4. Changes of thermal expansion coefficients of cordierite-SiC whisker composites with whisker contents; measured values (—○—) and proposed values,  $\alpha_x$ (—),  $\alpha_y$ (---),  $\alpha_a$ (-·-) and  $\alpha_k$ (-·-·-).

를  $\theta$ 에 대하여 적분한 후 평균함으로써 얻어진다. 즉

$$\alpha_a = \left( \int_0^{\pi/2} \alpha_\theta d\theta \right) / (\pi/2) = \alpha_x + \frac{2}{\pi} (\alpha_y - \alpha_x) \dots\dots\dots(8)$$

열팽창계수에 관한 위의 여러 식을 정리하면, 상 1과 상 2의 poisson 비가 같다고 할 경우  $\alpha_T$ 와  $\alpha_y$ 가 같게 되므로,  $\alpha_k$ ,  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  및  $\alpha_a$ 로 대표된다. 본 연구의 코디에라이트-SiC 위스커 복합재료에 대하여, 시편의 측정된 열팽창계수,  $\alpha_p$ 와 위의 여러 식들로부터 계산된 열팽창계수,  $\alpha_k$ ,  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  및  $\alpha_a$ 를 구하여 Fig. 4에 도시하였다. 313~1262 K 온도구간에서 각 조성시편의 열팽창계수,  $\alpha_p$ 는 Fig. 2의 열팽창결과로부터 아래의 식(9)를 사용하여 계산하였다.

$$\alpha_p = \frac{\Delta L P}{L_0 P \Delta T} \dots\dots\dots(9)$$

Fig. 4에서 보듯이  $\alpha_p$ 는 코디에라이트 조성에서 가장 작은 값을 보였으며 SiC 위스커 함량이 증가할수록 큰 값을 보였다.

코디에라이트 조성시편의 열팽창계수를 기준점으로

삼고  $\alpha_K, \alpha_x, \alpha_y$  및  $\alpha_a$ 를 계산하였다. 이때 코디어라이트 조성시편과 SiC의 고온 탄성계수가 필요하나, 이들 탄성계수가 상온에서 1300 K까지의 범위에서는 크게 변화하지 않는다고 가정하여, 상온에서 초음파를 써서 측정된 코디어라이트 조성시편의 탄성계수 130 MPa과 자료에 나타난 SiC의 상온 탄성계수 480 MPa<sup>12)</sup>을 적용하였다. 또한  $\alpha_K$ 를 구하기 위하여, 복합재료시편이 위스커 평면의 구조특성으로 인하여 3차원적으로 이방성(anisotropic)일 것으로 추측되거나 등방성이라 가정할 다음, 체탄성계수 K와 전단계수 G를 아래의 식(10)과 (11)로 구하였다.

$$K = E/3(1 - 2\mu) \dots\dots\dots(10)$$

$$G = E/2(1 + 2\mu) \dots\dots\dots(11)$$

이때 코디어라이트 조성시편과 SiC의 poisson 비,  $\mu$ , 는 모두 0.25로 같다고 하였다.

Fig. 4에 도시된 바와 같이 계산으로 구한 값들 중에서  $\alpha_y$ 가 가장 높은 값을 나타내었으며, 미세조직을 판상구조요소의 집합체로 해석한  $\alpha_a$ 와 Kerner의  $\alpha_K$ 가 그 다음에 위치하였고 혼합물에 해당하는  $\alpha_x$ 가 가장 낮은 값을 보였다. 한편 측정된 값  $\alpha_p$ 는 위의 4가지 계산치 중에서 대체로  $\alpha_a$ 에 준하는 값을 보였다. 즉, SiC위스커 함량 10% 시편에서만  $\alpha_p$ 가  $\alpha_y$ 를 만족시켰으나 위스커 함량이 높은 그 이외의 시편에서는  $\alpha_p$ 가  $\alpha_a$ 와 잘 일치하였다. 구형에 가까운 입자들이 3차원으로 균질하게 구성된 미세조직을 갖는 코디어라이트-물라이트 복합재료의 열팽창계수가  $\alpha_K$ 를 잘 만족시킨 것으로 보고된 반면,<sup>11)</sup> 장경비가 큰 SiC위스커가 분산된 본 연구의 코디어라이트-SiC위스커 복합재료의 열팽창계수는  $\alpha_K$ 보다도 높은 값을 갖는  $\alpha_a$ 를 잘 만족시켰다. 이와 같은 차이는 미세조직구조의 특성에 따른 결과이다. 본 연구의 코디어라이트-SiC위스커 복합재료의 열팽창계수는 시편의 미세구조를 판상구조요소가 불규칙하게 배열되어 있는 집합체로 해석함으로써 잘 설명될 수 있었다. 그러나 Fig. 4에서 보듯이 SiC위스커 함량 10% 시편의 열팽창계수가  $\alpha_a$ 보다는 오히려  $\alpha_y$ 를 만족시키고 있는 이유는 본 연구에서 밝혀지지 않았다.

IV. 결 론

장경비가 큰 SiC위스커가 코디어라이트 기지상에 위스커평면을 이루면서 분산되어 있는 가압소결된 코디어라이트-SiC위스커 복합재료의 열팽창계수는 열팽창계수와 탄성계수가 코디어라이트보다 큰 SiC위스커 함량이 증가할수록 커졌으며 이와같은 열팽창특성은 복

합재료의 미세조직을 판상구조요소의 집합체로 해석함으로써 설명될 수 있었다.

REFERENCES

1. 강대갑, Weisskopf, " 코디어라이트 + SiC위스커복합재료의 기계적성질과 강화기구" 요업학회지 23 (6) 59-65 (1986).
2. K.L. Weisskopf, T.K. Kang, G. Schneider and G. Petzow, "Toughness and Thermal Shock Resistance of Cordierite - SiC Whisker Composites" Presented at the 88th Annual Meeting, Am. Ceram. Soc. Chicago, USA, April, (1986).
3. C.J. Fairbanks, H.L. Lee and D.P.H. Hasselman, "Effect of Crystallites on Thermal Shock Resistance of Cordierite Glass - Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (11) C-236 (1984).
4. "Thermophysical Properties of Matter" vol. 13, "Thermal Expansion-Nonmetallic Oxides" p. 176, Ed. Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Plenum Press, New York - Washington (1977).
5. H.I. Kawa, T. Otagiri, O. Imai, K. Urabe and S. Udagawa, "Thermal Expansion of High Cordierite and its Solid Solution" *Yogyo-Kyo Kai-shu* 94 (3), 344-350 (1986).
6. I.M. Lachman, R.D. Bagley and R.M. Lewis, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 (2) 202 (1981).
7. I.M. Lachman and R.M. Lewis, "Anisotropic Cordierite Monolith" U.S. Patent 3,885, 977 (1975).
8. "Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe" p. 114, Ed. H. Scholze, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983).
9. "Engineering Property Data on Selected Ceramics" vol. 2 'Carbides', MCIC Report, Aug. (1979).

10. "Introduction to Ceramics" p. 604, 2nd Ed.,  
Ed. W.D. Kingery H.K. Bowen and D.R.  
Uhlmann, John Wiley and Sons., Inc., New  
York (1976).
11. H. Ikawa, T. Watanabe, K. Urabe and S.  
Udagawa, "Thermal Expansion and Micro-  
structure of Cordierite and Mullite Com-  
posite" *Yogyo-Kyokai-shi*, 93 (12), 762-  
767 (1985).
12. Ref. (9), p. 205.