



#### 공학박사 학위논문

## 산과 알칼리에 부식한 세라믹스의 비커스 경도에 대한 와이블 확률 해석



정 상 철

부경대학교 대학원

기계공학 학연협동과정

#### 공학박사 학위논문

## 산과 알칼리에 부식한 세라믹스의

비커스 경도에 대한 와이블 확률 해석

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2017년 8월

부경대학교 대학원

기계공학 학연협동과정

정 상 철

### 정상철의 공학박사 학위논문을 인준함.



목 차

#### Abstract

궤	1	자	서로	 1
<u>^  </u>		~~~		

1.1	본	연구의	배경	및	목적		2
1.2	본	논문의	구성	및	개요	ONAT	5

# 제 2 장 부식한 SiC의 기계적 특성에 대한 와이블 통계 해석

2.1 서언 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	11
2.2 재료 및 실험방법	13
2.3 결과 및 고찰	15
2.3.1 상온 굽힘 강도	15
2.3.2 부식 특성	17
2.3.3 부식재의 굽힘 강도	29
2.3.4 비커스 경도의 와이블 통계 해석	33
2.4 결언	48
참고문헌	50

제 3 장 부식한 ZrO2 복합 세라믹스의 비커스 경도에 대한

와이	블	통계	해석	53
----	---	----	----	----

3.1 서언	4
3.2 재료 및 실험방법 56	6
3.3 결과 및 고찰	8
3.3.1 비커스 경도 특성	8
3.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성 68	8
3.3.3 파라미터에 의한 특성 8(	0
3.4 결언81	7
참고문헌 89	9
O T	
제 4 장 부식한 알루미나 세라믹스의 비커스 경도에 대한 외	1
이블 통계 해석 ······92	2
이블 통계 해석	2
이블 통계 해석	<b>2</b> 3
이블 통계 해석	<b>2</b> 3 5
이블 통계 해석	<b>2</b> 3 5 6
이블 통계 해석	<b>2</b> 3 5 6
이블 통계 해석       92         4.1 서언       93         4.2 재료 및 실험방법       93         4.3 결과 및 고찰       96         4.3.1 비커스 경도 특성       96         4.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성       107	<b>2</b> 3 5 6 7
이블 통계 해석       92         4.1 서언       93         4.2 재료 및 실험방법       93         4.3 결과 및 고찰       94         4.3.1 비커스 경도 특성       96         4.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성       107         4.3.3 파라미터에 의한 특성       125	<b>2</b> 356 675
이불 통계 해석       92         4.1 서언       93         4.2 재료 및 실험방법       93         4.3 결과 및 고찰       94         4.3.1 비커스 경도 특성       96         4.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성       96         4.3.3 파라미터에 의한 특성       107         4.4 결언       14	<b>2</b> 35667 57
이블 통계 해석       92         4.1 서언       93         4.2 재료 및 실험방법       93         4.3 결과 및 고찰       94         4.3.1 비커스 경도 특성       96         4.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성       107         4.3.3 파라미터에 의한 특성       125         4.4 결언       14         참고문헌       14	<b>2</b> 3566757

바ㅍ	노므	모로		159	Ş
밀표	七七	녹독	••••••	100	)

감사의	글		15	56	3
-----	---	--	----	----	---



#### Weibull Probability Analysis for Vickers Hardness of Corroded Ceramics in Acidic and Alkaline Solution

#### Sang-Cheol Jeong

#### UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong National University

#### Abstract

A Weibull statistical analysis of the mechanical properties of SiC ceramics was carried out by immersion in acidic and alkaline solutions. The heat treatment was carried out at 1373 K. The corrosion of SiC was carried out in acidic and alkaline solutions under KSL1607. The bending strength of corroded crack-healed specimens decreased 47% and 70% compared to those of uncorroded specimens in acidic and alkaline solutions, respectively. The corrosion of SiC ceramics is faster in alkaline solution than in acid solution. The scale and shape parameters were evaluated for the as-received and corroded in acidic and alkaline solutions was significantly more apparent in the acidic solution. Further, the heat-treated material was large in acidic solution but small in alkaline solution. The shape parameters of the as-received and heat-treated materials were smaller in both acidic and alkaline solutions.

 $ZrO_2$  composite ceramics was measured the Vickers hardness, and Weibull statistical analysis was used to evaluate the reliability of the measured data. The specimens were heat-treated for 1, 5 and 10h at temperatures of 1073 K and 1173 K, and were corroded for 400 hours in acidic and alkaline solutions. The specimens were as follows: Yttria-stabilized  $ZrO_2$  monolithic ceramics,  $ZrO_2/SiC$  composite ceramics with SiC added to improve crack healing ability and  $ZrO_2/SiC/TiO_2$  composite ceramics with TiO<sub>2</sub> added for the increase of strength. The 2-parameter Weibull probability distribution can be applied to the Vickers hardness. In the Weibull statistical analysis of the corroded  $ZrO_2$  composite ceramics, the shape parameters and scale parameters can be used to determine the dispersion and to predict the strength/hardness.

 $Al_2O_3$  composite ceramics was measured the Vickers hardness of ceramics, and Weibull statistical analysis was used to evaluate the reliability of the measured data. The specimens were heat-treated for 0.5, 1 and 10h at temperatures of 1473 K, 1573 K and 1673 K, and were corroded for 400 hours in acidic and alkaline solutions. The specimens were made with different amounts of SiC. Namely, 10 wt.%, 15 wt.% and 20 wt.%. SiC was added to improve crack healing (heat treatment) ability. The 2-parameter Weibull probability distribution can be applied to the Vickers hardness. In the Weibull statistical analysis of the corroded  $Al_2O_3$  composite ceramics, the shape parameters and scale parameters can be used to determine the dispersion and to predict the strength/hardness.





#### 1.1 본 연구의 배경 및 목적

세라믹스는 내화물, 내식성 재료, 구조용 재료로서 공업적으로 매우 중요하다. 세라믹스가 갖는 성질은 결합 양식인 이온 결합과 공유 결합 과 매우 밀접하다. 세라믹스의 약점은 고유의 것이 아니고, 오히려 낮은 파괴인성과 불가피하게 존재하는 미소 결함과의 상승효과에 원인이 있 다. 미소 결함은 제조 공정 또는 사용 중에 응력에 의하여 발생한다. 결 함 치수와 그 분포가 변동하기 때문에, 강도는 변동량이 된다. 따라서 강도 데이터를 취급할 때, 이를 통계적으로 생각해야한다. 와이블 통계 모델[1]은 대부분의 경우 적절하다는 것을 알고 있으며, 높은 생존 확률 을 얻는데 필요한 낮은 파괴 확률을 추정하는 데 유용하다.

세라믹스와 같은 취성 재료에서 강도가 기본적으로 재료 중에 존재하 는 결함에 지배되고, 매우 작은 결함에 의하여 크게 약화하는 것을 알 고 있다. 강한 세라믹스를 제조하는 것은 본질적으로 큰 K<sub>IC</sub>를 가진 재 료를 선택하는 것에 달려있다. 지금까지 결함의 부피 분율과 치수 양자 를 동시에 감소시킬 수 있도록 프로세스를 개선하는 것이 지배적인 역 할을 해왔다. 이것은 더 좋은 재료를 이용하여, 높은 온도에서 소결하는 것을 의미한다. 결함은 세라믹스 중에 도입된다. 응력에 대한 응답의 결 과로 입계 공극이 형성된다. 또한 소결체의 구조는 어느 정도의 기공은 불가피하다. 이 밖에 결함의 공급원이 되는 것은 냉각중의 열수축 차이 와 결정상 전위에 따르는 부피 변화가 있다.

그러나 최신 생산 기술을 가지고도 존재하는 결함은 모양과 치수가 어느 범위에 분포한다. 파괴역학으로 설명할 수 있지만, 세라믹스 시험편을 일정한 조건에서 측정하면, 강도가 크게 분산한다. 그 때문에

데이터 북이나 메이커의 자료에 제시된 강도를 사용하여, 설계 기준으로 사용하는 것은 불가능하다. 세라믹스의 강도는 금속과 같이 평균값이 주어지는 경우가 많다. 그러나 분산의 정도라는 것이 이제 어떠한 설계 계산에 있어서도 기본적인 개념이다. 또한, 결함 형성이 랜덤 프로세스이기 때문에, 설계 응력 하에서 위험이 되는 치수의 결함이 존재하는 확률은 시험편 크기가 커질수록 증가한다. 그 때문에. 어떤 방법으로 강도를 측정했는지가 중요하다. 꽤 많은 정보를 얻고 비로소 우리는 부재에 작용하는 실제 응력이 안전한지 여부를 합리적으로 판단 할 수 있다. 세라믹스의 강도에 관한 통계적 처리는 1939년 스웨덴의 과학자 W. Weibull에 의하여 시작되었지만, 그 연구가 학문 영역에서 주목받은 것은 비교적 최근이다. 그의 넓은 주장은 "통계 개념인 생존 확률"이라는 용어로 응집된다. 그래서 와이블 모델에 대하여 설명하기 전에 다음 개념을 알아둘 필요가 있다. 생존 확률 : 기본적으로 분산량을 반복 측정하여 얻은 데이터는 당연하지만 서로 다른 수치를 나타낸다. 이러한 측정 결과를 고찰하기 위한 첫 걸음은 어떤 특정 숫자의 출현 횟수를 나타내는 히스토그램을 만드는 것이다. 시험 점수, 출생한 갓난 아이의 체중, 인간의 수명 또는 세라믹스 시험편의 강도 등의 변동량은 모두 범위에 들어간다. 이와 같이 올바른 표현 중 하나로 변수가 어떤 특정값을 초과한 시도 횟수를 플로트하는 방법이 있다.

a : 주어진 범위에서 변수를 찾아내는 회수, 또는 b : 변수가 주어진 값을 초과하는 횟수의 히스토그램으로 나타낼 수 있다. 즉 동일한 데이터를 두 가지 방법으로 제공 할 수 있다.

마지막으로, 다른 크기의 모집단을 포함한 데이터를 비교할 수 있기

때문에, 어떤 특정값을 초과한 각각의 데이터 분산을 플로트하면 이해하기 쉽다.[2-6]

단위 체적에 대하여 간단하게

$$S_1 = \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\}$$

된다.

와이블 분포의 가장 간단한 표현인 위 식은 m과  $\sigma_o$ 의 의미를 생각하는 데 적합하다. m이 커지면 분포의 폭이 좁아진다. 즉 m이 큰 경우, S<sub>1</sub>은 좁은 응력 폭 사이에 급감한다. m은 분포폭을 정의하는 데 중요한 역할을 하므로, 특별한 이름, 즉 와이블 계수라고 한다. 이 와이블 계수m을 정확하게 구하는 것이 중요하다.[7] m 값이 작으면, 강도는 광범위하게 분산하며, m 값이 커지면 차이의 폭이 분산 폭이 좁다. 이와 같은 와이블 분포를 사용하여 많은 연구자들은 와이블 계수 추정치의 평균, 표준 편차 및 모수를 추정하였다.[8-14]

세라믹스는 내식성이 뛰어난 재료로서 산성 및 알칼리성 용액에 침지한 후, 비커스경도를 측정하고, 2-파라메터 와이블 분포에 의하여 경도의 분산을 평가하였다.

#### 1.2 본 논문의 구성 및 개요

본 연구는 내식성이 뛰어난 세라믹스를 산성 및 알칼리성 용액에 침지하고, 비커스경도를 측정하였다. 측정한 경도는 2-파라메터 와이블 분포를 사용하여, 통계 해석을 실시하였다.

제1장은 연구의 목적과 필요성을 설명하였다.

제2장은 균열 치유 능력을 가지는 탄화규소 세라믹스의 모재 및 균열 치유재(열처리재)를 산성 및 알칼리성 용액에 부식시켜 굽힘 강도를 평 가하고, 비커스 경도를 측정하여 확률 통계적 성질을 고찰하였다. 즉, 굽힘강도나 비커스 경도는 일반적으로 소수의 측정 데이터로부터의 평 균치가 사용되고 있으나, 본 연구에서는 비커스 경도 측정 데이터의 신 뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다.

제3장은 이트리아 안정화 ZrO<sub>2</sub> 단상 세라믹스, ZrO<sub>2</sub>에 균열 치유 능 력을 가지는 SiC를 첨가한 ZrO<sub>2</sub>/SiC 복합 세라믹스 및 ZrO<sub>2</sub>/SiC에 강도 향상을 위하여 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 ZrO<sub>2</sub>/SiC/TiO<sub>2</sub> 복합세라믹스를 시험편으로 사용하였다. 이 들 시험편을 1073 K와 1173 K에서 1, 5 및 10시간 열처 리(균열치유)하여 산성 및 알칼리성 용액에 부식시켜, 비커스 경도를 측 정하고, 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다.

제4장은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 균열 치유 특성을 나타내는 SiC와 소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 합성하여, 소결체를 제작하고 시험편으로 가공하였다. SiC의 첨가량 은 10 wt.%, 15 wt.% 및 20 wt.%로 다르게 하였으며, 소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 3 wt.%를 첨가하였다. 시험편은 1473K, 1573K 및 1673K에서 0.5, 1 및 10시간 열처리(균열치유)한 시험편과 모재시험편을 산성 및 알칼리 성 용액에 부식시켜, 비커스 경도를 측정하고, 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다.

제5장은 본 논문에서 얻어진 결론을 요약하였다.



#### 참고문헌

- Weibull, W., 1939, "Statistical Theory of Strength of Materials." Ing. Vetenskaps Akad. Hand., No. 151, pp. 45.
- (2) Pang, S. D., Bažant, Z. P. and Le, J. L., 2008, "Statistics of strength of ceramics: finite weakest-link model and necessity of zero threshold", Int. J. Fract., Vol. 154, pp. 131–145.
- (3) Goda, K. and Fukunaga, H., 1986, "The evaluation of the strength distribution of silicon carbide and alumina fibres by a multi-modal Weibull distribution", Journal of Materials Science, Vol. 21, pp. 4475-4480.
- (4) Quinn, G. D. and Quinn, J. B., 2010, "A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials", Dent Mater., Vol. 26, pp. 135–147.
- (5) Klein, C. A., 2009, "Characteristic strength, Weibull modulus, and failure probability of fused silica glass", Optical Engineering, Vol. 48, 113401. doi:10.1117/1.3265716
- (6) Phani, K. K., 1989, "A modified weibull distribution for the strength and life prediction for hot-pressed silicon nitride at elevated temperatures", Ceramics International, Vol. 15, pp. 113-119.
- (7) "Fine ceramics. A course of advanced studies" Fine Ceramics Technological Research Association, 1988, pp.9.
- (8) Raul Bermejo, Peter Supancic, Robert Danzer, 2012, "Influence of

measurement uncertainties on the determination of the Weibull distribution", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32, No. 2, pp. 251–255.

- (9) Martin Genet, Manuel Houmard, Salvador Eslava, Eduardo Saiz, Antoni P. Tomsia, 2013, "A two-scale Weibull approach to the failure of porous ceramic structures made by robocasting: Possibilities and limits", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33, No. 4, pp. 679–688.
- (10) Yan Fu, Zhendong Tao, Xianqin Hou, 2014, "Weibull distribution of the fracture strength of 99% alumina ceramic reshaped by cold isostatic pressing", Ceramics International, Vol. 40, No. 6, pp. 7661-7667.
- (11) F.G. Marro, A. Mestra, M. Anglada, 2014, "Weibull strength statistics of hydrothermally aged 3 mol% yttria-stabilised tetragonal zirconia", Ceramics International, Vol. 40, No. 8, Part B, pp. 12777–12782.
- (12) Seon Jin Kim, Dae Sik Kim and Ki Woo Nam (2015),
  "Determining Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Composite Ceramics by Weibull Statistical Analysis", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 10, pp. 955~962.
- (13) Ki Woo Nam, Seon Jin Kim and Dae Sik Kim (2015), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties in ZrO<sub>2</sub> with SiC Additive", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 9, pp. 901~907.

 (14) Seok Hwan Ahn, Dae Sik Kim and Ki Woo Nam (2016), "Weibull Statistical Analysis on Vickers Hardness of Shot-peened ZrO<sub>2</sub> Composites", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A (in printing)



# 제 2 장

## 부식한 SiC의 기계적 특성에 대한 와이블 통계 해석



#### 2.1 서언

탄화규소 소재는 고온 특성과 내방사선 특성이 우수하여 제4세대 원 자로의 하나인 초고온가스로 노심 부품과 핵연료 피복재, 핵융합로 블 랭킷 구조재와 절연재와, 에너지 산업 및 항공우주 산업용 고온부품 소 재로 연구되고 있다.[1-3] 탄화규소 복합재는 구조용 소재로 우수한 성 능을 나타내고 있어 일반 산업분야 뿐 아니라 원자력계에서도 많은 연 구가 진행되고 있다.[4] 그러나 세라믹스의 저인성 문제가 적용에 한계 를 가지나, 극복할 방법으로 자기균열치유능력을 가지는 세라믹스는 신 뢰성이 대폭 향상된다.[5]

이와 같은 관점에서 구조용 세라믹스의 자기치유능력을 부여하기 위 한 연구가 활발하게 수행되고 있다.[6] 자기균열치유능력 부여한 구조용 세라믹스 연구는 비커스압입으로 도입된 균열을 열처리로를 이용하여 치유하고 있으며, 치유된 세라믹스는 모재보다 뛰어난 기계적특성을 가 지고 있다.[7-10] 특히 탄화규소 세라믹스는 핵융합로의 블랭킷에 적용 하기 위하여 검토되고 있으며,[11,12] 이러한 플라즈마는 부식성이 강하 여 금속재료로서는 적용할 수 없다. 이와 같이 내식성 및 내화학성에 관한 세라믹스의 연구는 일부 있으나,[13,14] 균열 치유재의 확률 해석 에 관한 연구는 저자들이 연구를 수행하였다.[15,16] 경도 등과 같은 기 계적 성질의 평균치나 분산 등의 통계적 특성뿐 아니라 그들의 정량적 확률분포 특성을 파악하고 평가하는 것은 재료의 설계, 제조 및 개발의 기초 데이터로 아주 중요하다.[17]

따라서 본 연구에서는 균열 치유 능력을 가지는 탄화규소 세라믹스의 모재 및 균열 치유재(열처리재)를 산성 및 알칼리성 용액에 부식하여 굽힘 강도를 평가하고, 비커스 경도를 측정하여 확률 통계적 성질을 고 찰하였다. 즉, 굽힘강도나 비커스 경도는 일반적으로 소수의 측정 데이 터로부터의 평균치가 사용되고 있으나, 본 연구에서는 비커스 경도 측 정 데이터의 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하여 결과를 보고한다.



#### 2.2 재료 및 실험방법

SiC는 평균입자가 0.27 µm인 SiC(Ibiden, ultra fine, Japan), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.1 µm, AKP700, Sumitomo chemical, Japan), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(31 nm, CI chemical, Japan)를 사용하여, 고온가압소결(Hot-press)방식으로 소결하였다. 분말 들은 이소프로판올과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>볼(φ5)을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 90 ℃의 로에서 24시간 건조하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 분쇄하고 106 µm 망으로 체질하여 소결에 사용하였다. 소결은 고온가압소결(Hot-press)방식으로, 35 MPa의 압력의 N<sub>2</sub> 분위기 에서 1,780 ℃에서 1시간동안 유지시킨 후 로냉하여 60 x 36 x 3 mm의 소결체를 얻었다.

소결체는 3 × 4 × 18 mm의 크기로 절단하여, polishing plate를 이 용하여 연마를 실시하였다. 시험편(스팬길이 16 mm)은 JIS규격에 따라 제작하였다. 시험편의 모서리 부분은 가공 시에 미세균열이 발생할 수 있으므로 45 °의 각도로 모따기 가공을 실시하였다. 표면의 미세 균열 가공은 비커스 경도시험기(5030TKV, INDENTEC)를 이용하여 29.4 N의 하중으로 비커스압자를 가하여, 시험편 표면의 중앙부에 약 125 μm의 반타원형의 균열을 만들었다.

경면 시험편의 상온 강도를 평가하기 위한 균열 치유 열처리는 승온 속도 10 ℃/min, 대기 중, 900 ~ 1300 ℃의 범위에서 1시간 동안 실시 하였다. 굽힘강도 평가는 실온에서 3점 굽힘 시험으로 실시하였으며 스 팬(span)은 16mm이다. 이 때, 크로스헤드 속도(cross head speed)는 0.5 mm/min으로 실시하였다.

부식실험은 KS 규격 KS L 1607에 따라서 파인세라믹스의 산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3

mol/L) 및 알칼리(NaOH 6 mol/L) 용액에서 실시하였다. 부식실험을 위 한 균열은 시험편의 중앙부에 비커스 하중 29.4 N으로 도입하였으며, 모재에 균열을 도입한 시험편과 균열도입 후 1100 ℃에서 1 시간 치유 처리한 시험편을 각각 균열재, 균열치유재라 한다. 균열재와 균열치유재 는 이물질을 초음파 세척하고, 110 ℃ 항온건조기에서 30 분 건조한 후, 부식용액에 400시간 침지 실험을 진행하였다. 부식실험은 상온에서 실 시하였으며, 50시간마다 흐르는 물에 세척 및 건조하여 부식상태를 확 인하였다. 부식시험편은 3점 굽힘 시험으로 강도를 평가하였다.

균열 치유 전·후의 시험편 표면 관찰은 광학현미경(Optical microscope), SEM(Scanning electron microscopy)을 사용하였으며, 표면 의 성분 분석은 EDX(Energy dispersed X-ray)를 사용하였다.

경도는 비커스 경도기(HV-114, Mitutoyo)를 사용하여 측정하였다. 경 도 측정을 위한 열처리재는 경면 연마 후에 1100 ℃에서 1 시간 열처리 하였다. 모재 및 열처리재는 9.8 N 및 29.4 N의 압입하중으로 10초간 측정하였다. 와이블 통계 해석은 각 시험편에서 측정한 20개의 경도 데 이터를 사용하였다.

#### 2.3 결과 및 고찰

#### 2.3.1 상온 굽힘 강도

Fig. 2.1은 상온 굽힘 강도에 대한 균열치유온도의 영향을 나타내었다. 모재시험편에 24.5 N의 하중으로 약 125 μm의 균열길이를 생성시킨 후, 대기 중의 900 ~ 1300 ℃의 온도 범위에서 각각 1시간 동안 열쳐 리를 실시하여 상온 굽힘 시험을 실시하였다. □ ▽, △ 및 O는 각각 모 재, 균열재, 열처리모재 및 균열치유재의 굽힘 강도를 나타낸다. 모재의 평균 굽힘 강도는 674 MPa이고, 균열재의 평균 굽힘 강도는 337 MPa로 모재강도의 절반 수준을 나타내었다. 균열치유재는 1100 ℃에서 최대 굽힘 강도를 나타내었고, 1100 ℃에서 열처리한 모재(△)의 강도와 비슷 한 강도를 나타내었다. 즉, 시험편의 최적의 균열치유온도는 1100 ℃임 을 알 수 있었고, 모재 강도에 비하여 186 %로 매우 우수한 강도특성을 나타내었다. 그립에서 대부분의 균열치유재는 균열치유부 이외에서 파 단하였다. 균열치유는 산소의 공급에 의한 산화에 의하여 균열이 치유 된다고 알려져 있다. 따라서 125 μm의 균열은 최적 온도와 시간에서 치유하면, 산소가 균열 내부까지 침투하여 완전하게 치유된다고 판단된 다.



Fig. 2.1 Effect of healing temperature on the strength of crack-healed specimen

#### 2.3.2 부식 특성

Fig. 2.2와 2.3은 균열재의 부식을 광학현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 2.2는 산 용액에서 얻어진 것이고, Fig. 2.3은 알칼리 용액에서 얻어진 것이다. Fig. 2.2와 2.3의 (a)는 균열재, Fig. 2.2(b)는 70 시간 동안 산 용액에 부식된 균열재, Fig. 2.2와 2.3의 (c)는 400 시간 동안 산 및 알칼리 용액에 부식된 균열재를 나타낸다. Fig. 2.2와 2.3에서 부식 용액에 관계 없이 400 시간의 부식 환경에서 균열이 희미해지는 것을 알 수 있다. 반면 압흔부는 부식 용액에서 압흔의 형상이 변형되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 압입에 의한 잔류응력이 부식 환경에서 소멸되면서 미세 한 균열이 부식된 것이라 판단된다.



Fig. 2.2 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 70 hour in acid solution, (d) Cracked specimen of 400 hour in acid solution



Fig. 2.3 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (d) Cracked specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 2.4와 2.5는 균열치유재의 부식을 광학현미경으로 관찰한 것을 나 타낸다. Fig. 2.4는 산 용액에서 얻어진 것이고, Fig. 2.5는 알칼리 용액 에서 얻어진 것이다. Fig. 2.4와 2.5에서 (a)는 균열재, (b)는 균열 치유 제, (c)는 산 및 알칼리 용액에서 400 시간 부식된 균열 치유재를 나타 낸다. Fig. 2.4와 2.5에서 균열 치유재(b)는 치유에 의하여 균열이 완전 하게 치유되어, 균열을 관찰 할 수가 없었고, 압혼부도 약간 작아졌다. 한편, 400 h 동안 산 용액과 알칼리 용액에 부식된 균열 치유재는 부식 액에 의하여 표면이 약간 검은 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 부식용 액에 의한 영향이라 판단된다.





Fig. 2.4 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in acid solution



Fig. 2.5 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 2.6과 2.7은 균열재의 부식을 SEM으로 관찰한 것이다. (a), (b) 및 (c)는 Fig. 2.2와 2.3과 같다. 금속현미경과 마찬가지로 부식 시간이 경과 함에 따라서 균열이 희미해지고, 표면은 검고, 흰 반점이 증가 한 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 압혼부는 (b), (c)와 같이 부식에 의하여 움 푹패인 것을 볼 수 있다.





Fig. 2.6 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 70 hour in acid solution, (c) Cracked specimen of 400 hour in acid solution



Fig. 2.7 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 2.8과 2.9는 균열치유재의 부식을 SEM으로 관찰한 것을 나타낸 다. (a), (b) 및 (c)는 Fig. 2.4와 2.5와 같다. Fig. 2.8과 2.9(b)에서 균열 치유재는 희미하게 균열을 관찰 할 수 있지만, 강도 특성에서 모재보다 약 1.86배의 강도를 나타내므로 균열은 전부 치유된 것으로 판단된다. Fig. 2.8(c)의 표면은 (b)와 다르게 매끈한 모양을 나타내었고, Fig. 2.9(c) 의 표면은 (b)보다 흰점이 많으며 거칠어졌다. 이것은 부식에 의한 것이 라 판단된다. 특히 압흔부는 Fig. 2.6, 2.7과 다르게 아무런 변화가 없었 다. 이것은 압입에 의한 잔류응력이 소멸되고, 미세 균열이 치유되었기 때문이라 판단된다.





Fig. 2.8 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in acid solution



Fig. 2.9 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 2.8과 2.9(b)에서와 같이 표면의 부식 영향을 관찰하기 위하여 EDS를 사용하여 표면 성분을 분석하여 Fig. 2.10에 나타낸다. (a)는 균 열재, (b)는 산 용액에 400시간 부식된 균열재, (c)는 균열 치유재 (d)는 산 용액에 400시간 부식된 균열 치유재, (e)는 알칼리 용액에 400시간 부식된 균열재 및 (f)는 알칼리 용액에 400시간 부식된 균열 치유재를 나타낸다. (a), (b), (c) 및 (d)에서는 Si, Al, C, Y 및 O 성분이 검출되었 으나, 알칼리 용액(NaOH)에서 부식된 (e)와 (f)는 5가지 성분 외에 Na가 검출되었으나, 산 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)에 부식된 (b)와 (d)에서는 5가지 성분만 검출되었다. 즉, 표면 성분은 SiC의 주성분인 Si와 C, 첨가제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Al과 Y, 균열 치유물인 SiO2의 O 및 알칼리 용액인 NaOH의 Na 로 나타났다. 특히, 산 용액인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 S성분은 나타나지 않았다.





Fig. 2.10 Example of component analysis by EDS. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 400 hour in acid solution, (c) Crack healed specimen, (d) Crack healed specimen of 400 hour in acid solution, (e) Cracked specimen of 400 hour in alkaline solution, (f) Crack healed specimen of 400 hour in alkaline solution

산 및 알칼리 용액에 부식된 Fig. 2.10과 같은 균열재 및 균열 치유재 의 표면 성분을 Table 2.1에 나타낸다. Table 2.1에서 (a)~(f) 는 Fig. 2.10에 설명한 것과 같다. 산 용액에 부식된 균열재(b)는 균열재(a)보다 O와 Al이 약간 증가한 것으로 나타났으며, 알칼리 용액에 부식된 균열 재(e)는 Na 성분이 검출되고, O 성분이 78% 감소하였다. 균열 치유재(c) 는 균열재(a)보다 O 성분이 420% 증가하였고, C 성분은 47% 감소하였 다. 여기서 O 성분의 증가는 1373K에서 1 시간 치유 처리함으로서 표 면에 형성된 SiO2 산화물이 원인이고, C의 감소는 CO로서 배출된 것이 원인이라 판단된다. 산 용액에 부식된 균열 치유재(d)는 균열 치유재(c) 보다 O 성분이 19% 증가하고, C 성분이 41% 감소하였다. 한편, 알칼리 용액에 부식된 균열 치유재(f)는 균열 치유재(c)보다 Na 성분이 크게 증 가하고, O 성분은 98% 감소하였으나, C는 5% 감소하였다. 이와 같이 O 성분이 증가한 것은 표면에 부식이 진행되어 산화물이 형성된 것으로 판단되고, Na는 알칼리 용액인 NaOH 성분이 침전한 것으로 판단된다. 그러나 Na성분이 O 성분과 결합하여 침전한 것이라 생각하면, 알칼리 용액에서 부식이 더 많이 발생한 것이라 판단된다.
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Element	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%
С	32.43	29.62	17.16	10.08	29.24	16.33
Na	-	SA-III	UNA	- 00	7.60	23.98
0	3.69	4.03	19.22	22.95	0.82	0.22
Al	2.64	2.82	2.69	2.88	2.44	2.44
Si	56.77	58.71	57.02	60.07	55.76	52.82
Y	4.47	4.81	3.91	4.03	4.14	4.21
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
* य टा था गा						

Table 2.1 Component analysis by EDS

## 2.3.3 부식재의 굽힘 강도

산성 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 알칼리성 용액(NaOH)에서 부식한 부식재의 굽힘 강도를 평가하여 Fig. 2.11에 나타낸다. 그림에서 검은 기호(■, ●, ▲) 는 각각 평활재, 균열재 및 1100 ℃에서 1시간 균열 치유재의 평균 강 도를 나타낸다. 평활재의 강도는 674 MPa을 나타내고, 균열재는 337 MPa로 절반을 나타내었으나, 균열 치유재는 1,254 MPa로 균열재보다 약 270% 강도가 증가하였다. 한편 부석된 균열재는 산 및 알칼리 용액 에서 각각 310 및 314 MPa을 나타내어, 균열재보다 약간 낮은 강도를 나타내었다. 그러나 부식된 균열 치유재는 산 및 알칼리 용액에서 각각 661 및 384 MPa을 나타내어, 균열 치유재의 강도보다 각각 47 및 70% 감소하였다. 산 용액의 균열 치유 부식재는 평활재의 강도와 비슷하였으나, 알칼리 용액의 것은 균열재의 강도와 비슷하게 나타났다. 따라서 SiC 세라믹스는 산성 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 빠르다고 판 단된다.[14]



Fig. 2.11 Bending strength of SiC corroded in both solutions

Fig. 2.12는 균열재 및 균열치유재를 산 및 알칼리 용액에 부식한 후, 파단면을 나타낸다. (a)는 균열재이고, (b)와 (c)는 산 용액에 부식한 것 이고, (d)와 (e)는 알칼리용액에 부식한 것이다. 균열재(a)는 반타원형 균 열을 나타내었다. 부식된 균열재(b)와 (d)는 비커스 압입부에 부식이 많 이 진행된 것을 확인 할 수 있으며, 균열부에도 부식을 확인할 수 있었 다. 그러나 부식된 균열치유재(c)와 (e)는 치유에 의하여 비커스 압입의 형상이 유지되어, 외관상으로 부식을 거의 확인 할 수 없었다.





Fig. 2.12 SEM photograph of fracture surface. (a) Cracked, (b) Cracked in H2SO4, (c) Crack healed in H2SO4, (d) Cracked in NaSO4, (e) Crack healed in NaSO4

### 2.3.4 비커스 경도의 와이블 통계 해석

Fig. 2.13 및 Fig. 2.14는 모재(as-received)시험편과 부식시험편의 비커 스 경도를 나타낸다. Fig. 2.13은 압입 하중 9.8 N, Fig. 2.14는 압입 하 중29.4 N에서 얻어진 것이다. 모재시험편과 부식시험편은 압입 하중에 의하여 모두 정도의 차이는 있으나, 산포를 나타내고 있음을 알 수 있 다. 취성재료인 세라믹스의 강도 평가에 있어서 평가 정도의 향상을 위 하여 산포 분포를 고려한 확률론적 평가가 중요시되고 있다. 또한 비커 스 경도의 경우도 확정치가 아니라 통계적으로 변동하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 관점에서 해석의 편의성과 최약링크 가설을 고려하여, 아래와 같은 2-파라메터 와이블 분포를 적용하여 와이블 통계 해석을 행하고자 한다.[17]

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right]$$
(2.1)

여기서 α는 확률변수의 변동성을 의미하는 형상 파라메터(shape paparmeter)이며, β는 고장확률이 63.2%가 되는 특성수명을 나타내는 척도 파라메터(scale parameter)이다.



Fig. 2.13 Vickers hardness values according to specimen conditions under indentation load of 9.8  $\rm N$ 



Fig. 2.14 Vickers hardness values according to specimen conditions under indentation load of 29.4  $\rm N$ 

Fig. 2.15 및 Fig. 2.16은 Fig. 2.13 및 Fig. 2.14의 모재시험편과 부식시 험편의 비커스 경도 데이터를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. Fig. 2.15는 압입 하중 9.8 N, Fig. 2.16은 압입하중 29.4 N의 결과이다. 확률 지상에서 직선으로 표현되고 있으므로 와이블 확률분포에 잘 따르고 있 다고 볼 수 있다.

Fig. 2.15에서 산과 알칼리 용액에 부식한 모재시험편(□, ◇)의 비커 스 경도는 모재시험편(○)보다 훨씬 낮은 경도 값을 나타내었다. 그리고 알칼리 용액에 부식한 모재시험편(◇)은 산 용액 부식된 모재시험편(□) 보다 비커스 경도가 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 것은 산 및 알칼리 용액의 부식에서 외관상으로 확실하게 부식은 구분되지 않지만, 부식에 의하여 열화가 되었다는 것을 의미한다. 또한 알칼리 용액에서 산 용액 보다 더 낮게 나타나는 것은 SiC 세라믹스는 알칼리 용액에서 더 많은 부식이 발생한다는 것과 일치한다. 한편 열처리시험편(●, ■, ◆)은 각 각의 모재시험편(○, □, ◇)보다 약간 높은 비커스 경도를 나타내었다. 그리고 산과 알칼리 용액에 부식된 열처리시험편(■, ◆)은 역시 열처리 시험편(●)보다 낮은 비커스 경도를 나타내었다. 그러나 근소하지만 알 칼리 용액에 부식된 열처리시험편(●)은 산 용액에 부식된 열처리시험 편(■)보다 높게 나타났다. 이것은 가공에 의하여 존재하던 미세 균열이 열처리에 의하여 치유되었기 때문이라 판단되다.

Fig. 2.16의 비커스 경도는 역시 9.8 N에서 얻어진 것과 유사하다. 산 과 알칼리 용액에 부식된 모재시험편(□, ◇)의 비커스 경도는 모재시험 편(○)보다 훨씬 낮은 경도 값을 나타내었다. 그러나 알칼리 용액에 부 식한 모재시험편(◇)은 산 용액 부식한 모재시험편(□)과 비슷한 비커스 경도를 나타내었다. 이것은 산 및 알칼리 용액에서 열화가 되었다는 것 을 의미한다. 한편 열처리시험편(●, ■, ◆)은 각각의 모재시험편(○, □, ◇)보다 낮은 비커스 경도를 나타내거나, 거의 비슷한 경도를 나타 내었다. 그리고 산과 알칼리 용액에 부식한 열처리시험편(■, ◆)은 역 시 열처리시험편(●) 낮은 비커스 경도를 나타내었다. 그러나 산 용액에 부식된 열처리시험편(◆)은 알칼리 용액에 부식된 열처리시험편(■)보다 높게 나타났다. 이것은 열처리에 의하여 표면에 형성된 산화층이 큰 압 입 하중에 의하여 파괴되었기 때문이라 판단한다.





Fig. 2.15 Weibull plot of Vickers hardness from 9.8 N



Fig. 2.16 Weibull plot of Vickers hardness from 29.4 N

Parameter Specimen	shape parameter	scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	16.18	1950	147/1891/0.078
As-received acidic	32.59	1463	52/1440/0.036
As-received alkaline	20.83	1344	82/1311/0.063
Healed	27.52	1965	84/1929/0.044
Healed acidic	19.52	1490	92/1452/0.063
Healed alkaline	18.93	1530	94/1489/0.063
1	30	H OT W	

Table 2.2 The estimeted Weibull parameters by 9.8 N of indentation load

Parameter Specimen	shape parameter	scale parameter	Std/Mean/COV			
As-received	17.55	2054	130/1996/0.065			
As-received acidic	23.10	1577	96/1538/0.062			
As-received alkaline	26.89	1517	70/1488/0.047			
Healed	18.79	1905	126/1855/0.068			
Healed acidic	27.35	1564	67/1534/0.044			
Healed alkaline	17.01	1479	98/1436/0.068			
र राष्ट्र म						

Table 2.3 The estimeted Weibull parameters by 29.4 N of indentation load

모재시험편 및 열처리시험편의 비커스 경도에 대하여 추정한 와이블 분포 함수의 형상 파라메터 및 척도 파라메터를 Table 2.2와 2.3에 나타 낸다. 표에는 산술통계에 의한 표준편차, 평균 및 변동계수(COV)도 함 께 나타내었다.

Fig. 2.17과 Fig. 2.18은 형상 파라메터와 척도 파라메터를 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 2.17 및 Fig. 2.18은 각각 Table 2.2와 Table 2.3의 결과를 나타낸다.

Fig. 2.17에서 모재시험편의 형상 파라메터는 산 및 알칼리 부식에 의 하여 각각 약 100% 및 30% 크게 나타났다. 그러나 열처리시험편은 산 및 알칼리 부식에 의하여 약 30% 작게 나타났다. 한편 모재시험편의 척 도 파라메터는 산 및 알칼리 부식에 의하여 각각 약 25% 및 31% 작게 나타났으며, 열처리시험편은 24% 및 22% 작게 나타났다.

Fig. 2.18에서 모재시험편의 형상 파라메터는 산 및 알칼리 부식에 의 하여 각각 약 32% 및 53% 크게 나타났다. 그러나 열처리시험편은 산 부식에 의하여 약 46% 크게 나타났으나. 알칼리 부식에 의하여 약 10% 작게 나타났다. 한편 모재시험편의 척도 파라메터는 산 및 알칼리 부식 에 의하여 각각 약 23% 및 26% 작게 나타났으며, 열처리시험편은 18% 및 22% 작게 나타났다.

Fig. 2.17 및 Fig. 2.18에서 모재시험편은 산 및 알칼리 용액의 부식에 의하여 형상 파라메터가 크게 나타나지만, 척도 파라메터는 작게 나타 났다. 그러나 열처리시험편의 형상 파라메터는 산 용액의 부식에서 크 게 나타나고, 알칼리 용액의 부식에서 작게 나타났다. 그리고 척도 파라 메터는 작게 나타났다.



Fig. 2.17 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of 9.8 N



Fig. 2.18 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of 29.4 N

Fig. 2.19 및 Fig. 2.20은 각각 Table 2.2와 2.3의 평균 경도를 나타내 었으며, 표준편차도 함께 나타내었다. Fig. 2.19는 압입 하중 9.8 N, Fig. 2.20은 압입 하중 29.4 N의 결과를 나타낸다. 9.8 N 및 29.4 N 압입 하중에 의한 모재시험편 및 열처리시험편의 평균 비커스 경도는 산 및 알 칼리 용액에 부식됨으로서 각각 20~24%, 22~31% 작게 나타났다. 평균 경도의 저하는 알칼리 용액에 부식한 것이 조금 더 크게 나타났다. 그리고 표준 편차는 모재시험편 및 열처리시험편이 크게 나타났으며, 알 칼리 용액 부식시험편, 산 용액 부식시험편으로 나타났다. 즉, 모재시험 편 및 열처리시험편은 소결된 상태의 표면 미세 결함 또는 입자간의 결 합 특성에서 나타나는 것이고, 산 및 알칼리 용액 부식시험편은 표면 미세 결함 및 입자 사이의 부식에 의한 것이라 판단된다. 또한 표면 경도가 높아지고, 압입 하중이 증가하면서 압입에 의하여 균열이 진전하여 경도가 낮아지는 것이라고 판단된다.

ot il

17



Fig. 2.19 Mean Vickers hardness according to specimen conditions from 9.8  $\rm N$ 



Fig. 2.20 Mean Vickers hardness according to specimen conditions from 29.4  $\rm N$ 

### 2.4 결 언

본 연구에서는 산 용액 및 알칼리 용액에서 부식시킨 탄화규소 세라 믹스의 굽힘 강도를 평가하고, 비커스 경도 측정 데이터의 신뢰성을 평 가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻 었다.

- (1) SiC 세라믹스 시험편의 최적의 균열치유온도는 1100 ℃에서 1시간이
   고, 균열치유재의 강도는 모재보다 186% 우수한 강도를 나타내었다.
- (2) 산 및 알칼리 용액에 관계없이 광학현미경 및 SEM으로 관찰한 균열 재는 부식 시간이 경과함에 따라 균열이 희미해지는 것을 알 수 있었 고, 균열 치유재는 표면이 검고, 흰 반점이 증가하였다.
- (3) 산 용액의 균열재는 O와 Al이 약간 증가하고, 알칼리 용액의 균열재 는 Na가 7.6% 검출되고, O가 96% 감소하였다. 산 용액의 균열 치유 재는 O가 19% 증가하고, C가 41% 감소하였고, 알칼리 용액의 균열 치유재는 Na가 23.9% 증가하고, O 및 C는 각각 98.8 및 5% 감소하였 다.
- (4) 부식 균열재는 균열재와 비슷한 강도를 나타내었으나, 부식 균열 치
   유재는 균열 치유재의 강도보다 각각 47 및 75% 감소하였다. 따라서
   SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 많다.
- (5) 부식 균열재는 균열재와 비슷한 강도를 나타내었으나, 부식 균열 치

유재는 산 및 알칼리 용액에서 균열 치유재의 강도보다 각각 47 및 70% 감소하였다. 따라서 SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액 에서 부식이 더 빠르다.

- (6) 모재시험편, 열처리시험편 및 부식시험편의 비커스 경도는 2-파라메터 와이블 확률 분포를 잘 따랐다.
- (7) 모재시험편 및 열처리시험편의 형상 파라메터는 산 및 알칼리 용액 의 부식에서 크게 나타나지만, 척도 파라메터는 작게 나타났다.
- (8) 산 및 알칼리 용액 부식시험편의 평균 비커스 경도는 모재시험편
   및 열처리시험편보다 훨씬 낮게 나타났으며, 알칼리 용액에서 산 용
   액보다 더 낮게 나타났다.

\$

11 10

# 참고문 헌

- Snead, L.L., Jones, R.H., Kohyama, A. and Fenici, P. (1996). "Status of silicon carbide composites for fusion", J. Nucl. Mater., Vol 233-237. PP 26-36.
- (2) Giancarli, L., Bonal, J.P., Caso, A., Marois, G. Le., Morley, N. B. and Salavy, J. F. (1998). "Design requirements for SiC:SiC composites structural material in fusion power reactor blankets", Fusion Engineering and Design, Vol 41, PP 165-171.
- (3) Raffray, A.R., Jones, R., Aeill, G., Billone, C., Giancarli, L., Golfer, H., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Nishio, S., Riccardi, B. and Tillack, M.S. (2001). "Design and material issues for high performance SiC<sub>f</sub>/SiC-based fusion power cores", Fusion Eng. Des., Vol 55, PP 55-95.
- (4) Saddow, S.E. and Agarwal, A. (2004). "Advances in Silicon Carbide Processing and Applications", Artech House, Inc., Boston.
- (5) Ando, K., Ikeda, T., Sato, S., Yao, F. and Kobayasi. A. (1998). "A preliminary study on crack healing behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composite ceramics", Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol 21, pp 119-122.
- (6) Takahashi, K., Uchiide, K., Kimura, Y., Nakao, W. and Ando, K. (2007). "Threshold Stress for Crack Healing of Mullite Reinforced by SiC Whiskers and SiC Particles and Resultant Fatigue Strength at the Healing Temperature", J. Am. Ceram. Soc., Vol 90, PP 2159-

2164.

- (7) Nam, K.W., Lee, K.C. and Kohyama, A. (2009). "A Feasibility Study on the Application of Ultrasonic Method for Surface Crack Detection of SiC/SiC Composite Ceramics", KSNT, Vol 29, PP 479-484.
- (8) Nam, K.W. and Kim, J.S. (2010). "Critical Crack Size of Healing Possibility of SiC ceramics", Materials Science and Engineering A, Vol 527, PP 3236-3239.
- (9) Nam, K.W., Kim, J.S. and Park, S.W. (2010). "The high temperature strength of SiC ceramics based on SiO<sub>2</sub> nano-colloidal employed" Materials Science and Engineering A, Vol 527, PP 5400-5404.
- (10) Nam, K.W., Kim, J.S. and Park, S.W. (2010). "Crack-Healing Behavior and Bending Strength Properties of SiC Ceramics based on the Type of Additive SiO<sub>2</sub> Employed", International Journal of Modern Physics B, Vol 24, PP 2869–2874.
- (11) Nam, K.W., Kim, J.W., Hinoki, T., Kohyama, A., Murai, J. and Murakami, T. (2011). "Application of ultrasonic inspection to characterization of advanced SiC/SiC composites", Journal of Nuclear Materials, Vol 417, PP 353–355.
- (12) Nam, K.W., Moon, C.K. Seo, I.S. (2011). "A fundamental study for the crack healing of SiC ceramics and SiC<sub>f</sub>/SiC composite ceramics" Journal of Ceramic Processing Research. Vol 12, PP 646  $\sim$ 649.

- (13) Sembokuya, H., Kubouchi, M., Oshida, Y. and Tsuda, K. (2002),
  "Corrosion Behavior of Alumina or Silicon Carbide Filled Epoxy Resin Immersed in Alkaline Solution", Journal of Network Polymer (Japan), Vol 23, PP 72-80.
- (14) Sydow, U., Schneider, M., Herrmann, M., Kleebe, H.J. and Michaelis, A. (2010), "Electrochemical corrosion of silicon carbide ceramics. Pt.1: Electrochemical investigation of sintered silicon carbide (SSiC)", Materials and corrosion, Vol 61, PP S.657-664.
- (15) Kim, S. J., Kim, D. S. and Nam, K. W., 2015, "Determining Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Composite Ceramics by Weibull Statistical Analysis", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 10, pp. 955~962.
- (16) Nam, K. W., Kim, S. J. and Kim, D. S., 2015, "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties in ZrO<sub>2</sub> with SiC Additive", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 9, pp. 901~907.
- (17) Kim, S. J., Kong, Y. S. and Lee, S. Y., 2009, "Weibull Statistical Analysis of Micro-Vickers Hardness using Monte-Carlo Simulation," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 33, No. 4, pp. 346~352.

# 제 3 장

# 부식한 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스의 비커스 경도에 대한 와이블 통계 해석



## 3.1 서 언

세라믹스는 내열성, 내식성, 내마모성 등 매우 뛰어난 특성을 가지고 있다. 그러나 금속재료에 비하여 파괴인성이 매우 작아 균열 감수성이 높다. 그 때문에 기계가공이 어렵고, 높은 가공 단가임에도 불구하고 신뢰성이 부족하다. 이런 현상 때문에 세라믹스에 균열 치유 능력을 부여함으로서, 이 문제를 해결하는 연구가 진행되고 있다. 마찬가지로 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스에도 자기 균열 치유 능력을 부여함으로서, 복잡한 형상의 임플란트, 신뢰성이 필요한 인공뼈 등의 가공 단가를 낮출 수 있는 응용이 기대된다.

모재의 산화를 많은 연구자들은 이용하여 세라믹스 균열치유(열처리)에 관한 연구를 실시하고 있으며, 대기 중에서 1273~1573 K의 치유 온도가 필요하다.[1-7] 한편 ZrO<sub>2</sub>/SiC(20wt.%) 복합 세라믹스는 873~1073 K의 매우 낮은 저온의 30~100시간에서 자기 치유 능력이 있다는 것을 보고하였다.[8] 저자들도 ZrO<sub>2</sub> 세라믹스에 SiC(10 wt.%), TiO<sub>2</sub>의 첨가에 의하여 균열 치유 능력을 확인 하였으나.[9] ZrO<sub>2</sub>/SiC의 굽힘 강도는 ZrO<sub>2</sub>의 약 50%를 나타내었다. ZrO₂/SiC 복합 세라믹스의 상변태 즉, 정방정→단사정 변태가 균열 치유 기구라면, 이것은 새로운 균열 치유 메커니즘이고, 다른 재료나 다른 성분계를 첨가함으로서 균열 치유 능력 및 강도 향상을 기대할 수 있을 것이다. 그러나 세라믹스는 다양한 사용 환경에 노출되므로 부식에 대한 연구가 필요하다. 내식성 및 내화학성에 관한 연구가 실시되었으며, SiC 세라믹스의 균열 치유재에 대한 내식성 연구가 있다.[10-12]

재료의 설계, 제조 및 개발의 기초 데이터로 아주 중요한 ZrO<sub>2</sub>/SiC 복합 세라믹스의 인장강도 및 경도 등과 같은 기계적 성질 평균치나 분산 등 통계적 특성 및 정량적 확률분포 특성을 파악하였다.[13,14]

본 장에서는 이트리아 안정화 ZrO<sub>2</sub> 단상 세라믹스, ZrO<sub>2</sub>에 균열 치유 능력을 가지는 SiC를 첨가한 ZrO<sub>2</sub>/SiC 복합 세라믹스 및 ZrO<sub>2</sub>/SiC에 강도 향상을 위하여 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 ZrO<sub>2</sub>/SiC/TiO<sub>2</sub> 복합세라믹스를 시험편으로 사용하였다. 이 들 시험편을 1073 K와 1173 K에서 1, 5 및 10시간 열처리(균열치유)하여 산 및 알칼리 용액에 부식하여, 비커스 경도를 측정하고, 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다.

## 3.2 재료 및 실험 방법

사용한 분말은 Tosoh 사에서 생산한 평균입경 0.026 µm의 지르코니아 (ZrO<sub>2</sub>) TZ-3Y-E(안정화제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3mol.%포함)와 ZrO<sub>2</sub>에 균열 치유특성을 부여하기 위하여 Wako Pure Chemical Industries 사에서 생산한 평균입 경 0.27 µm의 탄화규소(SiC)를 사용하여, 고온가압소결(Hot-press)방식으 로 소결하였다. 이 후, ZrO<sub>2</sub> 시험편, ZrO<sub>2</sub>/SiC 시험편, ZrO<sub>2</sub>/SiC/TiO<sub>2</sub> 시 험편은 각각 Z, ZS, ZST라 부른다. 시험편의 조성은 Table 3.1과 같다.

비커스 경도를 측정하기 위한 부식 시험편은 1,073 K와 1,173 K에서 각각 1, 5 및 10 시간 동안 열처리를 실시하였다. 시험편은 경도 측정 부분을 경면 연마하여, 상온의 부식용액에서 400시간 부식시켰다. 각 시험편의 소결 및 열처리조건을 Table 3.1에 나타내었다.

부식은 KSL1607의 파인세라믹스의 산 및 알칼리 부식 시험방법에 의 하여 실시하였다. 산 용액은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 mol/L 및 알칼리 용액은 NaOH 6 mol/L이다.

경도는 비커스 경도기(HV-114, Mitutoyo)를 사용하여 측정하였다. 부 식시험편은 9.8 N의 압입하중으로 10초간 측정하였다. 와이블 통계 해 석은 각 시험편에서 측정한 10개의 경도 데이터를 사용하였다.

	Batch	C	Relative		
Speci.	composition	Hot	Heat	density	
	(wt.%)	pressing	treatment	(%)	
Ζ	ZrO <sub>2</sub> (100)	IONA		100.17	
ZS	ZrO <sub>2</sub> (90)	30 MPa,	1073 K and	100.90	
	SiC (10)	1723 K,	1173 K from 1		
	ZrO <sub>2</sub> (88.8)	1 hour	to 10 hour		
ZST	SiC (10.0)	in vaccum	in air	98.45	
	TiO <sub>2</sub> (1.2)		i i i		

C IN THOUSE

Table 3.1 Batch composition and processing

### 3.3 결과 및 고찰

### 3.3.1 비커스 경도 특성

Fig. 3.1~Fig. 3.6은 열처리한 Z, ZS 및 ZST 시험편을 400시간 부식시켜, 압입 하중 9.8 N에서 얻어진 비커스 경도를 나타낸다. Z, ZS 및 ZST 부식 험편 모두 정도의 차이는 있으나, 산포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 비커스 경도는 일정한 값인 확정치가 아니라 통계적으로 변동하고 있음을 알 수 있다. 최근 세라믹스 재료의 강도평가에 있어서, 평가 정도의 향상을 위하여 산포 분포를 고려한 확률론적 평가가 중요시되고 있다.

그러나 변동하는 비커스 경도 해석의 편의성과 최약 링크 가설을 고려하여, 다음과 같은 2-파라메터 와이블 분포를 적용하여 와이블 통계 해석을 실시하였다.<sup>(10)</sup>

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right]$$
 3.1

여기서 α는 확률변수의 변동성을 의미하는 형상 파라메터(shape paparmeter)로서, 커지면 통계적 분산이 작아지므로 신뢰성이 높아진다. β는 63.2% 확률에서 특성수명을 나타내는 척도 파라메터(scale parameter)이다.



Fig. 3.1 Vickers hardness values from corroded Z specimen for 400 hours in acidic solution



Fig. 3.2 Vickers hardness values from corroded ZS specimen for 400 hours in acidic solution



Fig. 3.3 Vickers hardness values from corroded ZST specimen for 400 hours in acidic solution



Fig. 3.4 Vickers hardness values from corroded Z specimen for 400 hours in alkaline solution



Fig. 3.5 Vickers hardness values from corroded ZS specimen for 400 hours in alkaline solution


Fig. 3.6 Vickers hardness values from corroded ZST specimen for 400 hours in alkaline solution

Fig. 3.7은 부식된 Z, ZS 및 ZST 모재시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. Table 3.22는 각각 산 및 알칼리 용액에 부식 된 Z, ZS 및 ZST 시험편에 대하여 추정한 와이블 분포함수의 파라미터 를 나타낸다. 또한 Table 3.2는 산술통계에 의한 표준편차, 평균 및 변 동계수를 함께 나타내었다. 산 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 모재시험편 의 형상 파라미터는 알칼리 용액보다 각각 102, 35 및 205% 높게 나타 나, 경도의 분산이 적었다. 그러나 알칼리 용액의 척도 파라미터는 산 용액보다 각각 12, 7 및 18% 크게 나타났다.





Fig. 3.7 Weibull plot of Vickers hardness from as-received specimen.

Condition		Shape	Scale	Std/Mean/COV		
		parameter	parameter			
	Z	66.5	1120	19.6/1112/0.018		
Acidic	ZS	73.5	1196	18.8/1188/0.016		
/	ZST	64.5	1282	22.7/1272/0.018		
	Z	32.9	1253	42.9/12340.035		
Alkaline	ZS	54.3	1278	26.8/1266/0.021		
	ZST	15.9	1511	110.6/1466/0.075		
Y I I I I I I I I I I I I I I I I I I I						
3						
			- / `	/		

Table 3.2 The estimated Weibull parameters for as-received specimen

### 3.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성

Fig. 3.8~Fig. 3.10은 산 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 시험편의 비커 스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. Table 3.3~3.5는 산 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 시험편에 대하여 추정한 와이블 분포함수의 파라 미터를 나타낸다. 또한 Table 3.3~3.5는 산술통계에 의한 평균, 표준편 차 및 변동계수를 함께 나타내었다.

Fig. 3.8은 산 용액에 부석된 Z 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률 지에 나타낸 것이다. Z 열처리시험편의 경도 분포는 Z 모재시험편의 확 률 분포보다 모두 높게 나타났고, 1173K Z 열처리시험편이 1073K Z 열 처리시험편보다 높은 확률 분포를 나타내었다. 1073 K 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보다 각각 20% 및 6% 크게 나타났으나, 1173 K 열처리는 각각 10%, 45% 및 33% 작게 나타났다. 그러나 1073 K 열처리시험편의 척도 파라미터는 모재시험편보다 약 7% 및 14% 크 게 나타났으나, 1173 K 열처리시험편은 약 10%, 22% 및 19% 크게 나타 났다.

Fig. 3.9는 산 용액에 부식된 ZS 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률 지에 나타낸 것이다. ZS 열처리시험편의 경도 분포는 ZS 모재시험편의 확률 분포보다 모두 낮게 나타났다. 그리고 1073K ZS 열처리시험편은 1173K ZS 열처리시험편보다 약간 높은 확률 분포를 나타내었다.

1073 K 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보다 각각 약 86% 및 88% 작게 나타났으며, 1173 K 열처리시험편은 각각 약 86%, 71% 및 81% 작게 나타났다. 그리고 1073 K 열처리시험편의 척도 파라 미터는 모재시험편보다 약 23% 및 32% 작게 나타났으며, 1173 K 열처 리시험편은 약 32%, 30% 및 38% 작게 나타났다.

Fig. 3.10은 산 용액에 부식된 ZST 시험편의 비커스 경도를 와이블 확 률지에 나타낸 것이다. ZST 열처리시험편의 경도 분포는 ZST 모재시험 편의 확률 분포보다 모두 낮게 나타났다. 그리고 1073K ZST 열처리시 험편은 1173K ZST 열처리시험편보다 높은 확률 분포를 나타내었다. 이 것은 부식하지 않은 시험편과 같은 경향을 나타낸다. 특히 ZST의 1173K-5h, 10h 열처리시험편은 거의 동일한 확률 분포값을 나타내었고, 1173K-1h 열처리시험편은 1073K-5h 열처리시험편과 거의 비슷한 분산 을 나타내었다. 1073 K 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보 다 각각 약 61% 및 66% 작게 나타났으며, 1173 K 열처리시험편은 각각 약 70%, 60% 및 37% 작게 나타났다. 그리고 1073 K 열처리시험편의 척 도 파라미터는 모재시험편보다 약 26% 및 33% 작게 나타났으며, 1173 K 열처리시험편은 약 35%, 59% 및 60% 작게 나타났다.

이상에서 부식된 Z 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보다 1073 K에서 크게 나타났으나, 1173 K에서는 모두 작게 나타났다. 그리 고 척도 파라미터는 모두 약간 크게 나타났다. ZS 열처리시험편의 형상 파라미터 및 척도 파라미터는 모재시험편보다 모두 작게 나타났다. 또 한 ZST 열처리시험편의 형상 파라미터 및 척도 파라미터는 모재시험편 보다 모두 작게 나타났다.



Fig. 3.8 Weibull plot of Vickers hardness from corroded Z specimen in acidic solution



Fig. 3.9 Weibull plot of Vickers hardness from corroded ZS specimen in acidic solution



Fig. 3.10 Weibull plot of Vickers hardness from corroded ZST specimen in acidic solution

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV	
	parameter	parameter	otu/mean/00v	
AS-received	66.5	1120	19.6/1112/0.018	
1073K-1h	79.7	1195	17.1/1187/0.015	
1073K-5h	70.4	1280	22.5/1271/0.018	
1173K-1h	59.9	1238	26.0/1228/0.020	
1173K-5h	36.4	1367	47.3/1348/0.035	
1173K-10h	44.8	1331	35.5/1316/0.027	
NATIONAL				

Table 3.3 The estimated Weibull parameters for Z specimen (acidic)

Table 3.4 The estimated Weibull parameters for ZS specimen (acidic)

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV
	parameter	parameter	
AS-received	73.5	1196	18.8/1188/0.016
1073K-1h	10.3	919	96.0/878/0.109
1073K-5h	8.8	816	98.1/775/0.127
1173K-1h	10.1	808	82.3/772/0.107
1173K-5h	21.0	835	44.8/815/0.055
1173K-10h	13.9	737	57.1/712/0.080
a Li si			

Table 3.5 The estimated Weibull parameters for ZST specimen (acidic)

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Condition	parameter	parameter	
AS-received	64.5	1282	22.7/1272/0.018
1073K-1h	24.9	951	42.0/932/0.077
1073K-5h	21.6	864	43.2/844/0.051
1173K-1h	19.5	828	46.6/807/0.058
1173K-5h	26.0	532	24.3/522/0.047
1173K-10h	40.7	511	17.8/505/0.035

Fig. 3.11~Fig. 3.13은 알칼리 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. Table 3.6~3.8은 알칼 리 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 시험편에 대하여 추정한 와이블 분포 함수의 파라미터를 나타낸다. 또한 Table 3.6~3.8은 산술통계에 의한 표준편차, 평균 및 변동계수도 함께 나타내었다.

Fig. 3.11은 부식된 Z 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타 낸 것이다. 1173 K-1h 열처리시험편은 모재시험편보다 높은 경도 분포 를 나타내었으나, 나머지 1073K 및 1173 K 열처리시험편은 모재시험편 보다 낮은 확률 분포를 나타내었다. 그리고 1073K-1h 열처리시험편의 경도는 가장 낮은 확률 분포를 나타내고, 1173 K-1h 열처리시험편은 가 장 높은 확률 분포를 나타내었다. 그 외는 비슷한 확률 분포를 나타내 었다. 1073 K 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보다 각각 약 54% 및 96% 크게 나타났으며, 1173 K 열처리시험편은 각각 약 114%, 63% 및 19% 크게 나타났다. 그리고 1073 K 열처리의 척도 파라미터는 모재시험편보다 약 10% 및 3% 작게 나타났다. 그러나 1173 K 열처리시 험편은 1h에서 약 2% 크게 나타났으나, 5h 및 10h에서 약 2% 작게 나 타났다.

Fig. 3.12는 부식된 ZS 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타 낸 것이다. 열처리시험편의 경도 분포는 모재시험편보다 모두 낮은 확 률 분포를 나타내었다. 그리고 1073K 및 1173 K 열처리시험편의 경도 분포는 열처리 시간이 길수록 낮은 확률 분포를 나타내었고, 1173 K 열 처리시험편이 1073K 열처리시험편보다 약간 높은 확률 분포를 나타내 었다. 1073 K 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보다 각각 약 65% 및 8% 작게 나타났으며, 1173 K 열처리시험편은 각각 약 55%, 46% 및 59% 작게 나타났다. 그리고 1073 K 열처리시험편의 척도 파라 미터는 모재시험편보다 약 10% 및 23% 작게 나타났으며, 1173 K 열처 리시험편은 약 5%, 17% 및 37% 작게 나타났다.

Fig. 3.13은 부식된 ZST 시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나 타낸 것이다. 열처리시험편의 경도 분포는 모재시험편의 확률 분포보다 모두 낮게 나타났다. 그리고 1073K 열처리시험편의 경도 분포는 각 열 처리한 시간에서 1173K 열처리시험편보다 높은 확률 분포를 나타내었 다. 특히 1173K-5h 및 10h 열처리시험편은 다른 경도 분포보다 훨씬 낮 은 확률 분포를 나타내었다. 1073 K-1h 열처리시험편의 형상 파라미터 는 모재시험편보다 약 82% 크게 나타났으나, 1073K-10h 열처리시험편 은 19% 작게 나타났다. 그리고 1173 K 열처리시험편은 각각 약 45%, 116% 및 380% 크게 나타났다. 그러나 1073 K 열처리시험편의 척도 파 라미터는 모재시험편보다 약 3% 및 18% 작게 나타났으며, 1173 K 열처 리시험편은 약 12%, 49% 및 100% 작게 나타났다.

이상에서 1073 K 및 1173 K에서 열처리된 Z 시험편의 형상 파라미터 는 Z 모재시험편보다 모두 크게 나타났으나, 척도 파라미터는 비슷하거 나 작게 나타났다. ZS 시험편의 형상 파라미터 및 척도 파라미터는 ZS 모재시험편보다 모두 작게 나타났다. ZST 시험편의 형상 파라미터는 ZST 모재시험편보다 대체로 크게 나타났으나, 척도 파라미터는 모두 작 게 나타났다.



Fig. 3.11 Weibull plot of Vickers hardness from corroded Z specimen in alkaline solution



Fig. 3.12 Weibull plot of Vickers hardness from corroded ZS specimen in alkaline solution



Fig. 3.13 Weibull plot of Vickers hardness from corroded ZST specimen in alkaline solution

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV
	parameter	parameter	
AS-received	32.9	1253	43.0/1234/0.035
1073K-1h	50.6	1132	28.4/1121/0.025
1073K-5h	64.4	1217	23.7/1208/0.020
1173K-1h	70.5	1273	20.4/1264/0.016
1173K-5h	53.7	1232	26.9/1220/0.022
1173K-10h	39.0	1225	35.0/1210/0.029

Table 3.6 The estimated Weibull parameters for Z specimen (alkaline)

Table 3.7 The estimated Weibull parameters for ZS specimen (alkaline)

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV
AS-received	54.3	1278	26.7/1266/0.021
1073K-1h	18.9	1154	72.6/1125/0.065
1073K-5h	49.9	985	24.0/975/0.025
1173K-1h	24.3	1220	59.2/1195/0.050
1173K-5h	30.1	1063	42.7/1046/0.041
1173K-10h	22.2	800	39.6/782/0.051
		///	

Table 3.8 The estimated Weibull parameters for ZST specimen(alkaline)

Condition	Shape	Scale	Std/Mean/COV
	parameter	parameter	Staffically COV
AS-received	15.9	1511	110.6/1466/0.075
1073K-1h	29.0	1473	59.9/1448/0.041
1073K-5h	12.9	1243	133.4/1197/0.111
1173K-1h	23.1	1333	64.9/1305/0.050
1173K-5h	34.4	775	27.7/763/0.036
1173K-10h	76.2	668	10.1/663/0.015

#### 3.3.3 파라미터에 의한 특성

Fig. 3.14 및 Fig. 3.15는 형상 파라미터와 척도 파라미터를 나타낸 것 이다. Fig. 3.14는 산 용액에 부식된 시험편에서 얻어진 것이고, Fig, 3.15는 알칼리 용액에 부식된 시험편에서 얻어진 것이다. 흰 기호는 형 상 파라미터를 나타내고, 검은 기호는 척도 파라미터를 나타낸다.

Fig. 3.14에서 1073K-lh 및 5h 열처리 Z 시험편의 형상 파라미터는 모 재시험편보다 높게 나타났으나, 나머지는 작게 나타났다. ZS 및 ZST 모 재시험편의 형상 파라미터는 열처리시험편보다 모두 높게 나타났다. 그 리고 Z 시험편의 형상 파라미터는 ZS 및 ZST 시험편보다 모두 높게 나 타났다. 한편 열처리 Z 시험편의 척도 파라미터는 모재시험편보다 모두 높게 나타났다. ZS 및 ZST 모재 시험편의 척도 파라미터는 열처리시험 편보다 모두 높게 나타났다. 그리고 Z 시험편의 척도 파라미터는 ZS 및 ZST 시험편보다 모두 높게 나타났다.

Fig. 3.15에서 Z 및 ZS 열처리시험편의 형상 파라미터는 모재시험편보 다 모두 높게 나타났다. ZST 열처리시험편의 형상 파라미터는 1073K-5h을 제외하고 모재시험편보다 높게 나타났다. 그리고 Z 시험편 의 형상 파라미터는 ZS 및 ZST 시험편보다 대체적으로 높게 나타났다. 한편 열처리 Z 시험편의 척도 파라미터는 모재시험편과 모두 비슷하게 나타났다. ZS 및 ZST 모재시험편의 척도 파라미터는 열처리시험편보다 모두 높게 나타났다.



Fig. 3.14 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of Z, ZS and ZST specimens immersing in acidic solution



Fig. 3.15 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of Z, ZS and ZST specimens immersing in alkaline solution

Fig. 3.16 및 Fig. 3.17은 열처리한 Z, ZS 및 ZST 부식시험편의 평균 비커스 경도를 나타낸다. Fig. 3.16은 산 용액, Fig. 3.17은 알칼리 용액 에 침지하여 부식시킨 것이다. 그림에는 표준편차를 실선으로 나타내 었다. 검은 기호는 모재의 평균 경도를 나타낸다.

산 용액에 부식된 Fig. 3.16에서 Z 모재의 평균 경도는 1120 Hv 정도 이고, 부식 모재의 평균 경도는 1110 Hv 정도로 비슷하게 나타났다. 그 러나 열처리한 시험편들은 평균 경도가 증가하였다. 특히 장시간 열처 리한 시험편의 경도가 더욱 증가하였다. 이것은 지르코니아 단상체는 1273 K 이상의 고온에서 장시간 사용하면, 일부분이 단사정으로 되어 강도가 저하하지만, 이 보다 낮은 1073과 1173 K에서 열처리하여 강도 강화효과가 나타났다고 판단된다. ZS와 ZST 모재의 평균 경도는 각각 1130과 1464 Hv 정도이고, 부식 모재의 평균 경도는 1188과 1272 Hv로 나타났다. 더구나 열처리한 부식 시험편들은 온도가 증가하고, 시간이 길어질수록 평균 경도가 감소하였다. 이러한 경향은 TiO2를 혼합한 ZST 시험편의 1173 K-5시간 및 10시간에서 더욱 감소하였다. 이러한 것은 TiO2 첨가에 의하여 ZrO2가 정방정→단사정 변태 및 TiO2 첨가에 의한 열팽창 계수의 차에 의하여 큰 균열 또는 찢김 현상이 나타났으며, 이 러한 곳이 부식에 더욱 취약했기 때문이라 판단한다.

알칼리성 용액에 부식된 Fig. 3.17에서 Z 모재의 평균 경도는 1120 Hv 정도이고, 부식 모재의 평균 경도는 1230 Hv 정도로 오히려 높게 나타 났다. 그리고 열처리한 시험편들은 평균 경도는 부식 모재와 거의 비슷 하거나 약간 높게 나타났다. 이러한 이유는 위에서 설명하였다. ZS와 ZST 모재의 평균 경도는 각각 1130과 1464 Hv 정도이고, 부식 모재의 평균 경도는 1266과 1466 Hv로 나타나, 경도가 증가하였다. 그러나 열 처리한 부식시험편들은 온도가 증가하고, 시간이 길어질수록 평균 경도 가 감소하였다. 이러한 경향은 산성 용액에 부식된 것과 유사하였다.





Fig. 3.16 Mean Vickers hardness according to specimen conditions of Z, ZS and ZST specimens immersing in acidic solution



Fig. 3.17 Mean Vickers hardness according to specimen conditions of Z, ZS and ZST specimens immersing in alkaline solution

### 3.4 결 언

ZrO<sub>2</sub> 단상 세라믹스 및 ZrO<sub>2</sub> 복합 세라믹스 시험편은 1073 K와 1173 K에서 1, 5 및 10시간 열처리(균열치유)하고, 산 및 알칼리 용액에 400시간 침지하여 부식시켰다. 부식된 시험편의 비커스 경도를 측정하여, 와이블 통계를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산 용액에 부식된 Z, ZS 및 ZST 모재시험편의 형상 파라미터는 알 칼리 용액보다 각각 102, 35 및 205% 높게 나타났다. 그러나 알칼리 용액의 척도 파라미터는 산 용액보다 각각 12, 7 및 18% 크게 나타 났다.
- (2) 산 용액 부식 ; Z 열처리시험편의 형상 파라메터는 모재시험편보다 1073 K에서 6~20% 크게, 1173 K에서 10~45% 작게 나타났다. 그리 고 척도 파라메터는 모두 7~22% 크게 나타났다. ZS 열처리시험편의 형상 파라메터 및 척도 파라메터는 모재시험편보다 모두 각각 71~ 88%, 23~38% 작게 나타났다. 또한 ZST 열처리시험편의 형상 파라메 터 및 척도 파라메터는 모재시험편보다 모두 각각 37~66%, 26~60% 작게 나타났다.
- (3) 알칼리 용액 부식 ; Z 열처리시험편의 형상 파라메터는 모재시험편보 다 모두 19~114% 크게 나타났으나, 척도 파라메터는 1073k에서 3~ 10% 작게, 1173K에서 ±2% 나타났다. ZS 열처리시험편의 형상 파라 메터 및 척도 파라메터는 모재시험편보다 각각 모두 8~65&, 5~37% 작게 나타났다. ZST 열처리시험편의 형상 파라메터는 모재시험편보다 대체로 45~380% 크게 나타났으나, 척도 파라메터는 모두 3~100%

(4) 이상과 같은 와이블 통계의 형상 파라메터 및 척도 파라메터는 부식
 된 ZrO<sub>2</sub> 복합세라믹스의 강도/경도의 분산 및 수명예측에 활용할 수 있다.



### 참고문헌

- (1) Ando, K., Houjyou, K., Chu, M.C., Takeshita, S., Takahashi, K., Sakamoto, S. and Sato, S., 2002, "Crack-healing behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramics under stress and fatigue strength at the temperature of healing (1000℃)," Journal of the European Ceramic Society, Vol.22, No. 8, pp.1339~1346.
- (2) Houjou, K., Ando, K., Chu, M. C., Liu, S.P. and Sato, S., 2004, "Crack-Healing and Oxidation Behavior of Silicon Nitride Ceramics," Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, No. 8, pp.2329~2338.
- (3) Takahashi, K., Murase, H., Yoshida, S., Houjou, K., Ando, K. and Saito, S., 2005, "Improvement of static fatigue strength of  $Si_3N_4/SiC$  crack-healed under cyclic stress," Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, No. 11, pp.1953~1959.
- (4) Nam, K. W., Kim, M. K., Park, S. W., Ahn, S. H. and Kim, J. S., 2007, "Crack Healing Behavior and Bending Strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Composite Ceramics by SiO<sub>2</sub> Colloidal," Materials Science and Engineering: A, Vol. 471, Nos. 1–2, pp. 102~105.
- (5) Kim, H. S., Kim, M. K., Kim, J. W., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2007, "Strength of Crack Healed-Specimen and Elastic Wave Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC Composite Ceramics," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 31, No. 4, pp. 425~431.
- (6) Nam, K. W., Kim, H. S., Son, C. S., Kim, S. K. and Ahn, S. H.,

2007, "Cracked-Healing and Elevated Temperature Bending Strength of  $Al_2O_3$  Composite Ceramics by an amount of  $Y_2O_3$ ," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 31, No. 11, pp. 1108~1114.

- (7) Nam, K. W., Park, S. W., Do, J. Y. and Ahn, S. H., 2008, "Cracked-Healing and Bending Strength of  $Si_3N_4$  Ceramics," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 32, No. 11, pp. 957~962.
- (8) Houjou, K., Ando, K., Takahashi, K., 2009, "Crack-healing behaviour of Zirconia/SiC composite ceramics," Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.58, No.6, pp. 510~515.
- (9) Nam, K. W. and Hwang, J. R., 2012, "The Crack healing behavior of ZrO<sub>2</sub>/SiC composite ceramics with TiO<sub>2</sub> additive," Journal of Mechanical Science and Technology, Vol. 26, No. 7, pp. 2093~2096.
- (10) Sembokuya, H., Kubouchi, M., Oshida, Y., Tsuda, K., 2002, "Corrosion Behavior of Alumina or Silicaon Carbide Filled Epoxy Resin Immersed in Alkaline Solution", Journal of Network Polymer (Japan), Vol. 23, No.2, pp. 72~80.
- (11) Sydow, U., Schneider, M., Herrmann, M., Kleebe, H. J., Michaelis, A., 2010, "Electrochemical Corrosion of Silicon Carbide Ceramics. Part.1 : Electrochemical Investigation of Sintered Silicaon Carbide (SSiC)", Materials and Corrosion, Vol. 61, No.6, pp. 657~664.
- (12) Hwang, J. R., Kim, D. W., Nam, K. W., 2013, "Crack-healing Behavior and Corrosion Characteristics of SiC Ceramics", J. Ocean Engineering and Technology (Korean), Vol. 27, No. 5, pp. 10~15.

- (13) Kim, S. J., Kim, D. S. and Nam, K. W., 2015, "Determining Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub> Composite Ceramics by Weibull Statistical Analysis", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 10, pp. 955~962.
- (14) Nam, K. W., Kim, S. J. and Kim, D. S., 2015, "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties in ZrO<sub>2</sub> with SiC Additive", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 39, No. 9, pp. 901~907.



# 제 4 장

## 부식한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹스의 비커스 경도에 대한 와이블 통계 해석



## 4.1 서 언

세라믹스는 내마모, 내열, 고강도 등의 특성이 우수하여 기계분야의 핵심소재로 부각되고 있으며 해양개발, 원자력, 에너지, 정보통신, 항 공・우주, 생체 및 의료산업 등 첨단산업기술과 차세대 산업기술의 핵 심재료로 중요하다. 따라서 인공어초, 가스터빈 블레이드, 소나의 세라 믹스 진동자, 해수용 필터, 해양 토목·건축용 등 해양산업에 적용되고 있다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전형적인 취성재료의 특성을 나타내며, 금속에 비 하여 인성이 매우 낮은 결점을 가진다. 따라서 가공이 어려운 것은 물 론이고, 가공 시 결함 발생률이 높은 단점이 있다.[1] 이러한 약점을 보 완하기 위하여, 세라믹 재료에 치유 능력을 부여하여 균열을 치유 하는 방법이 제안 되어 있다.[2-6] 이와 같은 방법을 이용한다면, 구조용 세 라믹스의 최대 문제인 취성을 극복하고, 사용 중에 발생한 균열을 사용 중에 치유 하는 것이 가능할 것이다. 더욱이 치유한 온도에서 충분한 강도로 회복하는 것이 가능하다면 사용 전부터 사용 중에 이르는 신뢰 성 향상을 기대할 수 있을 것이다.[7] 또한 파괴기점이 되는 표면 결함 을 간단 및 저렴하게 무 결함화 할 수 있고, 사용 환경에 따라서는 사 용 중에 발생한 피로 균열도 그 자리에서 치유할 수가 있다.[8-10] 이에 저자는 균열의 치유 효과를 높이기 위해서 소결조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 주목하였으 며, 이에 대한 균열치유 온도, 첨가량과 기계적인 특성 등에 대하여 연 구하여 왔다.[11,12] 또한 세라믹스는 내식성이 뛰어난 소재로 알려져 있으며, 산성 및 알칼리성 용액에 침지한 특성에 관한 일련의 연구가 진행되고 있다.[13-16]

본 장에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 균열 치유 특성을 나타내는 SiC와 소결 보조제

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성하여, 소결체를 제작하고 시험편으로 가공하였다. SiC의 첨 가량은 10 wt.%, 15 wt.% 및 20 wt.%로 다르게 하였으며, 소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 3 wt.%를 첨가하였다. 시험편은 1473K, 1573K 및 1673K에서 0.5, 1 및 10시간 열처리(균열치유)한 시험편과 모재시험편을 산성 및 알칼리 용액에 부식하여, 비커스 경도를 측정하고, 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다.



### 4.2 재료 및 실험 방법

사용한 분말은 일본 Sumitomo화학의 평균입경이 0.3 μm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AKP-30, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 일본 Ibiden사의 평균입경 0.27 μm의 SiC(Betarundum UF) 및 Nippon Yttrium사의 평균입경 0.27 μm의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 SiC 분말 및 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 혼합한 후 볼과 알코올을 첨 가하여, 24시간 동안 혼합한다. 그 후, hot-plate에서 건조시키고, 분쇄 하여 100μm 체를 사용하여 정제한다. 소결은 35 MPa의 압력에서 500 mmHg의 N<sub>2</sub> 가스 분위기, 승온속도 303 K/min로 가열하여, 1,273 K에서 5분간 유지 후, 1,873 K까지 승온속도 303 K/min으로 가열한다. 1,873 K 에 도달한 후, 1시간 동안 유지시켜 고온 프레스 소결(Hot-press)을 실 시한다.

비커스 경도를 측정하기 위한 시험편은 경면 연마하여, 1473K, 1573K 및 1673K에서 0.5h, 1h 및 10h 열처리를 실시하였다. 열처리 시험편과 모재 시험편은 KSL1607의 파인세라믹스의 산 및 알칼리 부식 시험방법 에 따라서 산성 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3mol/L) 및 알칼리성 용액(NaOH 6mol/L)에 서, 400시간 부식하였다.

경도는 비커스 경도기(HV-114, Mitutoyo)를 사용하여 측정하였다. 부 식시험편은 9.8 N의 압입하중으로 10초간 측정하였다. 와이블 통계 해 석은 각 시험편에서 측정한 20개의 경도 데이터를 사용하였다.

### 4.3 결과 및 고찰

### 4.3.1 비커스 경도 특성

 Fig. 4.1은 압입 하중 9.8 N에서 얻어진 AlSi10Y3, AlSi15Y3 및

 AlSi20Y3 모재시험편의 비커스 경도를 나타낸다.

Fig. 4.2~Fig. 4.3은 압입 하중 9.8 N에서 얻어진 AlSilOY3, AlSil5Y3 및 AlSi2OY3 부식 모재시험편과 부식 열처리시험편의 비커스 경도를 나타낸다. 모재시험편 및 부식시험편은 모두 정도의 차이는 있으나, 산포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 비커스 경도는 일정한 값인 확정치가 아니라 통계적으로 변동하고 있음을 알 수 있다. 세라믹스 재료의 강도평가는 평가 정도의 향상을 위하여 산포 분포를 고려한 확률론적 평가가 중요시되고 있다.

그러나 변동하는 비커스 경도 해석의 편의성과 최약 링크 가설을 고려하여, 다음과 같은 2-파라메터 와이블 분포를 적용하여 와이블 통계 해석을 실시하였다.<sup>(10)</sup>

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right]$$

여기서 α는 확률변수의 변동성을 의미하는 형상 파라메터(shape paparmeter)로서, 커지면 통계적 분산이 작아지므로 신뢰성이 높아진다. β는 63.2% 확률에서 특성수명을 나타내는 척도 파라메터(scale parameter)이다.

Fig. 4.1 Vickers hardness values from as-received specimens

INIL

01 J

NAT

2





(c)




(c)

INIT.

Fig. 4.4는 모재시험편 (AlSiloY3, AlSil5Y3 및 AlSi20Y3)의 비커스 경 도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다.

Fig. 4.5는 부식 모재시험편 (AlSiloY3, AlSil5Y3 및 AlSi20Y3)의 비커 스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다.

Table 4.1, 4.2 및 4.3은 각각 모재시험편, 산 및 알칼리 용액에 침지 한 부식 모재시험편에 대하여 추정한 와이블 분포함수의 파라메터 값을 나타낸다. 또한 Table 4.1, 4.2 및 4.3에 산술통계에 의한 평균, 표준편차 및 변동계수도 함께 나타내었다. 비커스 경도는 비교적 와이블 분포에 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 4.4에서 AlSilOY3 모재시험편의 경도 분포는 AlSil5Y3 및 AlSi2OY3 모재시험편보다 높은 확률 분포값을 나타내었고, SiC의 함량이 증가함에 따라서 확률 분포값이 작아지는 경향을 나타내었다.

Fig. 4.5에서 산 용액에 침지한 AlSilOY3 부식 모재시험편의 경도 분포 는 AlSil5Y3 및 AlSi2OY3 부식 모재시험편보다 높은 확률 분포값을 나 타내었고, AlSil5Y3 및 AlSi2OY3 부식 모재시험편은 비슷한 경도 분포를 나타내었다. 그리고 알칼리 용액에 침지한 AlSilOY3 및 AlSi2OY3 부식 모재시험편은 비슷한 경도 분포를 나타내었으며, AlSil5Y3 부식 모재시 험편보다 높은 경도 분포를 나타내었다. 알칼리 용액에 침지한 부식 모 재시험편은 각각 산 용액에 침지한 것보다 높은 경도 분포를 나타내었 다. 또한 알칼리 용액에 침지한 부식시험편의 경도 분포는 비슷한 분산 을 나타내었으나, 산 용액의 경도 분포는 AlSi2OY3 부식 모재시험편이 가장 분산이 크게 나타나고, AlSil5Y3, AlSilOY3의 순이었다. 특히 AlSil5Y3 시험편의 분산은 산 용액에서 침지한 부식 모재시험편과 거의 같은 분산을 나타내었다. Fig. 4.4의 모재시험편과 Fig. 4.5의 산 및 알칼리 용액에 침지한 부식 모재시험편에서 모재시험편의 형상계수 및 표준편차가 부식 모재시험편 보다 각각 크게 나타났으며, 분산이 작게 나타났다. 그러나 63.2%의 특 성 수명을 나타내는 척도계수는 비슷하게 나타났다. 이것으로부터 본 장에 사용한 알루미나 세라믹스는 산 및 알칼리 용액의 의하여 부식되 었음을 알 수 있다.





Fig. 4.4 Weibull plot of Vickers hardness from as-received specimens

CH OT IN

24 LAT 10



Fig. 4.5 Weibull plot of Vickers hardness from corroded as-received specimens. (a) Acidic solution, (b) Alkaline solution

Table 4.1 The estimated Weibull parameters for as-received specimens

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
AlSi10Y3	84.3114	2373.38	35.40/2358/0.015
AlSi15Y3	48.5423	2246.79	55.98/2222/0.025
AlSi20Y3	43.0397	2230.82	64.81/2204/0.029

 Table 4.2 The estimated Weibull parameters for corroded as-received specimens from acidic solution

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
AlSi10Y3	43.7987	2371.07	65.66/2343/0.028
AlSi15Y3	27.9635	2220.89	95.60/2180/0.044
AlSi20Y3	34.3714	2239.04	75.74/2205/0.034
	au		

Table 4.3 The estimated Weibull parameters for corroded as-received specimens from alkaline solution

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean
opeennen	purumeter	purumeter	001
AlSi10Y3	34.5699	2431.13	83.74/2395/0.035
AlSi15Y3	33.3053	2338.58	83.24/2302/0.036
AlSi20Y3	34.5704	2465.19	90.06/2428/0.037

## 4.3.2 비커스 경도의 와이블 통계에 의한 특성

Fig. 4.6~Fig 4.8은 산 용액에 침지한 AlSi10Y3, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3 부식시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. 비커스 경도는 비교적 와이블 분포에 적합한 것으로 판단된다. 각 그림에서 (a) 는 1473K, (b)는 1573K, (c)는 1673K에서 열처리를 실시한 것이다. 부식 열처리시험편과 비교하기 위하여 부식 모재시험편도 함께 나타내었다.

Fig. 4.6은 산 용액에 침지한 AlSilOY3 부식시험편의 비커스 경도를 와 이블 확률지에 나타낸 것이다. (a) 1473K-0.5h 루식시험편의 경도 분포 는 부식 모재시험편의 확률 분포값과 비슷하게 나타났으나, 1473K-1h 부식시험편은 부식 모재시험편보다 분산이 크게 나타났다. 그러나 1473K-10h 부식시험편의 경도 분포는 모든 부식시험편보다 확률 분포 값이 낮게 나타났다. (b) 1573K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 60%에서 부식 모재시험편과 비슷한 확률 분포값을 나타내지만, 분산이 크게 나타났다. 1573K-1h 부식시험편은 가장 높은 확률 분포값을 나타 내었다. 그러나 1573K-1h 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타 내었다. 그러나 1573K-10h 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타 내었으며, 1473K-10h 부식시험편보다 더 낮은 확률 분포값을 나타내었 다. (c) 1673K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 10%에서 부식 모재 시험편의 확률 분포값과 비슷하게 나타났으나 분산이 크게 나타났다. 1673K-1h 부식시험편은 높은 확률 분포값을 나타내었으나, 1673K-10h 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값과 큰 분산을 나타내었다.



(b)



Fig. 4.6 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi10Y3 specimen from acidic solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

Fig. 4.7은 산 용액에 침지한 AlSi15Y3 부식시험편의 비커스 경도를 와 이블 확률지에 나타낸 것이다. (a) 1473K-0.5h 부식시험편의 경도 분포 는 가장 높은 확률 분포값을 나타내었다. 그리고 1473K-1h 부식시험편 은 부식 모재시험편보다 약간 높은 확률 분포값을 나타내었으나, 분산 은 약간 크게 나타났다. 1473K-10h 부식시험편의 경도 분포는 확률 60%에서 부식 모재시험편의 확률 분포값과 비슷하였지만, 분산은 가장 크게 나타났다. (b) 1573K-0.5h, 10h 부식시험편의 경도 분포는 부식 모 재시험편의 확률 분포값과 비슷하게 나타났으나, 1573K-1h 부식시험편 은 가장 높은 확률 분포값을 나타내었다. 1573K-1h 부식시험편은 1473K-0.5h 부식시험편과 비슷한 확률 분포값을 나타내었다. 분산은 모 두 비슷하게 나타났다. (c) 1673K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 가장 높은 확률 분포값이 나타났으나, 1673K-1h, 10h 부식시험편은 부식 모 재시험편보다 낮은 확률 분포값을 나타내었다. 특히 1673K-10h 부식시 험편은 분산이 가장 크게 나타났다.

9

of il



(b)



Fig. 4.7 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi15Y3 specimen from acidic solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

व म थ भ

Fig. 4.8은 산 용액에 침지한 AlSi20Y3 부식시험편의 비커스 경도를 와 이블 확률지에 나타낸 것이다. (a) 1473K-0.5h, lh 부식시험편의 경도 분포는 60~70% 확률에서 부식 모재시험편과 비슷한 분포값을 나타내 었다. 그러나 1473K-0.5h 부식시험편의 분산이 가장 크게 나타났고, 1473K-lh 부식시험편도 부식 모재시험편보다 분산이 크다. 1473K-10h 부식시험편의 경도 분포는 모든 부식시험편보다 확률 분포값이 높게 나 타났으나, 분산은 부식 모재시험편보다 크게 나타났다. (b) 1573K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 약 70%에서 부식 모재시험편의 확률 분포값과 비슷하게 나타났으나, 분산이 크게 나타났다. 1573K-lh 부식 시험편은 가장 높은 확률 분포값을 나타내었지만, 부식 모재시험편보다 분산이 크게 나타났다. 그리고 1573K-10h 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 분산은 부식 모재시험편과 비슷하였다. (c) 1673K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 40%에서 부식 모재시험편 과 비슷한 확률 분포값이 나타났으나, 분산이 크게 나타났다. 1673K-lh 부식시험편은 확률 15%에서 부식 모재시험편과 비슷하지만, 분산은 1673K-0.5h 부식시험편보다 더 크게 나타났다. 1673K-10h 부식시험편의 경도 분포는 가장 낮게 나타났으며, 분산도 비교적 크게 나타났다.



(b)



Fig. 4.8 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi20Y3 specimen from acidic solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

Fig. 4.9~Fig 4.11은 알칼리 용액에 침지한 AlSi10Y3, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3 부식시험편의 비커스 경도를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. 비커스 경도는 비교적 와이블 분포에 적합한 것으로 판단된다. 각 그림 에서 (a)는 1473K, (b)는 1573K, (c)는 1673K에서 열처리를 실시한 것이 다.

Fig. 4.9는 알칼리 용액에 침지한 AlSi10Y3 부식시험편의 비커스 경도 를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. (a) 1473K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 약 50%에서 부식 모재시험편의 확률 분포값과 비슷하게 나타났으나, 분산이 크게 나타났다. 1473K-lh 부식시험편은 부식 모재 시험편보다 확률 분포값이 낮게 나타났으나, 분산이 비슷하게 나타났다. 그러나 1473K-10h 부식시험편의 경도 분포는 모든 부식시험편보다 확 률 분포값이 높게 나타났다. (b) 1573K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 부식 모재시험편보다 낮게 나타났으며, 분산도 더 크게 나타났다. 1573K-lh 부식시험편은 부식 모재시험편과 비슷하지만, 분산이 약간 크 게 나타났다. 그러나 1573K-10h 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 1573K-0.5h 부식시험편과 비슷한 분산을 나타내었다. (c) 1673K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 60%에서 부식 모재시험편 의 분포값과 비슷하게 나타났으나 분산이 크게 나타났다. 1673K-lh 부 식시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 부식모재시험편과 비슷한 분산을 나타내었다. 1673K-10h 부식시험편은 부식 모재시험편과 1673K-0.5h 부식시험편보다 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 가장 분 산이 크게 나타났었다.



(b)



Fig. 4.9 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi10Y3 specimen from alkaline solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

Fig. 4.10은 알칼리 용액에 침지한 AlSi15Y3 부식시험편의 비커스 경도 를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. (a) 1473K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 부식 모재시험편보다 낮은 확률 분포값이 나타났으며, 분산도 크게 나타났다. 1473K-lh 부식시험편은 가장 낮은 확률 분포값이 나타 났으며, 분산도 크게 나타났다. 그러나 1473K-10h 부식시험편의 경도 분포는 모든 부식시험편보다 확률 분포값이 높게 나타났으며. 분산은 부식 모재시험편과 비슷하게 나타났다. (b) 1573K-0.5h 부식시험편의 경 도 분포는 가장 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 분산도 크게 나타났 다. 1573K-lh 부식시험편은 확률 약 50%에서 부식 모재시험편과 비슷 하지만, 분산도 크게 나타났다. 그리고 1573K-10h 부식시험편은 부식 모재시험편보다 낮은 확률 분포값을 나타내었으나, 분산은 비슷하게 나 타났다. (c) 1673K-0.5h 부식시험편의 경도 분포는 확률 20%에서 부식 모재시험편의 분포값과 비슷하게 나타났으나 분산이 약간 크게 나타났 다. 1673K-lh 부식시험편은 부식 모재시험편보다 낮은 확률 분포값을 나타내었으나, 분산은 약간 작게 나타났다. 1673K-10h 시험편은 가장 낮은 확률 분포값을 나타내었으며, 분산은 부식 모재시험편과 비슷하게 나타났다.





Fig. 4.10 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi15Y3 specimen from alkaline solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

Fig. 4.11은 알칼리 용액에 침지한 AlSi20Y3 부식시험편의 비커스 경도 를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. 모든 부식 열처리시험편(1473k, 1573k, 1673K)의 경도 분포는 부식 모재시험편보다 낮은 확률 분포값을 나타내었다. (a) 확률 분포값은 부식 모재시험편 > 1473K-10h 부식시험 편 > 1473K-0.5h 부식시험편 > 1473K-1h 부식시험편 순이었다. 분산은 1473K-10h 부식시험편이 가장 크게 나타났으며, 1473K-0.5h 부식시험편 과 1473K-1h 부식시험편은 부식 모재시험편과 비슷하였다. (b) 확률 분 포값은 부식 모재시험편 > 1573K-10h 부식시험편 > 1573K-0.5h 부식시 험편 > 1573K-1h 부식시험편 순이었지만, 비슷한 영역에 집중되었다. 부식 모재시험편과 1573K-10h 부식시험편의 분산은 비슷하게 보이지만, 1573K-0.5h 부식시험편과 1573K-1h 부식시험편은 약간 작게 나타났다. (c) 확률 분포값은 부식 모재시험편 > 1673K-0.5h 부식시험편 > 1673K-1h 부식시험편 > 1673K-0.5h 부식시험편 순이었지만, 1673K-1h 부식시험편과 1673K-10h 부식시험편은 비슷한 영역에 집중되었다. 1673K 열처리 온도의 경도 분포는 1473K와 1573K보다 낮은 확률 분포 값을 나타내었다. 분산은 부식 모재시험편과 비슷하거나 약간 작게 나 타났다.





Fig. 4.11 Weibull plot of Vickers hardness for corroded AlSi20Y3 specimen from alkaline solution. (a) 1473K, (b) 1573K, (c) 1673K

## 4.3.3 파라미터에 의한 특성

Table 4.4~4.12는 산 용액에 침지한 부식 모재시험편과 부식 열처리 시험편(AlSi10Y3, AlSi15Y3, AlSi20Y3)에 대하여 추정한 와이블 분포함수 의 파라메터 값을 나타낸다. 또한 Table 4.4~4.12는 산술통계에 의한 표준편차, 평균 및 변동계수도 나타내었다.

Fig. 4.12는 Table 4.1 및 4.4~4.12의 형상 및 척도 파라메터를 나타낸 것이다. 흰 기호(open symbol)와 검은 기호(solid symbol)는 각각 형상 및 척도 파라메터이다. □■는 AlSi10Y3 시험편, ○●는 AlSi15Y3 시험 편, △▲은 AlSi20Y3 시험편에서 얻어진 것이다.

부식 모재시험편의 형상 및 척도 파라메터는 모재시험편에 대하여 각 각 다음과 같이 얻어졌다. AlSilOY3 시험편의 형상 파라메터는 약 -48% 작게 나타났으며, 척도 파라메터는 산용액에서 비슷하였다. AlSil5Y3 시 험편의 형상 파라메터는 약 -42% 작게 나타났으며, 척도 파라메터는 약 -1.15%로 비슷하였다. AlSi2OY3 시험편의 형상 파라메터는 약 -20% 작 게 나타났으며, 척도 파라메터는 약 0.4%로 비슷하였다.

AlSilOY3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1473K에서 각각 약 -16%(0.5h), -34%(1h) 및 -54%(10h)로 작게 나타났으 며, 1573K에서 각각 약 -45%(0.5h), -39%(1h) 및 -47%(10h) 작게 나타났 다. 또한 1673K에서 각각 약 -57%(0.5h), -27%(1h) 및 -57%(10h) 작게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부식모재시험편에 대하여 1473K에서 각각 약 -0.4%(0.5h), 3.7%(1h) 및 -5%(10h)로 비슷하였으나, 1573K 열처 리에서 각각 약 0.2%(0.5h), 9.3%(1h) 및 -16.6%(10h) 나타났다. 또한 1673K에서 각각 약 6%(0.5h), 6.8%(1h) 및 -25.6%(10h)로 나타났다. AlSilOY3 부식시험편의 모든 형상 파라메터는 부식 모재시험편보다 작 게 나타나, 분산이 크게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 1시간 열처 리에서 크게 나타났으며, 1573K에서 가장 크게 나타났다.

AlSi15Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1573K에서 각각 약 +0.5%(0.5h), -25%(1h) 및 -47%(10h)로 비슷하거나 작게 나타났으며, 1573K에서 각각 약 -14%(0.5h), -9%(1h) 및 -24%(10h) 작게 나타났다. 또한 1673K에서 각각 약 -7%(0.5h), +11%(1h) 및 -48%(10h)로 크게 또는 작게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부식 모 재시험편에 대하여 1473K에서 각각 약 10.5%(0.5h), 4.5%(1h) 및 0.4%(10h)로 크게 나타났으며, 1573K에서 각각 약 2.8%(0.5h), 9.6%(1h) 및 2.2%(10h)로 크게 나타났다. 또한 1673K에서 각각 약 11.8%(0.5h), -18.2%(1h) 및 -12.5%(10h)로 나타났다. AlSi15Y3 부식시험편의 형상 파 라메터는 일부 열처리 온도 및 시간에서 부식 모재시험편보다 크거나 비슷한 것이 있으나, 대부분 작게 나타나 분산이 크게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 1473K와 1573K의 모든 열처리 시간에서 크게 나타났 고, 1673K-0.5h도 크게 나타났으나, 1673K-1h, 10h는 작게 나타났다.

AlSi20Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1473K에서 각각 약 -42%(0.5h), -31%(1h) 및 -26%(10h)로 작게 나타났으 며, 1573K에서 각각 약 -40%(0.5h), -39%(1h) 및 +0.4%(10h)로 비슷하거 나 작게 나타났다. 또한 1673K에서 각각 약 -54%(0.5h), -56%(1h) 및 -32%(10h)로 작게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1473K에서 각각 약 -0.1%(0.5h), 0.7%(1h) 및 5%(10h)로 비슷하거 나 크게 나타났으며, 1573K에서 각각 약 0.2%(0.5h), 5.6%(1h) 및 -3.5%(10h)로 나타났다. 또한 1673K에서 각각 약 2.8%(0.5h), 7.5%(1h) 및 -11%(10h)로 나타났다. AlSi20Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 1573K-10h에서 부식 모재시험편과 비슷하게 나타났으나, 나머지는 작게 나타나, 분산이 크게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 각 열처리 온도 의 0.5h는 비슷하지만, 1h는 증가하였다. 하지만 10h은 1473K에서 증가 하였지만, 1573K 및 1673K는 작게 나타났다.

이상에서 산용액 부식 모재시험편의 형상 파라메터는 모재시험편보다 모두 작았으며, 부식 열처리시험편은 부식 모재시험편보다 모두 작게 나타났다. 척도 파라메터는 부식 모재시험편과 모재시험편이 비슷하게 나타났으나, 1573K-1h, 1673K-0.5h와 1h에서 열처리한 부식시험편은 부 식 모재시험편보다 크게 나타났다. 경도의 확률 분포와 분산을 고려하 면, 1573K-1h 부식 열처리시험편의 내식성이 가장 우수하다.



Table 4.4 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi10Y3 specimen from acidic solution (heat treatment at 1473K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	43.7987	2371.07	65.66/2343/0.028
0.5h	36.9509	2362.35	76.28/2329/0.033
lh	28.8234	2459.18	151.7/2397/0.063
10h	19.7727	2255.96	94.30/2216/0.043

Table 4.5 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi10Y3specimen from acidic solution (heat treatment at 1573K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	43.7987	2371.07	65.66/2343/0.028
0.5h	23.9807	2376.82	123.5/2327/0.053
lh	26.6154	2592.17	121.1/2542/0.048
10h	23.2297	1977.21	104.4/1934/0.054

Table 4.6 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi10Y3specimenfrom acidic solution (heat treatment at 1673K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	43.7987	2371.07	65.66/2343/0.028
0.5h	18.8927	2516.32	171.2/2450/0.07
lh	31.9037	2533.14	93.73/2492/0.038
10h	18.7619	1758.93	109.4/1712/0.064

Table 4.7 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi15Y3specimenfrom acidic solution (heat treatment at 1473K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specimen	parameter	parameter	Stanieaniteov
As-received	27.9635	2220.89	95.60/2180/0.044
0.5h	28.1008	2453.75	101.4/2409/0.042
lh	20.9481	2320.94	143.5/2266/0.063
10h	14.9153	2228.16	164.8/2155/0.077

Table 4.8 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi15Y3specimenfrom acidic solution (heat treatment at 1573K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	27.9635	2220.89	95.60/2180/0.044
0.5h	24.1816	2283.75	109.8/2236/0.049
lh	25.3674	2433.55	117.7/2385/0.049
10h	21.3588	2268.26	133.5/2215/0.06

Table 4.9 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi15Y3specimenfrom acidic solution (heat treatment at 1673K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specimen	parameter	parameter	Stup Mean COV
As-received	27.9635	2220.89	95.60/2180/0.044
0.5h	25.8996	2483.59	117.7/2435/0.048
lh	31.0871	1815.96	70.47/1786/0.039
10h	14.4240	1942.81	148.8/1877/0.079

Table 4.10 The estimated Weibull parameters for corroded AlSi20Y3 specimen from acidic solution (heat treatment at 1473K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	34.3714	2239.04	75.74/2205/0.034
0.5h	19.9194	2236.71	132.5/2180/0.06
lh	23.8562	2254.01	113.2/2206/0.051
10h	25.3023	2354.97	109.2/2307/0.047

Table 4.11 The estimated Weibull parameters for AlSi20Y3 specimenfrom acidic solution (heat treatment at 1573K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specimen	parameter	parameter	
As-received	34.3714	2239.04	75.74/2205/0.034
0.5h	20.7113	2234.70	127.3/2180/0.058
lh	20.8907	2366.28	136.3/2309/0.059
10h	34.5035	2160.12	72.87/2128/0.034

Table 4.12 The estimated Weibull parameters for AlSi20Y3 specimen from acidic solution (heat treatment at 1673K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	34.3714	2239.04	75.74/2205/0.034
0.5h	15.7375	2302.82	186.2/2232/0.084
lh	15.1069	2407.60	186.6/2329/0.08
10h	23.4613	1993.53	97.54/1950/0.05





Fig. 4.12 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of corroded specimens in acidic solution

Table 4.13~4.21은 알칼리 용액에 침지한 부식 모재시험편과 부식 열 처리시험편(AlSi10Y3, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3 시험편)에 대하여 추정한 와 이블 분포함수의 파라메터 값을 나타낸다. 또한 Table 4.13~4.21은 산 술통계에 의한 표준편차, 평균 및 변동계수도 나타내었다.

Fig. 4.13은 Table 4.1 및 4.13~4.21의 형상 및 척도 파라메터를 그래 프로 나타낸 것이다. 흰 기호(open symbol)는 형상 파라메터이고, 검은 기호(solid symbol)는 척도 파라메터이다. □■는 AlSi10Y3 시험편, ○● 는 AlSi15Y3 시험편, △▲은 AlSi20Y3 시험편에서 얻어진 것이다.

부식 모재시험편의 형상 및 척도 파라메터는 모재시험편에 대하여 각 각 다음과 같이 얻어졌다. AlSilOY3 시험편의 형상 파라메터는 알칼리 용액에서 약 -59% 작게 나타났으나, 척도 파라메터는 비슷하였다. AlSil5Y3 시험편의 형상 파라메터는 약 -42% 작게 나타났으나, 척도 파 라메터는 약 4% 크게 나타났다. AlSi2OY3 시험편의 형상 파라메터는 알 칼리용액에서 약 -20% 작게 나타났으나, 척도 파라메터는 알칼리용액에 서 약 10% 크게 나타났다.

AlSilOY3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1473K에서는 각각 약 -44.7(0.5h), -19.7%(1h) 및 -2.3%(10h)로 나타났으 며, 1573K에서는 각각 약 -44.6%(0.5h), -14%(1h) 및 -45.2%(10h)로 나타 났다. 또한 1673K에서는 각각 약 -51.5%(0.5h), -12.6%(1h) 및 -62%(10h) 로 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1473K 에서는 각각 약 1.0%(0.5h), -5.1%(1h) 및 5%(10h)로 나타났으나, 1573K 열처리에서 각각 약 -3.4%(0.5h), 1.8%(1h) 및 -14.7%(10h) 나타났다. 또 한 1673K에서는 각각 약 0.5%(0.5h), -11.7%(1h) 및 -3.9%(10h)로 나타났 다. AlSi10Y3 부식 시험편의 모든 형상 파라메터는 열처리 시간에 관계 없이 부식 모재시험편보다 작게 나타나, 분산이 크게 나타났다. 그리고 척도 파라메터는 1473K-10h, 1573K-1h 및 1673K-0.5h가 비슷하게 나타 났으며, 나머지는 작게 나타났다.

AlSi15Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편에 대하여 1573K에서는 각각 약 -40%(0.5h), -29%(1h) 및 0.3%(10h)로 비슷하거나 작게 나타났으며, 1573K에서는 각각 약 -52.3%(0.5h), -51%(1h) 및 -13.7%(10h)로 작게 나타났다. 또한 1673K에서는 각각 약 -32.3%(0.5h), -28.6%(1h) 및 -15%(10h)로 작게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부 식 모재시험편에 대하여 1473K에서는 각각 약 -2.3%(0.5h), -5%(1h) 및 4.2%(10h)로 나타났으며, 1573K 열처리에서는 각각 약 -14%(0.5h), 1.2%(1h) 및 -6.6%(10h)로 나타났다. 또한 1673K에서는 각각 약 2.5%(0.5h), -5.4%(1h) 및 -12%(10h)로 나타났다. AlSi15Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편보다 모두 작게 나타나, 분산이 크게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 1473K-10h, 1573K-1h, 1673K-0.5h에 서 크게 나타났으나, 나머지는 작게 나타났다.

AlSi20Y3 부식시험편의 형상 파라메터는 부식모재시험편에 대하여 1473K에서는 각각 약 -21.3%(0.5h), -16.8%(1h) 및 -39.3%(10h)로 작게 나타났으며, 1573K에서는 각각 약 -10.3%(0.5h), -27.7%(1h) 및 -3.1%(10h)로 작게 나타났다. 또한 1673K에서는 각각 약 -39.3%(0.5h), -37.8%(1h) 및 -26.1(10h)로 작게 나타났다. 그러나 척도 파라메터는 부 식 모재시험편에 대하여 1473K에서는 각각 약 -7.5%(0.5h), -12.5%(1h) 및 -2%(10h)로 작게 나타났으며, 1573K 열처리에서는 각각 약 -7.8%(0.5h), -9.6%(1h) 및 -6.5%(10h)로 작게 나타났다. 또한 1673K에서는 각각 약 -10.9%(0.5h), -17.3%(1h) 및 -19.2%(10h)로 나타났다. AlSi20Y3
부식시험편의 형상 파라메터는 부식 모재시험편과 모두 작게 나타나, 분산이 크게 나타났다. 그리고 척도 파라메터도 모두 작게 나타났다.

이상에서 알칼리용액 부식 모재시험편의 형상 파라메터는 모재시험편 보다 모두 작게 나타났으며, 부식 열처리시험편은 부식 모재시험편과 비슷하거나 작게 나타났다. 모재시험편과 부식 모재시험편의 척도 파라 메터는 비슷하였지만, AlSi20Y3 부식 모재시험편은 약 10% 크게 나타났 다. 그리고 1473K-0.5h와 10h, 1573K-1h에서 열처리한 부식 열처리시험 편은 부식 모재시험편보다 크게 나타났다. 경도의 확률 분포와 분산을 고려하면, 1473K-10h와 1573K-1h이 가장 내식성이 우수하다.



Table 4.13 The estimated Weibull parameters for AlSi10Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1473K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	34.5699	2431.13	83.74/2395/0.035
0.5h	19.1278	2456.62	155.6/2392/0.065
lh S	27.7531	2308.62	101.2/2266/0.045
10h	33.7587	2554.75	95.96/2516/0.038
			0

Table 4.14 The estimated Weibull parameters for AlSi10Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1573K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	34.5699	2431.13	83.74/2395/0.035
0.5h	19.1257	2348.97	140.9/2287/0.062
lh	29.7280	2476.17	105.8/2433/0.044
10h	18.9356	2074.42	128.6/2020/0.064

Table 4.15 The estimated Weibull parameters for AlSi10Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1673K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	34.5699	2431.13	83.74/2395/0.035
0.5h	16.7545	2442.75	165.9/2370/0.07
lh 🕜	30.1974	2146.99	90.68/2110/0.043
10h	13.1125	2337.57	199.8/2251/0.089

Table 4.16 The estimated Weibull parameters for AlSi15Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1473K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specimen	parameter	parameter	Stupment/COV
As-received	33.3053	2338.58	83.24/2302/0.036
0.5h	20.0626	2285.13	133.6/2228/0.060
lh	23.6439	2219.72	107.2/2172/0.049
10h	33.3912	2437.93	84.72/2400/0.035

Table 4.17 The estimated Weibull parameters for AlSi15Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1573K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
As-received	33.3053	2338.58	83.24/2302/0.036
0.5h	15.8974	2009.70	145.4/1947/0.075
lh 🕜	16.3855	2365.83	168.8/2294/0.074
10h	28.7583	2184.92	91.77/2146/0.043
10h	28.7583	2184.92	91.77/2146/0

Table 4.18 The estimated Weibull parameters for AlSi15Y3 specimenfrom alkaline solution (heat treatment at 1673K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specimen	parameter	parameter	Stupplean, COV
As-received	33.3053	2338.58	83.24/2302/0.036
0.5h	22.5497	2397.71	121.3/2344/0.052
lh	23.7650	2212.69	118.9/2166/0.055
10h	28.2601	2058.10	85.60/2021/0.042

Table 4.19 The estimated Weibull parameters for AlSi20Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1473K)

parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV
34.5704	2465.19	90.06/2428/0.037
27.2045	2279.22	103.3/2236/0.046
28.7591	2156.62	94.31/2118/0.045
20.9868	2417.55	138.6/2360/0.059
	parameter         34.5704         27.2045         28.7591         20.9868	parameterparameter34.57042465.1927.20452279.2228.75912156.6220.98682417.55

Table 4.20 The estimated Weibull parameters for AlSi20Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1573K)

Parameter	Shape	Scale	Std/Mean/COV
Specificity	parameter	parameter	
As-received	34.5704	2465.19	90.06/2428/0.037
0.5h	31.0080	2273.41	86.93/2235/0.039
lh	25.1055	2227.44	106.0/2182/0.049
10h	33.4894	2304.88	79.45/2269/0.035

Table 4.21 The estimated Weibull parameters for AlSi20Y3 specimen from alkaline solution (heat treatment at 1673K)

Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean/COV	
As-received	34.5704	2465.19	90.06/2428/0.037	
0.5h	20.9914	2196.44	124.2/2144/0.058	
lh 🕜	21.4952	2039.68	108.9/1992/0.055	
10h	25.5316	1992.49	92.69/1953/0.048	



Fig. 4.13 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability of corroded specimens in alkaline solution

Table 4.22 및 Table 4.23은 AlSilOY3, AlSil5Y3 및 AlSi2OY3의 모재시 험편, 부식 모재시험편 및 부식 열처리시험편의 평균 비커스 경도를 나 타낸다. Fig. 4.14는 Table 4.1, 4.22 및 Table 4.23을 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 4.14(a)는 산용액, Fig. 4.14(b)는 알칼리용액에 부식시킨 것이다. 그림에는 표준편차를 실선으로 나타내었다.

Fig. 4.14(a)에서 AlSi10Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재시험편 과 비슷하게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보다 1473K에서 -1.2%(0.5h), 1.6%(1h) 및 -6.0%(10h), 1573K에서 -1.3%(0.5h), 7.8%(1h) 및 -18.0%(10h), 1673K에서 3.9%(0.5h), 6.5%(1h) 및 -27.4%(10h)로 나타났다. AlSi15Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재시험편보다 약 1.9% 크게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보다 1473K에서 8.4%(0.5h), 2.0%(1h) 및 -3.0%(10h), 1573K에서 0.6%(0.5h), 9.6%(1h) 및 -0.3%(10h), 1673K에서 -9.6%(0.5h), -19.6%(1h) 및 -15.5%(10h)로 나타났다. AlSi20Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재시험편과 비슷하게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보다 1473K에서 -1.08%(0.5h), 0.1%(1h) 및 4.7%(10h), 1573K에서 -1.08%(0.5h), 4.8%(1h) 및 -3.4%(10h), 1673K에서 1.3%(0.5h), 5.7%(1h) 및 -11.5%(10h)로 나타났다. 산용액에 침지한 AlSi10Y3, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3의 모재시험편 평균 경도는 부식 모재시 험편과 비슷하게 나타났다. 그러나 부식 열처리시험편은 모재시험편보 다 대체적으로 작게 나타났으나, 1573K-lh은 가장 크게 나타났다. 또한 각 온도의 10h은 0.5h, 1h보다 더 작게 나타났다.

Fig. 4.14(b)에서 AlSi10Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재시험편 보다 약 -1.5% 작게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보다 1473K에서 1.4%(0.5h), -3.9%(1h) 및 6.7%(10h), 1573K에서 -3.0%(0.5h), 3.2%(1h) 및 -14.3%(10h), 1673K에서 0.5%(0.5h), -10.5%(1h) 및 -4.5%(10h)로 나타났다. AlSi15Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재시 험편보다 약 -3.5% 작게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보 다 1473K에서 0.3%(0.5h), 2.3%(1h) 및 8.0%(10h), 1573K에서 -12.4%(0.5h), 3.2%(1h) 및 -3.4%(10h), 1673K에서 5.5%(0.5h), -2.5%(1h) 및 -9.0%(10h)로 나타났다. AlSi20Y3 모재시험편의 평균 경도는 부식 모재 시험편보다 -9.2% 작게 나타났다. 부식 열처리시험편은 모재시험편보다 1473K에서 1.5%(0.5h), -3.9%(1h) 및 7.1%(10h), 1573K에서 1.4%(0.5h), -1.0%(1h) 및 2.9%(10h), 1673K에서 -2.7%(0.5h), -9.6%(1h) 및 -11.4%(10h)로 나타났다. 알칼리용액에 침지한 AlSi10Y3, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3의 모재시험편 평균 경도는 부식 모재시험편보다 약간 작게 나 타났다. 그리고 1473K, 1573K의 0.5h 및 1h, 1673K의 0.5h 부식 열처리 시험편은 모재시험편과 거의 비슷하게 나타났으나, 1573K-10h 및 1673K-1h와 10h는 작게 나타났다.

5

21

of il

Table 4.22 The mean Vickers hardness for corroded specimens in acidic solution

Specimen Temp.	AlSi10Y3	AlSi15Y3	AlSi20Y3
Time	1473K/1573K/1673K	1473K/1573K/1673K	1473K/1573K/1673K
As-received	2358	2222	2204
As-received (Corroded)	2343	2180	2205
0.5h	2329/2327/2450	2409/2236/2435	2180/2180/2232
lh	2397/2542/2512	2266/2435/1786	2206/2309/2329
10h	2216/1934/1712	2155/2215/1877	2307/2128/1950

Table 4.23 The mean Vickers hardness for corroded specimens in<br/>alkaline solution

Specimen Temp.	AlSi10Y3	AlSi15Y3	AlSi20Y3
Time	1473K/1573K/1673K	1473K/1573K/1673K	1473K/1573K/1673K
As-received	2358	2222	2204
As-received (Corroded)	2395	2302	2428
0.5h	2392/2287/2370	2228/1947/2344	2236/2235/2144
lh	2266/2433/2110	2172/2294/2166	2118/2182/1992
10h	2516/2020/2251	2400/2146/2021	2360/2269/1953



(b)

Fig. 4.14 Mean Vickers hardness according to corroded specimen conditions. (a) Acidic solution, (b) Alkaline solution

#### 4.4 결 언

본 장에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 균열 치유 특성을 나타내는 SiC (10 wt.%, 15 wt.% 및 20 wt.%)와 소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3 wt.%)를 첨가하였다. 1473K, 1573K 및 1673K에서 0.5, 1 및 10시간 열처리(균열치유)한 시험편과 모 재시험편은 산성 및 알칼리 용액에 부식하고, 측정한 비커스 경도의 신 뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하였다. 얻어진 결과 는 다음과 같다.

- (1) 모재시험편의 경도 분포는 SiC의 함량이 증가함에 따라서 확률 분포 값이 작아지는 경향을 나타내었다.
- (2) AlSi10Y3의 산용액 부식 모재시험편 경도 분포는 AlSi15Y3 및 AlSi20Y3의 부식 모재시험편보다 높은 확률 분포를 나타내었고, AlSi15Y3 및 AlSi20Y3의 부식 모재시험편은 비슷한 경도 분포를 나 타내었다. AlSi10Y3 및 AlSi20Y3의 알칼리용액 부식 모재시험편은 비슷한 경도 분포를 나타내었으며, AlSi15Y3의 부식 모재시험편보다 높은 확률 분포를 나타내었다.
- (3) 산용액 부식 모재시험편의 형상 파라메터는 모재시험편보다 모두 작았으며, 부식 열처리시험편은 부식 모재시험편보다 모두 작게 나 타났다. 알칼리용액 부식 모재시험편의 형상 파라메터는 모재시험편 보다 모두 작게 나타났으며, 부식 열처리시험편은 부식 모재시험편 과 비슷하거나 작게 나타났다.
- (4) 모재시험편의 형상계수 및 표준편차는 부식 모재시험편보다 각각크게 나타났으며, 분산이 작게 나타났다. 그러나 63.2%의 특성 수명

을 나타내는 척도계수는 비슷하게 나타났다.

- (5) 형상 파라메터는 산 및 알칼리 용액에 침지한 열처리 부식시험편은 용액에 관계없이 모재 및 부식 모재시험편보다 낮게 나타나, 분산이 많았다. 척도 파라메터는 부식 모재시험편과 모재시험편이 비슷하게 나타났으나, 경도의 확률 분포와 분산을 고려하면, 1573K-1h 부식 열처리시험편의 내식성이 용액에 관계없이 가장 우수하다.
- (6) 본 장에 사용한 조성의 알루미나 세라믹스는 산 및 알칼리 용액의 의하여 부식되었음을 알 수 있었으며, 와이블 통계의 형상 파라메터 및 척도 파라메터는 부식된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합세라믹스의 강도/경도의 분산 및 수명예측에 활용할 수 있다.



#### 참고문헌

- (1) Mistler, R. E and Coble, R.L. (1971). "Rate-determining Species in Diffusion-Controlled Processes in  $Al_2O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol 54, pp 60-61.
- (2) Lange, J. J. and Radford, K. C. (1970). "Healing of surface cracks in polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53, pp 420–421.
- (3) Zhao, J., Stearns, L. C., Harmer, M. P., Chan, H. M. and Miller, G. A. (1991). "Mechanical behavior of alumina-silicon nonocomposites", J. Am. Ceram. Soc., Vol 76, pp 503–510.
- (4) Ando, K., Chu, M. C., Kobayashi, Y., Yao, F. and Sato, S. (1999).
  "Crack healing behavior and high temperature strength of silicon nitride ceramics", Jpn. Soc. Mech. Eng., Vol. 65–633A, pp 1132–1139 (in Japanese).
- (5) Ando, K., Kim, B. S., Chu, M. C., Saito, S. and Takahashi, K. (2004) "Crack-healing and mechanical behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composites at elevated temperature", Fatigue Fract Engng Mater Struct Vol. 27. pp 533-541.
- (6) Lee, S. K., Ishida, W., Lee, S. Y., Nam, K. W. and Ando, K. (2005).
  "Crack-Healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, pp 569–576.
- (7) Ando, K., Shirai, Y., Nakatani, M., Kobayashi, Y. and Sato, S.
  (2002). "(Crack healing + proof test): a new methodology to guarantee the structural integrity of a ceramics component", J.

Eur. Ceram. Soc., Vol. 22, pp 121-128.

- (8) Takahashi, K., Uchiide, K., Kimura, Y., Nakao, W., Ando, K. and Yokouchi, M., (2007), "Threshold Stress for Crack Healing of Mullite Reinforced by SiC Whiskers and SiC Particles and Resultant Fatigue Strength at the Healing Temperature", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, No. 7, pp. 2159–2164.
- (9) Jung, Y.S., Guo, Y., Nakao, W., Takahashi, K. Ando, K. and Saito, S. (2008), "Crack-healing behaviour and resultant high-temperature fatigue strength of machined  $Si_3N_4/SiC$  composite ceramic", Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol. 31, pp. 2-11.
- (10) Jung, Y.S., Nakao, W., Takahashi, K. Ando, K. and Saito, S. (2009), "Crack Healing of Machining Cracks Introduced by Wheel Grinding and Resultant High-Temperature Mechanical Properties in a  $Si_3N_4/SiC$  Composite", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, pp. 167–173.
- (11) Nam, K. W., Kim, H. S., Son, C. S., Kim, S. K. and Ahn, S. H. Ahn (2007), "Cracked-Healing and Elevated Temperature Bending Strength of  $Al_2O_3$  Composite Ceramics by an amount of  $Y_2O_3$ " Transactions of the KSME(A), Vol. 31, No. 11, pp. 1108-1114.
- (12) Kim, H. S., Ahn, S. W., Son, C. S. and Nam, K. W. (2007), "Characteristics of High Temperature Bending Strength of  $Al_2O_3$ Composite Ceramics by an amount of  $Y_2O_3$ ", Proceeding of The KSOE 2007 Fall Annual Meeting, pp. 303–306.

- (13) Ahn, S. W., Hwang, J. R. and Nam, K. W. (2014), "Characteristics of Corrosion and Strength of Crack-Healed SiC Ceramics", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 15, No. 6, pp. 451–456.
- (14) Ahn, S. W., Jeong, S. C. and Nam, K. W. (2016), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of SiC by Immersion in Acidic and Alkaline Solution", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 40, No. 9, pp. 767–779.
- (15) Ahn, S. W., Jeong, S. C. and Nam, W. W. (2016), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of Immersed Silicon Carbide in Acidic and Alkaline Solution", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 17, No. \*, pp. (in printing)
- (16) Jeong, S. C. and Nam, K. W. (2016), "Weibull Statistical Analysis on Vickers Hardness of Corroded ZrO<sub>2</sub> Composites Ceramics", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. \*\*, No. \*, pp. (in submission)

# 제 5 장

# 결 론

본 연구는 내식성이 뛰어난 세라믹스를 산성 및 알칼리성 용액에 400시간 침지하였다. 경도는 부식시험편과 비교하기 위한 모재시험편의 비커스경도를 측정한 후, 신뢰성을 평가하기 위하여 2-파라메터 와이블 분포에 의한 통계 해석을 실시하였다.

본 연구에 사용한 탄화규소, 지르코니아 및 알루미나 세라믹스는 산 및 알칼리성 용액의 의하여 부식되었음을 알 수 있었으며, 와이블 통계의 형상 파라메터 및 척도 파라메터는 3종류 복합세라믹스의 강도/경도의 분산 및 수명예측에 활용할 수 있을 것이다.

2

CH OL V

### 발표 논문

#### <Refereed Journal Publications>

 안석환, 정상철, 남기우 (2016), "산 및 알칼리 용액에 부식된 SiC의 기계적 특성에 대한 와이블 통계 해석 "대한기계학회논문집A, 제 40권, 제9호, pp. 767-773.
 Seok-Hwan Ahn, Sang-Cheol Jeong and Ki-Woo Nam (2016), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of SiC by Immersion in Acidic and Alkaline Solution", Trans. Korean Soc.

Mech. Eng. A, Vol. 40, No. 9, pp. 767-779.

- Seok-hwan Ahn, Sang-cheol Jeong and Ki-Woo Nam (2016), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of Immersed Silicon Carbide in Acidic and Alkaline Solution", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 17, No. 9, pp. 994–998.
- Sangcheol Jeong, Seokhwan Ahn and Kiwoo Nam (2016.10), "Weibull Statistical Analysis on Vickers Hardness of Corroded ZrO<sub>2</sub> Composites Ceramics", Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 17, No. 10, pp. 1088–1094.
- Seok-hwan Ahn, Sang-cheol Jeong and Ki-Woo Nam (20\*\*), "Weibull Statistical Analysis on Vickers Hardness of Immersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics in Acidic and Alkaline Solution", (under submission)

#### <Proceedings>

 남기우, 정상철 (2015), "산 및 알칼리성에 부식한 SiC의 기계적 특 성에 대한 웨이블 통계 해석", 대한기계학회 2015 추계 학술대회 논문집, pp. 2488-2493.

Ki Wo Nam and Sang Cheol Jeong (2015), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of SiC by Immersion in Acidic and Alkaline Solution", Proceeding of The KSME 2015 Fall Annual Meeting, pp. 2488–2493.

2. 정상철, 남기우 (2016), "부식한 ZrO<sub>2</sub>복합 세라믹스의 비커스 경도에 대한 와이블 통계 해석", 2016년도 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계학술대회 논문집, pp. 187-188.
Sang Cheol Jeong and Ki Woo Nam (2016), "Weibull Statistical

Analysis for Vickers Hardness of Corroded ZrO<sub>2</sub> Composite Ceramics", Proceeding of The KSME 20156Spring Annual Meeting, pp. 187–188.

- Sang-Cheol Jeong, Seok-Hwan Ahn and Ki-Woo Nam (2016), "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties of Corroded SiC", 5<sup>th</sup> World Conference on Applied Sciences, Engineering & Technology 02-04 June 2016, HCMUT, Vietnam, pp. 56.
- 4. 남기우, 정상철, 안석환, 강창룡 (2016), "부식 환경에 노출된 알루미

나의 비커스경도에 대한 와이블 통계 해석", 대한기계학회 2016 추 계 학술대회 논문집, pp. 2395-2400.

Ki-Woo Nam, Sang-Cheol Jeong, Seok-Hwan Ahn and Chang-Yong Kang (2016), "Weibull Statistical Analysis on Vickers Hardness of Alumina Exposed to Corrosive Environment", Proceeding of The KSME 2016 Fall Annual Meeting, pp. 2395–2400.



## 감사의 글

먼저, 이 논문을 쓰기까지 저에게 가르침을 주시고 도와주신 분들에게 진심으로 감사 인사를 드립니다. 부족한 저에게 격려와 조언을 아끼지 않으시며 지도해 주신 남기우 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 평생 잊지 못할 은혜와 함께 아낌없는 가르침을 받았습니다. 또한, 바쁘신 와중에도 저의 박사학위 논문 심사를 위해 애써주시고 조언해 주신, 강창룡 교수님, 김태일 교수님, 도재윤 학장님, 김수천 박사님께도 진심으로 감사 드립니다. 그리고, 논문의 완성을 위한 많은 실험과 관찰의 과정에서 큰 도움을 주신 재료강도 및 비파괴연구실 학생들에게 감사드립니다.

제가 학업과 일을 병행하고자 하는 노력을 어여삐 여겨주시고, 항상 곁에서 응원해주 신 한국산업인력공단 기술자격출제실 유춘 실장님 감사드립니다. 그리고 항상 제 학사 일정을 배려해주시고 격려해주신 김재해 팀장님, 홍정혁 팀장님, 임월재 팀장님과 힘들 때 도와주시고 이끌어주신 문희권 선임연구원님, 윤종학 선임연구원님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

학위 과정과 직장 생활을 병행하며 바쁘고, 피곤하다는 핑계로 아이의 돌봄과 가정생 활에 소홀하여 항상 미안한 마음을 가지면서도 경상도 남자라는 핑계로 살뜰하게 챙겨 주지 못함에도 불구하고 항상 사랑하는 마음으로 이해하며 믿음으로 응원해준 사랑하는 나의 아내 "정근혜"님과 내 생애의 최고의 보물인 "정수경, 정윤경, 정유진" 나의 딸들 과도 감사와 기쁨을 나누고 싶습니다.

끝으로 지금의 제가 이 자리에 오기까지 오직 자식하나만을 위해 인고의 세월을 견디 며 사랑해주신 어머니 박순아 여사님과 아버지 정춘범님께 이 논문을 바치오며, 항상 사랑하는 마음으로 보듬어주시는 이영숙 장모님과 따뜻하게 격려해주시는 정병곤 장인 어른께도 진심으로 감사드립니다.

이외에도 부족한 저를 도와주시고, 이끌어주시고, 격려해주신 모든 분들게 감사를 드 립니다.

자신감을 가지되 자만하지 않고 노력하며 올바르게 정진하여, 여러분들의 가르침에 누가 되지 않도록 봉사하며 함께 살아가겠습니다. 감사합니다.

2017년 6월 정상철 올림.