

상압소결 Al_2O_3 - SiC 계 소결체의 기계적 성질 (I) : SiC 분말의 분산효과

이홍림 · 김경수 · 이형복*
연세대학교 공과대학 요업공학과
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1988년 3월 7일 접수)

Mechanical Properties of the Pressureless Sintered Al_2O_3 -SiC Composite (I) : Dispersion Effects of SiC Powder

Hong-Him Lee, Kyung-Soo Kim and Hyung-Bock Lee*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Myoungji University

(Received March 7, 1988)

요 약

Al_2O_3 기지에 미치는 2차상의 영향을 알아보기 위하여 SiC 입자를 5~20 vol. % 분산시키고 소결조제로서 TiO_2 또는 Y_2O_3 를 2.5 wt. % 첨가하여 1800 °C, N_2 분위기중에서 90분간 상압소결하였다. SiC함량이 증가함에 따라 소결체의 밀도는 감소하였지만 기계적 물성은 증가하여 Y_2O_3 를 소결조제로 첨가한 경우, 꺾임강도는 525 MPa, 경도는 17.1 GPa, 파괴인성은 $4.1 MPa \cdot m^{1/2}$ 정도의 최고값을 나타내었고 반면 TiO_2 를 소결조제로 첨가한 경우 꺾임강도 285 MPa, 경도 12.1 GPa 정도의 값을 나타내었다. 그리고 이와같은 기계적 물성의 증진은 주로 SiC의 복합화에 따른 균열의 편향과 Al_2O_3 의 입자성장억제효과에 의한 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

In order to investigate the effect of second phase on Al_2O_3 matrix, SiC particles were dispersed in Al_2O_3 matrix as a second phase over the content range of 5 vol.% to 20 vol.%. To this mixture, Y_2O_3 or TiO_2 powders were added as a sintering additive before isostatically pressing and pressurelessly sintering at 1800 °C for 90 min in N_2 atmosphere. With increasing SiC content, relative densities of composites were decreased but mechanical properties of composites were improved. In the case of adding Y_2O_3 as a sintering additive, maximum values of flexural strength, hardness and fracture toughness were 525 MPa, 17.1 GPa, $4.1 MPa \cdot m^{1/2}$ respectively. In the case of adding TiO_2 as a sintering additive, maximum values of flexural strength, hardness were 285 MPa, 12.1 GPa respectively. Improved mechanical properties were found to be the results of grain growth control of Al_2O_3 matrix and crack deflection by the second phase SiC particles.

1. 서론

세라믹스의 열적·기계적 물성을 증진시키고 구조재료로서의 사용가능성을 확대시키기 위한 연구의 일환으로 세라믹스의 기지내에 2차상을 균일하게 분산시킨 복합체의 개발이 여러 측면에서 진행되고 있다. 세라믹스-세라믹스 복합체에 관한 연구는 응력유기상전이(Stress-Induced-Phase-Transformation) 효과¹⁾와 미세균열파괴(Inclusion-Induced-Micro-Fracture) 효과²⁾를 이용한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 세라믹스를 비롯하여 기지와 2차상과의 열팽창계수 차이에 의해 발생한 잔류응력으로 인해 균열의 경로가 전환³⁾되거나 2차상에 의해 균열선단이 고정(pinning)되는 것⁴⁾을 이용하여 기계적 물성의 증진을 도모하려는 연구가 진행되고 있다. 이와 더불어 균열의 경로를 심하게 굴절시키기 위해서 장축과 단축의 비(Aspect ratio)가 큰 원판형태의 입자⁵⁾나 Whisker⁶⁾를 첨가하여 균열전파에너지를 흡수시킴으로써 2차상에 의한 복합화 효과를 증진시키려는 연구도 진행되고 있다.

본 연구에서는 Al_2O_3 기지에 SiC 입자를 균일하게 분산시키고 고온에서 상압소결하여 얻은 Al_2O_3-SiC 복합체에 대해 미세구조 및 기계적 물성을 고찰함으로써 2차상인 SiC 입자가 기지인 Al_2O_3 의 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 연구하고 Al_2O_3-SiC 복합화기구를 밝히고자 한다.

2. 실험 및 측정방법

2-1. 출발물질

Al_2O_3-SiC 복합체를 제조하기 위하여 본 실험에서는 출발물질로서 평균입경이 약 $0.47 \mu m$ 정도이며 불순물로서 0.1 wt. %의 MgO , 0.04 wt. %의 SiO_2 , 0.03 wt. %의 Na_2O , 0.01 wt. %의 Fe_2O_3 를 포함하는 Al_2O_3 분말을 사용하였으며 SiC 분말은 평균입경이 $1.89 \mu m$ 정도이며 β -상 SiC(Tateho. Chem. Co. Ltd., 일본)을 사용하였다.

2-2. 시편제조

2차상으로 사용한 SiC 분말을 Al_2O_3 기지에 각각 5, 10, 15, 20 vol. %씩 혼합하고 소결조제로서 Y_2O_3 또는 TiO_2 를 2.5 wt. % 첨가한 후 고순도의 Al_2O_3 분을 사용하여 에탄올 용매 속에서 24시간 동안 습식으로 불밀링하면서 혼합하였다. 이렇게 하여 얻은 시료를 직경 40 mm의 원형 모울드에 넣고 $250 kg/cm^2$ 의 압력으로 가압성형한 후 다시 138 MPa의 압력으로 냉간전수압성형을 하였다. 이 성형시편을 BN으로 피복

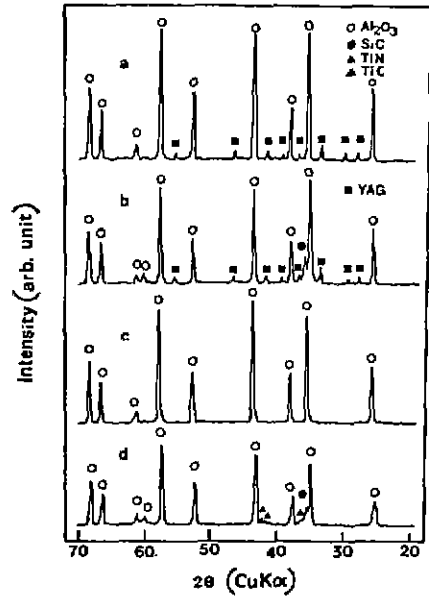


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of sintered bodies.

- (a) $Al_2O_3 + Y_2O_3$
- (b) $Al_2O_3 + 15 \text{ vol. \% SiC powder} + Y_2O_3$
- (c) $Al_2O_3 + TiO_2$
- (d) $Al_2O_3 + 15 \text{ vol. \% SiC powder} + TiO_2$

한 후연도가니 속에 넣고 후연발열체로 된 전기로 속에서 질소분위기 중에서 $1800^\circ C$ 에서 90분간 가열함으로써 소결하였다.

2-3. 측정 및 분석

소결시편의 상분석을 하기 위하여 X선 회절분석장치(처리조건: Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation, 30 KV, 15 mA)를 사용하였으며, 상대밀도는 이론밀도에 대한 겉보기 밀도의 백분율로 하였으며 그 측정은 KSL 3114에 따랐다. 소결체의 기계적 물성을 측정하기 위하여 MX-833 (Maruto, Ind.)으로 연마한 후 연마방향으로 절단하여 각 모서리를 45° 각도로 다시 가공하였다. 가공한 시편은 Instron (Model 4204, Instron Japan Ind.)을 사용하여 cross head speed $0.5 mm/min.$, span 거리 25 mm의 조건하에서 파괴하중을 구한 뒤 3점 꺾임강도를 계산하였다. 경도와 파괴인성 측정은 시편을 충분히 연마한 후 vickers 경도 시험기로 20 kg의 하중으로 압입(Indentation)하여 A. G. Evans와 E. A. Charles⁷⁾의 식에 대입하여 구하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위해서 꺾임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 깎는 인산에 넣어 40~60초 동안 Etching 시킨 후 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

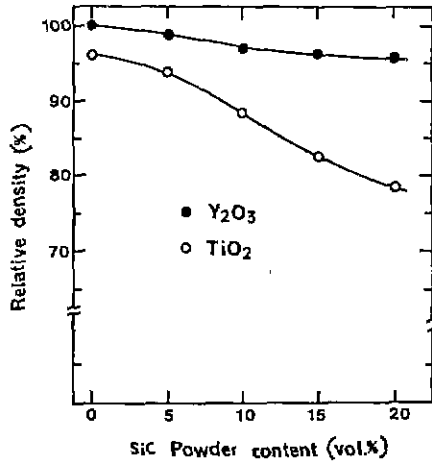


Fig. 2. Effects of SiC powder content and sintering additives on the relative density for the Al₂O₃-SiC powder composite.

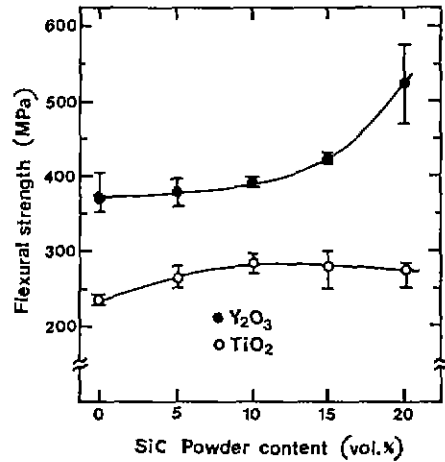


Fig. 3. Effects of SiC powder content and sintering additives on the flexural strength for the Al₂O₃-SiC powder composite.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결체의 상분석 결과

1800°C에서 상압소결하여 얻은 Al₂O₃-SiC 복합체에 대해 X선 회절분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석결과에 의하면 Al₂O₃ 또는 Al₂O₃-SiC 복합체에 소결조제로서 Y₂O₃를 사용한 경우 출발물질인 Al₂O₃와 SiC 이외에 YAG ($\frac{1}{2}(3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3)$)가 생성된 것이 관찰되었다. 이는 Al₂O₃가 Y₂O₃와 1800°C에서 공융액상을 형성한 후 냉각과정에서 재결정화되어 YAG 상이 생성된 것으로 생각된다. 또한 Al₂O₃에 소결조제로 TiO₂만을 사용한 경우는 X선 회절분석결과 Al₂O₃ peak 들만이 나타났다. 그렇지만 Al₂O₃-SiC 복합체에 소결조제로 TiO₂를 첨가한 경우 TiO₂가 SiC와 분위기의 영향에 의해 TiC와 TiN으로 변화한 것으로 나타나고 있다.

3-2. 상대밀도의 변화

Fig. 2에는 소결체의 상대밀도를 측정하여 그 결과를 나타내었다. 소결조제로 Y₂O₃를 사용한 경우나 TiO₂를 사용한 경우 모두 SiC 함량이 증가함에 따라 상대밀도가 감소하는 것으로 나타나고 있다. 두 경우를 비교해 볼때 Y₂O₃를 소결조제로 사용한 시편이 TiO₂를 소결조제로 사용한 시편 보다 훨씬 치밀화가 잘 이루어져서 Al₂O₃ 단미에 소결조제로 Y₂O₃를 사용한 경우 상대밀도가 99%이상인 것으로 나타났으며 SiC 함량이 20 vol.%까지 증가하여도 상대밀도가 95% 이상을 유지할 수 있었다. TiO₂를 소결조제로 사용한 경우 Y₂O₃를 소결조제로 사용할 때 보다 치밀화가 덜

진행된 것은 Y₂O₃를 사용할 경우 소결과정에서 액상을 생성하여 치밀화에 기여하지만 TiO₂를 사용할 경우는 Fig. 1의 X선 회절분석결과에 나타난 바와 같이 TiO₂가 TiC와 TiN으로 변하여 소결조제로서의 역할을 충분히 나타내지 못했기 때문인 것으로 분석된다.

3-3. 기계적 물성

3-3-1. 적임강도의 변화

Al₂O₃-SiC 복합체에 대한 적임강도를 측정하여 이에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Y₂O₃를 소결조제로 첨가한 Al₂O₃ 단미의 경우 372 MPa의 적임강도를 나타내지만 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하여 20 vol.%의 SiC 첨가량에 대해서는 525 MPa 정도의 적임강도를 나타내었다. 그렇지만 TiO₂를 소결조제로 사용한 경우는 SiC 함량이 증가함에 따라 약간 증가하다가 다소 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이와같이 Y₂O₃를 소결조제로 사용한 경우가 TiO₂를 소결조제로 사용한 경우 보다 적임강도가 높게 나타나는 것은 Fig. 2에서 고찰한 결과로부터 알 수 있듯이 소결조제로 Y₂O₃를 사용한 경우가 상대적으로 밀도가 높기 때문이다. 또한 Al₂O₃ 단미에 비해 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 적임강도가 증가하는 것은 Al₂O₃의 입자 성장이 SiC에 의해 현저하게 억제되었고 또한 균열선단과 SiC 입자와의 상호작용에 의해 균열전파에너지가 상당히 흡수되었기 때문인 것으로 분석된다.¹⁾

Fig. 4는 적임강도를 측정한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 4 (b), (c)는 20 vol.%의 SiC 입자를 첨가한 소결체의 파단면으로

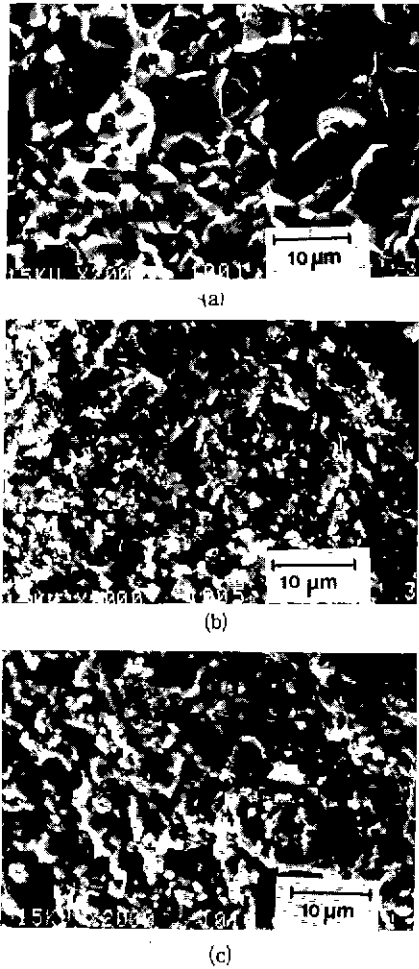


Fig. 4. SEM photographs of fracture surface in sintered bodies.
 (a) $Al_2O_3 + Y_2O_3$
 (b) $Al_2O_3 + 20 \text{ vol. \% SiC powder} + Y_2O_3$
 (c) $Al_2O_3 + 20 \text{ vol. \% SiC powder} + TiO_2$

서 Al_2O_3 단미의 파단면을 나타낸 Fig. 4 (a)와 비교해 볼때 SiC 입자에 의해 Al_2O_3 의 입자성장이 현저히 억제되었음을 알 수 있다.

3 - 3 - 2. 경도 변화

Fig. 5에는 Al_2O_3 -SiC 복합체에 대한 경도측정결과를 나타내었다. 소결조제로 Y_2O_3 를 첨가한 경우 고경도 물질인 SiC의 함량이 증가함에 따라 경도가 계속 증가하다가 15 vol. %의 SiC 함량에서 부터 다소 감소하는 것으로 나타나고 있으며 TiO_2 를 소결조제로 사용한 경우는 다른 조성에 비해 상대적으로 치밀화가 잘 이루어진 5 vol. %의 SiC 함량에서 가장 높은 경도를

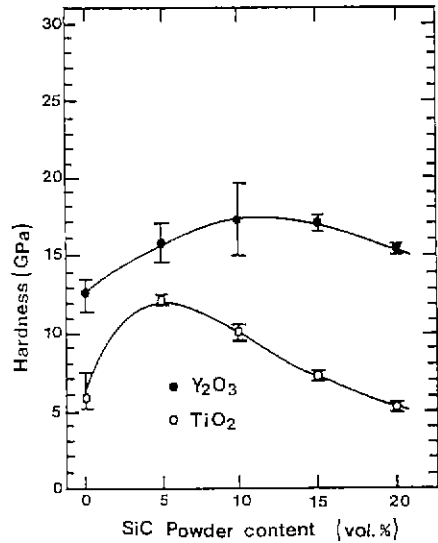


Fig. 5. Effects of SiC powder content and sintering additives on the hardness for the Al_2O_3 -SiC powder composite.

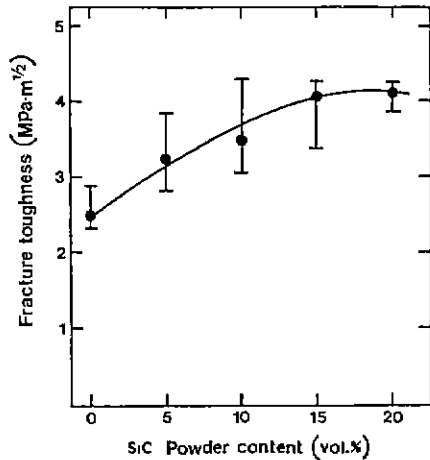


Fig. 6. Effects of SiC powder content on the fracture toughness for the Al_2O_3 -SiC powder composite. (sintering additive ; Y_2O_3)

나타내고 그 이상 첨가할 경우 상대밀도의 감소로 인해 계속 감소하였다. 또한 앞에서 고찰한 바와 같이 Y_2O_3 가 TiO_2 보다 훨씬 치밀화에 기여한 것으로 나타나고 있기 때문에 Y_2O_3 를 소결조제로 사용한 경우가 더 높은 경도를 나타내고 있다. 이와같이 경도는 Al_2O_3 에 비해 상대적으로 고경도를 갖는 SiC의 함량이 증가함에 따라 증가하지만, SiC가 난소결성 물질이므로 첨가량이 너무 많아지면 치밀화가 어려워져 경도가 오히려 감소하는 것으로 나타나고 있다.

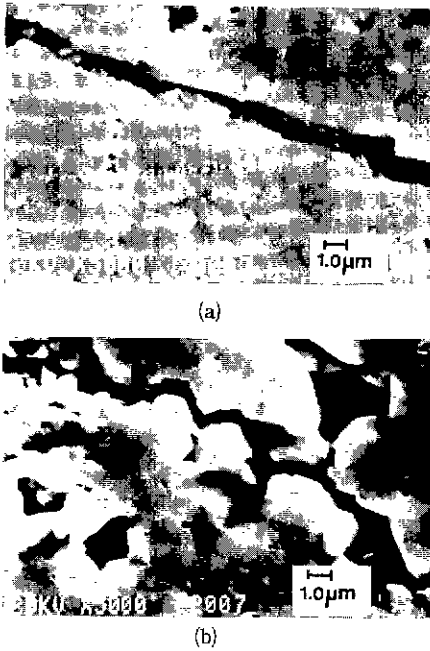


Fig. 7. SEM photographs of the crack propagation path in Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC powder composite.
 (a) Al₂O₃ + Y₂O₃
 (b) Al₂O₃ + 15 vol. % SiC powder + Y₂O₃

3 - 3 - 3. 파괴인성의 변화

소결조제로 TiO₂를 사용한 경우는 일반적으로 치밀화 정도가 낮기 때문에 파괴인성측정은 하지 않았으며 Y₂O₃를 소결조제로 첨가한 경우에 대해서만 파괴인성을 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Al₂O₃ 단미의 경우 약 2.5 MPa·m^{1/2}의 값을 나타내었으며 SiC 함량이 증가함에 따라 계속 증가하여 20 vol %의 SiC 함량에 대해 약 4.1 MPa·m^{1/2}의 값을 나타내었다.

이와같이 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하고 또한 Fig. 3에서 고찰한 결과와 같이 꺾임강도도 증가한다는 사실로부터 SiC에 의한 복합화 효과가 작용하였음을 알 수 있다. Al₂O₃ 기지내에 SiC 입자를 균일하게 분산시킴으로써 균열과 분산상과의 상호작용을 유도하여 균열의 진행경로가 편향되었다고 볼 수 있으며 또한 Al₂O₃ 입자의 불규칙한 입자성장을 SiC 입자에 의해 효과적으로 억제시킬 수 있었다는 사실도 Al₂O₃-SiC 복합체의 기계적 물성을 증진시키는 데 기여한 중요한 요인이라고 볼 수 있다.⁹⁾ 이와 더불어 기지인 Al₂O₃와 분산상인 SiC의 열팽창 계수차이 (Al₂O₃의 열팽창계수; 7.8 ~ 8.1 × 10⁻⁶/°C, SiC의

열팽창계수; 4.3 ~ 5.0 × 10⁻⁶/°C)가 크므로 F. F. Lange¹⁰⁾가 제안한 바와 같이 기지와 분산상의 열팽창계수 차이가 있는 시료를 제조온도로부터 냉각할 때 잔류응력이 발생하게 되어 균열이 응력장내로 전파될 때 미세균열이 생성됨으로써 균열전피에너지를 흡수하여 파괴인성 및 꺾임강도를 증진시키는 가능성도 생각할 수 있다.

본 연구에서 상압소결하여 얻은 Al₂O₃-SiC 복합체에 대한 기계적 물성과 Niihara⁹⁾ 등이 1600 °C에서 가압소결(Hot pressing)하여 얻은 Al₂O₃-SiC 복합체의 기계적 물성을 비교해 볼때 본 연구에서 제조한 복합체의 파괴인성은 약간 작지만 꺾임강도는 더 높은 것으로 나타나고 있다. 이와같이 상압소결에 의해 Al₂O₃-SiC 복합체를 제조하여도 가압소결에 의해 제조한 복합체 보다 좋은 기계적 물성을 갖을 수 있다는 사실은 상압소결에 의한 제조가 산업적으로 이용가치가 크므로 더 큰 의의를 갖는다고 볼 수 있다.

Fig. 7에는 균열의 경로를 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었는데 Fig. 7(a)는 Al₂O₃ 단미의 경우로서 균열이 2차상의 방향을 받지 않고 전파되어서 비교적 직선적인 경로를 취하고 있지만, 15 vol. %의 SiC 입자를 첨가한 Fig. 7(b)의 경우는 2차상으로 침가된 SiC가 균열선단과 상호작용하여 균열전파를 방해함으로써 굴곡이 심한 균열경로를 나타내고 있다. 이러한 고찰을 바탕으로하여 볼때 Al₂O₃ 기지내에 SiC를 분산시킴으로써 전반적으로 치밀화가 어려워지지만 Al₂O₃의 입자성장을 현저하게 억제시켜주고 균열과의 상호작용을 통해 균열의 경로를 굴절시켜줌으로써 기계적 물성의 증진을 꾀할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결 론

Al₂O₃ 기지내에 2차상으로서 SiC 입자를 균일하게 분산시켜 1800 °C에서 상압소결한 소결체에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al₂O₃-SiC 복합체에 대한 소결조제로서 Y₂O₃와 TiO₂를 사용해 본 결과 Y₂O₃는 치밀화에 기여하였지만 TiO₂는 소결과정중에 TiN과 TiC로 변하여 소결조제로서의 역할을 제대로 수행하지 못한 것으로 분석된다.

2) 난소결성인 SiC 입자의 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 Al₂O₃-SiC 복합체의 상대밀도가 저하하는 것으로 나타났다.

3) 2차상으로 첨가된 SiC 입자는 Al₂O₃의 입자성

장을 현저하게 억제시킨 것으로 나타났으며 또한 Al_2O_3 -SiC 복합체의 기계적 물성의 증진은 균열과 2차상의 상호작용중 주로 2차상에 의한 균열의 편향(deflection)으로 생각되며 부분적으로는 미세균열의 발생에 의한 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. T. K. Gupta et al., "Effect of Stress Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase," *J. Mat. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
2. Nile Claussen et al., "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (6), 559-562 (1977).
3. C. Greskovich and J. A. Palm, "Observation of the Fracture Toughness of Beta-Si₃N₄-Beta-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (9-10) 597-599 (1980).
4. S. Umabayashi, H. Nakamura, E. Tani, K. Kishi and K. Kobayashi, "Some Mechanical Properties of Hot Pressed β -Sialon with SiC", *Yogyo-Kyokai-Shi* **93**(3) 162-163 (1985).
5. T. Uchiyama, K. Niihara, T. Hirai, "Stengthening; of Alumina", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8) 756-760 (1986).
6. J. Homeny, W. L. Vaughn, M. K. Ferber, "Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker- Al_2O_3 -Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2) 333-338 (1987).
7. A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7) 371-372 (1976).
8. R. W. Rice, "Mechanisms of Toughening in Ceramic Matrix Composites" *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**(7-8) 661-701 (1981).
9. A. Nakahira, K. Nihara and T. Hirai, "Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 -SiC Composites" *Yogyo-Kyokai-Shi* **94**(8) 767-772 (1986).
10. F. F. Lange, "Criteria for Crack Extention and Arrest in Residual, Localized Stress Fields Associated with Second Phase Particles," Ed. by R.G. Bradt, D.P.H. Hasselman and F.F. Lange, pp.599-609 in *Fracture Mechanics of Ceramics vol.2*, Plenum Press, New York, 1974.