

Y₂O₃가 첨가된 Al₂O₃-TiC 복합 소결체의 치밀화와 기계적 성질

최종선 · 박상엽 · 김득중* · 강석중

한국과학기술원 재료공학과

*대한중석광업(주)

(1989년 5월 2일 접수)

Sintering and Mechanical Properties of Y₂O₃ Added Al₂O₃-TiC Composite

Jong-Sun Choi, Sang-Yeup Pak, Deug-Joong Kim* and Suk-Joong L. Kang

Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

*Korea Tungsten Mining Co.

(Received May 2, 1989)

요 약

Al₂O₃-TiC 복합 소결체에서 TiC의 역할과 Y₂O₃ 첨가가 치밀화 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. TiC 양을 10, 20, 30 wt. %로 유지하면서 Y₂O₃를 0-2 wt. %까지 첨가하였다. Y₂O₃를 0.5 wt. % 첨가하여 모든 시편에서 95% 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었으나 그 이상의 첨가는 치밀화에 별 영향이 없었다. Y₂O₃를 첨가함에 따라 Al₂O₃ 입자성장이 촉진되었으며 이 경향은 TiC 양이 증가함에 따라 감소되었다. 이것은 TiC에 의한 입자성장 억제효과 때문이다. Y₂O₃가 첨가된 시편에서 소결밀도의 증가에 따라 경도가 크게 증가하였으며 TiC 양의 증가에 따라 파괴인성 값이 증가하였다. Y₂O₃를 0.5 wt. % 첨가하여 상압 소결하여 고립기공이 형성되게 한 후 HIP을 하여 완전 치밀화 되고 기계적 성질이 우수한 소결체를 얻을 수 있었다. 특히 Al₂O₃-30 TiC 시편의 경우 HIP에 의하여 50% 이상 파괴 인성 값이 증가하였으며 이것은 Sinter/HIP 공정으로 완전 치밀화 되고 기계적 성질이 우수한 Al₂O₃-TiC 소결체의 제조가 가능함을 보여주는 결과이다.

ABSTRACT

The role of TiC and the effect of Y₂O₃ addition on the densification, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-TiC composite have been studied. The amount of Y₂O₃ has been varied from 0 to 2 wt. % while keeping the TiC content at 10, 20 or 30 wt. % The powder compacts have been sintered at 1,750°C for various times in 1 atm Ar atmosphere and hot isostatically pressed (HIPed) at 1,600°C for 0.5 h under 1,500 atm Ar. Considerable increase in sintered density (over 95%) has been achieved by adding 0.5 wt. % Y₂O₃ in specimens containing high TiC volume. More addition of Y₂O₃ does not affect the densification. With increasing the sintering time from 0.5 to 4 h, slight increase in density results. The growth of Al₂O₃ grain has been enhanced by Y₂O₃ addition; this tendency is reduced with increasing TiC content because of grain boundary dragging effect of TiC particles. The hardness of specimens increases considerably by an addition of 0.5 wt. %

Y₂O₃ owing to the density increase. Further addition of Y₂O₃ has no effect on hardness. Fracture toughness augments with TiC content by crack deflection around the particles. By adding 0.5 wt.% Y₂O₃, all the specimens can be densified to isolated pore stage and thus can be HIPed to full densification and better mechanical property. In particular, the fracture toughness of Al₂O₃-30 TiC specimen increases about 50% by HIPing. Fully dense Al₂O₃-30 TiC with good mechanical properties can be prepared by normal Sintering/HIPing process.

1. 서 론

Al₂O₃-TiC 복합체는 Al₂O₃ 기지에 미세한 TiC 입자를 고르게 분산시켜 Al₂O₃의 인성을 향상시킬 수 있는 재료로서 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁻³⁾. 그러나 일반적인 상압 소결 방법으로는 치밀한 소결체를 얻을 수 없어서 주로 고온 가압 소결(hot pressing)에 의하여 만들어지고 있다⁴⁾. 고온 가압 소결로 소결체를 제조할 경우 복잡한 형상의 소결체의 제조와 양산이 어렵기 때문에 최근에는 몇몇 연구자들^{1,2)}에 의하여 상압소결이 시도되었다. 상압 소결시 소결 촉진제로서 여러가지 산화물과 탄화물 등이 제안 되었으나 소결 거동이나 소결체의 특성에 관한 자세한 결과는 거의 알려져 있지 않다. 한편 Lee와 Borom⁵⁾은 급속소결(rapid rate sintering) 방법으로 1,900°C 이상의 고온에서 단시간 소결하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있다고 하였다. 상압 소결에 의하여 소결체가 이론밀도의 약 94% 이상의 밀도를 갖게 되면 그 이상의 치밀화를 위한 2차 가공으로서 최근 여러 요업체의 제조에 응용되는 encapsulation 이 필요없는 HIP 공정을 응용할 수 있으므로 보다 경제적으로 완전 치밀화된 소결체를 제조 할 수 있다.

본 연구에서는 Al₂O₃-TiC 소결에서 TiC 양과 Y₂O₃ 양에 따른 소결 미세조직과 기계적 성질에 관하여 연구하였다. Al₂O₃-TiC 의 상압 소결 후 2차 가공으로 고온 등압 소결하여 치밀하고 기계적 성질이 우수한 소결체를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 일반적인 요업체의 소결 방법으로 시편을 제조하였다. 실험에서 사용한 분말은 Al₂O₃, TiC 그리고 Y₂O₃ 이다. Al₂O₃ 분말은 Sumitomo 사의 것으로 순도는 99.99% 이며 평균 입자 크기는 0.3 μm 이다. TiC 분말은 Herman C.Stark 사의 것으로 TiC 분말만을 48

시간 ball milling 후 측정된 결과 평균 입자 크기는 0.6 μm 였다. Y₂O₃는 Shinetsu Chemical 의 99.99% 순도의 분말을 사용하였다.

Al₂O₃-TiC 계는 조성 선택에 따라 강도 및 소결성이 크게 달라진다. Al₂O₃에 TiC 를 각각 10, 20, 30%의 중량비로 첨가하여 각각의 batch를 만들었고 소결 첨가제에 따른 소결도의 변화를 관찰하기 위하여 Y₂O₃를 0.5, 1, 1.5, 2 wt%로 변화시켜 첨가하였다. 각 분말을 조성에 맞추어 칭량 한 후 alumina jar 에 넣고 alumina ball 을 이용하여 48 시간 milling 하였다. 건조 후 얻어진 응집 입자를 마노 사발에서 분쇄한 후 45 mesh 체를 통과한 분말을 금속 die 에서 형태만 유지할 수 있을 정도의 작은 압력으로 성형하였다. 이렇게 성형된 성형체의 밀도를 높이기 위하여 고무 용기에 성형체를 넣고 약 120 MPa 의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing) 하였다. 소결은 Astro 사의 흑연 저항로에서 행하였다. 먼저 진공펌프로 로내의 압력이 0.2 torr 가 되도록 공기를 빼 다음 Ar 가스를 흘리면서 가열하였다. 1,300°C까지는 30 K/min의 속도로 가열하다가 그 이후에는 50 K/min의 속도로 승온한 후 1,750°C에서 시간을 변화시켜 등온 소결하였다. HIP 공정은 Ar 가스를 이용하여 1,500 기압, 1,600°C에서 0.5 시간 행하였다. 소결체의 밀도는 ASTM -C 20의 방법으로 측정하였으며 상대밀도는 각 분말의 혼합비에 따라 계산하였다. 시편의 기계적 성질로서 파괴인성 값과 경도 값을 측정하였는데 최종 표면 연마된 시편을 Vickers 경도 측정기에서 측정하였다. 시편 한 개당 7차례의 시험을 한 후 그 평균과 표준편차를 결과로서 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 Al₂O₃-TiC 조성의 원료분말에 Y₂O₃를 각각 0.5, 1, 1.5, 2 wt% 첨가한 후 1,750°C에서 1시간 소결하였을 때 얻어진 밀도 값을 나타내고 있다. Y₂O₃를 첨가함으로써 소결 밀도를 증가시킬 수 있고 TiC의 양이 많

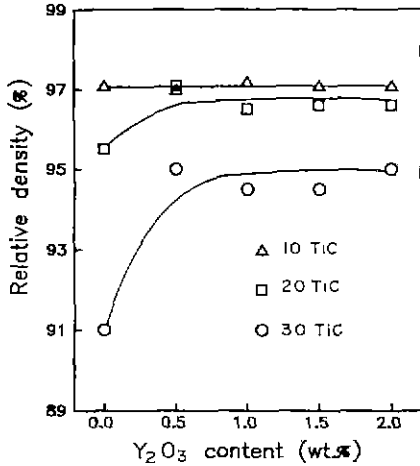


Fig. 1. Effect of Y₂O₃ addition and TiC content on the sintered density of Al₂O₃-TiC specimens sintered at 1,750°C for 1 h.

아 절수록 Y₂O₃의 첨가 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 즉 Al₂O₃-10 TiC의 조성에 Y₂O₃를 첨가한 것은 밀도 변화가 거의 없지만 Al₂O₃-30 TiC의 조성에 0.5 wt% Y₂O₃를 첨가함으로써 상대 밀도가 91%에서 95%로 크게 증가한다. 그러나 0.5 wt% 이상 첨가하였을 때는 밀도 변화가 거의 없다. 이 결과는 순수한 Al₂O₃에 Y₂O₃를 첨가하면서 1,750°C에서 소결하였을 때 10 mol%의 Y₂O₃가 첨가 될 때까지 밀도 값이 계속 증가하였다는 Hubner와

Hausner⁵⁾의 결과와 다른 것이다. 이는 순수 Al₂O₃ 소결에서와는 달리 Al₂O₃-TiC에서는 초기의 치밀화에 Y₂O₃가 효과적이지만 어느 이상 치밀화 되었을 때에는 TiC의 소결 억제효과가 지배적으로 됨을 의미하는 것이다.

Fig. 2, 3, 4는 각각 1,750°C에서 소결된 Al₂O₃-10 TiC, Al₂O₃-20 TiC, Al₂O₃-30 TiC 시편의 소결 시간과 Y₂O₃ 양에 따른 상대밀도 변화를 보여준다. TiC 양이 많을수록 치밀화가 느리게 일어나며 Y₂O₃ 첨가량이 증가할수록 치

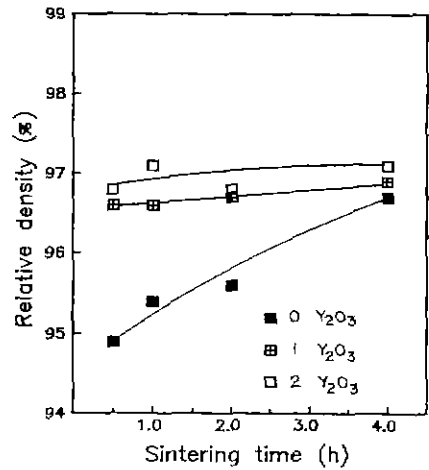


Fig. 3. Variation of sintered density with sintering time of Al₂O₃-20 TiC-xY₂O₃ specimens sintered at 1,750°C.

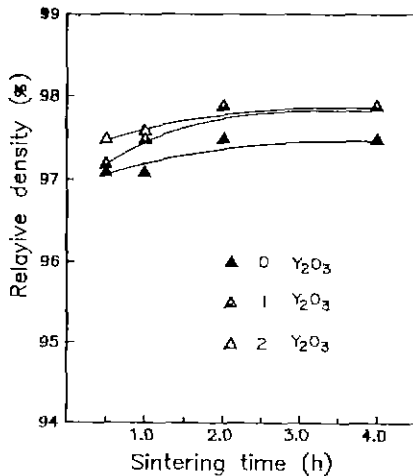


Fig. 2. Variation of sintered density with sintering time of Al₂O₃-10 TiC-xY₂O₃ specimens sintered at 1,750°C.

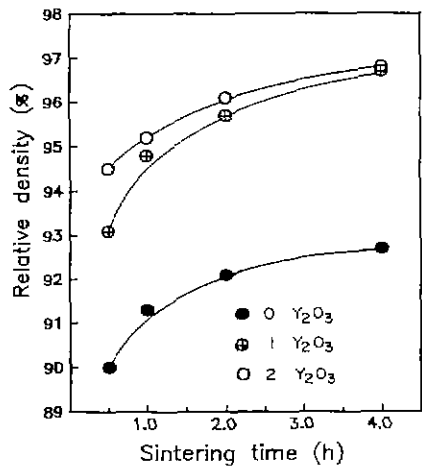


Fig. 4. Variation of sintered density with sintering time of Al₂O₃-30 TiC-xY₂O₃ specimens sintered at 1,750°C.

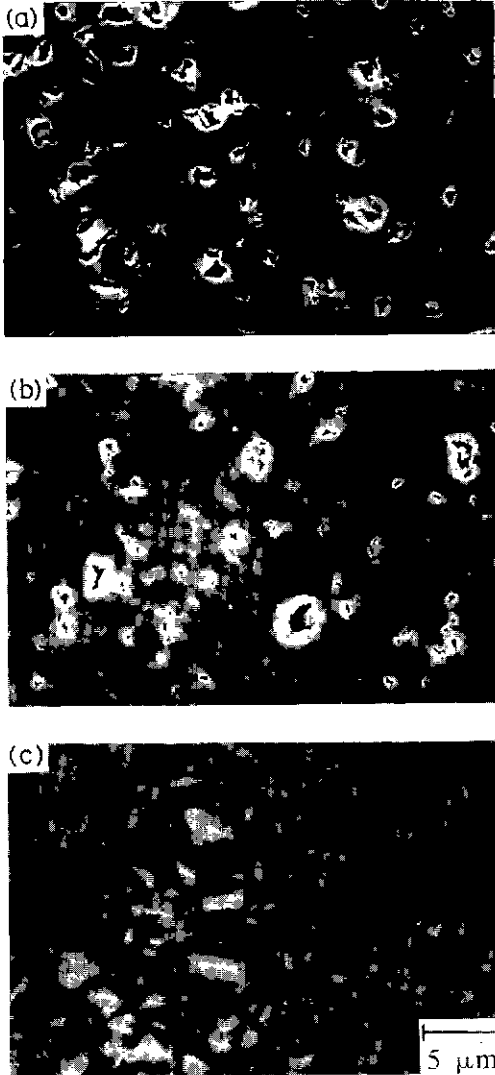


Fig. 5. Microstructures of (a) Al₂O₃-30 TiC and (b) Al₂O₃-30TiC-0.5 Y₂O₃ specimens sintered at 1,750°C for 1 h, and (c) the specimen (b) HIPed at 1,600°C for 0.5 h under 1,500 atm.

밀화가 빠르다 통상 많이 사용되는 조성인 Al₂O₃-30 TiC의 경우에도 소결시간이 길어지면 상대밀도가 크게 증가될 수 있음을 알 수 있다.

Fig.5는 1,750°C에서 1시간 소결된 Al₂O₃-30 TiC 시편과 Y₂O₃를 0.5 wt.% 첨가하여 소결한 후 HIP 했을 때의 연마면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 조직 사진이다. 회색 부분이 TiC 입자들이며, 비교적 검은 부분은 Al₂O₃ 기지상이고 기지내에 균일하게 분포된 검은 부분들은 기

공으로서 HIP에 의하여 완전 치밀화된 시편을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이들 조직사진에서 보면 TiC 입자들의 크기는 일정하지 않고 그 모양도 불규칙하나 Al₂O₃ 기지에 비교적 균일하게 분포되어 있다. 또한 소결체 내의 기공들은 대부분 TiC 입자와 맞닿아 있다. 이것은 Pasco⁶⁾나 Lee와 Borom⁷⁾이 제안한 것처럼 TiC나 유리 카본이 Al₂O₃와 반응하여 Al₂O와 CO 가스를 생성하기 때문인 것으로 생각된다.

TiC 양과 Y₂O₃ 첨가에 따른 Al₂O₃ 입자 크기의 변화는 시편 준비가 용이하지 않아 정확하게 측정 할 수는 없지만 TiC 양이 증가하고 Y₂O₃ 양이 감소할수록 Al₂O₃의 입자 크기가 작았다. Al₂O₃-10 TiC 시편을 1,750°C에서 1시간 소결했을 때 Al₂O₃의 평균 입자 크기는 약 2.7 μm이었으며, Y₂O₃가 2 wt % 첨가된 경우 소결 밀도의 변화없이 약 3.9 μm로 크게 증가하였다. 반면 Al₂O₃-30 TiC 시편에서는 Al₂O₃-10 TiC 시편에서보다 Al₂O₃ 입자의 크기가 작았으며 Y₂O₃ 첨가에 따라 별 변화가 없었다. 따라서 Y₂O₃는 Al₂O₃의 치밀화뿐 아니라 입자성장도 촉진한다는 것을 알 수 있다. 반면 TiC가 Al₂O₃의 입자성장을 억제하는 것은 2상 조직에서 제 2상이 기지상의 입계이동을 억제하는 Zener 효과⁸⁾ 때문인 것으로 판단된다. 즉 TiC가 증가할수록 TiC에 의한 입자성장 억제효과가 커서 한계 입자크기(limiting grain size)가 작아지기 때문이다.

Fig.6은 TiC와 Y₂O₃ 양의 변화에 따른 소결 시편의 경

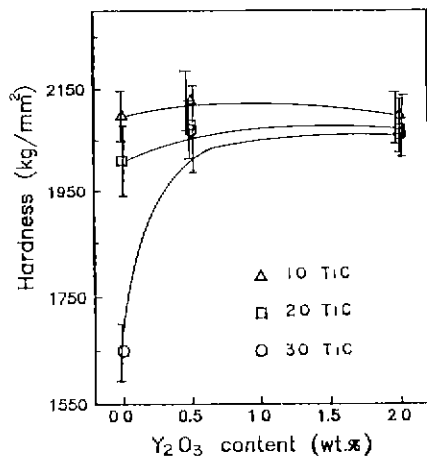


Fig. 6. Variation of sintered microhardness with Y₂O₃ content of the specimens sintered at 1,750°C for 1 h.

도 변화를 나타낸다. 일반적으로 경도는 밀도가 높을수록, 입자 크기가 작을수록 크다고 알려져 있다⁹⁾. Y_2O_3 를 첨가하지 않은 시편에서 TiC 양이 증가 할수록 경도값은 감소하고 있다. 이것은 TiC 양이 증가함에 따라 소결성이 감소하여 밀도가 감소하기 때문이며 Y_2O_3 를 첨가하였을 때 경도 값이 크게 증가하는 것은 Y_2O_3 가 소결을 촉진시켜 상대 밀도 값이 증가하였기 때문이다. Al_2O_3 -10 TiC의 경우 Y_2O_3 를 첨가하여도 경도 값의 변화가 없는데 이것은 밀도 변화가 거의 없기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 TiC의 양 및 Y_2O_3 첨가량에 따른 파괴 인성 값의 변화를 나타낸다. Kc 값은 indentation 방법으로 측정할 경우 시편의 기공도가 높을수록 높게 측정되는 경향이 있으므로 Y_2O_3 를 첨가하지 않아 밀도가 낮은 Al_2O_3 -30 TiC 시편의 경우 상대적으로 높게 측정되었을 것으로 판단된다. 그러나 Y_2O_3 를 첨가된 Al_2O_3 -10 TiC, Al_2O_3 -20 TiC 시편의 소결 밀도가 비슷하므로 (Fig. 1) 절대값의 비교가 가능하며, Y_2O_3 가 첨가되지 않은 Al_2O_3 -20 TiC 시편과 Y_2O_3 가 첨가된 Al_2O_3 -30 TiC 시편의 소결 밀도가 비슷하므로 이들 사이의 절대적인 비교도 가능하다고 판단된다. 이상의 관점에서 볼 때 기공이 남아있는 (5 vol.% 내외) 시편에서도 고온 가압소결된 시편⁷⁾에서와 마찬가지로 Kc 값이 TiC 양의 증가에 따라 증가하고 Y_2O_3 양에 대해서는 무관하다는 것을 알 수 있다.

제 2 상이 있을 때의 인성 증진 기구는 Al_2O_3 - ZrO_2 에서의 상변태나, 미세균열 기구등 여러가지가 제안되어 있

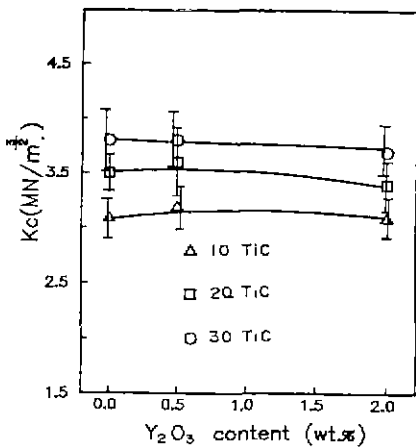


Fig. 7. Variation of fracture toughness with Y_2O_3 content of the specimens sintered at 1,750°C for 1 h.

다⁹⁻¹¹⁾. 이중 Faber와 Evans¹²⁾는 균열이 제 2 상 입자 주위로 계면을 따라 휘어져 전파되는 현상을 관찰하고 제 2 상 주위의 잔류응력의 크기와 부호(인장, 압축)는 중요한 영향을 미치지 않는다고 주장하였다. 이들은 제 2 상과 균열 선단의 상호작용으로 non-planar 균열을 만들어 deflection toughening이 일어난다고 하였으며 실험적으로 planar crack 보다 non-planar crack 이 응력침증을 감소시킨다고 하였다. 이러한 crack deflection 은 입자 크기와 무관하며 입자의 형태(구, 봉, 판상)와 입자의 양에 영향을 많이 받는다고 하였다. 균열이 입자에 접근하게 되면 균열의 original plane 으로부터 방향이 꺾인 후 다시 원래의 진행 방향으로 전파하는데 이러한 꺾임에 의하여 균열 전파의 구동력이 감소되어 인성이 증가하게 되며 꺾임 각도는 입자의 방향과 위치에 영향을 받는다고 하였다.

Fig. 8은 Al_2O_3 -30 TiC 소결 시편을 미소경도 측정하였을 때 대표적으로 볼 수 있는 균열의 전파 모양이다. 균열의 전체적인 전파는 직선적이지만 TiC 입자가 있는 곳에서 균열이 대부분 TiC/ Al_2O_3 입계 주위로 돌아서 진행한 것을 볼 수 있다. TiC의 양이 많을수록 이러한 균열의 꺾임이 많이 관찰되는 것으로 보아 Al_2O_3 -SiC whisker 복합체에서와 마찬가지로 Al_2O_3 -TiC 소결체의 인성은 Faber와 Evans¹²⁾가 제안한 균열 꺾임으로 증가될 수 있는 것으로 판단된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 Y_2O_3 를 0.5 wt.% 첨가하여 1,750°C에서 1시간 소결하여 이론 밀도의 95% 이상이 된 시편과 그 후 1,600°C에서 1,500°C 기압으로 0.5 시간

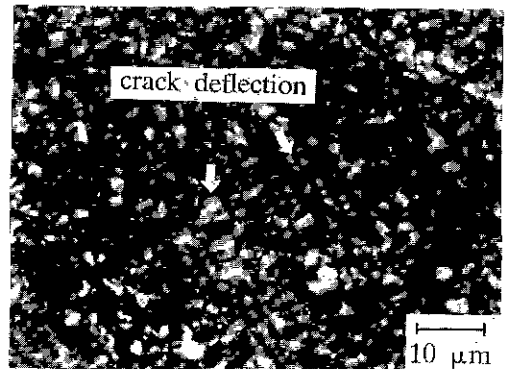


Fig. 8. Micrograph showing crack deflection in Al_2O_3 -30 TiC-0.5 Y_2O_3 specimen sintered at 1,750°C for 1 h.

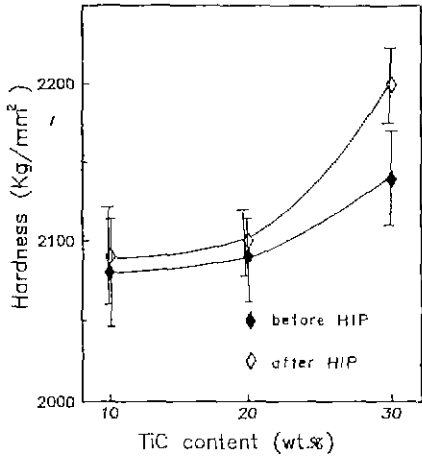


Fig. 9. Variation of microhardness of Al₂O₃-xTiC-0.5 Y₂O₃ specimens sintered at 1,750°C for 1 h and HIPed at 1,600°C for 0.5 h.

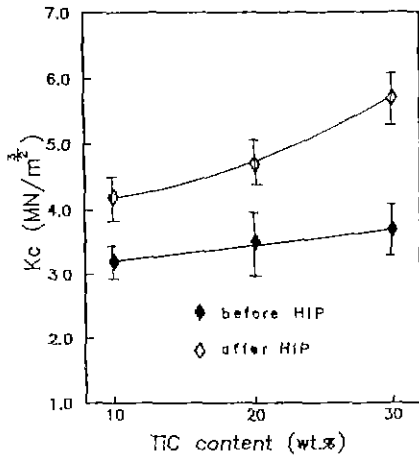


Fig. 10. Variation of fracture toughness of Al₂O₃-xTiC-0.5 Y₂O₃ specimens sintered at 1,750°C for 1 h and HIPed at 1,600°C for 0.5 h

HIP 한 시편의 경도값과 파괴 인성값을 보여준다. 경도는 HIP을 함으로서 약간 증가된 반면 Kc 값은 크게 증가됨을 알 수 있다. 이 결과는 소결 밀도가 경도 값보다는 인성값에 큰 영향을 줌을 보여준다. 특히 실제로 많이 연구되고 실용화 되고 있는 Al₂O₃-30 TiC 시편의 경우 6 MN/m^{3/2}인 Kc 값을 보여 50% 이상 인성이 증가되었다. 이 결과는 최근 시도되고 있는 Al₂O₃-TiC 재료에 대한 Sinter/HIP 공정의 타당성을 제시하는 것으로, Y₂O₃를

미량 첨가하고 소결한 후 HIP 공정을 거쳐 완전 치밀화된 소결체를 얻음으로서 기계적 성질이 우수한 Al₂O₃-TiC 복합체를 제조할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

Al₂O₃-TiC 계에서 TiC 양과 Y₂O₃ 첨가에 따른 치밀화와 미세조직, 기계적 성질에 관하여 연구하였다. TiC 양이 증가됨에 따라 Al₂O₃ 입자의 성장이 억제되었으며 소결밀도가 감소되었다. 본 연구의 소결 온도인 1,750°C에서는 Y₂O₃가 첨가되지 않은 Al₂O₃-30 TiC 시편의 경우 고립 기공 단계까지 치밀화 되지않았다. 소결 첨가제로서 Y₂O₃는 소결성을 크게 향상시켜 난소결성의 Al₂O₃-30 TiC를 상압소결로서 상대밀도 95% 이상까지 치밀화시켰으며 이에 따라 소결체의 단순 HIP 공정을 가능하게 하였다. 또한 Y₂O₃의 첨가에 따라 Al₂O₃의 입자 성장이 촉진되었다. 그러나 0.5 wt % 이상 첨가하였을 경우에는 치밀화에 큰 변화가 없었으며 이는 소결 후기의 소결성이 Y₂O₃의 양보다 TiC에 의해 지배됨을 의미한다.

Al₂O₃-TiC 소결체의 경도는 TiC 양과 기공도에 따라 결정될 것이나 95% 상대밀도 이상인 경우 큰 차이가 없었다. 반면 Kc 값은 TiC 양의 증가에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보였으며 이는 Faber와 Evans가 제안한 것처럼 TiC 양 증가에 따라 균열의 썩임이 증가하기 때문인 것으로 여겨진다.

HIP에 의하여 제조된 완전 치밀한 시편의 경도는 상압 소결 시편의 경도에 비하여 크게 증가하지 않았으며 이는 95% 이상의 상대 밀도를 갖는 Al₂O₃-TiC의 경도가 기공도에 민감하지 않다는 것을 나타낸다. 반면 Kc 값은 HIP에 의하여 크게 증가하였으며 특히 Al₂O₃-30 TiC 시편의 경우 약 50%의 인성이 증가되었다. 따라서 Y₂O₃ 첨가와 상압소결/HIP 공정에 의하여 완전 치밀하고 기계적 성질이 우수한 Al₂O₃-TiC 복합체를 제조할 수 있다.

「후 기」

본 연구를 지원해 주신 대한중식공업(주)와 과학기술처에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. M.P. Borom and M.Y. Lee, "Rapid Rate Sintering",

- U.S. Patent 4,490,319 Dec. 25, (1984).
2. L.E.Szala and M.Y.Lee, "Ceramic Al_2O_3 Substoichiometric TiC Body", U.S.Patent 4,407,968 (1983).
 3. M.P.Borom and M.Y.Lee, "Effect of Heating Rate on Densification of Al_2O_3 -TiC Composites", *Adv. Ceram. Mat.*, (1986) 335-340.
 4. R.P.Wahi and B.Ilschner, "Fracture Behavior of Composite Based on Al_2O_3 -TiC", *J. Mat. Sci.*, 15(1980) 875-885.
 5. G.Hubner and H.Hausner, "Quantitative Analysis of Microstructures in the System Al_2O_3 - Y_2O_3 ", Science of Ceramics, Vol 12 edited by P.Vincenzini (1983) 307-312.
 6. J.Klug and W.D.Pasco, "Microstructure Development of Aluminium Oxide . Graphite Mixture during Carbothermic Reduction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12) (1982) 619-624.
 7. C.S.Smith, "Grains, Phases and Interfaces : An Interpretation of Microstructure", *Trans. AIME*, 175 (1984) 345.
 8. K.Knoch, G.E.Gazza and R.N.Katz, "Energy and Ceramics", edited by P.Vincenzini, Elsevier (1980) 737-751.
 9. A.H.Heuer, "Precipitation in Partially Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(1975) 235.
 10. N.Claussen and J.Steeb, "Toughening of Ceramics Composites by Oriented Nucleation of Microcracks", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1976) 457 .
 11. R.M.McMeeking and A.G.Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1982) 242.
 12. K.T.Faber and A.G.Evans, "Crack Deflection Processes", *Acta Metall.*, **31**(4) (1983) 565-576.