

알콕사이드로부터 Al_2O_3 -SiC 복합재료의 제조 및 특성

이형민 · 이홍림 · 조덕호*

연세대학교 공과대학 세라믹공학과

*요업기술원 정밀요업과

(1995년 9월 5일 접수)

Synthesis and Properties of Al_2O_3 -SiC Composites from Alkoxide

Hyung-Min Lee, Hong-Lim Lee and Duk-Ho Cho*

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

*Institute of Ceram. Tech., NITI

(Received September 5, 1995)

요 약

Al-isopropoxide와 상용 SiC를 출발물질로 하여 SiC 입자에 알루미늄으로 피복한 피복형 Al_2O_3 -SiC 복합분말 및 기계적으로 혼합한 혼합형 Al_2O_3 -SiC계 복합분말을 제조하였다. 합성분말의 SEM, 비표면적 및 소결체의 XRD, 밀도 등을 비교한 결과 피복형 복합분말은 알루미늄에 의한 피복효과로 기계적 혼합형에 비해 소결성이 향상되었다. 소결체의 경도, 파괴인성 등의 기계적 물성 측정 결과에서도 피복형 복합분말이 보다 우수하여 SiC 입자에 대한 알루미늄의 피복이 소결성 및 물성 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Al_2O_3 -coated SiC composite powder and mechanically mixed Al_2O_3 -SiC composite powder were synthesized using Al-isopropoxide and commercial SiC as the starting materials. Experiment results showed that the sinterability of Al_2O_3 -coated SiC composite powder was more improved than the mechanically mixed Al_2O_3 -SiC composite powder by the effect of homogeneous coating of alumina around SiC particles. Hence, the mechanical properties of the former was also much more improved than the latter.

Key words: Al-isopropoxide, Al_2O_3 -SiC composite, Homogeneous coating, Sinterability, Mechanical properties

1. 서 론

알루미늄은 높은 화학적 안정성, 기계적 강도, 경도 등의 물리적 성질이 우수하고 고순도, 고밀도의 소결체를 비교적 쉽게 제조할 수 있는 등의 장점을 지니고 있기 때문에 구조재료로서 가장 널리 사용되고 있는 재료중의 하나이다¹⁾. 또한 그 활용범위가 점차로 확대되고 있어서 고순도화, 입자의 미세화 등의 실현과 함께 열적·생물학적·광학적 기능재료의 원료로도 다양하게 사용되고 있다.

그러나, 세라믹스의 특성에 대한 요구가 점차로 고도화됨에 따라 알루미늄 단일성분만으로는 그 사용범위가 제한될 수 밖에 없으므로 이를 극복하기 위해서 다성분계 또는 복합화에 대한 관심이 높아지고 있다. 복합화하는

경우에 있어서 구성 성분을 어떻게 균일하게 혼합하는가가 큰 문제가 되기 때문에, 균일성을 달성하기 위해서는 원료가 되는 분체의 상태에서 성분을 균일하게 화합 또는 복합시키는 방법이 중요하다. 원료 분체의 제조방법은 통상적으로 고상법, 액상법, 기상법의 세가지로 크게 분류할 수 있으며, 알콕사이드 sol-gel법²⁾, 금속염 용액의 침전법³⁾, 분무열분해법⁴⁾ 등과 같이 용액으로부터 각 성분간의 균일한 반응을 이용한 액상법에 의한 원료분체의 제조방법이 최근들어 관심의 대상이 되고 있다.

한편, Al_2O_3 -SiC, ZrO_2 -SiC, Al_2O_3 - ZrO_2 , Si_3N_4 -SiC 등의 복합계⁵⁻⁸⁾에 있어서 뛰어난 물성 향상의 결과가 보고되고 있으나, SiC와 같은 비산화물의 분산상이 첨가될 경우에는 분산상 입자의 상호작용에 의해 matrix의 소결을 방해하는 억제력이 발생하여 소결성이 현저하게 떨어지

게 되며 이로 인해 소결온도를 높여야 하거나 hot press 등과 같이 비용이 많이 드는 특수한 소결법을 사용해야 하는 문제점이 발생한다. 이와 같은 문제점을 극복하기 위한 연구의 일환으로서 난소결성의 분산상 입자를 matrix 물질로써 균일하게 피복시키는 피복형 복합분말의 제조에 대한 연구가 다방면의 물질계에 대하여 시도되고 있다⁹⁻¹²⁾.

본 연구에서는 이와 같은 목적으로 Al-alkoxide(Al(i-OC₃H₇)₃)를 출발물질로 하여 가수분해에 의해 SiC 입자의 표면에 Al₂O₃ 입자를 균일하게 피복시킨 피복형 Al₂O₃-SiC 복합분말을 제조하고 이를 ball milling을 이용한 통상의 기계적 혼합형의 복합분말과 그 소결성 및 기계적 물성을 비교하여 난소결성의 분산상이 첨가된 복합체의 소결성 증진 및 기계적 물성 향상의 가능성에 대하여 연구 및 고찰하였다.

2. 실험방법

알루미늄 기지 성분으로는 Al-isopropoxide(Al(i-OC₃H₇)₃)를 사용하였고 분산상인 SiC는 상용분말(Hermann C. Starck사, 순도 99% 이상의 β-SiC, 비표면적 14.3 m²/g, 평균입경 0.62 μm)을 사용하였으며 seed로는 α-Al₂O₃ (AKP-30, 평균입경 0.3~0.5 μm)를 사용하였다. 여기서 기계적 혼합형 복합분말의 제조공정을 process 1이라고 하고 피복형 복합분말의 제조공정을 process 2라고 하였다.

process 1을 이용한 기계적 혼합형 복합분말을 제조하기 위해서는 먼저 증류수에 NH₄OH를 사용하여 pH를 11로 조정하였으며 여기에 5 wt%의 α-Al₂O₃를 seed로 첨가하여 균일한 분산을 위하여 자력교반기를 써서 교반하면서 주기적으로 초음파 분산을 행하였다. 여기에 벤젠 6 ml에 대하여 Al-isopropoxide 1 g씩을 용해시킨 용액을 적하하여 가수분해 시키고 건조 및 하소하여 seed를 첨가한 Al₂O₃ 분말을 제조하였다. 여기에 상용의 SiC 분말을 첨가하여 24시간 동안 ball milling 하여 혼합함으로써 process 1에 의한 복합분말을 제조하였다. 이때 각 복합분말에 대한 SiC의 함량은 각각 0, 5, 10, 20 wt%씩으로 조절하였다.

process 2를 이용한 피복형 혼합분말을 제조하기 위해서는 앞의 process 1에서와 같이 seed를 균일하게 분산시킨 pH 11의 증류수에 SiC 분말을 첨가하여 자력교반기를 써서 교반 및 초음파 분산을 병행하여 SiC를 균일하게 분산시켰다. 그 다음으로 여기에 벤젠에 용해시킨 Al-isopropoxide를 적하하여 가수분해와 동시에

SiC의 피복이 이루어지도록 하였다.

피복된 분말은 건조 및 하소하여 XRD, BET, SEM 등으로 분말의 특성을 분석하고 Ar 분위기 중에서 1700와 1800°C의 온도로 각각 2시간씩 상압소결을 행하였다. 소결조제로는 1 wt%의 MgO를 첨가하였다. 또한 소결체의 밀도, 경도, 파괴인성 등의 물성을 측정하여 기계적 혼합형 복합분말과 피복형 복합분말의 소결성 및 기계적 성질을 비교하여 고찰하였다. 이 때 복합체의 이론밀도는 α-Al₂O₃의 이론밀도를 3.98 g/cm³, SiC의 이론밀도를 3.21 g/cm³로 하여 계산하였다. 또한 상대밀도는 측정밀도와 이론밀도의 백분율로부터 산출하였다. 경도 및 파괴인성의 측정을 위하여 소결시편을 SiC 연마지를 사용하여 # 800, # 1200의 순으로 연마한 다음 최종적으로 1 μm의 diamond paste를 이용하여 평면으로 연마하였다. 연마한 시편의 경도는 Vicker's microhardness 시험기를 이용하여 압자압입법으로 측정하였다. 압입하중 1 kg, 압입속도 70 μm/s, 압입시간 15초의 조건으로 압입하여 압흔의 대각선 길이를 측정하여 Lee와 Brun이 제시한 식¹³⁾에 따라 경도값을 계산하였다. 또한 소결체의 파괴인성은 Indentation Microfracture(IM)법에 의해 5 kg의 압입하중을 이용하여 경도 측정시와 같은 조건으로 압입한 후 압흔의 대각선 길이 및 압자 압입시 생성된 균열의 길이를 측정하여 Charles와 Evans가 제안한 식¹⁴⁾으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

Fig. 1에 process 1 및 process 2에 의해 합성한 복합분말의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)의 기계적 혼합형 복합분말은 ball milling을 이용하여 Al₂O₃ 분말과 SiC 분말을 24시간동안 혼합하여 제조한 것으로서 비교적 응집체가 적으며 좁은 입도분포를 보이고 있다. 반면에 Fig. 1(b)의 피복형 복합분말의 경우에는 Al-alkoxide의 가수분해 및 건조, 하소과정을 거치는 동안 SiC 입자가 Al₂O₃ 입자들에 의해 피복된 응집 상태의 복합분말이 만들어진 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에는 합성분말의 비표면적 값을 비교하여 나타내었는데 알루미늄산화물의 가수분해에 의하여 제조한 Al₂O₃ 분말과 상용 SiC 분말의 비표면적 값은 각각 6.82 m²/g, 14.3 m²/g이었으며, SiC를 5 wt% 첨가한 기계적 혼합형 및 피복형 복합분말의 비표면적 값은 각각 7.59 m²/g, 16.21 m²/g이었다. 기계적 혼합형 복합분말의 경우 비표면적 값이 Al₂O₃ 분말에 비해서 약간 증가하였으며 SiC에 비해서는 상

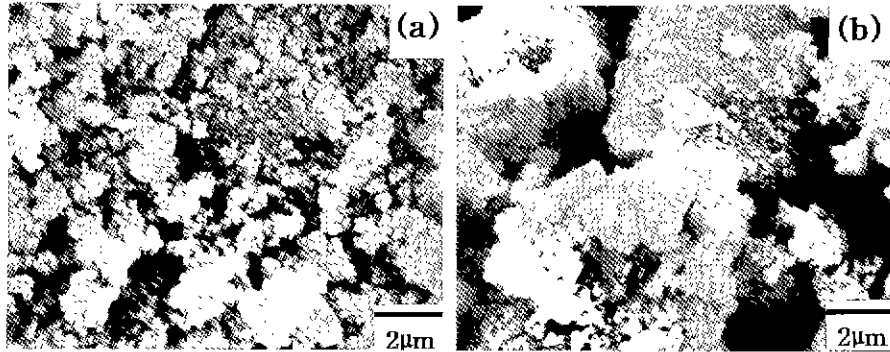


Fig. 1. SEM micrographs of composite powders prepared by (a) process 1 and (b) process 2.

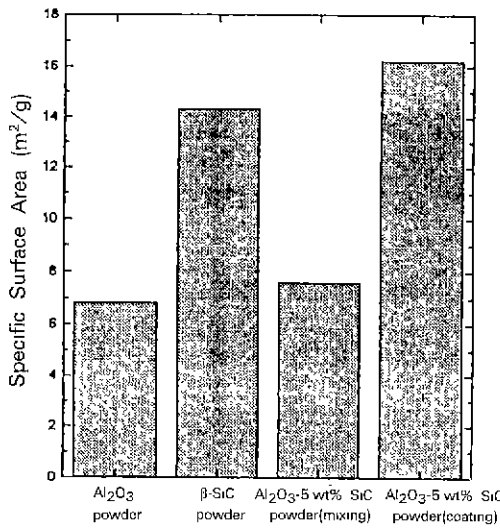


Fig. 2. Comparison of specific surface area of starting powders.

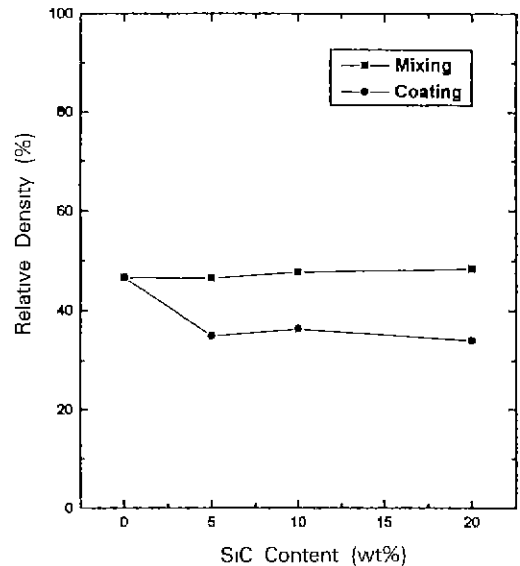


Fig. 3. Relative density of green bodies as a function of SiC content.

당히 감소하였음을 알 수 있다. 이는 Al₂O₃와 SiC 분말을 ball milling에 의하여 기계적으로 혼합한 후 건조하는 과정에서 발생한 응집분말들 때문인 것으로 생각된다. 반면에 피복형 복합분말의 비표면적 값은 매우 커진 것을 알 수 있으며, 이 결과와 Fig. 1(b)의 사진으로부터 피복형의 경우 SiC 입자의 주위에 Al₂O₃ 입자들이 다소 porous 하게 피복되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 SiC에 porous 하게 피복된 Al₂O₃는 소결시 SiC 입자들끼리의 접촉 및 상호작용을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

위의 결과들로부터 예측할 수 있듯이 성형체의 밀도는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 기계적 혼합형의 경우에 더 높은 값을 나타내었으며 SiC의 함량에 따른 밀도 변화는 두 경우 모두 그다지 크지 않았다. 그러나 소결체의

밀도 측정 결과는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 매우 다른 경향을 나타내었다. 즉, 소결체의 경우에는 피복형 복합체가 상대적으로 높은 밀도값을 나타내었다. 따라서, SiC의 피복효과는 소결과정에서 나타나게 됨을 알 수 있다.

Fig. 4 및 5는 각각 process 1에 의하여 제조한 기계적 혼합형 복합분말 및 소결체의 소결면에 대한 X선 회절 분석 결과를 SiC의 함량에 따라 나타낸 것이다. 이 경우 분말 및 소결체의 X선 회절분석 결과가 거의 유사하여 Al₂O₃와 SiC peak의 상대적인 비는 SiC의 첨가량이 5, 10, 20 wt%로 증가함에 따라 SiC의 함량 증가에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 Fig. 6 및 7의

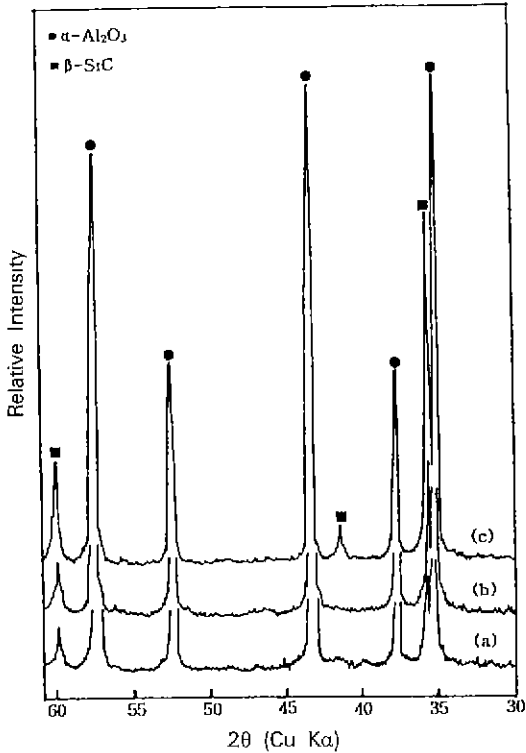


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-SiC composite powders prepared by process 1 (mixing); (a) Al₂O₃-5 wt% SiC, (b) Al₂O₃-10 wt% SiC, and (c) Al₂O₃-20 wt% SiC.

피복형 복합분말 및 소결체의 X선 회절분석 결과를 보면 그 경향이 매우 다름을 알 수 있다. 즉, Fig. 6의 피복형 복합분말의 경우에는 Fig. 4의 기계적 혼합형의 복합분말과 마찬가지로 SiC peak의 강도는 SiC 함량의 증가에 따라 커지고 있지만 Fig. 7의 소결체의 경우에는 SiC의 peak가 현저하게 감소한 것을 알 수 있다. 이는 Al₂O₃에 의한 SiC의 피복효과로 해석할 수 있으며 Fig. 2의 비표면적 값에서도 알 수 있듯이 분말 상태에서는 피복형의 경우에도 SiC가 Al₂O₃에 의해서 다소 porous 하게 둘러싸여 있기 때문에 X선 회절분석 결과로는 기계적 혼합형의 경우와 별 차이를 보이지 않는 것으로 생각된다. 그러나 기계적 혼합형 분말과 피복형 분말 중의 SiC 입자는 서로 다른 소결과정을 거치게 될 것으로 생각된다. 즉, 피복형의 경우에는 기계적 혼합형에 비해 분산상인 SiC 입자들 끼리의 응집현상이 줄어들 것으로 기대되며 또한 SiC 입자가 Al₂O₃에 의해서 피복된 상태로 소결이 진행되므로 X선 회절분석에 의한 SiC peak의 검출 강도가 기계적 혼합형에 비해 상대적으로 적었던

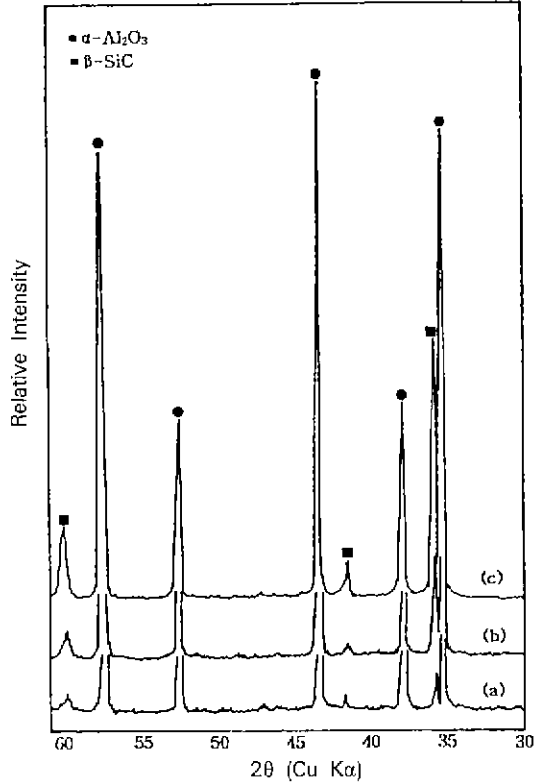


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-SiC sintered bodies prepared by process 1 (mixing) (sintered at 1800°C for 2 h in Ar); (a) Al₂O₃-5 wt% SiC, (b) Al₂O₃-10 wt% SiC, and (c) Al₂O₃-20 wt% SiC.

것으로 생각된다. 따라서, 비록 porous 하지만 분말상태에서의 porous 한 피복이 소결과정에서는 치밀화를 이루어서 상당한 피복효과를 나타내는 것으로 추정할 수 있다.

3.2. 복합분말의 소결성 및 기계적 물성

3.1. 질의 복합분말 및 소결체의 X선 회절 분석 결과로부터 통상의 ball milling에 의한 기계적 혼합형 복합분말에 비해 피복형 복합분말 중의 SiC 입자들은 서로 접촉하여 상호 작용을 일으킬 수 있는 가능성이 적으며 따라서, 분산상의 응집현상과 matrix의 소결을 방해하는 억제력이 감소될 수 있음을 알 수 있었다. 실제로 두가지 경우의 복합분말에 있어서 소결성을 비교해 본 결과 Fig. 8에서와 같이 피복형의 경우가 소결성이 매우 높음을 알 수 있었다. Fig. 8은 아르곤 분위기 하에서 1700°C 및 1800°C의 온도로 2시간 동안 상압소결한 소결체의 SiC 함량에 따른 상대밀도를 나타낸 것인데, 기계적 혼합형의

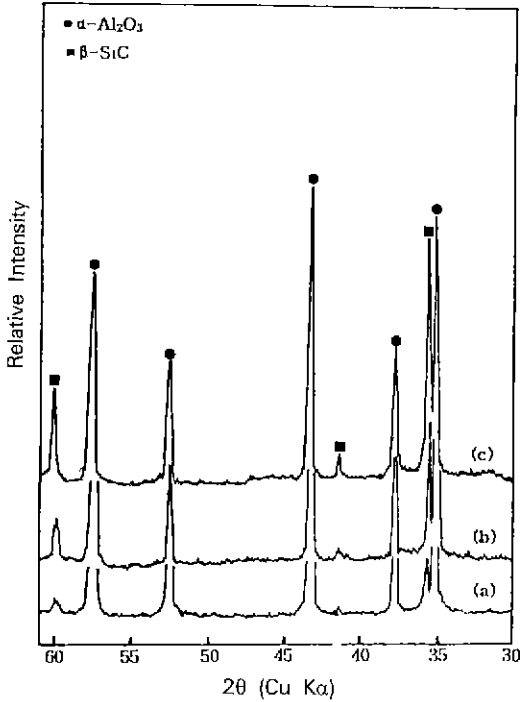


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 -SiC composite powders prepared by process 2 (coating); (a) Al_2O_3 -5 wt% SiC, (b) Al_2O_3 -10 wt% SiC, and (c) Al_2O_3 -20 wt% SiC.

경우 SiC의 함량이 증가할수록 소결체의 밀도는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 피복형의 경우 SiC의 함량에 따른 밀도 감소의 경향은 기계적 혼합형의 경우와 유사하지만 그 감소폭이 기계적 혼합형에 비해서 매우 작음을 알 수 있다. 소결 온도의 영향을 살펴보면, 기계적 혼합형과 피복형 모두 온도 증가에 따라 소결체의 밀도는 증가하나 그 증가폭은 그다지 크지 않으며 온도 증가에 의한 소결성 향상의 효과는 크게 기대할 만하지 못함을 알 수 있다. 1800°C 소결체의 경우 Al_2O_3 만의 경우에는 밀도가 99%였고 기계적 혼합형 Al_2O_3 -5 wt% SiC 복합체의 밀도는 86.4%로서 알루미늄이나 만의 경우에 비해서 매우 낮은 반면 피복형 Al_2O_3 -5 wt% SiC 복합체의 경우에는 95% 이상의 밀도값을 나타내어 상당한 피복효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 Al_2O_3 단미 및 각각의 방법에 의해 제조한 Al_2O_3 -5 wt% SiC 복합체의 경도값을 비교하여 나타내었다. SiC의 함량이 5 wt% 이상으로 증가하면 두 경우 모두 소결성이 상당히 저하하여 경도측정에 부적합하였다. 밀도측정 결과와 마찬가지로 소결온도를 증가시키는 것

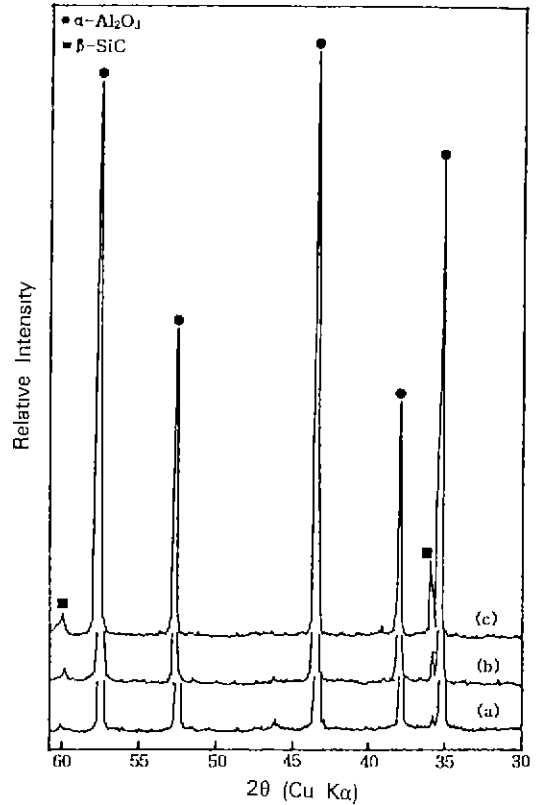


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Al_2O_3 -SiC sintered bodies prepared by process 2 (coating) (sintered at 1800°C for 2 h in Ar); (a) Al_2O_3 -5 wt% SiC, (b) Al_2O_3 -10 wt% SiC, and (c) Al_2O_3 -20 wt% SiC.

은 경도값의 향상에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었고, 기계적 혼합형의 경우 소결체는 매우 porous 한 상태이므로 경도값이 610 kg/mm²로 매우 낮게 나타난 반면에 피복형의 경도값은 1641 kg/mm²로서 Al_2O_3 만의 경도값(1561 kg/mm²) 이상의 값을 보였다. Fig. 10에 나타난 파괴인성 측정 결과 역시 소결온도에 의한 영향은 그다지 크지 않았으며 Al_2O_3 만의 경우에 비해서 피복형 Al_2O_3 -5 wt% SiC 복합체의 파괴인성값이 향상되었다. Al_2O_3 만의 파괴인성 값은 3.73 MPa·m^{1/2}인 반면에 피복형 복합체의 경우에는 4.65 MPa·m^{1/2}의 값을 나타내었다. 기계적 혼합형 복합체의 경우 너무 porous 하여 파괴인성 측정을 하기에 부적합하였다.

4. 결 론

Aluminum-isopropoxide와 상용 SiC를 출발물질로 하

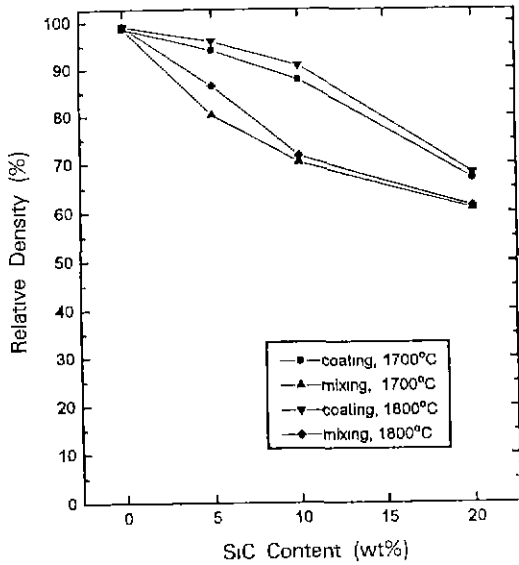


Fig. 8. Relative density of process 1 (mixing) and 2 (coating) specimens sintered at 1700 and 1800°C for 2 h in Ar as a function of SiC content.

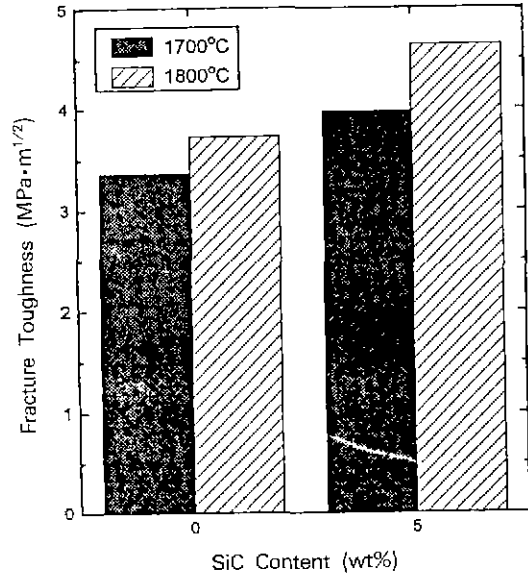


Fig. 10. Comparison of fracture toughness values of sintered specimens.

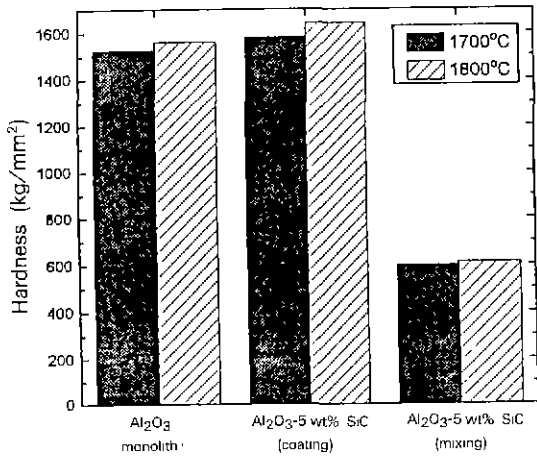


Fig. 9. Comparison of hardness values of sintered specimens.

여 피복형 Al₂O₃-SiC 복합분말을 제조하고 ball milling을 이용한 통상의 기계적 혼합형 복합분말과 소결성 및 소결체의 물성을 비교 및 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 출발분말의 BET 측정 결과 피복형 분말의 비표면적 값이 매우 높게 나타났으며, 또한 소결체의 X선 회절분석 결과 피복형의 경우 SiC peak의 강도가 기계적 혼합형에 비해 매우 작게 나타났다. 이는 SiC의 알루미나에 의한

피복의 결과로서 피복형 합성분말중의 SiC는 알루미나에 의해 다소 porous 하게 둘러싸여 있다고 생각되며, 또한 소결시 SiC 입자들 간의 상호작용이 줄어들고 matrix의 소결성 향상에 도움을 주어 치밀화 및 기계적 물성 향상에 기여하는 것으로 생각된다.

2. 소결체의 밀도는 SiC의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으나 피복형의 경우 기계적 혼합형에 비해 상대적으로 매우 높은 밀도값을 나타내었다. 1800°C, Ar 분위기 중에서 2시간 소결한 경우의 상대밀도는 Al₂O₃만의 경우가 99%, 기계적 혼합형 Al₂O₃-5 wt% SiC가 86.4%, 피복형 Al₂O₃-5 wt% SiC가 95.9%의 값을 나타내었다.

3. 1800°C, Ar 분위기하에서 2시간 동안 상압소결한 소결체의 경도 및 파괴인성은 각각 1561 kg/mm²(Al₂O₃만의 경우), 610 kg/mm²(기계적 혼합형 Al₂O₃-5 wt% SiC), 1641 kg/mm²(피복형 Al₂O₃-5 wt% SiC) 및 3.73 MPa·m^{1/2}(Al₂O₃만의 경우), 4.65 MPa·m^{1/2}(피복형 Al₂O₃-5 wt% SiC)로서 피복형의 경우에는 기계적 혼합형에 비해 매우 높은 값을 나타내었고 또한 Al₂O₃ 단미보다 높은 값을 나타내어 SiC의 피복이 소결성 및 물성 증진에 효과가 있음을 알 수 있었다.

후기

본 연구는 94년도 교육부 산소재분야 연구지원(Minis-

try of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 山田興一, "セラミックス原料としてのアルミナ," *セラミックス*, **17**(10), 810-16 (1982).
2. C.W. Turner, "Sol-Gel Process-Principles and Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(9), 1487-90 (1991).
3. P.L. Lin, A.D. Pelton and C.W. Bale, "Computation of Ternary Molten Salt Phase Diagrams," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(7-8), 414-22 (1979).
4. S. Kanzaki *et al.*, "Characterization of Spray Pyrolyzed Spinel Powders," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(2), 81-86 (1983).
5. J. Zhao, L.C. Stearns, M.P. Harmer, H.M. Chan, and G.A. Miller, "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide "Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 503-10 (1993).
6. N. Claussen, K. Weiskopf and M. Ruhle, "Tetragonal Zirconia Polycrystals Reinforced with SiC Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), 288-92 (1986).
7. P.F. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO₂-Toughened Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37-39 (1981).
8. F.F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si₃N₄-SiC Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 445-50 (1973).
9. Ching-Li Hu and Mohamed N. Rahaman, "Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: II, Coated Inclusion Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2066-70 (1992).
10. Ching-Li Hu and Mohamed N. Rahaman, "Dense Al₂O₃/ZrO₂ Particulate Composites by Free Sintering of Coated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 815-19 (1994).
11. H. Okamura, E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Preparation and Sintering of Monosized Al₂O₃-TiO₂ Composite Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), C22-24 (1986).
12. M.D. Sacks, G.W. Scherffele, N. Bozkurt and R. Raghunathan, "Fabrication of Ceramics and Composites by Viscous and Transient Viscous Sintering of Composite Particles," pp. 437-55 in *Ceramic Powder Science IV*, Edited by S. Hirano, G.L. Messing and H. Hausner, The American Ceramic Society (1991).
13. Lee and Brun, "The High Temperature Fracture Toughness of SiAlON," *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, **4**(9-10), 863-69 (1983).
14. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination of Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-72 (1976).