

표면복제법을 이용한 세라믹 복합재료 파괴현상의 투과전자현미경 분석

전 형 우 · 김 공 호 · 김 병 호*
한국과학기술연구원 세라믹스 연구부
*고려대학교 재료공학과

Fractographic Analysis of Ceramic Composites by Transmission Electron Microscopy using Surface Replication Technique

Hyeung-Woo Jun, Gyeong-ho Kim and *Byung-Ho Kim
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Chungrang, Seoul, Korea, 130-650
*Department of Materials Science and Engineering, Korea University
Seoul, Korea, 136-701
(Received October 9, 1996)

ABSTRACT

Fracture surfaces of materials contain useful information ranging from crack path to the mechanism of fracture. Since limitation of electron transparency requires a sample in the form of thin foil for TEM observations, it is impossible to extract such information directly from the fracture surfaces. In this study, the method of surface replication from the ceramic fracture surface is employed to characterize the process of crack propagation in ceramic matrix composites using TEM analysis.

The surface replica from the fracture surface in ceramic materials provides detailed surface morphology and more importantly, loosened particles on the fracture surface are collected. Electron diffraction and chemical composition analyses of these particles reveal crack path in the specimen. Furthermore, one can determine the mode of fracture by observing the fracture surface morphology from the image of replica.

Two examples are given to illustrate the potential of the surface replication technique. In the first example, apparent toughness increase in B_4C -Al composites at high strain rate is investigated by surface replication to elucidate the mechanism of fracture at different strain rates. The polytypes of SiC formed during the sintering of SiC-AlN composite and their effect on the fracture behavior of SiC-AlN composite are analyzed in the second example.

Key word : Fractographic analysis, Surface replication, B_4C -Al composites, SiC-AlN composites, Fracture modes

서 론

취성 파괴를 보이는 세라믹 재료의 분석에는 주사전자현미경(SEM : scanning electron microscopy)을 이용한 파단면의 관찰이 주로 사용된다. 투과전자현미경(TEM : transmission electron microscopy)의 뛰어난 분해능을 이용한 표면 관찰법도 사용되며 크게 직접 관찰법과 간접적인 방법으로 분류된다. 반사전자현미경(reflection electron microscopy)이 전자에 속하며 각종 표면복제법(surface replication)은 후자로 여기에는 다시 표면복제(surface replica), 데코레이션법(surface decoration method), 그리고 금속재료의 석출상이나 이차상을 관찰하는 추출복제(extraction replica) 등이 있다(Keller *et al.*, 1987; Whiteson, 1968). 표면복제법은 주사전자현미경 관찰이 용이한 세라믹 재료에 광범위하게 사용되고 있지는 않으나 파단면의 복제를 통해 미소한 입자들을 추출할 수 있고 투과전자현미경을 이용한 입자들의 상 분석과 성분 분석을 통해 매우 유용한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 세라믹 재료의 표면복제법은 단순한 표면 형상의 관찰에 그치지 않으며 TEM 분석을 통해 파괴현상의 이해에 기여할 수 있다.

일반적으로 세라믹 재료의 높은 취성은 파괴의 진행이 한 개의 균열로 전파되기보다는 주 균열 주위에 다수의 미세한 이차적 균열들을 수반하게 된다. 만일 파단면을 플라스틱 필름으로 복제하게 되면 파단면에 부분적으로 부착되어 있는 입자들은 추출된다(Fig. 1. 참조). 따라서 세라믹 파단면의 복제법은 실제로 표면복제와 추출복제의 두 가지 결과를 얻을 수 있는 장점을 가진다. 파단면의 표면 형상은 주 균열이 전파되는 파괴기구를 보여주며 또한 추출된 입자들의 전자회절 분석이나 성분 분석을 통해 재료 내에서 균열의 전파가 일어나는 가장 취약한 부위를 알 수 있다. 표면복제법을 이용한 분석법은 복잡한 미세구조를 가지는 세라믹 복합재료의 파괴현상에 관한 연구에 가장 적합한 방법으로 본 논문에서는 두 가지의 분석 예를 통해 소개하고자 한다.

B₄C-Al 복합재료는 부분소결된 B₄C의 기공을 용융 Al으로 약 1200°C에서 무가압 침투법으로 충전시켜서 제조된다(Halverson *et al.*, 1985). B₄C와 Al은 젖음성이 없는 것으로 알려져 있으나 고진공, 고온에서는 이

들의 계면에서 반응물이 생성됨과 동시에 접촉각이 영으로 낮아지며 무가압 침투가 일어난다(Halverson *et al.*, 1989). 치밀화된 B₄C-Al 복합재료는 뛰어난 기계적 성질(670 MPa의 4점 곡강도와 9.7 MPa · m^{1/2}의 파괴인성)을 보인다(Pyzik *et al.*, 1989). B₄C의 높은 경도(9.7 Mohs scale)와 Al의 우수한 인성의 조합은 B₄C-Al 복합재료의 낮은 밀도(2.6 gr/cm³)와 함께 경량 방탄소재로의 응용 가능성을 가진다. 동적 하중시험과 방탄시험을 수행한 결과 동적 하중 하에서 파괴인성은 약 30%의 증가를 보였으며 방탄특성도 순수 B₄C의 성능 수준을 가지는 것으로 평가되었다(Blumenthal *et al.*, 1988). 동적 하중 하에서 현저한 인성의 증가는 취성이 높은 B₄C의 파괴기구가 달라졌음을 암시하며 따라서 변형속도에 따른 B₄C-Al 복합재료의 파괴현상을 연구하게 되었다(Kim *et al.*, 1989).

SiC-AlN 복합재료는 SiC에 소량의 AlN을 소결조제로 첨가하여 1900~2150°C의 온도에서 치밀화가 이루어지며 질소, 아르곤 등의 분위기로 1900°C 이하의 온도에서 열처리하여 SiC의 상분리와 입성장을 유도하여 인성 향상을 목적으로 연구되었다. 가압소결된 95/5 mol % SiC/AlN 복합재는 960 MPa의 상온 강도를 보이며 4 MPa · m^{1/2}의 파괴인성을 가진다. 소결조제로 첨가되는 AlN의 양과 소결시의 분위기 그리고 고온에서 SiC의 상변태를 통해 여러 종류의 polytype SiC가 형성된다(Rafaniello *et al.*, 1983; Ruh *et al.*, 1982; Zangvil *et al.*, 1988). AlN이 SiC 상들의 형성에 미치는 영향과 이에 따른 인성의 변화를 연구하기 위하여 소결된 SiC-AlN 복합재료의 파단면으로부터 표면복제 시료를 제조하였으며 추출된 입자들의 TEM 분석이 시도되었다.

본 논문의 목적은 세라믹 재료의 파괴현상 연구에 중요한 역할을 할 수 있는 표면복제법과 TEM 분석법을 중점적으로 소개하는 것이며 두 가지 예로서 변형속도에 따른 B₄C-Al의 파괴기구 해석과 가압소결로 제조된 SiC-AlN 세라믹 복합재료의 SiC 상전이를 TEM으로 분석한 결과를 예시한다.

실험 방법

독일의 ESK사 Tetrabor 1500x 분말이 B₄C 부분소

결체 제조의 원료로 사용되었다. 분말을 증류수에 20 vol%로 분산시키고 용액의 pH를 약 3으로 조정 한 후 30 분간 교반하고 석고몰드를 이용하여 5 mm×20 mm×50 mm의 크기로 성형하였다. 성형체가 건조된 후 고온 흑연로에서 아르곤 분위기로 2000°C에서 30분간 소결되었다. 소결체는 약 30 vol%의 연결된 기공을 가지고 있다. 1100계 Al 조각과 B₄C의 부분소결체를 진공로에 장입하고 10⁻⁴ torr의 진공 하에서 1200°C로 가열하여 30분간 유지시킨다. 용융 Al의 무가압 침투가 완료된 후 상온까지 서서히 로냉된다.

SiC-AIN 복합재료의 제조에는 원료분말로 Tokuyama사의 AIN (Grade G, 평균입도는 1.2 μm)과 Lonza사의 β-SiC (Grade UF-15, 평균 입도는 0.5 μm)가 사용되었다. 몰 비가 95/5로 SiC/AIN 분말을 섞고 혼합용매인 Isopropyl alcohol/acetone에서 72시간 동안 밀링하였다. 분말의 부피분율은 용매의 30%이었다. 준비된 분말혼합체는 고온 흑연로에서 질소 분위기를 사용하여 2150°C의 온도에서 30 MPa의 압력으로 30분간 유지시킨 후 상온으로 냉각시켰다.

미세구조 관찰을 위한 TEM 시료의 제작 과정은 다음과 같다. 기계적 시험을 거친 세라믹 복합체는 저속 다이아몬드 절단기로 300 μm 두께로 절단하여 다이아몬드 연마제를 이용한 기계적 연마로 약 30 μm까지 연마하였다. 최종 연마된 시편은 구리 그리드에 접합시킨 후 이온 빔 밀링 (Gatan, model 600, Warrendale, PA)으로 최종 연마하였다. 6 kV 아르곤 이온 빔을 18°의 각도로 양면 밀링을 하였다.

파단면의 복제시료 제작은 22 μm 두께의 cellulose acetate film을 우선 아세톤에 세척하여 표면을 부분적으로 용해시킨 후 파단면에 놓고 압력을 가하여 약 1분간 유지시킨다. Cellulose acetate film이 건조된 후 파단면으로부터 분리시킨다. 분리된 플라스틱 복제막은 10~20 nm 두께의 탄소막을 증착시킨다. 마지막 단계로 아세톤에 침적시켜 cellulose acetate film을 용해시키고 남아있는 탄소복제막을 200 mesh 구리 그리드로 견져낸다. 건조된 탄소복제막은 TEM관찰의 준비가 완료된 상태이다.

B₄C-Al 복합재의 시료관찰을 위해 Philips EM 300 G 투과전자현미경이 100 kV의 가속전압 하에서 사용되었으며, 제한시야 회절도형과 함께 명시야 상과 암시야

상의 쪽으로부터 파단면에서 추출된 입자들의 분석을 시도하였다. SiC-AIN 표면복제 시료는 200 kV의 가속전압으로 Philips CM30 투과전자현미경을 이용하여 분석하였다. SiC의 상분석은 수렴성 빔 전자회절 도형으로부터 단격자 셀 체적을 구하여 polytype상을 결정하였다.

결과 및 토의

세라믹 또는 취성이 큰 금속재료는 취성파괴를 통한 비교적 평탄한 파단면을 가지므로 표면복제 시료의 제조에 문제가 없으나 B₄C-Al과 같이 금속상이 존재하는 세라믹 복합재료에서는 금속상의 연성파괴로 인해 복제시료가 찢어지거나 또는 금속 파단면의 관찰이 불가능한 경우가 있다. 이런 경우에도 세라믹 파단면은 관찰이 가능하고 또한 세라믹/금속 계면부위의 취성이 높은 반응생성물도 표면복제로 추출되어 분석이 가능하다.

B₄C-Al 복합재의 파단면으로부터 얻어진 표면복제 시료의 명시야 상이 Fig. 2이며 많은 수의 세라믹 입자들이 추출된 것을 알 수 있다. 추출된 입자와 함께 파단면의 형태도 보인다. 추출된 입자들은 전자회절 분석과 함께 Fig. 3과 같은 명시야/암시야 상의 비교로 상분석이 이루어진다. Fig. 3의 입자들을 분석한 결과 큰 입자들은 B₄C로 확인되었으며 작은 입자들은 반응 생성물인 AlB₂, AlB₁₀, AlB₁₂ 그리고 Al₄BC 등으로 해석되었다. 따라서 균열은 큰 B₄C 결정립 내부를 지나며 벽개파괴를 일으키며 B₄C 결정립 주위의 반응물을 통과하는 것으로 사료된다. 변형속도에 따른 미세구조의 차이를 보여주는 그림이 Fig. 4에 주어진다. Fig. 4(a)는 정적 하중 하(0.05 mm/min의 crosshead speed)에서 파괴된 시료의 미세조직으로 미소한 쌍정들이 발견된다. 방탄시험을 거친 시료의 미세조직이 Fig. 4(b)에 보이며 Fig. 4(a)와 비교하면 쌍정면을 따라 미소한 기공(void)이 생성되어 있음을 알 수 있다. 이런 부위들은(그림에 화살표로 표시되었음) 명시야 상에서 주위 배경에 비해 밝게 나타나며 따라서 두께가 얇거나 비워져 있는 기공으로 해석된다. 쌍정의 분석 결과가 Fig. 5이며 [110] 정대 축 방향에서 회절 점들의 면지수가 기지상(m : matrix)과 쌍정부위(t : twinned)로 분류하여 색인되었다. 회절도형의 streak는 쌍정들이 매우 얇은 판상으로 존재

하는 것을 보여준다. 쌍정면은 $\{01\bar{1}0\}$ 이고 회절도형에서 측정되는 쌍정면 간의 각도인 73° 가 Fig. 4의 명시야 상에서도 발견된다. 따라서 Fig. 4의 미세구조 관찰로서 변형속도가 증가함에 따라 미세구조에 손상을 주며 쌍정면에 균열을 일으켜 미세한 기공을 형성시킨다. 변형속도가 파괴기구에 미치는 영향을 보기 위하여 파단면의 표면복제 시료를 관찰하였으며 Fig. 6에 비교되어 있다. 정적하중 조건 (Fig. 6(a))에서 파괴된 경우 입내파괴 (transgranular fracture)가 일어나고 벽개면은 결정립 내부의 서로 평행하게 나타나는 쌍정면이라는 것을 보여준다. 높은 변형속도로 파괴된 시료 (Fig. 6(b))는 벽개면이 관찰되지 않으며 입계파괴 (intergranular fracture)의 양상을 보이며 추출된 입자도 보이지 않는다. 따라서 미세조직과 파단면 관찰의 비교로서 파괴기구를 다음과 같이 유추할 수 있다. 정적 하중에 의하여 파괴가 발생하는 경우 전파되는 주 균열의 선단 부에서 응력의 집중에 의해 미소한 균열이 벽개면인 쌍정면에서 생성된다. 생성된 균열은 하중이 증가함에 따라 서서히 성장하게 되고 한 결정립을 가로질러 다음 결정립에 이르게 된다 (Fig. 6(a)). 이와 같은 과정이 반복되면 균열은 가장 에너지가 적게 소모되는 벽개면을 따라 전파되어 입내파괴가 관찰되고 미세조직 내의 손상은 없다. 균열은 최소의 에너지를 소모하는 경로를 따라 성장하므로 낮은 인성 값을 갖게 된다. 높은 변형속도에서도 균열 선단부의 쌍정면에 작은 균열이 생성되나 응력파의 이동속도가 빠르므로 생성된 작은 균열이 성장되는 시간이 충분하지 않다. 따라서 핵 생성된 미소 균열들은 시료내부에 잔존하게 된다. 미세조직 관찰을 위하여 시료가 얇게 이온빔 밀링되면 미소 균열부위는 떨어져 나가고 쌍정면을 따른 기공의 형태로 Fig. 4(b)와 같이 나타난다. 변형속도

가 큰 경우에는 빠르게 움직이는 응력장을 따라 쉽게 성장할 수 있는 결정입계로 파괴가 진행되며 따라서 파단면은 입계파괴의 형상을 보이게 된다. 입계를 따른 균열의 성장 에너지는 벽개파괴에 비해 높으므로 변형속도의 증가에 의한 파괴인성의 향상은 파괴기구가 벽개면을 따른 입내파괴에서 결정입계를 통한 입계파괴로의 천이에 따른 결과로 해석된다. 또한 Fig. 4(b)에 보이는 잔류 기공들도 높은 변형속도에서의 파괴인성 증가에 기여하는 인자가 된다.

SiC-AlN복합체는 소결조건에 따른 SiC의 상전이가 분석의 목표였으며 파단면에서 추출되는 SiC상의 분석을 위하여 수렴성 빔 전자회절법 (CBED : Convergent Beam Electron Diffraction)이 사용되었다 (Kim *et al.*, 1996). 수렴성 빔 회절도형으로부터 단격자 셀의 체적을 구하여 SiC의 결정상을 구하는 방법으로 여러 개의 SiC 입자들을 분석하였다. Table 1은 SiC polytype상들의 결정구조, 격자상수 그리고 이론적인 단격자 셀 체적을 보여준다.

파단면으로부터 추출된 SiC 입자들의 명시야 상이 Fig. 7이며 명시야 상에서 f 로 표시된 입자의 수렴성 빔 회절도형이 첨부되어 있다. 회절도형으로부터 계산된 단격자 셀 체적은 0.212 nm^3 으로 33R-SiC상의 이론치인 0.226 nm^3 과 잘 일치한다. 같은 방법으로 입자들의 결정상을 분석한 결과 입자 a, c, d는 21R의 SiC polytype였고 입자 b, e, f는 33R 그리고 입자 g는 2H-SiC로 확인되었다. 5 mol%가 첨가된 AlN은 파단면에서 발견되지 않았다. 사용된 소결조건에서 초기상인 β -SiC는 여러 종류의 SiC상으로 상전이를 일으켰으며 균열은 삼방정 상인 21R 또는 33R을 통해 전파하는 것으로 판단된다.

Table 1. Crystal structure and primitive cell volume of polytypes of SiC.

	crystal structure	lattice constant a_0 (nm)	lattice constant c_0 (nm)	primitive cell volume (nm^3)
SiC-2H	hexagonal	0.308	0.505	0.041
SiC-3C (β -SiC)	cubic	0.436	-	0.021
SiC-4H	hexagonal	0.304	1.005	0.080
SiC-6H (α -SiC)	hexagonal	0.308	1.512	0.124
SiC-15R	rhombohedral	0.295	3.618	0.091
SiC-21R	rhombohedral	0.308	5.289	0.145
SiC-33R	rhombohedral	0.307	8.29*	0.226

결 론

파단면의 표면복제를 통한 세라믹 복합재료의 파괴현상 분석법을 소개하였다. 입계나 입내파괴의 현상은 복제시료의 표면 형상으로 쉽게 판별이 이루어진다. 세라믹 복제시료의 독특한 장점은 파단면에서 수집된 입자들의 전자회절이나 화학적 분석을 통한 결정상 분석으로 균열의 전파 경로를 유추할 수 있다는 점이다. 또한 미세구조의 분석 결과와 비교하게 되면 벽개면의 확인이나 시료 내에서 파괴가 쉽게 일어나는 취약한 상의 확인도 가능하다. 실제적인 분석 예로서 B₄C-Al과 SiC-AlN 세라믹 복합재료의 파단면 관찰 결과를 제시하였다. B₄C-Al 시료의 경우 변형속도 증가에 따라 파괴기구가 달라졌고 균열의 핵생성은 쌍정면에서 일어남을 알 수 있었다. SiC-AlN 복합재료의 가압소결로 β-SiC상의 전이가 일어나 2R이나 3R과 같은 삼방정 상이 형성되어 있었고 미세구조의 관찰 결과와 비교해 보면 파괴는 상전이된 SiC 영역을 따라 일어나는 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

Blumenthal WR, Follansbee PS, Hill MA, Petrovic JJ, Reiswig RD, 1988. Dynamic Mechanical Properties of Light Weight Cermets, LA-UR-88-2929, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos

Halverson DC, Pyzik AJ, Aksay IA, 1985. Processing and Microstructural Characterization of B₄C-Al Cermets, Cer. Eng. Sci. Proc. 6, 736-744

Halverson DC, Pyzik AJ, Aksay IA, Snowden WE, 1989. Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites, J. Am. Ceram. Soc. 72, 775

-780

Keller KW, Hoche H, 1987. Molecular Processes in Crystal Growth. In Electron Microscopy in Solid State Physics. Bethge H. and Heydenreich J. Eds. Elsevier Science Publishers, New York pp.437-453

Kim GH, Kim HS, Kum DW, 1996. Simple Procedure for Phase Identification Using Convergent Beam Electron Diffraction Patterns, Micros. Res. Tech. 33, 510-515

Kim GH, Sarikaya M, Milius DL, Aksay IA, 1989. Microstructural and Fractographic Characterization of B₄C-Al Cermets Tested Under Dynamic and Static Loading. In Proc. of the 47th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America. Bailey G.W. Ed. San Francisco Press, Inc., San Francisco pp.562-563

Pyzik AJ, Aksay IA, 1989. Microdesigning of B₄C-Al Cermets. In Processing of Ceramics and Metal Matrix Composites. Mostaghaci H. Ed. Pergamon Press, New York pp.269-280

Ranfaniello W, Plichta MR, Virkar AV, 1983. Investigation of Phase Stability in the System SiC-AlN, J. Am. Ceram. Soc. 66, 272-276

Ruh R, Zangvil A, 1982. Composition and Properties of Hot-Pressed SiC-AlN Solid Solutions, J. Am. Ceram. Soc. 65, 260-265

Whiteson BV, 1968. Electron Fractographic Techniques. In Techniques for the Direct Observation of Structure and Imperfections, Part I. Bunshah R.F. Ed. Interscience Publishers, New York pp.445-493

Zangvil A, Ruh R, 1988. Phase Instability in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System, J. Am. Ceram. Soc. 71, 884-890

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Schematic illustration of procedure for surface replication from ceramic fracture surfaces with secondary cracks and cleavage
- Fig. 2.** Bright-field image of replica sample from fracture surface of B_4C -Al composite showing extracted fragments of ceramic particles and fine details of surface
- Fig. 3.** Pairs of bright- and dark-field images of extracted ceramic particles from fracture surface by replication
- Fig. 4.** Microstructural features found in B_4C phase subjected to different loading rate,
(a) statically loaded sample showing microtwins, and
(b) ballistically fractured sample having internal voids along the twin planes
- Fig. 5.** Selected area diffraction pattern from the microtwinned region of B_4C phase and indexing of matrix and twin spots
- Fig. 6.** Fractographic features found in B_4C phase subjected to different loading rate,
(a) statically loaded sample showing cleavage along the twin planes
(b) ballistically fractured sample exhibiting intergranular mode of fracture
- Fig. 6.** Schematics of change in fracture modes in B_4C phase at different loading rate
- Fig. 7.** Images of SiC particles extracted from SiC-AlN composite and typical convergent beam electron diffraction pattern from the particle for phase identification

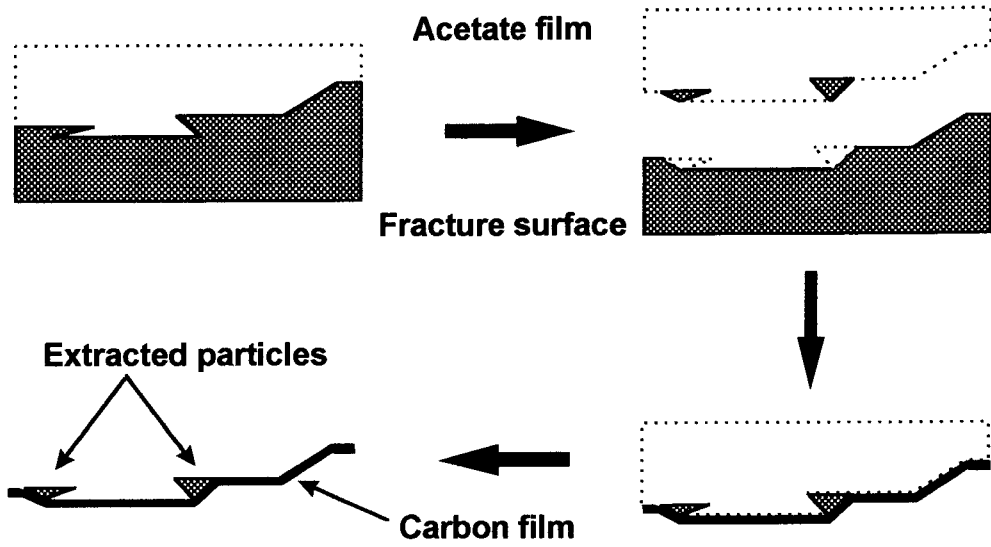


Fig. 1.

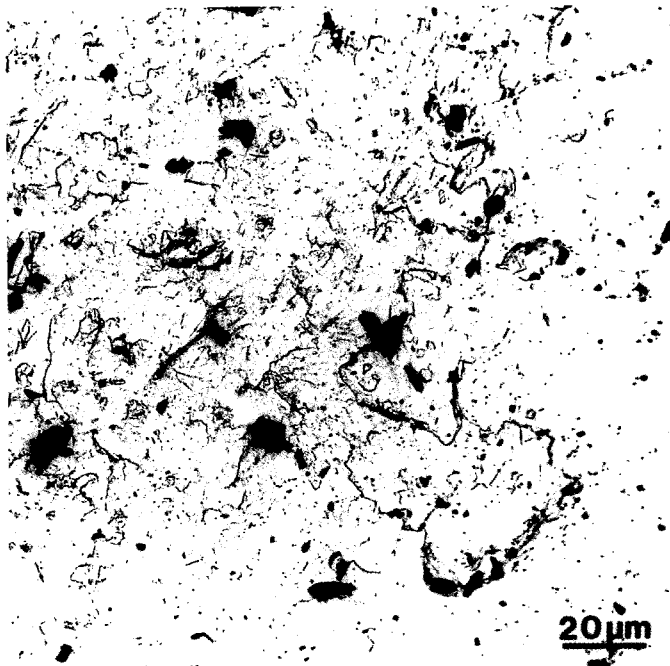


Fig. 2.

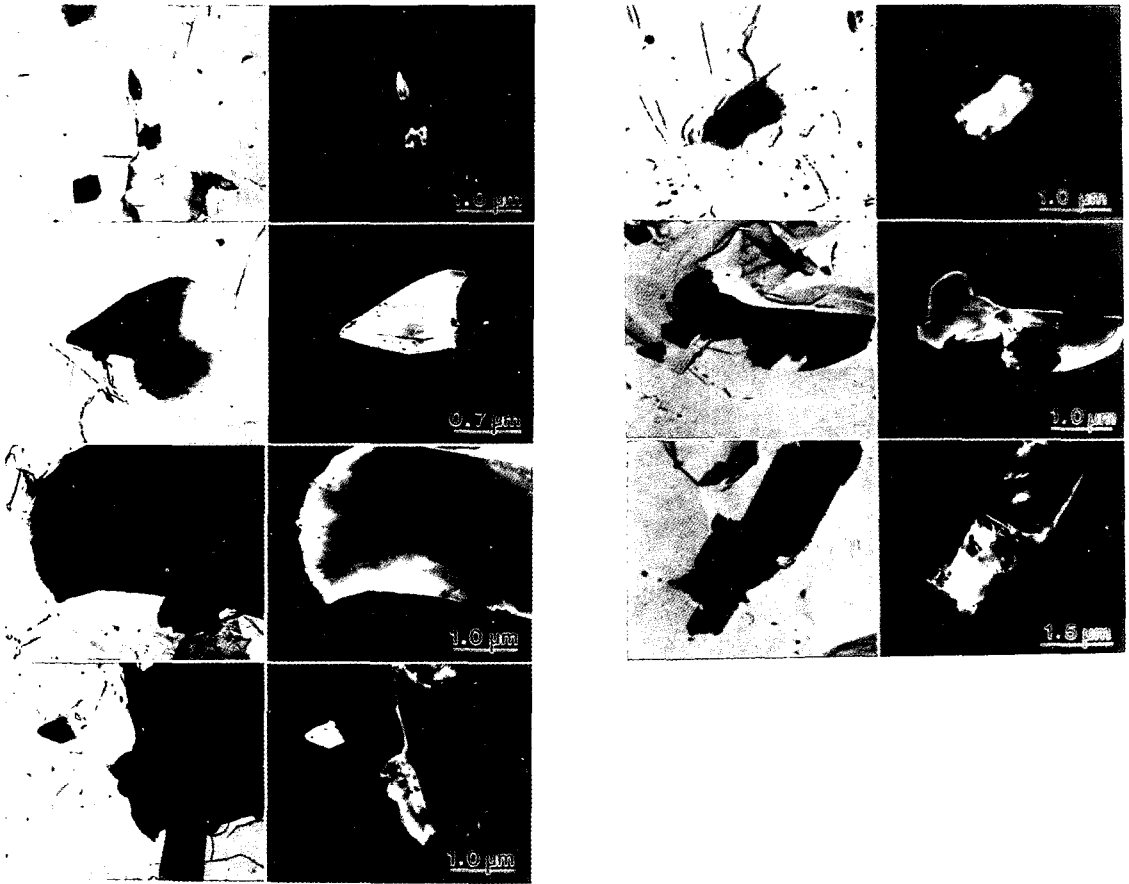


Fig. 3.

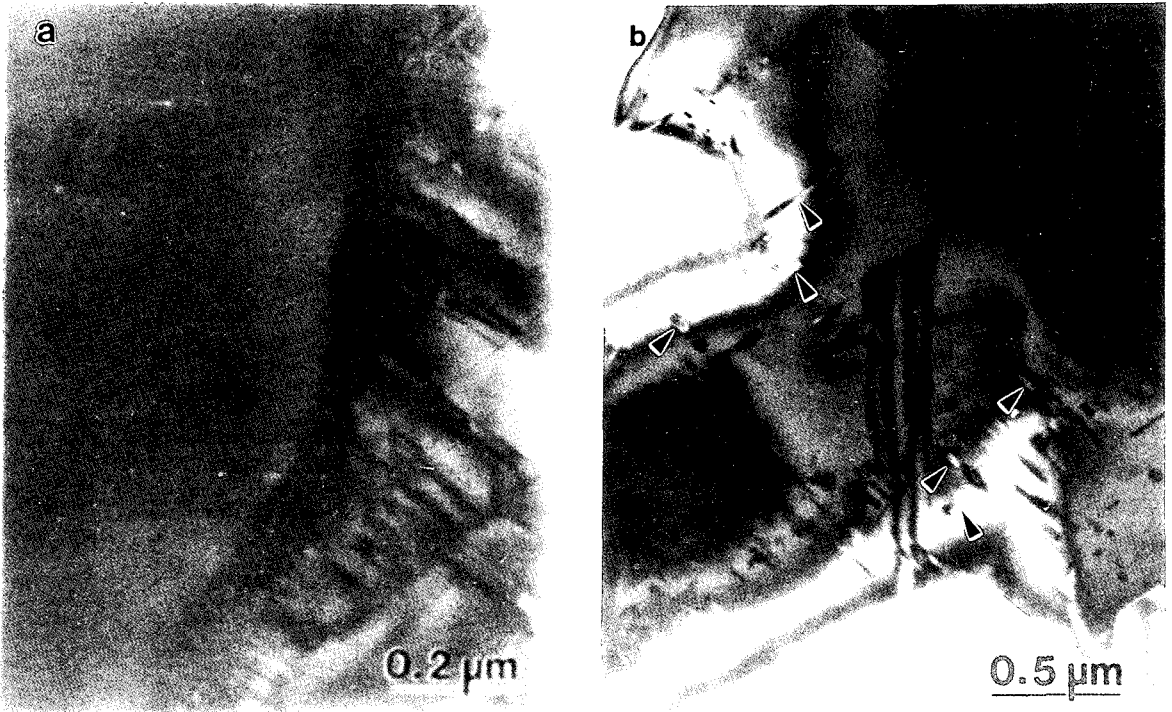


Fig. 4.

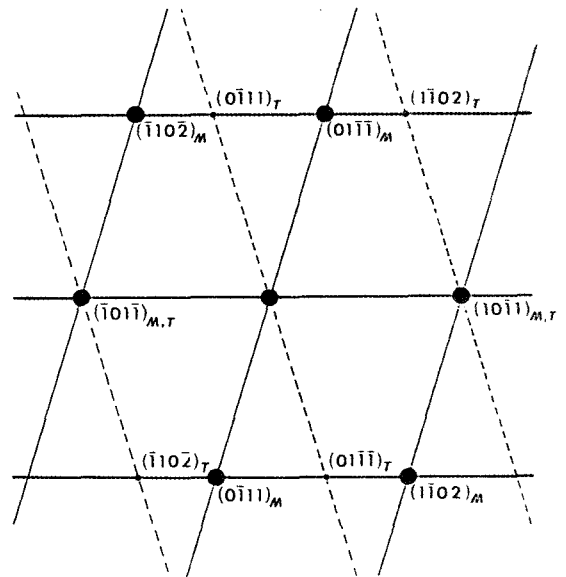
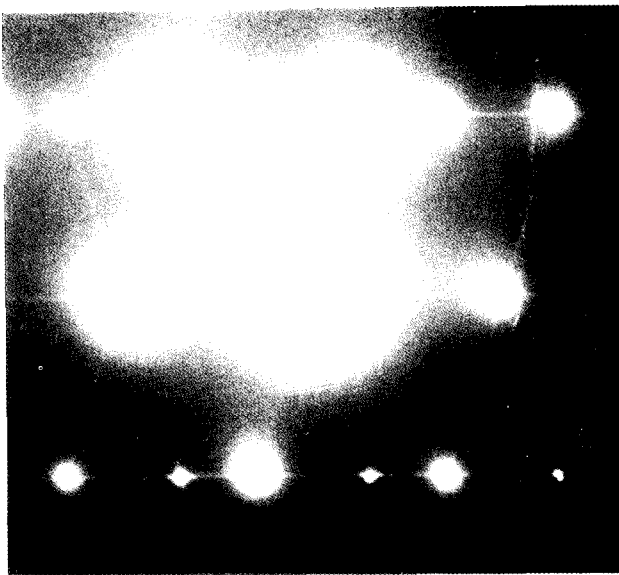


Fig. 5.

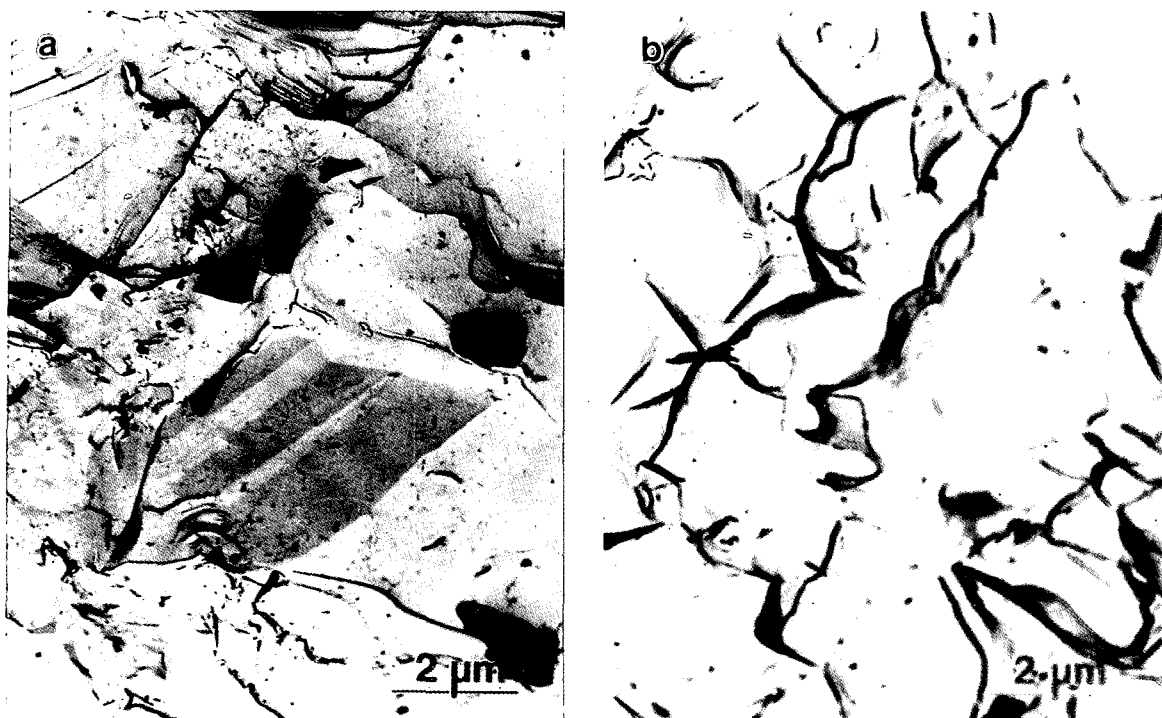


Fig. 6.

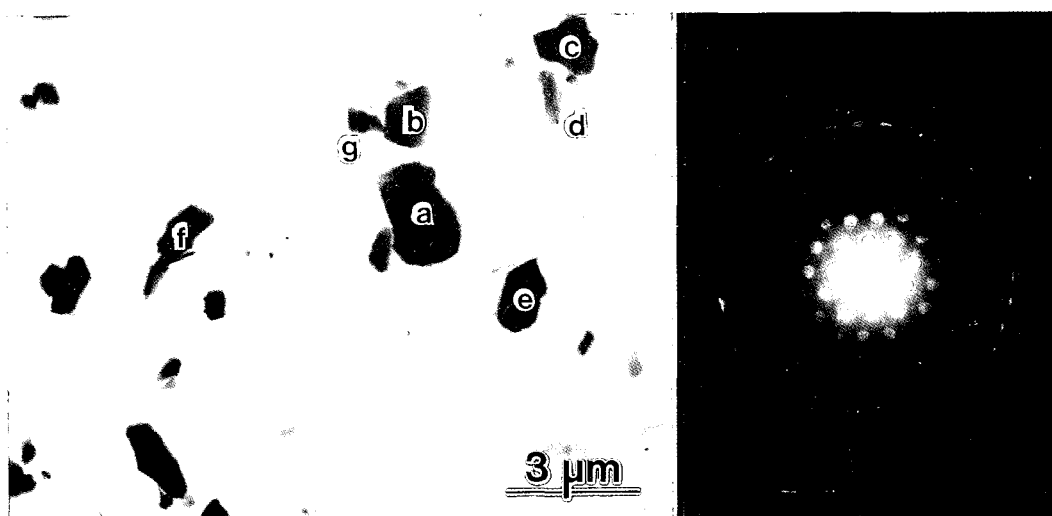


Fig. 7.