

SiC의 산화에 의한 Al₂O₃/SiC 복합체의 제조

김경환 · 이홍림 · 이형민 · 홍기곤*

연세대학교 세라믹공학과

*포항산업과학연구원

(1997년 4월 8일 접수)

Fabrication of Al₂O₃/SiC Composite Through Oxidation of SiC

Kyong Hwan Kim, Hong Lim Lee, Hyung Min Lee and Gi Gon Hong*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

Seoul 120-749 Korea

*Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang Korea

(Received April 8, 1997)

요 약

Al₂O₃/SiC 복합체를 제조함에 있어서 SiC 분말 입자의 표면을 부분적으로 산화시켜서 SiO₂로 하여 기지 Al₂O₃와 혼합한 다음 소결시키면 SiO₂는 Al₂O₃와 반응하여 두 상의 계면에 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)를 생성하게 된다. 이렇게 생성된 mullite는 Al₂O₃와 SiO₂의 계면을 더욱 치밀하게 만들고, 반응소결로 인하여 보다 낮은 온도에서 소결을 가능하게 만들며 열팽창계수의 차이로 인한 stress를 어느 정도 완화시키게 된다. 따라서 SiC의 산화에 의한 Al₂O₃/SiC 복합체가 보다 치밀화 되었다 기계적인 물성은 생성되는 mullite가 5.65 vol%일 때 최고값을 보였으며, 더 이상의 많은 mullite가 생성되면 오히려 그 기계적인 물성값은 감소하였다.

ABSTRACT

The surface of SiC particles were partially oxidized to produce SiO₂ layers on the SiC particles to prepare Al₂O₃/SiC composite by formation of mullite bonds between the grains of Al₂O₃ and SiO₂ during sintering at 1600°C. This process is considered to enable the sintering of Al₂O₃/SiC composite at lower temperature and also to relieve the stress, produced by thermal expansion mismatch between Al₂O₃ and SiC. In fact, Al₂O₃/SiC composite prepared by oxidation of SiC was observed to be more effectively sintered and densified at lower temperature. Maximum density, flexural strength and microhardness were obtained with 5.65 vol% of mullite content in Al₂O₃/SiC composite.

Key words : SiO₂ layer, Al₂O₃/SiC composite, Mullite, Thermal expansion mismatch, Oxidation of SiC.

1. 서 론

Al₂O₃를 기지로 하고 SiC를 보강재로 하는 Al₂O₃/SiC 계 복합체는 가장 널리 연구되고 있는 복합재료 중의 하나이다.^{1,2,3)} 일반적으로 Al₂O₃는 고경도, 내산화성, 내식성 등의 물성을 가지지만 1000°C이상의 고온에서 급격한 강도 저하를 보이고 SiC와 Si₃N₄에 비해서 파괴인성과 파괴강도가 낮은 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 따라서 Al₂O₃에 고온에서 안정성이 뛰어난 SiC를 보강재로 첨가하는 경우에는 열적 및 기계적 물성이 향상된 복합재료를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁾ 또한 더욱 치밀한 조직의 소결체를 얻기 위한 노력도 다양하게 시도되고 있다. 예

를 들면, Jang 등⁶⁾은 난소결성의 제2상인 탄화규소 주위에 polymer를 피복한 후, 소결시에 피복된 polymer의 burn-out으로 알루미늄과 탄화규소 입자사이의 gap이 형성되고, 냉각시의 열팽창계수의 차이로 인한 응력의 발생을 최소화하여 치밀화를 증진시켰다. Lee 등⁷⁾은 aluminum nitrate nanohydrate(Al(NO₃)₃·9H₂O)를 성형체에 침투(infiltration)시킴으로써 그 소결밀도를 증진시킬 수 있었다고 보고하고 있다. 흔히 SiC의 산화를 억제하는 상태에서 소결하기 위해 반응성이 없는 Ar 분위기 하에서 소결을 행하고 있다. 그러나 SiC의 산화로 형성된 SiO₂ 표면층은 기지의 Al₂O₃와 소결도중에 반응하여 mullite를 형성하게 되는데, mullite는 고온에

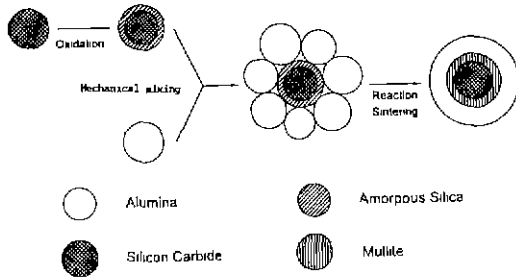


Fig. 1. Schematic diagram for preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composite through oxidation of SiC

서의 강도와 크립에 대한 저항성이 크고⁸⁾ 열적, 화학적 안정성도 뛰어난 특성을 가지고 있다.⁹⁾

또한, Al_2O_3 , SiO_2 및 mullite의 이론밀도를 각각 3.99, 2.33, 3.16 g/cm^3 로 하여 계산하면 5%정도의 부피 팽창이 일어나므로¹⁰⁾ 더욱 치밀화되리라 기대되며, 만일 SiC의 표면층을 이루고 있는 SiO_2 와 기지인 Al_2O_3 사이에 충분한 반응이 일어나서 mullite결정을 형성한다면, 기지와 제2상의 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 tensile hoop stress를 어느 정도 막을 수 있게되어 여러 가지 기계적 물성의 증진을 기대할 수 있으리라 생각된다.

Fig. 1은 본 연구에서 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 복합체를 제조하려는 모델을 나타내는 모식도로서, 첫단계는 SiC의 산화, 두 번째 단계는 Al_2O_3 와 mullite의 합성, 그리고 마지막 단계는 소결로 이루어진다. SiC의 산화는 산소분압이 충분히 큰 산화물 전기로에서 행한다. 이때 SiC의 산화율은 승온속도를 일정하게 한다면 산화온도와 유지시간의 함수가 된다. 산화된 SiC 분말을 상용분말 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 기계적으로 혼합하여 SiC 분말 주위에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자가 피복되도록 하는 방법으로 복합분체를 만든다. 소결체는 1600°C에서 2 시간동안 상압소결과 1600°C에서 30 MPa의 가압하에서 1시간 동안 고온가압소결(hot-pressing)로써 제조하는데 기계적인 물성은 가압소결로 제조한 시편으로 측정하였다.

본 연구에서는 SiC의 산화로 형성되는 SiO_2 가 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 복합체의 치밀화에 어떤 영향을 미치는지 관찰하고 산화율에 따르는 기계적 물성의 변화에 관해서 연구하였다.

2. 실험 방법

복합재료 제조방법으로는 공침법, 혼합 가수분해를 이용한 sol-gel법, 분무열분해법 등의 액상법 또는 CVD 등의 기상 화학반응을 이용하는 방법 등 다양하다. 본 연구에서는 가장 일반적인 제조방법으로 기계적인 혼합에 의한 복합재료 제조를 통하여 SiC의 산화로 생성되는 SiO_2

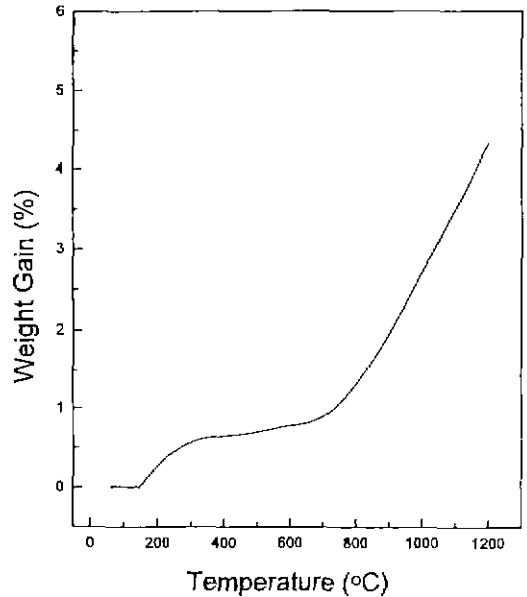
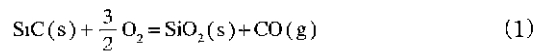


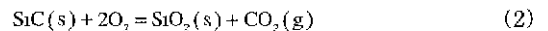
Fig. 2. TG curve of SiC with a heating rate 5°C/mm in air.

가 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 복합화에 미치는 영향 및 산화율에 따르는 기계적인 물성의 변화에 관하여 연구하였다.

출발물질로 사용된 $\beta\text{-SiC}$ 는 Herman C. Stark사의 B-10으로 평균입径이 0.6~0.8 μm 이며 비표면적이 13.6 m^2/g 이다. 이 $\beta\text{-SiC}$ 의 산화율과 산화량을 측정하기 위해서 5°C/min의 일정한 승온속도로 열처리하였다. Fig. 2에는 온도에 따른 SiC의 무게 변화를 나타내었다. 온도가 상승함에 따라서 SiC의 표면에서부터 산화가 일어나게 된다. 이때 산화는 공기분위기 중에서 행해지므로 그 산소분압은 충분히 커서 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 가 안정 응축상으로 보호막 상을 형성하게 된다.¹¹⁾ 이때의 주된 반응은



또는

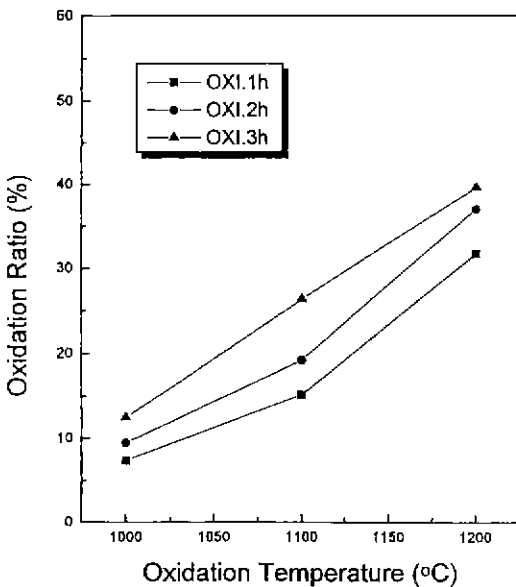


이다. 더 이상의 산화가 일어나기 위해서는 $\text{O}_2(\text{g})$ 가 $\text{SiO}_2(\text{s})$ 보호막을 통과하여 SiC와 반응해야 하는데 이 보호막으로 인해 $\text{O}_2(\text{g})$ 의 확산이 어려워져서 산화는 점점 어렵게 된다.

Fig. 2로부터 150°C이하의 온도에서 무게 증가는 거의 관찰되지 않는 것을 알 수 있다. SiC의 산화로 인한 무게 증가가 수분(H_2O)의 탈착과 carbon 등의 불순물의 휘발에 의해 보상되었으리라 생각된다. 150°C 영역에서부터 서서히 산화가 진행되어 700°C이하의 저온부

Table 1. Oxidation Ration at Various Temperature and Times.

| Temperature(°C) | Time (h) | Cup Weight(g) | Cup+SiC Weight(g) | SiC Weight | Cup+SiC +SiO ₂ Weight | Cup Weight after Oxidation cup Weight | SiC+SiO ₂ Weight | Weight Change | Oxidation Ratio |
|-----------------|----------|---------------|-------------------|------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|
| 1000 | 1 | 21.5371 | 22.8323 | 1.2952 | 22.8784 | 21.5358 | 1.3426 | 0.0474 | 7.34% |
| 1100 | 1 | 21.5747 | 22.7401 | 1.1654 | 22.7909 | 21.5371 | 1.2538 | 0.0884 | 15.22% |
| 1200 | 1 | 21.5761 | 22.575 | 0.9989 | 23.7316 | 21.5747 | 1.1569 | 0.158 | 31.73% |
| 1000 | 2 | 21.5378 | 22.7312 | 1.1934 | 22.7882 | 21.5387 | 1.2495 | 0.0561 | 9.43% |
| 1100 | 2 | 21.5387 | 22.5052 | 0.9665 | 22.5971 | 21.5377 | 1.0594 | 0.0929 | 19.28% |
| 1200 | 2 | 21.5377 | 22.8191 | 1.2814 | 23.0944 | 21.5761 | 1.5183 | 0.2369 | 37.09% |
| 1000 | 3 | 21.5358 | 23.0882 | 1.5524 | 23.1851 | 21.5363 | 1.6488 | 0.0964 | 12.46% |
| 1100 | 3 | 21.5363 | 22.9456 | 1.4093 | 23.1301 | 21.5355 | 1.5946 | 0.1853 | 26.38% |
| 1200 | 3 | 21.5355 | 22.334 | 0.7985 | 22.4926 | 21.5361 | 0.9565 | 0.158 | 39.70% |

**Fig. 3.** Oxidation ratio as a function of temperature.

에서는 산화가 완만하게 일어나며 700°C이상의 온도에서는 급격한 산화가 일어났다. SiC의 산화로 형성되는 SiO₂ 표면층은 1200°C이하의 온도범위에서 비정질을 형성하지만 1200°C이상의 온도에서는 어느 정도의 induction time을 가진 후 β-crystobalite로 전이되는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 또 1300°C에서는 SiC 표면에 생성된 SiO₂의 부분적인 소결로 분말특성을 상실하므로 본 연구에서는 적합하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 동안 열처리하여 산화된 SiC 분말을 사용하였다.

Table 1에는 온도와 시간에 따른 산화율을 나타내었다. 먼저 cup형 도가니를 깨끗이 세척한 다음, 이 도가니의 무게를 재었다. 여기에 SiC 분말을 담고 무게를 재어

서 도가니의 무게를 빼어서 SiC 분말만의 무게를 측정하였다. 이 SiC 분말을 담은 도가니를 산화시킨 다음에 무게를 재고, SiO₂ 산화층을 가지는 SiC 분말을 덜어낸 후에 다시 도가니만의 무게를 재었다. 이 두 무게의 차이가 SiC와 SiO₂ 분말만의 무게가 되고 산화 전후의 무게 변화로부터 산화율을 계산하였다. 여기서는 β-SiC 내에 존재할 수 있는 불순물, 즉 C와 H₂O 등의 기화 및 탈착¹³⁾은 고려하지 않았다. 이렇게 얻어진 산화율을 Fig. 3에 온도와 시간의 함수로 나타내었다. 산화율은 시간 보다 온도에 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 이 산화율을 바탕으로 하여 SiC 표면의 SiO₂와 기지인 Al₂O₃ 사이의 충분한 반응으로 mullite가 형성된다고 가정하고 본 연구에서 사용한 시편의 조성을 Table 2에 나타내었다.

상용분말 α-Al₂O₃(AES-11, MgO 0.1wt%)와 1100°C에서 2시간 동안 산화(산화율 약19.28%)시킨 β-SiC를 소결체 시편 내에 SiC의 함량이 0, 5, 10, 15 vol%가 될 수 있도록 혼합하여 복합분체를 제조하였다. 이때 균일한 혼합을 위해서 ethyl alcohol을 분산제로 하여 SiC 분말의 균일한 분산을 위해서 pH 11에서 2시간 동안 초음파 처리를 병행하여 교반한 후 서서히 건조시켜서 복합분체를 제조하였다. 이때, α-Al₂O₃내에 0.1 wt%의 MgO가 주된 불순물로 존재하므로 소결조제를 첨가하지는 않았다. 또한, 비교를 위하여 산화되지 않은 경우의 복합분체도 각 조성별로 제조하였다. 그리고 산화율(소결시편의 mullite의 양)에 따른 복합소결체의 물성 비교를 위하여 SiC를 산화시키지 않은 경우와 SiC를 1000°C에서 2시간(약 9.43%의 산화율), 1100°C에서 1시간(15.22%), 2시간(19.28%), 3시간(26.38%), 1200°C에서 2시간(37.09%) 산화시킨 경우에 소결체 내의 SiC가 10 vol%가 될 수 있도록 복합분체를 제조하였다.

상압소결의 경우, 복합분말을 지름 14 mm 크기의 pellet형으로 성형한 후, 알루미늄 도가니를 이용하여 알

Table 2. Sample Notation Used in This Study.

| Sample name | SiC oxidation | SiC vol% | Oxidation Ratio(%) | Mullite vol% in sintered |
|-------------|---------------|----------|--------------------|--------------------------|
| MM0 | NO | 0 | 0 | 0 |
| MMX5 | | 5 | | |
| MMX10 | | 10 | | |
| MMX15 | | 15 | | |
| MMO5 | 1100°C-2h | 5 | 19.28 | 6.46 |
| MMO10 | | 10 | | 12.90 |
| MMO15 | | 15 | | 19.34 |
| MMO0210 | 1000°C-2h | 10 | 9.43 | 5.65 |
| MMO1110 | 1100°C-1h | | 15.22 | 8.86 |
| MMO1310 | 1100°C-3h | | 26.38 | 19.34 |
| MMO2210 | 1200°C-2h | | 37.09 | 31.83 |

루미나 관상로(tube furnace)에서 소결하였다. 이때 승온속도는 5°C/min로 1600°C에서 2시간 동안 Ar 분위기 하에서 소결한 다음 소결로 속에서 서서히 냉각시켰다. 그리고 기계적인 물성의 비교를 위하여 30°C/min의 승온속도로 1600°C에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 Ar 분위기 하에서 고온 가압소결하였다.

복합분말과 소결체의 상분석을 통하여 상변화를 관찰하였고, 복합분말의 FTIR분석을 통하여 결합상태를 비교하였다. 또 소결체의 밀도, 강도, 경도 및 파괴인성 등의 기계적인 물성을 측정하였으며 미세구조도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석 및 FTIR 분석

상용 분말 α - Al_2O_3 와 상용 분말 β -SiC를 출발 물질로 하여 기계적인 혼합에 의해서 복합체를 제조하는 각 단계에 대한 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)와 (b)는 각각 상용분말 β -SiC와 이 분말을 산화시킨 후의 것으로, 두 XRD 결과로부터 산화공정 이후에 생성되는 SiC 입자 주위의 SiO_2 층은 비정질임을 알 수 있었다. (c)는 이렇게 산화시킨 SiC 분말을 α - Al_2O_3 와 혼합한 후의 XRD 결과로 SiC 분말이 보강재로 소량 첨가되어 (b)에 나타나는 비정질 피크가 나타나지 않았다. (d)는 1600°C에서 2시간 동안 Ar 분위기 하에서 소결한 후의 XRD 결과로서 mullite가 생성됨을 확인할 수 있었다.

알루미늄산화물을 출발 물질로 제조한 Al-O-Si 결합을 가지는 monogel은 Al과 Si이온의 직접적인 이동에 의해 987°C에서 강한 발열 반응을 보이며 mullite를 형성하고, alumina와 silica를 gel 내부에 가지는 digel은 1332°C에서 약한 발열 반응을 보이며 mullite를 형성하고, microcomposite 형태의 경우는 1499°C에서 alumina와 silica의 접촉점에서부터 mullite의 핵생성이 일

요업학회지

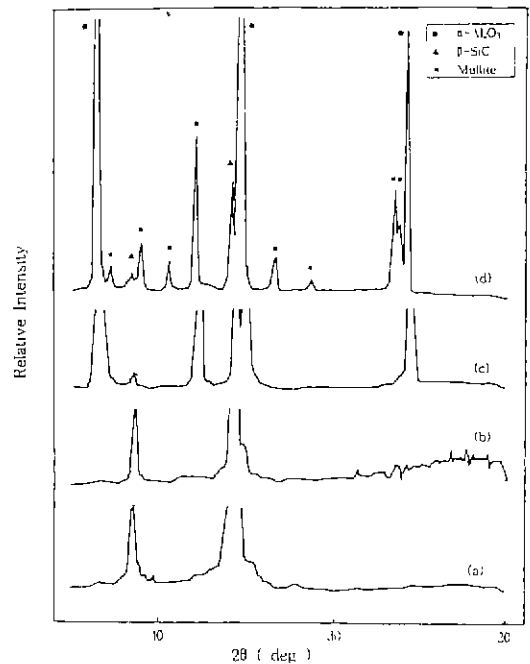


Fig. 4. XRD patterns of (a) As received SiC powder (b) SiC powder oxidized as 1100°C for 2h in air (c) 90 vol% α - Al_2O_3 +10 vol% SiC powder of (b) and (d) the composite of (c) sintered 1600°C for 2h Ar.

어나고 Al 원자와 Si 원자의 mullite 내부로의 확산에 의해 흡열반응을 나타내면서 mullite는 성장한다고 보고되었다.^{14,15)}

본 연구에서는 SiC의 산화로 생성된 SiO_2 에 Al_2O_3 가 둘러싼 구조를 가지는 경우로서 위의 세 번째에 해당하므로 약 1500°C에서 흡열 반응을 보이며 mullite를 형성할 것으로 생각된다. Table 2에는 본 연구에서 사용된

시편의 조성과 열처리 조건에 따라 각 시편에 대하여 명칭을 표기한 것을 나타내었다. Fig. 5에는 시편 MMO10과 MMX10의 혼합분말의 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectrometer) 분석결과를 나타내었다. Fig. 5(a)는 MMO10에 대한 FTIR 분석결과이고, Fig. 5(b)는 MMX10에 대한 FTIR 분석결과로서 MMX10과 MMO10 모두 454, 618, 650 cm⁻¹에서 Al-O의 결합, 즉

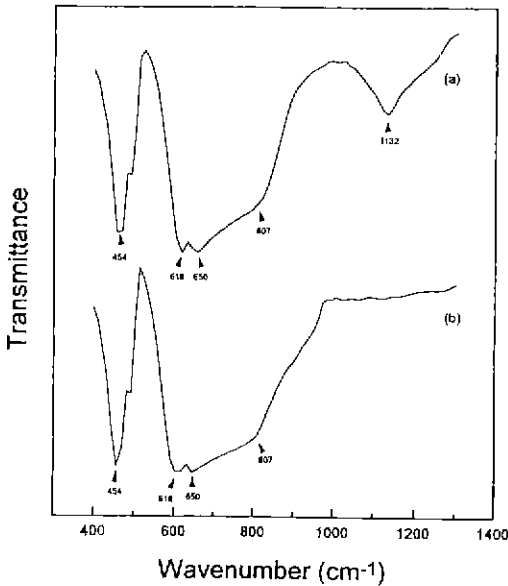


Fig. 5. FTIR spectra of the composite powders of the samples (a) MMO10 (b) MMX10.

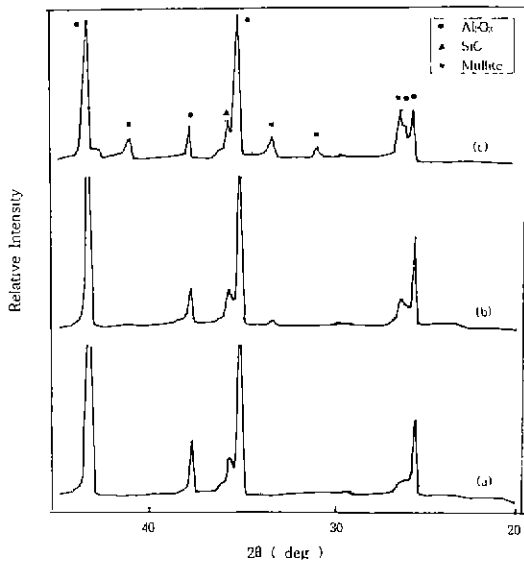


Fig. 6. XRD patterns of the samples (a) MMO0210 (b) MMO1210 (c) MMO2210.

α -Al₂O₃의 특성 피이크를 보이고 807 cm⁻¹에서는 SiC에 해당하는 피이크를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그러나 (b)는 1132 cm⁻¹에서 어떤 피이크도 나타나지 않는 것으로 보아 Si-O의 결합이 없는, 즉 Al₂O₃와 SiC만으로 구성된 복합 분체인 반면 (a)는 1132 cm⁻¹에서 Si-O의 신축진동을 나타내는 흡수대에 해당하는 피이크가 발견되므로 Al₂O₃와 SiC 이외에 SiC 입자 주위에 SiO₂층이 존재함을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 Fig. 4(c)에서처럼 혼합한 이후의 XRD 분석으로는 관찰되지 않는 SiO₂ 층의 존재를 직접적으로 증명할 수 있었다. Fig. 6은 시편 MMO0210, MMO1210, MMO2210에 대한 XRD 분석결과로 산화율이 증가함에 따라 생성되는 mullite의 양은 증가하지만 Al₂O₃의 양은 반대로 감소함을 알 수 있었다. 이때 SiC의 피이크에 대한 mullite 피이크의 상대 비교로 보아 예상한 mullite가 모두 생성되지 않은 것으로 생각되며 남아 있는 SiO₂는 비정질인 것으로 추측된다. 즉, 반응해야 할 SiO₂가 많은 조성에서 SiC와 비교한 mullite의 피이크의 relative intensity는 작았다. 만약 미반응 SiO₂의 양이 산화율이 증가할수록 많아 진다면, 다량의 SiO₂는 밀도 및 기계적 물성에 어떤 영향을 줄 것으로 생각된다.

3.2. 상대 밀도의 변화

Fig. 7에는 산화되기 전후의 SiC를 각각 첨가한 Al₂O₃/SiC 복합체를 1600°C에서 2시간 동안 Ar 분위기 하에

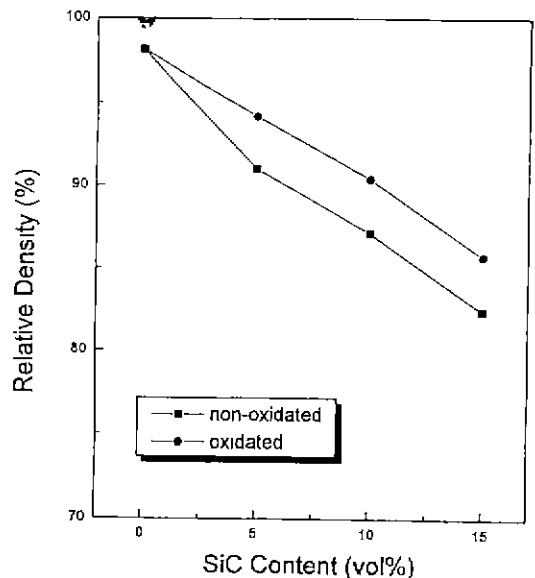


Fig. 7. Relative density of the specimens which were pressureless sintered at 1600°C for 2h in Ar as a function of SiC content.

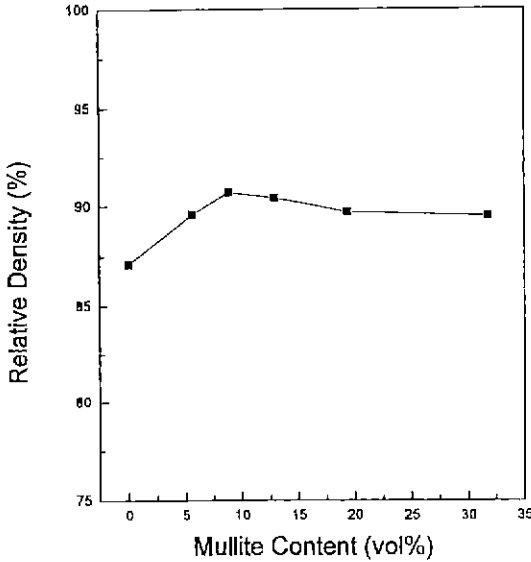


Fig. 8. Relative density of the specimens which were pressurless sintered at 1600°C for 2h as a function of mullite content.

서 상압소결한 소결체에 대하여 SiC 첨가량에 따른 상대밀도 변화를 나타내었다. 이때 SiC 함량은 최종 소결체 시편 내에 함유되는 SiC의 함량으로서 산화된 SiC를 사용한 경우에는 그 후에 형성되는 mullite 까지 고려하여 SiC의 함량을 계산한 후에 제조하였다. Al_2O_3 만의 소결밀도는 98%이상의 아주 치밀한 소결체를 얻었지만 SiC의 첨가량이 증가함에 따라서 그 상대 밀도는 차츰 감소하는 경향을 보였다. 이때 산화된 SiC를 보강재로 함유하는 복합체의 상대밀도가 산화되지 않은 SiC를 보강재로 하는 복합체의 경우보다 각 조성에 대해 약 3% 정도 큰 것을 알 수 있었다. 이것은 산화된 SiC 입자 주위에 생성된 SiO_2 층이 기지인 Al_2O_3 와의 반응으로 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 생성시키는데, Al_2O_3 의 이론 밀도를 3.98, SiO_2 의 밀도를 2.33, 그리고 mullite의 밀도를 3.16 g/cm^3 이라고 가정하면 약 5%정도의 부피팽창이 일어나므로 전반적인 밀도의 향상이 이루어진 것이라고 생각된다. 상압소결에 의해 제조된 시편 내에 SiC의 함량이 10 vol%가 될 수 있도록 복합체를 제조한 후, 소결체 시편 내에 mullite가 존재하는 양에 대한 상대 밀도의 추이를 Fig. 8에 나타내었다. 이때 mullite의 함량은, 각 온도와 시간에 따른 산화율을 바탕으로 이후의 모든 고온공정에서 더 이상의 산화가 일어나지 않는다는 가정 하에, 소결이 진행되는 동안 존재하는 모든 SiO_2 가 Al_2O_3 와 반응해서 mullite가 되었다고 생각해서 계산한 값들이다.

산화량이 증가하여 이후에 형성되는 mullite의 양이

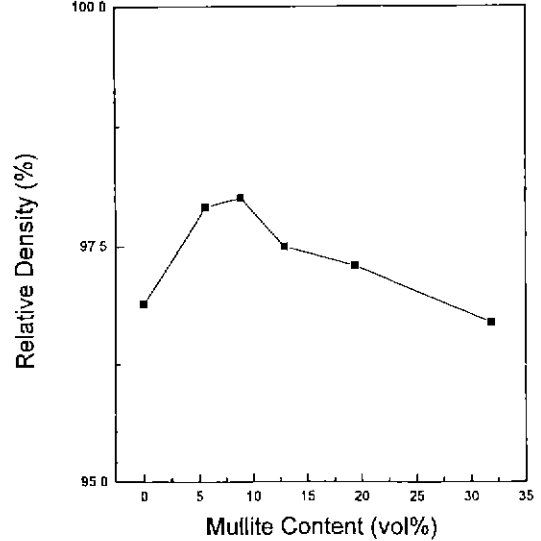


Fig. 9. Relative density of the specimens which were hot pressed at 1600°C in a function of mullite content.

증가할수록 상대 밀도는 증가하는 경향을 보여 8.86 vol%의 mullite가 형성되면 그 상대밀도는 90.7%의 최고 밀도를 보이고 더 이상의 mullite가 형성되면 상대밀도는 차츰 감소하는 경향을 보이지만 산화되지 않은 SiC 10vol%를 함유한 MMX10 시편 보다는 그 밀도가 높은 것을 알 수 있다. 이와 같이 8.86 vol% 이하에서 밀도가 증가하는 현상은 SiO_2 의 양이 상대적으로 적어서 충분히 mullite 형성이 가능하다고 생각되지만, 8.86 vol% 이상에서 밀도가 오히려 감소하는 현상은 mullite의 핵생성과 성장속도가 mullite 층을 통한 Al과 Si의 확산에 의해 지배되고 또 시간에 따라 감소하므로¹⁶⁾, SiO_2 의 양이 상대적으로 많은 것에 비하여 mullite를 형성하지 못한 채 소결이 끝난 것으로 생각되고, 일반적으로 SiO_2 는 Al_2O_3 의 치밀화에 장애가 되기 때문이며¹⁷⁾, 잔존 SiO_2 의 영향도 고려해야 할 것이다. Fig. 9에는 1600°C에서 1시간 동안 30 MPa의 압력으로 Ar 분위기 하에서 가압소결한 시편의 mullite의 형성량에 대한 상대 밀도의 변화를 나타내었다. 가압소결의 경우도 앞의 상압소결에서의 경우와 마찬가지로 mullite의 함량이 증가함에 따라 상대 밀도는 증가하다가 10 vol% 이상에서 차츰 감소하였다. 이 경우도 SiO_2 와 Al_2O_3 가 충분히 반응해서 mullite가 형성되었다고 보기 힘들 뿐만 아니라 충분히 mullite가 형성되었다 하더라도 Al_2O_3 와 SiC 그리고 mullite의 열팽창계수가 각각 $8.5 \times 10^{-6}/T$, $4.0 \times 10^{-6}/T$, $5.0 \times 10^{-6}/T$ 로¹⁸⁾ mullite의 양이 증가하면 그 열팽창 계수의 차이로 인한 응력의 발생으로 미소 균열이 존

재하게 되어 그 밀도의 감소도 있었으리라 생각되며 실제로 3.5항의 미세구조의 관찰에서 미소균열이 관찰되었다.

3.3. 강도의 변화

가압소결한 시편을 3×4×30 mm의 형태로 가공한 후 span의 길이를 20 mm로 하고 load speed를 0.5 mm/min으로 하여 3점 꺾임강도를 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 생성되는 mullite의 함량이 5.65 vol%인 조성에서 MMX10의 강도값 보다 약 170 MPa이 더 큰 586.4 MPa의 최고값을 나타내지만 밀도가 가장 큰 mullite의 조성(8.86 vol%)에서는 다소 감소하고 있다. 이것으로 거의 같은 밀도를 가질 경우 mullite의 양이 더욱 중요한 변수가 됨을 알 수 있다. 더욱이 mullite의 형성량이 증가할수록 3점 꺾임강도는 점차 감소함을 알 수 있었다. 이는 SiO₂가 Al₂O₃와 충분한 반응을 하지 않고 잔존하여 균열이 SiO₂를 따라 진전된 것으로 생각되고, 또 Al₂O₃, SiC, mullite 간의 열팽창 계수 차이로 인한 미소 균열이 mullite의 양이 증가할수록 커질 것으로 강도가 점차로 작아진 것으로 생각된다. 그리고 mullite의 생성량이 많아져서 20~30 vol%가 되면 반응소결에 의한 부산물이 아닌 복합체를 구성하는 하나의 주된 상이 되므로 mullite 본래의 강도도 무시할 수 없게 된다. Mah 등¹⁹⁾의 보고에 의하면, 상온에서 mullite 소결체의 평균 강도값은 128 MPa이고, 1400°C, 1500°C에서 각각 140 MPa, 145 MPa로 상온에서의 강도를 그대로 유지하지만 Al₂O₃/Mullite/SiO₂ system의 본 연구에서는 mullite 형성으로 더욱 치밀한 조직을 이

를 경우는 그 강도의 향상을 기대할 수 있지만 mullite 형성량이 많거나 잔존 SiO₂가 존재할 경우에는 Al₂O₃/SiC 복합체의 강도보다 크게 낮아지게 될 것이라 생각된다. 하지만 Kanzaki와 Takata²⁰⁾가 주장한 것처럼 화학 양론적인(stoichiometric) mullite를 제조하면 그 강도와 인성이 각각 360 MPa, 2.8 MN/m^{3/2}로 크게 향상되므로 앞으로의 과정은 더욱 정교한 제조 공정을 통한 mullite의 제조로 Al₂O₃/mullite/SiO₂ system의 기계적인 물성의 증진이 될 것이다.

3.4. 경도 및 파괴 인성의 변화

가압소결(hot-pressing)하여 얻은 소결 시편의 경도 및 파괴인성의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 고경도 물질인 SiC의 함량은 10 vol%로 일정하다. Rice, Wu, Borchelt 등²¹⁾에 의하면, 경도는 입자 크기의 제곱근에 반비례한다. 본 연구에서 가압소결한 시편의 입자 크기는 모든 조성에서 거의 일정하리라 생각되므로 경도는 치밀화 즉, 상대 밀도와 mullite의 양에 크게 의존할 것으로 생각된다. 다시 말하면 밀도가 크고 생성되는 mullite의 양이 작으면 더 높은 경도값을 나타내고, 밀도가 다소 작고 생성되는 mullite의 양이 많으면 더욱 낮은 경도값을 가질 것이라 생각되며, 또한 Fig. 11에서 나타난 경도의 경향과 일치하고 있다. 밀도가 상대적으로 큰 MMO0210에서 16.26 GPa로 가장 큰 경도값을 가지는데 이것은 잔존 SiO₂가 없이 정량적으로 mullite화 되면서 치밀화가 증진된 결과라고 생각된다. 가장 밀도가 큰 MMO1110(8.86 vol% mullite)은 다소 감소된 경도

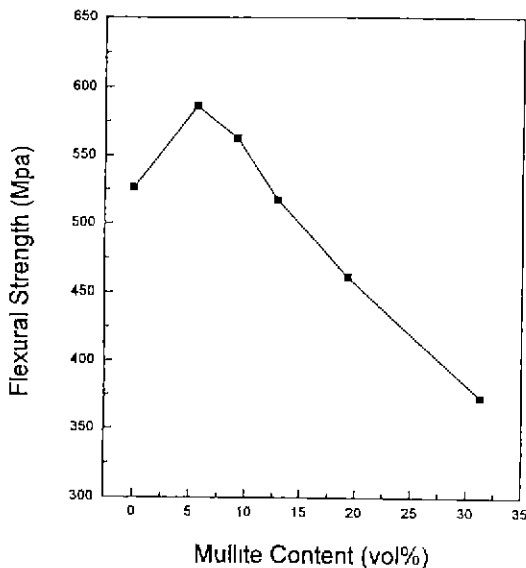


Fig. 10. Flexural strengths of the hot pressed specimens as a function of mullite content.

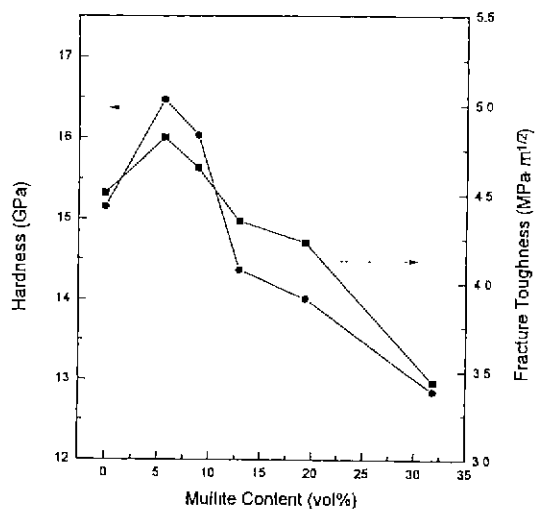


Fig. 11. Hardness and fracture toughness of the hot pressed specimens as a function of mullite content.

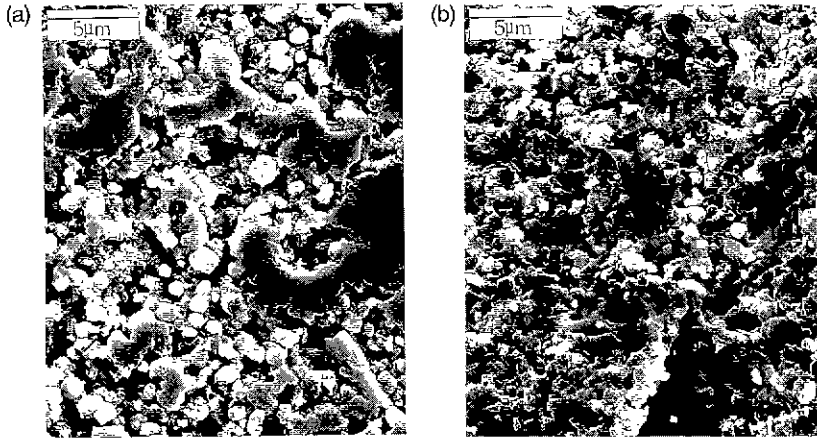


Fig. 12. Scanning electron micrographs of the pressureless sintered specimens: (a) MMX10 (b) MMO10.

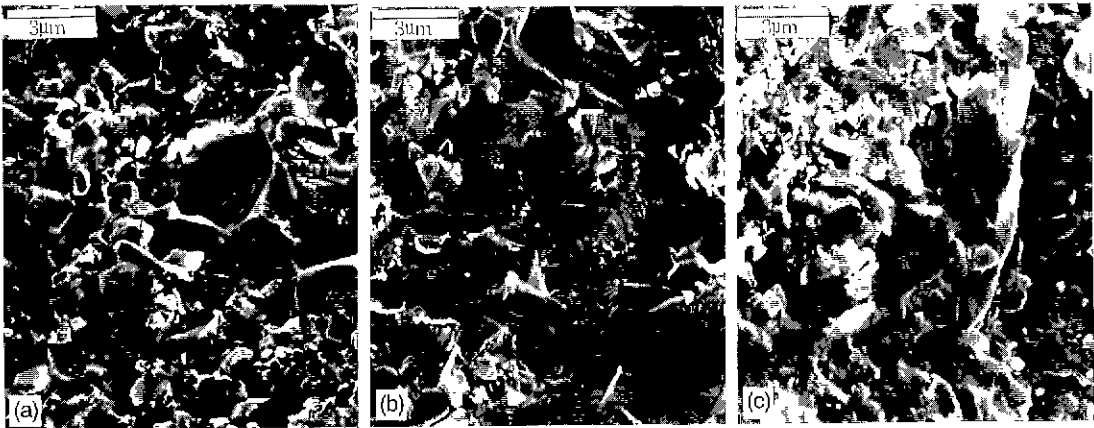


Fig. 13. Scanning electron micrographs of the pressureless sintered specimens. (a) MMX10 (b) MMO2210 (c) MMO2210.

값을 나타내고 있으며, 점차 mullite의 함량이 증가함에 따라 경도는 큰 폭으로 감소하였다. 파괴인성도 경도의 경우와 마찬가지로 소결이 진행되는 동안 형성되는 mullite의 양이 증가함에 따라 5.65 vol% mullite에서 4.82 MPa $m^{1/2}$ 로 최고값을 보이다가 차츰 감소하는 경향을 보였다. 5.65 vol%에서 최고값을 보이는 것은 소결이 진행되는 동안 적당한 양의 mullite가 형성되어 더욱 치밀한 조직을 만들게 되고 균열선단과 mullite와의 상호작용으로 균열 전파 에너지가 상당히 흡수되기 때문으로 생각된다. 더 이상의 mullite 형성은 미반응 SiO_2 의 잔존으로 균열의 전파가 이 SiO_2 를 통해 이루어지거나 또는 Al_2O_3 , SiC, mullite의 열팽창 계수 차이로 인해 형성되는 미세균열을 통해 전파되리라 생각된다. 또 mullite를 통한 균열의 전파도 하나의 요인으로 생각된다.

요업학회지

3.5. 미세 구조의 관찰

상압소결로 제조한 시편의 미세구조를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a)는 SiC를 산화시키지 않고 제조한 MMX10 복합체에 대한 미세구조이고 Fig. 12(b)는 SiC를 산화시킨 후에 제조한 MMO10 복합체에 대한 미세구조로서 산화된 SiC를 보강재로 하는 복합체가 더욱 치밀한 조직을 가짐을 알 수 있었다. Fig. 13에는 가압소결한 시편의 파단면을 나타내었다. MMX10은 주로 입계파괴를 나타내는 반면 가장 강도가 큰 MMO2210은 주로 입내파괴의 양상을 보였다. 또, 가장 강도값이 낮은 MMO2210은 MMO2210과 유사한 입내파괴 양상을 보이지만 미소균열이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있으며 기공이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 파단면의 현미경 사진으로 미세구조를 관찰하면 밀도 및 기계적인 물성의 경향과 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

Al₂O₃/SiC 복합체를 제조함에 있어서 제 2상인 SiC성분의 부분적인 산화의 영향을 관찰하고 산화가 진행됨에 따라 생성되는 mullite의 양에 따르는 물성의 변화를 알아보기 위하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1. SiC의 산화로 생성되는 SiO₂는 소결이 진행되는 동안 기지인 Al₂O₃와 반응하여 mullite를 형성하였고, mullite 생성시의 부피 팽창으로 인하여 더욱 치밀한 조직체를 얻을 수 있었다.

2. 상압소결로 제조한 Al₂O₃/SiC 복합체의 경우, SiC의 산화공정 후에 제조한 Al₂O₃/SiC 복합체는 같은 양의 SiC 함량을 가지면서 SiC의 산화공정없이 제조된 Al₂O₃/SiC 복합체 보다 약 3%정도의 상대밀도 향상을 보였다. 또한 SiC의 함량이 일정한 경우, 생성되는 mullite가 8.86 vol%(15.22%의 산화율을 나타내는 조성)에서 최고값의 상대밀도를 나타내었다.

3. 고온가압소결(hot-pressing)로 제조한 경우, 생성되는 mullite가 8.86 vol%에서 최고값의 상대밀도를 나타내며 강도, 경도 및 파괴 인성 등의 기계적인 물성은 생성되는 mullite가 5.65 vol%인 경우에 최고값을 나타내었다.

4. 산화물이 증가하면 잔존하는 미반응 SiO₂의 양이 증가하게 되고, 열팽창계수 차이로 인한 미세균열도 많아지게 되어 기계적인 물성의 저하를 가져왔고, 미세구조 사진으로부터 미소균열의 존재를 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- H. M. Jang, W. E. Rhine and H. K. Bowen, "Densification of Alumina-Silicon Carbide Powder Composites : II. Microstructure Evolution and Densification," *J Am Ceram Soc.*, **72**(6) 948-53 (1989).
- A. Picciachio, S H Lee and G. L. Messing, "Processing and Microstructure Development in Alumina-Silicon Carbide Intergranular Particulate Composites," *J Am Ceram. Soc.*, **77**(8) 2157-64 (1994).
- L. C Stearns, J Zhao and M. P. Harmer "Processing and Microstructure Development in Al₂O₃-SiC Nanocomposites," *Journal of the European Ceramic Society* **10** 473-477 (1992).
- T. G Gupta, "Strength Degradation Processes in Thermally Shocked Alumina," *J. Am. Ceram Soc.*, **55**(5) 249- 253 (1972).
- 中平 敦, 新原 皓一, 平井 敏雄, "Al₂O₃-SiC 複合材料の微細構造と 機械的 性質," *窯業協會誌* **94**(8) 767-772 (1986).
- H. M. Jang, W. E. Rhine and H. K. Bowen, "Densification of Alumina-Silicon Carbide Powder Composites · I. Effects of a Polymer Coating on Silicon Carbide," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(6) 948-53 (1989).
- H. W. Lee and M. D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites : II. Effects of Sintering Additives and Green Body Infiltration," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(7) 1894-1900 (1990).
- W. G. Fahrenholtz and D. M. Smith, "Effect of Precursor Particle Size on the Densification and Crystallization Behavior of Mullite," *J Am. Ceram. Soc.*, **76**(2) 433-37 (1993).
- M. D. Sacks, N. Bozkurt and G. W. Scheffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10) 2428-37 (1991).
- Y Sakka, D. D. Bidinger and I A. Aksay, "Processing of Silicon carbide-Mullite-Alumina Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(2) 479-486 (1995).
- 이홍림 역, "엔지니어링 세라믹스," 반도출판사 (1991).
- W L Vaughn., "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6) 1540-43 (1990).
- P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth and I. B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbide," *J. Am Ceram. Soc.*, **42**(12) 613-16 (1959).
- I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications," *J. Am Ceram. Soc.*, **74**(10) 2343-58 (1991)
- S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J Am Ceram. Soc.*, **68**(1) c6-c7 (1985).
- I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the system SiO₂-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11) 507-12 (1975).
- H D Kim and H. K. Kang, "Effect of SiO₂ on grain growth and densification of Alumina prepared by sol-gel technique," *Euro Ceramics*, vol(1) pp. 1460-68 (1989).
- Swan and Michael V., "Material Science and Technology," Vol(11) pp 529, 539 (1994).
- T. J Mah and K. S. Mazdiyasn, "Mechanical Properties of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10) 699-703 (1983)
- S. Kanzaki, H. Tabata, T Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J Am. Ceram. Soc.*, **68**(1) c-6-c-7 (1985).
- R. W. Rice, C C Wu and F. Borchelt, "Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics," *J Am Ceram Soc.*, **77**(10) 2539-53 (1994)