

Al₂O₃-SiC 복합재료의 상압소결시 치밀화에 미치는 SiC 원료분말의 크기영향

채기웅

호서대학교 신소재기계공학부

(1999년 8월 10일 접수)

Effect of SiC Particle Size on the Densification of Al₂O₃-SiC Composite During Pressureless Sintering

Ki-Woong Chae

Dept of Materials and Mechanical Engineering, Hoseo University

Asan, Chungnam, 336-795, Korea

(Received August 10, 1999)

초록

Al₂O₃-5SiC(in vol%) 복합재료의 상압소결시 첨가하는 SiC 원료분말의 입자크기가 치밀화에 미치는 영향을 관찰하였다. SiC의 입자크기를 0.15 μm와 3 μm를 사용하는 경우 전혀 다른 치밀화 거동을 보였다. 0.15 μm의 SiC를 첨가한 시편은 3 μm의 입자를 사용한 경우보다 치밀화는 느리게 진행되었으나, 1550°C에서 90%의 비교적 낮은 상대밀도에서도 모든 기공이 폐기공화하였다. 그리고, 이후 열진정수압소결에 의해 완전치밀화가 가능하였다 반면에, 3 μm의 SiC 입자를 사용한 경우는 소결온도에 관계없이 상대밀도가 95%이상인 시편에서만 시편 전체기공의 폐기공화가 관찰되었다. 즉, 0.15 μm의 SiC를 첨가한 Al₂O₃-SiC 복합재료에서만 비교적 낮은 상대밀도에서의 빠른 폐기공화를 관찰할 수 있었으며, 이는 0.15 μm의 미세한 입자에 의한 반응성의 증가가 시편 표면부에 치밀한 반응층을 형성할 수 있었기 때문이다.

ABSTRACT

Effect of SiC particle size on the densification of Al₂O₃-SiC composite during pressureless sintering was investigated. Two types of SiC powders having average particle sizes of 0.15 μm and 3 μm were used. Densification rate of the specimen containing 0.15 μm SiC particles was slower than that of the specimen containing 3 μm SiC particles. Although the relative density of the specimen containing 0.15 μm SiC particles was below 90% of theoretical density after sintering at 1550°C, the complete closure of open pores occurred. Therefore, full densification could be obtained by subsequent HIP. On the other hand, in the specimen containing 3 μm SiC particles, the complete closed pore was observed at 95% of theoretical density. Such a fast pore closure in the specimen containing 0.15 μm SiC particles is likely to occur as a result of dense reaction layer formation on the specimen surface, which is attributed to the high reactivity of small size particles with sintering atmosphere.

Key words : Pressureless sintering, Closed pore, Reaction layer, HIP

1. 서 론

탄화물이 첨가된 세라믹 복합재료는 산화하는 경우 고온물성이 크게 변화한다. SiC 퀴스커가 첨가된 Al₂O₃계 복합재료에서도 분위기에 따라 지속적인 산화(active oxidation)로 질량이 감소하거나,^{1,2)} SiO₂(passive oxidation)에 기인한 mullite 및 aluminosilicate glass 상의 형성으로 파괴강도값이 증가한다.³⁻⁵⁾ 그런데, 치밀화된 시편에서 일어나는 산화현상에 대한 연구는 많이 진행되었으

나, 소결증에 일어나는 산화현상이나 이러한 반응이 치밀화에 미치는 영향에 대한 고찰은 미미한 실정이다.

한편, 미세한 SiC가 첨가된 Al₂O₃ 복합재료(나노복합재료)는 상압소결시 질소분위기에서 치밀화가 빠르게 진행되었으며, 최근에는 비교적 낮은 상대밀도(90%)에서 빠른 폐기공화가 관찰되었다.⁶⁾ 이러한 치밀화 거동은 시편의 폐기공화를 위해서는 95%이상의 상대밀도가 필요한 일반적인 소결거동과는 다른 현상으로, 미세한 원료분말의 사용에 따른 치밀화 거동의 변화를 예상할 수 있

다. 즉, 미세한 입자는 그 반응성이 대단히 크므로 소결 분위기의 영향을 직접적으로 받고, 치밀화 과정중에는 활발한 기체반응이 일어나 소결거동에 중요한 영향을 미치리라 여겨진다. 실제적으로 Al_2O_3 -SiC 복합재료의 경우 소결중 산화반응을 억제하기 위해 SiC등의 분위기 분말을 사용하고 있으며, 소결 후에는 반응층을 제거하고 있다.^{7,9}

본 연구에서는 소결특성이 다른 두 종류의 알루미나 분말과 입자크기가 다른 SiC를 이용하여 상압소결중의 치밀화 거동을 관찰하고, 빠른 폐기공화의 현상을 고찰하여 그 결과를 치밀화에 응용하고자 하였다. 상압소결 시 일어날 것으로 예상되는 기체반응에 초점을 두고, 소결온도에 따른 치밀화와 기공률의 변화, 그리고 활발한 반응이 기대되는 표면부에서의 변화등을 관찰하였다.

2. 실험방법

SiC 입자의 영향과 소결온도가 치밀화 및 기공변화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 소결성이 다른 두 종류의 알루미나 분말과 입자 크기가 다른 두 종류의 SiC분말을 이용하였다. 사용한 알루미나는 Sumitomo 사의 AKP-30 분말(평균입경 0.4 μm, 비표면적 6.8 m²/g)과 소결성이 매우 우수한 것으로 알려진 일본 대명의 TM-DAR (평균입경 0.2, 비표면적 14.7 m²/g)분말이었다. SiC는 나노복합재료에서 널리 사용되는 평균입경 0.15 μm의 일본 Ibiden사의 Betarundum UF 분말과 평균입경 2-3 μm의 일본 고순도화학연구소(주)의 분말이었다.

시편의 조성은 부피비로 Al_2O_3 -5SiC로 고정하였다. 따라서, 최종시편의 종류와 조성은 Al_2O_3 (AKP-30)-5SiC(3 μm), Al_2O_3 (AKP-30)-5SiC(0.15 μm), Al_2O_3 (TM-DAR)-5SiC(3 μm), 그리고, Al_2O_3 (TM-DAR)-5SiC(0.15 μm)였다. 각각의 혼합분말은 에탄올을 분산매로 12시간 습식혼합하였으며, 알루미나 불을 이용하여 혼합중의 불순물을 혼입을 억제하였다. 혼합분말은 전조 후 12시간의 전조혼합을 실시하여 건조중의 응집체를 제거하였다. 얻어진 분말은 직경이 10 mm인 원통형 몰드로 10 MPa의 압력으로 1차 성형한 후 100 MPa의 압력으로 2차 정수압 성형하였다. 이후, 흑연밸밸체의 질소분위기(N_2 : 99.998%), 1450-1600°C의 온도영역에서 각각 1시간씩 상압소결하였다. 이때, 승온속도는 20°C/min였다. 소결체의 겉보기 기공률 Pa는 아르카메데스법을 이용하여 다음의 식으로부터 구했다

$$Pa = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \times 100$$

여기에서 W_i 는 시편의 전조무게, W_j 는 포수무게

(saturated weight), 그리고, W_3 는 혼수무게(suspended weight)를 의미한다 한편, 일부의 시편에 대해서는 소결 후 시편의 표면을 다이아몬드 휠로 약 0.5 mm정도의 두께로 연마한 후 앞서와 동일한 방식으로 기공률을 측정하였다. 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였으며, X-선 회절기를 이용하여 상변화를 관찰하였다. 모든 기공이 폐기공화된 시편에 대해서는 1550°C에서 1시간 동안 120 MPa의 압력으로 열간정수압소결(HIP)하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 각조성의 시편을 질소분위기에서 소결하여 얻은 소결온도에 따른 상태밀도와 개기공률의 변화이다. 비표면적이 커서 소결성이 우수한 TM-DAR 알루미나를 사용한 경우와 3 μm의 큰 크기 SiC입자를 사용한 경우가 AKP-30 알루미나나 0.15 μm의 SiC를 사용한 경우 보다 치밀화가 빠르게 진행되었다. Fig. 1-(a)와 (b)는 3 μm의 SiC를 사용한 경우로 소결성이 양호한 TM-DAR 알루미나(a)의 사용이 AKP-30 알루미나(b)에 비해 약 100°C 정도의 낮은 소결온도에서 동일한 치밀화 거동을 보이고 있다. (a)의 경우 1475°C에서 89%의 상태밀도를 보였으며, 개기공률이 9%로 대부분이 개기공으로 존재하였다. (b)의 경우에도 (a)보다는 치밀화가 느리게 진행되어 1550°C에서 약 89%의 상태밀도가 얻어졌으며, 이때, 시편내의 모든 기공은 개기공으로 존재하였다. (a)와 (b)는 상태밀도 95% 이상의 치밀화가 이루어진 이후에야 시편이 폐기공화하였다. 순수한 Al_2O_3 만을 소결하는 경우에는 비표면적인 큰 TM-DAR는 1350°C에서 AKP-30은 1450°C에서 이미 99%의 거의 완전치밀화가 일어났다.

한편, 입자크기가 0.15 μm인 SiC를 사용한 경우 치밀화 거동은 앞서와는 다른 양상을 보여주었다. 우선, 미세한 SiC분말의 사용으로 (a), (b)와 비교하여 치밀화가 느리게 진행되었다. TM-DAR 알루미나를 사용한 (c)의 경우 1500°C에서 약 87%의 상태밀도를 보이고 있으며, 12%의 개기공률로 모든 기공이 개기공 상태로 존재함을 알 수 있다. 소결온도를 1550°C로 증가시키면 상태밀도는 90%로 증가하는데, 이때, 개기공률은 1% 미만으로 급격히 감소하며, 시편 전체의 기공이 폐기공화하였다. 일반적으로, 세라믹 소결체의 폐기공화는 상태밀도가 95% 이상 이루어졌을 때 가능한 것으로 알려져 있다. 앞서 3 μm의 SiC를 첨가한 경우에도 95%의 상태밀도를 얻었을 때 폐기공화가 이루어졌다. (d)의 AKP-30 알루미나 분말을 사용한 경우에는 낮은 상태밀도에서의 폐기공화 현상이 더욱 뚜렷하게 관찰되고 있다. 알루미나 분말의 소결성이 떨어져 1550°C에서 80%의 상태밀도를 얻

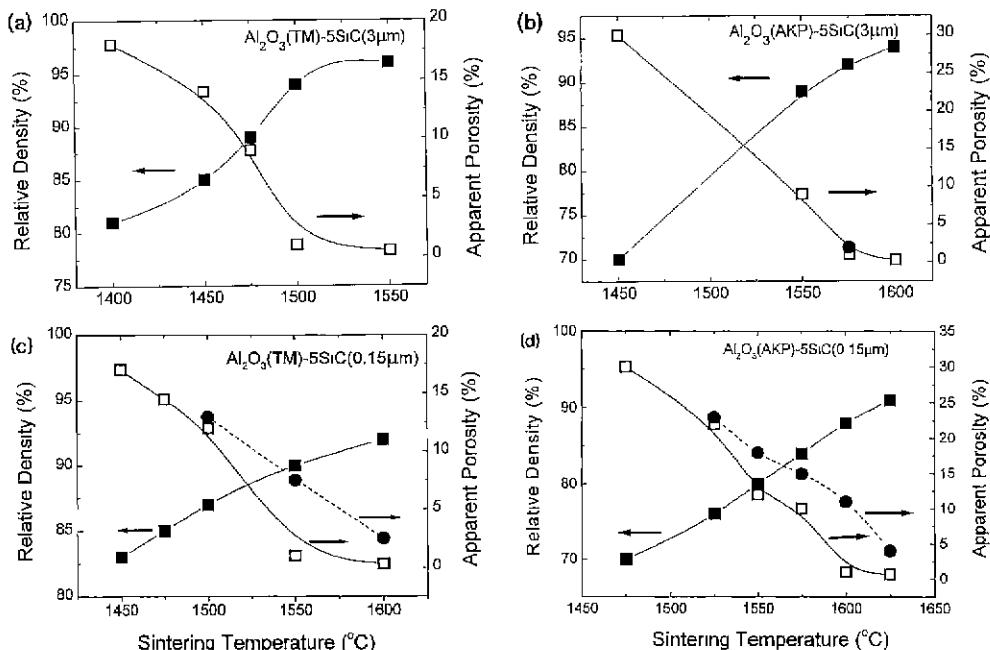


Fig. 1. Relative densities and apparent porosities of (a) Al₂O₃(TM)-5SiC(3 μm), (b) Al₂O₃(AKP)-5SiC(3 μm), (c) Al₂O₃(TM)-5SiC(0.15 μm), and (d) Al₂O₃(AKP)-5SiC(0.15 μm) specimens sintered for 1 h as a function of sintering temperatures. Dashed lines (●) show apparent porosities measured after grinding the specimen surfaces.

었음에도 불구하고, 시편내의 기공은 부분적으로 폐기공화되어 전체기공(20%)의 1/2인 약 10%의 기공이 폐기공화으로 관찰되고 있다. 1600°C로 소결온도를 증가시키면 88%의 상대밀도를 보이며, 시편 전체의 기공이 폐기공화하였다. 따라서, 미세한 SiC를 첨가한 시편에서만 비교적 낮은 상대밀도의 시편에서 빠른 폐기공화가 이루어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 0.15 μm의 미세한 입자를 사용하여 약 90%의 상대밀도에서 폐기공화를 보였던 시편의 파단면 미세조직사진이다. (a)는 Fig. 1-(c)시편을 1550°C에서, (b)는 Fig. 1-(d)시편을 1600°C에서 소결하여 얻은 것이다. 그런데, 시편의 파단면으로부터 관찰되어지는 기공의 모습은, 앞서 측정된 폐기공화와는 전혀 다르게, 서로 연결되어 있는 개기공형태의 특징을 보이고 있다. 한편, Fig. 1의 (b)에 표시된 점은 원(●)과 (c)와 (d)에서 점선으로 연결된 값(●)들은 각 시편의 표면부를 다이아몬드 휠로 약 0.5 mm 연마하여 표면층을 제거하고, 기공률을 다시 측정한 결과이다. (b)의 3 μm SiC 입자를 사용한 경우 표면층을 제거한 이후에도 기공은 모두 개기공률을 보이고 있어 표면층이 어떠한 영향도 미치지 않음을 확인할 수 있다. 그러나, 0.15 μm의 SiC가 첨가된 (c)의 경우 1550°C에서 폐기공으로 관찰되었던 기공들이 표면층을 제거한 이후에는 모두 개기공화하는 것을 알 수 있다.

(d) 시편의 경우에도 표면층을 제거한 이후에는 1550°C 이후에 관찰되어었던 폐기공이 모두 개기공으로 변화하였다. 즉, 1550°C와 1600°C에서 보인 1% 미만의 개기공률은 표면층 제거후에 11% 이상으로 증가하였다. 이는 앞서의 파단면 미세조직에서 관찰된 결과와 일치하는 것으로, 결국, 0.15 μm의 미세한 SiC 분말을 사용한 시편에서 관찰되는 폐기공화는 시편 표면부의 치밀화에 의한 것임을 확인할 수 있다. 아울러, 폐기공화는 미세한 SiC 분말을 사용할 때만 가능하다는 것을 알 수 있다. 또 다른 치밀화의 특징은 미세한 SiC 입자를 사용한 경우에도, 상대밀도가 90%에 도달하여도, 1500°C이하의 소결온도에서는 폐기공화가 일어나지 않는다는 점이다. 즉, Fig. 1-(c) 시편에서 1500°C에서 약 88%의 치밀화를 보였으나 폐기공화가 이루어지지 않은 점은 AKP-30 알루미나를 사용한 경우 1600°C에서 88%미만의 상대밀도에서는 완전 폐기공화한 사실과는 다른 결과이다. 빠른 폐기공화 반응은 1550°C이상의 소결온도에서 효과적임을 알 수 있다.

세라믹 복합재료의 물성을 좌우하는 가장 중요한 인자 중의 하나는 치밀화이다. 특히, 세라믹 재료는 취성파괴의 특징으로 소결체내에 조그마한 기공이 존재하게 되면, 응력집중으로 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다. 따라서, 신뢰성 있는 물성을 얻기 위해서는 완전치밀

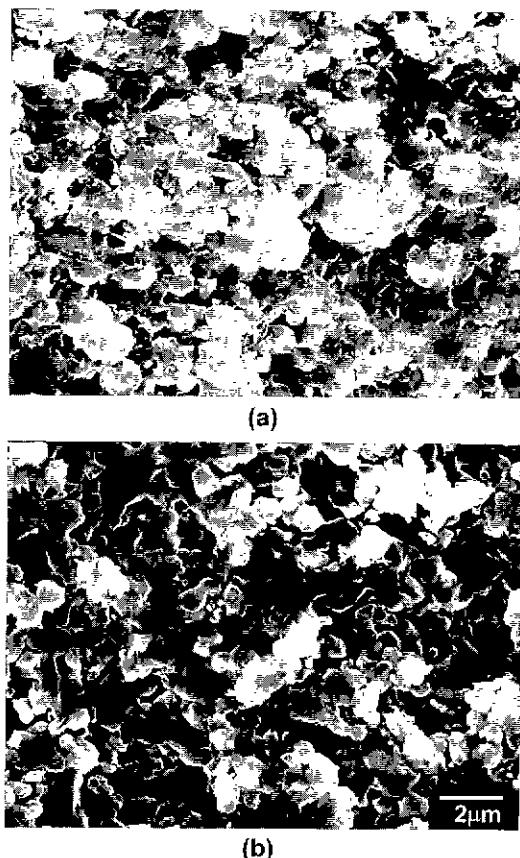


Fig. 2. Fracture surfaces of (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TM})$ -5SiC($0.15 \mu\text{m}$) specimen sintered at 1550°C and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AKP})$ -5SiC($0.15 \mu\text{m}$) specimen sintered at 1600°C for 1 h., respectively.

화가 필수적이며, 이를 위해 가장 효과적인 방법은 열간 정수압소결법(hot isostatic pressing)이다. 그런데, 이를 위해 선행되어야 할 조건은 시편이 우선 폐기공화되어야 한다는 점이다.^{10,11)} 따라서, 상압소결에 의해 시편을 폐기 공화하고, 이후 열간정수압소결(HIP)법으로 완전치밀화하는 sinter plus HIP 방식이 세라믹 소재의 완전치밀화에 가장 신뢰성 있는 방법으로 받아들여지고 있다. 따라서, 폐기공화는 시편의 완전치밀화의 가능성을 제시하는 중요한 의미를 갖으며, 본 연구에서 관찰되는 빠른 폐기 공화는 Al_2O_3 -SiC 복합재료를 sinter plus HIP방식에 의해 효과적으로 치밀화시킬 수 있음을 의미하는 것이다.

최근에 sub-micron 크기의 원료분말을 사용한 나노복합재료가 우수한 기계적 물성을 보임에 따라¹²⁻¹⁴⁾ 상압소결로 치밀화를 얻기 위해 여러 방법들이 연구되었다. 그런데, 대부분의 연구들은 소결중 Al_2O_3 과 SiC 간에 일어나는 산화 및 가스반응을 억제하고자, 불활성분위기에서

동일한 조성의 분말이나 SiC 분말로 덮어 소결하고, 소결후에는 일어난 표면의 반응층을 제거하였다.^{7,9)} 그러나, 본 연구결과는 오히려 Al_2O_3 -SiC 복합재료의 소결중 일어나는 반응이 치밀화에 매우 유용함을 알 수 있으며, 이러한 현상은 미세한 분말을 사용함으로써 가능함을 보였다. 상압소결후 폐기공화한 시편을 1550°C 에서 열간정수압소결한 결과 완전치밀화를 이룰 수 있었다.

Al_2O_3 과 SiC는 1530°C 의 소결온도에서 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ 나 $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ 상 등을 형성하는데¹⁵⁾ 이들 상과 치밀한 표면 반응층의 형성과는 깊은 관련성이 있는 것으로 여겨진다. 실제, $0.15 \mu\text{m}$ 의 SiC가 첨가된 나노복합재료에서 1550°C 이상에서 소결할 경우 X-선 분석결과 활발하게 Si-Al-O-N 상의 형성됨이 관찰된 바 있다.¹⁶⁾ 우선, Si-Al-O-N 상이 생성되면, 이들상이 Al_2O_3 과 SiC상간의 계속적인 가스생성반응을 억제하여 치밀한 반응층을 형성할 수 있을 것이다. Al_2O_3 -TiC계에서도 소량 첨가된 Y_2O_3 가 YAG상을 만들어 Al_2O_3 과 TiC상간의 직접적인 가스생성반응을 억제하여 효과적인 치밀화가 일어남이 보고된 바 있다.¹⁷⁾ 다른 가능성은 SiC의 산화에 의해 생성되는 SiO_2 가 Al_2O_3 와 액상을 형성하여 빠른 치밀화를 일으키는 것이다 $0.15 \mu\text{m}$ 의 미세한 SiC 입자의 균일한 분산이 $3 \mu\text{m}$ 의 큰입자에 비해 효과적으로 액상의 형성을 촉진시킬 수 있을 것이다. 그러나, 실제로 SiO_2 - Al_2O_3 의 공용액상은 1590°C 에 존재하여 1550°C 에서의 치밀화를 설명하기에는 부족하며, 비록, 알루미나에 소량의 CaO 등 불순물이 존재하여 액상의 형성 온도를 낮춘다고 하더라도 시편표면부의 선택적 치밀화를 설명하기에는 문제점이 있다 마지막으로, SiC의 산화반응으로 생성되는 SiO 가스등이 시편의 표면에서 질소분위기와 질화반응¹⁸⁾하여 재증착됨으로써 표면에서 치밀화가 일어날 가능성이 있다. 실제로 표면부를 언마한 후 내부미세조직을 관찰하면 상대적으로 많은 기공들이 관찰되어, 시편내부에서는 계속적인 가스반응이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 추후, 시편 표면부의 치밀화의 해석을 위해서는 표면층에 대한 정밀한 분석이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Al_2O_3 -SiC 복합재료를 상압소결하는 경우 SiC 원료분말의 입자크기에 따라 치밀화 저동에 차이를 보였다. $3 \mu\text{m}$ 의 SiC입자를 첨가한 시편은 알루미나분말의 소결특성에 관계없이 소결온도의 증가에 따라 치밀화가 증진되고, 95% 이상의 상대밀도가 얻어졌을 때 전체 기공이 폐기공화하였다. 그러나, $0.15 \mu\text{m}$ 의 SiC 입자를 사용한 경우는 비교적 낮은 상대밀도에서 빠른 폐기공화가 일어났으며, 90% 미만의 상대밀도의 시편에서도 모든 기공

이 폐기공화하였다. 특히, 1550°C 이상의 소결온도에서 치밀화 정도에 관계없이 10% 정도의 폐기공이 관찰되었다. 결국, 0.15 μm의 미세한 SiC 분말을 사용한 Al₂O₃ 복합재료는 1550°C의 소결온도에서 미세한 분말에 의한 반응성의 촉진으로 시편 표면부가 선택적으로 치밀화되었고 그 결과 전체기공이 폐기공화하는 효과를 얻을 수 있었다. 이후, 열간정수압소결에 의해 완전치밀화를 이룰 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 '극미세구조기술개발사업'의 연구비 지원으로 이루어진 결과의 일부분이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- P. F. Becher and T. N. Tiegs, "Temperature Dependence of Strengthening by Whisker Reinforcement : SiC Whisker Reinforced Alumina in Air," *Adv Ceram. Mater.*, **3**(2), 148-54 (1988).
- K. L. Luthra and H. D. Park, "Oxidation of Silicon Carbide-Reinforced Oxide-Matrix Composites at 1375 to 1575°C," *J. Am Ceram Soc.*, **73**(4), 1014-23 (1990).
- P. F. Becher and G. C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-Whisker Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), 217-269 (1984).
- H. E. Kim and A. J. Moorhead, "Corrosion and Strength of SiC-Whisker-Reinforced Alumina exposed at High Temperatures to H₂-H₂O Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1354-59 (1991).
- H. E. Kim and A. J. Moorhead, "Effect of Active Oxidation on the Flexural Strength of Sintered-SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1868-72 (1990).
- Y. K. Jeong, A. N. Nakahira and K. Niihara, "Microstructure and Properties of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites Fabricated by Pressureless Sintering and Post Hot-Isostatic Pressing," *J. Mat. Sci.* in press.
- J. Zhao, L. Stearns, M. P. Hamer, H. M. Chan and G. A. Miller, "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 503-10 (1993).
- L. C. Stearns, J. Zhao and M. P. Hamer, "Processing and Microstructural Development in Al₂O₃-SiC Nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10**, 473-477 (1992).
- A. M. Thompson, H. M. Chan and M. P. Hamer, "Crack Healing and Stress Relaxation in Al₂O₃-SiC Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 567-571 (1995).
- U. Engel and H. Hubner, "Strength Improvement of Cemented Carbides by Hot Isostatic Pressing," *J. Mater. Sci.*, **13**, 2003-12 (1978).
- J. W. Min and D. Y. Kim, "Effect of Pretreatment Sintering Temperature on the Densification of Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ Ceramics by Sinter plus HIP," *Ceram. Int.*, **14**, 191-94 (1988).
- K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramic-Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **99**, 974-982 (1991).
- K. Niihara and A. Nakahira, "Strengthening of Oxide Ceramics by SiC and Si₃N₄ Dispersion," pp919-926, In Proc 3rd Int. symp. on Ceramic Materials and Components for Engines ed V. J. Tennery, Westerville Ohio, 1988.
- M. Steinitzke, "Review . Structural Ceramic Nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1061-1082 (1997).
- M. I. Nieto, P. Miranzo, S. de Aza and J. S. Moya, "Effect of atmosphere on Microstructural Evolution of Pressureless Sintered Al₂O₃/SiC Composite," *J. Ceram. Jpn.*, **100**(4), 459-462 (1992)
- K. W. Chae, "Densification Behavior of Fine SiC Dispersed Al₂O₃ Composite by Sinter plus HIP," *J. Am. Ceram. Soc.*, submitted, (1999).
- K. W. Chae, D. Y. Kim, B. C. Kim and K. B. Kim, "Effect of Y₂O₃ Additions on the Densification of an Al₂O₃-TiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7), 1857-60 (1993)