

## Sinter Plus HIP에 의한 $Al_2O_3$ -SiC 나노복합재료의 치밀화 거동

채기웅

호서대학교 신소재기계공학과  
(2000년 12월 18일 접수)

### Densification Behavior of Fine SiC Particle-Dispersed $Al_2O_3$ Composite by Sinter Plus HIP

Ki-Woong Chae

Dept. of Materials and Mechanical Engineering, Hoseo University, Chungnam, 336-795, Korea

(Received December 18, 2000)

#### 초 록

$Al_2O_3$ -5 vol%SiC 나노복합재료의 sinter plus HIP에 의한 치밀화시 일어나는 기공의 변화에 초점을 두어 치밀화 거동을 관찰하였다.  $Al_2O_3$ -SiC 시편은 질소분위기 중의 상압소결과 이후의 열간정수압소결(HIP)에 의해 완전치밀화가 이루어졌다.  $1550^\circ C$ 의 상압소결에 의해서는 90%의 비교적 낮은 상대밀도가 얻어졌으나, 기공의 폐기공화로 이후의 열간정수압소결(HIP)에 의해 99.6%의 완전치밀화가 가능하였다. 상압소결한 시편을 X-선 회절기와 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과, 선택적으로 시편 표면부에서만  $SiAl_6O_2N_6$ 과 AlN 등으로 이루어진 치밀화된 반응층을 확인할 수 있었으며, 이러한 표면 반응층이 비교적 낮은 상대밀도의 시편내의 모든 기공을 폐기공화하는 효과를 주는 것을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

Densification behaviors of fine SiC particle-dispersed  $Al_2O_3$  composite by sinter plus HIP were investigated. Although the relative density of  $Al_2O_3$ -5SiC (in vol%) specimen was below 90% of theoretical density after sintering at  $1550^\circ C$ , open pores decreased suddenly to 1.0% and subsequently hot isostatically pressed to 99.6% of theoretical density without encapsulation. A careful observation of pressureless sintered specimen by XRD and SEM revealed that the dense reaction layer consisted of  $SiAl_6O_2N_6$  and AlN formed on the specimen surface, which resulted in the closed pore state.

**Key words :** Composite, Sinter plus HIP, Pore, Reaction layer

#### 1. 서 론

미세한 SiC 입자가 첨가된  $Al_2O_3$  복합재료(나노복합재료)는 우수한 파괴강도값과 인성을 보이는데, 이는 첨가된 SiC가 지지상인  $Al_2O_3$ 의 입성장을 효과적으로 억제하고 열팽창계수의 차이에 의한 잔류응력으로 입내파괴를 유도하기 때문으로 이해되고 있다.<sup>1-3</sup> 이러한  $Al_2O_3$ -SiC 복합재료(나노복합재료)는 일반적으로 가압소결법에 의해 치밀화가 이루어지나,  $1800^\circ C$ 의 고온에 의한 상압소결법도 보고되고 있다.<sup>3-6</sup> 상압소결법은 가압소결법과 비교하여 많은 장점을 가지고 있으나, 미세한 입자는 그 반응성이 대단히 크므로 소결분위기의 영향을 직접적으로 받게 된다. 따라서, 미세한 SiC 입자가 첨가된  $Al_2O_3$  복합재료의 치밀화 과정중에는 활발한 반응이 일어날 것이며, 이는 치밀화에 중요한 영향을 미치리라 여겨진다. 실제로,  $Al_2O_3$ -SiC 나노복합재료의 상압소결시 산화반응을 억제하기 위해 SiC의 분위기 분말을 사용하거나, 환원 분위기를 사용하고 있으며, 소결후 표면의

반응층은 제거하고 물성을 측정하고 있다.<sup>3,7,8)</sup>

한편, 최근에  $Al_2O_3$ -SiC 나노복합재료의 상압소결시 질소분위기에서 소결하는 경우 다른 어떤 분위기에서 보다 치밀화가 빠르게 진행되며, 특히, 매우 빠른 폐기공화 현상이 보고되었다.<sup>4,9)</sup> 그리고, 이러한 폐기공화는 미세한 원료분말의 사용에 기인한 것임을 크기가 다른 원료 분말을 사용하여 실험적으로 보여 주었다.<sup>9)</sup> 그러나, 빠른 폐기공화에 대한 구체적인 규명은 이루어지지 못하였다. 따라서, 본 연구에서는  $Al_2O_3$ -SiC 나노복합재료의 상압소결시 일어날 것으로 생각되는 기체반응에 초점을 두고 소결온도에 따른 치밀화와 그에 따른 기공률의 변화, 그리고, 반응이 일어나는 표면부에서의 상변화를 관찰하였다. 아울러, 열간정수압소결법으로 완전치밀화를 이루고 자 하였다.

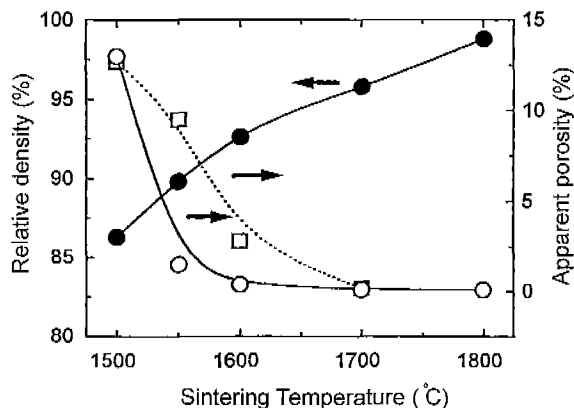
#### 2. 실험방법

실험에 사용한  $Al_2O_3$  분말은 평균입경이  $0.2 \mu m$ 인 일본

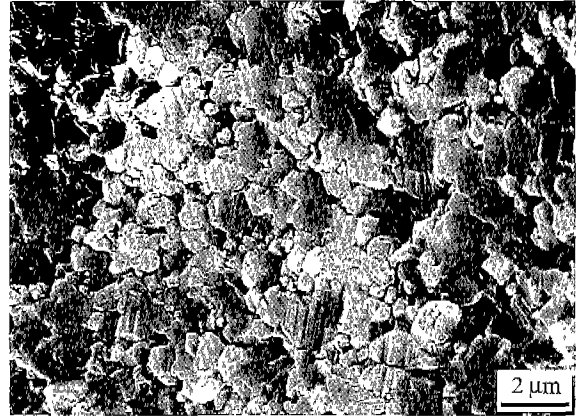
대명의 TM-DAR  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 였으며, SiC는 나노복합재료에서 널리 사용되는 평균입경이  $0.15 \mu\text{m}$ 의 일본 Ibiden사의 Betarundum UF 분말이었다. 분말의 조성은 SiC를 5 vol%로 고정하였는데, 이는 이 조성에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 복합재료가 가장 우수한 물성을 보이기 때문이다.<sup>1,2)</sup> 에탄올을 분산매로 12시간 습식 혼합하였으며, 건조후 12시간의 건식 혼합을 실시하여 응집체를 제거하였다. 얻어진 혼합분말은 직경이 10 mm인 원통형 몰드로 10 MPa의 압력으로 1차 성형한 후 100 MPa의 압력으로 2차 정수압 성형하였다. 성형된 시편은 흑연발열체의 질소분위기중에서  $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ 의 온도영역에서 각각 1시간씩 소결하였다. 이때, 승온속도는  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  였다. 얻어진 시편은 아르키메데스법을 이용하여 상대밀도와 기공률을 측정하였으며, 일부의 시편에 대해서는 시편의 표면을 연마한 후 기공률을 측정하였다. X선 회절기를 이용하여 상변화를 관찰하였고, 모든 기공이 폐기공화된 시편에 대해서는  $1550^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 120 MPa의 압력으로 열간정수압소결(HIP)하였다. 시편의 미세조직은  $1 \mu\text{m}$  다이아몬드 분말로 연마한 후  $1330^\circ\text{C}$ , 진공분위기에서 30분간 열간부식시켜 주사전자현미경으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 1은 질소분위기중에서 소결한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC 시편의 소결온도에 따른 상대밀도(●로 표시)와 개기공률(○로 표시)의 변화이다. 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 이미  $1500^\circ\text{C}$ 에서 99.3%의 상대밀도로 거의 완전치밀화가 일어났다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC 시편의 경우 SiC 첨가에 의해 치밀화가 억제되어,  $1500^\circ\text{C}$ 에서 86.3%의 낮은 상대밀도를 보이고 있으며, 이때, 기공의 형태는 개기공(open pore)임을 알 수 있다. 소결온도의 증가에 따라 치밀화는 향상되어,  $1700^\circ\text{C}$ 에서 95.6%를,  $1800^\circ\text{C}$ 에서는 98.7%를 보여,  $1800^\circ\text{C}$ 에서 1시간의 소결에



**Fig. 1.** Relative densities and apparent porosities of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC specimens sintered at various temperatures for 1 h. Open circle(○) and open square(□) show apparent porosities before and after grinding the specimen surfaces, respectively.



**Fig. 2.** Fracture surfaces of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC specimen sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 1 h.

의해 거의 치밀화가 이루어짐을 알 수 있다. 그런데, 개기공의 변화를 살펴보면  $1550^\circ\text{C}$ 에서 상압소결된 시편에서 총기공률이 10.2%인데 비해 개기공은 0.6%로 대부분의 기공이 폐기공화된 것을 알 수 있다. 일반적으로 시편의 폐기공화는 상대밀도가 95% 이상 되었을 때 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>10,11)</sup> 그러나,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC 시편의 경우는 비교적 낮은 상대밀도에서 빠르게 폐기공화되는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는  $1550^\circ\text{C}$  상압소결하여 얻은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5SiC 시편의 파단면 미세조직이다. Fig. 1의 결과에서는 모든 시편의 기공이 폐기공으로 관찰되었으나, 미세조직상에서는 전혀 다른 모습을 보여 주고 있다. 즉, 대부분의 기공이 입계면에 존재하는 개기공의 형태로 관찰된다. 한편, 각 소결온도에서 얻은 시편들을 다이아몬드 휠로 표면을 약 0.5 mm 연마하고 기공률의 변화를 측정하였는데, 그 결과를 Fig. 1의 점선(□로 표시)으로 나타내었다.  $1550^\circ\text{C}$ 에서 폐기공으로 관찰되었던 기공들이 모두 개기공화하는 것을 알 수가 있다. 따라서, 관찰되는 시편의 빠른 폐기공화는 시편 표면부의 선택적인 치밀화에 기인한 것임을 알 수 있다. 이렇게 미세한 SiC 분말을 사용한 상압소결에서의 시편 치밀화 현상은 앞서 보고된 연구결과<sup>9)</sup>와 동일한 것으로 이러한 현상이 재현성 있게 일어나는 것임을 확인할 수 있다.

Fig. 3은  $1550^\circ\text{C}$ 에서 소결한 직후의 시편을 파단시켜 시편의 표면부를 관찰한 미세조직이다. 시편의 표면으로부터 A로 표시된 약  $10 \mu\text{m}$ 의 치밀한 표면층을 관찰할 수 있다. 시편의 표면층은 다소 불균일한 두께로 관찰되었으나, 시편 내부의 미세조직과 비교하여 거의 완전 치밀화된 모습을 보여 주고 있다. 이렇게 표면부의 치밀화된 영역에 의해  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 시편에서 빠른 폐기공화가 일어나는 것임을 확인할 수 있다. 시편의 폐기공화는 치밀화가 어려운 복합재료를 열간정수압소결(HIP)법에 의해 손쉽게 완전 치밀화할 수 있는 중요한 의미를 갖는다.<sup>10,11)</sup> 즉, 시편 표면부의 치밀화로 열간정수압소결을 위한 시편의 canning 효과를 얻을 수

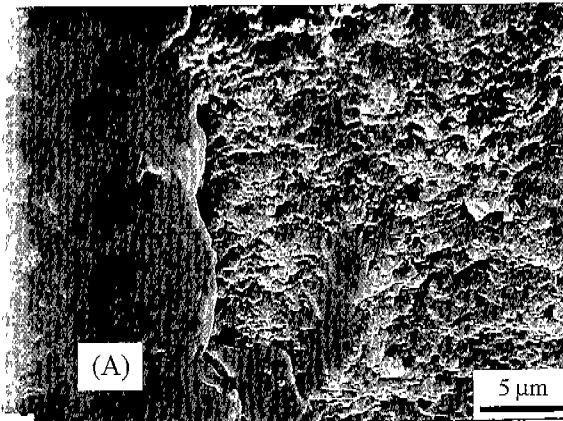


Fig. 3. Fracture surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC specimen sintered at 1550°C for 1 h. (A) is surface reaction layer.

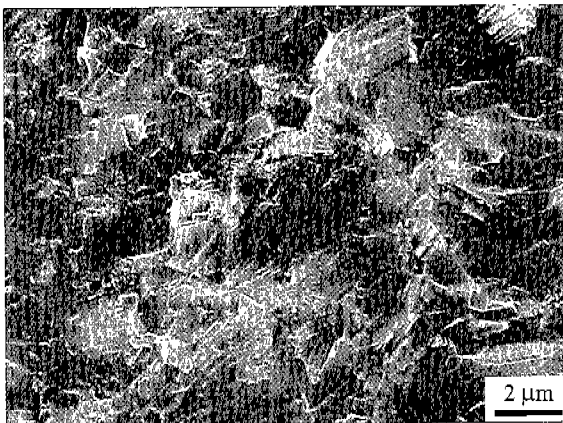


Fig. 4. Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC specimen hot isostatically pressed after sintering at 1550°C for 1 h.

있는 것이다. 1550°C 이상에서 상압소결로 폐기공화된 시편들을 1550°C에서 120 MPa의 조건으로 열간정수압소결한 결과 상대밀도가 99.4% 이상의 완전 치밀화된 시편을 얻을 수 있었다. Fig. 4는 1550°C에서 상압소결한 후 열간정수압소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC 시편의 미세조직으로, Fig. 2의 열간정수압소결 이전과 비교하여 기공을 발견할 수 없을 정도로 완전 치밀화된 것을 확인할 수 있다. 지금까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC 나노복합재료의 치밀화는 산화반응의 영향을 배제하기 위해 SiC 분위기를 이용하거나, 불활성분위기 소결을 사용하였으며, 소결 이후에는 주로 표면 반응층을 연마하여 제거하였다.<sup>7,8)</sup> 그런데, 본 연구의 결과는 이러한 반응으로 치밀한 표면층을 얻을 수 있으며, 이후의 열간정수압소결에 의해 완전치밀화를 이룰 수 있음을 보여 주고 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC 복합재료의 상압소결에서 시편의 빠른 폐기공화는 비표면적이 큰 미세한 SiC입자(나노복합재료)를 사용한 경우에만 보고되었다.<sup>4,9)</sup> 따라서, 이를 근거로 미세한 입자들과 소결분위기간의 증가된 반응성이 치밀한 표면층을 형성할 수 있다는 예측이 가능하며, 이를 확인하기 위해 소

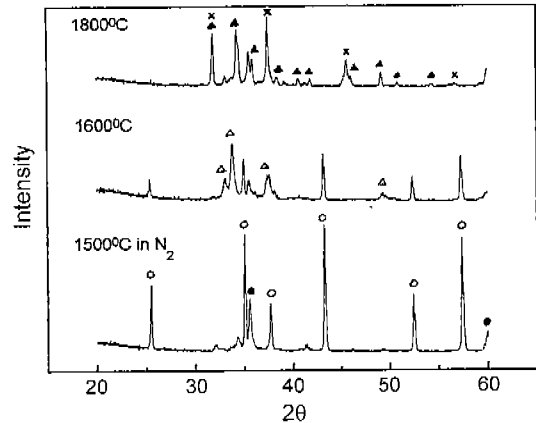


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25SiC sintered at various temperatures (○ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ● : SiC, △ : SiAl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, ▲ : SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, × : AlN).

결직후의 표면층에 대한 상분석을 실시하였다. 이때, 표면부의 상변화를 쉽게 관찰하기 위해 SiC 분말을 25 vol% 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25SiC의 시편을 만들어 1500~1800°C에서 소결하고, 그 표면을 X선 분석하였다. 그 결과가 Fig. 5이다. 1500°C에서 소결되어진 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC의 상(phase)만이 존재하였으나, 기공의 폐기공화(실제로는 표면부의 선택적 치밀화)가 일어나는 1600°C에서 소결된 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC와 함께 AlN과 SiAl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>상이 관찰된다. 1800°C에서 소결된 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC상은 관찰되지 않고, 모두 AlN과 SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>만이 관찰되고 있어 소결온도의 증가에 따라 질소의 소결분위기에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC의 반응이 활발히 일어남을 확인할 수 있다. 이러한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC간의 carbothermal 반응이 SiC에 존재하는 free carbon에 의해 1535°C 이상에서 일어남이 보고된 바 있는데,<sup>12)</sup> 본 시편에서는 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiC+3N<sub>2</sub>+6C=2AlN+SiAl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>+7CO와 같은 반응이 일어난 것으로 예상해 볼 수 있다. 한편, 1600°C와 1800°C에서 소결된 시편의 표면을 다이아몬드 휠로 연마하여 제거한 후 측정된 X선 분석결과에서는 다시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC 상만이 검출되어, 시편의 표면부에서만 이러한 상이 활발히 형성되고 있음을 확인하였고, 아울러, 이러한 새로운 상의 형성에 의해서 시편 표면부의 치밀화가 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

비표면적이 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 0.15 μm의 SiC 분말로 만들어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합재료를 질소분위기중에서 상압소결하는 경우, 비교적 낮은 소결온도에서 전체기공이 폐기공화하였으며, 이후 열간정수압소결을 통해 완전치밀화가 가능하였다. 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiC 시편은 1550°C의 1시간의 소결조건에서 90%의 상대밀도를 보였으나, 시편내의 모든 기공은 폐기공화하였

고, 이러한 폐기공화로 열간정수압소결에 의한 완전치밀화가 가능하였다. 시편의 표면부를 연마하여 제거한 후 측정된 기공의 변화에서는 폐기공의 대부분이 개기공화하여 시편의 표면부에 의해 폐기공화가 가능함을 확인하였다.

시편 표면부를 주사전자현미경으로 정밀하게 관찰한 결과 완전 치밀화된 표면 반응층을 관찰할 수 있었으며, 상분석을 통해 질소의 소결분위기와 미세한 원료분말간의 활발한 반응에 기인한 새로운 상의 형성이 치밀한 표면 반응층을 형성한 것을 밝힐 수 있었다.

### 감사의 글

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

### REFERENCES

1. M. Sternitzke, "Review : Structural Ceramic Nanocomposites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 1061-82 (1997).
2. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramic-Ceramic Nanocomposites," *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **99**, 974-982 (1991).
3. L. C. Stearns, J. Zhao and M. P. Harmer, "Processing and Microstructure Development in  $Al_2O_3$ -SiC Nanocomposites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 473-77 (1992).
4. 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.
5. J. R. Ryu, S. H. Na, J. H. Lee and S. J. Cho, "The Effect of Ball Milling and Sintering Behaviors and Mechanical Properties of  $Al_2O_3$ /SiC Nanocomposites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(6), 668-76 (1997).
6. J. H. Ryu and J. H. Lee, "Effects of the SiC Particle Size and Content on the Sintering and Mechanical Behaviors of  $Al_2O_3$ /SiC Particulate Composites," *Kor. J. Ceram.*, **3**(3), 199-207 (1997).
7. J. Zhao, L. 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).
8. A. M. Thompson, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Crack Healing and Stress Relaxation in  $Al_2O_3$ -SiC Nanocomposite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 567-71 (1995).
9. K. W. Chae, "Effect of SiC Particle Size on the Densification of  $Al_2O_3$ -SiC Composite During Pressureless Sintering," *J of the Kor. Ceram. Soc.*, **36**(11), 1261-65 (1999).
10. U. Engel and H. Hubner, "Strength Improvement of Cemented Carbides by Hot Isostatic Pressing," *J. Mater. Sci.*, **13**, 2003-12 (1978).
11. J. W. Min and D. Y. Kim, "Effect of Pre-treatment Sintering Temperature on the Densification of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> Ceramics by Sinter plus HIP," *Ceram. Int.*, **14**, 191-94 (1988).
12. M. I. Nieto, P. Miranzo, S. de Aza and J. S. Moya, "Effect of Atmosphere on Microstructural Evolution of Pressureless Sintered  $Al_2O_3$ /SiC Composite," *J. Ceram. Jpn.*, **100**(4), 459-62 (1992).