

Fabrication and mechanical properties of Al/Al₂O₃ composites by reactive metal penetration method

Young-Hoon Yun[†], Sang-Woo Hong and Sunŕ-Churl Choi

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 19, 2001)

Abstract Al/Al₂O₃ composites were prepared from the reaction of mullite preforms and amorphous silica in aluminum melt at 1100°C for 5 hrs. The chemical reaction between mullite preform and aluminum melt has formed the interconnected microstructure. The metal content of Al/Al₂O₃ composite was controlled with the variable of the apparent porosity according to the sintering temperature of mullite preforms; 1600°C, 1625°C, 1650°C and 1700°C, the mechanical properties of Al/Al₂O₃ composite were investigated upon the content of Al. The mullite preform sintered above 1600°C showed the chemical reaction with the penetrated Al melt, but the mullite sintered at 1600°C didn't react with aluminum melt owing to the non-wetting of Al melt/mullite preform. The influences of penetration direction on the mechanical properties of composites were considered with the two different models of the perpendicular pattern and the parallel pattern to the direction of Al melt penetration. With the increase of Al metal penetration content, the fracture strength of Al/Al₂O₃ composite decreased and the fracture toughness of composite increased. The microstructure of Al/Al₂O₃ composite was determined by the direction of metal penetration, but the fracture strength and fracture toughness of composite didn't show the dependence on metal penetration direction.

Key words Al/Al₂O₃ composites, Mullite preform, Reactive metal penetration, Mechanical properties

반응 금속 침투법에 의한 Al/Al₂O₃ 복합체의 제조 및 기계적 특성

윤영훈[†], 홍상우, 최성철

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2001년 6월 19일 접수)

요 약 플라이트 preform과 비정질 실리카를 알루미늄 용융체에서 1100°C, 5시간 동안 반응시켜 Al/Al₂O₃ 복합체가 제조되었다. 플라이트 preform과 알루미늄 용융체 간의 화학적 반응은 상호 연결된 미세구조를 형성하였다. Al/Al₂O₃ 복합체의 금속의 양은 플라이트 preform의 소결 온도(1600°C, 1625°C, 1650°C, 1700°C)에 따른 겔보기 기공율의 변수로서 조절되었으며, 복합체의 기계적 특성들은 알루미늄 양에 따라 조사되었다. 1600°C 이상의 온도에서 소결된 플라이트 preform은 침투된 알루미늄 용융체와 화학반응을 이루었으나, 1600°C에서 소결된 플라이트 소결체는 알루미늄 용융체에 대해 젖음이 이루어지지 않아 화학반응이 진행되지 않았다. 알루미늄 용융체의 침투 방향에 따른 복합체의 기계적 특성에 대한 영향은 알루미늄 용융체의 수직, 평행한 침투 방향 패턴의 두 가지 다른 모델들에 의해 고려되었다. Al/Al₂O₃ 복합체에서 알루미늄의 양의 증가에 따라 파괴강도는 감소하였으며, 파괴인성은 증가하는 경향을 나타냈다. Al/Al₂O₃ 복합체의 미세구조는 금속의 침투 방향에 의해 결정되었지만, 복합체의 파괴강도와 파괴인성은 금속 침투 방향에 대한 의존성은 나타내지 않았다.

1. 서 론

세라믹스의 가장 취약한 점은 표면의 균열 및 결함에

존재하는 경우 기계적 특성이 급격히 저하되는 것으로서, 이를 극복하기 위해 입자 크기, 장경비(aspect ratio), 입계상의 강도나 잔류응력 등을 조절, 미세구조를 조절하거나, 2차상을 첨가하여 복합화[1]하여 파괴인성을 증진시키는 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 세라믹/금속 복합체는 세라믹스의 낮은 인성을 보완하고자 금속을 2차상으로 도입한 재료로서, 두 재료의 특성 차이에 기인한 잔류응력과 결함에

[†]Corresponding author

Tel: 82-2-2290-0505

Fax: 82-2-2291-6767

E-mail: choi0505@hanyang.ac.kr

외해 물성의 저하 및 균열이 형성되는 문제점도 나타난다.

최근, 세라믹과 금속의 열적 거동의 차이를 줄이고자 거시적인 물성의 연속적인 변화를 도모한 경사기능재료[2] 또는 다층재료[3]가 연구되고 있다[2-4]. 금속상과 세라믹상이 3차원적으로 서로 연결된 치밀한 망목구조의 복합체가 제조되고 있으며[5], 이러한 재료는 특유의 미세구조로 인해 금속과 세라믹의 장점을 동시에 획득할 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 자기 합성 기술로는 화학 기상 침투법(CVI, Chemical Vapor Infiltration)[6], 금속을 산화시켜 제조하는 직접 금속 산화법(DIMOX™, Direct Metal Oxidation)[7], 침투법(infiltration)[8]과 액상 치환반응(displacement reaction)[9-11] 등이 있다.

반응 금속 침투법은 고상-액상 치환반응의 한 종류로 near-net-shape 제조 능력에 용이하다는 장점을 가지고 있다. 용융 알루미늄과 산화물의 반응은 알루미늄 제련 공업과 관련하여 오래 전부터 알려져 왔으며[12], 복합체 제조 방법으로 연구가 진행되어 왔다. 다른 공정에 비해 반응속도가 빠르고 실험 설비가 간단한 이점이 있다. 최근, 이 방향의 연구는 Breslin[9], Matsuo[10], Loehman[11] 등에 의해 이루어지고 있다.

본 연구에서는 Al-Si간 상호확산에 의한 preform 내부의 화학반응으로부터 상호 연결된 미세구조를 형성시키기 위해서 몰라이트 preform을 이용하여 복합체를 제조하였다. 시편제작에서는 preform의 소결온도를 변수로 하여 소결체들의 기공율을 변화시킴으로써 Al/Al₂O₃ 복합체 내의 알루미늄 양을 조절하였다. 제조된 Al/Al₂O₃ 복합체에 대해 X-선 상분석과 미세구조 관찰 및 기계적 특성들을 조사하였다. 한편, 몰라이트 preform에 대한 금속 용융체의 침투방향이 제조된 Al/Al₂O₃ 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보려 비정질 실리카를 이용하여 Al/Al₂O₃ 복합체를 제조하였다. 비정질 실리카를 통해 제조된 복합체에 대해 미세구조 및 금속침투 방향에 따른 기계적 특성을 조사하여 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비

출발 물질로 상용 몰라이트 분말을 사용하였으며, 증류수를 용매로 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 attrition milling을 행하였다. 분쇄된 분말은 14 MPa 압력으로 일축 가압 성형 후 206.7 MPa의 압력으로 정수압성형(cold isostatic pressing)하였다. 시편은 preform의 밀도를 달리하고자 각각 1600°C, 1625°C, 1650°C, 1700°C에서 4시간 동안 상압 하에서 소결하였다.

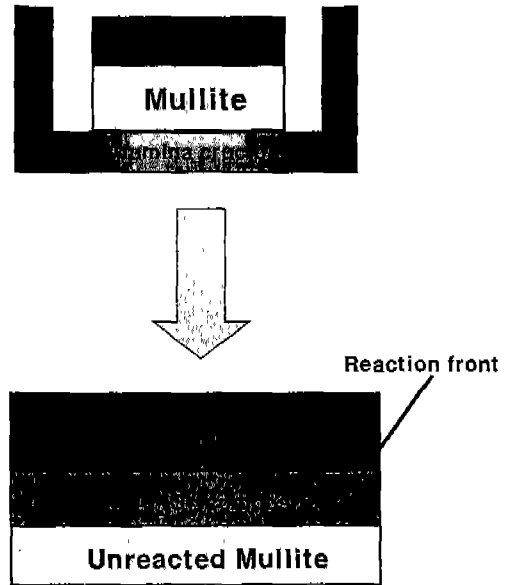


Fig. 1. Schematic diagram of the chemical reaction between mullite preform and Aluminum bar.

몰라이트 preform을 알루미늄 분말(Al, 99.5%, Samjun Chemical Co.)을 일축 가압한 bar 형태의 시편과 1100°C에서 5시간 동안 상압 하에서 Fig. 1과 같은 방법으로 반응시켜, 반응이 진행됨에 따라 알루미늄은 몰라이트 preform으로 확산하여 침투하고, 실리콘과 치환반응을 일으킨 후, 알루미늄을 생성하였다. 또한, 동일한 방법으로 알루미늄 침투 방향이 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 비정질 실리카를 알루미늄과 반응시켜 복합체를 제조하였다. 반응 금속 침투법으로 제조된 복합체와 비교하기 위해서 분말 입자 크기가 0.3~0.4 μm인 알루미늄 분말(Al₂O₃, 99.9% purity, Alcoa A16SG, Netherlands)을 1600°C에서 2시간 동안 소결하여 알루미늄 소결체를 제조하였다.

2.2. 특성평가

몰라이트 preform과 복합체의 상대밀도는 Archimedes 방법에 의해 측정하였다. 반응금속 침투전 후의 상을 분석하기 위하여 X-ray Diffractometer(XRD, Ni-filter, Cu Kα-radiation, Rigaku Co., Japan)을 40 kV, 100 mA, 5°/min의 scan speed로 20°에서 80°의 범위에서 측정, 분석하였다. 복합체의 미세구조를 관찰하기 위해서 Scanning Electron Microscopy(SEM, SM-300, Topcon Co., Japan)을 사용하였다. 복합체는 1 N NaOH 용액에서 48시간 동안 etching하여 복합체내의 알루미늄상을 제거하였다.

파괴강도 측정 조건은 lower span 길이 20 mm, upper span 길이 10 mm, 하중속도 0.5 mm/min로 U.T.M. (Universal Testing Machine, AGS-500D, load cell 500 kg, Shimadzu, Japan)에 의해 4점 곡강도 시험법으로 측정하였다. 시편의 인장면은 반응면에 평행인 방향을 택하도록 U.T.M.에 장착하였다. 또한, 금속 침투 방향에 대한 영향을 조사하기 위해 비정질 실리카로 제조된 시편을 수직·평행 두 방향으로 곡강도를 측정하였다. 파괴인성은 Single Edged Notched Beam(SENB) 방법으로 측정하였고, 시편 인장면은 파괴강도와 동일하였다. 복합체의 경도는 Vickers Microhardness Tester(DVKH-1, Tokyo testing machines Co., Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몰라이트 preform과 Al/Al₂O₃ 복합체 제조

몰라이트 preform들을 1600°C, 1625°C, 1650°C, 1700°C의 각각의 온도에서 소결하여 제조하였으며 그 시편들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 몰라이트 preform의 소결 온도가 낮을수록 밀도가 낮고 기공율이 큰 preform을 제조할 수 있었다. 1100°C에서 5시간 동안 상압 하에서 몰라이트 preform 내로 침투되는 용융 알루미늄과의 화학반응에 의해 Al/Al₂O₃ 복합체를 제조하였다. 5시간 반응 후 1600°C에서 소결된 몰라이트 preform을 제외한 모든 시편에서 반응 금속의 침투가 일어났으며 몰라이트 preform과의 화학반응이 진행되어 복합체를 제조할 수 있었다. 따라서, 1600°C 이상의 온도에서 소결된 몰라이트 preform에 대해서는 용융 알루미늄의 wetting 거동이 원활하게 이루어지며, 몰라이트 preform 내에서 상호 연결된 미세구조의 형성이 이루어졌음을 알 수 있었다. 그러나, 1600°C에서 소결된 몰라이트 preform은 알루미늄 바와 접촉한 표면부분에서만 부분적으로 반응을 일으키고 더 이상의 반응이 진행되지 않았다. 산화물과 침투된 금속 용융체와 화학반응이 일어나기 위한 필수조건은 wetting이 이루어지는 것이며, 산화물과 용융 알루미늄의 wetting에 있어서 산화물 재료 내의 기공 체적이 클 경우 wetting이 이루어지기 어

려운 것으로 보고되었다[13]. 1600°C에서 소결된 mullite preform(apparent porosity, 12.75%)은 Table 1에서 나타낸 것과 같이 다른 온도에서 제작된 preform들의 기공율(apparent porosity, 2.92~0.29%) 보다 높은 기공율을 나타내므로 알루미늄의 wetting이 충분히 일어나지 못해서 반응이 진행되지 않은 것으로 추정되었다.

3.2. XRD 상분석 및 미세구조 관찰

몰라이트 preform과 용융 알루미늄이 1100°C에서 5시간 동안 반응하여 알루미늄을 생성한 후 복합체에 잔류하는 상에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과로부터 알루미늄 bar 와 1625°C, 1650°C, 1700°C에서 소결된 몰라이트가 1100°C에서 완전히 반응하여 알루미늄과 실리콘을 형성하였음을 알 수 있었고, 각각의 복합체의 X선 회절패턴은 비슷한 경향을 보였다. 그러나, 다른 연구와는 대조적[10]으로 복합체 1625°C, 1650°C, 1700°C에서 작은 실리콘 피크가 발견되었다. 반응금속 침투시 생성된 실리콘은 알루미늄 공급 통로로 상호확산(counter diffusion)되어 충분한 외부 알루미늄 공급원이 있으면 복합체 밖으로 전부 빠져나가게 된다. 그러나 본 실험에서는 일축 가압한 알루미늄 바와 preform의 반응 이후 잔류 실리콘이 빠져나가지 못하고 복합체 내에 남아있는 것이 확인되었다. 제조된 알루미늄/알루미나 복합체의 금속상을 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 에칭하여 미세구조를 관찰하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 복합체 모두 동일한 형상의 미세구조를 갖고 있으며 금속 알루미늄과 알루미나가 3차원적으로 연속된 망목형의 미세구조를 이루고 있다.

3.3. 복합체의 기계적 특성

Fig. 4는 1625°C, 1650°C, 1700°C에서 소결된 몰라이트

Table 1
Properties of the mullite preforms

Sintering temp. (°C)	Density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)	Reaction (Yes/No)
1600	2.637	12.749	Partially
1625	2.803	2.922	Yes
1650	2.897	0.529	Yes
1700	3.004	0.293	Yes

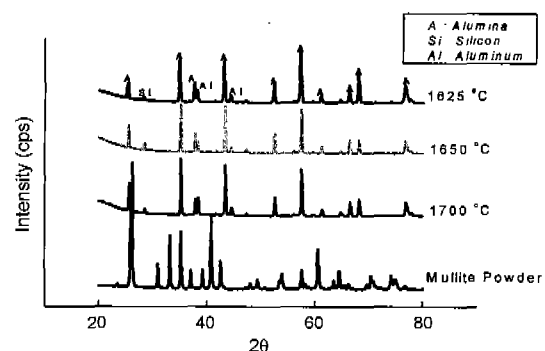
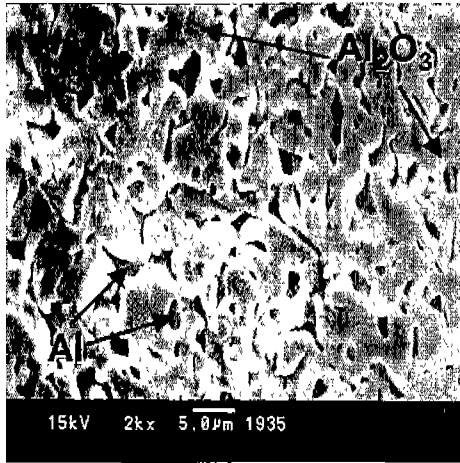
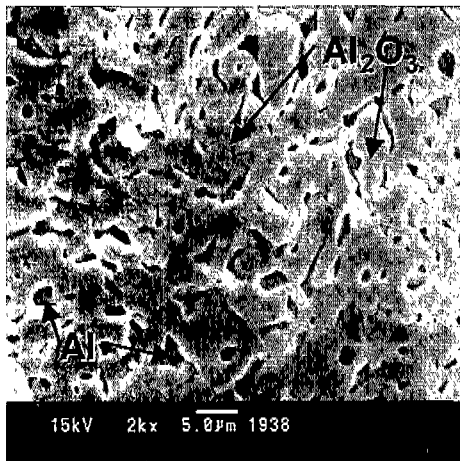


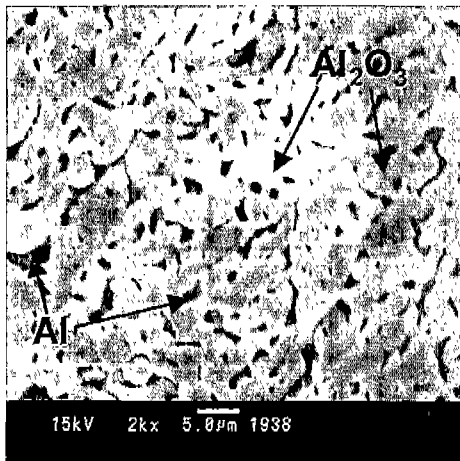
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al/Al₂O₃ composites and mullite powder.



(a) 1625 °C composite



(b) 1650 °C composite



(c) 1700 °C composite

Fig. 3. SEM photographs of the microstructure of Al/Al₂O₃ composites made by reactive metal penetration.

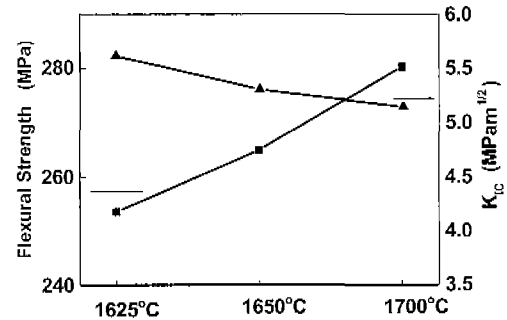
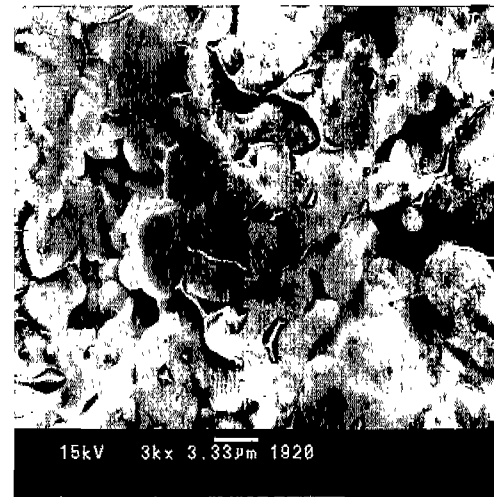
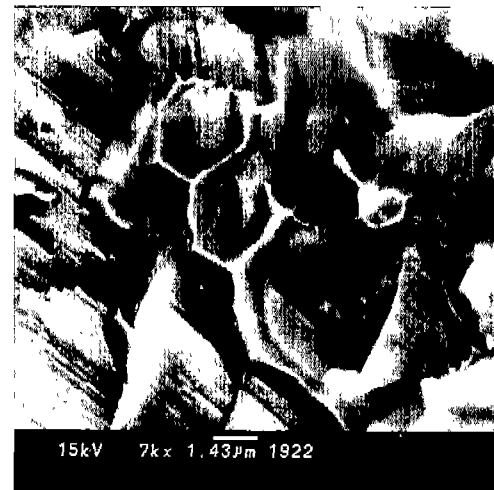


Fig. 4. Flexural strength and fracture toughness with sintering temperature of Al/Al₂O₃ composites.



(a) 3000X



(b) 7000X

Fig. 5. SEM photographs of the fracture surface of 1700°C Al/Al₂O₃ composite.

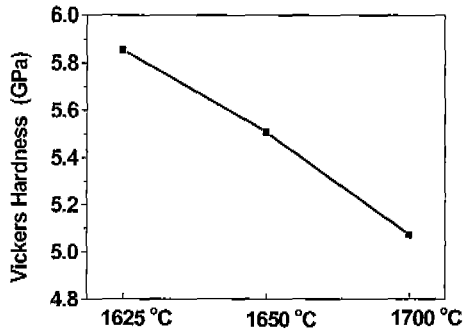


Fig. 6. Vickers hardness of Al/Al₂O₃ composites.

트로부터 제조된 Al/Al₂O₃ 복합체들의 곡강도와 파괴인성값을 보여준다. 1700°C 시편은 가장 높은 곡강도값과 가장 낮은 파괴인성값을 갖음을 볼 수 있다. 이는 복합체내의 금속양에 따라 영향을 받는 것으로 볼 수 있으며, 복합체의 곡강도는 복합체내의 알루미늄 양이 감소할수록 증가함을 알 수 있다. 이와 반대로 연성인 알루미늄 양이 증가할

수록 복합체의 파괴인성이 증가함을 나타내었으며, 복합체의 파괴인성은 일반적인 분말 성형법으로 제조한 알루미늄보다 증진된 기계적 특성들을 나타내었다. Fig. 5는 곡강도 시험 이후 파괴 단면을 나타내고 있다. Fig. 6는 비커스 경도 결과를 나타내고 있다. 알루미늄/알루미나 복합체의 경도는 알루미늄과 알루미나의 중간정도의 값을 나타내고 있다. preform의 소결온도가 낮을수록 기공율이 큰 미세구조를 형성하게 되므로 금속양이 증가하며, 경도가 감소하는 경향을 나타냈다.

3.4. 금속 용융체의 침투방향에 따른 영향

비정질 실리카를 이용하여 제조한 복합체의 금속 침투 방향이 끼치는 영향을 고려하였다. 플라이트를 이용하여 제조한 복합체와는 달리 비정질 실리카로 제조된 복합체는 금속 침투방향에 따라 미세구조의 차이가 발생하는 것으로 알려져 있고[9] 이에 따른 영향에 대해 살펴보고자 하였다. Fig. 7는 1N NaOH 용액으로 복합체에서 금속상을 제거

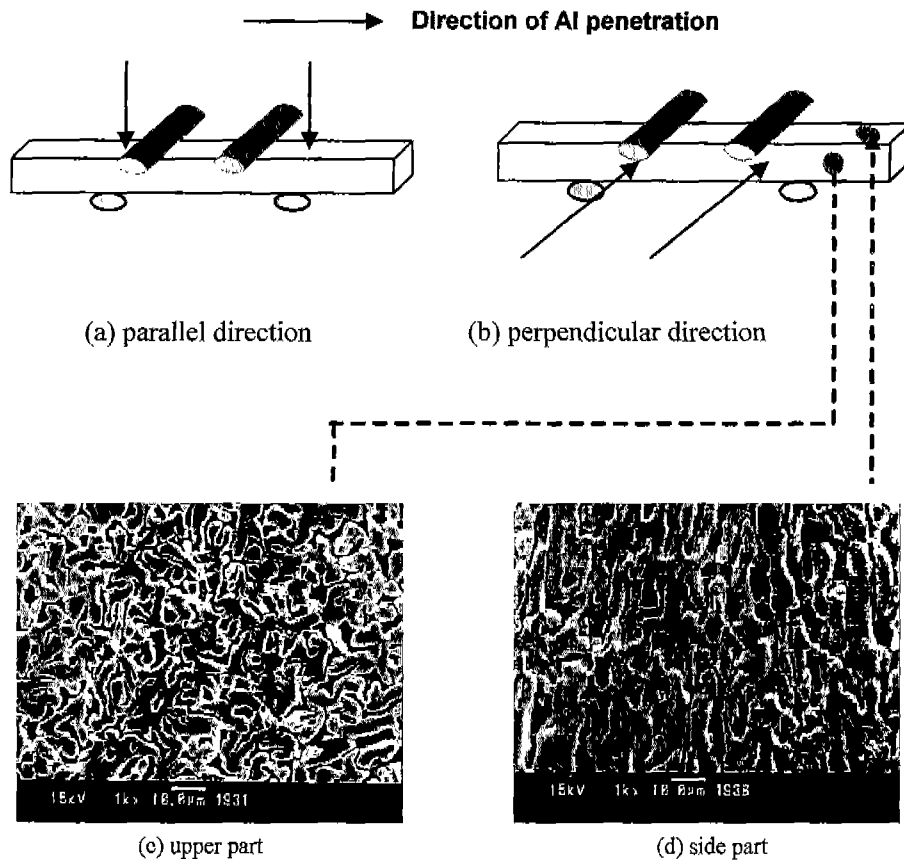


Fig. 7. Schematic diagram of test directions and SEM photographs of the microstructure of Al/Al₂O₃ according to the direction of metal penetration.

Table 2
Mechanical properties of Al/Al₂O₃ composites according to the direction of metal penetration

	Parallel	Perpendicular
MOR _{4pt} (MPa)	280	293
K _{IC} (MPa · m ^{1/2})	5.24	5.31
H _v (GPa)	5.86	5.44

한 미세구조를 보여주고 있다. 미세구조는 3차원으로 연결된 망목구조를 나타내고 있으며, 밝은 부분은 복합체에서 알루미늄상을 나타내는 부분이며 나머지 부분은 etching으로 제거된 알루미늄 영역을 나타내고 있다. Fig. 7(c)는 반응된 복합체의 윗면 부분을 나타내고 있다. Fig. 7(d)는 복합체의 옆면으로 알루미늄이 침투방향을 따라 길게 파이프처럼 채널이 연결되어 있음을 볼 수 있다. 이것은 반응 금속 침투가 한 방향으로 잘 일어나는 것을 의미하는 것으로 반응금속의 침투방향성이 복합체의 미세구조 형성에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. 또한, 이러한 미세구조 차이는 복합체의 기계적 특성에 영향을 끼칠 수 있는 것으로 판단되었다.

플라이트를 이용한 것과 비정질 실리카를 이용한 것에 따른 미세구조적 차이가 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 Fig. 7(a), 7(b)과 같이 침투방향에 평행한 것과 수직인 2가지 종류의 복합체를 준비하여 기계적 특성평가를 행하였다. Table 2는 침투방향에 따른 기계적 특성 실험 결과를 보여준다. 실험결과에서 볼 수 있듯이 파괴강도와 파괴인성값은 미세구조가 다르게 나타남에도 불구하고 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과로부터 파괴강도와 파괴인성은 Al/Al₂O₃ 복합체의 미세구조에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 경도값은 수평인 시편이 5.86 GPa을, 수직인 시편의 경우에는 5.44 GPa을 나타냈으며 방향성에 따른 의존성이 크지 않은 것으로 나타났다.

4. 결 론

Al/Al₂O₃ 복합체 제조시 반응 금속 침투법은 near-net-shape의 시편의 제조가 가능하였으며, 반응 금속 침투법을 통하여 세라믹스 단일상 보다 파괴인성이 다소 향상된 세라믹/금속 복합체를 제조할 수 있었다.

1) 1100°C, 5 hrs의 조건에서 플라이트와 용융 알루미늄과의 반응으로 Al/Al₂O₃의 세라믹/금속 복합체를 상압소결로서 제조하였으며, 복합체의 미세구조는 상호 연결된 형상을 나타냈다. 플라이트 preform과 용융 알루미늄의 침투 확산 및 화학반응에 있어서는 플라이트 preform의 기공율에 대한 의존성을 나타냈다. 플라이트 preform의 기공율이 큰

경우에서는 mullite에 대한 용융 알루미늄의 wetting이 이루어지지 않아서 플라이트와 알루미늄 용융체의 화학반응이 진행되지 않았음을 알 수 있었다.

2) 1625°C, 1650°C, 1700°C의 소결온도 변수로서 제작된 상대밀도가 다른 플라이트 preform들을 사용하여 제조된 각기 다른 양의 알루미늄을 포함하는 Al/Al₂O₃ 복합체들은 금속양에 따라 파괴강도와 파괴인성 및 경도의 기계적 특성의 변화를 나타냈다. 금속 알루미늄의 연성에 기인하여 금속양이 증가할수록 파괴인성은 다소 증가하였으며, 파괴강도와 경도는 감소되는 경향을 나타냈다.

3) 비정질 실리카를 이용하여 알루미늄과의 화학반응으로 Al/Al₂O₃ 복합체를 제조하였으며, 용융 알루미늄의 침투방향에 따른 차이를 미세구조에서 관찰할 수 있었으나, 기계적 특성에 미치는 영향은 크지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] H. Junich, 複合化技術, Jpn. Ceramics 33[6] (1998) 474.
- [2] P. Czubarow and D. Seyferth, Application of Poly(Methylsilane) and Nicalon(R) Polycarbosilane Precursors as Binders for Metal/Ceramic Powders in Preparation of Functionally Graded Materials, J. Mater. Sci. 32[8] (1997) 2121.
- [3] J.S. Moya, Layered Ceramics, Adv. Mater. 7[2] (1995) 185.
- [4] O.M. Akselsen, Review: Advances in Brazing of Ceramics, J. Mater. Sci. 27[8] (1992) 1989.
- [5] D.R. Clarke, Interpenetrating Phase Composites, J. Am. Ceram. Soc. 75[4] (1992) 739.
- [6] D.P. Sinton *et al.*, Forced Chemical Vapor Infiltration of SiC/SiC Composites, Whisker and Fiber Toughened Ceramics Conference Proc., ASM Int. (1988) 231.
- [7] S. Antolin, A.S. Nagelberg and D.K. Creber, Formation of Al₂O₃/Metal Composites by the Directed Oxidation of Molten Aluminum-Magnesium-Silicon Alloys: Part I, Microstructural Development, J. Am. Ceram. Soc. 75[2] (1992) 447.
- [8] E. Candan, H.V. Atkinson and H. Jones, Effect of magnesium alloying additions on infiltration threshold pressure and structure of SiC powder compacts infiltrated by aluminium based melts, J. Mater. Sci. 32[2] (1997) 289.
- [9] M.C. Breslin, J. Ringnalda, J. Seeger, A.L. Marasco, G.S. Daehn and H.L. Fraser, Alumina/Aluminum Continuous Ceramic Composite(C4) Materials Produced by Solid/Liquid Displacement Reactions: Processing Kinetics and Microstructure, Ceram. Eng. Sci. Proc. 15[4] (1994) 104.
- [10] S. Matsuo and T. Inabe, Fabrication of Al-Al₂O₃ composites by Substitutional Reaction in Fused

- Aluminum, Ceramics Japan 26[3] (1991) 222.
- [11] R.E. Loehman, Kevin Ewsuk and A.P. Tomsia, Synthesis of Al₂O₃/Al Composites by Reactive Metal Penetration. J. Am. Ceram. Soc. 79[1] (1996) 27.
- [12] A.E. Standage and M.S. Gani, Reaction Between Vitreous Silica and Molten Aluminum. J. Am. Ceram. Soc. 50[2] (1967) 101.
- [13] E. Saiz and A. P. Tomsia, Kinetics of Metal-Ceramic Composites Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum, J. Am. Ceram. Soc. 81[9] (1998) 2381.