

Sintering behavior and mechanical properties of the Al₂O₃-SiC nano-composite using a spark plasma sintering technique

J.H. Chae, K.H. Kim* and K.B. Shim*[†]

Research planning Team, KICET, Seoul 158-801, Korea

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

(Received October 23, 2003)

(Accepted November 13, 2003)

Abstract A spark plasma sintering technique has been used for the fabrication of Al₂O₃-SiC nanocomposites at the low temperature of 1100°C~1500°C. The sintered Al₂O₃-SiC composites shows very homogeneous microstructure without any particular abnormal grain growth, indicating that the addition of nano-sized SiC particles is very effective to control grain growth and to induce the residual stress in the Al₂O₃ matrix, resulting in the intragranular fracture. These SiC particles are present in the grain boundaries and also intragrain, depending on the sintering condition, and improve remarkably the mechanical properties of Al₂O₃-SiC composite through the mechanisms of strengthening and toughening induced by crack diffraction and crack bridging.

Key words Spark plasma sintering, Al₂O₃-SiC, Nanocomposite, Microstructure, Mechanical property

Al₂O₃-SiC 나노복합체의 방전 플라즈마 소결 특성 및 기계적 물성

채재홍, 김경훈*, 심광보*[†]

요업기술원 연구기획팀, 서울, 158-801

*한양대학교, CPRC, 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2003년 10월 23일 접수)

(2003년 11월 13일 심사완료)

요약 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 Al₂O₃-SiC 나노 복합체를 1500°C 이하의 온도에서 완전치밀화를 이루었다. 제조된 Al₂O₃-SiC 복합체는 이상 결정립 성장 없이 매우 균질한 미세구조를 형성하고 있는데, 첨가된 SiC 입자는 주로 결정립 내 및 결정립계에 존재하면서 Al₂O₃ 기지상에서 결정립 성장을 억제하는데 매우 유효하였음을 확인 할 수 있다. 한편, SiC 입자의 첨가는 크랙 회절 및 브릿징 등에 의해서 유도된 재료 강도 및 인성 강화 기구에 의해서 Al₂O₃-SiC 복합체의 기계적 물성을 크게 향상시켰다.

1. 서론

Al₂O₃, ZrO₂ 등과 같은 산화물은 대표적 구조재료로써 널리 이용되고 있으나, 단일상 소결체로서는 낮은 강도와 인성, 고온에서의 급속한 강도 저하, 낮은 크립 저항성, 낮은 열충격 저항성 등과 같은 기계적 특성의 한계를 가지고 있다[1-2]. 따라서, 이러한 기계적 특성을 향상시키고자 이들 재료에 이차상을 입계 및 입내에 분산시켜 복합체를 형성하려는 연구가 지속적으로 진행되고 있다[3-4]. 이러한 복합체는 주로 micro-크기의 입자

나 whisker를 분산시켜 제조할 수 있는 데, 특히 최근에 nano-크기의 입자를 분산시킴으로써 보다 큰 기계적 특성 향상에 관한 보고가 되고 있다[3, 6-7].

본 연구에서는 대표적인 구조 세라믹 재료인 Al₂O₃의 기계적 물성 향상을 위하여 이차상으로서 SiC 입자를 첨가, Al₂O₃-SiC 복합체를 제조하여 그 특성을 평가하고자 하였다. 한편, 일반적으로 취성 파괴 특성을 나타내는 세라믹 재료에서는 그 재료가 갖는 미세 구조가 재료의 강도에 큰 영향을 미친다. 특히, 결정립계의 경우 크랙의 전파를 방해하고 diffraction시켜 fracture energy를 높이기 때문에 더 넓은 영역에 결정립계를 가질수록, 즉 결정립 크기가 작을 수록 더 우수한 기계적 특성을 나타내게 된다. Al₂O₃ 기지상 내에 SiC 입자를 분산시켜 소결할 경우 분산된 입자에 의해 고온에서 결정립 성장이 방

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-2290-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

해되기 때문에 단일상에 비해 미세하고 치밀한 미세구조를 가지며, 결정립계 및 결정립 내부에 나노 크기의 SiC 입자가 분산된 나노 복합체를 제조할 수 있고, 분산된 입자에 의해 in-grain toughening 및 grain boundary strengthening을 기대할 수 있다[8-10].

한편, 소결 과정에서는 치밀화(densification) 및 조립화(grain coarsening) 과정이 상호 경쟁적으로 선행될 수 있는데, 특정 온도에서의 우선적 진행과정은 lattice/grain boundary 확산(치밀화)과 표면확산(결정립 조립화) 시에 필요한 에너지(엔탈피 변화)에 의해 결정된다[11-12]. Al_2O_3 소결의 경우, ΔH_L (lattice 확산 시 엔탈피의 변화)이 ΔH_s (surface 확산 시 엔탈피의 변화)보다 크기 때문에 저온에서는 조립화가 고온에서는 치밀화 거동이 우세하게 된다[13]. 따라서 Al_2O_3 소결 시 빠른 승온 속도로 소결할수록, 즉 조립화 과정이 우세한 영역의 머무르는 시간을 줄일 수록 더 치밀한 미세구조를 갖는 소결체를 제조할 수 있을 뿐 만 아니라, 짧은 소결 시간으로 미세한 결정립으로 구성된 소결체를 구현할 수 있게 된다.

본 연구에서는 이러한 특성의 Al_2O_3 -SiC 복합체를 제조하기 위하여 매우 빠른 소결 특성을 가진 방전플라즈마 소결(SPS, spark plasma sintering) 법을 적용하였다. SPS 소결은 hot-press와 유사한 구조를 갖지만 graphite 내부에 충전된 powder에 직접적으로 DC pulse current를 흘려줌으로써 분말과 분말 사이에서 discharge에 의한 국부적인 영역에서 발생하는 방전 플라즈마에 의해 형성되는 spark impact pressure와 직류 전류에 의한 전기장의 작용으로 확산이 촉진되게 된다[14]. 또한 방전 플라즈마는 입자 표면에 흡착된 gas나 불순물, 산화막 등을 제거함으로써 표면이 정화되고 활성화 되며, 직류 전류의 off time 시에 방전 플라즈마에 의해 형성된 고온 영역에서 저온 영역으로 열확산이 촉진되게 된다[14-15].

2. 실험 절차

출발 원료로서 $\alpha-Al_2O_3$ (Daimei Chemical, Japan)와 $\beta-SiC$ (Ibiden Chemical, Japan)를 사용하여, pure Al_2O_3 (이하 AS0라 함), $Al_2O_3 + 5 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$ (이하 AS5라 함) 및 $Al_2O_3 + 20 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$ (이하 AS20라 함)의 조성으로 혼합한 후, 24시간 볼 밀 후 완전 건조하였다. 건조된 분말을 graphite mold($\phi : 15 \text{ mm}$)에 충전시켜 SPS 소결장치(S-515S, Sumitomo Coal Mining Co., Japan)를 이용하여 소결하였다. 소결 공정은 진공 분위기 하에서 40 MPa의 압력하에서 행하였으며, 승온속도는 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 $1100^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 소결 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 소결 밀도는 Archimedes법으로 측정하였으며, 각 소결체의 상분석은 X-선 회절기(D/max-C, Rigaku, Japan)로 행하였다. 소결체의 Vickers hardness 및 파괴 인성은 indentation법을 이용하여 측정하였으며, 파괴 강도는 ASTM F394-78(1996)에 기준하여 biaxial flexural strength test 법으로 측정하였다. 소결체의 미세구조 분석은 SEM(Jeol 6330F, Japan)과 TEM(Hitach H-2100, Japan)을 이용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

출발 원료인 Al_2O_3 및 SiC 분말의 TEM 사진을 Fig. 1에 나타내었는데, Al_2O_3 분말은 약 50~100 nm 범위를 갖는 균일한 분포의 구형에 가까운 형태를 가지고 있고, SiC의 경우 수 나노~500 nm 정도의 넓은 범위의 크기 분포(평균 200 nm)를 가지며 불규칙한 형태를 가지고 있다.

Fig. 2는 Al_2O_3 -SiC 초기 분말 및 소결체에 관한

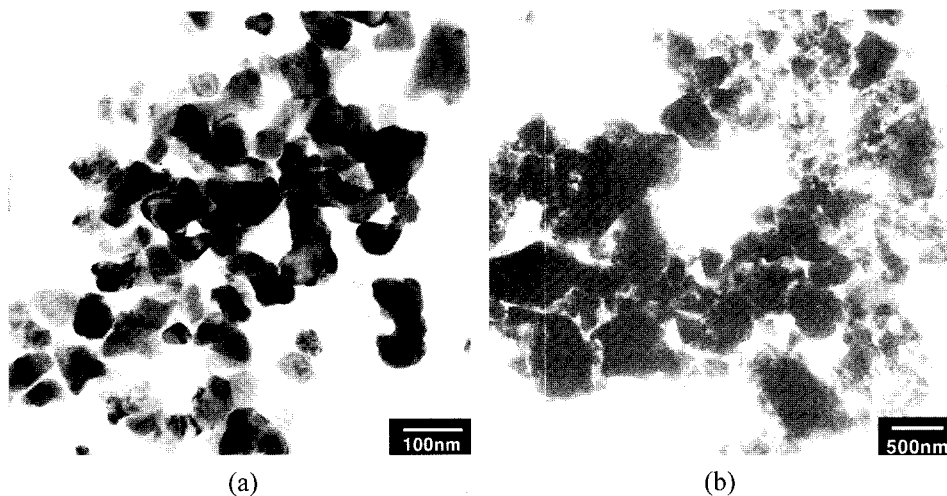


Fig. 1. TEM micrographs of raw powders; (a) Al_2O_3 and (b) SiC.

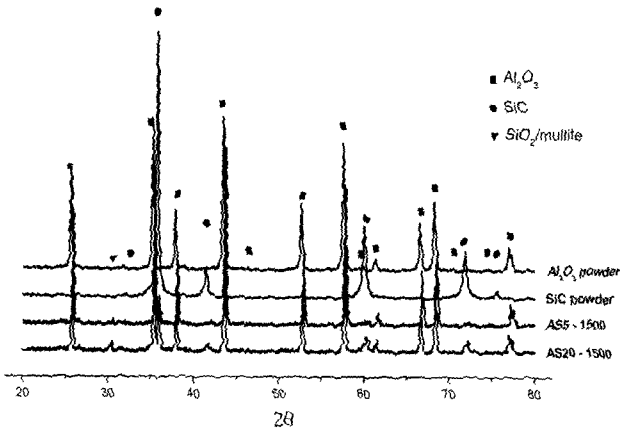


Fig. 2. XRD patterns of Al_2O_3 , SiC powder and Al_2O_3 -SiC composites.

XRD 분석 결과로 AS5와 AS20의 경우 31도 부근에서 SiO_2 및 mullite로 예상되는 미량의 2차상이 검출되며, SiC의 첨가량이 많은 AS20 인 경우가 이차상의 양이 더 많음을 알 수 있다. 이러한 이차상은 소결 시 SiC 표면에 흡착된 산소에 의해 형성된 산화물로 사료된다[9].

Fig. 3은 모든 조성의 SPS 소결 중 치밀화 거동을 보여주는 데, SPS는 소결 시 가압축(Z-axis)의 변위를 실시간으로 측정함으로써 파우더의 치밀화 거동을 실시간으로 직접 분석할 수 있다. Pure한 Al_2O_3 는 약 830°C 근처에서 소결 수축이 시작되어 1280°C 근처에서 완전히 소결 수축이 완료되지만, SiC의 첨가량의 증가에 따라 소결 수축 시작 온도와 완료 온도가 높아짐을 알 수 있고, 이는 첨가된 SiC는 Al_2O_3 의 치밀화를 지연시킴을 확인하여 준다.

모든 조성의 소결체 상대 밀도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, AS0의 경우 1200°C, AS5의 경우

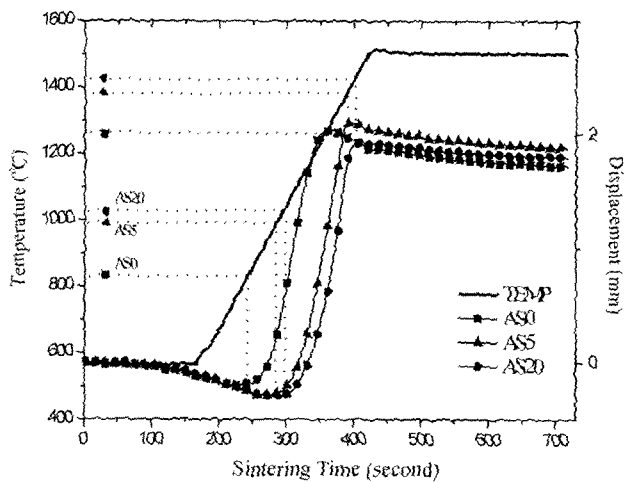


Fig. 3. Shrinkage behaviors of Al_2O_3 -SiC nanocomposites during the SPS process.

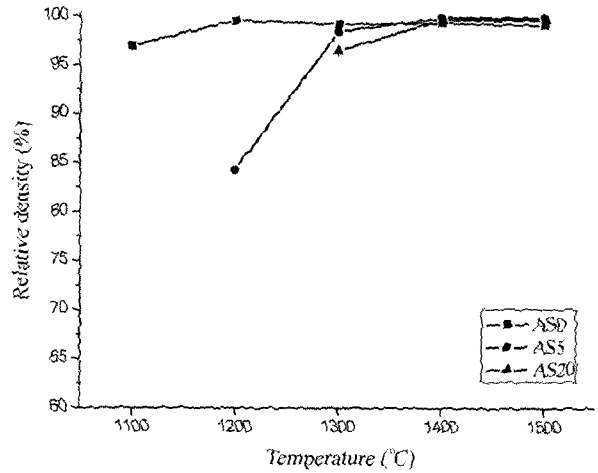


Fig. 4. Variation of relative density of pure Al_2O_3 and Al_2O_3 -SiC nanocomposites as function of sintering temperatures and the volume fractions of SiC.

1300°C, AS20의 경우 1400°C에서 98% 이상의 고밀도에 도달함을 알 수 있다. 이것은 같은 조성을 기존 hot-press 법으로 소결할 경우보다 200-300°C 정도 낮은 온도에서 완전 치밀화를 얻었다는 점에서 SPS의 우수한 소결 특성을 매우 잘 보여주는 결과라 할 수 있다[4, 16].

Pure Al_2O_3 및 Al_2O_3 -SiC 나노 복합체의 기계적 특성평가치를 Table 1에 나타내었다. 동일한 조성에서 Vickers hardness(Hv) 값은 소결 온도의 증가에 따라 증가되다가 완전 치밀화 후에는 감소됨을 알 수 있다. 이는 완전치밀화 후에는 소결 온도가 증가하면서 결정립 크기의 증가에 따른 영향이라 사료된다. 즉 결정립의 크기가 증가하면 항복응력이 감소하기 때문에(grain boundary sliding과 dislocation movement가 쉬워짐) 더 작은 에너지에서 재료변형이 가능하여 hardness값은 감소하게 된다[2, 4]. 또한 SiC 첨가량이 증가할수록 Hv가 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 SiC에 의해 결정립 성장이 제어되고, 분산된 SiC에 의해 변형이 어려워지기 때문이다. Al_2O_3 -SiC 나노 복합체의 fracture toughness는 SiC 첨가량에 따라 더 높은 값을 나타낸다. 이는 SiC의 첨가에 의해 crack의 진행이 inter-granular mode에서 trans-granular mode로 바뀌기 때문이며[17], SiC의 첨가량의 증가는 Al_2O_3 matrix 내에 분산된 입자의 증가할 뿐 만 아니라, 이러한 입자에 의한 bridging 효과가 증가되기 때문이다[1, 17]. 온도에 따른 조성별 fracture toughness값을 살펴보면 완전치밀화 후 그 값이 점차 감소됨을 알 수 있다. 이는 소결온도가 높아짐에 따라 결정립이 크게 증가하기 때문이고 결정립계에 의해 발생하는 크랙전파의 방해요소가 줄어들기 때문이다. 각 조성에 대한 소결 온도별 fracture strength를 살펴보면, SiC 첨가량에 따른 강도의 변화를 살펴보면 첨가량의 증가에 따라 뚜렷한 강도의 증가를 보여준다.

Table 1

Variation of mechanical properties with the volume fraction of SiC for dense Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites prepared by a SPS process; Vickers hardness, fracture toughness and fracture strength

	Sintering temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Vickers Hardness (Kgf/mm^2)	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness ($\text{MPam}^{1/2}$)
Monolithic Al_2O_3	1200	1726(± 4.98)	663(± 11)	2.81(± 0.02)
	1300	1622(± 5.83)	580(± 32)	2.95(± 0.08)
	1400	1496(± 20.66)	467(± 36)	2.92(± 0.07)
	1500	1345(± 22.93)	411(± 9)	2.72(± 0.09)
5 vol.% SiC addition	1300	1899(± 12.05)	693(± 14)	3.03(± 0.05)
	1400	1692(± 7.88)	677(± 16)	3.07(± 0.04)
	1500	1659(± 15.15)	626(± 27)	2.87(± 0.02)
20 vol.% SiC addition	1400	1999(± 2.43)	768(± 29)	3.16(± 0.02)
	1500	2049(± 12.20)	812(± 13)	3.66(± 0.08)

Pure Al_2O_3 와 AS5 복합체의 경우엔 소결 온도의 증가에 따라 완전 치밀화 후 강도는 감소하는 경향을 나타내는데 이것도 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 사료된다(in brittle materials $\sigma_f \propto 1/d^n$, $n=0.3-1.0$: Hall-petch equation). 그러나, AS20의 경우 완전 치밀화 이후 온도인 1500°C 의 소결 온도에서도 그 기계적 특성이 증가함을 알 수 있는데, 이는 미세구조의 변화 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 Pure한 Al_2O_3 의 소결 온도에 따른 소결체 파단면의 SEM 사진으로 1200°C 의 경우 약 $1\ \mu\text{m}$, 1500°C 의 경우 $5\ \mu\text{m}$ 이상의 결정립 크기를 보이고 있으며, pure한 Al_2O_3 의 경우는 입계 파괴를 나타내고 있음을 선명히 알 수 있다. 또한, 1500°C 에서 소결한 경우는 고온 소결로 인하여 과도한 결정립 성장과 더불어 큰 크기의 기공이 결정립계 삼중점 뿐만 아니라 결정립계에도 고르게 분포되어 있는 de-densification 된 미세구조를 나타

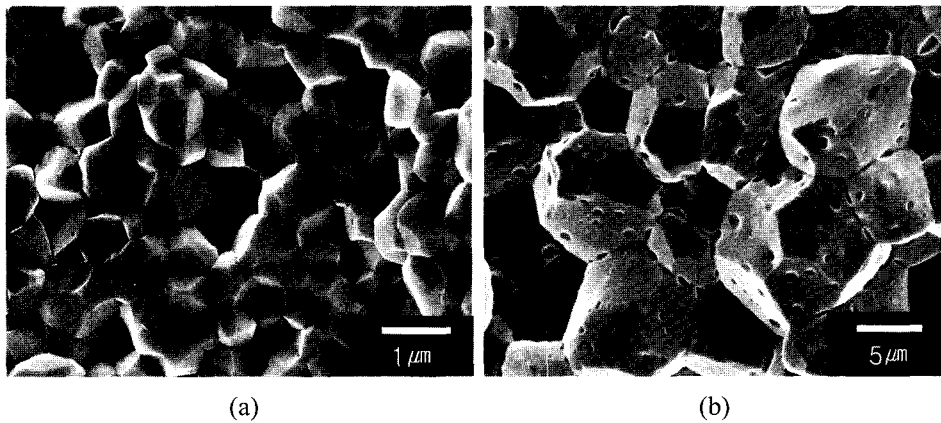


Fig. 5. SEM micrographs of the fractured surface of pure Al_2O_3 sintered at (a) 1200°C and (b) 1500°C .

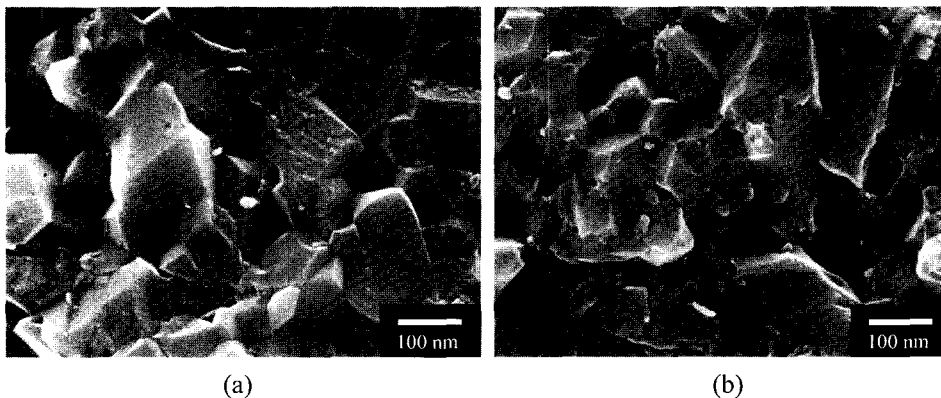


Fig. 6. SEM micrographs of the fractured surface of Al_2O_3 -SiC nanocomposites; (a) AS5 sintered at 1300°C and (b) AS20 sintered at 1400°C .

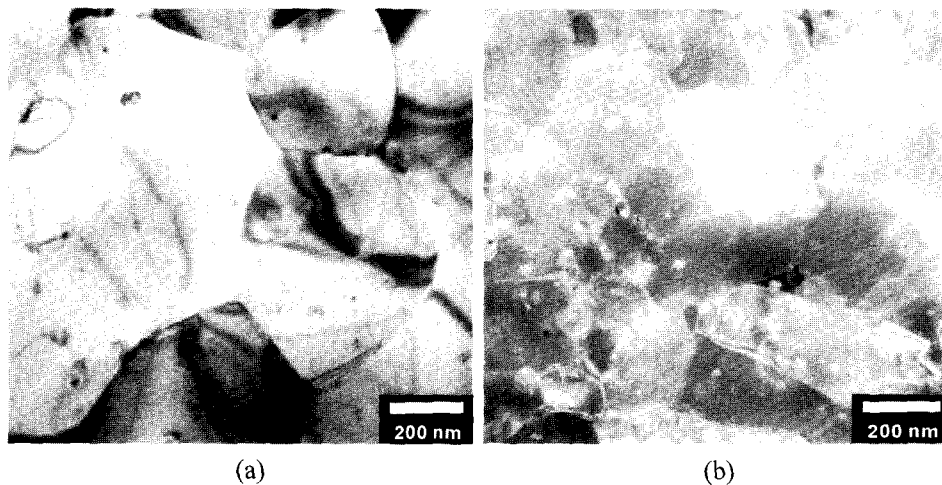


Fig. 7. TEM micrographs of the Al₂O₃-SiC nanocomposites; (a) AS5 sintered at 1500°C, (b) AS20 sintered at 1500°C.

내고 있다. 완전 치밀화 후 소결 온도의 증가에 따른 기계적 특성의 감소는 이러한 미세구조에 인하여 유발됨을 확인 할 수 있다.

Fig. 6은 AS5 및 AS20 나노 복합체의 파단면의 SEM 사진으로, 첨가된 SiC는 Al₂O₃의 결정립계와 결정립내에 분산되어 존재함을 알 수 있고, pure한 경우에 비해 매우 작은 결정립 크기를 나타내어 SiC 입자에 의한 결정립 성장의 억제 효과를 확인할 수 있다. Fracture의 양상은 입내 파괴 형태가 주를 이룸을 보여준다. 또한 파괴면 표면에 분산된 SiC 입자에 의한 bridging/pull out에 의한 흔적이 관찰되고 있다.

Fig. 7은 1500°C에서 소결된 AS5 및 AS20 나노 복합체의 TEM 사진으로, 결정립의 크기와 형태를 살펴보면 pure 알루미늄의 경우에 비해 매우 작은 결정립 크기를 가지지만, AS20의 경우 결정립의 형태가 장 방향으로 성장된 결정립들이 관찰된다. 이러한 형태의 결정립 성장은 소결중에 첨가된 SiC 표면에서 형성되는 SiO₂가 국부적으로 액상을 형성하고 이러한 영역에서는 다른 영역보다 상대적으로 결정립 성장이 일어나기 쉽기 때문에 발생하기 때문이다[9]. 이와 같이 부분적인 영역에서 형성된 장 방향으로 성장된 결정립들은 crack을 diffraction시켜 crack의 진행을 방해하기 때문에 AS20의 경우 완전 치밀화 후 소결 온도가 증가되었음에도 불구하고 기계적 특성의 향상을 가져온 것이라 사료된다[2, 4].

4. 결 론

전통적인 hot-pressing 소결법보다도 200~300°C 낮은 온도에서 pure Al₂O₃ 및 Al₂O₃-SiC 조성을 SPS 소결법으로 완전치밀화를 이루었다. 이것은 spark plasma에 의해서 형성된 추가적인 확산기구에 기인한 mass trans-

port의 가속화 때문으로 사료된다. 나노 크기의 SiC 입자는 Al₂O₃ matrix의 결정립 성장을 억제하고 치밀화를 지연하고 있다. Hardness, fracture toughness 그리고 fracture strength 등 기계적 특성은 SiC 양에 따라서 향상되었다. 순수한 Al₂O₃ 및 Al₂O₃-SiC 나노복합체는 완전치밀화 후에 소결 온도가 증가함에 따라 기계적 특성이 저하되는데, 이는 결정립 성장에 따른 결과이고, 반면에 20 vol.% SiC가 첨가된 Al₂O₃의 경우에는 반대의 결과를 보이는데, 이는 부분적인 영역에서의 장 방향으로 성장된 결정립에 의한 crack 진행의 방해에 의한 결과로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부·한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였음.

참 고 문 헌

- [1] N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst, "Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56[6] (1977) 559.
- [2] K. Niihara, A. Nakahira, T. Uchiyama and T. Hirai, in "Fracture mechanics of ceramics, vol. 7", edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.H. Hasselman and F.F. Lange (Plenum Press, New York, 1986) 103.
- [3] K. Niihara, "New design concept of structural ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99[10] (1991) 945.
- [4] A. Nakahira and K. Niihara, in "Fracture mechanics of ceramics, vol. 7", edited by R.C. Bradt, A.G. Evans, D.H. Hasselman and F.F. Lange (Plenum Press, New York, 1986) 165.
- [5] T. Hirano, K. Izaki and K. Niihara, "Microstructure and

- thermal conductivity of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powders”, *Nanostructur. Mater.* 5[7-8] (1995) 809.
- [6] T. Kusunose, T. Sekino, Y.H. Chao and K. Niihara, “Fabrication and microstructure of silicon nitride/boron nitride nanocomposites”, *J. Am. Ceram. Soc.* 85[11] (2002) 2678.
- [7] M. Poorteman, P. Descamps, F. Cambier, M. Plisnier, V. Canonne and J.C. Descamps, “Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite obtained by nitridation of SiC: fabrication and high temperature mechanical properties”, *J. Euro. Ceram. Soc.* 23[13] (2003) 2361.
- [8] Y.H. Chao, A. Nakahira and K. Niihara, “Microstructure and mechanical properties of SiC-platelet reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ -particle hybrid composite”, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 3143.
- [9] H.Z. Wang, L. Gao and J.K. Guo, “Fabrication and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})\text{-SiC}$ nanocomposites”, *J. Euro. Ceram. Soc.* 19[12] (1999) 2125.
- [10] C. Kaya, F. Kaya, P.A. Trusty, A.R. Boccaccini and M. Marsoglu, “On the toughening mechanisms of SiC platelet-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ nano-ceramic matrix composites”, *Ceram. Inter.* 25[4] (1999) 359.
- [11] M.P. Harmer and R.J. Brook, “Fast-firing-microstructural benefits”, *J. Br. Ceram. Soc.* 80 (1981) 147.
- [12] H. Mostaghachi and R.J. Brook, “Production of dense and fine grain size BaTiO_3 by fast firing”, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 82 (1983) 167.
- [13] M.P. Harmer, B.W. Roberts and R.J. Brook, “Rapid sintering of pure and doped- Al_2O_3 ”, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 78[1] (1979) 22.
- [14] M. Tokita, “Trends in advanced SPS (Spark Plasma Sintering) systems and technology”, *J. Soc. Powder & Tech. Jpn.* 30[11] (1993) 790.
- [15] M. Omori, “Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the Spark Plasma System (SPS)”, *Mater. Sci. & Eng. A* 287 (2000) 183.
- [16] A. Nakahira and K. Niihara, “Sintering behaviors and consolidation process for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 100 (1992) 448.
- [17] T. Ohji, Y.H. Choa and K. Niihara, “Strengthening and toughening mechanism of oxide based nanocomposites”, *J. Am. Ceram. Soc.* in print.