

Freeze Casting of Aqueous Alumina/Silicon Carbide Slurries and Fabrication of Layered Composites: (II) Microstructure and Mechanical Properties of Layered Composites

Tae Young Yang, Yong Ki Cho, Young Woo Kim*, Seog Young Yoon, and Hong Chae Park[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Functional Materials Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330, Korea

(Received November 12, 2007; Accepted February 18, 2008)

수성 알루미나/탄화규소 슬러리의 동결주조와 층상복합체의 제조: (II) 층상 복합체의 미세구조와 기계적 성질

양태영 · 조용기 · 김영우* · 윤석영 · 박홍채[†]

부산대학교 재료공학부

*포항산업과학연구원 기능성재료연구팀

(2007년 11월 12일 접수; 2008년 2월 18일 승인)

ABSTRACT

Symmetric three layer composites have been prepared by freeze casting and then pressureless sintered at 1700-1800°C in N₂ gas atmosphere. The relative sintered density of multilayer composites having microstructural characteristics of later intermediate-stage densification increased with sintering temperature and reached about 95% theoretical value at 1800°C.

Although the indentation strength of the multilayer composites was generally reduced with increasing Vickers indentation load up to 294N, the damage resistance of multilayer composites was superior compared to monolithic layer 95AL/5SN material. The three-point bend strength of the layered materials remained at the values 266-298 MPa after indentation with a load of 49N, while that of the monolithic 95AL/5SN material was 219 MPa. The fracture toughness of the multilayer material was 5.4-6.6 MPa·m^{1/2}.

Key words : Symmetric three layer composites, Freeze casting, Indentation strength, Fracture toughness

1. 서 론

첨단산업의 발전과 더불어 이에 부응하는 열적·화학적 성질이 우수하고 고강도·고인성을 나타내는 구조용 세라믹스의 개발이 요구되고 있다. 세라믹재료의 고유한 특성인 취성을 극복하고 고강도를 발현시키기 위하여 단상물질에 있어서는 고도의 균질성이 요구된다.^{1,2)} 이러한 목적은 세라믹분말-공정과학의 발달로 인하여 높은 소결성을 갖는 분말의 합성과 이를 이용하여 흠을 거의 함유하지 않는 우수한 기계적 성질을 갖는 부품의 제조가 가능하게 되었다. 그러나 단상재료에 있어서의 이러한 기술은 세라믹스 재료의 인성을 증가시키는 데는 여전히 한계가 있다. 최근에 구조용 세라믹스의 기계적 성질의 향상을 위하여 종래의 '흠 제거' 방식과는 근본적으로 개념이 다른 3가지 새로운 기법인 '나노입자 분산 강화', '흠 허용', '층상화' 기법이 시도되고 있다.³⁾

일반적으로 대칭성구조를 갖는 세라믹 3층 복합체는 2개의 압축응력 외부 층과 인장 내부층으로 구성된다.^{4,6)} 표면압축응력의 존재는 이러한 층상물질의 손상저항과 표면 흠 허용을 효과적으로 증가시켜 강도, 인성, 신뢰성, 접촉손상저항성과 같은 기계적 성질을 현저히 향상시키는 것으로 보고^{4,5,7,8)}되어 있다. 외부 층에서의 잔류압축응력은 내부 층과 외부 층 사이의 열팽창계수의 불일치나 지르코니아 세라믹스와 같이 상 변태에 따른 부피팽창을 유도할 수 있는 물질을 외부 층에 분산시킴으로써 얻어질 수 있다.

본 연구에서는 우수한 기계적 성질 및 열적·화학적 안정성으로 인하여 단상물질 뿐만 아니라 복합재료의 지지물질로서 각광을 받고 있으나 낮은 파괴인성과 손상저항으로 인하여 구조재료로서의 응용범위가 제한되고 있는 알루미나의 기계적 성질을 보다 향상시키기 위하여 동결주조(freeze casting)와 분위기소결에 의하여 나노입자/휘스커 SiC가 분산된 대칭성 3층 복합체의 제조를 시도하고 그 특성을 평가하였다.

[†]Corresponding author : Hong-Chae Park

E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

2. 실험 순서

출발물질로 Al_2O_3 (AES-11, Sumitomo Chemical, 'AL') 및 SiC nano-powder (MTI, 'SN'), SiC whisker (SCW, Tateho Chemical, 'SW')를 사용하였다. Al_2O_3 는 평균입경 $0.5 \mu\text{m}$, 비표면적 $9.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 α -phase로 구성되어져 있었으며, SiC nanopowder는 입경이 $<30 \text{ nm}$, 비표면적 $109 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 β -phase, SiC whisker는 길이 $20\text{-}200 \mu\text{m}$, 지름 $0.05\text{-}1.5 \mu\text{m}$ 이었다. 분산제로 ammonium polymethacrylate (Darvan-C, R.T. Vanderbilt), 계면활성제로 ethoxylated acetylenic diol (Dynol 604, Air Products and Chemicals), 동결방지제로 glycerol (Fisher Scientific), 결합제로 중합도 1500, 분자량 60,000인 polyvinyl alcohol (PVA, Junsei Chemicals)을 사용하였다.

탈이온 증류수를 용매로 사용하여 20 wt% glycerol을 주입하고 충분히 자기교반 함으로써 용해시켰다. 고체함량을 기준으로 1.2 wt% 분산제와 0.5 wt%의 결합제를 첨가하였다. 계면활성제의 첨가량은 용매량의 0.25 wt%로 하였다. 공정보조제의 첨가순서는 glycerol을 용해시킨 증류수에 분산제와 계면활성제를 첨가하여 자기교반 하였고, 결합제인 PVA는 상온의 물에 소량 녹기 때문에 80°C 로 증탕하여 10 wt% 용액으로 제조하여 사용하였다. 최종적으로 공정첨가제가 증류수에 충분히 용해되도록 6시간 동안 자기교반 하였다.

제조된 용액을 지속적으로 자기교반 시키면서 SiC nanopowder, Al_2O_3 powder, SiC whisker의 순서로 투입한 후 봉상형 초음파 파쇄장치(Sonifier 450, Branson)를 사용하여 30분간, 이어서 12시간 자기교반 시킴으로써 균일화하였다. 이렇게 하여 제조한 슬러리를 몰드에 주입하기 전 봉상형 초음파 파쇄장치를 이용하여 30분간 다시 분산한 후, 5분 동안 진공상태에서 기포를 제거하였다. 55 vol% solid loading을 갖는 95AL/5SN (이하 'A'라 표기함) 및 90AL/5SN/5SW (vol%) ('B') 슬러리를 에폭시 몰드 ($30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 각형 및 지름 25 mm 원형)에 A→B→A 및 B→A→B의 순서로 두 종류의 대칭성 3층이 되게끔 주입(Fig. 1)하고 액체질소를 이용하여 급속하게 동결시켰다. 동결된 시편을 탈형한 후 실험실용 동결건조기(Labconco 77540, Western Medics)에 넣고 동결건조시켰다. 동결건조물을 건조기에 넣어 70°C 에서 더 이상의 무게변화가 없을 때까지 가열함으로써 여분의 수분을 제거하였다.

유기물을 제거하기 위하여 성형체를 600°C , 5시간 하소 한 후, 분위기 소결로(Elatec Inc.)를 이용하여 N_2 분위기 하에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 1700, 1750, 1800°C 에서 각각 2시간 소성하였다. 아울러 부분적인 비교 데이터를 얻기 위하여 A, B 조성을 갖는 단일 층에 대해서도 동일한 방법으로 시편을 제조하였다.

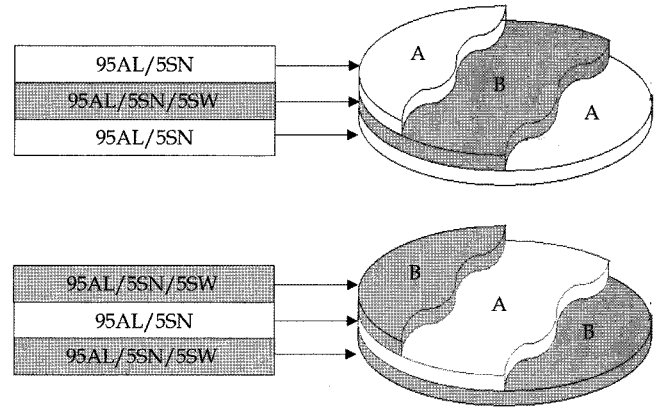
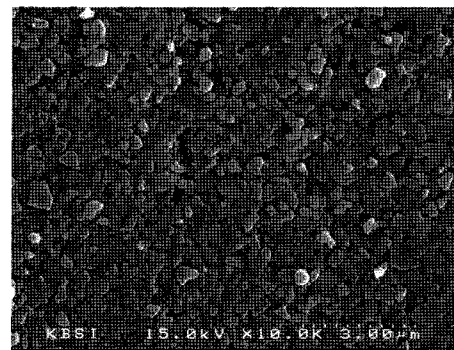
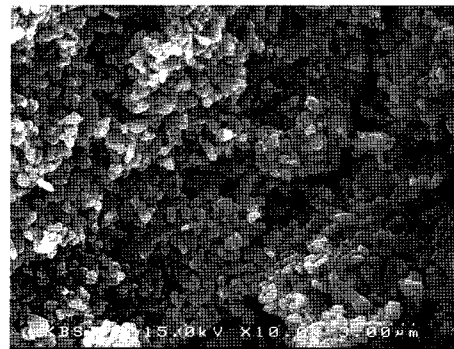


Fig. 1. Schematic diagram of tri-layered Al_2O_3 /SiC nanoparticle/SiC whisker composites. (AL: Al_2O_3 , SN: SiC nanoparticle, SW: SiC whisker)

결정상의 분석을 위하여 X-선회절분석기(D-MAX II, Rigaku)를 이용하였다. Ni-filter로 단색화한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 주사속도 $4^\circ/\text{min}$, 30 kV, 25 mA의 조건으로 분석하였다. 물을 매체로 한 Archimedes법으로 5개의 소결시편에 대하여 부피밀도를 측정하여 평균치를 취하였다. Al_2O_3 ($3.95 \text{ g}/\text{cm}^3$)와 SiC ($3.17 \text{ g}/\text{cm}^3$)의 이론밀도를 기준으로 혼합법칙을 적용하여 상대밀도를 계산하였다. 성형체 및 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of 55 vol% 95AL/5SN green body after sublimation of ice: (a) surface (b) fractured. (AL: Al_2O_3 , SN: SiC nanoparticle)

미경(SEM, JSM-500, Jeol)을 이용하였다.

소결시편을 multi-cutter (Isomet 4000, Buehler)를 이용하여 5 mm×3 mm×50 mm의 크기로 절단한 후, 시편의 양면을 최종적으로 1 μm diamond paste를 사용하여 연마하였다. 만능시험기(Model 6025, Instron)를 이용하여 outer span 30 mm, crosshead speed 0.5 mm/min의 조건으로 상온에서 3점 꺾임강도를 측정하였다. 소결된 다층물질의 손상저항성을 평가하기 위하여 Vickers 압자를 사용하여 9.8-294 N 범위의 하중으로 표면을 연삭, 연마한 0.6 mm의 표면 층 두께를 갖는 시편(폭 5 mm×두께 3 mm×길이 50 mm)의 장력면의 중심에 압입균열이 발생할 수 있도록 유의하면서 압입하였다. 압입은 실온의 공기 중에서 행하여 졌으며 시편표면과의 접촉시간은 25초로 하였다. 압입한 3개의 시편에 대하여 3점 꺾임강도를 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 단일 층 물질에 대해서도 동일한 방법으로 손상저항을 평가하였다. 압자압입법⁹⁾(136° Vickers indenter, 20 kgf, 25 sec)을 이용하여 파괴인성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

고체함량 55 vol%인 95AL/5SN 및 90AL/5SN/5SW (vol%) 슬러리를 동결구조한 후 승화건조물의 SEM사진을 Figs. 2, 3에 나타내었다. 물의 결정화와 결부된 뚜렷

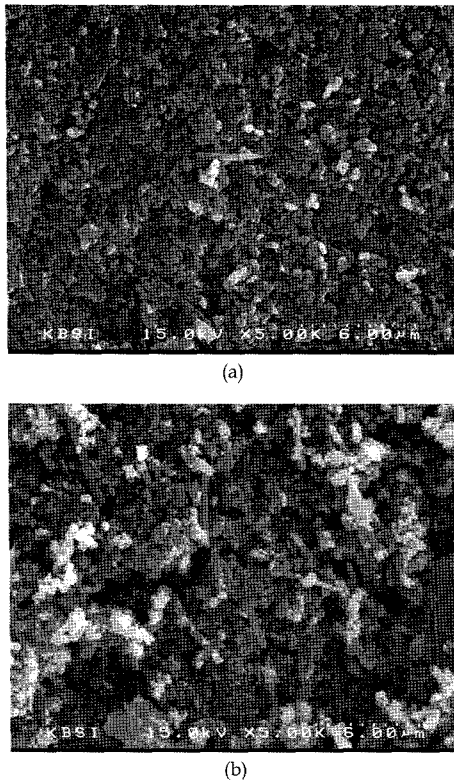


Fig. 3. SEM photographs of 55 vol% 90AL/5SN/5SW green body after sublimation of ice: (a) surface (b) fractured. (AL : Al₂O₃, SN : SiC nanoparticle, SW : SiC whisker)

한 동결결함이나 ice의 과도한 성장 없이 <0.3 μm 크기의 기공을 함유하는 균일한 미세구조를 갖는 비교적 높은 충전율(>50% 이론밀도)의 승화건조물이 얻어졌다. 다량의 물 분자가 높은 함량(55 vol%)의 고체입자에 결합되어 동결 시 연속적인 큰 결정으로의 성장이 억제되었으며, 이에 동결방지제로 사용한 glycerol이 효과적으로 작용한 것 같다. 20 wt% glycerol를 물에 첨가하면 동결점은 -4.8°C로 낮아지고 부피팽창은 9%에서 4%로 감소한다.¹⁰⁾

그러나 파단면의 미세구조에서 특히 95AL/5SN (Fig. 2(b))의 경우 좁고 긴(~6 μm) 형상의 파단에 의해서 떨어져 나간 것으로 여겨지는 ice의 흔적인 공공(void)이 확인되었다. 이러한 현상은 whisker를 함유하는 경우에서도 (Fig. 3(b)) 나타나기는 하였으나 그 크기가 작았다. whisker의 배열상태 (Fig. 3)는 전단에 의하여 어느 정도의 배향을 가졌다.

소결분위기에서 구성성분의 반응 및 상전이 여부를 알아보기 위하여 1800°C, 2시간 소결한 시편에 대하여 XRD 분석을 행하고 Fig. 4에 나타내었다. N₂ 분위기에서 구성성분의 반응이나 상전이가 확인되지 않았으며 α-Al₂O₃ 및 β-SiC 회절패턴만이 출현하였다. 소결온도의 증가와 더불어 치밀화 정도는 구성물의 조성에 관계없이 증가하였다.

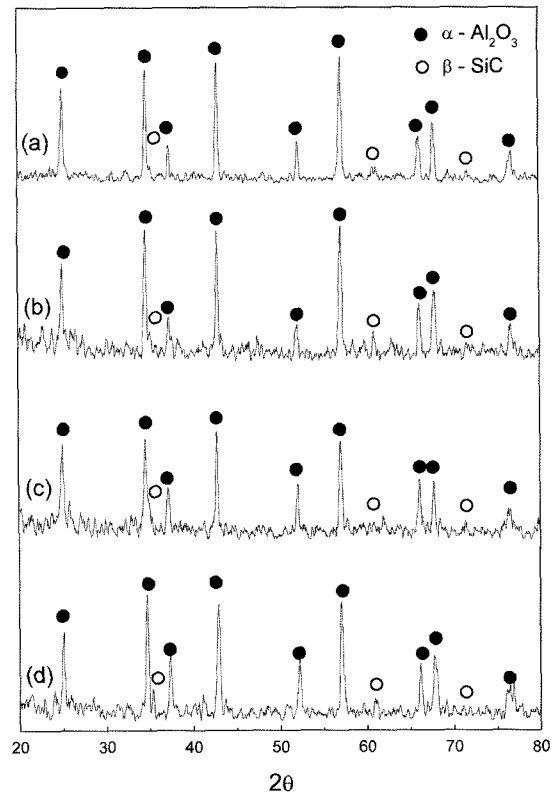


Fig. 4. XRD patterns of specimens sintered at 1800°C for 2 h: (a) monolithic A, (b) monolithic B, (c) tri-layered A-B-A, and (d) tri-layered B-A-B. (A : 95AL/5SN, B : 90AL/5SN/5SW)

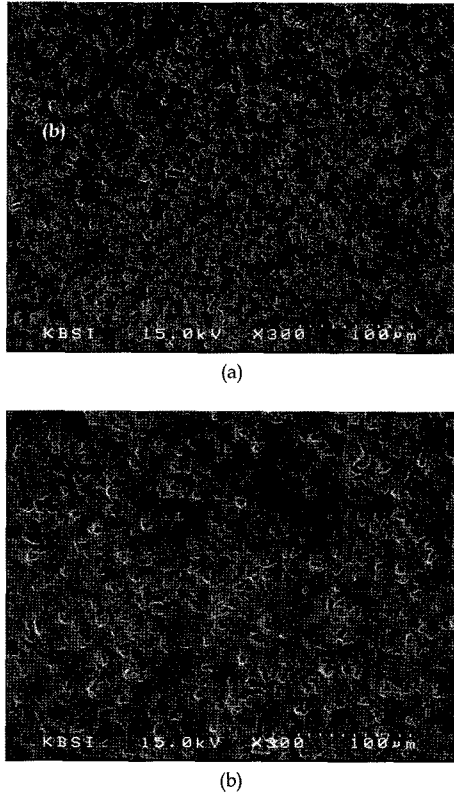


Fig. 5. SEM photographs of 95AL/55SN specimen with different solid loading sintered at 1800°C for 2 h: (a) 50 vol% (b) 55 vol%.

소결체의 미세구조발달에 미치는 고체함량의 영향을 알아보기 위하여, 슬러리 농도 50, 55 vol%의 95AN/55SN 동결주조물 1800°C 소결체의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. 비교적 큰 기공(<1-5 µm)이 균일하게 분포되어 있으며 입자들이 잘 결합된 균일한 미세구조를 나타내었으나 높은 고체함량에서 상대적으로 조대한 잔류기공(<10 µm)의 존재가 관찰되었다.

층상복합소결물질의 미세구조관찰로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

(i) 소결할 동안 기공의 성장이 일어났으며 SiC 나노입자만을 함유하는 표면층에서의 1700°C 소결(Fig. 6)에서는 입자들의 현저한 결합이 확인되지 않았으며 렌즈모양의 고립기공(<10 µm)들이 산재해 있었다. SiC whisker의 첨가에 따른 보다 큰 기공의 존재는 낮은 소결밀도(~92%)의 원인이 되었다.

(ii) 1750°C 소결물질의 미세구조는 1700°C의 그것과 유사하였으나 입자의 치밀화로 인하여 기공크기가 상당히 감소하였다. whisker를 함유하는 B층에서도 전반적으로는 기공크기 및 기공의 존재영역의 감소가 확인되었으나 렌즈모양의 기공이 상호 연결되어 있는 양상을 나타내었다.

(iii) 1800°C에서 소결(Fig. 7)할 동안 A층에서는 지지상의 입성장과 더불어 기공의 성장이 수반되었으며 SiC

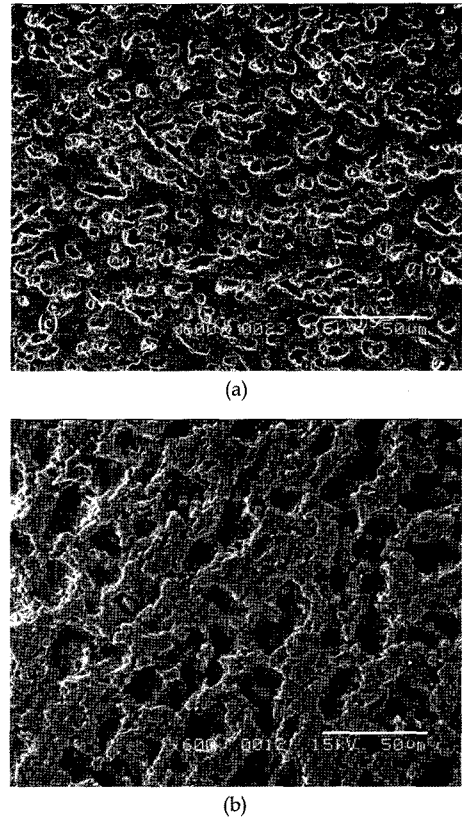


Fig. 6. SEM photographs of (a) A and (b) B layer in tri-layered A-B-A composite sintered at 1700°C for 2 h.

whisker를 함유하는 B층에서는 렌즈모양의 연결기공이 점차적으로 구상에 가까운 연결기공으로 변화하고 있음을 알 수 있었다.

강화제로 첨가한 SiC whisker는 주로 지지상의 입계에, SiC 나노입자는 주로 입내에 분포되어 있을 것으로 예상되나 제시된 SEM사진에서는 이들의 뚜렷한 존재위치를 확인하기가 용이하지 않았다. 알루미나 입계가 이동 중에 SiC 입자와 같은 제2상을 만나게 되면 제2상이 차지하는 만큼의 지지상의 입계면적이 감소하게 되는데, 입계가 이렇게 고정된 제2상으로부터 벗어나기 위해서는 $\pi^3 \gamma_{gb}$ 만큼의 에너지가 추가적으로 필요하다.¹¹⁾ 따라서 SiC 입자의 크기가 작은 경우에는 추가적으로 필요한 에너지가 적어서 알루미나 입내에 혼입될 수 있지만, whisker 상의 입자처럼 그 크기가 클 경우에는 필요한 에너지가 크기 때문에 지지상의 입계에 분포하게 된다.

단층 및 층상 복합소결체의 3점 꺾임강도를 Fig. 8에 나타내었다. 단층 A물질의 소결강도(~410 MPa, 1750°C)가 가장 높았다. 단층물질 A 및 이를 표면층으로 하는 경우, 1800°C 소결체(~95.7%)가 1750°C(~94.2%)에 비하여 높은 치밀화에도 불구하고 낮은 강도치를 나타내었는데 이는 기공율의 감소에도 불구하고 기공크기의 증가 및 지지상의 보다 큰 입성장에 기인하는 것으로 생각된다. SiC

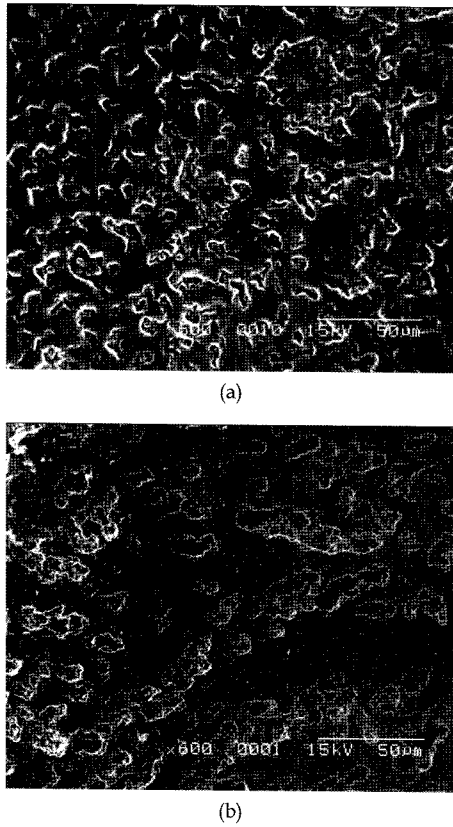


Fig. 7. SEM photographs of (a) A and (b) B layer in tri-layered A-B-A composite sintered at 1800°C for 2 h.

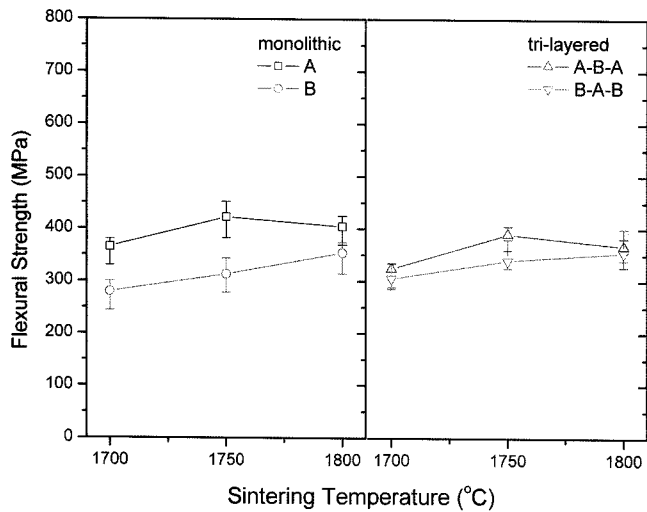


Fig. 8. Flexural strength of monolithic and tri-layered specimens as a function of sintering temperature.

whisker의 함유는 강도의 감소요인으로 작용하였다. 층상 복합체의 강도는 표면층의 구성성분에 의존하였으며 대체로 구성 단층의 혼합비율을 따랐다.

Fig. 9에 1800°C, 2시간 소결한 단층 및 다층복합물질의 손상저항성을 나타내었다. 압입하중이 증가함에 따라서 강도는 전반적으로 감소하였으나 균열저항의 정도는 구

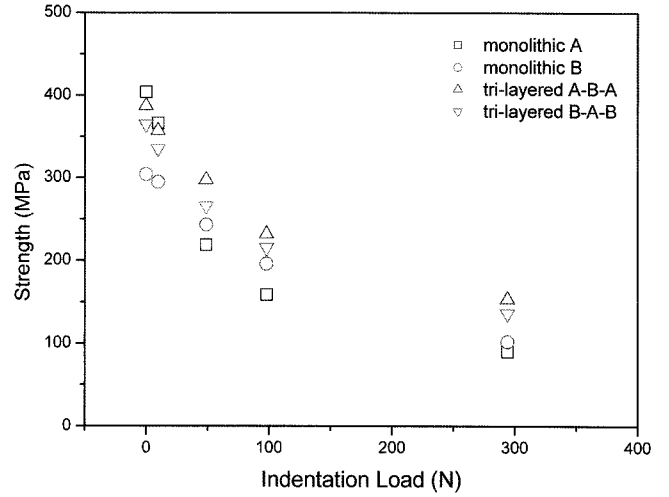


Fig. 9. Bend strength of monolithic and tri-layered specimens sintered at 1800°C for 2 h after indentation at different loads.

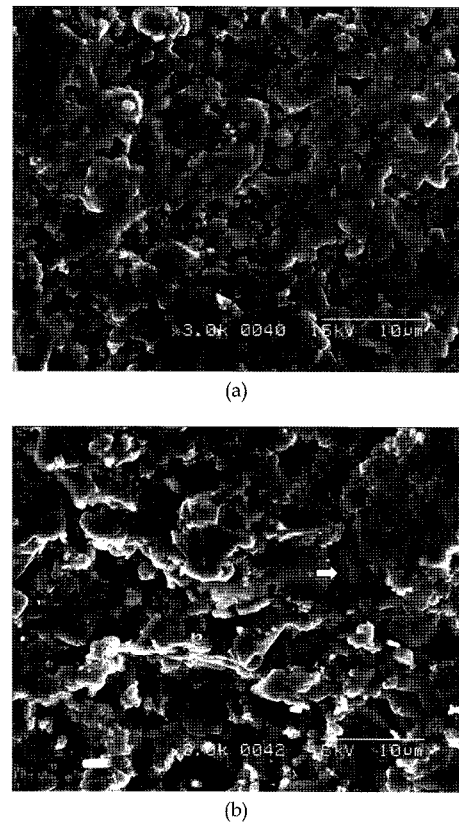


Fig. 10. Fracture surfaces of tri-layered A-B-A composites sintered at 1750°C for 2 h: (a) A and (b) B layer. (98N indentation load)

성 층의 조성 및 적층순서에 따라 다소 차이가 있었다. 9.8 N의 낮은 압입하중 하에서의 강도는 균열을 유도하지 않는 강도순서(A>A-B-A>B-A-B>B)를 유지하면서 강도 차이가 약간씩 낮아졌으나 압입하중이 296 N까지 증가함에

따라서 SiC whisker 상을 함유하는 경우에 비하여 나노입자만을 함유하는 경우가 강도감소의 폭이 급격하였다. 이로부터 SiC whisker의 첨가는 낮은 소결밀도 및 상온강도에도 불구하고 유도균열에 대한 손상저항을 상당히 향상시킬 수 있다. 이 경우, 상대적으로 표면층이 치밀하면서 whisker 내부 층을 갖는 경우가 제일 우세하였다.

1750° 및 1800°C, 2시간 소결한 다층복합체에 대하여 98 N의 압입하중으로 유도균열을 도입하고 파괴강도시험 후의 파단면에 대한 SEM사진을 Figs. 10-12에 나타내었다. 주로 입계파괴에 의존하였으나 부분적으로 강한 입계 결합에 의한 입내파괴(Fig. 10(b), Fig. 11 (a)에서 ⇨)의 흔적이 관찰되었다. 특히 가장 우수한 손상저항성을 나타내는 A-B-A 층상복합체에서의 층 B(Fig. 11(b))에서 SiC whisker의 pullout가 확인되었다.

1800°C, 2시간 소결한 A-B-A 다층복합체의 각 층에서의 파괴인성 측정으로부터, 층 A(~5.4 MPa·m^{1/2})에 비하여 층 B(whisker 함유)(~6.6 MPa·m^{1/2})에서 높은 인성치를 나타내었다. Fig. 13에서 볼 수 있는 바와 같이 층간 계면(interlayer)에 해당하는 수직방향으로의 압입균열이 상당히 억제되어 있음을 알 수 있었다. 균열의 전파경로는 입계를 따라서 일어났으며 2차적인 microfracture와 crack

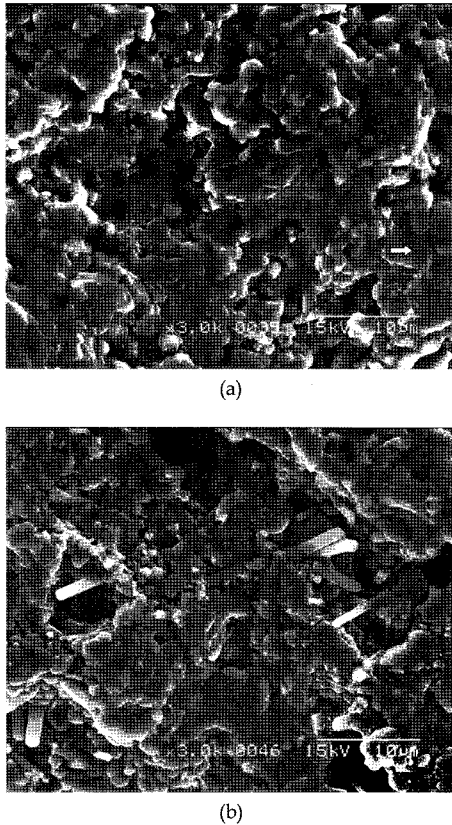


Fig. 11. Fracture surfaces of tri-layered A-B-A composites sintered at 1800°C for 2 h: (a) A and (b) B layer. (98N indentation load)

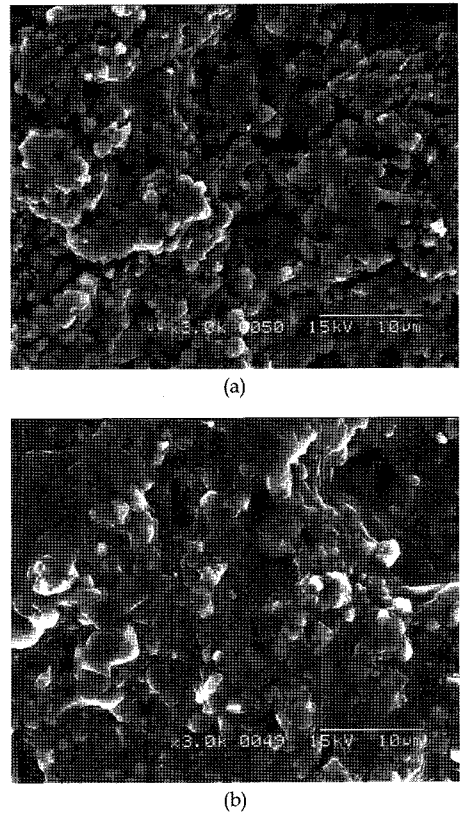


Fig. 12. Fracture surfaces of tri-layered B-A-B composites sintered at 1800°C for 2 h: (a) B and (b) A layer. (98N indentation load)

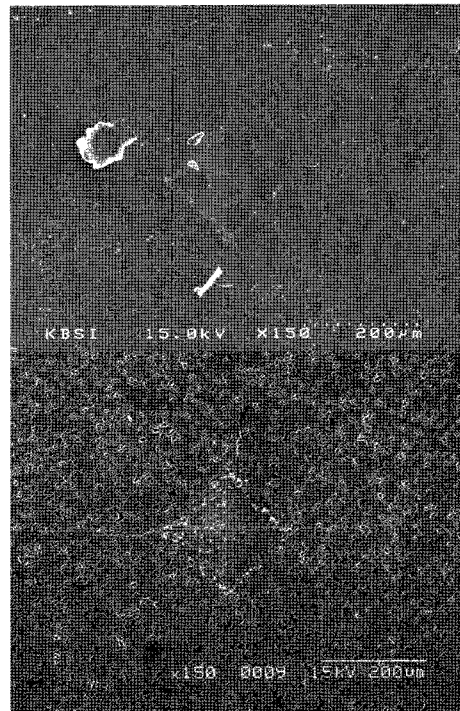


Fig. 13. Vickers indentation (196N) cracks in tri-layered A-B-A composite sintered at 1800°C for 2 h: (a) A and (b) B layer.

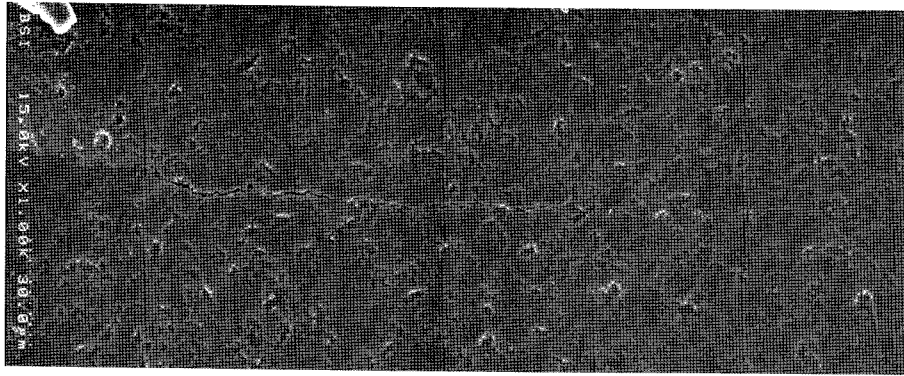


Fig. 14. Crack profiles induced Vickers indentation (196N) in A layer of tri-layered specimen sintered at 1800°C for 2 h.

bridging 현상이 부분적으로 관찰되었다(Fig. 14). 아울러 잔류기공에 의한 crack arrest가 확인되었다.

2005-000-10649-0)에 의하여 연구되었음”

4. 결 론

Al_2O_3 에 SiC nanoparticle 또는 SiC whisker를 동시에 첨가한 후, 동결주조를 이용하여 층상화 하고 N_2 분위기 1기압, 1700-1800°C에서 2시간 소결함으로써 대칭성 3층 복합체를 제조하고 이들의 미세구조 및 기계적 성질을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동결주조 성형물질은 상대밀도 50% 정도를 갖는 균일한 미세구조를 나타내었다. 슬러리의 고체함량 및 SiC whisker 상의 함량이 증가할수록 기공의 크기 및 그 분포가 증가함을 알 수 있었다.

2. 소결온도가 증가함에 따라서 치밀화 정도는 증가하였으나 whisker 상을 함유하는 단층 및 다층의 경우가 상대적으로 낮았다. SiC 나노입자를 함유하는 1800°C 소결체는 95%정도의 상대밀도를 나타내었다.

3. SiC 나노입자를 함유하는 알루미늄 단층소결체가 가장 높은 상온강도를 나타내었으나 손상저항성은 나노입자만을 함유하는 표면층, whisker를 함유하는 층상복합체(A-B-A)의 경우가 가장 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 이 경우 층 B에서의 파괴인성($6.6 MPa \cdot m^{1/2}$)이 제일 높았다.

4. SiC whisker를 함유하는 소결체에서 중기소결단계에서 흔히 나타나는 렌즈모양의 상호 연결된 기공이 확인되었으며, 이는 소결온도의 증가와 더불어 붕괴되는 현상을 나타내었다. 입계 및 입내파괴가 확인되었으며 특히 1800°C 소결체에서 whisker의 pullout가 압입강도의 증가에 기인하였다.

Acknowledgment

“이 논문은 한국과학재단 연구비지원 (과제번호: R01-

REFERENCES

1. F. F. Lange, “Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 3-6 (1989).
2. T. S. Yeh and M. D. Sacks, “Low-Temperature Sintering of Alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** 841-44 (1988).
3. M. P. Harmer, H. M. Chan, and G. A. Miller, “Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and laminar Ceramic Composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 1715-28 (1992).
4. O. Sbaizero and E. Lucchini, “Influence of Residual Stresses on the Mechanical Properties of a Layered Ceramic Composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** 813-18 (1996).
5. H. Wang and X. Hu, “Surface Properties of Ceramic Laminates Fabricated by Die-Pressing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 553-56 (1996).
6. C. Hillman, Z. Suo, and F. F. Lange, “Cracking of Laminates Subjected to Biaxial Tensile Stresses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 2127-33 (1996).
7. R. Lakshminarayanan and D. K. Shetty, “Toughening of Layered Ceramic Composites with Residual Surface Compression,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 79-87 (1996).
8. R. A. Cutler, I. D. Bright, A. V. Virkar, and D. K. Shetty, “Strength Improvement in Transformation Toughened Alumina by Selective Phase Transformation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** 714-18 (1987).
9. B. R. Lawn and E. R. Fuller, “Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture,” *J. Mater. Sci.*, **10** 2016-24 (1975).
10. S. W. Sofie and F. Dogan, “Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 1459-64 (2001).
11. J. G. Lee, *Sintering of Ceramics*; pp. 101-09, Bando Press, Seoul, 1994.