

Al₂O₃ 세라믹스의 강도에 미치는 소결 첨가제 SiC의 함량과 열처리의 영향

Influence of SiC Content and Heat Treatments on Strength of Al₂O₃ Ceramics

김고운 · 문창권 · 윤한기 · 김부안
G. U. Kim, C. K. Moon, H. K. Yoon and B. A. Kim

(접수일 : 2011년 05월 04일, 수정일 : 2011년 08월 09일, 채택확정 : 2011년 09월 09일)

Key Words : Al₂ O₃ Ceramics(알루미나 세라믹스), Crack Healing(균열치유), Bending Strength(굽힘강도), Residual Stress(잔류응력), Heat Treatment(열처리)

Abstract : In the present study, crack healing effect and residual stress of Al₂O₃ ceramics were investigated by changing the sintering temperature and heat treatment conditions. And also it was investigated that the influence of different filler loadings of nano-sized SiC particles on the crack healing behavior of Al₂O₃ ceramics. The test samples were characterized by three point bend flexural tests to evaluate their mechanical properties. The morphological changes were studied by FE-SEM and EDS. The test results indicated that the Al₂O₃ with nano-sized SiC ceramics sintered at 1800 °C were showed highest density. Sintering temperature at 1800 °C, the bending strength of heat treatment in air atmosphere specimens showed about 42 % increment in comparison to the un-heat treated specimens. The cracked specimens can be healed by heat treatment in vacuum atmosphere but the crack healing effect of Al₂O₃ ceramics, which is heat treated in air atmosphere was higher than that of heat treated in vacuum atmosphere. Al₂O₃ with 30 wt% of SiC ceramics indicated higher crack healing ability than that with 15 wt% of SiC ceramics. The FE-SEM images showed that the median cracks and pores were disappeared after heat treatment in air.

1. 서 론

알루미나 세라믹스는 높은 경도, 화학적 안정성 및 제조 경제성 등의 이유로 첨단 기능성재료에 널리 사용되고 있다. 하지만 세라믹스 재료는 전형적인 취성재료의 파괴거동을 가지며 금속에 비해 인성이 매우 낮고 강도의 산포가 큰 결점을 갖는다. 이는 세라믹스의 신뢰성과 건전성에 큰 문제가 되며 실제의 사용에 있어서 많은 제한이 따른다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 많은 연구가 진행 중이며 가장 대표적인 방법으로 나노크기의 미세입자 또는 강화섬유 첨가에 의한 방법이 있다. 이는 단일소재가

갖는 물성의 한계점을 극복하기 위해 각 재료의 장점만을 부각시킬 수 있도록 재료를 복합화 하는 방법으로 모든 응용분야에서 기술적 진보의 방향을 획기적으로 바꿀 수 있는 돌파구로 인식되어지고 있다¹⁾. 이러한 재료의 물성을 근본적으로 개선하는 방법 외에, 균열치유 능력의 향상 그리고 부품설계의 구조적 개선 또는 비파괴검사 등을 통한 신뢰성 향상 등이 있다. 그 중 균열치유에 관한 연구는 Ando 등의 많은 연구자들의 관심아래 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다²⁻⁵⁾. 현재까지의 연구결과에 의하면 세라믹스 재료의 균열치유 현상은 SiC의 산화반응에 의한 것으로 알려져 있으며⁶⁻⁸⁾ Al₂O₃ 세라믹스의 경우, 15 wt%의 SiC가 첨가된 경우 균열치유 능력이 가장 높은 것으로 보고되었다⁹⁾.

본 연구에서는 Al₂O₃ 세라믹스의 소결온도 및 열처리환경에 따른 균열치유 효과 및 잔류응력과의 상관관계에 대해 조사하였다. 또한 SiC의 함량이 균열치유 능력에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다.

김부안(교신저자) : 부경대학교 신소재공학부
E-mail : kimba@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6363
문창권 : 부경대학교 신소재공학부
윤한기 : 동의대학교 기계공학과
김고운 : 부경대학교 대학원

2. 실험

본 연구에 사용된 Al₂O₃ (Buehler, USA) 분말의 평균입도는 0.3 μm 이며 균열치유 효과를 부여하기 위한 SiC (50 nm, Marketch, USA) 분말의 함유량은 15 및 30 wt%의 두 종류로 하였다. 그리고 소결 보조제로는 3 wt%의 Y₂O₃ (2.9 μm , Wako pure chemical, Japan)를 첨가하였다. 각각의 분말은 알콜을 용매로 혼합하여 48시간 동안 볼밀(ball mill)처리하였다. 볼밀 과정을 마친 용액은 완전히 건조한 후 100 메시(mesh)의 슈브(sieve)로 체질하였다. 준비된 혼합분말은 질소 분위기의 일축가압 소결로에서 35 MPa의 압력으로 1시간 동안 소결하였다. 소결온도는 1600, 1700 및 1800 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 소결된 Al₂O₃ 세라믹스는 절단기를 이용하여 3×4×22 mm의 크기로 절단 한 뒤, 시험편의 표면을 경면 연마하였다.

제작된 시험편의 소결온도 및 열처리에 따른 밀도 변화는 정밀저울 (Precisa, 205, A SCS)을 이용하여 측정하였으며, 각 시험편 당 10회씩 측정하여 평균치를 산출하였다.

한편, Al₂O₃ 세라믹스의 균열치유 거동을 조사하기 위한 표면 균열은 비커스 경도기 (Indentec, 5030, TVK)를 이용하여 각 시험편의 중앙부에 도입하였다. 이때, 균열의 길이를 달리하기 위하여 경도기의 압입하중은 24.5 및 196 N으로 하였다.

Al₂O₃ 세라믹스의 열처리 조건은 선행된 연구결과를 바탕으로 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간으로 하였으며 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 가열하였고 로냉 하였다. 이때, 균열치유와 잔류응력에 의한 시험편의 강도변화를 조사하기 위해 1×10^{-4} torr의 진공 분위기 및 공기 중에서 열처리를 실시하였다.

강도의 평가는 인장시험기 (MICRO 350, load cell 500 Kg, Tensometer)를 이용하였으며, cross head speed는 0.5 mm/min, 스패(span) 길이는 16 mm로 하여 상온에서 3점 굽힘 시험¹⁰⁾을 실시하였다.

시험편의 파단면은 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL Ltd)을 통해 관찰하였으며, EDS (Energy Dispersive Spectrometer)로 시험편의 표면 분석을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 소결 온도와 열처리에 의한 밀도 변화

일반적으로 밀도가 높을수록 세라믹스의 강도 또한 높아지는 양상을 보인다. 이와 같이 세라믹스의

밀도는 강도에 직접적으로 영향을 미치는 요소이다. 15 wt%의 SiC가 첨가된 Al₂O₃ 세라믹스의 소결 온도를 1600, 1700 및 1800 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였을 때 밀도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이에 의하면 소결온도가 높아질수록 Al₂O₃ 세라믹스의 밀도가 서서히 증가하는 양상을 보인다. 그러나 소결온도가 1700에서 1800 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가했을 때의 밀도변화는 소결온도 1600에서 1800 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가할 때에 비해 크게 나타나지 않았다. 소결온도가 높아질수록 세라믹스의 밀도가 증가하는 것은 소결과정에서의 일반적인 현상이지만 본 실험에서 사용된 열처리 하지 않은 Al₂O₃ 세라믹스의 경우, 밀도에 미치는 소결온도의 영향은 1700 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 큰 효과가 없는 것으로 생각된다.

한편, 열처리한 시험편과 열처리 하지 않은 시험편의 밀도는 전체적으로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 소결온도 1600와 1700 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우, 공기 중에서 열처리한 시험편(●)의 밀도는 진공 중에서 열처리한 시험편(■)의 밀도와 열처리를 하지 않은 시험편(▲)의 밀도에 비해 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

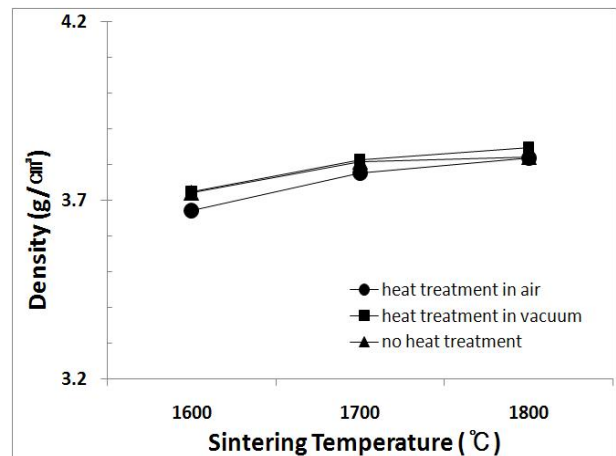


Fig. 1 Relationship between density and sintering temperature

3.2 굽힘 강도 변화

Fig. 2는 15 wt%의 SiC가 첨가된 Al₂O₃ 세라믹스의 소결온도와 열처리방법에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. 각 소결온도에서 소결한 후, 열처리 하지 않고 굽힘 시험을 한 시험편(▲)의 경우, 1600와 1700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 시험편의 강도는 거의 비슷하였으며, 1800 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 강도가 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 세라믹스는 소결온도가 높을수록 확산이 활발히 일어나고 밀도가 높아지며 강도 또한 상승한다. 그러나 본 실험에서 사용한 Al₂O₃ 세라믹

스는 1700 °C까지는 소결온도 상승에 따른 강도의 증가는 뚜렷하지 않았다. 한편, 이들 시험편을 진공 (■) 및 공기 중(◆)에서 열처리한 결과 매우 높은 강도의 상승을 보였고 진공 중에서 보다 공기 중에서 훨씬 높은 강도 상승을 나타내었다. 그리고 그 경향은 1600 °C에서 소결한 시험편보다는 1700 와 1800 °C에서 소결한 시험편에서 크게 나타났다. 특히 1800 °C에서 소결한 시험편의 경우, 열처리를 하지 않은 시험편의 평균 굽힘 강도는 약 514 MPa를 나타내었다. 그러나 진공 열처리 후 615 MPa로, 약 20 %의 강도증가를 보였고, 공기 중에서 열처리한 후에는 평균 731 MPa로 약 42 %의 강도증가를 보였다.

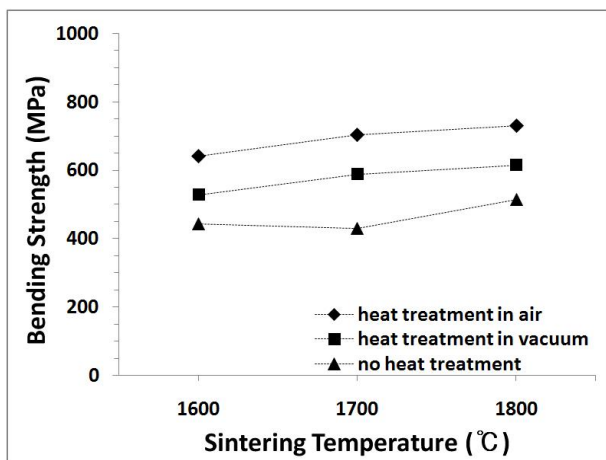


Fig. 2 Relationship between sintering temperature and bending strength of smooth specimen

일반적으로 세라믹의 강도는 미소균열이나 불순물, 기공과 같은 결함에 매우 민감한 반응을 보인다. 또한 Al₂O₃ 세라믹스는 소결에 의해 평균 100~200 MPa의 잔류응력이 내부에 존재하는 것으로 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾. 따라서 열처리를 하지 않은 시험편의 경우, 소결온도의 증가에 따른 강도향상이 뚜렷하지 않는 것은 시험편의 제작과정에서 발생될 수 있는 균열과 같은 미소결함에 의한 영향과 소결에 의해 발생하는 잔류응력에 의한 영향이 상대적으로 크게 나타나기 때문이다. 또한 공기 혹은 진공 중에서의 열처리에 의하여 강도향상이 나타나는 것은 이러한 결함 혹은 잔류응력 등이 열처리에 의하여 제거되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 표면에 의도적인 균열이 도입된 시험편으로, 15 wt%의 SiC가 첨가된 Al₂O₃ 세라믹스의 소결온도와 열처리방법에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. 이때 균열도입에 적용된 하중은 24.5 N이다. 이

결과에 의하면, 열처리 하지 않은 균열재 시험편(▲)의 경우, 소결온도에 상관없이 평활재의 강도 보다 매우 낮게 나타나 미소한 표면균열에 의한 Al₂O₃ 세라믹스의 강도저하가 현저함을 알 수 있다. 특히 1800 °C에서 소결한 시험편의 경우, Fig. 2의 열처리 하지 않은 평활재에 약 50 %정도의 매우 낮은 강도 값을 보였다.

그러나 이들 시험편을 진공 및 공기 중에서 열처리한 결과, 열처리 하지 않은 시험편에 비해 균열을 도입하였음에도 불구하고 Fig. 2의 평활재와 마찬가지로 상당한 강도증가 현상을 나타내었으며 그 경향은 1800 °C에서 소결한 시험편에서 가장 크게 나타났다. 그리고 진공 중에서 열처리(■)한 시험편과 공기 중에서 열처리(◆)한 시험편을 비교해보면, 본 실험에서 사용된 Al₂O₃ 세라믹스의 경우, 진공에서 보다는 공기 중에서의 열처리가 시험편에 존재하는 잔류응력 내지 미소균열의 제거로 인한 강도향상에 더욱 효과적인 것을 알 수 있다. 특히 공기 중에서의 열처리에 의한 미소균열의 제거는 균열치유 효과로 잘 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 실시한 진공중의 열처리에서도 상당한 강도증가를 보이고 있는 것을 고려하면, 잔류응력의 제거에 의한 강도향상의 영향 또한 충분히 고려되어야 한다고 생각된다.

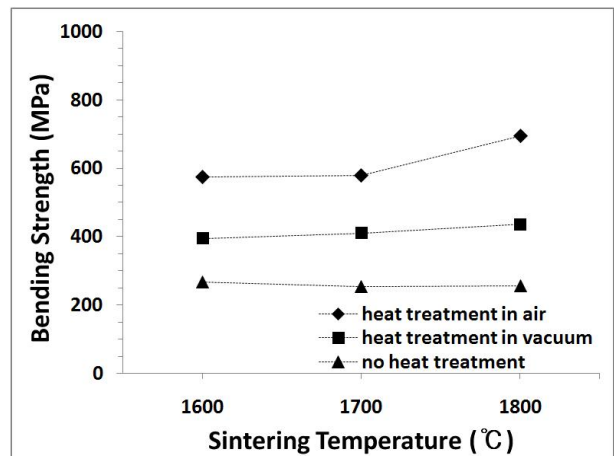
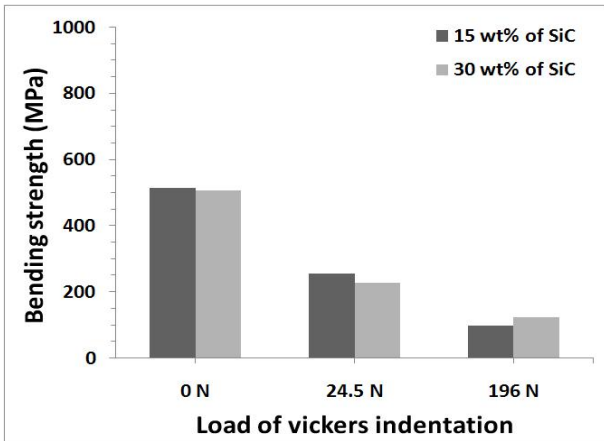
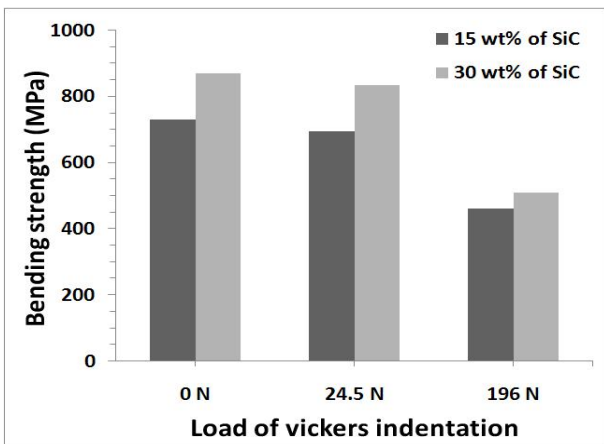


Fig. 3 Relationship between sintering temperature and bending strength of cracked specimen

세라믹스의 균열치유 효과에는 SiC의 첨가가 매우 중요하다. 따라서 본 실험에서 SiC 함량이 Al₂O₃ 세라믹스의 균열치유 효과에 미치는 영향에 대해 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 실험에 사용된 Al₂O₃ 세라믹스 시험편에 첨가된 SiC의 첨가량은 15 및 30 wt%의 두 종류로 하였으며 소결온도는 가장 높은



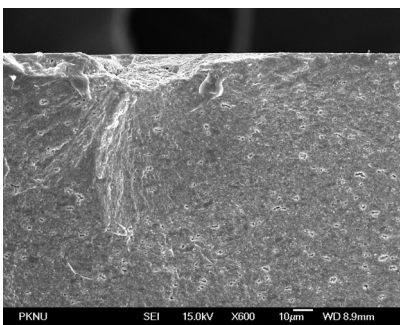
(a) no heat treatment



(b) heat treatment in air for 1h

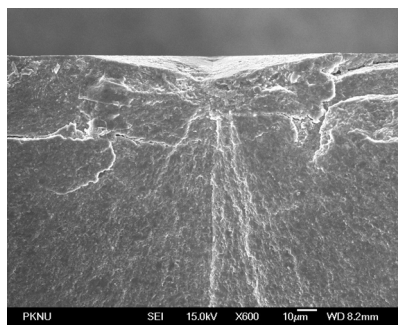
Fig. 4 Variation of bending strength according to vickers indentation load

강도 회복률을 보였던 1800 °C로 하였다. 그리고 시험편의 표면에는 24.5 및 196 N의 압입하중을 적용하여 크기가 다른 두 종류의 균열을 도입하였다. 여기서 (a)는 열처리 하지 않은 시험편의 압입하중에 따른 굽힘 강도의 변화이고 (b)는 공기 중에서 1시간 동안 열처리한 시험편의 압입하중에 따른 굽힘 강도의 변화이다. 열처리 하지 않은 시험편의 경우, Al₂O₃ 세라믹스는 압자의 압입하중이 클수록 큰 표면 균열이 생성되었고 따라서 강도의 저하가 크게 나타났지만 SiC 함량에 따른 강도의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 반면, 공기 중에서 1시간 동안 열처리 한 시험편의 경우에는 열처리 하지 않은 시험편보다 전체적으로 높은 강도를 보였으며 SiC의 첨가량이 30 wt%인 시험편의 강도가 15 wt%인 시험편의 강도보다 높게 나타났다. 그리고 24.5 N의 압입하중을 가한 시험편의 강도는 평활재의 강도와 비슷하였다. 또한 196 N의 큰 압입하중을 가한 시험편의 강도는 평활재나 24.5 N의 압입하중을 가한 시험편의 강도 보다는 낮았지만, 열처리를 하지 않은 평활재의 강도 수준으로 나타났다. 이것은 열처리에 의한 균열치유 효과와 잔류응력의 제거로 인한 강도 회복 현상으로 생각된다. 그리고 균열치유는 열처리에 의하여 형성되는 새로운 산화물이 균열이나 기공을 메워 응력집중 효과를 완화시키는 현상이다. 특히, 시험편에 존재하는 큰 균열이 열처리에 의해 형성된 산화물로 메워지기 위해서는, 산화물이 될 충분한



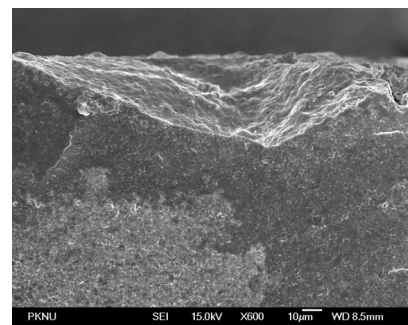
Element	Standard	Weight(%)	Atomic(%)
C	CaCO ₃	18.53	28.96
O	SiO ₂	36.29	42.58
Al	Al ₂ O ₃	31.55	21.95
Si	SiO ₂	7.95	5.31
Y	Y	5.67	1.20
Total		100	

(a) no heat treatment



Element	Standard	Weight(%)	Atomic(%)
C	CaCO ₃	16.82	26.35
O	SiO ₂	37.53	44.14
Al	Al ₂ O ₃	33.37	23.27
Si	SiO ₂	7.93	5.32
Y	Y	4.35	0.92
Total		100	

(b) heat treatment in vacuum



Element	Standard	Weight(%)	Atomic(%)
C	CaCO ₃	13.37	21.04
O	SiO ₂	41.87	49.46
Al	Al ₂ O ₃	32.70	22.91
Si	SiO ₂	8.75	5.89
Y	Y	3.31	0.70
Total		100	

(c) heat treatment in air

Fig. 5 FE-SEM photographs and EDS analysis for fracture surface of Al₂O₃ ceramics according to heat treatment conditions

한 양의 첨가물이 필요하다. 따라서 본 실험에서 SiC를 30 wt% 첨가한 시험편이 15 wt% 첨가한 시험편에 비해 큰 균열치유 효과를 보인 것으로 생각된다.

3.3 압흔 주위의 파면관찰

Fig. 5는 15 wt%의 SiC가 첨가된 Al_2O_3 세라믹스에 196 N의 압입하중으로 표면균열을 도입한 시험편을 3점 굽힘 시험 후 압흔부의 파면을 FE-SEM으로 관찰하고 EDS로 분석한 것이다. (a)는 열처리를 하지 않은 시험편의 파면이며, (b)와 (c)는 1×10^{-4} torr의 진공 및 공기 중에서 1300 °C의 온도로 1시간동안 열처리한 시험편의 파면이다. 먼저 FE-SEM으로 파단면의 변화를 살펴보면, 열처리를 하지 않고 굽힘 시험을 한 시험편의 파면(a)에서는 균열과 다수의 기공이 관찰되었다. 그러나 진공 중에서 열처리를 한 시험편의 파면(b)에서는 내부균열은 관찰되었지만 기공은 보이지 않았다. 그리고 공기 중에서 열처리한 시험편의 파면(c)에서는 균열이나 기공 모두 잘 관찰되지 않았다.

일반적으로 세라믹스의 균열치유는 산화성분위기에서의 열처리에 의하여 새로운 산화물이 균열선단 부근에 형성되어 균열부 등을 메우는 현상으로 알려져 있다. 따라서 공기 중에서 열처리한 시험편의 파면에서 균열이나 기공이 관찰되지 않은 것은 산화성분위기에서의 열처리로인하여 새로운 산화물이 균열이나 기공 등을 메웠기 때문으로 생각된다. 그리고 진공 분위기에서 열처리한 시험편의 파면에서 균열은 보이지만 기공이 보이지 않은 것은 진공 분위기 중에 존재하는 미량의 산소 때문으로 판단된다.

한편 EDS 분석결과를 보면, 시험편의 파면에서 측정된 구성성분은 모두 일치하지만 구성성분의 비율 중 탄소의 함량은 열처리 전(a)에 비해 진공(b) 및 공기 중(c)에서 열처리에 따라 감소하고 있으며, 산소의 함량은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 열처리에 의하여 소결첨가제로 사용한 SiC가 분해되고 새로운 Si 산화물을 형성하였기 때문이며, 이 새로운 Si 산화물이 균열이나 기공 등을 메우게 된 것으로 생각된다. 따라서 SiC가 첨가된 Al_2O_3 세라믹스 시험편에 균열을 도입한 후 산화성분위기에서 열처리를 하면, 열처리를 하지 않은 시험편에 비해 상당한 강도회복을 하는 것은 이러한 균열치유 내지 기공제거가 이루어지기 때문이다. 또한 진공 중에서 열처리한 시험편의 강도회복을 고려한다면, 전체적으로 열처리에 의한 잔류응력제거와 균열치유 효과의 상

승작용에 의한 결과로 사료된다.

4. 결 론

SiC가 첨가된 Al_2O_3 세라믹스의 시험편을 여러 가지 조건에서 열처리한 후, 강도변화, 조직적 특성 및 성분분석 등을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SiC를 첨가한 Al_2O_3 세라믹스의 경우, 1800 °C에서 소결한 시험편이 가장 높은 밀도를 보였지만 열처리에 의한 뚜렷한 밀도의 차이는 보이지 않았다.
- 2) 1800 °C에서 소결한 평활재 시험편의 경우, 열처리를 하지 않은 시험편의 평균 강도는 약 514 MPa 이었으나 공기 중에서 열처리 후 평균 731 MPa로 42 %의 강도증가를 보였다.
- 3) 표면균열을 도입한 시험편을 진공 및 공기 중에서 열처리한 결과 상당한 강도증가 현상을 보였다. 열처리에 의해 세라믹스의 강도가 향상 내지 회복되는 것은 순수한 균열치유 효과뿐만 아니라 잔류응력의 제거에 의한 중첩된 효과에 의한 것으로 생각되며, 소결온도가 높을수록 열처리에 의한 강도향상 또한 크게 나타났다.
- 4) Al_2O_3 세라믹스의 강도회복은 SiC의 함량을 15 wt%로 첨가한 것보다 30 wt%첨가하여 열처리한 시험편에서 더 효과적인 것으로 나타났다.
- 5) 열처리 되지 않은 시험편의 파면에서는 미세균열과 다수의 기공이 보였지만 공기 중에서 열처리한 시험편의 파면에서는 미세균열과 기공 모두 관찰되지 않았다.

참고 문헌

1. Y. J. Moon, J. Y. Choi, B. A. Kim, C. K. Moon, 2010, "Effect of TiO_2 Nanoparticle on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Composites", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 14, No. 4, pp. 68-75.
2. K. Ando, Y. Shirai, M. Nakatani, Y. Kobayashi, S. Sato, 2002, "(Crack-healing + Proof Test) : A New Methodology to Guarantee the Structural Integrity of a Ceramics Component", Journal of the European Ceramic Society, 22, 121 - 128.

3. Toshio Osada, Wataru Nakaoa, Koji Takahashi, Kotoji Andoa, Shinji Saito, 2007, "Strength Recovery Behavior of Machined Al₂O₃/SiC Nano-composite Ceramics by Crack-healing", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3261 - 3267.
4. K. Ando, M. C. Chu, K. Tsuji, S. Sato, 2002, "High Temperature and Fatigue Strength of Ccrack-healing Mullite/Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 6, No. 1, pp. 88-95.
5. B. A. Kim, H. A. Yoon, S. H. Noh, 2009, "Mechanical Properties of Silicon Carbide Sintered with Additive Y₂Al₅O₁₂", *Journal of Nuclear Materials*, 386-388, 1095-1097.
6. M. Pomeroy, S. Hampshire, 1989, "Oxidation Processes in Silicon-nitride-based Ceramics", *Materials Science and Engineering*, A109, 389-394.
7. H. Z. Wu, C. W. Lawrence, S. G. Roberts and B. Derby, 1998, "The Strength of Al₂O₃/SiC Nanocomposites After Grinding and Annealing", *Acta Mater*, Vol. 46, No. 11, pp. 3839-3848.
8. K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi, S. sato, 2005, "Crack-healing Ability of Structural Ceramics and a New Methodology to Guarantee the Structural Integrity Using the Ability and Proof-test", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 5, pp. 549-558.
9. H. S. Kim, M. K. Kim, S. B. Kang, S. H. Ahn, K. W. Nam, 2008, "Bending Strength and Crack-healing Behavior of Al₂O₃/SiC Composites Ceramics", *Materials Science and Engineering, A*, 483 - 484, pp. 672 - 675.
10. 김부안, 신동우, 2003, "세라믹스 파괴특성", 원창출판사.
11. Jianxin Fang, Helen M. Chan, Martin P. Harmer, 1995, "Residual Stress Relaxation Behavior in Al₂O₃-SiC Nanocomposite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 195, No. 1, pp. 163-167.
12. J. Luo, R. Stevens, 1997, "The Role of Residual Stress on the Mechanical Properties of Al₂O₃ - 5 vol% SiC Nano-Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 1565-1572.