

Al₂O₃ - SiC 위스커 복합재료의 기계적 특성

강대갑 · 권오중* · Weisskopf**

대한중석광업주식회사

*경북대학교 금속공학과

**Max-Planck 연구소, 서독
(1986년 4월 14일 접수)

Mechanical Properties of Al₂O₃ - SiC Whisker Composite Materials

T. K. Kang, O. J. Kwon* and K. L. Weisskopf**

Korea Tungsten Mining Company,

*Dept. of Metallurgy, Kyungpook National Univ.

**Max-Planck Institut, Stuttgart, FRG.

(Received April 14, 1986)

ABSTRACT

Mechanical properties of Al₂O₃ based composite ceramics reinforced by SiC whiskers up to 40% by volume were investigated. Specimens were hot pressed at 1,500 °C under 28.5 MPa for 30 min in Ar atmosphere. Porosities, room temperature fracture toughnesses, and flexural strengths up to 1,000 °C were measured. Porosities were increased as the SiC whisker content increased. After compensating the effect of porosities, that means, extrapolated to zero porosities, the reinforced composites exhibited increases in flexural strength and fracture toughness as the whisker content increased.

I. 서 론

세라믹 위스커로 강화된 세라믹 복합재료가 최근에 기계부품 및 고온 구조재료로서 주목을 받고 있다. 여러 가지로 설명되고 있는 강화기구를 통하여 강한 세라믹 위스커가 세라믹 재료의 강도와 인성을 높여주게 된다. 여러 종류의 세라믹 위스커 중에서 높은 강도, 높은 탄성계수 그리고 고온에서의 안정성 때문에 특히 SiC 위스커가 그 중에서도 가장 중요한 가능성을 보이고 있다. SiC 위스커에 대하여 평균 인장강도 8.4 GPa 그리고 평균 탄성계수 581 GPa 이 보고되기도 하였다.¹ 이와 같이 강한 SiC 위스커를 기계구조용 세라믹 재료로서 가장 대표적이라 할 수 있는 Al₂O₃에 첨가 시킴으로써 이에 따른 기계적 특성 변화에 대한 기초

적인 연구를 시도하였다. SiC 위스커 함량을 부피분율로 0 ~ 40%로 변화시키면서 가압소결(hot press) 된 Al₂O₃ - SiC 위스커 복합재료의 소결밀도, 상온 파괴인성 그리고 상온 및 고온에서의 융화강도를 측정하고 시편의 파단면을 관찰하였다.

II. 실험방법

원료로서 Al₂O₃ 분말과 SiC 위스커를 사용하였다. Al₂O₃ 분말은 미국의 Alcoa사 제품(A-16 Grade)으로서 제조회사에서 제시한 비표면적은 10m²/g이었다. SiC 위스커는 일본의 Tateho 화학공업사 제품(SCW-1-S Grade)으로서 제시된 위스커의 직경은 0.05 ~ 0.2 μm, 길이는 10 ~ 40 μm이었다. 먼저 Al₂O₃ 분

말을 Al₂O₃-SiO₂ 채질 attritor에서 6시간 축식분쇄한 다음, 소결체에서의 무피분율로 10, 20, 30 및 40%되게 SiC 위스커를 Al₂O₃ 슬러리에 첨가한 후 회전 진공증류기를 사용하여 전조하였다. 전조된 분말을 흑연금형에 넣고 28.5 MPa 압력으로 1,500°C에서 30분간 가압소결하여 직경 약 35mm, 두께 약 5mm의 원반형 시편으로 소결하였다. 이때 Ar분위기를 사용하였으며 흑연금형에 직접 전류를 통과시켜 방열시키는 가압소결로(Hot press)를 사용하였다. 소결된 원반형 시편을 긁기 2~3 μm의 다이어먼드 분말로 연마한 다음 단면적 3.6 × 2.8 mm의 자주형 시편으로 절단하였다.

시편의 소결밀도는 수중에서 물체의 부력을 이용하는 수침법으로 측정하였고 미세조직 및 파단면은 광학 혹은 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 시편의 푸강도, σ_b ,를 상온, 600°C 및 1,000°C 대기중에서 4점 반침을 써서 측정하였다. 4점반침의 바깥반침거리는 20mm, 안쪽반침거리는 7mm이었으며 σ_b 는 각각 4~5개의 자주형 시편으로부터 얻어졌다.

시편의 파괴인성, K_{1c} 를 압자압입 후 파괴법(Indentation - Strength Method, ISM)²⁾과 균열길이 측정법(Indentation - Crack Length method, ICL)³⁾의 두 방법을 써서 상온에서만 측정하였다. Vickers 다이어먼드압자를 294 N의 부하로 시편에 압입시킨 후 공기중의 수분에 의한 균열성장작용을 억제시키기 위하여 압자를 제거하자마자 즉시 압흔에 기름을 한 냉을 떨어뜨렸다. K_{1c} (ISM)값을 측정하기 위하여 압자압입된 시편을 상온에서 반침거리 12mm인 3점반침을 써서 파괴강도를 측정한 다음 아래의 식으로 계산하였다.

$$K_{1c} \text{ (ISM)} = \eta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/4} (\sigma_i \cdot P_i^{1/3})^{3/4}$$

여기서 η 는 상수로서 0.59, E는 탄성계수, H는 Vickers 경도, σ_i 는 부하 P_i 에서 파괴된 압자압입된 시편의 푸강도이다. K_{1c} (ISM)값은 각각 4개의 자주형 시편으로부터 얻어졌다. K_{1c} (ICL)값은 위와 같은 조건으로 압자압입된 시편에 형성된 균열의 길이를 광학현미경 관찰로 측정한 다음 아래의 식으로 계산하였다.

$$K_{1c} \text{ (ICL)} = \frac{8}{\pi} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} (P / C o^{3/2})$$

여기서 $\frac{8}{\pi}$ 는 상수로써 0.016, P는 압자압입 부하, 그리고 Co는 균열의 길이이다. K_{1c} (ICL)값은 각각 3개의 압흔에서 얻어졌다.

III. 실험결과 및 고찰

Al₂O₃와 SiC의 밀도를 각각 3.98과 3.21 g/cm³로

하여 SiC 함량에 따라 혼합률에 의하여 계산된 이론밀도에 대한 각 조성시편의 상대밀도를 Fig. 1에 도시하였다. Al₂O₃조성시편은 위 조건의 가압소결로써 완전히 치밀화를 이루었는데 반하여 Al₂O₃에 SiC 위스커가 첨가될수록 소결밀도가 낮아져서 위스커 함량이 가장 높은 40% 위스커 함유 시편의 경우 상대밀도가 가장 낮은 값인 88.63%를 나타내고 있다. 본 연구의 대상재료와 같은 Al₂O₃-SiC 위스커 복합재료에 대하여 Wei와 Becher⁴⁾는 위스커 함량이 10~30% 조성 시편을 28 MPa로 45분간 1,850°C에서 가압소결한 결과 98.2~99.8%의 높은 상대밀도를 얻었다. Wei와 Becher⁴⁾의 연구결과와 본 실험의 결과를 비교하여 볼 때, SiC위스커 함량이 높아질수록 치밀화가 어려우며 또한 본 연구에서 사용한 1,500°C에서의 가압소결 조건이 높은 밀도의 Al₂O₃-SiC위스커 복합재료 시편을 얻기에는 충분하지 않을을 알 수 있다.

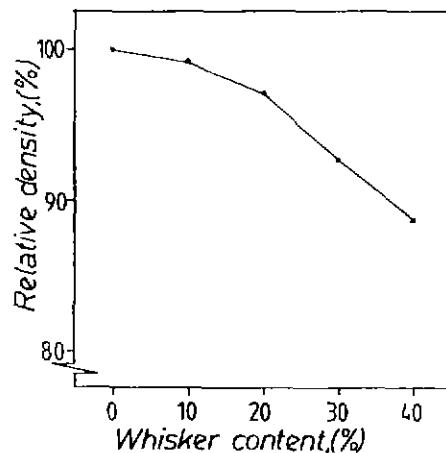


Fig. 1. Sintered densities of Al₂O₃-SiC whisker composites hot pressed at 1500°C for 30min under 28.5 MPa.

상온, 600°C 및 1,000°C에서 측정한 시편의 σ_b 값을 Fig. 2에 도시하였다. 시편의 수가 4~5개로써 충분하지 못하여 각각의 σ_b 측정값에 약간의 편차가 나타나고 있다. 상온에서 Al₂O₃ 시편의 σ_b 는 410 MPa이었다. 이 값은 위스커함량이 30%로 증가할 때까지 거의 유지되다가 위스커 함량이 더욱 증가한 40%조성에서 비교적 낮은 값인 341 MPa로 하락하였다. 600°C에서, 상온 σ_b 와 비교하여 현격한 강도감소를 보인 Al₂O₃ 시편과는 대조적으로 SiC위스커로 강화된 복합재료 시편들은 상온에서와 거의 같은 σ_b 값을 유지하였다. 그러나 1,000°C에서는 위스커 함량 40%

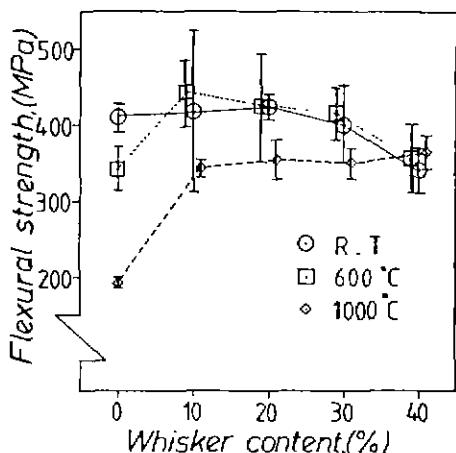


Fig. 2. Flexural strength of hot pressed Al_2O_3 - SiC whisker composites at room temperature 600 and 1000°C.

시편을 제외한 다른 모든 조성 시편들이 현저한 강도 감소를 나타내었다. SiC 위스커로 강화된 복합재료 시편들은 대략 350 MPa을 유지한 반면 Al_2O_3 시편은 상온강도 410 MPa에 비하여 매우 낮은 값인 193 MPa을 나타내었다.

Fig. 2는 대체적으로 SiC 위스커 함량이 0 %에서 40 %까지 크게 변화하였음에도 불구하고 σ_b 값은 그리 크게 변화하지 않았음을 보여주고 있다. 이러한 경향은 상온 및 600 °C에서 그리고 위스커 함량이 10 ~ 30 % 범위에서 두드러지게 나타나고 있다. 그러나 Fig. 1의 상대밀도 변화와 비교하여 볼 때 이러한 σ_b 변화 특성은 시편내의 기공으로부터 크게 영향을 받았으리라고 쉽게 예상할 수 있다. 따라서 내부에 기공을 갖고 있는 재료의 강도를 서로 비교하기 위해서는 기공의 영향을 보정하여 주어야 한다. 재료강도에 대한 기공의 영향을 보정하여 주기위한 많은 기초연구^{5,6)}가 있으나 가장 일반적으로 쓰이는 보정식은

$$\sigma_b^0 = \sigma_b \exp(b \times p)$$

로써 σ_b^0 는 기공률이 보정된 재료의 강도, b는 상수이고 p는 기공률이다. 상수 b에 대하여 많은 연구결과가 있으나 Al_2O_3 - SiC 위스커 복합재료의 b값에 대한 연구결과는 아직 보고된 바 없다. 그러나 재료의 기계적 성질에 미치는 기공의 영향에 대한 많은 연구결과를 종합하여 Bailey⁵⁾는 다결정질 Al_2O_3 의 b값이 일반적으로 4 ~ 11의 범위에 있다고 하였으며, Rice⁶⁾는 많은 종류의 요업재료들에 대하여 b값이 4 ± 2의 범위에 있다고 보고하였다. 다결정질 Al_2O_3 시편과 Al_2O_3 - SiC 위스커 복합재료 시편을 다룬 본 연구에서는 b

의 값으로 Bailey⁵⁾와 Rice⁶⁾가 제시한 b값의 공통점합 중에서 가장 낮은 값인 4를 취하여 측정된 σ_b 값에 대한 기공의 영향을 보정하였다.

Fig. 3에 도시된 바와 같이 기공률이 보정된 시편의 σ_b^0 값은 SiC 위스커에 의한 뚜렷한 강화효과를 보여주고 있다. σ_b^0 값은 위스커 함량이 증가함에 따라 매우 증가하여 위스커 함량 40 %에서 540 ~ 580 MPa에 이르게 된다. 이 값은 Al_2O_3 시편의 강도와 비교하여 볼 때 상온 강도의 약 1.3배 그리고 1,000 °C 강도의 약 3배에 해당된다. 즉 Al_2O_3 는 SiC 위스커에 의하여 강화되었다고 할 수 있다. 또한 Fig. 3에서 판찰되는 것으로서 상온 및 600 °C에서 보다 1,000 °C에서의 기울기가 좀 더 큰 것을 알 수 있으며 이것으로부터 SiC 위스커의 강화효과가 낮은 온도에서 보다 높은 온도에서 더욱 효과적이라 할 수 있다.

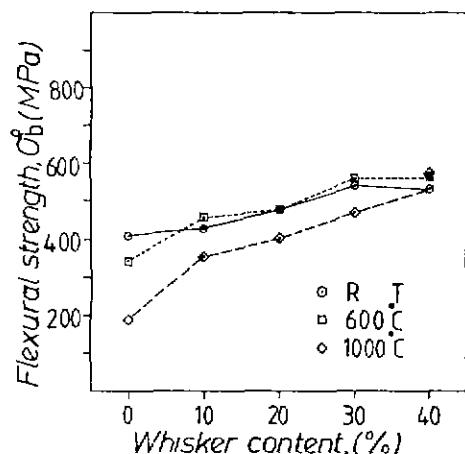


Fig. 3. Zero porosity flexural strength of hot pressed Al_2O_3 - SiC whisker composites at room temperature 600 and 1000°C.

상온에서 압자압입후 파괴법과 균열길이 측정법으로 측정한 시편의 파괴인성을 기공의 영향을 보정하여 비교하였다. 파괴인성에 대하여도 위에서 설명한 방법과 같이 기공률을 보정하였다.

$$K_{tc}^0 = K_{tc} \exp(c \times p)$$

K_{tc}^0 는 기공률이 보정된 재료의 파괴인성이며 c는 상수이다. 역시 Al_2O_3 - SiC 위스커 복합재료의 파괴인성에 대한 기공률 보정 연구보고가 없으므로 Rice⁶⁾가 많은 종류의 요업체들의 파괴에너지로부터 얻은 결과로 부터 상수 c의 값으로 2를 취하여 기공의 영향을 보정한 다음 Fig. 4에 도시하였다. K_{tc}^0 에 대한 두 측정방법이 서로 다른 값을 나타내고 있으나 반면 두

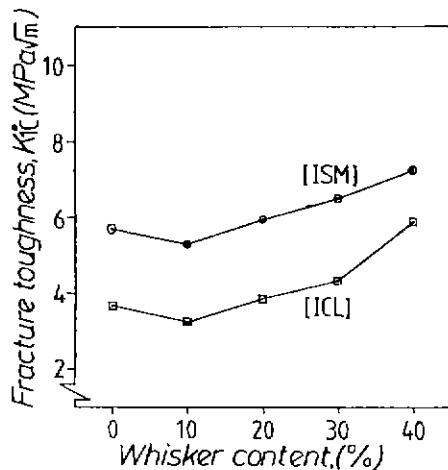


Fig. 4. Zero porosity fracture toughnesses of hot pressed Al₂O₃-SiC whisker composites measured by Indentation Strength Method (ISM) and Indentation Crack Length method.

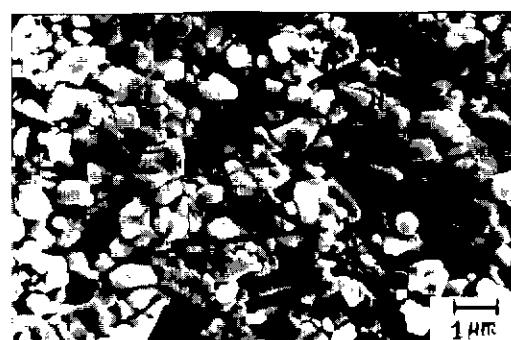
측정결과가 거의 같은 경향을 보이고 있다. SiC위스커 함량 40% 시편에 대하여 K_{Ic}° \langle ICL \rangle 값이 예상보다 조금 높은 값을 보이고 있는데 이는 기공이 매우 많은 시편이기 때문에 광학현미경 관찰로는 균열길이를 정확히 측정하기 어려웠기 때문으로 생각된다. K_{Ic}° 값은 Al₂O₃ 시편의 경우보다 SiC 위스커 함량 10% 시편에서 약간 감소한 후 위스커 함량이 증가할수록 다시 증가하였다. 즉 SiC 위스커에 의하여 복합재료의 인성이 대체로 증가하고 있으나 위스커 함량 10%의 경우에서는 인성이 오히려 감소하였다.

광학 및 주사형 전자현미경으로 미세조직을 관찰한 결과 SiC 위스커들이 주로 가압소결 축방향에 수직되게 배열하고 있으며 또한 축에 수직인 평면위에서는 불규칙하게 분포되었음을 관찰되었다. 과강도시험 후 주사형 전자현미경으로 관찰된 파단면을 Fig. 5에 나타내었다. Al₂O₃ 조성 시편은 Fig. 5a에 나타낸 바와 같이 입자사이 파단(intergranular fracture)양상을 보였다. 복합재료 시편의 파단면은 SiC 위스커 함량 및 파단시험 온도변화에 무관하게 대체적으로 Fig. 5b와 같았다. Fig. 5b에서 보면 Fig. 5a의 Al₂O₃ 조성 시편보다 매우 미세화된 Al₂O₃ 입자크기와 이를 Al₂O₃ 입자들의 입자사이 파단 양상이 두드러지게 나타나고 있다. 또한 강한 SiC 위스커가 파단면에서 풀출(pull-out)되지 않은 채 거의 대부분 파단면 표면 높이에서 절단되었다.

이와 같이 위스커 둘출이 거의 관찰되지 않은 이유는 Al₂O₃ 기지상과 SiC 위스커 사이에 높은 전단저항



a) pure Al₂O₃



b) Al₂O₃-20% SiC whisker composite

Fig. 5. Fracture surfaces of hot pressed specimens,
a) pure Al₂O₃,
b) Al₂O₃-20% SiC whisker composite.

(shear resistance)이 형성되어 SiC 위스커가 Al₂O₃ 기지상에서 미끄러져 뽑혀 나오지 못하였기 때문이라 생각된다. 이러한 높은 전단저항이 생길 수 있는 이유는 두 가지로 예상될 수 있는데 첫째로 Al₂O₃와 SiC의 열팽창계수 차이에 의하여 발생되어 위스커의 단면 방향으로 작용하는 압축응력을 들 수 있다.

Al₂O₃와 SiC의 열팽창계수는 상온에서 1,000°C 범위에서 평균적으로 각각 $8.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 및 $4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로써 SiC의 열팽창율이 Al₂O₃의 거의 절반밖에 되지 않는다. 이에 따라 1,500°C에서 가압소결 후 냉각 중에 SiC 위스커의 단면방향으로 강한 압축응력이 발생하게 되어 이로 인하여 Al₂O₃기지상과 SiC 위스커 사이에 높은 전단저항이 형성된 것으로 생각된다. 이러한 압축응력의 크기는 온도가 낮아질수록 높아지며 반면 온도가 높아질수록 급격히 낮아지게 되는 특성이 있다.

둘째로 Al₂O₃ 기지와 SiC 위스커 사이의 계면에 불순물에 의한 화학반응이 발생하여 Al₂O₃와 SiC 위스커를 화학적으로 결합시키는 계면층이 형성되어 전단

저항이 높아지는 경우를 들 수 있다. 본 연구에서 시편을 제조할 때 사용한 attritor가 순수한 Al_2O_3 재질이 아닌 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 계 재질인 만큼 SiO_2 성분이 혼입되어 가압소결 후 Al_2O_3 기지와 SiC 위스커의 계면에 화학결합을 한 계면층이 형성됨으로써 이로 인하여 전단저항이 높아진 가능성 또한 매우 크다고 생각된다. 실제로 본 연구에서 같은 장비를 사용하여 제조한 코디어라이트-SiC 위스커 복합재료에 대한 전자현미경 관찰 결과 불순물에 의하여 SiC 위스커 표면에 얇은 계면층이 형성된 것이 관찰되었다.¹³⁾ 이와 같은 계면층 형성에 따른 전 단 저항 증가 역시 온도가 높아질수록 그 효과가 감소하게 되나 열팽창계수 차이에 의하여 형성되는 압축응력처럼 온도상승에 따라 급격하게 감소하지는 않고 계면층이 유리질인 경우에는 유리질의 연화온도 이상이 되어야 급히 감소하게 된다.

본 연구의 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 복합재료 시편에서 발생된 전단저항이 열팽창계수 차이에 의한 압축응력과 불순물 개입에 의한 계면층 형성 중에서 주로 어느 것에 의하여 야기된 것인지는 아직 분명하지 않으나 위스커 함량에 무관하게 그리고 고풍도 시험 온도에 무관하게 SiC 위스커가 둘출현상을 거의 보이지 않고 파단면 표면 위치에서 절단된 것을 볼 때 오히려 불순물에 의한 계면층 형성이 주된 원인이 아닐까 생각된다.

위에서 언급하였듯이 Al_2O_3 의 열팽창계수가 SiC의 것보다 크기 때문에 본 연구의 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 복합재료에는 SiC 위스커에 의하여 위스커의 길이 방향으로 Al_2O_3 기지상에 커다란 인장응력이 생성되게 된다. 압축응력을 기지상에 작용시켜 줌으로써 재료를 강화시키는 강화개념(pre-stressing)의 관점에서 보면 혼합된 SiC 위스커가 발생시킨 인장응력으로 인하여 Al_2O_3 기지상이 약화되었으리라고 추측되는데, Fig. 3과 4에 나타난 바와 같이 본 복합재료의 강도 및 인성은 오히려 SiC 위스커 함량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 이로 부터 본 연구의 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 복합재료의 강화기구는 위스커의 부하부담(load transfer)에 의한 것이라고 생각된다. 또한 열팽창계수 차이에 의하여 SiC 위스커 주위의 Al_2O_3 기지상에 위스커의 원주 방향으로 인장응력이 생성되게 되며, 균열의 일단이 인장응력 영역에 들어오게 되면 인장응력방향에 수직되게 균열이 진행하여 마침내는 SiC 위스커에 수직으로 맞닿게 된다. 그러나 균열이 강한 SiC 위스커를 파괴관통하지는 못하고 약한 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 사이의 계면을 따라 위스커를 돌아서 진행하게 된다. 이에 따라 Fig. 5, b에서 보듯이 파단면이 매우 거칠고 SiC 위스커가 있었던 자리가 많이 관찰되고 있으며 반면에

위스커 둘출은 거의 나타나고 있지 않다. 이것으로 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 복합재료의 인성증가가 위스커 둘출이 아닌 crack deflection에 의한 것이라고 생각된다. 그러나 위스커 함량 10%의 경우에 인성이 오히려 약간 감소한 이유는 본 연구에서 밝혀지지 않았다.

N. 결 론

1) SiC 위스커 함량이 증가할수록 시편의 기공률이 증가하였다.

2) 기공률의 영향을 보정할 경우 위스커 함량이 증가할수록 시편의 강도와 인성이 대체로 증가하였다.

3) Al_2O_3 시편의 강도가 온도상승에 따라 600 °C에서 1,000 °C 범위에서 급격히 감소하였으며 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 위스커 복합재료 시편의 파단면 관찰에서 위스커 둘출이 거의 관찰되지 않았다. 이는 주로 시편제조과정에서 혼입된 불순물의 영향으로 생각된다.

4) SiC 위스커에 의한 강화기구는 주로 위스커의 부하부담(load transfer)과 crack deflection이라고 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) J. J. Petrovic and R. B. Roof, "Fracture Toughness of a Beta-SiC Whisker", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (10) c-219 (1984)
- 2) P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II Strength Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (9) 539 (1981)
- 3) G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (9) 533 (1981)
- 4) G. C. Wei and P. F. Becher, "Development of SiC-Whisker-Reinforced Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (2) 298 (1985)
- 5) J. E. Baily and N. A. Hill, "The Effect of Porosity and Microstructure on the Mechanical Properties of Ceramics", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, No. 15, 15 (1970).
- 6) R. W. Rice, "Treatise on Material Science and Technology", Vol. II, pp. 199-381 ed. R. C. MacCrone, Academic Press, New York (1977).
- 7) K. L. Weisskopf, Private Communication.