

Sinter/HIP 공정으로 제조한 SiC whisker/Al₂O₃ 복합재료의 소결 및 기계적 물성에 관한 연구

이채현, 김종옥, 김종희*

배재대학교 무기재료공학과

* 한국과학기술원 재료공학과

A Study on Sintering and Mechanical Properties of Sinter/HIPed SiC Whisker/Al₂O₃ Composite

Chae-Hyun Lee, Jong-Ock Kim and Chong-Hee Kim*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pai Chai Univ.

** Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST*

Alumina 세라믹스의 기계적 물성 증진을 위하여 SiC whisker로 강화시키고 소결 조제 및 소결 온도의 영향을 고찰하였다. Whisker의 소결억제 효과로 인하여 고상소결을 촉진하는 MgO나 TiO₂를 소결조제로 사용한 경우에는 치밀한 소결체를 얻을 수 없었으나, 액상을 형성하는 Y₂O₃를 2wt% 첨가한 경우에 양호한 소결밀도를 얻을 수 있었다. whisker 첨가에 의한 기지의 기계적 물성의 증진 효과도 함께 얻을 수 있었다. 강화 효과는 보강재인 whisker 자체의 보강 효과와 함께 입성장 억제 효과가 복합적으로 작용한 것으로 판단되었다. 소결체를 HIP 처리한 경우에는 거의 이론 밀도까지 이르는 아주 치밀한 소결체의 제조가 가능하였으며, 기계적 물성은 상압소결 후의 결과에 비하여 향상됨을 확인할 수 있었다.

Effects of sintering additives and sintering temperatures on the sintering behavior and mechanical properties of SiC whisker reinforced alumina composites have been investigated in this study. Dense (>95% TD) composites were obtained by using 2 wt% Y₂O₃ as liquid phase sintering additive. But only porous composite could be obtained when the sintering additives were MgO and TiO₂, which were known as the sintering additives for solid state sintering of alumina. Bending strength and fracture toughness were enhanced by reinforcement of SiC whisker. It is believed from the microstructure investigation that the enhancement of strength and toughness could be attribute to the reinforcing and grain growth inhibition effects of SiC whisker. After HIP treatment, fully dense composites were obtained and further enhanced mechanical properties achieved.

Key words : Composite, Al₂O₃, SiC whisker, Sinter/HIP, Mechanical properties.

I. 서 론

구조 재료로서의 세라믹스는 금속이나 고분자재
료보다 탁월한 화학적 안정성과 높은 융점과 크립

저항성, 높은 고온 강도등 여러 면에서 우수한 물
성을 나타낸다. 특히 알루미늄은 세라믹스의 이러
한 장점과 함께 규소 다음으로 풍부한 원소화합물
이므로 여러 분야에서 매우 폭넓게 이용되고 있

다. 다만 세라믹스를 구조 재료로 이용할 경우 세라믹스의 취성에서 기인하는 급작스러운 파괴(catastrophic failure)가 문제시 되고 있다.^{1,2)}

이러한 단점은 세라믹스 단체만으로는 개선하는 데 한계가 있으므로 기지(matrix)보다 물성이 우수한 2차상을 소량 첨가하여 기지상의 일반적인 특성을 최대한 유지하면서 약점을 보완하고자 하는 복합재료에 대한 연구가 진행되었다.³⁻⁵⁾ 복합재료로서 얻을 수 있는 물성 증진효과는 2차상이 섬유상으로 매우 긴 경우가 되겠지만 이 경우에는 섬유를 기지에 일방향으로 균일하게 배열하는 것이 공정상 중요한 문제가 되고 있다. 한편 whisker는 그 모양자체는 섬유상이지만 길이가 짧고 크기도 작아서 일반적인 원료 준비 공정을 원용할 수 있는 장점이 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

그러나 이 경우에서도 소결 방법은 주로 가압 소결을 택하고 있으므로 제조할 수 있는 제품의 모양이 단순한 것으로 제한되는 단점이 있어서 near-net-shape 의 제품을 얻을 수 있는 성형 및 소결 공정이 중요한 변수가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 whisker로 강화한 세라믹 복합재료를 near-net-shape을 얻을 수 있는 post HIPing 공정을 통하여 SiC whisker/alumina계 복합재료를 제조하고 소결 조제와 열처리 조건에 따른 기계적 물성의 변화 양상을 고찰하고자 하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용한 분말은 Al_2O_3 , SiC whisker, TiO_2 , MgO 및 Y_2O_3 등이다. Al_2O_3 는 평균입경은 $0.2\mu m$ 이고 순도가 99%인 일본 Sumitomo 화학의 고순도 분말(AKP-50)을 사용하였다. SiC whisker는 SiC 함량이 98%이상이고, 직경이 $0.05\sim 0.2\mu m$, 길이가 $10\sim 40\mu m$ 인 whisker(일본 Tateho)를 사용하였다. SiC 중에는 β 상이 95% 이상이고 Mg, Ca, Al, Fe 등이 불순물로 미량 포함된 것이었다. 소결조제로 첨가한 TiO_2 , MgO 및 Y_2O_3 는 순도가 각각 98%, 99%, 그리고 99.99%이상인 일급시약들이었다.

알루미나와 SiC whisker, 그리고 소결조제들을 조성에 맞게 평량하고, 먼저 whisker를 pH 11로

유지한 수용액에서 ultrasonic homogenizer를 사용하여 30분간 균일혼합하였다. 분산된 whisker는 alumina분말 및 소결조제와 혼합하기 위하여 blender에서 10분간 blending하였다. 제조된 slurry는 magnetic stirrer를 사용하여 stirring하면서 cake 상태가 될 때까지 가열하였다. cake는 oven에서 충분히 건조시킨 후 유발로 분쇄하고 80 mesh sieve를 통과시켜 조립화하였다. 조립화된 분말을 $40\times 7mm$ 의 사각금형과 직경 10mm의 원형금형에서 $350kg/cm^2$ 의 압력으로 1차성형한 후 $1500kg/cm^2$ 의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형된 시편은 oven에서 24시간동안 건조시켜 소결에 사용하였다.

소결은 흑연이 발열체인 수직저항로를 사용하여 고순도 Ar 분위기하에서 1시간동안 하였다. 시편을 BN 분말로 coating한 흑연도가니에 넣고, 시편과 흑연도가니간의 반응을 억제하기 위하여 SiC로 packing하였다. 승온 속도는 분당 $30^\circ C$ 로 조절하였으며, 소결직후에 노냉하였다. 소결체의 밀도는 ASTM c-20의 방법에 따라 측정하였다.

HIP 처리는 발열체가 흑연인 HIP 장치(미국 Asea사)에서 Ar을 가압 매질로 하여 행하였다. 처리 조건은 온도는 $1600^\circ C$, 압력은 1500기압하에서 30분간 행하였다.

기계적 성질은 3점 곡강도와 파괴인성을 측정하였다. 먼저 곡강도는 각 조건하에서 5개의 시편을 미세연마하고 edge를 rounding한 후, Instron (Model 1127, Instron)을 사용하여 10ton load cell, cross head speed $0.5mm/min$ 의 조건으로 하였고 이 때 지지점간의 거리는 26.08 mm로 하였다. 파괴인성은 Vickers indenter를 사용하여 측정하였다. 표면을 미세연마하고 8kg의 하중으로 균열을 형성한다음 Lawn과 Fuller의 식을 이용하여 계산하였다.⁸⁾

III. 결과 및 고찰

1. 상압소결시의 소결 거동 및 미세구조 변화

본 연구에서는 SiC whisker/alumina 복합재료의 소결성에 미치는 소결조제의 영향을 고찰하기 위하여 0.5wt% MgO, 2wt% TiO_2 , 및 2wt% Y_2O_3 를 소결조제로 택하였다. 이 중 MgO는 일반적으로 알루미나의 입성장을 억제하여 소결 밀도를 증진시키고 TiO_2 는 입성장을 촉진시키는

조제로 알려져 있다. 그리고 Y₂O₃는 알루미늄과 공융(혹은 공정) 반응을 일으키는 것으로 알려져 있으므로 소결온도에서 액상 소결이 가능하도록 하기 위함이었다. 이것은 보강재로 첨가된 SiC whisker가 물질이동이 매우 힘든 공유결합성 물질인 데다가 그 형상도 aspect ratio가 큰 침상형이고 알루미늄과는 전혀 반응을 하지 않기 때문에⁹⁾ 순수한 알루미늄만을 소결하는 경우와는 다른 소결 거동을 보일 것으로 예상되기 때문이다.

Ar 분위기 하, 1700°C에서 1시간 소결하여 얻은 시편의 소결 밀도를 Fig. 1에 나타내었다. SiC whisker가 첨가되지 않은 경우에는 세가지 소결조제에서 공히 이론 밀도의 98% 이상의 높은 소결밀도를 나타내지만 whisker가 첨가됨에 따라 전체적으로 급격히 소결밀도가 감소함을 나타낸다. 이 온도는 Y₂O₃를 소결조제로 한 경우에서도 액상이 형성되는 온도 보다 낮기 때문에 세 경우 모두 고상소결이며 따라서 aspect ratio가 크고 공유 결합성이 강한 SiC whisker가 첨가된 상황하에서는 소결 온도가 더 높일 필요가 있다고 생각된다.

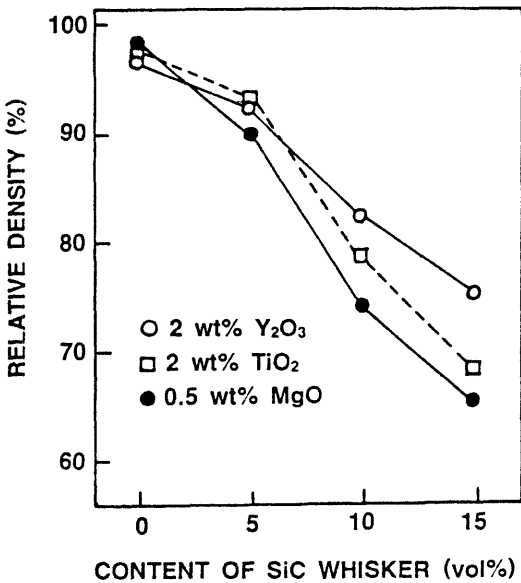


Fig. 1 Relative density variations with SiC whisker content.(Sintering Temp. ; 1700°C)

소결 온도를 1900°C로 높여서 소결한 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 이 온도에서 Y₂O₃는 알루

미나와 공유 액상을 형성할 수 있으므로 액상 소결이 진행되며 다른 두 소결조제는 역시 고상소결로 소결이 진행된다. 고상소결인 두 경우에서는 5vol% 의 SiC whisker 첨가시에 이론 밀도의 95% 이상인 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으나, whisker의 양이 더 증가하면 소결밀도가 다시 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 고상소결로는 복합재료의 소결밀도를 높이는 데 한계가 있는 것으로 판단되었다. 반면에 액상이 게재되는 Y₂O₃를 첨가한 경우에는 15vol%까지도 95% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다.

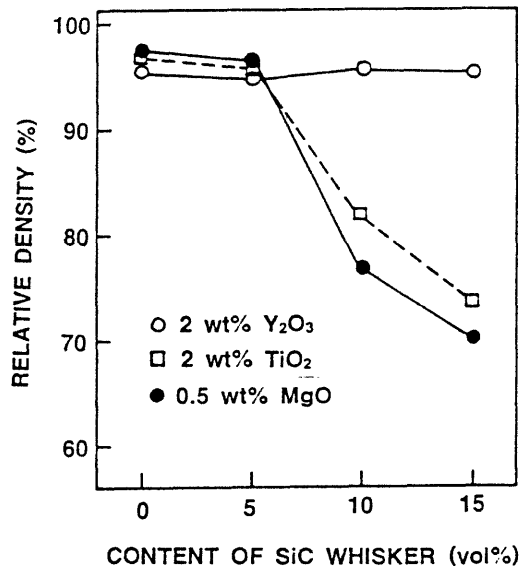


Fig. 2 Relative density variations with SiC whisker content.(Sintering Temp. ; 1900°C)

민에 의하면 Y₂O₃와 Al₂O₃는 1800°C 이상에서 공융반응이 일어나며 액상이 형성된다.¹⁰⁾ 따라서 이 경우 형성된 공융액상을 통하여 물질이동이 활발히 일어나고 또 액상이 whisker가 움직일 수 있는 매개체로 작용하여 재배열을 촉진하였기 때문으로 생각된다. 미세구조 분석 결과에 의하면 액상소결을 일으킨 경우 whisker가 첨가되지 않은 시편에서는 입자가 매우 크게 성장하였고 입자간에는 큰 기공이 존재함을 알 수 있었는데, 이에 따라 whisker가 첨가되지 않은 경우에는 고상 소결에서의 소결밀도가 오히려 약간 높게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Y₂O₃를 첨가한 시편에서 고상 소결이 일어나는 1700°C와 공융온도(약 1780°C) 바로 위

인 1800°C에서 소결한 경우의 파면 미세구조 사진이다. 사진 상에는 yttrium에 대하여 X-선 line scanning을 행한 결과가 중첩되어 있다. 사진 (a)에서는 yttrium이 입계나 입내에 거의 고르게 소량 분포함을 알 수 있다. 반면에 사진 (b)에서는 입계상이 연속적인 상으로 존재하는 것으로 보아 액상이 형성되었고 yttrium은 입내 보다는 이 액상에 대부분 존재함을 알 수 있다. 따라서 이들 결과로 보아 액상 소결이 진행되었음을 확인할 수 있다. 한편 X-선 회절 분석 결과 존재하는 상은 alumina, SiC상 이외에 YAG상이 관찰되었는데, 이는 다른 보고와도 일치하는 결과이다.^{11,12)}

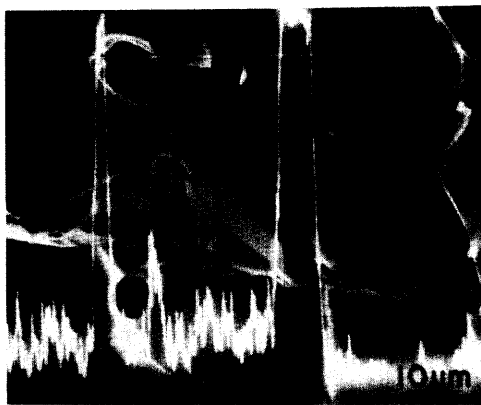
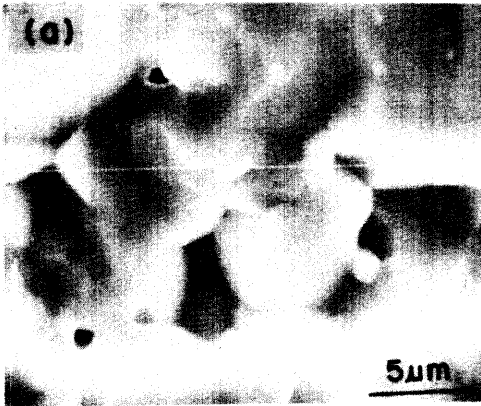


Fig. 3 EDS line scans for Y in 2 wt% $Y_2O_3-Al_2O_3$ specimen sintered at (a)1700°C, (b)1800°C.

2. 상압 소결 시편의 기계적 물성

SiC whisker의 첨가에 의한 기계적 물성의 향상 가능성을 고찰하기 위하여 상압 소결 결과에서 소결성이 우수하였던 Y_2O_3 를 첨가한 시편에

대하여 파괴강도 및 파괴인성을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. Whisker가 첨가되면 파괴 강도 및 파괴인성 공히 whisker가 첨가되지 않은 경우에 비하여 현저하게 증가함을 알 수 있다. 이 때 15vol%의 whisker가 첨가된 경우에 파괴 강도는 425MPa, 파괴인성은 $4.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 의 최대값을 나타내었다.

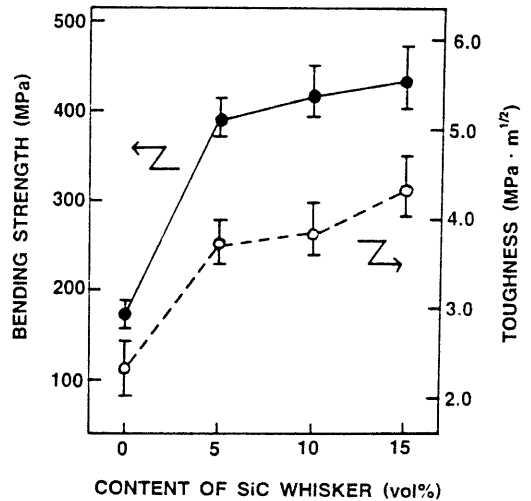


Fig. 4 Bending strength and toughness variations of 2 wt% $Y_2O_3-Al_2O_3$ specimen sintered at 1900°C.

Whisker의 첨가에 의하여 얻을 수 있는 효과는 두 가지로 생각할 수 있다. 먼저 기본적으로 기지인 알루미나 보다 탄성율이 크고 열팽창 계수가 작은 SiC가 첨가됨으로써 나타나는 보강효과를 생각할 수 있다. 특히 aspect ratio가 큰 장섬유나 whisker가 첨가된 경우에 더 큰 보강효과를 기대할 수 있다. Fig. 5의 파단면 사진을 보면 whisker의 양이 증가함에 따라 균열 굴절(D 표시)¹³⁾ 혹은 whisker pullout(P 표시)¹⁴⁾ 현상이 관찰됨을 알 수 있으며 따라서 whisker의 첨가에 따라 강화기구가 작용하였음을 확인할 수 있다.

다음으로는 물질 이동을 억제하는 공유결합성 물질이 개재됨에 따라 나타나는 기지의 입자 크기 감소 효과를 생각할 수 있다. Etching한 시편으로 부터 각 시편의 평균입경을 측정된 결과는 Table 1에 나타내었다. 입경은 Mendelson의 방법¹⁵⁾에 따라 행하였다. 표에서 보면 whisker를 5vol% 첨가한 경우 평균입경은 1700°C 에서는 MgO를 첨가한 경우 5.2µm이고 Y_2O_3 를 첨가한

경우 7.5 μ m로 그 차이가 크지 않은 데 반하여 1900 $^{\circ}$ C에서는 MgO의 경우 9.5 μ m, Y₂O₃의 경우 42 μ m로 큰 차이를 보이고 있다. 이는 액상소결 시 치밀화와 동시에 입성장이 수반되었음을 보여주는 것이다. whisker의 첨가량이 더 증가하여 15vol%가 되면 Y₂O₃의 경우 1900 $^{\circ}$ C에서도 9.9 μ m로 크게 감소하였음을 알 수 있으며 whisker는 주로 입계에 존재하여 Tiegs와 Becher의 보고⁷⁾와 동일한 양상을 보여주고 있다.

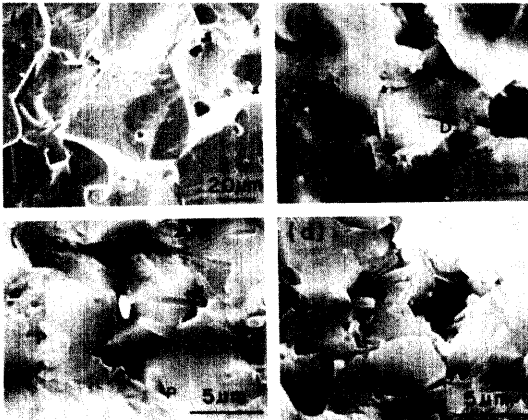


Fig. 5 SEM fractographs of 2 wt% Y₂O₃-Al₂O₃ specimen containing SiC whisker of (a) 0 vol%, (b) 5 vol%, (c) 10 vol%, and (d) 15 vol%, respectively. (D; crack deflection, P; whisker pullout)

Table 1. Average Grain Size Variations with Sintering Temperature

| Composition | Sintering Temp. | |
|---|-------------------|-------------------|
| | 1700 $^{\circ}$ C | 1900 $^{\circ}$ C |
| 2 wt% Y ₂ O ₃ | 11.2 μ m | 116 μ m |
| 2 wt% Y ₂ O ₃ + 5 vol% SiC whisker | 7.5 μ m | 42 μ m |
| 2 wt% Y ₂ O ₃ + 15 vol% SiC whisker | 6.4 μ m | 10 μ m |
| 0.5 wt% MgO + 5 vol% SiC whisker | 5.2 μ m | 9.5 μ m |

따라서 본 연구에서는 whisker에 의한 물성 증진 효과가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다. 그러나 이 두 효과를 분리하여 고찰하는 것은 용이하지가 않았다.

3. HIP 처리 후의 물성 변화

상압 소결 후 얻은 시편을 밀봉하지 않은 채 HIP 처리한 후 소결 밀도와 기계적 물성의 변화를 고찰하였다. 5vol%의 SiC whisker가 첨가된 시편에 대하여 HIP 처리 후의 소결 밀도를 측정 한 후 이를 HIP 처리전의 겉보기 기공율과 비교 하여 Fig. 6에 나타내었다. MgO와 TiO₂를 소결 조제로 첨가한 경우에는 1700 $^{\circ}$ C에서 소결한 경우 이론 밀도의 94%를 나타내고, 전처리 소결온도가 높아짐에 따라 HIP 처리후의 소결밀도가 증가하는 경향을 나타내었고 1900 $^{\circ}$ C에서 전소결한 경우에는 거의 이론 밀도를 보여주고 있다. 그림에서는 HIP 처리전의 겉보기 기공율과 HIP 처리후의 소결밀도의 관계가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이는 적절한 조건에서 HIP 처리할 경우 완전 치밀화 할 수 있음을 보여주고 있다.

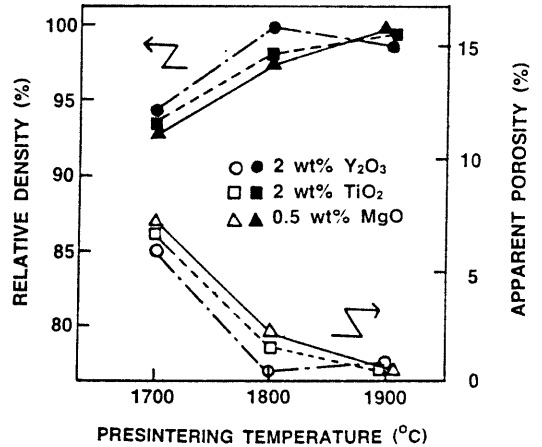


Fig. 6 Apparent porosity (before HIP) and relative density (after HIP) variations of 5vol% SiC whisker-Al₂O₃ composite.

이 중 Y₂O₃를 소결조제로 첨가한 경우에는 1800 $^{\circ}$ C에서 이론 밀도를 나타내고 1900 $^{\circ}$ C에서는 99%를 나타내었는데, 이것은 Kwon등¹⁶⁾의 연구 결과와 마찬가지로 전소결중의 큰 기공과 입내에 포획된 기공등이 완전 치밀화를 억제하였기 때문 이라고 생각된다. 이것은 Fig. 8의 미세구조 사진에서 확인할 수 있다. 미세구조 관찰 결과 1800 $^{\circ}$ C에서는 이러한 기공들은 관찰되지 않았다. 또 HIP 처리 후의 입자크기는 HIP 처리 전과 전반적으로 동일하였다.

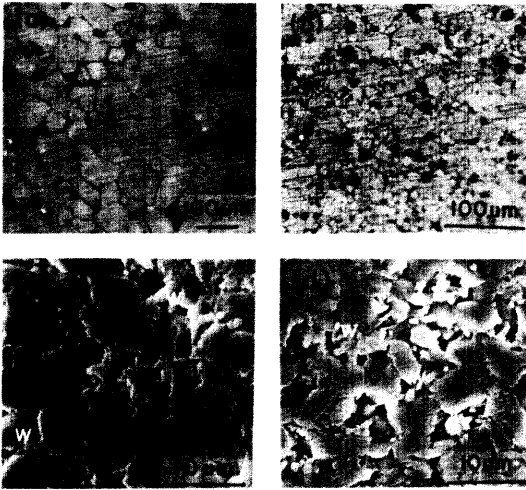


Fig. 7 Optical (a, b) and SEM (c, d) micrographs of 2 wt% $Y_2O_3-Al_2O_3$ specimen containing SiC whisker of (a) 0 vol%, (b) 5 vol%, (c) 10 vol%, and (d) 15 vol%, respectively. (Presintering Temp. ; 1900°C)

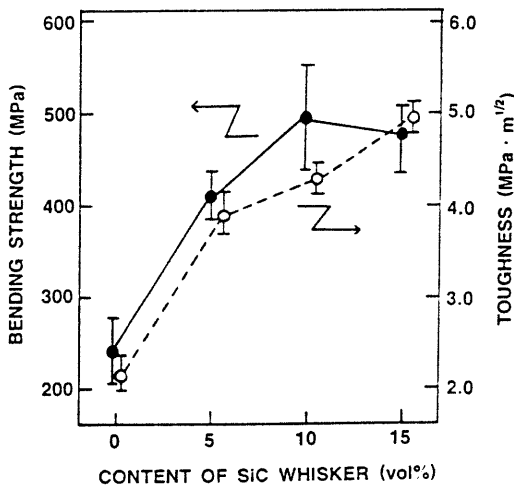


Fig. 8 Bending strength and toughness variations of 2wt% $Y_2O_3-Al_2O_3$ specimen after HIP. (Presintering Temp. ; 1900°C)

Y_2O_3 를 소결조제로 첨가한 시편에서 HIP 처리 후에 whisker 첨가량에 따른 파괴강도와 파괴인성의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. whisker의 첨가량이 증가함에 따라 파괴 강도는 증가하다가 약간 감소하고 있으나 파괴인성은 whisker의 첨가량이 증가함에 따라 점증하고 있음을 알 수 있다. 전반적인 물성의 변화 양상은 상압 소결의 결과와 비슷하게 나타나고 있으며, 파면 분석 결과도 유사한 양상을 보임을 알 수 있었다. 파괴

강도가 15vol%에서 약간 감소한 것은 기공율의 영향이라고 생각된다. 파괴강도는 기공율에 대하여 지수함수적으로 영향을 받으며 그 양상은 다음식과 같다.

$$\sigma_b^o = \sigma_b \exp(b \rho)$$

여기서 σ_b^o 는 기공율이 보정된 재료의 파괴강도이고 σ_b 는 측정된 파괴강도이며 b는 상수이고 ρ 는 기공율을 의미한다.

이 식에 Kang¹⁷⁾이 사용했던 상수(b=4)를 대입하여 기공율이 0일때의 파괴강도를 추정해 보면 그 값은 약 520MPa로 증가함을 알 수 있다. 한편 파괴인성의 최대값은 5MPa · m^{1/2}로 파괴강도와 파괴인성 모두 HIP 처리후에 증가하였음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

SiC whisker/alumina 복합재료에서 소결 특성과 기계적 성질의 변화를 고찰하였다. 복합재료의 소결성은 whisker의 소결억제 효과 때문에 일반적인 고상소결로는 치밀한 밀도를 얻을 수 없을 정도로 좋지 못하였으나 액상을 형성하는 Y_2O_3 를 첨가하여 액상소결을 유도한 결과 소결성이 현저히 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 기계적 물성은 whisker의 첨가에 의하여 전반적으로 향상되었으며 이는 whisker의 강화 효과와 입성장 억제 효과가 복합적으로 작용한 때문이라고 생각되었다. HIP 처리 결과는 전소결 밀도가 높을 수록 이룬 밀도에 가까운 밀도 결과를 얻을 수 있었고 기계적 물성은 상압 소결에 비하여 강도와 인성이 모두 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 말씀

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사 를 드립니다.

V. 참고문헌

1. J. Barta, W. B. Shook, and G. A. Graves, Am. Ceram. Soc. Bull., 51 [5] 464-70 (1972).

2. P. F. Becher and G. C. Wei., *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 68 [1] c27-c30 (1985).
3. K. M. Prewo and J. J. Brennan, *J. Mater. Sci.*, 15, 463-68 (1980).
4. P. D. Shalek, J. J. Petrovic, G. F. Hurley, and F. D. Gac, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 [2] 351-56 (1986).
5. G. C. Wei and P. F. Becher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 [2] 298-304 (1985).
6. A. H. Chokshi and J. R. Porter, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 68 [6] c144-c145 (1985).
7. T. N. Tiegs and P. F. Becher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [2] 339-42 (1987).
8. B. R. Lawn and E. R. Fuller, *J. Mater. Sci.*, 10, 2016-24 (1975).
9. J. Homeny, W. L. Vaughn, and M. K. Ferber, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [2] 333-38 (1987).
10. Fig. 2344 in *Phase Diagrams for Ceramists*, vol 2., 1969.
11. H. Hubner and H. Hausner, pp 307-12 in *Science of Ceramics*, vol. 12, 1984.
12. P. Greil, J. C. Bressiani, and G. Petzow, pp. 228-35 in *Ceramic Components for Engine*, 1984.
13. K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, 31 [4] 565-76 (1983).
14. P. F. Becher, T. N. Tiegs, J. C. Ogle, and W. H. Warwick, pp. 61-73 in *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 7, 1986.
15. M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 [8] 443-36 (1969).
16. S. T. Kwon, D-Y. Kim, T-K. Kang, and D. N. Yoon, *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 70[4] c69-c70 (1987).
17. T. K. Kang, O. J. Kwon, and K. L. Weisskopf, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 23 [3] 62-66 (1986).