

혼합분말의 과립특성이 가압소결 탄화규소 휘스커/알루미나 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향

이해원 · 송휴섭

한국과학기술연구원 세라믹스연구부
(1994년 9월 24일 접수)

Effect of Granule Characteristics of Mixed Powder on Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC-Whisker/Alumina Composites

Hae-Weon Lee and Huesup Song

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received September 24, 1994)

요 약

탄화규소 휘스커/알루미나 복합재료의 기계적 물성은 구성분말의 동시분산조건, 입체장벽층의 존재 유무, 과립형성방법 등에 의하여 결정되는 혼합분말 과립의 물성에 달려있다. 700°C 공기중에서 1시간 동안 가한 탄화규소 휘스커의 열처리된 PVA흡착에 의한 휘스커의 분산안정성과 결과적으로 얻은 복합재료의 우수한 기계적 물성을 얻는데 매우 효과적이었다. 다양한 휘스커 분산조건으로 준비한 복합재료의 파단면 관찰 결과, 가장 흔한 파괴원인 알루미나 응집체는 휘스커의 응집에 기인하는 것으로 추정된다. 닥터 블레이드법으로 준비한 테이프 성형체를 가압소결하여 복합재료의 기계적 물성을 더욱 증가시킬 수 있었다. 이것은 테이프성형 과정에서 휘스커의 이차원적 배열이 촉진되었기 때문이다.

ABSTRACT

Mechanical properties of hot-pressed SiC whisker/ Al_2O_3 composites were strongly dependent on the granular characteristics of mixed powder, which were controlled by co-dispersion condition, the existence of steric barrier on whisker surface, and granulating method, etc. Heat-treatment of SiC whiskers at 700°C for 1 hr in air was very effective both for achieving dispersion stability of whiskers with PVA adsorption and for obtaining excellent mechanical properties of resulting composites. It is believed from the fractography of composites prepared with various whisker dispersion conditions that the most common fracture origin of Al_2O_3 agglomerate could be attributed to whisker clusters arising due to flocculation. Further improvement of mechanical properties of composites were achieved by hot pressing green tapes prepared by Doctor-blade process, which promoted two-dimensional random alignment of whiskers.

1. 서 론

탄화규소 휘스커 강화 알루미나 복합재료는 파괴인성, 굽힘강도, 열충격 저항 및 크리프 저항 등 기계적 물성의 현저한 향상에 의하여 절삭공구, 연마지석 등에 활발히 응용되고 있다¹⁻⁴⁾. 탄화규소 휘스커/알루미나 복합재료의 물성에 대한 연구는 매우 활발하게 진행되었지만, 제조 공정에 관한 연구는 몇 편의 상압소결에 관한 논문이 발표되었을 뿐이다⁵⁻⁷⁾. 특히, 현재 사용되는 대부분의

탄화규소 휘스커/알루미나 복합재료는 혼합분말의 과립을 가압소결하여 제조되고 있으나, 과립특성이나 가압소결 공정변수가 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 체계적으로 살펴 본 논문은 거의 발견하기 어렵다.

불규칙 최밀충진조건에서 충진밀도가 약 63%인 등방형의 단분산 구형분말입자와는 달리 기하이방성의 휘스커는 종횡비에 따라 충진밀도가 크게 달라지는 특징을 가지고 있다. 예를 들면, 삼차원 공간에서 불규칙 최밀 충진을 할 경우 종횡비가 20인 휘스커의 충진밀도는 약

25% 정도가 된다고 알려져 있다⁸⁹⁾. 그러나, 불규칙하게 분포되어 있는 휘스커는 가압소결과정에서 압력방향에 수직으로 배향되는 경향을 보이며 물성의 이방성을 초래하는 원인이 된다^{10,11)}. 가압소결 복합재료에 존재하는 휘스커의 분포는 휘스커의 종횡비, 첨가량 및 분산성, 지지인 알루미늄이나 분말의 소결성 및 분산성, 가압소결의 공정변수인 승온/승압 스케줄에 의하여 지배된다. 휘스커의 분포는 또한 공정결함과도 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 복합재료의 파괴강도와 파괴인성에 직접적인 영향을 미친다.

대부분의 휘스커 강화 복합재료에서 발견되는 공정결함은 알루미늄 지지상의 응집체^{12,13)}, 휘스커 클러스터와 연관기공(associated pore)^{11,14)} 그리고 불순물 및 연관 혼입물(inclusion)^{12,14,15)}을 들 수 있다. 이중 불순물은 휘스커성장공정의 부산물로서 휘스커의 코어 부분에 집중되어 있으며¹⁶⁾ 이들 불순물이 복합재료의 구성물질과 반응하여 비정질상을 형성하는 경우가 보고된 바 있다¹⁷⁾. 불순물에 의한 공정결함은 휘스커 자체의 제조방법을 바꾸지 않으면 제거할 수 없는 것이라고 볼 수 있다. 반면에, 지지상의 응집체나 휘스커 클러스터와 같은 공정결함은 앞서 기술한 혼합분말 과립의 내부에 존재하는 구성분말의 분산성과 과립형성방법에 달려있기 때문에 합리적 공정제어에 의하여 근본적으로 해결할 수 있는 결함들이라고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 과립형성을 위한 동시분산 슬러리와 혼합분말 과립의 특성이 가압소결 탄화규소 휘스커/알루미늄 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 평가하였으며 파괴원이 되는 공정결함을 분석하였다. 또한, 테이프성형법으로 제조한 빌렛을 가압소결한 시편의 기계적 물성을 측정하여 휘스커의 배향성 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발분말의 준비

본 연구에서 사용한 분말은 평균입경이 약 0.48 μm , 비표면적이 10 m^2/g 인 99.99%의 고순도 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (미국 Ceralox사의 HPA-0.5AF)와 평균직경이 약 0.4 μm , 평균길이가 약 15 μm 인 탄화규소 휘스커(일본 Tateho사의 SCW-S105)였다. SiC 휘스커의 분산제로 사용한 PVA(poly vinyl alcohol)의 흡착성을 향상시키기 위하여 일부 탄화규소 휘스커는 공기와 아르곤 분위기에서 500°C와 700°C로 1시간 동안 열처리하였다. 또한 일부 탄화규소 휘스커는 중력침강법으로 스톱스 입경(Stokes diameter)

이 10 μm 이상인 휘스커 클러스터를 제거하여 사용하였다.

2.2. 동시분산 및 혼합분말 과립 준비

균일한 혼합분말을 얻기 위하여 구성분말을 동시분산하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 알루미늄 슬러리는 pH를 4로 조절하여 입자간에 정전반발력을 제공하는 정전안정화기구로 분산시켰다¹⁸⁾. 반면에 탄화규소 휘스커 슬러리는 PVA(Air Product사, PVA 203)를 휘스커 표면에 흡착시켜 입체안정화기구를 시도하거나 폴리이미드계 분산제(W.R. Grace사, Daxad)를 사용하여 분산시켰다¹⁹⁾.

개별적으로 분산된 슬러리는 약 4000 RPM에서 15분간 homogenizer로 처리하여 약응집체의 분리를 촉진시키고 상기한 분산기구에 의한 분산안정성을 얻었다. 준비된 구성분말의 슬러리는 최종조성이 알루미늄 : 탄화규소 휘스커 = 75 : 25(부피비)가 되도록 혼합한 후 다시 약 15분간 homogenizer로 처리하였다. 동시분산 슬러리에서 전체 분말이 차지하는 부피는 약 25부피%였으며, 동시분산 슬러리는 약 2시간의 숙성과정을 거쳐 열분무건조법(입구온도 230°C, 출구온도 85°C)과 동결건조법에 의하여 과립화하였다. 동결건조과립은 5 mm의 구형입자였으며, 열분무과립은 평균입자크기가 약 80 μm 였다.

또한, 일부 시편은 PVA 흡착과 pH=4의 조건으로 동시분산한 슬러리에 1 M 농도의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액을 과량 첨가하여 급격한 응집을 유도하여 이장성형을 통해 물을 제거하고 건조한 빌렛을 준비하였다.

2.3. 테이프성형법에 의한 빌렛의 제조

탄화규소 휘스커를 이차원적으로 배열하기 위하여 닥터 블레이드법으로 복합재료 테이프를 성형하였다. PVB와 DBP(di-butyl phthalate)를 각각 결합제와 가소제로 사용하였으며, 액상매체는 톨루엔과 이소프로필알콜의 혼합용매를 사용하였다. 전체 분말의 부피는 약 20부피%였으며 캐스팅 속도는 약 15 cm/min 이었다. 건조된 복합재료 테이프는 150 kg/cm^2 의 압력하에서 60°C로 약 15분간 적층하였다. 적층체는 공기중에서 600°C, 1시간 탈지하여 유기결합제를 제거하였다.

2.4. 가압소결 및 물성평가

내벽을 흑연호일(graphite foil)로 밀착시킨 흑연몰드에 최종 두께가 약 0.7 cm 되도록 혼합분말 과립을 충전하고 흑연발열체 소결로(미국 Vaccum Industries)에서 아르곤 분위기로 가압소결하였다. 가압소결의 최대 압력과 온도는 45 MPa와 1800°C였고, 제조 시편의 최종 크기는

약 7.6 cm×2.5 cm×0.5 cm였다. 승온속도는 600°C 까지 약 8.5°C/분, 600°C 에서 1400°C까지는 20°C/분, 1400°C 에서 1800°C까지는 12°C/분이었으며, 1800°C 에서 60분간 유지하였다. 대부분의 시편은 600°C 에서 승압하기 시작하여 1800°C 에서 45 MPa이 되도록 하였지만, 승압 스케줄의 영향 평가를 위하여 일부 시편은 1400°C 에서부터 승압을 시작하였다. 모든 가압소결시편의 밀도는 이론 밀도의 99% 이상이였다.

4점 굽힘강도 측정을 위한 시편의 크기는 3 mm×4 mm×50 mm였으며, 크로스헤드의 속도는 0.5 mm/min 이였다. inner 및 outer span길이는 각각 10 및 30 mm였으며 측정시편의 수는 최소 7개 이상이였다. 파괴인성은 10 kg의 하중을 가하여 indentation법에 의하여 측정·계산하였다. 굽힘강도와 파괴인성 공허 가압방향에 수직인 면에 대하여 측정하였다. 또한, 파괴면을 주사전자현미경으로 관찰하여 파괴의 원인분석을 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 과립의 충전구조가 미치는 영향

가압소결에 의한 알루미늄/탄화규소 휘스커 복합재료의 제조는 매우 간단한 공정이지만, 기하이방성을 띤 휘스커는 슬러리 형성에서부터 가압소결체 제조까지 매우 복잡한 양상으로 작용한다. 먼저, 동시분산한 혼합 슬러리로부터 과립을 형성하는 방법이 가압소결체의 기계적 물성에 미치는 영향을 Table 1에 요약하였다. PVA 흡착으로 분산한 탄화규소 휘스커와 pH를 4로 조절하여 분산한 알루미늄의 혼합 슬러리를 열분무건조와 동결건조법으로 과립화한 혼합분말을 가압소결하였을 때 얻은 복합재료 시편 AR과 GP-1의 평균굽힘강도 값은 각각 635 MPa과 568 MPa이였다. 과립형성 과정의 근본적인 차이는 건조수축이라 할 수 있다. 즉, 동결건조법은 슬러리 액적을 동결한 후 승화에 의하여 수용액을 제거하기 때문에 거의 건조수축이 일어나지 않는다. 따라서, 건조과립내의 휘스커 분포는 동시분산 슬러리의 균일도를

그대로 유지할 수 있다. 반면에, 열분무건조법은 분말사이 에 형성된 모세관을 통해 수용액이 이동하여 액적의 표면에서 증발함으로써 혼합분말의 과립을 얻는 방법이다. 이 때 과립은 모세관내의 수용액이 퍼니컬러 상태에 이를 때 까지 건조수축을 일으키게 된다. 따라서, 두 방법에 의하여 건조된 과립을 비교하면 동결건조과립이 열분무과립에 비하여 충전밀도가 낮으며 휘스커간 거리도 크다. 동결건조 과립의 낮은 충전밀도와 큰 휘스커간 거리는 가압소결중 휘스커 재배열을 용이하게 하며 클러스터 형성을 억제하게 되므로 다른 모든 조건이 동일하면 동결건조 과립을 가압소결하는 것이 휘스커의 분포가 고르고 우수한 기계적 물성을 얻는데 유리함을 의미한다.

상기 분산조건(PVA/pH=4)으로 준비한 슬러리에 1M 농도의 Al(NO₃)·9H₂O 용액을 과량 부여하면, 슬러리는 급격한 응집현상을 일으키게 된다. 이것은 수용액내의 카운터 이온(counter ion)의 농도가 높아져 알루미늄 분말표면의 전기이중층 압축(electrical double layer compression)을 초래하여 알루미늄 분말이 분산안정성을 잃어버리기 때문이다²⁰⁾. 이와 같은 응집현상은 수초 이내에 완료되어 침전물과 잉여 수용액의 경계를 육안으로 관찰할 수 있다. 이렇게 준비한 슬러리를 석고 몰드에 부어 잉여 수용액을 제거한 빌렛을 가압소결하여 얻은 시편 GP-2의 평균굽힘강도는 약 662 MPa에 이르러 동결건조 과립에 의한 가압소결체보다도 높은 값을 얻었다. 즉, 심한 알루미늄 분말의 응집에도 불구하고 과립의 충전밀도가 소밀할수록 탄화규소 휘스커/알루미나 복합재료의 굽힘강도는 향상된다는 사실을 알 수 있다.

GP-2와 같은 방법으로 제조한 빌렛을 1400°C 까지 가열한 다음 압력을 가하기 시작하여 1800°C 까지 직선적으로 승압한 시편 GP-3의 평균굽힘강도는 약 609 MPa로 GP-3 시편에 비하여 약 53 MPa이나 낮은 값을 보였다. 이것은 본 연구에서 사용한 알루미늄 분말은 소결성이 매우 우수한 분말이기 때문에 1400°C 까지 승온하는 과정에서 국부적 치밀화가 일어나 알루미늄의 크리프 저

Table 1. Effect of Granule Preparation on the Mechanical Properties of SiC Whisker/Al₂O₃ Composites

Sample identification	Dispersion Condition (SiC/Al ₂ O ₃)	Granulation Method	Flexural Strength (MPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})
AR	PVA/pH=4	Freeze Drying	635	4.7
GP-1	PVA/pH=4	Spray Drying	568	4.5
GP-2	PVA/pH=4	Flocculation(600°C HP)	662	4.6
GP-3	PVA/pH=4	Flocculation(1400°C HP)	609	4.2

Table 2. Effect of Whisker-Whisker Interactions on the Mechanical Properties of SiC Whisker/Al₂O₃ Composites

Sample ID	Type of Whisker	Dispersion Condition (SiC/Al ₂ O ₃)	Granulation Method	Flexural Strength (MPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})
AR	As-Received	PVA/pH=4	Freeze Drying	635	4.7
WD-1	Sedimentation Classified	PVA/pH=4	Freeze Drying	648	4.8
WD-2	As-Received	Daxad/pH=4	Freeze Drying	494	4.5

Table 3. Mechanical Properties of Al₂O₃/SiC Whisker Composites Prepared with 25 vol% Whiskers Heat-Treated at Various Conditions

Sample ID	Heat-Treatment Condition	Flexural Strength (MPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})	Fracture Origin
AR	As-Received	635 (83)	4.7	Al ₂ O ₃ Agglomerate
HT-1	500°C, Air	529 (68)	4.1	Al ₂ O ₃ Agglomerate
HT-2	500°C, Ar	501 (81)	4.1	Al ₂ O ₃ Agglomerate
HT-3	700°C, Air	742 (66)	5.4	Inclusion
HT-3	700°C, Ar	604 (101)	4.5	Al ₂ O ₃ Agglomerate

항을 증가시켜 휘스커의 재배열을 억제하기 때문으로 판단된다.

3.2. 탄화규소 휘스커 분산성의 영향

알루미나/탄화규소 휘스커 복합재료의 전형적인 결함 중의 하나는 알루미나가 결집된 휘스커 클러스터이다. 휘스커 클러스터 형성의 원인은 일반적으로 혼합분말 준비과정에서 충분한 분산성을 확보하지 못하였을 때 발생하는 것으로 여겨져 왔다^{1,12,14}. 본 연구에서는 중력 침강법에 의하여 스톱스 입경이 10 μm 이상인 크기가 큰 클러스터를 제거한 휘스커를 사용하여 가압소결 복합재료 시편 WD-1을 얻었다. 휘스커 클러스터 제거에 의한 굽힘강도 증가효과는 Table 2에서 볼 수 있듯이 약 13MPa에 지나지 않았다. 이 결과는 출발분말에 존재하는 휘스커 클러스터는 분산·혼합공정에서 충분히 분리할 수 있음을 보여준다. 오히려 휘스커 클러스터의 제거 보다는 혼합분말의 과립밀도나 휘스커의 분산성을 제어하는 것이 훨씬 효과적인 방법임을 Table 1과 2의 결과로부터 알 수 있다.

지금까지 혼합분말 준비과정에서 탄화규소 휘스커는 분자량이 약 10,000인 PVA를 표면에 흡착하는 입체안정화에 의하여 분산되었지만, polyelectrolyte의 흡착에 의한 정전안정화에 의한 분산도 가능하다. 본 연구에서는 폴리 아미드계 분산제를 사용하여 탄화규소 휘스커와

알루미나를 pH=4에서 동시분산하였다¹⁹. PVA 흡착에 의한 입체안정화와 폴리 아미드계 분산제에 의한 정전안정화에 의한 탄화규소 휘스커 슬러리의 분산성을 비교해 보면, PVA 흡착에 의한 휘스커 슬러리로부터 약 0.63 g/cm³(이론밀도의 약 19.6%)의 침전밀도를 얻었으며 폴리 아미드계 분산제에 의한 슬러리로부터는 약 0.82 g/cm³(이론밀도의 25.5%)의 침전밀도를 얻을 수 있었다. 중횡비가 20인 탄화규소 휘스커가 삼차원적으로 불규칙 최밀충진을 하면 충진밀도는 약 25%가 되므로 분산제를 사용한 슬러리의 침전밀도는 거의 이론밀도에 도달한 것으로 보이며^{8,9}, 이것은 이 슬러리의 분산성이 매우 우수함을 나타낸다. 반면, PVA 흡착에 의한 슬러리는 휘스커간의 반데르발스 인력을 충분히 극복하지 못하고 약간 응집된 상태임을 알 수 있다.

휘스커의 우수한 분산성에도 불구하고 분산제와 pH 조정으로 얻은 WD-2 시편의 평균 굽힘강도는 약 494 MPa로 PVA 흡착과 pH 조정으로 분산하여 얻은 AR 시편에 비하여 약 140 MPa이나 낮은 값이었다. 이것은 휘스커 표면의 고분자 흡착층이 분산성을 향상시켜 휘스커를 균일하게 분포시키는 역할을 할 뿐만 아니라 차밀화가 진행됨에 따라 휘스커가 기지로부터 받게 되는 응력을 최소화하여 휘스커의 재배열을 촉진하기 때문으로 여겨진다²¹⁻²³. 따라서, 휘스커의 분산안정성을 확보하는 것은 당연하며 이와 함께 휘스커 입자가 주위의

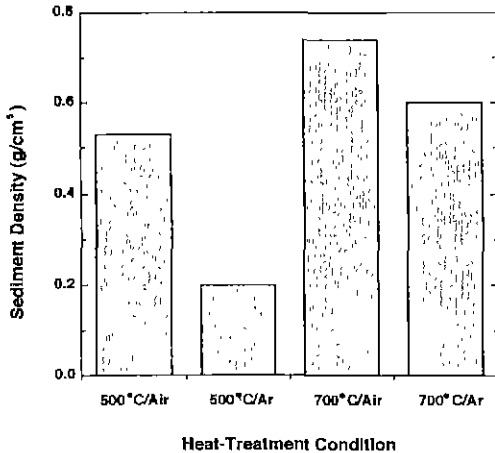


Fig. 1. Effect of heat-treatment condition on maximum sediment density of 3 vol% SiC whisker slurries prepared with 0.8 wt% PVA addition.

휘스커나 알루미나 입자와 직접적인 접촉을 피할 수 있는 입체장벽층을 확보하는 것도 중요함을 알 수 있다.

Table 3은 다양한 조건에서 열처리한 탄화규소 휘스커와 알루미나를 PVA/pH=4 분산조건에서 동시분산하여 얻은 과립을 가압소결한 시편의 기계적 물성을 비교한 것이다. 700°C 공기중에서 열처리한 휘스커를 포함한 HT-3 시편의 굽힘강도와 파괴인성은 열처리하지 않은 휘스커를 포함하는 AR 시편에 비하여 모두 15% 이상의 증가를 보였다. 반면, 다른 조건에서 열처리한 휘스커를 포함한 시편의 기계적 물성은 오히려 열처리하지 않은 휘스커를 포함한 시편 보다 낮은 기계적 물성을 보였다. Table 3에 나타난 복합재료의 굽힘강도는 Fig. 1에 나타난 휘스커 슬러리의 최대 침전밀도와 정확히 일치하는 경향을 보이고 있다. 즉, 탄화규소 휘스커의 분산성이 복합재료의 굽힘강도를 좌우하는 가장 중요한 인자임을 확인할 수 있다.

각 열처리 조건에서 처리한 탄화규소 휘스커 슬러리의 최대 침전밀도를 얻기 위하여 첨가한 PVA 양은 0.8무게%로 동일함에도 불구하고 최대침전밀도에서 큰 차이를 보이는 것은 휘스커 표면의 화학적 특성이 크게 다르기 때문으로 보인다. 즉, 휘스커의 표면화학적 특성이 PVA의 흡착량을 좌우하며 표면흡착층의 두께에 따라 휘스커의 분산안정성이 결정된다. 본 연구에서는 500°C 아르곤과 700°C 공기중에서 열처리한 휘스커에 대한 PVA의 흡착량을 용액분리법에 의하여 측정한 결과, 500°C 아르곤에서 열처리한 휘스커에 대한 흡착량은 약 0.78 mg/g 휘스커(0.25 mg/m² 휘스커)인 반면 700°C 공기중

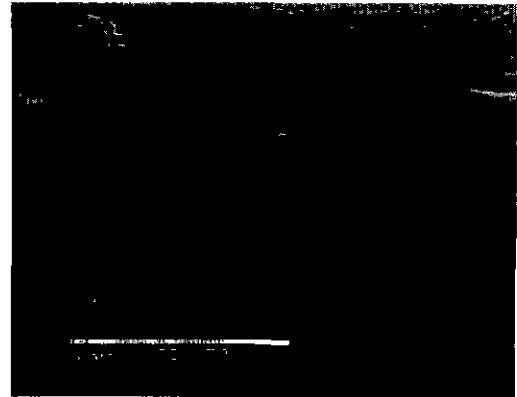


Fig. 2. SEM micrographs showing fracture origin, Al₂O₃ agglomerate, for SiC whisker/ Al₂O₃ composites prepared with whiskers heat-treated at 500°C in Ar: (A) low and (B) high magnifications.

에서 열처리한 휘스커에 대한 흡착량은 1.71 mg/g 휘스커 (0.55 mg/m² 휘스커)로 약 2.2배에 가까운 값을 보였다. 이것은 분말표면의 화학적 특성이 포화흡착량(saturation adsorption amount), 즉 흡착층 두께에 큰 영향을 미친다는 것을 입증한다.

일반적으로, PVA는 PVAc(poly vinyl acetate)를 가수분해하여 제조하며 보통 완전히 가수분해하지는 않기 때문에 부분 가수분해된(partially hydrolyzed) PVA는 PVAc와 PVA의 공중합체이다. 즉, 친수성의 알코올기와 소수성의 아세테이트기가 공존하기 때문에 이들의 흡착 성향은 분말표면의 화학적 특성에 달려있다. 수용액에서 탄화규소 휘스커는 실리카와 거의 흡사한 화학적 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 700°C에서 열처리한 실리카에 대한 PVA 포화흡착량은 약 0.58 mg/m²로 700°C 공기중에서 열처리한 탄화규소 휘스커에 대한 포화흡착

량과 거의 일치하였다²⁵⁾. 휘스커 열처리 조건에 따른 PVA의 흡착량차는 고분자의 흡착형태에 직접적인 영향을 미쳐 흡착량이 적은 경우 입체안정화에 중요한 흡착층의 두께를 결정하는 테일(tail)이나 루프(loop)의 분율이 현저히 낮아지기 때문에 탄화규소 휘스커간의 반데르발스 인력을 극복하지 못하는 반면, 흡착량이 많은 경우 테일이나 루프의 분율이 증가하여 흡착층의 두께가 반데르발스 인력을 극복하기에 충분함을 의미한다²⁶⁾. 따라서, 비록 탄화규소 휘스커의 표면화학적 분석은 시도하지 않았지만, PVA의 최대 포화흡착량을 얻기 위한 가장 적합한 탄화규소 휘스커의 열처리 조건은 700°C 공기중에서 1시간 열처리하는 것임을 알 수 있었다.

여기서 복합재료의 전형적인 공정결합의 하나인 알루미늄이나 응집체에 관하여 살펴 볼 필요가 있다. Fig. 2는 HT-2 시편의 파괴원인 알루미늄 응집체를 보여주는 전자현미경 사진이다. Fig. 2(B)의 고배율 사진에서 확인할 수 있듯이 장경이 약 120 μm 이고 단경이 약 60 μm 인 알루미늄 응집체내에는 휘스커가 거의 존재하지 않으며 알루미늄 결정립이 정상적인 기지내의 결정립에 비하여 훨씬 큰 것을 관찰할 수 있다. 특히, HT-3 시편을 제외한 모든 시편에서 파괴원인으로 알루미늄 응집체를 관찰할 수 있었다는 사실이 매우 흥미롭다. 파괴원으로서 알루미늄 응집체의 존재는 Fig. 1에 나타난 휘스커의 침전밀도, 즉 분산성과 밀접한 관계를 가지는 것으로 여겨진다. 휘스커의 충전이 이루어진 다음 잘 분산된 일차입자 상태의 알루미늄 분말이 휘스커 충전으로 형성된 기공을 채우는 순서로 혼합분말 과립의 충진을 분리하여 생각하면 과립구조의 이해에 용이할 것으로 생각된다. 응집으로 형성된 휘스커 클러스터를 충전단위로 한 경우 클러스터 사이의 기공이 매우 클 것은 자명한 사실이다. 따라서, 클러스터간의 기공에 존재하는 소결성이 좋은 알루미늄 분말의 국부적인 치밀화와 크리프 저항이 강한 휘스커 클러스터에 의한 기압소결성 저하가 알루미늄 응집체의 형성을 촉진한다고 판단된다. 참고로, 일차입자 상태로 잘 분산된 휘스커만으로 얻은 성형체의 기공크기는 약 0.1~수 μm 에 지나지 않는다. 즉, 700°C 공기중에서 열처리한 휘스커로 준비한 복합재료 시편은 알루미늄 분말의 응집체크기가 약 수 μm 이하일 것으로 예상된다. 휘스커 분산성과 파괴원 관찰 결과, 휘스커 클러스터가 존재하면 반드시 알루미늄 응집체가 존재하며 알루미늄 응집체의 강도와 파괴인성이 낮기 때문에 파괴원이 되는 것으로 보인다.

휘스커의 열처리에 의하여 휘스커의 분산성을 향상시킴으로서 복합재료의 굽힘강도를 현저히 향상시킬 수

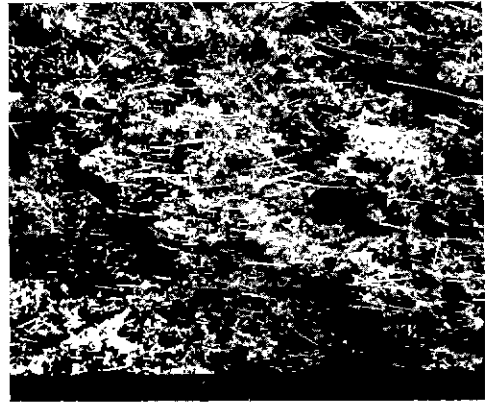


Fig. 3. SEM micrograph of SiC whisker/ Al_2O_3 composite green tape with whiskers aligned parallel to casting direction.

있었지만, 700°C 공기중에서 1시간 열처리하는 과정에서 탄화규소 휘스커의 산소함유량은 0.42무게%에서 1.7무게%로 급격히 증가하였다. 이와 같은 높은 산소의 함량은 알루미늄/탄화규소 휘스커의 계면강도를 증가시켜 파괴인성을 저하시키는 요인으로 작용한다고 알려져 있다^{27,28)}. 그러나, HT-3 시편은 높은 산소함량에도 불구하고 파괴인성값이 5.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 으로 다른 시편에 비하여 오히려 높게 나타났다. 이 결과는 알루미늄/탄화규소 휘스커의 계면강도 뿐만 아니라 휘스커의 분포도 복합재료의 파괴인성에 지대한 영향을 미친다는 것을 보여준다.

3.3. 탄화규소 휘스커 배향성의 영향

지금까지 휘스커의 분산성이 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴 보았지만, 여전히 가압소결과정에서 일어나는 휘스커의 이차원적인 재배열과정이 미치는 영향을 실제로 확인할 수 없었다. 따라서, 본 연구에서는 테이프 성형법을 이용하여 휘스커의 이차원적 배열을 시도하였으며 휘스커 배열이 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 비교분석하였다.

Fig. 3은 탄화규소 휘스커/알루미늄 복합재료 테이프 성형체의 파단면을 보이는 주사전자현미경 사진이다. 비교적 빠른 캐스팅 속도 때문에 대부분의 탄화규소 휘스커가 이차원적으로 잘 배열해 있음을 확인할 수 있다. 테이프 성형중에 슬러리의 편류(drift flow) 현상으로 휘스커를 완전히 일축방향으로 배열하기는 어렵지만²⁹⁾, 휘스커를 캐스팅 방향에 평행으로 이차원적 불규칙 배열을 시키는 데는 충분한 효과가 있음을 알 수 있다. 이를 적층/탈지한 후 가압소결한 시편의 굽힘강도와 파

파괴인성치는 각각 807 MPa과 $6.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 지금까지 살펴 본 시편들중에서 가장 우수한 값이었다. 동일한 탄화규소 휘스커를 사용한 Homeny 등의 결과²⁸⁾와 비교해 보면, 굽힘강도는 표면처리하지 않은 휘스커로 제조한 시편으로부터 얻은 최대값 보다도 약 200 MPa 정도 증가하였으며 파괴인성치도 10% H_2/Ar 분위기에서 열처리한 휘스커를 사용하여 얻은 가압소결 시편의 $6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 접근하는 매우 우수한 값을 얻었다. 이 결과는 휘스커의 분산성을 향상시키는 것도 중요하지만, 잘 분산된 휘스커를 가압소결하는 동안 이차원적으로 재배열할 수 있는 파괴의 충전구조 및 가압소결공정의 제어가 뒤따라야 한다는 것을 의미한다.

4. 결 론

탄화규소 휘스커 강화 알루미나 기지 복합재료의 기계적 물성은 휘스커의 분산성에 의하여 지배된다. 700°C 공기중에서 1시간 열처리한 휘스커를 PVA 흡착에 의하여 분산할 때 가장 우수한 휘스커의 분산성과 복합재료의 기계적 물성을 얻을 수 있었다. 휘스커의 분산성 향상에 의하여 가압소결 복합재료의 굽힘강도는 약 630 MPa에서 약 740 MPa으로, 파괴인성값은 $4.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서 $5.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 증가시킬 수 있었다. 파단면 관찰 결과, 휘스커의 분산성이 좋지 않은 경우 가압소결 복합재료의 파괴원이 되는 공정결함은 약 60~120 μm 정도의 알루미나 응집체로 나타나 휘스커 클러스터 사이에 존재하는 조대한 기공을 채우는 알루미나 분말입자들의 집합체가 알루미나 응집체를 형성하는 것으로 추정된다. 또한, 테이프 성형법에 의한 휘스커의 이차원적 배향성을 촉진시킨 경우 평균굽힘강도 약 807 MPa과 파괴인성 약 $6.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 아주 우수한 기계적 물성을 얻었다. 이 결과는 탄화규소 휘스커 강화재료의 물성 극대화를 위하여 알루미나/탄화규소 휘스커의 체면강도 제어와 함께 휘스커의 배향성을 극대화하는 것이 중요한 인자임을 의미한다.

REFERENCES

1. P.F. Becher and G.C. Wei, "Toughening Behavior in SiC-Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C-267-C-269 (1984).
2. T.N. Tieg and P.F. Becher, "Thermal Shock Behavior of an Alumina-SiC Whisker Composite," *ibid.*, **70**(5), C-109-C-111 (1987).
3. P. Lipetzky, S.R. Nutt, and P.F. Becher, "Creep Beha-

4. J. Homeny, W.L. Vaughn, and M.K. Ferber, "Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker- Al_2O_3 -Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 333-338 (1987).
5. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Composites: I, Effect of Matrix Powder Surface Area," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1884-1893 (1990).
6. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Composites: II, Effects of Sintering Additives and Green Body Infiltration," *ibid.*, 1894-1900 (1990).
7. M. Yang and R. Stevens, "Fabrication of SiC Whisker Reinforced Al_2O_3 Composites," *J. Mat. Sci.*, **25**, 4658-4666 (1990).
8. J.V. Milewski, "The Combined Packing of Rods and Spheres in Reinforcing Plastics," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**(4), 363-366 (1978).
9. J.V. Milewski, "Efficient Use of Whiskers in the Reinforcement of Ceramics," *Adv. Ceram. Mat.*, **1**(1), 36-41 (1986).
10. S. Lio, M. Watanabe, M. Matsubara, and Y. Matsuo, "Mechanical Properties of Alumina/Silicon Carbide Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1880-1884 (1989).
11. A.E. Ginnakopoulos and K. Berder, "Synergism of Toughening Mechanisms in Whisker-Reinforced Ceramic-Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 194-202 (1991).
12. G.C. Wei and P.F. Becher, "Development of SiC-Whisker-Reinforced Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 298-304 (1985).
13. S.T. Buljan, J.G. Baldoni, and M.L. Huckabee, " Si_3N_4 -SiC Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 347-352 (1987).
14. P.D. Shalek, J.J. Petrovic, G.F. Hurley, and F.D. Gac, "Hot-Pressed SiC Whisker- Si_3N_4 Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 351-356 (1986).
15. R.L. Lundberg, K. Kahlman, R. Pompe, and R. Carlsson, "SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 330-333 (1987).
16. S.C. Farmer, P. Pirouz, and A.H. Heier, "Microstructural Characterization of a SiC Whisker-Reinforced Hipped Reaction-Bonded Si_3N_4 "; pp. 169-74 in High Temperature/High Performance Composites, Edited by F.D. Lemkey, S.G. Fishman, A.G. Evans, and J.R. Strife. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1988.

17. P.F. Becher and T.N. Tiegs, "Temperature Dependence of Strengthening by Whisker Reinforcement: SiC Whisker-Reinforced Alumina in Air," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(2), 148-153 (1988).
18. M.D. Sacks, H.W. Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of SiC Whisker-Reinforced Ceramic Composites"; pp. 440-51 in *Ceramic Transactions, Vol. 1, Part A, Ceramic Powder Science*, The American Ceramic Society, Weterville, OH, 1988.
19. M.D. Sacks, H.W. Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-379 (1988).
20. R.T. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1981.
21. R. Raj and R.K. Bordia, "Sintering Behavior of Bimodal Compacts," *Acta Metall.*, **32**(7), 1003-1019 (1984).
22. R.K. Bordia and R. Raj, "Analysis of Sintering of a Composite with a Glass or Ceramic Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(3), C-55-C-57 (1986).
23. L.C. DeJonghe and M.N. Rahaman, "Sintering Stress of Homogeneous and Heterogeneous Powder Compacts," *Acta Metall.*, **36**(1), 223-229 (1988).
24. C.H. Hsueh, A.G. Evans, R.M. Cannon, and R.J. Brook, "Viscoelastic Stresses and Sintering Damages in Heterogeneous Compacts," *Acta Metall.*, **34**(5), 927-936 (1986).
25. C.S. Khadilkar and M.D. Sacks, "Effect of Poly(Vinyl Alcohol) on the Properties of Model Silica Suspensions"; pp. 397-409 in *Ceramic Transactions, Vol. 1, Part A, Ceramic Powder Science*, The American Ceramic Society, Weterville, OH, 1988.
26. L.K. Koopal, "Influence of Polymer Adsorption from Electrical Double Layer Measurements, The Silver Iodide-Poly(vinyl alcohol) System," Thesis, Agricultural University, Wageningen (1978).
27. P.F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini, and T.N. Tiegs, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1050-1061 (1988).
28. J. Homeny, W.L. Vaughn, and M.K. Ferber, "Silicon Carbide Whisker/Alumina Matrix Composites: Effect of Whisker Surface Treatment on Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 394-402 (1990).
29. K. Otsuka, Y. Ohsawa, and K. Yamada, "A Study on the Alumina Ceramics Casting Conditions by Doctor-Blade Method and Their Effect on the Properties of Green Tape," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(3), 351-359 (1986).