

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC휘스커 복합체의 치밀화에 미치는 상온 반복 압축의 영향

최승완 · 김기태

포항공과대학 기계공학과  
(1996년 11월 4일 접수)

### Effect of Cold Cyclic Compaction on Densification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder/SiC Whisker Composite

S.W. Choi and K.T. Kim

Department of Mechanical Engineering,  
Pohang University of Science and Technology  
(Received November 4, 1996)

#### 요 약

SiC휘스커를 첨가한 알루미나 분말 기지 복합체의 치밀화에 미치는 상온 반복 압축의 영향을 조사하였다. 반복 압축 응력과 반복 횟수가 증가할수록, 또한 바이어스 압력이 낮을수록 복합체의 초기 성형 밀도가 증가하였으며 가압 및 제하 속도, 반복 속도는 분말의 미끄러짐과 재배열에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 상온 반복 압축으로 인한 SiC 휘스커의 파단은 거의 없었으며 휘스커의 배열 방향은 반복 압축 방향에 관계없이 고른 분포를 나타냄으로써 상온 반복 압축 성형이 SiC 휘스커를 첨가한 알루미나 분말 기지 복합체의 초기 성형 밀도를 높일 수 있는 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The effect of cold cyclic compaction on densification of SiC whisker/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite was investigated. Relative density of the compact increased as the number of cycle and the compaction pressure increased and the bias pressure decreased. The rate of loading and unloading and the frequency of cold cyclic compaction did not affect much on sliding and rearrangement of the particles. Fracture of SiC whisker was hardly observed during cold cyclic compaction and the direction of whisker was randomly oriented throughout the compact regardless of the direction of compaction. Thus, cold cyclic compaction may be an efficient method to densify SiC whisker/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite.

**Key words :** Alumina, Whisker, Cold cyclic compaction, Green density

#### 1. 서 론

SiC휘스커(SiC<sub>w</sub>)를 첨가한 복합재료는 첨가하지 않았을 때와 비교해서 크게 향상된 기계적 특성때문에 여러 연구자들에 의하여 활발히 연구되어 왔다.<sup>1-5)</sup> 일반적으로 휘스커 보강 복합 재료의 치밀화에는 가압 소결법과 상압 소결법이 널리 사용되고 있다. 가압 소결법은 높은 상대 밀도를 얻을 수 있는 장점은 있으나 매우 간단한 기하학적 형상에만 주로 적용 가능하고 제조 후에도 기계적 가공을 필요로 하는 경우가 많아 제조 단가가 높으며 휘스커가 일정한 방향으로만 배열되기 쉽기 때문에<sup>6)</sup> 재료가 비등방성을 가지게 되는 단점들이 있다.

상압 소결법은 부피가 큰 제품이나 엔진 부품과 같이 경제적 양산이 필요한 경우 또는 복잡한 형상의 제품을 제작할 때 주로 사용되고 있다. 상압 소결법은 시편의 초기 밀도가 균일하지 않을 경우 소결시 크랙이 발생하기 쉬울 뿐만 아니라 고온을 필요로 하는 경우가 많다. 그러나 가압 소결법과 상압 소결법은 시편의 초기 밀도(green density)가 높을수록 요구되는 압력과 온도를 낮출 수 있어 사용 장비를 저가에 제작할 수 있고 소요 에너지를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 시편을 정밀 정형에 가깝게 제작할 수 있게 된다.

휘스커가 포함된 분말 성형체의 초기 및 최종 밀도를 높이는 데 있어서 휘스커가 형성하는 망상 조직

(network)은 치밀화를 크게 저하시킨다. 이 망상 조직은 일반적으로 분말의 재배열을 방해할 뿐만 아니라 소결하는 동안의 수축에도 큰 장애가 되기 때문이다.<sup>1,2)</sup> Lange<sup>7)</sup>는 소량의 부피 분율(≤20 vol%)로 보강 재료를 첨가하였을 때 소결에 장애가 되는 망상 조직이 형성됨을 보였다. 또한 Zallen<sup>8)</sup>은 전도체 분말과 부도체 분말의 혼합 실험을 통하여 전도체 분말을 16 vol% 첨가하였을 때 망상 조직이 형성됨을 실험적으로 보였다. 휘스커의 경우에는 높은 장경비 때문에 이보다 더 낮은 부피 분율에서 망상 조직이 형성되는데 Porter 등<sup>3)</sup>은 15 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성형체를 1550°C에서 상압 소결하였을 때 치밀화가 전혀 일어나지 않음을 보였다.

망상 조직의 영향을 줄이고 시편의 치밀화를 높이기 위하여 낮은 장경비의 휘스커 사용<sup>1)</sup>을 고려할 수 있으나 낮은 장경비의 휘스커의 보강 복합재료의 장점인 파괴 인성치의 증가율을 감소시키는 단점을 가지고 있다. 기계적 물성치의 저하없이 시편의 초기 및 최종 밀도를 높이기 위하여 Sacks 등<sup>2)</sup>은 현탁액 공정(suspension processing-slip casting)을 연구하였다. Sacks 등<sup>2)</sup>은 현탁액 공정을 사용하여 0.66~0.69의 높은 초기 밀도를 갖는 15 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합체를 성형한 후 1600°C로 상압 소결하였을 때 0.88의 상대 밀도를 얻을 수 있음을 보임으로써 금형 압축 성형체에 비하여 더 높은 상대 밀도와 더 작고 균일한 크기의 기공을 갖는 성형체를 만들 수 있음을 보였다. 그러나 현탁액 공정은 자동화 할 수 있는 금형 압축에 비하여 공정 절차가 복잡할 뿐만 아니라 장시간이 요구되는 단점을 가지고 있다.

한편 Kim과 Son<sup>9)</sup>은 가압 소결하기 전에 시편을 상온 반복 압축함으로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 초기 및 최종 성형 밀도를 증가시킬 수 있음을 보였고, Matsuo 등<sup>10)</sup>은 반복적인 냉간 정수압 압축 성형이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 초기 성형 밀도를 높일 수 있는 효과적인 방법임을 보였다. 따라서 이러한 상온 반복 압축 성형은 휘스커 보강 복합재료의 치밀화를 향상시키기 위한 방법으로도 사용 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말에 SiC<sub>w</sub>를 첨가하여 상온 반복 압축하였을 때 반복 압축 응력, 바이어스 압력, 반복 횟수등이 치밀화에 미치는 영향을 조사하였으며, 가압 및 제하 속도, 반복 속도 등이 분말의 미끄러짐과 재배열에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 상온 반복 압축한 후, 기계적 물성치의 저하를 야기할 수 있는 SiC<sub>w</sub>의 배열 방향과 파손 정도를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서는 기지(matrix material)분말로 상업용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말(AL-160SG-1, Showkeikinzoku Co., Japan)

**Table 1.** Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder and SiC Whisker.

#### (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder

Fired density(fired at 1550°C at 2 hr, g/cm <sup>3</sup> )	3.98
Mean particle size (μm)	0.4
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	8.0
Chemical composition (wt%)	
Loss of ignition	0.5
Na <sub>2</sub> O	0.05
SiO <sub>2</sub>	0.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02

#### (b) SiC Whisker

Diameter range (μm)	0.3-0.6
Average length (μm)	6.62
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	2-4
Aspect ratio	10-50
True density (g/cm <sup>3</sup> )	3.20
Chemical composition (wt%)	
Fe	0.05
SiO <sub>2</sub>	0.5
Ca	0.05
Co	0.05
Cr	0.05
Al	0.08
Mg	0.02

을 사용하였고, 제2상으로는 SiC<sub>w</sub>(Tokai Co., Japan)를 사용하였다. Table 1은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC<sub>w</sub>의 물리적 성질과 화학적 조성을 나타낸다.

### 2.2. 혼합 실험

복합체의 여러 특성에 대한 높은 신뢰성을 얻기 위해서는 균일한 혼합이 중요하다. 초기의 알루미늄이나 대부분이 분말이 덩어리진 알갱이 상태(agglomerate)로 되어 있고, SiC<sub>w</sub>는 솜뭉치(flocculus)처럼 뭉쳐져 있어서 균일한 혼합을 어렵게 한다. 최근까지 균일한 혼합을 위해서 기계적 혼합(mechanical mixing), 현탁액 공정(colloidal processing)등의 여러 방법이 고안되었는데 본 논문에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC<sub>w</sub>의 균일한 혼합을 위해 초음파 분산(ultrasonic dispersion)방법을 이용하였다. 분산매로는 에틸 알코올을 사용하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC<sub>w</sub>를 에틸 알코올에 30 vol%정도로 넣은 후 12분 동안 초음파 분산을 하였다.

초음파 분산을 거친 혼합 용액 내부에서의 반 데르 발스 인력에 의한 응집<sup>11)</sup> 영향을 줄이기 위하여 끓는 물을

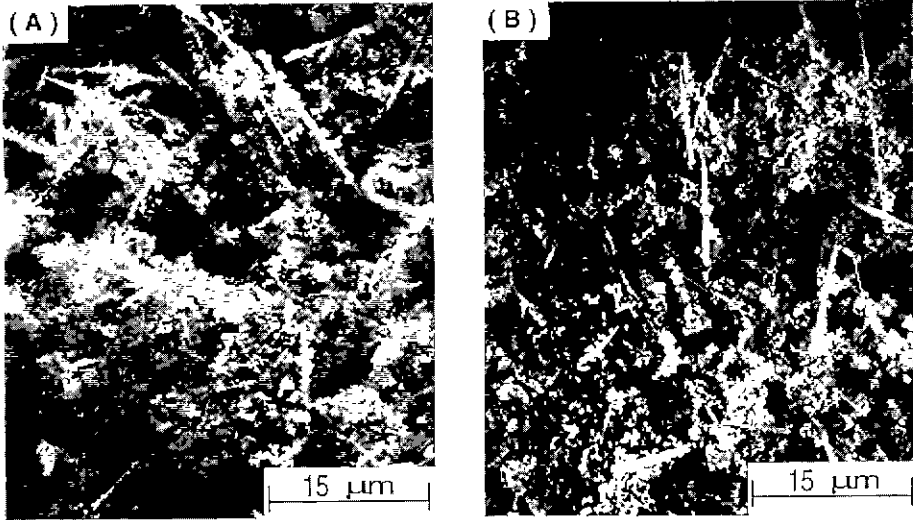


Fig. 1. Scanning electron micrographs of 20 vol% SiC<sub>w</sub>/80 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples: (A) before ball milling and (B) after ball milling for 24 h

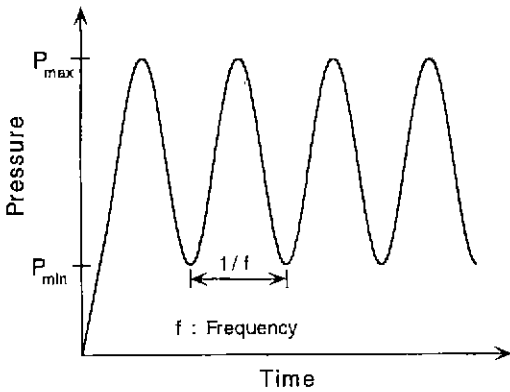


Fig. 2. Loading and unloading pattern used for cold cyclic compaction

이용한 중탕법을 사용하여 짧은 시간에 건조시켰다. 건조가 끝난 혼합물은 알루미늄 불을 사용하여 24시간 동안 불 밀링을 하였다. Fig. 1은 불 밀링 전후의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC<sub>w</sub>혼합 상태를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 사진으로서 응집된 덩어리를 없애고 균일한 혼합 상태를 만들어 주는 불 밀링의 효과를 확인할 수 있다.

2.3. 상온 반복 압축

상온 반복 압축 실험에서는 MTS재료 시험기를 이용하였다. 반복 압축을 위한 금형과 상부 및 하부 펀치는 초경으로 제작하였으며 금형의 외경과 내경은 각각 80 mm와 11.28 mm이며 높이는 65 mm이다. 시편과 금형

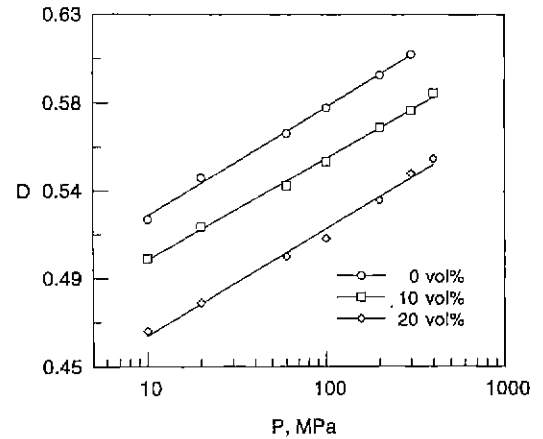


Fig. 3. Variation of relative density with pressure for SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under single stroke cold compaction with various whisker volume fractions

사이의 마찰을 줄이기 위하여 금형 내부는 얇게 흑연 코팅을 하였다. 최대 반복 압축 응력은 P<sub>max</sub>(=10~400 MPa)이며 제하(unloading)시의 응력은 P<sub>min</sub>(=0~40 MPa)으로 하였다. 반복 압축에서는 Fig. 2와 같은 반정현(haversine wave) 형태의 반복 하중을 가하였으며 반복 속도는 f(=0.05~2.5 Hz)이며 반복 횟수는 N(=1~10<sup>4</sup>)으로 하였다.

상온 반복 압축 후 성형체 내부의 휘스커의 길이 변화를 측정하기 위하여 성형체를 잘게 분쇄한 후 에틸 알코올에 넣어 초음파 분산을 하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 SiC<sub>w</sub>의

침전 속도의 차이를 이용하여 초음파 분산을 거친 혼합 용액 내에서 휘스커를 분리하였다. 휘스커를 분리한 후 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 730개 이상의 휘스커의 길이를 측정하였다.

상온 반복 압축 후 성형체 내부의 휘스커의 배열 방향을 조사하기 위하여 반복 압축하여 성형된 시편을 분당 10°C로 1500°C까지 승온하여 4시간 동안 소결하였다. 가열로 내부는 알루미늄과 SiC<sub>w</sub>의 고온에서의 증발을 줄이기 위하여 대기압의 Ar 분위기를 유지하였다. 소결이 끝난 시편은 반복 압축 방향의 수직 및 수평 방향으로 절단한 후 주사전자현미경을 이용하여 휘스커의 배열 방향을 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 다양한 SiC<sub>w</sub>부피 분율을 갖는 SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합체를 상온 1회 압축한 후 구한 압축 응력 P와 상대 밀도 D의 관계를 나타낸다. 성형체의 상대 밀도는 성형 밀도를 이론 밀도로 나눈 값이다. 여기서 이론 밀도는 혼합 성분들의 부피 분율을 이용한 혼합 법칙(rule of mixture)으로부터 구하였다. D와 log P는 선형관계를 보이며 압축 응력이 증가할수록 치밀화는 둔화됨을 알 수 있다. 또한 D와 log P의 선형 기울기는 휘스커의 부피 분율에 상관없이 일정하며 휘스커의 부피 분율이 증

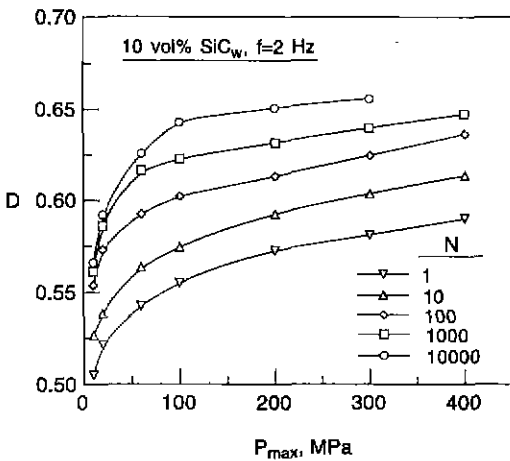


Fig. 4. Effect of the number of cycle on densification of 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under cold cyclic compaction at 2 Hz

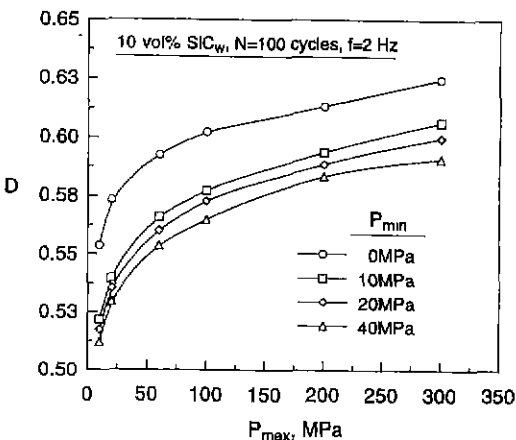


Fig. 5. Effect of the bias pressure on densification of 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under cold cyclic compaction with various pressures at 2 Hz

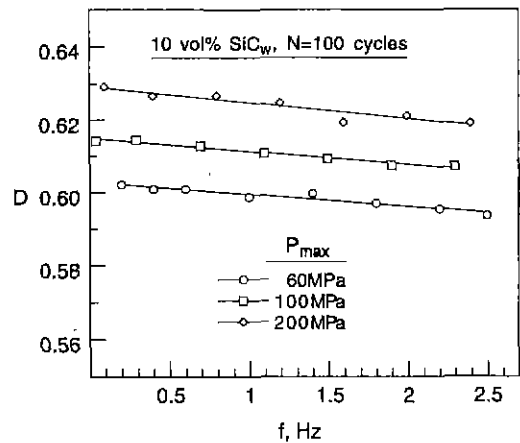


Fig. 6. Effect of frequency on densification of 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under cold cyclic compaction

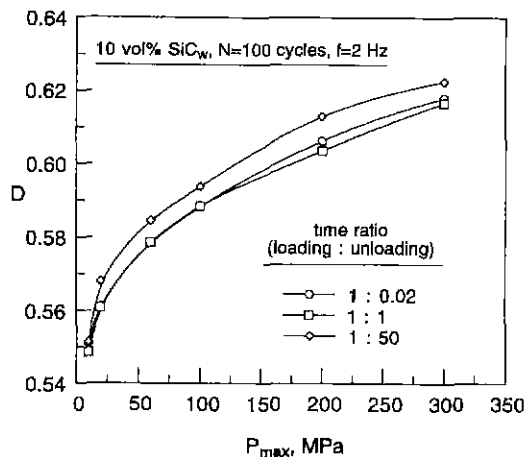


Fig. 7. Effect of loading/unloading patterns on densification of 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under cold cyclic compaction with various pressures at 2 Hz

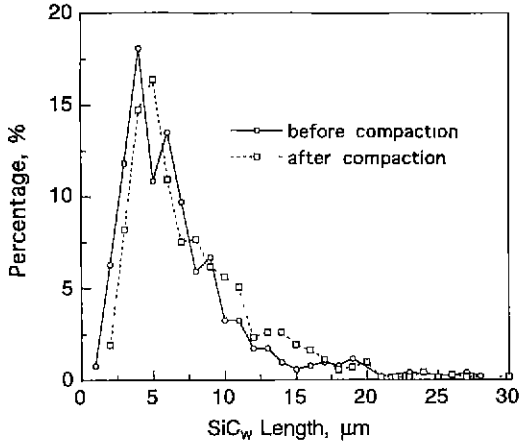


Fig. 8. Length distributions of SiC<sub>w</sub> before and after cold cyclic compaction

가함에 따라 상대 밀도는 크게 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 일정 바이어스 압력과 반복 속도( $P_{min}=0$  MPa,  $f=2$  Hz)하에서 반복 압축 횟수  $N$ 에 따른 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합체의 최대 반복 압축 응력  $P_{max}$ 와 상대 밀도의 관계를 나타낸다. 압축 응력이 증가할수록 밀도 증가율은 낮아지고 있으나 반복 횟수가 증가함에 따라 상대 밀도는 크게 증가하고 있음을 알 수 있다. 100 MPa미만의 낮은 압축 응력에서는  $N=1000$ 정도에서 포화상태를 보이고 있으나 100 MPa이상의 높은 압축 응력에서는 반복 회수가 증가함에 따라 상대 밀도는 계속 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 압력이 증가함에 따라 포화 상태에 이르기까지의 반복횟수는 계속 증가함을 짐작할 수 있다. 또한 10회와 100회 사이의 밀도 증가량이 다른 구간에 비하여 더 크게 나타나고 있으므로 적은 반복횟수에서도 분말의 재배열이 쉽게 진척될

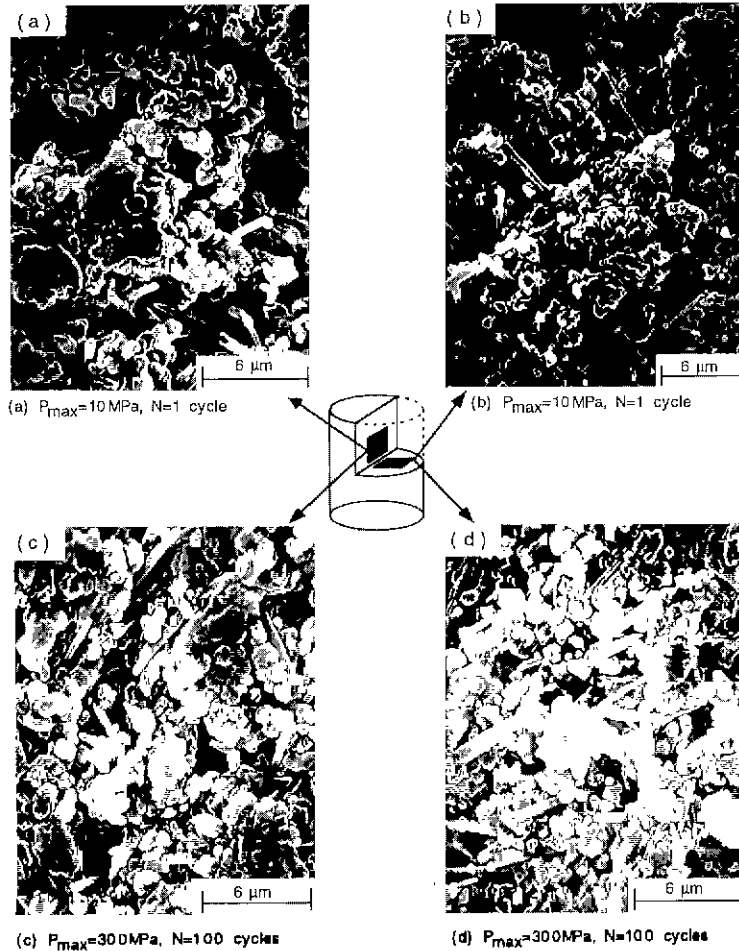


Fig. 9. Scanning electron micrographs of 10 vol% SiC<sub>w</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites compacted at  $P_{max}$  with  $N$  cycles and sintered at 1500°C for 4 h

수 있음을 알 수 있다. 100 MPa로 10000회 압축하였을 때에는 1회 압축하였을 때보다 약 9%의 상대 밀도의 증가를 보인다. 200 MPa로 1회 압축하였을 때보다도 20 MPa로 100회 압축하였을 때 더 높은 상대 밀도를 나타내고 있으므로 높은 압력으로 1회 압축하기보다는 낮은 압력으로 반복 압축함으로써 더 높은 성형 밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 일정 반복 횟수와 속도( $N=100$ ,  $f=2$  Hz)하에서 바이어스 압력  $P_{min}$ 을 달리 했을 경우의 10 vol%  $SiC_w/Al_2O_3$ 복합체의 치밀화에 미치는 최대 반복 압축 응력  $P_{max}$ 의 영향을 나타낸다. 바이어스 압력이 0 MPa에서 10 MPa로 증가함에 따라서 상대 밀도는 크게 낮아지고 있으며 바이어스 압력이 증가함에 따라 상대 밀도의 감소는 둔화하고 있다. 이로부터 분말의 미끄러짐과 재배열은 제하(unloading)시에 일어나며 또한 바이어스 압력이 낮을수록 더 쉽게 발생함을 알 수 있다. 즉 완전 제하( $P_{min}=0$  MPa)시 최대 상대 밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 일정 반복 횟수와 바이어스 압력( $N=100$ ,  $P_{min}=0$  MPa)하에서 10 vol%  $SiC_w/Al_2O_3$ 복합체의 치밀화에 미치는 반복 속도의 영향을 나타낸다. 반복 속도가 증가함에 따라 상대 밀도는 완만하게 감소함을 알 수 있다. 그러나 0.05 Hz와 2.5 Hz에서의 제하(unloading)에 소요된 시간비율이 50:1임을 고려하면 반복 속도는 분말의 미끄러짐과 재배열에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7은 일정 반복 횟수, 바이어스 압력, 반복 속도( $N=100$ ,  $P_{min}=0$  MPa,  $f=2$  Hz)하에서 10 vol%  $SiC_w/Al_2O_3$ 복합체의 치밀화에 미치는 반복 압축 형태의 영향을 나타낸다. 즉 일정한 반복 속도하에서 가압(loading)과 제하(unloading)시 소요 시간 비율을 1:0.02, 1:1, 1:50으로 시험한 경우의 상대 밀도 변화를 나타낸다. 제하 시간을 길게 하였을 경우 상대 밀도 증가량은 약간 증가하긴 하지만 1%미만이였다. 따라서 Fig. 6의 결과와 마찬가지로 반복 압축 형태는 분말의 미끄러짐과 재배열에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 8은 300 MPa의 압축 응력으로 1000번 반복 압축 성형한 시편으로부터 측정된  $SiC_w$ 의 길이 분포를 나타낸다. 휘스커의 길이 분포는 반복 압축 과정의 전후에 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 휘스커의 파단으로 인해 발생할 수 있는 휘스커 복합체의 여러 특성들의 저하가 없음을 예상할 수 있다.

Fig. 9는 상온 반복 압축한 후 소결한 시편의 내부 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 9(a)와 (b)는 상온에서  $P_{max}=10$  MPa의 압력으로 1회 압축한 후 1500°C에서 4시간 동안 상압 소결한 시편이며 (c)와 (d)는 상

온에서  $P_{max}=300$  MPa의 압력으로 100회 반복 압축한 후 1500°C에서 4시간 동안 상압 소결한 시편을 나타낸다. Fig. 9(a)와 (c)는 시편의 압축 방향에 평행한 단면이며, (b)와 (d)는 압축 방향에 수직인 단면을 나타낸다. Fig. 9(a)와 (b) 또는 (c)와 (d)를 비교하면 휘스커의 배열 방향은 반복 압축 방향에 관계없이 고른 분포를 보임을 알 수 있다. 즉 가압 소결시 나타나기 쉬운 재료의 비등방성<sup>6)</sup>은 상온 반복 압축 및 상압 소결하에서는 나타나지 않음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$Al_2O_3/SiC_w$ 복합체의 상온 반복 압축 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반복 압축 응력이 높을수록, 반복 횟수가 증가할수록 알루미늄 분말과  $SiC$ 휘스커의 미끄러짐과 재배열을 촉진하여 더 높은 치밀화를 얻을 수 있었다.
2. 높은 압력으로 1회 압축하기보다는 낮은 압력으로 반복 압축함으로써 더 높은 성형 밀도를 얻을 수 있었다.
3. 바이어스 압력이 낮을수록 더 높은 상대 밀도를 얻을 수 있었다.
4. 가압 및 제하 속도, 반복 속도는 상온 반복 압축하의 치밀화에 영향이 없었다.
5. 상온 반복 압축하에서 파단으로 인한  $SiC$ 휘스커의 길이 변화는 거의 관찰되지 않았다.
6. 상온 반복 압축하에서 복합체내의  $SiC$ 휘스커의 배열 방향은 압축 방향에 상관없이 방향성이 없는 고른 분포를 보였다.

#### REFERENCES

1. T.N. Tieg and P.F. Becher, "Sintered  $Al_2O_3-SiC$ -Whisker Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 339-342 (1987).
2. M.D. Sacks, H.W. Lee and O.E. Rojas, "Pressureless Sintering of  $SiC$  Whisker-Reinforced Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 741-754 (1988).
3. J.R. Porter, F.F. Lange and A.H. Chokshi, "Processing and Creep Performance of  $SiC$ -Whisker-Reinforced  $Al_2O_3$ ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 343-347 (1987).
4. M.D. Sacks, H.W. Lee and O.E. Rojas, "Suspension Processing of  $Al_2O_3/SiC$  Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 370-379 (1988).
5. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of  $SiC$ -Whisker-Reinforced  $Al_2O_3$  Composites: I, Effect of Matrix Powder Surface Area," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1884-1893 (1990).
6. M. Yang and R. Stevens, "Fabrication of  $SiC$  Whisker

- Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites," *J. Mat. Sci.*, **25**, 4658-4666 (1990).
7. F.F. Lange, "Constrained network model for predicting densification behavior of composite powders," *J. Mater. Res.*, **2**(1), 59-65 (1987).
  8. R. Zallen, "The Physics of Amorphous Solids," Wiley, New York. pp.183-188 (1983).
  9. K.T. Kim and G. Son, "Cyclic Compaction of Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(11), 3157-3159 (1992).
  10. Y. Matsuo, T. Nishimura, K. Jinbo, K. Yasuda and S. Kimura, "Development of Cyclic-CIP and its Application to Powder Forming," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95**(2), 1226-1231 (1987).
  11. K.Z.Y. Yen and T.K. Chaki, "A dynamic simulation of particle rearrangement in powder packings with realistic interactions," *J. Appl. Phys.* **71**(7), 3164-3172 (1992).