

Al₂O₃/SiC Hybrid-Composite에서 SiC에 질화물 코팅의 영향

이수영 · 임경호* · 전병세*

한국기계연구원 요업재료그룹

*경남대학교 무기재료공학과

(1997년 3월 10일 접수)

The Effect of Nitride Coating on SiC Platelet in Al₂O₃/SiC Hybrid-Composites.

Soo Young Lee, Kyung Ho Im* and Byung Sei Jun*

Korea Institute of Machinery & Materials.

*Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungnam University.

(Received March 10, 1997)

요 약

Al₂O₃/SiC hybrid-composite가 일반적인 분말합성법에 의하여 제조되었다. 소결시 γ -Al₂O₃에서 α -Al₂O₃로의 전이에 seed역할을 하는 α -Al₂O₃의 첨가는 균일한 미세구조를 발달시켰다. Nano size의 SiC의 첨가는 Al₂O₃의 입성장을 억제하고 Al₂O₃와 SiC간의 열팽창계수의 차이로 인한 잔류응력은 상당한 전위를 발생시켜 Al₂O₃입내에 있는 SiC에 Pile up되어 입내파괴를 유도하게된다. SiC첨가에 의한 Al₂O₃기지상의 미세화와 입내파괴 현상은 Al₂O₃/SiC nano-composite의 파괴강도의 증진을 가져왔다. Al₂O₃/SiC nano-composite에 SiC platelet의 첨가는 파괴강도의 감소를 가져왔지만, 상대적으로 파괴인성은 증진되었다. SiC platelet에 nitride (BN, Si₃N₄)코팅을 할 경우 crack deflection현상을 더욱 유발하여 파괴인성이 증진되었다.

ABSTRACT

Al₂O₃/SiC hybrid-composite has been fabricated by the conventional powder process. The addition of α -Al₂O₃ as seed particles in the transformation of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃ provided a homogeneity of the microstructure. The grain growth of Al₂O₃ are significantly suppressed by the addition of nano-size SiC particles. Dislocation were produced due to the difference of thermal expansion coefficient between Al₂O₃ and SiC and piled up on SiC particles in Al₂O₃ matrix, resulting in transgranular fracture. The high fracture strength of the composite was contributed to the grain refinement and the transgranular fracture mode. The addition of SiC platelets to Al₂O₃/SiC nano-composite decreased the fracture strength, but increased the fracture toughness. Coated SiC platelets with nitrides such as BN and Si₃N₄ enhanced fracture toughness much more than non-coated SiC platelets by enhancing crack deflection.

Key words : hybrid-composite, nano-composite, SiC platelet.

1. 서 론

산화물계 재료 중 가장 널리 사용되어 지고 있는 알루미늄이나 강철은 강한 화학결합으로 되어 있기 때문에 화학적, 물리적으로도 매우 높은 안정성을 가지고 있으며, 또한 고경도, 고강도 등 다양한 특성을 가지고 있으므로 세라믹의 대표라고 할 수 있는 우수한 재료이다. 하지만 이러한 우수한 특성에도 불구하고 고온에서의 급속한 강도저하 및 나쁜 열충격저항성 특히, 낮은 연성(ductility)

으로 인한 취성(brittleness)때문에 구조용 재료로 사용하기에는 아직도 많은 제약을 받고 있는 실정이며 이러한 성질들을 개선시킨다면 공학적으로 더욱 각광받는 재료가 될 수 있을 것이다.

일반적으로 단일계 세라믹스의 기계적 성질을 향상시키는 방법으로 크게 두 가지를 생각할 수 있다. 첫 번째로는 미세구조 조절을 통해 큰 기공이나 입자 덩어리, 불순물 등이 없는 재료를 만들어 강도를 증진시키는 방법으로 이는 우수한 화학적, 물리적 성질을 갖는 고순도

의 미세한 결정립 분말을 이용하여 새로운 혼합법과 소결을 행함으로써 달성되어 질 수 있다. 두 번째로는 세라믹 복합체를 제조하여 제 특성을 향상시킬 수가 있는데, 이는 제2상의 분산에 의해 많이 향상되어져 왔으며, 특히 최근에는 고강도화에 있어 이론밀도까지 치밀화시키면서도 소결중 입성장을 억제하여 강도를 증진시키는 나노 복합체나, 파괴인성 증진을 위해 휘스커, 섬유, 판상입자 등을 첨가하여 crack deflection이나 crack bridging등을 유도하는 하이브리드 복합체 연구가 많이 진행되고 있다.^{1,2)} 파괴인성 증진을 위한 복합체 제조에 있어서 aspect ratio(종횡비)가 큰 휘스커를 첨가할 경우 기지상내에 균일하게 분산시키기가 매우 어렵고 또한 기지상의 치밀화가 보다 고온을 요구하며, 또한 인체에 상당히 유해하다. 또한 섬유를 첨가할 경우 인성은 상당히 증진되나 분산이 어려우며, 기계적 이방성이 매우 두드러진다는 단점이 있다. 이에 비해 platelet는 강도가 다소 감소한다는 단점은 있지만 취급과 분산이 매우 용이하여 실험성이 좋으며, 인성증진 또한 양호한 특성이 있다.³⁾ 이에 본 실험에서는 강도증진을 위해 알루미늄나 기지상에 2차상으로 초미분 SiC분말을 5 vol%로 고정시켜 첨가하고, 또한 여기에 파괴인성 증진을 위해 SiC 판상입자(Platelet)를 이용한 고인성 Al₂O₃/SiC하이브리드 복합체를 가압소결법으로 제조한 후 그에 따른 미세구조 분석과 시편의 강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성을 측정하였고, 강화 및 인성증진 기구를 고찰하였다.

2. 실험방법

주 기지상인 Al₂O₃분말은 콘데아 케미(Condea chemie)사의 γ-Al₂O₃를 사용하였고, 나노 크기의 SiC 분말은 α상(Herman Stark, UF45, 평균입경, 0.1 μm), 과 β상(Ibiden, Fine, 평균입경, 0.3 μm)의 분말로 5 vol%로 고정하여 첨가하였으며, 소결중 γ-Al₂O₃의 α-Al₂O₃로의 상전이를 돕기 위해 종자(seed)로 일본 대평

화학의 α-Al₂O₃(평균입경 : 0.1 μm)를 사용하였다. 인성증진을 위해 첨가한 SiC 판상입자는 평균 입경이 20-40 μ, 두께가 2-4 μm이고, 종횡비(aspect ratio)가 9-10정도인 것을 사용하였으며, 분체의 종류와 특성은 Table 1에 나타내었다. SiC 판상입자의 표면에 질화물을 생성시키기 위하여 SiC판상입자를 B화합물((NH₄)₂B₄O₇ · 4H₂O)로 코팅한 다음 1370°C에서 N₂ gas 분위기로 열처리하였다. 이렇게 획득한 질화 반응된 SiC 판상입자를 XRD와 SEM으로 분석하였다. 첨가제로서는 분산제로 폴리메틸 아크릴산(poly methyl acrylic acid (Aron:A6114))을 점도계(Model DV-II, BROOK-FIELD)를 이용한 점도 측정방법으로 가장 분산이 잘되었던 양인 0.3 wt%를 첨가하였고, 소결조제로 MgO를 500 ppm첨가하였다. 용매로는 증류수를 사용하였고, 분산을 위해 pH를 11로 하였으며, 기지상내에 제2상의 효과적인 트랩(trap)을 위해 혼합하기 전에 초음파 분산을

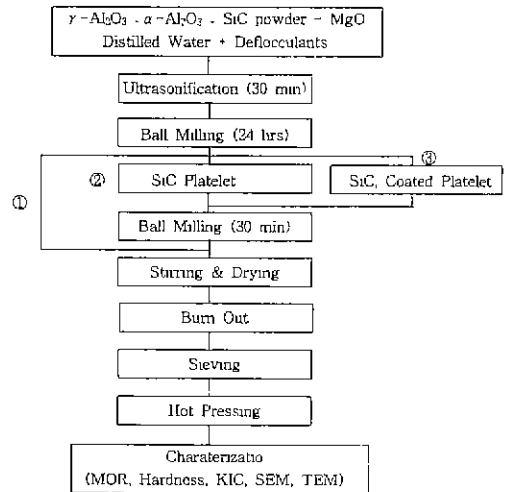


Fig. 1. The fabrication process of Al₂O₃/SiC hybrid-composites.

Table 1. Specification of Raw Materials

Raw Materials	Morphology	Tade Name	Average Size(μm)	Density(g/cm ³)	Manufacturer
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃		0.027	3.2	Condea Chem(German)
	α-Al ₂ O ₃	TM-DAR	0.2	3.98	TAIMEI Chemicals Co. (Japan)
SiC	α-SiC	UF45	0.1	3.22	H.C.Stark(German)
	β-SiC	UF	0.3	3.21	IBDEN(Japan)
SiC Platelet	α-SiC	Grade "F"	20-40	3.22	X-AXIS(Canada)
Mg Acetate	(CH ₃ COO) ₂ Mg · 4H ₂ O				YAKURI Chemicals Co. (Japan)

30분간 행하였다. 분산이 끝난 후, 알루미늄질통에 직경 5 mm의 알루미늄 불을 사용하여 24시간 동안 불밀링을 하였고, 건조 과정을 거친 후 온도 800°C Ar가스 분위기에서 10시간 동안 하소한 후, 체가름 공정을 거쳐 나노 복합체용 분말을 준비하였고, 하이브리드 복합체용 분말은 24시간 불 밀링 후 질화 반응을 하지 않은 판상입자와 질화 반응을 한 판상입자를 구분하여 첨가한 후 다시 30분 간의 혼합과정을 거친 후 나머지는 나노 복합체용 분말준비 과정과 같이 준비하였다. 자세한 실험 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 준비된 분말은 질소가스 분위기에서 30 MPa의 압력으로 1700°C에서 30분간 가압소결 하였다.

소결후 시편은 연마용 다이아몬드 판을 이용하여 표면의 불순물 층을 제거하고, 아르키메데스 원리를 이용한 전자 비중계(ED-120T, Taiyo trading company, Japan)로 수중에서 소결 밀도를 측정하였고, 곡강도 측정을 위해 두께 약 5 mm정도의 막대로 시편 한 종류당 3개 이상을 절단한 후 다이아몬드 디스크(diamond disk)와 다이아몬드 페이스트(diamond paste)를 이용하여 1 µm까지 연마하였다.

취임강도 측정은 span거리가 20 mm이고, 크로스헤드 속도가 0.5 mm/min의 조건으로 만능 재료 시험기(Model 4206, Instron corporation)를 이용하여 3점 취임강도를 측정하였다.

과피 인성은 시편을 1 µm까지 연마한 다음 Micro Vickers Hardness Tester(Model 300, Tukon)를 이용하여 하중 10 kg을 10초간 가하여 아래와 같은 식에 의해 측정하였고, 시편 한 종류당 10군데 이상을 측정하여 평균값을 구하였다.

IF(indentation fracture) method

$$K_{IC} = \frac{1}{\sqrt{P^2 \tan \theta}} (PD^{3/2})$$

P: load, θ : half angle of indenter(=68°), D: crack length

미세구조를 보기 위한 SEM용 시편들은 Ar gas 분위기에서 1400°C로 30분 동안 thermal etching하여, 주사 전자현미경(Model ABT-31, TOPCON)으로 표면, 파단면과 균열전파 형상을 관찰하였고, 또한 광학 현미경을 통하여 첨가된 판상 SiC입자의 분포와 indenter의 압흔 후 균열전파 양상을 관찰하였다. 그리고, TEM용 시편들은 얇게 절단한 뒤 다이아몬드 페이스트(diamond plate)를 이용하여 약100 µm정도로 연마한 뒤 Dimpler와 Ion Miller를 이용하여 매우 얇게 가공한 후 carbon coating하여 투과전자현미경(Model UHR-HVEM, JEOL)으로 조사 관찰하였다.

요약화하지

3. 결과 및 고찰

일반적으로 γ -Al₂O₃는 1000-1200°C의 온도 부근에서 α -Al₂O₃로 상전이 되는데,³⁴⁾ 이때 온도가 증가하는 동안 첨가된 미세한 SiC입자들은 Al₂O₃기지의 입계 이동속도가 dragging effect보다 커서 입내에 갇히게 된다. 또한 Al₂O₃입계주위의 일부 미세한 SiC는 pinning force에 의해 입계의 이동을 저지 또는 멈추게 되어 Al₂O₃기지를 미세화하는 동시에 치밀화를 방해하므로 소결온도를 높여야 한다.³⁶⁾ 따라서 본 실험에서는 치밀한 소결체를 얻기 위해 1700°C에서 30 Mpa의 압력으로 가압소결 하였다.

Fig. 2와 3은 100 nm, 300 nm인 UF45, UF SiC분체가 첨가된 시편에 대하여 SiC판상입자의 첨가량에 따른

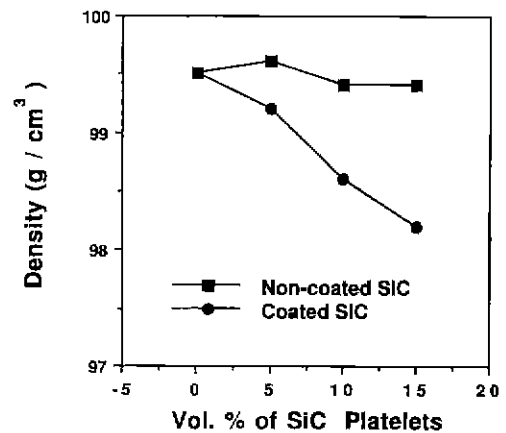


Fig. 2. The relative density of the hybrid composite containing SiC UF 45 with different amount of SiC platelets.

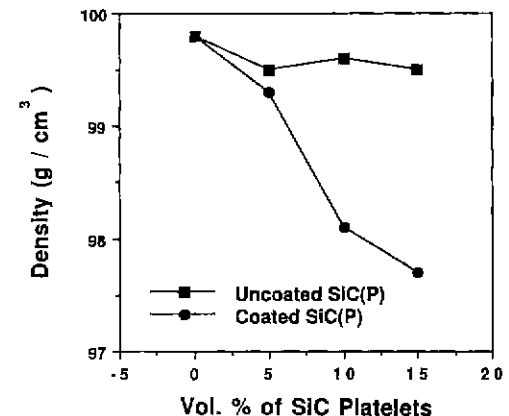


Fig. 3. The relative density of the hybrid composite containing SiC UF with different amount of SiC platelets

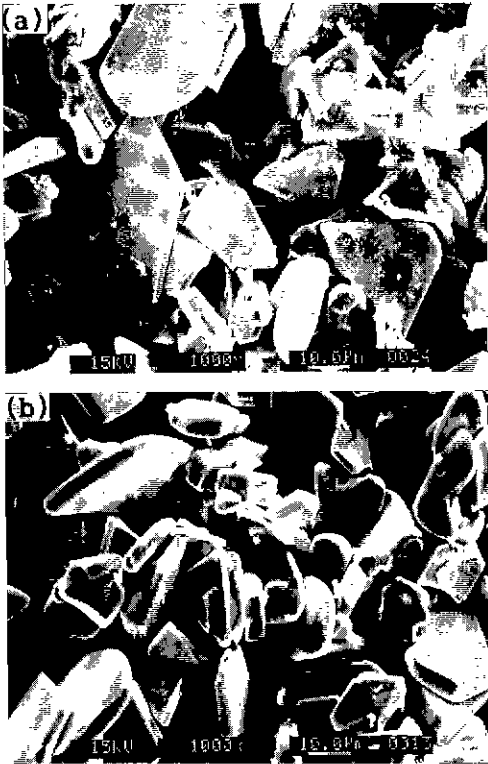


Fig. 4. The SEM micrographs of SiC platelets. (a) coated platelet (nitridation)

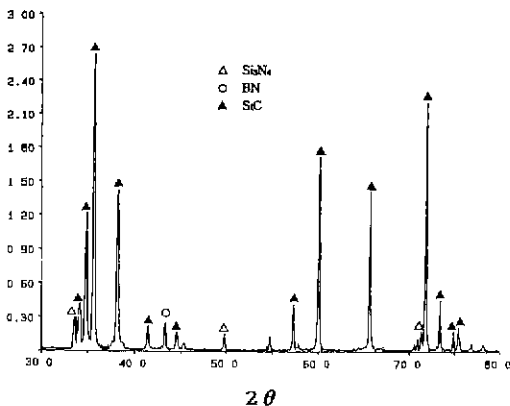


Fig. 5. The XRD patterns of SiC platelets after nitridation.

밀도변화를 나타낸 것이다. SiC판상입자는 질화물로 코팅한 것과 코팅하지 않은 것을 이용하였는데 Fig. 4의 SEM사진에서 볼 수 있듯이 코팅한 판상입자표면에는 불연속적인 상들이 존재함을 알 수 있다. XRD분석에 의하면 이런상들은 BN또는 Si₃N₄로 여겨진다.(Fig. 5) 코팅된 SiC판상입자를 첨가한 시편이 코팅되지 않은

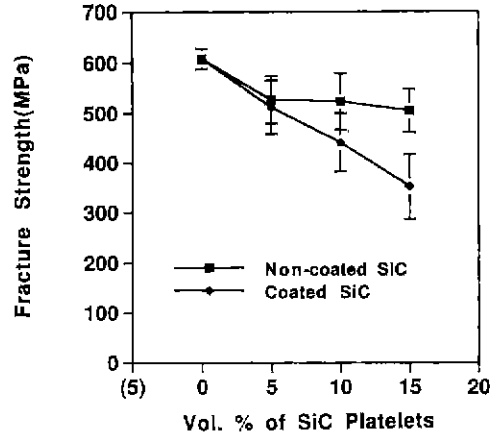


Fig. 6. The fracture strength of the hybrid composite containing SiC UF45 with different amount of SiC platelets.

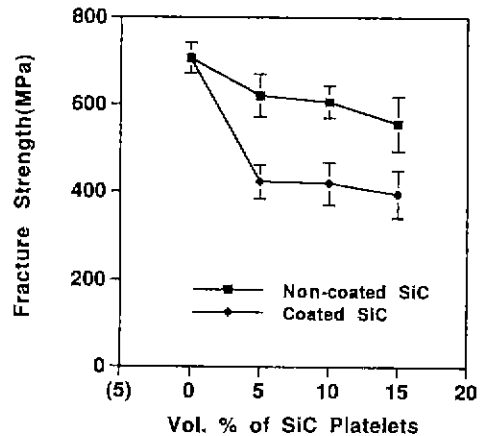


Fig. 7. The fracture strength of the hybrid composite containing SiC UF with different amount of SiC platelets.

SiC판상입자를 첨가한 시편에 비해 첨가량이 증가할수록 밀도 값이 조금씩 떨어지는 경향을 보여주고 있는데 이는 SiC판상입자 주위에 생성된 질화물(BN, Si₃N₄)들이 가압소결시 미구조상의 불순물로 작용되어져서 소결 밀도를 저하시킨 것으로 사료되어진다. 이들 시편의 파괴강도값은 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었는데 SiC 판상입자가 첨가되지 않은 나노 복합체의 경우에는 높은 파괴강도 값을 보이나 판상입자량을 증가시킬수록 강도 값이 떨어지는 경향을 보여주고 있다. 또한 코팅된 SiC판상입자와 코팅되지 않은 SiC판상입자를 비교할 때는 코팅되지 않은 SiC판상입자를 첨가했을 경우가 더 높은 강도 값을 보여주고 있다. 이는 판상입자를 첨가하지 않은 나노 복합체의 경우에는 Nihara등이 제안한 것처럼

pinning force에 의해 알루미늄 입계면의 이동을 어렵게 하여 나노 크기의 SiC입자들이 기지체인 알루미늄의 입 성장을 방해하여 고르고 미세한 미세구조를 만들고 강도를 증진시켰다.⁷⁾ 또한 나노 크기의 SiC입자가 Al₂O₃입내에 트랩된 상태에서 소결후 냉각이 시작되면 두 상간의 열팽창계수의 차이로 인하여 잔류응력이 생기게 되는데, 이는 $\alpha=4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도로 이러한 열팽창계수의 차이로 인하여 SiC 분산입자의 내부에서는 압축응력이 걸리고, 기지인 Al₂O₃내에서 SiC의 접선 방향에서는 인장응력이 걸리며, 직각 방향에서는 압축응력이 축적되기 시작한다. 이러한 응력들은 냉각 중에 계속 증진되며 약 1000-1300°C에서 500 MPa이상에 달한다. 이 온도(1000-1300°C)에서 Al₂O₃는 소성변형이 가능하지만, SiC는 이미 단단하게 되어 소성변형을 하지 않는다. 이로 인해 SiC내부나 주위에 발생한 국부응력은 냉각 중에 Al₂O₃기지내부에 전위를 발생시키고, 이 전위는 SiC입자에 의하여 pinning된 후 축적되어 최종적으로 subgrain boundary로 성장된다고 생각되며 이러한 전위에 의해서 국부응력은 완화된다. 그러나 이 온도(1000-1300°C)이하에서는 Al₂O₃도 단단해지기 때문에 이때 냉각 중에 생긴 국부응력은 잔류응력으로서 복합재료 중에 축적된다. 하지만, 이러한 잔류응력은 분산입자의 입경이 입계 크기 이하이기 때문에 미세균열을 발생시키지는 않는다. 이와 같은 상태에서 파괴가 진행될 때 인장응력은 Al₂O₃내에 국부응력과 상호 작용한다고

생각되고, 균열선단은 Al₂O₃내부로 유도되어 입내 파괴를 일으킨다.^{8,11)} 판상입자 첨가시 강도가 저하된 것은 큰 size의 판상입자가 소결후 미세구조상에 결합으로 작용한 것으로 사료된다. 또한 코팅된 SiC판상입자를 첨가했을 경우 강도 값이 더욱 저하된 이유는 판상입자 표면에 불연속적으로 생성된 질화물들이 기지체와 판상입자간의 접합성이 떨어질때 기인된다.

Fig. 8은 판상입자를 첨가하지 않고, SiC powder(UF45)만을 첨가하여 1700°C에서 가압소결한 시편의 TEM사진으로 알루미늄 입내에 나노 크기의 SiC가 트랩되어 나노복합조직을 이루고 있는 것을 관찰할 수 있으며, SiC와 Al₂O₃간의 열팽창계수 차이에 의하여 잔류응력이 존재하고 이로 인하여 전위가 발생되어 SiC입자 주위에 file up이 되게 된다.

Fig. 9, 10은 파괴 인성 값을 나타낸 것으로 앞의 밀도와 파괴 강도 값을 나타낸 그림과는 반대로 판상입자를 첨가할수록, 반응 안된 SiC판상입자보다는 질화반응된 SiC판상입자를 첨가할수록 더욱 증진된 파괴 인성 값을 보이고 있다. 이는 SiC판상입자의 첨가로 인해 인성증진 기구로 알려진 크랙 디플렉션(crack deflection)현상이 발생하여 인성 값이 증진된 것으로 사료된다. 또한 질화반응된 SiC판상입자를 첨가한 시편에서 더 높은 인성 값을 보이는 것은 판상입자의 표면에 생성된 질화물들이 크랙 디플렉션(crack deflection)현상을 더욱 향상시킨 것으로 생각되어진다. 또한 각 물질들간의 열팽창계수차이로 인해 냉각시 잔류응력이 발생되어 SiC판상입자와 기지체간의 계면에 미세한 균열(crack)이 발생하여 파괴에너지를 분산을 유도하여 인성 값 증진에 영향을 준 것으로 사료된다.



Fig. 8. The TEM micrograph of the nano composites containing SiC UF45.

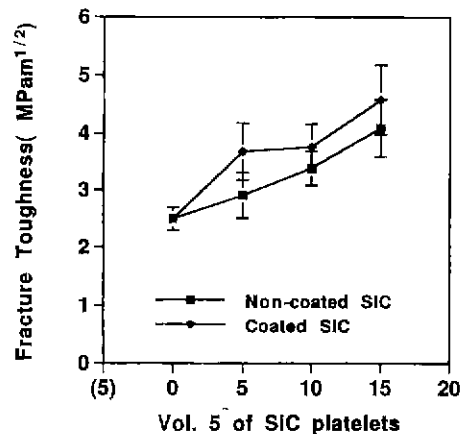


Fig. 9. The fracture toughness of the hybrid composite containing SiC UF45 with different amount of SiC platelets.

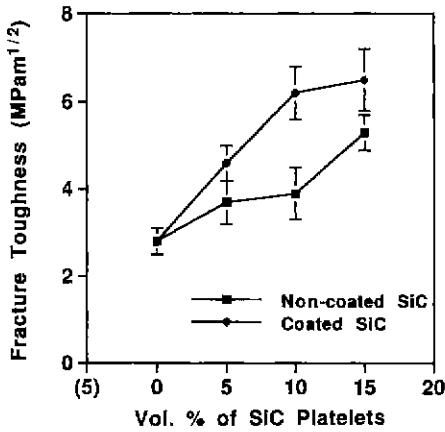


Fig. 10. The fracture toughness of the hybrid composite containing SiC UF with different amount of SiC platelets.

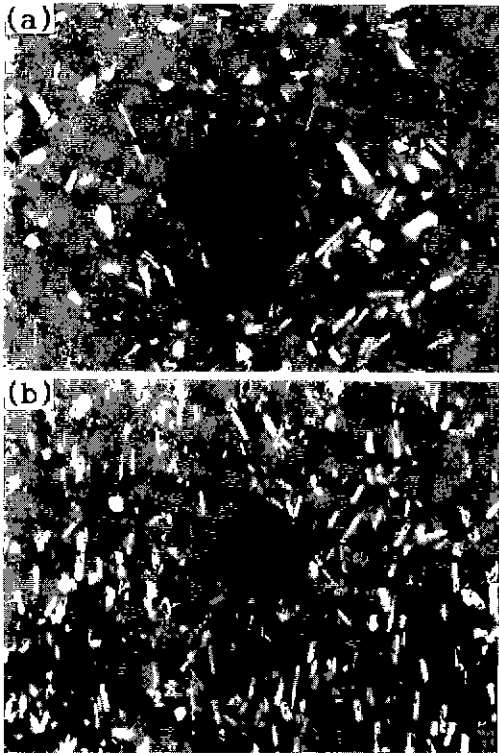


Fig. 11. The Indentation damage of the hybrid composite by Vickers Indentor.
 (a) With 15 vol% of coated SiC platelets (perpendicular to the hot-press direction).
 (b) With 15 vol% of coated SiC platelets (parallel to the hot-press direction).

Fig. 11은 인성측정시 Indentation damage를 광학 현미경으로 촬영한 것으로 크랙 디플렉션(crack de-

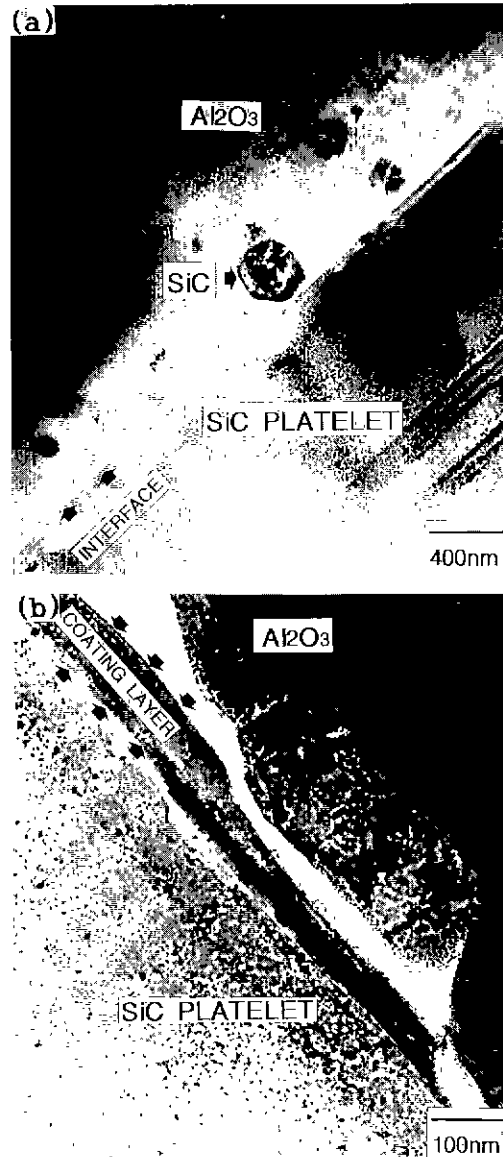


Fig. 12. The TEM micrograph of the hybrid composites containing SiC platelets.
 (a) specimen containing non coated platelet
 (b) specimen containing coated platelet

flexion)현상이 발생되었음을 보여주고 있다. Fig. 12는 SiC 판상입자를 첨가한 시편의 TEM 사진인데 (a)는 코팅을 하지않은 시편으로 SiC 판상입자와 알루미늄 기지상의 계면에 다른상이 존재하지 않고 있음을 알 수 있고, 두상간의 열팽창계수 차이로 인한 micro crack이 존재함을 볼 수 있다. 알루미늄 기지상 안에는 nano size의 미세한 SiC 입자들이 내포되어 있다. (b)는 코팅처리

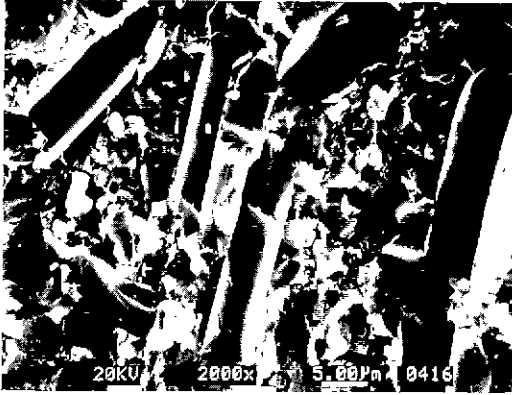


Fig. 13. The SEM micrograph of the fracture surface of hybrid composite with 15 vol. % of SiC platelets.

한 SiC 판상입자와 알루미늄 기지상간의 경계를 보여주는 TEM 사진인데 두상사이에 20-30 nm 정도의 코팅층이 존재함을 알 수 있다. 이러한 코팅층은 SiC 판상입자와 기지상간의 접합성을 더욱 떨어뜨린다. Fig. 13은 판상입자가 첨가된 시편의 파단면을 SEM으로 촬영한 것으로 SiC 판상입자들이 풀 아웃(pull-out)된 것이 보여주고 있으며, 이러한 SiC 판상입자들의 풀 아웃현상이 높은 파괴인성의 원인이 된다.

4. 결 론

크기가 20-40 μ , 두께가 2-4 μ , 중형비가 9-10인 판상 SiC 입자를 질화물 코팅처리를 한 것과 질화물 코팅처리를 하지 않은 것을 구분하여 Al_2O_3/SiC 하이브리드 복합체를 제조하였고, 코팅처리 유. 무에 따른 복합체의 파괴 거동 변화와 그에 따른 기계적 특성을 연구. 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al_2O_3/SiC 하이브리드 복합체에서의 밀도 값은 전체적으로 이론밀도의 98% 이상의 높은 값을 보이나 질화 반응된 SiC 판상입자를 첨가한 시편이 반응 안된 SiC 판상입자를 첨가한 시편에 비해 첨가량이 증가할수록 밀도 값이 조금씩 떨어지는 경향이 나타났다.
2. 파괴강도 또한 SiC 판상입자가 첨가되지 않은 나노 복합체의 경우에는 높은 파괴강도 값을 보이나 판상입자의 첨가량을 증가시킬수록 강도 값이 떨어지는 경향을 보였으며, 또한 질화반응된 SiC 판상입자와 반응 안된

SiC 판상입자를 비교할 때는 반응 안된 SiC 판상입자를 첨가했을 경우가 더 높은 강도 값을 보였다.

3. Al_2O_3/SiC 하이브리드 복합체의 파괴인성은 SiC 판상입자를 첨가할수록, 반응 안된 SiC 판상입자보다는 질화반응된 SiC 판상입자를 첨가할수록 더욱 증진된 파괴인성 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nano-composites," 日本セラミックス協會 學術論文誌創立100周年記念號, **99**(10), 974-982(1991).
2. K. Niihara, "セラミックス複合體のナノ構造制御と機械的性質," 粉體および粉末合金, **37**(2), 348-351(1990).
3. R. E. Cook, "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide Nano-Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2) 503-510(1993).
4. L. C. Stearns, J. Zhao & M. P. Harmer, "Processing and Microstructure Development in Al_2O_3/SiC nano composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 473-477(1992).
5. A. Nakahira, K. Niihara, "焼結法による粒子内粒子ナノ複合材料の合成," セラミックス, **26**(3), 218-219(1994).
6. A. Nakahira, K. Niihara, "Sintering Behavior and Consolidation Process for Al_2O_3/SiC Nano-composite." *J. Ceram. soc. Japan*, **100**(4), 448-453(1992).
7. K. Niihara, T. Yamamoto, J. Arima, R. Takemoto, K. Sugauma, R. Watanabe, T. Nishikawa, M. Okumura, "Nano Structure and Mechanical Properties of SiC Consolidated Using Organosilicon Precursors," *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* edited by J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, Publ. by John Wiley & Sons, pp. 891-900(1988).
8. A. Nakahira, K. Niihara, " Al_2O_3/SiC ナノ複合材料の微細組織と界面," 粉體および粉末合金, **38**(3), 361-364(1991).
9. B. K. Jang, M. Enoki, T. Kishi, "Control microstructure Al_2O_3 Ceramics by Dispersion of Nano SiC Particulates," *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(9), 863-867(1994).
10. K. Niihara, "ナノ微構造と破壊," セラミックス, **27**(4), 293-299(1992).
11. Igor Levin, Wayne D. Kaplan and David G. Brandon, "Effect of SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC "Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 254-256 (1995).