

Al₂O₃/SiC 나노복합체의 상압소결 및 역학적 특성에 미치는 불밀분쇄와 소결온도의 영향

류정호 · 나석호 · 이재형 · 조성재*

영남대학교 무기재료공학과

*한국표준과학연구원 소재특성평가센터
(1997년 5월 17일 접수)

The Effect of Ball Milling and Sintering Temperatures on the Sintering Behaviors and Mechanical Properties of Al₂O₃/SiC Nanocomposites

Jungho Ryu, Seok Ho Na, Jaehyung Lee and Seong-Jae Cho*

Dept. of Materials Engineering, Yeungnam University

*Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science
(Receive May 17, 1997)

요 약

Al₂O₃/SiC 나노복합체는 SiC입자들의 균일한 혼합이 중요하므로 장시간의 불밀분쇄를 거쳐 제조된다. 이러한 불밀은 분말혼합과 함께 SiC입자 또는 응집체를 분쇄하는 역할을 한다. 그러나 불밀중 필히 일어나는 볼의 마모는 불밀시간 또는 볼의 종류에 따라 정도는 다르지만 복합분말에 볼의 일부를 첨가시킨다. 상압소결로 Al₂O₃/SiC 나노복합체를 제조한 본 연구에 의하면, 불밀시간의 변화는 복합체의 소결거동, 미세구조 등에 영향을 미칠 수 있다. SiC 입자들의 균일한 분산이 중요한 나노복합체에서는 비교적 장시간의 불밀시간이 균일한 미세구조에 필수적이다. 특히 흔히 연구에 사용되는 고순도의 지르코니아볼도 그 마모량이 무시하지 못할 정도이며, 단시간의 밀링일지라도 마모에 따른 ZrO₂의 첨가에 따라 Al₂O₃/SiC 나노복합체의 소결성이 크게 증가되는 것을 확인하였다. 또한 이러한 ZrO₂의 첨가는 소결온도에 따른 소결밀도를 크게 변화시켰으며 이는 소결체의 역학적 특성에도 영향을 미쳤다.

ABSTRACT

Al₂O₃/SiC nanocomposites are fabricated through intensive ball milling to mix fine SiC particles uniformly with the Al₂O₃ powder. Another role of milling is to reduce particle sizes by crushing particles as well as agglomerates. However, balls are worn during ball milling and the sample powder mixtures pick up the weight loss of the balls. In this study, pressureless sintering was performed to obtain Al₂O₃/SiC nanocomposites. It was found that the wear rate of zirconia balls during milling was considerable, and the zirconia addition after even a few hours of ball milling could increase the sintering rates of the nanocomposites significantly. Thus, addition of ZrO₂ changed the sintering behaviors as well as mechanical properties of Al₂O₃/SiC nanocomposites

Key words : Nanocomposites, Al₂O₃, SiC, Ball Milling, Sintering

1. 서 론

입자복합체의 하나로서 미세한 이차상 입자가 첨가된 소위 나노복합체(nanocomposites)가 1990년대 들어서 많은 주목을 받고 있다.¹⁻⁵⁾ 주로 큰 입자를 사용하는 종래의 입자복합체와는 달리 나노복합체는 50에서 200 nm크기의 미세한 입자가 주로 기지(matrix)의 결정립내에 위

치하여 세라믹재료의 강도와 인성 그리고 고온특성까지도 획기적으로 향상시킬 수 있는 것으로 보고된 바 있다. Niihara 등은 특히 알루미늄의 경우 부피비로 5%의 탄화규소(SiC)가 미립자로 첨가된 복합체는 강도가 1 GPa에 달하여 단일체 알루미늄에 비해 약 두배의 강도향상을 보이고 파괴인성 역시 약 40%가 향상되며, 고온에서의 열처리를 통해 1.5 GPa의 강도까지 얻을 수 있다고 보고

하였다.³⁾ 또한 고온강도도 현저히 증가하며 크립저항력도 향상되었다고 한다.^{5,6)} 이러한 열적 기계적 특성의 획기적 향상은 첨가된 미세한 SiC 입자가 임계결합(critical flaw)이 되지 않고 균열편향이나 미세균열의 증가로 인해 파괴인성이 증가하며 이는 파괴역학적인 강도의 증가로 이루어진다고 Nihara 등이 설명하였으며 또한 크립저항력의 증가는 일부 계면에 위치한 SiC입자가 고온에서의 계면슬라이딩을 방해하기 때문이라고 보고하였다.^{5,6)} 그러나 최근에 발표된 Zhao 등의 Al₂O₃/SiC 나노복합체 연구결과는 Nihara 등의 보고와 상치되고 있다.⁷⁾ 즉 Al₂O₃/SiC 나노복합체의 강도향상은 오직 열처리 후에만 나타나며, 이는 열처리할 때 표면연마에 의한 잔류응력이 SiC입자들로 인해 소멸되지 않고 잔존하며 연마에 의해 생겼던 표면의 결함들은 제거(healing)되기 때문이다.⁷⁾ 이와 같은 상반된 결과는 Si₃N₄/SiC 나노복합체에서도 나타나고 있다.⁸⁾ 그러나 적어도 이러한 나노복합체에서 보이는 고온에서의 기계적 특성의 향상은 이론의 여지가 없는 듯이 보인다.^{25,6)}

Stearns와 Harmer는 최근 Al₂O₃/SiC 나노복합체에서 SiC 이차상이 결정립 성장에 주는 영향을 심도있게 연구하였다.^{9,10)} 이차상이 소결을 억제시키는 것과 같이 결정립 성장도 방해를 하는 것은 잘 알려져 있으며 이는 Zener가 1950년대에 그리고 1980년대에 Srolovitz팀이 분석한 바 있다.¹¹⁾ Stearns와 Harmer는 Zener 모델을 변형시켜 결정립 크기에 미치는 이차상의 양과 열처리 시간에 대한 새로운 평형식을 얻어내어 이를 많은 실험 데이터에 적용시켰다. 그러나 이차상의 양에 대한 관계는 모델과 아주 좋은 일치율을 보여 주지 않았다.

재미있는 것은 위의 Zhao 등 그리고 Stearns와 Harmer를 비롯한 연구자들이 복합분말의 지르코니아볼을 사용한 장시간의 불밀링중 필연적으로 첨가되는 ZrO₂의 영향을 무시하고 있다는 것이다. ZrO₂는 Al₂O₃속에서 그 양과 소결온도에 따라 이차상으로 또는 고용체로서 존재하며 따라서 Al₂O₃/SiC 나노복합체의 소결거동, 결정립 성장 등에 큰 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 상압소결을 사용하여 Al₂O₃/SiC 나노복합체를 제조하고 불밀링공정과 소결온도가 나노복합체의 소결거동과 역학특성에 미치는 영향을 알아 보았다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 알루미늄분말은 평균입도 0.2 μm의 α-Al₂O₃(순도 99.99%, Grade TM-DR, Taimet Chemical Co., Japan)이었고 탄화규소분말은 평균입도 0.2 μm의 고순도 β-SiC(Grade MSC-20, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan)를 사용하였다. 알루미늄분말에

5 vol%의 탄화규소와 탄화규소에 함유된 SiO₂의 소결중 영향을 상쇄하기 위해 MgO를 Mg-아세테이트(99%, Yacuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan)의 형태로 알루미늄이나 무게의 0.1%를 첨가하였다.¹²⁾ 이러한 복합분말은 에틸알코올을 용매로 초음파혼합기로 약 5분간 미리 혼합되었다. 50 g의 복합분말을 함유하는 이 슬러리는 500 cc 용량의 폴리우레탄 밀용기(mill jar)에 반쯤 채워진 볼들이 겨우 잠기도록 넣어졌으며, 필요에 따라 1시간에서 40시간 동안 불밀분쇄를 하였다. 불밀은 주로 6 mm 직경의 고순도 지르코니아볼(TZ-3Y balls, Tosoh Corp., Japan)을 사용하였으며, 비교를 위하여 직경 약 7 mm의 알루미늄 볼(99.5% 순도, 태평전자(주))도 사용하였다. 불밀된 슬러리의 건조는 알루미늄과 탄화규소의 밀도차이로 인해 생길수 있는 편석을 방지하기 위하여 길이방향으로 수평을 유지하는 원통형유리의 시료용기를 사용하는 회전증발건조기에서 70°C를 유지하며 건조하였다. 건조시간은 30분에서 1시간 정도 소요되었으며 건조된 분말은 매우 부드럽었고, 120 메쉬 스테인레스스틸체를 사용해 체거름을 하여 과립(granules)을 준비하였다. 준비된 과립은 직경 12.5 mm의 원통형 또는 32 mm×32 mm의 사각 초경합금틀을 사용하여 20 MPa로 일축가압성형한 뒤 고무주머니를 사용하여 다시 272 MPa의 압력으로 냉간정수압성형을 하였다. 이때 시편의 성형밀도는 복합체 이론밀도의 56~57%였다. 성형체는 불밀용기에서 나오는 유기물을 제거하기 위하여 알루미늄도가니에 넣어져 CaSO₄ drierite를 통과한 건조한 공기의 흐름속에서 600°C, 10시간동안 열처리되었다. 모든 소결은 1700°C-1850°C에서 30분내지 4시간동안 아르곤분위기에서 고온진공로(Centorr Co., USA)를 이용해 상압소결하였다. 소결시 시편은 흑연도가니에 넣고 환원반응을 억제하기 위해 탄화규소분말로 덮여졌다.¹³⁾ 승온은 소결온도까지 10°C/min로 하였으며 냉각은 로냉으로 하였다. 소결체들의 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였으며 각각의 조성을 고려하고 불밀중 첨가된 ZrO₂는 정방정상 지르코니아로 간주하여 상대밀도를 계산하였다. 소결된 사각판은 3 mm×3 mm×24 mm의 막대모양으로 절단되었으며, 시편의 표면은 300 grit 및 800 grit 다이아몬드휠로 연마되었고 모서리는 800 grit 다이아몬드휠을 사용하여 길이방향으로 다듬어졌다. 각 시편의 일부는 1300°C에서 2시간 동안 공기중 열처리를 한 후 역학적 특성을 측정하였다. 강도는 만능시험기(Autograph 500, Shimadzu Co. Ltd., Japan)로 3점 굽힘강도를 측정하였으며 이때 span length와 crosshead speed는 각각 20 mm와 0.5 mm/min이었고 모든 강도 및 인성값들은 4개 이상 시편들의 평균값을 취했다. 파괴인성은 비커스경도기를 이용하여 In-

dentation Microfracture법으로 측정하였으며⁷⁾, 이를 위해 막대시편을 45, 15 μm 다이아몬드휠로 표면층을 충분히 깎아 낸 뒤 6, 1, 0.25 μm 다이아몬드 paste로 표면연마하였고 압입하중은 49 N이었으며 경도도 아울러 측정되었다. 소결체는 X선회절분석기(DMAX-2000, Rigaku Co. Ltd., Japan.)로 Cu K α 를 사용해 상분석을 행하였으며 이때 40 KV, 50 mA의 출력과 분당 4도의 속도로 측정하였다. 시편의 파단면 또는 연마된 표면에 대한 미세조직관찰은 가속전압 15 KV의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, S-4100, Hitachi Co. Japan)을 사용하였다. 시편의 표면은 1 μm 다이아몬드 페이스트를 이용해 마지막 표면연마를 한 다음 1500°C에서 10분 동안 아르곤분위기에서 열에칭한 뒤 관찰하였다. 결정립 크기는 연마면의 전자현미경사진으로부터 linear intercept method를 이용해 측정하였으며 이때 보정상수로 1.5를 곱하여 주었다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 불밀분쇄의 영향

Fig. 1은 불밀분쇄시간을 1시간에서 40시간까지 변화시켜 1700°C에서 상압소결된 5 vol% 0.2 μm SiC를 함유하는 시편들의 상대밀도를 소결시간의 함수로 보여 준다. 이때 시편들은 12.5 mm 직경의 금형으로 성형되었던 작은 크기였다. 모든 시편들은 일반적으로 비교적 짧은 시간내에 한계밀도에 도달했으며, 이후의 계속된

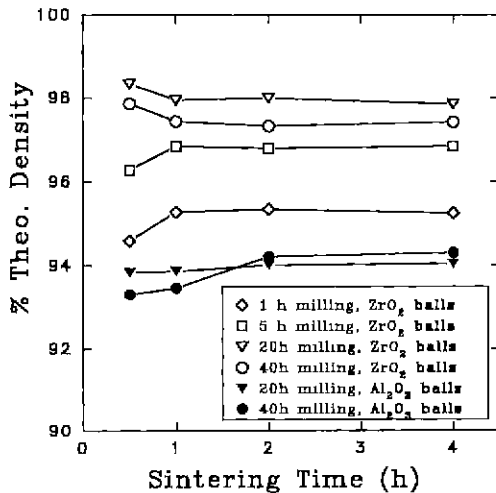


Fig. 1. % theoretical densities as a function of the sintering time for Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposites fabricated by ball-milling for different times with either zirconia or alumina balls and by sintering at 1700°C.

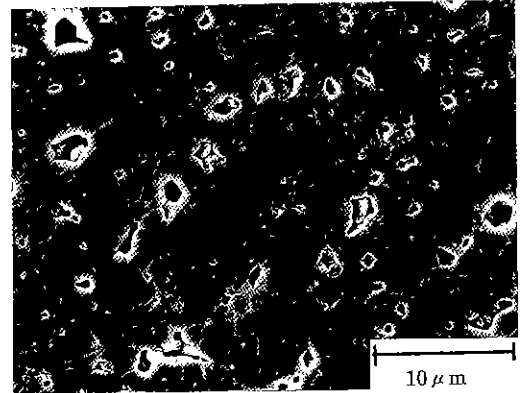
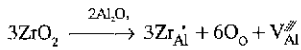


Fig. 2. The SEM micrograph of the polished and etched section of the Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposite fabricated by milling for 1 h with zirconia balls and by sintering at 1700°C for 4 h.

소결은 한계밀도의 고저와 큰 관계없이 오히려 밀도의 감소를 초래했거나 또는 큰 밀도증가를 보이지 않았다. 기지와 반응을 하지 않고 또한 서로 소결성이 부족한 이차상입자들은 이들이 서로 접하거나 또는 매우 근접하고 있는 단단한 망상으로 분포하여 복합체의 소결을 방해할 수 있으며 또는 이차상 근처의 기지에 서로 다른 원심응력(radial stress)과 후프응력(hoop stress)이 생겨 국부적으로 역소결(desintering)을 일으킬 수 있다.^{15,16)} 이러한 두가지 소결방해기구는 모두 균열형상의 큰 기공들을 생성시키며, 이들은 소결중 수축이 일어나기 어려우며 오히려 자랄수가 있다.¹⁷⁾ Fig. 2에 1시간 불밀되고 4시간 소결된 시편의 연마된 표면을 찍은 SEM 미세조직사진이 보인다. 일반적인 순수한 알루미나소결체와는 달리 균열형상을 한 것들을 비롯하여 큰 기공들이 주로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 다시 Fig. 1을 보면, 알루미나불을 사용하여 불밀한 후 상압소결된 시편들의 상대밀도는 94% 내외에 그쳤으며 개기공을 가지고 있었다. 이는 미립의 탄화규소 입자들이 치밀화를 크게 방해하였기 때문이다. 그러나 이에 비하여 지르코니아불을 사용해 불밀되었던 시편들은 상대밀도가 96%에서 98% 사이로 상대적으로 크게 높았으며, 불밀 시간이 증가함에 따라 밀도가 증가했으나 20시간을 초과하면 밀도가 다소 감소했다. 불밀분쇄는 지르코니아불의 마모로 인해 ZrO_2 를 Al_2O_3 /SiC 나노복합체에 첨가시켰으며, 40시간후의 불마모량 즉 ZrO_2 첨가량을 측정한 결과 무게비로 복합분말의 3.0%에 달했다. 일반적으로 ZrO_2 은 알루미나의 치밀화를 방해하는 것으로 문헌에는 알려져 있으나^{18,19)}, 본 실험에서는 ZrO_2 의 첨가가 오히려 소결을 크게 촉진시켰다. 이는 ZrO_2 에 의해 증가된 점결함의

영향으로 설명될 수 있으며 이러한 점결함에 의한 소결 촉진에 이차상으로 인한 소결방해를 압도했을 것으로 생각된다. 즉 비교적 고온인 1700°C에서는 ZrO₂가 Al₂O₃안으로 어느 정도 고용된다고 생각되며 이때 생기는 점결함은 주로 다음 식을 따를 것으로 예상된다.



즉 크기가 큰 산소이온이 interstitial로 들어가기 보다는 알루미늄의 빈자리가 생긴다. 고온에서 Al₂O₃ 치밀화속도의 율속중이 V_{Al}[#]이며 이의 격자확산속도가 치밀화속도를 좌우한다고 가정하면,²⁰⁾ 이러한 V_{Al}[#]의 농도증가는 즉 ZrO₂의 첨가는 치밀화속도의 증가를 가져올 것이다. 따라서 20시간까지는 불밀시간의 증가에 따라 ZrO₂의 첨가량이 늘어나고 점결함농도가 증가하여 치밀화가 촉진되었다. 그러나 40시간의 불밀은 고용한도를 초과하는 과도한 ZrO₂가 첨가되어 ZrO₂ 이차상이 오히려 치밀화를 방해하게 되어 20시간 시편에 비해 밀도가 감소한 것으로 이해할 수 있으며 이는 나중에 설명되는 X선회절분석에서도 유추될 수 있다.

불밀분쇄시간에 따른 평균 결정립크기가 Fig. 3에 소결밀도와 함께 나타나 있다. 불밀분쇄는 투입된 분말들 즉 알루미늄과 탄화규소 분말들을 어느 정도 분쇄하며 또한 ZrO₂를 첨가시킨다. 탄화규소 입자들은 입계에 존재할 때 입계이동속도를 감소시킨다. 같은 이유로 ZrO₂의 첨가도 이차상을 만들게 되면 결정립성장을 역시 방해할 수 있다. 잘 알려진 Zener의 법칙에 의하면 이차상이 같은 양일 때 그 입자크기가 작을수록 수의 증가로

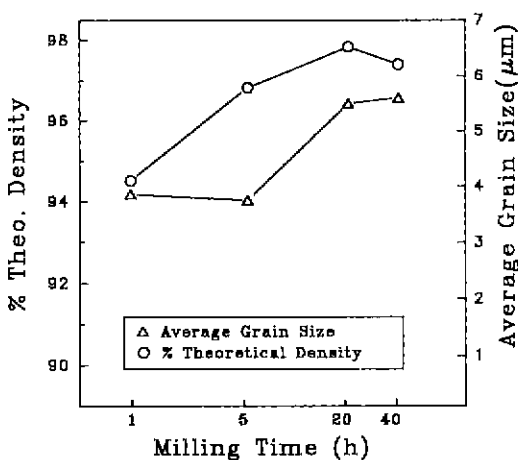


Fig. 3. Average grain sizes and % theoretical densities as a function of the milling time for Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls and by sintering at 1700°C.

인하여 결정립크기가 작아진다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 불밀시간이 증가하면 탄화규소 입자들 또는 이들의 응집체가 분쇄되어 그 크기가 작아지고 숫자가 늘어나며 이는 결정립크기의 감소를 초래한다. 이와 반면에, 불밀시간의 증가는 ZrO₂ 첨가량의 증가를 가져오고, 이는 Al₂O₃에의 고용한계까지는 소결을 촉진시켰던 것과 같이 입계의 이동속도를 증가시켜 결정립성장속도를 증가시키며, 과도한 첨가는 이차상을 만들어 오히려 역으로 작용하기도 할 것이다. 먼저 1시간 불밀된 시편의 경우 밀도가 상대적으로 낮아서 기공이 많으므로 결정립성장이 늦어졌다. 5시간 불밀된 시편의 경우는 증가된 ZrO₂가 결정립성장속도를 증가시키나, 이와 동시에 SiC 응집체가 많이 분쇄되어 SiC 입자수가 증가되었고 또한 다음에 설명되는 Fig. 4에서와 같이 비정상결정립성장이 부분적으로 일어나서 비정상결정립 주위에 존재하는 다수의 작은 결정립 때문에 결과적으로 평균결정립크기가 상대적으로 크지 않은 것으로 생각된다. 20시간 시편에서는 평균 결정립크기가 크게 증가한 것을 볼 수 있으며 이는 고용된 ZrO₂로 인해 평균결정립크기가 불밀시간의 증가에 따라 커진 것으로 사료된다. 그러나 40시간 불밀된 시편은 20시간 시편과 거의 비슷한 평균결정립크기를 보였다. 과도한 ZrO₂ 첨가는, 앞서 소결밀도에서 언급한 바와 같이, 이차상을 만들며 이러한 이차상은 밀도의 감소를 초래하듯이 오히려 결정립성장을 저해한다. 따라서 40시간 시편의 결정립크기가 20시간 시편의 것보다 더 작아질 것으로 예상되었으나 오히려 약간 크게 나타났으며 이는 아직 정확히 이해되지 않고 있다.

Fig. 4는 위 시편들의 파단면을 주사현미경으로 찍은 사진들이다. 모든 시편들이 입내파괴가 두드러져 전형적인 나노복합체의 파괴특성을 보이고 있다. 1시간 그리고 5시간 불밀된 시편들은 비정상결정립들이 관찰된다. Al₂O₃/SiC 나노복합체의 탄화규소입자들은 일반적으로 약 0.2 μm을 경계로, 일반적인 소결에서 기공의 경우와 같이, 큰 탄화규소 입자는 알루미늄 입계에 머물고 작은 입자들은 입자내로 들어가려는 경향이 있다.²¹⁾ 1시간에서 5시간 분쇄된 입자들은 0.2 μm보다 큰 입자 또는 응집체들이 상대적으로 많이 잔존하며 이들이 불균일한 분포를 하고 있고, 또한 응집체의 존재로 인해 상대적으로 전체 SiC입자의 숫자가 적으며 비교적 짧은 시간의 혼합으로 작은 입자 역시 불균일하게 시편내에 존재할 가능성이 커서 비정상결정립성장이 일어난 것으로 생각할 수 있다. 이는 알루미늄에 이차상으로 ZrO₂를 첨가한 경우 5 vol% 이상일 때는 결정립성장을 효과적으로 막았으나 이보다 적은 양에서는 ZrO₂입자의 불균일한 분포로 인해 비정상결정립성장이 관찰되었다는 보고에서의 이유와 유사하다.²²⁾ 이에 반하여, 20시간 또는 40시간 불밀분쇄되었던

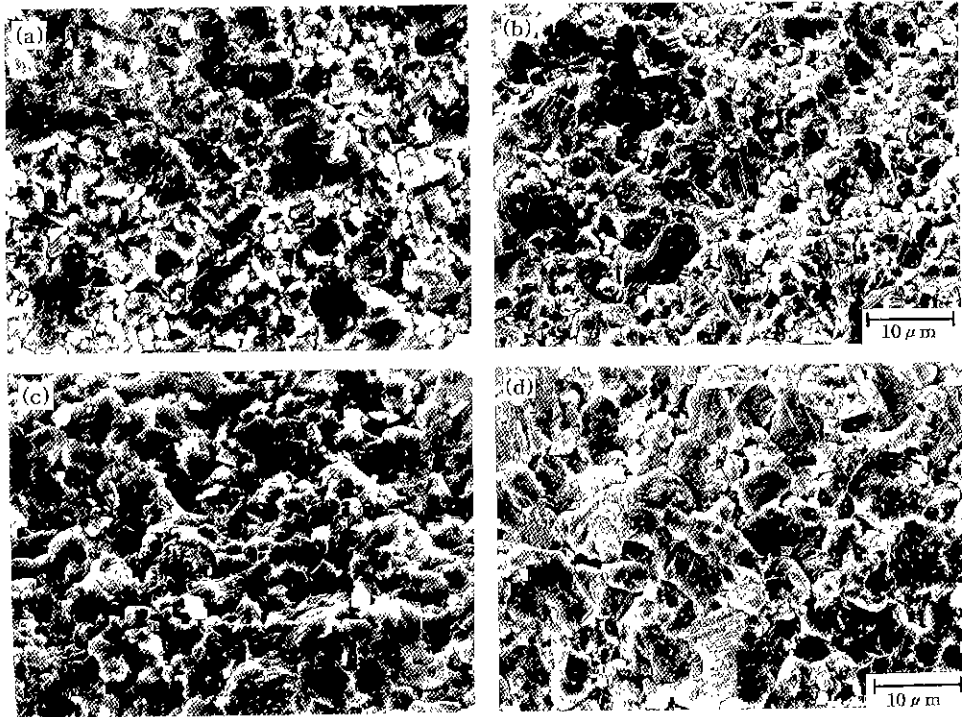


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surfaces of Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 20 h and (d) 40 h and by sintering at 1700°C for 4 h.

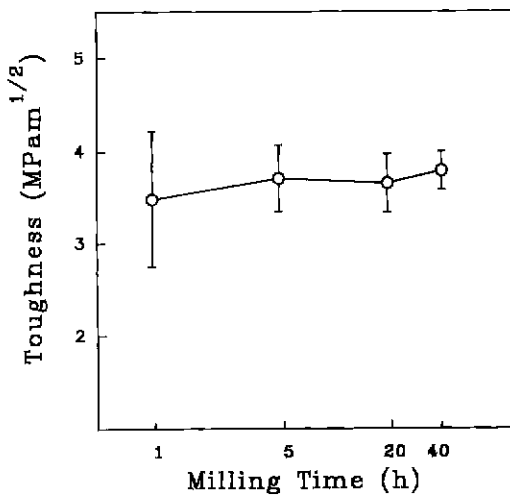


Fig. 5. Fracture toughnesses as a function of the milling time for Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls and by sintering at 1700°C for 4 h.

시편들은 SiC가 장시간 분쇄되어 $0.2\ \mu\text{m}$ 보다 작은 입자들이 충분히 존재하므로 모든 결정립계의 움직임 속도를 비슷하게 방해하여 비정형결정립성장을 유발하지 않았다.

따라서 평균입도 $0.2\ \mu\text{m}$ 의 탄화규소분말을 사용 Al_2O_3 /SiC 나노복합체를 제조할 때 균일한 미세구조를 얻기 위해서는 20시간이상의 충분한 분쇄분쇄를 해주어야 한다.

분쇄분쇄시간에 따른 파괴인성의 변화가 Fig. 5에 보인다. 분쇄분쇄시간이 증가함에 따라 파괴인성이 다소 증가하는 경향이 있으나 실험값들의 오차범위를 고려할 때 매우 미세하다. 그럼에도 불구하고 이는 SiC 이차상으로 인한 균열편향 또는 입계강화의 영향일 수도 있으며 또는 분쇄분쇄시 첨가된 ZrO_2 의 응력유기상변태의 효과도 배제할 수 없다.^{23,24)} 충분한 분쇄시간은 앞서 언급한 바와 같이 입내의 SiC 이차상 숫자를 증가시켜서 입계강화효과를 증가시킬 수 있으며³⁾, 또한 ZrO_2 이차상 역시 증가시키기 때문이다. Fig. 6는 소결후 사각막대로 가공한 시편과 이를 1300°C 에서 2시간 열처리한 시편들의 적임강도를 비교하여 보여 준다. 열처리되지 않은 시편들은 강도가 약 500 MPa로서 실험오차를 고려할 때 분쇄분쇄시간에 관계없이 즉 미세조직의 차이와 상관없이 일정했다. 그러나 열처리후 강도가 증가하는데 그 정도는 분쇄시간에 따라 7% 내지 20%로 일정하지 않았으며 타 연구의 가압소결된 고밀도시편에서의 50%에 비해 낮았다.⁷⁾ Al_2O_3 /SiC 나노복합체에서의 이러한 열처리후 강도향상은, 잘 알려진 바와 같이, 탄화규소

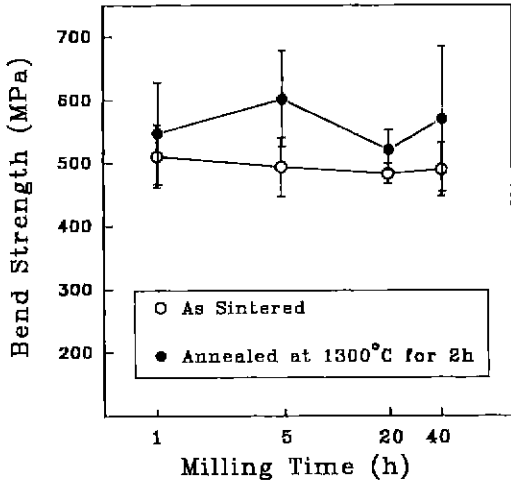


Fig. 6. Bend strengths as a function of milling time for Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls and and by sintering at 1700°C for 4 h; open and solid circles represent strengths of specimens as-sintered and annealed at 1300°C for 2 h after sintering, respectively.

입자들이 연마시 생긴 표면의 잔존압축응력이 열처리때 제거되는 것을 막아주는 한편, 가공연마시 생긴 표면의 미세균열들은 어느 정도 치유되기 때문이다.⁷⁾

3.2. 소결온도의 영향

Fig. 7은 1700°C에서 1850°C까지의 소결온도에 따른

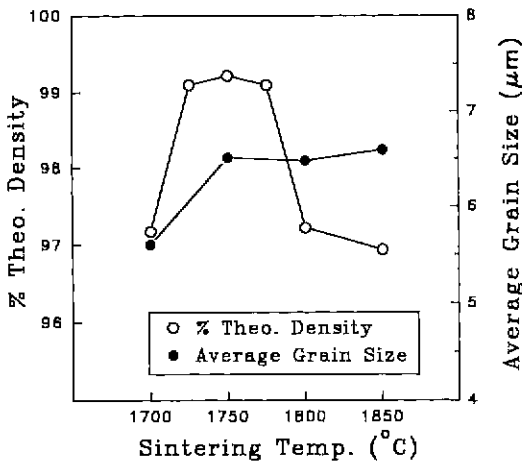


Fig. 7. % theoretical densities and average grain sizes as a function of the sintering temperature for Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and by sintering for 4 h.

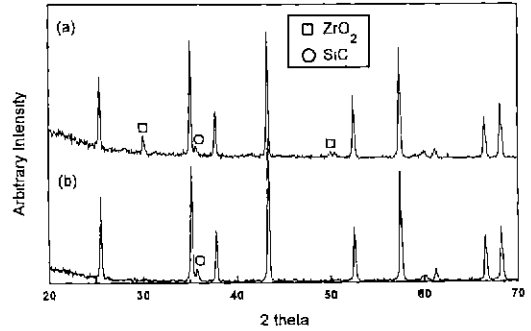


Fig. 8. XRD patterns of Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and sintered at (a) 1700°C and (b) 1750°C for 4 h.

Al₂O₃/SiC 나노복합체의 상대밀도와 평균결정립크기를 보여 준다. 여기서 보이는 모든 밀도와 결정립측정은 40시간 분말분쇄된 분말로 32 mm×32 mm의 사각금형을 사용하여 제조된 비교적 큰 시편들에 대한 값이며, 각 온도에서 4시간 소결되었다. 다른 소결온도에 비해 1725°C에서 1775°C 사이에서는 99%이상의 높은 상대 밀도를 보인다. Fig. 8은 1700°C와 1750°C에서 소결된 시편들의 X선회절분석결과를 보여 준다. 1700°C에서 소결된 시편은 ZrO₂ peak가 관찰되나 1750°C에서 소결된 시편은 ZrO₂ peak가 나타나지 않았다. 이 그림에서는 생략되었지만 1800°C 이상에서 소결된 모든 시편에서도 ZrO₂ peak가 나타나지 않는 것으로 볼 때 1750°C 이상에서는 대부분의 ZrO₂가 Al₂O₃안에 고용되어 있는 것으로 생각된다. 따라서 앞에서 설명한 바와 같이 1750°C 이상에서 소결된 시편들은 V_{Al³⁺}의 농도가 매우 높고 또한 ZrO₂ 이차상이 더 이상 존재하지 않으며, 1725°C에서 소결된 시편은 Fig. 8에서는 생략되었으나 약한 ZrO₂ peak가 관찰되었으며 그림에도 V_{Al³⁺}의 농도가 1700°C에서 소결된 시편에 비해 충분히 높았을 것을 추측할 수 있다. 그러므로 99% 이상의 높은 밀도는 단순히 높은 소결온도라는 이유뿐만 아니라 높은 V_{Al³⁺}의 농도와 적은 ZrO₂ 이차상의 영향도 있었을 것이다. 1800°C 이상에서의 밀도감소는 앞서 언급한 상대적으로 큰 기공들의 빠른 성장이 주 요인이었을 것이며 기공안에 갇혀 있는 용해되지 않는 가스가 있을 때 흔히 일어나는 과도한 소결로 인한 팽창도 한 원인이었을 것이나⁶⁾, 또 하나의 가능성은 소결온도가 1800°C이상이었을 때는 시편의 표면이 알루미늄으로 환원되어 있는 것이 관찰된 바, 소결중의 이러한 환원반응이 소결저동에 영향을 주었을 가능성도 있다.¹³⁾ 전반적으로 평균결정립크기는 소결 온도가 높아짐에 따라 증가하였으나 그 폭은 크지 않았다. 그러나 1750°C에서 소결된 시편의 평균결정립크기가

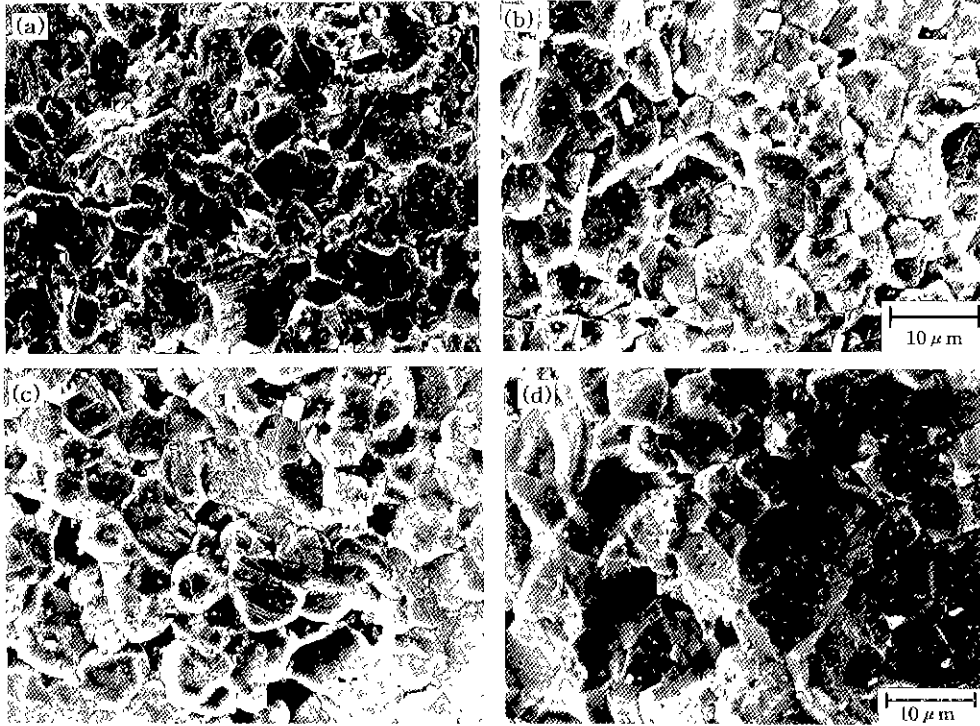


Fig. 9. SEM micrographs of fracture surfaces of Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and by sintering at (a) 1700°C, (b) 1750°C, (c) 1800°C and (d) 1850°C for 4 h.

1700°C 시편보다 상대적으로 큰 폭으로 증가했으며 그 이상의 온도에서는 거의 증가하지 않았다. 1750°C 이상에서의 상대적으로 낮은 결정립성장속도는 역시 소결중에 일어나는 환원반응의 영향을 받았을 것으로 추측된다.

Fig. 9에 주사현미경으로 본 시편들의 파단면이 보인다. 모든 시편들이 비교적 균일한 미세조직을 보이나 소결온도가 높아짐에 따라 입계 파괴가 다소 많이 일어난 것을 알 수 있다. 나노복합체에서 보이는 전형적인 입내 파괴는 다음의 두가지 이유가 복합적인 것으로 생각할 수 있다. 첫번째는, 입내에 존재하는 미세한 입자들 주위에 기지와와의 열팽창계수차이로 인한 잔존응력이 존재하여 균열이 입내로 전파되도록 유도한다. 또 하나의 이유는 결정립성장중 입계와 만난 이차상들이 결정립계에 끌리며 뒤로 쳐져서 각각의 결정립면들이 3차원적으로 크게 구불거리게 되며 따라서 균열이 입계를 따라 진행하기가 어려워진다. 높은 소결온도는 입계이동중 기공의 경우와 같이 SiC 이차상입자를 입내로 보다 쉽게 들어가게 하여 입계에 상대적으로 큰 입자들만 남기며, 결과적으로 입계에 숫자적으로 적은 입자들이 머물러 입계의 구불거림이 감소한다. 이는 균열이 비교적 평평한 입계로 쉽게 진행할 수 있게 한다. 이와 더불어 고온에

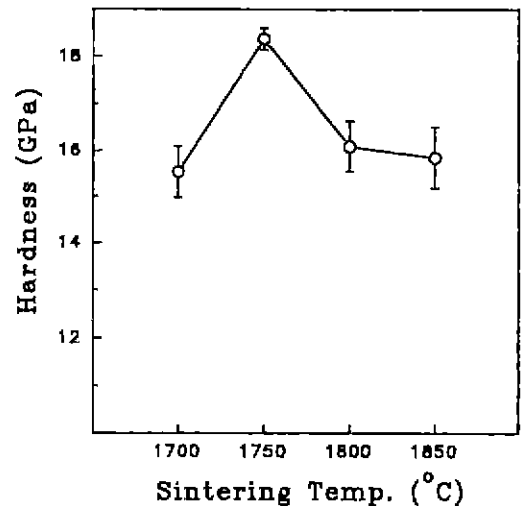


Fig. 10. Vickers hardnesses as a function of the sintering temperature for Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and by sintering for 4 h.

서는 SiC 입자들이 성장하며 따라서 전체적인 입자수뿐만 아니라 특히 입내의 입자수가 줄었을 것으로 추측된

다.²³⁾ 이러한 복합적인 원인으로 고온에서 소결된 시편에 입계파괴가 상대적으로 많이 관찰된 것으로 사료된다. Fig. 10는 소결온도에 따른 시편의 경도를 보여 주며 소결밀도가 높은 1750°C 시편이 역시 높은 경도를 갖는다. 파괴인성은 Fig. 11에서와 같이 소결온도에 따른 변

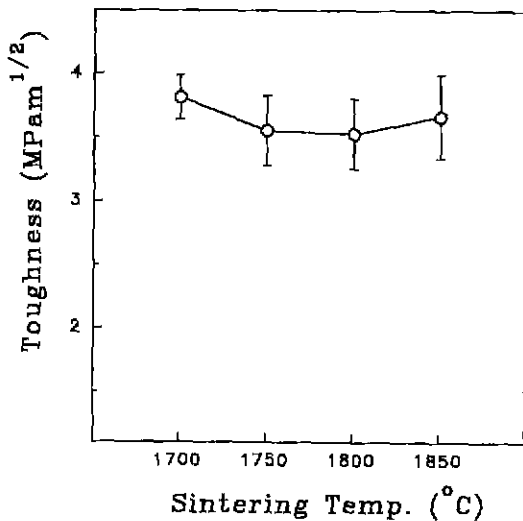


Fig. 11. Fracture toughnesses as a function of the sintering temperature for Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and by sintering for 4 h.

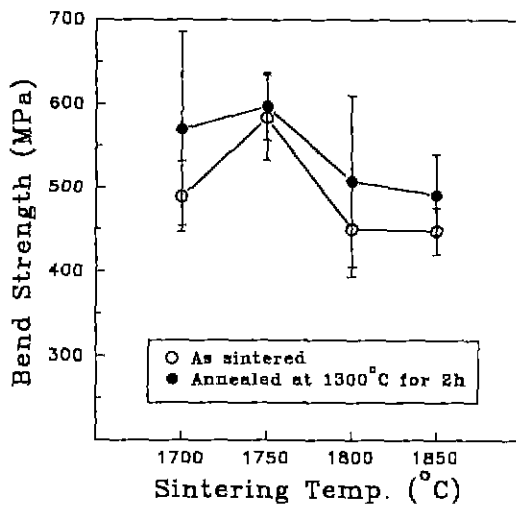


Fig. 12. Bend strengths as a function of the sintering temperature for Al₂O₃-5 vol% SiC nanocomposites fabricated by milling with zirconia balls for 40 h and by sintering for 4 h; open and solid circles represent strengths of specimens as-sintered and annealed at 1300°C for 2 h after sintering, respectively.

화가 3.5 MPa·m^{1/2}에서 3.8 MPa·m^{1/2}까지 소폭이며, 실험오차를 고려할 때 소결온도와 상관성을 찾기는 어렵다. Fig. 12에서 보이는 꺾임강도는 1750°C에서 소결된 시편이 뚜렷하게 가장 높았으며 이는 경도에서와 같이 높은 밀도에서 얻어진 것으로 쉽게 이해될 수 있다. 그러나 열처리후 다른 시편들은 10% 내지 20%의 강도 증가를 보이는 데 비해 1750°C 시편은 강도증가가 미약했다. 그럼에도 불구하고, 열처리에 관계없이 1750°C에 소결된 시편이 다른 온도에서 소결된 시편들에 비해 꺾임강도가 가장 높은 것은 특기할만 하다.

4. 결 론

상압소결로 이론밀도 99%이상의 Al₂O₃/SiC 나노복합체를 제조할 수 있었으며, 이는 지르코니아 불을 이용한 불밀증 불의 마모로 ZrO₂가 첨가되었기 때문이다. 이러한 ZrO₂는 Al₂O₃에 고용되어 알루미늄의 빈자리농도를 증가시켜 치밀화를 촉진시켰다. 1750°C에서 3 wt%의 ZrO₂가 첨가되고 4시간 소결되었을 때 다른 소결온도에 비해 이 온도에서 가장 높은 소결밀도가 얻어졌다. 파괴인성은 소결온도에 무관하였으나 높은 밀도는 상대적으로 높은 경도 및 꺾임강도를 가져왔다. 결정립크기는 소결온도의 영향이 비교적 적었으며, 적당한 ZrO₂의 첨가는 소결촉진을 초래한 것과 같이 결정립성장속도를 증가시켰다. 불밀분쇄는 또한 복합분말을 혼합시키고 SiC입자 또는 용집체를 분쇄시켰으며 이로 인해 불밀시간에 따라 미세구조가 변화되었다. 따라서 균일한 미세구조를 지닌 Al₂O₃/SiC 나노복합체를 제조하기 위해서는 20시간이상의 불밀이 필요하였다. 그러나 꺾임강도 및 파괴인성은 불밀시간과의 상관성을 찾기 어려웠다.

감사의 글

본 연구의 일부는 1995년도 한국표준과학연구원에서 시행한 연 학협동연구사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. K. Nihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nanocomposite," *J. Ceram. Soc. of Jpn Int Edition*, **99**(10), 945-52 (1991).
2. K. Nihara, K. Izaki and T. Kawakami, "Hot-Pressed Si₃N₄-32% SiC Nanocomposite from Amorphous Si-C-N Powder with Improved Strength above 1200°C," *J. Material Sci. Letter*, **10**, 112-14 (1990).
3. I. Levin, W. D. Kaplan and D. G. Brandon, "Effect of

- SiC Submicrometer Particle Size and Content on Fracture Toughness of Alumina-SiC Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 254-56 (1995).
4. A. M. Thompson, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Crack Healing and Stress Relaxation in Al_2O_3 -SiC "Nanocomposites", " *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 567-71 (1995).
 5. T. Ohji, T. Hirano, A. Nakahira and K. Niihara, "Particle/Matrix Interface and Its Role in Creep Inhibition in Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 33-45 (1996).
 6. T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, "Tensile Creep Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3259-62 (1994).
 7. J. Zhao, L. C. Stearns, M. P. Harmer, H. M. Chan and G. A. Miller, "Mechanical Behavior of Alumina-Silicon Carbide Nanocomposites." *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 503-10 (1994).
 8. G. Pezzotti and M. Sakai, "Effect of a Silicon Carbide Nano-Dispersion on the Mechanical Properties of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 3039-41 (1994).
 9. L. C. Sterns and M. P. Harmer, "Particle-Inhibited Grain Growth in Al_2O_3 -SiC: I, Experimental Results," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3013-19 (1996).
 10. L. C. Sterns and M. P. Harmer, "Particle-Inhibited Grain Growth in Al_2O_3 -SiC: II, Equilibrium and Kinetic Analyses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12), 3020-28 (1996).
 11. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, G. S. Grest and P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth-III. Influence of a Particle Dispersion," *Acta Metall.*, **32**(9), 1429-38 (1984).
 12. S. I. Bae and S. Baik, "Critical Concentration of MgO for the Prevention of Abnormal Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2499-504 (1994).
 13. M. I. Nieto, P. Miranzo, S. de Aza and J. S. Moya, "Effect of Atmosphere on Microstructural Evolution of Pressureless Sintered Al_2O_3 /SiC Composites," *J. Ceram. Soc. of Japan, Int. Edition*, **100**(4), 459-62 (1992).
 14. R. L. Fullman, "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies," *J. Metals Trans. AIME*, Vol. 197, 447-52 (1953).
 15. F. F. Lange, "Constrained Network Model for Predicting Densification Behaviour of Composite Powders," *J. Mater. Res.*, **2**(1), 59-65 (1987).
 16. R. K. Bordia and G. W. Scherer, "Overview No. 70-On Constrained Sintering-Part III. Ridgid Inclusions," *Acta Metall.*, **36**(9), 2411-16 (1988).
 17. W. D. Kingery and B. Francois, "The Sintering of Crystalline Oxides. I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores." pp. 471-96, in *Sintering and Related Phenomena*, Ed. by G. C. Kuczynski, N. Hooten and C. Gibson, Gordon & Breach Science Publishers, New York, 1967.
 18. R. Majumdar, E. Gilbert and R. J. Brook, "Kinetics of Densification of Alumina-Zirconia Ceramics," *Brit. Ceram. Trans. J.*, **85**(5) 156-60 (1986).
 19. T. Kosmac, J. S. Wallace and N. Claussen, "Influence of MgO Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, C-66-7 (1982).
 20. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed.; pp. 479-80, Wiley, New York, 1976.
 21. A. Piciacchio, S-H Lee and G. L. Messing, "Processing and Microstructure Development in Alumina-Silicon Carbide Intragranular Particulate Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2157-64 (1994).
 22. F. F. Lange and M. M. Hirdinger, "Hindrance of Grain Growth in Al_2O_3 by ZrO_2 Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 164-68 (1984).
 23. A. G. Evans and A. H. Heuer, "REVIEW-Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 241-48 (1980).
 24. F. F. Lange, "Transformation Toughening, Part 4: Fabrication, Fracture Toughness and Strength of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites," *J. Materials Sci.*, **17**, 247-254 (1982).
 25. 이준근, "세라믹스의 소결," pp. 96-97, 반도출판사, 1991.