

반응용융 침투법에 의한 Al_2O_3/Al 복합재료의 제조 및 기계적 특성평가

윤여범, 김승희*, 태원필**, T. Watari***

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

*포항공대 항공재료연구센터 겸직, 포항, 790-784

**Kyushu National Industrial Research Institute, M.I.T.I, Saga841, Japan

***Department of Applied Chemistry Saga University, Saga, Japan

Fabrication and mechanical properties of Al_2O_3/Al composites by reactive melt infiltration

Y.B. Yun, S.H. Kim*, W.P. Tai** and T. Watari***

Department of Materials Engineering, Kangwon University, Chuncheon 200-701, Korea

**Jointly associated with the Center For Advanced Aerospace Materials, Pohang University of Technology, Pohang 790-784, Korea*

***Kyushu National Industrial Research Institute, M.I.T.I, Saga841, Japan*

****Department of Applied Chemistry Saga University, Saga, Japan*

요 약 반응용침투법으로 제조된 Al_2O_3/Al 복합재료는 900-1200°C의 온도범위에서 Al_2O_3 분말성형체에 용융Al을 침투시켜 제조하였다. 용융침투는 각 온도에서 잠복기를 거친후 발생하였으며, 복합재료의 성장속도는 시간에 따라 선형적으로 비례하였다. 제조된 복합재료의 주성분은 Al_2O_3 와 Al이었고 소량의 Si이 탐지되었다. 복합재료의 상대밀도는 Al_2O_3 입자크기가 증가함에 따라 증가하였고 용융 침투온도가 높을수록 감소하였다.

Abstract Al_2O_3/Al composite was produced by the infiltration of molten Al into Al_2O_3 preform at 900-1200°C. The process was accelerated by spreading borosilicate glass powder onto the interface between Al powder compact and Al_2O_3 preform. Melt infiltration initiated after incubation period, and the growth of infiltration was observed to be linearly

proportional with time. The major components of the composite are Al₂O₃ and Al with a trace of Si which is remained from borosilicate, the reaction accelerator. Relative density of the composite increased with the particle size of Al₂O₃ but decreased with infiltration temperature. As infiltration temperature increases from room to 950°C higher strength and fracture toughness were obtained.

1. 서 론

일반적으로 세라믹 재료는 고강도 및 우수한 내열성, 마모 저항성등의 성질을 갖는 반면에 취성에 의한 낮은 파괴인성으로 인하여 여러 공업적인 응용 범위에 제약을 받는 단점이 있다. 따라서 고강도, 고파괴인성을 갖는 재료를 개발하기 위하여 세라믹/금속 복합재료 연구가 활발히 진행되고 있다.

세라믹/금속 복합재료 제조 방법에는 hot press, CVI(chemical vapor infiltration), melt infiltration[1,2], directed metal oxidation(DIMOX™)[3,4]등이 있으며, 이와 같은 공정들은 near-net shape가 가능하고 높은 파괴인성을 갖는 경량재료의 개발이 가능하다.

Toy와 공동연구자[5]는 진공조건에서 1200~1260°C의 온도범위에서 다공성(porous) AlN에 용융Al의 침투에 관하여 연구하였고, 제조된 복합재료는 40 vol.%정도의 Al을 함유하고 굽힘강도는 550 MPa이었다. Wu와 동료들[6]은 900°C온도에서 8 MPa 압력하에서 다공성 반응접합한(porous reaction-bonded) Al₂O₃(RBAO)에 용융 Al을 침투시켰고 굽힘강도가 760 MPa이고 24 vol.%의 Al을 함유한 복합재료를 제조하였다. 위 공정들은 용융 Al의 침투를 위해서 진공이나 압력을 이용하므로 특별한 장치가 필요하다. 그러나 DIMOX™법은 적당한 산화성 분위기에서 용융금속으로부터 치밀한

세라믹/금속 복합재료를 제조하는 방법으로 Nagelberg[7]은 Al₂O₃ preform 속에 Al-Si-Mg합금을 산화시키면서 침투시켜 Al₂O₃/Al 복합재료로 제조하였다. DIMOX™ 방법에 의해서 제조되는 복합재료의 성장속도는 시간당 0.1-0.3 mm 정도로 성장속도가 느리고 near-net-shape을 얻기위해서 preform 경계에서 성장을 멈추도록하는 성장barrier가 필요하다.

Newkirk는 DIMOX™ 법으로 복합재료 제조시 Al이외에 Mg이 첨가되어야만 복합재료가 성장한다고 보고[3,4]하였으며, Nagelberg도 또한 Al-Mg-Si합금으로부터 복합재료 성장시 반응에 미치는 Mg과 Si의 영향을 보고하였다[7].

이와 같이 DIMOX공정에 의해서 복합재료를 제조하기 위해서는 Mg이 함유된 Al합금을 이용하였으나 본 연구에서는 출발물질로 Al합금이 아닌 Al분말만을 사용하였으며 Newkirk등은 성장촉진제로 Mg이 필요하다고 보고하였으나 Mg을 사용하지 않고 Al분말 성형체위에 SiO₂가 주성분인 borosilicate glass분말을 도포함으로써 Al₂O₃/Al 복합재료를 제조하였고 Al₂O₃/Al복합재료 제조시 공정변수들을 변화시킴으로써 성장속도나 굽힘강도, 파괴인성같은 기계적 성질을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편준비

Al분말 성형체는 17 g의 Al분말(0.25 mm, 99.8 %)을 칭량하여 50 MPa의 성형압으로 8×20×60 mm의 직육면체 형태의 시편으로 성형하였고 성형한 Al분말 성형체위에 0.4 g의 borosilicate glass분말을 도포하였다. Al₂O₃ 분말 성형체는 14 g의 Al₂O₃ 분말(2, 6, 10 μm)을 50 MPa의 성형압으로 6×20×60 mm의 직육면체 형태로 성형하였고 green compact 속에 분말이 균일하게 적층 되도록 cold isostatic presser를 이용하여 300 MPa로 성형을 행하였다. Al₂O₃ 성형체는 borosilicate glass분말을 도포한 Al성형체 위에 올려 놓았다.

용융침투법은 mullite tube를 장착한 관상 로속에서 행해졌고, 1기압의 산소 분위기하에서 900-1250℃의 온도범위로 가열한후 Al₂O₃/Al 성형체를 로속에 장입하였다.

Infiltration 거동은 시간별로 카메라로 찍은 사진에 의해서 관찰되었고 Al₂O₃ preform 속에 용융 Al의 infiltration 거리는 사진으로부터 계산되었다.

2.2. 측정 및 분석

제조된 복합재료의 미세구조는 광학현미경으로 관찰하였으며 관찰전에 다이아몬드 커터기로 절단한 후 연마지로(#600, 1000, 1200) 연마를 행하였고 4 μm의 다이아몬드 suspension으로 최종 연마를 행하였다. 복합재료의 파면 관찰을 위하여 주사전자 현미경을 이용하였으며, 복합재료내의 상분석을 위해서 XRD를 이용하였고 아르키메데스 원리를 이용하여 복합재료의 밀도를 측정하였다.

복합재료내의 Al양도 1N NaOH용액 속에

5시간 동안 분말화시킨 시편을 처리 후에 무게 손실을 측정함으로써 결정되었다.

Al의 완전 용해(dissolution)는 XRD 분석 결과 Al₂O₃만이 관찰됨으로써 확인 가능하였다.

복합재료의 강도는 3×4×36 mm 직육면체 시편의 3-점 굽힘시험에 의해 구하였으며 crosshead속도는 0.5 mm/min 이었다. 파괴인성은 3 mm(width) × 4 mm(height)의 막대 시편에 깊이 1.5 mm, 폭 0.1 mm인 노치를 낸후 single-edge-notched beam (SENB) 방법에 의해서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al₂O₃/Al 복합재료 제조

용융 침투법은 산소분위기하에서 borosilicate glass만을 Al 성형체위에 도포시킴으로

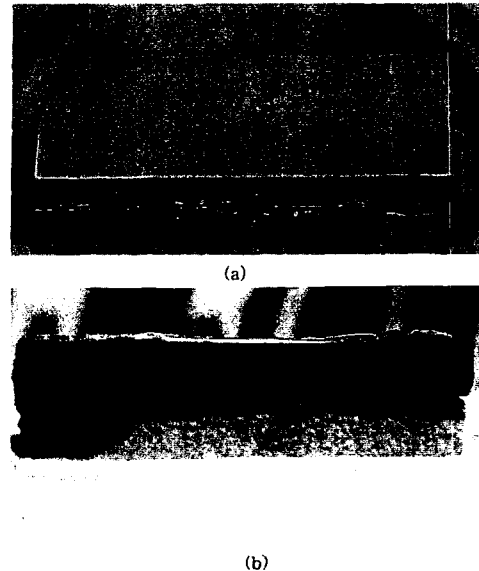


Fig. 1. Photographs before/after reactive melt infiltration at 1050℃ for 3 hr (a) before infiltration (b)after infiltration.

써 행해졌고 Fig. 1에 1050°C에서 반응전/후에 찍은 현미경 사진을 나타내었다. Al₂O₃ preform의 상단 경계까지 반응이 진행된 후에는 더 이상의 Al 산화는 일어나지 않았다. 위 결과 만들어진 복합재료는 반응전 preform의 크기와 동일한 크기를 가진 반응물이 제조되었다. 일반적으로 DIMOX™공정 [3,9,10]에 의해서 Al₂O₃/금속 복합재료를 제조할 때 필요한 Mg이나 Zn이 함유되어야만 복합재료 성장이 일어난다고 보고되고 있으나 본 연구에서는 Mg이나 Zn이 없이도 복합재료의 성장이 가능하였다. 즉 본 공정에서는 Al₂O₃ preform과 Al성형체 사이에 유리 분말의 존재만이 복합재료의 성장에 필요하였다.

그 이유는 Fig. 6의 XRD 결과와 식(1)로부터 반응전에 존재하지 않았던 Si이 복합재료 속에 존재한다는 것은 산화물 첨가제로 사용된 SiO₂가 금속상인 Si으로 환원됨을 의미한다. 즉, Al의 산화가 진행되는 동안에 첨가된 SiO₂가 Si으로 치환되고 형성된 Si는 Al에 대한 Si의 고용도가 높기 때문에 용융 Al속에 고용되고 Al에 고용된 Si는 Al의 점도를 감소시키고 용융 Al과 Al₂O₃의 젖음성을 증가시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 1의 1050°C에서 제조된 Al₂O₃/Al 복합재료의 광학현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 본 사진에서 검은영역(dark region)은 Al₂O₃이고 흰색영역(white region)은 Al이다. 본 사진에서 알 수 있듯이 제조된 복합재료는 Al₂O₃ 주위에 Al이 균일하게 분산된 미세구조를 보여주고 있다. Al₂O₃ preform의 하단표면에서 상단표면까지 침투거리는 촬영한 사진으로부터 측정되었고 900-1200°C 온도범위에서 평균입도가 6 μm인 Al₂O₃ preform에 침투시킨 복합재료에 대한 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Al은 공정 온도

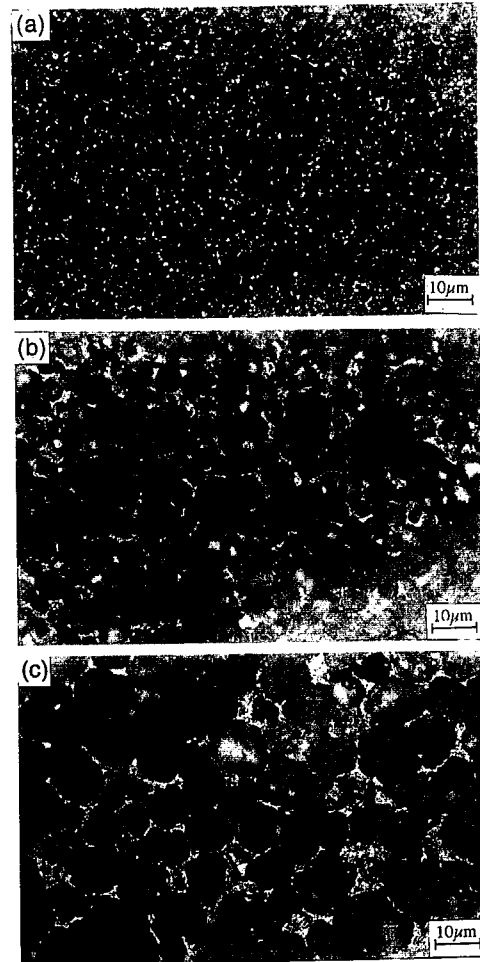


Fig. 2. Optical micrographs of Al₂O₃/Al composites fabricated at 1050°C with Al₂O₃ ((a)2 μm, (b)10 μm) preforms.

에서 일정 시간 동안 잠복기(incubation period)를 거친 후 Al₂O₃ preform속으로 침투하였다. 이 잠복기는 900°C에서 30분이었고 반응온도에 따라 변하였다. 1200°C에서는 잠복기 없이 침투가 발생하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 950 - 1200°C의 온도 범위에서 6 mm 두께의 Al₂O₃ preform 속으로의 Al의 침투는 최소한 25분안에 완전히 종결되었다. 액체가 다공성 성형체(porous packed pow-

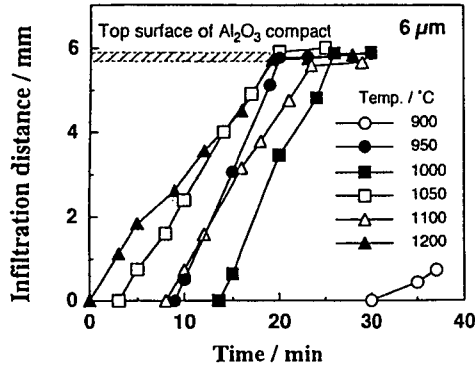


Fig. 3. Change of infiltration distance of Al into Al₂O₃(6 μm) preform with infiltration temperature and time [8].

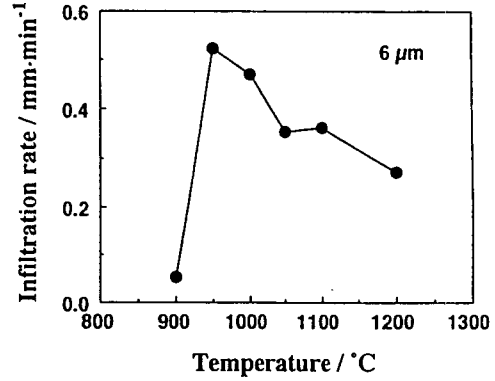


Fig. 4. Change of infiltration rate of Al with infiltration temperature when Al₂O₃(6 μm) preform was used.

der) 속으로 자발적으로 침투되는 침투거리를 예측하기 위하여 washburn[11]은 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\chi^2 = \gamma R t \cos(\phi) / 2\eta \quad (1)$$

여기서, χ : infiltration distance, t : infiltration time, η : the viscosity of the liquid, γ : surface tension, ϕ : wetting angle, R : capillary radius.

윗 식에서 보면 침투거리는 시간(t)의 제곱근에 비례함을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 침투거리는 각각의 온도에서 시간에 따라 선형적으로 증가하였고 이 결과는 Washburn이 제안한 결과와 상반된 결과이며, 이와 같은 선형 침투 거동이 다른 논문에서도 보고되고 있으나[5] 그 이유는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.

Fig. 3의 선형관계로부터 선형회귀분석 방법을 이용하여 계산된 침투속도 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 침투속도는 950°C에서 0.52 mm/min.로 가장 빨랐으며 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이 최대속도는 SiC

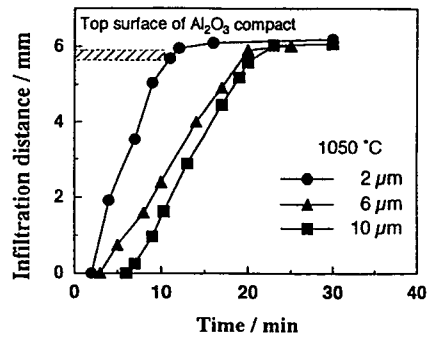


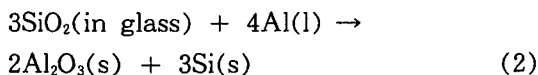
Fig. 5. Change of infiltration distance of Al with Al₂O₃ particle size and time at 1050°C.

입자[12]나 alumino silicate[13]를 이용한 DIMOX™ 공정에서 관찰되는 속도보다 훨씬 빨랐으며 PRIMEX™ 공정[14]에서 관찰된 속도보다 약간 더 빨랐다. 본 연구에서 950-1200°C 온도 범위에서 시간에 따른 침투거리는 $X = (-9.87 \times 10^{-4}T + 1.443) \times (t - t_0)$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서, t : 침투 시간, T : 온도, t_0 : incubation 시간이며 침투거리는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 Al₂O₃ 입자 크기에 따라 변화함을 알수있었다. Fig.

Table 1
Properties of fabricated composites

Samples	Fabrication condition		Properties				
	Raw Al ₂ O ₃ size (μm)	Infiltration temperature (°C)	Al ₂ O ₃ (vol%)	Al (vol%)	Density Bulk (g/cm ³)	Calculated (g/cm ³)	Relative (%)
C1	2	950	78.6	21.4	3.44	3.69	93.2
C2	6	950	85.2	14.8	3.58	3.78	94.7
C3	10	950	85.9	14.1	3.69	3.79	97.4
C4	6	1050	86.6	13.4	3.41	3.80	89.7
C5	6	1200	83.3	16.7	3.47	3.76	92.3
C6	2	1050	81.0	19.0	3.12	3.73	83.6
C7	10	1050	85.2	14.8	3.65	3.78	96.6

5로부터 계산된 침투속도는 2, 6, 10 μm의 Al₂O₃ 입자들에 대하여 각각 0.71, 0.35, 0.39 mm/min 이었다. Al₂O₃ 입자크기에 따른 침투속도 변화는 washburn equation으로부터 예측된 것과 상반된 결과이지만 Al₂O₃/Al-Mg에 대한 PRIMEX™[14] 공정과 SiC/Al₂O₃/Al -alloy에 대한 DIMOX™ [12]공정에서 관찰되는 것과 동일한 결과이다. Fig. 6은 6 μm의 Al₂O₃ 분말로 만들어진 pre-form을 이용하여 950°C에서 제조된 반응물의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것으로서 반응물의 주성분은 Al₂O₃와 Al이었고, 소량의 Si가 반응물 속에서 검출되었다. 이 소량의 Si는 다음과 같은 반응에 의하여 용융 Al에 의한 borosilicate의 주성분인 SiO₂의 환원에 의해서 형성된 것으로 사료된다.



제조된 복합재료의 조성(composite)과 밀도를 Table 1에 나타내었다. 복합재료의 상대밀도(relative density)는 소량의 Si은 무

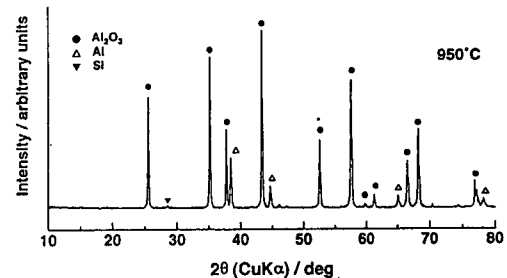
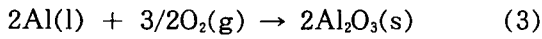


Fig. 6. XRD patterns of composite fabricated at 950°C with Al₂O₃(6 μm) pre-form.

시하고 각각 3.97 g/cm³과 2.67 g/cm³인 Al₂O₃와 Al의 밀도를 이용하여 계산해 본 결과 83.6~97.4 %이었다. Al₂O₃ 입자 크기가 더 크고 제조 온도가 더 낮을수록 상대밀도는 증가하였다.

복합재료에 존재하는 Al의 양은 9.57~15.7 wt % (13.4~21.4 vol. %) 이었고 2 μm의 Al₂O₃ perform을 사용한 경우 가장 많은 Al이 존재하였다. 복합재료 내의 Al의 분율

(fraction)은 Al이 다른 반응 없이 Al_2O_3 preform에 용융 침투되었다면 Al_2O_3 preform의 기공율(porosity ~40%)과 동일해야 한다. 그러나 Al의 체적분율은 preform의 기공율의 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 정도였다. 이와 같은 결과는 반응 (1)이외에 용융 침투 동안 Al의 다음과 같은 반응이 일어나고 그 결과로 복합재료 내의 Al의 양을 감소시킨 것으로 사료된다.



3.2. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 복합재료의 기계적 성질

제조된 복합재료의 굽힘강도와 파괴인성은

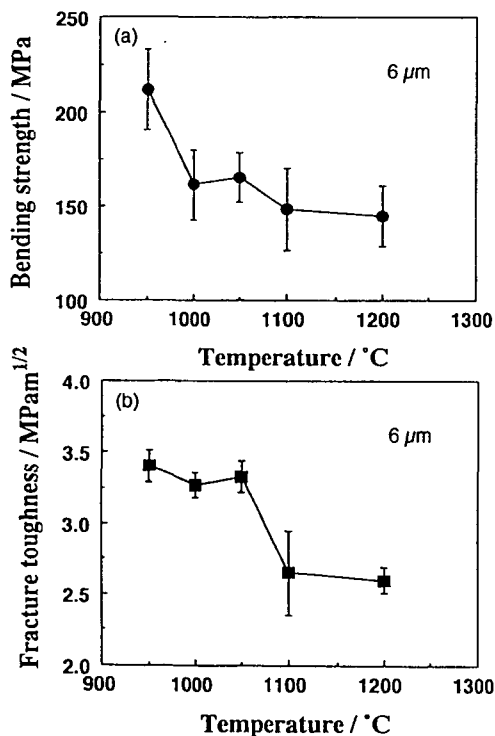


Fig. 7. Change of mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites fabricated from Al_2O_3 ($6 \mu\text{m}$) preform with infiltration temperature.

제조 조건에 따라 변한다. Fig. 7은 입도가 $6 \mu\text{m}$ 인 Al_2O_3 분말성형체를 이용하여 제조된 복합재료의 기계적 성질을 보여준다. 950°C 에서 제조된 복합재료의 굽힘강도는 212 MPa 이었으나 $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 복합재료의 경우 각각 145 MPa , 165 MPa 로 감소하였다. 파괴인성은 $950\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 범위에서 제조된 복합재료의 경우 $3.3\sim 3.4 \text{ MPam}^{1/2}$ 로 거의 동일하였다. $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 제조된 복합재료의 경우 $2.6 \text{ MPam}^{1/2}$ 로 감소하였다. Fig. 8은 Fig. 7의 $6 \mu\text{m}$ Al_2O_3 분말성형체를 이용하여 950°C 와 1050°C 에서 제조된 복합재료의 파면사진을 나타낸 것으로써 950°C 와 1050°C 에서 제조된 복합재료는 입계파괴와 입내파괴의 혼재된 양상을 보여주며 약간의 국부적인 소성변형이 관찰된다. 그러나 1200°C 에서 제조된 복합재료는 입계파괴가 주된 양상으로 관찰

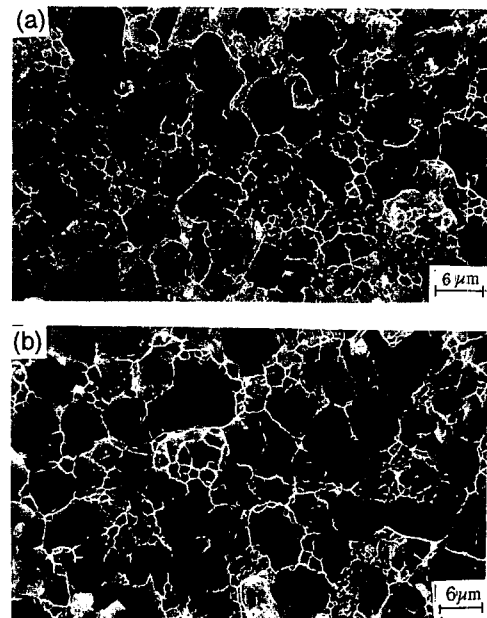


Fig. 8. SEM micrographs of fracture surface of $\text{Al}_2\text{O}_3(6 \mu\text{m})/\text{Al}$ composites fabricated at (a) 950°C and (b) 1050°C .

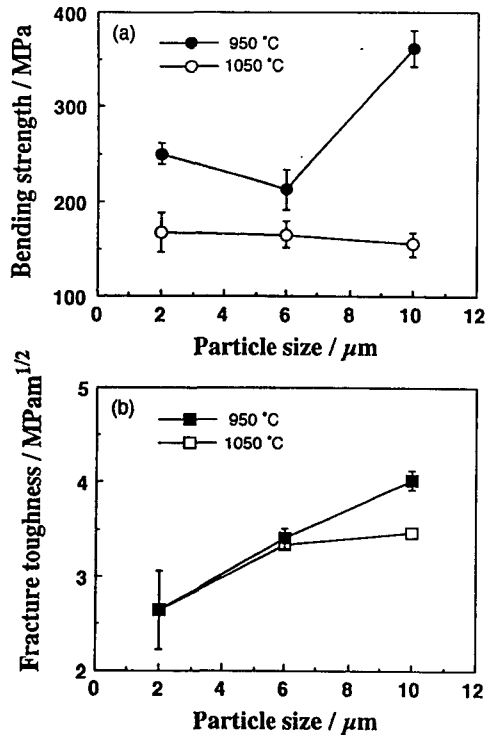


Fig. 9. Change of mechanical properties of Al₂O₃/Al composites fabricated at 950°C and 1050°C with Al₂O₃ particle size in pre-form.

되고 Al₂O₃ 입자들 사이의 금속의 소성변형이 거의 관찰되지 않는다. 따라서 950°C에서 제조된 복합재료의 비교적 높은 기계적 성질은 1200°C에서 제조된 복합재료보다 입내파괴가 많고 알루미늄 금속의 소성변형에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 950°C와 1050°C에서 제조된 복합재료에 대한 기계적 성질에 미치는 Al₂O₃ 분말입자 크기 효과를 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 1050°C보다 950°C의 낮은 온도에서, 또한 입자크기가 증가함에 따라 상대밀도는 증가하였으나 복합재료의 굽힘강도는 1050°C의 경우 Al₂O₃ 입자 크기가 증가함에 따라 약간 감소하였다. 그러나 950

°C와 1050°C에서 제조된 복합재료의 파괴인성값은 Al₂O₃ 입자크기가 증가함에 따라 모두 상대적으로 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

Al₂O₃/Al 복합재료는 산소 분위기하에서 알루미늄 성형체 위에 도포된 borosilicate glass의 도움을 얻어 Al₂O₃ preform 속으로 Al의 용융 침투법에 의해서 제조되었다. Al은 잠복기를 거친 후 시간에 따라 선형적으로 침투됨을 알 수 있었으며, 침투속도는 Al₂O₃ 입자 크기와 온도에 따라 변화하였다. 제조된 복합재료의 주성분은 Al₂O₃와 Al이었고 소량의 Si이 탐지되었다. 복합재료의 상대밀도는 침투온도가 감소함에 따라 증가하였고 또한 Al₂O₃ 입자 크기가 증가함에 따라 증가하였다.

복합재료의 굽힘강도와 파괴인성은 1200°C에서 950°C로 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 복합재료의 굽힘강도는 Al₂O₃ 입자 크기에 영향은 받지 않았으나 파괴인성은 입자 크기가 증가함에 따라 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비에 의해서 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] F.F. Lange, B.V. Velamakannik and A.G. Evans. J. AM. Ceram. Soc. 73

- (2) (1990) 388.
- [2] W.B. Hillig, J. AM. Ceram. Soc. Bull. 73(4) (1994) 56.
- [3] M.S. Newkirk, A.W. Urquhart, H.R. Zwicker and E. Breval, J. Mater. Res. 1(1) (1986) 81.
- [4] M.S. Newkirk, H.D. Leshner, D.R. White, C.R. Kennedy, A.W. Urquhart and T.D. Claar, Ceram. Eng. Sci. Proc. 8 (1987) 879.
- [5] C. Toy and W.D. Scott, J. AM. Ceram. Soc. 73(1) (1990) 97.
- [6] S. Wu, A.J. Gesing, N.A. Travitzky and N. Claussen, J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 277.
- [7] A.S. Nagelberg, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 155 (1989) 275.
- [8] W.P. Tai, T. Watari and T. Torikai, J. AM. Ceram. Soc. Bull, 76(4) (1997) 3.
- [9] A.S. Nagerberg, J. Mater. Res, 7(2) (1992) 265.
- [10] M. Sindel, N.A. Travitzky and N. Claussen, J. AM. Ceram. Soc. 73(9) (1988) 2615.
- [11] W.B. Hillig, J. AM. Ceram. Soc. 71 (2) (1988) C96.
- [12] E. Manor, H. Ni, C.G. Levi and R. Mehrabian, J. AM. Ceram. Soc. 76 (7) (1993) 1777.
- [13] T. Watari, K. Mori, T. Torikai and O. Matsuda, J. AM. Ceram. Soc. 77 (10) (1994) 2599.
- [14] M.K. Aghajanian, M.A. Rocazella, J. T. Burke and S.D. Keck, J. Mater. Sci. 26 (1991) 447.