Properties of Al_2O_3 - SiC_w Composites Fabricated by Three Preparation Methods

Dae-Yeop Lee*** and Dang-Hyok Yoon*†

*School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

**TaeguTec, Daegu 711-865, Korea

(Received July 22, 2014; Revised August 31, 2014; Accepted September 1, 2014)

제조방법에 따른 Al_2O_3 - SiC_w 복합체의 특성

이대엽*** · 윤당혁*†

*영남대학교 신소재공학부

**대구텍

(2014년 7월 22일 접수 ; 2014년 8월 31일 수정 ; 2014년 9월 1일 채택)

ABSTRACT

Al_2O_3 - SiC composites reinforced with SiC whisker (SiC_w) were fabricated using three different methods. In the first, Al_2O_3 - SiC_w starting materials were used. In the second, Al_2O_3 - SiC_w - SiC particles (SiC_p) were used, which was intended to enhance the mechanical properties by SiC_p reinforcement. In the third method, reaction-sintering was used with mullite- Al - C - SiC_w starting materials. After hot-pressing at 1750°C and 30 MPa for 1 h, the composites fabricated using Al_2O_3 - SiC_w and Al_2O_3 - SiC_w - SiC_p showed strong mechanical properties, by which the effects of reinforcement by SiC_w and SiC_p were confirmed. On the other hand, the mechanical properties of the composite fabricated by reaction-sintering were found to be inferior to those of the other Al_2O_3 - SiC composites owing to its relatively lower density and the presence of γ - Al_2O_3 and γ - $\text{Al}_{2.67}\text{O}_4$. The greatest hardness and K_{1C} were 20.37 GPa for the composite fabricated using Al_2O_3 - SiC_w and 4.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ using Al_2O_3 - SiC_w - SiC_p , respectively, which were much improved over those from the monolithic Al_2O_3 .

Key words : Alumina, Silicon carbide, Composites, Reaction sintering, Mechanical properties

1. 서 론

알루미나(Al_2O_3)는 우수한 화학적 안정성, 내식성 및 내마모성으로 인하여 다양한 분야에 구조 세라믹으로 사용되고 있지만, 상대적으로 낮은 파괴인성과 고온강도 감소의 단점을 보여 준다.¹⁾ 따라서 Al_2O_3 의 활용분야 확대를 위해서는 인성 및 고온강도의 향상이 요구되며, 이를 위하여 Al_2O_3 기지상에 섬유, 입자, 휘스커 (whisker) 등의 강화재를 첨가한 복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.²⁻⁶⁾ 특히 휘스커 첨가 Al_2O_3 복합재료는 균열의 생성 시 휘스커에 의한 균열편향 (crack deflection), 휘스커 뽑힘 (whisker pullout) 및 가교 (bridging) 등의 고인성 기구에 의하여 인성강화 효과가 크다는 것이 보고되었다.^{4,6)} 일반적으로 Al_2O_3 복합재료용 휘스커로는 SiC 및 Si_3N_4 등이 연구되어 왔으며, 이중 SiC 휘스커 (SiC_w)는 열적, 화학적

안정성과 고탄성의 특성을 보유하고 있기 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다.^{1,3,4,6,7)} 특히, 마찰에 의하여 섭씨 수 백도의 온도변화가 발생하는 상업용 절삭용 공구에 Al_2O_3 및 그 복합재료의 적용은 고열충격 저항성 및 고인성이 요구된다.⁸⁾ Al_2O_3 단미체는 상기의 단점으로 인하여 강도가 낮은 주철 등의 절삭에만 제한적으로 활용이 되고 있지만, Al_2O_3 - SiC_w 복합재료는 인코넬 718 등 초합금(super alloy)의 절삭에까지 활용이 되고 있다.⁹⁾

Al_2O_3 - SiC 복합재료의 제조는 Al_2O_3 분말과 SiC 를 출발 물질로 사용하여 열간가압소결을 하는 것이 일반적이지만, 알루미노실리케이트 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), Al 및 탄소 분말을 출발물질로 하여 고온 소결과정 중에 반응을 유도함으로써 Al_2O_3 와 SiC 를 생성하는 반응소결법도 고려할 수 있다. 반응소결법을 활용한 복합체의 제조는 고온 소결과정에서 발생하는 입자 조대화 (Oswald ripening)를 최소화하여 작은 입도를 가지는 복합체를 제조할 수 있으며, 또한 일반적인 SiC 분말의 표면에 형성되어 있는 SiO_2 층의 포함을 최소화함으로써 고온물성 감소를 억제할 수 있다는 장점도 있다.¹⁰⁾ 하지만, 반응소결법을 활용한 Al_2O_3 - SiC

†Corresponding author : Dang-Hyok Yoon

E-mail : dhyoon@ynu.ac.kr

Tel : +82-53-810-2561 Fax : +82-53-810-4628

복합체의 제조는 출발물질의 자발적 반응여부, 반응과정 중에 발생하는 기체의 영향 및 반응 정도에 따른 정확한 화학양론을 맞추기 어렵다는 단점도 있다. Borsa 등¹¹⁾과 Amroune 등¹²⁾은 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 와 C를 출발물질로 사용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 제조를 시도하였으나, 반응과정 중에 발생하는 일산화탄소(CO)의 영향으로 치밀화된 복합체를 제조할 수 없었다. Lee 등¹³⁾과 Pathak 등¹⁴⁾은 SiO_2 , Al, C를 이용한 고온자전합성법을 사용함으로써 CO 발생의 문제점을 해결할 수 있었다. 하지만 출발물질로 SiO_2 대신에 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 화합물을 사용하면 상대적으로 소량의 SiC가 균일하게 분포하는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체를 제조할 수 있고, 또한 더 적은 양의 Al을 첨가하게 되어 원가절감의 효과도 기대할 수 있으리라 생각된다.

이러한 배경을 바탕으로, 본 연구에서는 다음의 3가지의 방법을 이용하여 SiC_w 를 함유하는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체 제조를 시도하고 이들의 물성을 비교하였다. 첫째는 현재 상업용 절삭공구의 제조방법으로 활용이 되고 있는 Al_2O_3 분말과 SiC_w 를 혼합하여 복합체를 제조하는 방법, 둘째는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ 에 SiC 분말(SiC_p)을 첨가하여 복합체를 제조함으로써 SiC_p 에 의한 입자강화 효과를 기대하는 방법, 그리고 셋째는 SiC_w 를 첨가하고 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-Al-C}$ 의 반응소결을 활용하여 SiC_w 를 함유하는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체를 제조하는 방법이다. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 의 출발재료로는 저가의 물라이트 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)를 사용하여 아래 반응식 (1)에 따른 반응을 유도하였다.

또한 Al_2O_3 단미체를 제조하여 위에서 언급한 3가지 방법으로 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 특성을 비교함으로써, Al_2O_3 에 비하여 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ 복합체의 기계적 특성의 증가 정도를 파악하였다.

2. 실험 방법

평균입경 $0.3\ \mu\text{m}$ 와 비표면적 $8\ \text{m}^2/\text{g}$ 을 보유하는 상업용 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (APA-0.5, Sasol, 미국) 및 $52\ \text{nm}$ 의 평균입경과 $80\ \text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지는 $\beta\text{-SiC}$ 분말 (4620KE, Nano-Amor, 미국)을 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체 기지상의 출발재료로 사용하였다. 또한 평균 직경과 길이가 각각 0.65 와 $10\ \mu\text{m}$ 인 $\beta\text{-SiC}$ 휘스커 (Silar[®] SC-9M, Advanced Composite Materials, 미국)를 강화재로 사용하였다. 반응소결을 위하여 평균입경 $1.54\ \mu\text{m}$ 와 99.7% 이상의 순도를 보유하는 Al 분말 (Jinhao Aluminum, 중국)과 95%의 순도를 갖는 조대한 물라이트 (M70, Suzhou Jinxing Yuantong New Materials, 중국) 및 98.5% 이상의 순도와 $35\ \text{nm}$ 의 평균입경을 갖는

Fig. 1. SEM images of the starting materials: (a) Al, (b) as-received mullite, (c) 2 h high energy-milled mullite, (d) SiC whisker (SiC_w), (e) $\beta\text{-SiC}$ powder (SiC_p), and (f) carbon black powder.

카본블랙 (HiBlack, Shin Woo Materials, 한국)을 출발물질로 사용하였다. 사용된 출발물질들의 주사전자현미경 사진이 Fig. 1에 나타나 있다. 특히 Fig. 1(b)에 나타난 조대한 물라이트의 입도 감소를 통한 출발물질의 균일분포 및 반응성 증가를 위하여 직경 $0.4\ \text{mm}$ 의 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 비즈를 이용한 2시간 동안 고에너지 밀링 (MiniCer, Netzsch, 독일)을 실시하여 Fig. 1(c)에 나타난 바와 같이 평균입도를 $200\ \text{nm}$ 로 감소시켜 실험에 사용하였다.

본 연구에서 제조하는 3종류의 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 기지상 (Al_2O_3 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_p$)과 SiC_w 의 질량비율은 3:1로 고정함으로써 휘스커에 의한 강화효과를 균일하게 하였다. 또한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_p\text{-SiC}_w$ 및 반응소결을 통하여 제조하는 복합체 기지상의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$ 의 몰비를 반응식 (1)을 바탕으로 13/8 (질량기준 = $84.64/15.36$)이 되게 하였다. 모든 복합체에 대하여 Al_2O_3 대비 1.1 wt%의 Y_2O_3 (Grade C, H. C. Stark, 독일)-MgO (Duksan Reagents, 한국)를 소결조제로 첨가하였으며, 첨가된 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 질량비는 10/1이었다. 메탄올을 용제로 하여 SiC_w 를 제외한 모든 출발물질을 혼합하고 직경 $5\ \text{mm}$ 의 Al_2O_3 볼을 이용하여 24시간 동안 볼 밀링을 실시한 후, SiC_w 를 첨가하여 추가적인 1시간 동안의 볼 밀링을 실시함으로써 밀링 중에 SiC_w 의 손상을 최소화하였다. 혼합된 슬러리를 80°C 에서 건조하고 50메쉬의 체질을 실시한 후, 1750°C , $30\ \text{MPa}$, Ar 분위기하에서 1시간 동안 열간가압소결을 실시하였다. 또한,

복합체와의 특성 비교를 위하여 Al_2O_3 와 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 소결 조제만으로 구성된 분말을 제조하여 1450°C , 20 MPa, Ar 분위기하에서 30분 동안 열간가압소결을 실시하였다. 이처럼 완화된 Al_2O_3 의 소결조건은 기본실험을 통하여 최적으로 선정된 조건이며,¹⁵⁾ 이는 소결을 억제하는 SiC의 부재로 인하여 시편의 소결성이 증진되었기 때문이다.

실험에 사용된 분말 및 소결체의 미세구조를 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM; Hitachi, S-4800)을 사용하였으며, 상분석을 위하여 FE-SEM에 장착된 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS: Horiba EX-250)를 사용하였다. 소결체의 상을 관찰하기 위하여 XRD (X'Pert-PEO MPD, Pananalytical, Cu K α line, 40 kV와 30 mA, 네덜란드)를 이용하였으며, 상분율을 Rietveld 시물레이션을 통하여 계산하였다. 또한 아르키메데스법으로 밀도를 측정하였으며, 소결체의 경도를 피라미드형 다이아몬드 indenter를 활용한 Vickers 경도계 (MVK-H1, Mitutoyo, 일본)를 이용하여 시편 별 5회의 측정을 실시하였다. 측정에 사용된 하중은 10 kg이었으며, 유지시간은 10초였다. 이때 발생한 crack 길이를 바탕으로 Lawn과 Fuller가¹⁶⁾ 제안한 측정법을 바탕으로 경도와 인성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

조대한 출발물질을 사용하는 경우에 치밀화되고 나노 입자로 구성된 복합체의 제조가 상대적으로 어렵기 때문에 Fig. 1에 나타난 바와 같이 미세한 출발물질을 사용하였으며, 플라이트는 고에너지 밀링을 통하여 입자크기를 감소시켰다. Al 분말은 평균 입경이 $1.54\ \mu\text{m}$ 로 상업적으로 판매가 되고 있는 가장 작은 분말을 사용하였으며, Al이 갖는 연성으로 인하여 밀링에 의한 추가적인 입도 감소는 불가능하였다. 또한, 기지상의 입자강화 효과를 위하여 첨가한 52 nm 크기의 $\beta\text{-SiC}$ 분말은 표면에 2 nm 두께의 SiO_2 층이 형성되어 있음이 이미 보고되었다.¹⁷⁾ 실온에서의 SiC 표면에 SiO_2 형성에 필요한 Gibbs free energy는 $-785\ \text{kJ/mole}$ 로 매우 자발적으로 형성되며,¹⁸⁾ 이와 같은 SiO_2 불순물의 존재는 SiC의 고온 기계적 특성을 감소시키는 것으로 보고되었다.¹⁹⁾

반응식 (1)을 바탕으로 계산한 1750°C 에서의 Gibbs free energy는 $-1191\ \text{kJ}$ 로 나타났으며,¹⁸⁾ 이는 플라이트, Al 및 C를 출발물질로 하여 반응소결을 통한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 제조가 이론적으로 가능함을 의미한다. 반응식 (1)을 구현하기 위하여 1750°C , 30 MPa, Ar 분위기하에서 1시간 동안 열간가압소결을 실시한 시편 및 이에 사용한 몰드의 사진이 Fig. 2에 나타나 있다. 먼저 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 열간가압소결 후의 몰드의 표면에 시편으로부터 누출된 액상의 존재를 확인할 수 있었으며, 추가적인 XRD 분석을 통하여 누출된 상이 주로 Al로 구성되

Fig. 2. Images of the (a) mold showing the leaking of molten Al, (b) broken composite specimen, and (c) microstructure showing the presence of unreacted Al after reactive hot pressing using Al-mullite-C-SiC_w.

어 있음을 확인하였다. 반응식 (1)에 따르면 완전한 반응을 위하여 3몰의 플라이트에 8몰의 Al이 필요하지만, Al의 누출로 인하여 반응소결을 통한 식 (1)의 화학양론을 갖는 복합체를 제조하는 것이 어렵다는 것을 의미한다. 또한 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 열간가압소결을 통하여 얻어진 시편의 파괴가 일어났으며, 이는 복합체 구성성분의 열팽창계수의 차이로 나타난 현상으로 유추된다. Fig. 2(c)

Fig. 3. SEM images of the Al-mullite-C-SiC_w mixture for the reactive hot pressing: (a) after ball milling and (b) after 2 h of annealing at 600°C in an Ar atmosphere.

에 나타난 반응소결 후의 복합체의 미세구조 사진에는 기지상 사이에 밝은 색의 2차상이 존재하며, EDS 분석을 통하여 이들이 미반응 Al임을 확인하였다.

상기와 같은 반응소결을 통한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체 제조에 있어서 존재하는 미반응 Al의 문제를 반응속도론 관점에서 해결하기 위하여, 출발물질에 대한 600°C, Ar 분위기 하에서 2시간 동안 사전 열처리를 진행하였으며, 열처리 전후의 SEM 사진이 Fig. 3(a)와 (b)에 각각 나타나 있다. 열처리를 통한 미세구조의 가장 큰 차이점은 Fig. 3(a)에 존재하는 구형의 Al 분말이 열처리를 통하여 (b)에 나타난 바와 같이 무정형으로 변화된 점이다. 이들에 대한 XRD 패턴이 Fig. 4에 나타나 있다. 상부에 나타난 혼합 후의 XRD 패턴은 Al의 존재를 뚜렷이 보여주고 있는 반면, 하단에 나타난 열처리 후의 패턴에는 Al 존재는 찾아볼 수 없었다. 물론 600°C의 낮은 열처리 온도에서 Al이 다른 화합물로 전이되었다고 확신할 수는 없지만, 이를 통하여 결정상의 Al이 XRD 분석에 나타나지 않는 비정질 (amorphous) 상으로 전이되었다는 것은 확인할 수 있다. 아울러 35 nm의 크기를 갖는 카본블랙 또한 낮은 결

Fig. 4. XRD patterns of the Al-mullite-C-SiC_w mixture: after ball milling (upper) and after 2 h of annealing at 600°C (lower).

정성으로 인하여 열처리 전후의 XRD 패턴에 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

반응소결을 위한 출발물질에 대한 600°C에서의 사전 열처리 후에 열간가압소결을 진행한 시편에서는 액상의 유출, 미반응 Al의 존재 및 시편의 파괴 현상이 관찰되지 않았다. 이는 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 사전 열처리를 통하여 비정질 상으로 변화한 Al이 출발물질 사이에 고르게 분포하고 반응에 대한 활성화도가 높아진 때문으로 유추된다. 사전 열처리를 실시하고 열간가압소결을 실시한 시편의 미세구조 사진이 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5(a)의 저배율 사진에서 치밀화된 기지상 사이에 검은색을 띠는 치밀화가 일어나지 않는 부분이 존재하고 있음을 알 수 있으며, (b)의 고배율 사진에서 이들이 나노 크기의 입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 추가적인 EDS 분석을 통하여 이들이 반응소결을 통하여 생성된 $\beta\text{-SiC}$ 상임을 확인하였다. Fig. 5(b)에는 이외에도 치밀화된 기지상 사이에 휘스커 형태를 유지하고 있는 SiC_w의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 6에는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ 와 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_p\text{-SiC}_w$ 를 출발물질로 한 경우 및 물라이트-Al-C-SiC_w 출발물질을 이용하여 반응소결을 통하여 제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 열간가압소결 후의 XRD 패턴이 나타나 있다. Al_2O_3 , SiC_p 및 SiC_w를 출발물질로 사용한 경우에는 새로운 상의 형성을 관찰할 수 없었다. 하지만 Fig. 6의 상단에 나타난 반응소결을 이용한 경우에는 금속 Al이 검출되지 않은 반면 미량의 Si의 존재가 관찰되었으며, $\beta\text{-SiC}$ 외에 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\gamma\text{-Al}_{2.67}\text{O}_4$ 상이 관찰되었다. 일반적으로 우수한 기계적 물성이 요구되는 구조 세라믹으로서의 응용은 밀도 (3.97 g/cm^3)와 경도가 높은 hexagonal 구조의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 선호되지만,²⁰⁾ 본 연구의 반응소결 결과는 밀도 (3.60 g/cm^3)와

Fig. 5. SEM images of the reactive hot-pressed Al_2O_3 -SiC composites at 2 different magnifications, showing the distribution of nano-sized SiC particles.

Fig. 6. XRD patterns of the Al_2O_3 -SiC composites prepared by Al_2O_3 -SiC_w, Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w and Al-mullite-C-SiC_w starting materials after hot pressing at 1750°C.

경도가 상대적으로 낮은 cubic 상의 γ - Al_2O_3 가 생성이 되었다. 이와 같은 γ - Al_2O_3 의 생성은 출발물질로 사용된 상대적으로 낮은 순도의 물라이트에 포함된 불순물에 기인한 것으로 유추된다.

Fig. 7. SEM images of the fractured Al_2O_3 -SiC composite surface prepared by (a) Al_2O_3 -SiC_w, (b) Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w, and (c) Al-mullite-C-SiC_w starting materials after hot pressing at 1750°C.

Fig. 7에는 3가지 방법으로 제조한 Al_2O_3 -SiC 복합체의 열간가압소결 후의 파단면 SEM 사진이 나타나 있다. Fig. 7(a)에 나타난 Al_2O_3 -SiC_w를 출발물질로 하여 제조한 복합체는 Al_2O_3 기지상의 소결과정 중 성장으로 인하여 큰 입자를 형성하고 있고, 기지상 내에 강화를 위하여 첨가한 SiC_w가 분포하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)에 나타난 Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w를 출발물질로 사용하여 제조한 복합체는 (a)의 미세구조와 유사하나, 기지상의 입자 크기가 Al_2O_3 -

Fig. 8. Comparison of the (a) relative density and (b) Vickers hardness and K_{1C} between pure Al_2O_3 and Al_2O_3 -SiC composites prepared by different routes.

SiC_w를 사용한 경우에 비하여 매우 작음을 알 수 있다. 이는 첨가한 SiC_p가 Al_2O_3 기지상 사이에 존재함으로써 기지상의 입성장을 방해한 결과로 생각이 되며, 이와 같은 SiC_p 입자의 존재는 복합체의 강화에 도움을 줄 것으로 예상된다. 한편 반응소결을 이용하여 제조한 (c)에 나타난 복합체의 미세구조에서는 γ - Al_2O_3 기지상이 큰 입자를 형성한 가운데 기지상 사이에 SiC_w가 분포되어 있으며, Fig. 5에서 설명한 바와 같이 반응소결을 통하여 생성된 SiC 분말이 형성된 기공 사이에 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7에서 3가지 방법으로 제조한 모든 Al_2O_3 -SiC 복합체의 파단면 사진에서 어느 정도의 SiC_w의 섬유 뿔 현상을 관찰할 수 있는데, 특히 (b)와 (c)의 섬유 뿔 힘 정도가 (a)보다 큰 것을 확인할 수 있으며, 이로 인한 복합체의 인성증진이 예상된다.

Fig. 8에는 3가지 방법으로 제조한 Al_2O_3 -SiC 복합체와 비교를 위하여 제조한 Al_2O_3 단미체의 상대밀도, 경도 및 파괴인성 결과가 나타나 있다. 복합체의 이론밀도는 이를 구성하는 각 상들의 상대적인 부피 분율을 고려하여 계산하였으며, 특히 반응소결을 이용한 경우에는 γ - Al_2O_3 및 γ - $\text{Al}_{2.67}\text{O}_4$ 의 상분율을 XRD 패턴을 바탕으로 하는 Rietveld 시뮬레이션을 통하여 계산한 후 적용하였다. Fig. 8(a)에서 단미체 Al_2O_3 및 Al_2O_3 -SiC_w를 출발물질로 하여 제조한 복합체는 100%의 밀도를 보여주고 있으며, Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w를 사용한 경우에는 99.7%, 그리고 반응소결을 이용한 경우에는 94%의 밀도를 보여주고 있다. 반응소결

법을 이용하여 제조한 복합체의 상대적으로 낮은 밀도는 Fig. 5와 7에서 설명한 바와 같이, 반응으로 생성되어 나노입자 크기로 존재하는 SiC 상들 주위로 기공이 존재하기 때문으로 파악된다. Fig. 8(b)에 나타난 경도와 인성의 결과에서는, Al_2O_3 -SiC_w와 Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w를 출발물질로 하여 제조한 복합체에서는 높은 경도와 인성을 보여주고 있는 반면, Al_2O_3 단미체 및 반응소결을 이용하여 제조한 복합체에서는 상대적으로 낮은 경도와 인성을 보여주고 있다. 특히 Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w 복합체의 인성은 $4.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 Al_2O_3 -SiC_w로 구성된 복합체의 $4.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 보다 14% 높은 것으로 나타났는데, 이는 SiC_p에 의한 입자강화의 효과에 의한 것으로 파악된다. 아직까지 상업적으로 판매되고 있는 Al_2O_3 -SiC_w로 구성된 절삭공구에는 SiC_p의 입자강화를 활용하는 경우가 없는데, 이를 활용하여 인성을 높이는 방법도 절삭공구의 수명향상에 도움이 되리라 생각된다. 한편, 높은 밀도에도 불구하고 Al_2O_3 단미체의 낮은 기계적 특성을 보여주는 이유는 강화를 구현하는 2차 상의 부재에 따른 것이고, 반응소결법을 이용하여 제조한 복합체는 낮은 복합체 밀도와 기계적 특성이 α - Al_2O_3 에 비하여 낮은 γ - Al_2O_3 가 기지상으로 존재하기 때문으로 파악된다. 이상의 결과를 바탕으로 볼 때, 절삭용 Al_2O_3 -SiC 복합체의 기계적 특성의 향상은 섬유 및 입자강화를 위한 SiC_w와 SiC_p의 동시 활용이 매우 바람직하며, 또한 이론밀도에 근접하는 복합체 밀도를 구현하는 것이 매우 중요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 고강도 초합금 (super alloy) 등의 절삭공구로 활용이 가능한 Al_2O_3 -SiC 복합체를 Al_2O_3 -(SiC_p)-SiC_w를 이용하는 방법과 물라이트-Al-C-SiC_w의 반응소결을 이용하는 3가지 방법을 적용하여 제조하였다. 공정간 비교를 위하여 기지상과 SiC_w의 질량비율을 3:1로 고정하였으며, 1750°C의 열간가압소결을 통하여 복합체를 제조한 후 특성비교를 실시하였다. 반응식 (1)을 이용한 반응소결 후에 미반응 Al의 존재를 확인하였으며, 600°C에서의 출발물질에 대한 2시간 동안의 사전 열처리를 통하여 반응성이 높은 비정질 상으로의 균일한 Al 분포를 이루으로써 미반응 문제를 해결할 수 있었다. 하지만, 반응소결을 통하여 얻어진 복합체는 출발물질로 사용한 물라이트의 낮은 순도에서 기인한 기계적 특성이 우수한 α - Al_2O_3 대신에 cubic 상의 γ - Al_2O_3 가 생성이 되는 문제와, 반응소결로 생성된 SiC 나노 입자 부근에 기공이 존재하는 문제점을 발견할 수 있었다. 한편, Al_2O_3 -SiC_w 및 Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w를 출발물질로 하여 제조한 복합체는 치밀화된 미세구조와 높은 경도와 파괴인성을 보여주었으며, 특히 Al_2O_3 -SiC_p-SiC_w 복합체의 파괴인성은 $4.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$ 로 구성된 복합체의 $4.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 보다 높게 나타나 입자강화의 효과를 통한 인성증진을 보여주었다. 본 연구에서는 바람직한 결과를 구현하지 못하였지만, 반응소결을 활용한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체의 제조는 작은 입도를 가지는 복합체 제조가 가능하고, SiO_2 의 포함을 최소화함으로써 고온물성 증진을 기대할 수 있는 장점을 보유하고 있기 때문에 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

Acknowledgment

본 연구는 한국연구재단의 지원(Grant no. NRF-R1A1A 2000858 및 2014M1A7A1A02029408)을 받아 수행된 연구 사업이며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. K. Takahashi, M. Yokouchi, S. K. Lee, and K. Ando, "Crack-healing Behavior of Al_2O_3 Toughened by SiC Whiskers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [12] 2143-47 (2003).
2. Z. Li and R. C. Bradt, "Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al_2O_3 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [1] 70-77 (1989).
3. I. W. Donald and P. W. Mcmillan, "Ceramic-matrix Composites," *J. Mater. Sci.*, **11** 949-72 (1976).
4. M. I. K. Collin and D. J. Rowcliffe, "Influence of Thermal Conductivity and Fracture Toughness on the Thermal Shock Resistance of Alumina-Silicon-Carbide-Whisker Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] 1334-40 (2001).
5. Y. M. Ko, W. T. Kwon, and Y. W. Kim, "Development of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ Composite Tool for Machining Application," *Ceram. Int.*, **30** [8] 2081-86 (2004).
6. V. Garnier, G. Fantozzi, D. Nguyen, J. Dubois, and G. Thollet, "Influence of SiC Whisker Morphology and Nature of SiC/ Al_2O_3 Interface on Thermomechanical Properties of SiC Reinforced Al_2O_3 Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** [15] 3485-93 (2005).
7. H. Y. Yu, K. Raju, J. Y. Park, and D. H. Yoon, "Effects of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ Additive for the Sintering of SiC and the Fabrication of SiC/ SiC Composites(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50** [6] 364-71 (2013).
8. V. R. Marinov, "Hybrid Analytical-Numerical Solution for Shear Angle in Orthogonal Metal Cutting – Part I: The Foundation," *Int. J. Mech. Sci.*, **43** [2] 99-414 (2001).
9. Z. Q. Liu, X. Ai, H. Zhang, Z. T. Wang, and Y. Wan, "Wear Patterns and Mechanisms of Cutting Tools in High-Speed Face Milling," *J. Mater. Process. Technol.*, **129** [1-3] 222-26 (2001).
10. A. Noviyanto, S. W. Han, H. W. Yu, and D. H. Yoon, "Rare-Earth Nitrate Additives for the Sintering of Silicon Carbide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** [15-16] 2915-23 (2013).
11. C. E. Borsa, F. M. Spiandorello, and R. H. G. A. Kiminami, "Synthesis and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiC}$ Powders form Natural Aluminosilicates," *Mater. Sci. Forum*, **299-300** 57-62 (1999).
12. A. Amroune and G. Fantozzi, "Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ from Kyanite Precursor," *J. Mater. Res.*, **16** [6] 1609-13 (2001).
13. J. H. Lee, C. Y. An, C. W. Won, S. S. Cho, and B. S. Chun, "Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ Composites Powder Prepared by the Self-propagation High-temperature Synthesis and Its Sintering Behavior," *Mater. Res. Bull.*, **35** [6] 945-54 (2000).
14. L. C. Pathak, D. Bandyopadhyay, S. Srikanth, S. K. Das, and P. Ramachandrarao, "Effect of Heating Rates on the Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ Composites by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis ISHS) Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [5] 915-20 (2001).
15. D. Y. Lee and D. H. Yoon, "Properties of Alumina Matrix Composites Reinforced with SiC Whisker and Carbon Nanotubes," *Ceram. Int.*, **40** [9] 14375-83 (2014).
16. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10** 2016-24 (1975).
17. A. Noviyanto and D. H. Yoon, "One Component Metal Sintering Additive for $\beta\text{-SiC}$ Based on Thermodynamic Calculation and Experimental Observations," *Mater. Res. Bull.*, **46** [8] 1186-91 (2011).
18. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, New York, 1989.
19. T. Ishikawa, "Recent Developments of the SiC Fiber Nicalon and Its Composites, Including Properties of the SiC Fiber Hi-Nicalon for Ultra-high Temperature," *Compos. Sci. Technol.*, **51** [2] 135-44 (1994).
20. X. Teng, H. Liu, and C. Huang, "Effect of Al_2O_3 Particle Size on the Mechanical Properties of Alumina-based Ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, **452-453** 545-51 (2007).