

**$\beta$ -SiC의 상압소결시 소결온도에 따른 상전이와 기계적 특성 변화**

주진영, 신용덕  
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

**Phase Transformation and Mechanical Properties on Sintering Temperature of  $\alpha$ -SiC Manufactured by Pressureless Sintering**

Jin-Young Ju, Yong-Deok Shin  
School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.

**Abstract** - The mechanical and phase transformation of the cold isostatically pressed  $\beta$ -SiC ceramic were investigated as a function of the sintering temperature. The result of phase analysis revealed 6H, 4H, 3C and phase transformation between 3C and 4H showed over 2000°C and the  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation was in saturation at 2200°C. The relative density and the mechanical properties of  $\alpha$ -SiC ceramic was increased with increased sintering temperature. The flexural strength showed the highest value of 230 MPa at 2200°C. This reason is because crack was propagated through surface flaw. The fracture toughness showed the highest value of 4.2 MPa·m<sup>1/2</sup> at 2200°C.

하에서 초고온로(TP-150 model)을 사용하여 소결하였으며 전체적인 실험과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서론

SiC는 기본적인 구조는 규소와 탄소의 사면체(tetrahedral coordinate)이며 90% 이상이 공유결합으로 결합한다. SiC의 구조는 다이아몬드와 비슷한 결정구조를 갖고 있으며, 입방정계(Cubic)의  $\beta$ -SiC와 육방정계(Hexagonal) 및 삼방정계 능면체정(Rhombohedral)의  $\alpha$ -SiC의 2종류로 대별된다. SiC 동질이상은 약 100여 종류가 있으며, 대부분 3C, 4H, 6H, 15R의 4종류의 동질이상 중 어느 경우에도 보통 한가지의 동질이상만으로 구성되지 않고 몇 가지의 동질상들이 공존한다. 3C는 1500°C까지, 4H는 1800°C까지, 6H와 15R은 2200~2500°C 부근이 안정된 영역이라고 추정되고 있다.

현재 많은 연구들이 소결첨가제를 달리하여 고상소결이나 액상소결방식을 통하여 고온가압방식에 의한  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC 상으로의 상전이 형태의 연구와 세라믹의 단점이 파괴인성 증진 연구가 많이 보고되어지고 있다. 그러나 이러한 상전이는 높은 온도와 hot isostatically pressed(HIPed)를 통하여서 이루어지고 있다고 보고되어지고 있다[1-3].

본 연구에서는 소결온도를 1900~2200°C까지 달리하였고, cold isostatically pressed(CIP)을 통하여 소결체를 제조하였을 때 상전이의 변화량과 그에 따른 소결체의 기계적 강도를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된  $\alpha$ -SiC의 조성은 B : C = 1 : 5로 된 제품을 이용하였다. 준비된 분말을 48hr 동안 야세톤에서 wet milling 시킨 후, 50°C에서 48hr 동안 건조하였다. 건조 후 응집체를 없애기 위하여 45mesh 망체로 체가름였고, 이것을 uniaxial pressing 1,000/cm<sup>2</sup>, CIP 2,000kgf/cm<sup>2</sup>로 가압하였다.

이렇게 준비된 시편을 2000~2200°C까지 Ar분위기

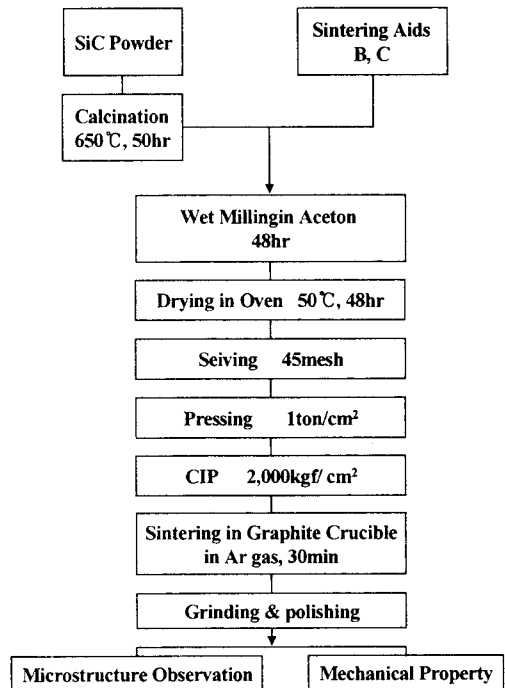


그림 1 실험절차  
Fig. 1 Experimental process

2.2 물성 측정

소결온도에 따른  $\alpha$ -SiC의 겉보기밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법[4]으로 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

파괴강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25mm이며, 10µm의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 4점 곡강도법으로 파괴강도 값을 구하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1µm 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압입법으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20kgf, 40µm/sec, 유지시간은 10초로 하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 최대 92% TD의 상대밀도를 나타내고 있다. 그림 2에 나타나듯이 소결온도에 따른 상변태 변화는 상온에서 주상인 3C가 2000°C 부근까지 주상이나 그이상의 온도에서 4H가 성장하였고, 2200°C 부근에서는 거의 4H로 전이된 상태를 나타내고 있다. 그러나 6H상은 거의 변화를 나타내지 않고 있다. 여러 가지의 동질이상으로 존재하는 SiC의 각상에 대한 안정된 영역이라고 추정되는 온도에 접근하는 현상과  $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이는 소결온도가 약 2000°C 이상에서 이루어지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상 그림 3에서 나타난 바와 같이 2050~2200°C에서 관찰한 온도별 미세구조에서도 나타나고 있다.

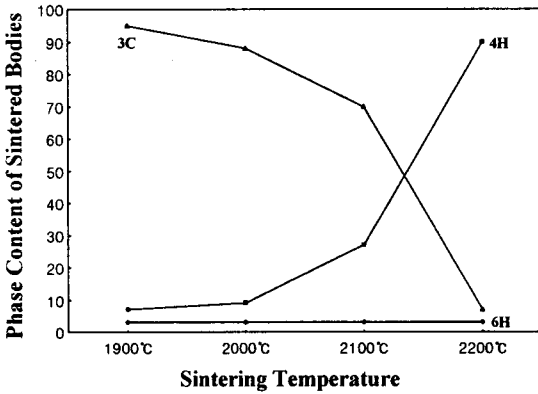
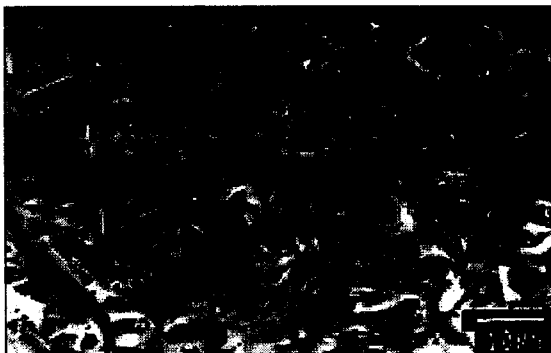


그림 2 소결온도에 따른 광물상 변화  
Fig. 2 Phase change with sintering temperature



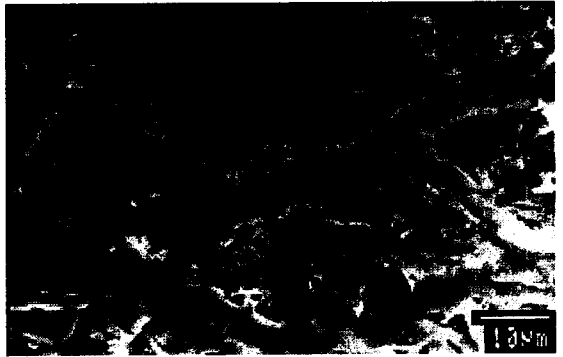
(a) 2050°C



(b) 2100°C



(c) 2150°C



(d) 2200°C

그림 3 소결온도에 따른 SEM 사진  
Fig. 3 SEM micrographs with sintering temperature

#### 3. 2 기계적 특성

그림 4는 꺾임강도 값을 나타낸 것인데, 2000°C에서 소결한 시편에서 100 MPa로 가장 낮게 나타나고 있으며, 2200°C에서 소결한 시편에서 230 MPa로 가장 높게 나타난다.

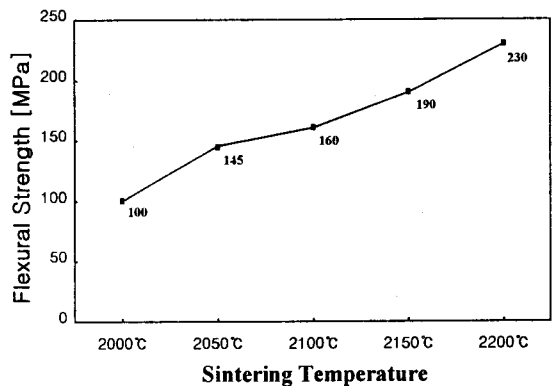


그림 4 소결온도에 따른 4점 곡강도  
Fig. 4 Four-point flexural strength with sintering temperature

소결 온도가 올라갈수록 꺾임강도도 계속 증가하고 있다. 이러한 이유는 소결온도가 증가할수록 3C상에서 4H상으로의 상전이가 증가하였고, 소결 온도가 높아질수록 표면결함으로부터 균열이 진행되어 낮은 소결 온도일 때보다 높게 나타나는 것으로 사료된다.

그림 5과 6는 소결온도에 따른 Vicker's 경도와 파괴

인성을 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 경도와 파괴인성 값은 증가하는 현상을 나타내었다.

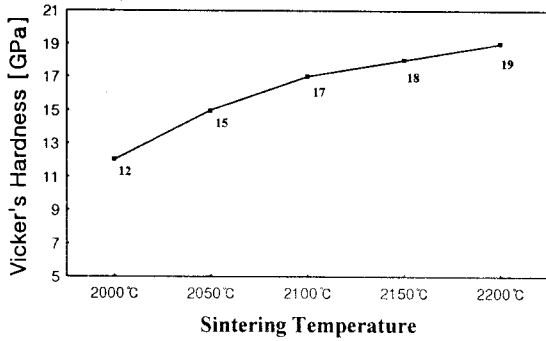


그림 5 소결온도에 따른 Vicker's 경도  
Fig. 5 Vicker's hardness with sintering temperature

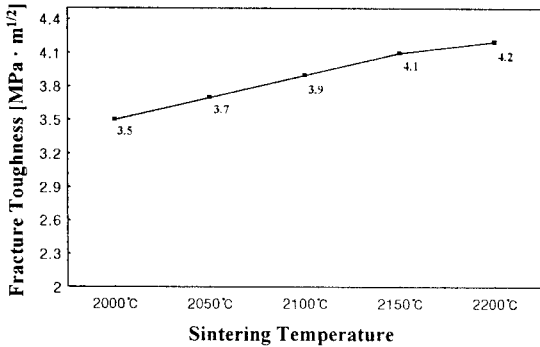


그림 6 소결온도에 따른 파괴인성  
Fig. 6 Fracture toughness with sintering temperature

그림 7은 재료의 쥐임강도 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과 파괴원은 표면과 재료 내부에 모두 존재하고 있으나, 상대밀도가 높을수록 내부결함보다는 표면결함(surface flaw)에 민감하여, 파괴원이 표면결함부터 진행하여 파괴된 조직을 관찰할 수 있다. 이러한 내부결함을 확대하여 EDS로 분석한 결과 Si 89.5, Al 4.9, Fe 4.2와 Mg 1.4wt%와 같은 금속 불순물들이 검출되었으며, 이러한 불순물들이 내부결함을 유발하여 주요 파괴원으로 작용한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

$\beta$ -SiC를 CIP의한 무가압 소결방식을 통하여 200~2200°C로 소결온도를 변화하였을 때  $\beta \rightarrow \alpha$  상전이와 기계적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1)  $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이는 소결온도가 2000°C 이상에서 3C상이 줄어들고, 4H상이 늘어나면서 진행되고 있다. 또한 6H상은 거의 변화가 없다.

2) 쥐임강도, 경도 및 파괴인성은 소결온도가 증가함에 따라 증가하고 있으며, 2200°C에서 소결한 소결체에서 각각 230 MPa, 19 GPa 및 4.2 MPa · m<sup>1/2</sup>으로 가장 높게 나타나고 있다.

3) 파단면을 관찰한 결과 파괴는 표면결함에 주로 기인하였으며, 내부결함으로 인한 파괴시에는 낮은 강도를 나타내고 있다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 상전이가 증가하여 기계적 강도가 증가하였다.

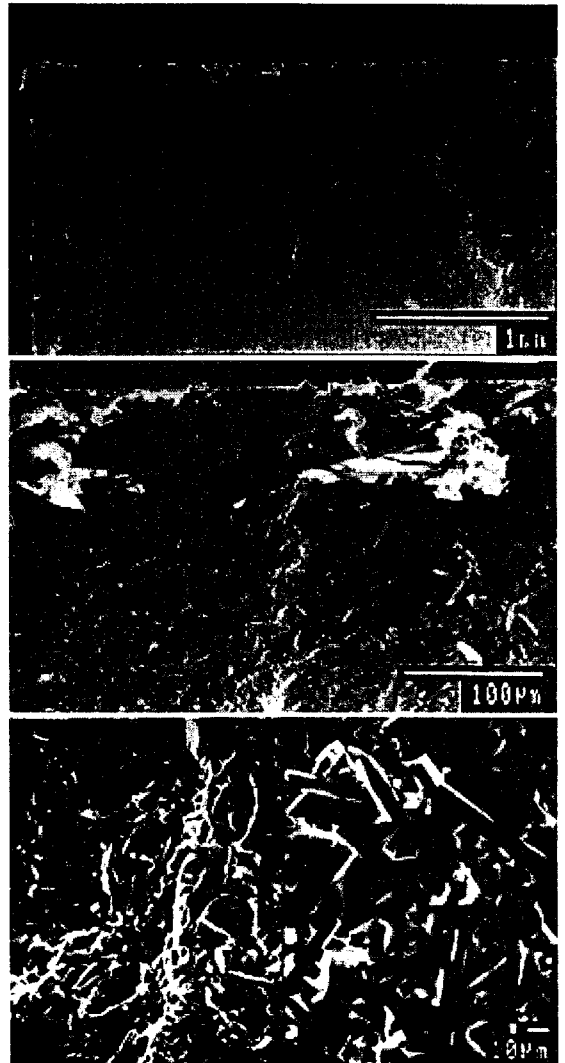


그림 7 표면결함에 의한 파괴면  
Fig. 7 Fracure surface by surface flaw

#### [참고 문헌]

- [1] F. F. Lange, "Hot-Pressing Behavior of Silicon Carbide Powders with Additions of Aluminium Oxide" *J. Mater. Sci.*, Vol. 10, No. 2, pp. 314-320, 1975.
- [2] V. D. Krstic, "Optimization of Mechanical Properties in SiC by Control of the Microstructure" *MRS Bulletin*, February, 1995.
- [3] Yong Deok Shin and Jin Young Ju "Properties and Manufacture of the  $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*, Vol. 48 C, NO 2, pp. 92-97, 1999.
- [4] 山根正之 "セラミックス基礎講座 4" pp. 151, 内田老鶴圖, 1988.