

Yttria-alumina 계 소결조제를 이용한 탄화규소의 상압소결

김도형 · 장철우 · 박병학 · 백성기
산업과학기술연구소 무기재료연구분야
(1989년 1월 17일 접수)

Pressureless-sintering of Silicon Carbide with Additions of Yttria and Alumina

Do-Hyeong Kim, Chul-Woo Jang, Byoung-Hark Park and Sung-Gi Baik

Dept. of Inorganic Materials Lab., RIST

(Received January 17, 1989)

요 약

Yttria-alumina 계의 첨가제를 이용한 SiC 요업체의 상압소결을 연구하였다. SiC는 yttria-alumina 첨가제를 사용하였을 때 B-C 계의 첨가제를 사용한 경우의 소결온도인 2050°C보다 200°C가 낮은 1850°C에서 이론밀도의 97%까지 치밀화가 가능하였다. Yttria와 alumina는 소결온도에서 입체에 액상을 형성하여 SiC의 치밀화를 촉진시켰다.

Indentation 법으로 측정된 파괴인성값은 $5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었으며, 표면부근에 존재하는 큰 공정결합들이 강도값을 제한하는 주된 요인으로 작용하였다

ABSTRACT

Pressureless-sintering of SiC with additions of yttria and alumina was studied. SiC could be densified to about 97% of its theoretical density at 1850°C which is about 200°C below the normal sintering temperature of SiC with boron and carbon. Yttria and alumina formed intergranular liquid phases at the sintering temperature and promoted densification by the liquid phase sintering mechanism. The microstructure of sintered specimens was equiaxed and the liquid phase appeared to wet and dissolve SiC grains.

The fracture toughness was measured by indentation method and found to be $5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Processing flaws near the surface of specimens appeared to be the major fracture origin during 3-point bending tests.

1. 서 론

SiC는 내열성, 고온강도, 내부식성 등이 타소재에 비하여 월등히 우수하기 때문에 자동차용 엔진 및 열교환기 등을 비롯한 각종 고온 기계구조재료로서 응용이 기대되고 있다. 그러나 SiC는 대표적인 공유결합성 물질로

ceramics 소재중에서도 가장 소결이 어려운 재료의 하나이며 소결조제를 첨가하지 않고서는 가압소결 방법으로도 거의 치밀화가 되지않는 것으로 알려져있다

SiC의 소결조제로서는 boron과 carbon(또는 그 화합물들)을 동시에 첨가하는 방법이 많이 연구되어 왔는데, 이와 같은 소결체는 1600°C 정도의 고온까지 강도가 그대로

로 유지된다는 장점이 있으나 소결에 2000°C 이상의 고온이 필요하며 높은 비표면적을 갖는 원료분말의 사용과 산세처리를 거쳐야 하는 것등의 단점이 있다. 또한 반응소결법(reaction sintering)에 의해 제조되는 SiC 소결체는 소결온도가 상대적으로 낮다는 장점이 있으나 미반응 잔류 silicon 때문에 고온강도 및 고온 creep 저항성이 저하되는 단점이 있다.¹⁾

본 연구에서는 SiC 소결체의 고온강도를 급격히 저하시키지 않으면서 소결온도를 낮출 수 있는 방법으로 Y₂O₃와 Al₂O₃의 혼합소결조제를 선택하였다. Y₂O₃-Al₂O₃계의 액상을 소결조제로 이용하는 연구는 질화규소(Si₃N₄)의 소결에 많이 이용되었는데 소결후 액상의 세결정화를 통하여 고온강도의 지하를 방지할 수 있을 것으로 기대되고 있다. SiC 소결의 경우에는 Y₂O₃와 Al₂O₃가 각각 그 단독으로서는 효과적인 소결조제가 될 수 있다는 보고가 있으나²⁾ 동시에 첨가하는 방법에 관해서는 아직 보고된 바가 거의 없다. 이에 본 연구에서는 SiC에 Y₂O₃와 Al₂O₃를 동시 소결조제로서 첨가하였을 때 그 소결거동과 소결체의 기초적 기계물성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 원료분말

본 실험에서 사용한 SiC 분말은 독일 Stark 사의 α-SiC 제품으로 평균입경이 0.6 μm 정도이며 그 화학조성은 표 1에 나타낸 바와 같다. 소결조제로서 사용된 Al₂O₃는 99.99%의 순도와 0.4 μm의 평균입경을 갖고 있었으며(일본 Sumitomo 사), Y₂O₃(일본 Shinetsu 사)는 99.99%의 순도와 3.5 μm 정도의 평균입경을 갖고 있었다. 또한 비교실험을 위하여 사용된 boron과 carbon은 각각 99.9%의 순도를 갖는 공업시약(일본 Junsei 사)과 carbon black(제철화학 N-660)의 형태로 첨가되었다.

2.2 시편제조

SiC 분말과 소결조제들은 acetone과 함께 plastic

bottle에 넣은 뒤 ballmill에서 습식혼합 하였다. 이때 ball은 alumina ball을 사용하였으며 혼합시간은 20시간으로 일정하게 하였다.

혼합이 끝난 시료들은 건조와 조립화(80 mesh sieve)의 과정을 거친 뒤 성형공정에 투입되어 직경 15 mm의 원반형과 40×7×5 mm의 막대형상으로 성형되었다. 모든 시편들의 최종 성형압력은 200 MPa로 일정하게 하였는데 이때 측정된 성형밀도는 대략 이론밀도의 65% 정도였다. (시편들의 이론밀도는 rule of mixture에 의하여 계산된 값을 기준으로 하였다.)

2.3 소 결

성형이 끝난 시편들은 graphite 발열체의 진기로를 사용하여 상압소결되었다. 시편들은 아무런 차폐제 없이 graphite crucible에 담아 로내에 넣어졌으며, 소결분위기는 argon gas를 흘려주며 유지하였다. 소결온도까지의 승온속도는 평균 25-30°C/min이었으며, 냉각은 로냉을 하였다.

2.4 물성측정

소결된 시편들의 밀도는 미크로메네스침에 의하여 측정되었으며, 또한 소결전후의 시편크기와 무게의 변화를 비교함으로써 수축률(linear shrinkage)무게감량(weight loss)을 측정하였다.

소결시편들의 강도는 3-point bending 방법으로 측정하였다. 시편들은 #1200 SiC paper까지 연마되었으며, bending시 span은 24 mm, cross-head speed는 0.5 mm/min으로 하였다.

시편들의 파괴인성(fracture toughness)은 indentation 방법으로 측정되었다. 1 μm diamond paste까지 미세연마된 시편들은 Vicker's indenter(dihedral angle=136°)를 사용하여 10 kg의 load를 20 초간 유지한 후 제거함으로써 controlled crack을 발생시켰다. 광학현미경에서 측정된 crack의 길이로 부터 파괴인성치의 계산에는 Marion이 제시한 다음 식을 사용하였다.³⁾

$$K_c = \frac{1}{z^{1/2} \cdot \tan \psi} \cdot \frac{P}{C^{3/2}}$$

- K_c : fracture toughness
- ψ : half dihedral angle
- P : indentation load
- C : controlled crack length

Table 1. Chemical Composition of Stark A 10 Powder*

							(wt%)
C	O	F	Fe	Al	Ca	Free Si	
30.0-30.5	1.1	0.13	0.05	0.1	0.02	max. 0.1	

*Manufacturer supplied values

3. 결과 및 고찰

3.1 소결온도 및 시간의 영향

SiC 분말에 B-C 및 Al₂O₃ 그리고 Y₂O₃-Al₂O₃를 소결조제로 첨가하여 각각 1750°C-2050°C에서 30분간 소결하였을 때 소결온도에 따른 수축률 및 밀도의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 1% B와 2% C를 첨가한 시편과 3% Al₂O₃를 첨가한 시편의 경우는 온도에 따라 밀도가 약간씩 증가하는 경향을 보이는 하지만 성형밀도와 비교하였을 때 거의 치밀화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이것은 본 실험에서 사용된 조건들(특히 원료분말과 소결 온도)하에서는 B-C이나 Al₂O₃의 첨가에 의해 치밀한 SiC 소결체를 얻을 수 없음을 의미한다. 즉 일반적으로 B-C 첨가의 경우는 submicron의 미세한 SiC 분말을 다시 강력한 attrition milling 과 산세처리 과정을 거친 뒤 2050-2300°C에서 소결함으로써 95% 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있는데,^{4,5)} 본 실험에서는 이러한 원료처리 과정을 생략하였고 소결온도도 낮았기 때문에 치밀화가 일어나지 않았던 것이다. 또한 Al₂O₃ 첨가의 경우도 치밀화의 조건은 3% 정도 첨가하여

1950°C 이상에서 가압소결(hot pressing)하거나 15-20% 첨가하여 2000°C 이상에서 상압소결하는 것으로 보고되어 있는 것을 감안할 때⁶⁾ 본 실험의 조건에서는 소결온도가 상대적으로 낮았고 조제의 양도 적었기 때문에 치밀화가 이루어질 수 없었던 것으로 해석된다.

한편 같은 원료분말과 같은 혼합방법을 사용하고서도 Y₂O₃-Al₂O₃를 첨가한 시편에서는 1850°C 이상의 온도에서 B-C나 Al₂O₃만을 첨가한 시편보다 훨씬 높은 소결밀도를 나타내었다. Y₂O₃-Al₂O₃를 첨가한 시편은 1750°C와 1850°C 사이에서 급격한 밀도 증가를 보인 뒤 그 이상의 온도에서는 소결밀도가 온도에 거의 무관하게 나타났는데, 이는 상태도⁷⁾상에서 Y₂O₃와 Al₂O₃의 공용액상이 대략 1760°C 근처에서 형성되기 시작하는 것과 관련이 있으며 이 액상이 소결의 진행에 큰 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. (이때 SiC 입자의 표면에 필연적으로 존재하는 SiO₂도 이 공용액상 형성반응에 참여하는 것으로 볼 수 있다.)

같은 조성의 시편들은 1950°C에서 30분-4시간 소결하였을 때 수축률 및 밀도의 변화를 Fig.2에 나타내었다. Fig.1에서와 마찬가지로 B-C 및 Al₂O₃를 첨가한 시편의

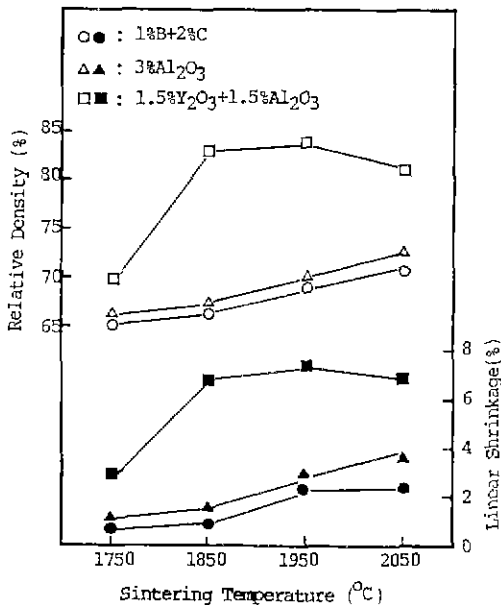


Fig.1. Effects of sintering temperature on the sintered density and linear shrinkage of SiC with different additives (Specimens were held at the sintering temperature for 30 min.)

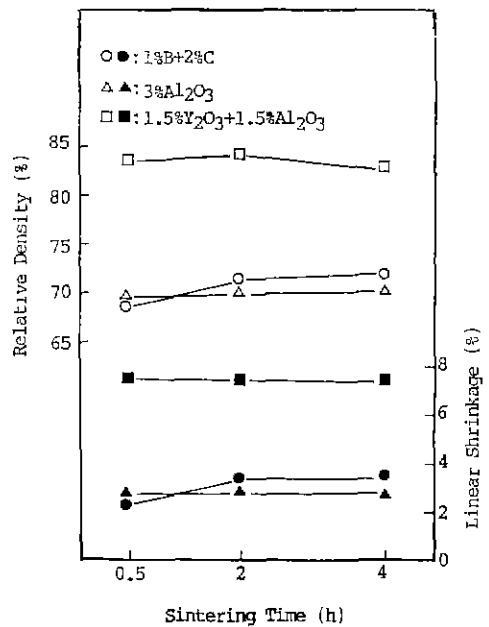


Fig.2. Effects of sintering time on the density and linear shrinkage of SiC sintered at 1950°C with different additives

경우는 소결시간을 4 시간까지 연장해도 거의 치밀화가 이루어지지 않았다.

또한 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 를 첨가한 시편의 경우는 소결밀도가 소결시간에 거의 무관하게 나타남으로써 Fig.1의 결과와 더불어 소결이 특정온도 이상에서 급격히 진행되는 것으로 보여진다. 이러한 결과는 소결 초기단계의 액상재배열 (liquid phase rearrangement)에 의해 급격한 치밀화가 일어나는 액상소결기구의 전형적인 현상으로 해석할 수 있으며, Fig.1에서의 2050°C의 경우와 Fig.2에서의 4시간의 경우 전자의 소결밀도가 오히려 약간 감소하는 경향을 보이는 것도 액상소결시의 과소결 현상 (over-firing)과 관련있는 것으로 보여진다.^{7,8)}

3.2 소결조제 첨가량의 영향

1850°C, 2시간으로 소결조건을 일정하게 하고 첨가한 소결조제 ($Y_2O_3 : Al_2O_3 = 4 : 6$ 의 혼합물)의 양을 변화시킨 경우의 수축률 및 소결밀도를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3에서는 소결온도나 소결시간의 영향에 대한 결과와는 달리 소결조제의 첨가량이 소결밀도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 소결조제의 양(즉 액상량)이 늘어남에 따라 소결밀도도 비례하여 증가함을 알 수 있는데, 15% 소결조제를 첨가한 시편에서는 평균 상대밀도 97%

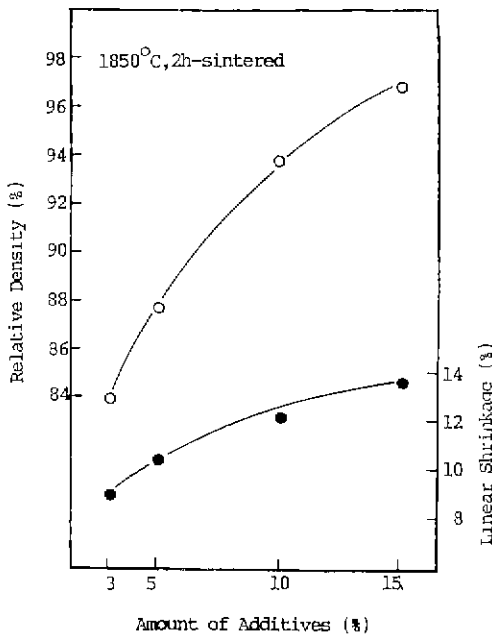


Fig.3. Sintered density and linear shrinkage of SiC with various amounts of additive ($Y_2O_3 + Al_2O_3$)

까지 소결시킬 수 있었다.

3.3 미세구조

소결 후 미세연마와 etching을 거친 시편들을 주사전자 현미경에서 관찰한 대표적 사진을 Fig.4에 나타내었다. 선분식 결과(Fig.4, b)로부터 사진에서 희게 나타난 부분들이 소결조제로 첨가한 $Y_2O_3-Al_2O_3$ rich phase임을 알 수 있다. Fig.4에서는 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 계 소결조제가 소결온도에서 액상으로 존재하다가 냉각시 재응고되었음을 시사해 주고 있으며, 액상은 주로 3-grain 또는 4-grain junction 부위에 많이 존재하지만 2-grain boundary에도 어느 정도 침투되었음을 볼 수 있다.

Fig 5는 같은 온도(1850°C)에서 소결된 시편들의 소결시간과 액상량에 따른 입자크기의 변화를 보여주는 사진인데, 소결시간이 증가함에 따라 (사진 a, b)입지성장이 많이 일어난 반면 액상량이 늘었을 때는 (사진 b, c)입자크기에 큰 변화가 있음을 보여주고 있다 또한 Fig.5에서는 모든 소결시편들이 리정성 성장입자를 발견할 수 없는 equiaxed grain structure를 갖는 것을 알 수 있다

3.4 소결 기구

이상의 결과들을 고찰하여 볼 때 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 첨가

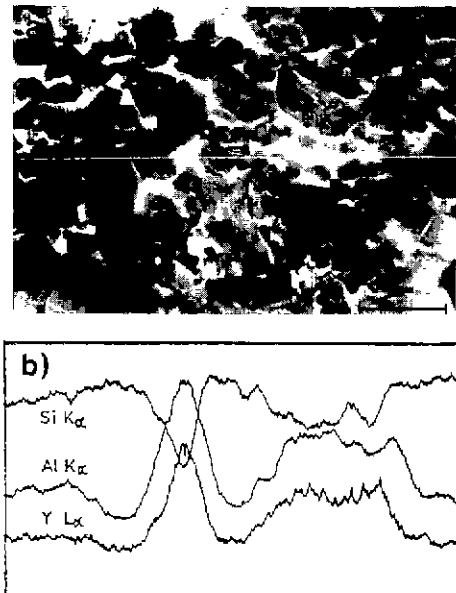


Fig.4. (a) Typical SEM micrograph on the polished and etched surface of SiC sintered at 1850°C for 2 h (bar=5μm), (b) Elemental line profiles in (a)

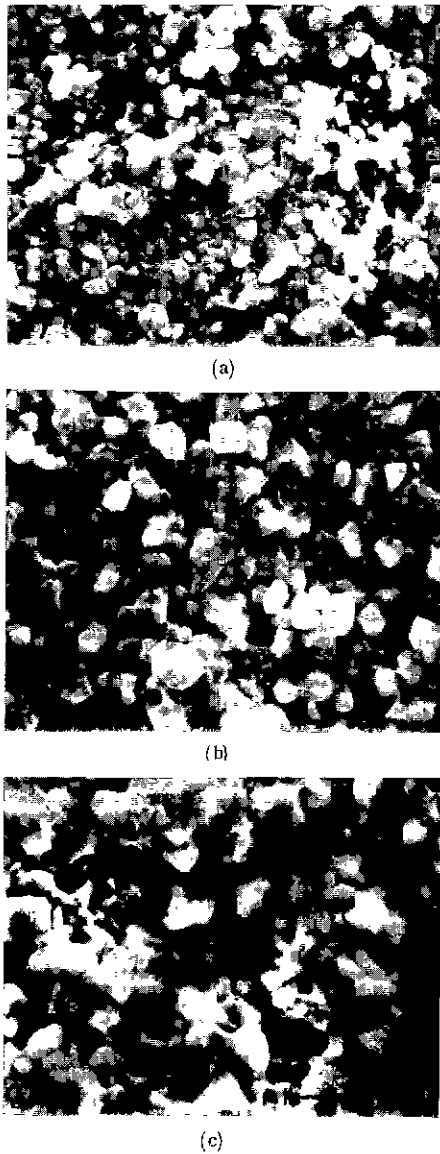


Fig. 5. SEM micrographs of sintered SiC on the severely etched surfaces. (a) Sintered at 1850°C for 0.5 h with addition of 3% $Y_2O_3-Al_2O_3$, (b) Same as (a) but for 2 h, (c) Sintered at 1850°C for 2 h with addition of 15% $Y_2O_3-Al_2O_3$ (bar = 10 μm).

한 SiC의 소결진행기구(소결진행기구)는 전형적인 액상소결기구로서 해석이 된다. 첨가한 Y_2O_3 와 Al_2O_3 는 대략 1750°C 이상의 온도에서 공용액상을 형성하며 이 액상의 재배열(liquid phase rearrangement)에 의하여 소결초기에 급격한 치밀

화가 일어나고 이후에는 용해재석출(solution-precipitation)과정에 의한 치밀화 및 입자성장이 수반되는 것으로 설명할 수 있다

Lange⁹⁾ 등은 Al_2O_3 를 첨가한 SiC의 소결에서 Al_2O_3 의 액상이 SiC 입자를 충분히 wetting 시키며 SiC가 Al_2O_3 의 액상에 용해된다는 것을 보고한 바 있는데, $Y_2O_3-Al_2O_3$ 를 첨가한 본 실험의 Fig.4와 Fig.5에서도 SiC 입자와 공용액상간의 이면각이 매우 좁고 입자와 액상의 계면이 대체로 구형인 것으로 부터 같은 결론을 얻을 수 있었다.

3.5 강도 및 파괴인성

강도 및 파괴인성의 측정은 90% 이상의 소결밀도를 나타낸 시편들에 한해서 행하여졌으며 그 결과를 표 2에 나타내었다. 시편들의 강도와 파괴인성은 소결밀도의 증가와 더불어 향상되는 경향을 나타내었으며 가장 높은 소결밀도(97%)를 보인 시편들에서의 평균 강도값과 파괴인성치는 각각 396 MPa와 5.3 $MPa \cdot m^{1/2}$ 로 나타났다.

본 실험에서 측정된 강도 및 파괴인성 값을 boron과 carbon을 첨가하여 소결한 다른 연구자들의 그것(강도는 300-400 MPa, 파괴인성은 2-3 $MPa \cdot m^{1/2}$ 정도로 보고되고 있다.)^{15,10,11)}과 비교하면 강도값은 비슷한 수준을 나타내었으나 파괴인성치는 상당히 높게 나타났다. Suzuki⁸⁾ 등은 Al_2O_3 를 소결조제로 하여 상압소결한 SiC 소결체에서 약 6 $MPa \cdot m^{1/2}$ 정도의 높은 파괴인성치를 얻었다고 보고한 바 있으며 Faber¹¹⁾ 등도 Al_2O_3 를 첨가하여 가압소결한 SiC 소결체에서 입계에서의 crack deflection에 의해 파괴인성이 증진되는 것을 보고한 바 있어, 본 실험의 시편들에서 파괴인성치가 높게 나타난 것도 같은 이유 때문일 것으로 추측할 수 있다.

한편, 시편들의 파단면 사진에서는 입계파괴(intergranular fracture)양상이 지배적임을 알 수 있었으며(Fig.6 a)인장면 근처에서는 대략 100 μm 정도의 큰 기공들이 존재하는 것을 볼 수 있었다.(Fig.6 b). 본 실험이 시편들에서 이러한 큰 결함들의 존재는 주로 불균질한 혼합 및 성

Table 2. Flexural Strength and Fracture Toughness of SiC Specimens Sintered at 1850°C for 2 h.

Batch No	Sintered Density(%TD)	Strength (MPa)	Toughness($K^{1/2}$) ($MPa \cdot \sqrt{m}$)
B 5	92.7	223±20	4.3±0.6
A 3	93.8	343±40	4.4±0.4
B 6	95.9	390±5	4.8±0.4
A 4	96.8	396±10	5.3±0.5

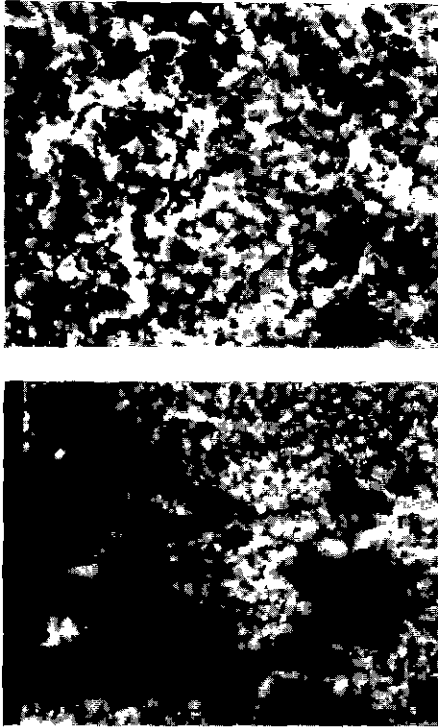


Fig. 6. (a) Typical fracture surface of sintered SiC with addition of $Y_2O_3-Al_2O_3$ (bar=10 μm), (b) Probable fracture origin seen in SEM near the tensile surface of bend test specimen(bar=100 μm)

형광경에서 기인하였던 것으로 보이며, 이러한 결함들이 파괴원점으로 작용하였음을 알 수 있다. 따라서 이러한 제조공정에 기인하는 결함들을 제어할 경우 강도값의 증가도 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

$Y_2O_3-Al_2O_3$ 계의 혼합소결조제를 사용하여 SiC 분말의 상압소결 거동에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) B-C 이나 Al_2O_3 를 소결조제로 사용한 경우보다 200°C 이상 낮은 온도에도 치밀화가 가능하였으며 1850°C에도 최고 상대밀도 97% 까지 소결시킬 수 있었다.

2) 소결진행기구는 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 계의 공용액상에 의한 액상소결인 것으로 해석되었으며 소결밀도는 액상형성 온도 이상에서 소결온도나 소결시간과는 거의 무관하게 나타난 반면 소결조제의 첨가량에 크게 영향을 받는 것으로

나타났다.

3) 소결체의 미세구조는 대략 5 μm 정도까지 성장한 구형에 가까운 입자들로 구성되어 있었으며 비정상 성장 입자는 발견할 수 없었다.

4) 소결체의 파괴인성은 소결밀도가 증가함에 따라 기존 공정에 비하여 현저히 증가하였으나, 표면부근에 존재하는 큰 공경결합들이 강도값을 제한하는 주된 요인으로 나타났다.

[감사의 글]

이 논문은 도항세철의 연구비 지원에 의하여 연구되었음을 밝힙니다

REFERENCE

1. T.J. Whalen, "Processing and properties of structural silicon carbide", *Ceram Proc*, 7, 1135-1143(1986)
2. K. Negita, "Effective sintering aids for silicon carbide ceramics Reactivities of silicon carbide with various additives", *J. Am. Ceram Soc.*, 69, c-308-310(1986).
3. R.H. Marion, "Use of indentation fracture to determine fracture toughness", *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, pp103-111, ASTM STP 678(1979).
4. S. Prochazka, "Sintering of silicon carbide", *Ceramics for High Performance Applications*, pp239-252 Ed. by J Burke, A Gorum and R. Katz, Brook Hill Mass., (1974).
5. Y H. You, "Effects of surface finish and abnormal grain growth on the strength of sintered silicon carbide", M.S. Thesis, KAIST(1984)
6. N.A. Toropov, I.A. Bondar, F Y. Galakhov, X. S. Nikogosyan and N V. Vinogradova, Fig.2344 in *Phase Diagrams for Ceramists Vol 2*, *Am. Ceram Soc. Inc.* (1969).
7. B.M Song, "Behavior of isolated pores during liquid phase sintering of $MgO-CaMgSi_2$ system", M.S Thesis, Seoul National Univ. (1984).

8. K.Suzuki, "Pressureless sintering of silicon carbide with addition of aluminum oxide", Reports Res. lab. Asahi Glass Co., **36**(1), 25-36(1986).
9. F.F.Lange, "Hot-pressing behavior of silicon carbide powders with additions of aluminum oxide", *J. Mat. Sci.*, **10**, 314-320(1975).
- 10 S.Dutta, "Densification and properties of alpha-silicon carbide", *J. Am. Ceram Soc.*, **68**, c-269-270(1985).
11. K.T.Faber and A.G.Evans, "Intergranular crack-deflection toughening in silicon carbide", *J Am. Ceram. Soc.*, **66**, c-94-96(1983).