

고온가압소결한 탄화규소의 집합조직

김원중, 김영욱*

서울시립대학교 재료공학과, 서울 130-743

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 130-650

Texture in hot-pressed silicon carbide

Wonjoong Kim and Young-Wook Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul City University, Seoul 130-743, Korea

**Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea*

요 약 α - 및 β -SiC를 출발원료로 하여 일축성형한 후 1800°C에서 고온가압법으로 소결한 탄화규소에 나타난 우선방위의 정도를 X-ray pole figure analysis로 조사하였다. α -SiC를 출발원료로 사용한 경우에 고온가압소결 후 약한 집합조직을 보인 반면, β -SiC를 출발원료로 사용한 경우 고온가압소결 후 강한 집합조직을 보였으며, 이 경우 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태에 기인한 이중미세구조를 나타내었다. 또한, 집합조직의 강도는 고온가압소결 후 행해진 열처리 조건에 따라 서로 변화를 보였다.

Abstract Systematic studies of the effects of crystalline forms of starting powders and processing variables on the texture of hot-pressed silicon carbide are described. The results indicate that hot-pressing of β -SiC can produce strong textures and composite type duplex microstructure due to the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of SiC. The texture variations during post-annealing have been observed. In the case of using α -SiC as starting powders, the degree of preferred orientation by hot-pressing is relatively weak.

1. 서 론

탄화규소는 고밀도, 고강도 등과 같은 특성때문에 첨단 구조세라믹스 재료로서 가장

널리 사용되는 재료중의 하나이나 소결 후의 낮은 파괴인성치 때문에 그 응용범위가 제한되어 왔다. 탄화규소의 상압소결은 Prochazka[1]에 의해 처음 성공한 이후 치밀한 탄화규소체를 제조하기 위한 노력이 계속 시도되어 Lange[2]이 고온 가압소결 기술로 이론밀도 99%의 치밀한 탄화규소 소결체를 제조하였다. 이 후 탄화규소의 액상소결이 Omori[3]에 의해 개발되어 높은 압력을 가하지 않으면서 기계적 특성도 개선하고 소결온도도 낮출 수 있게 되었다. 최근에 파괴인성이 8~12 MPa·m^{1/2}의 액상소결 탄화규소가 보고됨으로서 액상소결된 탄화규소에 대한 연구는 중요한 의미를 갖게 되었다[4-6].

한편, 구조세라믹스중 Al₂O₃[7]와 Si₃N₄[8]에 대해서는 집합조직이 밝혀 졌는데, SiC의 집합조직은 지금까지 보고되지 않았다. 집합조직에 관한 연구는 구조재료의 이

방성, 미세구조와 기계적 특성간의 관계들을 규명하는 도구로서 사용될 수 있어 매우 중요하다. 최근에 제조된 SiC의 미세구조[4, 19]는 Si₃N₄와 비슷한 이중미세구조를 가지므로 집합조직의 존재가 예측된다. 따라서, 본 연구에서는 고온 가압소결된 탄화규소 소결체에서 집합조직의 존재와 가압소결 후 열처리가 집합조직 변화에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험 절차의 개요를 Fig. 1에 나타내었다.

사용한 원료의 특성은 Table 1과 같다. 출발원료를 달리한 경우의 집합조직 변화를 관찰하기 위해 α-SiC 및 β-SiC를 출발원료로 두 종류의 시편을 제작하였다. 원료의 조합

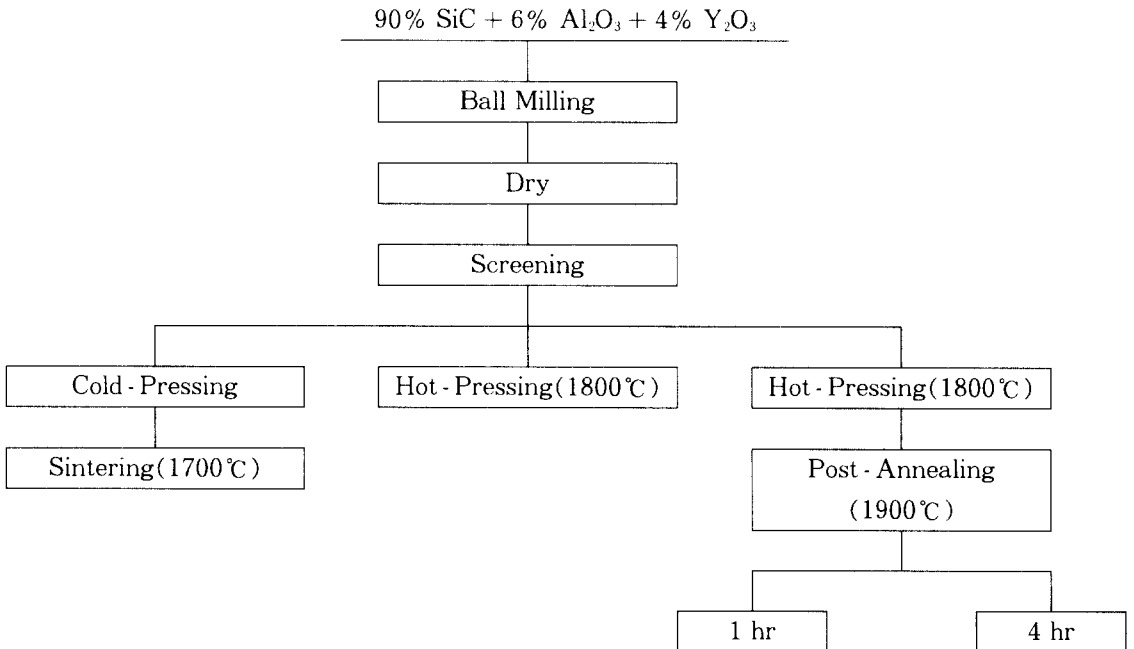


Fig. 1. Schematic diagram shows experimental procedure.

Table 1
Characteristic of raw materials

Raw material	Supplier	Remarks
α -SiC	Showa Denko Co., Ltd. Tokyo, Japan	Grade : A - 1, α -SiC Average particle size : 0.48 μm Purity : > 99 % SiO ₂ : 0.71 %, free C : 1.08 %
β -SiC	Ibiden Co., Ltd. Tokyo, Japan	Grade : Betarundum, β -SiC Average particle size : 0.28 μm Purity : > 99 % SiO ₂ : 0.37 %, free C : 0.16 %
Al ₂ O ₃	Sumitomo Chemical Co., Ltd. Osaka, Japan	Grade : AKP-30, Purity : > 99.9 % Average particle size : 0.4 μm
Y ₂ O ₃	H.C. Starck, Goslar Germany	Grade : Fine, Purity : > 99.99 %

은 α -SiC 또는 β -SiC에 소결첨가제로 Al₂O₃ (이론밀도 3.987 g/cm³)와 Y₂O₃ (이론밀도 4.96 g/cm³)를 각각 6 wt%, 4 wt% 첨가하였다. 조합된 원료를 성형조제인 1%의 polyethyleneglycol과 함께 탄화규소볼과 polyethylene병을 사용하여 에탄올을 용매로 하여 16시간 동안 습식혼합하였다. 혼합 후 건조하고 과립화 과정을 거친 후 원통형 billet (지름 \approx 30 mm) 형상으로 성형하였다. 소결은 고온 가압소결법을 이용하여 30 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 Ar 분위기에서 25 MPa의 압력으로 1800 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 유지하였다. 고온 가압소결만 실시한 시편 이외에 상변태, 결정성장 등에 의한 집합조직 변화를 관찰하기 위해 고온 가압소결 후 1900 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간, 4시간 동안 추가적인 열처리를 행한 시편도 제작하였다.

α - 및 β -SiC를 이용해 고온 가압소결한

시편(SiC-A, SiC-B) 및 열처리 시편의 결정상 분석을 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. X-ray pole figure 측정을 위해 작용응력과 수직한 면의 중심으로부터 billet 형태로 시편을 가공하였다. CuK α radiation을 사용하여 출발원료가 α -SiC인 경우 hexagonal (006)면에 대해, β -SiC인 경우 cubic (111)면의 회절에 대해 작용 응력 방향으로부터 75 $^{\circ}$ 까지 incomplete pole figure를 측정하였다. 무질서한 방위를 가진 보정용 표준시편은 α - 및 β -SiC를 각각 1700 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결하여 제조하였다. 파단면의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료 및 열처리에 따른 존재상 분석

Table 2에 소결조제를 10 wt% 첨가하여 hot-pressing 및 hot-pressing 후 열처리한 시편의 상분석 결과를 나타내었다. SiC-β 시편의 경우에 고온 가압소결 후 상변태는 일어나지 않았으며 1900°C에서 1시간 동안 열처리 함으로써 β → α 상변태가 일어나기 시작하여 같은 온도에서 4시간 동안 열처리 하는 경우 상변태가 상당히 진행됨을 알 수 있으며, 주로 3C → 15R 상변태가 일어났음을 보여준다. 반면에 SiC-A 시편의 경우, SiC-B 시편의 경우와는 달리 이미 hot-pressing 중에도 상당량 6H → 15R 상변태가 일어났음을 보여주며, 1900°C에서 열처리 함으로써 동일한 상변태가 계속 진행되어 같은

온도에서 4시간 동안 열처리 하는 경우에 많은 양의 15R 상이 생기는 것을 알 수 있다.

출발원료로 SiC-B를 사용한 경우는 Fig. 2의 SEM 사진에서 보듯이 이중 미세구조를 보이는 반면 SiC-A를 사용한 경우는 약간의 입자성장이 일어났으나 미세구조가 크게 변하지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 고인성 탄화규소를 제조하기 위해서는 β-SiC를 출발원료로 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 또한 파괴양상은 사진에서 보는 것처럼 SiC-A와 SiC-B 시편 모두 입계파괴를 보여주는데 이는 산화물 소결조제의 첨가가 미세구조를 제어함으로써 SiC의 파괴인성을 증가시킬 수 있음을 보여준다[9,10].

3.2. 집합조직 분석

Table 2
Polytypes in sintered and heat treated materials

No.	Starting composition	Hot-pressing and post annealing condition	Polytype		
			6H	3C	15R
1	SiC-A + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sintered at 1700°C for 1 h in Ar	▽▽▽		
2	SiC-B + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sintered at 1700°C for 1 h in Ar		▽▽▽	
3	SiC-A + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Hot-pressed at 1800°C for 1 h in Ar	▽▽▽		▲
4	SiC-B + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Hot-pressed at 1800°C for 1 h in Ar		▽▽▽	
5	SiC-A + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sample 3 is heat-treated at 1900°C for 1 h in Ar	▽▽		▲▲
6	SiC-B + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sample 4 is heat-treated at 1900°C for 1 h in Ar		▽▽	△
7	SiC-A + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sample 3 is heat-treated at 1900°C for 4 h in Ar	▽		▲▲▲
8	SiC-B + 6 wt% Al ₂ O ₃ + 4 wt% Y ₂ O ₃	Sample 4 is heat-treated at 1900°C for 4 h in Ar		▽	△△

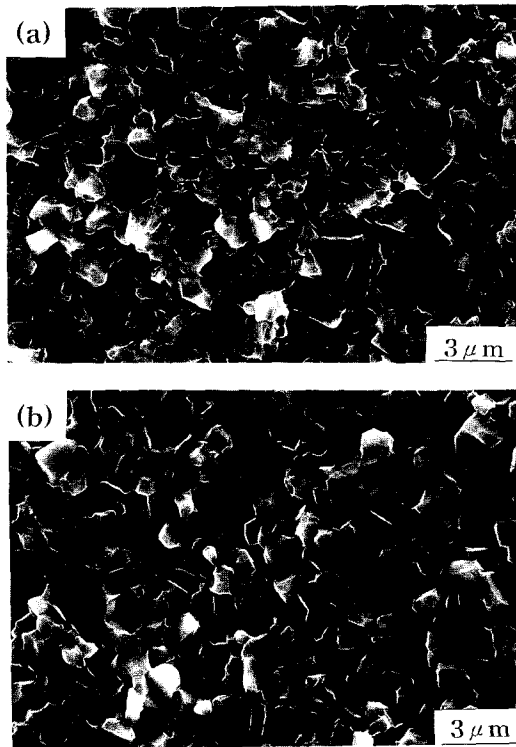


Fig. 2. Fracture surfaces of samples hot-pressed at 1800°C for 1 h and heat treated at 1900°C for 1 h using (a) β -SiC and (b) α -SiC powders.

고온 가압소결된 SiC-B 시편의 (111) pole figure를 Fig. 3에 나타내었다. 정도의 차이는 있으나 모두 cubic β -SiC의 (111)면이 고온 가압소결 방향과 수직인 강한 우선 방향을 나타낸다. 고온 가압소결시 작용한 응력의 방향은 모든 pole figure에서 본 논문의 경우 종이에 수직이다. 따라서, 고온 가압소결한 재료의 pole figure는 중심에 대해 축대칭이다. Fig. 3(a)는 고온 가압소결한 시편의 경우인데, 집합조직 강도가 고온 가압소결 방향과 평행한 방향으로 무질서한 경우의 2배로서, 최대 강도는 중앙에서 나타났는데 무질서한 강도의 2.4배이다. Fig. 3(b)는 고

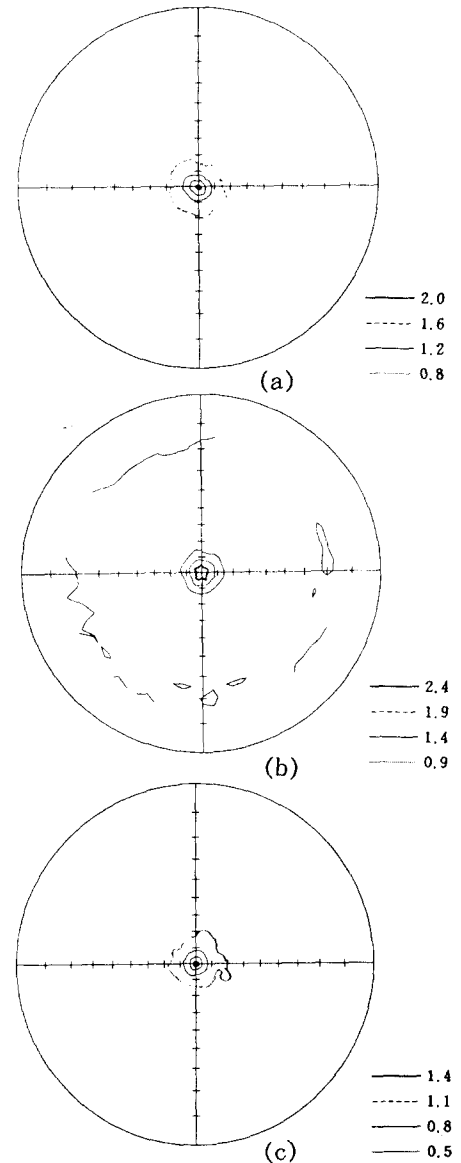


Fig. 3. Experimental (111) pole figures of β -SiC (a) hot-pressed at 1800°C for 1 h powders, (b) hot-pressed at 1800°C for 1 h and postannealed for 1 h at 1900°C and (c) hot-pressed at 1800°C for 1 h and postannealed at 1900°C for 4 h powders. The hot-pressing direction or stress axis lies normal to the plane of the pole figure.

온 가압소결 후 1900℃에서 1시간 열처리한 시편으로 집합조직 강도는 무질서한 강도의 2.4배로 고온 가압소결한 시편보다 집합조직 강도가 훨씬 강해졌다. 이는 (111)면이 hot-pressing 방향과 수직인 결정들이 열처리 과정에서 선택적으로 성장하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 2(a)의 SEM 사진에서 볼 수 있는 이상성장한 입자가 이 사실을 뒷받침하고 있다. 이러한 결과는 열처리에 의해서 (111)면이 고온가압소결 방향과 수직인 결정들이 다른 방위를 가진 결정들보다 결정성장속도가 빠른 것을 의미한다. Fig. 3(c)는 1900℃에서 4시간 열처리한 시편으로 집합조직 강도는 무질서한 강도의 1.4배로 고온 가압소결한 시편의 강도보다도 오히려 감소하였다. 이러한 집합조직 강도의 급격한 감소는 Table 2에 나타난 것처럼 3C → 15R의 상변태에 기인하는 것으로 보인다. 이 결과로 볼 때 고온 가압소결시 대부분의 β-SiC original 결정들이 가장 조밀한 면인 (111)면이 가압방향과 수직인 방향으로 회전하고 이들 우선방위를 가진 β-SiC 결정들이 선택적으로 성장하는 것에 기인하는 것으로 보인다. 이미 잘 알려진 Si₃N₄의 집합조직과 비교할 때 SiC의 경우는 β → α 상변태에 의해 집합조직이 파괴되는 반면 Si₃N₄의 경우는 α → β의 상변태가 집합조직의 발달을 돕는 기구이다[8]. 따라서 구조세라믹스 제조과정중에 일어나는 상변태는 사용재료가 무엇이나에 따라 집합조직을 형성하는 기구 또는 파괴하는 기구로 서로 상반된 역할을 하는 것을 알 수 있다. 또한 고온 가압소결된 Si₃N₄의 경우 preferred basal plane이 고온 가압소결축과 평행인 반면 본 연구의 경우는 preferred (111) plane이 고온 가압소결축과 수직이다. 서로 정반대의 결과를 보이는 이런 차이는 Si₃N₄와 SiC에 생기는 결정립 형

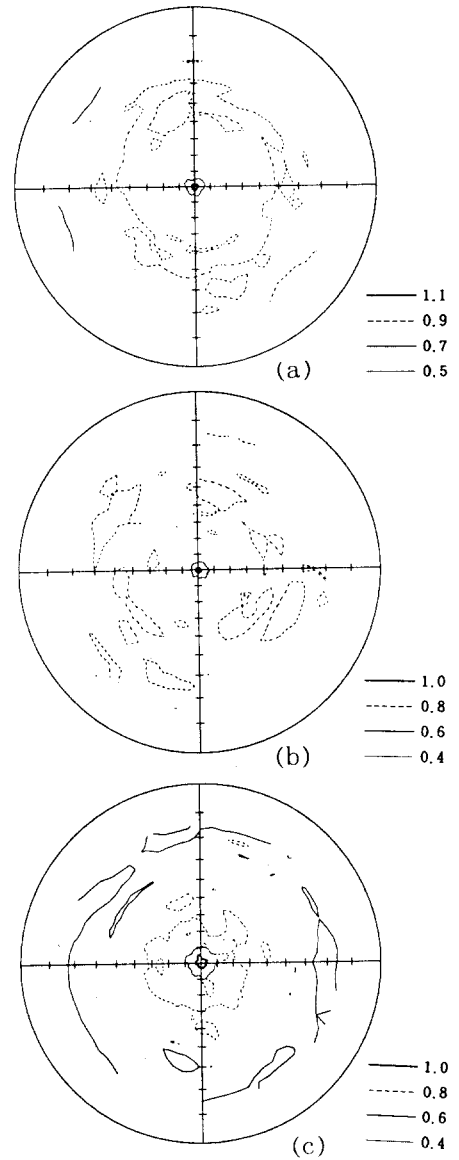


Fig. 4. Experimental (006) pole figures of α-SiC (a) hot-pressed specimen using α-SiC powders, (b) hot-pressed at 1800°C for 1 h and postannealed for 1 h at 1900°C and (c) hot-pressed and postannealed at 1900°C for 4 h. The hot-pressing direction or stress axis lies normal to the plane of the pole figure.

상의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 고온 가압소결된 SiC-A 시편의 (006) pole figure를 보여준다. 출발원료가 β -SiC인 시편들과는 달리 아주 약한 집합조직을 나타낸다. 비록 약하기는 하지만 이 경우 가장 조밀한 면인 (006)면이 가압방향과 수직인 결정들이 집합조직이 무질서한 결정들 보다는 약간 많음을 알 수 있다. Fig. 4(a)는 고온 가압소결한 시편으로 집합조직 강도가 압축방향과 평행한 방향으로 무질서한 경우의 1.1배로 아주 약한 집합조직을 나타낸다. Fig. 4(b)와 (c)는 1900°C에서 각각 1시간, 4시간 열처리한 시편의 집합조직으로 거의 무질서에 가까운 집합조직임을 알 수 있다. 이는 2가지 요인으로 해석이 가능한데 첫 번째는 Fig. 2(b)의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 결정들이 균일하게 성장한 점이다. 출발원료가 β -SiC인 시편의 경우와는 달리 이상성장한 결정은 없으므로 고온 가압성형 중에 선택적인 핵 형성이 일어났더라도 모든 결정들이 일률적으로 성장함에 따라 특정한 우선 방위를 나타내지 못한다는 것이다. 또 다른 가능성은, X-선 회절분석 결과에서 보여진대로 고온 가압소결시 진행되는 $6H \rightarrow 15R$ 의 상변태에 기인한 것으로도 볼 수 있다. 출발원료가 β -SiC인 시편의 경우와는 다르게 고온 가압소결시 바로 시작되는 상변태가 우선방위를 가진 결정들의 성장을 방해하는 것으로 보인다. 따라서 α -SiC가 출발원료인 경우에도 β -SiC가 출발원료인 경우와 마찬가지로 (006)면이 고온 가압소결방향과 수직인 결정들이 다수 형성되나 동시에 일어나는 상변태에 의해 이 결정들의 우선적인 성장이 억제되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

(1) β -SiC를 출발원료로 하여 고온가압법으로 소결한 탄화규소에 나타난 우선방위는 (111) plane이 고온 가압방향에 수직이면서 무질서한 방위의 3배에 해당하는 강도를 보인다.

(2) α -SiC를 출발원료로 하여 고온가압법으로 소결한 탄화규소에 나타난 우선방위는 basal plane이 고온 가압방향에 수직인 매우 약한 집합조직을 나타낸다.

(3) β -SiC를 출발원료로 사용한 경우 집합조직의 강도는 post-annealing 처리에 의해 증가하는데 이는 우선방위를 나타내는 결정들의 선택적인 성장에 기인한다.

(4) β -SiC를 출발원료로 사용한 경우 post-annealing 처리의 시간을 증가시키에 따라 집합조직 강도가 약화되는데 이는 우선방위를 나타내는 결정들의 선택적인 성장이 종료된 상태에서 일어나는 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태에 기인한다.

참 고 문 헌

- [1] S. Prochazka, Ceramics for High Performance Applications, J.J. Burke, A. E. Gorum and R.N. Katz, Eds., (Brook Hill Publishing Co., 1974) p. 7.
- [2] F.F. Lange, J. Mater. Sci. 10 (1975) 314.
- [3] M. Omori and H. Takei, J. Am. Ceram. Soc. 65 (6) (1982) C92.
- [4] N.P. Padture, J. Am. Ceram. Soc. 77 (2) (1994) 519.
- [5] S.K. Lee and C.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 77 (6) (1994) 1655.
- [6] V.D. Krstic, Mater. Res. Soc. Bull. 20 (2) (1995) 46.

- [7] Y. Ma and K.J. Bowman, J. Am. Ceram. Soc. 74 (11) (1991) 2941.
- [8] F. Lee and K.J. Bowman, J. Am. Ceram. Soc. 75 (7) (1992) 1748.
- [9] Y.W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc., in review.
- [10] 김원중, 김영옥, 요업학회지 32(10) (1995) 1162.
- [11] Y.W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 78(11) (1995) 3145.