

탄화규소의 액상소결

김원중 · 김영욱*

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1995년 4월 27일 접수)

Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide

Won-Joong Kim and Young-Wook Kim*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Seoul City Univ.

*Division of Ceram., Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received April 27, 1995)

요 약

탄화규소의 액상소결시 첨가제의 조성과 공정변수가 소결밀도에 미치는 영향을 조사하였고, 출발원료의 결정상이 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 산화물 첨가제는 탄화규소의 치밀화에 효과적이었고, 1850°C에서 1시간 동안 소결함으로써 이론밀도의 96% 이상의 소결체를 제조할 수 있었다. 덮개분말의 사용은 소결중 무게감량을 줄임으로 이론밀도 98% 이상의 소결체 제조를 가능케 하였다. β -SiC를 출발원료로 사용한 경우에 1850°C에서 소결한 후 1950°C에서 1시간 동안 열처리함으로써 탄화규소의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태에 기인하여 이중미세구조가 얻어졌다.

ABSTRACT

Systematic studies of the effects of additives and processing variables on the sintered density and the effect of crystalline forms of starting powders on the microstructure of pressureless sintered silicon carbide are described. Oxide additives were effective for the densification of SiC up to 96% of theoretical density at temperature as low as 1850°C. Use of embedding powder increased the sintered density, up to 98% of theoretical density, by decreasing the weight loss during sintering. Composite type duplex microstructure has been developed due to the $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of SiC by sintering at 1850°C and heat treatment at 1950°C for 1 h.

Key words: Silicon carbide, Liquid phase sintering, Embedding powder, Duplex microstructure

1. 서 론

탄화규소는 강한공유결합에 기인하여 소결하기 어려운 재료이다. 탄화규소의 상압소결은 Prochazka¹⁾에 의해 B와 C를 소결촉진제로 사용함으로써 처음으로 성공하게 되었고, 그 후에 B 화합물, Al 화합물, Be 화합물 등 여러가지 소결조제가 개발되었다. 그렇지만 탄화규소의 고상소결은 2000°C 이상의 고온을 필요로 하고, 얻어진 소결체의 기계적 특성이 그리 좋지 않아서(극강도 350~500 MPa, 파괴인성 2.5~4 MPa·m^{1/2}), 탄화규소의 고온구조재료로의 응용을 제한하였다.

탄화규소의 액상소결은 Omori²⁾에 의해 처음 개발되

어졌고, 액상소결에 의해 제조된 탄화규소의 기계적 특성이 고상소결에 의해 제조된 탄화규소의 기계적 특성보다 우수하며 탄화규소의 액상소결에 대한 관심은 계속 증가되어 왔다^{3,4)}. 특히 최근에 파괴인성 8~12 MPa·m^{1/2}의 액상소결 탄화규소가 보고됨으로서 탄화규소의 액상소결에 대한 연구는 중요한 의미를 갖게 되었다^{5, 7)}.

본 연구에서는 탄화규소의 상입화에 정예요인 중 한 가지인 높은 소결온도를 낮추기 위한 목적으로 여러가지 조성의 Al₂O₃-Y₂O₃ 계 첨가제를 사용하여 첨가제가 소결밀도에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 소결시 공정변수가 소결밀도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 덮개분말의 효과와 출발원료의 결정상이 미세구조에 미치

Table 1. Characteristic of Raw Materials

Material	Supplier	Remarks
SiC-A	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%
SiC-B	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%
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	High Purity Chemicals, Japan	grade: reagent, purity: >99.9%

Table 2. Additive Compositions of SiC Samples

Sample designation	Additive composition (wt.%)
AY1	70% Al ₂ O ₃ +30% Y ₂ O ₃
AY2	50% Al ₂ O ₃ +50% Y ₂ O ₃
AY3	30% Al ₂ O ₃ +70% Y ₂ O ₃
AY4	100% Y ₃ Al ₅ O ₁₂

는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

사용한 원료의 특성은 Table 1에서 보여주며, 소결첨가제의 조성은 Table 2에서 보여준다. 원료의 조합은 SiC-A 또는 SiC-B에 여러가지 조성의 소결첨가제를 6~14 vol.% 첨가하여, 성형조제인 1%의 polyethyleneglycol과 함께 탄화규소분과 polyethylene 병을 사용하여 에탄올을 용매로 하여 16시간 동안 습식혼합하였다. 혼합 후 건조하고 과립화 과정을 거쳐서 4×5×40 mm bar 형상으로 20 MPa의 압력으로 밀축가압성형 한 후 200 MPa의 압력으로 성수압성형 하였다.

소결은 Ar 분위기에서 유도가열로를 사용하여 1750~1950°C 범위에서 1시간 동안 행하였고, 승온속도는 15°C/min로 유지하였다. 소결후 밀도는 Archimedes 방법을 사용하여 측정하였고, 각 조성의 이론밀도는 SiC (3.216 g/cm³)와 Al₂O₃ (3.987 g/cm³) 및 Y₂O₃ (4.906 g/cm³), Y₃Al₅O₁₂ (4.553 g/cm³)의 이론밀도를 첨가한 조성의 부피 분율과 곱한 것의 합을 사용하여 구하였다⁸⁾. 소결조제로

AY2 8 vol%를 첨가한 시편은 소결도중에 수축을곡선을 구하기 위하여 고온 dilatometer를 사용하여 소결하였고, 상변태에 의한 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 소결 후 1950°C에서 1시간 동안 추가적인 열처리를 행하였다. 소결시편 및 열처리 시편의 결정상 분석을 위하여 소결 및 열처리 후 시편을 분말로 분쇄하여 X-선 회절분석을 행하였고, SiC 결정상의 상대적 양은 Tanaka와 Iyi⁹⁾가 보고한 X-선 회절 peak의 상대적 강도값에 기초를 둔 계산 프로그램을 사용하여 계산하였다.

또한 소결조제로 AY1 8 vol%를 첨가한 시편은 소결중 무게감량의 원인을 알기 위하여 소결 후 분쇄하여 induction coupled plasma(ICP) 장치를 사용하여 첨가제에 대한 정량분석을 행하였다. 파단면의 미세구조는 주사 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결첨가제의 영향

먼저 탄화규소는 SiC-B, 소결첨가제량은 10 wt.%로 고정하고 여러가지 조성이 소결밀도에 미치는 영향을 조사하였고 그 결과는 Fig. 1에서 보여준다. 그림에서 보듯이 모든 조성에서 소결온도가 높아짐에 따라 소결 밀도가 높아졌고, AY1과 AY2 조성은 SiC의 소결온도로는 낮은 온도인 1850°C에서 상대밀도 95% 이상의 소결밀도를 나타내었다. 특히 AY2 조성은 1850°C에서 상대밀도 96.8%로서 가장 높은 밀도를 나타내었다.

SiC에 산화물을 첨가하여 액상소결시 액상의 조성은 첨가제와 SiC의 표면에 있는 SiO₂ 양에 의존하며¹⁰⁾, 본

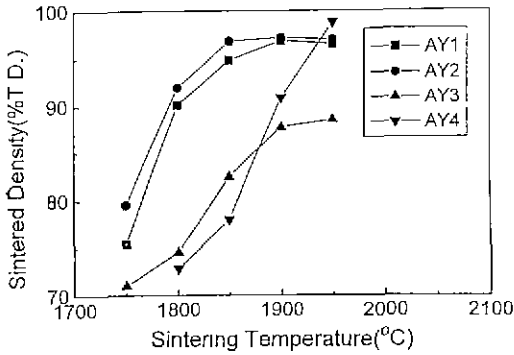


Fig. 1. Densities of sintered samples with various additives as a function of sintering temperature (refer to Table 2).

실험에서는 출발원료인 SiC-B 분말이 0.37%의 SiO₂를 포함하고 있고, 습식혼합 도중 SiO₂ 함량의 증가가 예상되므로 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 계 액상이 치밀화에 기여하였다고 생각된다. Fig. 1에서 AY4 조성의 경우에 소결온도 1900°C까지 다른 조성에 비해 상대적으로 낮은 밀도를 나타내는데, 이는 AY4 조성의 경우에 Y₃Al₅O₁₂ 화합물을 첨가하였으므로 Y₃Al₅O₁₂-SiO₂ 계 반응이 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 삼성분계 반응보다 높은 온도에서 일어나 액상형성이 더 높은 온도에서 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 AY4 조성의 경우에 1950°C에서 가장 높은 밀도를 나타내고, 다른 시편과 달리 소결온도가 높아짐에 따라 급격한 밀도증가를 보여주는데, 이는 전형적인 액상소결의 치밀화 거동으로서, Y₃Al₅O₁₂ 첨가제의 경우에 Al₂O₃ 및 Y₂O₃에 비하여 열역학적으로 더 안정하고, 고온에서 액상이 형성되므로 액상의 휘발이나 화학반응에 의한 액상의 손실이 적어 액상유동에 의한 치밀화가 잘 일어나기 때문이라고 생각된다¹¹. 이러한 고찰은 AY4 시편을 1850°C에서 1시간 소결한 경우에 무게감량이 2.5%로서 AY1-3 시편의 7~10%에 비해 상대적으로 낮은 것으로부터도 알 수 있다.

본 연구에서는 SiC의 소결온도를 낮추기 위한 목적으로 주로 AY1과 AY2 조성에 대해 추가적인 실험을 행하였다. 첨가제량의 효과를 알기 위하여 Al₂O₃-Y₂O₃ 계 첨가제에 대하여 첨가제의 양을 6~14 vol%까지 변화시켜서 1850°C에서 1시간 동안 소결하였고 소결밀도를 Fig. 2에서 보여준다. 그림에서 보듯이 AY1과 AY2 조성의 경우 6 vol%보다 8 vol% 이상의 액상을 첨가했을 때 더 높은 밀도를 나타내었고, 일반적으로 액상량이 많아지면 치밀화가 더 쉬울 것으로 생각되나, 8 vol% 이상에서는 거의 일정한 소결밀도를 나타내었다.

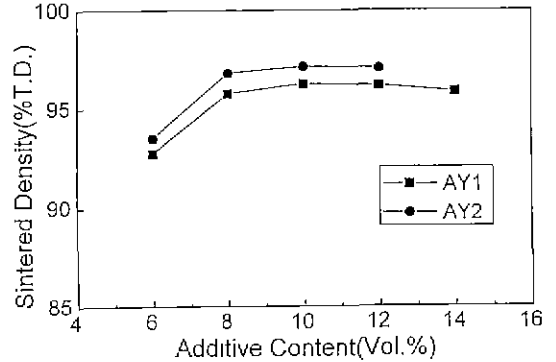


Fig. 2. Change of sintered densities with additive content for samples sintered at 1850°C for 1 h (refer to Table 2).

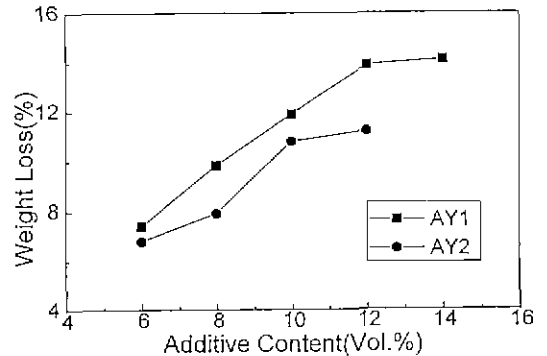
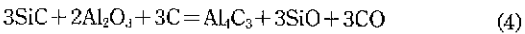
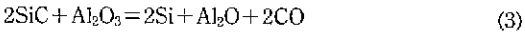
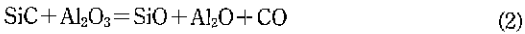


Fig. 3. Change of weight loss with additive content for samples sintered at 1850°C for 1 h (refer to Table 2).

Fig. 3는 Al₂O₃-Y₂O₃ 계 첨가제에 대하여 첨가제의 양을 6~14 vol%까지 변화시켜서 1850°C에서 소결하였을 때 소결중 무게감량을 보여주며, 일반적으로 액상량이 증가함에 따라 소결중 무게감량도 증가함을 알 수 있고, 또한 Al₂O₃-Y₂O₃ 계 첨가제의 경우에 Al₂O₃ 함량이 높을수록 무게감량이 증가함을 알 수 있다. 산화물 첨가제를 사용하여 SiC를 소결할 때 소결첨가제, 탄화규소 분말에 포함된 free carbon, SiO₂ 및 SiC 사이에 화학반응이 일어나고, 이러한 화학반응은 열린기공 상태에서는 기체상의 형성으로 액상량의 감소와 액상의 조성변화를 일으켜 소결을 방해하고, 고립기공 상태에서는 화학반응에 의해 형성된 기체상이 고립기공 내에 trap되어 치밀화를 방해하게 된다^{10,12}. 탄화규소의 액상소결 시 일어날 수 있는 화학반응은 아래와 같다¹¹⁻¹⁵.

Table 3. Additive Contents of Green Compact and Sintered Body

Green compact		Sintered body (1850°C, 1 h)	
Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
(wt%)		(wt%)	
8.9	3.8	4.6	2.9



(1)~(4) 반응은 1800°C 이상의 소결온도에서 일어날 수 있고¹⁰⁾, 이러한 반응이 무게감량의 주된 원인이라고 생각된다. 실제로 AY1 조성의 첨가제가 8 vol% 첨가된 시편의 성형체와 소결시편을 분석하여 정량분석을 하였고, 그 결과를 Table 3에서 보여준다. Table 3에서 보듯이 소결첨가제중 Al₂O₃는 약 48% 정도가 소결중 감량되고 Y₂O₃는 약 24%가 감량됨을 알 수 있다. Al₂O₃-Y₂O₃ 계 첨가제의 경우에 Al₂O₃ 함량이 높을수록 무게감량이 증가한 이유는 Al₂O₃가 Y₂O₃에 비해 우선적으로 반응이 일어나 기체상으로 손실되기 때문이라고 생각된다.

따라서 Fig. 2에서 액상량을 8 vol% 이상 첨가하여도 거의 일정한 소결밀도를 나타낸 이유는 액상량이 많아지면 (1)~(4) 반응에 의한 무게감량이 증가하고, 이때 (1)~(4) 반응에 의해 형성된 기체상이 고립기공에 trap 되어 고립기공의 소멸을 방해하기 때문이라고 생각된다¹¹⁾. 또한 부분적으로는 AY1 및 AY2 조성의 액상을 추가로 첨가할 경우 SiO₂ 양은 일정한데 Al₂O₃-Y₂O₃ 계 조성이 추가되는 것이므로 실제 액상의 조성은 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 삼성분계¹⁶⁾에서 SiO₂가 부족한 방향으로 이동하게 되어 액상형성온도가 높아지기 때문이라고 생각된다. Fig. 2와 3에서 AY1 시편의 경우 12 vol% 이상에서, AY2 시편의 경우 10 vol% 이상에서 무게감량의 변화가 거의 없는데도 소결밀도가 별 차이가 없이 완전한 치밀화가 안되는 이유도 고립기공에 trap 된 기체상이 추가적인 치밀화를 방해하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 1에서 AY1-3 시편의 경우에 AY4 시편에 비하여 소결온도가 증가함에 따라 밀도증가가 비교적 완만한 이유도 소결 도중 (1)~(4) 반응이 AY4 시편에서 보다

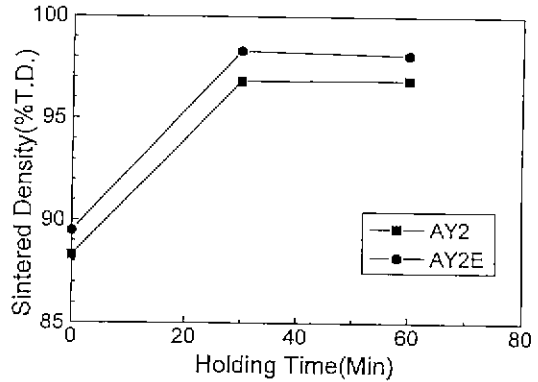


Fig. 4. Effect of embedding powder on the sintered density of SiC with 8 vol% AY2 addition during holding at 1850°C (AY2 is a specimen without embedding powder and AY2E is a specimen with embedding powder).

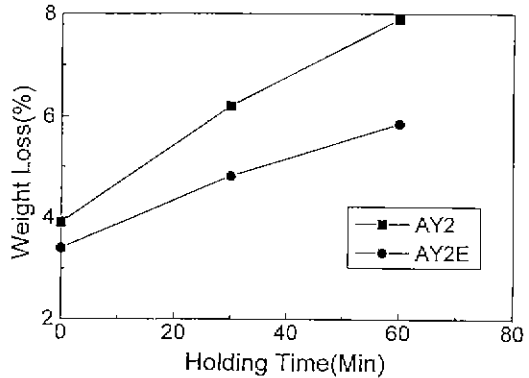


Fig. 5. Effect of embedding powder on the weight loss of SiC with 8 vol% AY2 addition during holding at 1850°C (refer to Fig. 4).

활발히 일어나 치밀화되려는 구동력을 약화시키기 때문이라고 생각된다. 따라서 1950°C 이상의 고온에서 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 Al₂O₃ 및 Y₂O₃보다는 열역학적으로 비교적 안정한 Y₃Al₅O₁₂를 소결조제로 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

3.2. 덮개분말의 효과

산화물 첨가제를 사용하여 SiC를 액상소결할 때 무게감량은 필연적으로 일어나지만 일반적으로 boron과 carbon을 첨가한 경우에 비하여 무게감량이 상당히 많은 편이다. 예를 들면 boron을 1%, carbon을 2% 첨가하여 2050°C에서 1시간 소결한 경우에 질량감소는 2~3% 정

도인데 비하여¹⁷⁾ AY2 조성의 첨가제를 8 vol% 사용하였을 때 1850°C에서 1시간 소결한 후 질량감소는 약 8% 정도였다(Fig. 3). 이러한 과도한 질량감소는 질량감소시 발생한 기체상이 고립기공에 trap 되어 고립기공의 소멸을 어렵게 만들고, near-net-shaping을 어렵게 만들므로 바람직하지 않다. 따라서 이러한 질량감소를 줄이기 위하여 AY2 조성의 액상을 20 vol% 첨가한 조성의 덩개분말을 제조하여 소결시 시편을 덩개분말에 파묻고 소결하였고 1850°C에서 1시간 동안 유지하는 동안에 소결밀도와 질량감소를 측정하였다(Fig. 4, 5). 그림에서 보듯이 덩개분말을 사용한 경우에 소결밀도가 96.8%에서 98.3%로 증가하였고, 소결중 무게감량은 7.9%에서 5.9%로 감소했음을 알 수 있다. 이러한 덩개분말의 효과는 Al₂O₃-TiC 복합재료의 소결시에도 효과적임이 보고되어 왔는데¹⁸⁾, 덩개분말이 도가니 내부에 (1)~(4) 반응의 생성물인 SiO와 Al₂O 등의 분압을 높여서 시편내부에서 일어나는 (1)~(4) 반응을 억제함으로써 질량감소를 줄이고 소결밀도를 향상시켰다고 생각된다.

3.3. 결정상의 영향

결정상이 치밀화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소결조제로 AY2 8 vol%를 첨가하였을 때 α-SiC(SiC-A)와 β-SiC(SiC-B)의 소결시 온도에 따른 선수축율의 변화를 Fig. 6에서 보여준다. 그림에서 보듯이 SiC-B가 SiC-A보다 더 높은 수축율을 보여주는데 이는 부분적으로 SiC-B의 성형밀도(1.963 g/cm³)가 SiC-A의 성형밀도(2.129 g/cm³)보다 낮고, SiC-B의 입자크기가 SiC-A

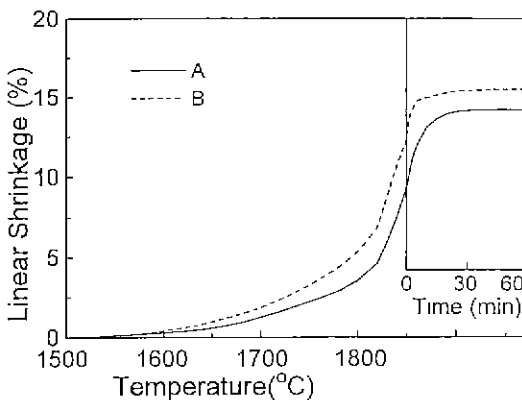


Fig. 6. Linear shrinkage of α-SiC with 8 vol% AY2 addition (A) and β-SiC with 8 vol% AY2 addition (B) during heating at 15°C/min and holding at 1850°C for 1 h.

보다 미립이기 때문이라고 생각된다. 산화물첨가제를 사용하여 탄화규소를 소결할 때 치밀화는 액상소결에 의해 이루어지고 소결의 주된 공정은 재배열(rearrangement)과 용해 및 재석출(solution-reprecipitation) 공정으로 구성되어진다¹⁹⁾. Fig. 6에서 1600~1750°C 온도범위에서 관찰된 초기치밀화는 재배열공정에 기인한다고 생각되고, 1750°C 이상의 온도에서 관찰된 치밀화는 용해-재석출 공정에 기인한다고 생각된다. 용해-재석출 공정은 조그만 입자의 용해와 액상내에서의 확산, 큰 입자 위에 재석출 공정에 의하여 입자성장을 수반하며, β-SiC 분말을 출발원료로 사용했을 때는 β→α 상변태도 이 과정에서 일어날 것으로 생각된다¹⁹⁾.

소결조제로 AY2 8 vol%를 첨가하였을 때 소결된 시편의 파단면의 미세구조를 Fig. 7에서 보여준다. 사진에서 보듯이 출발원료는 SiC-B가 SiC-A보다 미세하였지만 1850°C에서 소결한 후에는 SiC-B를 사용한 경우가 더 큰 입자크기를 갖는 것을 알 수 있다. X-선 회절분석 결과는 SiC-B를 출발원료로 사용한 시편의 경우에 주된

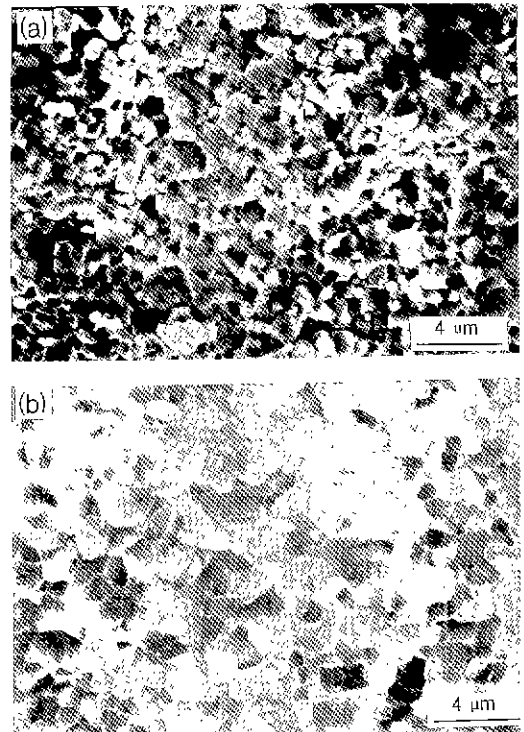


Fig. 7. Fracture surfaces of samples sintered at 1850°C for 1 h using (a) α-SiC and (b) β-SiC powders with 8 vol% AY2 addition

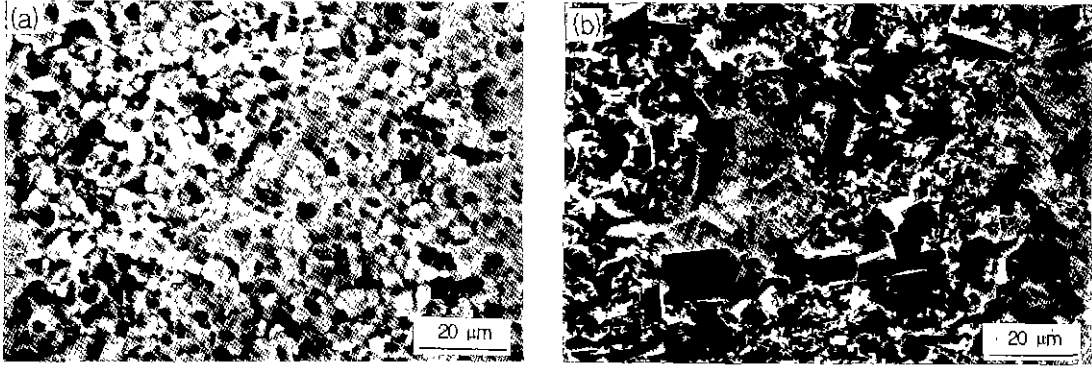


Fig. 8. Fracture surfaces of samples sintered at 1850°C for 1 h and heat treated at 1950°C for 1 h using (a) α-SiC and (b) β-SiC powders with 8 vol% AY2 addition.

Table 4. Polytypes in Sintered and Heat-treated Materials

No	Starting composition	Densification and heat-treatment conditions	Polytype				
			2H	3C	4H	6H	15R
1	SiC-A+8 vol% AY2	Sintered at 1850°C for 1 h in Ar				92	8
2	SiC-B+8 vol% AY2	Sintered at 1850°C for 1 h in Ar	3	87	10		
3	SiC-A+8 vol% AY2	Sample 1 is heat-treated at 1950°C for 1 h in Ar				77	23
4	SiC-B+8 vol% AY2	Sample 2 is heat-treated at 1950°C for 1 h in Ar		69	27	4	

상은 β-SiC이지만 α-SiC와 Y₃Al₅O₁₂ 상의 존재도 보여 주는데 이는 소결도중에 β→α 상변태가 일어났음을 의미하며, 이러한 상변태가 입자성장을 가속하였다고 생각된다. 또한 Y₃Al₅O₁₂ 상의 존재는 첨가한 Al₂O₃와 Y₂O₃가 소결온도에서 냉각 도중에 Y₃Al₅O₁₂ 상을 형성함을 알 수 있다. 반면에 SiC-A를 출발원료로 사용한 경우에 X-선 회절분석 결과는 α-SiC과 Y₃Al₅O₁₂ 상이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 소결조제로 AY2 8 vol%를 첨가하여 1850°C에서 소결한 시편을 1950°C에서 1시간 동안 열처리한 시편의 파단면을 보여준다. 사진에서 보듯이 출발원료로 SiC-B를 사용한 경우는 지르코늄 이산화물 이스트리이트

이상성장한 입자는 주로 4H 상일 것으로 추정된다. 반면에 SiC-A 시편의 경우는 열처리 동안에 입자성장과 함께 6H→15R 상변태가 일어났음을 보여주며, 이러한 상변태가 미세구조에는 큰 영향을 주지 않았음을 알 수 있다. 따라서 SiC-A와 SiC-B 시편의 열처리 후 미세구조 차이는 주로 β→α 상변태의 유무에 의존하며, 코인성 탄화규소를 제조하기 위해서는 β-SiC를 출발원료로 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다. 또한 파괴양상은 Fig. 7과 8에서 보는 것처럼 대부분이 입계파괴를 보여 주는데 이는 산화물 소결조제의 첨가가 미세구조를 제어함으로써 SiC의 파괴인성을 증가시킬 수 있음을 보여준다.