

액상소결 α 형 탄화규소의 미세구조 변화

이종국, 강현희, 박종근, 이은구
조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Microstructural evolution in liquid-phase sintered α -silicon carbide

Jong-Kook Lee, Hyun-Hee Kang, Jong-Kon Park and Eun-Gu Lee
Department of Materials Engineering, Chosun University, KwangJu 501-759, Korea

요 약 2, 5, 10 mol%의 YAG (yttrium aluminum garnet) 분말을 액상 소결조제로 α 상 탄화규소 분말에 첨가한 후, 1850°C에서 소결시간을 달리하여 소결체를 제조한 다음, 소결시 일어나는 미세구조 변화를 첨가된 액상량과 소결시간의 변화에 대하여 고찰하였다. 각 조성 중 2시간 소결한 시편에서 가장 높은 밀도를 나타냈으며, 소결시간이 길수록 액상의 기화로 인하여 중량 감소량이 점차 증가하였다. 또한 첨가된 YAG 액상량이 증가할 수록 상대밀도(apparent density)와 중량감소량은 증가하였으나 입성장속도는 감소하였다. 액상량이 적은 시편에서는 소결시간이 길수록 일부 6H상의 탄화규소 입자가 4H상 탄화규소 입자로 상전이 되었으며, 이로 인하여 막대상 입자들이 일부 존재하였다

Abstract After the addition of yttrium aluminum garnet of 2, 5, 10 mol% as a sintering aid, α -silicon carbides were prepared by a liquid-phase sintering at 1850°C, and the microstructural evolution was investigated during sintering as functions of liquid-phase amount and sintering time. The highest apparent density in each compositions was obtained in specimens sintered for 2 h, and the percentage of weight loss increased with sintering time. By increasing the amount of sintering aid (yttrium aluminum garnet), the rate of grain growth during sintering decreased, but the apparent density of sintered body increased. The phase transformation from 6H-SiC to 4H-SiC was partially observed in specimens sintered for a long time,

and so, a few rod-like grains were observed.

1. 서 론

탄화규소를 상압소결하여 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 소결조제의 첨가가 필수적이다[1-3]. 탄화규소의 소결조제로는 비산화물인 B, B₂C, Al과 C가 사용되었으나 이들을 사용할 경우 소결온도가 2000~2400°C로 높을 뿐만 아니라 소결체의 입자크기가 커서 파괴인성이 낮아지는 단점이 있다[4-6]. 최근에 활발히 연구되고 있는 알루미늄, 이트리아 등의 산화물 소결조제는 탄화규소의 소결온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 소결밀도를 향상시킬 수 있어 현재 많이 사용되고 있으며, 이 경우 소결체는 미세한 탄화규소 입자들로 구성되어 파괴인성을 높일 수 있다[7-9]. 산화물 소결조제 첨가시 소결온도가 낮아지는 것은 탄화규소 입자의 표면에 형성된 실리카와 소결조제간에 반응하여 1550-1650°C에서 공융액상(eutectic melts)을 형성하기 때문인 것으로 알려지고 있다[10].

탄화규소의 입자형상은 소결체 제조시 사용되는 초기 분말상의 다형에 의존하는 것으로 알려져 있는데[11,12], α 형 탄화규소의 분말 성형체를 소결할 경우 등면체상의 입자성장이 이루어지고, β 형 탄화규소 분말의 성형체를 상변태 이상의 온도에서 소결할 경우 α 상 탄화규소로 상변태하면서 판상(plate-like shape)이나 막대상(rod-like shape)의 입자성장이 이루어진다. 또한 최근의 연구결과에 의하면[13], 산화물 소결조제 첨가시 탄화규소 입자의 성장은 Ostwald ripening에 의해 일어나는 것으로 확인되었는데, 첨가된 산화물 조제의 성분비(특히 이트리아와 알루미늄의 비)나 양에 따라 강도나 파괴인성 등

이 달라지는 것으로 알려져 있다[14,15].

본 연구에서는 α 상 탄화규소 분말에 산화물 소결조제로 yttrium aluminum garnet(이하 YAG라 표기함)를 첨가한 후 액상소결로 소결체를 제조하였으며, 이때 첨가된 산화물 소결조제의 양(액상량)이 소결체의 미세구조 및 입자성장 속도에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 출발원료로는 평균 입자크기가 0.45 μm 의 α 상 탄화규소 분말(98.1% purity, Showadenko Co., free carbon(1.08%), free SiO₂(0.71%) 함유)을 사용하였는데, 이 분말의 상은 α 상의 다형인 6H 상이 94%, 16R 상이 6%로 구성되었다. 산화물 소결조제로는 이트리아와 알루미늄 화합물인 YAG(99.9%, High Purity Chemical Co., 37.5 mol% Y₂O₃ 조성)를 첨가하였다. α -SiC 분말에 YAG 분말을 2, 5, 10 mol% 각각 첨가하고, 여기에 결합제로 PEG (polyethylene glycol)를 2.5 wt% 섞은 후, 탄화규소 용기와 볼을 이용하여 에탄올을 분산매로 planetary ball mill에서 20시간 각각 혼합하였다. 80°C로 건조된 분말을 200 mesh 체로 체조립을 행한 다음, 사각몰드에서 1 MPa로 1축 가압하여 1차 성형체를 제작하였으며, 다시 200 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 2차 성형체를 제작하였다.

소결 중 산화물의 증발을 억제하기 위하여 성형체를 α 상 탄화규소 분말 내에 장입한 다음, 탄소저항 발열체의 전기로 내에서 아르곤

분위기로 소결을 행하였는데, 소결온도는 1850°C로 고정하였고 소결시간은 0시간(소결 온도까지 승온시킨 다음 바로 냉각한 시편)에서부터 0.5, 2, 5, 10시간으로 점차 증가시키면서 각각 행하였다. 승온속도는 상온에서 1700°C까지는 20°C/min으로 행하고, 1700°C부터 1850°C까지는 10°C/min으로 하였다.

소결 후 각 시편의 소결밀도를 아르키메데스 방법으로 측정하였고, X-ray 회절분석으로 상분석을 행하였다. 소결된 시편을 연마한 후, Rf 플라즈마 장비 (모델명; Rf Plasma Barrel Etcher PT 7150, Biorad Laboratory GmbH, Munich, FRG)를 이용하여 표면에칭을 행하였는데, 에칭은 7 vol%의 산소가 함유된 CF₄ 가스내에서 1시간 동안 행하였다. 주사전자 현미경을 이용하여 표면의 미세조직을 관찰하였으며, 연마표면의 주사전자현미경 사진을 가지고 화상분석 처리기 (모델명; Luzex III, Nileco Co., Japan)를 사용하여 평균 입자크기를 2차원으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체 특성

Figs. 1과 2에는 각각 액상 소결조제의 양 및 소결시간에 따른 소결체의 밀도와 중량감소를 나타내었다. 5 mol%와 10 mol%를 첨가한 시편의 경우 승온과정에서 많은 치밀화가 이루어진 것을 알 수 있는데, 이것은 승온과정 중 액상이 비교적 낮은 온도에서 형성되기 때문이다. 일반적으로 탄화규소에 알루미늄이나 이트리아를 첨가하는 경우 1550°C ~ 1650°C에서 액상을 형성하는 것으로 알려져 있는데[10, 16-17], 이러한 액상은 탄화규소 표면에 형성된 SiO₂와 Al₂O₃, Y₂O₃가 미

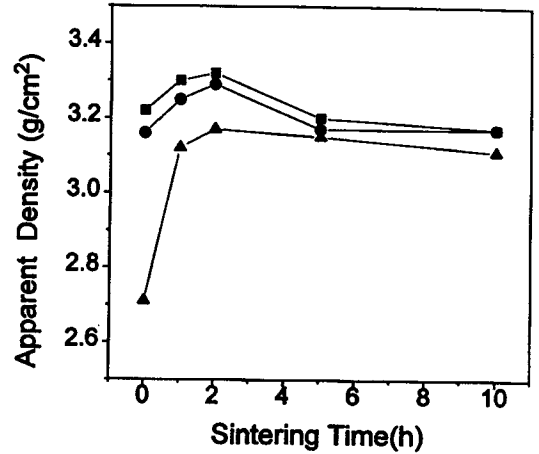


Fig. 1. Apparent density of liquid-phase sintered α -silicon carbide as functions of sintering time and YAG composition of (a) 10 mol% (■), (b) 5 mol% (●) and (c) 2 mol% (▲).

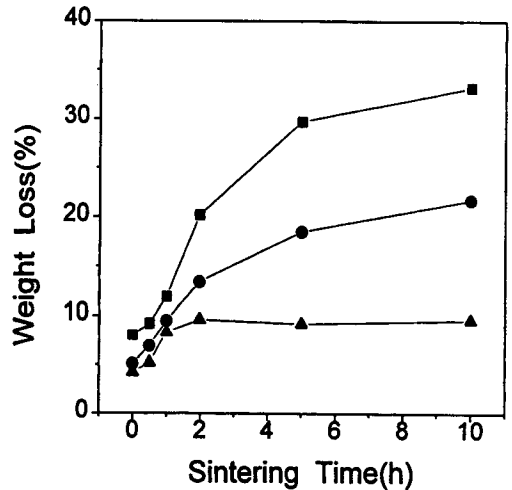


Fig. 2. Percentage of weight loss in liquid-phase sintered α -silicon carbide as functions of sintering time and YAG composition of (a) 10 mol% (■), (b) 5 mol% (●) and (c) 2 mol% (▲).

리 반응하여 산화물 조성의 공용액상을 우선

적으로 생성시키기 때문인 것으로 알려져 있다. 반면에 액상량이 적은 2 mol% YAG상을 첨가한 경우에는 액상이 존재하는 부위에서만 소결이 이루어지기 때문에 승온 과정 중 치밀화가 덜 일어난 것으로 판단되며, 소결과정 중에 치밀화가 주로 일어난 것으로 확인되었다.

액상 소결조제의 양에 관계없이 모든 경우에서 소결시간이 2시간까지는 소결밀도가 증가하다가 그 이후에는 소결밀도가 점차 감소하였는데, 2시간 이후에 소결밀도가 감소하는 원인으로서는 Fig. 2에서 보듯이 중량감소의 증가를 들 수 있다. 산화물 소결조제를 첨가하여 탄화규소를 소결할 경우, 탄화규소와 산화물 액상간의 반응이 일어나 기상 반응물인 Al_2O_3 와 SiO 등이 형성되는데, 이러한 휘발성 물질은 소결 중 표면으로 이동하여 기화되기 때문에 중량이 크게 감소하게 된다[8,18]. 기상반응물의 기화에 따른 중량감소는 Fig. 2에서 보듯이 액상량이 많을수록 크고, 또한 2시간 이후부터는 그 양이 급격히 증가하였다.

3.2. 액상량 변화에 따른 입자크기 및 미세구조 변화

Figs. 3, 4, 5에는 α SiC 분말에 액상조제인 YAG상을 각각 10, 5, 2 mol% 첨가하여 1850 °C에서 각각 0.5, 2, 5시간 소결한 탄화규소 소결체의 연마면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을, Fig. 6에는 각각의 주사전자현미경 사진으로부터 화상처리로 분석한 평균 입자크기를 나타내었다. 0.5시간 소결한 시편의 경우(Fig. 3), 10 mol%와 5 mol%의 YAG를 포함한 시편에서는 모든 입자가 충분한 액상으로 둘러싸여 있어 액상소결에 의해 비교적 치밀화가 많이 진행되어 기공이 없는 것을 알 수 있으며, 반면에 2 mol% YAG를

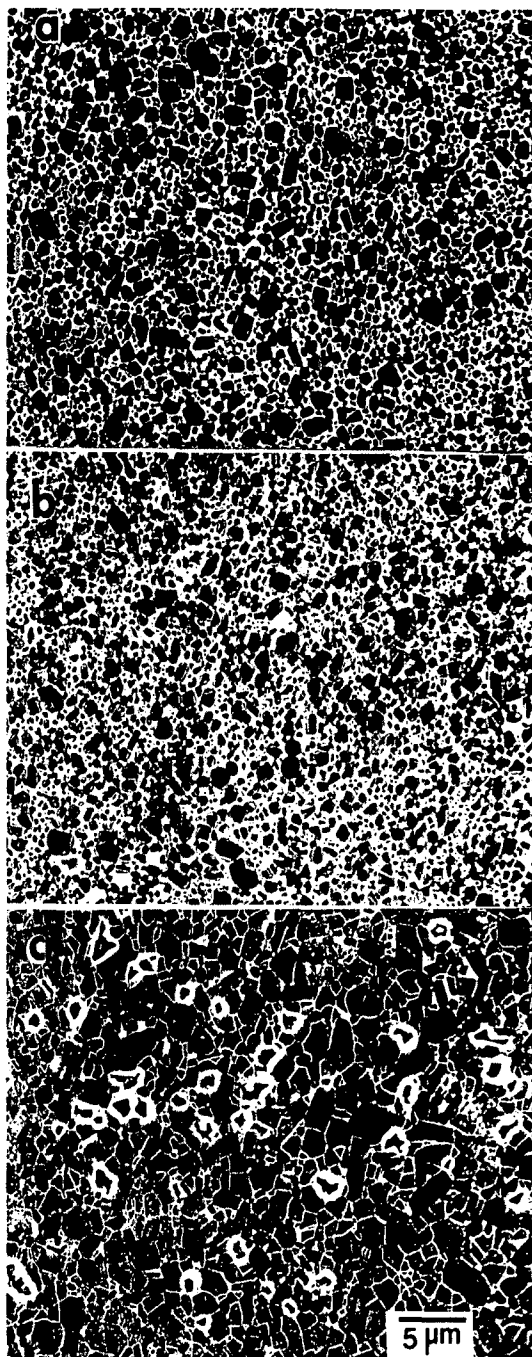


Fig. 3. Scanning electron micrographs of α -SiC specimen sintered at 1850°C for 0.5 h with a composition of (a) 10 mol%, (b) 5 mol% and (c) 2 mol% YAG.

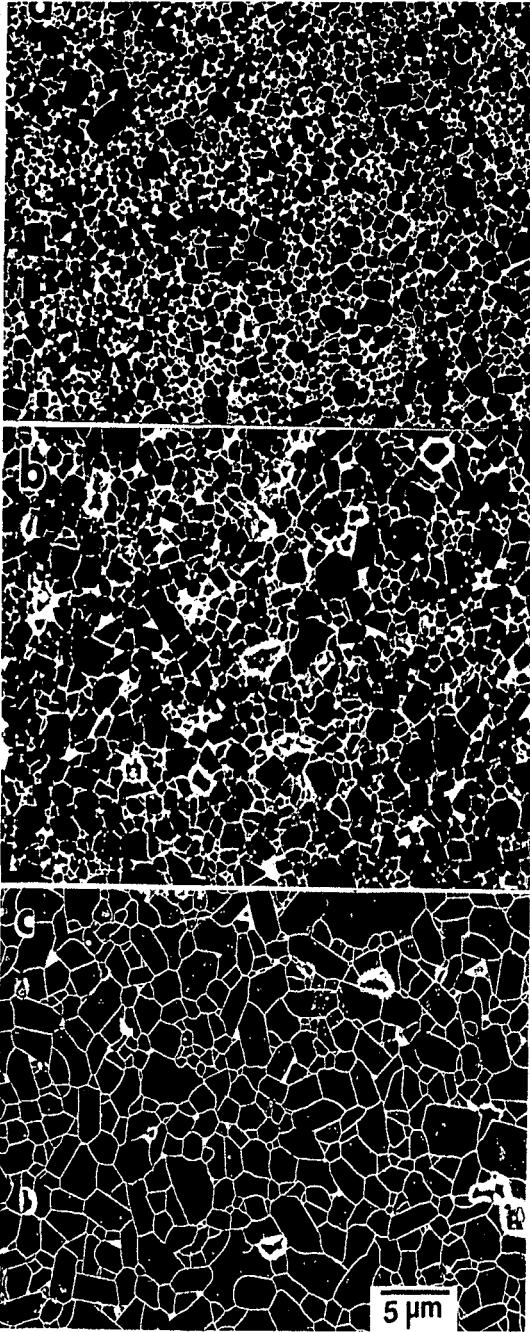


Fig. 4. Scanning electron micrographs of α -SiC specimen sintered at 1850°C for 2 h with a composition of (a) 10 mol%, (b) 5 mol% and (c) 2 mol% YAG.

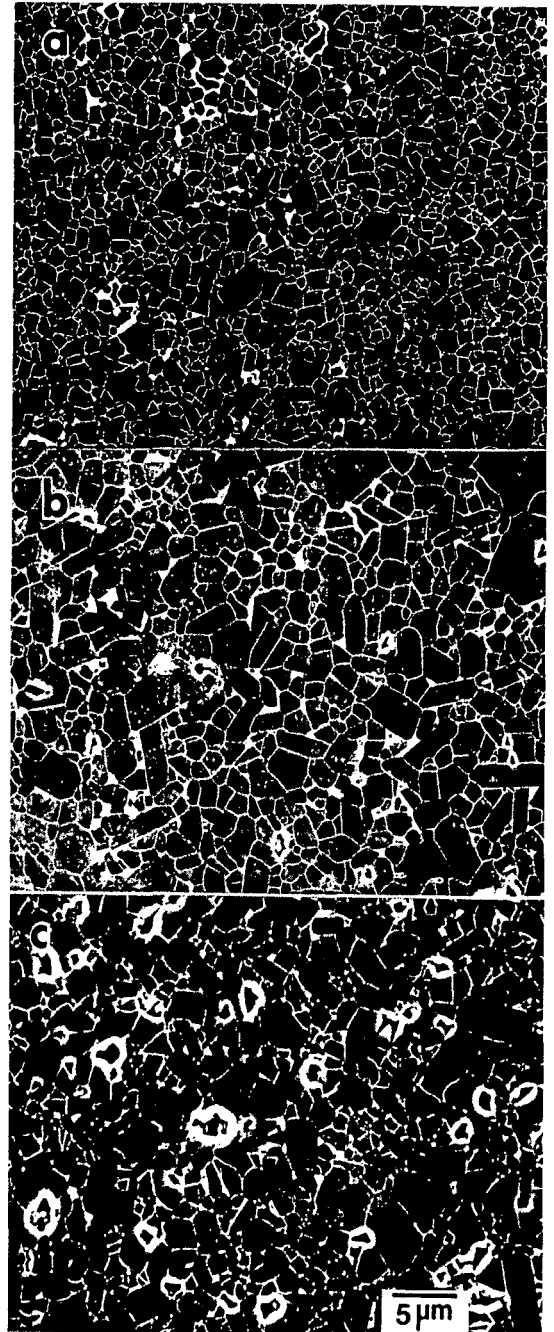


Fig. 5. Scanning electron micrographs of α -SiC specimen sintered at 1850°C for 5 h with a composition of (a) 10 mol%, (b) 5 mol% and (c) 2 mol% YAG.

함유한 시편에서는 일부 입계만 액상과 접촉하고 대부분은 고상간 경계를 이루고 있고, 치밀화도 덜 일어나 많은 기공이 포함되어 있음을 알 수 있다.

일반적으로 CF_4 가스에 의해 탄화규소를 플라즈마로 에칭하면, Si 성분이 많은 곳은 에칭이 잘되고 산화물이 많이 포함된 부분은 에칭이 되지 않아 주사전자현미경 사진에서 명암이 달라지게 된다[13]. Figs. 3, 4, 5에서도 각 시편의 주사전자 현미경 사진을 자세히 살펴보면 크게 세가지 영역으로 구분되는데, 입자간 또는 입계에서 보이는 완전히 흰 부분은 산화물 액상이 존재하는 부분이고, 입자 중심에 검게 보이는 부분이 출발 분말의 형상이며, 검은 입자를 둘러싸고 있는 회색 부분이 소결 중 성장한 부분이다. 소결중에 성장한 부분과 출발분말 상간에 색상이 다르게 나타나는 것은 Ostwald ripening에 의해 성장된 부분에는 액상 성분

인 알루미나가 포함되어 에칭이 다소 덜 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다[13].

30분 소결한 입자의 경우(Fig. 3), 초기 분말상이었던 검은 부분은 대부분 각형을 가지고 있었으나 입성장이 이루어지면서 입자형상이 대부분 등면체로 변한 것을 알 수 있는데, 이는 액상과 접촉된 상태에서의 표면에너지 줄이려는 구동력에 의한 것으로 해석될 수 있다. 입자크기를 비교해보면, 30분 소결 시편의 경우 10 mol%와 5 mol% YAG를 함유한 시편에 비하여 2 mol% YAG를 함유한 시편에서 입자크기가 더 빨리 성장한 것을 알 수 있는데, 이러한 경향은 Figs. 5, 3-6에서 보듯이 소결시간이 길수록 더욱 커지는 경향이 있다.

2시간 소결한 시편의 경우, YAG 조성을 10 mol% 함유한 시편에서는(Fig. 4의 (a)) 액 상량이 많아 0.5시간 소결한 시편과 비교하여 볼 때 입자크기만 커진 형상을 보

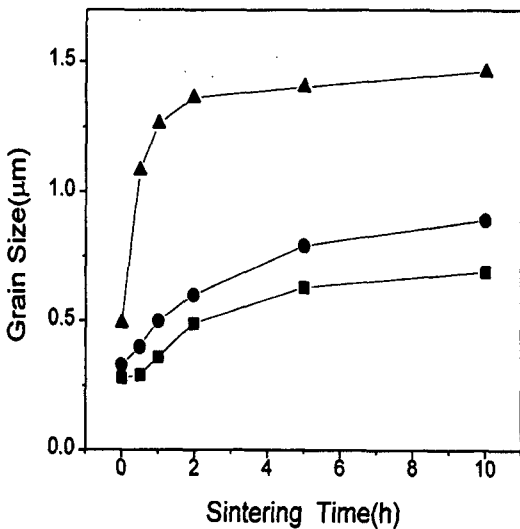


Fig. 6. Mean grain size of liquid-phase sintered α -silicon carbide with an YAG composition of (a) 10 mol%(■), (b) 5 mol%(●) and (c) 2 mol%(▲).

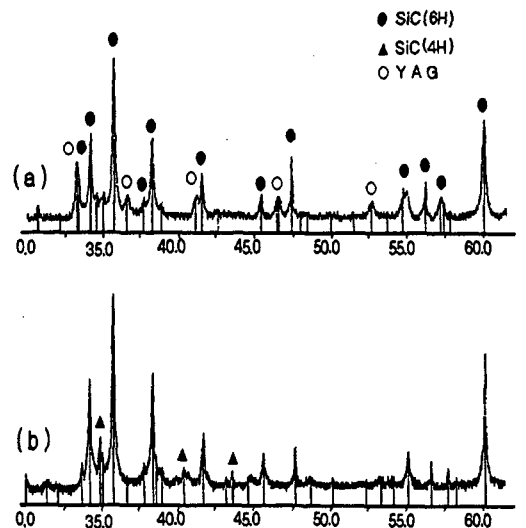


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of α -SiC specimen sintered at 1850°C for (a) 0.5 h and (b) 5 h with an YAG composition of 5 mol%.

이고 있으나, 5 mol%인 시편 (Fig. 4의 (b))에서는 시편 내에 액상이 크게 줄어들어 고상간 입자 경계가 다수 형성되었으며, 입자크기 증가도 두드러진 것을 알 수 있다. 또한 2 mol%인 시편 (Fig. 4의 (c))에서는 기공이 다소 줄어든 것으로 보아 치밀화가 증진된 것을 알 수 있으며, 아울러 5 mol%, 2 mol%인 시편에서는 판상(plate-like)이나 막대상(rod-like) 모양의 입자가 일부 나타나고 있다.

5시간 소결한 시편에서는 Fig. 5의 (a)에서 보듯이 10 mol%의 YAG를 첨가한 시편에서도 액상이 크게 줄어들고, 입성장이 크게 일어난 것을 알 수 있다. 5, 2 mol%의 YAG상을 포함한 시편에서는 입자크기가 0.8 μm , 1.4 μm 크기로 각각 성장하였으며, 판상이나 막대상 입자의 수도 아울러 증가하였다. SiC의 열처리시 판상이나 막대상 입자의 성장은 4H상의 발달과 관련되는 것으로 보고된바 있는데[19], 본 연구에서도 이를 X-ray로 확인할 수 있었다.

Fig. 7에는 5 mol% 함유한 시편을 각각 0.5시간과 5시간 소결한 시편의 X-ray 회절 분석한 결과를 도식하였다. 그 결과 0.5시간 시편의 경우 (Fig. 7의 (a)), 대부분이 6H상으로 나타난데 반하여 5시간 소결한 경우 (Fig. 7의 (b))에는 0.5시간 소결 시편에서 보이지 않았던 4H상이 일부 나타났으며, 이것으로 미루어 2시간 이상 소결 시편에서 나타난 판상이나 각형입자는 4H상 탄화규소 입자로 판단된다. 아울러 0.5시간 시편의 X-ray 피크에서는 YAG상 피크가 다수 발견되었으나 5시간 소결한 시편에서는 이 피크가 미미한 것으로 미루어 소결조제로 첨가되었던 산화물이 탄화규소와 반응하여 시편으로부터 기화된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

2, 5, 10 mol%의 YAG (yttrium aluminum garnet) 분말을 액상 소결조제로 α 상 탄화규소 분말에 첨가한 후, 1850°C에서 소결 시간을 달리한 결과, 소결체의 미세구조는 첨가된 액상량과 소결시간의 변화에 의존하여 그 형태가 변화하였다. 각각의 조성에서 소결밀도는 2시간 소결된 시편에서 가장 높게 나타났으며, 소결시간이 길수록 산화물과 탄화규소 간의 반응에 의해 생성된 기상의 기화로 인하여 중량이 크게 감소하였다. 첨가된 YAG 액상량이 증가할수록 상대밀도와 중량 감소량은 증가하였으나 입성장속도는 감소하였으며, 액상량이 적은 시편에서는 소결시간이 길수록 일부 6H상의 탄화규소 입자가 4H상 탄화규소 입자로 전이되었고, 이로 인하여 판상이나 막대상 형상의 입자들이 일부 존재하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단('96특정기초연구, 과제번호:96-0300-21-01-3) 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Srinivasan, Structural Ceramics, ed. by J.B. Wachtmann, Jr, Academic Press (1989) 99.
- [2] H. Tanaka, Silicon-Carbide Ceramics, ed. by S. Somiya and Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Ltd., Tokyo (1989) 155.

- [3] K. Hunold, Powder Metallurgy International 21 (1989) 22.
- [4] W. Bocker and H. Hausner, Powder Metallurgy International 10(2) (1976) 87.
- [5] D.H. Stutz, S. Prochazka and J. Lorenz, J. Am. Ceram. Soc. 68(9) (1985) 479.
- [6] R.H.J. Hannink, Y. Bando, H. Tanaka and Y. Inomata, J. Mater. Sci. 23 (1988) 2093.
- [7] M. Omori and H. Takei, J. Am. Ceram. Soc. 65(6) (1982) C92.
- [8] M.A. Mulla and V.D. Krstic, Am. Ceram. Soc. Bull. 70(3) (1991) 439.
- [9] N.P. Padture, J. Am. Ceram. Soc. 77 (2) (1994) 519.
- [10] F.J. Klug, S. Prochazka and R.H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc. 70(10) (1987) 750.
- [11] S.K. Lee, Y.C. Kim and C.H. Kim, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5321.
- [12] S.K. Lee, C.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 77(6) (1994) 1655.
- [13] L.S. Sigl and H.J. Kleebe, J. Am. Ceram. Soc. 76(3) (1993) 773.
- [14] M. Omori and H. Takei, J. Mater. Sci. 23 (1988) 3744.
- [15] V.D. Krstic, MRS Bull. 20 (1995) 46.
- [16] T.R. Dinger, R.S. Rai and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc. 71(4) (1988) 236.
- [17] J.K. Lee, H. Tanaka, H. Kim and D.J. KIM, Mater. Lett. 29 (1996) 135.
- [18] M.A. Mulla and V.D. Krstic, J. Mater. Sci. 29 (1994) 934.
- [19] H. Tanaka, Ceramics Japan 31 (1996) 555.