

시알론을 첨가한 탄화규소 세라믹스의 제조

이종국 · 박종곤 · 이은구 · 김 환*

조선대학교 재료공학과
(2000년 1월 3일 접수)

Preparation of Silicon Carbide with Sialon

J.K. Lee, J.G. Park, E.G. Lee and H. Kim*

Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwang-ju 501-759

*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(Received March 1, 2000)

초 록

시알론 첨가 탄화규소 세라믹스를 가압 및 전이액상소결로 제조한 다음, 소결 분위기 및 출발상이 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)의 소결첨가제와 아르곤 분위기에서 높은 소결밀도와 장단축비가 큰 탄화규소를 제조할 수 있었으며, 반면에 질소 분위기로 소결할 경우 입성장과 상변태가 억제되어 입자크기가 작은 소결체가 제조되었다. Y-Sialon 분말을 첨가한 경우에는 β -SiC로부터 α -SiC로의 상변태가 억제되었고, 소결밀도도 비교적 낮은 시편이 제조되었다. 제조된 시편 중 출발원료로 β -SiC를 사용하고 소결조제로 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)를 사용한 경우에 가장 높은 파괴인성($6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Silicon carbide with sialon was prepared by hot pressing and transient liquid-phase sintering, and the effects of sintering atmosphere and starting phases on their microstructural characteristics were investigated. The sintered SiC with Sialon composition (Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4) in argon atmosphere had high sintered density and large aspect ratio. But sintered specimens in nitrogen atmosphere showed low aspect ratio and small grain size, because of the retardation of phase transformation and grain growth. Addition of Y-Sialon powder to SiC also retarded the phase transformation to α -SiC from β -SiC and densification. The SiC specimen prepared from the starting β -SiC powder with Sialon composition (Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4) showed the highest fracture toughness about $6.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Key words : Silicon carbide, Sialon, Liquid-phase sintering, Hot pressing

1. 서 론

SiC 세라믹스는 87% 이상이 공유결합성 물질이기 때문에 입계에너지가 크고 입계간 물질이동이 어렵기 때문에 난소결성 물질로 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 난소결성을 해결하기 위하여 여러가지 소결방법이 연구되었는데, 그 중에서도 소결조제 첨가 및 Hot Pressing 방법이 가장 널리 쓰이고 있다. 소결조제의 경우, 초기에는 B, C, Al 등 비산화물을 첨가하여 비교적 고밀도의 SiC 소결체를 제조하였는데,³⁾ 이러한 소결체는 열적, 기계적 특성은 우수하나 소결체의 입자크기가 커서 파괴인성이 $3\text{-}4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 정도로 매우 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 새로운 소결조제로 산화물 계통의 소결조제가 개발되었는데, 대표적인 것으로는 Y_2O_3 , Al_2O_3 그리고 YAG를 들 수 있다.^{4,5)} 이러한 산화물들은 소결시 SiC 표면에 존재하는 SiO_2 와 화학반응을 일으켜 액상을 형성하기 때문에 SiC 입자들은 액

상소결에 의하여 낮은 온도에서 치밀화가 이루어지게 된다.

일반적으로 SiC 소결체의 강도와 인성은 소결밀도, 소결조제의 종류와 양, 입자크기, 상변태와 관련된 봉상의 크기와 분포에 의존하게 된다. 고강도, 고인성을 갖는 SiC 소결체를 얻는 방법으로는 duplex 구조의 자기복합화 SiC 소결체를 얻는 방법이 있는데,^{6,7)} 강도와 인성의 증진을 위해서는 액상이 포함된 계에서 상변태를 제어함과 동시에 입계상의 제어가 필수적이며, 이외에도 고밀도 소결체를 제조해야만 된다.

그러나 알루미늄이나 이트리아와 같은 산화물 소결조제의 경우 액상 형성에 의하여 소결촉진 효과는 매우 크지만 소결시 형성된 액상 부분이 냉각시 대부분 산화물의 유리상 입계를 형성하기 때문에 상온에서는 취성을 나타내게 되어 강도가 낮아지는 원인이 되며, 고온에서는 계면에 존재하는 유리상의 연화(softening)로 인하여 강도가 크게 떨어지는 약점이 있다. 따라서 탄화규소를 제조하는데 있어서 소결조제

의 선택은 치밀화를 촉진시키는 측면과 동시에 탄화규소의 물성이 보존될 수 있는 측면에서 선택되어야만 한다.

이와 같은 두가지 측면에서 본 연구에서는 탄화규소의 입계상을 기계적 물성(상온강도 및 고온강도)이 양호한 시알론으로 선택하였으며, 고밀도이면서 입자크기가 작은 미세구조를 얻기 위하여 가압소결을 행하였다. 입계상으로 첨가되는 시알론은 소결촉진 효과를 동시에 얻기 위하여 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)을 조합하여 첨가하였는데, 이러한 조성으로 소결조제를 첨가하게 되면 소결 중 Y_2O_3 , AlN, Al_2O_3 등이 SiO_2 등과 반응하여 액상을 형성시켜 소결을 촉진시킬 뿐 만 아니라 치밀화가 끝난 후에는 Y_2O_3 , AlN, Al_2O_3 , Si_3N_4 등이 반응하여 시알론의 결정체로 전이하므로써 입계상이 SiC와 유사한 물성을 나타낼 것으로 기대되었다. 또한 동일 조성의 Y-Sialon 분말을 SiC 분말과 혼합하여 동일조건으로 제조하여 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)을 첨가한 시편과 미세구조를 비교하였으며, 이를 통하여 동일한 조성으로 공정을 달리하였을 때 나타나는 미세구조 및 소결물성의 차이를 비교하고자 하였다. 아울러 Sialon으로 입계상이 강화된 SiC 세라믹스에서의 균열전파 거동을 해석하여 인성증진 효과를 분석하고자 하였으며, 이러한 인성증진 효과와 미세구조와의 상관관계에 대하여도 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 탄화규소의 소결첨가제로 선택한 시알론 조성은 일본 Ube사에서 제조한 Y- α -Sialon인 SY5에 기준을 두었는데, Y-Sialon의 입자크기는 0.5-2 μm . 순도는 99.99%였으며, 그 조성은 $Y_{0.5}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$ 이었다. 이러한 조성을 조합하기 위하여 Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4 등으로 조합비를 중량 백분율로 계산한 결과, Y_2O_3 가 9 wt%, AlN이 16 wt%, Si_3N_4 가 75 wt%였다. 출발원료로는 미립의 α 상과 β 상 탄화규소 분말을 사용하였고, 소결 첨가제로는 Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4 를 조합한 시알론 조성 분말과 Y-Sialon 분말(SY5)을 사용하였다. 각 분말들의 자세한 물성은 Table 1에 나타내었다. 소결첨가제로 사용되는 Sialon 조성 분말은 Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4 분말을 Y-Sialon 분말(SY5)과 조성이 같도록 중량비로 측정하여 teflon jar에 넣은 다음, 알루미늄 불 및 에탄올을 첨가하여 planetary ball mill에서 24시간 혼합하였으며, 혼합 후 건조하여 사용하였다.

순수한 α 상과 β 상 SiC 분말에 시알론 조성 분말과 Y-Sialon 분말을 각각 2 mol%를 첨가한 다음, 결합제로 PEG (polyethylene glycol)를 2.5 wt% 섞은 후, 에탄올을 분산매로 planetary ball mill에서 5시간 동안 각각 혼합하였고, 이후 80°C로 건조시킨 후 80mesh의 체로 조립하여 과립 분말을 제조하였다.

소결은 탄소발열체를 가진 Hot Press(Thermal Technolo-

Table 1. Characteristics of Starting Powders

Powders	Particle size(μm)	Purity(%)	Major impurities(%)
α -SiC [#]	0.45	98.1	Free C; 1.08 Free SiO_2 ; 0.71
β -SiC ^{##}	0.43	97.2	Free C; 1.67 Free SiO_2 ; 1.04
Si_3N_4 [·]	0.7	98.8	
AlN ^{**}	1.3	99.9	
Y_2O_3 ^{***}	0.98	99.99	
Y-Sialon ^{****} ($Y_{0.5}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$)	0.5-2	99.99	

[#]Showadenko Co.(A-1, 6H, 94%, 15R; 6%)

^{##}Showadenko Co.(B-1, 3C; 96%, 2H; 4%)

[·]Denkikakaku Chem. Co., ^{**}Tokuyama Co.

^{***}Shin-etsu Chem. Co., ^{****}Ube Ind. Co.(SY5)

gy. In. Co., U.S.A)에서 가압하면서 행하였는데 소결조건은 1850°C의 온도에서 50 MPa의 압력으로 30분 동안 각각 행하였다. 상변태를 촉진시키기 위한 열처리에는 소결이 끝난 후 1950°C로 승온시켜 행하였으며, 열처리 시간은 5시간이었다. 소결 및 열처리 동안 분위기의 영향을 고찰하기 위하여 노내의 분위기를 Ar과 N_2 로 바꾸어 시편을 달리 제작하였다. 소결 및 열처리 한 후 시편의 밀도는 아르키메데스(Archimedes) 원리를 이용한 전용 저울을 사용하여 측정하였으며, 상대밀도 계산시 사용된 이론밀도는 각 분말의 이론밀도에 준하여 혼합법칙(rule of mixture)으로 구하였다.

각 시편들을 마운팅한 후 다이아몬드 정반 및 paste를 사용하여 연마를 행하였는데, 최종적인 연마는 1 μm 의 다이아몬드 입자로 제조된 paste로 행하였다. 충분히 연마된 시편의 표면을 XRD로 상분석을 행하였으며, 다형의 분석은 Tanaka 등이 제시한 방법을 사용하였다.⁸⁾ 또한 출발 SiC 분말의 상, 소결첨가제, 소결 및 열처리 분위기 등이 탄화규소 소결체의 상변태에 미치는 영향을 고찰하였다. 연마된 시편의 예칭은 8 vol%의 산소가 함유된 CF_4 가스 내에서 1시간 동안 플라즈마로 행하였으며, 시편의 미세조직은 주사전자 현미경으로 관찰하였고 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통하여 입계의 성분을 분석하였다. 주사전자현미경 사진을 통하여 얻은 미세조직 사진을 화상처리기(모델명: Image-pro, Media Cybernetics, L.P., U.S.A)로 분석하여 입자의 단축(diameter)과 장축(maximum length)을 구하였는데, 입자의 길이는 이차원 상에서 입자의 가장 긴 부분의 값으로, 그리고 단축의 길이는 장축과 직교하는 길이 중 가장 짧은 부분의 값으로 하였다. 장단축비(aspect ratio: L/d)의 경우 전체 입자 중 상위 10% 값의 aspect ratio를 측정하여 실제 aspect ratio 값으로 정하였다.⁹⁻¹⁰⁾

파괴인성은 Vicker's Indenter를 사용하여 측정하였는데, 이

때 가해진 하중은 98N, 가해진 시간은 15초이었다. indentation을 행한 후 압흔크기와 균열의 크기를 측정하여 파괴인성을 계산하였다.¹¹⁾ 파괴인성 측정 후 형성된 균열을 주사전자현미경으로 관찰하여 균열전파 경로를 해석하였으며, 미세구조와 균열전파 경로와의 관련성 및 파괴인성 값과의 상관성에 대하여도 고찰하였다. 또한 출발 탄화규소 분말의 상비, 소결조제의 종류, 소결 및 열처리 분위기가 및 파괴인성 및 균열전파거동에 미치는 영향도 고찰하였다.

3. 실험결과

3.1. 조성 및 분위기에 따른 미세구조 특성

Table 2에는 시알론 조성 및 시알론 분말을 첨가한 시편의 소결밀도와 XRD 상분석 결과를 소결분위기에 따라 나타내었다. argon 분위기에서 소결 및 열처리한 시편의 밀도는 전체적으로 상대밀도가 98% 이상의 고밀도를 나타내었다. 소결조제로서 시알론 조성을 첨가한 시편의 소결밀도가 시알론 분말을 첨가한 경우에 비하여 약간 높았으나 그 정도는 미미하였다. 출발상으로 α -SiC를 사용한 경우보다 β -SiC를 사용한 경우에서 소결밀도가 약간 감소하였는데, 이는 α -SiC를 출발분말로 사용한 경우 모든 입자가 등면체를 나타내어 입자들의 성장에 따른 공간배열이 비교적 용이하나 β -SiC의 경우 열처리시 α 상으로의 상변태에 의해 입자가 막대상이나 판상으로 변하기 때문에 입자간의 공간배열이 치밀하게 이루어지지 못하여 나타난 것으로 보인다.¹²⁾

질소분위기에서 소결한 시편은 아르곤 분위기에서 소결한 시편에 비하여 낮은 소결밀도를 나타내었으며, 소결밀도의 감소는 β -SiC를 출발원료로 사용한 시편에서 더욱 크게 나타났다. 또한 소결조제로 시알론 조성을 첨가한 경우가 Y-Sialon 분말을 첨가한 시편에 비하여 소결밀도가 더욱 높게 나타남을 알 수 있었다. 이전의 연구에 의하면,¹³⁾ 탄화규소의 액상 소결시 nitrogen 분위기를 사용하는 경우 치밀화가 억제되는 것으로 알려져 있는데, 이는 분위기 중 nitrogen이 액상에 용해됨으로써 액상의 점도가 증가하고, 결과적으로 물질의 확산속도나 이동도를 낮추기 때문인 것으로 보고되

었다. 또한 nitrogen 분위기에서는 출발원료 내에 β -SiC 분말의 함량이 증가하면서 밀도가 더욱 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 β -SiC의 경우 질소가 고용되면서 격자변형(lattice strain)을 일으키고, 이러한 격자변형이 물질이동과 상변태를 억제하기 때문에 치밀화가 방해한다고 보고된 바 있다.^{13,14)} 아울러 아르곤 분위기와 마찬가지로 상변태로 인하여 형성된 입자가 막대상이나 판상으로 성장하기 때문에 공간배열이 치밀하게 이루어지지 못하는 것도 밀도 감소의 한 요인으로 판단되었다.

Y-Sialon 분말을 첨가한 경우보다 시알론 조성의 소결첨가제를 사용한 경우의 시편에서 소결밀도가 높은 것은 액상의 형성온도가 전자의 경우보다 후자의 경우에 더 빨리 형성되어 가압에 의한 입자의 배열이 보다 용이할 뿐만 아니라 시알론 조성의 경우 초기에 형성된 액상의 점도가 후자의 경우보다 다소 낮기 때문인 것으로 판단된다. 즉, SiC 분말에 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)을 첨가하는 경우 액상은 SiC 및 Si_3N_4 표면에 형성된 SiO_2 와 AlN 표면에 형성된 Al_2O_3 , 그리고 첨가된 Y_2O_3 간에 공용 반응이 일어나 형성될 것으로 판단되는데, SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 공용조성의 경우 액상의 형성온도는 1470°C로 Sialon의 첨가로 형성되는 oxynitride의 액상온도인 1600°C 보다 낮으며,¹⁵⁻¹⁶⁾ 공용액상의 점도도 oxynitride glass의 점도보다 매우 낮기 때문에 가압시 치밀화가 보다 일찍 시작되며, 입자간의 미끄러짐 등에 의한 입자간 재배열도 보다 용이하게 된다.

소결 및 열처리한 시편에서의 XRD 피크를 분석한 결과 모든 시편에서 SiC 피크와 Sialon 피크가 관찰되었으며, 이로부터 SiC의 계면에 Sialon이 형성되어 있음을 알 수 있었다. SiC의 피크로부터 다형을 분석한 결과, α -SiC를 출발원료로 한 시편에서는 소결조제나 분위기에 상관없이 원래의 상인 6H를 유지하고 있었으며, β -SiC를 출발원료한 시편들의 경우에는 β 상으로부터 α 상으로의 상변태가 관찰되었다. 그러나 상변태가 일어난 정도 및 상변태로 인하여 생성된 상은 소결첨가제 및 소결분위기에 따라 변화하였다. 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4)을 첨가하고 β -SiC를 출발원료로한 시편에서는 아르곤 분위기로 소결할 경우 4H상이 나타났다.

Table 2. Density and Phases of Sintered SiC with Additives of Sialon Composition and Y-Sialon Powder

Composition of additives (2 mol%)	Starting phase	Sintering atmosphere	Sintered density (g/cm ³)	Major phase	Minor phases
Sialon composition (Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4) powder	α -SiC	Ar	3.19	6H	Y-Sialon
	β -SiC	Ar	3.18	4H	6H, Y-Sialon
Y-Sialon powder	α -SiC	Ar	3.18	6H	Y-Sialon
	β -SiC	Ar	3.17	3C	6H, 15R, Y-Sialon
Sialon composition (Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4) powder	α -SiC	N ₂	3.19	6H	Y-Sialon
	β -SiC	N ₂	3.07	6H	3C, 4H, 15R, Y-Sialon
Y-Sialon powder	α -SiC	N ₂	3.18	6H	Y-Sialon
	β -SiC	N ₂	2.90	3C	6H, Y-Sialon

반면에 Y-Sialon 분말을 첨가한 시편의 경우 시알론 조성을 첨가한 경우에 비하여 상변태가 억제되었고 이로 인하여 β -SiC인 3C 상이 일부 관찰되었다.

이와 같이 시알론 조성을 첨가한 경우가 Y-Sialon을 첨가한 경우에 비하여 상변태가 촉진되는 것은 치밀화 촉진과 유사하게 설명될 수 있는데, 시알론 조성의 경우 소결초기에 접도가 낮은 산화물간의 공융액상이 형성되어 물질이동이 촉진되고 상변태에 관련된 입자성장이 용이하게 일어날 수 있었기 때문인 것으로 판단되었다. 반면에 Y-Sialon을 첨가한 경우 액상의 형성이 높은 온도에서 이루어지고 액상의 접도가 높기 때문에 상변태가 억제된 것으로 보인다. 질소분위기로 소결한 경우 β -SiC 입자의 상변태는 더욱 억제된 것으로 관찰되었는데, 이는 β -SiC 속으로 혼입된 질소가 격자변형(lattice strain)을 일으켜 물질이동을 방해하는데 원인이 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁻¹⁴⁾ 상변태 및 입자성장의 억제와 관련된 질소가스의 영향은 각 시편의 미세구조에도 큰 영향을 주었다.

Fig. 1에는 argon 분위기로 소결 및 열처리한 시편을 출발원료 및 소결첨가제의 종류에 따라 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 순수한 α -SiC를 출발원료로 사용한 경우 대부분이 등면체상을 나타내고 입자크기는 시알론 조성을 첨가한 경우가 Y-Sialon을 소결첨가제로 첨가한 경우보다 다소 낮게 나타났다. 순수한 β -SiC를 출발원료로

사용한 경우, 시알론 조성을 첨가한 시편에서는(Fig. 1의 (c)) 모든 입자가 막대상이나 판상으로 존재하였으나, Y-Sialon을 첨가한 시편(Fig. 1의 (d))에서는 대부분의 입자가 등면체상을 나타내었고, 일부 입자만 막대상이나 판상으로 존재하였다. 이러한 미세구조는 앞에서 설명한 것처럼 열처리시 일어나는 상변태와 밀접한 관련이 있는데, 시알론 조성의 경우 Table 2에서 볼 수 있듯이 모든 β -SiC 입자(3C상)가 α -SiC(4H 또는 6H상)로 상변태 되었지만, Y-Sialon을 첨가한 시편의 경우에는 β -SiC의 일부 입자만이 6H상 또는 15R상을 갖는 α -SiC 입자로 상변태 되기 때문에 대부분의 입자는 등면체상이고 일부 입자만이 판상 또는 막대상을 나타내는 것으로 보여진다. 시알론 조성을 소결첨가제로 한 탄화규소와 YAG 산화물을 소결조제로 한 탄화규소 시편과 비교할 경우,¹⁷⁾ 전자의 입자크기가 후자의 입자크기보다 작았으며, 판상 및 막대상의 형성비율도 더 낮게 나타났는데, 이는 소결첨가제로 사용한 AlN이나 Si₃N₄에 존재하는 nitrogen이 SiC 격자에 혼입되어 물질이동과 입성장을 방해하고 동시에 상변태를 억제하기 때문인 것으로 판단되었다.

시알론 조성을 소결첨가제로 첨가한 시편에서나 Y-Sialon 분말을 소결첨가제로 첨가한 시편 모두에서 core/rim 구조를 갖는 입자가 발견되었는데, 이러한 입자는 전자의 경우가 후자의 경우보다 다소 많은 것으로 나타났다. 탄화규소

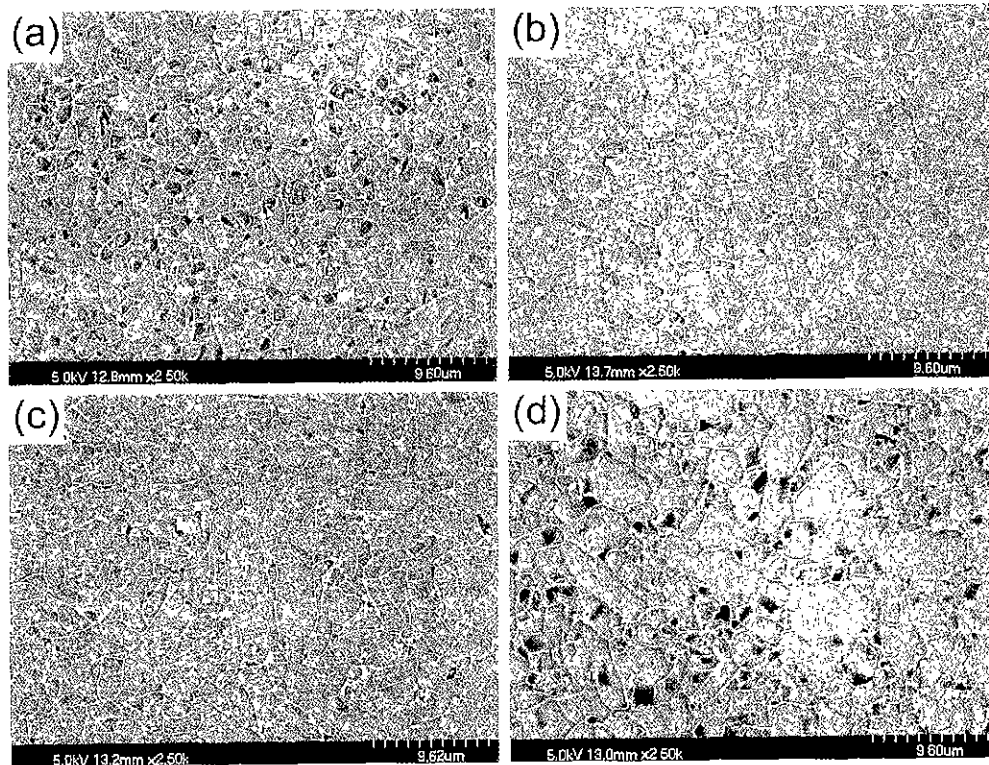


Fig. 1. Microstructure of sintered SiC in argon atmosphere. Specimens were prepared from (a) α -SiC with Sialon composition, (b) α -SiC with Y-Sialon powder, (c) β -SiC with Sialon composition and (d) β -SiC with Y-Sialon powder.

에서 core/rim 구조의 입자는 액상소결시 용해-재석출에 의한 Ostwald ripening에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있기 때문에,¹⁸⁾ 본 실험의 경우도 첨가한 소결첨가제가 고온에서 액상을 형성하고 치밀화를 유도했음을 알 수 있었다. 이러한 core/rim 구조는 원료 입자인 core에 비하여 소결시 용해-재석출에 의하여 성장된 rim 부분에 미량의 Al 성분이 포함되고, 이러한 성분이 플라즈마 에칭시 에칭속도의 차이를 유발하기 때문에 나타나는 것으로 보고되고 있다.

Fig. 2의 (a), (b)에는 시알론 조성과 Y-Sialon 분말을 소결첨가제로 첨가한 β -SiC 시편의 미세구조 사진을 확대하여 나타내었고, Fig. (c)와 (d)에는 Fig. 2의 (a), (b)에서 회살표로 나타낸 흰색 영역을 EDS로 성분 분석한 결과를 나타내었다. 회살표로 나타낸 흰색 영역은 소결 중 액상이 기공을 채운 액상영역(liquid pocket)으로, 이러한 영역의 성분은 입계의 성분과 유사할 것으로 판단된다. 그림에서 보듯이 시알론 조성을 첨가한 시편에서나 Y-Sialon 분말을 첨가한 시편에서 액상의 조성은 초기에 첨가된 액상의 조성보다 다소 차이가 있었다.¹⁹⁾ 즉, SiC 입자 사이에 존재하는 액상의 조성은 소결첨가제의 양에 관계없이 초기에 넣어준 액상에 비하여 Al 성분의 경우 농도가 크게 감소하고 N의 농도도 다소 감소한 것으로 보이는데, 이는 열처리시 Al 성분이 휘발하거나²⁰⁾ 또는 입자성장시 탄화규소의 rim 부분에 Al이 일

부 고용되기 때문인 것으로 판단된다. 소결첨가제의 종류에 따라라도 액상의 성분이 다소 다른 것을 알 수 있는데, 시알론 조성을 첨가한 경우(Fig. 2의 (c)) Al 성분의 감소가 Y-Sialon 분말을 첨가한 경우보다 다소 적으며, 반면에 산소의 양은 다소 많은 것으로 관찰된다.

Fig. 3에는 질소분위기에서 소결 및 열처리한 시편의 미세조직을 소결첨가제 및 출발상에 따라 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 질소분위기에서 소결한 시편의 미세조직은 아르곤 분위기에서 소결한 시편에 비하여 소결첨가제의 종류에 관계없이 전체적으로 입자크기가 매우 작으며, 순수한 β -SiC의 경우 시편의 밀도가 크게 감소하여 많은 기공이 남아있는 것을 알 수 있었다. 순수한 α -SiC의 경우에는 아르곤 분위기와 마찬가지로 입자가 모두 등면체상을 나타내었으나, 아르곤 분위기(Fig. 1의 (a))에서보다 입자간에 존재하는 액상의 양이 질소분위기 시편에서 많은 것으로 관찰되었는데, 이는 질소분위기로 소결할 경우 질소가 액상에 용해되기 때문인 것으로 고찰되었다.¹³⁻¹⁴⁾ 출발원료로 순수한 β -SiC를 사용한 시편의 경우 소결첨가제에 따라 미세구조의 차이가 크게 나타났는데, 소결첨가제로 시알론 조성을 첨가한 시편에서는 주상이 6H 상으로 존재하기 때문에 대부분의 입자가 판상이나 막대상의 모양을 나타낸 반면에, 소결첨가제로 Y-Sialon 분말을 첨가한 시편에서는 주상이 β -SiC

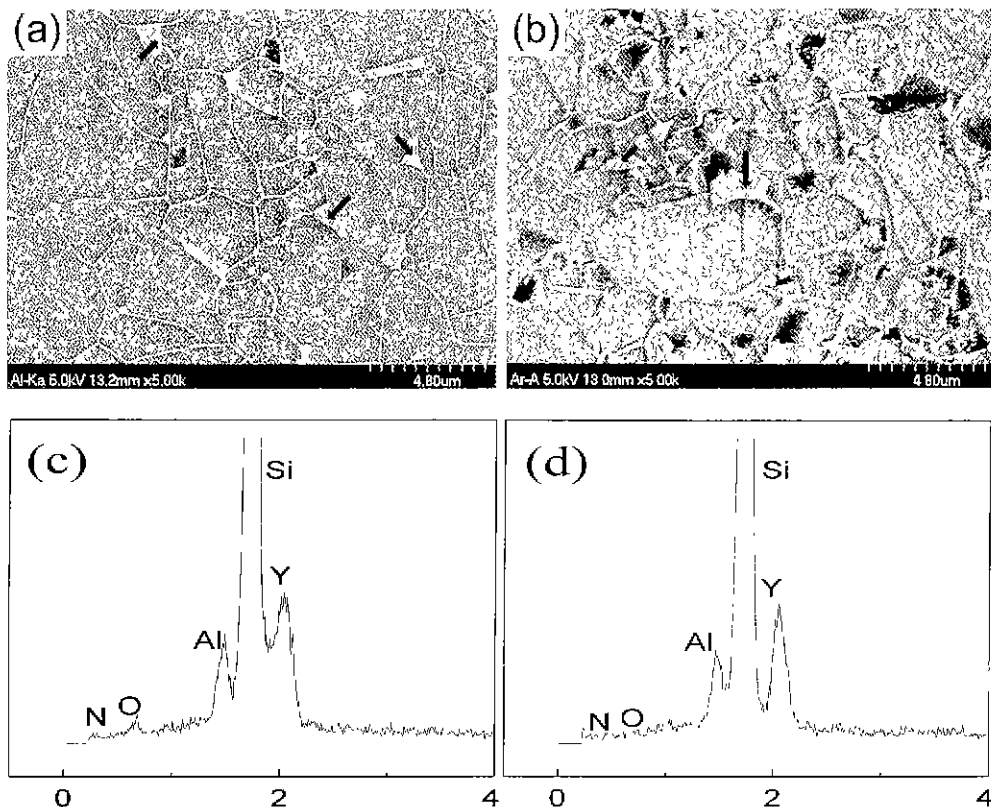


Fig. 2. Morphology of grain boundary in SiC prepared from β -SiC powder with (a) Sialon composition. (b) Y-Sialon powder, (c) and (d) EDS patterns of SiC in liquid pocket indicated by arrow in (a) and (b) respectively.

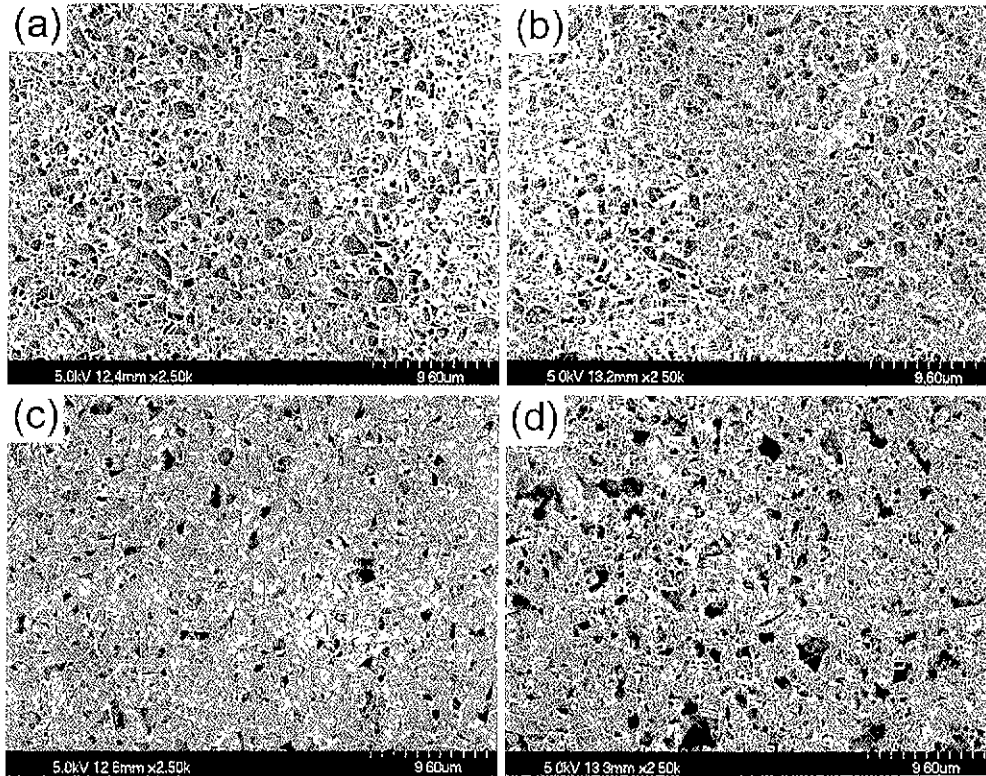


Fig. 3. Microstructure of sintered SiC in nitrogen atmosphere. Specimens were prepared from (a) α -SiC with Sialon composition. (b) α -SiC with Y-Sialon powder. (c) β -SiC with Sialon composition and (d) β -SiC with Y-Sialon powder.

인 3C상인 관계로 대부분의 입자가 등면체 형상을 나타내었고 일부 6H로 전이된 α -SiC 입자만이 판상이나 주상의 모양으로 존재하였다. 또한 두 시편에서는 낮은 소결밀도로 인하여 많은 기공이 존재하였고, 특히 Y-Sialon을 소결첨가제로 첨가한 시편에서 큰 기공이 다수 발견되었다.

Table 3에는 주사현미경 사진으로부터 얻어진 사진으로부터 image analyzer 분석을 통하여 구한 입자크기 및 장단축비를 종합하여 나타내었다. 입자들의 크기는 미세조직 사진에서 보았듯이 질소분위기보다 아르곤 분위기로 소결한 시편에서 크게 나타났으며, 시알론 조성을 첨가한 경우보다

Y-Sialon 분말을 첨가한 경우에서 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 α -SiC보다 β -SiC를 첨가한 시편에서 입자크기가 증가하였고, 장단축비(aspect ratio)도 판상이나 막대상 입자의 발달로 증가하였으며, 단축(diameter)과 장축(maximum length)의 길이는 nitrogen 분위기 보다 argon 분위기에서 소결한 시편에서 더욱 크게 나타남을 알 수 있었다.

시알론 조성의 소결첨가제와 YAG를 소결 첨가제로 사용한 시편의 미세구조를 비교하여 보면¹⁷⁾ 시알론 조성을 첨가한 경우가 YAG를 첨가한 경우보다 입자크기가 작고 장단축비도 감소하였는데, 이는 액상의 형성 온도, 조성, 점도

Table 3. Microstructural Characteristics and Fracture Toughness of Sintered SiC with Additives of Sialon Composition and Y-Sialon Powder

Composition of Additives (2 mol%)	Starting phase	Sintering atmosphere	Diameter (μm)	Maximum Length (μm)	Aspect ratio (R_{95})	K_{Ic} value ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
Sialon composition ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4$) powder	α -SiC	Ar	0.8	1.5	3.1	4.9
	β -SiC	Ar	0.9	2.1	4.2	6.0
Y-Sialon powder	α -SiC	Ar	1.1	2.3	2.8	4.1
	β -SiC	Ar	1.3	2.6	3.2	4.1
Sialon composition ($\text{Y}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4$) powder	α -SiC	N_2	0.3	0.6	3.1	3.4
	β -SiC	N_2	0.6	1.4	4.2	5.1
Y-Sialon powder	α -SiC	N_2	0.3	0.7	2.9	3.3
	β -SiC	N_2	0.4	0.8	3.5	3.6

등이 소결첨가제에 따라 달라지고, 이들이 액상 및 고상소결에 미치는 영향이 크게 다르기 때문인 것으로 판단되었다. Sialon 조성을 첨가한 경우에 비하여 Y-Sialon 분말을 첨가한 경우에 입자크기가 크게 나타난 것은 형성되는 액상의 양이나 조성과의 관련이 있을 것으로 보이는데, 이전의 보고에 의하면,²¹⁾ 탄화규소의 액상소결에 있어서 액상량이 증가할수록 입자크기가 작게 나타난 것으로 보고된 바 있다. 이러한 특성은 확산이 액상소결을 지배할 때 주로 나타나게 되는데, 현재까지는 탄화규소의 액상소결에 대한 지배기구가 확산에 의한 지배기구(diffusion controlled mechanism)인지 또는 반응지배기구(reaction controlled mechanism)인지는 명확하지 않다.^{22,23)} 따라서 탄화규소의 액상소결이 확산지배 반응이라고 가정할 경우 시알론 조성을 소결조제로 첨가된 경우가 Y-Sialon을 첨가한 경우보다 더 많은 액상을 형성하고 계면에도 더 골고루 분산이 이루어질 것으로 판단되므로 오히려 입자 크기는 더 작아질 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 파괴인성 및 균열전파거동

아르곤 및 질소분위기로 각각 소결, 열처리한 시편에서 Vicker's 경도기에서 압인법(Indentation method)으로 측정하여 계산한 파괴인성을 출발원료 및 소결조제의 종류에 따라 Table 3에 나타내었다. 탄화규소의 파괴인성은 아르곤 분위기에서 소결 및 열처리한 시편에서 $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상으로 높게 나타난 반면에 질소분위기에서 소결 및 열처리한 시편에서는 한 시편만 제외하고는 대부분 $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이하의 낮은 인성을 나타내었다. 이와 같이 질소 분위기에서 낮은 인성을 나타내는 것은 전체적으로 소결밀도가 낮은 뿐만 아니라 입자크기가 작아 균열편향 효과가 작고 액상내 질소의 혼입에 의한 액상량의 증가를 그 원인으로 들 수 있다.

시알론 조성을 첨가한 시편의 경우 순수한 $\alpha\text{-SiC}$ 를 출발원료로한 시편에서는 파괴인성이 $3.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (질소분위기) 및 $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (아르곤 분위기)으로 다소 낮게 나타난 반면에, 순수한 $\beta\text{-SiC}$ 를 출발원료로한 시편의 경우 파괴인성이 약 $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (질소분위기) 및 $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (아르곤 분위기)으로 매우 큰 값을 나타내었는데, 이는 소결밀도도 대체로 높으면서도 장단축비가 4.2로 가장 높기 때문이며, 이러한 시편에서는 균열전파시 균열편향이나 균열굴절, 그리고 막대상 입자에 의한 grain bridging과 pull out 효과가 파괴인성의 증진에 크게 기여하게 된다.

소결첨가제에 따른 파괴인성 값은 소결분위기 및 출발원료의 종류에 의해 크게 달라졌는데, 이는 소결밀도 및 장단축비가 이들에 의해 변하기 때문이었다. 즉, 아르곤 분위기에서 소결한 시편의 경우 Y-Sialon 분말을 소결첨가제로 사용한 경우에 비하여 시알론 조성을 첨가한 경우가 전체적으로 파괴인성이 크게 나타났는데, 소결밀도가 두 경우의 시편에서 크게 차이가 나지 않는 점을 고려하면 파괴인성의

차이는 시편내 입자들의 장단축비에 의존하는 것으로 보인다. 즉, 장단축비가 상대적으로 큰 시알론 조성 첨가시편의 파괴인성이 Y-Sialon 분말을 첨가한 시편보다 조금 크게 나타났으며, 장단축비의 차이가 크게 벌어진 $\beta\text{-SiC}$ 를 출발원료로한 시편의 경우 파괴인성은 가장 큰 차이를 나타내었다. 질소분위기에서 소결한 시편의 경우, 소결첨가제의 사용에 따른 장단축비가 3.5와 4.2로 차이가 나는 시편($\beta\text{-SiC}$ 를 출발원료로한 시편)에서는 파괴인성의 차이가 매우 크게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 압인시험 후 시편표면에 나타난 균열진행 형상을 나타내었다. 이러한 균열의 진전형상을 살펴보면 장단축비가 큰 입자의 경우 균열진전시 균열편향이나 균열굴절 그리고 막대상이나 판상입자에 의한 grain bridging과 pull out 효과가 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 파괴인성이 큰 시알론 조성 첨가 및 아르곤 분위기 소결시편의 경우 균열이 입계를 따라 진전되면서 균열 편향, 균열굴곡, grain bridging과 pull out 효과 등이 크게 일어난 것을 알 수 있으며, 반면에 파괴인성이 가장 낮은 시편(Fig. 4의 (d))의 경우 균열은 거의 직선적인 형태를 띠면서 진행된 것을 알 수 있었다. 순수한 $\beta\text{-SiC}$ 를 출발원료로 하고 소결첨가제를 시알론 조성으로 사용한 두 시편의 경우(Fig. 4의 (a) 및 (c)), 소결 분위기와 관계없이 장단축비는 4.2로 비슷하였으나 입자크기가 큰 아르곤 분위기의 소결시편에서는 상대적으로 균열 편향이 크게 일어나고, 입자크기가 작은 질소 분위기의 소결 시편에서는 균열편향 효과가 다소 낮은 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 출발상으로 $\beta\text{-SiC}$ 를 사용한 시편의 파단면을 소결조제 및 소결분위기에 따라 주사전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 밀도가 낮은 시편(Fig. 5의 (d))을 제외하고는 대부분의 시편에서 입계파괴를 나타내었는데, 인성증진 측면에서 이러한 입계파괴는 바람직한 것으로 판단되었다. 시알론 조성을 첨가한 시편의 경우 소결첨가제에 관계없이 주상입자나 판상입자로 형성되어 있으며, 이러한 입자들이 파괴시 균열편향에 의해 균열의 진전길이를 증가시키기 때문에 파괴인성의 증진에 기여하게 된다. Y-Sialon을 첨가하여 아르곤 분위기에서 소결한 시편의 경우에도 파단면을 관찰해 보면 입계파괴 및 균열편향 효과를 나타내는 것을 알 수 있으나 입자의 장단축비가 작아 그 효과가 적은 것으로 판단되었다. 반면에 밀도가 낮은 시편의 경우(Fig. 5의 (d)), 대부분의 입자에서 입내파괴가 진행된 것을 알 수 있으며, 이러한 시편의 경우 Fig. 5의 (d)에서 보듯이 균열은 직선적으로 진행되어 낮은 파괴인성을 나타내게 된다. 따라서 균열편향에 의하여 높은 파괴인성을 갖는 탄화규소 세라믹스를 제조하기 위해서는 긴 주상이나 막대상의 탄화규소 입자가 골고루 분산되어 존재하고, 균열은 가능한한 입계를 통과해서 진전되어야 하며, 밀도가 높으면서도 강도가 큰 입계상을 형성시키는 것이 바람직할 것으로 사료되었다.

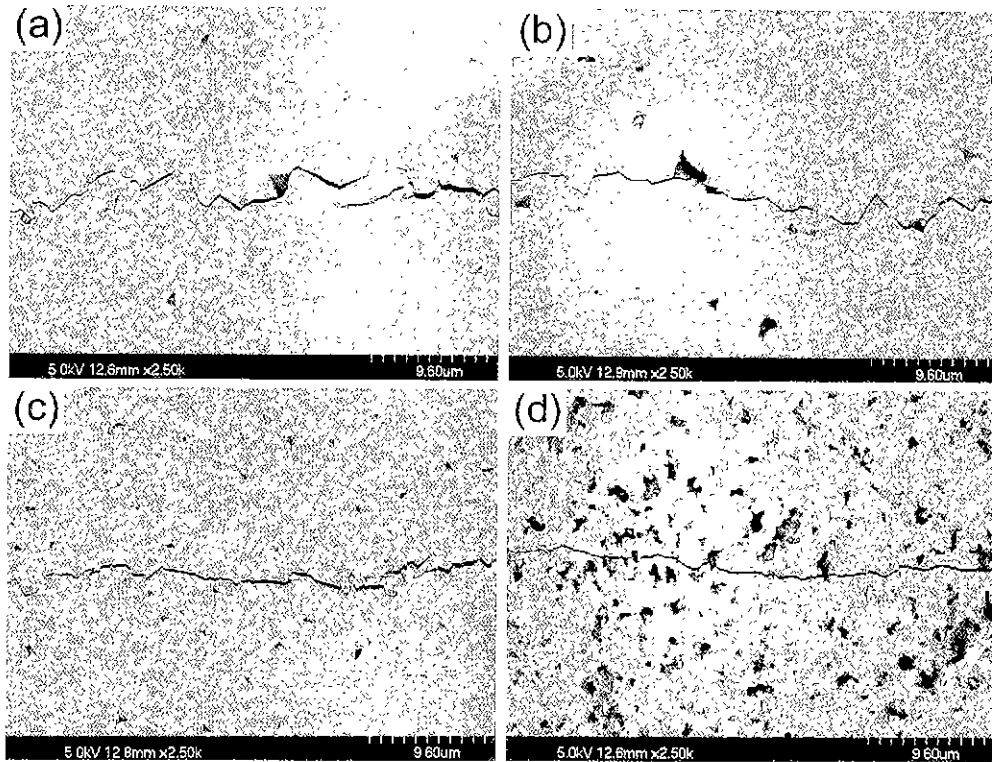


Fig. 4. Crack propagation modes induced by Vicker's indentation in SiC. Specimens were prepared from β -SiC powder, sintering with (a) Sialon composition and (b) Y-Sialon powder in argon atmosphere and sintering with (c) Sialon composition and (d) Y-Sialon powder in nitrogen atmosphere.

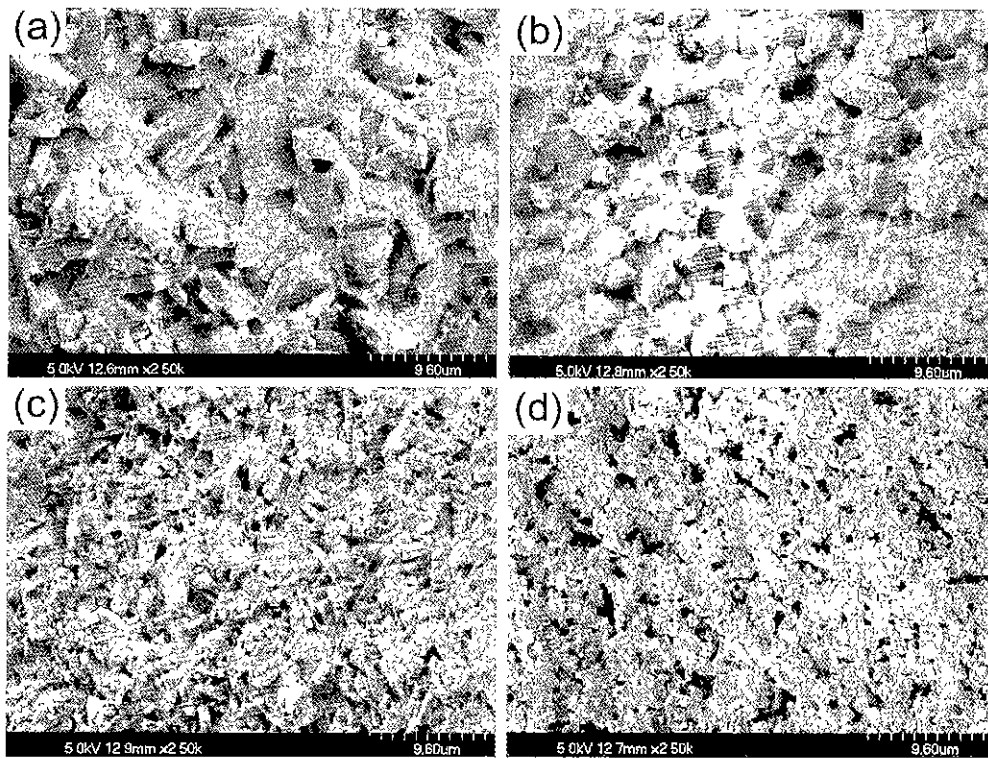


Fig. 5. Fracture surfaces of sintered SiC. Specimens were prepared from β -SiC powder with (a) Sialon composition and (b) Y-Sialon powder which were sintered in argon atmosphere and (c) Sialon composition and (d) Y-Sialon powder which were sintered in nitrogen atmosphere.

4. 결 론

소결시에는 액상소결 첨가제로 작용하고 냉각시에는 시알론 입계상을 얻고자 시알론 조성(Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4) 및 Y-Sialon 분말을 탄화규소 분말에 첨가하여 탄화규소 세라믹스를 소결분위기를 달리하여 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

시알론 조성의 소결첨가제를 사용하고 아르곤 분위기에서 소결한 조건에서 높은 소결밀도와 장단축비가 갖는 탄화규소를 제조할 수 있었다. 질소 분위기로 소결된 시편에서는 입성장과 상변태가 억제되어 입자크기가 작은 소결체가 제조되었으며, Y-Sialon 분말을 소결조제로 첨가한 경우에는 β -SiC로부터 α -SiC로의 상변태가 억제되었다.

β -SiC를 출발원료로하고 소결첨가제로 Y_2O_3 , AlN, Si_3N_4 를 사용한 경우에 약 $6 MPa \cdot m^{1/2}$ 을 갖는 고인성의 탄화규소 시편을 제조할 수 있었는데, 이러한 시편에서는 소결밀도가 높으며, 장단축비가 큰 판상과 주상의 입자로 구성되기 때문에 파괴시 균열편향 효과가 크고 강도 및 경도가 높아 파괴인성이 증진되는 것으로 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(자유공모과제: 1998-001-E01828)에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Srinivasan, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," Structural Ceramics, Ed. by J. B. Wachtmann, Jr., Academic Press, pp. 99-160 (1989).
2. H. Tanaka, "Sintering of Silicon Carbide," Silicon Carbide Ceramics, Ed. by S. Somiya and Y. Inomata. Uchida Rokakuho Publishing Ltd., Tokyo, pp. 155-173 (1988).
3. D. H. Siutz, S. Prochazka and J. Lorenz, "Sintering and Microstructure Formation of β -Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 479-482 (1985).
4. M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Low Temperature Pressure Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(3), 439-443 (1991).
5. N. P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 519-523 (1992).
6. J. K. Lee, Y. J. Kim and H. Kim, "Formation of Self-reinforced Microstructure by the Control of Starting Phase in Liquid-phase Sintered Silicon Carbide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**(23), 1958-1960 (1997).
7. M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additives," *Acta Metall. Mater.*, **42**(1) 303-308 (1994).

8. H. Tanaka and N. Iyi, "Simple Calculation of SiC Polytype Contents from Powder X-ray Diffraction Peaks," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1313-1314 (1993).
9. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).
10. M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, "Grain Growth During Gas-Pressure Sintering of β -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2441-45 (1990).
11. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness · I, Direct Crack Measurements, II, Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-543 (1981).
12. S. K. Lee and C. H. Kim, "Effects of α -SiC Versus β -SiC Starting Powders on the Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 and Y_2O_3 Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1655-1658 (1994).
13. W. S. Seo, C. H. Pai, K. Koumoto and H. Yanagida, "Behavior of Stacking Faults in SiC-Mechanism of Annihilation and Additive Effects," *Solid State Phenom.*, **25**, 133-42 (1992).
14. S. Hampshire and K. H. Jack, "The Kinetics of Densification and Phase Transformation of Nitrogen Ceramics," pp. 37-49, In Special Ceramics 7 (Ed. D. Taylor and P. Popper), Br. Ceramic Research Association, vol. **31**, Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent (1981).
15. T. R. Dinger, R. S. Rai and G. Thomas, "Crystallization Behavior of a Glass in the Y_2O_3 - SiO_2 -AlN System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 236-244 (1988).
16. L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow, "Contribution to the Phase Diagram Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(8), 346-347 (1975).
17. J. G. Park, J. K. Lee, D. S. Seo, M. J. Kim, E. G. Lee and H. Kim, "Preparation of Self-reinforced Silicon Carbide Ceramics by Hot Pressing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1356-1363 (1999).
18. L. S. Sigl and H. J. Kleebe, "Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 773-776 (1993).
19. J. G. Park, "Preparation of High Toughened Silicon Carbide by Hot Pressing and Transient Liquid-phase Sintering," M. S Thesis, Chosun Univ. (2000)
20. J. K. Lee and H. Tanaka, "Microstructural Variation between Surface and Inside of Liquid-Phase Sintered β -SiC," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(11), 1193-1196 (1995).
21. J. K. Lee, H. H. Kang, Y. J. Kim, E. G. Lee and H. Kim, "Effects of YAG-Phase Amount on the Microstructure and Phase Transformation during the Liquid-Phase Sintering of β -SiC," *Key Eng. Mater.* **161-163**, 263-266 (1999).
22. H. Ye, V. V. Pujar and N. P. Padture, "Coarsening in Liquid-Phase-Sintered α -SiC," *Acta Mater.*, **47**(2), 481-487 (1999).
23. Y. W. Kim, M. Mitomo and G. D. Zhan, "Mechanism of grain growth in liquid-phase-sintered β -SiC," *J. Mater. Res.*, **14**(11), 4291-4293 (1990).