

Microstructure Development of Spark Plasma Sintered Silicon Carbide with Al-B-C

Kyeong-Sik Cho, Kwang-Soon Lee, Hyun-Kwun Lee,[†] Sang Jin Lee,* and Heon-Jin Choi**

School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

**School of Advanced Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 136-749, Korea

(Received July 12, 2005; Accepted July 18, 2005)

Al-B-C 첨가 탄화규소의 스파크 플라즈마 소결에 의한 미세구조 발달

조경식 · 이광순 · 이현권[†] · 이상진* · 최현진**

금오공과대학교 신소재시스템공학부

*목포대학교 신소재공학과

**연세대학교 신소재공학부

(2005년 7월 12일 접수; 2005년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

Densification of SiC powder with additives of total amount of 2, 4, 8 wt% Al-B-C was carried out by Spark Plasma Sintering (SPS). The unique features of the process are the possibilities of a very fast heating rate and a short holding time to obtain fully dense materials. The heating rate and applied pressure were kept at 100°C/min and 40 MPa, while the sintering temperature and holding time varied from 1700 – 1800°C for 10 – 40 min, respectively. The SPS-sintered specimens with different amount of Al-B-C at 1800°C reached near-theoretical density. The 3C → 6H, 15R → 4H phase transformation of SiC was enhanced by increasing the additive amount. The microstructure of SiC sintered up to 1750°C consisted of fine equiaxed grains. In contrast, the growth of large elongated grains in small matrix grains was shown in sintered bodies at 1800°C, and the plate-like grains interlocking microstructure had been developed by increasing the holding time at 1800°C. The grain growth rate decreases with increasing amount of Al-B-C in SiC starting powder, however, the both of volume fraction and aspect ratio of large grains in sintered body increased.

Key words : SiC, Spark plasma sintering, Rapid densification, Interlocking microstructure

1. 서 론

탄화규소계 세라믹스는 고온에서 용융되지 않고 2200°C 이상에서 승화 분해되며, 열전도율과 경도가 높고 열팽창성이 비교적 작으면서 화학적으로 안정한 우수한 특성을 가지고 있어 미세구조를 엄밀히 조절하면 시너지 효과가 높아 응용이 더욱 기대되는 세라믹 재료이다.¹⁻⁴⁾ 공유결합성의 탄화규소계 세라믹스는 소결조제 없이 상압소결만으로는 고밀도 소결체를 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 이에 따라 구조 세라믹스로 사용되는 고밀도의 탄화규소는 소결조제를 첨가하거나 가압소결하여 제조되고 있다.⁵⁻⁹⁾ Prochazka가 소결조제로서 B와 C를 사용하여 탄화규소의 소결을 처음으로 연구하였다.⁵⁾ 이들 조제는 결정립의 표면에너지를 낮추고(B), SiC 분말 입자 표면에 존재하는 잔류 실리카와 반응(C)을 통해 SiC의 부피 확

산 및 입계 확산 속도를 증진시키며,⁸⁾ 2000°C 이상의 온도에서 높은 밀도를 이루게 하였다. 소결조제로 B, B₄C 및 C가 단독 혹은 동시에 첨가되는 고상소결에 의한 탄화규소 제조가 오래 전부터 사용되었으나 2000~2300°C의 높은 소결온도로 인하여 탄화규소의 결정립 크기가 매우 커져 기계적 성질이 크게 감소하는 단점을 가지고 있다.

이후 1980년대 초 Omori 등이 처음 제안한 액상소결은 산화물 소결조제로 소결온도를 2000°C 이하로 낮추었다.¹⁰⁾ 탄화규소에의 산화물 첨가는 승온 과정(약 1500~1650°C)에서 공융액상(eutectic melts)을 형성하여 입자의 과대 성장 없이 고밀화가 가능하여 강도, 인성 등의 특성을 크게 향상시킬 수 있었다.⁹⁻¹²⁾ 탄화규소의 기계적 성질에 관한 연구 중 주목할 만한 것은 1994년 Padture가 이중 미세구조를 갖는 고인성 자기복합 탄화규소(*in situ*-toughened SiC)이다.¹³⁾ 액상 소결한 탄화규소를 2000°C에서 열처리하여 길게 자란 큰 결정립과 길게 자란 작은 결정립을 배치시켰다. 소결 후 액상은 우선적인 균열 전파 경로로서 작용하는 약한 계면을 함유한 미세구조 특성을 지니고 있

[†]Corresponding author : Hyun-Kwun Lee

E-mail : hkleee@kumoh.ac.kr

Tel : +82-54-478-7893 Fax : +82-54-478-7769

어 균열회절(crack deflection) 및 균열가교(crack bridging) 등의 파괴인성 증진기구를 일으킨다.¹⁴⁻¹⁷⁾ 그러나 이러한 자기 복합 탄화규소는 길게 자란 입자들에 의해 파괴인성은 증진하나 강도 물성치가 하향화 되는 취약점을 안고 있다.^{18,19)} 따라서 강도의 하락 없이 인성을 증진시키기 위해서는 우수한 소결조제의 첨가와 초고속 소결을 사용하여 기지 입자는 나노미터 크기로 유지시키고 길게 자란 입자가 적절히 배치된 나노미터급 기지 이중 미세구조를 이루어야 한다.²⁰⁾ 이를 위해 소성 시 기지 입자의 성장을 최소화시키면서도 입자 빈 공간으로의 물질이동을 활성화시켜 치밀화를 완성할 수 있어야 한다. 이와 연관된 주요인자로는 액상의 조성, 양, 밀도, 상전이 속도와 탄화규소의 다형뿐만 아니라 결정립의 크기, 형상과 관련되는 장단비(aspect ratio) 등을 들 수 있다.

소결조제로는 고상소결에서 잘 알려진 B+C에 더해 Al을 첨가하여 액상 소결 기구에 의한 소결 온도의 저하와 상전이를 촉진시켜 결정립의 이방적 성장을 증진²¹⁻²⁹⁾하는 Al-B-C계 조성 첨가제를 주목할 만하다. 그리고 소결 방법으로는 소결의 촉진요인으로서 열적 확산과 가압에 의한 소성유동 이외에도, 소결 과정에서 펄스직류 전류의 인가에 의해 발생하는 여러 효과들로 인해, 짧은 시간에 치밀한 소결체로의 제조가 가능한 급속 소결법으로서 주목을 받고 있는 스파크 플라즈마 소결(SPS : Spark Plasma Sintering)³⁰⁻⁴²⁾이 적합하다. 본 연구에서는 소결 조제로 Al-B-C계를 선정하여 탄화규소를 스파크 플라즈마 소결로 제조할 때 첨가되는 소결조제의 함량과 소결온도 및 시간이 소결체 미세구조(밀도, 결정립 크기, 형상)와 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 분말

상업용 β -SiC(Betarundum Ultrafine, Ibiden Co. Ltd., Japan), Al(99.9%, High Purity Chemicals, Japan), B(Grade 1, Amorphous, H. C. Starck, Germany) 및 C(99.7%, High Purity Chemicals, Japan) 분말을 출발원료로 하였다. 이와 같은 출발원료로부터 Table 1과 같이 Al+B+C 첨가량을 2, 4, 8 wt%로 달리한 SiC 조성분말을 준비했고, 이후 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC라 표기하였다.

SiC 분말조합은 Si_3N_4 불밀에 소량의 소결 조제를 첨가

한 각각의 SiC 원료분말 50 g, SiC 불과 에탄올을 분산매로 하여 유성 불밀(planetary ball mill)로 400 rpm에서 2시간 동안 습식 미분화 및 혼합하였다. 슬러리는 침강분리를 최소화시키기 위하여 입구가 넓은 샤프트에서 건조한 후, 60 mesh 체에서 전통, 조립화 시켜 스파크 플라즈마 소결용 SiC 출발분말로 준비하였다.

2.2. 스파크 플라즈마 소결

성형 압분체 입자 사이에 펄스 전류를 주어 순간적인 스파크 플라즈마를 열원으로 하는 초고속 활성 치밀화를 이루는 스파크 플라즈마 소결에 의해 SiC 세라믹스를 제조하였다. 소결 공정은 100°C/min의 승온속도, 2단 소성 스케줄(1단계: 1100°C-10분 유지, 2단계: 최고온도 1700~1800°C-10분, 20분, 40분), 40 MPa 압력 및 Ar 분위기(500 CC/min)를 적용하여 SiC 세라믹스 제조하였다. 승온 및 유지 공정 동안 직류 펄스 전류(12:2의 on:off 펄스)를 가했으며 인가 전력을 기록계로 모니터링 하였다. 시편의 직접적인 실재온도 대신 그라파이트 몰드 표면에 초점을 맞춘 광기록계로 온도를 측정하여 소결온도로 표현했는데, 매우 빠른 승온속도와 짧은 유지 시간의 특성을 갖는 스파크 플라즈마 소결에서 엄밀하게는 시편과 다이 표면 사이에 온도 차이가 존재하는 것으로 생각된다.

2.3. 측정 및 분석

SPS법으로 제조한 시편의 소결성을 알아보기 위해 아르키메데스 원리에 의해 상대밀도, CoK α 방사선을 이용한 X-선 회절 분석기(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 결정상을 분석하였다.

미세구조를 평가하기 위해 SEM(Jeol, 6500F, Japan) 관찰 및 이미지 분석을 행하였다. 미세구조에서 결정립 크기와 형상 분석을 위해 소결체 연마면을 8% O₂ 혼합 CF₄ 가스로 플라즈마 에칭(Plasma Etching System, Mirachitec, Korea)후, 촬영한 SEM 사진에서 약 600개 결정립의 이미지 분석을 통하여 Al-B-C 조제 함량, 소결온도 및 유지시간에 따른 미세구조 변화를 정량적으로 분석하였다. 각 결정립의 직경(d_M)은 2차원 사진에서 결정립 넓이와 동일한 면적을 가지는 원의 지름에 상당하는 원상당경으로 하여 분포를 측정하였다. 결정립 직경 분포가 이중 모드일 경우 각각 모드를 작은 기지 결정립 기지와 길게 자란 결정립의 직경을 각각 기지 직경(R_{MG})과 긴 결정립 직경(R_{LG})으로 하였다. 또한 장축 길이(L)는 최대 대각선 길이, 단축 길이(d)는 장축에 직각방향의 최대 길이를 측정하였고 장단비(R)는 단축에 대한 장축의 비율로 하였는데, 전체 결정립의 평균 장단비(R_M)와 이중 모드일 경우 각각 모드부분의 장단비(R_{MG} , R_{LG})도 구하였다.

Table 1. Batch Compositions for Spark Plasma Sintered SiC with Different Amount of Al, B, and C

Nomination	SiC (wt%)	Al (wt%)	B (wt%)	C (wt%)
1ABC-SiC	98.0	1.0	0.5	0.5
2ABC-SiC	96.0	2.0	1.0	1.0
4ABC-SiC	92.0	4.0	2.0	2.0

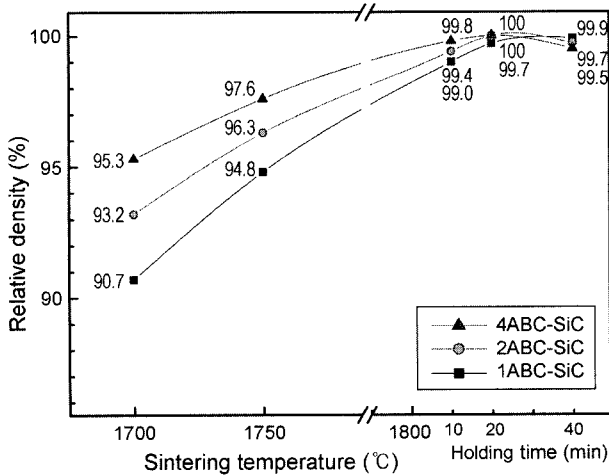


Fig. 1. Density variation with spark plasma sintering temperature and holding time of SiC added with different amount Al-B-C. The holding time at 1700 and 1750°C were 10 min.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 밀도

1700~1800°C의 온도범위에서 여러 가지 함량의 Al-B-C를 소결 조제로 하여 스파크 플라즈마 소결한 SiC 시편의 온도별, 유지시간별 상대밀도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 ABC-SiC의 경우에서도 1800°C에서 10분 이상 유지하면 99% 이상의 밀도에 도달하였고 조제의 양이 많은 경우가 치밀화 속도가 우수한 것을 알 수 있다.

Al, B와 C 첨가 SiC의 소결은 액상소결 공정으로 알려져 있다. B와 C의 첨가는 SiC의 부피 확산 및 입계 확산 속도를 증진시키며,⁸⁾ Al의 첨가는 가열 중에 금속 Al은 용융 되고, B, C 및 O(원료 분말 표면에 흔하게 존재)는 용융 Al과 합쳐 2차상을 형성한다. 2차상인 액상은 유동하여 가까이 있는 결정립 사이의 기공을 채우게 되고 많은 결정립을 잡아당긴다. SiC에 입계 필름이 형성되면 고상소결에 비해 물질 이동을 훨씬 촉진하는 통로가 된다. 이러한 과정 중에 HP와 SPS 공정에서와 같이 외부 압력이 가해지면 입자 재배열이 우세하게 된다. 입계 용해-재석출에 의한 액상소결 기구가 일어나며 점차적으로 입자 성장에 의한 치밀화가 일어나게 된다.²¹⁻²⁹⁾ 이와 같이 SiC에 Al-B-C계의 소결조제를 사용한 스파크 플라즈마 소결로 낮은 소결온도와 짧은 유지시간에 치밀화가 이루어졌다.

3.2. 결정상

스파크 플라즈마 소결한 2ABC-SiC 시편의 소결온도 및 유지시간에 따른 XRD 분석 결과를 Table 2에 나타내었는데, 여기서 부수 결정상은 정성적으로 피크가 뚜렷한 순서대로 표기하였다. 각 상의 동정은 JCPDS 카드번호

Table 2. Identified Crystalline Phases of 2ABC-SiC by X-Ray Diffraction

Sintering temperature and holding time	Major phase	Minor phases
1700°C-10 min	3C	6H, 15R
1750°C-10 min	6H	3C, 15R, 4H, Graphite
1800°C-10 min	6H	15R, 4H, 3C, Graphite
1800°C-40 min	6H	4H, 15R, Graphite

29-1129(3C), 29-1128(6H), 39-1196(15R), 22-1317(4H) 그리고 41-1487(graphite)을 사용했다. β -SiC 3C의 주상 이외에 α -SiC의 2H상이 미량 혼합되어 있는 원료분말에서 초기에는 3C와 6H상이 소결체의 주상으로 보이고 β -SiC로부터 α 상전이가 일어나 6H로 주상이 바뀌는 것을 알 수 있다. 1700°C에서 3C의 주상이 유지되며 6H와 15R로의 상변화가 조금 일어났다. 1750°C 이상에서는 6H상이 많아지며 미량의 4H상과 graphite 상도 검출되었다. 1800°C에서의 경우 유지시간이 많아지면 6H의 주상은 유지되나 3C와 15R상은 약화되고 4H상으로 전이가 증가되는 것을 알 수 있다. 또한 Table 2에는 나타나지 않았지만 Al-B-C 소결 조제의 양에 따른 SiC의 상전이를 비교하면 조제의 양이 증가함에 따라 이와 같은 3C→6H, 15R, 4H의 SiC 상변화율이 증가함을 알 수 있었다.

탄화규소에 B와 C만을 첨가한 경우 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이는 1900°C 이상의 온도에서 이루어지는데,^{3,8,9)} Al이 추가된 Al-B-C 조제의 경우 이와 같은 탄화규소의 상전이 온도를 1700°C까지 낮춘다.²¹⁻²⁹⁾ Al-B-C 소결조제를 사용한 경우, 본 연구에서와 마찬가지로 Lin 등이나 Shinozaki 등은 3C에서 6H나 15R상을 경유하여 4H로 전이하고,^{21,22)} De Jonghe 등의 연구에서는 6H나 15R 상을 거치지 않고 3C→4H로 바로 전이 하는데,²³⁻²⁸⁾ 이는 β -SiC 주상의 원료분말에 미량의 불규칙상이나 다른 α 상이 포함됐느냐 하는 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. 미세구조

Figs. 2와 3은 각각의 소결조제 양에 따라 치밀화가 진행 중인 저온(1700°C와 1750°C에서 각각 10분) 소결체와 치밀화가 완성된 고온(1800°C에서 10분, 20분, 40분) 소결체의 연마면 미세구조 사진이다. 저온에서는 치밀화가 완전히 진행되지 않아 기공과 작은 크기의 등축 입자(equiaxed grain)가 주류이며, 1800°C에서는 작은 입자와 길게 자란 입자(elongated grain)로 구성된 자기복합 탄화규소(*in situ*-toughened SiC)를 이루고 있다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 1800°C에서 유지시간 10, 20 및 40분으로 길어짐에 따라 입자 평균 크기가 커지는데, 1ABC-SiC의 경우에는 비교적 직경이 굵은 결정립으로 된 미세구조를 이루고, 조제의 함량이 2ABC와 4ABC로 많아짐에

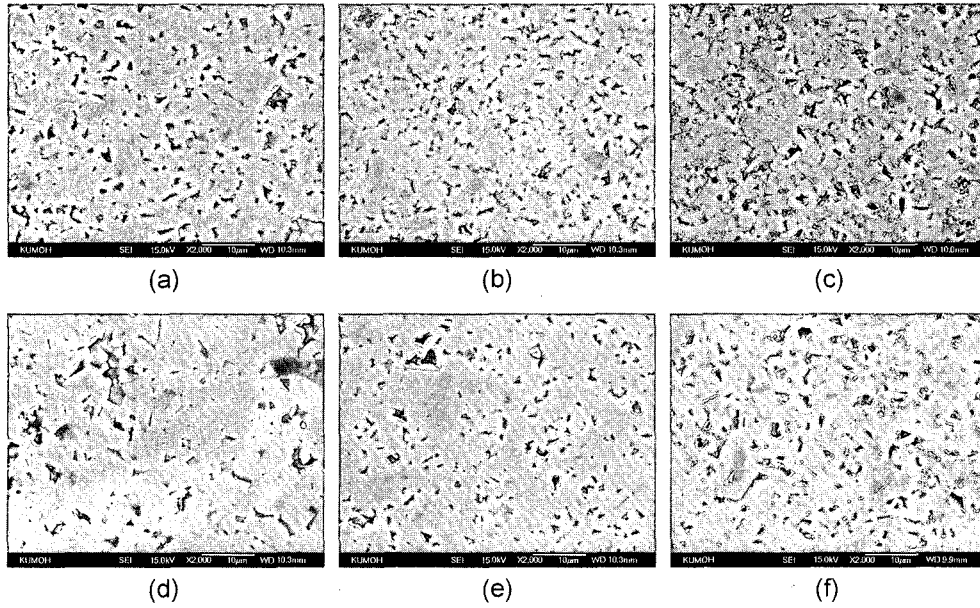


Fig. 2. SEM micrographs of the polished surface for Al-B-C added SiC ceramics processed by spark plasma sintering; (a) 1ABC-SiC, (b) 2ABC-SiC, (c) 4ABC-SiC sintered at 1700°C and (d) 1ABC-SiC, (e) 2ABC-SiC, (f) 4ABC-SiC sintered at 1750°C.

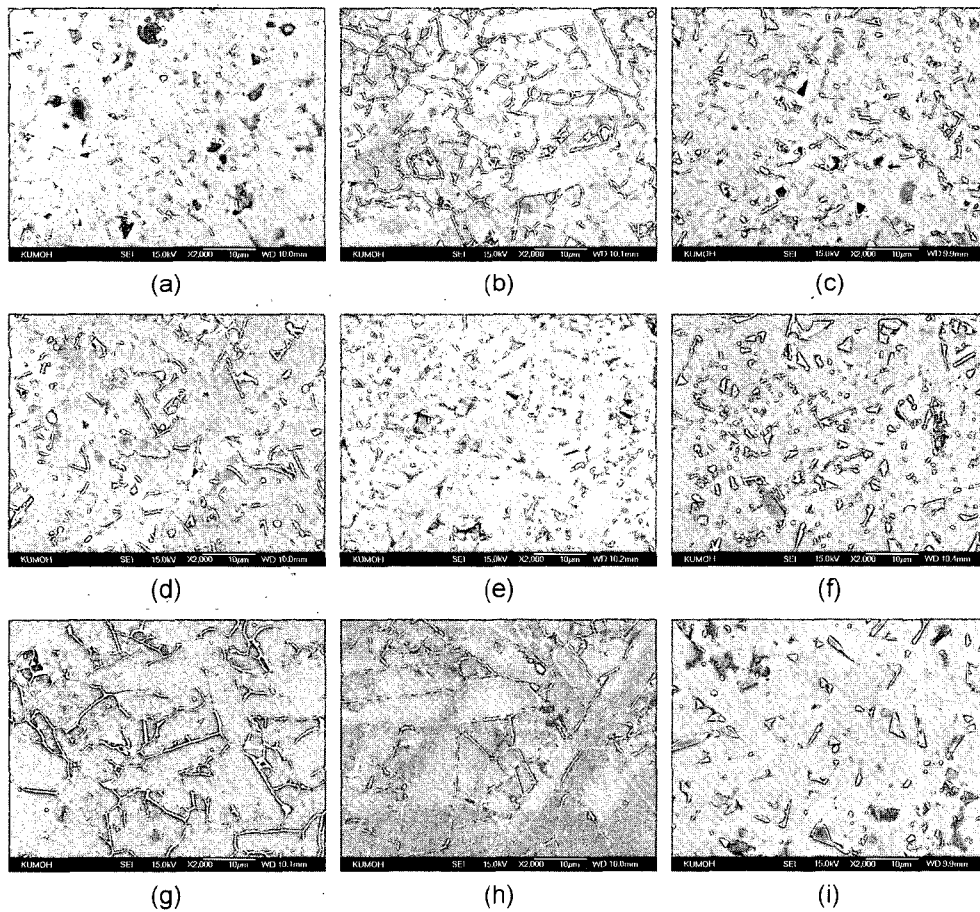


Fig. 3. SEM micrographs of the polished surface for Al-B-C added SiC ceramics processed by spark plasma sintering at 1800°C as a function of holding time; (a) 1ABC-SiC, (b) 2ABC-SiC, (c) 4ABC-SiC for 10 min, (d) 1ABC-SiC, (e) 2ABC-SiC, (f) 4ABC-SiC for 20 min, and (g) 1ABC-SiC, (h) 2ABC-SiC, (i) 4ABC-SiC for 40 min.

따라 길게 자란 입자의 단축에 비해 장축 길이가 현격하게 증가함에 따라 판상형 결정립이 서로 교착된 미세구조(plate-like grains interlocking microstructure)를 형성하는 것을 볼 수 있다.

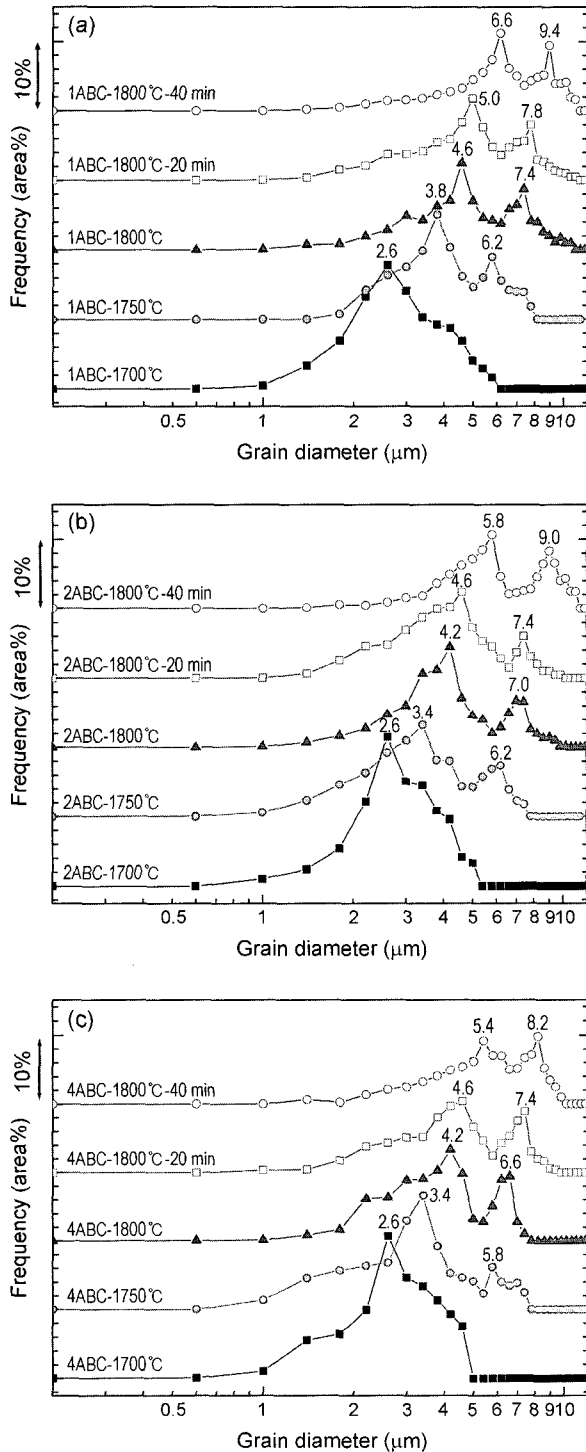


Fig. 4. Grain size distribution revealed by the relation between grain diameter and area frequency. The numerical values are mode grain diameter in μm .

이와 같이 β 상인 3C의 등축상 탄화규소가 α 상 6H로 상전이에 의해 조밀면에 평행하게 길게 자라 판상의 입자로 변형되는 것은 널리 알려져 있다. 첨가조제 양이온 Al, B 및 C에서 유래하여 zincblende 결정구조인 β -SiC의 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 결합(부분 전위, 적층결함, 쌍정) 밀도가 높아지게 된다. 그러나 (111) 면의 에너지를 낮추기 위해 새로운 면이 핵생성 되면 우선적인 α 상 구조가 된다. 그에 따라 β -(111) 면은 wurtzite 결정구조의 α -(0001) 기저면의 핵이 되며 주위에 액상이 있는 결정면은 다른 결정과 이웃한 결정면에 비해 확산이 원활하여 결정성장 속도의 상대적 차이가 생김에 따라 길게 자라 판상형으로 된다.^{23,26,28)}

Fig. 4는 조성, 온도 및 유지시간에 따른 소결시편 SEM 2차원 사진에서 결정립 넓이와 동일한 면적을 가지는 원의 지름에 상당하는 원상당경으로 구한 결정립 크기 분포이다. 스파크 플라즈마 소결 온도 및 유지시간이 증가할수록 결정립 크기가 증가하는 분포를 나타내고 있다. 치밀화가 진행 중인 1700°C에서 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC 시편 모두 2.6 μm 크기의 결정립들이 최고 빈도를 가지고 로그 정규분포를 하고 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 1750°C 이상에서는 결정립이 이중 모드 분포로 변하는, 즉 작은 결정립과 커다란 결정립으로 양분이 시작되는데, 각각 모드의 최대 피크를 보이는 구간의 직경은 소결조제의 양이 증가할수록 작아지는 것을 알 수 있다. 1800°C에서 소결한 경우 유지시간이 증가할수록 이러한 이중 모드 분포는 더욱 뚜렷하여 분포의 첫째 모드와 둘째 모드가 상대적으로 비슷해지는 경향을 보이고 있다. 1800°C에서 20분 유지한 경우 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC에서 첫째 모드의 최대피크를 보이는 크기는 5.0, 4.6, 4.6 μm 이며 둘째 모드 최대 피크를 보이는 크기는 7.8, 7.4, 7.4 μm 로 소결 조제의 양이 증가할수록 크기 최민치가 작아지는 것을 알 수 있다.

Table 3은 결정립 미세구조의 크기 변화를 정량적으로 분석하여 요약하였다. Table 3에서 표기한 직경(d)은 원상당경을 표시하며, 장단비(R)는 장축 길이와 단축 길이의 비를 나타낸다. 온도에 따른 평균직경을 보면 치밀화가 완성되지 않은 1700°C에서 직경은 약 2.5 μm 내외를 보이고 있으며 1800°C로 온도가 상승하여 치밀화가 완성되면 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC 시편의 직경은 각각 3.99, 3.55, 3.23 μm 로 감소하는데 소결 조제의 양이 적을수록 큰 변화 경향을 보이고 있다. 그러나 1700, 1750, 1800°C에서의 장단비 경향을 보면 이와는 반대되는 경향, 즉 소결조제의 양이 많을수록 증가폭이 커서 이 온도 구간에서의 증가 비율은 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC에서 각각 5, 22, 35% 증가하여 최종 1800°C에서의 값은 각각 1.82, 2.14와 2.41이다. 이는 기지 결정립의 변화폭에 비해 커다란 결정립의 변화폭이 큰 것으로 알 수 있

Table 3. Microstructural Characteristics of the Al-B-C Added SiC Ceramics Processed by Spark Plasma Sintering

Specimen	Temperature and holding time (°C-min)	Mean diameter (d_M , μm)	Mean aspect ratio (R_M)	Matrix grains		Large grains		
				Diameter (d_{MG} , μm)	Aspect ratio (R_{MG})	Volume fraction (%)	Diameter (d_{LG} , μm)	Aspect ratio (R_{LG})
1ABC-SiC	1700-10	2.56	1.73	2.56	1.73	-	-	-
	1750-10	3.62	1.77	3.24	1.74	27.0	6.11	1.96
	1800-10	3.99	1.82	3.50	1.77	34.3	7.44	2.24
	1800-20	4.10	2.00	3.52	1.95	40.8	7.78	2.26
	1800-40	5.20	2.07	4.48	2.04	39.4	9.63	2.31
2ABC-SiC	1700-10	2.52	1.75	2.6	1.75	-	-	-
	1750-10	2.83	2.03	3.4	2.02	28.1	6.00	2.14
	1800-10	3.55	2.14	4.2	2.11	33.7	7.43	2.53
	1800-20	3.77	2.25	4.6	2.14	40.0	7.45	3.03
	1800-40	5.19	2.44	5.8	2.30	42.9	8.74	3.09
4ABC-SiC	1700-10	2.49	1.78	2.6	1.78	-	-	-
	1750-10	2.74	2.16	3.4	2.15	25.1	6.09	2.24
	1800-10	3.23	2.41	4.2	2.39	30.7	6.10	2.64
	1800-20	3.60	2.48	4.6	2.32	36.7	7.13	3.53
	1800-40	4.59	2.98	5.4	2.66	49.6	7.56	4.16

듯이 소결 조제의 양이 많아질수록 길게 자라는 것이 촉진되어 이러한 경향이 강해지는 것을 알 수 있다.

1800°C에서 유지시간에 따른 직경과 장단비의 증가 경향에서 10분 유지할 때 직경은 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC가 각각 3.99, 3.55, 3.23 μm 에서 유지시간을 길게 40분으로 하면 약 30~40% 증가하는데 장단비의 변화는 소결조제의 양에 따라 뚜렷한 차이를 보인다. 1800°C에서 10분 유지시킨 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC의 장단비는 각각 1.82, 2.14 및 2.41인데 40분으로 유지시간을 길게 하면 14, 14, 24% 상승하여 2.07, 2.44 및 2.98로 각각 커진다. 이는 이 온도구간에서의 분석에서 알 수 있듯이 소결조제의 양이 많아질수록 길게 자란 결정립의 부피분률(Fig. 4에서 이중 모드의 두 번째 모드 면적이 분포 곡선 전체 면적에서 차지하는 분률)의 증가뿐만 아니라 특히 커다란 결정립의 장단비 증가 폭이 크게 상승하는, 즉 1ABC-SiC, 2ABC-SiC 및 4ABC-SiC에서 3, 22 및 58%로 기여가 큰 것을 알 수 있다.

결과적으로 액상 양에 따른 탄화규소의 입자성장은 액상량이 많을수록 전체적인 입자성장은 감소하는데, 이는 본 시스템의 입자 성장 기구가 확산 지배 입성장(diffusion-controlled grain growth)을 나타내며,⁴³⁾ 반면에 풍부한 액상이 장축과 단축간의 입자성장 속도차를 유발시켜 액상이 많은 시편의 경우 커다란 입자 비율 및 장단비가 큰 탄화규소 입자가 생성되어 판상형 결정립이 서로 교착된 미세구조를 발달시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

탄화규소에 소결 조제로 2, 4, 8 wt%의 Al-B-C를 첨가하여 100°C/min의 승온속도로 1700~1800°C에서 스파크 플라즈마 소결로 제조할 때 첨가되는 소결조제의 함량과 소결온도 및 시간이 소결체 미세구조에 미치는 영향을 알아보아 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 함량 ABC 소결조제의 경우에서 1800°C에서 10분 이상 유지하면 99% 이상의 밀도에 도달하였고 조제의 양이 많은 경우가 치밀화 속도가 우수하였다.

2. 소결이 진행됨에 따라 3C → 6H, 15R, 4H의 상변화가 일어나는데, 1800°C에서 주상은 6H이며 15R, 4H상이 미량 함유되었고, 소결 조제의 양이 증가함에 따라 상변화율이 증가하였다.

3. 1750°C까지의 소결에서는 작은 크기의 등축 입자(equiaxed grain)가 주류이며, 1800°C에서는 작은 입자와 길게 자란 입자(elongated grain)로 구성되고, 1800°C에서 유지시간이 길어짐에 따라 판상형 결정립이 서로 교착된 미세구조(plate-like grains interlocking microstructure)를 형성하였다.

4. 소결조제 양에 따른 탄화규소의 입자성장은 액상 양이 많을수록 전체적인 입자성장은 감소하고, 반면에 풍부한 액상이 장축과 단축간의 입자성장 속도차를 유발시켜 액상이 많은 시편의 경우 커다란 입자 분률 및 장단비가 큰 탄화규소 입자가 생성되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(과제번호: R05-2003-000-10454-0) 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. J. Schioler, "Heat Engine Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** [2] 268-94 (1986).
2. K. Yamada and M. Mohri, "Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics"; pp. 9-29 Silicon-Carbide Ceramics Ed. by S. Somiya and Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Ltd., 1988.
3. M. Srinivasam, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," Structural Ceramics, Ed. by J. B. Wachtmann, Jr., Academic Press, 1989.
4. W. L. Vaushn and H. G. Maahs, "Active-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [9] 1540-45 (1990).
5. S. Prochazka, "Sintering of Silicon Carbide," Ceramics for High Performance Applications, Ed. by Burke, Gorum and Katz, Brook Hill, 239, 1974.
6. W. Bocker and H. Hausner, "The Influence of Boron and Carbon Additions on the Microstructure of Sintered Alpha Silicon Carbide," *Powder Metal. Inter.*, **10** [2] 87-9 (1976).
7. D. H. Stutz, S. Prochazka, and J. Lorenz, "Sintering and Microstructure Formation of β -SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [9] 479-82 (1985).
8. A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. U. Ogbuji, and T. E. Mitchell, " $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation in Polycrystalline SiC : I, Microstructural Aspects," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [9-10] 406-12 (1978).
9. L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, and A. H. Heuer, " $\beta \rightarrow \alpha$ Transformation in Polycrystalline SiC : III, Thickening of α Plates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [2] 91-9 (1981).
10. M. Omori and H. Takei, "Pressureless Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [6] C92-C96 (1982).
11. M. A. Mullar and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additions," *Acta Metall. Mater.*, **42** [1] 303-03 (1994).
12. M. A. Mulla and V. D. Kristic, "Low-Temperature Pressureless Sintering of β -Silicon Carbide with Aluminum Oxide and Yttrium Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [3] 439-43 (1991).
13. N. P. Pature, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 519-23 (1994).
14. M. A. Mulla and V. D. Kristic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additions," *Acta Metall. Mater.*, **42** [1] 303-08 (1994).
15. N. P. Pature and B. R. Lawn, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an In Situ Induced Heterogeneous Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [10] 2518-22 (1994).
16. Y. W. Kim, K. S. Cho, and J. G. Lee, "Effect of Large β -Silicon Carbide Seed Grains on Microstructure and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered α -Silicon Carbide," *Kor. J. Ceram.*, **2** [1] 39-42 (1996).
17. Y. W. Kim, M. Mitomo, and H. Hirotsuru, "Microstructural Development of Silicon Carbide Containing Large Seed Grains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [1] 99-105 (1997).
18. Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, and J. G. Lee, "Effect of Initial α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12] 3136-40 (1998).
19. C. S. Lee, Y. W. Kim, D. H. Cho, H. B. Lee, and H. J. Lim, "Microstructure and Mechanical Properties of Self-Reinforced Alpha-Silicon Carbide," *Ceram. Int.*, **24** 489-95 (1998).
20. S. H. Kim, Y.-W. Kim, and M. Mitomo, "Microstructure and Fracture Toughness of Liquid-Phase-Sintered β -SiC Containing β -SiC Whiskers as Seeds," *J. Mater. Sci.*, **38** 1117-21 (2003).
21. R. M. Williams, B. N. Juterbock, S. S. Shinozaki, C. R. Peters, and T. J. Whalen, "Effects of Sintering Temperatures on the Physical and Crystallographic Properties of β -SiC," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** [1] 1385-89 (1985).
22. B.-W. Lin, M. Imai, T. Yano, and T. Iseki, "Hot Pressing of β -SiC Powder with Al-B-C Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [4] C67-C68 (1986).
23. S. Shinozaki, R. M. Williams, B. N. Juterbock, W. T. Donlon, J. Hangan, and C. R. Peters, "Microstructural Developments in Pressureless-Sintered β -SiC Materials with Al, B, and C Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [10] 1389-93 (1985).
24. J. J. Cao, W. J. Moberlychan, L. C. De Jonghe, C. J. Gilbert, and R. O. Ritchie, "In Situ-Toughened Silicon Carbide with Al-B-C Additions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [2] 461-69 (1996).
25. W. J. Moberlychan, J. J. Cao, and L. C. De Jonghe, "The Roles of Amorphous Grain Boundaries and the Transformation in Toughening SiC," *Acta Mater.*, **46** [5] 1625-35 (1998).
26. W. J. Moberlychan and L. C. De Jonghe, "Controlling Interface Chemistry and Structure to Process and Toughen Silicon Carbide," *Acta Mater.*, **46** [7] 2471-77 (1998).
27. D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe, and R. O. Ritchie, "Role of the Grain-Boundary Phase on the Elevated-Temperature Strength, Toughness, Fatigue and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered with Al, B, and C," *Acta Mater.*, **48** [18-19] 4599-608 (2000).
28. X. F. Zhang, Q. Yang, and L. C. De Jonghe, "Microstructure Development in Hot-Pressed Silicon Carbide : Effects of Aluminum, Boron, and Carbon Additives," *Acta Mater.*, **51** 3849-60 (2003).
29. X. F. Zhang, G. Y. Lee, D. Chen, R. O. Ritchie, and L. C. De Jonghe, "Abrasive Wear Behavior of Heat-Treated ABC-Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [8] 1370-78 (2003).
30. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS(Spark Plasma Sintering) Systems and Technology," *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, **30** [11] 790-804 (1993).
31. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara,

- and M. Tokita, "Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** [7] 740-42 (1995).
32. T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru, and M. Kawakara, "Fabrication of Silicon Nitride Nanoceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** [5] 1046-47 (1995).
 33. T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru, and M. Kawahara, "Fabrication of Silicon Nitride Nano-Ceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mat. Sci. Lett.*, **14** 1046-47 (1995).
 34. Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, and H. Tanaka, "Silicon Carbide Ceramics Prepared by Pulse Electric Current Sintering of β -SiC and α -SiC Powders with Oxide and Non-oxide Additive," *J. Mater. Res.*, **14** [8] 3363-69 (1999).
 35. S. W. Wang, L. D. Chen, and T. Hirai, "Densification of Al_2O_3 Powder Using Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Res.*, **15** [4] 982-87 (2000).
 36. Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, and H. Tanaka, "Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder by Pulse Electric Current Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [3] 654-56 (2000).
 37. K.-S. Cho, S. Kim, H.-J. Choi, J.-G. Lee, and Y.-W. Kim, "The Effect of La-Silicon Oxynitride on the Densification of Si_3N_4 Ceramics by Spark Plasma Sintering(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 687-92 (2001).
 38. L. Gao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino, and K. Niihara, "Fabrication of YAG-SiC Nanocomposites by Spark Plasma Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 785-89 (2002).
 39. K.-S. Cho, K.-S. Lee, J.-H. Song, J.-Y. Kim, and K.-H. Song, "Liquid Phase Sintered SiC-30 wt% TiC Composites by Spark Plasma Sintering(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 751-57 (2003).
 40. W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Graza, and Z. A. Munir, "Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process : I. Effect of DC Pulsing on Reactivity," *Mater. Sci. & Eng.*, **A394** 132-38 (2005).
 41. U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, and Z. A. Munir, "Fundamental Investigations on the Spark Plasma Sintering/Synthesis Process : II. Modeling of Current and Temperature Distributions," *Mater. Sci. & Eng.*, **A394** 139-48 (2005).
 42. K.-S. Cho and K.-S. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of Spark-Plasma Sintered SiC-TiC Composites," *Key Eng. Mater.*, **287** 335-39 (2005).
 43. Y.-W. Kim, M. Mitomo, and G.-D. Zhan, "Mechanism of Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered β -SiC," *J. Mater. Res.*, **14** [11] 4291-93 (1999).