

Effect of carbon and boron addition on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed SiC

Jong Pil Ahn^{***}, Jae Hong Chae^{*†}, Kyoung Hun Kim^{*}, Joo Seok Park^{*}, Dae Gean Kim^{*} and Hyoung Sun Kim^{**}

^{*}Technology Application & Diffusion Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 9, 2007)

(Accepted December 14, 2007)

Abstract SiC has an excellent resistance to oxidation and corrosion, high temperature strength and good thermal conductivity. However, it is difficult to densify because of its highly covalent bonding characteristics. Hot-press sintering process was applied to fabricate fully densified SiC ceramics with carbon and boron addition as a sintering additive. The addition of carbon improved the mechanical properties of SiC because it could induce a fine and homogeneous microstructure by the suppression of abnormal growth of SiC grain. Also, the addition of carbon could control the phase transformation of SiC. The phase transformation of 6H to 4H increased with sintering temperature but the addition of carbon decreased that kind of phase transformation.

Key words Mechanical property, Hot-press, Phase transformation

카본 및 보론 첨가가 탄화규소 열간 가압 소결거동 및 기계적 특성에 미치는 영향

안종필^{***}, 채재홍^{*†}, 김경훈^{*}, 박주석^{*}, 김대근^{*}, 김형순^{**}

^{*}요업(세라믹)기술원 기술응용·확산센터, 서울, 153-801

^{**}인하대학교 신소재공학부, 인천, 402-751

(2007년 11월 9일 접수)

(2007년 12월 14일 심사완료)

요 약 탄화규소(SiC)는 산화저항성, 내식성, 고온 강도 및 열전도 특성 등의 기계적 특성이 매우 우수한 재료로 알려져 있지만, 강한 공유결합성으로 인하여 그 소결이 매우 어려운 재료이다. 본 연구에서는 치밀한 탄화규소 소결체를 제조하기 위하여 카본 및 보론을 소결 첨가제로하여 열간 가압 소결법을 적용하여 탄화규소 소결체를 제작하여 그 특성을 평가하였다. 카본의 첨가는 탄화규소의 소결을 촉진하는 역할을 하여 비정상 입성장을 억제하기 때문에 미세하고 균일한 미세구조를 형성하였기 때문에 탄화규소 소결체의 기계적 특성을 향상시키는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 카본의 첨가는 소결 중 보론의 첨가에 의해 발생하는 탄화규소의 6H 구조에서 4H 구조로의 상전이를 억제함을 알 수 있었다.

1. 서 론

SiC는 대표적인 비산화물 세라믹 재료로써 고온강도, 내 산화성과 내 부식성, 열충격 저항성, 내마모성, 높은 열전도도 등의 열적, 기계적 특성이 우수하기 때문에 전통적으로 연마제나 발열체 등의 분야에 응용되어져 왔고, 최근에는 내연기관의 부품, 열교환기, mechanical seal 등의 산업용재료로써 그 응용 분야가 점차 확대되어지고

있다. 하지만 SiC는 Si와 C간의 대부분의 결합이 공유 결합으로 이루어지기 때문에 그 소결이 매우 어려운 재료이다[1]. SiC는 입방정계의 β -SiC와 육방정계, 삼방정계, 능면정계인 α -SiC 로 나뉘어진다. SiC의 polytype은 100여종 이상의 존재가 확인되어 있으나 실제로 공업적으로 이용되어지는 것은 3C, 4H, 6H, 15R 4종류의 동질이상 중 어느 한 개 이상으로 되어져 있다[2]. 1956년 Alliegro 등은 α , β -SiC에 소량의 금속을 첨가하여 열간 가압소결법에 따른 탄화규소 소결거동을 연구하였고[3], 1970년대 Prochazka는 1 μ m 이하의 미분 β -SiC에 boron과 carbon을 첨가하여 2100°C 부근에서 상압소결 연구함으로써 소결조제로 첨가한 boron과 carbon이 탄화규

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3282-2453
Fax: +82-2-3282-2490
E-mail: jhchae@kicet.re.kr

소 입자 내에서의 부피확산을 촉진시키고, 탄화규소 표면에 존재하는 SiO_2 와 반응하여 평형 이면각을 증가시켜서 소결을 촉진한다고 보고하였다[1]. 이후 여러 학자들의 연구를 통해 탄화규소의 고상소결에 대하여 연구되어져 왔고 B_4C , Al, AlN, 산화물(Al_2O_3 , Y_2O_3 , 등) 등의 여러 물질들이 SiC의 소결첨가제로 연구되어졌다. 이러한 소결첨가제의 연구와 더불어 상압소결, 반응소결, 재결정법, 열간가압소결법, 열간등압소결법 등의 소결방법에 따른 SiC의 소결거동과 특성에 관한 연구가 진행되어왔다. 열간가압소결법의 경우 복잡한 형상의 제조가 어려운 문제가 있지만 이론밀도에 가까운 소결을 할 수 있고 기계적 특성이 우수한 소결체를 제조 할 수 있기 때문에 일반적으로 SiC의 소결에 널리 이용되어지고 있다. SiC 소결에서 소결조제의 첨가에 따른 영향에 대하여 Prochazka 등은 SiC 소결에 대한 boron의 역할은 boron이 SiC 입계에 편석되어 입계에너지를 감소시키고 또한 carbon은 SiC 입자의 표면 산화층을 제거하여 표면에너지를 증가시킴으로써 입계에너지/표면에너지의 비가 감소하여 치밀화가 촉진된다고 하였다[1]. Greskovich 등은 boron이 SiC가 소결을 일으키기 시작한 1500°C 근방까지 저온에서 SiC 표면의 확산에 의한 입자성장을 억제함으로써 고온에서의 소결을 도우며, carbon은 SiC 표면의 SiO_2 산화막을 제거하여 점 결함의 형성을 용이하게 함으로써 소결을 촉진 시킨다고 하였다[4]. 본 연구에서는 상업적으로 이용이 가능한 α -SiC에 B_4C 를 boron source로 첨가하고 carbon을 소결첨가제로 첨가하여 열간가압소결법을 이용하여 소결을 행하였을 때 첨가제의 변화에 따른 결정상과 미세구조의 변화에 의한 꺾임강도, 경도 등의 기계적 특성을 분석하여 α -SiC의 열간가압소결에 의한 소결거동을 연구하고자 하였다.

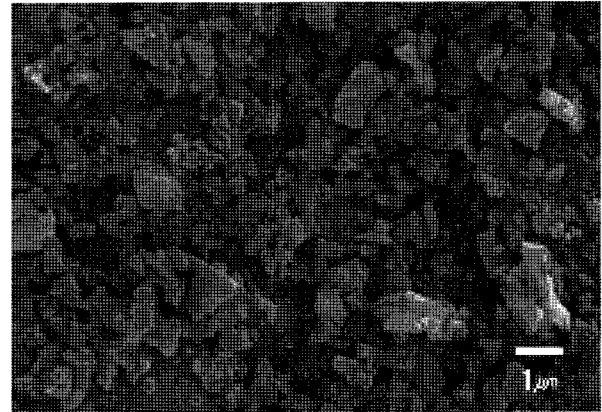
2. 실험 방법

출발 원료로는 상업적으로 구입가능한 α -SiC 분말 (15C grade, SIKA, Germany)을 사용하였고 소결 조제는 boron과 carbon을 사용하였다. boron source로는 B_4C (HS grade, H.C. Starck, Germany)을 사용하였고 carbon source로는 carbon black(20L grade, Sinwoo, Korea)을 사용하였다. 원료의 혼합은 boron의 양을 0.5 wt%로 고

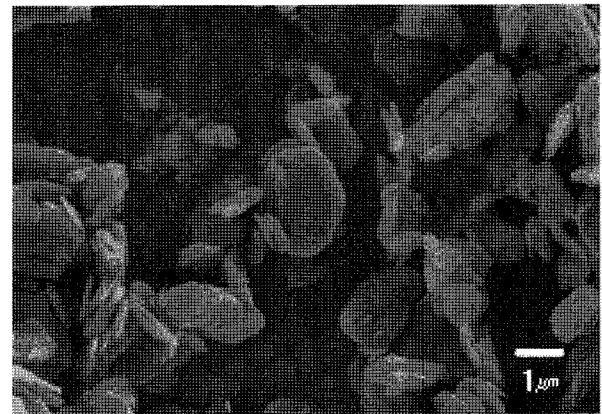
Table 1
Average grain size and purity of starting materials

	Average grain size (μm)	Purity (%)
SiC	0.70	>99
Carbon black	3	>99
B_4C	0.80	>99

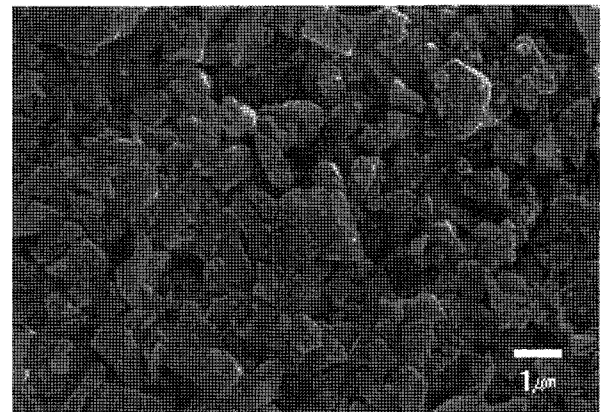
정하고 carbon의 양을 1, 3, 5 wt% 까지 변화시키면서 아세톤을 용매로 하여 테프론 볼을 사용하여 12시간 동안 볼밀을 이용하여 행한 후, 혼합된 슬러리는 침전되지 않도록 건조 전까지 magnetic bar로 stirring하면서 hot plate에서 충분히 건조시킨 후 건조로에서 24시간 건조하여 소결용 혼합분말을 준비하였다. 소결 방법은 열간가압소결을 사용하였으며 소결온도는 2000 , 2050 , 2100°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. SEM micrographs of starting materials: (a) SiC (b) Carbon (c) B_4C .

유지시간은 30분 이었고 소결이 끝난 후 로냉하였다. 소결분위기는 1500°C까지 진공, 이후 소결온도까지 Ar gas를 사용하였으며 소결압력은 20 MPa로 하였다. 원료 분말의 입도분포는 레이저 회절 입도분석기(Masterizer S, Malvern. Co. Ltd, UK)을 이용하여 측정하였고 각 분말 및 소결체의 결정상 분석을 위해 X-선 회절기(M03XHF22, MAC Science. Co. Ltd., Japan)를 이용하였고, 시편의 미세구조를 분석하기 위해 Murakami agent (KOH : K₃Fe(CN)₆ : 증류수 = 1 : 1 : 2)으로 에칭 후 주사전자현미경(SEM, SM-300, Topcon. Co. Ltd., USA)을 통해서 미세구조 분석을 행하였다. 소결체의 평균입경은 주사현미경 사진을 이용하여 liner intercept법(ASM E112-96)으로 2000개 이상의 결정립 크기 측정을 통하여 측정하였다. 밀도의 측정은 아르키메데스법을 사용하여 측정하였으며, 끼임강도는 3×4×35 mm로 시편을 준비하여 span은 30 mm, head speed는 0.5 mm/s의 조건으로 3 point 방법으로 측정하였다. 경도를 평가하기 위하여 시편의 표면을 연마 후 Vickers Indenter (VMT-7, MATSUZAWA. Co, Japan)를 사용하여 1 kg 하중과 압입시간 10초로 연마한 시편의 중심에 압입균열을 발생시켜 압흔의 길이를 측정하여 경도를 측정하였고 각 시편 당 10회 측정하여 그 평균값을 나타내었다. 파괴인성의 측정은 압입법에 의해 발생한 균열의 길이를 각 시편 당 10회 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 본 연구에 사용된 원료 분말의 입도 및 순도를 나타내었다. Fig. 1에 각 물질의 SEM 사진을 나타내었다. SiC 분말의 모양은 다각형의 형태이고 첨가제로

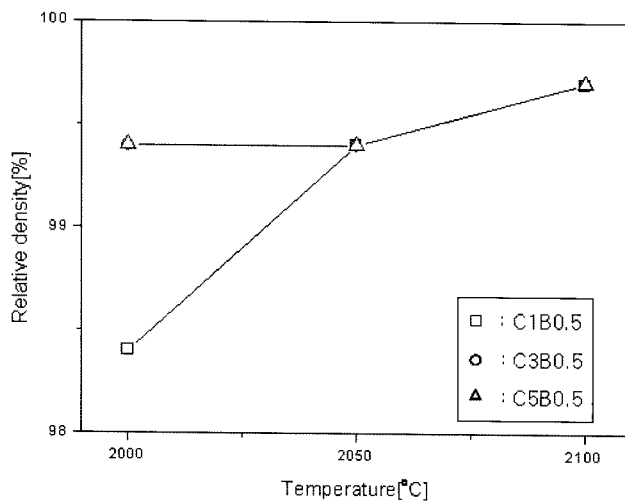
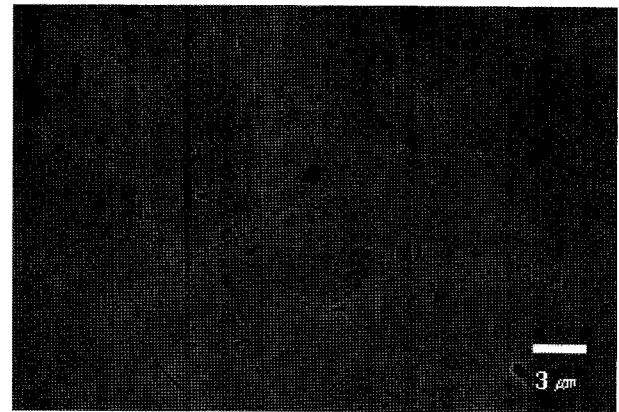
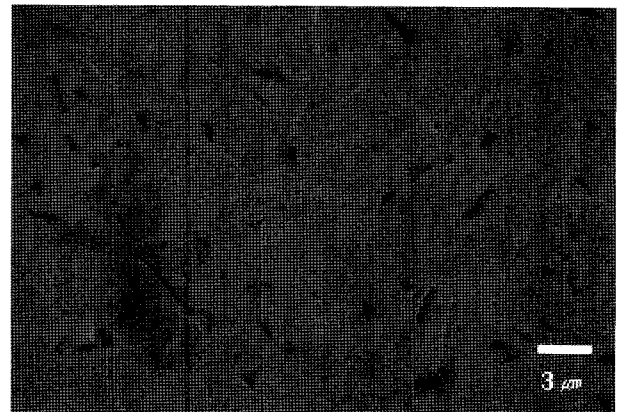


Fig. 2. The effect of sintering temperature and carbon content on the apparent relative density of SiC specimens.

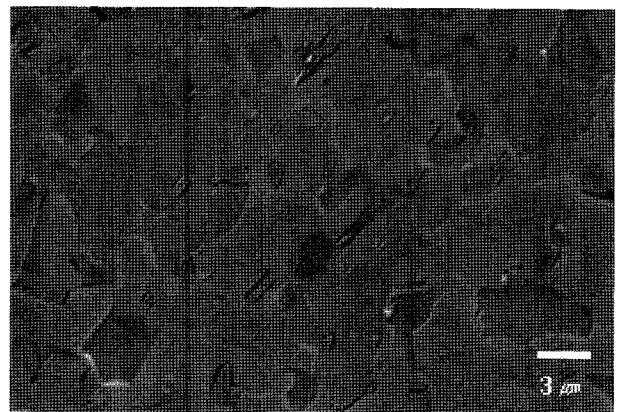
사용된 B₄C 및 carbon의 모양은 다각형과 얇은 판상의 형태였다. SiC 분말은 0.70 μm, B₄C 분말은 0.80 μm, carbon은 3 μm의 평균입도를 나타내었다. α-SiC에 boron 첨가량을 0.5 wt% 고정하고 carbon의 양을 1, 3, 5 wt%로 첨가하여 2000, 2050, 2100°C의 온도에서 열간가압소결법으로 소결하여 나타난 상대밀도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 2000°C에서 carbon 1 wt%를 첨가



(a)

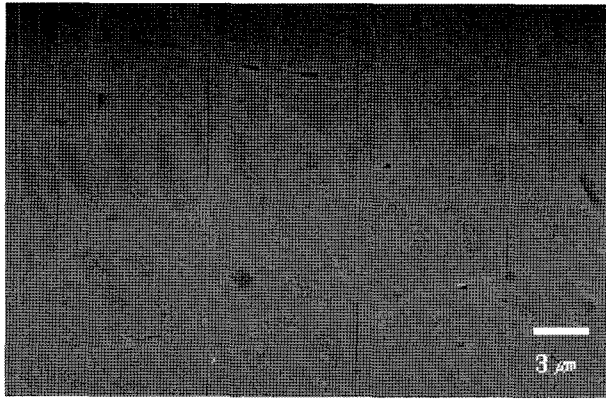


(b)

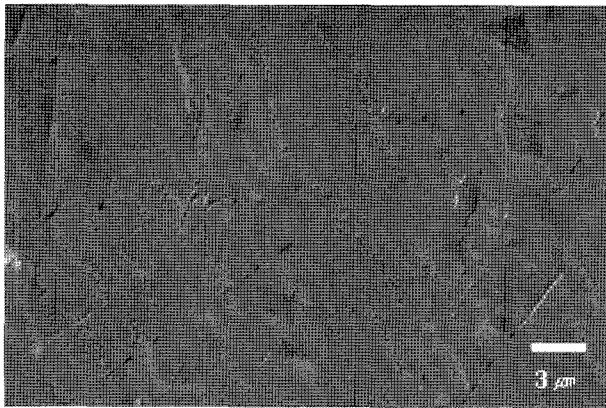


(c)

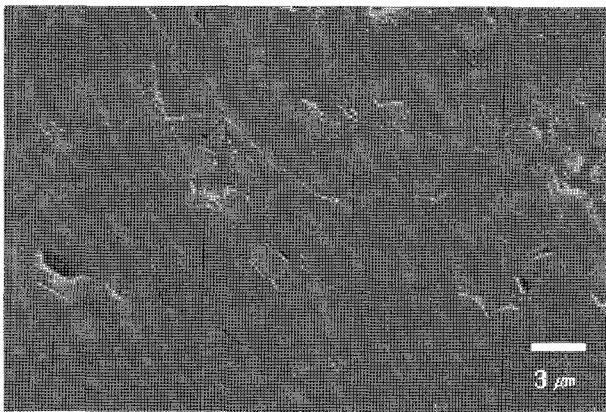
Fig. 3. SEM photographs of etched surface of SiC specimens sintered at 2000°C: (a) 1 wt% carbon (b) 3 wt% carbon (c) 5 wt% carbon.



(a)



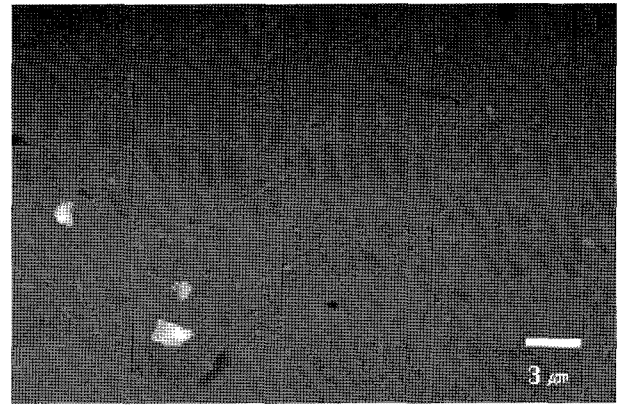
(b)



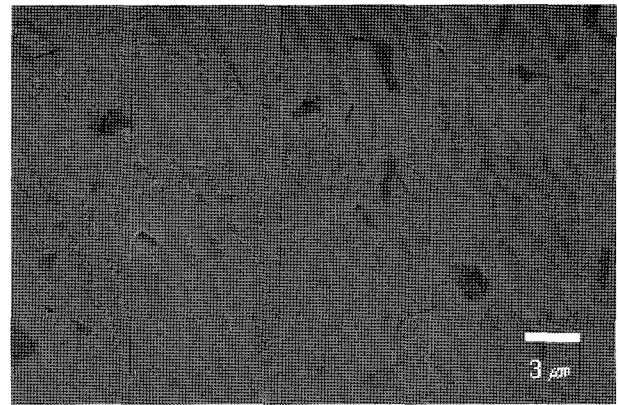
(c)

Fig. 4. SEM photographs of etched surface of SiC specimens sintered at 2050°C: (a) 1 wt% carbon (b) 3 wt% carbon (c) 5 wt% carbon.

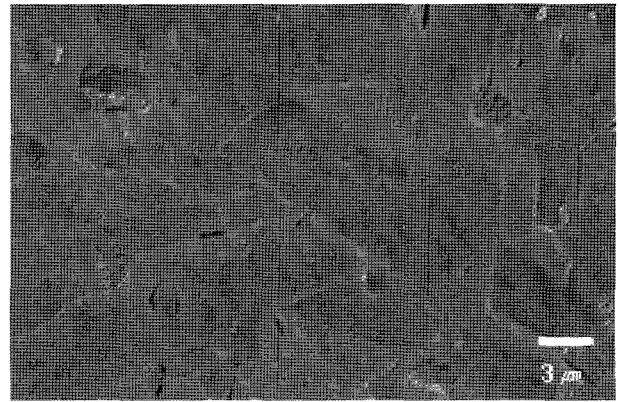
하였을 때 상대밀도는 98.4%였고 나머지 다른 조건들은 99% 이상의 고밀도를 나타내었다. 즉, 소결온도가 증가할수록 상대밀도는 증가하였고 carbon을 3 wt% 이상 첨가하였을 때 2000°C 온도에서도 99% 이상의 상대밀도를 나타내는 등 carbon의 첨가량이 증가할수록 상대밀도는 뚜렷이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 연구보고에 따르면 SiC 소결에 있어서 carbon의 역할은 SiC 결정립계에 존재하는 산화층을 제거 함으로써 소결에 도움



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM photographs of etched surface of SiC specimens sintered at 2100°C: (a) 1 wt% carbon (b) 3 wt% carbon (c) 5 wt% carbon.

이 된다고 하였고 본 연구에서도 이러한 carbon의 역할이 SiC의 치밀한 소결에 영향을 끼친 것으로 판단된다 [4-10]. Fig. 3~5는 각각 2000~2100°C의 소결온도에서 carbon 첨가량의 변화에 따른 미세구조의 변화를 SEM을 이용하여 관찰한 것으로 carbon이 1 wt% 첨가된 경우 SiC 결정립이 주상 형태로 크게 성장하고 있으며 소결온도가 높아짐에 따라 더욱 뚜렷이 이러한 경향을 나타내고 있다. 하지만 carbon의 첨가량이 증가함에 따라

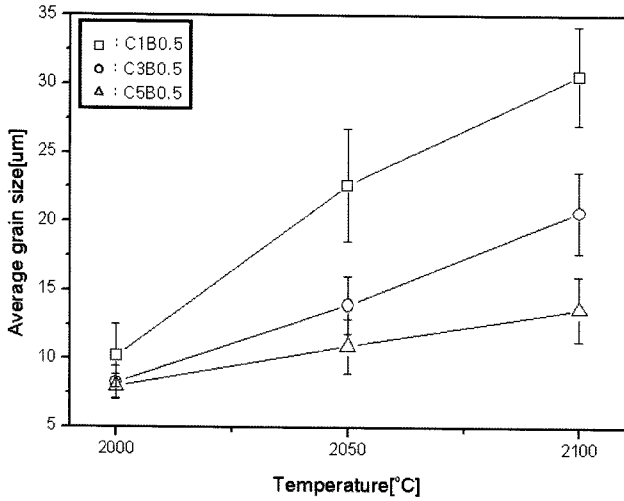


Fig. 6. The effect of sintering temperature and carbon content on average grain size of SiC specimens.

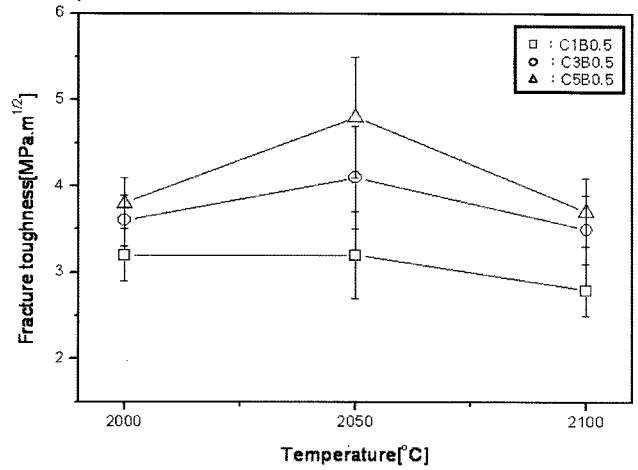


Fig. 8. The effect of sintering temperature and carbon content on fracture toughness of SiC specimens.

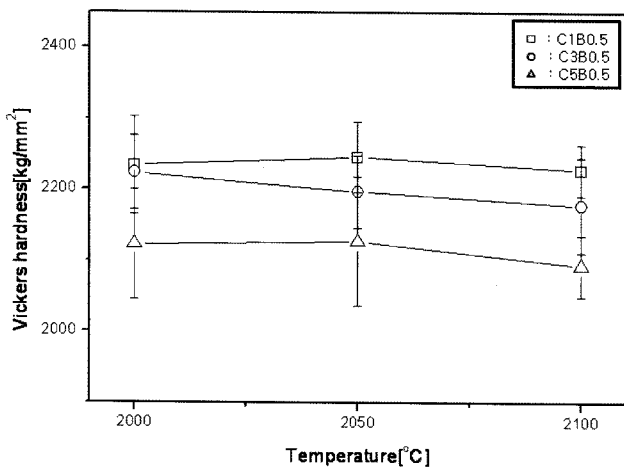


Fig. 7. The effect of sintering temperature and carbon content on Vickers hardness of SiC specimens.

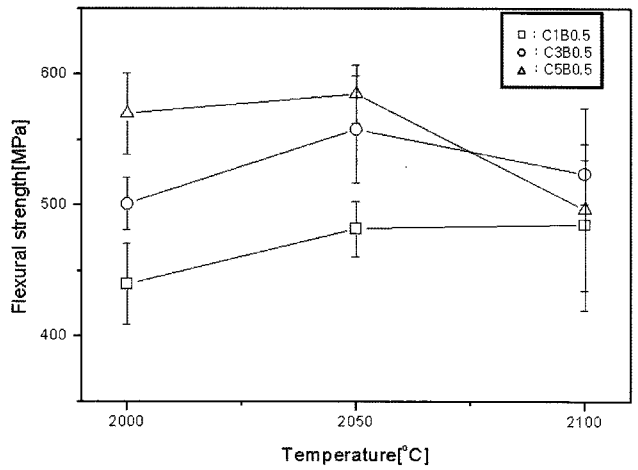


Fig. 9. The effect of sintering temperature and carbon content on flexural strength of SiC specimens.

판상 형태의 carbon 입자들이 결정립계에 분포함에 따라 주상형태의 SiC 결정립 성장이 크게 억제되고 있음을 보여준다. 이러한 carbon 첨가에 의한 미세구조의 변화는 Fig. 6에서 나타난 소결체의 평균입경 결과를 살펴보면 더욱 명확하게 알 수 있다. 즉 소결온도의 증가에 따라 평균입경이 증대되고 있지만 carbon의 첨가량이 증가하면 결정립 성장이 크게 억제되고 있음을 보여주고 있다. 따라서 이러한 carbon 첨가에 의한 SiC 소결체의 미세구조 변화는 SiC 소결체의 기계적 특성에 커다란 영향을 미친것으로 예상 할 수 있다. Fig. 7은 소결온도와 carbon의 첨가량에 따른 SiC 소결체의 Vickers 경도를 나타내는 그래프로서, 소결온도의 증가에 따라 경도는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이는 소결온도 증가에 따른 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 각각의 소결온도에서 carbon의 첨가량에 따른 경

도의 변화를 살펴보면 carbon의 첨가량이 증가함에 따라 경도가 뚜렷이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 비록 carbon의 첨가에 의해 결정립 성장이 억제되지만 SiC 결정립계에서 carbon의 존재에 의해 경도값이 감소 된다고 사료된다. Fig. 8은 SiC 소결체의 파괴인성을 측정 한 결과를 나타내는 그래프로서 동일한 조성에서는 소결온도의 증가에 따라 비슷하거나 약간 감소하는 경향을 나타내는데 이는 소결온도의 증가에 따른 미세구조의 조대화에 기인한다고 사료된다. Carbon의 첨가량 변화에 따라서는 carbon의 첨가량이 증가함에 따라 파괴인성이 뚜렷하게 증진됨을 알 수 있는데 이는 미세구조 분석과 결정립 크기 분석결과를 참조해 볼 때 carbon의 첨가에 의해 미세구조의 조대화가 방지되어 전체적으로 미세한 미세구조를 형성하였기 때문이라 사료된다. Fig. 9는 소결온도와 carbon의 첨가량에 따른 꺾임강도 결과를 나타 낸 그래프로 carbon의 함량이 증가할수록 꺾임강도는 증

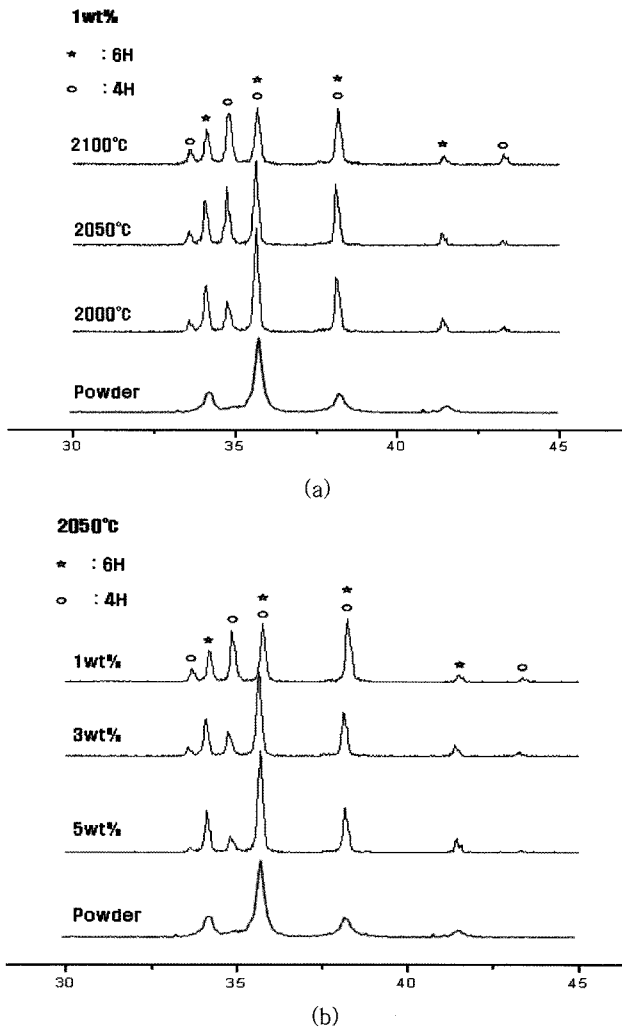


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of SiC powder and sintered specimens: (a) The change of SiC phase with sintering temperature, (b) The change of SiC phase with carbon addition.

가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Fig. 2~4의 미세구조 분석결과를 고려할 때 carbon의 첨가량이 증가함에 따라 주상 형태로 비정상적인 입성장이 억제되어 보다 균일한 미세구조를 형성하기 때문이라 사료된다. 하지만 2100°C 소결온도에서 꺾임강도는 더 이상 증가하지 않고 수렴하는 경향을 보여주고 있는데 이는 Fig. 6의 평균입경 결과를 고려해 볼 때 소결온도가 증가함에 따른 평균입경의 증가가 꺾임강도에 영향을 미친 것으로 판단된다. Fig. 10은 소결온도 및 carbon 첨가량에 따른 결정상의 변화를 나타낸 것으로 (a)는 소결온도의 변화에 따른 변화를 (b)는 carbon의 함량에 따른 변화이다. (a)에서 소결온도에 따른 결정상의 변화를 살펴보면 소결온도가 증가함에 따라 6H를 주 결정상으로 갖는 α -SiC 분말을 사용하여 소결했음에도 불구하고 소결온도가 증가함에 따라 6H 결정상에 비하여 낮은 온도에서 안정적인 4H 상이 형성되며 소결온도가 높아짐에 따라 그 양이

증가됨을 알 수 있다. 이러한 소결온도의 증가에 따라 4H상이 증가하는 이유는 여러 보고에 따르면 aluminum 또는 boron 등과 같은 금속원소는 4H 결정상을 유도하고 안정화 시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [11-14]. 또한 Kim 등의 연구결과에 따른 SiC 소결에 있어서 boron과 B_4C 의 역할에 대하여 효과가 다소 차이가 있지만 근본적으로 같은 역할을 한다고 하였고 본 연구에서도 boron source로 첨가된 B_4C 가 결정상의 변화에 영향을 끼친 것으로 판단된다[15]. Fig. 10의 (b)는 carbon 첨가에 따른 결정상의 변화를 나타내고 있는데 그 결과를 살펴보면 carbon의 첨가량이 증가 할수록 4H상이 감소하는 것으로 보아 carbon의 첨가는 boron의 경우와 달리 6H \rightarrow 4H 상전이를 억제하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

α -SiC의 소결에 있어서 boron과 carbon을 소결조제로 사용하여 열간 가압 소결을 진행하여 그 미세구조, 기계적 특성 및 상전이 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. SiC의 소결에 있어서 carbon은 소결을 촉진하는 역할을 수행하고 있으며 결정립 성장을 억제하여 미세한 미세구조를 형성시키는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 carbon의 첨가에 따라 강도와 파괴인성은 크게 향상되었지만 결정립계에 미반응 carbon의 존재로 인하여 경도 값은 다소 감소함을 알 수 있었다. 6H 구조를 갖는 α -SiC로 boron의 첨가에 의해 소결온도가 증가함에 따라 4H 구조로의 상전이가 촉진되지만 carbon의 첨가에 의해서는 오히려 이러한 상전이가 억제됨을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Prochazka, "Effect of boron and arbon on sintering of SiC", J. Am. Ceram. Soc. 58(1-2) (1975) 72.
- [2] A.R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and polytypism in crystals", Wiley, New York, (1966) XIX+3415.
- [3] R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepsugh, "Pressure sintered silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 39(11) (1956) 386.
- [4] C. Greskovich and I.H. Rosolowski, "Sintering of covalent solids", J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336.
- [5] S. Prochazka, "The role of boron and carbon in the sintering of silicon carbide", in special ceramics 6, Brit. Ceram. Res. Assoc. (1975) 171.
- [6] W. Rijswijk and D. Shanfiled, "Effect of carbon as a sintering aid in silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 73(1) (1990) 148.
- [7] W.J. Clegg, "Role of carbon in the sintering of boron-

- doped silicon carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(5) (2000) 1039.
- [8] L. Stobierski and A. Gubernat, “Sintering aids in silicon carbide densifications”, *Bulletin of the Polish Academy of Science, Technical Sciences* 47(4) (1999) 411.
- [9] A. Gubernat, “The role of boron and carbon in sintering of silicon carbide”, PhD Thesis, University of mining and metallurgy, Cracow (2001).
- [10] H. Suzuki and T. Hase, “Boron transport and change of lattice parameter during sintering of β -SiC”, *J. Am. Ceram. Soc.* 63(5-6) (1980) 349.
- [11] T.F. Page, “The physics and chemistry of carbide, nitride and boride”, Edited by R. Freer, Kluwer Acad. Publishers, Netherlands (1990) 197.
- [12] J.-L. Huang, A.C. Hurford, R.A. Cutler and A.V. Virkar, “Sintering behavior and properties of SiAlON ceramics”, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (1986) 1448.
- [13] W.F. Knippenberg, “Growth phenomena of silicon carbide” *Philips Res. Rep.* 18(3) (1963) 161.
- [14] Y. Inomata, M. Mitomo, Z. Inoue and H. Tanaka, “Thermal stability of the silicon carbide of the basic structures of SiC” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 77(4) (1969) 130.
- [15] Y.-W. Kim and J.-G. Lee, “Reactive sintering of SiC”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 20(2) (1983) 115.