

## 초기분말의 결정상이 $Al_2O_3$ 를 소결 조제로한 고온가압 SiC 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 영향

정동익 · 강을손 · 최원봉 · 백용기

국방과학연구소

(1992년 1월 24일 접수)

### Effect of Starting Crystallographic Phase on the Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC Ceramics

D.I. Cheong, E.S. Kang, W.B. Choi and Y.K. Baek

Agency for Defense Development

(Received January 24, 1992)

#### 요 약

알루미나를 소결조제로 하여  $\beta$ -SiC와  $\alpha$ -SiC를 고온가압하여 제조된 SiC 세라믹스의 치밀화 거동, 미세구조 변화 및 기계적 성질을 관찰하였다. Beta-SiC 분말을 고온가압소결 하였을 때는 2050°C에서 이론 밀도에 도달하였으나,  $\alpha$ -SiC 분말은 2100°C에서 같은 밀도를 지나는 소결체를 얻을 수 있었다. Beta-SiC로부터 출발한 소결체의 최대 파괴강도 및 파괴인성 값은 각각 681 MPa 및  $6.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 이었으나,  $\alpha$ -SiC로부터 출발한 소결체의 최대값은 각각 452 MPa 및  $4.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 이었다. Beta-SiC로부터 출발한 소결체는  $\alpha$ -SiC로부터 출발한 것보다 미세한 입자로 이루어졌으며 보다 치밀하여 높은 파괴 강도와 파괴인성을 나타내었다. 또한 소결체내에 여러 결정 형태의 SiC가 존재하여 열팽창계수의 차이에 따른 잔류응력의 발생 및 입자 미세화에 의한 crack deflection에 의해서 보다 높은 파괴인성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Densification behavior, microstructural evolution, and mechanical properties of hot-pressed specimens using  $\beta$ -SiC and  $\alpha$ -SiC powder with  $Al_2O_3$  additive were studied. Beta-SiC powder was fully densified at 2050°C, but  $\alpha$ -SiC powder was at 2100°C. The maximum flexural strength and the fracture toughness of the specimen hot-pressed using  $\beta$ -SiC powder were 681 MPa and  $6.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , and those values of specimen hot-pressed using  $\alpha$ -SiC powder were 452 MPa and  $4.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , respectively. The strength superiority of specimen hot-pressed using  $\beta$ -SiC powder was due to the finer grain size, and higher density. The higher toughness of specimen hot-pressed using  $\beta$ -SiC powder than  $\alpha$ -SiC powder was due to the crack deflection mechanism arised from the difference of thermal expansion coefficient between  $\alpha$  and  $\beta$ -SiC phases which were co-existed in the sintered body.

#### 1. 서 론

탄화규소는 내부식성, 내침식성, 내마모성, 및 내열성 등 기계, 화학적인 성질이 우수하며, 열전도성이 좋을 뿐만 아니라, 상온에서의 기계적 성질이 고온까지 유지되는 특성이 있다. 이러한 특징으로 인하여 현재 SiC는 가장 넓은 공업적 이용도를 지닌 비산화물계 요업체 재료로 알려져 있다.

민수용 재료로서는 전자 회로용 기판과 같은 기능성

뿐만 아니라, mechanical seal, 열교환기 및 절삭공구로 사용되고 있으며, 터빈엔진 부품 및 우주 항공용 재료로의 이용을 위한 연구가 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 군수용 재료로는 기존 알루미늄계 요업체에 비하여 밀도가 낮으며, 고경도에 의한 고속 충격 저항성이 우수하여 방탄 소재로서의 이용이 기대되고 있다<sup>2-4)</sup>. 또한 열충격 저항성, 고온 내부식, 내침식성 등이 우수하여 현재 gun barrel liner로 사용되고 있는 고가의 stellite를 대체할 수 있는 재료로 고려되고 있다<sup>5,6)</sup>. 이러한 이용이 가능하기 위해

**Table 1.** Powder Characteristics of  $\beta$ -SiC\* and  $\alpha$ -SiC\*\*

Characteristic Powder	BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	FSSS particle size( $\mu$ m)	Type	Free Si (w/o)	Chemical composition(w/o)					
					C	O	F	Fe	Al	Ca
$\beta$ -SiC	13~16	max. 0.8	$\beta$ -SiC (min)	max. 0.1	30.5 ~31	max. 0.9	approx. 0.12	max. 0.05	max. 0.1	max. 0.02
			(w/o)							
$\alpha$ -SiC	14~17	max. 0.7	$\alpha$ -SiC (min)	max. 0.1	29.5 ~30.5	max. 1.1	-	max. .03	max. 0.03	max. 0.03
			(w/o)							

\*HCST GmbH & Co., KG, Germany, grade BIO, \*\*HCST GmbH & Co., KG, Germany, grade AIO

**Table 2.** Powder Characteristics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>

BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	FSSS particle size( $\mu$ m)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impurities (ppm)					
			Fe	Si	Na	Mg	Ca	Ti
5~7	0.4	99.99	7	10	20	<10	10	<5

+ Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan, grade A-HPS40

서는 우수한 물성을 지니는 높은 신뢰도의 소결체제조가 선행되어야 한다. 특히 요업체 고유의 취성파괴(brittle fracture)에 대한 저항을 증가시켜야 하며, 이는 파괴인성의 증진을 통하여 가능하게 된다. 현재 시판되고 있는 SiC 소결체의 기계적 특성은 제조방법이나 그에 따른 미세구조의 차이에 의존하며, 파괴강도는 314~701 MPa, 파괴인성은 3~5 MPa $\sqrt{m}$  정도의 값을 지니고 있는 것으로 보고되고 있어서 아직은 취성파괴를 극복하지 못하고 있는 것으로 판단된다<sup>27)</sup>.

SiC는 저온 안정상으로 알려져 있는  $\beta$ -SiC와 고온 안정상으로 알려진  $\alpha$ -SiC가 있다.  $\alpha$ -SiC는 100가지 이상의 polytype이 존재하며 이중 6H, 2H, 4H 및 15R상이 많이 존재한다.  $\beta$ -SiC는 열처리조건 및 함유한 불순물에 따라 상전이 온도 및 속도에 약간의 변화가 있지만 1900 °C 이상의 온도에서  $\alpha$ -SiC로 전이하는 것으로 알려져 있다. 또한  $\alpha$ -SiC는 결정방향에 따라 열팽창 이방성이 있다.  $\alpha$ -SiC의 basal plane과  $\beta$ -SiC의 열팽창계수는 4.45  $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이며  $\beta$ -SiC의 C축의 열팽창계수는 3.6  $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이다. 따라서 소결체내에 열팽창계수가 다른 면에 의해서 형성된 계면에는 약 270 MPa 정도의 계면응력이 존재한다.

본 연구에서는 입방정 탄화규소( $\beta$ -SiC)의 육방정( $\alpha$ -SiC)으로의 상전이에 의한 미세구조 변화를 통하여 파

괴인성을 증진시키고자 하였다. 따라서 본 실험에서는 초기분말로  $\beta$ -SiC를 사용하여, 소결도중에  $\alpha$ -SiC로의 상전이를 발생시키고자 하였으며, 소결조제로 알루미늄을 첨가하여 액상 소결을 시도하였다. 이때 치밀화가 용이하고 신뢰도가 높은 소결체를 얻기 위하여 고온가압소결에 의하여 소결체를 제조하였다. 이 소결체의 미세구조와 기계적 특성을 조사, 비교하여 물성 증진 기구를 규명하고자 하였으며, 또한 일반적으로 사용되는  $\alpha$ -SiC 및 분말을 사용,  $\beta$ -SiC와 같은 방법으로 소결체를 제조하여 그들의 특성변화를 비교하였다.

## 2. 실험방법

원료로 사용한 SiC 분말은 H.C. Starck(Germany)사의  $\beta$ -SiC(grade BIO)와  $\alpha$ -SiC(grade AIO)이며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 Sumitomo(Japan)사의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(grade A-HPS40)로 각각의 특성을 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Polypropylene-용기에 SiC분말과 1.5 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 넣은 뒤, ethyl-alcohol 및 alumina ball을 이용, 24시간 동안 혼합하였다. 건조후 -80 mesh로 조립화하였고, 분말 약 30 g을 40 $\times$ 40(mm<sup>2</sup>) 면적의 graphite die에 넣고 30 MPa의 압력을 가하여 최고 온도에서 1.5시간 동안 치밀화시킨 후 노냉하였다. 700°C까지는 2 $\times$ 10<sup>-2</sup>

torr의 진공에서 10°C/min.의 속도로 승온하였으며, 이후 소결온도까지는 Ar분위기에서 30°C/min.로 승온하였다.

밀도의 변화는 ASTM규격(C373-88)에 준하여 측정하였다. 곡강도 시험편은 세라믹 가공기를 사용하여 시편의 상하를 동일양 연삭하여 두께가 4.2 mm되게 한 후, diamond wheel(600 grit)로 크기 4.2×3.2×40(mm<sup>3</sup>)인 시편을 절단하였다. 시편의 연마는 65 μm, 26 μm의 diamond disk, 15 μm, 9 μm, 3 μm의 diamond paste의 순으로 연마하였으며 최종 연마후 인장면 모서리를 beveling하였다. 최종 연마된 시편의 폭과 두께는 각각 4 mm와 3 mm 정도의 크기였다. 가공된 시편은 SiC로 제작된 lower span 30 mm, upper span 10 mm인 치구를 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min의 조건에서 곡강도 시험을 하였다. 파괴인성의 측정은 곡강도 시험편과 같은 크기의 시편을 notching machine(NC-603, MARUTO Inc., Japan)을 사용하여 두께 0.1 mm, 600 grit인 diamond wheel로 시편 두께의 약 45% 깊이로 single edge notched beam(SENB)을 가공하여 시험하였다. 이때 cross head speed는 0.05 mm/min.로 하였으며 다른 조건은 곡강도 시험과 같았다. 파괴인성의 계산은 D. Munz 등이 제시한 식으로 하였다<sup>14)</sup>. 곡강도 및 파괴인성 값은 동일 시험편에 대한 5회의 시험결과와 평균 및 편차로 나타내었다.

미세구조는 1 μm까지의 diamond paste로 연마한 후 1850°C 아르곤 분위기에서 thermal etching, 혹은 Murakami 시약으로 chemical etching하여 광학현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 소결 후 상전이의 관찰을 위해서 X-선 회절분석을 하였다. 측정은 30°~45°(2θ) 범위에서 주사속도 0.01°(2θ)/min.로 측정하였다. 존재하는 상의 상대적인 양은 J. Ruska 등이 제시한 방법으로 계산하였다<sup>15)</sup>.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 치밀화 거동 및 미세구조의 변화

초기의 결정형태가 다른 두 종류의 탄화 규소 분말( $\alpha$  및  $\beta$ -SiC)에 소결조제로 1.5 wt.%의  $Al_2O_3$ 를 첨가하여, 1900~2100°C, 30 MPa의 조건으로 1.5시간 동안 고온 가압소결하여 제조한 탄화 규소 소결체의 밀도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 초기 분말로  $\alpha$ -SiC를 사용하였을 경우엔, 2000°C에서 상대밀도 94.5%의 소결밀도를 나타내었으며, 소결 온도의 증가에 따라 소결밀도가 증가하여 2100°C에서 99.4%의 소결밀도를 나타내었다.

그러나 초기 분말로  $\beta$ -SiC를 사용하였을 경우엔  $\alpha$ -

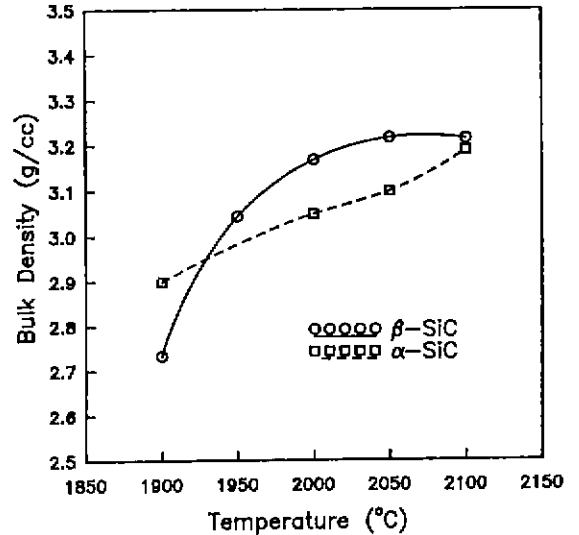


Fig. 1. Density variation with hot-pressing temperature and starting powder.

SiC를 사용하였을 경우에 비하여 소결성이 현저히 증가하였다.  $\beta$ -SiC 분말은 1950°C에서 94% 이상의 소결 밀도를 나타내었으며, 2050°C에서는 99.5%의 소결밀도를 나타내어, 2100°C에서 제조한  $\alpha$ -SiC 소결체의 밀도를 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 그 후엔 소결온도가 증가하여도 더 이상의 치밀화는 일어나지 않고 있었으며, 2100°C에서 소결하였을 경우에도 역시 99.5% 정도의 소결밀도를 얻을 수 있었다.

붕소나 탄소계의 소결조제를 사용하였을 경우엔, 고상 소결에 의하여 치밀화가 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>. 그러나 본 연구에서와 같이  $Al_2O_3$ 를 소결조제로 사용하였을 경우에는 다음과 같은 액상 소결에 의하여 소결이 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>15,16)</sup>. 즉 이 경우에는 소결시 온도상승에 따라  $Al_2O_3$ , SiC 및 SiC 표면에서 존재하는  $SiO_2$  사이의 공융액상(eutectic melt)이 1828°C경부터 형성될 수 있으며, 이 액상을 통한 입자 재배열이나 용해-재석출에 의하여 소결이 진행된다.

현재  $Al_2O_3$ 를 소결조제로 하여 SiC를 고온 가압소결할 때 형성될 수 있는 액상의 종류나 양은 정확히 파악되고 있지는 않다. 그러나 이때 형성되는 액상의 종류나 양이 비록 다음과 같은 여러가지 실험적인 변수, 즉 첨가된  $Al_2O_3$ 의 양, 실험조건상 존재할 수 있는 탄소의 활성도(activity)나 그의 양, 제반 실험조건(소결온도, 승온속도, 분위기) 등에 의하여 결정될 수 밖에 없지만, 열역학적으로는 mullite, SiC- $Al_4C_3$ ,  $Al_2O_3$ - $Al_4C_3$ , 용융 알루미늄,

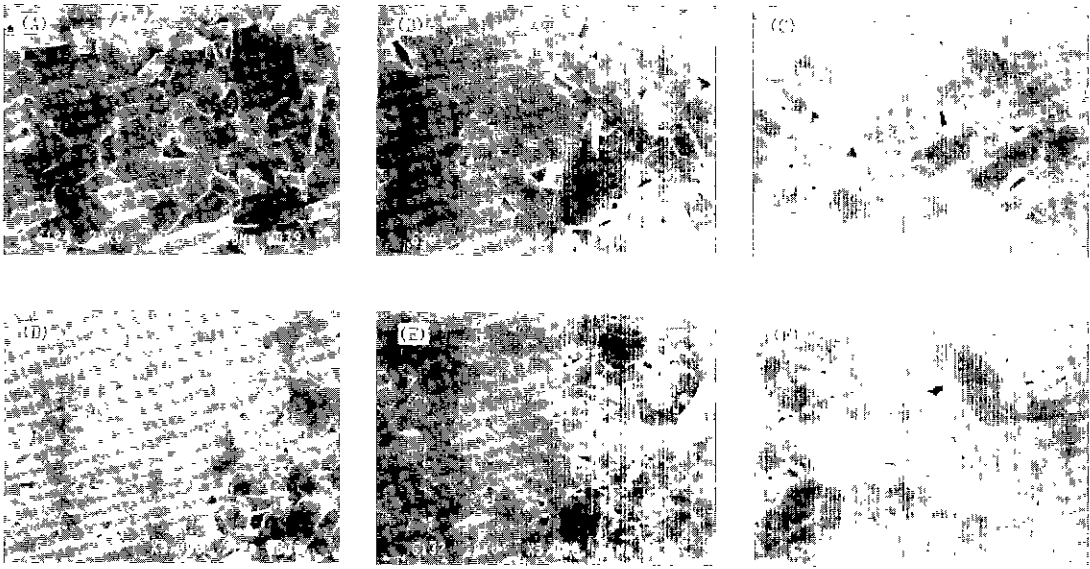


Fig. 2. Scanning electron micrographs of polished and thermally etched surfaces of specimens hot-pressed at 2000°C (A), 2050°C (B), 2100°C (C) by using  $\alpha$ -SiC powder, and 2000°C (D), 2050°C (E), 2100°C (F) by using  $\beta$ -SiC powder.

혹은 그들의 혼합 액상(mixed liquid phase)이 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 mullite계 액상을 제외한 다른 액상에는 SiC의 용해가 가능한 것으로 보고되어 있다<sup>16)</sup>. SiC- $Al_2O_3$ 계에서 생성되는 액상은 탄소 양이 적을 경우엔 mullite계 액상이 1828°C부터 존재하다가 이 액상이 온도 상승에 따라 액상 조성이  $Al_2O_3$ - $Al_4C_3$ , SiC- $Al_4C_3$ , 용융 알루미늄으로 변화한다<sup>16)</sup>. 그러나 mullite계 액상에 대한 SiC의 용해도는 극히 작은 것으로 알려져 있다. 따라서 비교적 저온에서 생성되는 mullite계 액상에 의해서는 SiC 입자의 재배열(particle rearrangement)에 의한 치밀화만 가능할 것이다. 본 연구결과 Fig. 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 1900~1950°C까지의 밀도증가는 mullite계 액상의 형성에 따른 입자 재배열에 의한 것으로 여겨진다. 그 후 소결온도가 상승하면서 계속 진행된 치밀화는 온도 증가에 따른 형성 액상의 조성변화 및 그에 대한 SiC의 용해-제석출 과정에 의해서 치밀화가 진행된 것으로 생각된다.

비록 결정형태는 다르나, 초기 분말 크기가 비표면적, 불순물 등의 함량이 비슷한 두 종류의 시편이 서로 다른 치밀화 정도 및 그 온도 의존성을 보이는 사실을 규명하기 위하여 소결시편의 미세구조와 그들의 구성상(phase)을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 2와 Table 3에 정리하였다.

초기분말로  $\alpha$ -SiC를 사용하였을 경우, 소결온도가 2000

Table 3. Quantitative XRD Analysis of Polytype Distribution in SiC as a Function of Sintering Temperature (vol. %)

Starting powder	Temp (°C)	Powder	2000	2050	2100
	Type				
$\beta$ -SiC	3C	97	60	57	52
	6H	3	27	24	20
	4H	—	3	7	10
	15R	—	10	12	18
$\alpha$ -SiC	3C	—	—	—	—
	6H	99	—	75	70
	4H	—	—	20	18
	15	—	—	5	12

°C일 때는, 그의 미세구조가 Fig. 2(A)에서 확인할 수 있는 바와 같이 장경비(aspect ratio)가 적은, 비교적 equi-axed한 입자로 구성되어 있었다. 또한 온도 증가와 더불어 전형적인 SiC의 입자 형태인 판상 혹은 주상의 교차조직으로 바뀌어져 가고 있음을 확인할 수 있다.

반면에  $\beta$ -SiC를 사용하였을 경우에는 동일 소결조건일 경우에도 평균입경이  $\alpha$ -SiC에 비하여 1/2이하로 감소하였음을 Fig. 2(D), (E), 및 (F)에서 확인할 수 있다. 또한 2050°C까지도 비교적 equi-axed한 입자 모양을 보이고

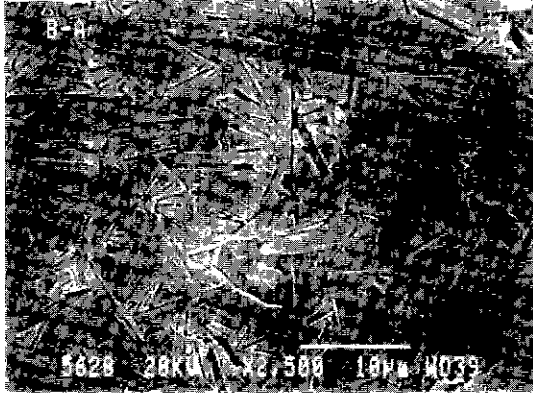


Fig. 3. Scanning electron micrograph of polished and chemically etched surface of specimen hot-pressed at 2050°C for 2 hrs by using  $\beta$ -SiC powder.

있었으며, 2100°C에서야 비로소 판상 혹은 주상의  $\alpha$ -SiC 입자 형태를 보이고 있었다. 이와 같은 미세구조의 차이가 치밀화 거동에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 즉,  $\alpha$ -SiC를 초기 분말로 사용하였을 경우에는 Fig. 2(A)에서 볼 수 있듯이 2000°C 이하에서 이미 SiC 입자가 5  $\mu$ m 이상으로 성장하였기 때문에,  $\beta$ -SiC를 사용하였을 경우에 비하여 상대적으로 소결 구동력(driving force for densification)이 감소한 것으로 생각된다.

초기 분말 및 2000~2100°C에서 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과를 Table 3에 나타내었다.  $\alpha$ -SiC 분말은 99% 이상이 6H 형태로 존재하였으며, 소결후엔 20~25%가 4H 혹은 15R 상으로 전이하였다. 일반적인 알루미늄 혹은 그의 화합물을 첨가한  $\alpha$ -SiC의 소결체는 먼저 15R 상이 생성된 후 최종적으로 4H 상으로 전이하는 것으로 알려져 있으며<sup>17,18)</sup>, 본 실험결과도 이와 비슷한 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 그러나  $\beta$ -SiC 분말은 초기엔 97%가 입방정인 3C 상이었으며, 2000°C 이상에서 40% 이상이  $\alpha$ -SiC인 6H, 4H 및 15R 상으로 전이하였다. 앞서 설명한 두 종류의 시편의 미세구조상의 차이와 소결성의 차이 등은 위와 같은 상전이에 따른 것으로 여겨진다.

알루미늄계의 소결조제를 첨가하여  $\beta$ -SiC를 소결할 경우에는 온도의 상승에 따라 액상을 통한 용해, 재석출에 의하여 치밀화가 된다. 이때 재석출(혹은 재결정) 상은  $\beta$ -SiC 입자내에는 구조결함의 존재 확률이 높아진다. 이와 같은 구조결함 위치에서  $\alpha$ -SiC의 핵이 생성되고, 이 핵( $\alpha$ -SiC)의 결정방향과 재결정  $\beta$ -SiC의 결정방향에 따른  $\alpha$ -SiC 핵의 방향별 성장속도의 차이 때문에 장경비가 큰  $\alpha$ -SiC 입자가 생성되는 것으로 설명되고 있다<sup>19-</sup>

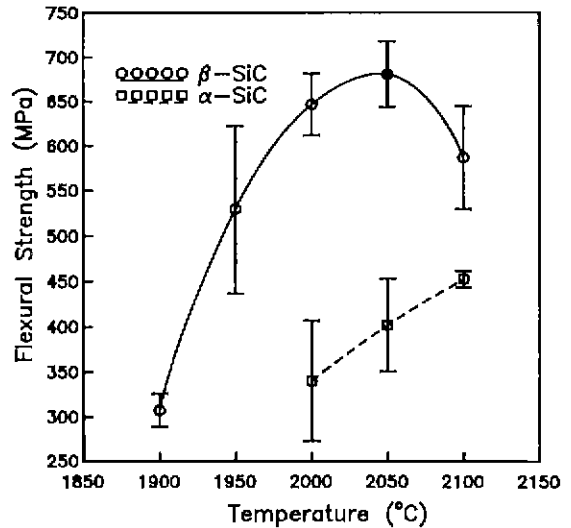


Fig. 4. Flexural strength variation with hot-pressing temperature and starting powder.

22). 즉 입방정인  $\beta$ -SiC의 {111}면과 육방정인  $\alpha$ -SiC의 {0001}면에 의해서 형성되는 계면은 다른  $\alpha/\beta$ 계면에 비하여 상대적으로 낮은 계면에너지 값을 가지므로 성장속도가 낮다. 그러나 결정면의 성질이 상이한 다른  $\alpha/\beta$ 계면, 즉 부정합 계면에서는  $\alpha$ -SiC의 성장속도가 빠르기 때문에,  $\alpha$ -SiC의 소결체에 비하여 장경비가 큰  $\alpha$ -SiC가 형성될 수 있다. 이러한 사실은 열처리 온도가 더 높아지거나(Fig. 2(F)), 혹은 동일 온도에서 열처리 온도를 길게 하였을 때(Fig. 3)의 형성 입자가 판상 혹은 주상 형태로 변화를 일으키는 것으로부터 입증된다. 또한 이와같은 상전이는, 전형적인  $\alpha$ -SiC 입자 형태의 성장 이전에 입경을 미세화시킬 수 있으며, Fig. 2(F)의 긴 입자를 제외한 다른 부위 및 Fig. 2(E)의 입경의 크기들로부터 확인할 수 있다. 아울러 위와같이 진행되는 상전이시 발생하는 에너지 차이 역시 치밀화의 구동력으로 작용하여  $\beta$ -SiC를 사용하였을 경우의 치밀화 속도를 증진시킨 것으로 생각된다.

### 3.2. 파괴강도 및 파괴인성

초기분말 및 소결온도에 따른 파괴강도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 초기분말로  $\alpha$ -SiC를 사용하였을 경우에는, 소결온도의 증가에 따라 파괴강도가 증가하였으며, 2100°C에서 최대값인 452 MPa를 나타내었다. 이러한 경향은 앞서 살펴본 바와 같이 소결온도의 증가에 따른 소결밀도의 증가에 따른 것으로 판단된다.

반면에  $\beta$ -SiC를 사용한 소결체 시편의 파괴강도는

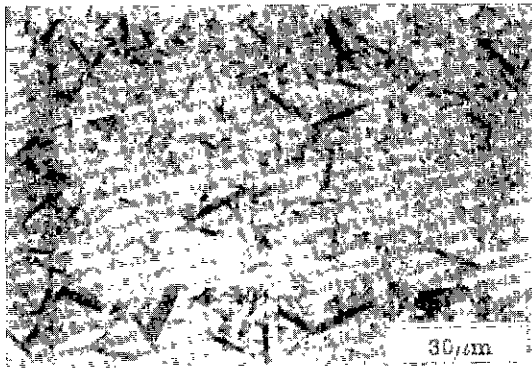


Fig. 5. Optical micrograph of polished and chemically etched surface showing abnormal grain growth in specimen hot-pressed at 2100°C by using β-SiC powder.

1950°C에서 이미 527 MPa로 α-SiC로 제조된 시편의 최대강도값을 증가하였다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 강도값도 증가하여 2050°C에서 최대값인 681 MPa를 나타내었으며, 그 후엔 다시 약간 감소하여 2100°C에선 587 MPa를 나타내었다. 이러한 파괴강도의 변화는 미세구조의 변화에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉 β-SiC의 소결체인 경우엔 α-SiC의 소결체에 비하여 평균입자 크기가 1/2 이하이며, 또한 소결밀도가 높았기 때문에 파괴강도 역시 높은 것으로 판단된다<sup>23)</sup>.

한편 β-SiC를 사용한 소결시편의 파괴강도 변화 양상은 미세구조의 변화 경향과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 2050°C까지의 지속적인 강도증가는 역시 밀도증가에 따른 것으로 여겨진다. 그러나 소결온도가 2100°C일 경우엔 거의 같은 소결밀도를 지녔음에도 불구하고 파괴강도가 감소하였다. 2100°C에서 소결한 시편의 전체적인 모습을 관찰한 Fig. 5의 광학현미경 사진에서 15 μm 이상의 조대한 입자가 다량 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 조대한 입자의 형성 이유는 앞절에서 이미 설명한 바 있으며, 일단 이러한 큰 입자의 생성은 파괴강도를 저하시킨다는 것은 잘 알려진 사실이다.

위와 동일한 시편들의 파괴인성의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. α-SiC의 소결체시편은 소결온도의 증가에 따라 4.2에서 4.7 MPa√m로 소폭 증가하였다. Fig. 7(A), (B), 및 (C)에 의하면 α-SiC의 소결체는 소결조건에 관계없이 전형적인 입내파괴 양상을 보이고 있다. 따라서 파괴인성의 이러한 소폭증가는 강도의 증가에 기인하는 것으로 여겨진다.

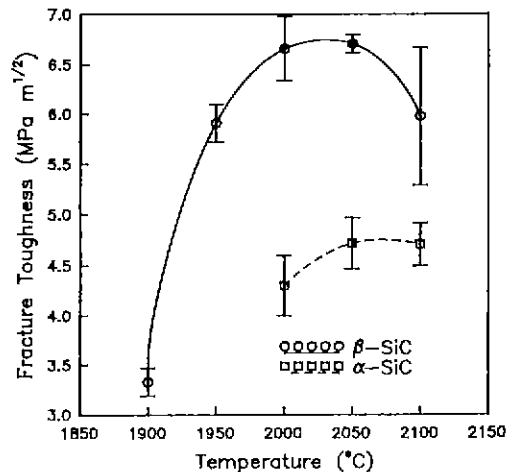


Fig. 6. Fracture toughness variation with hot-pressing temperature and starting powder.

반면에 β-SiC의 소결체의 파괴인성도 파괴강도의 경우의 마찬가지로 α-SiC에 비하여 월등히 높았으며, 증감의 경향 역시 파괴강도의 경향과 유사하였다. 최대 파괴인성은 2050°C의 경우 6.7 MPa√m이었으며 2100°C에서 다시 감소하여 6 MPa√m의 값을 나타내었다. 파괴강도와 파괴인성은 geometry factor(Y)와 flaw 크기(C)가 일정할 경우에는,  $\sigma_f = K_{Ic}/YC^{1/2}$ 와 같이 직접적인 관계가 있다. 따라서 밀도가 거의 동일한 2050과 2100°C 사이의 인성변화는 강도 변화에 따른 것으로 생각된다.

한편 α-SiC의 소결체에 비하여 β-SiC의 높은 파괴인성은 다음과 같은 이유로 기인하는 것으로 여겨진다. Fig. 7(D), (E), 및 (F)에서 확인할 수 있는 바와같이 α-SiC의 소결체에 비하여 β-SiC 소결체 파면의 굴곡도가 현저히 증가하였다. 파면의 굴곡도가 높다함은 파괴시 생성되는 새로운 표면이 많다는 것을 의미하므로, 파괴 에너지( $\gamma \cdot A$ )의 증가를 가져와 인성증진에 기여할 수 있다<sup>24-25)</sup>.

이와같은 파면양상의 변화는 구성입자의 미세화와 더불어 다음과 같은 이유로 인하여 일어난 것으로 생각된다. 소결체 시편이 두 상(two phases) 이상으로 구성되어 있을 경우엔, 두 상 사이의 열팽창계수와 영률의 차이는 소결 후 냉각시 입계에 잔류응력장(residual stress field)을 형성시킨다. 이러한 잔류응력장 내에 진행 균열의 선단(propagating crack tip)이 들어오면 균열이 굴절되며 결과적으로 파괴인성의 증진에 기여하게 된다.

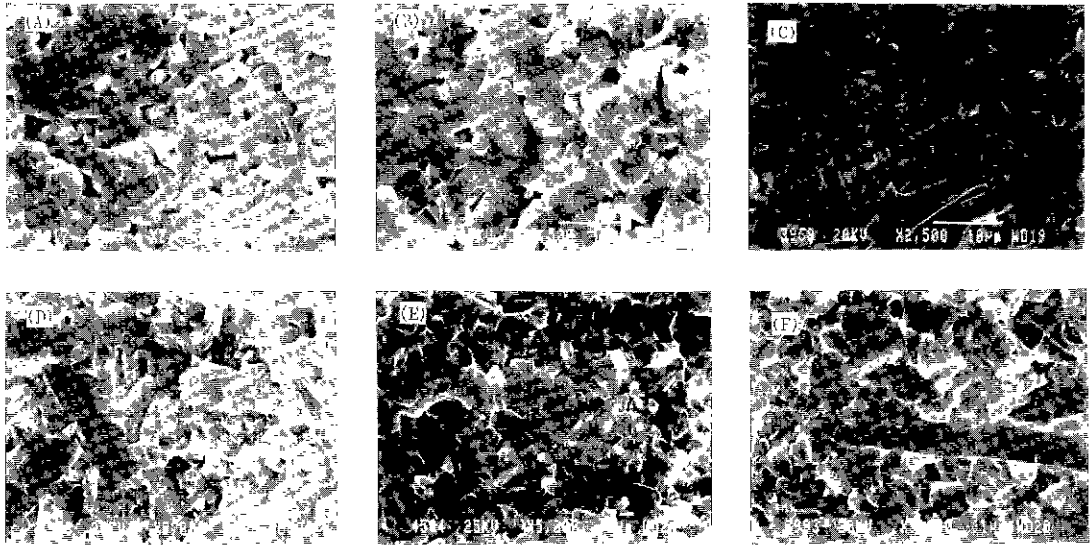


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surfaces showing the variations of fracture mode with hot-pressing temperature and starting powder. Specimens were hot-pressed at 2000°C (A), 2050°C (B), 2100°C (C) by using  $\alpha$ -SiC powder, and 2000°C (D), 2050°C (E), 2100°C (F) by using  $\beta$ -SiC powder.

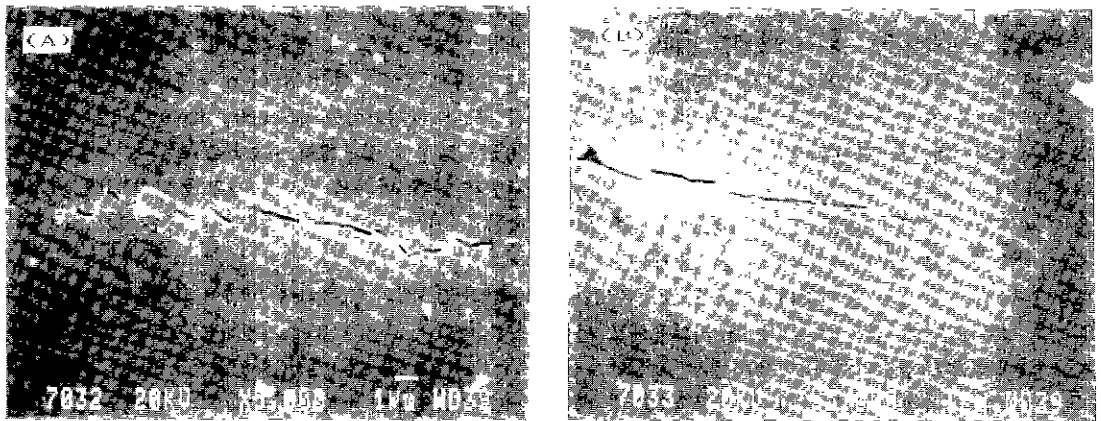


Fig. 8. Scanning electron micrographs showing the difference of crack propagation between  $\beta$ -SiC hot-pressed at 2050°C (A) and  $\alpha$ -SiC hot-pressed at 2100°C (B).

초음파를 이용하여 측정된, 열간 정수압 소결 SiC(상대밀도 99.7%) 시편의 평균 탄성율은 452 GPa였으며,  $\beta$ -SiC의 열팽창계수와  $\alpha$ -SiC의 basal plane 열팽창계수는  $4.45 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며,  $\alpha$ -SiC의 C축의 열팽창계수는  $3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다<sup>26)</sup>. 이러한 두면이 만날 경우엔 계면에 약 270 MPa의 잔류응력이 존재하게 되며, 이러한 잔류응력은 진행 균열의 선단을 충분히 굴절시킬 수 있을 것으로 생각된다.

균열 전파경로를 관찰하기 위하여,  $\alpha$  및  $\beta$ -SiC 소결

체중 각각 가장 높은 파괴인성을 나타낸 시편에 대하여 Vickers 압흔자를 이용하여 균열을 형성시킨 후 그 진행경로를 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다. 이에 의하면  $\alpha$ -SiC의 균열 진행 경로는 거의 직선적인데 반하여,  $\beta$ -SiC 시편의 진행 균열에서는 많은 굴절이 일어났음을 확인할 수 있다. 따라서 앞에서 언급한 파괴인성의 증가 역시 균열 굴절에 의한 것으로 생각할 수 있다. 즉  $\beta$ -SiC 소결체의 강도와 인성의 증가는 밀도증가, 입자의 미세화 및 잔류응력에 의한 균열굴절에 따른 파괴양상의 변화

등에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

입방정( $\beta$ -SiC)과 육방정( $\alpha$ -SiC)으로 서로 다른 결정상을 지닌 탄화규소 분말에 1.5 wt.%의  $Al_2O_3$ 를 소결조제로 첨가하여 1900~2100°C, 30 MPa, 1.5시간의 조건으로 고온가압 소결하여 미세구조와 기계적 특성 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1)  $\alpha$ -SiC 분말을 사용하였을 경우엔 2100°C에서 비로소 99% 이상의 소결밀도를 지니는 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때의 파괴강도와 파괴인성은 각각 452 MPa와  $4.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 이었다.

2) 반면에  $\beta$ -SiC 분말을 사용하였을 경우엔 2050°C에서 이미 99% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었으며, 이때 파괴강도 및 파괴인성이 최대값을 나타내어 각각 681 MPa와  $6.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 로써,  $\alpha$ -SiC의 경우보다 50% 및 42%이상 높은 특성을 얻을 수 있다.

3) 위의 기계적 특성 증진은  $\beta$ 에서  $\alpha$ -SiC로의 상전이에 의한 소결성의 증진, 입자의 미세화 및 잔류응력에 의한 균열 굴절 등의 복합적인 작용에 의한 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

1. M. Srinivasan, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," pp. 99-159 in Structural Ceramics, Edited by J.B. Wachtman Jr., Academic Press Inc., U.S.A, 1989.
2. M. Rozenberg, and Y. Yeshurun, "The Relation Between Ballistic Efficiency and Compressive Strength of Ceramic Tiles," *Int. J. Impact Eng.*, 7(3), 357-61 (1988).
3. 백용기, 정동익, 최원봉, 강을손, 김한식, "상용 파인 세라믹스 특성분석(I)" A.D.D Technical Report, MRDD-411-91119, 1991.
4. H.D. Batha and B.R. Micoioh, "Silicon Carbide," pp 71 in Ceramic Armor Technology, AD69-0268, 1969.
5. S.G. Fishman, and CB Palmer, "The Design and Fabrication of a Ceramic-lined Gun Barrel Insert," Report NSWC/DI TR-3342. Dahlgren. Virginia, Naval Surface Weapons Center, U.S.A, 1975.
6. R.A. Giles, E. Bunning, D. Claxton, and J.A. Lannon, "Feasibility of Ceramic Lined Gun Tube," Report AR-LCD-CR-80058. Dover, New Jersey, Army Armament Research and Development Command, Applied Science Division(DRDAR-LCR), 1980.

7. D.C. Larsen and J.W. Adams, "Property Screening and Evaluation of Ceramic Turbine Materials," AFWAL Contract Report, TR-83-4141, 1984.
8. N. Hecht and D. McCullum, *et al.*, "Investigation of Selected Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9(9-10), 1313-32 (1988).
9. T. Sakai, N. Hirosaki and T. Akiwa, "Sintering Aids and Thermal Conductivity of Polycrystalline SiC," pp. 201-10 in Silicon Carbide Ceramics, Edited by O. Motomiya and Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Co. Ltd., Tokyo, Japan, 1988.
10. R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepaugh, "Pressure-Sintered Silicon Carbide," *J Am. Ceram. Soc.* 39 (11), 386-89 (1956).
11. D. Munz, J.L. Shannon and R.T. Bubsey, "Fracture Toughness Calibration from Maximum Load in Four point Bend Test of Chevron Notched Specimens," *Int. J. Fracture*, 16 R137-R141 (1981).
12. D. Munz, G. Himsolt and J. Eschweiler, "Comparison of High Temperature Fracture Toughness of Hot-Pressed  $Si_3N_4$  with Straight-through and Chevron Notches," *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(5-6), 341-42 (1980).
13. J. Ruska, L.J. Gauckler, J. Lorenz and H.C. Rexer, "The Quantitative Calculation of SiC Polytypes from Measurement of X-ray Diffraction Peak Intensities," *J. Mater. Sci.*, 14, 2013-17 (1979).
14. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of SiC"; pp. 171-81 in Special Ceramics 6. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England, 1975.
15. K. Suzuki, "Pressureless Sintering of Silicon Carbide with Addition of Aluminum Oxide," pp. 345-60 in Silicon Carbide Ceramics, Edited by O. Motomiya and Y. Inomata, Uchida Rokakuho Publishing Co. Ltd., Tokyo, Japan, 1988.
16. A.K. Misra, "Thermochemical Analysis of the Silicon Carbide-Alumina Reaction with Reference to Liquid-Phase Sintering of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2), 345-51 (1991).
17. S.S. Shinozaki and J. Hangas, "Enhanced Formation of 4H Polytype in Silicon Carbide Materials," pp. 113-21 in Ceramic Transactions, Vol. 2. Edited by J.D. Cawley and C.E. Semler, The American Ceramic Society Inc., U.S.A. 1989.
18. T. Sakai and T. Aikawa, "Phase Transformation and Thermal Conductivity of Hot-Pressed Silicon Carbide Containing Alumina and Carbon," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(1), C-7-C-9 (1988).
19. A.H. Heuer, G.A. Fryburgh, L.U. Ogbuji, and T.E. Mitchell, " $\beta$ - $\alpha$  Transformation in Polycrystalline SiC; I, Microstructural Aspects," *ibid.*, 61(9-10), 406-12 (1978).



20. T.E. Mitchell, S.U. Ogbuji, and A.H. Heuer, " $\beta \rightarrow \alpha$  Transformation in Polycrystalline SiC: II, Interfacial Energetics," *ibid.*, **61**(9-10), 412-13 (1978).
21. L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, "The  $\beta \rightarrow \alpha$  Transformation in Polycrystalline SiC: III, The Thickening of  $\alpha$  Plates," *ibid.*, **42**(2), 91-99 (1981).
22. L.U. Ogbuji, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, and S. Shinozaki, "The  $\beta \rightarrow \alpha$  Transformation in Polycrystalline SiC: IV, A Comparison of Conventionally Sintered, Hot-Pressed, Reaction-Sintered and Chemically Vapor-Deposited Samples," *ibid.*, **64**(2), 100-105 (1981).
23. R.W. Rice, "Strength/Grain Size Effect in Ceramics," *Proc. Br. Cerm. Soc.*, **20**, 205-57 (1972).
24. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Process-I. Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-76 (1983).
25. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Process-II. Experiment," *ibid.*, **31**(4), 577-84 (1983).
26. Z. Li and R.C. Bradt, "Thermal Expansion and Elastic Anisotropies of SiC as Related to Polytype Structure." pp. 313-39 in *Ceramic Transaction*, Vol. 2. Edited by J.D. Cawley and C.E. Semler. The American Ceramic Society Inc., U.S.A., 1989.