

알루미나 및 이트리아로 코팅된 분말을 사용하여 제조한 탄화규소의 소결물성

엄기영, 김 환, 김현희*, 이종국*

서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Sintered properties of silicon carbide prepared by using the alumina- and yttria-coated SiC powder

Ki-Young Um, Hwan Kim, Hyun-Hee Kang* and Jong-Kook Lee*

Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

요 약 제면유도 침전법을 이용, 알루미나와 이트리아를 코팅한 SiC 분말을 사용하여 제조된 탄화규소의 물성을 관찰하였다. $Al_2(SO_4)_3$ 과 $Y_2(SO_4)_3$ 의 수용액에서 요소를 분해시켜 수화물 및 탄화물의 전구체로 구성된 석출물을 SiC의 분말 표면에 코팅한 후 하소하여 알루미나와 이트리아가 코팅된 탄화규소 시편을 제조하였다. $1900^\circ C$ 에서 소결한 탄화규소는 약 97.8%의 소결밀도를 나타내었으며, 소결 후 annealing을 행한 시편은 β 상 탄화규소에서 α 상 탄화규소로의 상전이가 일어나 주상입자가 형성되었다. 균열 전파시 주상입자를 중심으로 입계간 균열(intergranular crack)이 일어났으며, 주상입자의 pullout 효과 의한 균열길이의 증가로 SiC 소결체의 인성이 증진되는 것으로 나타났다. annealing 시간이 3시간 이내인 경우에는 소결조제의 첨가량이 적은 시편의 파괴인성치가 높았으나 그 차이는 미미하였고, annealing 시간이 길어짐에 따라 소결조제의 양에 따른 인성의 차이는 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 annealing 시간이 길어짐에 따라 입자의 장단축비(aspect ratio)가 커지고 주상입자에 의한 pullout 효과가 인성증진의 주된 인자가 되어, 소결조제의 양과 관련된 영향이 적었기 때문인 것으로 사료되었다.

Abstract Alumina- and yttria-coated SiC powder was prepared by the surface-induced precipitation method, and sintered properties of silicon carbide prepared from this powder were investigated. After a well dispersion of SiC powders in the aqueous solution of $Al_2(SO_4)_3$ and $Y_2(SO_4)_3$, the mixed precursors of aluminum hydroxide, aluminum carbonate, yttrium hydroxide, and yttrium carbonate were precipitated on the surfaces of SiC particles through the hydrolysis reaction of urea. SiC specimens with alumina and yttria exhibit, 97.8% of theoretical density after the sintering at $1900^\circ C$ for 2 hrs. During annealing at $2000^\circ C$, $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of SiC had taken place and resulted with a rodlike microstructure. Toughness of sintered SiC was enhanced by crack deflection around the rodlike grains. In cases of annealing less than that of 3 hr, the fracture toughness of SiC was slightly improved with increasing the amount of sintering aid. However, annealed specimens for a long time showed constant fracture toughness even though the amount of sintering aid increased. It is resulted that the main factor for toughening in annealed SiC for a long time is the pullout effect of rodlike grains during the propagation of cracks, and the amount of sintering aids is less effective on the fracture toughness of SiC.

1. 서 론

SiC는 강한 공유결합으로 인하여 소결조제나 외부압력 없이는 완전 치밀화가 매우 어려운 물질이며, 상압 하에서는 소결조제를 첨가하여야만 $2000^\circ C$ 이상의 고온에서 소결이 이루어진다[1, 2].

고온 구조재로서 응용이 기대되는 SiC는 소결체 제조

시 출발원료로서 β -SiC(3C) 분말을 사용할 경우 소결과정 중에 α (4H 또는 6H)상으로의 전이가 이루어지며, 전이시 적층구조 변화에 의한 체적변화는 없으나 미세구조가 주상(rodlike) 또는 판상(platelike)으로 변화한다[3, 4]. 이런 상전이 양상은 소결온도, 소결분위기, 승온속도 등의 소결조건과 소결조제에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다[5, 6]. 이 중에서도 소결조제인

Al_2O_3 , Y_2O_3 와 SiC의 표면산화로 형성된 SiO_2 간의 액상 소결을 이용하면 2000°C 이하의 온도에서 β 상에서 α 상으로의 상전이가 일어나며, 소결이 매우 빠르게 진행된다고 보고된 바 있다[7].

SiC 소결체의 파괴 강도와 파괴인성을 극대화하기 위해서는 SiC 재료 내에 존재하는 기공을 완전히 없애고 복잡한 미세구조를 보유하여 균열의 전파가 어려운 소결체를 제조해야만 하는데, 소결체의 파괴인성과 파괴 강도를 동시에 증가시키기 위해서는 SiC 상전이가 발생하지 않는 낮은 온도에서 완전 치밀화된 소결체를 얻은 후 상전이가 발생하는 높은 온도에서 열처리를 행하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[8, 9].

일반적으로 SiC- Al_2O_3 - Y_2O_3 계는 SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 의 공융액상이 형성되어 입계에 존재함으로써 입계가 취약하며, 이로 인하여 균열이 입계를 따라 진행되는 입계간 균열(intergranular crack)이 관찰되고[10], 아울러 입계간 균열은 균열의 전파길이를 증가시켜 파괴인성을 향상시키게 된다.

본 연구에서는 계면유도침전법(surface induced precipitation)으로 SiC 분말표면에 소결조제인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 코팅하고[11], 코팅된 탄화규소 분말로 제조한 소결체의 물성을 고찰하였다. 또한 annealing 시간에 따른 상전이 및 미세구조변화가 소결체의 파괴인성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이를 통하여 인성증진 기구를 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

SiC의 출발원료로는 일본의 Showadenko사에서 제조한 3C상 β -SiC 분말(B-1 grade, 평균 입자크기 0.43 μm)을 사용하였으며, 알루미늄과 이트리아의 출발원료로는 $Al_2(SO_4)_3$ (purity 99.99%, Aldrich Chemical Co.)와, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (purity 99.9%, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 침전제로는 요소($(NH_2)_2CO$, Shinyo Chemical Co.)를 사용했으며, 분산제로는 PVP(polyvinyl pyrrolidone, Sigma Co.)를 사용하였다.

반응용기에 증류수를 넣고 2 M 농도로 요소를 용해시킨 후 0.5 wt%, 1.0 wt%의 SiC를 초음파로 균질하게 분산시킨 다음, 분산제인 PVP를 1.0 wt%를 첨가하였으며, 이 과정에서 현탁액의 pH는 8로 고정시켰다. 현탁액을 계속 교반하면서 $Al_2(SO_4)_3$ 와 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하였으며, 이후 pH를 2.5로 조정하여 90°C로 유지하면서 24시간 동안 숙성시켰다. 고온 숙성 동안 반응이 완료된 수용액을 원심분리기로 침전물을 분리한 다음, 증류수에 세척한 후 건조를 행하고 분쇄하여 투과전자

현미경(TEM)으로 코팅분말의 미세구조를 관찰하였다. 또한 분리된 수용액 내에 존재하는 Al^{3+} 이온과 Y^{3+} 을 분석하여 분말내에 첨가된 알루미늄과 이트리아의 양을 분석하였다.

계면유도 침전법으로 얻어진 분말을 공기 중 1000°C에서 2시간 동안 하소하여 석출물 및 분산제를 열분해시켰으며, 하소 후 코팅된 SiC 분말의 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰하고 하소 전의 미세구조와 비교하였다.

하소한 분말을 25 MPa 압력으로 1차 성형한 후, 다시 200 MPa의 압력으로 3분간 정수압 성형을 행하였으며, 1900°C에서 일정시간 유지하여 소결을 행한 다음, β -SiC에서 α -SiC로의 상전이를 유도하기 위해 2000°C에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 동안 annealing 하였다.

Archimedes법으로 소결밀도를 측정된 다음, mixture rule에 의해 구한 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 계산하였다. XRD로 상전이가 일어난 α -SiC의 다형을 분석하였으며, 주사 전자현미경(Philips, XL20)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 파괴인성은 Vicker's 경도계로 측정하였으며, 압흔크기와 균열의 크기로부터 파괴인성치를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소분말의 특성

Fig. 1에는 2 M 농도의 요소, 1 wt%의 PVP와 0.5 wt%의 SiC 분말이 첨가된 현탁액에 금속염($Al_2(SO_4)_3$ 과 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 의 농도비 = 4:1)의 총 몰수를 5 mM로 하여 80°C에서 24시간 숙성시킨 후의 SiC 분말 표면과 1000°C에서 2시간 열분해시킨 후의 분말 표면을 투과전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 하소를 행하기 전의 분말에서는 금속수화물(또는 탄화물)의 1차 입자가 크고 입자간에 약한 응집을 보이고 있으나 하소 후 코팅층은 하소 전보다 매끄럽게 변화하였음을 알 수 있었다.

일반적으로 고온숙성에 의해 석출된 1차입자들 간에는 입자간 에너지가 존재하고 열 운동에너지가 입자간 에너지의 최대치보다 클 경우 1차 입자들 간에는 균일한 응집(homogeneous coagulation)이 발생하며, 또한 용액 중에 큰 제 2상의 입자가 존재할 경우에도 1차 입자와 제 2상 간에도 이질응집(heterogeneous coagulation)이 발생한다[12]. 이것은 작은 입자가 큰 입자의 표면에 흡착하는 것과 유사한 것으로 두 입자사이에 상호 인력이 작용할 경우에만 작은 입자가 큰 입자의 표면에 흡착하게 된다. 즉, 흡착이 일어날 때 작은 입자들은 전체 상

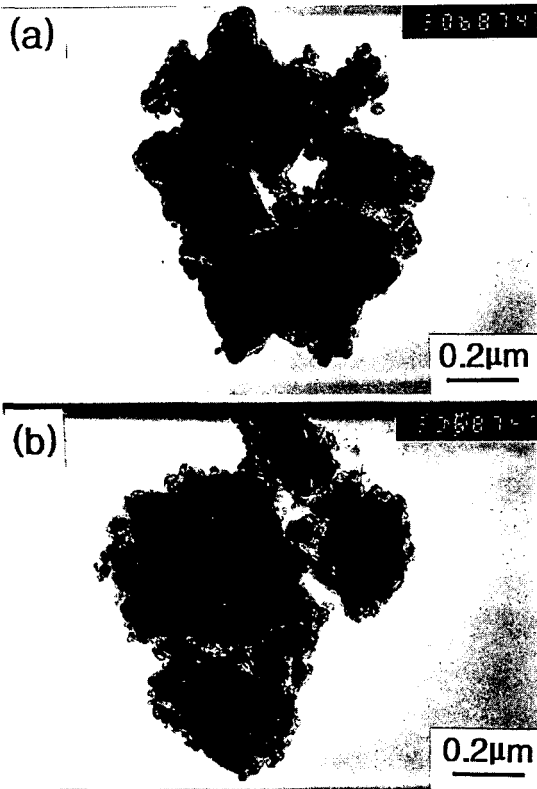


Fig. 1. Scanning electron micrographs of SiC powders obtained from 5 mM of $Al_2(SO_4)_3$ (80 mol%) and $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (20 mol%) solution aged at 80°C for 24 h; (a) before calcination (b) after calcination.

호에너지가 최소가 되어 입자간 힘이 사라지는 위치에 놓이게 되며, 작은 입자들이 큰 입자들로 부터 멀어지면 인력이 작용하게 되고, 인접하게 되면 반발력이 작용하게 된다[13].

한편 pH 7 이상에서 장시간 pH가 일정하게 유지되면 모든 계면은 계면에너지를 줄이려는 방향으로 변화하므로 최소한의 표면에너지를 갖는 방향으로 반응이 일어나게 된다. 즉 작은 입자는 점점 녹아들고 큰 입자는 계속 성장하여 결국 하나만 남게되며, 상대적으로 불안정한 모서리, 꼭지점, 가지 등은 보다 안정한 계단 형상이나 dislocation 등으로 바뀌게 된다. 이러한 용해-재석출의 과정을 통해 일어나는 Ostwald ripening 현상은 pH를 조정하므로써 억제 또는 증진시킬 수 있는데[14], 크기가 다른 입자들의 용액 pH가 영전하점에 가까워지면 Ostwald ripening이 일어나고, 영전하점으로부터 멀어지면 용액으로부터의 이온흡착에 의해 계면에너지가 0에 접근하므로 이 현상이 억제된다. 따라서 pH를 영전하점으로부터 멀게 조절하면 단분산입자가 형성하게 된다. 이것을 고온 숙성을 하면 열적운동에너지가 1차입

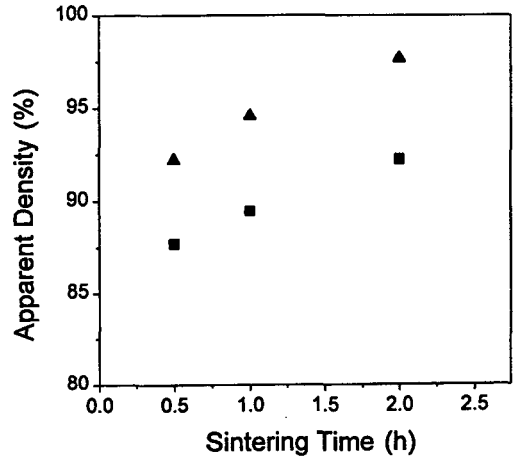


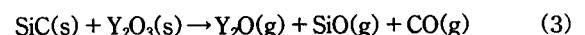
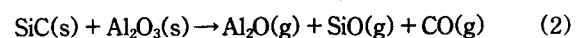
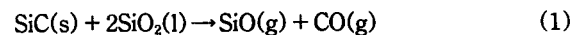
Fig. 2. Apparent densities for sintered SiC specimens at (a) 1850°C (■) and (b) 1900°C (▲) of coated powders by the mixed solution of 5 mM.

자간 에너지를 초과하여 1차 입자간 응집이 발생되고 입자크기가 큰 제 2상이 존재하면 SiC와 단분산 입자들 간 응집이 발생하여 SiC 표면에 용질전구체가 석출된다.

하소된 분말의 XRD 분석 결과, 하소 중 알루미나와 이트리아의 수화물(또는 탄화물)이 SiC 표면에 Al_2O_3 , $YAlO_3$, $Al_2Y_2O_7$, $Y_3Al_5O_{12}$ 등으로 열분해되고, 두 성분간에 화합물이 형성되었다.

3.2. 소결 후의 밀도변화

Fig. 2는 1850°C와 1900°C에서 annealing 시간에 따른 상대밀도를 나타낸 것인데 1900°C에서 거의 치밀화가 되었으나 완전 치밀화는 도달하지 못했음을 알 수 있었다. 이는 소결시 SiC와 소결 조제간의 반응에 의한 질량감소(weight loss)가 주원인이었으며, 소결전과 후의 질량감소는 약 2~3 wt% 발생하였다. 질량감소의 반응식은 다음과 같으며 (3)번 반응이 질량감소의 주된 원인이 되는 것으로 알려져 있다[15].



3.3. annealing이 소결체의 물성에 미치는 영향

소결공정을 통해 가장 높은 상대밀도를 갖는 조성과 액상의 양이 과도하게 많을 경우 고온에서의 기계적 물성의 급격한 저하를 초래할 수 있으므로 이것을 고려하여 3.75 mM 과 5 mM의 수용액에서 코팅시킨 분말을

Table 1
Characteristics of Annealed SiC at 2000°C after the Sintering at 1900°C for 1 h

| Powder composition | Annealing time (hrs) | Relative density (%) | Grain morphology (Type) | Grain size (μm) | | | % of α -Phase |
|--|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|----------|--------------|----------------------|
| | | | | <i>l</i> | <i>t</i> | aspect ratio | |
| 3.75 mM ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 80 mol%, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 20 mol%) | 0 | 96.9 | equiaxed type | 1.3 | | | 10 |
| | 1 | 98.1 | rodlike and equiaxed type | 5-14 | 1-3 | 3~5 | 59 |
| | 2 | 98.5 | rodlike | 6-15 | 1-3 | 3~6 | 73 |
| 5 mM ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 80 mol%, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 20 mol%) | 0 | 97.8 | equiaxed type | 1.5 | | | 9 |
| | 1 | 98.6 | rodlike and equiaxed type | 6-14 | 1-3 | 3~5 | 61 |
| | 2 | 99.1 | rodlike | 6-15 | 1-3 | 3~8 | 75 |
| | 3 | 99.0 | rodlike | 6-15 | 1.5-3.5 | 3~8 | 83 |

l: length, *t*: thickness.

선택해서 2000°C에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 annealing 시켜 $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이를 유도하였다. 그 결과를 Table 1 에 나타내었는데, 상대밀도는 2000°C에서

유지가 시작되는 동안 미미하게 증가한 후 유지 시간이 증가하여도 큰 변화를 보이지 않았다. Fig. 3은 2000°C에서 각각 다른 annealing 시간에 대한 소결체의 SEM

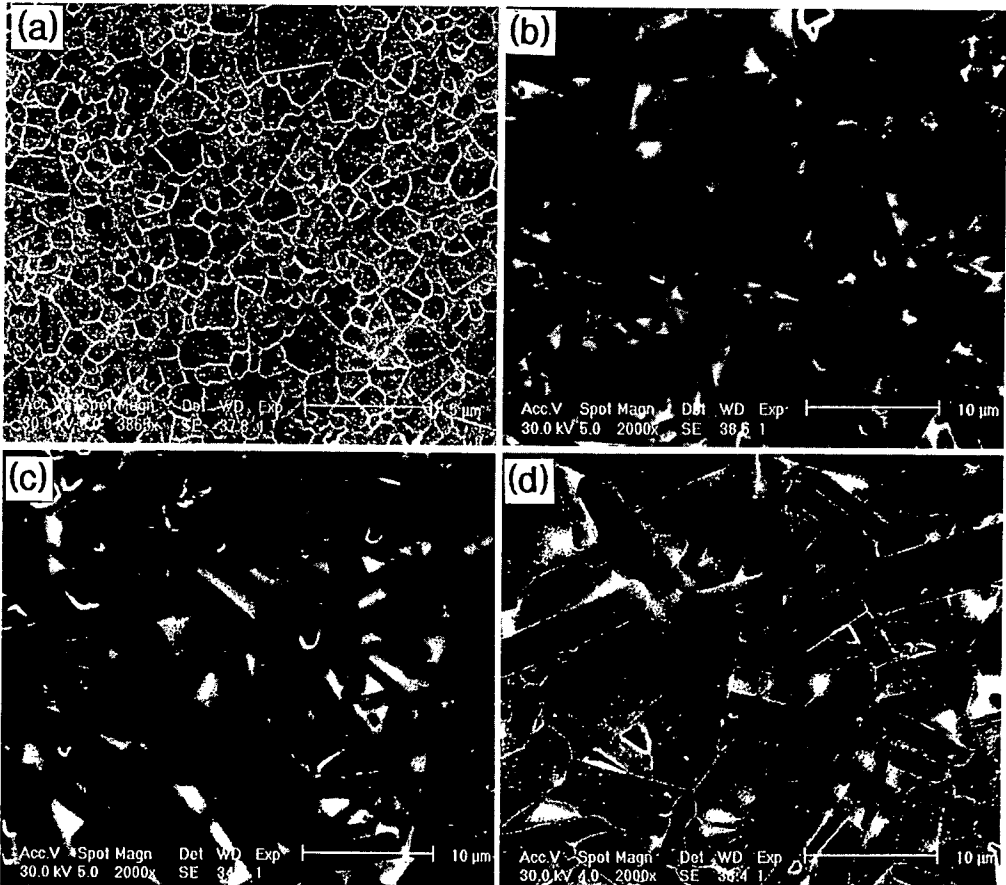


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the SiC specimens annealed at 2000°C for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h, and (d) 3 h.

사진으로, 0 h 소결한 시편에서는 크기가 0.5~2.5 μm 이며 등방형(equiaxed)인 grain을 관찰할 수 있었다. 또한 크기가 3 μm 정도이고 2차원적으로 주상형태(rodlike)인 grain도 이 시편에서 관찰되었는데, 이러한 주상형태의 grain은 β 상의 SiC가 α 상인 6H나 4H으로 전이되고 있음을 나타내는 결과이다. 한편 2000°C에서 1시간 유지한 소결체의 경우는 β 상의 60%가 α 상으로 전이되었고, grain의 장단축비(aspect ratio)가 annealing 시간이 증가함에 따라 커지는 것을 관찰할 수 있었다. XRD 분석 결과 이 주상의 grain은 주로 4H(rodlike grain)상임을 확인하였다.

1900°C에서 치밀화를 시킨 후 2000°C에서 annealing 한 시편의 파괴인성(fracture toughness)을 Fig. 4에 나타내었는데, annealing 시간이 3시간 이내인 경우에는 소결조제의 양이 적을수록 파괴인성치가 약간 큰 것으로 나타났으나 그 차이는 미미하였다. annealing시간이

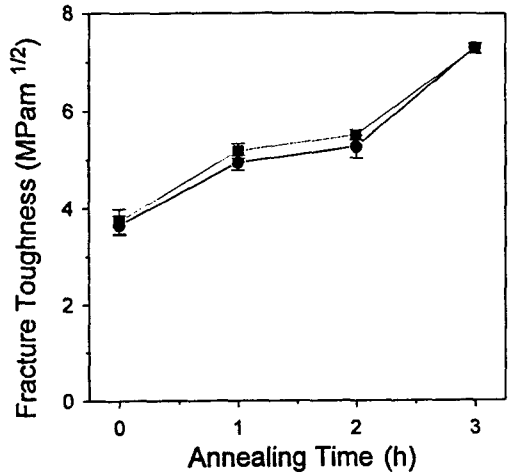


Fig. 4. Fracture toughness for sintered SiC specimens of coated powders by the mixed solution of (a) 3.75 mM (■) and (b) 5 mM (●).

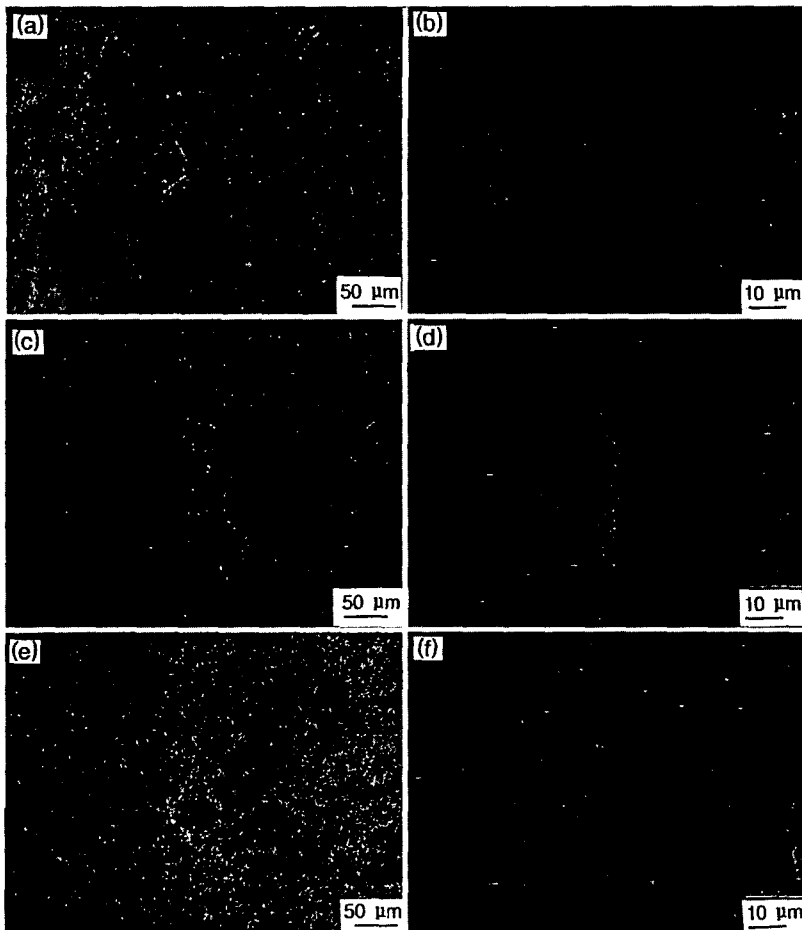


Fig. 5. Microscopic images of indented SiC specimens sintered at (a) and (b) 1900°C for 2 h, (c) and (d) 2000°C for 1 h, and (e) and (f) 2000°C for 3 h, respectively.

증가함에 따라 파괴인성치가 $2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서 최대 $7.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 그 값이 증가되었으며 이것으로 미루어 SiC의 파괴인성은 annealing 및 이로 인한 상전이에 크게 의존함을 알 수 있었다. 일반적으로 Y_2O_3 및 Al_2O_3 가 첨가된 SiC의 소결체에서는 입계상을 형성하는 산화물의 강도가 SiC 입자의 강도보다 낮기 때문에 균열 전파시 입계간 균열을 형성하는 것으로 알려져 있다[16]. 따라서 annealing시 주상입자가 형성되면 주상 SiC입자 주위에서의 균열 편향(crack deflection)에 의하여 균열의 전파길이가 길어지며, 이에 따라 SiC의 파괴인성은 크게 증가하게 된다. 그러나 annealing 시간이 길어짐에 따라 grain의 장단축비가 커지게 되고, 주상입자에 의한 pullout 효과가 인성 증진 효과의 주된 지배 요소가 되어 파괴인성 값은 소결조제의 양과 관계없이 유사한 값을 나타내었다.

알루미늄 및 이트리아로 코팅된 탄화규소 분말로 소결한 시편을 2000°C 에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 동안 annealing 한 후, Vickers 경도계로 인성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 2000°C 에서의 annealing 시간이 길어질수록 하중에 의한 균열 전파길이가 균열의 굴절 및 crack bridging에 의해 짧아지고 있으며, 이로 인하여 파괴인성 값이 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

SiC 분말에 계면유도침전법을 이용하여 표면에 알루미늄 및 이트륨의 수화물(또는 탄화물)을 코팅시킨 후 1900°C 에서 상압소결을 행하고 2000°C 에서 annealing 하여 상전이($\beta \rightarrow \alpha$)를 유도함으로써 SiC소결체의 인성을 증진시키기 위한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

알루미늄 및 이트리아로 코팅된 탄화규소 분말로 제조된 SiC 소결체의 파괴인성은 2000°C 에서 annealing시켰을 때 증가하였는데, annealing 시간이 3시간 이내인 경우에는 소결조제의 양이 적을수록 높은 파괴인성치를 나타내었으나 그 차이는 미미하였다. annealing을 행한 시편은 β 상 탄화규소에서 α 상 탄화규소로의 상전이를 통해 주상형태의 4H 구조가 형성되고 grain 간에 소결조제가 존재하여 균열이 진행될 때 취약한 입계를 따라 일어나면서, 균열전파 길이가 증가하기 때문에 파괴인성이 증가한 것으로 보이며, 소결조제의 양이 증가할수록 입계가 크게 취약해져서 파괴인성이 감소할 것이라

판단된다. 또한 annealing 시간이 길어짐에 따라 소결조제의 양에 따른 파괴인성의 차이는 거의 없었는데, 이는 annealing 시간이 길어짐에 따라 입자의 장단축비가 커지고 주상입자에 의한 pullout 효과가 인성 증진의 주된 인자가 되어, 소결조제의 양과 관련된 영향이 적었기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 특장기초연구(과제번호; 96-03-00-02-01-3) 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Srinirason, Structural Ceramics, (Academic Press, New York, 1989) pp. 100-159.
- [2] R.W. Sterinbrech, J. Euro. Ceram. Soc. 10 (1992) 131.
- [3] R.M. Williams, B.N. Juterbock, S.S. Shinozaki, C. R. Deters and Y.J. Whalen, Am. Ceram. Soc. Bull. 68(9) (1985) 1385.
- [4] S.K. Lee and C.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 77 (6) (1994) 1655.
- [5] S.S. Shinozaki, R.W. Williams, B.N. Justerbeck, W.T. Dondon, J. Wangas and C.R. Reters, Am. Ceram. Soc. Bull. 64(10) (1985) 1389.
- [6] D.H. Stutz, S. Prochazaka and J. Lorenz, J. Am. Ceram. Soc. 68(9) (1985) 479.
- [7] M.A. Mulla and V.D. Krstic, Am. Ceram. Soc. Bull. 70 (3) (1991) 439.
- [8] K.T. Faber and A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc. 66 (6) (1983) C-94.
- [9] Y.W. Kim and M. Mitomo and H. Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 78(11) (1995) 3145.
- [10] D.M. Liu, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 1077.
- [11] 장현명, 요업재료와 과학기술 3 (4) (1988) 298.
- [12] N. Kallay, MRS. Bulletin 15 (1) (1990) 18.
- [13] Y. Hirata, K. Hidaka, H. Matsumura, Y. Fukushige and S. Sameshima MRS 12(11) (1997) 3146.
- [14] C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-Gel Science, (Academic Press, Boston, 1990) pp. 200-201.
- [15] T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik and M.A. Einarsrud, J. Am. Ceram. Soc. 80 (4) (1997) 1047.
- [16] Y.W. Kim, M. Mitomo, H. Hirotsura, J. Am. Ceram. Soc. 80(1) (1997) 99.