

입계상 조성이 탄화규소의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향

김재연 · 김영욱 · 이준근*

서울시립대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

(1998년 4월 29일 접수)

Effect of Grain Boundary Composition on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide

Jae-Yeon Kim, Young-Wook Kim and June-Gunn Lee*

Department of Materials Science & Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and

Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received April 29, 1998)

요 약

$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)와 SiO_2 계 소결조제의 조성변화가 일축가압 소결 및 열처리를 행한 SiC의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 열처리된 SiC의 미세구조는 소결조제의 조성에 크게 의존하였고, SiO_2 /YAG 조성비가 증가함에 따라 길게 자란 입자의 평균 입경과 부피분율이 증가하였다. 열처리된 SiC의 강도는 SiO_2 /YAG 조성비가 증가함에 따라 감소하였고, 파괴인성은 SiO_2 /YAG 조성비가 증가함에 따라 증가하였다. 일축가압 소결된 시편의 강도와 파괴인성은 384~580 MPa 및 3.4~3.9 MPa·m^{1/2} 범위에 있었고, SiO_2 /YAG 비가 0.67인 열처리 시편의 강도 및 파괴인성은 각각 371 MPa과 5.6 MPa m^{1/2}이었다.

ABSTRACT

By using $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and SiO_2 as sintering additives, the effect of the composition of sintering additives on microstructure and mechanical properties of the hot-pressed and subsequently annealed SiC materials were investigated. Microstructures of sintered and annealed materials were strongly dependent on the composition of sintering additives. The average diameter and volume fraction of elongated grains in annealed materials increased with the SiO_2 /YAG ratio. The strength of annealed materials decreased with increasing the SiO_2 /YAG ratio while the fracture toughness increased with the SiO_2 /YAG ratio. The average strength and fracture toughness of hot-pressed materials were in the range of 384~580 MPa and 3.4~3.9 MPa·m^{1/2}, respectively. Typical strength and fracture toughness of an annealed material with SiO_2 /YAG ratio of 0.67 were 371 MPa and 5.6 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words : Silicon Carbide, Yttrium-Aluminum Garnet, Silica, Microstructure, Mechanical Property

1. 서 론

1970년대에 Prochazka¹⁾에 의해 boron과 carbon의 첨가로 탄화규소(SiC)의 상압소결이 처음 성공한 이래로 SiC는 고온강도, 크립저항성, 내마모성, 화학적 안정성 등의 특성이 우수하여 고온 구조재료로서의 활용이 기대되는 재료이다.^{2,3)} 그러나 다른 재료에 비하여 너무 낮은 파괴인성(2.5~4 MPa·m^{1/2}) 때문에 다른 우수한 특성에도 불구하고 구조재료로서 SiC의 응용은 제한되었

다. 그러던 중 1994년에 이중미세구조를 갖는 고인성(~8 MPa·m^{1/2}) 자기복합 탄화규소가 Padture에 의해 처음 보고 되었다.^{1,5)}

지금까지 보고된 자기복합 탄화규소의 고인성화는 크게 두 가지로 요약될 수 있다. 한 가지 방법은 β -SiC를 출발원료로 사용하여 2000°C 부근에서 소결 또는 열처리함으로써 SiC의 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태를 이용하여 길게 자란 α -SiC 입자들을 성장시켜 자기복합화하는 것이다.^{4,8)} 두 번째 방법은 β -SiC 또는 α -SiC를 출발원료로 사용하되,

입도 분포가 큰 분말을 사용하여, β -SiC의 경우에는 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태가 일어나기에는 비교적 저온(1850°C)에서 소결 또는 열처리를 행하고, α -SiC의 경우에는 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태가 일어나지 않으므로 고온에서 소결 또는 열처리를 함으로써 용해-재석출 기구로 길게 자란 입자를 성장시켜 자기복합화하는 방법이 보고되었다.⁹⁻¹²⁾ 자기복합 탄화규소에서 길게 자란 입자들은 균열가교(crack bridging)^{5,9)} 또는 균열회절(crack deflection)⁸⁾ 등의 기구로 파괴인성을 증진시키는 것이 보고되었다.

지금까지 보고된 대부분의 연구는¹⁻¹²⁾ 공정변수 및 종자입자의 첨가가 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰한 것이었다. 그러나 세라믹스에서 균열가교(crack bridging) 또는 균열회절(crack deflection)에 의한 파괴인성의 증가는 길게 자란 입자를 성장시키는 것뿐만 아니라, 모재와 높은 열팽창계수 차이를 갖는 적당한 입계상을 선택함으로써 파괴인성 증진 효과를 극대화할 수 있다는 것이 보고되었다.¹³⁾ 따라서 본 연구에서는 $Y_3Al_5O_{12}$ (yttrium aluminum garnet, YAG)- SiO_2 계에서 입계상의 조성변화가 자기복합 탄화규소의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. YAG상은 SiC와 큰 열팽창계수 차이($\Delta\alpha \sim 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)를 가지므로 입계상으로 선택하였고, SiO_2 는 SiC 표면에 항상 존재하므로, SiO_2 의 영향을 규명하기 위하여 선택하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 β -SiC(Betarundum, Ultrafine grade,

Ibiden, Tokyo, Japan), YAG(High Purity Chemicals, 99.99% pure, Osaka, Japan) 및 SiO_2 (Kanto Chemical Co., Inc., reagent grade, Tokyo, Japan) 분말을 사용하였다. β -SiC의 평균입径은 0.27 μm 이었고 비표면적은 17.5 m^2/g 이었다. β -SiC 분말을 20% HF 수용액에서 산처리 하여 β -SiC 분말의 표면에 항상 존재하는 SiO_2 를 제거하였다. SiO_2 /YAG 조성비를 변화시켜, 88 wt% β -SiC와 12 wt% 소결조제로 구성된 5개의 원료조합을 준비하였다. 각각의 원료조합은 탄화규소 불과 polyethylene 병을 사용하여 에탄올을 용매로 24시간 동안 습식혼합한 후 건조시키고 과립화 과정을 거쳤다. 소결은 1850°C, 25 MPa의 조건에서 Ar 분위기를 사용하여 1시간 동안 일축가압 소결하였고, 일부 시편은 소결 후 1950°C에서 Ar분위기를 사용하여 4시간 동안 열처리를 행하였다. 소결 및 소결 후 열처리한 시편들의 조성과 이름은 Table 1에서 보여준다.

소결밀도는 Archimedes 방법을 사용하여 측정하였고, 각 시편의 이론밀도는 SiC(3.217 g/cm^3)와 YAG(4.552 g/cm^3) 및 SiO_2 (2.647 g/cm^3)를 사용하여 혼합법칙(rule of mixture)을 사용하여 구하였다. 소결 및 소결 후 열처리한 시편들을 자르고 연마하여, CF_4 와 7.8% O_2 의 혼합가스로 플라즈마 에칭을 하였다. 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 결정상을 분석하기 위하여 시편들을 분말로 분쇄하여 $CuK\alpha$ 를 사용하는 X선 회절분석(XRD)을 하였다. 강도는 $2.5 \times 3 \times 25$ mm 크기의 시편을 사용하여 20 mm의 outer span과 10 mm의 inner span에서 4-point bending 방법으로 측정하였고, 파괴인성은 indentation 방법으로 측정하

Table 1. Characteristics of the Sintered and Annealed Materials

Sample designation	Batch composition (%)			SiO_2 /YAG ratio	Relative density (%)	Crystalline phase	
	β -SiC	$Y_3Al_5O_{12}$	SiO_2			Major	Trace
H1 [*]	88	12	-	0	97.7	3C	4H, YAG [†]
H2	88	10.2	1.8	0.18	99.0	3C	4H, YAG
H3	88	8.8	3.2	0.36	99.6	3C	4H, YAG
H4	88	7.2	4.8	0.67	98.7	3C	4H, YAG
H5	88	5.2	6.8	1.31	94.1	3C	4H, YAG
SC1 ^{**}	88	12	-	0	97.5	4H	YAG
SC2	88	10.2	1.8	0.18	97.9	4H	YAG
SC3	88	8.8	3.2	0.36	98.9	4H	YAG
SC4	88	7.2	4.8	0.67	95.4	4H	YAG
SC5	88	5.2	6.8	1.31	90.4	4H	YAG

^{*}Hot-pressed materials

^{**}Hot-pressed and annealed materials

[†] $Y_3Al_5O_{12}$ (yttrium aluminum garnet)

였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

소결 및 소결 후 열처리한 시편들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 일축가압 소결한 시편들의 경우에 SiO₂/YAG 조성비가 0~0.67 범위에서 97.5% 이상의 밀도를 나타내었고, SiO₂/YAG 조성비가 0.36인 경우에 99.6%로서 가장 높은 밀도를 나타내었다. 소결 후 열처리한 시편들의 경우에 SiO₂/YAG 조성비가 0 (SC1)에서 0.36 (SC3)의 범위에서 97.5% 이상의 상대밀도를 나타내었다. 전반적으로 열처리한 시편의 밀도가 일축가압 소결한 시편에 비해 낮은 밀도를 나타내는데 이는 고온에서 열처리하는 동안에 SiC와 입계상 사이의 반응으로 SiO나 CO와 같은 휘발성분의 기체가 형성되어 질량 감소를 일으켰기 때문이라 생각된다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 열처리한 시편의 경우에 SiO₂/YAG 조성비가 0.36 이상에서는 SiO₂/YAG 조성비가 증가함에 따라 상대밀도가 현저하게 감소하는데, 이는 액상 중에 SiO₂ 함량이 많을수록 SiC와 입계상 사이의 반응이 촉진되기 때문이라 생각된다.

Fig. 1과 Fig. 2는 소결 및 소결 후 열처리한 시편들의 미세구조를 보여준다. 소결 시편들은 비교적 균일한 크기의 등방성 입자들로 구성된 미세구조를 가지며, 일부

입자들은 core/rim 구조를 보여주는데, 이는 소결중 입자성장이 용해-재석출 공정으로 일어났음을 나타낸다.¹⁸⁾ 또한 rim의 면적이 작은 것으로부터 일축가압 소결 동안에 입자 성장이 크게 일어나지 않았음을 알 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 H1-H4 시편이 모두 비슷한 미세구조를 보여주는데, 이는 일축가압 소결 동안에 Table 1에서 보듯이 약간의 β→α 상변태가 일어났지만 입자성장이 거의 없어서, SiO₂/YAG 조성비가 미세구조에 미치는 영향은 거의 없게 나타난 것을 알 수 있다.

반면에, Fig. 2에서 보여주듯이 소결 후 열처리한 시편들의 미세구조는 소결조제의 조성에 크게 의존함을 알 수 있다. 소결조제로 YAG (SC1)만을 첨가한 재료의 미세구조는 β→α 상변태가 완전히 일어났음(Table 1)에도 불구하고 대부분 등방성 입자들로 구성된 것을 알 수 있다(Fig. 2(a)). 산화물 첨가 SiC에서 β-SiC를 출발 원료로 사용하여 소결 또는 열처리 도중에 β→α 상변태가 일어났는데도 불구하고 등방성 입자들로 구성된 미세구조는 처음 보고되는 것으로서, 소결 도중에 생성되는 액상 중 SiO₂의 양이 극히 적은 경우에 Si-Al-Y-O-C계 액상과 SiC 입자간의 계면에너지가 거의 등방성을 갖기 때문에 다른 경우와^{19,10)} 같이 길게 자란 입자가 자라지 않고 등방성 입자가 자란 것이라 생각된다. 이러한 결과는 산화물 첨가 SiC의 입자형상이 β→α 상변태 뿐

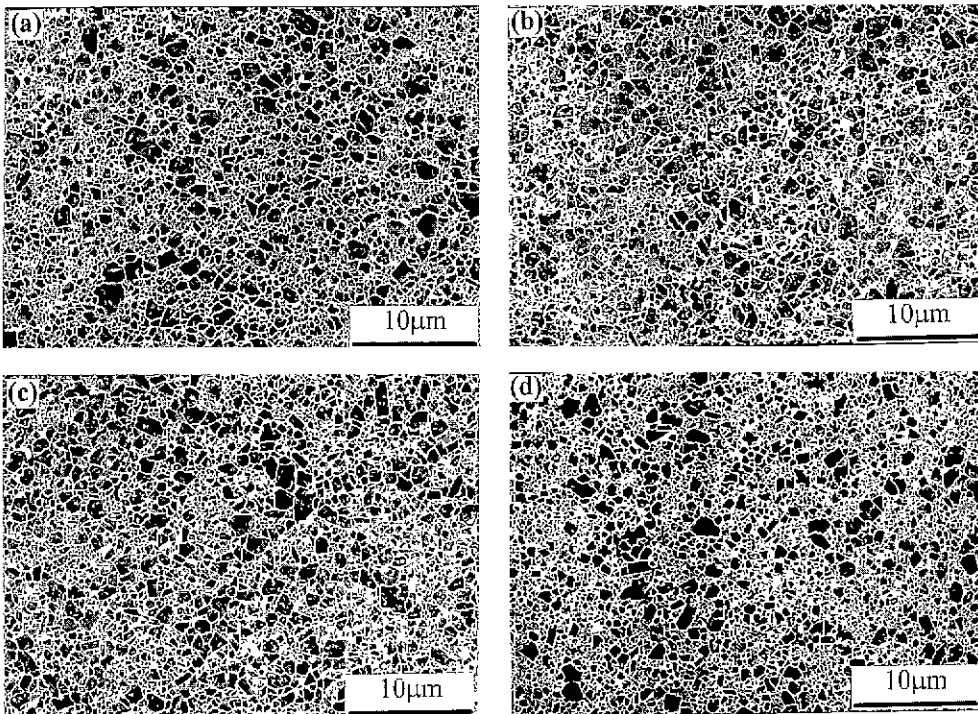


Fig. 1. Microstructures of hot-pressed materials: (a) H1, (b) H2, (c) H3 and (d) H4 (refer to Table 1).

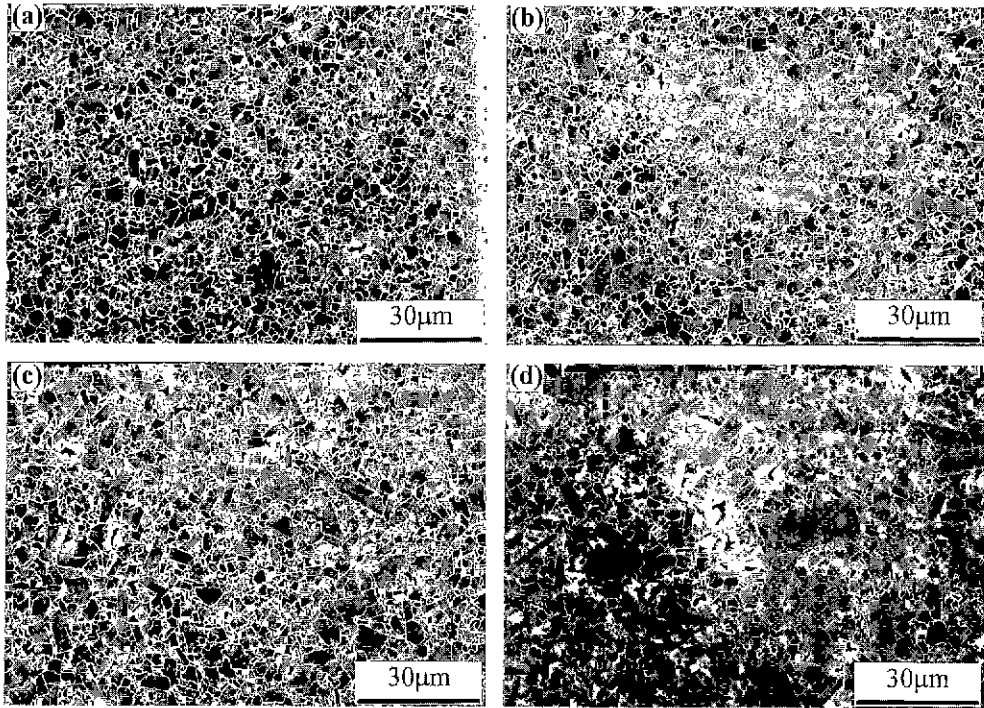


Fig. 2. Microstructures of the hot-pressed and annealed materials: (a) SC1, (b) SC2, (c) SC3 and (d) SC4 (refer to Table 1).

만 아니라 액상의 조성에 크게 의존함을 의미한다. Fig. 2에서 보듯이 열처리한 시편들에서 SiO_2/YAG 조성비가 증가할수록 입자형상이 등방성에서 장경비(aspect ratio)가 3이상인 길게 자란 입자들로 변하는 것을 알 수 있다. 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)에 의해 관찰한 바로는 길게 자란 입자와 액상의 계면에는 $\alpha\text{-SiC}$ 의 최밀충진면인 (0001) 면이 우선적으로 성장한다는 것이 보고되었다.¹⁹⁾ 따라서 SiO_2/YAG 조성비가 증가할수록 액상과 SiC 입자간의 계면에너지에서 이방성이 증가하여 입자형상이 등방성에서 길게 자란 입자로 변한다고 생각된다. 이러한 생각은 SiO_2/YAG 조성비가 증가할수록 길게 자란 입자들의 평균 입경과 부피분율이 증가한 것으로부터도 알 수 있다. 이러한 결과는 액상에서 SiO_2 양의 적절한 조절이 미세구조 제어 및 기계적 특성 향상에 중요하다는 점을 나타낸다.

Fig. 3은 H3 및 SC3 시편의 대표적인 파단면을 보여 주는데, 일축가압 소결한 시편(H3)은 주로 입계파괴가 일어났고, 열처리한 시편에서는 주로 입체파괴가 일어나지만 길게 자란 판상 입자들에서는 입내파괴도 부분적으로 일어남을 알 수 있다.

Fig. 4는 소결 후 열처리한 시편들에서 SiO_2/YAG 조성비의 변화에 따른 강도와 파괴인성의 변화를 보여준

다. SiO_2/YAG 조성비가 증가할수록 파괴인성은 증가하고 강도는 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 2의 미세구조와 비교해 볼 때 기계적 특성이 미세구조와 밀접한 관계가 있으며, 길게 자란 입자의 직경 및 부피분율이 증가할수록 파괴인성이 증가하고, 강도가 낮아진다는 것을 의미한다. Fig. 5는 파괴인성과 강도 사이의 관계를 알기 위하여 일축가압 소결한 시편과 열처리한 시편들의 강도와 파괴인성을 함께 plot한 결과를 보여준다. 등방성 작은 입자들로 구성된 소결 시편들은 384~580 MPa 정도의 상대적으로 높은 강도와 3.4~3.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도의 상대적으로 낮은 파괴인성을 나타내었다. 반면에 소결 후 열처리된 시편들은 260~470 MPa 정도의 상대적으로 낮은 강도와 4.9~6.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도로 상대적으로 높은 파괴인성을 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2의 미세구조를 비교해볼 때 열처리의 효과로 비교적 균일한 등방성의 입자들이 길게 자란 입자들로 변환된 것을 알 수 있다. 열처리에 의해 길게 자란 입자들은 파괴인성을 증가시키고 강도를 낮춘다. 파괴인성의 증가는 미세구조와 밀접한 관계가 있다. 등방성의 입자들과 길게 자란 입자들로 구성된 이중미세구조를 갖는 열처리한 시편들의 높은 파괴인성은 다른 논문에서 보고하였듯이 모재인 SiC와 YAG상간에 열팽창계수 차이

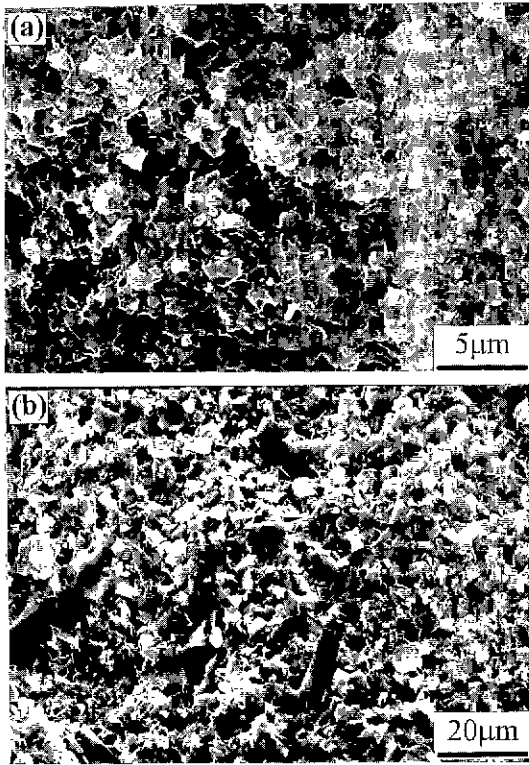


Fig. 3. SEM micrographs of the fracture surfaces hot-pressed and annealed materials: (a) H3 and (b) SC3 (refer to Table 1).

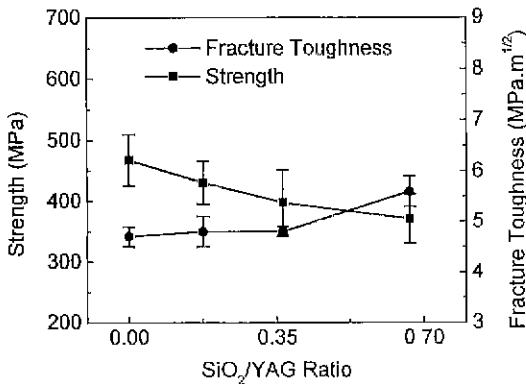


Fig. 4. Flexural strength and fracture toughness of the hot-pressed and annealed materials as a function of SiO₂/YAG ratio in sintering additives.

($\Delta\alpha \approx 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 때문에 열처리 후 냉각될 때 SiC와 입계상 사이의 계면에 잔류응력이 형성되고, 이러한 응력에 의해 균열회절(crack deflection) 및 균열가교(crack bridging) 등의 기구가 작용하여 파괴인성이 증

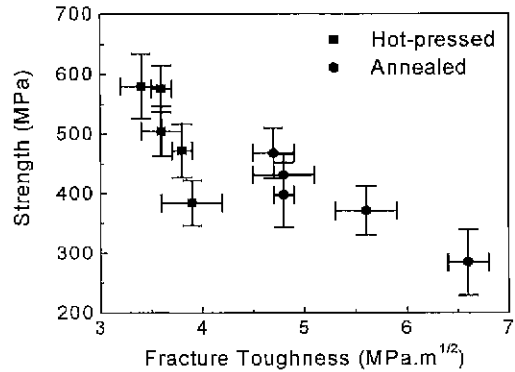


Fig. 5. Relation between flexural strength and fracture toughness of the hot-pressed and annealed materials.

가하였기 때문이다.⁴⁾ 이러한 결과는 미세한 미세구조를 갖는 SiC는 높은 강도와 낮은 파괴인성을 갖고, 상대적으로 조대한 미세구조를 갖는 자기복합 탄화규소는 높은 파괴인성과 상대적으로 낮은 강도를 갖는다는 다른 연구자들의 결과와 일치한다.^{1,7,20)} Fig. 2와 Fig. 5를 비교해 볼 때 길게 자란 입자의 성장은 파괴인성을 증가시키나 강도를 낮춘다는 사실을 명확히 알 수 있다. 따라서 산화물 첨가 SiC에서 파괴인성과 강도를 동시에 높이는 어렵다고 생각된다.

4. 결 론

SiC의 액상소결시 SiO₂-YAG계 입계상의 조성을 변화 시킴으로써 α -SiC의 입자 형상을 어느 정도 제어할 수 있었다. 본 연구에서 조사된 조성 범위 내에서 SiO₂/YAG비가 증가할수록 길게 자란 입자의 평균 입경과 파괴분율이 증가하였다. 입계상에 SiO₂의 양이 극히 적은 경우(YAG상만 첨가한 경우)에는 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태가 일어났음에도 불구하고 등방성 입자들로 구성된 미세구조를 나타내었다. 이는 액상 중 SiO₂의 양이 극히 적은 경우에 Si-Al-Y-O-C계 액상과 SiC 입자간의 계면에너지가 등방성을 갖기 때문이라고 생각된다.

열처리된 시편에서 SiO₂/YAG 조성비가 증가할수록 파괴인성은 증가하였고, 강도는 감소하였다. 이러한 결과는 산화물 첨가 SiC에서 파괴인성과 강도를 동시에 증가시키는데는 한계가 있음을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술재단(KOSEF)의 핵심전문연구(과제번호: 971-0801-006-2)의 일부로 수행되었으며, 이에

감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," pp.171-178 in Special Ceramics 6, Ed. by P. Popper, British Ceramic Research Assoc., Manchester, 1975.
2. S. Dutta, "Sinterability, Strength and Oxidation of Alpha Silicon Carbide Powders," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1307-1313 (1984).
3. Y.-W. Kim and J. G. Lee, "Strengthening of Silicon Carbide by Surface Compressive Layer," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1005-1008 (1995).
4. N. P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 519-523 (1994).
5. N. P. Padture and B. R. Lawn, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an In Situ Induced Heterogeneous Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2518-2522 (1994).
6. M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Pressureless Sintering of β -SiC with Al_2O_3 Additions," *J. Mater. Sci.*, **29**, 934-938 (1994).
7. S. K. Lee and C. H. Kim, "Effects of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1655-1658 (1994).
8. M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Mechanical Properties of β -SiC Pressureless Sintered with Al_2O_3 Additions," *Acta Metall. Mater.*, **42**(1), 303-308 (1994).
9. Y.-W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Grain Growth and Fracture Toughness of Fine Grained Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3145-48 (1995).
10. 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).
11. Y.-W. Kim, K. S. Cho and J. G. Lee, "Effect of Large α -Silicon Carbide Seed Grains on Microstructure and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered α -Silicon Carbide," *Kor. J. Ceram.*, **2**(1), 39-42 (1996).
12. 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.*, in press.
13. S. J. Bennison, N. P. Padture, J. L. Runyam and B. R. Lawn, "Flaw-Insensitive Ceramics," *Philos. Mat. Lett.*, **64**(4), 191-195 (1991).
14. 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," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-358 (1981).
15. Y.-W. Kim, M. Mitomo and J. G. Lee, "Influence of Silica Content on Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with Yttrium-Aluminum Garnet," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(9), 816-818 (1996).
16. Y.-W. Kim, H. Tanaka, M. Mitomo and S. Otani, "Influence of Powder Characteristics on Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(3), 257-261 (1995).
17. Y.-W. Kim and J. G. Lee, "Pressureless Sintering of Alumina-Titanium Carbide Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1333-1337 (1989).
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. Y.-W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Microstructure and Polytype of in Situ-Toughened Silicon Carbide," *Kor. J. Ceram.*, **2**(3), 152-156 (1996).
20. D. H. Cho, Y.-W. Kim and W. J. Kim, "Strength and Fracture Toughness of in Situ-Toughened Silicon carbide," *J. Mater. Sci.*, **32**, 4777-4782 (1997).