

## 소결탄화규소의 표면처리 및 비정상 성장입자가 강도에 미치는 영향

유영혁 · 김영옥 · 이준근 · 김종희  
한국과학기술원 재료공학부  
(1984년 1월 4일 접수)

### The Effects of Surface Finish and Grain Size on the Strength of Sintered SiC

Young-Hyuk You, Young-Wook Kim, June-Gunn Lee and Chong-Hee Kim  
Division of Material Science and Engineering KAIST  
(Received Jan. 4, 1984)

#### ABSTRACT

During the last decade, there have been many studies on the new ceramics, especially engineering ceramics. Sintered silicon carbide is one of the main materials in engineering ceramics.

This study shows the effects of surface treatment and microstructure, especially the abnormal grain growth, on the strength of sintered SiC. Surfaces of sintered SiC are treated with 400, 800 and 1200 grit diamond wheel. Grain growth is introduced by increasing the sintering times at 2050°C. The  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation occurs during the sintering of  $\beta$ -starting materials and is often accompanied by abnormal grain growth. The overall strength distribution are estimated using the Weibull statistics.

The results show that the strength of sintered SiC is limited by extrinsic surface flaws in normal-sintered specimens. And it is found that the finer the surface finishing and the grain size, the higher the strength results. But the strength of abnormal sintering specimens is limited by the abnormally-grown large tabular grains. The Weibull modulus increases with the decreasing grain size and the decreasing grit size of grinding.

#### I. 서론

지난 10여년동안 산업재료분야에 있어서 engineering ceramics에 대한 개척과 그 유용성을 타진하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

보통 engineering ceramics에는 탄화규소와 질화규소가 그 개발의 주종을 이루고 있다. 이는 탄화규소재료가 질화규소와 함께 공유결합상 요입재료로서 내열성, 내열충격성, 내마모성, 경량성 등의 제특성이 일반 금속재료보다 우수하기 때문이다.

이같은 탄화규소는 Prochazka<sup>1)</sup>에 의해 boron과 carbon을 소결촉진제로 사용함으로써 소결이 가능하게 되었다. 그 후 boron과 carbon이 소결에 미치는 영향을 조사하여 탄화규소의 소결기구를 규명하려는

연구가 진행되었다<sup>2)3)4)</sup>.

한편 소결탄화규소가 금속에 비해 우수한 재질을 갖고 있음에도 불구하고 engine 재료와 같은 동적구조재료에 직접 응용되지 못한 이유는 탄화물이 갖는 강한 취성파괴 현상때문이다.

따라서 소결탄화규소가 동적구조재료로 응용되기 위해서는 적임강도 외에도  $K_I$  (stress intensity factor),  $K_I-V$  (crack velocity) diagram,  $m$  (Weibull modulus)<sup>5)</sup>, SPT (strength-probability-time) diagram 등의 다양한 data 제시가 필요하게 되었다.

본 연구는 이론밀도의 96% 이상인 소결탄화규소를 이용하여  $m$ 과  $K_I$  관계를 규명하고자 했으며, 재료의 미세구조가  $m$ 과  $K_I$ 에 최종적으로 미치는 영향을 고

찰하고자 하였다. 한편 소결탄화규소의 강도에 큰 영향을 주는 것 중의 하나로 생각되어지는 표면상태를 단계적으로 처리한 다음, 이들 표면처리가 m값에 미치는 영향을 조사하였다. 따라서 결론적으로는 소결탄화규소 제로가 동적구조 제로로 응용되기 위해서 요망되는 m값의 증가에 소결탄화규소의 미세구조와 표면처리에 어떻게 영향을 미치는가를 규명하고자 하였다.

## II. 실험방법

### 2-1 원료

소결탄화규소의 제조에 사용된 원료는 99% 이상의 ultra-fine 탄화규소분말(betarundum)과 소결촉진제로 사용된 비정질 boron 과 carbon 이다. 탄화규소분말은 그 결정상이 β-SiC 이고 평균입자지름은 0.26μm 인 대체트 구형인 미분말이다.

이 탄화규소 분말에 carbon 2w/o 와 boron 1w/o 을 첨가한 후 WC 불빈 속에서 아세톤을 혼합매체로 24시간 혼합한 다음 건조하여 소결에 사용하였다.

### 2-2 성형 및 소성

성형은 0.8×3.5cm steel die 에서 250 Kg/cm<sup>2</sup>로 1차 성형한 다음 1930 Kg/cm<sup>2</sup>에서 isostatic pressing 을 하였다. 이때 성형밀도는 이론밀도의 56~58% 가 얻어졌다.

소결은 고온로인 수직흑연저항로를 이용하여 2050°C, Ar 분위기에서 30분동안 행해졌다. 그리고 입자성장을 일으키기 위해 1시간, 1.5시간으로 연장소결하였다.

### 2-3 적입강도 시험

삼각적입강도는 0.6×0.4×2.85 cm 의 bar 형 시편을 사용하며 4-point 적입강도를 구했다. 이때 inner span 은 0.8cm, outer span 은 2.4cm 로 하였다.

적입강도시편은 소결후 표면처리를 하지 않은 시편과 400 grit, 800 grit, 1200 grit 의 diamond wheel 로 표면처리한 시편으로 구분하여 준비하였다. 이때 표면처리한 시편은 모서리를 살짝 연마하고 표면의 연마방향은 시편의 길이 방향으로 하였다. 또 표면결합의 blunting 효과를 보기위해 소결시편을 400 grit diamond wheel 로 연마한 다음 Ar 분위기, 2000°C에서 20분간 열처리한다음 적입강도를 조사했다.

### 2-4 Toughness Test

소결탄화규소의 toughness 는 소결시편을 0.25μm diamond paste 로 미세하게 연마한 다음 indentation technique (136°의 vicker's indenter)을 이용하여 구하였다. 이같이 indentation technique를 이용하여 tough-

ness 와 경도(hardness)를 구하는 식은 다음과 같다<sup>6)</sup>.

$$K_{IC} = 0.0726 \left( \frac{P}{C^{3/2}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

$$H = \frac{P}{2a^2} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 P: 하중(applied load)

C: 균열반지름(half of crack length)

a: 테각선반지름(half of indenter's diagonal)

Lawn 과 Marshall<sup>7)</sup>은 경도와 toughness를 동시에 사용해서 단순히 요입재료의 취성파괴 실험은 비교하는데 사용했다. 이들 brittleness 라는 정의했는데 이를 표시하면 다음과 같다.

$$B = \frac{H}{K_{IC}} \dots \dots \dots (3)$$

### 2-5) 미세구조 관찰과 X-선 회절분석

소결탄화규소의 미세구조를 관찰하기 위해 소결시편을 1200 grit diamond wheel 로 연마한 다음 다시 6μm, 1μm, 0.25μm diamond paste 로 미세연마하였다. etching<sup>8)</sup>은 짧은 Murakami 용액을 이용하여 α-SiC 입자와 입계를 etching 시켰으며 β-SiC 입자와 입계는 KOH 와 KNO<sub>3</sub> 혼합용액에서 행해졌다.

etching 된 소결시편과 시편의 파단면은 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰되었다.

한편 소결탄화규소의 결정상은 CuK<sub>α</sub> 선을 사용한 X-선 회절분석에 의해 밝혀졌다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 3-1) 소결

소결촉진제로 boron 과 carbon 을 첨가한 탄화규소 분말을 Ar 분위기, 2050°C에서 30분동안 소결하면 16%의 길이수축이 일어나며 이론밀도의 96% 이상의 밀도를 갖는 치밀한 구조가 된다. 이때, 점분석방법(point counting)으로 측정된 평균입자 지름은 2~3μm 이며, 극히 부분적으로 β-SiC 에서 α-SiC 로 상전태한 비정상 성장 α-SiC 입자가 존재한다. 이를 Fig. 1. a)에 나타내었다. Fig. 1 b)는 입자성장을 일으키기 위해 2050°C에서 소결시간을 1.5 시간으로 연장소결한 시편의 미세구조이다. 이 입자성장 소결시편에서는 비정상 입자성장 현상이 뚜렷하게 나타났는데 가장 크게 관찰된 α-SiC 입자 길이는 150μm 에 해당되는 것도 있었다. 이처럼 극히 비정상적으로 성장한 입자의 미세구조를 Fig. 2 에 나타내었다. 소결시간을 연장시킨 시편의 미세구조에서 가장 뚜렷이 나타나는 것은 α-SiC 상

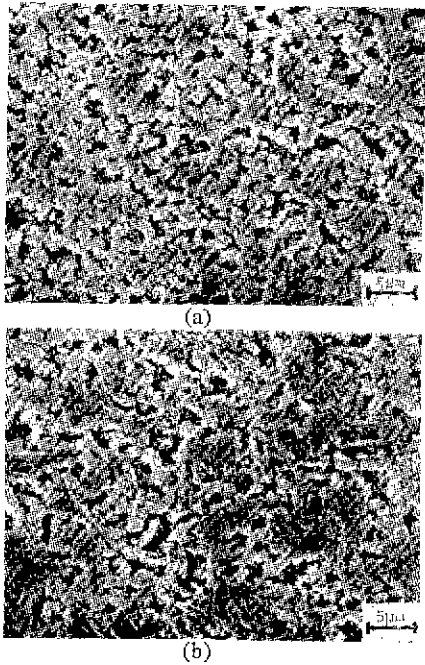


Fig. 1 Microstructures of sintered SiC(2000×). sintering conditions: (a) 2050°C, 0.5hr, (b) 2050°C, 1.5hr

의 거동이다. α-SiC는 주위의 β-SiC 입자를 연결하면서 길이방향으로 크게 성장하여 aspect ratio가 점차 커지는 결정상으로 성장한다. 이와 같은 현상은 시편 절면에 절친 현상이라기 보다는 특별히 성장(혹은 변태) 조건이 좋은 α-SiC 상에 그 현상이 뚜렷하다.

Table 1은 소결시간에 따라 달라지는 미세구조를 요약한 것이다.

3-2) 적임강도

Fig. 3는 0.5hr 표준소결시편을 사용하여 표면처리가 강도에 미치는 영향을 조사한 것이다. 이 그림에서 소결탄화규소는 표면처리를 하지 않은 시편보다 1200

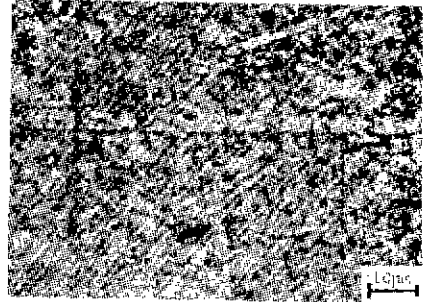


Fig. 2 Typical microstructure of abnormal grain growth (1000×). sintering conditions: 2050°C, 1.5hr

grit diamond wheel로 연마했을 때 강도가 40%까지 증가함을 보여주었다. 또 400 grit로 연마한 후 열처리한 시편에서는 27%의 강도 증가를 나타내었다. 이는 적임강도가 인장응력이 걸리는 표면조건에 따라 크게 제한을 받음을 설명한다.

Fig. 3에서 400 grit 이상의 표면처리 시편에서는 강도가 크게 증가되지 않고 표면처리에 무관해짐을 볼 수 있다. 이는 강도를 제한하는 결함이 표면처리가 미세해짐에 따라 표면결함에서 기공이나 잔유층, 균열 등으로 이동되었음을 나타낸다.

한편 비정상입자성장 소결시편의 강도와 표면처리와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 표면처리를 한 시편이 표면처리를 하지 않은 시편보다는 강도가 증가하나 0.5hr 소결시편처럼 표면처리가 미세해짐에 따라 일관성있게 강도가 증가되지 않음을 알 수 있다. 이는 Table 1에서 선수축과 밀도가 거의 똑같은을 생각할 때 강도가 비정상성장입자에 의해 크게 제한을 받음을 알 수 있다. MOR 강도 시험의 특징으로 미루어 볼 때 (4-point bending) 비정상 성장입자가 시편내에 위치하는 장소에 따라 강도가 크게 변함을 생각할 수 있다. 이는 강도를 제한하는 결함의 크기가 0.5 hr 소

Table 1. Properties of specimens at various sintering times

property sintering time	average grain (largest grain size) size	microstructure	linear shrinkage (%)	sintered density (% T. D.)
0.5 hr	2-4 μm (12 μm)	spherical shape and uniform grain size	16.0	97
1.0 hr	8-10 μm (65 μm)	transient	16.1	98
1.5 hr	12-15 μm (150 μm)	large aspect ratio and exaggerated grain growth	16.2	98

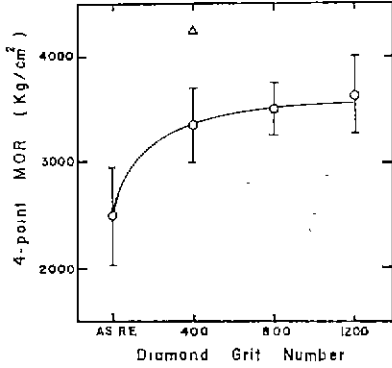


Fig. 3 MOR as a function of surface finish in sintered SiC. Above mark ( $\Delta$ ) indicated the strength of specimens which were annealed at 2000°C after surface treatment with 400 grit diamond. (AS, RE.=as received)

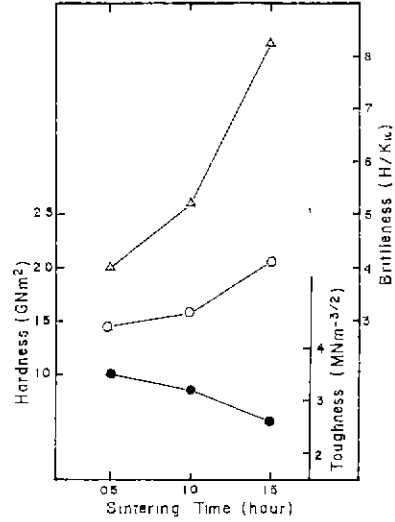


Fig. 5 Microhardness( $\circ$ ), toughness( $\bullet$ ) and brittleness ( $\Delta$ ) as function of sintering times in sintered silicon carbide.

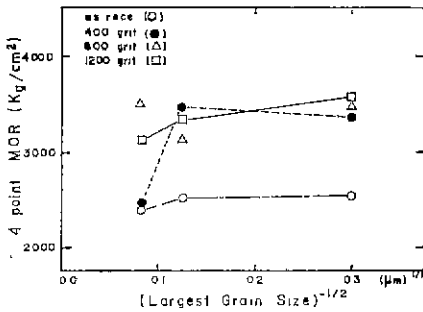


Fig. 4 Strength-Grain Size-Surface Finish relations in sintered SiC. (as rece.=as received)

결시편보다 균일하지 못함을 보여주고 있다. 이는 Fig. 7에서 Weibull modulus  $m$  값이 떨어지는 이유가 된다. 또 Fig. 4 에서 포던 결함이 무시될 수 있도록 미세 연마한 시편에서 비정상입자성장을 많이 일으킨 시편일수록 파괴강도가 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 우선적으로 비정상성장입자가 응력집중의 요인이 되는 것 외에도 Fig. 1 에서 보듯이 평균입자가 성장하여 균열 전파에 대해 장애물로 존재하는 입체가 단위면적당 차지하는 면적이 0.5hr 표준시편에 비해 작기 때문인 것으로 생각된다. 한편 비정상 입자성장을 일으킨 시편에서는 정상소결시편(0.5 hr 소결시편) 파괴양상에 있어서 약간의 입계파괴 현상을 보여준다. 이같은 파괴양상의 최소화 Fig. 4 의 강도저하를 설명해 준다.

3-3 Toughness Test

Fig. 5 는 소결시간에 따라 달라지는 소결탄화규소의

경도, toughness 와 brittleness 를 나타낸 것이다.

일반적으로 경도는 재료변형에 대한 저항도를 나타내고 toughness 는 재료의 파괴에 대한 저항도를 나타낸다. 그런데 이 두 기계적 성질은 비정상 소결시편일수록 경도는 증가하고 toughness 는 감소하는 반대 경향을 보이고 궁극적으로 brittleness 를 크게 증가시킨다. 이같은 현상은 소결시간이 증가할수록 평균입자 크기가 증가하고 aspect ratio 가 큰 비정상성장입자가 존재하는 소결탄화규소의 미세구조와 관계가 깊다. 따라서 brittleness 가 증가된 비정상입자성장 소결시편은 정상소결시편보다 파괴결함에 대해 더 민감하게 반응한다. 따라서 비정상 소결시편은 정상소결시편보다 파괴강도값에 대한 신뢰도가 낮아진다. 이는 Fig. 7 에서 Weibull modulus  $m$  값이 작아지는 실험결과와 잘 일치한다.

3-4) Weibull Analysis

Fig. 6 는 표면처리에 따라 달라지는 적입강도의 분포를 나타낸 것이다. 여기서 기울기는 Weibull modulus,  $m$  이며 각 처리조건에 대해서는 26 개 이상의 시편의 이용되었다. 또 기울기  $m$  은 LS(least square) method 를 이용하여 구해졌다.

여기서 표면처리를 하지 않은 시편에 대해 400 grit 로 연마한 시편의 Weibull modulus 증가는 표면결함의

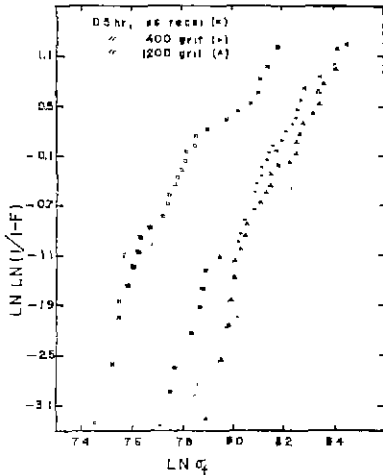


Fig. 6  $\text{Ln Ln}(1/(1-F))$  v.s  $\text{Ln}(\text{strength})$  as a function of surface finish. ( $F$ : probability of failure,  $\sigma_f$ : fracture strength)

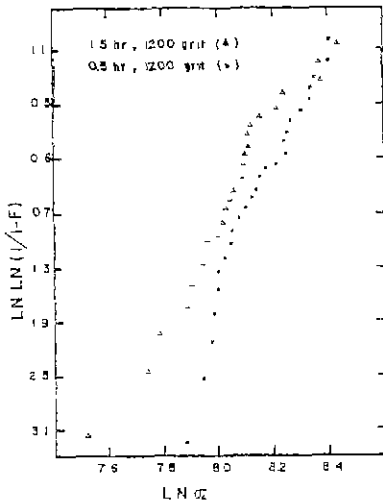


Fig. 7  $\text{Ln Ln}(1/(1-F))$  v. s  $\text{Ln}(\text{MOR strength})$

균일성 (uniformity)을 증가시키기 때문으로 해석된다. 한편 1200 grit로 연마한 시편의 Weibull modulus가 400 grit로 연마한 시편의  $m$  값에 비해 큰 것은 연마용 diamond grit size가 미세할수록 diamond wheel에 의해 생긴 표면결함의 크기가 diamond grit size와 더욱 같아지기 때문인 것으로 생각된다. 이는 Koepeke et. al<sup>10</sup> 등이 연마재 grit size  $g_0$ 와 재료표면에 생긴 표면결함의 크기  $C_s$ 와의 관계식에서

$$C_s = \alpha g_0 \quad (0.2 < \alpha < 1) \quad \dots \dots \dots (4)$$

여기서  $C_s$ : 가장 심한 표면결함의 크기  
연마재 grit size가 미세할수록  $\alpha$ 값이 1에 접근한다는

생각과 일치한다.

Fig. 7은 소결탄화규소의 미세구조가 Weibull modulus에 미치는 영향을 조사하기 위해 0.5 hr 소결시편과 1.5 hr 소결시편을 1200 grit diamond wheel로 연마한 다음 적임강도 분포를 구해 비교한 것이다. 여기서 1.5 hr 소결시편의 경우 강도가 낮은 시편과 높은 시편은 평균강도에서 크게 좌우로 떨어져 있다. 이는 비정상적으로 크게 자란  $\alpha$ -SiC(Fig. 2) 입자가 시편내부에 위치하는 자리에 따라 강도값이 크게 차이를 일으킨 것으로 생각된다.

따라서 Fig. 7에서 비정상입자 성장 소결시편의  $m$  값이 정상소결시편의 그것보다 낮은 것은 다음의 2가지 이유때문으로 생각된다.

첫째로 비정상성장입자가 강도를 제한하기 때문에 결국 이들이 시편내에 존재하는 위치에 따라 강도값에 큰 차이가 있기 때문이며 둘째로 Fig. 5에서 보듯와 같이 비정상성장입자가 있는 시편에서는 brittleness가 증가하여 재료의 취성과의 성향이 증가하기 때문에 파괴결함에 대해 민감해지기 때문으로 생각된다.

#### IV. 결 론

1. 소결탄화규소는 2050°C에서 30분 소결했을 때 3-5 $\mu\text{m}$ 의 대체로 균일하고 구형인 미세구조가 얻어진다. 이 최적소결 시편을 6 $\mu\text{m}$  diamond wheel로 표면처리했을 때 40%까지 강도증가를 나타낸다. 이는 소결탄화규소에 있어서 표면결함이 강도를 좌우하는 주요인임을 알 수 있다.

2. 소결탄화규소는 2050°C에서 1.5 hr 소결했을 때 aspect ratio가 큰  $\alpha$ -SiC로의 비정상입자생장이 일어난다. 이 때 그 크기는 150  $\mu\text{m}$ 에 해당하는 것도 있다.

3. 비정상입자성장시편은 최적소결시편에 비해서 표면처리가 강도에 미치는 영향이 적다. 이는 표면결함보다 비정상성장 입자가 강도를 좌우하는 주요인으로서 작용하기 때문이다.

Table 2. Summary of Weibull modulus for various materials

Hour	Surface Finish	$m$	$\sigma_0$
0.5 hr	As Received	5.14	1356
	400 Grit Diamond	5.99	3472
	800 Grit Diamond	7.15	2187
1.5 hr	1200 Grit Diamond	5.30	1766

4. 비정상소결 시편은 정상소결시편에 비해 경도는 14 GNm<sup>2</sup>에서 21.4 GNm<sup>2</sup>으로 증가하고 toughness는 3.5 MNm<sup>-3/2</sup>에서 2.6 MNm<sup>-3/2</sup>로 감소한다. 이는 결과적으로 brittleness을 증가시켜 소결 탄화규소의 취성 파괴 경향을 증가시킨다.

5. 정상소결시편과 비정상소결시편을 각각 표면처리를 달리하여 얻은 Weibull modulus는 Table 2 같다 ( $\sigma_0=0$ ). 따라서 소결 탄화규소를 동직구조재료로 응용하기 위해서는 미세표면처리 및 비정상입자성장의 억제에 의한 파괴장도 증가와 Weibull modulus 증가가 요망된다.

참 고 문 헌

- 1) S. Prochazka, "Sintering of Silicon Carbide", *Ceramics for High Performance Applications*, Ed. by Burke, Gorum and Katz, Brook Hill, Mass., 239-252, 1974
- 2) S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1-2, 72 (1975)
- 3) Y. W. Kim, "Reactive Sintering of SiC," M. S. Thesis, KAIST, 1983
- 4) F. F. Lange and T. K. Gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (11-12), 537-538 (1976)
- 5) W. Weibull, "Statistical Distribution Function of Wide Applicability" *J. App. Mech.*, **18** (9), 293-297 (1951)
- 6) G. R. Antis, 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, 533-538 (1981)
- 7) B. R. Lawn and D.B. Marshall, "Hardness, Toughness and Brittleness:An Indentation Analysis", *ibid.*, **62** (7-8), 347-350 (1979)
- 8) N. W. Jepps and T. F. Page, "The Etching Behavior of SiC Compacts", 124 pt3, 227-237 (1981)
- 9) D. G. S. Davis, "The statistical Approach to Engineering Design in Ceramics", *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22** (6), 429-452 (1973)
- 10) S. Jayatilaka, "Fracture of Engineering Brittle Materials", chap. 5-6, Wiley Interscience, Applied Science Publishers LTD, 1979
- 11) B. G. Koepke and R. J. Stokes, *J. Mat. Sci.* **5**, 240 (1970)