

알루미나의 첨가가 α -SiC의 가압소결 및 기계적 성질에 미치는 영향

이수영 · 고재웅 · 김해두
한국기계연구소 요업재료실
(1991년 3월 15일 접수)

Effect of Al_2O_3 on Hot-Press of α -SiC and Mechanical Properties

Soo-Young Lee, Jae-Woong Ko and Hai-Doo Kim
Ceramic Materials Lab. Korea Institute of Machinery & Metals
(Received March 15, 1991)

요 약

Al_2O_3 를 첨가한 후 압력과 승온 속도의 조절을 통한 가압소결에 의해 submicron 크기의 α -SiC 분말을 소결했다. 액상소결 과정에서 SiC 분체에 존재하는 SiO_2 는 Al_2O_3 를 소결조제로 사용할 시 유용한 것으로 밝혀졌고 승온시 액상이 출현하는 온도 구간에서 압력의 부여는 입자의 재배열을 촉진함으로써 고밀화를 유도했다. 이 방법으로 1900°C에서 제조된 시편의 밀도는 98% 이상의 이론 밀도를 나타냈다. 2 wt% Al_2O_3 를 첨가한 후 2050°C에서 소결된 시편은 800 MPa 이상의 파괴강도를 나타냈지만 10 wt%의 Al_2O_3 를 첨가하여 2000°C 이상에서 소결할 경우 입계에 비정질 입계상의 균일한 분포로 인해 파괴강도의 저하를 가져왔다. 파괴인성은 $3.5\sim 4.5\text{ MNm}^{-3/2}$ 으로 Al_2O_3 의 첨가량에 관계없이 일정하였다.

ABSTRACT

Submicron α -SiC powder with Al_2O_3 addition was hot-pressed under the controlled heating and pressurizing schedule. SiO_2 layer on α -SiC powder was effective for the sintering of α -SiC powder when Al_2O_3 was used as an additive. Applying of pressure under the controlled schedule accelerated the rearrangement of SiC grains, yielding 98% of theoretical density of SiC even at 1900°C. Flexural strength of the specimen containing 2 wt% Al_2O_3 was increased as increasing the hot-pressing temperature up to 2050°C and maximum value was 800 MPa, while the flexural strength of the specimen containing 10 wt% Al_2O_3 was decreased as increasing the hot-pressing temperature above 2000°C due to the formation of continuous grain boundary phase. Fracture toughness of the specimens was in the range of $3.5\sim 4.5\text{ MNm}^{-3/2}$ regardless of the amount of Al_2O_3 addition.

1. 서 론

열충격 저항성, 고온강도, creep 저항성, 내마모성이 우수한 SiC는 고온구조 재료로서 그의 응용이 광범위한 분야에 걸쳐 확대되고 있는 추세이다.

강한 공유 결합을 하고 있는 SiC는 소결성이 나쁜 물질로서 치밀화를 위해서는 소결조제의 첨가가 필수적인데 가장 일반적인 소결조제로는 B와 C의 동시첨가^{1,2)}와 Al_2O_3 의 첨가를 들 수 있다.

Alliegro³⁾ 등에 의해서 aluminium 혹은 alumina가 SiC 소결에 효과적인 소결 조제임이 밝혀진 후 alumina를 SiC 소결조제로 사용한 연구는 어느 정도 진행되고 있

으며⁴⁾ alumina를 첨가시키므로 SiC는 액상 소결과정을 거쳐 치밀화가 되는 것으로 알려졌다. Suzuki⁵⁾는 Al_2O_3 를 25 wt%까지 첨가하여 β -SiC를 2000°C에서 상압소결을 했고 15 wt% Al_2O_3 를 첨가시킴으로서 가장 좋은 물성치를 얻었는데, 이는 β -SiC가 판상의 α -SiC로 전이되고 액상이 기공을 채우므로서 가능했다고 보고했다. Sakai⁶⁾ 등은 Alumina와 C를 첨가해서 β -SiC를 소결했는데 두 소결조제의 동시 첨가는 β -SiC에서 α -SiC(3C구조 \rightarrow 4H구조) 전이를 가속화하고 C의 첨가는 SiC 소결에 필요한 최소한도의 Al_2O_3 의 양을 감소시키는 것으로 보고하였다.

이와 같이 β -SiC에 다량의 Al_2O_3 를 첨가하면 소결이나 물성적인 측면에서 유용한 것으로 알려졌으나 α -SiC에

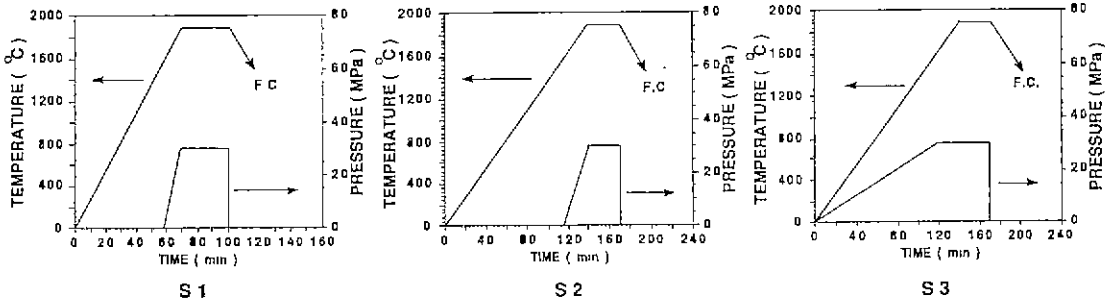


Fig. 1. Hot-pressing schedule.

다량의 Al_2O_3 의 첨가가 소결 및 물성에 미치는 영향에 대한 연구보고는 없었다.

본 연구에서는 내식성이 우수한 Al_2O_3 를 α -SiC에 14 wt%까지 다량 첨가한 후 압력과 승온속도의 조절을 통한 sintering rate를 조절함으로써 소결 거동을 살펴 보았고 산화 처리로 SiO_2 층을 형성시킨 SiC 분말을 이용하여 Al_2O_3 와 SiO_2 간의 반응을 통한 액상 소결과정을 살펴 보았다. 또한 본 실험에서 제조된 시편의 물성을 평가하였다.

2. 실험방법

α -SiC 분체로서 HCST사의 Grade A20 분체를 사용했다. 이 분체의 평균 입도 $0.3 \mu m$ 이고 BET 비표면적은 $20 m^2/g$ 이상이고 1.6 wt%의 SiO_2 를 함유하고 있다. Al_2O_3 로서는 Ceralox사의 $1 \mu m$ 이하의 고순도 분체를 사용했다. Al_2O_3 가 14 wt%까지 첨가된 α -SiC 분체는 acetone을 매체로 나일론볼과 용기를 사용하여 20시간 동안 Ball mill을 했다.

SiO_2 의 량에 따른 소결거동의 차이를 알아보기 위한 경우, 시료에 SiO_2 의 양을 증가시키기 위하여 SiC 분말을 $900^\circ C$ 공기 중에서 30분과 60분 동안 산화시킨 후 사용했다.

습식 혼합된 분체는 건조, 분쇄 후 10 g batch로 가압소결을 했다. 가압소결은 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 3가지 스케줄을 따라 행했다. 스케줄 1은 온도를 70분간에 걸쳐 $1900^\circ C$ 까지 승온한 후 30분간 유지하였고 압력은 온도가 $1600^\circ C$ 에 도달하였을 때부터 가하기 시작하여 $1900^\circ C$ 에서 30 MPa가 되게한 다음 30분간 유지하였다. 스케줄 2에서는 140분간에 걸쳐 $1900^\circ C$ 까지 승온하였고 압력은 $1600^\circ C$ 부터 가하기 시작하여 $1900^\circ C$ 에서 30 MPa가 되게 유지하였다. 스케줄 3에서는 140분만에 $1900^\circ C$ 로 승온하였고 압력은 상온부터 가하기 시

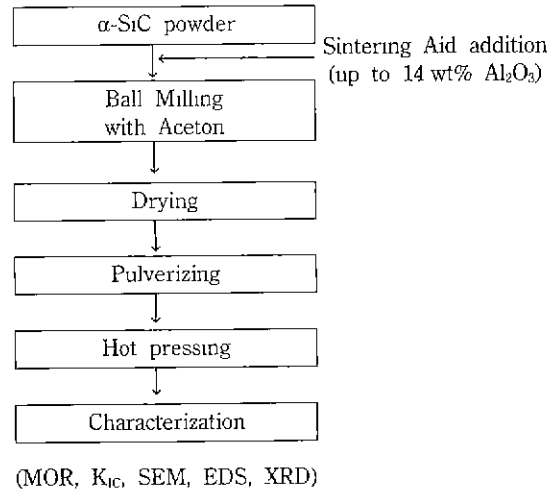


Fig. 2. Flow chart of the experiment.

작하여 온도가 $1600^\circ C$ 에 이르렀을 때 30 MPa가 되게 한 후 계속 유지시켰다.

가압소결한 시편들의 밀도는 전자비중계를 이용하여 측정하였으며, 3점 곡강도 시험을 위해 $0.5 cm \times 0.5 cm \times 2.5 cm$ 의 크기로 절단한 후 $1 \mu m$ 다이아몬드 paste로 최종 연마하여 cross head speed가 $0.5 mm/min$ 의 조건에서 측정하였다.

파괴인성은 5 kg 하중하에서 Vicker's Indentation 방법을 이용하여 Lawn과 Fuller²⁾가 제시한 식에 의해 파괴인성치를 구하였다.

연마된 시편은 30 g NaOH와 30 g $K_3Fe(CN)_6$ 를 60 ml 물과 혼합한 후 20분간 hot etching를 한 후 SEM 조직사진을 찍고 EDS 분석을 행하였다. 또한 제 2상의 형성을 확인하기 위해 X선 회절분석을 행하였으며, 본 실험 과정에 대한 개략도를 Fig. 2에 나타냈다.

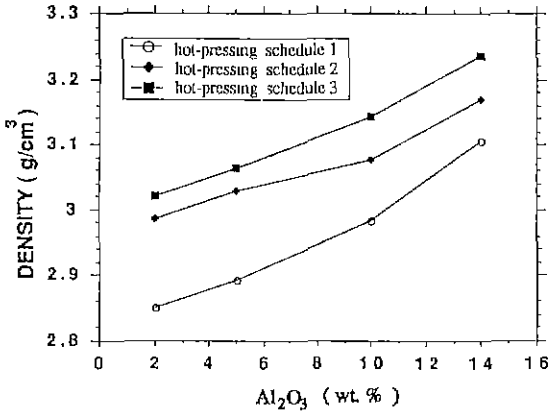


Fig. 3. Densities of the specimens hot-pressed at 1900 °C with different amounts of Al₂O₃.

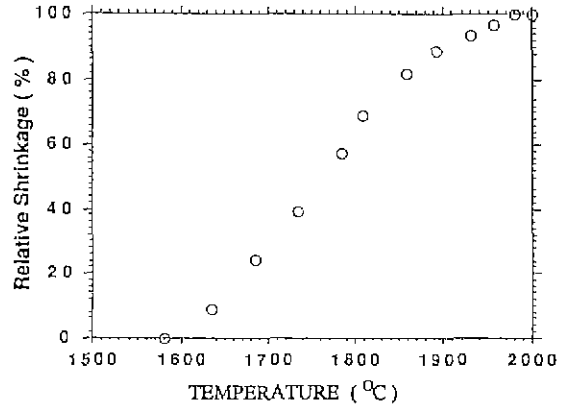


Fig. 4. Relative shrinkage of the specimen hot-pressed under 30 MPa in temperature range between 1600°C and 2000°C.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결거동

1900°C에서 SiC에 첨가되는 Al₂O₃의 양을 변화시키면서 가압소결한 시편의 밀도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 동일한 조성의 시편을 동일한 온도에서 가압소결하여도 가압 스케줄에 따라 소결밀도가 다를 수 있다. 액상이 Al₂O₃와 SiO₂ 간의 공융온도인 1595°C부터 출현하기 때문에, 액상이 출현한 후 가압을 하는 것보다는 액상이 출현하기 전부터 가압을 시작하여 액상이 출현하는 온도에서 최고 압력이 걸릴 수 있도록 가하는 것이 높은 밀도를 나타내었으며, 이는 액상소결시 입자 재배열 과정을 촉진시켰을 것으로 사료된다. SiC와 Al₂O₃ 간의 rule of mixture로 이론 밀도를 계산했을 때 스케줄 3에 따라 14 wt% Al₂O₃를 첨가했을 경우 98% 이상의 이론 밀도를 얻을 수 있었다.

Fig. 4에서는 스케줄 3에 따라 가압소결할 경우 압력이 30 MPa에 도달하여 유지되기 시작하는 1600°C부터 2000°C까지 승온되는 동안에 총 수축길이를 100으로 환산하므로써 각 온도 구간에서 발생하는 수축률을 나타냈다. 1750°C부터 1850°C 부근에서 가장 높은 수축률을 보여 주는데 이온도 범위는 Al₂O₃의 용점보다 훨씬 낮은 온도로서 SiC에 Al₂O₃의 첨가가 액상소결에 따라 밀도가 이루어진다는 사실에 견주어 볼 때 이 계에서 액상의 출현은 SiC 표면에 존재하는 SiO₂층과 Al₂O₃ 간의 반응에 의한 것을 예측할 수 있다. 따라서 SiO₂-Al₂O₃ 상태도에서 예측될 수 있는 두 상간의 액상 출현 온도구간에서 액상이 출현될 수 있는 충분한 시간과 압력을 부여하는 것은 액상소결 기구 중에 입자의 재배열을 위한 구동력을

가속화시키게 된다.

SiC 표면에 존재하는 SiO₂층은 SiC 분말합성시 피할 수 없는 것으로서 미분말의 SiC일수록 그 함유량은 증가하게 된다. 본 실험에 사용된 α -SiC 분말을 1.6 wt% SiO₂가 존재하는데 Al₂O₃ 소결조제로 사용했을 경우 SiO₂의 영향을 살펴보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. SiC 분체를 900°C 공기 중에서 30분과 60분 동안 산화시켜 SiC 표면에 SiO₂층을 두껍게 형성시켰다. 산화반응에 의해 형성된 SiO₂의 양은 무게변화를 측정하므로써 SiC 분체를 함유된 SiO₂의 양을 측정할 수 있는데 30분간 산화시킨 분체는 4.5 wt%의 SiO₂를 함유하게 되고 60분간 산화시킨 분체는 6.4 wt%의 SiO₂를 함유하게 된다. 이들 분체에 2 wt%의 Al₂O₃를 첨가하여 스케줄 1에 따라 1900°C에서 가압소결한 시편의 밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 30분 동안 산화시킨 분체는 1.6 wt%의 SiO₂가 함유된 as-recieved 분체보다 밀도가 증가했음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 적당량의 SiO₂ 존재는 Al₂O₃를 소결조제로 사용하여 SiC를 소결할 경우 유용하다는 것으로 판단될 수 있으며 이것은 B와 C를 첨가하여 소결할 경우 SiC 표면에 존재하는 SiO₂가 소결에 장애요인이 된다는 것과 대조적이다. Tajima¹⁰⁾ 등의 연구에 의하면 2200°C에서 SiC에 aluminum의 고용한계는 1.0 wt% 미만인 것으로 보고되었다. 따라서 1900°C에서는 이보다 훨씬 낮은 것으로 추측되는데 본 실험의 액상의 출현은 Al₂O₃와 SiO₂ 간의 반응에 의한 것으로 확신되어진다.

Fig. 6에서는 스케줄 3에 따라 온도를 증가시키면서 얻어진 시편의 밀도를 나타냈다. Al₂O₃의 첨가는 2 wt%와

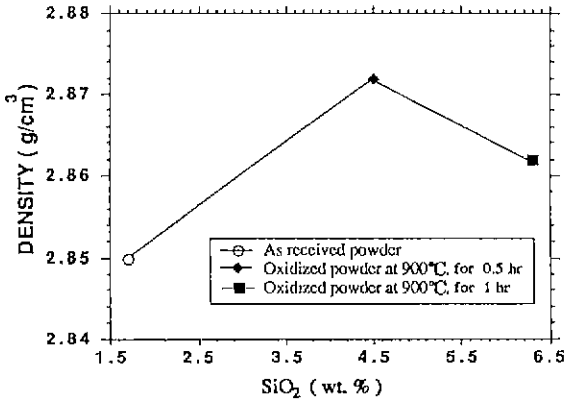


Fig. 5. Density of the specimen with respect to the amount of SiO₂ formed on SiC powder.

10 wt%로 고정을 했으며, rule of mixture로 계산된 이론 밀도를 y축에 표시하였다. 10 wt% Al₂O₃가 첨가된 분체는 모든 가압소결 온도에서 2 wt% Al₂O₃가 첨가된 시료보다 높은 밀도를 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 두 시료간의 밀도의 차이는 줄어드는 경향을 보이고 2 wt% Al₂O₃가 첨가된 분체는 98%의 이론 밀도를 갖기 위해 가압소결 온도를 2000°C 이상이 되어야 하는 반면에 10 wt% Al₂O₃가 첨가된 분체는 1900°C에서도 rule of mixture로 계산된 이론 밀도의 96% 이상을 나타내고 있다.

3.2. 미세조직

Al₂O₃의 첨가량을 14 wt%까지 증가시키면서 1900°C에서 hot-press한 시편들의 SEM 조직사진을 Fig. 7에서 보여주고 있다. 겉게 보이는 기공이고 회색은 SiC 입자이며 밝고 회계 보이는 상은 Al 성분을 함유하는 액상인데 Al₂O₃의 첨가량을 증가시키에 따라 기공이 현저히 줄어들었다. 2 wt%의 Al₂O₃와 10 wt% Al₂O₃를 함유한 시료를 2000°C와 2050°C에서 소결된 시편들에 대한 SEM 조직사진들은 Fig. 8에 보여주고 있다. 모든 시편들은 비교적 equiaxed grain 양상을 보이면서 밀화가 잘되었고 10 wt% Al₂O₃가 함유된 시편은 입체에 상당량의 액상이 분포되었다.

10 wt%의 Al₂O₃가 함유된 시료를 1900°C와 2050°C에서 소결한 시편에 대한 X선 회절분석이 Fig. 9에 나타나 있다. 양시편의 주된 상은 6H 구조를 갖는 α-SiC이며 1900°C에서 소결된 시편은 어느 정도의 Al₂O₃ 상이 존재하는 반면에 2050°C에서 소결된 시편은 미량의 Al₂O₃ 상이 존재함을 알 수 있다. SEM 조직 상으로는 두 시편 모두 상당량의 액상이 존재하는 것으로 미루어 보아

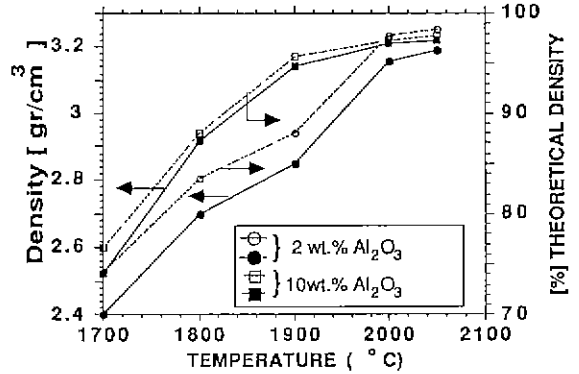


Fig. 6. Density of the specimens hot-pressed with 2 wt% Al₂O₃ and 10 wt% Al₂O₃ under schedule 3.

1900°C에서 소결된 시편의 액상에서는 Al₂O₃ 결정상이 상당량이 존재하는 반면 2050°C에서 소결된 시편의 액상은 거의 비정질 상으로 되어 있다고 예측될 수 있다. 또한 2050°C는 Al₂O₃의 용점 이상으로 어느 정도 Al₂O₃ 상의 기화도 예측할 수 있다.

3.3. 물리적 성질평가

파괴강도는 0.5×0.5×2.5 mm의 시편들을 span 거리가 18 mm인 3점 곡강도 시험으로 측정했다. Fig. 10에는 1900°C에서 Al₂O₃ 첨가량을 변화시키면서 소결된 시편들의 MOR 값을 나타내고 있다. 14 wt%까지 Al₂O₃를 첨가하여도 파괴강도는 거의 저하되지 않았다. Al₂O₃의 과대한 첨가는 파괴강도의 저하가 기대되는데 1900°C에서 소결된 시편들에서는 다량의 액상이 입체보다는 입자들의 corner 즉, 입자들 사이의 기공에 존재하므로 밀도의 증가에는 큰 영향을 미치는 반면에 파괴강도에는 거의 영향을 주지 않고 있다. 2 wt% Al₂O₃가 함유된 시편은 온도의 증가와 함께 MOR 값이 현저하게 증가했고 2050°C에서 가압소결된 시편은 800 MPa 값을 나타냈다. 이 값은 기존의 상업화되어 있는 SiC*의 MOR 값(414 MPa)⁹⁾과 비교할 때 매우 우수한 것으로 본 실험에서 기공제어 및 밀도 증진을 위한 압력 및 승온 과정의 조절을 통해 가능한 것으로 사려된다. 반면에 10 wt%의 Al₂O₃가 함유된 시편은 약간의 증가 추세를 보이다 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 2000°C와 2050°C에서 소결된 고밀도의 시편들이 1800°C와 1900°C에서 소결된 시편보다 낮은 파괴강도를 보이는 것은 SiC 입자들 사이에 존재하는 액상의 성질 및 분포와 관계될 것으로

*Ceradyne Ceraly 146 A, HP-SiC(2 wt% Al₂O₃)

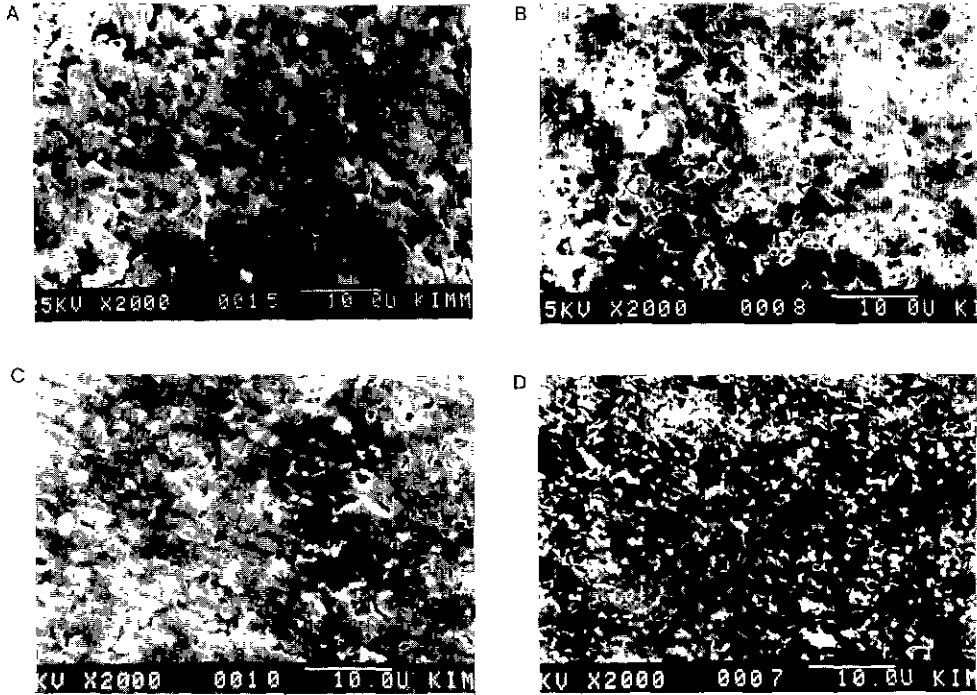


Fig. 7. SEM micrographs of the specimens hot-pressed at 1900°C with 2 wt% Al_2O_3 (A), 5 wt% Al_2O_3 (B), 10 wt% Al_2O_3 (C), and 14 wt% Al_2O_3 (D).

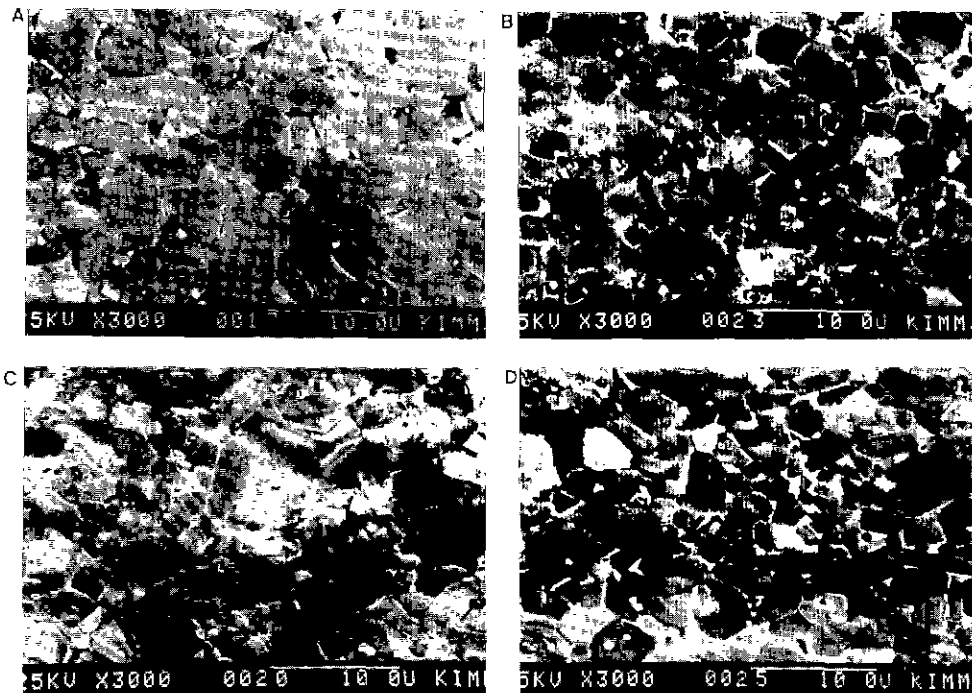


Fig. 8. SEM micrographs of the specimens hot-pressed at 2000°C with 2 wt% Al_2O_3 (A), 10 wt% Al_2O_3 (B), and at 2050°C with 2 wt% Al_2O_3 (C), 10 wt% Al_2O_3 (D).

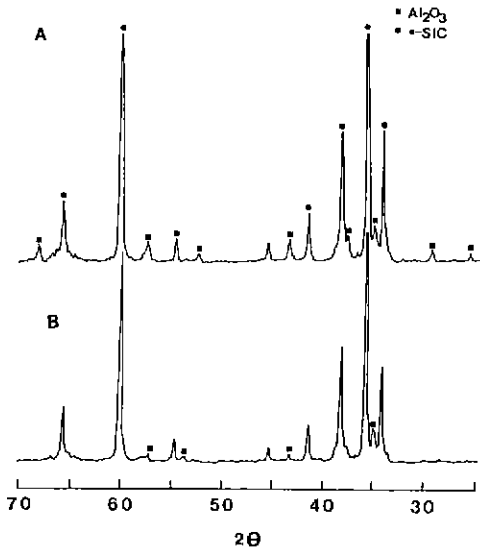


Fig. 9. X-ray diffraction analysis of the specimens containing 10 wt% Al_2O_3 hot-pressed at 1900°C (A) and 2050°C (B).

예측된다 Fig. 12에서는 10 wt%의 Al_2O_3 가 함유된 시료를 1900°C와 2000°C에서 소결한 시편의 SEM 사진과 액상에 대한 EDS 분석이며 1900°C에서는 Al 성분을 함유한 액상이 입자 corner에 주로 몰려서 분포되어 있는 반면 2000°C에서는 액상의 점도가 1900°C보다 낮은 입계를 따라 비교적 고르게 분산되어 있음을 볼 수 있다. 또한 Fig. 9의 X선 회절분석에 의하면 고온일수록 액상 중의 결정상의 Al_2O_3 의 존재가 감소하고 비정질 상으로 존재하며 이것 또한 파괴강도에 영향을 줄 것으로 기대된다 따라서 비교적 저온인 1900°C에서 SiC를 소결할 경우 많은 양의 Al_2O_3 를 첨가하여도 취약한 입계상을 만들지 않고 주로 입자의 corner에 몰려있으므로 파괴강도에는 그다지 영향을 주지 않고 밀도의 증가를 가져올 수 있는 반면 고온인 2000°C 이상에서 소결할 경우 10 wt%의 Al_2O_3 의 첨가는 입계에 퍼져 있는 취약한 입계상으로 파괴강도의 급격한 저하를 가져온다. Fig. 8에서 보여준 시편들에 대해 Vicker's Indentation으로 측정된 K_{Ic} 값들이 3.5~4.5 $MNm^{-3/2}$ 를 나타내고 있는데 Al_2O_3 의 첨가량에 관계 없이 비슷한 값을 보여주고 있으며, 이에 대한 분석은 차후 더 많은 연구가 필요할 것으로 사려된다.

4. 결 론

- 1) α -SiC 분말을 14 wt%까지 Al_2O_3 를 첨가하여 소결

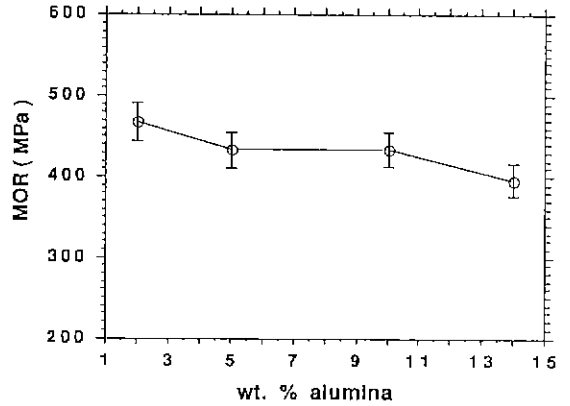


Fig. 10. Flexural strength of the specimens hot-pressed at 1900°C with respect to Al_2O_3 content.

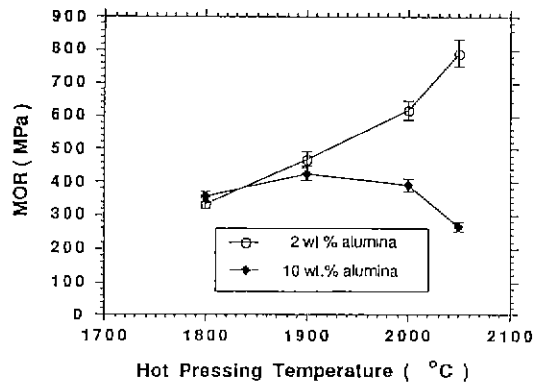


Fig. 11. Flexural strength of the specimens containing 2 wt% Al_2O_3 and 10 wt% Al_2O_3 with respect to hot-pressing temperature.

입력과 승온속도를 변화시키면서 가압소결한 결과 1900°C에서 이론 밀도의 98% 이상 소결이 가능하였고, 이 온도에서 제조된 시편들의 파괴강도는 알루미늄의 첨가량에 관계없이 일정하였다.

2) 소결거동은 SiC 표면에 존재하는 SiO_2 층과 첨가된 Al_2O_3 간의 반응을 통한 액상 소결임을 확인할 수 있었고 어느 정도까지 SiO_2 의 존재는 Al_2O_3 를 소결제로 사용할 경우 유용한 것으로 판단된다.

3) 승온속도의 조절과 액상이 출현하는 온도구간에서 압력을 미리 가하는 공정조절을 통해 SiC의 치밀화 과정을 촉진시킬 수 있다.

4) 2 wt%의 Al_2O_3 를 첨가하여 2050°C에서 가압소결한 시편은 800 MPa 이상의 파괴강도를 나타낸 반면에 Al_2O_3 첨가량을 10 wt%까지 증가시켜 2000°C 이상에서 가압소결할 경우 취약한 비정질의 입계상이 입계에 비교적

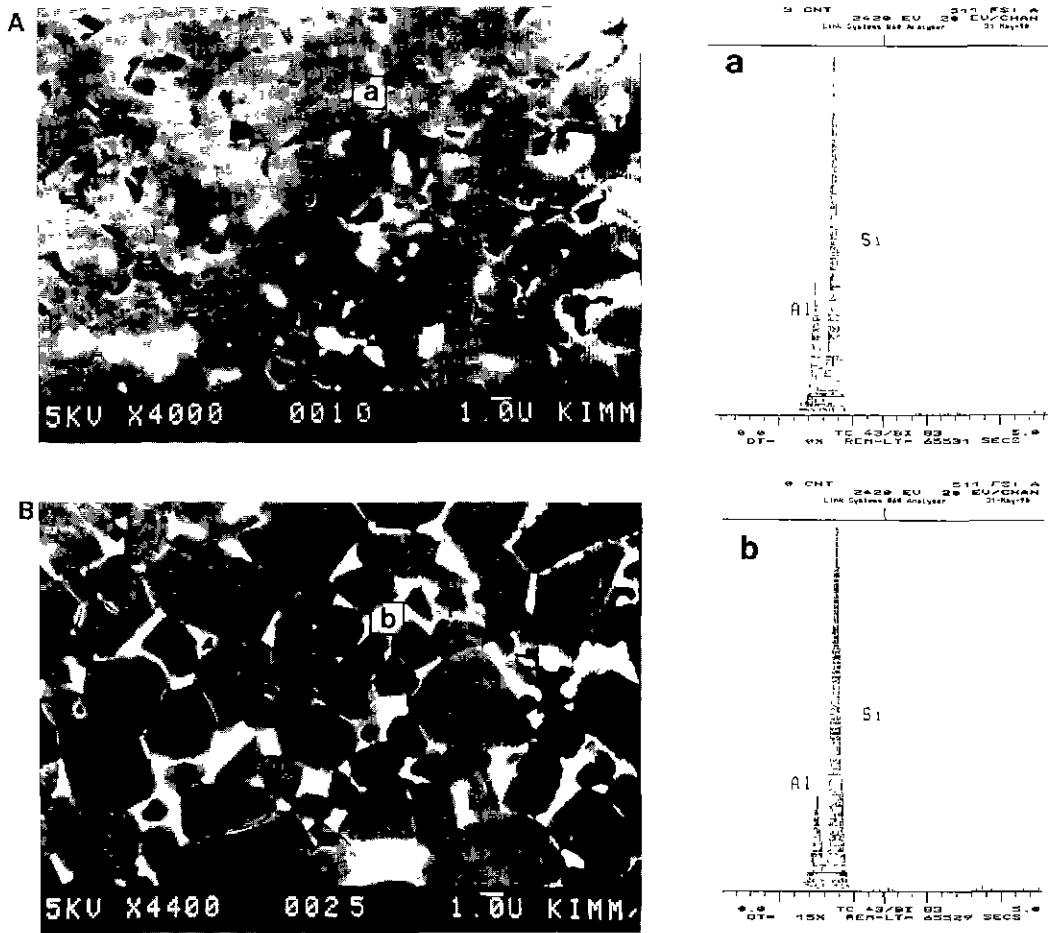


Fig. 12. SEM micrographs and EDX of the specimens containing 10 wt% Al_2O_3 hot-pressed at 1900°C (A) and 2050°C(B).

크르게 분포되어 급격한 파괴강도의 저하를 가져왔다.

5) 파괴인성은 Al_2O_3 의 첨가량에 관계없이 $3.5\sim 4.5 \text{ MNm}^{-3/2}$ 값을 나타냈다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, *Ceramics for high Performance Applications*, Ed by J.J. Burke, A.E. Gorum and R.N. Katz, Brook Hill, Massachusetts, p. 239 (1974).
2. C. Greskovich and T.J. Whalen, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 334 (1976).
3. R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepaugh, "Pressure-sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 386 (1956).
4. F.F. Lange, "Hot Pressing Behavior of Silicon Carbide Powders with Additions of Aluminum Oxide," *J. Mater. Sci.*, **10**, 314 (1975).
5. K. Suzuki, "Pressureless Sintering of Silicon Carbide with Addition of Aluminum Oxide," *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co, Ltd*, **36**(1), 25 (1986).
6. T. Sakai and T. Aikawa, "Phase Transformation and Thermal Conductivity of Hot-pressed Silicon Carbide Containing Alumina and Carbon," *J. Am Ceram Soc.*, **71**, C-7, 91988).
7. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.* **10**, 2016 (1975).
8. Y. Tagima and W.D. Kingery, "Solid Solubility of Aluminum and Boron in Silicon Carbide," *J Am Ceram Soc*, **65**, C-27, (1982).
9. American Ceramic Society, "Ceramic Source", vol. 6, p 350, 1990-91.