Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 17, No. 1, 2010
DOI: 10.4150/KPMI.2010.17.1.013

Al-B-C 조제 β-SiC의 스파크 플라즈마 소결에 미치는 α-SiC seed 첨가 영향: 미세 구조 변화

조경식* · 이현권 · 이상우
금오공과대학교 신소재시스템공학부

Influence of α-SiC Seed Addition on Spark Plasma Sintering of β-SiC with Al-B-C: Microstructural Development

Kyeong-Sik Cho*, Hyun-Kwuon Lee and Sang Woo Lee
School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology
1 Yanghodong, Gumi, Gyungbuk, 730-701, Korea
(Received January 4, 2010, Revised January 20, 2010, Accepted January 29, 2010)

Abstract The unique features of spark plasma sintering process are the possibilities of a very fast heating rate and a short holding time to obtain fully dense materials. β-SiC powder with 0, 2, 6, 10 wt% of α-SiC particles (seeds) and 4 wt% of Al-B-C (sintering aids) were spark plasma sintered at 1700-1850°C for 10 min. The heating rate, applied pressure and sintering atmosphere were kept at 100°C/min, 40 MPa and a flowing Ar gas (500 CC/min). Microstructural development of SiC as function of seed content and temperature during spark plasma sintering was investigated quantitatively and statistically using image analysis. Quantitative image analyses on the sintered SiC ceramics were conducted on the grain size, aspect ratio and grain size distribution of SiC. The microstructure of SiC sintered up to 1700°C consisted of equiaxed grains. In contrast, the growth of large elongated SiC grains in small matrix grains was shown in sintered bodies at 1750°C and the plate-like grains interlocking microstructure had been developed by increasing sintering temperature. The introduction of α-SiC seeds into β-SiC accelerated the grain growth of elongated grains during sintering, resulting in the plate-like grains interlocking microstructure. In the α-SiC seeds added in β-SiC, the rate of grain growth decreased with α-SiC seed content, however, bulk density and aspect ratio of grains in sintered body increased.

Keywords : SiC, Al-B-C additive, Liquid phase sintering, Spark plasma sintering, Microstructure

1. 서 론

탄화규소는 열전도율과 경도가 높고 열팽창성이 작으며 화학적 및 고온에서 안정한 우수한 특성을 가지고 있어 미세구조를 엄밀히 조절하면 시너지 효과가 높아 응용이 더욱 기대되는 세라믹 재료이다[1-4]. 공유결합성의 탄화규소계 세라믹스는 소결조제 없이 상압소결 만으로는 고밀도 소결체를 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 이에 따라 구조 세라믹스로 사용되는 고밀도의 탄화규소는 소결조제를 첨가하거나 가압소결 하여 제조되고 있다[5-9]. Prochazka가 소결조제로서 B와 C를 사용하여 탄화규소의 소결을 2000°C 이상의 온도에서 높은 밀도를 이루게 하였다[5]. 소결조제로 B, B_4C 및 C가 단독 혹은 동시에 첨가하는 고상소결에 의한 탄화규소 제조가 오래 전부터 사용되었으나 2000~2300°C의 높은 소결온도로 인하여 탄화규소의 결정립 크기가 매우 커져 기계적 성질이 크게 감소하는 단점을 가지고 있었다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7737; E-mail : kscho@kumoh.ac.kr]

Table 1. Starting powders and batch compositions for SiC ceramics by spark plasma sintering

Nomination	β-SiC (wt%)	α-SiC (wt%)	Al (wt%)	B (wt%)	C (wt%)
0S-ABC-SiC	96.0	0.0	2.0	1.0	1.0
2S-ABC-SiC	94.0	2.0	2.0	1.0	1.0
6S-ABC-SiC	90.0	6.0	2.0	1.0	1.0
10S-ABC-SiC	86.0	10.0	2.0	1.0	1.0

이후 1980년대 초 Omori 등이 처음 제안한 액상소결은 산화물 소결조제로 소결온도를 2000°C 이하로 낮추었다[10]. 탄화규소에 산화물을 첨가하면 공융액상(eutectic melts)을 형성하여 입자의 과대성장 없이 고밀화가 가능하여 강도, 인성 등의 특성을 크게 향상시킬 수 있었다[9-12]. 이에 대한 주목할 만한 연구는 1994년 Padture에의 의한 이중 미세구조를 갖는 고인성 자기복합 탄화규소(*in situ*-toughened SiC)[13]로 입계액상은 우선적인 균열전파 경로로서 작용하는 약한 계면을 함유한 미세구조 특성을 지니고 있어 균열회절(crack deflection) 및 균열가교(crack bridging) 등의 파괴인성 증진기구를 일으킨다[14-17].

소결조제로는 고상소결에서 잘 알려진 B+C에 더해 Al을 첨가하여 액상 소결 기구에 의한 소결 온도의 저하와 상전이를 촉진시켜 결정립의 이방적 성장을 증진하는 Al-B-C계 조성 첨가제가 주목할 만하다[18-26]. 그리고 소결 방법으로는 소결의 촉진요인으로서 열적 확산과 가압에 의한 소성유동 이외에도, 소결 과정에서 펄스직류 전류의 인가에 의해 발생되는 여러 효과들로 인해, 짧은 시간에 치밀한 소결체로의 제조가 가능한 급속 소결법으로서의 스파크 플라즈마 소결(SPS: spark plasma sintering)이 주목을 받고 있다[27-39]. 소결 조제로 Al-B-C를 2-8 wt% 첨가한 탄화규소로 1800°C에서 10분 스파크 플라즈마 소결하면 치밀화 되고 작은 등축 입자(equiaxed grain)에 길게 자란입자(elongated grain)로 구성되며 유지시간이 길어짐에 따라 판상 결정립이 서로 교착된 미세구조(plate-like grains interlocking microstructure)를 형성함을 확인하였다[40-42].

본 연구에서는 소결 조제로 Al-B-C를 일정하게 하고 β-SiC에 함량이 다르게 α-SiC seed를 첨가한 원료조합을 스파크 플라즈마 소결하여 seed 함량과 소결온도에 따른 미세구조(치밀화, 결정립 크기, 형상) 변화를 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

상업용 β-SiC(Betarundum Ultrafine, Ibiden Co., Ltd., Japan), α-SiC(A-1, Showa Denko Co., Ltd., Japan), Al(99.9%, High Purity Chemicals, Japan), B(Grade 1, Amorphous, H.C. Starck, Germany) 및 C(99.7%, High Purity Chemicals, Japan) 분말을 출발원료로 하였다. 이와 같은 출발원료로부터 표 1과 같이 Al+B+C 소결조제를 2+1+1=4 wt%로 한 96 wt%의 SiC에서 α-SiC seed 양을 달리한 조성분말을 준비했고, 이후 0S-ABC-SiC, 2S-ABC-SiC 6S-ABC-SiC 및 10S-ABC-SiC라 표기하였다.

α-SiC seed 첨가량이 다른 각각의 SiC 원료조합물 50 g, SiC 볼과 에탄올 분산매를 Si_3N_4 jar에 넣고 유성 볼밀(planetary ball mill)로 400 rpm에서 2시간 동안 습식 미분화 및 혼합하였다. 슬러리는 침강분리를 최소화시키기 위하여 입구가 넓은 샤렛에서 건조한 후, 60 mesh 체에서 전통, 조립화 시켜 스파크 플라즈마 소결용 SiC 출발분말로 준비하였다.

2.2. 스파크 플라즈마 소결

성형 압분체 입자 사이에 펄스 전류를 주어 순간적인 스파크 플라즈마를 열원으로 하는 초신속 활성치밀화를 이루는 스파크 플라즈마 소결에 의해 SiC 세라믹스를 제조하였다. 소결 공정은 100°C/min의 승온속도, 2단 소성 스케줄(1단계: 1100°C-10분유지, 2단계: 최고온도 1700~1850°C-10분), 40 MPa 압력 및 Ar 분위기(500 CC/min)를 적용하였다. 승온 및 유지공정 동안 직류 펄스 전류(12:2의 on: off 펄스)를 가했으며 인가 전력은 기록계로 모니터링 하였다. 시편의 직접적인 실재온도 대신 graphite 몰드 표면에 초점을 맞추어 광기록계로 온도를 측정하여 소결온도로 표현했는데, 매우 빠른 승온속도와 짧은 유지시간의 특성을 갖는 스파크 플라즈마 소결에서 엄밀

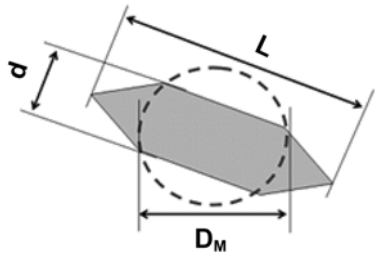

Fig. 1. Method for image analysis of grains: A equivalent circle diameter(d_M) is the diameter of a circle having the same area as the projected area of the grain being measured and a aspect ratio(R) is the ratio(L/d) of the longest to shortest grain diagonal.

하게는 시편과 몰드 표면 온도 사이에는 차이가 존재하는 것으로 생각된다[33, 38, 43].

2.3. 측정 및 분석

SPS법으로 제조한 SiC 시편은 직경 20 mm 두께 약 2.5 mm의 디스크 형상이었다. 시편의 밀도는 아르키메데스 원리에 의해 측정하였다. 이론 밀도는 분말 기준으로 혼합법칙으로 계산하여 정하였다.

미세구조를 평가하기 위해 소결체 연마면을 8% O_2 혼합 CF_4 가스로 플라즈마 에칭(Plasma Etching System, Miraehitec, Korea) 후, FE-SEM(Jeol, 6500F, Japan) 관찰하고 특정 시편에서는 15 KV 가속전압으로 EDS(INCK, Oxford Instruments, UK) 분석하여 선상 원소 분포를 알아보았다.

미세구조에서 결정립 크기와 형상 분석을 위해 촬영한 SEM 사진에서 약 600개 결정립의 이미지 분석을 통하여 seed 첨가량 및 소결온도에 따른 미세구조 변화를 정량적으로 분석하였다. 그림 1에서와 같이 결정립의 직경(D_M)은 2차원 사진에서 결정립 넓이와 동일한 면적을 가지는 원의 지름에 상당하는 원상당경으로 하여 분포를 측정하였다. 결정립 직경 분포가 이중 모드일 경우 각각 모드에서 작은 기지 결정립과 길게 자란 결정립의 직경을 각각 기지 직경(D_{MG})과 긴 결정립 직경(D_{LG})으로 하였다. 또한 장축 길이(L)는 최대 대각선 길이, 단축 길이(d)는 장축에 직각방향의 최대 길이를 측정하였고 장단비(R)는 단축에 대한 장축의 비율로 하였는데, 전체 결정립의 평균 장단비(R_M)와 이중 모드일 경우 각각 모드 부분의 장단비(R_{MG}, R_{LG})도 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiC 소결체의 밀도

Al-B-C 소결 조제를 4 wt%로 하고 α-SiC seed 함량을 달리한 β-SiC 원료분말을 1700~1850°C의 온도범위에서 10분 스파크 플라즈마 소결한 SiC 세라믹스의 상대밀도 변화를 그림 2에 나타내었다. seed의 함량에 관계없이 모든 Al-B-C 첨가 SiC의 경우에서도 1800°C에서 10분 이상 유지하면 99% 이상의 밀도에 도달하였고, α-SiC seed 함량이 많은 경우가 치밀화 속도가 빠른 것을 알 수 있다. β-SiC는 소결 중에 α-SiC로 상전이가 이루어지면서 입성장되는데, α-SiC seed를 넣으면 입성장의 우선적 핵성장 자리로 작용하여 seed 없이 상전이하면서 자라는 입자보다 더욱 크게 성장할 수 있어 촉진된다고 보고되고 있다[44].

Al, B와 C 첨가 SiC의 소결은 액상소결 공정인데 B와 C는 SiC의 부피 확산 및 입계 확산 속도를 증진시키며[8], Al은 가열 중에 용융 됨에따라 B, C 및 O(원료 분말 표면에 흔하게 존재)가 용융 Al과 합쳐 2차상을 형성한다. 2차상인 액상은 유동하여 가까이에 있는 결정립 사이의 기공을 채우게 되고 고상소결에 비해 물질 이동을 훨씬 촉진하는 통로가 된다. 이때 SPS 공정과 같이 외부 압력이 가해지면 입자 재배열이 우세하게 된다. 입계 용해-재석출에 의

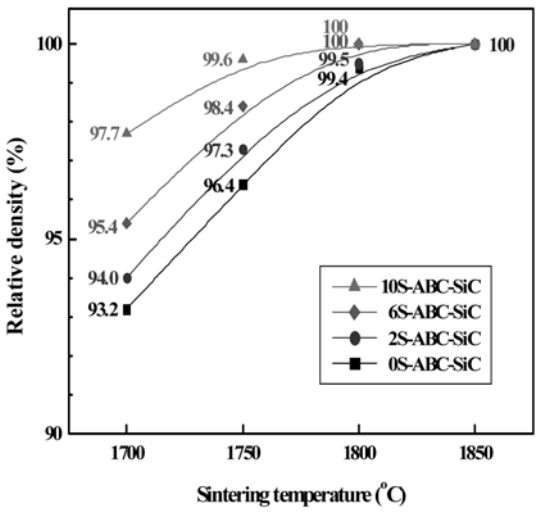

Fig. 2. Density variations with sintered temperature of SiC with different seed addition.

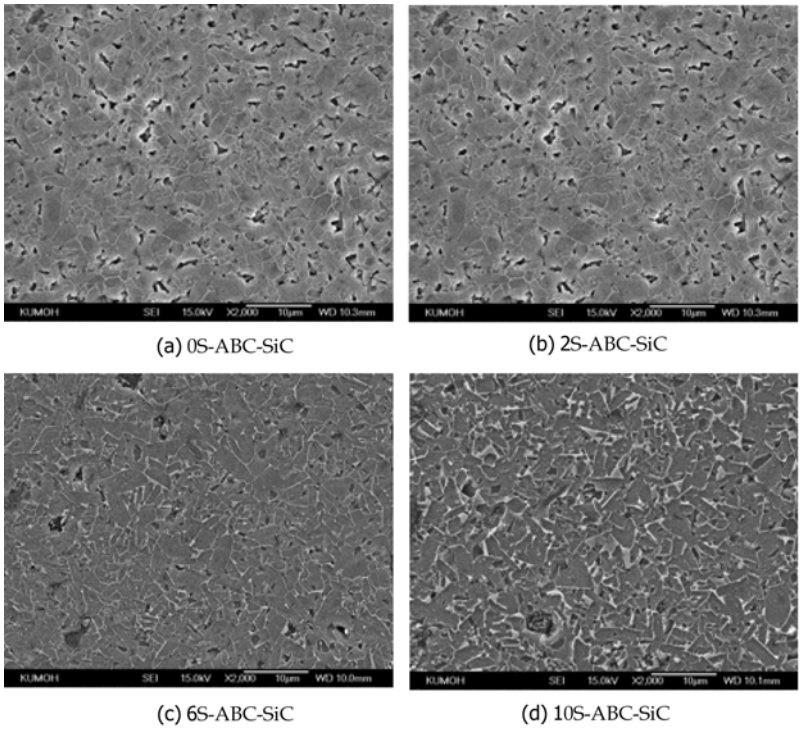

Fig. 3. SEM micrographs of the different seeded SiC sintered at 1700°C.

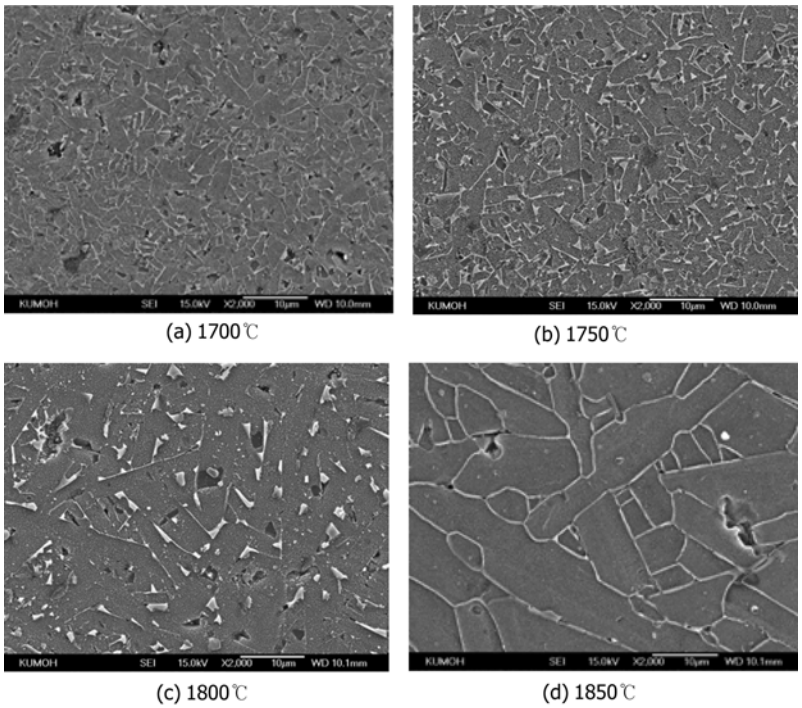

Fig. 4. SEM micrographs of the 6 wt% seeded SiC(6S-ABC-SiC) sintered at each temperature.

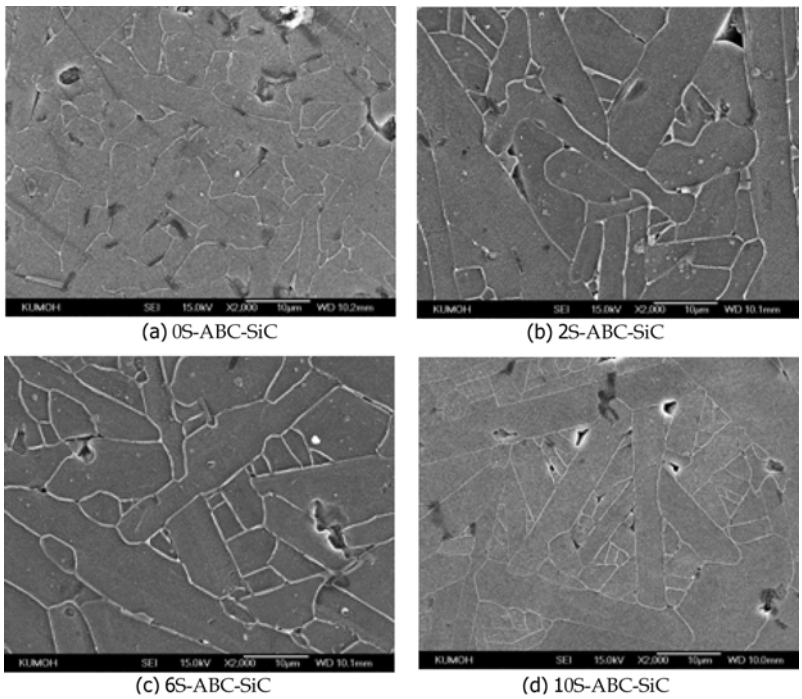

Fig. 5. SEM micrographs of the different seeded SiC sintered at 1850°C.

한 액상소결 기구와 함께 β-α 상전이 되면서 점차적으로 입자 성장에 의한 치밀화가 일어나게 된다[18-26]. 이와 같이 SiC에 Al-B-C계의 소결조제를 사용하고 스파크 플라즈마 소결하여 낮은 소결온도와 짧은 유지시간에 탄화규소를 치밀화시켰다.

3.2. SiC 소결체의 미세구조

그림 3은 출발 SiC 원료분말의 seed의 양에 따라 치밀화가 진행 중인 저온(1700°C) 소결체, 그림 4는 6 wt%의 seed일 때의 저온부터 고온까지의 소결체, 그리고 그림 5는 원료 중 seed 양에 따라 입자성장이 많이 진행된 고온(1850°C) 소결체의 연마면 미세구조 사진이다.

그림 3에서 보는바와 같이 1700°C의 저온에서는 치밀화가 완전히 진행되지 않아 기공과 작은 크기의 등축 입자(equiaxed grain)가 주류이며, 그림 5에서 보는바와 같이 1850°C에서 소결하면 길게 자란 입자(elongated grain)가 서로 교착된 미세구조(plate-like grains interlocking microstructure)가 형성된 것을 알 수 있다[40-41]. 그림 4에서 보이는 바와 같이 출발 SiC 원료분말에 6 wt%의 seed가 함유되었을 경우, 1700°C에서 1850°C로 소결온도가 높아짐에 따라서 입자 평균 크기가 증가하고 길게 자란 입자의 단축에 비해 장축 길이가 현격하게 증가하여 판상형 결정립이 서로 교착되어 감을 알 수 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 이미 1700°C의 저온에서도 seed를 첨가하지 않는 소결체 미세구조(0S-ABC-SiC)에서는 거의 둥근 형상의 입자로 구성되어 있으나 seed의 첨가량이 많아짐에 따라 등축 입자이지만 각진 형상의 판상으로 자라는 증조가(10S-ABC-SiC에서는 더욱 많이) 나타나고 있으며, 그림 5와 같이 1850°C에서는 더욱 현격하여 seed가 많이 함유되어 있을수록 상대적으로 좁고 길게 자라 장단비(aspect ratio)가 큰 판상입자로 구성된 미세구조를 볼 수 있다. 이와 같이 β 상인 SiC의 등축상 탄화규소가 α상으로 상전이에 의해 조밀면에 평행하게 길게 자라 판상의 입자로 변형되는 것은 널리 알려져 있다. 첨가조제 양이온 Al, B 및 C와 가압력 및 온도상승에서 유래하여 zinc blende 결정구조인 β-SiC의 <111> 방향으로 결함(부분 전위, 적층결함, 쌍정) 밀도가 높아지게 된다. 그에 따라 β-(111) 면은 에너지를 낮추기 위해 wurtzite 결정구조의 α-(0001) 기저면의 핵이 되며 주

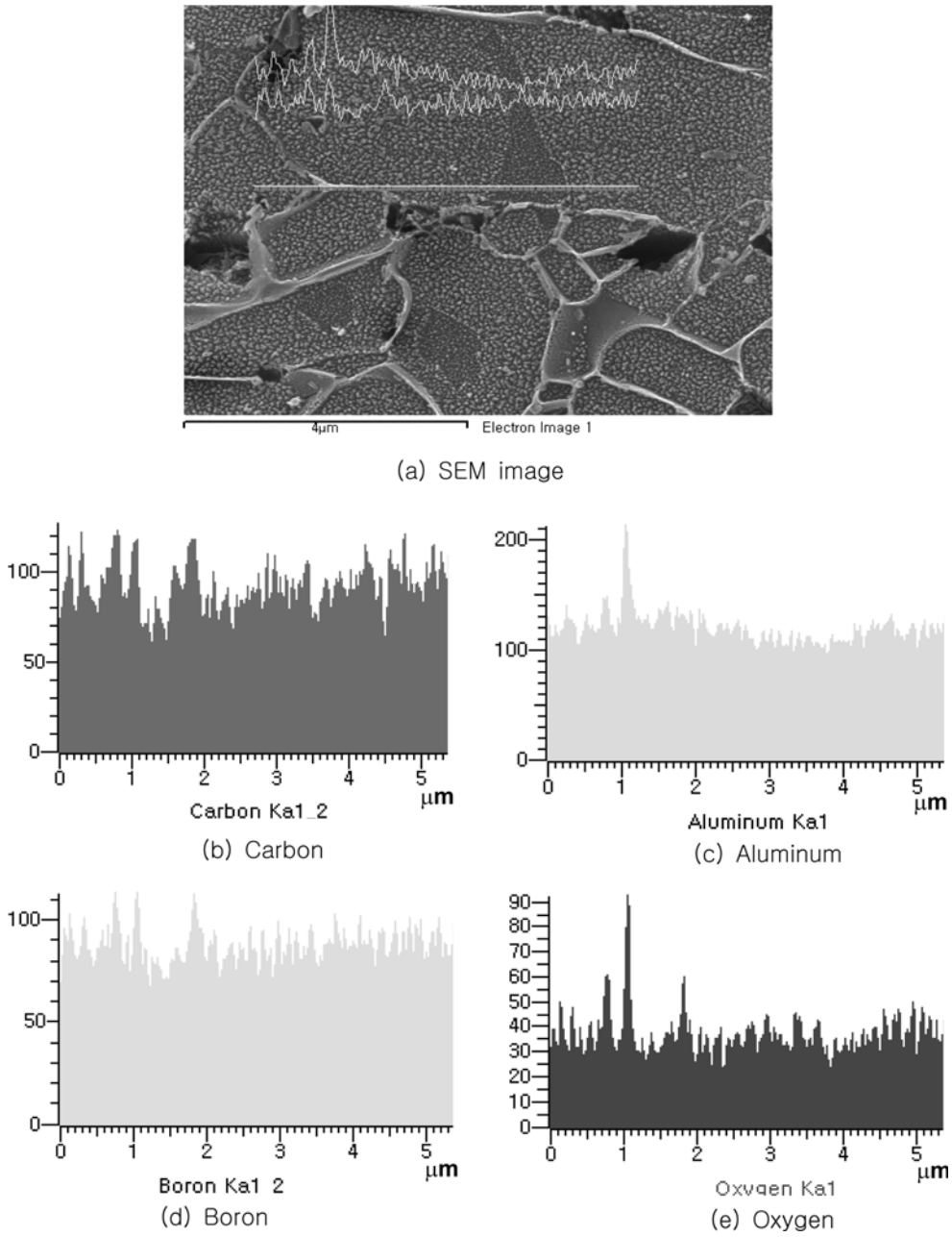

Fig. 6. EDS line mapping of the 2 wt% seeded SiC(2S-ABC-SiC) sintered at 1750°C.

위에 액상이 있는 결정면은 다른 결정과 이웃한 결정면에 비해 확산이 원활하여 결정성장 속도의 상대적 차이가 생김에 따라 길게 자라 판상형으로 된다 [20, 23, 25].

원료분말의 β-SiC는 3C의 주상 이외에 α-SiC의 2H상이 미량 혼합되어 있고 seed는 α-SiC의 6H 주상과 15R이 미량 혼합되어 있다. seed를 넣지 않고 Al-B-C 소결 조제를 첨가하여 스파크 플라즈마 소결할 때 온도가 상승되거나 유지시간이 길어지면 3C→6H, 15R, 4H의 SiC 상변화가 일어나며 소결조제의

양이 증가할수록 상변화가 촉진되는 이전의 연구[40,41]와 비교하여 seed를 첨가하면 이러한 상변화가 더욱 촉진되며, 1700°C에서도 상전이에 의한 판상형 결정립이 출현되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 상전이는 Lin 등이나 Shinozaki 등은 3C에서 6H나 15R상을 경유하여 4H로 전이하고[18-19], De Jonghe 등의 연구에서는 6H나 15R 상을 거치지 않고 3C→4H로 바로 전이 하는데[20-25], 이는 β-SiC 주상의 원료분말에 미량의 불규칙상이나 다른 α상이 포함됐느냐 하는 등의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. SiC 소결조제의 원소 분포

미세구조에서 살펴본 바와 같이 액상소결조제로 사용하는 Al-B-C가 다른 소결조제에 비하여 SiC의 입성장 시 장단비가 큰 입자를 많이 발달시키고 있다. 이는 B, C가 SiC의 입내 및 입계에서 작용하고 Al은 입계에서의 역할이 상호 상승되어 SiC 결정립의 이방성 발달은 증진하는 것으로 생각할 수 있다. 그림 6은 2 wt%의 seed를 첨가하여 1750°C에서 소결한 시편에 대한 미세구조에서 소결조제 원소를 line mapping한 정량분석 결과이다. 커다란 결정립에서는 seed에 기인하여 상대적으로 진한 부분과 밝은 부분이 구분되어 core-rim 구조를 볼 수 있다. B와 C는 입계와 입내에 골고루 분포하고 있는데 반해 Al과 O 원소가 특히 3-결정입계(3 grain junction)에 2배 내외로 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. B와 C는 SiC의 부피확산 뿐만 아니라 입계확산을 촉진시키는 역할을 한다고 알려져 있다. Al의 경우는 SiC 표면에 필연적으로 존재하는 O와 더불어 소결온도에서 액상이나 기상을 형성 SiC 결정립 주위로 젖어들어 입계액상 필름(intergranular liquid film)을 형성하여 고상소결에 비해 물질이동 속도를 훨씬 촉진함 따라 입계 용해 재석출(dissolution-reprecipitation) 기구가 소결에서 주요하게 작용할 수 있도록 하며 SiC 결정립의 이방 성장(anisotropic growth)을 촉진시킨다고 알려져 있다[25]. 이에 따라 입계에 $Al_8B_4C_7$, Al_4O_4C 및 Al_2O_3의 존재를 밝힌 연구도 보고되었다[24].

3.4. SiC 결정립 크기 특성

그림 7과 그림 8은 seed 무첨가 및 2 wt% seed 첨가 SiC 원료분말을 소결온도별로 스파크 플라즈마

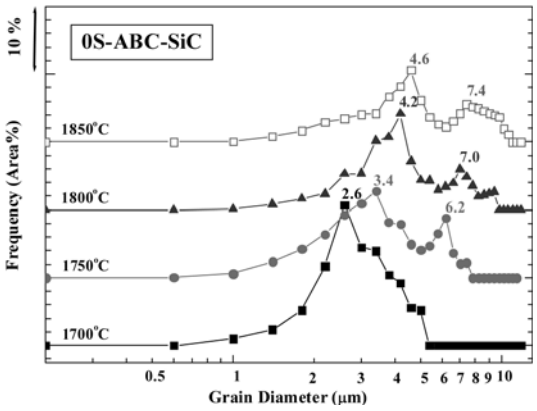

Fig. 7. Grain size distribution revealed by the relation betweengrain diameter and area frequency for the 2 wt% seeded SiC(2S-ABC-SiC).

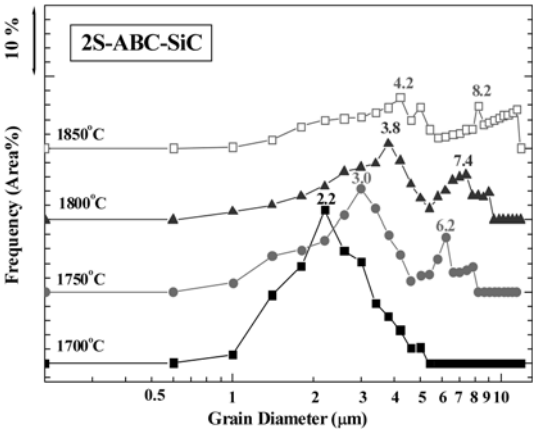

Fig. 8. Grain size distribution revealed by the relation betweengrain diameter and area frequency for the 2 wt% seeded SiC(2S-ABC-SiC).

소결한 시편의 SEM 2차원 사진에서 결정립 넓이와 동일한 면적을 가지는 원의 지름에 상당하는 원상당경으로 구한 결정립 크기 분포이다. 스파크 플라즈마 소결 온도가 상승할수록 결정립 크기가 증가하는 분포를 나타내고 있다. 치밀화가 진행 중인 1700°C에서 0S-ABC-SiC 시편은 2.6 μm, 2S-ABC-SiC 경우는 이보다 작은 2.2 μm 크기의 결정립들이 최고 빈도를 가지고 로그 정규분포를 하고 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 1750°C 이상에서는 결정립이 이중모드 분포로 변하는, 즉 작은 기지 결정립과 길게 자라는 커다란 결정립으로 양분이 시작된다. 1800°C 이상에서 소결한 경우 각 모드의 최대 피크를 보이

Table 2. Microstructural characteristics of the 2 wt% seeded SiC(2S-ABC-SiC)

Temperature (°C)	Mean Diameter (D_M, μm)	Mean aspect ratio (R_M)	Matrix grains		Large grains		
			Mode diameter (D_{MG}, μm)	Aspect ratio (R_{MG})	Volume fraction (%)	Mode diameter (D_{LG}, μm)	Aspect ratio (R_{LG})
1700	2.1	1.8	2.2	1.8	-	-	-
1750	2.5	2.1	3.0	2.1	29.3	6.2	2.2
1800	3.0	2.3	3.8	2.3	36.2	7.4	2.8
1850	3.6	2.7	4.2	2.5	51.6	8.2	4.3

Table 3. Microstructural characteristics of the different seeded SiC sintered at 1800°C

Specimen	Mean Diameter (D_M, μm)	Mean aspect ratio (R_M)	Matrix grains		Large grains		
			Mode diameter (D_{MG}, μm)	Aspect ratio (R_{MG})	Volume fraction (%)	Mode diameter (D_{LG}, μm)	Aspect ratio (R_{LG})
0S-ABC-SiC	3.6	2.1	4.2	2.1	30.8	7.0	2.5
2S-ABC-SiC	3.0	2.3	3.8	2.3	36.2	7.4	2.8
6S-ABC-SiC	2.9	2.4	3.4	2.4	48.2	7.6	3.1
10S-ABC-SiC	2.8	2.5	3.0	2.5	51.2	8.2	3.2

는 구간의 직경은 seed를 포함하면 간격이 벌어지는데, 1850°C에서는 첫째 모드와 둘째 모드의 최대피크가 seed 무첨가 시편은 4.6과 7.4 μm인데 비하여 seed를 첨가한 경우는 4.2와 8.2 μm이다. 또한 seed가 첨가되면 이중 모드 분포 중 작은 첫째 모드에 비해 커다란 둘째 모드의 분포가 상대적으로 증가되는 경향이 보이고 있다. 이전의 연구에서 seed를 첨가하지 않고 β-SiC에 Al-B-C 소결조제의 양을 많아짐에 따라 둘째모드 크기 최빈치가 작아지는 경향을 나타낸 바 있다[40,41]. 따라서 소결조제의 양뿐만 아니라 출발결정상에 따라서도 결정 성장 양상이 민감하게 변함을 알 수 있다.

표 2와 표 3은 소결 온도별 및 seed 함량별 결정립 미세구조의 크기 변화를 정량적으로 분석하여 요약하였다. 표에서 표기한 직경(d)은 원상당경을 표시하며, 장단비(R)는 단축 길이에 대한 장축 길이의 비를 나타낸다.

2 wt%의 seed를 첨가하여 스파크 플라즈마 소결한 미세구조 특성인 표 2에서 소결온도 상승에 따라 평균직경, 길게 자란 큰 입자의 부피분률 및 평균 장단비가 커지는 경향을 보인다. 치밀화가 완성되지 않은 1700°C에서 직경(D_M)은 약 2.1 μm, 장단비(R_M) 1.8이며, 1850°C까지 소결온도가 50°C씩 상승됨에 따라 평균직경은 2.5, 3.0 및 3.6 μm로 증가하고, 장단비는 2.1, 2.3 및 2.7로 증가한다. 소결 온도가 50°C 증가하면 평균직경은 약 0.5 μm씩 증가하는데, 1700°C 대비 1850°C를 비교하면, 기지 결정립은 100%의 부피분률이 약 50%로 줄어들고 그 크기(M_{MG})는 약 2배 증가하여 4.2 μm이고, 길게 자란 결정립은 부피분률이 0%에서 온도별로 비약적으로 상승 51.6%에 다다르며, 그 크기(M_{LG})는 약 4.5배로 크게 성장하여 8.2 μm이다. 장단비도 50°C의 온도증가별로 기지결정립 장단비(R_{MG})는 8.7-16.7%씩 증가하여 1850°C에서 2.5인데 비해, 길다란 입자 장단비(R_{LG})는 22.2-53.6%씩 증가하여 최종 1850°C에서는 약 240%인 4.3으로 크게 증가하였다. 따라서 기지 결정립의 크기, 장단비 변화 폭에 비해 커다란 결정립의 크기, 장단비 변화폭이 큰 것으로 알 수 있듯이 β-SiC의 상전이를 촉진하는 α-SiC seed를 첨가하면 SiC 결정립이 길게 자라는 것이 촉진되는 경향이 강해지는 것을 알 수 있다.

표 3의 소결 온도 1800°C에서 α-SiC seed 함량별 SiC 결정립 크기 변화를 정량적으로 분석한 자료에서 보면 seed 함량이 많을수록 장단비는 증가하지만 평균크기는 그렇지 않음을 알 수 있다. seed 무첨가 SiC는 표에는 표기하지 않았지만 이전의 연구에서 1700°C 소결 시 직경(D_M) 및 장단비(R_M)가 2.5 μm, 1.8에서[40], 1800°C 소결하면 직경 3.6 μm이고 장단비 2.1로 변화하였는데, seed가 2, 6 및 10 wt% 첨가하여 1800°C 소결하는 경우에는 SiC 결

정립 장단비는 2.3, 2.4 및 2.5로 증가하나 직경은 오히려 3.0, 2.9 및 2.8 μm로 줄어들었다. seed 무첨가 SiC의 경우 1700°C 대비 1800°C를 비교하면, 평균크기는 44.0% 증가하는데, 이는 약 1.7배(2.5→4.2 μm) 증가한 기지 결정립 크기(M_{MG})보다 약 2.8배(2.5→7.0 μm)로 증가하는 길다란 결정립 크기(M_{LG})의 부피분률이 약 30%로 커짐에 기인한다. 같은 온도간격 비교에서 seed를 2 wt%, 6 wt% 및 10 wt% 첨가하면 평균크기는 각각 20.0%(2.5→3.0 μm), 16.0%(2.5→2.9 μm) 및 12.5%(2.5→2.8 μm) 밖에 증가하여 seed 무첨가의 44.0%에 비교하여 반 이하의 증가폭을 보인다. 이는 부피분률이 51.2%에 달하지만, 장단비 증가폭이 약 139%(1.8→2.5)인 기지 결정립과 약 178%(1.8→3.2) 증가한 커다란 결정립 사이에 현격한 차이를 나타내지 않음에 기인한다. 따라서 β상 탄화규소에 첨가된 α상 seed 량이 많을수록 α상 SiC 입자성장 속도는 감소하나, 소결체를 구성하는 입자들의 장단비는 증가하였다. 장단비는 β-SiC로부터 α-SiC로의 상전이에 의해 증가하며, seed 양이 많은 시편일수록 장단비가 크게 증가하였다.

이전에 연구에서[40-41]는 Al-B-C 액상조제 양에 따른 탄화규소의 입자 성장 기구가 확산 지배 입성장(diffusioncontrolled grain growth)을 나타냄[42]에 따라 액상 양이 많을수록 전체적인 입자성장은 감소하며 풍부한 액상이 장축과 단축간의 입자성장 속도 차를 유발시켜 커다란 입자 비율 및 장단비가 큰 탄화규소 입자를 많이 생성시켰다.

본 연구에서 β-SiC에 α-SiC의 seed를 첨가하여 소결하면 전체 평균 입자 성장률은 감소하지만 결정구조적인 입자성장 속도 차이에 의해 커다란 입자 비율 및 장단비가 큰 탄화규소 입자를 많이 생성시키고 결과적으로 판상형 결정립이 서로 교착된 미세구조를 발달시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

탄화규소에 소결 조제로 Al-B-C를 2+1+1=4 wt%로 일정하게 하고 β-SiC에 0, 2, 6 및 10 wt%의 일정량 α-SiC seed를 첨가한 원료조합을 Ar 분위기, 100°C/min의 승온속도로 1700~1850°C에서 10분 동안 스파크 플라즈마 소결로 제조할 때 첨가되는 seed 함량이 소결체 미세구조 발달에 미치는 영향을 알아보아 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al-B-C 첨가 SiC의 경우, seed의 함량에 관계없이 1800°C에서 10분 이상 유지하면 99% 이상의 밀도에 도달하였고, α-SiC seed 함량이 많은 경우가 치밀화 속도가 빠르다.

3. seed 무첨가 시 1700°C의 저온에서는 치밀화가 완전히 진행되지 않아 기공과 작은 크기의 등축 입자(equiaxed grain)가 주류이며, seed를 첨가하거나 1750°C 이상의 온도에서는 작은 입자와 길게 자란 입자(elongated grain)로 혼합 구성되고, 이후 길게 자란 판상형 입자가 서로 교착된 미세구조(plate-like grains interlocking micro-structure)가 형성된다.

3 β-SiC에 α-SiC의 seed를 첨가하여 소결하면 전체 평균 입자 성장률은 감소하지만 결정구조적인 입자성장 속도 차이에 의해 커다란 입자 비율 및 장단비가 큰 탄화규소 입자를 많이 생성시키고 결과적으로 판상형 결정립이 서로 교착된 미세구조를 발달시키는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] L. J. Schioler: Am. Ceram. Soc. Bull., **64** (l986) 268.
[2] K. Yamada and M. Mohri: Silicon-Carbide Ceramics, S. Somiya and Y. Inomata (Ed.), Uchida Rokakuho Publishing Ltd., (1988) 9.
[3] M. Srinivasam: Structural Ceramics, J. B. Wachtmann. Jr (Ed.), Academic Press, (1989).
[4] W. L. Vaushn and H. G. Maahs: J. Am. Ceram. Soc., **73** (l990) 1540.
[5] S. Prochazka: Ceramics for High Performance Applications, Burke, Gorum and Katz (Ed.), Brook Hill (1974) 239.
[6] W. Bocker and H. Hausner: Powder Metal. Inter., **10** (1976) 87.
[7] D. H. Stutz, S. Prochazka and J. Lorenz: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985) 479.
[8] A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. U. Ogbuji and T. E. Mitchell: J. Am. Ceram. Soc., **61** (1978) 406.
[9] L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell and A. H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 91.
[10] M. Omori and H. Takei: J. Am. Ceram. Soc., **65**

(1982) C92.
[11] M. A. Mulla and V. D. Kristic: Acta Metall. Mater., **42** (1994) 303.
[12] M. A. Mulla and V. D. Kristic: Am. Ceram. Soc. Bull., **70** (1991) 439.
[13] N. P. Padture: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 519.
[14] S. H. Kim, Y.-W. Kim and M. Mitomo: J. Mater. Sci., **38** (2003) 1117.
[15] N. P. Padture and B. R. Lawn: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2518.
[16] Y. W. Kim, K. S. Cho and J. G. Lee: Kor. J. Ceram., **2** (1996) 39.
[17] Y. W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 99.
[18] R. M. Williams, B. N. Juterbock, S. S. Shinozaki, C. R. Peters and T.J. Whalen: Am. Ceram. Soc. Bull., **64** (1985) 1385.
[19] B.-W. Lin, M. Imai, T. Yano and T. Iseki: J. Am. Ceram. Soc., **69** (1986) C67.
[20] S. Shinozaki, R. M. Williams, B. N. Juterbock, W. T. Donlon, J. Hangas and C. R. Peters: J. Am. Ceram. Soc., **64** (l985) l389.
[21] J. J. Cao, W. J. Moherlychan, L. C. De Jonghe, C. J. Gilbert and R. O. Ritchie: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 461.
[22] W. J. Moberlychan, J. J. Cao and L. C. De Jonghe: Acta Mater., **46** (1998) 1625.
[23] W. J. Moberlychan and L. C. De Jonghe: Acta Mater., **46** (1998) 2471.
[24] D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe and R. O. Ritchie: Acta Mater., **48** (2000) 4599.
[25] X. F. Zhang, Q. Yang and L. C. De Jonghe: Acta Mater., **51** (2003) 3849.
[26] X. F. Zhang, G. Y. Lee, D. Chen, R. O. Ritchie and L. C. De Jonghe: J. Am. Ceram. Soc., **86** (2003) 1370.
[27] M. Tokita: J. Soc. Powder Technol. Jpn., **30** (1993) 790.
[28] N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita: J. Ceram. Soc. Jpn., **103** (1995) 740.
[29] T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru and M. Kawakara: J. Mater. Sci. Lett., **14** (1995) 1046.
[30] D. S. Perera, M. Tokita and S. Moricca: J. Euro. Ceram. Soc., **18** (1998) 401.
[31] Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama and H. Tanaka: J. Mater. Res., **14** (1999) 3363.
[32] S. W. Wang, L. D. Chen and T. Hirai: J. Mater. Res., **15** (2000) 982.
[33] Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama and H. Tanaka: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 654.
[34] K.-S. Cho, S. Kim, H.-J. Choi, J.-G. Lee and Y.-W. Kim: J. Kor. Ceram. Soc., **38** (2001) 687.
[35] L. Gao, H. Wang, H. Kawaoka, T. Sekino and K. Niihara: J. Euro. Ceram. Soc., **22** (2002) 785.
[36] K.-S. Cho, K.-S. Lee, J.-H. Song, J.-Y. Kim and K.-H. Song: J. Kor. Ceram. Soc., **40** (2003) 751.
[37] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Graza and Z. A. Munir: Mater. Sci. & Engineer., **A394** (2005) 132.
[38] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari and Z. A. Munir: Mater. Sci. & Eng., **A394** (2005) 139.
[39] K.-S. Cho and K.-S. Lee: Key Eng. Mater., **287** (2005) 335.
[40] K.-S. Cho, K.-S. Lee, H.-K. Lee, S. J. Lee and H.-J. Choi: J. Kor. Ceram. Soc., **42** (2005) 567.
[41] K.-S. Cho, Z. A. Munir and H.-K. Lee: J. Ceram. Pro. Res., **9** (2008) 500.
[42] Y.-W. Kim, M. Mitomo and G.-D. Zhan: J. Mater. Res., **14** (1999) 4291.
[43] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest: Acta Mater., **53** (2005) 4379.
[44] Y.-W. Kim, S.-G. Lee and M. Mitomo: J. Euro. Ceram. Soc., **22** (2002) 1031.