N85-13010

TM-77496

Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 20, No. 2, 1983
Printed in Republic of Korea

탄화규소의 활성화소결

김 영 욱 · 이 준 근
한국과학기술원 내화재료연구실
(1983년 1월 28일 접수)

Reactive Sintering of SiC

Yong-Wook Kim and June-Gunn Lee
Refractory Materials Lab. KAIST
(Received Jan. 28, 1983)

ABSTRACT

There has been many controversies about the effects of additives in sintering of SiC. But no prior systematic work has been reported about the difference between the effects of B and B_4C as additive.

The sintering behavior of SiC and its strength are studied and the optimum concentrations of additives and sintering conditions for SiC are determined.

The effects of B and B_4C are studied with experiments such as surface area measurement, diffusion phenomena, observations of dihedral angle and microstructure developed during firing.

The results show that B and B_4C have same effects on reactive sintering of SiC except the easiness of transport via vapor phase for uniform distribution in case of B. The strength of sintered SiC without exaggerated grain growth is limited by surface flaws and is nearly independent of temperature up to 1400°C.

1. 서 론

탄화규소의 소결에 대한 연구는 두 가지 면에서 큰 의의를 가진다. 첫째는 그 이론적인 면에서인데, 탄화규소의 소결연구는 일반적인 산화물의 소결에서와는 달리 탄화물이 가지는 독특한 소결양상을 나타내어, 그 소결기구의 규명은 다른 주요 공유결합 요업재료의 소결이론 확립에 기초가 될 수 있다.

둘째는 그 실질적인 면에서인데, 탄화규소의 소결연구는 탄화규소재료의 경제적인 양산화를 가능케한다. 약 7-8년전까지만해도 탄화규소의 응용은 hot pressing에 의해서만 가능하여 경제적인 양산화가 불가능하였으나, 최근 활발한 소결촉진제에 대한 연구로 가압이 필요없이 일반적인 소결방법으로 탄화규소의 치밀화가 가능하게 되었다. 탄화규소 재료가 최근 특히 주목을 받게 된 것은 이 재료의 재특성(내열성, 내열충격성, 내마모성등)이 dynamic application에 적합하기 때문이다. 그 좋은 예로서 ceramic turbine이라든지 diesel engine에의 응용이다. 소결 탄화규소를 종래의 특수강 등의 금속과 대체하는 경우, 운전온도의 상승, 밀도차이에 의한 경량화, engine 냉각계의 불필요성 등에서 오는 열효율의 상승은 20-30%로 추산되고 있다.

탄화규소 분말은 Prochazka[1]에 의해 B와 C를 소결촉진제로 첨가함으로 소결에 처음으로 성공하게 되었고, 그후 Lange와 Gupta[2]는 B_4C와 C를 소결촉진제로 사용하여 탄화규소의 소결에 성공하였다. 그러나 현재까지 B와 B_4C의 역할을 체계적으로 비교 검토한 실험결과가 없었는데, 본 연구는 소결과정중 일어나는 표면적의 변화, 격입강도의 변화 및 미세구조의 변화를 비교 분석함으로서 B와 B_4C의 역할을 구분코자 하였으며, B_4C와 C를 첨가한 시편에서 이면각을 측정함으로서 소결촉진제의 역할에 대한 직접적 증거를 제시하고자 노력하였다. 또한 소결촉진제로 널리 알려진 B 및 B_4C와 함께 $B_{12}C_5$의 효과도 비교 검토하였다.

2. 원료 및 실험 방법

2-1 원료

본 실험에 사용한 탄화규소 분말은 일본 Ibigawa Electric Industry 에서 구입한 Ultra Fine Betarundum 으로 결정상은 β-SiC 이고 비표면적은 18.4 m^2/g 이며 평균입자지름은 0.26μm 이다. 제조회사에서 제시한 불순물함량은 Table 1 과 같고 입도분포는 Fig. 1 과 같다.

Table 1. Impurity Contents of Betarundum

(Wt. %)

f-SiO	f-C	Al	Fe	Mg	Ca
0.27	0.42	0.02	0.05	Tr.	Tr.

소결촉진제로 첨가한 B 는 일본 Junsei Chemical Co. 에서 구입한 것으로 순도가 99% 이상이고 입도는 -200 mesh 이었다. 또한 B_4C 와 $B_{12}C_5$ 는 ingot 의 형태로 된 것을 독일 ESK 에서 구입하여 attritor 로 3 시간 동안 분쇄하고 Fe 오염을 제거하기 위하여 HCl 로 처리한 후, 증류수와 아세톤으로 세척하여 준비했다. HCl 처리후의 Fe 함량은 두 분말 모두 500ppm 이하였고 입도는 -200mesh 있다.

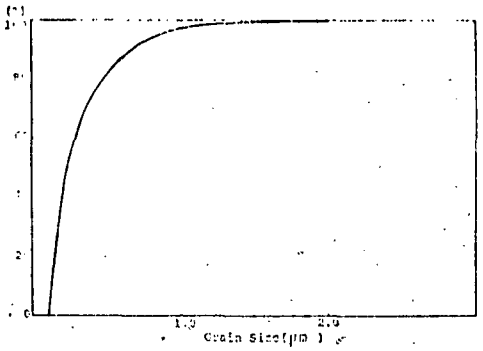


Fig. 1. Grain Size Distribution of Betarundum (Ibigawa Electric Industry Co. LTD)

2-2 소결촉진제의 첨가와 성형

탄소의 원료로 dextrin 을 사용하였으며 이 dextrin 을 실온의 증류수에 넣어 용해도 한계 이내가 되도록 dextrin 용액을 만든 뒤 β-SiC 분말을 이용액에 섞어 잘 혼합한 다음 아세톤과 dry ice 혼합액속에서 급냉시켜 냉동 건조기에서* 건조하였다. 냉동건조를 한 이유는 균일한 탄소의 분포를 얻기 위해서였다. Dextring 용액과 SiC 혼합 Slurry 에서 잔존해 있는 탄소양을 결정하기 위해 냉동 건조된 분말을 800°C, N_2 분위기에서 1 시간 동안 가열하였다. 그 결과 잔존해 있는 탄소의 양은 첨가한 dextrin 의 17 w/o 였다. 위와 같은 방법으로 2 w/o C 을 함유하는 SiC 를 얻은 후, 여기서 원하는 소결촉진제 (B, B_4C 또는 $B_{12}C_5$) 를 WC ball mill 에서 아세톤을 milling media 로 사용하여 48 시간 동안 혼합하였다. 여기서 WC 의 오염은 화학분석결과 0.5w/o 이하였다. 혼합된 slurry 를 건조시킨 후 SiO_2 를 제거하기 위하여 20% HF 수용액으로 산 처리한 후 증류수와 아세톤으로 세척했다. 그런뒤 분말을 건조시키고 100mesh sieve 로 채질하였다. 채질된 분말을 5×20×80mm steel die 에서 결합제 없이 250kg/cm^2 uniaxial pressing 한 후, 다시 1950Kg/cm^2 로 isostatic pressing** 되어졌다. 이때 성형밀도는 이론 밀도의 58% 였다.

* VirTis Gardiner N. Y. 12525

** Autoclave Engineers, Inc.

2-3 소결실험

소결실험은 Fig. 2 에서와 같이 흑연을 발열체로 사용한 고온소결로에서 실시하였다. 소결분위기는 Ar 이고, 승온속도는 1200°C/hr 였으며, 온도는 흑연의 emissivity 를 고려하여 보정된 optical pyrometer 로 측정하였다. 소결시간은 30분으로 일정하게 하였고 소결촉진제의 함량과 온도를 변화시켜서 소결실험을 행하였다.

2-4 특성조사

소결된 시편의 밀도측정은 ASTM C 20-74 방법으로 하였으며, 측정된 밀도를 탄화규소의 이론밀도 (3.21g/cm^3) 로 나눈값을 상대밀도 (relative density) 로 표시하였다. 소결된 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 800 grit 와 1000 grit diamond wheel 로 연마한 후 다시 diamond paste (6μm, 3μm, 1μm) 로 미세연마 하였다. 연마한 시편은 Murakami 용액[3]과 용융염[3]에서 etching 한후, 입자크기와 기공률, 입자형태등을 알기 위해 주사전자현미경 (SEM*) 에서 관찰하였다.

여기서 기공률은 주사전자현미경 사진에서 전체사진의 무게와 기공부분이 차지하는 무게의 비로써 결정하였다. 또한 소결탄화 규소의 결정상을 확인하기 위하여 X 선 회절분석** 을 하였고 dilatometer*** 를 사용하여 소결한 시편의 열팽창계수를 측정하였다. 이면각의 측정은 3000 배의 주사전자현미경사진에서 직접이면각을 측정하여 그 빈도표로부터 가장 많이 관측된 각을 평형이면각으로 보았다.

꺾임강도 (MOR) 는 4×4×33mm 크기의 시편을 사용하여 실온**** 및 1200-1400°C***** 범위에서 측정하였다. 이때 span 의 길이는 20mm, loading speed 는

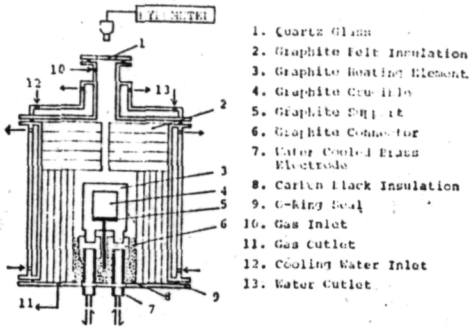


Fig. 2. High Temperature Sintering Furnace

0.2 mm/min 로 하였다.

* ETEC Corporation

** Norelco, Philips Electric Instruments

*** Theta Industries, Inc.

**** Instron Corporation, U.S.A. TTDM Ser. No. 2110

***** Hot MOR Furnace, KAIST 요업재료연구실제작

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄화규소의 활성화 소결

소결촉진제를 첨가하지 않은 순수한 β-SiC는 Ar분위기, 2050 °C에서 30분동안 소결한 후에도 측정할만한 선수축을 보여주지 않았다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 단지 입자들간에 necking현상만이 일어났음을 알 수 있다. 또한 밀도측정을 한 결과 58% TD 값이 얻어졌는데 이것은 탄화규소가 강한 방향성 공유결합 때문에 확산속도가 매우 낮으므로 낮은 활성화에너지를 갖는 표면확산 또는 증발 및 응축 에의한 원자이동만 일어났다는 것을 말해준다.

또한 2w/o의 C만을 첨가했을 때도 역시 의미있는 소결은 일어나지 않았다. 그러나 2w/o C와 1w/oB_4C (또는 B, $B_{12}C_5$)를 동시에 첨가했을 때는 17%의 선수축을 나타내며 Fig. 4와 같은 97% TD를 갖는 치밀한 구조가 얻어졌다. 이 시편을 X선 회절분석을 한 결과, 이 시편의 결정구조가 β-SiC임을 알 수 있었고, β-SiC 입자의 크기는 3-6 μm 정도로 최적의 미세구조를 나타내었다.

한편 소결촉진제를 첨가하지 않은 시편에서는 선수축이 일어나지 않았는데 B_4C와 C를 첨가함에 따라 17%의 선수축이 일어났다는 것은 소결기구가 표면확산 또는 증발 및 응축에서 수축을 일으키는 입계확산 또는 부피확산으로 변했다는 것을 알 수 있다.

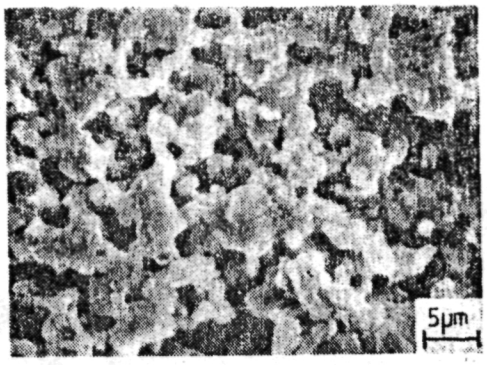


Fig. 3. Scanning electron micrograph of sintered SiC without additives. (2000×)
Sintering conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

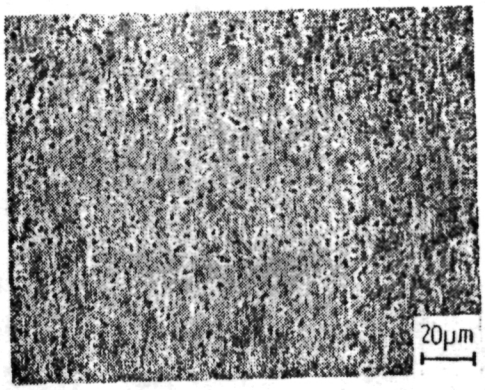


Fig. 4. Microstructure of sintered SiC with B_4C and C. (500×)
Sintering conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

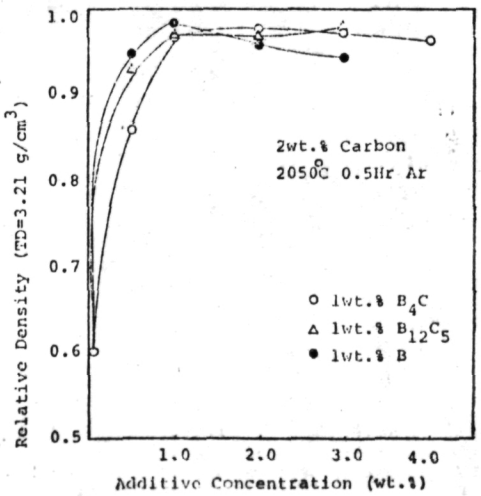


Fig. 5. Densification Curves.
Bulk Density vs Additive Concentration of Sintered SiC.

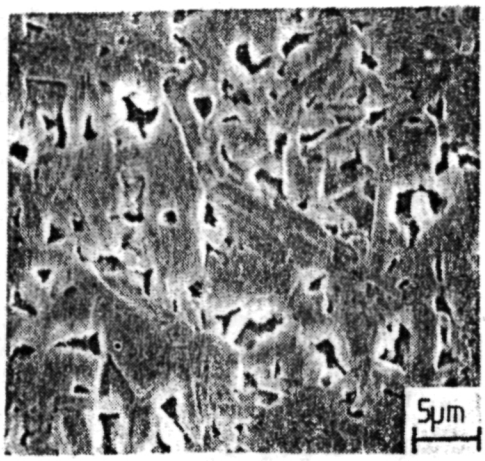


Fig. 6. Microstructure of sintered SiC containing 1w/o $B_{12}C_5$ and 2w/o C. (2000x)
Sintering conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

소결 촉진제 함량이 증가함에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 소결촉진제 함량이 증가함에 따라 밀도가 증가하고 1.0w/o 이상의 함량에서는 거의 일정하게 되는데 이것은 소결촉진제 함량이 1.0 w/o 이하일 때는 소결촉진제가 부족하여 충분히 소결이 일어나지 않았기 때문이며, 1.0w/o 이상일때도 밀도가 감소하지 않았다는 것은 과잉의 소결촉진제는 소결에 영향을 미치지 않는다는 것을 보여준다. 한편 최대소결밀도는 소결촉진제의 종류(B, B_4C, $B_{12}C_5$)에 상관없이 1.0w/o에서 얻어졌고 그 값은 이론밀도의 97% 이상이었다. 이것은 Prochazka 등[(1)(4)-(6)]과 Murata 등[(7)]이 얻은 최적 소결촉진제 함량인 0.5w/o 정도에 비해 다소 높은 편이다.

Fig. 6은 1.0w/o $B_{12}C_5$와 2.0w/o C을 함께 소결촉진제로 첨가했을 때의 미세구조를 보여주는데 입자의 대부분이 균일한 tabular 형태임을 알 수 있다.

Table 2는 소결된 시편의 제 특성들을 비교한 것으로 소결촉진제의 종류에 관계없이 유사한 특성들을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3-2 소결촉진제의 역할

3-2-1 비표면적 변화에 대한 영향

B_4C와 B의 역할을 조사하기 위하여 소성온도에 따른 비표면적의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 7에 나와 있다. 2w/o C만을 포함하는 시편은 1200°C부터 표면적 감소를 나타내기 시작하여 1300-1500°C 사이에서 급격한 표면적 감소를 나타냈다. 그러나 B(또는 B_4C)와 C를 동시에 포함한 β-SiC는 표면적감소가 1500°C 부근부터 시작했으며 1700-2000°C 사이

Table 2. Properties of Sintered Specimens

Property \ Additive		1wt. %B + 2wt. %C	1wt. %B_4C + 2wt. %C	1wt. % $B_{12}C_5$+ 2wt. %C
Relative Density (%TD)		98.2	27.0	79.6
Porosity (v/o)		1.68	2.68	2.31
Poly-type	Major	3C, 6H	6H, 3C	4H, 3C
	Minor	4H	33R, 4H	33R, 2H
Thermal Expans. Coeff. (20-1100°C) $\times 10^{-6}$(/°C)		4.87	4.18	4.30
MOR (kg/cm²)	R.T.	4740	4470	4680
	1400 °C		4490	

에서는 그 감소량이 크게 나타났다. 2.0w/o C만을 포함한 시편이 1200°C까지 표면적 감소가 일어나지 않았다는 것은 이 온도까지는 소결이 전혀 일어나지 않았다는 것을 보여주며, 1200°C부터 표면적이 감소하므로 소결에 대한 구동력(driving force)을 잃기 시작하는 반면에, B(또는 B_4C)와 C를 동시에 포함한 β-SiC는 표면적 감소가 더 높은 온도에서 시작되므로 소결에 대한 구동력을 더 높은 온도까지 유지시켜 준다는 것을 알 수 있다.

이러한 실험결과로부터 B와 B_4C가 1500°C 이하에서 표면확산 또는 증발 및 응축을 억제함으로서 입자성장을 방지하고, 따라서 소결이 시작되는 온도근처에서 부피확산 또는 입계확산이 일어나는데 필요한 충분한 구동력을 유지시켜 줌으로서 소결을 가능케한다는

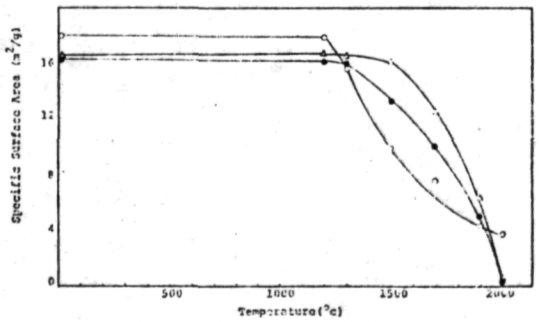


Fig. 7. Specific Surface Area vs Firing Temperature for β-SiC Containing (○) 2.0wt. %C, (●) 2.0wt. %C+1.0wt. %B_4C and (△) 2.0wt. %C+1.0wt. %B.

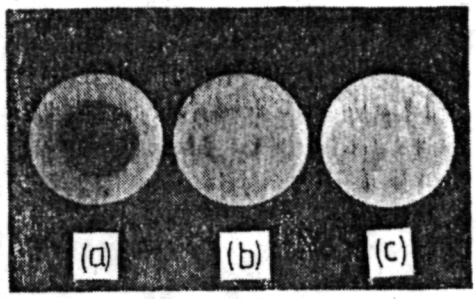


Fig. 8. Transport phenomena in β-SiC heated for 15 min at 1700°C. (a) B, (b) $B_{12}C_5$, (c) B_4C

것을 알수 있다. 또한 Fig. 7 에서 1300°C 부터 1800°C 까지의 온도범위에서는 B 와 C 를 동시에 포함한 시편의 표면적 감소량이 B_4C 와 C 를 동시에 포함한 시편의 표면적 감소량보다 더 적고 2000 °C 에서는 두 곡선이 만난다.

그런데 1300-1800°C 온도범위에서 B 와 C 를 첨가한 시편이 B_4C 와 C 를 첨가한 시편과 차이를 나타내는 원인을 규명하기 위하여 22mm β-SiC SiC 위에 100mm B, $B_{12}C_5$, B_4C disk 를 올려 놓고 1700°C 에서 15분간 유지하여 각각의 경우에 이동하는 정도를 관찰하였다. 그 결과 Fig. 8 에서 볼 수 있는 것처럼 Fig. 8(a)에서 B 는 상당한 거리까지 이동했는데, Fig. 8(b)와 (c)에서 $B_{12}C_5$ 와 B_4C 는 거의 이동되지 않았다는 것을 알 수 있었다.

이 결과는 β-SiC 에서 B 의 이동이 매우 커서 B_4C 보다 빨리 전시편에 균일한 분포를 이루어 더 효과적으로 입자 성장을 억제했다는 것을 나터내며, 1300-1800° C 온도 범위에서 B 를 소결촉진제로 첨가한 시편의 표면적 감소량이 B_4C 를 소결촉진제로 첨가한 시편의 표면적 감소량보다 더 적은 이유를 설명해준다.

한편 혼합시간을 4 시간으로 줄였을 때 B 를 첨가한 시편은 95% TD 를 나타냈는데, B_4C 를 첨가한 시편은 87% TD 를 나타냈다. 반면에 혼합시간이 48시간일때는 Fig. 5 에서 보는 것처럼 소결촉진제에 상관없이 97% TD 이상의 밀도가 얻어졌다.

이 실험결과는 B_4C 를 소결촉진제로 쓸때는 SiC 에서 B_4C 의 확산계수가 매우 낮으므로 충분한 혼합이 매우 중요하다는 것을 나타낸다. Paule 과 Margrave[8] 에 의하면 1700°C 에서 B 의 평형 증기압이 3.18×10^{-5} torr 로서 상당히 높은데, 반면에 B_4C 의 평형 증기압은 거의 무시되어진다고 보고했다.

B 가 기상으로도 전달되는 지를 알아보기 위하여 흑

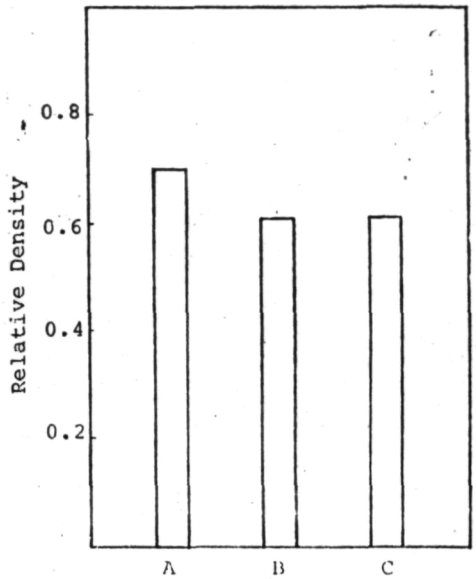


Fig. 9. A: Thin B-Coated Graphite Crucible
B: Graphite Crucible
C: Thin B_4C-Coated Graphite Crucible
2wt. %C+ β-SiC was sintered in A(or B, C).
Sintering Conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

연도가니 내벽을 얇게 B 로 칠한 경우와 B 를 칠하지 않은 흑연도가니에서 2.0w/o C 만을 포함하는 β-SiC 시편을 넣고 2050°C 에서 30분간 소결하였다. 그 결과 B 로 칠한 흑연도가니에서 소결한 시편은 79% TD 의 밀도를 나타냈는데 B 를 칠하지 않은 흑연 도가니에서 소결한 시편은 61% TD 의 밀도를 나타냈다.

이와같은 실험을 B_4C 로 얇게 칠한 흑연도 가니에서 반복했을 때 B_4C 로 칠한 흑연도가니의 경우에는 Fig. 9 처럼 아무 효과가 없었다. 이러한 실험결과들로부터 B 를 소결촉진제로 첨가한 경우에 B 는 SiC 에서 기상으로도 전달되므로 혼합이 중요하지 않지만 B_4C(또는 $B_{12}C_5$)를 소결촉진제로 첨가한 경우에는 충분한 혼합이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다. 만일 충분한 혼합이 이루어진다면 소결촉진제로서 B 와 B_4C 는 역활이 근본적으로 같다는 것을 나타낸다.

3-2-2 계면 에너지 변화에 대한 영향

여러 사람들에 의해[5][7][9][10] 얻어진 B_4C 의 SiC 에 대한 용해도를 Table 3 에 비교하였다. 이러한 결과들은 각각 수치는 다르지만 B_4C 가 SiC 에 미량 고용된다는 것을 명확히 나타낸다. 또한 B_4C 의 첨가에 의해 소결이 촉진됨으로 B_4C 가 입계의 SiC 에 용해되면 γ g. b.(입계에너지)를 감소시키게 될 것으로 추측할 수 있다. 지금까지 이것을 확인할 수 있는 직접적인 증거

를 제시한 사람은 없지만 C만을 첨가한 시편은 순수한 β-SiC의 경우보다 γsv(고상—기상간에너지)가 증가하는데도(뒤에서 설명할 것임) 소결이 일어나지 않았다는 것은 γg. b. 가 여전히 크기 때문으로 생각할 수 있는데, B_4C와 C를 동시에 첨가한 시편은 소결이 일어났다는 사실은 B_4C가 γg. b. 를 낮추는 역할을 한다는 사실을 뒷받침한다.

그러므로 B_4C (또는 B, $B_{12}C_5$)는 1500°C 이하의 온도에서는 입자성장을 억제함으로서 고온에서 소결이 일어나는 구동력을 유지시켜 주고 소결온도에서는 SiC와 고용체를 형성함으로서 γg. b. 를 낮추어 소결을 촉진하는 역할을 한다고 생각한다.

C의 역할을 조사하기 위하여 HF처리를 하지 않은 1.0w/o B_4C와 2.0w/o C를 포함하는 β-SiC분말을 사용하여 시편을 만들어 1500°C와 1800°C에서 소결한 후 질량감소를 HF처리한 시편과 비교하였다. HF처리를 하지 않은 시편은 1500°C와 1800°C 사이에서 약 2w/o 정도의 질량감소를 나타냈는데 HF처리한 시편은 질량감소가 거의 없었다. HF처리를 하지 않은 시편은 SiC분말 표면이 SiO_2 피막으로 둘러 쌓여 있어서 1500°C~1800°C 사이의 온도범위에서 다음의 carbothermal reduction이 일어나고 따라서 질량감소가 일어나는 것으로 생각된다.

$$SiO_2+3C=SiC+2CO$$

Table 3. Solid Solubility of B_4C in SiC

Investigator	Type of SiC	Temperature(°C)	Solubility in SiC(wt. %)	Reference
Secrist	α	2300	<2	(9)
Prochazka	β	2040	~0.3	(5)
Murata et. al.	α	2200	0.5	(7)
Shaffer	α	2450-2500	<0.2	(10)

이와같은 결과는 C의 첨가효과가 SiC분말 표면의 SiO_2층을 제거하여 γsv를 증가시키는 역할을 한다는 것을 의미하며 이와 같은 C의 첨가효과는 많은 다른 사람들[(1)(4)(5)(11)]의 주장과 일치하고 있다. B_4C와 C의 첨가에 대한 위와 같은 결과를 종합하면 B_4C는 1500°C 이하에서 표면확산 또는 증발 및 응축에 의한 입자성장을 억제함으서 소결온도까지 충분한 구동력을 유지시켜 주고, 소결 온도에서는 SiC에 용해됨으로서 γg. b. 를 낮추고, C는 SiC분말 표면의 SiO_2층을 제거함으로서 γsv를 증가시킨다는 것을 알 수 있다. Fig. 10과 Fig. 11은 각각 소결촉진제를 넣었을 때와 안넣었을 때의 이면각을 측정한 결과를 보여주는데, 소결촉진제를 안넣었을 때는 88°가 가장 많이 측정되었는데 소결촉진제로 B_4C와 C를 넣었을 때는 123°가 가장 많이 측정되었다. 이 결과는 B_4C와 C가 γb.b.를 낮추고, γsv를 증가시켜 이면각을 증가시켰다는 사실을 강력히 뒷받침한다.

3-3. 특성 조사

Fig. 12에는 소결된 시편의 기계적 성질이 그 밀도에 따라 어떻게 변하는 지를 알아보기 위하여 소결온도 즉, 소결된 시편의 밀도변화에 따른 꺽임강도의 변화를 나타내었다.

온도가 증가함에 따라 밀도는 최대점을 나타냈고 또한 꺽임강도도 밀도와 대응하여 최대점을 나타냈다. 이때 최대 꺽임강도는 최대밀도가 얻어지는 2050°C의 시편에서 얻어졌다. 여기서 온도변화에 따른 밀도변화에서 최대점이 나타난 이유는 최대밀도가 얻어진 온도 이하에서는 소결이 불충분하여 밀도가 낮았고 최대밀도가 얻어진 온도 이상에서는 비정상 입자성장이 일어

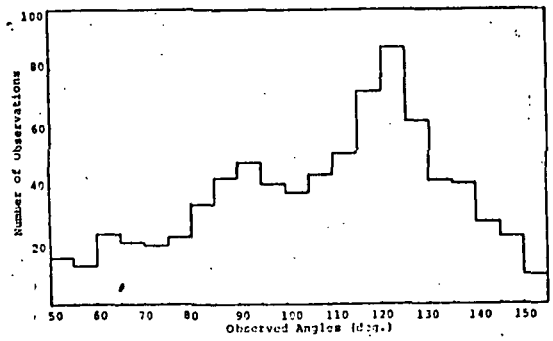


Fig. 10. Dihedral angles observed in sintered SiC with B_4C and C. Sintering Conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

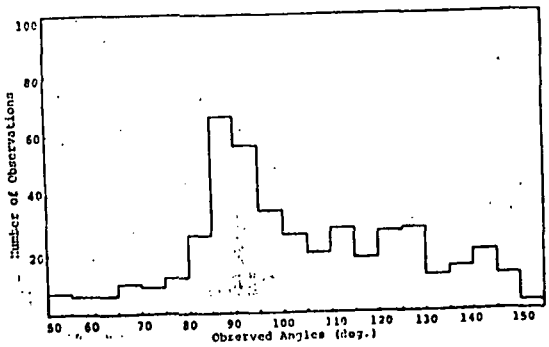


Fig. 11. Dihedral angles observed in sintered SiC without additives.
Sintering Conditions: 2050°C, 0.5Hr, Ar

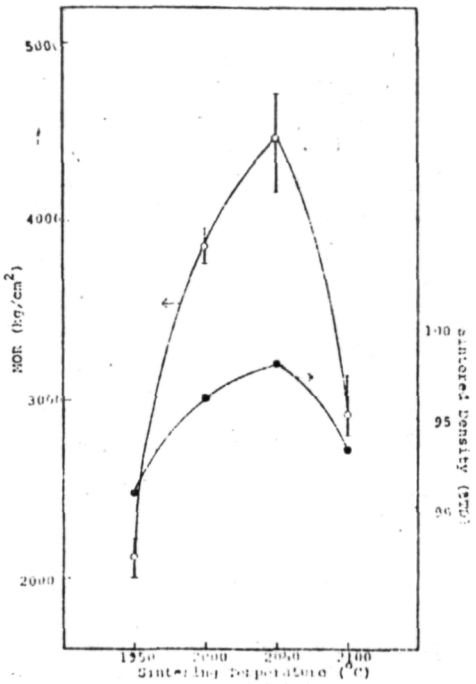


Fig. 12. MOR and Sintered Density vs Sintering Temperature
Sintering Conditions: 0.5Hr, Ar
Additives: 1.0wt. %B_4C+2.0wt. %C

나서 입자내에 기공이 갖혀서 밀도가 낮아짐을 알 수 있었다.

Fig. 13 은 1950°C~2100°C 에서 소결된 시편의 파단면을 보여주는데 소결온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가한 것을 보여주며, 또한 2100°C 에서는 비정상 입자성장이 일어나 입자내에 기공이 갖혀서 밀도가 낮아진 것을 보여준다.

한편 Fig. 14 는 1.0w/o B_4C 와 2.0w/C 를 첨가한 소결시편의 온도에 따른 꺽임강도의 변화를 보여주는데, 온도가 증가함에 따라 꺽임강도가 일정한 것을 보여준다.

이처럼 소결된 시편의 꺽임강도가 1400°C 의 높은 온도범위까지 온도에 의존하지 않고 실온강도가 유지된 것은 SiC 의 산화가 표면에서만 일어나며 대기중에서 온도가 1400°C 정도로 높다하더라도 미세구조는 산화에 의한 영향을 받지 않는다는 것을 나타낸다. 또한 입계에는 고온강도 저하의 원인이 되는 glassy phase 가 존재하지 않는다는 것도 알수 있다. 이러한 사실과 Table 2 의 열팽창계수로부터 소결 탄화규소는 우수한 고온 재료이다는 것을 알수 있다.

Fig. 14 는 또한 소결시편의 표면을 1000grit diamond wheel 로 연마한 후 꺽임강도 실험을 한 결과를 보여주는데, 연마하지 않은 경우보다 강도가 16% 증가된 것을 나타냈다. 이와 같은 사실은 소결탄화규소의 꺽임강도가 표면의 결함에 의존한다는 것을 의미한다.

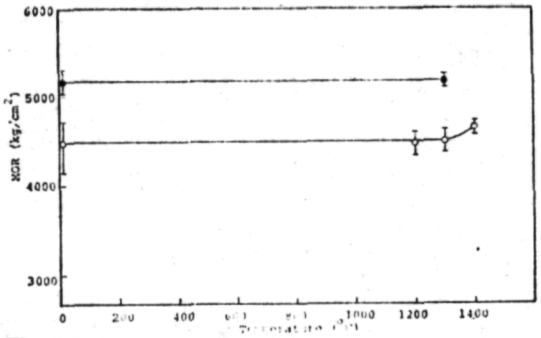
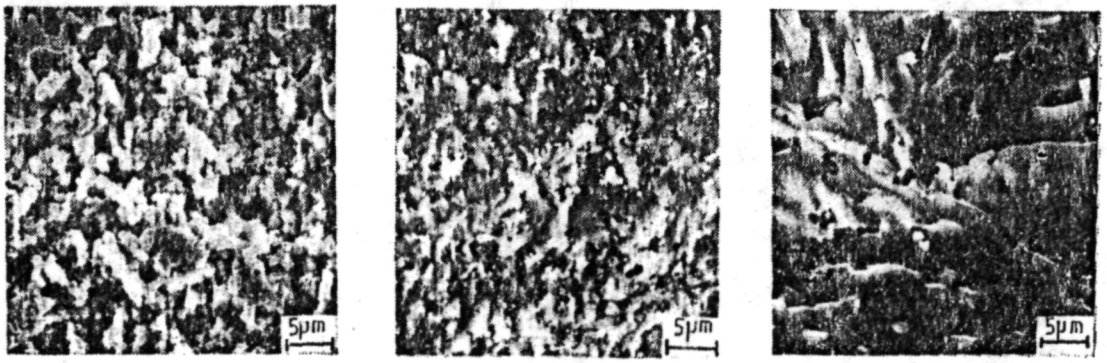


Fig. 14. MOR as a function of temperature (○) as sintered and (●) as sintered and polished



(a) (b) (c)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of sintered SiC containing 1w/o B2C SiC containing 1w/o B_4C and 2w/o C. (2000×) Sintering conditions: 0.5Hr, Ar, (a) 1950°C, (b) 2050°C, (c) 2100°C

4. 결 론

탄화규소의 소결에 있어서

(1) 소결촉진제의 종류(B, B_4C, $B_{12}C_5$)에 상관없이 이론밀도의 97% 이상의 높은 밀도를 얻었다.

(2) B, B_4C, $B_{12}C_5$는 모두 1500°C 이하에서 표면확산과 증발 및 응축을 억제함으로서 부피확산과 입계확산이 일어나는데 필요한 구동력을 유지시켜줌으로 SiC 분말의 소결을 가능케한다. 그런데 B는 가장 쉽게 전달되어 균일한 분포를 이룰수 있음으로 B_4C와 $B_{12}C_5$에 비해 표면확산과 증발 및 응축을 더 효과적으로 억제한다.

(3) 소결촉진제를 첨가하지 않은 시편의 이면각은 88°인데, 소결촉진제로 B_4C와 C를 넣은 시편의 이면각은 123°이다.

(4) 혼합이 충분한 경우에 B와 B_4C의 역할은 근본적으로 같다.

(5) SiC의 최적 소결조건과 그 특성은 다음과 같다. 소결온도 : 2050°C, 소결시간 : 30분, 소결분위기 : Ar(2l/min) 가열속도 : 1200°C/hr, 소결촉진제함량 : 1.0w/o B(또는 B_4C, $B_{12}C_5$)와 2.0w/o C 소결밀도 : 이론 밀도의 97% 이상, 꺾임강도 : 실온 : 4470kg/cm² 1400°C: 4490 Kg/cm², 열팽창 계수 : 4.18×10^{-6}(/°C) (20-1100°C)

(6) 위의 결과로 볼때 SiC재료는 소결에 의한 치밀화가 가능하며 고온재료로서의 경제적 양산이 가능한 재료임을 알 수 있다.

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, 1974
2. F. F. Lange and T. K. Gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(11-12), 537 (1976)
3. A. H. Heuer, G. A. Fryburg, L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, and S. Shinozaki," $\beta\rightarrow\alpha$ Transformation in Polycrystalline SiC: I", *ibid.*, 61 (9-10), 406 (1978)
4. S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC", *ibid.*, 58(1-2), 72 (1975)
5. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," Special Ceramics 6, Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. R. A., Stoke-on-Trent, 171, 1975
6. S. Prochazka and R. J. Charles," Strength of Boron-Doped Hot-Pressed Silicon Carbide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52 (12), 885 (1973)
7. Y. Murata and R. H. Smoak, "Densification of Silicon Carbide by the Addition of BN, BP and B_4C, and Correlation to their Solid Solubilities," Presented at the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics, Oct. 3-6, 1978, Hakone, Japan
8. R. C. Paule and J. L. Margrave, "A Langmuir Determination of the Sublimation Pressure of Boron," *J. Phys. Chem.*, 67, 1368 (1963)
9. D. R. Secrist, "Phase Equilibria in the System Bor-Boron Carbide-Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (3), 127 (1964)
10. P.T.B. Shaffer, "The SiC Phase in the System SiC-B_4C-C," *Mat. Res. Bull.*, 4(3), 213 (1969)
11. C. Greskovich and J. H. Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8), 336 (1976)