

SiC - (Si + C) 소결체의 강도에 미치는 (Si + C) 첨가량의 영향

金殿泰 · 金宗德 · 崔泳婁 · 丁鍾仁

朝鮮耐火學工業(株)技術研究所

(1985년 12월 23일 접수)

Effect of (Si + C) Content on the Strength of SiC - (Si + C) Sintered Bodies

E. T. Kim, J. D. Kim, Y. S. Choi and J. I. Jeong

Cho Sun Refractories Co., LTD. Research Center

(Received December 23, 1985)

ABSTRACT

β -SiC bonded SiC bodies were prepared from various conditions, such as several compositions of (Si + C) / α -SiC ratio and different firing schedules and were respectively investigated compressive strength, MOR and microstructure.

One firing schedule which produced the specimens that had β -SiC neck form with the highest strength was selected and experimented by each firing temperature.

Results obtained are as follows ;

- 1) The amount of (Si + C) for the highest MOR of SiC - (Si + C) sintered body is 20 wt %.
- 2) By adding 20wt % contents of (Si + C) and heating up to 1,500°C with soaking 3 hrs respectively at 1,150°C, 1,250°C, 1,350°C and 1,400°C, the highest MOR of fired specimen was resulted and its microstructure of matrix was composed of close β -SiC neck.
- 3) Microstructure of β -SiC were different greatly from each other by firing time and /or quantity of adding mixture, and it was confirmed that they were composed of neck, particle-like, fiber and heterogeneous texture.
- 4) β -SiC synthesis proceed rapidly at the temperature between 1,250°C and 1,350°C.
- 5) All of the properties of 85SiC - 20(Si + C) specimen improved according to increasing temperature above 1,350°C.

1. 서론

탄화규소질 내화물은 결합방법에 따라 산화물 결합, 산질화규소 결합, 질화규소 결합, 탄화규소 결합 등으로 대별할 수 있다. 이들 중 direct bond, reaction band, self bond 로도 불리우는 β -SiC 에 의한 결합 방법은 Si_3N_4 bond 와 함께 코로용 탄화규소질 내화물로서 많이 채용되고 있다.^{1),2)}

β -SiC bond 에 의한 탄화규소질 소결체는 turbine

blade, heat exchange pipe, muffle 등과 같이 내마모, 내식성 및 내열충격성 등이 요하는 부분의 재료로서 많이 연구되어 있으며 이는 대부분 SiC 와 C 의 성형체에 액상이나 기상 Si 를 침투시키는 방법이 채용되고 있다.³⁾ 그러나 이러한 방법은 제품의 두께나 경제적인 면을 고려하여 볼 때 내화물로서의 벽돌 제조에는 불합리하게 생각된다.

이에 따라 본 연구에서는 β -SiC bond 에 의한 코로용 SiC 질 내화물을 개발하기 위한 기초연구로써 입

도 조절된 α -SiC 골재에 금속 Si와 C를 미리 혼합하여 성형체를 제조한후 이를 환원 분위기에서 소성함으로써, 이때 Si와 C의 첨가량 및 소성 schedule에 따라 생성된 β -SiC상이 SiC-(Si+C)소결체의 강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1) 사용 원료

본 연구에 사용한 원료는 시판용 α -SiC, 금속 Silicon, carbon black으로써 SiC는 일본의 YAKUSIMA DENKO 회사의 순도 97.8%이며, Silicon은 평균 입경이 19.1 μ m이고 순도 96~97%의 일본 YAMAISHI KINZOKU 회사 제품이고, 또한 carbon black는 F. C. 가 98%, 평균입경이 0.35 μ m인 일본 MITSUBISHI KASEI 회사의 제품을 사용하였다.

2-2) 시편제조 및 소성

Fig. 1과 같이 시편은 SiC 85%에 Si와 C를 1:1 mole비로 premixing하여 (Si+C)첨가량을 10, 15, 20, 25, 30w/o로 각각 배합한후 300 Ton Friction Press에서 성형하였으며, α -SiC입자에 생성된 β -SiC의 광물상을 조사하기 위하여 premixing된 (Si+C)만의 시편을 Oil Press에서 800kg/cm²로 성형하여 별도로 제조하였다.

소성은 SiC내화감에 시편을 넣은후, 산화 방지를 위하여 coke로 충전시켜 siliconite 발열체 전기로에서 행하였으며, 이때의 소성 schedule은 실제 생산 공장에서 소성 가능한 방법을 고려하여 Fig. 2와 같이 3가지 방법을 택하였다.

2-3) 특성 시험

소성된 배합시편은 압축 강도, 3-point bending MOR (span 10 cm) 측정 및 물리시험을 행하였고,

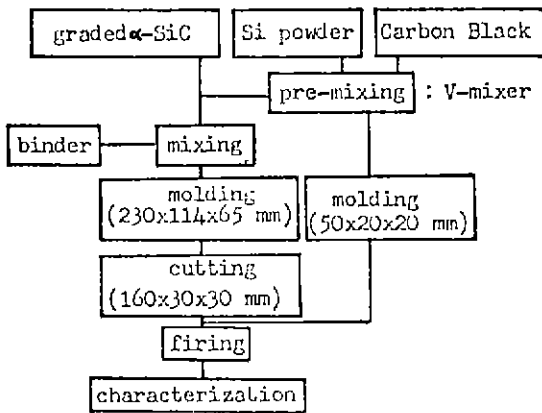


Fig. 1. Flow diagram of experiment method.

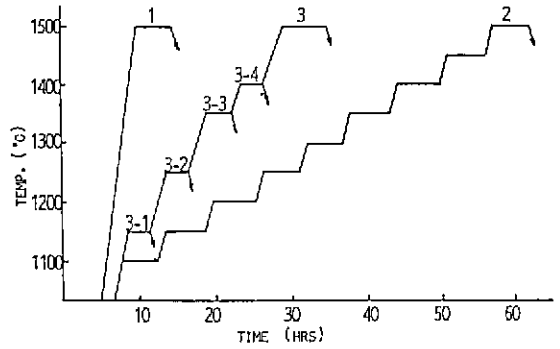


Fig. 2. Firing schedules.

시편의 fracture surface를 SEM으로 조사하여 α -SiC 입자에 생성된 β -SiC의 상을 관찰하였다. SiC와 C만으로 된 시편은 X-선 회절분석을 행하여 β -SiC 생성의 확인 및 생성된 β -SiC의 격자 상수를 least square method⁴⁾로 구하였으며 각 소성온도에 따른 β -SiC를 정량하였다. β -SiC 정량시 표준시료는 SiC-C 분석기 [Horiba 製 EMIA-110 type]에서 일정한 산화 개시 온도를 나타내어 그의 SiC 함량 측정이 가능한 2번 소성 schedule에 의한 시편을 택하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1) 소성시간 및 (Si+C)첨가량의 영향

α -SiC에 (Si+C)첨가량 변화에 따른 시편의 각 소성 schedule에 따른 소결체의 물리시험 및 압축강도

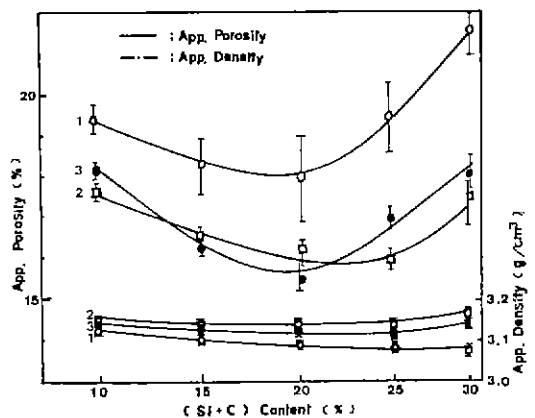


Fig. 3. Effect of (Si+C) content on the apparent porosity and apparent density of SiC-(Si+C) sintered specimens obtained by three different firing schedules.

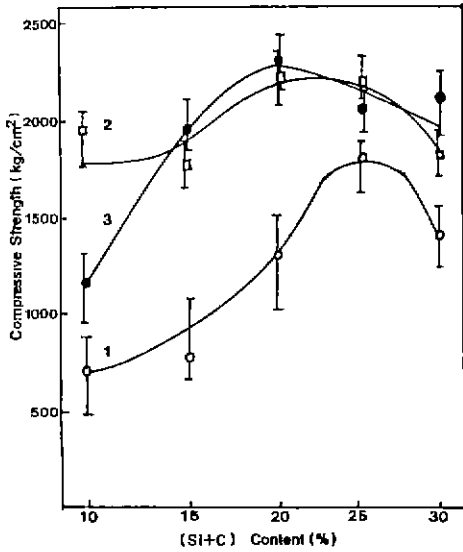


Fig. 4. Effect of (Si+C) content on the compressive strength of SiC-(Si+C) sintered specimens obtained by three different firing schedules.

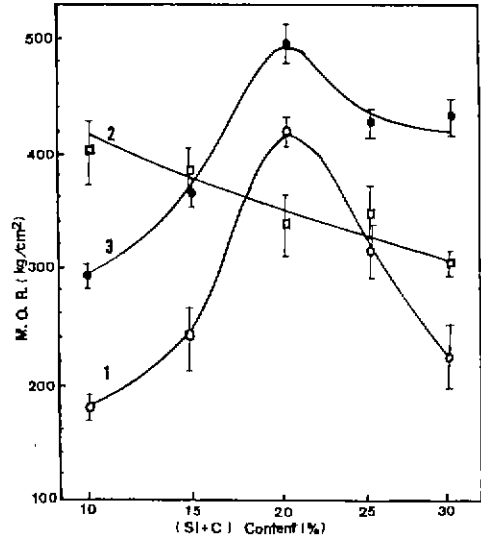


Fig. 5. Effect of (Si+C) content on the M. O. R. at room temperature of SiC-(Si+C) sintered specimens obtained by three different firing schedules.

측정 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3에서 보던 가장 단시간 소성된 1번 schedule의 시편이 가장 높은 기공율과 낮은 겔보기 비중을 보여주고 있으며, Fig. 4에서의 압축강도는 중간속도로 소성한 3번 schedule이 대체로 높은 값을 나타내며 (Si+C) 첨가량이 20%인 시편이 최고 약 2,500 kg/cm²의 값을 나타내고 있다. 또한 Fig. 5에서의 상온 목강도도

(Si+C)첨가량이 20%인 시편이 약 500 kg/cm²의 값으로 가장 높음을 알 수 있으며, 특히 가장 장시간 소성한 2번 schedule에서는 (Si+C)첨가량이 증가할수록 상온 목강도 값이 감소하는 경향을 보이고 있었다. 이러한 특성들은 각 시편의 matrix부의 미세구조와 관련이 있는 것으로 보여지며 이들 배합시편의 파단면을 관찰하여 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다.

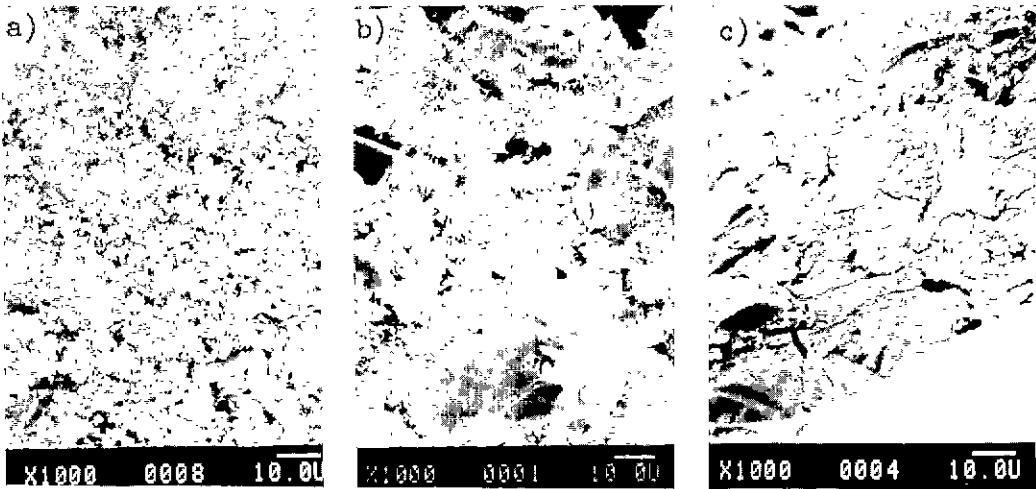


Fig. 6. SEM photographs of 85SiC-10(Si+C) specimen obtained by each firing schedules.
a) firing schedule 1, b) firing schedule 2, c) firing schedule 3

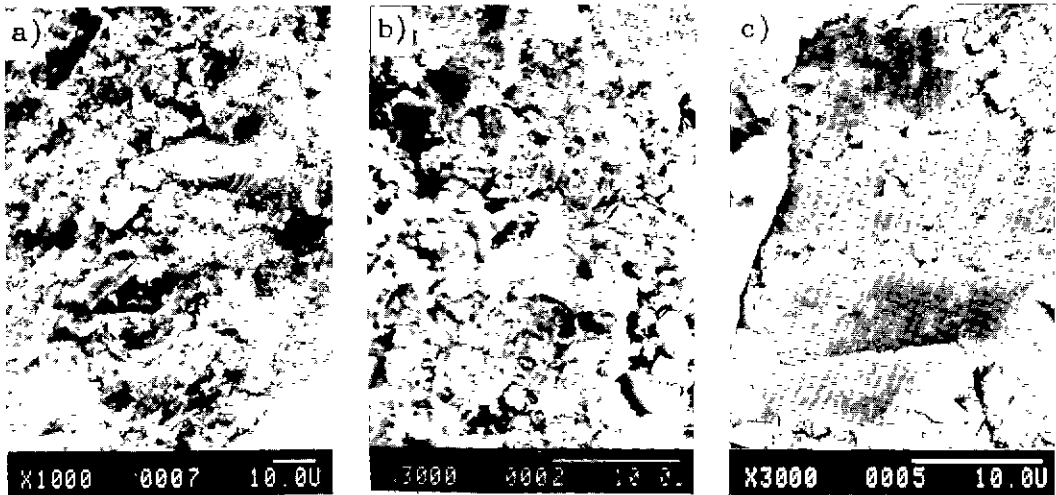


Fig. 7. SEM photographs of 85SiC-20(Si+C) specimen obtained by each firing schedules. a) firing schedule 1, b) firing schedule 2, c) firing schedule 3

Fig. 6은 (Si+C)첨가량이 10%일때 소성 시간을 달리한 시편 파단면의 SEM사진으로써 가장 단시간 소성한 시편 (a)는 불균질한 조직을 보여주고 있으며, 또 가장 장시간 소성한 시편 (b)에서는 β -SiC fiber가 주 matrix상을 이루고 있고, 중간 속도인 시편 (c)는 초기 neck 상태의 matrix로 구성되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 7은 최고 강도를 나타내었던 (Si+C)가량이 20%인 시편의 소성시간을 달리한 시편의 SEM사진으로 단시간 소성된 시편 (a)는 불균질한 조직상이었으며, 장시간 소성된 시편 (b)는 β -SiC가 입자상으로 존재하고 있고, 중간 속도인 시편 (c)는 β -SiC가 α -SiC골재 사이에서 치밀한 neck상을 이루고 있음을 관찰할 수 있었다.

3-2) 소성 온도의 영향

3번 소성 schedule에서 각 온도별로 시험한 SiC와 C만으로 된 시편의 소성후 XRD결과를 Fig. 8에 나타내었다. 온도가 상승할수록 β -SiC peak는 잘 나타나고 있고 1,250°C까지 주회절상을 이루는 Si는 1,350°C에서는 급격히 감소하였고, 그 이상의 온도에서는 확인할 수 없었다. $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 에서 broad하게 무정형 상태의 peak를 나타내는 carbon black 회절상은 전과정에서 나타나지 않았다. 이때 각 온도에서 소성된 시편의 β -SiC 함성 정도와 함성된 β -SiC의 격자 상수 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 함성 정도는 1,250°C인 3-2 단계에서 약간 감소하였다가 1,350°C인 3-3 단계에서 급격히 증가함을 알 수 있으며, 격자 상수도 β -SiC 함성 정도와 동일한 경향을

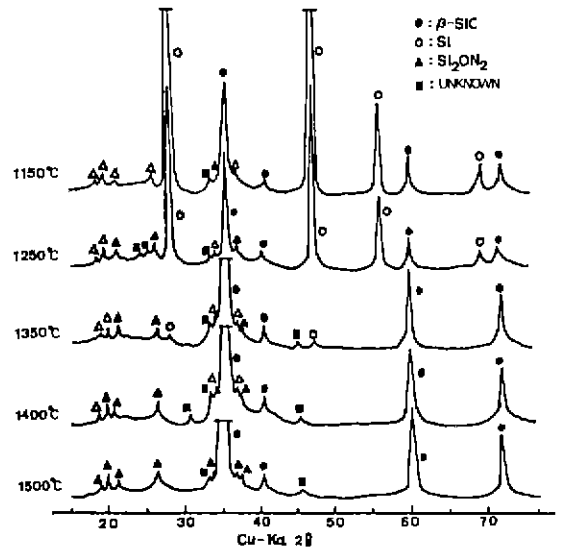


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of (Si+C) specimen at each firing temperature.

보이고 있다. 이는 생성 초기에 불안한 격자 구조를 갖는 β -SiC에 쉽게 영향을 미칠 수 있는 CO gas 등에 기인한 것으로써 Fig. 11의 물리 시험결과 및 Fig. 12에 나타낸 각 소성 온도에서의 시편의 미세 구조와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 10은 3번 schedule의 각 소성 온도별로 (Si+C)첨가량이 20%인 소성 시편의 MOR을 나타낸 것으로 강도 증가 경향은 Fig. 9에서의 각 소성 온

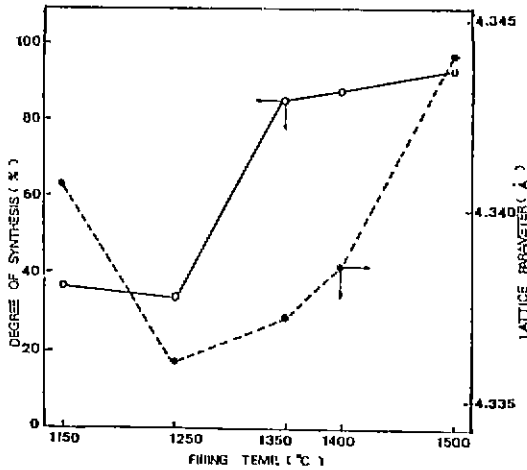


Fig. 9. Synthetic degree and lattice parameter of β -SiC at each firing temperature.

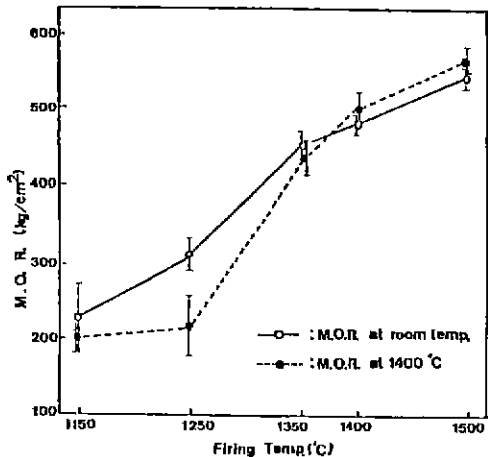


Fig. 10. M. O. R. of 85 SiC-20 (Si+C) specimen at each firing temperature.

도에 따른 β -SiC 생성 경향과 대체로 일치하고 있으며 1,400°C인 3-4 단계에서 부터는 열간 곡강도값이 상온 곡강도보다 오히려 크게 나타나고 있다. β -SiC 결합 SiC 소결체에서의 열간 강도는 잔류 Si와 분위기의 영향을 받게 되는데 J. R. McLaren 등에³⁾의 하면 잔류 Si가 존재할 때 산화 분위기일 경우 온도 증가에 따라 Si의 산화에 기인하여 강도가 증가하고, Argon과 같은 불활성 분위기에서는 Si의 용점 부근에서 급격한 강도저하가 나타난다고 하였다. 그러나, 이러한 경우는 SiC와 C의 성형체에 액상이나 기상 Si를 침투시켜 제조한 시편의 경우이므로 매개 조직 내부에 Si가 잔존하게 되지만, 본 실험에서는 Si분말

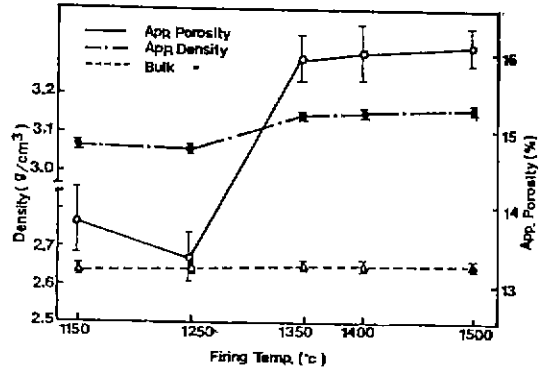


Fig. 11. Apparent porosity and density of 85 SiC-20 (Si+C) specimen at each firing temperature.

이 C와 반응할 수 있는 mole 비로 미리 첨가되었기 때문에 소성중에 충분히 반응되었으리라 보며 후불충분한 혼련에 의해 시료내부에 잔류하게 되는 Si는 소성도중 CO gas 등과 반응하여 β -SiC로 되기 때문에 잔류 Si의 영향은 배제할 수 있다고 생각된다.

따라서 본 실험에서는 반응초기에 생성된 $Si_2O_N_2$ 입자가 β -SiC neck 상에 분산된 상태로 존재하게 되어 열간에서 이들 입자가 팽창하므로써 matrix 부인 β -SiC neck 상이 압축 응력을 받게 되어 강도가 증가되는 것으로 사료된다. 또한 Si와 C의 반응성 증가에 따른 β -SiC 생성량 증가로 인하여 Fig. 11에서와 같이 겉보기 비중과 겉보기 기공율이 증가함을 보이고 있는데 이는 Fig. 8의 XRD 및 Fig. 10의 강도시험 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 12는 이들 각 소성 온도별 시편의 matrix 부의 미세구조이다. 1,250°C까지 소성한 3-2 단계까지는 초기 Si 입자의 현상을 그대로 관찰할 수 있으며 1150°C인 3-1 단계에서는 이들 입자 사이에 β -SiC로 사료되는 fiber상이 관찰되나 1,250°C의 3-2 단계에서는 나타나지 않고 있었다. 이는 소성중 fiber상이 CO gas 등에 의한 산화 반응에 쉽게 참여하므로 1,250°C인 3-2 단계에서 β -SiC가 감소했던 것으로 사료되며, 이는 Fig. 9와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 1,350°C까지 소성한 3-3 단계에서는 neck 상들이 주 matrix를 이루고 있는데 Fig. 8의 XRD 결과나 Fig. 11의 물리시험 결과와 함께 고찰하면 초기 Si 입자상에서 미반응 Si가 이 온도 영역에서 용융되어 초기 생성되었던 β -SiC를 합체시킨후 이들이 탄소(또는 탄소 분위기)와 반응하여 점차 β -SiC neck 상이 되는 것으로 사료되며, 이러한 반응은 Fig. 13에 나타낸 Si 단미의 탄소 분위기 소성 시편의 XRD 결과로서도 확

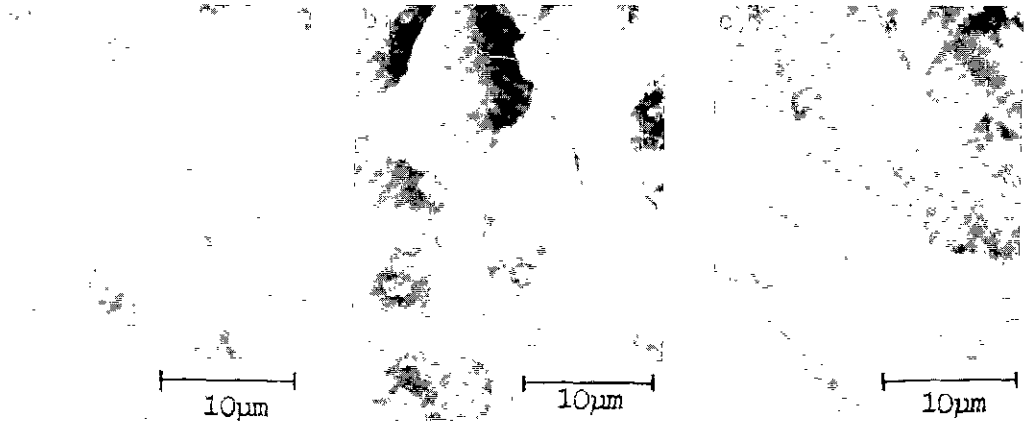


Fig. 12. SEM photographs of 85 SiC-20 (Si+C) specimen obtained by each firing temperature. a) 1150°C, b) 1250°C, c) 1350°C

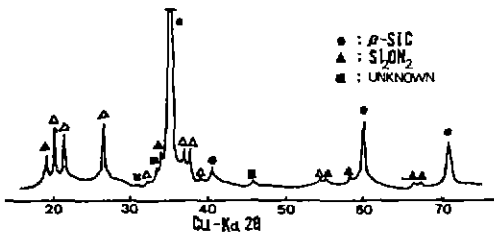


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of the specimen obtained by firing of silicon compact at firing schedules 3 in CO gas atmosphere.

인할 수 있었다. 또한 1,400°C까지 소성한 3-4 단계에서는 1,500°C까지 소성한 3 단계 시편의 경우와 유사하게 치밀한 neck 상을 이루고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 실험에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) SiC-(Si+C) 소결체의 최대 폭강도를 나타내는데 필요한 (Si+C) 양은 20%였다.
- 2) 본 실험의 최대 폭강도를 나타내는 소성 공정은 3번 schedule 이었으며, 이때의 matrix는 치밀한 β-SiC neck 상이었다.
- 3) 장시간 소성하면 matrix는 β-SiC 입자상이나 fiber상이 되고, 단시간 소성하면 matrix상의 불균질이나 편재가 발생하여 강도가 저하되었다.
- 4) β-SiC 합성은 1,250°C~1,350°C 사이에서 급격히 진행된다.

5) 85 SiC-20 (Si+C)의 시편은 1,350°C 이상의 소성 온도에서는 온도가 증가할수록 모든 물성이 향상되었다.

참고 문헌

1. R. W. Brown, "Silicon Carbide Blast Furnace Refractories", IRON AND STEELMAKER, May, 16~25 (1983).
2. T. Horio et al., "Studies on the Wear Mechanism of Blast-Furnace Refractories", TAIKABU-TSU OVERSEAS, 2(1), April, 3~14 (1982).
3. Peter T. B. Shaffer, "Non-Electronic Applications of SiC", Silicon Carbide Proc. Int. Conf., 3rd, 343~351 (1973).
4. B. D. Cullity, "Precise Parameter Measurements" in Element of X-ray Diffraction, 2nd, p. 350~363, ADDISON-WESLEY PUBLISHING Co., (1978).
5. J. R. McLaren, G. Tappin, R. W. Davidge, "The Relationship between Temperature and Environment, Texture and Strength of Self-bonded Silicon Carbide", Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 20, 259~274 (1972).
6. JDB Veldkamp, WF Krippenberg, "Anomalous Young's Modulus Behaviour of SiC at Elevated Temperature", J. Phys. D: Appl. Phys., 7, 407~411 (1974).