

α -SiC의 입도가 반응소결 탄화규소 소결체에 미치는 영향

한인섭·양준환·정헌생

한국동력자원연구소

(1989년 6월 1일 접수)

Effect of α -Silicon Carbide Particle Size in Reaction Bonded Silicon Carbide

In-Sub Han, Joon-Hwan Yang and Hun-Saeng Jung

Korea Institute of Energy & Resources

(Received June 1, 1989)

요 약

반응소결 탄화규소 소결체를 α -SiC의 입도를 변경시켜가면서 1550°C, 1 Torr 이하의 진공분위기에서 소결시킨 후, α -SiC의 입도에 따른 소결체의 특성을 조사하였다.

소결밀도는 입도가 감소할수록 증가하여 3.2 μ m의 경우 3.05 g/cm³를 나타내 SiC의 이론밀도에 근접하고 있었으며, 이때의 3점 꺾임강도의 값은 40 kg/mm²를 나타내었다. 상분석 및 미세구조 관찰 결과 출발 원료인 α -SiC 입자 주위에 graphite와의 반응으로 인한 β -SiC 입자의 생성을 확인할 수 있었으며 치밀질의 소결체를 형성하고 있었다.

ABSTRACT

Various α -silicon carbide and colloidal graphite particles were sintered at 1550°C in vacuum atmosphere by reaction bonding sintering method, and the physical properties and microstructural analysis of specimen were investigated.

With decreasing particle size, sintered density and 3-point bending strength of materials were increased and 3.2 μ m specimen showed high density and strength, 3.05 g/cm³, 40 kg/mm², respectively. The results of X-ray diffractometer and optical micrographs analysis showed that graphite and silicon melt reacted to convert to fine β -SiC particle and the body was changed to dense material.

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 비산화물계 세라믹스중 Si₃N₄ 등과 함께 고온에서 금속재료를 대신할 수 있는 물리, 화학적 성질을 보유하고 있는 재료로서, 우수한 내산화력, 내부식성, 열전도도 및 낮은 열팽창계수와 높은 내열충격성, 고온강도 등의 여러가지 특성을 지니고 있다. 따라서 이러한

특성을 이용하여 탄화규소 소재로서 개스터빈, 열교환기 용 tube, mechanical sealing 재, rocket nozzle, ball bearing, engine components 등의 다양한 용도에 쓰여지고 있다.

그러나 탄화규소는 공유결합성이 강하여 소결성이 낮으므로 그 이론밀도에 도달하기에는 쉽게 소결이 되지 않는 단점을 보유하고 있어 소결방법에 많은 어려움 및 이에 대

한 여러가지 연구발표가 이루어지고 있는 실정이다.

즉, 탄화규소 소결체는 hot press 법¹⁻³⁾, 상압소결법^{4,5)}, 반응소결법⁶⁻⁹⁾, 재결정법¹⁰⁾ 등의 방법으로서 제작되어지는데, 이들 방법중 hot press 법이나 상압소결법에 의한 소결체는 소결조제(소결촉진제)의 첨가가 불가피하며, 그 소성온도가 높게되는 단점이 있다. 또한 재결정법에 의한 소결체도 소성온도가 높고 소성시간이 길며 소결과정중 치밀화가 발생되지 않아 다공질 소결체가 이루어지는 단점이 있다. 이에 반해 반응소결법에 의한 소결체는 원료 분말의 소결을 촉진시키는 소결조제를 첨가하지 않기 때문에 불순물의 영향이 거의 없으며, 고온강도가 금속실리콘의 융점인 약 1400°C까지는 일정하게 유지될 뿐만 아니라 소결시의 수축이 거의 없어 정밀치수를 요하는 제품의 소결이 가능한 장점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 SiC 소결체의 제조법중, 반응소결법(Infiltration Process)을 택하여 출발원료인 α -SiC의 입도에 따른 소결체의 여러가지 특성 및 미세구조의 관찰을 수행하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시편제조

본 실험에서 사용한 출발원료는 평균 3.2, 44, 70, 125 μm 의 α -SiC(Nishoiwai, Showadenko, 일본), 평균 1-2mm의 입도 및 99.9%의 순도를 갖는 금속 실리콘(고순도화학연구소, 일본)과 colloidal graphite(Archison, UK)를 사용하였다.

성형시편의 제조는 α -SiC 분말에 SiC : C의 비율을 70 : 30으로 하여 polyethylene 용기에 넣어 진식혼합을 하여 결합제를 첨가하고 조립화한 후 40 mm×10 mm의 사각물드에서 750 kg/cm²의 성형압력을 가하여 원료분말의 입도별로 각각 성형하였다. 이때 성형보조제로서 사용한 결합제는 PEG(Polyethylene Glycol) #4000(flake 상, 평균분자량 2700-3400, 응고점 53-57°C, pH : 4.5-7.5)을 4% 용액을 만들어 사용하였다.

성형시편의 반응소결(규화반응, siliconization)은 소성에 들어가기 전에 성형시편내에 포함되어 있는 결합제인 PEG를 휘발시킴으로써 규화반응시 성형시편의 기공에 용융실리콘이 모세관력에 의해 쉽게 침투하여 graphite와 반응할 수 있도록 상온에서 600°C까지 N₂gas 중에서 25°C/min의 느린 승온속도로 승온하여 PEG를 휘발시킨

후, 이 시편을 일정량의 금속실리콘이 담긴 alumina 질 용기에 넣고 tube 로를 이용하여 1 Torr 이하에서 300°C/hr의 속도로 1550°C까지 승온시켜 소결시편을 제조하였다.

2. 2. 측정 및 분석

각 입도별로 반응소결한 시편은 밀도, 기공율, 흡수율, 3점 꺾임강도를 측정하였으며 XRD 분석과 광학현미경 관찰을 함으로써 입도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. 한편 3점 꺾임강도의 측정은 INSTRON(MTS System Corporation, USA)을 사용하여 JIS R 1601의 공업규격에 준하여 측정하였으며, 이때 하부 span은 30 mm, cross head speed는 0.5 mm/min로 하였다. 또한 상분석은 X-ray diffractometer(Philips, Norelco)로 30 KV-15mA 조건에서 Cu target와 filter를 사용하였다. 또한 소결시편의 free silicon 함량은 M. Srinivasan과 M. Kasprzyk¹¹⁾가 보고한 반응소결 탄화규소 소결체의 free silicon 정량방법에 준하여 weight fraction, $W_{Si} = \frac{8.547}{D_r} - 2.667$ 에 의하여 volume fraction, $V_{Si} = 3.648 - 1.136 D_r$ 에 의하여, 측정하였으며, 여기에서 D_r 는 소결밀도이다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 소결밀도 및 free silicon content

Fig.1은 α -SiC의 입도에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것으로서 입도가 작아질수록 소결밀도는 높아져 3.2 μm 의 시편 경우에는 3.04-3.05 g/cm³의 소결밀도를 나

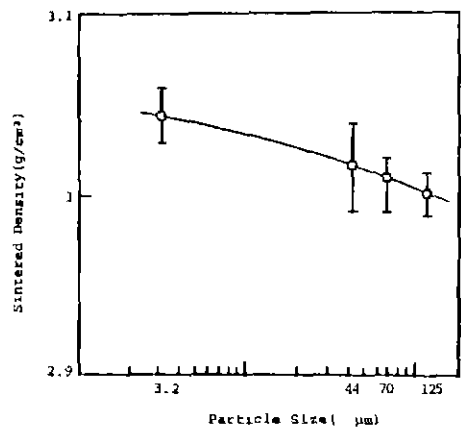


Fig.1. Sintered density as a function of α -SiC particle size.

타내 SiC의 이론밀도에 근접하고 있음을 알 수 있으며, 소결후의 치수변화율은 약 0.4-0.5%의 팽창율을 나타내었다. 이러한 팽창현상은 규화반응을 마친후에 소결체내에 존재하고 있는 액상 실리콘이 온도가 강하함에 따라 고상실리콘으로 고화하면서 부피가 증가함으로 인한 현상이라 생각된다¹²⁾.

Fig.2는 α -SiC의 입도에 따른 소결시편내의 free silicon 함량을 나타낸 것으로서 입도가 작아질수록 free silicon의 함량도 적어짐을 알 수 있으며, 소결밀도가 3.05g/cm³를 나타낸 3.2 μ m의 소결시편일 경우에는 약 15-17 w/o의 free silicon 함량을 나타내었다.

3. 2. 흡수율 및 기공율

Fig.3과 Fig.4는 소결시편의 각 입도별 흡수율 및 기

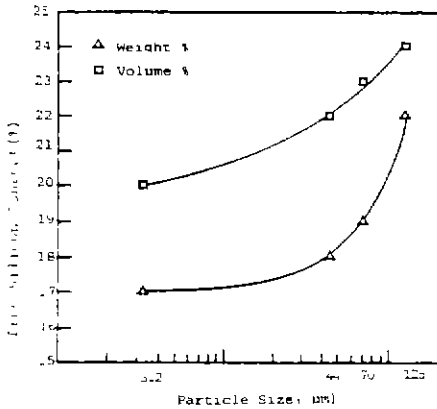


Fig.2. Free silicon content as a function of α -SiC particle size.

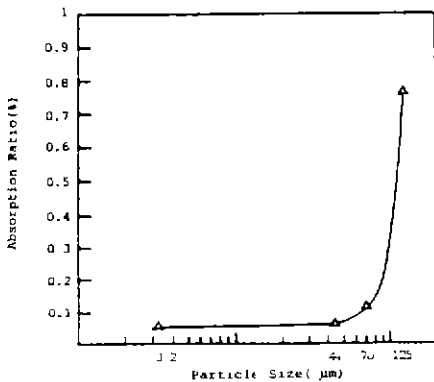


Fig.3. Absorption ratio as a function of α -SiC particle size.

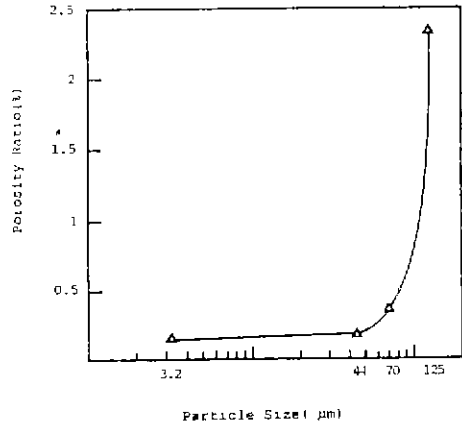


Fig.4. Porosity ratio as a function of α -SiC particle size.

공율을 나타낸 것으로서 흡수율 및 기공율의 값은 입도가 작아질수록, 즉 소결밀도가 증가할수록 감소하였으며, 특히 소결밀도가 가장 높게 나타난 3.2 μ m의 시편은 흡수율 및 기공율의 값이 각각 0.05%, 0.17%로서 나타나, 이것으로써 결합제를 휘발시킨 시편에서 45-50%로 존재하던 기공을 반응온도에서 용융실리콘이 성형체내의 기공으로 침투하여 graphite와 반응하고 잔유기공을 채움으로써 거의 pore-free인 소결체를 형성하였음을 알 수 있었다.

3. 3. 꺾임강도

α -SiC의 각 입도별 소결시편에 대한 꺾임강도는 Fig.5에 나타내었으며, 그 결과 입도가 감소하여 소결밀도가 증

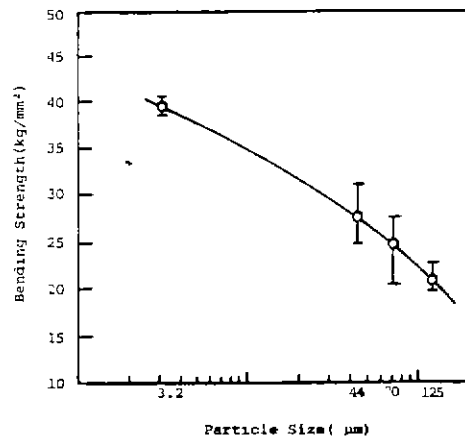


Fig.5. Bending strength as a function of α -SiC particle size.

가할수록 이에 비례하여 꺾임강도의 값도 증가하였고, 특히 $3.2\ \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 소결시편에서는 약 $40\ \text{kg}/\text{mm}^2$ 의 값을 나타내 다른 시편에서보다 현저히 우수한 꺾임강도의 값을 보유하고 있었다. 이에 따라 미립을 사용하여 성형 및 소결밀도를 높이고 또한 소결시편내의 잔유기공

에 존재하는 free silicon의 양을 좀더 줄인다면 더 우수한 강도를 보유한 소결체를 얻을수 있을것으로 생각된다.

3. 4. 상분석 및 미세구조

Fig.6은 1550°C 에서 반응소결시킨 시편에 대한 X-선 회절분석의 결과로서 α -SiC, β -SiC, graphite, silicon

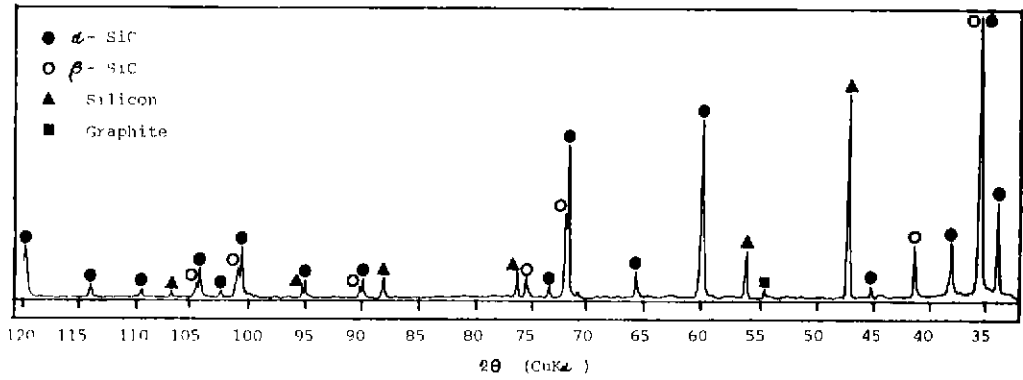


Fig.6. X-ray diffraction pattern of reaction sintered silicon carbide.

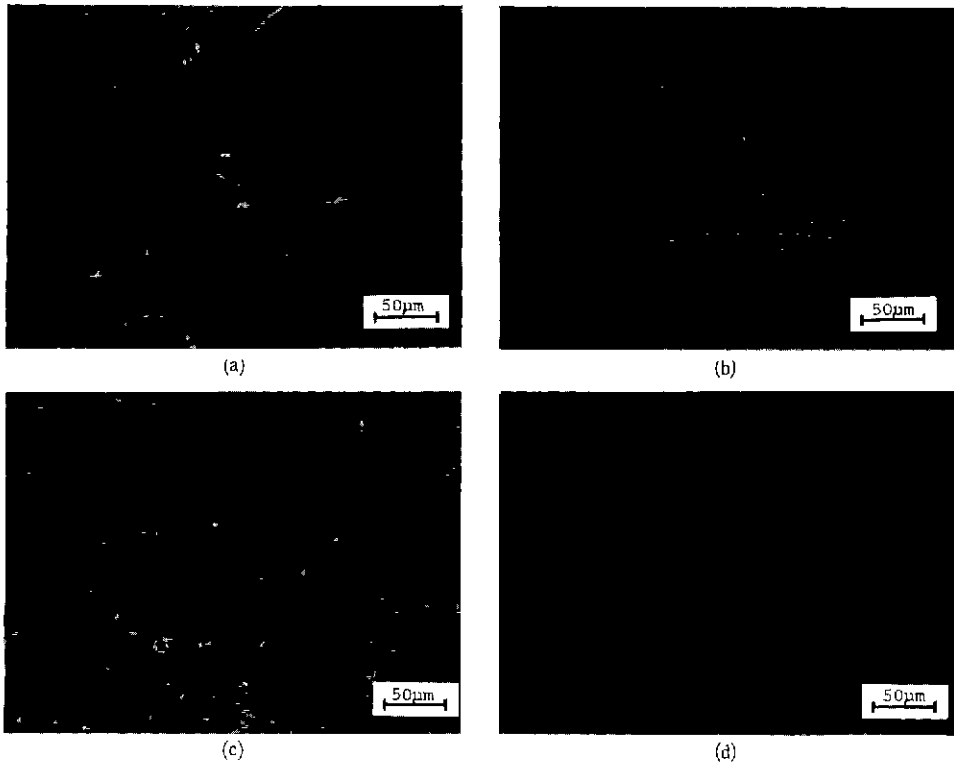


Fig.7. Optical micrographs of reaction sintered silicon carbide, respectively. ($\times 200$)
(a) $125\ \mu\text{m}$ (b) $70\ \mu\text{m}$ (c) $44\ \mu\text{m}$ (d) $3.2\ \mu\text{m}$

의 결정상이 존재함을 보여주고 있다. 특히 2θ 35.7°, 41.5°, 72°, 75.4°, 90°, 101°, 105°에서 β -SiC의 결정 peak가 나타나는 것으로 보아 용융실리콘과 graphite와의 반응으로 새로운 결정상인 β -SiC가 생성되었음을 알 수 있으며, 이는 광학현미경의 사진으로도 확인할 수 있다.

Fig. 7의 (a), (b), (c), (d)는 각각 125, 70, 44, 3.2 μm 의 입도별로 반응소결한 시편의 광학현미경 사진으로서 네시편 모두 실리콘과 graphite와의 반응으로 인한 β -SiC가 출발원료인 α -SiC 주위에서 생성되어 α -SiC와 결합하고 있음을 알 수 있고, β -SiC가 생성되고 남은 잔유기공에는 free silicon이 기공을 채우고 있어 거의 pore-free인 소결체를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 소결체의 입도가 작아질수록 출발원료인 α -SiC와 새로운 생성입자인 β -SiC가 서로 matrix를 형성하여 α -SiC와 β -SiC를 구별할 수 없는 형태가 많이 관찰되었고, 순수한 free silicon으로 존재하는 지역이 감소함으로써 입도가 큰 시편보다 상대적으로 더욱 치밀한 소결체를 형성하고 있어, 이에 따라 소결밀도나 강도등의 특성이 증가된 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

반응소결법에 의하여 제조된 소결체의 특성을 출발원료인 α -SiC의 입도에 따라 분석하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결밀도는 α -SiC 입도가 작을수록 증가하여 3.2 μm 의 소결시편인 경우에는 약 3.05 g/cm^3 를 나타내 SiC의 이론밀도에 근접하고 있었으며, 이때 free silicon의 함량은 약 15 w/o였다.

2) 소결시편의 흡수율 및 기공율은 입도가 작아져 소결밀도가 증가할수록 감소하였으며, 0.05%, 0.17%의 흡수율 및 기공율 값을 나타냄으로써 거의 pore-free인 소결체를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

3) 소결시편의 꺾임강도도 입도가 작아져 소결밀도가 증가함으로써 그 값이 증가하여 최고 약 40 kg/mm^2 의 우수한 강도값을 나타내었다.

4) 소결시편에 대한 상분석 및 미세구조의 관찰결과 실리콘과 graphite와의 반응으로 인한 β -SiC의 생성을 확인할 수 있었으며, 소결체의 입도가 작아질수록 α -SiC와 β -SiC가 서로 matrix를 형성하여 상당히 치밀한 소결체를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Prochazka and R. J. Charles, "Strength of Boron Doped, Hot-Pressed Silicon Carbide", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 52 (12) 885-891 (1973)
2. H. Tanaka, Y. Inomata and H. Kawabata, "Strength of Hot-Pressed SiC by the Addition of Al and B", *Yogyo-kyokai-shi*, 88 (9) 570-574 (1980)
3. J. M. Bind and J. V. Biggers, "Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 304-306(1975)
4. S. Prochazka : *Special Ceramics 6*(Edited by P. Popper), B. Ceram. R. A., Stoke-on-Trent, p. 171 (1975)
5. S. Prochazka : *Ceramics for High Performance Applications*(edited by J. J. Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz), Brook Hill Pub. Co., p. 253 (1974)
6. P. Kennedy, J. V. Shennan, P. Braiden, J. McLaren and R. Davidge : *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 22, 67 (1973)
7. C. W. Forrest and P. Kennedy : TRG Report 2588 (S)
8. C. W. Forrest and P. Kennedy and J. V. Shennan, "Special Ceramics 5", British Ceramic Research Association, 99-123 (1972)
9. P. Kennedy and B. North : *Special Ceramics 7*(edited by D. Taylor and P. Popper), Brit. Ceram. Soc., Shelton House, Stoke-on-Trent, p. 9 (1981)
10. U. S. Pat. 2, 938, 807.
11. M. Srinivasan and M. Kasprzyk, "Effect of Microstructure on the Mechanical Properties of Reaction Sintered Silicon Carbide", Presented at the Fall Meeting of the Basic Science Division of the American Ceramic Society. New Orleans La, November (1979).
12. U. S. Pat. 3, 495, 939.