

α -SiC의 상압소결에서 B₄C가 불균일수축에 미치는 영향

최병철·이문호

영남대학교 금속공학과

(1990년 3월 5일 접수)

Effect of Boron Carbide on Nonuniform Shrinkage during Pressureless Sintering of α -SiC

Byung Chull Choi and Moon Ho Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Yeungnam University

(Received March 5, 1990)

요 약

소결조제로 B₄C 및 페놀수지를 사용한 α -SiC의 상압소결에서 소결체의 불균일수축을 조사하였다. 조립분으로 부터 제조된 성형시편을 2150°C에서 30분간 아르곤분위기에서 소결하였다. seasoned 흑연도가니내에서 소결된 시편은 균일한 수축을 보였으나, unseasoned 도가니 내에서는 왜곡된 형태를 나타내었다. 이러한 불균일수축(불균일소결)에 의한 왜곡현상은 승온중에 탄소와 SiO₂의 환원반응에서 발생된 CO 가스가 B₄C와 반응한 결과로 시편표면에서 B가 휘발 손실되어 농도구배가 발생한 것에 주로 기인된다.

ABSTRACT

The nonuniform shrinkage has been investigated in pressureless sintering of α -SiC, where boron carbide and phenolic resin as a carbon source are used as densification aids. Compacted specimens, prepared from the granulated powder, were sintered at 2150°C for 30 min in Ar atmosphere. Using the fresh and unseasoned graphite crucible, the upwarped specimens were obtained, while specimens were uniformly shrunk in the seasoned crucible. This effect is mainly due to the nonuniform distribution of boron carbide during heating, which originates in the reaction of boron carbide with CO gas, providing from the result of SiO₂ reduction with carbon during heating.

1. 서 론

천이금속의 탄화물이나 질화물계 재료는 고온강도가 우수하고 내열충격성이 뛰어나 가혹한 응력조건하에서 사용되는 고온구조용 재료에 적합하다. 이들중에서 SiC는 상온강도와 열분해온도가 높을뿐만 아니라, 표면에 silica 방어층을 형성하기 때문에 1200°C 이상에서의 산화분위기

중에서도 안정하며 열팽창계수가 작고 내화확성도 우수하다. 그러나 SiC는 공융결합성이 큰 재료이므로 고밀도의 소결체로 제조하기 힘들며, 복잡한 모양의 제품을 생산하는데 필요한 공정상의 문제로 그 응용이 제한을 받아왔다.

SiC 소결체는 상압소결, 반응소결, 가압소결(HP), 열간정수압소결(HIP) 등의 방법으로 제조되고 있는데, 복잡한 형태로 제조할 때는 상압소결이 가장 경제적인 방법

이다. 단 SiC의 상압소결은 소결조제 없이는 완전히 치밀한 상태로 소결이 불가능하다

SiC 상압소결의 성공은 붕소(또는 B₄C)와 탄소를 동시에 첨가함으로써 얻어졌으나, 치밀화에 영향을 주는 소결조제의 주역할은 정확히 밝혀진 바 없다. Prochazka가 제시한 바에 의하면 탄소(C)는 SiC 표면의 산화층을 환원시키는 작용을 하며 붕소(B)는 입계에 편석되어 γ_{6b} 를 감소시킴으로 인해 소결이 가능한 열역학적 조건($\gamma_{6b}/\gamma_{6v} < \sqrt{3}$)의 장벽을 감소시킨다고 하였다¹⁾. Greskovich 등은 B가 저온에서의 표면확산을 억제하여 입자의 성장을 제어함으로써 고온에서 일어나는 입계 또는 체적 확산에 의한 치밀화를 촉진시킨다고 하였다²⁾. 또한 Suzuki 등은 소결조제에 의해 입계에 생성되는 제2상을 통하여 물질수송이 일어나며 이것에 의해 치밀화가 촉진되는 고상소결모델을 제시하였다³⁾. 이러한 제의는 과잉 B나 B-rich 상이 입계에 존재함을 가정해야 한다. 그러나 Carter 등은 B가 입계에 존재하는 것이 아니라 소결체 기공의 자유표면에 존재함을 발표했다⁴⁾. 그러므로 입계에 B가 존재하지 않는다는 사실은 소결에서 확산속도를 향상시키는 B의 역할이 불확실하다는 것을 의미하게 된다. 이와 같이 SiC 소결에서 B와 C의 역할에 대해 많은 연구가 있었지만 서로 다른 견해를 보이고 있다. 하지만 이러한 원소가 치밀화에 영향을 준다는 점은 확실하다

소결은 제조공정에서 가장 중요한 단계이다. 소결시에는 치밀화에 의한 선수축이 일어나며, 성형방법에 따라 수축형태가 변한다⁵⁾. 성형체 내에서 성형밀도가 불균일하게 분포되면 왜곡, 균열 혹은 내부응력 등이 발생한다. 이런 결과는 소결중 온도분포가 불균일할 때도 일어난다. 그러므로 균일한 제품을 얻기 위해서는 일정한 성형뿐만 아니라 온도분포의 엄격한 조정이 필요하다. 불균일소결과 수축은 상대적으로 치밀한 충전영역 혹은 미세한 입자를 가지는 영역과 보다 큰 기공을 갖는 다공영역이 동시에 존재할 때도 발생한다. 즉 좀더 미세한 기공이나 입자를 갖는 영역은 보다 큰 기공이나 입자로 된 영역에 비해 소결의 최종 단계에서 먼저 치밀화가 일어난다. 또한 소결조제가 불균일하게 분포할 때도 이와 유사한 결과를 얻을 수 있다⁶⁾.

본 연구에서는 소결조제로 B₄C 및 페놀수지를 사용한 α -SiC의 상압소결에서 성형공정, 승온과정 및 소결분위기에 따른 소결체의 불균일수축을 조사하였으며, 특히 소결중 발생하는 왜곡현상에 관한 B₄C의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 원료는 α -SiC 분말(Lonza Ltd., Switzerland, UF-15; Table 1), B₄C 분말(Kojundo Co., Japan, 11834B, 78.28%B) 및 페놀수지(Kolon Co., Korea, KRP-710P; resole, 42%C) 등이다. SiC 분말 100wt%에 소결조제로서 B₄C 형태의 B(0.2-0.8 wt%) 및 페놀수지형태의 C(2-5wt%), 결합제(PVA, 2 wt%)를 첨가한 뒤, 아세톤과 증류수를 분산매로 사용하여 습식 볼 밀링법(polyethylene pot, SiC ball)으로 48시간 동안 혼합하였다. 이렇게 만들어진 slurry를 분무건조시켜 구형의 분말로 조립하였다(Fig.1 참고).

1방향(single action) 및 2방향(double action) 가압에 의해 1000-3000kg/cm²의 성형압으로 직경 12.5mm, 두께 2-3mm의 disc 형태로 성형체를 제조한 후, 90-100°C에서 2시간 동안 curing 하였는데, 이때 성형체의 생밀도는 1.9-2.0g/cm³이었다.

800°C에서 2시간 동안 Ar 분위기에서 하소시킨 뒤에 시편을 원통형 흑연도가니에 담아 수직흑연저항로(Centorr Co., U.S.A., Series 46)를 사용하여 2150°C에서 30분 동안 Ar 분위기 중에서 소결하였다. 이때 B₄C 분말을 소결분위기 조절용으로 시편과 함께 흑연도가니에 넣어 사용하였다(이하 seasoned 도가니로 칭함). 승온속도는 1200°C 이하에서 900°C/hr, 1200°C 이상에서 100-900°C/

Table 1. Characterization of SiC Powder(Lonza UF-15)

	SiC	O ₂	F·C	Si	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	비표면적	D ₅₀
wt%	98.3	1.32	0.20	0.10	0.05	0.03	15.6m ² /g	0.48 μ m

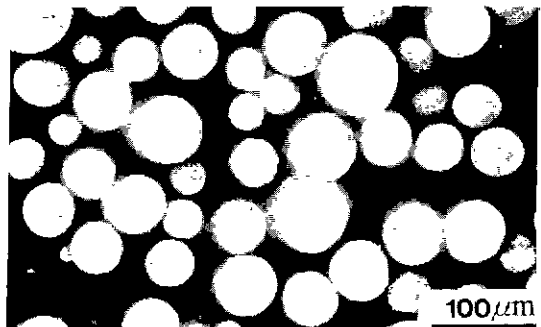


Fig.1. Optical photograph of granulated powder.

hr로 하였다.

체적밀도와 기공율은 아르키메데스법(ASTM C373-72)으로 측정하였으며, 소결체의 표면과 단면을 다이아몬드 paste로 미세 연마한 후 광학현미경으로 기공의 크기 및 분포를 관찰하고, 연마면을 etching하여 주사전자현미경으로 결정립의 모양과 크기를 조사하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 2는 2150°C에서 30분간 소결하였을 때 균일수축(a)과 불균일수축(b)을 일으킨 시편의 단면을 나타낸 것이다. 균일수축이 일어난 시편의 단면은 반듯한 형태이지만, 불균일하게 수축된 시편의 단면은 위로 볼록하게 휘어져 있으며, 두께 방향 뿐만 아니라 반지름 방향으로도 불균일하게 수축된 형태를 보이고 있다. 또한 불균일하게 수축된 시편의 단면에서는 다소 밝은 부분과 어두운 부분 즉, 시편의 표면 부근의 다공영역과 시편 내부의 치밀 영역이 동시에 존재함을 알 수 있다. 이러한 불균일수축(혹은 불균일 소결)은 앞에서 언급한 바와 같이(1) 성형체에서의 기공, 입자 및 생밀도의 불균일, (2) 소결중 온도의 불균일한 분포, (3) 소결조제의 불균일한 분포 등에 기인하므로 이들을 다음과 같이 검토하였다.

3.1. 성형체에서의 기공, 입자 및 생밀도의 불균일

성형체에서 밀도와 밀도분포는 성형방법, 속도, 성형압과 분말특성에 의존한다⁹⁾. 1방향과 2방향 가압에 의해 1000-3000kg/cm²의 압력으로 성형한 시편을 소결하여 보았으나 모든 시편이 균일수축을 나타내어 불균일수축에 대한 증거를 찾을 수 없었다. 또한 1방향 가압에 의해 1500kg/cm²미만의 성형압으로 성형한 시편을 소결한 경

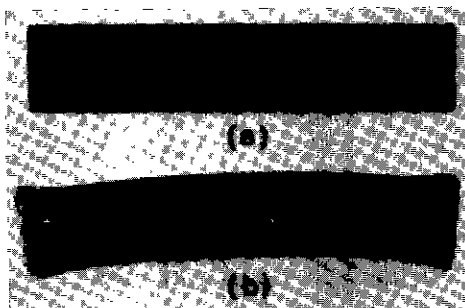
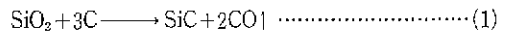


Fig. 2. Cross-sections of (a) uniformly and (b) nonuniformly shrunken SiC specimen, sintered at 2150°C for 30 min.

우에 Fig. 3에 나타나 있는 바와 같이 소결체 표면에 조립분의 경계와 기공이 존재하는데 위 아래면이 거의 같은 양상을 보인다. 이러한 것은 본 실험에서의 불균일수축이 성형압의 불균일한 분포 때문에 야기된 것이 아님을 의미한다.

3.2. 온도의 불균일분포

소결과정 중에 시편에 전달되는 열전달의 차이에 의한 온도구배의 발생은 로, 도가니, 분위기 그리고 승온과정에 주로 기인되며, 이러한 온도구배는 시편의 불균일한 수축의 원인이 될 수 있다. 1400-1600°C에서 C에 의한 SiC 분말표면의 SiO₂의 환원 반응은^{7,8)} 다음 식과 같다.



비표면적인 10m²/g 이상의 미세한 β -SiC는 승온중에 1700-1950°C에서 높은 소결성을 가지는데, 1900-2000°C에서 폐기공률이 증가하고, 소결이 진행됨에 따라 폐기공율은 감소한다⁹⁾. 따라서 SiC 소결시, 1200°C에서 소결온도까지의 승온과정은 매우 중요할 것이다. 빠른 승온속도로 소결하면 복사보다 전도에 의한 열전달 속도가

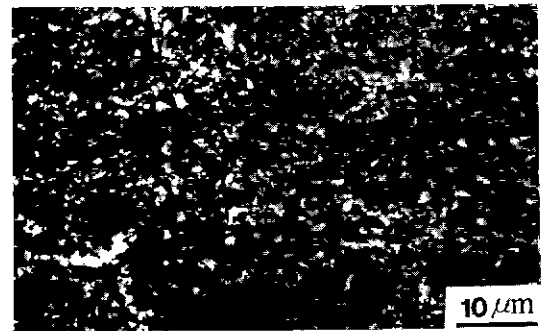


Fig. 3. The persistent interface intergranular pores at the (a) upper and (b) lower surfaces of sintered specimen.

빠르므로, 도가니에 닿는 시편의 하부(下部)에서의 온도가 상부(上部)에서의 온도에 비해 더 높게 된다. 따라서 승온중에 상부보다 하부에서 수축이 더 빨리 진행되는 것을 생각할 수 있다. 그러나 seasoned 도가니를 사용하여 빠른 승온속도(900°C/hr)와 느린 승온속도(100°C/hr)로 소결한 시편간의 형태상의 차이점은 관찰되지 않았으며 모든 시편이 균일한 수축을 보였다. 소결시 빠른 승온속도는 시편이 불균일 수축을 일으키는 원인이 될 수 있지만, 본 실험에서는 시편의 크기가 작기 때문에 승온속도가 빠른 배에도 시편내의 온도가 균일하였을 뿐만 아니라 수축도 균일하게 발생된 것으로 사려된다.

3.3. 소결조제의 불균일분포

Fig. 4는 seasoned 도가니를 사용하여 2150°C에서 30분 동안 아르곤분위기 중에서 소결된 시편에 대하여 B와 C의 첨가량에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. C의 첨가량이 2wt%인 시편들은 이론밀도(3.21g/cm³)에 대하여 84-92%의 낮은 소결밀도를 보인다. SiC 분말표면의 산화층을 환원시키는 데 필요한 C의 양은 (1)식의 반응과

Table 1을 고려할 때 약 1.5wt%가 되므로, 2wt%의 C는 산화층을 환원시키는 데는 충분하지만 소결이 불충분하게 일어났다 반면에 3-5wt%의 C는 치밀화가 거의 완전하게 이루어질 수 있는 충분한 양으로 추측된다.

Fig. 5는 0.6wt% B와 4wt% C를 첨가하여 2150°C에

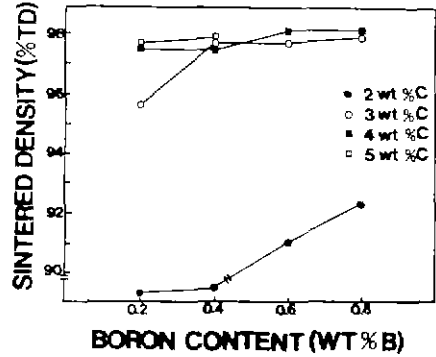


Fig. 4. Sintered density vs. the amounts of each additives(B,C) for SiC, sintered at 2150°C for 30min.

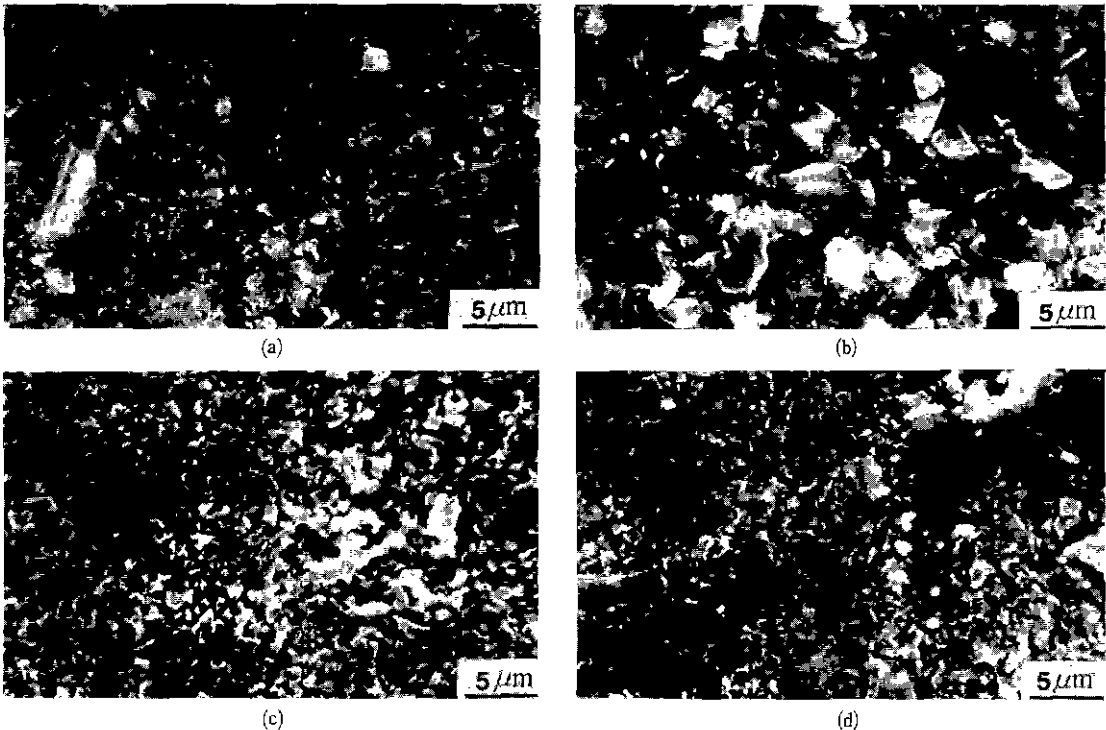


Fig. 5. Scanning electron micrographs for the as-sintered upper and lower surfaces ; (a) upper surface, uniformly shrunken, (b) lower surface, uniformly shrunken, (c) upper surface, nonuniformly shrunken, (d) lower surface, nonuniformly shrunken.

서 30분간 소결한 경우, 균일수축과 불균일수축이 일어난 시편의 위·아래표면의 소결조직을 나타낸 것이다. seasoned 도가니에서 소결된 시편은 균일수축을 보였으며, Fig.5(a), (b)에서 알 수 있듯이 위·아래의 소결조직이 유사하다. 반면에 분위기용 B₂C 분말이 첨가되지 않은 unseasoned 도가니에서 소결된 시편은 불균일수축을 보였으며, 아래 (Fig.5(d))보다 윗표면(Fig.5(c))이 보다 큰 기공율과 기공 크기 그리고 작은 입자를 나타내고 있다. 이러한 위·아래표면의 미세조직 차이는 소결 조제 혹은 온도의 불균일한 분포 때문에 생길 수 있다.

Fig.6은 불균일한 수축을 나타낸 시편의 단면의 상, 중, 하에서 기공의 분포와 미세조직을 주사전자현미경으로 조사한 결과이다. 단면의 중앙부에서는 소결이 가장 잘 진행되어 크기가 작은 기공과 낮은 기공율 그리고 큰 입자들이 관찰된다(Fig.6(b)). 불균일한 온도분포가 불균일수축의 주된 원인이 되려면, 도가니에 직접 닿은 시편의 하부가 열전도에 의해 온도가 가장 높은 곳이므로, 다른 부분에 비해 가장 치밀한 영역이 되어야 한다. 그러나 Fig.2(b)에서 으뭉한 하부의 가장자리는 시편의 내부에 비해 덜 치밀하므로, 불균일수축이 온도의 불균일한 분포

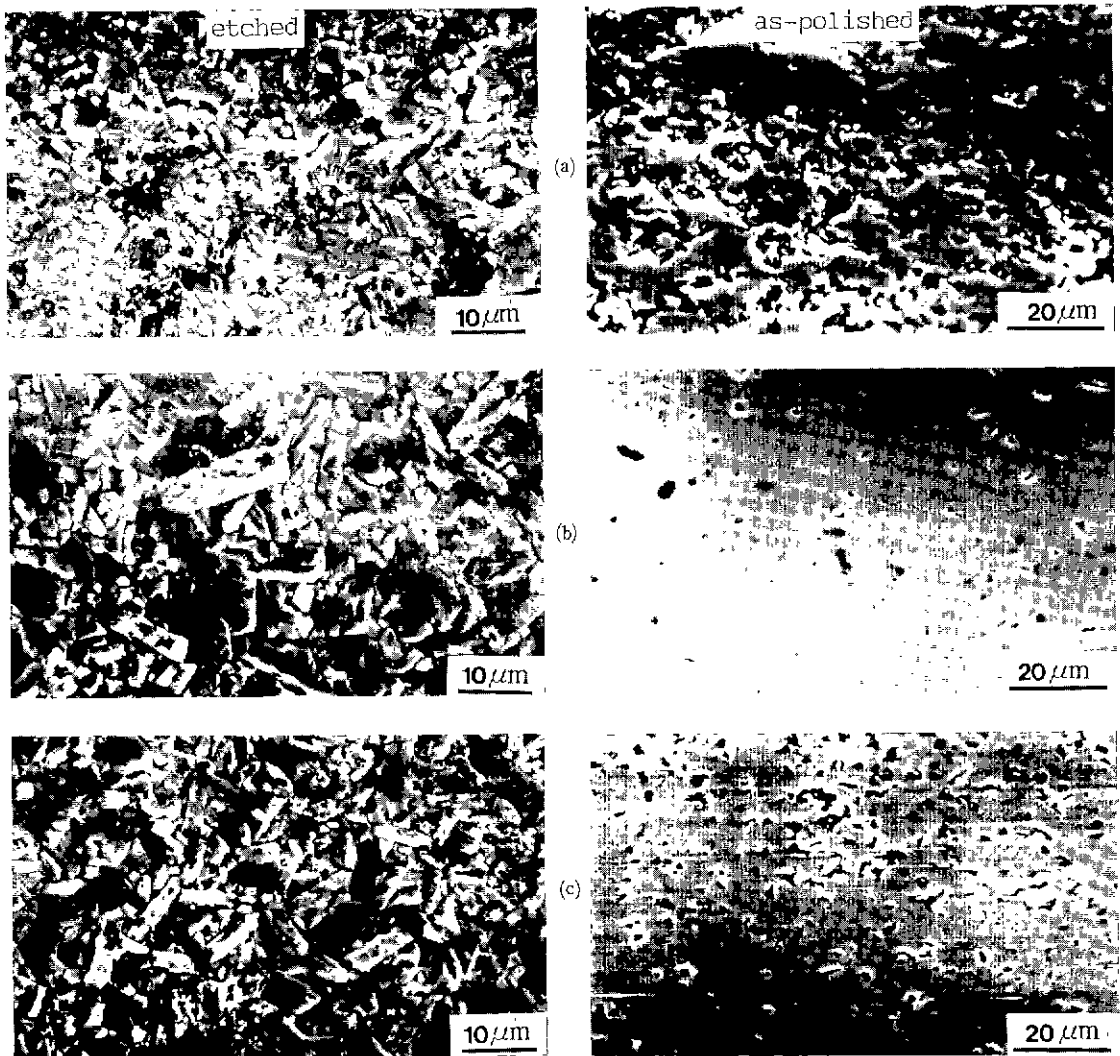


Fig. 6. Micrographs of (a) upper, (b) middle and (c) lower parts in the cross-sectioned surface for warped specimen.

에 주로 기인되지는 않은 것으로 사려된다.

한편, 시편의 불균일수축이 소결조제의 불균일한 분포에 기인될 수 있다. 소결조제로 사용된 두 원소중 C는 1500°C 미만에서 SiC의 산화층을 환원시킨 후 CO 형태로 기체화되며, Fig.4에서 알 수 있듯이 3wt% C 이상 첨가되면 소결이 충분히 일어나므로, 본 실험에서 C는 불균일수축에 영향을 거의 주지 않는다고 할 수 있다. 반면에 B₄C는 (1)식에 의해 생긴 CO 가스와의 반응이 1200°C 이하에서는 불가능하지만 보다 고온에서는 가능성이 있다¹⁰⁾. 따라서 B₄C와 CO 가스의 반응성을 조사하기 위해 세 종류의 B₄C 분말을 준비하였다.

- standard-B₄C : 출말시료로 사용한 B₄C 분말.
- CO-B₄C : B₄C 분말 0.5g 과 CO 가스 100ml 를 1600°C에서 20분간 Ar 분위기 (1기압)에서 반응시킨 후 잔류한 분말.
- season-B₄C : season 용으로 도가니에 첨가되어 7회의 시편제조(소결)를 거친 후 도가니에 잔류한 B₄C 분말.

이들에 대한 전체탄소량(W_{TC})과 붕소량(W_B)의 정량분석 결과는 Table 2에, X-선 회절 분석 결과는 Fig.7에 나타나 있다. CO 가스와 접촉한 CO-B₄C 분말의 전체탄소량이 standard-B₄C에 비해 증가하는 반면에 붕소량은 감소함을 보인다. 이것은 B₄C가 CO 가스와 반응하여 휘발성의 산화붕소(BO)와 free C로 되는 근거가 될 수 있다. 또한 소결에 이용된 season-B₄C 분말의 경우, B₄C에 대한 free C 함량의 비가 standard-B₄C에 비해 매우 큰 값을 보인다. 이러한 점도 시편내의 B₄C가 소결중에

Table 2. Analysis of Three Kinds of Boron Carbide Powder.

Kind of B ₄ C power	Content (wt%)		Intergrated intensity ratio ^{†)} (I _C /I _{B₄C})
	total C ^{*)}	total B ^{**)}	
Standard-B ₄ C	20.92	78.70	0.211
CO-B ₄ C	24.21	73.84	0.343
Season-B ₄ C	30.56	69.01	1.255

*) measured by Carbon Determinator (LECO, WR-12)
 **) measured by Inductively Coupled Plasma (Jovin Yvon, JY 38-Type)
 †) calculated from Fig.7

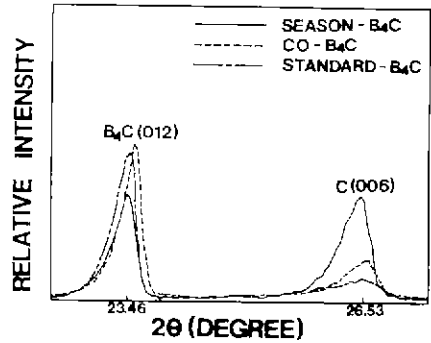
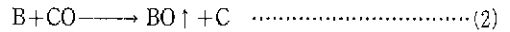
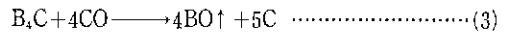


Fig.7. X-ray diffraction patterns for B₄C powders, standard-B₄C(unreacted and fresh), CO-B₄C (reacted with CO gas) and season-B₄C(used in sintering).

CO 가스와 반응하는 가능성을 시사한다. H.Tanaka⁹⁾ 등과 W D Carter¹¹⁾ 등은 SiO₂와 C의 환원반응((1)식)에서 발생한 CO 가스가 B와 반응하여 (2)식처럼 산화붕소와 탄소로 된다고 하였다.



이와 유사하게, 소결 중 SiO₂의 환원에서 발생한 CO 가스는 시편내에 있는 B₄C와 반응하여 다음식과 같이 휘발성의 BO가 발생하며, 이런 결과로 시편의 표면에는 B의 부족이 발생하게 될 것으로 추측되나, BO의 생성과 B의 부족은 확인하지 못하였다.



또한 도가니의 바닥에 직접 닿은 시편의 아랫표면은 다른 표면에 비해 휘발성의 산화붕소가 방출될 기회가 작으므로, 아랫표면의 B 함량은 다른 표면에 비해 높게 된다. 따라서 보다 높은 B 함량을 가지는 시편의 아랫부분이 상대적으로 나은 소결능을 가지기 때문에 소결시편은 위로 볼록하게 왜곡된다.

결과적으로, 본 실험에서는 승온중에 B₄C와 CO 가스의 반응으로 인하여 B의 불균일분포가 일어났으며, 이로 인하여 시편의 불균일수축 혹은 왜곡이 일어났을 것으로 추측된다. 그러나 동일 시편내에서 B의 분포에 대한 정량적인 분석을 통해서 이러한 가정이 명확히 증명될 것이다.

4. 결 론

소결조제로 B₄C 및 페놀수지를 사용한 α -SiC의 상압소결에서, 소결시편의 불균일 수축을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 2150°C, 30분, unseasoned 도가니에서 소결한 시편은 불균일 수축 즉 왜곡이 관찰되며, seasoned 도가니에서 소결한 시편은 균일한 수축을 보인다.

2) 소결중 1400-1600°C의 저온에서, 첨가제 C에 의한 SiO₂의 환원반응에 의해 발생된 CO 가스가 B₄C와 반응함으로써, 한 시편내에서 B의 농도구배가 발생하며 이것이 불균일 수축의 주된 원인이다.

[감사의 글]

본 연구는 교비 연구비의 지원으로 수행되었으며, 학교당국에 감사드리는 바이다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, "Sintering of Silicon Carbide *Mater. Sci. Res.*, **9**, 421-31 (1975).
2. C. Greskovich, J.H. Rosolowski, "Sintering of Covalent Solids," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8) 336-43, (1976).
3. H. Suzuki, T. Hase, "Some Experimental Consideration on the Mechanism of Pressureless Sintering of Silicon Carbide," *Proc. Int. Sympo. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics*, S. Somiya and S. Saito, GakujutsuBunken Fukvu-kai, 345-365, (1979).
4. W.D. Carter, P.H. Holloway, "Boron Distribution in Sintered Silicon Carbide," *Ad. Ceram. Mater.*, **3** (1), 62-65, (1988).
5. W.D. Kingery, "Ceramic Fabrication Processes," The Technology Press of Massachusetts Institute of Technology, pp. 57, (1958).
6. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley & Sons, New York, pp. 461, (1988).
7. P.D. Miller, J.G. Lee and I.B. Cutler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (3-4) 147-9, (1979).
8. H. Tanaka, Y. Inaomata, H. Tsukuda and A. Hagimura, "Normal Sintering of β -SiC Powder-Amount of Boron and Carbon Additives," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92** (8) 461-5. (1984).
9. O. Abe, T. Nagaoka, M. Yamamoto, N. Ohtake and M. Asuwa, "Influence of Powder Properties on Sintering Behavior of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **97** 837-43, (1989).
10. A. Lipp, *Technische Rundshaw*, **14** (28), 33, (1965).