

탄화규소 분말의 주입성형 및 소결체의 특성

한인섭 · 양준환

한국동력자원연구소

(1991년 4월 24일 접수)

Preparation and Properties of Reaction Bonded Silicon Carbide by Slip Casting Method

In-Sub Han and Joon-Hwan Yang

Korea Institute of Energy and Resources

(Received April 24, 1991)

요 약

엔지니어링 세라믹스의 제조공법 중 주입성형법에 대하여 slip 내에서의 입자간 상호작용을 연구함으로써 균일하고 성형밀도가 높은 성형체를 제조하고, 그 소결체를 얻는데 목적이 있다. α -SiC와 탄소분말로 제조된 slip 내에서의 제타전위, pH에 따른 slip의 점도, 분산제의 첨가량에 따른 slip의 점도 등을 측정하여 slip의 안정성을 조사하고, 최적의 조건에서 성형하여 400~600°C까지 N₂ gas에서 열처리 후 1550°C, 10⁻¹ mmHg의 조건에서 급속실리콘을 용융시켜 반응소결 탄화규소 소결체를 제조하였으며, 이때의 소결밀도는 3.0 g/cm³, 꺾임강도는 580 MPa이었다.

ABSTRACT

Among various forming techniques for ceramics, we have studied the slip casting method for the binary system of SiC and carbon. The stability of the slip of silicon carbide and carbon were investigated by measurements of zeta potential, viscosity, sedimentation height, and also studied as functions of pH and amounts of dispersants. A preform of SiC and C was prepared by slip casting and heat treatment at 400~600°C under N₂ gas. The preform was reacted with Si metal at 1550°C, 10⁻¹ mmHg to give rise a reaction bonded SiC with a density of 3.0 g/cm³ and a bending strength of 580 MPa.

1. 서 론

탄화규소(SiC)나 질화규소(Si₃N₄)와 같은 비산화물계 세라믹스는 엔지니어링 세라믹스의 대표적인 재료들로서 이들 세라믹스는 강도가 높고 내열충격성 및 내식성이 우수하다는 공통적인 장점을 보유하고 있어 현재 기계 구조용 세라믹스로 다양하게 이용되고 있다. 그러나 이와 같은 비산화물계 세라믹스는 공유결합성이 강하여 소결 성이 낮을 뿐만 아니라 원료분말 자체의 성형성이 거의 없기 때문에 치밀질, 고강도의 소결체를 제조하기 위해서는 우선 성형공정에 대한 연구가 기본적으로 수행되어야 한다.

일반적으로 세라믹스의 성형방법은 성형체의 형상과 제품의 요구특성에 따라 여러가지가 있으며, 이들 성형

방법 중 주입성형은 급형성형의 공정에서 발생될 수 있는 마찰현상에 의한 압력손실이나 불균일한 압력전달 등이 없으며, 설비가 저렴하고 성형체의 형상이나 치수에 제한을 받지 않는다는 장점이 있어 많이 이용되고 있는 방법이다.

주입성형에 있어서는 원료분말의 입도 및 형태, slip의 pH 및 점도, slip의 주입속도 및 석고에의 접착속도 등이 중요변수로 작용하게 되며, 이러한 변수들을 이용하여 탄화규소나 질화규소 분말에 대한 주입성형 특성이나 slip의 안정화에 대한 연구보고가 많이 발표되고 있으며¹⁻⁹⁾, 이들 중 M. Persson 등은 polyethyleneimines를 분산제로 하여 탄화규소 분말 slip의 특성에 대하여 연구하였으며, E. Carlstrom 등은 polyphenylene을 분산제로 하여 탄화규소 분말 slip의 특성 및 소결체의 미

Table 1. Specification of α -SiC and Graphite Powder

α -SiC	Average Particle size	0.65 μ m	
	Specific gravity	3.2	
	Specific surface area	12 m ² /g	
	Purity	SiC	>98%
		Free C	<1.0%
		SiO ₂	<0.6%
Total Al		>0.01%	
Total Fe		<0.03%	
Manufacturer	Showa Denko, Japan		
Graphite	Average Particle size	<10 μ m	
	purity	C 99.9%	
	Manufacturer	Acheson, U.K.	

세구조에 대한 연구를 수행한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 미립의 탄화규소 분말과 탄소 분말을 물과 혼합하여 현탁액을 만든 후 pH의 변화, 분산제 첨가량의 변화, 점도의 변화 등을 관찰하여 탄화규소 분말의 주입성형에 필요한 최적의 slip 조건을 조사하였으며, 이 최적의 slip을 이용하여 소형의 탄화규소질 tube와 사각시편을 성형하고 반응소결시킴으로써¹⁰⁻¹⁴⁾ 주입성형법에 의한 반응소결 탄화규소 소결체의 물리적 특성을 평가함에 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

출발원료인 α -SiC 분말과 탄소분말은 각각 일본 Showa Denko, 영국 Acheson 제품을 사용하였으며, Table 1에 이들 분말의 특성을 나타내었다.

또한 slip을 안정시키기 위한 분산제는 DARVAN-C (ammonium polymethacrylate, R.T. Vanderbilt Co., U.S. A.)와 SN-5468(ammonium polycarbonic acid, San-Nopco Ltd., Japan)를 이용하였으며, DARVAN-C는 양이온 계면활성제이고 SN-5468은 음이온 계면활성제이다. 한편 slip의 pH조절은 HCl과 NaOH를 사용하여 조정하였다.

2.2. Slip의 제조

탄화규소 분말의 주입성형 공정은 Fig.1과 같으며 α -SiC : carbon의 비를 70 wt% : 30 wt%로 혼합하고, 이 분말에 solid content가 70 wt%가 되도록 증류수를 첨가하여 24시간 불밀에서 습식혼합함으로써 slip을 제조하였다.

제조된 slip은 분산제의 첨가량과 pH를 변화시키면서

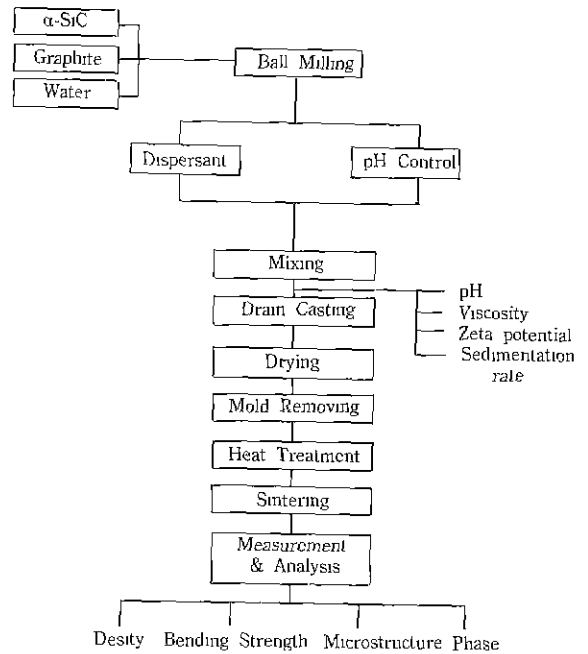


Fig. 1. Flow chart of experimental method.

pH에 따른 제타전위, pH에 따른 점도, 분산제의 첨가량에 따른 점도, 분산제의 첨가량에 따른 제타전위 및 침전높이 등을 측정하여 탄화규소 분말 slip의 최적조건을 제시하였으며, 이 최적의 slip을 이용하여 석고 mold에서 사각시편(L40×W10×H3 mm) 및 관형시편(ϕ 12×L100 mm)을 성형하였다.

2.3. 소결체의 제조

성형된 관형시편 및 사각시편은 반응소결하기 전에 성형체내에 존재하는 분산제나 pH 조절제 등의 유기물을 휘발시키기 위해 100 $^{\circ}$ C/hr의 승온속도로 실온에서 400 $^{\circ}$ C까지는 공기 중, 400 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ C는 N₂ gas 중에서 열처리한 후 감압장치가 되어 있는 super kanthal tube로에서 300 $^{\circ}$ C/h의 승온속도로 1550 $^{\circ}$ C, 10⁻¹ mmHg의 조건으로 금속실리콘을 용융시켜 30분 동안 유지시킴으로써 반응소결 탄화규소를 제조하였다.

2.4. 측정 및 분석

2.4.1. Slip의 특성

제조된 slip은 pH를 변화시키고 분산제의 첨가량을 변화시키면서 pH에 따른 제타전위, pH에 따른 점도, 분산제의 첨가량에 따른 점도, 분산제의 첨가량에 따른 제타전위 및 침전높이 등을 측정하였으며, pH는 TOA

pH meter(TOA Electronics Ltd., Japan), 점도는 Brookfield Viscometer(Model LVT, Brookfield Engineering Lab., U.S.A.), 제타전위는 Zeta potential analyzer(Micro-meritics, U.S.A.)를 이용하여 측정하였으며 침전높이는 0.5g의 slip을 15 ml의 증류수에 분산시킨 후 pH에 따른 침전높이로써 측정하였다.

2.4.2. 소결체의 특성

최적의 slip을 이용하여 성형체를 제조하여 반응소결시킨 탄화규소 소결체의 특성은 소결밀도, 3점 꺾임강도 측정 및 상분석, 미세구조 관찰을 수행하였으며, 3점 꺾임강도는 L40×W10×H3 mm의 시편을 1 μm의 diamond paste로 표면을 연마한 후 만능강도시험기(Instron 1122, U.S.A.)을 이용하여 하부 span 30 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건에서 측정하였다. 상분석은 X-ray diffractometer(Philips PW 1840, Netherlands)를 이용하여 30 KV-15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 측정하였으며, 미세구조는 9 μm, 6 μm, 3 μm, 0.25 μm, 0.1 μm의 diamond paste로 차례로 연마한 후 광학현미경(Nikon, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등전점(Isoelectric point)의 측정

탄화규소 분말 slip의 등전점은 약 pH=4~4.5 부근으로 알려져 있지만 이 값은 원료분말에 함유되어 있는 산소의 양에 따라 달라지며, 일반적으로 산소의 함유량이 많아지면 탄화규소 분말 slip의 등전점은 SiO₂의 등전점

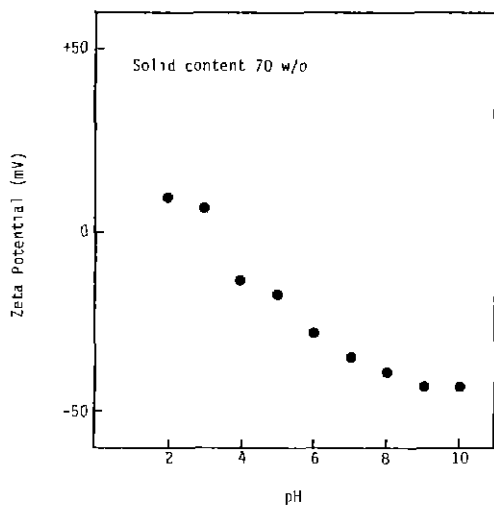


Fig. 2. Zeta potential of the diluted slip of a 7 : 3 ratio of SiC to C as a function of pH.

인 pH=2.5 부근으로 낮아진다고 알려져 있다⁷⁾

따라서 사용하고자 하는 탄화규소 분말 slip의 등전점을 측정하는 것은 주입성형에 있어서 반드시 필요한 공정이며, Fig. 2는 본 연구에서 사용한 α-SiC와 탄소분말을 분산제없이 혼합한 slip에 대해 등전점을 결정하기 위해 pH의 변화에 따른 제타전위를 측정한 결과로써 pH<3에서 양전하를 나타내다가 pH=4부터는 음전하를 나타냄으로써 pH=3.3의 값에서 제타전위가 0(Zero)으로 되는 등전점이 존재함을 알 수 있었다. 또한 pH값이 증가함에 따라 제타전위 값은 감소하여 pH>9부터는 약 -40 mV로 일정하게 유지됨으로써 이 값에서 slip내의 입자들 사이에 반발력이 증가하여 정전기적으로 안정화되고 있음을 알 수 있었다.

3.2. pH의 영향

Fig. 3은 α-SiC와 탄소분말의 혼합된 slip에 대해 각 pH값에서 전단속도의 변화에 따른 점도의 변화를 측정된 결과로서 모든 slip이 전단속도가 높아질수록 점도가 감소하고 있으나 pH의 값이 증가할수록 점도의 값은 낮아져 pH=9와 pH=10인 slip이 전단속도 60(S⁻¹)에서 10² mPa·s의 값을 나타냄으로써 이 영역에서 가장 분산성이 우수함을 알 수 있었다. 또한 이러한 결과는 Fig. 4의 pH=4인 slip과 pH=9인 slip에 대한 반사현미경 관찰 결과에서도 알 수 있듯이 pH=9인 slip이 pH=4인 slip에

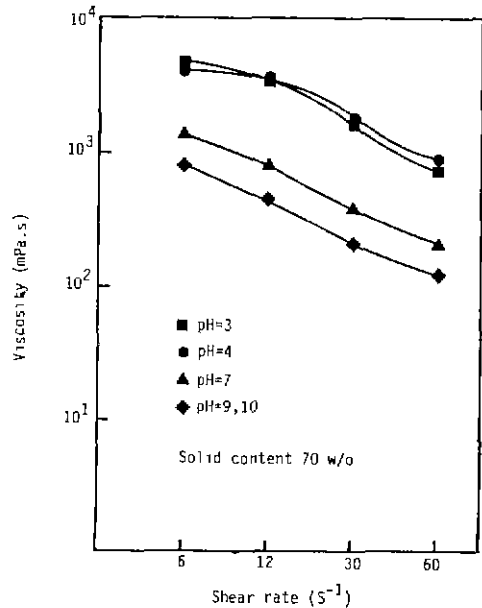


Fig. 3. Viscosity of the slip of α-SiC and C slip as a function of shear rate.

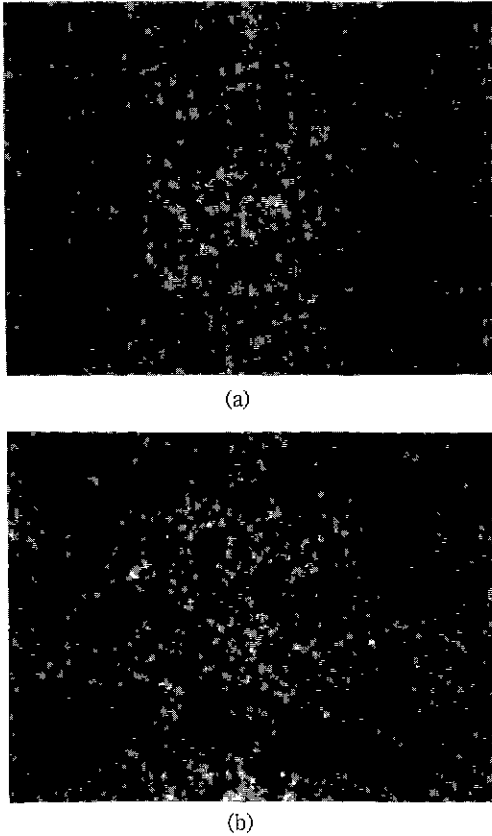


Fig. 4. Optical micrographs of α -SiC and C slip ($\times 600$).
(a) pH=4 (b) pH=9

비해 입자(검은 부분)들이 응집됨이 없이 고르게 분산되어 있어 전술한 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 분산제의 영향

Fig. 5는 α -SiC와 탄소분말이 혼합된 slip에 두 가지 분산제 중 DARVAN-C의 양을 변화시키면서 전단속도에 따른 점도를 측정된 결과로써 분산제가 첨가되지 않거나 0.1 w/o, 0.75 w/o 또는 1.0 w/o의 분산제가 첨가된 slip의 경우에는 전단속도가 증가하면서 점도가 감소되고 있으나, 0.25 w/o나 0.5 w/o의 분산제가 첨가된 경우의 slip은 전단속도의 변화에 관계없이 일정한 점도값을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 다시 말하면 전단속도와 전단응력이 비례하고 있는 뉴우톤 유체가 형성되었음을 의미하며 또한 입자들이 응집됨이 없이 고르게 분산되고 있음을 의미한다.

한편 Fig. 6는 SN-5468 분산제를 첨가한 후 Fig. 5에서와 같이 첨가량을 변화시키면서 전단속도에 따른 점

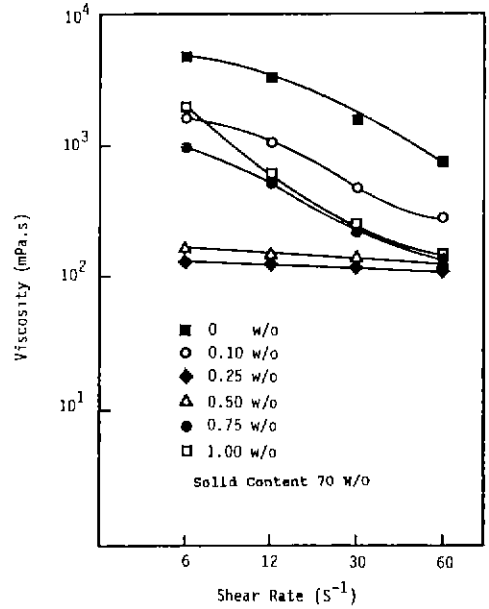


Fig. 5. Viscosity of the slip of α -SiC and C as a function of shear rate in various concentration of DARVAN-C dispersant.

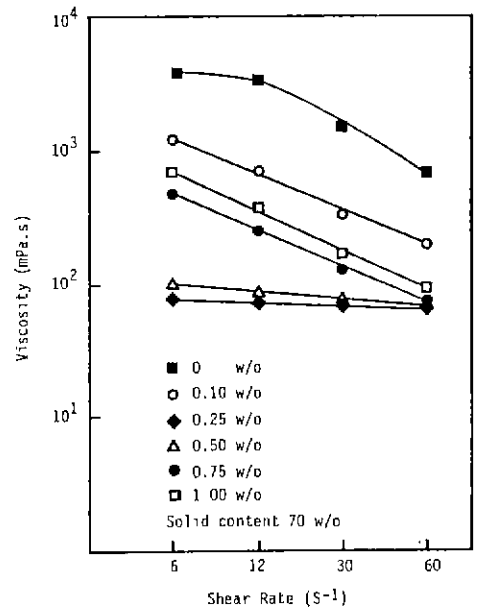


Fig. 6. Viscosity of the slip of α -SiC and C as a function of shear rate in various concentration of SN-5468 dispersant.

도를 측정된 결과로서 여기에서도 DARVAN-C를 첨가하였을 때와 동일한 결과를 나타내었다.

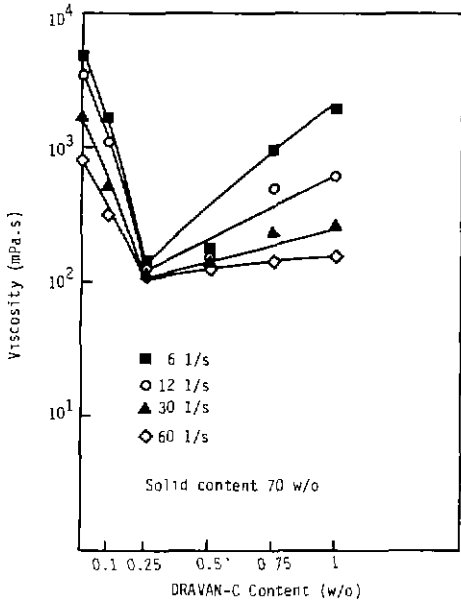


Fig. 7. Viscosity of the slip of α -SiC and C as a function of DARVAN-C dispersant contents.

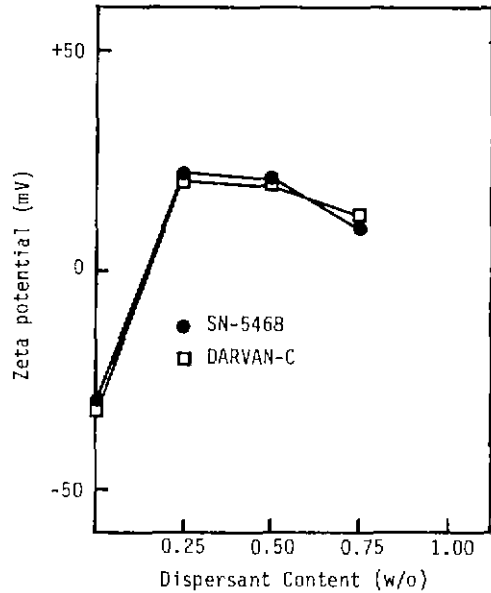


Fig. 9. Zeta potential of the slip of α -SiC and C as a function of dispersant contents.

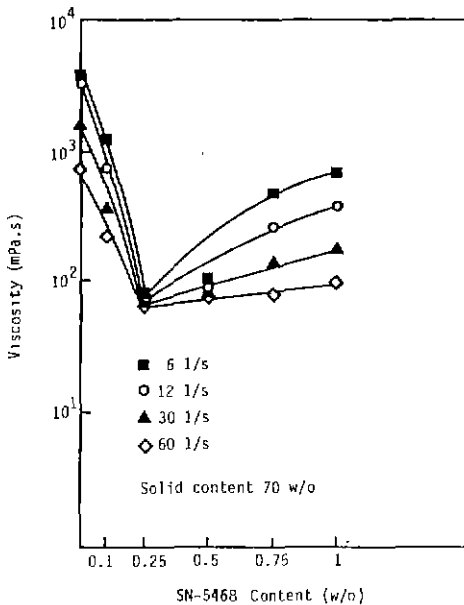


Fig. 8. Viscosity of the slip of α -SiC and C as a function of SN-5468 dispersant contents.

또한 전술한 결과를 이용하여, Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 분산제의 첨가량과 점도와의 관계를 도출하여 보면 분산제의 종류에 관계없이 0.25 w/o와 0.5 w/o의 분산제가 첨가되었을 때의 점도의 값이 거의 변화가

없으며, 또한 이 영역에서 약 10^2 mPa.s로 가장 낮은 점도값을 나타냄으로서 전술한 결과를 명확히 증명해주고 있으며 분산제의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가되는 것으로 보아 입자들이 다시 응집되고 있음을 알 수 있었다.

또한 분산제의 첨가량에 따른 제타전위를 측정된 결과 (Fig. 9) 전술한 결과에서 최저의 점도값을 나타내고 전단속도에 관계없이 거의 일정한 점도값을 나타낸 0.25 w/o와 0.5 w/o의 분산제를 첨가하였을 때 제타전위 값이 약 20 mV로 일정하게 나타냄으로써 이 영역의 분산제가 첨가된 slip이 정전기적으로 안정되고 있음을 알 수 있었다.

이와 같이 전술한 결과들은 pH의 변화나 분산제의 첨가량에 따른 입자의 침전속도를 측정함으로써 확인할 수 있으며, Fig. 10은 Fig. 2의 결과에서 제타전위가 0 (Zero)으로 나타난 pH=4인 slip과 제타전위가 약 -40 mV로 나타난 pH=9인 slip에 대해 분산제의 첨가량을 변화시키면서 침전높이를 측정된 결과이다. 먼저 (a)의 pH=4인 slip에 대해 보면 분산제를 첨가하지 않거나 많은 양의 분산제가 첨가되면 침전속도가 빨라짐을 알 수 있으며 0.25 w/o의 분산제가 첨가된 slip은 느린 침전속도를 나타내는 것으로 보아 등전점을 갖는 slip에서도 분산제의 첨가량을 적절히 조절하면 침전속도를 어느 정도는 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

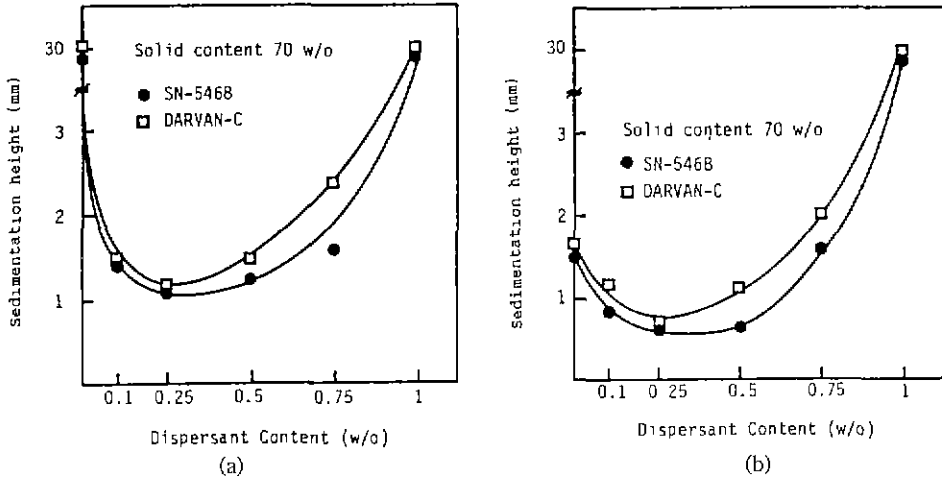


Fig. 10. Sedimentation height of the slip of α -SiC and C as a function of dispersant contents after 24 h. (a) pH=4 (b) pH=9

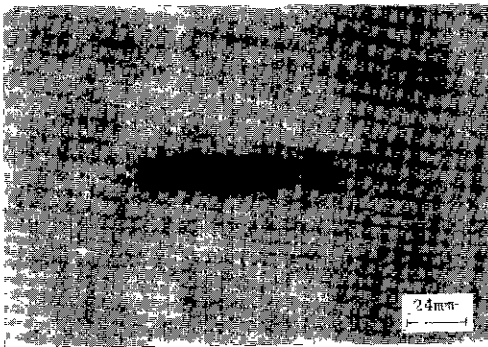


Fig. 11. Sintered body of reaction bonded SiC tube by slip casting.

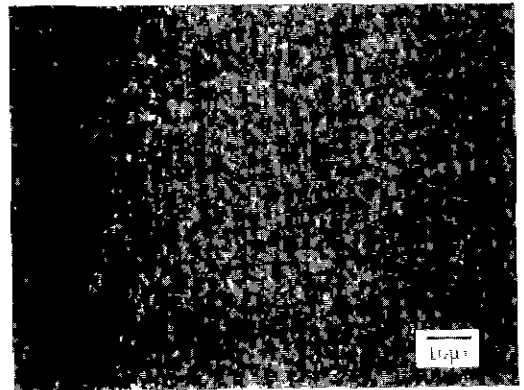


Fig. 12. Microstructure of reaction bonded SiC by slip casting.

한편 (b)의 pH=9인 slip에서는 pH=4인 slip에서와 달리 분산제를 첨가하지 않았을 때도 slip이 어느 정도 안정되어 느린속도로 침전되고 있으며 0.25 w/o나 0.5 w/o의 분산제 첨가시에는 거의 침전됨이 없이 장시간 안정된 slip을 유지하고 있었다. 특히 0.25 w/o의 분산제를 첨가하였을 때 가장 느린 침전속도를 나타내고 있으며 0.5 w/o 이상의 분산제 첨가시에는 첨가량이 증가함에 따라 침전속도도 빠르게 증가되어 많은 양의 침전물을 형성하였다.

따라서 지금까지의 결과들을 종합하여 볼 때 본 α -SiC 분말과 탄소분말이 혼합된 slip에서의 안정화를 위한 최적조건은 pH=9에서 0.25 w/o의 분산제를 첨가하였을 경우임을 알 수 있었다. 한편 이러한 최적조건을의 slip을 제조하여 소형($\phi 12 \times L100$ mm)의 tube 및 사각시편(L

$40 \times W10 \times H3$ mm)을 성형한 결과 균열이나 두께의 차이가 없는 tube 및 사각시편을 성형할 수 있었으며, 이때의 성형밀도는 $1.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 이었다.

3.4. 미세구조, 소결밀도 및 썩임강도의 측정

Fig. 11은 pH=9에서 0.25 w/o의 분산제를 첨가한 slip을 이용하여 소형의 tube를 성형한 후 1550°C , 10^{-1} mmHg에서 금속실리콘을 용융시켜 30분 동안 유지시킴으로써 반응소결시킨 tube 시편의 사진으로서 균열이 없는 소결체가 제조되었음을 알 수 있다.

또한 Fig. 12의 tube 소결체의 미세구조 사진에서 보면 기공이 없이 SiC(검은색 부분)와 free silicon(흰색부분)으로 구성된 치밀한 소결체가 제조되었음을 알 수 있으며

Table 2. Sintered density and bending strength of reaction bonded SiC by slip casting

Property Material	Sintered Density (g/cm ³)	3-point Bending Strength* (MPa)
Slip casting SiC	3.00	580

*3개의 평균값임.

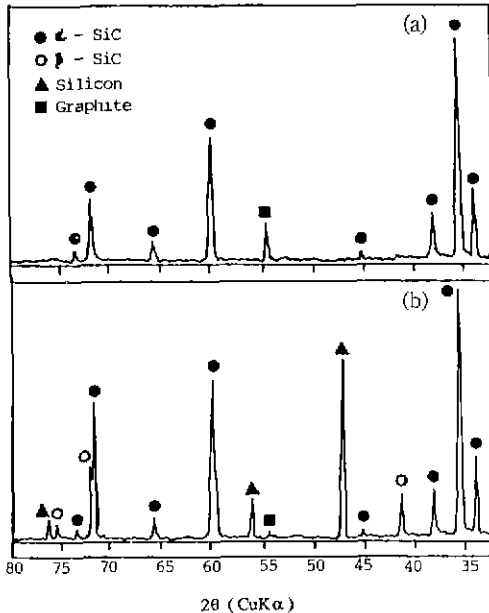


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of reaction bonded silicon carbide by slip casting.
(a) Before sintering (b) After sintering

소결체의 밀도 및 3점 꺾임강도의 측정결과 Table 2에서 보는 바와 같이 3.00 g/cm³의 소결밀도, 580 MPa의 꺾임강도를 나타냄으로써 우수한 특성의 주입성형법에 의한 소결체가 제조되었음을 알 수 있었다.

3.5. 상분석

Fig. 13의 (a)와 (b)는 각각 성형시편 및 소결시편에 대한 X-ray 회절분석 결과로서 (b)의 소결시편에 대한 결과를 보면 (a)의 성형시편에서 존재하지 않던 silicon의 peak가 2θ 47.2°, 56°, 76.5°에 각각 나타남으로써 용융 실리콘이 성형체내에 침투된 것을 알 수 있으며, 특히 2θ값이 41.5°, 72°, 75.4°에서 β-SiC의 결정 peak가 나타나고 또한 graphite peak가 작아지는 것으로 보아 용융실리콘과 graphite와의 반응으로 새로운 결정상인 β-

SiC가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 α-SiC, β-SiC 및 free silicon이 치밀하게 결합한 주입성형법에 의한 반응소결 탄화규소 소결체가 제조되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

α-SiC와 탄소분말이 혼합된 slip의 안정성을 조사한 후 최적의 slip 조건에서 성형 및 소성을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산제가 첨가되지 않은 α-SiC와 탄소가 혼합된 slip의 pH에 따른 제타단위를 측정된 결과 안정된 slip의 범위는 pH>9이었으며, 이때의 제타전위는 -43 mV이었다.
2. 분산제의 첨가량에 따른 점도의 측정결과 두 가지 분산제 모두 0.25 w/o 첨가시에 최저의 점도를 나타내고, 또한 이 범위에서 전단속도의 증가에 관계없이 점도의 변화가 없는 Newtonian 유체가 형성됨으로써 안정된 slip이 제조되었음을 알 수 있었다.
3. 분산제의 첨가량에 따른 제타전위의 측정결과 0.25 w/o~0.5 w/o의 분산제를 첨가하였을 때 약 21 mV 일정한 값을 나타내었으며, 또한 pH=9에서 0.25 w/o의 분산제를 첨가하였을 때 거의 침전됨이 없는 안정된 slip을 얻을 수 있어 두 분산제에 관계없이 pH=9에서 0.25 w/o의 분산제 첨가가 본 α-SiC slip 제조의 최적조건임을 알 수 있었다.
4. 상기한 최적의 slip 조건으로 slip을 제조한 후 주입성형체를 제조하고 이를 반응 소결시킨 결과 균열이나 치수의 변화가 없는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때의 소결밀도 및 꺾임강도는 각각 3.00 g/cm³와 580 MPa이었다.

REFERENCE

1. P.E. Rempes, B.C. Weber and M.A. Schwartz, "Slip Casting of Metals, Ceramics, and Cermet," *Am Ceram. Soc Bull.*, **37**(7), 334 (1958).
2. P. Rado, "Slip Casting of Non-Clay Materials," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **72**, 291 (1973).
3. A. Ezis, "The Fabrication and Properties of Slip-Cast Silicon Nitride," *Cermics for High Performance Applications*, ed. by J.J. Burke, A.E. Gorum, R.N. Katz, Brook Hill Pub. Co., 207 (1974).
4. J.A. Mangels, "Fabrication of Complex shaped Ceramic Articles by Slip casting and Injection Molding," *Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. by F.L. Riley, Ma-

- rtinus Nijhoff Publishers, 711 (1981).
5. M. Persson, L. Hermansson, and R. Carlsson, "Some Aspects of Slip Casting of Silicon Nitride and Silicon Carbide," *Ceramics Powders*, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, 735 (1983).
 6. P.K. Whitman, and D.L. Feke, "Colloidal Characterization of Ultrafine Silicon Carbide and Silicon Nitride Powders," *Advanced Materials*, **1**(4), 366 (1986).
 7. M. Persson, A. Forsgren, E. Carlstrom, L. Kall, B. Kronberg, R. Pompe and R. Calsson, "Steric Stabilization of Silicon Carbide Slips," *High Tech. Ceramics*, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, 623 (1987).
 8. E. Carlstrom, M. Persson, E. Bostedt, A. Kristoffersson, and R. Carlsson, "Slip Casting and Sintering of Silicon Carbide," *Ceramic Transactions Vol 2, Silicon Carbide '87*, ed. by J.D. Cawley, C.E. Semler, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1989).
 9. M.N. Rahaman, Y. Boiteux and L.C. De Jonghe, "Surface Characterizations of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(8), 1171 (1986).
 10. P. Popper, "Special Ceramics," (Heywood, London, 1960) p. 209.
 11. C.W. Forrest, P. Kennedy and J.V. Shennan, "Special Ceramics 5," (Britich, Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 1972) p. 99.
 12. J.J. Burke, A.E. Gorum and R.L. Katz, "Ceramics for High Performance Application-II," (Brook Hill, Pub. Co., USA, 1978) p. 179.
 13. B. North and K.E. Gilchrist, "Effect of Impurity Doping on a Reaction-Bonded Silicon Carbide," *Ceram. Bull.*, **60**(5), 549 (1981).
 14. W.G. Brown and D.L. Olson, "Effect of Initial Carbon Content on the Reaction-Bonded Silicon Carbide," *Ceram. Bull.*, **55**(3), 209 (1976).