Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 29, No. 9, PP. 750~756, 1992.

Si 침윤에 의한 Si-SiC 복합체 제조

김인술 · 장주민 · 오기동 · 박홍채
부산대학교 무기재료공학과
(1992년 2월 21일 접수)

Preparation of Si-SiC Composites by Si-Infiltration

In-Sool Kim, Ju-Min Jang, Ki-Dong Oh and Hong-Chae Park
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received February 21, 1992)

요 약

용융 실리콘(Si) 침윤에 의하여 Si-SiC 복합체를 제조하였다. 실리콘 침윤은 진공분위기하에서 30분동안 행하였다. 제조된 Si-SiC 복합체의 미세구조와 기계적 특성을 조사하였다. 탄화규소는 평균입경 17 μm인 α-형 탄화규소분말(SE-10)과 평균입경 0.48 μm인 α-형 탄화규소분말(UF-15)을 각각 사용하였으며, 탄소(C)원으로는 phenol resin과 carbon black을, 용융 실리콘원으로는 금속 규소분말을 사용하였다. Si와 C의 반응에 의하여 생성된 SiC는 TEM과 SEM-EDS로 확인되었다. 기존의 SiC와 새로 생성된 SiC 사이의 결합은 강하였으며, 미반응 잔류규소와 새로 생성된 SiC의 빠른 입성장은 Si-SiC 복합체의 밀도와 파괴인성을 저하시켰다. 제조된 Si-SiC 복합체의 파괴인성치는 3.2 MPa·m$^{1/2}$, 쎾임강도는 480 Mpa이었다.

ABSTRACT

Reaction bonded Si-SiC composites were prepared by silicon infiltration technique at temperature of 1600℃ for 30 minutes in vaccum atmosphere. The microstucture and mechanical properties of Si-SiC composites were investigated and characterized. UF-15 and SE-10 as SiC powders, phenolic resin and carbon black as carbon source, and metallic silicon powder as molten Si source were used as starting materials. New SiC crystallites nucleated and grown by reaction of Si and C were detected by TEM and SEM-EDS. The bonding between new and original SiC was found to be strong. But the wetting of SiC by unreacted metallic Si and the rapid grain growth of new SiC decreased density and fracture toughness. Fracture toughness and modulus of rupture of Si-SiC composite were about 3.2 MPa·m$^{1/2}$ and 480 MPa, respectively.

1. 서 론

탄화규소는 미국의 E.C. Acheson(1891)에에 의하여 처음으로 합성된 인공광물로서 공업적으로 사용이 가능할 만큼의 충분한 양은 천연적으로는 존재하지 않고 대부분 coke 분말과 규석분말로부터 인공적인 합성에 의하여 제조되는 것으로, 높은 경도(Mohs 경도 9-10)를 이용한 연마재료나, 고융점(2200℃ 이상에서 승화분해)을 이용한 내화물용으로 주로 이용되어 왔다.

그러나 1970년대 중반부터 탄화규소는 높은 경도뿐 아니라 질화규소 소결체의 약 5배, ZrO_2 소결체의 약 50배에 달하는 높은 열전도율(46.8 kcal/m·hr·℃)을 가지며, 상온에서는 물론 1400℃ 정도의 고온에서도 고강도(340~550 MPa)를 가지므로 구조용 재료로서 mechanical seal, 고온열교환기, nozzle, bearing, gas turbine blade, heat engine, 우주항공재료 등 다양한 용도로 연구, 개발되어왔다[1-4].

그러나 탄화규소는 Si-C 결합의 약 87% 이상이 강한 공유결합을 하고 있는 전형적인 공유결합성 물질로 입계에너지가 크고[5,6] 입내나 입계의 확산속도가 낮기[7-9] 때문에 잘 소결되지 않는다. 또한 소결조제를 사용하여도 2000℃ 이상에서 소결이 가능하며 hot-pressing을 하여도 1850℃ 이상의 고온에서 소결이 가능한 난소결성 물질이다. 그럼에도 불구하고 탄화규소 소결체의 제조시 탄

화규소는 17~20% 정도의 높은 수축율[10]을 나타내어 최종제품크기에 가까운 소결체를 얻기에는 소재가공 공정이 길어지는 결점이 있다.

반면에 반응소결 SiC[11,12]는 실리콘의 융점인 1410℃ 부근의 비교적 저온에서 소결이 가능하며, 반응결합시 실리콘의 탄소에 대한 wetting성이 양호[13]할 뿐 아니라, Si-SiC의 계면에너지는 상대적으로 낮기[14] 때문에 신속하게 치밀한 소재를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또, 반응결합과정중의 소성수축이 매우 작기 때문에 구조용 세라믹스로서 산업상 이용가치는 아주 높다고 생각된다.

반응소결 SiC는 1950년대에 UKAEA Springfields(the United Kingdom Atomic Energy Authority)에서 내화물로서 개발되었는데[16,17], 이때는 α-SiC 입자를 사용하고 금속규소와 탄소의 반응소결을 이용하였으므로 자기결합 탄화규소(self-bonded SiC) 또는 반응결합 탄화규소(reaction bonded SiC), β-SiC bonded-SiC 등으로 불리었다. 그 후 Whalen과 Anderson[17]에 의하여 탄소와 SiC에 대한 Si의 wetting성이 1410℃ 이상에서 양호하다는 것이 입증되었고, Hillig 등[15]에 의하여 Si의 침윤에 의한 Si-SiC 복합체가 제조되었으며 Minner[11]에 의해 Si-SiC계에 있어서 Si-C 반응과 Si-SiC 계면에너지가 계산되어 Si-SiC 복합체의 제조는 산업상 충분히 응용가능케 되었다.

본 연구에서는 용융 Si의 침윤법에 의하여 Si-SiC 복합체를 제조하였으며, 제조된 Si-SiC 복합체의 미세구조와 기계적특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발물질

용융 Si의 침윤에 의한 Si-SiC 복합체 제조를 위하여 사용한 출발물질은 α-SiC 분말로서 UF-15*와 SE-10**을 carbon원은 Mitsubishi사제 carbon black과 phenolic resin***을 Si는 Waco사의 금속규소 분말을 사용하였으며 SEM 사진은 Fig. 1에 각각 나타내었다.

UF-15의 특성은 Table 1에 나타내었는데, 평균입경 0.48 μm, 비표면적 15.6 m^2/g으로 탄화규소 소결체 제조용 원료로 시판되고 있는 α-SiC 분말이며, SE-10은 평균입경 약 17 μm로 연마제로 주로 사용되고 있는 α-SiC 분말이다. carbon black의 입경은 Fig. 2에서 약 0.2 μm 이하로 확인되었다. X-ray Redigraph****를 이용하여 분석한 UF-15와 SE-10의 입도분포는 Fig. 2와 같다.

*UF-15, Lonza-Werke GmbH, Switzerland.
**SE-10, Lonza-Werke GmbH, Switzerland.
***CB-8081, Kangnam Chemical Co., Ltd., Korea.
****Microscan, Quanta Chrame Co., Ltd., USA

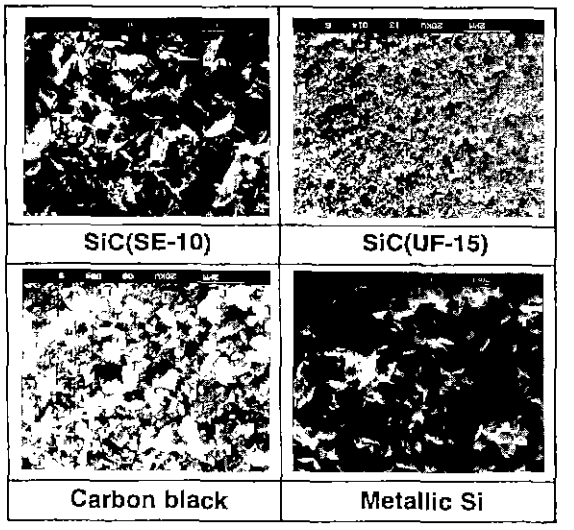


Fig. 1. Scanning electron micrographs of starting powders.

Table 1. Characteristic of LONZA α-SiC UF-15

Characteristic		
Specific surface area(m^2/g, typical value)		15.6
Grain size(μm)	X_{90}	0.90
	X_{50}	0.48
	X_{10}	0.22
Chemical analysis(wt%)	O_2	1.32
	Fe_2O_3	0.05
	Al_2O_3	0.03
	C free	0.20
	Si met.	0.10
Green density in % of T.D. uniaxial at 400 MPa		54.0

2.2 시편제조

시편은 Table 2와 같이 SiC 70, 80 wt%에 phenolic resin 및 carbon black을 사용하여 총 탄소량이 30, 20 wt%가 되도록 각각 첨가하여 조합하였으며 Fig. 3과 같은 순서에 의하여 성형 시편을 제작하였다.

출발원료의 혼련은 acetone을 용매로 하여 먼저 분말상의 phenolic resin을 초음파세척기로 완전히 녹인 다음 SiC 분말과 carbon black를 넣고 약 30분 동안 계속하여 초음파세척기로 분산시킨 후 공기건조기로 서서히 건조

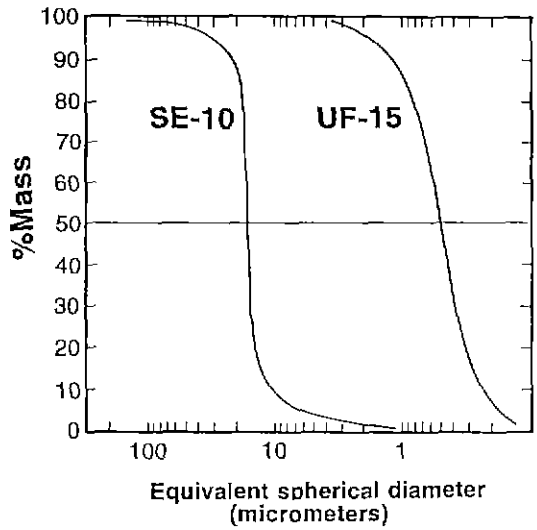


Fig. 2. Particle size distribution of SiC powders.

Table 2. Composition of Si-SiC Composites

Unit: wt%

Raw materials	U-70	U-80	S-70	S-80
UF-15	70	80		
SE-10			70	80
Carbon black	25	15	25	15
CB-8081	5	5	5	5

시켰다. 건조된 시료를 agate mortor로 분쇄하고 70 mesh 분급망을 통과시켜 과립화하였다. 과립화된 시료는 1000 kg/cm^{2}의 압력으로 유압 press를 이용하여 15×10×60 mm 금형 mold로 일축성형하였다. 성형시편은 상온에서 24시간 보관한 후 관상로를 이용하여 Ar 분위기하에서 800℃에서 2시간 유지, Phenolic resin을 열분해하여 carbon화 시켰다. 이때 가열은 성형시편이 열충격에 의한 손상을 입지 않도록 4 K/mim의 속도로 승온하였으며 냉각은 계속 Ar 분위기를 유지하면서 자연냉각시켰다.

carbon화가 끝난 시편은 시편의 기공의 크기분포가 Si-침윤 후의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사할 목적으로 porosimeter*를 이용하여 기공의 분포를 조사하였다.

2.3 용융 Si의 침윤

용융 Si의 침윤은 Fig. 4와 같이 질화붕소(BN) 도가니속에 금속규소와 시편을 넣은 것을 흑연 도가니속에 넣고 진공분위기하에서 행하였다. 용융 Si의 침윤시의 승온속도는 금속 Si의 고온증발을 최대한 억제할 목적으로 1200℃ 까지는 40 K/min, 1600℃ 까지는 20 K/min로 하였으며, 1600℃에서 30분간 유지한 후 냉각시에는 열충격에 의한 시편의 손상을 막기 위하여 승온속도보다 훨씬 느린 10 K/min의 속도로 냉각시켰다. 용융 Si의 침윤은 분위기 가압소결로**를 사용하여 행하였으며 Si 침윤시의 진공도는 1×10^{-4} Torr 이하이었다. 이 때 BN 도가니속에 넣은 금소규소분말은 시편의 전체기공부피의 10%가 초과되는 양으로 하였다.

*Autoscan 33, Quanta Chrome Co., Ltd., USA

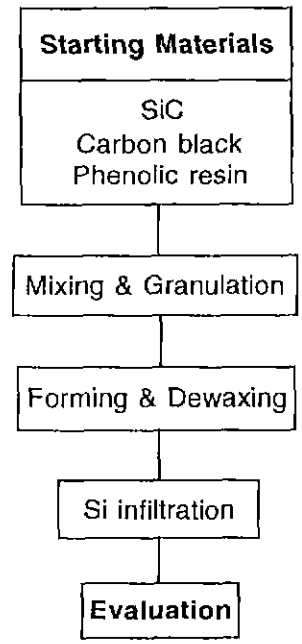


Fig. 3. Preparation process of Si/SiC composites.

2.4 미세구조 및 기계적 특성

Si-침윤에 의해 반응소결된 시료는 꺾임강도측정을 위하여 diamond cutter***를 이용하여 4×4×50 mm 크기의 시편으로 절단한 후 10 μm-diamond powder로 표면을 연마하였다. 꺾임강도는 Instron****을 이용하여 3점법, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 측정

**FPW 100/500-2200-100-LA, KCE Special Furnace Co., Ltd., Roedenthal Germany

***WOCO 50, Conrad D3392, Clausthral-Zellerfeld, Germany

****Instron, Model-6025, England

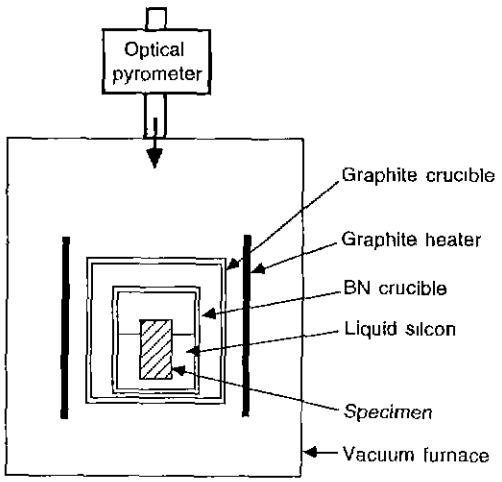


Fig. 4. Schematic design of Si infiltration equipment.

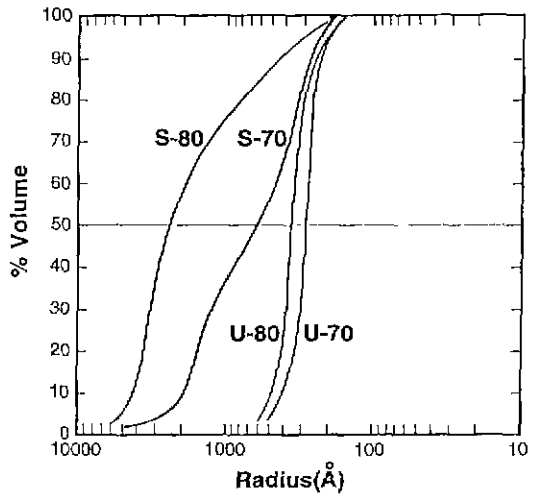


Fig. 5. Pore size distributions of various specimens before infiltration.

하였다.

파괴인성은 10 μm 다이아몬드 분말로 연마한 시편을 1 μm 다이아몬드 분말로 다시 연마한 후 0.5 μm 알루미나 분말과 0.03 μm 알루미나 분말로 연마한 후 indentation technique(136°-Vicker's indenter*)을 이용하여 하중 300 g, 유지시간 15초의 조건으로 시험하였으며, 이때 광학현미경을 사용하여 파단의 길이를 측정하고 Niihara 식 (1)과 식 (2)에 의하여 계산하여 구하였다.

$$K_{IC}=0.203\cdot H\cdot(c/a)^{-1/2}\cdot H\cdot a^{1/2} \quad (1)$$

$$h=0.4636\cdot(P/a^2) \quad (2)$$

단, K_{IC} : fracture toughness
H : hardness
c, a : length of fracture
P : stress.

반응소결체의 미세구조는 파괴인성의 측정을 위하여 연마한 표면을 광학현미경으로 관찰하였으며, α-SiC 입자, 잔류 Si 및 반응생성된 SiC 입자에 대하여 각각 SEM-EDS 분석을 행하였다. 또한 잔류 Si와 새로 생성된 SiC 결정을 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였는데, 시편은 다이아몬드 절단기를 이용하여 0.5 mm 두께의 박편으로 절단한 것을 0.3 μm-diamond powder로 연마하여 20 μm 두께의 박편으로 만든 후 마지막으로 ion-milling하여 준비하였다.

3. 실험결과 및 고찰

*DUH-200, SHIMADZU Co., Ltd., Japan

Table 3. Pore Sizes of Specimens after Carbonization

Pore size		U-70	U-80	S-70	S-80
(μm)	D_{90}	2.3	2.4	2.8	4.7
	D_{50}	2.8	3.6	6.3	25.0
	D_{10}	4.0	4.9	20.0	42.0

3.1. 성형시편의 기공분포

Si-침윤전의 carbon화된 시편의 기공의 크기분포 측정결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 각 시료의 평균기공경과 기공크기의 범위를 Table 3에 나타내었다.

UF-15를 SiC 분말로 사용한 U-70과 U-80은 매우 좁은 범위의 기공경분포를 나타내었으며, 평균기공경도 각각 2.8 μm, 3.6 μm으로 아주 작았다. 반면에 평균입경 약 17 μm의 SE-10을 α-SiC 분말로 사용한 S-70과 S-80은 SiC 함량에 따라 기공경분포에 다소 큰 차이를 나타내었는데, SiC 함량이 높은 S-80의 평균기공경은 SiC 70%가 포함된 S-70의 약 4배 정도의 큰 값을 나타내었다.

3.2 반응소결체의 미세구조

광학현미경으로 관찰한 용융 Si 침윤 후의 시편의 단면을 Fig. 6에 나타내었다. U-70과 U-80의 용융 Si가 침윤된 곳에서 3~5 μm 정도의 기공이 관찰되었으며, 특히 U-80에서는 압분체의 국부적인 큰 기공의 존재에 기인한 40 μm이 넘는 큰 잔류 Si 영역의 존재가 확인되었다. 또한, 잔류 Si 영역내에서는 SiC 결정체로 보이는 20 μm

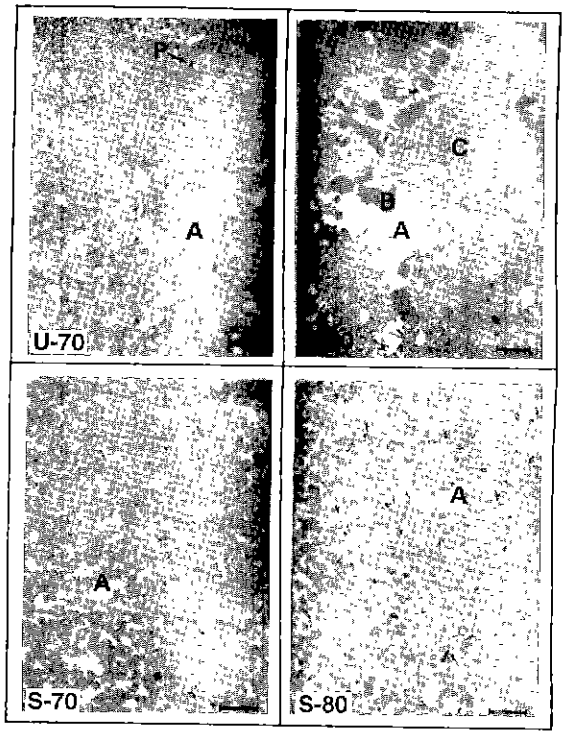
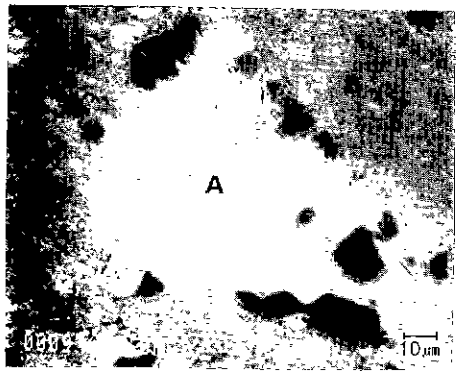


Fig. 6. Microstructures of Si-infiltrated specimens. A: free Si, B: new SiC, C: old SiC+new SiC +Si, P: pore



Position	Ultimate analysis (wt%)	
	Si	C
A	96.8	3.2
B	62.1	37.9
C	60.6	39.4

Fig. 7. SEM image and EDS results of U-70.

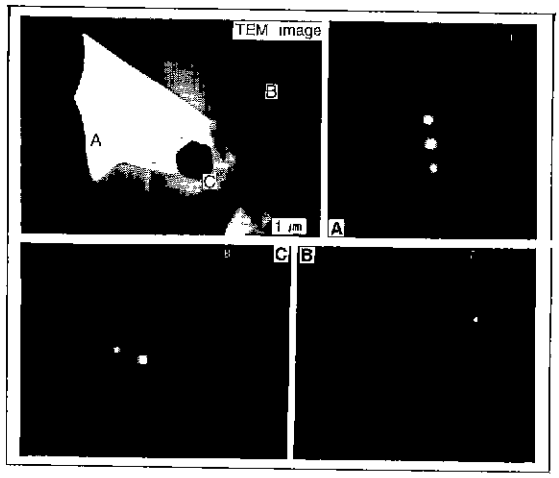


Fig. 8. Transmission electron microscopy of U-70. A: Si, B: old SiC, C: new SiC

이하의 큰 입자가 발견되었는데 이러한 시편 전체적으로 불균일하게 존재하는 SiC 결정의 급성장은 Si-SiC 복합체의 기계적인 특성은 향상에는 기여하지 못할 것으로 생각된다. 반면에 S-70과 S-80은 U-70, U-80에 비해 침윤된 잔류 Si의 분포가 균일하고 치밀한 Si-SiC 복합체의 미세구조를 나타내며, Fig. 5의 기공의 크기분포에서 알 수 있는 바와 같이 평균기공경이 훨씬 큰 S-80이 S-70보다 많은 양의 잔류 Si가 분포되어 있음이 이를 증명해 주는 것으로 생각된다.

Fig. 6에서 잔류 Si으로 추측되는 흰색부분과 SiC로 보이는 회색의 입자를 확인하기 위하여 행한 SEM-EDS 분석결과를 Fig. 7에 나타내었는데 'A'는 Si, 'B', 'C'는 SiC로 각각 분석되었다. 그러나 'B', 'C'는 서로 다른 결정형태로 주사전자현미경에서 관찰되었으므로, 결정형의 해석을 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 SiC 입자를 분석하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 'A'는 금속 Si로 확인되었으며, Fig. 7의 SEM 사진과 결부지어 보면 'B'는 출발물질로 사용한 α-SiC UF-15 입자로서 육방정의 α-SiC, 'C'는 새로 생성된 육방정의 α-SiC 입자임을 알 수 있다.

3.3 물리적 특성과 기계적 특성

용융 Si로 침윤시킨 각각의 시편을 Archemedes법에 의하여 밀도를 측정하고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 SiC 70%를 사용할 때보다 80%를 사용할 때 밀도가 급격히 증가하는 것은 Si(2.32 g/cm^3)보다 높은 밀도의 SiC(3.21 g/cm^3) 첨가량에 기인하지만, SiC UF-15를 사용한 U-series가 2.38~3.00 g/cm^{3}의 밀도를 나

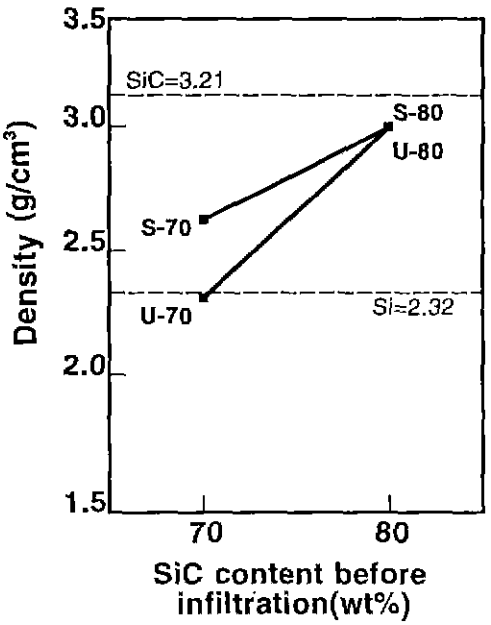
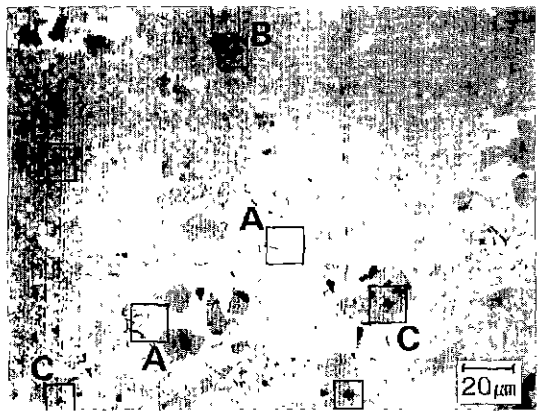


Fig. 9. Densities of Si-SiC composites.



Position	K_{IC} (MPa·m$^{1/2}$)
A	1.31-1.68
B	2.98-3.21
C	2.74

Fig. 10. Optical micrograph of indented marks on U-80.

타내는데 비해 SE-10을 사용한 경우는 2.68~3.00 cm³의 밀도를 나타내는데 이것은 U-series의 침윤전의 평균기공경보다 S-series의 평균기공경이 더 큰 때문으로 생각된다.

Fig. 10에 indentation 직후의 압흔을 나타내었다 여기서 잔류규소(free Si)로 판명된 'A'의 파괴인성치는 1.31~1.68로 SiC UF-15가 반응결합된 영역 'B'는 2.98~3.21로 계산되었다. 이 결과로부터 Si-SiC 반응소결체는 'B'와 같은 미세구조가 전체적으로 균일할 때 이상적인 소재가 될 수 있을 것으로 생각된다. 한편, 용융 Si내에서 급격히 입성장된 것으로 확인된 'C'는 파괴인성치 2.74를 나타내었다.

한편 S-series는 S-70, S-80이 각각 3.2, 2.8의 파괴인성치를 나타내었다. S-70에 대한 압흔을 Fig. 11에 나타내었는데 S-series는 U-series에 비하여 잔류규소가 균일하게 분포되어 있어 신뢰성있는 소재로 생각되며, 3-점법으로 측정한 꺾임강도는 S-70과 S-80은 각각 480 MPa, 320 MPa로 계산되었다.

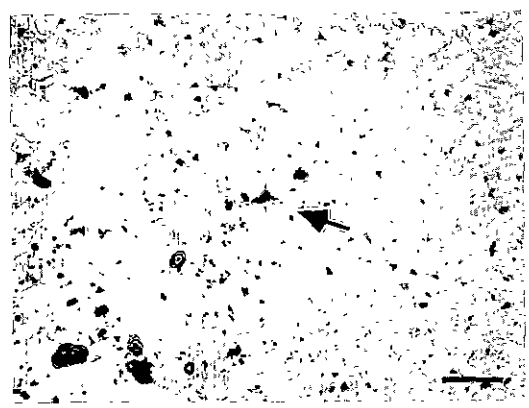


Fig. 11. Optical micrograph of indented mark on S-70.

4. 결 론

평균입경 0.48 μm인 α-SiC 분말 UF-15와 평균입경 17 μm인 α-SiC 분말 SE-10을 70, 80 wt% 사용하고, 입경 0.2 μm 이하의 carbon black과 금속규소분말을 이용하여 진공분위기하에서 1600℃로 30분간 침윤하여 Si-SiC 반응소결체를 제조하고 그 특성을 시험, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si 침윤에 의해 제조한 Si-SiC 반응소결체의 미세구조를 투과전자현미경으로 조사한 결과 잔류규소내에서 반응생성된 SiC 입자가 확인되었으며 Si-SiC 계면에서는 미세기공이나 불순물 등이 검출되지 않았다.

2) Si 침윤에 의한 SiC-Si 반응소결체 제조시 α-SiC 입자의 크기가 미세하면 (D_{50}=0.48 μm) 탄화 후 시편의 평균기공경이 지나치게 작아져서 용융 Si의 침윤을 저

해시켜 우수한 특성의 Si-SiC 반응소결체를 제조하기가 어렵다.

3) 평균입경 17 μm인 α-SiC 분말 SE-10을 사용하는 경우, Si 침윤에 의한 치밀한 Si-SiC 반응소결체를 제조할 수 있었으며, 그것은 압분체의 크기 및 분포가 용융 Si이 침윤하기에 적당하기 때문으로 생각된다.

4) α-SiC 분말 SE-10을 사용하여 제조한 Si-SiC 반응소결체로부터 파괴인성치(K_{IC}) 3.2 MPa·$m^{1/2}$, 꺾임강도 480 MPa를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. John B. Wachtman Jr, "Structural Ceramics," pp. 99-160, Vol. 29, Academic Press. Inc., (1989).
2. S. Somiya, Y. Inomata, "SiC Ceramics," Uchida Rokakuho, pp. 409-25 (1988).
3. E.M. Lenoe, Joseph L. Meglen, 'International Perspective on Ceramic Heat Engines," *Ceram Bull.*, **64**(2), 271-275 (1985).
4. D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery, E L. Long, Jr., "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Ceram. Bull.*, **64**(2) 276-281 (1985).
5. Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, "A Grain Boundary of α-SiC Bicrystals," *J. Mater Sci.*, **16**, 2333-2335 (1981).
6. Y Inomata, Y. Uemura *et al.*, "Energy Stored in a Grain Boundary Formed by a Rotation along with a Hexagonal Lattice Plane in SiC Crytals," *Yogyo-kyokai-shi*, **88**(10), 629-633 (1980).
7. J.D. Hong, R.F. Davis, "Self-Diffusion of Carbon-14 in High Purity and N-dopped α-SiC Single Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10) 546-552 (1980).
8. M.H. Han and R.F. Davis, "Self-Diffusion of Carbon-14 in Polycrystalline Alpha-SiC," J. Mater. Sci., **14**(10), 2411 (1979).
9. W. van Rijswijk and Daniel J. Shanefield, "Effects of Carbon as Sintering Aid in Silicon Carbide," *J. Am. Ceram.*, **73**(1) 148-149 (1990).
10. D.H. Jung, I.S. Kim and H.J. Kim, "Influence of Sintering Condition on Characteristics of α-SiC Ceramics," *J Kor. Ceram. Soc.*, **28**(10) 824-829 (1991).
11. J.N Ness and T.F. Page, "The Structure and Properties of Interfaces in Reaction-Bonded Silicon Carbides, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics," Ed. by R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano and R.E. Newnham, (1986).
12. J.N. Ness and T.F. Page, "Some Factors Affecting Mechanical and Microstructural Anisotropy in Reaction-Bonded Silicon Carbides," Tailoring Multiphase and Composite Ceramics, Ed. by R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano and R.E. Newnham (1986).
13. T.J. Whalen and A.T. Anderson, "Wetting of SiC, Si_3N_4, and Carbon by Si and Binary Si Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10), 396-399 (1975).
14. W.P. Minnear, "Interfacial Energies in the Si/SiC System and the Si-C Reaction," Communications of the Am. Ceram. Soc., C-10, Jan. 1982.
15. W.B. Hillig, R.L. Mehan, C.R. Morelock, V.J. DeCarlo and W. LasKow, "Silicon/Silicon Carbide Composites," *Ceram. Bull.*, **54**(12) 1054-1056 (1975).
16. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide", Special Ceramics, Heywood, London, pp. 209-219 (1960).
17. C.W. Forrest, F. Kennedy and J.V. Shennan, "The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bondies, "Special Ceramics, 5Ed., by P. Popper, The Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent. pp. 99 (1972).