

액상소결단계에서 SiO₂-Si의 미세조직 변화

김대갑 · 정충환

한국원자력연구소

(1993년 12월 21일 접수)

Microstructural Changes of SiO₂-Si During Liquid-Phase Sintering

Thae-Khapp Kang and Choong-Hwan Jung

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received December 21, 1993)

요 약

이산화규소(SiO₂)와 규소(Si) 분말을 혼합한 성형체를 수소분위기에서 1450°C에서 60분까지 유지하면서 액상소결이 진행됨에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 일반적인 액상소결 현상과 다르게 이 시편은 고상인 SiO₂가 지지상을 이루는 반면에 액상 Si가 고립분산된 구조를 이루었다. 고상 SiO₂에 대한 액상 Si의 적습각(wetting angle)이 컸기 때문에 액상 Si가 분산상이 되었으며, 상당한 산소용해도를 갖는 액상 Si에 SiO₂ 입자가 용해-재석출하는 방법으로 고상 SiO₂ 입자의 모양이 재정리되었다. 액상 Si는 구형화하면서 주위의 다른 액상 Si와 접촉하여 액상끼리 연합하는 방식으로 점점 커졌으며, 액상 Si내에 과포화되었던 산소가 냉각과정 중에 판모양의 SiO₂ 입자로 재석출하였다. SiO₂와 Si가 반응하여 생긴 기체상태의 일산화규소(SiO)가 시편 밖으로 배출됨에 따라 시편의 무게가 줄어들었고 다공질화하였다.

ABSTRACT

Compacts of mixed SiO₂-Si powder were liquid phase sintered at 1450°C for up to 60 min in a hydrogen atmosphere. In contrast to the conventional microstructures of liquid phase sintered materials, the specimens showed that the solid phase of SiO₂ formed a matrix while the liquid phase of Si was dispersed in the solid matrix. The dispersion of liquid Si pockets was attributed to the high wetting angle of liquid Si on solid SiO₂. Because of relatively high solubility of SiO₂ in liquid Si at 1450°C, SiO₂ particles accommodated their shape via a solution-precipitation process. The liquid Si pockets grew by coalescing with their neighbour pockets. In the latter stage of the sintering, plate-shape grains appeared in the liquid Si pockets. The grains were SiO₂ phase precipitated from the liquid Si which was oversaturated with oxygen during cooling to room temperature. By the formation and subsequent removal of the gaseous SiO phase due to the reaction between SiO₂ and Si, the specimens became porous.

1. 서 론

최근 소재개발이 산업의 여러 분야에서 기술의 핵심으로 자리잡으면서 여러가지 신소재가 활발히 개발되고 있다. 특히 기계적 강도가 우수한 복합재료개발에 있어서 탄화규소(SiC) 휘스커에 대한 관심이 크게 일고 있다¹. SiC 휘스커 제조방법으로 여러가지 방법이 제시되고 있으나 가장 중요한 반응단계는 기체상의 일산화규소

(SiO)가 탄소와 반응하여 SiC 휘스커를 형성하는 단계다. SiO 기체의 생성을 크게 하는 새로운 SiC 휘스커 제조 방법으로 SiO₂와 Si를 혼합한 성형체를 높은 온도에서 반응시키면서 매탄과 같은 탄화수소 기체를 공급하는 방법이 연구되었다². SiO₂와 Si가 혼합된 성형체를 Si의 용점 이상에서 반응시킬 때 액상 Si에 의한 액상소결이 진행된다. 그러나 액상이 지지상을 이루고 고상이 분산되어 있는 일반적인 액상소결 미세조직과 다르게 SiO₂-

Si 성형체 시편에서는 고상이 지지상을 이루는 반면에 액상은 고상에 분산되어 있는 독특한 미세조직을 보였다. 이 연구에서는 SiO₂-Si 성형체를 1450°C 에서 액상소결 하여 액상과 고상기지상 형성 및 미세조직의 변화를 자세히 관찰하였다.

2. 실험방법

시약급 SiO₂와 Si 분말(Hayashi, Japan)을 원료로 사용하였다. SiO₂와 Si를 몰비 1 : 1.1로 섞어 18시간 진식으로 볼밀링한 다음 이 혼합분말을 초경금형을 써서 50 MPa로 가압하여 성형체로 만들었다. 성형체를 석영 받침에 올려 놓고 알루미늄 도가니에 넣은 뒤 알루미늄 관상로에 밀어 넣었다. 수소분위기로 유지하면서 액상소결온도 1450°C 에서 60분까지 시편을 놓아 두었다. 소결시간에 따른 시편의 미세조직 변화를 관찰하였고 물리브데늄 충돌재(target)를 써서 5~50° 범위에서 X선 회절방법으로 상을 분석하였다.

3. 실험결과

액상소결시간에 따른 미세조직의 변화를 그림 1과 2에 나타내었다. 그림 1은 액상소결이 아직 되지 않은 성형체의 미세조직을 나타낸 것인데 밝은색으로 보이는 것이 Si 입자들이며 어두운 색을 띤 것들은 SiO₂ 입자, 그리고 검은색은 기공이다. Si 입자와 SiO₂ 입자가 모두 볼밀링으로 깨어진 상태라서 날카롭게 각이 진 모양을 하고

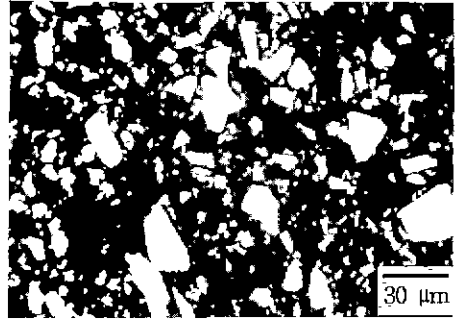


Fig. 1. Microstructure of SiO₂-Si powder compact.

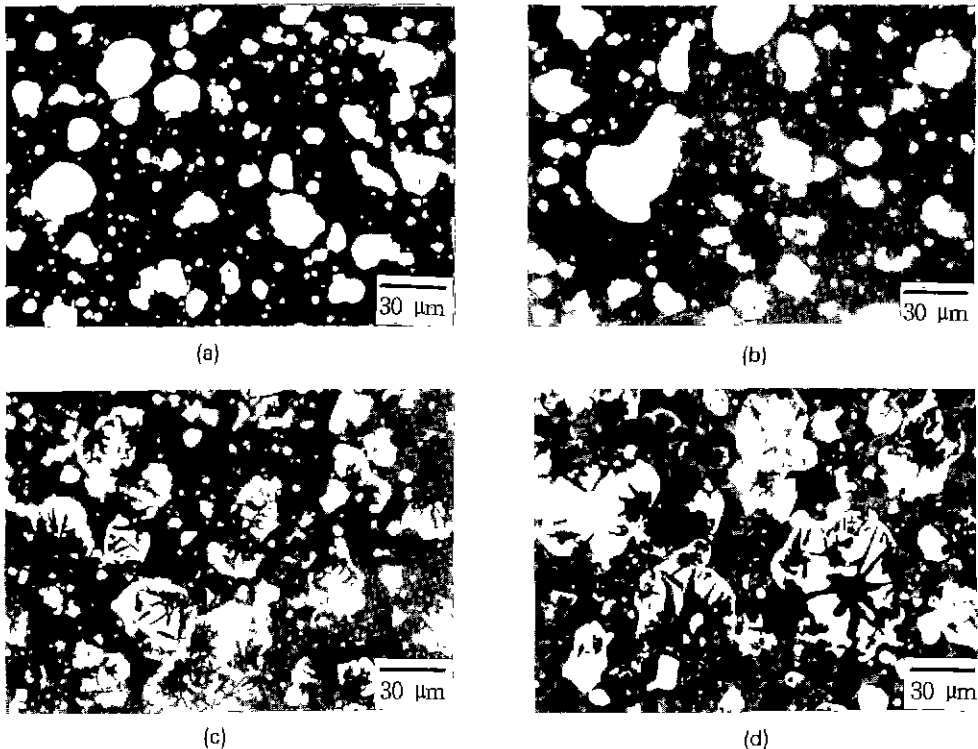


Fig. 2. Microstructural changes of SiO₂-Si compacts sintered in the presence of a liquid phase at 1450°C in H₂ for; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min.



Fig. 3. Plate-like phase in a liquid Si pocket.

있다. 이와 같은 날카로운 모양들이 시편이 액상소결 온도에 도달하여 Si가 액상으로 되면서부터 그림 2에서 보듯이 부드러운 모양으로 크게 바뀌고 있다. 5분 액상소결한 시편을 보면 그림 2(a)처럼 각진 모양의 Si 입자들이 액상으로 되면서 둥근 모양을 하고 있으며 몇몇 액상 Si들은 둥글게 모양이 바뀌는 사이에 가까이 있는 Si들과 닿아 액상연합을 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 액상연합이 소결시간 10분 시편에서 그림 2(b)와 같이 좀더 활발히 일어나고 있다.

30분 액상소결한 시편에서는 액상 Si 응덩이의 모양이 그림 2(c)와 같이 복잡한 모양으로 바뀌었다. 주위에 있는 액상과 연합하여 점점 커지면서 한편으로는 어두운 색을 띤 새로운 상이 내부에 나타나기 시작하였다. 60분 소결시편에서는 그림 2(d)와 같이 액상응덩이가 상당히 커진 반면에 내부에 생긴 상도 굵어졌다. 그림 3에서 내부에 생긴 상을 좀더 크게 살펴 보면 새로 생긴 상은 곧고 길쭉하였으며 이것으로 보아 이 상은 판모양(plate shape)일 것으로 생각된다.

한편 고상입자를 살펴보면, 액상소결 10분 이하의 초기에는 대체적으로 각이 진 모양을 유지하고 있고 액상과 닿아 있는 부분만 둥글게 바뀌었으나 액상소결시간이 긴 60분 시편에서는 액상의 위치와 무관하게 고상입자가 각진 모양에서 벗어나 있다. X선 회절기로 시편의 상을 분석한 결과 그림 4와 같이 소결시간에 관계없이 SiO₂와 Si만 검출되었으며 소결시간이 길어질수록 이 상들의 회절강도가 약해졌다.

한편 고온에서 SiO₂와 Si가 반응하여 기체상의 SiO를 생성하는 만큼 액상소결에 따라 시편의 무게가 줄었다. 30분 소결시편의 경우 13.25%의 무게감소를 보였으며 소결시간이 길어질수록 시편의 무게가 더욱 줄면서 다공질체로 변하였다. 그림 2의 미세조직 사진에서, 특히 그림 2(d)에서와 같이 크게 나타나는 회색 부분은 새로운

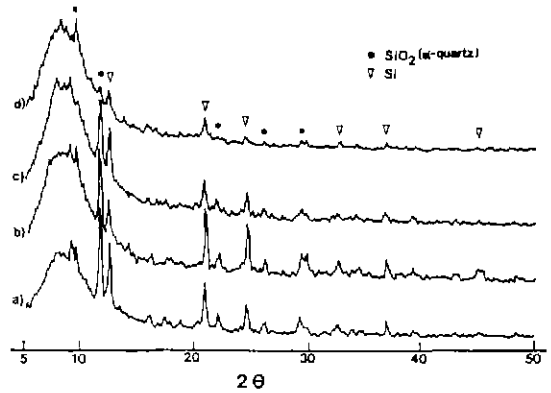


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of SiO₂-Si compacts sintered in the presence of a liquid phase at 1450 °C in H₂ for; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min.

상이 아니라 다공질체 시편의 미세조직 검사처리에 사용한 수지재료(mounting material)다. 소결시간에 따라 시편이 점점 기계적 강도가 불량한 다공질체가 되어 밀도변화는 측정하지 못하였다

4. 고 찰

최근에 정리된 Si-O 상태도를 그림 5에 나타내었다³⁾. 그림 5에 따르면, Si의 녹는점은 1414°C 이고 약 1407°C 에서 공융점을 이루며 이 연구의 액상소결온도인 1450°C 에서는 액상 Si와 고상의 SiO₂가 평형을 이룬다. Si가 고상으로 있는 낮은 온도영역에서 Si에 대한 산소의 용해도는 아주 작으나 일단 Si가 액상이 되면 상당한 용해도를 나타내어 공융점에서는 무게로 0.014%, 그리고 액상소결온도에 가까운 1470°C 에서는 0.023%로 비교적 높은 값을 나타낸다. 한편 이 상태도에서는 SiO상이 불안정한 상이라 하여 나타내지 않았으나 종전의 다른 상태도에서는 SiO상이 약 1250°C 이상의 고온영역에서 존재하며^{4,5)}, 또한 증기압이 높아서 고온에서 기체상태로 존재하는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

지금까지 SiO₂-Si의 액상소결에 대한 연구는 알려진 바가 없으며 이 연구가 아마 최초의 관찰인 것으로 여겨진다. 일반적 액상소결은 입자재배열, 용해-재석출 그리고 기공소멸 단계를 거치면서 진행되며 녹는점이 낮은 구성성분이 먼저 녹아서 지지상을 이루고 녹는점이 높은 고상성분은 액상 지지상 속에 분산된다^{7,8)}. 이때 고상-액상 사이의 표면에너지에 따른 적실각(wetting angle)과 액상에 대한 고상의 용해도가 미세

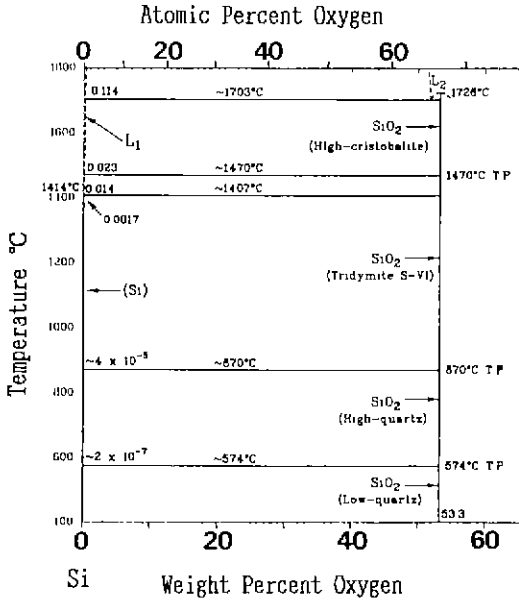


Fig. 5. Phase diagram of Si-O (Ref. 3).

조직의 모양을 크게 좌우한다. 적심각이 작으면 액상은 고상입자 사이를 파고 들어서 서로 연결되어 있는 기지상을 이루나, 이 값이 크면 액상은 연결된 기지상을 만들지 못한다. 한편 액상에 고상이 전혀 녹지 않으면 고상입자의 모양이 변하지 않으나 용해도가 있으면 용해-재석출 현상으로 고상의 모양이 변할 수 있다.

이와 같은 일반적인 액상소결현상과는 다르게 이 연구의 SiO₂-Si계를 보면 액상소결온도에서 용점이 낮은 Si가 액상이 되기는 하였으나 고상 SiO₂ 입자 사이를 파고들어 기지상을 이루지 못하고 액상인 Si가 구형화되면서 Si끼리 뭉치고 있다. 이것은 액상 Si의 적심각이 크기 때문이다. Si 작은 덩어리를 석영유리 (quartz glass)에 올려놓고 온도를 높혀 Si가 액상이 되도록 한 뒤 적심각을 관찰한 결과 대략 90°였다.

액상소결시간에 따라 액상 Si의 크기가 점점 커지고 있다. 일반적으로 분산상의 입자는 크기에 따른 용해도 차이에 의하여 작은 입자는 녹고 큰 입자는 성장하는 용해-재석출 방식으로 성장한다²⁸⁾. 그러나 이 연구에서 기지상을 이루는 것은 액상이 아닌 고상이며 고상을 통하여 물질이 빠르게 이동하기는 쉽지 않기 때문에 이 시편에서는 용해-재석출 방식으로 액상이 성장한다고는 생각할 수 없다. 이 시편에서 액상 Si는 액상연합 방법으로 성장하였다. 날카롭게 각

이진 액상 Si가 표면에너지에 의하여 구형화되면서 이때 가까이 있는 다른 액상 Si와 닿으면 두 액상 Si가 연합하여 좀더 커다란 한개의 액상을 이룬다. 처음에는 표주박 모양을 하다가 표면에너지에 의하여 표면적을 줄이려고 점차 둥근 모양으로 바뀌어 간다. 그러나 이러한 연합작용은 액상 Si가 구형화된 뒤부터는 빠르게 진행하지 못하며, 고상 기지상의 입자배열 혹은 입제이동 등이 일어남에 따라 느리게 이동할 수는 있다.

액상소결이 진행될수록 액상 Si의 내부에 그림 2와 같이 새로운 모양을 가진 입자가 생겨났다. 액상내부로 새로운 상이 생길 수 있는 경우를 생각해 보면, 먼저 SiO₂도 Si도 아닌 상, 즉 SiO 혹은 전혀 다른 상이 생기는 경우를 들 수 있으나 SiO는 고온에서 기체상태라서 반응 중에 휘발하여 노내의 찬 곳에 응축하므로 시편에 남아 있지 않는다. 앞의 상태도에서 설명한 대로 액상 Si에는 산소가 상당량 용해되어 있는 반면 고상 Si에는 산소용해도가 거의 없으므로 시편이 냉각될 때 액상 Si에 녹아 있던 산소가 대부분 SiO₂로 석출할 것으로 생각된다. 그림 4의 X-선 회절 분석에서도 어떤 새로운 상이 검출되지 않은 점으로 미루어 보아 새로운 모양을 가진 입자는 냉각 중에 액상 Si 내부에 석출한 고상 SiO₂임이 분명하다.

그림 5의 Si-O 상태도에서 보듯이 액상소결온도 근처에서 고상 SiO₂가 액상 Si에 상당한 용해도를 보이고 있다. 즉, 고상 SiO₂ 입자의 표면모양에 따른 용해도 차이에 의하여 한쪽에서 표면에너지가 높은 모양을 한 고상 SiO₂ 입자부분이 액상의 Si에 녹으면서 다른 쪽 SiO₂ 입자표면에 재석출한다. 이와 같은 방법으로 액상 Si와 닿은 곳에서 SiO₂ 입자는 그림 1과 같은 원래의 각진 모양을 그대로 유지하지 못하고 그림 2와 같이 점차 모서리가 둥그런 모양으로 바뀌었다.

액상소결과정을 액상 Si를 중심으로 살펴보면, 한쪽에서 고상 SiO₂가 녹아 들어 오면서 한편으로는 SiO가 기체상태로 빠져 나가고 있다. SiO 배출속도보다 고상 SiO₂가 녹아 드는 속도가 크면, 액상 Si는 주위의 SiO₂가 소진될 때까지 원래의 크기와 산소포화상태를 유지할 것이다. 반대로 SiO 배출속도가 고상 SiO₂가 녹아드는 속도보다 훨씬 크면, 액상 Si는 점점 작아지면서 산소포화상태를 유지하지 못할 것이다. 이 중간 상태, 즉 기상 SiO가 배출되는 속도가 고상 SiO₂가 녹는 속도보다 조금 클 때에는 액상 Si는 점점 작아지나 산소농도는 액상소결 시간에 따라 점점 높아져서 포화상태가 된다.

이 연구에서 고상 SiO₂의 녹는 속도나 기상 SiO의

배출속도를 정량적으로 측정하지는 않았으나, 액상소결 시간이 긴 시편에서는 다공질이 되면서 그림 2(d)에서 보듯이 액상과 닿지 않고 있는 SiO₂ 입자도 동그런 모양을 하고 있는데 이는 기상 SiO가 배출되는 속도가 고상 SiO₂가 녹는 속도가 보다 조금 커서 액상소결이 진행될수록 액상 Si의 양이 점점 줄면서 SiO₂-Si의 고-액 계면이 후퇴하게 되어 둥근 고상 입자를 뒤에 남겼기 때문으로 여겨진다. 또한 그림 2(a)와 (b)에서 보듯이 소결시간이 짧았던 시편의 액상 Si 내부에서 고상 SiO₂ 석출이 관찰되지 않은 것은 액상 Si의 산소농도가 소결시간을 따라 점차 높아지고 있으나 아직 충분히 높아지지 않았기 때문으로 보인다.

5. 결 론

- 1) SiO₂-Si 성형체를 1450°C에서 액상소결시킨 결과 액상 Si가 분산되어 있고 고상 SiO₂가 기지상을 이루는 미세조직을 나타내었다.
- 2) 액상 Si는 구형화하는 과정에서 주위의 다른 액상 Si와 접촉하여 액상연합을 이루면서 점점 커졌다.
- 3) 액상 Si가 상당한 산소용해도를 갖고 있어서 용해-재석출 방법으로 주위에 있는 고상 SiO₂ 입자의 모양이 등글게 바뀌었다.

4) 액상소결시간이 길어짐에 따라 액상 Si 내부에 판 모양의 입자가 생겼는데 이는 액상 Si에 녹아 있던 산소가 시편이 냉각할 때 SiO₂의 형태로 재석출한 것이다.

REFERENCES

1. 강대갑, 국일현, "위스커 강인화 세라믹 복합재료의 물성," *요업재료의 과학과 기술*, 3(3), 199-215 (1988).
2. 강대갑, 대한민국특허, 출원번호 29384호 (1993).
3. Binary alloy phase diagrams, 2nd ed., Vol 3, p. 2916, Ed. T.B. Massalski, American Society for Metals, Publisher William W. Scott, Jr (1990).
4. Phase diagrams for ceramists, Vol. 1, p. 21, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio (1964).
5. Binary alloy phase diagrams, Vol. 2, p. 1788, Ed. T.B. Massalski, American Society for Metals, Publisher William W. Scott, Jr. (1986).
6. O. Kubaschewski and T.G. Chart, "Silicon Monoxide Pressures due to the Reaction Between Solid Silicon and Silica," *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 467 (1974).
7. F.V. Lenel, "Sintering in the Presence of a Liquid Phase," *Trans AIME* (175), 878-896 (1948).
8. C.H. Kang and D.N. Yoon, "Coarsening of Cobalt Grains Dispersed in Liquid Copper Matrix," *Metall. Trans A*, 12, 65 (1981).