

반응결합 소결법을 이용한 SiC 복합체 제조

한인섭 · 양준환 · 정윤중*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 2월 19일 접수)

Preparation of SiC Composite by the Method of Reaction-Bonded Sintering

In-Sub Han, Joon-Hwan Yang and Yun-Joong Chung*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received February 19, 1994)

요 약

SiC 복합체의 제조를 위해 SiC-C-Si-Ti계에 대해 티타늄의 양을 변화시키면서 반응소결의 특성을 조사하였다. α -SiC와 흑연의 성형체내에 티타늄을 첨가하거나 실리콘의 일부를 티타늄으로 치환한 혼합분말을 직접 용융침투시켰을 경우 모두 실리콘과 흑연과의 반응으로 인한 미립의 β -SiC가 출발원료인 SiC입자들 사이에서 형성되고 있음을 알 수 있었다. 또한 티타늄 실리사이드($TiSi_2$)가 isolated pocket을 이루며 불연속적으로 실리콘 matrix내에서 생성되었으며, 그 생성량은 티타늄의 존재량이 증가할수록 점차적으로 증가하였다. 경도 및 파괴인성의 측정 결과, 순수한 실리콘을 침투시킨 소결체에 비해 우수한 특성을 갖는 SiC- $TiSi_2$ 복합체가 제조되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

For the preparation of SiC composite, the properties of reaction sintering in the SiC-C-Si-Ti system with the titanium contents variation were investigated. Either the case of titanium additions or the case of direct infiltration of titanium in SiC+C preform, the newly formed fine-grained β -SiC, which was reacted from the molten silicon with graphite, was intergranulated between the original α -SiC particles. Also titanium disilicide ($TiSi_2$) was discontinuously formed isolated pocket in silicon matrix. The amount of titanium disilicide was gradually increased as titanium content increase. With the results of hardness and fracture toughness measurement, SiC-titanium disilicide ($TiSi_2$) composite represented high properties compared with the system of the infiltrated pure silicon.

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 탄화물계 세라믹스중 높은 고온강도, 우수한 열전도성, 저열팽창성으로 인한 높은 내열충격성 뿐만 아니라 내식성, 내산화력도 우수하여 기계구조용 세라믹으로써 유망한 재료이다.

탄화규소 소결체의 제조공정은 여러가지 방법이 있으며, 가압소결법이나 상압소결법이 가장 일반적으로 소결법으로 알려져 있다. 그러나 이들 방법은 소결온도가 높다거나 소결감화제를 첨가해야 하고 복잡한 형상을

제조하기에는 제한이 따른다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하는 새로운 공정이 개발되었는데 이를 reaction-based process라 하며, SHS(Self-propagating High Temperature Synthesis)^{1,2)}, CVI(Chemical Vapor Infiltration)³⁻⁴⁾, Reaction Sintering⁵⁻⁹⁾ 및 Lanxide process¹⁰⁻¹¹⁾ 등이 있다. 반응소결(Reaction Sintering)법은 reaction-based process 중 가장 일반적으로 이용되고 있는 소결법으로써 대표적인 방법은 금속 실리콘을 탄화규소와 탄소로 이루어진 성형체로 용융, 침투시켜 소결체를 제조하는 것이며, 이 소결체는 우수한 기계적

강도 및 내산화성 등에 의해 엔진부품, 기계밀봉재, 열교환기용 전열판 및 노즐 등의 기계구조용 재료로 널리 이용되고 있다. 그러나 이와 같이 금속 실리콘만을 용융침투시켜 제조되는 반응소결 탄화규소 소결체는 소결체내에 잔존 실리콘이 약 10~15% 정도 존재하기 때문에 금속 실리콘의 용융온도인 약 1400°C 이상에서는 고온강도가 급격히 저하된다는 것이 지적되고 있다²⁾.

이에 따라 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속 실리콘 이외에 티타늄, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브데늄 등과 같은 고용점, 우수한 고온강도 및 내산화력을 갖는 금속 또는 금속간 화합물을 이용하여 탄화규소와의 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있으며, 반응소결 복합체의 반응 현상학적 특성 및 반응기구 등에 대한 보고도 발표되고 있다¹⁵⁻²⁰⁾. 이러한 세라믹-금속 복합체는 약 20년전부터 금속복합체를 연구하는 과정에서 도출된 이래 SiC filament에 Fe, Co 및 Ni 등의 금속을 감압 분위기하에서 반응시키거나 nickel-based superalloy 또는 Fe-Cr-Al-Y 등을 반응시켜 SiC/metal 복합체를 제조하여 보고된 바 있다¹⁵⁻²⁰⁾. 이밖에도 Si-Ti-C계에 관한 연구는 silicon, carbon 및 titanium 확산에 의한 Ti₅Si₃ 및 TiC의 생성기구가 밝혀져 있다²¹⁾. Ratliff와 Powell²²⁾이 SiC/Ti 확산에 대해서 또한 Morozumi²³⁾ 등이 SiC/Ti/SiC계의 확산현상에 대해 연구하였으나 이들 모두 삼압소결 및 가압소결에 의한 것으로 반응소결에 의한 생성물상과 반응기구에 대해서는 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 반응소결 탄화규소의 고온 특성이나 내산화성 등의 특성을 향상시키기 위한 관점에서 고용점의 내화성 금속(refractory metal)중의 하나인 티타늄(Ti)을 선택하여 금속 실리콘과 함께 용융시켜 α-SiC+C의 성형체에 침투시키거나 침투금속을 실리콘으로 하여 α-SiC+C+Ti 성형체내에 침투시켜 반응소결을 시도함으로써 SiC-Si-Ti 복합체를 제조하고, 티타늄과

실리콘과의 반응 및 티타늄 또는 실리콘과 탄소와의 반응에 따른 미세구조, 결정상의 변화를 고찰하여 고기능의 탄화규소질 기계구조용 세라믹스 제조의 가능성을 연구함에 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료인 α-SiC와 탄소 공급원인 흑연은 평균입경이 각각 33 μm, 1 μm인 분말을 사용하였으며, 용융침투시킬 실리콘과 티타늄 금속은 평균입경이 모두 44 μm인 분말을 사용하였다. Table 1에 이들 분말의 특성을 나타내었다.

성형체 제조를 위한 조합은 성형체내에 용융금속의 침투를 최대도 도모하기 위해 α-SiC와 흑연의 혼합비율을 70 : 30의 무게비가 되게 하고 이 분말을 폴리에틸렌 용기에서 성형 보조제인 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 4% 용액과 함께 vibration pot mill를 이용하여 2시간 동안 아세톤 용액 중에서 습식혼합하였다. 성형시편은 혼합된 분말을 건조시켜 100 mesh체를 통과시킨후 15 mmφ 크기의 원형몰드에서 일축가압으로 제조하였으며, 이때의 성형압력은 50~300 kg/cm²로 변화시켰다

2.2. 소결시편의 제조

성형된 시편은 소성공정에 들어가기 전에 다공성 성형체로 만들어 반응소결 온도에서 용융된 금속의 침투를 쉽게하기 위해 실온에서 600°C 까지 50°C/h의 승온속도로 질소가스 중에서 열처리를 하여 PEG를 휘발시켰다. 반응소결 실험은 성형체내에 티타늄을 함께 첨가시키고 실리콘을 용융침투시키는 경우와 티타늄을 실리콘과 함께 혼합하여 직접 용융침투시키는 두가지로 나누어 각

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Materials	α-SiC	Graphite	Silicon	Titanium
Property				
Av. Particle Size	33 μm	1 μm	44 μm	44 μm
Specific Gravity	3.2	2.15	2.33	4.54
Purity	SiC >98% Free SiO ₂ <0.3% Free C <0.1% Total Fe <0.05%	C >99.9%	Si >99.9%	Ti >99.9%
Maker	Showadenko, Japan	Acheson, U.K.	Pure Chemical, Japan	Apogee Tech, U.S.A.

각의 생성물상, 미세구조 및 파괴인성의 값의 변화를 비교 관찰하였다. 전자의 경우 성형체내에 티타늄을 10 wt%에서 80 wt%까지 변화시켜 첨가시킨 후 실리콘을 침투시켰으며, 후자인 경우에는 실리콘에 티타늄을 10 wt%에서 50 wt%까지 변화시켜 혼합하여 침투시켰다. 이때 조성변화에 따른 두 금속은 충분히 혼합된 후 성형체의 제조에서의와 같은 크기의 원형몰드에서 200 kg/cm²의 압력으로 성형하여 사용하였다. 성형체의 소결은 BN (Boron Nitride)가 도포된 흑연도가니에 성형시편과 용융침투시킬 금속을 놓고 감압장치가 되어 있는 진공유도로(Vacuum Induction Furnace)를 이용하여 1800°C, 10⁻¹ torr에서 실시하였다.

2.3. 측정 및 분석

각 조성별 반응소결된 시편은 미세구조와 상분석을 기초로 구조적인 평가를 수행하였다. 미세구조는 각각의 소결시편을 9, 6, 3, 1, 0.25 μm의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 경면연마한 후 광학현미경(Nikon, Japan) 및 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였으며, EDS 분석도 병행하였다. 상분석은 XRD(Rigaku, RTP 300RC, Japan)를 이용하여 30 kV-15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 한편 기계적인 특성의 평가를 위해 경도 및 파괴인성을 측정하였으며, 소결시편을 미세구조 관찰시와 동일한 조건으로 경면연마한 후 Vickers 경도시험기(Akashi, MVK-E, Japan)를 이용하여 입자압입법(Indentation Method)으로

측정하였다. 이때 압입하중은 500 g, 압입유지시간은 10 초로 하여 측정하였으며, 파괴인성의 계산은 식 (1)에 나타난 Evans와 Charles²⁴⁾에 의해 제안된 식으로 산출하였다.

$$Kc\Phi/(0.47P/a^2)a^{1/2}=0.15k(C/a)^{-3/2} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

성형체내에 티타늄이 존재하지 않는 경우, 즉 α-SiC : 흑연의 무게비율 70 : 30으로 하여 성형체를 제조하고 여기에 티타늄의 양을 0~80 wt%까지 변화시켜 실리콘과 함께 용융침투시킨 결과는 Table 2와 같다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 성형체내에 티타늄이 존재하지 않는 경우에는 0~40 wt%의 티타늄 첨가시 100 kg/cm² 이하의 성형압력에서는 각 조합별 금속이 충분히 용융될 수 있는 온도에서 용융상태의 실리콘과 티타늄의 혼합 금속이 성형체내로 빠르게 침투하여 반응소결됨으로써 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다. 그러나 50 wt% 이상의 티타늄 첨가시에는 혼합금속이 용융되어도 완전히 침투하지 못한 소결체가 제조됨을 알 수 있었다.

한편 성형체내에 티타늄이 첨가된 경우, 즉 α-SiC : 흑연의 무게비율 70 : 30으로 하고 여기에 티타늄의 양을 10~80 wt%까지 변화시켜 각 성형압력별 성형체를 제조한후 실리콘을 용융침투시켜 반응소결한 경우는 Table 3에서 보는바와 같이 티타늄의 첨가량이나 성형압력에 따라서 용융된 실리콘이 침투하지 않거나 부분적으로

Table 2. Change of Sinterability of (Si+Ti) Infiltration System in (SiC+C) Preform as a function of Infiltrated Metal Composition and Pressing Pressure

Mixing Ratio of Si+Ti Infiltrant (wt%)	Pressing Pressure (kg/cm ²)			
	300	200	100	50
0	P	P	C	C
90/10	P	P	C	C
80/20	P	P	C	C
70/30	N	P	C	C
60/40	N	N	C	C
50/50	X	X	P	P
40/60	X	X	S	P
30/70	X	X	X	N
20/80	X	X	X	N

N: No Infiltration, P: Partial Infiltration, S: Surface Coating, C: Complete Infiltration, X: Not Processed

Table 3. Change of Sinterability of Si Infiltration System in (SiC+C+Ti) Preform as a function of Titanium Metal Content in Preform and Pressing Pressure

Titanium Content in Preform (wt%)	Pressing Pressure (kg/cm ²)			
	300	200	50	
0	P	P	C	C
10	N	N	P	P
20	N	N	S	P
30	N	N	S	P
40	X	X	N	P
50	X	X	X	P
60	X	X	X	P
70	X	X	X	N
80	X	X	X	N

N: No Infiltration, P: Partial Infiltration, S: Surface Coating, C: Complete Infiltration, X: Not Processed

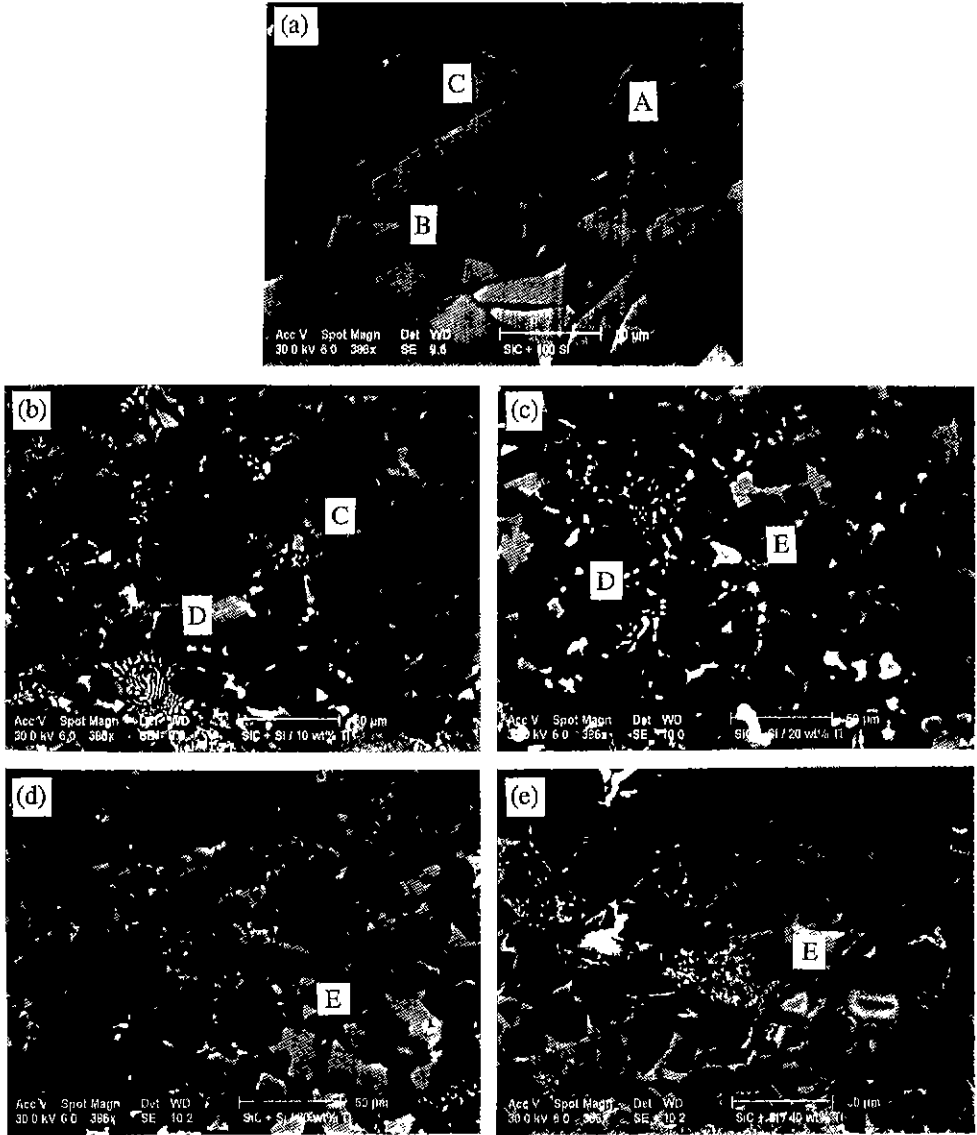


Fig. 1. Scanning electron micrographs of reaction sintered SiC-Si-Ti composites as titanium content in Si+Ti infiltrated metal increases.

(a) 0 wt% Ti (b) 10 wt% Ti (c) 20 wt% Ti (d) 30 wt% Ti (e) 40 wt% Ti

침투하여 소결후 성형체의 중심부가 green 상태인 구조적으로 불균일한 소결체를 이루게 됨을 알 수 있었다. 이는 티타늄의 첨가량이 증가하거나 성형압력이 높아짐으로써 α -SiC, C, Ti 입자들이 성형시편내에서 많은 폐기공을 만들게 되고 또한 개기공으로 존재하는 기공도 티타늄이 첨가되지 않은 성형체에 비해 작아지게 되어 용융된 실리콘이 모세관력에 의해 쉽게 침투되지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 성형체내에 티타늄이

첨가된 경우에는 미세구조나 정도 및 파괴인성을 측정하기에 충분하지 못한 반응소결시편이 제조되어 이 결과는 이후의 결과고찰에서 제외하였다.

Fig. 1은 α -SiC : C의 비율을 70 : 30의 무게비로 한 성형체에 대해 티타늄의 양을 각각 0, 10, 20, 30, 및 40 wt%로 변화시켜 실리콘과 함께 첨가, 혼합한 후 용융 침투시켜 반응소결한 시편의 SEM 사진이다. Fig. 1(a)의 0wt% Ti의 사진을 보면 회색의 불규칙한 각진 형태를

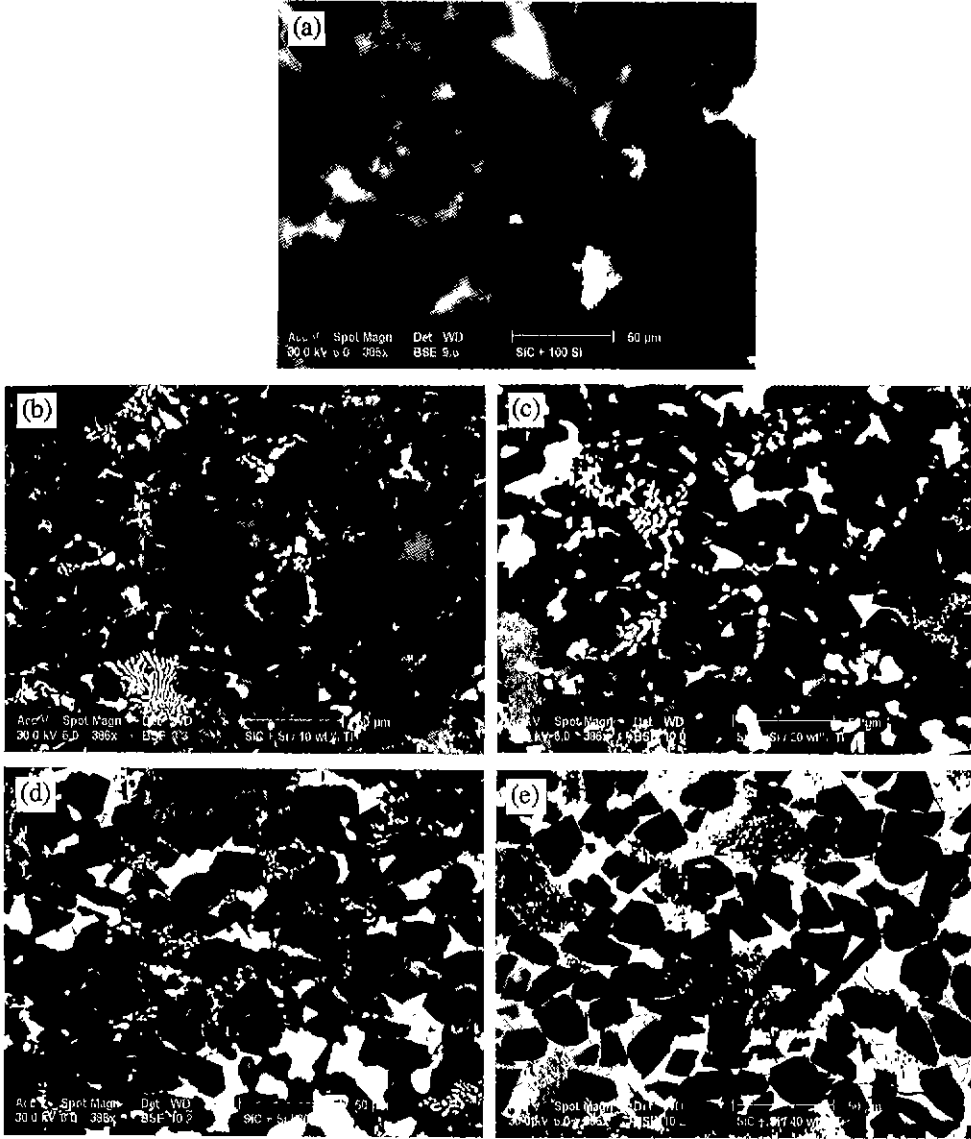


Fig. 2. Backscattered electron images of reaction sintered SiC-Si-Ti composites as titanium content in Si+Ti infiltrated metal increases.

(a) 0 wt% Ti (b) 10 wt% Ti (c) 20 wt% Ti (d) 30 wt% Ti (e) 40 wt% Ti

하고 있는 출발원료인 α -SiC(A 부분)와 용융된 혼합금속 중 실리콘이 흑연과 반응하여 새롭게 형성된 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 β -SiC(IFG β -SiC, Intergranular Fine Grained β -SiC, B 부분)가 α -SiC 입자의 주위에서 결합된 bimodal 입도의 미세구조를 하고 나머지 부분에는 잔존 실리콘(C 부분)으로 채워져 결합되어 있음을 볼 수 있다. 한편 티타늄이 첨가된 시편[Fig 1(b)~(e)]은 용융된 실리콘(C 부분)과 Si/Ti의 공융상(eutectic phase, D 부분) 및 공

융상이 α -SiC 입자의 주위에서 석출되어 성장한 것으로 보이는 백색의 결정상(E 부분)이 존재하면서 α -SiC 입자와 matrix를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 이와 같은 공융상 또는 석출되어 성장한 것으로 보이는 결정상은 티타늄의 첨가량이 증가될수록 많이 나타나고 있다. 이러한 결과는 Fig 2의 backscattered electron image 사진을 보면 더욱 확실하게 알 수 있다. 0 wt% Ti 시편의 경우 명암의 정도가 잔존 실리콘, β -SiC, α -SiC의

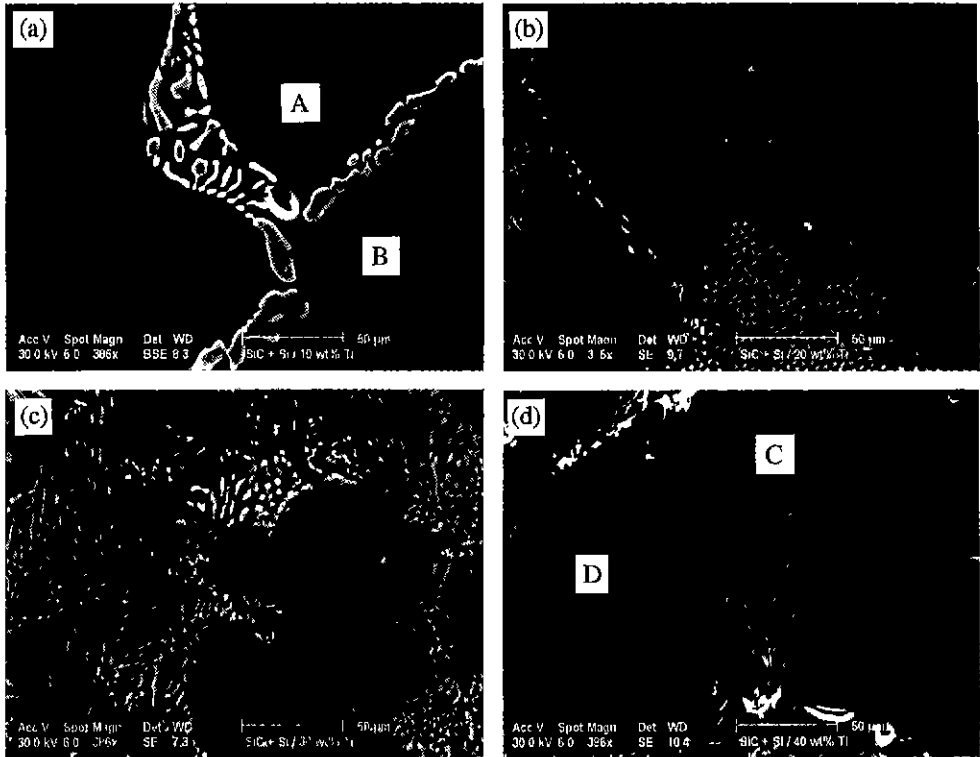


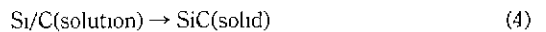
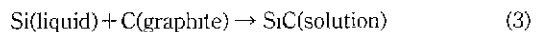
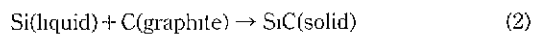
Fig. 3. Scanning electron micrographs of Si and Si/Ti eutectic in uninfiltrated area as titanium content in Si + Ti infiltrated metal increases.

(a) 10 wt% Ti (b) 20 wt% Ti (c) 30 wt% Ti (d) 40 wt% Ti

순으로 나타나고 있어 이 세가지 상만이 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 미세구조는 실리콘만을 용융침투시킨 반응소결 탄화규소의 일반적인 구조이다. 또한 Fig. 1(a)에서 원래의 α -SiC 입자 계면과 결합하여 다른 성분으로 이루어진 것으로 보이는 결정상도 Fig. 2(a)를 보면 원래의 α -SiC와 같은 명암으로 나타나고 있어 새로 생성된 β -SiC가 α -SiC 입자 주위에서 석출되어 α -SiC로 전이된 것임을 예측할 수 있다. 한편 티타늄이 실리콘과 함께 용융침투된 Fig. 2(b), (c), (d) 및 (e)의 시편에서는 모두 정도의 차이는 있으나 그 명암의 정도가 석출된 Si/Ti 공융상 또는 Si/Ti 공융상, 잔존 실리콘, β -SiC, α -SiC로 나타나는 네가지 결정상이 존재하고 있음을 예측할 수 있다. 또한 티타늄의 첨가량이 증가될수록 Si/Ti의 공융상보다 α -SiC 입자 주위에서 석출되어 성장한 것으로 보이는 Si/Ti 결정상의 양이 증가되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4의 결과를 보면 더욱 확실하게 알 수 있다.

일반적으로 α -SiC와 탄소로 이루어진 성형체에 용융

실리콘을 침투시키는 반응소결에 있어서 반응초기에 용융 실리콘내에 흑연의 용해는 매우 느리게 진행되나 일단 반응이 일어나면 발열반응이 일어나게 되어 용해지점에서 국부적으로 온도를 상승시키기 때문에 실리콘내 흑연의 용해도를 높게 된다²³⁾. 이에 따라 실리콘내 흑연 활동의 구배가 밀생하게 되어 용해지역으로부터 빠른 확산이 일어나 실리콘내로의 흑연이동이 가속화 된다²⁶⁾.



식 (2)와 (3)은 발열반응으로 반응식 (2)의 반응열은 120 kJ/mol, 반응식 (3)의 용해열은 250 kJ/mol이며, SiC가 석출되는 반응식 (4)은 흡열반응으로 반응초기부터 SiC 생성까지의 온도구배가 커 용해점으로부터 석출 및 핵성장점까지 빠르게 진행된다^{25,27)}. Ness와 Page²⁸⁾는 반응소결시 시편에 epitaxial하게 성장하는 물질, 즉 IFG

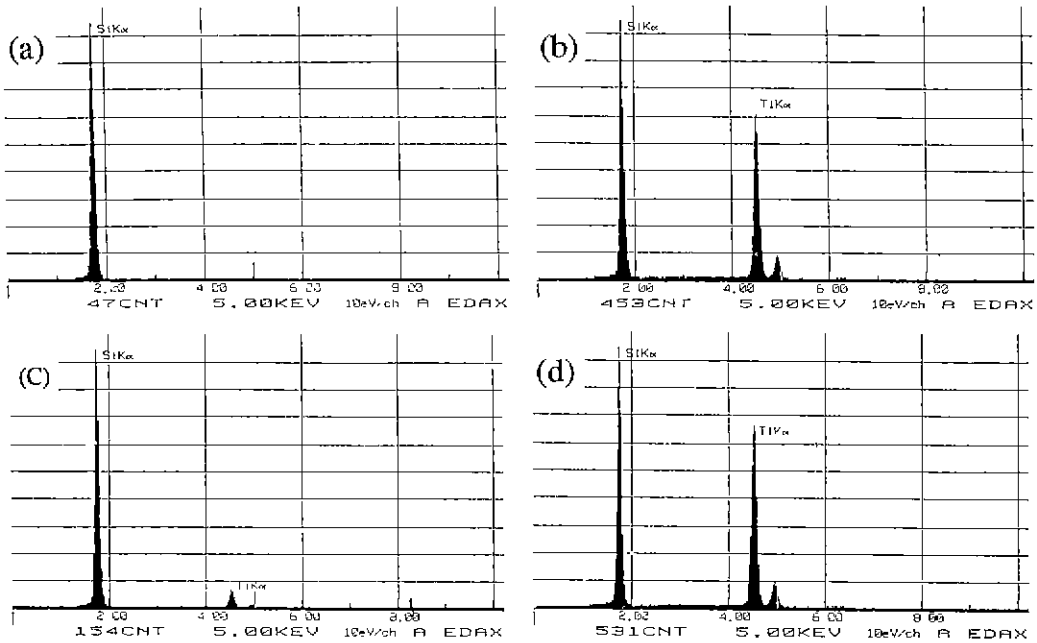


Fig. 4. EDS spectra of reaction sintered SiC-Si-Ti composites as titanium content in Si+Ti infiltrated metal increases.

- (a) Si area with 10 wt% Ti (b) Si/Ti eutectic area with 10 wt% Ti
- (c) Si area with 40 wt% Ti (d) Si/Ti eutectic area with 40 wt% Ti

β -SiC에서 발열반응에 의한 최고온도는 약 2000°C 까지 증가한다고 보고하고 있으며, Hase와 Suzuki²⁸⁾도 같은 조건의 연구에서 발열반응은 약 1370°C 부터 시작되며, 이때 중앙부의 온도는 약 1370°C 에서 1670°C 까지 변화 되고 시편표면의 온도 역시 약 1500°C 까지 변화한다고 보고하였다. 전술하였듯이 본 연구에서의 반응소결 온도는 금속 실리콘을 충분히 용융시킬 온도인 1800°C 이상으로 이 온도에서는 Si/Ti 공용상이 충분히 만들어질 수가 있다. 더우기 Si/Ti 공용상이 성형체내의 모세관으로 자유롭게 이동하면서 침투할 수 있는 이유로는 실리콘과 흑연의 발열반응에 의해 성형체내의 온도는 더욱 증가하여 Si/Ti 공용상이 용융상태의 실리콘내에서 이동하기에 충분한 조건을 갖고 있음을 들수 있다. 따라서 Fig.1이나 Fig 2에서 나타난 바와 같이 Si/Ti 공용상은 용융 실리콘내에서 isolated pocket의 형태를 이루면서 서서히 용융 실리콘 용액내를 이동하여 석출되고 이 과정이 전체반응을 지배한다고 생각된다 또한 티타늄의 함량이 30 wt% 및 40 wt%로 증가할수록 용융 실리콘내에 존재하던 불연속의 Si/Ti 공용상이 응집하게 되어 하나의 거대한 입자의 형태를 형성하면서 α -SiC 및 β -

SiC 입자와 서로 결합하게 됨을 알 수 있어 실리콘이 단독으로 존재할 경우에 비해 상대적으로 기계적 특성이나 열적 특성이 변화될 것이라는 것을 예측할수 있다.

Fig. 3은 Fig.1 각각의 소결시편에서 실리콘 및 티타늄 혼합금속이 침투된 후 소결시편의 상부표면에 남아 있는 파잉의 금속상 부분을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 티타늄의 첨가량이 적을때는 거의 대부분 용융 실리콘(A 부분)만이 존재하고 일부가 Si/Ti의 공용상(B 부분)으로 존재하고 있다. 그러나 티타늄의 첨가량이 증가됨에 따라 실리콘 matrix내에서 약 2 μ m 직경의 작은 isolated pocket이 균일하게 존재하고 또한 가늘고 긴 수지상 결정(dendrite)의 형태가 증가하고 있는 것으로 보아 일단 소결체내에 침투된 파잉의 실리콘과 티타늄이 반응함으로써 실리콘 matrix내에서 Si/Ti 공용상이 형성되고 이들이 용융 실리콘내에서 이동, 석출되고 있음을 알 수 있다. 또한 티타늄의 양이 증가될수록 이러한 현상은 더욱 뚜렷하여 Si/Ti 공용상의 흐름 및 석출된 Si/Ti 결정상을 쉽게 관찰할 수 있다.

Fig. 4는 티타늄 10, 40 wt% 조성의 소결시편에 대한 EDS 분석을 나타낸 것이다. (a)는 10 wt% 티타늄을 첨

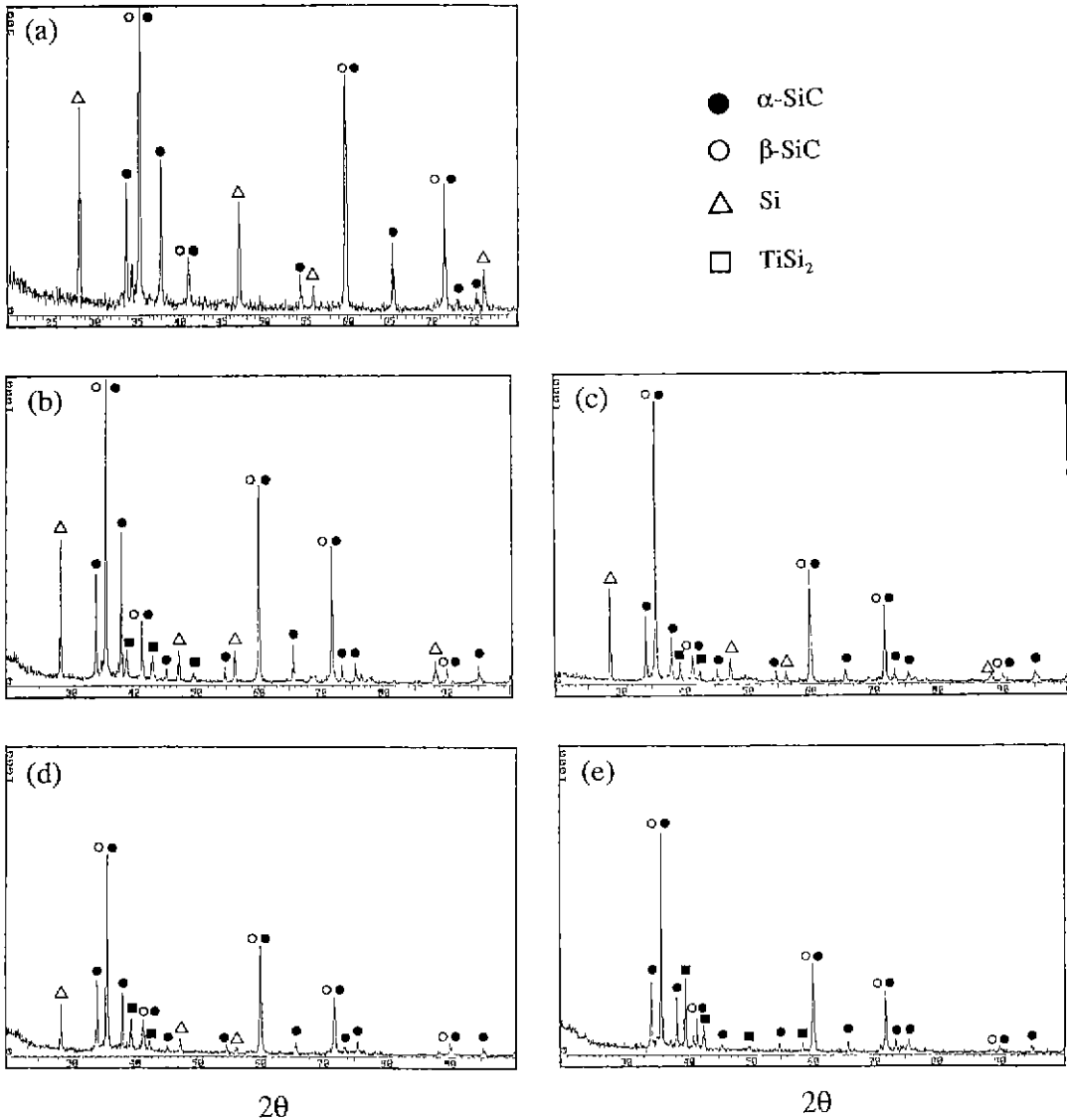


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction sintered SiC-Si-Ti composites as titanium content in Si-Ti infiltrated metal increases.

(a) 0 wt% Ti (b) 10 wt% Ti (c) 20 wt% Ti (d) 30 wt% Ti (e) 40 wt% Ti

가한 시편에서 실리콘 matrix 부분[Fig. 3(a)의 A 지역]에 대한 분석 결과로 실리콘 원소만이 전체 matrix내에 존재하며, (b)의 Si/Ti 공융상[Fig. 3(a)의 B 지역]에서는 티타늄과 실리콘이 동시에 검출이 되고 있으며, 그 양도 Ti 34.74, Si 65.26 at%로 나타남으로써 티타늄 실리사이드 결정상중 $TiSi_2$ 조성을 갖는 결정상이 생성되었음을 알 수 있다. 한편 40 wt% 티타늄을 첨가한 경우[Fig. 3(d)의 C, D 지역]의 각각에 대한 EDS 분석 결과인 (c) 및

(d)의 결과를 보아도 10 wt% 티타늄 첨가의 경우와 거의 유사한 결과를 나타내고 있음으로써 공융상에서 석출된 Ti/Si 결정상은 $TiSi_2$ 임을 확신할 수 있다.

티타늄 첨가량에 따른 각각의 시편에 대한 XRD 분석 결과는 Fig. 5와 같다. 그림 (a)의 0 wt% 티타늄의 경우 출발원료인 α -SiC 결정상 이외에 β -SiC 결정상 및 실리콘의 peak가 나타나는 것으로 보아 용융 실리콘과 흑연과의 반응으로 β -SiC가 생성되었으며 잔존 실리콘도

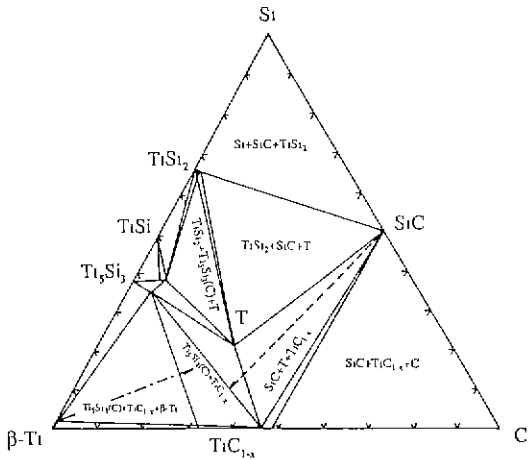


Fig. 6. Ti-Si-C ternary phase diagram.

존재하고 있음을 확인할 수 있다 이는 Fig. 1의 미세구조에서 언급한 IFG β-SiC의 생성 및 잔유 기공에 실리콘이 존재함을 잘 뒷받침 해주고 있다. 한편 티타늄이 첨가된 (b)~(e)의 각 시편에서는 (a)에서 나타나는 결정상과 함께 사방정계(orthorhombic) 티타늄 실리사이드 결정상인 TiSi₂의 peak가 나타남으로써 성형체내에 용융침투된 실리콘과 티타늄 혼합금속중 실리콘이 탄소와의 반응으로 β-SiC를 형성함과 동시에 티타늄과도 반응하여 TiSi₂도 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 티타늄의 첨가량이 증가할수록 2-theta 각 28.4°의 실리콘 주 peak는 작아지면서 39.1°의 TiSi₂ 결정의 주 peak 세기가 증가되고 있는 것으로 보아 그 생성량이 증가되고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 전술한 SEM 및 EDS 결과와도 잘 일치하고 있다. Azatyan과 Mal'tsev²⁰에 의하면 티타늄과 실리콘 혼합물의 반응 생성물은 대체로 Ti₅Si₃, TiSi 및 TiSi₂이며, 사용된 원료의 입자 크기, Si/Ti의 혼합비(mole비) 및 반응온도에 따라 그 생성상이 달라진다고 보고하고 있다 이에 의하면 Si/Ti의 비가 0.6일 경우에는 Ti₅Si₃의 단일상이 존재하며, 이때 최고 자기연소온도(Self-combustion Temperature), T_{max}가 2090°C이며, 0.6 이하에서는 Ti₅Si₃ 및 미반응 T1가 존재하고 0.6 이상에서는 Ti₅Si₃, TiSi 및 TiSi₂가 생성된다. 또한 0.6 이상에서 T_{max}는 감소하게 되는데, 이는 Ti₅Si₃의 형성시보다 Tad(Adiabatic Temperature)가 상대적으로 낮은 TiSi(T_m=1727°C)와 TiSi₂(T_m=1527°C)가 생성된다고 보고하고 있다

따라서 본 연구의 조건, 즉 티타늄이 첨가된 전 범위의 조건이 Si/Ti의 mole 비가 0.6 이상이며, 반응온도도

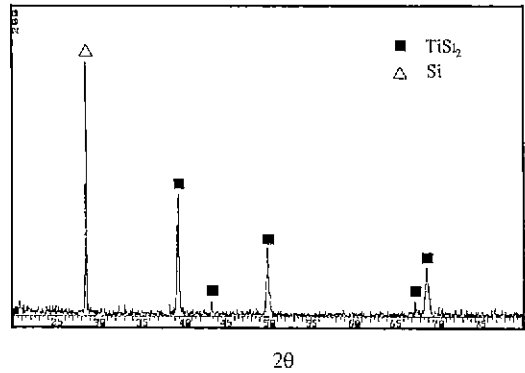


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Si/Ti eutectic in unfiltered area of reaction sintered SiC-Si-Ti composite with 40 wt% Ti

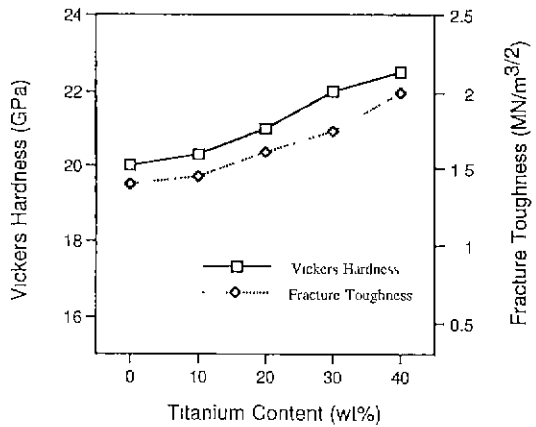


Fig. 8. Vickers hardness and fracture toughness of reaction sintered SiC-Si-Ti composites as titanium content in Si+ Ti unfiltered metal increases.

실리콘이 충분히 용융될 1800°C ± 25°C 정도이었기 때문에 이 반응온도에서 생성될 수 있는 티타늄 실리사이드는 TiSi₂임을 알 수 있어 상기한 XRD 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6의 Bruckler³⁰의 Ti-Si-C 3성분계 평형상태도에 의하면 실리콘의 양이 많은 본 연구의 영역에서 형성될 수 있는 화합물은 SiC-Si-TiSi₂로써 TiC나 Ti₅Si₃ 또는 이들 혼합상의 존재는 기대하기 어렵다. 따라서 지금까지의 미세구조 사진에서 잔유기공 부분에 matrix 형태로써 존재하고 있는 물질은 티타늄 실리사이드(TiSi₂)와 일부 잔존상태의 실리콘으로 구성되어 있음을 확인할 수 있어 α-SiC, β-SiC 및 TiSi₂가

결합된 SiC/TiSi₂ 복합체가 제조되었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 7의 40 wt% Ti가 첨가된 소결시편 표면에 존재하는 과잉금속 지역에 대한 XRD 분석 결과에서도 보는 바와 같이 모든 결정 peak가 티타늄 실리사이드(TiSi₂)와 실리콘만으로 존재하는 것으로서도 Si+Ti → TiSi₂의 반응이 잘 진행되고 있음을 명확하게 확인할 수 있다.

Fig. 8은 티타늄이 첨가량에 따른 Vickers 경도 및 파괴인성을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 티타늄의 양적 증가와 함께 경도 및 파괴인성의 값이 점차 증가함을 알 수 있으며, 또한 0 wt% Ti의 경우와 비교하면 그 값이 향상됨으로써 실리콘만을 첨가시킨 순수한 반응소결 탄화규소 소결체보다 높은 특성을 갖는 SiC/TiSi₂ 복합체가 제조되었음을 알 수 있다. 그러나 티타늄의 첨가량이 50 wt% 이상으로 되면 전술하였듯이 용융된 Si+Ti 혼합금속이 완전히 침투하지 못하여 경도나 파괴인성의 값의 측정이 곤란할 정도로 반응소결이 진행되지 않아 이 이상의 티타늄 첨가량에서는 그 특성이 낮아질 것으로 예측된다.

4. 결 론

α -SiC+C의 성형체에 티타늄을 0~80 wt%까지 변화시킨 후 각 조성별 Si+Ti 혼합금속을 용융침투시켜 반응소결법에 의한 SiC-TiSi₂ 복합체를 제조한 결과는 다음과 같다.

1. 성형체의 성형압력을 50~300 kg/cm²으로 변화시켰을 때 0~40 wt% Ti 및 100 kg/cm² 이하의 성형압력에서는 용융된 Si+Ti 혼합금속이 잘 침투되어 치밀한 반응소결체를 얻을 수 있었으나 성형압력이 200 kg/cm² 이상으로 되거나 티타늄의 첨가량이 50 wt% 이상으로 되면 Si+Ti 혼합금속이 용융되어도 완전히 침투하지 못한 불균질한 다공성 소결체를 이루었다.

2. 10~40 wt% 티타늄이 첨가된 모든 소결시편은 티타늄의 첨가량에 관계없이 Si/Ti의 공용상인 티타늄 실리사이드(TiSi₂)가 생성되어 α -SiC와 서로 matrix를 이루고 있었으며, 실리콘과 탄소와의 반응에 의한 β -SiC도 생성되어 α -SiC 및 TiSi₂와 결합하고 있음을 알 수 있었다.

3. 티타늄의 첨가량이 증가할수록 잔존 실리콘은 감소하고 티타늄이 실리콘 matrix내에서 공용상을 형성하여 TiSi₂ isolated pocket을 이루었으며, 이러한 불연속적으로 존재하는 TiSi₂는 티타늄의 증가에 따라 그 생성량도 증가하면서 서로 크게 응집하여 석출되면서 α -

SiC와 β -SiC를 결합시키고 있었다.

4. 티타늄의 첨가량이 증가하게 되어 소결체내에 TiSi₂가 많이 생성될수록 Vickers 경도 및 파괴인성 값이 증가하는 결과를 나타내었으며, 실리콘만 침투된 순수한 반응소결 탄화규소보다 높은 값을 갖는 SiC/TiSi₂ 복합체가 제조되었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1992년 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행된 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.E. Washburn and W.S. Coblentz, "Reaction-Formed Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 356-363 (1988).
2. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).
3. J.S. Haggerty and Y.M. Chiang, "Reaction-Bonded Processing Methods for Ceramics and Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 757-781 (1990).
4. Y.M. Chiang, J.S. Haggerty, R.P. Messner, and C. Denetry, "Reaction-Based Processing Methods for Ceramic-Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 420-428 (1989).
5. P. Popper, "Special Ceramics," p. 209 (1960).
6. P. Popper and D.G.S. Davis, "The Preparation and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide," *Powder Metallurgy*, (8) 113 (1961).
7. C.W. Forrest, P. Kennedy, and J.V. Shennan, "Special Ceramics 5" (British Ceramic Research Association, Stock-on-Trent), p 99 (1972).
8. G.R. Sawyer, T.F. Page, "Microstructural Characterization of REFEL (Reaction-Bonded) Silicon Carbide," *J. Mat. Sci.*, **21**, 885 (1986).
9. J.N. Ness, T.F. Page, "Microstructural Evolution in Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Mat. Sci.*, **21**, 1377 (1986).
10. M.S. Newkirk, H.D. Lesher, D.R. White, C.R. Kennedy, A.W. Urquhart, and Claar, "Preparation of Lanxide™ Ceramic Matrix Composites: Matrix Formation by the Directed Oxidation of Molten Metal," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(7-8), 879-885 (1987).
11. P. Barron-Antolin, G. H. Schvokoy, and C. A. Anderson, "Properties of Fiber-Reinforced Alumina Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 759-766 (1988).

12. M.K. Aghajanian, M.H. Macmillan, C.R. Kennedy, S.J. Luszc, and R. Roy, "Properties and Microstructure of Lanxide™ Al₂O₃-Al Ceramic Composite Materials," *J Mat Sci.*, **24**, 658-670 (1989).
13. S. Lee and D.K. Kim, "The Effect of Oxide Additive in Filler Materials during Directed Metal Oxidation Process," *Ceram Eng Sci. Proc.*, **11** (7-8), 975-982 (1988)
14. W.B. Jhonson, T.D. Claar, and G.H. Schiroky, "Preparation and Processing of Platelet-Reinforced Ceramic by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 599-609 (1989).
15. R.P. Messner, Y.M. Chiang, "Processing of Reaction-Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 1052-1060 (1988).
16. A.R. Kieffer, W.H. Wruss, A.F. Vendl, and R.M. Mubatschek, "Infiltration of Silicon Carbide," Silicon Carbide Proc. Int. Conf. 3rd., p.375 (1974).
17. J.C. Rawera, W.R. Wrzesinski, "Melt Infiltration of Selected Intermetallics into SiC," *J. Mat. Sci Lett.*, **9**, 503 (1990).
18. C.B. Lim, T. Yano, and T. Iscki, "Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC/MoSi₂ Composites," *J. Mat. Sci.*, **24**, 4144 (1989).
19. P.B. Maxwell, G.P. Martins, D.L. Olson, G.R. Edwards, "The Infiltration of Aluminium into Silicon Carbide Compacts," *Metallurgical Trans. B*, **21B**, 475 (1990).
20. M. Naka, T. Saito, I. Okamoto, "Bonding Behavior between Niobium and Reaction-Bonded Silicon Carbide and INCONEL 600 with a Nickel Based Brazing Alloy," *Metallurgical Trans. A*, **20A**, 1803 (1989).
21. S.K. Choi, M. Chandrasekaran, M.J. Brabers, "Interaction between Titanium and SiC," *J. Mat. Sci.*, **25**, 1957-1964 (1990).
22. J.L. Ratliff and G.W. Powell, Research on Diffusion in Multiphase Systems and Reaction Diffusion in Ti/SiC and Ti6Al4V/SiC Systems, AFML-TR-70-42 (US Department of Commerce, Springfield, Virginia, 1969) p. 57.
23. S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi, "Bonding Mechanism between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals," *J. Mat. Sci.*, **20**, 3976-3982 (1985).
24. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
25. R.I. Scace and G.A. Slack, "Solubility of Carbon in Silicon and Germanium," *J. Chem. Phys.* **30**(6), 1551 (1959).
26. G.G. Gnesin and A.I. Raichenko, "Kinetics of the Liquid-Phase Reactive-Sintering of Silicon Carbide," *Porosch. Mat.*, **125**(5), 35-43 (1973).
27. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," Part II, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany) p.1342 (1989).
28. T. Hase and H. Suzuki, "Rise in Temperature of SiC Pallet Involving Reaction Sintering," *Bull. Res. Lab. Nucl. Reactors*, **1**, 37-42 (1976).
29. T.S. Azatyan, V.M. Mal'tsev, A.G. Merzhanov, and V.A. Seleznev, "Some Principles of Combustion of Titanium-Silicon Mixtures," *Fizika Goreniya Vzryva*, **15**(1), 43-49 (1979).
30. C.E. Brukl, in "Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems," Part II, Vol. VII, AFML-TR-65-2, (US Department of Commerce, Springfield, Virginia, 1965) p.425.