

무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조된 Si-SiC 복합체에 관한 연구

박정현 · 임은택 · 성재석 · 최현진 · 이준석

연세대학교 세라믹공학과

(1994년 11월 19일 접수)

A Study on the Si-SiC Composites Fabricated by Pressureless Powder Packing Forming Method

Jeong-Hyun Park, Eun-Taek Yim, Jae-Suk Sung, Heon-Jin Choi and Joon-Seok Lee

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

(Received November 19, 1994)

요 약

무가압 분말충전 성형법이라는 새로운 성형법을 이용하여 반응소결 SiC를 제조하였다. 여러 크기의 SiC 분말로 충전실험과 결합제 침투실험을 실시한 결과 평균입경 45 μm 의 연마제용 분말이 본 성형법에 최적임을 알 수 있었다. 본 성형법에 의해 45%의 기공율과 10 μm 의 매우 좁은 기공 크기분포를 가지는 균일한 SiC 성형체를 얻을 수 있었고, 몰드로서 실리콘 러버(silicone rubber)를 사용했으므로 복잡 형상의 기물을 쉽게 성형할 수 있었다. 이 성형체에 액상 탄소원을 함침 후 탄화시켜, 고상법에 의한 분말 혼합보다 균일하게 비정질 탄소를 성형체 내에 공급시킬 수 있었고, 이때 최대 탄소 공급량은 15 wt%이었다. 그리고, SiC/C preform에 용융 실리콘을 침투시켜 Si-SiC 복합체를 제조함으로써, 본 성형법이 Si-SiC 복합체의 성형 방법으로서 응용이 가능함을 확인하였다.

ABSTRACT

The new forming method, Pressureless Powder Packing Forming Method was applied to the manufacturing of reaction sintered SiC. After the experiments of vibratory powder packing and binder infiltration, the abrasive SiC powder of which mean size is 45 μm was selected to this forming method. Uniform green bodies with porosity of 45% and narrow pore size distribution could be formed by this new forming method. Also, complex or varied cross-sectional shapes could be easily manufactured through the silicone rubber mould used in this forming method. Maximum 15 wt% amorphous carbon was penetrated into green body by multi impregnation-carbonization cycles. And reaction-bonded SiC was manufactured by infiltration of SiC-carbon shaped bodies with liquid silicon.

Key words: Powder packing, Forming method, Infiltration, Reaction sintering, Composite

1. 서 론

기존 반응소결법에 쓰이는 성형방법으로는 일축가압 성형, 주입성형, 압출성형, 사출성형 등이 쓰이고 있다¹⁾. 그러나 단면적이 변하는 복잡형태의 기물 제조시 위와 같은 성형법으로는 성형자체가 곤란한 경우가 많으며, 특히, 비교적 복잡한 모양의 기물 제조에 유리한 사출 성형법은 과량의 유기 첨가물에 의해 탈지공정 중 성형체 내 균열, 휨 등이 발생하기 쉽고, 장시간의 탈지공정이 요구되므로²⁾ 경제적으로도 비효율적이다. 따라서, 반응 소결 SiC의 우수한 성질에도 불구하고 성형공정 자체의

문제점으로 인하여 실용화에 많은 제약이 따르고 있는 실정이다.

본 연구에서는 기존 성형법에 비해 복잡형태의 기물 제조에 유리하고, 공정이 비교적 간단하며, 여러가지 우수한 성질을 가지는 무가압 분말 충전 성형법³⁾을 반응 소결 SiC의 성형법에 적용해 보았다. 무가압 분말 충전 성형법(pressureless powder packing forming method)은 세라믹 입자를 성형하고자 하는 특정 모양의 몰드에 투입하고 기계적 진동을 가하여 분말의 충전도를 최대로 한 후, 액상의 결합제를 모세관력에 의해 충전체 내로 침투시킨 다음 결합제의 건조를 통해 성형체를 제조하는

방법이다. 본 성형법에서는 몰드로서 실리콘 러버(silicone rubber)를 사용하므로 복잡형상의 기물을 쉽게 성형할 수 있고, 특히 가압공정이 없으므로 응력구배가 없는 균일한 성형체를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 결론적으로 본 연구에서는 무가압 분말 충전 성형법에 의해 얻어진 SiC 성형체에 종래의 고상혼합과는 달리, 액상의 탄소원을 함침-탄화시켜 비정질 탄소를 균질하게 공급한 후, 용융 Si의 침투를 통해 반응소결 SiC를 제조함으로써 본 성형법의 반응소결 적용가능성 여부를 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 무가압 분말 충전 성형법에 의한 SiC 성형

세라믹 입자를 성형하고자 하는 특정 모양의 몰드에 주입하고 기계적 진동을 가하여 분말의 충전도를 최대한 후 액상의 유기 결합제를 충전체내로 침투시킨 다음 결합제를 건조시켜 성형체를 제조하는 무가압 분말충전 성형법을 이용하여 SiC 성형체를 제조하였다. 출발입자로는 Showa Denko 사의 연마재용 SiC 분말을 사용했으며, 내경 27 mm의 유리관을 사용하여 충전밀도를 측정했고, 기계적 진동을 가하기 위해 출력 50 W의 진동기(vibrator)를 이용하였다.

모세관력에 의해 결합제를 무가압 분말충전에 의해 얻어진 충전체에 침투시킬 때 충전체 상태 및 건조 후의 성형체 상태를 관찰하여 본 성형법에 최적인 분말을 선택하였고, MICRO PHOTO SIZER(Model SKC-2000s, Seishin Enterprise Co. LTD., Korea)를 사용하여 입도 분포를 관찰하였다. 이때 몰드로는 실리콘 러버(silicone rubber)를 사용하여 실린더형, 판상형 등 여러 형상의 몰드를 만들었다. 결합제로는 페놀수지(Varcum 1364, Kangnam Chemical Co, Korea) 용액을 사용하였고 모세관력을 이용하여 몰드 밑부분으로부터 침투시켰다. 침투가 완료된 후 건조시키고 탈형하여 최종 성형체를 제조하였다. 출발 결합제 용액의 물성이 성형체의 특성과 성형공정에 많은 영향을 끼칠 것으로 생각되어 사용된 결합제의 밀도 및 점도 그리고 표면 장력을 알아보았다. 결합제 용액의 밀도는 Hydrostatische Wagge(Sauter, Germany)를 이용하여 증류수로 영점조정 후 측정하였으며, 결합제 용액의 점도는 B형 점도계(Brookfield, Model DV-II, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 그리고 표면 장력은 모세관 오름 높이법에 의해 측정하였다. 성형체의 기공 크기분포는 Mercury Porosimeter(Autopore II 9220 V 1.05)를 이용하여 관찰하였고, 미세구조는 주사

전자현미경(Hitachi, H 600t, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

2.2. 함침-탄화에 의한 SiC/C preform

본 성형법에 의해 제조된 SiC 성형체에 액상의 탄소원인 페놀수지용액과 정제 폴 타르(Coal Tar, Samhwa Chemical Co. Ltd, Korea)를 침투시킨 후 열분해하여 비정질 탄소를 SiC 성형체 내부로 공급시켰다. 이때 침투공정을 효과적으로 하기 위해 1×10^{-1} torr 정도로 감압하여 함침시켰으며, 침투가 끝난 후 아세톤이 묻은 형겅으로 시편 표면을 닦은 후 50°C에서 10시간 건조시켰다. 탄화공정은 2°C/min의 승온속도로 1000°C에서 2시간 유지하여 행하였고 이때 분위기는 Ar을 사용하였다. 함침시간과 함침-탄화 횟수에 따른 침투량의 변화에 대해 조사하였고, 침투 탄소량 변화에 따른 SiC 시편의 미세구조 변화와 기공크기 분포변화를 각각 SEM과 Mercury Porosimeter를 이용하여 관찰하였다.

2.3. Si-SiC 복합체

용융 Si의 침투는 BN(Boron Nitride)이 도포된 흑연 도가니에 탄소가 침투된 시편과 금속 Si를 놓고 Ar 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 1700°C에서 20분 유지하여 실시되었다. 침투 탄소량과 탄소원 종류에 따른 Si-SiC 복합체의 특성평가를 위해 밀도, 꺾임강도, 상분석, 미세구조관찰을 실행하였다. 소결체의 밀도는 KSL 3114에 준하여 아르키메데스법에 의해 측정하였으며, 상분석은 X선 회절기(Rigaku, D/Max.3, Japan)를 이용하여 분석하였다. 꺾임강도 측정을 위하여 소결체를 정밀절단 연삭기(MX-833, Maruto, Japan)를 사용하여 diamond grit # 400으로 연삭가공한 후 5×4×30 mm 크기의 시편으로 절단하였다. 이후 시편을 모서리 연마한 뒤 Instron(Model 4202, Instron Corp.)을 사용하여 3점 꺾임방법으로 소결체의 꺾임강도를 구하였다. 이때 span의 길이는 20 mm, cross head speed는 0.5 mm/min이었다. 미세구조는 각 시편을 diamond grit # 400, # 800와 3 μm, 0.25 μm diamond paste를 이용하여 경면 연마한 후 광학 현미경 및 SEM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에 사용된 출발 SiC 분말들은 모두 연마재용 분말로서 각진 형상이었고 이들 분말로 실린더형의 유리관에서 충전실험을 실시한 결과 입자크기와 충전방법에 따른 충전밀도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 진동을

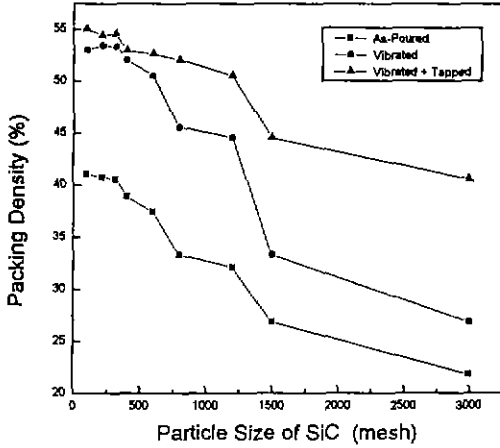


Fig. 1. Variation of packing density with particle size of SiC and packing method.

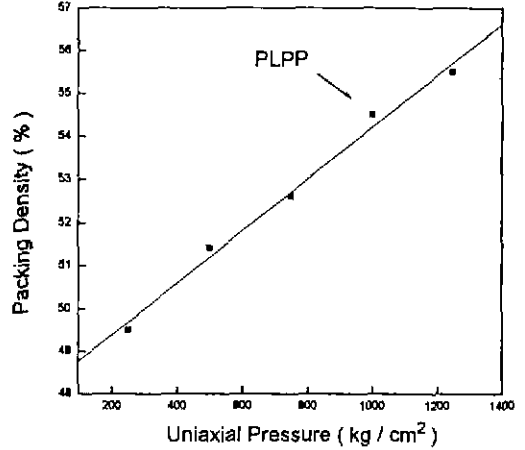


Fig. 2. Variation of packing density with pressure in uniaxial pressing.

가했을 때 모든 크기의 입자들에서 충전밀도의 증가가 일어났고, SiC 입자크기가 증가할수록 충전밀도값은 증가하는 경향을 보였으며, 평균입경 45 μm (# 320 mesh) 이상의 입자들은 55% 정도의 비슷한 충전밀도값을 나타내었다. 이러한 결과는 입자크기가 작아질수록 입자의 비표면적이 커지게 되어 응집효과는 증가하게 되고, 진동에 의한 충전시 이러한 응집상태를 그대로 유지하기 때문에 충전효과가 감소된 것으로 생각할 수 있고, 45 μm 이상의 입자들의 경우에는 이러한 응집현상이 일어나지 않아 비슷한 충전밀도값을 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 2는 무가압 분말 충전시 최대의 충전밀도(55%)를 가졌던 평균입경 45 μm (# 320 mesh) 입자를 일축 가압했을 때 압력변화에 따른 충전밀도의 변화를 보여준다. 일축 가압시 충전밀도는 압력에 따라 증가하였으며 무가압 분말충전에 의해 얻어진 충전밀도값은 일축가압시 1000 kg/cm²의 압력을 가했을 때의 값과 일치하였다. 이것은 SiC 입자가 크기와 경도가 크고 각진 형상이기 때문에 일축가압 효과가 다소 떨어진 것으로 생각할 수 있다.

평균 입자크기가 다른 2가지의 분말들을 혼합할 경우, 단일크기의 입자에 비해 높은 충전밀도값이 얻어진다는 사실은 많은 연구자에 의해 보고되었으며, 크기비가 7 정도이고 작은 입자의 질량분율이 약 30%일 때 최대의 충전밀도가 얻어진다고 보고되고 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나, 고상 혼합시 균일혼합에 한계가 있으며, 진동에 의한 충전시 큰 입자와 작은 입자간에 입도분리⁶⁾(segregation)가 일어날 수 있으므로 충전체 내 국부적으로 기공크기분포에 불균일이 일어날 수 있다. 침투법에 의한 세라믹 제조시

가장 중요한 관건은 미리 제조되는 preform이 균일한 기공크기를 갖는 것인데 이것은 제 2상의 균일 분포에 직접적으로 영향을 끼치기 때문이다. 따라서 혼합분말로 만들어진 성형체는 이후 실험에서 제외하였다.

여러 크기의 SiC 분말로 이루어진 각각의 무가압 분말충전체에 결합제로서 케놀수지 용액을 사용하여 성형체를 제조하였다. 이때 몰드로서 실리콘 러버(silicone rubber)를 사용함으로써 복잡형상의 기물을 쉽게 제조할 수 있었고, 진동 충전시 몰드벽과 SiC 분말과의 마찰을 줄일 수 있었다.

충전체 내 모세관력에 의한 결합체 침투시, 입자크기가 45 μm (# 320 mesh) 미만일 때 출발 입자크기가 작을수록 더 많은 균열이 발생했으나, 평균입경이 45 μm (# 320 mesh) 이상인 입자의 경우 결합제가 침투할 때나 건조과정을 거치는 동안에 균열이 나타나지 않았다. 출발 입자 크기가 작을수록 입자간 응집력이 증가하여 충전체는 거대기공을 포함한 불균일한 느슨한 구조를 갖게 된다. 따라서 이러한 충전체에 모세관력에 의해 액상의 결합제가 침투할 때는, 액상의 표면장력에 의하여 입자들이 이동하여 결국 균열이 발생하는 것으로 생각된다. 반면 45 μm 이상의 입자에 대해서는 충전구조가 치밀하고 균일할 뿐만 아니라 작은 입자에 비해 관성효과가 크기 때문에 액상 결합체 침투시 충전 상태의 파괴가 일어나지 않았다. 본 성형법에 의해 제조되는 성형체는 Si-SiC 복합체 제조를 위한 preform으로 이용되는데, 입자크기가 작을 경우에는 응집현상으로 인한 불균일 조직이 형성되어 부적합하고, 입자크기가 너무 큰 입자로 이루어진 성형체는 거대기공으로 인하여 모세관력을 이

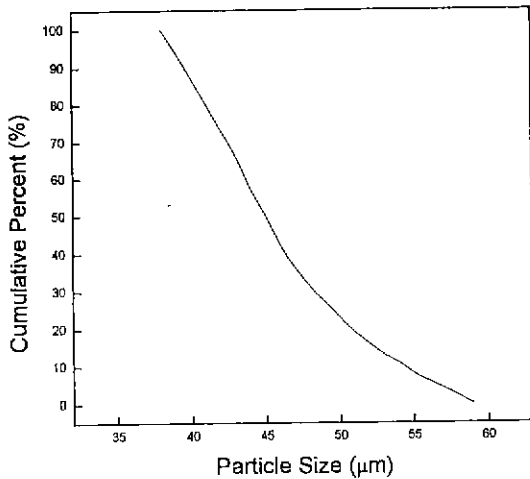


Fig. 3. Particle size distribution of SiC powder.

Table 1. Physical Properties of Starting Binder Solutions (manufactured by phenolic resin)

Concentration (%)	Density (g/cm ³)	Viscosity (η)	Surface tension (N/m)
10	0.835	7	23.53 × 10 ⁻³
20	0.862	9.5	24.29 × 10 ⁻³
30	0.888	12.5	25.02 × 10 ⁻³

용하는 침투공정이 효과적으로 일어나지 못하게 된다. 따라서 이러한 영향들을 고려할 때 본 실험에서는 평균입경 45 μm인 입자가 적절함을 알 수 있었고, 본 입자의 입도분포를 Fig. 3에 나타내었다. Table 1은 본 실험에 사용된 결합제의 물성을 나타낸 것으로 결합제로 사용된 페놀수지는 SiC 입자와 젖음(wetting)성이 우수했고, 성형 후 높은 성형강도를 제공했다. 본 성형법에 적합한 분말로 선택된 평균입경 45 μm의 분말을 내경 15.6 mm의 유리관에서 충전시킨 다음, 충전체 내부로의 액상결합제 부피흐름속도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 충전된 입자 내부로의 액상 침투속도는 충전체 내 기공을 모세관 다발로 가정할 때 Washburn⁷⁾ 식에 의해 설명될 수 있는데, 비록 이 식이 기공크기분포와 기공채널(pore channel)의 비틀림, 그리고 고딕기공을 고려한 식이 아니지만, 침투거리가 침투 시간의 자승근으로 나타나는 Fig. 4의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 결합제의 농도가 낮으면 부피흐름속도는 증가하나 성형강도가 떨어지고, 결합제의 농도가 너무 높으면 성형강도는 증가하나 부피흐름속도가 낮으며,

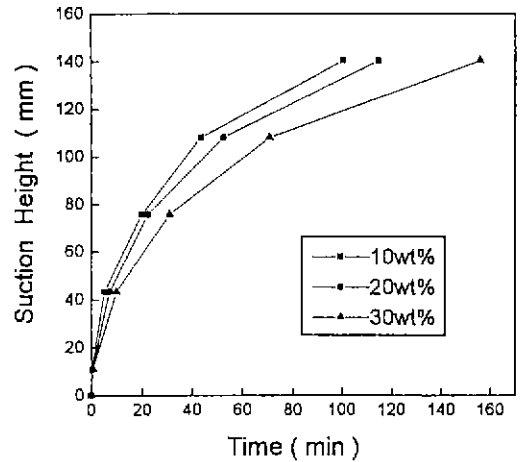


Fig. 4. Suction of binders as a function of time. (cylinder diameter=15.6 mm)

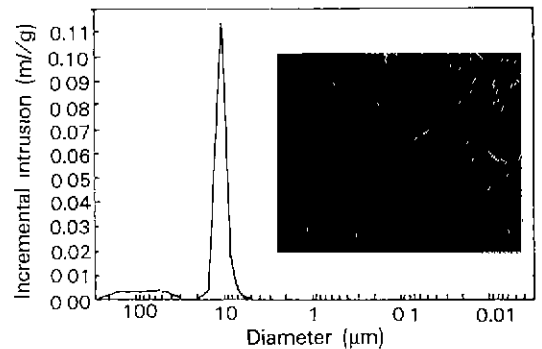


Fig. 5. Pore size distribution and SEM photographs of SiC green body.

아울러 성형체 표면에 결합제가 과잉으로 분포하므로 뒤이은 함침공정시 제 2상 침투에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 성형법에서는 20% 농도의 페놀수지용액을 결합제로 선택하였고, 결합제 침투 후 건조과정 중 급격한 용매증발로 인한 성형체 내 결함(crack, large pore)을 제거하기 위해 상온에서 10시간 그리고, 50°C 온도에서 5시간 건조하였다. Fig. 5는 각각 45 μm 크기의 분말로 만들어진 SiC 성형체의 기공크기분포 측정 결과와 미세구조를 보여주며 본 성형체의 균일성을 알 수 있었다. 아울러 Fig. 6은 성형체에 함침공정시 필요한 강도를 부여하기 위해 페놀수지의 열경화성을 이용하여 200°C 열처리 했을 때의 사진으로 경화 후 강도증가를 미세구조의 변화로 확인할 수 있었다. 실제 본 성형법에 의해 복합형상의 기물성형이 가능한 가를 알기 위해 원통형

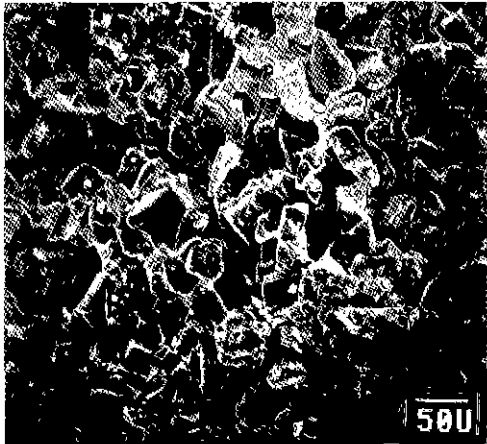


Fig. 6. SEM photographs of the SiC green body after

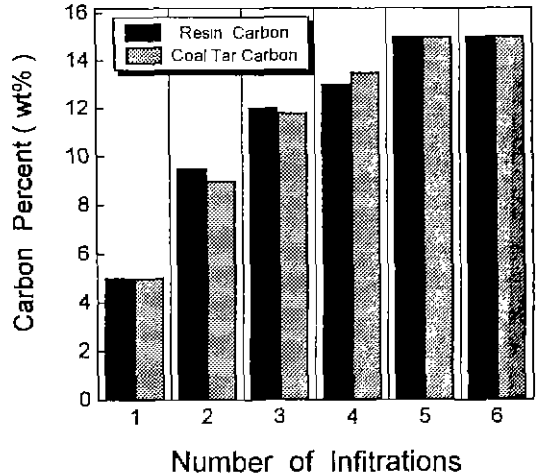


Fig. 8. Variation of carbon content with the number of impregnation and carbonization.

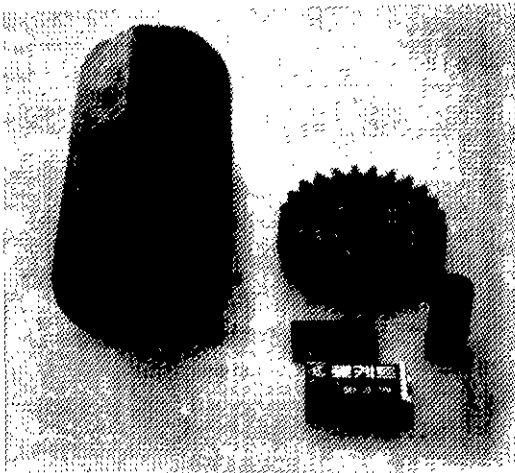


Fig. 7. Various articles formed by pressureless powder packing forming method.

(tube), 판형(plate), 기어형(gear)의 성형체를 만들어 본 결과 Fig. 7에서와 같이 비교적 쉽게 여러 형상을 성형할 수 있었다.

본 성형법에 의해 제조된 성형체내 탄소를 공급시키기 위해 액상 탄소원을 함침-탄화시키는 실험을 하였고, 함침체로서 탄화율이 50% 이상⁹⁾으로 탄소재료 제조시 널리 이용되는 페놀수지와 콜 타르를 사용하였다. 성형체내 침투되는 함침제의 부피흐름속도와 최종 침투량을 고려하여 페놀수지는 알콜에 녹여 150 cP의 점도가 되게 했고, 콜타르(Coal Tar)는 벤젠에 희석시켜 200 cP 정도의 점도를 갖게 했다.

Fig. 8과 같이 함침-탄화 횟수에 따른 시편내 탄소량이

차승근에 비례하여 증가하는 것은 시편 표면기공 중 일부가 처음 몇회의 탄화시 막혀 뒤 이온 함침-탄화효율을 떨어뜨렸기 때문인 것으로 생각된다. 특히, 기공의 부피가 클 경우 중심부분의 치밀화는 이러한 blocking effect⁹⁾로 인하여 치밀화가 다소 곤란하므로 함침공정시 가압등의 작업이 필요할 것으로 보인다. 본 실험에서는 함침, 탄화의 반복에 의해 두종류의 탄소원에 대하여 모두 최대 15 wt%의 비정질 탄소를 성형체 내부로 공급시킬 수 있었으며, 이중 결합제로 사용한 페놀수지에 의한 탄소공급량은 1 wt% 정도였다.

Fig. 9에 탄소 침투량에 따른 미세구조 변화를 나타내었다. 탄소량이 증가할수록 기공의 치밀화가 증가함을 알 수 있으며, 콜타르가 탄소원일 때 탄소가 기공의 넓은 부위쪽에 위치하는 반면, 페놀수지가 탄소원일 때에는 탄소가 SiC 입자 표면으로부터 기공 내부쪽으로 채워감을 알 수 있었다. 이것은 페놀수지의 표면장력이 다소 높기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다.

Fig. 10은 반응소결을 실시한 소결체의 광학 현미경 사진이다. 일반적으로 모세관력에 의해 용융 실리콘이 SiC/C preform으로 침투할 때 용융 실리콘내에서 흑연의 용해에 의해 SiC가 생성되고, 이때 일어나는 발열반응으로 인하여 흑연의 용해도가 증가하고, 이로 인하여 형성된 activity gradient로 인하여 α -SiC 입자로 확산된 후 과포화된 흑연이 석출되면서 새로운 β -SiC 결정이 생성되는 용해-재석출 기구에 의해 출발 SiC 입자 사이의 공간을 채우게 된다고 보고되고 있다^{9,10)}. 따라서 출발 탄소량이 증가함에 따라 새로 생성되는 β -SiC 상이 많아 지므로 Fig. 10과 같이 SiC의 입성장이 일어난 것처럼

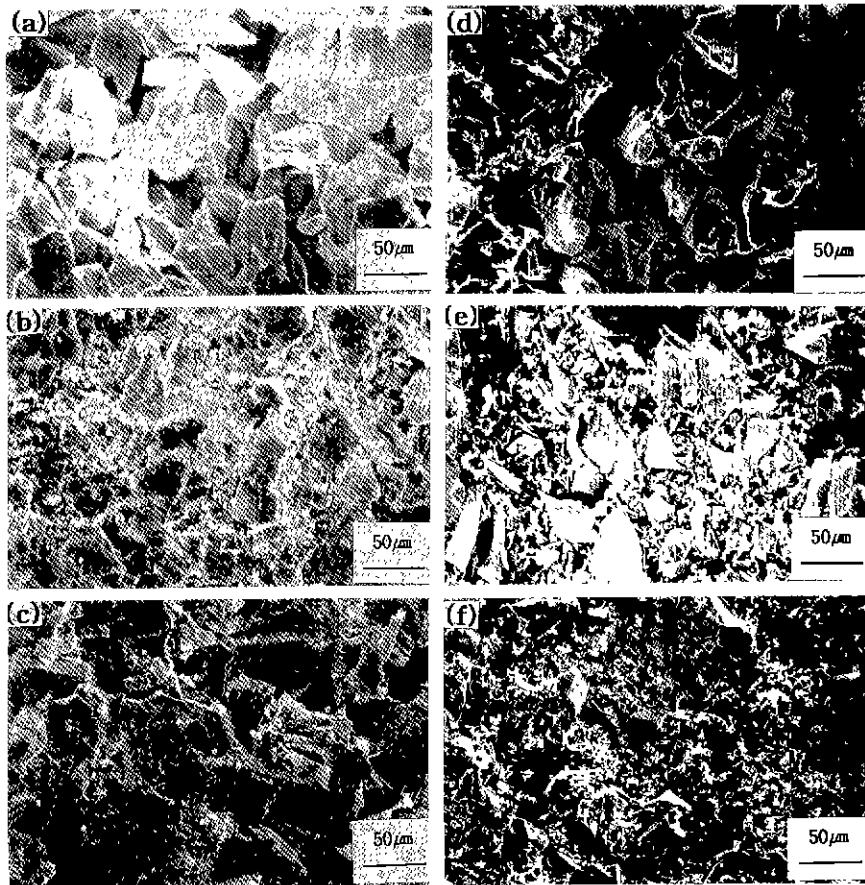


Fig. 9. SEM photographs of carbon impregnated SiC specimen with carbon contents.

a) 5 wt% resin carbon, b) 10 wt% resin carbon, c) 15 wt% resin carbon, d) 5 wt% coal tar carbon, e) 10 wt% coal tar carbon, f) 15 wt% coal tar carbon

보임을 알 수 있었다. 본 실험의 소결체에서 기존 반응 소결체에 흔히 나타나는 입자간 미립 β -SiC(intergranular fine grained β -SiC)¹¹⁻¹³가 적었던 것은 출발 탄소량이 비교적 적었을 뿐만 아니라 소결온도가 1700°C로 높았으므로, 입자간 미립의 β -SiC 입자들이 용융 실리콘에 의해 출발 α -SiC 입자위로 분산, 이동되었기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 11은 소결체의 X선 회절 분석결과로 출발 탄소량이 증가함에 따라 실리콘의 주결정 peak가 성장하는 것으로 보아 실리콘과 탄소와의 반응으로 인한 β -SiC의 생성이 증가하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 12는 실리콘을 etching 시켜 제거한 후의 미세구조 사진으로서 거대 α -SiC 입자위에 새로 생성된 미립의 β -SiC 결정을 확인할 수 있었다.

일반적으로 금속 용융물 침투를 통한 금속-세라믹 복합체 제조시 금속 용융물의 침투속도는 시편의 기공크

기와 침투시간, 그리고 용융물의 표면장력에 비례하며, 용융물의 점도에 반비례한다¹⁴). 그러므로 금속 용융물 침투시 화학반응이나 모세관력에 의한 점성흐름은 각각 반응에 대한 유효속도로 작용할 수 있다. 출발 탄소량이 적은 시편이 소결시 용융 Si이 침투할 수 있는 기공부피는 더 크지만, 소결체의 미세구조 관찰결과 Fig. 15와 같이 오히려 소결체 내 미반응된 부분을 가진 것으로 보아 본 실험에서 용융 Si의 침투는 모세관력에 의한 점성유동(viscous flow)보다는 Si와 C의 화학반응에 의해 더 영향을 받는 것으로 생각된다. 즉, Si에 대한 C의 용해도가 낮기 때문에 온도증가시 용융 Si에 대한 C의 용해도 변화가 용융 Si의 침투에 유효속도로 작용한다고 할 수 있다. 이것은 고온에서 비정질 탄소와 열분해 흑연(pyrolytic graphite)에 대한 용융 Si의 접촉각(contact angle)이 탄소의 용해로 인하여 감소된다는 이전의 보

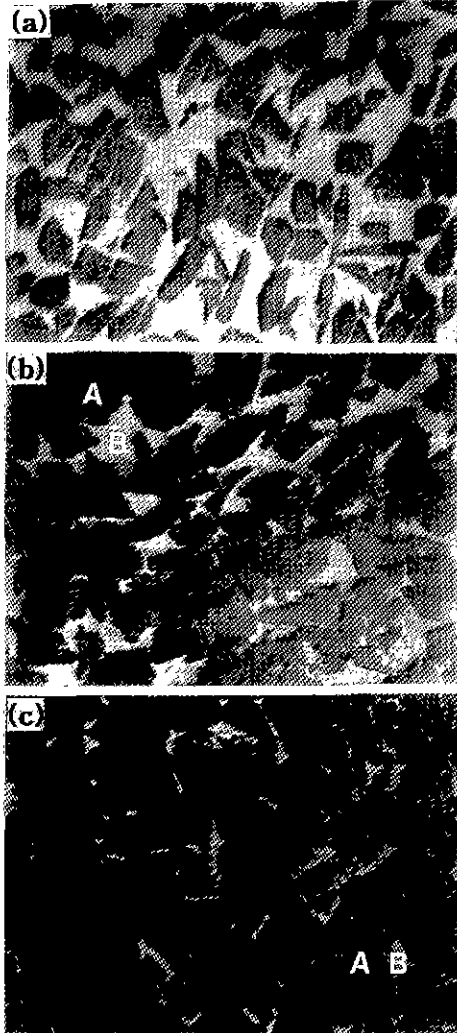


Fig. 10. Optical microscope image of unetched Si-SiC composites as a function of carbon contents (A: SiC, B: Si)×200.
a) 5 wt% carbon, b) 10 wt% carbon. c) 15 wt% carbon

고에 의하여 설명될 수 있다¹⁰⁾.

Fig. 13에는 소결체의 밀도를 나타내었는데 출발 탄소량이 증가함에 따라 생성되는 β-SiC의 양이 많아지고 상대적으로 비중이 낮은 실리콘이 감소하기 때문에 밀도가 증가함을 알 수 있다. 아울러 탄소원에 따라 약간의 밀도차를 보이는데 이것은 함침시 콜 타르가 페놀수지에 비해 높은 점도를 가졌기 때문에 성형체 내 다소 불균일한 탄소 분포를 야기하여 소결후 이러한 결과가 나온 것으로 예상할 수 있다. Fig. 14의 결과에서 알 수 있듯이

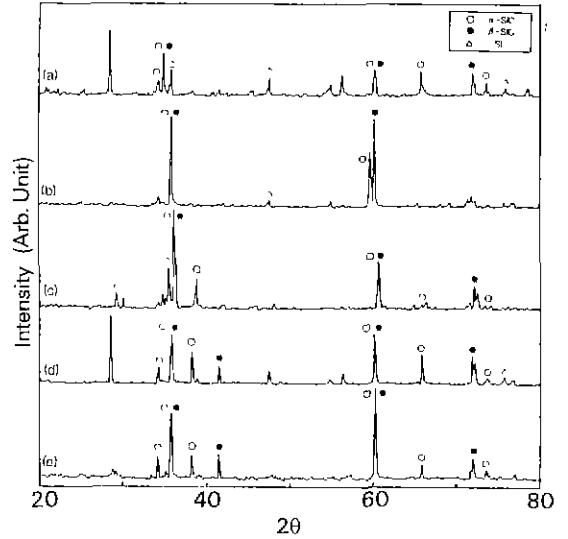


Fig. 11. XRD patterns of Si-SiC composites with carbon contents.
a) 1 wt% resin carbon, b) 10 wt% resin carbon, c) 15 wt% resin carbon, d) 10 wt% coal tar carbon, e) 15 wt% coal tar carbon

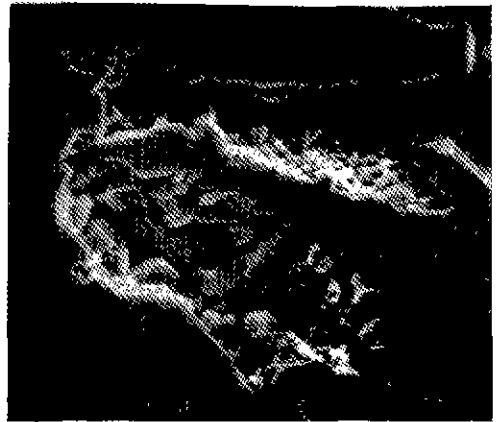


Fig. 12. SEM photograph showing newly formed β-SiC on the original α-SiC particles.

출발 탄소량이 많을 수록 출발 α-SiC 입자 사이를 결합시키는 β-SiC의 양이 증가하므로 소결체의 강도는 증가하고, 탄소량이 적을 때는 미반응 영역과 취성이 강한 실리콘양이 증가하므로 강도가 떨어진다. Fig. 15의 사진을 보면 5 wt%의 탄소함량을 갖는 소결체는 10 wt%, 15 wt% 탄소함량 시편에 비해 미반응 영역으로 인한 기공이 많이 관찰되고, 이로 인하여 5 wt% 탄소함량

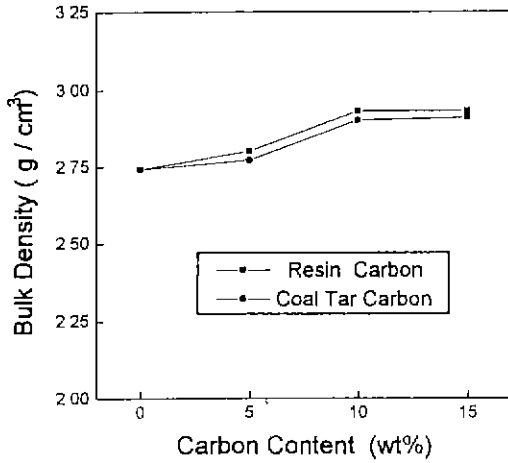


Fig. 13. Density of Si-SiC composites with carbon contents.

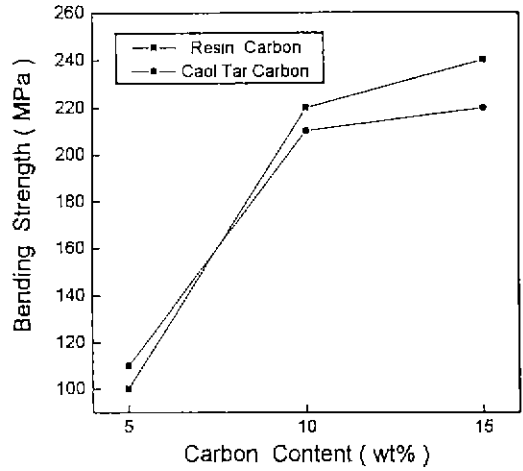


Fig. 14. Bending strength of Si-SiC composites with carbon contents.

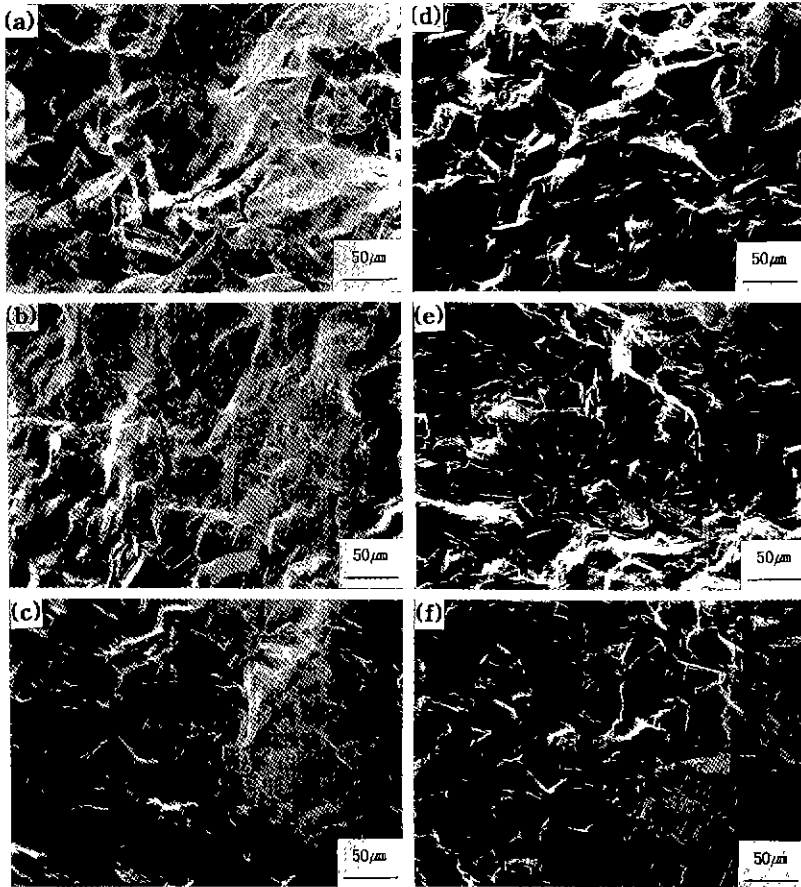


Fig. 15. SEM photographs of fracture surface with carbon contents.

- a) 5 wt% resin carbon, b) 10 wt% resin carbon, c) 15 wt% resin carbon, d) 5 wt% coal tar carbon,
- e) 10 wt% coal tar carbon, f) 15 wt% coal tar carbon

시편과 10 wt% 탄소함량 시편간에 큰 강도 차이를 나타낸 것으로 생각된다.

침투법에 쓰이는 성형체의 기공분포가 매우 균일하다 하더라도 그 이후 공정중에 발생하는 몇가지 원인으로 제 2상이 불균일하게 분포될 수 있으므로 본 소결실험 전의 공정중 액상 탄소원의 함침과정에 가압등의 작업을 추가하고, 탄화 과정을 좀 더 정밀하게 제어하며, 아울러 Si 침투시 진공을 유지한다면 보다 우수한 물성의 반응소결 SiC가 얻어지리라 예상된다. 특히 α -SiC와 탄소를 분말상으로 혼합하는 종래의 고상 혼합에서는 불균일한 혼합으로 인하여 소결 후 종종 nodule 형태의 β -SiC 상^{12,16)}이 발생하여 소결체의 기계적 물성을 저하시킨다. 그러나 본 성형법을 이용한 공정에서는 액상 탄소원을 사용하여 탄소를 비교적 고르게 공급시킬 수 있으므로 소결체에서 nodule 형태의 β -SiC 상같은 미소 결함을 제거할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

기계적 진동에 의한 분말 충전과 결합제 침투를 이용한 무가압 분말 충전 성형법을 이용하여 반응소결 SiC를 제조함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 충전실험과 결합제 침투실험을 실시한 결과 평균 입경 45 μm 의 연마재용 SiC 분말이 본 성형법에 최적인 분말임을 알았다.
2. 이 분말로 45%의 기공율과 10 μm 의 균일한 기공 크기 분포를 가지는 성형체를 만들 수 있었고 복잡형상의 기물을 쉽게 성형할 수 있었다.
3. 액상 탄소원을 함침-탄화시켜 최대 15 wt%의 비정질 탄소를 균일하게 성형체 내부로 공급시킬 수 있었고, 아울러 SiC/C preform에 1700°C. Ar 분위기에서 용융 실리콘을 침투시켜 반응소결 SiC를 제조하였다.
4. 소결체의 밀도와 꺾임 강도는 출발 탄소량이 많을수록 증가하였고, 탄소원이 페놀수지이며 출발 탄소량이 15 wt%인 소결시편에서 240 MPa로 가장 높은 강도치를 나타내었다.

REFERENCES

1. P.A. Willermet, R.A. Pett and T.J. Whalen, "Development and Processing of Injection-Moldable Reaction-Sintered SiC Compositions," *Am. Ceram. Bull.*, **57**(8),

- 744-747 (1978).
2. G. Bandyopadhyay and K.W. French, "Injection-molded Ceramics: Critical Aspects of the Binder Removal Process and Component Fabrication." *J. Euro. Ceram Soc.*, **11**, 23-24 (1993).
3. J.H. Park, S.J. Lee and J.S. Sung, "Preparation of Alumina Ceramics by Pressureless Powder Packing Forming Method," *J Korean Ceram. Soc.*, **31**(1), 31-38 (1994).
4. F.N. Rhines, "Dynamic Particle Stacking," pp. 321-341, in *Ceramic Processing Before Firing*, edited by G. C. Onoda and L.L. Hench, Wiley Interscience, Inc., (1978).
5. A.E.R. Westman and H.R. Hugill, "The Packing of Particles," *J Am. Ceram Soc.*, **13**(10), 767-779 (1930).
6. R.K. McGreary, "Mechanical Packing of Spherical Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(10), 513-522 (1961).
7. J.S. Reed, "Surface Chemistry," pp. 17-27, in *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley and Sons, Inc., (1988).
8. G. Savage, "Thermosetting Resin Matrix Precursors," pp. 117-129, in *Carbon-Carbon Composites*, Chapman and Hall (1993).
9. Forrest, C.W. Kennedy, P. and Shennan, J.V., "The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies," *Special Ceramics*, **5**, 99-123, Brit. Ceram. Res. Association, Stoke-on-Trent, U.K., (1972).
10. J.N. Ness and T.F. Page, "Microstructural Evolution in Reaction-Bonded Silicon-Carbide," *J. Mat. Sci.*, **21**, 1377-1397 (1986).
11. C.B. Lim and T. Iseki, "Transport of Fine-Grained β -SiC in SiC/Liquid Si System," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**, 291-293 (1988).
12. C.B. Lim and T. Iseki, "Formation and Transportation of Intergranular and Nodular Fine-Grained β -SiC in Reaction-Sintered SiC," *Adv. Ceram Mater.*, **3**, 590-594 (1988).
13. C.B. Lim and T. Iseki, "Strength Variation of Reaction-Sintered SiC Heterogeneously Containing Fine-Grained β -SiC," *J. Mat. Sci.*, **23**, 3248-3253 (1988).
14. C. Toy and W.D. Scott, "Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 97-101 (1990).
15. T.J. Whalen and A.T. Anderson, "Wetting of SiC, Si₃N₄ and Carbon by Si and Binary Si Alloy," *J Am. Ceram. Soc.*, **58**(9-10) 396-399 (1975)
16. G.R. Sawyer and T.F. Page, "Microstructural Characterization of 'REFEL' (Reaction-Bonded) Silicon Carbides," *J. Mat., Sci.*, **13**, 885-904, (1978).