

RBSC/Graphite 복합재료의 기계적 특성에 관한 연구

서기식 · 박상환 · 하조웅* · 정윤중**

한국과학기술연구원 복합기능 세라믹스 연구센터

*동양시멘트 중앙연구소 신소재연구실

명지대학교 공과대학 무기재료공학과*

(1998년 3월 16일 접수)

A Study on the Mechanical Properties of RBSC/Graphite Composites

Ki-Sik Seo, Sang-Whan Park, Jo-Woong Ha* and Yun-Joong Chung**

Multi-functional ceramics research center, KIST

*Advanced Mat. Area, Tong-yang central research lab.

**Dept. of Inog. Mater. Eng., Myong-Ji Univ.

(Received March 16, 1998)

요 약

용융 실리콘을 연속 반응소결 공정을 사용하여 SiC/흑연 성형체에 침투시켜 반응소결 탄화규소 내에 미반응 graphite 입자가 존재하는 RBSC/graphite 복합재료를 제조하였다. 성형체 내에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 RBSC/graphite 복합재료 내의 잔류 graphite 입자와 잔류 graphite를 중심으로 형성된 조대한 SiC 입자 크기가 증가하였다. RBSC/graphite 복합재료의 굽힘강도는 345-450 MPa 이었으며, 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 감소하였다. 입자크기가 25 μm 인 흑연을 사용한 RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성은 5.5 MPam^{1/2} 이었으며 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 증가하였다. RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성의 증가는 파괴시 잔류 graphite 입자의 pull out 및 잔류 graphite 주위에 미세한 SiC 입자의 입계파괴에 의한 crack deflection의 증가에 의한 것으로 생각된다.

ABSTRACT

RBSC(Reaction Bonded Silicon Carbide)/graphite composites were fabricated by the method of melt Si infiltration, using a continuous reaction sintering process in SiC/graphite preforms. The SiC grain and residual graphite particle size in RBSC/graphite composites were increased with increased graphite particle size used in SiC/graphite preforms. The fracture strength of RBSC/graphite composites was 345-450 MPa. The fracture strength was reduced as increasing of the graphite size because of the formation of large abnormal SiC grains and residual graphites in RBSC/graphite composites. The fracture toughness of RBSC/graphite composites using graphite particle of 25 μm was 5.5 MPam^{1/2}. The increased fracture toughness of RBSC/graphite composites seems to be due to the increasing in crack deflection by pull-out of residual graphites and intergranular fracture of fine SiC grains around residual graphites.

Key words : Reaction bonded silicon carbide, RBSC/graphite composite, Infiltration

1. 서 론

우수한 기계적 특징을 가지는 탄화규소 소결체는 높은 소결온도와 소결 후 높은 수축율으로 인하여 제품의 near net shaping이 어렵고, 경도가 높아 제품 제조시 가공공정에 문제가 많다. 따라서 탄화규소 제품의 가격이 높아지고 탄화규소 소결체 부품의 실제 응용에 많은 제약이 있다. 용융 실리콘 침투방법을 이용한 반응소결

탄화규소체는 1450-1600°C의 비교적 낮은 온도 범위에서 기공이 없는 치밀한 소결체를 제조할 수 있으며, 탄화규소 반응 소결체의 고온 내부식성, 상온 강도 및 내마모성은 탄화규소 소결체와 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 알려져 있다.^{1,5)} 탄화규소 반응소결체는 소결체내 잔류 실리콘이 5-25% 정도 포함되어 있기 때문에 이들 잔류 실리콘으로 인하여 1400°C 이상의 온도에서 소결체의 강도는 급격히 감소되나,^{2,6)} 대부분의 탄화규소 반

응소결체가 응용되는 온도범위가 1300°C 이하이기 때문에 탄화규소 반응 소결체는 대부분의 탄화규소 소결체의 응용을 대체할 수 있을 것으로 생각된다. 반응소결 탄화규소는 소결 후 소결체의 치수 변화가 거의 없어 최소의 가공만으로 원하는 형태의 탄화규소 제품을 경제적으로 얻을 수 있고, 소결 온도가 낮아 경제성이 높은 것으로 알려져 있다. 최근에는 반응소결 탄화규소는 고온 열교환기, 반도체용 고온 열처리 반응로 및 radiant tube 등 구조용 세라믹스 소재로서의 응용이 활발히 이루어지고 있다. 그러나 반응소결 탄화규소의 파괴인성은 3 MPam^{1/2} 정도로 낮기 때문에 구조용 소재로서의 응용에 많은 제약이 따르고 있으며, 파괴인성이 증진된 RBSC의 개발은 RBSC의 구조용 소재로서의 응용을 확대시킬 수 있을 것으로 생각된다. 최근에는 반응소결 탄화규소체의 파괴인성을 증진하기 위해 탄화규소에 탄화규소 섬유 및 graphite 섬유를 강화시키는 소재개발이 이루어지고 있으며, 대표적인 것이 탄화규소 섬유를 RBSC 기지에 강화시킨 toughened silcomp^{7,8)}이며 이것의 파괴인성은 5-10 MPam^{1/2}이다.

본 연구에서는 파괴인성 증진을 위하여 반응소결 탄화규소체 제조시 카본 원료로 큰 크기의 흑연 입자를 사용하고 연속 반응소결 공정을 사용하여 용융 실리콘의 침투 시간을 감소시켜 RBSC 내에 잔류 graphite 입자가 존재하는 RBSC/graphite 복합재료를 제조하였으며, 또한 반응소결 탄화규소체 내에 잔류 graphite 입자가 반응소결 탄화규소체의 기계적 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료분말의 특징을 Table 1에 요약하였으며, SiC/흑연 성형체의 조성은 Table 2에 보여주는 것과 같이 성형체내의 카본 함량은 40 vol.%인 SG 시리즈와 이에 13.6 vol.%의 카본 블랙을 첨가한 SGC 시리즈로 사용하였다.

SiC/흑연 혼합분말은 분무 건조 방법으로 준비하였으며 분무 건조용 슬립은 아세톤과 IPA를 1대1로 혼합한

용매에 분산제와 결합제를 사용하여 제타전위와 점도 측정 후 최적의 분산조건을 찾아 제조하였다. 슬립내 고체함량은 흑연의 입경크기에 따라 차이는 있으나 25-30 vol.% 이내로 하였다. 분말 혼합시 흑연 및 SiC 입자의 입도 변화를 최소화하기 위해 ultrasonification 방법을 사용하였다. 분무 건조 전의 준비된 혼합 분말의 슬립은 SiC와 카본과의 응집이나 비중차에 의한 분리를 막기 위해 교반과 ultrasonification을 하였다. 분무 건조된 과립의 혼합 분말은 입자는 5 mm×25 mm mold에 넣고 10 Kpa 압력으로 일축가압후 다시 30,000 Kpa 압력으로 냉간 등가압(CIP)하여 성형체를 제조하였다.

SiC/카본 블랙 또는 SiC/흑연 성형체에 용융 실리콘의 침투는 1550°C. Ar분위기에서 용융 실리콘 침투 및 반응 시간을 조절할 수 있는 연속 반응소결 공정을 사용하여 이루어졌으며, 침투가 완료된 소결체는 빠른 속도로 상온으로 냉각되었다. 반응소결에서는 승온시 반응로 내부는 mechanical pump로 10¹ torr의 진공을 유지하였으며, 600°C까지는 debinding중의 성형체의 균열 발생을 억제하기 위하여 5°C/min 속도로 승온하였다. 용융 실리콘 침투 온도인 1550°C에서 Ar(99.9999%)을 반응로 내부로 주입하였으며, Ar 분위기 하에서 성형체를 5 mm/min 속도로 이동시키면서 성형체에 용융 실리콘의 침투 및 반응소결이 이루어졌다.

반응소결된 시편은 ASTM C20 방법에 의하여 밀도를 측정하였으며, 소결체를 구성하는 상들을 분석하기

Table 2. Composition of SiC/graphite Preform

Specimen	SiC powder	Carbon powder	Carbon content (vol.%)
SC	2000 mesh	~C.B	40
SG1	2000 mesh	SGP-1	40
SG5	2000 mesh	SGP-5	40
SG25	2000 mesh	SGP-25	40
SGC1	2000 mesh	SGP-1/C.B	40/13.6
SGC5	2000 mesh	SGP-5/C.B	40/13.6
SGC25	2000 mesh	SGP-25/C.B	40/13.6

*Carbon black

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Materials	Supplier	Remarks	Purity
SiC(#2000)	Showa Denko	Average particle size: 7.9 μm	>99.5%
Carbon black	Lucky Carbon	Average particle size: 20 nm	BET: 198 m ² /g
SGP-1	SEC, Japan	Average particle size: 1.0 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%
SGP-5	SEC, Japan	Average particle size: 5.0 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%
SGP-25	SEC, Japan	Average particle size: 25 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%

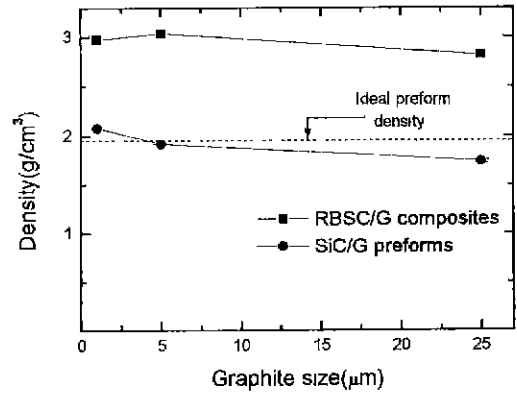
위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절분석을 하였다. SEM과 광학현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 SEM을 이용한 미세구조 관찰에서는, 시편 표면에 전도성 피막 코팅을 하지 않고 secondary electron image를 관찰하였다.^{9,10)} 반응 소결된 시편의 굽힘강도 및 파괴인성은 $2.5 \times 3 \times 15$ mm 크기의 시편을 $1 \mu\text{m}$ 까지 표면면마 하여 사용하였다. 굽힘강도는 3점 굽힘강도 측정방법으로, instron을 사용하여, cross head speed 0.5 mm/min, span 길이 10 mm의 조건으로 측정하였다. 파괴인성은 SENB(single edged notched beam) 방법^{11,12)}으로 측정하였다. 시편을 굽힘강도 측정 시와 같은 방법으로 준비한 뒤, 시편의 하단면 중앙에 넓이 0.1 mm, 길이 1 mm의 노치를 만들어 파괴인성을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

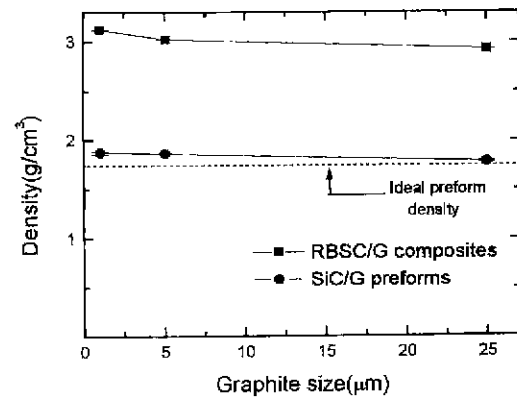
3.1. SiC/흑연 성형체와 반응소결 탄화규소체의 밀도 및 상분석

Fig. 1(a)과 (b)는 SiC/흑연 성형체와 SiC/(흑연+카본블랙) 성형체의 밀도 및 연속 반응소결 공정으로 제조된 RBSC/graphite 복합재료의 밀도를 성형체에 사용한 흑연 입도변화에 따라 나타낸 것이다. 반응소결후 성형체내 흑연이 완전히 반응하여 100%의 SiC 소결체를 제조하는데 요구되는 성형체의 밀도(ideal preform density)에 대한 SiC/흑연 성형체의 상대 밀도는 성형체에 사용한 흑연 입도변화에 따라 차이가 있었으며, 큰 흑연 입자를 사용한 성형체의 밀도는 낮게 나타났다. 또한, 카본 재료로 흑연과 카본 블랙을 사용한 성형체에서 카본 재료로 흑연만 사용한 성형체보다 상대밀도가 높게 나타났으며, 미세한 카본 블랙과 흑연을 함께 사용함으로써 성형체의 밀도를 높일 수 있었다. 반응소결 탄화규소 소결체의 밀도는 성형체에 사용한 흑연 입자 크기 및 조성에 따라 $2.8\text{--}3.1 \text{ g/cm}^3$ 이었다. 카본 재료로 흑연과 카본 블랙을 사용하여 반응소결한 탄화규소체의 밀도는 Fig. 1(a)과 (b)에서 보여주는 것과 같이 카본 재료로 흑연만 사용하여 반응소결한 소결체 밀도보다 높게 나타났다.

Fig. 2는 SiC/흑연 성형체내에 흑연 입도 변화에 따른 RBSC/graphite 복합재료의 광학 현미경 미세구조 변화를 보여준다. 미세구조에서 어두운 회색으로 나타나는 것이 성형체 내의 SiC 및 용융 실리콘과 흑연의 반응으로 새로 형성된 SiC이며 밝은 회색으로 나타나는 부분이 잔류 실리콘이다. 미세구조에서 검은색으로 나타나는 부분(화살표)은 RBSC내 잔류 graphite가 연마할 때 떨어져 나가 생성된 기공으로 생각되며, SiC/흑연 성형체에 사용한 흑연 입자 크기가 커짐에 따라 미세구조내 반응소결 탄화규소체의 기공의 크기는 증가되었다. Fig. 3은



(a) SG series



(b) SGC series

Fig. 1. Variation of density of SiC/graphite preform and RBSC/graphite composite as function of graphite particle size. (a) SG series and (b) SGC series.

SiC/(흑연+카본블랙) 성형체를 반응소결한 탄화규소체의 광학현미경 미세구조를 보여준다. SiC/흑연 성형체를 사용한 반응소결 탄화규소와 비교하여 큰 차이점은 없으나, SiC 입자의 interconnection이 흑연만 사용하여 반응소결한 탄화규소체에 비하여 증가하였고 반응소결체내 잔류 실리콘 비율은 감소하였다. Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 성형체내 흑연 입도 변화에 따른 반응소결체의 실리콘 비율 차이는 나타나지 않았다. 따라서, SG 및 SGC 성형체를 사용한 잔류 graphite가 있는 RBSC에서 반응소결 탄화규소체의 밀도 차는 미세구조 내에서 잔류하는 graphite 입자 양에 직접적인 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 X-ray 회절분석 결과로써 연속반응소결 공정으로 제조된 RBSC 소결체는 기존의 방법으로 제조된

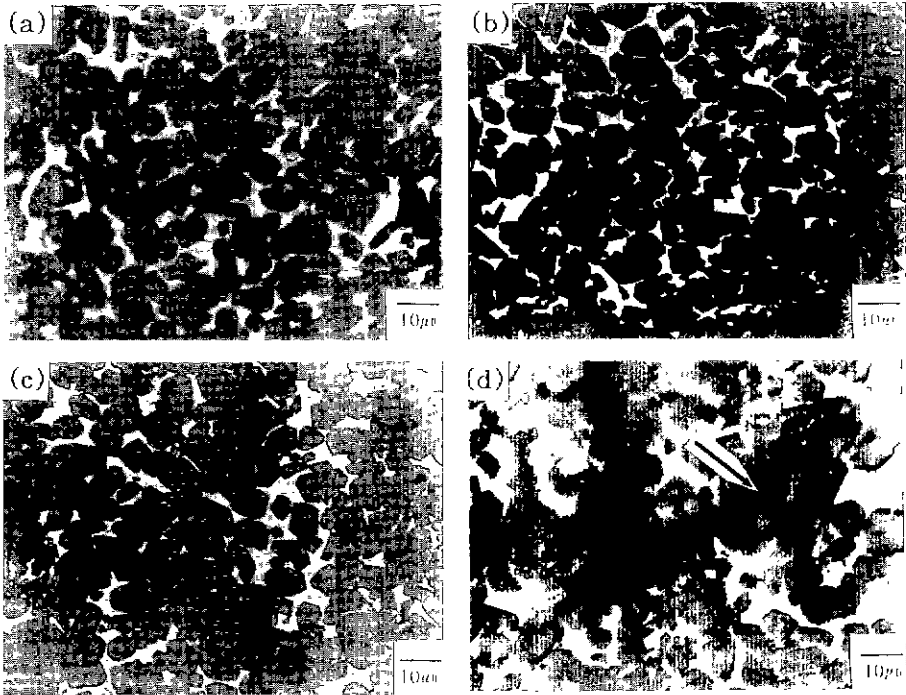


Fig. 2. Optical microstructure of RBSC/graphite composites. (a) SC, (b) SG 1, (c) SG 5 and (d) SG 25

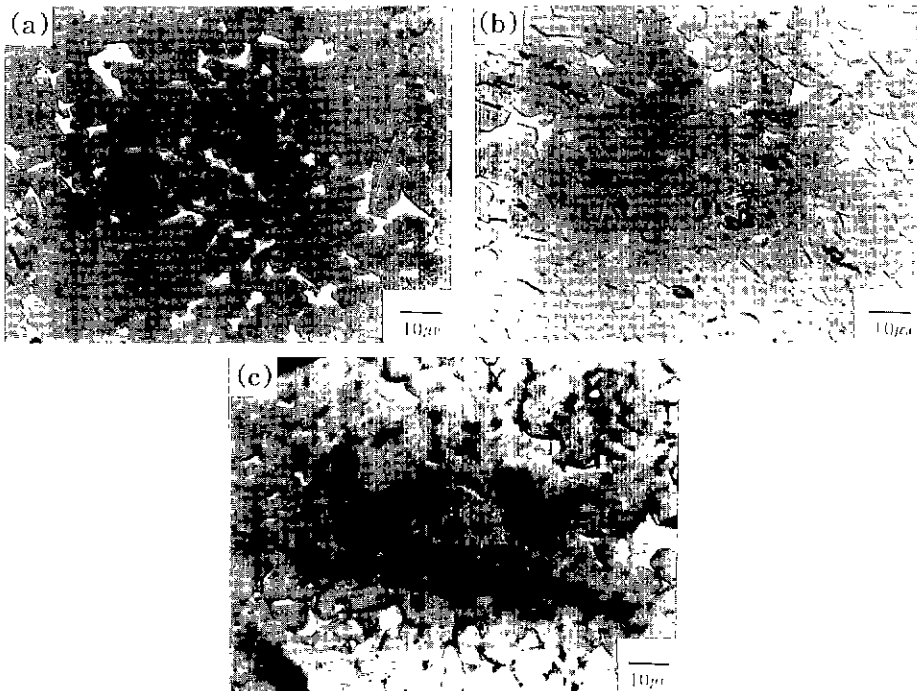


Fig. 3. Optical microstructure of RBSC/graphite composites. (a) SGC 1, (b) SGC 5 and (c) SGC 25

RBSC에서와 같이 α -SiC(6H 및 15R type), β -SiC(3C type) 및 실리콘으로 구성되어 있으며, 흑연상은 나타나

지 않았다. 흑연과 용융 실리콘 반응시 흑연의 basal plan으로 용융 실리콘의 우선적인 침투 및 반응이 일어

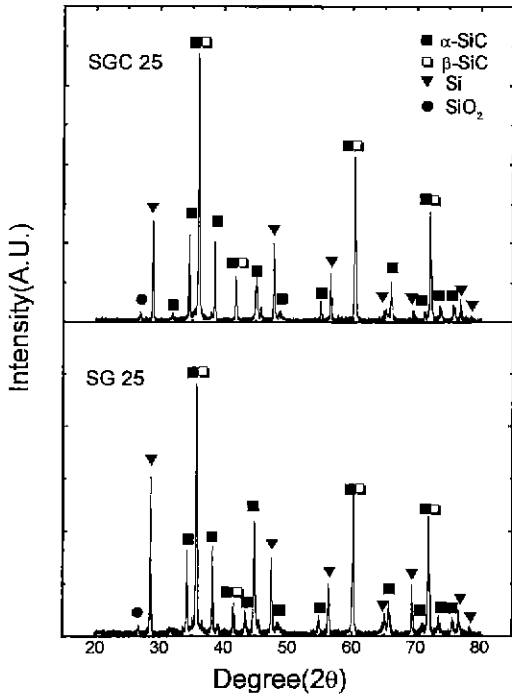


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for RBSC/graphite composites fabricated at 1550°C. ■ : α -SiC, □ : β -SiC, ▼ : Si and ● : SiO_2

나고, 카본이 탄화규소로 형성시 부피가 240% 증가하게 된다.¹³⁾ 따라서 반응소결시 성형체내의 흑연의 basal plane이 우선적으로 침투 및 용융 실리콘과 반응으로, 형성된 SiC에 의해 흑연의 basal plane이 벌어져 graphite 고유의 결정 구조를 가지지 못하기 때문에 X-ray 회절시 흑연상이 나타나지 않는 것으로 생각된다. 카본 블랙과 흑연을 카본 재료로 사용한 소결체에서는 흑연만을 카본 재료로 사용한 소결체보다 β -SiC상의 회절강도가 강하게 나타났으며, 상대적으로 실리콘은 약하게 나타났다. 연속 반응소결 공정에서 표면적이 큰 카본 블랙과 용융 실리콘과의 반응이 빠른 속도로 일어나 많은 카본 블랙이 용융 실리콘과 반응으로 SiC를 형성하게 되고, 또한 반응소결이 짧은 시간에 완료되기 때문에 많은 양의 β -SiC가 α -SiC로 전이되지 못하고 잔류하는 것으로 생각된다.

3.2. 반응소결 탄화규소 복합재료의 기계적 특성

SiC/흑연 성형체에 용융 실리콘 침투방법으로 제조된 RBSC/graphite 복합재료의 굽힘강도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 345-450 Mpa 범위이었다. 카본 재료로 흑연 1 μm 를 사용하여 반응소결한 RBSC/graphite 복합재료의 최대 굽힘강도는 460 Mpa이었으며, SiC/흑연

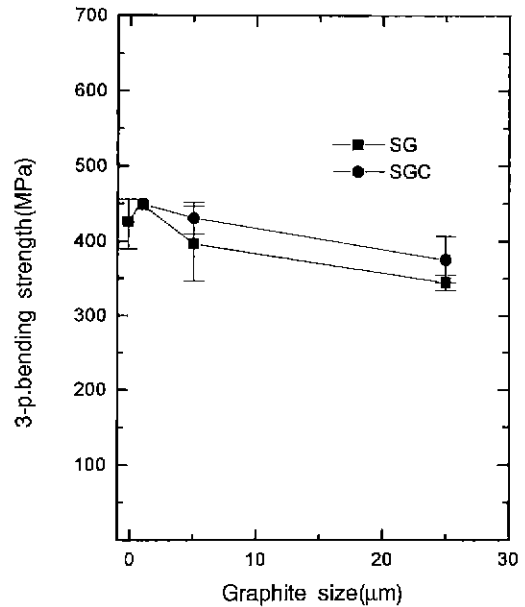


Fig. 5. Variation of 3-p. bending strength of RBSC/graphite composites as a function of graphite particle size used in the preform.

성형체에 사용한 흑연의 크기가 증가됨에 따라 반응소결 탄화규소 복합재료의 굽힘강도는 감소하였다.

Fig. 6은 RBSC와 RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성의 변화를 흑연의 입자크기에 따라 보여준다. RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성은 3.2-5.5 $\text{Mpa}^{1/2}$ 이었으며, 반응소결체내 잔류 graphite의 크기가 증가될수록 파괴인성은 증가되는 것으로 나타났다. 반응소결 탄화규소체의 기계적 특성은 반응소결 탄화규소체내의 탄화규소의 grain 크기, 잔류 실리콘량, 결합이 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 잔류 실리콘 함유량이 적은 반응소결 탄화규소체가 기계적 특성이 우수하며, 잔류 실리콘의 양이 일정한 반응소결 탄화규소체의 굽힘강도 및 파괴인성은 탄화규소 grain 크기가 작은 반응소결 탄화규소체에서 높은 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서 성형체에 사용한 SiC 입자크기는 7.9 μm 이며, 흑연의 입자 크기에 따라서 반응소결 탄화규소체의 미세구조는 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 다르게 나타났다. 큰 흑연 입자를 사용한 반응소결 탄화규소체에서는 Fig. 2와 3에서 보는바와 같이 미반응 잔류 graphite가 존재하였으며, 성형체에 사용한 흑연의 크기 변화에 따른 반응소결 탄화규소체내 실리콘의 비율은 크게 다르게 나타나지 않았다. 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기에 비례하여 잔류 graphite를 중심으로 SiC 입자가 조대하게 성장하였으며 반응소결체내 잔류 graphite의 입자크기도 중

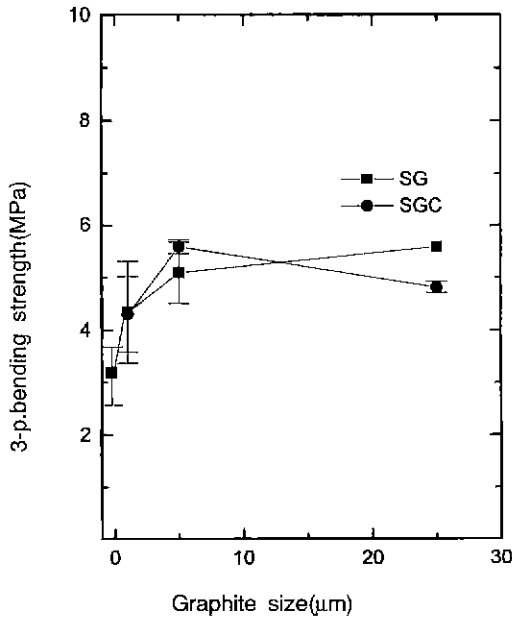


Fig. 6. Variation of fracture toughness of RBSC/graphite composites as a function of graphite particle size used in the preform.

가하였다. RBSC/graphite 복합재료에서는 조대하게 성장한 SiC 입자 및 잔류 graphite가 복합재료의 기계적 특성에 직접적인 영향을 미칠 것으로 생각한다.

Fig. 7은 SiC/흑연 성형체에 사용한 흑연의 입도변화에 따른 RBSC/graphite 복합재료의 파단면 미세구조 변화를 보여준다. 탄소의 입자 크기가 20 nm인 카본 블랙을 사용하여 반응소결한 탄화규소체에서는 Fig. 7(a)에서 보여주는 것과 같이 잔류 graphite가 나타나지 않았다. 카본 재료로 흑연 입자를 사용한 RBSC/graphite 복합재료에서는 Fig. 7 (b), (c)와 (d)에서 보여주는 것과 같이 SiC 입자는 새로 형성된 SiC에 의해 서로 interconnection되어 조대한 SiC 입자가 형성되었으며, 조대하게 성장된 SiC 입자 내에서는 용융 실리콘의 basal plane에 우선적인 침투 및 반응으로 flake 형상의 graphite가 잔류되어 있었다. 성형체에 사용된 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 RBSC/graphite 복합재료내 조대한 SiC grain 크기는 증가하였으며 SiC grain 사이의 잔류 graphite 입자 크기도 증가하였다. 흑연 25 μm을 사용한 성형체를 반응소결한 탄화규소체의 파단면에서는 Fig. 7(d)에서 보는바와 같이 크기가 큰 잔류 graphite (A 부분)와 주위에 미세한 β-SiC(B 부분)의 형상이 뚜렷이 관찰되었다.

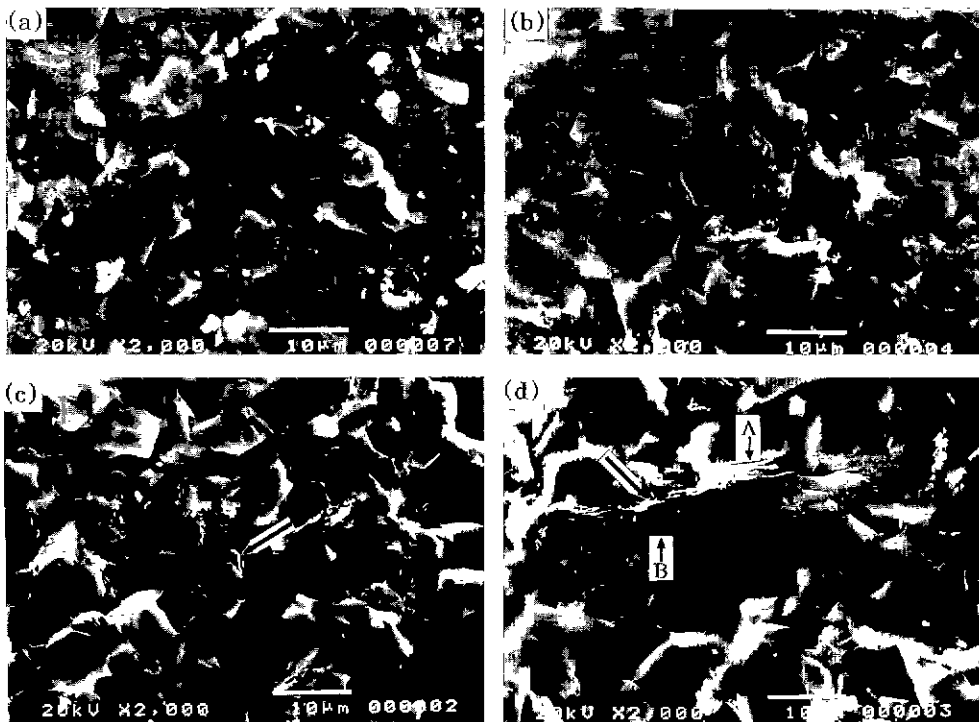


Fig. 7. Variation of 3-p. bending strength of RBSC/graphite composites as a function of graphite particle size used in the preform.

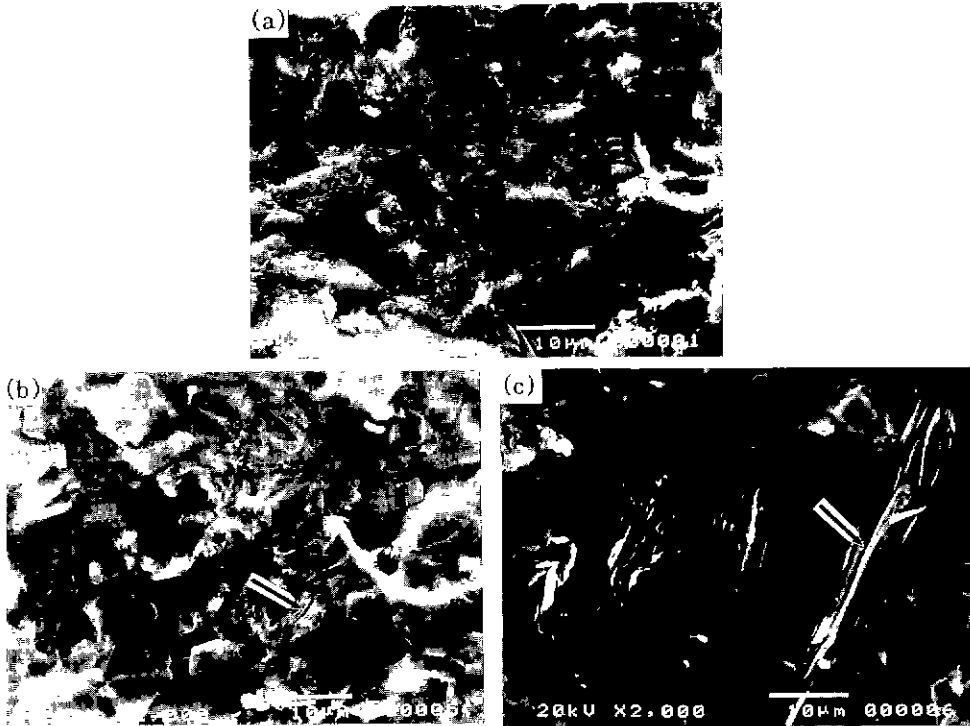


Fig. 8. Fracture surface of RBSC/graphite composites using SiC/graphite & carbon black preforms. (a) SGC 1 (b) SGC 5 and (c) SGC 25

SiC/흑연 성형체를 사용하여 반응소결한 탄화규소체의 파괴는 입경파괴와 입내파괴가 동시에 진행되었으며, 카본 블랙만을 카본 재료로 사용하여 반응소결한 탄화규소체의 파괴는 입계파괴가 대부분 일어났다. 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 RBSC/graphite 복합재료의 파괴양상은 입내파괴가 입계파괴보다 많이 나타났으며 flake 형상의 잔류 graphite 주위에 형성된 미세한 SiC 입자에서는 SiC/Si 계면을 통한 입계파괴가 두드러지게 나타났다. RBSC/graphite 복합재료에서 조대하게 성장된 SiC 입자에서 파괴 형태의 변화는 새롭게 생성된 SiC에 의한 SiC 입자의 interconnectivity 증가에 따른 영향으로 생각된다. Ness와 Page 등⁹⁾에 의하면 탄화규소 반응소결체에서 발생된 균열의 진행방향이 Si/SiC 계면에 놓이게 되면 우선적으로 SiC/Si 계면으로 균열이 진행되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 Fig. 7과 8에서 보는바와 같이 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 반응소결 탄화규소내 SiC 끼리의 interconnection으로 SiC 입자가 조대하게 성장하여 SiC의 입내파괴가 주도적으로 일어난 것으로 생각된다. 큰 흑연 입자를 사용한 RBSC/graphite 복합재료에서는 Fig. 7(c)과 (d)에서 보여주는 것과 같이 파괴시 flake 형상의 잔류 graphite가 pull out

되었다(화살표).

Fig. 8은 카본 재료로 흑연과 카본 블랙을 사용하여 반응소결한 탄화규소체의 파단면 미세구조를 보여준다. SiC/(흑연+카본 블랙) 성형체를 반응소결한 탄화규소체 파단면의 미세구조는 카본 재료로 흑연을 사용한 반응소결 탄화규소체와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 흑연과 카본 블랙을 사용한 탄화규소 복합재료에서는 흑연과 카본 블랙을 함께 사용함으로써 반응성이 높은 카본 블랙과 용융 실리콘과의 빠른 반응으로 SiC 입자의 interconnection이 증가되어 흑연만 사용한 반응소결 탄화규소 복합재료와 비교하여 입내파괴가 주도적으로 일어났음을 알 수 있다. 입내파괴 형태는 흑연을 사용한 복합재료에서와 같이 잔류 graphite 주위에 생성된 조대한 SiC 입자에서 주로 나타났으며, 미세한 SiC 입자에서는 입계파괴가 나타났으며 카본 재료로 흑연을 사용하여 반응소결한 RBSC/graphite 복합재료에 비하여 그 양도 적었다. 또한, SiC/흑연 성형체를 반응소결한 복합재료에서와 같이 반응소결 탄화규소체내 잔류 graphite는 파괴시 graphite flake가 pull-out되었다. 카본 재료로 흑연을 사용하여 반응소결한 탄화규소체에 비하여 카본 재료로 흑연과 카본 블랙을 함께 사용한 반응소결 탄화규소체에서 잔류 graphite의 flake에 의한 pull

out 형성이 많이 관찰할 수 있었다(화살표). 성형체 내에 카본 재료로 카본 블랙과 흑연을 함께 사용함으로써 카본 블랙과 용융 실리콘의 반응이 우선적으로 일어나게 되어, 용융 실리콘의 침투 및 반응에 의한 흑연 입자의 반응정도를 감소시켜 잔류 graphite 양을 증가시킬 수 있으며, 그에 따른 잔류 graphite의 pull out 현상을 많이 일어날 수 있는 것으로 생각된다.

RBSC/graphite 복합재료에서 성형체에 사용한 흑연의 입자크기가 증가함에 따라 반응소결 탄화규소 내에 잔류 실리콘의 비율은 일정하였으며, 반응소결체내 SiC 입자 크기가 잔류 graphite를 중심으로 조대하게 형성되었으며 성형체에 사용한 흑연의 미반응으로 RBSC/graphite 복합재료 내에 graphite 입자가 잔류하였다. 따라서 RBSC/graphite 복합재료에서의 굽힘강도는 잔류 graphite 입자가 증가함에 따라 조대하게 형성된 SiC 입자의 크기 및 잔류 graphite 양이 증가되었기 때문에 감소하는 것으로 생각된다. 흑연의 입자크기가 큰 SiC/graphite 성형체를 반응소결한 탄화규소체의 미세 구조는 Fig. 7(d)와 Fig. 8(c)에서 보는바와 같이 flake 형태의 잔류 graphite가 pull out되었으며, pull out되는 graphite flake의 크기는 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기에 따라 증가하였다. 잔류 graphite 내부와 그 주위에는 미세한 β -SiC가 형성되어 있으며 성형체의 카본 재료로 카본 블랙 및 흑연을 사용한 복합재료 내에서 이런 현상이 뚜렷이 나타났다. 흑연 결정의 basal plane을 통한 용융 실리콘의 우선적인 침투 및 반응으로 흑연의 결정은 SiC(Si)/graphite/SiC(Si)/ graphite 구조로 변화되며 잔류 graphite 결정 표면에 형성된 SiC/Si 계면을 따라 파괴가 일어나서 flake 형상의 graphite의 pull out이 일어나게 된다. 따라서 RBSC/graphite 복합재료에서 파괴인성의 증가는 잔류 graphite flake의 pull out 및 그 주위의 형성된 미세한 β -SiC의 입계파괴에 의한 crack deflection 증가에 따른 것으로 생각된다.

4. 결 론

연속 반응소결 공정을 이용하여 성형체에 용융 실리콘을 짧은 시간 침투시켜 제조된 RBSC/graphite 반응소결체의 밀도는 $2.8\text{--}3.1\text{ g/cm}^3$ 범위 이었으며 성형체에 사용한 흑연의 입도가 증가할수록 소결체의 밀도는 감소하였다. 또한 카본 재료로 흑연과 카본 블랙을 함께 사용함으로써 소결밀도를 높일 수 있었다.

X-ray 회절분석 결과 연속 반응소결 공정으로 제조된 RBSC./graphite 복합재료는 기존의 RBSC에서와 같이 α -SiC, β -SiC 및 실리콘으로 구성되어 있었다. 반응소결 시 성형체내의 흑연의 basal plane이 용융 실리콘과 우선

적으로 침투 및 반응으로 형성된 SiC에 의해 벌어져 흑연 고유의 결정 구조를 가지지 못하여 X-ray 회절시 흑연상이 나타나지 않는 것으로 생각된다.

RBSC/graphite 복합재료의 굽힘강도는 345-450 MPa 였으며 SiC/흑연 성형체에 사용한 흑연의 입자 크기가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 반응소결 탄화규소내에 잔류 실리콘의 비율과 상관없이 반응소결체의 SiC 입자 크기가 잔류 graphite를 중심으로 조대하게 성장하였으며, 성형체에 사용한 흑연이 반응소결 후 잔류하여 RBSC/graphite 복합재료 내에 큰 잔류 graphite 입자를 포함하기 때문이라 생각된다.

RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성은 3.2-5.5 MPam^{1/2}이였으며 큰 크기의 흑연 입자를 사용하여 반응소결한 탄화규소체에서 파괴인성이 높게 나타났다. RBSC/graphite 복합재료의 파괴인성의 증가는 파괴시 flake 형상의 잔류 graphite의 pull out과 그 주위에 형성된 미세한 β -SiC의 입계파괴에 의한 crack deflection 증가에 따른 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-bonded Silicon Carbide," *Special Ceramics*, 207-19, Heywood, London, 1960.
2. C.W. Forrest, P. Kennedy and J.V. Shennan. "The Fabrication and Properties of Self Bonded Silicon Carbide Bodies," *Special Ceramics*, Vol.5, 99-127, British Ceram., Res. Asso., U.K. 1972.
3. John B. Wachtman Jr. "Structural Ceramics," pp.99-160, Vol. 29, Academic Press, Inc., (1989).
4. Prochaska, S. and Scanlan, R.M.(1975), "Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(1-2), 72-75 (1975).
5. J. Woodthorpe. "Industrial Applications for Reaction-bonded Silicon Carbide." *Ceramic Technology International*, 52-54, 1994.
6. G.G. Trantina and R.L.Mehan, "High-Temperature Time-dependent Strength of Si/SiC Composites." *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4) 177-8, 1977.
7. R.L. Mehan, "Effect of SiC Content and Orientation on the Properties of Si/SiC Ceramic Composite," *J. Mat. Sci.*, **13**, 358-366, (1978).
8. K.L. Luthra, R.N. Singh and M.K. Brun, "Toughened SILCOMP Composites Process and Preliminary Properties," *Am. Ceram. Bull.*, **72**(7), 79-85, (1993).
9. J.N. Ness and T.F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1377-97, 1986.
10. C.B. Lim and T. Iseki, "Formation and Transportation of Intergranular and Modular Fine-Grained β -SiC in Reaction-Sintered SiC," *Advanced Ceramic*

- Materials*, **3**(6), 590-94 (1988).
11. G.R. Antis et al., "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, II, Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9) 533-43 (1981).
 12. 이준근, "세라믹스의 기계적 특성," pp.34-64, 반도체출판사 (1994).
 13. T. Hase, H. Suzuki and T. Iseki. "Formation Process of β -SiC During Reaction-Sintering," *J. Nuclear Materials*, **59**, 42-48 (1976).
 14. P. Kennedy, "Effect of Micro structural Features on the Mechanical Properties of REFEL Self-bonded Silicon Carbide," *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, Edited by S. Hampshire, pp.301-308, 1986.