

성형미세구조가 반응소결 탄화규소체의 소결미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향

박현철 · 김재원* · 백운규* · 최성철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*창원대학교 공과대학 세라믹공학과

(1998년 11월 12일 접수)

Effect of Green Microstructure on Sintered Microstructure and Mechanical Properties of Reaction-Bonded Silicon Carbide

Hyeon-Cheol Park, Jae-Won Kim*, Ungyu Paik* and Sung-Churl Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University

(Received November 12, 1998)

초 록

탄화규소와 카본의 이성분계에서 pH, 계면활성제 및 출발원료의 입도 분포를 이용하여 성형체의 기공크기 및 기공율 제어에 관한 연구를 수행하였다. 성형체는 각각 다른 분산조건을 가지는 슬러리를 이장성형법을 이용하여 제조하였으며, 입자간의 응력제어에 따른 상이한 성형미세구조를 가지도록 하였다. 제조된 성형체에 대하여 반응소결 공정을 하였으며, 반응소결 공정은 1600°C, 진공분위기에서 20 분간 용융 실리콘 침윤 공정을 행하였다. 초기 성형 미세구조가 반응소결체의 미세구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 광학 현미경 및 SEM 분석을 통하여 제조된 소결체의 미세구조를 분석하였으며, 그리고 이에 따른 반응 소결체의 기계적 특성을 평가하였다. 각각의 분산조건에 따라 성형미세구조는 다르게 나타났으며, 미세한 탄화규소 입자를 사용하였을 경우에 기공크기가 현저하게 작아짐을 확인하였다. 제조된 반응소결체의 미세구조 분석결과 일반적인 반응소결 탄화규소에서 발견되는 bimodal 미세구조는 관찰되지 않았으며, 이는 초기 탄화규소와 카본의 비가 중요한 변수인 것으로 분석되었다. 반응소결 탄화규소의 3-점 곡강도 값은 입자간의 분산이 잘 이루어진 성형체를 사용하였을 경우 310±40 MPa으로서 응집이 일어난 성형체를 사용한 반응소결체의 260±50 MPa 보다 높았다.

ABSTRACT

In the binary system of SiC and carbon, porosity and pore size distribution of green body was controlled by varying pH, by the addition of polyelectrolyte dispersants, and by using different particle size of starting powders. The preforms having different green microstructure were fabricated by slip casting from suspensions having different dispersion condition. The reaction bonding process was carried out for these preforms. The condition of reaction bonding was 1600°C and 20 min. under vacuum atmosphere. The analyses of optical and SEM were studied to investigate the effect of green microstructure on that of reaction bonded silicon carbide and subsequently the mechanical properties of sintered body was investigated. Different green microstructures were obtained from suspensions having different dispersion condition. It was found that the pore size could be remarkably reduced for a fine SiC (0.5 μm). The bimodal microstructure was not found in the present study, which is frequently observed in the typical reaction bonded silicon carbide. It is considered that the ratio between SiC and C was responsible for the formation of bimodal microstructure. For the preform fabricated from the well dispersed suspension, the 3-point bending strength of reaction-bonded silicon carbide was 310±40 MPa compared to the specimen fabricated from relatively agglomerated particles having lower value of 260±50 MPa.

Key words : Silicon, Silicon carbide, Green microstructure, Dispersion, Reaction-bonding, Bimodal microstructure

1. 서 론

반응소결 탄화규소는 영국의 P. Popper¹⁾에 의해 핵연료 차폐재료로 개발이 된 이후로, 반응소결 탄화규소의 우수한 열충격성, 내부식성 및 내마모성 등을 이용하여 mechanical seal ring, sea water injection pump, heat exchanger 등에 응용이 되어 왔다.^{2,3)}

반응소결 공정^{1,3)}은 비교적 저온에서(1500~1600°C) 실리콘을 용융시켜 성형체내의 카본과 직접 반응시키는 공정으로, 용융 실리콘은 성형체 내의 기공을 모세관 압력으로 채우게 된다. 용융된 실리콘은 카본과 반응하여 β -SiC가 새로 생성되며, 이러한 반응은⁴⁾ SHS(Self propagating High temperature Synthesis) 반응으로 알려져 있으며, 반응시 발열 반응에 의하여 국부적으로 1800~2000°C의 온도로 상승하는 것으로 보고되고 있다.

반응소결 탄화규소의 제조 공정 중,^{1,5,6)} 성형체의 특성은 최종 소결체의 물성에 직접적인 영향을 미치게 되며 특히 성형체의 기공크기, 분포, 결합의 존재 및 성형밀도 등은 반응소결 탄화규소의 침윤 특성, 미세구조 및 기계적 성질을 좌우하는 중요한 요소이다. P. Popper¹⁾ 성형체의 밀도가 작을 경우에는 잔류 실리콘이 상대적으로 많이 존재하게 되는 반면 성형체의 밀도가 클 경우에는 미반응 카본이 존재하거나 팽창이 발생할 수 있음을 보고 하였다. Forrest & Kennedy⁵⁾ 다양한 결정립 크기에 따른 반응소결체의 기계적 특성을 분석하였으며, 결정립이 작을수록 강도가 증가함을 보였다. 반응소결체의 β -SiC 생성 기구와 관련하여 Ness & Page⁷⁾ 미세한 β -SiC의 생성기구를 분석하였으며, 카본이 탄화규소의 기공 내에 응집된 상태로 존재하게 되면, 주위의 핵형성 자리의 결핍으로 인해 균질 핵형성 및 성장(homogeneous nucleation & growth)이 기공 내에 발생할 수 있다고 보고하였다. 따라서, 초기 성형체의 밀도, 기공크기, 분포 등은 최종 반응소결체의 미세구조 및 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 기존의 연구는 출발원료의 변화에 따른 성형미세구조의 제어에 한정되어 수행되었으나, 본 연구에서는 탄화규소와 카본의 이성분계에서 입자의 응력제어기술을 이용하여 초기 성형체의 미세구조를 제어하였으며 이에 따른 소결미세구조 및 기계적 특성에 미치는 공정기술에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 pH 및 계면 활성제를 이용하여 분산성이 다른 현탁액을 이장성형법으로 제조한 성형체를 각각 준비하여 반응소결 공정을 행하였다. 각각의 성형체는 기공크기 및 분포가 상이한 성형미세구조를 가지도록 제조하였으며, 또한 출발원료의 크기가 다른 입자를 사용하여 성형체를 제조하여, 출발원료에 의한 기공크

기 및 기공율이 반응소결체의 특성에 미치는 영향에 관한 연구를 하였다. 그리고, 각각의 분산조건에 따라 제조된 반응소결체의 미세구조 분석을 통하여 β -SiC의 생성 기구에 관한 연구를 진행하였으며, 제조된 소결체에 대한 기계적 특성을 평가하였다.

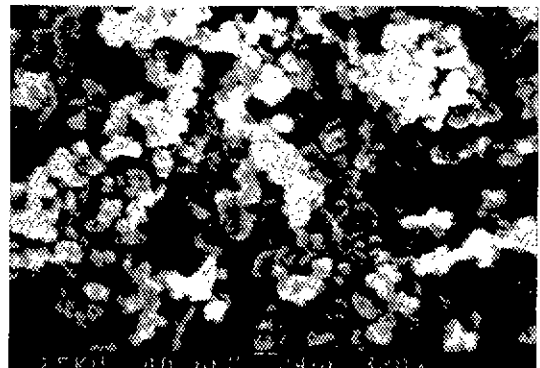
2. 실험 방법

2.1. 출발원료

탄화규소는 연마제급인 GC 2500(6.3 μ m, Showadenko, Japan)와 UF15(0.48 μ m, Lonza-Werke, GmbH, Switzerland)를 사용하였으며, 카본원료로는 카본블랙(80 nm, Lucky Carbon, Korea)을 사용하였다. 탄화규소의 경우(SC 2500) 입자의 크기가 크고 비구형의 형상을 갖는 분말을 사용한 이유는 가격이 저렴하고 반응소결 탄화규소체를 제조하는데 널리 이용되기 때문이었으며, 동일한 이유로 카본블랙을 선택하여 실험을 하였다.⁸⁾ 반응소결을 위한 실리콘원료로는 반도체 기판용 고순도 실리콘(순도: 99.999)을 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of starting materials (a) SiC(GC 2500) and (b) carbon black

Fig. 1은 주사현미경으로 관찰한 SiC 및 카본의 입도 분포 및 크기로서 탄화규소의 경우 입자 형상이 불규칙적이며 비구형 형상임을 알 수 있으며, 카본의 경우 입자가 심하게 응집 되어있는 것을 알 수 있다.

분산제는 Betz1190(amine solution, Trevoze Co. U. S.A.), D3019(ammonium salt, Rhom and Haas Co., Philadelphia. U.S.A.)과 DO#113(sodium dioctyl sulfosuccinate, DongNam Chem., Korea)을 사용하였으며, Betz1190은 양이온 계면 활성제이며 D3019와 DO #113은 음이온 계면 활성제이다. 결합제로는 Phenolic Resin (DongNam Chem., Korea)을 사용하였다.

2.2. Slip 및 반응소결체 제조

본 실험의 대략적인 공정은 Fig. 2와 같다. 출발원료인 SiC와 C의 비(wt%)를 8:2로 고정시켜 성형체를 제조하였다. 출발원료의 비율을 기존의 반응소결 공정에서^{15,6,9)} 쓰이는 6:4 또는 7:3 보다 작게 정한 이유는 카본분말이 소수성이며, pH의 영향을 받지 않기 때문에 분산제어 가 어려워져 슬립의 점도를 높이기 때문이었다.⁹⁾ 성형체는 입자의 계면전위분석 결과를 이용하여 탄화규소와 카본의 이성분계의 입자간의 분산이 잘 이루어진 성형체와 응집이 생긴 성형체를 이장성형법을 이용하여 성형체를 제조하였다. 슬립의 pH는 1.0 N NH₄OH와 HNO₃로 조

Table 1. Slip Conditions According to Dispersant, pH and Particle Size

Condition Green body	Starting material	Dispersants	pH
B1	SiC (SC 2500)+ Carbon	Betz1190:0 wt.%	3
B2	SiC (SC 2500)+ Carbon	Betz1190:0.05 wt.%	3
B3	SiC (SC 2500)+ Carbon	Betz1190:0.5 wt.%	3
D1	SiC (SC 2500)+ Carbon	D-3019:0.5 wt.%	9
D2	SiC(UF15)+ Carbon	DO#113:0.5 wt.%	9

절하였다.

Table 1에는 입자간의 용력제어에 따른 상이한 미세구조의 성형체를 제조하기 위한 분산제의 종류와 양 및 pH 조건에 대하여 나타내었다. B1~B3은 양이온 계면 활성제인 Betz1190과 슬립의 pH를 조절하여 제조한 성형체이며, D1은 음이온 계면활성제(D3019)를 이용하여 pH9의 분산조건에서 제조한 성형체이며, D2는 미세한 탄화규소(0.48 μm)를 사용하여 음이온 계면활성제(DO#113)를 이용하여 pH9의 분산조건하에서 제조한 성형체이다. 이 중, 입자간의 분산성이 높은 성형체는 B3~D2 이며, 상대적으로 입자간의 응집을 유도한 성형체는 B1~B2 이었다.

상기의 방법으로 제조한 성형체를 충분히 건조시킨 후, 10°C/min.의 승온속도로 1600°C까지 승온시킨 후, 진공중에서 20분 유지시켜 반응소결체를 제조하였다.

2.3. 측정 및 분석

각각의 다른 성형미세구조를 가지는 성형체를 제조하기 위하여 Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA-8000, Matec Applied Science, U.S.A.)를 이용하여 입자의 mobility를 측정하였으며, 성형체의 기공크기 및 분포는 porosimetry(Autoscan-25, 60, Quantachrome Corp., U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 출발원료의 입도 분포는 입자분석기(Mastersizer, Malvern, U.K.)를 사용하였다. 성형체의 밀도는 성형체의 기하학적인 부피와 질량으로부터 구하였으며, 소결체의 밀도는 ASTM C-1120 법에 의해 측정하였다. 상분석은 X-ray diffractometer를 이용하여 30 kV-15 mA의 조건에서 Cu target을 사용하여 측정하였으며, 미세구조는 0.25 μm 까지 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 colloidal silica를 사용하여 재연마한 후 광학 현미경 및 SEM (Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 3점 곡강도는

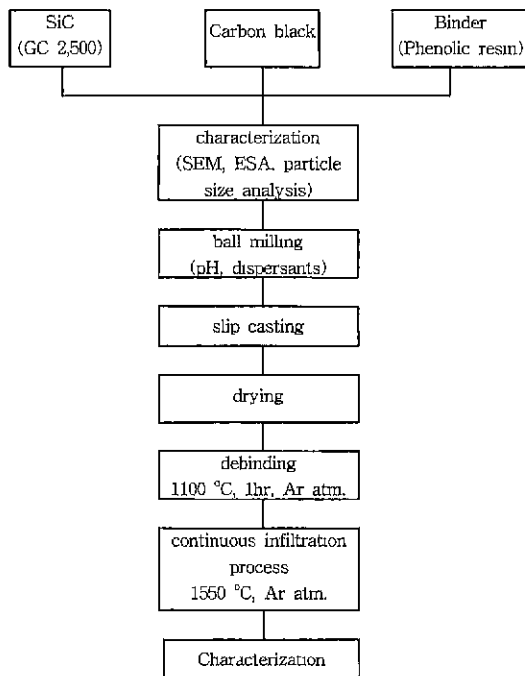


Fig. 2. Overall experimental procedure for fabricating reaction bonded SiC.

L40×W4×H3 mm의 시편을 #1,200까지 표면 연마한 후, 만능시험 강도시험기(model4202, Instron,U.S.A.)를 이용하여 하부 span 20 mm, 윗 span 10 mm, cross head speed 0.5 mm/min.의 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형체의 미세구조

Fig. 3은 laser scattering법을 이용한 입도분석기를 사용하여 출발원료인 카본과 탄화규소의 입자 크기 분포를 분석한 결과이다. 탄화규소의 경우(Fig. 3(a)) 넓은 입도분포를 보이고 있는 것을 알 수 있으며, 평균입자 크기는 약 6~7 μm로 SEM으로 관찰한 평균입자 크기의 6.3 μm에 비하여 큰 차이가 없었다. 이러한 현상은 상대적으로 탄화규소의 입자크기가 크고 그에 따른 비표면적이 작기 때문에 입자간의 응집이 발생되지 않았기 때문인 것으로 여겨진다. 이와 반면 카본의 경우(Fig. 3-(b)), SEM으로 관찰한 주입자크기가 80 nm 입에도 불구하고 laser scattering법으로 관찰한 평균입자 크기가 약 6 μm로 심한 응집상태를 나타내고 있으며, 탄화규소에 비해 입자크기가 작은 영역과 큰 영역의 bimodal 구조를 보이고 있다.

Fig. 4는 탄화규소 및 카본을 음이온 및 양이온 계면활성제를 이용하여 입자의 계면전위를 나타낸 데이터이다. 탄화규소의 경우 염기성 pH 영역에서 mobility의 값이 크며 전체적으로 SiO₂와 유사한 계면전위를 가지고

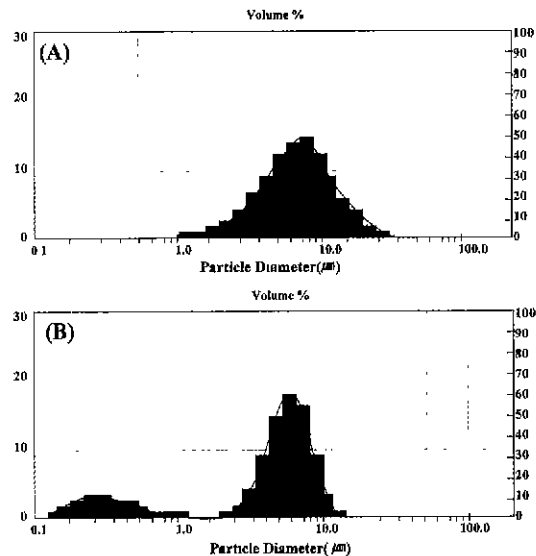


Fig. 3. Particle size distribution of starting materials measured by laser scattering. (a) SiC and (b) carbon.

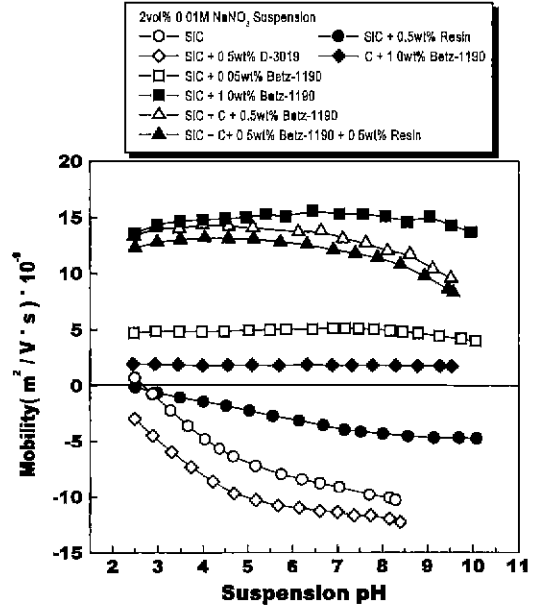


Fig. 4. ESA titration curves versus suspension pH for 2 vol.% suspensions.

있음을 알 수 있다.¹⁰⁾ 이와 반면 카본은 표면이 중성이고 소수성이기 때문에 전위결정이온의 흡착에 의한 계면전위가 거의 발생하지 않았다. 그리고, 카본의 Hamaker 상수가 상대적으로 높음으로 인하여 입자 간의 van der Waals 인력이 높아 정전반발력을 이용한 분산안정성을 갖기 어려운 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 4에서 탄화규소의 등전점은 pH2.7에서 존재하며 염기성 pH 영역에서 큰 mobility를 보이고 있다. 이러한 탄화규소의 특성은 탄화규소 표면에 형성되는 비정질 산화물 층인 SiO₂와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 카본은 양이온 계면활성제인 Betz1190 1 wt.% 첨가하여 mobility의 변화를 관찰한 결과, 카본의 경우도 계면전위를 향상시켜 분산안정성을 확보할 수 있었다. 카본 및 탄화규소의 동시 분산을 위하여 양이온 계면활성제인 Betz 1190을 사용하여 부분응집 및 최대분산의 두 상태를 유도하여 입자 간의 응력을 제어하였다. 부분응집은 탄화규소 및 카본을 동일한 전하 상태에서 부분 흡착된 고분자에 의한 입자간의 부분가교를 유도한 것이며, 최대분산은 두 입자의 표면을 Betz 1190으로 포화 흡착하여 입자간의 분산성을 최대화한 상태이다. 따라서, Fig 4의 ESA 결과로부터, 입자 간의 분산안정성이 높은 조건은 B3, D1~D2로 정하였으며, 입자간의 분산안정성이 낮은 조건을 B1~B2로 정하여 성형체를 제조하였다. 상대적으로 입자크기가 큰 B1~B3와 D1의 경우, 카본에 비해 침강속도가 빠를 것으로 판단되어 슬러리의 고흡

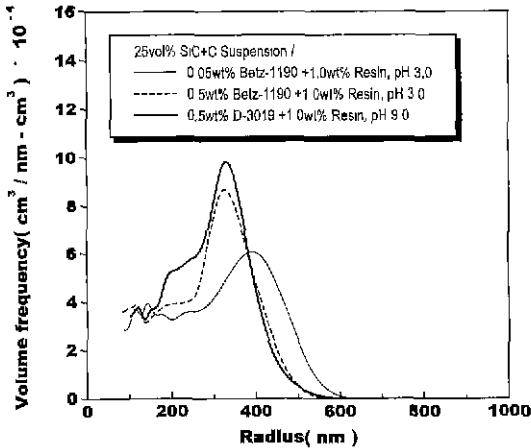
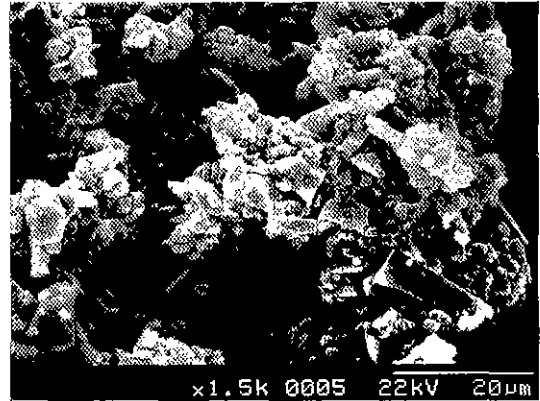


Fig. 5. Plots of volume frequency versus pore radius by mercury porosimetry for green bodies.

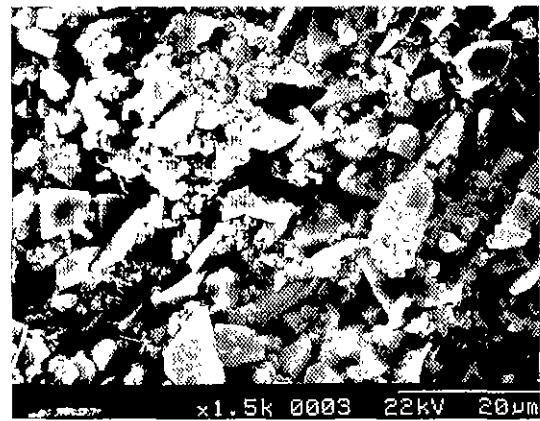
분율을 최대한 높여 입자간의 상호작용이 최대가 되어 침강속도의 차이를 가능한 억제시켜 주었다.¹¹⁾

Fig. 5는 각 분산조건에 따른 기공크기 분포를 보이고 있다. 기공분포가 불균일한 이유는 사용된 카본의 입자 크기가 80 nm으로 응집이 된 상태로 성형체 내에 존재하기 때문인 것으로 보여진다. 또한 수 백 nm 크기의 기공의 존재는 원래의 카본 입자의 크기보다 큰 것으로 카본의 응집이 주원인인 것으로 판단된다. 이러한 카본의 응집 현상은 ESA 분석결과 입자의 반발력이 가장 큰 분산조건인 B3(Betz1190 0.5 wt%, pH3)에서 상대적으로 다른 분산조건에 비하여 작게 나타났다. Washburn 등은¹²⁾ 기공의 크기와 관련하여, 일반적인 기공의 크기는 출발원료 크기의 약 1/10~1/20 정도인 것으로 보고하였다. 따라서, 350 nm와 400 nm의 큰 기공의 존재는 탄화규소의 출발원료의 크기(6.3 μm)의 약 1/20 정도에 해당하는 크기로, 탄화규소 입자에 의한 기공인 것으로 판단된다. 그러나 탄화규소에 의한 것으로 여겨지는 기공크기의 차는 (B1:B3) 약 50 nm로 크지 않았다. 이와 같이 기공크기의 차가 크지 않은 것은 탄화규소 입자의 형상이 판상형태이기 때문에 불균일한 입자충진에 의한 영향인 것으로 판단된다. 즉, 분말 입자의 충전 배위수가 낮기 때문이다. 미세한 탄화규소(0.48 μm, D2)를 사용하였을 경우에, 탄화규소로 여겨지는 기공의 크기는 약 80 nm이었다.

이러한 현상은 Fig. 6의 성형 미세구조 분석결과에서 잘 관찰되어진다. 입자간의 반발력이 가장 큰 분산조건인 B3(Betz1190 0.5 wt%, pH 3)의 경우, 카본 입자는 탄화규소의 기공 사이에 상대적으로 균일하게 존재해 있는 것을 알 수 있다. 탄화규소도 B2(Betz1190 0.05 wt%, pH 3)에 비하여 균일하게 분포되어 있으며, 큰 기공의 존재가 관찰되지 않았다. 이에 비해 B2의 경우에는



(a)



(b)

Fig. 6. SEM microstructure of green body fabricated by slip casting method from different dispersion conditions and particle size. (a) B2 (Betz1190 0.05 wt%, pH 3.0) and (b) B3 (Betz1190 0.5 wt%, pH 3.0)

탄화규소 입자와 카본 입자가 모두 심하게 응집되어 있는 불균질 성형미세구조를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 기공 크기의 차는 성형체 내의 기공을 미세한 모세관 다발로 가정한다면, 다음 식의 (1), (2)에서처럼 모세관 압력에 의한 평형 높이와 침윤속도에 영향을 주게 된다.^{11),12)}

$$(1) h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

$$(2) \frac{dh}{dt} = \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta}$$

여기서, r: 평균 기공크기

γ: 용융 실리콘의 표면 장력

θ: 접촉각

η: 점도

그러나, 반응소결 공정은 발열반응이 큰 SHS 반응으로⁴⁾ 국부적으로 온도가 1800~2000°C 상승하며, $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ 의 반응은 부피 팽창(카본이 차지한 부피의 140%)이 발생하므로, (1), (2)식을 반응소결 모델에 적용하기에는 문제점이 있다. 최근에는 이러한 부피 팽창 효과 등을 고려한 침윤 모델이 제시되고 있다.¹³⁾

3.2. 성형미세구조가 반응소결체의 미세구조에 미치는 영향

Table 2. Green Density and Sintered Density of Reaction-Bonded SiC

Densities Green body	Green density (Relative density, %)	Sintered density (g/cm ³)
B1	46	2.7
B2	45	2.72
B3	50	2.85
D1	49	2.8
D2	61	2.95

Table 2는 각각의 분산조건에 따른 성형체의 밀도와 이 성형체를 반응소결 시켰을 때의 소결체 밀도를 나타내주고 있다. 반응소결체의 밀도는^{15,6)} 일반적으로 기공, 잔류 실리콘, 미반응 카본 및 탄화규소의 상에 의존하게 되는데, 본 연구에서 제조한 반응소결체는 잔류 실리콘이 기공을 채워 기공이 거의 없는 재료가 얻어지므로 소결밀도는 잔류 실리콘(2.33 g/cm³)과 탄화규소의 밀도(3.21 g/cm³)에 주로 의존하게 된다. 상대적으로 큰 탄화규소 입자를 사용한 B1~B3, D1의 분산조건에서 제조한 성형체의 밀도는 미세한 탄화규소를 사용한 성형체의 밀도와 비교할 때 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 미세한 탄화규소의 경우, 입자간의 반발력이 중력 항에 비해 높으며 또한 입자의 형상이 상대적으로 구형이기 때문에 입자의 충전이 잘 이루어져 성형체의 밀도가 증가한 것으로 여겨진다. 그러나 B1과 B2의 분산조건의 경우에는 Fig. 6에서 보이는 것처럼 기공이 시편 내부에 존재하기 때문에 반응소결체의 밀도를 떨어뜨리는 요인으로 작용할 것으로 예상된다.

Fig. 7은 각각의 분산조건하에서 제조된 반응소결체를

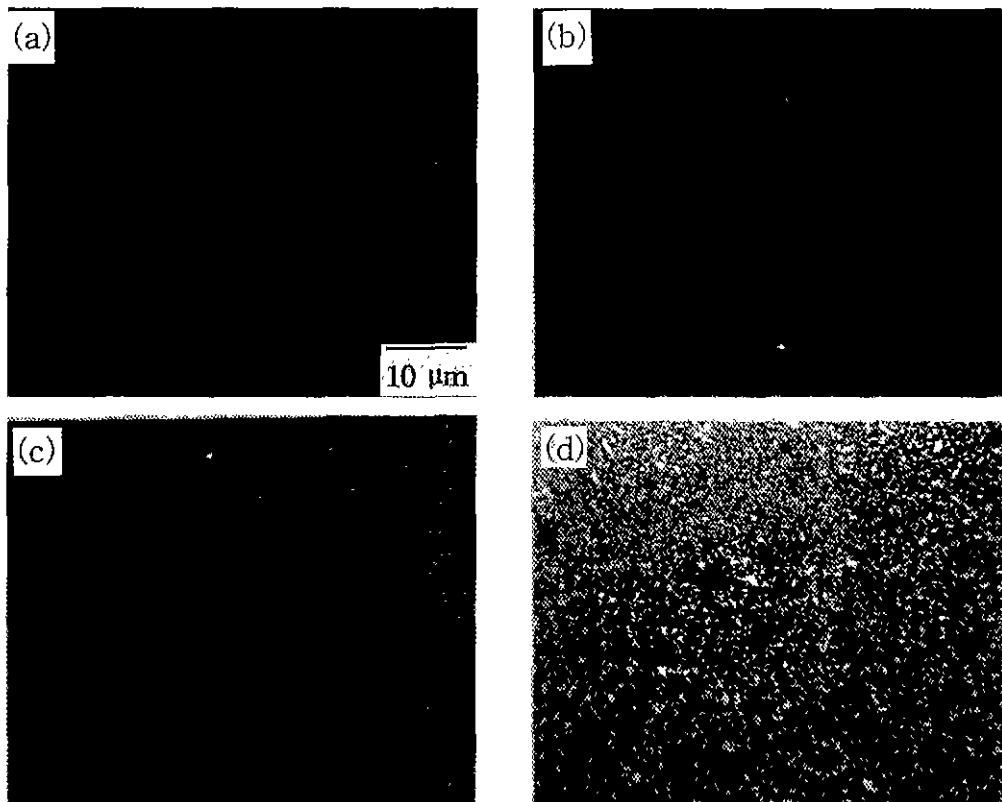


Fig. 7. Optical microstructure of reaction bonded SiC ($\times 500$) showing green microstructure. (a) B1, (b) B2, (c) B3 and (d) D2.

저배율($\times 500$)로 관찰한 광학현미경 사진으로 전형적인 반응소결 탄화규소^{7,8)}의 미세구조를 보이고 있다. 결정핵 부분은 탄화규소이며, 흰색부분은 잔류실리콘으로 기공을 채워주고 있는 양상을 보이고 있다. 성형체의 밀도 분석에서 지적한 바와 같이, 각각의 분산조건하에서 입자크기가 큰 탄화규소를 사용한 반응소결체의 경우, 결정립 크기 및 기공크기의 차이는 광학현미경 분석결과에서도 미비하였다. 그러나, 사진상의 (d)에서 보이는 것처럼 미세한 탄화규소($0.48 \mu\text{m}$)를 사용한 반응소결체에서는 결정립 및 기공크기가 상대적으로 작음을 알 수 있다.

Fig. 8은 반응소결 탄화규소의 X-선 분석으로 주된 상은 α - β -SiC와 잔류 실리콘으로 구성되어 있으며, 미반응 카본은 거의 존재하지 않았다. 이러한 결과는 용융 실리콘 침윤 공정에 의해 실리콘과 카본의 반응이 충분히 이루어져 기공이 없는 치밀한 소결체가 얻어졌기 때문이다. 각각의 분산조건에 따라 전체적인 X-선 분석의 큰 차이는 없었다. X-선 데이터 상의 β -SiC 피크는 용융 실리콘과 카본과의 반응으로 생긴 새로운 상으로, 반응소결 중 액상소결 기구에 의해 카본이 용융 실리콘에 용해된 후, Si-C 쌍으로 원래의 출발원료인 α -SiC 주위에 재석출되기 때문인 것으로 알려져 있다.⁸⁾

Fig. 9는 반응소결 탄화규소의 SEM 분석사진으로 검

정색 부분은 잔류 실리콘이며, 흰색부분은 출발원료인 α -SiC이고 회색부분은 새로 형성된 β -SiC이다. α - β -SiC의 명암 차이가 나타나는 것은 α -SiC와 β -SiC의 불순물(알루미늄)의 농도 차이 때문에 나타나는 secondary electron emission coefficient(δ)의 차이로부터 기인한 것⁷⁾으로 보고되고 있다. 입자크기가 큰 탄화규소의 경우 각 분산조건에 따라 결정립 및 기공크기의 큰 차이는 없었다(사진상의 (a)~(c)). 그러나 미세한 탄화규소(사진상의 (d))를 사용하였을 경우에는 결정립 및 기공크기가 현저하게 작아졌음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 지적하였듯이, 입자가 큰 탄화규소의 경우 입자의 형상이 불규칙적이기 때문에 분말입자의 충전 배위수가 낮아지기 때문인 것으로 여겨진다.¹¹⁾

각각의 분산조건에 따른 반응소결체에서 일반적인 반응소결 탄화규소에서 관찰되는 bimodal 미세구조가 관찰되지 않았다.^{7,8)} bimodal 미세구조란 출발원료인 α -SiC 주위에 새로 형성된 β -SiC와 기공사이에 미세한 β -SiC가 동시에 존재하는 것을 나타낸다. Ness & Page⁷⁾는 카본이 혼합이 되지 않고 응집이 되어 있을 경우에는 미세한 β -SiC가 기공사이에서 균질 핵형성 및 성장(homogeneous nucleation & growth)한다고 보고하였다. Fig. 6에서 지적한 바와 같이, 입자간의 반발력이 약한 분산조건에서는 카본의 응집이 관찰되었음에도 불구하고, Ness & Page⁷⁾의 결과와 다르게 미세한 β -SiC가 탄화규소의 기공 사이에 나타나지 않았다. 이러한 결과는 여러 가지 측면에서 추측해 볼 수 있지만, 본 연구에서는 카본의 비율을 기존의 6:4나 7:3이 아닌 8:2로 정하여 반응소결체를 제조한 것이 한가지 이유인 것으로 여겨진다. 즉, 기공 사이에서 미세한 β -SiC가 핵형성 및 성장하기 위해서는 카본과 탄화규소의 쌍이 과포화가 되어야 한다. 그러나 본 실험에서 사용한 탄화규소와 카본의 비율은 기존의 반응소결 탄화규소의 비율보다 작기 때문에, 카본의 양이 줄어들게 된다. 이렇게 작은 카본의 양은 과포화에 필요한 카본 농도의 감소를 야기하여 미세한 β -SiC가 생성되는 가능성을 줄인 것으로 판단된다.

또한 한가지 더 고려해볼 수 있는 것은 진공분위기이다. 진공분위기에서는 용액을 혼합(stirring)시키는 효과가 있는 것으로 Lim 등⁸⁾이 보고하였듯이, 물질의 이동 속도를 더 빠르게 하기 때문이다. 즉, Si-C의 쌍이 빨리 이동하여 원래의 출발원료인 α -SiC 주위에 불균질 핵형성 및 성장하기 때문인 것으로 보인다. 따라서, 각각의 분산조건과 출발원료의 크기를 변화시켜 성형미세구조를 제어한 성형체를 반응소결시켰을 때, 기공크기는 출발원료의 크기에 따라 큰 변화를 보였으며, bimodal 미세구조는 사용된 탄화규소와 카본의 비율에 의존하는 것으로 판단된다.

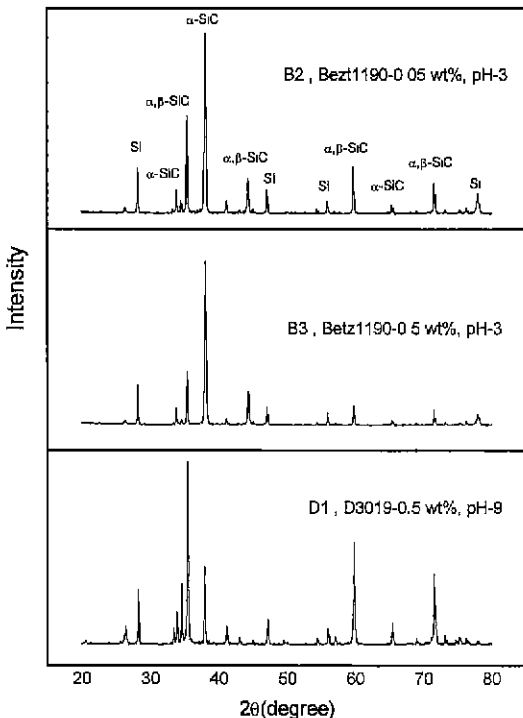


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for reaction-bonded SiC. α : α -SiC, β : β -SiC, Si: silicon, G: graphite.

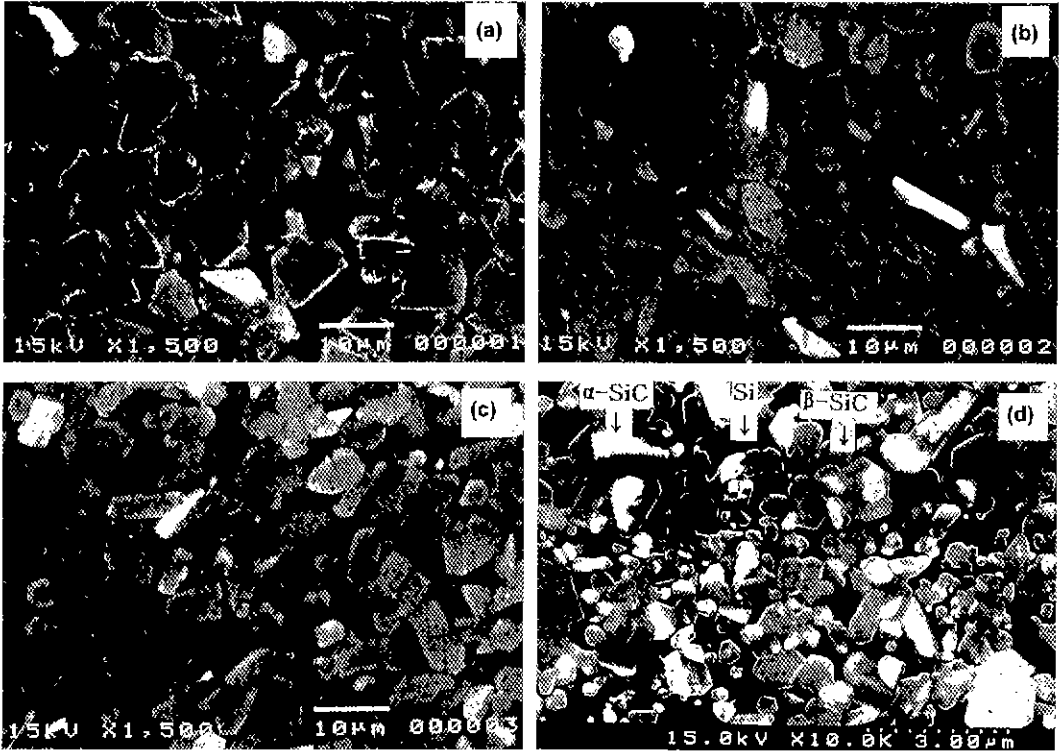


Fig. 9. SEM microstructure of reaction bonded SiC fabricated at 1600°C. (a) B1. (b) B2, (c) B3 and (d) D2.

3.3. 반응소결 탄화규소체의 기계적 특성

Fig. 10은 1600°C에서 용융실리콘 침윤공정으로 반응소결시킨 소결체의 3-점 곡강도 값의 변화를 나타내었다. 곡강도 값은 슬립조건에 따라 다르게 나타났으며, B1~B2의 경우는 약 260 ± 50 MPa, B3와 D1의 경우는 약 310 ± 40 MPa 이었으며 미세한 탄화규소 분말을 사용한 D2($0.48 \mu\text{m}$)의 경우는 340 ± 30 MPa 이었다. 이러한 곡강도 값의 경향은 재료내의 결함의 존재와 관련이 있는 것으로 여겨진다. Sacks 등이¹⁴⁾ 지적하였듯이, 입자간의 분산이 잘 이루어진 슬러리를 이용하여 제조한 반응소결체는 상대적으로 결함이 줄어들게 되어, 재료의 강도 및 신뢰도가 증가한다는 결과와 잘 일치하고 있다. 미세한 탄화규소 분말을 사용한 D2의 경우 가장 큰 강도값을 보였으나, B3(Betz1190 0.5 wt%, pH 3)와 D1(D3019 0.5 wt%, pH 9)의 강도값에 비하여 약 30 MPa 향상된 값으로, 곡강도 값의 큰 차이는 없었다. 일반적인 반응소결 탄화규소의 경우, 기공이 없는 치밀한 소결체가 얻어지므로 예상할 수 있는 결함은 실리콘의 분포이다. 실리콘은 강도와(<100 MPa) 파괴인성(약 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)이 작기 때문에, 큰 기공을 채우고 있는 실리콘은 결함으로 작용하게 된다.

요업학회지

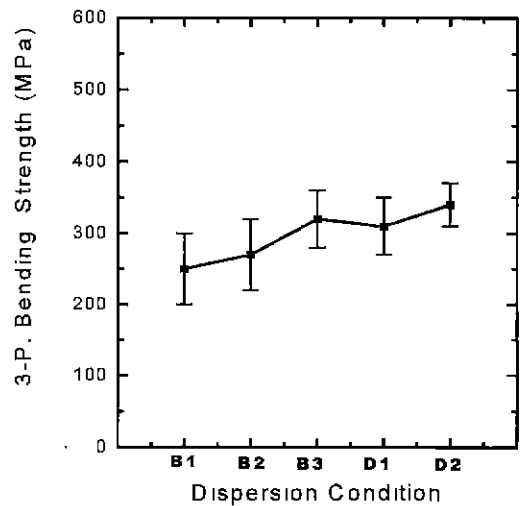


Fig. 10. Variation of 3-point bending strength of reaction bonded silicon carbide.

4. 결 론

각각의 분산조건과 입도 변화에 따른 성형미세구조를 제어하였으며, 제조된 성형체를 사용하여 반응소결 공

정을 행하였다. 양이온 계면 활성제를 사용하여 카본과 탄화규소의 동시분산을 부분응집 및 최대분산으로 제어하였다. 성형밀도에 큰 영향을 주는 것은 입자의 형상이 중요한 변수이며, 구형의 미세한 탄화규소를 사용하였을 경우에 상대적으로 큰 성형밀도를 얻을 수 있었다. 미세구조가 다른 성형체를 반응소결 시켰을 경우, 일반적인 반응소결체에서 관찰되는 bimodal 미세구조는 관찰되지 않았으며, 이러한 현상은 탄화규소와 카본의 비율이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 고려된다. 반응소결 탄화규소의 기계적 특성은 각각의 성형미세구조에 따라 다른 값을 나타냈었으며, 입자간의 분산이 잘 이루어진 슬러리를 이용하여 제조한 소결체의 강도값은 약 310±40 MPa이었으며, 상대적으로 입자간의 응집이 일어난 성형체로부터 제조한 반응소결체의 곡강도 값은 260±50 MPa이었다. 그리고, 미세한 탄화규소 분말을 사용하여 제조한 반응소결체의 곡강도 값은 340±30 MPa 이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 : 1997-017-E00169)에 의하여 연구되어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," pp. 209-219 in Special Ceramics, Heywood London 1960.
2. John B. Wachtman Jr, Structural Ceramics, Academic Press, Inc., 1989.
3. J. Woodthorpe, "Industrial Applications for Reaction-bonded Silicon Carbide," Ceramic Technology International, 52 (1994).

4. R. Pampuch, J. Bialoskorcki and E. Walaseki, "Mechanism of Reactions in the Si+SiC System and the Self-Propagation High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide," *Ceramic International*, **13**, 63-68, (1987).
5. C.W. Forrest, F. Kennedy and J.V. Shennan, "The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies," p. 99 in Special Ceramics, Edited by P. Popper, The Brit. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent, 1972.
6. R.L. Mehan, "Effect of SiC Content and Orientation on the Properties of Si/SiC Ceramic Composite," *J. Mat. Sci.*, **13** (1978)
7. J.N. Ness and T.F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1377-97, (1986).
8. C.B. Lim and T. Iseki, "Formation and Transportation of Intergranular and Modular Fine-Grained-SiC in Reaction-Sintered SiC," *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(6), 590-94 (1988).
9. O.J. Vohler, F. Sturm and E. Wege, "Carbon Materials," pp. 21-39, in Encyclopedia of Applied Physics, Vol.3, Edited by H. Kollegen, VCH Publishers, Inc., 1992.
10. E. Carlstrom, M. Person "Steric Stabilization of Silicon Carbide Slips," pp. 623-32, in High Tech. Ceramics, Edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Pub. Co. Amsterdam, 623, 1987.
11. J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
12. M.E. Washburn and W.S. Coblenz, "Reaction-Formed Ceramics," *Ceram. Bull.* **67**(2), 356-363. (1988).
13. R.P. Messoner and Y.M. Chiang, "Liquid Phase Reaction-Bonding of Silicon Carbide using Alloyed Silicon-Molybdenum Melt," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5) 1193-1200, (1990).
14. M.D. Sacks, H.W. Lee and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composite," *J. Am. Ceram Soc.*, **71**(5), 370-79. (1988).