

Fabrication and Mechanical Properties of Porous Silicon Carbide Ceramics from Silicon and Carbon Mixture

Jong-Chan Kim, Eun Ju Lee, and Deug-Joong Kim[†]

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received October 31, 2013; Revised November 8, 2013; Accepted November 15, 2013)

실리콘과 카본을 이용한 다공질 탄화규소의 제조와 기계적 특성

김종찬 · 이은주 · 김득중[†]

성균관대학교 신소재공학과

(2013년 10월 31일 접수 ; 2013년 11월 8일 수정 ; 2013년 11월 15일 채택)

ABSTRACT

Silicon, carbon, and B₄C powders were used as raw materials for the fabrication of porous SiC. β-SiC was synthesized at 1500°C in an Ar atmosphere from a silicon and carbon mixture. The synthesized powders were pressed into disk shapes and then heated at 2100°C. β-SiC particles transformed to α-SiC at over 1900°C, and rapid grain growth of α-SiC subsequently occurred and a porous structure with elongated plate-type grains was formed. The mechanism of this rapid grain growth is thought to be an evaporation-condensation reaction. The mechanical properties of the fabricated porous SiC were investigated and discussed.

Key words: Silicon carbide, Porous ceramic, Phase transformation, Grain growth

1. 서 론

탄화규소는 우수한 고온특성과 내부식성, 내열성, 열충격에 강한 특성을 갖고 있어 전통적으로 고온 구조용 재료로 널리 사용되어 왔다. 다공성을 갖는 다공질 탄화규소 또한 자동차 디젤 분진 필터(Diesel Particulate Filter, DPF), 발전 설비용 필터, 열교환기용 필터 등으로 사용되고 있고 경량 고온구조 재료로도 주목받고 있는 소재이다. 탄화규소는 실리콘과 카본의 공유결합으로 인해 난소결성을 갖는 물질이다. 1975년 Prochazka의 탄화규소 소결에 대한 연구에 의해 소결조제로 보론과 카본을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도인 2100°C 부근에서 치밀한 소결체를 제조하는 상압소결법이 개발되었다.¹⁾ 이때 첨가한 붕소와 탄소는 탄화규소 입자 내에서의 부피확산을 촉진시키고, 탄화규소 표면에 존재하는 SiO₂와 반응하여 평형 이면각을 증가시켜서 소결을 촉진한다고 알려졌다. 이후에 여러 연구를 통해 탄화규소의 소결 조제로 Al, AlN, Al₂O₃, B₄C 등이 연구되어 왔다. 다공질 탄화규소의 경우 다양한 방법으로 만들어지게 되는데 치밀화가 이루어지

기 직전의 온도로 떨어트려서 소결하는 방법²⁾, 반응소결법을 이용하여 제조하는 방법³⁾, 폴리머와 같은 기공 전구체를 첨가하여 고온에서 이를 분해하는 방법⁴⁾, 폴리우레탄 폼을 제조한 후에 탄화규소 슬러리를 코팅한 후 폴리우레탄 폼을 제거하여 다공체를 제작하는 방법⁵⁾ 등이 사용되고 있다. 이 방법들은 공통적으로 충분하지 않은 강도와 균일하지 않은 결합이라는 문제점을 지니고 있다. 따라서, 본 연구에서는 상용 β-SiC 분말을 출발원료로 사용하지 않고 탁월한 원가 절감 효과를 기대할 수 있는 실리콘과 카본 분말을 합성하여 만들어진 β-SiC 분말을 이용하여 기존 재결정화법에 의해 제조된 다공질 탄화규소에 비하여 향상된 물성과 가격 경쟁력을 동시에 갖춘 다공질 탄화규소의 제조공정 연구를 진행하였다. 카본의 함량과 입도 변화를 통해 다공질 탄화규소의 기계적 특성을 연구하고, SEM을 이용하여 미세구조를 확인하고 XRD를 통해서 상의 변화를 분석하고 고찰하였다.

2. 실험방법

사용한 출발 분말은 실리콘 분말(5 μm, Saint-Gobain, USA)과 순수 카본 분말(5 μm, 99.9%, High Purity Chemicals, Japan)을 사용하였고 소결 조제로 B₄C(< 99%, High Purity Chemicals, Japan)를 1 wt% 첨가하였다. 또한 성형

[†]Corresponding author : Deug-Joong Kim
E-mail : kimdj@skku.edu
Tel : +82-31-290-7394 Fax : +82-31-290-7394

의 용이함을 위해 강남화성의 페놀수지(Phenolic resin)를 카본 소스(source)로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 페놀수지는 800~1000°C 범위에서 총 중량의 약 50%가 감소하면서 카본이 잔류하게 되는 것으로 보고되고 있다.

Fig. 1은 실리콘과 카본 분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 실리콘과 카본 분말을 몰 비(Si:C)로 각각 1:0.9(이하 S1), 1:1(이하 S2)의 조성별로 혼합하고 B₄C를 1wt%의 소결 조제로 첨가한 후 메탄올을 용매로 하여 습식 혼합하였다. 60°C에서 건조 후 100 μm 체로 체가름하여 혼합 분말을 완성하였다. 이렇게 조제된 혼합 분말은 1500°C에서 진공상태로 1시간 동안 열처리하여 β-SiC 분말을 합성 하였다. 합성된 분말은 PSA(Particle Size Analyzer)를 사용하여 입도분석을 행하였다.

혼합된 각각의 조성별 분말, S1, S2를 250 MPa의 압력으로 일축가압성형 하였다. 소결은 흑연 발열체를 사용한 로를 이용하여 1500°C까지 진공분위기를 유지한 후 1500°C에서 Ar 가스로 전환하고 승온하여 2100°C에서 소결하였다. 승온속도는 분당 10°C로 유지하였으며 Ar의 유량은 2 L/min을 유지하였고 소결 이후에는 노냉하였다.

열처리가 끝난 각 시편의 수축률과 밀도를 구하기 위해 질량은 0.001 g까지, 길이변화는 0.01 mm까지 측정하였고 아르키메데스법을 이용하여 밀도를 측정하였다. 최종시편의 상분석과 β-α로의 상변태 정도를 알아보기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였고, SEM(S-2150, HITACHI, Japan)을 이용하여 소결이 끝난 시편의 미세조직을 관찰하였다. 시편의 강도는 4점 굽힘 강도를 이용하여 측정하였다. 굽힘 강도 시편은 다이아몬드 절단기를 이용하여 두께 3 mm, 폭 4 mm 및 길이 40 mm 정도로 가공한 후 다이아몬드 휠을 사용하여 모서리 가공을 하였다. 만들어진 시편은 지지점간 거리 30/10 mm, 크로스헤드 속도 0.5 mm/min의 조건으로 상온에서 파괴 하중을 구한 뒤 다음 식에 대입하여 4점 굽힘 강도를 구하였다.

$$\sigma_f = \frac{3Fa}{bd^2} \quad (1)$$

σ_f = 굽힘 강도(MPa)

F = 파괴 응력(N)

a = 지지구 모멘트 암의 길이(10.0 mm)

b = 시험편의 폭(mm)

d = 측정 하중 방향에 평행한 시험편의 높이(mm)

3. 결과 및 고찰

3.1. 카본 조성에 따른 β-SiC의 분말합성

실리콘과 카본의 원료분말로 S1(1:0.9), S2(1:1)의 조성으로 1500°C, 진공 분위기에서 합성된 β-SiC 분말의 XRD 분석결과를 Fig. 2에서 나타내었다. 대체적으로 S1

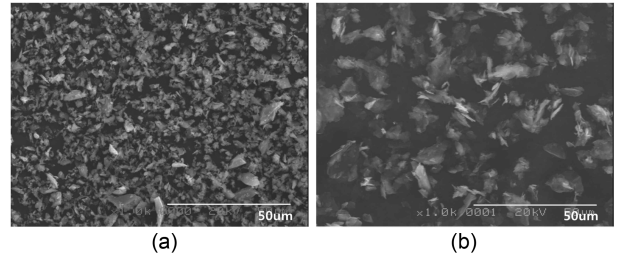


Fig. 1. SEM micrographs of (a) silicon and (b) carbon powders.

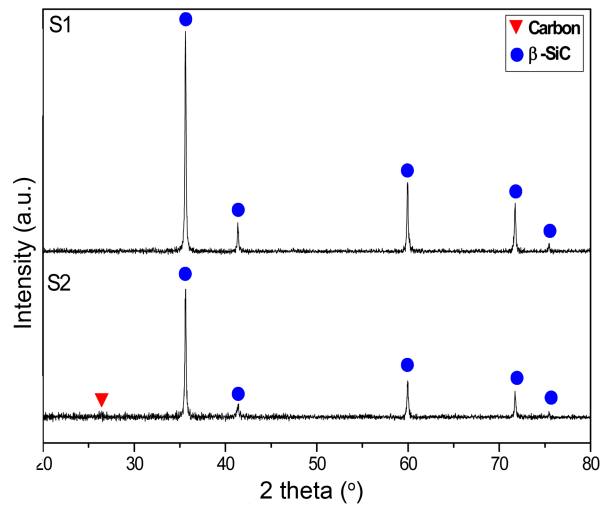


Fig. 2. XRD patterns of SiC powders synthesized at 1500°C for 1 h.

과 S2의 조성 모두 β-SiC의 peak를 나타내었다. 이는 실리콘은 1400°C 부근에서 녹는점을 갖는데, 실리콘이 액상으로 변하면서 카본과 합성되었기 때문인 것으로 사료된다.⁶⁾ 하지만 S2의 경우 약간의 카본 peak를 확인 할 수 있는데, S2의 경우 실리콘과 카본이 1 : 1 비율이기 때문에 고온에서 실리콘 증발이 야기되어서 미반응 카본이 남은 것으로 추측된다. 차후 이 문제를 해결하기 위해서는 합성 온도구간을 1500°C 보다 낮추거나 합성 분위기를 변화하는 등의 방법을 통해서 해결할 수 있으리라고 판단된다.

S1, S2의 조성으로 합성된 β-SiC 분말을 이용하여 250 MPa의 압력으로 일축 가압 성형한 시편을 2100°C에서 3시간 동안 소결을 진행한 후 밀도와 굽힘 강도를 측정하였다. 합성과 소결의 공정을 분할하여 실험한 결과 S1, S2의 각각의 소결 후 상대밀도는 약 53.9%, 68.9%로 상대적으로 높은 밀도를 갖는 것으로 확인되었다. 측정상의 오차를 감안하더라도 합성과 소결을 한 번에 진행한 이전 연구의 단일공정에서의 40% 이하의 밀도 값에 비해서 20% 이상 높은 상대밀도를 갖는 것으로 나타났다.⁷⁾ 이는 실리콘과 카본의 합성 구간인 1500°C에서 발생하는 부피팽창이 소결밀도의 저하를 가져온다는 추측과 그것

Table 1. Flexural Strength and Density of Porous SiC Fabricated at 2100 for 3 h

	S1	S2
Relative density (%)	53.9	68.9
Flexural strength (MPa)	42.1 (±8.24)	61.2 (±13.66)

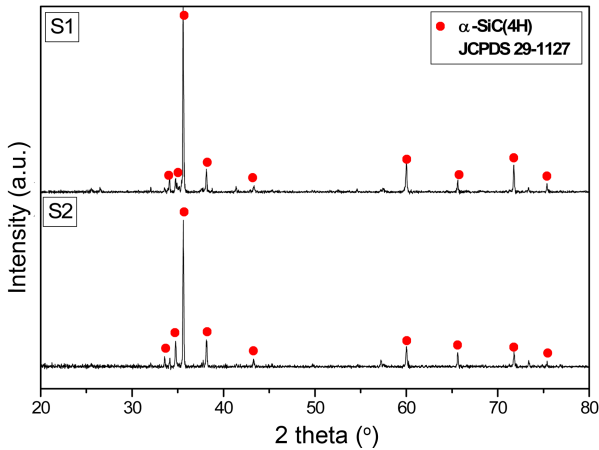


Fig. 3. XRD patterns of porous SiC sintered at 2100°C for 3 h.

을 해결하기 위해 제시되었던 합성과 소결의 분할공정의 방안이 효과가 있었음을 보여주는 것이다.

S1, S2의 합성된 β-SiC 분말을 이용하여 소결 후 굽힘 강도를 측정 한 결과 S1의 경우 약 42.1 MPa, S2는 61.2 MPa의 강도값을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 상대 밀도 증가에 따른 영향으로 굽힘 강도값이 향상된 것으로 판단되며, 미세구조 분석 결과 상변화를 동반한 빠른 입성장에도 불구하고 두꺼운 판상형 네트워크 구조를 갖기 때문인 것으로 사료된다. Table 1에는 분할공정법을 통한 S1, S2의 소결 후 상대밀도와 굽힘 강도값을 정리하였다.

Fig. 3은 2100°C에서 소결한 시편의 XRD 분석결과이다. S1, S2 조성 모두 주된 상은 α-SiC 상으로 소결 중에 초기의 β-SiC 상은 모두 α-SiC으로 상전이 되었음을 알 수 있었다.

3.2. 분쇄에 의한 입도변화의 영향

실리콘과 카본을 합성하여 생성된 β-SiC인 S1, S2의 평균 입도를 확인하기 위해서 입도분석을 하였다. 평균 입도(d₅₀) 분석 결과, Si₃N₄ 볼을 이용한 합성된 β-SiC 분말의 밀링 전, 후의 수치에서 큰 차이를 보였다. Table 2에 합성된 β-SiC 분말의 볼 밀링 전, 후의 평균 입도를 나타내었으며 Fig. 4에는 볼 밀링 전, 후의 분말 미세구조를 나타내었다. 1500°C에서 합성된 밀링 하기 전의 β-SiC 분말 분포를 미세구조로 확인한 결과 고른 입자 분포를 보이지 않고 덩어리 형태로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었으며 전체적으로 10 μm 이하의 크기로 예상되는 분말의

Table 2. Particle Size of S1 and S2 Powders Before and After Ball Milling

Powder	Before milling (d ₅₀)	After milling 10 h (d ₅₀)
S1	53.57 μm	8.77 μm
S2	53.26 μm	7.91 μm

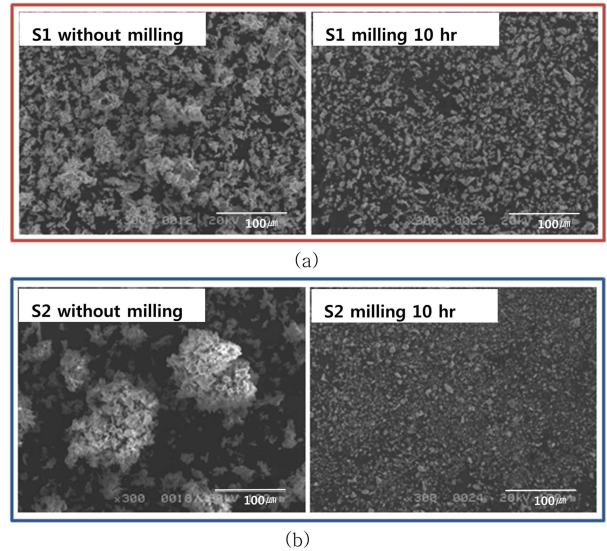


Fig. 4. SEM micrographs of powders synthesized at 1500°C for 1 h under vacuum atmosphere: (a) S1 and (b) S2.

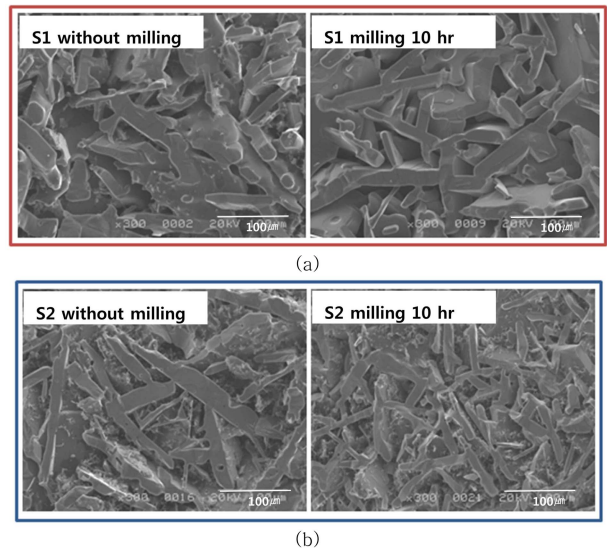


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surface of porous SiC sintered at 2100°C for 5 h in Ar using (a) S1 and (b) S2 powders.

형태가 관측되었다.

Fig. 5는 분쇄 효과에 따른 소결 후 다공질 탄화규소의 미세구조를 나타낸 것이다. 합성 후 덩어리져서 뭉쳐있는 β-SiC의 분말은 다공질 탄화규소 제조에 있어서 비정상 입자성장과 불균일한 입자의 형태를 나타낼 것으로 예상

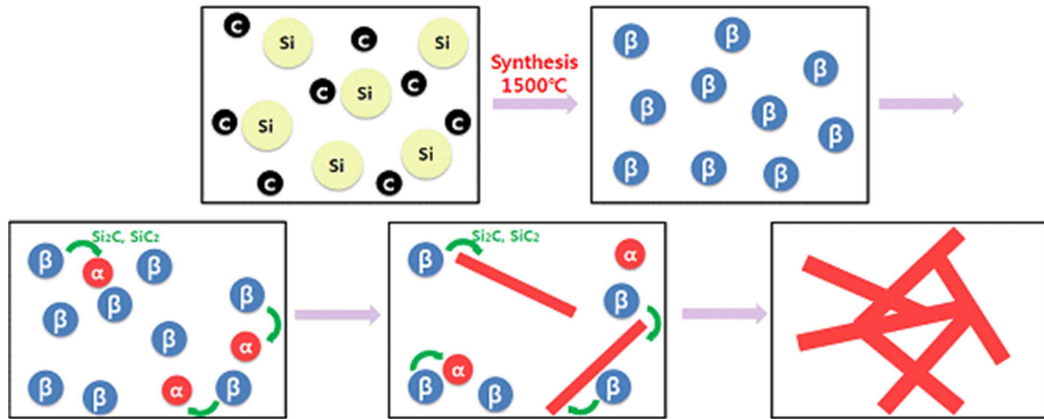


Fig. 6. Schematic diagram for the growth of α -SiC elongated grains.

되며 판상형 네트워크 구조의 불균일한 형태를 나타낼 것으로 예상되었다. 실제로 2100°C에서 5시간 동안 소결 하였을 때, 불 밀링을 하지 않은 비교적 큰 입도를 갖는 β -SiC 분말(S1, S2)을 이용하여 소결 하였을 경우 불균일하고 비정상적인 입자성장을 쉽게 확인할 수 있었다. 반면 불 밀링을 한 수 μm 의 평균 입도를 갖는 β -SiC 분말(S1, S2)을 소결 했을 경우에는 비교적 균일한 판상형의 입성장과 네트워크 구조를 확인할 수 있었다. 특히 S1의 조성의 경우에는 미세구조 사진에서 작은 입자의 잔류 물질이 관찰되지 않았으며 고른 입성장의 네트워크 구조 형성과 함께 약 60%의 상대밀도를 갖는 것으로 나타났다. 하지만 S2의 경우에는 S1에 비해 성장된 입자의 크기도 작고 미세한 작은 입자들이 남아있었다. S1, S2의 소결 후 상대밀도를 분석한 결과 밀링으로 인하여 약간의 밀도 증가효과는 나타나는 것으로 확인되었다.

3.3. 다공질 탄화규소의 입성장 기구

일반적인 탄화규소의 경우에는 통상적으로 1900°C부터 점차적으로 β -SiC가 α -SiC로 전환된다고 알려져 있다. 본 실험에서 다공질 탄화규소는 α -SiC로 전환되면서 수축을 동반하지 않고 2100°C 부근에서 급격한 입성장이 일어났다. 고온으로 올라가면서 α 상이 형성이 되기 시작하면 입자가 빠르게 성장하기 시작되는데, 그 이유는 β 상보다는 α 상의 Si, Si_2C , SiC_2 의 증기압이 낮기 때문에⁸⁾ β 상에서는 증발이 일어나고 α 상에서는 응축이 일어나는 증발-응축의 과정 때문인 것으로 사료된다.⁹⁻¹¹⁾ 이 과정에서 카본의 존재는 증기압을 낮추어 주고 증발-응축과정을 지연시키는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 5의 다공질 탄화규소 소결체의 SEM 이미지에서 관찰되는 비교적 작은 입자들은 분말 합성 시 존재하는 잔류카본들이 입자성장을 방해하였기 때문이라고 생각된다.

통상적인 소결이론에 따르면 표면물질이동을 메카니즘으로 하는 표면확산 및 증발-응축법(evaporation-conden-

sation)은 치밀화를 동반한 수축을 일으키지 않고 입성장을 한다고 알려져 있다.¹²⁾ 본 실험에서 다공질 탄화규소의 입성장 메카니즘은 증발-응축법으로 판단되며 증기압 차로 인하여, β -SiC로부터 분해된 Si_2C , SiC_2 물질이 α -SiC상으로 확산되고, 그 표면에 흡착하게 되는 기상이동(Gas phase transport)의 형태일 것으로 사료된다.^{13,14)} Fig. 6에 다공질 탄화규소의 합성과 상변태 및 입자 성장의 모식도를 나타내었다.

다공질 탄화규소의 제조를 위해서 첨가제(소결조제)로 B_4C 를 사용하였는데 이 경우 보론이 입계에만 머물러 있지 않고 입계내로 침투해 들어간다는 연구결과가 보고되고 있다.¹⁵⁾ Noviyanto등은 B_4C 를 형성하는 Gibbs free energy가 β -SiC를 형성하는 에너지보다 더 낮기 때문에 β -SiC가 더 불안정한 상태로 존재하여 원자의 이동을 원활하게 하여 입성장을 촉진하는 첨가제 역할을 한다고 보고하였다.¹⁶⁾ 또한 Prochazka¹⁷⁾등은 카본이 탄화규소 분말 표면에 존재하는 SiO_2 를 환원하여 표면에너지를 증가시키고 보론은 입계에 편석되어 탄화규소와 고용체를 형성함으로써 입계에너지를 낮춘다고 주장하였다. 또 다른 연구에 따르면 B_4C 가 β 상에서 α 상으로 상전이와 입성장을 빠르게 촉진시킨다고 보고하고 있다.¹⁸⁾ 이에 따라 본 실험에서는 빠른 입성장과 상전이를 촉진하여 수축이 일어나지 않는 판상형 네트워크 구조의 다공질 탄화규소가 형성되었다고 판단된다. 따라서 β -SiC 분말에 촉매제 역할을 하는 B_4C 를 첨가하여 치밀화를 동반하지 않는 빠른 입성장을 유도하면 증발-응축법에 의한 기상이동으로 판상형 네트워크 구조의 다공질 탄화규소를 제조할 수 있다.

4. 결 론

실리콘과 카본의 혼합물로부터 판상의 큰 입자로 네트워크 구조를 가지는 탄화규소 다공체를 제조하였다. 1500°C에서 미리 합성한 β -SiC 분말이 미세한 입도를 가질 수

있도록 밀링 공정을 거치면 고른 입성장과 함께 균일한 네트워크 구조의 탄화규소 다공체를 얻을 수 있었다. 밀링 효과로 인한 소결밀도의 큰 차이는 없었지만 전체적으로 높은 소결밀도와 향상된 굽힘 강도값을 가졌다. 제조된 SiC 다공체의 밀도는 53.9-68.9%, 곡강도 값은 42.1-61.2 MPa의 범위를 나타내었다. 다공질 탄화규소의 형성은 β 상과 α 상의 증기압 차이로 인해 발생하는 기상의 Si₂C, SiC₂가 이동하는 증발-응축 기구로 설명할 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," pp. 171-81 in Special Ceramics, Vol. 6, Ed. by P. Popper and F. Fiee, British Ceramics Research Association, Stoke-on-Trent, 1975.
2. Y. W. Kim and J. G. Lee, "Reactive Sintering of SiC (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20** [2] 115-22 (1983).
3. S. S. Whang, S. W. Park, H. H. Han, K. S. Han, and C. M. Kim, "Mechanical Properties of Porous Reaction Bonded Silicon Carbide (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 948-54 (2002).
4. M. Wu, T. Fujiju, and G. L. Messing, "Synthesis of Cellular Inorganic Materials by Foaming Sol-Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **121** 407-12 (1990).
5. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open-Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 827-31(1987).
6. L. N. Satapathy, P. D. Ramesh, D. Agrawal, and R. Roy, "Microwave Synthesis of Phase-Pure, Fine Silicon Carbide Powder," *Mater. Res. Bull.*, **40** [10] 1871-82 (2005).
7. D. H. Lee, J. C. Kim, and D. J. Kim, "Porous Silicon Carbide Ceramics from Silicon and Carbon Mixture," *J. Ceram. Proc. Res.*, **14** [3] 322-26 (2013).
8. S. Sugiyama and M. Togaya, "Phase Relationship between 3C-and 6H-Silicon Carbide at High Pressure and High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 3013-16 (2001).
9. L. Stobierski and A. Gubernat, "Sintering of Silicon Carbide I. Effect of Carbon," *Ceram. Int.*, **29** [3] 287-92 (2003).
10. S. K. Lilov, "Thermodynamic Analysis of Phase Transformations at the Dissociative Evaporation of Silicon Carbide Polytypes," *Diamond Relat. Mater.*, **4** [12] 1331-34 (1995).
11. S. C. Singhal, "Thermodynamic Analysis of the High-Temperature Stability of Silicon Nitride and Silicon Carbide," *Ceram. Int.*, **2** [3] 123-30 (1976).
12. S. -J. L. Kang, Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure; Vol. 1, pp. 48-9, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.
13. K. Kakimoto, B. Gao, T. Shiramomo, and S. Nakano, and S. Nishizawa, "Thermodynamic Analysis of SiC Polytype Growth by Physical Vapor Transport Method," *J. Cryst. Growth.*, **324** [1] 78-81 (2011).
14. S. K. Lilov, "Study of the Equilibrium Processes in the Gas Phase during Silicon Carbide Sublimation," *Mater. Sci. Eng. B.*, **21** [1] 65-69 (1993).
15. G. H. Wroblewska, E. Nold, and F. Thummer, "The Role of Boron and Carbon Additions on The Microstructural Development of Pressureless Sintered Silicon Carbide," *Ceram. Int.*, **16** [4] 201-09 (1990).
16. S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron Carbon on the Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [1-2] 72 (1975).
17. Y. A. Vodakov and E. N. Mokhov, "Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide," pp. 508-19 in Silicon Carbide, Vol. 3, Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, and C. E. Ryan, Univ. of South Carolina Press, Columbia.S.C, 1973.
18. P. A. K. -D. Coppi and W. Richarz, "Phase Transformation and Grain Growth in Silicon Carbide Powders," *Int. J. High Technol. Ceram.*, **2** [2] 99-113 (1986).