

반응소결에 의한 SiC의 소결과 그 특성에 관한 연구
(초기 소결과정에서의 B₄C 및 Y₂O₃의 첨가 영향)

백용혁
전남대학교 무기재료공학과
(1988년 7월 15일 접수)

Sintering of Silicon Carbide by Reaction Bonding and its Characteristics
(Effect of Addition of B₄C and Y₂O₃ in Initial Sintering Process)

Yong-Hyuck Baik
Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ.
(Received July 15, 1988)

요 약

본 연구는 SiC를 1450°C에서 반응소결 시킬때 첨가제 B₄C 및 Y₂O₃가 SiC의 소결경향, β-SiC의 생성 및 광물상의 변화에 미치는 영향을 규명한 것이다. 소성온도 1450°C에서 첨가제 B₄C 및 Y₂O₃는 기공률 및 꺾임강도를 개선하지 못하였다. β-SiC의 생성은 1.5%이상의 Y₂O₃ 및 0.5-3.0%의 B₄C가 첨가될 때 증가하고 있다.

1450°C이상의 고온에서는 SiC의 3C형을 포함하고 있는 B₄C가 첨가된 시편이 Y₂O₃가 첨가된 시편보다 더 치밀해질 것으로 생각된다. 이는 3C → 4H → 6H 형으로의 전이가 소결을 촉진하기 때문이다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the effects of B₄C or Y₂O₃ additives on the tendency of sintering, β-SiC synthesis and mineral phase changes by reaction bonding of SiC at 1450°C.

At the sintering temperature of 1450°C, the additives such as B₄C or Y₂O₃ did not improved porosity and bending strength.

Added more than 1.5% of Y₂O₃, 0.5-0.3% of B₄C, the formation of β-SiC was increased.

At higher temperature above 1450°C, it seems that the bodies added B₄C, contained 3C form of SiC were denser than that of Y₂O₃ added. Because the transition of 3C → 4H → 6H promoted sintering.

1. 서 론

SiC는 Si₃N₄와 함께 고온에서 금속재료로서는 기대할 수 없는 높은 기계적 강도와 양호한 열충격 저항성을 가

지고 있으므로 열교환기 및 gas turbine 등에서 그들의 효율을 크게 할 수 있는 초고온재료¹⁾로서 특히 주목되고 있다.

SiC의 소결방법으로는 hot-press 법^{2,3,4)} 상압소결법,⁵⁾

및 반응소결법^{5,6)}이 주로 이용되고 있으나 SiC 결정은 공유결합성이 강하여 소결성이 낮으므로 단미의 상압소결방법으로는 치밀한 소결체를 얻기가 곤란하므로 여기에 각종 소결조제를 첨가하여 소결성을 촉진시키는 연구가 많이 행하여 지고 있다.

즉, Prochazka⁷⁾는 submicron의 β -SiC 미분말에 소결조제로서 탄소와 붕소를 첨가하여 상압소결하므로서 치밀한 소결체를 얻었고, Lange 등⁸⁾은 SiC 분말에 소결조제로 알루미늄 및 알루미늄을 첨가한 후 hot-pressing 하므로서 그 영향을 검토하였다. 또한 Hase 등⁹⁾은 알루미늄의 존재 하에서 carbon black 을 규화시킨 submicron SiC의 소결체에 대하여 SiC의 다형 2H, 3C, 4H, 6H의 상전이 관계와 이에 미치는 알루미늄의 영향을 구명하는 한편 β -SiC에 붕소와 탄소를 첨가하여 β -SiC 소결에 미치는 영향^{10,11,12)}도 검토하였다. 그리고 Tanaka³⁾는 SiC에 알루미늄과 붕소를 각각 또는 혼합 첨가한 후 hot-pressing 방법으로 소결하여 β -SiC에서 α -SiC로의 전이와 입성장등에 관하여 검토하였으며 Kawaguchi 등¹¹⁾은 초미립 β -SiC를 합성하여 이를 SiC 내화물의 matrix의 일부로 사용하므로서 양호한 결과를 얻었다. 그리고 또한 초미분의 SiC를 합성하거나 이미 합성된 SiC 입자의 소결성을 높이기 위하여 입자표면을 산처리 한후 이를 가압성형하여 1900°C 이상 고온에서 소성하여 소결체를 얻는 방법¹³⁾도 연구되었다.

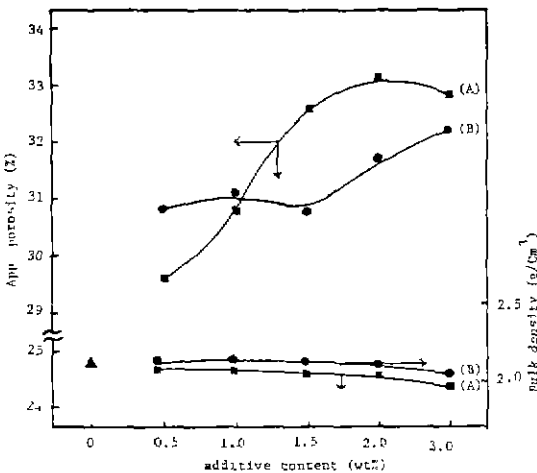


Fig. 1. Effect of additive content on the apparent porosity and bulk density.
 (A) : B₄C added specimen.
 (B) : Y₂O₃ added specimen.

본 연구에서는 상압에서 SiC 질 재료를 반응소결시킬때 초기소결온도라 생각되는 1450°C에서 첨가제가 β -SiC의 생성과 소결체의 특성에 미치는 영향에 관하여 구명하였다. 실험방법으로는 미분 SiC에 규소와 탄소를 혼합하고 여기에 첨가제로 B₄C 및 Y₂O₃를 각각 첨가, 혼합하여 성형, 소성하는 반응소결 방법으로 행하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용 원료

본 실험에 사용한 원료는 α -SiC, 금속 규소, carbon black이며 SiC는 평균입경이 30 μ m, 순도 96.5%(일본 大成化學 DC 32 SF)인 것이고, 규소는 평균입경 20 μ m, 순도 96%(일본 MITSUBISHI 사)인 것을 사용하였다. 첨가제로 사용한 B₄C는 시약급이고 Y₂O₃는 순도 99.99%인 것이다.

2-2. 시편 제조

1) 시료의 조합

사용원료를 약 100°C에서 충분히 건조시킨 후 SiC 70 wt%에 규소와 탄소를 1 : 1 mole 비로한 규소-탄소 혼합물 30 wt%를 가하고 여기에 첨가제 B₄C와 Y₂O₃를 각각 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 wt%씩 첨가하여 시편의 조성으로 하였다. 이때 첨가제량이 미량이므로 먼저 규소와 첨가제를 메틸 알콜중에서 혼합한 후 여기에 SiC와 탄소를 넣고 충분히 혼합, 건조하였다.

2) 시편의 성형 및 소성

혼합된 시료는 소량의 페닐을 첨가하여 금형에서 8×5×30 mm로 성형하였으며 이때의 성형 압력은 2000 kg/cm²로 하였다. 성형된 시편은 코크스가 들어 있는 도가니내에 물어서 1450°C로 소성하였으며, 이때의 승온속도는 500°C~900°C사이에서는 3°C/min으로, 그외의 온도에서는 4°C/min로 하였다. 최고온도에서의 유지시간은 3시간으로 하고 노내에서 자연냉각 하였다.

2-3. 특성 측정

각 첨가제의 첨가량 변화에 따른 소결 경향은 시편의 3점굽임강도, 기공율 및 부피비중측정결과로 검토하였고, 시편에서의 SiC의 다형(3C, 4H, 6H) 및 생성된 β -SiC의 양적 관계는 X선 회절분석(Rigaku사의 geiger-flex X선 회절장치, Ni-filter, 35 kV-15 mA)을 행하였다.

또한 SEM으로 시편내의 α -SiC 입자간에 생성된 β -SiC의 상과 미구조를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 기공률 및 부피비중

첨가제로서 B_4C 및 Y_2O_3 의 첨가량을 변화시키면서 $1450^\circ C$ 에서 소성한 시편의 기공률 및 부피비중 측정결과를 Fig.1에 나타내었다.

Fig.1에서 B_4C 의 영향을 보면 첨가량이 증가함에 따라 2wt%까지는 기공률이 급격히 증가하고 3wt%에서는 다소 감소하고 있다. 즉 B_4C 는 소성온도 $1450^\circ C$ 에서 오히려 기공률을 증가시키고 있다.

또한 Y_2O_3 의 첨가량에 따른 기공률의 변화를 보면 첨가량이 0.5~1.5wt%에서는 거의 변화가 없으나 그 이상 첨가되면 점점 증가하고 있다. 부피비중은 두 첨가제가 다 같이 첨가량이 증가되면서 약간씩 감소하고 있다. 이와같은 사실로 보아 SiC의 초기 소결온도에서 B_4C 와 Y_2O_3 는 소결조제로서 효과가 나타나지 않고 있다.

3-2. 꺾임 강도

첨가제 B_4C 및 Y_2O_3 의 첨가량을 변화시키면서 $1450^\circ C$ 에서 소성한 시편의 꺾임강도 측정결과를 Fig.2에 나타내었다.

Fig.2에서 첨가제의 양에 따른 꺾임강도 변화를 보면 꺾임강도는 기공률이 증가하면 감소하는 반대현상을 나타

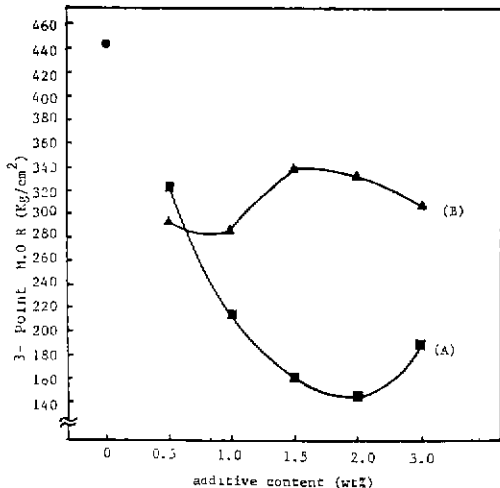


Fig. 2. Effect of additive content on the modulus of rupture.

(A) : B_4C added specimen.
(B) : Y_2O_3 added specimen.

내고 있다. 또한 첨가제의 종류에 따른 영향을 보면 첨가량이 0.5%일때는 B_4C 가, 1.0%이상일때는 Y_2O_3 가 큰 꺾임강도 값을 나타내고 있다.

기공률, 부피비중 및 꺾임강도를 종합해 보면 소성온도 $1450^\circ C$ 는 SiC의 소결에서 초기단계⁷⁾이므로 조합물중 규소와 탄소가 반응하여 SiC가 생성되면서 그들간의 부피는 감소하나 SiC 입자의 가교현상으로 시편전체의 부피는 그와 대응해서 감소되지 못하였고 또한 규소와 탄소의 증발과 산화도 수반되므로 기공률이 증가하고 부피비중은 감소하며 따라서 꺾임강도도 감소하는 것으로 생각된다.

3-3. X선 회절분석

B_4C 및 Y_2O_3 의 첨가량을 변화시켜 $1450^\circ C$ 에서 소성한 시편의 X선 회절분석 결과에서 B_4C 와 Y_2O_3 의 첨가에 따른 β -SiC의 생성 경향은 2θ 35.8° 의 peak intensity를 비교하여 Fig.3에 나타내었고, SiC의 다형 3C, 4H 및 6H의 상대량 변화는 Hase⁸⁾가 인용한 Kawamura의 방법으로 계산하여 Fig.4 및 Fig.5에 각각 나타내었다.

Fig.3에서 보면 β -SiC의 peak intensity는 B_4C 1.5wt%까지 계속 증가된 후 1.5~2wt%에서는 거의 변화가 없고 3wt%로 되면 다시 증가하고 있으며, B_4C 는 β -SiC의 생성에 효과를 나타내고 있다. 그러나 Y_2O_3 를 첨가한 경우 β -SiC의 intensity는 첨가량이 증가됨에 따라 커지고 있으나 1.5wt%이상 일때만 첨가효과가 나타나고 있다.

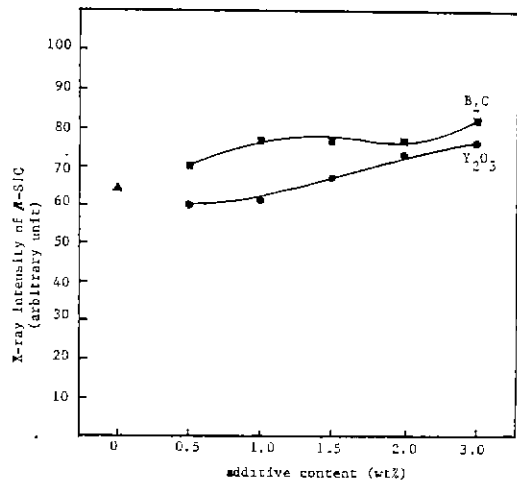


Fig. 3. Effects of additives on relative x-ray peak intensity of β -SiC.

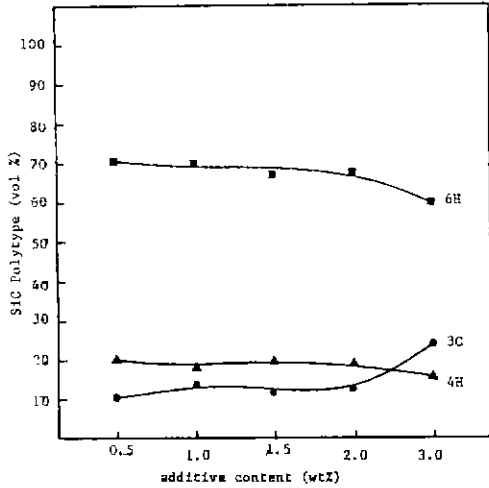


Fig. 4. Variation of SiC polytype on content of B₄C.

Fig. 4에서 B₄C의 첨가에 따른 SiC의 다형관계를 보면 B₄C의 첨가량이 증가됨에 따라 3C형이 증가하고 있으며, 6H형과 4H형은 상대적으로 감소되고 있다. B₄C첨가량 0.5~3.0wt%범위에서 각형의 비율은 6H형이 60~68%, 4H가 17~20%, 3C가 12~24%로 되어 있다. 2H형의 X선 회절 peak는 4H형과 중복되므로 확인할 수 없었으나 2H형의 안정영역은 1300°C이하이고 3C형으로의 전이는 약 1600°C에서 일어나므로²⁾ 2H형의 존재가능성은 있다고 여겨진다.

Fig. 5에서 Y₂O₃의 첨가량 증가에 따른 영향을 보면 첨가제의 양이 증가할 경우 3C형의 함유율 변화는 거의 없으나 6H형과 4H형의 함유율은 변화가 나타나고 있다. 즉 6H형은 첨가제 양이 0.5%에서 1.0%로 될때 감소하다가 1.5%가 되면 증가하고 그 이상에서는 다시 감소하고 있다. Y₂O₃첨가량이 0.5~2.0%인 범위에서는 4H형은 6H형과 증감 경향이 빈대로 나타나고 있다. Y₂O₃첨가량 0.5~2.0% 범위에서 SiC 다형의 비율은 6H가 50~68%, 4H가 28~48%, 3C가 약 0.5로서 B₄C첨가 때 보다 3C의 양이 적고 상대적으로 6H와 4H의 양이 많다.

격임강도와 SiC 다형의 존재량을 관련하여 고찰해 보면 Y₂O₃를 첨가할 경우 B₄C첨가 때 보다 대체로 강도가 크나 3C의 함량은 작다. 또한 Y₂O₃를 첨가했을때 강도의 증감은 6H형량의 증감 경향과 거의 같고 4H형의 증감 경

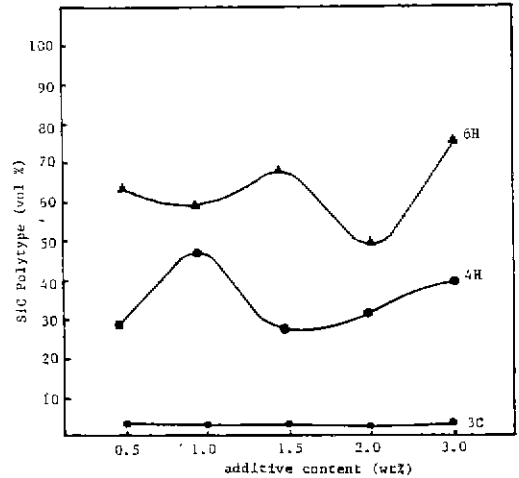


Fig. 5. Variation of SiC polytype on content of Y₂O₃.

향과는 반대가 되고 있다. 따라서 SiC 소결체의 강도는 SiC 다형의 온도상승에 따른 안정도가 3C → 4H → 6H 순으로 커지므로 Y₂O₃가 B₄C보다 고온형으로의 전이를 촉진시키므로서 Hedvall 효과³⁾로 강도가 증가한 것으로 생각된다.

3-4. 미세구조 관찰

앞에서 설명한 특성들은 각 시편 matrix부의 미세구조와 관련이 있을 것이므로 이들 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보면 첨가제가 첨가되지 않은 시편 (a)에서는 치밀한 조직을 보이고 있으며, 이는 미반응 구조의 용융 때문이라 생각된다. 이때 β-SiC는 matrix 내부에 존재하는 것으로 생각된다. 시편의 파괴는 입자내부로 진행되지 않고 입계에서 일어나고 있으며 이는 SiC 입자 사이에 생성된 matrix의 결합력이 약하기 때문이라 생각된다. B₄C의 첨가량이 증가할수록 β-SiC의 생성이 증가하며, B₄C 3 wt%에서는 생성물들이 일부 용융되어 합체되는 경향을 보이고 있다.

Y₂O₃가 1.0~1.5 wt%로 첨가된 시편에서 생성된 β-SiC는 대개 구상을 나타내고 있으나 2 wt%에서는 whisker 상을 나타내었고 3 wt%가 되면 6H형으로 변하는 것이 관찰되었다. 이는 X선회절분석에서 첨가량이 증가할수록 6H형이 증가하는 것과 일치한다고 생각된다.

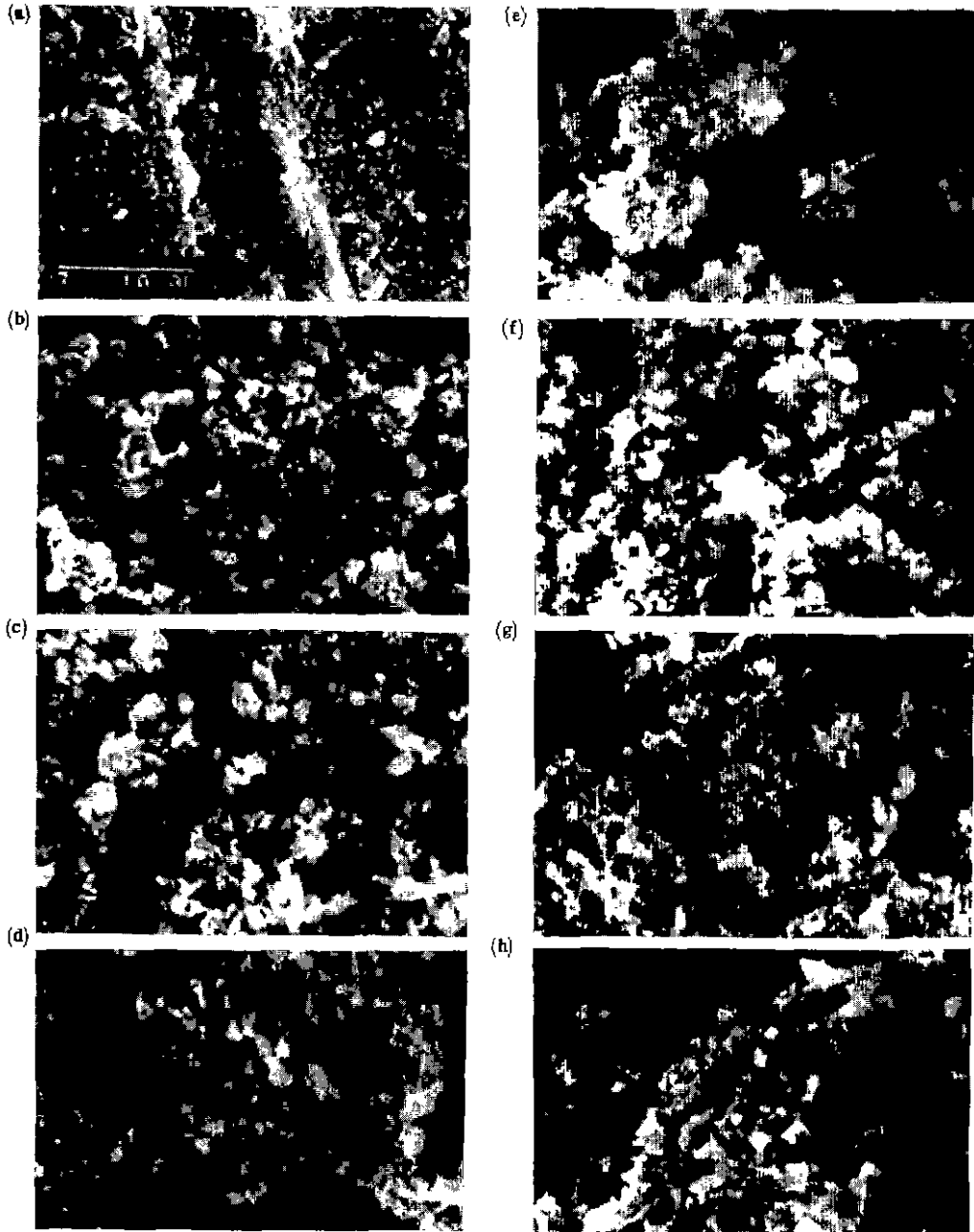


Fig 6. SEM photographs of fracture surface on content of additives($\times 3000$).

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| (A) non added. | (E) 1 wt% Y_2O_3 added. |
| (B) 1 wt% B_4C added. | (F) 1.5 wt% Y_2O_3 added. |
| (C) 2 wt% B_4C added. | (G) 2 wt% Y_2O_3 added. |
| (D) 3 wt% B_4C added. | (H) 3 wt% Y_2O_3 added. |

4. 결 론

SiC 미분말 70 wt%에 규소분말과 carbon black 을 1 : 1 mole 비로 하여 30 wt% 혼합하고 여기에 B₄C 와 Y₂O₃ 를 각각 첨가하여 코크스분말속에서 1450°C로 소성한 시편에 대하여 물성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

1. 소성온도 1450°C인 초소결단계에서 B₄C 와 Y₂O₃ 의 첨가는 기공률 및 격임강도를 개선하지 못하였다.
2. B₄C 와 Y₂O₃ 의 첨가량이 증가하면 B₄C 는 β-SiC 의 생성에 효과적이었으나 Y₂O₃ 는 그 첨가량이 1.5% 이상일 때 β-SiC 의 생성효과가 있었다.
3. Y₂O₃ 첨가시 소성시편 내에 6H 형이 증가되면서 격임강도가 증가하였으나, 첨가제를 첨가하지 않은 시편의 강도보다는 낮았다.
4. B₄C 가 첨가된 시편은 3C 형이 증가하고 있으므로 1450°C보다 더 고온으로 소성할 경우 3C → 4H → 6H 로 순차전이됨에 따라 소결이 촉진(Hedvall 효과)될 것으로 생각된다.

[감사의 글]

본 연구는 1987 학년도 전남대학교 학술연구비로 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCE

1. T Hase, H.Suzuki and H.Ueda, "High Temperature Strength of Pressureless Sintered SiC", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87(10) 522-528(1979).
2. S Prochazka and R J.Charles, "Strength of Boron-Depod, Hot-Pressed Silicon Carbide", *Bull. Am. Ceram. Soc*, 52(12) 885-891(1973).
3. H.Tanaka, Y.Inomata and H.Kawabata, "Strength of Hot-Pressed SiC by the Addition of Al and B", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88(9) 570-574(1980).
4. J.M.Bind and J.V.Biggers, "Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition", *J. Am Ceram. Soc.*, 58, 304-306 (1975).
5. T.Hase and H.Suzuki, "Sinterability of Submicron β-SiC Prepared from Siliconization of Carbon Balck", *Yogyo - Kyokai - Shi*, 86(12) 606-611 (1978).
6. C.W.Forrest, P.Kennedy and J.V.Shennan, "Special Ceramics 5", British Ceramic Research Association, 99-123(1972).
7. S Prochazka, "Special Ceramics 8", ed. P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 171-182(1975).
8. S.C Singhal and F.F.Lange, "Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(9-10) 433-435(1975).
9. T.Hase, H.Suzuki and T Iseki, "Sinterability of Submicron SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black under Presence of Al Additives", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87(11) 576-582(1979).
10. T.Hase and H.Suzuki, "Initial Stage Sintering of β-SiC with Concurrent Boron and Carbon Additions", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88(5) 258-264(1980).
11. T.Kawaguchi, H.Hashimoto and Y.Matsushida, "The Property of fine β-SiC Powder", *Refractories*, 35(6) 319-321(1983)
12. W.Boker and H.Hausner, "The Influence of Boron and Carbon Additives on the Microstructure of Sintered Alpha Silicon Carbide", *Powder Met. Inter.*, 10, 87-89(1978).