

## 자기파를 함유한 SiC질 세라믹스의 미세구조 제어

이 성 희

홍익대학교 무기재료공학과  
(1995년 2월 17일 접수)

### The Microstructure Control of SiC Ceramics Containing Porcelain Scherben

Sung-Hee Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hongik University  
(Received February 17, 1995)

#### 요 약

SiC를 51.9 wt% 함유한 SiC-자기질 혼합 분말이 자기 코어의 표면연마 공정에서 부산물로 발생한다. 이 원료 분말을 SiC질 세라믹스를 제조하기 위한 출발물질로 하였다. 원료자체로 성형 1350°C에서 열처리하면 SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalite, mullite 결정상이 존재하며 미세구조는 SiC 입자를 유리질 매트릭스가 덮고 있고 구형 기공이 존재한다. 원료 성형체를 열처리시 시편 무게 증가에 의해 판단되는 SiC의 산화는 600~800°C 범위에서 시작하나 XRD 분석에 의해서는 1000°C 열처리에 이르러서야 SiO<sub>2</sub>의 cristobalite 결정상을 확인하였다. 예비 열처리 후에 소성한 시편은 mullite화 반응이 촉진되는데, 1000°C의 예비 열처리 후 1350°C에서 소성한 시편은 SiC, cristobalite, mullite가 결정상으로 존재하며, 밀도 2.24 g/cm<sup>3</sup>, 흡수율 11.73%이고 유리상이 적고 다공성인 미세구조를 갖는다. 원료 자체에서 51.9 wt%이던 SiC 함량은 1350°C 소성시편에서는 예비 열처리 조건에 따라 약 37~22%로 감소한다.

#### ABSTRACT

The SiC-porcelain powder mixtures containing 51.9 wt% SiC are produced as by-products from the surface abrasion process of porcelain cores. This raw powders were used as starting materials for the synthesis of SiC containing ceramics. The specimen, which was fired at 1350°C from raw powders, had SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalite, mullite as crystalline phases, and the fractured microstructure showed dispersed SiC crystalline particles almost wetted with glassy matrix and spherical pores. Although the oxidation of SiC containing powder compacts started at the range of 600~800°C from the analysis of weight gain, the presence of SiO<sub>2</sub> crystalline phase and cristobalite was confirmed at 1000°C by XRD analysis. Mullitization of specimens was accelerated by preheating before the final firing. The specimen sintered at 1350°C after 1000°C preheating consisted of SiC, cristobalite, mullite as crystalline phases, and revealed 2.24 g/cm<sup>3</sup> bulk density, 11.73% water adsorption, porous microstructure with small amount of glassy phase. SiC contents of specimens, which was 51.9 wt% in the raw powders, reduced to 37~22 wt% after firing at 1350°C depending on the preheating condition.

**Key words:** SiC containing ceramics, By-product, Weight gain, Oxidation, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mullite, Microstructure

#### 1. 서 론

자기질 저항체를 생산하는 과정에서 표면의 조도를 높이기 위하여 알루미늄이 약 80%인 자기코어를 SiC 지립으로 표면 연마하게 되므로 이 공정에서 슬러지 상태의 부산물이 발생하게 된다. 일반적으로 이러한 슬러지는 폐기물로 처리하게 되지만 본 연구에서는 폐기

물을 재활용하는 의미에서 소성온도에 따른 미세구조를 관찰하고 물성을 측정하여 재활용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

건조한 부산물은 SiC 입자가 중량비로 약 50%이고, 알루미늄이 주성분인 자기파의 미세한 입자가 섞여 있는 SiC 함유 자기질 혼합 분말로 이를 특별한 소성장치나 소결조제를 사용하지 않고 공기중, 1200~1400°C의

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Powders

Component	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Fraction (wt%)	51.9	31.6	12.4	3.5	0.2	0.25	0.05	0.1

온도에서 열처리하여 SiC질 세라믹스를 제조하고자 한다. 공기중에서 소성함으로써 SiC 중의 일부는 산화되어 SiO<sub>2</sub>가 되고 산화된 SiO<sub>2</sub>는 자기파 연마분말의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 반응하여 mullite화 반응이 기대된다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

저항기용 자기코아 연마공정에서 슬러리 상태의 회수된 SiC질 함유 자기파 분말에 혼입된 불순물을 제거하기 위하여 100 mesh 체로 거르고 다시 알루미늄 구석을 이용하여 ball mill에서 10시간 습식 분쇄 후 325 mesh 체에 전통시켜 건조한 분말을 각각 SiC질 세라믹스를 제조하기 위한 원료분말로 하였다.

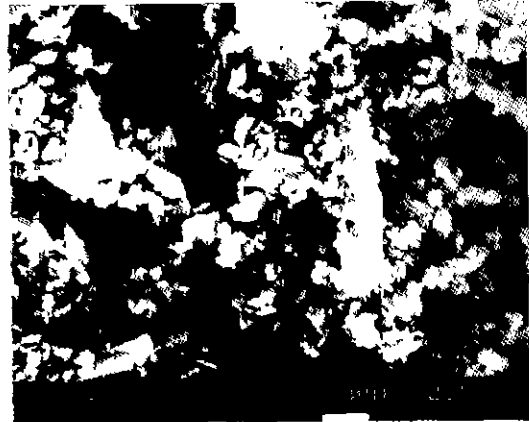
원료분말의 화학조성과 미세구조 및 상분석 결과를 각각 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 원료분말은 주성분으로는 SiC가 51.9 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 각각 31.6 wt%와 12.4 wt%이고 BaO, CaO, MgO 등이 미소 성분으로 함유되어 있다. Fig. 1(a)의 미세구조에서 보이듯이 커다란 각진 모양의 SiC 입자와 1 μm 내외의 미세한 자기파 입자들이 혼재되어 있는데, 이는 (b) XRD에 의한 상분석 결과에서 나타나듯이 각각 α-SiC와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정질을 주성분으로 하는 혼합분말이다.

### 2.2. 시편 제조

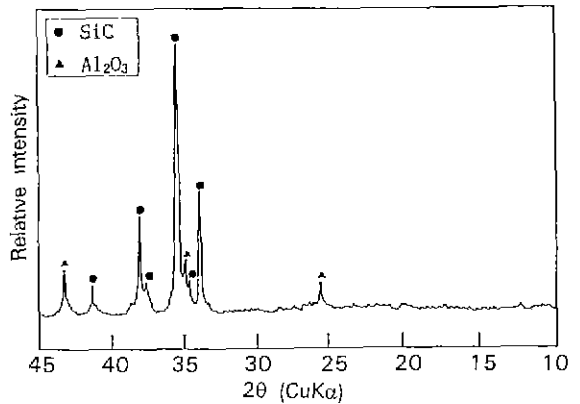
SiC질 세라믹스 시편은 SiC질 함유 자기파 원료분말 자체를 성형하거나, 성형체를 1000℃ 이하의 온도에서 5시간 예비 열처리한 후에 1200~1400℃ 범위의 최종 온도에서 5시간 소성하는 공정을 거쳐 제조하였다.

우선 원료분말 자체 약 10g을 강철강 볼드에서 20 MPa의 압력으로 일축가압하여 지름 31.0 mm, 높이 약 10 mm의 원주형 시편으로 성형 후, 1200~1400℃의 범위에서 50℃ 간격으로 각각 5시간 소성하였다. 그리고 SiC-자기질 혼합 원료분말을 위와 같은 조건으로 성형하고 200~1000℃의 범위에서 200℃ 간격으로 5시간 예비 열처리한 후에 이를 다시 1200~1400℃의 범위에서 5시간 동안 최종 소성하였다.

이 때 모든 시편의 열처리는 siliconite 발열체를 사용한 전기로의 내부에 넣고, 공기 중에서 4℃/min의 승



(a)



(b)

**Fig. 1.** SEM photograph (a) and XRD pattern (b) of raw powders.

온속도로 소성온도에서 유지후 냉각시켰다.

### 2.3. 분석

각각의 조건에서 제조한 시편은 부피밀도와 흡수를 측정(KSL 3114) 및 무게변화를 알아보고, X선 회절분석(D-Max 3, Rigagu, Japan)에 의한 상분석 및 SEM(SX-30E, Akashi, Japan)에 의한 시편 파단면의 미세구조 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생원료의 소성

SiC-자기질 혼합 원료분말 자체를 성형하고 1200~1400°C의 온도에서 각각 5시간 소성하여 SiC질 세라믹스 제조를 시도하였다.

모든 온도에서 소성한 시편의 표면 색상은 회색을 띠고 내부는 색깔이 보다 짙으며 이러한 경향은 소성온도가 높을수록 심하였다. 1300°C 이상의 온도에서 소성한 시편에서는 표면에 직경 1~2mm의 흰색 기포성 유리질 반점이 용출되어 붙어 있는 sweating 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 저온에서는 SiC의 산화에 의해 형성된 CO나 CO<sub>2</sub> 발생가스의 탈출이 용이한 밀하지 않은 구조를 갖고 있으나, 고온으로 소성시 원료 성분에 포함된 BaO, SiO<sub>2</sub> 등이 공융액상(eutectic liquid)을 형성하고<sup>12)</sup> 온도가 상승함에 따라 차차 액상의 양이 증가하고 점성이 낮아지게 되는데<sup>34)</sup>, SiC의 계속 산화에 의해 발생하는 CO나 CO<sub>2</sub> 가스가 시편 표면으로 탈출하지 못하고 막히게 되어 내부압의 상승에 따라 액상이 표면으로 밀려 나오기 때문으로 생각된다<sup>5-8)</sup>.

Fig. 2에는 소성온도에 따른 시편의 부피밀도 및 흡수율 변화를 나타내었다. 1200°C 소성에서 1.78 g/cm<sup>3</sup>이던 밀도가 온도가 상승됨에 따라 기울기는 감소하나 계속적으로 증가하여 1350°C에서 최고치인 2.14 g/cm<sup>3</sup>에 이르고, 1400°C에서는 오히려 떨어져 2.10 g/cm<sup>3</sup>의 밀도값을 가지며 흡수율은 1200°C에서 12.42%였던 것이 온도상

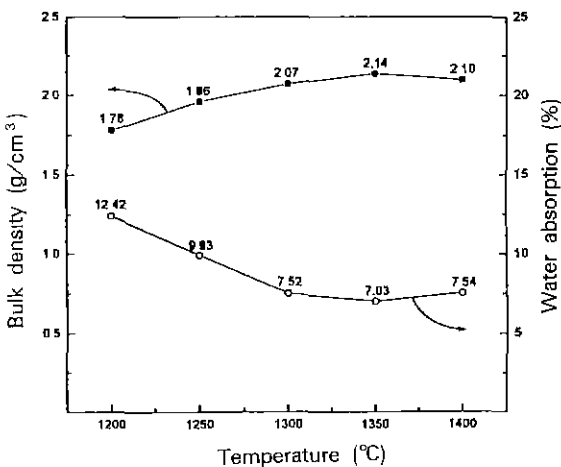


Fig. 2. Bulk density and water absorption variations of 1200~1400°C sintered bodies from raw powders.

승에 따라 계속 감소하여 1350°C에서는 최저치인 7.03%를 나타내다가 1400°C에서는 다시 상승하여 7.54%의 값을 보인다.

이들 시편의 상변화 거동을 알아보기 위하여 XRD에 의한 상분석을 하였는데, Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. (a)에서와 같이 1200°C의 소성에서는 생원료에서 결정질로 존재하는  $\alpha$ -SiC와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 외에 SiO<sub>2</sub>의 결정상인  $\beta$ -cristobalite 상에 해당되는 피크가 보이고 있는데, 이는 SiC 산화에 의해 SiO<sub>2</sub> 성분의 실리카 표면층을 형성하고 계속적인 가열을 받으면 cristobalite로 결정화되는 것으로 알려져 있다<sup>7-9)</sup>. (b)의 1250°C에서는 이 cristobalite 피크 강도가 증가하지만 1200°C에서와 같은 3상이 존재하다가 (c)에서 보이는 바와 같이 1300°C에서는 이들 3상 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크 강도가 조금 약해져 있고 새롭게 mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)의 주회절 각도에서 약간의 피크 흔적이 나타나고 있어 원료분말에 함유되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC의

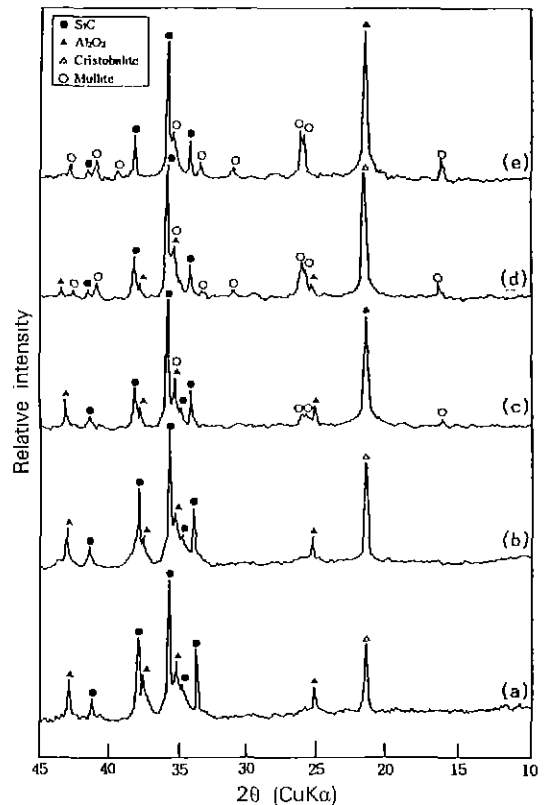


Fig. 3. XRD patterns of 1200~1400°C sintered bodies from raw powders. (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C and (e) 1400°C

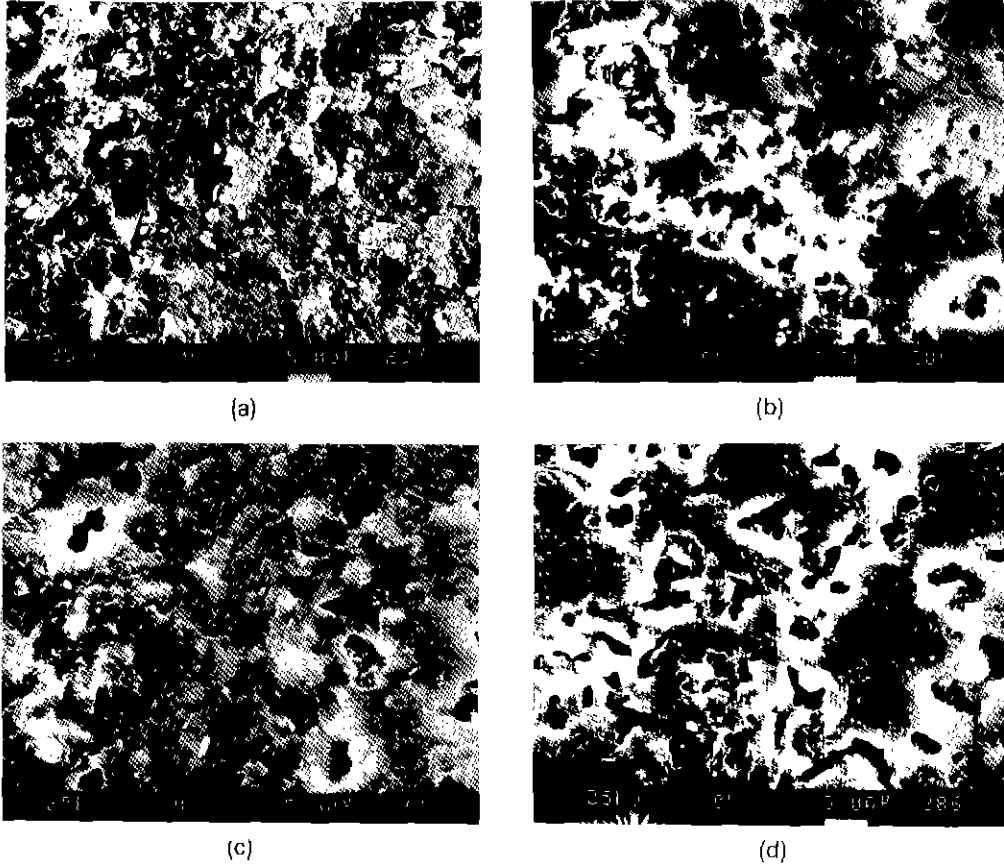


Fig. 4. SEM photographs of the fractured surfaces of 1250~1400°C sintered bodies from raw powders. (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C and (d) 1400°C

산화생성물이 반응하여 mullite화 합성반응이 시작됨을 알 수 있다. (d)의 1400°C 소성에서는 mullite 회절피크가 상당히 발달되어 있으며  $Al_2O_3$  피크는 거의 사라져 있음을 볼 수 있으므로 SiC, cristobalite 및 mullite가 주 결정상으로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 4에는 1250~1400°C에서 소성한 시편의 파단면 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. (a)의 1250°C 소성 시편에서는 작은 입자들로 구성된 매트릭스와 반응을 이룬 비교적 커다란 SiC 결정질 입자가 분포되어 있는 조직을 이루고 있으며, SiC 결정질 입자 내부를 제외한 전 조직에 서브마이크론 크기의 비교적 작은 구형 기공이 존재하고 있다. (b)의 1300°C에서 소성한 시편의 미세구조는 액상의 체계에 의한 매트릭스를 이루고 있는 결정립들은 서로 합체되어 있고 1~2  $\mu m$ 의 기공이 산재하여 유리상이 많이 체제된 미세구조를 나타내고 있다. 여기서 유리상의 매트릭스는 원료 중 유리화가 잘 일어

나는 성분 BaO,  $SiO_2$  등에 의해 공용액상을 형성, 고화되어 생성된 것으로 생각된다<sup>1,28,10</sup>. 그리고 (c)의 1350°C에서 소성한 시편의 미세구조는 매트릭스가 거의 유리상으로 덮여 있으며, 기공의 수는 상당히 감소하였으나 크기가 더욱 크고 SiC 입자가 완전히 wetting된 조직을 갖는데 이는 온도가 상승됨에 따라 생성된 액상의 점도가 충분히 낮아진 것으로 생각된다<sup>3,110</sup>. Fig. 3의 XRD에 의한 상분석 결과에서 나타나는 mullite상의 존재는 구별할 수 없다. 그리고 최종적으로 (c)의 1400°C에서 소성한 시편은 1350°C에 비해 기공이 많아져 SiC의 산화가 더욱 활발한 것으로 생각되며 Fig. 2의 밀도 감소 및 흡수율 증진이 이러한 원인에 기인함을 알 수 있으며, SiC 결정질 입자의 존재를 거의 확인할 수 없을 정도로 유리질 매트릭스에 wetting되어 덮혀 있다. 이들 미세구조에 존재하는 원형 기공의 크기는 SiC의 산화에 의해 발생하는 CO 및  $CO_2$  가스 분출에 따른 것으로 고온

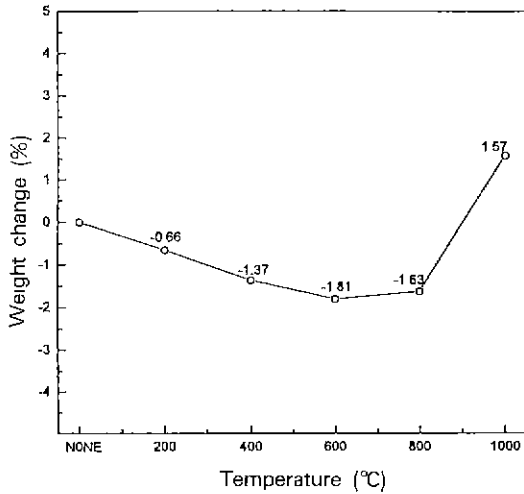


Fig. 5. Weight changes of 200~1000°C preheated specimens.

소성일수록 발생하는 양이 많아져<sup>5,11,12)</sup> 커지는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 예비 열처리 후의 소성

SiC를 공기중에서 열처리 하면 SiC질 표면부터 산화하여 SiO<sub>2</sub> 유리상이 산화층을 형성하여 보호막을 만들며 열처리가 진행됨에 따라 계속 산화되며<sup>5-7)</sup> SiO<sub>2</sub> 유리상도 결정화되어 cristobalite 결정질로 바뀌게 된다. 그러므로 본 절에서는 혼합분말을 성형하여 200~1000°C 범위에서 200°C 간격으로 5시간씩 예비 열처리한 후 1200~1400°C에서 최종 소성하여 제조한 시편의 물성을 분석하였다.

우선 1000°C 이하에서 예비 열처리한 시편의 무게 변화를 Fig. 5에 나타내었는데, 600°C의 열처리까지는 온도 상승에 따라 계속 감소하여 1.81%의 무게 감소를 갖는데 이는 수분 및 유기 불순물 등의 증발에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 800 및 1000°C의 열처리에서는 오히려 무게변화 곡선의 변화가 나타나는데, 처음 성형 시편의 무게를 기준으로 하면, 1.63% 감소 및 1.57%의 증가를 나타내나, 무게의 최저치를 나타내는 600°C 예비 열처리 시편을 기준으로 하면 각각 0.18 및 3.00%의 무게 증가를 갖게 되는데 이는 SiC의 산화에 기인한다<sup>5-7,12)</sup>.

Fig. 6에서 나타난 이들 예비 열처리 시편의 X선 회절에 의한 상분석 결과의 (a)에서 보듯이 무게 감소가 계속되는 600°C까지의 열처리에서는 Fig. 1(b)에서 보인 생원료 분말의 XRD 분석 결과와 거의 변동없는 SiC와

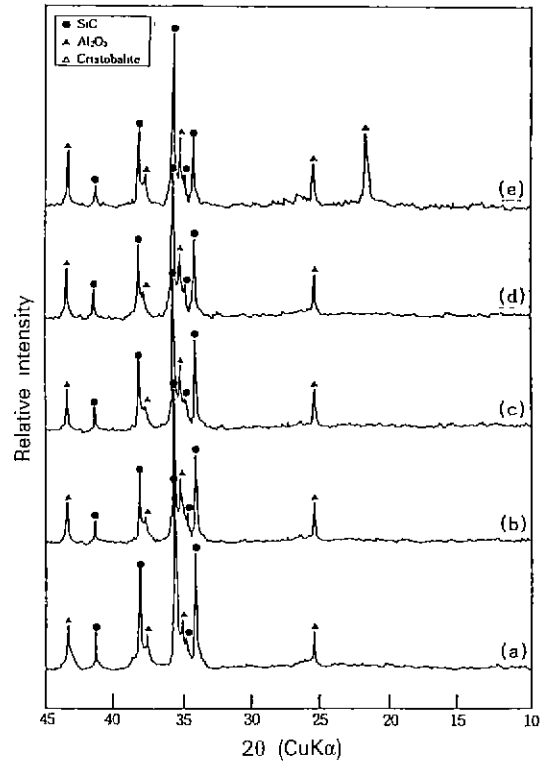


Fig. 6. XRD patterns of 200~1000°C preheated specimens. (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 950°C and (e) 1000°C

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상을 갖고 있고 무게 증가 경향을 나타내는 800°C 및 그 이상 온도인 900와 950°C에서 5시간 열처리 후의 상분석을 나타내는 (b), (c), (d)에서도 상변화를 보이지 않다가 1000°C의 열처리에서 비로소 SiO<sub>2</sub> 결정상인 cristobalite 피크가 나타난다. 이는 1000°C에서부터 SiC의 산화가 시작되는 것이라기 보다는 Fig. 5의 그래프에서 나타나는 무게변화가 증가하는 방향으로 바뀌는 600~800°C의 범위에서 SiC가 SiO<sub>2</sub>로 변하는 산화반응은 시작되나 다만 생성되는 SiO<sub>2</sub>가 미량이며 결정질이 아니고 비정질이기 때문에 XRD분석으로는 검출되지 않으며<sup>5,6,13)</sup> 어느 정도 열처리 온도가 높아져도 생성물인 SiO<sub>2</sub>의 양의 증가와 결정화가 진행되지 않아 950°C까지도 cristobalite 결정상 피크가 검출되지 않고 1000°C의 열처리에서 비로소 cristobalite 결정상이 나타나는 것이라고 생각된다.

다음은 mullite 생성반응을 촉진시키기 위해 1000°C 이하의 온도에서 예비 열처리하여 SiC의 일부를 산화,

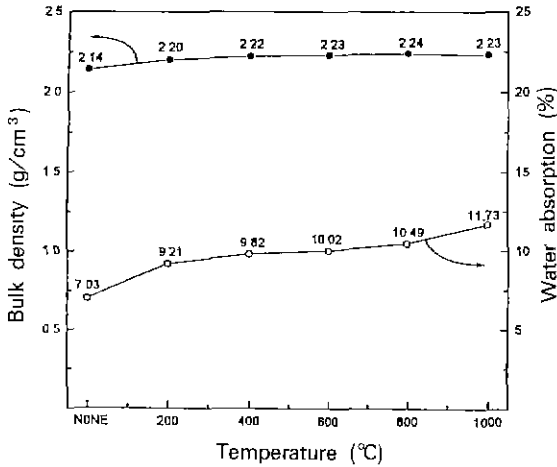


Fig. 7. Bulk density and water absorption variations of 1350°C sintered bodies which were made from various temperature preheated specimens.

SiO<sub>2</sub>를 생성시킨 후 1200~1400°C의 온도에서 각각 5시간 소성하였는데 800°C 이하에서 예비 열처리한 후 소성한 시편의 색상과 외관은 예비 열처리하지 않고 소성한 시편과 유사한 결과를 나타내나 1000°C에서 열처리 하고 소성한 시편의 경우는 소성온도에 상관 없이 외부 및 내부 구별 없는 밝은 회색을 띠며 깨끗하였다.

Fig. 7에는 1350°C에서 소성한 이들 각 시편의 부피밀도 및 흡수율 변화를 나타내었다. 밀도는 예비 열처리하지 않은 시편의 2.14 g/cm<sup>3</sup>보다는 600, 800 및 1000°C 온도의 열처리한 것이 시편이 각각 2.23, 2.24와 2.23 g/cm<sup>3</sup>로 약간 높은 값을 갖는데 반해, 흡수율은 오히려 예비 열처리한 시편의 경우가 온도별로 증가하는 상반된 변화를 갖고 있으며 1000°C 예비 열처리의 시편의 경우는 특히 증가하여 11.73%의 값을 갖는다. 이는 예비 열처리에 따른 반응기구가 변화된 것으로 생각되어 각각의 시편에 대한 상분석을 하였는데, Fig. 8에는 1000°C에서 예비 열처리한 시편으로부터 1200~1400°C에서 5시간 소성한 시편의 X선 회절에 의한 상분석 결과를 대표적으로 나타내었다. 이때에는 예비 열처리하지 않고 바로 소성시 1300°C에 이르러서야 비로서 보였던 mullite 결정상이 1250°C 소성시부터 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 mullite 생성이 시작되어 SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalite 및 mullite가 혼재되어 있으며 1300°C 이상의 소성에서는 mullite 회절피크가 더욱 발달한 경향을 나타낸다. 1350°C 이상에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정질에 해당되는 피크의 혼적을 찾아볼 수 없어 원료에 포함되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 모두 mul-

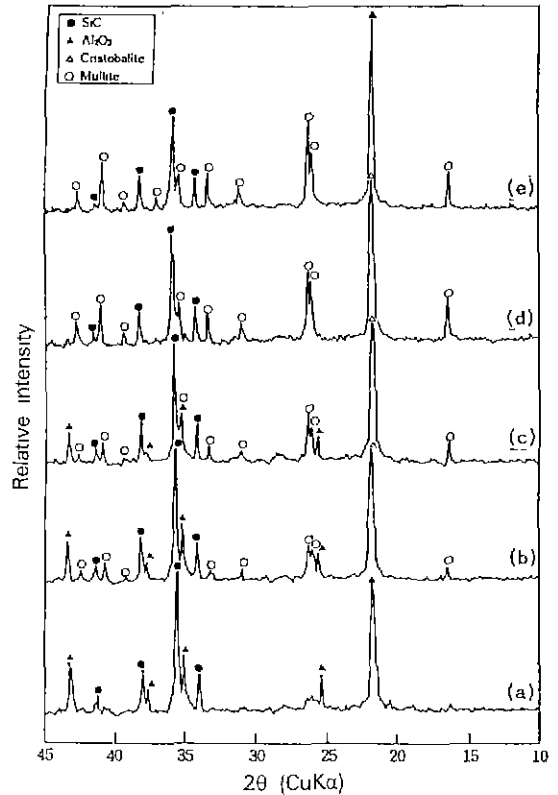


Fig. 8. XRD patterns of 1200~1400°C sintered bodies which were made from 1000°C preheated specimens.

(a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C and (e) 1400°C

lite화 반응에 소모되어, 최종적으로는 SiC, cristobalite와 mullite로 된다. mullite의 피크가 나타나는 온도 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소멸되는 온도가 예비 열처리 하지 않은 시편의 소성시보다 낮은 것이 보이며 같은 온도에서 소성하더라도 예비 열처리한 경우가 피크강도가 크므로 mullite화 반응이 촉진됨을 알 수 있다. 그리고 그림으로 나타내지는 않았지만 200, 400, 600, 800°C의 예비 열처리한 후 같은 범위의 최종온도에서 소성한 시편의 상분석 결과, 200, 400, 600°C의 온도에서 예비 열처리 후 소성한 경우는 Fig. 3의 예비 열처리하지 않고 바로 소성한 시편의 상변화 경향과 비슷하나 800°C에서 예비 열처리하고 소성한 시편에서는 mullite 생성 및 성장반응이 1000°C에서 예비 열처리 후 소성한 시편의 상변화 특성에 접근하는 경향을 띠는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9에서는 400, 600 및 800°C의 온도에서 예비 열처리하여 1300, 1350°C에서 소성한 시편의 파단면 미세구

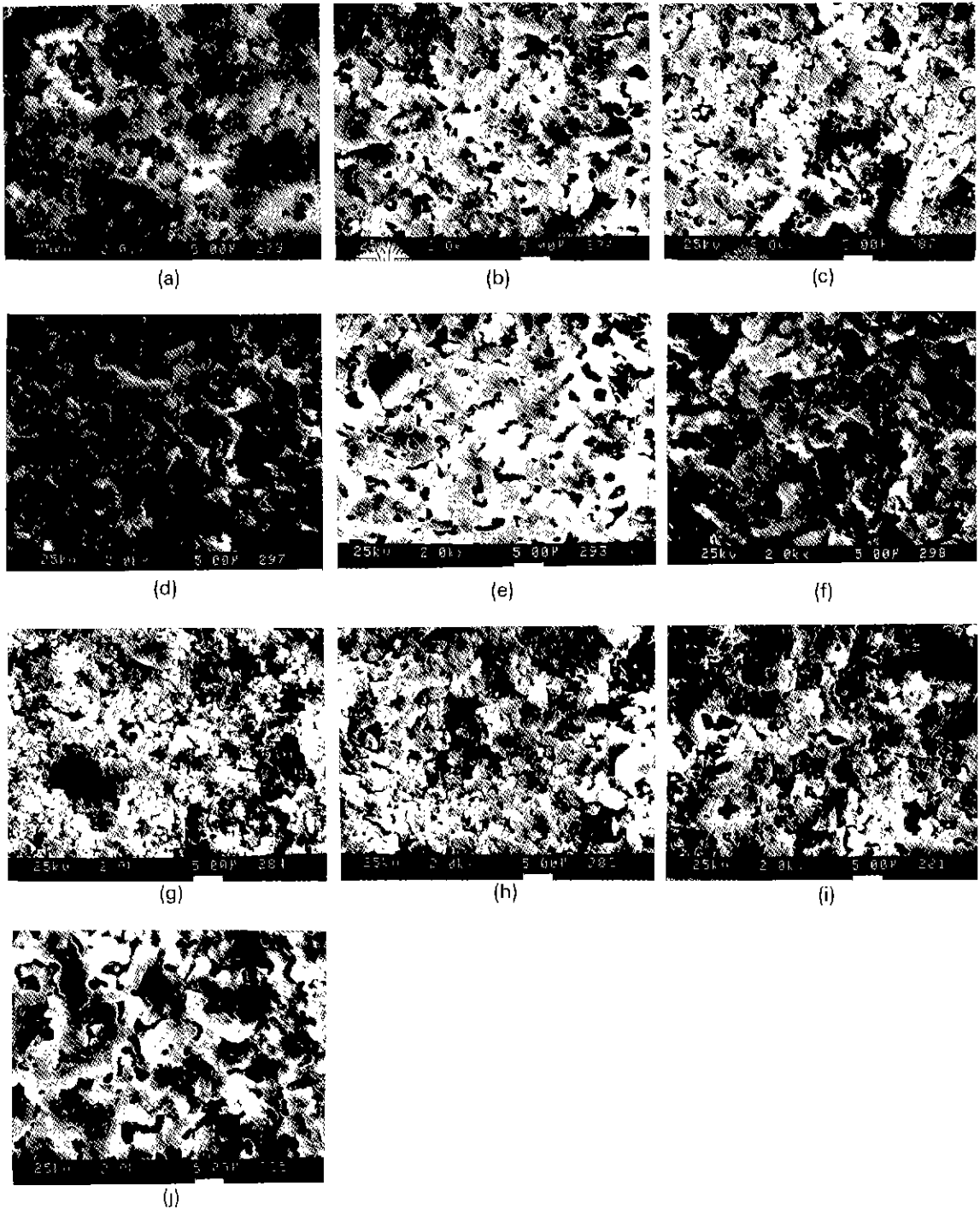


Fig. 9. SEM photographs of the fractured surfaces of 1250~1400°C sintered bodies which were made from various temperature preheated specimens.

(first: preheated temperature, second: sintered temperature)

(a) 400~1300°C, (b) 400~1350°C, (c) 600~1300°C, (d) 600~1350°C, (e) 800~1300°C, (f) 800~1350°C, (g) 1000~1250°C, (h) 1000~1300°C, (i) 1000~1350°C and (j) 1000~1400°C

조는 (a)~(f), 1000°C에서 예비 열처리하여 1250~1400°C에서 소성한 파단면의 미세구조는 (g)~(j)에 나타내었다. (a)~(f)에 나타낸 바와 같이 400~800°C의 범위에서 예비 열처리하여 1300~1350°C에서 소성한 시편은 SiC 결정질 주위에 실리카가 형성되고 유리질 매트릭스와 반응이 일어난 조직을 이루고 있으나, Fig. 4에서 볼 수 있는 유리상 매트릭스가 전 조직을 완전히 wetting하여 SiC 결정립을 감싸고 있는 조직과는 차이가 있으며 서브마이크론에서 수 μm 크기의 불규칙한 모양 기공이 있는 다공성 조직을 보이고 있다. 한편 1000°C에서 예비 열처리하여 1250~1400°C 범위에서 최종 소성한 시편 파단면의 미세구조는 (g)~(j)에서 볼 수 있는데, 1250 및 1300°C에서 소성한 시편 미세구조는 다른 시편의 조직에서 많이 관찰할 수 있는 파랑의 유리상이 존재하지 않고 1~2 μm 결정질로 구성된 매트릭스에 소량 존재하고 있으며 기공의 크기도 약 1 μm 정도로 거의 균일하다. 그리고 소성온도가 높은 1350°C에서 소성한 시편 (i)에서는 전체적으로 작은 결정립들이 합체되어 있고 기공도 불규칙성을 띠는 경향을 보이며 다른 시편에서 관찰되는 유리상이 많이 덮여 있는 조직은 (j)에서 보이는 바와 같이 1400°C의 소성에서야 비로서 관찰할 수 있다.

Fig. 10에는 각각의 온도에서 예비 열처리 후 1350°C에서 5시간 소성한 시편의 무게증가를 및 이에 따른 주요 구성 물질의 조성분률 계산치를 나타내었다. 시편의 무게는 예비 열처리하지 않은 소성시편의 경우는 6.39%의 증가를 보였고, 예비 열처리 온도가 상승할수록 무게증가도 점차 늘어나 1000°C에서 예비 열처리 후 소성한 시편은 13.42%의 증가를 나타내고 있다. 그리고 무게증가에 따른 조성분률의 계산은 다음과 같이 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>질 혼합분말의 생성 상변화에 따른 근거로부터 추산하였다. 우선, SiC의 산화반응에 의한 SiO<sub>2</sub> 생성은 산소공급이 충분할 때 다음의 (1), (2)와 같으며<sup>12,13)</sup>, SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 반응하여 mullite(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)가 합성되는 반응<sup>14)</sup>을 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

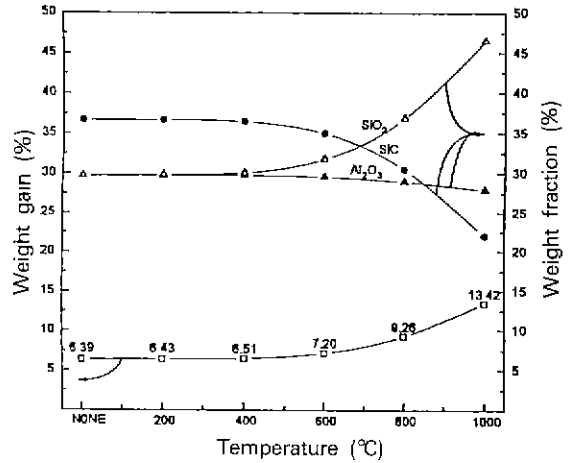
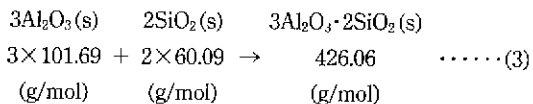
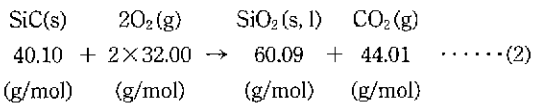
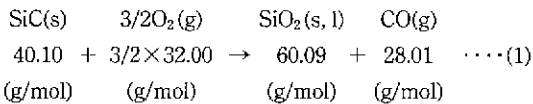


Fig. 10. Weight gains of 1350°C sintered bodies which were made from various temperature preheated specimens.

SiC의 산화반응을 나타내는 (1), (2) 반응식은 표준자유에너지를 비교하면, (1)의 반응이 더욱 잘 일어나지만 일반적으로 공기중에서는 (1), (2) 반응이 모두 일어나 무게의 증가를 유발하며, (3)식의 mullite 합성반응은 무게 변동을 일으키지 않는다.

그런데, (1), (2) 식에서 본 실험 범위에서 반응에 관여하는 O<sub>2</sub> 및 배출되는 CO 및 CO<sub>2</sub> 성분이 모두 기상이며, 시편의 무게 변화에 관여하는 고체는 고상 SiC가 고상 SiO<sub>2</sub>로 변하는 것으로만 관련된다. 그러므로 원래 생원료 조성을 기준으로 무게 변화 비율에서 산출한 SiC가 SiO<sub>2</sub>로 변하는 양만큼 변동 요인이 생기며, SiC는 감소하고 SiO<sub>2</sub>는 증가하게 되며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 그외의 산화물 자체의 무게는 변동 없지만, 무게조성비는 무게가 증가된 시편을 기준으로 볼 때 증가된 무게에 역비례하여 감소하게 된다.

생원료 분말 차체에서는 SiC의 조성비가 51.9% 그에 따라 SiO<sub>2</sub>도 12.4%에서 29.71%로 증가하였고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 31.6%에서 약간 감소하여 29.70%로 되었다. 예비 열처리한 경우는 온도 상승에 따라 SiC 함량이 점차 줄어드는데 600°C까지는 미미한 변화를 보이다가 800 및 1000°C에서는 급격하게 감소하여 각각 30.50과 22.02%로 떨어지고 SiO<sub>2</sub>는 각 열처리 온도별로 SiC 감소 변화에 상응하게 증가하여 800 및 1000°C에서는 36.83과 46.50%로 많은 조성 비율을 갖게됨을 알 수 있다. 이는 같은 온도의 소성에서도 유리상이 SiC 입자를 감싸고 있을 때에는 산화 및 mullite화 반응이 지연되며, 유리



상을 어느정도 결정화시키면 다공성의 구조가 소성시 높은 온도까지 유지되므로 산화가 지속되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

SiC를 약 50% 함유한 SiC-자기질 혼합분말이 자기질 코어의 표면연마 공정에서 부산물로 발생한다. 이 원료 분말을 출발물질로 1200~1400°C의 온도에서 5시간 소성에 의한 SiC질 함유 세라믹스를 제조하는 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 원료분말 자체를 성형하여 그대로 열처리하면 SiC의 산화에 의한 SiO<sub>2</sub>의 생성과 1300°C 이상에서는 mullite화 반응이 일어나 SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristobalite, mullite 결정상이 존재하며 미세구조는 산재한 SiC 입자를 구형 기공을 갖는 유리질 매트릭스가 덮고 있고 시편표면에는 sweating 현상도 관찰되었다.

2. 성형시편을 200~1000°C의 온도에서 예비 열처리 시 무게변화에 의해 나타나는 SiC의 산화반응은 600~800°C에서 시작되나, XRD 분석에 의해서는 1000°C의 열처리에 의해 SiO<sub>2</sub>의 결정상 cristobalite를 확인할 수 있었다.

3. 예비 열처리에 의해 mullite화 반응이 촉진되는데, 1000°C의 예비 열처리 후 1350°C에서 소성한 시편은 원료에 포함되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 모두 mullite화 반응에 소모되어 SiC, cristobalite, mullite 결정상이 존재하여 밀도 2.24 g/cm<sup>3</sup>, 흡수율 11.73%이고 유리상이 적은 다공성 미세구조를 갖는다.

4. 원료 자체를 1350°C에서 소성한 시편은 6.39%의 무게 감소가 일어나 원료분말에 51.9%를 차지하던 SiC 함량이 약 37%로 감소하며 1000°C로 예비 열처리 후 같은 온도에서 소성시는 13.42%의 무게 감소로 SiC 함량이 약 22%로 크게 감소하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 홍익대학교 학술연구 조성비에 의하여 연

구되었음.

#### REFERENCES

1. Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Inc., 1984.
2. H. Suzuki, "Effects of Bonds in the System K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> on the Oxidation of Silicon-Carbides Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **67**(8), 251-257 (1959).
3. The Properties of Glass, G.W. Morey, Reinhold, Pub., New York, 1954.
4. Chemical Approach to Glass, M.B. Volf, Elsevier Science Pub., Amsterdam, 1984.
5. P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth and I.B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(12), 613-616 (1959).
6. M.E. Wadsworth and I.B. Cutler, "Effect of Oxygen Partial Pressure on Oxidation of Silicon Carbides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), 209-212 (1960).
7. T.-W. Choi and H.-L. Lee, "Oxidation Mechanism of SiC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18**(2), 79-82 (1981).
8. J.-H. Park, W.-T. Bae and O.-H. Kwon, "Study on the Development of SiC-containing Technical Porcelain Body," *J. Kor Ceram. Soc.*, **19**(1), 5-12 (1982).
9. J.-G. Lee, "The Effects of Various Anti-Oxidation Additives in Silicon Carbide Refractory Saggars," *J Kor Ceram. Soc.*, **17**(3), 145-150 (1980).
10. Ceramics and Glasses of the Engineered Materials Handbook, Ed. by S.J. Schneider, Jr., ASM International, 1991.
11. E.H.P. Wecht, "Dissociation of Silicon Carbide in Silicate-Bonded Refractories," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **55**(10), 469-471 (1978).
12. K. Negita, "Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics: Refractories of Silicon Carbide with Various Additives," *J Am Ceram. Soc.*, **69**(12), C308-C310 (1986).
13. J.A. Costello and R.E. Tresseler, "Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered  $\alpha$ -SiC," *J Am Ceram. Soc.*, **64**(6), 327-331 (1981).
14. High Temperature Oxide, Part IV, Ed. by A.M. Alper, Academic Press, New York, 1971.