

용융 Si-C-SiC 계에서 β -SiC 생성기구

서기식 · 박상환 · 송휴섭
한국과학기술연구원, 재료연구부
(1999년 3월 23일 접수)

β -SiC Formation Mechanisms in Si Melt-C-SiC System

Ki Sik Seo, Sang Whan Park and Hue Sup Song

Materials Science & Technology Division Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received March 23, 1999)

초 록

용융 Si 침투에 의한 연속 반응소결 방법으로 반응소결 시간을 제어하여 용융 실리콘-카본계에서 성형체내 카본 입자의 크기 변화에 따른 β -SiC 생성기구에 관하여 조사하였다. 용융 실리콘-카본-SiC 계에서 용융 Si와 카본의 반응에 의한 β -SiC 생성기구는 카본 입자의 크기에 따라 다르게 나타났다. 카본 원료로 흑연 입자를 사용한 반응소결계에서는 반응초기에는 용융 실리콘에 카본이 용해되어 graphite 표면, α -SiC 입자 표면 및 용융 Si 내에 반응 석출 기구가 지배적이며, 일정 시간 후에는 graphite 입자 표면의 SiC 층을 통한 카본의 확산으로 β -SiC 반응 생성 및 성장 기구가 지배적으로 일어나는 것으로 조사되었다. 또한, 흑연 결정의 basal plane은 용융 실리콘의 침투 경로로 작용하여 용융 실리콘과 흑연의 용해 및 반응을 가속시키는 것으로 조사되었다.

ABSTRACT

β -SiC formation mechanism in Si melt-C-SiC system with varying in size of carbon source was investigated. A continuous reaction sintering process using Si melt infiltration method was adopted to control the reaction sintering time effectively. It was found that β -SiC formation mechanism in Si melt-C-SiC system was directly affected by the size of carbon source. In the Si melt-C-SiC system with large carbon source, β -SiC formation mechanism could be divided into two stages depending on the reaction sintering time; in early stage of reaction sintering, carbon dissolution in Si melt and precipitation of β -SiC was occurred preferentially and then SiC nucleation and growth was controlled by diffusion of carbon through the β -SiC layer formed on graphite particle. Furthermore, a dissolution rate of graphite particles in Si melt could be accelerated by the infiltration of Si melt through basal plane of graphite crystalline.

Key words : Si melt infiltration, Reaction bonded SiC, RBSC, SiC formation mechanism, Residual graphite

1. 서 론

용융 Si의 침투 및 반응을 이용한 반응소결 탄화규소 (reaction bonded SiC, RBSC) 제조 공정은 1450-1600°C의 비교적 낮은 온도 범위에서 이루어지며 기공이 없는 치밀한 소결체를 제조할 수 있다. 또한, 소결시 수축이 일어나지 않아 최종 탄화규소 제품을 제조하는데 있어 최소한의 가공만이 요구되기 때문에 경제성이 높은 구조용 세라믹스 소재로 알려져 있다.^{1,2)} 최근에는 반응소결 탄화규소를 고온 열교환기, 반도체용 열처리 반응관 및 금속 표면 열처리용 radiant tube 등 고온 구조용 세라믹스 소재로의 응용이 활발히 이루어지고 있다.

반응소결 탄화규소는 5-25%의 잔류 Si와 성형체에 사용한 탄화규소 및 반응소결 시 형성된 탄화규소로 이루어져 있다.

반응소결 시 카본과 용융 Si 사이에서 반응에 의한 탄화규소의 생성은 발열반응에 의해 2000°C 이상의 고온에서 짧은 시간에 이루어지기 때문에 용융 Si-C-SiC 계에서 용융 Si와 카본과의 반응에 의한 SiC 생성 및 성장기구는 아직까지 명확하게 이해되고 있지 않다. Pampuch 등³⁾에 따르면 용융 Si에 용해된 카본의 SiC 반응생성열에 따른 용융 Si에서 국부적인 온도분포 변화 및 용융 Si-C계에서 열전달 속도 및 물질이동 속도의 차에 의해 용융 Si내 카본의 과포화 영역이 발생하게 되어 β -SiC가 반응 석출 및 성장하는 것으로 알려져 있다.^{4,7)} 용융 Si-C 계에서 제시되고 있는 또 하나의 탄화규소 생성기구는 카본 표면에 반응으로 탄화규소가 생성되며 탄화규소의 성장은 카본 또는 실리콘의 SiC층을 통한 확산이동으로 이루어진다고 제시되고 있다.⁸⁾ 실제 카

본 섬유를 성형체로 사용한 반응소결 및 glassy carbon과 용융 Si과의 반응에서 카본 표면에 형성된 탄화규소층의 성장 속도는 일정 시간 뒤 반응 시간의 제곱근의 함수로 나타나는 것으로 조사되었다.^{8,9)} 그러나, 이제까지 제안된 용융 Si과 카본상의 반응에 의한 탄화규소 생성 기구는 반응에 카본 입자의 크기, 기공율 및 결정성 등의 카본의 특성을 고려하지 않았기 때문에 정확한 반응 생성기구를 규명하는데 있어 어려움이 있는 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 탄화규소와 카본으로 이루어진 성형체에 다양한 크기의 카본입자를 사용하여 반응소결시 카본 입자의 용해 정도에 따른 탄화규소 반응 생성기구 변화를 반응소결 탄화규소의 미세구조 변화로부터 조사하여 예측하였다. 기존의 batch-type인 반응소결 탄화규소 제조공정과는 달리 본 연구에서는 용융 Si과 카본과의 실제 반응시간을 제어할 수 있는 연속 반응소결 공정¹⁰⁾을 사용하여 짧은 시간동안 반응 소결시켜 소결체내에 잔류 카본 입자가 잔류할 수 있도록 하여 탄화규소 반응 생성기구를 관찰하였다. 또한, 순도가 다른 SiC, 실리콘 및 카본 입자를 사용하여 반응 소결시 생성된 탄화규소와 성형체에 사용된 탄화규소의 구분이 가능하게 하여 반응 소결 탄화규소의 미세구조 변화로부터 용융 Si-SiC-C 계에서 탄화규소 생성 및 성장기구에 관한 조사를 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료의 특성 및 순도는 Table 1에서 보여주는 것과 같으며, 카본 원료로 카본 블랙 및 결정성이 높은 흑연을 사용하였다. 탄화규소, 실리콘 및 흑연의 순도는 각각 99.5%, 99.9999% 및 99.95% 이상이었으나 카본 블랙의 순도는 확인되지 않았다. 또한, 위의 원료내 Al 불순물의 함량은 각각 87, 2 및 46 PPM이었다. 탄화규소와 카본 분말을 일정 부피비(6:4)로 분무 건조방법으로 혼합 분말을 준비하였으며, 분무 건조용 슬립은 분산제와 결합제를 사용하여 제타전위와 점도 측정으로 최적의 분산조건을 찾아 제조하였다. 분무

건조용 슬립내 고체 함량은 흑연의 입자 크기에 따라 25-30 vol.% 이내로 하였으며, 분말 혼합시 흑연 및 SiC 입도 변화를 최소화하기 위해 ultra-sonification 방법을 사용하였다. 분무 건조된 과립분말을 10 KPa 압력으로 일축 가압 성형한 후 다시 30,000 KPa 압력으로 정수압성형(CIP)하여 5 mm×8 mm×25 mm 크기의 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 사용한 카본원료에 따라 SC(카본블랙), SG1(1 μm graphite 분말), SG5(5 μm graphite 분말) 및 SG25(25 μm graphite 분말)로 구분하였다.

SiC/카본 성형체에 용융 실리콘의 침윤은 1550°C, Ar(99.9999%)분위기에서 연속 반응소결 공정¹⁰⁾을 사용하여 이루어졌으며, 침윤이 완료된 소결체는 가열대 외부에서 자연 냉각되었다. 승온은 10⁻¹ ton의 진공 분위기하에서 600°C까지는 5°C/min 속도로, 용융 실리콘의 침윤 온도인 1550°C까지는 15°C/min 속도로 승온하였다. 용융 실리콘 침윤 온도인 1550°C에서 고순도 Ar(99.9999%)을 반응로 내부에 주입하여 반응로 내부 압력을 대기압 보다 높게 유지한 상태에서 반응로 내부와 외부가 연결된 시편 이송용 출구를 열고 성형체를 5 mm/min의 속도로 이동시키면서 용융 실리콘의 침투 및 반응소결 공정이 연속적으로 이루어졌다. 연속 반응소결 공정에서는 약간의 대기가 확산에 의해 반응로 내부로 유입될 수 있으며, 반응로 내 산소 분압은 측정하지 않았다.

반응소결된 탄화규소는 Cu target을 사용하여 X선 회절분석을 하여 결정 상 분석을 하였다. 용융 실리콘의 침윤방향에 평행한 방향의 반응소결 탄화규소의 단면을 절단하여 표면 연마한 후 SEM(scanning electron microscope)을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며, 파괴 단면의 미세구조를 SEM을 사용하여 관찰하였다. 반응소결 탄화규소의 SEM 미세구조 관찰시 소결체내 출발 원료로 사용된 탄화규소와 반응소결시 생성된 탄화규소를 탄화규소 내 불순물의 차에 따른 명암 차이로 조사하기 위하여 시편 표면에 전도성 피막 코팅을 하지 않고 secondary electron image를 관찰하였다.

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
Graphite(SGP-1)	SEC, Japan	Average particle size . 1.0 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%
Graphite(SGP-5)	SEC, Japan	Average particle size : 5.0 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%
Graphite(SGP-25)	SEC, Japan	Average particle size : 25 μm	>99.95% 결정성 : >99.5%
Si	LG Siltron	Average particle size . 20 nm	>99.9999%

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응소결 탄화규소의 결정상

Fig. 1은 SiC/카본 성형체내 사용된 카본 원료의 입도 변화에 따른 연속 반응소결 공정으로 제조된 반응소결 탄화규소(RBSC)의 X-선 회절분석 결과를 보여준다. 1 μ m 보다 작은 크기의 카본 입자로 구성된 성형체를 사용하여 연속 반응소결 방법으로 제조된 RBSC에서는 기존의 방법으로 제조된 RBSC와 같이 α -SiC(6H 및 15R type), β -SiC(3C type) 및 잔류 Si₂O₃로 구성되어 있었으며, 미반응 흑연(graphite)의 결정상은 관찰되지 않았다. 5 μ m 및 25 μ m 크기의 흑연 입자를 사용한 RBSC에서는 Fig. 1에서 보여 주는 것과 같이 α -SiC(6H 및 15R type), β -SiC(3C type) 및 잔류 Si 이외에도 SiO₂(quartz)상이 관찰되었으나, 미반응 흑연 결정상은 나타나지 않았다. 연속 반응소결 공정에서는 기존의 batch-type의 반응소결 공정보다 반응소결 시간이 짧기 때문에 반응소결 시 생성되는 β -SiC⁽⁹⁾의 대부분이 α -SiC로 전이되지 않아 연속 반응소결 공정으로 제조된 RBSC에서는 β -SiC 결정상이 상대적으로 많이 나타나게 되는 것으로 생각된다. 또한, 연속 반응소결 공정은 대기가 유입될 수 있는 Ar 분위기하에서 이루어지기 때문에 연속 반응소결 공정으로 큰 입자의 카본 원료를 사용한 성형체를 사용하여 제조된

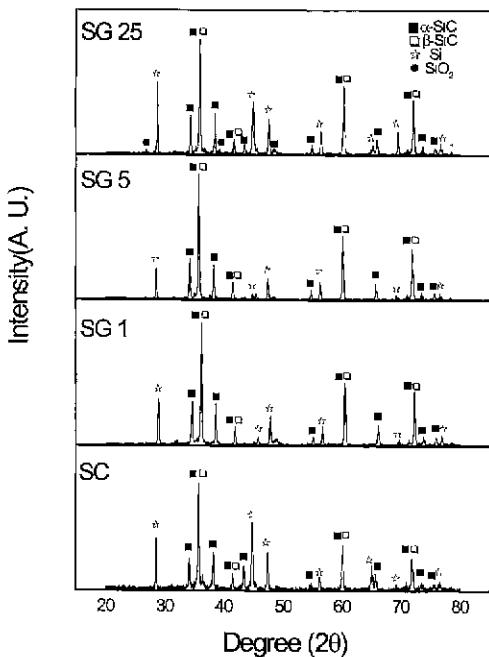


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for RBSC with residual graphite fabricated at 1550°C; ■ : α -SiC, □ : β -SiC, ☆ : Si, ● : SiO₂.

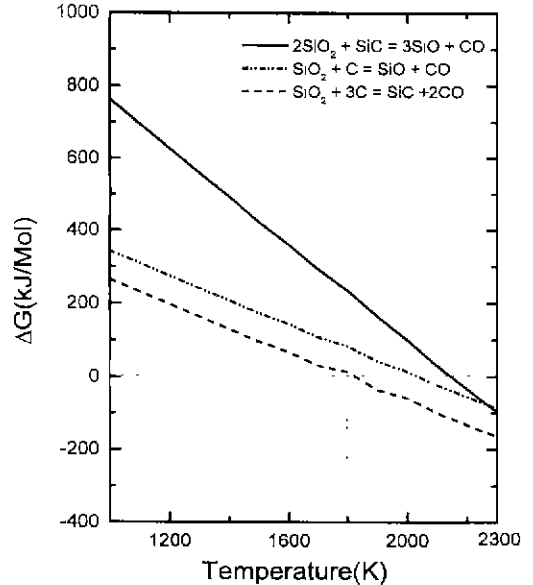


Fig. 2. Variation of Gibbs free energy change (ΔG°) of chemical reactions in SiO₂-SiC-C system as a function of temperature.

RBSC에서는 카본 원료의 비표면적이 작아 용융 Si의 침윤 또는 승온 시 작은 크기의 카본 원료를 사용한 성형체와 비교하여 성형체내 산소 분압이 높아져 SiC 입자 표면에는 상대적으로 두꺼운 SiO₂ 피막이 형성될 것으로 생각된다. 반응소결 시 성형체내 카본 원료와 용융 실리콘의 반응 시 SiC 생성열에 의해 반응소결이 일어나는 부분의 온도가 2000°C 이상으로 상승되며, 이 온도에서 SiC 표면의 SiO₂는 고상의 흑연 및 Si에 용해된 카본과 반응하여 SiO 또는 SiC로 환원되게 된다(Fig. 2). 큰 크기의 카본 원료 입자를 사용한 성형체에서는 용융 실리콘에 용해되는 카본 양이 작고, 고상의 카본 원료의 비표면적이 작기 때문에 SiO₂의 환원 반응이 충분히 일어나지 못하게 될 것으로 생각된다. 따라서, 성형체내 SiC 입자 표면에 상대적으로 두껍게 형성된 SiO₂ 피막은 일부만이 환원되고, 환원되지 못한 SiO₂는 SiC 생성열에 의해 용융된 후 반응소결 후 냉각시 결정화되는 것으로 생각된다.

3.2. 반응소결 탄화규소의 미세구조

Fig. 3은 성형체내 카본 원료 입도 변화에 따른 RBSC의 SEM(scanning electron microscope) secondary electron image를 보여준다. Ness와 Page⁽¹¹⁾에 따르면 RBSC내 탄화규소내 Al 등의 경금속 불순물의 함량에 따른 전자 전도도 차에 의해 SEM secondary electron image에서 명암 차이가 나타나며, 불순물을 많이 함유하고 있는 탄화규소는 흰색으로, 순도가 높은 탄화규소는 검은색으로 나

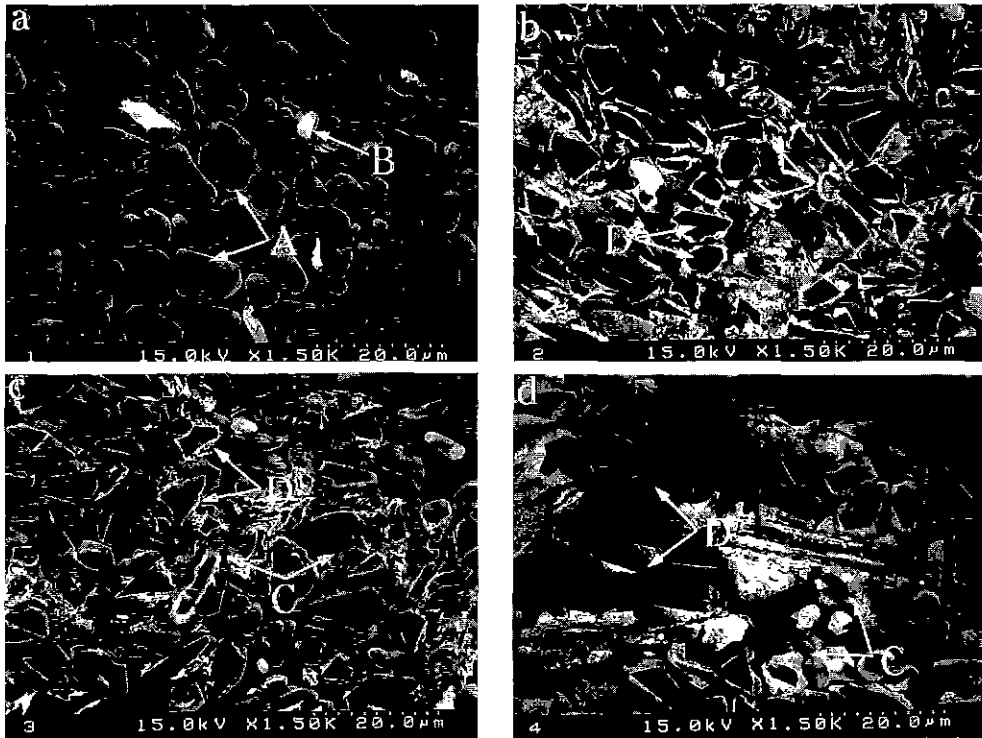


Fig. 3. SEM microstructure of reaction bonded SiC fabricated using SiC/C preform with various carbon source; (a) SC, (b) SG 1, (c) SG 5 and (d) SG 25.

탄산다고 알려져 있다. Fig. 3(a)는 카본 블랙을 카본 원료로 사용한 RBSC의 SEM secondary electron image 미세구조이며, 검게 나타나는 부분이 잔류 실리콘이며 회색으로 나타나는 부분은 성형체에 사용된 α -SiC 입자와 반응소결 시 생성된 β -SiC 입자이다. α -SiC 입자 표면에 반응소결 시 생성된 SiC 층은 뚜렷하게 구별되지 않지만 밝은 회색(A)으로 보여진다. 성형체에 사용된 α -SiC 입자보다 작은 SiC 입자의 형성이 관찰되었으며, 작은 SiC 입자 중 일부는 Fig. 3(a)의 B에서 보여주는 것과 같이 내부와 외부의 명암 차이가 뚜렷이 나타났다. 흑연 입자를 사용한 RBSC의 SEM 미세구조는 흑연 입자의 크기 변화에 따라 Fig. 3(b),(c) 및 (d)에서 보여주는 것과 같다. 검은 색으로 보이는 부분은 잔류 실리콘 및 표면 연마 시 잔류 흑연이 떨어져 나가 형성된 것으로 생각되는 기공(C)이며 회색과 흰색으로 나타나는 부분은 성형체에서 사용된 α -SiC 입자와 반응소결시 형성된 β -SiC 입자이다. RBSC내 대부분의 SiC 입자는 명암이 다른 세 층으로 이루어진 구조의 형태를 갖으며 (D) 흰색으로 보여지는 중간층은 얇은 띠 형태로 나타났다. 반응소결 시 형성되는 SiC, 성형체내 SiC 입자, 잔류 Si 및 잔류 흑연으로 이루어진 큰 SiC agglomerate의 형성이 $5 \mu\text{m}$ 이

상 크기의 흑연 입자를 사용하여 제조된 RBSC 미세구조에서 관찰되었다. 성형체내 흑연 입자의 크기가 증가될수록 RBSC 내 형성되는 SiC agglomerate 및 표면 연마 시 잔류 흑연이 떨어져 나가 발생하는 기공의 크기는 증가하였다. 또한, 조대한 SiC agglomerate 내부의 잔류 실리콘 pool 내에는 미세한 β -SiC 입자가 형성되었다 Fig. 4는 입자 크기가 $5 \mu\text{m}$ 와 $25 \mu\text{m}$ 인 흑연 입자를 사용한 RBSC에서 Fig. 3 (c) 및 (d)에서 관찰된 SiC agglomerate 내부의 SEM 미세구조를 자세히 보여주며, SiC agglomerate는 잔류 Si, 성형체에 사용된 SiC 입자, 용융 Si와 용융 Si에 용해되지 않은 graphite 입자 사이에서 직접 반응으로 형성된 층상구조의 SiC(E 부분) 및 잔류 Si 내에 형성된 미세한 SiC 입자(F 부분)로 이루어졌다. SiC agglomerate 내부의 층상구조의 SiC 층 및 잔류 Si의 구조는 성형체에 사용된 흑연 결정상과 같은 형태로 형성되었다.

3.3. 용융 Si-C-SiC 계에서 SiC 생성기구

SiC/카본블랙 및 SiC/흑연 성형체를 사용한 반응소결체의 미세구조를 설명하기 위하여 용융 Si-C 계에서 카본 입자의 크기에 따른 카본의 용해속도 및 용해시간을

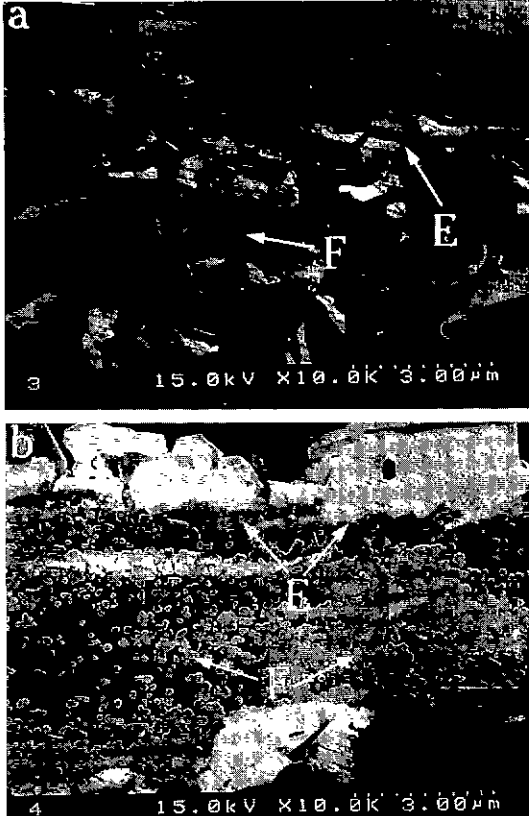


Fig. 4. SEM microstructure of reaction bonded SiC showing details of Fig. 3 (c) and (d). (a) SG 5 and (b) SG 25.

dissolution model⁴⁾을 사용하여 계산하였다. 카본의 입자가 구형이라고 가정할 때 다음과 같이 용융 Si에 용해됨에 따른 카본 입자 반경의 변화는 시간의 함수로 나타낼 수 있으며, 단위 시간당 용해되는 카본 입자 반경의 변화 속도 (dr/dt)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-D(C_s - C_0)}{\rho_c \delta(t)} = \frac{-\sqrt{D} C_s}{4\rho_c \sqrt{t}}$$

여기에서 c 는 카본의 밀도, $\delta(t)$ 는 카본 입자 표면에서 용융 Si내 카본의 확산이동 거리이다. C_s 는 용융 실리콘에 카본의 일정한 온도에서 평형용해도이며, C_0 는 카본 입자 표면에서 $\delta(t)$ 에서 용융 Si내 카본의 용해도이다. 위 식에서는 용융 Si내에서 카본은 SiC 형성으로 카본 입자 표면에서 $\delta(t)$ 거리의 용융 Si내 카본의 용해도는 0으로 가정하였다. 위 식에서 $t=0$ 일 때 $r_1=r_0$ 라는 경계조건을 이용하여 다시 정리하면 다음과 같다.

$$r_1/r_0 = 1 - \beta\sqrt{t} \quad (\beta = \sqrt{D} \frac{C_s}{2\rho_c \gamma_0})$$

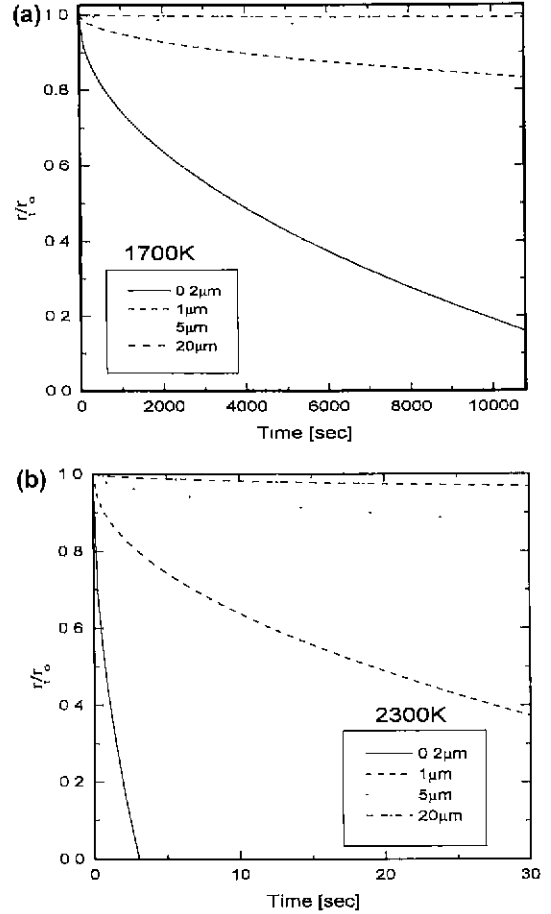


Fig. 5. Size variation of carbon particle in Si melt as a function of time ; (a) 1700K and (b) 2300K.

RBSC 제조시 SiC 생성반응열에 의한 국부적인 온도 상승으로 실제 카본이 용해되는 온도는 용융 실리콘의 침투온도 보다 높기 때문에^{4,6)} 반응 시간에 따른 사용한 카본 입자 반경의 변화는 1770K와 2300K에서 용융 Si내 카본의 용해도와 확산속도를 사용하여 계산하였다.⁴⁾ 용융 Si내 카본 입자의 크기 변화는 Fig. 5에서 보여주는 것과 같이 시간의 제곱근에 비례하여 감소하는 것으로 나타났으며, 카본내 기공 및 결정상의 basal plane에서 우선적인 용융 Si의 침투¹²⁾에 따른 용해속도의 변화는 고려되지 않았다. 또한, 카본 입자가 완전히 용융 Si에 용해되는 시간은 초기 흑연 또는 카본 입자 반경 크기에 따라 Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 나타난다. 1μm 보다 작은 카본 입자는 연속 반응소결 공정 조건하에서 용융 Si에 전부 용해되어 카본이 과포화되는 영역에서 SiC로 반응 석출하게 되며, 큰 카본 입자는 미 반응되어 잔류 카본으로 RBSC내 잔류하게 되는 것으로

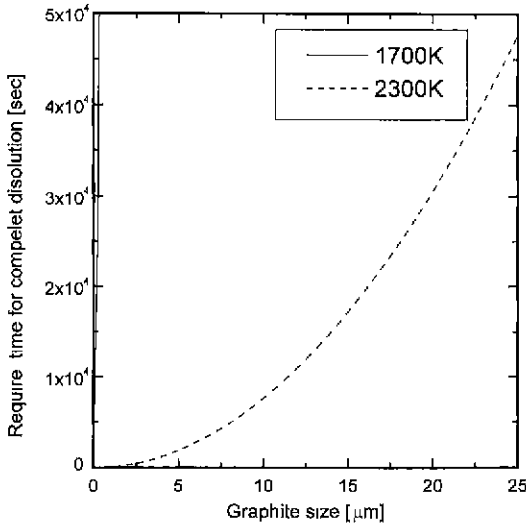


Fig. 6. Variation of required time for the complete dissolution of graphite particle in Si melt at 1700 K and 2300 K as a function of the graphite particle size.

나타났으며, 카본 입자 크기에 따른 RBSC 미세구조 변화에 관한 결과와 일치되었다.

SiC/카본블랙 성형체를 사용한 RBSC의 SEM secondary electron image 미세구조(Fig. 3(a))에서 나타나는 회색의 SiC 입자 및 극부적으로 내부가 흰색인 SiC 입자의 생성기구는 다음과 같이 설명할 수 있다. 용융 실리콘 내에 용해된 카본 블랙은 α -SiC 입자 표면에서 불균일 핵 생성 및 성장 기구로 β -SiC가 성장하게 된다. 출발물질로 사용된 α -SiC와 생성된 β -SiC의 명암차이는 뚜렷하게 구별되지 않으나, α -SiC 입자 표면에 성장된 β -SiC는 Fig. 3(a) A부분에서와 같이 α -SiC 입자 보다 불순물 함량이 높아 조금 밝은색으로 관찰되었다. 또한, 불순물 함량이 높은 β -SiC는 용융 실리콘 내에 우선적으로 균일 핵 생성 및 성장하는 것으로 조사되었다. Fig. 3(a)의 B부분에서 보여주는 것과 같이 균일 핵 생성 및 성장된 β -SiC는 출발물질로 사용한 α -SiC 입자 크기보다 작으며 내부의 밝은 색과 외부에는 어두운 색으로 이루어진 이층 구조의 SiC 입자로 성장하게 된다. 카본 원료로 흑연 입자를 사용한 성형체를 반응소결한 탄화규소의 SEM secondary electron image 미세구조에서 3층의 명암차이를 가지는 SiC 입자의 미세구조는 SiC 생성기구를 설명하는데 있어 중요한 의미를 갖는다. SiC 입자(C 부분)의 내부는 출발물질로 사용된 SiC 입자이며, 불순물의 함량이 흑연에 비하여 낮았으나 겉게 나타났다. 반응소결시 성장된 SiC 입자의 중간층에 형성된 밝은색의 SiC 층은 용융 Si에 용해된 흑연내 불순물, 특히 Al 등의 경량금속의 확산 이동으로 α -SiC 입자 표면에 불

순물 함량이 높은 β -SiC가 우선적으로 반응 석출되는 것으로 생각된다. 불순물 함량이 높은 α -SiC가 불순물 함량이 낮은 α -SiC보다 먼저 반응 석출되는 것으로부터 용융 Si에 용해된 흑연 입자 내 불순물은 용융 실리콘 내에서 빠른 속도로 이동하여 β -SiC 생성시 우선적으로 석출함을 알 수 있다. 이러한 미세구조를 갖는 β -SiC 생성은 용융 Si 내에서 불순물의 빠른 확산 이동에 의한 것일 수도 있지만, 용융 Si내 불순물이 β -SiC의 핵 생성 및 성장을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

큰 흑연 입자는 용융 실리콘에 짧은 시간내에 전부 용해되지 못하기 때문에 일정 시간이 지난 후에는 graphite 표면에 형성된 β -SiC층이 형성되며 이 층은 graphite가 용융 실리콘에 직접 닿아 용해되는 것을 억제하게 된다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 graphite 입자 주위에 형성된 밝은색의 β -SiC는 불순물을 함유하고 있는 graphite가 β -SiC층을 통한 확산 및 계면에서 반응으로 성장된 것으로 생각된다. Fig. 7(a), (b)는 5 μ m과 25 μ m의 흑연 입자를 사용한 성형체를 반응소결한 탄화규소체의 파단면 미세구조이다. “G” 부분이 잔류 graphite

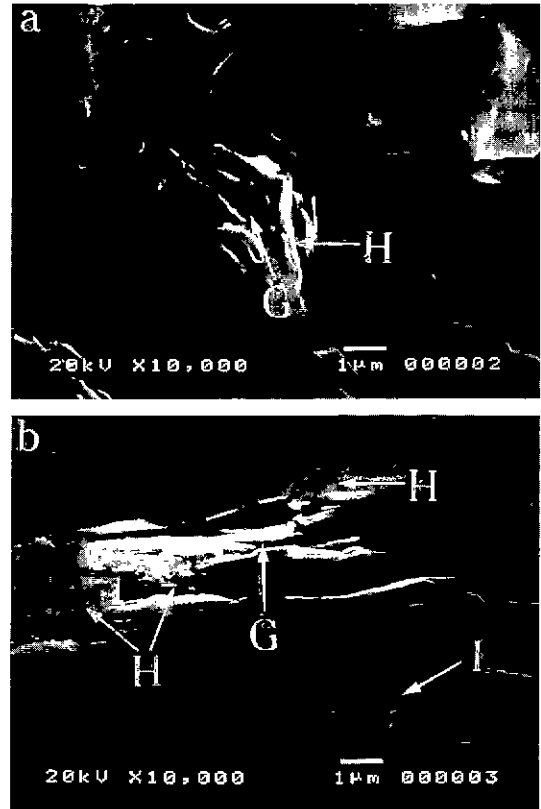


Fig. 7. Fracture surface of reaction bonded SiC containing residual graphite, (a) SG 5 and (b) SG 25

이며, "H" 부분이 흑연과 용융 실리콘이 반응하여 형성한 β -SiC이다. 또한 "I" 부분이 graphite 주변에 형성된 미세한 β -SiC이다. 판상 결정구조를 가진 graphite가 용융 실리콘과 침투 및 반응을 하면 일부의 흑연 입자가 용융 실리콘에 dissolution되어 흑연 입자 표면에 β -SiC 입자 형태로 또는 α -SiC 표면에 반응석출된다. α -SiC 표면에 재석출되는 β -SiC는 앞에서 언급했듯이 흑연에 포함되어 있는 불순물도 함께 dissolution되며 재석출 과정에서 불순물을 함유한 β -SiC가 먼저 α -SiC 표면에 재석출하며 다음에 순도가 높은 β -SiC가 재석출한다. 또한, 용융 실리콘은 흑연의 basal plane edge에 침투하여 흑연과 반응하게 되며 basal plane을 따라 침투된 용융 실리콘 pool 내에는 Fig. 3(d)와 Fig. 7(b)에서 보여 주는 것과 같이 미세한 β -SiC가 생성된다. 특히, 카본과 용융 실리콘의 반응으로 형성되는 β -SiC에 의해 부피가 240% 증가되기 때문에 흑연 입자는 basal plane에 수직인 방향으로 팽창하게 되어 X-선 회절 분석에서 graphite 결정상이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 또한, graphite 입자의 basal plane으로 용융 Si의 침투는 용이하게 되어 짧은 반응시간과 흑연의 낮은 용해도에도 불구하고 잔류 graphite 입자 크기가 상당히 감소되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

용융 Si-SiC-C 계에서 β -SiC 생성기구는 성형체에 사용된 카본 원료의 입자 크기에 영향을 받는 용융 Si내에 카본의 용해속도에 따라 결정되며, SiC 생성 기구 변화에 따라 반응소결체의 미세구조는 다르게 나타났다. 성형체에 카본 원료로 작은 입자인 카본블랙을 사용하여 반응소결한 탄화규소에서는 카본블랙이 용융 실리콘에 짧은 시간내에 용해되어 Si와 반응으로 α -SiC 표면이나 잔류 실리콘 내에 β -SiC 입자가 생성 및 성장되며, 반응소결체 내에는 graphite가 잔류하지 않았다. 5 μ m 이상 크기의 큰 흑연 입자를 사용한 반응 소결체에서는 반응시간에 따라 β -SiC 생성기구는 두 단계로 구분된다. 반응초기에는 용융 Si에 카본이 용해 및 반응으로 α -SiC 입자 표면이나 용융 Si내에 β -SiC가 형성되지만, 일정 반응 시간 후에는 graphite 입자 표면에 형성된 SiC층을 통해 카본이 확산 이동하여 용융 Si와 반응으로 β -SiC가 형성된다. SiC 층을 통한 카본의 확산속도가 낮기 때문에 반응소결 후에도 graphite가 잔류하게 되는 것으로 생각된다. 따라서, 용융 Si-SiC-C 계에서 SiC 생성에 있어

서는 용해-재석출 기구와 확산 반응 기구가 함께 나타나지만 카본 입자 크기에 따라 주도적으로 나타나는 생성기구는 다르게 나타나게 된다. 또한 결정성 카본인 흑연의 사용으로 결정의 basal plane을 따라서 용융 Si의 침투 반응이 이루어지기 때문에, 용융 Si-SiC-C 계에서 β -SiC의 생성기구 및 RBSC 미세구조에 흑연의 결정 특성이 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-bonded Silicon Carbide"; in *Special Ceramics*, pp. 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"; in *Special Ceramics*, vol.5, pp. 99-127, British Ceram. Res. Asso. U.K 1972.
3. John B. Wachtman Jr. "Structural Ceramics," Vol. 29, pp 99-160, Academic Press, Inc., 1989.
4. R. Pampuch, E. Walaseki and J. Bialoskoreki, "Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures," *Ceram. Inter.* **12**, 99-106 (1986).
5. C. B. Lim and T. Iseki, "Formation and Transportation of Intergranular and Modular Fine-Grained β -SiC in Reaction-Sintered SiC," *Ad. Ceram. Mater.* **3**(6), 590-594 (1988)
6. D. Hary and R. F. Davis, "Self-Diffusion of Carbon-14 in High-purity and N-Doped -SiC Single Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 546 (1980).
7. R. W. Barrett, W. E. Nelson and F. A. Halden, "Influence of Carbon Transport Kinetics on Solution Growth of β -Silicon Carbide Crystals," *J. Electrochem. Soc.*, **114**(11), 1149-1154 (1967).
8. J-G Li and H. Hausner, "Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 873-880 (1996).
9. E. Fitzer and R. Gadov, "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(2), 326-335 (1986).
10. S-W. Park, et al, "Apparatus and method for manufacturing reaction bonded silicon carbide," Korean Patent 165868, 1998
11. J. N. Ness and T. F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1377-1397 (1986).
12. T. Hase, H. Suzuki and T. Iseki, "Formation Process of β -SiC During Reaction-Sintering," *J. Nucl. Mater.* **59**, 42-48 (1976).