

## 고분자 세라믹 전구체를 이용한 반응 소결 탄화규소의 접합

이동화 · 김득중\*

성균관대학교 신소재공학부

## Joining of Reaction Bonded SiC using Preceramic Polymer

Dong-hwa Lee and Deug Joong Kim\*

School of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received January 14, 2008; Accepted February 18, 2008)

**Abstract** Reaction bonded silicon carbide (RBSiC) is an important engineering ceramic because of its high strength and stability at elevated temperatures, and it is currently fabricated using reasonably cheap manufacturing processes, some of which have been used since the 1960s. However, forming complicated shapes from these materials is difficult because of their poor workability. The purpose of this work is to join the reaction-bonded SiC parts using a preceramic polymer as joint material. The manufacturing of ceramic material in the system Si-O-C from preceramic silicon containing polymers such as polysiloxanes has attained particular interest. The mixtures of preceramic polymer and filler materials, such as SiC, Si and MoSi<sub>2</sub>, were used as a paste for the joining of reaction sintered SiC parts. The joining process during the annealing in Ar atmosphere at 1450°C were described. The maximum strength of the joints was 63 MPa for the specimen joined with 10 vol.% of MoSi<sub>2</sub> and 30 vol.% of SiC as filler materials. Fracture occurred in the joining layer. This indicates that the joining strength is limited by the strength of the joint materials.

**Keywords** : RBSiC, Polymer, MoSi<sub>2</sub>, SiC, Joining

### 1. 서 론

반응소결 탄화규소는 우수한 기계적 특성을 가지고 있으며 특히, 고온강도, 내열성, 내부식성, 내마모성 등의 우수한 구조 재료적 특성을 가지고 있기 때문에 엔진부품, 기계밀봉재, 열교환기용 전열관 및 노즐 등의 기계구조용 재료로 널리 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 세라믹스의 취성 파괴와 복잡한 형상의 구조체를 제조 하는데 많은 어려움이 따름으로 인하여 기 대보다는 응용에 제한을 받고 있다. 그러므로 접합 기술은 작고 단순한 모양의 세라믹스를 접합하여 복잡한 형상 또는 대형 세라믹스 제품을 저렴한 가격으로 만들기 위해 반드시 필요한 방법이라 할 수 있다.

접합법에는 확산접합(diffusion bonding), 용융접합(brazing) 등이 있는데, 확산접합은 두 개의 RBSiC

모재를 경면연마한 후 평행하게 접합하여 녹는점까지 가열하여 접합한다. 접합은 진공분위기에서 고압(1~10 MPa)으로 이루어진다. 확산접합을 이용한 연구 결과 SiC-SiC 모재간 접합에서 490 MPa의 최대 강도 값을 가지는 것으로 보고되고 있다<sup>2)</sup>. 용융접합은 SiC 모재 사이에 얇은 metal foils를 이용하여 금속이나 합금을 녹는점까지 가열하여 접합한다. 비교적 낮은 압력에서 접합이 진행되지만 가열하는 동안 높은 수준의 진공 분위기에서 공정이 진행된다. 용융접합은 매우 뛰어난 접합기술로 저온에서 접합이 가능하고 특히 기존 연구결과에 따르면 열처리 시 가압이라는 공정 없이 접합이 가능하다는 장점이 있다. 접합을 위한 장소의 제약이 적으며 산업화를 위한 설비의 확장에도 적은 문제점을 가지고 있다. 진공 분위기에서의 용융접합(brazing)은 금속간 접합이나 금

\*Corresponding Author : [Tel : +82-31-290-7394; E-mail : kimdj@skku.ac.kr]

속과 세라믹 접합에 널리 이용되고 있는데 공정상의 문제가 거의 없는 것으로 알려져 있다. 젖음성(wettability)은 용융 접합할 때 가장 중요하게 고려하여야 할 사항으로 Metallic foil의 용융 접촉각의 고려는 대부분의 접합에서 필수적인 요소이다<sup>3,4)</sup>.

최근의 고분자 재료의 발달은 실리콘을 함유한 많은 고분자 재료들을 생산하기에 이르렀고 이를 세라믹 제조에 응용하려는 시도가 활발히 진행되고 있다<sup>5-7)</sup>. Si-C-H-O로 이루어진 이들 고분자재료는 1200°C의 비교적 낮은 온도의 열분해 공정에서 쉽게 세라믹으로 변환이 가능하며 polysilanes, -carbosilanes, -silanzanes, -siloxanes 등의 고분자화합물은 열분해 과정에서 세라믹 변환율이 75% 이상으로 높아서 이들 재료를 이용한 세라믹 제조 개발이 기대되고 있다. 고분자 재료의 좋은 성형성과 가공성을 고려하면 이를 세라믹 접합에도 효과적으로 이용할 수 있을 것으로 기대된다<sup>8,9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 취급과 세라믹 변환이 용이한 고분자 유기물로써 Methylpolysilsesquioxane (MK)을 이용하고 MoSi<sub>2</sub>, Si, SiC 등의 충전제를 첨가하여 RBSiC를 접합하기 위한 접착제로 사용하고 이 과정에서 사용한 고분자의 열분해 및 세라믹 변환 과정을 조사하고 제조된 RBSiC 접합체의 특성 평가를 통해서 고분자를 이용한 접합기술을 개발하고자 한다.

## 2. 실험방법

고분자 세라믹 전구체(pre-ceramic polymer precursor)로 분자식은 [CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>]<sub>n</sub>이고, 평균 분자량은 9,400 g/mol인 독일 Wacker사의 Methylpolysilsesquioxane (MK)을 사용하였으며, 충전제로는 SiC, Si, MoSi<sub>2</sub> 분말을 첨가하여 고분자(MK)의 분해반응에 의한 부피수축을 보완하고 접합성을 높이는 역할을 하도록 하였다.

모재인 반응 소결 탄화규소(RBSiC)는 이노세라(한국)에서 상업적으로 생산하는 제품을 이용하여 3×4×20 mm의 크기로 절단하였으며, RBSiC 시편의 접합면은 표면의 산화막 제거 및 접합성을 증진시키기 위하여 6 μm의 입도를 갖는 다이아몬드 분말을 사용하여 경면이 되도록 연마하였다. 접합재료의 혼합은 고분자와 충전제를 다양한 비율로 혼합하여 질화규소 불을 사용하여 12시간 동안 전식 혼합하였다.

혼합된 분말은 400 mesh 체를 이용하여 불과 분리시킨 후, 이소프로판올에 녹여 페이스트 형태로 RBSiC의 접합하려는 면에 바른 후 두면을 겹쳐 손으로 누른 후 200°C에서 1시간 동안 유지시켰다. 고분자(MK)의 분해반응은 대략 450-550°C에서 일어나므로 아르곤 분위기에서 5°C/min의 속도로 550°C까지 승온하여 충전제와 고분자로부터 방출되는 각종 분해 가스를 완전히 제거하였으며, 또한 승온시 세라믹스와 중간물질에서 발생하는 불안한 온도 분포를 안정되게 유지하기 위하여 1200°C, 1450°C에서 각각 1시간 동안 유지하는 방법으로 열처리를 실시하여 소재 내부에서 발생하는 잔류응력의 발생을 최소화하였다.

제조된 SiC 세라믹 복합체 시편은 주사전자현미경(SEM) 및 X선 회절기를 이용하여 접합면의 미세조직 및 존재상을 각각 조사하였다. 제조된 RBSiC 접합재료의 파괴 강도는 4점굽힘강도 시험법으로 측정하였으며, cross head speed는 0.5 mm/min, span

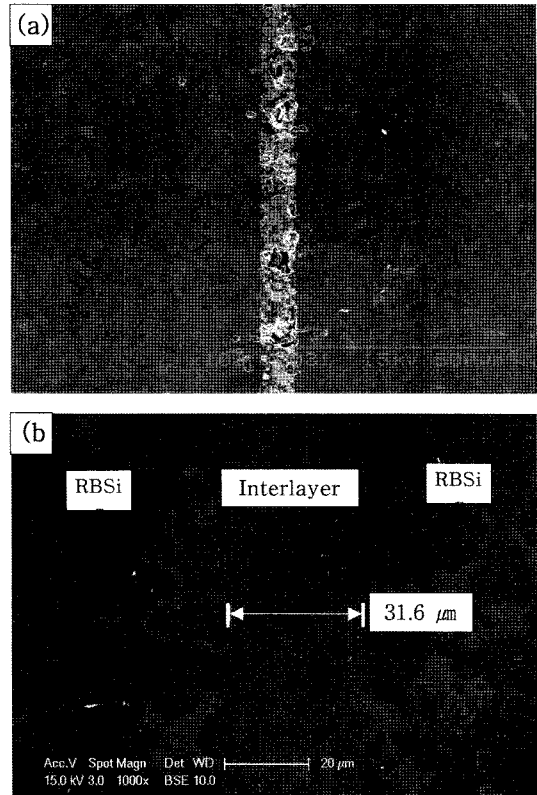


Fig. 1. Micrographs of the joint region for the specimen joined with 20 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 20 vol.% SiC and 60 vol.% MK.

길이는 20 mm이었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 20 vol.%  $\text{MoSi}_2$ , 20 vol.% SiC와 60 vol.% MK를 혼합하여 접합한 시편을  $1450^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리 한 후 미세 연마한 다음 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 접합층의 두께는  $31.6\ \mu\text{m}$ 로 비교적 좁게 형성되어 있고 이는 다른 모든 시편에서도 비슷하였다. 접합부에 형성된 회색의 입자들은 충전제로 첨가한  $\text{MoSi}_2$  입자들로 이는 열처리 과정에서 반응하지 않고 그대로 남아 있음을 알 수 있었다. 그림 1(a)의 미세 조직에서 살펴보면 RBSiC의 잔류 Si를 용융하여 계면에서 접합이 일어나도록 시도하였고 이를위하여 Si 용점( $1410^\circ\text{C}$ )의 초과 온도인  $1450^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 하였다. 이온도에서 접합층은 완전한 치밀

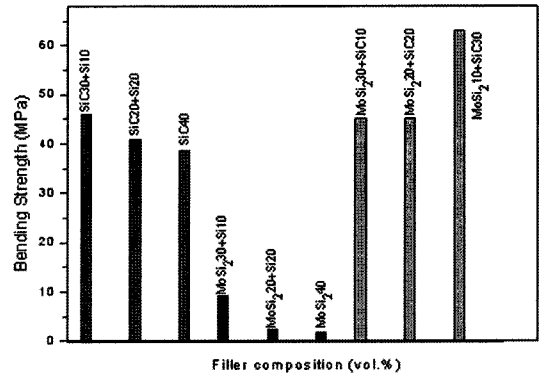


Fig. 2. Bending strength of the specimen joined with various filler.

회는 이루어지지 않았고 접합층에 기공이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 1(b)의 확대된 미세 조직에서 살펴보면 충전제로 첨가한 SiC 입자와  $\text{MoSi}_2$  입자는 서로 구분은 되지 않았으나 밝은 색의

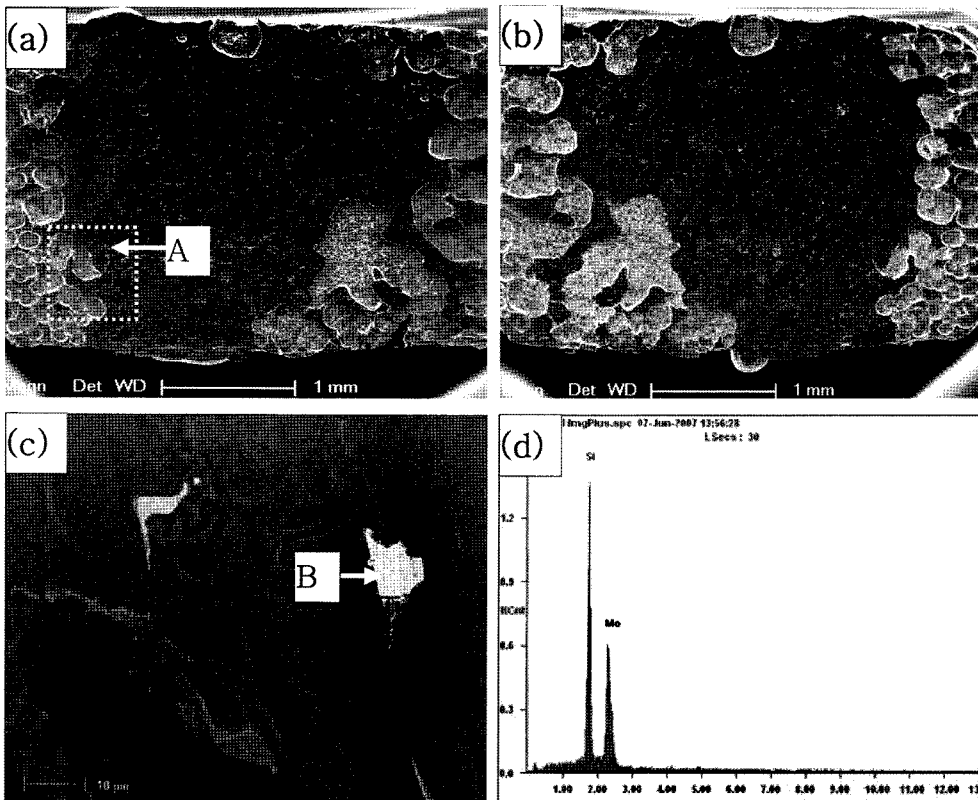


Fig. 3. Micrographs of fracture surface of the specimen joined with 20 vol.%  $\text{MoSi}_2$ , 20 vol.% SiC and 60 vol.% MK: (a), (b) Fracture surfaces, (c) Magnified image of the region indicated by arrow A and (d) EDS profile of the region indicated by arrow B.

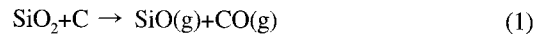
상은 고분자로부터 야기된 Si-O-C 유리상으로 이루어져 있음을 알 수 있었고 계면 층은 비교적 잘 접합되어 있었다.

그림 2는 여러 가지 조성으로 접합한 시편의 굽힘 강도 시험의 측정 결과이다. 30 vol.% SiC, 10 vol.% Si, 60 vol.% MK를 첨가한 조성의 시편, 20 vol.% SiC, 20 vol.% Si, 60 vol.% MK를 첨가한 시편과 40 vol.% SiC와 60 vol.% MK를 첨가한 시편의 접합 강도는 각각 46, 41, 39 MPa의 강도값을 나타내었으며, 30 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 10 vol.% Si, 60 vol.% MK를 첨가한 조성의 시편, 20 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 20 vol.% Si, 60 vol.% MK를 첨가한 시편과 40 vol.% MoSi<sub>2</sub>와 60 vol.% MK를 첨가한 시편의 접합 강도는 각각 9, 2.3, 1.7 MPa의 낮은 강도값을 나타내었다. 30 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 10 vol.% SiC, 60 vol.% MK를 첨가한 조성의 시편, 20 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 20 vol.% SiC, 60 vol.% MK를 첨가한 시편과 10 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 30 vol.% SiC와 60 vol.% MK를 첨가한 시편의 접합 강도를 측정된 결과는 각각 45, 45, 63 MPa의 강도값을 나타내었다. 비록 전체적인 시편에서 낮은 강도 값을 보였고 이는 앞선 미세조직에서 살펴보았듯이 접합층이 완전 치밀화가 일어나지 않았고 기공이 존재하여 이로 인해 강도가 낮아진 것으로 생각되었다. SiC가 첨가된 시편의 경우가 SiC가 첨가 되지 않은 시편보다 상대적으로 높은 강도값을 보였으며 이는 SiC의 첨가가 기공 형성에 영향을 주는 것으로 사료되었으며 이는 나중에 다시 XRD 결과 설명에서 언급하였다.

그림 3은 20 vol.% MoSi<sub>2</sub>, 20 vol.% SiC와 60 vol.% MK를 혼합하여 접합한 시편의 접합부 파단면을 SEM/EDS로 분석한 결과이다. 그림 3(c)는 (a)의 화살표 A 부분을 확대한 것으로 회색의 MoSi<sub>2</sub> 입자가 작은 입자 형태로 있으며 이는 그림 3(d)의 EDS 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 파단면을 살펴보면 파괴는 RBSiC 모재부분의 손상이 접합부에서 파괴가 일어났음을 알 수 있었다. 사용한 접합재의 경우 접합부위 내부는 비교적 치밀화 되어 있고 바깥 부분으로 많은 기공이 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이런 큰 기공들이 파괴의 직접적인 원인으로 사료되었다.

Polymethylsiloxane 고분자의 열분해는 200°C에서 cyclic fragments의 방출로 인하여 분해되기 시작하며,

가열온도가 높아짐에 따라 Si-H, Si-C, C-H 결합이 파괴되고 800°C에서 Si-O-C 유리상이 형성 된다. 유리상이 형성되면 유리의 점성거동에 의한 재배열과정에서 치밀화 거동을 나타내고, 1200~1400°C에서는 생성된 유리상의 점도감소로 인한 추가적인 치밀화가 이루어지고 있는 것으로 알려지고 있다. 또한 1450°C 이후에서는 급격한 중량감소를 보여주며 이는 Si-O-C 유리 기지상이 불안정해지면서 다음과 같은 탄소열환원반응에 의하여 CO 또는 SiO 기체로 증발하는 것으로 사료된다<sup>7,10</sup>.



이 과정에서 발생한 가스는 접합층을 완전히 빠져나가지 못하고 표면 부위에서 큰 기공을 형성하는 것으로 생각되어지며 이렇게 형성된 접합층 표면의 큰 기공들이 파괴원으로 작용하면서 강도가 낮아지는 것으로 사려된다.

그림 4는 MoSi<sub>2</sub>에 Si 또는 SiC를 충전제로 혼합하여 1450°C에서 열처리한 시편을 XRD로 분석한 결과를 나타내었다. 그림 4(a)는 20 vol%의 MoSi<sub>2</sub>와 20 vol%의 Si, 60 vol%의 MK를 혼합하여 제

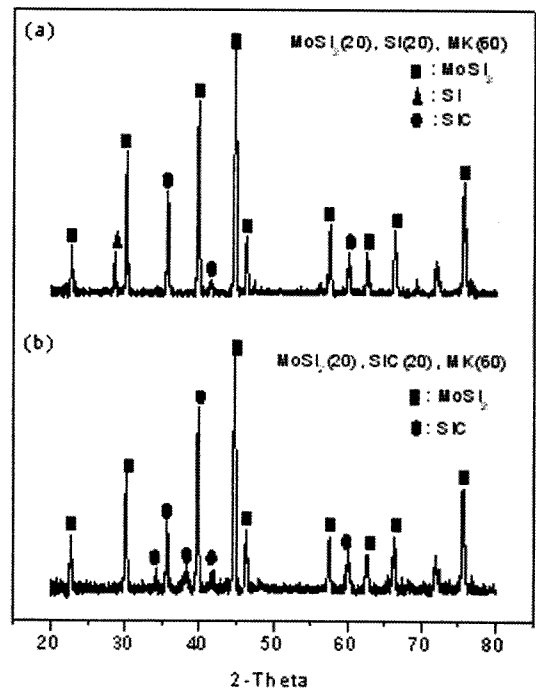


Fig. 4. XRD patterns of joint materials: (a) MoSi<sub>2</sub>, Si, MK and (b) MoSi<sub>2</sub>, SiC, MK.

조한 시편으로 강한  $\text{MoSi}_2$  회절선과 약한 Si 회절선이 보이며, 첨가하지도 않은 SiC도 관찰되고 있다. 이는 고분자 열분해 과정에서 생성되는 것으로 보이며 이는 일차적으로 형성된 Si-O-C 유리상이 탄소열환원반응을 통해 분해되는 과정에 형성되는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 그림 4(b)는 20 vol%의  $\text{MoSi}_2$ 와 20 vol%의 SiC, 60 vol%의 MK를 혼합하여 제조한 시편으로  $\text{MoSi}_2$ 와 SiC가 관찰되고 있으나 Si를 첨가한 (a)의 경우보다도 SiC의 회절 강도가 같은 조성으로 첨가한  $\text{MoSi}_2$ 의 회절강도와 상대적으로 비교할 때 낮은 것으로 보아 열분해과정에서 생성된 SiC의 양은 (a)의 경우보다도 적으며 이는 탄소열환원반응이 적게 일어났음을 알려주는 것으로 SiC의 첨가는 분해가스량을 감소시킬 수 있어 기공 감소에 도움이 되는 것으로 생각되었다.

#### 4. 결 론

RBSiC를 세라믹 고분자 전구체를 이용하여 접합한 후 기계적 특성을 살펴보았다. Methylpolysilsesquioxane(MK)와 충전제로  $\text{MoSi}_2$ , SiC, Si를 첨가하여 접합한 후 고분자 열분해 방식을 이용하여 RBSiC를 접합할 수 있었다.  $\text{MoSi}_2$ 와 SiC를 충전제로 첨가하여 접합한 시편은 45~63 MPa의 강도값을 보였고 SiC를 첨가하지 않은 시편은 10 MPa 이하의 낮은 접합강도를 나타내었다. 이는 접합층이 완전한 치밀화를 이루지 못하여 전체적으로 낮은 강도를 보였으며 특히 고

분자에서 야기된 Si-O-C 유리상이 1450°C에서 탄소열환원반응에 의하여 발생하는 가스상에 의한 기공형성이 낮은 강도의 주된 원인으로 생각되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행하는 공통핵심기술 개발사업에 의해 작성되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. I. S. Han, J. H. Yang, and Y. J. Chung: J. Kor. Ceram. Soc., **31** (1994) 561.
2. T. Iseki, K. Arakawa and H. Suzuki: J. Mater. Sci. Lett., **15** (1980) 1049.
3. A. C. Ferro and B. Derby: J. Mater. Sci., **33** (1995) 6119.
4. R. R. Kapoor and T. W. Eagar: Ceram. Eng. Sci. Proc., **10** (1989) 1613.
5. R. W. Rice: Bull. Am. Ceram. Soc., **62** (1983) 889.
6. K. J. Wynne: Ann. Rev. Mat. Sci., **14** (1984) 297.
7. M. Peuckert, T. Vaahs and M. Brueck: Adv. Mat., (1990) 2398.
8. P. Colombo, V. Sglavo, E. Pippel, and J. Woltersdorf: J. Mater. Sci., **33** (1998) 2405.
9. S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, Y. Hasegawa and T. Matsuzawa: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1983) 253.
10. K. T. Kang, Deug J. Kim and P. Greil: J. of Korean Ceramic Soc., **35** (1998) 939.
11. M. Seibold and P. Greil: J. of Euro. Ceram. Soc. **11** (1993) 105.