

반응소결 SiC 재료와 SiC_f/SiC 복합재료의 특성

진준옥† · 이상필* · 이진경* · 윤한기* · A. Khoyama**

CHARACTERIZATION OF MONOLITHIC RS-SiC AND RS-SiC_f/SiC COMPOSITE MATERIALS

Joon-Ok , Jin, Sang-Pill, Lee, Jin-Kyung, Lee, Han-Ki, Yoon and Akira Khoyama

Key Words : RS-SiC(반응 소결 탄화 규소), RS-SiC_f/SiC(반응 소결 탄화 규소 기지 복합재료), Complex slurry(복합 슬러리), Thermal exposure(열노출), Microstructure(미세조직), Flexural strength(강도)

Abstract

The microstructure and the mechanical properties of RS-SiC and RS-SiC_f/SiC materials have been investigated in conjunction with the content of residual silicon and porosity. The mechanical properties of RS-SiC materials suffered from the thermal exposure were also examined. RS-SiC based materials have been fabricated using the complex matrix slurry with different composition ratios of SiC and C particles. The characterization of RS-SiC based materials was investigated by means of SEM, EDS and three point bending test. Based on the mechanical property-microstructure correlation, the high temperature applicability of RS-SiC based materials was discussed.

1. 서 론

탄화규소(SiC) 재료는 우수한 고온강도, 치수 안정성 및 낮은 유도 방사능을 가지고 있으므로 핵융합로 구조재료의 R & D 분야와 고성능 가스 터빈의 부품 소재로서 많은 연구가 진행되고 있다. [1, 2] SiC 섬유 강화 SiC 복합재료(SiC_f/SiC)는 고결정성 SiC 섬유가 개발됨에 따라 가스터빈의 연소실과 더불어 구성요소인 라이너(Liner) 및 터빈 블레이드 등에 응용이 기대되고 있다. [3, 4] SiC_f/SiC 복합재료들은 다양한 방법으로 제조되고 있다. 특히, 반응소결(Reaction sintering) 공정은 기지재의 치밀화와 열 전도성 향상의 측면

에서 장래성 있는 기술로 인정되고 있고 있다. 그러나, 반응소결 공정은 기지재의 조직에 잔류 실리콘을 발생시킴에 따라 탄소와 용융 실리콘의 반응에 의한 SiC 결정체의 형성 정도는 Polymer impregnation and pyrolysis (PIP)와 Chemical vapor infiltration (CVI)보다 다소 낮다는 결점이 있다. [5] 반응소결 탄화규소(RS-SiC) 재료 내부에 존재하는 잔류 실리콘의 함량은 탄화규소와 탄소의 분말을 함유하고 있는 다공질 예비성형체의 제조과정과 밀접한 관계가 있다. 기존의 연구 결과에 따르면, 잔류 실리콘의 감소는 반응소결 탄화규소의 상온강도를 증가시키고 있다. [6, 7] 이러한 잔류실리콘함량의 억제는 탄화규소와 탄소 입자를 균질하게 분산시킨 복합 슬러리(Slurry)의 개발을 통하여 이루어질 수 있다고 생각된다. 또한, 반응소결 탄화규소를 기지재로 한 복합재료의 실용화를 위해서는 고온에서의 잔류실리콘의 변화 거동을 면밀히 검토하는 것이 필요하다.

† 동의대학교 기계공학과
E-mail : joonok@dongeui.ac.kr
TEL : (051)890-2109 FAX : (051)890-2109

* 동의대학교 기계공학과

** 교토대 에너지공학 연구소

Table 1 Characterization of RS-SiC material by the preparation of complex slurry.

C/SiC Complex slurry			RS process		Density	Residual Si content	Flexural strength
SiC particle	Carbon particle	Blending ratio	Temp.	Time			
4 μm	85 nm	0.1	1450 $^{\circ}\text{C}$	2 hour	2.8 Mg/m^3	47.0 %	424 MPa
		0.3			3.0 Mg/m^3	24.4 %	645 MPa
		1.0			2.8 Mg/m^3	45.2 %	318 MPa

본 논문에서는 탄화규소와 탄소 입자의 혼합 비율을 변화시킨 복합 슬러리를 사용하여 제작한 반응소결 탄화규소 재료의 강도를 평가하였다. 또한, 열노출 실험을 실시하고 반응소결 탄화규소 재료의 미세조직과 기계적 특성을 평가하였다. 그리고, 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 고온 강도를 평가하였다.

2. 실험 방법

반응소결 탄화규소를 기지재로 한 재료의 제조 공정은 탄화규소와 탄소의 분말을 함유한 다공질 예비성형체의 제조과정과 용융 실리콘을 함침하여 결정성 탄화규소($\beta\text{-SiC}$)를 형성하는 과정으로 구성된다. 예비성형체의 제작에 사용한 복합슬러리는 SiC 분말, 탄소분말 및 이온수로 구성된 혼합물로서 유성형 볼밀(Ball Mill) 장치를 사용하여 150 rpm으로 5시간 혼합하여 제조하였다. 탄화규소와 탄소 입자들의 평균 크기들은 각각 4 μm 와 85 nm 이다. 복합슬러리의 제조에 사용한 탄소와 탄화규소 입자들의 혼합비율은 각각 0.1, 0.3, 1.0 로 하였다. 반응소결 탄화규소의 예비성형체는 6.0 MPa 의 가스 압력을 사용하여 복합슬러리를 사각형 형상의 금형에 주입하여 제작하였다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 제조에는 Hi-Nicalon SiC 섬유를 사용하였다. Hi-Nicalon SiC 섬유의 필라멘트(Filament)를 브레이딩 성형체(Braiding preform)로 제조하고 섬유의 표면에는 화학증착법을 이용하여 질화붕소(BN)와 탄화규소의 이중 계면 코팅층을 피복하였다. 복합재료에 함유된 Hi-Nicalon SiC 섬유의 체적분율은 30% 로 하였다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 예비성형체는 탄소와 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3 인 복합기지 슬러리를 사용하여 제작하였다. 반응소결 탄화규소와 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 각각의 예비성형체 속으로 용융실리콘을 함침하여 제조하였다. 용융 실리콘의 함침온도와 유지시간은 진공분위기 (6×10^{-2} Pa)에서 각각 1450 $^{\circ}\text{C}$ 와

2 시간으로 하였다.

반응소결 탄화규소와 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 소결밀도는 아르키메데스 법에 의해 측정되었다. 반응소결 탄화규소 내부의 잔류실리콘의 함량은 밀도로부터 계산되었다. 모든 재료들의 미세구조 성분들은 에너지분광분석기(EDS)와 주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여 분석하였다. 반응소결 탄화규소의 기계적 특성은 실온에서 3 점 굽힘 시험을 사용하여 평가하였다. 사용한 시험편의 치수는 $2 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ 이다. 반응소결 탄화규소의 고온특성을 조사하기 위해 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열노출 시험을 실시하여 강도특성을 평가하였다. 열노출 시험의 유지시간은 진공분위기(2×10^{-3} Pa)에서 각각 1.0, 3.0 과 5.0 시간으로 하였다. 열노출 이후의 재료 강도는 실온에서 측정하였다. 또한, 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 기계적 특성은 3 점 굽힘 시험으로 25 $^{\circ}\text{C}$, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 및 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 평가하였다. 균일한 시험 환경을 조성하기 위하여 시험편은 각각의 시험온도에서 1 시간 동안 유지하였다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 시험편 치수는 $1 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ 으로 하였다. 3 점 굽힘 시험에 있어서 스펀(Span)길이와 크로스헤드의 속도는 각각 18 mm 와 0.5 mm/min 이다.

3. 결론 및 토론

3.1 밀도와 미세구조

복합 슬러리의 제조에 사용한 초기 탄화규소와 탄소의 혼합비 변화에 따른 반응소결 탄화규소의 밀도와 잔류실리콘의 함량을 Table 1 에 나타내었다. 반응소결 공정은 다공질 예비성형체 내부에 존재하는 기공이나 공공을 용융 실리콘으로 채움으로써 탄화규소 단체에 우수한 밀도를 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러나, 반응소결 탄화규소의 밀도와 잔류실리콘 함량은 복합 슬러리의 제조에 사용한 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비에 따라 다른 양상을 나타내고 있다. 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3 인 복합 슬

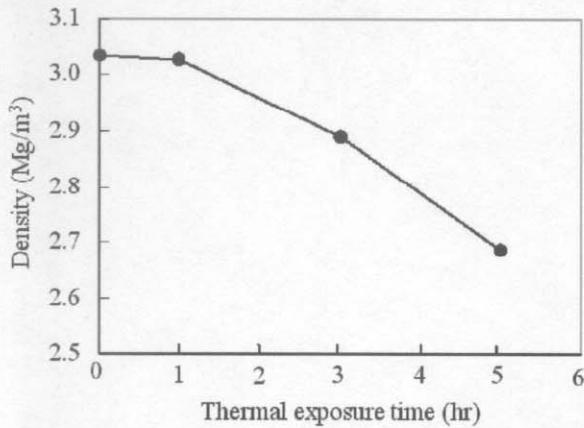


Fig. 1 Effect of thermal exposure time on the density of RS-SiC material with the C/SiC composition ratio of 0.3.

러리를 사용한 경우, 반응소결 탄화규소는 3.0 Mg/m^3 의 우수한 밀도를 나타내었으며, 또한 분포된 잔류실리콘의 함량은 약 24%를 나타내었다. 특히, 이러한 잔류실리콘의 함량은 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.1과 1.0인 경우의 약 50%정도에 해당한다.

Fig. 1은 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비를 0.3으로 하여 제조한 반응소결 탄화규소의 밀도에 미치는 열노출 시간의 영향을 나타낸다. 열노출 온도는 1400°C 이다. 반응소결 탄화규소의 밀도는 1시간의 열노출 시간에 대해서는 그다지 영향을 미치지 않지만 열노출 시간이 증가함에 따라 크게 감소한다는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2에서도 나타나지만 반응소결 탄화규소 내부에 존재하는 잔류실리콘이 소실되어 기공 또는 공공으로 잔존하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 열노출 시간에 따른 반응소결 탄화규소의 미세구조를 나타낸다. 반응소결 탄화규소는 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3인 복합 슬러리를 사용하여 제조하였다. 또한, EDS를 사용하여 미세조직 내부의 각 상을 분석하였다. 열노출 시험을 하지 않은 반응소결 탄화규소의 미세조직에는 기공이나 공공과 같은 소결 결함은 거의 나타나지 않고 탄화규소와 잔류실리콘의 두 종류로만 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 그러나, 열노출 시간이 증가함에 따라 반응소결 탄화규소의 미세 조직은 크게 변화하였다. 다시 말하면, 열노출 후, 잔류실리콘 상들의 증발로 인해 많은 양의 기공들이 미세 조직을 형성한다는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상이 열노출된 반응소결 탄화규소의 밀도를 저하시킨 원인이라고 생각된다. 따

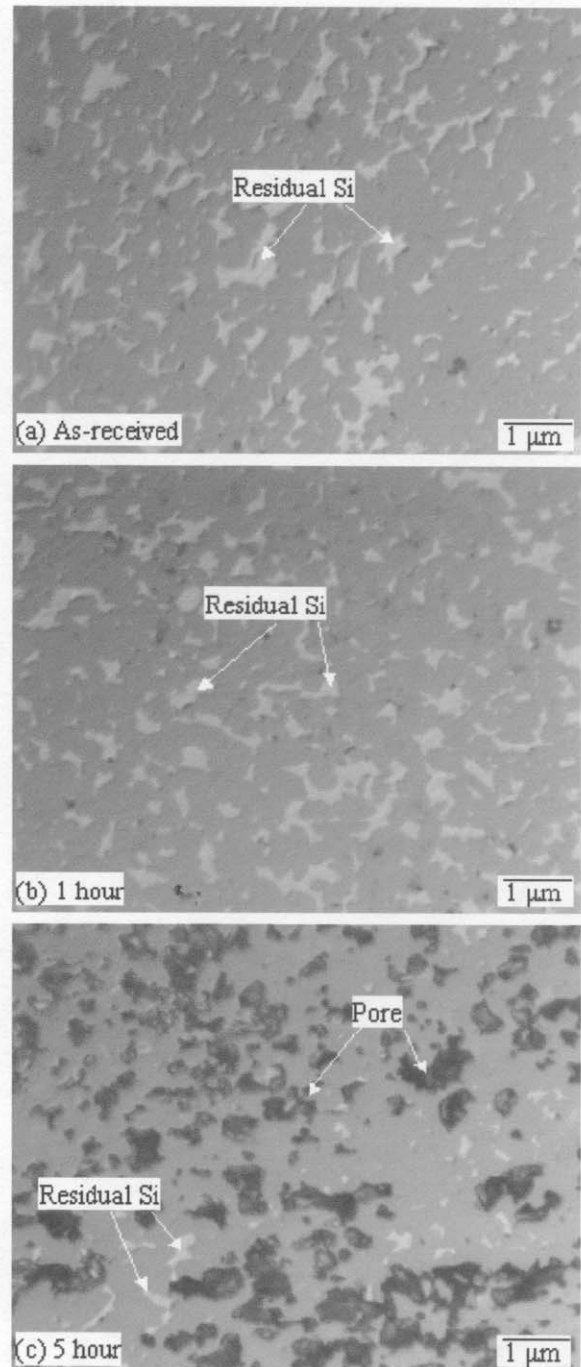


Fig. 2 Microstructures of RS-SiC material depending on the thermal exposure times.(C/SiC composition ratio in the complex slurry : 0.3)

라서, 고온에서 장시간의 열 이력에 의한 반응소결 탄화규소의 밀도저하는 재료의 실용화에 상당한 제한을 유발하므로 잔류실리콘 함량은 반드시 억제되어야 한다.

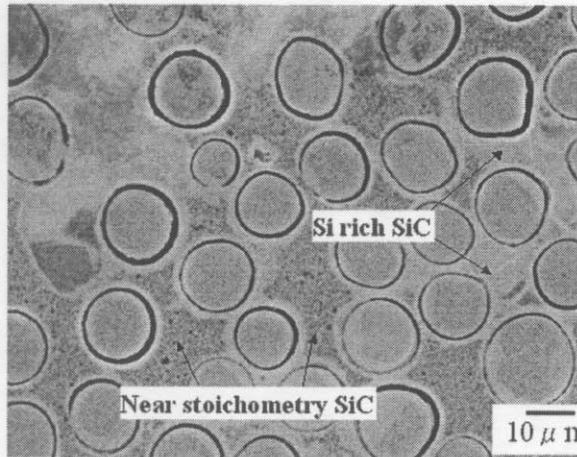


Fig. 3 Microstructures of RS-SiC_f/SiC composites.

Fig. 3 은 Hi-Nicalon SiC 섬유로 강화시킨 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 미세구조를 나타낸다. 또한, 미세조직 내부의 각 상은 EDS 를 사용하여 분석하였다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 밀도는 약 2.8 Mg/m³ 를 나타내었다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료에서는 Hi-Nicalon SiC 섬유들의 심한 변형도 관찰되고 다소 기공도 존재하지만 치밀한 기지재가 형성된다는 것을 알 수 있다. 그러나 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 기지재 조직은 규소와 탄소의 함량에 따라 두 가지 종류의 탄화규소 상을 형성하고 있다. Si/C 의 비율이 약 0.9 인 준 결정성 탄화규소 상에 비해 Si/C 의 비율이 약 1.7 인 규소 함량이 높은 탄화규소가 기지재 미세조직에 크게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 기지재의 화학적 불균질성은 반응하지 않은 미세한 탄소와 잔류실리콘 상들이 존재하기 때문이라고 생각된다.

3.2 기계적 특성

복합 슬러리의 제작에 사용한 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 반응소결 탄화규소의 강도에 미치는 영향을 Table 1 에 나타내었다. 반응소결 탄화규소는 전형적인 취성 파괴거동을 나타내었다. 반응소결 탄화규소의 강도는 복합슬러리의 제작에 사용한 탄소함량이 늘어남에 따라 증가한다. 다공질 예비성형체를 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3 인 복합 슬러리를 사용하여 제조하는 경우에, 반응소결 탄화규소는 약 640 MPa 의 우수한 강도를 나타내었다. 또한, Table 1 의 결과에 의하면 반응소결 탄화규소의 강도는 잔류실리콘의 함량에 의존한다. 다시 말하면, 잔류실리콘함량의 감소는 반응소결 탄화규소의 강도 증가에 명백히 기여한다는 것을 알 수 있다. Fig.

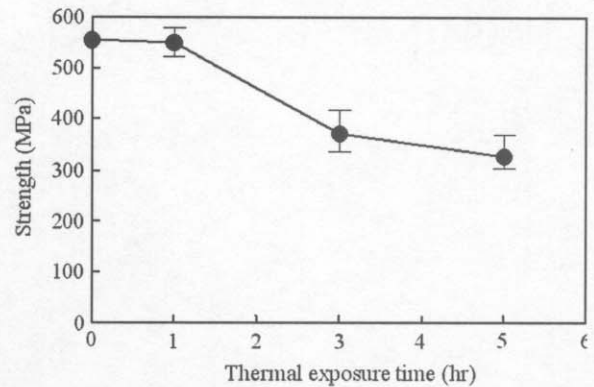


Fig. 4 Effect of thermal exposure times on the strength of RS-SiC materials.

4 는 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3 인 복합 슬러리를 사용하여 제조한 반응소결 탄화규소의 강도에 미치는 열노출 시간의 영향을 나타낸다. 반응소결 탄화규소의 강도 특성은 Fig. 1 에 나타난 열 노출 시험에 의한 밀도의 감소와 유사한 경향을 나타내고 있다. 1400 °C 의 열 노출 온도에서 열 노출시간이 증가함에 따라 반응소결 탄화규소의 강도는 크게 감소하고 있다. 특히, 5 시간의 열 노출 후 반응소결 탄화규소의 강도는 약 320 MPa 를 나타내었다. 이러한 강도 레벨은 반응소결 탄화규소 상온강도의 약 50 %에 해당한다. 이것은 고온에서의 열노출 중에 잔류실리콘 상이 소실되어 기공으로 전환됨에 따라 밀도가 크게 감소한 것이 원인이라고 생각된다. Fig. 5 는 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료의 고온 강도를 나타낸다. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 최대하중을 지나서는 비교적 안정된 균열전파를 나타내는 연성적인 파괴거동을 나타내었다. 이것은 Fig. 6 의 파단면에서 알 수 있듯이 균열이 계면에서 정지된 후에 계면에서 박리를 확장적으로 발생시키고 섬유 풀아웃(Pull-out)과 섬유 판단을 유발하여 균열전파 경로를 변화시키기 때문이라고 생각된다.

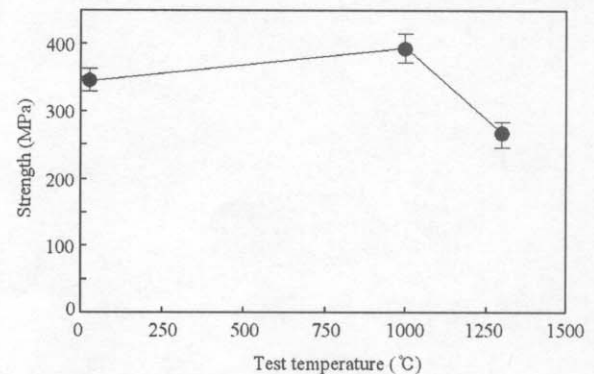


Fig. 5 Effect of test temperatures on the strength of RS-SiC_f/SiC composites.

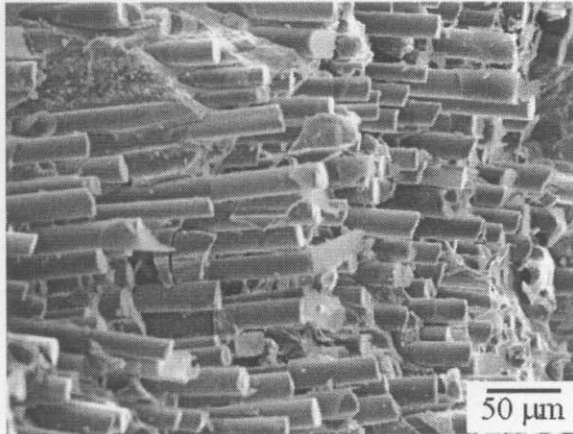


Fig. 6 Fracture surface of RS-SiC_f/SiC composites obtained from the three point bending test.

반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 상온에서 약 330 MPa 의 강도를 나타내었다. 또한, 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 1000 °C의 실험온도에서 상온강도가 약간 증가하는 경향을 나타내지만 1300 °C 의 실험온도에서는 급격하게 감소하고 있다. 이것은 1000 °C 이상에서의 Hi-Nicalon 섬유 의 급격한 열화와 기지재 조직의 불균질성 때문에 발생한 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 탄소와 초기 탄화규소 입자들의 혼합비가 0.3 인 복합 슬러리를 사용하여 예비성형체를 제조하는 경우, 반응소결 탄화규소는 약 24 % 정도의 잔류실리콘 양을 함유하고 있지만 3.0 Mg/m³ 의 밀도와 640 MPa 정도의 강도를 나타내었다. 반응소결 탄화규소는 고온에서의 열 노출시간이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 반응소결 탄화규소는 고온에서의 열 노출과정에 의해 잔류실리콘 입자들이 많은 양의 공공으로 변화하고 상온 강도는 열처리 시간이 증가함에 따라 크게 감소하였다.

3. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 약 2.8 Mg/m³ 의 밀도를 나타내었다. 그러나, 기지재 미세조직에서는 결정성 탄화규소 뿐만 아니라 준결정성 탄화규소, 실리콘의 함량이 높은 탄화규소, 미반응 탄소 및 잔류실리콘이 존재하여 화학적 불균질성을 나타내었다.

4. 반응소결 SiC_f/SiC 복합재료는 약 330 MPa 의 상온강도를 나타내었다. 이러한 상온강도는 1000 °C의 온도까지 유지되지만 1300 °C의 온도에서 급격히 감소하였다.

후 기

본 연구는 동의대학교 BK21 사업과 한일거점대학 프로그램(FY 2002)에 의해 수행되었으며 관계자들에게 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) A. Hasegawa, A. Kohyama, R. H. Jones, L. L. Snead and P. Fenici, (2000) "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, **283-287** 128-137.
- (2) K. Ehrlich, (2001) "Materials research towards a fusion reactor", *Fusion Engineering and Design*, **56-57** 71-82.
- (3) K. Sato, A. Tezuka, O. Funayama, T. Isoda, Y. Terada, S. Kato and M. Iwata, (1999) "Fabrication and pressure testing of a gas-turbine component manufactured by a preceramic-polymer-impregnation method", *Composites Science and Technology*, **59** 853-859.
- (4) D. Brewer, (1999) "HSR/EPM combustor material development program", *Materials Science & Engineering*, **A261** 284-291.
- (5) T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto, (1999) "Development of Continuous SiC Fiber-Reinforced Reaction Sintered SiC matrix Composites", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107** [4] 327-334.
- (6) M. Wilhelm, M. Kornfeld and W. Wruss, (1999) "Development of SiC-Si composites with fine-grained SiC microstructures", *Journal of European Ceramic Society*, **19** 2155-2163.
- (7) S. Suyama, Y. Itoh, A. Kohyam and Y. Katoh, (2002) "Effect of residual silicon phase on reaction-sintered silicon carbide", *Ceramic Transactions*, **144** 181-185.