

반응소결 탄화규소 다공체의 기계적 특성

황성식[†] · 박상환* · 한재호* · 한경섭* · 김찬목

국민대학교 자동차공학과

*한국과학기술연구원 복합기능 세라믹스 연구센터

(2002년 9월 11일 접수; 2002년 9월 23일 승인)

Mechanical Properties of Porous Reaction Bonded Silicon Carbide

Sung-Sic Hwang[†], Sang-Whan Park*, Jae-Ho Han*, Kyung-Sop Han* and Chan-Mook Kim

Department Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*Multi-Functional Ceramics Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received September 11, 2002; Accepted September 23, 2002)

초 록

차세대 발전 시스템에서 사용되는 고온 가스 필터용 지지층 소재를 제조하기 위하여 용융 Si 침윤 방법으로 기공율이 32~36%, 주기공 크기가 37~90 μm 범위를 갖는 고강도 다공질 반응소결 탄화규소(RBSC)를 개발하였다. 반응소결 탄화규소 다공체의, 최대 파괴강도는 120 MPa이었으며, 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체에서는 SiC 입자 사이에 SiC/Si로 이루어진 기지상이 형성되어 있기 때문에 파괴 강도 및 열충격 특성이 점토 결합 탄화규소 다공체 보다 우수하였다. 반응소결 탄화규소 다공체의 기공율 및 기공 크기는 잔류 Si의 양 및 성형체에 사용한 SiC 입자 크기에 따라 다르게 나타났다.

ABSTRACT

Porous reaction bonded SiC with high fracture strength was developed using Si melt infiltration method for use of the support layer in high temperature gas filter that is essential to develop the next generation power system such as integrated gasification combined cycle system. The porosity and pore size of porous RBSC developed in this study were in the range of 32~36% and 37~90 μm respectively and the maximum fracture strength of porous RBSC fabricated was 120 MPa. The fracture strength and thermal shock resistance of porous RBSC fabricated by Si melt infiltration were much improved compared to those of commercially available porous clay bonded SiC due to the formation of the strong SiC/Si interface between SiC particles. The characteristics of pore structure of porous RBSC was varied depending on the amounts of residual Si as well as the size of SiC particle used in green body.

Key words : RBSC, Infiltration, Si, SiC

1. 서 론

최근에는 화석연료를 사용하는 에너지 산업 전 분야에 걸쳐 환경보호 및 에너지 효율 증대를 위해 Integrated Gasification Combined Cycle(IGCC) 시스템과 같은 차세대 발전 시스템이 개발되고 있으며, 차세대 발전 설비 분진 필터는 850°C~1200°C, 20~30 기압의 조건 하에서 5 μm 크기 이하의 분진을 10 ppm 이하로 유지될 수 있도록 분진을 제거하여야 하며 고온, 부식 및 기계적 응력 하에서 1년 이상 안정적으로 작동할 수 있어야 한다.¹⁻³⁾ IGCC 분진 필터 소재로 내열, 내부식성을 갖춘 점토 결합 탄화규

소(clay-bonded silicon carbide) 분진 필터가 개발되어 사용되고 있으나, 점토 결합 탄화규소 다공체는 낮은 파괴 강도 및 사용조건에서 유리질의 열화현상 등으로 인하여 차세대 발전 시스템의 안정적인 운전에 큰 문제점이 지적되고 있다. 현재 미국에서는 섬유 강화 세라믹 고온 가스 필터 및 고온가스 필터 시스템 개발을 위한 연구 개발이 수행되고 있다. 섬유 강화 세라믹 필터는 기존에 상용화 되던 점토 결합 탄화 규소 보다 중량의 감소, 필터 두께 감소에 따른 back pressures 감소 및 고온에서 장기 기계적 특성이 우수한 것으로 나타났지만 높은 제조단가 때문에 실제 응용은 극히 제한된다. 따라서, 차세대 발전 시스템에서 요구되는 고온용 가스 필터 개발을 위하여 가격 경쟁력이 높고 우수한 열, 기계적 특성을 갖는 다공질 세라믹 소재 및 그 제조공정 기술 개발이 요구되고 있다.

반응소결 탄화규소(RBSC, Reaction Bonded Silicon Car-

[†]Corresponding author : Sung-Sic Hwang
E-mail : s.shwang@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5484 Fax : +82-2-958-5489

bide)는 내열, 내 부식성 및 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 제조공정의 경제성이 높기 때문에 고온 열 교환기 소재, 고온 구조재료, radiant tube 및 mechanical seal 등에 주로 응용되고 있다. 또한, RBSC는 소결 후 성형체의 원래의 치수와 형상을 유지할 수 있기 때문에 최소한의 가공만으로 원하는 형태의 탄화규소 제품을 제조할 수 있기 때문에 새로운 응용 분야를 개척하는데 있어 상업적 가치는 높은 것으로 평가되고 있다.^{4,8)} 최근에는 고순도 다공질 RBSC 제품이 IC 제조에서 사용되는 etching gas 용 electrode 및 dispersion board로 사용되고 있다.⁹⁾

다공질 RBSC 제조 기술은 SiC 및 carbon으로 이루어진 성형체에 용융 Si를 침윤시켜 제조된 RBSC를 1800°C 이상의 고온에서 잔류 Si 중 일부를 증발시켜 다공질 RBSC를 제조하는 기술 및 성형체에 과잉 graphite를 사용하여 미반응 graphite 입자를 산화시켜 제거하여 다공질 RBSC를 제조하는 기술이 알려져 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 기존의 다공질 RBSC 제조공정은 다공질 RBSC 내 기공의 미세구조 및 기공구조를 제어하는데 있어 어려움이 있으며, 이들 재료의 기계적 특성에 관한 연구 결과는 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 차세대 발전 설비용 분진 필터의 지지층으로 사용될 수 있는 고강도 RBSC 다공체 소재 및 제조공정에 관한 연구가 이루어졌다. 180 및 250 μm 크기를 갖는 SiC 입자 표면을 카본 source로 코팅하여 성형체를 제조한 후 용융 Si의 침윤에 의한 반응소결 공정을 사용하여 다공질 RBSC를 제조하였으며, 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 기계적 특성, 기공율 및 기공의 크기를 잔류 Si의 양에 따라 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료의 특성은 Table 1에 요약하였으며, SiC/phenol resin/carbon black powder 성형체 제조공정은 다음과 같다. 일정 비로 혼합된 SiC와 carbon black 분말을 증류수에 분산제 및 phenol resin을 첨가하여 ultrasonification 방법으로 분산 혼합하여 성형체 제조용 슬러리를 제조하였으며, 슬러리 내 solid loading은 50~70% 범위로 하였다. SiC/carbon black/phenol resin계 슬러리를 100×100×50 mm mold에 주입한 후 80°C에서 24시간 건조하여 성형체를 제조하였다. 건조된 성형체 표면에 존재하는 과잉의 phenol resin 및 carbon source를 제거한 후

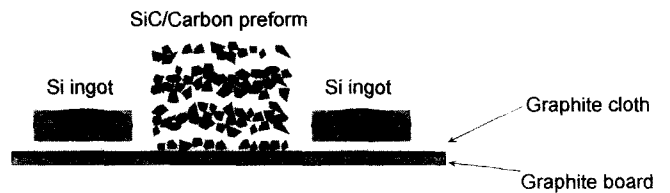


Fig. 1. Schematics of experimental set-up for Si melt infiltration to fabricate porous RBSC.

용융 Si의 침윤 공정에 사용하였다. 용융 Si의 침윤은 1500~1550°C 온도 범위 및 진공 분위기($< 10^{-1}$ torr) 하에서 10~60 분간 흑연 반응로를 사용하여 이루어졌다. 용융 Si의 침윤은 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 carbon cloth 위에 SiC/carbon source 성형체 및 Si ingot를 위치시켜 이루어졌다. 본 연구에서는 제조된 다공질 반응소결 탄화규소내 잔류 Si 양이 8~30% 범위 내에 있도록 Si 침윤 양을 조절하였으며, 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도 및 미세구조 변화를 조사하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소내 잔류 Si의 양은 용융 Si 침윤 후 시편 무게 변화로부터 계산하여 사용하였다.

다공질 반응소결 탄화규소의 결정상을 분석하기 위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절분석(XRD)을 수행하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 연마표면 및 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. SEM을 이용한 미세구조 관찰에서는 시편 표면에 전도성 피막 코팅을 하지 않은 상태에서 secondary electron image 및 back scattered electron image를 관찰하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 상온 기계적 특성은 3×4×30 mm 크기의 다공질 반응소결 탄화규소 시편을 가공하여 표면 연마 한 후 상온에서 3 점 굽힘강도 측정 방법으로 조사하였으며, 이때 cross head speed는 0.5 mm/min이었다. 또한, 열 충격 강도를 조사하기 위하여 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 및 250 μm 크기의 SiC 입자로 제조된 상용 clay bonded SiC 다공체 (schmarcher type 20)를 900°C에서 24시간 산화시킨 후 상온으로 급냉한 시편의 3점 굽힘강도를 측정하였다. 또한, 다공질 반응소결 탄화규소의 기공 크기, 기공크기 분포 및 기공율은 mercury pore sizer를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Characteristics of Materials Used

Materials	Supplier	Remark	Purity
SiC	Showa denko	180, 250 μm	>99.5%
Graphite	SEC, Japan	5, 10 μm	>99.5%
Phenol resin	Kolon chemical	KSP-5010	Carbon contents >60%
Carbon black	Korea carbon black	N774	Carbon contents >90%

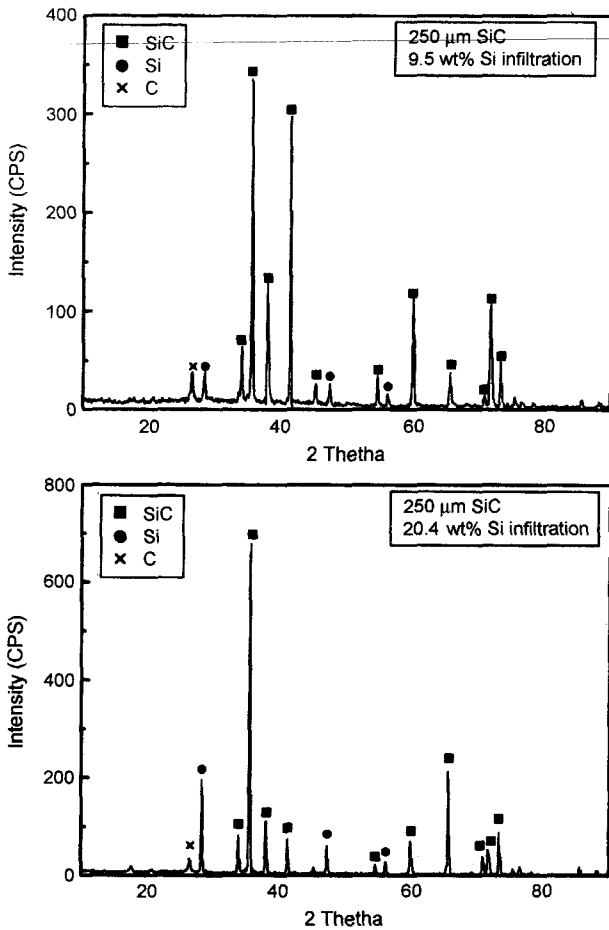


Fig. 2. XRD patterns of porous RBSC fabricated by Si melt infiltration process using SiC powder(250 μm)/phenol resin/carbon black preform.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SiC powder(250 μm)/phenol resin/carbon black 으로 이루어진 성형체를 용융 Si 침윤 방법으로 제조한 다공질 반응소결 탄화규소의 XRD pattern 결과이다. 용융 Si 침윤 및 반응으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소는 SiC, Si 및 graphite로 구성되어 있다. XRD pattern에서 나타난 것과 같이 다공질 반응소결 탄화규소에서 나타나는 graphite 결정상은 성형체내에서 미 반응 카본이 용융 Si 과 카본과의 반응시 SiC 생성열에 의해 graphite 결정상으로 전이되어 나타나는 것으로 생각된다. 다공질 반응소결 탄화규소 내의 graphite 미 반응상 및 잔류 Si 상은 SiC 입자 표면에 균질한 카본 코팅 층의 형성 또는 용융 Si과의 반응시간을 증가 시킴으로써 감소 시킬 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, 성형체에서 phenol resin이 열분해되며 형성된 glassy carbon은 용융 Si과 반응 시 glassy carbon 표면에 치밀한 SiC layer가 형성되어 용융 Si과



(a)

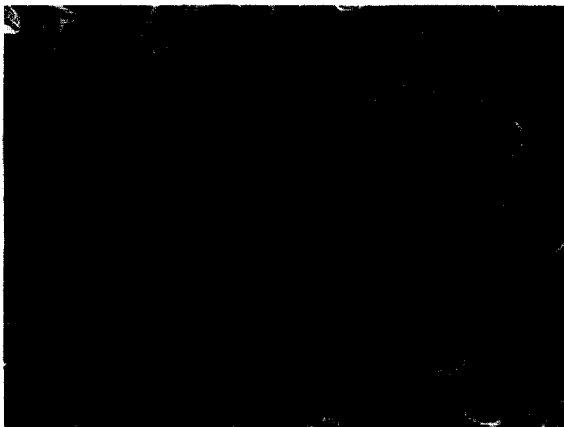


(b)

Fig. 3. SEM microstructures of porous RBSC fabricated by Si melt infiltration; (a) secondary electron image, (b) back scattered electron image.

glassy carbon 사이의 반응속도를 현저하게 감소시키기 때문에 잔류 graphite 상을 최소화하기 위해서는 phenol resin 열분해 조건제어에 대한 고찰이 요구된다.

Fig. 3은 다공질 반응소결 탄화규소의 SEM back scattered electron image 및 secondary electron image를 보여준다. 다공질 반응소결 탄화규소의 미세구조는 크게 SiC 입자, 개기공, SiC 입자를 연결 시켜주는 neck 기지상으로 이루어져 있다. Carbon source로 코팅 된 SiC 입자는 성형체내로 용융 Si 침윤 시 SiC 입자 표면에 코팅된 카본 source와 용융 Si과의 반응으로 β-SiC가 형성되어 SiC 입자 사이에 SiC/Si로 이루어진 neck 기지상을 형성하게 된다. EPMA 분석 결과로부터 Fig. 3(b)에서 밝은 회색으로 나타난 부분이 잔류 Si이며, 어두운 회색 부분이 SiC powder 또는 용융 Si과 carbon source와의 반응으로 형성된 SiC 상으로 나타났다. SiC 입자 사이 잔류 Si에 인접한 검은색으로 나타나는 부분이 미반응 graphite 상으로 조사되었다.



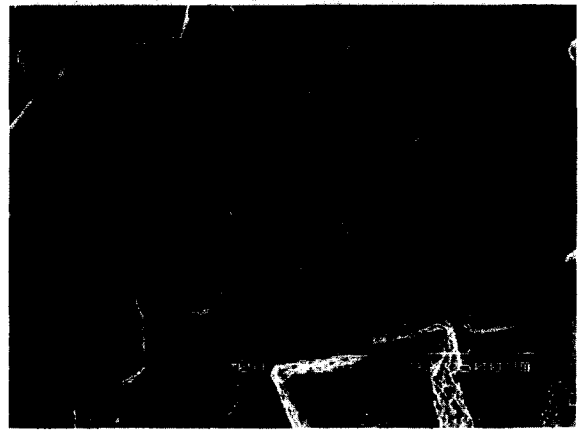
(a)



(b)



(a)



(b)

Fig. 4. SEM microstructures of porous RBSC using SiC powder (180 μm)/carbon black/phenol resin perform; amount of residual Si (a) 11.5 wt%, (b) 17.2 wt%.

Fig. 5. SEM Microstructure of porous RBSC using SiC powder (250 μm)/carbon black/phenol resin perform; amount of residual Si (a) 13.2 wt%, (b) 15 wt%.

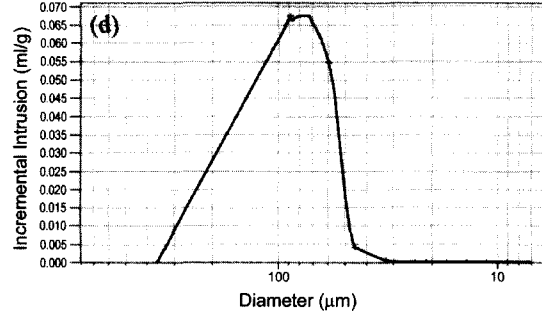
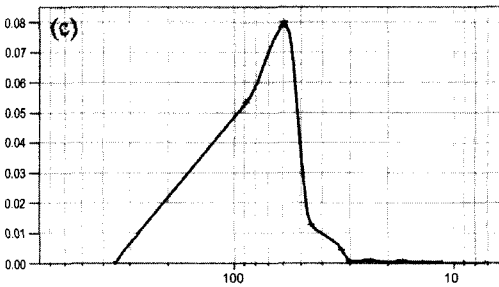
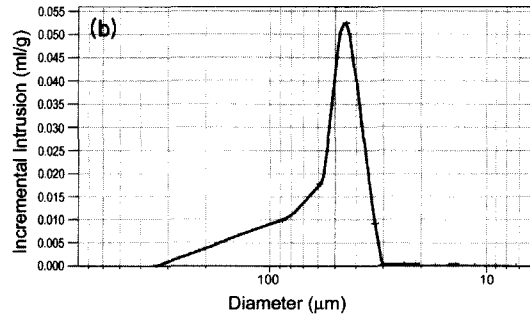
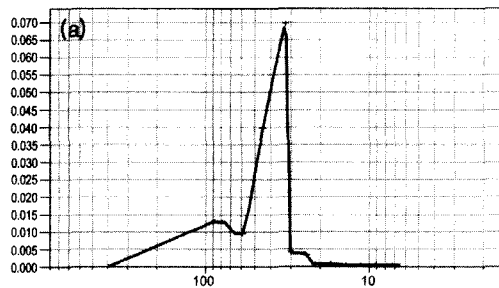


Fig. 6. Pore size distributions in porous RBSC as a function of amount of residual Si; (a) 11.5 wt%, (b) 21.8 wt%, (c) 15 wt%, (d) 19 wt% (SiC particle size used in perform (a) and (b) 180 μm, (c) and (d) 250 μm).

Figs. 4 및 5는 180 및 250 μm 크기의 SiC powder/phenol resin/carbon black으로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 미세구조를 잔류 Si의 양에 따라 보여준다. 용융 Si 침윤 공정시 사용된 Si 양이 증가시킴에 따라 SiC 입자 사이를 연결시켜 주는 neck 부분의 두께가 증가하여 다공질 반응소결 탄화규소내 기공의 크기가 감소되는 것이 관찰되었다.

용융 Si 침윤에 의해 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 미세구조로부터 카본 source가 코팅된 SiC powder로 이루어진 다공질 성형체에서 용융 Si의 침윤 기구는 다음과 같이 설명된다. SiC 입자 표면에 코팅된 phenol resin의 열분해로 형성된 pyro-carbon 및 carbon black과 같은 carbon source는 가열공정에서 SiC 입자표면에 SiO₂의 형성을 억제할 뿐만 아니라 용융 Si과의 반응으로 β -SiC를 형성하여 SiC 입자 표면에 용융 Si의 reactive wetting이 일어나게 된다. 따라서, 용융 Si은 SiC 입자로 이루어진 기공을 따라 침윤되지 않고 SiC 입자 표면을 따라 우선적으로 침윤되어 성형체내 SiC 입자 사이에 SiC/Si로 이루어진 neck 기지상을 형성하여 반응소결 탄화규소 다공체를 형성하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 SiC (180 및 250 μm) powder/phenol resin/carbon black으로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체 내 기공 분포를 잔류 Si의 양에 따라 보여준다. 180 및 250 μm 크기의 SiC powder로 이루어진 다공질 반응소결 탄화규소의 기공율은 각각 38~41 및 32~34 vol%이었으며, 주기공 크기는 각각 37~45 μm 및 60~90 μm 정도이었으며, 잔류 Si의 양이 증가될수록 neck 기지상의 두께 증가에 따라 주기공의 크기 및 기공율은 감소하였다.

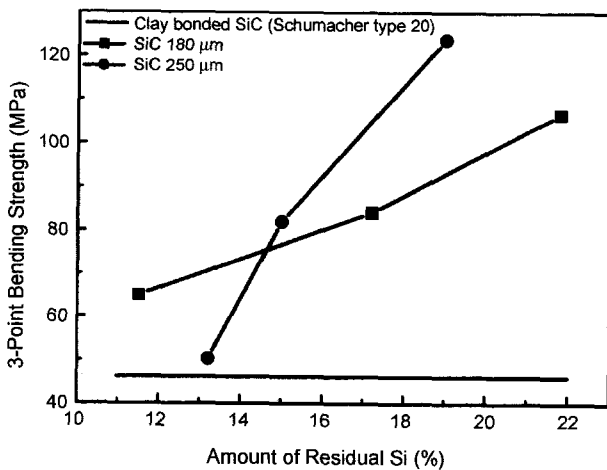
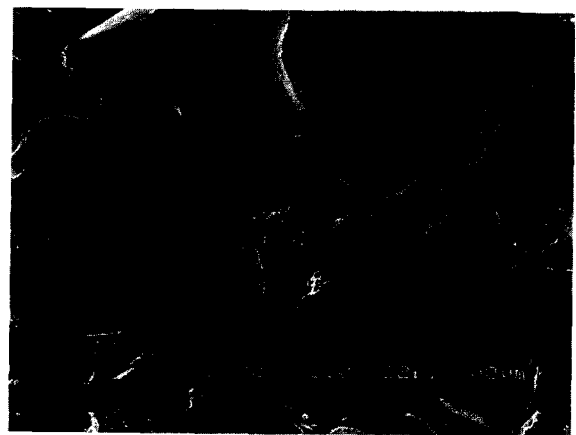


Fig. 7. 3-Point bending strength of clay bonded SiC and porous RBSC using SiC powder(180, 250 μm)/carbon black/phenol resin as a function of amount of residual Si.

Fig. 7은 SiC powder(180 및 250 μm)/phenol resin/carbon black으로 제조된 성형체내에 용융 Si 침윤 방법으로 반응소결된 다공질 반응소결 탄화규소 및 상용 clay bonded SiC 다공체 (250 μm 크기 SiC 입자 다공체, schumacher type 20)의 굽힘강도의 변화를 성형체에 사용한 SiC 입자크기 및 침윤된 Si 양의 변화에 따라 보여준다. 180 μm 크기의 SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용하여 제조한 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도는 잔류 Si의 양이 11 wt%에서 21 wt%로 증가됨에 따라 파괴강도는 64 MPa에서 106 MPa로 증가되었으며, 250 μm 크기의 SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용하여 제조한 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도는 잔류 Si 양이 13 wt%에서 19 wt%로 증가됨에 따라 파괴강도는 50 MPa에서 123 MPa로 증가되었다. 잔류 Si 양의 증가에 따른 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도의 증가는 용융 Si과 carbon source 사이의 반응으로 neck 기지상에 형성되는 SiC 분율의 증



(a)



(b)

Fig. 8. SEM microstructures of fracture surface of (a) porous RBSC using SiC powder(180 μm)/carbon black/phenol resin perform (residual Si : 17.2 wt%), (b) porous RBSC using SiC powder(250 μm)/carbon black/phenol resin perform (residual Si : 15 wt%).

가 및 지지상 두께 증가로 생각된다. 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도는 clay bonded SiC 다공체의 파괴강도보다 현저하게 증가되었다. 용융 Si 침윤 방법으로 제조한 다공질 반응소결 탄화규소의 높은 파괴강도는 성형체내 SiC 입자사이에 성형체내 카본과 용융 Si 사이에서의 반응으로 높은 강도의 SiC/Si neck 지지상의 형성에 따른 것으로 생각된다. SiC powder 크기에 따른 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도 변화는 침윤된 Si 양이 적은 시편에서 크게 나타나지 않았으나, 침윤된 Si 양이 많은 시편에서는 성형체내 SiC 입자 크기가 증가 될수록 크게 나타났다. 큰 SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용한 반응소결 탄화규소 다공체의 높은 파괴강도는 SiC 입자 사이의 neck 지지상의 면적 증가 및 SiC powder 사이에서 entrap되는 carbon source의 양 증가에 의해 SiC/Si로 이루어진 neck 지지상내 SiC 함량 증가에 따라 파괴강도가 증가되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 반응소결 탄화규소 다공체의 파단면의 미세구조를 보여주며, 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴는 SiC 입자 사이의 neck 지지상 뿐만 아니라 SiC 입자가 전단

되면서 파괴가 일어나는 것으로 관찰되었다.

Fig. 9는 180 및 250 μm 크기의 SiC 입자로 이루어진

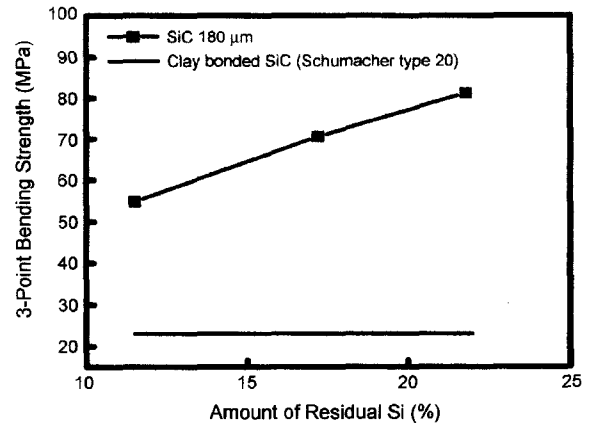


Fig. 10. 3-Point bending strength of quenched porous RBSC using SiC (180 μm) powder/carbon black/phenol resin as a function of amount of residual Si after oxidation at 900°C for 24 h.

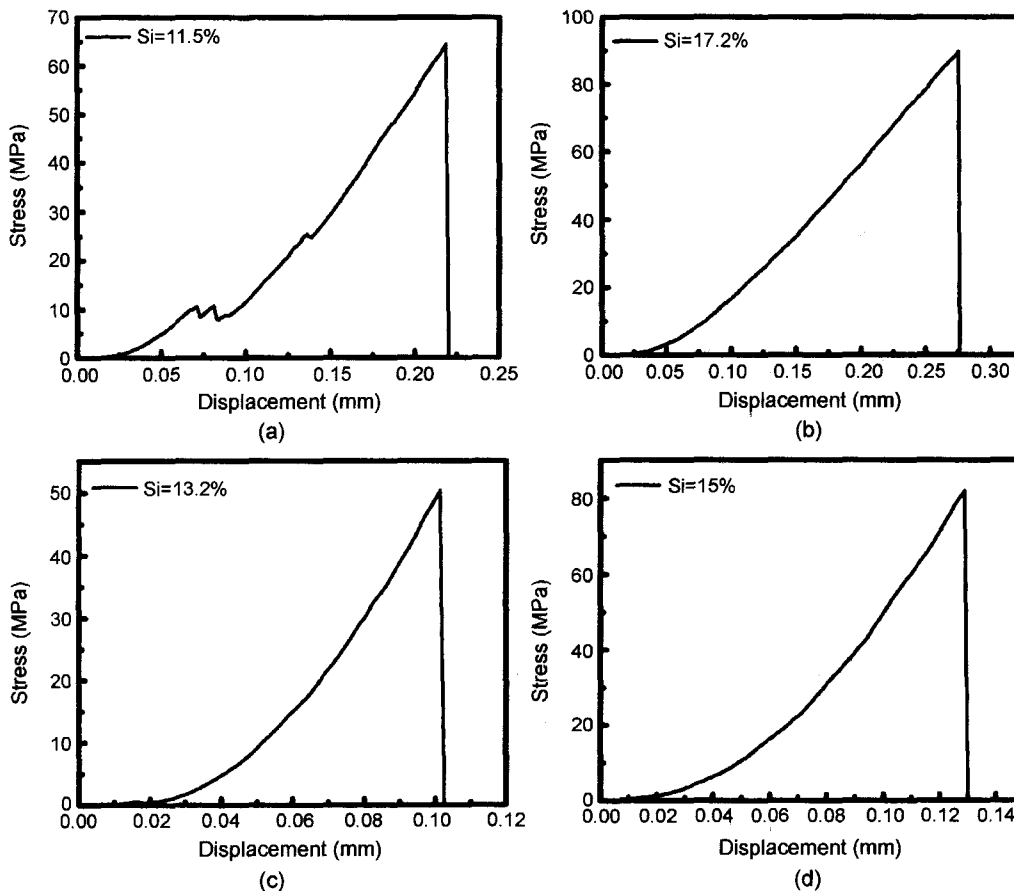


Fig. 9. Stress vs displacement curves for porous RBSC with variations of amount of residual Si; (a) and (b) SiC particle size 180 μm, (c) and (d) SiC particle size 250 μm.

성형체를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 상온에서 굽힘강도 시험시 나타나는 displacement 변화에 따른 stress 변화 curve를 보여준다. 180 μm 및 250 μm 크기 SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용한 반응소결 탄화규소 다공체에서 displacement 크기는 각각 0.20~0.27 mm 및 0.10~0.13 mm이었으며, 반응소결 탄화규소 다공체에서는 초기에 표면 기공의 파괴에 따른 비교적 큰 displacement가 나타난 후 취성 파괴가 나타났다.

Fig. 10은 180 μm 크기의 SiC 입자로 이루어진 성형체를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소를 900°C에서 24시간 산화 열처리 후 급냉 시킨 반응소결 탄화규소 다공체의 상온 굽힘강도 변화를 잔류 Si의 양에 따라 보여준다. 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도는 잔류 Si 양에 따라 54~91 MPa로 산화 및 급냉 시키지 않은 시편 강도의 80%를 유지하였으나, Clay bonded SiC 다공체(Schumacher type 20 filter)의 파괴강도는 50% 감소하였다. 따라서, 반응소결 탄화규소 다공체에서 형성된 SiC/Si 기지 강도가 Schumacher type 20 filter에서 채택된 glass 기지상 보다 열 충격 강도가 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

차세대 발전 시스템에서 사용되는 고온 가스 필터용 고강도 지지층 소재를 제조하기 위하여 용융 Si 침윤 방법으로 고강도 다공질 반응소결 탄화규소를 제조하였다. 본 연구에서 용융 Si 침윤 및 반응으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체의 기공율은 32~36%, 주기공 크기가 주기공 크기는 37~90 μm 범위이었다. 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도는 잔류 Si의 양에 따라 65~120 MPa이었으며, 반응소결 탄화규소 다공체는 SiC 입자 사이에 카본과 용융 Si의 반응으로 높은 강도의 SiC/Si로 이루어진 기지상이 형성되어 점토 결합 탄화규소 다공체와 비교하여 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 나타났다. 반응소결 탄화규소 다공체의 기계적 특성 및 기공 특성은 다공체

내 잔류 Si의 양 및 성형체에 사용한 SiC 입자 크기에 따라 형성되는 기공의 크기 차이 및 기지상의 두께 차이에 의해 다르게 나타났다. 반응소결 탄화규소 다공체내 잔류 Si의 양이 증가될수록 다공질 탄화규소의 파괴강도는 증가하였으나, 기공의 크기 및 기공율은 감소하였다.

REFERENCES

1. P. Pastila, V. Helanti, A. P. Nikkila and T. Mantyla, "Environmental Effects on Microstructure and Strength of SiC-based Hot Gas Filters," *J. of the European Ceram. Soc.*, **21** [9] 1261-68 (2001).
2. "Control of Gasifier Mercury Emissions in a Hot Gas Filter: The Effect of Temperature," *Fuel and Energy Abstracts*, **43** [2] 107-8 (2002).
3. J. H. Oh, B. J. Oh, D. J. Choi, G. H. Kim and H. S. Song, "High The Effect of Input Gas Ratio on the Growth Behavior of Chemical Vapor Deposited SiC Films," *J. Mat. Sci.*, **36** [7] 1695-1700 (2001).
4. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-bonded Silicon Carbide," *Spec. Ceram.*, 207-19 (1960).
5. H. W. Kim, H. E. Kim, H. S. Song and J. W. Ha, "Effect of Oxidation on the Room-temperature Flexural Strength of Reaction-bonded Silicon Carbides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] 1601-4 (1999).
6. J. N. Ness and T. F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-bonded Silicon Carbide," *J. Mat. Sci.*, **21** 1377-97 (1998).
7. C. B. Lim, "Microstructure Control of Reaction Sintered Silicon Carbide," Ph. D. thesis, Tokyo Inst. of Tech., September (1989).
8. K. S. Seo and S. W. Park, "Fabrication of Porous RBSC by Si Melt Infiltration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1119-25 (2000).
9. H. Osada, A. Kani *et al.*, "Bending Strength and Electrical Resistivity of Porous Si-SiC Ceramics," *Ceram. Trans.*, **31** 243-47 (1993).
10. U.S. patent US4532091.
11. U.S. patent US4564496.
12. U.S. patent US4710428.