

## Effects of Amounts of Carbon Source and Infiltrated Si on the Porosity and Fracture Strength of Porous Reaction Bonded SiC

Sung-Ho Yun,\* Phung Nhut Tan,\*\* Young-Do Kim,\* and Sang-Whan Park<sup>†</sup>

Korea Institute of Science and Technology

\*Department Materials Science and Engineering, Hanyang Univ.

\*\*Department Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan Univ.

(Received July 8, 2007; Accepted July 23, 2007)

### 침윤된 Si 및 성형체내 Carbon Source의 양이 반응소결 탄화규소 다공체의 기공률 및 파괴강도에 미치는 영향

윤성호\* · Phung Nhut Tan\*\* · 김영도\* · 박상환<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 재료기술연구본부

\*한양대학교 신소재공학과

\*\*성균관대학교 신소재공학과

(2007년 7월 8일 접수; 2007년 7월 23일 승인)

#### ABSTRACT

A porous reaction bonded silicon carbide (RBSC) was fabricated by a molten Si infiltration method. The porosity and flexural strength of porous RBSC fabricated in this study were dependent upon the amount of carbon source used in the SiC/carbon preform as well as the amount of Si infiltrated into the SiC/carbon preform. The porosity and flexural strength of porous RBSC were in the range of 20 vol.~49 vol.% and 38~61 MPa, respectively. With increase of carbon contents and molten Si for infiltration, volume fraction of the pores was gradually decreased, and flexural strength was increased. The porous RBSCs fabricated with the same amount of molten Si show less residual Si around neck with increase of carbon source, as well as a new SiC was formed around neck which resulted in the decreased porosity and improvement of the flexural strength. In addition, decrease of the porosity and increase of the flexural strength were also obtained by increase of the amount of molten Si with the same amount of carbon source. However, it was found that the flexural strength of porous RBSC depends on the porosity rather than the amount of the newly formed SiC in neck phase between SiC particles used as a starting material.

**Key words :** Porous RBSC, Infiltration, Si melt, Silicon carbide

#### 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, IGCC용 고온 가스 분진 필터 지지체로 점토 결합 탄화 규소 (clay-boned silicon carbide)가 많이 사용되고 있으나, 점토 결합 탄화 규소 지지체는 낮은 파괴 강도와 사용조건에서 유리질의 열화 현상 등으로 인하여 차세대 발전 시스템의 안정적인 운전에 큰 문제점으로 지적되고 있다. 현재 미국에서는 섬유 강화 세라믹 고온 가스 필터 및 고온 가스 필터 시스템 개발을 위한 연구 개발이 진행되고 있다. 섬유강

화 세라믹 필터는 기존에 상용화 되던 점토 결합 탄화규소와 비교하여 중량 감소, 필터 두께 감소에 따른 back pressures가 감소하는 이점이 있으며, 고온에서의 장시간 사용 시 우수한 기계적 특성을 나타낸다. 그러나 높은 제조단가 때문에 실용화 예는 극히 미미한 수준이다. 따라서, 차세대 발전 시스템에서는 기존에 상용화 되었던 제품보다 우수한 열적, 기계적 특성을 지니며 가격경쟁력이 높은 다공질 세라믹 소재 및 그 제조공정 기술 개발이 요구되고 있다.<sup>1,2)</sup>

반응소결 탄화규소(RBSC, Reaction Bonded Silicon Carbide)는 내열, 내부식성 및 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 높기 때문에 고온 열 교환기 소재, 고온 구조재료, radiant tube 및 mechanical seal 등에 주로 응용되고 있다. 또한, RBSC는 성형체의 소결 전, 후의 치수 및 형상을 유지할 수 있기 때문에 가공이 거의 필요 없이 탄화규소 제품을 제조할 수 있기 때문에 새로운 응

<sup>†</sup>Corresponding author : Sang-Whan Park  
E-mail : spark@kist.re.kr  
Tel : +82-2-958-5472 Fax : +82-2-958-5509

용 분야를 개척하는데 있어 상업적 가치가 높은 것으로 평가되고 있다.<sup>3-6)</sup>

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 residual graphite 입자를 산화시켜 제거하여 다공질 RBSC를 제조하는 기술이 알려져 있다.<sup>7-9)</sup> 그러나 이 제조공정은 다공질 RBSC 내의 기공의 미세구조 및 기공 구조를 제어하는데 있어 어려움이 있다.

본 연구에서는 차세대 발전 설비용 고온 분진 필터의 지지층으로 사용될 수 있는 고강도 RBSC 다공체 소재 및 제조공정에 관한 연구가 이루어졌다. 250 μm 크기를 갖는 SiC 입자 표면을 carbon source로 coating하여 성형체를 제조한 후 용융 Si의 침윤에 의한 반응소결 공정을 사용하여 다공질 RBSC를 제조하였으며, 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 기계적 특성, 기공률을 침윤 Si 및 carbon source의 변화에 따라 조사하였다.

2. 실험 방법

용융 Si 침윤 방법에 의한 다공질 반응소결 탄화규소

Table 1. Characteristics of Raw Materials Used in This Experiment

Materials	Supplier	Remark	Purity
SiC	Showa denko	250 μm	>99.5%
Phenol resin	Kolong chemical	KSP-5010	46%<carbon content<48%
Carbon black	Korea carbon black	N774	>98.25%
Si ingot	LG siltron	-	>99.9999

Table 2. Composition of Reaction Bonded Silicon Carbide

Sample	SiC (wt%)	Carbon source (wt%)		amount of infiltrated Si melt (wt%)
		carbon black	phenol resin	
1	80	4	2	14
2	77	4	2	17
3	74	4	2	20
4	72	4	2	22
5	79	4	3	14
6	77	4	3	16
7	74	4	3	19
8	71	4	3	22
9	79	4	4	13
10	76	4	4	16
11	72	4	4	20
12	70	4	4	22

제조에 사용된 출발원료의 특성은 Table 1에서 보여주는 것과 같다. 다공질 반응소결 탄화규소 제조를 위하여 기지상 출발 원료로 250 μm 크기의 SiC 입자가 사용되었으며, carbon black 및 phenol resin을 carbon source로 사용하여 SiC/carbon-black/phenol resin으로 구성된 성형체를 제조하였다. 다공질 반응소결 탄화규소는 Si ingot을 사용하여 반응 침윤 방법으로 용융 Si를 성형체 내부로 침윤시켜 제조하였다. 본 연구에서는 carbon source의 양과 침윤 Si의 양이 다공질 반응소결 탄화규소 미세구조 및 파괴강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 성형체내의 carbon source양과 침윤되는 Si양을 각각 변화시켜 소결체를 제조하였다.

본 연구에서 다공질 반응소결 탄화규소 제조에 사용된 성형체(RBSC)의 조성 및 반응 소결 후 침윤된 Si의 양은 Table 2에서 보여주는 것과 같다. 다공질 반응소결 탄화규소 제조용 성형체 제조 공정은 다음과 같이 이루어졌다. 250 μm 크기의 SiC 분말과 carbon black을 건식 혼합한 후 phenol resin을 SiC/carbon black 혼합 분말과 함께 혼합하여 SiC/carbon-black/phenol resin 혼합분말을 제조하였다. SiC/carbon-black/phenol resin 혼합분말을 7kN의 압력으로 일축가압 성형 후 120°C에서 5시간 건조하여 12×25×10 mm 크기의 성형체를 제조하였다.

제조된 SiC/carbon-black/phenol resin 성형체는 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 BN 분말로 코팅된 graphite plate 위에 carbon foil 및 carbon cloth를 순서대로 적층한 후 SiC/carbon-black/phenol resin 성형체 및 Si ingot을 위치시켜 graphite 진공로를 사용하여 반응소결 하였다. 용융 Si 침윤 방법에 의한 다공질 반응소결 탄화규소 제조는 진공분위기(<10<sup>-1</sup> torr) 하에서 침윤온도인 1550°C까지 10 °C/min 속도로 승온하여 1550°C의 온도에서 30분간 유지한 후 노냉 시켰다. 침윤된 Si양은 용융 Si 침윤 전, 후의 시편 무게 변화로부터 계산하여 사용하였다.

다공질 반응소결 탄화규소의 결정상을 분석하기 위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절(XRD)분석을 수행하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 기공률 및 미세구조

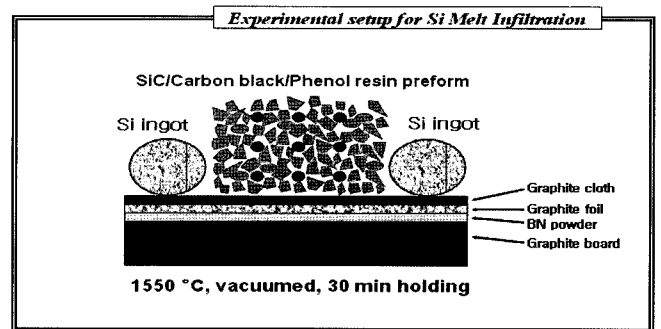


Fig. 1. A schematic of experimental setup for the Si melt infiltration to fabricate a porous RBSC.

를 관찰하기 위해 소결체 연마표면을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 시편표면에 전도성 피막 코팅을 하지 않은 상태에서 BSE(back scattered electron) mode를 이용하여 관찰하였다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도는 표면 연마된 3×4×25 mm 크기 시편을 사용하여 상온에서 3점 굽힘 시험법으로 실시하였으며, 이때의 cross head speed는 0.5 mm/min이었으며, span 길이는 20 mm이었다. 또한 기공률 측정을 위해 SEM image를 standard metallographic method<sup>10)</sup>을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 XRD 분석결과는 Fig. 2에서 보여주는 것과 같으며 용융 Si 침윤 반응으로 제조된 다공질 반응

소결 탄화규소는 α-SiC 및 잔류 Si로 구성되어 있다. 다공질 반응소결 탄화규소에서는 반응소결 시 카본과 용융 Si 사이에서 반응으로 새롭게 형성되는 β-SiC는 생성되는 양이 많지 않기 때문에 XRD pattern에서 나타나지 않는 것으로 생각된다. 침윤 Si의 양이 일정하게 유지하였을 때 carbon source의 양이 증가함에 따라 Fig. 2(b)에서 보여주는 것과 같이 잔류 Si의 양이 상대적으로 감소하는 것으로 나타났다. 용융 Si 침윤 반응 시 carbon source의 양이 증가함에 따라 carbon과 반응하는 용융 Si의 양이 상대적으로 증가하여, 소결체 내의 잔류 Si의 양이 상대적으로 감소되는 것으로 생각된다.

용융 Si의 침윤에 의해 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 소결체는 Figs. 3~4에서 보여주는 것과 같이 용융 Si의 침윤 위치와 관계없이 균일한 기공구조를 보여준다. SiC/carbon-black/phenol resin으로 이루어진 성형체내 용융 Si의 침윤은 성형체내 기공의 크기가 충분히 크기 때문에 용융 Si 침윤은 reaction wetting 및 capillary force에 의해 성형체내 기공을 따라 이루어지지 않고 carbon source가 코팅된 SiC 분말 표면에서 용융 Si의 침윤이 우선적으로 이루어지기 때문에 용융 Si 침윤으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체는 출발 원료로 사용된 SiC 입자 사이에 잔류 Si 및 carbon source와의 반응으로 생성된 β-SiC로 이루어진 neck상을 형성하여 잔류 Si에 의한 기공 막힘 현상을 최소화 시켜 균일한 기공구조를 갖는 것으로 생각된다. Fig. 3은 carbon source의 양이 6 wt%인 성형체를 사용하여 용융 Si의 침윤 양에 따른 미세구조 변화를 보여준다. 용융 Si의 침윤 양이 14 wt%에서 22 wt%로 증가함에 따라 용융 Si 침윤에 의한 반응소결에서 생성되는

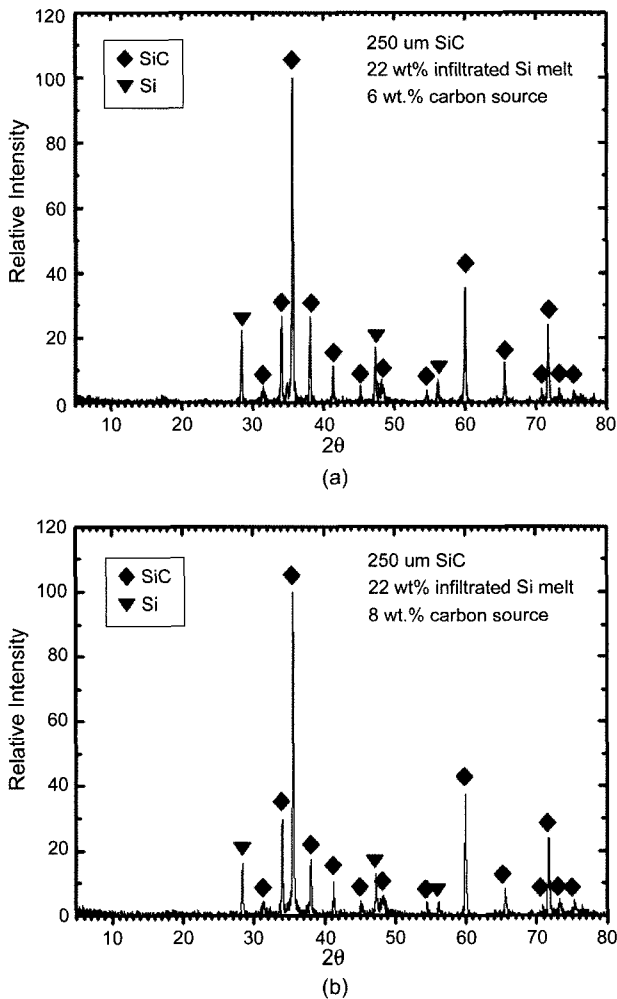


Fig. 2. XRD patterns of the porous RBSC fabricated by Si melt infiltration process using SiC/Phenol-resin/carbon black mixture. : amount of infiltrated Si melt, amount of carbon source (a) 22 wt.%, 6 wt.%, (b) 22 wt.%, 8 wt.%.

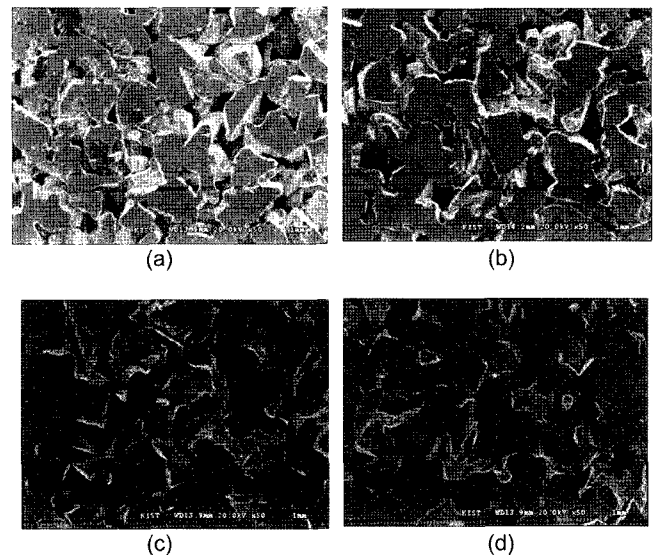
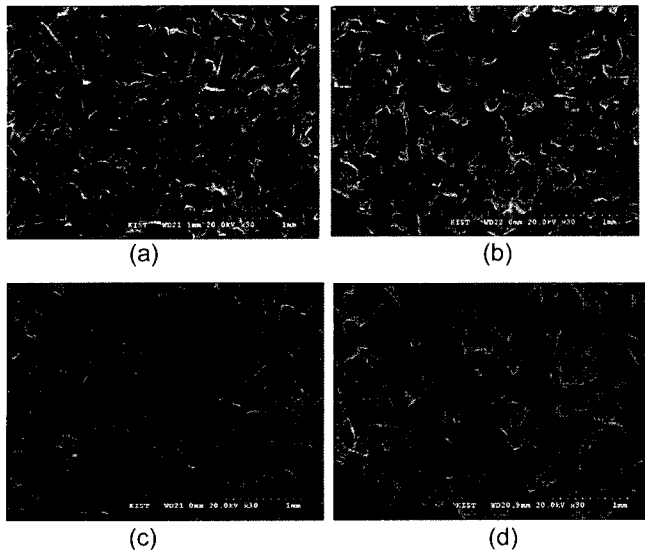


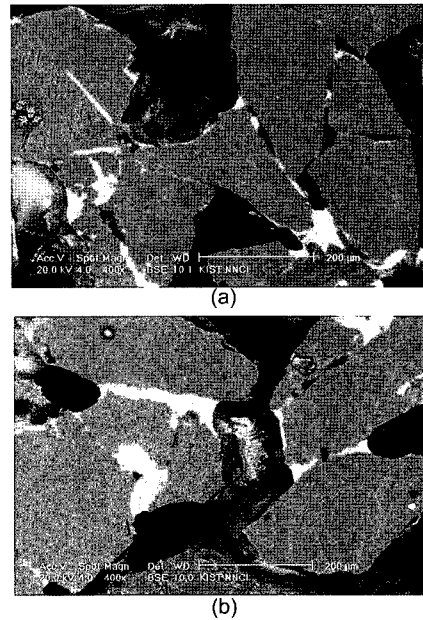
Fig. 3. SEM micrographs of the porous RBSC as a function of the amount of infiltrated Si melt (carbon source used in SiC/C preform is 6 wt.% constant): amount of infiltrated Si melt (a) 14 wt%, (b) 17 wt%, (c) 20 wt%, (d) 22 wt%.



**Fig. 4.** SEM micrographs of the RBSC as a function of the amount of infiltrated Si melt : amount of infiltrated Si melt, amount carbon source (a) 14 wt%, 7 wt% (b) 22 wt%, 7 wt% (c) 13 wt%, 8 wt% (d) 22 wt%, 8wt%.

neck 상의 두께 및 출발원료로 사용된 SiC 분말 표면에 형성되는 층의 두께가 증가하는 것으로 나타났다. 침윤되는 Si의 양이 증가됨에 따라 기공크기는 감소하였으며, Si 침윤량이 22 wt%인 다공체에서는 일부 작은 기공이 잔류 Si에 의해 폐쇄되는 현상이 관찰되었다.

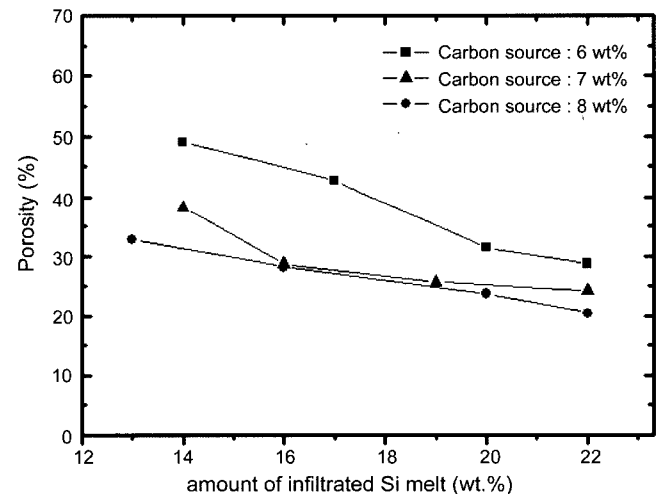
Fig. 4는 carbon source의 양이 7 및 8 wt%인 성형체를 사용하여 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 용융 Si의 침윤 양에 따른 미세구조 변화를 보여준다. 성형체내 carbon source의 양이 증가됨에 따라서 neck상의 두께 및 출발원료로 사용된 SiC 분말 표면에 형성되는 층의 두께가 증가하는 것으로 나타났다. 용융 Si이 22 wt% 침윤된 시편에서는 Fig. 4(b) 및 (d)에서 보여주는 것과 같이 기공크기가 감소될 뿐만 아니라 성형체내 작은 기공들이 잔류 Si으로 채워져 기공구조의 불균일화가 많이 관찰되었다. 성형체내 carbon source의 양이 증가될수록 기공 크기의 감소 폭 및 기공구조의 불균일화는 크게 나타났다. 이러한 다공질 반응소결 탄화규소의 기공구조의 변화는 성형체내 carbon source 양이 증가됨에 따라 성형체내 기공의 크기가 감소되어 용융 Si의 침윤 시 reaction wetting에 의한 용융 Si의 침윤뿐만 아니라 용융 Si의 침윤량이 증가됨에 따라 작은 크기의 기공에서는 capillary force에 의한 용융 Si의 침윤이 동시에 이루어지기 때문에 기공구조의 불균일화가 증가되는 것으로 생각된다. 따라서, 용융 Si의 침윤에 의한 반응소결 탄화규소 다공체의 기공구조는 출발원료로 사용된 SiC 분말의 크기 및 성형체내 carbon source의 양 그리고 침윤되는 Si의 양에 의해 결정되며 용융 Si의 침윤 온도에 따라 용융 Si의 viscosity가 변화하기 때문에 용융 Si의 침윤 온도는 용융 Si 침윤 방



**Fig. 5.** SEM-BSE mode microstructure of the porous RBSC fabricated by Si melt infiltration : amount of infiltrated Si melt, amount of carbon source (a) 22 wt%, 8 wt%, (b) 22 wt%, 6 wt%.

법에 의해 제조될 수 있는 기공의 크기를 결정할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 소결체의 SEM-BSE 미세구조를 보여준다. 다공질 반응 소결 탄화규소의 미세구조는 SiC 입자, 기공, neck 기지상으로 구성되어 있었으며, 출발원료로 사용된 SiC 입자사이의 neck 기지상은 잔류 Si 및 새로이 형성된 SiC로 이루어져있다. 침윤된 용융 Si양이 일정한 반응소결 탄화규소 다공체에서는 성형체내 carbon source의 양이



**Fig. 6.** Variation of the relative porosity of porous RBSC as a function of the amount of infiltrated Si melt and amount of carbon source used in SiC/C preform.

증가됨에 따라 SiC 입자사이 neck 기지상은 새롭게 형성된 SiC로 형성되는 비율이 높게 나타났다.

Fig. 6는 성형체내 carbon source양과 침윤되는 Si양에 따라 제조된 반응소결 다공체의 기공율의 변화를 보여주며 본 연구에서 제조된 반응소결 탄화규소 다공체의 기공율은 20 vol~49 vol% 범위이었다. 용융 Si 침윤방법으로 제조된 반응소결 탄화규소 다공체의 기공률은 carbon source의 양 및 침윤 Si의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 성형체내 carbon source의 양이 6 wt%에서 7 wt%로 증가됨에 따라 작은 양의 Si이 침윤된 반응소결 탄화규소 다공체의 기공율은 급격히 감소하였으며 침윤되는 Si의 양이 증가됨에 따라 기공율의 차이는 감소되었다. 또한, 성형체내 carbon source의 양이 7 wt%에서 8 wt%로 증가됨에 따라 반응소결 탄화규소 다공체내 기공율의 변화는 크게 나타나지 않았다. 본 실험에서 얻어진 결과로부터 Fig. 2에서 보여주는 XRD pattern에서는 관찰되지 않았지만 성형체내 carbon source/침윤되는 Si의 몰 비가 1 이하인 반응소결 탄화규소 다공체에서는 비중이 작은 잔류 carbon에 의해 기공율의 감소가 크게 나타나며 용융 Si의 침윤 양이 증가될수록 잔류 carbon의 양이 감소됨에 따라 기공율의 차이가 감소되는 것으로 생각된다. 또한, 기공율의 측정이 standard metallographic 방법으로 이루어졌기 때문에 작은 크기의 기공이 많이 생성되는 carbon source가 높은 성형체를 사용한 반응소결 탄화규소 다공체에서는 오차에 의한 기공율의 차가 더욱 크게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 7은 성형체내 carbon source의 양과 침윤되는 Si의 양 변화에 따른 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도 변화를 보여준다. 본 연구에서 제조된 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도는 38 MPa~61 MPa 범위이었다. 일정 양의 용융 Si이 침윤된 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴

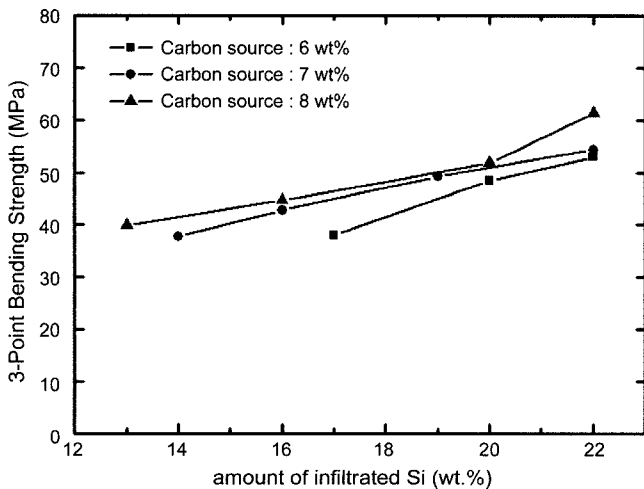


Fig. 7. Variation of 3-point bending strength of porous RBSC as a function of the amount of infiltrated Si melt.

강도는 반응소결 탄화규소 다공체 제조에 사용된 성형체내 carbon source의 양이 증가될수록 증가되었다. 성형체내 carbon source의 양이 증가될수록 반응소결 시 새롭게 형성되는 β-SiC의 양이 증가되기 때문에 출발원료로 사용된 SiC 입자 사이에 형성된 neck 상의 강도가 증가되어 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도가 증가되는 것으로 생각된다. 성형체내 carbon source의 양이 일정할 때 침윤된 Si의 양이 증가할수록 파괴강도는 증가하였으며, 침윤된 Si의 양이 증가될수록 성형체내에 사용된 carbon source의 양 보다 침윤된 Si의 양이 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도에 미치는 영향이 크게 나타났다. 반응소결 탄화규소내 침윤된 Si의 양이 증가될수록 Figs. 3~5에서 보여주는 것과 같이 기공 크기 및 기공율은 감소되었으나, 성형체내 carbon source의 양은 일정하기 때문에 출발원료로 사용된 SiC 입자 사이 neck상에 형성되는 SiC의 양은 변화가 없기 때문에 침윤된 Si의 양에 따른 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도의 변화는 Rice 등<sup>11,12</sup>에 의해 제시된 바와 같이 다공체내 기공율 및 기공구조 변화에 직접적으로 영향을 받는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

용융 Si 침윤공정 방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소(reaction bonded SiC, RBSC)의 기공율 및 파괴강도는 침윤된 Si의 양 및 성형체에 사용된 carbon source의 양이 증가함에 따라서 감소하였다. 같은 양의 Si이 침윤된 다공질 반응소결 탄화규소에서는 성형체내 사용된 carbon source의 양이 증가함에 따라 잔류 Si의 양은 감소하였으며, neck상에 새롭게 형성된 SiC의 양이 증가되어 반응소결 탄화규소 다공체의 파괴강도가 증가되었다. 같은 양의 carbon source를 사용한 다공질 반응소결 탄화규소에서는 침윤된 Si의 양이 증가할수록 파괴강도는 증가하였으며 기공율은 감소하였다. 다공질 반응소결 탄화규소의 파괴강도는 neck 기지상에 새롭게 형성된 SiC의 양 보다는 성형체에 사용된 carbon source의 양 및 침윤된 Si의 양에 따른 기공율 변화에 직접적으로 영향을 받는 것으로 나타났다.

#### Acknowledgments

본 연구는 에너지관리공단 에너지 자원 기술 개발사업인 대체에너지 연구개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-bonded Silicon

- Carbide,” pp. 207-19, Special Ceramics, Heywood, London, 1960.
2. J. N. Ness and T. F. Page, “Microstructural Characterization of Reaction-bonded Silicon Carbide,” *J. Mater. Sci.*, **21** 1377-97 (1986).
  3. 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] 1601-04 (1999).
  4. J. N. Ness and T. F. Page, “Microstructural Characterization of Reaction-bonded Silicon Carbide,” *J. Mat. Sci.*, **21** 1377-97 (1998).
  5. C. B. Lim, “Microstructure Control of Reaction Sintered Silicon Carbide,” Ph. D. thesis, Tokyo Inst. of Tech., September, 1989.
  6. K. S. Seo and S. W. Park, “Fabrication of Porous RBSC by Si Melt Infiltration(*in Korean*),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1119-25 (2000).
  7. U.S. patent US4532091
  8. U.S. patent US4564496
  9. U.S. patent US4710428
  10. Metals Handbook, Desk Edition second, J. R. Davis, and Davis & Associate, ASM international, p. 1405, 1998.
  11. R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, **28** 2187 (1993).
  12. R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, **31** 102 (1996).