

Effect of Si:C Ratio on Porosity and Flexural Strength of Porous Self-Bonded Silicon Carbide Ceramics

Kwang-Young Lim, Young-Wook Kim[†], Sang-Kuk Woo*, and In-Sub Han*

Department of Materials Science and Engineering, the University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

*Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

(Received April 24, 2008; Accepted May 9, 2008)

Si:C Ratio가 다공질 Self-Bonded SiC 세라믹스의 기공율과 곡강도에 미치는 영향

임광영 · 김영욱[†] · 우상국* · 한인섭*

서울시립대학교 신소재공학과

*한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터
(2008년 4월 24일 접수; 2008년 5월 9일 승인)

ABSTRACT

Porous self-bonded silicon carbide (SiC) ceramics were fabricated at temperatures ranging from 1750 to 1850°C using SiC, silicon (Si), and carbon (C) powders as starting materials. The effect of the Si:C ratio on porosity and strength was investigated as a function of sintering temperature. It was possible to produce self-bonded SiC ceramics with porosities ranging from 36% to 43%. The porous ceramics showed a maximal porosity when the Si:C ratio was 2:1 regardless of the sintering temperature. In contrast, the maximum strength was obtained when the ratio was 5:1.

Key words : Porous ceramics, Silicon carbide, Self-bonded SiC, Porosity, Strength

1. 서 론

다공질 탄화규소(SiC) 세라믹스는 화학적 안정성, 내열성, 내식성, 열충격 저항성 등의 특성이 우수하며, 기존의 치밀한 재료가 갖지 못하는 분리, 저장, 열 차단 등의 특성을 갖고 있기 때문에 자동차용 디젤분진필터(diesel particulate filter), 열 교환기용 필터, 주물용 필터, 발전설비용 분진 필터, 단열재 등으로 사용되고 있고, 반도체 치구 및 로켓 노즐, 경량 고온구조재료 등과 같은 새로운 분야에서 주목 받고 있는 소재이다.¹⁻⁵⁾

다공질 SiC 세라믹스의 제조 방법으로는 소결온도를 낮추거나 휘스커 또는 입자크기가 큰 입자(grit)를 첨가하여 소결성을 낮추어 부분 소결하는 방법,⁶⁾ 소결첨가제를 사용하지 않고 2100°C 이상의 고온에서 SiC 입자의 재결정화 방법,⁷⁾ 고분자와 같이 고온에서 분해되는 기공형성 전구체를 첨가하는 방법,⁸⁾ 폴리우레탄 폼(foam)에 탄화규소 슬러리를 코팅하여 폴리우레탄 폼을 제거 하여 다공질 탄화규소 세라믹스를 제조하는 방법,⁹⁾ 반응소결법^{2,10)} 및 탄소열환원법¹¹⁻¹³⁾ 등이 있다.

이러한 다공질 SiC 세라믹스의 특성과 성능은 기공의 형상, 크기, 기공율, 기공 배향성 등의 다공질 소재의 기공에 영향을 주는 특성과 소재의 강도, 파괴인성, 열충격 저항성 등과 같은 내구성 및 신뢰성에 영향을 주는 특성에 의해 결정된다. 따라서 이러한 특성의 제어는 다공질 소재의 개발 및 응용에 있어서 매우 중요한 부분이다. 특히 SiC 소재의 기계적 강도는 결합재의 조성 및 종류에 의해 크게 영향을 받는다. 내화물 및 고온 분진 필터소재용 소재로 사용 가능한 SiC 소재는 결합재의 조성에 따라 점토 결합 탄화규소(clay-bonded SiC), 실리케이트 결합 탄화규소(silicate-bonded SiC), 질화규소 결합 탄화규소(silicon nitride-bonded SiC) 및 재결정화 탄화규소(recrystallized SiC)등으로 분류된다. 이러한 재료 가운데, 재결정화 탄화규소는 재결정화된 SiC가 골재 SiC 입자들을 결합하고 있으므로 열충격 저항성 및 기계적 강도가 우수하나, 제조온도가 2100°C 이상으로 너무 높아,⁷⁾ 경제적이 지 못한 단점을 갖고 있다. 반면에 점토결합 탄화규소, 실리케이트 결합 탄화규소 및 질화규소 결합 탄화규소는 다른 재질의 소재를 결합재로 사용함으로써 결합재와 SiC 사이의 열팽창계수 및 내산화성 등의 물성 차이에 기인하여 내화물 및 고온분진필터용 소재로 사용시 내구성이 떨어지는 문제점을 갖고 있다. 한편, 최근에는 다공질 반응

[†]Corresponding author : Young-Wook Kim

E-mail : ywkim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2760 Fax : +82-2-2215-5863

Table 1. Batch Composition of Self-Bonded Silicon Carbide Ceramics

| Sample | Batch Composition (wt%) | | | Remark |
|--------|-------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------------|
| | SiC(#220) [†] | S [‡] | Carbon Black [§] | |
| SB1 | 100 | - | - | SiC:(Si+C)=10:0 (wt%) |
| SB2 | 80 | 16.48 | 3.52 | SiC:(Si+C)=8:2 (wt%)/Si:C=2:1 (mol%) |
| SB3 | 80 | 17.50 | 2.50 | SiC:(Si+C)=8:2 (wt%)/Si:C=3:1 (mol%) |
| SB4 | 80 | 18.07 | 1.93 | SiC:(Si+C)=8:2 (wt%)/Si:C=4:1 (mol%) |
| SB5 | 80 | 18.42 | 1.58 | SiC:(Si+C)=8:2 (wt%)/Si:C=5:1 (mol%) |

[†]~65 μm , >98%, Showa Denko, Tokyo, Japan

[‡]<1 μm , >99%, High Purity Chemicals Ltd., Tokyo, Japan

[§]~45 nm, >99%, Korea Carbon Black Co. Ltd., Incheon, Korea

소결 탄화규소(porous reaction-bonded SiC (RBSC)) 제조 기술이 보고되었는데,^{2,10)} 다공질 반응소결 탄화규소는 공정 중에 기공의 일부에 Si의 침윤하므로 기공구조 및 기공율의 제어가 어렵고, 잔류 Si이 남아 있어 이로 인한 내부식성의 저하 및 고온에서의 강도 저하의 문제점을 갖고 있다.¹⁴⁾

따라서 본 연구에서는 탄화규소 대형 입자(~65 μm)에 Si+C를 20% 첨가하여 Si+C의 반응에 의해 형성된 SiC를 결합제로 사용하는 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 제조공정을 고찰하였다. 특히 본 연구에서는 출발원료에서 Si:C ratio가 self-bonded SiC 세라믹스의 기공율과 곡강도에 미치는 영향을 고찰하였다. 이러한 공정은 소결온도가 1750~1850°C 범위로서 재결정화 탄화규소의 제조온도 보다 250~400°C 낮은 장점을 갖고 있고, SiC와 동질 소재를 결합제로 사용함으로써 이중 소재를 결합제로 사용할 때 생기는 여러 가지 문제점을 해결할 수 있는 장점을 갖고 있다.

2. 실험 방법

본 연구에 출발원료로 사용한 분말은 SiC(~65 μm , >98%, Showa Denko, Tokyo, Japan), Si (<1 μm , >99%, High Purity Chemicals Ltd., Tokyo, Japan) 및 C (~45 nm, >99%, Korea Carbon Black Co. Ltd., Korea)이다. 원료 조합은 Table 1에서 보여주는데, SB1 시편을 제외한 모든 시편은 SiC:(Si+C)=80:20 wt% 비율을 고정하고, Si:C ratio를 2:1부터 5:1까지 변화시켜 준비하였다. Table 1의 원료조합에 유기결합제로 polyethylene glycol을 6 wt% 첨가하여 SiC 볼과 에탄올을 용매로 사용하여 습식 혼합한 후, 완전히 건조시켰다. 혼합된 분말은 bar형태로 ~31 MPa의 압력으로 일축가압성형 한 후에 200 MPa의 압력으로 상온정수압성형(cold isostatic pressing)하였다. 제조된 성형체는 흑연로에서 흑연 도가니에 적재하여 1750°C~1850°C의 온도범위에서 아르곤 분위기를 사용하여 1시간 동안 소결하였다. 이 때, 1000°C에서 소결온도까지 승온속도는 20°C/min로 하였다.

제조된 시편은 건조질량과 부피로부터 밀도를 측정하

였고, 기공율은 상대밀도로부터 계산하였다. 이 때 이론 밀도는 SiC의 이론밀도인 3.218 g/cm³로 가정하였다. 제조된 시편의 결정상은 CuK α 선을 사용하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행하였고, 시편의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, S-4300, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였다. 소결 시편의 강도는 10 mm와 20 mm span을 사용하여 4점 곡강도 측정방법으로 0.5 mm/min의 cross-head 속도로 하중을 가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상 분석

Fig. 1은 XRD 회절 분석결과를 보여주는데, Fig. 1(a)는 탄화규소만을 첨가하여 소결한 시편(SB1)이며 Fig. 1(b)는 SiC:(Si+C)=80:20 wt% 비율로 고정하고 Si+C에서 Si:C ratio가 5:1인 시편(SB5)을 1850°C에서 1 h 동안 소결한 시편이다. Fig. 1에서 보듯이 모든 시편이 SiC 상만으로 구성되었음을 알 수 있다. SB1 시편은 Moissanite (α -SiC), 6H, 4H 및 3C (β -SiC) 상으로 구성되었고, SB5 시편은 Moissanite (α -SiC), 6H 및 3C 상으로 구성되었다. 또한

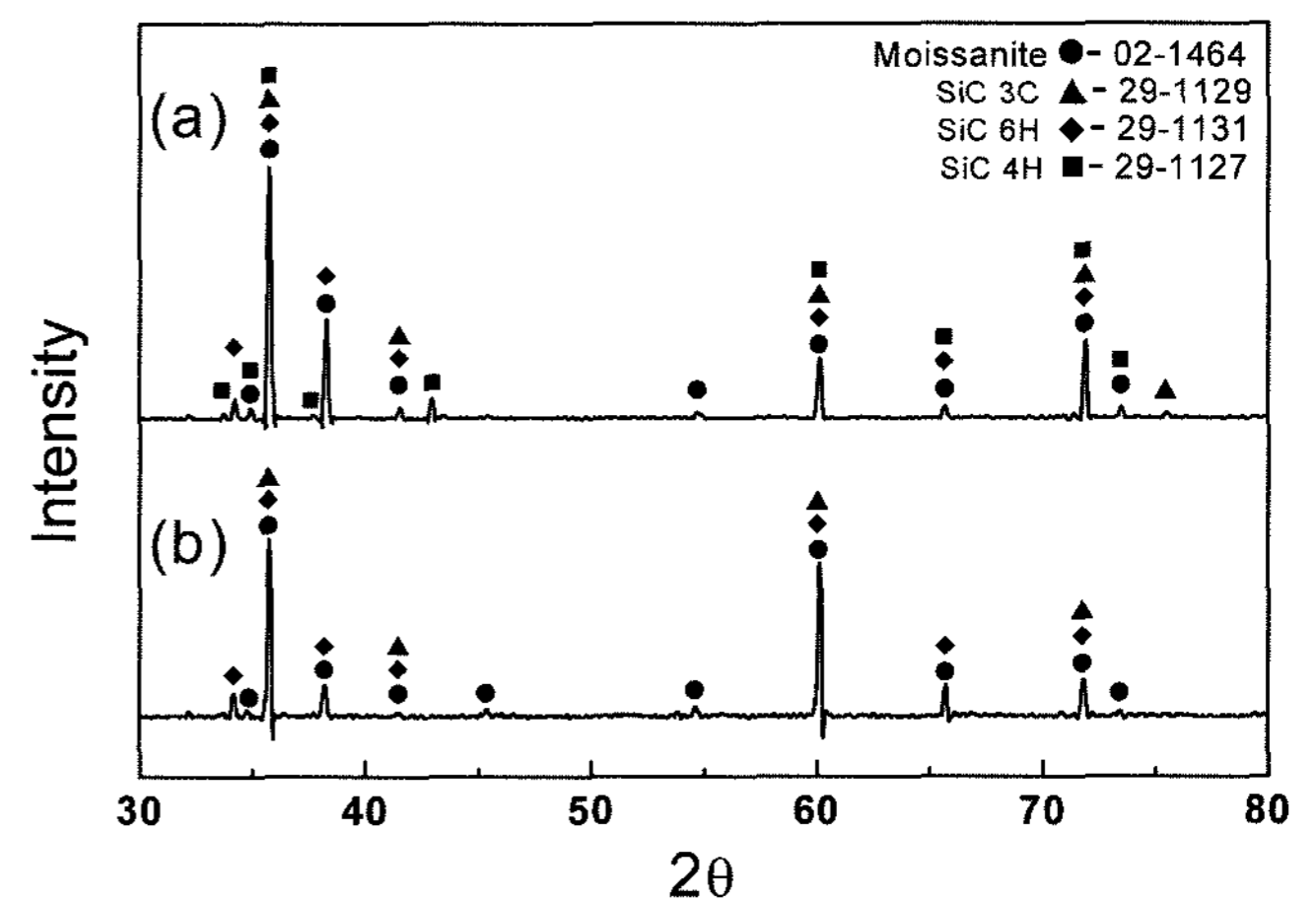


Fig. 1. X-ray spectra of porous self-bonded SiC ceramics sintered at 1850°C for 1 h in Ar: (a) SB1 and (b) SB5 (refer to Table 1).

SB5 시편에서는 $2\theta=43.333^\circ$ 에서 4H (JCPDS 29-1127) peak 및 $2\theta=75.562^\circ$ 에서 3C (JCPDS 29-1129) peak가 사라진 것을 관찰할 수 있는데, 이는 Si와 carbon이 반응하여 SiC가 합성되면서 생긴 β -SiC 상의 일부가 소결온도에서 6H 상으로 상전이 하기 때문이다. 실제로 SB5 시편에서 $2\theta=34.182^\circ$ 에서 6H (JCPDS 29-1131) 상의 peak가 다소 높아진 것을 관찰할 수 있다(Fig. 1(b)).

한편 Yun 등에¹⁴⁾ 의해 보고된 Si 침윤공정으로 제조된 다공질 RBSC 세라믹스의 경우에는 SiC peak 외에 잔류 Si의 peak가 상당히 강하게 남아 있는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 RBSC 공정의 특성상 Si의 침윤 공정을 정확하게 제어하기 어렵기 때문이다. 그러나, Fig. 1(b)에서 보듯이 본 연구에서 제조된 다공질 self-bonded SiC 세라믹스는 Si:C ratio가 5:1로 첨가됐음에도 불구하고, Si peak가 전혀 발견되지 않았다. 이는 첨가된 Si와 C이 승온 도중 및 소결온도에서 반응하여 SiC를 합성되고, 일부 과량의 Si는 SiC 분말에 포함된 free carbon (~0.25 wt%)과 반응하여 SiC를 합성하며, 남은 과량의 Si는 소결온도가 $1750\sim 1850^\circ\text{C}$ 범위로 다소 높으므로, 소결 도중에 기화하여 흑연 도가니 등과 반응하기 때문이다. 실제로 흑연 도가니 표면에는 기화한 Si와 반응하여 도가니의 표면이 SiC로 변한 것을 확인하였다.

3.2. Si:C ratio가 미세구조와 기공율에 미치는 영향

Fig. 2는 Si:C ratio 변화에 따른 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 미세구조를 보여준다. 사진에서 보듯이 Si와 carbon의 반응에 의하여 합성된 $5\mu\text{m}$ 이하의 작은 SiC 입자가 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이러한 작은 입

자들이 $\sim 65\mu\text{m}$ 크기의 대형 입자를 결합하고 있음을 알 수 있다. 기공 형성제를 사용하지 않았기 때문에 기공 형성에 기인하는 큰 기공은 관찰되지 않았으며, 기공의 크기는 SEM 사진에서 관찰하였을 때 $3\sim 20\mu\text{m}$ 범위였다. Si:C ratio가 증가함에 따라 $5\mu\text{m}$ 이하의 입자의 수가 다소 증가하였고, 기공크기는 변화가 없었다.

Fig. 3는 온도 변화에 따른 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 미세구조를 보여주는데, 출발원료로 SiC, Si 및 carbon을 사용하여 $1750\sim 1850^\circ\text{C}$ 의 범위에서 소결한 결과, 소결온도가 증가할수록 합성된 SiC 입자의 성장이 일어나 입자 크기가 $5\mu\text{m}$ 이하에서 $10\mu\text{m}$ 까지 증가하는 모습을 관찰할 수 있으며, SiC의 입자 성장으로 인해 기공의 크기도 $3\sim 20\mu\text{m}$ 범위에서 $5\sim 30\mu\text{m}$ 범위로 다소 증가하였다. 입자 성장에 따른 기공 크기의 증가는 carbothermal reduction에 의해 제조된 다공질 SiC 세라믹스에서도 관찰되었다.¹⁵⁾

Si:C ratio와 소결온도를 제어 함으로서 제조한 다공질 self-bonded SiC의 기공율은 Fig. 4에서 보여주는데, 기공율은 Si:C ratio가 2:1일 때를 정점으로 Si의 비율이 높을수록 기공율이 대체로 낮아지는 것을 알 수 있다. Si:C ratio가 2:1일 때 기공율은 41-43%로서 가장 높았고, Si:C ratio가 5:1일 때 기공율은 36-39%로서 가장 낮았다. 이러한 결과는 Si:C ratio가 증가함에 따라, 추가적인 치밀화가 일어남을 의미한다.

기공율에 대한 소결온도의 영향은 일정한 관계를 나타내지 않았는데, 이는 소결온도가 증가하면, 일반적으로 추가적인 치밀화가 일어나려는 구동력과 Si 등의 기화(vaporization)에 기인하는 밀도감소가 동시에 일어나며, 본 실험에서는 이러한 두 가지 현상이 어느 정도 균형을 이

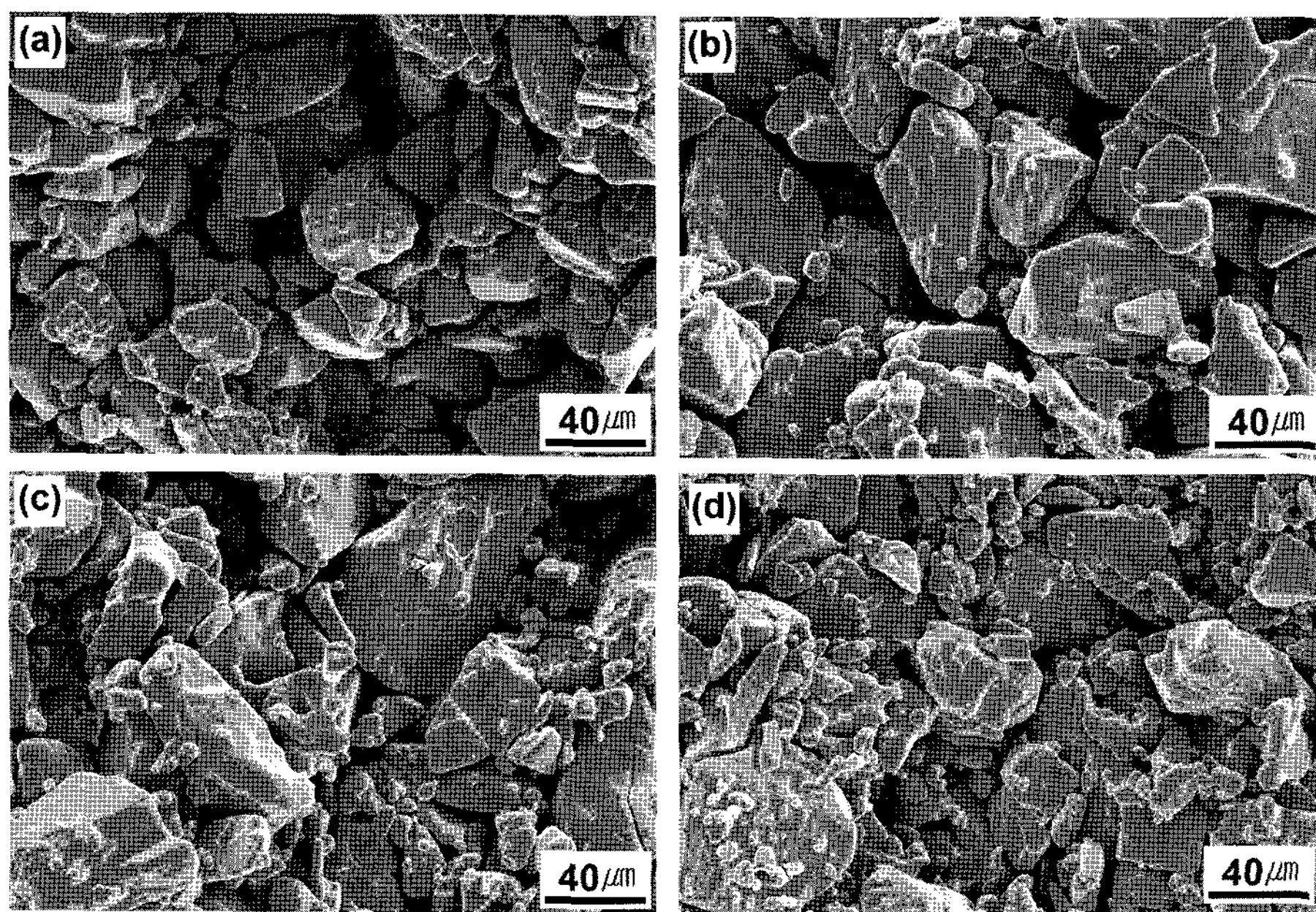


Fig. 2. Effect of the Si:C ratio on microstructure of porous self-bonded SiC ceramics sintered at 1850°C for 1 h in Ar: (a) SB1, (b) SB2, (c) SB3, and (d) SB5 (refer to Table 1).

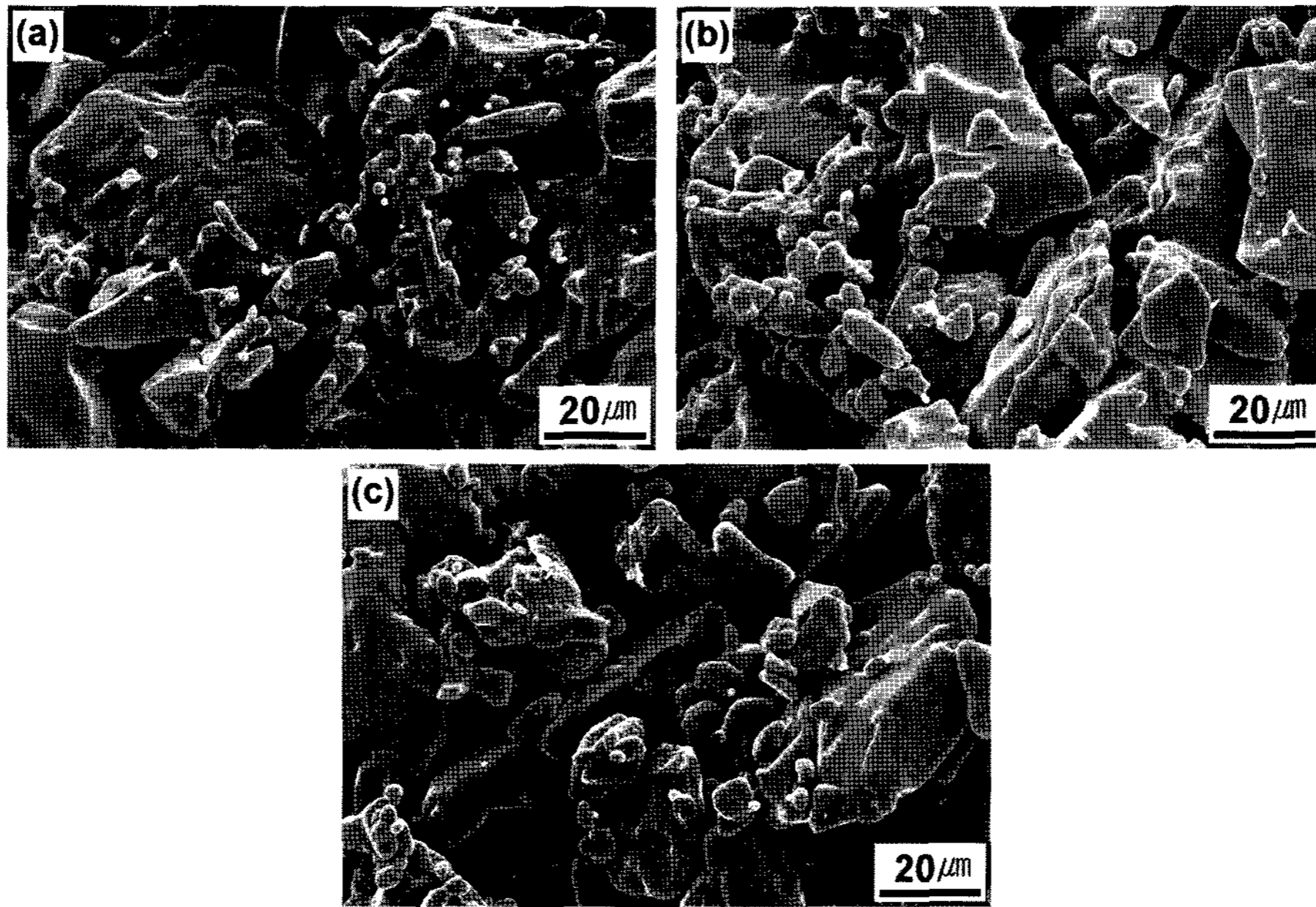


Fig. 3. Effect of sintering temperature on microstructure of porous self-bonded SiC ceramics containing 20 wt% Si and C in 5 : 1 molar ratio: (a) 1750°C, (b) 1800°C, and (c) 1850°C.

루어서 소결온도가 기공율에 미치는 영향이 명확하게 나타나지 않았다고 생각된다.

Si:C ratio가 2:1이고, 소결온도가 1850°C일 때, 최대 기공율 43%가 얻어졌고, Si:C ratio가 5:1이고, 소결온도가 1850°C일 때 최소 기공율 36%가 얻어졌다. 본 실험에서는 Si:C ratio와 소결온도를 제어 함으로서 다공질 self-bonded SiC의 기공율을 36~43% 범위에서 제어하는 것이 가능하였다.

3.3. Si:C ratio가 강도에 미치는 영향

Fig. 5는 Si:C ratio와 소결온도에 따른 self-bonded SiC

세라믹스의 곡강도의 변화를 보여준다. 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 곡강도는 Si:C ratio가 증가함에 따라 증가하였고, 소결온도의 변화에 따라서는 큰 영향을 받지 않았다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 보여주듯이 Si:C ratio가 증가함에 따라 5 μm 이하의 입자의 수가 다소 증가한 결과와 일치하며, Si와 carbon의 반응에 의해 형성된 5 μm 이하의 SiC 입자가 ~65 μm 크기의 대형 SiC 입자를 결합하여 강도를 부여함을 알 수 있다. 또한 소결온도의 변화에 따라 강도 값에 의미 있는 변화를 보여주지 않는데, 이는 Fig. 4에서 보듯이 소결온도의 변화에 따라 기공율에서 의미 있는 변화가 나타나지 않는 결과와 일치한다.

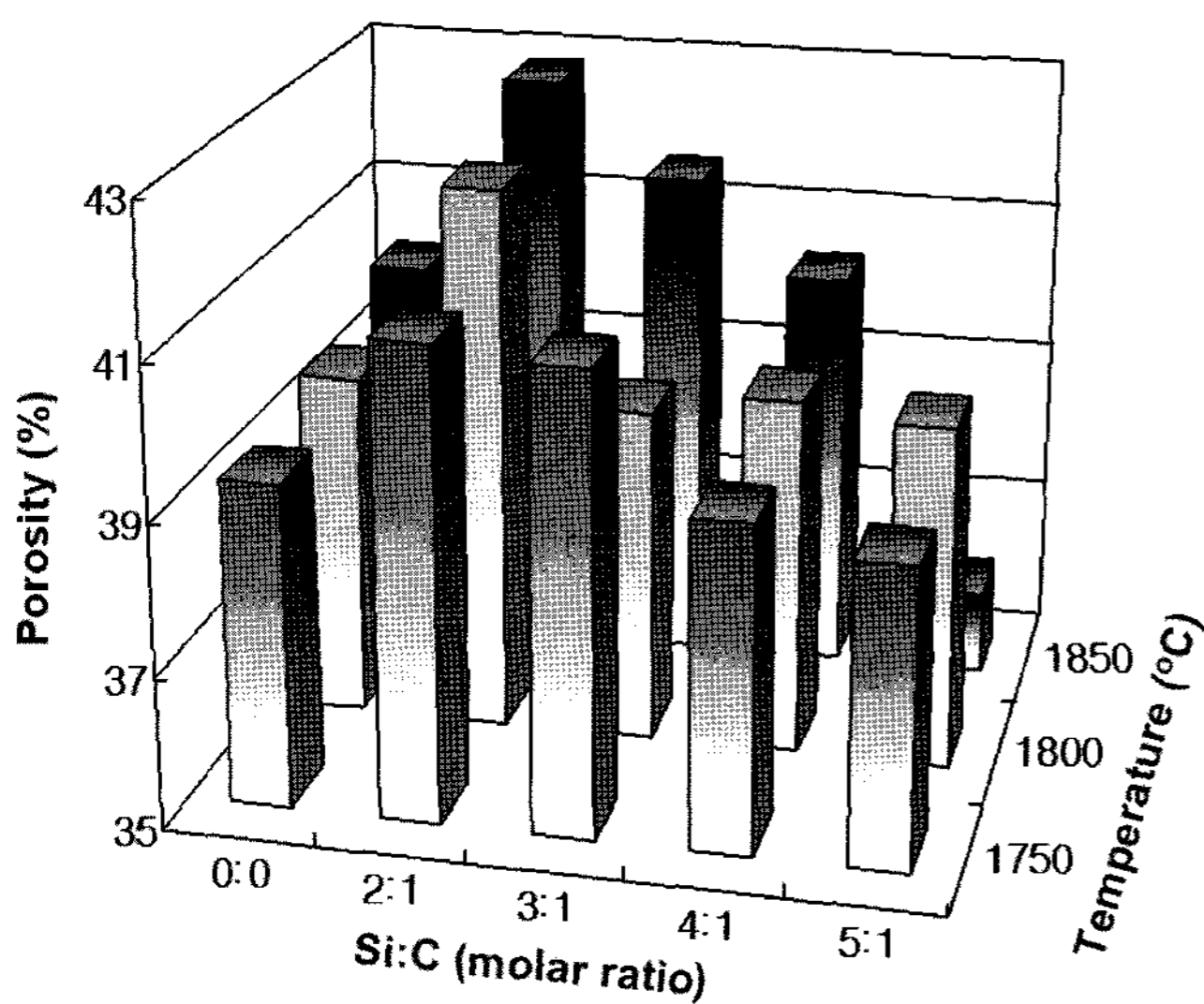


Fig. 4. Effects of the Si:C ratio and sintering temperature on porosity of porous self-bonded SiC ceramics.

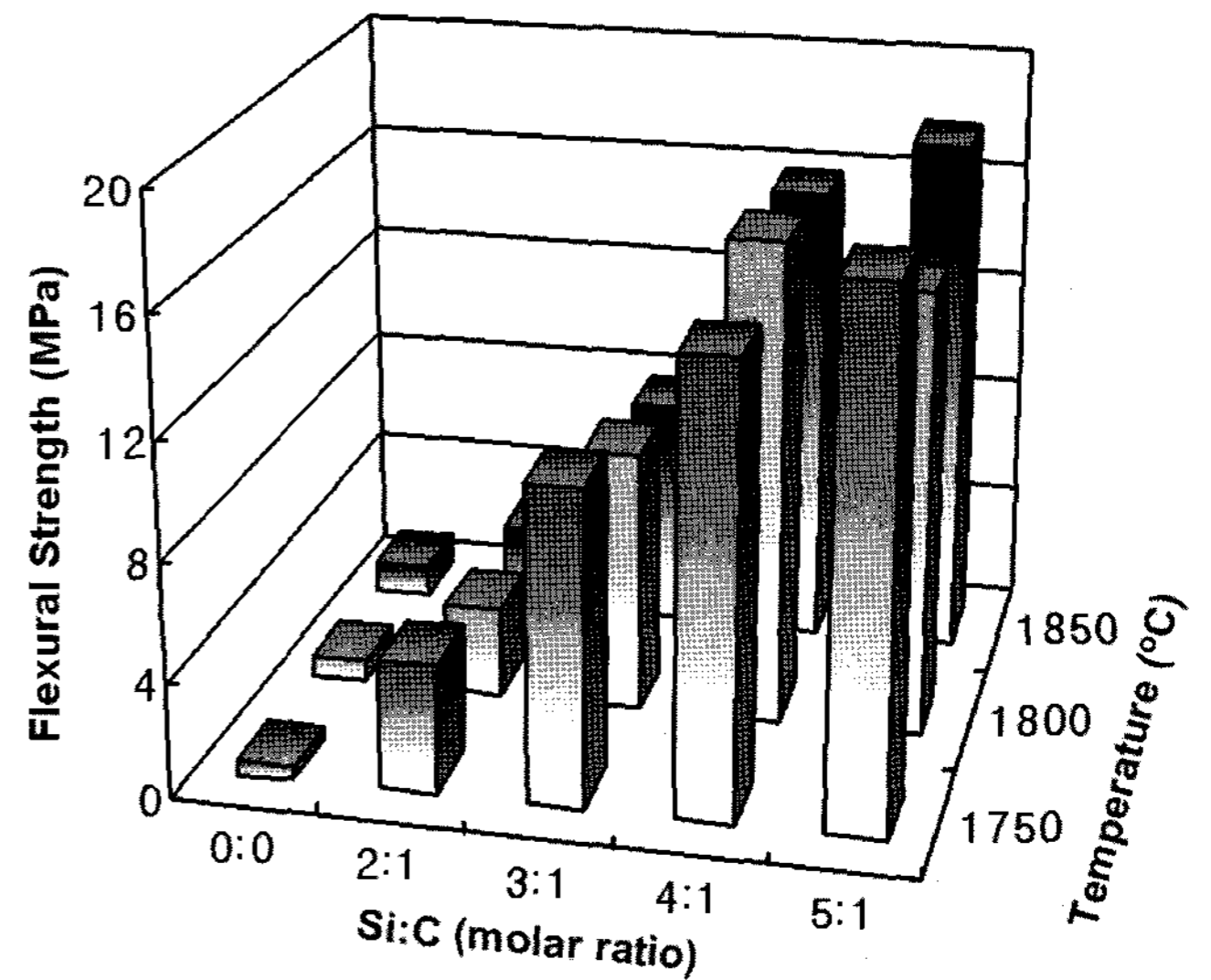


Fig. 5. Effects of the Si:C ratio and sintering temperature on flexural strength of self-bonded SiC ceramics.

일반적으로 다공질 SiC 세라믹스의 강도는 기공율에 의해 주로 영향을 받는다.^{4,16)} 본 실험에서 제조된 self-bonded SiC 세라믹스도 동일한 경향을 나타냈는데, 소결 온도 1750-1850°C 범위에서 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 기공율은 Si:C ratio가 2:1일 때 41-43%로서 가장 높았고, Si:C ratio가 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 강도는 Si:C ratio가 5:1일 때 18 MPa로서 가장 높았고, Si:C ratio가 감소함에 따라 강도도 감소하였다. 이러한 결과는 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 강도는 출발원료 중에 포함된 Si:C ratio 보다는 기공율에 의해 주로 영향을 받음을 나타낸다.

Si:C ratio가 5:1이고, 1750°C에서 소결된 기공율 39%인 self-bonded SiC 세라믹스의 곡강도는 ~18 MPa로서 본 연구에서 제조된 세라믹스 가운데 가장 높은 곡강도를 나타냈다. 이러한 곡강도는 Seo 등이¹⁰⁾ 보고한 용융 Si 침윤 공정에 의해 제조된 기공율 36%의 다공질 RBSC 세라믹스의 곡강도 18 MPa과 동일한 값이나, 용융 Si 침윤 공정에 의해 제조된 기공율 36%의 다공질 RBSC 세라믹스는 free Si를 과량함유하고 있고, 본 실험에 의해 제조된 self-bonded SiC 세라믹스는 XRD 분석결과 Si peak을 찾을 수 없다는 측면에서 장점이 있다고 판단된다.

4. 결 론

대립(~65 μm) SiC 와 Si 및 carbon 분말을 출발원료로 사용하여, Si과 carbon의 반응에 의해 합성된 5 μm 이하의 작은 SiC 입자가 ~65 μm 크기의 대형 SiC 입자를 결합하고 있는 미세구조를 갖는 다공질 self-bonded SiC 세라믹스를 1750~1850°C 온도범위에서 제조할 수 있었다.

다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 기공율은 Si:C ratio가 2:1일 때 41-43%로서 가장 높았고, Si:C ratio가 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 강도는 Si:C ratio가 5:1일 때 18 MPa로서 가장 높았고, Si:C ratio가 감소함에 따라 강도도 감소하였다.

Si:C ratio와 소결온도를 제어 함으로서 다공질 self-bonded SiC의 기공율을 36~43% 범위에서 제어하는 것이 가능하였다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부(the Ministry of Knowledge Economy)의 에너지·자원 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M. J. Ledoux, C. Estournes, and J. Guille, "Influence of the Preparation Conditions on the Synthesis of High Surface Area SiC for Use as a Heterogeneous Catalyst Support," *J. Mater. Sci.*, **34** 3189-202 (1999).
2. S.-S. Hwang and T.-W. Kim, "Fabrication and Properties of Reaction Bonded SiC Hot Gas Filter Using Si Melt Infiltration Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [9] 891-96 (2003).
3. J. Adler, "Ceramic Diesel Particular Filters," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2** [6] 429-39 (2005).
4. J. H. Eom, D. H. Jang, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Low Temperature Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 552-57 (2006).
5. Y.-W. Kim, Y. S. Chun, T. Nishimura, M. Mitomo, and Y. H. Lee, "High-Temperature Strength of Silicon Carbide Ceramics Sintered with Rare-Earth Oxide and Aluminum Nitride," *Acta Mater.*, **55** [2] 727-36 (2007).
6. S. H. Kim, Y.-W. Kim, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous SiC Ceramics by Partial Sintering and their Properties(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 541-47 (2004).
7. V. Z. Stavric and M. Hue, "Rekristallisiertes Siliziumkarbid," *Keram. Zeit.*, **27** [3] 125-28 (1975).
8. S. H. Kim and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 458-62 (2006).
9. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 827-31 (1987).
10. K. S. Seo, S. W. Park, and H. B. Kwon, "Fabrication of Porous RBSC by Si Melt Infiltration," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1119-25 (2000).
11. Y.-W. Kim, S. H. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and C. B. Park, "Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [10] 2949-51 (2005).
12. Y.-W. Kim, J. H. Eom, C. Wang, and C. B. Park, "Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics from Carbon-Filled Polysiloxane by Extrusion and Carbothermal Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [4] 1361-64 (2008).
13. J. H. Eom, Y.-W. Kim, and M. Narisawa, "Microstructural Development of Macroporous Silicon Carbide ceramics During Annealing," *J. Ceram. Proc. Res.*, **9** [2] 176-79 (2008).
14. S. H. Yun, P. N. Tan, Y. D. Kim, and S. W. Park, "Effects of Amounts of Carbon Source and Infiltrated Si on the Porosity and Fracture Strength of porous Reaction Bonded SiC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [7] 381-86 (2007).
15. J. H. Eom, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Microstructure and Properties of Porous Silicon Carbide Ceramics Fabricated by Carbothermal Reduction and Subsequent Sintering Process," *Mater. Sci. Eng. A*, **464** 129-34 (2007).
16. J. H. Eom, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Processing and Properties of Polysiloxane-Derived Porous Silicon Carbide Ceramics Using Hollow Microspheres as Templates," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **28** 1029-35 (2008).

1. N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M. J. Ledoux, C.