

탄소섬유로 강화된 반응소결 SiC
제조 및 Erosion 특성
Preparation and Erosion Properties of Reaction-Bonded SiC
Reinforced by Carbon Fiber

송진용, 임대순, *김형욱
고려대학교 재료공학과
*고려대학교 공학기술연구소

Abstract

Three kinds of reaction-bonded SiC that reaction-bonded SiC(RBSC), RBSC reinforced by carbon fiber and RBSC reinforced by activated carbon fiber were prepared for investigating the change of erosion properties. The characteristics of microstructures and the phases have been investigated by using scanning electron microscope and XRD analysis. The hardness test, toughness test and erosion test were carried out. In the cases with no carbon fiber, those kind of specimens had the highest result of hardness test and the lowest result of toughness test. With the increase of carbon fiber content, The hardness and the weight loss were decreased but the toughness was increased in the cases with carbon fiber. In the cases with activated carbon fiber those specimens had the highest result of toughness test and the lowest result of hardness test with 30% contents of activated carbon fiber.

Key words : Reaction-bonded SiC, Carbon Fiber, Activated Carbon Fiber, Erosion

1. 서 론

SiC 세라믹스는 비산화물계 세라믹스중 질화규소(Si_3N_4), 붕화규소(BN)등과 함께 고온에서 금속재료를 대신할 수 있는 물리적, 화학적 성질을 보유하고 있는 재료로서 우수한 내산화력, 내부식성, 열전도도 및 낮은 열팽창계수와 높은 내열충격성, 높은 고온 강도 등의 여러 가지 특성을 지니고 있다. 따라서 이러한 특성을 이용하여 가스터빈, 디젤엔진부품, 내마모 밀봉재, 버너노즐, 볼베어링 등 다양한 용도로 개발되고 있으며 많은 종류가 실용화 되고 있다. 위에 열거한 기본적인 특성들은 그 제조방법에 따라 달라진다. 제조 방법들에는 고온가압소결, 상압소결, 반응소결, 재결정법 등이 있다. 그 중 최근에 많이 이용되고 있는 방법으로는 반응소결을 들 수 있다. 이 방법으로 제조된 반응소결 탄화규소(Reaction-bonded SiC)는 α -SiC와 탄소분말로 된 성형체

내에 액상의 실리콘을 침투시켜 실리콘과 탄소와의 화학반응에 의해 β -SiC를 생성,결합시켜 제조되는 기계 구조용 세라믹스로서 1960 년대에 P. Popper¹⁾에 의해 연구되기 시작된 이래로 현재까지 많은 연구가 진행되고 있는 재료이다.

반응소결의 특징은 첫째 아주 빠른 소결공정을 갖고 있는 것인데 이는 용융 실리콘과 탄소분말과의 젖음성(wettability)이 좋고 용융 실리콘의 점도가 낮으며 반응이 일어날 때 자체 발열반응이 일어나는데 기인하여 침투와 반응이 급속히 일어난다는 것에 연유한다. 두 번째 특징은 고온가압소결(1800℃) 또는 상압소결(2100℃)의 소결 온도 보다 낮은 금속 실리콘의 용융온도 인(1412℃) 근처에서 소결체를 얻을 수 있다. 따라서 불필요한 소결 강화제등을 첨가할 필요가 없다. 세 번째 특징은 최종제품의 모양과 치수가 성형체와 유사하다는 것이다.²⁾ 그러나 이와 같은 반응소결 SiC 소결체는 소결체내

에 잔존 실리콘이 약 10~15% 정도 존재하기 때문에 금속실리콘의 용융온도 이상에서는 고온 강도가 급격히 저하된다는 것이 단점으로 지적되고 있다.³⁾ 이에 따라 이러한 문제점을 해결하기 위해 티타늄, 텅스텐, 몰리브덴 등과 같은 고용점, 우수한 고온강도 및 내산화력을 갖는 금속 또는 금속간 화합물을 이용하여 탄화규소와의 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있으며 반응소결 복합체의 반응현상학적 특성 및 반응기구 등에 대한 보고도 이루어지고 있다.⁴⁷⁾ 이와 같은 방법 외에 각종 fiber 나 whisker 를 첨가한 복합재료를 통한 인성 강화기구가 있을 수 있다. 복합재료의 강화기구 원리는 첫번 째 미세하게 분산된 장애물에 의하여 소지전위의 운동을 억제하는 것이다. 반면 섬유복합재료의 원리는 소성 흐름을 섬유로 하여금 지탱하게 함으로써 섬유의 높은 인장강도를 이용하는 것이다.⁸⁾ 이번 연구에서는 탄소섬유를 이용하여 복합체의 인성을 증가 시켜 그로 인한 erosion 특성의 변화를 관찰해 보고자 하였다. 동시에 탄소섬유의 활성화 처리를 통해 일반 탄소섬유에 비해 외 표면적이 2-3 배 정도 넓은 활성화 탄소섬유를 제조해 용융실리콘과의 반응 시 계면 상에서 좀더 많은 양의 β -SiC 를 생성시켜 이를 통한 물성 변화를 조사하고자 하였다. 본 연구에서는 탄소섬유와 활성화 탄소섬유를 각각 일정비율 SiC 의 성형체에 혼합 시켜 용융 실리콘과의 반응성이 증진됨으로써 파괴인성의 증가와 이로 인한 erosion 특성의 향상을 도모하고자 했다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료인 α -SiC 와 탄소 공급원인 carbon-black 은 평균입경이 α -SiC 의 경우 $1\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ 그리고 carbon-black 의 경우 $18\ \text{nm}$ 인 분말을 사용하였으며 용융 침투시킬 실리콘은 입경이 $1\ \text{mm}$ 인 분말을 사용하였다. 성형시편 분말에 첨가될 탄소섬유는 Wiley mill 을 사용하여 $100\ \mu\text{m}$ 내의 크기로 절단하였다.

활성 탄소섬유를 제조하기 위한 활성화 과정은 분당 10°C 의 승온 속도로

800°C 까지 온도를 올린 뒤 안정화 PAN 계 탄소섬유를 감압 분위기에서 $80\ \text{cc}/\text{min}$ 유량의 N_2 로 20 분간 탄화 시키고 다시 분당 5°C 의 승온 속도로 900°C 까지 올린 뒤 감압 분위기에서 $80\ \text{cc}/\text{min}$ 유량의 CO_2 로 25 분간 활성화 시켰다.

성형체 제조를 위한 조합은 성형체내의 용융금속의 침투를 최대한 도모하기 위해 α -SiC 와 carbon-black 의 혼합비율을 81.25:18.75 의 무게비가 되게 하고 α -SiC 내의 $10\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$ 분말 혼합비율은 각각 82:18 의 무게비가 되도록 했다. 성형시편은 크게 3 가지 종류로 제조되었다. 탄소섬유가 첨가되지 않은 시편, 일반 탄소섬유가 carbon-black 무게의 10-50%로 변화되면서 첨가된 시편 그리고 활성화 탄소섬유를 일반 탄소섬유와 같은 비율인 10-50%로 변화 시켜 첨가된 시편으로 준비되었다. 이렇게 혼합된 분말을 폴리에틸렌 용기에서 성형보조제인 PVA(Polyvinyl Alcohol) 12.5% 용액과 함께 아세톤 용액 중에서 ball mill 을 이용하여 6 시간 동안 습식 혼합하였다. 성형시편은 혼합된 분말을 8 시간동안 건조오븐에서 건조 시켜 250mesh 체를 통과시킨 후 직경이 $33\ \text{mm}$ 인 원형 몰드에서 일축가압으로 제조하였으며 이때의 성형압력은 $49\ \text{MPa}$ 로 고정시켰다.

2.2. 소결시편의 제조

성형된 시편은 소성 공정에 들어가기 전에 다공성 성형체로 만들어 반응소결 온도에서 용융된 금속의 침투를 쉽게 하기 위해 실온에서 600°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 올린 후 7 시간동안 감압분위기에서 유지시켜 PVA 를 휘발 시켰다. 성형체의 소결은 성형체, Si 분말 그리고 graphite 와의 반응을 억제하기 위해 BN(Boron Nitride)가 도포된 graphite 용기에 성형시편과 용융 침투시킬 Si 분말을 놓고 감압장치가 되어있는 진공유도로 (Vacuum Induction Furnace)를 이용하여 1500°C , $10^{-3}\ \text{torr}$ 에서 1 시간 동안 실시하였다.

2.3. 측정 및 분석

탄소섬유가 활성화 되었는지 여부를 조사하기 위해 외 표면적은 다중점 BET 흡착법으로 측정했다. 각 조성별 반응 소결된 시편은 미세구조와 상 분석을 기초로

구조적인 평가를 수행하였다. 미세구조는 각각의 소결 시편을 6, 3, 1 μm 의 다이아몬드 페이스트로 차례로 경면 연마한 후 광학현미경(Nikon, Japan) 및 SEM(Jeol, JSM-5310LV, Japan)을 이용하여 관찰하였으며 상 분석은 XRD(Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다. 시편 내에 잔존하고 있는 free Si의 양을 측정하기 위해 시편을 $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}$ 의 크기로 가공한 뒤 hydrofluoric acid와 nitric acid를 8:2 비율로 혼합시킨 용액에서 1시간 동안 etching시키고 etching 전후의 질량을 측정하여 질량 감소분을 측정했다. 한편, 기계적 특성의 평가를 위해 hardness와 toughness를 측정하였으며, 이를 위한 가공은 소결 시편을 미세구조 관찰 시와 동일한 조건으로 경면 연마한 후 Vickers 경도 시험기(Matsuzawa, DMH-1, Jpan & Mitutoyo, AVK-C2, Japan)를 이용하여 입자 압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 이때 측정횟수는 hardness와 toughness 모두 각 10회로 하여 평균값을 구하였으며 hardness 측정 시 압입 하중은 2.94N, 압입 유지시간은 15초로 하여 측정하였으며 toughness는 입자 압입법을 사용하여 49N의 하중으로 10초간 유지 후 생긴 균열의 길이를 측정한 뒤 이를 이용 Charles와 Evans에 의해 제안된 식¹⁷⁾으로 산출하였다. 그리고, Erosion test를 위한 시편은 소결체 표면의 불순물을 제거하기 위해 SiC 연마지에서 #100, 300, 600으로 차례로 연마한 후, 직경 33 mm인 원형 시편을 1/4크기로 다이아몬드 절단기를 사용하여 절단했으며 유기물제거를 위하여 아세톤 초음파 탈지공정을 거치고 세척 후 건조 시켰다. Erosion test는 자체 제작한 gas-blast형 고온 Erosion 실험기를 사용하였다. 이때 사용된 스테인레스 재질의 노즐은 내경 4 mm, 길이 2.5m이었으며 시편과 노즐 사이의 거리는 10 mm로 고정하였다. Erosion test시 시편의 온도는 상온, 350 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 구분했으며 사용된 erodent는 angular type의 SiC 분말로서 크기가 80-120 μm 인 것과 140-160 μm 인 것 2가지로 구분해 각각 0.05g을 사용해 Test를 실시했다.

이때 double disk 법⁸⁾으로 측정된 particle 속도는 150m/sec이었다. 각각의 test 전, 후의 시편 질량을 측정, 질량감소

분을 측정한 후 시편의 손실된 무게를 erodent의 총무게로 나누어 erosion rate를 구하였다. 각 시편의 erosion test는 10회 실시되었으며 이들의 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소섬유가 활성화 되었는지 확인해보기 위해 다중점 BET 흡착법으로 활성화 처리 이전 상태의 일반 탄소섬유와 활성화 처리 과정을 거친 활성 탄소섬유의 외 표면적을 측정해 보았다. 처리 전 일반 탄소섬유의 외 표면적이 0.05 m^2/g 인데 반해 활성 탄소섬유의 외 표면적은 1.58 m^2/g 으로 약 3배 이상의 수치를 나타냈다. 이로써 활성화 과정을 거쳐 용융된 실리콘과의 반응면적이 증가되어 예상에 부합되는 활성 탄소섬유를 획득 할 수 있었다.

시편에 대한 XRD 분석결과는 Fig.1과 같다.

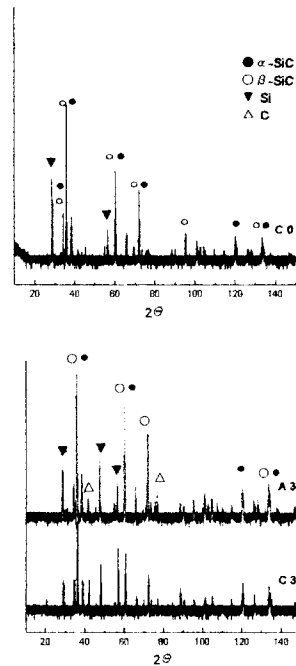


Fig. 1 XRD patterns of specimens.

Above; No carbon fiber, bottom; with 30wt% CF or ACF

어떤 탄소섬유도 첨가되지 않은 C0 시편에서는 carbon peak이 다른 시편들과는

다르게 나타나지 않았다. 반면 C0 시편을 제외한 일반 탄소섬유 또는 활성 탄소섬유가 첨가된 시편에서는 carbon peak 이 검출 되었다. 이 결과로 미루어 보아 C0 시편에서는 용융된 실리콘과 carbon black 이 완전히 반응해 β -SiC 로 전환 된 것으로 보인다. 일반적으로 α -SiC 와 탄소로 이루어진 상형체에 용융 실리콘을 침투시키는 반응소결에 있어서 반응초기에 용융 실리콘 내에 carbon black 의 용해는 매우 느리게 진행되나 일단 반응이 일어나면 발열반응이 일어나게 되어 용해지점에서 국부적으로 온도를 상승시키기 때문에 실리콘 내 carbon black 의 용해도를 높게 된다.⁹⁾ 이에 따라 실리콘 내 carbon black 활동의 구배가 발생하게 되어 용해지역으로부터 빠른 확산이 일어나 실리콘 내로의 흑연이동이 가속화 된다.¹⁰⁾

이렇듯이 급격하고도 신속하게 일어나는 반응이기에 C0 에서 carbon 은 모두 용융실리콘과 반응해 β -SiC 로 변환 되었다고 생각된다. 반면 탄소섬유가 첨가된 시편들에서는 carbon peak 을 찾아볼수 있는데 그 이유는 상대적으로 크기가 18 nm 에 불과한 carbon black 에 비해 약 100 μ m 이내인 섬유들은 용융 실리콘과 반응 시에도 표면부근에서만 반응이 진행되어 완료되고 섬유 내부는 탄소섬유 본래의 상을 간직하고 있기 때문이라고 생각된다. 이러한 미 반응의 영향으로 탄소섬유가 증가할수록 잔존 Si 의 양의 증가가 예상되고 실제 측정된 Fig.2 의 결과가 이를 뒷받침한다.

일반 탄소섬유의 양이 증가할수록 잔존 Si 의 양도 증가하는 것으로 관찰되어 졌다. 하지만 활성 탄소섬유의 경우에는 잔존 Si 양이 활성 탄소섬유의 양이 전체 탄소성분의 30%첨가된 시편인 a30 까지는 증가하다가 그 이상 첨가된 시편에서는 계속 감소하는 것으로 관찰되어 졌다. 이는 활성화에 의한 외 표면적 증가에 따른 Si 와 carbon fiber 간의 반응 증가에 의한 Si 감소효과가 복합적으로 작용된 것으로 생각된다.

α -SiC 입자의 주위에서 석출되어 성장하는 SiC 는 Fig. 3 의 SEM image 를 보면 구분할 수 있다.

Fig. 3(a)에서 (A)부분은 출발원료인 α -SiC 이며, (B)부분은 α -SiC 계면에서 석출되어 성장한 SiC 이고 (C)부분은 반

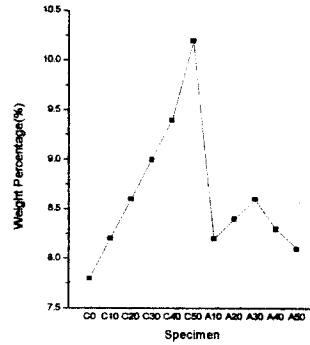


Fig. 2 Variation of weight percent of free Si with addition of carbon fiber.

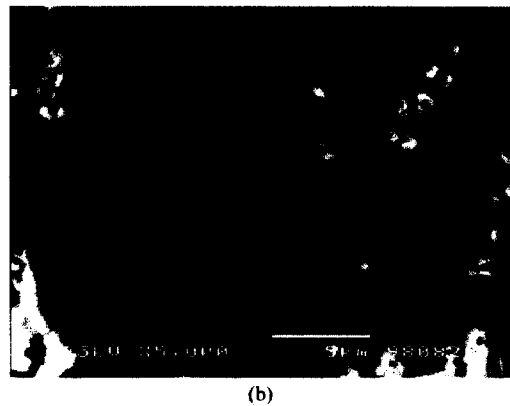
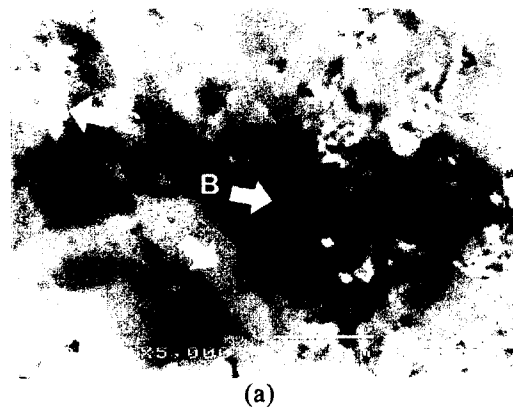


Fig. 3 SEM image showing the growth of SiC (a) secondary electron image, (b) back-scattered electron image.

응시 미반응 조직으로 남겨진 free Si 이다. 이 동일면의 back-scattered electron image[Fig. 3(b)]를 보면 원래의 α -SiC 와 그 계면에 석출된 SiC 가 같은 색상으로

나타나는 것으로 보아 동일한 성분으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 각 시편의 hardness test와 toughness test 결과를 나타내었다.

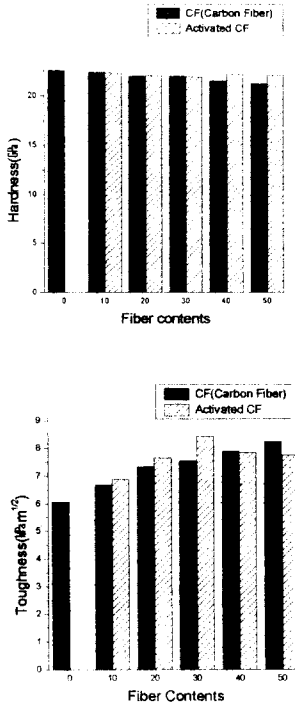


Fig. 4 Hardness & toughness as a function of starting fiber contents.

탄소섬유가 첨가되지 않은 시편인 c0가 hardness에서는 최고 값을 toughness에서는 최저 값을 보였다. 반면 일반 탄소섬유와 활성 탄소섬유가 첨가된 시편들에서는 각각 다른 경향이 나타나는 것을 알 수 있었다. 먼저 일반 탄소섬유가 첨가된 시편들에서는 탄소섬유의 첨가량이 증가되어 감에 따라 hardness 결과치는 감소하고 toughness 결과치는 증가하는 경향이 나타났고 활성 탄소섬유가 첨가된 시편들에서는 활성 탄소섬유의 첨가량이 30%까지는 hardness 결과치가 첨가량의 증가에 반비례하게 감소하다가 40%부터 다시 증가하여 거의 일정한 값을 유지하는 경향을 보였으며 toughness 결과 치에서는 hardness test시 나타난 경향과는 반대로 활성 탄소섬유 첨가량이 30%까지 계속 증가하여 최고치를 나타냈고 이후에는 감소하는 경향

을 보였다. hardness의 경우 탄소섬유 첨가에 따른 효과가 hardness 증가에 기여하지 못하고 오히려 조금 감소되는 경향을 나타냈다. 이는 기존의 whisker 그리고 fiber 등의 첨가 시 발생되어지는 밀도 감소 등에 의한 결과라고 판단되어진다. 반면에 활성 탄소섬유가 40% 첨가된 a40부터는 경도가 다시 증가하는 경향이 나타났다. 이는 외 표면적의 증가로 인한 용융된 Si와 활성 탄소섬유의 반응면적 증가로 인하여 β -SiC의 생성이 증가되고 동시에 잔류 Si의 양이 감소함으로써 생기는 결과라고 예상되어 지고 이는 앞서 언급했던 Fig. 2로써 확인 할 수 있다. 또한 toughness의 결과는 일반 탄소섬유 및 활성 탄소섬유에 의한 강화 기구에 있다고 생각된다. 이에 관한 정확한 증명을 위해서는 추가적인 연구가 수행되어야 한다고 생각되어진다.

탄소섬유가 보강재 역할을 함으로써 crack deflection이 나타나는 모습을 Fig. 5에 나타내었다. 일반 탄소섬유가 전체 탄소의 50% 첨가된 시편인 c50에서 압흔으로부터 출발된 crack이 진행되다 탄소섬유를 만나자 deflection된 뒤 소멸되는 모습이 관찰 되어진다.

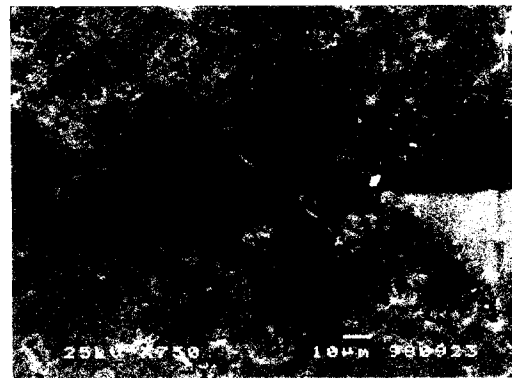


Fig. 5 SEM image of propagating crack deflected by carbon fiber.

Fig. 6에 erosion test 결과를 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 측정 온도에서 공통적으로 일반 탄소섬유 첨가에 따라 erosion rate는 감소했다. 그리고 활성 탄소섬유 첨가 시에는 30%가 첨가된 a30에서 최저 값을 나타냈다. 이는 각 시편의 erosion rate가 toughness 결과에 반비례함을 증명해주는 결과이다. 또한 측정온도와 erodent의 크기가 증가함에 따라

erosion rate가 증가하는 경향이 나타났다. 특히 가장 높은 측정 온도인 800°C에서 그 증가 폭이 크게 증가했음을 알 수 있었다.

이것으로부터 toughness와 erosion rate가 반비례하는 관계임이 나타남을 알 수 있다. 또한 이러한 결과로 이번 실험의 결과와 기존의 erosion 모델이 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 일반 탄소섬유와 활성 탄소섬유의 양을 변화 시키면서 첨가한 반응소결 SiC와 탄소섬유가 첨가되지 않은 반응소결 SiC를 제조하고 그 특성을 살펴보고 그 결과는 다음과 같다.

1. 일반 및 활성 탄소섬유 첨가에 의해 잔류 Si의 양이 변화되고 이로 인해 물성이 변화됨을 알 수 있었다.
2. 일반 탄소섬유와 활성 탄소섬유의 첨가에 의해 경도의 큰 저하 없이 인성을 증가시켜 erosion 특성을 향상시킬 수 있음을 보였다.
3. 활성 탄소섬유의 30% 첨가 시 인성을 증가시켜 erosion 특성이 가장 우수함을 알 수 있었다.
4. Erosion rate은 시편의 종류, erodent 크기와 관계없이 인성증가에 따라 감소하는 경향을 보여 탄소섬유 첨가 시에도 기존 모델과 일치하는 경향을 보였으며 온도 및 erodent 크기 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbides", *Special Ceramics*, Heywood, London, 209-219, 1981
2. I. S. Han, J. H. Yang, and D. S. Suhr, "Properties of SiC/MoSi₂ Composites Prepared by Reaction Sintering Method", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(4), 399-406, 1994
3. C. W. Forrest, P. Kennedy, and J. V. Shennan, "Special Ceramics 5" (*British Ceramic Research Association, Stock-on-Trent*), 99, 1972

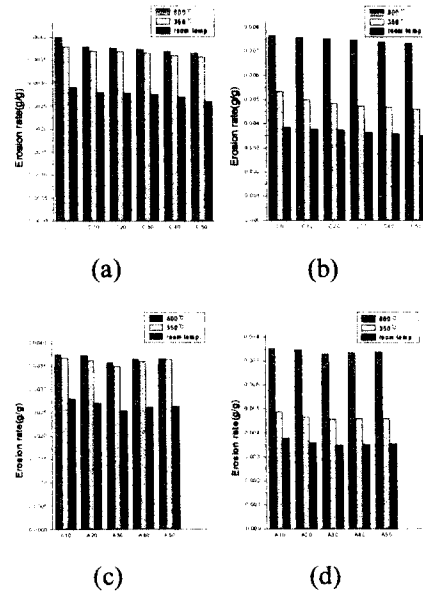


Fig. 6 Variation of erosion rate with the changes of fiber contents.

- (a) erodent: 100 μm ; specimens added carbon fiber
- (b) erodent: 150 μm ; specimens added carbon fiber
- (c) erodent: 100 μm ; specimens added activated carbon fiber
- (d) erodent: 150 μm ; specimens added activated carbon fiber

4. R. P. Messner, Y. M. Chiang, "Processing of Reaction-Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 1052-1060, 1988
5. A. R. Kieffer, W. H. Wruss, A. F. Vendl and R. M. Mubatschek, "Infiltration of Silicon Carbide", *Silicon Carbide Proc. Int. Conf. 3rd*, 375, 1974
6. J. C. Rawera and W. R. Wrzesinski, "Melt Infiltration of Selected Intermetallics into SiC", *J. Mat. Sci. Lett.*, **9**, 503, 1990
7. C.B.Lim, T. Yano and T. Iseki, "Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC / MoSi₂ Composites", *J. Mat. Sci.*, **24**, 4144, 1989
8. M. Dietz and H. D. Tietz, "Characterization of Engineering Ceramics by Indentation Method", *J. Mat. Sci.*, **25**, 3731-3738, 1990
9. A. W. Ruff and L. K. Ives, "Measurement of Solid Particle Velocity in Erosive Wear", *Wear*,

35, 195-199, 1975

10. R. I. Scace and G. A. Slack, "Solubility of Carbon in Silicon and Germanium", *J. Chem. Phys.*, **30**(6), 1551, 1959