

보론처리에 의한 탄화규소 화이버의 열안정성 증진

Improvement of thermal stability of SiC fibers by boron treatment

한국원자력연구소 김찬중*, 정충환, 편영미, 김상근

1. 서 론

원자력 산업을 포함한 미래 에너지 관련 산업에서 고온, 고강도, 고내식성, 경량재료에 대한 요구가 급증하고 있다. 연속 화이버-세라믹 복합재(CFCC: Continuous fiber ceramic composite)가 이러한 요구를 만족시킬 수 있을 것으로 예상된다. CFCC 재료의 사용범위는 매우 다양하고 여러 산업분야에 직접적으로 사용 가능하다. 주로 고온 고강도재료, 핵융합 내벽 단열재나, 에너지를 절약하고 에너지 방출을 억제하기 위한 가스터빈 발전기, 고압 열교환기, radiant burner와 알루미늄 생산시설에 사용을 목적으로 연구되고 있다. Yajima 등¹⁾이 폴리머 전구체를 이용하여 SiC 화이버를 제조한 이후, Nicalon 화이버(Nippon Carbon Co., Tokyo, Japan)를 이용한 CFCC 제조에 대한 연구가 활발히 진행되었다.^{2,3)}

탄화규소 화이버의 열안정성을 향상하려면 탄화규소의 과도한 입성장을 억제해야 하고, 고온 반응에 의해 발생하는 물질손실로 인한 화이버 특성저하를 최소화해야 한다. 그러기 위해서는 탄화규소 화이버에 포함된 산소를 제거하는 것이 중요하다. 이미 탄화규소 분말 소결연구에서 알려진 바와 같이, 붕소는 공유결합체인 탄화규소의 소결을 촉진하는 소결조제로 사용된다. 또한 탄소는 탄화규소분말에 포함된 잔류 실리콘과 반응하여 탄화규소를 형성하므로 탄화규소의 순도를 높여준다. 본 연구에서는 탄화규소 화이버의 열안정성을 높이고 자 보론 분말을 사용하여 화이버를 고온에서 열처리하였다. 이제까지 시도된 공정과는 달리, Nicalon 화이버를 탄소 분말과 B₄C 분말에 함침시켜 열처리함으로써 화이버내로 두 원소의 확산이동을 유도하였다.

2. 실험결과 및 고찰

출발 재료인 탄화규소 화이버는 일본 카본사 제품(Nicalon SiC fiber)으로, 직경이 10-20 마이크로인 화이버를 2-차원으로 직조한 편물이었다. 이 화이버는 질량비로 약 10%의 산소를 함유하고 있다. 먼저, 이 화이버의 열적 특성을 알고자, 편물 화이버를 1cm×2cm의 직사각형으로 잘라서 흑연 도가니에 넣고 흑연로에서 알곤 가스를 흘리면서 1400-2100℃의 온도에서 1 시간 동안 열처리하였다. 이때 승온 온도는 상온에서 최종온도의 50℃ 전까지는 15℃/min로, 그 후는 5℃/min.로 하였으며 열처리 온도에서 1 시간 동안 열처리 후 로냉하였다.

두 번째로, 화이버의 열안정성에 대한 탄화붕소의 영향을 알고자 먼저 흑연도가니에 탄소나 탄화규소 분말을 각각 채운 후, Nicalon 편물을 잘라서 분말 위에 놓고, 다시 그 위에 적당량의 분말을 채운 뒤 잘 흔들어 다졌다. 시편에 대해 적용된 열처리는 위와 동일하였다. 열처리 후에 시료들을 꺼내어 잘 세척한 후 화이버의 형상 및 미세조직 변화를 관찰하였다.

그림 1은 Nicalon 화이버의 열안정성을 알고자 as-received 화이버를 알곤 분위기에서 열처리한 후의 열처리 온도에 따른 SEM 사진이다. 1500℃이하의 열처리 온도에서는 화이버는 매끄러운 표면을 유지했지만 1600℃이상에서는 탄화규소 결정의 입성장이 진행되어 표

면이 매우 거칠게 되었다. 결정생성과 함께 화이버 표면에 작은 기공들이 관찰된다. 이는 이미 여러 논문에서 보고된 바와 같이, 화이버에 포함 되어있던 산소가 탄소나 규소와 반응하여 기화되었기 때문이다. 온도가 높아질수록 표면의 결정과 기공이 커지고, 1900℃ 이상에서는 결국 과도한 입성장과 기공생성으로 완전히 화이버 형태를 잃었다. 이런 형태의 시편들은 매우 취약하여 열처리 후 운반도중에 외부로부터의 작은 응력에 의해 쉽게 부러졌다.

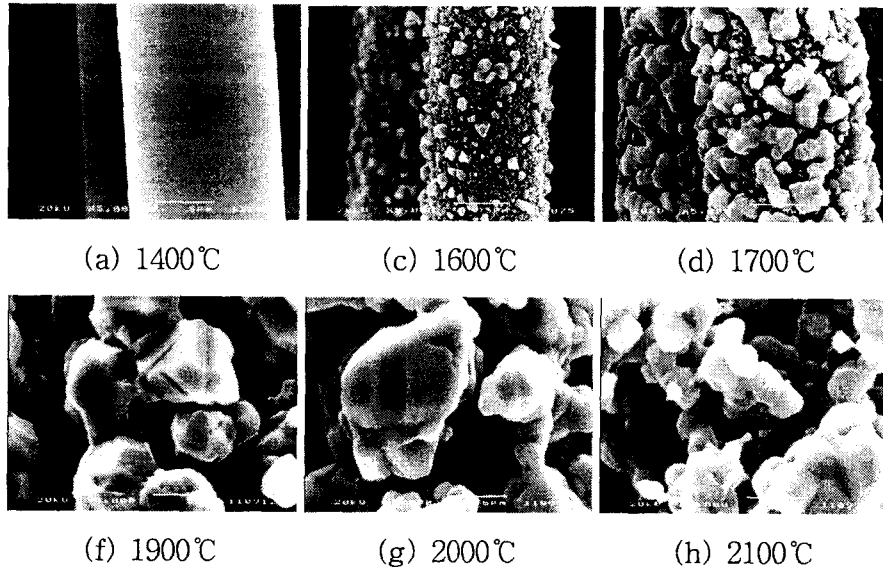


Fig. 1. SEM micrographs of Nicalon fibers heat-treated at various temperatures in argon atmosphere.

그림 2는 B₄C 분말에 넣어서 알곤 분위기에서 열처리한 Nicalon 화이버의 미세 사진이다. Fig. 1의 알곤 분위기에서만 열처리한 화이버와는 달리 1600℃에서도 화이버의 표면에 아무런 변화가 없었고 1900℃까지도 매끄러운 표면을 보였다. 2000℃부터 약간 표면이 거칠지만 화이버 형태를 그대로 유지하고 기공은 관찰되지 않았다. 보론은 잘 알려진 탄화규소 분말의 소결조제이다. 보론이 탄화규소에 침투되면 확산이동을 촉진하여 치밀화를 가능케 한다고 알려져 있다⁴⁾. 본 연구에서 어떤 경로로 탄화규소 화이버 내로 보론이 침투하였는지는 확실치 않지만, Nicalon 화이버를 B₄C 분말에 넣어 열처리할 때 침투된 보론에 의해 Nicalon 화이버의 치밀화가 가능케 된 것으로 생각된다.

3. 결론

고온 열처리 시 Nicalon 화이버에 포함되어 있는 산소의 기화로 인해 1600℃이상에서 탄화규소입자의 심각한 입성장과 표면에서의 기공생성이 관찰되었다. 1900℃이상에서는 과도한 입성장과 기공생성으로 화이버의 형태를 완전히 잃었다. 화이버를 탄소분말에 넣어 함께 열처리했을 경우의 표면 미세조직은 as-received 화이버의 미세조직과 유사했다. 이는 이 열처리 온도에서 탄소가 탄화규소 화이버내로 확산되지 못하거나, 확산되더라도 특별한 효과를 주지 못하기 때문으로 사료된다.

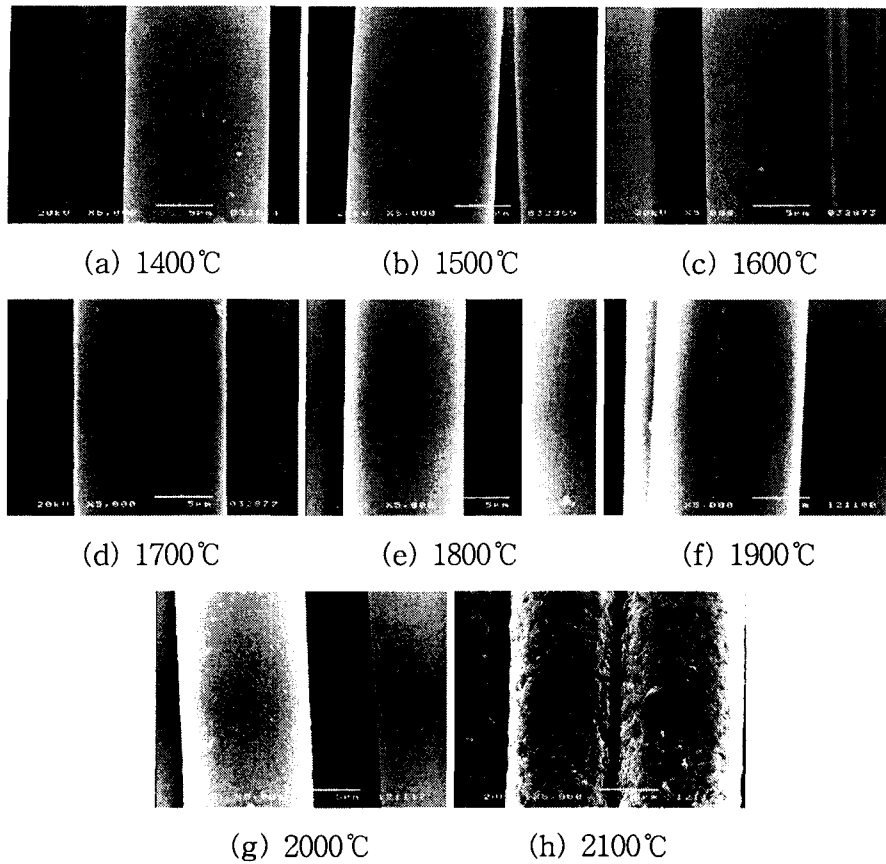


Fig. 2. SEM micrographs of Nicalon fibers boron-treated at various temperatures.

반면, 화이버를 탄화붕소 분말에 넣어 열처리하면 탄화규소의 입성장과 기공생성이 억제되었다. 열처리 후 화이버 내의 산소는 약 1%이하로 감소하였고, 질량 감소와 치밀화가 동시에 이루어져 화이버는 기공이 없는 치밀한 조직을 갖게 되었다. 탄화붕소에서 열처리한 시편에 대해 탄화붕소분말을 제거 후 다시 고온에서 열처리하여도 화이버의 치밀화 효과는 그대로 유지되었다. 이는 열처리 중 화이버내로 붕소가 확산 침투하여 화이버의 소결을 촉진하였기 때문으로 사료된다.

참고문헌

1. S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori and K. Okamura, " Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength." *Nature*, 261, 683-685 (1976).
2. K. Prewo and J. Brennan, "High-strength silicon carbide-fiber-reinforced glass matrix composites," *J. Mater. Sci.*, 15, 463-468 (1980).
3. P. J. Lamicq, G. A. Bernhart, M. M. Dauchier and J. G. Mace, "SiC/SiC composite ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 336-338 (1986).
4. E. R. Maddrell, "Pressureless sintering of silicon," *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 486-488 (1987).