

## Fabrication of SiC Fiber Reinforced Porous Reaction Bonded SiC Composite and Its Mechanical Properties

Jae-ho Han and Sang Whan Park<sup>†</sup>

Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received July 13, 2006; Accepted August 15, 2006)

### SiC Fiber 강화 다공질 반응 소결 탄화규소 Composite의 제조 및 기계적 특성

한재호 · 박상환<sup>†</sup>

한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터  
(2006년 7월 13일 접수; 2006년 8월 15일 승인)

#### ABSTRACT

In this study, chopped Hi-Nicalon SiC fiber Reinforced Porous Reaction Bonded SiC (RBSC) composites and its fabrication process were developed by using Si melt infiltration process. The porosity and average pore size in fabricated chopped SiC fiber reinforced porous RBSC composites were in the range of 30~40% and 40-90  $\mu\text{m}$ , which mainly determined by the SiC powder size used as starting material and amount of residual Si in porous composites. The maximum flexural strength of chopped SiC fiber reinforced porous RBSC composite was as high as 80 MPa. The delayed fracture behavior was observed in chopped SiC fiber reinforced porous RBSC composites upon 3-point bending strength test.

**Key words :** Reaction bonded SiC, SiC fiber reinforced composite, Porous material, Melt infiltration

#### 1. 서 론

반응소결 탄화규소는 내열, 내 부식 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 가치가 높은 것으로 평가되고 있다.<sup>1-4)</sup> RBSC는 탄화규소와 잔류 Si로 구성되어 있으며, 성형체의 미세구조 및 밀도를 제어함으로써 다양한 기계적, 전기적 특성을 갖는 RBSC 제품을 제조할 수 있다.<sup>5-7)</sup> 고 순도 RBSC는 반도체 공정에 사용되는 반응관, susceptor 및 heater 소재로 개발되어 사용되고 있으며, 최근에는 다공질 RBSC 제품이 디젤엔진용 분진필터로 사용되고 있다.

우수한 고온강도, 내열 또는 내 부식성이 요구되는 산업체용 고온 가스 및 분진 filter의 지지층 소재로 다공질 clay bonded SiC 소재가 개발되어 사용되고 있으며, 다공질 clay bonded SiC의 열, 기계적 특성을 향상시키기 위

하여 화학 증착(CVI, Chemical Vapor Infiltration)법에 의한 다공질 SiC 섬유강화 탄화규소 복합재료가 개발되고 있으나 높은 제조단가 때문에 실제 응용은 극히 제한된다.

최근에는 화석연료를 사용하는 에너지 산업 전 분야에 걸쳐 환경보호 및 에너지 효율 증대를 위해 차세대 발전 시스템이 개발되고 있으며, 차세대 발전 시스템에서 요구되는 고온용 가스필터 개발을 위하여 가격 경쟁력이 높고 우수한 열, 기계적 특성을 갖는 다공질 RBSC 소재 및 그 제조공정 기술 개발이 요구되고 있다.<sup>5-7)</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 graphite 입자를 산화시켜 제거하여 다공질 RBSC를 제조하는 기술이 알려져 있다.<sup>8-10)</sup> 기존의 다공질 RBSC 제조공정은 다공질 RBSC 내 기공의 미세구조 및 기공율을 제어하는데 있어 어려움이 있다. 한편 porous RBSC는 취성파괴가 일어나기 때문에 신뢰성이 요구되는 차세대 발전용 고온 분진 필터 지지층으로 실제 응용에 있어서 많은 문제점이 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 경제성이 높고 신뢰성이 우수한 IGCC용 고온 필터 소재의 지지체로 응용이 가능한 SiC 섬유강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료의 개발 및 제조 공정에 관한 연구가 수행되었다. 강화제로 chopped Hi-Nicalon SiC fiber를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 SiC

<sup>†</sup>Corresponding author : Sang Whan Park  
E-mail : spark@kist.re.kr  
Tel : +82-2-958-5472 Fax : +82-2-958-5489

**Table 1.** Characteristics of Materials Used

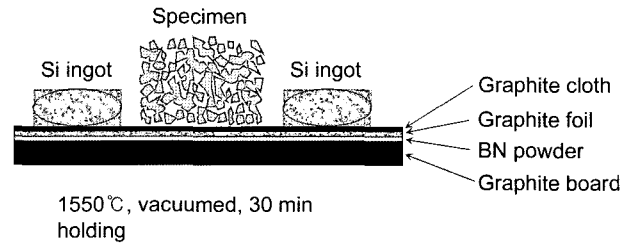
Materials	Supplier	Size	Purity (w/o)
SiC	Showa Denko	180, 250 $\mu\text{m}$	>99.5
Hi-Nicalon SiC fiber	Nippon Carbon	Diameter=15 $\mu\text{m}$	Si>63.7, C>35.8, O<0.5
Si ingot	LG Siltron	-	>99.9999
Phenol resin	Kolong Chemical	-	Carbon contents > 60
Carbon black	LG Material	<1 $\mu\text{m}$	>99

fiber 강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료를 제조하였으며, 제조된 SiC fiber 강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료의 미세구조, 기공 구조 및 지지상의 잔류 Si의 양이 다공질 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

용융 Si 침윤 방법에 의한 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 제조에 사용된 출발원료는 Table 1에서 보여주는 것과 같다. 다공질 반응소결 탄화규소의 지지상 합성 원료로 180  $\mu\text{m}$  및 250  $\mu\text{m}$  크기의 SiC 입자, Si ingot, Phenol resin 및 carbon black이 사용되었으며, Nippon carbon사의 Hi-Nicalon SiC fiber yarn이 강화재로 사용되었다. Hi-Nicalon SiC fiber yarn의 평균 fiber 직경은 15  $\mu\text{m}$ 이었으며 yarn은 평균 500개 정도의 SiC fiber로 이루어져 있다.

SiC fiber/SiC 입자/carbon source slurry 제조 공정에서는 carbon source로 carbon black 및 phenol resin을 각각 4 w/o 사용하였다. 본 연구에서 사용하는 SiC 입자의 최대 크기는 250  $\mu\text{m}$ 이기 때문에 파괴 시 다공질 SiC에 작용하는 load를 충분히 분산시킬 수 있도록 SiC 섬유를 5~7 mm 길이로 chopping하여 사용하였다. Chopped SiC fiber를 사용한 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합소재 제조에서는 SiC yarn의 SiC 섬유를 개별 분리하여 사용하였다. SiC 섬유가 개별 분리 처리된 chopped SiC fiber를 180  $\mu\text{m}$  및 250  $\mu\text{m}$  크기의 SiC 입자/carbon black/phenol resin으로 제조된 수계 slurry(solid loading=70%)에 ultrasonification 방법으로 분산시켜 혼합하여 성형체 제조용 slurry를 제조하였으며, 사용된 SiC 섬유의 부피 분율은 4 v/o이었다. 제조된 SiC 섬유/SiC 입자/carbon black/phenol resin slurry를 탈 기포 처리한 후 mold에 주입하고 80°C에서 24시간 건조하여 성형체를 제조하였다. 건조된 성형체는 표면에 존재하는 과잉의 phenol resin 및 carbon source를 grinding 하여 제거한 후 용융 Si의 침윤 방법으로 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료를 제조하였다. 용융 Si의 침윤 공정은 Fig. 1에서 보여주는 것과 같은 성형체 및 Si ingot을 배열한 후 1550°C, 진공 분위기(<math>10^{-1}</math> torr)하에서 흑연 반응로를 사용하여 이루어졌다.



**Fig. 1.** Schematics of experimental setup for Si melt infiltration to fabricate porous SiC fiber reinforced reaction bonded SiC composites.

승온 시 반응로 내부는  $10^{-1}$  torr의 진공 분위기 하에서 600°C까지 5°C/min 속도로 승온 하였으며, 용융 실리콘의 침윤온도인 1550°C까지는 15°C/min 속도로 승온하여 30 분 범위에서 유지한 후 노냉 하였다. 제조된 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료 내 계산된 잔류 Si 양은 12-21 w/o이었으며, 잔류 Si 양은 반응 소결전후 시편의 무게증가 및 시편 내 carbon black과 반응된 Si 양의 차이를 계산하여 결정하였다. 잔류 Si 양의 계산에서는 시편 내 carbon black이 Si과 전부 반응한다는 가정 하에서 계산되었으며, 잔류 Si 양은 Si 침윤공정에서 사용된 Si ingot의 양을 변화시켜 제어하였다.

다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 다공체의 결정상을 분석하기 위해 Cu target을 사용하여 X-선 회절분석(XRD)을 수행하였다. 제조된 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합재료를 용융 Si의 침윤방향에 평행하게 절단한 소결체의 연마 표면 및 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 제조된 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴강도는  $3 \times 4 \times 20 \sim 30$  mm 크기로 시편을 가공한 후 3점 굽힘강도 시험법으로 측정하였으며, cross head speed는 0.5 mm/min, span 길이는 10 mm이었다. 제조된 다공질 반응소결 탄화규소의 기공크기 분포 및 기공율은 mercury porosimeter를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 및 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복

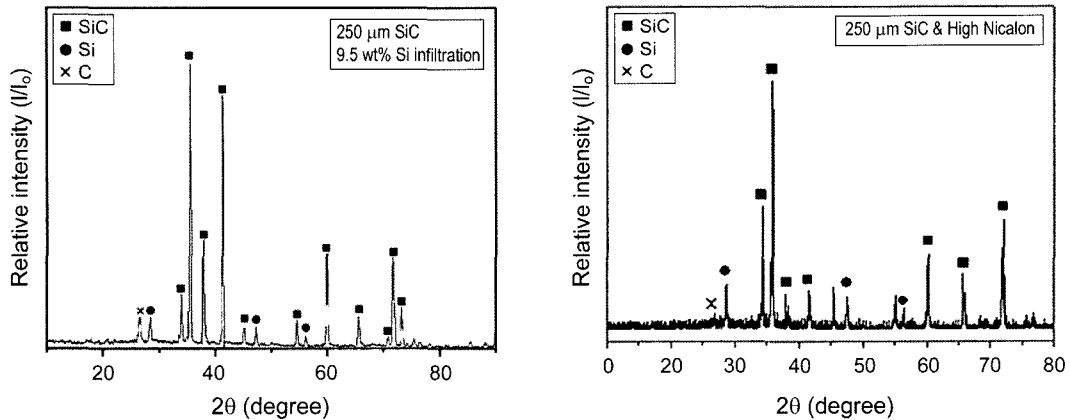


Fig. 2. XRD patterns of (a) porous RBSC and (b) SiC fiber reinforced RBSC composites fabricated by Si melt infiltration process.

합재료의 XRD 분석 결과는 Fig. 2에서 보여주는 것과 같다. 용융 Si의 침윤으로 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 및 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료는  $\alpha$ -SiC(6H 및 15R type), 잔류 실리콘 및 graphite로 이루어져 있었다. SiC 섬유의 첨가가 성형체내에서 carbon black/phenol resin의 분산을 균일하게 이루어 glassy carbon 형성에 따른 graphite 결정상의 형성을 억제할 수 있을 것으로 생각되었으나, SiC fiber가 첨가된 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료에서도 graphite 결정상이 형성되었다.

Fig. 3은 4 v/o chopped SiC fiber와 180  $\mu\text{m}$  크기의 SiC 입자를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합소재의 미세구조를 잔류 Si의 양의 변화에 따라 보여준다. 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합소재의 미세구조는 SiC 입자, SiC 입자 사이의 neck 기지상 및 SiC fiber로 이루어져 있다. 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 SiC fiber 섬유는 비교적 균일하게 SiC 입자,

기지상 및 기공에 분산되어 분포되었다. 또한, 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합소재 내 잔류 Si의 양이 증가될수록 SiC 입자 사이의 기지상의 두께가 증가되었다. 또한 다공체내에 존재하는 SiC 섬유 사이의 작은 기공을 따라 Si이 우선적으로 침윤되기 때문에 20 w/o 이상의 잔류 Si을 갖는 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서는 기공 또는 기지 기지상에 독립적으로 존재하는 SiC fiber를 많이 관찰할 수 없었다.

Fig. 4는 4 v/o chopped SiC fiber 및 250  $\mu\text{m}$  크기의 SiC 입자를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합소재의 미세구조를 잔류 Si의 양의 변화에 따라 보여준다. SiC fiber/반응소결 다공체내의 기공의 크기는 180  $\mu\text{m}$  크기의 SiC를 사용한 시편과 비교하여 증가되었으나, SiC fiber의 분포 및 다공체내 잔류 Si의 양의 증가에 따른 다공체의 구조 변화는 180  $\mu\text{m}$  크기의 SiC 입자를 사용하여 제조한 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합재료와 동일한 경향으로 관찰되었다.

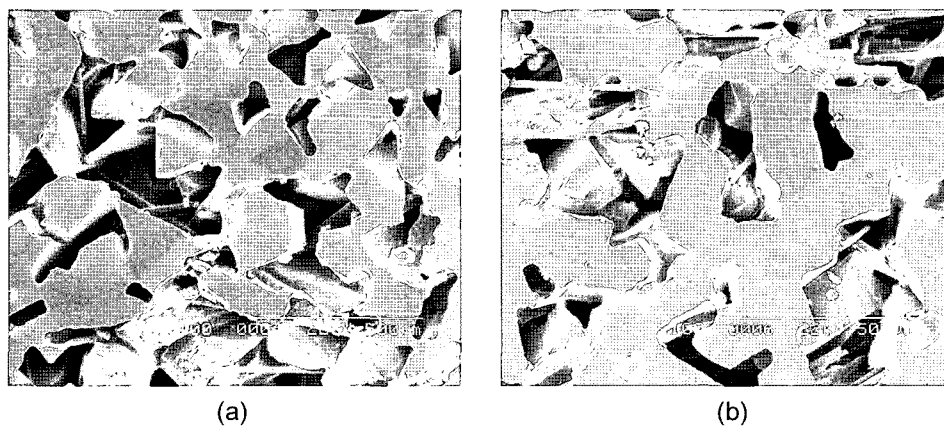


Fig. 3. SEM microstructure of polished surface of 4 v/o chopped SiC fiber reinforced porous RBSC (SiC 180  $\mu\text{m}$ ); amount of residual Si (a) 14.2 w/o and (b) 22 w/o.

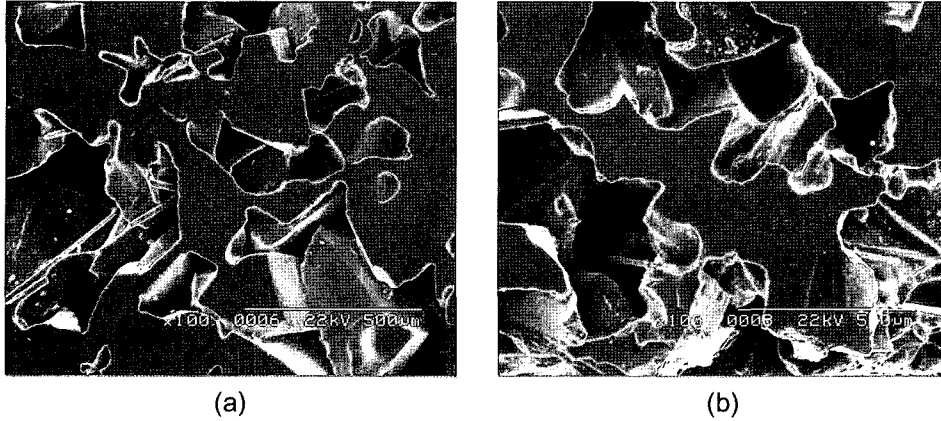


Fig. 4. SEM microstructure of polished surface of 4 v/o chopped SiC fiber reinforced porous RBSC (SiC 250 μm); amount of residual Si (a) 11.5 w/o and (b) 20 w/o.

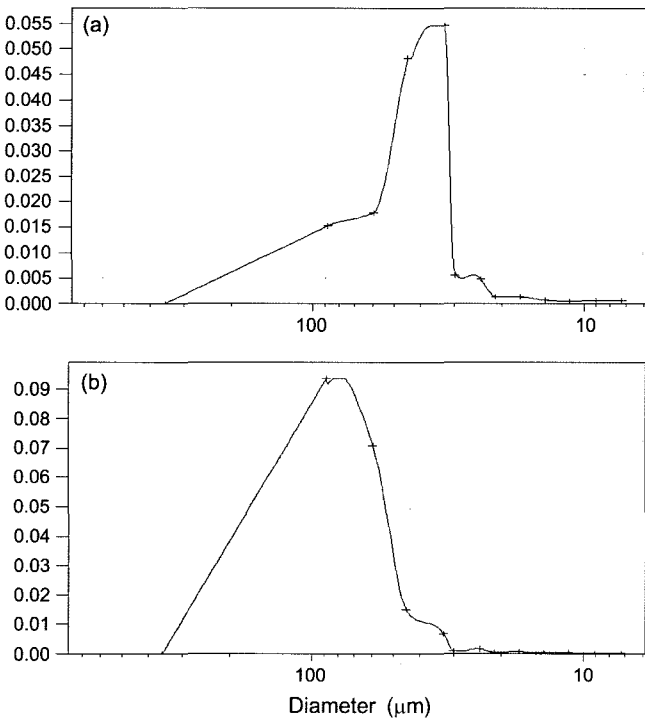


Fig. 5. Pore size distributions in 4 v/o chopped SiC fiber reinforced porous RBSC using SiC powder (a) 180 μm and (b) 250 μm; amount of residual Si (a) 13.8 w/o and (b) 12 w/o.

Fig. 5는 4 v/o chopped SiC fiber 및 180 μm 또는 250 μm 크기의 SiC 입자를 사용하여 용융 Si 침윤방법으로 제조된 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합소재에서 기공 분포 변화를 보여준다. 250 μm 크기의 SiC 입자를 사용한 다공질 SiC fiber 강화 반응소결 탄화규소 복합소재에서 기공 크기는 180 μm 크기의 SiC 입자를 사용한 다공질 복합소재의 기공 크기(40-50 μm)보다 80% 이상 증가되어 70-90 μm 크기 분포를 갖는다. Fig. 6은 250 μm

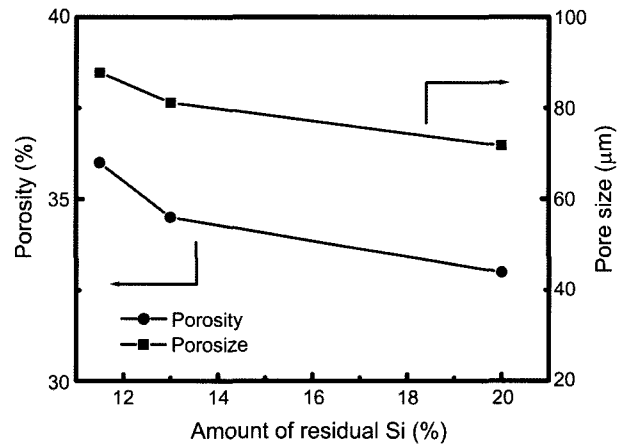


Fig. 6. Variation of porosity and pore size of 4 v/o chopped SiC fiber reinforced porous RBSC (SiC 250 μm) as a function of amount of residual Si.

크기의 SiC 입자를 사용한 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합소재에서 잔류 Si 양의 변화에 따른 다공체의 평균 기공크기 및 기공율의 변화를 보여준다. SiC 섬유 복합재료 다공체에서 잔류 Si의 양이 증가됨에 따라 평균 기공의 크기는 감소하였으며, 기공율은 32-38% 범위로 나타났다.

Fig. 7은 180 μm와 250 μm 크기의 SiC 입자를 사용하여 4 v/o chopped SiC fiber 강화 다공질 SiC fiber/반응소결 탄화규소 복합재료의 상온 3-점 굽힘강도 변화를 복합재료 내 침윤된 용융 Si의 양의 변화에 따라 보여준다. 4 v/o SiC 섬유 강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴강도는 180 μm 및 250 μm 크기의 SiC 입자를 사용한 반응소결 탄화규소 복합체 모두에서 잔류 Si의 양이 증가됨에 따라 파괴강도는 증가되었다. 180 μm의 SiC를 사용하여 4 v/o chopped SiC 섬유를 강화시킨 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료는 81 MPa의 최대 강도를 나타

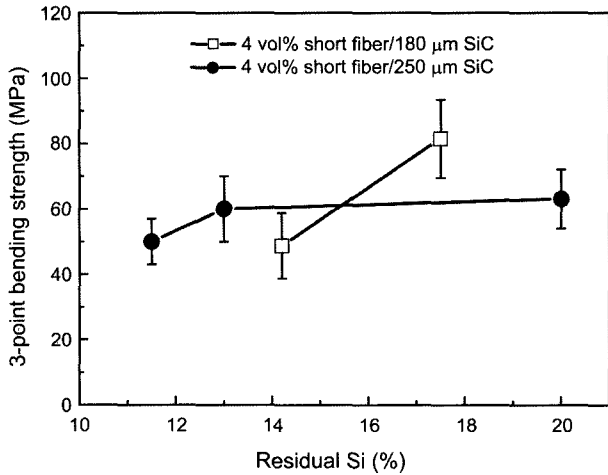


Fig. 7. Variation of 3-point bending strength of Hi-Nicalon SiC fiber reinforced porous RBSC as a function of amount of residual Si.

내었다. 4 v/o chopped SiC 섬유 및 250 μm 크기의 SiC 입자를 사용하여 제조된 다공질 반응소결 탄화규소 복합소재에서는 다공질 복합재료 내 잔류 Si이 11.5 w/o에서 20 w/o로 증가될수록 복합 다공체의 파괴강도는 50 MPa에서 63 MPa로 증가되었으나, 180 μm 크기의 SiC 입자를 사용한 4 v/o chopped SiC 섬유 강화 복합 다공체의 파괴강도와 비교하여 감소하였다.

Fig. 8은 다공질 SiC 섬유/반응소결 탄화규소 복합체의 3-점 굽힘강도 시험 시 관찰되는 시편의 형상을 보여준다. 다공질 SiC 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합체는 파괴 시 catastrophic failure가 일어나지 않고 crack이 발생된 상태에서 휘어진 시편 사진을 보여준다. 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료 내에서 균일하게 분산된 5~7 mm 길

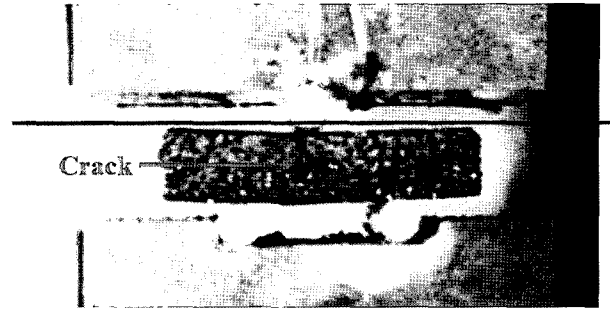
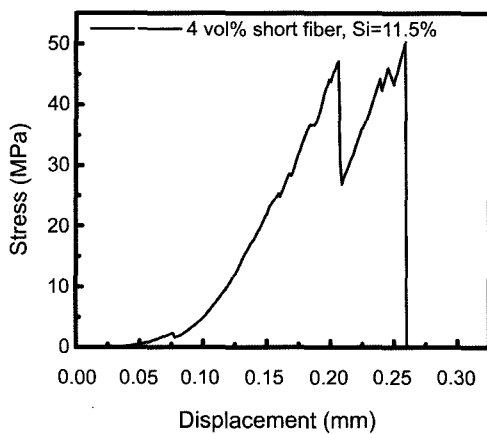
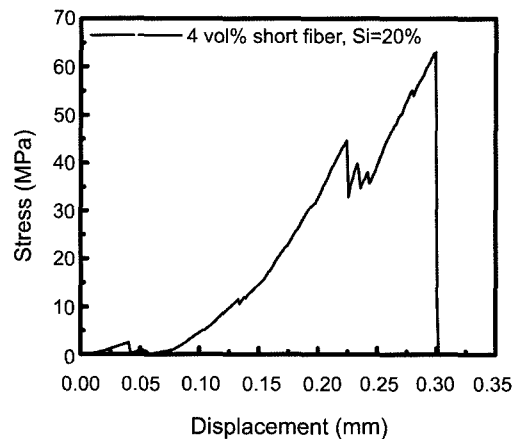


Fig. 8. Shape of fractured porous SiC fiber reinforced RBSC composite during 3-point bending test.

이의 chopped SiC fiber는 10개 이상의 SiC 입자와 연결을 유지하고 있기 때문에 SiC 입자상의 neck 기지 상에서 파괴가 진행되더라도 SiC fiber에서는 파괴가 일어나지 않아 일정 수준의 응력을 유지하여 완전한 파괴가 일어나지 않는 것으로 생각된다. Fig. 9는 250 μm 크기 SiC 입자를 사용하여 4 v/o chopped SiC 섬유 강화된 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료에서 상온 3-점 굽힘강도 시험 시 나타나는 stress vs displacement curve를 보여주며, 파괴 시 displacement는 잔류 실리콘의 양에 따라 0.2-0.30 mm 정도이었다. SiC fiber에 의한 crack bridging 및 SiC fiber 또는 SiC fiber bundle에 의해 stress vs displacement curve에서 stress 증감이 반복적으로 나타났으며 이러한 현상은 SiC 섬유 강화 복합재료 내 SiC fiber의 균열 전파 저항효과 및 SiC fiber의 파괴 시 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서, 다공질 반응소결 탄화규소 내 4 v/o chopped SiC fiber의 강화만으로도 다공질 반응소결 탄화규소의 catastrophic failure를 억제할 수 있는 것으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 9. Stress vs displacement curves for 4 v/o chopped SiC fiber reinforced porous RBSC (SiC 250 μm) with various amount of residual Si: (a) 11.5 w/o and (b) 20 w/o.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 용융 실리콘 침윤 공정반응을 사용하여 chopped SiC fiber 강화 다공질 반응소결 탄화규소복합재료 및 그 제조 공정이 개발되었으며, 제조된 chopped SiC fiber 강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료 내에서 SiC fiber는 독립적으로 SiC 입자 표면 및 SiC 입자 사이의 neck에 균일하게 분포되었다. Chopped SiC 섬유강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료의 기공률 및 평균 기공크기는 SiC 입자 크기 및 잔류실리콘의 양에 따라 결정되었으며 각각 30-40% 및 40-90  $\mu\text{m}$  범위이었으며 다공질 복합재료 내 잔류 실리콘의 양이 증가함에 따라 기공률 및 평균 기공 크기가 감소하였다. Chopped SiC fiber 강화 다공질 반응소결 탄화규소 복합재료의 최대 파괴강도는 81 MPa이었으며, 다공질 복합재료의 파괴강도는 사용된 SiC 입자의 크기가 감소할수록 또한 잔류 Si의 양이 증가될수록 증가하였다. Chopped SiC fiber 강화 다공질 복합재료의 파괴 시 분산 강화된 chopped SiC fiber에 의해 응력의 증가 및 감소가 반복되는 delayed fracture 현상이 관찰되었다. 본 연구 결과로부터 다공질 반응소결 탄화규소 내 4 v/o chopped SiC fiber의 강화만으로도 다공질 반응소결 탄화규소의 catastrophic failure를 억제하는데 효과적인 것으로 생각된다.

#### Acknowledgment

본 연구는 에너지관리공단 신·재생에너지기술개발사업의 연구비 지원(과제번호:2004-N-CO02-P-02)으로 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. C. B. Lim, Ph. D. Thesis, Tokyo Inst. of Tech., September, 1989.
4. T. Brown, "Compressive Assessment of Toxic Emissions from Coal-Fired Power Plants," *ibid*, 591.
5. C. W. Forrest, P. Kennedy, and J. V. Shennan, "The Fabrication and Properties of Self Bonded Silicon Carbide Bodies," Vol. 5, pp. 99-127, Special Ceramics, British Ceram., Res. Asso., U.K., 1972.
6. J. Hoffman, "Tidd PFBC Hot Gas Operating Experience," Proceedings of the Advanced Coal-Fired Power System, '95 Review Meeting, Vol. II, 519 (1995).
7. M. Alvin, "Durability of Ceramic Filters," *ibid*, 545.
8. U.S. patent US4532091.
9. U.S. patent US4564496.
10. U.S. patent US4710428.