

Effect of Carbon Source 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, Daejeon 305-343, Korea

(Received July 1, 2008; Accepted July 21, 2008)

탄소 원료가 다공질 Self-Bonded SiC (SBSC) 세라믹스의 기공율과 곡강도에 미치는 영향

임광영 · 김영욱[†] · 우상국* · 한인섭*

서울시립대학교 신소재공학과

*한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

(2008년 7월 1일 접수; 2008년 7월 21일 승인)

ABSTRACT

Porous self-bonded silicon carbide (SBSC) ceramics were fabricated at temperatures ranging from 1700 to 1850°C using SiC, silicon (Si), and three different carbon (C) sources, including carbon black, phenol resin, and xylene. The effects of the Si:C ratio and carbon source on porosity and strength were investigated as a function of sintering temperature. Porous SBSC ceramics fabricated from phenol resin showed higher porosity than the others. In contrast, porous SBSC ceramics fabricated from carbon black showed better strength than the others. Regardless of the carbon source, the porosity increased with decreasing the Si:C ratio whereas the strength increased with increasing the Si:C ratio.

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

1. 서 론

탄화규소(SiC) 세라믹스는 원자결합의 대부분이 강한 공유결합으로 이루어져 있어, 경도, 내열성, 내식성, 열충격 저항성 등의 특성이 우수할 뿐만 아니라 높은 열전도도와 비교적 가벼운(β -SiC의 이론밀도 3.216 g/cm³) 장점을 갖고 있다. SiC 세라믹스에 기공을 첨가한 다공질 SiC 세라믹스는 상기 특성에 통기성을 부여한 소재로서 자동차용 디젤분진필터(diesel particulate filter), 발전설비용 분진필터, 주물용 필터 및 경량 내화판 등으로 사용되고 있고, 경량 고온구조재료, 로켓 노즐 및 수소 분리막 등과 같은 새로운 분야에서 주목 받고 있는 소재이다.¹⁻⁶⁾

이러한 다공질 SiC 세라믹스의 특성과 성능은 기공의 형상, 크기, 기공율, 기공 배향성 등의 다공질 소재의 기능에 영향을 주는 물성과 소재의 강도, 파괴인성, 열충격 저항성 등과 같은 내구성 및 신뢰성에 영향을 주는 물성에 의해 결정된다. 따라서 이러한 물성의 제어는 다공질

소재의 개발 및 응용에 있어서 매우 중요한 부분이다. 특히 SiC 세라믹스의 기계적 강도 및 신뢰성은 결합제의 조성 및 종류에 따라 많은 영향을 받는다.

다공질 SiC 세라믹스의 제조 방법으로는 소결온도를 낮추거나 휘스커 또는 입자크기가 큰 입자(grit)를 첨가하여 소결성을 저하시켜 부분 소결하는 방법,⁷⁾ 소결 첨가제를 사용하지 않고 2100°C 이상의 고온에서 SiC 입자의 necking을 일으키는 재결정화 방법,⁸⁾ 고분자 미세구(microbeads)와 같이 고온에서 분해되는 기공형성 전구체를 첨가하는 방법,³⁾ 폴리우레탄 폼(foam)에 탄화규소 슬러리를 코팅하여 폴리우레탄 폼을 분해시켜 다공질 탄화규소 세라믹스를 제조하는 방법,⁹⁾ 반응소결법¹⁰⁾ 및 탄소 열환원법¹¹⁻¹²⁾ 등이 보고되었다.

특히 고온 분진 필터용 소재로 사용 가능한 다공질 SiC 세라믹스는 결합제의 조성에 따라 점토 결합 탄화규소(clay-bonded SiC), 실리케이트 결합 탄화규소(silicate-bonded SiC), 질화규소 결합 탄화규소(silicon nitride-bonded SiC), 반응결합 탄화규소(reaction-bonded SiC) 및 재결정화 탄화규소(recrystallized SiC) 등으로 분류된다. 이러한 결합제의 조성 가운데, 재결정화 탄화규소는 열충격

[†]Corresponding author : Young-Wook Kim

E-mail : ywkim@uos.ac.kr

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

저항성 및 기계적 강도가 우수하나, 제조온도가 2100°C 이상으로 너무 높아,⁸⁾ 경제적이지 못한 단점을 갖고 있다. 반면에 점토결합 탄화규소, 실리케이트 결합 탄화규소 및 질화규소 결합 탄화규소는 SiC 골재와 다른 재질의 소재를 결합재로 사용하여 결합재와 SiC 사이의 열팽창계수 및 내산화성 등의 물성 차이에 기인하여 내화물 및 고온 분진필터용 소재로 사용시 내구성이 떨어지는 문제점을 갖고 있다. 한편, 다공질 반응결합 탄화규소(porous reaction-bonded SiC (RBSC))의 경우에는¹⁰⁾ 공정 중에 기공의 일부에 Si의 침윤하므로 기공구조 및 기공율의 제어가 어렵고, 소결 후에 잔류 Si이 남아 있어 이로 인한 내부식성의 저하 및 고온에서의 강도 저하의 문제점을 갖고 있다.⁵⁾ 한편 이런 문제점들을 보완하기 위해 Si과 carbon을 결합재로 사용하여 다공질 SBSC 세라믹스를 제조하는 공정이 개발되었는데¹³⁾ 이는 소결 온도가 1750~1850°C 범위로서 재결정화 탄화규소의 제조온도 보다 250~400°C 낮은 장점을 갖고 있고, SiC와 동질 소재를 결합재로 사용함으로써 이중 소재를 결합재로 사용할 때 생기는 여러 가지 문제점을 해결할 수 있는 장점을 갖고 있다.

선행연구에서는¹³⁾ 탄화규소 대형 입자(~65 μm)에 Si+C를 20 wt% 첨가하여 Si+C의 반응에 의해 형성된 SiC를 결합재로 사용하여 다공질 SBSC 세라믹스의 제조 시, Si:C ratio가 SBSC 세라믹스의 기공율과 곡강도에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구에서는 탄화규소 대형 입자(~65 μm)에 Si+C를 20 wt% 첨가하여 다공질 SBSC 제조 시, 탄소(carbon) 원료로서 카본블랙(carbon black), 페놀수지(phenol resin) 및 크실렌수지(xylene resin)를 사용하여 출발원료에서 탄소 원료와 Si:C ratio가 다공질 SBSC 세라믹스의 미세조직과 기공율 및 곡강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발원료로 사용한 분말은 SiC (~65 μm, >98%, Showa Denko, Tokyo, Japan), Si (<1 μm, >99%, High Purity Chemicals Ltd., Tokyo, Japan) 및 탄소 원료로서 카본블랙 (~45 nm, >99%, Korea Carbon Black Co. Ltd., Incheon, Korea), 페놀수지(Kangnam Chemical Co., Ltd., Incheon, Korea), 및 크실렌수지(Fudow Co., Ltd., Tokyo, Japan)이다. 원료 조합은 Table 1에서 보여주는데, 모든 시편은 SiC:(Si+C)=80:20 wt% 비율을 고정하고, Si:C ratio를 2:1부터 4:1까지 변화시켜 준비하였다. Table 1의 탄소 함유량은 열처리 전 무게로 페놀수지 및 크실렌수지의 탄소변환 수율은 각각 60.00%와 59.75%를 사용하였다. Table 1의 원료조합에 SiC 불과 에탄올을 용매로 사용하여 습식 혼합한 후, 완전히 건조시켰다. 페놀수지 및 크실렌수지를 사용한 원료조합은 건조시킨 후, 800°C에서 1시간 동안 아르곤 기체 분위기에서 열분해 공정을 거쳤다. 혼합된 분말 및 열 분해된 분말은 유기바인더를 첨가하여 SiC 불과 에탄올을 용매로 사용하여 습식 혼합한 후, 완전히 건조시켰다. 건조시킨 분말은 bar형태로 ~30 MPa의 압력으로 일축가압성형 한 후에 200 MPa의 압력으로 상온 정수압성형(cold isostatic pressing)하여 8×4×40 mm 크기의 시편을 제조하였다. 제조된 성형체는 흑연 도가니에 적재하여 흑연로에서 1700°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 측정하였고, 기공율은 상대밀도로부터 계산 하였다. 이 때 이론밀도는 SiC가 80 vol% α-SiC(moissanite)와 20 vol%

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

Sample	Batch Composition (wt%)					Remark
	SiC(#220) [†]	Si [‡]	Carbon Black [§]	Phenol Resin [§]	Xylene [*]	
SB1	80.00	16.48	5.99	-	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB2	80.00	17.51	3.52	-	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB3	80.00	18.07	1.93	-	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(mol%)
SB4	78.16	16.10	-	5.74	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB5	78.69	17.22	-	4.09	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB6	78.98	17.84	-	3.18	-	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(mol%)
SB7	78.15	16.10	-	-	5.76	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB8	78.68	17.22	-	-	4.11	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB9	78.97	17.84	-	-	3.20	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(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

[§]Kangnam Chemical Co., Ltd., Incheon, Korea

^{*}Fudow Co., Ltd., Tokyo, Japan

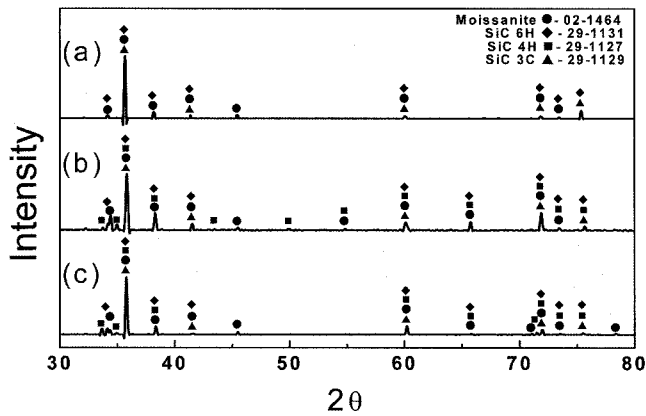


Fig. 1. X-ray spectra of porous self-bonded SiC ceramics sintered at 1850°C for 1 h in Ar: (a) SB3, (b) SB6, and (c) SB9 (refer to Table 1).

β -SiC로 구성되었다고 가정하고, 3.234 g/cm³를 사용하였다. 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 mm 와 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 SiC:(Si+C)=80:20 wt% 비율로 고정하고 탄소원료로 카본블랙을 사용하여 Si+C 원료에서 Si:C ratio가 4:1인 시편(SB3)을 1850°C에서 1 시간 동안 소결한 시편이며, Fig. 1(b)는 다른 조건은 Fig. 1(a)와 동일하고, 단지 탄소 원료로 페놀수지를 사용하여 제조한 시편이고, Fig. 1(c)는 탄소 원료로 크실렌수지를 사용하여 제조한 시편이다. Fig.

1에서 보듯이 모든 시편이 SiC 상만으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 한편 Yun 등에⁵⁾ 의해 보고된 Si 침윤공정으로 제조된 다공질 RBSC 세라믹스의 경우에는 SiC peak 외에 잔류 Si의 peak가 상당히 강하게 관찰되었는데, 이는 RBSC 공정의 특성상 Si의 침윤 공정을 정확하게 제어하기 어렵기 때문이다. 그러나, Fig. 1에서 보듯이 본 연구에서 제조된 다공질 SBSC 세라믹스는 carbon 원료의 종류에 상관 없이 Si:C ratio가 4:1로 Si이 과량 첨가됐음에도 불구하고, Si peak가 전혀 나타나지 않았다. 이는 최근 Lim 등에¹³⁾ 의해 보고된 다공질 SBSC 세라믹스에서 Si:C ratio가 5:1로 첨가됐음에도 불구하고 Si peak가 발견되지 않은 것과 동일한 결과이다.

한편, 탄소 원료에 따라, 존재하는 SiC 상(polytype)에서 약간의 차이를 보여주는데 카본블랙을 탄소 원료로 사용한 SB3 시편은 moissanite (α -SiC)와 6H 및 3C 상으로 구성되었고, 페놀수지 및 크실렌수지를 탄소 원료로 사용한 SB6와 SB9 시편은 moissanite (α -SiC), 6H, 3C 상 외에 4H 상이 존재하였다. 특히, SB6 시편은 $2\theta=43.333^\circ$ 와 $2\theta=49.816^\circ$ 에서 4H (JCPDS 29-1127) peak가 나타났는데 이러한 결과는 SB6 시편에 4H 상이 SB9 시편보다 좀 더 많이 존재함을 나타낸다. 반면에 SB9 시편에는 $2\theta=78.391^\circ$ 에서 moissanite (JCPDS 02-1464)상의 peak를 보여주는데, 이는 탄소 원료로 크실렌수지를 사용시 moissanite 상이 좀 더 많이 존재함을 나타낸다. 출발원료로 사용한 SiC (~65 μ m) 분말은 moissanite (02-1464)상이 주상(major phase)으로 존재하였고, 6H (29-1131)와 4H (29-1127)상이 미량상(minor phase)으로 존재하였다. 출발원료에 존재하는 moissanite상은 소결 온도(1850°C)에서는 형성되기 어려운 고온상이다.

상기 결과는 self-bonded SiC 제조 시 카본원료가 Si+C 반응에 의해 생성되는 결정상의 형성에 영향을 미친다는 것을 나타낸다. Fig. 1의 결과는 카본블랙은 4H 상보다는 3C (29-1129) 상의 형성을 촉진하고, 페놀수지는 다른 원

Table 2. The Green Density, Sintered Density, Weight Loss, and Linear Shrinkage of Self-bonded SiC Ceramics during Sintering at 1700°C

Sample	Green Density (g/cm ³)	Sintered Density (g/cm ³)	Weight Loss (%)	Linear Shrinkage (%)	Remark
SB1	2.26	1.79	9.2	2.6	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB2	2.25	1.87	10.2	1.5	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB3	2.25	1.97	11.1	1.3	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(mol%)
SB4	2.12	1.53	17.3	1.8	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB5	2.17	1.68	17.7	1.3	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB6	2.19	1.68	18.7	1.3	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(mol%)
SB7	2.20	1.67	17.1	1.0	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=2:1(mol%)
SB8	2.25	1.77	17.2	0.9	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=3:1(mol%)
SB9	2.40	1.87	17.5	0.8	SiC:(Si+C)=8:2(wt%)/Si:C=4:1(mol%)

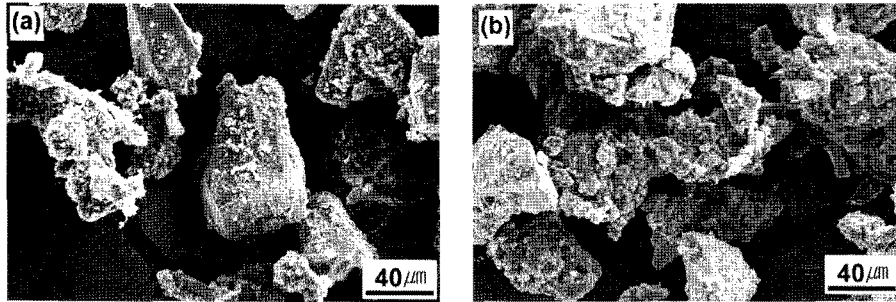


Fig. 2. SEM micrographs of pyrolyzed mixtures containing 80 wt% SiC and 20 wt% Si and C in 2:1 molar ratio: (a) phenol-resin added mixture (SB4) and (b) xylene-resin added mixture (SB7) (refer to Table 1).

료에 비해 4H 상의 형성을 촉진하며, 크실렌수지는 3C 및 4H 상의 형성을 느리게 하거나 저하시킨다는 것을 나타낸다. 이러한 토의는 Fig. 1(c)에서 35.6도 부분의 SiC 주 peak가 다른 시편에 비해 상대적으로 약하게 나타난 것에 의해서도 뒷받침된다. 이러한 Si+C 반응에 의해 형성되는 SiC 결정상의 차이가 카본 원료의 어떤 부분에 의해 영향을 받았는지를 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다. 한가지 가능성은 각 원료에 존재하는 미량 원소의 차이가 형성되는 SiC 상의 결정구조에 영향을 미쳤을 수 있다.

3.2. 미세구조와 기공율

Table 2는 성형밀도와 1700°C에서 소결한 시편의 소결 밀도, 소결 동안의 무게감량과 선수축을 보여준다. 일반적으로 카본블랙을 탄소원료로 사용한 시편(SB1-3)의 경우에 소결밀도가 1.79~1.97 g/cm³ 범위로 가장 높은 밀도를 나타냈고, 크실렌수지를 탄소원료로 사용한 시편은 밀도가 1.67~1.87 g/cm³ 범위였고, 페놀수지를 탄소원료로 사용한 시편은 밀도가 1.53~1.68 g/cm³ 범위로서 가장 낮았다. 이는 소결 동안에 무게감량과 성형밀도와 관련되는데, 카본블랙을 탄소원료로 사용한 시편은 무게감량이 9.2~11.1%로 가장 작았고, 성형밀도는 2.25~2.26 g/cm³ 범위로 가장 높았다. 반면에 페놀수지를 탄소원료로 사용한 시편은 무게감량이 17.3~18.7%로 가장 높았고, 성형밀도는 2.12~2.19 g/cm³로 가장 낮았다. 이러한 결과로부터 페놀수지 또는 크실렌수지를 탄소원료로 사용하는 경우에 카본블랙을 탄소원료로 사용하는 경우보다 소결밀도가 낮은 이유는 페놀 또는 크실렌에서 생성된 탄소원료의 입자가 지나치게 작아서, 성형밀도를 낮추고, 또한 페놀 및 크실렌에서 생성된 탄소의 경우에 800°C에서 열분해한 후에 소결도중에 추가적인 감량이 일어나, 소결밀도가 낮아졌다고 판단된다.

카본블랙을 탄소원료로 사용한 시편은 성형밀도가 가장 높은데도 불구하고 선수축율이 1.3~2.6%로 가장 높았다. 이는 성형밀도가 높을수록 Si와 카본의 친밀한 접촉이 일어나 SiC 합성 반응이 촉진되기 때문이다. 한편,

Table 2에서 살펴보면 페놀수지나 크실렌수지를 탄소원료로 사용한 경우에 카본블랙을 탄소원료로 사용한 경우보다 매우 높은 무게감량을 나타내는데, 이는 800°C에서 열처리한 후에도 페놀수지 및 크실렌수지에서 추가적인 감량이 일어났을 가능성을 제시한다. 일반적으로 출발 원료 중에 Si 함량이 높을수록 무게감량이 증가하고, 밀도도 증가하는데, 이는 Si의 일부는 증발하지만, 연구된 범위내에서 과량의 Si이 첨가될수록 SiC의 형성 및 치밀화에 유익하게 작용한다는 것을 나타낸다.

Fig. 2는 800°C에서 열분해시킨 후에 응집체(agglomerate)의 형상을 SEM으로 관찰한 것으로, 페놀수지에서 생성된 탄소는 크실렌수지로부터 생성된 탄소보다 미세하지만 응집이 더 많이 되어 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3는 탄소 원료에 따른 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 미세구조를 보여준다. 사진에서 보듯이 self-bonded SiC 세라믹스는 Si와 C의 반응에 의하여 합성된 5 μm 이하의 작은 SiC 입자(화살표로 표시)와 ~65 μm 크기의 대형 SiC 입자로 구성되며, 5 μm 이하의 작은 SiC 입자가 대형 SiC 입자를 결합하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3의 미세구조 관찰 결과로부터 Si와 C의 반응에 의하여 합성된 작은 SiC 입자들은 탄소 원료의 종류에 따라 대형 SiC 입자들을 결합하는 정도에 차이를 보여주는데, 특히 카본블랙을 사용한 SB3 시편은 합성된 작은 SiC 입자들이 다른 탄소 원료를 사용한 시편들보다 대형 SiC 입자들과 넓은 면적에서 결합하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 카본블랙을 원료로 사용한 시편에서 Si와 C의 반응에 의해 형성된 SiC 입자들의 형성 및 입자성장이 다른 탄소 원료를 사용한 시편에서 보다 더 빨리 일어나는 것에 기인한다. 한편, 페놀수지를 탄소 원료로 사용한 SB6 시편은 크실렌수지를 탄소 원료로 사용한 SB9 시편보다 Si와 C의 반응에 의해 형성된 SiC 입자들의 크기는 크나, 단위면적당 반응에 의해 형성된 SiC 입자의 개수가 상대적으로 적게 생성되었음을 알 수 있다. 이는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 열처리 후의 크실렌수지와 페놀수지의 열분해 후에 형성된 탄소의 응집(agglomeration) 정도에서 차이가 반응에 의해 형성된 SiC 입자의 크기 및 분포에 영향을

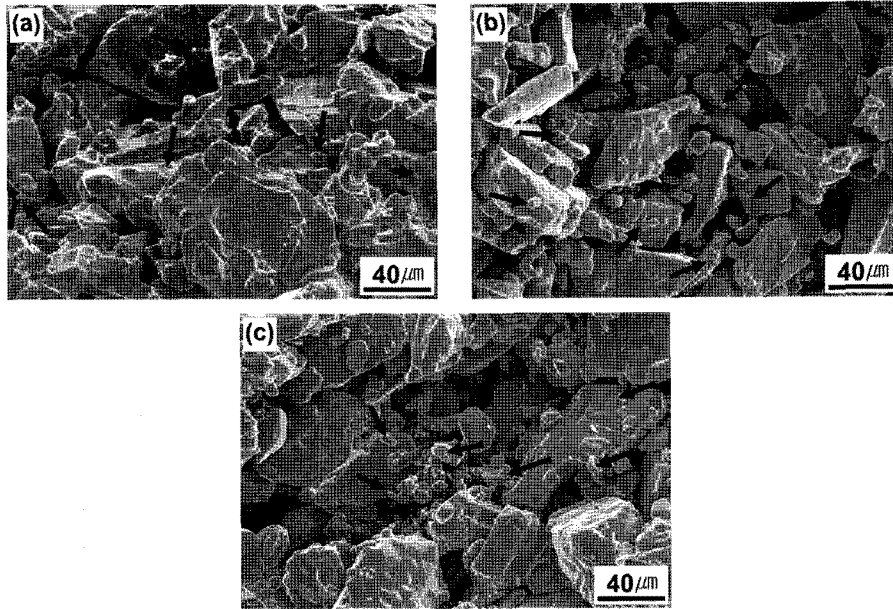


Fig. 3. Effect of carbon source on microstructure of porous self-bonded SiC ceramics containing 20 wt% Si and C in 4:1 molar ratio and sintered at 1850°C for 1 h in Ar: (a) SB3, (b) SB6, and (c) SB9 (refer to Table 1). The arrows denote fine SiC particles synthesized from Si and carbon.

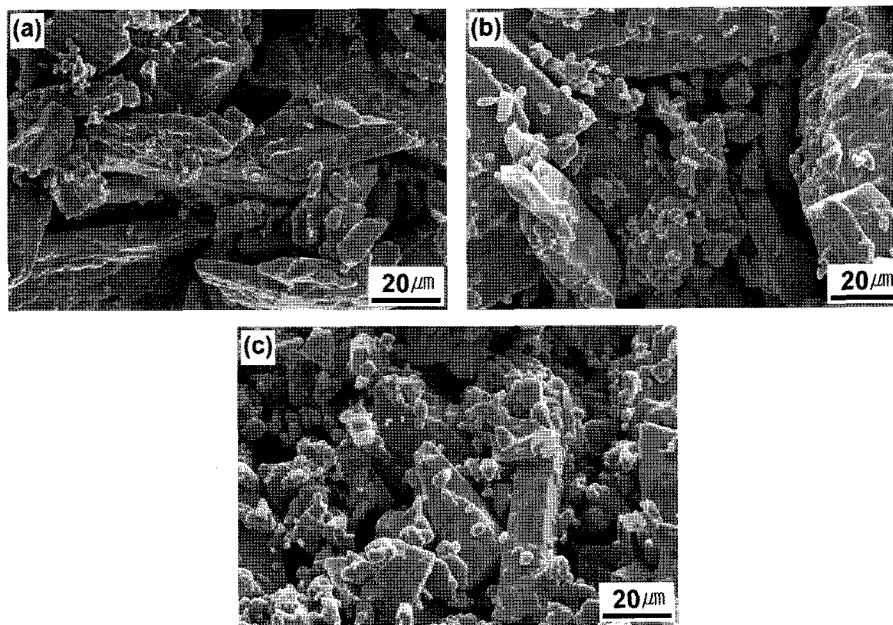


Fig. 4. Effect of the Si:C (phenol resin-derived carbon) ratio on microstructure of porous self-bonded SiC ceramics sintered at 1750°C for 1 h in Ar: (a) SB4, (b) SB5, and (c) SB6 (refer to Table 1).

미쳤기 때문이다.

Fig. 4는 탄소 원료로 페놀수지를 사용하였을 때 Si:C ratio 변화에 따른 다공질 SBSC 세라믹스의 미세구조 변화를 보여준다. 사진에서 보듯이 Si와 C의 반응에 의하여 합성된 5 μm 이하의 작은 SiC 입자들이 형성된 것을 관찰할 수 있는데, Si:C ratio가 증가함에 따라 5 μm 이하 SiC 입자의 형성이 촉진됨을 알 수 있다. 기공 형성제를

사용하지 않았기 때문에 기공 형성제에 기인하는 큰 기공은 관찰되지 않았으며, 기공의 크기는 SEM 사진에서 관찰하였을 때 3~20 μm 범위였고, Si:C ratio 변화에 따른 기공크기의 변화는 없었다.

Fig. 5는 카본블랙을 출발원료로 사용한 시편에서 소결 온도에 따른 다공질 SBSC 세라믹스의 미세구조 변화를 보여주는데, 1700~1850°C의 범위에서 소결한 결과, 소결

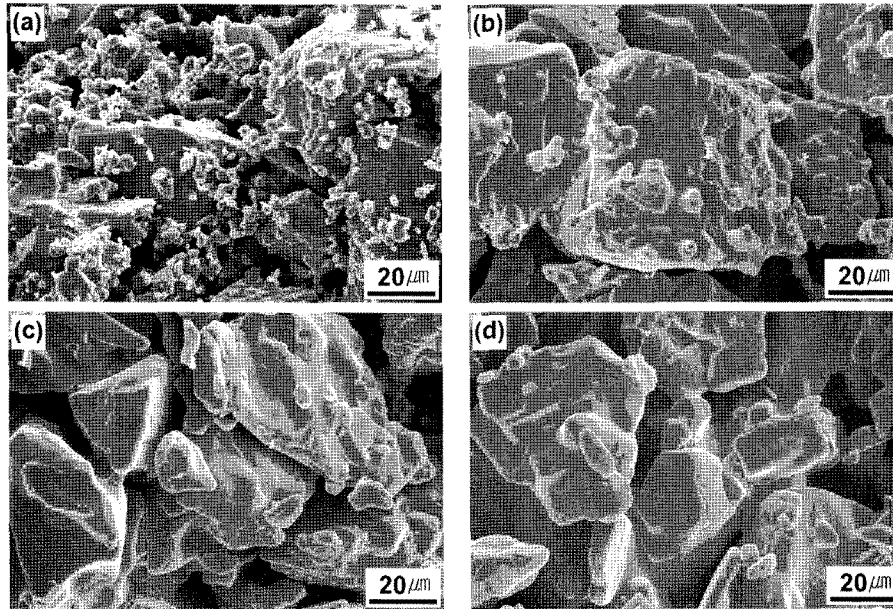


Fig. 5. Effect of sintering temperature on microstructure of porous self-bonded SiC ceramics containing 20 wt% Si and C (carbon black) in 4:1 molar ratio: (a) 1700°C, (b) 1750°C, (c) 1800°C, and (d) 1850°C.

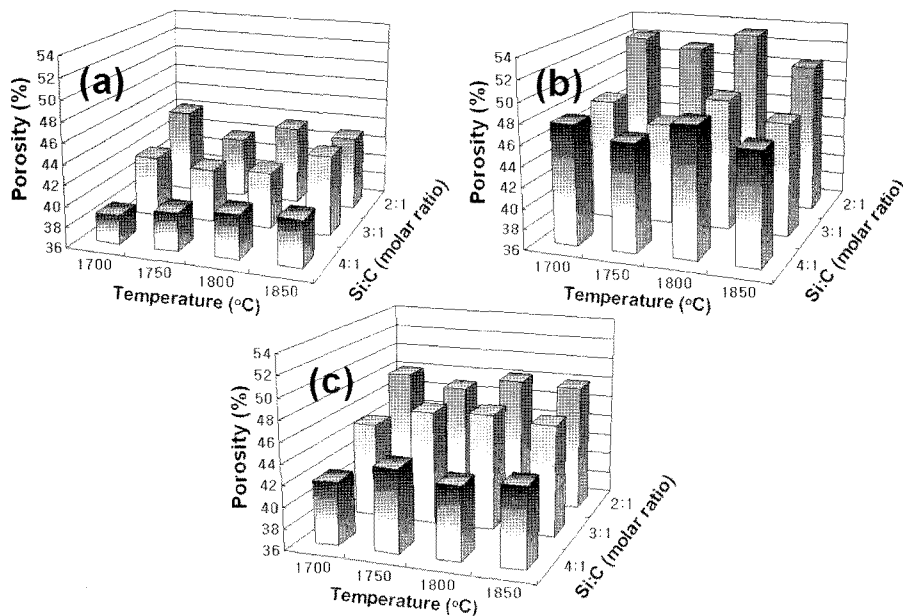


Fig. 6. Effects of the Si:C ratio and sintering temperature on porosity of porous self-bonded SiC ceramics fabricated from various carbon sources: (a) carbon black, (b) phenol resin, and (c) xylene resin.

온도가 증가할수록 합성된 SiC 입자의 성장이 활발히 일어나 입자 크기가 1~3 μm 범위에서 10 μm 까지 증가하는 모습을 관찰할 수 있다. 또한, SiC의 입자 성장으로 인해 기공의 크기도 3~10 μm 범위에서 5~20 μm 범위로 다소 증가하였다. 입자 성장에 따른 기공 크기의 증가는 탄소 열환원 반응(carbothermal reduction)에 의해 제조된 다공질 SiC 세라믹스에서도 관찰되었다.^{14,15)}

Fig. 6는 탄소 원료의 변화에 따른 Si:C ratio와 소결 온

도가 다공질 SBSC 세라믹스의 기공율에 미치는 영향을 보여주는데, 탄소 원료의 종류에 상관 없이, 모든 시편에서 기공율은 Si:C ratio가 증가함에 따라 감소하였고, 소결 온도의 변화는 일정한 경향을 나타내지 않았다. Si:C ratio가 증가함에 따라 기공율이 감소한 이유는 Si이 많이 첨가되는 경우 추가적인 치밀화가 일어났기 때문이다. 또한 소결 온도의 변화가 기공율에 미치는 영향은 일정한 경향을 나타내지 않았는데, 이는 소결 온도가 증가하면

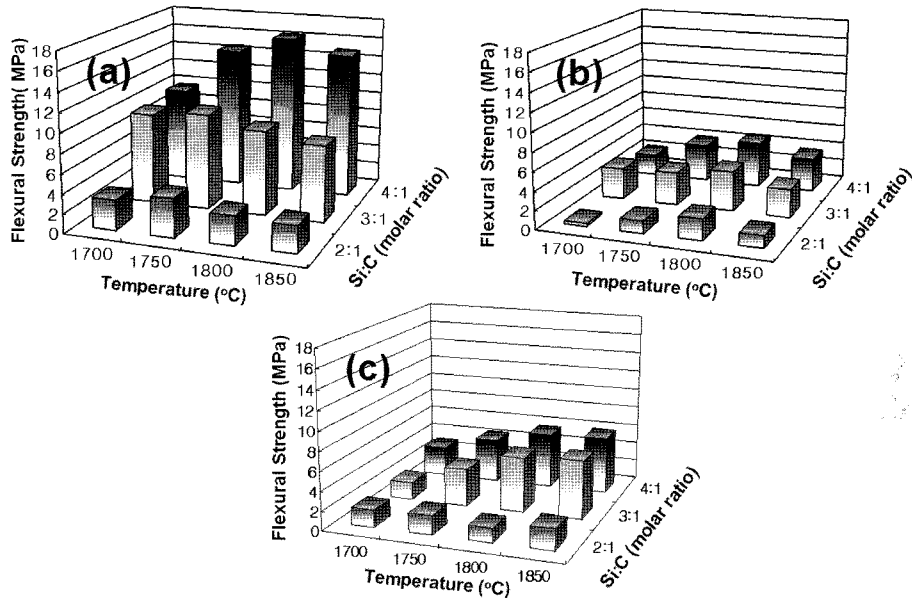


Fig. 7. Effects of the Si:C ratio and sintering temperature on flexural strength of porous self-bonded SiC ceramics fabricated from various carbon sources: (a) carbon black, (b) phenol resin, and (c) xylene resin.

추가적인 치밀화가 일어나려는 구동력과 Si 등의 기화에 기인한 밀도감소가 동시에 진행되기 때문에, 이러한 두 가지 현상이 서로 경쟁하여 소결 온도가 기공율에 미치는 영향이 명확하게 나타나지 않았기 때문이다.¹³⁾

카본블랙을 탄소 원료로 사용한 시편의 경우 기공율이 39%~45% 범위였고, 페놀수지를 탄소 원료로 사용한 시편의 경우 기공율이 46%~54% 범위였으며, 크실렌수지를 탄소 원료로 사용한 시편의 경우 기공율이 42%~49% 범위였다. 즉 탄소 원료로 카본블랙을 사용한 시편의 기공율이 가장 낮았고, 페놀수지를 사용한 경우가 기공율이 가장 높았다. 이러한 결과는 Fig. 3에서 관찰된 결과와 일치하는데, 카본블랙을 사용한 시편이 가장 치밀한 미세구조를 나타냈고, 페놀수지를 사용한 시편에서 가장 많은 양의 기공이 관찰되었다. 탄소 원료로 페놀수지를 사용하고 Si:C ratio가 2:1이고, 소결 온도가 1850°C 일 때, 최대 기공율 54%가 얻어졌고, 탄소 원료로 카본블랙을 사용하고 Si:C ratio가 4:1이고, 소결 온도가 1700°C 일 때 최소 기공율 39%가 얻어졌다. 본 실험결과는 탄소 원료 및 Si:C ratio와 소결온도를 제어 함으로서 다공질 SBSC 세라믹스의 기공율을 39~54% 범위에서 제어하는 것이 가능함을 나타낸다.

3.3. 기계적 강도

Fig. 7은 Si:C ratio와 소결 온도에 따른 SBSC 세라믹스의 곡강도 변화를 보여준다. 다공질 SBSC 세라믹스의 곡강도는 탄소 원료의 종류에 상관 없이 Si:C ratio가 증가함에 따라 증가하였고, 소결 온도의 변화에 따라서는 큰 영향을 받지 않았다. 이러한 결과는 Fig. 6에서 보여준 기공율의 변화 경향과 일치하는 것으로서 조성과 출발원료가

같은 경우에 다공질 SBSC 세라믹스의 곡강도는 다른 요소보다는 기공율에 주로 영향을 받음을 알 수 있다. 이러한 결과는 일반적으로 다공질 SiC 세라믹스의 강도는 기공율에 의해 주로 영향을 받는다는 선행연구 결과와 일치한다.¹⁵⁾

한편, 카본 원료도 다공질 SBSC 세라믹스의 곡강도에 크게 영향을 미쳤는데, Fig. 6와 Fig.7에서 보듯이 카본블랙을 사용하여 1700°C에서 소결한 SB2 시편의 경우에 기공율이 42%일 때 강도는 9.4 MPa를 나타냈으나, 크실렌수지를 사용하여 1700°C에서 소결한 SB9시편의 경우에 기공율은 42%로 같으나 강도는 3.1 MPa로 현저히 낮은 값을 나타냈다. 이러한 결과는 SBSC 세라믹스의 경우에 기계적강도는 기공율보다는 탄소원료의 종류에 더 큰 영향을 받는다는 것을 나타낸다. 또한 같은 기공율의 경우에 카본블랙을 탄소원료로 사용한 SBSC가 가장 높은 강도를 나타냈고, 페놀수지를 탄소원료로 사용한 SBSC가 가장 낮은 강도를 나타냈다.

카본블랙을 탄소원료로 사용하고, Si:C ratio가 4:1인 1800°C에서 소결된 시편(기공율 41%)의 곡강도는 16.4 MPa로서 본 실험에서 제조된 시편 중에 가장 높은 강도를 나타냈다. 또한, 페놀수지를 탄소원료로 사용하고, Si:C ratio가 4:1인 1800°C에서 소결된 시편(기공율 49%)의 곡강도는 4.8 MPa로서 페놀수지를 첨가한 시편 중에서는 가장 높은 강도였지만, 카본블랙을 첨가한 시편의 강도에 비해서는 30% 정도 밖에 안 되는 매우 낮은 값이다. 가장 높은 강도를 나타낸 시편의 미세조직은 Fig. 3(a)와 비슷하게 대형 SiC 입자들이 Si+C 반응에 의해 형성된 10 μm 이하의 작은 SiC 입자들에 의해 견고하게 결합되어 있는 미세조직을 나타냈고, 페놀수지를 첨가하여, 동

일 조건에서 제조된 시편은 Fig. 3(b)와 비슷한 미세조직을 나타냈고, 대형 SiC 입자들과 10 μm 이하의 작은 SiC 입자들과의 접촉면적이 상대적으로 적었다. 이는 폐놀수지의 경우 폐놀수지가 열분해 되면서, 첨가된 폐놀수지 양의 60% 정도만이 카본으로 변환되므로, 이에 따른 무게 감량(weight loss)과 대형 SiC 입자와의 접촉면적 감소에 주로 기인한다고 판단된다.

본 연구의 결과는 다공질 SBSC 세라믹스의 강도를 높이기 위해서는 대형 SiC 입자들과 Si+C 반응에 의해 형성된 SiC 입자와 접촉면적을 넓혀, 견고한 결합을 형성하도록 하는 것이 매우 중요함을 나타낸다. 그리고, 본 연구에서 고찰된 카본원료 중에서는 카본블랙이 가장 효과적이었다. 그러나 추가적인 강도 증진을 위해서는 Si+C 반응을 촉진하면서, 반응에 의해 형성된 SiC가 대형 SiC와 견고하게 결합하도록 결합력을 증가시키는 첨가제의 발견이 매우 중요함을 알 수 있다.

4. 결 론

대립 (~65 μm) SiC와 Si 및 세 가지의 카본 원료(카본블랙, 폐놀수지 및 크실렌수지) 분말을 출발원료로 사용하여, Si와 C의 반응에 의해 합성된 5 μm 이하의 작은 SiC 입자가 ~65 μm 크기의 대형 SiC 입자를 결합하고 있는 미세구조를 갖는 기공율 39%~54% 범위의 다공질 self-bonded SiC (SBSC) 세라믹스를 1700~1850°C 온도범위에서 제조하였다.

다공질 SBSC 세라믹스의 기공율은 카본블랙을 탄소 원료로 사용한 시편의 경우 39~45%로서 가장 낮았고, 폐놀수지를 탄소 원료로 사용한 시편의 경우 46~54%로서 가장 높았다. 반면에 다공질 self-bonded SiC 세라믹스의 강도는 탄소 원료로 카본블랙을 사용하였을 때, 가장 우수한 강도 값이 얻어졌고, Si:C ratio가 4:1일 때 16.4 MPa로서 가장 높았다.

다공질 SBSC 세라믹스의 강도를 높이기 위해서는 대형 SiC 입자들과 Si+C 반응에 의해 형성된 SiC 입자들 사이에 접촉면적으로 넓혀, 견고한 결합을 형성하는 것이 매우 중요하다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부(the Ministry of Knowledge Economy)의 에너지·자원기술개발사업의 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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [9] 891-96 (2003).
3. S. H. Lee and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 458-62 (2006).
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. 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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [7] 381-86 (2007).
6. J. J. Kyung, J. J. Kim, S. R. Kim, W. T. Kwon, K. Y. Cho, and Y. H. Kim, "Preparation of Characterization of SiC Coated Graphite Foam(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [11] 622-26 (2007).
7. 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).
8. V. Z. Stavric and M. Hue, "Rekristallisiertes Siliziumkarbid," *Keram. Zeit.*, **27** [3] 125-28 (1975).
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(in Korean)," *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. K. Y. Lim, Y.-W. Kim, S. K. Woo, and I. S. Han, "Effect of Si:C Ratio on Porosity and Flexural Strength of Porous Self-Bonded Silicon Carbide Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [5] 285-89 (2008).
14. 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).
15. 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).