

## Degradation analysis of SiC fiber at elevated temperature for dust filtering applications

Young Jun Joo, Cheong Ho Park, Khos-Erdene Khishigbayar\* and Cheol Jin Kim\*\*,\*

Div. of Materials Engineering & Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

\*Ceramic Fiber and Composite Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

\*\*Research Institute of Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National Univ., Jinju 52828, Korea

(Received November 25, 2016)

(Revised January 18, 2017)

(Accepted January 26, 2017)

**Abstract** SiC fiber can be used up to 1800°C in both inert and air atmosphere without any problems such as melting and oxidation. SiC fibers can be applied to dust filtering processes as a bag filter at a high temperature above 700°C, which is far beyond the temperature range of currently available industrial bag filter. However the studies for the degradation of SiC fibers were still lacked in the harsh environment of steel industries and thermoelectric power plants. In this study, SiC fibers were reacted with steel dust and thermal power plant dust at a high temperature of 500°C or higher, and the degraded shape of the fiber surface was observed by SEM. Also the degree of oxygen diffusion on the surface and inside of SiC fiber was analyzed by EDS.

**Key words** SiC fiber, Bag filter, Dust, Oxygen, SEM and EDS

## 분진필터링 적용을 위한 SiC 섬유 고온 열화분석

주영준, 박청호, 허스에르덴\*, 김철진\*\*,\*

경상대학교, 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

\*한국세라믹기술원, 세라믹 섬유 복합재 센터, 진주, 52851

\*\*경상대학교, 그린에너지융합연구소, 진주, 52828

(2016년 11월 25일 접수)

(2017년 1월 18일 심사완료)

(2017년 1월 26일 게재확정)

**요약** SiC 섬유는 1800°C까지 불활성과 공기 분위기에서 용해나 산화 문제 없이 사용할 수 있다. SiC 섬유는 분진 필터링 공정의 백필터로 상업화된 산업용 백 필터보다 훨씬 높은 온도인 500°C 이상의 온도에서 사용이 가능하다. 하지만 제강 산업과 화력발전소의 극한 환경에서 미세 분진과의 반응으로 인한 SiC 섬유의 열화에 대한 연구는 부족하다. 따라서 본 실험에서는 SiC 섬유를 제강 분진, 화력발전소 분진과 500°C 이상의 고온에서 반응시켜 섬유 표면의 열화된 형상을 SEM으로 관찰하고 섬유 표면 및 내부로의 산소 확산의 정도를 EDS로 분석하였다.

### 1. 서론

최근 지구 환경 오염 문제가 대두됨에 따라 미래형 차세대 환경기술 개발을 통한 그린에너지 기술의 시대가 도래하였다. 그러나 기존의 소재 및 발전기술로는 환경 오염 방지에 많은 한계가 있어 첨단 혁신 소재의 개발을 통한 극복이 요구되고 있다. 특히, 생활 및 산업현장에서

발생되는 환경유해물질(Dust, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs 등)을 복합적이고 효과적으로 제거하여 쾌적한 생활환경을 조성할 수 있는 제품의 개발이 필요하다[1].

산업 생산 현장에서 발생하는 최대 10 mm에서 최소 1 μm의 미세먼지는 환경오염의 주 원인으로 지목되고 있어, 여러 산업에서 발생하는 미세먼지를 대기 중으로 배출되지 않도록 걸러주는 백 필터(bag filter) 개발이 요구되고 있다[2].

현재 일반적으로 제철, 제련, 알루미늄, 화력발전, 소각 관련 산업에서는 최대 1000°C의 고온 분진이 발생하여

\*Corresponding author  
E-mail: cjk@gnu.ac.kr

기준에 300°C 이하에서 사용되는 고분자 백 필터의 사용이 어렵다[3]. 따라서 산업 현장에서는 분진의 배출을 막기 위해 고가의 전기집진기(electric precipitation system, EPS)의 사용이 요구되고 있다. 그러나 세라믹 전구체(ceramic precursor)를 섬유 형상으로 방사하고 고온(2000°C)에서 열처리하여 제조되는 SiC 섬유[4, 5]는 고온 고강도와 내산화성의 장점을 가지고 있어, 기존의 필터로 사용되는 섬유와 비교하여 높은 수명(life-time)을 가져 집진장치의 백 필터로의 적용이 기대된다[6].

그러나 이와 같은 우수한 고온 특성에도 불구하고 SiC 섬유는 고온에서 산소 혹은 수증기와 접촉에 의해 산소의 표면 흡착 및 확산이 일어난다. 그에 따라 SiC 섬유는 열화가 발생되거나 포집된 분진과의 화학적 반응에 의해 기계적 물성 등이 저하될 수 있다. 이는 SiC 섬유가 산소와 반응하게 되면 고온에서 열분해 될 수 있는  $SiO_xC_y$  형태의 옥시카바이드 비정질을 형성하기 때문이다. 따라서 여러 산업에서 발생하는 분진과 SiC 섬유의 고온 반응에서 산소 성분의 흡착 및 확산에 의한 섬유의 열화 연구가 요구된다[7-9].

따라서 SiC 섬유의 고온 열화현상을 분석하기 위하여, SiC 섬유를 제강 분진, 화력발전소 분진과 함께 공기 분위기에서 열처리하였다. 그리고 표면의 열화 형상과 섬유 표면에 흡착된 산소함량 및 섬유내부로 확산해 들어간 산소의 분포 등을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 원료

SiC 섬유의 전구체로는 상업용 폴리카보실란(TBMTech Co. Ltd., Korea)을 사용하였으며, 한국세라믹기술원에서 용융 방사법(melt spinning)을 이용하여 SiC 섬유로 제

작하였다.

각각의 제강 산업과 화력발전소에서 발생하는 미세 분진은 고려아연(Korea zinc company)과 삼천포 화력발전소(Samcheonpo power plant)에서 포집되었다. 그리고 제강 분진(electric arc furnace dust, EAFD)과 화력발전소 분진(thermoelectric power plant dust, TPPD)의 입자 형상 및 성분을 SEM-EDS(Jeol JSM-6400, Europe)로 분석하기 위해, 각 분진을 담을 수 있도록 원기둥의 구멍이 있는 에폭시(epoxy) 마운트를 제작하였다. 또한 XRD(Regaku D/max-3C, Japan)를 통해 상 분석을 실시하였다.

또한 제강 분진과 화력발전소 분진의 평균 입도 반경을 레이저 회절측정기를 적용한 건식의 입도분석기(HELOS/BF)를 사용하여 분석하였다.

### 2.2. SiC 섬유의 제조

폴리카보실란 파우더는 150°C에서 1시간 동안 용융시켰으며, 톨루엔을 증발 시키기 위해 진공 상태에서 진행하였다. 용융된 폴리카보실란은 single hole spinneret ((주)thermotech)으로 옮기고 낮은 진공 조건으로 190°C에서 2시간 동안 안정화 시켰다.

용융 방사는 190~200°C에서 0.01~0.05 MPa의 압력으로 진행되며, 방사된 섬유는 10 rpm의 회전 속도로 권취하였다. 이때 방사된 섬유의 직경은 15~20  $\mu\text{m}$ 이다. 경화된 섬유를 아르곤 분위기가 유지되는 그라파이트(graphite) 전기로에서 분당 10°C의 온도로 승온시켜 1300°C에서 1시간 유지하여 10~15  $\mu\text{m}$  직경의 SiC 섬유로 만들었다.

### 2.3. 미세 분진과 SiC 섬유의 열처리

SiC 섬유는 약 70 mm의 길이로 절단하고 열처리 중에 분진 외의 불순물과 반응을 피하기 위해 아세톤, 에탄올 그리고 증류수 순으로 각각 20분간 세척하였다. 그

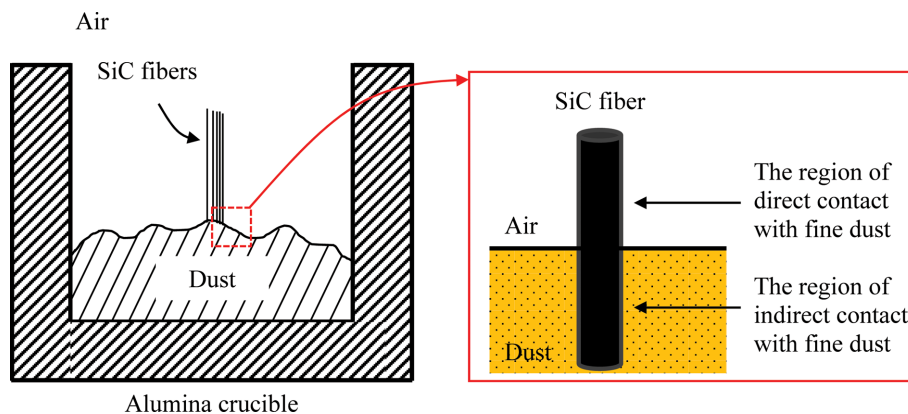


Fig. 1. The schematic drawing of SiC fibers pyrolyzed with fine dust at air atmosphere (un-dipped) and at each dust atmosphere (dipped).

Table 1  
Experimental conditions of SiC fiber pyrolyzed with each fine dust in electric furnace

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Type of fine dust     | Electric arc furnace dust/<br>thermal power plants dust |
| Heating rate          | 5°C/min   |
| Pyrolysis temperature | 500~1000°C  |
| Duration              | 1 h/6 hs/12 hs  |
| Atmosphere            | Air (un-dipped)/Dust (dipped)                           |

Table 2  
EDS results of electric arc furnace dust consisting of oxide and chloride of Pb, Mo, and As and thermal power plants dust consisting of the varied oxide with Si, Al, Fe, and Na and so on. The average particle sizes of the each dust are shown

|                           | Electric arc furnace dust                 | Thermal power plants dust  |
|---------------------------|---|--|
| Main component            | Pb (56.0 %)<br>Mo (27.0 %)<br>As (17.0 %) | O (49.73 %)<br>Si (30.56 %)<br>Al (6.34 %)<br>Fe (3.13 %)<br>Na (0.40 %)<br>Ti (0.36 %)<br>Mg (0.26 %) |
| Average particle diameter | 0.65 μm                                   | 8.06 μm  |

리고 알루미늄아 도가니에 각각의 제강 분진과 화력발전소 분진 5 g을 넣고 섬유가 분진과의 직접적인 반응으로 인한 열화를 관찰하였다. 그리고 공기 중에서 승화되는 분진과 간접적인 반응으로 인해 발생하는 열화를 함께 비교하기 위해 Fig. 1과 같이 분진의 중간에 섬유를 세워서 꽂았다.

열처리 시간에 따른 섬유의 열화를 분석하기 위해, 전기로에서 분당 5°C로 승온시키고 각각의 최종 열처리 온도에서 1시간, 6시간 그리고 12시간 유지하였다. 또한 각 분진에 따른 직접적인 열화와 간접적인 열화를 비교 분석하기 위해, 각 분진 속에 파묻힌 섬유와 공기 중으로 드러난 섬유의 중간부분을 절단하여 시편을 준비하였다. 자세한 실험방법은 Table 1과 같이 요약되었다. 열처리 후 섬유의 형상 및 표면에 흡착된 산소 함량은 SEM과 EDS를 통해 분석하였다. 그리고 각 분진과의 열처리 후에 섬유 내로 확산해 들어가는 산소 함량을 분석하기 위해, 섬유의 절단면을 EDS line scan 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세 분진의 특성

제강 분진과 화력발전소 분진의 형상 및 성분을 관찰

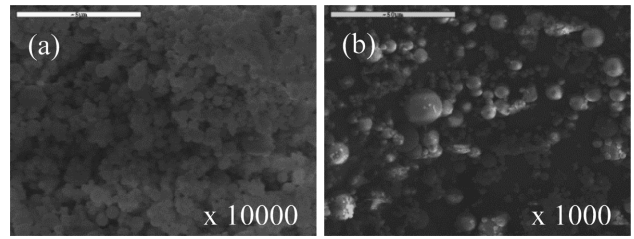


Fig. 2. SEM images of (a) electric arc furnace dust with uniform particle size distribution and (b) thermoelectric power plant dust with large and various particle size.

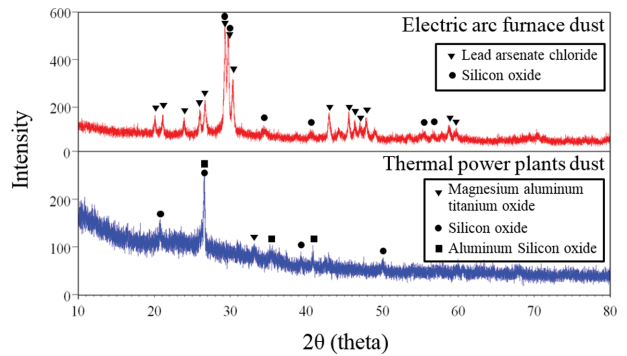


Fig. 3. XRD pattern of (a) electric arc furnace dust containing the oxide and chloride and (b) thermal power plant dust containing varied metal oxide.

하기 위해 에폭시 마운트를 제작하고 금으로 1분간 코팅하여 SEM(JEOL JSM-6400)으로 관찰하였다. 따라서 Fig. 2(a)의 SEM 이미지에서 관찰된 제강 분진의 입자는 매우 미세하며 균일한 둥근 입자 형상을 가지는 반면에 화력발전소 분진은 입자크기가 매우 다양한 둥근 입자 형상인 것을 확인할 수 있었다. 또한 제강 분진은 약 0.65 μm의 미세한 평균 입자 크기를 가지며 화력 발전소 분진은 약 8.06 μm의 비교적 큰 평균 입자 크기로 형성되어 있음을 입도분석기를 통하여 확인하였다.

EDS 결과에서 제강 분진은 대부분 Pb으로 구성되며 As와 중금속 성분의 Mo를 포함하고 있었다. 또한 화력발전소 분진은 SiO<sub>2</sub> 형태의 실리콘 산화물이 주를 이루며 Al, Fe, 그리고 Na 등의 산화물이 존재하는 것을 알 수 있었다.

XRD의 정성분석에서도 EDS와 마찬가지로 제강 분진에서는 산화물과 염화물의 상(phase)이 주를 이루며, 화력발전소 분진에서는 여러 가지 금속 산화물의 상이 Fig. 3과 같이 관찰되었다.

#### 3.2. 미세 분진과 분진의 열처리

SiC 섬유는 1800°C까지 불활성과 공기 분위기에서 용해나 산화 문제없이 사용할 수 있지만, 염기성 산화물과 산성 산화물의 영향으로 고온에서 쉽게 열화가 일어날

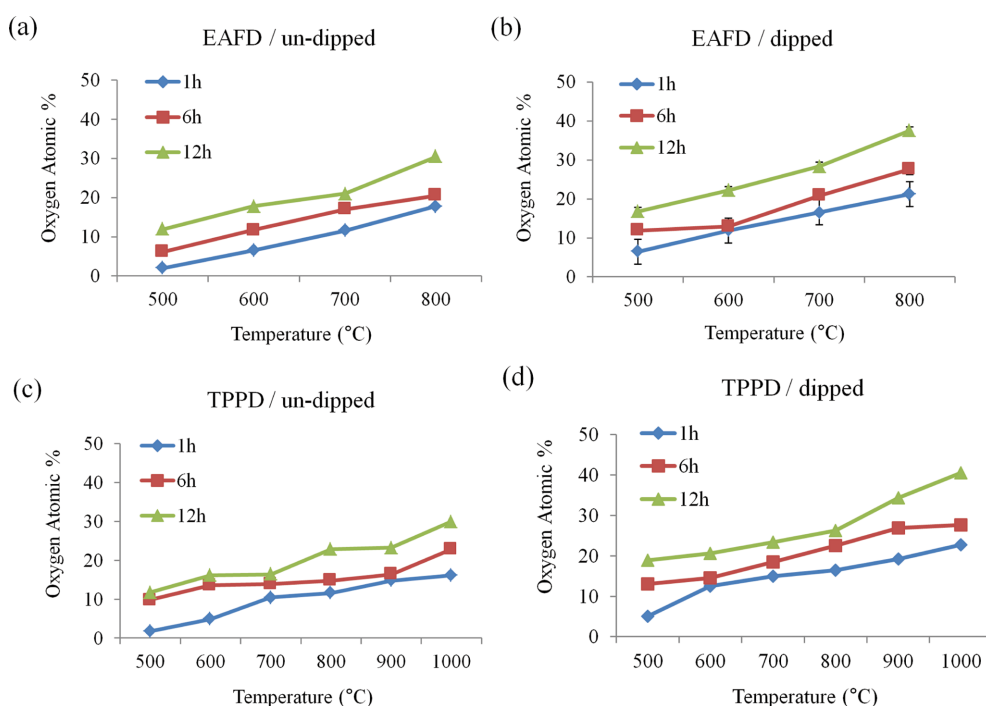
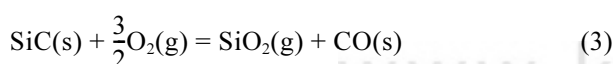
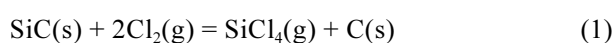


Fig. 4. The graph of oxygen content inside SiC fiber pyrolyzed with (a) EAFD/un-dipped, (b) EAFD/dipped, (c) TPPD/un-dipped, and (d) TPPD/dipped.

수 있다고 P. F. Becher는 보고하였다[10]. 따라서 SiC 섬유는 여러가지 산화물이 포함된 미세 분진과의 반응으로 산소가 쉽게 섬유 내로 침투하여 열화현상이 더 빠르게 발생할 수 있다.

SiC 섬유가 제강 분진 그리고 화력 발전소 분진과의 반응하여 온도와 시간에 따라 발생하는 열화의 정도를 확인하기 위해, 분당 5°C로 승온시키고 각 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 그리고 1000°C의 열처리 온도에서 1시간, 6시간, 12시간 유지하여 섬유의 표면에 흡착된 산소함량을 Fig. 4와 같이 EDS로 분석하였다. EDS의 에너지 분해능은 전자빔이 시료에 침투한 후 빔의 퍼짐 현상(*beam broadening effect*)에 의해서 10 nm 수준이지만, 10~15  $\mu\text{m}$ 의 직경을 가진 SiC 섬유 단면에서 깊이에 따른 산소 분포 경향을 도출하는데 있어서는 큰 문제가 없었다.

제강분진에 포함된 염화물은 공기 중에서 SiC 섬유와 고온 반응으로  $\text{SiCl}_4$ 와  $\text{SiO}_2$ 를 쉽게 형성하여 화력발전소 분진에 포함된 산화물보다 더 치명적인 열화를 일으킬 수 있다[10, 11]. 공기 중에서 SiC 섬유의 염화물과 반응식은 아래와 같다.



SiC<sub>2</sub>가 형성됨에 따라, SiC와 SiO<sub>2</sub>층의 계면에서부터 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 형태의 옥시카바이드 비정질이 형성된다[12].

또한 미세한 입자의 제강 분진은 표면적이 화력 발전소 분진에 비하여 매우 크기 때문에 반응성이 매우 크다. 따라서 제강 분진과 함께 열처리된 SiC 섬유에서 산소 함량이 전체적으로 높게 나타났다. Fig. 3과 같이 SiC 표면에 흡착된 산소함량이 증가하는 경향은 각 분진에서 비슷하였다. 그러나 800°C에서 12시간 동안 제강 분진과 반응시킨 SiC 섬유 표면의 산소 함량은 37.50%이지만 화력발전소 분진과의 반응은 26.25%로 나타났다. 900°C 이상에서 화력발전소 분진과의 반응에서는 SiC 섬유가 형상을 유지하였으나 제강분진에서 열처리된 SiC 섬유는 EDS 분석이 불가능할 정도로 열화되었다.

직접적으로 분진 속에서 열처리된 섬유(*dipped*)와 간접적으로 분진에 열처리된 섬유(*un-dipped*)의 표면을 EDS 분석한 결과, 전체적으로 분진 속에서 열처리된 섬유의 표면에서 더 높은 산소 흡착 함량을 보였다.

900°C 이상에서 제강분진과 열처리된 섬유는 매우 크게 열화되는 것을 Fig. 5(a)와 같이 관찰하였다. 900°C에서 1시간 이상 열처리된 SiC 섬유는 내부로 산소의 급격한 확산으로 섬유의 색이 검정색에서 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 섬유의 색인 하얀색으로 변색되었다[13]. 또한 열화된 섬유는 조금 용융되었다가 식으면서 섬유끼리 접합된 형상을 보였고 쉽게 부서지는 현상이 나타났다. R. G. Munro와 S. J. Dapkunas는 SiC가 제강 산업에서 발생하는 여러 가지 산성 슬래그 및 염기성 슬래그와 고온 반응으로

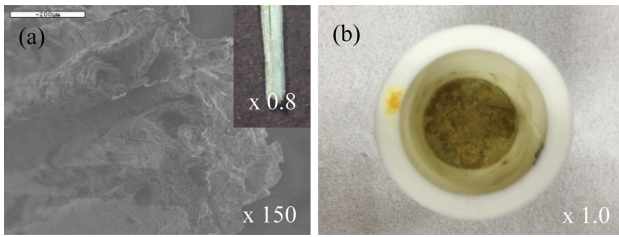


Fig. 5. Pyrolyzed SiC fiber with electric arc furnace dust at (a) 900°C and (b) 1000°C. The inset image is OM image of the Fig. 5(a).

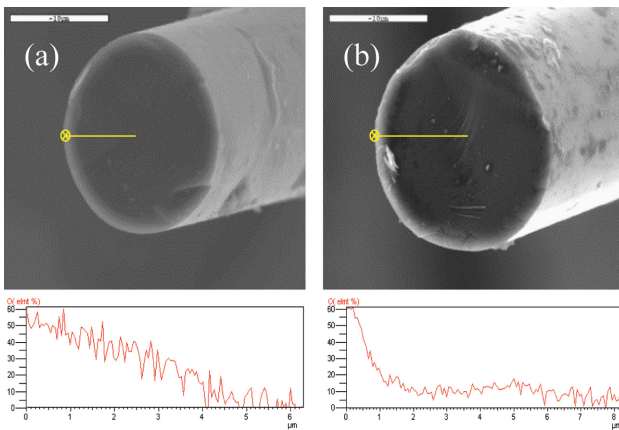


Fig. 6. Results of EDS line profile analysis on diffusion of oxygen into SiC fiber pyrolyzed with (a) electric arc furnace dust and (b) thermal power plant dust at 800°C.

복잡한 반응식에 의해 굽힘 강도가 크게 저하될 수 있다고 보고하였다[14].

그리고 1000°C의 열처리 온도에서는 Fig. 5(b)와 같이 섬유가 열기성 산화물과 반응하여 산소가 SiC 섬유의 코어까지 확산되어  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ 의 비정질을 형성하고 용융되었다. 그러나 금속 산화물이 대부분이며 입자 크기가 큰 화력 발전소 분진은 1000°C의 온도에서 12시간 동안 열처리를 실시하였을 때, 산소 함량은 약 40%까지 증가하였지만 열화된 형상을 보이지 않았다.

900°C 이상에서 제강 분진과의 반응으로 SiC 섬유는 완전하게 열화되었다. 따라서 각 분진과 반응으로 인한 섬유 표면의 EDS line scan 비교 분석 시편은 800°C에서 12시간 동안 열처리된 섬유를 사용하였다. 따라서 Fig. 6와 같이 화력발전소 분진과의 반응에 비해서 제강 분진과의 반응은 섬유 내부로 산소가 급격하게 확산이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 결 론

SiC 섬유를 고온에서 제강 분진 및 화력 발전소 분진과 열처리하여 섬유의 형상을 SEM으로 관찰하고 섬유

의 특성을 저하시키는 산소 함량을 EDS로 분석함으로써 백 필터의 소재로서 SiC 섬유를 평가하였다. 열처리 시간이 증가함에 따라, 섬유 표면의 산소 함량은 비슷한 증가율을 보였으나 염화물과 중금속이 포함된 제강분진과의 반응에서 산소함량이 대체적으로 높게 나타났다. 그리고 800°C에서 제강분진과 열처리한 섬유의 내부를 EDS line scan한 결과 화력발전소 분진과의 열처리에 비해 제강 분진과의 열처리에서 섬유 내부로 많은 산소가 확산되어 들어간 것을 확인할 수 있었다. 또한, 900°C 이상에서는 제강분진과의 반응으로 SiC 섬유가 분진과 함께 심하게 열화되거나 완전하게 용융되었다. 이는 제강 분진에 포함된 산화물과 중금속에 의한 열화로 인해 내부에  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  형태의 옥시카바이드 비정질을 형성하여 고온에서 쉽게 용융된 것으로 보인다.

900°C의 열처리 온도에서 제강 분진과의 반응으로 SiC 섬유는 열화되었지만 화력 발전소 분진과의 반응은 1000°C까지도 산소가 섬유의 내부 깊게는 확산해 들어가지 못하였으므로, 발전소 산업에 있어 SiC 섬유는 백 필터로서 응용이 기대된다.

### 감사의 글

이 연구는 2016년도 경상대학교 연구년제연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었습니다.

### References

- [1] H.W. Park and Y.M. Jo, "Regulation standard of fine particles and control techniques of emission sources", J. Kor. Soc. Atmos. Env. 29 (2013) 486.
- [2] M. Nifuku, T. Matsuda and H. Enomoto, "Recent development of standardization of testing methods for dust explosion in Japan", J. Loss Prevent. Proc. 12 (2000) 243.
- [3] N. Mohurle and N.R. Thakare, "Analysis on fabric filtration material for pulse jet fabric filter", Int. J. Eng. Tech. Adv. Eng. 3 (2013) 603.
- [4] M. Takeda and J.I. Sakimoto, "Thermal stability of the low-oxygen-content silicon carbide fiber, Hi-Nicalon™", Comp. Sci. Tech. 59 (1999) 813.
- [5] S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura and T. Matsuzawa, "Development of high tensile strength silicon fiber using an organosilicon polymer precursor", Nature 273 (1978) 525.
- [6] H.Q. Ly, R. Taylor and R.J. Day, "Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products", J. Mat. Sci. 36 (2001) 4037.
- [7] M. Takeda, A. Urano, J.I. Sakamoto and Y. Imai, "Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S", J. Nucl. Mat.

- 258-263 (1998) 1594.
- [ 8 ] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Imura, "Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus", *J. Mat. Sci.* 13 (1978) 2569.
- [ 9 ] M. Takeda and Y. Imai, "Thermomechanical analysis of the low oxygen silicon carbide fibers derived from polycarbosilane", *Cer. Eng. Sci. Proc.* 14 (1993) 540.
- [10] P.F. Becher, "Strength degradation in SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by exposure to coal slags at high temperatures", *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 2805.
- [11] J.E. Marra, E.R. Kreidler, N.S. Jacobson and D.S. Fox, "Reactions of silicon-based ceramics in mixed oxidation chlorination environments", *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 1067.
- [12] C. Onneby and C.G. Pantano, "Silicon oxycarbide formation of SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface", *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1597.
- [13] A. Guo, M. Rose, M. Modesti, J. Liu and P. Colombo, "Hierarchically structured polymer-derived ceramic fibers by electrospinning and catalyst-assisted pyrolysis", *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 549.
- [14] R.G. Munro and S.J. Dapkunas, "Corrosion characteristics of silicon carbide and silicon nitride", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 98 (1993) 607.