

화학적 기상 반응법에 의한 탄화규소 피복 흑연의 제조 (I)

윤영훈 · 최성철

한양대학교 무기재료공학과

(1997년 6월 28일 접수)

Fabrication of SiC Converted Graphite by Chemical Vapor Reaction Method

Young-Hoon Yun and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorganic Mat. Engineering, Hanyang University

(Received June 28, 1997)

요 약

흑연 기판과 실리카 분말간의 화학적 기상 반응(CVR)에 의해 SiC 전환층이 제조되었다. CVR 공정은 질소 분위기, 1750°C, 1850°C에서 이루어졌다. 흑연 기판에 의한 실리카 분말의 환원으로부터 SiO 기체가 생성되고, 흑연 기판의 표면으로 침투하여, SiO 기체와 흑연과의 기상-고상 반응으로부터 SiC 전환층이 형성되었다. 전환층의 X-선 회절 패턴에서 1750°C와 1850°C에서 3C β-SiC 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 단면의 전환층의 후방 산란 영상으로부터 1850°C에서 전환층이 용이하게 형성됨을 알 수 있었다. 또한, SiC 전환층과 흑연 기판간의 계면이 관찰되었다. CBY, HK-1 흑연 기판의 밀도와 coke 입자 크기가 SiC 전환층의 XRD 패턴과 미세구조에 주로 영향을 끼치는 것으로 생각되었다. 1000°C 산화시험에서 SiC 피복 흑연은 피복되지 않은 흑연에 비해 우수한 산화저항성을 나타냈다.

ABSTRACT

SiC conversion layer was fabricated by the chemical vapor reaction between graphite substrate and silica powder. The CVR process was carried out in nitrogen atmosphere at 1750°C and 1850°C. From the reduction of silica powder with graphite substrate, the SiO vapor was created, infiltrated into the graphite substrate, then, the SiC conversion layer was formed from the vapor-solid reaction of SiO and graphite. In the XRD pattern of conversion layer, it was confirmed that 3C β-SiC phase was created at 1750°C and 1850°C. Also, in the back scattered image of cross-sectional conversion layer, it was found that the conversion layer was easily formed at 1850°C, the interface of graphite substrate and SiC layer was observed. It was thought that the coke particle size and density of graphite substrate mainly affect the XRD pattern and microstructure of SiC conversion layer. In the oxidation test of 1000°C, the SiC converted graphites exhibited good oxidation resistance compared with the unconverted graphites.

Key words : SiC Conversion layer, Graphite, SiO vapor, Oxidation resistance

1. 서 론

SiC 코팅은 우수한 내식·내산화성 및 마모 저항성, 경량성, 고경도 등의 다양한 특성에 기인하여 기계부품, 세라믹 엔진부품, 우주항공기 및 항공기재료, Si-wafer pot(반도체 열치구), 분사 nozzle과 같이 고도의 제조기술이 요구되는 분야로 응용되고 있다.^{1,2)} 특히, 카본 재료의 내산화 내마모성 코팅 재료로 연구가 진행되고 있다.³⁾ 일반적으로 흑연의 산화를 방지하기 위한 여러

가지 코팅 재료가 이용되고 있으나, SiC가 주로 이용되는 것은 우수한 내산화성 및 내열충격성 외에도 다른 재료에 비해 흑연과 열팽창율이 비슷하여 잔류응력이나 균열의 형성을 최소화할 수 있기 때문이다.

탄화규소 코팅의 제조 방법으로는 주로 화학적 기상 증착(CVD)법이 많이 이용되어 왔으나, 고가의 원료비와 복잡한 제조장비가 요구되므로 응용에 제한이 따르고 있다. 반면, 전환법의 일종인 화학적 기상 반응(CVR)법^{4,5)}은 공정이 비교적 간단하고 복잡, 대형형상에 대한 전환

층의 제조가 용이하다는 장점을 가지고 있다. SiC 코팅 제조에 있어서 일반적으로 거론되는 문제점은 기저와의 열팽창률 차에 의한 잔류응력 및 균열이 형성되는 것으로서 흑연에 대한 산화억제 역할 및 물성이 저하된다는 점이다. 따라서 두 재료간의 잔류응력 형성을 완화시키기 위해 경사조성층을 이용하는 연구가 진행되어 왔다.⁶⁾ 한편, 전환법의 일종인 화학적 기상 반응법은 SiC층과 기판과의 계면에서 중간층(interlayer)을 형성하거나 점진적인 전환을 나타내므로 응력을 분배하는 효과를 기대할 수 있으며, 기판과의 우수한 부착력을 나타내는 것으로 평가되고 있다.

CVR 공정은 실리카의 carbothermal reduction에 근거를 두고 있으며 실리카의 환원반응 동안 SiC는 중간상으로 존재한다.⁷⁾ 실리카와 카본의 화학반응은 SiC 분말 또는 SiC 휘스커, Si의 제조 및 rocket nozzle에 있어서의 ablation 등에 응용되어 왔다. Carbothermal reduction process에 있어서 속도론 및 열역학적 고찰, 생성기구는 매우 중요한 연구대상으로 여겨져 왔으며, 특별히 철강산업과 세라믹 공업에 있어서 실리카와 카본의 상호반응에 의한 중간 생성물인 SiO 반응기체의 생성은 매우 중요하므로 SiO의 존재 및 생성기구, 반응조건에 따른 분말의 예측, 측정 등에 관한 많은 연구가 이루어져왔다.⁷⁻¹¹⁾ 실리카와 카본간의 carbothermal reduction에서 SiO, CO 기체의 생성 이후 SiO 기체와 카본의 반응에 의한 SiC가 생성되므로 흑연 기판의 SiC 전환층 형성에 응용될 수 있다.



본 연구에서는 실리카와 흑연의 환원 반응으로부터의 SiO 기체의 생성 및 SiO 반응 기체와 흑연간의 화학적 기상 반응 기구를 통해 흑연 기판에 SiC 전환층을 형성하였다. SiC 전환층의 형성에 있어서 SiO 반응 기체의 생성

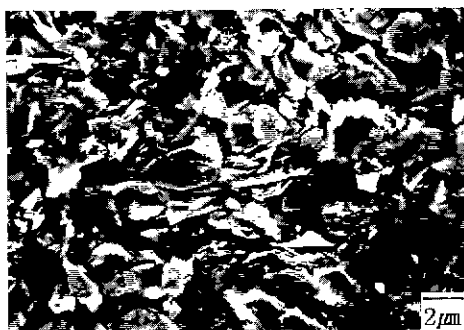
및 흑연과의 반응이 적절히 일어날 수 있도록 조건을 결정하였으며, SiC로의 전환기구(conversion mechanism)를 고찰하였다. 한편, 제조된 SiC 전환층에 대해 단면의 후방 산란 영상의 관찰 및 XRD를 이용한 상분석이 행해졌다. 그리고, 1000°C의 산화 분위기에서 피복되지 않은 흑연 기판과 SiC 피복 흑연 기판의 산화저항성을 측정, 비교하였다.

2. 실험방법

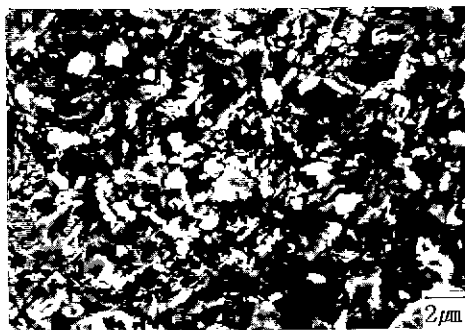
2.1. 시편준비

본 연구에서는 실리카 분말의 환원에 의해 발생하는 반응기체 SiO를 이용한 화학적 기상 반응기구를 부터 SiC 전환층을 생성시키기 위해 실리카 분말(Jusei. chemical co. Japan)과 흑연 기판으로는 CBY(밀도 1.66 g/cm³, UCAR co.), HK-1(밀도 1.85 g/cm³, Seunglim Carbon, co.)을 사용하였다. 실리카 분말의 평균입도(Strokes's Law, MICRO MERITICS Instrument co.)는 17 μm이었다. N₂ BET법(QUANTACHROME co.)에 의해 측정된 흑연 기판의 표면적 값은 CBY는 9.132 m²/g, HK-1은 8.427 m²/g였다. Fig. 1은 CBY와 HK-1 흑연 기판 표면의 형상을 나타내고 있다.

흑연 기판 표면을 SiC 층으로 전환하기 위해서 SiC 연마지(# 800, 1000, 1500, 2000)로 기판의 표면을 grinding하여 3 mm×5 mm×7 mm 크기로 준비하였고, 실리카 분말을 도가니에 넣을 때는 SiO와 CO의 가스배출이 각각의 실험에서 비슷한 조건에서 유출되도록 동일한 양을 칭량하여 사용하였으며 가능한 흑연 기판의 위치를 유사하게 배치하였다. Fig. 2에 SiC 전환을 위한 흑연 기판과 실리카의 배치의 모식도를 나타내었다. 도가니의 내부에는 흑연 도가니와의 반응을 방지할 목적으로 BN-spray를 뿌린 후 graphite foil로 덮어 주었으며 1750°C, 1850°C로 가열하였다.



CBY



HK-1

Fig. 1. Surface morphology of CBY and HK-1 graphite substrate.

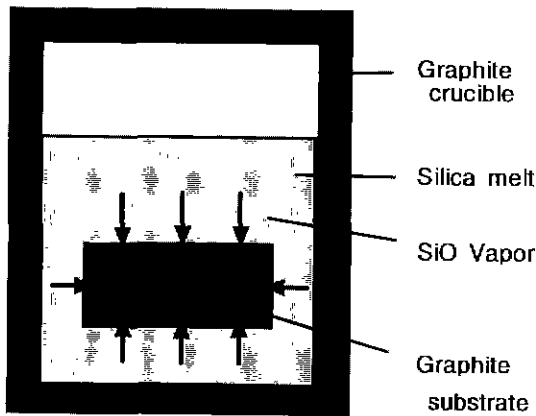


Fig. 2. Schematic diagram for the preparation of SiC conversion layer.

2.2. SiC 피복 흑연 기판의 특성 평가

CVR 공정에 의해 제조된 SiC 피복 흑연 기판의 표면에 대해 X-ray diffractometer(Ni-filter, Cu K_α-radiation)를 이용하여 상분석을 행하였으며, diamond saw로 절단하여 표면을 polishing한 후, 후방 산란 영상을 관찰하였다. 한편, 1000°C, 산화 분위기에서 3시간 동안 SiC 피복 흑연에 대한 무게 감량이 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiC 전환층의 X선 패턴과 단면의 미세구조

Fig. 3은 각각의 온도에서 얻어진 SiC 전환층 표면에 대한 XRD pattern을 나타내고 있다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 1750°C, 1850°C에서 3C 구조의 β-SiC 전환층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 1750°C와 1850°C에서 피복된 CBY 흑연 기판은 흑연 피크는 나타나지 않았고 SiC 피크만을 나타냈다. 반면, 피복된 HK-1은 흑연 기판과 SiC 피크를 함께 나타냈다. 이러한 결과는 CBY, HK-1 흑연기판의 밀도가 주요인자로 작용하였던 것으로 추정되었다. 따라서, HK-1 기판에 비해 밀도가 낮은 CBY 기판에서 SiO 기체의 확산이 활발히 이루어짐으로서 coke 입자들이 SiC로 용이하게 전환되었던 것으로 볼 수 있다.

단면의 SiC 전환층의 관찰에 있어서 1750°C, 1850°C에서 SiC 전환층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 1850°C 2시간의 조건에서 피복된 CBY와 HK-1은 두꺼운 SiC 전환층을 나타냈다. 전환층의 제조에 있어서 반응온도, 반응시간의 증가와 함께 두께가 현저히 증가하는 경향을 보였다. 1750°C에서 1850°C로 온도가 증가함에 따라 SiC 전환층의 두께가 증가하는 것은 SiO의 기체

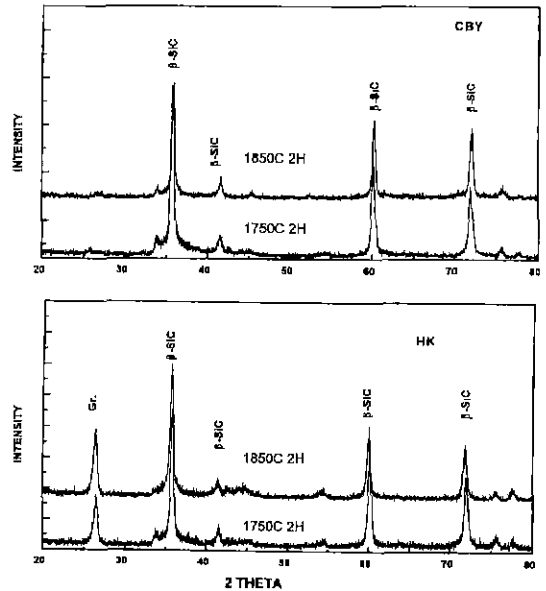


Fig. 3. X-ray patterns of SiC converted CBY, HK-1 graphite substrate produced at 1750°C, 1850°C.

생성량이 증가하여 전환층을 통한 SiO 반응기체의 확산이 용이하게 되는 것에 따른 결과로 추정된다.

Fig. 4는 1850°C 2시간의 조건에서 제조된 단면의 SiC 피복 흑연 기판으로서 (a), (b)의 그림으로부터 흑연 기판과 흑연-SiC 계면 그리고 SiC 층의 입자들을 관찰할 수 있었다. 특히, (a)의 CBY 기판의 흑연-SiC 계면 하부에서 전환이 완전히 이루어지지 않은 것으로 추정되는 중간층을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 중간층의 존재는 HK-1 기판에 비해 CBY 흑연 기판의 밀도가 낮아서 SiC 층을 통한 SiO 기체의 확산이 용이하게 일어난 것에 의한 결과로 생각되었다. 한편, (c), (d)에서 SiC 전환층은 다소 porous하며, 크고 작은 입자들이 서로 결합된 형태로 전환층을 이루고 있음을 관찰할 수 있었다. (c), (d)의 CBY와 HK-1 기판의 각기의 SiC 층의 입자 크기 분포에 있어서 서로 다른 경향을 나타내는 점에 대해서 CBY에 비해 HK-1이 coke 입자들이 더 작고 치밀한 미세구조를 가지고 있어서 SiO 기체의 확산이 용이하지 못하여 전환반응과 입자들의 결합 및 성장과정이 불균일하게 진행되었던 것으로 추정되었다. 따라서 전환된 HK-1 기판의 SiC 층은 CBY 기판의 SiC 층에 비해 입자 크기에 있어서 다소 조대하고 불균일한 경향을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 각기의 전환층에서 크고 작은 SiC 입자들로 구성되어 있는 것은 본래 기판이 충전제인 petroleum coke와 결합제인 pitch coke들로 결합된 구조를 이루고 있기 때문이다.

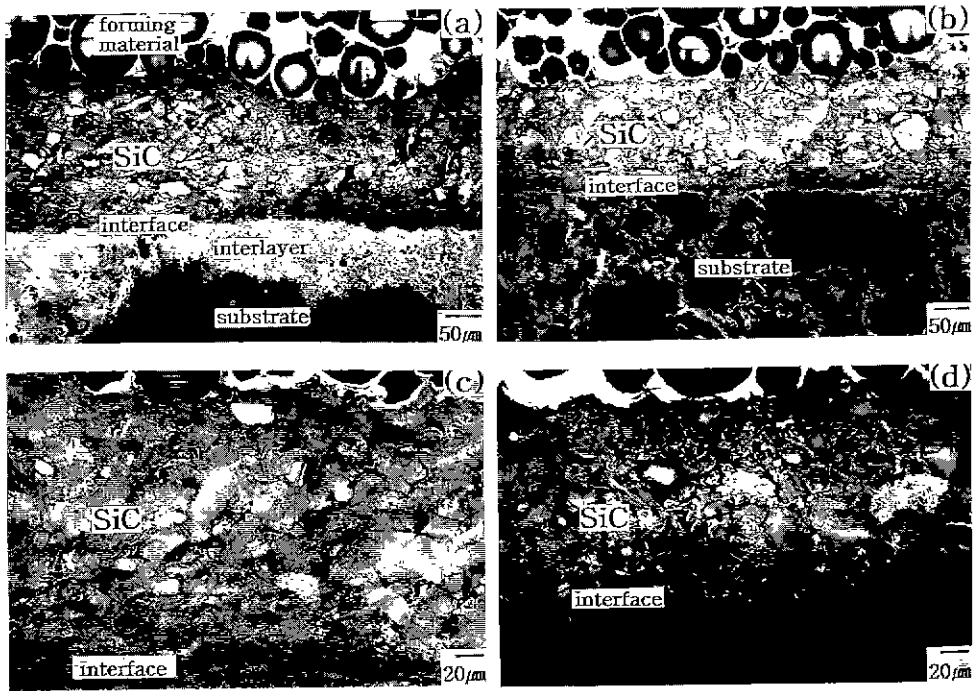


Fig. 4. Back scattered image of cross-sectional SiC conversion layer. (a) and (c): Converted CBY graphite, (b) and (d): Converted HK-1 graphite.

3.2 화학적 기상 반응에 의한 SiC 전환층의 형성

Table 1은 1850°C에서 "SOLGASMIX" program의 결과로부터 얻어진 SiO₂-C-N₂ 계의 주요 가스 종과 이들의 분압을 나타낸 것이다.

흑연 입자들이 실리카 분말과 반응하여 생성된 SiO 기체와 흑연 입자와의 반응으로부터 SiC로 전환되는 과정은 3단계 과정으로 분류할 수 있다. 반응 초기에 실리카 분말과 흑연 기판의 반응에 의해 SiO, CO 기체가 생성되고, 이들 기체들이 흑연 기판 표면으로 확산하여 흑연 기판의 입자들과의 반응으로 SiC 전환층을 생성하게 된다. SiC로 전환을 위한 반응온도는 SiC 소결온도에 비해 낮으므로 SiC로의 전환 과정에서 생성된 SiC 입자들이 서로 결합하거나 성장하면서 전환층을 형성하는 것으로 생각된다.

결정 구조적 측면에서 흑연이 입방정의 SiC 결정구조로 전환되는 것은 층상의 결정구조를 갖는 흑연의 육방

정 구조 내에서 각통면(prismatic plane)과 같이 기저면(basal plane)에 비해 반응성이 큰 결정면들이나 또는, 상대적으로 반응성이 큰 위치의 탄소 원자들이 우선적으로 SiO와 반응함으로써 실리콘이 탄소원자를 치환한 입방정 구조의 SiC상을 형성하는 것으로 생각된다.

SiC 전환층의 형성은 생성된 CO 분압이 증가함에 따라 전환에 요구되는 온도가 증가하므로 전환 반응의 속도가 감소하게 된다. 한편, 표면에서의 흑연의 고갈(depletion)로 인한 SiC에 의한 실리카의 환원반응은 일어나기 어려운 것으로 예측할 수 있는데, 이것은 실리카

Table 1. Vapor Species and Partial Pressure of SiO₂-C-N₂ System at 1850°C.

Vapor species	P/ATM
CO	0.84678E+00
CO ₂	0.10781E-04
SiO	0.10335E-01

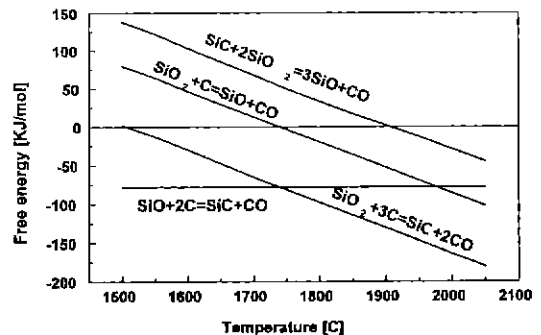
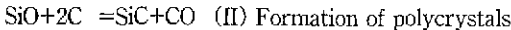
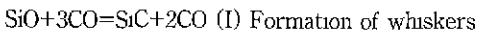


Fig. 5. Free energy variation of reactions with temperature.

의 환원과정이 카본에 의한 경우가 매우 빠르게 일어나는 반면, SiC에 의한 환원은 매우 속도가 느리고 더 높은 온도에서 일어나기 때문이다.¹⁰⁾ 결국, SiC 전환층은 전환반응이 종결된 후에도 안정한 상으로 남게된다. 흑연에 의한 실리카의 환원으로 부터 SiO 생성자유에너지는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 SiO/CO 분압에 따라 차이가 나지만 대략 1750°C 이전 부터 온도가 증가함에 따라 음의 값이 증가함을 알 수 있으며 온도에 대해 강한 의존성을 갖는다. 따라서, 반응온도의 증가에 따른 SiC 전환층의 두께의 증가는 SiO 기체의 생성반응이 원활하게 되어 전환반응이 빠르게 진행되는 것에 의한 결과로 생각할 수 있다. 한편, SiO와 C의 반응은 온도에 무관하게 반응 온도 범위에 걸쳐 거의 일정하게 음의 값을 나타내며, SiC 생성에너지는 대략 1500°C 이상 부터 음의 값으로 전환되지만 SiO 생성에너지가 1750°C 부근에서 음의 값을 갖게 되므로 SiC상의 형성은 1750°C 부근에서부터 이루어짐을 예측할 수 있다. 한편, 실리카와 흑연의 상태도에서도 대략 1750°C 이상의 온도에서 SiC 상이 형성됨을 알 수 있다.¹²⁾

한편, SiC 전환층의 표면의 관찰에 있어서 대부분 SiC 입자들 외에도 SiC 휘스커가 관찰되었으며, 이것은 SiO 기체가 흑연 기판 내부로의 침투확산 및 상호반응이 일어난 후 전환층의 상층부를 형성하는 과정에서 SiO 기체의 분압이 다소 감소하여 SiO/CO 비율이 낮아 지므로서 SiC 입자들이 안정하게 생성되는 열역학적인 조건과 SiC 휘스커가 일부 안정한 조건이 공존하였던 것으로 추정할 수 있었다. 따라서 표면의 전환층의 형성에 있어서 다음의 두 가지 종류의 반응, 즉,



은 SiO/CO 기체 혼합비에 의해 서로 경쟁적으로 일어남을 생각할 수 있다. 여기서 중요한 점은 반응 (I)은 기상-기상 반응이라는 점이고 반응 (II)는 기상-고상 반응이라는 점이다. 일반적으로 SiC whisker의 형성이 유리한 조건은 반응 원료들이 모두 기상으로 공급되어야 한다는 연구결과¹³⁾로부터 반응물이 모두 기상인 반응 (I)에 의해 소량의 whisker가 생성되는 것을 예측할 수 있었다.

3.3. 산화저항성 평가

1000°C에서 산화 분위기 하에서 10분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간의 피복되지 않은 흑연 기판과 SiC로 피복된 CBY와 HK-1 흑연 기판의 무게감량의 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 피복되지 않은 흑연 기판은 급격한 산화 거동을 나타냈으며, 60분 이내에 완전히 산화되었다. 반

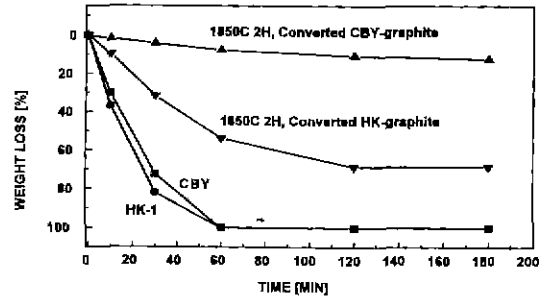


Fig. 6. The weight loss of unconverted graphite and converted graphite in the isothermal oxidation test. [1000°C].

면, SiC로 피복된 CBY 흑연 기판은 120분 동안 느린 산화 거동을 보였고, 피복된 HK-1 기판은 CBY기판에 비해 비교적 빠른 산화 거동을 나타냈다. 120분 이후에서는 피복된 CBY와 HK-1 흑연 기판은 무게감량의 변화가 거의 일어나지 않았다. 결국, SiC 전환층으로 덮힌 CBY 흑연 기판은 1000°C 180분의 산화 분위기에서 10% 정도의 무게 감량만을 보였다. SiC 피복 흑연 기판의 산화저항성은 SiC 전환층 표면에 SiO₂ 막의 생성 및 두꺼운 SiC 전환층의 존재가 산소의 확산을 효과적으로 억제하는 것에 의한 결과로 생각된다. 피복된 CBY 기판이 HK-1 기판 보다 더 강한 산화저항성을 보이는 것은 피복된 HK-1 흑연의 전환층 내에 존재하는 잔류 흑연 성분에 따른 영향 외에도 피복된 CBY 흑연 기판의 전환층이 상대적으로 작은 입자들로 이루어져 있고 중간층의 존재로 인하여 산소확산을 효과적으로 억제할 수 있었던 것으로 추정된다

4. 결 론

실리카와 흑연기판의 반응으로부터 SiO 기체가 생성되었고 흑연 기판과의 반응을 통해 흑연 기판 표면에 SiC 전환층이 형성되었다. 1750°C와 1850°C에서 SiC 전환층이 용이하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. CBY와 HK-1 기판의 밀도에 따른 SiO 기체의 확산 거동의 차이로 인해 전환된 SiC 층의 XRD 패턴은 서로 다른 경향을 나타냈다. 낮은 밀도를 가지는 CBY 흑연 기판은 SiC 피크만을 나타낸 반면, 상대적으로 밀도가 높은 HK-1은 SiC 피크 외에 흑연 기판의 피크가 함께 검출되었다. 반응 온도와 시간이 증가함에 따라 전환층의 두께가 현저히 증가하였으며, 특히, 1850°C 2시간의 조건에서 가장 두꺼운 SiC 전환층을 나타냈다. 피복된 CBY 기판의 단면의 후방 산란 영상에서 SiC 전환층과 흑연 기판간의 계면 및 계면 하부의 전환이 완전히 이루어지지

않은 중간층이 관찰되었고, 흑연 기판의 입자들이 SiC 입자로 전환이 이루어지면서 서로 결합하거나 성장하였음을 확인할 수 있었다. 한편, 피복된 HK-1 기판의 SiC 전환층의 입자들은 피복된 CBY 기판의 SiC 전환층을 이루고 있는 입자들에 비해 비교적 조대하고 불균일한 경향을 나타냈다. 1000°C의 산화시험에서 SiC로 피복된 흑연 기판은 피복되지 않은 기판에 비해 우수한 산화저항성을 나타냈다. 특히, 피복된 CBY 기판은 가장 우수한 산화저항성을 보였으며, 3시간 동안 대략 10% 정도의 무게 감량만을 나타냈다.

REFERENCES

1. James E. Sheehan, "High-Temperature Coatings on Carbon Fibers and Carbon-Carbon Composites," John D. Buckley, Dan D. Edie, CARBON-CARBON MATERIALS AND COMPOSITES, np, 224-253.
2. 박성완, "A Study of Fabrication of SiC/TiC/C Functionally Gradient Materials by Chemical Vapor Deposition," 한양대학교 석사학위 논문. (1995).
3. Tsung-Ming Wu, Wen-Cheng Wei and Shu-En Hsu, "The Effect of Boron Additive on the Oxidation Resistance of SiC-Protected Graphite," *Ceramics International*, **18**, 167-172 (1992).
4. Booth Roy E., Shuford David M., Lunck Jonh S., U.S. Patent No. 5, 330, 789 (1994).
5. Satoru Nogami, Development of High Purity silicon Carbide Block, Proceedings of the 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics, Tsukbar, Japan, (1995).
6. Chihiro KAWAI, Jun-ichi TERAOKI, Tohru HIRANO and Toshio NOMURA, "Fabrication of a Functionally Gradient Material of TiC-SiC System by Chemical Vapor Deposition," *J. the Ceramic Society of Japan*, **100**(9), 1117-1121 (1992).
7. Nathan S. Jacobson, Kang N. Lee and Dennis S. Fox, "Reactions of Silicon Carbide and Silicon(IV) Oxide at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1603-11 (1992).
8. Daniel H. Filsinger and Daniel B. Bourrie, Silica TO Silicon: "Key Carbothermic Reaction and Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1726-32 (1990).
9. Frank Viscomi and Dr. L. Himmel, "Kinetic and Mechanistic Study on the Formation of Silicon Carbide from Silica Flour and Coke Breeze," *J. METALS*, June (1978).
10. Bryant C. Bechtold and Ivan B. Cuttler, "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al₂O₃ and SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6) 271-275 (1980).
11. Patrick D. Miller, J. G. Lee and Ivan B. Cuttler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 147-149 (1979).
12. Anna E. McHale, "Phase Equilibria Diagrams(Phase Diagrams for Ceramists)" Vol. X, 410, Fig. 9070 (B) (1994).
13. Heon-Jin Choi, June-Gune Lee, "Continuous Synthesis of Silicon Carbide Whiskers," *J. Mat. Sci.*, **30**, 1982-1986 (1995).