

연쇄고온합성법에 의한 탄화규소분말제조 (Fabrication of SiC Powders by SHS Method)

대한중석(주) 중앙연구소 김 홍 원* 최 덕 순 이 주 완

1. 서 론

탄화규소는 우수한 열적, 기계적, 내화학적 특성으로 인해 고온구조용 재료로 사용되어 왔고 최근에는 고온반도체, 발광소자 등의 전자재료로의 이용가능성이 기대되고 있으며 그 응용분야도 다양화되고 있는 중요한 엔지니어링 세라믹스 재료중 하나이다.

탄화규소 분말합성은 요구되는 분말특성에 따라 Acheson법, 실리카 환원탄화법, 금속규소 및 산화규소 탄화법, 기상반응법, 열분해법 등이 있으며 이외에도 여러가지 분말제조방법이 연구 개발 되고 있다.

본 연구에서는 종래의 세라믹 분말합성법과는 달리 외부에너지의 공급없이 자체의 화학 반응열을 이용하여 간단하게 제조할 수 있는 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법으로 상동(上東)규사를 마그네슘과 탄소로 환원 탄화반응시켜 탄화규소 분말을 합성하고 원료분말의 조성에 따른 반응성과 산처리에 의한 불순물의 제거 및 분말의 물성을 조사하여 소결원료용 분말로서의 적합성을 조사하였다. 그리고 소결조제를 첨가하여 상압소결을 수행하고 소결성과 소결체조직, 기계적 특성을 조사하여 국산천연원료의 고온구조용재료로서의 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

원료는 SiO₂ 함량 98% 이상인 상동규사를 사용하였으며 carbon black, 마그네슘 분말을 조성비를 달리하여 충분히 혼합한 후 원통형 시편을 성형하고 Ar 분위기의 SHS 반응로에서 W wire로 점화시켜 탄화규소 분말을 합성하였다. 반응조건에 따른 탄화규소 전환율을 XRD 로 정량분석하여 반응성을 비교하였다.

합성된 탄화규소 ingot를 분쇄한 후, 325mesh 체를 통과시켜 미분말을 얻고 반응불순물로 존재하는 MgO를 제거하기 위해 염산용액으로 가열 산처리를 하였다. 반응생성물 중에 미반응으로 남아있는 잔류탄소는 공기중에서 가열 산화시켜 제거하였고 이때 생성되는 SiO₂는 불산과 질산 혼합산용액으로 처리하여 소결용 탄화규소 분말을 제조하였다.

제조된 탄화규소 분말에 소결조제를 첨가하여 Ar 분위기하에서 2100℃ 30분간 상압소결을 하였다.

합성된 탄화규소분말 및 소결체를 XRD, SEM을 사용하여 반응성, 미세구조를 관찰하였으며 화학분석, 입도, 비표면적, 경도 및 파괴인성치를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

원료분말의 조성비에 따라 반응성은 크게 달라졌으며 마그네슘과 탄소의 물비가 증가할 수록 반응성은 증가되었고 화학양론비보다 많은 양이 필요하였다. 이는 반응온도(T_{ad}=2652K)가 마그네슘의 휘발온도(B·P=1378K) 보다 고온이고 반응이 폭발적이고 수초만에 끝나므로 충분한 환원 및 탄화반응이 이루어지기 위해서는 과량의 마그네슘과 탄소가 필요하게 된 것으로 여겨진다.

반응성을 증가시키기 위해 규사의 입도를 8.1, 5.4, 1.54 μm 으로 변화시켰으나 반응성에는 영향을 미치지 못하였다. 성형체의 크기, 밀도를 변화시켜 실험한 결과, 일정밀도 이상의 성형체에서는 반응에 영향을 주지 않았으며 성형체의 크기가 커짐에 따라 반응온도와 반응성

은 증가하였으며 이는 성형체가 클 수록 합성 후 성형체에 남아있는 열에너지가 상대적으로 높기 때문에 탄화반응 효과를 증대시킨 것으로 생각된다.

산처리조건은 처리용액의 농도와 시간이 증가함에 따라 불순물 제거율이 증가하였고 10% 이상 HCl, HF/HNO₃ 혼합산용액으로 가열 산처리 하였을 때 최적 산세척조건을 나타내었다.

잔류탄소량도 열처리 온도와 시간이 증가할 수록 감소하였으나 상대적으로 탄화규소 분말의 산화정도가 증가하였고 700℃ 이상 배소시켰을 때 적당한 것으로 나타났다.

이상의 정제공정을 거쳐 잔류탄소 1 wt%, 금속불순물 0.04 wt% 이하의 고순도 탄화규소 분말을 제조할 수 있었다. 탄화규소 분말은 주상이 β-SiC 와 α-SiC 로 이루어 졌으며 평균 입경 0.3 μm 이하, 비표면적 18 m²/g 의 미세한 부정형분말로 나타났다. 이는 짧은 반응시간과 합성온도의 구배가 크기 때문인 것으로 생각된다.

소결조제를 첨가하여 소결실험을 한 결과 상압소결이 가능하였으며 소결체의 밀도는 이론 밀도의 98%까지 가능하였다.

소결체의 XRD 분석 결과, 주상이 α-SiC(6H)로 되어 있으며 입성장은 별로 이루어지지 않았다. 미세조직은 2-4 μm 크기로 기존의 상업용 분말에 비해 미세한 구조로 나타났고 밀도는 3.15 g/cm³, 경도 2550 kgf/mm², K_{1c} 3.47 MN/m^{3/2} 의 특성치를 나타내었다.

3. 결 론

상동규사를 마그네슘과 탄소로 SHS 반응을 시켜 미립 고순도의 탄화규소분말을 합성할 수 있었으며 2100℃에서 30분간 Ar 분위기하에서 상압소결을 하고 탄화규소 소결체를 만들어 이에 대한 물성검사를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 반응성은 원료분말의 조성비, 성형체의 크기가 가장 큰 영향을 받았으며 최적 물비에서 SiC 전환율은 99.5% 이상으로 나타났다.

2) 배소 및 가열 산처리를 하여 불순물을 거의 제거시킬 수 있었다.

3) 제조된 탄화규소 분말은 FSSS 0.5μm 이하, 잔류탄소 1 wt%, 금속불순물 0.04 wt% 이하로서 미립 고순도의 분말을 제조할 수 있었다.

4) 상압소결로 치밀화가 가능하였으며 소결체는 5 μm 이하의 미세조직으로 밀도는 3.15 g/cm³, 경도 2550 kgf/mm², K_{1c} 3.47 MN/m^{3/2} 의 특성치를 나타내었다.



Fig. 1. Scanning electron micrographs of SiC powder (a) and it's sintering microstructure (b) (bar=1μm).