

SiC 의 산화반응 기구

최 태 운 · 이 홍 립
연세대학교 요업공학과
(1981년 3월 16일 접수)

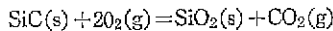
Oxidation Mechanism of SiC

Tae-Woon Choi, Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University
(Received March 16, 1981)

ABSTRACT

SiC powder was heated in air over the temperature range of 1100-1350°C. β -cristobalite was formed to cover the surfaces of SiC particles by the reaction:



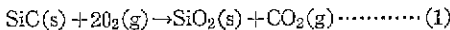
It is assumed that the diffusion of oxygen ion through the formed surface layer of β -cristobalite controls the oxidation of the SiC particles.

The diffusion coefficient of oxygen ion through the β -cristobalite layer was obtained as the following equation:

$$D = 3.84 \times 10^{-17} \exp(-14.7/RT)$$

1. 서 론

SiC는 1891년 Edward G. Acheson에 의해 합성된 이래로 가장 광범위하게 이용되고 있는 내화물중의 하나로서 열전도율과 열팽창계수등의 열적성질이 우수하며, Mohs 경도가 9.5 이상이나 되어 내마모성 또한 뛰어나고 화학적으로도 매우 안정한 특성을 갖고 있지만 고온의 산화분위기중에서 쉽게 산화되는 단점이 있다. Jorgensen¹⁾에 의하면 SiC는 높은 산소분압하에서는 800°C부터 표면에 SiO₂층이 다음 (1)식의 반응에 의해 생성한다고 보고한 바 있다.



Wadsworth²⁾는 산소분압에 따른 SiC의 산화반응을 측정하였으며 Jorgensen 등³⁾은 SiC의 산화반응에 대한 수증기의 영향을 측정하였다.

본 연구에서는 SiC의 고온산화분위기중에서의 안정성을 측정하고자 공기분위기하에서 1100~1350°C로 가열하여 SiC의 산화거동을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

시료는 분말상(150 mesh)의 순도 99.5%의 日本 昭和電工社 제품으로 G. C. (Green Carborundum)을 사용하였으며 이에 대한 X-선 회절 분석결과 본 실험에 사용된 시약은 α -SiC(II)가 주를 이루고 α -SiC(I)가 일부 포함되어 있었다. 분말시료의 입경은 결당평균직경(\bar{D}_v)⁴⁾으로서 다음 (2)식에

$$\bar{D}_v = \int_0^{\infty} D_p^3 d\phi \dots \dots \dots (2)$$

의해서 체분석을 행한 결과 0.1022 mm였다. 여기서 D_p 는 입자의 직경(mm)이며 ϕ 는 입자직경이 D_p 인 입자들이 차지하는 결당분율이다.

2.2 실험장치

실험장치는 Fig. 1에서 나타낸 것처럼 siliconit 저항 트에 mullite 관을 설치하고 시료를 백금접시에 담아서 mullite 관의 중심부에 놓고 시료의 바로 위에 열전대

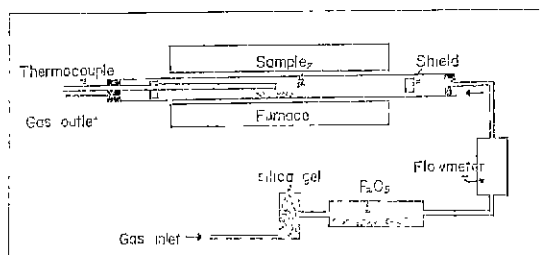


Fig. 1 A schematic view of the experimental apparatus.

(Pt-Pt·Rh₁₃)를 위치시켜 온도저지계에 연결시켰다. 온도조절은 SCR 방식에 의해 행했으며 이때 온도의 오차는 ±5°C였다. 산화분위기를 만들기 위해서 carrier gas는 공기를 사용하였는데 이때 공기속에 포함되어 있는 수분을 제거하기 위하여 silica gel과 P₂O₅를 통과시켰으며 carrier gas는 기체혼합장치를 써서 유속을 0.6cm³/s로 일정하게 유지시켰다. 5°C/min의 속도로 승온을 하여 일정시간 반응을 시킨 후 microbalance로 칭량하였다.

2.3 반응율의 측정

고체에 대한 증발속도 또는 증기압의 측정방법에는 Langmuir 법, Knudsen 법, Transpiration 법 그리고 질량분석법등⁴⁾이 있으나, 본 연구에서는 Transpiration법을 사용하여 반응 전후의 시료의 질량변화로 부터 반응율을 측정하였는데 (3)식으로 나타낼 수 있다. 여기에서 ΔW는 탄소분자와 산소분자와의 적점교환반응이 반응율(x)=ΔW/ΔW₀(3)

일어나면서 증가되는 질량, ΔW₀는 반응이 증결되어서 SiC가 SiO₂로 완전히 변화되었을 때의 질량 증가량이다.

2.4 확산계수값의 측정

확산계수의 측정은 저자등⁵⁾이 제시한 (4)식의 [1-(1-x)^{1/3}]² 값과 반응시간 t와의 적선관계에서 그 기울기로 부터 확산계수 D를 구했다.

$$[1-(1-x)^{1/3}]^2 = (2D/t^2)t \dots\dots\dots(4)$$

3. 실험결과 및 고찰

반응율과 시간과의 관계를 Fig.2에 나타내었다. 반응율은 시간에 대해 포물선 모양을 나타내고 있으며 이는 시간의 경과에 따라서 표면에 새로운 상이 생성되고 또 그 조직이 치밀 할 경우 상경계면에서의 기·고반응이 표면층에 의해서 지배를 받게되는 불균일증발⁶⁾(incongruent vaporization)의 경우에 해당한다. 즉 SiC 입자의 표면이 (1)식에 의해서 산화되어 산화물

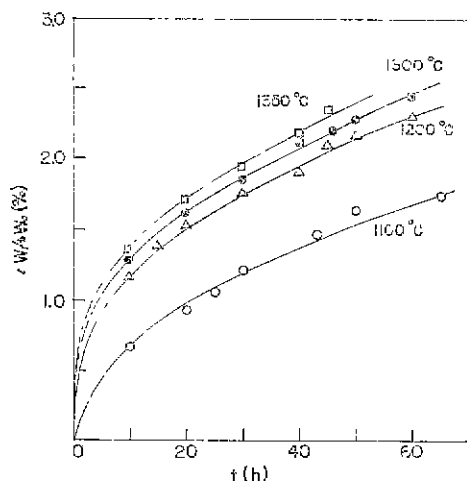


Fig. 2 Time dependence of oxidation of SiC powder.

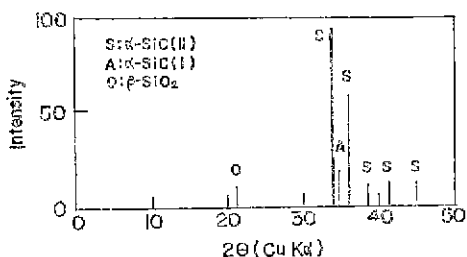


Fig. 3 The X-ray diffraction pattern of the SiC powder after heated at 1300°C for 50h in air.

SiO₂가 형성이 되면 생성된 SiO₂층을 통한 산소의 확산이 율속단계가 되는 것으로 볼수 있다. 실제로 반응 후의 시료를 X-선 회절 분석을 한 결과를 Fig.3에 나타내었는데 1300°C 온도 범위에서 β-cristobalite가 생성한 것을 보여주고 있다. 따라서 Fig.2의 데이터를 (4)식의 표현으로 다시 나타내면 Fig.4에서 처럼 직선을 얻을 수 있는데 이것은 확산율측임을 의미하고 있는 것이다. Fig.4에서의 기울기로 부터 확산계수를 구하고 실제로 이미 Sucov⁷⁾, Williams⁸⁾, Haul 등⁹⁾ 그리고 저자등⁵⁾이 Si₃N₄를 산화분위기에서 가열하였을 때 표면에 생성된 SiO₂층의 산소확산계수의 값을 구해 놓은 것과 비교해서 함께 나타낸 것이 Fig.5이다. Fig.5에서 알 수 있듯이 본 연구에서의 확산계수의 값을 수식으로 표현하던 식(5)로 나타낼 수 있다. 본 연구에서 구한 확산계수와 활성화에너지값이 약간 낮은 값을 보여주는 것은 불순물에 의한 extrinsic diffusion의 영

$$D = 3.84 \times 10^{-17} \exp(-14.7/RT) \dots\dots\dots(5)$$

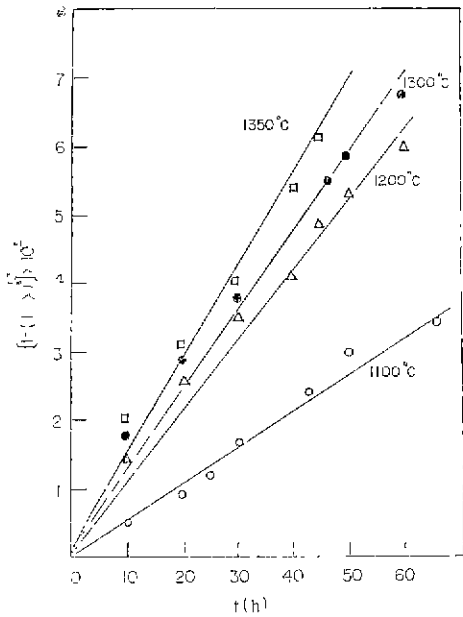


Fig. 4 The plot of $(1-\sqrt[3]{1-x})^2$ versus reaction time for SiC powder.

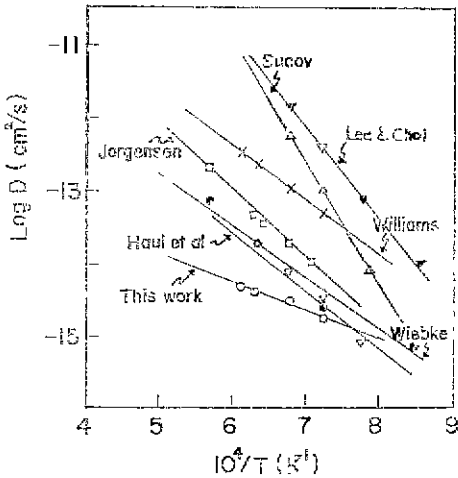


Fig. 5 Temperature dependence of diffusion coefficients.

항이라고 생각되어 진다. 그리고 역시 같은 시료물질인 SiC를 공기 가 아닌 산소분위기중에서 Jorgensen 등¹¹⁾과 Wiebke¹⁰⁾가 산화실험을 행하여 그 반응율을 구해 놓은 데이터를 (4)식에 적용시켜서 나타낸 것이 각각 Fig. 6과 Fig. 7이다. 모두 직선형으로 나타나고 있어 표면층을 통한 확산에 의해서 지배되고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 Fig. 6과 Fig. 7에서 직선들의 기울기로 부터 확산계수를 지자등⁶⁾에 의해서 계산한 결

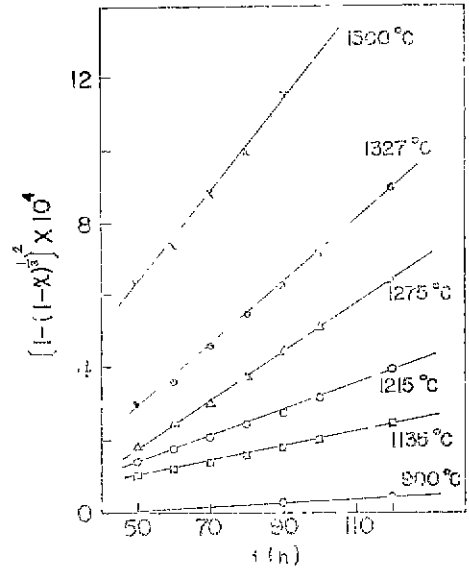


Fig. 6 The plot of $(1-\sqrt[3]{1-x})^2$ versus reaction time for SiC powder.¹¹⁾

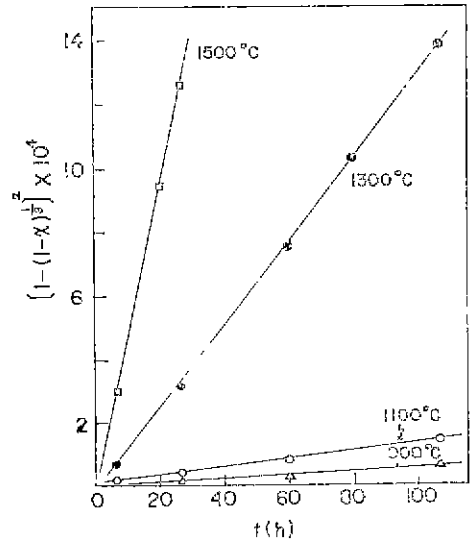


Fig. 7 The plot of $(1-\sqrt[3]{1-x})^2$ versus reaction time for SiC powder.¹⁰⁾

과를 Fig. 5에 함께 나타내었는데 모두 $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 범위내의 비슷한 값을 보여주고 있어 결국 고온산화분위기중에서 SiC는 산화됨으로써 β -cristobalite가 표면에 생성되고 이 표면층을 통한 산소의 확산에 의해서 SiC의 산화반응이 지배됨을 알 수 있다. 이상에서 인용된 데이터를 종합하여 비교하기 위해서 나타낸 것이 Table. 1이다. 여기서 본 연구에서 구한

Table 1. Diffusion data through the SiO₂ layer formed on the surface of the Si-containing compounds, so far reported, calculated by the authors and experimented in this work.

Investigator		Jorgensen	Wiebke	Williams	Sucov	Haul	Lee & Choi	This Work
Sample	main component	SiC	SiC	SiO ₂	SiO ₂	SiC	Si ₃ N ₄	SiC
	purity (%)	99.97	—	—	—	—	98.0	99.5
	particle size (μ)	40	63	fused silica	vitreous silica	—	104	102
atmosphere		dry oxygen	dry oxygen	dry oxygen	dry oxygen	dry oxygen	dry air	dry air
temp range (°C)		900-1500	900-1500	900-1350	900-1200	900-1200	900-1300	1100-1350
diffusion coef- ficient (cm ² /s)		2.0×10 ⁻¹³ ~1.1×10 ⁻¹⁴	6.3×10 ⁻¹⁴ ~6.3×10 ⁻¹⁶	3.2×10 ⁻¹³ ~5.0×10 ⁻¹⁴	5.0×10 ⁻¹³ ~8.0×10 ⁻¹⁵	8.0×10 ⁻¹³ ~6.3×10 ⁻¹⁶	7.9×10 ⁻¹³ ~1.2×10 ⁻¹⁴	4.5×10 ⁻¹⁵ ~1.7×10 ⁻¹⁵
activation ener- gy (kcal/mol)		43.9	31.5	29.0	82.7	45.3	44.7	14.7
reference		1	10	8	7	9	5	—

활성화에너지값이 가장 낮은 것은 역시 Table.1에서 알 수 있듯이 불순물이 가장 많이 함유된 영향인 것으로 믿어진다.

4. 결 론

공기중에서 SiC를 1100~1350°C의 온도범위에서 가열하고 산화반응에 관해서 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SiC의 표면에 안정한 SiO₂층이 형성되어 이 표면층을 통한 산소의 확산이 SiC의 산화반응을 지배함을 알 수 있었다.
- 2) SiC의 표면에 생성된 SiO₂층을 통한 산소의 확산계수의 값은

$$D = 3.84 \times 10^{-17} \exp(-14.7/RT)$$

로 나타낼 수 있었다.

- 3) 고온산화분위기중에서 SiC와 Si₃N₄의 표면에 생성되는 SiO₂층을 통한 확산계수와 SiO₂ 자체층의 산소의 확산계수를 지금까지 구해 놓은 데이터를 종합하여 비교한 결과 같은 온도범위에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

References

1. P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworths, and I. B. Cutler, "Oxidation of Silicon Carbide." *J. Am. Cer. Soc.*, **42**(12) 613-616 (1959).
2. M. E. Wadsworth, and I. B. Cutler, "Effects of Oxygen Partial Pressure on Oxidation of Silicon Carbide," *J. Am. Cer. Soc.*, **43**(4) 209-212

- (1960).
3. P. J. Jorgensen, M. E. Wadsworth, and I. B. Cutler, "Effects of water vapor on Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(6) 258-261 (1961).
4. H. L. Lee and T. Sata, "Vaporization from Refractory Bricks of the System MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ and Effect of Oxide Additives on Vaporization Rate of MgAlCrO₄," *Yogyo-KyoKai-Shi*, **87**(1) 3 (1979).
5. H. L. Lee and T. W. Choi, "Oxidation Mechanism of Si₃N₄", *J. Kor. Cer. Soc.*, **17**(4) 197-202 (1980).
6. H. L. Lee and T. Sata, "Vacuum Vaporization of the System MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(3) 136-144 (1978).
7. E. W. Sucov, "Diffusion of Oxygen in Vitreous Silica," *J. Am. Cer. Soc.*, **46**(1) 14-20 (1963).
8. E. L. Williams, "Diffusion of Oxygen in Fused Silica," *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(4)190-194(1965).
9. R. Haul and G. Dumbgen, "Study of Oxygen Mobility in Titanium Dioxide, Quartz and Quartz Glass by Heterogeneous Isotopic Exchange," *Z. Elektrochem.*, **66**(8-9) 636-641 (1962)
10. G. Wiebke, *Ber. Daut. Keram. Gesell.*, **37**, 219-226 (1960).
11. W. L. McCabe, "Unit Operation of Chemical Engineering," p808 (1976).