

제철규석으로 부터 SiC 및 SiC-Si₃N₄계 분말 합성

이홍림 · 배철훈 · 문준화*
연세대학교 요업공학과
*아세아 시멘트(주)
(1986년 1월 16일 접수)

Syntheses of SiC and SiC-Si₃N₄ Powder from Jecheon Quartz

Hong-Lim Lee, Chul-Hoon Pai and Joen-Hwa Moon*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Asia Cement Mfg Co., Ltd.

(Received 16 January, 1986)

ABSTRACT

SiC and SiC-Si₃N₄ powder were synthesized via the carbiding and carbiding-nitriding reaction of Jecheon quartz, respectively, using graphite as a reducing agent.

β -SiC containing about 7.5 wt% α -Al₂O₃ was obtained by the carbiding reaction of Jecheon quartz+graphite mixture at 1,300°C in H₂ atmosphere.

β -SiC+(α + β)-Si₃N₄ composite was obtained by the carbiding-nitriding reaction of Jecheon quartz-graphite mixture at 1,350°C in N₂-H₂ atmosphere. The ratio of β -SiC to (α + β)-Si₃N₄ content in a produced composite could be controlled by adjusting the reaction time and gaseous mixture.

1. 서 론

SiC와 Si₃N₄, Sialon 등의 비산화물계 세라믹들은 우수한 열충격저항과 높은 강도를 갖고있어 자동차 엔진 부품과 열기관등에의 이용에 좋은 재료로 알려져 있으며, Hase 등¹⁾은 탄화제로 carbon black을 사용하여 Si, SiO 분말 및 수중에서 분산한 콜로이드상 SiO₂를 1,340~1,570°C에서 탄화시켜 β -SiC를 합성한 바 있다.

또, SiC 입장에서는 소결온도를 낮추고 Si₃N₄ 입장에서는 열전도성 및 고온강도를 향상시키는 이점이 있어 열교환기에의 이용이 기대되는 SiC와 Si₃N₄의 복합체에 대한 연구^{2)~7)}도 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 제철규석으로부터 환원제로 graphite를 사용하여 수소분위기 및 수소와 질소의 혼합분위기 중에서 가열하여 Silica의 환원탄화반응 및 환원탄화질화반응을 시켜서 SiC와 SiC+Si₃N₄ 복합분말을 합성하였으며, 이 때 합성조건으로 반응시간, 반응분위기, C/SiO₂(몰비)를 연구하였으며, 이에 따른 SiC와 Si₃N₄의

생성율을 고찰하였으며, 저렴한 비율로 종래의 산화물보다 성능이 우수한 고온구조재료를 개발하고, 또 국산원료를 활용하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 실험에서 사용한 제철규석의 화학조성은 SiC 및 Si₃N₄의 합성에 모체가 되는 SiO₂의 함량이 94.3wt% 이고, Al₂O₃가 2.8%, 기타불순물로 미량의 Fe₂O₃, CaO, MgO 등을 함유하고 있다. 환원제로는 graphite 분말 (Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

2.2. 시료 및 시편제조

제철규석을 분쇄하고 20시간 ballmilling 하여 230 mesh 체를 통과한 분말에 graphite 분말을 각각 더러가지 몰비(C/SiO₂ 몰비)로 혼합하여 미분말의 비산을 방지하기 위해서 플라이트유발에서 아세톤용액으로 30분 동안 균일하게 혼합하였다. 이렇게 혼합한 분말시료를 hardened steel mold로 유압식 프레스를 사용하여 320

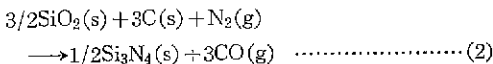
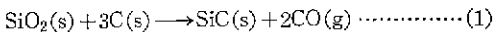
kg/cm²의 성형압으로 지름 14.1mm, 두께 2~3 mm의 pellet 상으로 만든것을 24시간동안 데시케이터에서 건조하여 시편으로 사용하였다.

2.3. 실험 및 실험방법

성형된 pellet 상의 시편을 알루미늄이나 boat에 넣어 반응관 속에 넣어 반응로 중앙에 위치시켰다. 반응로는 관상 siliconit 튜브 발열체로 하는 전기로를 사용하였으며, 온도조절은 S. C. R. 방식에 의해 행하였고, Pt-Pt·Rh13%의 열전대를 사용하여 온도를 측정하였는데 온도차는 ±5°C였으며, 시편은 열전대의 바로 밑부분에 위치시켰다. 이 때 전기로의 승온속도는 5°C/min로 하였고, 환원탄화 및 환원탄화결화반응에 필요한 수소와 질소는 수분을 제거한 후 2cm³/s의 유속⁸⁾으로 일정하게 반응관내부로 흘려주었다. 기체는 승온 동시에 유입시켜 반응온도에서 일정시간 반응시킨후 자연 서냉시켜 상온이 될 때까지 계속 흘려주었다. 이렇게 하여 얻은 반응생성물을 공기중 600°C에서 5시간동안 가열하여 잔류탄소성분을 제거한 뒤 SiC 경우는 20분 동안 산처리(46% HF)를 하고 X-선 회절분석 및 비표면적 측정등을 행하였으며 반응생성물의 미세구조를 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. X-선 회절분석시에 내부표준물질로 NaCl 10wt%를 사용하고, 고순도의 β-SiC 분말(이비덴사)과 β-Si₃N₄ (Soekawa Chemicals Co.), Si₃N₄(95α+5β, 일본전기화학사), α-Al₂O₃(Junsei Chemical Co.), SiO₂(Junsei Chemical Co.)등을 이용하여 β-SiC(111), β-Si₃N₄(210), α-Si₃N₄(210), SiO₂(100), α-Al₂O₃(113)등의 회절선에 대한 비교치로 반응생성물의 정량분석을 행하였다. 단, SiC 합성시 β-SiC, α-Al₂O₃, α-Quartz를 먼저 정량분석하고 그 나머지를 몰라이트로 계산하였으며, 같은 방법으로 SiC-Si₃N₄ 합성시 Si₂N₂O를 정량분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소환원법에 의한 SiC 및 Si₃N₄의 생성열역학
 본 연구에서는 환원탄화법과 환원탄화결화법을 응용하여 SiC 및 SiC+Si₃N₄ 복합물의 합성을 시도하였다. 제철규석중의 SiO₂에 대한 환원제로 graphite 분말을 사용하고, 수소 및 질소가스를 흘려보냄으로써 질소분압 및 산소분압을 조절하며, 이 때 SiC 및 Si₃N₄가 생성되는 반응은 (1)식과 (2)식으로 나타낼 수 있다.



열역학 data^{9,10)}로부터 각각의 반응에 대한 자유에너지

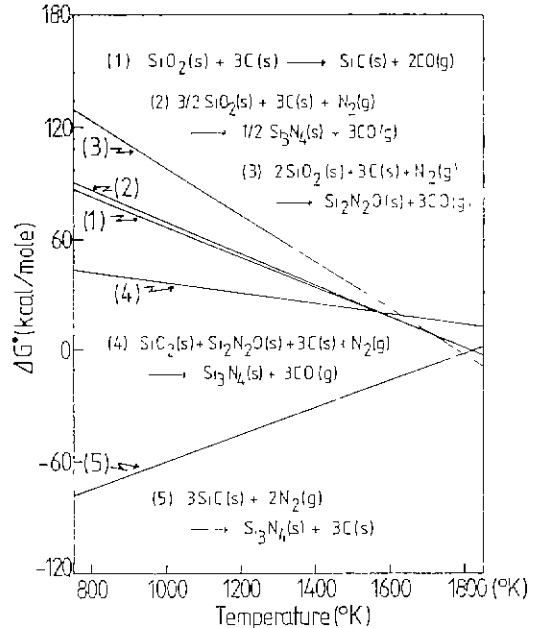
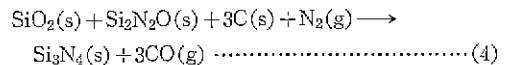
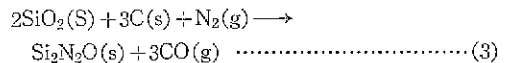
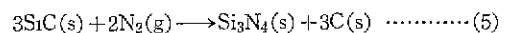


Fig. 1. Temperature dependence of standard free energy change.

변화값을 계산하면 ΔG₍₁₎^o = 147, 200 - 2.73T log T - 72.5 T (cal), ΔG₍₂₎^o = 156, 950 - 87.5T (cal)이며, Si₃N₄ 생성의 중간생성물인 Si₂N₂O의 생성반응과 이로부터의 Si₃N₄ 생성반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



이들 각각의 자유에너지 변화값과 온도와의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험의 온도영역인 1,300~1,350°C에서 생성반응의 자유에너지 변화값이 전체적으로 양의 값을 갖지만 CO의 분압을 충분히 낮추어 준다면 자유에너지 변화값이 음이 되므로 비교적 저온인 본 실험온도영역에서도 합성될 수 있다고 생각된다. 이 때 질소의 영향이 없을 때는 SiC의 생성이 쉽게 될 것으로 보이며, 반대로 질소의 영향이 있을 때는 Si₃N₄의 생성이 쉽게 될 것으로 생각된다. 즉,



$$\Delta G_{(5)}^o = -135,000 - 1.86T \log T + 79.26T \text{ (cal)}$$

으로 나타낼 수 있다.

3.2. 환원탄화반응에 의한 β-SiC 합성

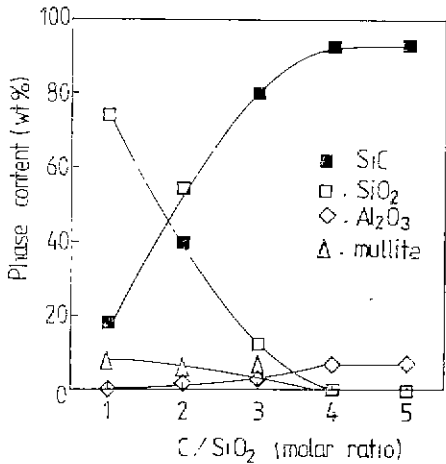


Fig. 2. Effect of C/SiO₂(molar ratio) on the phase composition of reaction products at 1,300°C (H₂, 5h)

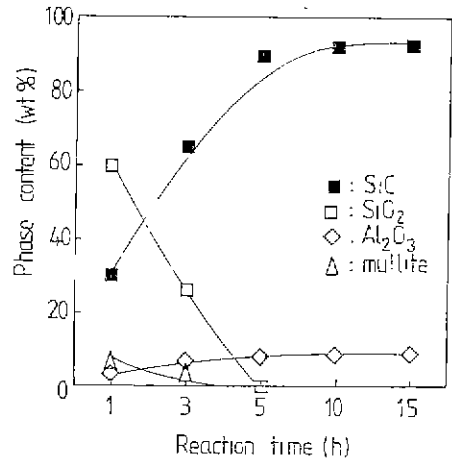


Fig. 4. Effect of reaction time on the phase composition of reaction products at 1,300°C(H₂, C/SiO₂(molar ratio)=4).

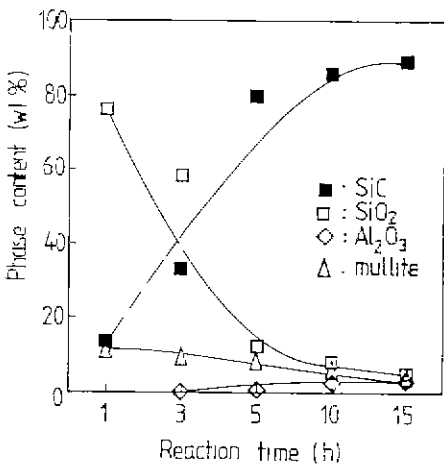


Fig. 3. Effect of reaction time on the phase composition of reaction products at 1,300°C(H₂, C/SiO₂(molar ratio)=3).

3.2.1. C/SiO₂(몰비)에 따른 영향

계천규석중에 함유되어있는 SiO₂ 양에 대해 탄소를 여러가지 몰비로 혼합하여 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 탄소의 배수가 점차로 증가함에 따라 β-SiC의 생성율이 급격히 증가하며, 몰라이트가 분해하여 Al₂O₃로 변화함을 볼 수 있다. 4 배이상의 탄소를 첨가한 경우에는 몰라이트가 Al₂O₃로 완전히 분해되어 반응생성물로는 β-SiC, α-Al₂

O₃ 그리고 미량의 미반응 α-Quartz 잔이 존재하였으며, 분쇄 및 혼합과정에서 오염된 몰라이트로 인해 3 배이하의 탄소를 첨가한 경우에는 탄소량의 부족으로 중간생성물인 몰라이트가 존재하였다.

3.2.2. 반응시간의 영향

SiC 생성시 이론치인 3 배의 탄소를 첨가한 경우와 과잉으로 4 배의 탄소를 첨가한 경우에 대한 시간에 따른 변화를 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 반응시간이 증가함에 따라 SiC와 α-Al₂O₃의 생성율이 증가하고, α-Quartz와 몰라이트가 감소하여 15시간 반응결과 β-SiC 및 α-Al₂O₃ 그리고 미량의 몰라이트와 미반응 α-Quartz가 잔존하였다. α-Quartz와 몰라이트가 잔존하는 이유는 원료분쇄 및 환원제 혼합시에 오염된 몰라이트를 Al₂O₃로 변화시키기에 탄소량이 부족하기 때문이라고 생각된다. 이에 비해 4 배의 탄소를 첨가한 경우에는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 3 배의 탄소를 첨가할 때보다 β-SiC의 생성율이 높으며, 5시간 반응시에 몰라이트가 완전히 소멸하였으며 10시간 반응시에 α-Quartz도 완전히 소멸하여 최종반응 생성물로는 β-SiC와 α-Al₂O₃만이 존재하였다. 이때의 α-Al₂O₃ 양은 약 7.5wt%이었다. 이제까지로 볼 때, 계천규석으로부터 β-SiC 합성시 최적 조건은 4 배의 탄소를 첨가하여 수소분위기중에서 10시간 탄화반응시켰을 때로 생각된다.

Lange¹¹⁾는 β-SiC 분말에 2 vol%의 Al₂O₃를 첨가해 1,800~2,075°C에서 Hot Pressing 하여 고밀도의 SiC

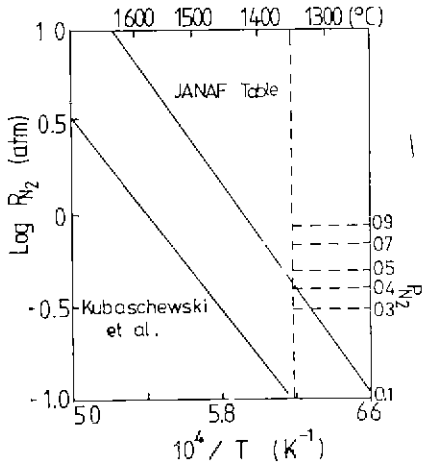


Fig. 5. Thermodynamic stability regions of SiC and Si₃N₄

소결체를 얻은 바 있다. 그러나 이 경우 소결체에 제 2 상으로 Al₂O₃를 함유하여 고온에서의 강도저하요인이 된다고 보고한 바 있다. 또 Singhal 등¹²⁾은 SiC 분말에 2.5~15.0wt%의 Al₂O₃를 첨가해 1,975°C에서 Hot Pressing 하여 얻은 치밀한 SiC 소결체에 대해 1,370°C에서의 산화거동을 관찰한 결과로 Al₂O₃의 양이 증가할수록 산화율이 증가하였다고 보고한 바 있다. 본 실험에서 합성한 β-SiC 중에는 약 7.5wt%의 Al₂O₃가 함유되어 있지만 분쇄 및 혼합과정에서 몰라이트와 Al₂O₃의 오염을 방지함으로써 합성물중의 Al₂O₃ 양을 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 환원탄화질화반응에 의한 SiC+Si₃N₄ 합성

3.3.1 SiC와 Si₃N₄의 열역학적 안정성

JANAF Table¹³⁾의 열역학 data를 이용하여 β-SiC와 β-Si₃N₄의 안정영역을 반응식 (5)로부터 계산하면 ΔG° = -132,254.8 + 78.24T(cal)가 되며 이로부터 본 실험의 반응온도인 1,350°C에서의 질소분압은 0.45atm이 된다. 즉, Fig. 5에서 알 수 있듯이 P_{N₂}가 0.45atm 이하에서는 β-SiC의 안정영역으로 β-SiC가 주가 되고, P_{N₂}가 0.45atm 이상에서는 β-Si₃N₄의 안정영역으로 β-Si₃N₄가 주가 될 것으로 생각할 수 있다. 본 실험 결과로 볼때 Kubaschewski 등의 data⁹⁾보다 JANAF Table의 data¹³⁾에 더욱 잘 일치하였다.

3.3.2. 질소분압의 영향

질소와 수소의 혼합비를 변화시켜서 질소분압을 조절하였으며 각각의 질소분압에 따른 반응생성물의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질

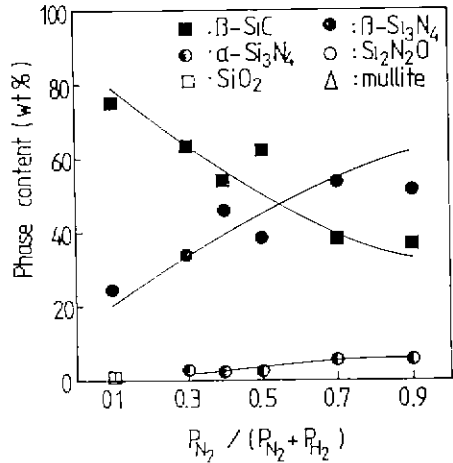


Fig. 6. Effect of gas composition on the phase composition of reaction products at 1,350°C(C/SiO₂(molar ratio)=4, 7h).

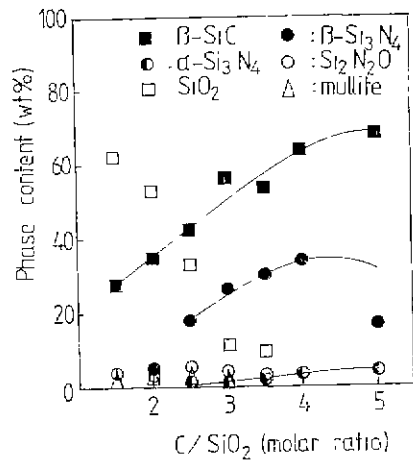


Fig. 7. Effect of C/SiO₂(molar ratio) on the phase composition of reaction products at 1,350°C (P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.3, 7h)

소분압이 증가할수록 β-SiC의 생성율은 감소하고 Si₃N₄(α+β)의 생성율은 급증하였다. 앞에서 나타낸 SiC-Si₃N₄의 평형상태도에 의하면 질소분압이 0.45atm 이상에서는 Si₃N₄의 안정영역으로 Si₃N₄만이 존재하여야 하는데, 본 실험결과에서 그렇지 못한 이유는 반응시간이 충분하지 못하기 때문이라고 생각한다. 또 앞서 β-SiC 합성시에는 몰라이트가 첨가로 Al₂O₃로 분해하여 최종반응생성물로 β-SiC와 α-Al₂O₃가 잔존하였으나

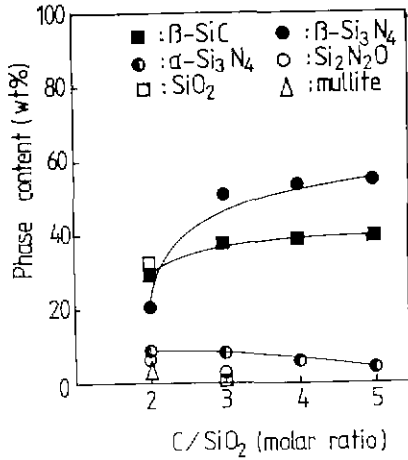


Fig. 8. Effect of C/SiO₂(molar ratio) on the phase composition of reaction products at 1,350°C (P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.7, 7h).

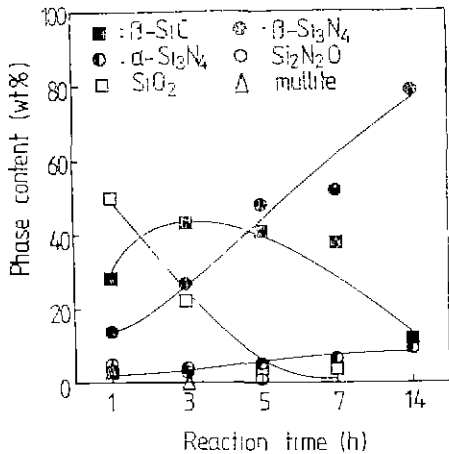


Fig. 9 Effect of reaction time on the phase composition of reaction products at 1,350°C(C/SiO₂ (molar ratio)=4, P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.9).

Fig. 6에서 알 수 있듯이 물라이트가 소멸하고 Al₂O₃가 잔존하지 않는 것으로 미루어보아 물라이트로부터 Al₂O₃가 생성되는 동시에 바로 Si₃N₄(α+β)로 고용되었다고 생각된다.

3.3.3. C/SiO₂(몰비)의 영향

각각의 분위기에서 탄소의 첨가량에 따른 반응생성물의 변화를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 탄소의 몰비가 증가함에 따라 점차로 β-SiC 및 Si₃N₄(α+β)가 증가하되, C/SiO₂(몰비)가 3.5이상에서는 생성물의 증가는

거의없지만 중간생성물인 Si₂N₂O가 완전히 소멸하고 물라이트도 Al₂O₃로 분해되어 Si₃N₄(α+β)로 고용되었음을 보여준다. Fig. 7에서는 β-SiC의 생성율이 Si₃N₄(α+β)의 생성율보다 높고, Fig. 8에서는 역으로 Si₃N₄(α+β)의 생성율이 높은 것으로 보아 본 실험결과는 JANAF Table의 열역학 data에 거의 일치함을 알 수 있다. 또 전체적으로 C/SiO₂(몰비)가 3이하에서는 중간생성물 및 미반응물의 존재가 많은 것으로 보아 탄소의 양이 부족함을 알 수 있다.

3.3.4. 반응시간의 영향

C/SiO₂(몰비)를 4로하고 질소분압을 0.9atm으로 했을때, 반응시간에 따른 반응생성물의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 Si₃N₄(α+β)의 생성율은 급증하고 β-SiC의 생성율은 3시간까지는 증가하다가, 그 이후 점차로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것으로 미루어보아 Si₃N₄(α+β)의 생성경로는 α-Quartz로부터의 직접적인 생성과 SiC로부터의 생성 등 2가지 경로에 의해 생성된다고 생각한다. 상기조건하에서 14시간 반응후 최종반응생성물은 약 90wt%의 Si₃N₄(α+β)와 10wt%의 β-SiC였다.

3.4. 반응생성물의 형태 및 비표면적

본 실험에서 합성한 β-SiC(+Al₂O₃) 및 β-SiC+Si₃N₄(α+β)의 미세구조사진을 Fig. 10과 11에 나타내었다.

Fig 10의 (a)는 수소분위기하 1,300°C에서 10시간 반응시의 최종생성물의 주사현미경사진으로 β-SiC 확인되는 구상입자들로 구성되어있고, (b)와 (c)는 수소와 질소의 혼합분위기하 1,350°C에서 7시간 반응시의 최종생성물의 주사현미경사진으로 그림에서 알 수 있듯이 질소의 분압이 커짐에 따라 Si₃N₄로 확인되는 침상입자가 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 또 Fig 11의 (a)는 Fig. 10의 (a)의 투과전지현미경사진으로 합성된 β-SiC의 입경이 약 0.13~0.68μm 범위인 것을 알 수 있고, 비표면적 측정치는 4.82m²/g이었다. Hase등^{13,14)}이 수중에서 분산한 클로이드상의 SiO₂와 평균입경 210Å의 carbon black을 사용하여 1,440°C에서 입경범위 0.1~0.28μm, 비표면적치 7.5m²/g의 β-SiC 분말을 얻은것과 비교하면, 본실험에서 합성한 β-SiC의 입자가 크다. 그러나 천연규석광의 분쇄공정을 강화하고 합성된 분말의 산처리여 유의하면 더 미세한 β-SiC 분말을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 11의 (b)는 Fig. 10(c)의 투과현미경사진으로써 구상과 침상입자가 얽혀있는 것을 볼 수 있으며, 또 비표면적 측정결과 3.37m²/g으로 앞서 합성한 β-SiC보다 입자가 큰 것을 알 수 있다.

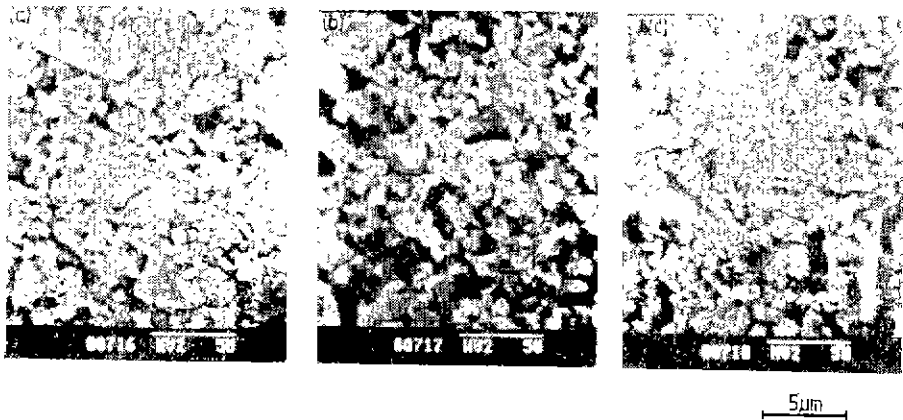


Fig. 10. Scanning electron micrographs of products.

- (a) C/SiO₂=4(molar ratio), H₂, 1, 300°C, 10h.
- (b) C/SiO₂=4(molar ratio), P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.3, 1, 350°C, 7h.
- (c) C/SiO₂=4(molar ratio), P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.7, 1, 350°C, 7h.

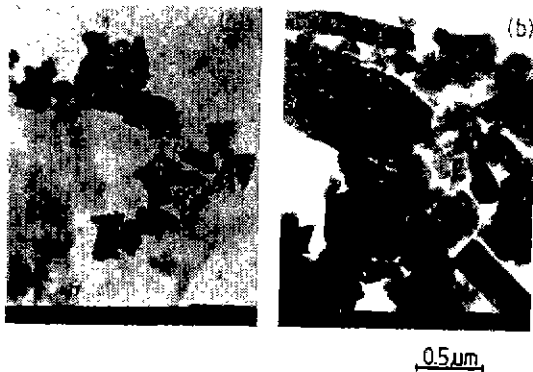


Fig. 11. Transmission electron microscopies of products.

- (a) C/SiO₂=4(molar ratio), H₂, 1, 300°C, 10h.
- (b) C/SiO₂=4(molar ratio), P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})=0.7, 1, 350°C, 7h.

4. 결 론

1, 300°C~1, 350°C의 온도범위에서 환원제로 graphite를 사용하여 제철규석의 탄소동시환원법에 의한 탄화 및 탄화질화거동을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄화생성물은 β-SiC, α-Al₂O₃, mullite, α-Quartz 등이었고, mullite와 α-Quartz는 중간생성물로서 탄화반응시간이 경과함에 따라 각각 α-Al₂O₃와 β-SiC로 진행되어갔다.

2. β-SiC의 생성최적탄소글비는 C/SiO₂(제철규석중의 SiO₂)=4이었고, 최적반응시간은 10시간이었으며, 이때 최종반응생성물은 β-SiC와 α-Al₂O₃(약 7.5wt%)이었다.

3. 탄화질화생성물은 Si₃N₄(α+β), β-SiC, Si₂N₂O, mullite, α-Quartz 등이었고, mullite, Si₂N₂O 및 α-Quartz 등은 중간생성물로서 탄화질화반응이 경과함에 따라 Si₃N₄(α+β) 및 β-SiC로 진행되어갔다.

4. 탄화질화반응시 반응시간과 P_{N₂}/(P_{N₂}+P_{H₂})의 비를 적절히 조절함으로써 SiC와 Si₃N₄의 생성비를 변화시킬 수 있었으며, 이 때의 결과는 JANAF Table의 열역학 data에 거의 일치함을 보여주었다.

5. β-SiC 합성시 최종반응생성물로 잔류한 Al₂O₃는 탄화질화반응시에 Si₃N₄(α+β)로 고용되었을 것으로 생각된다.

Reference

1. T. Hase and H. Suzuki, "Properties of Submicron β-SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(11) 541-6(1978).
2. F. F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si₃N₄-SiC Composite System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(9), 445-50(1973).
3. 安胤和雄, 米屋勝利, "シリコンセラミック材料の製造方法", *日本公開特許公報*, 昭 54-123110, 59-61(1979).
4. 千田 晃, 松平靖, 松本福二, "窒化けい素-炭化け

- い素系成型體の製造方法”, 日本公開特許公報, 昭 55-80783, 469-73 (1980).
5. 桂裕氏, 八田篤明, 上野治行他, “SiC-Si₃N₄系複合特殊耐熱セラミックス及びその製法”, 日本公開特許公報, 昭 56-104779, 425-37 (1981).
 6. 八田篤明, 上野治幸他, “SiC-Si₃N₄系複合特殊耐熱セラミックス及びその製造方法”, 日本公開特許公報, 昭 56-120574, 457-67 (1981).
 7. 久保田裕, 八田篤明, 上野治幸他, “β-SiC-Si₃N₄系複合特殊耐熱セラミックス及びその製法”, 日本公開特許公報, 昭 56-125276, 401-10 (1981).
 8. A. Hendry and K. H. Jack, “The Preparation of Silicon Nitride from Silica”, *Special Ceramics 6*, Ed. by P. Popper, Brit. Ceram. R. A., Stoke-on-Trent, 119-209 (1975).
 9. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, “Metallurgical Thermochemistry”, 5th ed., Pergamon Press, 378-83 (1979).
 10. I. Colquhoun, S. Wild, P. Grieveson, and K. H. Jack, “Thermodynamics of the Silicon-Nitrogen-Oxygen System”, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, ed. by Godfrey, 207-27 (1973).
 11. F. F. Lange, “Hot-Pressing Behaviour of Silicon Carbide Powders with Additions of Aluminium Oxide”, *J. Mat. Sci.*, (10) 314-20 (1975).
 12. S. C. Singhal and F. F. Lange, “Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(9-10) 433-5 (1975).
 13. D. R. Stull and H. Prophet, “JANAF Thermochemical Tables”, 2nd ed., U. S. Government Printing Offices, Washington D. C. (1971).
 14. T. Hase, I. Tomizuka, and H. Suzuki, “Observation of Submicron β-SiC Powder by Transmission Electron Microscopy”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88(3), 134-40 (1980).