

## 생왕겨를 이용한 실리콘 카바이드 합성

길경선 · 김종학 · 高仁用

全北大學校 工科大学 金屬工學科

### Synthesis of SiC Whiskers from Rice Hulls

Gyoung-Seon Kil, Jong-Hak Kim and In-Yong Ko

Dept. of Metal. Eng. Chun-buk Nat. Univ.

#### 요 약

왕겨와 활성탄을 출발물질로 하여 탄소열 환원법으로 SiC 휘스커를 합성하였다. 그리고, 이에 있어서 가수와 첨가제의 영향을 조사하였다. 실험온도는 1450°C 이었고 합성된 SiC 휘스커는 후처리 후 SEM, XRD 분석을 행하였다. 반응관내에 수소의 농도가 높을수록, 총유량이 클수록 휘스커의 생성율이 증가하였으며 가스의 유속이 Ar : H<sub>2</sub> = 300 : 45(cc/min)이고 NaF : CaF<sub>2</sub> = 1 : 1(몰비)가 되도록 혼합하여 첨가하고, Ni를 flake (1×1 mm)로 첨가한 경우에 가장 양호한 형태의 휘스커를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

SiC whiskers were synthesized from rice hulls and activated carbon by carbothermal reduction method. The effects of gases and various additives were studied. Carbothermal reduction to produce SiC whiskers was conducted at 1450°C and the synthesized SiC whiskers were examined using SEM and XRD.

The length of whiskers is increased with the increases of H<sub>2</sub> concentration and total gas flows. The most favorable form of SiC whiskers could be obtained in the following experimental conditions : Ar : H<sub>2</sub> = 300 : 45 (ml/min), SiO<sub>2</sub>(in rice hulls) : NaF : CaF<sub>2</sub> = 1:0.5:0.5(mole ratio) and the addition of Ni flakes (1×1 mm).

#### 1. 서 론

SiC 휘스커는 고온안정성 및 강도와 탄성이 우수한 재료로서 복합재료의 강화재료로 크게 주목받고 있다. SiC 휘스커의 합성에 관한 연구는 1970~80년 사이에 활발히 이루어졌고 미국과 일본에서는 이미 상업적 생산이 이루어지고 있지만 제조공정은 공개하지 않고 있다. 최근에도 휘스커의 길이와 직경의 제어와 생산성 향상을 위한 연구가 계속되고 있다. 국내에서 1987년에 기상반응법에 의한 SiC 휘스커의 합성에 관한 연구보고<sup>1)</sup>가 있었으나 생산에까지 이르지 못했고, 출발물질이 취급이 어렵고 값이 비싼 단점이 있었다. 미쉬건 대학의 L. Wang과 H. Wada의 연구팀은 실리카와 탄소 혼합물의 환원반응을 이용하여 SiC 휘스커를 합성하였다고 보고<sup>2)</sup>하였다. 본 연구에서는 원료의 공급이 쉬운 왕겨를 실리콘 Source로한 탄소열 환원에 의한 SiC 휘스커의 생

성반응을 대상으로 하여 최적의 반응촉진제를 선택하기 위하여 NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 등의 불화물을 반응계에 첨가하여 그 영향을 살펴보고 또한 Fe, Ni 등의 금속을 첨가하여 이에 따른 영향을 조사하였다.

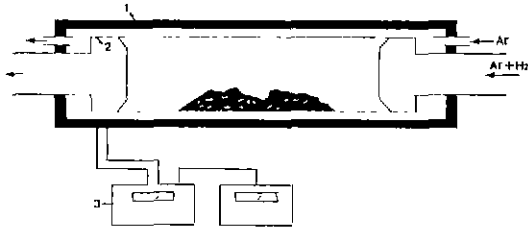
#### 2. 실험방법

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다.

시료를 탄소관 안쪽에 넣고 양쪽 끝을 밀폐한 후 양쪽의 채널을 통해 알곤과 수소를 자연배기되도록 하고 바깥쪽의 채널을 통해 알곤을 흘러보내 탄소관을 산소로부터 차단시키면서 목적하는 실험온도까지 가열한다. 원하는 온도에서 조건에 따라 일정시간 유지시킨 후 노냉한다.

실험조건은 다음과 같다.

반응온도 : 1450°C



1. Alumina tube. 2. Graphite tube. 3. Controller.

Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

시료조성 : SiO<sub>2</sub>(in rice hulls) : C=1 : 3(mole ratio)

주입가스 : 알곤 100~700 cc/min

수소 15~105 cc/min

반응시간 : 1~9시간

불화물의 종류 : NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>

첨가금속 : 철, 니켈

반응 후 생성물을 공기 중에서 800°C 에서 2시간 유지하여 미반응 탄소를 제거한 후 NaOH수용액으로 미반응 Si를 용출한다. 그리고, 생성물내에 잔류하는 SiO<sub>2</sub>는 불산을 이용하여 제거한다.

최종적으로 얻어진 시료의 형태를 주사전자현미경을 통하여 관찰하고 X-선회절기를 이용하여 분석을 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 왕겨의 구성성분

왕겨의 구성성분에 대해서는 Huston<sup>3)</sup>, Nelson<sup>4)</sup> 등의 식물학자들에 의해 연구되었고 그의 결과를 Table 1에 나타내었다.

이들의 연구에 의하면 왕겨의 주된 구성성분은 cellulose, lignin, hemicellulose 등이며 이들의 함량은 대략 85~92 wt%에 달하며 나머지 성분의 대부분은 SiO<sub>2</sub>라고 보고하였다.

왕겨내의 실리카를 이용하여 실리콘 화합물을 형성하는 연구는 1979년에 처음 시작되었다. 강상원<sup>5)</sup> 등은 왕겨의 표피층에 다량의 실리콘 화합물이 존재함에 착안하여 질화규소를 합성하는 실험을 수행하였다. 이들은 왕겨내에 무정형의 실리카가 존재하기 때문에 SiO<sub>2</sub>-C-N<sub>2</sub>계에서 질화규소를 합성하였다고 보고하였다. Sharma<sup>6)</sup> 등은 왕겨를 태운 재에 포함된 실리카의 양이 87~97 wt%에 이르며 이들은 주로 왕겨 표피에 존재함을 확인하고 탄화규소를 합성하였다. Okudani<sup>7)</sup>도 왕겨를 태운 재의 96.65 wt%가 실리카의 무게라고 보고하였다. 이들

Table 1. Main composition of rice hulls

main composition	Contents in rice hulls		
	Huston <sup>3)</sup>	Nelson <sup>4)</sup>	Sharma <sup>6)</sup>
Cellulose	34~44	42.2	43.3
Lignin	19~47	19.2	22.0
Hemicellulose	17~26	26.0	17.52

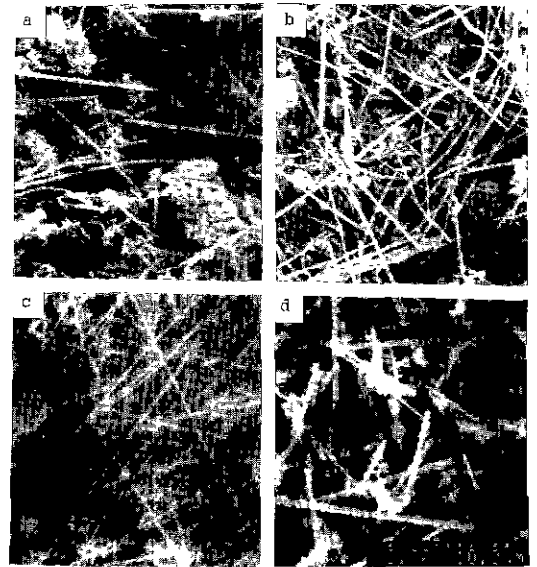


Fig. 2. SEM photographs of synthesized whiskers for various H<sub>2</sub> concentration.

(a) 10 vol% (b) 12 vol% (c) 15 vol% (d) 17 vol%

의 연구를 근거로 Tanaka<sup>8)</sup> 등은 실리카가 풍부하면서도 값고 다공성이 높은 왕겨와 탄소를 이용하여 탄화규소를 제조하는 방법으로 United State 특허를 출원하였다. Nutt<sup>9)</sup>도 역시 금속 불순물을 첨가하는 방법으로 왕겨로부터 탄화규소 휘스커를 성장시켰다고 보고하였다. 본 실험에서 사용한 왕겨는 태우지 않은 왕겨의 무게 중 12.1 wt%가 실리콘의 무게였다.

#### 3.2. 가스의 영향

반응에 직접적인 영향을 미치는 수소가스의 영향을 조사하기 위해 알곤의 유량을 일정하게 고정시킨 후 수소의 유량의 변화에 따른 휘스커의 형태를 조사하였다. Fig. 2는 알곤의 유량을 300 cc/min으로 일정하게 하고 수소농도를 10~17 vol%Ar로 변화시켜 실험하였다. 수소의 유량이 15 vol%Ar이 될 때까지는 휘스커의 직경이

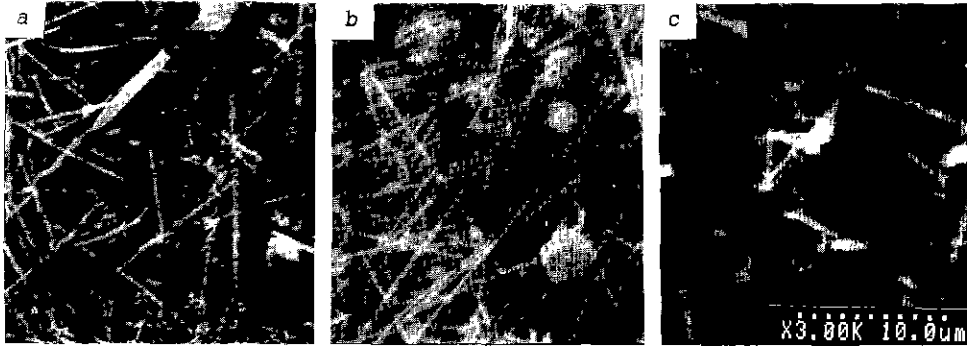


Fig. 3. SEM photographs of synthesized whiskers for various gas flow(Ar : H<sub>2</sub> cc/min).  
(a) 100 : 15 (b) 300 : 45 (c) 500 : 75

증가하고 곧게 성장한다. 그러나 그 이상이 되면 크기는 증가하지만 휘스커의 굵기가 균일하지 않게 성장한다.

이러한 현상이 나타나는 이유는 본 반응에서 수소가 고체 탄소를 탄화수소 가스 형태로 바꾸어 액상인 액적에 용이하게 공급하는 역할을 하기 때문이다. 따라서 수소의 유량이 증가할수록 탄화수소 가스의 생성이 많아지고 이에 따라 액적에 탄소공급이 원활해지므로 휘스커의 성장이 양호해지는 것으로 생각된다. 한편, Maeda<sup>10)</sup> 등은 반응초기에는 수소의 유량이 증가할수록 SiC 생성반응이 촉진된다고 하였으며 Millewski<sup>11)</sup>는 휘스커 끝에 있는 액적에 반응가스의 공급이 원활할 수록 휘스커의 성장이 촉진된다고 하였다. 본 실험의 결과는 위의 보고들과 일치한다. 그러나, 수소의 유량이 과량으로 증가하면 반응에 필요한 탄화수소가스 이외의 가스들이 발생하여 오히려 휘스커의 생성을 억제하는 것으로 생각된다. 가스 총유량의 영향을 조사하기 위해 알곤의 유량을 100~700 cc/min으로 변화시키고 수소농도를 15 vol%Ar으로 일정하게 유지시켜 휘스커를 합성하여 Fig. 3에 결과를 보이고 있다. 가스의 총 유량이 345 cc/min까지는 휘스커의 굵기가 가스량의 증가에 따라 굵어지고 형태가 양호해지지만 그 이상이 되면 가스의 총유량이 증가할 수록 휘스커의 수율과 굵기가 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 가스의 유량이 증가할 수록 반응가스들이 많이 생성되어 반응에 필요한 가스의 공급이 원활해지기 때문으로 생각된다. 그러나, 가스의 총 유량이 345 cc/min 이상으로 증가되면 반응관내에서 가스의 유속이 증가하여 가스들이 반응하기에 충분한 시간동안 반응관내에 체류하기 어렵기 때문에 휘스커의 생성을 저해하는 것으로 생각된다.

### 3.3. 불화물의 영향

반응을 촉진하기 위하여 첨가하는 불화물의 종류와 첨가량에 따른 영향을 조사하였다. Wang<sup>2)</sup> 등은 시료의 양이 SiO<sub>2</sub> : C : NaF=1 : 3 : 1(몰비)의 비율로 혼합된 경우에 휘스커의 생성이 가장 양호하였다고 보고하였으며 본 실험에서도 이와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 4는 실리콘 source로 왕겨를 사용하여 합성한 휘스커의 형태를 조사한 사진으로서 NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>을 왕겨속의 실리콘과 같은 몰비가 되도록 각각 첨가하여 첨가한 불화물의 종류에 따른 영향을 조사하였다. 불화물을 첨가하지 않은 경우에는 휘스커가 거의 생성되지 않았다. 그러나, 불화물을 각각 첨가한 경우에는 NaF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> 순으로 휘스커의 생성이 양호하였으며 NaF와 CaF<sub>2</sub>를 NaF : CaF<sub>2</sub>=0.5 : 0.5(몰비)가 되도록 혼합하여 첨가한 경우에는 앞의 모든 경우보다 휘스커의 생성이 양호하였다. 이것은 불화물의 존재로 인해 저융점의 Fluoro Silicate가 형성되어 SiO, SiF<sub>4</sub>가스의 기화가 촉진되어 액적에 Si의 공급이 원활해지기 때문인 것으로 생각된다.

또, 첨가한 불화물의 종류에 따른 휘스커의 형태와 수율의 차이는 첨가한 불화물의 종류에 따라 형성되는 Fluoro silicate의 종류와 그의 열역학적 특성차이 때문인 것으로 생각되지만 이를 뒷받침 하기에 충분한 자료는 제시되지 못하고 있는 실정이다.

### 3.4. 첨가금속의 영향

휘스커 성장의 시작점이 되는 액적의 형성을 돕기 위하여 철과 니켈을 여러가지 형태로 첨가하여 그에 따른 영향을 조사하였다.

Fig. 5는 첨가금속의 종류에 따른 탄화수소 휘스커의 형태이다. 금속을 각각 SiO<sub>2</sub>의 1~5 wt%씩 첨가하였으나 금속의 양에 따른 휘스커의 형태는 큰 차이가 없었다.

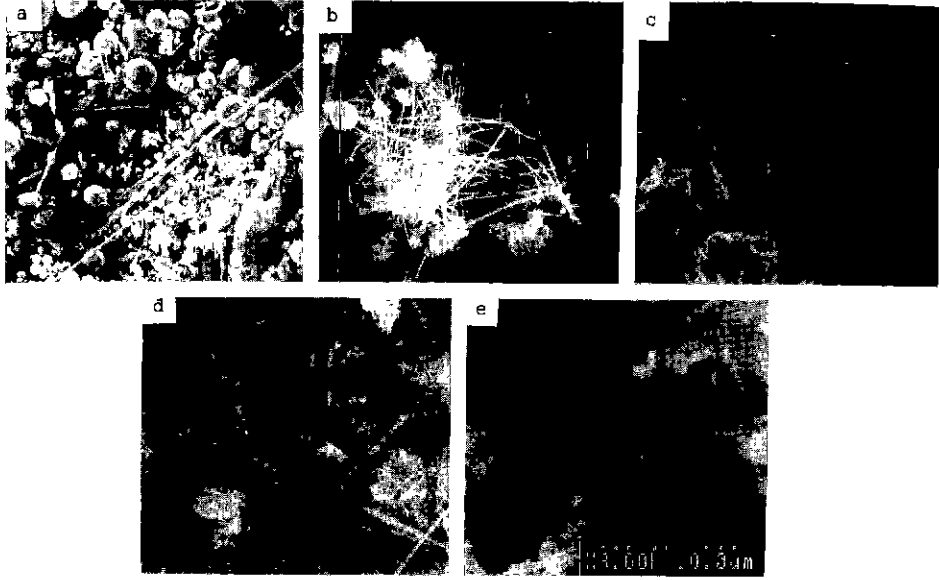


Fig. 4. SEM photographs of synthesized whiskers for addition of different flouride.  
 (a) no addition (b) NaF (c) CaF<sub>2</sub> (d) AlF<sub>3</sub> (e) NaF+CaF<sub>2</sub>

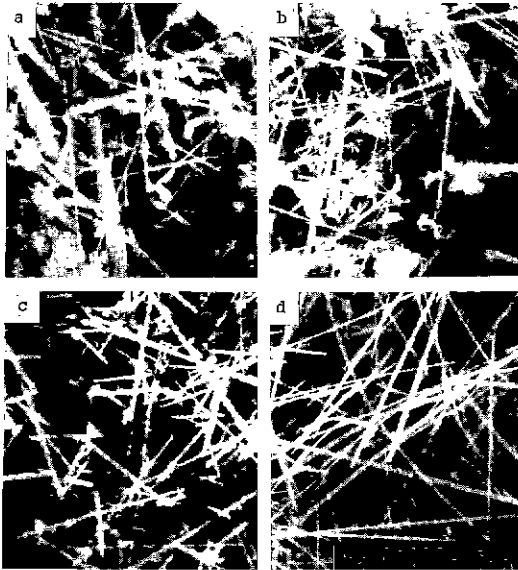


Fig. 5. SEM photographs of synthesized whiskers for addition of different metal.  
 (a) FeCl<sub>3</sub> (b) Fe powder (c) Ni powder (d) Ni flake

그러나 첨가한 금속의 종류에 따른 휘스커의 형태와 크기에는 상당한 차이가 있었다. FeCl<sub>3</sub>를 첨가하였을 때 평균적으로 직경은 0.0163 μm, 길이는 9 μm이었으며 철

분말(100 mesh)의 경우 직경은 2.4~6 μm, 길이는 12~21 μm이었다. 그리고 니켈을 flake(0.1×0.1 cm)형태로 첨가하였을 때는 직경은 6 μm이었고 길이는 20~60 μm이었다. 반면에 니켈을 100 mesh의 분말로 첨가하였을 때에는 직경이 3.2 μm, 길이가 24 μm이었다.

여기에는 철과 니켈을 100 mesh로 첨가한 경우에 형성된 휘스커의 직경과 길이가 비슷하고 첨가된 금속의 입자가 클수록 얻어진 휘스커의 직경과 길이가 증가하는 것을 알 수가 있다. 이로부터 휘스커의 성장은 첨가금속의 종류보다는 형태에 더욱 의존한다고 생각된다.

천이금속을 첨가한 경우에 생성된 휘스커의 X-ray 분석결과는 Fig. 6에 나타내었다. 모두 β-SiC(3C형)의 피크를 나타내고 있으며 첨가된 금속의 종류에 따라 약간의 강도차를 보이고 있지만 천이금속이 첨가되지 않은 경우의 X-ray 분석결과와 거의 차이가 없었다. 이것은 첨가된 금속의 양이 왕겨무게의 5 wt%이하로 너무 적기 때문에 특정금속의 회절피크는 나타나지 않지만 SiC의 형성에는 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.5. 시간의 영향

시간에 따른 휘스커의 길이변화를 조사하기 위하여 앞의 실험결과를 토대로 하여 왕겨 중의 SiO<sub>2</sub> : C : NaF = 1 : 3 : 1, Ar : H<sub>2</sub> = 300 : 45 cc/min, 1450°C 조건에서 시간을 변화시켜가며 휘스커의 형태를 조사하였다.

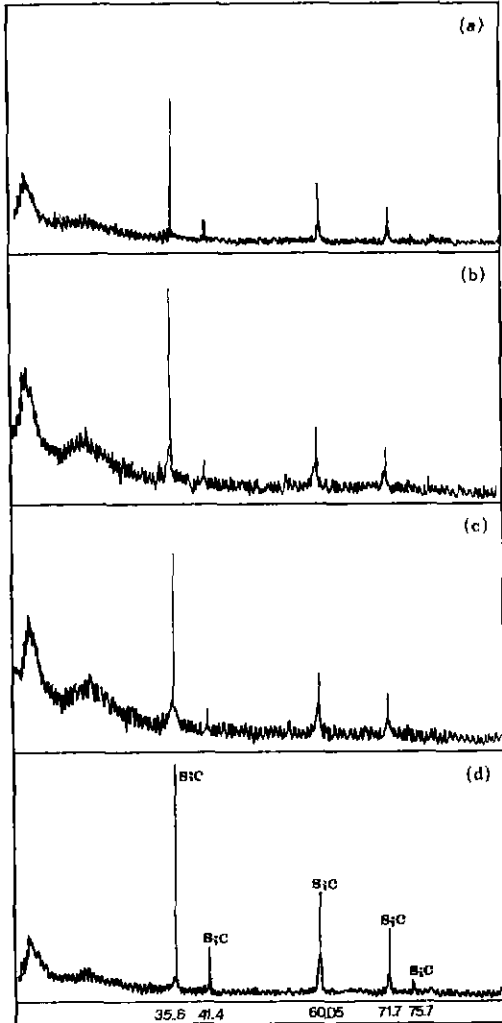


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the whiskers synthesized by the addition of different metals. (a) FeCl<sub>3</sub> (b) Fe powder (c) Ni powder (d) Ni flake

이에 따른 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 시간에 따른 휘스커의 길이는 평균적으로 1시간 유지했을 때 9.75 μm, 3시간 유지했을 때 12 μm, 5시간 유지했을 때 19.4 μm, 9시간 유지했을 때 25.5 μm이었다. 시간이 증가할 수록 휘스커의 길이가 증가하는 데 이것은 반응에 필요한 시간이 충분하였기 때문으로 생각된다. 그러나 시간이 증가하여도 굵기에는 큰 차이가 없었다. 이것은 휘스커의 굵기는 처음에 생성된 액적의 크기에 의해 결정되며 액적의 크기는 반응초기의 가스조성이나 첨가한 불화물 또는 천이금속 등에 의존하기 때문인 것으로 생각된다.

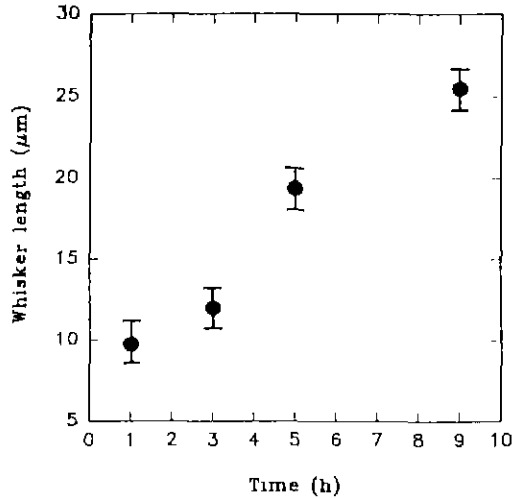


Fig. 7. Effect of holding time on the length of SiC whisker.

#### 4. 결 론

본 연구에서 경제적인 탄화규소 휘스커의 합성에 대한 공업적 기초자료를 확보하기 위하여 왕겨를 실리콘源으로 하여 탄화규소 휘스커의 생성기구와 성장에 대하여 조사하고, 이때 공급한 가스의 종류와 유량, 첨가한 불화물과 금속의 종류와 양이 탄화규소 휘스커의 생성물 및 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 생성된 휘스커는 후처리 후 주사전자 현미경과 X-ray회절분석기로 분석하였다.

위 실험에서 가스, 첨가물의 변화에 따른 탄화규소 휘스커의 형태 및 길이차이에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 공급한 알콘과 수소가스의 총 유량이 345 cc/min, 이중 수소의 유량이 총 유량의 15 vol% 일때 휘스커의 생성이 가장 양호하였으며 NaF와 CaF<sub>2</sub>를 SiO<sub>2</sub> : NaF : CaF<sub>2</sub> = 1.0 : 0.5 : 0.5(몰비)가 되도록 혼합하여 첨가하였을 때 휘스커의 성장이 촉진되었다. 또한, 천이금속을 flake형태로 첨가하였을 때 굵고 균일한 형태의 휘스커를 얻을 수 있었다. 그리고 휘스커의 길이는 시간에 따라 증가하지만 직경은 시간에 무관하였다.

#### 후 기

본 연구는 1992년도 문교부·학술진흥재단 자유공모과제 연구비의 지원으로 이루어졌습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 박광원: "기상반응법에 의한  $\beta$ -SiC 휘스커의 합성에 관한 연구", 박사학위논문 인하대학교 (1987).
2. L. Wang, H. Wada and T.Y. Tien: "Synthesis of SiC whiskers from SiO<sub>2</sub>", *Ceramic Powder Science III*, published by the *Am. Ceram. Soc. Inc.*, 291.
3. D.F. Houston: "Rice Hulls", in rice chem. and Tech. *Am. Assoc. Cereal Chem. Inc.*, St. Pa MN, (1972). 301.
4. G.H. Nelson, L.E. Talley, and S.I. Androvsky: "Chemical composition of grain and seed hulls, Nut shells, and Fruit pits." *Trans. Am. Assoc. Cereal chemists*, 58 (1950).
5. 강상원, 천성순: "구신황겨로부터 질화규소 형성에 관한 속도론적 연구" *한국요업학회지* 16 (1979) 99.
6. N.K. Sharma and Wendell S.Williams: "Formation and Structure of Silicon Carbide Whiskers from Rice Hulls", *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 715.
7. T. Okudami: *J. Fine Ceramics*, (1986) 24.
8. Tanaka et al.: United States Patent Number; 4, 504, 453.
9. S.R. Nutt: "Microstructure and Growth Model for Rice-Hull Derived SiC whiskers", *J. of the Am Ceram. Soc.*, 71[3] (1988).
10. E. Maeda, T. Funahashi and R. Uchimura: "Growth Mechanism of SiC Whiskers Synthesized from Silica and Carbon," *日本セラミックス協會 學術論文誌*, 97 (1989) 1505.
11. J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic, S.R. Skaggs: "Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process", *J. Mat. Sci.*, 20 (1985) 1160.