

## 고온연소합성을 이용한 섬유형 탄화규소의 합성

최 용

선문대학교 재료금속공학부

### Combustion Synthesis of Fibrous Silicon Carbide

Yong Choi

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840

(1997년 12월 29일 받음, 1998년 4월 20일 최종수정본 받음)

**초 록** 장경비가 큰 탄화규소를 탄소와 규소간의 고온연소반응으로 제조하기 위하여 공정변수에 따른 연소거동과 미세조직의 변화를 조사하였다. 연소합성된 생성물은 주로  $\beta$ -SiC이며 연소반응이 충분히 진행되지 못하였을 경우에는 미량의 잔류 반응물과  $\alpha$ -SiC가 관찰되었다. 생성된 탄화규소의 평균입도는 약  $5\mu\text{m}$ 로 작았으며,  $1300^\circ\text{C}$  이상의 예열 조건에서 장경비가 30 이상인 탄화규소를 합성할 수 있었다. 압분 강도가 69MPa인 분말의 성형체에서 평균 연소 온도와 평균 전파 속도는 각각 약  $1425^\circ\text{C}$ 와  $2.1\text{mm}/\text{sec}$  범위이며, 연소 온도는 흑연 분말을 사용하였을 경우가 탄소 섬유를 사용한 경우보다 약  $10^\circ\text{C}$  높았다. 연소 반응을 임의로 중단시킨 시편의 계면을 EDX와 Auger 전자 현미경으로 분석한 결과 상호 확산층이 관찰되지 않았다. 이는 탄화규소의 연소합성이 용해-석출 모델에 의하여 진행됨을 시사한다. 예열 온도에 따른 연소 반응 중의 온도 분포를 유한 요소법으로 해석함으로써  $2500^\circ\text{C}$ 의 초기 연소 개시 온도에 대하여 예열 온도  $300^\circ\text{C}$ 에서는 연소파가 거의 전파할 수 없으며 예열 온도가  $1300^\circ\text{C}$ 에서는 시료 내부에 자체 전파가 가능한  $2000^\circ\text{C}$  이상의 온도 구역이 존재함을 알았다.

**Abstract** In order to fabricate fibrous silicon carbide by a combustion reaction and to study the microstructural development during the reaction, the combustion behavior and the microstructural observation with various processing parameters such as initial reactant shape and preheating temperature were carried out. X-ray diffractometry showed that the final product was mainly  $\beta$ -SiC, and small amount of unreacted reactants and  $\alpha$ -SiC were also observed in quenched samples. The average grain size of the silicon carbide was about  $5\mu\text{m}$ , and fibrous silicon carbide with the aspect ratio of larger than 30 was finally synthesised by preheating above  $1300^\circ\text{C}$ . Average propagating rates and combustion temperature of the pellets prepared by 69MPa compacting pressure were about  $2.1\text{mm}/\text{sec}$  and  $1425^\circ\text{C}$ , respectively. The combustion temperature was about  $10^\circ\text{C}$  higher for the samples containing graphite powders than those with carbon fibers. Chemical analysis by Auger electron microscopy and EDX revealed that an interdiffusion layer was not present at the interface between reactants and products. These results support the solution-precipitation model of silicon carbide synthesis. The temperature distribution of the cylindrical specimen estimated by FEM showed that the combustion wave is hard to propagate at the initial temperature of  $300^\circ\text{C}$ , however, it may be able to self-propagate above the preheating temperature of  $1300^\circ\text{C}$ .

### 1. 서 론

탄화규소(SiC)는 높은 경도와 열적 안정성이 있기 때문에 연마용 소재로 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 장경비(aspect ratio)가 매우 큰 탄화규소 섬유(fiber)나 휘스커(whisker)는 특성의 방향성(anisotropy) 때문에 구조용 복합재료의 보강재(reinforcement)로 이용되며, 핵융합로의 제1벽, 고성능 필터 및 각종 세라믹 절연 재료 등으로 사용될 수 있는 소재이다.<sup>2,3)</sup> 기존의 탄화규소 섬유나 휘스커의 제조 방법은 (1) VLS법(Vapor Liquid Solid process),<sup>4)</sup> (2) 탄소환원 탄화반응법(carbothermic process)<sup>5)</sup> (3) 기상 반응법(chemical vapor process),<sup>6)</sup> (4) 규소환원 탄화반응법(silicothermic process)<sup>7)</sup> 등이 알려져 있다. VLS 법은 고상의 탄소 기판위에 규소를 함유한 기체를

주입하여 탄화규소를 성장시키는 방법으로 흑매를 사용하며 원하는 크기와 길이의 휘스커를 제조할 수 있으나 생산성이 낮은 단점이 있다. 탄소환원 탄화반응법은 규소를 포함한 산화물을 환원 및 탄화시켜 탄화규소 휘스커를 얻는 방법으로 생산성은 높으나 순도가 낮은 단점이 있다. 기상 반응법은 실렌( $\text{SiH}_4$ )과 같이 규소를 포함한 물질을 메탄가스( $\text{CH}_4$ )와 같이 탄소를 함유한 기체와 반응시켜 탄화규소 휘스커를 얻는 방법으로 순도가 높은 제품을 만들 수 있으나 생산성이 낮은 방법이다. 규소환원 탄화반응법은 규소 화합물을 일산화탄소로 환원시키는 방법으로 가스 분압의 의존도가 크고 휘스커의 생산성이 낮은 단점이 있다. 이들의 방법중 탄소 환원 탄화반응법을 제외하고는 생산성이 낮아서 실용화되지 않고 있다. 한편 소재 개발의 선진국에서는 SHS(Self-propagating High Temperature Synthesis)

법에 의한 소재의 합성 방법을 많이 연구하고 있다. SHS 방법은 일종의 고온 연소 합성법 (combustion synthesis) 으로서 고융점 무기 화합물이나 금속간 화합물을 구성하는 원소간의 화학 반응이 일어날 때 발생하는 강한 발열 반응열 (exothermic heat) 을 이용한 재료합성 방법으로 원료 혼합 분말의 한 끝에 화학 반응을 일으켜 연소파 (combustion wave) 를 자기 전파 (self-propagating) 시킴과 동시에 잉여 반응열을 소결작용에 이용하는 것이다. 고융점 무기 화합물이나 금속간 화합물이 SHS 방법으로 합성될 때, 연소 온도가 약 2500°C 이상이고 전파 속도가 보통 수 mm/sec 단위이므로 연소파가 전파할 때 표면의 저융점 불순물은 기화될 수 있다. 따라서 SHS 방법은 단시간에 고순도의 고융점 물질을 합성할 수 있는 장점이 있으나 연소파의 전파로 인하여 생성물의 밀도가 낮은 단점이 있다. 현재 합성 가능한 물질은 탄화규소와 같은 탄화물, 산화물, 질화물, 금속간 화합물 등 약 160 종 이상으로 알려져 있으나, 연소 합성중의 연소파의 거동을 조절하여 연소 생성물의 미세조직을 조절한 연구는 많지 않다.<sup>8~10,16)</sup>

최근 들어 Y. Choi와 M.E. Mullins 등이 SHS 방법을 이용하여 반응중의 연소파의 거동을 조사하고 탄화 티타늄의 미세조직의 성장기구를 조절함으로써 탄화 티타늄의 섬유와 휘스커를 제조할 수 있음을 보였다.<sup>11)</sup> 또한 연소합성된 섬유와 휘스커는 잉여 발열량에 의해 소결되어 일부 다공질의 미세조직 (porous microstructure) 을 갖으므로 각각의 분체로 분리하는 분류 공정을 개발하여 최종적으로 장경비가 100 이상의 휘스커를 얻었다.<sup>12~15)</sup> 이와 같이 연소 합성물의 미세 조직 변화는 연소파의 거동을 조절함으로써 가능하다. 연소파의 거동은 가연성 반응물 (reactant) 의 성분, 조성, 크기, 밀도, 압분 강도, 혼합도, 회석도 등의 초기 조건과, 연소 중의 연소 반응 구간 (reaction zone) 에서의 고상-기상 반응 또는 고상-액상 반응과 같은 반응의 종류, 중간 생성물의 특성 및 열팽창, 연소파 이동에 따른 응력 이완 (stress relaxation), 연소 온도 (combustion temperature), 연소 구간의 크기 등의 연소 조건과, 연소후의 연소파 선단에서의 열전달 (heat transfer) 및 물질 확산 (diffusion) 등을 고려하여 예측할 수 있다. 해석적 취급에서는 질량 보존, 운동량 보존 및 에너지의 보존을 우선 생각하고 동시에 화학 반응에 관여하는 화학종의 열역학적 안정성 (thermodynamic stability) 도 고려하여야 한다. 고온 연소반응 중에 연소파 (combustion wave) 의 전파 거동은 TT 법 (Two-Thermocouple method) 과 같은 실험에 의한 측정과 연소론 (combustion theory) 에 근거한 이론적 고찰로 취급된다.<sup>10,11)</sup> 특히 연소 합성물의 미세조직의 변화를 연구하기 위하여서는 다양한 실험 변수간의 복잡한 관계를 고려할 때, 연소파 거동의 실험적 관찰보다는 연소론에 근거한 수학적 해석이 선행되어야 최적 연소 조건을 구할 수 있다. 한편 현재 알려져 있는 탄화규소의 연소합성기구 (mechanism) 는 확산이 율속단계인 구각 (shrinking-core) 모델과 과포화된 액상에서 탄화규소가 석출되는 (2) 용해-석출 (solution-precipitation) 모델로 크게 분

류되어 있으며 탄소의 확산이나 규소의 확산 방향에 관하여 상반된 결과가 보고되어 있다.<sup>16~18)</sup> 따라서 본 연구의 목적은 섬유형 탄화규소를 제조하는 공정 조건을 설정하고 탄화규소의 연소합성기구를 연구하는데 있다. 이를 위하여, 장경비가 큰 탄화규소를 연소합성방법으로 제조하고, 주사전자현미경과 Auger 전자현미경을 이용하여 미세조직 관찰과 성분 분석을 수행하였으며, 연소론에 근거한 수학적 해석을 통하여 예열온도에 따른 연소온도의 분포를 조사하였다.

2. 실험 방법

고온 연소합성에 의한 탄화규소의 합성 및 합성 기구를 연구하기 위하여 원료 분말의 칭량, 혼합, 압분, 연소, 분석 순으로 수행하였다. 그림 1은 연소합성에 의한 탄화규소 제조공정도이다. 제조 공정은 크게 시료 준비, 혼합, 성형, 연소 합성, 분리, 미세조직 관찰 및 성분 분석으로 구성되어 있다. 원료 분말의 순도 및 관련 물리적 특성은 표 1에 있다. 본 연구에서는 규소 (Si) 분말과 3종류의 흑연 분말

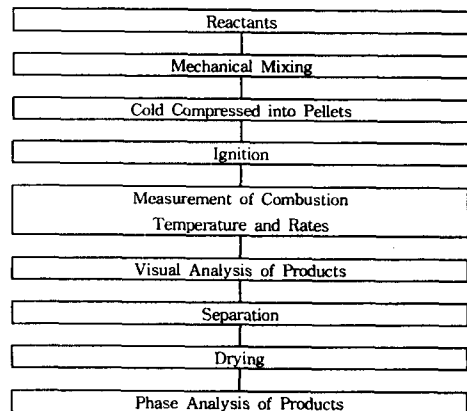


Fig. 1. Block Diagram of the Combustion Synthesis Process

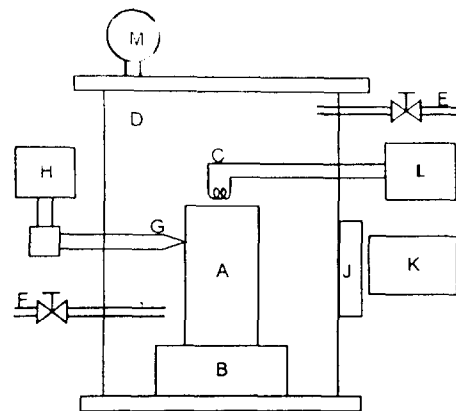


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus  
 A : sample  
 B : preheater  
 C : ignition coil  
 D : reaction chamber  
 E : gas in  
 F : gas-out  
 G : thermocouples  
 H : data acquisition system  
 J : windows  
 K : video monitoring system  
 L : controller  
 M : vacuum gauge

Table 1. Some selected properties of reactants.

Substances	Si	C(powder)	C(fiber)	C(fiber)
Manufacturer	Aldrich	Aesar	Stackpole	Kobe steel
Purity[%]	99.999	99.99	99.99	99.99
Size	-325mesh	<2 $\mu$ m	dia. 8 $\mu$ m length 100 $\mu$ m	dia. 0.3 $\mu$ m length 25 $\mu$ m
Density[g/cm <sup>3</sup> ]	2.33	2.26	1.83	-
Melting Point[ $^{\circ}$ C]	1685	3550	-	3659

(graphite powders) 또는 탄소 섬유(carbon fiber)가 사용되었다. 규소 분말은 99.999%의 고순도이며 평균입도는 약 45 $\mu$ m이었다. 원료인 규소 분말과 흑연 분말 또는 탄소 섬유를 화학적 정량비(stoichiometric ratio)로 칭량하고 볼밀(Spex 2000)을 이용하여 5분간 헥산(n-hexan) 용액에서 습식 분쇄 혼합하였다. 혼합된 분말은 평균 입도를 측정(Micrometrics, Sedigraph 5100)한 후 69 MPa의 단일 압축으로 직경 10 mm인 원통형 성형체로 성형하였다.

압분 성형된 반응물을 고온 연소합성 장치에서 연소반응시켰다. 그림 2는 본 실험에서 사용한 연소합성 장치의 개괄도이다. 이 장치의 주요 부위는 반응로(chamber), 반응을 일으키는 점화장치(ignition coil), 진공 장치, 반응로의 분위기 조절 장치, 연소파의 전파 억제 장치, 열전대와 연결된 자료 입력장치(data acquisition unit)이다. 연소합성을 위하여 장입된 원통형의 압분체를 반응로에 장입하고 텅스텐 필라멘트로 구성된 점화장치를 상단 표면에 접촉시키고 옆면에는 W-W/Re 열전대를 접촉시켰다. 반응로의 분위기 조절을 위하여 진공도를 10<sup>-6</sup>torr 이하로 유지시키고 불활성 아르곤 가스를 장입하는 방법으로 3회 반복하였고, 예열중에 규소의 증발을 억제할 목적으로 반응로의 압력을 10<sup>-4</sup>torr로 유지하였다. 반응이 진행되는 동안 연소온도는 열전대와 광온도계(optical pyrometer, Cabinet, PA)를 이용하여 측정하였으며, 반응이 진행되는 현상을 자료입력장치와 연결된 비디오 카메라로 촬영하면서 관찰하였다. 관찰 결과를 디지털 레코더(panasonic 2000)로 인화하여 시간당 연소파 선단의 이동 거리를 사진 판독하여 반응속도를 측정하였다. 연소반응 후의 생성물의 상(phase)을 X-선 회절기(Rigaku)를 이용하여 분석하였다. 상 분석용 시편은 연소합성된 생성물을 볼밀(ball mill)로 분쇄하여 미분화하여 사용하였다. 분석은 Cu target의 K $\alpha$ 선을 이용하여 수행하였다. 생성물의 미세조직은 주사 전자현미경(Jeol 2400)을 이용하여 관찰하였다. 생성물의 성분은 EDS(Oxford)로 분석하였으며 반응물과 생성물의 계면의 성분은 반응을 임의로 중단시킨 시편에 대하여 Auger 전자 현미경(VG 2400)으로 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 미세조직 관찰 및 상분석

그림 3은 반응물을 Spex mill을 이용하여 5분, 분쇄 혼합한 후 입도분석기(Micrometrics, Sedigraph 5100)를 이용하여 측정된 반응물의 평균 입도이다. 표 1에서와 같이 초기 원료 분말의 평균 입도는 규소 분말이 약 45 $\mu$ m이었으

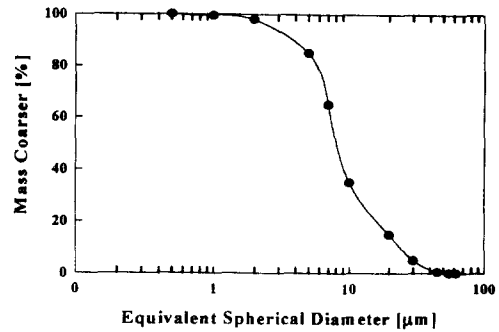


Fig. 3. Cumulative particle size distribution of reactant mixture of silicon and graphite powders

나, 그림 3에서와 같이 Spex mill로써 5분 혼합 분쇄한 후에는 평균 입도가 약 7 $\mu$ m로 미소하게 분쇄되어 있음을 알 수 있다.

고온 연소합성에 의한 탄화규소의 합성 및 합성 기구를 연구하기 위하여 반응중의 연소 온도와 연소 속도를 측정하였다. 본 연구에서는 예열(preheating)을 하지 않았을 경우에는 연소 반응이 시료 압분체에 전체적으로 균질하게 진행하지 않았으므로 직경 10mm의 압분체인 반응물을 약 1300 $^{\circ}$ C 이상으로 예열하고 텅스텐 코일로 된 열선으로 연소합성시켰다. 그림 4는 반응물의 압분체를 통하여 연소파가 진행되는 상황을 비디오 카메라로 관찰하고 디지털 레코더로 인화한 것이다. 그림 4에서 밝은 구역은 고온의 반응합성구역(reaction synthesis zone)으로서 연소파 선단을 나타낸다. 그림 4에서와 같이 반응합성구역은 연소파가 진행된 후에는 냉각되어 어두워지며 연소파는 시료 압분체에 비교적 균질하게 전파한다.

원료 분말에 따른 평균 연소 온도와 평균 연소 속도가 표 2에 있다. 표 2에서와 같이 연소 온도는 흑연 분말을 사용

Table 2. Composition of reactant powder mixtures, measured average combustion temperatures, and average propagation rates

#	mole ratio				T <sub>max</sub> [ $^{\circ}$ C]	velocity [mm/sec]
	Si <sup>#</sup>	C <sub>(p)</sub> <sup>+</sup>	C <sub>(f)</sub> <sup>++</sup>	C <sub>(f)</sub> <sup>#</sup>		
1	1	1	-	-	1425	2.1
2	1	-	1	-	1415	2.0
3	1	-	-	1	1418	2.0

Si<sup>#</sup>: Aldrich, -325mesh

C<sub>(p)</sub><sup>+</sup>: Union Carbide powders, <2 $\mu$ m

C<sub>(f)</sub><sup>++</sup>: Stackpole, diameter 8 $\mu$ m, length 100 $\mu$ m

C<sub>(f)</sub><sup>#</sup>: Kobe Steel, diameter 0.3 $\mu$ m, length 25 $\mu$ m

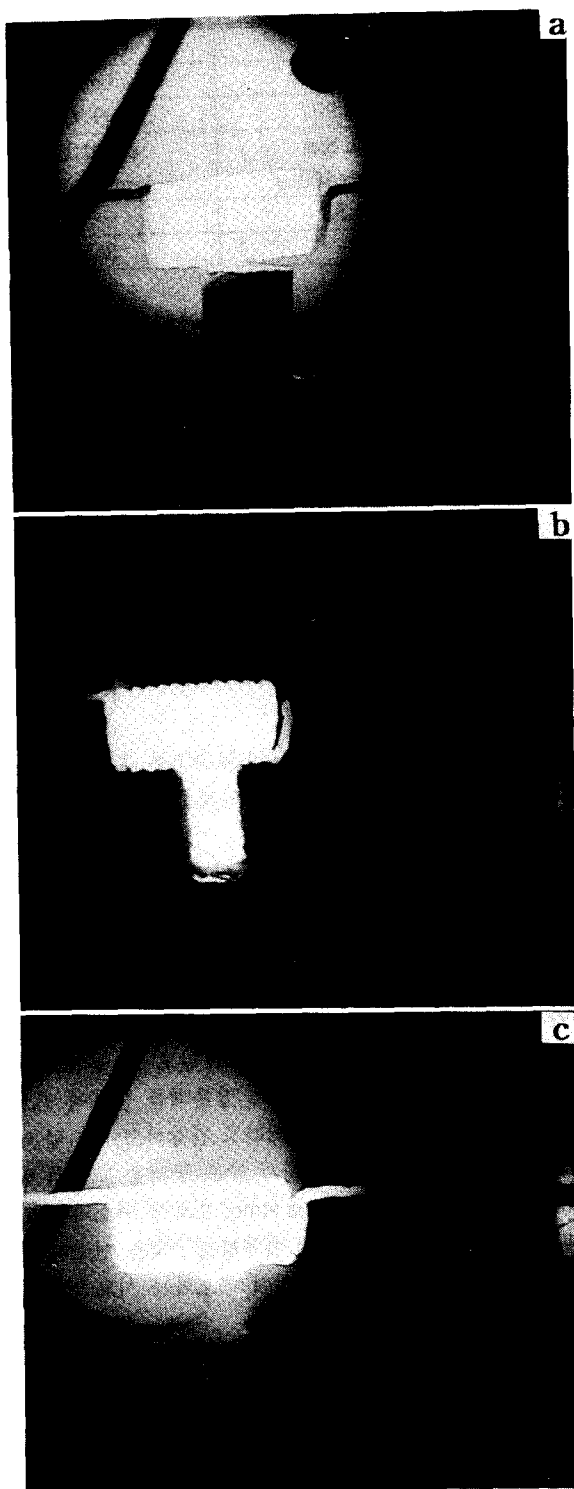


Fig. 4. Combustion wave propagation behavior observed by video camera (a) ignition (b) reaction propagation (c) after reaction

한 경우는 약 1425 °C이며 탄소 섬유를 사용하였을 경우에는 약 1415~1418 °C로 비교적 낮았다. 평균 연소 속도는 흑연 분말을 사용한 경우가 비교적 빠르게 관찰되었으나 측정 오차를 고려할 때 약 2.0 mm/sec로 비교적 유사한 크기였다. 이상으로부터 동일한 원소 분말이라도 평균입도가 작은 반응물의 경우가 비교적 수월하게 연소됨을 알 수 있

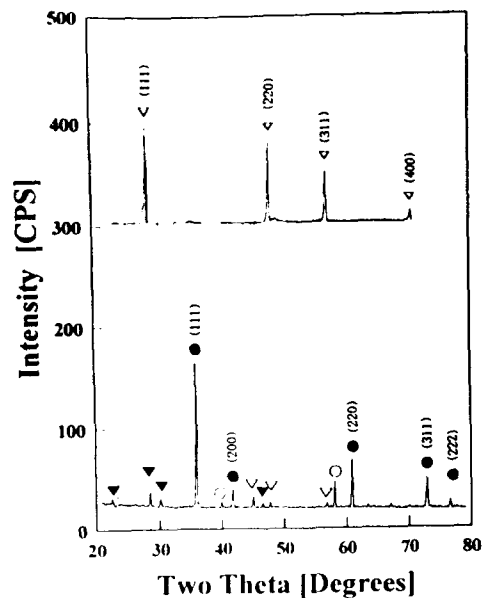


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of the combustion reactant and product (● :  $\beta$ -SiC, ○ :  $\alpha$ -SiC, ▼ : SiO<sub>2</sub>, ▽ : Si)

으며 이는 연소과가 진행되는 비표면적과 관련있는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup>

일반적으로 미세한 흑연 분말과 규소 분말을 연소합성시키면 완전한 탄화규소가 합성되는 것으로 보고되어 있다.<sup>16)</sup> 본 연구에서는 탄화규소의 연소합성 기구를 연구하기 위하여 우선 장경비가 큰 탄소 섬유와 규소 분말을 이용하여 연소합성 시키고 이것의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 생성물인 탄화규소가 반응물인 탄소 섬유와 규소의 계면에서 생성되어 성장하므로 반응이 진행될수록 반응물의 확산거리가 증가하여 반응 속도가 점차 억제될 수 있는데, 장경비가 큰 탄소 섬유를 이용하면 반응의 진행 정도를 미시적으로 쉽게 관찰할 수 있다. 그림 5는 직경에 8 $\mu$ m인 탄소섬유와 규소의 연소반응 전과 후의 반응물과 생성물의 상(phase)을 X-선 회절기(Rigaku)를 이용하여 분석한 결과이다. X-선 회절선에서와 같이 반응전에는 규소의 회절선이 관찰되지만 반응 후 생성물에는  $\beta$ -SiC의 회절선이 주로 관찰되고 있으며 미량의 Si와  $\alpha$ -SiC의 회절선이 관찰되었다. 이와 같은 미량의 규소의 회절선이 존재하는 것은 잔류 반응물에 의한 것으로서 이는 연소과가 압분체의 표면에서는 충분히 전과하지 못하였음을 시사한다. 한편 준안정상(metastable phase)인  $\alpha$ -SiC이 미량 관찰된 것은 연소과의 빠른 전과로 인하여 안정상인  $\beta$ -SiC이 충분히 생성되지 못한 것으로 사료된다.

그림 6은 연소중에 반응을 억제시킨 후에 탄소 섬유 표면에 존재하는 생성물의 고배율의 주사전자현미경 사진과 관찰된 생성물의 경계부위를 EDX로 성분 분석한 결과이다. 비록 EDX에 의한 정량적 분석 결과에는 WDS 보다 큰 오차를 보인다하여도 정성 분석은 가능하다. 그림 7의 결과와 같이 탄소 섬유 표면에 결정으로 관찰된 생성물은 탄소와 규소의 화합물임을 알 수 있으며 경계부는 탄소임을 알 수 있다. 그림 8은 Auger 전자현미경(VG 2400)으로 탄소

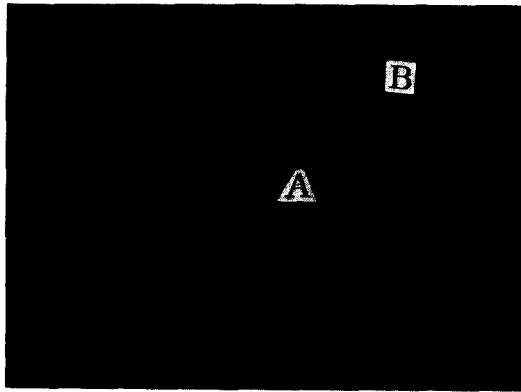
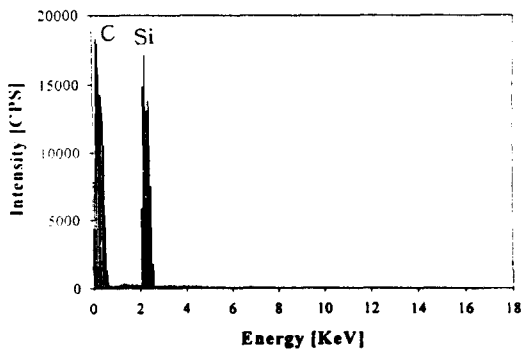
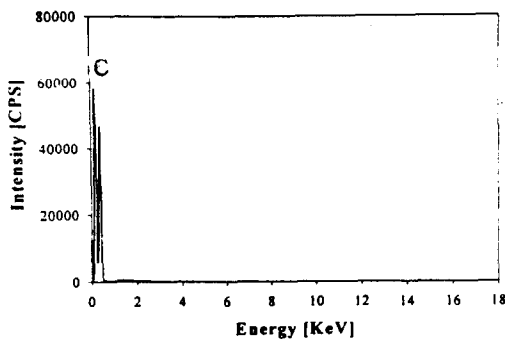


Fig. 6. Scanning electron micrograph of the cross section of quenched specimen



(a)



(b)

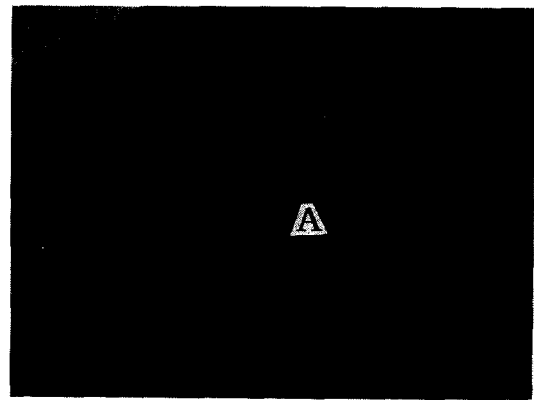
Fig. 7. EDX spectra of the combustion product (a) EDX spectra of area A in Fig. 6 (b) EDX spectra of area B in Fig. 6

섬유 표면에 생성된 생성물을 식각(sputtering) 하여 깊이 방향으로 성분을 분석한 결과이다. 그림 8에서와 같이 표면을 약 0.1 $\mu$ m만큼 식각한 후에도 동일한 탄화규소의 Auger spectra가 관찰되었다. 한편 규소와 탄소의 평형상태도를 고려하면 탄화규소는 용해도 구역이 거의 없고 비화학양론적 화합물(non-stoichiometric compound)을 갖고 있지 않다.<sup>24)</sup> 따라서 상태도, EDX 및 AES의 분석결과를 고려할 때 탄소섬유 표면에 결정으로 관찰된 생성물은 탄화규소임을 알 수 있다.

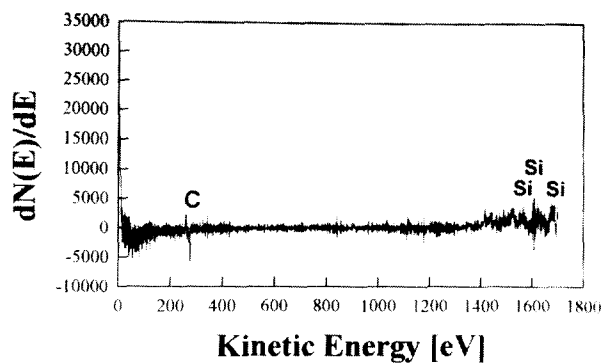
그림 9는 원통형 압분 성형체를 연소 반응시키고 이후 반

응을 즉시 중단시킨 시편의 단면을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 9에서와 같이 반응이 중단된 경우 외부는 탄화규소 결정립이 관찰되며 내부에는 반응이 안된 잔류 탄소가 관찰되었다. 생성된 탄화 규소의 결정 입도는 약 5 $\mu$ m 정도였다.

한편 현재 알려져 있는 원소 분말인 규소(Si)와 탄소(C)가 연소반응하여 탄화규소(SiC)가 합성되는 기구(mechanism)는 반응이 탄소 또는 규소가 생성물인 탄화규소 층으로의 확산에 의해 율속는 (1) 구각(shrinking-core) 모델과 과포화된 액상에서 탄화규소가 석출되는 (2) 용해-석출(solution-precipitation) 모델로 크게 분류된다.<sup>16,17)</sup> 확산이 율속단계인 구각(shrinking-core) 모델은 Szekely 등이 비촉매(non-catalyst) 액상-고상 반응 현상을 설명하기 위해 제안된 가장 일반적인 모델이다. 이 모델에 따르면 고상과 액상으로 된 반응물이 연소반응으로 반응물의 계면에 생성물을 만든다. 여기서 액상의 반응물이 고상 반응물의 표면에서 생성물을 만들기 때문에 반응후 시간이 지남에 따라서 생성물이 성장하여, 반응물이 생성물을 관통하는 확산이 점차 어려워지게 된다. 특히 확산에 의한 장벽(barrier) 역할을 하는 생성물의 밀도가 높으면 일정한 반응이 진행된 후에는 반응이 중단되어 반응이 안된 잔류물(unreacted core)이 내부에 관찰된다. 한편, 탄화규소



(a)



(b)

Fig. 8. Auger electron spectra of the interfacial surface after 30 sec sputtering (a) SEM image (b) Differentiate values of Auger spectra at A point

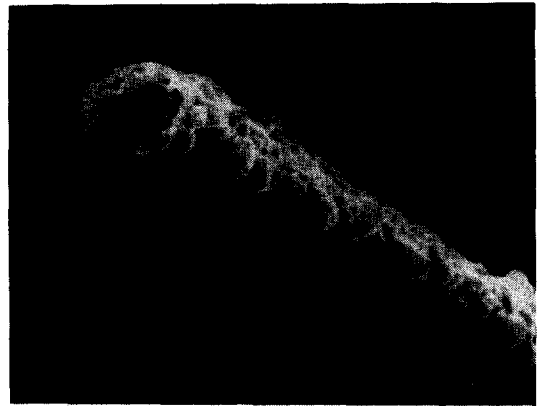


Fig. 9. Scanning electron micrographs of incomplete combustion products: failed surface of the longitudinally aligned carbon fiber and polycrystalline silicon carbide

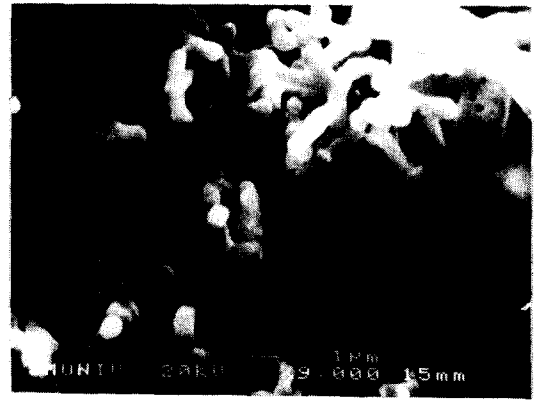
의 합성에 대한 구각 모델에서는 탄소의 확산이나 규소의 확산 방향에 관하여 상반된 결과가 보고되어 있다. Bramtov 등이 제안한 구각 모델에서는 생성물(product)인 탄화규소 층을 탄소가 확산하는 현상이 율속단계로 가정하고 반응속도 상수(k)를  $1.0 \times 10^{-10} \sim 3.3 \times 10^{-10}$ 으로 보고하였다. 하지만 Davis 등은 탄화규소(SiC)내에서의 규소(Si)와 탄소(C)의 확산계수(diffusion coefficient)를 측정하고 비교하여 규소는 고상 탄소에 대하여 약 100배 늦게 확산 이동하지만 기상 탄소에 대하여 약 10배 빠름을 관찰하였다.<sup>25)</sup> 따라서 동일한 구각 모델에서도 규소와 탄소의 확산거동은 달리 보고 되어 있기 때문에 본 연구에서도 이에 대해 보다 구체적으로 고찰하였다. 본 연구에서 관찰한 그림 6과 같은 미세조직은 Mehan<sup>17)</sup> 등의 관찰 결과와 유사하다. 이와 같은 미세조직의 생성과정은 구각 모델이나 용해-석출 모델로서 모두 설명할 수 있다. 하지만, 규소와 탄소의 평형상태도에서와 같이 탄화규소는 용해도 구역이 거의 없고 비화학양론적 화합물을 갖고 있지 않다.<sup>24)</sup> 또한 그림 8에서와 같이 Auger 전자현미경을 이용하여 계면으로부터 방향으로는 성분의 분석의 결과를 고려하면 탄소와 규소의 상호확산 현상을 관찰할 수 없기 때문에 용해-석출 모델이 구각 모델보다 더 타당함을 알 수 있다. 한편 반응이 중단된 시료의 탄화 규소 결정립의 크기가 약  $5\mu\text{m}$ 으로서, 이것은 주어진 연소조건에서 완전한 탄화 규소가 생길 수 있는 임계 크기로 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는  $1300^\circ\text{C}$  이상의 예열 조건에서 직경이 작은 탄소 섬유를 이용하여 동일한 연소조건으로 연소 합성시켰다. 그림 10은 연소 합성된 생성물을 분리시킨 후의 탄화규소의 주사전자현미경 사진이다. 그림 10에서와 같이 직경이 약  $0.3\mu\text{m}$ 이고 길이가  $10\mu\text{m}$ 인 장경비가 큰 탄화 규소를 합성할 수 있었다.

### 3-2. 연소 반응 중의 온도의 분포에 대한 예열의 효과

SHS 반응에 대하여 1차원 정상상태의 연소모델은 Shidlovskic, Merzhanov, Sohn, Strunia 등에 의하여 많이 제시되어 있다.<sup>18~21)</sup> 비정상상태(unsteady state) 연소 과정에 대하여서는 Istratova, Zhang 등에 의해 해석되어



(a)



(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of fibrous silicon carbide formed by combustion reaction (a) polycrystalline silicon carbide (b) silicon carbide whisker

있다.<sup>22~23)</sup> 이들의 모델의 특징은 균질한 매체내에서 연소파가 정상적으로 전파한다는 가정에서 출발한다. 그림 4와 표 2에서와 같이 규소와 탄소의 연소 합성 속도와 연소온도를 고려할 때 시료 압분체는 연소파의 진행에 따라서 급격한 온도 변화가 있으며, 적당한 예열 조건에서 반응이 균일하게 자발적으로 진행(self-propagating)되었다. 이와 같은 관찰 결과를 근거로 연소 모델이 가정되었다. 제안된 모델은 유한 요소법으로 해석되었으며 기본 가정은 다음과 같다.

- 1) 반응은 일정 방향으로 진행된다.
- 2) 시편은 균질(homogenous)하며 물질적 성질은 등방성(isotropic)을 갖는다.
- 3) 열전도 상수에 대한 온도 효과는 작아서 평균값을 취한다.
- 4) 반응중에 기화되는 물질의 양은 무시할 정도로 작다.
- 5) 주위(surround)에 대한 열손실은 무시할 정도로 작다.
- 6) 열전달은 내부 전도(conduction)와 표면의 대류(convection)로써 진행된다.

이상의 가정과 연소반응중의 열에너지보존(thermal energy balance)을 고려하여 본 연구에서 사용된 지배방정식

은 다음과 같다.

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + [v]^T [L] T \right) + [L]^T [q] = \dot{q} \quad (1)$$

여기서 각각은 다음과 같다.

$\rho$  = density

$c$  = specific heat

$T$  = temperature

$t$  = time

$$[L] = \begin{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{Bmatrix} = \text{vector operator}$$

$$[V] = \begin{Bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{Bmatrix} = \text{velocity vector for mass transport of heat}$$

$[q]$  = heat flux vector

$\dot{q}$  = heat generation rate per unit volume

열전도 현상에 대하여 Fourier 법칙을 적용하면 다음과 같다.

$$[q] = -[D][L]T \quad (2)$$

$$[D] = \begin{bmatrix} K_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{bmatrix} = \text{conductivity matrix}$$

$K_{xx}, K_{yy}, K_{zz}$  = conductivity of x, y, z directions

식 (1) 과 식 (2) 를 정리하면 정리하면 다음과 같다.

$$\rho c \left( \frac{\partial T}{\partial t} + [v]^T [L] T \right) + [L]^T ([D][L]T) = \dot{q} \quad (3)$$

여기서 편의상 실제 시편의 형상을 고려하여 직교좌표를 원주좌표로 변환하고 반경 (R) 과 길이 (z) 가 각각 1 과 10 인 원통형 압분체인 반응물의 경계조건은 다음과 같이 설정하였다.

(1)  $0 < R < 1, 0 < \theta < 2\pi, z = 0, T = T_0$   
= heating temperature

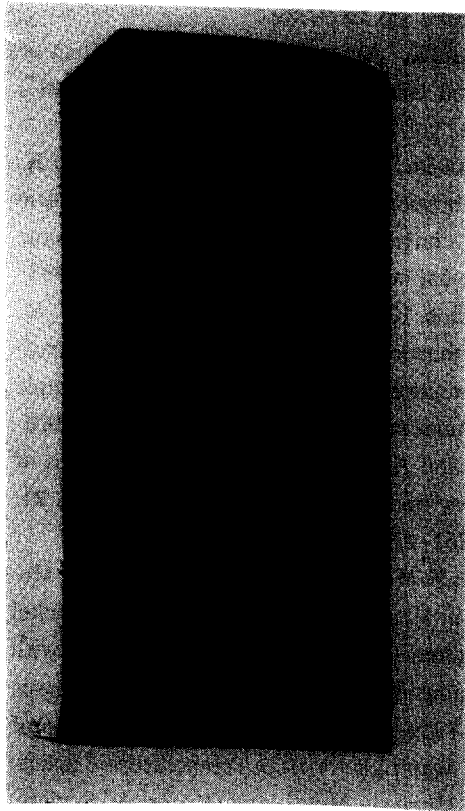
(2)  $0 < R < 1, 0 < \theta < 2\pi, z = 10, \delta T / \delta t = T_0$   
= initial temperature

(3)  $R = 1, 0 < \theta < 2\pi, 0 < z < 10, [q]^T [n] = -h_f(T_B - T_s)$

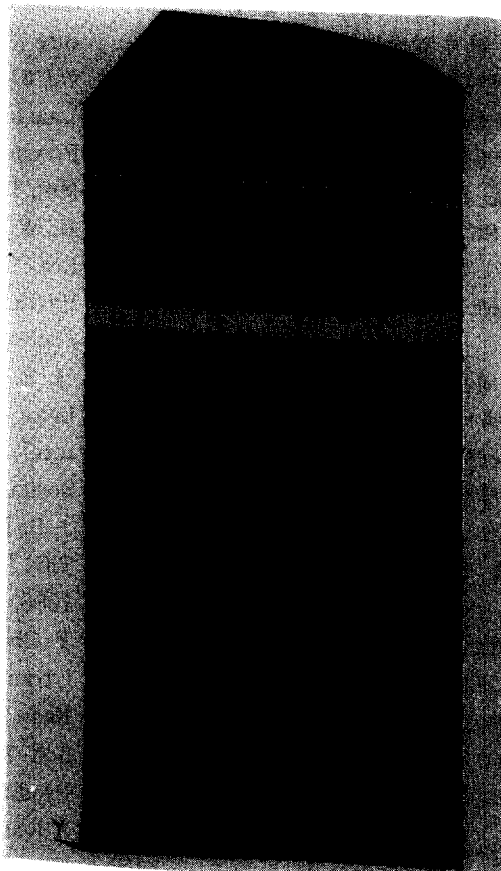
$h_f$  = film coefficient

$T_B$  = bulk temperature

$T_s$  = surface temperature



(a)



(b)



Fig. 11. Temperature distribution of the quadrant of cylindrical specimen with time step at various preheating temperatures (a)  $T_0 = 300^\circ\text{C}, T_a = 2500^\circ\text{C}$  (b)  $T_0 = 1300^\circ\text{C}, T_a = 2500^\circ\text{C}$

계산 방법은 유한 요소법을 이용하였으며 식 (4) 와 같이 실제 온도를 계산하고 각각의 요소 부피에 대하여 적분함으로써 시간에 따른 온도를 결정하였다.

$$\int_{vol} (\rho c \delta T \left( \frac{\delta T}{\delta t} + [v]^T [L] T + [L]^T ([D] [L] T) \right) d(vol) = \int_{vol} \delta T \dot{q} d(V) + \int_{surf} \delta T h_f (T_B - T_\theta) dS \quad (4)$$

실험 조건과 연소 모델과 비교하기 위하여 초기 온도 300°C ~ 1400°C 에 대하여 가열 온도를 2500°C 로 단위 시간 유지시킨 후에 발화되도록 하였다. 원통형 시편의 대칭성을 고려하여 길이 방향으로 4등분하여 계산 결과를 도시한 것이 그림 11에 있다. 그림에서와 같이 초기 온도가 300°C 에서는 연소파가 거의 진행하지 않았으나 1300°C 예열한 후에는 내부 온도가 연소온도 이상인 2000°C 이상의 구역이 존재하였다. 이는 예열 온도가 1300°C 에서는 연소파가 자체 전파할 수 있음을 시사한다.

#### 4. 결 론

장경비가 큰 탄화규소를 고온연소합성법으로 제조하고 연소반응 중의 미세조직 변화를 연구하기 위하여 탄화규소의 연소합성에 따른 미세조직 관찰과 수학적 모델에 의한 연소 거동 분석 등을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 예열 (preheating) 을 하지 않았을 경우에는 연소 반응이 시료 압분체 전체로 균일하게 진행되지 않았으며, 직경 10mm인 압분체인 반응물을 약 1300°C 이상으로 예열하였을 경우에는 비교적 균일하게 전파되었다.

2) 연소반응 후 생성물은  $\beta$ -SiC이며 불완전 연소된 시편에 대하여 잔류 Si와  $\alpha$ -SiC의 X-선 회절선이 관찰되었다. 연소 합성된 탄화규소의 경계부위를 EDX와 AES로써 분석한 결과 탄화규소와 탄소의 영역이 분명하게 관찰되었다.

3) 생성된 탄화규소의 평균입도는 약 5 $\mu$ m로 작았으며 1300°C 이상의 예열 조건에서 장경비가 30 이상인 탄화규소를 합성할 수 있었다. 압분 강도가 69MPa인 규소와 탄소 분말의 혼합체의 경우 평균 연소 온도와 평균 전파 속도는 각각 1425°C와 2.1 mm/sec이며, 연소 온도는 흑연 분말을 사용하였을 경우가 탄소 섬유를 사용한 경우보다 약 10°C 높았다.

4) 예열 온도에 따른 연소 반응 중의 온도 분포를 유한 요소법으로 해석함으로써 2500°C의 초기 연소반응 온도에 대하여 예열 온도 300°C에서는 연소파가 거의 전파할 수 없으며 예열 온도가 1300°C에서는 시료 내부에 자체 전파가 가능한 2000°C 이상의 온도 구역이 존재함을 알았다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비 (961-0806-044-1) 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. I. J. McCalm, "Ceramic Science for Materials Technologies", Leonard Hill, 1983
2. Max-Planck Institute, Stuttgart, "Powder Metallurgy International", 1988, vol. 20 (4), pp. 26-28
3. Ceramic Source Book, vol. 6, 1990-91, The American Ceramic Society, Inc
4. J. V. Milewski, "Growth of  $\beta$ -SiC Whiskers by the VLS process", J. of Mat. Sci., vol. 20 (4), 1985, pp. 1160-1166
5. J. G. Lee and I. B. Cuttler, "Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls", Am. Ceram. Soc. Bull., 54 (2), 1975, pp. 195-198
6. 신소재 Handbook (일), p. 78, 신소재 편집 위원회, 嶺善 주식회사, 1987
7. "원자로 부품용 SiC whisker 제조 기술개발", KAERI/RR-977/90 한국원자력 연구소
8. M. E. Mullins, "The Effect of Carbon Morphology on the Combustion Synthesis of Titanium Carbide", J. Mat. Res., vol. 4 (2), 1989, pp. 408-411
9. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatilleke and J. K. Lee, "Processing Effects on the Morphology of Titanium Carbide in Self-Propagating High Temperature Synthesis", High Temperature Technology, vol. 8 (3), 1990, pp. 227-229
10. Lakshmikantha, "An Investigation of the Effect of Porosity and Diluents on Micropyretic Synthesis", Met. Trans., vol. 24 (A), pp. 617-628, 1993
11. K. Wijayatilleke, Y. Choi, M. E. Mullins, and J. K. Lee, "Combustion Synthesis of High Aspect Ratio Particles", convention presentation, Fine Ceramic Society annual meeting, Boston, MA, August 1983
12. M. E. Mullins, K. Wijayatilleke, Y. Choi, and J. K. Lee, "Combustion Synthesis of TiC Microstructure", convention presentation, American Ceramic Society annual meeting, Cincinnati, OH, April 1991
13. J. B. Holt and A. Munir, "Combustion Synthesis of TiC; Theory and Experiment", J. Mat. Sci., v. 21, 1986, pp. 251-259
14. Y. Choi, M. E. Mullins, and J. K. Lee, "Effect of Molybdenum in Microstructure and Strength of Nickel Base Titanium Carbide Composites Prepared with Self-Propagating High Temperature Synthesis Products, TiCx-Ni", Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications II, Mineral, Metal and Materials Society, 1993, pp. 365-383
15. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatilleke and J. K. Lee, "Fabrication of Metal Matrix Composites of



- TiC-Al through Self-Propagating High Temperature Synthesis Reactions”, Metallurgical Transaction, vol. **23** (A), 1992, pp. 2387-2392
16. R. Pampuch, J. Bialoskorski and E. Walasek, “Mechanism of Reactions in the Si+C System and the Self-propagating High Temperature Synthesis of Silicon Carbide”, Ceramics International vol. **13**, 1987, pp. 63-68
  17. R. L. Mehan and D. W. Mckee, “Interaction of Metals and Alloys with Silicon-based Ceramics”, Journal of Materials Science, vol. **11**, 1976, pp. 1009-1018
  18. A. G. Strunina, T. M. Martemyanova, et. al. “Ignition of Gasless Systems by a Combustion Wave”, Combustion Expl. Shock Waves (English Transactions), vol. **10**, 1974, pp. 2-10
  19. A. P. Hardt and P. V. Phung, “Propagation of Gasless Reaction in Solids-I”, Combustion and Flame. v. **21**, 1973, pp. 77-89
  20. K. G. Shkaninski and V. I. Itin, “Use of Combustion and Thermal Explosion for the Synthesis of Inter-metallic Compounds and its Alloys”, Sov. Pow. Met. Ceram., 1970, pp. 15-19
  21. C. A. Borisova, “Combustion Stability in Gas-free System with Two Dimensional Perturbations”, Klim. Flz. (English Translation), v. **5** (6), 1986, pp. 822-830
  22. H. Y. Sohn and X. Xang, “Mathematical and Experimental Investigation of the Self-propagating High Temperature Synthesis (SHS) of TiAl<sub>3</sub> and Ni<sub>3</sub>Al Intermetallic Compounds”, Journal of Materials Science, vol. **31**, 1996, pp. 3281-3288
  23. Y. Zhang and G. C. Stangle, “A Micromechanistic Model of Microstructure Development During the Combustion Synthesis Process”, Journal of Materials Rev., vol. **10**, 1995, pp. 962-979
  24. Smithells, “Metals Reference Book”, 5th ed., Butterworths, London, 1978
  25. E. Fitzer, “Investigation of the Reactivity of Different Carbons with Liquid Silicon”, Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine, 1983, pp. 561-573