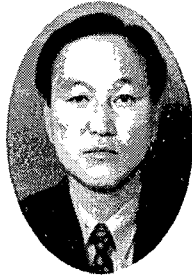


## 탄화규소(Silicon Carbide, SiC)의 특성과 응용



박용감

선문대학교 금속재료공학부 교수

### 1. 서 론

탄화규소(SiC)는 천연계에는 존재하지 않는 광물로서 1892년 미국의 E. G. Acheson이 다이아몬드 합성실험도중 우연히 발견한 인공적인 광물이다.

비산화물계 세라믹스의 대표적인 존재로, 연마연삭재료, 전기로의 저항발열체와 각종 로공업에 사용되는 내화재료 등으로 사용되는 중요한 공업재료이다.

최근에는 이 탄화규소가 첨단소재의 하나로 엔진 부품, 각종 구조용 세라믹스, 복합재료의 보강재 등으로 사용되고 있으며, 특성향상 및 응용분야에도 많은 연구가 진행되고 있다.

탄화규소는 내열성, 내식성이 우수하고 경도가 높고 내마모성이 우수하며 열팽창율이 작고 열전도성이 크고 열충격 저항성이 높다. 특히 고온(1400℃)까지 상온강도를 거의 유지할 정도로 기계적 특성이 우수한 재료이다.

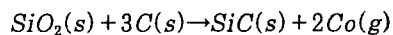
이러한 우수한 특성이 있는 반면, 탄화규소는 그 원자결합의 대부분이 강한 공유결합을 하고 있어서 소결(sintering)이 아주 어려운 재료이며, 경도가

높기 때문에 가공성이 나쁘고 취성이 큰 재료로서 기계적인 충격에는 약한 결점이 있다.

따라서 이러한 이유로 많은 우수한 특성을 가지면서도 이에 대한 용도개발 및 특성연구도 늦어지고 있다고 볼 수 있다. 따라서, 연구개발로 인해 우수한 특성을 이용한 첨단 소재로서의 응용개발이 계속될 것이라 기대되는 재료이며 현재 세라믹 엔진 부품, 가스터빈의 금속대체부품, 바리스터 등의 전기재료, 원자력산업에서 핵연료피복판, 소각로용 ceramic filter, 등으로 의 응용이 유망한 소재이다.

### 2. 탄화규소의 원료분말

공업적으로 생산되는 대부분의 탄화규소는 다음 반응으로 합성된다.



공업적인 양산은 Acheson법에 의하여 보통 3×3×15m 정도의 대형 Acheson로(furnace)에서 실리카(SiO<sub>2</sub>)와 코크스를 2200~2400℃의 고온에서 반응시켜 제조하게 된다. 이때 제조된 SiC

ingot는 분쇄, 분급 및 정제되어 그 입도 및 순도에 따라 연마제, 내화재료, 제강용 첨가제 등 여러 가지 용도로 사용하게 된다.

탄화규소 생성반응은 발열반응이므로 반응이 개시되면 외부에서 많은 열을 공급하지 않아도 반응열에 의하여 자체가열이 가능하며 반응 후 흑색이나 녹색 탄화규소 혼합체를 얻을 수 있다. 고순도 탄화규소의 색상은 무색이나 옅은 녹색이며 불순물이 함유되면 녹색(질소함유), 청색(알루미늄 함유), 흑색(여러 가지 불순물)을 나타내며 자체는 부도체이지만 불순물 첨가에 따라서 반도체성을 나타내기도 한다.

한편 탄화규소를 ingot 상태가 아니고 분말로 직접 제조하는 공정이 제안되어 일부는 공업화 단계에 있다. 이 공정으로 제조되는 분말은  $\beta$ 형으로 공정은 다음과 같다.

1) silica의 탄소 환원법 2) silicon·탄소직접 반응법 3) 유리규소 화합물의 열분해법 4) 가상반응법 등을 들 수 있다.

이와 같은 공정으로 생산되는  $\beta$ 형 분말은 미분말로써 Acheson법에 의해 제조된  $\alpha$ 형 분말의 생산가보다 높은 편이나 비교적 고순도의 미세한  $\beta$ -SiC를 합성할 수 있다.

### 3. SiC의 기본성질

탄화규소의 기본적 구조는 규소와 탄소의 사면체(tetrahedral coordinate)이며 90%이상이 공유결합으로 결합한다.

SiC는 diamond와 비슷한 결정구조를 가지고 있다.

입방정계(cubic)의  $\beta$ -SiC와 육방정계(hexagonal) 및 삼방정계 능면정계(rhombohedral)인  $\alpha$ -SiC의 2가지 종류로 대별 할 수 있다. 결정구조의 기본은  $SiC_4$  4면체 및  $CSi_4$  4면체이며 Si 와 C는 서로 등가 관계에 있다.

SiC의 동질이상(polytype)은 현재까지 100종류 이상의 존재가 확인되어 있으나 실제로 공업적으로 사용되고 있는 SiC 분말 또는 소결체의 대부분은 3C, 4H, 6H, 15R의 4종류의 동질이상 중 어느 한 개 이상으로 되어 있다.

또 2H를 포함하는 분말도 있다. 어느 경우에도 보통 한가지의 동질이상만으로 구성되지 않고 몇 가지의 동질이상들이 공존한다. 2H는 1400℃까지, 3C는 1500℃까지, 4H는 1800℃까지, 6H와 15R은 2200~2500℃부근이 안정된 영역이라고

Table 1. Characteristics of  $\alpha$ -SiC powder\*

		Grades	UF-05	UF-10	UF-15
			Specification		
BETSpecific surface area	m <sup>2</sup> /g		4-6	9-11	14-16
Green Density	g/cm <sup>3</sup>		1.70-1.90	1.60-1.80	1.55-1.75
Particle Size Distribution (Laser Diffraction)	x90 my		4.4	2.0	1.3
	x50 my		1.5	0.7	0.6
	x10 my		0.4	0.3	0.25
Crystallographic Phase			Acheson type, mainly 6H polytype		
Alpha SiC					
Chemical Composition			Specification		
	C	wt.-%	29.5-30.5	29.5-30.5	29.5-30.0
Nonmetallic Impurities	O	max. wt.-%	0.7	1.1	1.5
	Al	max. wt.-%	0.03	0.03	0.03
Metallic Impurities	Ca	max. wt.-%	0.01	0.01	0.01
	Fe	max. wt.-%	0.05	0.05	0.05

\* H. C. starck GmbH, Germany

추정되고 있다.

공유결합성이 높은 SiC는 화학적, 열적으로 매우 안정한 화합물이다.

순수한 SiC는 HCl, HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 산과 NaOH 등의 알칼리 수용액에 침식되지 않는다. 그러나 용융한 Na<sub>2</sub>O나 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, 고온의 Cl<sub>2</sub> 가스 등과는 반응하여 분해한다. 공기 중에서 가열하면 산화가 진행하지만 표면에 박막으로 SiO<sub>2</sub> 층이 형성되기 때문에 산소확산이 억제되어 산화속도가 늦어진다.

Si-C에 대한 상압 하에서의 상태도는 그림 1과 같다.

SiC는 상압 하에서는 용융하지 않고 2000℃ 이상에서 승화하기 시작하며 약 2500℃ 이상에서는 C와 Si가 많은 증기로 분해한다.

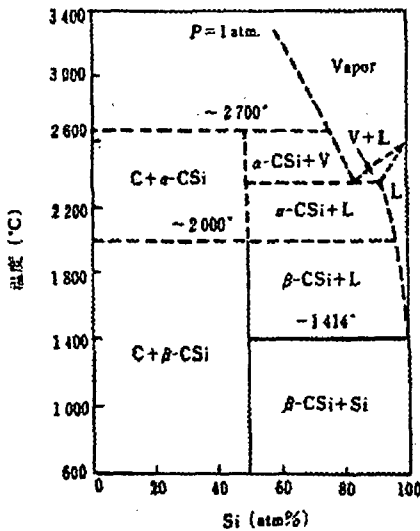


Fig. 1 Phase diagram of Si-C System

#### 4. 탄화규소의 소결

탄화규소는 강한 공유결합과 자기 확산계수가 작기 때문에 이론밀도에 가까운 치밀한 소결체를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 치밀한 소결체를 얻기 위해 소결조제(sintering aid)가 첨가되어야 하며 또한 1900~2000℃ 이상 고온에서 소결시켜야 한다.

지금까지 알려진 소결촉진제로써 가장 효과적인 것은 0.5wt.%의 B와 0.5wt.%의 C를 동시에 첨

가하는 것이다. 이 소결촉진제의 정확한 역할은 아직 규명되지 않았으나 현재로서는 C가 탄화규소 미분말표면의 SiO<sub>2</sub> 피막을 제거하고 C는 탄화규소의 표면확산(surface diffusion)을 방지하며 격자확산(lattice diffusion)이 일어날 수 있는 소결구동력(driving force)을 높여주는 역할을 한다고 알려져 있다.

SiC의 소결법으로는 상압소결법(pressureless sintering, SSC), 반응소결법(reaction sintering, RSSC), 고온가압법(hot pressing, HPSC), 화학적 증착법(chemical vapor deposition, CVDSC) 등이 있다.

일반적으로 소결밀도의 크기는 HPSC, SSC, RSSC, 순이다. 여기에서는 중요한 2가지 소결법(상압소결과 고온가압소결)을 살펴보기로 한다.

##### 4.1 상압소결법

탄화규소 분말에 소결조제로써 Boron(B), Aluminium(Al), Beryllium(Be) 분말 및 이들의 화합물 등이 C(Carbon)를 동시 첨가하여 상압하, 2050℃ 전후, graphite furnace에서 소결한다. 이러한 방법은 1975년 최초로 Prochazka가 β-SiC에 B와 C를 첨가하여 소결함으로써 치밀한 소결체를 얻은 방법이다.

또한 α상 탄화규소 분말의 상압소결은 Coppola 등에 의하여 개발되었다.

첨가되는 소결체중 붕소는 결정질 또는 비정질 어느 것이나 사용이 가능하며 B<sub>4</sub>C 분말도 소결조제로 사용한다. 붕소와 같이 첨가되는 탄소는 흑연분말이나 polyphenylene 또는 phenolic resin 등이 있으며 유기용매에 용해하여 사용한다.

이 소결방법의 장점으로는 복잡한 형상과 대형화도 가능하다는 점이고 이론밀도에 가까운 치밀화(densification)가 가능하다는 점이다.

B와 C 첨가량에 의한 소결거동을 살펴보면 붕소량이 아주 적을 경우(<0.2wt.%) 소결이 진행되지 않으며 많을 경우(>0.8wt.%) 탄화규소와 붕소반응에 의하여 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)를 생성하며, 잔류규소가 낮게 되므로 소결밀도는 감소한다.

탄소량의 경우 1.5wt.%에서 4wt.%까지 함량을 변화시켰을 때 탄소량이 증가하면 소결 밀도는 증가한다. 이와 반대로 첨가 붕소량이 증가하면 결정성장이 촉진되지만 전반적인 조직(morphology)는 불균일하다.

알루미늄은 2~5μm의 금속분말이나 알루미늄 화합물 형태(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN 등)로 첨가한다.

고밀도를 얻기 위하여 Al과 C를 함께 사용하며 B와 C를 동시에 첨가하는 것과 같다. 즉 밀도와 미세구조제어에 있다. 소결 분위기로는 약한 진공이나 Ar분위기가 적합하며 소결온도는 일반적으로 1950~2100℃, 시간은 0.5~1.0시간이다.

#### 4.2 고온가압소결법

1950년에 Alliegro등 이 탄화규소 분말에 소결 조제로 여러 금속원소들을 첨가하여 고온가압소결을 시행했다. 이때 알루미늄을 소결조제로 첨가하여 이론밀도 98%까지 해당하는 치밀한 소결체를 얻었다. 그 후 Lange는 알루미늄이 탄화규소의 미세구조와 소결밀도에 미치는 영향과 소결조제의 역할에 대하여 보고했다.

이 연구보고에 의하면 0.5~2 $\mu$ m크기의 입도를 갖는 탄화규소 분말을 1950~2100℃, 28MPa의 압력으로 1시간 가압하면 상대밀도 99% 이상으로 나타났으며 5 $\mu$ m 입도를 갖는 분말은 1950℃에서 장시간 유지가 필요했다.

일반적으로 hot pressing법은 소결조제와 압력을 가함으로써 소결온도를 낮출 수 있다.

Hot pressing의 장점은 소결온도에서 입자간의 접촉을 최대화 시키면서 기공을 없애며 이상입자성장(abnormal grain growth)를 최대한 억제시키므로써 치밀한 소결체를 얻는데 있다.

Lin 등은  $\beta$ -SiC에 Al 6wt.%, B 1wt.%, C 1wt.%를 조제로 첨가하여 낮은 온도에서 치밀화(densification)가 가능한지 연구하였다.

여기서 Al과 B는 소결촉진제이며 C는 SiC중의 잔류 규소나 SiC에 피막으로 존재하는 SiO<sub>2</sub>(or SiO)와 반응시켜 이들을 제거하기 위한 첨가제이다. 이 연구에서 보면  $\beta$ -SiC의 평균입도는 0.28 $\mu$ m이며 graphite furnace에서 1600~1800℃, 50 MPa의 압력으로 argon분위기에서 hot pressing하였다. 소결밀도는 3.08g/cm<sup>3</sup>로 약 96% 상대밀도, 격임강도는 500MPa를 얻었다. 즉 강도와 밀도는 가한 압력과 소결온도가 증가할수록 증가하며 온도보다는 작용압력에 더 영향을 받았다.

Hot pressing법외에 압력을 가하는 방법으로 고온등방압소결(Hot isostatic pressing, HIP)과 가스압소결(gas pressure sintering, GPS) 방법 등이 있다. Hot pressing방법은 상압소결보다 치밀한 소결체를 보다 용이하게 얻을 수 있으나 일축가압 성형으로 인해 복잡한 형상의 제품은 만들 수 없다는 단점이 있는 반면 HIP나 GPS법은 복잡한 형상도 소결이 가능한 장점이 있다.

이밖에 최근까지 국내외로 SiC재료에 대한 연구 즉, 소결거동, 열적 기계적 특성에 미치는 첨가제의 영향, 압력 온도의 영향 및 미세구조 제어에 의한 특성향상 등 많은 연구가 진행되고 있다. Fig. 3

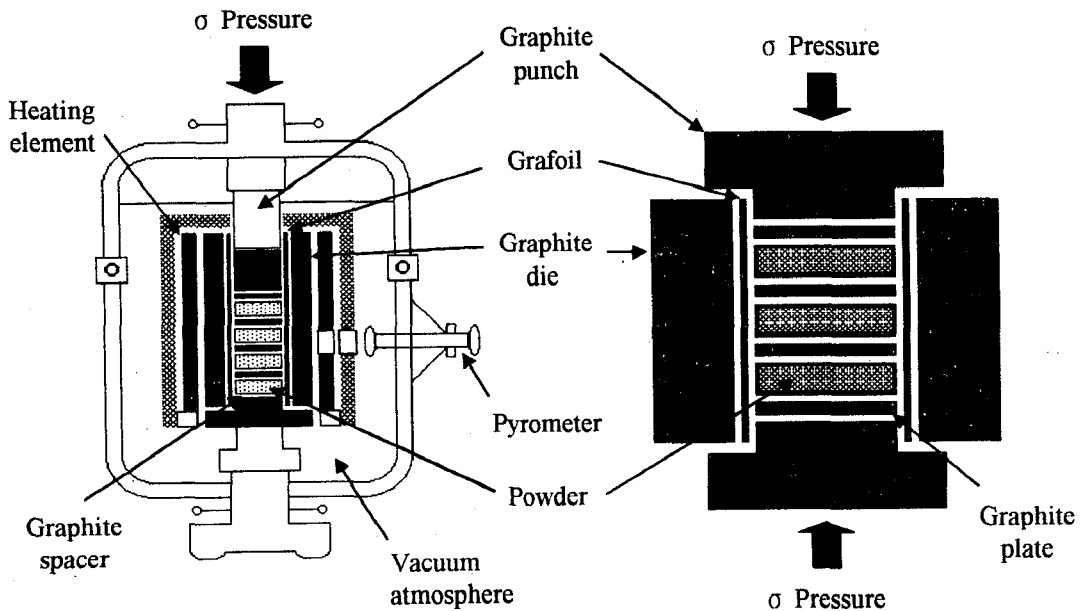
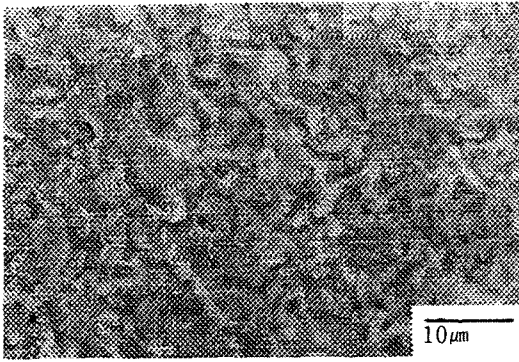
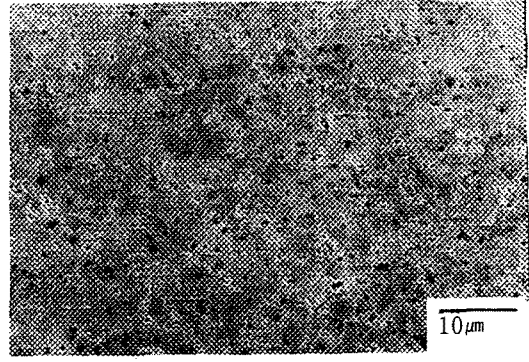


Fig. 2 Hot pressing apparatus



(A)



(B)

Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface (A) and etched surface (B) of hot pressed SiC sample at 2000°C.

에 진공분위기, 2000°C, 30MPa 가압조건으로 hot pressing한 SiC 소결체의 파단면 및 etching면의 사진들이다.

### 5. 응용분야

탄화규소는 난소결성, 난가공성이지만 소결체는 고온강도, 경도, 내마모성등 기계적 특성 열충격저항성, 열전도성, 내식성 등의 우수한 특성을 지니고 있기 때문에 구조재료로서 다양하게 개발되고 있으며 기대되는 재료이다. 이 재료가 개발되었거나 기대되는 품목은 Table 2와 같다.

Table 2. Application Fields of SiC Ceramics.

기능	응용분야
내열성	가스터빈, 디젤엔진, 반응관, 전열판, 단열재
내식성	다이캐스트 Hot chamber, 보호관, pump 부품, 엔진용 부품
내마모성	절삭공구, 베어링, 분체수송기기, 정밀공작기, 메커니컬, 라이닝
반도성	박막서미스터, 바리스터, 어레스터
전파흡수성	micro파 흡수체
도전성	저항발열체, 가스점화용 히터
전기절연성	기판

### 6. 맺음말

고온구조재료 및 첨단소재로 활용되는 탄화규소체의 원료, 기본적인 특성 및 소결법에 대하여 간단히 기술하였다.

산업의 발달과 더불어 세라믹스의 다양한 기능과 고도화된 특성이 요구되고 이를 실현하기 위해서는 세라믹 공정 뿐만 아니라 제 특성을 좌우하는 최적의 소결법이 중요한 과제이다. 또한 현재 실용화되어있는 구조재료 외에 엔진부품등 첨단소재로서의 탄화규소 단체 또는 다양한 탄화규소 복합체로의 개발로 그 응용 분야가 확대되리라 본다.

### 참고문헌

1. R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepsugh, J. Amer. Ceram. Soc 39, 386(1956).
2. J. Schlichting, "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", vol. 6 4403, Pergamon press(1986).
3. F. F. Lange, J. Mater. Sci. 10, 314(1975).
4. S. Prochaka, P. 171-181 "Special Ceramics 6" (1975).
5. J. A. Coppola, H. A. Lawler and C. H. Mc Mairtry Us patent (1978).
6. Borwen Lin, J. Amer. Ceram. Soc. 69, C-67 (1986).
7. 이준근 "탄화규소" 요업재료의 과학기술 8 (2) 141-148 (1993).
8. 김찬중, 홍계원, 원동연 "탄화규소체의 성질과

- 제조기술” 요업재료의 과학기술, 7(1) 40-50 (1992).
9. 남철기, “탄화규소세라믹스의 이용현황과 개발전망” 월간 세라믹스 4. (1992).
  10. S. Dutta “Sinterability, Strength and Oxidation of alpha silicon Carbide powders” J. Mater. Sci. 19. 1307-1313 (1984).
  11. D. H. Stutzetal. “sintering and Microstructure Formation of  $\beta$ -Silicon carbide” J. Amer. Ceram. Soc, 68 (9) 479-82 (1985).
  12. F. F. Lauge “Hot-pressing behaviour of Silicon carbide powder with additions of aluminium oxide” J. Mater. Sci. 10, 314-320 (1975).
  13. S. Dutta “strength distribution in Commercial Silicon Carbide Materials” J. Amer. Ceram. Soc. 71(11) c-474-479 (1988).