



탄화규소 나노섬유의 고온 대기 및 SO₂ 가스분위기에서의 부식물성

김민정, 이동복*

성균관대학교 신소재공학과

Characterization of Air and SO₂ Gas Corrosion of Silicon Carbide Nanofibers

Min-Jung Kim, Dong-Bok Lee*

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University,
 Suwon 440-746, Korea

(Received February 23, 2010 ; revised February 26, 2010 ; accepted February 27, 2010)

Abstract

The SiO vapor that was generated from a mixture of Si and SiO₂ was reacted at 1350°C for 2 h under vacuum with carbon nanofibers to produce SiC nanofibers having an average diameter of 100~200 nm. In order to understand the gas corrosion behavior, SiC nanofibers were exposed to air up to 1000°C. SiC oxidized to amorphous SiO₂, but its oxidation resistance was inferior unlike bulk SiC, because of high surface area of nanofibers. When SiC nanofibers were exposed to Ar-1% SO₂ atmosphere, SiC oxidized to amorphous SiO₂, without forming SiS₂, owing to the thermodynamic stability of SiO₂.

Keywords: Carbon nanofiber, Silicon carbide, Air-oxidation, SO₂ gas corrosion

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 합성재료로서 세라믹스 분야에서 가장 중요한 탄화물이다. SiC는 입방정(cubic) 결정구조를 갖는 β상과 육방정(hexagonal) 결정구조를 갖는 α상이 존재한다. β상은 1700°C 이하에서 형성되는 저온상이며, α상은 1700°C 이상에서 형성되는 고온상이다. SiC는 2700°C 이상에서 승화되는 화학적 안정성을 갖고 있으며, 고온강도가 높고, 중성자 조사에 대한 저항성, 내마모성, 내산화성, 내식성, 크립저항성 등의 특성이 우수하여 고온 구조재료로서 주목을 받고 있으며, 촉매담체로도 적용되고 있다. 특히, 나노미터 크기의 직경을 갖는 SiC 나노섬유는 고기능 세라믹- 또는 금속-나노복합체를 만들기 위한 강화재로써 사용될 수 있기 때문에 많은 관심을 끌고 있으며, 높은 비표면적을 가지고

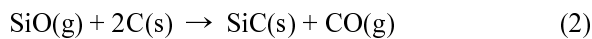
있기 때문에 높은 소결성을 갖는 SiC 나노분말과 촉매담체 개발에 중요한 것으로 인식되고 있다^{1,2)}. 이러한 SiC 나노섬유는 탄소원으로 탄소 나노섬유를 사용하고, 규소원으로 일산화규소(SiO) 가스를 반응시켜 효과적으로 제조할 수 있다³⁻⁶⁾. 이와같은 고상-기상법을 이용하면 수~수십 μm 크기의 SiC도 수~수십 μm 크기의 활성탄소분말 또는 섬유를 탄소원으로 사용하여 제조할 수 있는 장점이 있다^{7,8)}. 본 연구에서는 탄소나노섬유와 SiO 가스를 고온에서 반응시켜 SiC 나노섬유를 제조한 후, 이 제품을 고온 구조재료 또는 강화재로써 사용할 때 사용 가능조건을 알아보기 위해 고온 대기 및 SO₂ 가스부식 물성을 조사하였다. 한편, SiC 몸체, 코팅, 복합체에 대한 고온 대기산화물성은 많이 연구되었지만^{9,10)}, SiC 나노섬유의 고온 대기산화물성은 아직까지 체계적으로 조사되지 않은 실정이다. 또한, 석탄 또는 석유 등의 화석연료를 사용하는 화학공장, 발전소 등에서는 고온 SO₂ 가스부식이 발생하지만

*Corresponding author. E-mail : dlee@skku.ac.kr

SiC 나노섬유에 대해서는 관련 연구가 미미한 실정이다. 따라서, 본 연구의 목적은 SiC 나노섬유의 고온 대기 및 SO₂ 가스부식 물성을 조사하는 것이다.

2. 실험방법

평균직경이 약 100~200 nm이고 비표면적이 약 350 m²/g인 탄소나노섬유 시편, Si 금속 및 SiO₂ 분말을 흑연 반응도가니에서 혼합한 후, 알루미나 반응관내에 위치시킬 경우, 반응식 (1)에 의해 Si 금속과 SiO₂ 분말과의 반응에 의해 SiO 증기가 발생되며⁹⁾ 반응식 (2)에 의해 고온에서 SiO 증기가 탄소나노섬유와 반응하여 탄화규소 나노섬유가 제조된다.



SiO 증기 발생 전에는 13.3 Pa의 진공압력을 유지하였으며, 1350°C의 반응온도에서 2시간 유지한 후 반응관을 냉각하였으며, 가스반응에 필요한 혼합분말의 양은 탄소나노섬유와 SiO 증기간의 이론 화학양론적 반응에 필요한 양보다 4배 정도 많은 양을 사용하였다. 제조된 SiC 나노섬유를 5% 불산 용액에 처리하여 나노섬유내에 존재하는 반응 부산물인 비정질 실리카를 제거하고, 대기 중에서 600°C, 2시간동안 가열하여 미반응된 탄소도 연소 제거하여, 순수한 SiC 나노섬유로 전환시켰다.

위의 절차에 의해 준비된 SiC 나노섬유를 대기중에서 부식특성을 조사하기 위해서는 열분석(thermogravimetric analyzer)를 이용하여 800, 900, 1000°C의 온도에서 60시간까지 등온산화시킬 때의 무게증가량을 측정하였으며, 실온에서 1000°C까지 가열할 때의 무게변화량도 측정하여 최고 사용가능온도와 산화속도를 조사하였다. SO₂ 가스부식특성을 조사할 때는 전기로를 사용하여 Ar-1% SO₂ 가스내에서 600~1000°C의 온도범위에서 60시간까지 등온부식시켰다. 부식된 시편은 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)-(c)에 제조된 SiC 나노섬유시편의 저배율, 고배율 SEM 사진과 EDS 분석결과를 보였다. 준비된 시편은 약간의 표면요철을 가진 긴 섬유형태로 되어있으며, EDS 분석을 통해 순수한 SiC로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 출발 탄소원인 탄

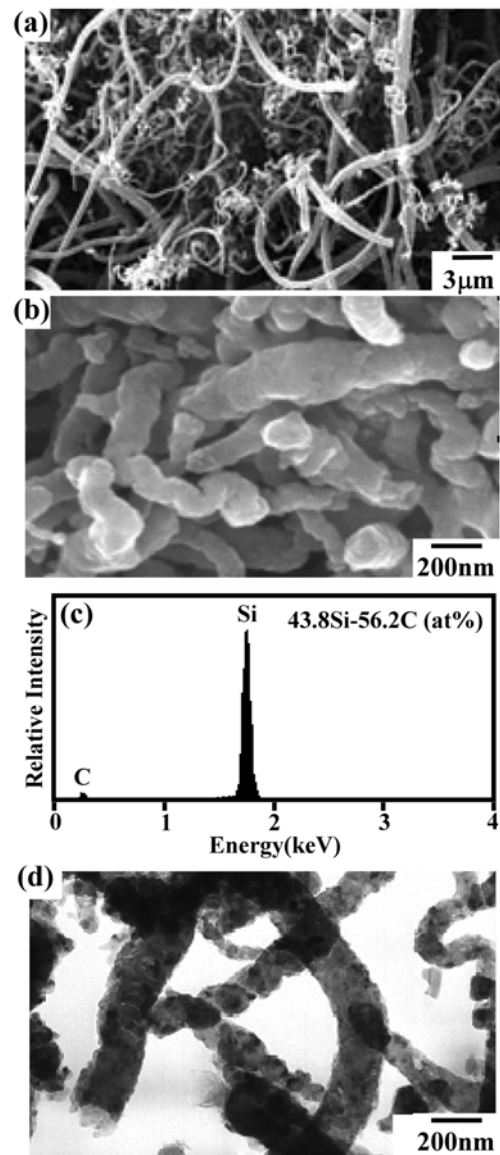


Fig. 1. Prepared SiC nanofibers. (a) SEM image (x8,000), (b) SEM image (x50,000), (c) EDS spectrum, (d) TEM image.

소나노섬유는 직경이 약 100~200 nm이었는데, 1350°C에서 2시간동안 전환시킨 SiC 나노섬유의 직경도 유사하였다. 그림 1(d)은 SiC 나노섬유의 TEM사진을 나타낸 것으로서, 20 nm 정도 크기의 SiC 결정립들이 관찰된다. 즉, 본 시편은 무척 높은 비표면적을 지닌 초미세 SiC 결정립들로 구성된 직경 약 100~200 nm의 SiC 나노섬유상이다.

그림 2에 SiC 나노섬유시편을 대기 중에서 가열할 때의 무게변화량을 나타내었다. 승온시 200°C까지는 무게가 증가하다가, 540°C 부근에서부터 무게 감소가 발생한 후, 700°C 이상에서는 지속적으로 무게가 증가함과 동시에 검은색에서 회색으로 SiC가 탈색되었다. 무게변화량은 반응식(3)이 진행될

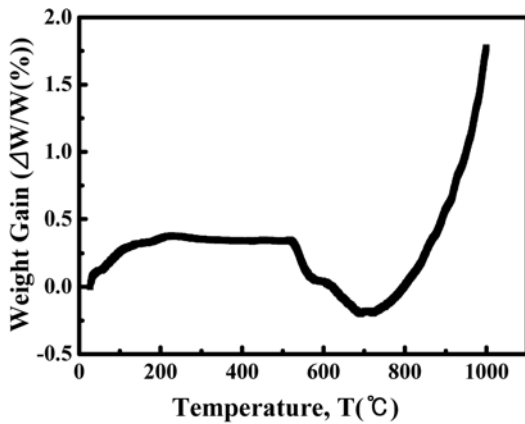


Fig. 2. Weight changes obtained by heating SiC nanofibers in air with a heating rate of 1°C/min from room temperature to 1000°C.

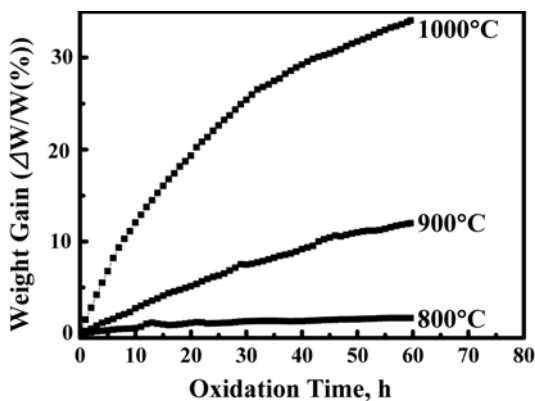


Fig. 3. Isothermal oxidation curves of SiC nanofibers at 800, 900, and 1000°C in air.

때 SiO_2 형성에 따른 무게 증가량과 CO 가스 발생에 따른 무게 감소량의 총합으로서, 540~700°C 부근에서는 CO 가스 발생 반응과 시편에 흡착된 가스의 대기로의 이탈 과정이 지배하고, 700°C 이상에서는 SiO_2 형성 반응이 지배함을 알 수 있다.

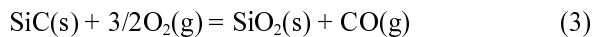


그림 3은 준비된 SiC 나노섬유시편을 고온의 대기 중에서 등온산화시켰을 때의 무게 변화량을 시편 원래무게로 나눈 값을 나타낸 곡선이다. 예상한 바와 같이, 산화온도가 증가할수록 산화속도는 증가하며, 800°C에서는 비교적 무게 증가량이 작았지만, 1000°C에서는 산화속도가 무척 빨랐으며 검은색에서 회색으로 색깔이 빨리 변화하여 SiC 나노섬유는 거의 대부분 산화됨을 알 수 있었다. 이론적으로 SiC가 SiO_2 로 될 때 150%의 무게 증가가 일어날 수 있으나, 동시에 수반되는 CO의 발생은 무게 증가량을 낮추어 1000°C에서 60시간 동안 산화시켰을 때 무게 증가량은 133%이었다.

한편, SiC의 고온산화는 포물선적 거동을 따르거

나 선형적 거동 이후 포물선적 거동을 따르고, 생성된 SiO_2 는 양론적 화합물이어서 고온에서도 무척 낮은 산소확산계수를 지니고 Pilling-Bedworth비가 1에 가깝기 때문에 뛰어난 내산화성을 지니는 잘 알려져 있는데^(10,11), 본 연구에서도 SiC 함유가 SiO_2 로 산화됨에도 불구하고 열악한 내산화성을 지니는 이유는 근본적으로 나노섬유의 표면적이 너무 넓어서 산화장벽 역할을 할 수 있는 어느 정도 두께의 치밀하고 연속된 SiO_2 보호피막이 형성되지 못하고, 산화과정 중 CO 또는 CO_2 가 지속적으로 발생되어 외표면에서의 치밀한 SiO_2 보호피막의 형성을 방해하였기 때문으로 사료된다.

그림 4는 준비된 SiC 나노섬유를 고온의 대기 중

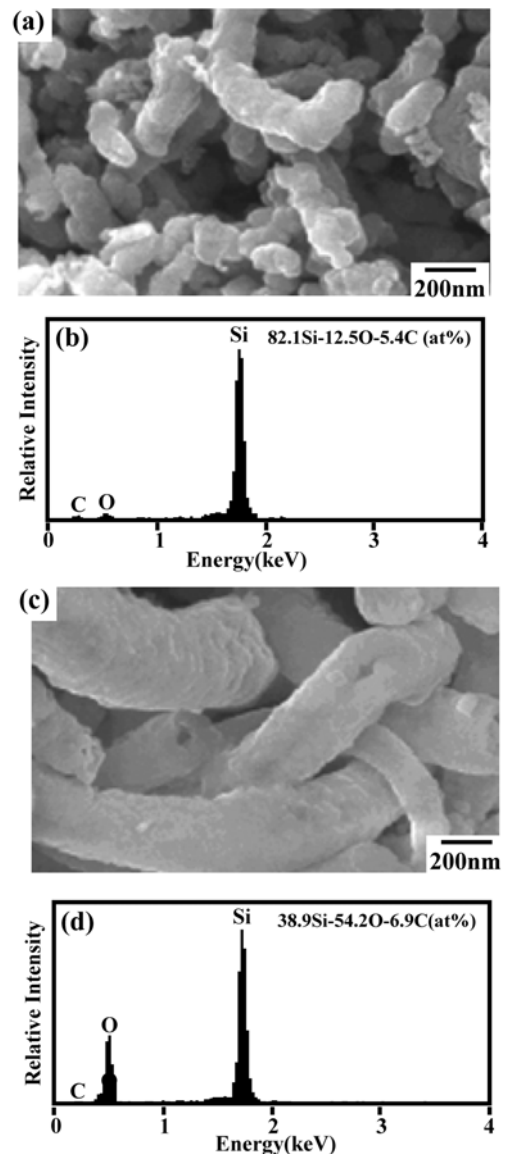


Fig. 4. Oxidized SiC nanofibers. (a) SEM image after oxidation at 900°C for 60 h, (b) EDS spectrum of (a), (c) SEM image after oxidation at 1000°C for 60 h, (d) EDS spectrum of (c).

에서 산화시켰을 때의 SEM형상사진과 EDS분석 결과이다. 고온산화에 따른 시편표면의 변화는 거의 관찰되지 않았으나, 직경 약 100~200 nm의 산화된 SiC 나노섬유상이 900°C에서 60시간동안 산화시켰을 때는 직경변화가 거의 없었으나, 1000°C에서 60시간동안 산화시켰을 때는 직경이 약 200~400 nm로 크게 증가하였다. 이는 SiC(밀도=3.1 g/cm³)이 SiO₂(밀도=2.2 g/cm³)로 될 때 큰 부피변화가 발생하고 SiO₂ 피막이 치밀하지 못하기 때문이다. EDS 분석결과도 산화가 진행됨에 따라 SiO₂가 더 많이 생성됨을 보여주고 있지만, EDS분석값은 산소 또는 탄소와 같이 가벼운 원소의 경우 측정오차가 많고, 탄소는 EDS 스펙트럼의 기저잡음(background noise)으로 항상 존재하기 때문에 SiO₂형성량을 계산할 수는 없었다.

준비된 SiC 나노섬유에 대한 산화 전후의 X선 회절분석 시험결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에서 시편은 다량의 β-SiC와 소량의 α-SiC로 이루어져 있음을 알 수 있고, 그림 5(b)~(d)에서는 산화가 진행됨에 따라 SiC 회절선이 약해지고 산화물은 검출되지 않으므로 SiC가 산화될 때 생긴 SiO₂는 비정질임을 알 수 있다. β-SiC(111) 회절선을 이용하여 Scherrer 식 (4)로부터 SiC 나노섬유의 평균 결정립크기 변화를 계산하였다¹²⁾.

$$D = 0.9\lambda / B\cos\theta_B \quad (4)$$

여기서 D, λ, B 및 θ_B는 각각 평균 결정립크기(nm), Cu-K_α선의 파장(nm), 최대 회절강도의 1/2 위치에서의 선폭(radian)과 회절각이다. 계산결과, 산화전 평균 결정립크기는 17.8 nm로서, TEM사진결과인 그림 1(d)와 대략 일치함을 알 수 있다. 산화가 진

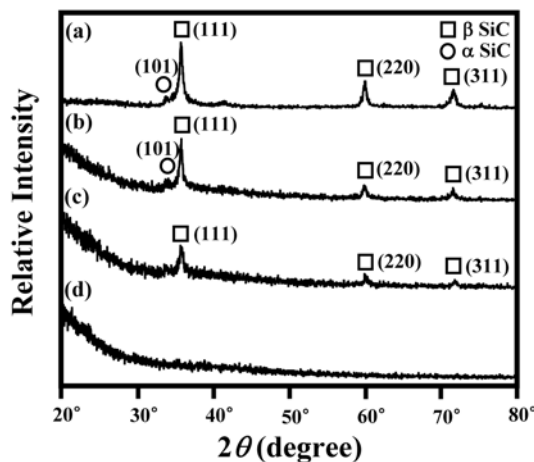


Fig. 5. XRD pattern of SiC nanofibers. (a) before oxidation, (b) oxidation at 800°C for 60 h, (c) oxidation at 900°C at 60 h, (d) oxidation at 1000°C for 60 h.

행됨에 따라 결정립성장에 의해 그림 5(b)에서는 21.3 nm, 그림 5(c)에서는 27.2 nm로 약간 조대화하는 경향을 보였다. 한편, 그림 5(d)에서는 시편이 너무 많이 산화되어 비정질 SiO₂로 변하여 회절선이 거의 보이지 않는다.

그림 6은 SiC 나노 섬유를 Ar-1% SO₂ 분위기하에서 800°C, 60시간 동안 부식시킨 후의 분석 결과이다. 그림 6(a)에서 SiC 나노 섬유가 원래의 형태를 유지하고, 색깔도 여전히 검은색을 유지하고 있어 대기 중 산화시와 같이 부식이 많이 일어나지는 않았음을 알 수 있다. EDS 분석 결과인 그림 6(b)에서 SiC는 황화물보다는 산화물로 됨을 알 수 있다. 이는 SiS₂보다 SiO₂가 열역학적으로 훨씬 안정하기 때문이다. 그림 6(c)의 X선 회절시험 결과를 Scherrer 식을 이용하여 분석하면 나노 섬유의 평균

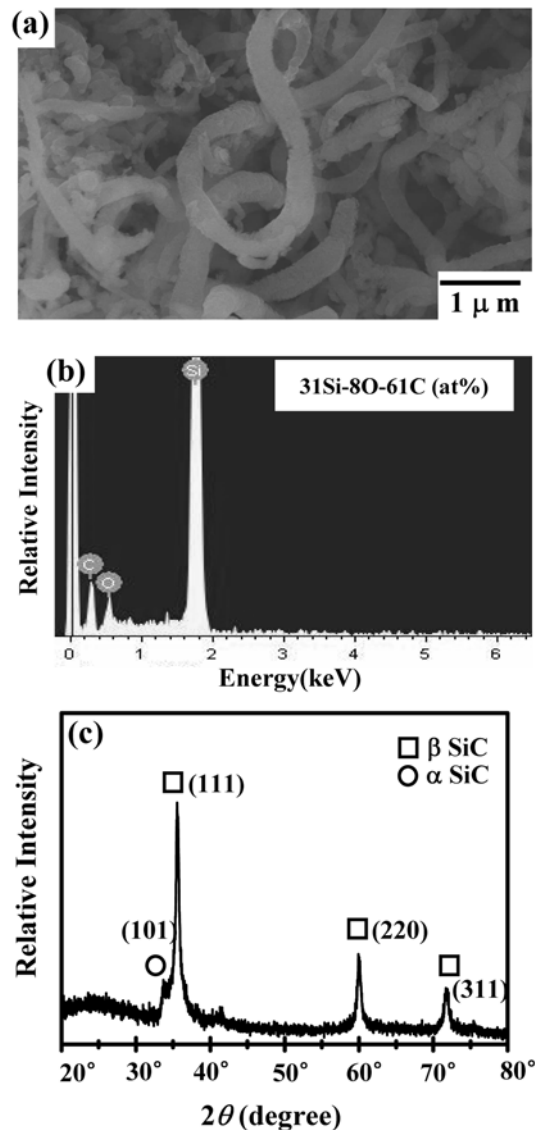


Fig. 6. SiC nanofibers after corrosion at 800°C at 60 h in Ar-1%SO₂ gas. (a) SEM image, (b) EDS spectrum, (c) XRD pattern.

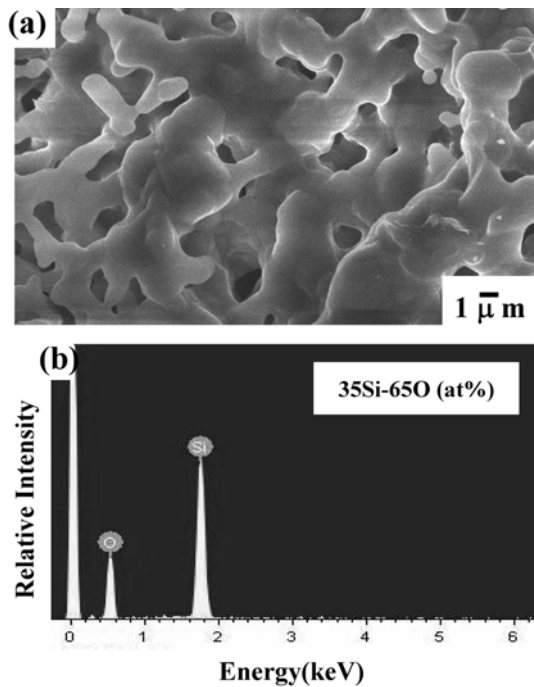


Fig. 7. SiC nanofibers after corrosion at 1100°C at 60 h in Ar-1%SO₂ gas. (a) SEM image, (b) EDS spectrum.

결정립 크기는 약 23 μm이었다.

Ar-1% SO₂분위기하에서 1000°C, 60시간 부식시켰을 때도 대기 중 산화시와 같이 심각한 산화가 발생하였다. 특히, 온도를 1100°C로 올릴 경우, SiC 나노 섬유는 SiO₂로 산화되면서 색깔이 완전히 흰색으로 변하면서 나노 섬유가 상호 소결 접촉되어 분말화되려는 경향을 나타내었다(그림 7(a)). 그림 7(b)의 EDS 분석 결과는 SiC 나노 섬유가 SiO₂로 완전히 산화되었음을 보여준다.

4. 결 론

탄소나노섬유를 사용하여 탄화규소 나노섬유를 제조하고, 고온 대기 및 SO₂ 가스부식 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 제조된 시편은 약 17.8 nm 크기의 초미세 SiC 결정립들로 구성된 직경 약 100~200 nm의 SiC 나노섬유상을 나타내었다. 이러한 시편은 무척 높은 비표면적을 지니 생성되는 산화막은 보호장벽 역할을 할 수 없어 기존의 SiC 세라믹스 또는 SiC 코팅재와 달리 비보호적이어서 시편전체가 산화되

는 경향을 가졌다.

둘째, 고온 대기중 부식시, 반응온도에 비례하여 무게증가가 발생하였으며, 특히 1000°C에서는 시편 대부분은 산화되었으며 약간의 SiC 결정립 성장과 함께 큰 부피 팽창이 발생하였다. 산화물은 비정질 SiO₂로만 이루어져 있고, 산화 시 발생하는 CO 가스는 대기 중으로 달아났으므로, XRD분석에서는 어떠한 산화물상도 관찰되지 않았다.

셋째, 고온 SO₂ 가스 부식시 관찰되는 현상은 대기 중 부식시의 경우와 유사하였다. SiC 나노 섬유는 열역학적 안정성에 의해 SiS₂로 황화되지 않고, SiO₂로 산화되었으며, 반응온도가 1000°C 이상으로 과도할 경우 상호 소결되려는 경향을 가졌다.

후 기

본 과정은 지식경제부의 지원으로 수행한 지식경제 기술혁신사업; 신재생에너지 기술개발사업(IGCC 설비 신뢰성 향상을 위한 내열/내침식/내부식 코팅 기술 및 세라믹 소재기술개발)의 연구결과입니다.

참고문헌

1. Y. J. Kim, W. T. Zhang, H. R. Lee, J. H. Kim, 한국표면공학회지, 41 (2008) 194.
2. 이흥기, 손성호, 이호영, 전준미, 한국표면공학회지, 40 (2007) 63.
3. P. Kennedy, B. North, Proc. Br. Ceram. Soc., 33 (1983) 1.
4. 신현익, 송현중, 김명수, 임연수, 이재춘, 한국재료학회지, 37 (2000) 376.
5. M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. P. Huu, J. Guille, M. P. Desaneaux, J. Catal., 114 (1988) 176.
6. J. C. Lee, M. J. Park, Carbon, 37 (1999) 1075.
7. E. W. Wong, B. W. Maynor, L. D. Burns, C. M. Lieber, Chem. Mater., 8 (1996) 2041.
8. C. Niu, D. Moy, Mat. Res. Soc. Proc., 410 (1996) 179.
9. O. Kubaschewski, T. G. Chart, J. Chem. Thermodynamics, 6 (1974) 467.
10. T. Narushima, T. Goto, T. Hirai, Y. Iguchi, Mater. Trans. JIM, 38 (1997) 821.
11. T. Goto, Zairyo-to-kankyō, 48 (1999) 128.
12. B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, Prentice Hall, NJ (2001) 170.