

탄화규소계 소재의 기술 동향 2

글 _ 엄정혜, 임광영, 김영옥 || 서울시립대학교 신소재공학과
ywkim@uos.ac.kr

1. 서 론

탄화규소는 강한 공유결합 물질로 다른 세라믹 재료에 비해 열전도율과 경도가 높고, 내산화성, 내마모성, 내부식성, 고온안정성 및 열충격 저항성이 우수하여 오래전부터 각종 노즐, 메커니컬 씸(mechanical seal), 내화판, 반도체용 치구, 열교환기 튜브, 킬른 퍼니처(kiln furniture), 베어링, 밸브 트림(valve trims), 방탄판 등으로 사용되고 있고, 수년전부터 고순도(99.9%) 및 초고순도(99.9999%) SiC 벌크소재가 개발되어 반도체 웨이퍼 가열용 히터 및 더미웨이퍼, heater plate 등으로 응용처가 확대되고 있다.¹⁻⁴⁾

최근에는 다공질 탄화규소 세라믹스와 탄화규소 섬유 강화 탄화규소 복합재료 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다공질 탄화규소 세라믹스는 내열성, 내식성, 내마모성, 열충격 저항성 등의 특성이 우수하여 자동차용 디젤분진필터(diesel particulate filter, DPF), 주물용 필터, 열교환기용 필터, 발전 설비 분진용 필터, 경량 내화판 등으로 사용되고 있고, 반도체 치구 및 로켓 노즐 등으로도 연구되고 있으며 (Fig. 1), 경량 고온구조재료로도 주목 받고 있는 소재이다.⁵⁻⁷⁾

한편, 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료는 1400°C 정도의 고온에서 기계적 특성과 열적 특성이 우수하므로

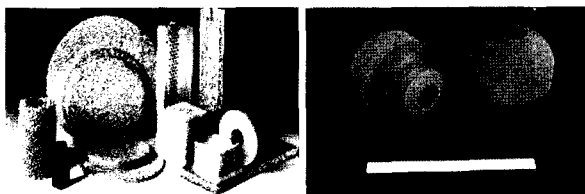


Fig. 1. Potential application of porous silicon carbide ceramics (Materials and Aerospace Co.).

차세대 엔진 부품, 열병합 발전용 가스터빈 부품, 열교환기, 핵융합로용 내벽재료 및 가스냉각형 4세대 원자로의 노심 구조재료, 우주왕복선 소재 등으로 응용하기 위한 연구개발이 진행되고 있다. 항공기 엔진이나 가스터빈의 부품에 세라믹 복합재료를 적용할 경우 운전온도의 증가와 부품구조 단순화, 무게감소 등을 통해 엔진 효율을 비약적으로 향상시킬 수 있으며 더불어 유해가스의 방출량 감소도 기대할 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾

또한 탄화규소 소재의 물성은 미세구조와 입계상 구조에 크게 의존하는데 본고에서는 다공질 탄화규소계 소재, 탄화규소 섬유 강화 탄화규소 복합 재료, 액상 소결 탄화규소의 입계상 구조(grain boundary structure)에 대한 최근의 기술개발 동향과 전망에 대해 기술하고자 한다.

2. 다공질 탄화규소계 소재

다공질 세라믹스의 물성은 기공의 크기, 형상, 기공율, 기공 배향성 등 다공질 소재의 기능에 영향을 주는 특성과 소재의 강도, 파괴거동, 열충격저항 등과 같은 내구성 및 신뢰성에 영향을 주는 특성에 의해 결정된다. 따라서 이러한 특성의 제어는 다공질 소재의 개발 및 응용에 매우 중요한 부분이다.

다공질 탄화규소 세라믹스의 제조방법으로는 소결온도를 낮추어서 부분 소결하는 방법,⁷⁾ 소결첨가제를 사용하지 않고 2000°C 이상의 고온에서 SiC 입자의 재결정화법,¹¹⁾ 반응소결법,^{5,12)} 고분자와 같이 고온에서 분해되어 기공을 형성하는 기공의 전구체를 첨가하는 방법,^{13,14)} 폴리우레탄 폼(foam)에 탄화규소 슬러리를 코팅하여 폴리우레탄 폼을 제거함으로써 다공질 세라믹스를 제조하는 방법¹⁵⁾ 등이 보고되었다.

최근에 다공질 탄화규소 세라믹스를 반응소결법으로 제조하는 새로운 공정이 개발되었다. 새로 개발된 공정은 폴리실록센에 활성 필러(filler)로 카본 블랙(carbon black) 또는 페놀수지를 첨가하고, 비활성 필러로 SiC 분말, 소결 첨가제로 Al_2O_3 - Y_2O_3 를 첨가하고, 기공형성제로 팽창 가능한 미세구(expandable microsphere)를 사용하여, 성형, 열가교(cross-linking), 탄소열환원(carbothermal reduction) 반응에 의해 1650-1750°C의 비교적 저온에서 다공질 탄화규소 세라믹스를 제조하는 공정이다.^{16,17)}

다공질 SiC 세라믹스 제조공정에서 기공율은 기공형성제의 함량이 증가할수록, 소결온도가 감소할수록 증가하고, 불활성 필러로서 SiC 분말의 첨가는 미세구의 팽창을 촉진하여 기공율을 증가시킨다. Fig. 2는 탄소 원료로서 카본 블랙과 페놀수지를 사용한 경우의 미세조직을 보여주며, 두 가지 미세조직 모두 구형 기공조직을 보여준다. 기공율은 각각 84%와 77%로서 카본 블랙을 첨가한 시편이 같은 조건에서 더 높은 기공율을 나타내었다. 이는 페놀수지를 첨가한 경우에 페놀수지의 열분해에 의해 생성되는 카본은 입자가 나노 크기로서 반응성이 매우 우수하여, SiC 합성을 촉진하고, 치밀화에도 기여하기 때문이다.

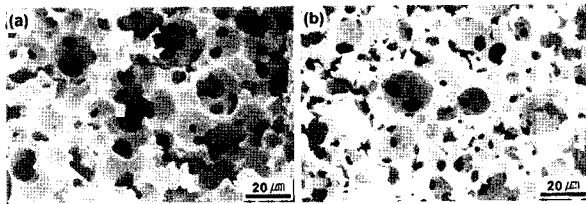


Fig. 2. Effect of carbon source on microstructure of porous SiC ceramics sintered at 1650°C for 2 h in argon: (a) Carbon Black and (b) Phenol Resin.¹⁶⁾

기공율에 따른 압축강도는 Fig. 3에서 보여준다. 다른 다공질 세라믹스와 마찬가지로 다공질 SiC 세라믹스는 기공율이 증가함에 따라 압축강도가 낮아지는 것을 보여주며, 기공율 70%에서 ~13 MPa의 압축강도를 나타내었다.^{16,17)} 고강도 다공질 탄화규소 세라믹스를 제조하기 위해서는 기공 형상을 구형으로 기공 크기는 작게, 그리고 미세구조는 균질하게 제조하는 것이 중요하다.¹⁸⁻²⁰⁾

또한 최근에는 상기 공정에 고온열처리 공정을 더하여

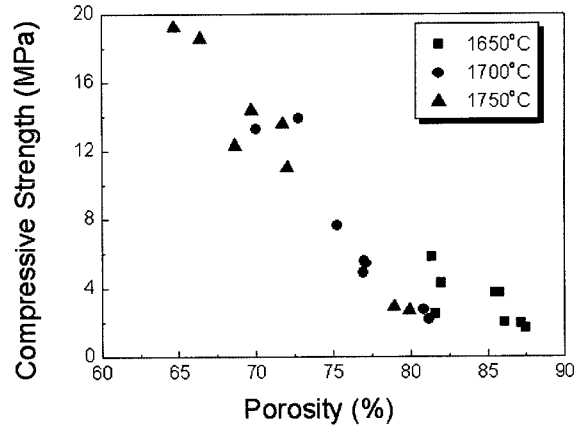


Fig. 3. Compressive strength of porous SiC ceramics as a function of porosity.¹⁶⁾

고강도 다공질 탄화규소 세라믹스를 제조하는 공정이 보고되었다.²¹⁾ 고온열처리 공정의 온도가 1800°C에서 1950°C로 증가함에 따라 기공율은 54%에서 39%로 감소하며, 압축 강도는 60 MPa에서 290 MPa, 굽힘 강도는 50 MPa에서 100 MPa로 증가하였다. Fig. 4는 고온열처리 온도에 따른 다공질 탄화규소 세라믹스의 미세조직을 보여준다.

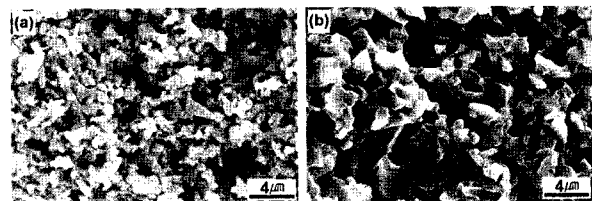


Fig. 4. Typical fracture surfaces of porous SiC ceramics fabricated at (a) 1800°C and (b) 1950°C.²¹⁾

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 기공 크기의 분포를 보여준다. 시편의 기공 크기는 나노 크기의 기공(~0.1µm), 서브마이크론 기공(0.1~1µm), 마이크론 크기의 기공(1~30µm)으로 분포되어 있다. 소결 온도가 증가할수록 서브마이크론 기공과 마이크론 크기 기공의 부피 분율은 감소하는데, 이는 액상 소결을 통한 치밀화와 입자 성장에 기인한다.

최근의 연구결과는 다공질 탄화규소 세라믹스 제조공정의 진보 및 물성 향상에 기여하였지만, 다공질 탄화규소 세라믹스의 응용을 확대하기 위해서는 원하는 응용

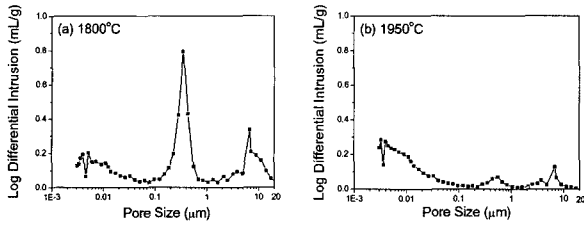


Fig. 5. Pore size distribution of porous SiC ceramics sintered at (a)1800°C and (b)1950°C.²¹⁾

분야에 맞춰 기공 형상과 크기를 제어하는 기술과 가격 경쟁력(cost effectiveness)을 갖추기 위해 저가 원료의 선택 및 저온 공정의 개발 등이 필요하다고 판단된다.

3. 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합소재

탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료(SiC fiber-reinforced SiC composites)는 최근에 핵융합로의 내벽재료로서 주목 받으면서 연구가 활발히 진행되고 있는 분야이다.^{22,23)} 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료의 제조공정으로 화학 기상 침착법(chemical vapor infiltration, CVI)²⁴⁾, 고분자 침투 열분해법 (polymer impregnation and pyrolysis, PIP)²⁵⁾, 반응소결법(reaction sintering, RS)²⁶⁾, 슬러리 침투 및 가압 소결법(slurry impregnation and hot pressing)²⁷⁾ 및 상기 공정의 하이브리드(hybrid) 공정^{28,29)} 등이 제안되었다.

복합재료의 치밀화 관점에서 보았을 때, CVI 공정과 PIP 공정은 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료에 상당량의 잔류 기공을 남긴다. 또한 반응소결(RS) 공정은 기지상 내에 잔류 Si를 남기고 잔류 Si는 복합재료의 내화도와 크리프(creep) 저항성을 약화시킨다. 최근에 개발된 슬러리 침투 및 가압 소결법의 일종인 nano-infiltrated transient eutectoid (NITE) 공정은 상대적으로 치밀화된 기지상의 제조가 가능하나 고가의 탄화규소 나노 분말을 사용해야 한다는 단점이 있다.²⁷⁾

최근에 탄화규소 섬유 fabric과 탄화규소 테이프(tape)를 번갈아 적층시켜 1750~1850°C의 온도에서 가압소결함으로써 98% 이상의 상대밀도를 가지는 2차원 형상(2D)의 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료의 제조공

정이 개발되었다.²⁸⁾ 이러한 공정으로 제조된 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료의 강도는 1750°C에서 소결된 경우에 460 MPa이었다. 한편, 상기 공정을 개선시킨 공정으로 탄화규소 섬유 fabric을 서브마이크론 크기의 탄화규소 분말을 사용하여 제조한 슬러리에 함침 시킨 후, 탄화규소 테이프를 번갈아 적층시켜 가압소결 공정으로 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료를 제조하는 공정도 개발되었다.²⁹⁾ 소결첨가제의 조성 및 함량 그리고 소결 시간을 제어하여 615 MPa의 파괴강도를 가지는 고강도 2D 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료를 제조하였다.

탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료의 응용을 위해서는 상기 공정을 개선하여 치밀한 3D 복합재료를 제조하는 공정과 섬유-기지상 계면 특성의 제어에 대한 후속 연구가 필요하다.

4. 액상소결 탄화규소의 입계상 구조

탄화규소 소재에서 소결첨가제 조성의 중요성은 이전 총설에서 보고한바 있다.¹⁾ 액상 소결 탄화규소는 고상 소결 탄화규소에 비하여 소결온도가 낮고, 기계적 특성이 우수하여 지난 15년간 널리 연구되었다. 탄화규소의 액상소결에 가장 널리 사용되는 소결조제는 금속산화물로서 Al₂O₃-Y₂O₃계가 대표적이거나, Al₂O₃-Y₂O₃-CaO계 및 AlN-Y₂O₃계 등도 보고되었다.³⁰⁻³²⁾ 이러한 소결조제는 소결 도중에 SiC 표면에 있는 SiO₂와 반응하여 액상을 형성하여 치밀화를 촉진하고, 미세조직 발달에 영향을 미치며, 소결 후에는 입계상 및 삼중점(junction)에 남게 된다. 탄화규소 소재의 고온 특성은 입계상의 구조에 크게 의존하며, 이러한 입계상의 구조를 관찰하고, 제어하기 위한 연구는 탄화규소 소재의 물성 향상에 필수적인 분야이다.³³⁻³⁵⁾

최근에 AlN-RE₂O₃계 (RE=Sc, Lu, Yb, Er, Y) 소결조제에 대한 체계적인 연구가 진행되었고, 소결첨가제로 AlN-Sc₂O₃를 첨가하였을 때는 비정질 입계상이 없는 무입계상(clean grain boundaries)구조가 관찰되었고, AlN-Y₂O₃를 첨가하였을 때는 비정질 입계상(amorphous intergranular film)이 관찰되었고, AlN-Lu₂O₃를 첨가하였을

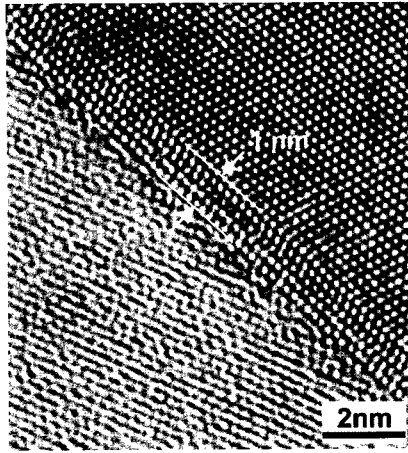


Fig. 6. HRTEM micrograph revealing grain boundary structure in AlN-Lu₂O₃ doped SiC ceramic.³⁵⁾

때는 결정화된 입계를 나타내었다.^{36,37)} Fig. 6은 AlN-Lu₂O₃를 소결첨가제로 사용하여 소결한 탄화규소 소재의 결정화된 입계를 보여준다. 이러한 재료는 상온 강도를 1600°C까지 유지하는 우수한 고온 물성을 나타내었다.³⁷⁾

5. 결 론

탄화규소계 소재는 기존의 벌크 소재에서 기능을 부여하는 방향으로 진화하고 있고, 기존 소재에 새로운 소결첨가제를 첨가하여 물성을 향상시키는 방향으로도 연구가 진행되고 있다. 예를 들면 기존의 벌크 소재에 기공을 첨가하면 DPF 등 각종 필터 소재로 사용이 가능하고, 고순도화 하여 전기전도성을 부여하면 반도체 웨이퍼 처리용 히터로 사용이 가능하다. 또한 입계상 구조의 제어로 초고온재료의 개발도 가능하게 되었다. 따라서 탄화규소 소재의 추가적인 진보는 기존 소재에 새로운 기능을 부여함으로써 새로운 응용처를 찾는 연구와 새로운 소결조제 조성의 탐구 연구에 의해 성취될 것이며, 탄화규소 소재가 새로운 응용처를 찾는 연구는 가격 경쟁력을 고려한 혁신적인 제조공정의 개발을 필요로 한다.

참고문헌

1. Y. I. Lee, S. H. Lee, and Y.-W. Kim, "Technology Trends of Silicon Carbide Ceramics (in Korean),"

Ceramist, **6** [3] 27-34 (2003).

2. W. L. Vaushn and H. G. Maahs, "Active-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [9] 1540-43 (1990).
3. S. Ogihara, K. Maeda, Y. Takeda, and K. Nakamura, "Effect of Impurity and Carrier Concentrations on Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of SiC Ceramics Containing BeO" *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [1] c16-c18 (1985).
4. L. J. Schioler, "Heat Engine Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** [2] 268-94 (1986).
5. S. S. Hwang, S. W. Park, J. H. Han, K. S. Han, and C. M. Kim, "Mechanical Properties of Porous Reaction Bonded Silicon Carbide (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 948-54 (2002).
6. Y.-W. Kim, S. H. Kim, C. Wang, and C. B. Park, "Fabrication of Microcellular Ceramics Using Gaseous Carbon Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [12] 2231-33 (2003).
7. S. H. Kim, Y.-W. Kim, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous SiC Ceramics by Partial Sintering and their Properties (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 541-47 (2004).
8. L. L. Snead, M. C. Osborne, R. A. Lowden, J. Strzak, R. J. Shnavski, K. L. More, W. S. Eatherly, J. Bailey, and A. M. Williams, "Low Dose Irradiation Performance of SiC Interface SiC/SiC Composites," *J. Nuclear Mater.* **253** 20-30 (1998).
9. H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa, "Potential Application of Ceramic Matrix Composites to Aero-Engine Components," *Comp. Part A*, **30** 489-96 (1999).
10. Y. Hirohata, T. Jinushi, Y. Yamauchi, M. Hashiba, T. Hini, Y. Katoh, and A. Kohyama, "Gas Permeability of SiC/SiC Composites as Fusion Reactor Material," *Fusion Eng. Design*, **61-62** 699-704 (2002).
11. M. Komac, "The Investigation of High-Temperature Strength of SiC Based Refractories," *Ceram. Int.*, **7** [3] 103-05 (1981).
12. N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M. J. Ledoux, C. Estournes, J. Guille, "Influence of the Preparation Conditions on the Synthesis of High Surface Area SiC for Use as a Heterogeneous Catalyst Support," *J. Mater. Sci.*, **34** 3189-3202 (1999).
13. S. H. Lee and Y.-W. Kim, "Processing of Cellular SiC Ceramics Using Polymer Microbeads", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [8] 458-62 (2006).
14. W. Wu, T. Fujiu, and G. L. Messing, "Synthesis of

- Cellular Inorganic Materials by Foaming Sol-Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **121** 407-12 (1990).
15. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.* **2** [4] 827-31 (1987).
 16. J. H. Eom, D. H. Jang, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Low Temperature Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 552-57 (2006).
 17. D. H. Jang, Y.-W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and C.B. Park, "Processing of Highly Porous, Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Expansion Method Using Expandable Microspheres", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114** [6] 549-53 (2006).
 18. Y.-W. Kim, Y. J. Jin, Y. S. Chun, I. H. Song, and H. D. Kim, "A Simple Pressing Route to Closed-Cell Microcellular Ceramics," *Scripta Mater.*, **53** 921-25 (2005).
 19. Y.-W. Kim, H. D. Kim, and C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [12] 3311-15 (2005).
 20. Y.-W. Kim, S. H. Kim, C. B. Park, and H. D. Kim, "Processing and Mechanical Properties of Microcellular Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **317-318** 899-904 (2006).
 21. J. H. Eom, Y.-W. Kim, I. H. Song, and H. D. Kim, "Microstructure and Properties of Porous Silicon Carbide Ceramics Fabricated by Carbothermal Reduction and Subsequent Sintering Process," *Mater. Sci. Eng. A*, **464** 129-34 (2007).
 22. R. Naslain, "Design, Preparation and Properties of Non-Oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactors: An Overview," *Comp. Sci. Tech.* **64** 155-70 (2004).
 23. J. Y. Park, H. S. Hwang, W. J. Kim, J. I. Kim, J. H. Son, B. J. Oh, and D. J. Choi, "Fabrication and Characterization of SiCf/SiC Composite by CVI Using the Whiskering Process," *J. Nuclear Mater.* **307-311** 1227-31 (2002).
 24. W. Yang, T. Noda, H. Araki, Y. Jinnan, and A. Kohyama, "Mechanical Properties of Several Advanced Tyranno-SA Fiber Reinforced CVI-SiC Matrix Composites," *Mater. Sci. Eng. A*, **345** 28-35(2003).
 25. M. Kotani, T. Inoue, A. Kohyama, Y. Katoh, and K. Okamura, "Effect of SiC Particle Dispersion on Microstructure and Mechanical Properties of Polymer-Derived SiC/SiC Composite," *Mater. Sci. Eng. A*, **357** 376-85 (2003).
 26. S. P. Lee, Y. Katoh, J. S. Park, S. Dong, A. Kohyama, S. Suyama, and H.K. Yoon, "Microstructure and Mechanical Characteristics of SiC/SiC Composites with Modified-RS Process," *J. Nuclear Mater.*, **289** 30-36 (2001).
 27. Y. Katoh, S. M. Dong, and A. Kohyama, "Thermo-Mechanical Properties and Microstructure of Silicon Carbide Composites Fabricated by Nano-Infiltrated Transient Eutectoid Process," *Fusion Eng. Design*, **61-62** 723-31 (2002).
 28. Y.-W. Kim, Y. S. Chun, J. Y. Park, W. S. Ryu, and D. S. Park, "Process for Dense 2D SiC Fiber-SiC Matrix Composites," *Met. Mater. Int.*, **13** [3] 197-200 (2007).
 29. K.-Y. Lim, D. H. Jang, Y.-W. Kim, J. Y. Park, and D.S. Park, "Effect of the Processing Parameters on the Densification and Strength of 2D SiC Fiber-SiC Matrix Composites Fabricated by Slurry Infiltration and Stacking Process", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [7] 349-53 (2007).
 30. S. G. Lee, Y.-W. Kim, and M. Mitomo, "Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] 1347-53 (2001).
 31. Y.-W. Kim, M. Mitomo, and H. Hirotsuru, "Microstructural Development of Silicon Carbide Containing Large Seed Grains," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [1] 99-105 (1997).
 32. Y.-W. Kim, M. Mitomo, and T. Nishimura, "High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re₂O₃ (Re=Y, Yb)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [4] 1007-09 (2002).
 33. J. Y. Kim, Y.-W. Kim, and J. G. Lee, "Effect of Grain Boundary Composition on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [9] 911-16 (1998).
 34. S. G. Lee, W. H. Shim, J. Y. Kim, Y.-W. Kim, and W. T. Kwon, "Effect of Sintering-Additive Composition on Fracture Toughness of Liquid-Phase-Sintered SiC Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** 143-46 (2001).
 35. Y.-W. Kim, J. H. Lee, and D. Y. Kim, "Effect of Additive Composition on Grain Boundary Structure in Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *Mater. Sci. Forum*, **558-559** 897-902 (2007).
 36. Y.-W. Kim, S.H. Lee, T. Nishimura, and M. Mitomo, "Heat-Resistant Silicon Carbide with Aluminum Nitride and Scandium Oxide," *Acta Mater.*, **53** [17] 4701-08 (2005).
 37. Y.-W. Kim, Y.S. Chun, T. Nishimura, and M. Mitomo, "High-Temperature Strength of Silicon Carbide Ceramics Sintered with Rare-Earth Oxide and Aluminum Nitride," *Acta Mater.*, **55** [2] 727-36 (2007).



●● **엄정혜**



- 2006년 경원대학교 물리학과 학사
- 2006년-현재. 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

●● **임광영**



- 2007년 서울시립대학교 신소재공학과 학사
- 2007년-현재. 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

●● **김영욱**



- 1981년 연세대학교 요업공학과 공학사
- 1983년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1990년 KAIST 재료공학과 공학박사
- 1983-1996년 KIST 선임연구원, 연구원
- 1993-1994년 일본 NIRIM 객원연구원
- 2002-2003년 Univ. of Toronto, Visiting Professor
- 1996-현재. 서울시립대학교 교수