

SiC/Si₃N₄ 복합재료의 고온산화중의 bubble 형성에 관한 연구

박 찬 · 안 용 식 · 이 준 희*

부산공업대학교 재료공학과, *동아대학교 금속공학과

Bubble formation of SiC/Si₃N₄ composites during high temperature oxidation

Chan Park, Yong-Sik Ahn, *Jun-Hee Lee

Dept. of Materials Eng., Pusan National University of Technology, Pusan 608-739

**Dept. of Metallurgical Eng., Dong-A University, Pusan 604-714*

The mixed oxidation/chlorination of Si-based ceramic materials in flowing gas mixtures has been investigated at 1200°C and 1300°C. The oxidation resistance of Si based ceramics results from formation of a protective silica film in the environments which contain oxygen. However, in the presence of chlorine, it is able to permeate through the SiO₂ layer. When the chlorine reached the region of low oxygen potential near the SiO₂/base ceramic interface, it reacts with the Si to form SiCl₄ vapor at pressures high enough to cause bubble formation. Because the SiCl₄ molecule is larger than the Cl₂ molecule, it can not diffuse back out the SiO₂ and instead the bubbles grow. The growth of the bubbles stretches and disrupts the SiO₂ layer so that the overall rate of oxidation of SiC/Si₃N₄ is higher in the presence of chlorine than in the clean oxygen. Bubble formation was commonly observed in the oxide layer on SiC/Si₃N₄ composites and was not found on silicon nitride. The bubbles formed at the interface between SiO₂ film and the underlying ceramics can cause an accelerated corrosion. Solgasmix-pv computer program was used to predict composition of gaseous species in bubbles.

1. 서 론

SiC나 Si₃N₄와 같은 Si based ceramics는 Co나 Ni base의 superalloy나 금속간화합물에 비해 우수한 고온강도, 크립 저항 및 고온내산화성 등으로 주목받아왔다.¹⁾ 이들 재료의 대기중에서의 내산화성은 보호성의 SiO₂ 부동태피막(passive film)이 형성되어 세라믹과 부식환경을 차단하게 된다.²⁾ 따라서 산화속도는 이 피막을 통과하는 산소의 이동속도에 의해 지배되어진다. 한편

충분한 양의 산소가 공급되지 못하여 SiO₂가 안정하지 못하게 되거나 산소이외의 제2의 산화제로서 염소와 같은 오염제(contaminant)가 존재하면 보호성피막의 형성을 방해하여 부식이 가속화하게 된다. 염소는 해수중에 포함되어 실리콘기지 세라믹엔진부품과 반응하여 가스상의 염화실리콘을 형성하는 고온부식을 야기시키고, 알루미늄재용해로나 소각로등에서도 염소및 Alkali chloride가 flux 재료 사용되어 SiC 열교환기에 심각한 부식을 일으키게된다. 한편, 보

호성의 피막을 형성하여 우수한 내식성을 나타내는 passivity와는 달리 충분한 양의 산소가 존재하지 못하게 되면 주된 부식생성물이 가스상으로 질량의 감소를 동반하는 active corrosion^{3),4)}을 일으키게 된다. 즉, SiC가 복합산화성분위기에 노출되면 반응생성물은 휘발성산화물인 CO, CO₂, SiO 등과 응축상산화물인 SiO₂ 및 휘발성염화물인 SiCl₄, SiCl₃, SiCl₂등으로 이루어진다. 따라서 전체부식속도는 생성된 응축상의 형태(morphology)에 크게 좌우되어 이 생성물이 치밀한 보호성의 막을 형성하면 부식속도가 낮은 반면 기공이 많은 비보호성의 막을 형성하면 부식속도는 매우 높게된다. Table 1에 Si-C-O-N-Cl system에서 가능한 부식반응의 Gibbs 자유에너지변화를 나타내고있으며 SiC보다 Si₃N₄의경우 열역학적으로 Active Oxidation이 일어나기가 어려움을 알수있으며 일반적으로 Si₃N₄는 SiC보다 내산화성이 우수한데 이는 SiO₂와 Si₃N₄ 사이에 존재하는 oxynitride층의 존재 때문이다⁵⁾. 본 연구는 passive corrosion을 일으키는 즉, 충분한 양의 산소가 존재하여 보호성의 SiO₂ film이 형성되나 이 피막이 고온에서 어떻게 bubble^{6),7)}의 형태로 변하여 부식이 가속화되는 현상을 조사하고, 이 bubble 내부에 존재하는 기체상의 부식생성물을 solgasmix-pv computer program⁸⁾을 이용하여 열역학적으로 고찰하려한다.

2. 실험 방법

본 실험에서의 반응속도에 대한 자료는 TGA (Thermogravimetric Analysis)법에 의해 구하였으며 이를 위해 Cahn 1000 electrobalance가 사용되었다. Table 2에 본 연구에 사용된 시편의 종류와 치수를 나타내고있다.

이들 복합재료 시편들을 각각 Ar-20%O₂, 및 Ar-20%O₂-2%Cl₂ 가스분위기에 노출시킨후 무게변화를 측정하였으며 실험순서는 다음과 같다.

Table 1. Gibbs free energy for the possible reactions in Si-C-O-N-Cl system

REACTIONS	G(Kcal/mo)	
	298K	1400K
Si(s) + O ₂ (g) = SiO ₂ (s)	-204.7	-158.0
SiC(s) + 3/2 O ₂ (g) = SiO ₂ (s) + CO(g)	-220.0	-196.8
SiC(s) + 1/2 O ₂ (g) = SiO(g) + CO(s)	-12.9	-35.1
Si(s) + SiO ₂ (s) = 2 SiO(g)	+143.9	+53.0
SiC(s) + O ₂ (s) = SiO(g) + CO(g)	-45.7	-91.3
SiC(s) + 2SiO ₂ (s) = 3 SiO(g) + CO(g)	+302.8	+113.7
Si ₃ N ₄ (s) + O ₂ (g) = 3 SiO ₂ (s) + 2 N ₂ (g)	-459.4	-406.6
Si ₃ N ₄ (s) + 5 O ₂ (g) = 3 SiO ₂ (s) + 4 N ₂ (g)	-376.6	-337.1
Si ₃ N ₄ (s) + 3 SiO ₂ (s) = 6 SiO(g) + 2 N ₂ (g)	+586.9	+223.3
1/2 Si ₃ N ₄ (s) + 1/2 SiO ₂ (g) = Si ₂ N ₂ O(s)	-26.4	-19.6
Si ₂ N ₂ O(s) + 3/2 O ₂ (g) = 2 SiO ₂ (s) + N ₂ (g)	-203.3	-183.7
Si ₂ N ₂ O(s) + SiO ₂ (s) = 3 SiO(g) + N ₂ (g)	+319.5	+132.8
SiC(s) + 2 O ₂ (g) + 2 Cl ₂ (g) = SiO ₂ (s) + SiCl ₄ (g) + CO ₂ (g)	-429.0	-348.7
SiC(s) + O ₂ (g) + 2 Cl ₂ (g) = SiO(s) + SiCl ₄ (g) + CO(g)	-193.3	-204.7
SiO ₂ (s) + 2 Cl ₂ (g) = SiCl ₄ (g) + O ₂ (g)	+57.1	+44.6

Table 2. Materials used in study

MATERIALS	MANUFACTURER
a. Slip cast nitride bonded SiC	(Norton Co. thickness=3/16") Density=2.63g/cm ³
b. Extruded nitride bonded SiC # 1.	(Norton Co. thickness=3/16") Density=2.84 g/cm ³
c. Extruded nitride bonded SiC # 2.	(Norton Co. thickness=9/10") Density=2.73 g/cm ³
d. Sintered silicon nitride.	(GTE AY6, slab)

1) 고리(ring) 형태의 시편은 저속 다이아몬드 톱을 사용하여 튜브로 부터 잘라내었다.

2) 각 실험의 초기에 반응관을 아르곤가스로 세척(purge)시켰으며 시편은 반응온도에 도달할 때까지 불활성 가스중에서 가열시킴으로서 원하는 산화를 방지하였다.

3) 반응온도에서 1.5cm/sec의 속도로 가스를 통과시켰으며 이때의 무게변화를 24시간까지 측정하였다

4) 반응 후 시편의 표면에 형성된 산화물의 morphology를 광학및 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 산소분압과 온도가 충분히 높으면 보호성의 피막이 형성되어 부식의 정도는 active corrosion 보다 훨씬 낮다. 그러나 염소가 존재하면 부식이 가속화 되는데 Fig. 1에 1200 °C에서 Ar/O₂분위기에서 24시간 노출시킨 세종류의 SiC/Si₃N₄복합재료의 TGA결과를 나타내고 있으며 실선으로 연결된 닫힌 부호는 염소가 2% 첨가된(Ar-20%O₂-2%Cl₂) 가스 분위기에서의 질량의 변화를, 점선으로 연결된 열린 부호는 염소를 전혀 포함하지 않은 분위기(Ar-20%O₂-0%Cl₂)에서의 결과를 의미한다. 이들 곡선의 일반적인 모양은 보호성의 피막이 형성될 경우 나타나는 포물선의 형태이나 염소가 존재하면 포물선에서 벗어나 시간과 더불어 계속적으로 질량의 증가를 나타내는데 이는 산화피막내의 bubble형성에 따르는 부식의 가속화를 의미한다. Fig. 2는 Fig. 1의 실험결과 24시간 노출후 얻어진 extruded 시편의 SEM 사진으로 bubble들이 전 시편의 표면에 고루 형성되어 있음을 보여주고 있으며 Fig. 3은 염소가 전혀 존재하지 않는 부식분위기에서의 SEM사진으로 bubble의 형성이 전혀 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 1200°C와 같은 조건에서 노출시킨 시편들을 1300°C에서 시험한 TGA결과로서 이때의 무게증가가 1200°C의 경우보다 조금 적은 것을 볼 수 있는데, 이는 비록 1300°C에서는 더 많은 SiO₂의 형성으로 보다 많은 질량의 증가가 예상되지만 동시에 더 많은 기체상의 부식생성물도 형성되어 1200°C 보다 훨씬 큰 육안으로도 확인할 수 있는 Bubble들의 형성을 초래하게 된다(Fig. 5). 한편 Si₃N₄(GTE AY6)의 경우 무게의 변화는 거의 없으며 이는 1300°C까지 Si₃N₄는 O₂/Cl₂ 복합산화성 분위기에서 bubble을 형성하지 않고 우수한 내식성을 가짐을 의미한다. 따라서 SiC/Si₃N₄ 복합재료의 산화동안 생기는 보호성의 SiO₂피막은 염소의 침투로 인하여

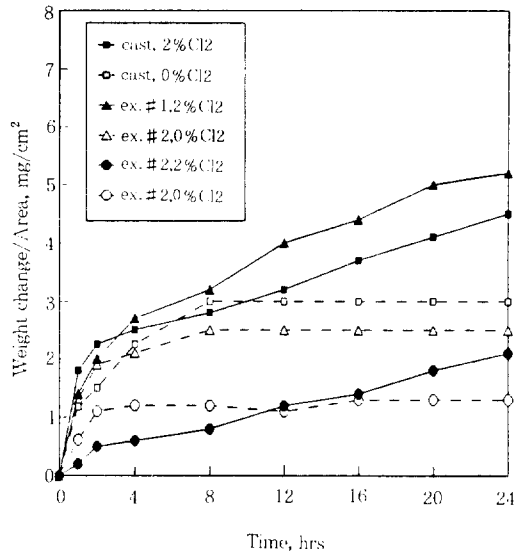


Fig. 1. TGA results for nitride bonded SiC materials tested in 20% O₂ environments with and without 2% Cl₂ at 1200 °C

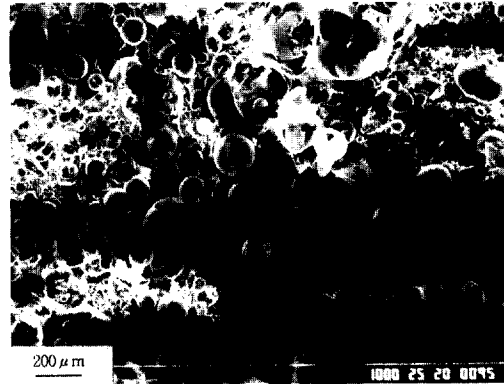


Fig. 2. SEM micrograph of extruded nitride bonded SiC (#1) exposed at 1200°C in 20%O₂-2%Cl₂-Ar for 24 hrs

bubble의 형성에 관련되나, Si₃N₄의 경우는 SiO₂/Si₃N₄ 계면에 존재하는 열역학적으로 안정한 silicon oxynitride(Si₃N₂O)층은 염소의 통과를 저지함으로서 Si 및 SiC와는 달리 산화속도를 감소시켜 높은 내식성을 부여하게 된다.⁹⁾ Fig. 6은 Ar-20%O₂-2%Cl₂ 분위기에 24시간 노출시킨 Si₃N₄시편의 광학현미경 사진이며 Fig. 7은 이를

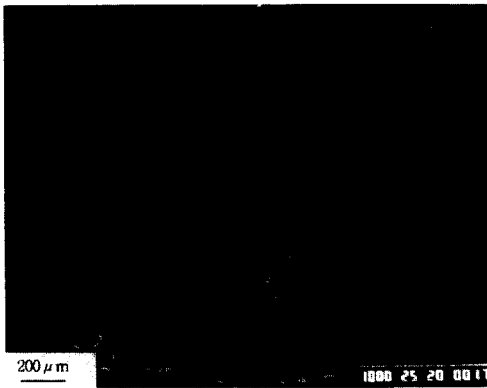


Fig. 3. SEM micrograph of extruded nitride bonded SiC (#1) exposed at 1200 °C in 20% O₂-Ar

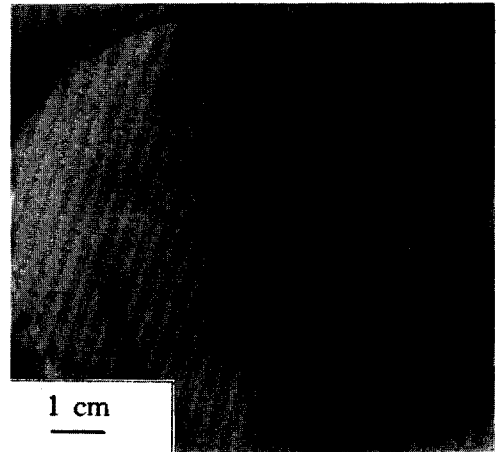


Fig. 5. Optical micrograph of nitride bonded SiC(Ex #1) after 24 hours exposure to 20% O₂-2% Cl₂-Ar at 1300 °C showing large bubbles in silica film

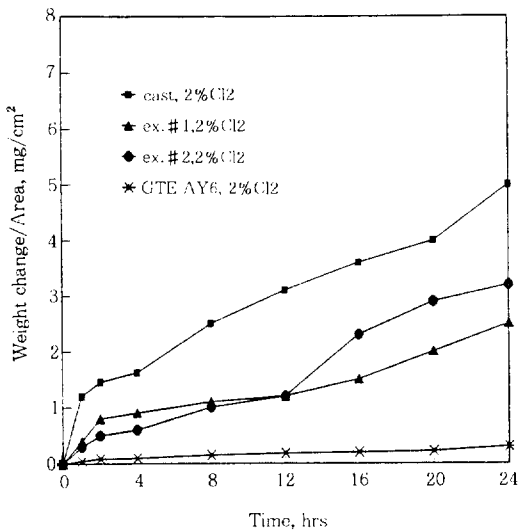


Fig. 4. TGA results for nitride bonded SiC and GTE AY6 tested in 20% O₂-2% Cl₂-Ar at 1300 °C

확대하여 관찰한 SEM사진으로 bubble형성은 물론이고 어떠한 형태의 부식도 관찰되지 않았다.

3.1 Physical Model

SiC를 포함한 SiC/Si₃N₄ 복합재료에서는 bubble이 형성되었으나 순수한 Si₃N₄ 세라믹에서는 bubble이 전혀 형성되지 않았다는 실험결과에 따른 bubble 형성에 관한 physical model이 Fig. 8에 제시되어 있으며 다음과 같이 설명되

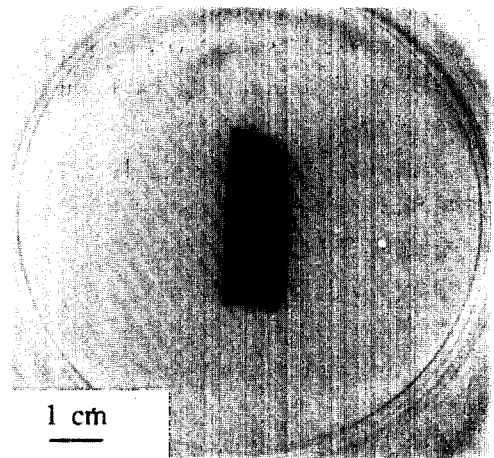


Fig. 6. Optical micrograph of GTE AY6 silicon nitride after 24 hours exposure to 20% O₂-2% Cl₂-Ar at 1300 °C showing no bubbles in silica film

어진다.

1) 1200 °C 및 1300 °C의 온도에서 Ar-20% O₂-2% Cl₂ 가스분위기에 노출시킨 SiC/Si₃N₄ 복합재료의 표면에 silica film(SiO₂)이 우선 형성된다. 실험 초기단계에는 시편표면의 산소분압이 SiO₂가 쉽게 형성될 정도로 높고 형성된 이 피막은 실험온도에서 viscoelastic하며 가스를 통과시킬 수 있을 만큼 기공이 존재한다. 만약 SiO₂ 피막

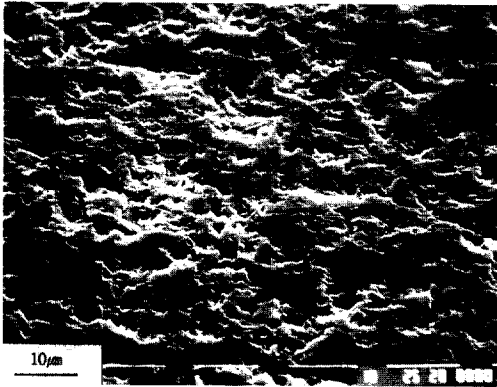
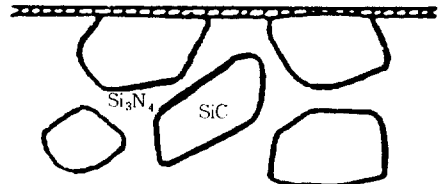


Fig. 7. SEM micrograph of GTE AY6 silicon nitride after 24 hours exposure to 20%O₂-2%Cl₂-Ar at 1300°C showing no bubbles in silica film

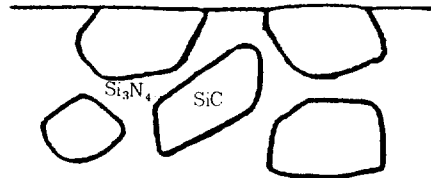
의 성장속도가 SiO₂층을 통과하는 산소의 확산 속도에 의해 제한되거나 혹은, Si₃N₄ 기지와 SiO₂계면에서의 산소분압이 Si₃N₄O를 형성할 정도로 낮게되면 이 oxynitride층에 의해 Bubble의 형성이 방해받을 수 도있다.¹⁰⁾

2) Bubble들은 SiC입자에서 먼저 생기기 시작하며 SiC입자와 반응가스들에 의해 발생하는 부식생성물은 SiO₂층을 빠져나갈 수 없기 때문에 bubble내에서 압력이 상승하여 bubble이 성장하게 된다. 한편 Si₃N₄의 경우는 부식생성물(주로 휘발성 가스)의 양은 bubble을 형성할만큼 충분하나 보호성이 강한 oxynitride 층의 특성때문에 bubble의 형성이 어렵게 되며, Si₃N₄의 passive oxidation동안 발생하는 N₂가스가 반응가스인 산소 및 염소가 Si₃N₄ 기지로 이동하는 것을 방해하기 때문이다.¹¹⁾

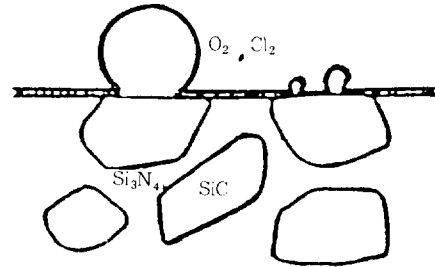
3) 노출시간이 경과함에 따라 형성된 bubble들 중 일부는 bubbles 내부에 계속적으로 누적된 가스압력을 견디지 못한 결과 파열되며(Fig. 2 참고), 새로운 bubble들이 시편 내부에 존재하는 SiC 입자가 부식되어 형성된 가스때문에 생기게 된다. 이들 시편내부에서 발생된 가스들은 시편에 존재하고 있는 기공을 통해 시편표면으로 확산하게 된다.



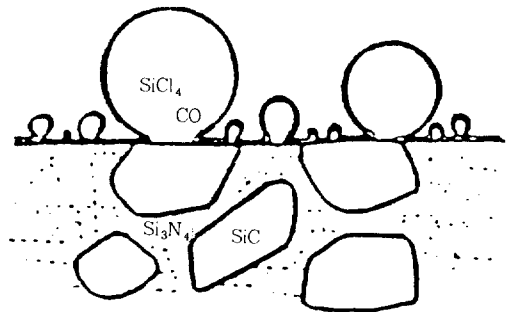
1. Side view of as-received nitride bonded SiC.



2. Oxide layer is formed.



3. Bubbles form initially on SiC Particles.



4. Bubbles form all over the surface.

Fig. 8. Physical model describing the bubble formation of nitride bonded SiC exposed to 20%O₂-2%Cl₂-Ar at 1200°C and 1300°C.

3.2 Solgasmix-pv computer calculation

Bubble내부에 존재하는 가스상의 성분을 예측하고 SiC와 Si₃N₄사이에 어떤 차이점이 존재하

는가를 결정하기 위해 미국 Oak Ridge 연구소의 solgasmix-pv computer program을 이용하였다. 이 program은 가스상 및 용축상을 포함하는 계(system)에서 물질수지(mass balance)를 유지하면서 계의 전체 Gibbs 자유에너지가 최소로 되는 열역학적평형(thermodynamic equilibria)을 찾는 것으로 본계산에서는 두 종류의 계면 즉 1) SiO₂와 SiC(또는 Si₃N₄)계면: 이 계면에는 Si에 대한 O₂의 비가 충분한양의 산소가 확산되지 못하였다고 가정(O₂/Si < 1), 2) SiO₂와 반응가스계면: 이 계면에서는 충분한 양의 산소가 존재한다고 가정(O₂/Si > 1)하여 모사(simulation)하였으며 본 실험에 실제사용된 가스분위기인 Ar-20%O₂-2%Cl₂(Ar:O₂:Cl₂=78:20:2)를 중심으로 두계면에서 비교를 위해 상당히 큰 차이가 나는값을 프로그램에 적용시켰다.

3.2.1 SiC 또는 Si₃N₄와 SiO₂ 계면에서의 반응 (O₂/Si=0.1)

이 계면에서는 Si에 대한 산소의 비를 1/10(0.2:2)정도로 가정하여 계산하였으며 이 조건 하에서는 SiCl₄+SiCl₃+CO의 분압이 상당히 높았으며 이들 가스들이 bubble 형성에 중요한 역할을 하게 된다.

3.2.2 SiO₂와 반응가스 계면에서의 반응 (O₂/Si=10)

이 계면에서는 충분한 양의 산소가 존재하여 Si에대한 산소의 비를 10(20:2) 정도로 가정하고 계산하였으며 훨씬 적은양의 SiCl₄+ SiCl₃+ CO가 형성됨을 알 수 있으며 상당히 높은 산소분압때문에 CO 대신 더 많은 양의 CO₂가 발생하였다. 또한 SiC와 Si₃N₄ 사이에는 발생된 가스들의 양은 큰 차이가 없음을 보여주고 있다.

Singhal¹²⁾등의 SiC의 고온산화논문에 의하면 1200℃-1400℃ 온도구간에서 발생하는 bubble은 SiC와 SiO₂계면에서 발생하는 CO가 원인으로 보고되어 있으나 CO와 O₂는 유사한 크기의

Table 3. SOLGASMIX-PV CALCULATIONS

SPECIES	O ₂ /Si=0.1	O ₂ /Si=10	O ₂ /Si=0.1	O ₂ /Si=10
	SiC	SiC	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
CO	0.15(-2)	0.18(-5)	0.0(0)	0.0(0)
CO ₂	0.18(-7)	0.20(0)	0.0(0)	0.0(0)
SiCl ₂	0.22(-2)	0.84(-14)	0.21(-1)	0.82(-14)
SiCl ₃	0.28(-1)	0.67(-10)	0.62(-1)	0.66(-10)
SiCl ₄	0.78(-1)	0.12(-6)	0.43(-1)	0.12(-6)
SiO	0.25(-5)	0.21(-12)	0.45(-7)	0.21(-12)
O ₂	0.16(-21)	0.96(1)	0.23(-29)	0.98(1)
Cl ₂	0.65(-8)	0.20(1)	0.44(-9)	0.20(1)

원자간격을 가지고 있으므로 (C-O: 0.1128nm, O-O: 0.1208nm) 부식의 결과 SiO₂ film내에 형성된 CO는 O₂분자와 마찬가지로 확산되어 나올 수 있고 본 연구에서의 Ar-20%O₂분위기의 경우는 bubble이 관찰되지 않았으므로 SiCl₄가 bubble형성에 가장 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 또한 SiCl_x의 분압이 CO분압보다 훨씬 크다는 사실도 이를 뒷받침하고 있다. Solgasmix-pv 프로그램에 의한 연구결과 bubble내부에 존재하는 가스상의 부식생성물은 주로 SiCl₄ 및 CO이다. Table 3은 본 실험에서 얻어진 bubble형성에 기여하는 중요한 가스상의 부식생성물의 분압을 정리하였으며 O₂/Si의 비가 낮은계면(SiC/SiO₂계면)에서의 SiCl₄분압은 O₂/Si 비가 높은 계면(SiO₂/Gas계면)보다 10⁵ 배정도 높음을 알수있는데 충분한 양의 산소가 존재할경우에는 이들 산소의 대부분이 고체상의 SiO₂(s)의 형성에 관여하며, 상대적으로 산소분압이 낮은 계면에서는 active oxidation 이 일어나서 여러가지 가스생성물을 만들고 이들이 bubble 형성에 결정적인 영향을 미치게된다. 한편 Si₃N₄의 경우도 거의 유사한 계산결과를 나타냄에도 SiC/Si₃N₄ 복합재료와는 달리 순수한 Si₃N₄의 경우에는 bubble이 형성되지않음은 CO및 CO₂가스가 존재하지않음과 더불어 표면에 형성되는 Si₂N₂O의 성질 때문이다. Table 3의 내용중 괄호안의 숫자는 지수(10^x)를 나타낸 것이다.

4. 결 론

SiC/Si₃N₄복합재료의 passive oxidation중 염소의 존재로 인하여 발생하는 bubble형성에 대하여 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) Ar-20%O₂-2%Cl₂ 가스분위기에 노출시킨 SiC/Si₃N₄복합재료는 1200℃ 및 1300℃에서 bubble이 형성되었고 이 bubble이 보호성의 SiO₂를 파괴시킴으로서 부식이 가속화 되었다.

2) Bubble형성으로 인한 부식의 정도는 active corrosion으로 인한 것보다는 덜하지만 염소가 존재하지 않을 경우의 passive corrosion에 비해서는 훨씬 심각하였다.

3) Solgasmix-pv computer program에 의한 계면에서의 부식반응을 계산한 결과 주된 부식생성물은 SiCl₄였으며 특히 SiO₂/SiC(또는 Si₃N₄)계면에서의 SiCl₄의 양은 Gas/SiO₂계면에서보다 10⁵ 정도로서 bubble 형성에 크게 기여하였다.

참 고 문 헌

1. R.A. Penty and J. W. Bjerklie : Ceram.

Eng. Sci., Proc., 3 (1982) 120

2. W. L. Vaughan and H.G. Maahs : J. Am. Ceram. Soc., 10 (1990) 1540

3. D. W. Ready : Ceramic Transactions, 10 (1990) 53

4. H.E. Kim and A. J. Moorhead : J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 1868

5. D. R Clarke : J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 92

6. J. Monkowski, R. E. Tressler and J. Stach : J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1867

7. S. Y. Ip, M.J. McNallan, and M. E. Schreiner : Ceramic Transactions, 2 (1989) 289

8. T. M. Besmann : SOLGASMIX-PV, ORNL/TM-5775, Oak Ridge National Lab (1977)

9. P. P. Hsu, S. Y. Ip, C. Park, and M. J. McNallan : J. Amer. Ceram. Soc., 76 (1993) 1621

10. H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 3210

11. K. L. Luthra : J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1095

12. S. C. Singhal. J. Mtls. Sci., 11 (1976) 1246