

## Ethyl Silicate 를 이용한 고순도 $\beta$ -SiC 미분말 합성에 관한 연구 (I) 반응조건과 $\beta$ -SiC 의 생성을 및 특성

崔鏞植\* · 朴金喆

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

\*국립공업시험원 도자기시험소

(1988년 8월 30일 접수)

---

### A Study on Synthesis of High Purity $\beta$ -SiC Fine Particle from Ethylsilicate (I) -Reaction Condition, Yield and Properties of $\beta$ -SiC-

\*Yong-Sik Choi and Keum-Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

\*Institute of Ceramic Research, NRI

(Received August 30, 1988)

#### 요 약

소결성이 좋고 구형에 가까운 고순도의 균일한  $\beta$ -SiC 미분말을 얻기 위하여 Ethylsilicate 의 가수분해로 단분산 구형 SiC 미립자가 생성되는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  계 조성에 carbon black 분말을 가하고 반응시켜 얻은 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 탄화시킬때 carbon/alkoxide 의 몰비, 반응온도 반응시간에 따른  $\beta$ -SiC 생성율과 분말의 형상 크기 관계를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 1500°C에서 1시간 1450°C에서 5시간 반응으로  $\beta$ -SiC 생성율은 거의 100% 수준까지 달하였으며 1500°C에서 5시간 반응한 입자는 평균입경이 0.2  $\mu\text{m}$  이고 구형에 가까웠으며 약간 응집된 상태였다.

2) Carbon/Alkoxide 의 몰비를 3.1 이상으로 하고 1400°C에서 5시간 반응시켰을 때 carbon 함량이 생성상중에 영향을 미치지 않았다.

#### ABSTRACT

In order to obtain the high purity  $\beta$ -SiC powder that possesses the excellent sinterability and is close to the spherical shape, the carbon black was mixed into the composition of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  which the monodispersed spherical fine particles is formed the hydrolysis of Ethylsilicate and the mixture was carbonized under an argon atmosphere.

Particle shape, size and the yield of  $\beta$ -SiC powder were investigated according to the molar ratio of carbon/alkoxide and variations of reaction temperature and reaction time.

The results of this study are as follow ,

1) The yield of  $\beta$ -SiC gained from the reaction for one hour at 1500°C almost got near 100% and the particle size of  $\beta$ -SiC from the reaction for 5 hrs at 1500°C was 0.2  $\mu$ m on the average and close to the spherical shape agglomerate state.

2) When the molar ratio carbon/alkoxide is over 3.1 and the reaction occurs at 1450°C for 5 hrs, the carbon content has not an effect on the kind of crystal of product.

## 1. 서 론

SiC는 내열특성과 화학적인 안정성때문에 구조재료뿐만 아니라 기능성 재료 분야에서도 크게 기대되는 재료이다. 그러나 SiC는 공유결합성이 강하여 입체의 에너지가 크고<sup>1)2)</sup> 입내나 입계를 통한 원자의 확산속도가 느리기<sup>3)</sup>때문에 일반적으로 난소결성이다. 일찌기 prochazka<sup>4)</sup>는 고밀도 소결체를 얻기위하여 Submicron의  $\beta$ -SiC 분말에 탄소와 붕소를 첨가하여 이론밀도에 가까운 소결체의 상압소결에 성공하였고 Böcker와 Hausner<sup>5)</sup>는  $\alpha$ -SiC의 submicron 분말을 사용하여 고밀도 소결체를 일는데 성공하였다고 보고 한바있다. 그러나 첨가제에 의한 소결방법은 일반적으로 첨가제의 직접 사용량과 균일혼합 문제등의 어려움도 뒤따라므로 소결성이 좋은 고순도의 원료가 요망되고 있다.

본 연구는 소결성이 좋은 고순도 Submicron  $\beta$ -SiC 분말을 얻기 위하여 Ethylsilicate의 가수분해 생성물인 SiO<sub>2</sub> 단분산 미립자에 Carbon black를 혼합하여 아르곤 분위기하에서 탄화시키는 방법을 택했고 반응조건에 따른  $\beta$ -SiC의 생성율과 분말의 형상 및 크기의 관계를 조사할 것이다.

## 2. 실험

### 2-1 출발원료 및 조성

출발원료인 Ethyl silicate는 Wako(일본)제의 특급시약을 그대로 사용하였으며 암모니아수는 Hayashi(일본)제의 1급 시약을 무수알콜은 Merck(서독)제 특급시약을 각각 사용하였다. 또한 carbon black은 락카콘티넨탈의 High black을 사용하였다.

Ethyl silicate의 가수분해에 조성을 탄분산의 구형실리카 미립자가 생성되는 영역<sup>6)</sup>인 Ethyl silicate 0.3몰, H<sub>2</sub>O 27.6몰, Ethyl Alcohol 6.6몰, Ammonia 2.1몰의 조성을 택했으며 여기에 Table 1과 같이 carbon black을 Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1, 3.2, 3.3, 3.5가 되게

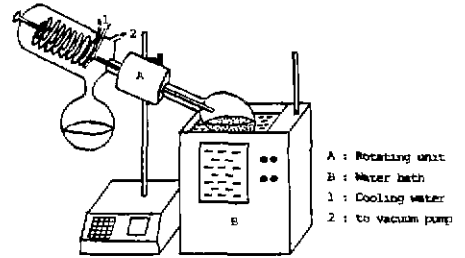


Fig.1. Reaction equipment.

가하고 반응시켰다.

### 2-2 가수분해 반응 및 혼합

Ethyl Silicate의 가수분해와 Carbon black의 혼합이 동시에 균일하게 이루어 지도록 Fig.1과 같은 Rotary Evaporator를 사용했다

먼저 Rotary Evaporator에 부착된 플라스크에 carbon black을 넣은 후 진소오량의 민량의 에칠알콜과 증류수 및 암모니아수를 넣은 다음 나머지 반량의 에칠알콜과 에칠릴리케이트를 넣어 플라스크를 50 RPM 속도로 회전시키면서 25°C에서 90분간 반응시켰다.

그 후 플라스크부를 70°C인 항온조에 담고 진공 pump와 연결 작동시켜 용매와 잔존수분을 증발시키고 얻어진 Silica-carbon 계 혼합물을 다시 dry-oven에 넣어 110°C로 건조시킨 다음 마노유발에서 재혼합하여 합성용 시료로 하였다.

### 2-3 탄화반응

혼합전조된 시료 1 gr을 정확히 칭량한 후 600 kg/cm<sup>2</sup>압

Table 1. Composition of Solution for Preparation of Silica-Carbon Mixtrue(mol/l).

Sample No.	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C
1	0.3	27.60	2.1	6.6	0.93
2	0.3	27.60	2.1	6.6	0.96
3	0.3	27.60	2.1	6.6	0.99
4	0.3	27.60	2.1	6.6	1.05

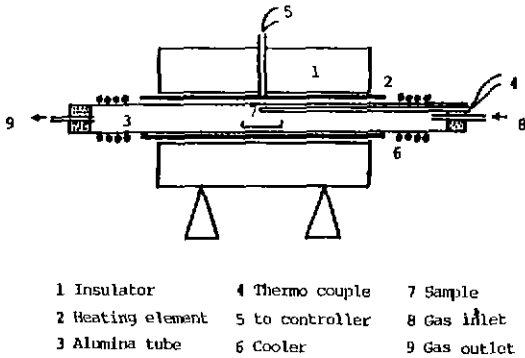


Fig.2. Reaction furnace.

- 1 Insulator
- 2 Heating element
- 3 Alumina tube
- 4 Thermo couple
- 5 to controller
- 6 Cooler
- 7 Sample
- 8 Gas inlet
- 9 Gas outlet

력으로 0.5×1 23 cm  $\phi$  Disk 형을 만들어 Fig.2 와 같은 전기 관상가열로에서 탄화반응 시켰다.

시편은 graphite boat 에 넣고 아르곤 분위기하에서 5°C/분의 속도로 승온시켜 각각 1350, 1400, 1450, 1500°C 의 온도에서 유지시간을 0, 1, 3, 5 시간으로 변화시켜 반응시켰다.

2-4 합성시료의 잔류물처리

반응생성중의 미반응상태로 남아 있는 Carbon 를 제거하기 위하여 합성시료를 백금도가니에 넣고 공기중에서 550°C 10 시간 가열한 다음 Silica 를 제거하기 위하여 18% HF 를 백금도가니에 넣고 가열판 위에서 2 시간 처리하였다.

잔유시료는 알콜로 세척하여 건조시킨 다음 합성된 SiC 분말의 특성을 조사하는데 사용하였다.

2-5 분석 및 측정

합성된 시료는 Rigaku 사(일본)제의 X-ray Diffractometer(Ni filter, CuK $\alpha$ , 30 kV, 15 mA)를 사용하여 합성조건별로 결정상과 SiC 의 생성율을 검토하였으며 또 생성된  $\beta$ -SiC 미분말의 형상과 입자크기를 관찰하기 위하여 잔유물을 제거한 SiC 분말의 SEM 상을 관찰하였다.

합성된  $\beta$ -SiC 미분말의 정량은 내부표준법<sup>9-10)</sup>을 택했으며 그 방법은 내부표준물질로 Fisher scientific(미국)제의 EP 급 CaF $_2$ 를, 표준시료로는 IBIDEN 사(일본)제의  $\beta$ -SiC(98%)를 사용하였고 회석제로는 Carbon black 을 Table 2 의 조성으로 혼합하고 각 조성별로  $\beta$ -SiC 와 CaF $_2$ 의 주피크의 상대강도비( $I_{\beta\text{-SiC}}/I_{\text{CaF}_2}$ )를 구하여 Fig.3 과 같은 보정곡선을 얻었다.

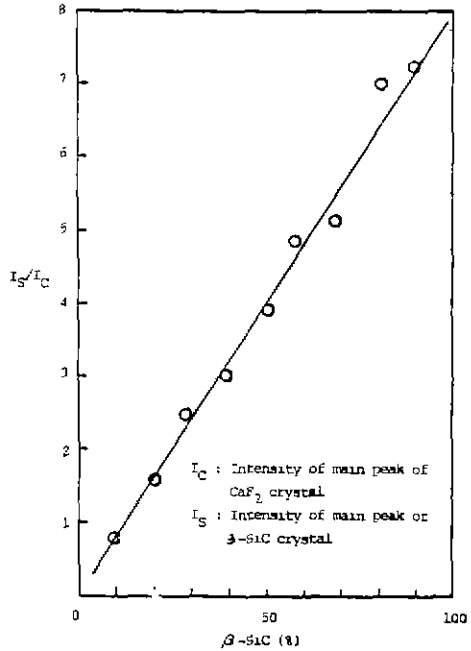


Fig 3. Calibration curve for the quantitative analysis of  $\beta$ -SiC by X-ray diffraction.

그리고 합성된  $\beta$ -SiC 분말에 내부표준물질인 CaF $_2$  정량을 10 wt%씩 첨가하여 X 선 회절분석을 하였으며 여기서 CaF $_2$ 의 주피크와  $\beta$ -SiC 주피크와의 상대강도비를 구하고 이 값을 Fig.3 의 보정곡선과 비교하여 합성시료의 생성량을 구하였다.

Table 2. Batches of Standard Samples for Quantitative Analysis of  $\beta$ -SiC by X-ray diffraction method.

Materials	Batch Number and Composition (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Standard $\beta$ -SiC	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Internal Standard (CaF $_2$ )	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Diluting Agent (Carbon)	80	70	60	50	40	30	20	10	0	0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

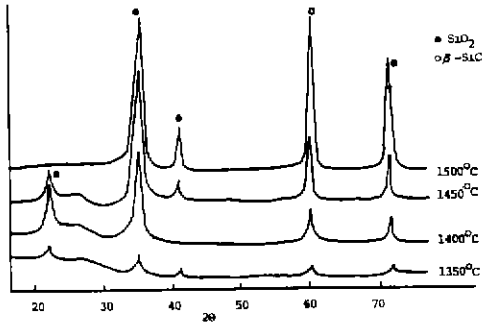


Fig.4. X-ray diffraction patterns of reaction products.  
(Carbon/Alkoxide=3.1, 3 hrs hold)

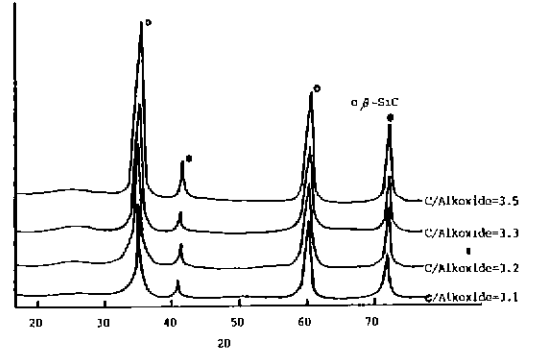


Fig.6. X-ray diffraction patterns of reaction products.  
(reaction Temp.1450°C, 5 hrs hold)

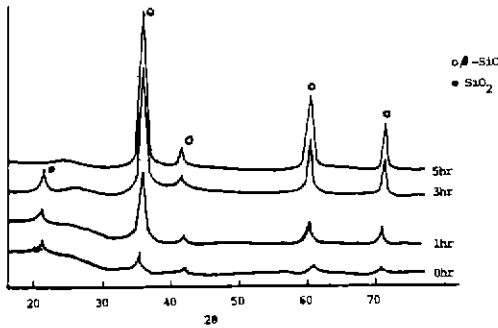


Fig.5. X-ray diffraction patterns of reaction products.  
(Carbon/Alkoxide=3.1, reaction Temp. 1450°C)

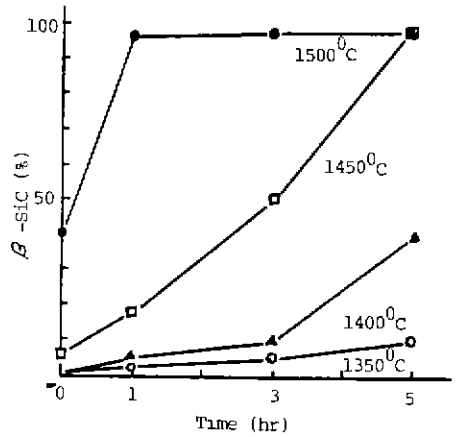


Fig.7.  $\beta$ -SiC production ratio by X-ray quantitative analysis.  
(Carbon/Alkoxide=3.1)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 반응물의 X선 회절도

Fig.4, 5, 6은 Carbon/Alkoxide의 몰비, 반응온도 및 반응 시간의 변화에 따른 반응물이 X선 회절도를 나타낸 것이다. Fig.4는 Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1인 조성의 것을 반응시간 3시간으로 일정하게 유지하고 반응온도를 1350°C에서 1500°C까지 변화시켰을 때의 X선 회절도로서  $\beta$ -SiC의 회절피이크는 반응온도가 상승함에 따라 커지는 경향을 보이고 있으며 1500°C에서 반응한 것은 Cristobalite 피이크가 전혀 나타나지 않고 있으나 1350°C부터 1450°C까지에서의 반응물은 Cristobalite 결정이 나타나고 있다.

Fig.5는 1450°C에서 반응시간의 변화에 따른 반응물의 X선 회절도이다. 3시간 이하의 반응에서는 미반응

Cristobalite 결정이 나타나고 있으나 5시간 반응한 것은 나타나지 않고  $\beta$ -SiC만을 확인할 수 있었다. Fig.6은 반응조건을 1450°C 5시간으로 일정하게 하고 Carbon/Alkoxide의 몰비를 변화시켰을 때의 X선 회절도로서 각 조성 모두  $\beta$ -SiC 피이크만 나타나고 미반응의 Cristobalite 결정은 전혀 보이지 않고 있다. 그리고 조성비가 3.5로 증가할 수록  $\beta$ -SiC 피이크가 작아지는 경향이 나타나고 있으며 이것은 미반응 Carbon량의 증가에 따른 회석효과로 해석된다.

#### 3-2 $\beta$ -SiC의 생성률

Fig.7은 Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1인 조성의 것을 반응온도 별로 유지시간을 달리 했을 때  $\beta$ -SiC의 생

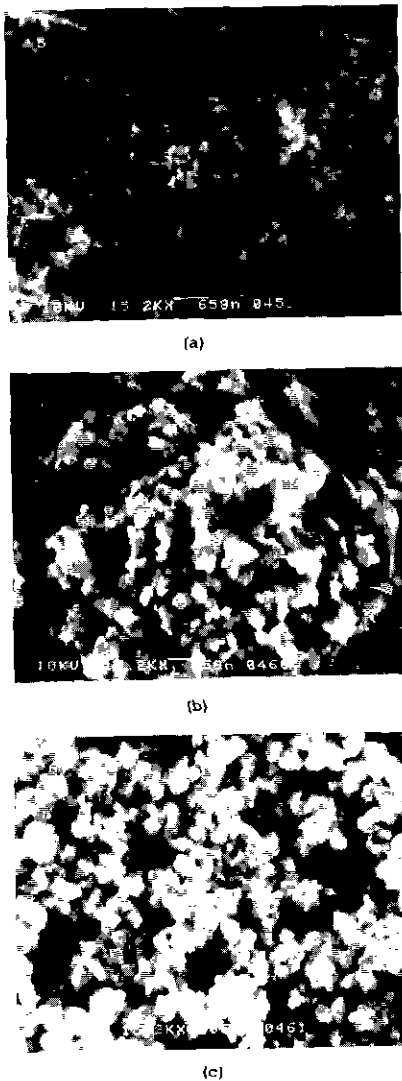


Fig 8 SEM photographs for  $\beta$ -SiC powders (Carbon/Alkoxide=3.1, Holding time at reaction temperature=5 hrs). Reaction temperature A 1400°C B 1450°C C 1500°C)

성율을 나타낸 것이다.

도면에서와 같이 반응온도가 1350°C와 1400°C에서 5시간 1500°C에서 1시간 유지시키면,  $\beta$ -SiC 생성율은 거의 100% 수준에 달하고 있다. 이와 같은 결과로 보아  $\beta$ -SiC의 생성율은 반응온도가 높을수록 유지시간에 대한 의존성이 적음을 알 수 있다

### 3-3 $\beta$ -SiC의 SEM상

Fig 8은 합성된  $\beta$ -SiC분말의 형상과 크기를 나타낸 SEM 상이다. SEM 상은  $\beta$ -SiC의 형상은 구형에 가깝고 1500°C에서 5시간 반응한 입자의 평균입경은 0.2  $\mu$ m보다 소 응집되어 있는 현상을 나타내고 있다.

또한 입경은 반응온도가 1400~1500°C로 높아질에 따라 커지는 경향이 있음을 알 수 있는데 이것은 초기 생성과 열에서 냉각된 결정이 반응온도와 유지시간에 따라 달라진 것으로 생각된다.

### 4. 결 론

Ethyl Silicate의 가수분해로 얻어진 실리카와 카본과의 혼합물로 부터  $\beta$ -SiC분말의 합성에 있어서 얻어진 결과는 다음과 같다

1)  $\beta$ -SiC의 생성율은 반응온도 1500°C 유지시간 1시간과 반응온도 1450°C 유지시간 5시간에서 거의 100%에 달하였다.

2) 1500°C에서 5시간 반응으로 생성된  $\beta$ -SiC 입자는 평균입경이 0.2  $\mu$ m인 구형에 가까운 미립자로서 다소 응집된 상태였으며 입경은 반응온도가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보였다.

3) Carbon/Alkoxide의 물비를 3.1~3.5로 하고 1450°C에서 5시간 반응시켰을 경우 다같이  $\beta$ -SiC 결정인이 확인되었고 최적강도는 Carbon 함량이 증가할수록 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 차관연구비 지원으로 진행되었으며 그 배려에 감사드립니다

### REFERENCES

1. Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, "A Grain Boundary of  $\alpha$ -SiC by Crystals", *J. Mater. Sci.*, 16 2333~35 (1981).
2. Y. Inomata, Y. Uemura, Z. Inoue and H. Tanaka, "Energy Stored in a Grain Boundary Formed by a Rotation Along a Hexagonal Lattice Plane in SiC Crystals", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88 (10), 629~33(1980).

3. J. D. Hong and R. F. Davis, "Self-diffusion of Carbon-14 in High Purity and N-doped  $\alpha$ -SiC Single Crystal", *J. Am. Cera. Soci.*, **63**, 545~52 (1980).
4. S. Prochazka, "Mass Transport Phenomena in Ceramics", Ed. by A.R. Copper and A.H. Heer, Plenum Press, New York (1975) p.421~31.
5. W. Böker and H. Hausner, "Science of Ceramics, Vol." Ed. by K. T. De Vries, The Nederlandse Kernmische veremiging (1977) p.169~75.
6. 오일환, 박금철, "Ethyl Silicate의 가수분해에 의한 단분산구형 SiO<sub>2</sub> 미립자의 합성(1)", 한국요업학회지, **24**(5) 500~506 (1987).
7. T. Hase and H. Suzuki, "Sinterability of Submicron SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black and Presence of Al Additive", *Yogyo-Kyokai-shi*, **87**, 576~82 (1979).
8. Leroux, Jean, Lennox D.H. and Kay, Kingsley, "Direct Quantitative X-Ray Analysis by Diffraction-Absorption Technique", *Anal Chem* **25** 740~743 (1953).
9. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 2nd Ed. New York, John Wiley and Sons Inc p.531~561
10. H. P. Klug, L. Alexander and E. Kummer, "Statistical Factors Affecting the Intensity of X-ray Diffracted by Crystalline Powders", *J. Appl. Physics*, **19** 742~753 (1948).