

Al₂O₃/SiC Whisker 원료 합성

정광철 · 주 경 · 전윤석 · 오근호 · 김의훈* · 이석근*

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

산업과학기술연구소*

(1988년 12월 20일 접수)

Synthesis of Al₂O₃/SiC Whisker

K. C. Chung, K. Joo, Y. S. Chun, K. K. Orr, E. H. Kim* and S. K. Lee*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang Univ.

RIST*

(Received December 20, 1988)

요 약

하동고령토내의 SiO₂를 탄소분말과 함께 carbothermal reduction reaction을 통한 birth-spread mechanism에 의해 수소분위기하에서 1300~1400°C에서 Al₂O₃/SiC 복합원료를 합성하였다. 합성된 SiC whisker의 평균직경은 1 μm이었으며, aspect ratio(c/a)는 10~100이었다. 또한 Al₂O₃와 SiC는 균일하게 분산되어 있었다.

ABSTRACT

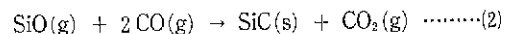
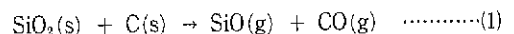
Al₂O₃/SiC_w composite-material was synthesized by the birth-spread mechanism through the carbothermal reduction reaction of SiO₂ in Ha-Dong Kaolin with carbon powder under H₂ gas atmosphere at 1300~1400°C. Average diameter of synthesized SiC whiskers were 1 μm and aspect ratio (c/a) was 10~100. Al₂O₃ particles and SiC whiskers were mixed homogeneously in the reacted pellet.

1. 서 론

β-SiC whisker는 세라믹 그리고 유리기지복합체(glass matrix composites)를 강화, 보강하는데 중요원료가 되고 있다(앞으로 β-SiC whisker는 SiC_w로 표기한다). 특히 Al₂O₃/SiC_w 복합체는 강화하지 않은 알루미늄이나 위 성질보다 훨씬 더 향상된 성질을 갖는다. 이 복합체는 일반적으로 알루미늄 분말과 SiC_w를 혼합, 소결하여 사용되고 있다. 이 두 원료를 혼합할 때는 SiC_w의 큰 aspect ratio 값 때문에 혼합의 비균질성이 문제시 된다. 또한

SiC_w의 양에 따라 여러 물성치에 영향을 주게 된다. 그러므로, 본 논문에서는 균질하게 혼합된 출발원료(하동고령토, 탄소)로부터 직접 균질한 복합체를 합성코자 하였다.

고령토는 1250°C 이상에서 열적상변태의 최종생성물로 mullite와 자유 실리카로 된다. 이러한 최종 생성물의 실리카 성분과 탄소와의 반응은 여러 연구가들에¹⁻⁵⁾ 의해 연구되었다.



기지면에 있는 SiO₂(s)는 반응 (1)에 따라 탄소와 반응하여 환원되어 SiO(g)가 되며, 이 SiO(g)는 반응 (2)에 따라 2 CO(g)와 반응하여 SiC(s)를 생성시킨다.

SiC_w(s)가 생성될 때는 whisker의 성장에 촉매역할을 하는 액적(liquid droplet, liquid ball)의 역할에 따라 whisker 결정성장기구는 다음 두 가지로 설명하고 있다. 하나는 "VLS process"^{6,7)}이고, 다른 하나는 "birth-spread mechanism"⁸⁾이다. 이 두 기구에 대해서는 뒤에 언급하였다.

2. 실험 과정

출발원료로는 실리카(순정화학주, 특급시약)와 하등고령토, 활성탄소분말(순정화학주, 특급시약)을 사용하였다. 이 시료들에 대한 불순물 및 화학조성은 표 1에 나타내었다. 시료는 완전히 실리카와 탄소를 반응시키기 위해 화학양론적인 탄소/실리카의 몰비 3보다 과다 탄소를 함유시킨 4 또는 5로 하여 (i) 실리카+탄소, (ii) 하등고령토+탄소를 준비하였다. 하등고령토는 800℃에서 30분간 하소시킨 후, 분쇄하여 200 mesh 통과분을 (ii)의 출발원료로 하였다. 각 시료는 ethanol을 분산제로하여 습식혼합하여 건조시켰다. 건조된 분말들은 1ton/cm²의 성형압으로 실린더형 pellet을 성형하여 알루미늄용기⁹⁾에 충전시켜 알루미늄 수직관상로의 고온부에 위치시켰다. 실험 전, 후에는 공기와 수소가스를 제거시키기 위해서 질소가스를 500 cm³/min의 속도로 유입시켰으며, 실험 동안은 수소가스를 250 cm³/min의 속도로 유입시켜 환원분위기로 유지시켰다. 발열체로서는 MoSi₂(Super Kanthal)를 사용하여 1300~1400℃에서 반응시켰다. 온도제어는 Pt-Pt 13 Rh 열전쌍을 사용한 Eurotherm사의 온도제어기를 사용하여 0.1℃/mm의 속도까지 정확히 제어하였으

며, 가열시 알루미늄관내, 외의 온도차는 ±3℃였다. 반응 생성물의 상분석을 위하여 600℃에서 24시간 가열하여 잔류탄소를 제거한 후 XRD를 행하여 상을 분석하였으며, 미세구조는 SEM과 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

SiC_w 결정성장기구를 설명하기 위하여 Milewski 등^{6,7)}은 VLS process를 이용했다. 이때 V는 결정을 성장시키게 하는 기체(SiO, CO)를 뜻하고, L은 액상촉매, S는 고체인 whisker 결정의 성장을 뜻한다. 액상촉매의 역할은 성장될 결정물질과 용액경계면을 형성하여 액체-기체계면을 통해, 기상으로부터 결정성장에 필요한 물질(Si, C)을 공급해주는 것이다. 또한, 촉매용액은 기체의 결정물질원이 부착할 수 있는 자리를 만들어 주어 액체를 과포화가 되게 한다. 이 과포화된 액체로부터 고체-액체경계면에는 침전이 생겨 SiC가 성장하게 된다고 한다. SiC_w 결정성장의 경우 이런 액상촉매역할을 하는 물질로는 전이금속 원소들과 철합금이 있다고 한다.

Fig.1은 실리카와 탄소만을 1350℃에서 12분, 42분 반응시킨 whisker의 모양이다. (a)는 반응초기로서 기지표면에 미세하게 성장된 whisker 집단이 나타나 있으며 (b)는 이러한 집단에서 성장한 whisker 결정상을 나타내고 있다. (b)에서 보듯이 whisker의 tip에는 구가 형성되어 있었다. 이 구는 실리카내에 존재하는 불순물에 의한 액적이라고 생각되며, 이 구로 미루어 보건데 실리카로부터 얻은 SiC_w는 VLS process에 의해 성장했다고 생각한다.

Fig.2는 고령토와 탄소를 1350℃에서 24분, 84분 반응시킨 whisker의 모양이다. (a)는 고령토의 기지표면에 미세하게 성장된 whisker를 나타내고 있으며 (b)는 잘 발달된 whisker를 나타내고 있다. (b)에서 볼 수 있듯이 whisker의 표면에는 작은 입자들이 붙어있는 것을 관찰할 수 있었으며 Fig.1의 (b)에서와 같이 whisker tip에 형성된 액적구는 관찰할 수 없었다. 이러한 점들로 보아 고령토에서 whisker를 합성할 때에는 VLS process에 의한 것이 아닌 다른 기구에 의해 성장하리라 생각된다.

Fig.3은 많은 액적으로부터 성장하는 whisker의 성장을 모식적으로 나타낸 것이며 이 모델은 Nutt⁸⁾에 의해 제시된 것이다. 우선, 성장하는 whisker의 표면에 불순물을 포함하는 액적이 부착되고, 기상의 반응물들(Si, C)은 액적표면에 응집되어 안으로 확산되어 과포화용액을 만든

Table 1. The Chemical Composition of Ha-Dong Kaolin and Metallic Impurity in SiO₂

material	constituent	wt%
kaolin	SiO ₂	45.2
	Al ₂ O ₃	37.5
	Fe ₂ O ₃	2.02
	CaO	0.97
	MgO	0.51
	Na ₂ O	0.41
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	0.01

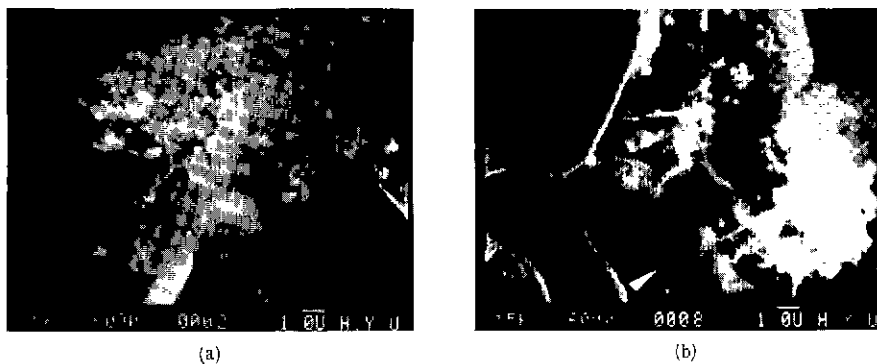


Fig.1. The whiskers obtained from the reaction of SiO₂ and carbon
 (a) for 12 min., at 1350°C (b) for 42 min., at 1350°C
 ▼ denotes liquid droplet.

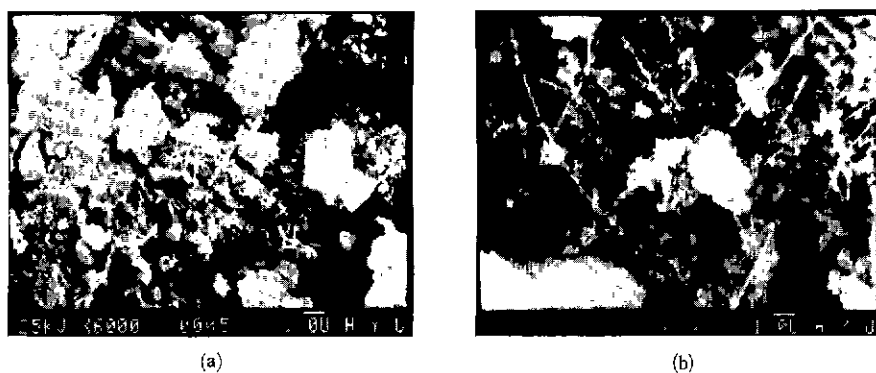


Fig.2. The whiskers obtained from the reaction of Ha-Dong Kaolin and carbon.
 (a) for 24 min., at 1350°C (b) for 84 min., at 1350°C

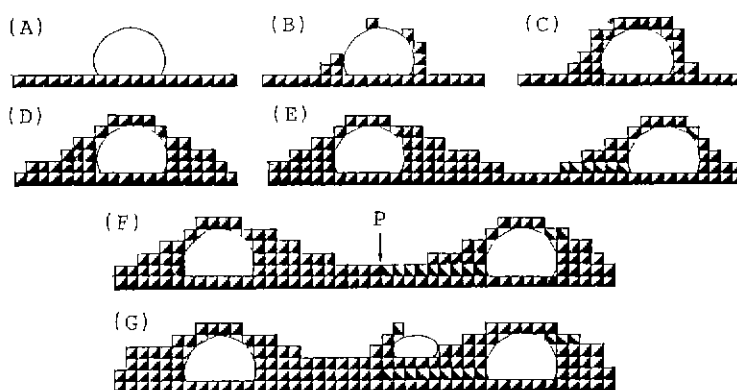


Fig.3. Model of two-dimensional nucleation and growth process for SiC whiskers. Impurity-bearing liquid droplet condenses on surface (A) and accommodates vapor species which form SiC (B) and (C). The resulting macrostep dissociates into spreading tiers of smaller concentric steps (D). Other nuclei form on the surface (E), often resulting in a partial dislocation on Layer growth continues as additional nuclei appear (G), resulting in kinectic roughening of the surface.⁸⁾

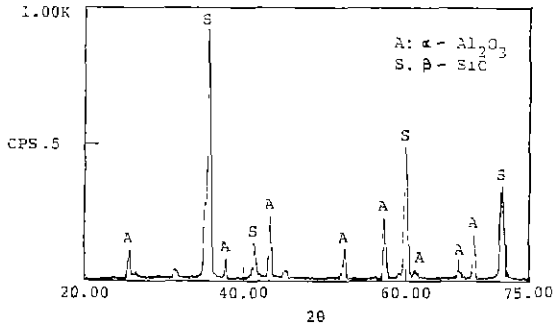


Fig.4. XRD pattern of synthesized Al_2O_3 -SiC at 1400°C , 5 hrs in H_2 gas, C/Si=5.

다. 이 용액의 용질은 액체-고체계계면에서 침전하여 고체결정을 형성하며 측방향의 성장을 가져온다. 다음, 이 whisker의 측면으로 기상이 불연속적으로 응집되어 whisker들이 성장한다고 한다. 즉, 고령토에 다량 함유된 Fe_2O_3 성분은 whisker 표면에 많은 액적을 만들어 whisker의 성장을 도모한다. 성장이 끝난 후에는 표면에 불순물들을 포함한 작은 입자로 남게된다. 이러한 경로의 결과는 Fig.2의 (b)가 나타내주고 있으며, 앞의 성장모델이 고령토로부터의 SiC_w의 성장기구를 설명해준다고 생각한다.

하동고령토와 탄소로부터 실리카를 완전히 반응시켜 SiC_w를 합성하기 위해서는 1350°C 에서는 10시간 이상을 1400°C 에서는 5시간 이상을 반응시켜주어야만 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_w$ 복합원료를 얻을 수 있었다. 이들 생성물에 대해 XRD pattern을 조사한 결과 Fig.4에서 보듯이 미반응의 SiO_2 상은 관찰할 수 없었으며 β -SiC상과 α - Al_2O_3 상만 관찰되었다. 또한, 이 시료를 광학현미경으로 관찰한 결과 본 논문에서 의도한 것과 같이 α - Al_2O_3 입자와 SiC_w가 균일하게 분산되어 있음을 볼 수 있었다. 이 SiC_w의 평균직경은 $1\mu\text{m}$ 정도였으며 aspect ratio는 10~100 정도였다.

4. 결론

하동고령토와 활성탄소분말을 사용하여 수소가스분위기에서 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 미반응의 실리카 성분없이 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_w$ 복합원료를 합성하기 위해서 1350°C 에서는 10시간 이상, 1400°C 에서

는 5시간 이상을 반응시켰다.

(2) SiC_w는 VLS process에 의해 성장하지 않고 "birth-spread mechanism"에 의해 성장함을 알 수 있었다. 이때 액적은 고령토에 포함되어 있는 Fe_2O_3 에 의한 것을 알 수 있었다.

(3) 합성된 SiC_w의 평균직경은 $1\mu\text{m}$ 이었으며 aspect ratio는 10~100이었다. 이 SiC_w와 Al_2O_3 입자는 시편에 균일하게 분산되어 있어 고령토로부터 직접 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_w$ 복합원료를 합성할 수 있었다.

참고문헌

1. J.G.Lee and I.B.Cutler, "High Performance Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 14(1), 34 (1977).
2. N.Klinger, E.L.Strauss and K.L.Komarek, "Reaction Between Silica and Graphite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(7) 369 (1966).
3. F.K.Van Dijen and R.Metselaar, "Reaction-Rate-Limiting Steps in Carbothermal Reduction Processes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1) 16 (1985).
4. S.E.Khalafalla and L.A.Haas, "Kinetics of Carbothermal Reduction of Quartz under Vacuum", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(8) 414(1972).
5. Bryant C.Bechtold and Ivan B.Cutler, "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(5-6) 271(1980).
6. J.V.Mileski, F.D.Gac, J.J.Petrovic, S.R.Skaggs, "Growth of beta-Silicon Carbide Whiskers by the VLS Process", *J. Mat. Sci.*, 20(1985) 1160~1166.
7. J.J.Shyne and J.V Milewski, "Method of Growing Silicon Carbide Whiskers", US Patent 3622272, November 1971.
8. S.R.Nutt, "Microstructure and Growth Model for Rice-Hull-Derived SiC Whiskers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(3) 149(1988).