

Ethyl Silicate 를 이용한 고순도 β -SiC 미분말 합성에 관한 연구(II) (분말의 특성, 반응형식 및 활성화에너지)

최용식* · 박금철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*국립공업시험원 도자기시험소

(1989년 4월 11일 접수)

A Study on Synthesis of High Purity β -SiC Fine Particles from Ethyl Silicate(II) (Powder Properties, Reaction Type and Activation Energy)

*Yong Sik Choi and Keum Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

*Institute of Ceramic Research, NIRI

(Received April 11, 1989)

요 약

Ethyl Silicate 의 가수분해로 단분산 구상미립 Silica 가 생성되는 조성액에 Carbon/Alkoxide 의 몰비가 3.1 이 되게 Carbon black 을 가하여 얻은 Silica-Carbon 혼합물을 1,350~1,500°C 의 아르곤 분위기에서 반응시켜 β -SiC 를 합성하였으며 다음 결과가 얻어졌다.

- (1) 합성된 β -SiC 는 순도가 99.98% 이상이고 격자상수가 4.3476 Å 인 입방정이었다.
- (2) 1,350~1,400°C 에서의 반응은 β -SiC 의 핵생성 및 성장이 율속이고 1,450°C 에서는 계면반응이 또 1,500°C 에서는 Jander 식에 따른 확산율속이었다.
- (3) β -SiC 의 핵생성 및 성장이 율속일 때 활성화 Energy 는 87.8 kcal/mol 이었다.

ABSTRACT

The Silica-Carbon mixture was made with addition of carbon black in the composition which monodispersed spherical fine silica was formed by the hydrolysis of ethylsilicate, mole ratio of Carbon/Alkoxide was 3.1 and β -SiC powder was synthesized by reacting this mixture at 1,350~1,500°C in Ar atmosphere.

The results of this study are as follow :

- (1) The purity of synthesized β -SiC powder was above 99.98% and it was in cubic modification with lattice constant of 4.3476 Å .
- (2) The rate-controlling steps varied with the reaction temperature for the synthesis of β -SiC in this study , nucleation and growth of β -SiC at 1,350~1,400°C , interfacial reaction at 1,450°C and diffusion described by Jander Equation at 1,500°C .
- (3) When the rate-determining step was nucleation and growth, the activation energy was about 87.8kcal/mol.

1. 서 론

입자성장법에 의한 고순도 β -SiC 미립자의 제조방법으로는 기상반응법¹⁻⁴⁾과 증발응축법,⁵⁾ 유기규소 고분자 화합물의 열분해법,⁶⁾ 실리카와 탄소의 환원반응에 의한 방법⁷⁻⁹⁾ 등이 있다.

본 연구는 전보¹⁰⁾에 이어 소결성이 좋은 고순도의 β -SiC 미분말을 얻기 위하여 ethyl silicate의 가수분해로 생성된 단분산 silica 미립자에 carbon black을 혼합하고 아르곤분위기하에서 탄화반응을 일으켰을 때 합성된 β -SiC의 특성과 반응기구를 조사한 것이다.

2. 실험

2.1 Ethyl Silicate의 가수분해 및 가수분해

생성물의 탄화

본 연구에서 ethyl silicate의 가수분해와 가수분해생성물과 carbon black의 환원반응은 전보¹⁰⁾와 동일하게 행하였다. 즉 ethyl silicate의 가수분해액의 조성은 Si(OC₂H₅)₄ 0.3몰, H₂O 27.6몰, ethyl alcohol 6.6몰, Ammonia 2.1몰로 하고 여기에 carbon black을 Carbon/Alkoxide몰비가 3.1이 되게 가하고 가수분해반응과 반응생성물과 carbon black의 혼합이 동시에 균일하게 이루어지도록 rotary evaporater를 사용하여 25°C에서 90분간 반응시킨 다음 70°C로 가열하여 잔존수분과 용매를 증발시켰다. 이와같이 얻어진 silica-carbon 혼합물은 dry oven에서 110°C로 건조한 후 마노유발에서 재혼합하고 1gr을 정확히 칭량하여 600 kg/cm²의 압력하에 0.5×1.23 cm ϕ 의 디스크형으로 성형한 다음 graphite boat에 넣고 환상전기로 내의 아르곤분위기하에서 5°C/분의 속도로 가열하여 탄화시켰다.

2.2 β -SiC의 정량

생성된 β -SiC의 정량은 Rigaku사(일본)제의 X-ray diffractometer(Ni filter, CuK α , 30 kV, 15 mA)를 사용하여 내부표준법으로 행하였다. 즉 표준물질로는 IBIDEN사(일본)제의 β -SiC(98%)를 내부표준물질로는 Fisher Scientific사(미국)제의 EP급 CaF₂를 또 회석제로는 carbon black을 각각 사용하여 보정곡선¹⁰⁾을 얻은 다음 합성된 시료에 내부표준물질인 CaF₂를 10 wt% 가한 것의 X선회절도에서 β -SiC와 CaF₂의 주피크 상대강도비($I_{\beta\text{-SiC}}/I_{\text{CaF}_2}$)를 구하여 반응생성물중의 β -SiC의 함량

을 구하였다.

2.3 β -SiC의 성분분석

탄화반응 생성물을 550°C로 가열한 다음 18% HF로 처리하여 잔유 carbon과 SiC의 산화로 생성된 silica를 각각 제거¹¹⁾한 β -SiC를 Canberra사(미국)제의 Multichannel Analyzer(90)를 사용하여 성분분석을 행하였다.

2.4 격자상수

X선 회절장치의 scanning speed를 1°/min, chart speed를 40 mm/min로 하여 얻어진 X선 회절도의 (111), (200), (220), (311), (222)면의 회절각 $\sin\theta$ 를 측정하여 최소자승법으로 격자상수를 구하였다.

2.5 β -SiC 입자의 입경 및 형상

입자의 형상과 입경은 SEM 상의 관찰과 측정에 의하여 구하였다.

2.6 β -SiC의 반응형식 및 활성화에너지

X선 회절에 의한 정량방법으로 반응생성물 중의 β -SiC 함량을 구한 다음 식 (1)의 관계에서 β -SiC로의 반응율을 산출하고 반응형식 및 속도식은 sharp 및 achar의 방법¹²⁾과 hancock 및 sharp의 방법¹³⁾에 의하여 구했으며 활성화 에너지를 속도정수와 반응온도간의 arrhenius plot에 의해 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 β -SiC의 순도

Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1인 조성의 것을 1, 450°C에서 5시간 반응시켜 생성된 β -SiC의 multichannel analyzer(90)에 의한 화학분석결과는 Table 1과 같으며 ppm 단위의 미량성분들을 함유한 β -SiC 99.98% 이상의 고순도의 것이다.

3.2 합성 β -SiC의 격자상수

Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1이고 1, 450°C에서 5시간 반응시켰을 때 생성된 β -SiC 결정의 격자상수 값은 Table 2와 같으며, 측정된 격자상수는 Hase 등⁹⁾의 측정치 4.3585 Å이나 Verma¹⁰⁾등의 측정치 4.348 Å보다 작은 값을 나타내고 있는데 이는 시료 β -SiC의 순도와 관계된다고 보여진다.

3.3 β -SiC의 반응형식 및 활성화에너지

Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1 일 때 탄화반응온도 및 시간의 변화에 따른 반응생성물중의 β -SiC 함량(W_f , fraction)을 XRD 법으로 측정하고 식 (1)의 관계에서 β -

Table 1. Chemical Component of Synthetic β -SiC Obtained at 1,450°C for 5 hrs. (Carbon/Alkoxide=3.1)

Comp. Instru- ments	(unit : ppm)											Total (ppm)	β -SiC (%)
	Co	Cr	Fe	As	W	Na	K	Hf	Cs	Zn	Sb		
Mutichannel Analyzer (90)	.02	.02	.180	.071	.07	03	.06	.02	.01	.08	02	180 40 (0.018%)	99.98

Table 2. Average Particle Size and Lattice Parameter of β -SiC Synthesized at 1,450°C for 5 hrs (Carbon/Alkoxide=3.1)

Sample	Lattice Parameter (Å)	Remark
Carbon/Alkoxide =3.1	4.3476	This work
Hase	4.3585	Reference (9)
Verma	4.348	Reference (18)

Table 3. Fraction Reacted β -SiC at Various Temperatures for Various Times.

Reaction Temperature (°C)	Holding Time (min)	Wt Fraction of β -SiC in the Products	Fraction Reacted β -SiC
1350	60	0.01	0.03
	180	0.05	0.11
	300	0.10	0.21
	420	0.21	0.40
	540	0.39	0.61
1400	60	0.04	0.09
	180	0.10	0.21
	300	0.40	0.62
	420	0.58	0.78
	540	0.77	0.90
1450	20	0.06	0.13
	60	0.18	0.35
	180	0.50	0.72
	300	0.97	1.00
1500	15	0.77	0.90
	40	0.91	0.97
	60	0.97	1.00
	180	0.97	1.00
	300	0.90	1.00

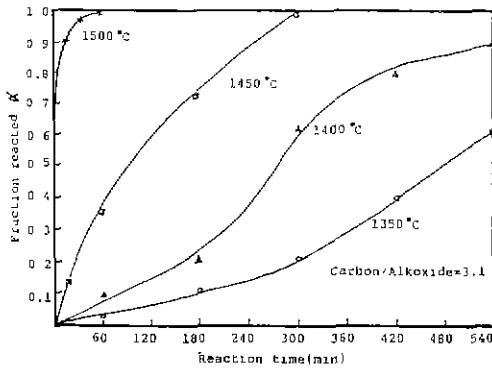


Fig. 1. Fraction reacted β -SiC VS reaction time at respective reaction temperatures.

SiC 로의 반응율(α)를 산출한 결과는 Table 3 과 같으며 반응조건에 따른 β -SiC 의 반응율 관계는 Fig.1 과 같다.

$$W_t = \frac{40.1 \alpha}{60.8(1-\alpha) + 12(3.1-3\alpha) + 40.1 \alpha} \quad \dots (1)$$

식 (1)에서 α 는 SiO_2 1몰이 반응하여 생성된 β -SiC 의

몰수이다. 또한 Fig 1 의 결과를 Sharp, Brindley 및 Achar¹²⁾의 방식과 같이 반응율대 환원시간(t/t_0 , t_0 는 $\alpha=0.5$ 일 때의 시간)관계로 나타내면 Fig.2 와 같으며 Hencock 및 Sharp¹³⁾과 같이 Avrami 식의 양변의 대수를 취한 식 (2)의 관계를 나타내면 Fig.3 과 같고 여기서 m 값을 최소자승법으로 구하고 대응한 반응형식과 속도식을 나타내면 Table 4 와 같다.

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k + m \ln t \quad \dots (2)$$

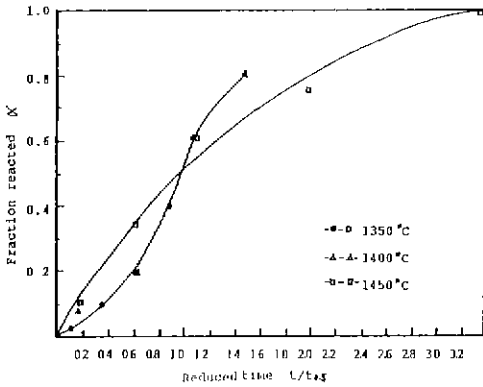


Fig. 2. Plot of fraction reacted VS reduced time $t/t_{0.5}$ by the results of Fig. 1.

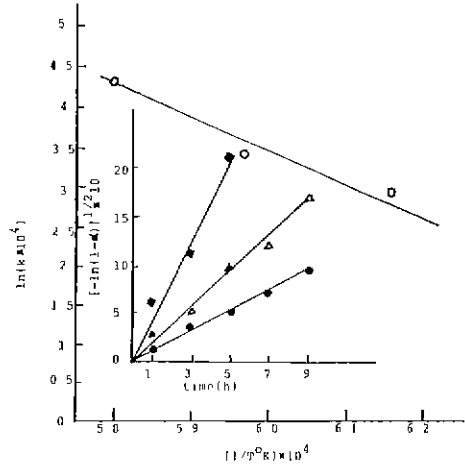


Fig. 4. Arrhenius plot of the obtained data on the rate of reaction.

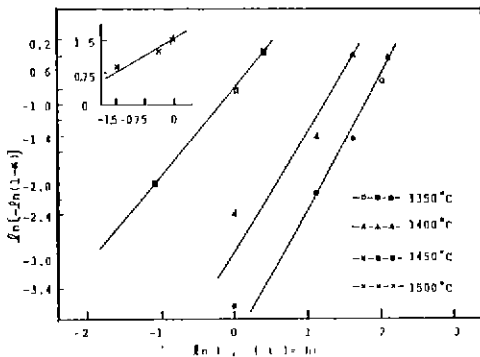


Fig. 3. Plot of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ VS $\ln t$ for SiC products at respective reaction temperature.

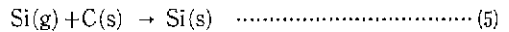
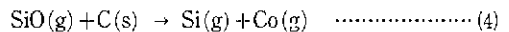
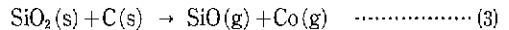
Table 4. Reaction Rate Equations and Value of M for SiC Products.

Reaction Temp. (°C)	Rate Equation	M
1,500°C	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=kt$	0.54
1,450°C	$1-(1-\alpha)^{1/2}=kt$	1.12
1,400°C	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}=kt$	1.75
1,350°C	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}=kt$	1.95

이 결과들로 보면 1,350°C와 1,400°C에서의 반응은 반응생성물의 핵생성 및 성장이 율속일 때의 반응속도식인 Avrami 식 중 $(-\ln(1-\alpha))^{1/2}=kt$ 에 따르는 것으로 나타나고 있다.

그러나 1,450°C에서의 반응은 계면율속일 때의 반응속도식인 $1-(1-\alpha)^{1/2}=kt$ 에 따르며 1,500°C에서의 반응은 확산율속 때의 반응속도식 중 Jander의 식¹⁴⁾ $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2=kt$ 에 따르는 것으로 나타나고 있다.

이와 같은 1,350~1,400°C의 비교적 저온영역에서는 다음과 같이 SiC의 생성은 SiO₂가 산소와 SiO로의 분해를 거쳐 진행된다^{25,16)}고 알려져 있음으로



Lee 등¹⁷⁾은 SiC 생성에서의 속도 결정단계는 SiO(g)의 생성과정이라고 주장하고 있다. 그러나 본 실험결과를 상기반응과정으로 해석한다면 1,350~1,400°C에서의 SiC 생성속도는 반응 (3), (4)보다는 반응 (5)가 결정단계라고 보아지며 1,450°C에서는 분해생성가스와 고상간의 계면이 1,500°C에서는 생성된 SiC 층이 주로 반응속도를 결정하는 요인이 된다고 해석될 수 있다.

또한 1,350~1,450°C에서의 반응이 다같이 β -SiC의 핵생성 및 성장이 율속이라고 보고 Avrami의 속도식 $(-\ln(1-\alpha))^{1/2}=kt$ 로부터 구한 속도상수 값과 반응온도 관계물 Arrhenius plot 한 결과는 Fig. 4와 같으며 활성화에너지는 87.8 kcal/mole로 계산된다. 이 값은 klinger 등¹⁵⁾이 측정된 122 kcal/mole 이나 Hirai 등¹⁸⁾이 1,250~1,450°C에서 CVD 법을 썼을 때 측정치 95~98 kcal/mole

보다 작다.

4. 결 론

Ethyl silicate 의 가수분해로 얻어진 미립의 silica 에 Carbon/Alkoxide 의 물비가 3.1 이 되게 carbon black 을 혼합하여 1,350~1,500°C 에서 탄화반응 시킨 결과는 다음과 같다.

(1) Carbon/Alkoxide 의 물비가 3.1 이고 반응조건이 1,450°C 에서 5 시간일 때 합성된 β -SiC 의 순도는 99.98% 이상이었으며 격자상수는 4.3476 Å 이었다.

(2) 가수분해로 얻어진 silica 와 carbon black 에 의한 β -SiC 의 생성반응 형식은 1,350°C 및 1,400°C 에서는 β -SiC 의 핵생성 및 성장이 율속인 Avrami 식에 따랐으며 1,450°C 에서는 계면반응이 율속이었고 1,500°C 에서는 Jander 의 확산율속식에 따르는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 1,350~1,450°C 에서의 반응형식을 Avrami 식에 따른 것으로 보고 속도항수를 산출하고 Arrhenius plot 로 구한 활성화에너지는 87.4 kcal/mol 이었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 차관연구비 지원으로 진행되었으며 그 배려에 감사드립니다.

REFERENCE

1. M.Endo, Y.Moriyama and N.Urasato, "Ultra-Fine Silicon Carbide Prepared by CVD Method", 應用物理, 第53卷, 第1號, 70~73 (1984).
2. A.Kato, Y.Okabe and J.Hojo, "Application of Plasma-Jet for the Preparation of Ultra-Fine Silicon Carbide Powders by Vapor Phase Reaction", *Fundai Oyobi Funmatsu Yakin*, 27(1) 32~34 (1980).
3. Y.Okabe, J.Hojo and A.Kato, "Formation of Fine Silicon Carbide Powders by the Vapor Phase Method", *J. Less-Common. Mat.*, 68(1), 29~41 (1979).
4. Y.Okabe, J.Hojo and A.Kato, "Formation of Silicon Carbide Powders by the Vapor Phase Reaction of the $\text{SiH}_4\text{-CH}_3\text{-H}_2$ System", *J.*

- Nippon Kagaku Zasshi*, No.2, 188-93 (1980).
5. 安藤義則, "가스蒸發法에 의한 SiC 超微粉末의 製造", 學振(日) 124 委員會 第8回 資料 p.1~6 (1981).
6. C.C.Schilling, JR.J P.Wesson and T.C.Williams, "Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide", *Am. Cer. Soc. Bull*, 62(8) 912~15 (1983).
7. W.F.Knippenberg, Growth Phenomena in Silicon Carbide "*Philips, Res. Rept.* 18, 161~274 (1963)".
8. G.Chia-Tsing Wei, "Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reduction of Silica in a High Temperature Rotary Furnance", *Comm. Am. Cer. Soc.*, c-111~113 (1983).
9. T.Hase and M.Suzuki, "Properties of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 86(11) 541 (1978).
10. 최용식, 박금철, "Ethyl Silicate 를 이용한 β -SiC 미분말합성에 관한 연구(1)", *요업학회지*, 25(5) 473-78 (1988).
11. JIS R 6124, "Method for Chemical Analysis of Silicon Carbide Abrasives".
12. J.H.Sharp, G.W.Brindley and B.N.Narahar, "Numerical Data for some Commonly used Solid State Reaction Equation", *J. Am. Cer. Soc.*, 49 (7), 397~382 (1966).
13. J.D.Hancock and J.H.Sharp, "Method of Comparing Solid State Kinetic Data and its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite and BaCO_3 ", *J. Am. Cer. Soc.*, 55(2) 74~77 (1972)
14. 久保輝, 神保元二, 水渡英二, "粉體", 丸善(株) p.254~61.
15. N.Klinger, E.L.Strauss and K.L.Komarek, "Reaction Between Silica and Graphite", *J. Am. Cer. Soc.*, 49(7), 369~75 (1966).
16. J.L.Blumenthal, M.J.Santy and E.A.Burns, "Kinetics Studies of High Temperature Carbon-Silica Reaction in Charred Silica-Reinforced Phenolic Resins", *A/AAJ.*, 4(6), 1053~57 (1966).
17. J.G.Lee and I.B.Cutler, "Formation of Silicon

- Carbide from Rice Hulls", *Am. Cer. Soc. Bull.*,
54(2) 195~98 (1975).
18. A.R.Verno and P.Krishna, "Polymorphism and
Polytypism in Crystals", John Wiley Sons. Inc.
(1966).
19. T.Hirai, J.Goto and T.Kaji, "Preparation of
Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition",
Yogyo-Kyo KAISHI 91, 502~508 (1983).