

Ethyl Silicate 를 이용한 고순도 β -SiC 미분말 합성에 관한 연구(III) 첨가제의 영향

최용식* · 박금철

한양대학교공과대학 무기재료공학과

*국립공업시험원 도자기시험소

(1989년 4월 20일 접수)

A Study on Synthesis of High Purity β -SiC Fine Powders from Ethyl Silicate(III) Effect of Additives

Yong Sik Choi* and Keum Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

*Institute of Ceramic Research NIRI

(Received April 20, 1989)

요 약

Ethyl Silicate의 가수분해 과정에서 Carbon/Alkoxide의 몰비를 3.1~3.5로 변화시켜 가한 것을 탄화시킨 결과 생성된 SiC의 입경은 Carbon의 양이 증가함에 따라 작아졌고 β -SiC 반응율은 Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1~3.5일 때는 carbon양의 영향을 거의 받지않고 있었다. Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1인 조성에 첨가제를 0.5wt% 가하여 반응시켰을 때 첨가제는 β -SiC의 반응율을 감소시켰으며 그 감소효과는 $B_2O_3 > B > Fe > Al_2O_3 > Si$ 순으로 크게 나타났고 첨가제는 α -SiC(4H)로의 전이촉진과 격자상수의 증가경향이 나타났다.

그리고 β -SiC의 색상은 첨가제의 종류에 따라 진한 흑회색(Al, Al_2O_3 , B)과 연한 회색(Fe, B_2O_3 , Si)을 띠었다.

ABSTRACT

The particle size of synthesized SiC powders was decreased with increasing carbon content when the mixture of carbon and silica was carbonized at 1,450°C after hydrolysis of the mixture with the ratios of 3.1 to 3.5 in the mole ratio of Carbon/Alkoxide. The reacted fraction of β -SiC nearly had nothing to do with the mole ratio of Carbon/Alkoxide.

When the reaction was made by adding 0.5 wt% additives in the composition of 3.1 in the mole ratio of carbon/alkoxide, the additives decreased the yield of β -SiC and its sequence was $B_2O_3 > B > Fe > Al > Al_2O_3 > Si$.

The effect of additives promoted the transformation of β -SiC to α -SiC form and showed the increasing tendency of lattice constant. The two colors of β -SiC powder came out - one was the black grey with addition of Al, Al_2O_3 and B the other the light grey with addition of Fe, B_2O_3 and Si

1. 서 론

탄화규소의 소결성은 Al, Al₂O₃, B, C 등¹⁻⁴⁾의 첨가로 촉진되며 이들 첨가제는 고온에서 고용체를 이루기도 하고⁵⁾ 탄화규소의 다형(polytype)생성에도 역할⁶⁾하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 제 1보⁷⁾에서와 같이 ethylsilicate의 가수분해로 얻어진 silica와 carbon black의 혼합물에 Al, Al₂O₃, B, B₂O₃, Fe 및 Si를 첨가하였을 때 β -SiC의 생성물, 입자의 형상 및 크기, 격자상수, 색상등 물리적 특성에 미치는 이들 첨가제의 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 출발원료 및 조성

Ethylsilicate의 가수분해 및 가수분해 생성물-탄소 혼합물 제조용 원료와 조성은 전보⁷⁾에서의 것과 동일하며 ethylsilicate 0.3몰, H₂O 27.6몰, ethylalcohol 6.6몰, 암모니아 2.1몰의 조성⁸⁾에 Carbon/Alkoxide의 몰비가 각각 3.1, 3.2, 3.3, 3.5가 되게 carbon black를 가한 상

태에서 반응시켰다.

또한 SiC생성에 미치는 효과를 알아보기 위하여 Al, Al₂O₃, B, B₂O₃, Fe, Si를 각각 가수분해 생성물-탄소 혼합물에 0.5wt%씩 첨가하였으며 Table 1에 사용한 출발물질을 나타내었다.

2.2. 합성반응

가수분해 생성물인 단분산 SiO₂미립자와 carbon의 혼합이 균일하게 이루어지도록 Rotary evaporator⁹⁾를 사용하여 carbon이 투입된 상태에서 반응시켰으며 생성된 SiO₂-carbon 혼합물을 건조기에서 완전히 건조한 후 그대로 또는 소정량의 첨가제를 가하여 마노유발에서 충분히 혼합하였다.

혼합된 시료 1g을 정확히 칭량한 후 600 kg/cm²의 압력으로 0.5×1.23 cm ϕ 디스크형으로 성형하여 흑연보트에 넣고 노심관으로 알루미늄관을 사용한 아르곤 분위기 관상로에서 1,450°C에서 2시간과 5시간동안 탄화시켰으며 승온속도는 5°C/min로 하였다.

2.3. 분석 및 측정

합성된 시료는 Rigaku사(일본)제의 X-ray diffractometer(Ni-filter, CuK α , 30 kv, 15 mA)를 사용하여 각 조건별로 결정상과 β -SiC의 생성물을 검토하였다.

또 생성된 β -SiC 미분말의 형상과 입자의 크기 및 색상을 관찰하기 위하여 시료중에 포함되어 있는 미반응 잔유물을 완전히 제거¹⁰⁾한 후 SEM 상을 관찰하였다. 합성된 β -SiC 미분말의 정량은 내부표준법⁹⁻¹¹⁾을 택하였다. 내부 표준물질로는 Fisher Scientific사(미국)제의 EP급 CaF₂를, 표준시료로는 Ibiden사(일본)제의 β -SiC(98%)를 사용하여 구한 검량선¹²⁾과 합성된 시료에 내부표준물질 CaF₂결정을 10 wt%씩 첨가하여 얻은 CaF₂주피이크와 β -SiC 주피이크와의 상대강도비를 비교하여 합성시료의 생성량을 구하였다.

격자상수 측정은 X선회절 장치의 scanning speed를 1°/min, chart speed를 40 mm/min로 하여 얻어진 X선회절도의 (111) (200) (220) (311) (222)면의 회절각을 측정하여 최소자승법으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Carbon/Alkoxide의 몰비와 β -SiC의 반응율 및 입자형상

Table 1. Maker and Specification of Starting Materials.

Starting material	Chemical formular	Grade	Source
Ethyl silicate	Si(OC ₂ -H ₅) ₄	EP	Wako(Japna)
Carbon black	C	Ash 0.01%	Lucky continental (Rok)
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	EP	Merk(Germany)
Ammonia water	NH ₄ OH	EP	Hayashi(Japan)
Boron amorphous	B	EP	Fluka AG (Germany)
Boric Anhydride	B ₂ O ₃	EP	Junsei(Japan)
Al powder	Al	98%	Kisita(Japan)
Alumina powder	Al ₂ O ₃	99%	Sumitomo(Japan)
Iron powder	Fe	99.9%	Aldrich(USA)
Silicon powder	Si	98%	Waco(Japan)

Ethyl Silicate의 가수분해 용액중에 Carbon black을 Carbon/Alkoxide의 몰비를 각각 3.1, 3.2, 3.3, 3.5가 되게 가한 것을 1,450°C에서 2시간 반응시켰을 때 β -SiC로의 반응율은 Fig.1과 같고 1,450°C에서 5시간 반응시

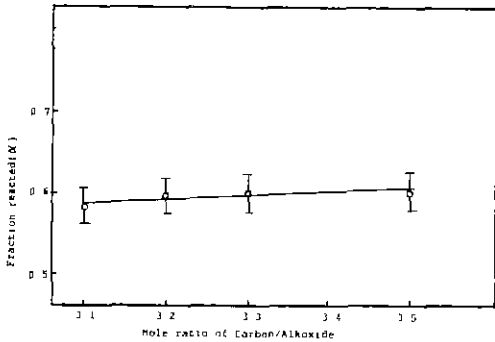


Fig.1. Fraction reacted β -SiC vs. mole ratio of Carbon/Alkoxide at 1,450°C for 2 hrs.

켰을 때 입자형상은 Fig.2와 같다.

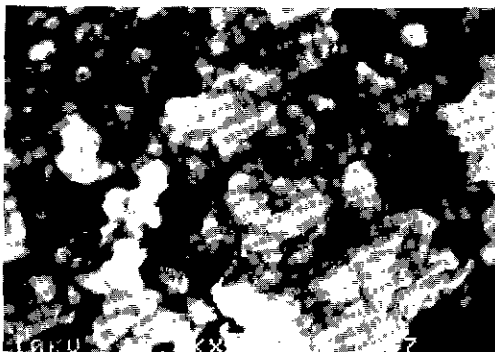
Fig.1에서 β -SiC의 반응율(α)은 전보에서의 같이 식 (1)에 의하여 구했으며 α 는 SiO_2 1몰에서 반응한

$$W_r = \frac{40.1 \alpha}{60.8(1-\alpha) + 12(m-3\alpha) + 40.1 \alpha} \dots\dots (1)$$

β -SiC의 몰수이고 m은 Carbon/Silica의 몰비, W_r 는 반응생성물중의 β -SiC 함량(W_r fraction)이다.

Fig.1에서 β -SiC의 반응율에 미치는 carbon량이 영향을 보면 Carbon/Alkoxide의 몰비가 3.1~3.5일 때는 3.2 이상에서는 반응율이 carbon량의 영향을 거의 받지 않고 있다.

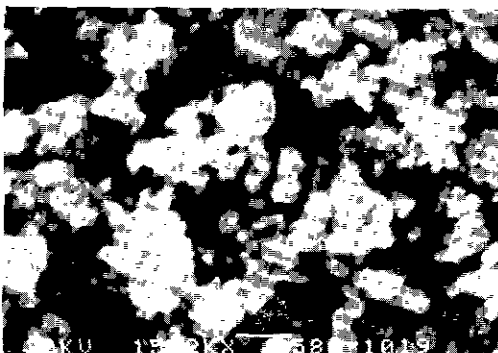
또한 Fig.2에서 carbon량의 변화에 따른 생성된 β -SiC의 입자형상을 보면 carbon량이 증가함에 따라 입경이 작아지는 경향이 나타나고 있다. 이와같은 사실중 전자는 실리카-카본계의 탄화반응기구가 다음식 즉



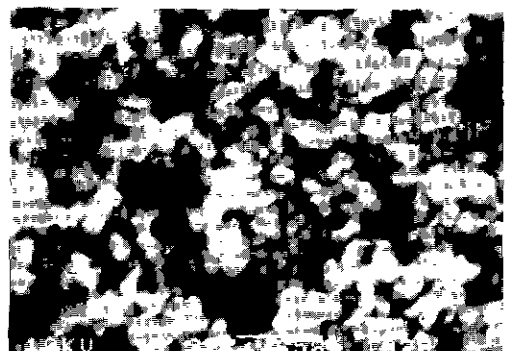
C/Alkox=3.1



C/Alkox=3.2

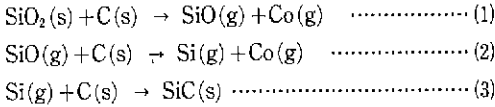


C/Alkox=3.3



C/Alkox=3.5

Fig.2. SEM photograph of particle shape and particle size of SiC powder formed depending on mole ratio of Carbon/Alkoxide at 1,450°C for 5 hrs(Carbon/Alkoxide=3.1, 3.2, 3.3, 3.5)



에 따른 경우^{12,13)} 1,450°C에서 식 (1)의 SiO₂계면에서의 SiO 생성반응이 SiC의 생성속도를 결정하며 SiO 생성반응은 C보다 SiO₂의 영향이 크기 때문에 해석되고 또한 후자는 C의 양이 많아지므로서 β -SiC의 핵이 많이 생성되어 성장이 느린 때문으로 여겨진다.

3.2 첨가성분과 β -SiC의 생성량

Carbon/Alkoxide의 물비가 3.1인 조성에서 얻어진 실리카-카본계 혼합물에 첨가제로서 Al, Al₂O₃, B, B₂O₃, Fe 및 Si를 각각 0.5 wt%씩 가하여 1,450°C에서 2시간 반응시킨 다음 여기에 내부표준물질로서 CaF₂를 10%씩 가한 것의 X선회절도와 보정곡선¹⁴⁾으로부터 구한 반응생성물중의 β -SiC 함량관계는 Fig.3에 나타낸 것과 같다.

0.5 wt%씩 첨가한 물질들은 다같이 이들을 첨가하지 않을 때보다 β -SiC의 생성량을 감소하고 있으며 β -SiC 생성량의 감소효과는 Si이 가장 작으며 다음 Al₂O₃, Al, Fe, B, B₂O₃ 순으로 β -SiC 생성량의 감소효과가 나타나고 있다.

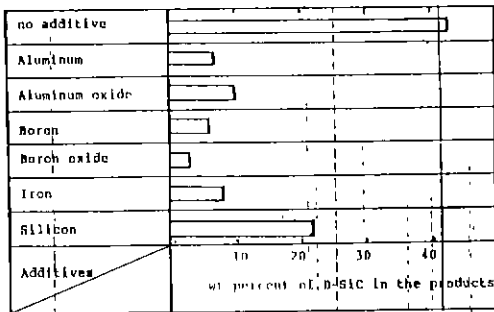


Fig.3. Yield of β -SiC powders formed from addition of various additives (0.5 wt%) at 1,450°C for 2 hrs.

3.3. 첨가성분과 SiC 다형 및 입자형상

상술한 조성의 것을 1,450°C에서 5시간 반응시킨 다음 잔류탄소와 실리카를 제거한 것의 X선회절도는 Fig.4와 같으며 SEM 사진은 Fig.5와 같다.

X선회절도를 보면 반응생성물은 β -SiC 외에 α -SiC(4H)가 확인되고 있으며 첨가제는 β -SiC가 α -SiC로의 전

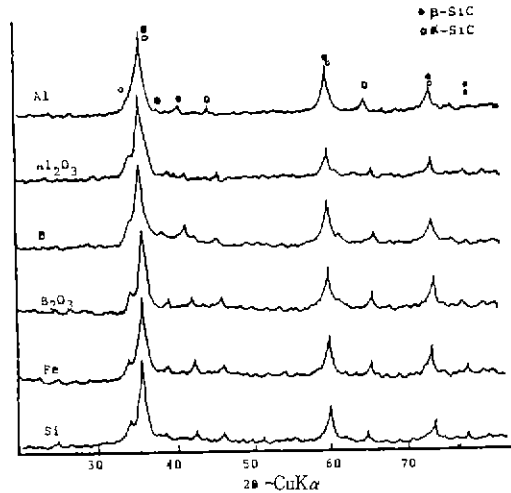


Fig.4. XRD patterns of SiC powder formed from addition of various additives (0.5%) at 1,450°C for 5 hrs.

이를 촉진시킨 것으로 나타나고 있다.

β -SiC의 생성율이 가장 높은 Si 첨가제에서는 α -SiC의 회절강도가 가장 낮고 다음이 Al₂O₃, Al, Fe, B 순으로 β -SiC 생성율이 가장 낮은 B₂O₃는 α -SiC 회절강도가 가장 높게 나타난 것으로 보아 β -SiC의 생성율이 낮은 것은 α -SiC로 전이되었기 때문으로 생각되어진다.

또한 첨가제의 종류와 생성된 SiC 입자의 형상과 크기의 변화관계를 보면 생성된 SiC는 대체적으로 구형에 가까운 형상을 하고 있고 입경은 0.2 μ 이하의 미립이 응집된 상태를 보여주고 있으나 B를 첨가한 것은 0.1 μ 이하의 미립으로 되어있다.

3.4. β -SiC의 격자상수 및 색상

Table 2는 첨가제의 종류에 따라 생성된 SiC의 격자상수와 색상의 변화관계를 나타낸 것이다. 표에서 보면 β -SiC의 격자상수는 첨가제를 가한 것이 가하지 않는 것에 비하여 크게 나타났으며 Al, B, B₂O₃ 및 Si를 첨가한 것은 Hase와 Suzuki¹⁴⁾가 측정된 격자상수 값보다 큰 값을 보이고 있다.

따라서 이러한 경향은 SiC 생성과정에서 첨가제가 격자 내에 고용되면서 격자팽창을 나타낸 결과라고 생각되어진다. 또한 생성된 SiC의 색상은 첨가제의 종류에 따라 짙은 점은 회색과 연한 회색을 띠고 있는 것을 볼 수 있는데 첨가제가 SiC의 색상에 영향을 많이 주는 사실은 Mitomo¹⁵⁾등과 Suzuki 등¹⁶⁾도 밝힌 바 있다.

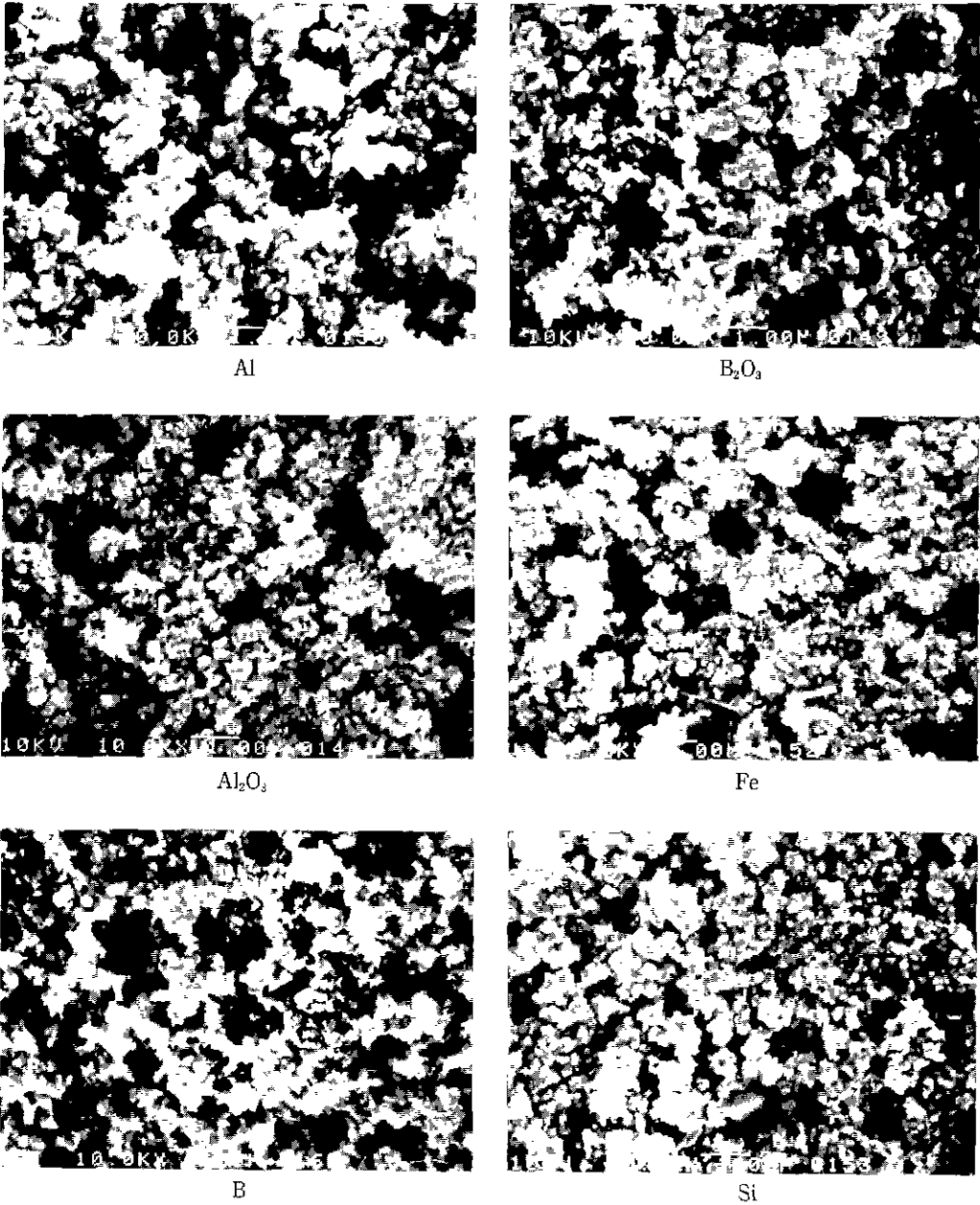


Fig.5. SEM photograph of particle shape and particle size of SiC powder formed from addition of various additives(0.5%) at 1,450°C for 5 hr.

4. 결 론

Ethylsilicate의 가수분해 생성물인 실리카 미립자에 대한 carbon의 혼합비 변화와 첨가제 종류에 따른 β-SiC

생성율과 생성된 분말의 특성관계는 다음과 같다.

1. Carbon/Alkoxide의 몰비율 3.1, 3.2, 3.3, 3.5로 변화시켰을때 생성된 β-SiC 입자의 크기는 몰비가 커짐에 따라 감소하였으나 β-SiC의 반응율은 몰비와는 거의

Table 3. Lattice Constant and Color of SiC Powders Formed from Addition of Various Additives at 1, 450°C for 5 hrs.

Additives	Lattice Constant(Å)		Color
	β -SiC	4H-SiC	
Al	4.3598	a. 3.0845 c 10.0051	Gray Black
Al ₂ O ₃	4.3481	a. 3.0780 c 9.9695	" "
B	4.3599	a. 3.0847 c: 10.0010	" "
B ₂ O ₃	4.3593	a. 3.0842 c: 10.0037	Light Gray
Fe	4.3508	a 3.0775 c 9.9879	" "
Si	4.3604	a: 3.0838 c 10.0063	" "
No Additive	4.3486	-	The Best Light Gray
1 H Hase and ¹⁴⁾ H.Suzuki	a: 4.3585		
2. Verma and ¹⁵⁾ Krishna	a 4.348	a: 3.095 c 10.09	

관계가 없고 일정하게 나타났다.

2. 첨가제를 0.5%씩 가하였을때 β -SiC 생성물은 감소하였으며 감소효과가 큰 것부터의 순서는 B₂O₃>B>Fe>Al>Al₂O₃>Si 이었다.

3. 첨가제는 β -SiC \rightarrow α -SiC(4H)로의 전이를 촉진하고 격자상수를 증가시켰으며 분말의 색상은 첨가제의 종류에 따라 전한 흑회색과 연한 회색을 띠었다.

[후 기]

본 연구는 한국과학재단의 차관연구비 지원으로 진행되었으며 그 배려에 감사드립니다.

REFERENCE

1. R.A.Alliegro, L.B.Coffin and J.R.Tinklepaigh, "Pressure Sintered Silicon Carbide", *J. Am. Ceram Soc*, **39** 386~89 (1956).
2. F.F.Lange, "Hot-Pressing Behaviour of Silicon Carbide Powder with Additives of Aluminium

- Oxide", *J. Mater. Sci.*, **10**(2) 314~20 (1975).
3. S.Prochazka, "Ceramic for High-Performance Application", Book Hill Pub., p.239~52 (1974).
4. T.Hase, H.Suzuki and J.Iseki, "Sinterbility of Submicron SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black Under Presence of Al Additives", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87** (11) 36~42 (1979).
5. Y.Inomata, H.Tanaka, I Inoue and Tawabata, "Phase Relation in SiC-Al₂C₃-B₄C System at 1, 800°C", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(6), 57~59 (1980).
6. J.M.Bind and J.V.Biggers, "Hot Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** 304~6 (1974).
- 7 최용식, 박금철, "Ethyl Silicate 를 이용한 고순도 β -SiC 미분말합성에 관한 연구 (1)", *요업학회지*, **25** (5) 473~78 (1980)
8. 오일환, 박금철, "Ethyl Silicate 의 가수분해에 의한 단분산 구상 SiO₂ 미립자의 합성 (1)", *요업학회지*, **24**(5) 500~502 (1987).
9. Levoux, Jean, Lennox and Kay Kingsley, "Direct Quantitative X-ray Analysis by Diffraction-Absorption Technique", *Anal Chem.* **25**, 740~743 (1953).
10. H.P.Klug and L.E.Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 2nd Ed. New York, John Wiley & Sons Inc., p.531~561.
11. H.P.Klug, L.E.Alexander and E.Kummer, "Statistical Factors, Affecting the Intensity of X-ray Diffracted by Crystalline Powders", *J. Appl. Physics*, **19** 742~753 (1948).
12. Georgy Chia-Tsing wei, "Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reaction of Silica in a High-Temperature Rotary Furnace", *Comm. Am. Cera. Soc.*, C115~15, (1983).
- 13 G.C.Humphrey, S.S.Todd, J.P.Coughlin and E.G.King, "Some Thermodynamic Properties of Silicon Carbide, Rept of Invest 4888 Bureau of Mines. US(1952).
14. T.Hase and H.Suzuki, "Properties of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(11), 541~546 (1978)

15. M.Mitomo, Y.Inomata and M.Kumanomido, "The Effect of Doped Aluminium on Thermal Stability of 4 H- and 6 H-SiC", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 78(7), 224~28 (1970).
16. H.Suzuki, "On the Correlation Between Color and Polytype of Silicon Carbide", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 66(1), 66~72 (1958).
17. A.R.Verma and P.Krishna, "Polymorphism and Polytypis in Crystals, John Wiley & Sons Inc., (1966).