

알루미나 또는 카본 코팅 SiC 휘스커의 코팅층 두께 및 형상에 미치는 코팅조건의 영향

배인경 · 장병국* · 조원승 · 최삼욱
인하대학교 무기재료공학과
*한국에너지 기술연구소
(1999년 1월 20일 접수)

Effects of Coating Conditions on the Thickness and Morphology of Alumina- or Carbon-Coated Layers on SiC Whiskers

In Kyung Bae, Byung Koog Jang*, Won Seung Cho and Sang Wook Choi

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

(Received January 20, 1999)

초 록

$Al_2(SO_4)_3$ 수용액중에서 요소를 침전제로 사용한 균일 침전법을 이용하여 알루미나 수화물을 휘스커 표면에 침전시킨후 이를 하소(1150°C 1시간, Ar분위기)하여 알루미나 코팅 SiC 휘스커를 제조하였다. 또한, 페놀수지의 열분해(1000°C, 4시간, Ar분위기)에 의해 카본 코팅 SiC 휘스커를 제조하였다. 코팅층의 두께 및 형상에 미치는 코팅조건의 영향은 SEM, TEM을 이용하여 조사하였다. 알루미나 코팅층은 $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도가 감소할수록 더 얇고 균일하였다. 0.010 mol/l의 $Al_2(SO_4)_3$ 농도에서 비교적 얇고(0.075~0.1 μm) 균일한 알루미나 코팅 SiC 휘스커를 제조할 수 있었다. 한편, 카본 코팅층의 경우에는 균일하였으나 매우 얇은층(5~16 nm)을 형성하였다. 에탄올을 용매로 사용한 경우가 아세톤에 비해 더 두꺼운 코팅층을 형성하였다.

ABSTRACT

Alumina-coated SiC whiskers were prepared by the calcination (1150°C, 1h, Ar) of the alumina hydrate layer which was precipitated homogeneously on whisker surface from a solution of $Al_2(SO_4)_3$ and urea as a precipitant. In addition, carbon coated SiC whiskers were prepared by the pyrolysis (1000°C, 4h, Ar) of phenolic resin coated whisker. The effects of coating conditions on the thickness and morphology of the coated layers were examined by SEM and TEM. It was found that Al_2O_3 -coating layers become thinner and more uniform with decreasing the $Al_2(SO_4)_3$ concentration. Thin (0.075~0.1 μm) and uniformly alumina-coating layers were obtained at the $Al_2(SO_4)_3$ concentration of 0.010 mol/l. On the other hand, carbon-coating layers were uniform, but very thin (5~16 nm) in thickness. For thicker carbon-coating layers, ethanol as a disperse medium was found to be more efficient compared to using acetone.

Key words : SiC whisker, Alumina coating, Carbon coating, Homogeneous precipitation method, Pyrolysis of phenolic resin

1. 서 론

질화규소(Si_3N_4) 세라믹스의 파괴인성을 향상시키기 위한 방법의 하나로써, 휘스커를 분산·복합화한 세라믹 복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 휘스커분산 Si_3N_4 세라믹 복합재료의 파괴인성은 매트릭스와 휘스커 사이의 계면 성질에 크게 의존하므로, 계면 성질을 제어하기 위한 방법으로서 휘스커의 표면 처리^{1,2)} 및 코팅^{3,6)} 등이 시도되고 있다. 한편, Si_3N_4 와 강한 계면 결합을 형

성할 것으로 기대되는 코팅층으로서 알루미나등이 있고, 약한 계면 결합을 형성할 것으로 기대되는 코팅층으로서 비정질 실리카, 카본, 질화붕소(BN)등이 있다. 본 연구에서는 Si_3N_4 와 강한 계면 결합을 형성할 것으로 기대되는 코팅층으로 알루미나와 약한 계면 결합을 형성할 것으로 기대되는 코팅층으로 카본을 선택하여 휘스커 강화 Si_3N_4 복합재료의 제조에 적합한 휘스커 코팅 조건을 탐색하고자 하였다.

우선, 알루미나 코팅에 있어서는 단분산 입자의 제조⁷⁾

에 사용되는 균일 침전법(homogeneous precipitation)을 이용하였다. 이 방법은 입자상, 판상, 휘스커상 등의 세라믹 분말에 알루미늄, 지르코니아 등과 같은 산화물을 코팅하는 방법⁸⁻¹³⁾으로 널리 사용되고 있다. 그러나, 종래의 연구^{14,15)}에서는 알루미늄 코팅 SiC 휘스커를 알루미늄 매트릭스와 복합하여 휘스커의 분산을 용이하게 함으로써 휘스커가 균일하게 분산된 치밀한 복합재료를 제조하고자 하는 것으로 이때 사용된 알루미늄 코팅 SiC 휘스커의 코팅 두께가 약 1 μm 정도로 두껍고, 휘스커 장축 방향에 수직으로 분할된 마디형태를 나타내고 있었다. 그러나 이렇게 코팅된 휘스커를 Si₃N₄ 매트릭스에 분산시켜 복합재료를 제조할 경우에는 코팅되는 알루미늄의 양이 너무 많고, 균일하지 못한 코팅층 때문에 휘스커 pull-out 및 bridging을 감소시킬 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 얇고 균일한 알루미늄 코팅층을 만들도록 하였다.

한편, 카본 코팅에 있어서는 고분자(polymer)를 코팅한 후 이를 열분해하여 제조하는 경우³⁾와 페놀 수지를 SiC 휘스커 표면에 흡착시킨 후 이를 열분해시켜 제조하는 방법¹⁶⁾ 등이 있다. 고분자코팅의 경우는 100 nm정도의 비교적 두꺼운 코팅 층을 형성하지만 이를 열분해할 경우 페놀 수지를 이용한 경우와 유사한 카본 코팅 두께를 가지는 것으로 보고되고 있으므로,¹⁶⁾ 고분자의 열분해법에 비해 제조가 용이한 페놀 수지의 열분해법에 의한 카본 코팅조건을 조사하였다.

이상과 같이, 본 연구에서는 알루미늄 또는 카본이 코팅된 SiC 휘스커를 각각 균일침전법과 페놀 수지의 열분해법에 의해 제조하여, 각각 금속 이온 혹은 SiC 휘스커의 농도 변화와 페놀 수지가 용해되는 용매 변화에 따른 알루미늄 및 카본 코팅 SiC 휘스커의 코팅 두께, 형상, 성분 등을 조사하여 휘스커 강화 Si₃N₄ 복합재료의 강화재로써 균일한 코팅층을 형성하는 최적의 코팅조건을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 알루미늄 코팅

본 실험에는 β -SiC 휘스커(평균 직경: 1.3 μm , 길이: 50 μm , TWS-400, Tokai Carbon사)를 사용하였다. 그리고 황산알루미늄(분자량: 648.412 g/mol, 순도: 99.1%, Al₂(SO₄)₃·16-18H₂O, 덕산화학)와 요소(분자량: 60.06 g/mol, 순도: 99.96%, NH₂CONH₂, 중앙화학)를 사용하였다.

알루미늄 코팅 방법은 우선 Al₂(SO₄)₃를 증류수에 용해시킨 후 상온에서 1시간 동안 불산 처리한 SiC 휘스커를 혼합하여 15분 동안 초음파 분산 처리를 하였다. 이 용액을 반응 온도인 70°C까지 가열한 후 침전제인 요소를 첨가하였다. 그 후 반응정지 pH(이후, pH_f로 표

Table 1. Conditions for Alumina Hydrate Coating

Variable	Condition
Al ₂ (SO ₄) ₃ concentration	0.010-0.075 mol/l
Amount of SiC whiskers	9.0, 18.0 g/l
Urea concentration	11 mol/l
Ageing temperature	70°C
Stirring rate	1600 rpm
pH _f	7

*subscript f means that ageing was finished

기) 값인 약 7까지 마그네틱 교반을 행하면서 반응시켜 알루미늄 수화물이 코팅된 SiC 휘스커를 제조하였다. Table 1은 본 실험에서 사용한 알루미늄 수화물 코팅 조건을 나타내고 있다. pH_f에 도달하면 이 용액을 여과지를 통해 여과한 후 100°C에서 24시간 동안 건조하였다. 이 후 아르곤 분위기에서 1150°C, 1시간 동안 하소하여 알루미늄 코팅 SiC 휘스커를 제조하였다.

하소전후의 알루미늄 수화물 및 알루미늄상의 존재유무를 확인하기 위해 코팅휘스커를 XRD(PW-1710, Philips)를 사용하여 코팅 상을 분석하였고, 공기중에서 1200°C까지 분당 10°C로 승온하면서 TG-DTA(SDT 2960, TA Instruments) 분석을 통해 알루미늄 수화물이 알루미늄으로 전이하는 온도를 조사하였다. 코팅 두께와 형상은 SEM(X-950, Hitachi)과 TEM(H9000NA, Hitachi)을 사용하여 조사하였다. TEM관찰용 시편은 초박막절편법(ultramicrotomy)¹⁷⁾을 사용하여 만들었는데 SiC 휘스커를 수지에 마운팅시켜 다이아몬드 절단기로 절단한 후 grid로 채워하여 만들었다. 이때, 절단속도는 1.2-1.8 mm/sec였으며, 절단두께는 60-65 nm 였다.

2.2. 카본 코팅

SiC 휘스커 표면에 카본을 코팅하는 방법으로는 페놀 수지(분자량: 94.11 g/mol, 순도: 99.5%, Merck KGaA사)를 사용하였다.

카본 코팅은 두 가지 방법으로 제조하였는데, 우선 첫 번째 방법은 에탄올에 페놀 수지를 2 wt% 용해시킨 후 SiC 휘스커를 2:(휘스커 대 수지의 무게비)로 혼합하여 마그네틱 교반을 통해 24시간 동안 교반하여 페놀 수지를 휘스커 표면에 흡착시켰다. 이 후 여과지로 여과하여 100°C에서 24시간 동안 건조하고 150°C에서 2시간 경화시킨 후 아르곤 분위기, 1000°C에서 4시간 동안 열처리하여 카본 코팅 SiC 휘스커를 제조하였다. 두 번째 방법은 아세톤에 페놀 수지를 2 wt% 용해시킨 후 SiC 휘스커를 4:(휘스커 대 수지의 무게비)로 혼합하여 아세톤이 휘발할 때까지 마그네틱 교반을 통해 교반하였다. 이 후 아르곤 분위기, 1000°C에서 4시간 동안 열처리하여 카본

코팅 SiC 휘스커를 제조하였다. 제조한 카본 코팅 SiC 휘스커의 코팅 두께 및 형상은 TEM을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미나 코팅

Fig. 1은 SiC 9.0 g/l, 요소 11 mol/l의 조건하에서 $Al_2(SO_4)_3$ 농도 변화에 따른 pH 변화를 시간에 대해 나타낸 것이다. $Al_2(SO_4)_3$ 농도가 감소할수록 반응 시간은

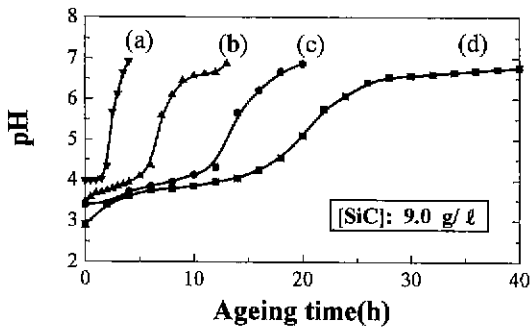


Fig. 1. Variation of the pH for aluminum sulfate solutions with the ageing time and the concentration of aluminum sulfate. (a) $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.010 mol/l, (b) $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.025 mol/l, (c) $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.050 mol/l and (d) $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.075 mol/l.



Fig. 2. Scanning electron micrograph of alumina hydrate-coated SiC whiskers, $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.025 mol/l, $[SiC]$: 9.0 g/l and ageing time: 100 h.

감소하였다. pH를 7까지로 정한 것은 $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도를 0.025 mol/l로 하고 100시간 동안 반응시킨 결과 pH 8까지 상승하긴 하였으나 pH 7에서 일정 시간동안 pH 변화가 없었기 때문이다. 또한 Nakamura 등¹⁸⁾에 의하면 pH를 8.7까지 할 경우에 알루미나 수화물 $\{Al(OH)_3\}$ 이 pseudo-boehmite로 결정화하고 이 결정화에 의해 코팅층의 박리가 일어난다고 하였다. Fig. 2에는 $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도를 0.025 mol/l로 하고 100시간 반응시킨 후의 알루미나 수화물 코팅층을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 본 실험에서는 Nakamura 등¹⁸⁾의 보고에서와 같이 pH 8.7에서의 코팅층의 결정화는 확인할 수는 없었지만 pH 8 정도에서 코팅층의 박리를 확인할 수 있었다. 그리고 본 실험에서 $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도를 0.025 mol/l로 하고 pH를 7까지 반응시킨 경우에는 알루미나 수화물의 코팅층을 확인할 수 있었다.

한편, 휘스커 첨가량 변화에 따른 pH까지의 도달시간을 조사하기 위해 $Al_2(SO_4)_3$ 0.050 mol/l, 요소 11 mol/l의 조건에서 SiC 휘스커 표면에 알루미나 수화물을 코팅시킨 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SiC 휘스커의 첨가량이 많아지면서 반응시간은 감소하였는데, 이것은 휘스커 첨가량이 증가함으로써 SiC 휘스커 표면에 알루미나 수화물이 석출할 수 있는 면적이 증가한 것에 기인되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 여러 가지의 $Al_2(SO_4)_3$ 농도하에서 알루미나 수화물이 코팅된 SiC 휘스커를 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 4(a)의 0.075 mol/l 농도에서는 휘스커의 축방향에 대하여 수직으로 코팅 층이 분할된 것을 관찰할 수 있는데 이것은 반응 후 건조과정에서의 수축에 의한 것으로 생각된다. 또한 Fig. 4(a)의 0.075 mol/l 농도에서는 과잉의 알루미나 수화물 석출에 의해 일부 휘스커가 응집된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 4(b), (c)의 조

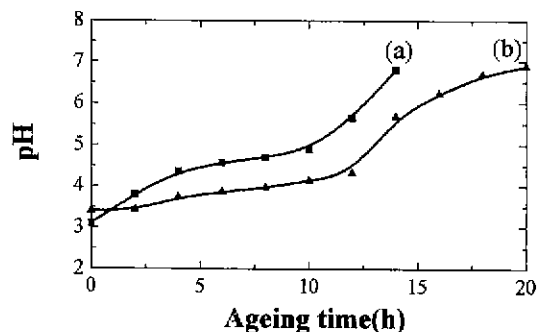


Fig. 3. Variation of the pH for aluminum sulfate solutions (0.050 mol/l) with the ageing time and the SiC whisker amount, (a) $[SiC]$: 18.0 g/l and (b) $[SiC]$: 9.0 g/l

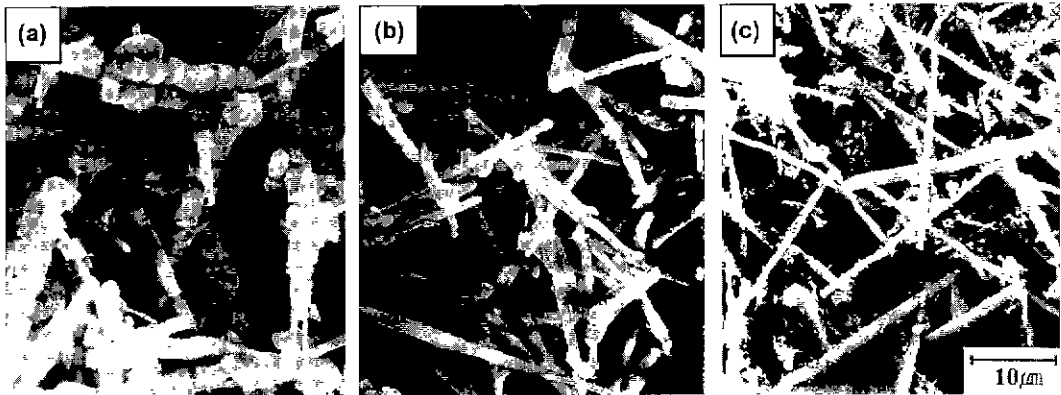


Fig. 4. Scanning electron micrographs of alumina hydrate-coated SiC whiskers([SiC], 9.0 g/l) with various aluminum sulfate concentrations, (a) 0.075 mol/l, (b) 0.010 mol/l and (c) 0.0025 mol/l.



Fig. 5. Transmission electron micrograph of alumina hydrate-coated SiC whiskers. Coating conditions: $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.075 mol/l and [SiC]: 9.0 g/l.

전에서는 코팅층의 분할 및 응집을 관찰할 수 없었다.

Fig. 5는 알루미늄 수화물이 코팅된 SiC 휘스커를 TEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 코팅층이 떨어져 나간 것을 볼 수 있는데 이것은 TEM관찰용 시편을 만드는 과정에서 발생한 것으로 고려된다. 따라서, 알루미늄 수화물은 단지 휘스커 표면에 석출한 상태로 존재하며, 휘스커와 어떤 화학적 결합을 형성하는 것은 아니라고 생각된다.

하소 전후의 알루미늄 수화물 및 알루미늄상의 존재 유무를 확인하기 위해 코팅 휘스커를 XRD로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 하소전의 코팅 휘스커의 X-선 회절결과는 β -SiC 상만이 검출되었다. 그러나 하소후의 코팅 휘스커의 경우는 Fig. 6(b)에서와 같이 β -SiC상 이외에 α - Al_2O_3 상이 존재하였다. 따라서, 하소후 휘스커의 코팅상은 알루미늄인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 하소전의 코팅상은 비정질의 알루미늄 수화물상태로 존재하는 것으로 생각된다.¹⁹⁾ 본 실험에서는 하소전의 $Al(OH)_3$ 의 형성여부를 XRD로 직

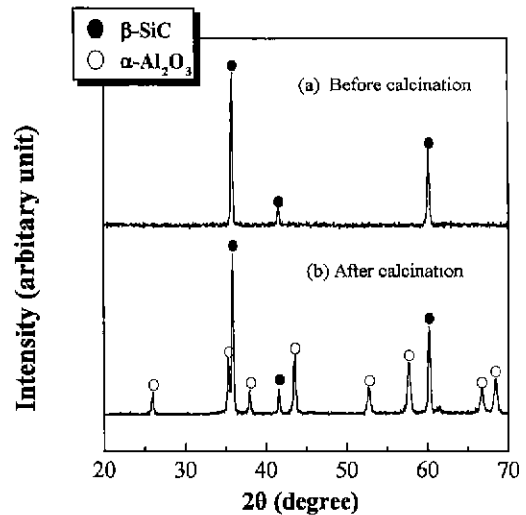
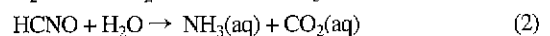
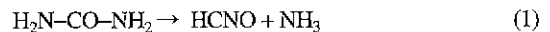
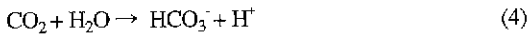


Fig. 6. XRD patterns for alumina hydrate-coated SiC whiskers. (a) before calcination and (b) after calcination. Coating condition: $[Al_2(SO_4)_3]$: 0.075 mol/l and [SiC]: 9.0 g/l.

접적으로 측정할 수는 없었으나, 요소를 침전제로 사용한 $Al(OH)_3$ 수화물의 침전과정은, 1) 요소 분해에 의한 암모니아와 CO_2 의 방출, 2) 암모니아와 CO_2 의 수화 및 분해에 의한 탄산염과 수산화물이온의 생성, 3) 금속 양이온과 두번째 단계에서 만들어진 음이온과의 반응의 세 단계로 나타낼 수 있다. 첫 번째 단계의 요소 분해는 다음과 같이 두 단계로 나타낼 수 있다.



그리고, 두 번째 단계에서의 암모니아와 CO_2 의 수화 및 분해는 다음과 같다.



Aiken 등⁹⁾이 보고한 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 의 침전반응과 비교해 보면, 요소가 분해되기 전의 석출물은 염기성 황산알루미늄($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$)이며 요소가 분해하면서 생성된 CO_3^{2-} 이온이 SO_4^{2-} 이온을 치환하여 염기성 탄산알루미늄($\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3$)을 형성한다. 마지막으로 용액의 pH가 중성에 가까워짐에 따라 CO_3^{2-} 이온이 다시 방출되어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 형태의 수화물로 되는 것으로 생각된다.

다음으로, 알루미나 수화물의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로의 상전이 온도를 조사하기 위해 공기 중에서 TG-DTA 분석을 행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 약 110~600°C에서 나타나는 무게 감량 및 발열 반응은 흡착수 및 결정수의 탈수 반응에 의한 것이라고 생각된다. 약 950°C 근처에서 급격한 무게감량이 수반되는 흡열 반응이 관찰되는데, 이

것은 황산 알루미늄의 분해에 의한 것으로 판단된다.¹⁰⁾ 위에서 설명한 수화물의 침전과정과는 달리 요소의 분해 후에도 황산 알루미늄이 잔존하는 것은 알루미나 수화물의 침전 후 알루미나 수화물이 풀리는 것을 막기 위한 세정작업을 거치지 않았기 때문에 용액중의 일부 SO_4^{2-} 이온이 반응하여 다시 황산 알루미늄을 형성한 것으로 생각된다. 그리고 약 1100°C 근처에서 무게 변화 없이 약한 발열 반응이 관찰되는데 이 온도에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하는 것으로 생각된다. 그러나 Hu 등¹¹⁾은 약 1200°C 근처에서 이러한 발열반응을 관찰하였다. 이러한 차이는 알루미나 수화물의 열분해 반응이 알루미나 수화물의 입경, 가열속도, 가열분위기 등에 의해 달라지기 때문¹⁰⁾인 것으로 고려된다. 그리고 알루미나 수화물의 열분해는 ρ , δ , θ 상과 같은 중간 알루미나 상을 거쳐서 일어나는데, 본 실험의 TG-DTA 분석으로는 이러한 중간 알루미나상의 전이는 확인할 수 없었다.

Fig. 8은 여러가지의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 농도하에서 알루미나 수화물을 코팅시킨후 하소하여 제조한 알루미나 코팅 SiC 휘스커를 SEM으로 관찰한 것이다. 하소후의 알루미나 코팅층은 하소전의 알루미나 수화물 코팅층과 유사한 형태를 나타내었다. Fig. 8(a)의 0.075 mol/l 농도에서 분할된 코팅 층을 분석한결과 코팅 두께가 약 0.75 μm 인 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 8(b)의 0.010 mol/l 농도에서는 코팅 층의 분할이 관찰되지 않았고, 코팅층의 형성 여부도 판단할 수 없었다. Fig. 8(c)의 0.0025 mol/l 농도에서는 알루미나 수화물의 석출 양이 코팅 층을 형성할 만큼 많지 않았기 때문에 단지 입자 형태로 휘스커 표면에 석출된 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4의 알루미나 수화물 코팅과 비교해 보면 코팅층이 비교적 깨끗해진 것을 알 수 있는데 이것은 위의 TG-DTA 분석에서 확인한 바와 같이 하소에 의해 잔존하는 황산 알루미

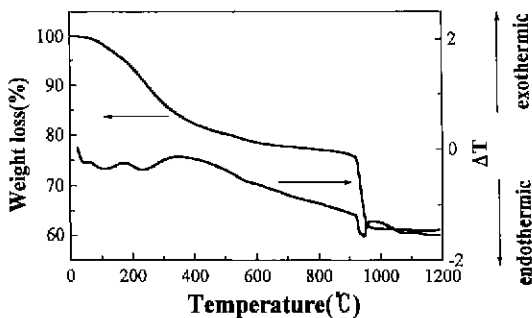


Fig. 7. TGA and DTA data for the alumina hydrate-coated SiC whiskers(in air). Coating conditions: $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$: 0.075 mol/l and $[\text{SiC}]$: 9.0 g/l.

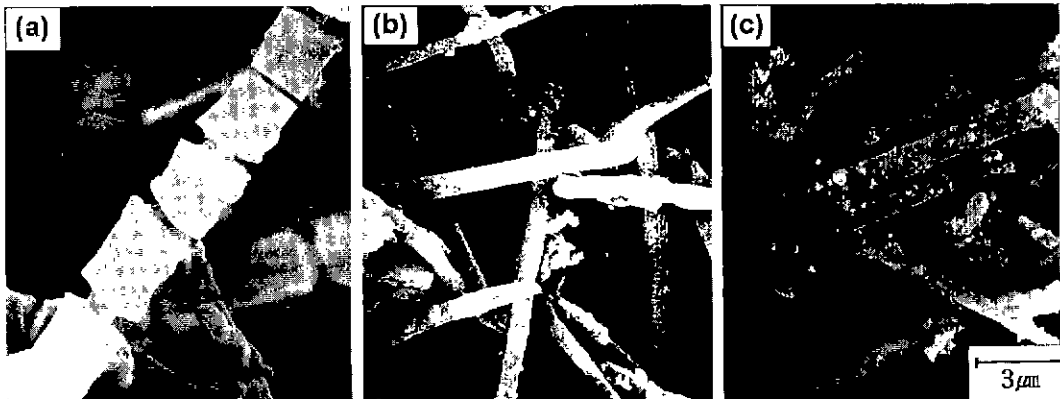


Fig. 8. Scanning electron micrographs of alumina hydrate-coated SiC whiskers($[\text{SiC}]$: 9.0 g/l) with various aluminum sulfate concentrations, (a) 0.075 mol/l, (b) 0.010 mol/l and (c) 0.0025 mol/l.

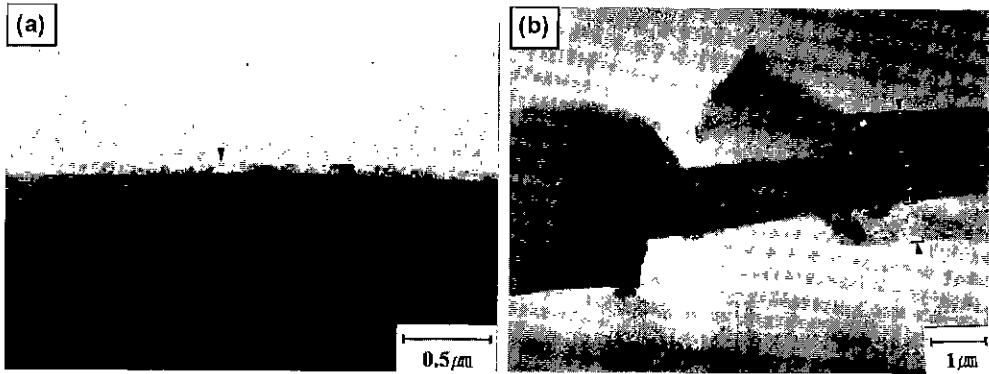


Fig. 9. Transmission electron micrographs of alumina-coated SiC whiskers([SiC]: 9.0 g/l), (a) 0.010 mol/l and (b) 0.075 mol/l.

높이 분해되었기 때문으로 생각된다.

한편, 전술한 바와 같이 0.010 mol/l 농도조건에서는 SEM으로는 코팅층의 형성여부를 확인할 수 없었기 때문에 TEM을 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 0.010 mol/l 농도조건을 Fig. 9(a)에 나타낸 바와 같이 균일한 알루미늄 코팅층이 확인되었으며, 코팅 두께는 0.075~0.1 μm(평균값은 0.088 μm)이었다. 참고로 0.075 mol/l 조건에서의 관찰결과를 Fig 9(b)에 나타내었으며 약 0.75 μm의 코팅 두께를 관찰할 수 있었다. 따라서 Fig. 8(a)의 SEM관찰 결과와도 일치하였다. 그리고, 알루미늄 코팅 SiC 휘스커를 TEM으로 관찰하기 위해 시편을 절단하는 과정에서 코팅 층의 박리는 일어나지 않았다. 한편, TEM으로 관찰한 코팅층내의 알루미늄 입자크기는 Al₂(SO₄)₃의 농도가 0.010 mol/l에서는 20~33 nm, 0.075 mol/l에서는 9~20 nm였다. 이와 같이 Al₂(SO₄)₃의 농도가 높은 경우에, 입자 크기가 작은 것은 Al₂(SO₄)₃ 농도

Table 2. Thickness of Alumina Layers Coated on SiC Whiskers

Coated layer	Al ₂ (SO ₄) ₃ Concentration (mol/l)			
	0.010	0.025	0.050	0.075
Thickness(μm)	0.088	0.188	0.360	0.756

가 높을수록 알루미늄 수화물 석출시 핵 형성은 많이 되지만 하소하는 과정에서 크게 성장하지 못하기 때문으로 생각된다.

Table 2에는 여러 가지의 Al₂(SO₄)₃ 농도조건하에서 제조한 알루미늄 코팅층의 두께(평균값)를 SEM과 TEM으로 관찰한 결과를 종합하여 나타내었다. Al₂(SO₄)₃의 농도가 감소할수록 코팅층의 두께가 감소함을 알수 있다.

3.2. 카본 코팅

카본 코팅의 경우에는 코팅층의 형성여부가 XRD분석

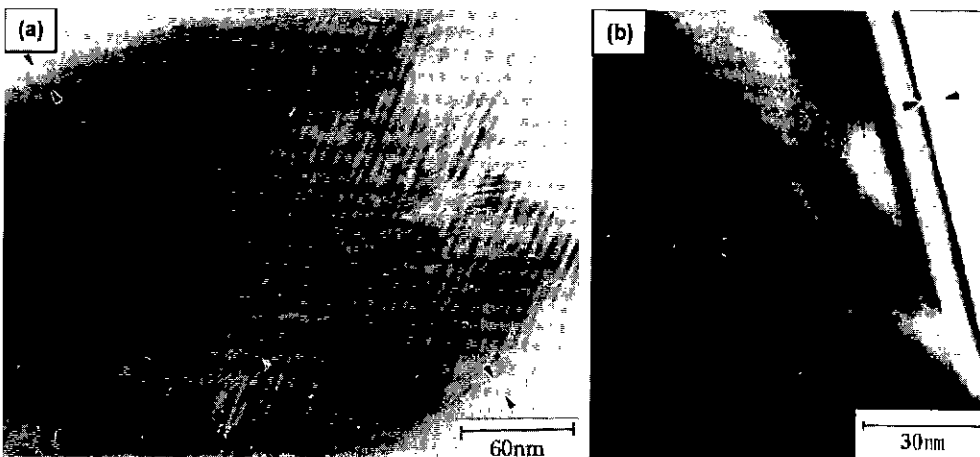


Fig. 10. Transmission electron micrographs of carbon-coated SiC whiskers obtained from absorption of phenolic resin in (a) ethanol and (b) acetone.

으로 확인되지 않았고, 또한 코팅 두께 및 형상도 SEM으로는 관찰할 수 없었다. 따라서, TEM을 사용하여 SiC 휘스커의 표면을 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 용매의 종류에 무관하게 코팅층이 균일하게 분포되어 있었으며, 코팅층의 성분을 분석한 결과 비정질 카본으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고, Fig. 10(a)에 서와 같이 에탄올을 용매로 사용하여 제조한 경우에는 코팅 두께가 약 10~16 nm였고, Fig. 10(b)에서와 같이 아세톤을 용매로 사용한 경우에는 약 5~5.5 nm였다. 에탄올을 용매로 사용하여 제조한 경우의 코팅 두께가 아세톤을 사용하여 제조한 경우보다 코팅 두께가 약간 더 두꺼운 것은 에탄올을 사용하여 제조한 경우가 아세톤이 휘발될 때까지 제조한 경우보다 페놀 수지의 흡착 시간이 더 길었기 때문으로 생각된다.

세라믹 복합재료에 있어서 휘스커에 의한 균열편향효과, pull out, 가교(bridging) 등의 고인성기구를 기대하기 위해서는 최소 10 nm이상의 카본코팅층이 요구되므로,³⁾ 페놀수지의 흡착시 에탄올을 용매로 사용하는 것이 더 바람직하다고 생각된다. 기타, 코팅 두께를 증가시키기 위해서 페놀 수지의 첨가량 변화에 의해서는 코팅 두께를 변화시킬 수 없고,¹⁶⁾ 한편 코팅한 SiC 휘스커를 재차 코팅하는 방법도 검토될 수 있다고 생각되며, 이 점에 대해서는 추후 검토할 예정이다.

4. 결 론

알루미나 또는 카본이 코팅된 SiC 휘스커를 각각 균일 침전법과 페놀수지의 열분해법에 의해 제조하여, 코팅조건에 따른 코팅층의 두께, 형상을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 알루미나 수화물의 코팅시, $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도를 0.025 mol/l로 하고 100시간 동안 반응시킨 결과 pH는 약 8정도 까지 상승하였으며, 이 경우 pH 7에서 일정 시간동안 pH 변화가 없었고 알루미나 수화물 코팅층이 박리 되었다. 따라서 pH는 7정도에서 유지시키는 것이 바람직하다고 생각된다.
2. 알루미나 코팅층을 형성하는 조건에서는 $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도가 감소할수록 코팅층의 두께는 감소하였으며 더 균일한 코팅층을 형성하였다. $Al_2(SO_4)_3$: 0.010 mol/l, SiC: 9.0 g/l, 요소: 11 mol/l의 코팅 조건에서 비교적 얇고(0.075~0.1 μ m) 균일한 알루미나 코팅 층을 얻을 수 있었다. 그리고 과다한 알루미나 수화물 석출에 의한 휘스커의 응집도 없었다.
3. $Al_2(SO_4)_3$ 의 농도가 증가할수록 생성되는 코팅층내의 알루미나 입자 크기는 감소하였다.
4. 페놀 수지를 휘스커 표면에 흡착시키는 과정에서,

에탄올을 용매로 사용한 경우에는 약 10~16 nm, 아세톤을 용매로 사용한 경우에는 약 5~5.5 nm 정도의 얇고 균일한 카본 코팅층을 얻을 수 있었다. 이러한 코팅 두께의 차이는 에탄올을 용매로 사용한 경우 페놀 수지의 흡착 시간이 더 길었기 때문으로 판단되었다

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구결과의 일부이며, 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Qi and R. T. Coyle, "Effects of SiC Whisker Treatments on the Performance of SiC Whisker/Alumina Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **71**(11), 929-933 (1988).
2. J. Homey and W. Vaughn, "Silicon Carbide Whisker/Alumina Matrix Composites. Effect of Whisker Surface Treatment on Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 394-402 (1990).
3. T. J. Mroz, E. A. Groat, J. P. Buckner and J. M. Prinzbach, "Improved Carbon Coating for Silicon Carbide Whiskers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**(9-10), 951-958 (1994).
4. T. Mroz, E. Groat and P. Fini, "Fabrication of AlN-SiC Whisker Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**(9-10), 1098-1106 (1993).
5. C. C. Cheng and F. S. Yen, "Effects of Amorphous Silica Coatings on the Sintering Behaviors of SiC Whisker-reinforced Al_2O_3 Composites," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3215-3220 (1994).
6. T. Matsui, O. Komura and M. Miyake, "The Effect of Surface Coating and Orienting of Whiskers on Mechanical Properties of SiC(w)/Si₃N₄," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(11), 1103-1109 (1991).
7. J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, "High Purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminum Sulfate Solutions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(6), 797-802 (1984).
8. H. Nakamura and A. Kato, "Preparation of Alumina Hydrate-Coated SiC Whisker: Effect of Reaction Condition on the Morphology of Coated Body," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(7), 773-778 (1993).
9. B. Aiken, W. P. Hsu and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Uniform Mixed and Coated Colloidal Particles," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1886-1894 (1990).
10. T. D. Mitchell, Jr. and L. C. De Jonghe, "Processing and Properties of Particulate Composites from Coated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 199-204 (1995).
11. C. L. Hu and M. N. Rahaman, "Dense Al_2O_3/ZrO_2 Particulate Composites by Free Sintering of Coated

- Powders." *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 815-819 (1994).
12. S. Kratochvil and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Coated. Uniform, Inorganic Colloidal Particles : I, Aluminum (Hydrous) Oxide on Hematite, Chromia and Titania," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(4), 798-803 (1987).
 13. B. K. Kim and I. Yasui, "Synthesis of Hydrous SnO₂ and SnO₂-Coated TiO₂ Powders by the Homogeneous Precipitation Method and Their Characterization" *J. Mater. Sci.*, **23**, 637-642 (1988).
 14. A. Kato, H. Nakamura, N. Tamari, T. Tanaka and I. Kondo, "Usefulness of Alumina-coated SiC Whiskers in the Preparation of Whisker-Reinforced Alumina Ceramics," *Ceram. Inter.*, **21**, 1-4 (1995).
 15. C. L. Hu and M. N. Rahaman, "SiC-whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites by Free Sintering of Coated Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2549-2554 (1993).
 16. E. Groat, T. Mroz, Jr., S. Gangolli and R. Partch, "Preparation and Characterization of Coated SiC Whiskers." *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**(9-10), 786-793 (1993).
 17. 박경수 "초박막절편법," *대한금속학회지*, **9**(6), 589-599 (1996).
 18. H. Nakamura and A. Kato, "Effect of Crystallization of Alumina Hydrate in Preparation of Alumina-Coated Composite Particle." *Ceram. Inter.*, **18**(3), 201-206 (1992).
 19. H. Nagai, Y. Oshima, K. Hirano and A. Kato, "Sintering Behavior of Aluminum Oxides Derived from Aluminum Hydroxides with Various Morphologies," *Br. Ceram. Trans.*, **92**(3), 114-119 (1993).
 20. 이종근, "무기재료원료공학," pp. 101. 반도출판사, 1990.