

## 알콕사이드로부터 $Al_2O_3$ -SiC 복합재료의 제조 및 특성

### I. 분산형 $Al_2O_3$ -SiC 복합분말의 합성

이홍림 · 김규영

연세대학교 공과대학 세라믹공학과  
(1993년 1월 19일 접수)

## Synthesis and Properties of $Al_2O_3$ -SiC Composites from Alkoxides

### I. Synthesis of Dispersed Type $Al_2O_3$ -SiC Composite Powders

Hong Lim Lee and Kyu Young Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received January 19, 1993)

#### 요 약

Al-isopropoxide( $Al(i-OC_3H_7)_3$ )와  $Si(OC_2H_5)_4$ 를 출발물질로 하여 금속알콕사이드의 혼합가수분해와 탄소열환원법을 통하여 분산형  $Al_2O_3$ -SiC 복합분말을 합성하였다. 합성된  $Al_2O_3$ -SiC 복합분말의 분말특성을 XRD, SEM, TEM, BET, 입도분석기를 사용하여 연구하였다. 탄소열환원 반응시 최적의 조건은  $H_2$ 의 흐름속도가  $3\sim 4\text{ cm}^3/\text{s}$ ( $0.21\sim 0.28\text{ cm}^3/\text{s}$ )였으며 각 조성에서 최적의 C/SiO<sub>2</sub> 몰비는 첨가한 전체 산화물( $Al_2O_3$ 와 SiO<sub>2</sub>의 양)과 탄소와의 비로 약 1 : 1 이었다. 또한  $1350^\circ\text{C}$ 에서 10시간 탄소열환원반응시의 반응이 완결되었고 합성 분말의 평균입경은  $0.4\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 의 범위를 가지고 있었으며 SiC가 많은 조성일수록 미세한 입자크기를 나타내었다.

#### ABSTRACT

Dispersed type  $Al_2O_3$ -SiC composite powders were synthesized from Al-isopropoxide ( $Al(i-OC_3H_7)_3$ ) and  $Si(OC_2H_5)_4$  precursors by hydrolysis of mixed alkoxides and carbothermal reaction method. The characteristics of the synthesized (dispersed type)  $Al_2O_3$ -SiC composite powders were investigated using XRD, SEM, TEM, BET and particle size analyzer. Carbothermal reaction to produce  $Al_2O_3$ -SiC composite was completed in 10 h at  $1350^\circ\text{C}$  on  $3\sim 4\text{ cm}^3/\text{s}$  ( $0.21\sim 0.28\text{ cm}^3/\text{s}$ ) of  $H_2$  flow rate and about 1/1 of carbon/oxides (=SiO<sub>2</sub>+ $Al_2O_3$ ) molar ratio. The synthesized powders were observed to have the mean particle size range of  $0.4\sim 1.26\text{ }\mu\text{m}$  and showed finer particle size with increasing SiC content.

#### 1. 서 론

최근 세라믹 단미의 문제점을 극복하고 기계적, 열적 성질을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 세라믹 복합체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 세라믹 복합체를 제조하기 위해서는 화학조성 및 입계제어 뿐만 아니라 결합을 최소화하고 균질하고 양질의 미세구조를 나타낼 수 있어야 한다. 그러나 구조재료로서의 세라믹 복합체는 산화물 또는 질화물 기지에 주로 SiC 입자, SiC whisker, TiC 입자, 장섬유 등의 난소결성물질을 분산상으로 사용하며 이 분산상은 기지의 압축응력과는 반

대의 hydrostatic stress를 발생시켜 치밀화 속도를 극도로 제한한다<sup>1,2</sup>. 이러한 응력은 입자 재배열에 영향을 주어 결과적으로 vacancy의 발달과 확대를 가져온다. 또한 이 응력은 다공성 소결체 내의 creep process에 영향을 끼치며 균열모양의 voids를 발생시킴으로써 creep damage를 유도한다. 따라서 종래의 단순한 기계적 혼합에 의한 복합분말의 소결을 통해서 원하는 미세구조를 얻기 힘들 뿐 아니라 더 이상의 물성향상을 기대하기는 어렵다고 할 수 있다. 따라서 최근에는 공침법, 혼합가수분해를 이용한 sol-gel법, 분무열분해법 등의 액상법 또는 화학기상증착법(CVD) 등의 화학반응을 이

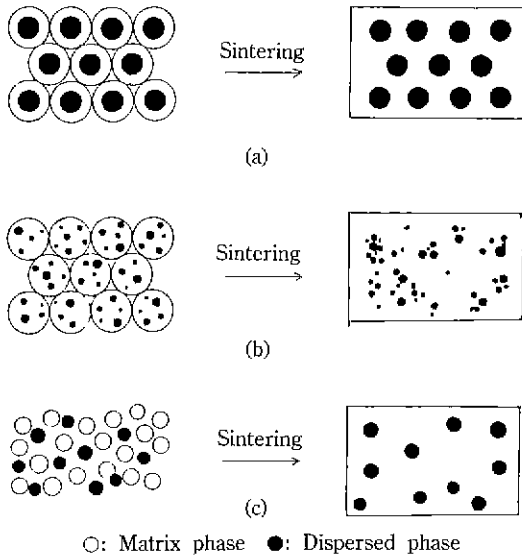


Fig. 1. Schematic diagram of compacted composites from (a) coated inclusion particles, (b) dispersed inclusion particles, (c) mechanical mixing of matrix and inclusion particles.

용하여 고순도이며 초미립의 균질하게 혼합된 복합분말을 제조하여 왔으며 이러한 복합분말의 형상 및 구조 제어를 통하여 원하는 미세구조 및 그에 따른 물성을 갖는 소결체를 얻을 수 있게 되었다<sup>3)</sup>.

복합분말은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 3가지 형태로 구분되며 화학반응을 통한 복합분말의 합성에는 Fig. 1 (a), (b)에 나타난 것과 같은 2가지 형태의 복합분말을 얻을 수 있다. Fig. 1의 (a)는 피복형 복합분말(coated type composite powders)로서 화학적 안정성, 산화저항성 및 분산성의 향상으로 인해 분산상이 균일하게 분포된 미세구조를 얻을 수 있다. Fig. 1의 (b)는 분산형 복합분말(dispersed type composite powders)로서 기지상내에 분산상의 입자가 분산되어 있는 것이다. 이러한 분산형 복합분말은 기지상과 분산상 사이에 화합물을 생성하지 않는데 고용이 되지 않거나 고용량이 적을 때 생성하기 쉽다. 또한 몇가지 성분을 균일하게 혼합할 수 있다는 장점이 있으며 기상법, 액상법 및 고상법에 의해 합성이 가능하다. 이 중 기상법은 물질의 가스 자체에서 혹은 기상반응 석출에 의해서 복합분말을 생성시키는 방법으로 증발법, 화학 기상석출법<sup>4,5)</sup>, 레이저법, 플라즈마법<sup>6,7)</sup> 및 연소화염법<sup>8)</sup> 등의 방법이 여기에 속한다. 액상법은 통상의 공침법, 혼합가수분해 및 분무건조법을 통해 얻어진 분말로서 많은 연구자들은 혼합가수분해 및 공침

법을 사용하여 mullite 및 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성할 수 있다고 보고하였다<sup>9-11)</sup>. 이러한 분말은 주로 이성분계 이상으로 원자 단위로 각각의 성분을 혼합할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 고상법은 주로 금속 유기화합물 분해반응을 이용하는 것으로 Riedel<sup>12)</sup> 등은 polymer-powder method를 통하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말과 SiC 원으로서 polysilane을 혼합하여 열분해함으로써 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기지내에 100~200 nm의 SiC를 균일하게 분산시킨 혼합분말을 합성하고 이를 소결함으로써 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 입성장 억제효과와 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 액상합성법의 일종인 금속 알콕사이드의 가수분해법과 기상법인 탄소열환원법을 이용하여 고순도의 미세하고 균질한 분산형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분말을 제조하고 합성된 분말의 특성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분산형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분말의 합성

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 공금원으로는 Al-isopropoxide(Al(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)와 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(이하 TEOS라고 함)를 사용하였으며, 환원제로는 carbon black을 사용하였고 용매로는 벤젠과 에틸 알콜을 사용하였다. 먼저 기지상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 해당하는 Al(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>를 벤젠에 완전 용해시키고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기지상에 대한 SiC의 양을 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt%가 되도록 SiO<sub>2</sub>의 양을 계산하여 각각의 SiC 조성에 따라 TEOS를 혼합한 후 80°C에서 4시간 환류시켜 pre-complexing<sup>13)</sup>하였다. 이때 TEOS의 가수분해 속도가 더 느려 완전가수분해가 어려우므로 TEOS의 가수분해율을 95%로 가정하고 보정하여 약간 과량의 TEOS를 첨가하였다. 여기에 carbon black의 양을 변화시키며 첨가한 후 1시간 유지하고 혼합가수분해하였다. 이때의 혼합가수분해 조건은 80°C에서 NH<sub>4</sub>OH로 pH를 11로 보정한 중류수를 알콕사이드에 대해 30 mol 배로 되도록 하였으며, 혼합가수분해속도 차이를 줄이기 위해 가능한 한 느린 속도로 알콕사이드에 적하하였다. 가수분해 완료 후 4시간 동안 계속 교반하였고 TEOS의 완전가수분해를 위해 상온에서 24시간 유지하였다. 이것을 적외선 램프를 사용하여 건조하여 균질한 건조젤을 얻었다. 가수분해를 통해 얻은 분말을 graphite boat에 실어 siliconit 발열체를 사용한 mullite 관상로에서 탄소열환원 반응을 행하였으며, 온도와 시간을 변화시키면서 반응정도를 관찰하였다. 관상로 내부의 분위기는 수소 단독분위기로 하여 흘려주는 수소의 유속을 변화시켜 반응정도를 관

찰하였다. 합성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분말에 잔류하는 탄소를 제거하기 위해 700°C에서 3시간 공기 중에서 탈탄하였다.

2.2. 측정 및 관찰

2.2.1. 상분석 및 정량분석

합성분말의 상분석과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC의 상대적인 정량분석을 위하여 X-선 회절 분석기(D-Max.3, Rigaku, Japan)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 X-선 회절분석을 행하였다.

Target : CuKα, Filter : Ni, Power : 30 KV-10 mA.  
 Scanning Speed : 8°(2θ)/min, Full Scale : 2000 cps.  
 Time Constant : 0.5 sec.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC의 상대량의 정량분석은 내부표준물질로 10 wt%의 NaCl을 사용하는 내부표준법<sup>14)</sup>을 사용하였으며, 표준물질로는 본 실험에서 사용한 β-SiC와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 β-SiC(111)와 NaCl(200)의 회절선에 대한 적분강도를 비교하고 다음 식에 따라 정량분석을 행하였다. 이때 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 β-SiC의 혼합비율은 5 wt% 단위로 변화시켰다.

$$\frac{I_{SiC}}{I_{NaCl}} = K \cdot W_{SiC}$$

여기서 I<sub>SiC</sub> : β-SiC(111) 회절선의 적분강도  
 I<sub>NaCl</sub> : NaCl(200) 회절선의 적분강도  
 W<sub>SiC</sub> : SiC의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 중량비  
 K : 비례상수

2.2.2. 평균입경 및 비표면적 측정

합성분말의 평균입경 및 입도분포를 측정하기 위해 Laser 입도분석기(Autosizer IIc, Malvern, 영국)를 사용하였다. 또한 비표면적 측정은 Surface Area Analyzer (Model 220, Micromeritics, U.S.A.)를 사용하여 BET법에 의해 비표면적을 측정하였다.

2.2.3. FTIR 분석

합성한 분말의 결합상태 등을 관찰하기 위해 Polaris FTIR(Mattson사제)을 사용하여 분석하였다. 이때 측정 범위는 400 cm<sup>-1</sup>~1500 cm<sup>-1</sup>의 파장이었고, KBr법으로 측정하였다.

2.2.4. 분말의 형태 관찰

합성분말의 형태를 관찰하기 위해 분산매로 에틸알콜을 사용하여 초음파 세척기로 합성분말을 분산시킨 후 소량 채취하여 건조시키고 투과형 전자현미경(Hitachi H-600, Japan)과 주사형 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

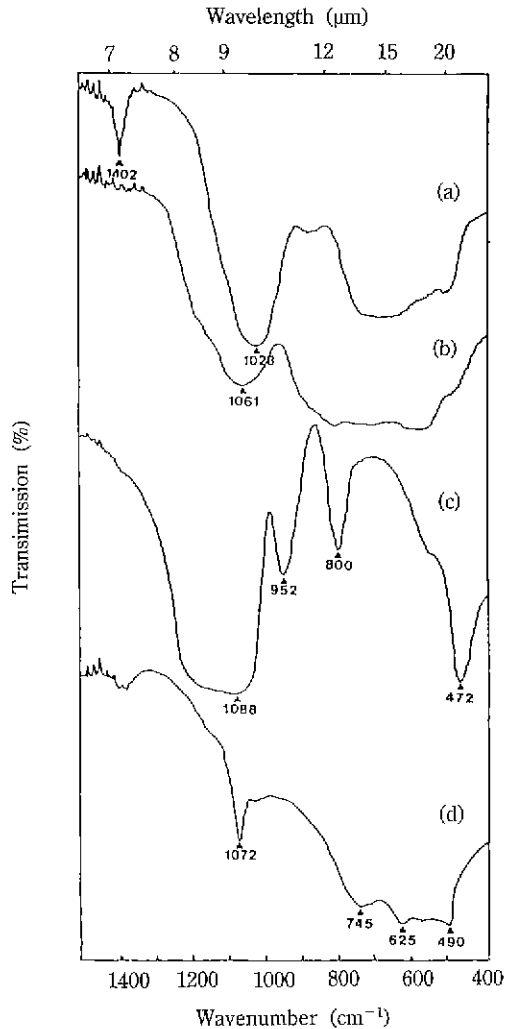


Fig. 2. Comparison of FTIR spectrum on various compositions.

- (a) Amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gel
- (b) Products from (a) by heating at 1100°C for 1 h
- (c) Amorphous SiO<sub>2</sub> gel
- (d) Boehmite gel in H<sub>2</sub>

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해 생성물의 특성

Fig. 2에는 Al-isopropoxide와 TEOS 각각을 본 실험 조건에서 가수분해한 생성물과 pre-complexing하여 혼합가수분해한 생성물의 FTIR 데이터를 나타내었다. Al-isopropoxide를 단독가수분해하였을 때는 XRD 분석으로는 주로 boehmite상이었으며, Fig. 2(d)의 FTIR 데이터

에서도 490, 625, 745, 1072  $\text{cm}^{-1}$ 에 boehmite의 특성 피크가 보이고 있다. Fig. 2(a)와 (b)는 각각 mullite 조성에 따라 가수분해한 비정질의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  복합분체와 이를 1100 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소한 분체의 FTIR 데이터이다. Fig. 2(a)의 550~800  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대는 6배위를 가진 Al-O 결합에 의한 것이다. 그러나 Fig. 2(b)의 800~950  $\text{cm}^{-1}$ 에 새로이 나타나는 흡수대는 6배위 Al의 일부가 4배위 구조의 Al로 변화했기 때문에 생긴 Al-O 결합에 의한 것으로 생각된다. Chakraborty<sup>15)</sup>는 mullite 조성을 가지는  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gel을 980 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리함으로써 Al-Si spinel이 형성될 수 있다고 보고하였다. 그들은 4배위의  $\text{Al}^{4+}$  자리에 일부  $\text{Si}^{4+}$ 가 치환되어 있음으로 인해서 이러한 spinel 구조의 생성물이 생성된다고 하였다. 또한 Fig. 2(c)에서 silica의 Si-O 신축진동을 나타내는 1088  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대에 해당하는 피크가 (a), (b)에서는 각각 1028, 1061  $\text{cm}^{-1}$ 의 저주파쪽으로 이동되어 있다. 이것은 Si-O-Si 결합속에 Si-O-Al 결합이 도입되어 있음을 의미한다. 이와 같은 결과는 mullite 분체를 합성하기 위하여 본 연구에서와 같은 알콕사이드의 가수분해법을 사용한 Hirata<sup>16)</sup> 등의 결과와 일치하고 있다. 따라서 혼합가수분해를 통해 얻어진 비정질 분체는 Al의 대부분이 6배위 구조를 가지나, 일부 Al은 4배위 위치에 있어 형성되는  $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$  사면체와  $\text{AlO}_6$  팔면체는 서로 산소를 개입시켜 불규칙적으로 결합되어 있다고 생각된다.

**3.2. 탄소열환원 반응에 의한 분산형 복합분말의 합성**

SiC를 합성하기 위한 방법은 Acheson법, 금속규소 및  $\text{SiO}_2$ 의 탄화법, 기상반응법, 유기규소폴리머의 열분해법, 증발-응축법 등의 다양한 합성법들이 제시되어 왔다. 본 연구에서는 분산형 복합분말 중의 SiC를 합성하는데 있어서  $\text{SiO}_2$ 의 탄소열환원법을 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 복합분말을 합성하고자 하였다. Lee와 Cutler<sup>16)</sup>는  $\text{SiO}_2$ 와 C와의 탄소열환원법에 의해 SiC가 생성되는 반응은 다음과 같은 화학식으로 나타내어질 수 있다고 보고하였다.



Klinger<sup>17)</sup>등은 이 반응에 필요한 표준 자유에너지를  $\Delta G_T^0(\text{cal/g} \cdot \text{mole}) = 143480 - 79.56 T$ 로 계산하고  $\text{SiO}_2$ 의 융점 아래의 온도에서 온도 증가에 따라 식 (1), (2) 반응은 식 (3)의 반응으로 이동한다고 보고하였다. 이러한 열역학 데이터에 근거하면 SiC의 생성온도는 1550 $^\circ\text{C}$

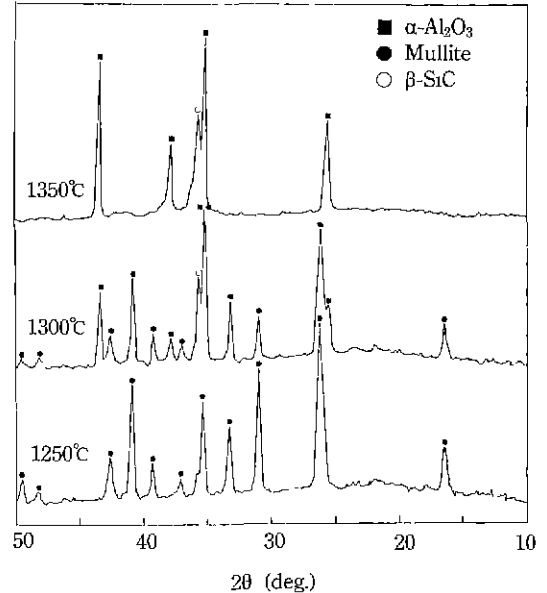
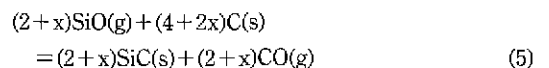
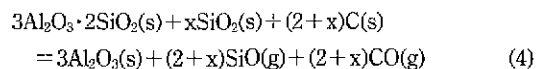


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10 wt% SiC with  $\text{C}/\text{SiO}_2 = 50$  at various temperatures for 10 h in  $\text{H}_2$ .

이상이어야 한다. 그러나 식 (3)의 반응에서 CO 분압을 낮추어 준다면, 이 이하의 온도에서도 SiC가 생성될 수 있음이 Lee<sup>18)</sup> 등에 의해 보고되고 있다.

Fig. 3에는  $\text{C}/\text{SiO}_2 = 50$ 을 갖는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10 wt% SiC 조성에 대해 온도에 따른 반응생성물의 XRD 분석결과를 나타내었다. 1250 $^\circ\text{C}$ 에서의 반응생성물은 완전히 mullite였으며, 1300 $^\circ\text{C}$ 에서  $\beta$ -SiC의 생성과  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 전이가 이루어지기 시작하고 있으나 여전히 주된 생성물은 mullite였다. 이러한 mullite상은 1350 $^\circ\text{C}$ 에 이르러서야 완전히 분해되어  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\beta$ -SiC로 완전전이가 되었다. 이와같이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전이온도가 높아진 것은 반응관내의 분위기가  $\text{H}_2$ 로 산소분압이 낮아 핵생성온도가 상대적으로 높아졌기 때문이라고 생각된다. 최근 Chaklader<sup>19)</sup> 등은 Aluminosilicate precursors로부터  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 복합체를 제조하였는데, kaolinite는 500~1200 $^\circ\text{C}$ 의 온도에서 중간단계로 mullite와  $\text{SiO}_2$ 를 생성하고 1500 $^\circ\text{C}$  이상의 온도에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\beta$ -SiC로 분리될 수 있다고 보고하였다. 또한 Bechtold<sup>20)</sup>는 다음의 연속적인 반응에 의해  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 SiC로 분리될 수 있다고 하였다.



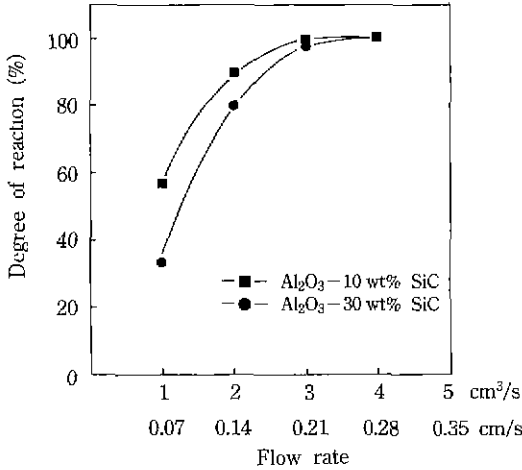


Fig. 4. Effect of H<sub>2</sub> flow rate on the degree of reaction of synthesized powders at 1350°C for 10 h.

그러나 본 연구에서는 CO 분압을 낮추어 줌으로써 SiC 생성온도가 1300°C로 낮아졌으므로 1350°C에서 반응이 완결되었다고 생각된다.

Fig. 4에는 본 연구에서 사용한 H<sub>2</sub>의 flow rate에 따른 반응정도를 나타내었다. 여기에서 반응정도(degree of reaction)란 요구하는 조성값에 대한 실험치이며 실험치는 XRD를 통한 내부표준법에 의해 결정하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SiC 조성의 경우 1 cm<sup>3</sup>/s에서 57%, 2 cm<sup>3</sup>/s에서 90%, 3~4 cm<sup>3</sup>/s에서 100% 정도의 반응정도를 보이고 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 wt% SiC 조성의 경우는 1 cm<sup>3</sup>/s에서 33%, 2 cm<sup>3</sup>/s에서 80%, 3~4 cm<sup>3</sup>/s에서 100%의 반응정도를 보이고 있다. 이와같이 flow rate에 따라 반응정도가 차이를 보이는 것은 3.1.2의 식 (3)에 의해 설명될 수 있다. 식 (3)의 반응이 완결되기 위해서는 SiO 가스는 남긴 채 CO 가스를 제거해줄 수 있어야 한다. 따라서 느린 flow rate에서는 발생하는 CO 가스를 효과적으로 제거할 수 없으므로 이와같이 낮은 반응정도를 나타내었다고 생각된다. Wei<sup>21)</sup>는 SiO의 손실을 막고 효과적으로 CO 가스를 제거할 수 있는 stream velocity를 2.6 mm/s 정도라고 보고하였다. 이 값은 본 연구에서 사용한 관의 지름 및 boat의 면적을 고려하였을 때 반응정도가 100%인 3 cm<sup>3</sup>/s에서 0.21 cm/s이며 4 cm<sup>3</sup>/s에서 0.28 cm/s였으므로 CO 가스가 효과적으로 제거되어 분말합성 온도를 낮출 수 있었다고 생각된다.

Fig. 5는 1350°C에서 10시간, H<sub>2</sub> 분위기에서 분말 합성시의 C/SiO<sub>2</sub> 몰비에 따른 반응정도를 나타내었다. 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt% SiC 각 조성에서 최고 반응정도를 나타내는 C/SiO<sub>2</sub>는 각각 70, 50, 30, 30, 20, 20 몰비에

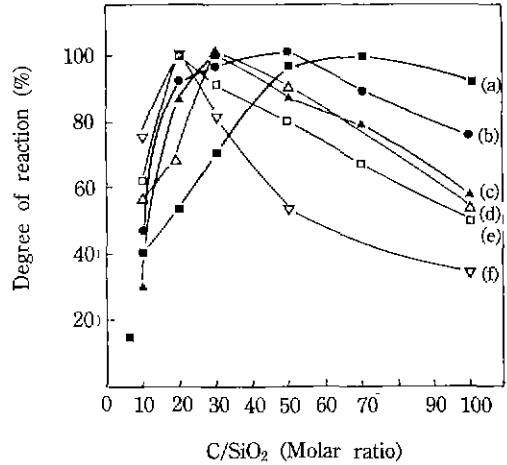


Fig. 5. Effect of C/SiO<sub>2</sub> (molar ratio) on the degree of reaction of synthesized powders at 1350°C for 10 h (H<sub>2</sub> flow rate = 3 cm<sup>3</sup>/s).

- (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 wt% SiC (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SiC
- (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15 wt% SiC (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 wt% SiC
- (e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25 wt% SiC (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 wt% SiC

서였다. 이 값은 산화물(계산에 의해 얻어지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 양)과 탄소의 비로 환산하면 거의 1 : 1의 값이다. 즉, SiC가 많아지는 조성에서 바꾸어 말하면 SiC에 대한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 적은 조성에서는 C/SiO<sub>2</sub> 몰비가 감소함을 알 수 있었다. 식 (3)에 의하면 SiC를 생성시키기 위해서는 이론적으로 SiO<sub>2</sub> 1 mol에 대해 3 mol 배의 탄소가 필요하다. Sugahara<sup>22)</sup> 등은 C/SiO<sub>2</sub>의 값을 증가시킴으로써 SiC의 생성율을 높일 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 C/SiO<sub>2</sub> 값이 모두 3 이상의 과량의 탄소를 첨가하여야 반응이 완결되었는데 이는 SiC 단독 합성이 아닌 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분체 합성이므로 탄소의 양은 전체 산화물의 양으로 환산하여 과량 첨가하여 주어야 한다고 생각한다. 각 조성에서 최고 반응정도를 나타내는 C/SiO<sub>2</sub> 이하의 값에서 낮은 반응정도를 보이는 것은 부분적으로 생성된 SiC와 미처 반응되지 않은 SiO<sub>2</sub>와의 재반응에 의한 것이라고 생각된다<sup>23)</sup>. 또한 최고 반응정도를 나타내는 C/SiO<sub>2</sub> 이상의 탄소를 첨가하였을 때는 오히려 반응정도가 감소하였는데 이는 탄소에 의한 강한 환원 분위기로 인해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전이가 방해를 받았기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 1350°C에서 반응시간의 변화에 따른 생성물의 반응정도를 나타내었으며, Fig. 7은 이 중 C/SiO<sub>2</sub>=50을 가지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SiC 조성에 대해 반응시간에 따른 XRD 분석 결과이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 wt%

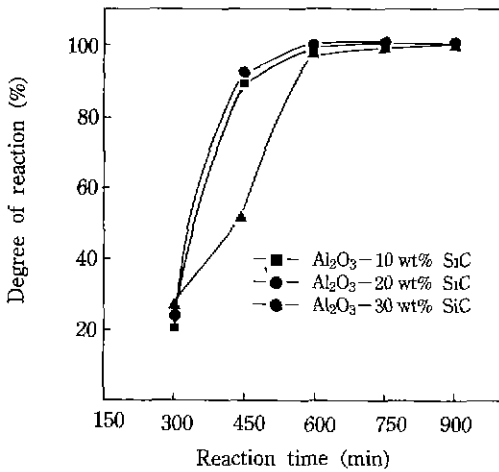


Fig. 6. Effect of reaction time on the degree of reaction of synthesized powders at 1350°C (H<sub>2</sub> flow rate=3 cm<sup>3</sup>/s).

SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 wt% SiC 조성 모두 10시간 정도에서 반응이 완결됨을 알 수 있었다. Fig. 7의 XRD 분석에 의하면 1350°C에서 5시간 반응시켰을 때의 생성물은 중간전이상은 관찰되지 않고 완전히 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이되었으며, β-SiC가 생성되기 시작하였다. 반응시간이 길어짐에 따라 β-SiC의 생성량이 증가하여 10시간 정도에서 반응이 완료되었음을 알 수 있었다.

3.3. 합성한 분산형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분말의 특성

1350°C에서 10시간 탄소열환원 반응을 통해 합성한 분산형 복합분말의 평균입경 및 비표면적을 Table 1에 나타내었다. 합성한 복합분말의 평균입경은 0.4~1.26 μm의 범위였고 좁은 입도분포를 보였으며 SiC가 많은 조성일수록 작은 입자크기를 보였다. 이는 Fig. 7의 XRD 분석에서도 볼 수 있듯이 1350°C에서는 5시간 정도에서 이미 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC가 관찰되므로 이미 생성된 SiC가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입성장을 방해하였기 때문이라고 생각된다. 즉 SiC가 많은 조성에서는 상대적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 적으므로 이와같이 작은 입자크기를 나타내었으리라 생각된다. 비표면적은 8~11 m<sup>2</sup>/g으로 SiC가 많은 조성일수록 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 복합분말의 형상을 구형이라고 가정하고 밀도(ρ<sub>p</sub>) 및 평균입경(D<sub>0</sub>)을 고려하여 아래 식에 의해 비표면적(S<sub>w</sub>)을 구하면 0.5~2 m<sup>2</sup>/g 정도의 값이 얻어진다.

$$D_s = 6/\rho_p \cdot S_w \quad (6)$$

Table 1. Mean Particle Sizes and Specific Surface Areas of Synthesized Powders

Composition	Mean Particle Size (μm)	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	8.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 5 wt% SiC	1.26	7.329
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 wt% SiC	0.78	8.208
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15 wt% SiC	0.68	8.106
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 wt% SiC	0.53	8.210
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25 wt% SiC	0.43	8.276
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 wt% SiC	0.41	9.024

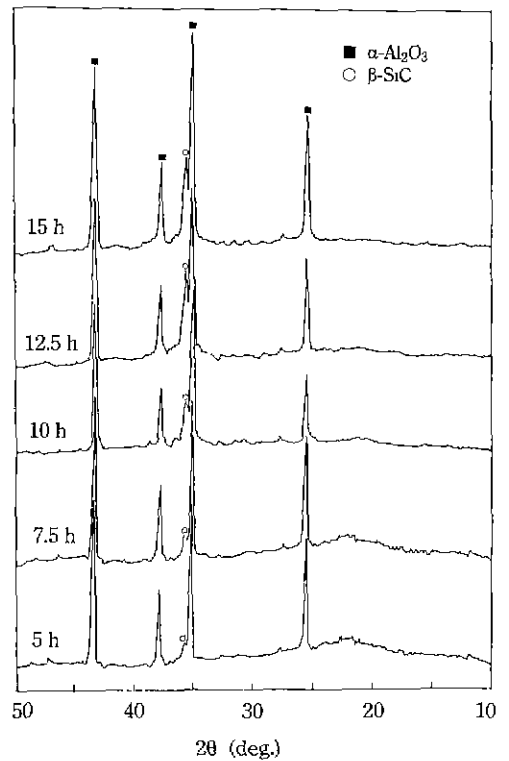


Fig. 7. XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt% SiC with C/SiO<sub>2</sub> = 50 at 1350°C in H<sub>2</sub> as a function of time.

그러나 합성한 복합분말의 비표면적이 이와같이 높은 값을 보이는 것은 Fig. 8의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 복합분말은 nanometer 크기의 매우 작은 입자들이 입자와 비슷한 크기의 기공들로 연결된 형상을 하고 있기 때문이다.

Fig. 8은 1350°C에서 10시간 탄소열환원의 반응으로 합

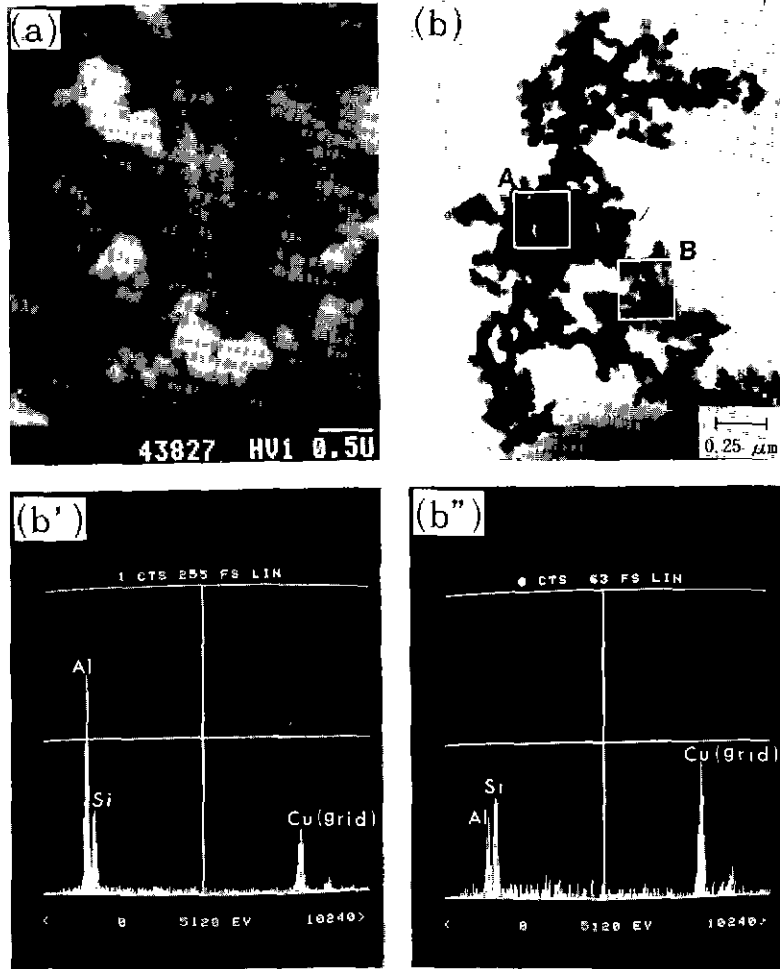


Fig. 8. The morphologies of synthesized dispersed type composite powders.  
 (a) Scanning electron micrograph (b) Transmission electron micrograph  
 (b') EDS Analysis of A part at (b) (b'') EDS Analysis of B part at (b)

성한  $Al_2O_3$ -15 wt% SiC 조성에 대한 주사형 전자현미경 및 투과형 전자현미경 사진이다. 합성분말의 형태는 미세한 구상입자들로 이루어져 있으며 환원제로 carbon black을 사용함으로써 인해 whisker도 관찰되고 있다<sup>20,21</sup>. Fig. 8(b'), (b'')은 각각 (b)의 A 부분과 B 부분을 EDS로 관찰한 것이다. EDS 분석결과 (b)의 검체 보이는 부분은 주로  $Al_2O_3$ 였으며, 상대적으로 밝게 보이는 부분은 SiC였다.  $Al_2O_3$ 는 심한 응집상태를 보이고 있으며 nanometer 크기의 작은  $Al_2O_3$  입자들 중 일부는 SiC에 둘러싸인 형상이 관찰된다. 이는 Fig. 3(A)에서도 알 수 있듯이  $Al_2O_3$ 는 이미 1300°C 부터 생성되어 1350°C 에서는 성장 단계에 있으나 반면에 SiC 생성은 1300°C 에서 시작되

고는 있으나 그 양은 미미하며 SiC의 생성반응은 기상 반응이므로 미처 성장되지 못한  $Al_2O_3$  입자 일부가 SiC에 의해 둘러싸였을 것이라 생각된다.

#### 4. 결 론

Al-isopropoxide( $Al(i-OC_3H_7)_3$ )와  $Si(OC_2H_5)_4$ 를 출발물질로 하여 금속알루미늄산화물의 혼합기수분해와 탄소열환원법을 통하여 분산형  $Al_2O_3$ -SiC 복합분말을 합성하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혼합 기수분해의 결과  $Al_2O_3$ 와 SiC는 단독적으로 존재하지 않고,  $Si(AlO)_4$ ·사면체와  $AlO_6$  팔면체는 서로

산소를 개입시켜 불규칙적으로 결합되어 있다고 생각된다.

2) 복합분말 합성시 최적의 조건은 수소의 흐름속도가  $3\sim 4\text{ cm}^3/\text{s}$ ( $0.21\sim 0.28\text{ cm/s}$ )였으며, 각 조성에서의 최적의 C/SiO<sub>2</sub> 몰비는 산화물비(계산에 의해 얻어진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 양)로 1 : 1이었다. 또한 반응시간은 10시간 정도에서 반응이 완결됨을 알 수 있었다.

3) 합성한 분산형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합분말의 입자크기는  $0.4\sim 1.26\text{ }\mu\text{m}$ 였으며 좁은 입도분포를 보였고 SiC가 많은 조성일수록 작은 입자크기를 나타내었다. 또한 비표면적은  $8\sim 11\text{ m}^2/\text{g}$  정도로 입자크기분포와 비슷하게 SiC가 많은 조성일수록 약간 증가하는 경향을 보였다.

4) 전자현미경 관찰 결과 합성한 분말은 nanometer 크기의 미세한 구상입자로 이루어져 있었고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiC 입자는 서로 균일하게 혼합되어 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

### REFERENCES

1. L.C. Dejonghe, N.N. Rahaman and C.H. Hsueh, "Transient Stress in Bimodal Compacts During Sintering," *Acta Metal.*, **34**(7), 1467-1471 (1986).
2. G.W. Scherer, "Sintering with Rigid Inclusions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 719-725 (1987).
3. D.R. Ulrich, "Potential Impact of Ultrastructural Processing on Government and Industry," pp. 6-11 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* Ed. by L.L. Hench, John Wiley & Sons. Inc (1984).
4. M. Endo, T. Sano, K. Mori, N. Urasato and M. Shirashi, "Preparation of Ultrafine SiC Powders by Pyrolysis of Tetramethyldisilane," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(1), 114-120 (1987).
5. M. Hojo, H. Maeda and A. Kato, "Preparation of Composite Particles of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> System by Vapor Reaction Method," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(1), 55-59 (1987).
6. T. Ono, M. Kagawa and Y. Syono, "Ultrafine Particles of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System Prepared by the Spray-ICP Technique," *J. Mat. Sci.*, **20**(7), 2383-2487 (1985).
7. M. Kagawa, M. Kikuchi and Y. Syono, "Stability of Ultrafine Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Coprecipitated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the Spray-ICP Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), 751-754 (1983).
8. S. Hori, Y. Ishii, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Codeposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Powders by Vapor Phase Reaction Using Combustion Flame," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(4), 400-408 (1986).
9. R.J. Bratton, "Coprecipitates Yielding MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48**(8), 759-762 (1969).
10. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, "Property of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders Prepared from Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(1), 46-54 (1985).
11. O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Mullite Powders from Metal Alkoxide by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *ibid.*, **96**(6), 639-645 (1988).
12. R. Riedal, K. Strecker and G. Petzow, "In Situ Polysilane-Derived Silicon Carbide Particulates Dispersed in Silicon Nitride Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(11), 2071-2077 (1989).
13. H. Dislich and P. Hinz, "History and Principles of the Sol-Gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coating," *J. Non-Crystal. Sol.*, **48**, 11-16 (1982).
14. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* Published in the Addison Wesley Publishing Co. Inc., pp. 501 (1978).
15. A.K. Chakravorty and D.K. Ghosh, "Crystallization Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Presence of SiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(k3), C46-C48 (1987).
16. J.G. Lee and I.B. Cutler, "Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(2), 195-198 (1975).
17. N. Klinger, E.L. Strauss and K.L. Komarek, "Reaction Between Silica and Graphite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7), 369-375 (1966).
18. H.L. Lee and C.H. Bai, "Synthesis of SiC and SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powder from Jecheon Quartz," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(1), 252-258 (1986).
19. A.C.D. Chaklader *et al.*, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC Composites from aluminosilicate Precursor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2283-2285 (1992).
20. B. Bechtold and I.B. Cutler, "Reaction of Clay and Carbon to form and Separate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 271-275 (1980).
21. G.C. Wei, "Beta SiC Powders Produced by Carbothermic Reduction of Silica in a High-Temperature Rotary Furnace," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(7), C111-C113 (1983).
22. Y. Sugahara, Y. Takeda, K. Kuroda and C. Kato, "Carbothermic Reduction Process of Precursors Derived from Alkoxides for Synthesis of Boron-Doped SiC Powder," *J. Mat. Sci. Lett.*, **8**, 944-946 (1989).
23. P.D. Miller, J.G. Lee and I.B. Cutler, "The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(3-4), 147-149 (1979).
24. W.S. Seo, "Studies on the Behavior of Stacking Faults in SiC Ceramics" Ph.D. Thesis, The University of Tokyo (1992).