

계면유도 침전법에 의한 알루미나 및 이트리아 코팅 탄화규소 분말의 제조

임기영·김 환·이종국*·임헌진**

서울대학교 공과대학 재료공학부

*조선대학교 공과대학 재료공학과

**요업기술원 정밀요업과

(1998년 4월 18일 접수)

Preparation of Alumina and Yttria-Coated SiC Powder by the Surfaced-induced Precipitation Method

Ki-Young Um, Hwan Kim, Jong-Kook Lee* and Hun-Jin Lim**

Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

*Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759

**Fine Ceramics Division, Institute of Ceramic Technology, NITEL, Seoul 153-023

(Received April 18, 1998)

요 약

SiC 분말에 대한 알루미나 및 이트리아 소결조제의 균일한 혼합 및 소결조제의 양을 최소화 하기 위하여 계면유도 침전법으로 SiC 분말의 표면에 알루미나와 이트리아를 코팅하였다. SiC 분말의 분산성을 최대로 한 후 $Al_2(SO_4)_3$ 과 $Y_2(SO_4)_3$ 의 수용액에서 요소를 분해시켜 수화물 및 탄화물의 전구체로 구성된 석출물을 SiC의 분말 표면에 코팅시켰으며, 코팅된 분말을 하소하여 최종적으로는 알루미나와 이트리아가 코팅된 탄화규소 분말을 제조하였다. 하소 후 코팅된 산화물의 두께는 금속염의 농도가 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 코팅층은 하소동안 알루미나와 이트리아의 반응에 의하여 형성된 $YAlO_3$, $Al_2Y_4O_9$, $Y_3Al_5O_{12}$ 등 복합산화물과 알루미나의 조성으로 형성되었다.

ABSTRACT

To obtain homogeneously mixed powders and minimize the amount of sintering aids in the liquid-phase sintering of SiC, alumina and yttria-coated SiC powder was prepared by a surface-induced precipitation method. After a well dispersion of SiC powders in the aqueous solution of $Al_2(SO_4)_3$ and $Y_2(SO_4)_3$, the mixed precursors of aluminum hydroxide, aluminum carbonate, yttrium hydroxide, and yttrium carbonate were precipitated on the surfaces of SiC particles through the hydrolysis reaction of urea. SiC powders coated with alumina, yttria, and their compounds were obtained by the calcination of SiC powders coated by oxides precursors, and the thickness of coated layer increased with increasing the concentration of aqueous metal basic solution.

Key words : Alumina and yttria-coated SiC powder, Sintering aids, Surface-induced precipitation

1. 서 론

SiC는 뛰어난 내산화성과 고온 강도, 내부식성, 높은 열전도도, 및 고열충격성이 뛰어난 특징을 가지고 있어 고온 구조재로 응용이 기대되는 재료이다. 그러나 SiC는 강한 공유결합으로 인하여 소결조제나 외부압력 없이는 완전 치밀화가 매우 어려운 물질이며, 상압 하에서는 소결조제를 첨가하여야만 2000°C 이상의 고온에서 소결이 이루어진다.^{1,2)}

일반적으로 SiC 소결체 제조시 출발원료로서 β -SiC (3C) 분말을 사용할 경우 소결과정 중에 α (4H)상으로의 전이가 이루어지며, 전이시 적층구조 변화에 의한 체적변화는 없으나 미세구조가 주상(rodlike)으로 변화한다.^{3,4)} 이런 상전이 양상은 소결온도, 소결분위기, 승온속도 등의 소결조건과 소결조제에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 이 중에서도 소결조제인 Al_2O_3 , Y_2O_3 와 SiC의 표면산화로 형성된 SiO_2 간의 액상 소결을 이용하면 2000°C 이하의 온도에서 β 상에서 α 상으로의 상전이가 일어나며,

소결이 매우 빠르게 진행된다고 보고된 바 있다.⁷⁾

SiC 소결체의 파괴 강도와 파괴 인성을 극대화하기 위해서는 SiC 재료 내에 존재하는 기공을 완전히 없애고 복잡한 미세구조를 보유하여 균열의 전파가 어려운 소결체를 제조해야만 하는데, 소결체의 파괴인성과 파괴강도를 동시에 증가시키기 위해서는 SiC 상전이가 발생하지 않는 낮은 온도에서 완전 치밀화된 소결체를 얻은 후 상전이가 발생하는 높은 온도에서 열처리를 행하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 소결조제 첨가시 보다 더 균질한 혼합을 얻을 수 있고 이로 인하여 소결조제의 양을 줄일 수 있을 것으로 판단되는 SiC 표면코팅법을 소결조제 첨가에 사용하고자 하였다. SiC 분말표면에 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 코팅하는 방법으로는 계면유도침전법(surface induced precipitation)을 이용하였으며,¹⁰⁾ 이 방법을 통하여 알루미늄 수화물(또는 탄화물) 전구체와 이트륨 수화물(또는 탄화물) 전구체를 SiC 분말표면에 균질하게 코팅시킨 다음, 하소하여 소결 조제인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 SiC 분말표면에 균질하게 분산되도록 유도하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

SiC의 출발원료로는 일본의 Showadenko사에서 제조한 6H상 β -SiC 분말(B-1 grade, 평균 입자크기 0.43 μm)을 사용하였으며, 소결조제로 코팅되는 알루미늄과 이트리아의 출발원료로는 $Al_2(SO_4)_3$ (purity 99.99%, Aldrich Chemical Co.)와, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (purity 99.9%, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 침전제로는 요소($(NH_2)_2CO$, Shinyo Chemical Co.)를 사용했으며, 분산제로는 PVP(polyvinyl pyrrolidone, Sigma Co.)를 사용하였다.

2.2. SiC 분말의 제타전위 측정

0.1 wt%의 SiC 분말을 초음파 세척기로 증류수에 잘 분산시킨 다음, 분산된 현탁액을 증류수에 4배로 희석한 후 pH를 HNO_3 과 NH_4OH 로 각각 조정하여 제타전위 측정에 필요한 시료를 준비하였다. Microelectrophoresis 측정장치(zeta-system 3.0, Zeta Meter Inc.)를 사용하여 각각의 시료에 대해 20회 측정하였으며, 시료의 온도를 측정하여 온도보정을 한 후 제타전위를 구하였다.

2.3. 계면유도 석출법(surface-induced precipitation method)에 의한 코팅 분말 제조

반응용기에 증류수를 넣고 2 M 농도로 요소를 용해시킨 후 0.5 wt%, 1.0 wt%의 SiC를 초음파로 균질하게 분

산시킨 다음, 분산제인 PVP를 1.0 wt%를 첨가하였으며, 이 과정에서 현탁액의 pH는 8로 고정시켰다. 현탁액을 계속 교반하면서 $Al_2(SO_4)_3$ 와 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하였으며, 이후 pH를 2.5로 조정하여 90°C로 유지하면서 24시간 동안 숙성시켰다. 고온 숙성 동안 반응이 완료된 수용액을 원심분리기로 침전물을 분리한 다음, 증류수에 세척한 후 건조를 행하여 분쇄하였다.

2.4. 코팅분말의 미세구조 관찰

투과전자현미경(TEM)을 이용하여 건조가 완료된 코팅분말의 미세구조를 관찰하였다. 분말표면의 코팅 정도와 코팅된 물질의 조성을 확인하기 위하여 X-ray X선 광전자분광법(XPS)을 행하였으며, 또한 표면 석출물의 종류를 확인하기 위하여 적외선 분광법(FT-IR)으로 분석하였다.

2.5. 하소 및 열처리 분말의 미세구조 관찰

계면유도 침전법으로 얻어진 분말을 공기 중 1000°C에서 2시간 동안 하소하여 석출물 및 분산제의 열분해를 유도하였다. 하소 후 투과전자 현미경으로 코팅된 SiC 분말의 미세구조를 관찰하였으며, 전자회절패턴(electron diffraction patterns)을 분석하여 결정질의 상을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면유도 석출법에 의한 분말의 코팅

SiC 분말 표면에 균일하게 금속염 전구체(precursor)를 석출시키기 위해서는 현탁액상에서 SiC가 잘 분산되어야 한다. 본 연구에서는 정전기적 반발력을 이용한 SiC 분산을 위하여 zeta 전위의 절대값이 큰 pH 영역으로 현탁액의 pH를 조정하였으며, 아울러 steric 반발력을 이용하기 위하여 분산제인 PVP를 현탁액에 첨가하였다.

β -SiC의 zeta 전위를 측정한 결과 pH 3 부근에서 등전점(point of zero charge; PZC)이 나타났는데,¹¹⁾ SiO_2 의 등전점과 유사한 것으로 미루어 SiC 표면이 SiO_2 로 산화되어 있는 것으로 판단된다. SiC와 Si_3N_4 미분말에서 분말표면의 산화에 의한 SiO_2 생성은 이미 여러 문헌에서 보고된 바 있으며,^{12,13)} 이러한 SiO_2 는 소결시 산화물 소결조제와 반응하여 첨가된 산화물의 용융온도보다 낮은 온도에서 공융액상을 생성시키므로써 액상에 의한 치밀화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다.^{14,15)} Zeta 전위는 산과 중성영역에서는 ± 20 mV 이하로 비교적 작은 값을 보였으나 염기성 영역으로 이동할수록 급격히 음의 값으로 증가하였다.

Fig. 1에는 0.5 wt%의 농도를 갖는 SiC 현탁액에 각

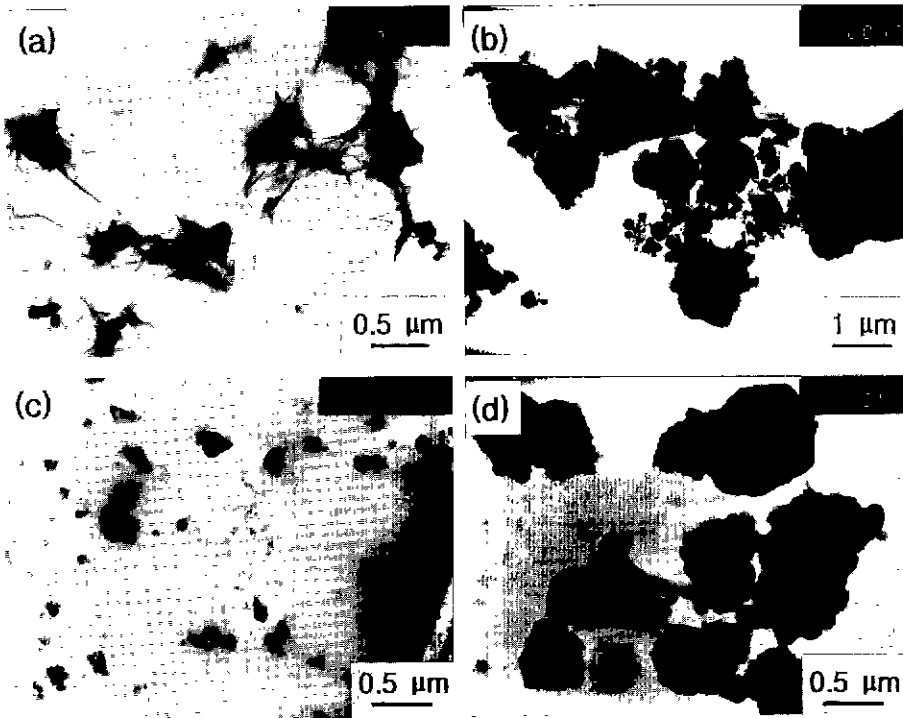


Fig. 1. TEM images of β -SiC powders dispersed in distilled water as a function of PVP amount: (a) 0.5 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 1.5 wt% and (d) 2.0 wt%.

각 0.5~2.0 wt%의 PVP를 첨가한 후 투과 전자현미경으로 관찰한 사진을 각각 나타내었다. 0.5 wt%의 PVP를 첨가한 경우(Fig. 1의 (a))에서는 몇 개의 입자들이 응집되어 있는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 응집은 PVP 첨가량이 적어 흡착이 포화 상태에 이르지 못하고 한 입자 표면에 흡착된 PVP가 다른 입자의 빈자리에도 동시에 흡착되어 일어나는 bridging flocculation이 일어났기 때문에 생성된 것으로 판단된다. 1.0 wt%에서 1.5 wt%까지 PVP를 첨가한 경우(Fig. 1의 (b)와 (c))에는 분산상태가 비교적 양호하게 나타났는데, 이는 PVP의 흡착이 SiC 분말표면에 포화상태로 흡착되었기 때문에 나타난 것으로 보인다. 2 wt%의 PVP를 첨가한 경우(Fig. 1의 (d))에는 다시 SiC 분말간에 응집이 일어나는 것을 알 수 있는데, 이는 포화 흡착량 이상의 PVP가 첨가되어 입자들 사이에 존재하던 비흡착 PVP가 전체 계의 에너지를 낮추기 위해 빠져나가면서 입자간 인력을 제공하기 때문에 일어난 것으로 보인다.¹⁶⁾ PVP의 첨가량은 pH의 변화를 유도하는데 첨가량이 증가할수록 현탁액의 pH가 감소하였다. 이에 따라 요소 용액에서의 숙성시 Y^{3+} 이온의 석출량을 극대화하기 위하여(pH 6.8 이상에서 용해도가 0에 가까워짐) 용액의 pH가 8 이상이 유지되도록 첨가된 PVP의 양을 1 wt%로 고정시켰다.

Fig. 2에는 산화물이 코팅되지 않은 순수한 SiC와 8 mM $Al_2(SO_4)_3$, 2 mM $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 로 각각 코팅한 SiC, 그리고 8 mM $Al_2(SO_4)_3$ 와 2 mM $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 를 동시에 코팅한 SiC 분말을 가지고 XPS 분석을 한 결과를 각각 나타내었다. 코팅하지 않은 SiC 분말의 경우(Fig. 2의 (a)), Si의 2p peak는 104 eV에서 관찰되었는데, 이러한 값은 순수 SiC에서 나타나는 99 eV와는 차이가 있다. 이와 같이 99 eV 부근에서 Si peak가 관찰되지 않고 104 eV에서 관찰되는 것은 XPS가 표면 수 Å까지의 깊이만 분석되는 한계 때문에 내부의 SiC는 분석되지 못하고 SiC 표면에 산화된 SiO_2 층만을 분석하였기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 8 mM $Al_2(SO_4)_3$ 로 코팅한 SiC 분말에서는 Si peak가 나타나지 않고 Al peak만 관찰되었는데(Fig. 2의 (b)), 이것은 $Al_2(SO_4)_3$ 로 코팅한 SiC 분말의 경우 SiC 분말의 표면은 완전히 알루미늄 수화물(또는 탄화물)층으로 코팅되었음을 의미한다. 2 mM $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 로 코팅한 SiC 분말의 경우(Fig. 2의 (c))에는 Y^{3+} 의 peak와 Si peak가 동시에 관찰되었는데, 이는 $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 의 농도가 작아 이트륨 수화물(또는 탄화물)의 코팅층이 매우 얇거나 SiC 분말의 모든 표면이 완전히 코팅되지 않았기 때문에 Si peak가 부분적으로 나타난 것으로 추측된다.

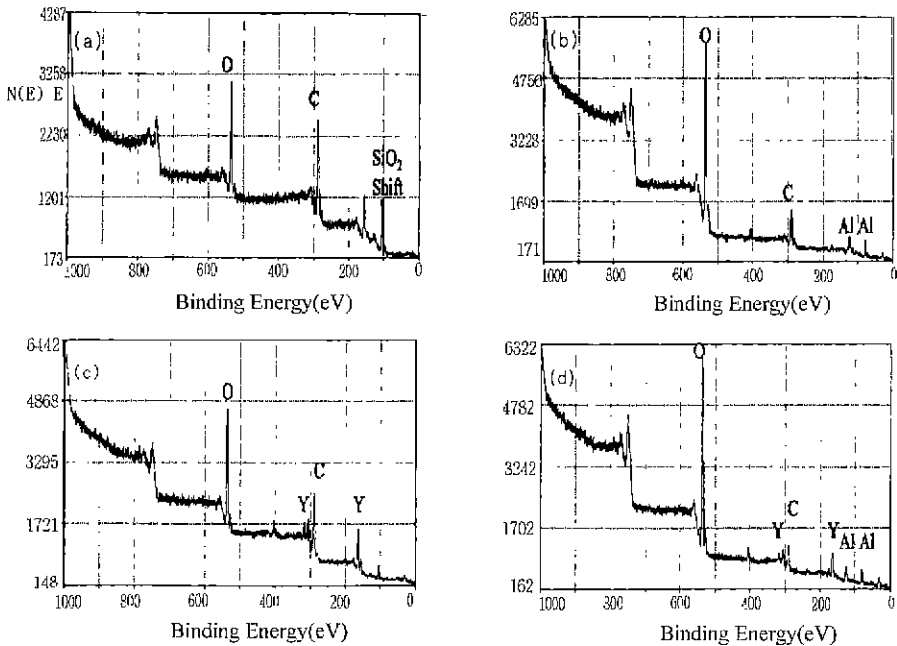


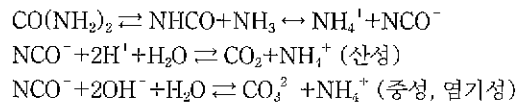
Fig. 2. XPS Analysis data of (a) uncoated SiC, (b) coated SiC by 8 mM Al₂(SO₄)₃, (c) coated SiC by 2 mM Y₂(SO₄)₃·8H₂O and (d) coated SiC by 8 mM Al₂(SO₄)₃ and 2 mM Y₂(SO₄)₃·8H₂O.

8 mM Al₂(SO₄)₃와 2 mM Y₂(SO₄)₃·8H₂O로 동시에 코팅한 SiC 분말에서는 Al³⁺, Y³⁺의 peak가 동시에 관찰되었으며, Y³⁺ peak의 크기가 Al³⁺ peak의 크기에 비하여 상대적으로 큰 것으로 나타났다(Fig. 2의 (d)). Al₂(SO₄)₃ 농도가 Y₂(SO₄)₃·8H₂O의 농도보다 상대적으로 높음에도 XPS 분석에서 Al³⁺의 peak 크기가 Y³⁺의 peak 크기보다 상대적으로 낮게 나타난 것은 pH 이등에 따른 Al³⁺와 Y³⁺의 용해도 차이가 상대적으로 다르기 때문인 것으로 보인다. 즉, Al³⁺과 Y³⁺의 용해도 곡선에 있어서 pH에 증가에 따른 용해도 감소는 Al³⁺ 이온에서 먼저 나타나고 Y³⁺ 이온은 나중에 나타나기 때문에 SiC 분말의 표면은 낮은 pH 영역에서 먼저 알루미늄 수화물(또는 탄화물)층이 코팅된다. 이후 보다 높은 pH 영역에서 이트륨 수화물(또는 탄화물)이 알루미늄 수화물(또는 탄화물)층 위를 다시 코팅하고 이로 인하여 XPS 분석시 표면부 이트륨 수화물(또는 탄화물)층이 알루미늄 수화물(또는 탄화물)층에 비하여 우선적으로 분석되기 때문에 Y³⁺의 peak 크기가 Al³⁺의 peak 크기가 보다 상대적으로 높게 나타난 것으로 추측할 수 있다.

3.2. 코팅기구

요소의 분해와 반응에 의하여 일어나는 요소분해 균일침전법은 반응이 급격하게 일어나지 않도록 반응물을 연속적으로 넣어 침전이 서서히 일어나도록 하는 대표

적인 방법이다. 요소는 약 70°C에서 분해가 시작되어 NH₄⁺ 이온을 생성하며, 이로 인하여 용액의 pH는 반응 속도에 따라 점차 증가하게 된다. 요소가 분해되는 일련의 반응은 아래와 같다.¹⁷⁾



요소의 분해는 용액 전체에서 고르게 일어나므로 pH가 용액 내에서 균일하게 증가하고, 이로 인하여 용액내 Al³⁺나 Y³⁺ 이온의 용해도는 감소되는데, 이 경우 알루미늄과 이트륨 이온들의 주위에 형성된 전기 이중층이 압축될 수 있어 알루미늄과 이트륨이온들간의 정전기적 반발력은 감소하게 된다. 이에 따라 각각의 알루미늄과 이트륨 이온들 간의 응집이 발생하여 알루미늄 수화물(또는 탄화물)과 이트륨 수화물(또는 탄화물)의 핵을 생성하고, 계속적인 응집으로 핵이 알루미늄 수화물(또는 탄화물) 입자와 이트륨 수화물(또는 탄화물) 입자로 성장하여 침전이 일어나게 된다. 성장된 입자들은 대부분은 표면적인 SiC 분말의 표면에서 석출되며, 이로 인하여 SiC 분말 표면에는 알루미늄 수화물(또는 탄화물)과 이트륨 수화물(또는 탄화물)의 coating 층이 형성된다.

pH 증가에 따른 용해도 감소와 이로 인한 석출정도를 보면 알루미늄 수화물(또는 탄화물)은 pH 3.5 부근에서

석출되기 시작하며, 이트륨 수화물(또는 탄화물)은 pH 5.5 부근에서 석출되기 시작한다. 따라서 두이온이 동시에 수화물(또는 탄화물)로 석출되는 경우에는 위에서 언급하였듯이 먼저 알루미늄 수화물(또는 탄화물)의 코팅층이 형성되고 그 위에 이트륨 수화물(또는 탄화물) 코팅층이 형성된다.

3.3. 코팅층 분석

코팅된 알루미늄 수화물(또는 탄화물)과 이트륨 수화물(또는 탄화물)의 특성을 알아보기 위하여 동일한 실험 조건에서 생성된 수화물(또는 탄화물)을 FT-IR로 분석하였다. Fig. 3은 FT-IR 분석 결과로서 코팅된 생성물이 O-H 결합과 CO_3^{2-} 기가 동시에 관찰되는 것으로 미루어 수화물과 탄화물이 공존하는 것으로 판단된다. Kawashi의 보고에 의하면¹⁸⁾ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 과 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액에서 요소 분해 과정을 거치지 않으면 석출물은 금속염황화물(metal basic sulphate)의 형태를 취하지만, 요소 분해 과정을 거치면 금속염 탄화물(metal basic carbonate)이라는 반응생성물이 생기는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서도 요소가 분해되기 전에는 금속염 수용액 중에서 SO_4^{2-} 에 의해 금속수화물이 3차원적으로 연결된 구조로 응집되어 석출되거나 SO_4^{2-} 가 착이온 형태로 금속 이온과 결합해 있다가 요소가 분해될 경우 금속염 탄화물로 바뀌는 것으로 판단된다. 즉, 반응 용액의 pH가 증가함에 따라 HCO_3^- 의 농도도 증가하게 되고, 증가된 HCO_3^- 가 금속염 황화물의 석출물 중에서 금속염과 결합하고 있는 SO_4^{2-} 이온을 치환하여 석출물의 조성이 금속염 탄화물로 바뀌게 된다. 그러나 요소 분해가 거의 완료될 시점에서 반응용액의 pH는 염기성으로 바뀌게 되고, 이에 따라 금속염과 결합하고 있던 HCO_3^- 가 다시 해리되어 석출물의 조성은 $\text{M}(\text{OH})_n$ 형태로 바뀌는 것으로 판단된다. 따라서 본 실험의 경우 약한 염기성 용액으로 pH를 고정하여(pH=8) 코팅을 행하였기 때문에 코팅된 염의 형태

가 FT-IR에서 보듯이 해리된 $\text{M}(\text{OH})_n$ 형태와 해리되지 않은 금속염 탄화물 형태가 공존하는 것으로 판단된다.

3.4. 코팅시 금속염 농도 및 속성의 영향

Fig. 4에는 2 M 농도의 요소, 1 wt%의 PVP와 0.5 wt%의 SiC 분말이 첨가된 현탁액에 금속염($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 과 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 농도비=4:1)의 총 물수를 각각 2.5, 5, 7.5, 10, 15 mM로 하여 80°C에서 24시간 숙성시킨 후의 SiC 분말 표면을 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. 코팅되는 금속염의 농도를 10 mM 이상으로 조절한 분말에서는 금속수화물(또는 탄화물)의 1차 입자가 응집되어 있으며, 이 응집체를 전자회절 패턴으로 확인한 결과 비정질 구조를 나타내었다(Fig. 5의 (a)). 반면에 코팅되는 금속염의 농도가 10 mM 이하로 조절한 분말에서는 금속수화물(또는 탄화물)의 1차 입자가 크고 입자간에 약한 응집을 보이고 있으며, 전자회절패턴으로 상를 확인한 결과 결정질에 가까운 구조를 나타내었다(Fig. 5의 (b)).

일반적으로 묽은 농도에서는 핵생성 수가 적고 핵이 성장하여 결정질의 침전이 나타나며, 반면에 고농도의 용액에서는 침전 형성시 핵생성 속도가 핵성장 속도보다 빨라 결정질 입자로 성장되기 보다는 1차 입자간의 빠른 응집이 형성되어 gel 형태의 비정질 침전이 나타나는 경향이 있다.¹⁹⁾ 고온숙성에 의해 석출된 1차 입자들 간에는 입자간 에너지가 존재하고 열 운동에너지가 입자간 에너지의 최대치보다 클 경우 1차 입자들 간에는 균일한 응집(homogeneous coagulation)이 발생하며, 또한 용액 중에 큰 제2상의 입자가 존재할 경우에도 1차 입자와 제2상 간에도 이질응집(heterogeneous coagulation)이 발생한다.²⁰⁾ 이것은 작은 입자가 큰 입자의 표면에 흡착하는 것과 유사한 것으로 두 입자 사이에 상호 인력이 작용할 경우에만 작은 입자가 큰 입자의 표면에 흡착하게 된다. 즉, 흡착이 일어날 때 작은 입자들은 전체 상호에너지가 최소가 되어 입자간 힘이 사라지는 위치에 놓이게 되며, 작은 입자들이 큰 입자들로부터 멀어지면 인력이 작용하게 되고, 인접하게 되면 반발력이 작용하게 된다.

한편 pH 7 이상에서 장시간 pH가 일정하게 유지되면 모든 계면은 계면에너지를 줄이려는 방향으로 변화하므로 최소한의 표면에너지를 갖는 방향으로 반응이 일어나게 된다. 즉 작은 입자는 점점 녹아들고 큰 입자는 계속 성장하여 결국 하나만 남게 되며, 상대적으로 불안정한 모서리, 꼭지점, 가지 등은 보다 안정한 계단형상이나 dislocation 등으로 바뀌게 된다. 이러한 용해-재석출의 과정을 통해 일어나는 Ostwald ripening 현상은 pH를 조정하므로써 억제 또는 증진시킬 수 있

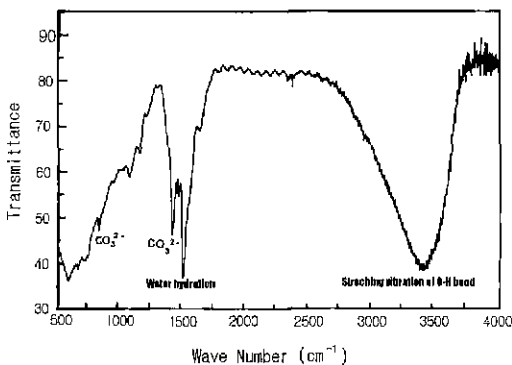


Fig. 3. FT-IR analysis of precipitates formed by reaction between $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and urea.

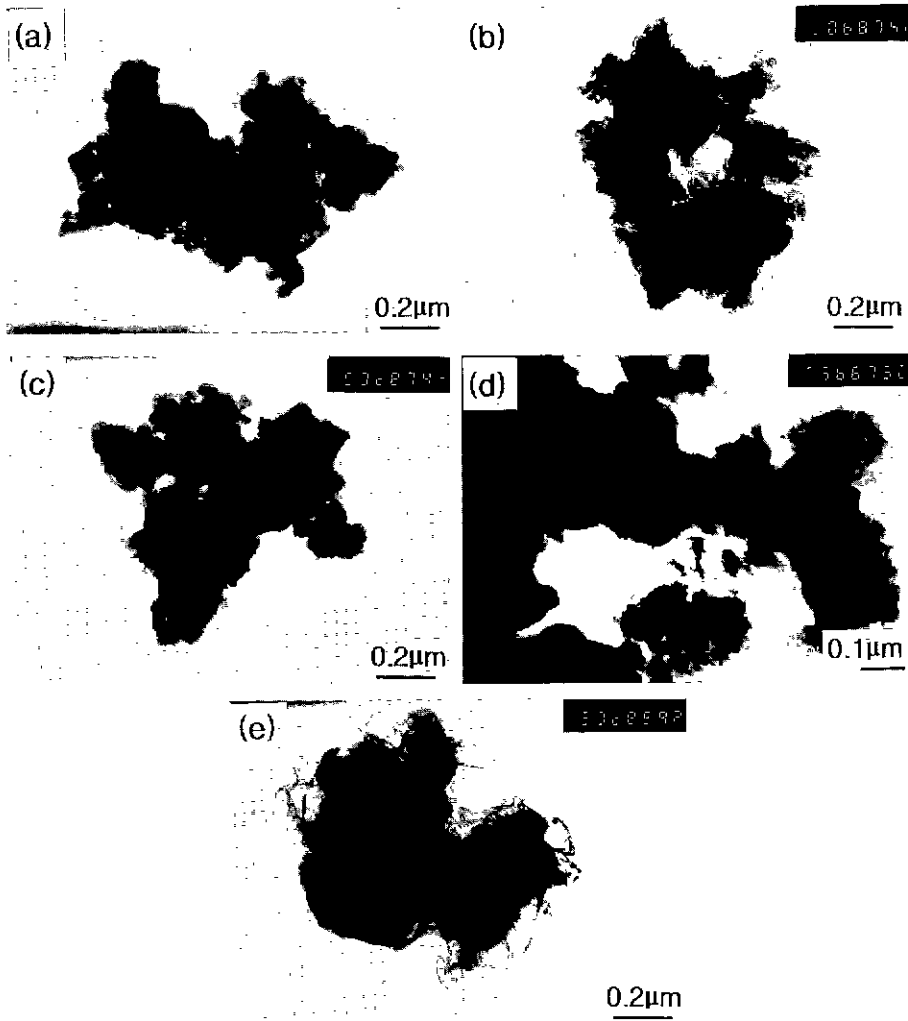


Fig. 4. TEM images of coated β -SiC powders by 8 mM $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 2 mM $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as a function of metal basic concentration; (a) 2.5 mM, (b) 5 mM, (c) 7.5 mM, (d) 10 mM and (e) 15 mM. Solutions aged at 80°C for 24 h in the presence of 0.5 wt% SiC and 2.0 M urea.

는데,²¹⁾ 크기가 다른 입자들의 용액 pH가 영전하점에 가까워지면 Ostwald ripening이 일어나고, 영전하점으로부터 멀어지면 용액으로부터의 이온흡착에 의해 계면에너지가 0에 접근하므로 이 현상이 억제된다. 따라서 pH를 영전하점으로부터 멀게 조절하면 단분산입자가 형성하게 된다. 이것을 고온 숙성을 하면 열적운동 에너지가 1차 입자간 에너지를 초과하여 1차 입자간 응집이 발생되고 입자크기가 큰 제2상이 존재하면 SiC와 단분산 입자들간 응집이 발생하여 SiC 표면에 용질전구체가 석출된다.

3.5. 하소분말의 특성

요업학회지

SiC 분말의 표면에 석출된 알루미늄 수화물(또는 탄화물)과 이트륨 수화물(또는 탄화물)을 결정질의 Al_2O_3 , Y_2O_3 , YAG으로 열분해시키기 위하여 1000°C 에서 하소하였다. 하소된 분말에서는 Fig. 6에서 보듯이 코팅된 표면이 수화물(또는 탄화물) 형태로 존재할 때에 비하여 매끄럽게 변하였으며, 금속염의 농도가 2.5 mM에서부터 10 mM의 농도로 증가함에 따라 코팅층의 두께가 점차 증가하였다. 하소된 분말의 XRD 분석 결과,¹¹⁾ 하소 중 알루미늄과 이트륨의 수화물(또는 탄화물)이 SiC 표면에 Al_2O_3 , YAlO_3 , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, $\text{Y}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 등으로 열분해되고, 두 성분간에 화합물이 형성되었다.

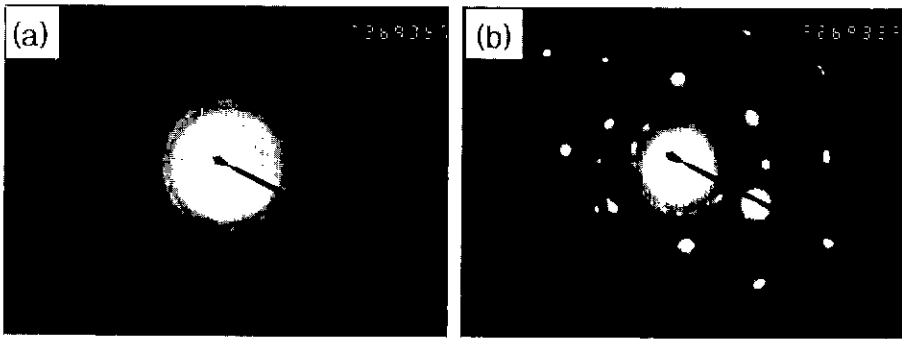


Fig. 5. Electron diffraction patterns of coated β -SiC powders obtained from the solution of 8 mM $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 2 mM $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as a function of metal basic concentration; (a) 15 mM and (b) 7.5 mM. Solutions aged at 80°C for 24 h in the presence of 0.5 wt% SiC and 2.0 M urea.

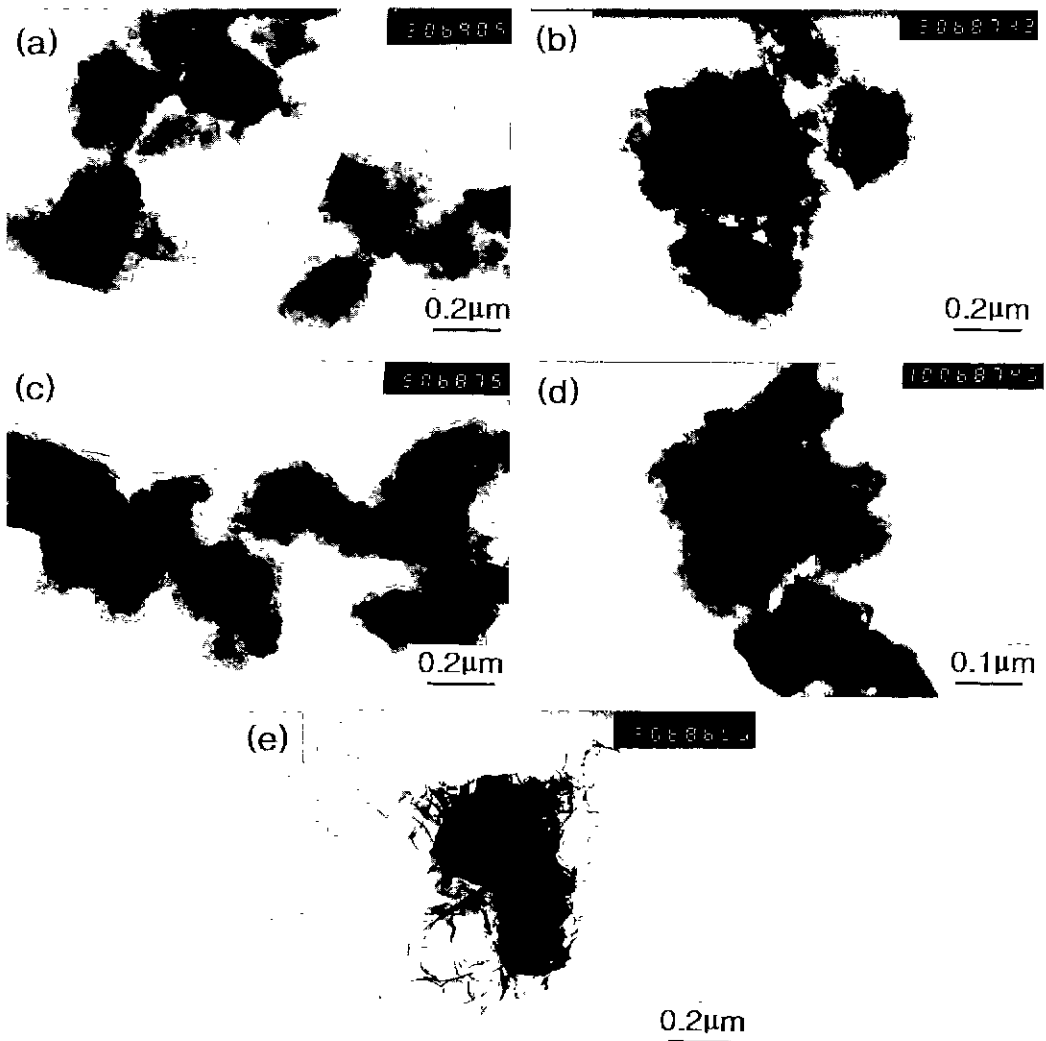


Fig. 6. TEM images of calcined β -SiC powders after a coating by 8 mM $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and 2 mM $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ as a function of metal basic concentration; (a) 2.5 mM, (b) 5 mM, (c) 7.5 mM, (d) 10 mM and (e) 15 mM.

4. 결 론

SiC 분말에 Al_2O_3 및 Y_2O_3 의 소결조제를 균질하게 혼합하고자 제면유도침전법을 이용하여 SiC 분말 표면에 알루미늄 및 이트륨의 수화물(또는 탄화물)을 코팅시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

SiC 입자의 분산은 1.0~1.5 wt%의 PVP를 첨가한 경우에 가장 양호하게 나타났으며, 1.5 wt% 이상과 1.0 wt% 이하를 첨가한 경우에는 SiC 분말간에 응집이 관찰되었다. Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 동시에 코팅한 SiC 분말에서는 pH 이동에 따른 Al^{3+} 와 Y^{3+} 이온의 용해도 차이가 상대적으로 다르기 때문에 낮은 pH 영역에서 알루미늄 전구체가 먼저 코팅된 다음, 보다 높은 pH 영역에서 이트륨 전구체가 알루미늄 전구체 위를 다시 코팅되었다. 코팅된 산화물 전구체는 수화물과 탄화물이 공존하였으며, 이러한 전구체는 급속염의 농도가 낮은 경우에는 결정질로 석출되고 급속염의 농도가 높은 경우에는 비정질 상으로 석출되었다. 하소후 코팅된 산화물의 두께는 급속염의 농도가 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 코팅층의 조성은 하소동안 알루미늄과 이트륨의 반응에 의하여 형성된 $YAlO_3$, $Al_2Y_4O_9$, $Y_3Al_5O_{12}$ 등 복합산화물과 알루미늄으로 구성되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호; 96-0300-02-01-3) 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- M. Srinirason, "The Silicon Carbide Family of Structural Ceramics," Structural Ceramics ed by J.B. Wachtmas, Jr. Academic Press, New York, pp. 100-159, 1989.
- R. W. Sterinbrech, "Toughening Mechanisms for Ceramic Materials," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 131-142 (1992).
- R. M. Williams, B. N. Juterbock, S. S. Shinozaki, C. R. Deters and Y. J. Whalen, "Effects of Sintering Temperatures on the Physical Properties of β -SiC," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(9), 1385-1389 (1985).
- S. K. Lee and C. H. Kim, "Effects of α -SiC verse β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al_2O_3 - Y_2O_3 Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(6), 1655-1658 (1994).
- S. S. Shinozaki, R. W. Williams, B. N. Juterbeck, W. T. Dondon, J. Wangas and C. R. Reters, "Microstructural Developments in Pressureless Sintered β -SiC Materials with Al, B and C Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1389-1393 (1985).
- D. H. Stutz, S. Prochazaka and J. Lorenz, "Sintering and Microstructure Formation of β -silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 479-482 (1985).
- M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Low-temperature Pressureless Sintering of β -SiC with Aluminum Oxide and yttrium Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(3), 439-443 (1991).
- K. T. Faber and A. G. Evans, "Intergranular Crack-deflection Toughening in Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), C-94 (1983).
- Y. W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Grain growth and Fracture Toughness of Fine-grained Silicon Carbide Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3145-3148 (1995).
- 장현명, "콜로이드/제면 과학과 파인세라믹스 성형," *요업재료와 과학기술*, **3**(4), 298-308 (1988).
- 엄기영, "계면유도 침전 코팅법을 이용한 탄화규소의 파괴인성 증진에 관한 연구," 서울대학교 대학원 석사학위논문 (1998. 2).
- M. Omori and H. Takei, "Pressureless Sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(6), C92 (1982).
- M. A. Mulla and V. D. Krstic, "Pressureless Sintering of β -SiC with Al_2O_3 Additions," *J. Mater. Sci.*, **29**, 934-938 (1994).
- J. K. Lee, H. Tanaka and S. Otani, "Preparation and Microstructure of Liquid phase Sintered SiC-AlN Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(9), 873-877 (1995).
- J. K. Lee and H. Tanaka, "Microstructural Variation Between Surface and Inside in Liquid phase Sintered β -SiC," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(11), 1193-1196 (1995).
- P. R. Sperry, H. B. Hopfenberg and N. L. Tomas, "Flocculation of latex by Water-soluble Polymers: Experimental Confirmation of a Nonbridging, Nonadsorption, Volume-restriction Mechanism," *J. Colloid Interface Sci.*, **82**(1), 62-76 (1981).
- B. Aiken, W. P. Hsu and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Mono-dispersed Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: III. Yttrium(III) and Mixed yttrium(III)/Cerium(III) Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 845-853 (1988).
- N. Kawashi and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Uniform Coated Colloidal Particles: V. Yttrium Basic Carbonate on Polystyrene Latex," *J. Colloid Interface Sci.*, **138**(2), 534-542 (1990).
- V. K. Lamer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(11), 4847-4854 (1950).
- N. Kallay, "Adhesion of fine Particles at the Solid/solution Interfaces," *MRS Bulletin*, **15**(1), 18-25 (1990).
- C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science," Academic Press, Boston, pp. 200-201, 1990.