

## 완도납석으로 부터 $\beta$ -Sialon의 합성

이 훈 립 · 신 현 곤

연세대학교 공과대학 요업공학과  
 (1983년 11월 8일 접수)

### Synthesis of $\beta$ -Sialon from Wando Pyrophyllite

Hong-Lim Lee and Hyun-Gon Shin

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei Univ.

(Received Nov. 8, 1983)

#### ABSTRACT

$\beta$ -Sialon synthesis was investigated via the simultaneous reduction and nitriding of Wando pyrophyllite. When Wando pyrophyllite-graphite- $\text{Si}_3\text{N}_4$  seed mixture was heated at  $1350^\circ\text{C}$  for as long as 10 hours in  $80\%\text{N}_2$ - $20\%\text{H}_2$  atmosphere,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  solid solution was mainly formed together with a small amount of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The value z of the forming  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  was decreased with heating time.

#### 1. 서 론

가스터빈, 자동차 엔진 부품을 비롯한 새로운 구조용 재료로서 주목받고 있는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 Sialon 등은 세계적으로 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 열충격저항성, 산화저항성 및 용융금속에 대한 안정성이 우수하고 쉽게 이온밀도의 소결체를 얻을 수 있으며 복잡한 형태의 제품을 얻을 수 있는 Sialon은 1970년대 초부터 공업용 재료로서 연구가 진행되어 왔다<sup>1-3)</sup>.

본 연구는 철분의 함량이 적은 국산완도납석을 사용하여  $\beta$ -Sialon을 합성하고 이것을 내화물 및 고온구조 재료에 응용하고자 하는데 그 목적이 있다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 원료

본 연구에서 사용한 원료는 국산 완도납석이며 그 화학적 조성을 분석한 결과는 Table 1에 나타난 바와 같다. 이 중  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 80.32%나 되며 특히 철분이 0.13%밖에 되지 않으므로  $\text{Si}_3\text{N}_4$  또는 Sialon의 합성원료로는 매우 적합하며 기타의 불순물이 극히 적어서 우수한 제품을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한 이 완도납석을 X-선 회절분석을 행하였더니 Fig. 1과

Table 1. Chemical component of Wando pyrophyllite

COMPONENTS	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	tg-loss
wt. %	80.32	15.85	0.13	Tr.	0.64	3.06

같은 결과가 얻어졌다. 즉 Pyrophyllite와  $\alpha$ -Quartz의 결정상으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

이 완도납석은 그 매장량이 1000만톤 이상으로서 Si-

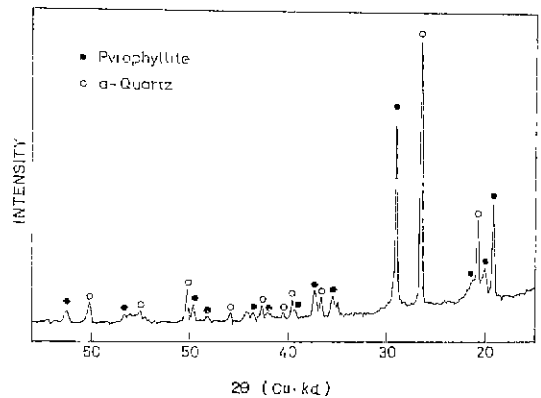


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Wando Pyrophyllite

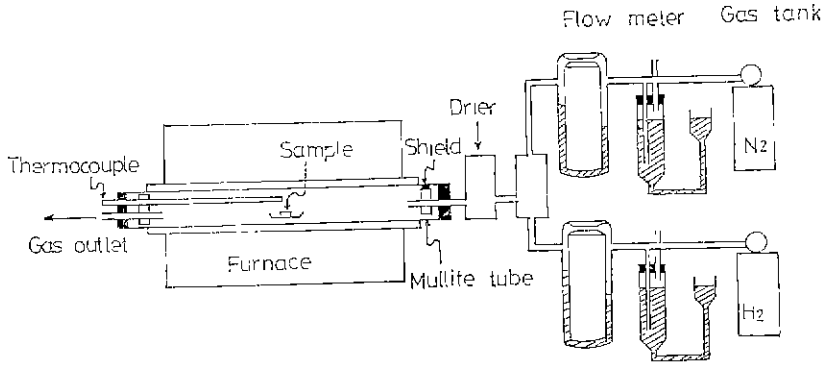


Fig. 2 Schematic view of experimental apparatus.

alon 합성에 성공할 경우, 국내 수요는 물론 세계로 향한 수출이 가능할 것으로 생각된다. 완도납석에 대한 기초적 연구는 오기동<sup>4)</sup> 등에 의해서 행해진 바 있다.

환원제로는 알루미늄 분말(일본 Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. 특급시약)과 Graphite 분말(일본 Junsei Chemical Co. 일급시약)을 사용하였고 첨가제로서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말(일본 Soekawa Chemicals Co. 1급시약)을 사용하였다.

2. 2 시편제조 및 실험

완도납석을 분쇄하여 200 메시를 통과한 분말을 800°C에서 가열하여 결정수를 날려보낸<sup>5)</sup> 다음 Aluminium 분말 및 Graphite 분말을 각각 별도로 여러 가지의 무게비로 혼합하여 알루미늄 유발에서 Acetone 을 넣고 습식으로 충분히 균일하게 혼합하였다. 이렇게 혼합한 시료분말을 지름이 14mm 인 Steel Mold 에서 450Kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 두께 4~5mm의 Pellet 상의 시편을 성형하였다.

성형된 Pellet 상의 시편은 플라이트 보우트에 실어서 Fig. 2 에서 나타낸 장치도의 전기로 중앙에 플라이트관 속에 그림과 같이 설치하였다. 전기로는 SiC 를 발열체로 하고 온도는 1350°C 로 일정하게 유지하였으며 자동 온도 조절장치를 사용하여 Pt-PtRh 13%의 열전대로서 측정하였다. 이 온도에서 측정오차는 ±5°C 였다. 또한 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub><sup>6)</sup> 기체를 80 : 20의 비로 기체 혼합장치에서 혼합하여 2.5cm<sup>3</sup>/sec의 유속으로 반응관 속으로 흘려보냈다.

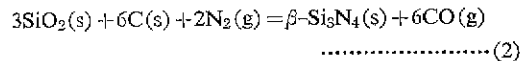
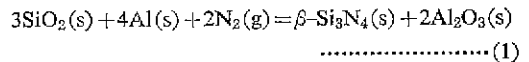
전기로의 승온속도는 5°C/min 로 하였으며 1350°C 에서 일정한 시간동안 반응시킨 다음 상온까지 자연 서냉시켰다. 이렇게 하여 얻은 반응 생성물의 질량을 microbalance 로 측정하고 그 생성물의 조성은 X-선 회절분석 [Cu Kα(Ni-filter) 30KV, 10mA ]을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 β-Sialon 의 생성 열역학

β-Sialon 의 생성열역학 data 는 아직 보고된 바 없으나 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 고용체이므로 생성열역학적 데이터는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 그것과 매우 비슷할 것이다. 여기서는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 의 생성열역학 데이터를 이용하여 β-Sialon 의 생성이론을 검토해 보기로 한다.

Aluminium 분말 및 Graphite 분말을 고온에서 SiO<sub>2</sub> 에 대한 환원제로 사용하고 이 때 결소가스를 흘려보냄으로써 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 가 생성되는 반응은 각각 다음 식(1) 과 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.



열역학 데이터<sup>7,8)</sup>로부터 식(1)과 식(2)에 대한 반응 자유에너지를 계산해보면 Fig. 3 과 같다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 2000°C 이하에서는 Al 분말이 Graphite 보다 반응 자유에너지 변화가 낮기 때문에 Al 분말이 Graphite 보다 열역학적으로 환원력이 더 강한 것을 알 수 있다. 그러나 반응(2)에서는 CO 가스가 발생하기 때문에 유입하는 N<sub>2</sub> 와 H<sub>2</sub> 의 혼합기체와 평형을 유지하기 위해서 비록 반응 자유에너지 변화값이 크다고 하더라도 반응은 계속 일어날 수 있다.

3. 2 Al 분말의 첨가효과

Al 분말을 완도납석에 각각 40 및 45 wt% 첨가하여 80 N<sub>2</sub>-20 H<sub>2</sub> 분위기 중에서 1350°C 로 5 시간 가열한 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 생성된 물질을 X-선 회절 분석한 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mullite, SiO<sub>2</sub> 및 실리콘 금속상이 나타났으며 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 는 전혀 생성되지 않았다. 이것은 Al 분말이 SiO<sub>2</sub> 와 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 되면서 SiO<sub>2</sub> 와 Al 의

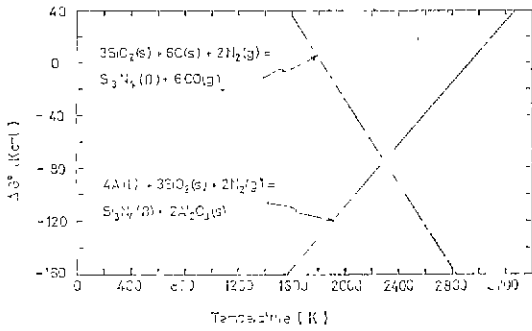


Fig. 3 Free energy of reaction.

A :  $\alpha$ - $Al_2O_3$   
M : mullite  
S :  $SiO_2$

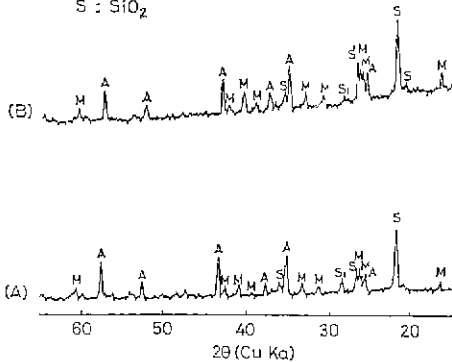


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for the specimens of the Al-added Wando Pyrophyllite heated at 1350°C for 5h in 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub> (A) 40wt.% Al (B) 45wt.% Al

경계면에 층을 형성하여 반응의 진행을 방해하기 때문인 것이다. 즉  $Al_2O_3$  층을 통한 Al 및 Si의 확산이 반응속도를 저해하기 때문에 반응속도가 매우 느려서 X선 회절분석으로 나타날 만큼의  $Si_3N_4$ 가 생성되지 않았기 때문인 것이다. 그러나 Umebayashi 등<sup>9)</sup>은 화산체로부터  $\beta$ -Sialon을 합성하기 위해서 Al분말을 40wt% 첨가하여  $N_2$  중에서 1100~1400°C로 가열했을 때  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 와 미지의 생성물과 함께  $\beta$ -Sialon을 얻을 수 있었다. 그러나 화산체는 저융점의 유리질을 만들 수 있는  $Na_2O$ ,  $K_2O$  및 철분을 포함하고 있기 때문에 확산이 용이한 때문인 것으로 생각된다.

3.3 탄소분말의 첨가효과

완도남석중에 함유되어 있는  $SiO_2$ 에 대하여 Graphite 물 1 : 1.2로 첨가하여 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub> 분위기 중에서 1350°C로 하여 시간의 경과에 대하여 X-선 회절분석하여

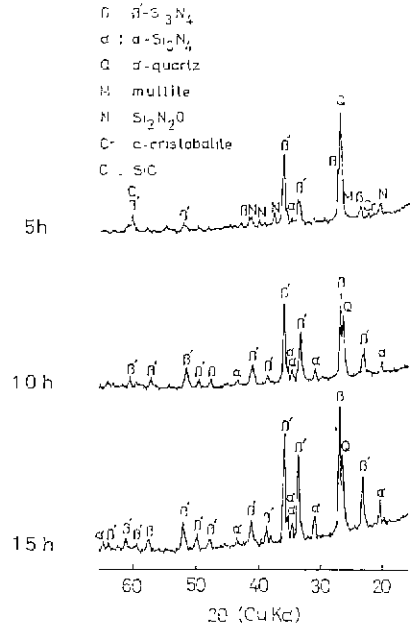


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for the specimens of Wando Pyrophyllite/Graphite ( $SiO_2/C=1/1.2$ ) heated at 1350°C in 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>

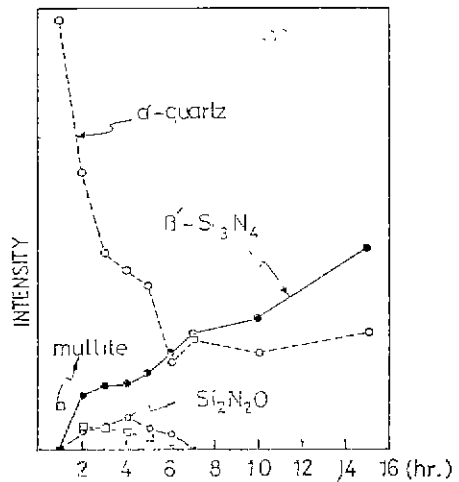


Fig. 6 Time dependence of composition for the specimen of Wando pyrophyllite ( $SiO_2/C=1/1.2$ ) heated at 1350°C in 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>

본 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 시간이 5, 10, 15시간 경과함에 따라  $\beta$ -Sialon의 회절강도가 점점 증가하고 있다. 이것을 Fig. 6에서 보면 명확히 알 수 있는데 초기에는 Mullite가 생성했다가 다시 감소하면서  $\beta$ -Sialon이 차츰 증가

Table 2. X-ray data for  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Sialon comparing with present work

(hkl)	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		$\beta$ -Sialon (Si <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> )		Oyama $\beta$ -Sialon (1800°C, 3hr) <sup>13</sup> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -15m/oAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -34m/oAlN		$\beta$ -Sialon (present) (1350°C, 10hr). SiO <sub>2</sub> /C=1/1.2 (80N <sub>2</sub> +20H <sub>2</sub> )	
	dobs	lobs	dobs	lobs	dobs	lobs	dobs	lobs
	100	6.63	18	6.680	m	6.633	47	6.651
110	3.82	20	3.857	m	3.827	45	3.831	35
200	3.31	85	3.342	vs	3.314	108	3.312	107
101	2.668	100	2.741	vs	2.700	100	2.680	64
210	2.492	100	2.525	vs	2.507	99	2.506	100
201	2.180	35	2.234	s	2.207	31	2.194	25

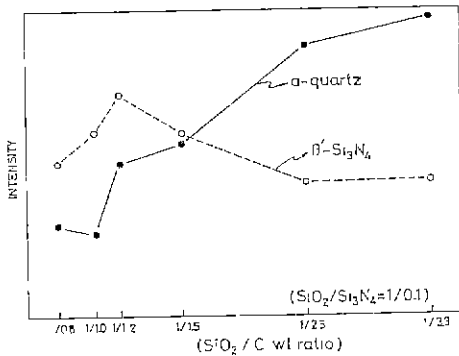


Fig. 7 Wt. ratio dependence of composition for the specimen of Wando pyrophyllite heated at 1350°C for 5hr. in 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub>

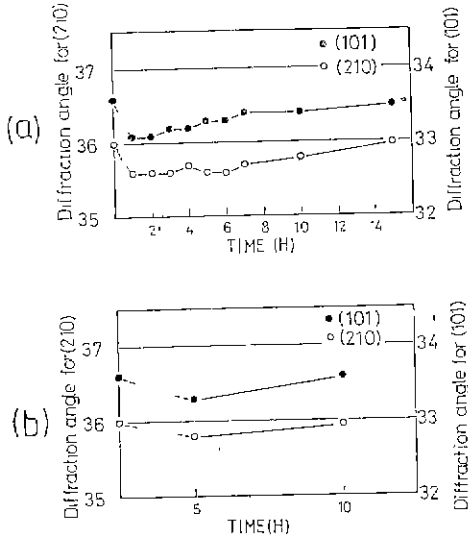


Fig. 8 Time dependence of dimension of  $\beta'$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the specimens of Wando pyrophyllite.  
(a) SiO<sub>2</sub>/C=1/1.2 (b) SiO<sub>2</sub>/C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=1/1.2/0.1

하고 있다.  $\alpha$ -Quartz는 차츰 감소하여 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O는 초기에 생성했다가 다시 사라져버리는 것을 알 수 있다.

Inoue 등<sup>10)</sup>은 SiO<sub>2</sub>-C의 혼합물에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 seed로 첨가하였을 때 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 생성반응을 촉진한다는 것을 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서도 완도남석층의 SiO<sub>2</sub>에 대하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 10wt% 첨가하고 SiO<sub>2</sub>와 C의 비를 여러가지로 변화시켜가면서 1350°C에서 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub> 분위기 중에서 5시간동안 가열한 다음 그 시편을 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>와 C의 무게비가 1:1.2일 때  $\beta$ -Sialon의 X선 회절강도가 가장 컸다. 본 연구에서 분석한  $\beta$ -Sialon의 X-선 회절분석결과와 현재까지 보고된  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및  $\beta$ -Sialon의 X-선 회절분석결과<sup>13)</sup>를 비교한 것을 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서 얻은 것은  $\beta$ -Sialon임을 확실하게 알 수 있다.

완도남석층의 SiO<sub>2</sub>와 C의 무게비가 가장 적당한 1:1.2의 것과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seed를 첨가한 것을 80N<sub>2</sub>-20H<sub>2</sub> 분위기중에서 1350°C로 가열한 것을 시간에 따르는  $2\theta$  값의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 시간이 경과함에 따라  $2\theta$ 의 값이 차츰 증가하여

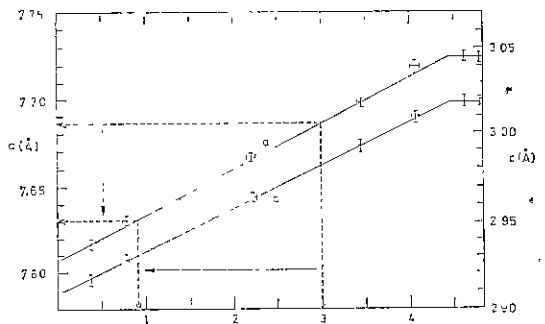


Fig. 9 Lattice parameters of  $\beta$ -Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>8</sub>-N<sub>x-2</sub> vs composition.<sup>12)</sup>

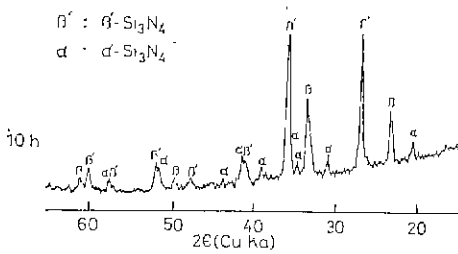
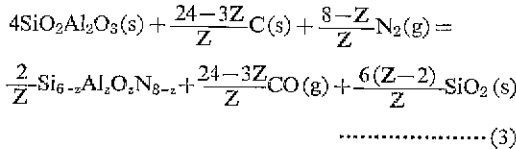
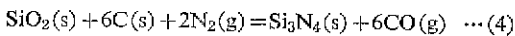


Fig. 10 X-ray diffraction patterns for the specimens of Wando Pyrophyllite( $\text{SiO}_2$ )/C/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ (=1/1/0.1) heated at  $1350^\circ\text{C}$  in  $80\text{N}_2$ - $20\text{H}_2$

순수한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $2\theta$  값에 접근하고 있음을 알 수 있다. 즉  $\beta$ -Sialon 인  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ 의 Z 값이 시간이 경과함에 따라 차츰 감소하는 것을 의미 하는 것인데 이것을 Fig. 9에 나타내었다<sup>12)</sup>. Z의 값이 시간의 경과와 함께 3에서 0.8로 감소함을 알 수 있다. 이것으로부터 완도납석으로부터  $\beta$ -Sialon이 생성하는 반응식을 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉, 먼저 Pyrophyllite가 Graphite에 의해서 환원되면서 질소와 반응하여 식(3)에 따라  $\beta$ -Sialon이 생성된다.



이때 함께 생겨나는  $\text{SiO}_2$ 와 원료중에 포함되어 있는  $\alpha$ -Quartz는 Graphite 및 질소와 반응하여 식(4)에 따라  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 생성되며



여기서 생성된  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 식(3)에서 생성된  $\beta$ -Sialon과 반응하여 Z 값이 차츰 감소하게 된다.

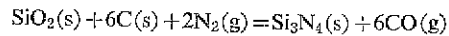
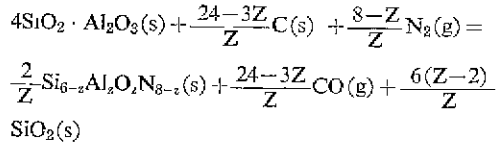
완도납석중의  $\text{SiO}_2$  : Graphite :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seed의 무게비를 1 : 1.2 : 0.1로 하여  $80\text{N}_2$ - $20\text{H}_2$  분위기 중에서  $1350^\circ\text{C}$ 로 하여 10시간 동안 가열한 다음 X선 회절분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모두  $\beta$ -Sialon과 소량의  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 만이 얻을 수 있었다. 따라서 완도납석에 탄소를  $\text{SiO}_2$ :C=1 : 1.2가 되도록 혼합하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 seed로 소량 첨가한 다음  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  분위기에서 10시간이상 가열하면 원하는  $\beta$ -Sialon을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

완도납석에 탄소를 혼입하고  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  분위기 중에서

$1350^\circ\text{C}$ 로 가열하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1)  $1350^\circ\text{C}$ ,  $80\text{N}_2$ - $20\text{H}_2$  분위기 중에서 5시간 가열했을 때  $\text{SiO}_2$  : C의 무게비가 1 : 1.2일 때  $\beta$ -Sialon의 생성량이 가장 컸다.
- 2) Seed로서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 첨가했을 때  $\beta$ -Sialon의 생성량이 증가되었다.
- 3) 완도납석으로부터  $\beta$ -Sialon의 생성반응은 다음과 같이 생각된다.



4) 알의 반응에서 생성된  $\beta$ -Sialon과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 다시 반응함으로써 Z의 값이 시간의 경과와 함께 점점 감소한다.

References

- 1) K. H. Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics" *J. Mater. Sci.*, **11** (6) 1135-1158 (1976).
- 2) K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **72**, 376-384 (1973).
- 3) N. E. Cother and P. Hodgson, "The Development of Sialon ceramics and their Engineering Applications" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **81**, 141-144 (1982).
- 4) K. D. Oh and K. J. KIM, "Studies on the Wando Pyrophyllite" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **7** (3) 7-14 (1970).
- 5) 이희수, 도기백, "요원원료학", 이공도서출판사, (1976.)
- 6) J. A. Mangles, "Effect of  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  Nitriding Atmospheres on the Properties of Reaction-Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ " *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7-8) 354-355 (1975).
- 7) D. Godfrey, "Proceedings of the British Ceramic Society" British Ceramic Society, No. 22, 1973.
- 8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" 5th Ed., Pergamon Press (1979).
- 9) S. Umabayashi and K. Kobayashi, " $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Solid Solution Prepared from Volcanic Ash and Al Powder in  $\text{N}_2$ " *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (9-10)

- 464 (1975).
- 10) H. Inoue, K. Komeya and A. Tsuge, "Synthesis of Silicon Nitride Powder from Silica Reduction" *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (12) c-205 (1982).
- 11) Y. Oyama, "Solid Solution in the System  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ " *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82** (7) 351-357 (1974).
- 12) L. J. Gauckler, J. Weiss, T. Y. Tien and G. Petzow, "Insolubility of Mg in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the System Al-Mg-Si-O-N" *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (9-10) 397-398 (1978).