

Al분말의 점화열을 이용한 Sialon분말 제조에 관한 연구

박 정 현·전 병 세*·이 은 창

연세대학교 공과대학 요업공학과

*경남대학교 공과대학 무기재료공학과

(1986년 1월 22일 접수)

A Study on the Fabrication of Sialon Powder through the Thermit Ignition

Jeong-Hyun Park, Byung-Sei Jun and Eun-Chang Lee

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei Univ.

*Dept. of Inorganic Materials Engineering Kyungnam Univ.

(Received 22 January, 1986)

ABSTRACT

The mixture of (opalit+Al) powder was ignited by electric shock for the preparation of sialon powder by changing the contents of Al.

The formation reaction of sialon was investigated by heating the specimens of ignited mixture (opalit+Al) in nitrogen atmosphere at various temperature.

The phases existing in the specimens nitrided between 1400 and 1600°C were found β -sialon, 15R-sialon, Al_2O_3 and AlN, but the mixture of β -sialon and 15R-sialon was finally acquired by heating the ignited mixture of (Al 50%+opalit) at 1750°C for 3 hours in nitrogen atmosphere.

1. 서 론

요업재료는 그것이 갖고있는 특성으로 인해 고온 구조 재료로서의 응용이 기대되며 그 일환으로 질화물에 대한 연구가 최근들어 활발히 진행되어 왔다.

그 중에서도 질화규소와 sialon은 고온강도, 열충격 저항성, 산화 저항성등의 고온물성이 우수하여¹⁻³⁾ gas turbine, 디젤엔진 등으로의 이용에 적합한 것으로 기대되고 있다.⁴⁾

sialon은 조성상 Al_2O_3 를 함유하는데, Al_2O_3 는 Al의 산화에 의해 공급이 가능하며 특히 aluminium은 산화반응시에 많은 열량을 방출한다.

본 연구에서는 이 열량을 sialon제조에 이용하기 위해 SiO_2 와 Al의 혼합물을 전기 충격에 의해 점화

하였으며, 점화된 원료를 여러 조건에서 질화함으로써 Al함량 변화에 따른 sialon 합성 정도의 차이를 비교하고, 이에 따른 반응기구를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 Al분말(독일산 ECKA 91/011)은 순도 99.5%, 입도 300~63 μ m이고, SiO_2 공급원으로 사용된 opalit의 화학조성은 Table 1과 같으며 결정학적으로 무정질이다. 점화시키려고 하는 opalit와 Al의 혼합물을 각각 무게비 70:30, 60:40, 50:50, 40:60으로 조합하여 30분간 혼합한 후 흑연 도가니에 넣고 Al주위의 Al_2O_3 층을 제거하여 방전효과를 높이기 위해 800°C 까지 예열하였다. 이 온도에서 carbon봉을 전원에 연결하여 방전에 의

Table 1. Chemical Composition of Opalite

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	SrO
wt%	93.6	2.68	0.77	0.34	0.08	0.08
Component	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	BaO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃
wt%	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03

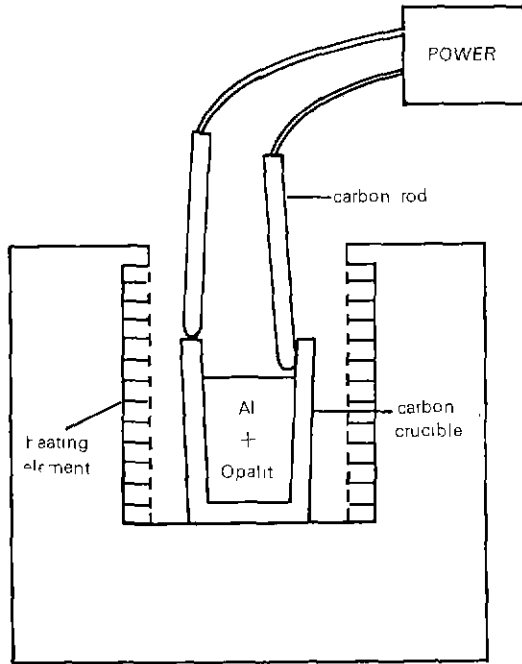


Fig. 1. Apparatus for preparing of starting materials.

해 점화하였으며 냉각후 이 원료를 200mesh로 체가름하여 출발물질로 사용하였다. 출발물질 제조에 사용된 장치는 Fig.1과 같다.

각 조성의 출발물질을 지름 11.2mm의 경화강 mold로 500kg/cm²의 압력을 가하여 pellet형으로 제조하였다. 이 시편을 alumina boat에 넣어 전기로 중앙에 위치하였다. 질화반응시에 질소기체의 유량은 5cc/sec로 고정하였고, 승온속도는 250°C/hr로 조절하여 1400~1850°C에서 일정시간 동안 반응시킨 후 상온까지 로냉하였다.

1400~1450°C까지는 SiC를 발열체로 하는 관상 전기로를, 1600~1850°C까지는 흑연 저항로를 사용하였으며, Pt·Rh 40% - Pt·Rh 20% 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다. 소성하여 얻은 반응 생성

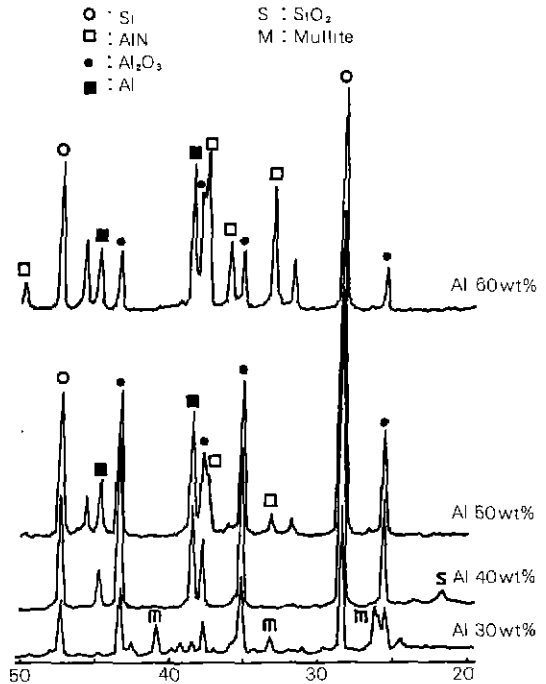


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ignited powder of (Al+opalite) with different composition.

물을 X-선 회절분석하여 상변화를 관찰하였으며, STEM (Hitachi H-600 model)을 사용하여 시편의 미세구조와 입자모양, 크기등을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al 첨가량 변화에 따른 환원성 비교

점화된 시편의 Al함량에 따른 상변화는 Fig. 2와 같다. 전 조성에서 Si와 Al₂O₃가 주성분을 이루나 SiO₂ : Al (60 : 40 wt%)를 기준으로 상변화에 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, Al분말을 40wt% 미만으로 첨가하였을 경우에는 SiO₂의 일부가 환원되지 않고 잔존하여 Al₂O₃와의 반응에 의해 mullite를 형성하였으며 이때 mullite 형성에 필요한 활성화 에너지는 Al분말의 산화시에 방출되는 열량에 의해 충

a : Al₂O₃
 b : beta Si₃N₄ S. S.
 n : AlN
 r : 15R sialon
 s : Si

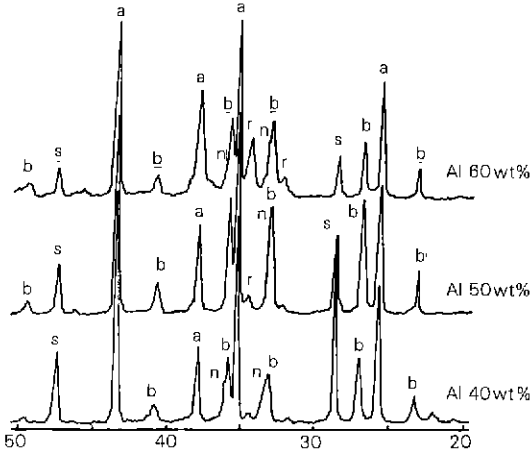


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of each specimens nitrided at 1400 °C for 10 hrs.

a : Al₂O₃
 b : beta Si₃N₄ S. S.
 n : AlN
 r : 15R sialon
 s : Si

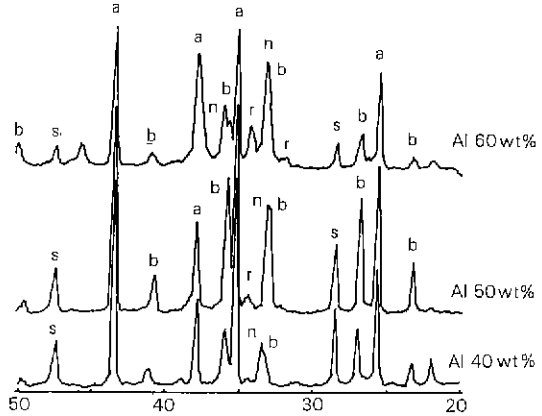
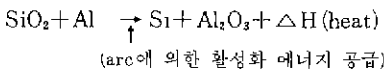


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of each specimens nitrided at 1450 °C for 10 hrs.

죽되었으리라 생각된다. Al분말을 40wt% 이상 첨가하면 SiO₂가 거의 환원되어 Si와 Al₂O₃가 주상을 이루고 과잉의 Al은 대기중의 N₂와 반응하여 AlN을 형성하였는데 이러한 현상은 Al첨가량이 증가할수록 두드러지게 나타났다.

위의 실험결과를 근거로 환원반응기구를 살펴보면



의 과정에서 방출된 ΔH로 인해 과잉의 Al이 대기중의 N₂와 반응하여 AlN을 형성하는 것으로 생각되며 이와 동시에 Al₂O₃의 생성 가능성도 배제할 수 없다. 이론적으로 SiO₂를 전량 환원시키는데 필요한 Al양은 반응식에 의해



mole비 3SiO₂ : 4Al (62.5 : 37.5 wt%)이나, 실제로 이론치보다 많은 양의 Al이 요구되는 이유는 Al 입자는 폭발을 방지하기 위해 미세한 Al₂O₃로 코팅되어 있을 뿐만 아니라 예열온도인 800°C에서 Al의 용융으로 응집을 일으키므로 접촉면적이 감소하여 SiO₂를 충분히 환원시키지 못하는 것으로 생각되며 Umabayashi 등도⁵⁾ siliceous sand와 Al과의 실험에

서 비슷한 결과를 보고한 바 있다.

3.2 Al 함량 변화와 온도에 따른 질화반응의 비교

3.2. a Al 함량 변화의 영향

1400°C에서 10시간 소성한 시편의 X-선 회절분석 결과를 Fig.3에 나타내었다. 이 경우 주상은 Al₂O₃와 β-sialon이지만 AlN과 15R-sialon, 미반응 Si등도 존재하였다. Al함량이 증가함에 따라 15R-sialon의 생성이 증가하였는데, 이것은 잔존하던 Al이 질소와 반응하여 AlN을 형성하고 나서 Si, Al₂O₃등과 반응하여 15R-sialon을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.²⁾

Fig.4는 1450°C에서 10시간 소성한 시편의 회절결과를 나타낸 것인데 1400°C와는 거의 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다.

Fig.3,4에서 나타난 바와같이 다른 조성에 비해 Al50%의 경우 Al₂O₃에 대한 β-sialon의 상대적인 생성량이 크고 Si의 반응성도 좋았다.

따라서 Al50%의 조성을 선택하여 계속 실험하였다.

3.2. b 소성온도 변화의 영향(Al50%의 경우)

Fig.5에 나타낸 바와 같이 1400, 1450°C에서 20

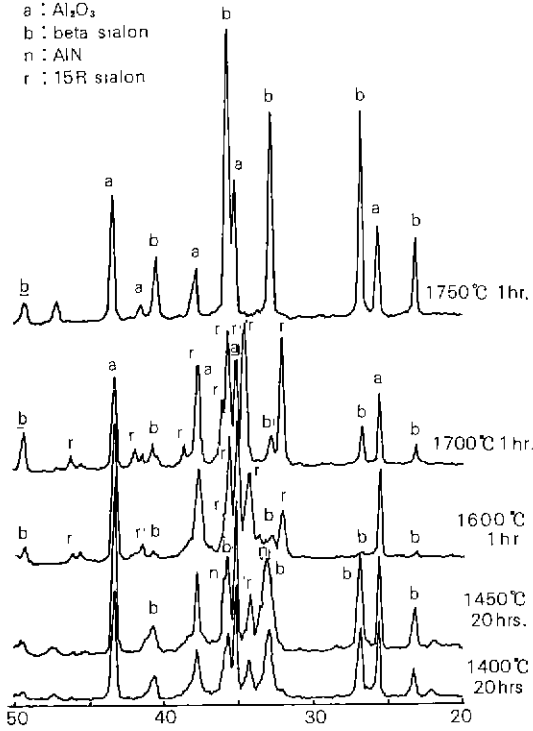


Fig. 5. X-ray diffraction patterns after nitridation of ignited powder of Al 50wt%

시간 소성하면 Si는 거의 반응하여 사라지고, 1600~1750°C에서 1시간 소성하여도 Si는 X-선 회절로 확인되지 않을 만큼 거의 반응했음을 알 수 있다.

1600°C까지는 Al₂O₃와 β-sialon, AlN, 15R-sialon 등이 존재하였으나 1700°C에서 AlN이 사라지고, 다시 1750°C에서 15R-sialon도 존재하지 않았다.

그러나 1750°C에서 1시간 소성하여도 Al₂O₃는 β-sialon으로 흡수되지 않고 여전히 존재함을 알 수 있다. Fig. 6은 1750°C에서 3시간, 1850°C에서 1시간 반응시킨 시편의 X-선 회절 분석 결과이다.

그림에서 보는 바와 같이 1750°C에서 3시간 동안 반응시킨 결과 Al₂O₃는 X-선 회절로 확인되지 않을 만큼 반응하였으며, 1750°C, 1시간 소성의 경우에는 나타나지 않았던 15R-sialon이 존재하였다.

또한, 1850°C에서 1시간 소성한 경우에도 Al₂O₃는 확인되지 않았으나 15R-sialon이 주상으로 존재하였으며, AlN도 존재함을 알 수 있다.

이것은 β-sialon과 15R-sialon의 분해와 관계가 있는 것으로 그 반응을 다음과 같이 생각할 수 있다.

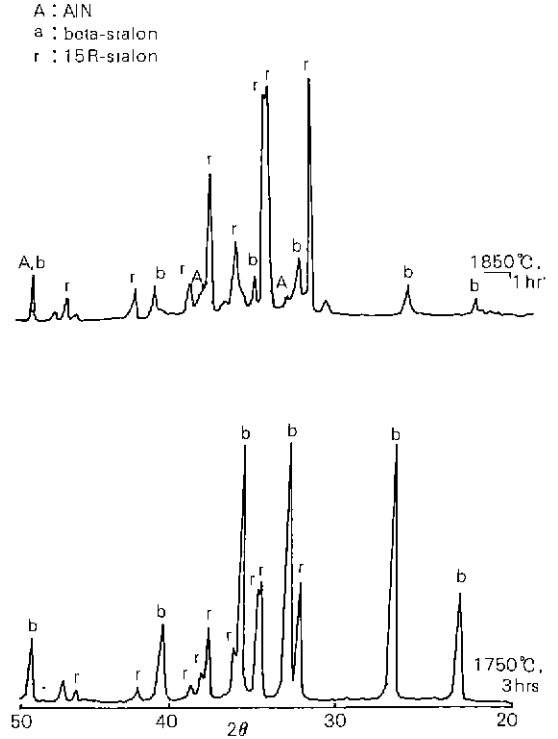
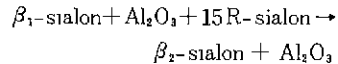
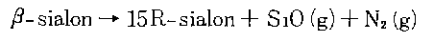


Fig. 6. X-ray diffraction patterns after nitridation of ignited powder of Al 50wt%

즉, 1750°C, 1시간의 경우



으로 형성된 β-sialon이 반응시간의 증가에 따라



으로 분해되고⁶⁻⁷⁾ 반응온도가 1850°C로 증가함에 따라 분해반응이 더욱 활발히 진행되는 것으로 생각된다.

3.3 전자현미경 관찰

각 온도에서 소성한 시편의 표면미세구조를 SEM을 통해 관찰하였으며 이것을 Fig. 7에 나타내었다.

전 온도 범위에서 β-sialon으로 추정되는 침상이 존재하며, 저온에서는 다공성의 조직이 온도증가에 따라 결정성장됨을 알 수 있다.

각각 1750°C, 3hr과 1850°C 1hr 동안 소성한 시편의 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었는데, 소성조건에 따라 입자모양과 크기에 별다른 차이를 나타내지 않았다.

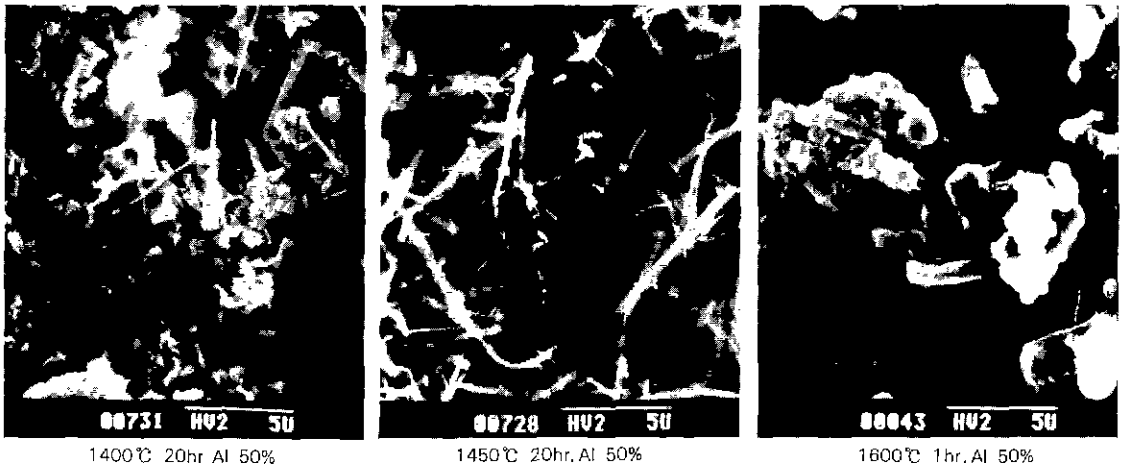


Fig. 7. SEM photographs after nitridation of Ign. (Al 50% + opalit) specimens.

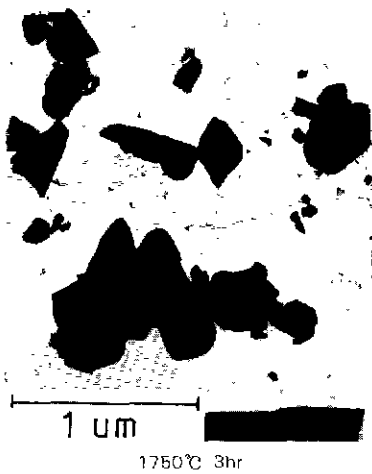


Fig. 8. TEM photographs after nitridation of Ign. (Al 50 wt%) specimens.

4. 결 론

SiO₂에 Al분말을 혼합하여 전기충격에 의해 환원 1400~1850℃에서 질화시킨 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al분말의 점화를 이용하여 SiO₂를 환원, 질화 함으로써 sialon분말을 제조하였다.

(2) 환원반응에는 이론치보다 많은 양의 Al이 요구되며, 특히 Al40 wt% 미만의 경우에는 미환원 SiO₂가 존재하였다.

(3) 환원에 의해 생긴 Si의 반응성은 Al50%의 경우에 가장 좋았으며 상대적으로 β-sialon의 생성량도 Al50%의 경우 가장 많았다.

REFERENCE

1. L. J. Gauckler, S. Prietzel, G. Bodemer and G. Petzow, "Some Properties of β -Si_{3-x}Al_xO_x-N_{1-x}", Presented at NATO-ASI Nitrogen Ceramics Centurbury, Eng. Aug. (1976).
2. K. H. Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **11** (6) 1135-1158 (1976).
3. W. J. Arrol, "The Sialons-Properties and Fabrication", *Ceramics for High-Performance Applications*, Ed. by J. J. Burke. (1974).
4. M. L. Torti, R. A. Alliegro, D. W. Richerson, M. E. Washburn and G. Q. Weaver, "Silicon Nitride and Silicon Carbide for High-temperature Engineering Applications", *Proceedings of the British Ceramic Society*. No. 22. 129 (1973).
5. S. Umebayashi and K. Kobayashi, "The Observation of Reaction Process between Siliceous Sand and Al in N₂ Atmosphere by Thermobalance", *Yogyo-Kyokai-shi*, **86** (10) 449-457 (1978).
6. M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β -sialon by Reaction Sintering", *J. Mat. Sci.* **14**, 2309-2316 (1979)
7. M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, "Thermal Decomposition Reaction of Sialon", *Yogyo-KyoKai-Shi* **88** (1) 41-46 (1980).