

AlN-SiO₂-Al₂O₃계로부터 AlN-Polytypes의 제조

박용갑 · 장병국

쌍용중앙연구소

(1988년 9월 16일 접수)

Synthesis of AlN-Polytypes from AlN-SiO₂-Al₂O₃ System

Yong-Kap Park and Byung-Koog Jang

Ssangyong Research Center

(Received September 16, 1988)

요 약

AlN-SiO₂-Al₂O₃계로부터 AlN-polytypes (15 R, 21 R)을 제조하기 위해 A 조성 (AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.3/0.05, 몰비)과 B 조성 (AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.2/0.05, 몰비)을 사용하여 1750°C~1900°C의 온도 범위내에 질소분위기하에서 고온 질화 반응시켜 15 R, 21 R의 AlN-polytypes를 제조하였다. 반응 온도가 낮은 경우에는 15 R phase, 높은 경우에는 AlN phase가 주로 생성되었으며 1850°C에서 고온 질화 반응시킨 경우에는 A 조성은 15 R, B 조성은 21 R phase가 주 생성물이었다. 이때 생성된 반응체의 파단면은 다공성의 뼈대 구조를 나타내었다.

ABSTRACT

In order to synthesize AlN-polytypes from AlN-SiO₂-Al₂O₃ system, composition A (AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.3/0.05, mole ratio) and composition B (AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.2/0.05, mole ratio) were used. AlN-polytypes were produced by nitriding the mixture at 1750°C~1900°C under N₂ atmosphere.

For lower reaction temperature, 15 R phase was produced and in the case of higher reaction temperature, AlN phase was only produced. As each composition was heated at 1850°C in N₂ atmosphere, produced main phases were 15 R phase for composition A and 21 R phase for composition B respectively.

The fracture surfaces of produced reactants showed porous skeleton structure.

1. 서 론

AlN-polytypes은 Fig.1의 4 성분계 상태도¹⁾에서 AlN쪽에 위치하며 그 종류로는 8H를 비롯하여 15R, 12H, 21R, 27R 등 여러가지 type이 존재하고 각기 고용량이 다른 Si-Al-O-N계 화합물이며 결정구조는 AlN이 갖는 구조를 기본 구조로 하고 있다.

AlN-polytypes은 1975년 경에 Gauckler²⁾에 의해서 보고 되었으며 AlN과 유사한 구조를 가진 다형체로서 AlN보다는 화학적으로 안정하고 내열성이 우수하다. 이러한 AlN-polytypes가 sialon중에 고용되면 강도, 인성, 경도등이 증진되고 또한 물과의 반응성이 없으므로 slip casting 또는 spray drying 등의 원료 처리가 가능하다.^{3,4)} 또한 AlN-polytypes은 고온에서 Al-O-N계 및

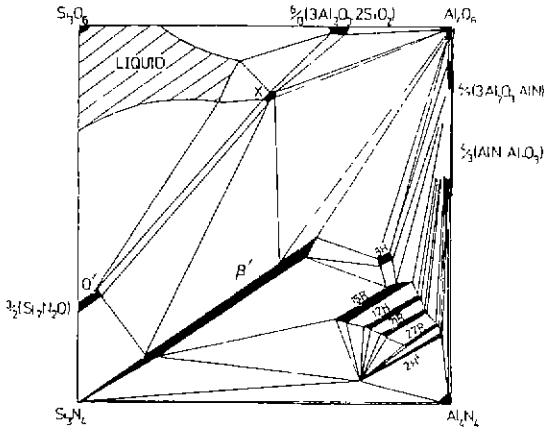


Fig. 1. Phase relationships in the Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN system at 1700°C (ref. 1)

M-Al-O-N 계 중에서 형성되는데 소결성이 좋지 않으므로 치밀화가 어렵고 또한 결정 구조가 서로 유사하기 때문에 단상의 AlN-polytypes 의 제조가 어렵다. AlN-polytypes 의 구조는 규칙성이 높고 AlN 에 SiO_2 등이 고용된 super-structure 이며 육방정(hexagonal) 또는 능면체(rhombohedral)의 단위 격자를 유지한다.^{5),6)}

Table 1 에는 여러가지 AlN-polytypes 에 대한 격자 상수를 나타내었다.^{7),8)}

Table 1. AlN-polytypes Lattice Parameter (ref. 7, 8)

M/X	Type	a(Å)	c(Å)	c/n(Å)
4/5	8 H	2.998	23.02	2.88
5/6	15 R	3.010	43.18	2.79
6/7	12 R	3.029	32.91	2.74
7/8	21 R	3.048	57.19	2.72
9/10	27 R	3.059	71.98	2.67
1/1	2 H	3.114	4.986	2.49

본 연구에서는 AlN-SiO₂-Al₂O₃계로부터 N₂분위기 하에서 21 R, 15 R 의 AlN-polytypes 를 제조 하였으며 질화 반응 온도에 의한 결정 생성상의 변화를 X-선 회절에 의하여 분석하였다.

2. 실험방법

2. 1 원료 및 성형

본 연구에서 사용한 AlN 분말은 평균입도가 $1.0\ \mu\text{m}$ 인

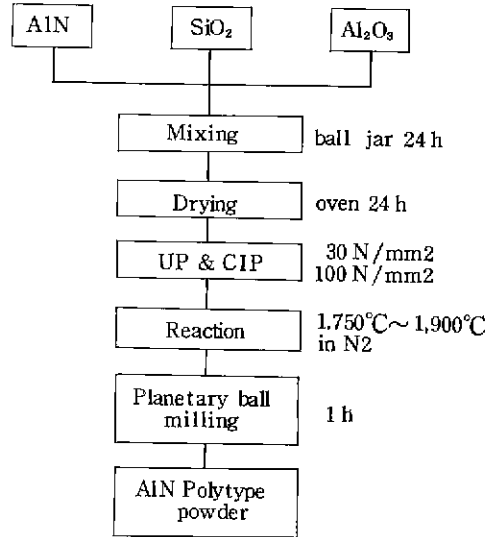


Fig. 2. Flow diagram of experimental process

고순도 분말이며 Al₂O₃, SiO₂는 평균입도가 각각 $0.4\ \mu\text{m}$, $0.8\ \mu\text{m}$ 인 분말을 사용하였다.

Fig. 2 에 전체적인 실험 공정을 나타내었으며 사용조성비는 A 조성(AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.3/0.05, 몰비)과 B 조성(AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.2/0.05, 몰비)으로 한 후에 탄올을 매질로 하여 alumina ball mill 에서 24 시간 균일하게 습식 혼합하였다. 혼합된 slurry 는 상온에서 건조시킨후 유발 분쇄하여 시편 크기가 $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$ 되도록 4 각 금형을 사용하여 $30\ \text{N/mm}^2$ 압력으로 일축 가압 성형을 한 다음 $100\ \text{N/mm}^2$ 의 압력으로 냉간 정수압 성형하였다.

2. 2 질화 반응 및 분말제조

질화 반응은 흑연 저항로에서 성형된 시편을 흑연 도가니에 넣고 Si₃N₄분말로 매몰한 후 질소 분위기하에서 행하였다. 승온 속도는 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 이며 질화 반응온도는 $1750^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 이었으며 반응 시간은 $0.5\ \text{hr} \sim 3\ \text{hr}$ 이었다.

질화 반응된 생성물은 유발에서 조분쇄한 다음에 planetary ball mill에서 2 차로 미분쇄하였다.

2. 3 반응 생성물 분석

반응 생성물의 결정상을 분석하기 위해서 X선 회절 장치(CuK α radiation Ni filter, 20 kV, 10 mA)를 사용하였으며 반응 생성물과 미분쇄된 분말은 SEM 을 통하여 미세 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 질화반응 조건에 의한 부피 밀도 및 기공율

성형체를 1750°C~1900°C에서 2시간 고온 반응시킨 후 질화된 정도를 분석하기 위해서 밀도와 겉보기 기공율의 결과를 Fig.3 과 Fig.4 에 각각 나타내었다.

AlN-polypes 의 결정 구조상 정확한 이론 밀도를 구하기가 어렵기 때문⁸⁾에 질화 반응체에서 측정된 부피 밀도 값을 그대로 이용하여 분석하였다. Fig.3 에서 보면 밀도 값은 1800°C 부근에서 최대치를 나타내다가 온도가 상승

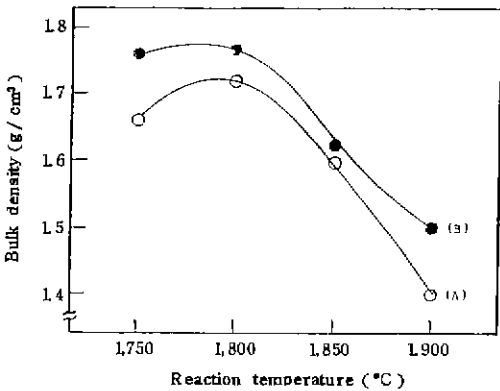


Fig. 3. Bulk density of AlN polytype vs. reaction temperature for sample heated for 2 hr. composition (A) AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.3/0.05(mole ratio) (B) AlN/SiO₂/Al₂O₃= 1/0.2/ 0.05(mole ratio)

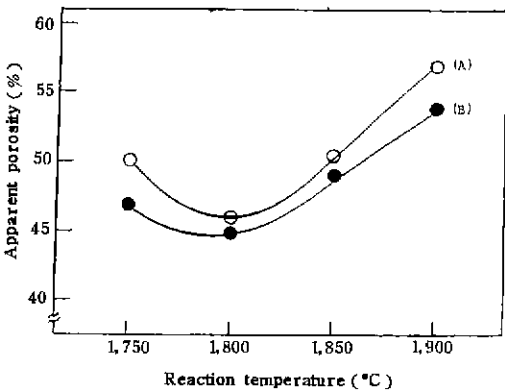


Fig. 4. Apparent porosity of AlN polytypes vs. reaction temperature

함에 따라서 상당히 감소함을 보여 주고 있다. 이는 반응 온도가 높아짐에 따라서 SiO₂가 부분적으로 증발된 것으로 고려된다. Fig.4 의 결과에서 겉보기 기공율은 45%이상으로 매우 다공성임을 보여주고 있다. 이것은 AlN-polytypes 가 소결이 어렵기 때문에 치밀화를 이룩하기가 힘들다는 연구 보고³⁾와 일치한다. 기공율은 1800°C에서 최대의 값을 나타내고 있으며 1850°C 이상에서는 기공율이 증가하는 양상을 보여 주고 있다.

여기서 (A)조성보다는 (B)조성이 기공율이 적은 상태를 나타내고 있는데 이것은 조성 분포에서 (B)의 경우가 (A)보다 SiO₂함량이 적기 때문이며 온도가 고온으로 상승함에 따라 AlN 도 분해될 것으로 예상되지만 SiO₂의 분해 증발이 더 심한 것으로 고려된다. Fig.5는 1850°C의 온도에서 반응 시간에 따른 질화 반응의 결과를 나타낸 것이다.

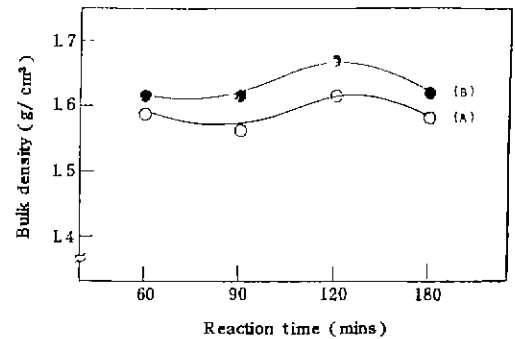


Fig. 5. Bulk density of AlN polytype vs. reaction time for sample heated at 1,850°C in N₂

반응 시간이 120분에서 최대의 밀도값을 나타내고 있다. 60~90분에서 밀도값이 작은 것은 AlN-polytypes 가 생성되는 과정에서 반응 시간이 불충분하기 때문인 것으로 고려되며 180분에서의 밀도 저하는 반응시간이 길어짐에 따라서 질화 반응체의 무게 감량에 기인한 것으로 고려된다.

3. 2 생성 결정상 분석

AlN-polytypes 제조 경우에 (A), (B) 조성에 대한 반응 생성물의 결정상들은 X선 회절분석에 의해서 나타난 peak의 상대 강도를 측정하여 Fig.6 과 7에 각각 나타내었다.

Fig.6 과 7에서 반응 생성상은 반응 온도에 매우 민감

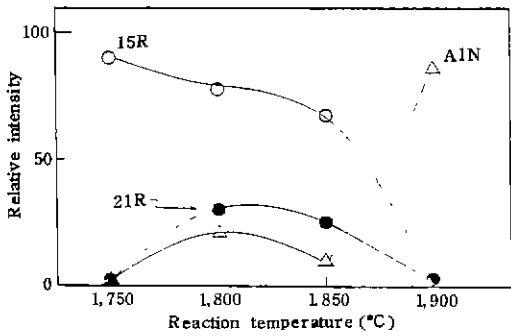


Fig. 6. Relation between reaction temperature and relative intensity of X-ray diffraction for sample (composition A) heated for 2 hr, in N_2

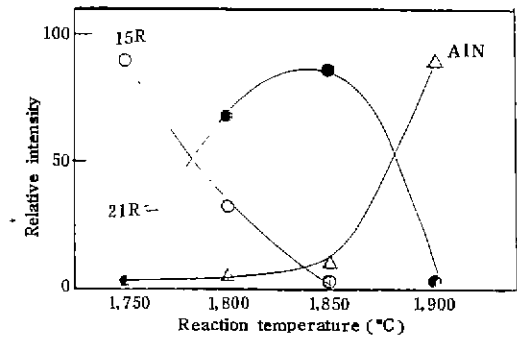
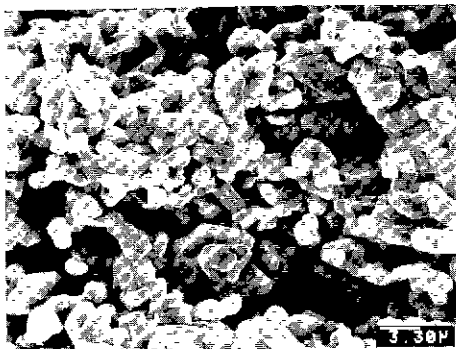


Fig. 7. Relation between reaction temperature and relative intensity of X-ray diffraction for sample (composition B) heated for 2 hr, in N_2

함을 보여 주고 있으며 이는 AlN-polytypes 가 다형체의 층상 구조를 이룬 규칙성이 높은 super-structure 이기 때문인 것으로 고려된다.^{7),8)}

1750°C에서는 (A), (B), 두 조성이 모두 AlN-polytypes 중에서 15 R 만이 존재하다가 1800°C~1850°C 범위에서는 21 R 과 15 R 이 같이 존재하며 1900°C 이상에



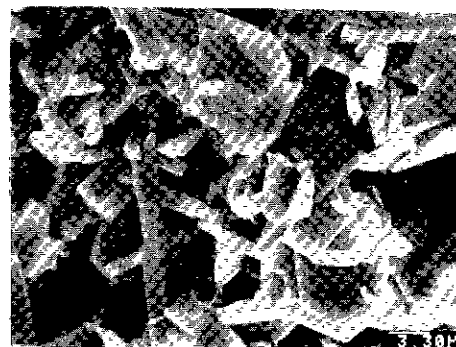
(a)



(b)



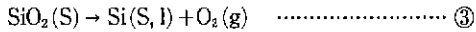
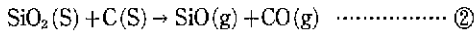
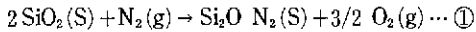
(c)



(d)

Fig. 8. SEM photographs of the fracture surface of AlN polytypes for sample (composition A) heated at 2 hr in N_2 , temperature. (A) 1,750°C (B) 1,800°C (C) 1,850°C (D) 1,900°C

서는 AlN만이 존재하였다. 이런 결과로부터 21R에 비해서 15R은 질화 반응 온도가 낮은 영역에서 안정하며 1900°C에서 AlN만이 존재하는 것은 반응중에 SiO₂의 분해 증발에 의한 것으로 생각되며 이때의 질화 반응에 무게 감량이 많았으며 이러한 무게 감량은 다음의 반응식에 의해서 진행될 것으로 추정된다.⁹⁾



②반응식에서 탄소의 출처는 시편을 담는 용기를 흑연 도가니를 사용하였기 때문이다.

결론적으로 15R phase는 온도가 낮고 SiO₂의 함량이 많을수록, 21R phase는 보다 온도가 높고 SiO₂의 함량이 작은 조건에서 잘 생성되는 것을 알 수 있다.

이런 이유는 Fig.1의 상태도에서 나타난 바와 같이 21R phase가 AlN쪽에 가까운 점으로 미루어 이해할 수 있다.

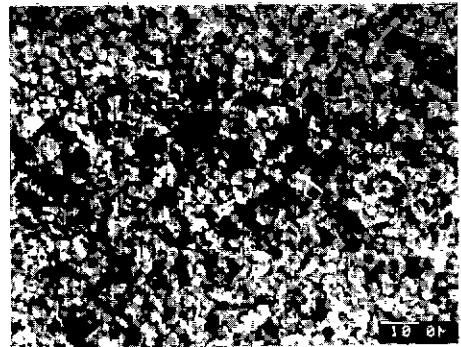
한편 1800°C~1850°C에서 AlN peak가 소량 탐지되는 이유는 조성중에서 SiO₂가 일부 분해 증발되고 나머지는 AlN에 고용되어 들어 갔기 때문에 증발된 부분만큼 AlN-polytypes를 만들기 위한 SiO₂가 부족하기 때문에 AlN이 남아 있는 것이다.

3. 2 미세구조

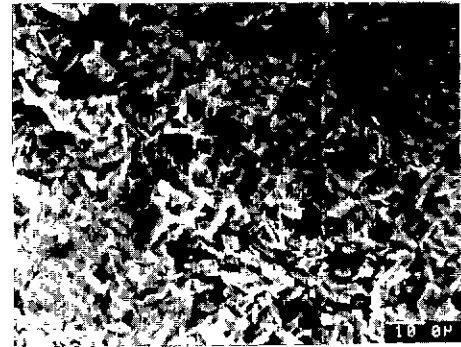
질화 반응체의 미세 구조를 관찰하기 위해서 Fig.8은 각각의 반응 온도에서 나타난 생성물의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. Fig.8에서 (A)의 경우는 입자가 작은 판상의 구조를 보여주고 있으며 온도가 상승할수록 입자는 성장된 판상 구조를 나타내며 매우 다공성인 구조를 하고 있다.^{10,11)}

이러한 미세구조 결과는 Fig.4의 기공율이 큰 이유를 잘 나타내 주고 있다. 이러한 다공성인 AlN-polytypes를 치밀화시키기 위해서는 소결 조제로서 Y₂O₃를 소량 첨가하여 1850°C 이상으로 고온에서 소결하거나 또는 더욱 치밀화시키기 위해서 일차 소결후 2차로 고온 가압 소결(hot-pressing)하는 연구도 진행되고 있다. 이러한 소결체들은 미세 구조의 이방성에 따라서 높은 강도값을 나타낸다.^{10,11)}

Fig.9는 (A)조성을 1850°C에서 질화반응 시간에 따른 반응체의 미세구조 결과이다. (A)는 질화반응시간이 30분인 경우로 입자가 작은 상태로 판상 구조가 덜 발달된



(a)



(b)

Fig.9. SEM photographs of the fracture surface of AlN polytypes for sample (composition A) heated at 1,850°C in N₂ heating time. (A) 30 min (B) 180 min

상태를 보여 주고 있는 반면에 (B)는 반응 시간이 180분인 경우로서 판상의 구조가 잘 발달된 상태를 나타내 주고 있다. (A) 및 (B)조성을 1850°C에서 2시간 질화반응시킨 반응체를 분말로 하기 위해서 planetary ball mill에서 1시간 정도 미분쇄한 결과 평균 입도가 1.0 μm 이하의 분말을 얻을 수가 있었다.

4. 결 론

AlN-polytypes를 제조하기 위해서 AlN-SiO₂-Al₂O₃계로 부터 각각의 조성에 따라 1750°C~1900°C에서 질소분위기하에서 질화 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) AlN/SiO₂/Al₂O₃=1/0.3/0.05(몰비)인 조성의 경우는 1800°C~1850°C 온도 범위에서 15R phase가 주로 생

성되었으며 $\text{AlN}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1/0.2/0.05$ (몰비)인 조성은 21 R phase 가 주된 상이었다.

(2) 1750°C~1900°C의 질화 반응 온도범위에서 반응온도가 낮을 수록 15 R phase 가 많았으며 1900°C에서는 AlN 만이 존재하였다.

(3) 생성된 AlN-polytypes(21 R, 15 R)의 미세구조는 판상으로 다공성인 구조를 나타내었다.

REFERENCES

1. K. H. Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **11**(6), 1135-1158 (1976).
2. L. J. Gauckler and G. Petzow, "Contribution to the phase Diagram $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (7~8), 346 (1975).
3. K. Komeya and A. Tsuge, "Formation of AlN Polytype Ceramics and Some of Their Properties", *Yogyokyo-kai-Shi*, **89**(11) 615-620 (1981).
4. H. Schmid and M. Rühle, "Structure of Special grain boundaries in Sialon Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **19**(3) 615-628 (1984).
5. K. H. Jack, "The Sialons", *Mat. Res. Bull.*, Vol 13, 1327-1333 (1978).
6. D. P. Thompson, "Direct Observation of the Polytype Periodicities in the Be-Si-O-N System", *J. Mat. Sci., Letters*, **(13)** 217-219 (1978).
7. P. M. Johnson and A. Hendry, "The Microstructure of Hot-pressed Sialon Polytypes", *J. Mat. Sci.*, **(14)**, 2439-2445, (1979).
8. D. P. Thompson, "The Structural Characterization of Sialon Polytypoids", *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. F. L. Riley p 61-74 (1983).
9. JANAF Thermochemical Tables 2nd ed. NBS Ref Data (Nat. Bur Stand, Washington, D.C.) (1971).
10. K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge, "Role of Y_2O_3 and SiO_2 Additions in Sintering of AlN", *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (9) 411-412 (1974).
11. K. Komeya and H. Inoue, "Influence of Fibrous Aluminum Nitride on Strength of Sintered AlN- Y_2O_3 ", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **70** (3) 107-113 (1971).