

## 가정용 전자렌지를 사용한 천연규석분말과 Al분말 성형체로 부터 사이알론상 합성에 관한 연구

안 주 삼

요업기술원 정밀요업과  
(1996년 8월 1일 접수)

### The Sialon Synthesis from Natural Silica and Al Powder Mixture by Using Home-style Microwave Oven

Zou S. Ahn

Fine Ceramic Div. Institute of Ceramic Technology  
(Received August 1, 1996)

#### 요 약

가정용 전자 렌지를 사용하여,  $\text{SiO}_2$ -Al 분말 성형체로 이루어진 시편을 질화분위기에서 점화시켰다. 연소과대가 전파되면서 미반응물없이 Si와 AlN와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 석출하였으며, 냉각과정을 거치지 않고 곧바로 석출물들이 마이크로 파를 흡수하여 고온에서 가열되어서 사이알론상을 합성하였다. 전지렌지안에서  $\text{SiO}_2$ -Al 분말성형체로부터 사이알론상들의 합성율은 일반적인 로내에서의 합성율보다 높았고, 공정시간이 불과 1시간내외에 이어서 에너지와 제조 경비를 절약할 수 있었다.

#### ABSTRACT

In home-style microwave oven, silica-Al powder mixture was ignited among pellets and combustion wave-front propagated to produce Si+AlN+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  as resultant phases under  $\text{N}_2$  atmosphere. Without cooling procedure the resultant phases of Si+AlN+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  continously absorbed microwave and were heated to be synthesized into sialon phases. This synthesis rate of sialon phases from silica-Al powder mixture in home-style microwave oven was higher than that in conventional furnace, and total processing time was around 1 hour, which could save energy and cost.

**Key words :** Microwave, SHS, Sialon, Synthesis

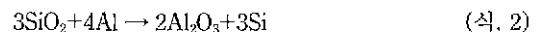
#### 1. 서 론

사이알론은 열충격 저항성, 화학적 안정성, 산화 저항성 등이 양호한 물질로 알려져 있으며 내열고온재료로 유망시 되고 있는 재료중의 하나이다. 사이알론 합성법 중에서 가장 경제적인 방법의 하나로 값싼 천연산 규석 분말을 Al 분말과 함께 사용한 경우<sup>1)</sup>가 보고된 바 있다.

마이크로파는 물질에 따라서 여러가지 다른 양상으로 물질과 반응한다. 일반적으로 금속은 마이크로파를 반사시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 금속도 어느 정도의 전기전도도를 갖고 있기 때문에, 다음과 같은 식에 의해 마이크로파의 전기장이 표면에서  $1/2e$  로 되는 지점인 피부깊이(skin depth)까지 마이크로파가 침투하여 흡수된다. 피부깊이( $\delta$ )는 다음식으로 표시된다.

$$\delta = (\rho / (\pi \mu f))^{1/2} \quad (\text{식. 1})$$

여기서  $\rho$ 는 전기저항도(ohm meter)이고  $f$ 는 주파수,  $\mu$ 는 유전율이다. 마이크로파가 피부깊이까지는 침투하여 흡수되므로 금속을 피부깊이만한 크기의 분말로 만들면 마이크로파가 이 금속분말들을 통과, 흡수되어지므로 이 Al분말을 가열시킬 수 있게 된다. 그러므로 이 Al 분말을 천연규석 분말과 혼합하여 시편을 만들면 발열을 시킬 수 있게 된다. Al-천연규석분말 혼합체를 고온으로 가열시키면 다음과 같은 탄열환원반응이 일어난다.



또한 마이크로파는 치밀화의 활성화에너지<sup>2)</sup>를 낮추고 확산율을 증가시킨다고 보고되었으<sup>3)</sup> 반응속도를 높여

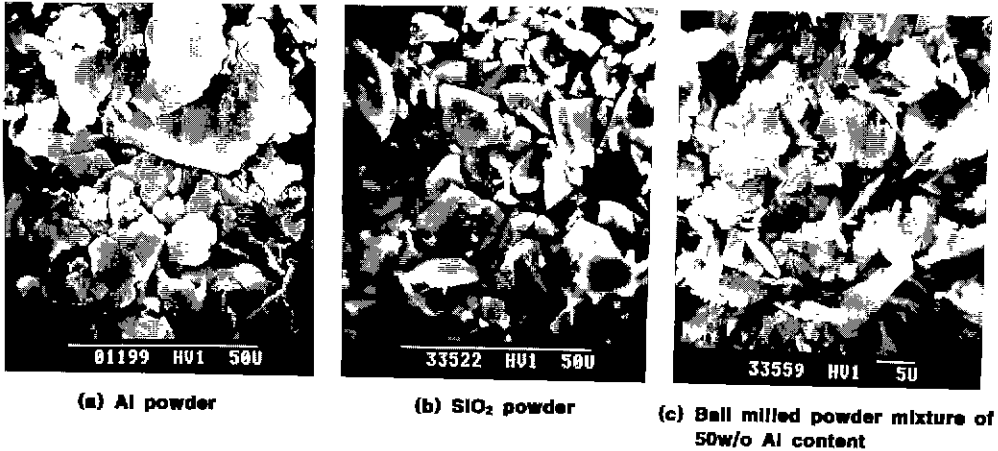


Fig. 1. SEM photographs of starting powder.

준다고 알려져 왔다.

연소합성반응은 필라멘트 점화, 레이저 점화등의 방법으로 점화될 수 있다.<sup>4)</sup> 본 실험에서는 Al-천연규석분말 성형체를 마이크로파로 점화시켜 연소합성반응을 하여  $Al_2O_3$ , AlN 와 Si를 석출하였으며, 마이크로파 장내에서 이 Al-천연규석분말 성형체를 연소합성반응시에 마이크로파가 어떠한 영향을 미쳤는지를 연구하고자 하였으며, 석출물로 나온 Si, AlN와  $Al_2O_3$ 를 냉각시키지 않고 질소 분위기 하에서 곧바로 가열시켰을 때의 합성결과와 통상적인 로내에서의 합성결과와 비교하여 보았다.

## 2. 실험

마이크로파 공정실험은 가정용 전자오븐(Gold Star, 2.45 GHz, 220 V, 1000 W)을 사용하여 질소 분위기에서 실행하였다. 이 실험에서 사용된 Al 분말은 시약급(99.9 weight% purity, Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)이고 평균입자의 크기는  $23 \mu m$  이고 판상 형태이다.  $SiO_2$  분말은 천연산 규석분말(경일화학)이며 98%의 순도와  $20 \mu m$ 의 평균입경을 가졌다. Fig. 1에서 이 출발시료의 SEM 사진을 볼 수있다. 질화규소는 Ube E-10 등급의 시약급 분말을 사용하였다. Al- $SiO_2$  분말 성형체에서 Al의 무게비는 40, 50, 60 w/o(weight%)이었고, 칭량후에 Al- $SiO_2$  분말 성형체를 알루미늄이나 볼로 24 시간동안 볼밀링하였다. 수화와 산화물 막기 위하여 혼합용매로는 에탄올을 사용하였다.

시료건조후에 지름이 18 mm인 원통형 틀에 분말을 2.5 g 넣고 1 ton의 입력으로 일축성형하였다. 매 실험시 2.5 g짜리 시편 4개를 단일 내화갑안에 수직으로 쌓아서 실험을 행하였다. 단일 내화갑의 구조는 턴테이블 위에

요업학회지

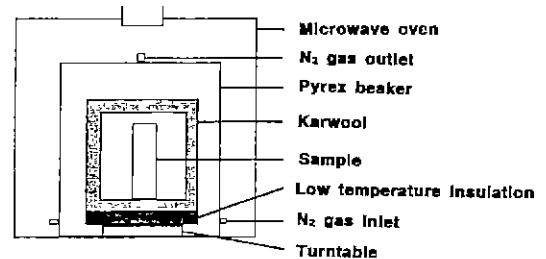


Fig. 2. Schematic diagram of insulation box and microwave cavity.

저온 단일벽돌을 깔고 그 위에 고온단열내화물(karwool)로 집을 지었으며(Fig. 2) 그 안에 시편을 넣었다. 온도 측정은 정면 내화물 중앙에 직경 8 mm의 구멍을 통하여 광학온도 측정계(Minolta Camera Co., TR-630A)로 측정하였고 이 구멍 크기는 흑체조건에 맞을 정도로 작았다. 온도를 조절하기 위해서 전압조절기로 입력전압을 조절하였다.

분위기를 조절하기 위해 큰 파이렉스 비이커를 Fig. 2에서와 같이 제작하여 사용하였다.  $N_2$  가스는 비이커 하단에 있는 3개의 흡입관을 통해 들어가서 비이커 윗쪽으로 빠져나가게 만들었고, 질화 공정중에 시편의 방향성을 피하기 위해 내화갑 자체가 비이커 안에서 회전하도록 설계되었다. 비이커 밑바닥에는 진공 밀폐제를 발랐다. 질소의 유출속도는 3 cc/sec이고 석출상은 XRD로 상분석 하였다.

## 3. 결과 및 토의

$SiO_2+Al$  분말 성형체로 만든 시편은 처음에는 Al 입

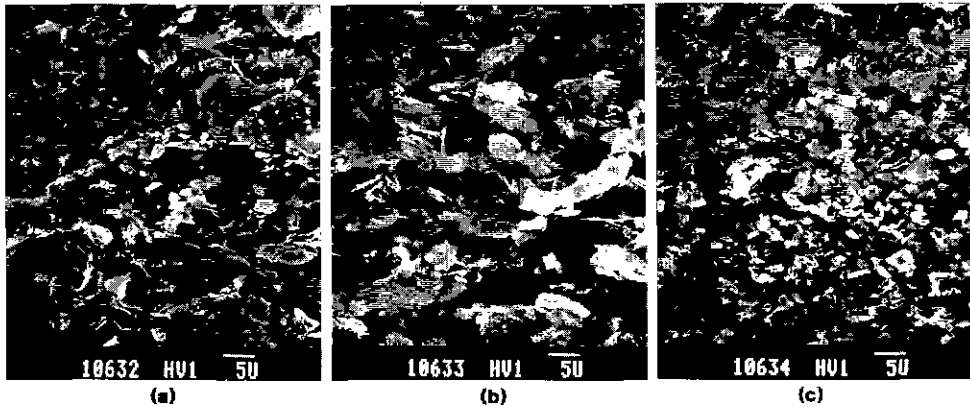


Fig. 3. SEM photographs of Al-SiO<sub>2</sub> powder (a) powder milled with mortar and pestle for 2 hours, (b) power ball-milled for 6 hours and (c) powder ball-milled for 24 hours.

자표면에 흐르는 ohmic 전류에 의해 가열된다. 이미 보고된 바와 같이<sup>5b)</sup> 시료분말의 특성과 성형압의 차이에 따라서 시편의 발열 거동에 차이가 있었다. 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> 조성을 가진 분말을 2시간 동안 유발질한 다음 시편을 성형하여 전자렌지 안에서 15분 동안 마이크로파를 조사하였을 때에는 시편이 전혀 점화되지 않았다. 그러나, 6시간 동안 불 밀링한 분말로 시편을 성형하였을 때는 마이크로파를 조사한지 5분만에 점화하였다. 24시간 동안 불 밀링한 시편은 마이크로파를 조사한지 불과 1분 30초만에 점화하였다. Fig. 3에서 보는바와 같이 불 밀링 시간이 길수록 분말의 입도가 작아졌음을 볼 때, 금속분말이 미세하면 미세할수록 마이크로파를 더욱 잘 흡수하여서 점화온도에 더 빨리 도달할 수 있음을 이 실험이 보여 주고 있다. 이전에 본 연구진에서 행한<sup>6)</sup> Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말혼합체 실험에서도 금속분말의 특성이 시편의 발열거동에 중요한 영향을 미쳤는데, 마이크로파를 이용한 SHS 공정 실험에서도 금속분말의 특성이 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서는 4개의 시편을 수직으로 쌓았으며, 점화는 항상 시편과 시편 사이에서 일어났다. 이것은 Al 입자가 판상이어서 성형압 때문에 Al 입자가 시편의 윗면과 아래면에서 서로 평행하게 배열하여서 시편의 윗면과 아래면 전체가 마치 금속판처럼 됨으로서 이 지점으로부터 아크가 발생했기 때문이라 생각한다. 점화후에는 시편의 윗면과 아래면에서부터 중앙으로 연소파대가 전파되었다. 이 시편을 마이크로파를 사용하지 않고 실온에서 전기 아크에 의해 점화시키면 매우 느린 spin-mode 연소파대가 전파되었으며 이연소파대도 전파되다가 시편중간에서 멈추어서 반응이 완료되지 못했다. Fig. 4-a에서 보는 바와 같이 물질의 마이크로파 흡수능력( $\tan\delta$ )은 온도가 높아지면 높아질수록 거의 지수 합

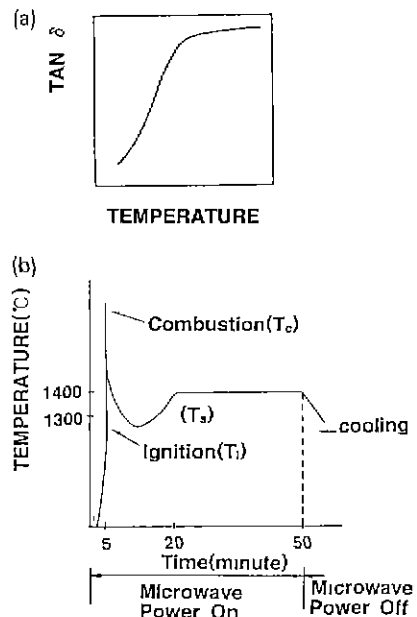


Fig. 4. (a) Qualitative representation of absorption of microwave energy versus temperature and (b) temperature versus time relationship.

수직으로 증가하게 되고 바로 전파대 앞부분의 온도는 열전도에 의해 온도가 상당히 높아짐으로 마이크로파 흡수능력( $\tan\delta$ )이 높아지게 되어서 마이크로파를 매우 잘 흡수하게 됨으로 이 부분의 온도가 더 높아지게 됨으로서 마치 화학로에서 화학반응에 의해 시료의 온도가 높아진 것처럼 반응이 진행되어 Fig. 5-a와 같이 XRD상으로 미반응물없이 석출물인 Si와 AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성음을 볼 수 있었다. 그러므로 마이크로파공정은 화학로에서와 같이 비싼 연료를 사용할 필요가 없고 또 매 실

힘마다 연료를 새로이 갈아주는 공정이 필요 없으므로 마이크로파에 의한 SHS 공정은 화학로에 의한 SHS 공정보다 간편하고 비용을 절감시킬 수 있었다. Fig. 4-b에서 보는 바와 같이 점화( $T_1$ )가 시작된 다음에는 SHS 반응에 의하여 온도가 더 높아지므로 마이크로파를 더욱 더 잘 흡수하여 반응이 끝난 부분의 온도( $T_2$ )가 점화 온도( $T_1$ )보다 더 높아지게 된다. 그리고 연소합성 반응이 끝난 다음에도 시편의 온도가 높으므로 시편자체가 마이크로파를 흡수할 수 있기 때문에, 시편을 계속해서 고온으로 유지시킬 수 있게 된다. 그러나 화학로를 사용한 경우에는 연소파대가 지나간 다음에는 시편의 온도가 급격히 내려감으로 전술한 바와같은 마이크로파에 의한 온도 유지는 기대할 수 없다. 본 실험에서는 바로 이런 마이크로파 공정의 장점을 이용하여 반응물인 Si+

AlN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 상온으로 냉각시킬 필요없이 곧바로 질화 온도(1300°C) 이상으로 시편온도를 유지시켜서 Table 1과 Table 2에서 보는 바와 같이 사이알론상을 합성할 수 있었다. 이처럼 마이크로파 공정은 성형한 시편의 연소합성과 질화공정을 한단계공정(one step processing)으로 가능하게 하였다.

연소합성 반응시에 휘스커가 시편의 표면에 형성됨을 볼 수 있었으며, 특히 입력전압이 낮고(180V) 아크-점화시 연소합성 온도가 낮을 경우 시편의 표면에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생겼음을 Fig. 5-b에서와 같이 XRD로 관찰할 수 있었다. 표면에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생긴 이유는 SHS 반응시의 고온으로 인해 Al이 증기화하여 표면에 축적되면서 산화되어서 생긴것으로 사료된다. 이 휘스커는 연소합성 온도가 높을 경우에는 시편내부와 같은 조성의 Si와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 휘스커가 생겼으며 질화시간이 길어짐에 따라 사이알론상과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등으로 전이되었으며 Fig. 5-c의 경우에는 1450°C에서 30분간 질화시킨뒤의 조성이다.

연소합성 반응이 일어날 때 연소파대가 진행되는 동안 연소파선(wavefront line)이 광학현미경의 해상도(resolution)의 크기보다도 작기 때문에 정확한 온도를 측정할 수 없었다. 그래서 연소합성온도를 육안으로 비교하였는데 어떤때에는 연소합성온도가 매우 높아 보였으며 광학온도측정계에도 1400°C이상으로 기록되는 경우가 있었다. Fig. 6의 경우에는 광학온도 측정계의 최고 순간 온도가 1600°C로 측정되었으며 반응이 시작된지 5분 후에 전원을 차단한 다음 XRD로 상분석한 결과인데 사이알론상이 형성되었음을 볼 수 있었다. 이와같이 어떤 경우에는 연소합성 반응온도가 매우 고온이 될 때가 있었는데, 광학온도 측정계의 측정한계로 인하여 이때의 온도를 측정하지 못했다. 어떤 때에 반응온도가 고온이 되는지는 알 수는 없었으나 대체로 입력전압이 높을 때와 마이크로파장내에서 아크 발생시의 온도가 높은 경우에 연소합성온도가 높았음을 관찰할 수 있었다.

Table 1은 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> 조성을 갖는 시

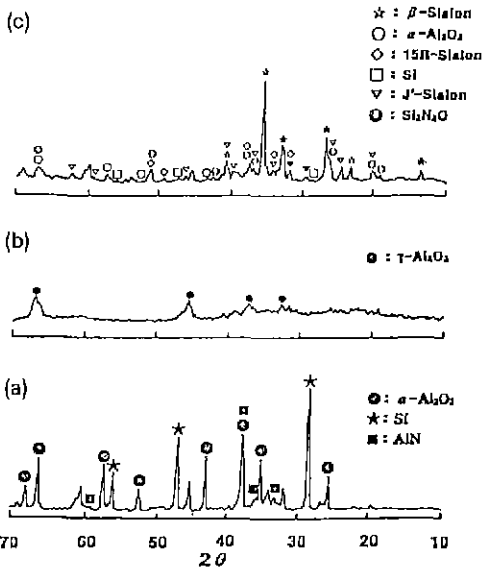


Fig. 5. XRD patterns of (a) products of SHS reaction. (b)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker formed on the surface of specimen, (c) which was nitrated at 1450°C for 30 minutes.

Table 1. Comparison of XRD Results between This Work and Other Work for 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> Specimen

Umebayashi <sup>1)</sup>	1400°C for 5 hours	$\beta$ -Sialon>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >AlN>15R-Sialon>>Si
This work	1400°C for 1 hour	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≠ $\beta$ -Sialon>15R-Sialon>Si≠AlN

Table 2. Comparison of XRD Results between When Microwave Was Used and When Conventional Furnace Was Used for 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub>+10 w/o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Specimen.

Conventional furnace case	1450°C for 4 hours	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≠ $\beta$ -Sialon
Microwave case	1450°C for 1 hour	$\beta$ -Sialon>15R-Sialon>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

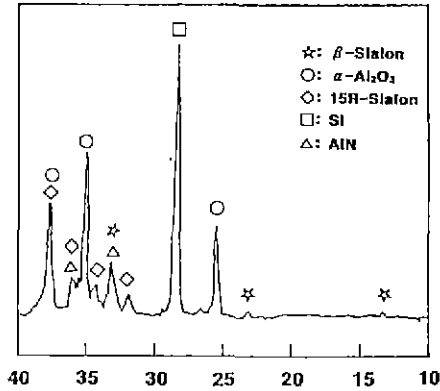


Fig. 6. XRD analysis of 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> content specimen which shows the formation of sialon phases.

편을 가정용 전자렌지안에서 1400°C에서 1시간 질화시킨 결과와 이전에 보고된<sup>1)</sup> 통상적인 로내에서의 실험 결과를 비교한 것이다. 여기서 마이크로파로 한 실험의 사이알론상 합성율이 통상적인 로내에서의 합성율보다 매우 좋았음을 알 수 있었다. 이 실험의 XRD 데이터를 Fig. 7-a에 나타내었다. 여기서 볼수 있듯이 β-sialon과 15R-sialon 피크외에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si과 AlN 피크를 관찰할 수 있었으며 이것은 본실험을 가정용 전자렌지로 하였기 때문에 1시간이상 질화시키지 못해서 생긴 상이라고 생각된다. 만일 본 실험을 가정용 전자렌지가 아닌 장시간 가동할 수 있고 온도조절이 용이한 실험실용 microwave generator를 사용했다면 다른 연구<sup>1,7)</sup>에서도 보듯이 남아있는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si과 AlN도 장시간 질화후에 사이알론상으로 전이시킬수 있어서 거의 단미의 sialon상으로 합성할 수 있으리라 생각된다. 또한 본 실험은 가정용 전자렌지를 사용했기 때문에 온도조절이 용이하지 않아서 sialon 형성기구에 대해 연구를 할 수 없었다.

다른 연구<sup>7)</sup>에서는 Al 입자 위에 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층이 확산층의 확산을 떨어뜨린다고 주장하였다. 그러나 본 SHS 실험에서는 이전의 연구에서<sup>6)</sup> 밝혔듯이 이 표면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 마이크로파에 의한 표면 ohmic 전류에 의한 빠른 가열속도때문에 쉽게 파괴가 될 것으로 사료되기 때문에 이점은 문제가 되지 않는다고 생각된다. 본 실험에서는 N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 가스 혼합물을 사용하지 않고 N<sub>2</sub> 가스를 사용하였고 분위기 조절장치가 완벽하지 않기 때문에 Si입자 표면에 SiO<sub>2</sub>층이 존재할 것으로 사료된다. 그러나 본 실험에서는 다음과 같은 이유로 이 SiO<sub>2</sub>층이 질화공정을 방해하지 않는다고 생각된다. 표면 SiO<sub>2</sub> 피막의 파괴는 주로 Si 산화시 체적팽창, 산화 SiO<sub>2</sub> 피막속의 Si 증기압 그리고 Si 와 표면 SiO<sub>2</sub> 피막

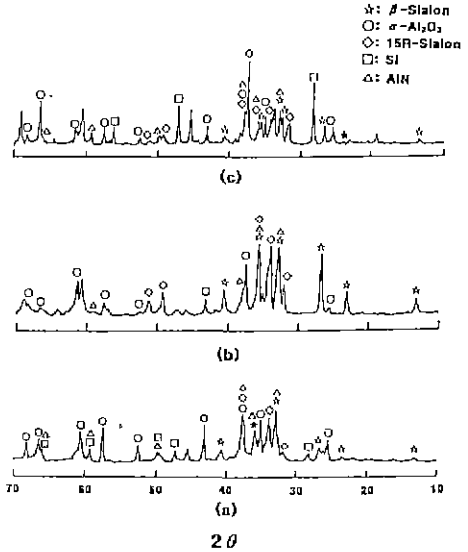


Fig. 7. XRD patterns of (a) 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> content specimen which was nitrated at 1400°C for 1 hour, (b) 50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub>+10 w/o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content specimen which was nitrated at 1450°C for 1 hour and (c) 60 w/o Al+40 w/o SiO<sub>2</sub> content specimen which was nitrated at 1450°C for 30 minutes.

사이의 열팽창계수 차이 등에 의해 일어난다. 그런데 본 실험에서는 Ohmic 전류가 Si 입자의 표면 SiO<sub>2</sub> 피막 밑에 있는 층을 흐르면서 발열하므로 이 층에서의 높은 가열속도 때문에 SiO<sub>2</sub> 피막이 쉽게 깨어져서 Si의 질화를 용이하게 하므로 이 SiO<sub>2</sub> 피막층이 질화공정을 방해하지 않으리라 사료된다. 바로 이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 SiO<sub>2</sub> 산화피막이 마이크로파를 사용한 경우에는 쉽게 파괴가 되므로 Table 1과 2에서 보듯이 빠른 질화율을 보였으리라 여겨진다.

50 w/o Al+50 w/o SiO<sub>2</sub> 조성의 분말에 10 w/o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 추가로 첨가하여서 시편을 만들었을 때, Fig. 7-b에서 보는 바와 같이 β-사이알론 상이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 첨가 안했을 때 보다 쉽게 형성되었는데 이는 추가로 들어간 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 핵생성 씨드(seed)의 역할을 했기 때문인 것으로 사료된다. 같은 시편을 질소분위기하에서 1450°C에서 4시간 질화시킨 결과를 마이크로파를 사용해서 나온 결과와 Table 2에 비교하였다. 여기서도 마이크로파를 사용한 것이 사이알론 상을 더 빨리 형성했음을 볼 수 있었다.

40 w/o Al+60 w/o SiO<sub>2</sub> 함유시편은 질량이 5g일 때는 전자렌지를 20분 동안 작동시켜도 질화되지 않았다. 질량이 10g일 때는 질화되어서 발열하였으나 온도가 1200°C를 넘지 못했으므로 사이알론 상을 형성하지 못

했다. 그런데 이전에 발표한 Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말혼합체 실험에서는 Al의 무게비가 40 w/o일 때는 쉽게 발열하였는데, 이 실험에서는 같은 무게함량인데도 발열을 안하는 이유는 분말특성의 차이(특히 비표면적과 입도)와<sup>6)</sup> 시료들의 열전도도의 차이 때문이라고 사료된다. 60 w/o Al+40 w/o SiO<sub>2</sub> 함유시편은 쉽게 점화되었으며 1450°C에서 30분 동안 질화되었다. 그러나 결과상은 Fig. 7-c에서 보듯이 15R-사이알론>Si>β-사이알론=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>AlN이었다. 이 조성의 시편은 β-사이알론의 고용한계를 초과해서 결과상들이 Al이 많은 조성의 사이알론 상들을 갖게 된 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

1. 마이크로파를 이용하여 천연규석과 Al 분말로부터 사이알론상을 빠른 시간에 합성할 수 있는 가능성을 보였다.
2. 마이크로파를 이용하여 Al+SiO<sub>2</sub> 분말 성형체를 점화시켜 연소합성반응을 미반응물없이 할 수 있었으며, 냉각과정없이 곧 이어 마이크로파가 석출물을 계속해서 가열시켜 질소분위기하에서 시편을 질화시킬 수 있어서 한단계공정(one step processing)을 가능하게 하였다. 이것은 종래의 화학로로는 할 수 없는 마이크로파 공정

의 장점이었다.

#### REFERENCES

1. S. Umabayashi and K. Bobayashi, "Direct Preparation of Dense Si-Al-O-N Composites from Naturally Occurring Silica and Al Powder," *Ceramic Bulletin*, **56**(6), 578-579(1977).
2. M. A. Janney and H. D. Kimrey, "Diffusion-controlled Processes in Microwave-fired Oxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 189, 215-228(1990)
3. J. D. Katz, R. D. Blake and V. M. Kenkre, "Microwave Enhanced Diffusion?" *Ceram. Trans.*, Vol. 21, 95-106(1991)
4. I. Ahmad, R. Dalton, and D. Clark, "Unique Application of Microwave Energy to the Processing of Ceramic Materials," *J Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **26**(3), 128-138(1991)
5. E. Bescher and I. D. Mackenzie, "Microwave Heating of Cermets," *Ceram. Trans.*, Vol. 21, 557-564(1991)
6. Jeong H. Park and Zou S. Ahn, "Study on the Oxidation and Sintering Behaviours of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci.*, **30**, 3339-3345(1995)
7. H. L. Lee and H. J. Lee, "Synthesis of β-sialon from Hadong Pink Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 11-18(1984)