

반응소결법을 이용한 Aluminum Oxynitride Spinel(ALON) 제조 및 특성연구

장복기, 이종호*, 백용혁, 문종하, 신동선, 임용무**

전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

*東北大學 金屬材料研究所, 仙台市, 日本, 980-8577

**광주보건대학 안경광학과, 광주, 506-701

(1999년 3월 23일 접수)

A study on the fabrication and properties of aluminum oxynitride spinel (ALON) prepared by reaction sintering method

Pok-Kie Chang, Yong Hyuck Baik, Jong Ho Lee*, Jong Ha Moon, Dong Sun Shin and Yong Moo Lim**

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Inst. Mater. Res., Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

**Department Ophthalmic Optics, Kwang-Ju Health College, Kwangju 506-701, Korea

(Received March 23, 1999)

요 약 금속 Al과 산화물 Al_2O_3 를 사용하여 Al의 직접질화법에 의한 ALON 합성실험을 행하여 Al의 첨가량의 변화에 따른 질화반응 거동과 ALON 반응소결체의 특성을 조사하였다. Al과 Al_2O_3 의 직접질화법에 의한 ALON 합성이 가능함을 확인하였다. 소결온도가 증가함에 따라 ALON의 생성량이 증가하였으며, Al 첨가량 10 wt%까지는 $1750^\circ C$ 이상의 소결온도에서 ALON상만이 존재하였다. Al 첨가량 13 wt% 이상의 조성에서는 약간의 AlN상이 ALON상과 공존하였다. 반응소결체의 밀도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으나, AlN이 잔존하는 시편의 소결밀도는 $1750^\circ C$ 를 넘으면 약간 감소하였다. Al 첨가량이 증가할수록 입내파괴현상이 현저히 증가하였다.

Abstract Aluminum oxynitride spinel (ALON) was synthesized by the direct melt nitridation (DMN) process using aluminum metal and aluminium oxide. The amount of ALON increased with increasing the reaction sintering temperature. The specimen containing up to 10 wt% Al showed ALON phase only when heat-treated beyond $1750^\circ C$. Whereas the specimen composed of more than 12 wt% Al showed unreacted AlN phase. Bulk density of reaction-sintered specimen was increased with increasing sintering temperature, except the specimen containing unreacted AlN where the density slightly decreased when heat-treated beyond $1750^\circ C$. Transgranular fracture mode was observed predominantly in the specimen with higher Al content.

1. 서 론

Aluminum Oxynitride Spinel(ALON)은 $5AlN \cdot 9Al_2O_3$ 의 조성을 가지며, 그 조성 중 AlN의 함량은 약 35.7 mol% 정도이다[1].

ALON은 광학적 투광성, 고온 안정성, 화학적 안정성 및 기계적 특성 등이 우수하여, alumina(Al_2O_3)를 대신할 수 있는 대체재료로 새롭게 부각되고 있다[2].

그러나 ALON은 천연에는 존재하지 않는 인공합성광물로서, 분말의 합성 및 소결체 제조에 관하여 여러 가지 방법에 대해서 연구가 진행중이다[3].

ALON의 소결체 제조방법으로는 ALON 분말을 삼압 혹은 가압소결하는 방법과 AlN과 Al_2O_3 혼합분말을 $1750^\circ C$ 이상에서 반응소결하는 방법이 주로 연구되고 있다.

한편 본 연구팀은 그 동안 미분의 금속 Al과 alumina 혼합분말을 공기중에서 반응소결하여, alumina와 alumina/zirconia 복합체를 제조하는 연구를 수행하여 보고한 바 있다[4, 5]. 따라서 본 연구에서는 alumina 반응소결법을 ALON 소결체 제조에 적용하고자 하였다. 즉, <분말합성 → 고온소결>의 일반적인 제조공정이 아닌 금속 aluminum(Al)과 alumina(Al_2O_3) 혼합분말을 질소분위기속에서 반응질화소결함으로써 ALON 소결체를 제조하여, 그

반응소결거동과 얻어진 반응소결체의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위한 실험은 다음 Fig. 1에 나타난 바와 같은 순서로 진행되었다.

본 실험에 사용한 aluminum(Al)과 alumina(Al_2O_3) 분말의 입자형상 및 입도에 대한 현미경 관찰 결과와 입도 분석 결과를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 Al 원료는 일본 Yakuri Pure Chemical사의 판상의 입자형태를 갖는 것을 사용하였으며, 평균입径은 $101.73 \mu m$, 비표면적은 $0.03 m^2/g$ 이었다. Al_2O_3 원료는 일본 Junsei사의 특급 시약을 사용하였으며, 수 μm 의 작은 입자들이 응집되어 있으며, 평균입径은 $55.28 \mu m$, 비표면적은 $0.45 m^2/g$ 이었다.

Al/Al_2O_3 혼합분말의 Al 함량은 8~18 wt%였으며, 첨가한 Al이 이상적으로 질소와 반응하여 AlN 으로 되었을 때, AlN 의 함량이 25~45 mol%의 범위 내에서 5% 간격이 되도록 조합하였다.

혼합분말의 분쇄를 효과적으로 수행하기 위하여 고속 회전 분쇄장치인 attrition mill을 사용하였다. 분쇄 media는 직경 5 mm인 3Y-PSZ ball을 사용하였고, 분쇄 매액은 아세톤을 사용하였으며[6], 회전속도는 600 rpm으로 하였다. Al 첨가량이 증가함에 따라 분쇄 속도가 현저히 낮아지므로 비슷한 입도의 혼합 분말을 얻기 위하여 Al 함량에 따라 분쇄시간을 달리하여 10~15시간 분쇄하였다. 분쇄된 혼합 분말은 회전증발법으로 건조한 다음, 성형성을 좋게 하기 위하여 $100 \mu m$ 체를 사용하여 조립화(granulation)

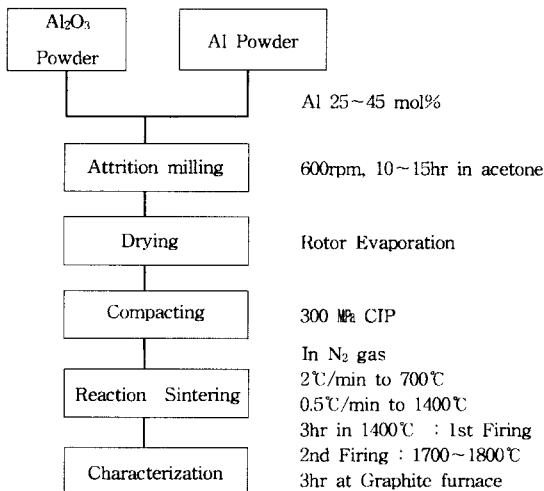


Fig. 1. Experimental Flow Chart.

하여 사용하였다.

건조된 혼합 분말을 직경 15 mm, 높이 5 mm 크기로 1차 성형 후 300 MPa의 압력으로 정수압(cold isostatic pressing) 성형하여 시편을 제조하였다. 성형된 시편의 반응소결은 고온 관상 전기로를 사용하여 $1400^\circ C$ 에서 1차 질화반응을 행하여 금속 Al을 AlN 으로 질화시킨 다음, 흑연 저항로를 사용하여 $1700\sim 1800^\circ C$ 의 질소 분위기속에서 2차 반응소결을 행하였다. 1차 질화반응의 승온속도는 Al이 용융되는 $700^\circ C$ 까지는 $2^\circ C/min$ 로 가열하고, 이후 $1400^\circ C$ 까지는 용융된 금속 Al과 분위기중의 N_2 gas의 원활한 반응을 위하여 $0.5^\circ C/min$ 으로 가열한 후, $1400^\circ C$ 에서 3시간 유지하고 $5^\circ C/min$ 으로 냉각하였으며, 2차 반응소결의 열처리 조건은 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 소정의 소결온도까지 가열하여 3시간 반응소결한 후 $5^\circ C/min$ 로 냉각하여 반응소결을 종료하였다.

반응소결 후 XRD 분석을 통하여 질화반응거동과 반응소결시편의 생성상을 조사하였으며, KSL 3114에 의거 시편의 밀도를 측정하였다. SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며, 인위적으로 생성시킨 균열의 전파경로를 현미경

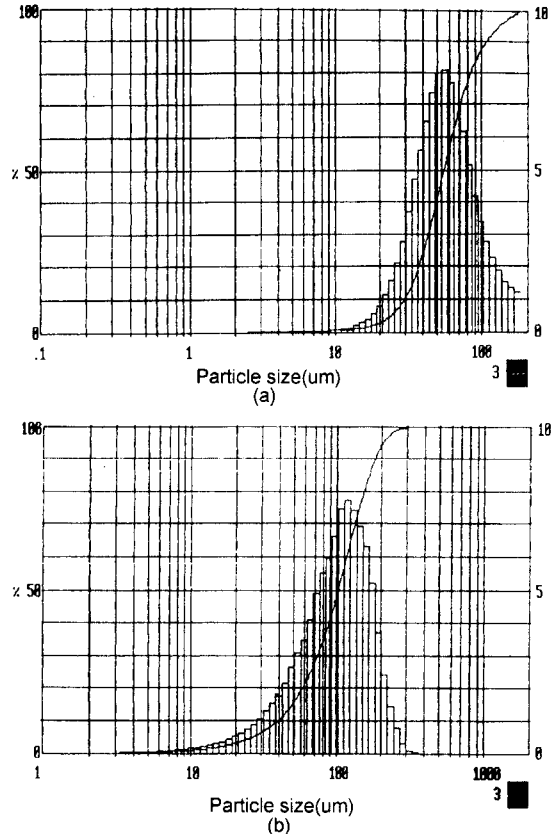


Fig. 2. Particle size distribution of raw materials. a) Al_2O_3 , b) Al.

으로 관찰하여 파괴양상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합 분말의 제조

Al/Al₂O₃ 혼합분말의 분쇄특성은 금속 Al의 연성 때문에 일반적인 세라믹 분말의 분쇄와는 다른 양상을 나타낸다.

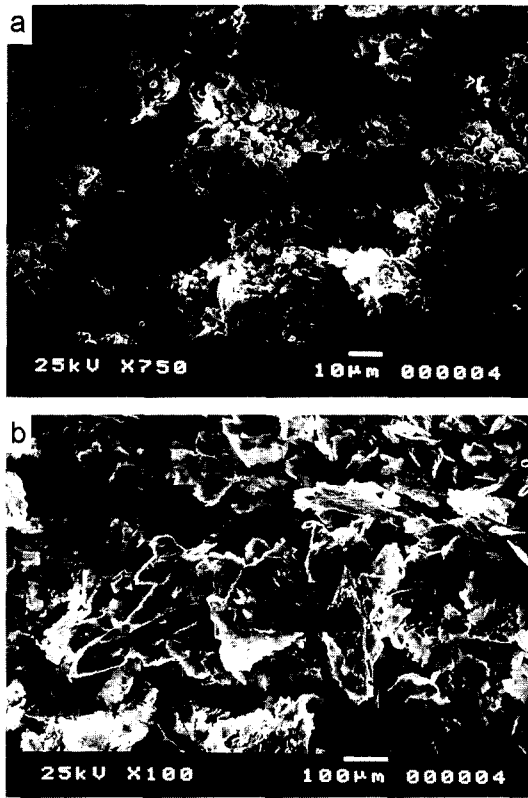


Fig. 3. SEM morphologies of raw materials. a) Al₂O₃, b) Al.

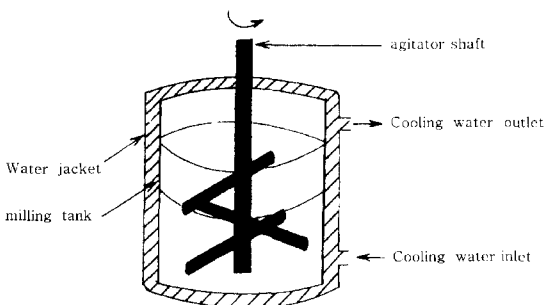


Fig. 4. Schematic diagram of attrition mill.

즉, 분쇄하는 동안 Al 입자는 불에 의한 충격으로 입자 전체면에 걸쳐 금속의 연성과 전성으로 인한 thinning과 알루미나 입자에 의한 snapping이 반복됨으로써 미세한 입자로 된다. 따라서 snapping을 촉진하기 위해서 거친 Al₂O₃ 입자를 사용하였다. 분쇄과정 중 Al 입자의 산화나 수화를 억제하고, 입자간의 cold welding을 방지할 목적으로 분쇄매액으로 아세톤을 사용하였다[6-8].

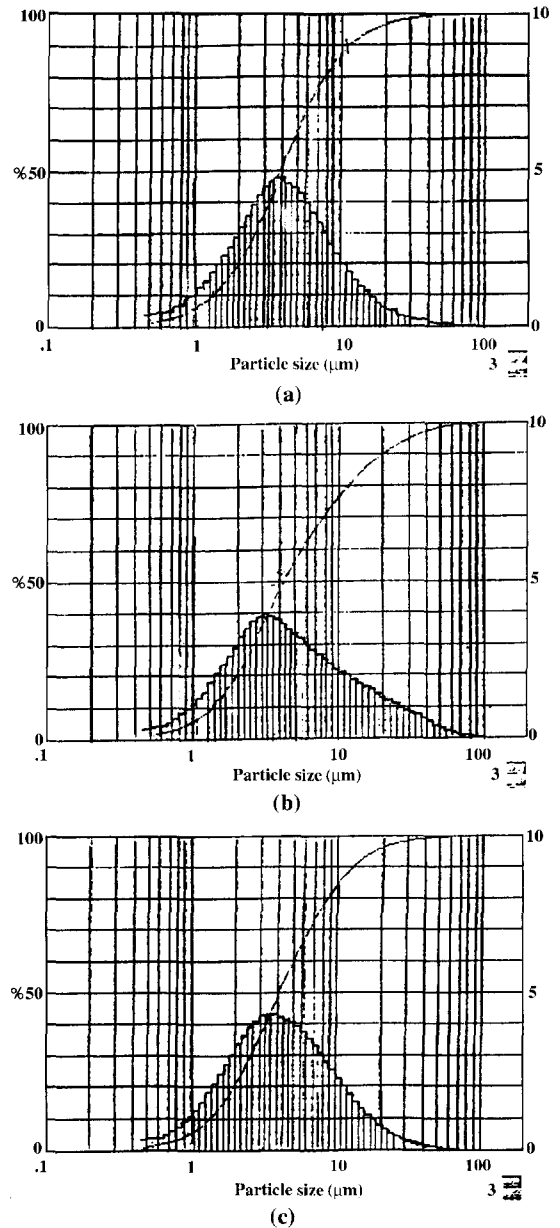


Fig. 5. Particle size distribution of milled powders. a) 8 wt%, b) 13 wt%, c) 18 wt%.

금속 Al은 연성을 가지고 있기 때문에, 혼합분말의 분쇄 효율은 Al 첨가량이 증가할수록 현저히 저하된다. Al 첨가량이 다른 혼합분말들에서 비슷한 입도를 얻기 위하여 Al 함량에 따라 분쇄시간을 다르게 하였다. 최종 분쇄된 혼합분말의 입도 분포와 현미경 관찰 결과를 Fig. 4과 5에 나타내었으며, 입도분석 결과 이들의 평균입径은 3~5 μm , 비표면적은 0.65~0.75 m^2/g 이었으나 현미경 관찰결과와 일치함을 알 수 있다.

3.2. 승온속도의 영향

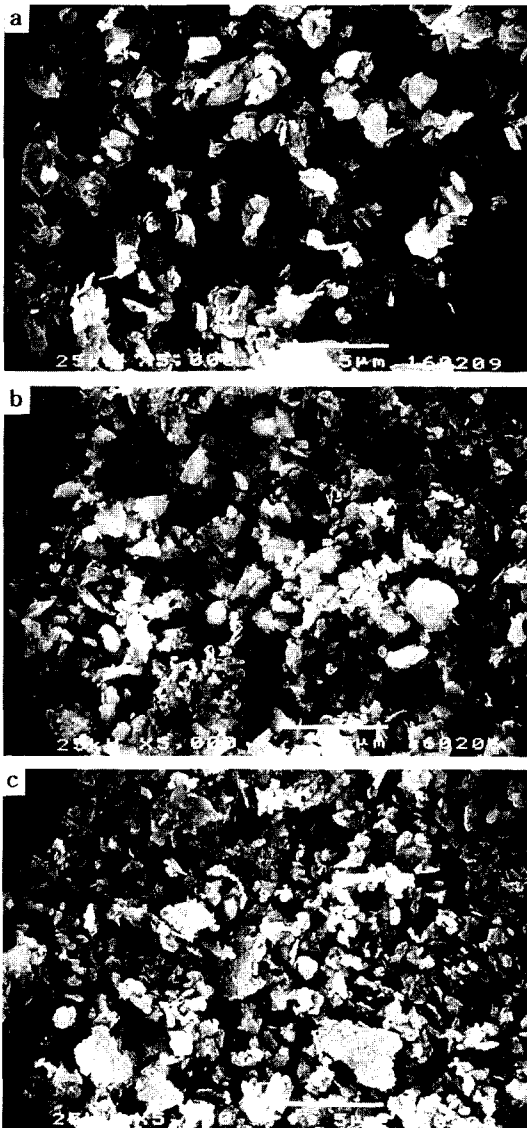


Fig. 6. SEM morphologies of milled powders. a) 8 wt%, b) 13 wt%, c) 18 wt%.

반응소결과정(Reaction Bonding Process)은 고상-액상, 고상-기상, 액상-기상이 서로 화학반응하여 새로운 상을 생성(reaction)하고, 서로 결합(bonding)하여 이루어진다. 즉, 화학적인 반응과 열에 의한 물질이동이 복합적으로 작용하며, 반응소결 초기과정에는 화학반응속도가, 후기에는 물질 이동속도가 반응속도를 좌우하게 된다. 금속 Al이 용융되는 700°C부터 1400°C까지의 반응소결 초기단계, 즉, Al이 N_2 와 반응하여 AlN이 되는 과정에서의 승온속도는 반응 양상에 커다란 영향을 미친다. 왜냐하면 온도가 상승함에 따라 Al 입자의 내부 증기압도 함께 증가하는데 승온속도에 비해 AlN의 생성속도가 느릴 경우 증가하는 Al의 내부 증기압을 반응체가 미처 수용하지 못하면 균열, 파열 또는 Al melt의 용출 등이 발생하기 때문이다.

본 연구에서는 1400°C까지의 승온속도를 0.5, 1, 2°C/min로 변화시키면서 승온 속도에 따른 반응거동을 조사하였는데, 승온 속도가 0.5°C/min를 초과하면, Al의 질화반응이 불완전하여 시편 내부에는 미반응 Al이 잔존하였다. 따라서 Al이 용융되는 700°C까지는 2°C/min로 가열하고, 700~1400°C는 0.5°C/min로 가열하였다.

Fig. 6에 1400°C에서 1차 질화반응을 행한 Al 8, 13, 18 wt% 첨가시편의 XRD 분석결과를 나타내었다. 모든 시편들에서 존재하는 상은 Al_2O_3 과 AlN이며, 첨가한 모든 Al은 반응한 것으로 판단된다. AlN의 생성량은 첨가한 Al의 양에 비례하여 증가함을 알 수 있다. ALON 상은 아직 생성되지 않았으며, PSZ peak가 소량 검출되고 있는데, 이것은 분쇄과정에서 ball media로부터 혼입된 것으로 판단된다.

3.3. 반응소결체의 생성상 및 소결밀도

Fig. 7은 1700~1800°C에서 3시간 2차 반응소결한 시편에 대한 소결온도에 따른 부피밀도의 변화를 측정할 결과이다. 반응소결 시편의 부피밀도는 Al 첨가량이 증가함에 따라 다소 감소하였으며, Al 첨가량 13 wt%까지는 소결온도에 따라 부피밀도가 증가하여 1800°C에서 최고값을 나타내었다. 반면, 15, 18 wt%의 Al을 첨가한 시편의 경우에는 1750°C에서 최고밀도에 도달한 후 1800°C에서는 약간 감소하였으며, 각 조성별 최고밀도는 이론밀도의 94~96% 정도였다.

Fig. 8과 9는 1700°C 및 1800°C에서 반응소결한 시편의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 본 연구에서 2차 반응소결온도를 1700°C 이상으로 설정한 것은 기존의 연구결과 AlN/ Al_2O_3 계의 ALON 생성반응은 연구자에 따라 다소의 차이는 존재하지만, 대개 1600°C 이상에서 시작되어 1750°C 이상에서 완료되는 것으로 보고되고 있기 때문이다 [9-11]. 본 연구에서도 이와 같은 결과를 확인할 수 있었

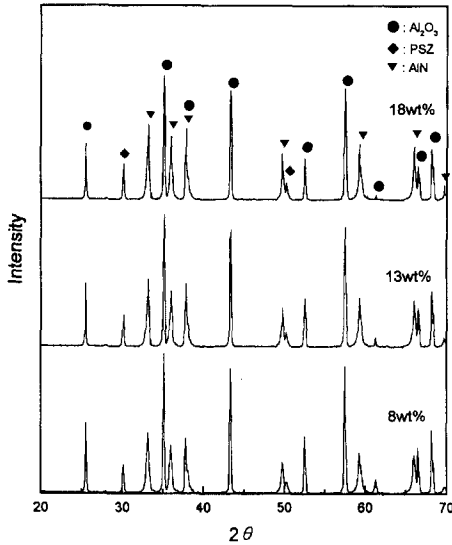


Fig. 7. XRD patterns of pre-reacted specimens.

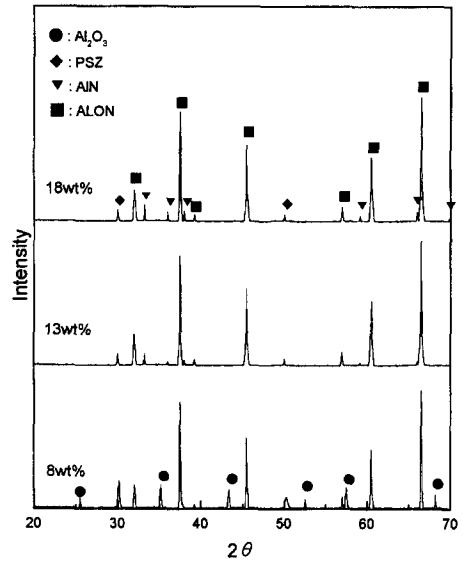


Fig. 9. XRD patterns of specimens sintered at 1700°C for 3 hrs with various Al contents.

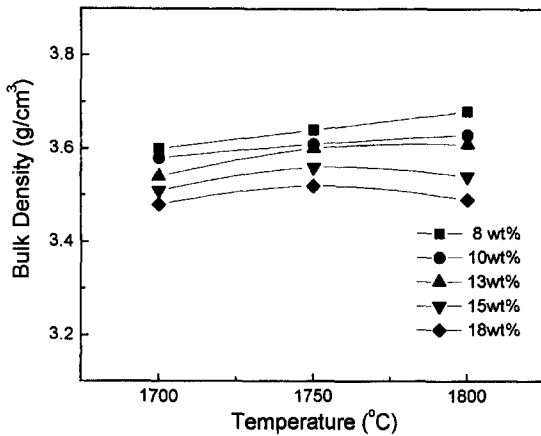


Fig. 8. Sintered bulk density of specimens with various Al contents as a function of reaction temperature.

으며, 1700°C 이상에서 반응소결한 모든 조성의 시편들에서 ALON이 지배적인 상으로 존재하였으며, Al 첨가량 8, 10 wt%의 경우 1700°C의 반응온도에서 미반응 Al₂O₃가 미량 잔류하는 흔적이 발견되었으나, 1750°C 이상에서는 존재하지 않았으며, ALON 상과 원료 분쇄과정에서 ball media로 부터 혼입된 지르코니아 peak만이 존재하였다. 이들 지르코니아 peak는 모든 실험조성에서 공통적으로 발견되었는데, 본 실험의 특성상 불가피한 것으로 판단되었다. 또한 이론적인 ALON 조성에 맞추어 조합한 Al 13 wt%와 그 이상의 조성에서는 다소의 미반응 AlN이 잔존하고 있음을 확인하였으며, Al 첨가량이 증가할수록 잔존량은 증가하였다.

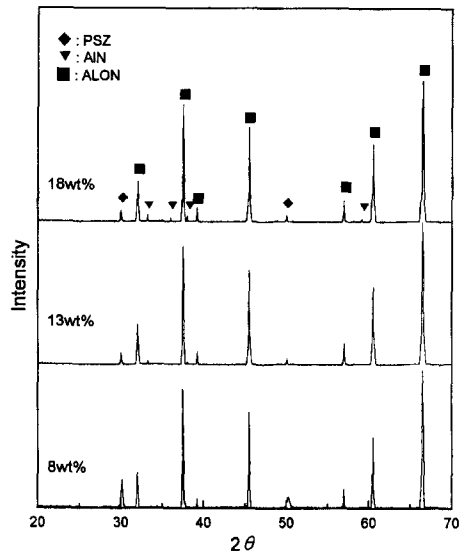


Fig. 10. XRD patterns of specimens sintered at 1800°C for 3 hrs with various Al contents.

3.4. 미세 구조 관찰

1800°C에서 반응소결한 시편의 파단면에 대한 주사형 전자 현미경(SEM) 관찰결과를 Fig. 10에 나타내었다. 소결 밀도 94~96% 정도로 거의 소결이 완료된 상태로서 입성장이 많이 이루어져 있음을 알 수 있다. AlN이 잔존

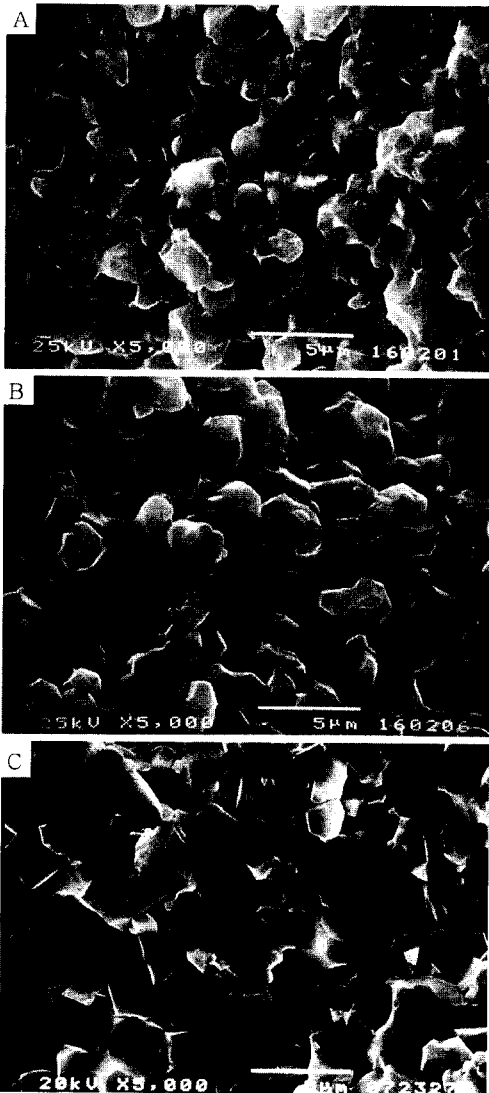


Fig. 11. SEM morphologies of fractured surface sintered at 1800°C for 3 hrs. a) 8 wt%, b) 13 wt%, c) 18 wt%.

하는 조성의 시편에서도 ALON과 ALN 입자를 구별하기는 어려웠으며, Al 첨가량이 증가할수록 입내파괴가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 김영우 등[12, 13]의 보고에서도 확인된 현상인데, 이와 같이 Al 첨가량이 증가할수록 입내파괴현상이 증가하는 원인은 아직 규명하지 못하였다.

또한 입계 관찰결과, Al 첨가량이 많아짐에 따라 1 μm 이하의 작은 ZrO₂ 입자들이 입계에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 Al 함량이 증가하여 attrition milling 시간이 길어질수록 ball에서 마모되어 들어간 ZrO₂의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

금속 Al과 산화물 Al₂O₃를 사용하여 Al의 직접질화법에 의한 ALON 합성실험을 행하여 다음과 같은 결과를 확인하였다.

1) 금속 Al과 산화물 Al₂O₃의 직접질화법에 의한 ALON 합성이 가능함을 확인하였다.

2) 소결온도가 증가함에 따라 ALON의 생성량이 증가하였으며, Al 첨가량 10 wt%까지는 1750°C 이상의 소결온도에서 ALON상만이 존재하였다.

3) Al을 13 wt% 이상 첨가한 조성에서는 소량의 AlN이 미반응인체 잔존하였다.

4) 반응소결시편의 밀도는 Al 첨가량 13 wt%까지는 소결온도에 따라 증가하였으나, 15 wt% 이상 첨가한 시편은 1800°C 이상에서 다시 감소하였다.

5) Al 첨가량이 증가할수록 입내파괴현상이 현저히 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.W. McCauley and N.D. Corbin, J. Am. Ceram. Soc. 62(9-10) (1979) 476.
- [2] N.D. Corbin, J. Euro. Ceram. Soc. 5 (1989) 143.
- [3] 김두영, 최상욱, 남건태, 한국요업학회지 31(11) (1994) 1362.
- [4] 장복기, 문종하, 이종호, 한국요업학회지 34(5) (1997) 519.
- [5] 장복기, 백용혁, 문종하, 이종호, 한국요업학회지 34(6) (1997) 577.
- [6] W.L. Archer and V.L. Stevens, J. Coat. Technol. 54[691] (1982) 47.
- [7] N. Claussen, S. Wu and D. Holz, J. Euro. Ceram. Soc. 14 (1994) 97.
- [8] N. Claussen, R. Janssen and D. Holz, J. Ceram. Soc. Jpn. 103[8] (1995) 749.
- [9] A. Lejus, Formation at High Temperature of Nonstoichiometric Spinel and of Derived Phases in Several Oxide Systems based on Alumina and in the System Alumina-Aluminum Nitride, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1(1) (1962) pp. 53-95.
- [10] L.J. Gauckler and G. Petzow, Nitrogen Ceramics, Ed. by F.L. Riley, Noordhoff International Publishing (1977) 41.

- [11] G.D. Quinn, N.D. Corbin and J.W. McCauley, Am. Ceram. Soc. Bull. 63(5) (1984) 255. 101.
- [12] 김영우, 박홍채, 오기동, 한국요업학회지 33(1) (1996) 285.
- [13] 김영우, 박홍채, 오기동, 한국요업학회지 33(3) (1996) 285.