

산처리에 의하여 알루미나 함량을 줄인 카올린의 질화거동

배원태 · 정원도 · 조철구

경상대학교 무기재료공학과

(1992년 3월 12일 접수)

Nitridation Behavior of Kaolin with Reduced Alumina Content Obtained by Acid Treatment

Won-Tae Bae, Won-Do Jung and Chull-Ku Cho

Dept. of Inorganic Materials Eng., Gyeongsang National Univ

(Received March 12, 1992)

요 약

카올린에 황산암모늄을 첨가하여 하소한 후 황산용액에서 시간을 변화시키면서 산처리하여 알루미나 함량이 서로 다른 카올린시료를 만들었다. 이 시료들을 탄소첨가량, 질화온도 및 시간, 분위기를 달리하여 동일조건 하에서 탄소환원 동시질화법에 의하여 질화시킨 후 X-선 회절분석, SEM 관찰 및 EDS 분석 등을 통하여 질화거동을 비교 분석하였으며, sialon 단일상을 생성시킬 수 있는 조건을 찾고자 하였다.

산처리시간을 길게하여 알루미나 성분을 많이 용출할수록 카올린내의 halloysite와 meta-halloysite는 붕괴되어 카올린의 입자크기는 감소하며, 비표면적은 증가하는 것으로 나타났다.

질소분위기 하에서 질화시킨 경우 1300°C에서 탄소첨가량과 반응시간을 달리하여 질화시킨 시료를 X-선 회절 분석한 결과 탄소첨가량이 많을수록 카올린으로부터 생성된 mullite의 분해와 mullite가 분해되어 생성된 α - Al_2O_3 의 peak가 빨리 소멸되며, 산처리시간을 길게하여 알루미나 함량을 줄인 시료일수록 질화반응이 빨리 진행된다. C/SiO₂ = 3.5로 하여 1350°C에서 반응시킨 경우 알루미나 함량이 약 22%인 시료는 7시간 반응시켰을 때 β -sialon 및 β -Si₃N₄로 전이되며, 1400°C에서 10시간 반응시켰을 때 β -sialon 단일상으로 전이되었다. 1400°C에서 40시간 반응시킨 경우 산처리한 시료들은 모두 β -sialon 단일상으로 되나, 산처리 하지않은 카올린 원광의 경우에는 β -sialon 외에 AlN과 SiC가 공존하는 것으로 나타났다.

80 N₂-2 OH₂ 분위기하에서 C/SiO₂ = 1로 하여 질화시킨 경우 알루미나 함량이 약 39%인 카올린 원광은 1300°C에서 10시간이 경과하여도 mullite가 잔존하고 있으나, 알루미나 함량이 약 22%인 시료는 동일조건에서 5시간 반응시키면 mullite peak가 나타나지 않았으며 β -sialon과 α 및 β -Si₃N₄로 전이되었다. 1350°C에서는 카올린 원광의 경우에도 3시간 반응시키면 mullite peak는 나타나지 않지만 AlN과 SiC가 생성되어 5시간이 경과하여도 잔존하고 있으나, 알루미나 함량이 약 22%인 시료는 AlN이 생성되지 않으며 SiC peak도 5시간이 경과하면 소멸되어 질화반응은 종결되지만 β -sialon 단일상으로 되지는 않았다.

ABSTRACT

Various kaolin samples with different alumina content were prepared from calcined admixture of kaolin and ammonium sulfate by varying the treatment time in sulfuric acid. Samples were nitridated under N₂ or N₂-H₂ atmosphere with changing the amount of added carbon, the reaction time and temperature.

As the alumina content lowered, the size of kaolin particles decreased and the specific surface area increased. XRD analysis indicated that α -quartz remained by decomposition of halloysite and meta-halloysite.

Experimental results of nitridation behavior are summarized as follows;

1) Nitridation under N₂ atmosphere

With the increase of C/SiO₂ ratio and with the decrease of Al₂O₃ content, disappearance of XRD pattern peaks of mullite, α -quartz and α -Al₂O₃ were accelerated at 1300°C. SiC was the main phase in the reaction product of acid-treated kaolin samples nitridated at 1300°C for 10 hours regardless of C/SiO₂ ratio. But the XRD peak intensities of β -Si₃N₄, β -sialon and SiC did not show much difference when untreated raw kaolin

was fired at the same condition. When the ratio of C/SiO₂ was 3.5, β-sialon and β-Si₃N₄ existed in the reaction product of about 22% alumina containing kaolin sample fired at 1350°C for 7 hours. Only β-sialon existed in the same sample fired at 1400°C for 10 hours. β-sialon was obtained from all of the acid-treated kaolin samples fired at 1400°C for 40 hours, but AlN and SiC remained in the untreated kaolin sample. Z value of the β-sialon obtained from the 22% alumina containing kaolin sample fired at 1400°C for 40 hours was about 1.3(XRD) and 1.5(EDS).

2) Nitridation under 80N₂+20H₂ mixed gas atmosphere with the C/SiO₂ ratio of 1 Mullite was not found, but α-Si₃N₄, β-Si₃N₄, and β-sialon were present in the reaction product of about 22% alumina containing kaolin sample fired at 1300°C for 10 hours. When untreated kaolin sample was nitridated at the same condition, mullite remained. AlN and SiC were not found in the reaction product of about 22% alumina containing kaolin sample fired at 1350°C for 5 hours. On the other hand, AlN and SiC remained in the product of untreated kaolin fired at the same condition.

1. 서 론

질화물이나 탄화물 재료들은 종래의 산화물 재료보다 고온 구조용 재료로서 우수한 성능을 갖고 있기 때문에 이에대한 관심이 높아지면서 이러한 인조요업원료의 합성 및 이용에 관한 연구들이 국내외에서 활발히 진행되어 왔다. 그 중에서도 sialon¹⁻³⁾은 기계적 강도가 높고 열충격 저항성, 화학적 안정성, 내식성, 내산화성 및 소결성이 우수하여 고온 구조재료로 유망하다.

카올린은 aluminosilicate 광물로서 주로 Al₂O₃와 SiO₂로 구성되어 있어 sialon의 합성에 적합한 조성을 가지고 있으므로 sialon의 합성에 카올린 등을 이용⁴⁻⁶⁾하려는 연구들이 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 카올린과 같은 천연원료로부터 β-sialon을 합성하는 경우에는 단독상을 얻기 어려우며 AlN, SiC 및 Si₃N₄가 공존하는 복합질화물로 생성⁴⁻⁷⁾되는 것이 일반적이다.

Choi⁸⁾는 Si-Al계의 반응에 의한 β-sialon의 합성시 최적 Al의 양이 약 33%라고 밝힌 바 있으며, Lee와 Yoo⁹⁾는 알록사이드로부터 sialon의 합성시 Si/Al의 비가 1.65에서 β-sialon 단일상을 얻을 수 있다고 하였다. 이를 산화물로 환산하면 각각 약 30%와 35%의 Al₂O₃ 및 70%와 65%의 SiO₂에 해당한다. 본 연구자 등은 카올린의 octahedral 층을 일부 제거하여 Al₂O₃ 함량을 줄인다면 Si₃N₄에 고용되지 못한 미반응 Al₂O₃의 양을 줄일 수 있어 AlN의 생성을 억제시킬 수 있을과 동시에 남은 silica 층은 반응활성이 매우 높을 것으로 생각하였다. 따라서 이를 이용하면 반응온도를 낮추고 반응시간을 짧게 하여도 질화물을 합성할 수 있으며 β-sialon 단일상의 생성도 가능할 것으로 생각하였다.

본 연구에서는 하동 카올린에 황산암모늄을 첨가하여 하소한 다음 황산용액에서 용출조건을 달리하여 알루미

나를 용출시키므로서 Al₂O₃ 함량이 서로 다른 카올린 시료를 준비하였다. 이 시료들의 입도 분포 및 비표면적을 측정하고 X-선 회절분석 및 EDS 분석 등을 통하여 시료의 특성을 조사하고, N₂ 및 N₂-H₂ 분위기하에서 탄소첨가량과 반응온도 및 시간을 달리하여 질화시킨 후 X-선 회절분석, SEM 관찰 및 EDS 분석을 통하여 질화반응에 미치는 산처리 영향의 영향을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

하동 카올린을 포트밀로 습식분쇄하여 325 mesh(44 μm)체를 통과시킨 후 건조하여 카올린 원료로 사용하였으며 그 화학조성은 Table 1과 같고 X-선 회절분석 결과(Fig. 2) halloysite 및 meta-halloysite 외에 α-quartz, feldspar 등의 불순물이 수반되어 있음을 확인하였다.

카올린으로부터 알루미나의 용출을 용이하게 하기 위하여 첨가제로 사용한 황산암모늄은 일본 Shinyo pure chemical Co. 제품으로 1급 시약이며, 시료의 질화반응을 위하여 환원제로 사용한 황성탄소는 일본 Fujisawa 약품공업의 1급시약이다.

2.2. 알루미나 함량이 다른 카올린시료의 제조

카올린에 함유된 알루미나 성분 1 mole에 대하여 0.3 mole의 황산암모늄을 첨가하여 혼합한 후 500°C에서 1시간 하소시켜 원료내의 알루미나 성분과 황산암모늄의 반응에 의하여 황산알루미늄을 생성시킨 다음 로스팅했다. 하소한 시료를 황산용액에 옮긴 다음 가열판이 달린 자력식 교반기에서 95°C로 가열, 교반하면서 용출시간을 달리하여 시료내의 알루미나 성분을 용출시켰다. 용출이 끝난 후 여과하여 용해되지 않은 잔사를 증류수로 세척한

다음 건조시켜 질화물의 합성을 위한 시료로 하였다.

여액에 암모니아수를 가하여 pH=7에서 알루미늄 수산화물로 침전시키고 여과, 세척하여 얻어진 침전물을 건조, 하소시켜 알루미늄 분말을 얻었다. 얻어진 알루미늄의 무게를 측정하여 알루미늄 용출수율을 계산하고, 앞서 얻은 불용해 잔사에 대하여 X-선 회절분석 및 조성분석 등을 행하였다.

2.3. 질화반응

카올린에서 알루미늄을 일부 용출시켜 얻은 시료에 포함된 SiO₂에 대하여 무게비로 1 : 1-1 : 10의 활성탄소를 첨가한 후 아세톤을 사용하여 비산을 방지하면서 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료를 mullite boat에 담아 SiC를 발열체로 하고 mullite tube를 사용하는 관상형 전기로에 장입한 다음 질소 및 질소와 수소 혼합가스를 2.5 cm³/s의 속도로 흘려주면서 시간당 300℃의 승온속도로 1200~1400℃까지 50℃ 간격으로 가열하였다. 시료를 각 온도에서 1~40시간 유지시킨 다음 로냉시켰다. 반응이 끝난 시료는 잔류탄소를 제거하기 위하여 800℃에서 2시간 가열하였다. 탈탄이 끝난 시료에 대하여 X-선 회절분석과 SEM 관찰 및 EDS 분석을 하여 질화거동을 조사하였다.

2.4. 시험 및 관찰

카올린과 황산암모늄간의 반응을 알기 위하여 일본 Rigaku사제 열분석장치(Thermoflex model)를 사용하여 공기 중에서 10℃/min의 승온속도로 DTA 분석을 하였으며, 산처리시간에 따른 카올린시료의 입도분포와 비표면적의 변화를 알기 위하여 일본 Shimadzu사제 centrifugal particle size analyzer(Model SA-CP2)와 미국 Micromeritics사제 비표면적 측정장치(Model Flowsorb II 2300)를 사용하여 측정하였다.

카올린에 황산암모늄을 첨가하여 하소한 하소물과 이 하소물을 산처리한 후 얻은 알루미늄 함량이 서로 다른 카올린 및 이 카올린 시료를 질화시킨 질화물들의 결정상을 알기 위하여 일본 Rigaku사제 X-선 회절분석장치(model D-max 3)를 사용하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(분석조건 : Cu Kα, Ni filter, 30 KV 10 mA, scanning speed 8°/min, full scale : 1000 cps, time constant : 0.5)을 하였으며, 국내 I.S.I 사제 SEM 장치(model SX 40-A)를 이용하여 카올린시료 및 이들을 질화시킨 시료의 입자형태를 관찰하였고, 조성을 알기 위하여 영국의 Link system을 사용하여 20 KV로 EDS 분석을 하였다.

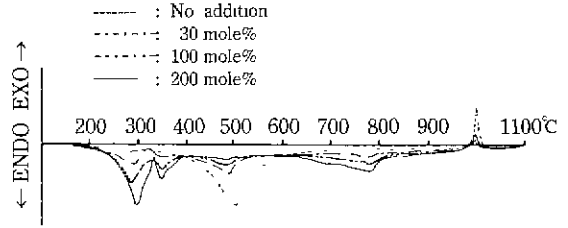


Fig. 1. DTA curves of ammonium sulfate mixed kaolin samples.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카올린과 황산암모늄 혼합물의 DTA 분석

카올린에 황산암모늄을 첨가한 혼합물들을 DTA 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 카올린 단미의 경우에는 270℃ 부근에서의 층간수의 탈수 및 500℃ 부근에서의 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak와 980℃ 부근에서의 Al-Si spinel 혹은 몰라이트의 생성에 의한 발열 peak가 나타나고 있다.

황산암모늄을 첨가하면 카올린 단미에서 나타나는 500℃ 부근에서의 결정수 방출에 의한 흡열 peak는 줄어들며 290℃, 350℃ 및 780℃ 부근에 새로운 흡열 peak가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이 혼합물을 300℃에서 하소한 후 X-선 회절분석한 결과 반응생성물은 NH₄Al(SO₄)₂인 것으로 나타나 290℃에서의 흡열 peak는 황산암모늄의 분해¹⁰⁾ 및 황산암모늄과 카올린의 octahedral 층에 손제하는 Al이 반응하여 NH₄Al(SO₄)₂가 생성되는데 기인하며, 이때 반응에 참여하지 못한 OH가 탈수되는 것으로 생각된다. 또한, 혼합시료를 550℃에서 하소시킨 후 X-선 회절분석한 결과 NH₄Al(SO₄)₂는 사라지고 Al₂(SO₄)₃가 존재하는 것으로 나타나 350℃에서의 흡열 peak는 NH₄Al(SO₄)₂가 분해하여 Al₂(SO₄)₃로 전이되기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 780℃ 부근의 흡열 peak는 반응생성물인 Al₂(SO₄)₃의 분해¹¹⁾에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 카올린시료의 특성비교

카올린내의 알루미늄 성분을 앞서의 알루미늄 용출방법으로 용출량을 조절하여 Table 1에 나타낸 것과 같은 조성의 시료들을 만들었으며, 이 시료들의 입도분포 및 비표면적을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 알루미늄의 용출이 많을수록 카올린의 입자크기는 줄어들고 비표면적은 증가하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 카올린내의 알루미늄을 용출시키면 카올린의 층상구조중 gbbbsite 층은 용출되면서 silica 층만 남게되기

Table 1. Chemical Compositions of the Raw Materials

(wt.%)

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K, Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂
Hadong Kaolin [A]	55.74	39.18	1.68	1.65	0.19	1.31	0.23
Alumina Extracted Kaolin [B]	59.18	35.99	2.02	1.67	0.07	0.77	0.29
Alumina Extracted Kaolin [C]	66.19	29.26	1.66	1.72	0.05	0.82	0.31
Alumina Extracted Kaolin [D]	73.59	21.81	1.30	2.08	0.31	0.62	0.29

Table 2. Particle Size Distribution and Specific Surface Area of Kaolin Samples

Sample	Item	Particle Size Distribution [%]					Specific Surface Area [m ² /g]
		45/2	20/10	10/5	5/3	below 3	
Hadong Kaolin [A]	Size [μm]	40.5	30.5	17.3	8.1	3.6	20.90
Alumina Extracted Kaolin [B]		37.3	32.4	18.9	8.8	2.6	33.20
Alumina Extracted Kaolin [C]		28.1	29.2	19.0	9.4	14.3	102.45
Alumina Extracted Kaolin [D]		0.0	35.9	17.9	12.2	34.0	121.73

때문인 것으로 생각되며 이 silica 층은 반응성이 좋을 것으로 믿어진다.

이 시료들을 X-선 회절분석한 결과(Fig. 2) 알루미나의 용출량이 많을수록 halloysite 및 meta-halloysite의 peak는 줄어들고, α-quartz의 peak가 증가하고 있으며, orthoclase의 peak는 변화가 없는 것으로 나타났다. 이 시료들의 K, Na₂O 함량(Table 2 참조)도 큰 변화가 없는 것으로 미루어 보아 orthoclase는 산처리의 영향을 거의 받지 않는 것으로 판단된다.

한편, 이 시료들의 입자형태를 SEM으로 관찰한 결과(Fig. 3) 산처리 시간이 길어짐에 따라 카올린 입자의 표면이 심하게 침식되며, 입자크기도 작아지는 것으로 나타났다.

3.3. 질화거동

알루미나 함량이 서로 다른 카올린시료에 C/SiO₂=3.5로 탄소를 첨가하여 질소분위기 하에서 1300°C에서 1400°C까지 50°C 간격으로 1, 7, 10시간 질화시킨 시료를 X-선 회절분석한 결과를 종합하여 Table 3에 나타내었다.

3.3.1. 1300°C에서의 질화거동

C/SiO₂=1로 하여 질화시킨 시료를 X-선 회절분석한 결과 산처리한 시료가 산처리하지 않은 시료보다 mullite의 분해 및 Si₂ON₂의 생성이 빠른 것으로 나타났으나 전체적인 질화거동은 느려 탄소첨가량을 증가시켜야 할 것으로 판단하였다. 탄소환원질화법에 의한 SiO₂의 질화에 적절한 탄소첨가량은 C/SiO₂=4 이하인 것으로 알려져 있으므로^{12,13)} 본 연구에서는 C/SiO₂=3.5로 하여

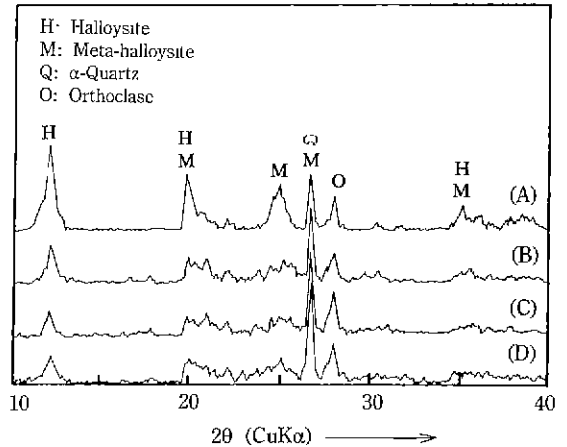


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of kaolin samples (A): Raw kaolin (B, C, D): Acid-treated kaolin

질화거동을 비교하였다.

Table 3에 나타난 X-선 회절분석결과를 보면, 1시간 반응시킨 경우 시료[A]에서는 mullite와 α-quartz가 주로 존재하며 Si₂ON₂가 생성되기 시작하지만, 시료[D]의 경우 β-Si₃N₄와 β-sialon도 생성되었음을 알 수 있다. 7시간이 되면 시료[A]에서도 β-Si₃N₄와 β-sialon이 생성되나 여전히 mullite와 α-quartz가 주로 존재하고 있다. 그러나 산처리한 시료는 α-quartz가 나타나지 않으며, mullite도 거의 분해되었음을 알 수 있다. 산처리한 시료의 경우에 알루미나 함량이 약 22%인 시료[D]에서는 α-Al₂O₃가 존재하지 않으나, 알루미나 함량이 약 30% 이상인 시료

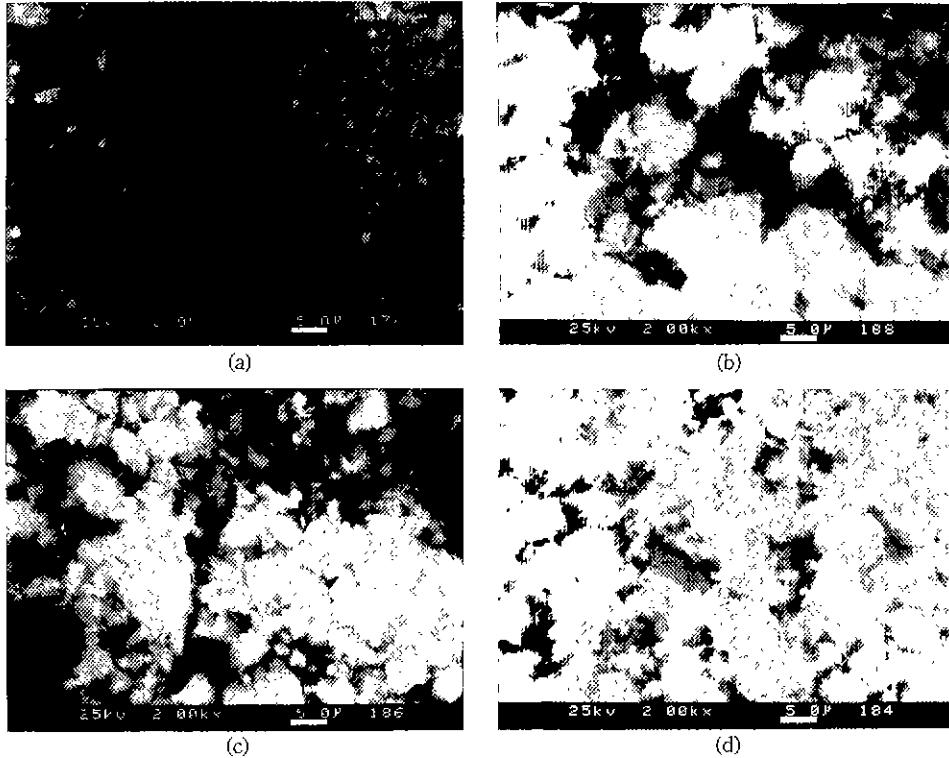


Fig. 3. SEM photographs of kaolin samples. (A): Raw kaolin (B, C, D): Acid-treated kaolin

[B, C]에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하고 있다. 10시간이 경과하면 산처리한 시료는 모두 SiC가 주상을 이루며 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 $\beta\text{-sialon}$ 이 약간 공존하고 있지만, 카올린 원광[A]는 SiC와 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 및 $\beta\text{-sialon}$ peak의 강도가 비슷하게 나타나며 AlN도 공존하고 있음을 알 수 있다.

Table 2에 나타낸 조성을 보면 시료[B]는 산처리에 의하여 시료[A]보다 약 3.2%의 Al_2O_3 가 감소하여 조성상으로는 큰 차이를 보이지 않으나 반응생성물은 오히려 산처리한 시료[C, D]와 유사하게 나타나 산처리한 시료와 산처리 하지 않은 시료의 질화거동이 현저한 차이가 있음을 보여주었다. 이러한 현상은 산처리에 의하여 octahedral 층이 제거되고 남은 SiO_2 는 반응활성이 높기 때문에 탄소와 반응하여 쉽게 SiC를 생성하게 되며, 생성된 SiC는 반응의 핵으로 작용하여 SiC의 생성을 원활하게 하기 때문인 것으로 판단된다. Lee¹⁴⁾는 탄소환원질화법에 의한 SiO_2 의 질화과정을 열역학적으로 계산한 결과 SiO_2 가 SiC를 거쳐 Si_3N_4 로 전이할 것으로 추정하였다. 따라서 본 연구의 결과 산처리한 카올린은 1300°C 에서 10시간 반응시켰을 때 SiC의 생성이 활발한 것으로 나타나 반응온도를 올리거나 반응시간을 길게한

다면 Si_3N_4 로 전이되어 $\beta\text{-sialon}$ 을 형성할 것으로 생각되며, 산처리 하지않은 시료[A]는 SiC의 생성이 늦어 질화반응도 느릴 것으로 생각된다.

한편, 탄소 첨가량을 $\text{C}/\text{SiO}_2=6$ 과 10으로 증가시킨 경우에도 반응의 양상은 $\text{C}/\text{SiO}_2=3.5$ 인 경우와 유사한 것으로 나타나 탄소첨가량을 증가시켜도 질화반응을 촉진하는 데는 도움이 되지 않음을 알 수 있었으며, 분석 결과는 생략하였다. 다만, 탄소첨가량이 증가할수록 mullite의 분해가 빨라지는 것으로 나타났으며, 시료[D]는 $\text{C}/\text{SiO}_2=6$ 일 때 7시간, $\text{C}/\text{SiO}_2=10$ 일 때 1시간 반응시키면 mullite peak가 사라져 mullite의 분해가 가장 빠른 것으로 나타났다. 따라서 이후의 실험에서는 탄소첨가량을 $\text{C}/\text{SiO}_2=3.5$ 로 고정하였다.

3.3.2. 1350°C 에서 반응시간에 따른 변화

각 시료에 탄소첨가량을 $\text{C}/\text{SiO}_2=3.5$ 로 고정하여 1350°C 에서 반응시간을 변회시키면서 X-선 회절분석한 결과 (Table 3)를 보면 1시간 반응시켰을 때 시료[A]는 SiC와 AlN만 존재하고 있으나 시료[B, C]의 경우에는 SiC와 AlN 외에 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 및 $\beta\text{-sialon}$ 이 생성되었으며 알루미늄 추출량이 가장 많은 시료[D]는 AlN peak가 없고 SiC

Table 3. Results of X-ray Diffraction Analysis of Reaction Products Formed at Each Temperature and Time Under N₂ Gas Flow (C/SiO₂=3.5)

Temp. Sample		1300°C	1350°C	1400°C
1 hr	A	M>Q>S	C>Al	C>Al
	B	M>Q>S	C>(β'+β)>Al	C>Al
	C	M>Q>S	C>(β'+β)>Al	C>Al
	D	M>Q>S>(β'+β)	(β'+β)>C	C>Al
7 hrs	A	M>Q>S>(β'+β)	C>(β'+β)>Al	C>(β'+β)>Al
	B	(β'+β)M>Q>S	C>(β'+β)>Al	C>(β'+β)>Al
	C	(β'+β)Al>M>Q>S	C>(β'+β)>Al	C>(β'+β)>Al
	D	(β'+β)Al>α>M	(β'+β)	C>β'
10 hrs	A	(β'+β)=C	(β'+β)>C	C>(β'+β)>Al
	B	C>(β'+β)	(β'+β)	C>(β'+β)>Al
	C	C>(β'+β)	(β'+β)	(β'+β)
	D	C>(β'+β)	(β'+β)	β'

peak 강도와 β-Si₃N₄ 및 β-sialon peak의 강도가 비슷하게 나타나고 있다. 앞서 1300°C에서 10시간 반응시킨 경우에 SiC의 생성이 활발한 산처리한 시료는 1350°C에서 1시간 반응시키면 β-Si₃N₄나 β-sialon이 생성되지만 산처리 하지않은 시료는 β-Si₃N₄나 β-sialon이 생성되지 않는 것으로 나타나 알루미늄의 용출량이 많을수록 질화반응은 빠른 것을 알 수 있으며, SiO₂의 질화과정은 SiC를 거쳐서 이루어짐을 보여주고 있다.

7시간 반응시킨 경우 시료[A, B, C]에서는 여전히 SiC와 AlN이 잔존하고 있음을 볼 수 있으나, 산처리하여 알루미늄 함량을 약 22%로 줄인 시료[D]는 SiC나 AlN peak가 사라지고 β-Si₃N₄와 β-sialon만 존재하고 있어 질화반응은 거의 종결된 것으로 나타났다. 그러나 β-sialon 단일상을 생성시키기 위해서는 반응시간을 늘리거나 반응온도를 더 높여야할 것으로 판단된다.

10시간 반응시킨 경우에도 시료[A]에서는 여전히 SiC가 존재하지만, 산처리한 시료[B, C, D]에서는 SiC와 AlN peak가 사라지며 β-Si₃N₄와 β-sialon만 존재하고 있음을 볼 수 있다. 시료[A]와 [B]의 알루미늄 함량의 차이가 크지 않음에도 불구하고 시료[A]의 질화거동이 시료[B]에 비하여 현저히 느린 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 앞서 말한 바와 같이 octahedral 층이 제거된 SiO₂ 층의 반응활성이 높아 C와의 접촉계면에서 환원반응이 용이하여 쉽게 SiC를 생성시키기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.3. 1400°C에서 반응시간에 따른 변화

1400°C에서 반응시간을 변화시키면서 질화시킨 시료를 X-선 회절분석한 결과(Table 3) 1시간 반응시켰을 때 모든 시료는 동일하게 SiC와 AlN만 생성되었으나, 알루미늄 함량이 적을수록 SiC peak는 더 높게 나타나고 있다. 카올린으로부터 β-sialon을 합성하는 경우에 중간 생성물인 SiC는 온도가 높을수록 잘 생성¹²⁾되는 것으로 알려져 있으며, 앞서 1350°C에서 1시간 질화시킨 경우와 비교 하더라도 β-Si₃N₄나 β-sialon의 생성이 느린 것으로 미루어 볼때 반응온도가 높을수록 생성된 SiC가 안정화되는 경향이 있음을 알 수 있으며 SiC의 질화에 시간이 걸리는 것으로 나타나 질화반응의 최적온도는 1350°C인 것으로 판단된다. 시료[A]는 7시간이 되면 β-Si₃N₄ 및 β-sialon이 생성되지만 SiC peak 강도는 1시간 반응시킨 경우보다 더 높아지며, 10시간이 되어도 SiC peak가 여전히 높게 나타났다. 그러나, 산처리한 시료들은 SiC의 peak 강도가 시간이 지남에 따라 감소되면서 상대적으로 β-Si₃N₄ 및 β-sialon의 peak가 커지고 있어 산처리에 의하여 질화반응이 촉진됨을 알 수 있었다. 시료[D]는 7시간 반응시킨 경우 SiC가 잔존하고 있으나 10시간이 되면 β-sialon 단일상으로 전이된 것으로 나타나 산처리에 의하여 β-sialon 단일상의 생성이 가능함을 보여주었다.

반응시간을 연장하여 40시간 반응시킨 경우의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 카올린 원광을 사용하여서는 β-sialon 단일상이 생겨나지 않으나, 산처리한 시료[B, C, D]의 경우는 모두 β-sialon 단일상으로

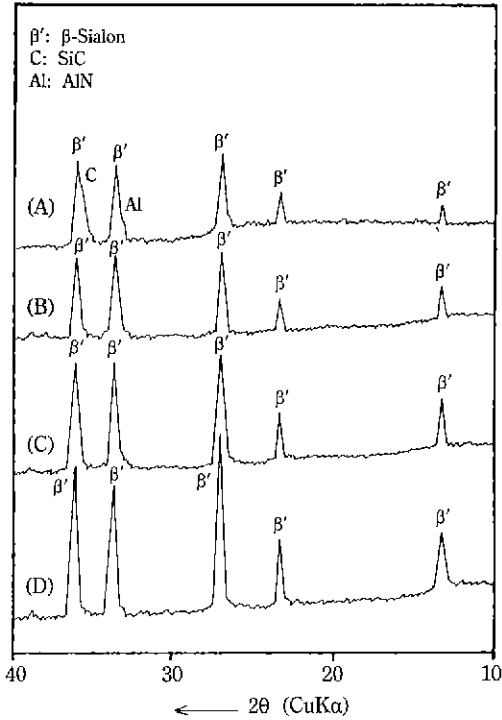


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reaction products obtained from various kaolin samples formed at 1400°C for 40 hrs. under N₂ atmosphere. (C/SiO₂=3.5)

전이된 것을 알 수 있다. 시료[A]와 [B]의 알루미나 함량의 차이가 크지 않음에도 불구하고 질화거동은 현저한 차이를 나타내는 것은 앞서 말한 바와 같이 카올린을 산처리하여 알루미나를 일부 용출시키면 octahedral 층이 제거된 SiO₂의 반응활성이 높아 SiC의 생성이 용이할 뿐만 아니라, 반응 비표면적의 증가와 함께 β-Si₃N₄에 고용될 알루미나의 양을 줄일 수 있어 질화반응이 촉진되는 것으로 생각된다.

한편, 시료[D]를 1400°C에서 40시간 반응시켜 얻은 시료를 EDS 면분석한 결과 Si와 Al의 조성은 Si : 24.3 at. %, Al : 87 at.%로 나타나 Si/Al=2.9이며, 이로부터 환산한 β-Si₃₋₂Al₂O₂N₈₋₂의 Z값은 약 1.5였다. 또한 X선 회절분석에 의한 β-sialon (210)면의 회절각(2θ)은 35.875°로 d값은 2.501Å이며, hexagonal의 plane spacing 식¹⁵⁾으로부터 a를 구하여 Gauckler 등¹⁶⁾이 제안한 β-sialon의 격자상수와 Z값의 상관관계 도표로부터 Z값을 구한 결과 약 1.3이었다.

3.3.4. 분위기 gas의 영향

Shaw와 Zeleznik¹⁷⁾는 질화반응의 환원제로서 H₂ gas

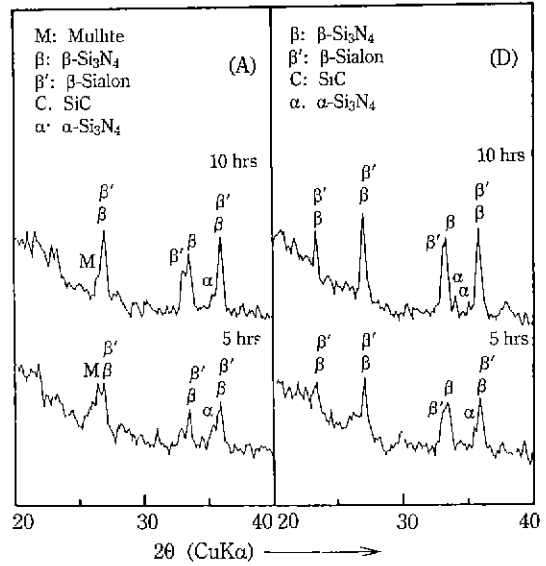


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction products obtained from various kaolin samples formed at 1300°C under N₂-H₂ atmosphere. (C/SiO₂=1)

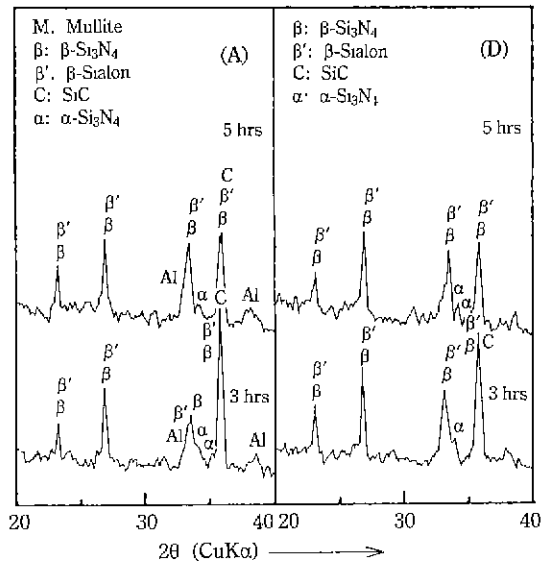


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of reaction products obtained from various kaolin samples formed at 1350°C under N₂-H₂ atmosphere. (C/SiO₂=1)

가 효과적인임을 밝힌 바 있으며, Lee와 Yoo⁹⁾는 80N₂-20H₂ 혼합 gas 분위기 하에서 질화반응을 위한 탄소첨가량은 C/SiO₂=1이 최적임을 보고한 바 있다. 탄소첨가량을 C/SiO₂=1로 하고 분위기 gas를 80N₂-20H₂ 혼합 gas로 하여 질소분위기 하에서 질화반응이 현저한 차이를 보인

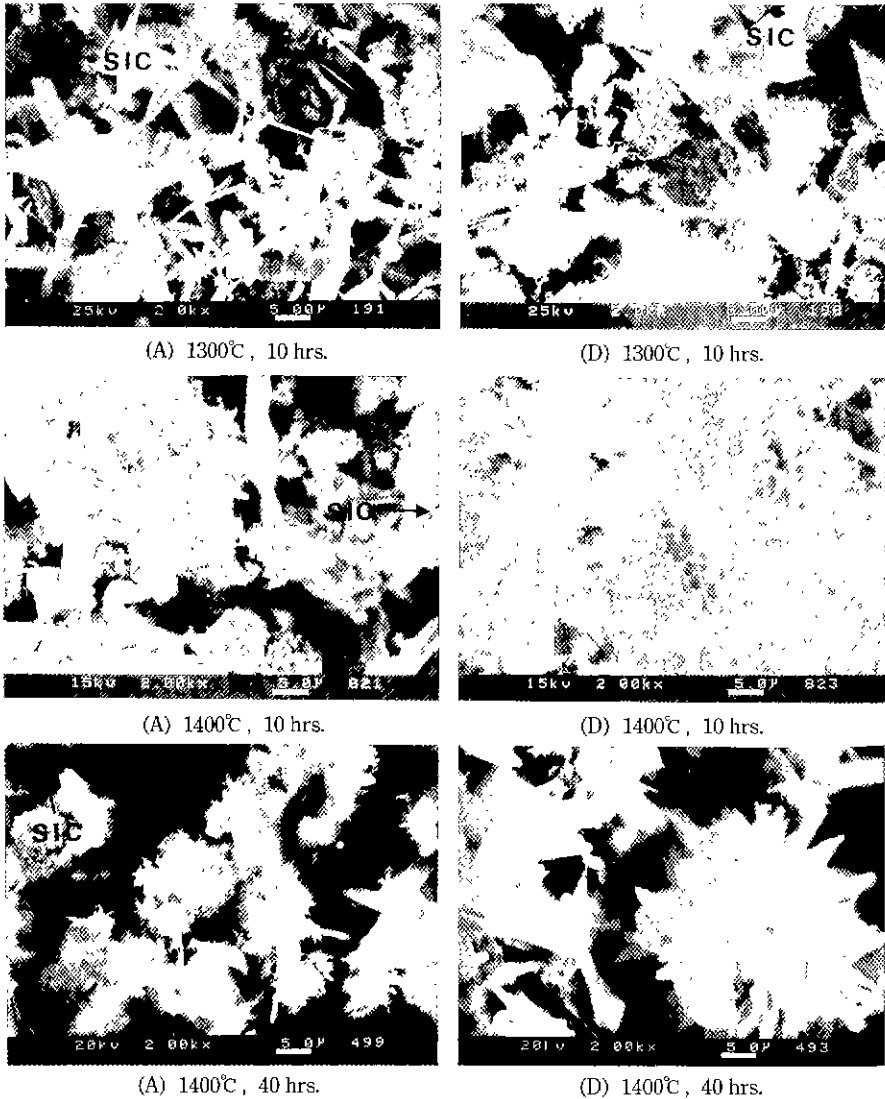


Fig. 7. SEM photographs of reaction products fired at each temperature and time.

시료[A]와 [D]를 1300°C 및 1350°C에서 시간을 달리하여 질화시킨 질화물의 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다.

1300°C에서 반응시킨 경우(Fig. 5) 두 시료의 질화반응은 동일한 양상을 보이고 있으나, 알루미늄을 용출시키지 않은 시료[A]에서는 10시간 반응시킨 경우에도 mullite peak가 잔존하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나, 알루미늄을 일부 용출시킨 시료[D]의 경우에는 5시간 반응시킨 경우에도 mullite가 거의 분해되었을 뿐만 아니라 10시간이 되면 α 및 β -Si₃N₄와 β -sialon의 peak만 나타나고 있어 질소-수소 혼합가스 분위기 하에서도 산

처리한 시료의 질화반응이 빨리 진행되는 것을 알 수 있다. 한편 혼합가스를 사용한 경우 H₂에 의한 환원반응이 C에 의한 환원반응보다 활발하여 탄소만을 환원제로 사용한 앞서의 경우보다 SiC의 생성은 적은 것으로 나타났다.

1350°C에서 반응시킨 경우(Fig. 6)에는 3시간 반응시켰을 때 시료[A]는 SiC peak가 높게 나타남과 동시에 AlN peak도 존재하지만 시료[D]에서는 SiC peak도 상대적으로 낮고 AlN peak도 나타나지 않았다. 5시간이 경과하면 시료[D]에서는 SiC가 사라지고 α 및 β -Si₃N₄와 β -sialon만 존재한다. 그러나, 시료[A]에는 AlN과 SiC가

잔존하고 있음을 볼 수 있다.

한편, 앞서 질소만을 분위기 gas로 사용한 경우와 비교할 때 N₂-H₂ 혼합 gas를 사용하는 경우가 질화반응의 속도가 빠른 것으로 판단되며, 시료[A]의 경우 1300°C에서 10시간 질화시키면 반응이 거의 종결되는 것으로 나타나 반응온도도 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

3.3.5. 질화물의 SEM 관찰

알루미늄 함량의 차이가 가장 큰 시료[A]와 [D]의 X-선 회절분석 결과(Table 3) 가장 현저한 차이를 보이는 1300°C에서 10시간과 1400°C에서 10시간 및 40시간 질화시킨 시료들의 SEM 관찰결과를 Fig. 7에 나타내었다.

1300°C에서 10시간 질화시킨 경우 시료[A]에서는 SiC로 추측되는 다공질체와 질화물로 추측되는 주상결정들이 혼재하고 있으나, 시료[D]에서는 주상결정은 많지 않고 SiC로 추측되는 다공질체들이 주로 관찰된다.

1400°C, 10시간 질화시킨 경우 시료[A]에서는 주상결정들과 함께 다공질의 큰 SiC 입자들이 많이 관찰되지만, 시료[D]의 경우에는 1300°C, 10시간에서 나타나는 다공질성의 큰 SiC 입자들은 사라지고 미세한 구상입자들과 큰 주상결정들만 나타나고 있으며 X-선 회절분석 결과와 비교할 때 모두 β-sialon 입자들인 것으로 생각된다.

1400°C에서 40시간 질화시킨 경우에는 시료[A]에서는 주상결정들과 함께 다공질의 큰 SiC 입자들이 많이 관찰되지만, 시료[D]의 경우에는 1300°C, 10시간에서 나타나는 다공질성의 큰 SiC 입자들은 사라지고 미세한 구상입자들과 큰 주상결정들만 나타나고 있으며 X-선 회절분석 결과와 비교할 때 모두 β-sialon 입자들인 것으로 생각된다.

1400°C에서 40시간 질화시킨 경우에는 시료[A]에서는 동일조건에서 질화시킨 시료[D]에서 나타나는 침상입자의 구형응집체의 크기가 아주 작고 이와함께 SiC 입자들이 관찰된다. 반면에 시료[D]의 경우에는 잘 성장된 침상입자의 구형응집체를 보여주고 있어 결정성장도 현저히 빠름을 알 수 있으며, 앞서 1400°C에서 10시간 반응시킨 시료에서 관찰된 작은 β-sialon 구상입자는 시간이 지남에 따라 끝이 뾰족한 주상결정의 구형응집체로 성장됨을 알 수 있다.

N₂-H₂ 혼합 gas 분위기하에서 질화시킨 시료들을 SEM으로 관찰한 결과 입자형태는 큰 차이가 없었으므로 결과는 생략하였다. 다만 앞서 질소분위기 하에서 탄소만을 환원제로 첨가한 경우에 비하여 반응생성물의 크기가 매우 작은 것을 알 수 있었으며, 이는 Mangels¹⁹⁾가 밝힌 바와 같이 H₂ gas의 영향으로 판단된다.

4. 결 론

카올린을 황산처리하여 알루미늄을 일부 용출시킨 후 얻은 알루미늄 함량이 다른 카올린의 질화거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 카올린에 황산암모늄을 첨가하여 하소한 후 황산처리하면 산처리 시간이 길어짐에 따라 알루미늄 성분이 많이 용출되며 카올린의 입자크기는 작아지고 비표면적은 증가하지만, 카올린내에 불순물로 존재하는 α-quartz나 orthoclase는 산처리의 영향을 받지 않는다.

2. 1300°C에서 산처리한 카올린을 10시간 질화시키면 SiC가 주생성물인 것으로 나타났으며, 알루미늄의 용출량이 많을수록 β-Si₃N₄와 β-sialon이 생성이 원활하였다. 그러나 산처리 하지않은 카올린은 SiC와 β-Si₃N₄ 및 β-sialon peak의 강도가 비슷하게 나타났다.

3. 1350°C에서 1시간 질화시킨 경우 산처리한 시료들은 β-sialon이나 β-Si₃N₄가 생성되지만, 카올린 원광은 SiC와 AlN의 peak만 나타났다. 10시간이 되면 산처리한 시료의 경우는 SiC는 거의 사라지고 β-Si₃N₄와 β-sialon으로 전이된 반면 카올린 원광을 사용한 경우에는 SiC가 많이 잔존하였다.

4. 1400°C에서 질화시킨 경우에는 반응시간이 길어짐에 따라 산처리한 시료가 산처리 하지않은 시료에 비하여 SiC peak 강도의 감소가 빠른 것으로 나타났다. 10시간 반응시키면 카올린 원광은 SiC, β-Si₃N₄, AlN 및 β-sialon이 공존하고 있으나, 알루미늄 함량이 약 22%인 시료는 β-sialon 단일상으로 되었으며, 이 β-sialon의 Z값은 EDS 분석결과 약 1.5 정도이며 X-선 회절분석 결과는 약 1.3 정도였다. 40시간 반응시킨 경우에도 카올린 원광은 β-sialon 단일상을 형성하지 못하고 β-Si₃N₄와 AlN이 잔존하고 있지만, 산처리한 카올린은 모두 β-sialon으로 전이되었다.

5. N₂-H₂ 혼합가스 분위기하에서 알루미늄 함량이 약 22%인 시료를 1300°C에서 10시간 반응시키면 α 및 β-Si₃N₄와 β-sialon으로 전이되는 것으로 나타났으며, N₂ 가스하에서 반응시킨 경우보다 반응이 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **11**(6), 1135-1158 (1976).
2. S. Dutta, "Fabrication, Microstructure, and Strength of Sintered β - Si_3N_4 Solid Solution," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(6), 623-625 (1980).
3. N.E. Cothier and P. Hodgson, "The Development of Sialon Ceramics and Their Engineering Application," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**, 141-144 (1982).
4. H.L. Lee and H.J. Lee, "Synthesis of β -Sialon from Hadong Pink Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 11-18 (1984).
5. H.L. Lee, H.J. Lim, S. Kim and H.B. Lee, "Thermomechanical Properties of β -Sialon Synthesized from Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(4), 349-356 (1987).
6. H. Yoshimatsu, M. Mitomo, H. Mihashi, S. Ohmori and T. Yabuki, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(10), 443-449 (1983).
7. H.J. Lim and H.L. Lee, "Properties of β -Sialon Prepared from Korean Natural Resources," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(3), 402-408 (1989).
8. S.G. Choi, "The reaction of the Si-Al system in N_2 and N_2+H_2 atmosphere," Ms. Thesis, Yonsei Univ., Seoul (1983).
9. H.L. Lee and Y.H. Yoo, "Synthesis of Powder of the System Si-Al-O-N from Alkoxides; I. Synthesis of Si_3N_4 and β -Sialon Ultrafine Powders from Alkoxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(1), 23-31 (1987).
10. C. Weast, "CRC Handbook of chemistry and physics," 68th ed. CRC press. Boca Raton, Florida, p. B-72. 1987.
11. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 68th ed. CRC press. Boca Raton, Florida, p. B-69. 1987.
12. Shi-Chang Zhang and W. Roger Cannon, "Preparation of Silicon Nitride from Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), 691-695 (1984).
13. 신현택, 배원태, 형유업, "카올린에서 추출한 Silica로부터 Carbothermal Reduction에 의한 Silicon Nitride의 합성," *요업학회 제 1회 대화물심포지움*, 247-265 (1986).
14. H.J. Lee, "Synthesis of β -Sialon from Hadong Pink Kaolin," Ms. Thesis, Yonsei Univ., Seoul (1984).
15. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd Ed., Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 501 (1978).
16. L.J. Gauckler, J. Weiss, T.Y. Tien and G. Petzow, "Insolubility of Mg in β - Si_3N_4 in the System Al-Mg-Si-O-N," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10), 397-398 (1978).
17. N.J. Shaw and F.J. Zeleznik, "Thermodynamics of Silicon Nitridation: Effect of Hydrogen," *J. Am. Cer. Soc.*, C-80-C-181 (1982).
18. J.A. Mangels, "Effect of H_2 - N_2 Nitriding Atmospheres on the Properties of Reaction-Sintered Si_3N_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.* **58**(7-8), 354-355 (1975).