

SHS법에 의한 Al_2O_3 -SiC 복합분말의 합성

이형민 · 이홍림 · 이형직*

연세대학교 세라믹공학과

*강릉대학교 재료공학과

(1994년 5월 17일 접수)

Preparation of Al_2O_3 -SiC Composite Powder by SHS Method

Hyung Min Lee, Hong Lim Lee and Hyung Jik Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Dept. of Materials Eng., Kangnung National University

(Received May 17, 1994)

요 약

생성열이 적은 SiC를 합성하기 위하여 Al의 산화반응시 발생하는 높은 반응열을 이용하였으며, 점화 및 반응 촉진제로서 KNO_3 를 사용하여 원하는 Al_2O_3 -SiC 복합분말을 쉽게 제조할 수 있었다. 출발 SiO_2 , Al, C(흑연) 분말의 조성 및 반응 분위기, 성형체의 상대밀도 등의 조건에 따라 반응 후에 미반응 Si, C 등이 잔류하였으나, 600°C에서의 하소 및 NaOH 용액에 의한 처리과정을 통하여 이들을 제거할 수 있었으며, 1 μm 이하의 미세한 Al_2O_3 -SiC 복합분말을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

High reaction heat evolved from the oxidation of Al was used to synthesize SiC, which might be difficult to be formed by SHS. Al_2O_3 -SiC composite powder was easily manufactured using KNO_3 as an ignition and reaction catalyst. Unreacted Si and C were observed after reaction dependent upon the composition of starting powders, reaction atmospheres and relative densities of compacted bodies. The unreacted carbon could be removed by calcining at 600°C and the remaining Si could be removed by dissolving in NaOH solution. The final powder particles were smaller than 1 μm in size.

Key words: SHS, Al_2O_3 -SiC Composite, Thermite reaction, Thermal conductivity, Propagation velocity

1. 서 론

SHS법은 자체의 반응열을 이용하며 공정이 단순하고 빠르기 때문에 에너지 효율면에서 매우 유리하고, 고온도의 생성물을 얻을 수 있는 장점이 있으므로 세라믹 분말의 합성 방법으로서 기대되고 있다¹⁻³⁾. 또한 최근에는 분말합성과 소결을 동시에 진행시키는 연구가 이루어지고 있으며, 매우 짧은 시간내에 치밀화된 소결체를 얻을 수 있는 가능성을 보여주고 있어 더욱 주목을 받고 있다⁴⁻⁶⁾. 지금까지 SHS법으로 합성된 물질은 수백종에 이르며 TiC 나 $MoSi_2$ 등은 이미 실용화되어 생산단계에 까지 이르러 연마재와 발열체용으로 사용되고 있다. 한편 SiC는 공유결합성이 큰 물질로서 고온에서 강도의 저

하가 없고 열전도성이 좋으며 열팽창율이 낮아 내열충격성이 우수하므로 내열재료 및 고온구조재료로의 사용이 기대되는 물질이나, SHS법에 있어서 SiC의 합성은 매우 어려운 편이다. 이는 SiC의 경우 단일반응온도가 낮고 발열량이 적어 점화 및 반응의 자체전파가 어렵기 때문이다. 따라서 SiC의 합성시에는 다른 계의 반응열을 이용하거나 예열 후에 점화하는 등의 보조수단을 요하게 된다^{7,8)}.

본 연구에서는 SiC의 합성반응에 필요한 열을 공급하기 위하여 Al의 테르밋 반응을 이용하였으며, 최종적으로는 SHS법에 의한 Al_2O_3 -SiC 복합분말의 합성을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 SiO_2 , Al, C(흑연)를 사용하였으며, Al의 테르밋 반응시 발생하는 높은 산화열을 이용하여 Al_2O_3 및 SiC의 합성을 시도하였다. 그러나, 본 연구에서는 반응이 쉽게 진행되지 않아 점화 및 반응 촉진제로서 KNO_3 를 첨가하였다. 출발분말을 적당한 조성으로 칭량한 후 건식혼합하였고, 지름 14 mm의 펠렛모양으로 일축성형한 후 텅스텐봉을 이용하여 저항가열법으로 점화하였다. Al, C 및 KNO_3 의 양을 변화시키면서 출발조성이 반응생성물에 미치는 영향을 관찰하였으며, 성형체의 상대밀도 및 분위기의 영향도 고찰하였다. 합성된 생성물은 XRD 및 TEM 관찰을 통하여 상분석 및 미세구조 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

출발분말로는 SiO_2 , Al, C(흑연)를 사용하였으며 평균 입경이 각각 1.6 μm , 3.7 μm , 0.6 μm 의 것을 사용하였다 (Fig. 1). 강한 산화열 및 자체 반응열로 인하여 반응중의 SiO_2 와 Al은 액상으로 존재할 것으로 예상되므로 출발분말은 다소 큰 것을 사용하였으며, 반응온도에서 고상으로 존재할 것으로 예상되는 흑연분말은 1 μm 이하의 미세한 분말을 사용하였다.

먼저 반응 분위기의 영향을 알아보기 위하여 진공 및 아르곤 분위기중에서 반응을 진행시켰다. 진공중에서는 반응이 이루어지지 않았으며, 아르곤 분위기중에서는 점화 및 반응의 진행은 이루어졌으나 Fig. 2에서 알 수 있듯이 SiC는 합성되지 않았고 소량의 Al_2O_3 및 Si, Al, SiO_2 , C 등의 미반응물이 다량 잔류하였다. 공기중에서는 Al의 산화에 충분한 산소가 공급되므로 양호한 반응합성물을 얻을 수 있을 것으로 생각하였으나, 본 실험에서는 공기중에서도 점화 및 반응의 진행이 쉽게 이루어

어지지 않아서 점화 및 반응 촉진제로서 KNO_3 를 사용하였다. KNO_3 는 발화제로 사용되는 물질로서 공기중에서 쉽게 연소하여 열을 발생시키므로 점화 및 반응의 진행에 효과적인 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서 이후의 실험은 모두 공기중에서 행하였다.

Fig. 3은 KNO_3 의 함량에 따른 생성물의 상분석 결과이다. KNO_3 함량이 20 wt%보다 많거나 적을 경우 잔류 Si 및 C의 양이 증가하였다. KNO_3 의 양이 20 wt%보다 적을 경우 점화시 발열량이 적어 SiC가 충분히 생성되지 못하고 미반응의 Si 나 C가 잔류하는 것으로 생각되며, 20 wt%보다 많아질 경우 Si가 점차로 증가하고 C의 양이 조금씩 감소하는 것은 발열량이 커져 반응초기에 C가 연소되어 줄어들기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 약 20 wt%의 KNO_3 가 적정량이라고 생각되며, 이후의 실험에서는 모두 20 wt%의 KNO_3 를 첨가하였다.

Fig. 4의 XRD 분석 결과로부터 Al은 화학양론 조성일 때 최적의 생성물을 얻을 수 있음을 알 수 있다(Fig. 4(b)). Al의 함량이 화학양론 조성보다 적을 경우, 생성되는 Al_2O_3 의 양이 화학양론 조성일 때보다 적으므로 산화열이 적어져 합성되는 SiC의 양도 적어지며, 잔류 C 및 Si의 양이 증가함을 알 수 있다. Fig. 4(c), (d)에서 알 수 있듯이 Al의 함량이 화학양론조성 이상으로 증가할수록 미반응 Al의 함량이 증가하는데 이는 반응하고 남은 Al인 것으로 생각된다. 또한 합성되는 Al_2O_3 의 양에는 거의 변화가 없지만, SiC의 양이 감소함과 동시에 미반응 Si의 함량이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, Al의 산화반응이 먼저 이루어지고 이때 발생하는 산화열로 인해 SiC의 합성반응이 진행된다는 것을 알 수 있으며, 잔류 Si의 양이 증가하는 것은 Al의 함량이 많아질 경우 Al을 통한 산화열의 발산으로 SiC의 합성에 충분한 열이 공급되지 못했기 때문인 것으로 생각된다.

출발분말의 C의 함량에 따른 생성물의 상분석 결과를

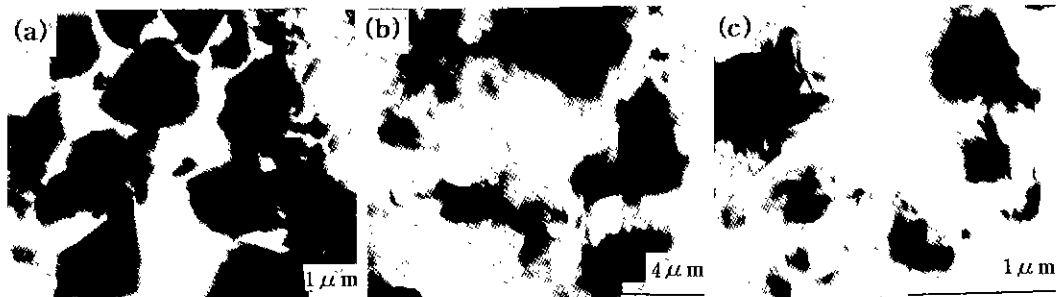


Fig. 1. TEM photographs of starting powders; (a) SiO_2 , (b) Al and (c) graphite powder.

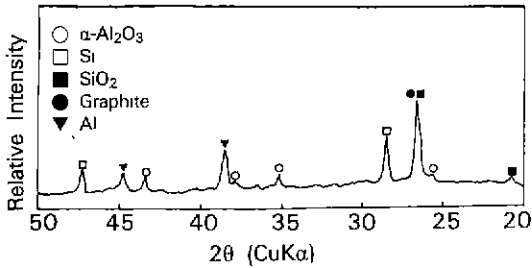


Fig. 2. XRD pattern of SHS product in Ar atmosphere for the starting powder with molar ratio of SiO₂:Al:C=3:4:6, and 20 wt% KNO₃ as a catalyst.

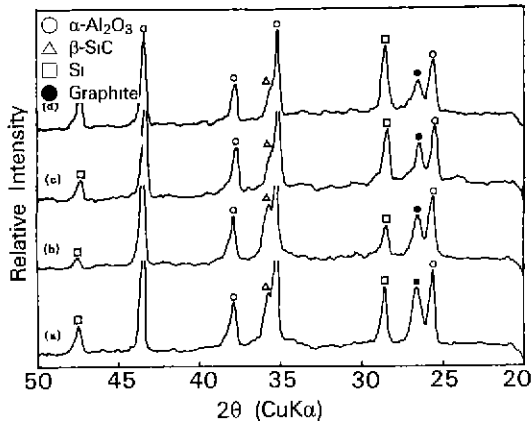


Fig. 3. XRD patterns of SHS products as a function of KNO₃ content for the starting powders with molar ratio of SiO₂:Al:C=3:4:6. (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt% and (d) 40 wt%.

Fig. 5에 나타내었다. 출발 C의 함량이 화학양론 조성보다 적은 경우(Fig. 5(a)) Al₂O₃는 합성되지만, Si와 반응할 수 있는 C의 양이 부족하여 잔류 Si가 다량 남게되며 SiC는 합성되지 않았다. C의 함량이 화학양론조성인 경우에는 SiC와 Al₂O₃가 합성되지만 공기중 반응이므로 C가 다량 연소되어 부족하게 되므로 Si가 다량 잔류하는 것으로 생각된다. Fig. 5(c)와 같이 화학양론조성의 2배의 C를 첨가하였을 때 잔류 Si 및 C의 함량이 가장 적었으며 최적의 Al₂O₃/SiC 복합분말을 얻을 수 있었다. C의 함량을 더욱 증가시키면 SiC와 Al₂O₃의 합성량이 줄어들면서 미반응 SiO₂, Al 및 C의 함량이 급격하게 증가함을 알 수 있으며, 이는 Al의 과량 첨가시와 마찬가지로 비교적 열전도율이 높은 C가 열발산 경로의 역할을 했기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 성형체의 상대밀도에 따른 생성물의 상분석

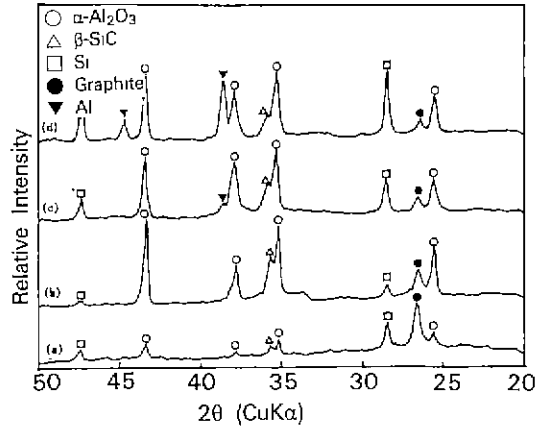


Fig. 4. XRD patterns of SHS products for the starting powders with molar ratios of SiO₂:C:Al=(a) 3:6:2, (b) 3:6:4, (c) 3:6:8 and (d) 3:6:12.

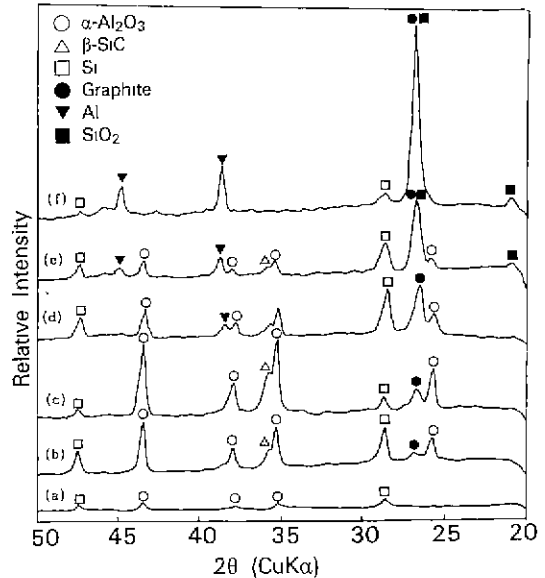


Fig. 5. XRD patterns of SHS products for the starting powders with molar ratios of SiO₂:Al:C=(a) 3:4:1.5, (b) 3:4:3 (stoichiometric), (c) 3:4:6, (d) 3:4:9, (e) 3:4:12 and (f) 3:4:15.

결과로서, 70%의 상대밀도를 갖는 시편에서는 양호한 반응 생성물을 얻을 수 있었으나, 그 이상으로 상대밀도가 증가되면서 점차로 미반응의 잔류 Si 및 C가 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 성형체의 상대밀도가 증가할수록 시편 자체로 열이 쉽게 전도되어 발산할 수 있는 경로를 제공해 주어 SiC가 합성될 수 있는 충분한

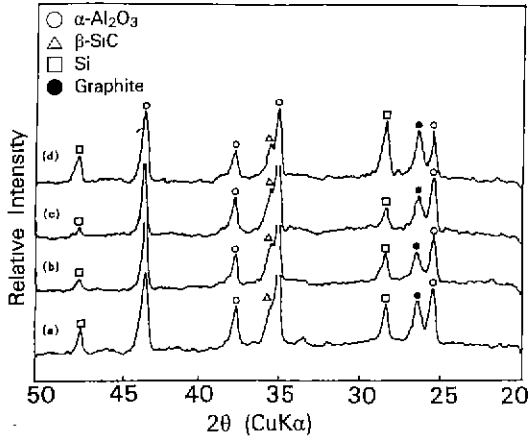


Fig. 6. XRD patterns of SHS products as a function of relative densities of compacted bodies for the starting powders with molar ratio of SiO_2 : Al : C =3:4:6. Relative density: (a) 63%, (b) 70%, (c) 75% and (d) 79%.

Table 1. Variations of Wave Velocities as a Function of Relative Densities of Green Bodies

Relative Densities of Green Bodies(%)	Ignition*	Wave Velocity (mm/s)
63	○	1.71
70	○	1.32
75	△	1.28
79	×	

*○: SHS reaction proceeded successfully.
 △: SHS reaction proceeded relatively good.
 ×: SHS reaction rarely proceeded.

열이 공급되지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 상대밀도가 75%인 경우의 반응 생성물은 70%인 경우와 마찬가지로 양호하나, 이 경우는 점화 및 반응의 진행이 쉽게 이루어지지 않았다. 따라서, 본 실험의 경우 성형체의 상대밀도는 70%가 적절한 것으로 보여진다. Table 1은 성형체의 상대밀도에 따른 반응면의 전파속도를 나타낸 것이다. 반응의 전파속도는 0.5초 간격으로 찍은 사진으로부터 반응의 시작에서 완료까지의 시간을 구하고 출발 성형체의 높이를 측정하여 계산하였다. 성형체의 상대밀도가 증가할수록 반응속도는 점차로 감소함을 알 수 있으며, 상대밀도 79%에서는 반응혼합물의 열전도율이 증가하여 점화가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이상과 같은 실험결과로부터, 성형체의 밀도가 임계치

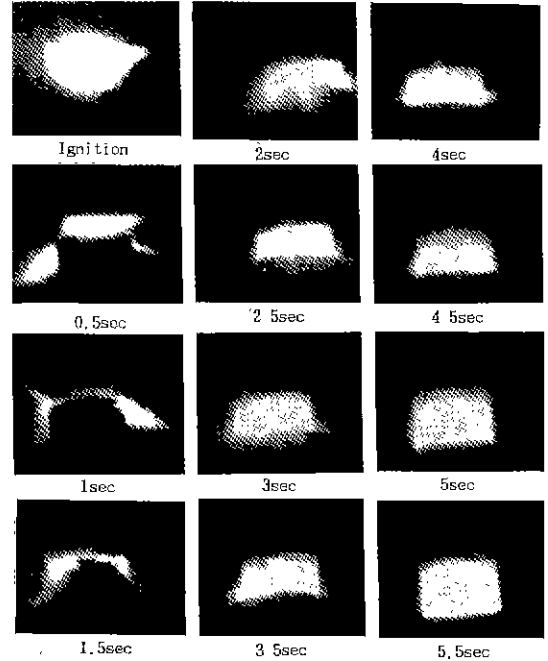


Fig. 7. Photographs of SHS reaction process for the sample with 14 mm diameter.

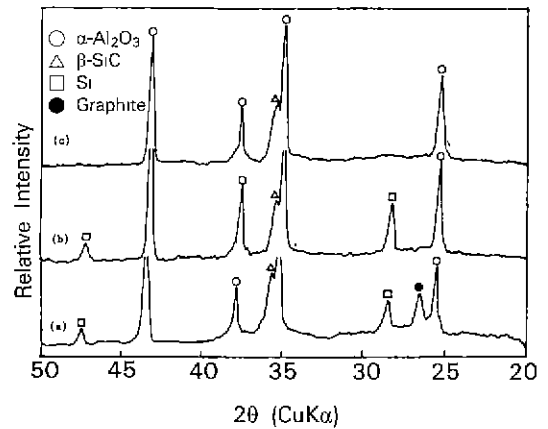


Fig. 8. XRD patterns of SHS products for the starting powder with molar ratio of SiO_2 : Al : C =3:4:6. (a) after SHS reaction, (b) after calcination for 40 min at 600°C and (c) after being dissolved in 50% NaOH for the calcined powder.

이상으로 높아지거나 열전달의 경로가 제공되면 반응면으로부터 주위의 미반응물로 열손실이 일어나게 되어 점화 및 반응의 진행이 어려워진다는 사실을 알 수 있었으며 이는 Rice 등의 연구결과⁹⁾와 일치하는 것이다.

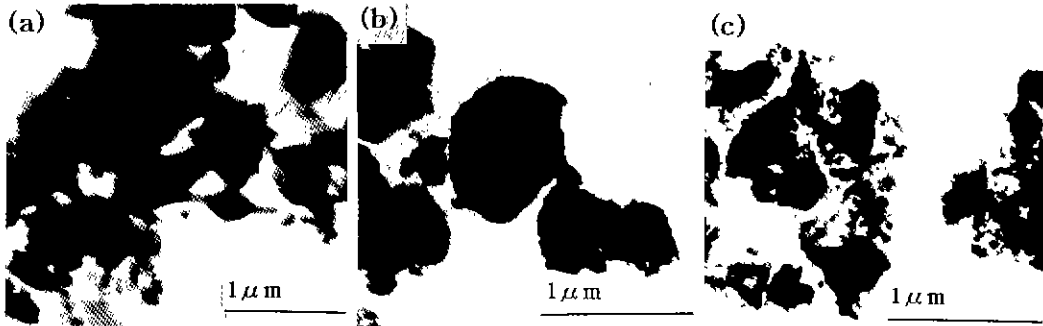


Fig. 9. TEM photographs of SHS products for the starting powder with molar ratio of $SiO_2:Al:C=3:4:6$. (a) after SHS reaction, (b) after calcination for 40 min at $600^\circ C$ and (c) after being dissolved in 50% NaOH for the calcined powder.

Fig. 7에 이상과 같은 조건 하에서의 점화 및 반응의 진행과정을 나타내었으며 반응 후의 생성물은 팽창된 다공체 상태로 얻어졌다.

Fig. 8은 합성된 반응 생성물의 XRD 분석 결과로서 Fig. 8(a)는 합성 직후의 생성물이며 미반응 C와 Si가 소량 잔류하고 있음을 알 수 있다. 공기중에서의 반응시 Al은 SiO_2 와 반응하여 완전히 Al_2O_3 로 산화되지만, 이후 Si와 C의 반응이 완전히 진행되지 않아 미반응물이 잔류하는 것으로 생각된다. 합성된 생성물을 $600^\circ C$, 공기 중에서 하소하면 잔류하고 있던 C는 완전히 제거되며 (Fig. 8(b)), 이것을 다시 50% NaOH 용액에 처리했을 때 잔류 Si도 완전히 제거할 수 있었다. Fig. 8(c)는 합성 직후의 생성물을 $600^\circ C$ 에서 하소한 후 50% NaOH 용액으로 처리한 분말의 XRD 분석결과인데 Al_2O_3 와 SiC만으로 이루어진 복합분말인 것을 알 수 있다. Fig. 9는 합성분말의 TEM 사진으로 합성직후의 분말(Fig. 9(a))을 하소하고(Fig. 9(b)) NaOH 처리한 후(Fig. 9(c))의 입자크기는 $1\mu m$ 이하로 매우 미세한 복합분말임을 알 수 있다.

4. 결 론

SiO_2 , Al, C(흑연)를 출발물질로 하여 SHS법에 의해 Al_2O_3 -SiC 복합분말을 합성하기 위한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분위기의 영향을 고찰하기 위하여 진공 및 아르곤 분위기중에서 실험한 결과 진공중에서는 반응이 이루어지지 않았으며, 아르곤 분위기중에서는 소량의 Al_2O_3 가 생성된 뿐 SiC는 생성되지 않았다. 공기중에서는 원하는 Al_2O_3 -SiC 복합분말을 얻을 수 있었다.

2. 20 wt% KNO_3 와 화학양론 조성의 Al, 그리고 화학

양론 조성의 2배인 C를 출발조성으로 하였을 때 잔류 Si 및 C가 가장 적은 양호한 복합분말을 얻을 수 있었으며, 반응에 적절한 성형체의 상대밀도는 약 70%였다.

3. 합성된 생성물의 상분석 결과 소량의 Si와 C가 잔류하였지만, $600^\circ C$ 에서 하소함으로써 C를 제거할 수 있었고 NaOH 용액 처리에 의하여 잔류 Si를 제거할 수 있었다. 최종생성물의 크기는 $1\mu m$ 이하의 미세한 Al_2O_3 -SiC 복합분말이었다.

REFERENCES

1. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).
2. H.C. Yi and J.J. Moore, "Self-Propagating High-Temperature(Combustion) Synthesis(SHS) of Powder Compacted Materials," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1159-1168 (1990).
3. J.B. Holt and Z.A. Munir, "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment," *J. Mater. Sci.*, **21**, 251-259 (1986).
4. Osamu Yamada, Yoshinari Miyamoto and Mitsue Koizumi, "High-Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(9), C206-C208 (1987).
5. Yoshinari Miyamoto, Mitsue Koizumi and Osamu Yamada, "High-Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11), C224-C225 (1984).
6. Osamu Yamada, Yoshinari Miyamoto and Mitsue Koizumi, "High-Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 319-321 (1985).
7. O. Yamada, K. Hiro, M. Koizumi and Y. Miyamoto,

- “Combustion Synthesis of Silicon Carbide in Nitrogen Atmosphere,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1735-1738(1989).
8. Y. Miyamoto, C.H. Yo, Y. Takano, O. Yamada and M. Koizumi, “High-Pressure Combustion Sintering of TiB_2 -TiC and TiB_2 -SiC Ceramic Composites,” *J. Japan. Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, **35**(7), 651-654 (1988).
9. Roy W. Rice, George Y. Richardson, James M. Kunetz, Thomas Schroeter and William J. McDonough, “Effects of Self-Propagating Synthesis Reaction Compact Character on Ignition, Propagation and Resultant Microstructure,” *Materials Processing by Self-Propagating High-Temperature Synthesis(SHS)*, edited by K.A. Gabriel, S.G. Wax and J.W. McCauley, pp. 201-233 (1987).