

黒鉛에 의한 β' - 사이알론의 熱分解

崔相旭 · 李熙哲* · 李鍾珍 · 徐奎植

인하대학교 무기재료공학과

*인하대학교 화학공학과

(1987년 8월 24일 접수)

Thermal Decomposition of β' -Sialon by Graphite

Sang-Wook Choi, Hee-Cheol Lee*, Joung-Jin Lee and Kyou-Shik Seo

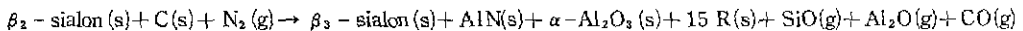
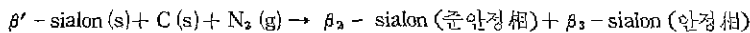
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

*Dept. of Chemical Engineering, Inha University

(Received August 24, 1987)

요 약

환원제인 흑연을 30%까지 첨가한 β' - 사이알론($Z=2.7$)을 1,350 ~ 1,450°C에서 90% N_2 - 10% H_2 분위기 하에서 분해시켰다. Z - 값의 변화로 사이알론의 분해율을 계산하였고 X - 선회절도로써 새로운 광물의 생성을 확인하였다. 그 열분해 반응은 다음과 같이 해석되었다.



$$Z \text{ 값 : } \beta_2 (\approx 3.5) > \beta' (\approx 2.7) > \beta_3 (\approx 0.5)$$

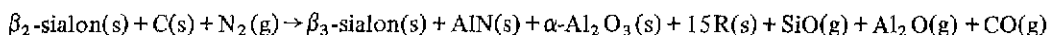
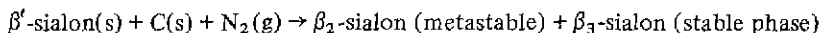
사이알론의 열분해 속도는 두가지 기구로 지배된다. 그 하나는 초기 단계에서 제면의 접촉면적이고, 그 결보기 활성화 에너지는 약 50.5 Kcal/mol 이며, 다른 하나는 후기 단계에서 확산이며 그 결보기 활성화 에너지는 약 104.3 Kcal/mol 이다.

ABSTRACT

β' -sialon ($Z=2.7$) specimens with <30% wt. graphite as a reducing agent were decomposed at 1,350° up to 1,450°C under the atmosphere of 90% N_2 -10% H_2 .

The decomposition of β' -sialon was calculated from the change in Z -value, and the formation of new minerals was identified from X-ray diffraction patterns.

The decomposition reactions of sialon were considered to yield a stable sialon close to β -silicon nitride and some aluminum compounds according to the following equations;



$$Z\text{-value; } \beta_2 (\approx 3.5) > \beta' (\approx 2.7) > \beta_3 (\approx 0.5)$$

The decomposition rate of sialon was controlled by two mechanisms; One was characterized by the interface area of contact, corresponding to an apparent activation energy of $\approx 50.5 \text{Kcal/mol}$ in the initial stage, and the other by the diffusion, corresponding to that of $\approx 104.3 \text{Kcal/mol}$ in the final stage of the decomposition.

I. 緒 論

사이알론(sialon)은 Si-Al-O-N의 4 성분으로 이루어진 化合物의 총칭으로서 β' , O', X, 8H, 12H, 15R, 21R, 27R 및 2H⁸ 등, 많은 종류¹⁻⁷⁾가 있지만 그 대표적인 것은 β' 상이다. 이것은 β -Si₃N₄의 Si 위치에 Al, N의 위치에 O가 치환한 固熔體이며 Si₆₋₂Al₂O₂N₆₋₂ (Z = 0 ~ 4.2)로 표시¹⁾한다. β' -사이알론은 Si₃N₄-Al₂O₃-AlN系 또는 Si₃N₄-SiO₂-AlN系의 混合物를 1700°C 이상의 고온에서 加壓·燒結하는 방법¹⁰⁾으로 대개 제조되고 있으며 反應燒結¹¹⁾, shock compression¹²⁾ 방법이 사용되기도 한다. 이 외에 천연의 규산알루미늄광물을 질소나 암모니아가스 분위기에서 炭素를 사용하여 還元窒化反應시켜서 합성하는 방법¹³⁻¹⁵⁾이 알려져 있다.

그러나 사이알론의 熱分解에 대한 연구는 별로 발표되어 있지 않다. Mitomo 등¹⁶⁾은 β -사이알론을 1기압, 1800°C에서 熱分解시킨 결과 β_2 -사이알론, SiO(g), 15R 등으로 생성되고 SiO(g)의 分壓이 증가하면 熱分解는 억제된다고 하였다. Messier 등¹⁷⁾과 Ditchek 등¹⁸⁾은 Si₃N₄-Al₂O₃ 混合物를 熱分解시키면 生成物 중의 Al의 농도가 SiO(g)의 휘발 때문에 증가한다고 보고하였다. Dijen 등¹⁹⁾은 천연 산화물원료로부터 β' -사이알론을 제조할 때 過량의 흑연을 첨가하면 AlN, Si₃N₄ 및 α -Al₂O₃가 副生된다고 하였다.

이상과 같은 사이알론의 분해에 관한 연구는 대부분이 사이알론燒結體를 1,800°C 이상의 고온에서 熱分解시킨 것이며 carbothermal reduction에 의하여 β' -사이알론을 합성할 수 있는 1,350 ~ 1,450°C의 온도 범위에서는 연구가 이루어진 바 없다. 다만 규산알루미늄系 천연원료로부터 β' -사이알론을 합성하는 경우에 첨가된 흑연의 량이 생성된 雜物의 組成에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁻²¹⁾

本 研究에서는 1,350 ~ 1,450°C의 비교적 낮은 온도에서 還元劑 사이알론의 熱分解에 미치는 영향에 대하여 규명하기로 하였으며 사용한 試料은 Z = 2.7인 β' -사이알론이고 還元劑로서는 흑연을 사용하였다. 이 온도의 범위에서 β' -사이알론의 組成 및 相의 변

화를 측정하였으며 이 分解反應에 대한 動力學的 考察을 하였다.

II. 實 驗

2.1 原 料

실험에 사용한 β' -사이알론은 Z = 2.7인 것이며 X-線廻折분석 결과(Fig. 1)에 의하면 15R이 약간 섞인 β' -사이알론이다. 이 試料의 粒度分布는 평균 지름이 약 10 μm 이고 60 μm 이하의 粒子가 전체의 98%를 차지하고 있다.

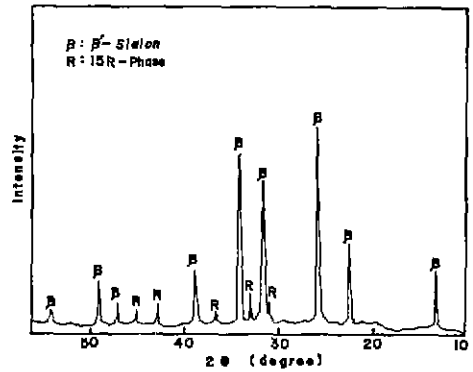


Fig. 1. XRD pattern of β' -sialon as a starting material.

還元劑로서는 試藥級의 흑연(Junsei Co.)을 썼으며 불순물로서 Si, Al, K, Fe 등의 산화물이 微量 함유되어 있다.

2.2 試片製作

β' -사이알론에 흑연을 0 ~ 30 wt.% 범위로 첨가하여 iso-propyl alcohol을 넣은 다음 마노 유발에서 半乾式으로 혼합한 후 이것을 1g 취하여 1軸방향으로 450 kg/cm²의 압력을 가하여 지름 1.2 cm, 두께 5 ~ 6 mm인 成形體를 만들었다. 이것을 건조기에서 충분히 건조시킨 다음, 반응에 사용하였다.

2.3 熱分解反應

試片의 熱分解반응에 사용한 질소가스는 이 중에 포

함된 수분을 없애주기 위하여 실리카겔과 P_2O_5 를 넣은 두 U字管을 차례로 통과시켰으며 남아 있는 산소의 分壓을 낮추어주기 위하여 약 10%의 수소가스를 혼합시켰다.

試片은 AlN보우트에 담아 反應爐의 중앙에 놓고 $5^\circ C/min$ 의 昇溫速度로 $1,350 \sim 1,450^\circ C$ 의 온도까지 올려서 일정시간 유지한 후 상온까지 냉각시켰다.

2.4 測定方法 및 組成決定

2.4.1 粒度分析

β' -사이알론 및 흑연의 粒度分析은 Particle size analyser (Micromeritics 社)를 사용하여 0.05 wt. %의 calgon 용액을 分散媒로 하여 측정하였다.

2.4.2 組成의 결정

分解反應이 끝난 試片은 vertical type X-ray diffractometer (Philips 社의 PW 1710)을 사용하여 X線廻折 분석을 하였다. 실험조건은 $CuK\alpha$, Ni filter, scanning speed ; $5^\circ/min$, full scale ; 2,000 cps, 2θ : $10 \sim 60^\circ$ 로 하였다.

X線廻折 분석으로 β' -사이알론의 (200), (210) 및 (101)面에 대한 d값을 구하여 이것을 6方晶에 대한 plane spacing式²²⁾에 대입하여 格子常数 a 및 c값을 계산하였다. 얻어진 a와 c값을 Gauckler 방법²³⁾으로 Z값을 결정하였다.

2.4.3 分解率의 계산

β' -사이알론의 分解率은 Messier 등¹⁷⁾의 방법과 같이 하여 β' -사이알론내에 固溶되어 있는 Al_2O_3 의 몰數(Z값)의 변화로써 계산하였다.

III. 實驗結果 및 考察

3.1 還元劑의 영향

출발 試料인 β' -사이알론에 흑연을 0~30 wt. % 첨가하여 $1,350 \sim 1,450^\circ C$ 의 온도범위에서 2~20 시간 동안 반응시켰다. 흑연의 첨가량과 分解溫度에 따른 β' -사이알론의 Z값의 변화를 Fig. 2, 3 및 4에 나타내었다.

흑연의 첨가량이 차츰 증가하거나 반응온도 및 반응시간이 증가함에 따라 Z값은 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 Z값의 감소현상은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 β' -사이알론은 Z값이 다른 β_2 및 β_3 -사이알론으로 分解되는 한편, $\alpha-Al_2O_3$, AlN 및 15R이 생성되었는데 흑연의 첨가량이 증가되거나 Fig. 6에서와 같이 반응시간이 증가할수록 β_3 -사이알론이 증가하고 반대로 β_2 -사이알론은 차츰 소멸되는 현상을 볼 수 있다. 따라서 처음 사용한 試料의 β' -사이알론보다 Z값이 큰 β_2 -사이알론은 환원분위기에서 불안

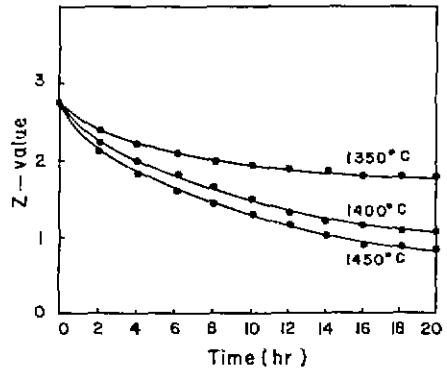


Fig. 2. Variation of z-value (chemical composition) of 10 wt. % graphite - added β' -sialon with holding time at various temperatures.

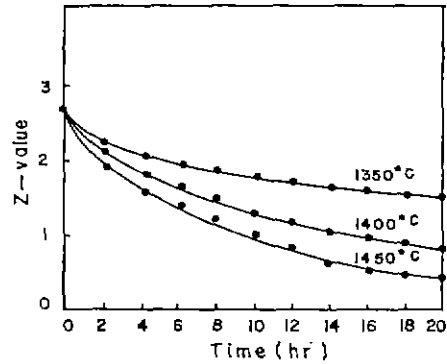


Fig. 3. Variation of z-value (chemical composition) of 20 wt. % graphite - added β' -sialon with holding time at various temperatures.

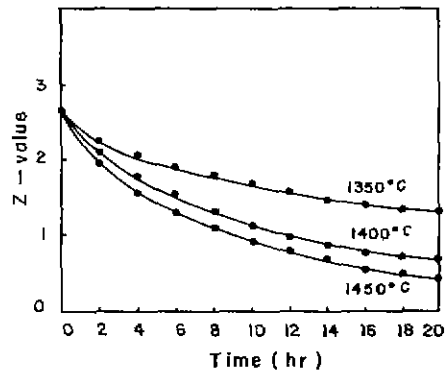


Fig. 4. Variation of z-value (chemical composition) of 30 wt. % graphite - added β' -sialon with holding time at various temperatures.

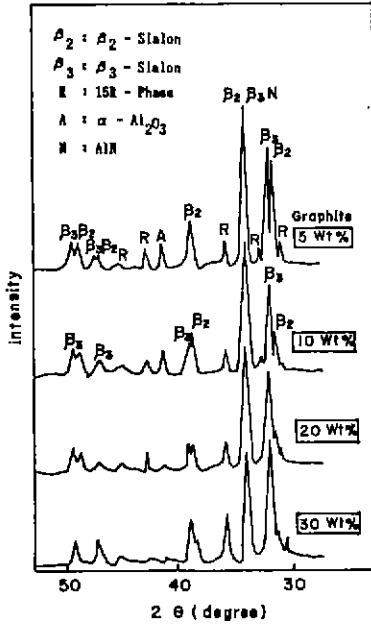


Fig. 5. XRD patterns of β' -sialon which was decomposed by 5~30 wt. % graphite at 1400 °C for 10 hr.

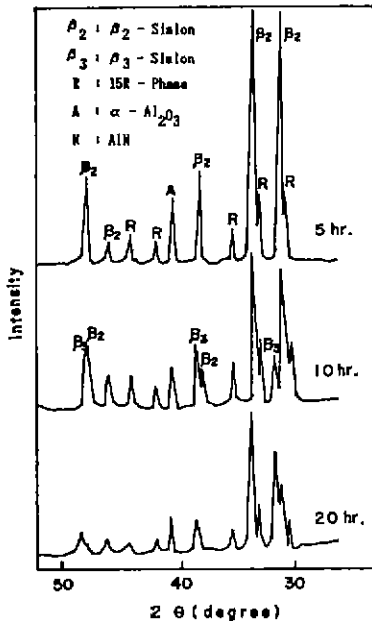
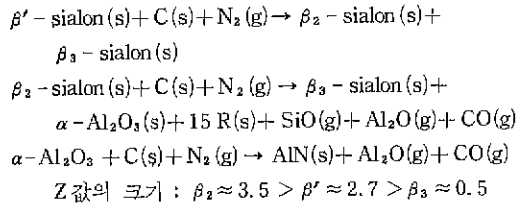


Fig. 6. XRD patterns of β' -sialon which were decomposed by 10 wt. % graphite at 1450 °C.

정하나 Z값이 작은 β_3 -사이알론은 안정한 것으로 판단된다. 사이알론의 熱分解로 인한 SiO와 Al₂O의 발생에 대하여는 Dörne 등²⁴⁾과 Torre 등²⁶⁾이 열역학적으로 검토하였으며, Messier 등²⁵⁾은 窒素分壓이 낮은 경우에 사이알론이 분해하여 SiO, Al₂O 및 N₂가 생성된다고 하였다. 이러한 휘발성분은 무게의 減量을 가져오는 것으로 알려지고 있는데¹⁷⁾ 본 연구에서는 휘발성분에 대한 分析은 하지 않았으나 유지시간을 증가함에 따라 무게의 減量은 4~10%로 增加함을 확인하였다. 이러한 무게의 減量은 SiO와 Al₂O의 휘발에 基因¹⁷⁾한다고 가정하고 본 연구에서 그 생성이 확인된 β_2 -사이알론, β_3 -사이알론, Al₂O₃ 및 15R을 넣어 사이알론의 還元反應을 다음과 같이 요약할 수 있다고 생각된다.



즉 還元零圈氣에서 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 에 가까운 β_3 -사이알론이 가장 안정한 것으로 보인다.

3.2 分解反應의 動力學的인 考察

사이알론의 分解率을 Fig. 2, 3 및 4의 Z값 감소율로 계산하여 여러 反應速度式에 적용한 결과, 흑연 10%, 20% 및 30%를 첨가한 경우, 초기반응에서는 界面에서의 反應이 速度決定段階 모델인 Nernst式에 잘 맞았으며 후기반응에서는 内部擴散이 速度決定段階 모델인 Jander式에 비교적 잘 맞는 것으로 생각된다. 이러한 관계를 Fig. 7, 8, 9와 Fig. 10, 11, 12에 각각 나타내었다. 즉 초기반응에서는 사이알론과 흑연의 입자가 잘 혼합되어 界面이 서로 密着되어 있으므로 分解反應이 界面에서 일어나며 두께 δ 인 生成物의 層 즉 擴散層의 두 면에는 濃度差가 생긴다고 가정하면 Nernst式

$$k = \left(\frac{1}{t} \right) \ln (C_0 / C_0 - C)$$

이 성립된다. 여기서 k는 速度상수, C는 시간 t가 지난 후의 濃度, C₀는 처음 濃度이다. 이 式으로 얻은 速度常數를 가지고 흑연의 첨가량에 따라 Arrhenius plot한 것이 Fig. 13으로서 여기서 얻은 절기 活性化에너지의 값은 50.2 Kcal / mol로서 비교적 쉽게 일어나는 反應임을 알 수 있었다.

한편, 이러한 擴散層이 다소 두꺼워지면 反應이 界

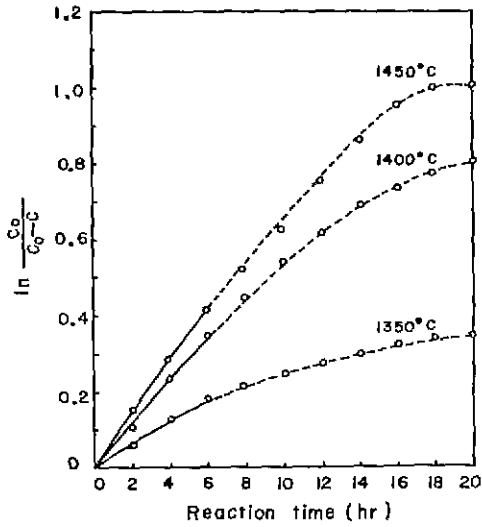


Fig. 7. Plots showing reaction time vs. $[\ln(Co/(Co-C))]$ for the decomposition of 10 wt. % graphite-added sialon.

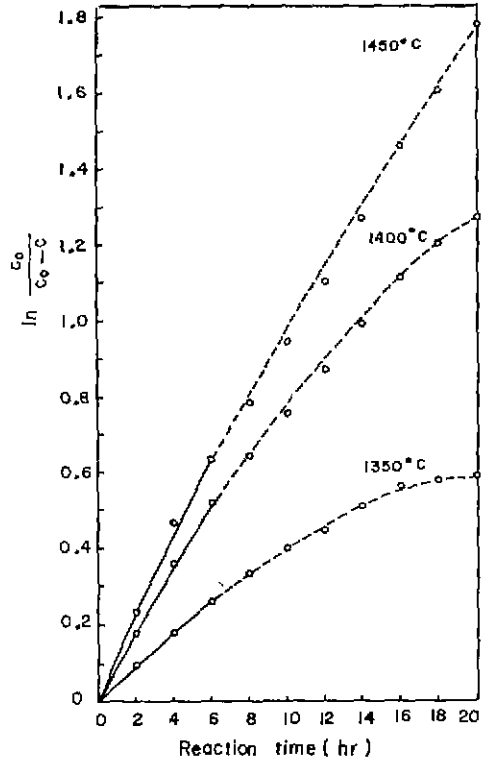


Fig. 9. Plots showing reaction time vs. $[\ln(Co/(Co-C))]$ for the decomposition of 30 wt. % graphite-added sialon.

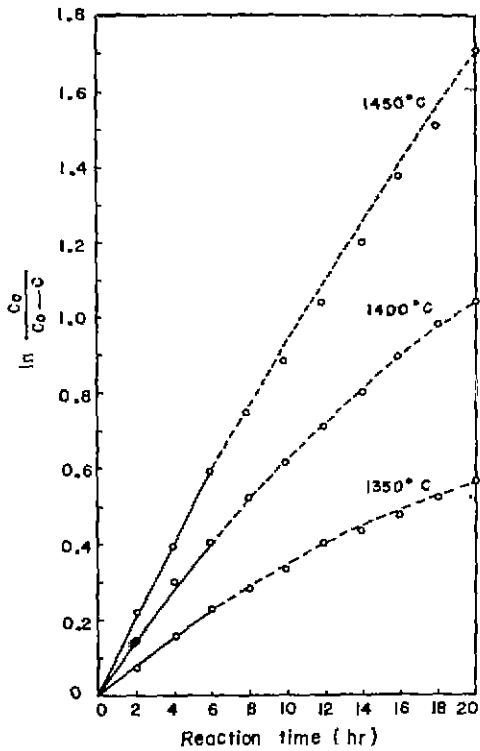


Fig. 8. Plots showing reaction time vs. $[\ln(Co/(Co-C))]$ for the decomposition of 20 wt. % graphite-added sialon.

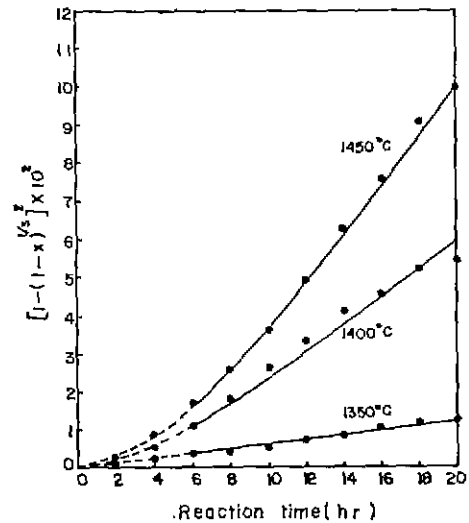


Fig. 10. Plots showing reaction time vs. $[1-(1-x)^{1/2}]^2$ for the decomposition of 10 wt. % graphite-added sialon.

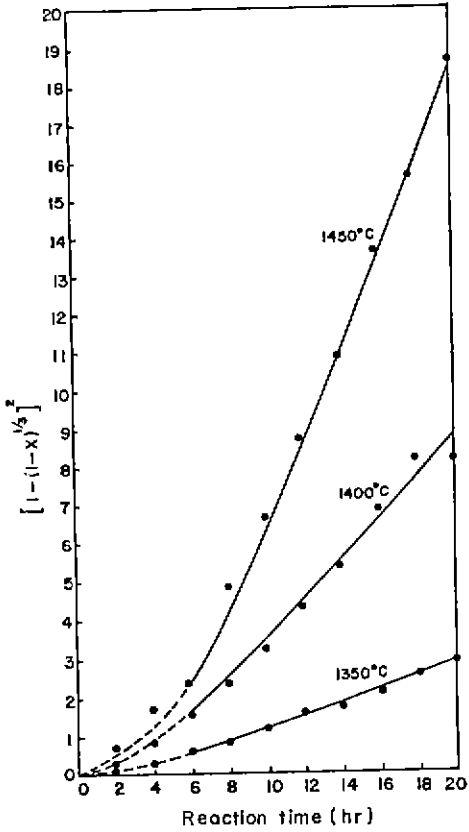


Fig. 11. Plots showing reaction time vs. $[1-(1-x)^{1/2}]^2$ for the decomposition of 20 wt. % graphite-added sialon.

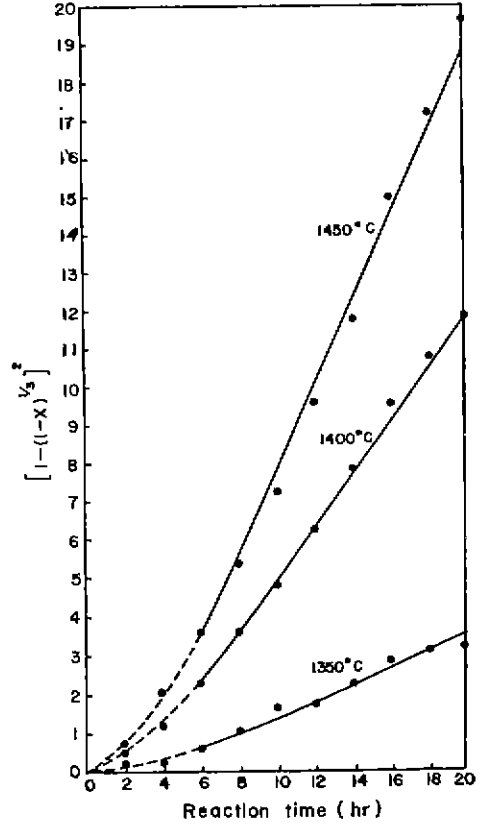


Fig. 12. Plots showing reaction time vs. $[1-(1-x)^{1/2}]^2$ for the decomposition of 30 wt. % graphite-added sialon.

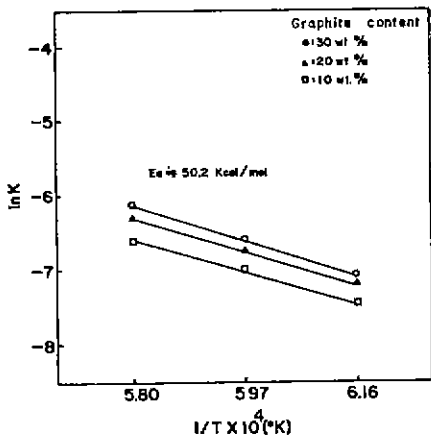


Fig. 13. Arrhenius plots for thermal decomposition of β' -sialon with graphite (after Nernst's eq.).

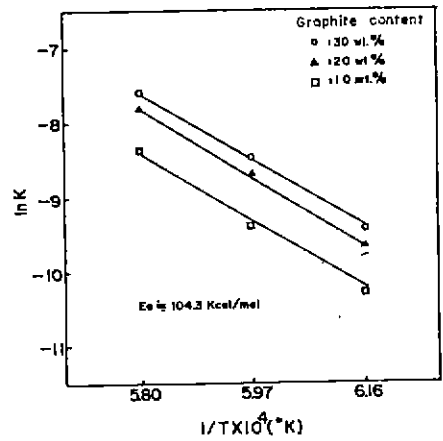


Fig. 14. Arrhenius plots for thermal decomposition of β' -sialon with graphite (after Jander's eq.).

面에서 일어날 수 없고 内部擴散에 의하여 反應이 진행될 수 있으므로 反應速度는 擴散하는 物質移動에 支配될 것으로 예상된다. 실제 이 분해반응의 후기는 Jander 式

$$[1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt$$

에 잘 맞고 있다. 여기서 x 는 反應率, t 는 반응시간, k 는 速度常數이다. 이 모델式에서 얻은 速度常數를 역시 焓연의 첨가량별로 Arrhenius plot 한 것이 Fig. 14 이다. 여기서 계산한 결보기 活性化에너지는 104.3 Kcal/mol 이었다.

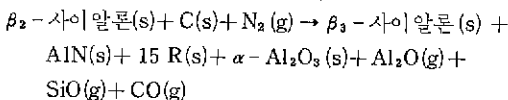
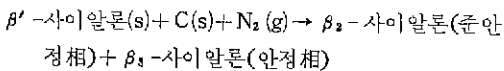
이러한 결과로 볼 때 이 반응은 初期에서는 界面反應이 비교적 쉽게 일어나나 점차로 擴散層이 두꺼워짐에 따라 物質移動이 反應速度를 결정하는 機構로 전환되는 것으로 생각되며, 따라서 상대적으로 높은 活性化 에너지가 要求되어 질 것으로 보인다.

IV. 結 論

β' -사이알론($Z = 2.7$)에 還元劑로서 焓연을 30 wt. %이하로 첨가하여 1,350 ~ 1,450 °C의 온도에서 1 ~ 20 시간동안 熱分解시켰다. 이 결과 사이알론의 熱分解反應式과 그 速度論의 해석을 시도하였고 그 중요한 내용은 다음과 같다.

1) 사이알론에 첨가한 焓연의 량이 증가되거나 반응시간이 길어지거나 또는 반응온도가 높을수록 사이알론의 分解率은 증가하였다.

2) 사이알론의 분해반응은 다음과 같이 해석된다.



$$Z \text{ 값 : } \beta_2 \approx 3.5 > \beta \approx 2.7 > \beta_3 \approx 0.5$$

이때 β_3 -사이알론은 환원분위기에서 安定相이며 Z 값이 클수록 不安定하였다.

3) 還元分解反應은 초기에는 界面접촉이 속도결정 단계로서 결보기活性化에너지가 50.2 Kcal/mol, 후기는 擴散이 속도결정단계로서 결보기 活性化에너지가 104.3 Kcal/mol 이었다. 그러나 초기와 후기의 중간에는 뚜렷한 속도결정단계를 갖지 않으며 두가지가 혼합되는 것으로 판단된다.

後記 : 본 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행된 것임.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "Nitrogen Ceramics", *Trans. J. Brit. Ceram.*, **72**, 363-370 (1973).
2. W.J. Arral, "The Sialons-Properties", ed. by J.J. Burke et al., Brook Hill Pub. Co., Mass., 729-738 (1974).
3. N.E. Cother, P. Hodgson, "The Development of Sialon Ceramics and their Engineering Applications", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81** 141-144 (1982).
4. Y. Oyama, "Solid Solution in the System $Si_3N_4-AlN-Al_2O_3$ ", *Yogyo-Kyokai-Shi* **82** (7), 351-357 (1974).
5. K.H. Jack, "Sialon and Related Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **11**(6), 1135-1158 (1976).
6. M. Kawabasa, M. Benn, F.L. Riley, "The Relation Hot-Pressing of Compositions in the System Al-Si-N-O Corresponding to β' -Sialon", *J. Mat. Sci.*, **15**, 1407-1416 (1980).
7. Zhen-Kun Huang, Peater Greil, Gunter Petzow, "Formation of $\beta-Si_3N_4$ Solid Solution in the System $Si_3N_4-AlN-Y_2O_3$ ", *Comm. Am. Ceram. Soc.*, C-96 ~ C-97 June (1983).
8. Y. Oyama, O. Kamigaito, "Hot-Pressing of $Si_3N_4-AlN-Y_2O_3$ ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **80** (8), 327-336 (1972).
9. R.R. Wills, R.W. Stewart, J.M. Wimmer, "Fabrication of Reaction-Sintered Sialon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** 643-552 (1977).
10. M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β' -Sialon by Reaction Sintering", *J. Mat. Sci.*, **14**, 2309-2315 (1979).
11. M.V. Rahaman, F.L. Riley, R.J. Brook, "Reaction Sintering and the $\alpha-Si_3N_4/\beta$ -Sialon Transformation for Compositions in the System Si-Al-O-N", *J. Mat. Sci.*, **16** 660-665 (1981).
12. M. Mitomo, N. Setake, M. Tsutumi, "Sialon Formation by Shock Compression", *Yogyo-*

- Kyokai-Shi*, **89** 390-392 (1981).
13. S. Umebayashi, K. Kobayashi, "Direct Preparation of Dense Si-Al-O-N Composites from naturally occurring Silica and Al Powder", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(6) 578-579 (1977).
 14. M. Mihashi, M. Mitomo, "Preparation of Sialon Powder from Kaolinite", *Yogyo Kyokai-Shi* **91**(10) 442-449 (1983).
 15. J.B. Baldo, V.C. Pandofelli, J.R. Casarini, "Relevant Parameters in the Production of β' -Sialon from Natural Raw Materials via Carbothermic Reduction", *Ceramic Powders* ed. by Vincenzini 437-444 (1983).
 16. M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Yajima, "Thermal Decomposition Reaction of Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi* **88**(1) 49-54 (1980).
 17. D.R. Messier, G.E. Gazzara, "Thermal Decomposition of Al_2O_3 - Si_3N_4 Mixture", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** 538-540 (1975).
 18. B.M. Ditchek, K.R. Breen, J.D. Venables, "Thermal Decomposition of a Si_3N_4 -22wt% Al_2O_3 Alloys", *J. Mat. Sci. Letters* **15** 2930-2933 (1980).
 19. F.K. Van Dijen, C.A.M. Siskens, R. Metselar, "Carbothermal Production of β' -Sialon", *Science of Ceramics Vol. 12* ed. by P. Vincenzini 427-433 (1983).
 20. 崔相旭, 徐奎植, 李鍾珍, "카올린으로부터 組成이 다른 β' -sialon의 合成", *요업학회지* **23** (5) 17~24 (1986).
 21. 신현곤 "완도납석으로부터 β' -sialon의 合成. 연세대학교대학원 석사논문 (1984).
 22. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed. Addison-Wesley Publ. Co., 501-507 (1978).
 23. L.J. Gauckler, J. Weiss, T.Y. Tien, Insolubility of Mg in β - Si_3N_4 in the System Al-Mg-Si-O-N. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** 367-400 (1978).
 24. P. Dörne, L.J. Gauckler, H. Krieg, H.L. Lucas, G. Petzo, J. Weiss, "Calculation of Heterogeneous Phase Equilibria in the SiAlON System", *J. Mater. Sci.*, **16** 935-943 (1981).
 25. D.R. Messier, E.J. Deguire, "Thermal Decomposition in the System Si-Y-Al-O-N", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9) 602-605 (1984).
 26. J.P. Torre, A. Mocellin, "A Simple Thermochemical Model for the Si-Al-O-N System," *Nitrogen Ceramics* edited by F.L. Riley pp.63-78 (1977).