

石炭灰로부터 製造된 β -Sialon의 高温酸化反應

*吉大燮 · 金源白 · 李在天 · 張喜棟

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

A Study on the Oxidation of Sintered β -Sialon from Coal Fly-Ash

*Dae-Sup Kil, Won-Baek Kim, Jae-Chun Lee and Hee-Dong Jang

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources

요 약

국내의 화력발전소에서 발생하는 Fly ash와 활성탄을 원료로 사용하여 환원질화방법에 의해 β -Sialon 분말을 합성하였다. 분말합성은 1,450°C에서 10시간 동안 질소분위기에서 합성하였으며, 또한 소결체 제조는 1,550°C에서 3시간 동안 관상로에서 소결하였다. 본 실험에서 합성된 β -Sialon의 z value는 2.15이었으며 XRD 분석결과 β -Sialon 이외에 소량의 SiO_2 와 FeSi_x 가 일부 확인되었다. β -Sialon 소결체는 20시간 동안의 고온산화 결과 1,310°C까지는 열적으로 매우 안정하나 1,360°C 부근에서는 급격한 무게의 증가를 나타냈다. 1,360°C에서 10시간 고온산화 후 산화층은 mullite로 상전이가 일어났다.

주제어: 석탄회, 산질화물, 재활용, 고온반응, 소결체

Abstract

β -Sialon is synthesized by carbo-thermal reduction and nitriding (CTR/N) method, using the Fly ash from power plant. β -Sialon is synthesized at 1,450°C for 10 hours, and sintered at 1,550°C for 3 hours in nitrogen atmosphere. The XRD analytical results show that the sintered β -Sialon contains SiO_2 and FeSi_x of inter-metallic compound. The sintered β -Sialon is stable against the oxidation at the temperature of 1,310°C for 20 hours. The weight of the sample increases rapidly by oxidation reaction at 1,360°C. The oxide scale is consisted with mullite phase when it is oxidized at the temperature of 1,360°C for 10 hours.

Key words: fly-ash, oxy-nitride, recycling, high temperature oxidation, sintered body

1. 서 론

Sialon은 1970년대에 Si_3N_4 를 소결하기 위해 Al_2O_3 를 소결조제로 첨가하여 소결하는 과정에서 Si_3N_4 의 Si와 N의 일부가 각각 Al과 O로 치환되어 고용되는 것으로부터 발견된 산질화물이다.^{1,2)} β -Sialon의 결정구조는 $(\text{Si},\text{Al})_3(\text{O},\text{N})_4$ 4면체가 기준단위로 고용도에 따라서 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ (z=0~4.2)로 표기된다. β -Sialon은 Si_3N_4 과 비교하여 소결성, 내산화성, 내식성, 열충격 저항성이 우수하고 열팽창계수가 작은 특성을 갖고 있어

Si_3N_4 , SiC와 함께 구조용 세라믹스 재료로서 응용이 기대되는 재료이다.^{3,4,5)}

β -Sialon의 소결은 일반적으로 N_2 가스 분위기에서 하게 되며 1,600°C 이상의 온도가 되면 액상이 생성되며 이 액상의 존재하에서 액상소결이 진행된다. 동시에 원료가 액상으로 용해하고 β -Sialon이 석출 생성한다. 최종적으로는 치밀화 과정에서 이미 생성된 β -Sialon 입자에 액상이 고용되어 β -Sialon 단일상으로 되는 것이 바람직하며, 조성적으로는 β -Sialon 조성보다 SiO_2 쪽으로 치우치는 조성에서 액상량이 증가하므로 소결하기 쉽고 AlN쪽으로 치우치는 조성에서는 반대로 소결하기 어려운 것으로 알려져 있다.^{3,4,5)} 고온도 원료를 사용하여 합성한 β -Sialon은 구조용 세라믹스 제품으로

* 2003년 6월 28일 접수, 2003년 9월 30일 수리

* E-mail: kil@kigam.re.kr

고온강도, 내열성, 내식, 내약품성, 내마모성 그리고 경량성 등이 매우 우수한 성질을 가지고 있으므로, 여러 분야에서 이용 범위를 넓혀 나가고 있다. 이와 같은 가능성에 착안하여 천연 물질을 이용한 Sialon의 합성도 많은 관심을 가지게 되었으며, 점토와 석탄을 이용한 합성,^{6,11)} 화산재로부터의 합성,⁷⁾ 국내산 규석, 납석, 고령토 등의 천연 광물로부터의 합성⁸⁾ 등이 대표적인 예이다. 본 실험에서는 국내 화력발전소에서 발생하는 Fly ash를 이용하여 β -Sialon을 합성하였다.⁹⁾

Fly ash에 활성탄을 환원제로 첨가하고 질화반응 시켜 β -Sialon을 합성, 소결하여 β -Sialon 소결체의 고온 산화 실험으로, 고온반응으로 생성되는 생성물과 고온에서 온도와 시간의 함수로 변화하는 결정구조와 무게의 변화량 등을 관찰하여 Fly ash로부터 제조된 β -Sialon 소결체의 구조용 재료로의 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

Table 1에는 본 실험에서 사용한 화력발전소 Fly ash를 ICP-AES와 습식분석 방법으로 분석한 결과이다. Table 1에서 알 수 있는 것처럼 Fly ash에는 SiO_2 와 Al_2O_3 등 무기질 함량이 95% 이상을 차지하고 있었으며 4.15%의 Ignition loss를 나타내었다. Fly ash 원료 분말의 입도는 Laser 입도분석기(Master Sizer, Malvern, England)를 사용하여 분석하였다. 이들 입자의 평균입도는 $46 \mu\text{m}$ 이었으며, 3시간의 건식 milling 후 평균입도는 $10 \mu\text{m}$ 이었다. Fly ash 중에 함유되어 있는 SiO_2 량을 기준으로 하여 C/ SiO_2 비가 3 mole이 되도록 환원제로 작용하는 활성탄을 혼합하였다. 혼합된 원료는 alumina ball과 증류수를 이용하여 12시간 동안 습식 milling을 하였다. 습식 milling 후 수분을 제거하고 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ dry oven에서 72시간 건조하였다. 습식 milling 후의 분말 평균 입도는 $7 \mu\text{m}$ 이었다.

2.2. 합성 및 소결

원료분말은 SiC 관상로를 사용하여 질소를 흘려주면서 반응 온도를 $1,450^\circ\text{C}$ 로 고정하여 10시간 동안 가열하여 β -Sialon을 합성하였다. 이때 N_2 gas의 유입량은

300 ml/min 로 하였다. 합성된 분말 β -Sialon은 12시간 동안 습식 milling을 한 후 입자의 크기는 $6.6 \mu\text{m}$ 이었다. 분말은 수분을 제거한 후 dry oven에서 72시간 건조하였다. 이들 합성분말은 점결제로 3% PVA 용액을 5 wt% 첨가하여 2000 kg/cm^2 의 성형압으로 일축가압하여 성형하였다. 성형된 시편은 dry oven에서 48시간 건조시킨 후 N_2 gas를 150 ml/min 로 일정하게 흘려주면서 $1,550^\circ\text{C}/3$ 시간 동안 소결하였다. 소결하는 동안 고온에서의 열분해를 방지하기 위해 시편 Si_3N_4 분말을 powder bed로 사용하였다.

2.3. 고온 산화

β -Sialon 소결체는 고온 열중량 및 고온 산화 실험을 위해 $2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 의 크기로 다이아몬드 saw blade를 이용하여 시편을 준비하였으며, diamond polishing compound $0.25 \mu\text{m}$ 을 사용하여 표면을 연마하였다. 열중량 분석은 Cahn Electro-balance(CAHN 1000, USA)를 사용하여 시간과 온도의 함수를 연속적으로 측정·분석하기 위하여, 승온 속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $7^\circ\text{C}/\text{min}$, $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 시편의 무게 변화량을 측정할 비등온실험과 단위면적당 무게 변화량 및 반응속도를 측정하기 위하여 공기중의 분위기에서 $1,135^\circ\text{C}$, $1,250^\circ\text{C}$, $1,310^\circ\text{C}$, $1,360^\circ\text{C}$ 의 온도에서 각각 20시간씩 등온실험을 실시하였다. 또한, $1,310^\circ\text{C}$ 와 $1,360^\circ\text{C}$ 의 온도에서 각각 1시간, 5시간, 10시간, 20시간 동안 전기로에서 고온 산화 실험을 수행하였다. 시편의 상분석에는 X선 분말회절기(RTP 300RC, Rigaku, Japan)를 사용하여 각각 온도에서 진행된 시편의 상분석을 하였다. 시편의 산화층 분석과 표면 관찰은 주사전자현미경(JSM-6400, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 주사전자현미경에 부착된 에너지 분산 분광분석기(Series II, NORAN, USA)를 사용하여 시편의 표면 및 산화층의 성분 분석을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 합성 및 소결

Fig. 1에는 본 실험에서 합성한 β -Sialon 분말의 XRD pattern을 보여주고 있다. Fig. 1에서 보는바와 같

Table 1. Chemical analysis results of the Fly ash from samchenpo electric power plants(wt%)

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	S	Ig.loss
55.17	26.92	3.88	5.48	0.54	0.78	0.04	0.41	0.51	1.52	0.60	4.15

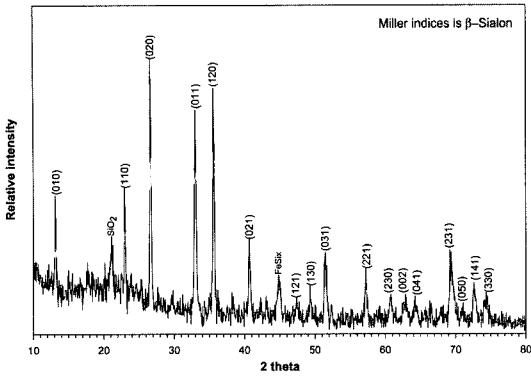


Fig. 1. XRD pattern of the β -Sialon from Fly ash.

이 β -Sialon에는 일부의 SiO_2 와 FeSi_x 가 포함되어 있었으며 비정질 유리상도 존재함을 확인할 수 있었다. Fly ash 원료에 포함되어 있는 약 5%의 Fe_2O_3 원인으로 일부의 FeSi_x 의 금속간화합물이 생성되었다. β -Sialon 합성에 있어서 약 1% 정도의 Fe_2O_3 는 용융온도를 저하시키는 물질로 작용하나 그 양이 많을 경우는 과량의 FeSi_x 화합물이 생성되어 오히려 β -Sialon의 생성을 감소시킨다고 알려져 있다.⁶⁾ 한편 β -Sialon은 고용도에 따라서 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0\sim 4.2$)로 표기하게 되는데, 본 실험에서 합성된 분말의 z value를 결정하기 위해 Fig. 1의 Hexagonal β -Sialon XRD pattern 중의 강도 세기가 큰 spectrum 9개 (010), (110), (020), (011), (120), (021), (031), (221), (231)을 선택하여 격자상수 값을 구하였다. 이때 구해진 격자상수 a는 7.666883Å이며, 격자상수 c는 2.962748Å이었다. 이를 참고로 계산된 z value는 2.15이었다.¹⁰⁾ 이는 당초 원료 혼합에서 예상되었던 Si/Al molar ratio 1.74로 $(6-z/z)=1.74$ 에서 z 값이 2.19로 예상되었던 것과 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 1550°C/3 hrs 동안 질소분위기에서 소결한 시편의 소결 조직은 매우 치밀하게 되어 있었으며, 이와 같은 결과는 미세경도 및 겔보기 밀도, 그리고 기공율의 측정으로 확인할 수 있었으며, 소결 시편은 소결전 보다 크기는 상당히 축소되었으나 무게는 변화되지 않는 양상으로 나타난 것으로 보아 상당히 밀도가 높게 소결이 진행되었음을 알 수 있었다. 이때 확인된 미세경도는 micro hardness 경도기로 1240 Hv, 겔보기 밀도는 3.0399(g/cm³), 기공율은 0.223%로 나타났다.

3.2. 비등온 및 등온산화

소결체의 비등온 실험으로 분당 5°C, 7°C, 9°C의 온

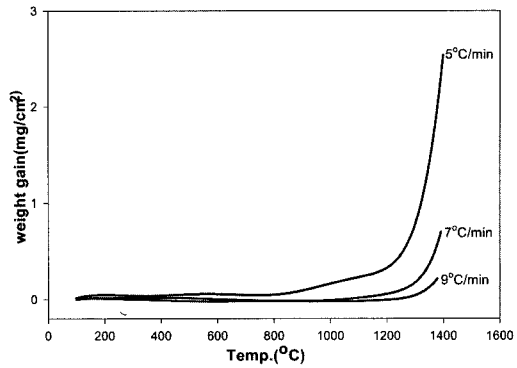


Fig. 2. TG curves of sintered β -Sialon non-isothermal heating in air for 5°C/min, 7°C/min, 9°C/min.

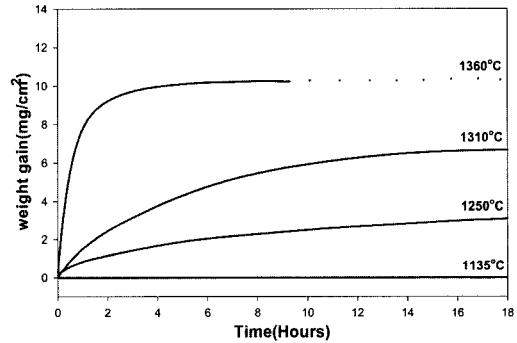


Fig. 3. TG curves of sintered β -Sialon obtained by isothermal heating at 1,135°C, 1,250°C, 1,310°C, 1,360°C.

도 변수로 각각 1,400°C까지 승온한 TG 곡선 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소결체의 비등온 TG 곡선에서 보는 것처럼 1,200°C 부근에서는 반응이 거의 없었으며 1,300°C 부근에서는 서서히 중량이 증가함을 확인할 수 있었다. 비등온 실험의 결과를 참고로 하여 소결체의 시편을 1,135°C, 1,250°C, 1,310°C, 1,360°C에서 20시간 등은 실험한 TG 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보여 주는 것처럼 단위면적당 무게 변화는 반응시간의 경과에 따라 증가하였으며 1,135°C에서는 거의 변화가 없었다. 한편 1,250°C와 1,310°C의 온도에서는 전형적인 포물선 형태의 산화곡선을 보여주고 있다. 그러나 온도가 가장 높았던 1,360°C에서의 반응은 초기부터 직선적으로 무게가 증가하였으며 2시간 이후부터는 다시 포물선 형태로 나타났으며, 6시간 이후부터는 반응의 종결을 의미하는 직선상으로 계속 이어졌다. 이와 같은 1,360°C에서의 급격한 무게 증가는 산화반응이 고온에서 더욱 촉진되기 때문에 일어나는 현상으로 판단된다. 각 온도에서의 구한 TG 곡선의 결과 Fig. 3으로부터

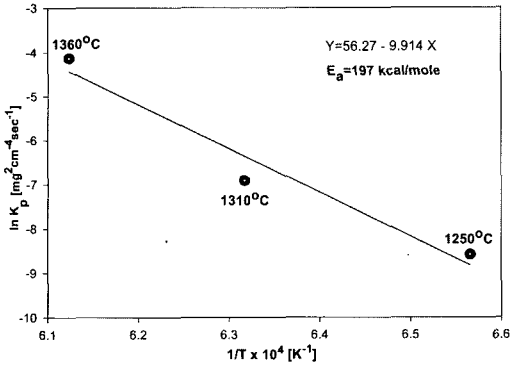


Fig. 4. Results of activation energy for Sialon at 1,250°C ~1,360°C.

터 최소자승법을 사용하여 구한 각 반응온도에서의 반응속도 상수(K) 값을 Fig. 4에 나타내었으며 lnK vs. 1/T(K)의 Arrhenius plot 방정식을 적용하여^{12,13)} 직선의 기울기로부터 구한 β-Sialon 소결체의 결보기 활성화 에너지는 1,250°C~1,360°C의 온도 범위에서 197 kcal/mole로 계산되어졌다.

3.3. 산화반응층

공기중의 전기로에서 1,310°C와 1,360°C에서 각각 1

시간, 5시간, 10시간, 20시간 동안 산화실험 후 XRD와 SEM/EDS 분석으로 결정구조의 변화와 산화층을 분석하였다. 산화층의 SEM 분석 사진을 1,310°C의 경우는 Fig. 5에 나타내었다. 1,310°C에서 산화층의 두께는 시간이 경과함에 따라 증가됨을 알 수 있었으며, 기공도 커지는 양상이었다. 이는 고온에서 시간의 경과에 따라 β-Sialon에 함유된 N₂ 가스가 고온 산화반응에 의하여 표면으로 표출하면서 많은 기공이 발생한 것으로 판단된다. 20시간을 유지한 시편은 Fig. 5(D)에서 보이는 것처럼 열팽창계수 차이로 인한 응력의 발생으로 균열이 생기고 박리가 되는 양상을 볼 수 있었다. 1,360°C에서 진행된 산화층은 Fig. 6에서 보이는 바와 같이 1,310°C와 비교하여 비슷한 양상이나 균열 및 박리의 진행 정도가 더욱 크게 나타났다. 1,310°C의 산화 실험 후의 XRD 분석 결과는 Fig. 7에 나타내었는데, 초기 1시간 동안에는 β-Sialon의 구조를 유지한 상태이었으나, 시간의 경과에 따라 점차 비정질화되는 경향을 보였다. 이는 1,310°C의 온도에서는 시편의 표면이 유리질화 되어 가며 점점 유리상의 막이 형성된 결과로 보여진다.^{14,15)} 1,360°C에서 진행된 산화 시편의 XRD 분석 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 초기에는 비정질화되는 경향이었으나 시간의 경과로 20시간이 유지된 후에는

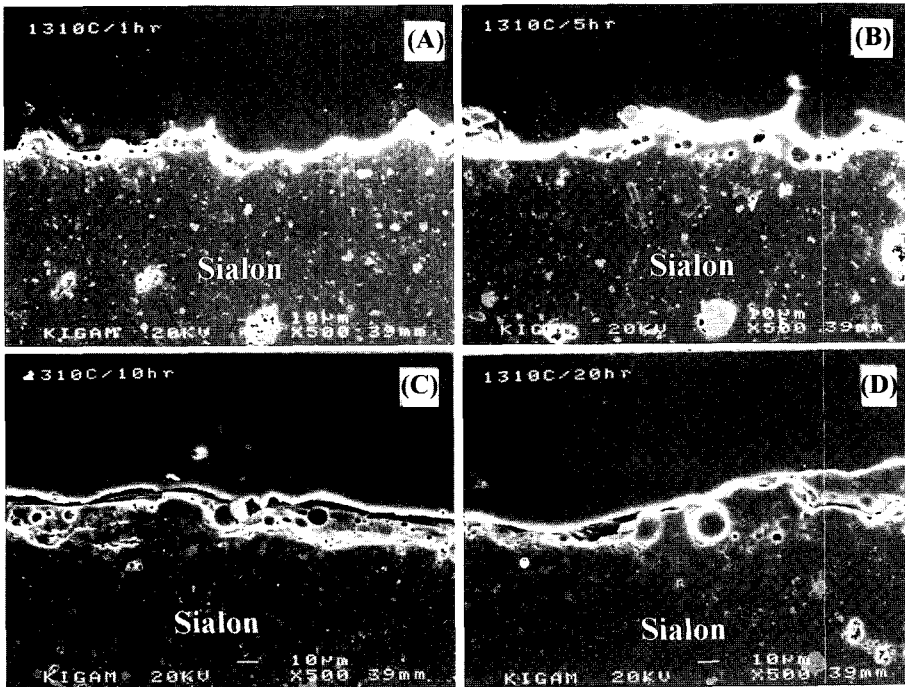


Fig. 5. SEM micrographs of cross section of the β-sialon oxidized in air at 1,310°C. (A) 1 hr, (B) 5 hrs, (C) 10 hrs, (D) 20 hrs

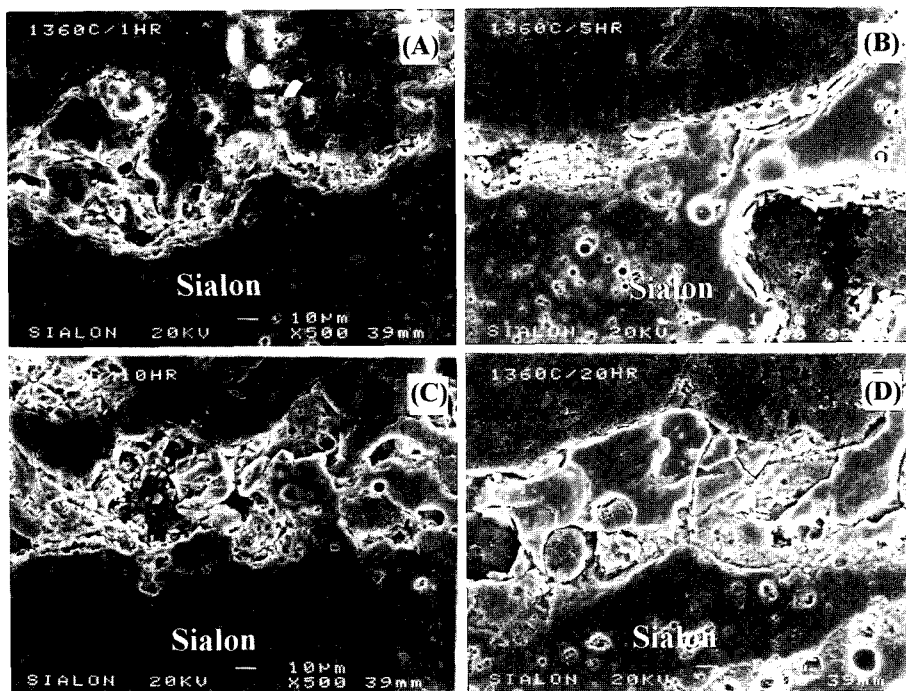


Fig. 6. SEM micrographs of cross section of the β -Sialon oxidized in air at 1,360°C. (A) 1 hr, (B) 5 hrs, (C) 10 hrs, (D) 20 hrs

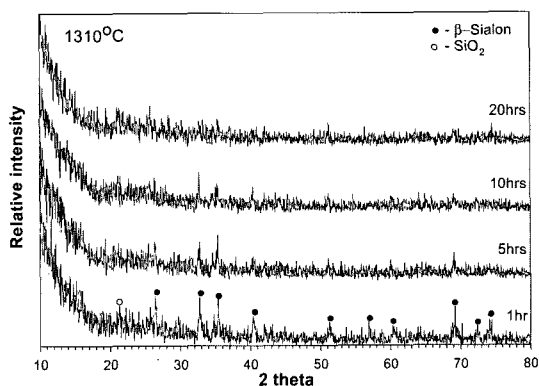


Fig. 7. XRD pattern of the β -sialon after oxidized in air at 1,310°C

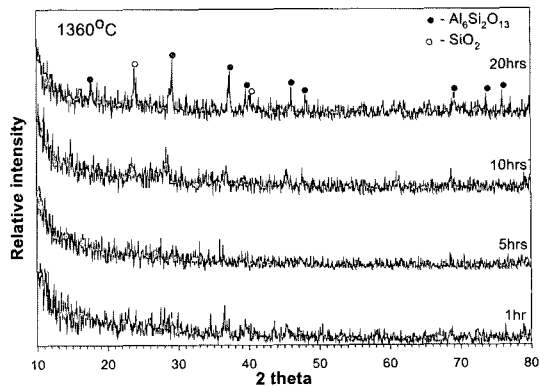


Fig. 8. XRD pattern of the β -Sialon after oxidized in air at 1,360°C.

주 생성물로는 mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)와 일부의 SiO_2 로 상이 변화되었다.

SEM/EDS에 의한 산화층의 성분 분석을 위해 1,310°C에서 20시간 유지한 시편의 산화층을 Fig. 9(A)의 ㉓부터 ㉑까지를 EDX 분석을 하였다. 1,310°C에서 20시간 유지한 산화층의 EDX 분석 결과를 β -Sialon의 주요 원소인 Si, Al, Fe를 plot 한 결과는 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9(A)의 ㉓, ㉔, ㉕, ㉖ 및 ㉗의 EDX

분석 결과 Ca, Ti, Fe 등의 조성이 상대적으로 높은 함량을 보였으며, ㉓, ㉔, ㉕, ㉖ 및 ㉗는 Si, Al의 조성이 높은 함량을 나타냈다. 이와 같은 결과는 β -Sialon matrix에 일부 함유된 Ca, Ti, Fe 등의 조성이 먼저 oxide scale로 반응이 시작되는 것으로 보여지며, 다시 ㉓, ㉔ 부근에서 ν -Sialon 조성의 peak로 나타났다. 이는 β -Sialon의 주요 원소인 nitrogen은 고온 산화 분위기에서 먼저 가스 배출되는 형태로 빠져나가며 이

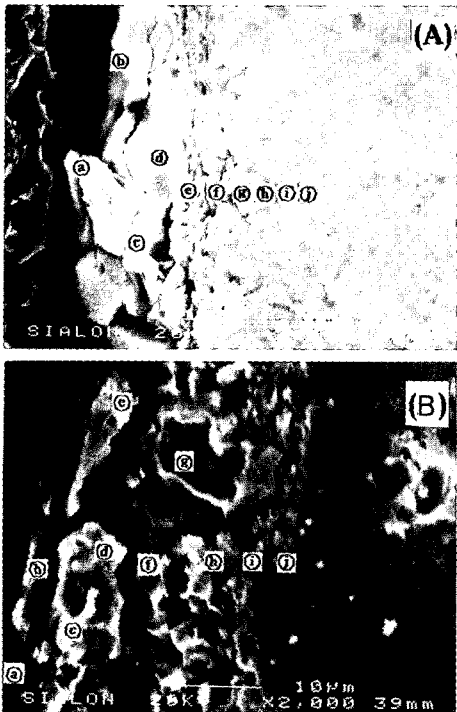


Fig. 9. EDX analysis of point on the cross sectional of β -sialon oxidized. (A) at 1,310°C for 20 hrs (B) at 1,360°C for 20 hrs.

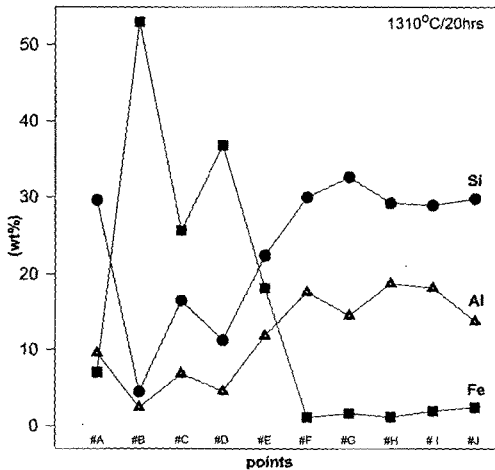


Fig. 10. EDX results from Fig. 9(A) point ① through ⑩ on the cross sectional of β -Sialon oxidized at 1,310°C for 20 hrs.

어서 산화층의 생성물로 Ca, Ti, Fe 등이 oxide scale 을 먼저 형성하고 박리의 현상으로 진행된 것으로 판단 된다. 1,360°C에서 20시간 유지한 시편은 Fig. 9(B)의

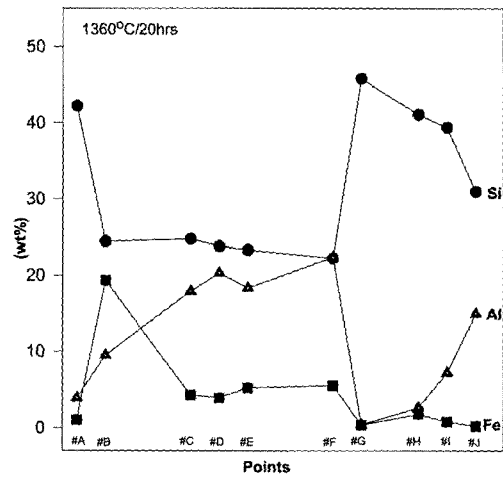


Fig. 11. EDX results from Fig. 9(B) point ① through ⑩ on the cross sectional of β -Sialon oxidized at 1,360°C for 20 hrs.

①부터 ⑩까지를 EDX 분석으로 성분을 조사하였다. β -Sialon 주요 원소를 plot 한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. SEM/EDS에 의한 산화층의 분석 결과는 Fig. 9(B)에서 보이는 ②부터 ⑩까지 EDX 분석 결과로 oxides layer에는 XRD 결과와 비교하여 SiO_2 와 mullite로 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 1,310°C와 1,360°C에서 실시한 고온 산화 실험의 결과로 본 실험에서 제조한 β -Sialon에는 여러 조성을 지닌 복잡한 화합물로서 산화물 형성 과정의 해석이 매우 어려웠으며 전체적으로 고온에서의 산화반응은 시료의 melting과 동시에 산화가 진행되는 것으로 보여진다.

4. 결 론

1. 화력발전소의 산업 부산물인 Fly ash로부터 β -Sialon 분말을 제조하고, 이를 소결한 소결체의 고온 산화 실험에서 1,250°C~1,360°C 구간의 등온산화 실험 결과로부터 계산된 소결체의 결보기 활성화 에너지 값은 197 kcal/mole 이었다.

2. 공기 분위기 1,310°C에서 20시간 경과 후 소결체의 산화층은 Ca, Fe 등이 oxide scale로 생성되었으며 1,360°C에서 20시간 고온 산화 후 산화층은 mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)가 형성되어 있었으며 일부 SiO_2 가 포함되어 있었다.

3. 소결체는 20시간의 등온실험결과 1,135°C에서는 거의 반응을 나타내지 않았으며 1,360°C에서는 급격한

무게의 증가를 가져왔는데 이와 같은 결과는 환원질화 반응으로 합성된 소결체가 고온의 공기 분위기로 노출되면서 소결체에 존재하는 질소 가스가 급격히 배출되면서 결정화 고온 산화 반응이 일어나는 현상으로 판단된다.

4. Fly ash로부터 β -Sialon을 제조하여 내열재료, 내화벽돌, 용융비철금속의 내식재료 등으로 이용하기 위해서는 Fly ash의 원료 자체에 함유하고 있는 Fe_2O_3 등의 불순물을 정제하여 고순도화를 한 후 분말을 합성하고, 소결 온도를 증가시키게 되면 더 높은 품위의 β -Sialon을 제조할 수 있을 것으로 예상이 되었다.

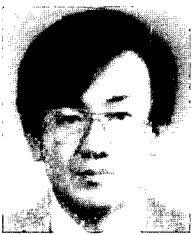
참고문헌

1. Oyama, Y. and Kamigaito, O., 1971: J. Jap. Appl. Phys., **10**, 1637.
2. Jack, H. K., 1972: W. I. Wilson, Phys. Sci., **238**(80), 28.
3. Schwartz, M. M., 1985: "Engineering Applications of Ceramic Materials". Ame. Soc. for Metals. Ohio.
4. 이홍립 역, 1986: "엔지니어링 세라믹스", 반도출판사.
5. Hampshire, S., 1986: "Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics". Elsevier Applied Sci. London, New York.
6. Kokmeijer, E., Scholte, C., Blomer, F., and Metselar, R. J., 1990: J. of Mat. Sci. **25**, 1261. (1990).
7. Umabayashi, S., 1977: "Nitrogen Ceramic". Noordhoff, Leyden.
8. Lim, H. J., and Lee, H. L. 1989: J. Kor. Ceramic, Soc. **26**, 402.
9. Choi, H. S., Roh, J. S., and Suhr, D. S. 1996: J. Kor. Ceram. Soc. **33**(8), 871.
10. Ekstrom, T., Kall, P. O., Nygren, M., and Olsson, P. O. 1989: J. Mat. Sci. **24**, 1853.
11. Lee, J. G., and Cutler, I. B. 1979: Ame. Ceram. Soc. Bulletin 58.
12. Criado, J. M., and Ortega, A. 1987: Acta. Metall. **35**(7), 1715.
13. Kissenger, H. E., 1957: Analyt. Chem. **29**, 1702.
14. Chen, J., Arwin, H., and Heim, M. 1994: Key Eng. Mat. 89-91, 301.
15. Hoffman, M. J., Becher, P. F., and Petzew, G. 1993: Key Eng. Mat. 89-91, 269.



吉 大 燮

- 2003년 공주대학교 재료공학과 박사과정
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 연구원
- 본 학회지 제11권 제2호 참조



金 源 白

- 1977년 연세대학교 금속공학과 학사
- 1979년 연세대학교 금속공학과 석사
- 1988년 미국 Stevens Institute Technology대 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 책임연구원

李 在 天

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 부장(책임연구원)
- 본 학회지 제11권 제2호 참조



張 喜 棟

- 1982년 서강대학교 화학공학과 학사
- 1984년 서강대학교 화학공학과 석사
- 1993년 서강대학교 화학공학과 박사
- 1997년 미국 UCLA대 화학공학과 Post-Doc
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 팀장(책임연구원)