

카올린으로 부터 합성한 β -Sialon 의 열적 · 기계적 성질

이홍림 · 임헌진 · 김 신 · 이형복*
연세대학교 공과대학 요업공학과
*명지대학교 요업공학과
(1987년 5월 28일 접수)

Thermomechanical Properties of β -Sialon Synthesized from Kaolin

Hong-Lim Lee, Hun-Jin Lim, Shin Kim and Hyung-Bock Lee*

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University

*Dept. of Ceramic Eng. Myoung Ji Univ.

(Received May 28, 1987)

요 약

하동카올린을 탄소와 함께 1350 °C에서 80 N₂ - 20 H₂ 분위기 중에서 반응시켜 β -Sialon 분말을 얻고 이것을 1450 ~ 1850 °C에서 소결시켜 β -Sialon 세라믹스를 얻었다.

1800 °C에서 1 시간동안 상압소결한 것이 가장 기계적 물성이 우수하였으며 상대밀도, M. O. R., 파괴인성 및 경도의 측정값이 각각 92%, 36 Kpsi, 2.8 MN/m^{3/2}, 13.3 GN/m²이었다. 열충격저항 시험을 행한 결과 임계온도차(ΔT_c)가 약 375 °C였다.

ABSTRACT

β -Sialon powder was synthesized by the simultaneous reduction and nitridation of Hadong kaolin at 1350 °C in N₂ - H₂ atmosphere, using graphite as a reducing agent. The synthesized β -Sialon powder was pressurelessly sintered over 1450 - 1850 °C in nitrogen atmosphere. The average particle size of β -Sialon powder was about 4.5 μ m.

The relative density, M.O.R., fracture toughness and micro-hardness of β -Sialon ceramics sintered at 1800 °C for 1 hour were 92%, 36 kpsi, 2.8 MN/m^{3/2} and 13.3 GN/m², respectively. The critical temperature difference (ΔT) in water quench thermal shock behavior showed about 375 °C for the synthesized β -Sialon ceramics.

1. 서 론

β -Sialon은 Si_3N_4 와 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 중의 Si와 N자리에 Al과 O가 동시 치환되어 얻어지는 화합물로서¹⁾, 소결성이 Si_3N_4 보다 우수하며, 열충격 저항성, 화학적 안정성, 산화 저항성 등이 양호한 물질로 알려져 있다.^{2),3)}

일반적으로 β -Sialon은 Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN, SiO_2 중에서 2~3개의 조성을 혼합하여 반응소결시켜서 제조한다.⁴⁾ Urabayashi 등⁵⁾이 화산재에 Al 분말을 환원제로 사용하여 1400°C에서 β -Sialon 분말을 합성한 이래, Al_2O_3 - SiO_2 계의 천연 원료를 환원과 동시에 질화시켜서 β -Sialon을 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다. Wild⁶⁾은 카올린과 탄소의 혼합물로부터 β -Sialon을 합성하였고, Mitomo 등⁷⁾은 Kaolinite와 carbon black의 혼합분말을 1350~1500°C에서 질화시켜 β -Sialon을 합성하였으며, Lee 등⁸⁾은 카올린 또는 납석과 흑연의 혼합분말로부터 β -Sialon을 합성하였다. 그러나 합성된 β -Sialon 분말에 대한 소결특성 및 물성에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.

본 연구에서는 국내 부존 자원인 하동 카올린에 흑연을 환원제로 사용하여 질화반응시켜서 합성한 β -Sialon 분말을 1450~1850°C의 온도범위에서 상압소결하여 상과 미세구조의 변화를 관찰하고 기계적 성질 및 열충격 저항성을 측정하여 고온구조용 재료로서의 사용가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 원 료

Table 1의 화학 조성을 가지는 하동 카올린을 200 mesh 이하가 되도록 분쇄하였다.

환원제로는 탄소의 함량이 99.87% 이상인 흑연(Junsei Chemical Co., Ltd)을 사용하였다.

2.2 β -Sialon 분말의 합성

하동 카올린과 흑연을 C/(SiO_2)가 5 mol 비가 되게 칭량하여 ethanol을 용매로 15시간동안 플라스틱 용기속에서 균일하게 혼합하였다. 이 혼합분말을 450 kg/cm²의 압력으로 일축가압하여 지름이 1.4 cm이고 두께가 2~3 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편은 물

라이트 보우트에 담아 관상전기로에서 질화반응시켰다. 질화반응은 1350°C에서 10시간동안 80% N_2 -20% H_2 분위기에서 시켰으며, 혼합기체는 2.5 cm³/sec의 유속으로 승온과 함께 유입시켜 반응온도에서 일정시간 반응시킨 후 자연 서냉시켜 상온이 될 때까지 계속 흘러넘어 주었다. 이렇게 하여 얻은 반응생성물은 700°C로 공기중에서 5시간동안 가열하여 잔류 탄소를 제거하였으며 28% HCl 용액에서 90분동안 산처리하였다. β -Sialon 분말제조 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

하동카올린으로부터 합성한 β -Sialon의 기계적 및 열적 특성을 향상시키고자 하여 10wt%의 YAG 조성이 되도록 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 분말을 넣어서 소결하고 그 소결체에 대하여도 연구하였다.

2.3 시편의 제작

2.2에서 기술한 방법으로 분말을 제조한 후에 7.08 × 39.86 mm의 직사각형 die를 사용하여 1.2 ton/cm²의 압력으로 1차성형한 다음 20,000 psi의 압력으로 정수압 성형을 하였다. 이들 시편을 graphite로 된 도가니에 넣고 고온에서 열분해를 방지하기 위해 질화규소 분말을 도가니와 시편사이에 충전시켰다. 소결은 graphite 밀납체로 된 수직로를 사용하였다. 전기로의 승온속도는 30°C/min으로 하였고, 1기압의 질소분위기에서 가열하였다.

2.4 X선 회절분석

연마지로 반응생성물의 결표면을 제거한 뒤 알루미늄 유막에서 분석하여 X선 회절분석장치(처리조건: Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, 30 KV, 15 mA)를 사용하여 분석하였다.

2.5 미세구조

합성된 β -Sialon 분말을 ethanol을 용매로 하여 초음파 세척기로 충분히 진동시킨 후에 TEM을 사용하여 입자의 형태를 관찰하였다.

광학 현미경으로 소결체의 상분포를 관찰하였으며 SEM을 이용하여 소결체의 결정립의 크기와 모양을 관찰하였다. SEM 시편은 용융 NaOH 용액에서 10초간 etching시킨 후에 금으로 증착시켜 파단면을 관찰하였다.

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin.

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Ig. Loss
wt. %	44.59	39.55	1.48	Tr.	Tr.	0.17	14

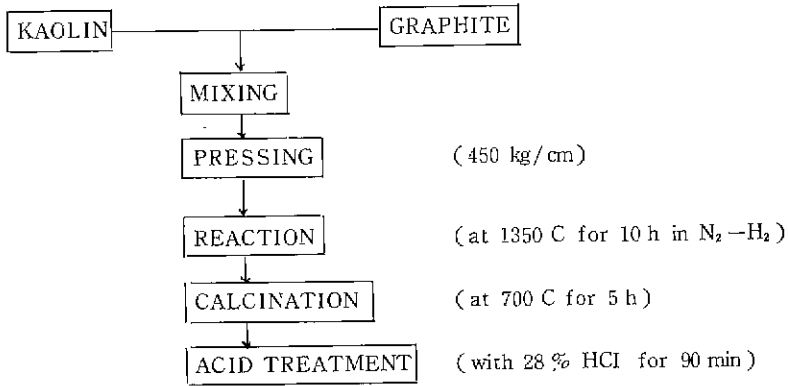


Fig. 1. Schematic diagram of powder preparation.

2.6 적임강도

diamond wheel 을 사용하여 400, 800, 1200 grit 의 순으로 연마하고 notch 를 없애기 위해 모서리를 둥글게 하였으며, 표면 연마의 방향은 시편의 길이 방향으로 하였다.

연마한 시편은 만능시험기(Universal Testing Machine) 를 사용하여 100 kg load cell, crosshead speed 0.5 mm/min, span width 23.03 mm의 조건으로 3점 적임강도를 측정하였다.

2.7 입제 응력 확대 계수 및 경도

시편을 SiC 연마지로 #400, #800, #1200 의 순으로 연마한 후에 diamond wheel 1200 grit 를 사용하여 연마하였다. 연마한 시편은 초음파 세척기로 충분히 세척하였으며, Vickers 경도 측정기를 이용하여 20 kg 의 하중으로 압입(indentation) 하여 경도와 파괴인성을 측정하였다.

2.8 열충격 저항성

열충격 시험은 수조로에서 시편을 원하는 온도에서 15분동안 유지시킨 후에 수조에 떨어뜨리는 방법으로 하였다. 열충격을 받은 시편은 2.6 에서와 같은 방법으로 적임강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조분말의 특성

Table 2 에 산처리 전후의 β -Sialon 분말에 대한 E DX 분석 결과를 나타내었는데, 산처리 후에 Fe 와 Ca 성분이 상당히 감소함을 알 수 있다.

하동 카올린에 탄소를 환원제로 사용하여 질화반응시킨 후의 X선 회절분석결과를 Fig. 2 에 나타내었다.

반응생성물은 대부분 β -Sialon 이었으며, 소량의 α -Al₂O₃ 와 AlN, 15 R-polytypes 등도 검출되었다.

Table 2. Quantitative Analysis of Synthesized β -Sialon.

Component (wt %)	Si	Al	Fe	Ca
before acid treatment	60.42	34.62	3.16	1.80
after acid treatment	60.66	38.21	0.48	0.66

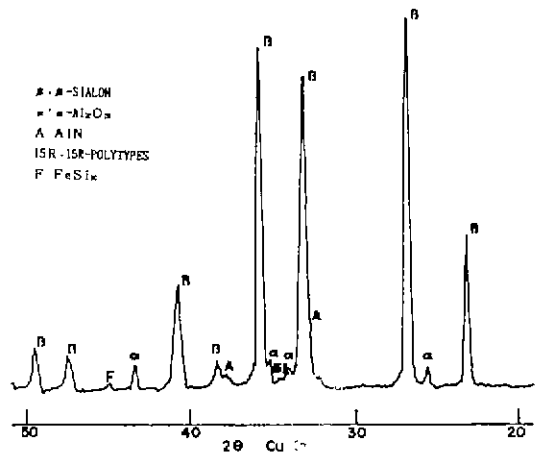


Fig. 2. X-ray diffractogram of the synthesized sample from Hadong kaolin in SiO₂/C = 1/5 (mole ratio) heated at 1350 °C for 10 h in 80N₂-20H₂.

Fig. 3에는 하동 카올린과 β -Sialon 분말의 입도분포를 나타내었다. 하동 카올린의 평균 입자 크기는 20 μm 였으며, β -Sialon의 평균 입자 크기는 4.5 μm 이었다. 이 현상으로 질화반응을 시킨 후에는 입자크기의 감소가 일어남을 알 수 있는데, 이것은 Fukushige 등⁹⁾이 실리카를 탄소 환원 질화시켜 질화규소 분말을 합성할 때에 합성 전의 실리카의 입자의 크기보다 합성 후의 질화규소 분말의 입자의 크기가 감소하였다는 보고와 일치한다. 따라서 탄소 환원 질화반응이 일어나는 과정에서 입자가 미세화되는 것으로 생각 된다.

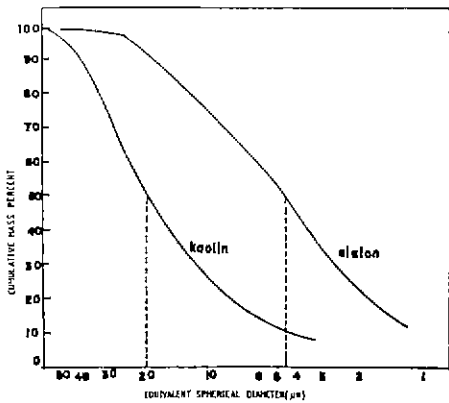


Fig. 3. Particle size distributions of Hadong kaolin and β -Sialon.

β -Sialon의 TEM 사진을 Fig. 4에 나타내었는데 탄소환원질화법으로 질화규소 분말을 합성하였을 때의 입자형태인 등축구형임을 관찰할 수 있었다.

3.2 치밀화 거동

일반적으로 질화규소를 소결할 때의 소결과정을 3 단계로 나누고 있다. 제 1 단계는 액상 생성에 의해서 입자의 재배열이 일어나는 단계이며, 제 2 단계는 Si_3N_4 입자가 액상에 용해-석출 (solution-reprecipitation)하여 입자의 성장과 동시에 치밀화가 진행되는 단계이고, 제 3 단계에서는 수축은 거의 정지하지만 고상에서 확산에 의해서 폐기공의 소멸과 입자의 합체등이 일어난다.¹⁰⁾

합성된 β -Sialon 분말을 상압소결할 때 온도에 따른 치밀화 과정을 Fig. 5에 나타내었는데, Popper¹¹⁾가 Si_3N_4 -5wt% MgO를 상압소결하였을 때와 같은 경향을 나타내고 있다. 1550°C와 1650°C 사이의 온도 범위에서 가장 많은 수축이 일어남을 관찰할 수 있는데, 이것은 이 온도범위에서 가장 많은 양의 액상이

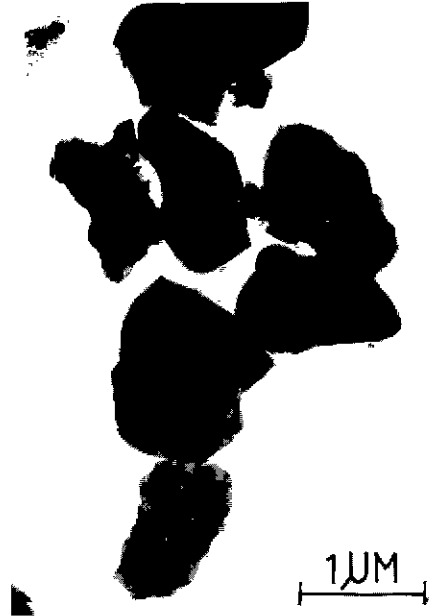


Fig. 4. TEM photograph of β -Sialon power synthesized from Hadong kaolin.

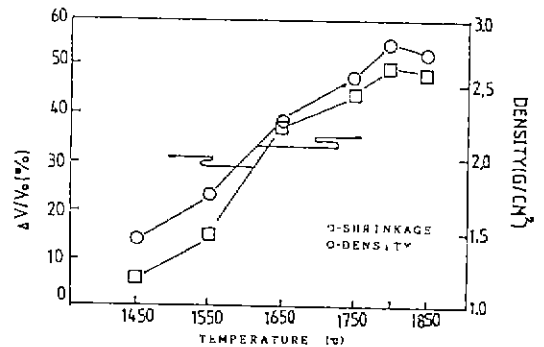


Fig. 5. Bulk shrinkage and density of β -Sialon vs. sintering temperature for 1h in N_2 .

생성되었기 때문이다. 1800°C에서 최고밀도의 소결체를 제조할 수 있었으며, 이때의 밀도값은 2.82 g/cm^3 으로서 이론밀도의 92% ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 의 이론밀도는 3.06 g/cm^3 임)를 나타내었다. 1850°C에서는 1800°C보다 고온임에도 불구하고 밀도값이 떨어졌는데, 이것은 1기압의 질소분위기에서 Sialon의 열분해 반응이 1800°C 이상에서 급격하게 일어나기 때문에 열분해반응이 치밀화를 지지하여서 일어난 현상으로 생각된다.¹²⁾

3.3 소결온도에 따른 상과 미세구조의 변화

Fig. 6에 질소분위기에서 1시간동안 상압소결하였을 때 온도에 따른 상의 변화를 나타내었다. 1550°C에서 소결하였을 때까지는 합성된 β -Sialon 분말의 상과 비교하여 상의 변화가 거의 없었으나, 1650°C에서 소결하였을 때에는 AlN은 β -Sialon에 완전히 고용되었으며 α -Al₂O₃의 양은 아주 감소하였다. 이때 α -Al₂O₃의 일부는 β -Sialon으로 고용되었으며 다른 일부는 미반응 또는 하소과정에서 생겨난 실리카와 공융점을 형성하여 액상을 생성하였기 때문에 감소한 것으로 생각된다. (SiO₂-Al₂O₃계의 공융점은 1595°C이다.¹³⁾ 1750°C 이상에서 소결하였을 때에는 극미량의 FeSix 상 이외에는 단일상의 β -Sialon이 형성되었다. 앞절에서처럼 가장 높은 밀도값을 나타낸 1800°C에서 소결한 소결체도 상대밀도가 92% 밖에 안된 것은 SiO₂-

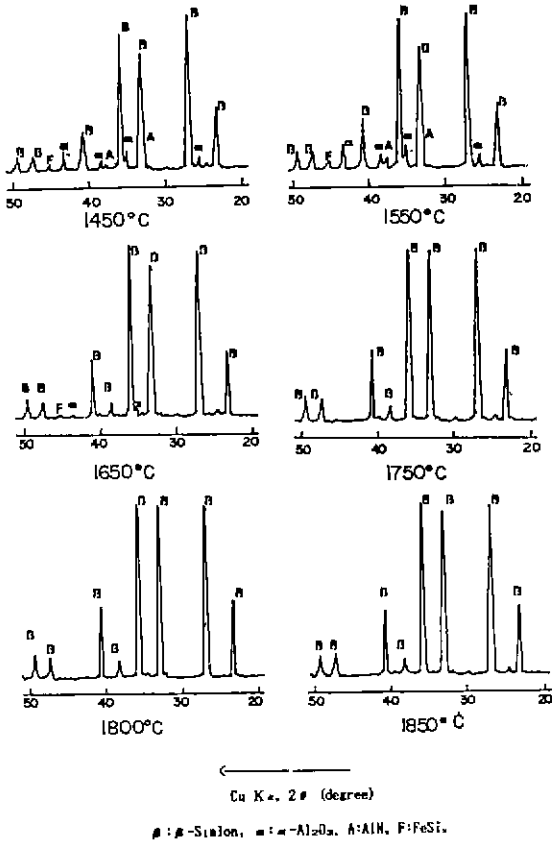


Fig. 6. X-ray diffractogram of β -Sialon sintered at various temperature for 1h in N₂.

Al₂O₃ 계에서 생성된 액상의 양이 소결을 완전히 진행 시키기에는 부족하였기 때문으로 생각되며 95% 이상의 상대밀도값을 가지는 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 적당량의 소결조제를 첨가하여야 할 것으로 생각된다.

각 온도에서 1시간동안 상압소결한 후의 표면에 대한 광학 현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 이 사진에서 검은 부분은 기공이며 둥글게 형성된 밝은 부분은 미반응 Si가 melt-out된 부분이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 저온에서 기공이 많던 소결체가 온도가 상승함에 따라 치밀해졌으며, 1800°C에서 가장 치밀한 소결체가 되었다. 그리고 1850°C에서는 열분해 반응에 의해서 생성된 0.05 μ m 정도의 큰 기공을 관찰할 수 있었다.

1800°C에서 소결한 후의 파단면의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었는데, 사진에서 알 수 있듯이 Si₃N₄ 소결결정립의 형태인 육각주상 모양이 서로 얽혀 직물 구조를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 이때의 aspect ratio는 약 3이었다.

3.4 열적·기계적 성질

하동 카울린으로 부터 합성된 β -Sialon 분말을 1800°C에서 1시간동안 상압소결한 후에 측정된 기계적 성



Fig. 8. SEM photographs of β -Sialon at 1800°C for 1h in N₂; fracture surface(after etching)

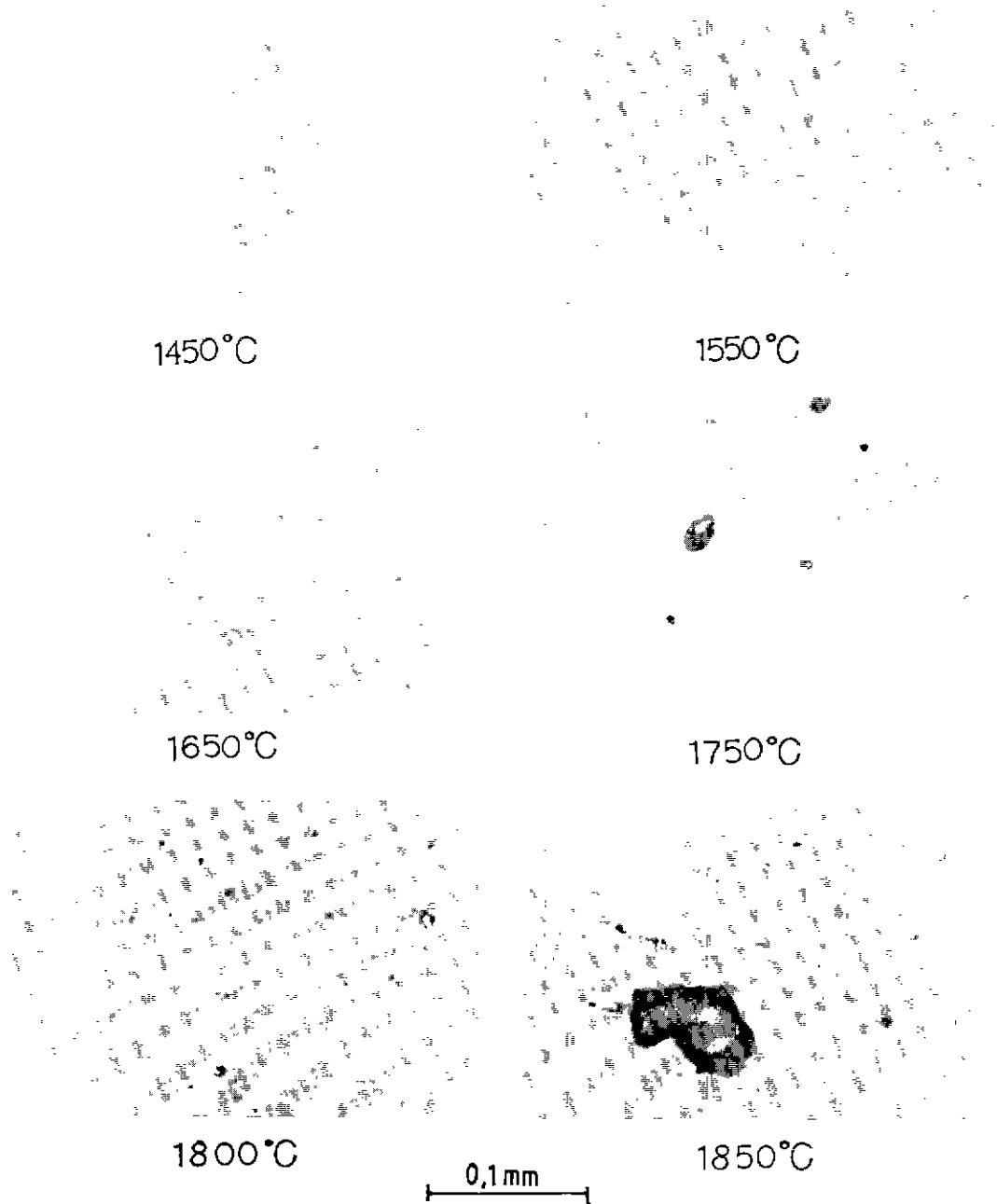


Fig. 7. Optical photographs of β -Sialon sintered at various temperature for 1h in N_2 .

Table 3. Mechanical Properties of β -Sialon and RBSN Ceramics.

Fabrication method	Materials	Density (g/cm ³)	M. O. R. (kpsi)	K _{1c} (MN/m ^{3/2})	Hardness (GN/m ²)	Ref.
1800 C, 1 h	Sialon	2.82	36.0	2.732	13.2	This work
1800 C, 1 h	Sialon + YAG	3.13	45.0	---	---	This work
1740 C, 1 h	Si ₃ N ₄ , AlN Al ₂ O ₃	3.00	51.1	2.21	---	14
RBSN	Si ₃ N ₄	2.46	34.0	2.316	---	15

질을 이미 문헌에서 보고된 반응소결 β -Sialon과 반응소결 질화규소의 기계적 성질과 비교하여 Table. 3에 나타내었다.^{14,15} 상대밀도값이 92% 정도로 비교적 낮은 밀도의 소결체였으므로 β -Sialon 단미의 소결체에 대해서는 순수 시약으로부터 합성한 β -Sialon보다는 기계적 강도가 낮으나 반응소결 질화규소보다는 약간 좋은 것을 알 수 있다. 그러나 하동카올린으로부터 합성한 β -Sialon 분말에 10wt%의 YAG 조성의 Y₂O₃와 Al₂O₃ 혼합분말을 넣고 소결한 소결체의 경우에는 기계적 성질이 더욱 향상된 것을 관찰할 수 있다.

이와같이 천연의 하동카올린을 그대로 질화하여 소결할 경우에는 기계적 성질이 비교적 낮아서 세라믹 엔진이나 터빈의 부품으로 사용하기에는 아직도 문제가 있어서 정제공정을 거쳐서 순도를 높이고 적당한 소결조제를 선택하는 등의 연구가 보다 많이 필요하겠으나 고급 내화재료로서의 사용가능성은 충분한 것으로 믿어지며 국산 천연원료로부터 β -Sialon의 합성은 점차 국내에서 크게 기대된다고 할 수 있다.

Fig. 9는 합성 β -Sialon 단미와 합성 β -Sialon에 10wt%의 YAG 조성의 소결조제를 넣어서 각각 N₂ 분위기 중에서 1800°C로 1시간 동안 상압소결한 소결체에 대하여 열충격시험을 한 결과를 나타내고 있다. 합성 Sialon에 소결조제를 넣지 않은 시편의 임계온도차(ΔT_c)는 약 375°C로서 반응소결 질화규소에 대한 임계온도차(ΔT_c)인 405~420°C보다 약간 낮은 것을 알 수 있다.¹⁶ 그러나 10wt%의 YAG 조성을 소결조제로 혼합했을 때는 ΔT_c 이하에서는 강도의 증가를 보이고 있으나 ΔT_c 의 값 자체는 증가하지 않음을 알 수 있다. 이것은 YAG 조성의 첨가제의 양이 10wt%로서 과량이었던 것과 소결온도가 1800°C로서 고온이었던 것이 그 원인인 것으로 생각된다. 왜냐하면 급열급냉에 의한 열충격의 경우 ΔT_c 는 다음식(1)¹⁷에 의해서 나타나므로

$$\Delta T_c = \frac{St(1-\mu)}{Ea} \dots\dots\dots (1)$$

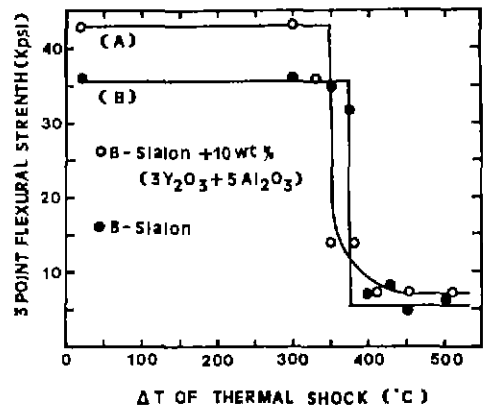


Fig. 9. Thermal shock behavior of (A) synthesized β -Sialon + 10wt% (3Y₂O₃ + 5Al₂O₃) and (B) synthesized β -Sialon, both after sintered at 1800°C for 1h in N₂. Quenching in water of 20°C.

ΔT_c 는 탄성계수(E), 열팽창계수(a), Poisson 비(μ) 등이 일정할 때는 꺾임강도(St)에 비례하지만 이 경우에는 잘 일치하지 않기 때문이다.

따라서 하동카올린으로부터 합성한 β -Sialon세라믹스는 고급 내화재료로서의 응용에 있어서는 기계적성질과 열적성질에 있어서 순수한 시약으로부터 합성한 질화규소에 상당하는 물성을 나타내고 있어서 크게 기대되는 유망한 재료라고 하겠다.

4. 결 론

하동 카올린에 흑연을 환원제로 혼합하여 1350°C 80% N₂-20% H₂ 혼합분위기에서 10시간동안 질화시켜 β -Sialon을 합성한 다음 1450~1850°C의 온도범위에서 1시간동안 상압소결하여서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 질화반응하여 생성된 반응생성물은 대부분이 β -

Sialon 이었으며, 소량의 α - Al_2O_3 , AlN , 15R-polytypes를 포함하고 있었다.

2. 질화반응이 일어나는 동안 입자크기의 현저한 감소현상을 관찰하였으며 β -Sialon 분말의 평균 입자크기는 $4.5 \mu\text{m}$ 였다.

3. 상압소결을 할 때 $1550 \sim 1650^\circ\text{C}$ 의 온도범위에 석 액상의 생성으로 인하여 가장 많은 치밀화가 진행되었다.

4. 1750°C 이상의 소결 온도에서는 β -Sialon 단일상을 얻을 수 있었다.

5. 1800°C 에서 소결하였을 때 92%의 상대밀도를 가지는 가장 치밀한 소결체를 제조할 수 있었으며, 이때의 기계적 성질은 M.O.R이 36 kpsi, K_{Ic} 는 $2.8 \text{ MN/m}^{3/2}$, 경도는 13.3 GN/m^2 이었다.

6. 1800°C 에서 소결한 β -Sialon 세라믹스의 열충격 시험결과 반응소결 질화규소에 상당하는 임계온도차 $\Delta T_c = 375^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었다.

「감사의 글」

본 연구는 1986년도 산학협동재단 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "The Crystal Chemistry of the Sialons and Related Nitrogen Ceramics", Nitrogen Ceramics edited by F.L. Riley, p. 109-226 (1976).
2. Sunil Dutta, "Fabrication, Microstructure, and Strength of Sintered β' - Si_3N_4 solid solution," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(6) 623-625, 634(1980).
3. M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering," *J. Mat. Sci.*, **14**, 2309-2316 (1979).
4. M.H. Lewis, B.D. Powell and P. Drew, "The Formation of Single-Phase Si-Al-O-N ceramics," *Ibid.*, **12**, 61-74 (1977).
5. S. Umebayashi and K. Kobayashi, "Materials Reaction-Sintered from Volcanic Ash

- and Al powders in N_2 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(5) 534-536 (1975).
6. S. Wild, "A novel route for the production of β' -Sialon Powders," *J. Mater. Soc.*, **11**, 1972-74 (1976).
7. M. Mitomo and Mihashi, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite", *Yogyo-Kyokai-shi*, **91**(10) 443-449 (1983).
8. 이홍림, 이형지, "하동 카올린으로부터 β -sialon의 합성", *요업학회지*, **21**(1) 11~18 (1984).
9. Y. Fukushige, T. Nagae, K. Shimada and A. Kato, "Reductive Nitridation of Cristobalite with Carbon in N_2 atmosphere," *Yogyo-Kyokai-shi*, **92**(4) 179-187 (1984).
10. J. Weiss and W.A. Kayser, "Liquid Phase Sintering," Progress in Nitrogen Ceramics edited by F.L. Riley, p. 169-186 (1983)
11. P. Popper, "Sintering of Silicon Nitride, A Review," *ibid.*, p. 187-210 (1983).
12. M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, "Thermal Decompositions Reaction of Sialon," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(1) 41-46 (1980).
13. Phase diagram for Ceramics Vol. 1, edited by The American Ceramic Society Inc., p. 123 (1964).
14. R.R. Wills, R.W. Stewart and J.M. Wimmer, "Effect of Composition and X-phase on the Intrinsic Properties of Reaction Sintered Sialon", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(2) 194-203 (1977).
15. S.C. Denforth and M.H. Richman, "Strength and Fracture Toughness of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *Ibid.*, (4) 501-504, 516 (1983).
16. G.Q. Weaver, H.R. Baumgartner and M.L. Torti, "Thermal Shock Behaviour of Sintered Silicon Carbide and Reaction-Bonded Silicon Nitride," Special Ceramics 6. edited by P. Popper, B. Ceram. R.A., Stoke-on-Trent, 261-281 (1974).
17. 이 홍림, *내화물공학* p.95, 반도출판사, 1985.