Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 3, pp. 261 ~ 267

완도납석으로부터 제조한 β-Sialon에 대한 SiC의 복합화 효과

이홍림 · 김 신 · 이형직*
연세대학교 요업공학과
*현대자동차주식회사 연구소
(1988년 1월 23일 접수)

Effect of SiC Dispersion on β-Sialon Prepared from Wando Pyrophyllite

Hong-Lim Lee, Shin Kim and Hyung-Jik Lee*
Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.
*Advanced Eng. & Research Lab., Hyundai Motor Co.
(Received January 23, 1988)

요 약

완도납석과 carbon black의 혼합물을 1350°C에서 질소분위기를 사용하여 탄소환원질화법으로 β-Sialon을 합성하였다. β-Sialon-SiC 강화 복합체를 만들기 위하여 합성된 β-Sialon 분말에 β-SiC를 제 2 상으로 넣어서 Y_2O_3와 ZrO_2를 각각 소결조제로 사용하여 1750°C에서 2시간 동안 상압소결하였다. 10 wt %의 Y_2O_3를 소결조제로 사용하였을 때에 파괴인성은 3.8 MN/m$^{3/2}$, 3점꺽임 강도는 470 MN/m^2 그리고 경도는 13.7 MN/m^{2}로서 좋은 값을 나타내었다. 이와 같은 파괴인성과 꺽임강도의 증가는 균열편향과 균열나눠짐에 의한 것으로 생각된다.

ABSTRACT

β-Sialon powder was prepared by the reduction-nitridation reaction from the mixture of Wando Pyrophyllite and carbon black at 1350°C in N_2 atmosphere. β-SiC powder was added to the prepared β-Sialon powder to make β-Sialon-SiC composite. The β-Sialon-SiC composites were sintered pressurelessly at 1750°C for 2h, using Y_2O_3 and ZrO_2 (monoclinic) as sintering aids. Comparatively higher values of the fracture toughness (3.8 MN/m$^{3/2}$), M.O.R. (470 MN/m^2) and vickers microhardness (13.7 MN/m^2) were obtained when 10 wt% Y_2O_3 was added as a sintering aid. The improved fracture toughness and M.O.R are assumed to be the results of crack deflection and crack branching by the second phase SiC particles.

I. 서 론

β-Sialon은 일반적으로 내산화성, 내식성, 내 creep성이 우수하며, 열팽창계수가 작은 것 등의 특성을 가지고 있어서 Si_3N_4, SiC와 함께 기계구조용세라믹스로서의 응용이 기대되는 재료이다.[1] 하지만 β-Sialon

세라믹스는 강도는 좋으나 파괴인성이 높지 않기 때문에 높은 응력이 작용하는 곳에서의 사용이 제한될 수 있으며, 이에 따라 β-Sialon의 파괴인성을 증가시키는 것이 필요하다.

2차상 입자를 분산시켜서 파괴인성 등의 세라믹스의 기계적 성질을 높이기 위한 연구가 많이 보고되고 있다. $SiC-Si_3N_4$ 복합계[2]와 $TiC-Si_3N_4$ 복합계[3]에서는 2차상에 의해서 균열 선단이 고정(pinning)되어 파괴인성이 증진되는 것으로 보고되었다. 또한, SiC-Sialon 복합계[4]와 $SiC-Mullite-ZrO_2$[5] 계에서는 기지(matrix)와 분산상과의 열팽창 계수의 차이에 의해서 잔류응력이 발생하여 균열의 경로를 편향(deflection)시켜서 강도 및 파괴인성이 증진되었다.

β-Sialon 세라믹스는 일반적으로 $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN$계와 $Si_3N_4-AlN-SiO_2$ 계의 혼합분말로부터 반응소결을 통해 얻으며, 이때 각 성분분말들의 분포가 불균일하여 비정상적인 입자성장이 일어나서 기계적 성질에 나쁜 영향을 미칠 수 있다.[6] 천연으로 산출되는 카오린이나 납석으로부터 β-Sialon을 합성하고, 합성한 분말로부터 반응소결 Si_3N_4보다 우수한 기계적 물성을 갖는 소결체를 얻는 연구도 보고되고 있다.[7],[8]

본 연구에서는 불순물 함량이 비교적 적은 국내 천연 원료인 완도 납석으로부터 탄소 환원 질화법으로 β-Sialon을 합성하고, 기계적 성질을 증진시키기 위해 SiC를 첨가하여 그 첨가량에 따른 복합화 효과를 살펴보았다.

Ⅱ. 실험방법

완도납석으로부터 탄소환원 질화법을 통해 얻은 β-Sialon의 평균 입자 크기는 2.2 μm이며, X-선 회절분석을 이용한[9],[10] z 값은 1.3으로 일반식은 $Si_{4.7}Al_{1.3}O_{1.3}N_{6.7}$이다. 2차상으로 사용한 상업용 β-SiC 분말의 평균입자 크기는 0.6 μm이다. 소결조제는 순도가 99.9%인 Y_2O_3 (Sigma Co.)와 특급시약 단사정 ZrO_2 (Hayashi Co.)를 사용하였다. β-SiC (이하 SiC라 약함)의 첨가량을 0, 5, 10, 20, 30wt%로 변화시켰으며, 소결조제를 사용한 경우에는 Y_2O_3와 ZrO_2를 각각 10 wt % 첨가하였다.

β-Sialon, SiC 그리고 소결조제인 Y_2O_3, ZrO_2 분말을 폴리에틸렌 용기에서 alumina ball 을 사용하여 iso-propanol 을 용매로 12시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 직경 40 mm 원형 mold 에서 1200 kg/cm² 의 압력으로 1차 성형한 후, 13790 kg/cm² 의 압력으로 정수압 성형하였다.

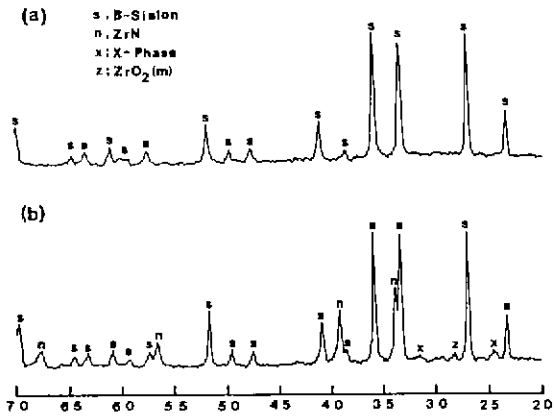


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for sintered β-Sialon added with (a) 10 wt % Y_2O_3 and (b) 10 wt % ZrO_2 (m).

소결과정 중에서 열분해를 방지하기 위해서 Si_3N_4 분말을 사용한 Packing Powder 법을 사용하였으며, 승온속도는 25℃/min로 하였고, N_2 가스를 50 cm³/min으로 흘려보내면서 1750℃에서 2시간 동안 상압소결하였다.

소결된 시편을 SiC 연마지를 사용하여 #140, #1000의 순으로 연마한 후 연마 방향으로 절단하고, 모서리를 45°로 다시 연마하여 3점 꺾임강도를 측정하였으며, 500 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min span 거리 25 mm의 조건이었다.[11] Fe_2O_3를 사용하여 마무리 연마를 한 뒤 Vickers 경도시험기로 20 kg의 하중으로 압입(Indentation)하여 경도와 파괴인성을 측정하였다.[12]

Ⅲ. 결과 및 고찰

Ⅲ-1. 생성상 분석

Fig. 1은 Y_2O_3와 ZrO_2를 소결조제로 사용한 상압소결체의 X-선 회절분석 결과이다. (a)는 Y_2O_3를 소결조제로 사용한 경우로 β-Sialon 이외의 결정상은 관찰되지 않았으며, 이는 Y_2O_3가 소결과정에서 β-Sialon 표면의 산화층과 혼합과정에서 첨가된 알루미나와 액상을 형성하여 β-Sialon의 치밀화에 기여하고 냉각과정에서 입계에 비정질로 존재하는 것으로 생각된다. (b)는 ZrO_2를 사용한 조성으로 β-Sialon 이외에 ZrN, X-Phase, 단사정 ZrO_2가 관찰되었는데, 이는 ZrO_2의 일부가 액상을 형성하기 이전에 β-Sialon과 반응하여 ZrN과 X-Phase를 형성한 것으로 생각된다.

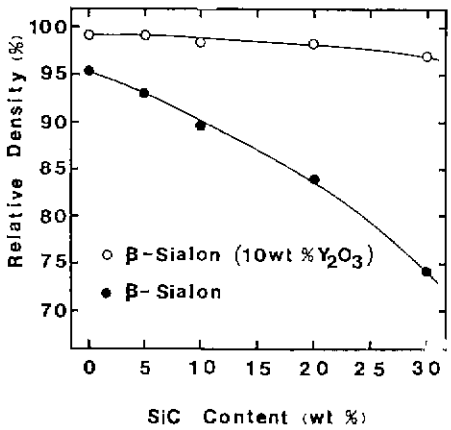


Fig. 2. Relative densities of β-Sialon ceramics as a function of β-SiC content.

ZrO_2는 여러가지 기지에 분산되어 정방정→단사정으로의 마르텐사이트 전이에 의해 파괴인성을 증진시키며, β-Si_3N_4에서는 불순물에 의해 액상생성이 일어날 때 소결조제로서의 역할과 함께 기계적 물성 증진의 효과적인 작용을 한다.[13),14)] 그러나 불순물에 의한 액상생성이 빠르지 않거나 액상량이 적은 경우에는 1600 ℃ 이상에서 β-Si_3N_4와 반응하여 ZrN, SiO(g), N_2(g)를 생성한다.[15),16)] 이때는 액상생성의 부족과 기상이 생성되는 반응에 의해 치밀화가 일어나기 어렵다.

β-Sialon에서는 ZrO_2와 β-Sialon과의 반응에 의해서 ZrN이 생성되고, 반응한 β-Sialon은 Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2계의 SiO_2-Al_2O_3 측으로 이동하여 X-Phase가 생성되었다고 생각된다. 이는 β-Sialon에 ZrO_2를 첨가한 NAKAMURA등[17)]의 연구에서도 보고된 바 있다.

Ⅲ-2. 밀 도

Fig. 2에 소결조제를 사용하지 않은 β-Sialon과 Y_2O_3를 소결조제로 사용한 β-Sialon의 상대밀도를 SiC의 첨가량에 대해서 나타내었다. 소결조제를 사용하지 않은 경우 SiC의 첨가량이 증가할수록 상대밀도의 감소가 커지며, Y_2O_3를 첨가하였을 때에는 SiC 30 wt %의 조성에서도 96 % 이상의 밀도를 유지하고 있다

ZrO_2를 사용한 경우의 밀도의 측정값을 Table 1에 나타내었다. 첨가된 ZrO_2가 소결조제로 작용하지 못하고 ZrN이 생성되어 Y_2O_3를 사용한 조성보다 전체적으로 밀도가 낮다. 생성된 X-Phase는 소결온도에서 액상으로 존재하므로[18),19)] ZrN의 생성 이후 산소가 풍부한 액상으로 치밀화에 기여하다가[20)] 냉각과정에서 X-Phase로 결정화한 것으로 생각된다. 앞 절의

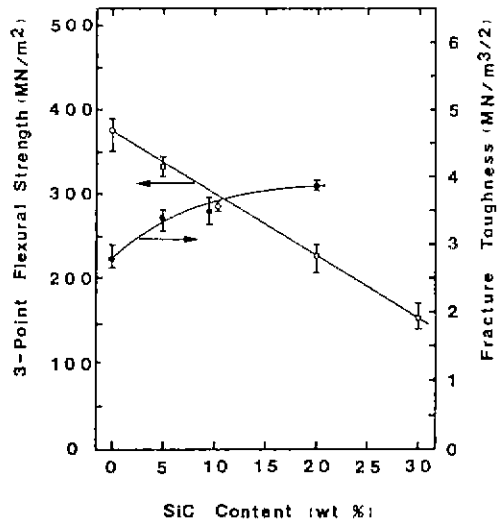


Fig. 3. Flexural strenth and fracture toughness of β-Sialon as a function of β-SiC content.

Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 β-Sialon과 반응을 일으키지 않고 액상을 생성하는 Y_2O_3가 ZrO_2보다 효과적인 소결조제임을 알 수 있다.

Ⅲ-3. 기계적 성질

Ⅲ-3-1. 꺾임강도 및 파괴인성의 변화

Fig. 3에 소결조제를 사용하지 않은 β-Sialon의 SiC 첨가량에 따른 3점 꺾임강도와 파괴인성의 변화를 나타내었다. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도는 감소하였으며 파괴인성은 증가하였다. 이는 SiC의 첨가에 의해 소결이 어려워져 치밀화가 일어나지 않고 기공이 증가하여 강도가 감소하고, 균열전파 에너지가 기공에 흡수되어 파괴인성이 증가한 것으로 생각된다. ZrO_2를 첨가한 β-Sialon의 SiC 첨가량에 따른 꺾임강도와 파괴인성의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 꺾임강도와 파괴인성은 SiC 10 wt %의 조성까지 완만히 증가하였다가 이후에는 감소하는 경향을 보이는 데, 이는 밀도의 저하가 나타나지 않는 조성까지는 SiC에 의한 복합화

Table 1. Densities of β-Sialon added with 10 wt % ZrO_2.

β-SiC content (wt. %)	Density (g/cm³)
0	3.20
5	3.19
10	3.15
20	3.12
30	3.95

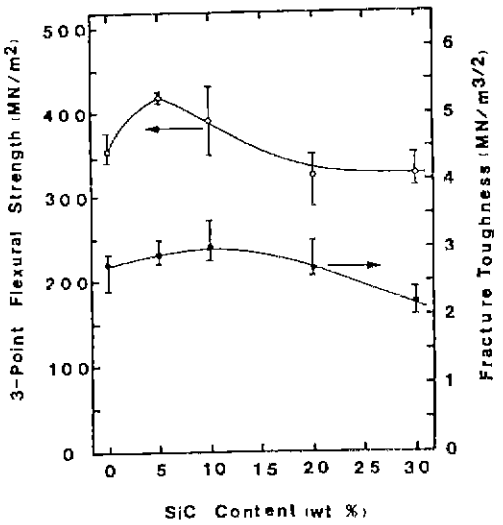


Fig. 4. Flexural strength and fracture toughness of β-Sialon containing 10 wt % ZrO_2 as a function of β-SiC content.

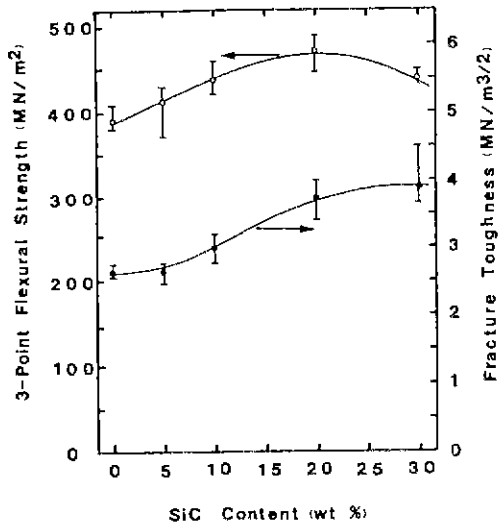


Fig. 5. Flexural strength and fracture toughness of β-Sialon containing 10 wt % Y_2O_3 as a function of β-SiC content.

효과가 일어나지만, 밀도의 저하가 나타나는 조성에서는 SiC에 의한 복합화 효과가 일어나지 않기 때문이다. 또한 β-Sialon 세라믹스의 기계적 성질에 나쁜 영향을 미치는 X-Phase의 생성에 의해 전체적인 물성값이 저하되었다.[21),22)]

Fig. 5에는 Y_2O_3를 소결조제로 사용한 조성으로 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도와 파괴인성이 모두 증가하였다. 이는 SiC와 β-Sialon의 열팽창

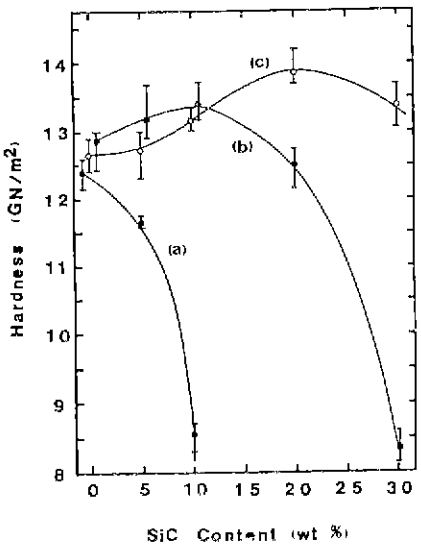


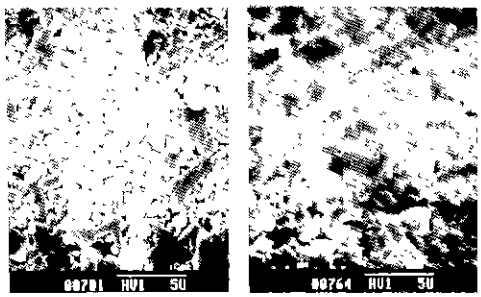
Fig. 6. Vicker's hardness of β-Sialon with and without sintering aids as a function of β-SiC content ; (a) without additive, (b) added with 10 wt % ZrO_2 and (c) added with 10 wt % Y_2O_3.

계수의 차이(SiC의 열팽창 계수 : 4.3 ~ 5.0 $\times 10^{-6}$/℃[18], β-Sialon의 열팽창계수 : 3.0 $\times 10^{-6}$/℃[23])에 의하여 소결 후 냉각과정에서 잔류응력이 발생하여 균열의 경로를 편향시켰기 때문으로 생각된다.[24),25)] 또한 첨가한 SiC의 평균 입자 크기가 0.6 μm로 Lange[26]가 제안한 자발적인 미세균열이 발생하는 임계크기 이하로 생각되지만, 균열의 응력장이 접근할 때 미세균열이 발생하여 균열전파 에너지를 흡수하여 파괴인성을 증진시킨 가능성도 있다.

Ⅲ - 3 - 2. 경도의 변화

Fig. 6에 각 조성의 경도를 SiC의 첨가량에 따라 나타내었다. 소결조제를 첨가하지 않은 조성에서는 SiC 첨가에 따라 치밀화가 일어나기 어려워져 경도가 크게 감소하였으며, ZrO_2를 첨가한 조성에서는 SiC 10 wt %의 조성까지는 SiC에 의해 경도가 증가한다. 또한 ZrN도 경도가 큰 물질이므로 생성된 ZrN에 의해서도 경도가 증가한 것으로 생각된다.

Y_2O_3에 의해 소결이 이루어진 조성에서는 SiC의 첨가가 적은 조성에서 경도의 증가가 적다가 SiC 20 wt % 조성에서 최고값을 나타낸다. SiC 20 wt % 조성까지 ZrO_2를 첨가한 조성이 Y_2O_3를 첨가한 조성보다 높은 경도를 보이는 것은 Y_2O_3를 첨가한 조성에서는 입계에 존재하는 비정질상에 의해 SiC에 의한 경



(a) (b)

Fig. 7. SEM photographs for the β-Sialon ceramics with and without β-SiC ; β-Sialon sintered at 1750 ℃ for 2 h with 10 wt % Y_2O_3 (a) 0 wt % β-SiC and (b) 30 wt % β-SiC.

도의 증가가 뚜렷하게 나타나지 않았으며, ZrN이 생성된 조성에서는 입계에 비정질상이 존재하지 않기 때문에 SiC와 ZrN에 의한 경도의 증가가 나타나며 이후 밀도가 떨어지기 때문에 경도가 감소한다.

Ⅲ-4. 미세구조

Fig. 7에 주사 전자 현미경으로 관찰한 파단면을 나타내었다. Y_2O_3에 의해서 충분히 소결이 이루어진 조성에서 (a)는 SiC를 첨가하지 않은 경우의 파단면이며, (b)는 SiC를 30 wt % 첨가한 조성의 파단면이다. (a)에서는 파단면이 매끄러우며 SiC에 의해서 저항이나 균열전파의 방해를 받지 않은 것으로 보이며, (b)의 SiC가 첨가된 경우에는 파단면의 굴곡이 심한 것으로 보아 SiC에 의해서 균열이 편향되어 균열전파가 방해를 받은 것으로 보인다. Fig. 8은 Vickers 경도 측정기로 압입한 후의 균열의 경로를 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. Y_2O_3를 사용한 조성에서 (a)는 SiC가 첨가되지 않은 조성이며, (b)는 SiC가 10 wt % 그리고 (c)는 30 wt % 첨가된 조성이다. (a)에서는 는 균열의 경로가 핑탄하며, (b)와 (c)에서 균열의 편향 혹은 나눠짐(branching)을 관찰할 수 있으며, (c)에서 균열의 전파는 A에서 B로 진행되며 B에서 나눠져서 C와 D로 전파된다. 이에 따라 파괴인성 등이 증가한 것으로 생각된다.

Ⅳ. 결 론

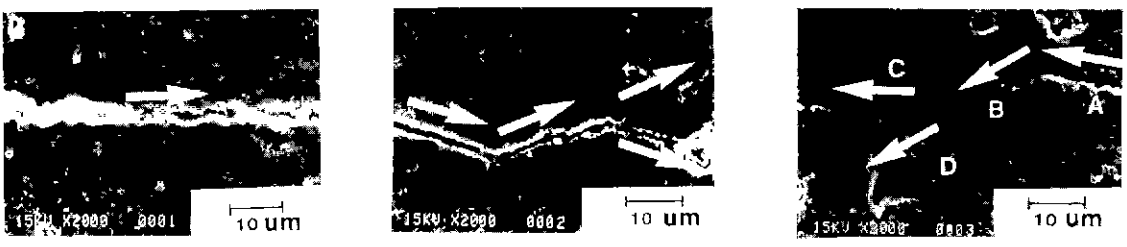
완도납석으로부터 제조한 β-Sialon에 대한 SiC 의 복합화 효과에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결조제를 사용하지 않은 경우에는 SiC에 의한 밀도 저하로 SiC의 복합화 효과가 나타나지 않았다.

2. 단사정 ZrO_2를 첨가한 경우에는 β-Sialon 과 ZrO_2가 반응하여 ZrN과 X-Phase가 형성되었다. 소결온도에서 액상인 X-Phase에 의해 치밀화가 이루어진 조성에서는 SiC의 복합화 효과에 의해서 강도, 파괴인성 및 경도가 증가하였으나, 이후 SiC의 첨가량이 많은 조성에서는 밀도의 저하로 복합화 효과가 크게 나타나지 않았다.

3 Y_2O_3를 첨가한 조성에서는 Y_2O_3에 의해 모든 조성에서 충분히 치밀화되었으며, 모든 조성 범위에서 SiC에 의한 복합화 효과가 나타났다.

4. β-Sialon에 대한 SiC의 복합화 효과는 균열편향(crack deflection) 기구와 균열나눠짐(crack branching)에 의한 것으로 생각되며, 미세균열의 발생에 의한 효과도 고려할 수 있다.



(a) (b) (c)

Fig. 8. SEM photographs of the crack propagation path in β-Sialon with and without β-SiC ; β-Sialon sintered at 1750 ℃ for 2 h with 10 wt % of Y_2O_3 ; (a) 0 wt % β-SiC, (b) 10 wt % β-SiC and (c) 30 wt % β-SiC.

REFERENCES

1. 이홍림, "엔지니어링 세라믹스", 번역서, 반도출판사 (1986).
2. C. Greskovich and J. A. Palm, "Observations of the Fracture Toughness of β-Si_3N_4-β-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(9-10) 597-99 (1980).
3. T. Mah, M. G. Mendiratta and H. A. Lipsitt, "Fracture Toughness and Strength of Si_3N_4-TiC Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(11) 1229-31, 1240 (1981).
4. S. Umebayashi, H. Nakamura, E. Tani, K. Kishi and K. Kobayashi, "Some Mechanical Properties of Hot-Pressed β-Sialon with SiC," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(3) 162-63 (1985).
5. K. T. Faber and A. G. Evans, "Intergranular Crack-Deflection Toughening in Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6) C 94-C 96 (1983).
6. T. Kohtoku, T. Yamada, H. Miyazaki and T. Iwai, "The Developments of Ceramics from Amorphous Silicon Nitride," pp. 101-08 in Ceramic Materials and Components for Engines," Ed. by W. Bunk and H. Hausner, Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, FRG, 1986.
7. 이홍림, 장병국, "완도납석으로부터 제조된 β-Sialon의 기계적 성질," 요업학회지, **23** (4) 17-22 (1986).
8. 이홍림, 임헌진, 김신, 이형복, "카올린으로부터 합성한 β-Sialon의 열적·기계적 성질," 요업학회지 **24** (4) 349-56 (1987).
9. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, pp.501, 1978.
10. L. J. Gauckler, J. Weiss, T. Y. Tien and G. Petzoq, "Insolubility of Mg in β-Si_3N_4 in the System Al-Mg-Si-O-N," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9-10) 397-98 (1978).
11. D. W. Richerson, "modern Ceramic Engineering," Marcel Dekker, Inc., pp. 87, 1982.
12. A G. Evans and E. A. Charies, "Farcture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7) 371-72 (1976).
13. N Claussen and J. Jahn, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed Si_3N_4-ZrO_2 Composites," *ibid.*, **61**(1-2) 94-95(1978).
14. R. W. Rice and W. J. McDonough, "Hot-Pressed Si_3N_4 Zr-Based Additions," *ibid.*, **58**(5-6) 264 (1975).
15. J. Weiss, L. J. Gauckler, H. L. Lukas, G. Petzow and T. Y. Tien, "Determination of Phase Equilibria in the System Si-Al-Zr/N-O by Experiment and Thermodynamic Calculation," *J. Mat. Sci.*, **16** 2997-3005 (1981).
16. J. Weiss, L. J. Gauckler and T. Y. Tien, "The System Si_3N_4-SiO_2-ZrN-ZrO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(11-12) 632-34 (1979).
17. H. Nakamura, s. Umebayashi, K. Kishi, E. Tani and K. kobayashi, "The Effects of Additives on Bending Strength of Hot-Pressed β-Sialon with Z=1," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(4) 175-81 (1985).
18. J. G. Lee and I. B. Cutler, "high-Performance Ceramics," **14**(1) 33-49 (1977).
19. L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow, "Contribution to the Phase Diagram Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(7-8) 346-47 (1975).
20. M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, "The Formation of Single Phase Si-Al-O-N Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86** (11) 526-31 (1978).
21. M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsutsumi, "The Strength of Reaction Sintered β-Sialon," *Ibid.*, **88**(8) 489-96 (1980).
22. R. R. Wills, R. W. Stewart and J. M. Wimmer, "Effect of Composition and X-Phase on the Intrinsic Properties of Reac-

tion-Sintered Sialon," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(2) 194-96, 200, 203 (1977).

23. R. R. Wills, R. W. Stewart and J. M. Wimmer, "Intrinsic Thermal and Mechanical Properties of Reaction-Sintered $Si_2Al_2N_8O_2$ Sialon," *Ibid.*, **55**(11) 975-78 (1976).
24. G. C. Wei and P. F. Becher, "Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(8) 571-74 (1984).
25. A. Nakahira, K. Nihara and T. Hirai, "microstructure and Mechanical Properties of Al_2O_3-SiC Composites," *Yog yo-Kyokai-Shi*, **94**(8) 767-72 (1986).
26. F. F. Lange, "Criteria for Crack Extention and Arrest in Residual, Localized Stress Fields Associated with Seconed Phase Particles," Ed. by R. G. Bradt, D. P. H. Hass elman and F. F. Lange, pp. 599-609 in Fracture Mechanics of Ceramics vol. 2, Prenum Press, New York, 1974.