

β -Sialon 소결체의 산화 거동

박용갑 · 장병국

쌍용중앙연구소

(1989년 3월 27일 접수)

Oxidation Behavior of β -Sialon

Yong Kap Park and Byung Koog Jang

Ssangyong Research Center

(Received March 27, 1989)

요 약

β -Sialon의 산화거동을 조사하기 위하여 Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN 의 혼합분말을 기본 조성으로 하고 Y_2O_3 를 소결조제로 하여 Sialon 상압 소결체를 제조한 후 1,200°C에서 산화분위기에서 1~9 일동안 산화반응을 행하였다. 산화반응 정도는 산화반응 전후의 무게증가 정도와 산화층의 표면조도, 광학 현미경, EDX를 통하여 표면 상태를 분석하였으며 산화 생성상은 x-선 회절분석에 의해서 조사하였다. 산화반응 결과 무게의 증가와 아울러 표면 조도는 증가하였으며 산화에 의해 생성된 결정상은 mullite를 비롯하여 α -cristobalite, yttrium aluminum oxide, yttrium silicate oxide가 존재하였다.

ABSTRACT

In order to evaluate the oxidation behavior of β -Sialon, β -Sialon ceramics was prepared from Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN and Y_2O_3 system. The specimens were oxidized in an oxygen atmosphere at 1,200°C for 9 days. Oxidation behavior was evaluated by weight gain during oxidation process, surface roughness. Microscopy, EDX and X-ray diffraction analysis were also used for the evaluation. The weight and surface roughness of oxidized specimens were increased with increasing the oxidation time. Oxidized products were mullite, α -cristobalite, yttrium aluminum oxide and yttrium silicate oxide

1. 서 론

고온 구조 재료로서 사용되고 있는 Sialon은 β - Si_3N_4 에 Al_2O_3 등의 산화물이 고용된 고용체로서 넓은 의미에서는 산 질화물이고 "Ceramic alloy"라고도 불리우고 있다.¹⁾ 이러한 Sialon 소결체는 소결성이 매우 우수하며 내열성,

내마모성, 열충격 저항성, 내산화성이 우수하기 때문에 기계적인 특성과 내화학 특성이 요구되는 산업용 부품으로의 사용이 기대되고 있다.^{2,3)} 그러나 이런 구조재료 부품들이 고온에서 사용시에 표면산화등에 의해 강도저하등의 기계적 특성이 중요한 문제로 취급되며 산화물계 소체에 비하여 고온에서의 산화에 대해 매우 취약하다.^{4~6)}

Si₃N₄, SiC, Sialon 등 비산화물계의 산화거동 평가로는 산화에 의한 무게변화, 산화막의 두께, 산화막의 생성 결정상 및 성분분석 등 여러가지 방법⁷⁾이 있지만 일반적으로 산화에 의한 무게변화 측정이 손쉽게 사용되고 있다.⁷⁾

따라서 본 연구는 Sialon의 산화거동을 분석하기 위해서 상압소결된 Sialon 소결체를 1,200°C에서 장시간 산화반응시켜서 산화전후의 중량변화 및 산화막의 표면상태와 산화 생성상을 분석함으로써 Sialon의 산화거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 준비

Sialon의 일반 조성식 Si_{6-2z}Al₂O₂N_{8-2z}⁸⁾에서 Z=0.5가 되도록 Si₃N₄, Al₂O₃, AlN 분말을 조합하고 소결조제로서 Y₂O₃를 5 wt% 첨가한 조성을 48시간 습식 불 밀링하여 혼합조성으로 한 후 금형(φ 40 mm)에서 30 N/mm²로 일축 가압 성형한 다음 200 N/mm²로 냉간 정수압 성형하였다. 성형체는 BN 슬러리를 피복한 흑연 도가니안에 넣어 흑연발열체를 사용한 Astro furnace에서 질소분위기 하에서 1,800°C, 2시간 상압소결하여 β-Sialon 소결체를 제조하였다.

2.2. 소결체의 연삭

상압 소결된 β-Sialon 소결체를 30×4×4 mm³의 봉 형태로 평면연삭기에서 절단한 후에 지립수 150, 400, 1,000번의 다이아몬드 휠로써 소결체를 연삭한 후에 아세톤 용액으로 초음파 세척기에서 충분히 세척한 다음 건조로에서 24시간 건조한 후에 미세천평에서 ±0.00001 gr의 범위로서 무게를 측정하였다. 소결체의 특성치는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Sintered β-Sialon

Bulk density(g/cm ³)	3.22
4-Point M.O.R(kg/mm ²)	7.200
Hardness(kg/mm ²)	1.750
K _{IC} (MN/m ^{3/2})	5.5
Polished surface roughness	0.6 R _{max}

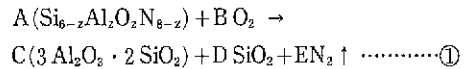
2.3. 산화 반응

연삭된 시편을 super kanthal 로에서 고순도 알루미늄질 내화관에 위치시키고 1,200°C에서 1일부터 9일까지 산화반응을 시킨 다음에 산화전후의 무게변화를 측정하였다. 또한 X-선 회절 분석에 의해서 산화 생성물의 결정상을 분석하고 산화막의 상태를 광학현미경으로 관찰하였고 산화 표면층의 표면 조도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화에 의한 중량 변화

Si₃N₄계의 질화물은 고온에서의 산화반응에 취약한데⁹⁾ Sialon의 경우 산화 반응식은 다음과 같이 표현할 수가 있다.⁹⁾



이 반응은 Passive oxidation 이므로 산화반응 결과 무게는 증가한다. 따라서 내산화성의 평가로서 산화후의 무게증량에 의해서 분석할 수가 있는데 Fig.1은 1,200°C에서 1~9 일동안 산화반응시킨 후 무게증가 결과를 나타내었다. 여기서 무게증가는 산화막 생성¹⁰⁾에 의한 것이며 산화시간에 따라 점차로 증가함을 알 수가 있다.

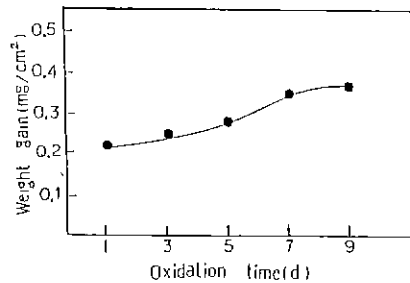


Fig. 1. Weight gain VS. oxidation time of sintered β-Sialon at 1,200°C in O₂.

3.2. 산화막의 표면 상태

Fig.2는 산화된 표면의 표면조도를 측정된 결과이다. 전반적으로 산화가 진행됨에 따라서 표면조도는 증가하지만 특이하게 1일 산화된 경우에는 산화전보다 표면조도가 작은 값으로 매끄러운 상태를 나타내주고 있다. 이것은 산

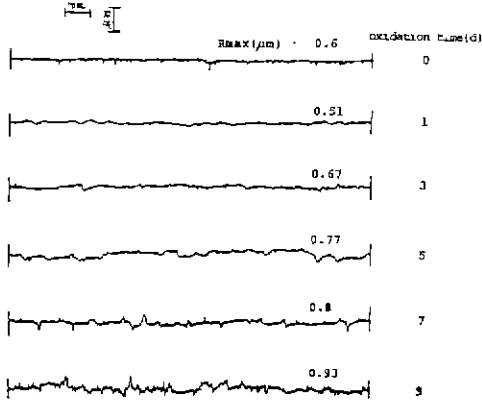
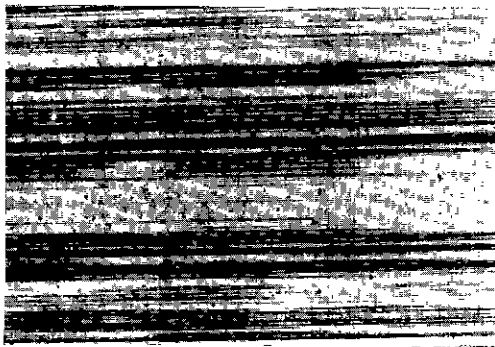


Fig.2. Surface roughness of oxidized surface for sintered β -Sialon.

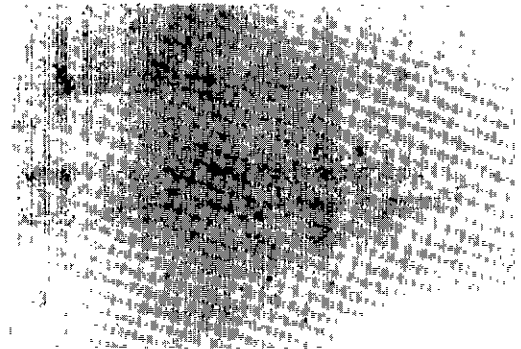
화초기에 생성된 산화막이 연삭가공시 표면에 생긴 가공 결함을 덮어서 생긴 현상으로 일종의 blunting 효과¹³⁾를 나타내어 표면이 보다 매끄럽기 때문에 표면조도가 감소

한 것으로 고려된다. 산화시간 3일부터는 산화된 시편의 표면조도가 증가하고 있는데 이는 산화시간이 증가함에 따라 표면에서 내부로 점차로 산화가 진행되면서 산화막 두께가 커지고 산화시 생성된 gas가 표면층으로 빠져나가기 때문에 표면이 거칠어지게 된다.

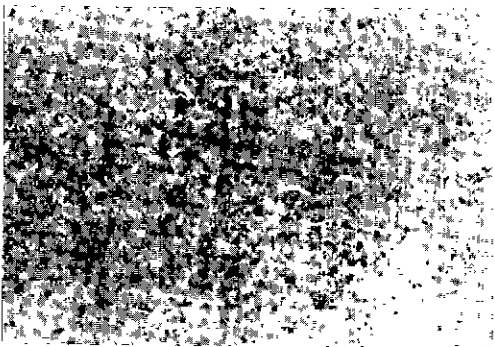
Fig.3에서 광학 현미경 사진을 통한 산화막 표면을 잘 보여주고 있다. 즉 Fig.2의 표면조도 결과와 비교하면 Fig.3의 1일 산화반응시킨 시편은 산화하지 않은 시편에 비해서 가공손상인 검은 줄이 관찰되지 않는데 여기서 검은 줄은 다이아몬드 휠의 지립에 의한 가공결함이다. 바로 이런 결과가 2일 산화시킨 시편의 표면조도가 산화하지 않은 시편에 비해서 표면조도가 작아진 이유인 것이다. 그러나 산화시간이 3일 이상으로 증가하면 산화반응이 더욱 진행된 결과로서 산화층으로 고려되는 검은 반점들이 증가하는 양상을 나타내주고 있다. 이러한 산화가 진행되는 기구는 매우 복잡한 과정^{12~14)}을 거치는데 Fig 4(a)의 SEM 사진에 의하면 화산분리구 형태의 다공성 산화막 표



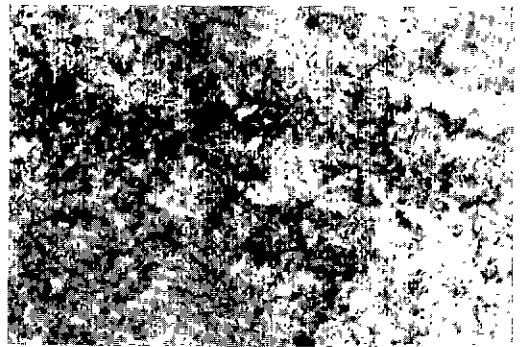
0 day (polished surface)



1 day

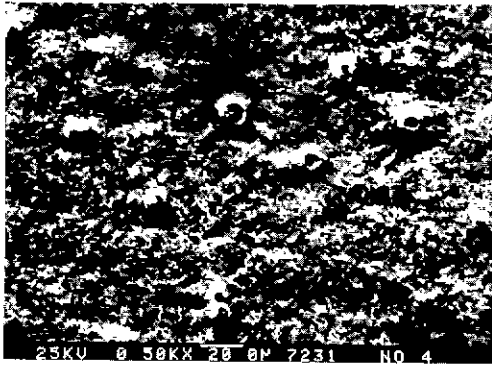


5 days

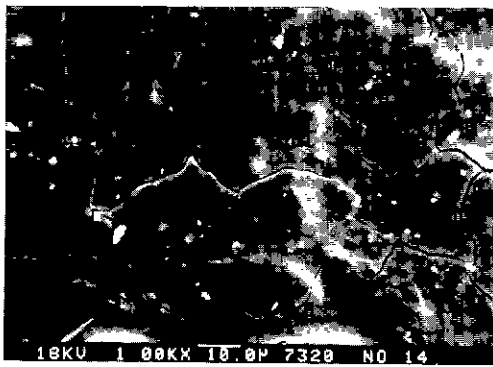


9 days

Fig.3. Optical photographs of oxidized surface of sintered Sialon($\times 100$)



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of oxidized layer of β -Sialon (Oxidation ; 1, 200°C, 9 days).

면을 관찰할 수가 있다. 이것은 소결체 내부의 불순물이 산화가 진행됨에 따라서 표면으로 모이고 O₂의 내부 확산^{10,11)}에 의해 산화막 내부쪽에는 치밀한 유리상을 형성하지만 산화막 외층으로 갈수록 따라서 결정화가 진행함으로 다공성 층을 형성한다.¹⁵⁾ 또한 산화가 계속 진행됨에 따라서 생성된 산화 결정상들이 불규칙하게 존재하여 Sialon 매트릭스와의 탄성을 및 열팽창계수의 차이에 의해서 거칠은 표면 상태를 보여주고 있다^{15,16)}.

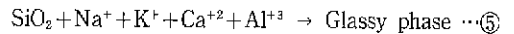
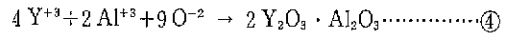
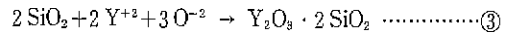
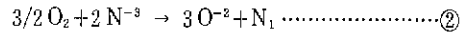
또한 산화반응시에 O₂가 표면에서 내부로 확산하면서 생성된 N₂ gas는 반대로 표면층으로 나오면서 현저하게 요철을 일으키고 균열을 발생시킨다^{17,18)} 이러한 현상을 Fig. 4(b)에서 관찰할 수가 있다

3.3. 산화막의 결정상

일반적으로 산화기구는 매우 복잡하게 일어나고 또한 재현성도 낮은 편이기 때문에 무게증량이나 산화막 표면

상태에 의해서만 산화 경향성을 분석하기에는 부족한 점이 많으며 또한 여러 첨가제가 사용되는 경우에는 훨씬 산화과정이 복잡하며 생성되는 결정상도 복잡한 경우가 많다.

예를 들어 Si₃N₄에 Y₂O₃가 첨가제로 고용된 소결체의 산화에는



등의 산화 생성상¹⁰⁾이 생기고 Sialon의 산화 경우에는 ① 식에서와 같이 mullite와 α -cristobalite 등이 생성된다^{10,16)}

Fig. 5는 산화반응후의 산화 생성상을 나타낸 것이다. 산화시간이 증가할수록 yttrium aluminum oxide (Y₄Al₂O₉)는 감소하지만 mullite는 증가하고 반면에 α -cristobalite와 yttrium silicate oxide는 약간씩 증가하고 있다.

산화생성물의 성분분석을 위해서 EDX를 이용하여 back scattered emage와 정성분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 흰색의 결정립은 Y 성분이 많이 검출되었고 따라서 yttrium silicate oxide 및 yttrium aluminum oxide로 고려되며 검은 매트릭스 부분은 Y 성분이 적고 Si가 많은 것으로 미루어 보아서 mullite가 주된 결정상으로 고려된다.

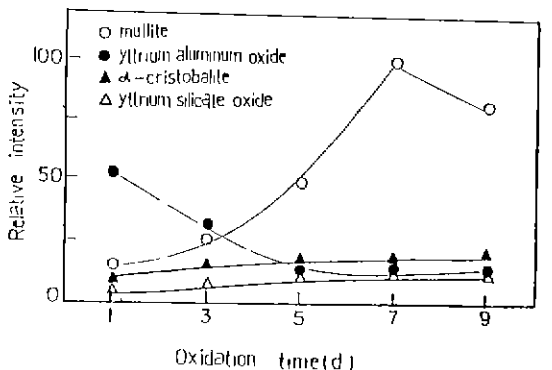


Fig. 5. Relative intensities of x-ray diffraction peaks of oxidized surface for sintered β -Sialon.

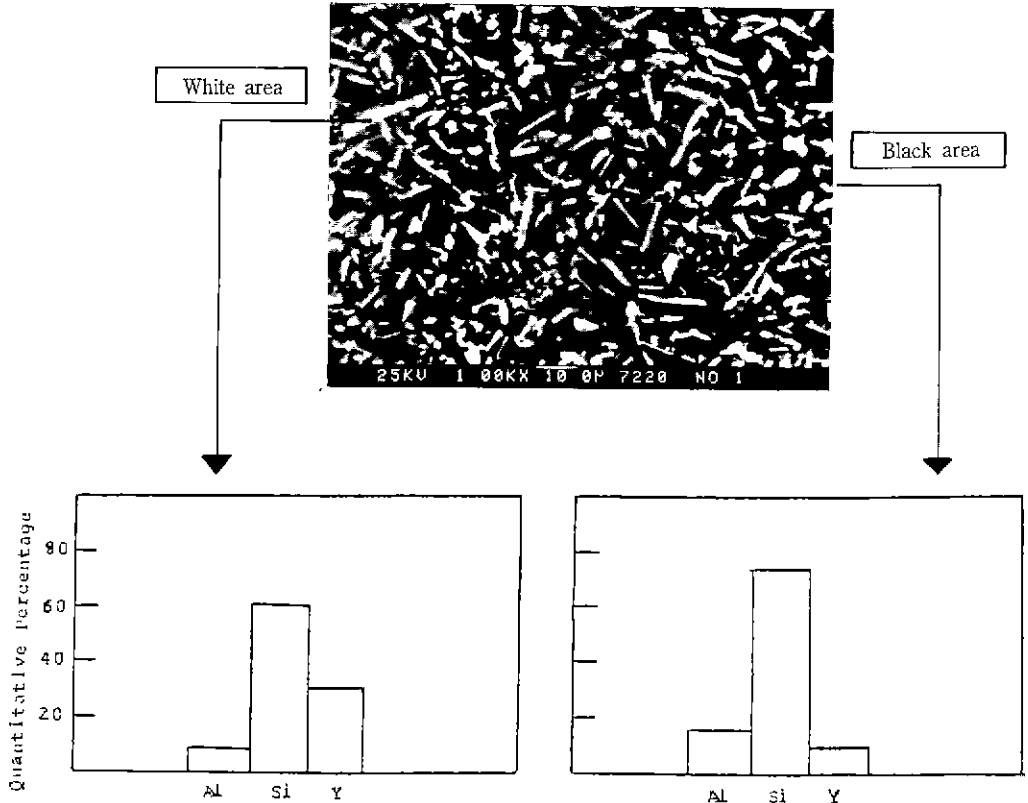


Fig. 6. EDX analysis of oxidized surface of Sialon at 1,200°C for 9 days.

4. 결 론

상압 소결된 β -Sialon($Z=0.5$)의 소결체를 1,200°C에서 산화반응을 시켜서 생성된 산화표면을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 1,200°C에서 9일까지 산화반응시킨 결과 산화시간이 증가함에 따라서 무게증가와 아울러 생성된 산화막의 영향으로 표면은 거칠어져서 표면조도는 증가하였다.

(2) 산화반응 결과 산화된 표면결정상은 mullite, yttrium aluminum oxide, α -cristobalite, yttrium silicate oxide 이었으며 산화시간의 증가에 따라서 mullite상은 증가하고 yttrium aluminum oxide는 감소하였다.

(3) 산화시간이 증가함에 따라서 산화반응과정에서 생긴 N_2 가스등이 표면층으로 나오고, Sialon 매트릭스와 산화막의 산화결정상과의 탄성률 및 열팽창 계수의 차이에 의해서 산화막 표면이 다공성이며 균열이 관찰되었다.

REFERENCE

1. K.H.Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mat. Sci.*, 11(6), 1135-1158 (1976).
2. N.E.Coother and P.Hodzson, "The Development of Sialon Ceramics and their Engineering Application", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 81, 141~144 (1982).
3. M.H.Lewis, "The Microstructure of Sintered Si-Al-O-N Ceramics", *J. Mat. Sci.*, 15, 103-113 (1980).
4. M.Mitomo, Y.Hasegawa and H.Suzuki, "The Strength of Hot-Pressed β -Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88(5), 298-304 (1980).
5. M.Mitomo, N.Kuramoto and Y.Inomata, "Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering". *J. Mat. Sci.*, 14, 2309-2316

- (1979).
6. K.H.Jack, "Nitrogen Ceramics", *Trans. J. Brit. Ceram.*, **72**, 376-384 (1973).
 7. R.M.Horton, "Oxidation Kinetics of Powdered Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(3), 121-124 (1969).
 8. L.J.Gaukler 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 (1975).
 9. Y.T.Hasegawa, H.Tanaka, M.Tsutsumi and H.Suzuki, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 with Addition of Y_2O_3 and Al_2O_3 ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(5), 292-297 (1980).
 10. Y.T.Hasegawa, T.Yamane, K.Hirota and H.Suzuki, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing MgO ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(1), 46-54 (1981).
 11. K.Kishi, S.Umeybayashi, E.Tani and K.Kobayashi, "Effect of Heat Treatment on Strength of β -Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(6), 630-637 (1987).
 12. D.Cubicciotti and K.H.Lau, "Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride Containing Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (11-12), 512-517 (1978).
 13. W.C.Tripp and H.C.Graham, "Oxidation of Si_3N_4 in the Range 1,300°C to 1,500°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9-10), 399-403 (1976).
 14. S.C.Singhal and F.F.Lange., *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 190-191 (1977).
 15. J.Desmaison, M.Brossard, M.Desmaison-Brut and P.Goursat, "Oxidation Behaviour of β -Sialons in Oxygen and Carbon Dioxide", Edited by F.L.Riley Progress in Nitrogen Ceramics 439-446 (1983).
 16. Y.T.Hasegawa, K.Hirota, T.Yamane, M.Mitomo and H.Suzuki, "Oxidation Behavior of Hot-Pressed Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(3) 148-156 (1981).
 17. M.Maeda, K.Nakamura and T.Ohkubo, "Evaluation of the Oxidation Resistance of Silicon Nitride Ceramics", *日本セラミックス協會學術論文誌*, **96**(10), 1028-32 (1988).
 18. Y.T.Hasegawa and K.Hirota, "シリコンセラミックスの耐酸化性セラミックス **18**(7) 580-585 (1983).