

한국산 천연원료로 부터 β -Sialon 의 합성 및 그 특성

임헌진 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1989년 2월 22일 접수)

Properties of β -Sialon Prepared from Korean Natural Resources

Hun Jin Lim and Hong Lim Lee

Dept. of Ceramic Engin., Yonsei University

(Received February 22, 1989)

요 약

김친 규석과 하동 카올린의 혼합분말을 탄소를 환원제로 사용하여 질화반응시켜서 β -Sialon 분말을 제조하였다. 제조한 합성분말 중 Z 값이 1인 조성을 택하여 Y_2O_3 와 YAG 조성을 소결조제로 첨가하여 열간가압소결을 하여서 입계 결정화가 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

β -Sialon(Z=1)-8 wt% Y_2O_3 조성은 1,000°C 이상에서 급격히 강도가 감소하였으나, β -Sialon(Z=1)-8 wt% YAG 조성을 열처리한 후에는 1,200°C 까지 강도의 변화가 거의 없었다. β -Sialon(Z=1)-8 wt% YAG 조성은 열처리를 한 후에는 열처리를 하기 전보다 파괴인성이 감소하였으며, SEM 과 EDAX 분석결과 입계에 YAG 상이 결정화되었음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

β -Sialon powder was synthesized by the simultaneous reduction and nitridation of the mixed powder of Hadong kaolin and Kimcheon quartzite, using graphite as a reducing agent. The synthesized β -Sialon powder (Z=1) was hot-pressed at 1750°C, for 90 min under 30 MPa in N_2 atmosphere, after Yttria and YAG composition material were added as sintering agents. The effects of grain-boundary crystallization on high-temperature mechanical properties of β -Sialon ceramics were investigated.

Strength degradation was observed at above 1,000°C for the β -Sialon (Z=1)-8 wt% Y_2O_3 composition, but it was not observed up to 1,200°C for the β -Sialon-8 wt% YAG composition which was annealed at 1,400°C for 4 hours in N_2 atmosphere. After the β -Sialon-8 wt% YAG composition was annealed, the decrease of fracture toughness was observed.

1. 서 론

세라믹스는 금속과 비교하여 고경도, 저비중, 고내열

성, 고내식성 등의 우수한 장점을 가지고 있으나 부서지기 쉬운 결점도 있다. 이 결점을 보완하여 기계 구조용 재료, 내열 재료, 내식 재료로서 금속의 용도를 대신할 수

있는 재료에는 질화규소, 사이알론, 탄화규소 등의 비산화물계 재료가 있다.¹⁾ 이 중 사이알론은 질화규소에 비하여 소결성이 우수할 뿐 아니라 열충격 저항성, 산화 저항성, 화학적 저항성 등이 더 우수하므로^{2,3)} 공업적으로 활용하기에는 질화규소보다 유망한 재료이다.

질화규소나 사이알론은 강한 공유결합성 (약 70%)을 가지고 있어 난소결성의 물질이므로 액상소결을 도울 수 있는 소결조제의 첨가가 불가피하다.⁴⁾ 그러나 소결조제의 첨가로 인하여 생성된 액상이 입체내에 유리상으로 존재하여서 고온강도에 급격한 열화현상이 일어나는 것이 문제점이다.⁵⁾ 최근에는 소결조제의 첨가로 인하여 생겨나는 액상을 입체 결정화(grain-boundary crystallization) 시키는 연구가 많이 진행되고 있다.^{6,7)}

본 연구에서는 국내에서 산출되는 천연원료인 김천 규석과 하동 카올린의 혼합분말을 1350°C, N₂-H₂분위기에서 10 시간 동안 탄소환원질화시켜서 β -Sialon 분말을 합성하였으며, 이 분말을 1750°C, 질소분위기에서 90 분간 30 MPa의 압력으로 가압소결을 하였다. 이때 Y₂O₃와 YAG 조성을 소결조제로 첨가하여 입체 결정화가 β -Sialon의 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

Table 1과 Table 2의 화학조성을 가지는 하동 카올린

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Ig. Loss
wt%	44.59	39.55	1.48	Tr.	Tr.	0.17	14

Table 2. Chemical Composition of Kimcheon Quartzite.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig loss
wt%	99.7	0.1	0.04	Tr	0.01	0.1

과 김천 규석분말을 325 mesh 이하가 되도록 분쇄하여, Table 3에 나타낸 것 같이 Q1, Q2, Q3, Q4 조성이 되도록 혼합하였다.

원료세로는 흑연 (Junsei Chemical Co. Ltd.)을 사용하였으며, 그 성분표를 Table 4에 나타내었다.

2.2. β -Sialon 세라믹스의 제조

하동 카올린과 김천 규석의 혼합분말에 흑연을 C/SiO₂ 물비가 5가 되도록 칭량하여 ethanol을 용매로 15 시간 동안 폴리에틸렌 용기속에서 혼합한 후 100°C에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합분말은 1,350°C에서 10 시간 동안 질소-수소 분위기에서 질화반응시킨 후, 잉여 탄소분을 제거하기 위하여 700°C, 공기중에서 5 시간 동안 하소하여 β -Sialon 분말을 제조하였다. 제조된 β -Sialon 분말의 불순물을 제거하기 위하여 28% HCl 용액에서 90 분 동안 산처리하였다.

산처리 후 소결조제로 8 wt%의 Ytria와 YAG 조성을 첨가하여 균일하게 혼합하였으며, 발열체가 흑연인 전기로 (Astro HP 20-3560)를 사용하여 질소분위기에서 30 MPa의 압력으로 1,750°C에서 90 분간 동안 열간가압소결을 하였다. 또, YAG 조성을 소결조제로 사용한 시편은 소결 후의 잔류해 있는 유리상을 결정화시키기 위하여 1,400°C, 질소분위기에서 4 시간 동안 열처리하였다. β -Sialon 세라믹스 제조의 전반적인 실험 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 3. Compositions of Starting Materials.

Composition	Predicted Z-value	Amount (gr.)		
		K. Quartzite	H. Kaolin	Graphite
Q1	0.5	100	21	110
Q2	1.0	100	51	124
Q3	1.5	100	103	141
Q4	2.0	100	172	193

Table 4. Chemical Composition of the Graphite.

Composition	C	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	S	Cl
wt%	86.04	6.93	0.14	0.24	3.27	0.68	0.55	1.32	0.65	0.18

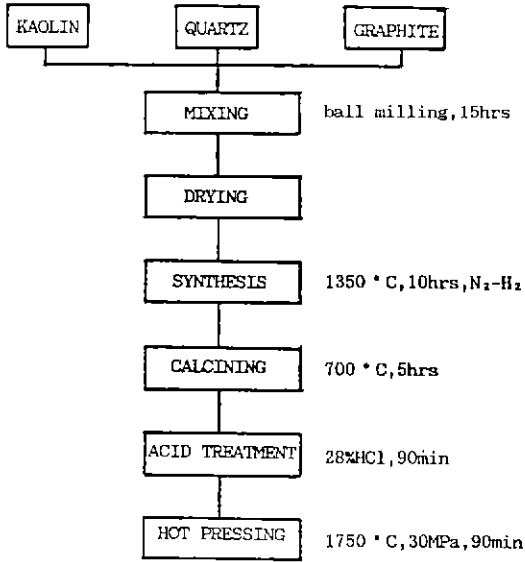


Fig.1. Schematic diagram of beta-sialon ceramics fabrication.

2.3. 분석 및 측정

소결 시편을 미세한 분말로 만든 후 X 선회분석장치(처리조건 ; Ni-filtered, CuK α radiation, 30KV, 15mA)를 사용하여 상분석을 하였다. X 선 회절분석결과 얻은 (210)면과 (101)면의 2 θ 값에서 d 값을 구하여 hexagonal에 대한 plane spacing 식⁹⁾에 대입하여 격자상수 a₀와 c₀ 값을 계산하여 β -Sialon의 Z 값을 계산하였다.

소결 시편을 MX-833(Marudo, Ind.)을 사용하여 연마한 후 연마방향으로 절단한후 각 모서리를 45° 각도로 가공하여 꺾임강도 시험기(Model 4204, Instron, Co.)를 사용하여 200 Kg Load Cell로 cross head 속도 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 3 점 꺾임강도를 계산하였다. 경도 및 파괴인성값은 충분히 연마된 시편을 Vickers 경도 시험기로 10 kg의 하중으로 압입하고 Evans와 Charles⁹⁾의 식에 대입하여 구하였다. 소결체의 미세구조는 꺾임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 용융 NaOH 용액에서 etching 한 다음 주사 전자현미경으로 관찰하였으며, EDAX를 사용하여 입자와 입체의 성분을 정성분석하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 분말의 특성

하동 카올린과 김천 규석을 혼합한 분말을 질화반응시켰을 때 생성상의 X 선 회절분석결과를 Fig.2에 나타내었다. 이때 대부분의 상은 β -Sialon이었으며, AlN과 소량의 α -Si₃N₄와 FeSi_x상이 관찰되었다. 그리고 Q1 조성에서 Q4 조성으로 감에 따라 (Alumina의 함량이 증가함에 따라) AlN의 생성량이 많아졌다. 이것은 카올린에 포함되어 있던 Alumina 성분이 β -Sialon으로 소량 고용되었을 뿐 거의가 AlN으로 질화하였기 때문이다.

Fig.3에 하동 카올린과 김천 규석, β -Sialon 분말의 입도분포를 나타내었다. 평균 입자 크기는 김천 규석은 8.1 μ m, 하동 카올린은 7.2 μ m이었지만 합성한 β -Sialon 분말은 5.8 μ m이었으므로 질화반응을 시킨 후에는 입자크기는 감소가 일어남을 알 수 있었다.

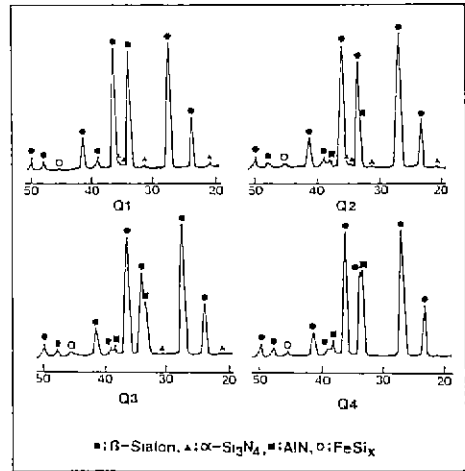


Fig.2. X-ray diffraction patterns of the powders synthesized from Hadong kaolin and Kimcheon quartzite heated at 1,350°C for 10 h in N₂-H₂ atmosphere.

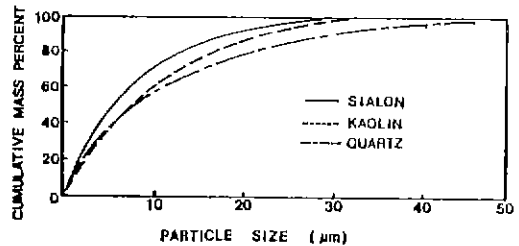


Fig.3. particle size distributions of Hadong kaolin, Kimcheon quartzite and β -sialon powders for composition Q2.

질소분위기 1,800°C에서 1시간동안 열처리하였을 때, 치밀화가 거의 일어나지 않았으며, 약 60%의 상대밀도 값을 가졌다. 중량감소를 측정할 결과 3~5% 정도로서 열분해 반응에 의해서 치밀화가 방해받은 것으로는 생각되지 않는다. Fig.4의 상평형도¹⁰⁾에서 알 수 있듯이 β -Sialon을 소결할 때에 액상은 β -Sialon 조성으로부터 산소과잉의 조성에서 생성되는데 Fig.2의 X선 분석결과 Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - SiO_2 의 4 성분계에서 산소가 많은 조성인 X-phase, O-phase 등이 관찰되지 않으므로, 치밀화가 거의 일어나지 않은 이유는 입계에 액상이 생성되지 않았기 때문으로 생각된다.

열처리 후의 X선 분석결과를 Fig.5에 나타내었다. 이때 Q1의 조성에서는 단일상의 β -Sialon과 미량의 FeSi_x 상이 일어났으며, Q2 이상의 조성에서는 대부분의 상은 β -Sialon이며, α -Sialon과 FeSi_x 가 소량 검출되었다. 그리고 Q4 조성에서는 아직 고용되지 못한 소량의 AlN이 관찰되었다. 이로서 AlN이 Si_3N_4 에 고용되어 β -Sialon을 형성하는 반응은 액상이 개재하지 않아도 일어나는 Si_3N_4 와 AlN 사이의 고상반응임을 알 수 있었으며, 소량 생성된 α -Sialon은 Table 4에서 보듯이 환원제로 사용한 흑연내에 불순물로 존재하는 Ca 이온이 β -Sialon 내로 고용되어 생성된 것으로, 출발물질의 순도가 높아지

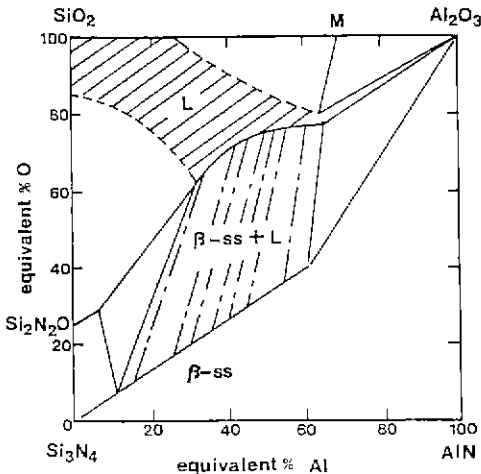


Fig.4. Part of isothermal section of the system Si_3N_4 -AlN- SiO_2 - Al_2O_3 at 1,750°C showing solid-liquid equilibria: β -ss= β - Si_3N_4 -based solid solution, M=mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), L=liquid.

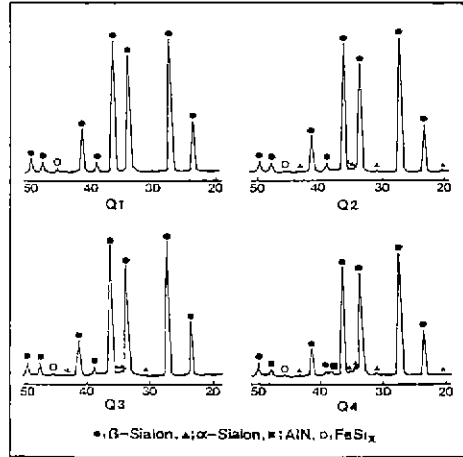


Fig.5. X-ray diffraction patterns of the specimens heat-treated at 1,800°C for 1h in N_2 atmosphere.

Table 5. Quantitative Analysis of Beta-Sialon Compositions.

	Si	Al	Ca	Fe	Z (EDAX)	Z (X-ray)
Q1	87.15	11.14	0.61	1.11	0.75	0.70
Q2	82.15	16.12	0.64	0.88	1.0	1.02
Q3	77.78	20.77	0.54	0.90	1.4	1.45
Q4	72.75	25.49	0.50	1.26	1.6	1.65

게 되면 생성되지 않을 것으로 생각된다. 합성한 β -Sialon 분말을 EDAX를 사용하여 정량분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. 예상했던 Z값과 EDAX 결과에서 Si:Al 비에서 구한 Z값을 비교하면 Q4의 조성에서 다소 낮은 Z값을 나타내었다. 그리고 산처리 후에도 소량의 Ca와 Fe 이온이 검출되었으며, β -Sialon의 순도는 98~99%였다. X선 회절분석결과로부터 계산한 Z값과 EDAX 측정결과의 Si와 Al의 비에서 계산한 Z값을 서로 비교하면 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.2. β -Sialon 소결체의 특성

Z값이 1인 Q2 조성을 택하여 소결조제로 Ytria와 YAG 조성을 각각 8wt% 첨가한 후 1750°C, 질소분위기에서 30 MPa의 압력으로 90분동안 열간가압소결한 후의

X선 회절분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 (a)는 β -Sialon+8 wt% Y_2O_3 계로 β -Sialon 단일상만이 관찰되었는데, 이는 Y_2O_3 상이 입계에 유리상으로 존재하였기 때문으로 생각된다. (b)는 β -Sialon+8 wt% YAG 계로 대부분은 β -Sialon이었으며 입계상은 거의가 유리상으로 생각되나 노냉중 결정화된 소량의 YAP와 YAG 상도 관찰되었다. (c)는 β -Sialon+8 wt% YAG 계 소결체를 질소 분위기, 1,400°C에서 4시간동안 재열처리한 후의 X선 회절분석결과로서 β -Sialon과 YAG 결정상이 관찰되었으며 1,200°C 이하의 온도에서는 YAG 상보다 안정한 상으로 보고된¹¹⁾ 바 있는 YAP 상은 소멸하였다.

β -Sialon 소결체의 상온에서의 기계적 성질을 Table 6에 나타내었다. 상온강도는 β -Sialon+8 wt% Y_2O_3 조성이 β -Sialon+8 wt% YAG 조성보다 다소 높은 값을 나타내었다. β -Sialon+8 wt% YAG 조성의 경우 재열처리한 후에 파괴인성의 저하현상이 관찰되었는데, 그 이유는 β -Sialon 기지보다 YAG 상의 열팽창 계수가 더 크기 때

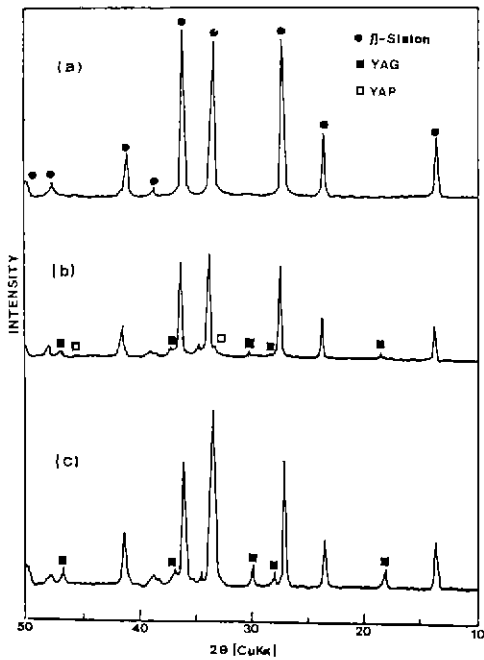


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of β -Sialon ceramics.

(a) β -sialon+8 wt% Y_2O_3 (b) β -sialon+8 wt% YAG

(c) β -sialon+8 wt% YAG, annealed at 1,400°C for 4h in N_2 atmosphere.

문에 YAG 상에 의해 소결체 내부에 응력이 발생하므로 임계크기 이상의 미세한 균열이 생성되었기 때문으로 생각된다.¹²⁾ 정도값도 파괴인성값과 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 β -Sialon 소결체의 고온 강도의 변화를 나타낸 그림이다. β -Sialon+ Y_2O_3 조성은 1,000°C 이상에서 고온 강도가 급격히 저하되었으나 β -Sialon+YAG조성은 1,200°C까지 고온강도의 저하현상이 거의 일어나지 않았다. 이는 β -Sialon+ Y_2O_3 조성의 경우 입계에 존재한 유리상이 1,000°C 이상에서 연화하여 입계 미끄러짐(grain-boundary sliding)이 더 잘 일어나기 때문에 강도가 저하하였으나, β -Sialon+YAG 조성의 경우 재열처리 후에

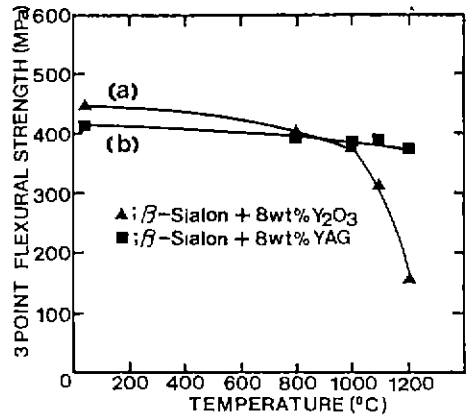


Fig. 7. Flexural strengths of (a) β -sialon+8 wt% Y_2O_3 and (b) β -sialon+8 wt% YAG, annealed at 1,400°C for 4h in N_2 atmosphere.

Table 6. Mechanical Properties of β -Sialon Ceramics.

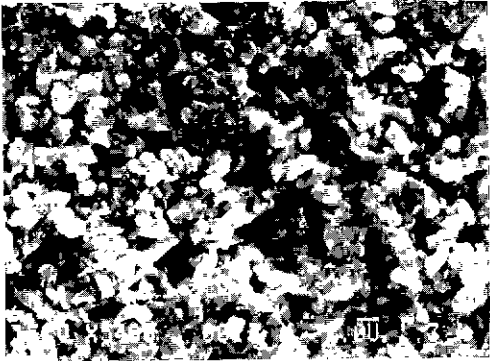
	M.O R. (R. T.) (MPa)	K_{IC} ($MN/m^{3/2}$) ¹²⁾	Hardness (GPa)	Remark
β -Sialon+ 8 wt% Y_2O_3	450	2.76	14.70	...
β -Sialon+ 8 wt% YAG	415	3.27	14.75	...
β -Sialon+ 8 wt% YAG	410	2.81	12.10	*

* Annealing at 1,400°C for 4h in N_2 atmosphere.

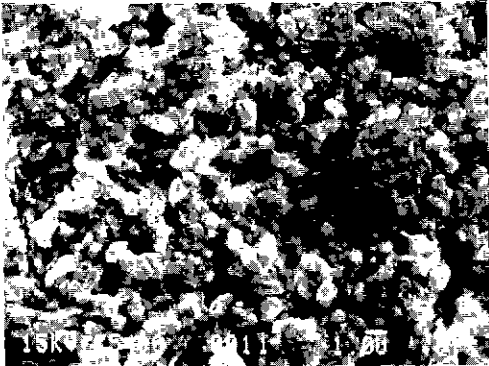
YAG 상이 입계에 결정화되어서 1,200°C까지 입계의 연화 현상이 거의 없었기 때문에 고온에서도 강도의 저하가 일

어나지 않은 것으로 생각된다.

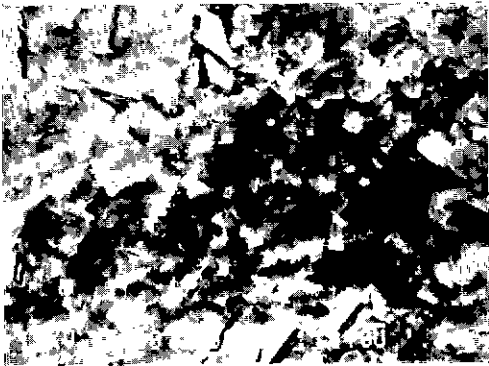
β -Sialon 소결체의 파단면을 용융 NaOH 용액에서 에칭한 후에 관찰한 주사현미경 사진을 Fig.8에 나타내었다. YAG 조성을 첨가하여 소결한 후에 제열처리를 한 (c) 사진이 Y_2O_3 를 첨가하여 소결한 경우 (Fig.8(a)) 및 YAG 조성을 첨가하여 소결하였으나 제열처리를 하지않은 경우 (Fig.8(b))의 사진에 비하여 훨씬 치밀함을 알 수 있다. 이것은 (a), (b)의 경우는 입계에 존재하였던 유리상이 에칭 과정에 제거되었으나 (c)의 경우는 제열처리 후에 입계에 생성된 YAG 상이 에칭을 하였어도 제거되지 않았기 때문으로 생각된다. 그러나, 주사현미경 사진으로는 β -Sialon 결정과 YAG 결정을 구별하기가 어려우므로⁷⁾ 본 연구에서는 기지결정과 입계결정상을 EDAX로 원소분석하였다. Fig.9에서 알 수 있는 바와 같이 YAG 조성을 첨가하여 소결한 후에 제열처리한 시편을 EDAX로 정성분석하였



(a)



(b)



(c)

Fig.8. SEM photographs of fracture surface of β -sialon ceramics.

(a) β -sialon + 8 wt% Y_2O_3 (b) β -sialon + 8 wt% YAG

(c) β -sialon + 8 wt% YAG, annealed at 1,400°C for 4 h in N_2 atmosphere.

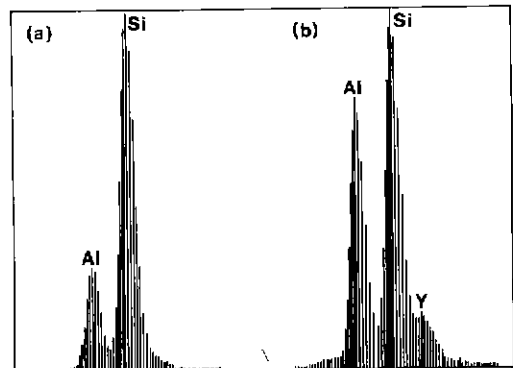


Fig.9. EDAX analysis of β -sialon ceramics added 8 wt% YAG composition and annealed at 1,400°C for 4 h in N_2 atmosphere.

(a) β -sialon grain (b) YAG grain

을 때 β -Sialon 결정의 일계에 YAG 상이 결정화되었음을 확인하였다.

4. 결 론

하동 카올린과 김천 규석의 혼합 분말을 탄소를 환원제로 사용하여 1,350°C, 질소-수소 분위기에서 10 시간동안 질화시켜 β -Sialon 분말을 합성한 다음 Y_2O_3 와 YAG 조성을 소결조제로 첨가한 후 열간가압소결을 하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) 질화반응시켜 합성한 반응생성물은 β -Sialon과 AlN 이었으며, 미량의 α - Si_3N_4 와 $FeSi_x$ 등이 관찰되었다. 그리고 질화반응이 일어나는 동안 입자크기의 감소가 일어났다.

2) 합성분말을 1,800°C, 질소 분위기에서 1 시간동안 열처리하였을 때 생성물은 Z 값이 1 이하에서는 β -Sialon 단일상이었으며, 1 이상에서는 β -Sialon 과 소량의 α -Sialon 이었다.

3) 합성분말중 Z 값이 1 인 조성을 택하여 Y_2O_3 와 YAG 조성을 소결조제로 첨가하여 열간가압소결을 하였을 때 상온강도는 Y_2O_3 를 첨가한 조성의 더 높은 값을 나타내었으나, 고온강도는 Y_2O_3 를 첨가한 조성이 1,000°C 이상에서 급격한 열화현상을 보인 반면에 YAG 조성을 첨가하여 재열처리하였을 경우에는 1,200°C까지도 고온강도의 저하 현상이 거의 일어나지 않았다.

4) 파괴인성은 Y_2O_3 를 소결조제로 첨가한 경우가 YAG 를 첨가한 경우보다 더 높았으며, YAG 를 소결조제로 첨가하여 재열처리를 한 후에는 β -Sialon 과 YAG 결정간의 큰 열팽창계수의 차로 인하여 재열처리를 하기 전보다 파괴인성이 감소하였다.

5) YAG 를 소결조제로 첨가하여 재열처리를 한 경우는 β -Sialon 결정의 일계에 YAG 가 결정화되어 존재하였다.

REFERENCE

1. 이홍림, "엔지니어링 세라믹스", 반도출판사, P.2 (1986).
2. K.H.Jack, "Nitrogen Ceramics," *Trans. J. Brit.*

- Ceram. Soc.*, **72**, 376-384 (1973).
3. N.E.Cother and P.Hodgson, "The Development of Sialon Ceramics and Their Engineering Application", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**, 141-144 (1982).
4. C.Greskovich, "Preparation of High-Density Si_3N_4 by a Gas-Pressure Sintering Process", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(2), 725-730 (1981).
5. F.F.Lange, "High Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 : Evidence for Subcritical Crack Growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 84-87 (1974).
6. M.H.Lewis, A.R.Bhatti, R.J.Lumby and B. Norch, "Microstructure of Sintered Si-Al-O-N Ceramics", *J. Mater. Sci.*, **15**, 103-113 (1980).
7. D.Bonnel, T.Y.Tien and M.Ruhel, "Controlled Crystallization of the Amorphous Phase in Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 460-465 (1987).
8. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Ed., p.501 (1978).
9. A.G.Evans and E.A.Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
10. I.K.Naik, L.J.Gauckler and T.Y.Tien, "Solid-Liquid Equilibria in the System Si_3N_4 -AlN-SiO₂-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 332-335 (1978).
11. H.Honke and T.Y.Tien, "Solid-Liquid Reactions in Part of the System Si, Al, Y, O, N", *Proress in Nitrogen Ceramics* Edited by F.L.Riley, p.101-109 (1983).
12. P.Greil, J.C.Bressiani and G.Petzow, "Crystallization of Y-Al Garnet in Pressureless Sintered β -Sialon Materials", p.228 in *Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine*, 1983 Japan.