

TEOS 와 카올린으로 부터 제조한 β -Sialon 의 기계적 성질

임헌진 · 이홍림

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1989년 7월 19일 접수)

Mechanical Properties of Beta-Sialon Ceramics Prepared from TEOS and Kaolin

Hun-Jin Lim and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engin., Yonsei University
(Received July 19, 1989)

요 약

하동 카올린과 실리카의 혼합분말을 탄소를 환원제로 사용하여 질화반응시켜서 $Z=1$ 인 β -Sialon 분말을 제조하였다. 실리카의 공급원으로는 Si-alkoxide를 가수분해하여 얻은 실리콘 수산화물과 이 수산화물을 600°C 에서 1시간 하소하여 제조한 비정질 실리카 분말을 각각 사용하였다. 카올린과 실리콘 수산화물의 혼합분말로 부터 얻은 β -Sialon 분말(조성 A)은 평균입자 크기가 $4\mu\text{m}$, 입자의 모양은 침상과 구상이 혼재되어 있는 반면에 카올린과 비정질 실리카의 혼합분말로 부터 제조한 β -Sialon 분말(조성 B)은 평균입자 크기가 $3\mu\text{m}$, 입자의 모양은 구상이었다.

합성한 β -Sialon 분말에 8 wt%의 YAG 조성을 소결조제로 첨가하여 열간 가압 소결하여 β -Sialon 소결체를 제조하여 기계적 성질을 조사하였다. 그 기계적 성질은 다음과 같다.

조성 A : 꺾임강도 508 MPa, 파괴인성 $3.5\text{ MN/m}^{3/2}$, 경도 13.6 GPa.

조성 B : 꺾임강도 653 MPa, 파괴인성 $3.5\text{ MN/m}^{3/2}$, 경도 13.5 GPa.

ABSTRACT

Beta-sialon powder ($Z=1$) was synthesized by the simultaneous reduction and nitridation of the mixed powders of Hadong kaolin and silica. Silicon hydroxide was prepared from Si-alkoxide by a hydrolysis method and amorphous silica was obtained from the calcination of the prepared silicon hydroxide. Hadong kaolin was mixed with both the silicon hydroxide and amorphous silica, respectively. The average particle size was $4\mu\text{m}$ and the morphology of particle was rod-like and equiaxed in the case of beta-sialon powder prepared from Hadong kaolin and silicon hydroxide (COMPOSITION A), whereas the average particle size was $3\mu\text{m}$ and the morphology of particle was equiaxed in the case of beta-sialon powder prepared from Hadog kaolin and amorphous silica (COMPOSITION B).

The synthesized beta-sialon powders were hot-pressed at 1750°C for 2 hours under 30 MPa in a nitrogen atmosphere after YAG composition (8 wt%) was added to these powders as a sintering agent. The hot-pressed specimens were annealed a 1400°C for 4 hours in a nitrogen atmosphere. The mechanical properties of sintered

bodies were investigated in terms of M.O.R., fracture toughness and hardness. The measured values are as follows.

COMPOSITION A : M.O.R. 508 MPa, K_{IC} 3.5 MN/m^{3/2}, hardness 13.6 GPa.

COMPOSITION B : M.O.R. 653 MPa, K_{IC} 5.4 MN/m^{3/2}, hardness 13.5 GPa.

1. 서 론

β -Sialon은 Si_3N_4 와 Si_2N_2O 중의 Si와 N 자리에 Al과 O가 동시에 치환되어 얻어지는 화합물로서¹⁾, 질화규소보다 소결성 및 화학적 안정성, 산화 저항성 등이 양호한 재료로 알려져 있다^{2,3)}. Umabayashi 등⁴⁾이 화산재에 Al 분말을 환원제로 사용하여 1400°C에서 β -Sialon 분말을 합성한 이래 Alumino-silicate 계의 천연원료를 환원과 동시에 질화시켜 β -Sialon 분말을 합성하는 연구가 진행되어 왔다. 국내에서도 하동카올린⁵⁾, 완도납석⁶⁾, 김천 규석과 하동카올린의 혼합분말⁷⁾을 탄소로 환원제로 사용하여 β -Sialon 분말을 합성하는 연구가 있어왔다. 그러나, 천연원료를 출발물질로 사용할 경우 평균 입자 크기가 5~10 μ m 정도로 비교적 큰 입자 크기를 나타내었다.

본 연구에서는 합성 분말의 입자크기를 줄이기 위하여 Si-alkoxide로 부터 얻은 실리콘 수산화물 및 비정질 실리카를 β -Sialon의 조성이 Z=1이 되도록 하동 카올린과 혼합하여 카본 블랙을 환원제로 사용하여 1350°C에서 13 시간동안 질소분위기에서 질화반응시켜 β -Sialon과 α - Si_3N_4 의 혼합분말을 합성하였다. 이 분말을 1750°C에서 2 시간동안 30 MPa의 압력으로 질소분위기에서 열간 가압 소결을 하여서 β -Sialon 소결체를 제조하여, 기계적 성질을 측정하고 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험과정

2.1. 원료

$Si(OC_2H_5)_4$ (Tetra Etyle Ortho Silicate : TEOS)와 에탄올을 1 : 1 부피비로 혼합한 후 교반기를 사용하여 1 시간 교반하였으며 TEOS의 30 몰비에 해당하는 증류수에 pH가 11이 되도록 NH_4OH 용액과 혼합하여 분당 10 ml의 속도로 적하하여 TEOS를 가수분해(hydrolysis)하였다. 4 시간 동안 반응물을 계속 교반하였으며, 24 시간 동안 실온에서 유지시킨 후에 110°C에서 24 시간 건조시켜 실리콘 수산화물을 제조하였다.

β -Sialon의 Z 값이 1이 되도록 실리콘 수산화물과 하

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin.

Compo-sition	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 Carbon Black.

Compo-sition	C	Si	Al	Ca	S	Cl
wt%	99.04	0.368	0.02	0.02	0.20	0.36

Table 3. Compositions of Starting Materials.

	Amount (gr)			
	Silicon Hydroxide	Amorphous Silica	Hadong Kaolin	Carbon Black
Composi-tion A	298	...	100	465
Composi-tion B	...	185	100	465

동 카올린을 혼합한 조성을 조성 A, 실리콘 수산화물을 600°C에서 1 시간 하소하여 얻은 비정질 실리카와 하동 카올린을 혼합한 분말을 조성 B라 하였으며, 실리콘 수산화물, 비정질 실리카, 하동 카올린 및 환원제로 사용한 카본블랙의 혼합량을 Table 1에 나타내었다. 하동 카올린과 카본 블랙의 화학조성을 각각 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

2.2. β -Sialon 세라믹스의 제조

하동 카올린과 실리콘 수산화물(조성 A)와 하동 카올린과 비정질 실리카(조성 B)의 혼합 분말에 카본 블랙을 C/SiO₂의 몰비가 10이 되도록 칭량하여 에탄올을 용매로 15 시간동안 플라티넨 용기속에서 혼합한 후 건조하여

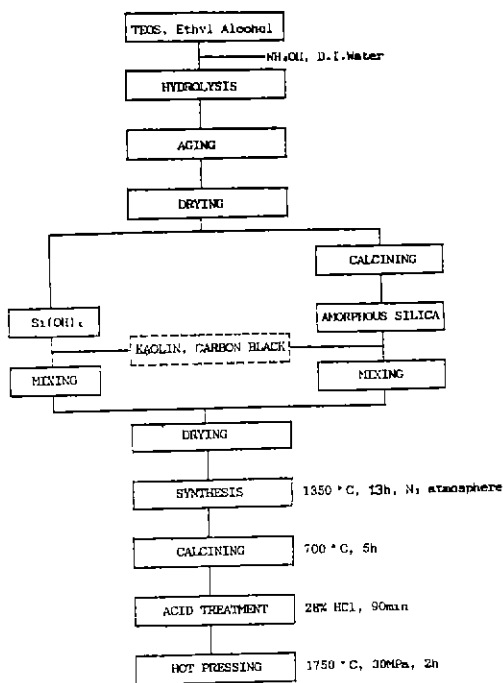


Fig.1. Schematic diagram of beat-sialon ceramics fabrication

1350°C에서 13 시간동안 질소분위기에서 질화반응시켰다. 합성분말에 잔류해 있는 잉여 탄소분을 제거하기 위하여 700°C, 공기중에서 5 시간동안 하소하였으며, 불순물을 없애기 위해 28% HCl 용액에서 90 분간 산처리하였다.

산처리한 후의 합성분말에 소결조제로 8 wt%의 YAG 조성을 첨가하여 24 시간동안 폴리에틸렌 용기속에서 균일하게 혼합하였으며, 발열체가 흑연인 전기로 (Astro HP 20-3560)을 사용하여 질소분위기에서 30 MPa의 압력으로 1750°C에서 90 분간 열간 가압소결을 하였다. 또, 열간 가압 소결한 β -Sialon 소결체 시편을 1400°C, 질소분위기에서 4 시간동안 재열처리하였다. 전반적인 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 분석 및 측정

X 선회절 분석기(D-Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 합성분말과 소결시편의 상분석을 하였다(처리조건: Ni-filtered CuK α radiation, 30 KV, 15 mA). 소결시편을 MX-833(Maruto, Ind.)를 사용하여 연마한 후 연마 방향으로 절단하고 각 모서리를 45°각도로 가공하여 꺾임 강도 시험기(Model 4204, Instron, Co.)를 사용하여 200 Kg Load Cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span

거리 30 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 3 점 꺾임 강도를 계산하였다. 경도 및 파괴인성은 충분히 연마한 시편을 Vickers' 경도 시험기로 15 Kg의 하중으로 압입하고 Evans와 Charles의 식에 대하여 구하였다. 소결체의 미세구조는 꺾임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 용융 NaOH 용액에서 etching 한 다음 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

카올린과 합성분말들은 SK LASER MICRON SIZER를 사용하여, 실리콘 수산화물과 비정질 실리카는 MALVERN사의 laser 입도분석기인 Autosizer IIc를 이용하여 입도분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 가수분해물의 특성

Si(OC₂H₅)₄를 가수분해하여 얻은 실리콘 수산화물의 DTA 및 TG 곡선을 Fig.2에 나타내었다. DTA 분석 결과 110°C부근에서 부차수와 에탄올의 증발로 인한 흡열 peak가 나타났으며, 420°C부근에서는 alkoxy 유기물의 연소에 기인하여 발열 peak가 관찰되었다. 그리고, TG 분석 결과 600°C이후에 약 39%의 무게감량을 나타내었는데, SiO₂ · 2 H₂O 수산화물이 SiO₂로 되면서 일어나는 무게감량의 이론값이 37%이므로 실리콘 수산화물을 600°C에서 하소한 분말은 비정질 실리카일 것으로 생각된다.

Fig.3에는 실리콘 수산화물 입자와 이 실리콘 수산화물을 600°C에서 1시간 하소하여 얻은 비정질 실리카 입자의 TEM 사진을 나타내었다. 실리콘 수산화물의 입자 모양은

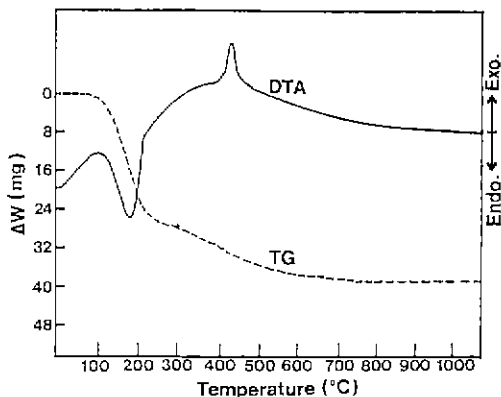


Fig.2. DTA and TG curves of silicon hydroxide hydrolyzed from TEOS.

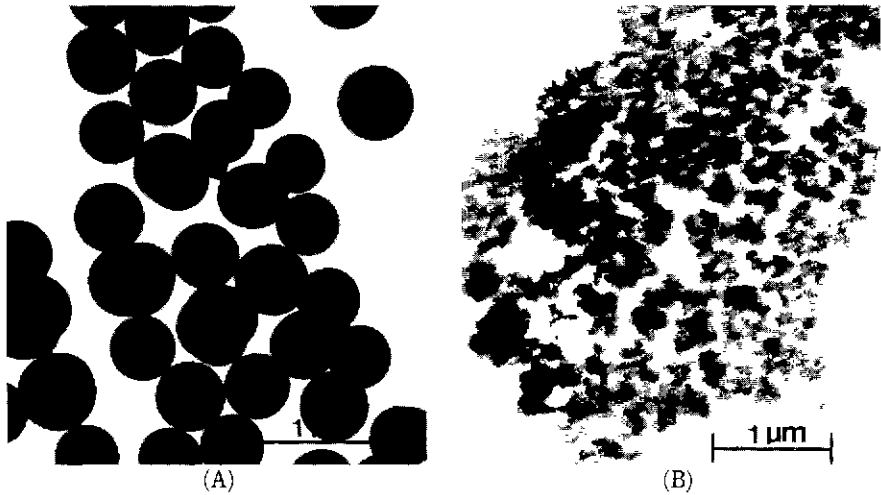


Fig.3. TEM photographs representing powder morphology.
 (A) Si(OH)₄ powder hydrolyzed from TEOS. (B) Amorphous SiO₂ powder calcined at 600°C for 1h.

Table 4. Particle Size Distributions of Starting Powders and the Synthesized Powders heated at 1350°C for 13 h in N₂ Atmosphere.

	Mean Particle Size(μm)	Max Particle Size(μm)	Particle Size Range (μm)
Kaolin	2.2	<16
Si(OH) ₄	0.40	0.17-0.94
Amorphous Silica	0.44	0.27-1.51
Composition A	1.5	<4
Composition B	1.3	<3

구형이었으며, 평균 입자의 크기는 약 0.4 μm 였다. 실리 콘 수산화물을 600°C에서 1시간 하소하였을 때에는 Fig.3 (b)에서 보는 바와 같이 실리콘 수산화물이 깨뜨려져 미세 하게 되었다.

실리콘 수산화물과 비정질 실리카, 하동 카올린의 입도 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 실리콘 수산화물의 경우 평균 입자 크기는 0.4 μm, 입자 크기의 범위는 0.17~0.94 μm로서 Fig.3(a)의 TEM 사진 결과와 잘 일치하였다. 반면에 비정질 실리카는 평균 입자 크기가 0.44 μm, 입자 크기의 범위가 0.27~1.51 μm로서 실리콘 수산화물보다 다소 입자가 더 컸으며, Fig.3 (b)의 TEM 사

진 결과와는 상당히 다르다. 이것은 기본입자(primary particle)의 크기는 미세하지만 이들이 서로 응집하여 하나의 실체로 응집될 수 있는 입자의 평균 크기가 0.44 μm 인 것으로 생각된다. 그리고 하동 카올린은 평균 입자의 크기가 2.2 μm, 최대 입자 크기는 16 μm 이었다.

3.2 반응시간에 따른 반응 생성물의 변화

조성 A에 대한 질화반응 시간에 따른 합성분말의 X선 회절분석 결과를 Fig.4에 나타내었다. 8시간 질화시켰을 때에는 중간생성물 Si₂N₂O와 Mullite가 주상을 이루었으며, 10시간 질화시켰을 때에는 β-Sialon과 α-Si₃N₄가 대부분이었으나 SiC와 Si₂N₂O가 관찰되었으며 Mullite상은 소멸하였다. 분말의 합성조건으로 잡은 13시간동안 질화시켰을 때에는 β-Sialon과 α-Si₃N₄가 주상을 이루었으며, 미량의 β-SiC와 Si₂N₂O가 존재하였다. 이 현상으로 출발물질중의 카올린 성분은 중간 생성물인 Mullite로 되었다가 β-Sialon으로 생성되며, 실리카 성분은 중간생성물인 Si₂N₂O와 β-SiC로 되었다가 α-Si₃N₄ 생성된다. 즉, 처음부터 카올린 성분과 실리카 성분이 같은 반응 경로를 거쳐 β-Sialon으로 생성되는 것이 아니라 각각이 다른 반응 경로를 거쳐 β-Sialon과 α-Si₃N₄로 생성되었다가 반응시간이 증가함에 따라 β-Sialon의 분율이 높아지는 것으로 생각된다. 그리고 조성 A, 조성 B 모두 같은 경향을 나타내었으므로, 여기서는 조성 A에 대해서만 나타내었다.

Fig.5에는 13시간동안 질화시켰을 때 조성 A와 조성

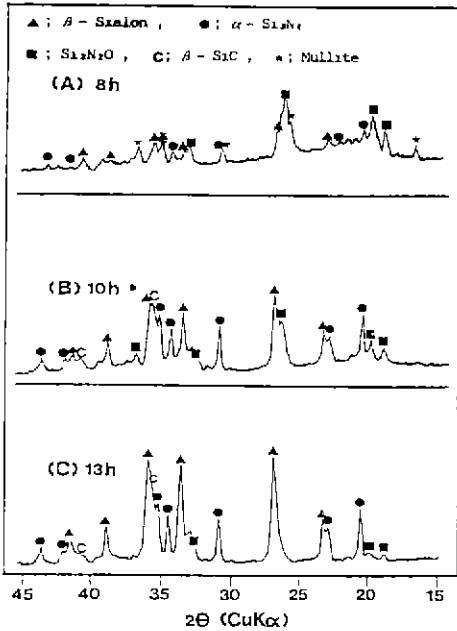


Fig.4. X-ray diffraction patterns of the synthesized powders heated at 1350°C in a N $_2$ atmosphere as a function of nitriding time.

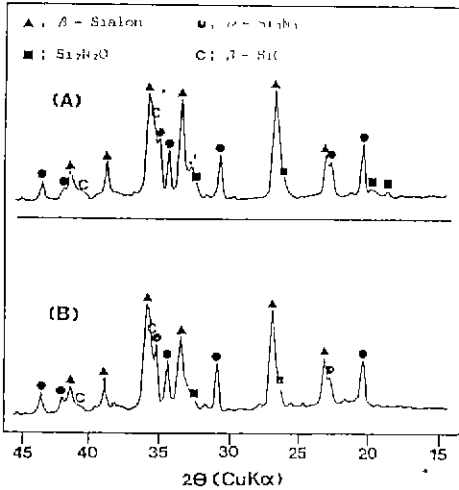


Fig.5. X-ray diffraction patterns of the synthesized powders heated at 1350°C for 13 h in a N $_2$ atmosphere. (A) composition A. (B) composition B.

B의 반응생성물에 대한 X선 회절분석결과를 나타내었다. 두 조성 모두 거의 같은 X선 회절 peak 를 보였으며,

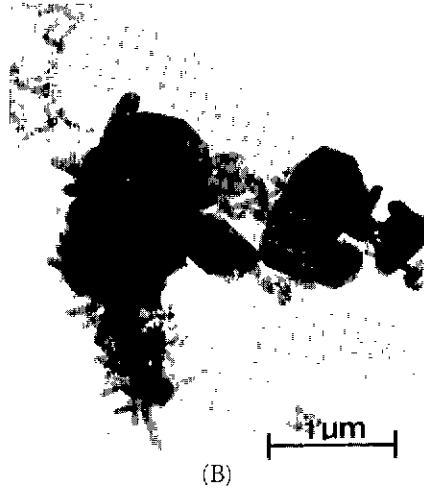
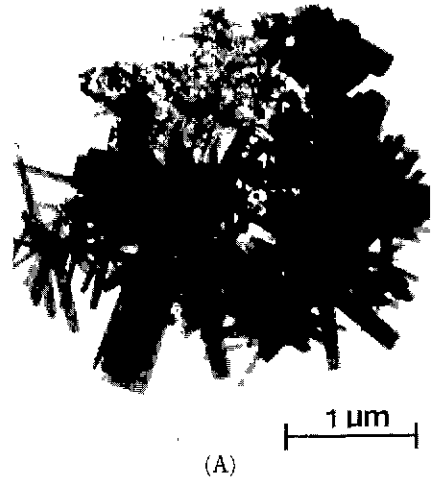


Fig.6. TEM photographs of the synthesized powders heated at 1350°C for 13 h in a N $_2$ atmosphere. (A) composition A. (B) composition B.

조성 A의 경우 α -Si $_3$ N $_4$ 의 함량이 42% 조성 B의 경우 α -Si $_3$ N $_4$ 의 함량이 37%로서 조성 A가 α -Si $_3$ N $_4$ 의 함량이 다소 많았다.

합성분말의 TEM 사진을 Fig.6에 나타내었다. 조성 A의 경우 침상과 구상에 가까운 모양이 서로 혼재하여 있었으며, 조성 B의 경우에는 조성 A에 비하여 침상의 모양이 현저히 줄어들었고 대부분이 구상에 가까운 모양을 나타내었다.

조성 A와 조성 B에 대해 입도분석을 한 결과(Table 4) 조성 A는 평균입자 크기가 1.5 μ m, 최대 입자 크기는 4 μ m이었으며, 조성 B의 경우는 평균입자 크기가 1.3

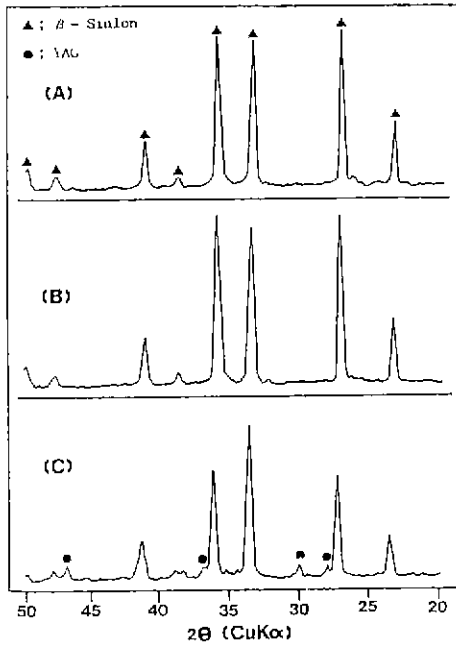
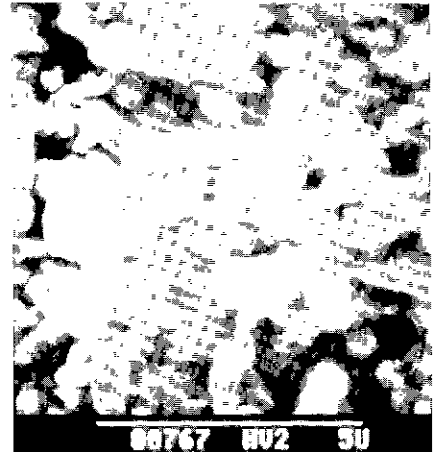


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the beta-sialon ceramics hot-pressed at 1750°C for 2 h in a N₂ atmosphere, followed by annealing at 1400°C for 4 h in a N₂ atmosphere. (A) composition A. (B) composition B. (C) the synthesized powder from the mixed powder of Hadong kaolin and Kimcheon quartzite.

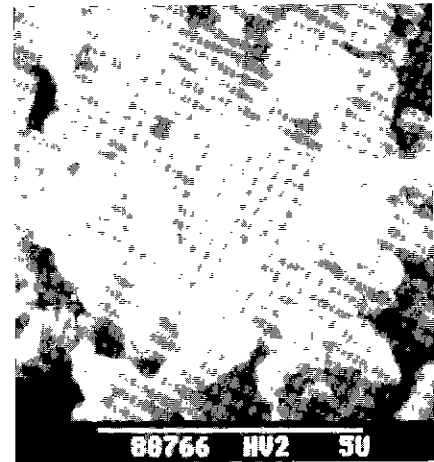
μm, 최대 입자 크기가 3 μm로서 조성 B의 분말의 입자가 조성 A의 분말보다 더 작음을 알 수 있었다.

3.3. β-Sialon 소결체의 특성

Fig. 7은 1750°C에서 2시간동안 열간 가압 소결한 후 질소분위기 1400°C에서 4시간동안 제열처리한 β-Sialon 소결체의 X선 회절분석 결과로서 (A)는 조성 A, (B)는 조성 B, 그리고 (C)는 위의 두 시편과 비교하기 위하여 실은 이전에 연구한 카올린과 규석의 혼합분말로 부터 제조한 β-Sialon 소결체의 X선 회절 peak²⁾를 나타내었다. Fig. 7(C)에서 보면 출발물질로 카올린과 규석의 혼합분말을 사용한 경우 소결조제로 첨가한 YAG 조성이 YAG 상으로 결정화가 일어났으나, 조성 A와 조성 B의 경우에 있어서는 YAG 상이 검출되지 않았다. 그 이유는 YAG 조성중에 포함되어 있는 5 wt%의 Al₂O₃가 출발물질로 카올린과 실리카의 혼합분말을 사용한 경우에 있어서는 카올린과 규석의 혼합분말을 사용한 경우보다 입자가 더 미세하여서 입계에서 Y₂O₃와 반응하여 YAG 상을 생성시키



(A)



(B)

Fig. 8. SEM photographs of beta-sialon ceramics hot-pressed at 1750°C for 2 h in a N₂ atmosphere, followed by annealing at 1400°C for 4 h in a N₂ atmosphere.

(A) composition A. (B) composition B.

기 보다는 β-Sialon 내로 고용되었기 때문으로 생각된다.

조성 A와 조성 B의 파단면의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 두 조성 모두 β-Sialon grain이 육각 주상의 형태로 입성장이 일어났으며, 조성 B의 경우가 조성 A의 경우보다 입자의 배열이 더 잘 제어되었음을 보여주고 있다. 이것은 합성분말의 입자 모양이 조성 A보다 조성 B의 경우가 구형에 더 가까웠기 때문으로 생각된다.

Table 5에는 이전에 실험한 천연원료로부터 제조한 β-Sialon 소결체의 기계적 성질과 조성 A와 B의 기계적

Table 5. Mechanical Properties of Various Beta-Sialon Ceramics.

Starting Materials	H. Kaolin	H. Kaolin K. Quar- tzite	H. Kaolin K. Quar- tzite	H. Kaolin Si(OH) ₄	H. Kaolin Amorphous Silica
Fabrication Method	PS, 1800°C, 1 h	HP, 1750°C 1.5 h	HP, 1750°C 1.5 h	HP, 1750°C 2 h	HP, 1750°C 2 h
Sintering Aids	8 wt% Y ₂ O ₃	3 wt% Y ₂ O ₃ 5 wt% Al ₂ O ₃	3 wt% Y ₂ O ₃ 5 wt% Al ₂ O ₃	3 wt% Y ₂ O ₃ 5 wt% Al ₂ O ₃
Z-value	2.7	1.0	1.0	1.0	1.0
M.O.R. (MPa)	248	450	410	508	653
K _{1c} (MN/m ^{3/2})	2.8	2.8	2.8	3.5	5.4
Hardness (GPa)	13.3	14.7	13.3	13.6	13.5
Remark	Previous Work	Previous Work	Previous Work	This Work	This Work

성질을 비교하여 나타내었다. 이번 연구에서의 카올린과 TEOS로 부터 얻은 실리카의 혼합분말에서 합성한 분말을 소결하였을 경우가 가장 기계적 성질이 우수하였다. 조성 A의 소결시편은 꺾임강도가 508 MPa, 파괴인성이 3.5 MN/m^{3/2}, 경도가 13.5 MPa였으며, 조성 B의 소결시편은 꺾임강도가 653 MPa, 파괴인성이 5.4 MN/m^{3/2}, 경도가 13.5 MPa 이었다. 조성 B의 기계적 성질이 조성 A보다 더 좋은 이유는 조성 B의 합성분말이 조성 A의 것보다 입자가 더 미세하며, 질화규소의 경우에 있어서 구형의 α 상의 분말을 소결하였을때가 침상 형태의 β 상의 분말을 소결할 때보다 더 좋은 기계적 성질을 가지는 현상⁹⁾과 마찬가지로 조성 B의 합성분말이 구상의 입자 모양을 가지기 때문으로 생각된다. 즉, 실리온 수산화물을 직접 질화시키는 것보다 하소 공정을 거쳐 비정질 실리카로 만들어 질화시키 제조한 합성분말을 소결하는 경우가 더 우수한 기계적 성질을 나타내었다.

4. 결론

하소 카올린에 실리온 수산화물과 비정질 실리카를 각각 혼합한 분말들을 탄소를 환원제로 사용하여 1350°C, 질소분위기에서 13 시간동안 질화시켜 합성한 β -Sialon과 α -Si₃N₄의 혼합분말을 YAG 조성을 소결조제로 첨가한 후 열간 가압 소결을 하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1) Si(OC₂H₅)₄를 가수분해하여 평균 입자 크기가 0.4 μ m 인 구형의 실리온 수산화물을 얻었으며, 이를 하소하였을 때에는 평균 입자 크기가 0.44 μ m 인 비정질 실리카가 얻어졌다.

2) 질화반응 일어나는 동안 카올린은 중간생성물인 Mullite 상을 거쳐 β -Sialon으로, 실리카는 중간 생성물인 Si₂N₂O와 SiC 상을 거쳐 α -Si₃N₄로 되었으며, 반응시간이 길어짐에 따라 β -Sialon의 비율이 높아졌다.

3) 카올린과 실리온 수산화물의 혼합분말을 질화시켰을 경우 평균입자 크기가 1.5 μ m 인 구상과 침상이 혼재되어 있는 β -Sialon과 α -Si₃N₄의 혼합분말을 얻을 수 있었으며, 카올린과 비정질 실리카의 혼합분말을 질화시켰을 경우에는 평균 입자 크기가 1.3 μ m 인 대부분이 구상의 입자 모양을 가진 β -Sialon과 α -Si₃N₄의 혼합분말을 얻을 수 있었다.

4) 카올린과 실리온 수산화물의 혼합분말을 질화시켜 얻은 합성분말을 소결한 시편보다 카올린과 비정질 실리카를 혼합한 분말을 질화시켜 얻은 합성분말을 소결한 시편의 기계적 성질이 더 우수하였다.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "The Crystal Chemistry of the Sialon and Related Nitrogen Ceramics", Nitrogen Ceramics Edited by F.L. Riley, pp. 109-226 (1976).
2. Sunil Dutta, "Fabrication, Microstructure and Strength of Sintered β -Si₃N₄ Solid Solution", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (6), 623-625, 634 (1980)
3. M. Mittimo, N. Kuramoto and Y. Inomata, "Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering", *J. Mat. Sci.*, **14**, 2309-2316 (1979).

4. S. Umebayashi and K.Kobayashi, "Materials Reaction-Sintered from Volcamic Ash and Al Powders in N₂" *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(5), 534-536 (1975).
5. 이홍림, 임헌진, 김신, 이형복, "카올린으로 부터 합성한 β -Sialon 의 열적 기계적 성질", *요업학회지*, **24** (4), 349-356 (1987).
6. 이홍림, 장병국, "원도납석으로 부터 제조된 β -Sialon 의 기계적 성질" *요업학회지*, **23** (4), 17-22 (1986).
7. 이홍림, 임헌진, "한국산 천연원료로 부터 제조한 β -Sialon 의 기계적 성질", *요업학회지*, **26** (3), (1989).
8. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7), 371-372 (1976).
9. F.F. Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, (12), 1369-1374 (1983).