

다공질유리의 탄소 열적환원반응에 의한 Sialon 의 합성에 관한 연구

김병호·이덕열·김왕섭*·전형우**·이근현***

고려대학교 공과대학 재료공학과

*삼성종합기술원

**한국과학기술원

***한국유리기술연구소

(1989년 9월 29일 접수)

Synthesis of Sialon by Carbothermal Reduction of Porous Glass

Byong-Ho Kim, Duk-Yul Lee, Wang-Sup Kim*, Heung-Woo Jun** and Keun-Heon Lee***

Dept. of Matls. Sci., Korea University

*Sam Sung Advanced Institute of Technology

**KAIST

***Technical Research Institute, Hankuk Glass Industry

(Received September 29, 1989)

요 약

탄소 열환원법을 사용하여 다공질 유리로부터 β -Sialon 분말을 합성하였다. 다공질 유리는 $9.32 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 46.5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 37.2 \text{ SiO}_2 \cdot 6.98 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 유리를 열 및 열수처리하여 얻었다.

환원제로는 다공질 유리상에 프로판 가스의 열분해에 의한 탄소와 활성탄을 사용하였고, 합성된 β -Sialon 분말은 질소 분위기에서 1750°C , 1시간 상압 소결하였고, 이 β -Sialon 분말의 특성은 XRD, BET, SEM 및 입도 분석기를 사용하여 연구 하였다. 소결체의 부피밀도, M.O.R., 파괴인성 및 미세구조 관찰 등을 통해 소결성 및 기계적 성질을 조사하였다.

부착된 탄소는 기계적으로 혼합시킨 활성탄보다 환원효과가 컸다. 질소가스의 분압이 낮은 기공내에서는 SiC가 Si_2ON_2 와 β -Sialon의 생성보다 우세하였으나, 다공질 유리의 표면에서는 Si_2ON_2 와 β -Sialon이 우세하였다. 그리고 SiC는 미반응 유리상을 환원시켜 β -Sialon을 생성하였다.

세공 반경이 가장 큰 PGA 다공질 유리를 1450°C , 5시간 환원-질화 시켰을때, β -Sialon($Z=1.92$) 단일상이 얻어졌고, 이 소결체의 부피밀도, 3점 꺾임강도 및 파괴인성은 각각 3.17 g/cc , 434.4 MPa 및 $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다.

ABSTRACT

Synthesis of β -Sialon powder was attempted with carbothermal reduction of porous glass. The porous glass was prepared by heat and hydrothermal treatments of $9.32 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 46.5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 37.2 \text{ SiO}_2 \cdot 6.98 \text{ Al}_2\text{O}_3$ glass. Carbon pyrolyzed from propane gas was deposited on the porous glass, thereafter activated carbon was added as

reducing agents. The synthesized β -Sialon powder was pressureless sintered at 1750°C for 1 hr in N_2 atmosphere

The characterization of the β -Sialon powder was performed with XRD, BET, SEM and particle size analysis. The sinterability and mechanical properties of the sintered bodies were investigated in terms of bulk density, M.O.R., fracture toughness, morphology of microstructure and etc..

The reduction effect of deposited carbon was better than that of activated carbon mechanically added. The formation of SiC was predominant over that of Si_2ON_2 and β -Sialon owing to low partial pressure of N_2 inside the pore, whereas on the surface of porous glass the formation of Si_2ON_2 and β -Sialon were predominant. Thereafter, SiC reduced unreacted glass to be β -Sialon.

Single phase of β -Sialon ($Z=1.92$) was obtained from PGA porous glass having the largest pore radius by the simultaneous reduction and nitridation method at 1450°C for 5 hrs. The bulk density, M.O.R., and K_{IC} of the sintered body are 3.17 g/cc, 434.4 MPa and 4.1 MPa · m^{1/2}, respectively.

1. 서 론

Si_3N_4 계 코온구조용 β -Sialon은 그 소결체의 강도가 크고 화학적으로 안정하며 용융 금속들에 대한 내침식성이 높다는 우수한 특성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,2)}

β -Sialon의 합성에는 각종 방법이 있으나 SiO_2 와 Al_2O_3 의 혼합분말에 탄소 또는 금속 알루미늄을 환원제로 첨가하여 질소 분위기에서 환원-질화시키는 방법이 공업적으로 가장 많이 사용되고 있다. 환원-질화법에서 가장 중요한 것은 원료와 환원제의 접촉성과 원료의 반응성이다. 이 방법의 원료로는 Kaolinite³⁾, Montmorillonite-Polyacrylonitrile의 intercalation compound⁴⁾, 화산재⁵⁾, 줄-겔법으로 합성한 겔^{6,7)} 등이 사용되고 있다. 이와 같이 환원-질화법에 의한 β -Sialon 합성시 원료분말의 반응성을 높이기 위해 입도가 작고 비표면적이 큰 활성분말을 얻으려는 연구가 계속되고 있다.

본 연구실에서 제조된 바 있는 $Li_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 계 유리로 부터 얻어진 $SiO_2-Al_2O_3$ 계 다공질 유리는 비표면적이 300 m²/g 이상으로 반응성이 높을 것이라 예상되며 다공질 유리중에 프로판 가스와 같은 탄화수소로부터 열분해시킨 탄소를 부착시킬 경우 다공질 유리와 환원제간의 접촉이 충분히 이루어져 큰 환원효과를 기대할 수 있어 β -Sialon 합성의 출발원료로 이용 가능하다고 생각된다.

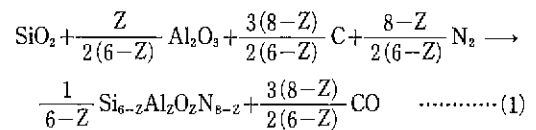
본 연구에서는 이상과 같은 장점을 갖고 있는 다공질 유리를 출발원료로 환원-질화법으로 β -Sialon의 합성조건을 조사하고 각 입도의 다공질유리로부터 합성한 각종

β -Sialon 분말에 Y_2O_3 소결조제를 첨가하여 얻어지는 소결체에 대한 각종 물성실험을 통해 합성 β -Sialon 소결체의 특성도 조사하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 비표면적과 탄소의 부착

$Li_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 계 유리를 분상을 위한 열처리 및 열수처리에 의해 얻어지는 다공질 유리가 제조과정에서 Li_2O , B_2O_3 가 모두 용출되고 형성된 $SiO_2-Al_2O_3$ 유리상이 두 성분의 혼합물과 화학적 성질이 같다고 가정한다면 이 다공질 유리를 환원-질화시킬때 반응식은 다음과 같다.



이 다공질 유리에 프로판 가스의 열분해에 의한 탄소원자가 monolayer로 부착된다고 가정하면 유리 1g당 부착되는 탄소량은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\text{amount of carbon deposited}}{\text{glass 1g}} = \frac{S \cdot M}{A_0 \cdot N} = \frac{\frac{3(8-Z)}{2(6-Z)} \times 12.011}{60.09 + 101.96 \times \frac{Z}{2(6-Z)}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기서 S : Specific surface area of glass(m²/g)

A_0 : Effective cross-sectional area of carbon atom ($=\pi r^2$, $r=0.077 \times 10^{-9}\text{m}$)

M : 12.011 g/mol, N : Avogadro's No.

따라서 다공질 유리의 기공 및 표면에 탄소원자가 monolayer로 부착된다고 가정할 때 유리가 완전히 환원-절화되는데 필요한 유리의 비표면적은 다음 식으로 표시된다.

$$S = \frac{16828 \cdot \left[\frac{8-Z}{6-Z} \right]}{60.09 + 101.96 \left[\frac{Z}{2(6-Z)} \right]} \dots\dots\dots(3)$$

그런데 1몰의 SiO_2 에 a몰의 Al_2O_3 가 첨가되어 균일한 β -Sialon 단일상을 형성한다면 (1)식에서의 Z값은 다음 식으로 된다.

$$Z = \frac{12a}{1+2a} \dots\dots\dots(4)$$

2.2. β -Sialon 생성에 대한 열역학적 고찰

β -Sialon의 생성 열역학에 대해서는 정확히 보고된 바 없지만 β -Sialon은 β - Si_3N_4 의 고용체이며 β - Si_3N_4 와 물리적, 화학적 성질이 유사하므로 β - Si_3N_4 의 생성열역학에 관한 데이터로부터 β -Sialon의 생성열역학을 유추할 수 있다.

Table 1은 각종 열역학 데이터⁸⁻¹⁰로 부터 계산된 Si-Al-O-C-N계의 반응에 대한 ΔG° 값이다.

Fig.1과 2는 Table 1에 나타낸 각 반응식의 평형상태에서의 $P_{\text{CO}}-T$ 및 $\Delta G^\circ-T$ 의 관계를 나타낸 것이다.

Fig.1에서 Si_3N_4 와 Si_2ON_2 의 $P_{\text{CO}}-T$ 의 곡선은 거의 접철정도로 같아 Si_3N_4 와 Si_2ON_2 는 CO 가스 압력에 관계없이 거의 동시에 생성될 수 있으며, 질소분압이 높은 경우(1.0 atm) 같은 CO 가스 압력에서 약 1730 K 이상이 되어야 SiC 생성이 Si_3N_4 및 Si_2ON_2 보다 더 우세하지만 질

소 분압이 낮은 경우(0.2 atm)에는 약 1580 K 만 되어도 SiC의 생성이 더 우세함을 알 수 있다.

Fig.2에서 약 1800 K 이상에서는 Table 1 중의 A 반응이 C 및 D 반응보다 우세하지만 그 이하의 온도에서는 C 반응이 A 반응보다 우세하여 Si_2ON_2 가 Si_3N_4 보다 먼저 생

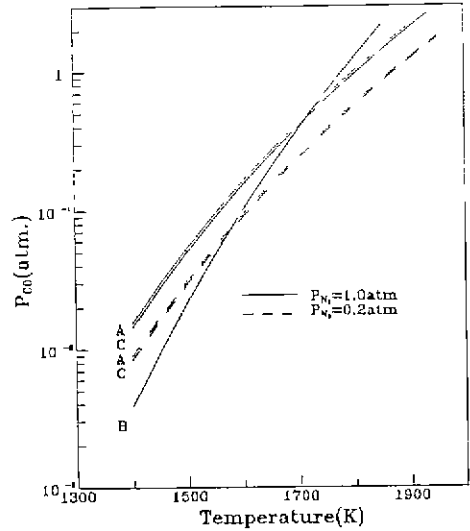


Fig.1. The equilibrium pressure of CO gas as a function of temperature for the reactions given in Table 1.

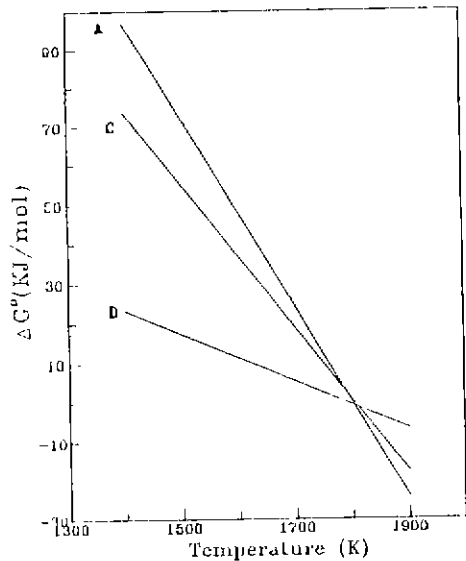


Fig.2. The standard free energy change for the reactions given in Table 1.

Table 1. Standard Free Energy Changes in J/mol.

Reaction	ΔG°
A) $\text{SiO}_2 + 2/3 \text{N}_2 + 2\text{C} \rightarrow 1/3 \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{CO}$	$435776 - 242.04 T$
B) $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$	$604002 - 339.41 T$
C) $\text{SiO}_2 + 3/2 \text{C} + 1/2 \text{N}_2 \rightarrow 1/2 \text{Si}_2\text{ON}_2 + 3/2 \text{CO}$	$328900 - 182.32 T$
D) $1/2 \text{Si}_2\text{ON}_2 + 1/2 \text{C} + 1/6 \text{N}_2 \rightarrow 1/3 \text{Si}_3\text{N}_4 + 1/2 \text{CO}$	$106876 - 59.72 T$
E) $2 \text{SiC} + \text{SiO}_2 + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{CO}$	$77377 - 33.81 T$

성될 수 있으며 또 A 반응과 함께 C 반응에서 생성된 Si_2ON_2 로부터도 D 반응과 같이 Si_3N_4 로 전환될 수 있을 것이라 예측할 수 있다.

3. 실험방법

본 연구의 실험과정은 Fig.3 과 같다.

3.1. 다공질 유리의 제조

3.1.1. 모유리의 제조

모유리의 조성은 Kim¹¹⁾의 연구결과에 근거하여 가장 비

표면적이 크게 나타났던 조성(SiO_2 37.2 m/o, Al_2O_3 6.98 m/o, Li_2O 9.32 m/o, B_2O_3 46.5 m/o)을 선택하였고 시약은 특급시약 SiO_2 (Junsei), Al_2O_3 (Shinyo), Li_2CO_3 (Junsei), H_3BO_3 (Junsei)를 각각 평량후 Y형 유리판에 넣고 혼합기에서 7시간 이상 혼합하여 유리액지로 하였다.

벋지를 백금 도가니에 넣고 siliconit 전기로에서 1250-1300°C로 1시간 용융시킨 후 용융 유리를 물에 접촉된 stainless steel 판에 부어 유리를 만든 후 이를 분쇄, 재혼합하고 같은 조건에서 재용융하여 급냉 모유리를 제조하였다.

3.1.2. 열 및 열수처리에 의한 다공질 유리의 제조

1 mm-1 cm 정도의 패상인 모유리를 480°C, 10시간 열처리(annealing)한 다음 분쇄하여 각각 평균직경이 30.0, 15.5, 8.3 μm 를 갖는 유리분말로 체가름한 후 98°C 증류수중에서 4시간 열수처리하여 다공질 유리를 얻었다. 열수처리한 유리는 여액의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 oven 중에서 건조시켜 1차 시료로 하였다.

3.1.3. 다공질 유리의 물성측정

DTA(Rigaku Model No. 881 H)를 사용하여 다공질 유리의 열적 성질(T_g , T_s)를 측정하고 BET 장치 Accusorb 2100 E(Micromeritics)를 이용하여 측정압 20-140 mmHg에서 4점 plot BET 식을 적용시켜 비표면적과 세공반경을 구하였다. 또, 다공질 유리의 스트로크스

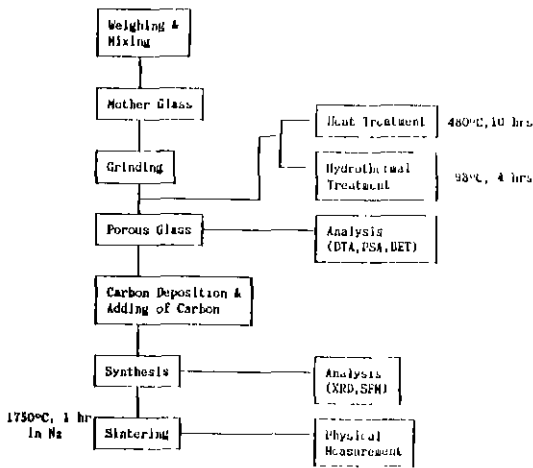


Fig.3. Flow chart for experimental procedure on synthesis of Sialon and its characterization.

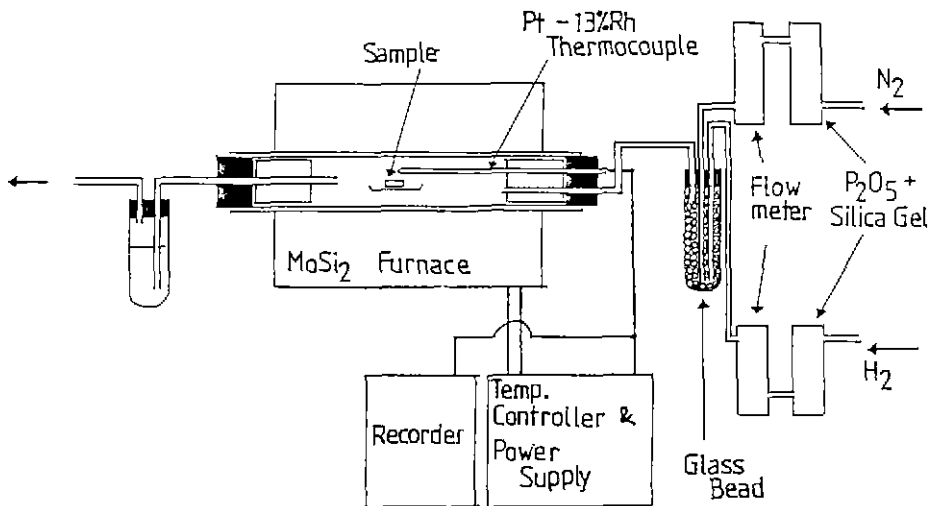


Fig.4. Schematic diagram of experimental apparatus for the synthesis of Sialon.

경은 증류수를 분산매로 하여 초음파 세척기로 20 분간 분산한 후 입도분석기(Seishin SKA-5000)을 사용하여 측정하였다.

3.2. 탄소의 부착

Kim¹²⁾의 연구결과에 따라 다공질 유리를 백금 cell에 담고 관상분위기 가마내에서 850°C, 5 시간 프로판 가스의 유량 10 cc/min의 조건하에서 탄소를 부착시켰으며 이때 평균 승온속도는 10°C/min 이었다. 그리고 TG(Rigaku Model No.881 H)를 사용하여 다공질 유리에 부착된 탄소량을 측정하였다.

3.3. β-Sialon의 합성

열분해 탄소가 부착된 다공질 유리에 탄소/유리의 무게비가 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 이 되도록 활성탄을 첨가하고 mortar grinder에서 1 시간 혼합하여 2 차 시료로 하였다. 이 시료를 graphite boat에 담고, Fig.4와 같은 관상분위기 가마를 사용하여 환원-질화 시켰다. 이 가마의 발열체는 MoSi₂였고, 평균 승온속도는 5-6°C/min, 온도조절은 S.C.R.방식이었다.

질화 반응에 필요한 질소 및 수소가스는 silica gel 과 P₂O₅ 혼합건조기를 통과시켜 수분을 제거한 후 혼합관을 통해 반응가마에 유입시켰다. 질소와 수소의 혼합가스(N₂/H₂=5)의 전체유속은 30, 70, 120, 180 cc/min로 변화시켜 1200-1400°C에서 2-10 시간 반응시켜 합성 반응을 하였다. 합성된 분말은 700°C, 1 시간 동안 대기중에서 가열하여 미반응 잔류 탄소를 제거한 후 X-선 회절 분석기(Rigaku Model No. D/Max-2 A, CuKα, 35 KV-15 mA, Scan speed 2°C/min)로 생성물을 동정하였다. 또, 합성분말의 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Jeol, Model No. JSM-T 200, accelerating voltage 25 KV)을 사용하였다.

3.4. 소결 및 소결체의 특성조사 실험

합성된 분말에 소결제로 Y₂O₃(Rhone Poulenc Co.)를 6 wt% 첨가한 후 폴리에틸렌 용기중에서 isopropanol을 용매로 20 시간 지르코니아 불 밀로 습식 혼합하였다.

진조한 분말을 stainless steel 직사각형 몰드를 이용하여 1500 kg/cm²의 압력으로 건식 가압성형후 20000 psi의 압력으로 정수압 성형하여 소결용 시편을 준비하였다.

준비된 시편을 열분해 방지를 위해 Si₃N₄분말을 시편사이에 충전하면서 흑연도가마에 담고 흑연발열체로 된 수직가마(Astro Model No.1000-3060 pp 12)를 사용하여 소결하였다. 수직가마는 1 기압의 질소분위기하에서 평균

승온속도 20°C/min로 가열하였으며, 소결조건은 1750°C, 1 시간 이었다.

소결후의 상변화는 X-선 회절 분석에 의해 동정하였고, 소결체의 치밀성을 알기위해 KSL 3114 방법에 따라 부피비중을 측정하였고 소결 전후의 크기와 무게를 측정하여 선수축율과 무게감량을 구하였다. 또 소결체를 SiC 연마지 #400, #600, #800, #1000순으로 연마한 후 만능시험기(Universal Test Instrument No.1146)로 3점 꺾임강도를 측정하고 vickers 경도기(Wilson-Tukon Model MO)를 사용하여 파괴인성(K_{IC})를 측정하였다¹³⁾. 이들 물성실험은 같은 실험을 5회 실시하여 평균값을 취했다.

소결체의 미세구조는 꺾임강도 실험에서 얻은 시편을 HF와 HNO₃를 1:1로 섞은 혼산용액 중에서 5분간 에칭한 후 주사전자현미경으로 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 다공질 유리의 성질 및 탄소의 부착

모유리를 열처리한 후 각각 평균직경이 30.0, 15.5 및 8.3 μm 크기를 갖도록 분쇄, 체가름한 후 열수처리하여 얻어진 다공질 유리의 각종 물성 측정 결과는 Table 2와 같다.

Table 2의 결과로부터, 열수처리에 의해 모유리 직경이 약 1/2 정도 감소하면서 다공질 유리가 되었으며 스토크스경이 큰 다공질 유리쪽이 약간 더 큰 비표면적을 나타내고 있는 것은 다공질 유리 내부까지도 기공이 잘 발달되어 있다는 것을 의미한다고 생각된다.

Fig.5는 cylindrical pore model을 이용하여 계산한 다

Table 2. Physical Properties of Porous Glasses.

Property	PGA	PGB	PGC
Mean particle size of mother glass(μm)	30.0	15.5	8.3
Mean particle size of porous glass (Stokes dia μm)	15.2	10.1	3.8
Glass transition point, T _g (°C)	780±10°C		
Softening point, T _s (°C)	> 1200°C		
Specific surface area (m ² /g)	338.0	320.5	306.9

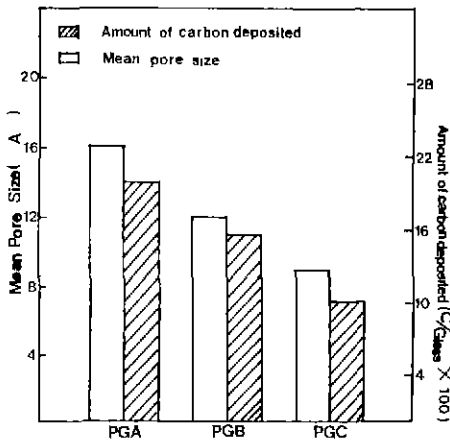


Fig.5. Mean pore radius and amount of carbon deposited for each porous glass PGA, PGB and PGC given in Table 2.

공질 유리의 평균세공반경과 프로판 가스로 부터 열분해되어 부착된 탄소량을 나타낸 것이다.

다공질 유리의 스토크스경이 작을 수록 세공반경이 작고 탄소 부착량도 감소하고 있음을 알 수 있다. 2.1 절의 (2)식에 의해 이론적으로 PGA 경우 0.36(g/g)까지 탄소 부착이 가능하지만, 실제로는 0.23(g/g)밖에 부착되지 않

았다.

이것은 부착된 탄소가 원자단위의 monolayer 를 형성하지 않고 수십-100 Å의 직경을 갖는 집합체¹⁴⁾를 형성하는 경우도 있고 반경이 아주 작은 다공질 유리의 세공에는 탄소가 부착되기 어렵기 때문이라 생각된다.

4.2. Sialon의 합성

4.2.1. 반응 온도와 시간의 영향

PGB 유리에 열분해 탄소를 부착시키고 활성탄을 첨가하여 탄소/유리의 무게비율 0.6으로 고정시키고 1300°C에서 각각 2, 5, 10 시간 환원-질화 반응시킨 생성물의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 Fig.6 (a)로부터, 반응시간이 경과함에 따라 질화반응이 진행되면서 mullite와 함께 Si₂ON₂가 생성된다는 것을 알 수 있다. 1400°C에서 각각 2, 5, 10 시간 반응시킨 생성물의 X-선 회절분석 결과인 Fig.6(b)로부터, 2 시간 반응에서는 Si₂ON₂와 함께 X-phase의 peak는 5 시간 까지 증대한 후 감소하는 경향을 나타냈다.

일반적으로 천연의 점토나 규산염을 환원-질화 시킬 경우 탄소가 과량 첨가되고 반응온도가 Si₃N₄의 안정화 영역인 1590±50°C 이상이면 SiC가 생성된다고 알려져 왔다¹⁵⁾. Lee 등¹⁶⁾은 SiO₂-C-N 계에서 탄소/실리카의 무게비가 0.6 이상이면 1450°C 정도에서 Si₃N₄/SiC 전이가

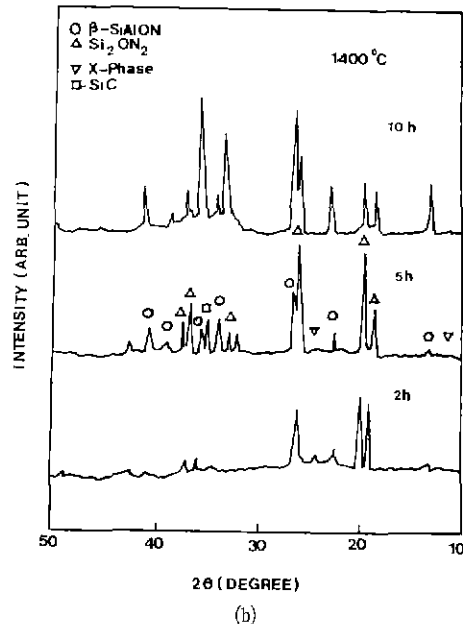
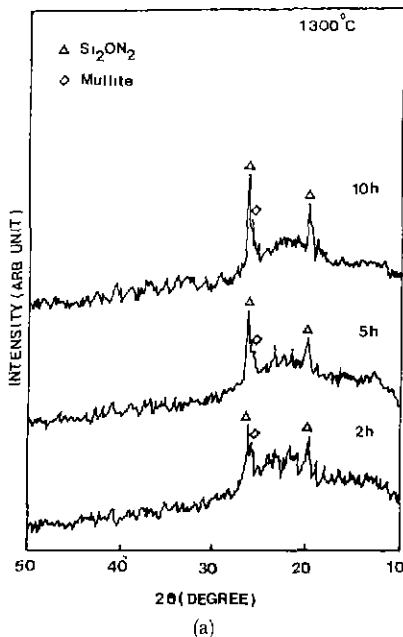


Fig.6. XRD Patterns of reaction products at each temperature (carbon/PGB-glass weight ratio=0.6).

일어난다고 보고하였다. 본 실험결과에서 1400°C, 5시간 반응에서 SiC가 나타난 것은 출발물질이 유리상이고, 1200-1250°C에서 휘발되는 Li⁺로 인해 형성된 비가교산소와 열분해 부착탄소와의 접촉으로 인한 반응촉진 때문이라 생각된다. 충전된 다공질 유리의 기공내에서는 환원-질화 반응시 질소분압이 낮을 것이라 예상되며, 2.2절에서 설명한 것과 같이 질소분압이 높은 표면에서는 Si₂ON₂가 우선적으로 생성되며, 다음으로 β-Sialon이 생성되며 이들 층을 통해 질소가스가 확산됨에 따라 SiC가 미반응 유리질에 환원제로 작용하여 β-Sialon이 생성되면서 SiC는 소멸되어 간다고 생각된다.

Fig.7은 열분해 부착탄소의 환원 효과를 알아보기 위해 열분해 탄소가 부착된 PGB 다공질 유리에 활성탄을 첨가한 시편과 PGB 다공질 유리에 활성탄만을 첨가한 시편을 1400°C, 10시간 환원-질화시킨 후의 X-선 회절분석 결과이다.

두 시편의 X-선 peak 강도를 비교하면 열분해 탄소가 부착된 경우가 활성탄만을 첨가한 시편의 경우보다 β-Sialon의 peak 세기는 더 크고 다른 상들의 것은 작음을 알 수 있다.

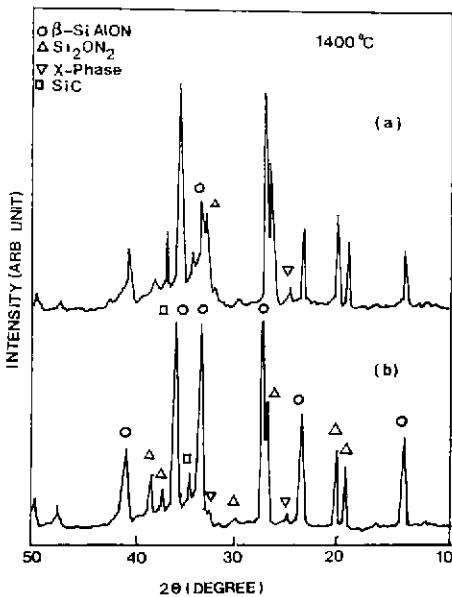


Fig.7. XRD patterns of reaction products at 1400°C 10 hrs(carbon/PGB-glass weight ratio=0.6). (a) mechanically mixed carbon sample (b) pyrolyzed carbon sample.

이 결과로 부터 열분해 부착 탄소의 환원능력이 더 좋다는 사실을 알 수 있다.

4.2.2. 탄소 함량과 혼합가스 유속의 영향

열분해 탄소를 부착시킨 PGB 다공질 유리의 탄소/유리의 무게비와 혼합가스의 유속을 변화 시키면서 1400°C, 5시간 반응시킨 생성물에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig.8에 실었다.

Fig.8로 부터 혼합가스의 유속에 관계없이 탄소/유리의 무게비가 0.8 까지는 Si₂ON₂, β-Sialon의 peak 세기는 증가하고 SiC의 것은 감소하는 경향을 나타내나, 탄소/유리의 무게비가 1.0이 되면 과량의 탄소에 의해 SiC peak 세기는 증가하고 β-Sialon의 것은 오히려 감소하였다. 탄소/유리의 무게비가 0.4인 경우 각 유속에서 소량의 mullite 존재가 인정되는데, 이것은 다공질 유리의 완전한 환원-질화에 필요한 이론상의 탄소/유리 무게비 0.33보다 큰 0.4에서도 질화반응이 일어나기에 불충분하다는 것을 알 수 있으며, 일반적으로 실리카의 질화반응시 탄소/실리카의 무게비가 이론값 0.4보다 큰 0.6 이상이어야 충분한 질화반응이 진행된다고 알려져 있다.

Fig.9는 Fig.8의 결과중 탄소/유리의 무게비가 0.8일 때 혼합가스의 유속에 따른 생성물의 X-선 회절 결과를 정리한 것이다.

Fig.9로 부터 혼합가스의 유속이 증가함에 따라 β-Sialon 및 SiC의 peak 세기는 점차 커지고, Si₂ON₂는 다소 작아지는 경향을 보이나, 유속이 180 cc/min일 때는 전체적으로 각 상들의 peak 세기가 작아졌는데 이것은 다량의 가스 유입에 의해 발생된 SiO 가스가 질소와 반응하기 전에 시편 표면으로부터 분리되어¹⁷⁾ 각 반응 생성물의 생성물이 저하되기 때문이라고 생각된다.

이상의 실험결과들로부터 이후의 β-Sialon 합성 조건으로는 탄소/유리의 무게비를 0.8, 혼합가스의 유속을 120 cc/min로 고정시켜 실험하였다.

4.2.3. 다공질 유리의 세공반경의 영향

열분해 탄소를 부착시킨 PGA, PGB, PGC 다공질 유리에 탄소/유리의 무게비가 0.8이 되도록 활성탄을 더 첨가한 후 1400°C, 5시간 환원-질화 반응시킨 생성물에 대한 X-선 분석결과는 Fig.10과 같다.

Fig.10으로 부터 다공질 유리의 입도(스토크스경)가 작아짐에 따라 β-Sialon의 peak 세기는 작아지고, Si₂ON₂의 것은 커지고 있다. 이 결과는 Table 1의 반응식들 중 A 및 C 반응에서 β-Sialon의 생성반응에서는

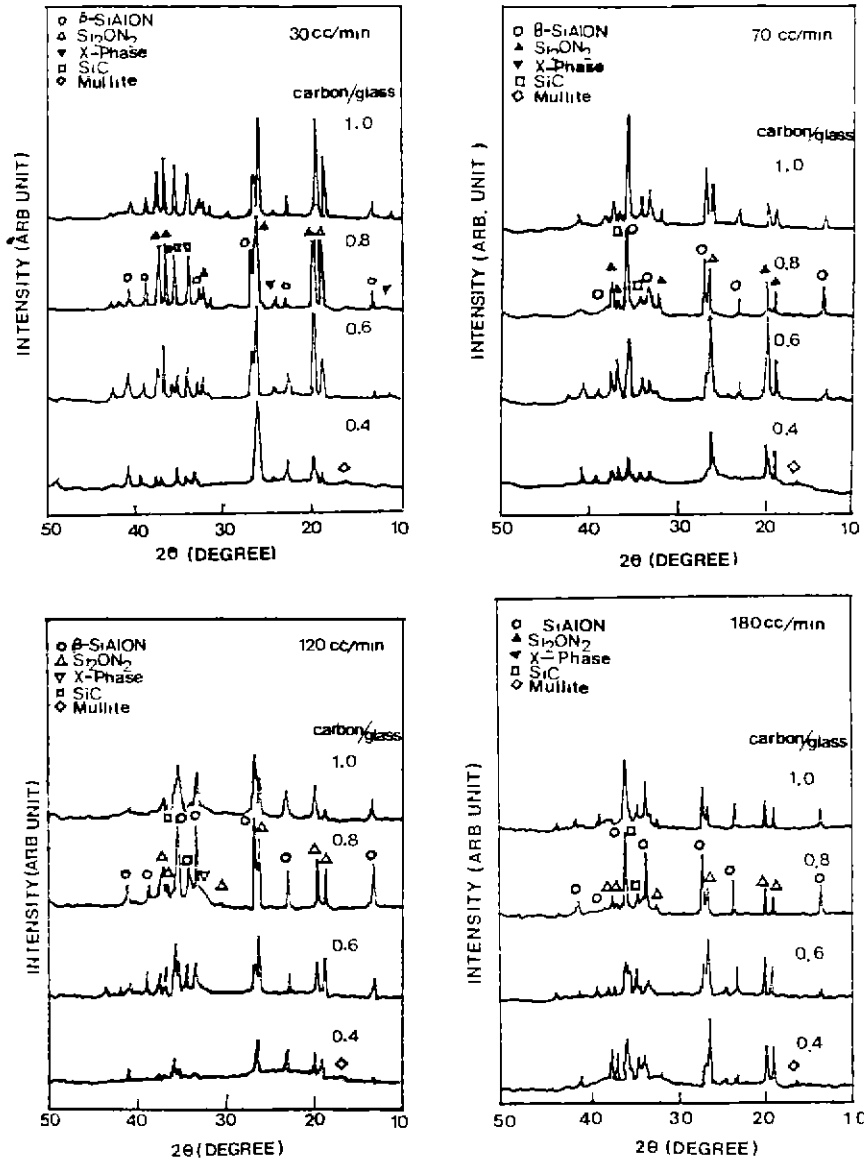


Fig.8. XRD patterns of reaction products with various flow rates and carbon/glass weight ratios at 1400°C for 5 hrs.

SiO₂ 1 몰당 2 몰의 탄소가 필요하며, Si₂ON₂의 경우, 3/2 몰의 탄소가 필요한데, 4.1 절에서 설명한 것과 같이 다공질 유리의 입도가 작아질수록 세공반경이 작아지면서 열분해 부착탄소량의 감소와 함께 다공질 유리와 탄소의 충분한 접촉이 이루어지지 않기 때문에 입도가 작은 PGC 다공질 유리로부터 Si₂ON₂가 보다 우선적으로 생성되었다고 생각된다.

따라서 이후로는 열분해 탄소를 부착시킨 PGA 다공질 유리만을 사용, 활성탄을 첨가하여 탄소/유리의 무게비가 0.8 이 되도록하고 1350°C-5 시간(SA1), 1400°C-5 시간(SA 2), 1400°C-10 시간(SA 3), 1450°C-5 시간(SA 4)의 각 조건에서 β-Sialon 합성을 시도하였다. 이들 각 반응 생성물의 X-선 분석결과는 Fig.11 과 같다.

SA 1에서 β-Sialon의 peak 강도는 매우 약하고 Si₂

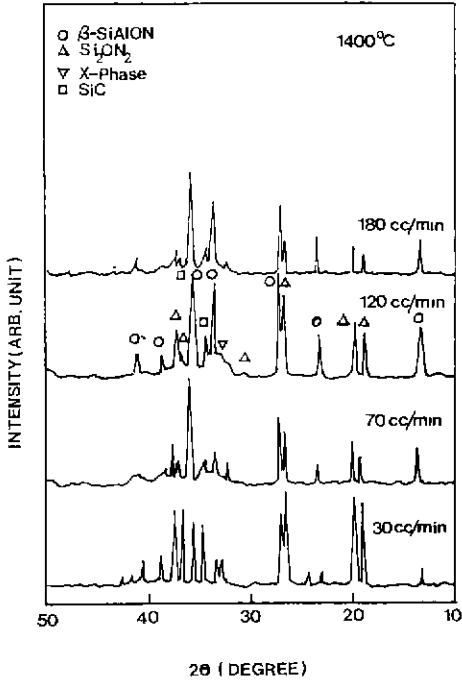


Fig.9. XRD patterns of reaction products with various flow rates at 1400°C for 5 hrs(carbon/PGB-glass weight ratio=0.8).

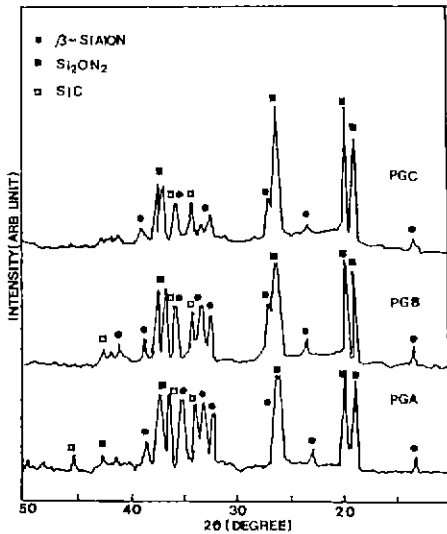


Fig.10. XRD patterns of reaction products with each porous glass PGA, PGB and PGC at 1400°C for 5 hrs(flow rate of mixed gas=120 cc/min).

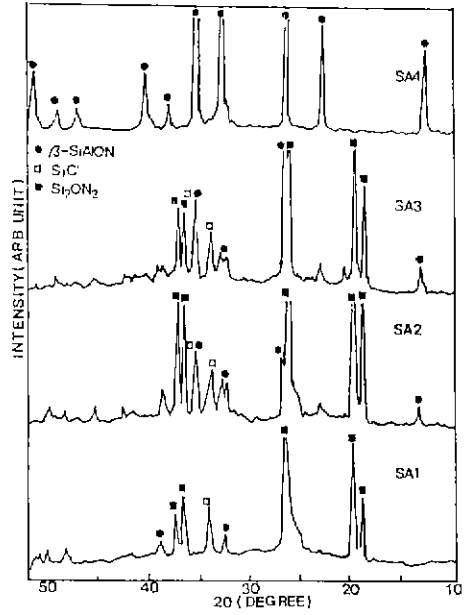


Fig.11. XRD patterns of reaction products from PGA glass at various conditions.

SA 1 (1350°C, 5 hrs), SA 2 (1400°C, 5 hrs)
SA 4 (1400°C, 10 hrs), SA 4 (1450°C, 5 hrs).

ON₂가 주성임을 알 수 있다. 또, SA 2, SA 3의 순으로 Si₂ON₂의 peak 강도는 감소하고, β-Sialon의 peak 강도는 증가하였으며, SA 4의 경우, β-Sialon만이 생성되었음을 알 수 있다.

Komeya¹⁸⁾는 α-Si₃N₄는 [SiN_{3.9}O_{0.1}]의 구조를 가지며 Si₂ON₂는 [SiN₃O]의 구조를 취하므로 서로 화학적, 구조적 유사성을 가지고 있어 환원-질화법에서 Si₂ON₂의 생성은 고순도의 α-Si₃N₄의 합성에 유리하다는 보고를 한 바 있다. 이 연구결과와 2.2절의 Fig.2에 대한 이론적 고찰에서 설명한 것과 같이 1800 K 이하에서 β-Sialon의 생성반응보다 Si₂ON₂ 생성반응이 우세하며, 일부 β-Sialon 생성반응과 함께 생성된 Si₂ON₂도 β-Sialon으로의 변환반응이 진행되어 반응온도가 높은 SA 4에서 β-Sialon 단일상이 나타났다고 생각된다.

SA 4를 순수한 β-Sialon으로 SA 1을 순수한 Si₂ON₂로 가정하고 X-선 회절정량 분석법중 internal standard method를 이용하여 얻은 calibration curve로부터 SA 2 및 SA 3중의 β-Sialon 무게 함유량을 구해보면 각각 58 및 72% 이었다. SA 4에 대한 EDAX의 원소분석에 의한 (1)식의 Z값을 구한 결과 1.92였다.



Fig.12. SEM photographs of reaction products with porous glass, (a) PGA (b) PGB and (c) PGC at 1400°C for 5 hrs.

4.2.4. 전자현미경 관찰

PGA, PGB 및 PGC 다공질 유리로 부터 환원-질화 반응에 의한 생성물의 주사 전자 현미경 관찰결과는 Fig.12에서와 같이 분말상태는 비슷하였고, 형태는 모두 섬유상이었다.

5. 소결체의 물성

SA1~SA4 소결체의 X-선 분석결과 β-Sialon의 상

이외에는 확인할 수 없었으나, peak의 강도는 SA1에서 SA4로 갈수록 커졌다. 이것은 같은 조건에서 모든 시료를 소결하였기 때문에 SiC, Si₂ON₂ 또는 미반응 유리질을 더 많이 함유한 시료일수록 이들이 소결과정중 SiO 가스로 휘발되거나 β-Sialon으로의 질화반응속도가 달리 나타났기 때문이며, Fig.13의 SEM 사진 결과와 종합하여 볼 때, SA1에서 휘발성분이 가장 많았고, 미반응 잔류 유리상이 가장 많이 존재하고 있다고 생각된다. Table 3은 각 소결체의 물성 실험결과이다.

소결 전후의 무게감소율은 Si₂ON₂가 주상인 SA1의 소결체에서 32%의 큰 값을 나타냈고, SA2, SA3, SA4의 소결체에서 10%미만의 작은 값을 나타냈다. 선수축율은 Si₂ON₂상이 존재하였던 SA1, SA2 및 SA3의 소결체에서 20%정도의 값을 보이나 Si₂ON₂상이 없었던 SA4의 경우 16%의 선수축율을 나타냈다. 소결체의 부피비중은 SA4의 경우 이론밀도값에 가까운 3.17g/cc로 가장 큰 값을 나타냈다. 또한 각 소결체의 표면을 30분간 HF와 HNO₃ 혼산용액으로 부식시킨 후 광학 현미경으로 관찰한 결과 SA1의 경우 큰 기공들이 보여 치밀한 형태를 갖지 못하나 그 이외의 소결체는 모두 치밀한 미세구조를 보였다.

이들 결과로부터, SA1, SA2 및 SA3에서는 소결전에 존재하였던 SiC, Si₂ON₂상들은 소결과정 중 소멸되었으나, SA1의 경우 질화반응과 함께 이들 상들의 분해, 잔류 비정질의 분해 등으로 구조의 치밀화를 이루지 못했고, SA2 및 SA3의 경우 선수축율이 SA1과 비슷하나 무게 감소율과 부피밀도가 SA4와 비슷하며, 미세구조가 치밀하게 보이는 점 등으로 보아 SiC, Si₂ON₂상들의 분해량이 적고, 이들 상이 β-Sialon으로 변환되면서 구조의 치밀화를 이루었다고 생각된다.

각 소결체의 꺾임강도와 파괴인성값들의 결과로부터, SA1은 이들 물성을 측정할 수 없을 정도로 기공이 많아

Table 3. Physical Properties of Sintered Bodies After Sintering at 1750°C for 1 hr.

Property	SA 1	SA 2	SA 3	SA 4
Weight loss(%)	32	8	5	2
Linear shrinkage(%)	22	21	19.5	16.2
Bulk density(g/cc)	2.25	3.12	3.16	3.17
3 point M.O.R. (MPa)	—	289.6	393.1	434.4
K _{IC} (MPa · m ^{1/2})	—	3.4	4.0	4.1

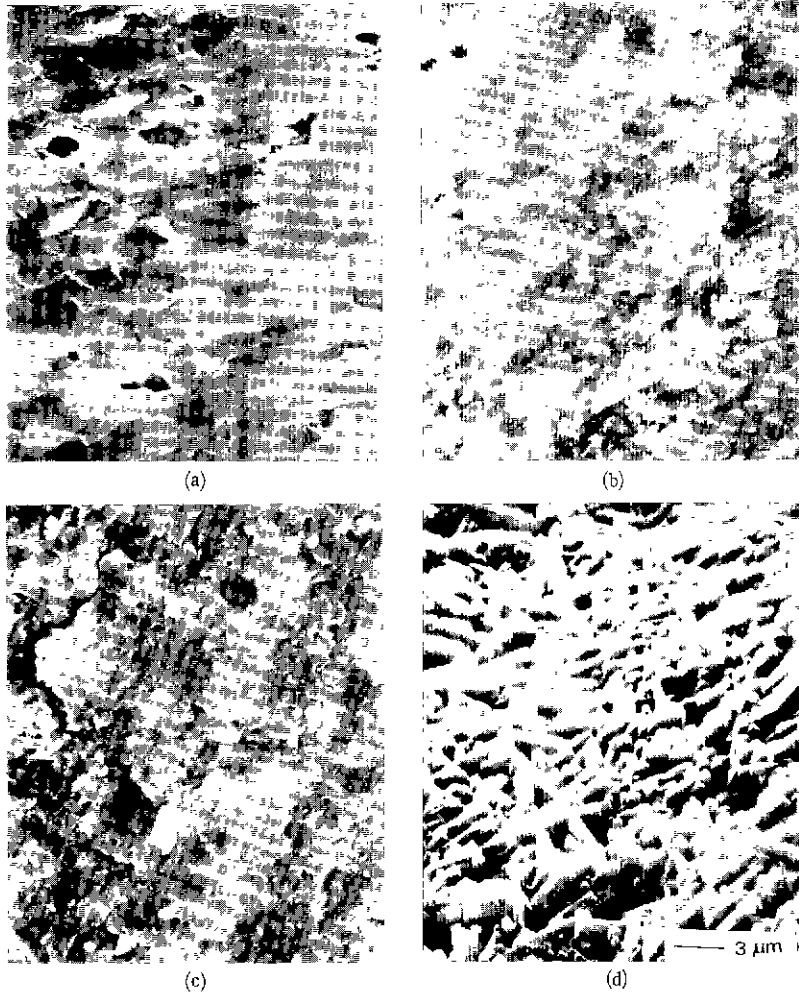


Fig. 13. Scanning electron micrographs of the ruptured surface of β -Sialon sintered at 1750°C for 1 hr in N_2 with 6 wt% Y_2O_3 as a sintering aid. a) SA 1. b) SA 2 c) SA 3, d) SA 4.

취성을 나타냈고, SA 2 및 SA 3의 꺾임강도와 파괴인성 값이 SA 4보다 작은 것은 이들 중에 존재하였던 SiC, Si₂ON₂상들이 소결시 β -Sialon으로의 반응소결 때문이라 생각된다.

Fig. 13은 각 소결체의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 것으로 SA 1은 기공이 많이 존재하며, SA 2, SA 3에서는 점차 치밀화가 진행되나 유리상이 많이 잔존하고 있다고 생각되며, SA 4의 경우에는 섬유상 입자들이 치밀하게 연결되어 있어 높은 꺾임강도와 파괴인성값을 나타내며, 파괴형태가 다른 시편과는 상이하다는 것을 알 수 있다.

6. 결 론

9 32 Li₂O · 46.5 B₂O₃ · 37.2 SiO₂ · 6.98 Al₂O₃ 모유리를 열 및 열수처리하여 인은 다공질 유리에 프로판가스의 열분해에 의한 탄소를 부착시킨 후 탄소열적환원 반응에 의한 β -Sialon 형성을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 프로판 가스의 열분해에 의해 다공질 유리에 부착된 탄소는 기계적 혼합방법에 의해 첨가된 활성탄보다 환원 효과가 컸다.
- 2) 부착탄소에 의해 질소 분압이 낮은 세공내에서는

SiC가 질소분압이 높은 유리표면에서는 Si_2ON_2 및 β -Sialon이 우선적으로 생성되며 SiC는 미반응 유리질과 반응하여 Si_2ON_2 과 함께 β -Sialon을 생성한다.

3) 세공반경이 작은 다공질 유리일 수록 탄소 부착량이 작아 Si_2ON_2 가 β -Sialon보다 우선적으로 생성되었다.

4) 세공반경이 가장 큰 PGA 유리(약 6A)를 1450°C, 5시간 반응시킨 경우 β -Sialon 단일상을 얻었다.

5) PGA 유리를 1450°C, 5시간 반응시켜 β -Sialon 단일상만을 보인 SA 4에 Y_2O_3 를 6 wt% 소결조제로 첨가한 후 1750°C, 1시간 질소분위기에서 소결하여 얻어진 소결체가 최고의 기계적 물성값을 나타냈으며, 그 3점 꺾임강도값은 434.5 MPa이며, K_{IC} 값은 $4.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 높은 값을 나타냈다.

[감사의 글]

이 연구는 1986년도 문교부 자유과제 학술 조성 연구비의 지원에 의해 연구 되었으며, 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. W.J. Arral, "The Sialon-Properties, Ed. by J. J. Burke, pp. 729-739, Brook Hill (1974).
2. K.H. Jack, "Sialon and Related Nitrogen Ceramics", *J. Mat. Sci.*, **11**, 1135-1142 (1971).
3. H. Yosuiatsu, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** (10), 443-449 (1983).
4. S. Yoshiyuki, K. Kuroda and C. Kato, " β -Sialon from a Montmorillonite-Polyacrylonitrile Intercalation Compound by Carbothermal Reduction", *J. Am. Ceram. Soc. Comm*, **67**, C-248 (1984).
5. S. Umabayashi and K. Kobayashi, "Materials Relation-Sintered from Volcanic Ash and Al Powders in N_2 ", *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (5), 534-536 (1975).
6. M. Mitomo, T. Shiogai, H. Yoshimatsu and Y. Kitami, "Preparation of Sialon Powder from Alkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (7), 364-369 (1984).
7. H.L. Lee and M.C. Chun, "Synthesis of Powder of the System Si-Al-O-N from Alkoxides", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** (2), 201-209 (1989).
8. D.R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed.," U.S. Government Printing Offices, Washington D.C. (1971).
9. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry, 5th Ed.," Pergamon Press (1972).
10. D.R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd Ed.," McGraw Hill (1973).
11. K.N. Kim, "Effect of Al_2O_3 on Cation Exchange Capacity of Porous Glass in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System", Master Thesis, Korea Univ. (1985).
12. W.S. Kim, "Synthesis of High Temp. Structural Ceramics in System Si-Al-O-C-N from Porous Glass", Master Thesis, Korea Univ. (1986).
13. A.G. Evans and E.A. Charies, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7) 371-372 (1976).
14. 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋浩, 早川宗八郎, "粉體-理論之應用, 改定 二版, 丸善 (1982).
15. A. Szweda, A. Hendry and K.H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica by Sol-Gel Processing", Special Ceramics 7(P. Popper Ed.) Brit. Ceram. R.A. Stock-on-Trent, 107 (1981).
16. H.L. Lee, C.H. Pai and J.H. Moon, "Synthesis of SiC and Sic-Si₃N₄ Powder from Jecheon Quartz", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23** (1), 67-73 (1986).
17. A. Hendry and K.H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica", Special Ceramics 6(Ed. P. Popper) Brit. Ceram. R. A., Stock-on-Trent, 199 (1975).
18. K. Komeya, "Synthesis of the α form of Silicon Nitride from Silica", *J. Matls. Sci., Lett.*, **10**, 1243-1246 (1975).