

## 카올린으로부터 Si-Al 탄화물의 합성 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결합 소결 특성

백용혁 · 김영구 · 한 창 · 권양호

전남대학교 무기재료공학과

(1991년 6월 17일 접수)

### Synthesis of Si-Al Carbonates from Kaolin and Sintering Characteristics by Reaction Bonding Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Yong-Hyuck Baik, Young-Ku Kim, Chang Han and Yang-Ho Kwon

Dept. of Inorganic Materials Eng. Chonnam National Univ.

(Received June 17, 1991)

#### 요 약

본 연구는 kaolin을 1300~1750°C에서 탄화시켜, 온도변화에 따른 구성 광물의 변화를 구명한 후 1650°C에서 탄화된 kaolin 탄화물에 금속규소를 혼합, 성형하고 N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> 분위기에서 1350°C로 질화하였다. 제조된 시편의 물성은 기공율, 부피비중, 꺾임강도, 질화율 및 산화저항성을 측정하였으며 광물상의 변화는 X-선 회절분석으로 확인하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) β-SiC는 1500°C에서 생성되기 시작하였으며 반응온도의 상승에 따라 1700°C까지 계속 증가하였다.
- 2) β-SiC와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 1600°C에서 mullite가 급격히 분해되면서 크게 증가하였다.
- 3) kaolin에 alkali를 첨가하므로써 mullite의 분해온도가 약 100°C 낮아졌으나 α-SiC가 증가하고 있다.
- 4) 질화반응에서 금속규소 35 wt%인 시료에서 질화율과 꺾임강도가 가장 우수하였다.
- 5) 질화반응에서 kaolin 탄화물에 존재하였던 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>가 분해되어 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성된 것으로 생각된다.
- 6) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결합 SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체를 kaolin으로부터 비교적 저온(1350°C)에서 제조할 수 있었다.

#### ABSTRACT

In this study, Kaolin was carbonized at 1300~1750°C and its constituent mineral change was investigated. Carbonized kaolin at 1650°C was mixed with metallic silicon, formed and nitrified at 1350°C in N<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> atmosphere. Properties of this product such as porosity, bulk density, MOR, nitritization rate and oxidation resistance were measured, and its mineralogical changes were investigated by XRD. The results were as follows;

- 1) β-SiC was initially synthesized at 1500°C, and its amount was continuously increased with reaction temperature to 1700°C.
- 2) At 1600°C, mullite was rapidly decomposed and the amounts of β-SiC and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were increased simultaneously.
- 3) By adding alkali to kaolin, the decomposition temperature of mullite was dropped approximately 100°C, but the amount of α-SiC was increased.
- 4) The highest values of their nitritization rate and MOR were obtained at the specimen of 35 wt% metallic silicon in nitritization reaction.
- 5) It seems that increment of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase during nitritization was due to the decomposition of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> existed in carbonized kaolin.
- 6) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bonded SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite were fabricated from kaolin at relatively low temperature (1350°C).

#### 1. 서 론

최근 우수한 재료로 알려진 SiC와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 공유결합성

무기재료로서 고온에서 사용되는 구조물의 내열재료로 각광을 받고 있는 재료들이다<sup>1-4)</sup>. 특히 SiC는 내열성, 내침식성, 내마모성이 우수하고 열전도도가 크므로 근년

이 특성을 이용한 고온재료로의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

SiC 분말의 합성에는 silica 환원탄화법에 의한  $\alpha$ -SiC 합성, 금속규소의 탄화에 의한  $\beta$ -SiC 합성 등 여러가지 방법이 알려져 있다. SiC는 공유결합성이 강하여 소결성이 낮으므로 SiC만의 치밀한 소결체를 얻기가 곤란하다. 그러므로 SiC 소결에는 각종 소결 조제를 소량 첨가하므로써 소결성을 촉진시키는 방법이 많이 연구되고 있으나<sup>5-12)</sup> 고온강도, 내마모성, 내열충격성 및 내부식성이 가장 좋은 것은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결합 SiC로 알려져 있다<sup>13,14)</sup>.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결합 SiC는 SiC 분말에 적당량의 규소를 혼합하여 기압성형한 후 질소분위기하에서 1200~1450℃로 가열하여 제조하고 있다<sup>15,16)</sup>.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 에는 저온형인  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 고온형인  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 있다.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정은 거의 이론강도에 가까운 고강도의 whisker상이고  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 입자상 또는 spike상을 나타내고 있다. 그러므로 규소 분말이 질소가스와 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 생성될 때 whisker상인  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 많이 생성되면 이들이 서로 미세하게 interlocking되어 주위의 SiC 입자들을 강하게 결합시켜 강도를 나타내게 되므로<sup>17,18)</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결합 SiC 재료의 특성은 질화과정 중의 미세구조 변화와 질화 정도에 큰 영향을 받게 된다. 일반적으로 금속규소는 입자표면에 두께 3nm의 native silica film이 존재하고 있으므로<sup>19)</sup> 질화반응의 저해요인이 되고 있으나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등을 첨가시키면 액상인  $\text{FeSi}_2$ 가 생성되면서 금속 규소표면의  $\text{SiO}_2$  film을 가열 중에 SiO로 변화시키거나 휘발시켜 질화반응을 촉진시킬 수 있다<sup>21,22)</sup>. 그러나 이때 생성된 액상이 계면에 존재하게 되면 강도는 다소 저하되는 경향이 있다.

한편 질화반응에 사용된 질소가스에도 수증기, 수소 또는 산소 등의 가스가 혼합되어 있으면 질화반응에 영향을<sup>21-24)</sup> 미치게 된다. 특히 수소가스는 질화반응 초기단계에서 산소의 분압을 저하시켜<sup>24)</sup> SiO의 생성을 촉진하므로써  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 만들게 된다<sup>17-24)</sup>.

본 연구에서는 경남 산청지방의 매장량이 풍부한 kaolin을 1300~1750℃에서 환원, 탄화시킬 때 최적 탄화조건을 구명한 후 합성된 kaolin 탄화물에 금속규소를 혼합 성형하여 질소-암모니아가스 분위기에서 질화반응시켜 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 물성을 측정하므로써 매장량이 풍부한 자연산 kaolin으로부터 화학적으로 중성인 복합재료의 제조 가능성을 검토하여 보았다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 우선 kaolin을 탄화시킬 때 합성되는 구성 광물의 생성정황을 검토하므로써  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결합 SiC 소결에 사용될 SiC의 최적 합성조건을 구명한 후, 이때 합성된 SiC와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  혼합물을  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 반응결합하여 그 물성을 측정하였다.

### 2.1. 사용 원료

본 연구에서 탄화반응에 사용한 kaolin은 경남지방에서 산출된 것이며 ball-mill에서 습식으로 분쇄하여 170 mesh 통과분을 사용하였다. 이때 170 mesh상의 잔량은 약 3%이었으며 평균입경이 15.8  $\mu\text{m}$ , 최대 입경이 54  $\mu\text{m}$ 이었고 5  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 거의 없었다.

미분된 kaolin의 화학조성은  $\text{SiO}_2$ 가 48.56%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 34.34%이고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 1.58%로 비교적 적은 편이었으며 그의 불순물로는 CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  및  $\text{TiO}_2$  등이 약 3.16% 포함되어 있었다.

X-선 회절분석 결과를 보면  $\alpha$ -quartz가 소량 혼재하였으며 극소량의 feldspar group도 확인되었다.

탄소 공급원으로 사용된 carbon black은 평균입경이 0.8  $\mu\text{m}$ 이었으며 순도는 96%, ash가 0.07%, 휘발분이 4.11%이었다.

질화반응 결합에 사용된 금속규소는 순도 96.14%, 평균입경이 20  $\mu\text{m}$ 이었으며 불순물로는 SiC 0.43%, Fe 1.0%, free carbon 2.43%가 포함되어 있었다.

### 2.2. Kaolin의 탄화 및 구성 광물

탄화반응에 사용된 kaolin은 자연산 kaolin과 kaolin 중의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  성분을 제거하기 위하여 35% HCl로 75℃에서 3시간 처리한 산처리 kaolin을 사용하였으며, 또한  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 1:1로 혼합, kaolin양의 5 wt%를 첨가하여 kaolin의 탄화반응 중에 생성된 mullite의 분해온도와  $\beta$ -SiC의 합성에 미치는 영향도 검토하였다. 탄화반응의 탄소공급원으로 사용한 carbon black의 첨가량은 kaolin의 화학조성 중  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 환원반응 및 탄화물 생성에 필요한 양을 계산, 첨가하였으며 methyl alcohol 중에서 충분히 혼합한 후 약 60℃에서 완전히 건조하였다. 건조된 혼합물은 성형조제로 3% PVA 용액을 첨가하여 8×6×30 mm인 각주형으로 성형하였으며 이때 성형압은 700 kg/cm<sup>2</sup>로 하였다.

성형된 시편들은 코크스분말이 들어있는 도가니에 물고 뚜껑을 덮은 후 전기로내에서 탄화반응시켰으며, 이때 탄화반응온도는 1300℃에서 1750℃까지 50~100℃ 간격으로 하였으며, 승온속도는 4℃/min로 행하였다.

각 최고 온도에서 유지시간은 3시간으로 하였고 냉

작은 전기로내에서 자연냉각하였다.

미반응 carbon의 제거는 탄화반응된 시편을 분쇄한 후 alumina 도가니에 넣고 전기로에서 650°C, 2시간 가열하였다. 탄화반응된 시편의 온도변화에 따른 β-SiC의 합성경향과 그의 생성물들의 생성, 증가 및 감소되는 경향을 X-선 회절분석으로 비교하였다.

### 2.3. 시편 제조 및 질화반응

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 반응결합 SiC 소결체에 사용할 kaolin 탄화물로는 α-SiC보다 β-SiC의 생성이 많은 것이 필요하다고 생각되어 이 조건에 적합한 kaolin 탄화물을 택하여 사용하였다.

시료의 조합은 kaolin 탄화물에 금속규소를 무게비로 20~50 wt%의 범위에서 5 wt% 간격으로 혼합한 후 methyl alcohol 중에서 혼합한 후 건조하였다. 성형은 건조된 분말에 3%의 PVA 용액을 성형조제로 첨가한 후 5×8×30 mm인 각주형으로 하였으며 이때 성형압은 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 하였다. 질화반응은 siliconite를 발열체로 하는 관상 전기로에 alumina관을 설치하고 그 안 중심부에 시편을 놓고 열전대를 설치하였다. 시편들과 alumina관과의 접촉을 피하기 위해 alumina질 판위에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 깔고 그 위에 시편을 놓았다. 승온속도는 금속규소를 질화반응시킬 때 시편 내부의 온도가 노내의 제어된 온도보다 높아지게 되므로 질화반응온도 및 유지시간의 조절은 다음과 같이 제단 질화방법으로 행하였다. 즉, 상온에서 800°C까지는 4°C/min으로 승온한 후 30분간 유지하였으며 이후 3°C/min으로 1150°C까지 승온하여 3시간 유지하였다. 1150°C 이상 1250°C, 1300°C 및 1350°C까지는 1°C/min으로 승온하였으며 이때 각 온도에서의 유지시간은 1250°C에서 4시간, 1300°C에서 5시간 및 1350°C에서 6시간 반응시킨 후 로내에서 자연냉각하였다.

질화반응에 사용한 가스는 시중에서 판매되고 있는 고순도의 암모니아가스와 질소가스를 silica gel을 통과시켜 사용하였으며 상온에서 800°C까지는 암모니아가스를 200 ml/min로 넣은 후 800°C부터 질소가스를 100 ml/min로 추가 공급하였다. 또한 최고 반응온도에서 상온으로 냉각될 때까지도 가열할 때와 마찬가지로 혼합가스를 계속 공급하였다.

### 2.4. 물성 측정

#### 2.4.1. 기공율 및 꺾임강도

Kaolin 탄화물과 금속규소의 혼합물을 1350°C에서 질화반응시킨 후 시편의 기공율 및 부피비중 측정은 KSL-3114에 의하여, 꺾임강도는 3 point bending 방법으로

상온에서 측정하였으며 이때 span의 길이는 20 mm로 하였다. 나타낸 측정값은 시편 5개를 측정하여 그 평균값으로 하였다.

#### 2.4.2. 질화율

3 mole의 금속규소가 질소가스와 반응하여 1 mole의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 생성하면 66.7%의 무게증가가 일어나게 되므로 이 무게의 증가는 질화반응의 정도를 측정할 수 있는 척도가 될 수 있다. 본 연구에서 질화율 측정은 시편에 혼합된 규소가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 질화되었을 때 무게의 증가를 계산하여 그 결과를 나타내었다. 이때 kaolin 탄화물의 반응(무게변화)은 없는 것으로 가정하였다.

#### 2.4.3. X-선 회절분석

Kaolin 탄화물에 금속규소를 무게비로 20%에서 5% 간격으로 50%까지 혼합한 후 1350°C에서 질화반응하였을 때 kaolin 탄화물에서 구성 광물상들의 변화와, 규소 첨가량 변화에 따른 광물상들의 생성 경향 및 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 α, β상의 변화 등을 X-선 회절분석으로 확인한 후 각 광물상들의 평균 peak intensity 높이를 비교하여 보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Kaolin의 탄화

#### 3.1.1. Raw kaolin의 탄화

Raw kaolin에 carbon black을 혼합하여 1300~1750°C에서 탄화반응시킨 후 X-선 회절분석을 행하여 탄화반응 온도변화에 따른 광물상들의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 결과를 보면 1300°C에서는 mullite가 주광물로 나타나며 이외에 α-cristobalite도 나타나고 있다. 1400°C에서는 1300°C에서 존재하였던 α-cristobalite가 없어지고 mullite peak만이 크게 증가하였다. 이는 mullite와의 SiO<sub>2</sub> 성분이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 및 K<sub>2</sub>O 등 불순물과 반응하여 glass상으로 되었기 때문이라 생각된다. 1500°C에서도 mullite는 크게 증가하고 있었으나 β-SiC (111)면의 peak가 2θ 35.5°에서 나타나기 시작하였다. 1600°C가 되면 1500°C에서 크게 증가하였던 mullite는 급격히 감소되고 β-SiC가 크게 증가하고 있으며 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>(27H)도 생성되고 있다. 그러나 확인이 곤란한 peak도 2θ 19.2°, 45.2°에서 나타나고 있다. 1650°C에서 mullite는 거의 분해되어 없어지고 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 크게 감소되었으며 β-SiC와 Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>(27H) 및 미지의 peak만이 크게 증가하고 있다.

1700°C가 되면 β-SiC는 계속 크게 증가하고 있으며 Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>는 27H type에서 B type으로 변하고 있다. 1750

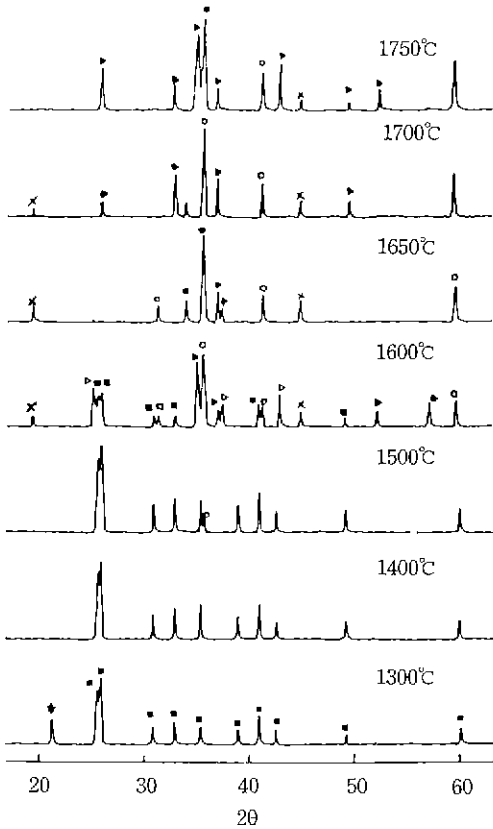


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw kaolin and carbon black mixture, heated at 1300~1750°C (○: β-SiC, ■: mullite, □: Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> (27H), △: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ×: unknown, ▲: Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> (B), \*: α-cristobalite).

°에서 β-SiC는 계속 증가하고 있으나 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>(B)가 크게 감소하면서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다시 생성되고 있다.

3.1.2. Kaolin 탄화에 미치는 산처리의 영향

Kaolin을 HCl로 처리하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제거하고 1700~1750°C에서 탄화반응시켰을 때 생성광물상의 변화를 raw kaolin 탄화물과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 1700°C에서는 raw kaolin 탄화물의 경우 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-SiC가 생성되지 않았으나 산처리 kaolin에서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-SiC가 생성되고 있으며 β-SiC는 다소 감소하고 있다. 1750°C에서도 β-SiC는 계속 감소되고 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 완전히 소멸되었으나 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-SiC는 계속 증가되고 있다. 즉 산처리 kaolin이 탄화될 때 β-SiC는 감소되면서 α-SiC가 생성되었으며 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 분해되었다. 또한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 크게 증가되는 것으로 보아 탄화반응온도가 낮아지는 것으로 생각된다.

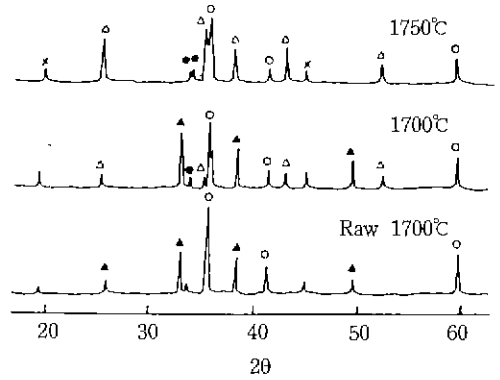


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of acid treated kaolin and carbon black mixture, heated at 1700~1750°C (○: β-SiC, ●: α-SiC, △: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ×: unknown, ▲: Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> (B)).

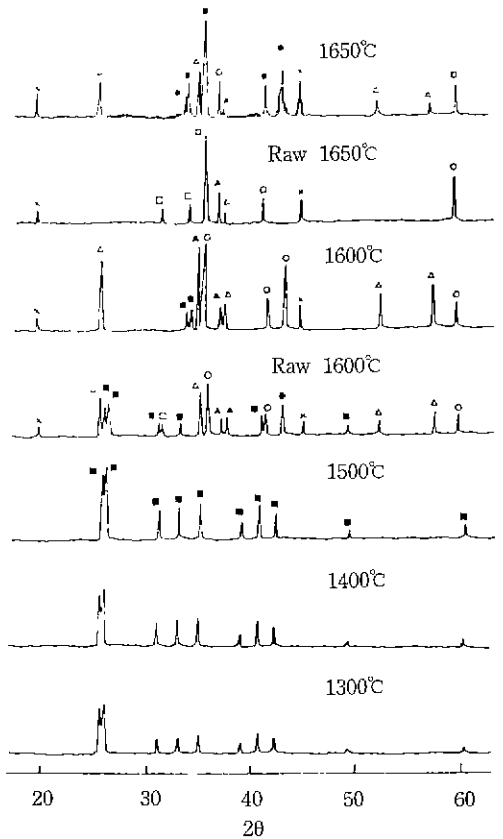


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of alkali added kaolin, heated at 1300~1650°C (○: β-SiC, ●: α-SiC, ■: mullite, △: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ×: unknown).

3.1.3. Kaolin 탄화에 미치는 alkali의 영향

Raw kaolin의 탄화반응에서 mullite는 반응 온도상승에 따라 1500°C까지 계속 증가한 후 1600°C부터 분해되기 시작했다. 이때 mullite가 분해되면서 β-SiC의 양은 크게 증가되며 또한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>도 동시에 생성되고 있었다. 그러므로 mullite를 보다 저온에서 분해시키므로써 저온에서의 β-SiC 합성을 촉진할 목적으로 kaolin에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합하여 탄화반응시킨 후 X-선 회절 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 mullite는 1500°C까지 증가한 후 1600°C로 되면 완전히 분해되고 β-SiC, α-SiC가 공존하며 일부 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 생성되고 있다. 1650°C로 되면 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 급격히 감소되며 α-SiC가 증가되고 있다. 즉 kaolin에 alkali를 첨가함으로써 mullite의 분해온도가 약 100°C 저하되었으며 또한 SiC의 고온형이 나타나게 된 것은 alkali 첨가로 인하여 고온에서 액상생성이 촉진되었기 때문이라 생각된다.

3.2. 질화반응

3.2.1. 기공율, 부피비중 및 쪼임강도

Kaolin 탄화물과 금속규소의 혼합물을 1350°C에서 질화반응 소결하였을 때 금속규소의 첨가량 변화에 따른 소결성의 변화를 확인하기 위하여 기공율, 부피비중 및 쪼임강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4 및 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 금속규소의 첨가량이 35 wt%일 때

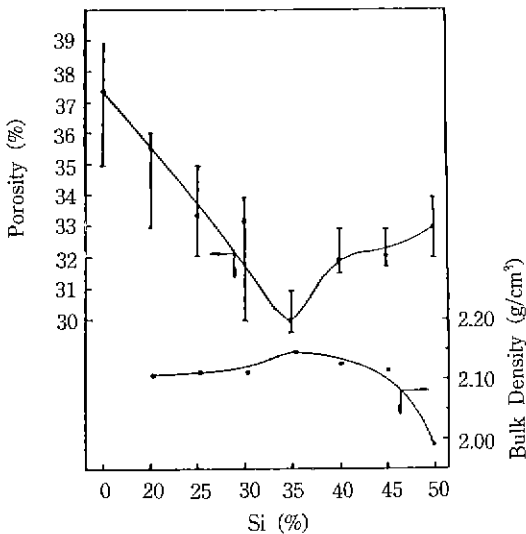


Fig. 4. Porosity and bulk density curves for the nitrified specimens.

기공율은 가장 낮고 부피비중은 가장 크게 나타나고 있으나 첨가량이 더 증가하게 되면 기공율이 다시 증가하고 부피비중은 감소하고 있다

또한 Fig. 5에서 보면 금속규소의 첨가량이 35 wt%일 때 477 kg/cm<sup>2</sup>의 가장 높은 강도를 나타낸 후 그 이상 첨가량이 증가되면 강도는 낮아지고 있다.

이를 Fig. 4의 결과와 비교하여 보면 금속규소 0~35 wt%의 첨가범위에서 규소량이 적을수록 기공율이 크고 쪼임강도가 낮은 것은 규소의 함량이 적을 경우 질화반응시에 생성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 양이 kaolin 탄화물의 양에 비해 상대적으로 적으므로 입자간의 결합력이 약하기 때문이라 생각된다. 규소의 첨가량이 35 wt% 이상인 범위에서는 시편 표면부에서 규소의 질화반응이 급격히 일어나 시편내부에서의 질화반응을 억제하게 되므로 기공율은 증가하고 강도는 낮아지는 것으로 생각된다.

3.2.2. 질화율

Kaolin 탄화물에 금속규소를 20~50 wt%까지 첨가, 1350°C에서 질화반응시킨 후 금속규소가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 질화되었을 때 무게의 증가를 계산하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 금속규소의 첨가량 변화에 따른 질화율의 변화를 보면 금속규소의 첨가량이 0~35 wt% 범위에서는 금속규소의 첨가량 증가에 따라 질화율도 증가하여 규소 35 wt%일 때 100%로 되나 그 이상에서는 반대로 감소하고 있다. 이는 Fig. 5의 쪼임강도의 경향과 일치하고 있으며 질화율 역시 규소량이 35 wt% 이상이 되면 시편 표면부에서 질화반응이 급격히 일어나 시편내부의 질화반응을 억제하는 것으로 생각된다.

즉 금속규소의 첨가량이 증가하게 되면 시편표면부에

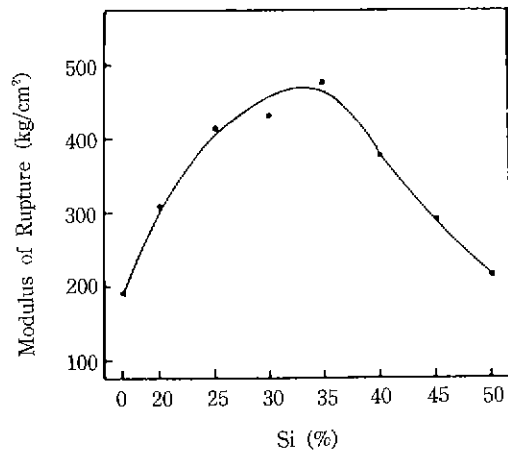


Fig. 5. MOR of the nitrified specimens.

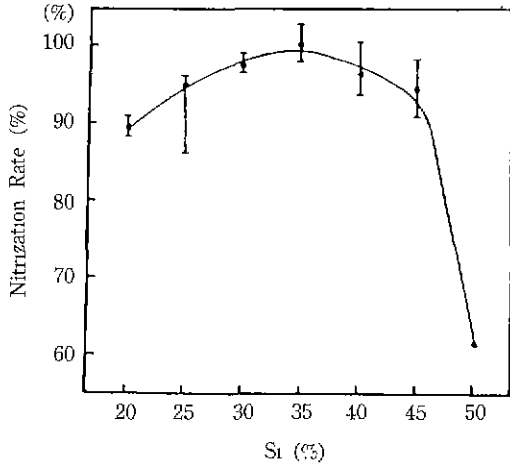


Fig. 6. Variation of nitrization rate for the specimens at 1350°C which composed of carbonized kaolin and metallic silicon.

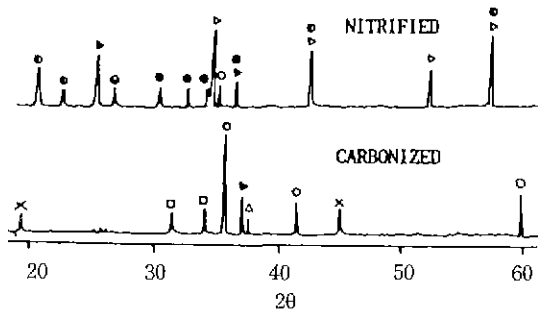


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of carbonized kaolin at 1650°C and its nitrified specimen at 1350°C (○:  $\beta$ -SiC, □:  $Al_4SiC_4$  (27H),  $\Delta$ :  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , ×: unknown,  $\blacktriangle$ :  $Al_4SiC_4$  (B),  $\bullet$ :  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ,  $\odot$ :  $\beta$ - $Si_3N_4$ ).

서 질화반응이 급격하게 일어나 이들이 서로 연결되어 Si나 N<sub>2</sub>의 확산이 어려워지므로 내부에서의 반응이 억제되기 때문이다<sup>20</sup>. 반면 규소의 양이 적을 경우에는 kaolin 탄화물량이 상대적으로 많아지게 되므로 규소입자 주위의 kaolin 탄화물입자들이 규소의 질화반응을 억제하게 되므로 질화율이 낮아진다고 생각된다.

질화반응 시편들 중에는 질화율이 100% 이상인 것들도 있었다. 이를 확인하기 위하여 kaolin 탄화물만을 질화반응시킨 것과 질화반응을 시키지 않은 kaolin 탄화물의 X-선 회절분석결과를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다.

이 결과를 보면 질화반응 과정에서 kaolin 탄화물 중의  $Al_4SiC_4$ 가 분해되어  $\alpha$ - $Si_3N_4$ 와  $Al_2O_3$ 를 생성하고 있었으며 따라서 질화율이 100% 이상으로 나타날 수 있음을

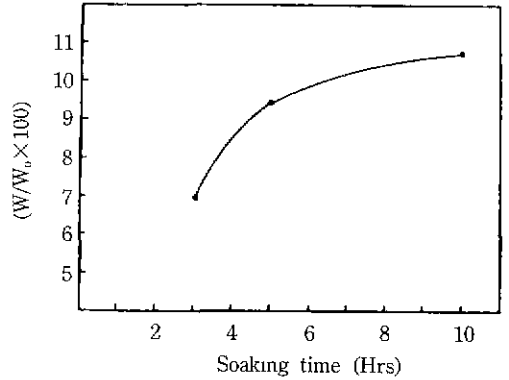


Fig. 8. Time dependence of oxidation resistance for the nitrified specimens.

확인하였다.

### 3.2.3. 산화 저항성

Kaolin 탄화물에 금속규소를 혼합하여 질화반응시킨 시료 중 기공율이 낮고 강도 및 질화율이 가장 높은 시편 (kaolin 탄화물 65%, 규소 35%)에 대하여 1000°C, 상압의 수증기분위기하에서 유지시간 변화에 따른 중량변화로 내산화성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보면 처음 5시간 동안에 산화가 급격히 일어난 후 산화속도가 현저히 감소되고 있다. 이는 시편 표면층에 산화층이 먼저 형성되어 이 산화물층이 내부의 산화속도를 억제하기 때문이라 생각된다.

### 3.2.4. 구성 광물상의 변화

Kaolin 탄화물에 금속규소를 혼합하여 1350°C에서 질화반응 소결한 시편들의 금속규소 첨가량의 변화에 따른 광물상 변화를 X-선 회절분석으로 비교하여 Fig. 9에, 또한  $Si_3N_4$ 의  $\alpha$ ,  $\beta$ 상의 변화 및 미반응 규소량의 변화를 Fig. 10에 각각 나타내었다.

Fig. 9 및 10에서 보면 규소량이 40 wt%까지는  $\alpha$ - $Si_3N_4$ 가 증가하고 있으나 45 wt%부터 서서히 감소하였고,  $\beta$ - $Si_3N_4$ 는 규소의 양이 20 wt%일 때 소량 생성되었으나 첨가량이 증가하면 계속 감소되고 있다.  $\beta$ - $Si_3N_4$ 는 일반적으로 액상이 존재할 때 용이하게 생성, 성장하며 또한  $\beta$ - $Si_3N_4$  결정내에  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 가 분산되면서  $\beta$ - $Si_3N_4$ 는 더욱 안정하게 된다는 보고도 있다<sup>25,26</sup>.

본 연구에서 규소의 양이 증가할 때  $\beta$ - $Si_3N_4$ 의 양과  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 의 양이 감소하는 것은 액상을 생성할 수 있는 불순성분의 양은 한정되어 있을 뿐 아니라 규소의 첨가량이 계속 증가하게 되어 결국 액상의 양은 상대적으로 감소될 것이며 따라서  $\beta$ - $Si_3N_4$ 의 양도 감소되는 것으로 생각된다.  $Si_2ON_2$ 는 소량 생성되었으나 규소의 양이 증

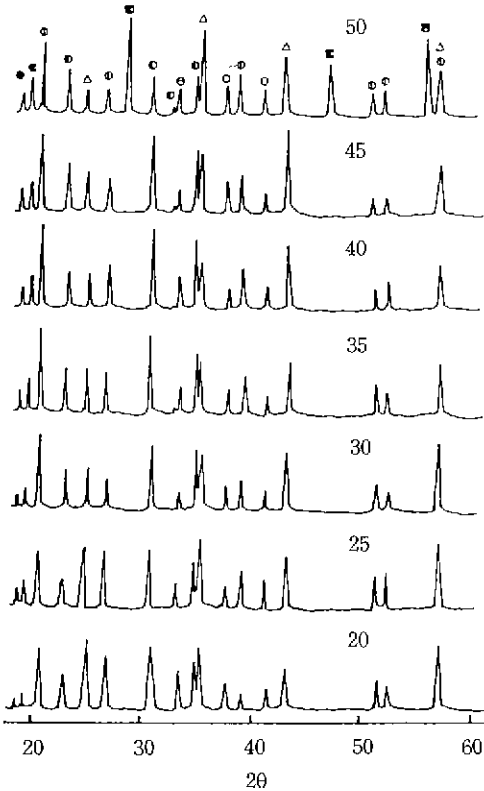


Fig. 9. Variation of synthesized minerals for the nitrified specimens.  
 ○: β-SiC, ●: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, △: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ⊠: Si, ⊙: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ⊗: Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>

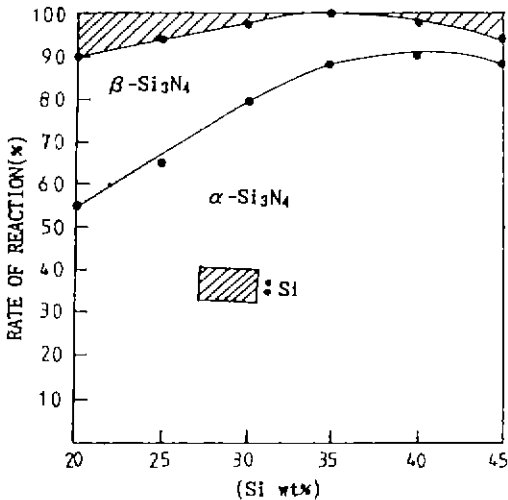


Fig. 10. Variation of α and β Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for the nitrified specimens(Nitrization temperature: 1350°C).

가함에 따라 대체적으로 증가하는 경향이 있다. 또한 β-sialon은 규소 25 wt%일 때 소량 확인되었으나 Fig. 10에 나타내지 못할 정도이었다.

Kaolin 탄화물 중에 많이 존재하였던 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 Fig. 6의 질화물에서도 확인된 것처럼 규소 20 wt%일 때부터 완전히 분해되어 없어졌으며 이 분해로 생성되었다고 생각되는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 규소의 첨가량이 증가할수록 계속 감소하고 있다.

또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 일부는 규소 25~30 wt%에서 소량 생성된 β-sialon에 흡수되었다고 생각된다.

#### 4. 결 론

Raw kaolin, 산처리 kaolin 및 alkali 첨가 kaolin에 carbon black을 혼합하고 1300~1750°C에서 탄화반응시켰을 때의 결과를 1)~5)에, 1650°C에서 탄화시킨 kaolin 탄화물에 금속규소를 혼합한 후 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 성형, 암모니아와 질소의 혼합가스분위기하에서 1350°C로 질화반응시킨 결과를 6)~9)에 나타내었다.

1) mullite는 1300°C에서 이미 생성되었으며 반응온도 상승에 따라 크게 증가한 후 1600°C에서 급격히 감소되면서 α-SiC와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증가시켰으며 이때 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>(27H)도 생성되고 있다.

2) β-SiC는 1500°C에서 생성되기 시작하였으며 1600°C까지는 크게 증가하였으나 그 이상 1750°C까지는 완만한 증가를 나타내고 있었다.

3) Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 1600°C에서 생성되기 시작하여 반응온도 상승에 따라 크게 증가한 후 1750°C에서 거의 없어졌다. Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 27H type에서 B type으로의 전이가 일어나고 있었다.

4) 산처리된 kaolin의 탄화반응에서는 β-SiC의 생성이 적고 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증가하는 경향이 있었다.

5) kaolin에 alkali를 첨가하므로써 mullite의 분해온도를 약 100°C 저하시킬 수 있었으나 α-SiC가 증가하고 있었다.

6) 첨가된 규소의 양이 35 wt%일 때 꺾임강도 477 kg/cm<sup>2</sup>로 가장 양호한 특성을 나타내었다.

7) 질화반응율도 규소 35 wt% 첨가 때 가장 높으며(100%) 그 이상 첨가되면 오히려 감소하고 있다.

8) Kaolin 탄화물 중에 존재하였던 Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>는 분해되면서 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성하였다.

9) 산화저항성을 살펴보면 처음 5시간 동안에 산화가 크게 일어났으나(약 9.5% 무게증가) 그 이상으로 되면 산화속도가 크게 감소하고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCE

1. Stephen C. Danforth and Hare H. Richman, "Strength and Fracture Toughness of Reaction-Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *Ceram. Bull.*, **62**(4), 501-504 (1983).
2. John A. Mangels and Gerald J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride," *ibid.*, **58**(12), 1216-1218 (1980).
3. John A. Mangels, "Effect of Rate controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *ibid.*, **60**(6), 613-617 (1981).
4. A.J. Moulson, "Review: Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
5. Svante PROCHAZKA etc. "Strength of Boron-Doped, Hot-Pressed Silicon Carbide," *Ceramic Bulletin.*, **52**(12), 885-891 (1973).
6. Hidehiko TANAKA etc "Strength of Hot-Pressed SiC by the Silicon Carbide," *Ceramic Bulletin.*, **52**(12), 885-891 (1973).
7. J.M. BIND and J.V. BIGGERS, "Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 304-306 (1975).
8. Willam B. HILLIG etc "Silicon/Silicon Carbide Composites," *Ceramic Bulletin.*, **54**(12), 1054-1056 (1975).
9. Teizo HASE etc. "Sinterability of Submicron SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black under Presence of Al Additives," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **87**(11), 576-582 (1979).
10. Teizo HASE etc. "Initial stage Sintering of  $\beta$ -SiC with Concurrent Boron and Carbon Additions," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **88**(5), 258-264 (1980).
11. KAWAGUCHI etc. "The Property of Fine  $\beta$ -SiC Powder," *Refractories*, **35**(6), 319-321 (1983).
12. W. BOCKER etc. "The Influence of Boron and Carbon Additives on the Microstructure of Sintered Alpha Silicon Carbide," *Powder metallurgy International*, **10**(2), 87-89 (1978).
13. J.T. Konyenburg and J. Larr, "Silicon Carbide-A New Materials the Blast Furnace Stack," *Iron Steel Enger.*, (6), 57-60 (1976).
14. R.H. Herron and K.A. Babb, "Refractories for the Blastfurnace Bosh," *Cerm. Bull.*, **54**(7), 654-656 (1975).
15. V.K. Kazakov, "Refractory Materials Based on Silicon Carbide and Nonmetallic Nitrides," Silicon Carbide by I.N. Frantsevich, 83-93 (1970).
16. L.M. Malteva, M.L. Blyustein, D.I. Amel'kovich, N.I. Krastkins, M.S. Prafelid, "Silicon Nitride Bound Carborundum Refractories for Side Linings of Aluminum Electolyzer," *ibid.*, 106-112.
17. P. Longland, A.J. Moulson, "The Growth of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  accompanying the Nitriding of Silicon Powder Compacts." *J. Mater. Sci.*, **13**(10), 2279-2280 (1978).
18. N.L. Parr, E.R.W. May, "The Technology and Engineering Application of Reaction-Bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *Proc. Brit Ceram. Soc.*, **7**, 81-93 (1967).
19. Malcome E. Washburn, Robert W. Love, "A Silicon Carbide Refractory with a Complex Nitride Bond Containing Silicon Oxynitride." *Bull Amer Ceram. Soc.*, **104**, pp. 640-644 (1957).
20. W.M. Dawson, A.J. Moulson, "The Combined Effect of Fe and  $\text{H}_2$  on the Kinetics of Silicon Nitridation," *J. Mater. Sci.*, **13**(10), 2289-2290 (1978).
21. H. Denisbgovic, F.L. Riley, "The influence of Iron and Hydrogen in the Nitridation of Silicon," *J. Mater. Sci.*, **14**(5), 1265-1268 (1979).
22. J.A. Mangels, "Effect of  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  Nitriding Atmosphere on the Properties of Reaction Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**(5), 1265-1268 (1979).
23. M.W. Lindly, D.P. Elias, B.F. Johns, K.C. Pitman, "The Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength, Structure and Composition of Reaction-Sintered Silicon Nitride," *ibid.*, **14**(1), 70-85 (1979).
24. A. Atkinson. A.J. Moulson, E.W. Roberts. "Nitridation of High-Purity Silicon," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, 225-227 (1976).
25. G.R. Terwilliger and F.F. Lange, "Pressureless Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Mater. Sci.*, **10**, 1169-1174 (1975).
26. D.J. Rowcliffe and P.J. Jorgensen, "Sintering of Silicon Nitride," Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, 191-196 (1977).