

김천규석 으로부터 α -Sialon의 합성

이홍림 · 서원선 · 조덕호* · 이경원*
연세대학교 요업공학과, *국립 공업시험원
(1987년 7월 11일 접수)

Synthesis of α -Sialon from Kimcheon Quartzite

Hong-Lim Lee, Won-Seon Seo, *Duk-Ho Cho and *Kyung-Won Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*National Industrial Research Institute

(Received July 11, 1987)

요 약

김천규석으로 부터 합성한 질화규소와 Toshiba제 질화규소를 출발원료로 하여 여기에 AlN과 Y_2O_3 를 여러 가지 조성으로 혼합하고 이것을 $1800^\circ C$ 에서 2시간 동안 N_2 분위기에서 상압소결하여 Y- α -Sialon 세라믹스를 합성하였으며 이 α -Sialon 세라믹스에 대하여 상분석, 기계적성질, 미세구조에 관하여 연구 관찰하였다. 이 α -Sialon 세라믹스의 기계적 성질은 일반식 $Y_X(Si_{12-4.5X}, Al_{4.5X})(O_{1.5X}, N_{16-1.5X})$ 의 X값이 0.4~0.6인 범위에서 가장 우수하였다.

또한 시판되고 있는 Toshiba제 질화규소로부터 꼭 같은 방법으로 Y- α -Sialon을 제조하여 물성을 측정하고 비교하였다.

ABSTRACT

Silicon nitride powder synthesized from Kimcheon quartzite and commercial reagents, AlN and Y_2O_3 powders were used to prepare the partially and fully stabilized Y- α -Sialon ceramics by the pressureless sintering at $1800^\circ C$ for 2 hours in N_2 atmosphere.

Good mechanical properties of the prepared Y- α -Sialon ceramics were found over 0.4~0.6 of the Yttrium solubility range, X, in the equation $Y_X(Si_{12-4.5X}, Al_{4.5X})(O_{1.5X}, N_{16-1.5X})$.

The properties of these prepared Y- α -Sialon ceramics were compared with those prepared in the same way from a commercial Toshiba Si_3N_4 powder.

1. 서 론

Sialon은 종래부터 엔지니어링세라믹스의 대표적인 재료로 주목받은 질화규소, 탄화규소 등과 함께 기계 구조용 부품으로서의 응용이 기대되어온 소재이며, 연

구개발도 활발히 진행되어 일부 실용화되고 있다.^{1,2)}

Sialon은 Si-Al-O-N계로 여러가지 화합물군의 총칭이며, 결정구조에 따라 α 형과 β 형의 두 종류가 있는데³⁾, 이중 α -Sialon은 1977년 Mitomo 등⁴⁾이 Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 계의 소결에 관한 연구과정에서 발견되

었다.

α -Sialon은 β -Sialon에 비하여 기계적물성, 내열충격성, 화학적안정성 및 전기전도도 등이 우수하여 기능재료나 구조재료로서의 응용이 기대되고 있다.⁵⁻⁶⁾ α -Sialon은 전기음성도가 1.0~1.3인 Li, Mg, Ca, Y 혹은 La, Ce를 제외한 lanthanide 금속이 α -Si₃N₄ 단위포 중에 위치한 2개의 격자간 틈새자리(interstitial site)에 침입고용하고 전기적으로 중성을 유지하기 위하여 Si 위치에 원자가가 낮은 금속이 치환고용함으로써 형성된다.⁷⁻⁸⁾

본 연구에서는 국내에서 우수한 품질로 인정받고 있는 김천규석으로부터 합성한 질화규소⁹⁻¹⁰⁾와 시판되고 있는 Toshiba제 α -Si₃N₄에 Y₂O₃, AlN을 혼합하여 상압소결함으로써 Y- α -Sialon을 제조하고 이 소결체에 대하여 상변화, 기계적성질, 미세구조 등을 관찰하여 비교하고 국산 천연원료의 고온구조재료로서의 이용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 출발원료 및 조성

2.1.1 원료분말

국산 천연원료인 김천규석으로부터 합성한 질화규소 분말⁹⁻¹⁰⁾ 및 Toshiba제 질화규소분말의 특성을 Table 1에 나타내었다.

함께 혼합한 Y₂O₃ 분말(sigma제)의 순도는 99.9%이며, AlN(H.C. Starck사, Agrade)은 평균지름 1.0 μ m인 것을 사용하였다.

2.1.2 시편제조

Yttrium을 고용한 α -Sialon(Y- α -Sialon)을 제조하기 위하여 Y₂O₃와 AlN의 고용비가 1:9 일때 다음과 같은 식에 의해서 Y- α -Sialon을 제조하였다.

$$(4 - 1.5X) Si_3N_4 + \frac{X}{2} (Y_2O_3 + 9AlN) = Y_X (Si_{12-4.5X}, Al_{4.5X}) (O_{1.5X}, N_{36-1.5X})$$

시편의 조성은 yttrium의 고용량(X)이 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5가 되도록 7가지 조성을 선택하였

Table 1. Properties of Si₃N₄ Powder Prepared from Kimcheon Quartzite.

Article	$\alpha/(\alpha+\beta)$ (%)	Surface Area(m ² /g)	Density (g/cm ³)	Average Size(μ m)
Synthesized Si ₃ N ₄	95	4.5	3.14	1.0
Toshiba Si ₃ N ₄	100	8.0	3.14	0.5

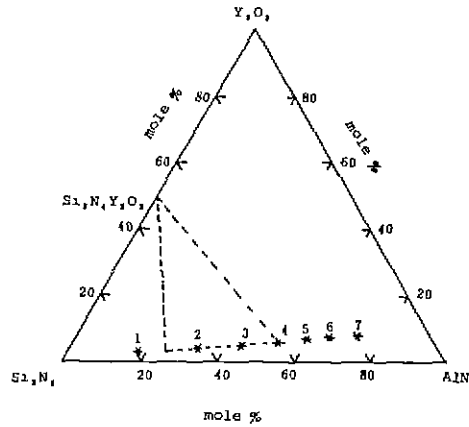


Fig. 1. Composition diagram of α -Sialon on Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ System.

고 각 조성에 대한 Si₃N₄, Y₂O₃, AlN의 혼합 mole %와 그에 따라 생성되는 Y- α -Sialon의 일반식을 Table 2에 나타내었으며 각 조성을 Si₃N₄-Y₂O₃-AlN계 상태도인 Fig. 1에 나타내었다.

이와같이 김천규석으로부터 합성한 질화규소와 Toshiba제 질화규소에 Y₂O₃와 AlN을 Table 2에 나타낸 7가지 조성으로 혼합한 후 폴리에틸렌제 용기에 넣고 고온도 알루미늄나 불과 함께 isopropanol을 용매로 36시간 습식 불밀링하였다. 불밀링 후 건조한 분말을 지름 40 mm 원형 몰드에 넣고, 800 kg/cm²의 압력으로 전식가압 성형후 20,000 psi의 압력으로 isostatic pressing하여 지름 37 mm, 두께 5 mm의 소결용 시편을 제작하였다.

준비된 시편은 고온에서 열분해를 방지하기 위하여 Si₃N₄ 분말에 싸서 packing powder법으로 소결하였다. 시편을 BN powder로 내장한 흑연용기 속에 넣고 승온속도 25°C/min, N₂ 가스를 50 cm³/min으로 흘려 보

Table 2. Composition of Specimens

No.	X	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	AlN	General Formula
1	0.2	78.7	2.1	19.2	Y _{0.2} (Si _{11.1} Al _{0.9})(O _{0.3} N _{35.7})
2	0.4	63.0	3.7	33.3	Y _{0.4} (Si _{10.2} Al _{1.8})(O _{0.6} N _{35.4})
3	0.6	50.8	4.9	44.3	Y _{0.6} (Si _{9.3} Al _{2.7})(O _{0.9} N _{35.1})
4	0.8	41.2	5.9	52.9	Y _{0.8} (Si _{8.4} Al _{3.6})(O _{1.2} N _{34.8})
5	1.0	33.3	6.7	60.0	Y _{1.0} (Si _{7.5} Al _{4.5})(O _{1.5} N _{34.5})
6	1.2	26.8	7.3	65.9	Y _{1.2} (Si _{6.6} Al _{5.4})(O _{1.8} N _{34.2})
7	1.5	18.9	8.1	73.0	Y _{1.5} (Si _{5.75} Al _{6.75})(O _{2.25} N _{33.75})

(unit : mole %)

내면서 1800°C에서 2시간 동안 상압소결 하였다.

2.2 분석 및 측정

2.2.1 상분석

SiC 연마지로 반응생성물의 겉표면을 제거한 뒤 알루미늄 유발에서 분쇄하여 미세한 분말을 만들어, X선 회절분석장치(처리조건: Ni-filtered Cu-K α radiation 30 Kv, 15 mA)를 사용하여 분석하였다. α 와 β -Sialon의 비율은 Gazzara와 Messier의 방법에⁹⁾ 의하여 구하였다.

2.2.2 단위 격자 부피 (Cell Volume)

X선 회절분석 결과에서 얻은 peak중 (102), (210) (321), (322) 면의 2 θ 값에서 d값을 구한 후 hexagonal에 대한 plane spacing 식¹⁰⁾에

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

대입하여 격자정수 a와 c값을 계산한 다음 hexagonal volume을 나타내는 다음식에

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

대입하여 단위격자 부피를 구하였다.

2.2.3 밀도 및 수축율

소결체의 밀도는 KS L3114 (내화벽돌의 겉보기기공율, 흡수율 및 비중측정방법)에 따라 측정하였고 상대 밀도는 부피밀도와 이론밀도와의 백분율로 정하였으며 측정값은 각각 5회 반복하여 측정한 후 평균값으로 하였다. 수축율은 소결전후의 시편치름을 비니어켈리 퍼스로 측정하여 계산하였다.

2.2.4 꺾임강도

소결된 시편을 MX-833 (주식회사 MARUTO)을 사용하여 diamond wheel #140, #1000의 순으로 연마한 후, 연마방향으로 절단하여 각 모서리를 45°각도로 가공하였다. 준비된 시편은 Instron (Model 4204, Instron Japan사)을 사용하여 500 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 3점 꺾임강도를 계산하였다.¹⁵⁾

2.2.5 경도 및 파괴인성

시편을 SiC 연마지로 # 800, # 1000, # 1200의 순으로 연마한 후에 diamond paste를 사용하여 다시 충분히 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 Vickers 경도시험기로 10 kg의 하중으로 압입 (indentation)하여 경도와 파괴인성값을 측정하였다.

파괴인성값은 다음식¹⁶⁾에 의하여 계산하였다.

$$K_{IC} \phi / H\sqrt{a} = 0.15 K(c/a)^{3/2}$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성

a : half diagonal of vickers identer

H : 경도

c : 압입 후의 균열의 길이

K는 3.2

ϕ : 억제상수

2.2.6 미세구조

꺾임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 플루오르산과 질산의 혼합용액에서 5분간 etching하여 초음파 세척기로 세척한 다음 주사전자 현미경으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 α -Sialon의 생성 및 상분석

질화규소는 α 와 β 2개의 동질이상 (polymorphic form)을 가지고 있으며¹⁷⁾, 저온형 α 에서 고온안정형인 β 로의 전이는 monotropic 전이로 알려져 있고, 그 온도는 1300~1500°C이다. 1500°C 이상에서 α -Si₃N₄의 고용체인 α -Sialon을 제외하고는 모두 β 형으로 존재하게 된다.¹²⁾

α -Sialon은 α -Si₃N₄ 구조 중의 격자간 틈새자리 (interstitial site)에 전기음성도가 1.0~1.3인 Y, Ca, Mg, Li 및 lanthanide 금속이 침입형 고용을 하여 구조가 안정하게 되고, 전기적 중성을 유지하기 위하여 Si 위치에 원자가가 낮은 Al과 같은 금속이 치환형 고용을 하여 생성된다.¹⁸⁾ 본 실험에서는 Y- α -sialon을 합성하기 위하여 김천규석으로부터 합성한 질화규소와 Toshiba계 질화규소에 Y₂O₃와 AlN을 Table 2의 조성으로 혼합하여, 1800°C에서 2시간 동안 N₂분위기 하에서 상압소결한 시편의 X선 회절분석 결과를 Fig. 2에 그리고 Toshiba계 질화규소를 사용한 경우를 Fig. 3에 나타내었다.

합성 질화규소를 사용한 경우 X값이 0.2에서 0.4로 증가함에 따라 α -Sialon의 생성량은 급격히 증가하였고 β -Si₃N₄의 양은 감소하였다. X값이 0.6, 0.8로 커짐에 따라 X=0.2의 조성에서 보였던 β -Si₃N₄는 AlN과 불발링메 오염된 1wt% 정도의 Al₂O₃가 함께 반응하여 Z값이 1보다 작은 β -Sialon으로 되면서 생성량이 감소하였다.

Toshiba계 질화규소를 사용한 경우도 전체적으로 합성질화규소를 사용한 경우와 유사하였으나 X=0.2의 조성에서 β -Si₃N₄의 생성량이 많았으며 X=0.8 이상의 조성에서 mellilite 결정 (Si₃N₄·Y₂O₃)이 생성되어 전체적으로 α -Sialon을 생성하는 X의 범위가 비교적 적게 나타났다. 이것은 Toshiba계 질화규소 분말이 미세하여 소결이 빨리 진행되어 α -Sialon이 빨리

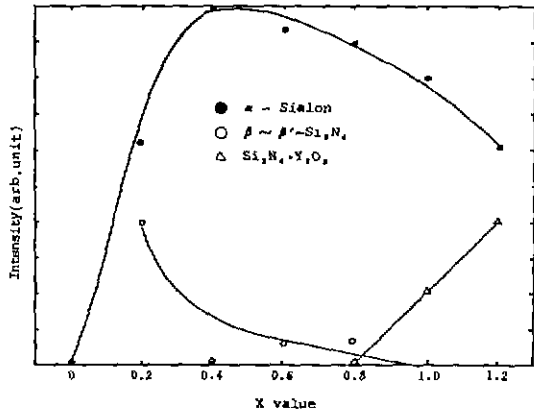


Fig. 2. Phase change of α -Sialon ceramics prepared from synthesized Si_3N_4 as a function of X value.

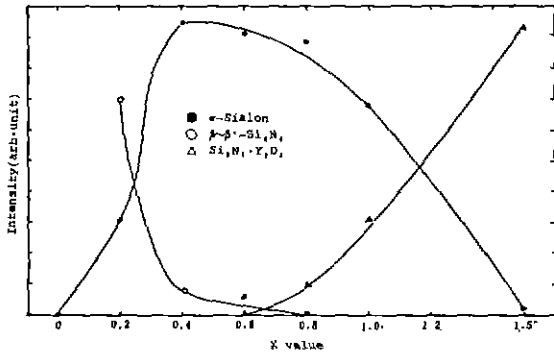


Fig. 3. Phase change of α -Sialon ceramics prepared from Toshiba Si_3N_4 as a function of X value

리 합성되었으며, 생성된 α -Sialon은 1800°C의 고온에서 서서히 분해^{16), 21)}하였기 때문인 것으로 생각된다. 반면, 출발원료 중에 소량의 불순물이 존재하였던 합성질화규소⁹⁾의 경우, CaO, MgO의 금속불순물이 고용됨에 따라 α -Sialon 생성범위가 넓어진 것으로 생각된다.

3.2 단위 격자 부피의 변화

β -Sialon은 질화규소에 α - Al_2O_3 가 고용됨에 따라 단위 격자 거리 (unit cell dimension)가 커진다고 알려져 있다.²²⁾ α -Sialon도 금속 양이온의 침입형 고용과 더불어 Si 위치에 Al이, N의 위치에 O가 치환형 고용을 하므로 격자정수가 증가한다.²³⁾ X값이 큰 조성일수록, AlN의 첨가량이 많고, 고용량 또한 증가하므로 격자정수는 계속 증가할 것이다.

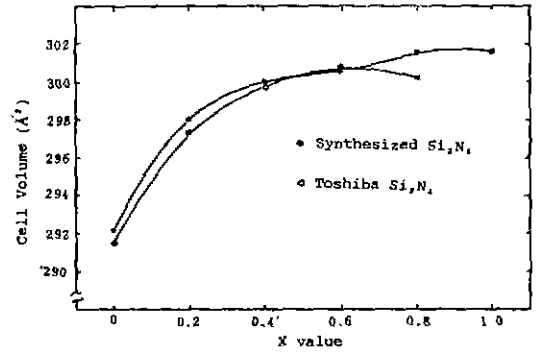


Fig. 4. Cell volume of α -Sialon ceramics as a function of a X value

그러나 G. Petzow²⁴⁾ 등은 1700°C 또는 1750°C의 경우 X=0.8의 조성 부근에서 고용의 한계를 밝힌 바 있다. 1800°C에서 실험한 본 실험의 경우에도 Fig 4에 나타낸 바와 같이 X=0.8의 조성 부근에서 격자정수의 큰 변화는 없었으므로 단위 격자의 부피도 커다란 변화가 없었다. 특히, Toshiba제 질화규소를 사용한 경우 X=0.8의 조성에서 yttrium의 고용이 한계에 도달하고 과잉의 yttrium과 Si_3N_4 가 반응하여 mellilite 결정 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)을 생성¹⁹⁻²⁰⁾함으로써 단위 격자부피의 변화는 없었다.

그리고 합성 질화규소를 사용한 경우, X=1.0의 조성에서 격자부피의 완만한 증가를 보였는데, 이것은 X선 상분석 결과에서 mellilite 결정 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)이 X값이 큰 조성에서 생성한 것과 잘 일치하고 있다.

3.3 상대밀도 및 수축율의 변화

전술한 바와같이 α -Sialon은 α - Si_3N_4 구조에 전기 음성도가 1.0~1.3인 Ca, Mg, Y, Nd, Er 등의 여러 금속을 고용할 수 있으며 고용 금속에 따라 그 특성은 다양하다. Mitoma 등⁹⁾은 Nd와 Er와 같은 중금속을 고용한 경우 강도는 크나 파괴인성이 작고, Ca와 Mg는 강도가 작다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 고용금속을 yttrium으로 선택하였으며 Y_2O_3 는 액상 생성온도가 높고, 불순물이 비교적 많은 원료에도 효과가 좋은 것으로 알려져 있다.²⁵⁻²⁶⁾

Fig. 5와 6은 합성 질화규소와 Toshiba제 질화규소를 사용하여, 1800°C, N_2 분위기하에서 2시간 동안 상압소결한 소결체의 상대밀도와 선수축율을 나타낸 것이다. 어느 것이나 모두 고용량이 적은 X=0.2의 조성에서는 Y_2O_3 성분의 혼합에 의해서 생성되는 액상상의 부족으로 인하여 낮은 선수축율과 상대밀도를 나타내었으며 합성질화규소를 사용한 경우 X값이 증

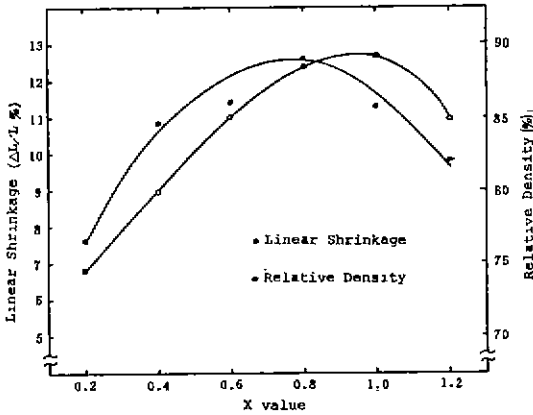


Fig. 5. Linear shrinkage and relative density of α -Sialon ceramics prepared from synthesized Si_3N_4 as a function of X value

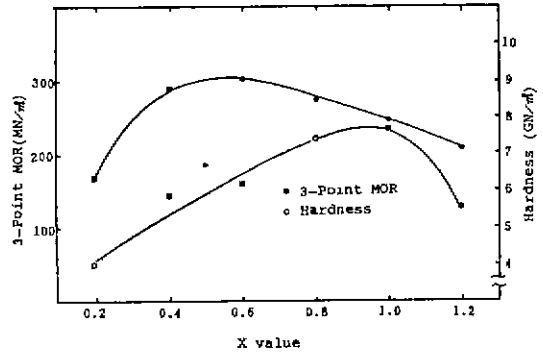


Fig. 7. Strength and hardness of α -Sialon ceramics prepared from synthesized Si_3N_4 as a function of X value

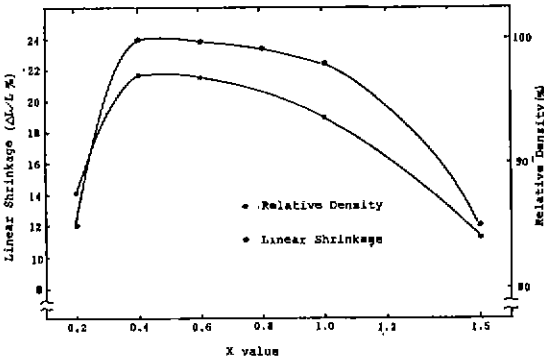


Fig. 6. Linear shrinkage and relative density of α -Sialon ceramics prepared from Toshiba Si_3N_4 as a function of X value

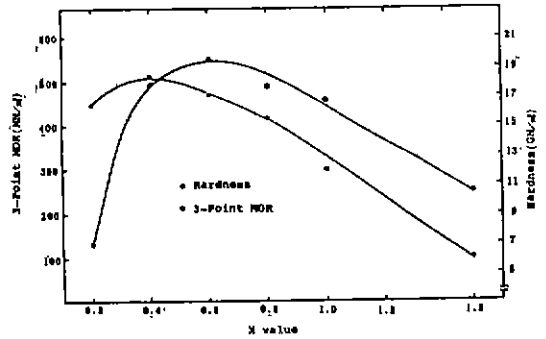


Fig. 8. Strength and hardness of α -Sialon ceramics prepared from Toshiba Si_3N_4 as a function of x value.

가함에 따라 선수축율과 상대밀도는 증가하였다. 그러나 X값이 1.0 이상의 경우에는 선수축율과 상대밀도가 감소하였으며, X선 상분석 결과에서 mellilite 결정 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)이 생성된 것과 일치하고 있다. 즉 액상량이 충분한 $X \geq 1.0$ 의 조성에서는 $X < 1.0$ 의 조성보다 빨리 α -Sialon이 합성되지만, N_2 와 SiO 가스로 분해가 동시에 일어나며, 또한 동시에 더 고용된 Y_2O_3 는 Si_3N_4 와 반응하여 mellilite 결정 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)을 형성하고, 이것은 용점에 가까운 1800°C 에서 분해함으로써 치밀화에 나쁜영향을 미친 것으로 생각된다.

미세한 Toshiba제 질화규소를 사용한 경우에는 합성질화규소를 사용한 경우보다 X값이 작은 조성에서도 빨리 치밀화가 일어나서 $X = 0.4, 0.6$ 의 조성에서 이론밀도까지 도달하였으며 선수축은 22%를 나타내

었다. X값이 큰 조성에서는 합성질화규소를 사용한 경우에서와 같이 α -Sialon의 분해와 mellilite 결정 ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$)의 분해로 상대밀도와 선수축율은 급격히 감소하였다.

3.4 쥐임강도 및 경도의 변화

취성재료의 강도는 재료고유의 물성인 파괴인성 및 재료의 내부나 표면에 존재하는 결함의 크기에 의하여 지배되고 최약결합설에 의해 가장 약한 결합을 하고 있는 부위의 강도에 의하여 결정되므로 우수한 기계적 성질을 나타내는 소결체는 치밀하고 균일한 미세조직을 가져야하며 결함이 없어야 한다.^{27~28)}

Fig. 7과 8은 yttrium의 고용량에 따른 합성질화규소, 또는 Toshiba제 질화규소를 사용하여 제조한 Y- α -Sialon 소결체의 3점 쥐임강도와 경도값을 나타낸

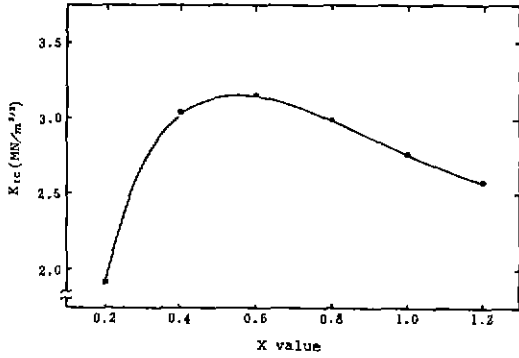


Fig. 9. K_{IC} of α -Sialon ceramics prepared from synthesized Si_3N_4 as a function of X value

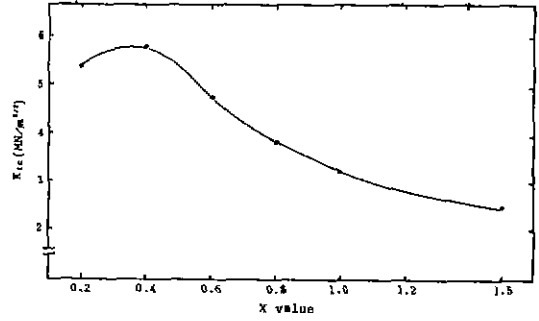


Fig. 10. K_{IC} of α -Sialon ceramics prepared from Toshiba Si_3N_4 as a function of X value

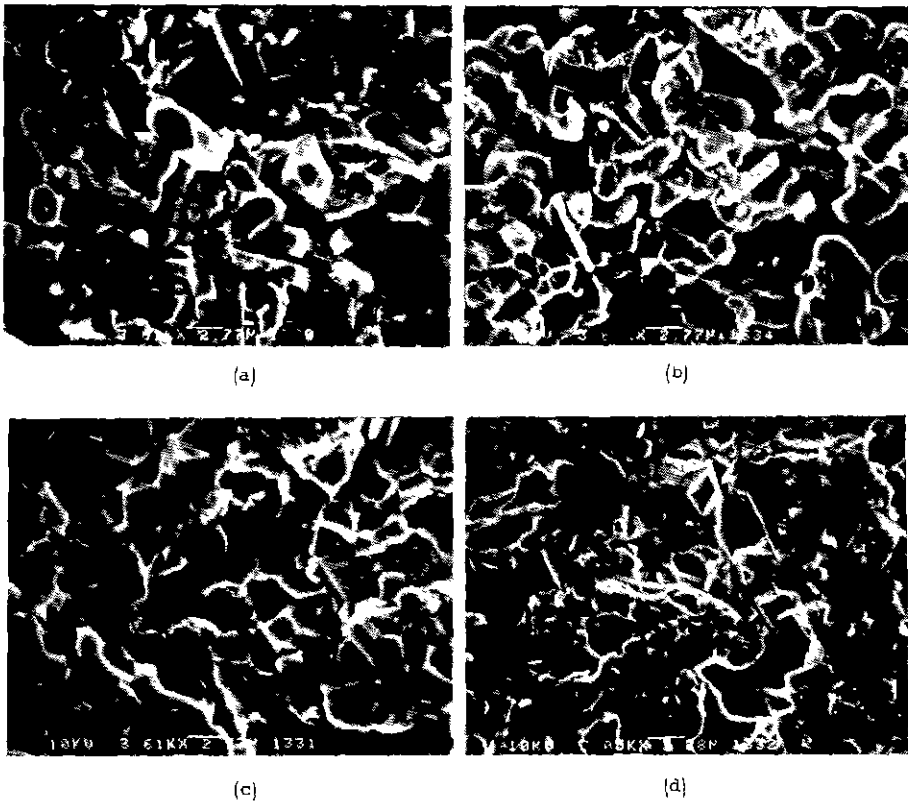


Fig. 11. SEM photographs of α -Sialon ceramics prepared from synthesized Si_3N_4
 (a) X = 0.2, (b) X = 0.4, (c) X = 0.6, (d) X = 1.0

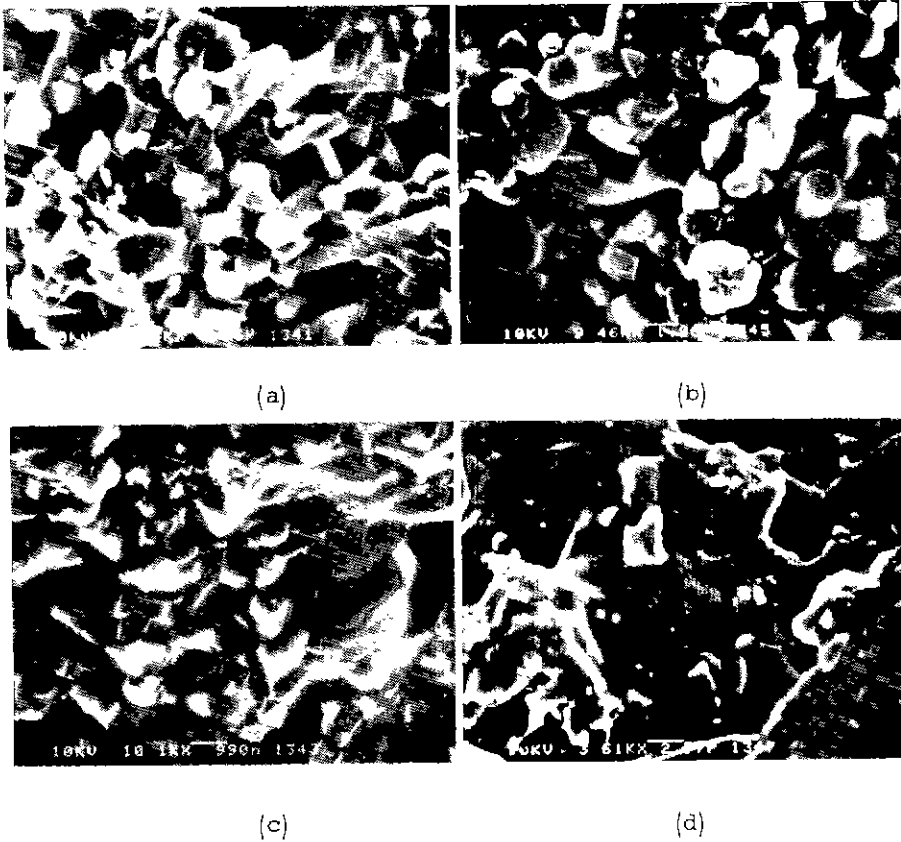


Fig. 12. SEM photographs of α -Sialon ceramics prepared from Toshiba Si_3N_4 ,
 (a) $X=0.2$, (b) $X=0.4$, (c) $X=0.6$, (d) $X=1.0$

것이다. X값이 작은 $X=0.2$ 조성의 경우, 양쪽 모두 소결 부족으로 인하여 낮은 강도값과 경도값을 나타내었다. 합성질화규소를 사용한 경우 X값이 증가할수록 강도값은 증가하여 $X=0.6$ 일때 $300 MN/m^2$ 의 값을 얻었으며, X값이 1.0을 넘어서는 소결성의 저하와 더불어 강도값의 저하를 나타내었다.

한편 경도값은 yttrium 고용량이 증가할수록 계속 증가하다가 mellilite 결정 ($Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$)이 생성되는 $X=1.2$ 의 조성에서는 다시 감소하였다. 이것은 Mitomo 등이 α -Sialon 함량이 증가할수록 큰 경도값을 얻을수 있었다고 보고한 것과^{13,23,26} 잘 일치하고 있다.

Toshiba제 질화규소를 사용한 경우 $X=0.4$ 의 조성에서 최고 강도값 $510 MN/m^2$ 을 얻을 수 있었으며 X값이 큰 조성에서는 입자의 과대성장과 mellilite 결정 ($Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$)의 분해로 인하여 강도값은 저하하였다. 경도값은 $X=0.6$ 의 조성에서 최고 $19.6 GN/m^2$ 을 나타냈으며 $X > 0.8$ 의 조성에서는 강도에서와 같은 이

유로 그 값은 감소하였다.

3.5 파괴인성의 변화

α -Sialon 소결체는 인성이 높은 것이 큰 특징이다.¹⁻²³ 보통 세라믹스를 사용하는데 취성이 문제가 되는 경우가 많으므로 K_{IC} 가 큰 α -Sialon은 이러한 의미에서 파인세라믹스에 유망한 재료로 기대되고 있다.²⁹

Fig.9와 10은 합성질화규소와 Toshiba제 질화규소를 사용하여 $1800^\circ C$, N_2 분위기 하에서 2시간 동안 상압 소결한 α -Sialon 소결체를 yttrium의 고용량인 X 값에 따른 조성의 함수로 나타낸 것이다. 합성질화규소를 사용한 경우 X값이 작은 조성에서는 소결 부족으로 인하여 작은 값을 나타냈고, $X=0.6$ 의 조성에서 $3.2 MN/m^{3/2}$ 의 최고값을 얻었으며, $X=0.8, 1.0$ 의 조성에서는 밀도값이 증가하였음에도 불구하고 파괴 인성장 및 생성된 mellilite의 분해로 인하여 파괴인성값이 감소하였다.

Toshiba제 질화규소를 사용한 경우 $X=0.2$ 의 조

성에서는 소결부족으로 비교적 낮은 값을 나타내었으며, X=0.4의 조성에서 최고 5.8 MN/m^{3/2}의 값을 나타냈다. 이것은 작은 입자들로 이루어진 미세조직 내의 입계파괴에 기인한 것으로 생각된다.²⁹⁻³⁰⁾ 그러나 X값이 더욱 증가하게 되면 액상량이 증가하여 입자의 과대성장 및 생성된 mellilite의 분해로 인하여 파괴인성값은 감소하였으며, 강도값의 경우와 유사한 경향을 보여주고 있다.

3.6 미세구조의 변화

Fig. 11과 12는 합성 질화규소와 Toshiba제 질화규소를 사용하여 1800°C, N₂ 분위기 하에서 2시간 동안 상압소결한 α-Sialon 소결체를 꺾임강도 측정후 플루오르산과 질산의 혼합용액에 5분간 etching하여 파 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.

부분안정화 영역인 X=0.2의 조성에서는 β-Si₃N₄로 생각되는 주상입자와 α-Sialon으로 생각되는 구상 입자가 잘 혼재되어 있음을 볼 수 있고 안정화 영역인 X=0.4 이상의 조성에서는 주로 구상의 α-Sialon 입자를 관찰할 수 있었다.^{13, 14)} X=1.0의 조성에서는 크게 입자성장한 모습을 관찰할 수 있었으며 거대입자의 입내파괴로 인하여 높은 밀도에도 불구하고 낮은 K_{IC}와 낮은 강도값을 나타낸 것을 알 수 있었다.

Toshiba제 질화규소를 사용한 경우 평균치름이 이주 작은 것을 제외하고는 합성 질화규소를 사용한 경우와 거의 유사한 경향을 보였다.

4. 결 론

김천규석으로부터 합성한 질화규소 및 Toshiba제 질화규소를 사용하여 1800°C, N₂ 분위기 하에서 2시간 동안 상압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 김천규석으로부터 합성한 질화규소 및 Toshiba제 질화규소로 부터 부분안정화 및 완전안정화 α-Sialon을 합성할 수 있었다.
2. 합성된 α-Sialon의 고용범위는 1800°C에서 X=0.4~0.8이며, X=0.4~0.6의 조성에서 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있었다.
3. 강도, 파괴인성 및 경도값은, 김천규석으로 부터 합성한 질화규소를 사용한 경우 각각 300 MN/m², 3.2 MN/m^{3/2}, 7.9 GN/m² 이었으며, Toshiba제 질화규소를 사용한 경우에는 각각 510 MN/m², 5.8 MN/m^{3/2}, 19.6 GN/m² 으로 김천규석으로 부터 합성한 질화규소를 사용한 경우보다 우수한 값을 얻을 수 있었다.
4. 미세구조 관찰 결과 부분안정화 영역에서는 주상의 β-Si₃N₄ 입자와 구상의 α-Sialon 입자가 혼재하였으며, 완전안정화 영역에서는 구상의 α-Sialon 입자

만이 보였고 X≥1.0의 조성에서 과대입자 성장 및 mellilite의 생성을 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranita, M. Tarai, M. Uchida and M. Mitomo, "Properties of α-Sialon Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 183-185, (1986).
2. K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranita, M. Tarai, M. Uchida and M. Mitomo, "Some Properties of α-Sialon Ceramics", *Ceramic Materials and Components for Engines* edited by W. Bunk and H. Haysner, 511-518, (1986).
3. D. Hardie and K. H. Jack, "Crystal Structure of Silicon Nitride", *Nature (London)* **180** (4581), 332 (1957).
4. M. Mitomo, "Sintering of Si₃N₄ with Al₂O₃ and Y₂O₃", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 408-412, (1977).
5. M. Mitomo and Y. Uemura, "Electrical conductivity of α-Sialon ceramics", *J. Mater. Sci.*, **16**, 552-554, (1981).
6. H. Tanaka, M. Mitomo and M. Tsutsumi, "Strength of Hot-Pressed α-Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 406-409, (1982).
7. F. Izumi, M. Mitomo and J. Suzuki, "Structure refinement of Yttrium α-Sialon from X-ray powder profile data", *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 533-535, (1982).
8. F. Izumi, M. Mitomo and Y. Bando, "Rietveld refinements for calcium and Yttrium containing α-Sialons", *J. Mater. Sci.*, **19**, 3115-3120, (1984).
9. 이홍림 · 서원선 · 조덕호 · 이종민, "김천규석으로부터 질화규소의 합성" *요업학회지* **79**, 147-154 (1987).
10. 이홍림 · 서원선 · 조덕호, "김천규석으로 부터 제조한 질화규소분말 및 소결체의 특성" 제 1회 내화물 심포지움, 201~245, (1986).
11. G. Grand, J. Demit, J. Ruste and J. P. Torre,

- “Composition and stability of Y-Si-Al-O-N solid solutions based on α -Si₃N₄ structure” *J. Mater. Sci.*, **14**, 1749-1751, (1979).
12. M. Mitomo, F. Izumi, P. Greil and G. Petzon, “Thermal Expansion of α -Sialon Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 730, (1983).
 13. C. P. Gazzara and Messier, “Determination of Phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction analysis”, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 778-780, (1977).
 14. B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, 2nd Ed. 501 (1978).
 15. D. W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering”, Printed in the United States of America, 87, (1982).
 16. A. G. Evans, E. A. Charies, “Fracture Toughness Determination by Indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372, (1976).
 17. M. Furuhashi, “Effect of Nitrogen on the α/β Phase Conversion in Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-226-228, (1985).
 18. M. Mitomo and O. Fukunaka, “The Stability of α -Sialon at High Temperatures”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 631-633, (1981).
 19. A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, “Reaction of Si₃N₄ and Y₂O₃ in Hot-Pressing”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 269-270 (1974).
 20. R. R. Wills, “Silicon Yttrium Oxynitrides”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 459, (1974).
 21. N. Hirotsuki and A. Okada, “Effect of N₂ Gas Pressure on Sintering of α - and β -Sialon”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 235-239, (1987).
 22. K. H. Jack and W. I. Wilson, “Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related System”, *Nature (London), Phys. Sci.*, **238**, 28, (1972).
 23. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, “ α -Sialon ceramics”, *Nature*, **274**, 880-882, (1978).
 24. Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzon, “Formation of α -Si₃N₄ Solid Solutions in the System Si₃N₄-AlN-Y₂O₃” *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C-96-97, (1983).
 25. G. Wotting and G. Ziegler, “Characterization of microstructural variables of sintered Hot-pressed and Hot-isostatically pressed Si₃N₄ and their correlation with mechanical properties”, *Science of Ceramics vol. 12*, Edited by P. Vincenzini, 361-370, (1983).
 26. D. P. Thompson, N. J. Pipkin and K. H. Jack, “The structure of Yttrium Silicon Oxynitride and its role in the Hot-pressing of Silicon Nitride with Yttria additions”, *Special ceramics*, vol. 6, 347-360, (1974).
 27. 이 홍림역, “엔지니어링 세라믹스” 반도출판사 (1986)
 28. F. F. Lange, “Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 1369-1374, (1983).
 29. H. Tanaka, M. Mitomo and M. Tsutsumi, *요업기초토론회* (1982).
 30. M. Mitomo, Y. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe and H. Suzaki, “The Strength of Hot-pressed β -Sialon”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 298-304, (1980).