

## 알콕사이드로 부터 $\alpha$ -Sialon 세라믹스의 제조 및 기계적 성질(I)

이홍림·윤창현·조덕호\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*국립공업시험원

(1990년 11월 1일 접수)

---

### Synthesis of $\alpha$ -Sialon Ceramics from an Alkoxide and Their Mechanical Properties(I)

Hong Lim Lee, Chang Hyun Yoon and Duk Ho Cho\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*National Industrial Research Institute

(Received November 1, 1990)

#### 요 약

$\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  및  $\text{AlN}$ 의 공급원으로서 각각  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 상업용  $\text{AlN}$  분말을 사용하는 혼합상생성법을 택하여, 여러가지 금속수산화물 및 혼합생성물을 제조하였으며, 제조된 생성물을 질화반응시켜  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$ 계 분말을 합성한 후, 분말특성을 관찰하였으며 제조한 분말의 소결체 특성을 고찰하였다

질화 반응 후,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 공존하는 복합분말이 제조되었으며,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경우에는  $\alpha$ -율이 99% 이상이었다. 또한, 소결후에는 금속고용량(X 값)이 증가함에 따라  $\alpha$ -Sialon의 생성량이 증가하였으며, 금속고용량(X 값)이 0.6인 조성에서는 단일상의  $\alpha$ -Sialon 소결체가 얻어졌다. 금속고용량(X 값)이 증가할수록 꺾임강도, 파괴인성, 일충격 저항성 등은 감소한 반면에, 경도는 증가하였다. 또한, 금속고용량(X 값)이 작을수록 이방성이 큰 육각주상의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자가 많이 관찰되었다. 고용량(X 값)이 0.2인 조성에서 꺾임강도, 파괴인성, 경도 및 일충격에 의한 임계온도차가 각각 650 MPa, 3.63 MN/m<sup>3/2</sup>, 14.7 GPa, 580°C의 값을 나타내었다

#### ABSTRACT

The powders of the system  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  were prepared using  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  and  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  together with commercial  $\text{AlN}$  powder.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  was prepared by the carbothermal reduction and nitridation of the hydrolyzed gel at 1350°C for 10h in  $\text{N}_2$  atmosphere.  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was observed to be changed to  $\text{Y}_2\text{O}_3$  during the reaction.  $\alpha$ -Sialon(X=0.2, 0.4, 0.6) ceramics were obtained by hot-pressing the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  mixture at 1780°C for 1h under 30 MPa.

The content of  $\alpha$ -Sialon increased with increasing metal solubility(x value) and  $\alpha$ -Sialon single phase was obtained at the metal solubility of 0.6. With increasing metal solubility, flexural strength, fracture toughness and thermal shock resistance were decreased, while the microhardness was increased. Large elongated  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains were mainly observed at lower metal solubility. Mechanical properties of the sintered ceramics with X=

0.2 were measured as follows flexural strength . 650 MPa, fracture toughness , 3.63 MN/m<sup>3/2</sup>. hardness , 14. 7 GPa, thermal shock resistance temperature . 580°C.

1. 서 론

엔지니어링 세라믹스는 고강도, 고내열충격저항성의 두 가지 중요한 요소를 겸비하여야 하는데, 이러한 특성을 갖춘 대표적인 재료로서는 Sialon, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC 등의 비산화물계 재료가 있다<sup>1)</sup>. 이러한 비산화물계 재료중에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 세라믹스는 강한 공유 결합성 물질이므로 자기 확산계수 (self-diffusion coefficient)가 작아서 소결하기 힘들며, 소결을 위해서 여러 종류의 소결조제가 첨가되지만 대부분의 소결조제는 소결체중에 유리상으로 남기 때문에 소결체의 고온 특성을 저하시킨다는 단점이 있다<sup>2)</sup>.

그러나,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 고용체인  $\alpha$ -Sialon은 소결과정 중에 생성된 액상을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 단위격자 내에 고용함으로써 고온에서 기계적 물성을 향상시킬 수 있다<sup>3)</sup>.  $\alpha$ -Sialon은 1977년 Mitomo<sup>4)</sup> 등이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 소결에 관한 연구과정에서 발견하였는데, 소결조제로 첨가하는 급속성분을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단위격자 내에 고용시키며 내열충격저항성, 고온강도 및 경도 등의 제반 기계적 물성이 우수하여 고온 구조재료로서 활용이 기대되는 재료이다<sup>5,6)</sup>

한편, 이러한 제반 기계적 물성을 증진시키기 위해서는 순도가 높고 미세하고 균일한 출발물질을 제조함으로써 소결후의 최종 세라믹스의 물성을 조절할 필요가 있다. 이러한 이유로 인하여, 분체 제조방법에 있어서 최근에 액상생성법이 크게 각광을 받고 있다. 이러한 액상생성법에

는 침전법, 졸겔법, 분무열분해법, 에멀전 석유증발법 등이 있으며, 이중 졸겔법의 경우에는 제래의 분쇄공정을 거쳐 제조된 분체와는 달리 고순도이며 입자가 미세하고 화학적 균질성 및 반응성이 우수하여 전자재료, 광학재료, 코팅 및 기계구조재료 등 여러 분야에 응용이 시도되고 있다.

본 연구에서는 주된 원료를 액상으로 공급하여 순도가 높고 균일하고 미세한 분말을 합성함으로써 우수한 특성을 갖는 소결체를 제조하기 위하여, 졸겔법의 일종인 알루미늄사이드 가수분해법을 응용하여, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 AlN의 공급원으로 각각 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 상업용 AlN 분말을 사용하는 혼합상 생성법을 택하여, 1350°C에서 탄소환원질화법으로 10시간동안 질화반응시켜 Y-Si-Al-O-N계 분말을 합성하였으며, 합성분말을 1780°C에서 30MPa의 압력으로 1시간 동안 질소분위기 중에서 열간가압소결법으로 소결하여 소결체의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 합성 및 소결

2.1.1 출발물질

본 연구에서 사용한 출발물질로는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 공급원으로 Tetraethyl Orthosilicate [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS, 이하 TEOS로 나타냄], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 공급원으로 YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, AlN 공급원으로 상업용 AlN 분말을 사용하였다. 환원제로는

Table 1. Starting Materials Used in This Study.

Reagent	Specific Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	Particle Size Range( $\mu$ m)	Purity	Company
TEOS	-	-	> 98%	Fluka Chemical Co., Ltd., Switzerland
YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	-	99.9%	Aldrich Chemical Co., Ltd., U.S.A.
NH <sub>4</sub> OH	-	-	Extra Pure NH <sub>3</sub> 25-28wt%	Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-	-	99.5%	Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea
AlN	3-6	1.3-2.0	>98%	Hermann C. Stark Co., W. Germany
Carbon Black	1329.6	-	>99%	Wako Pure Chemical Ind., Ltd., Japan

Carbon Black 을 사용하였으며 용매로는 에틸알콜, 침전 세로는 암모니아수를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 출발물질을 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. 시편의 조성

$\alpha$ -Sialon( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 고용체)의 일반식은 Mx(Si, Al)<sub>12</sub>(O, N)<sub>16</sub> (M=Li, Mg, Ca, Y 등)으로 나타내며 금속 고용량을 나타내는 X 값의 범위는 0<X≤2.0으로 나타내어지며 X 값의 범위는 고용되는 금속이나 합성조건에 따라 다소간의 차이는 있다<sup>7-10</sup>.

본 연구에서는  $\alpha$ -Sialon을 형성할 수 있는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 9 AlN · Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 연결한 tie line 위의 세 조성, 즉 고용량(X 값)이 0.2, 0.4, 0.6인 조성을 선택하였다. Fig.2에 본 연구에서 선택한 조성 및 1750°C에서의  $\alpha$ -Sialon의 존재영역을 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 상도표상<sup>9</sup>에 나타내었으며 Table 2에는 상도표상에 표시한 각 조성을 나타내었다.

2.1.3 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말합성 및 Y-Si-Al-O-N 계 소결체의 소결

Y- $\alpha$ -Sialon의 일반식인 Yx(Si, Al)<sub>12</sub>(O, N)<sub>16</sub>에서 고용량(X 값)이 0.2, 0.4, 0.6인 경우의 분말을 합성하기 위하여 AlN 분말을 TEOS와 부피비로 1:1이 되는 에틸알콜에 분산시킨 다음, TEOS 1 mol에 대해 30 mol배<sup>11</sup>에 해당하는 증류수를 암모니아수를 사용하여 pH가 11<sup>11</sup>이 되도록 보정한 후 첨가하여 30분간 자력교반기를 이용하여 교반하였다. 환류장치를 이용하여 반응온도를 80°C로 유지하였으며, TEOS를 분당 10 ml의 적하속도로 적하하여 충분히 가수분해를 행한 후에, 4시간 동안 충분히 교반 하였다. 그 다음에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 공급하기 위하여 YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 첨가하여 침전반응이 일어나도록 하였다. 가수분해 반응 후의 최종 pH는 10.5-10.7의 범위였다. pH에 따른 Y(OH)<sub>3</sub>의 용해도 곡선 데이터로부터 본 연구에서의 가수분해 반응 후의 최종 pH인 10.5-10.7의 범위는 Y(OH)<sub>3</sub>가 안정하게 존재하는 영역임을 확인하였다<sup>23</sup>.

YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O의 용액을 완전히 공급한 후 자력교반기를 이용하여 4시간 동안 교반한 후 상온에서 24시간 유지시켜 사용한 TEOS의 미반응물이 완전히 가수분해되도록 하였으며, 제조된 Y-Si-Al-O-N계 수산화물을 110°C에서 건조시켜 증류수와 알콜을 제거하였다. 건조된 분말에 SiO<sub>2</sub> 1mol에 대하여 6mol 배가 되도록 carbon black을 첨가하여 에틸알콜을 용매로 하여 24시간 습식혼합한 후에 건조시켰다. 이러한 방법으로 제조된 혼합분말을 1350°C, 질소분위기 하에서 10시간 동안 질화반응시켜 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN계 분말을 합성하였으며, 이때 질소의 유속은 10cc/sec로 하였다. 합성한 분말에 존재하는 잔류탄소를 제거하기 위하여 700°C에서 5시간 동안 공기 중에서 하소하였다. 하소후 분말의 소결은 열간가압소결용로(Hot-pressing Furnace System, Astro Co., 미국)를 사용하여 행하였는데, 소결용 분말을 BN을 내장한 흑인용

Table 2. Compositions of Specimens.

Metal Solubility (X value)	General Formula			Composition(mol%) Yx(Si <sub>12-4.5x</sub> Al <sub>4.5x</sub> ) (O <sub>15x</sub> N <sub>16-15x</sub> )
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	
0.2	78.7	2.1	19.2	Y <sub>0.2</sub> (Si <sub>11.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )(O <sub>0.2</sub> N <sub>15.7</sub> )
0.4	63.0	3.7	33.3	Y <sub>0.4</sub> (Si <sub>10.2</sub> Al <sub>1.8</sub> )(O <sub>0.8</sub> N <sub>15.4</sub> )
0.6	50.8	4.9	44.3	Y <sub>0.6</sub> (Si <sub>9.3</sub> Al <sub>2.7</sub> )(O <sub>0.9</sub> N <sub>15.1</sub> )

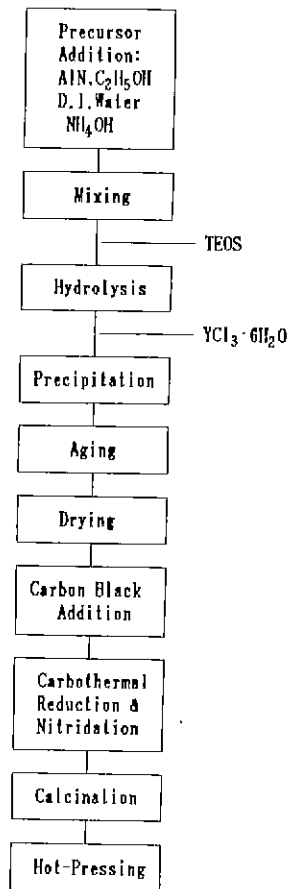


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure

기(34mm×34mm×60mm)에 넣은후 1780°C, 질소 분위기 하에서 30 MPa의 입력으로 1시간 동안 행하였다. 이 에 대한 긴체적인 실험공정을 Fig.1에 나타내었다.

2.2. 분석 및 측정방법

2.2.1 X선 회절분석

질화반응 및 소결 후의 생성상,  $\alpha/\alpha+\beta$ 을 및 격자상수의 변화, 단위격자 부피 등의 확인 및 분석을 위하여 X선 회절분석기(D-Max.3, Rigaku, 일본)를 사용하여  $2\theta$  각(2 $\theta$ ) 10°-80°의 범위에서 행하였으며 측정조건은 다음과 같다.

target CuK $\alpha$ , filter : Ni, power : 30Kv-10mA,  
scanning speed : 8°(2 $\theta$ )/min,  
full scale : 2000cps, time constant : 0.5sec

$\alpha/\alpha+\beta$ 율의 계산은 Gazzara와 Messier의 방법<sup>12)</sup>을 사용하여 구하였다. 격자상수의 값을 계산할 때에는,  $\alpha$ -Sialon의 경우는 (101), (110), (200), (301), (102), (210), (301)면을 사용하였고,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경우는 (110), (200), (101), (210)면을 사용하였는데, 각 면들의 2 $\theta$  값으로부터 d 값을 구한 후, 식 (1)<sup>14)</sup>의 hexagonal에 대한 plane spacing 식에 대입하여 격자상수 값을 구하였다.

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

여기에서, (hkl) : 결정면

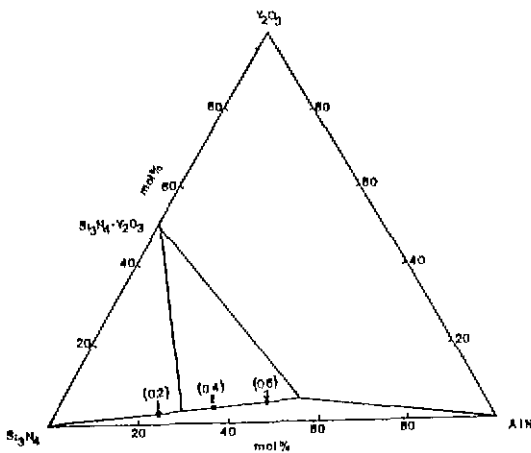


Fig 2. Composition diagram of  $\alpha$ -Sialon at 1750°C and experimental composition on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN system.

d :면간거리  
a와 c : a 축과 c 축의 격자상수  
격자상수 a와 c의 값을 구한 다음, 식(2)<sup>14)</sup>에 대입하여  $\alpha$ -Sialon 및  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 단위 격자부피를 계산하였다.

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

여기에서, V 육방정계의 단위격자부피

2.2.2 입도분석

합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말의 입도를 측정하기 위하여 laser 입도분석기(Autosizer IIc, Malvern Co, 영국)를 사용하였으며, 측정조건은 다음과 같다.

온도, 25°C, 집도 : 0.8493, 굴절율 : 1.431, 각도 : 90°

2.2.3 분말의 크기 및 형태 관찰

합성한 분말의 크기 및 형태를 관찰하기 위하여 분산매로서 에틸알콜을 사용하여 초음파 세척기로 분산시킨 후, 투과전자현미경(Hitachi H-600, 일본)으로 관찰하였다.

2.2.4 상대밀도

소결체의 밀도는 진비중 측정기(Ttue Denser, Seshin Co. 일본)를 사용하여 측정하였으며, 조성당 5회 측정하였다. 상대밀도는 겉보기 밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다

2.2.5 꺾임강도

소결 시편을 정밀 절단연삭기(MX-833, Maruto Inc., 일본)를 사용하여 diamond grit #140, #400, #600의 순서로 연마한 후 시편의 크기가 3mm×3mm×34mm 가 되도록 연마방향으로 절단하였으며, 모서리에 존재하는 흠을 제거하기 위해 각 모서리를 45°로 가공한 후 꺾임강도용 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 만능 재료시험기(Model 4204, Instron Co., 일본)를 사용하여 각 조성당 5회 반복 실험하였으며, cross head speed 0.5mm/min, span 거리 30mm의 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 후 식(3)<sup>14)</sup>에 대입하여 꺾임강도를 계산하였다

$$S = 3PL/2bd^2 \dots\dots\dots(3)$$

여기서 S : 꺾임강도

P : 파괴하중

L : span 거리

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

2.2.6 경도 및 파괴인성 측정

소결 시편을 SiC 연마지 #800, #1000, #1200의 순서로 연마하고 입자크기가 1 $\mu$ m 인 diamond paste 로 최종연마하여 경면을 만든 후, Vickers 미소경도시험기를 이용하여 압자압입법(Indentation Method)으로 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 경도 측정의 경우 압입하중은 1kg, 압입유지시간은 10초로 하였으며, 파괴인성 측정의 경우 압입하중은 10kg, 압입 유지시간은 10초로 하여 균열의 길이를 측정한다. 다음, Charles 와 Evans 에 의하여 제안된 식 (4)<sup>15)</sup>로 부터 파괴인성을 구하였다.

$$K_{Ic} \phi / H a^{1/2} = 0.15k (c/a)^{3/2} \dots\dots\dots(4)$$

여기서,  $K_{Ic}$  : 파괴인성

H : 경도

$\phi$  : 역제상수 ( $\approx 3$ )

c : 압입 후 균열의 길이

a : 압입 후 대각선 길이의 반

k : 상수 ( $\approx 3.2$ )

2.2.7 열충격 저항성

열충격 시험용 시편은 꺾임강도 측정용과 동일한 방법으로 제작하였으며, 공기중의 소결온도에서 15분간 유지한 후 15 $^{\circ}$ C로 온도를 일정하게 유지한 수중으로 투하하여 급냉시켰다. 급냉된 시편을 완전히 건조한 후, 꺾임강도 측정용과 동일한 방법으로 시험을 행하였다.

2.2.8 미세구조 관찰

소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 꺾임강도 측정 후 얻어진 파단면을 용융 NaOH 에서 30초간 etching 한 후 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말의 특성

Fig.3에 제조한 금속수산화물-AlN 혼합분말을 1350 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 질화 반응시켜 합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말의 X 선 회절분석 결과를 대표적으로 X=0.2인 경우에 대하여 나타내었는데, 고용량(X 값)이 0.4, 0.6인 경우도 0.2인 경우와 같은 경향을 나타내었다. 가수분해 및 침전반응으로 생성된 금속수산화물과 상업용 AlN 분말이 혼합되어 있는 혼합분말을 질화반응시켰을 때에는, YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O로부터 침전되어 형성된 Y(OH)<sub>3</sub>는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하였으며, TEOS에서 가수분해하여 생성된 Si(OH)<sub>4</sub> 형태의 수산화물은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 전이되었음을 알 수

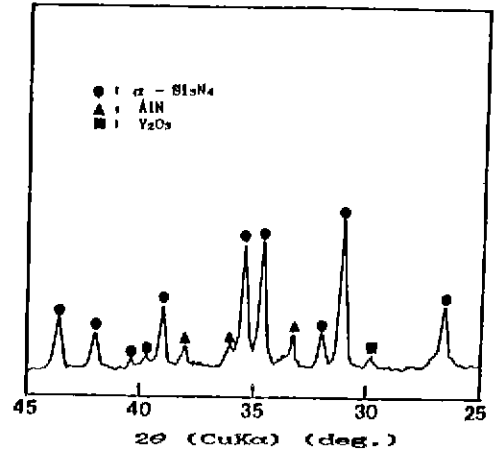


Fig.3. X-ray diffraction pattern of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN system powder(X=0.2) synthesized at 1350 $^{\circ}$ C for 10h in N<sub>2</sub> atmosphere.

Table 3. Lattice Parameters of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN System Powder.

	Lattice Constant (Å)	
	a-axis	c-axis
Experimental Data	7.750	5.614
Reference <sup>16)</sup> Data	7.755 $\pm$ 0.005	5.616 $\pm$ 0.005

있다. 합성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 격자상수를 분석한 결과를 Table 3에 나타내었으며, a=7.750Å, c=5.614Å으로서  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 격자상수<sup>16)</sup>와 거의 일치하였다.

Fig.4(a)에 본 연구에서 사용된 상업용 AlN 분말의 투과전자현미경 사진을 나타내었으며, (b), (c) 및 (d)에는 제조한 금속수산화물-AlN 혼합분말, 금속수산화물-AlN 혼합분말을 600 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 열처리한 경우의 생성물 및 1350 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 질화반응시켜 합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말의 투과전자현미경 사진을 대표적으로 금속 고용량(X 값)이 0.2인 경우에 대하여 나타내었다. (a)와 (b)를 비교 해볼 때, AlN 입자 주위에 미세한 금속수산화물이 생성되었음을 관찰할 수 있었으며, (b)와 (c)를 비교해 볼 때, 열처리 전에 비하여 열처리한 후에는 입자가 미세하게 부서져 있음을 관찰할 수 있었고, (d)의 1350 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 질화반응 시킨 경우, 입자응집

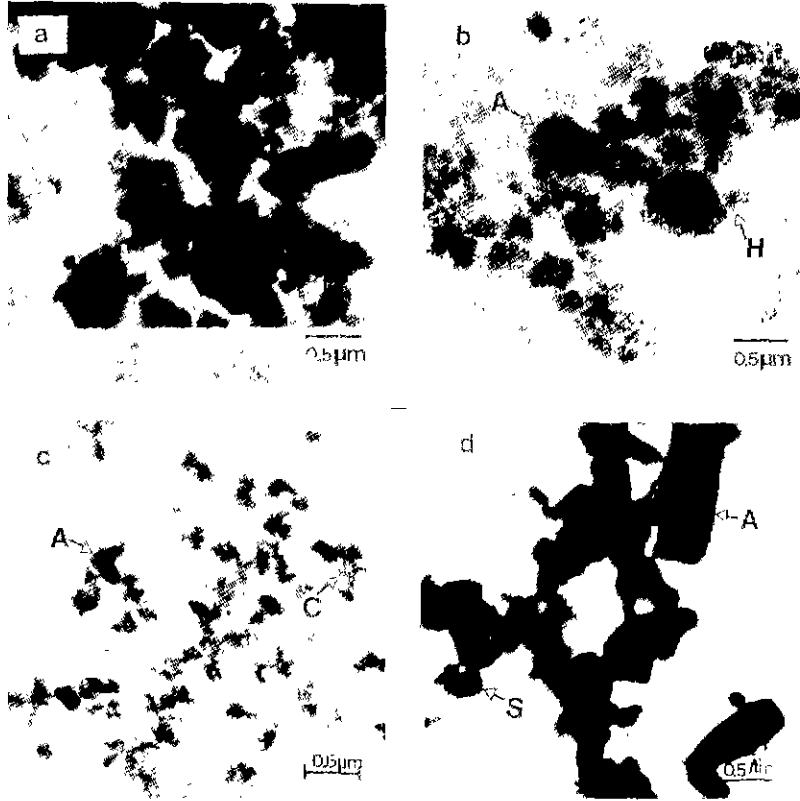


Fig 4. TEM photographs of commercial AlN powders and synthesized powders used in this study(X=0.2). (a) commercial AlN powders, (b) metal hydroxide-AlN powders. (c) calcined metal hydroxide-AlN powders at 600°C for 1h, (d) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN system powders synthesized at 1350°C for 10 h in N<sub>2</sub> atmosphere. S: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al: AlN, H: Metal hydroxide, C: Calcined metal hydroxide

Table 4. Particle Size Distribution of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN System Powders Synthesized at 1350°C for 10 h in N<sub>2</sub> Atmosphere

Metal solubility (X Value)	Particle Size	Mass Volume	Mean Particle
	Range (μm)	%	Size (μm)
0.2	0-1.0	39.1	1.5
	1.0-1.5	10.1	
	1.5-2.0	11.9	
	2.0-3.0	34.2	
	3.0-4.0	4.3	
	4.0-12.0	0.4	

이 많이 일어났음을 알 수 있다. 일반적으로 열분해 생성물은 결함이나 strain이 많고 미세하단 파장의 물리적 에

너지(excess physical energy)를 가지고 있으므로, 분해 생성물을 계속해서 가열하면 생성물 입자끼리 약하게 결합하여 2차입자를 형성한다고 알려져 있다. Table 4에 1350°C에서 10시간 길화반응 시키 합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말의 입도분포를 나타내었다. 합성한 분말의 평균입자크기는 1.5μm 이었다.

### 3.2. Y-Si-Al-O-N 계 소결체의 특성

Table 5에 합성한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말을 1780°C에서 1시간 동안 열간가압소결하여 제조한  $\alpha$ -Sialon 소결체의 X 선 회절분석 결과를 나타내었다. 금속 고용량이 작은 조성 1에서는  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상이 주된 상으로 나타났으며, 금속 고용량이 많아질수록  $\alpha$ -Sialon 상이 점점 증가하여 조성 3의 경우 완전히  $\alpha$ -Sialon 단일상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 완전안정화  $\alpha$ -Sialon의 생성 하한점에 대하여, Mitomo<sup>6,7,10)</sup> 등은 금속 고용량이 0.3-0.33인 영

**Table 5.** Results of Phase Analysis of the System Y-Si-Al-O-N Ceramics Hot-Pressed at 1780°C for 1h.

Metal Solubility (X Value)	Composition (mol%)			Results of Phase Analysis*	$\alpha$ -Sialon (%)
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN		
0.2	78.7	2.1	19.2	$\alpha$ -Sialon, $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	45
0.4	63.0	3.7	33.3	$\alpha$ -Sialon, $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	69
0.6	50.8	4.9	44.3	$\alpha$ -Sialon	100

\* Trace phases were not detected by X-ray diffraction in each composition.

**Table 6.** Lattice Parameters of Y-Si-Al-O-N Ceramics as a Function of Metal Solubility(X value).

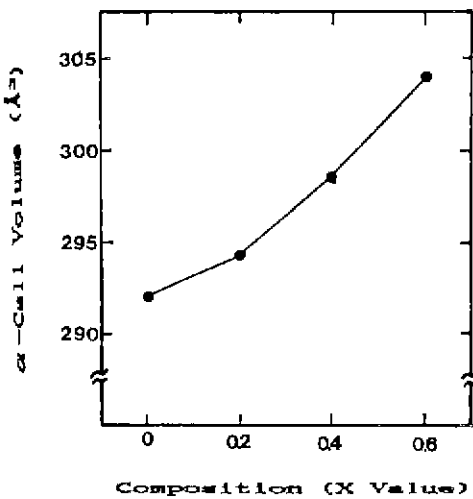
Metal Solubility (X Value)	General Formula Y <sub>x</sub> (Si <sub>12-4.5x</sub> Al <sub>1.5x</sub> )(O <sub>15.8-1.5x</sub> N <sub>16-1.5x</sub> )	Lattice Parameter (Å)				Remark
		$\alpha$ -Sialon		$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
		a-axis	c-axis	a-axis	c-axis	
0	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7.755	5.616	-	-	Ref.16
0.2	Y <sub>0.2</sub> (Si <sub>11.1</sub> Al <sub>0.9</sub> )(O <sub>15.3</sub> N <sub>15.7</sub> )	7.763	5.638	7.603	2.907	This
0.4	Y <sub>0.4</sub> (Si <sub>10.2</sub> Al <sub>1.8</sub> )(O <sub>15.1</sub> N <sub>15.1</sub> )	7.795	5.681	7.604	2.907	Work
0.6	Y <sub>0.6</sub> (Si <sub>9.3</sub> Al <sub>2.7</sub> )(O <sub>15.1</sub> N <sub>15.1</sub> )	7.819	5.692	-	-	

역에서 하한점이 존재한다고 보고한 바 있으나, 본 연구의 경우에서는 하한점이 금속 고용량이 0.5이상인 영역에서 존재하였으며, 이 이유는 Mitomo 등의 연구에서 제시한 금속 고용량에 대한 실험의 결과는 상용의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분체를 기계적으로 혼합한 후 1700°C의 온도에서 상압소결을 하여 얻은 것으로, 본 실험에서는 일록사이드법을 이용하여 분체를 합성하였으며 1780°C에서 30 MPa

의 압력으로 열간 가압소결을 하였으므로, 합성분체의 경우 반응성의 향상을 기대할 수 있고, 소결크기의 변화로 인하여 금속고용량의 하한점이 0.3-0.33에서 0.5로 증가한 것으로 생각된다.  $\alpha$ -Sialon 상의 변화에 따른 격자상수의 변화를 Table 6에 나타내었다.  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경우는 a=7.755 Å, c=5.616 Å의 값을 가지며<sup>16)</sup>, 금속 고용량이 증가함에 따라 격자상수값도 증가하였다 또한,  $\alpha$ -Sialon 단일상으로 존재하는 조성 3의 경우는 a=7.819 Å, c=5.692 Å의 값을 나타내었으며,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 격자상수와 비교해 볼 때 본 연구에서 제조된  $\alpha$ -Sialon의 격자상수가 약 3% 정도 증가 하였음을 알 수 있다 또한, Fig 5에 금속 고용량 변화에 따른  $\alpha$ -Sialon의 단위격자부피 변화를 나타내었는데  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경우 292 Å<sup>3</sup>의 값을 가지며 금속 고용량이 증가함에 따라 격자 부피가 증가하였다.

한편, 조성 1과 조성 2의 소결체에 존재하는  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 격자상수 값은 a=7.603 Å, c=2.907 Å으로서 조성변화에 따라 격자상수에서의 변화는 거의 나타나지 않았으며  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 격자상수값과 거의 일치하였다. Table 5와 Table 6의 결과로 미루어 보아 본 연구에서 제조된  $\alpha$ -Sialon의 경우에 있어서, 고용금속량이 부족한 영역에서는 첨가한 금속성분의 mol 비 만큼의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가  $\alpha$ -Sialon으로 되고 고용금속의 부족으로 인하여 금속이 고용되지 못한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 경우는  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 남아 있음을 알 수 있다.

형성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 계 분말을 1780°C에서 1시간

**Fig. 5.** Unit cell volume of Y-Si-Al-O-N ceramics as a function of metal solubility(X value).

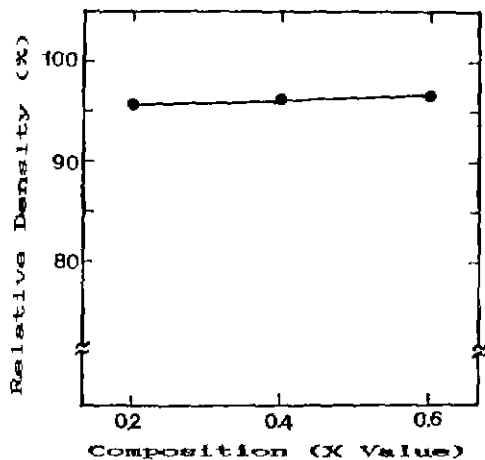


Fig. 6. Relative density of Y-Si-Al-O-N ceramics as a function of metal solubility(X value).

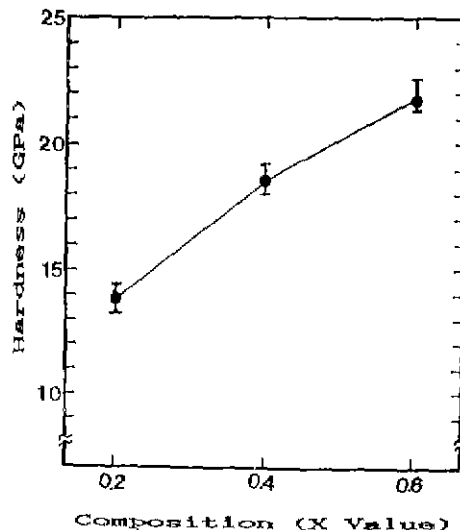


Fig. 8. Hardness of Y-Si-Al-O-N ceramics as a function of metal solubility(X value).

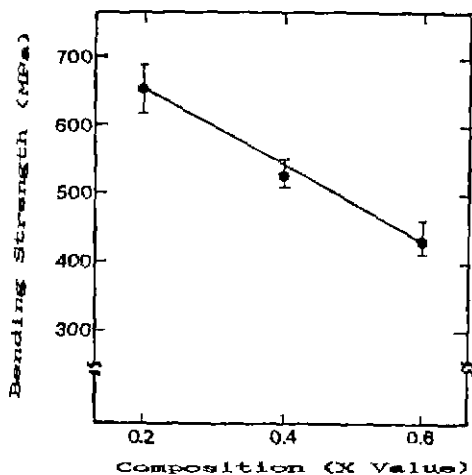


Fig. 7. Bending strength of Y-Si-Al-O-N ceramics as a function of metal solubility(X value).

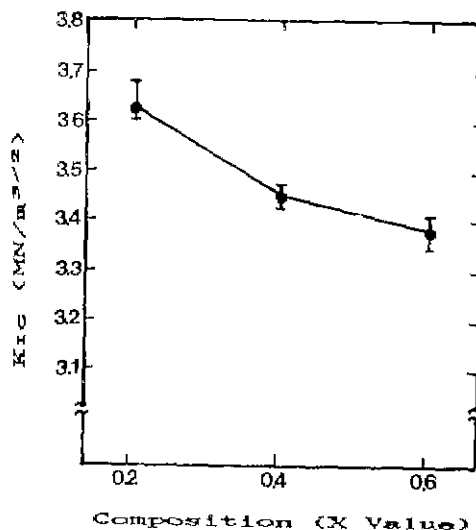


Fig. 9. Fracture toughness of Y-Si-Al-O-N ceramics as a function of metal solubility(X value)

동안 일간가압소질을 향하였을 때 금속고용량의 변화에 따른 소결체의 상대밀도 변화를 Fig. 6에 나타내었는데, 금속 고용량의 변화에 관계없이 모두 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다. Fig 7에 금속 고용량 변화에 따른 소결체의 3점 굽힘강도 결과를 나타내었다. 금속 고용량이 적을수록 높은 굽힘강도 값을 나타내었으며  $\alpha$ -Sialon 단일 상만이 존재하는 X=0.6(조성 3)인 조성에서는 가장 낮은 값을 나타내었다. 이러한 금속 고용량에 따른 굽힘강도값의 결과와 Table 5와 6을 비교해 볼때  $\alpha$ -Sialon의 단일

상으로 존재하는 경우보다  $\alpha$ -Sialon과  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 공존함과 동시에  $\alpha/\alpha+\beta$ 율이 작을수록 더 높은 굽힘강도 값을 나타낸다는 사실을 일 수 있다. Fig 8과 9에 고용량변화에 따른 파괴인성 및 경도변화를 나타내었다. 고용량이 증가함에 따라 파괴인성은 감소하는 경향을 나타내는 반면에 경도는 증가하는 경향을 나타내었으며,  $\alpha$ -sialon 단일



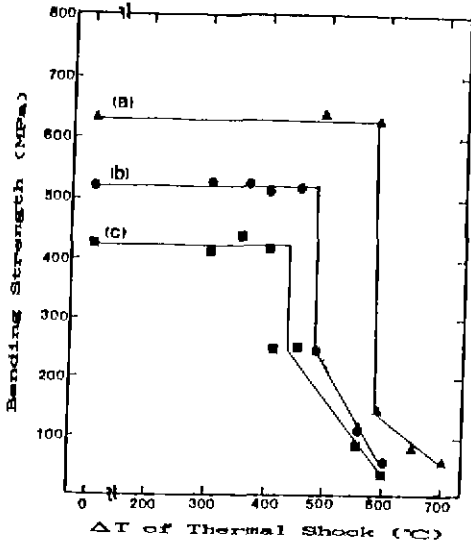


Fig. 10. Bending strength at room temperature of Y-Si-Al-O-N ceramics subjected to thermal shock by quenching from initial temperature into water as a function of metal solubility(X value).  
(a) X=0.2, (b) X=0.4, (c) X=0.6

상만이 존재하는 조성 3의 경우 21.7GPa의 가장 큰 경도값을 나타내었다.

일반적으로 경도는 소성변형에 대한 저항성 및 원자결합강도의 함수로 알려져 있는데<sup>17)</sup> 소결조제로 사용된 금속이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단위격자내로 고용되어 다른 제 2상을 형성시키지 않고 이방성이 적은 입자들로 구성되는 α-sialon 세라믹스는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 세라믹스에 비하여 경도값이 더 우수하

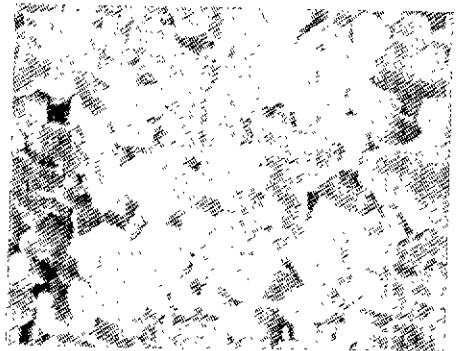
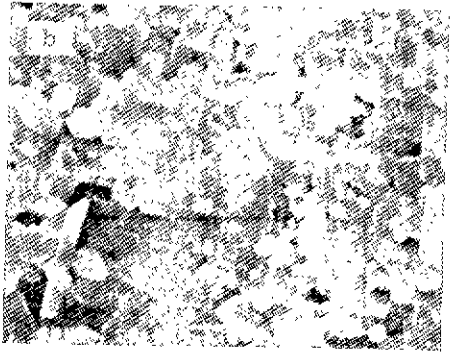


Fig. 11. SEM photographs of the fractured surfaces of Y-Si-Al-O-N ceramics hot-pressed at 1780°C for 1h as a function of metal solubility(X value).  
(a) X=0.2, (b) X=0.4, (c) X=0.6

Table 7. Physical Properties of Y-Si-Al-O-N Ceramics.

Physical Properties	Metal Solubility (X Value)			Remark
	0.2	0.4	0.6	
Thermal Expansion Coefficient (10 <sup>-6</sup> /°C)	3.3	3.14	2.93	
Young's Modulus (GPa)	304	304	304	Ref. 16
Poisson's Ratio	0.24	0.24	0.24	
Thermal Conductivity (W/m · K)	12.15	10.15	8.90	

다<sup>3,16,19)</sup>. 본 연구에서도 α-sialon의 생성비율이 높을수록 경도값이 다소 크게 나타난 것은 이러한 이유에 의한 것이라 생각된다. 파괴인성의 경우는 고용량이 적을수록, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상이 많을수록 높은 파괴인성값을 나타내었다. 이러한 경향은 소결체에 균열이 전파될 경우 구형의 α-sialon 세라믹스에 비하여 결정립의 형태가 이방성이

큰 육각주상 형태의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 균열전파 행로를 더욱 편향<sup>20)</sup> 시킴으로  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 함량이 클수록 비교적 더 높은 파괴인성 값을 나타낸 것이라 생각된다.

Fig. 10에 금속고용량 변화에 따른 열충격 저항성의 변화를 나타내었으며, Table 7에 Y-Si-Al-O-N 계 세라믹스의 열전도도, 열팽창률, 영률 및 포아손비를 나타내었다. 이때의 열전도도, 열팽창률, 영률 및 포아손비의 값은 Mitomo<sup>21,22)</sup> 등이 보고한  $\alpha$ -몰이 각각 30% 및 60%인 Y-Si-Al-O-N 계 세라믹스의 값을 인용하여 rule of mixture에 의하여 계산하였다. 열충격 저항성은 초기강도가 높을수록 즉,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 존재비가 증가할수록 열충격에 의한 임계온도는 더 크게 나타났다. Fig. 10의 결과와 Table 7의 값으로 미루어 볼때 열전도도, 열팽창률, 영률 및 포아손비 등 제반물성 값의 차이는 상온강도의 증가정도에 비해 작으므로, 열충격에 대한 임계 온도차이에 의한 차이는 상온강도에 의존하는 것으로 생각된다.

Fig. 11에 1780°C에서 1시간 동안 열간 가압 소결을 한 소결체의 꺾임강도 후의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. Table 5의 6의 결과와 비교하여 볼 때 금속의 고용량이 적을수록 즉,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 함량이 클수록  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 생각되는 주상의 입자가 많이 관찰되었으며,  $\alpha$ -Sialon 단일상으로 이루어진 조성 3의 경우는 전형적인  $\alpha$ -Sialon 세라믹스의 형태인 구형의 결정립들만이 관찰되었다. 이것으로 미루어 볼 때 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9에서 금속의 고용량이 작을수록 높은 강도값 및 파괴인성값을 나타낸 것은 이러한 미세구조의 영향이라 생각된다.

#### 4. 결 론

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlN}$ 을 출발물질로 사용하여 제조된 생산물을 1350°C, 질소분위기에서 10시간 탄화 환원 질화반응시켜  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$ 계 분말을 합성하고, 1780°C에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 열간 가압소결하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 질화반응 후에는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  및  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 공존하였으며,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경우는  $\alpha$ -몰이 99% 이상이었다.
- 2) 금속고용량이 증가함에 따라  $\alpha$ -Sialon의 생성량이 증가하였으며,  $\alpha$ -Sialon의 생성량이 클수록 꺾임강도 및 파괴인성은 감소한 반면에 경도는 증가하였다.
- 3) 금속고용량이 작을수록 즉,  $\alpha$ -Sialon의 생성량이

작을수록 열충격에 의한 임계온도차는 더 크게 나타났는데, 이것은 상온강도의 증가가 주된 원인이었다.

4) 본 연구범위에서는 금속고용량이 0.2인 조성에서 꺾임강도, 파괴인성 및 열충격에 의한 임계온도차가 각각 650 MPa, 3.76 MN/m<sup>3/2</sup>, 580°C로서 가장 큰 값을 나타내었다.

5) 금속고용량이 적을수록 이방성이 큰 육각주상의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  입자가 많이 관찰되었다.

#### REFERENCES

1. 이흥림 역, 엔지니어링 세라믹스, 반도출판사, pp.3 (1986).
2. R.N. Katz, "Nitrogen Ceramics," Progress in Nitrogen Ceramics, ed. by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., 3 (1983).
3. P.A. Wallis and D.P. Thompson, "Reaction Mechanism in the Formation of Calcium and Yttria  $\alpha$ - $\beta$  Sialon Composites," in Special Ceramics of British Ceramic Proceedings No.37, 35 (1986).
4. M. Mitomo, "Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ," *ibid.*, 85, 408 (1977).
5. K. Ishizawa et al., "Some Properties of  $\alpha$ -Sialon Ceramics," in Ceramic Materials and Components for Engines, ed. by W. Bunk and H. Hausner, pp.511 (1986).
6. M. Mitomo, H. Tanaka and K. Muramatsu, "The Strength of  $\alpha$ -Sialon Ceramics," *ibid.*, 15, 2661 (1980).
7. Z.K. Huang et al., "Formation of  $\alpha$ -Sialon Solid Solutions in the System  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 474 (1983).
8. M. Fukuhara, "Effect of Nitrogen on the  $\alpha/\beta$  Phase Conversion in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (9) C-226-C-228 (1985).
9. Z.K. Huang et al., "Subsolidus Phase Relationships in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ -Rare Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (10) C-241-C-242 (1986).
10. S. Slasor and D.P. Thompson, "Two Dimensional Solid Solution Formation of Y-Containing  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,"

- J. Mat. Sci Lett.*, **6**, 315-316 (1987).
11. 유명창, "알루미늄사이드로 부터  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 Sialon의 합성," 연세대학교 대학원 석사학위 논문, (1986).
  12. C Gazzara and Messier, "Determination of Phase Content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9) 777 (1977).
  13. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Published in the Addison Wesley Publishing Co. Inc., 501 (1987).
  14. K H Jack, Progress in Nitrogen Ceramics, ed. by F.L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., pp.87 (1983).
  15. A.G. Evans and E.A. Chales, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
  16. K H Jack. Progress in Nitrogen Ceramics, ed. by F L. Riley, Martinus Nijhoff Pub., pp.45 (1983).
  17. D.W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker Inc., pp.134 (1982).
  18. K. Ishizawa et al., "Properties of  $\alpha$ -Sialon Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 183 (1986).
  19. H. Danaka et al., "Strength of Hot-Pressed  $\alpha$ -Sialon," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 406 (1982).
  20. F.F Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull*, **62** (12) 1369 (1983).
  21. 三友 護, 無機村研研究報告, 第32號, pp.22-32 (1982).
  22. M. Mitomo et al., "Thermal Expansion of  $\alpha$ -Sialon Ceramics," *Am Ceram. Soc Bull*, **62**, 730 (1983).
  23. 홍기곤, "침전법에 의한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 계 미분체 제조 및 그 소결체의 특성," 연세대학교 대학원 박사학위 논문, (1990).