

## 졸-겔법으로 제조된 실리카겔중의 잔류유기물을 이용한 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 합성

김병호 · 신현호 · 이재영

고려대학교 공과대학 재료공학과

(1992년 3월 28일 접수)

### Synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4$ using Residual Organics Trapped in the Silica Gel by Sol-Gel Method

Byong-Ho Kim, Hyun-Ho Shin and Jae-Young Lee

Dept. of Mats. Sci., Korea University

(Received March 28, 1992)

#### 요 약

졸-겔법에서는 잔류유기물이 불순물로 취급되고 있으나 실리카겔로부터  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 합성할 때는 환원제로 작용할 수 있다고 기대되어 본 연구에서는 TEOS로부터 졸-겔법에 의하여 실리카겔을 제조할 때 겔내에 가능한 한 잔류유기물이 많이 함유되는 조건들을 규명하였다. 본 실험의 연구결과는 다음과 같다. 1) TEOS에 대해 불완전 가수분해를 위해 물 1.5배물 및 용매로 페놀 2.5배물, 촉매로 HCl 0.1배물의 조건하에서 실리카겔을 합성하였을 때 함유된 탄소량은 19.8 wt%(C/SiO<sub>2</sub>=0.25 무게비)이었다. 2) 졸-겔법에 의해 잔류유기물이 함유된 실리카겔은 상업용 실리카겔보다  $\text{Si}_3\text{N}_4$  생성에 더 효과적이었다. 3) 소결조제로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 합성된  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 1750°C 질소분위기에서 상압소결한 결과 소결체의 격인강도와 파괴인성은 각각 602±20 MPa, 4.45±0.15 MPa·m<sup>1/2</sup>이었다.

#### ABSTRACT

Residual organics were considered as impurity in Sol-Gel method. The purpose of this study was to find the conditions to contain as much residual organics as possible in silica gel prepared from TEOS(tetraethylorthosilicate) by Sol-Gel method. Residual organics are to be expected to have reduction effect on synthesizing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from silica gel. The results of this study are follows: 1) The maximum content of entrapped carbon was 19.8 wt.%(C/SiO<sub>2</sub>=0.25 wt.ratio) in silica gel synthesized under the conditions 1.5 fold mole water for incomplete hydrolysis, 2.5 fold mole phenol as a solvent and 0.1 fold mole HCl as a catalyst to TEOS. 2) Silica gel with organics entrapped by Sol-Gel method had a positive effect on the formation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  compared with commercial silica gel. 3) Sintered body of synthesized  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as additives at 1750°C in N<sub>2</sub> atmosphere showed bending strength, 602±20 MPa and fracture toughness 4.45±0.15 MPa·m<sup>1/2</sup>.

#### 1. 서 론

질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )는 널리 알려진 고온구조용 재료중의 하나로 산화물계 세라믹스에 비해 고온강도, 내열충격성 등이 뛰어나고, 산화저항성 등의 우수한 성질을 갖고 있어 gas turbine, diesel engine 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

질화규소의 합성방법에는 금속실리콘의 직접질화법<sup>1)</sup>, 실리카를 환원제와 혼합 후 환원-질화시키는 방법<sup>2)</sup>,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ 와 같은 실리콘 가스화합물과 암모니아가스를

반응시키는 기상반응법 등이 있다<sup>3)</sup>. 실리카의 환원-질화법에서 중요한 인자는 환원제인 탄소량과 실리카분말의 반응성이다<sup>5,6)</sup>. 그러나 고순도 실리카에서 재래식 혼합방법으로는 반응물간의 완전한 접촉이 어려워 반응 후 미반응 실리카가 남기 쉽다.

본 연구에서는 Sol-Gel 방법에서 일반적으로 불순물로 취급되고 있는 유기물을 생성실리카겔중에 함유시켜 분자구조적으로 실리카와 접촉시킴으로써 충분한 환원효과와 높은 원료의 반응성을 유발시키고자 하였다<sup>7,8)</sup>. 따라서 금속알콕사이드로부터 얻어지는 실리카겔중에 환

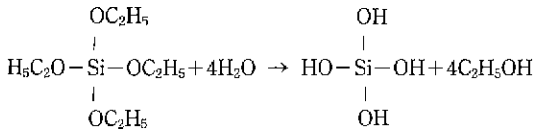
원효과가 클 것이라고 예상되는 잔류유기물을 다량 함유시키는 조건과 환원-질화법에 의한 질화규소의 합성 조건 및 그 소결체의 물리적 특성을 조사하였다.

## 2. 이 론

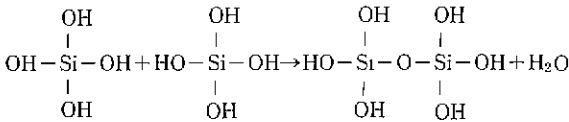
Yoldas는 metal alkoxide중에서 가수분해속도가 매우 느린 TEOS(Tetraethylorthosilicate)의 가수분해를 일으키기 위해 첨가하는 물의 양과 최종 생성된 실리카겔 구조중의 유기물함량은 반비례한다고 보고하고 있다<sup>9)</sup>.

TEOS에 붙어있는 에톡실기(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)가 모두 가수분해되고 증축함에 의해 선형고분자가 되는 경우,

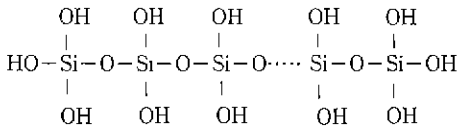
(Hydrolysis)



(Condensation of two molecules)



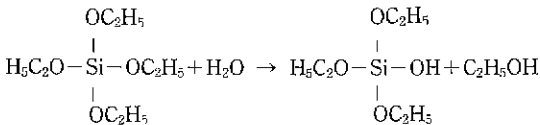
(Linear polymer formed by polycondensation)



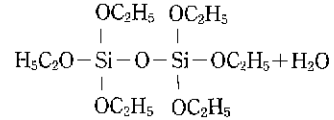
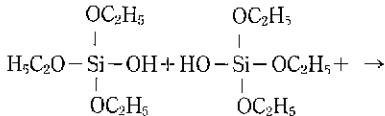
TEOS에 첨가되는 물의 양이 많을수록 TEOS와의 접촉이 많아져 완전가수분해로의 반응이 진행되기 때문에 TEOS에 붙어있는 organic group은 간단히 떨어져 겔화중 기체상태로 증발하게 된다.

한편 TEOS를 완전가수분해하는데 필요한 이론량 4배물보다 적은 물이 첨가되는 경우는 다음과 같은 반응이 예상된다.

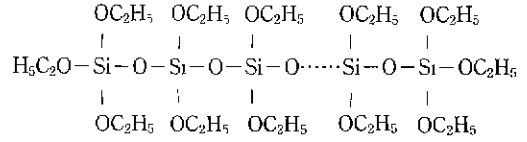
(Incomplete hydrolysis)



(Condensation of two molecules)



(Linear polymer formed by polycondensation)



이상의 경우 반응형태를 참고하면 TEOS를 불완전가수분해시킬 경우 실리카에 붙어있는 에톡실기가 남아있는 상태에서 축합반응이 일어나 실리카겔중에 다량의 유기물을 잔류시킬 수 있음을 알 수 있다.

## 3. 실험방법

### 3.1. 실리카겔의 합성

금속알콕사이드의 하나인 TEOS(Waco pure chem. Ind. 특급)에 각종 알콜(Kanto chem. Co., 특급)을 첨가하여 삼각 플라스크에 넣고 자석교반기로 70°C, 1시간 교반하고 1.5배물의 H<sub>2</sub>O(이하 모든 물은 TEOS물을 기준으로 하여 표기함)와 산성촉매 HCl 각 배물을 적하시키면서 1시간 더 교반한 후 80°C의 항온조에 옮겨 겔화시켰다.

### 3.2. 합성실리카의 분석

합성실리카중의 잔류 유기물을 확인하기 위해 FT-IR 분석(DIGILAB, Model FTS 20/80) 후 문헌<sup>10)</sup>에 보고된 데이터와 비교, 검토하였다. 또 잔류 유기물함량을 측정하기 위해 TG-DTA(Rigaku, No.881H)를 사용하여 상온에서 1200°C까지 승온속도 15°C/min로 가열하면서 감량변화 및 시차열분석을 하였다.

합성실리카중에 함유된 유기물중의 carbon 함량을 측정하기 위해 carbon determinator(LECO, CR-12, 조연제 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 사용하였다.

합성된 실리카가 비정질인가를 확인하기 위해 합성실리카를 건조 후 600°C에서 2시간 공기 중에서 연소시켜 잔류 유기물을 제거한 다음 X-선 회절분석(Rigaku, D/Max, CuKα)을 하였다.

### 3.3. 실리카겔의 환원-질화반응

합성실리카겔을 200 mcsh 이하로 분쇄한 후 활성탄을 환원제로 각 중량비(C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio)로 더 첨가하고 zirconia ball을 사용 10시간 에탄올중에서 ball milling한

후 건조시키고 다시 8시간 건식 혼합한 분말을 graphite boat에 넣고 전기로 중에서  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2$  혼합가스를 흘려 주었다. 전기로는  $\text{MoSi}_2$  발열체를 갖는 관상분위기로를 사용하였으며 온도측정은 Pt-13%Rh 열전대를 이용하였다. 평균승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 각 온도에서 5시간 반응시킨 다음  $800^\circ\text{C}$ 까지는  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각하고 이후는 노냉하였다. 생성물을 꺼내어  $600^\circ\text{C}$ 에서 8시간 공기중 열처리하여 잔류탄소를 제거한 후 1차 시료로 하였다.

**3.4. 질화규소분말의 소결체제조**

1차 시료에  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 소결조제로 하여 각 조성의 맷지를 zirconia ball로 isopropanol중에서 24시간 습식 혼합 후 건조하여 소결용 분말을 준비하였다. 이 분말을 유압프레스로  $1500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 직사각형형태( $30 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ )로 1차 성형한 후 20,000 psi의 압력으로 정수압 성형하였다. 이 시편의 열분해 방지를 위해 시편 사이에 BN분말을 충전하면서 흑연도가니에 담고 흑연 유도로(Astro Model No. 1000-3600-FP12)를 사용하여 1기압의 질소분위기하에서 평균승온속도  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열,  $1750^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지하여 소결체를 제조, 2차 시료로 하였다.

**3.5. 소결체의 특성조사**

소결체중의 질화규소의  $\alpha$ 와  $\beta$ 상 및 제 3상의 존재유무를 확인하기 위해 X-선 회절분석을 하였고 소결체의 치밀성을 알기 위해 KSL 3114 방법으로 부피비율을 측정하였다. 또, 소결전후의 시편의 크기와 무게를 측정하여 선수축률과 무게감량을 구하였다. 소결체의 기계적 특성을 알기 위해 2차 시료를 400, 600, 800 grits의 diamond disk wheel로 연마한 후  $30.6 \mu\text{m}$ 의 diamond paste로 단계적으로 미세연마하여 3점 꺾임강도와 파괴인성을 측정하였다.

3점 꺾임강도는 Instron model 1127을 사용하여 cross head speed를  $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ , load cell 1 ton으로 하여 20 mm span으로 측정하였으며 파괴인성은 Vickers 경도기(Buehler 1900-2000)를 사용하여  $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 로 20 kg 하중을 10초 동안 가하여 압흔주위의 균열길이로부터 Evans식으로부터 구하였다<sup>11)</sup>.

소결체의 미세구조를 알기 위해 소결체의 파단면을 HF와  $\text{HNO}_3$ 를 1:1로 섞은 혼산용액중에서 5분간 에칭한 후 주사전자현미경(Jeol, Model No. JSM-T200, accelerating voltage 25 KV)으로 관찰하였다.

실험에 대한 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다.

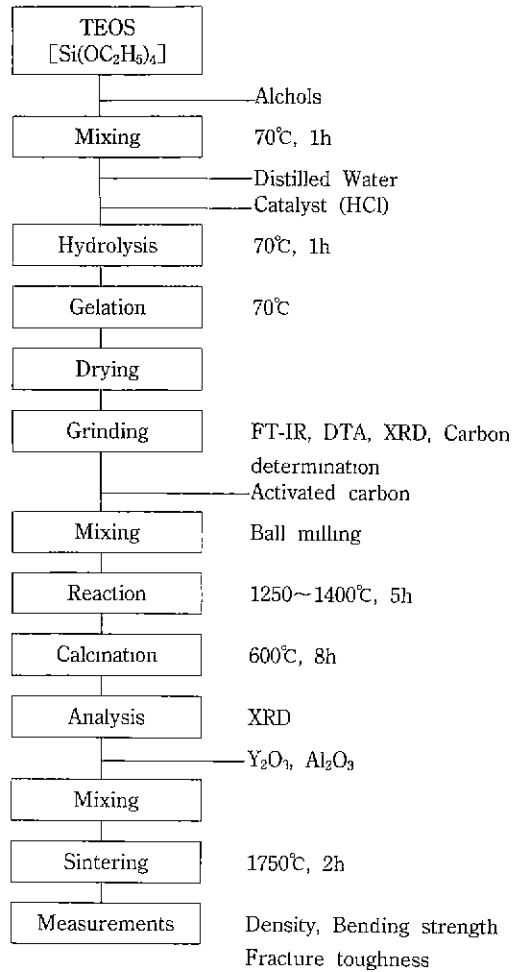


Fig. 1. Flowchart for experimental procedure on synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and its characterization.

**4. 실험결과 및 고찰**

**4.1. 합성실리카의 특성**

**4.1.1. TG-DTA 및 XRD 분석**

합성실리카는 X-선 분석결과 모두 전형적인 비정질패턴을 나타내 실리카겔이라는 것이 확인되었다. Butanol 용매를 사용하여 얻어진 실리카겔의 TG-DTA 결과를 Fig. 2에 실었다.

Fig. 2로부터 약  $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 약 42%의 급격한 중량감소와 함께 유기물의 휘발에 기인하는 큰 발열피크가 나타났다. Methanol, ethanol 및 propanol 용매를 사용하여 합성된 실리카겔에서도 약간의 중량감소 차이는

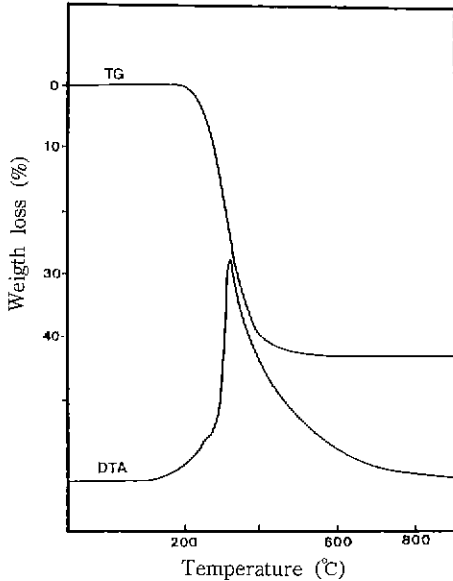


Fig. 2. DTA-TG curve of the silica gel synthesized on the condition of water 15 fold mole, butanol 2.5 fold mole and HCl 0.1 fold.

있으나 거의 같은 경향을 나타내었다.

따라서 TG에 의한 약 200~500°C 사이의 중량감소를 잔류유기물 함량으로 계산하였다. 그러나 phenol 용매를 사용하여 합성된 실리카겔은 열분석결과 1200°C까지 아무 변화도 나타나지 않아 carbon determinator로 실리카겔중에 함유된 탄소량을 측정하였다.

4.1.2. FT-IR 분석

Fig. 3은 butanol 및 phenol 용매를 사용하여 얻어진 실리카겔의 FT-IR 분석결과이다. Methanol, ethanol 및 propanol 용매로부터 얻어진 실리카겔의 FT-IR 결과는 butanol의 것과 거의 동일하였기 때문에 생략하였다.

3424 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 Si-OH 및 H-OH 결합에서 중합성 -OH기의 신축 및 변각진동에 의한 것이며 2945 cm<sup>-1</sup>는 C-H 신축, 1088 cm<sup>-1</sup>는 Si-O-C 신축, 1157 cm<sup>-1</sup>는 SiO-CH<sub>3</sub> rocking, 964 cm<sup>-1</sup>는 Si-O<sup>-</sup>, 812 cm<sup>-1</sup>는 ring SiO<sub>2</sub>, 700 cm<sup>-1</sup>는 Si-O-Si 변각, 594 cm<sup>-1</sup>는 Si-O-Si 신축에 해당되는 흡수대들이 공통적으로 나타났으며, phenol 용매의 경우 1632 cm<sup>-1</sup> 부근에 phenol 용매에서 유래된 C=C 결합의 흡수대가 특이하게 나타났다<sup>2)</sup>.

이들 결과로부터 합성실리카겔내의 잔류유기물은 분자구조적으로 실리카겔내에 결합되어 있으며 이 유기물들은 출발물질인 TEOS에서 뿐만 아니라 사용된 용매에서도 일부 공급되었다고 생각된다.

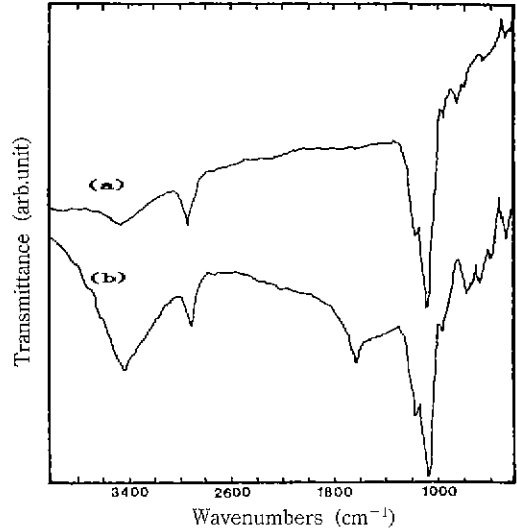


Fig. 3. FT-IR spectrums of the silica gel for the butanol and the phenol system. (a) butanol (b) phenol

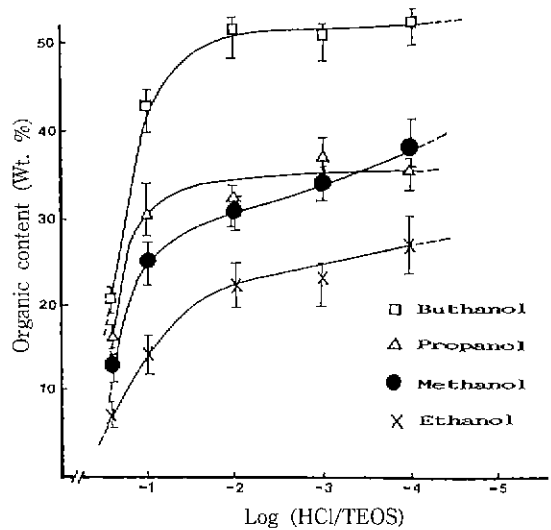


Fig. 4. Organic contents trapped in silica gel as a function of HCl concentration for several alcohols (alcohol 2.5 fold mole, water 1.5 fold mole).

4.2. 용매 및 촉매량이 유기물(탄소) 함량에 미치는 영향

Fig. 4는 각종 알콜 용매를 TEOS와 등부피에 해당하는 2.5배몰을 택하고 water 1.5배몰을 취해 촉매 HCl양의 변화에 따른 실리카겔중의 유기물함량을 측정된 결과이다.

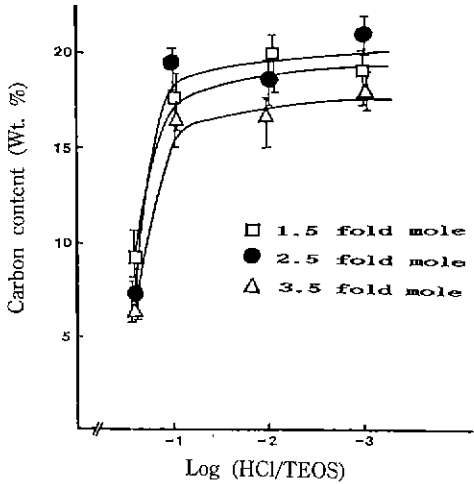


Fig. 5. Carbon contents trapped in silica gel as a function of the HCl concentration and alcohol amount for the phenol solvent system (water 1.5 fold mole).

Water 1.5배물과 같이 TEOS를 완전가수분해시키기에 불충분한 영역에서는 용매의 종류와 관계없이 촉매량이 적을수록 실리카겔중에 유기물함량이 많아짐을 알 수 있다. 이는 촉매첨가량이 적을수록 보다 불완전한 가수분해 및 축합반응이 일어나므로써 실리카겔중에 유기물이 많이 함유된 것으로 생각된다.

금속 Si에 붙어있는 유기물군(TEOS의 경우  $\text{OC}_2\text{H}_5$  에톡실기)과 같은 유기물군을 갖고 있는 ethanol 용매를 사용하였을 때 유기물함량이 가장 적어 알콜용매중에서는 가장 이상적인 가수분해 및 축합반응이 일어나며 가장 무거운 유기물군을 갖는 butanol 용매의 경우 실리카겔중의 유기물함량은 가장 많았다. 이와같이 실리카겔중의 유기물함량은 사용되는 용매의 종류에도 민감하여 함유되는 유기물이 TEOS의 에톡실기에서 뿐만 아니라 용매로 사용된 알콜에서도 어느 정도 공급되고 있다고 생각된다.

Fig. 5는 phenol 용매량과 HCl 촉매량의 변화에 따른 실리카겔중의 carbon 함량을 측정된 결과이다.

Phenol 용매의 경우도 다른 알콜용매와 거의 같은 경향을 나타냈다. TEOS와 등부피에 해당하는 phenol 2.5배물의 경우 실리카겔중에 탄소함량이 가장 많았으며 촉매 HCl  $10^{-1}$ 배물 이하에서는 phenol 각 배물에서는 거의 비슷한 탄소함량을 나타내었다.

Phenol 용매로부터 합성된 실리카겔중의 유기물은  $1200^\circ\text{C}$  이상의 열처리중  $\text{CO}$ 나  $\text{CO}_2$  등의 형태로 방출

되지 않고 탄화되어 실리카겔중의 matrix 중에 잔존하는 이유는 FT-IR 결과를 참조하면 phenol 용매로부터 유래된 benzene ring 성분이 겔중에 존재하기 때문이라고 생각된다.

#### 4.3. 실리카겔의 합성조건

Butanol 용매를 사용한 경우 실리카겔중에 유기물함량은 가장 많았으나  $500^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 모두 휘발되어  $\text{Si}_3\text{N}_4$  합성을 위한 환원-질화반응이 일어나는  $1200^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 실리카겔중의 유기물은 환원제로 사용할 수 없었다. Butanol 용매를 사용한 경우 carbon 함량은 최고 18 wt.%(butanol 2.5배물, HCl  $10^{-1}$ 배물)로 측정되었다. 그러나 phenol 용매의 경우 최고 carbon 함량이 19.8 wt.%(phenol 2.5배물, HCl  $10^{-1}$ 배물)였으며  $1200^\circ\text{C}$  이상에서도 잔류유기물이 휘발되지 않아 환원-질화반응에 이용할 수 있기 때문에 용매로는 phenol을 택하였다.

HCl 촉매의 첨가량을 더 적게 하면 겔중에 유기물함량이 증가될 수 있으나 겔화시간이 너무 길어져 HCl  $10^{-4}$  배물 이하에서는 1주일일이 경과하여도 겔형성을 관찰할 수 없어 2일 이내로 겔이 잘 형성되고 탄소 함량이 가장 많았던 phenol 2.5배물, HCl  $10^{-1}$ 배물, water 1.5배물을 졸-겔법에 의한 실리카겔의 합성조건으로 정하였다.

#### 4.4. 실리카겔의 환원-질화반응

환원-질화용  $\text{N}_2$  및  $\text{H}_2$  혼합가스( $\text{N}_2/\text{H}_2=9$ )의 선유속은 예비실험을 통해 반응관내의 온도가 불균일해져 합성반응에 지장을 주지 않도록 4 cm/min, 반응시간은 5 시간으로 고정하고 각 온도에서 반응시켰다.

Phenol 용매로부터 합성실리카겔중의 최대 carbon 함량은 C/SiO<sub>2</sub> 무게비로 0.25이므로 활성탄을 추가로 첨가, 혼합한 후 환원-질화반응을 실시하였다. 또 상업용 실리카겔(Wacol gel, Kanto chem. Co.)에 대해서도 같은 실험을 하여 비교, 검토하였다.

Fig. 6~11은  $1250\sim 1400^\circ\text{C}$  각 온도에서 합성 및 상업용 실리카겔의 환원-질화반응물의 XRD 분석결과이다.

$1250^\circ\text{C}$  반응온도에서, 합성실리카겔에서는 바로  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 피크만이 나타나기 시작하나 상업용 실리카겔에서는  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 함께 질화되지 않은 cristobalite 피크가 강하게 나타나고 있어 합성실리카겔의 반응성이 높다는 것을 알 수 있다. 한편, 합성실리카겔은 활성탄 첨가량이 많아질수록 또 반응온도가 높아질수록  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 X-선 피크강도만 커지며 cristobalite 피크는 찾아볼 수 없으나

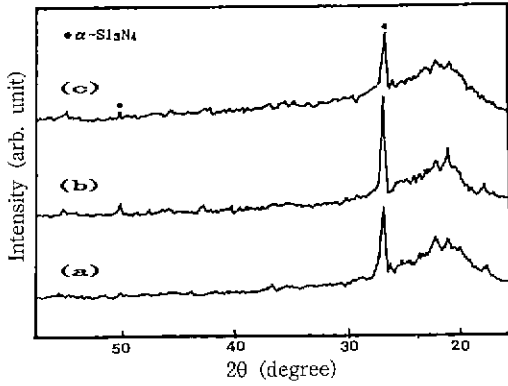


Fig. 6. X.R.D. patterns of reaction products from synthesized silica gel at 1250°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4

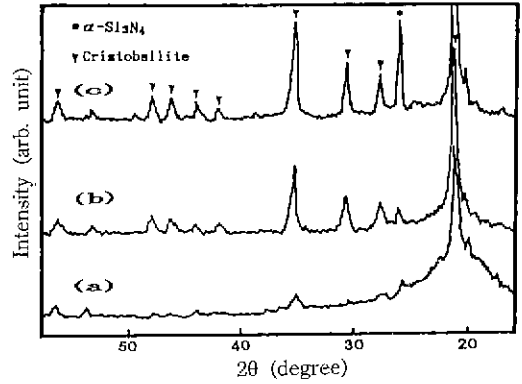


Fig. 7. X.R.D. patterns of reaction products from commercial silica gel (Waco gel, Kanto chem. Co.) at 1250°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4

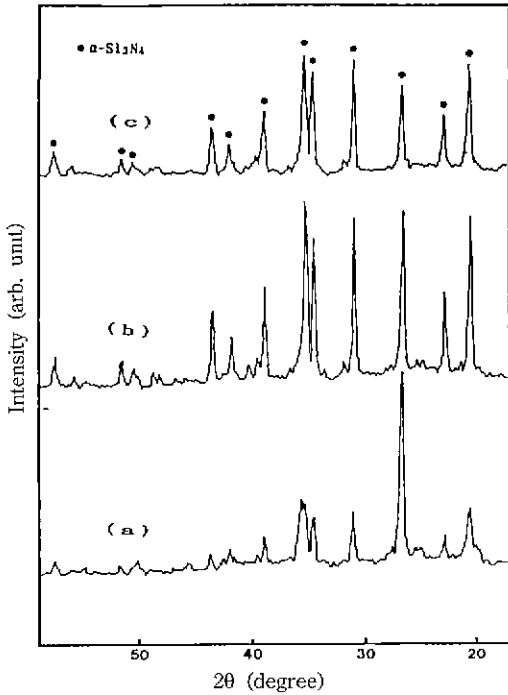


Fig. 8. X.R.D. patterns of reaction products from synthesized silica gel at 1350°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4

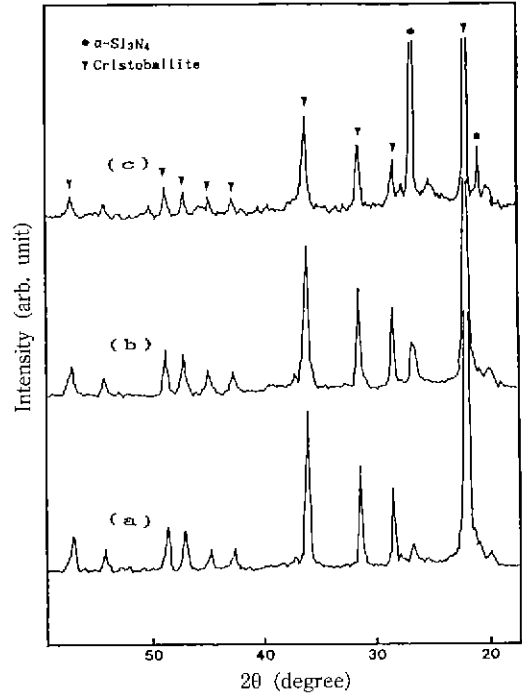
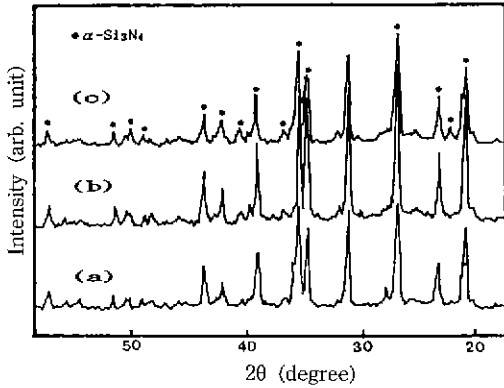


Fig. 9. X.R.D. patterns of reaction products from commercial silica gel at 1350°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4

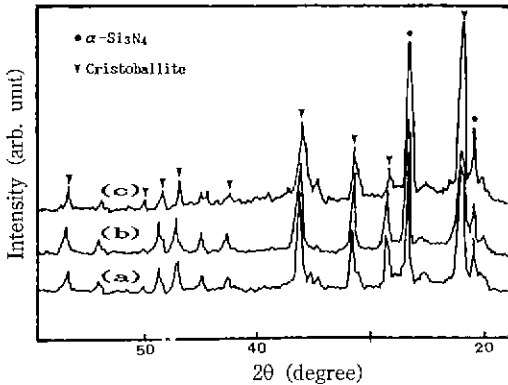
상업용 실리카겔에서는 일부 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 함께 cristoballite의 X-선 피크강도가 점차 커지고 있어 합성실리카겔 중의 잔류유기물(반응중에는 탄소)이 실리카겔의 cristo-

ballite로의 상전이를 억제하며 환원-질화반응을 촉진시켰다고 생각된다.

SiO<sub>2</sub>를 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 환원-질화시키는데 필요한 탄소는 이



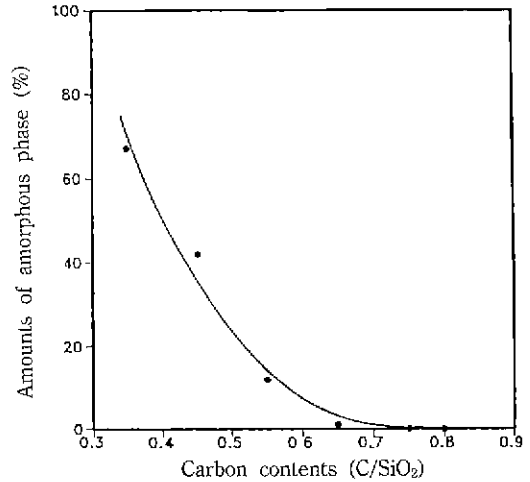
**Fig. 10.** X.R.D. patterns of reaction products from synthesized silica gel at 1400°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4



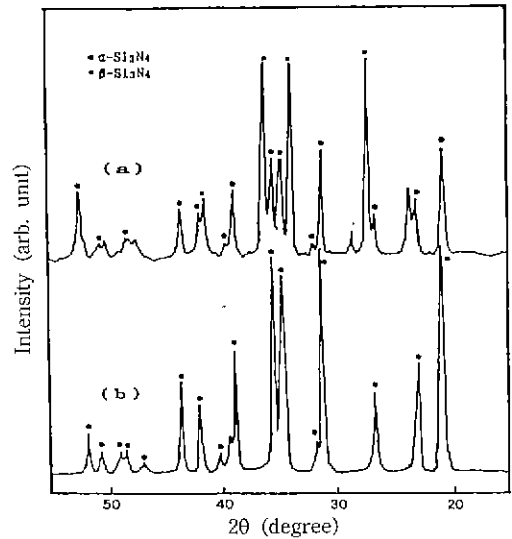
**Fig. 11.** X.R.D. patterns of reaction products from commercial silica gel at 1400°C for 5 hours with different amounts of carbon added as C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio.  
(a) C/SiO<sub>2</sub>=0.15 (b) C/SiO<sub>2</sub>=0.3 (c) C/SiO<sub>2</sub>=0.4

론상 C/SiO<sub>2</sub> 무게비로 0.4이나, 본 실험결과에서는 1350 °C 및 1400°C 반응온도에서 C/SiO<sub>2</sub> 무게비 0.3의 활성탄을 첨가했을 때 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 X-선 피크강도가 가장 컸다. 이와같이 이론량 이하의 탄소를 첨가하였음에도 불구하고 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 단독상의 강한 X-선 피크만이 나타난 것은 합성실리카겔중의 잔류유기물이 환원-질화반응에 크게 기여한 결과라고 생각된다.

그러나 환원-질화반응에 의해 합성된 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 출발물질이 실리카겔이므로 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 중에 미반응 실리카겔이 잔존하여 있을 가능성이 있으므로 환원제의 첨가량에 따른 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 중의 비정질상의 양을 NaCl을 표준시료로 internal standard method에 따라 측정하였다<sup>11)</sup>.



**Fig. 12.** Amounts of amorphous phase in synthesized products at various carbon contents.



**Fig. 13.** X.R.D. patterns of synthesized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and commercial Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Hoechst LC-10).  
(a) commercial (b) synthesized

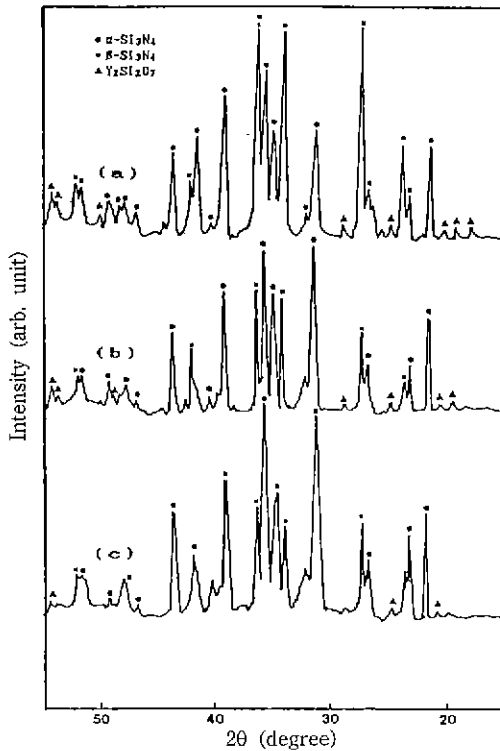
그 결과는 Fig. 12와 같다.

Fig. 12로부터 실리카겔중의 총탄소함량이 C/SiO<sub>2</sub> 무게비로 0.75 이상에서는 합성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 중에 비정질상이 잔존하지 않음을 알 수 있었다. 한편 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 중에 잔존하는 탄소성분은 소결체제조시 나쁜 영향을 미치므로 환원제로 첨가하는 총 탄소함량을 C/SiO<sub>2</sub> 무게비로 0.8로 정하였다.

Fig. 13은 시판 고순도 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Hoechst사 LC-10)와 합성실리카겔중에 탄소 총함량이 C/SiO<sub>2</sub>=0.8 wt.ratio(활

**Table 1.** Composition of sintered bodies (wt.%)

Sample	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SNA	80	15	5
SNB	80	14.2	5.8
SNC	80	11.4	8.6



**Fig. 14.** X.R.D. patterns of sintered bodies at 1750°C for 2 h.  
(a) SNA (b) SNB (c) SNC

성탄은 0.55 wt.ratio 더 첨가함)되게 첨가한 후 환원-질화반응 후 생성물의 X-선 회절분석 결과이다.

시편 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 α상이 주성분으로 β상이 함께 존재하고 있으나, 본 실험에서 합성된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 α단일상만이 존재하고 있음을 알 수 있다.

**4.5. 소결체의 특성**

질화규소의 소결체제로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만을 사용하는 경우 1500°C 이하의 낮은 온도에서도 액상을 형성하나 액상의 점도가 높아 상압소결만으로 고밀도의 소결체를 제조하기 어렵다고 알려져 있다<sup>14,15</sup>. 따라서 2가지 이상의 소결체제를 동시에 사용하며 그 대표적인 것이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계이다.

**Table 2.** Linear shrinkage, Weight loss, Bulk density, and Relative density of sintered bodies at 1750°C for 2 hr

Sample	Linear Shrinkage (%)	Weight Loss (%)	Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative Density (%)
SNA	15.53	2.10	3.31	97
SNB	15.10	2.43	3.25	95
SNC	14.43	3.13	3.13	92

**Table 3.** Values of 3-point bending strength (M.O.R.) and fracture toughness (K<sub>IC</sub>) of sintered bodies

Sample	M.O.R. (MPa)	K <sub>IC</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )
SNA	602±20	4.45±0.15
SNB	534±40	4.13±0.70
SNC	391±20	3.74±0.15

소결체제로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 택할 경우, 상압소결을 통해 고밀도의 소결체를 얻기 위해서는 소결체제의 양이 10 wt.% 이상이 되어야 한다고 보고되고 있다<sup>16</sup>. 따라서 본 실험에서는 상압소결을 통해 고밀도의 소결체를 얻고 입계에 결정상을 석출시켜 입계를 강화하고자 소결체제의 총량을 20 wt.%로 하였다.

Table 1에 합성질화규소와 소결체제의 조성을 실었다.

시편 SNA, SNB, SNC 각 조성을 1750°C에서 2시간 소결한 각 소결체의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 14에 실었다.

질화규소분말은 보통 90% 이상의 α상과 나머지 β상으로 되어 있어 소결중 α상이 액상에 녹아 들어 침상형태의 β상으로 재석출되어 α-β transformation이 일어난다<sup>14,17</sup>.

본 실험의 소결체에서도 출발분말에 α상만 존재하였음에도 불구하고 강한 β상 피크가 관찰된 것으로 보아 α-β 전이가 일어났음을 알 수 있다. 질화규소에 해당되는 피크 이외에 산화저항성이 우수한 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>상 및 약간의 미지의 상들이 관찰되었다. 이것은 소결체제로 들어간 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 합성분말 표면에 존재할 것이라고 예상되는 SiO<sub>2</sub>가 반응하여 형성된 액상이 냉각도중 석출된 것이라고 생각된다. 그러나 입계강화에 유리한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 상이 석출되지 않은 것으로 보아 입계강화를 위해서는 소결 후 열처리 등이 필요하리라 생각된다.

Table 2는 소결체의 소결 전후의 선수축률 및 무게감량 그리고 각 소결체의 부피밀도와 상대밀도를 나타



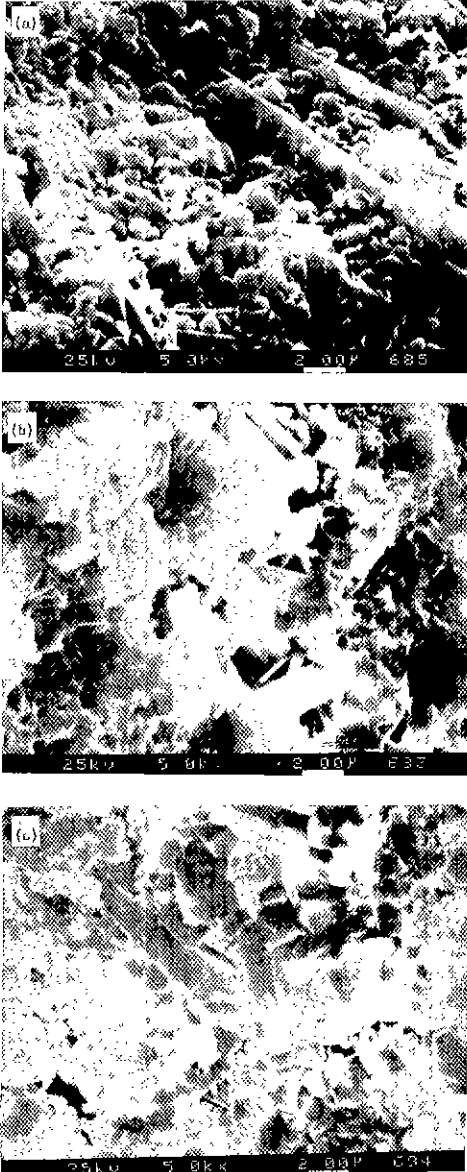


Fig. 15. Fracture surface of the sintered bodies by SEM.  
(a) SNA (b) SNB (c) SNC

었다.

SNA의 소결체의 선수축률이 15.53%로 가장 크고 무게감량은 2.10%로 가장 작았다. 그 결과 부피밀도 및 상대밀도가 SNA가 가장 컸고 SNB, SNC 순으로 약간씩 작게 나타났다. 소결조제  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 큰 소결체일수록 밀도가 큰 것은 XRD 분석결과에서 제 2상으로  $\text{Y}_2\text{SiO}_7$

상이 나타난 것으로 보아  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 질화규소표면의 실리카와 반응하여 형성되는 액상의 양이 증가하고 이 액상이 소결에 주로 영향을 주었기 때문이라고 생각된다.

소결체의 3점 꺾임강도와 파괴인성 측정결과를 Table 3에 실었다.

질화규소 소결체의 강도 및 인성은 침상형태의  $\beta$ 상 입자의 미세구조에 의해 크게 영향을 받으며 소결체의 결합은 결정입계를 따라 전파하며 이때  $\beta$ 상이 crack deflection이나 crack bridging 등이 일어나 강도 및 인성이 증가하게 된다<sup>18)</sup>.

Table 3에서 동일한 질화규소를 소결하였음에도 불구하고 SNA 조성의 소결체가 강도 및 파괴인성이 크게 나타난 것은 SNA 조성의 경우  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계의 phase diagram<sup>16)</sup>에서 볼 때 형성된 액상의 양이 다른 조성에 비해 많아 침상형태의  $\beta$ 상이 가장 많이 석출되었기 때문이라고 생각된다.

## 5. 결 론

TEOS를 출발물질로 Sol-Gel법으로 유기물을 함유한 실리카겔을 합성하고 이를 환원-질화시켜  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말을 제조한 후 소결체 제조 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TEOS를 기준으로 첨가하는 물의 양 1.5배물, 유기용매 phenol을 2.5배물, 촉매로 HCl  $10^{-1}$ 배물 선택하여 합성한 실리카겔중에는 잔류유기물이 분자구조적으로 결합되어 있었고 잔류탄소는 19.8 wt.%(0.25 C/SiO<sub>2</sub> 무게비)로 최고였다.

3) 합성실리카겔에 환원제로 활성탄을 0.55(C/SiO<sub>2</sub> 무게비) 더 첨가하여 전체 탄소함량이 0.8 C/SiO<sub>2</sub> wt.ratio되게 하고 1400°C, 5시간 환원-질화시켰을 때  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  단일상을 얻었다.

4) 합성질화규소분말에 소결조제로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 택하여 1750°C, 2시간 소결한 결과  $\beta$ 상으로의 완전한 전이는 일어나지 않았다.

5) 소결체의 꺾임강도 및 파괴인성은 소결조제의  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  무게비가 증가할수록 증가하였으며 SNA 조성( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=80/15/5$  wt.%)의 소결체에서 꺾임강도  $602 \pm 20$  MPa, 파괴인성  $4.45 \pm 0.15$  MPa·m<sup>1/2</sup>의 값을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 1989년도 한국과학재단의 연구비 지원으로

이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Komeya, H. Inoue, "Synthesis of the  $\alpha$  form of Silicon Nitride from Silica," *J. Mat. Sci. Lett.*, **10**(7), 1243-1246 (1975).
2. Shi-Chang Zhang and W.R. Cannon, "Preparation of Silicon Nitride from Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), 691-695 (1984).
3. Svante Prochazka and C. Grescovich, "Synthesis and Characterization of a Pure Silicon Nitride Powder," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(6), 579-581, 586 (1978).
4. D.S. Perera, "Conversion of Precipitated Silica from Geothermal Water to Silicon Nitride," *J. Mat. Sci.*, **22**, 2411-2415 (1978).
5. K.S. Mazdiyasi and C.M. Cooke, "Synthesis, Characterization, and Consolidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtained from Ammonolysis of  $\text{SiCl}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(12), 628-633 (1973).
6. S.A. Siddiqi, A. Hendry, "The Influence of Iron on the Preparation of Silicon Nitride from Silica," *J. Mat. Sci.*, **20**, 3230-3238 (1985).
7. C.J. Brinker, G.W. Scherer, "SOL-GEL SCIENCE *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*," Academic press, Chap. 1, Chap. 3 (1990).
8. Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka, Sae-hun Kim, "Various Factors Affecting the Conversion of Silicon Alkoxide solution to Gels," p. 159 in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. Edited by John D. Mackenzie, Donald R. Ulich. John Wiley & Sons, 1988.
9. B.E. Yoldas, "Preparation of Glasses and Ceramics from Metalorganics Compounds," *J. Mat. Sci.*, **12**, 1203-1208 (1977).
10. Michel Prassas and Larry, L. Hench, "Physical Chemical Factors in Sol-Gel Processing," *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, San Diego, Ca. (1986).
11. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
12. Charles, J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra," Edition III, Aldrich Chemical Company Inc., 1310, 1314 (1981).
13. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," Addison Wesley, Chap. 14 (1978).
14. G.R. Terwilliger and F.F. Lange, "Hot-Pressing Behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(1), 25-29 (1974).
15. G.E. Gazza, "Hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(12), 662 (1973).
16. T. Hayashy, H. Munakata, "Pressureless Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Mat. Sci.*, **21**, 3501-3508 (1986).
17. F.F. Lange, S.C. Singhal, R.C. Kuznicki, "Phase Relation and Stability Studies in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Pseudoternary System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(5-6), 249-252 (1977).
18. F.F. Lange, "Relation Between Strength, Fracture Energy, and Microstructure of Hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(10), 518-522 (1973).