

$Y_{0.1}(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ 의 조성을 갖는 부분안정화 α -Sialon 열간가압소결체의 고온강도

조덕호 · 이형복

명지대학교 무기재료공학과
(1992년 5월 7일 접수)

High-Temperature Strength of the Hot-Pressed Partially Stabilized α -Sialon Ceramics Having the Composition of $Y_{0.1}(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$

Duk-Ho Cho and Hyung-Bock Lee

Dept. of Inorganic Material Engineering, Myong-Ji University
(Received May 7, 1992)

요 약

$Y_{0.1}(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ 조성의 분체를 1900°C에서 30 MPa의 압력으로 0~60분간 열간가압소결하여 얻은 α -Sialon 소결체와 Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 계, Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 계 및 $Z=0.5$ 인 β -Sialon의 열간가압소결체의 기계적 성질 및 미세구조를 비교 연구하였다. 금속고용량(X)이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 조성의 분체를 1900°C에서 15분간 소결하였을 때 1400°C에서 820 MPa로서 가장 높은 강도를 나타내었다. 이는 소결체제로 첨가되어진 소량의 Y_2O_3 와 AlN 성분이 Si_3N_4 입자내로 고용되는 일시적인 액상소결이 일어나서 입계에 존재하는 유리상이 매우 적었으며, 고온에서 단시간동안 가압소결을 함으로서 부분안정화된 등축상의 α' 입자와 주상의 β 입자가 교착된 치밀한 조직을 가지면서 결정립의 크기가 작은 미세구조가 얻어졌기 때문으로 생각된다.

ABSTRACT

Si_3N_4 , AlN and Y_2O_3 powder mixtures of the $Y_{0.1}(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ composition were hot-pressed at 1900°C for 0 to 60 min under 30 MPa in order to fabricate the partially-stabilized α -Sialon ceramics ($X=0.1$). Room and high temperature flexural strengths of the specimens were compared with those of Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 , Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 , and β -Sialon ($Z=0.5$) ceramics. The flexural strength of the α -Sialon ceramics which was hot-pressed for 15 min showed the highest value of 820 MPa at 1400°C that is relatively higher temperature. It is guessed that a little amount of glassy phase existed in grain boundary because Y_2O_3 and AlN components were incorporated in Si_3N_4 grains, or transient liquid phase sintering, and microstructure with the smaller grain size and the interlocked grains of α' - and β - Si_3N_4 was obtained by the hot-pressing at high temperature of 1900°C for the short time (15 min).

1. 서 론

엔지니어링 세라믹스의 대표적인 재료로서 탄화규소, 질화규소 등의 비산화물계 재료가 있다. 이들 비산화물계 세라믹스는 내열금속에 비하여 고온특성이 우수하며, 또한 자원적인 제약이 적다는 장점이 있다. 그 중에서도 질화규소는 강도, 파괴인성, 내마모성 및 내열 충격성 등의 기계적 특성이 우수하며 내식성도 양호하여 엔진 부품 등 고온구조재료로서 실용화가 기대되고 있으며,

이미 일부는 실용화되고 있다. 그러나 앞으로 그 응용 범위를 더욱 확대하기 위해서는 고온 강도의 향상과 함께 파괴인성의 향상이 요구되고 있다.

질화규소와 같이 공유결합성이 강한 화합물은 결합전자가 원자를 방향성을 가지고 구속하고 있기 때문에 결합에너지가 이온성화합물과 그다지 차이가 없는 경우에도 자기확산계수가 큰폭으로 저하한다. 예를들면 알루미늄의 일반적인 소결온도인 1500°C 부근에서의 산소의 확산계수가 $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 임에 비하여¹⁾, 질화규소는

4000°C 이상의 온도에서 같은 정도의 확산계수로 나타낸다²⁾. 한편, 고온에서 질화규소는 열분해가 현저히 일어나며 기화 응축 메카니즘에 의해 기상을 개제한 재결정화도 진행하게 된다. 따라서, 시료의 열분해를 억제하여 저온에서 소결하기 위해서는 마그네시아(MgO), 알루미늄(Al_2O_3), 이트리아(Y_2O_3) 등의 금속산화물을 소결조제로 소량 첨가하여 액상소결에 의해 치밀화 한다. 그러나 이들 소결조제는 소결후 질화규소 소결체의 입계에 유리상(glass phase)으로 존재하여 고온강도의 저하 등, 고온에서의 기계적 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 고온강도를 개선하기 위해서는 가능한한 입계유리상의 양을 감소시키고 보다 내열성이 높은 입계상을 생성시켜야 한다³⁾. 따라서 고순도 질화규소분말의 사용, 소결조제의 절감, 입계유리상의 결정화 등이 시도되고 있다⁴⁾. 소결조제의 양을 줄이기 위하여 열간정수압소결(HIP)이 사용되고 있으나, 고온강도는 향상되는 반면에 파괴인성이 저하하는 단점이 있다⁵⁾. 입계유리상을 결정화하면 고온강도는 향상⁶⁾되나 파괴인성의 향상에는 그다지 기여하지 못한다⁶⁾. 고온에서 높은 강도와 파괴인성을 가지도록 하기 위하여 등축상의 α 형 질화규소고용체(α - Si_3N_4 solid solution)와 주상의 β 형질화규소(β - Si_3N_4)의 복합교차조직을 갖는 복합체의 개발이 활발히 진행되고 있다⁷⁾.

이전의 연구에서 저자들은⁸⁾ 질화규소분말에 3.24 wt%의 AlN, 1.98 wt%의 Y_2O_3 를 첨가하여 1900°C에서 열간가압소결(HP)하여도 치밀화를 방해할 정도의 열분해가 일어나지 않고 거의 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있음을 보고한 바 있다. 이 조성은 α -Sialon의 일반식 $M_x(Si, Al)_{12}(N, O)_{16}$ 에서 금속고용량을 나타내는 X값이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 영역이기 때문에 위에서 설명한 등축상의 α -Sialon과 주상의 β - Si_3N_4 결정입자들이 얽힌 치밀한 교차조직을 나타내고 있을 뿐만 아니라 산화물 소결조제인 Y_2O_3 의 첨가량이 1.98 wt%로 매우 적기 때문에, 입계에 존재하는 유리상의 양이 매우 적을 것으로 기대되어 고온강도의 향상이 기대된다.

본 연구에서는 고강도 질화규소 소결체를 개발하기 위하여 금속고용량(X)이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 조성의 분체를 1900°C에서 0분(이하 SN-0로 표기함), 15분(이하 SN-15로 표기함), 30분(이하 SN-30으로 표기함), 60분(이하 SN-60으로 표기함)간 열간가압소결(HP)하여 얻어진 소결체에 대하여 상온 및 1200°C, 1300°C, 1400°C에서 강도를 측정하고 미세조직을 관찰하였다. 또한 Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 계(이하 SN-Y로 표기함), Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 (이하 SN-YA로 표기함), 및 Z값이 0.5

인 β -Sialon(이하 SN- β 로 표기함) 소결체를 제작하여 SN-(0, 15, 30, 60)의 기계적 물성 및 미세구조와 비교 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 질화규소계 세라믹스의 제조

출발물질로는 비표면적이 11.2 m²/g이고, α 상의 분율이 95% 이상인 Ube E-10 등급의 Si_3N_4 분체를 사용하였으며, 소결조제로는 AlN(Hermann C. Stark, Grade A, 평균입경 4.0 μ m), Y_2O_3 (Aldrich Chemical Co., 순도 99.999%), Al_2O_3 (Alcoa A-16, 평균입경 0.6 μ m, 비표면적 6.5 m²/g)을 사용하였다. Table 1에 각 분체의 화학조성을 나타내었다.

Si_3N_4 분체와 소결조제로 사용한 AlN, Y_2O_3 , Al_2O_3 분체를 Table 2에서와 같이 SN-(0, 15, 30, 60) 및 SN-Y, SN-YA, SN- β 의 조성이 되도록 평량한 분체를 에틸알코올을 용매로 질화규소계 볼(일본화학제 SUN-11)과 함께 폴리에틸렌제 용기 속에서 24시간 동안 습식혼합하였다. 잔류 알코올은 자력교반기가 장착된 열판을 사용하여 제거하였으며 최종적으로는 105°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조분말은 60메쉬(mesh)체를

Table 1. Chemical Analysis of Starting Powders (wt%)

Element	Si_3N_4	AlN	Y_2O_3	Al_2O_3
N	>38.0	33.0	79.0	
O	1.43	1.2		
C		0.05		
Cl	<0.001			
Fe	<0.01	0.011		0.0070
Ca	<0.0005			
Al	<0.0005	>65.0		
Gd			0.0005	
Zr			0.0007	
Si			0.0001	0.0047
Na				0.0593

Table 2. Composition of Specimens (wt%)

Sample	Si_3N_4	AlN	Y_2O_3	Al_2O_3
SN-(0, 15, 30, 60)	94.78	3.24	1.98	—
SN-Y	95	—	5	—
SN-YA	93	—	5	2
SN- β	91.53	2.43	—	6.04

사용하여 일정한 크기의 과립(granule)이 되도록 체가를 하였다.

소결은 고온고압소결로(Astro, HP-3560, U.S.A)를 사용하여 BN분말을 내장한 한변이 34 mm인 사각의 흑연 몰드에 약 18 g의 분말을 넣고 각 조성별로 Table 3에 나타낸 소결조건으로 열간가압소결을 하였다.

2.2. 분석 및 측정

소결체의 오염된 결표면을 제거하고 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 X선 회절분석기(D-Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 소결시편의 상분석을 하였다(처리조건: Ni-filtered Cuka radiation, 30 KV, 15 mA). 소결체의 밀도는 진비중측정기(MAT-5000, Seishin, Japan)를 사용하여 측정하였다.

34×34×5 mm의 소결시편을 정밀절단 연삭기(MX-833, Maruto, Japan)를 사용하여 #140, #400, #600의 순으로 연마한 후 연마방향으로 절단하여 각 모서리를 모서리 가공기(MG-401, Maruto, Japan)를 이용하여 45° 각도로 가공하여 3×4×34 mm의 꺾임강도용 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 만능재료시험기(Model 4204, Instron Co., Japan)를 사용하여 5000 Kg 로드셀(load cell)로 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 상온 및 고온에서 파괴하중을 구한 후 3점 꺾임강도를 계산하였다. 고온강도는 SiC제 치구를 사용하여 승온속도를 100°C/min의 일정한 속도로 승온하였으며 각 측정온도에서 10분간 유지한 후 측정하였다.

소결시편을 다이아몬드 케이스트 6, 3, 1 μm의 순서로 경면 연마한 후 Vickers' 경도시험기를 이용하여 압자 압입법(Indentation Method)으로 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 경도측정의 경우 압입하중은 1 kg, 압입유지시간은 10초로 하였으며, 파괴인성 측정시에는 압입하중은 10 kg, 압입유지시간은 10초로 하여 균열의 길이를 측정한 다음 Evans와 Charles에 의해 제안된 식⁹⁾으로부터 파괴인성을 구하였다.

소결체의 표면이 거울면이 되도록 경면연마한 후 용융 NaOH에서 에칭(etching)하여 주사전자현미경(JSM-35,

CF, JEOL, Japan)으로 소결체의 미세조직과 결정립의 크기와 모양을 관찰하였다. 파단면은 육안 또는 확대경으로 파괴의 전체상을 파악한 다음 광학현미경(Type 307-148. 002, Leitz, Germany)으로 파괴발생원이나 균열의 진행사향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3의 조건으로 열간가압소결한 시편의 밀도와 생성상을 Table 4에 각각 나타내었다. 각 시편 모두 이론밀도에 가까운 치밀한 소결체가 얻어졌으나 SN-0(0분 소결이라는 것은 목적하는 온도인 1900°C에 도달한 직후 즉시 전원을 차단하여 냉각시킨 경우를 말한다)의 경우 소결시간이 충분하지 못하여 밀도가 약간 낮게 나타났다. 소결시간이 15분으로 길어짐에 따라 밀도값은 증가하여 거의 이론밀도에 근접하는 소결체가 얻어졌으며, 소결시간을 30분, 60분으로 연장한 SN-30과 SN-60의 조성에서도 더 이상의 밀도증가는 관찰되지 않았다. 즉, X=0.1인 α-Sialon을 열간가압소결하는 경우 1900°C에서 15분 정도의 짧은 시간에 이론밀도에 근접하는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Table 4에 나타낸 X선 회절분석 결과에서 SN-(0, 15, 30, 60)의 시편은 모두 소결시간과 관계없이 대부분의 상은 β상이었으며, 부분적으로 안정화된 α'상도 검출되었다. α'상의 분율은 SN-0와 SN-15에서는 비슷하였으나, SN-30과 SN-60으로 감에 따라 즉, 소결시간이 길어짐에 따라 감소하여 SN-60에서는 거의 검출되지 않았다. 이것은 전보⁸⁾에서 고찰하였듯이, 소결 온도인 1900°C에서는 α'상이 불안정한 온도이기 때문에 소결시간이 길어짐에 따라 α'상에 고용되어 있었던 Y이온이 입계로 확산되어 β상으로 서서히 전이가 일어나며, 따라서 소결체내의 입계상의 조성을 변화시키므로 고온 강도에도 영향이 있을 것으로 생각된다. 한편, SN-Y에

Table 4. Results of Phase Analysis and Densities of Sintered Bodies

Sample	Density (g/cm ³)	Results of phase Analysis
SN-0	3.156	β>>α'
SN-15	3.183	β>>α'
SN-30	3.182	β>>α'
SN-60	3.189	β>>α'(Tr).
SN-Y	3.210	β>> unknown phase
SN-YA	3.224	β
SN-β	3.137	β'

Table 3. Sintering Conditions of Specimens

Sample	Temperature (°C)	Time (mm)	Pressure (MPa)
SN-(0, 15, 30, 60)	1900	0~60	30
SN-Y	1850	60	30
SN-YA	1850	60	30
SN-β	1850	60	30

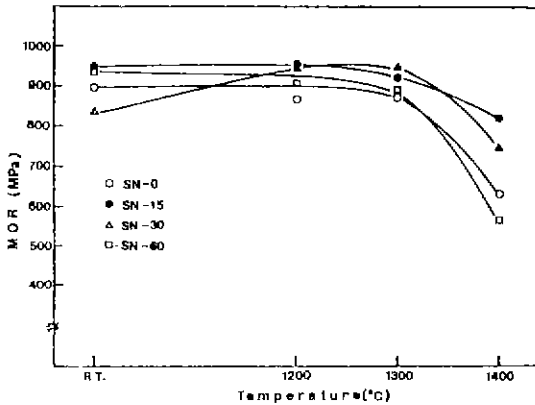


Fig. 1. Comparison of room and high temperature M.O.R. of partially stabilized α -Sialon hot-pressed at 1900°C in N_2 for various time.

서는 질소를 함유한 yttrium silicate상으로 추정되는 미지의 상이 검출되었으며, SN-YA 및 SN-Y에서 다른 결정상들은 검출되지 않았으므로 입계에 유리상으로 존재할 것으로 생각된다.

Fig. 1에 SN-(0, 15, 30, 60)의 상온 및 고온 적임강도를 나타내었다. 일반적으로 세라믹스는 전형적인 취성재료이며 그 파괴강도(σ_f)는 기본적으로 다음의 Griffith 식¹⁰⁾을 따르는 것으로 알려져 있다.

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{\sqrt{2\gamma_f E}}{\sqrt{C}} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{Ic}}{\sqrt{C}}$$

여기서 γ_f : 파괴에너지, E: 영률
 C: 결함의 크기, Y: 형상계수
 K_{Ic} : 파괴인성값

결합이 잔류기공인 경우, 밀도가 높을수록 결함의 크기는 작아져서 강도는 향상된다. 소결을 진행시키기 위해서는 조직의 균질성을 유지할 필요가 있으나, 질화규소계 세라믹스에 있어서의 파괴에너지는 일반적으로 입자들이 주상으로 성장하여 교차조직을 이루며, 그 교차조직의 사이사이에 등축상의 작은 입자들이 존재하는 미세구조를 가질 때 가장 크다고 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 고강도 질화규소계 세라믹스를 얻기 위해서는 결함의 크기, C를 작게하고, 교차조직을 가져야 하며, 또한 고온강도를 높이기 위해서는 유리상의 양을 감소시키고 보다 내열성이 높은 입계상을 생성시킬 필요가 있다. 이런 의미에서 볼 때 X값(금속 고용량)이 0.1인 SN-(0, 15, 30, 60)의 조성은 주상의 β -Sialon 입자가 교차조직을 이루 틈새에 등축상의 α -Sialon 입자들이 존재하는 이상적인 미세구조를 가질 수 있을 뿐아니라 산화물 조제인 Y_2O_3 성분

α -Sialon 입자내로 고용되므로 입계 유리상의 양을 줄일 수 있으므로 상온 및 고온에서의 우수한 기계적 성질을 가질 것으로 예측할 수 있다. 본 실험에서 SN-(0, 15, 30, 60) 조성 모두 상온에서 800 MPa 이상의 높은 강도를 나타내었으며, Fig. 2의 SN-(0, 15, 30, 60) 각 조성의 주사전자현미경 사진에서 알 수 있듯이, 소결시간이 길어짐에 따라 결정립이 성장하고 있으며, SN-0에서는 소결시간이 충분치 못하여 잔류기공이 다수 존재하였다. SN-(15, 30, 60)의 소결체는 거의 같은 상온강도 값을 나타내었으나, SN-15의 경우 2~3 μm 이하의 주상입자와 0.5 μm 이하의 등축상의 입자들이 서로 교차된 매우 치밀한 조직을 나타내어 SN-30과 SN-60의 소결체에 비하여 결정립의 크기는 작으면서도 거의 이론밀도를 가져서 상온강도가 945 MPa로서 가장 높은 값을 나타내었다. Table 5의 SN-(0, 15, 30, 60)의 파괴인성이 거의 차이가 없음을 알 수 있는데, 이것은 각 조성의 상온에서의 강도의 차이가 100 MPa 이내의 범위로서 큰 차이를 나타내지 않았기 때문으로 생각된다.

고온에서도 SN-(0, 15, 30, 60) 모두 1300°C까지는 상온강도값이 유지되었으며, 1400°C가 되어야 강도저하 현상이 관찰되어 가장 고온에서의 열화현상이 큰 SN-60의 경우 약 40% 감소하여 평균 563 ± 40 MPa의 값을 나타내었다. 그러나 감소의 폭이 가장 적었던 SN-15의 경우 약 13%정도만 감소하여 1400°C에서 820 ± 4 MPa의 높은 강도값을 나타내었다. 전보의 XRD 결과⁹⁾에서 소결시간이 15분에서 30분, 60분으로 증가함에 따라 α -Sialon상이 감소하고 입계의 유리상은 증가하였는데, 이로 인하여 소결시간이 길어짐에 따라 고온강도 저하의 폭이 증가한 것으로 생각된다. 그리고, 고온강도 역시 SN-15가 820 ± 4 MPa의 높은 강도값을 나타낸 것은 입계유리상의 양이 SN-30과 SN-60의 소결체에 비하여 적을 뿐만 아니라 Fig. 3(b)에서와 같이 결정립의 크기가 작으면서 치밀한 교차조직을 가지기 때문으로 생각되며, SN-0의 경우는 SN-15와 거의 같은 α' 상의 분율을 가졌으나 소결시간이 짧아서 치밀한 소결체가 얻어지지 못하였기 때문에 SN-15 조성보다 상온 및 고온에서의 적임강도 값이 작은 것으로 생각된다.

Fig. 3에서 1400°C에서 가장 높은 강도값을 나타냈던 SN-15 및 SN-YA, SN-Y SN- β 의 상온 및 고온적임강도 측정결과를 함께 나타내었다. 이 때 각 시편의 상온에서의 적임강도 측정 후의 파단면을 관찰한 결과 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 시편을 가공할 때 생성될 수 있는 표면결함(surface flaw)이 파괴원인 경우는 관찰할 수 없었다. 각 시편 모두 내부의 고유결함(inherent flaw)

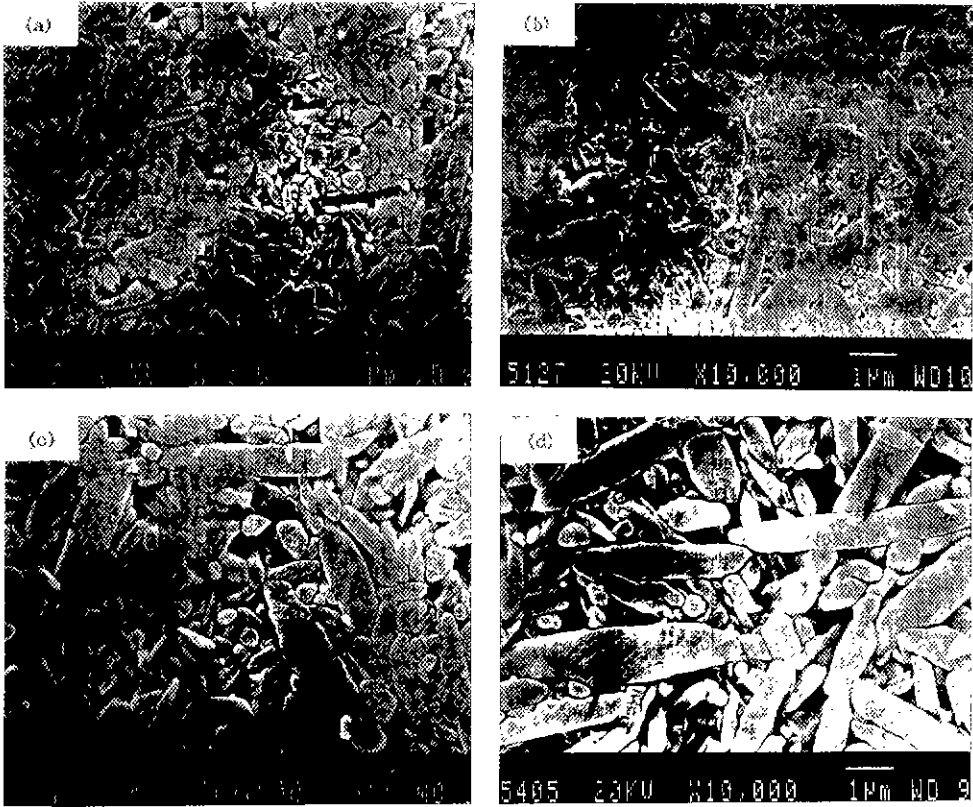


Fig. 2. SEM photographs of the polished surface of sintered bodies after etching.
 (a) SN-0, (b) SN-15, (c) SN-30, (d) SN-60.

Table 5. Hardness and Fracture Toughness of Sintered Bodies

Sample	Hardness (GPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})
SN-0	17.7 ± 0.7	5.43 ± 0.05
SN-15	16.4 ± 0.4	5.39 ± 0.13
SN-30	17.0 ± 0.5	5.57 ± 0.19
SN-60	16.9 ± 0.1	5.42 ± 0.06
SN-5Y	15.8 ± 0.4	5.88 ± 0.30
SN-5Y2A	15.3 ± 0.5	6.37 ± 0.12
SN-β	16.1 ± 0.5	3.47 ± 0.14

에서 파괴가 일어났음을 알 수 있었으며, 사진에서 화살표로 표시한 이 내부결합들은 출발원료에 함유되어 있는 불순물 원소가 소결도중 응집한 부분 또는 입자의 과대성장이 일어나 불균일한 부분일 것으로 생각된다. 상온에서의 강도는 SN-YA가 1060 ± 85 MPa로서 가장 높은 값을 가졌으며, SN-15, SN-Y, SN-β의 순으로 강

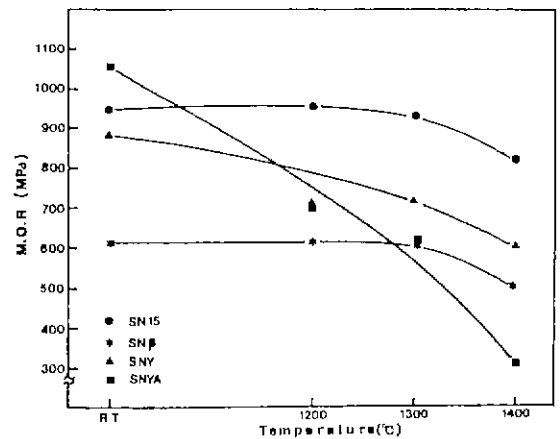


Fig. 3. Comparison of room and high temperature M.O.R. of Si₃N₄-based ceramics.

도값은 작아졌다. Fig. 5에는 각 시편의 연마면을 에칭한 후의 주사전자현미경 사진을 나타내었는데, SN-YA 및 SN-Y는 소결과정중 충분한 액상의 생성으로 입자들이

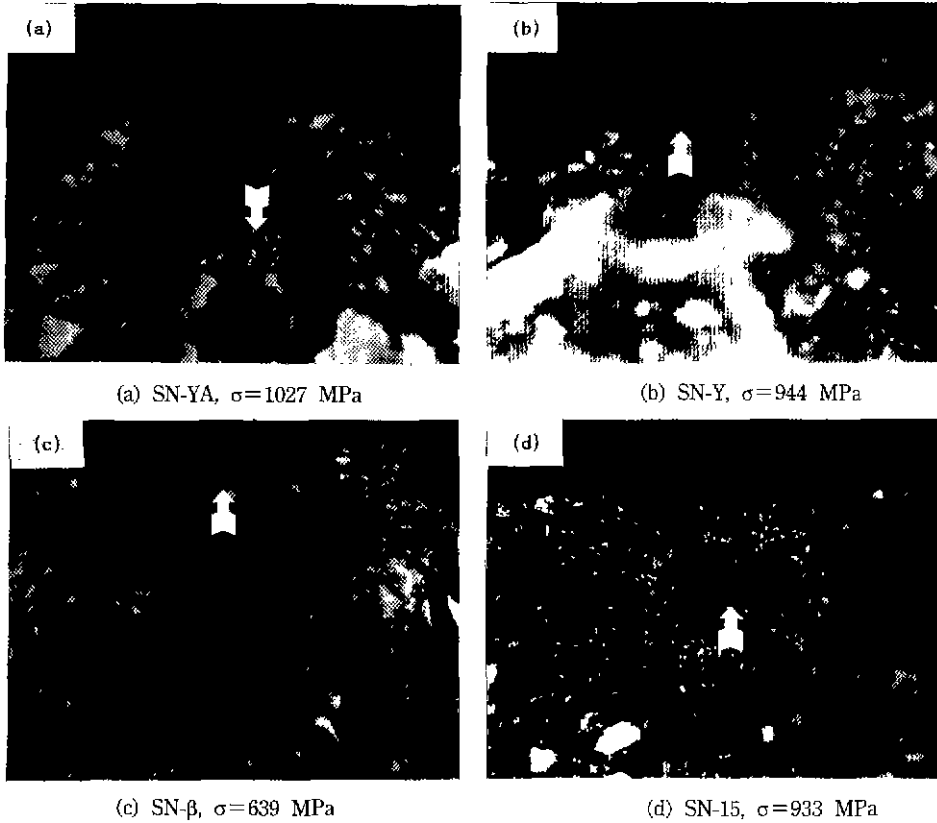


Fig. 4. Optical micrographs showing the fractured surfaces of the specimens after measuring flexural strength at room temperature.



Fig. 5. SEM photographs of the polished surface of sintered bodies after etching.
(a) SN-YA, (b) SN-Y, (c) SN-β

주상으로 잘 발달하여 있으며 특히 SN-YA의 경우(Fig. 5 (a)) 화살표로 표시한 약 10 μm의 크기로 성장한 입자도 관찰되었다. SN-β의 경우(Fig. 5(d)) 다른 조성의 소결체보다 주상으로서의 입자의 성장이 덜 일어나서 aspect 비가 상대적으로 더 작음을 알 수 있는데, 이 때문에 상온에서의 강도값이 다른 조성의 소결체들보다 작은

것으로 생각된다. SN-YA, SN-Y 및 SN-β 모두 이른밀도에 가까운 치밀한 소결체였기 때문에 결합의 크기가 같다고 가정하면 상온에서의 파괴장도는 파괴인성값에 비례한다고 할 수 있다. 즉 SN-β에 비하여 주상으로서의 입자의 성장이 현저히 일어난 SN-YA 및 SN-Y, SN-15의 경우가 질화규소의 고인성화를 유도하는 입계파괴가 일

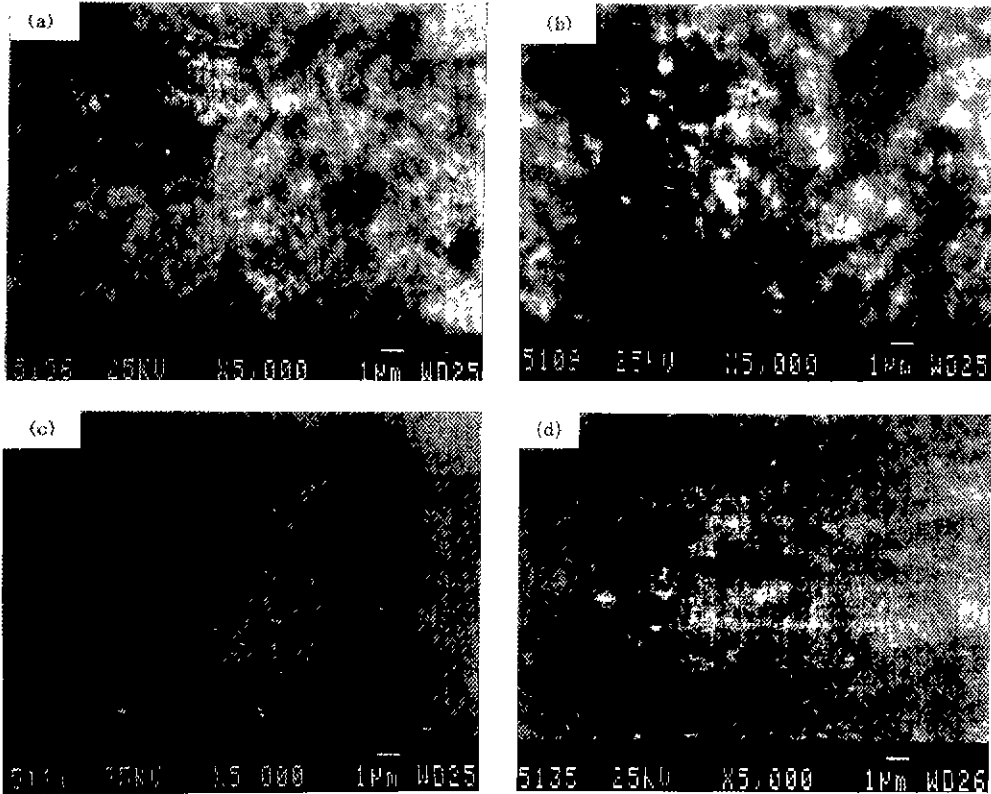


Fig. 6. Back scattered electron images of the polished surface of sintered bodies before etching. (a) SN-YA, (b) SN-Y, (c) SN- β , (d) SN-15.

어나 파괴인성값이 높았기 때문에 상온강도가 높게 나타난 것으로 생각된다. Table 5에 나타난 바와 같이 상온강도값이 가장 높았던 SN-YA의 파괴인성값이 가장 우수하였으며, 상대적으로 다른 조성에 비하여 상온에서 강도값이 작았던 SN- β 소결체는 파괴인성값도 $3.47 \pm 0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 으로 가장 작은 값을 나타내었다.

그러나, 고온에서의 강도는 SN-15 소결체에서는 앞서 고찰하였듯이 1300°C까지는 강도의 저하 현상이 관찰되지 않았으며 1400°C에서 다소 감소하였으나, 상온강도가 가장 높았던 SN-YA의 경우 측정온도가 높아짐에 따라 강도값이 크게 감소하여 1400°C에서는 상온강도에 비하여 70%이상 저하한 $310 \pm 17 \text{ MPa}$ 정도에 지나지 않았다. SN-Y도 SN-YA와 유사한 강도저하 현상을 나타내었으나, 그 정도가 SN-YA보다는 작아 1400°C에서 32% 저하한 $605 \pm 6 \text{ MPa}$ 로 SN-YA의 두배 정도의 값을 나타내었다. SN-Y가 SN-YA보다 고온강도가 높은 이유는 소결조제로 첨가한 Y_2O_3 가 질화규소 표면에 불순물로 존재하는 SiO_2 와 반응하여 생성된 액상이 소결후 더 내열성이 높은 입계상을 형성하였기 때문으로 생각된다. 한편 SN- β 의

경우는 SN-YA 및 SN-Y에 비하여 상온강도는 낮으나 1300°C까지 강도는 전혀 저하하지 않았으며 1400°C에서 16% 감소하여 $515 \pm 16 \text{ MPa}$ 의 값을 나타내어 그 감소 폭이 SN-Y보다 작았다. 연마면을 에칭하기 전의 반사전자상을 나타낸 Fig. 6에서 흰 부분이 입계상을 나타내고 있는데, SN-YA, SN-Y, SN-15, SN- β 의 순으로 입계상이 작아져서 SN- β 에서는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. SN-YA는 SN-Y보다 소결조제의 양이 많기 때문에 흰색의 입계상이 많아서 고온강도의 저하가 더 많았음을 생각할 수 있다. 그러나, 소결조제의 양이 가장 많았던 SN- β 가 입계상의 양이 적은 것은 첨가한 소결조재인 Al_2O_3 가 소결 중에 Si_3N_4 입자내로 고용되어 β -Sialon상을 생성시키는 일시적인 액상소결이 진행되므로 입계에 존재하는 유리상의 양이 적으며, 이로 인하여 고온강도의 저하도 덜 일어난 것으로 생각된다. 이것은 입계유리상의 양을 줄이기 위하여 소결조제를 첨가하지 않고 열간 정수압소결한 질화규소 소결체의 경우, 질화규소 입자 표면에 존재하는 미량의 SiO_2 에 기인하는 액상소결에 의해 치밀화하기 때문에 소결조제를 첨가한 경우에 비

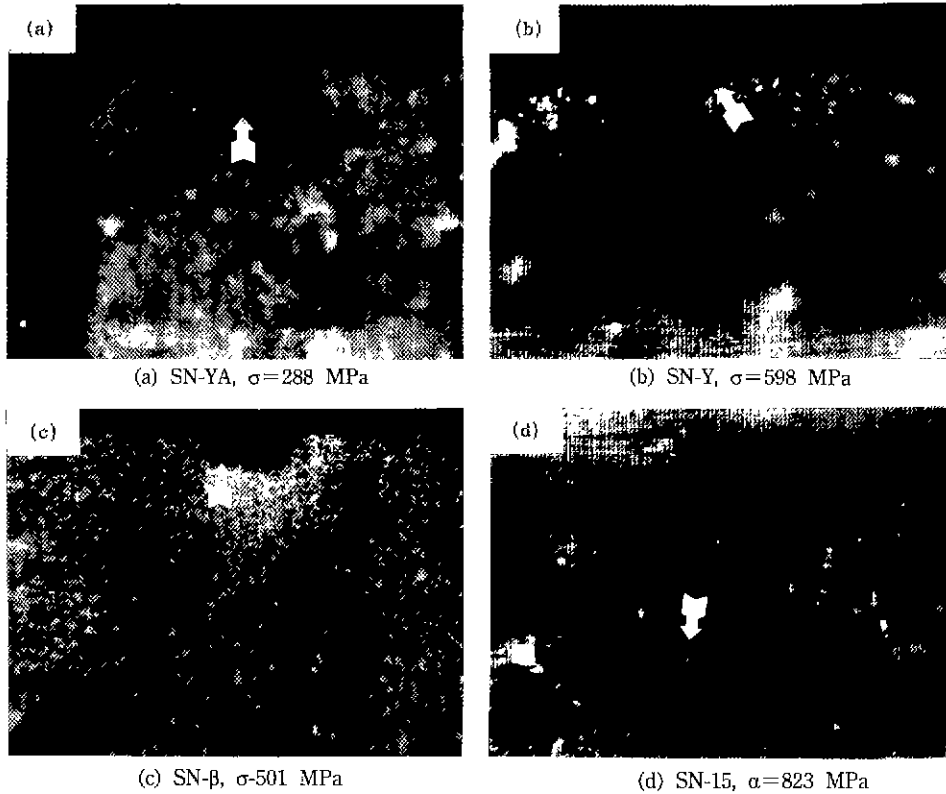


Fig. 7. Optical micrographs showing the fractured surfaces of the specimens after measuring flexural strength at 1400°C.

하여 소결후 입계유리상의 양이 매우 적어서 고온강도 저하의 폭은 매우 작은 반면에 aspect 비가 큰 질화규소 입자의 주상성장이 일어나지 못하므로 강도 및 파괴인성이 다른 질화규소 소결체에 비하여 낮다는 Tanaka 등¹²⁾의 결과와도 잘 일치하고 있다. 그리고, 고온에서 파괴가 일어났을 경우에도 Fig. 7에서와 같이 시편의 내부 결함에서 파괴가 일어났음을 알 수 있었다.

4. 결 론

X값(금속고용량)이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 조성의 분체를 1900°C에서 0, 15, 30, 60분으로 소결시간을 변화시키면서 열간가압소결한 소결체와 Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 계, Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 계, Z=0.5인 β -Sialon의 열간가압소결체의 기계적 성질 및 미세구조를 비교 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) X값(금속고용량)이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 소결체는 1900°C에서 15분간 소결하였을 때 2~3 μm 이하의 주상입자와 0.5 μm 이하의 등축상의 입자들이

서로 교착된 매우 치밀한 조직을 나타내어 그 이상의 시간동안 소결하였을 경우보다 결정립의 크기는 작으면서도 거의 이론밀도를 가지는 소결체를 얻을 수 있어서 상온강도와 1400°C에서의 고온강도가 각각 945 ± 43 MPa과 820 ± 4 MPa로서 가장 높은 값을 나타내었다.

(2) Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 계 소결체의 경우 상온강도는 1060 ± 85 MPa로서 우수하였으나, 고온에서의 강도열화가 심하여 1400°C에서 310 ± 17 MPa의 낮은 강도값을 나타내었다. Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 계 소결체는 Si_3N_4 -5 wt% Y_2O_3 -2 wt% Al_2O_3 계 소결체보다는 고온에서의 강도 열화현상이 적었으며, Z값이 0.5인 β -Sialon 소결체는 고온에서의 열화현상은 거의 일어나지 않았으나 다른 조성에 비하여 전반적으로 기계적 성질은 가장 낮았다. X값(금속고용량)이 0.1인 부분안정화 α -Sialon 소결체의 고온에서의 기계적 성질이 가장 우수하였다.

REFERENCES

1. Y. Oishi and W.D. Kingery, "Oxygen Diffusion in Tec-

- lase Crystals," *J. Chem. Phys.*, **33**, 905 (1960).
2. K. Kijima and S. Shirasaki, "Nitrogen Self Diffusion in Silicon Nitride," *ibid* **65**, 2668 (1976).
 3. F.F. Lange, "High Temperature Strength Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 : Evidence for Subcritical Crack Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 84 (1974).
 4. A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, "Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323 (1975).
 5. K. Nezuka, Y. Miyamoto and M. Koizumi, Proc. Int. Conf. on Hot Isotatic Pressing, CENTEK 359 (1987).
 6. Y. Shimamori, T. Kato and Y. Matsuo, Fine Ceramics Jisedai-Kenkyu-no-Ayumi (Progress of Fine Ceramics for Future Industries), Engineering Research Association for High Performance Ceramics, 115 (1988).
 7. K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranita, M. Takai, "Properties of α -Sialon Ceramics," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 183 (1986).
 8. D.H. Cho and H.B. Lee, "Hot-Pressing of Silicon Nitride Containing Low Amounts of Y_2O_3 and AlN," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(2), 143-51 (1992).
 9. A.G. Evans and E.V. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-72 (1976).
 10. R.W. Davidge and A.G. Evans, *Mat. Sci. and Eng.*, **6**, 281 (1970).
 11. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Process II. Experiment," *Acta Metall.*, **31**, 577 (1983).
 12. I. Tanaka, G. Pezzotti, T. Okamoto and Y. Miyamoto, "Hot-Isotatic Press Sintering and Properties of Silicon Nitride without Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1656-60 (1989).