

Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ 系の 1,700°C 에서 生成하는 化合物의 相關係 및 微構造

李 義 鍾 · 金 煥

서울대 工大 窯業科
(1979年 11月 5日 接受)

Phase Relations and Microstructure of Compounds in the Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ system at 1700°C.

Eey-Jong Lee and Hwan Kim

Dept. of Ceramic Eng., Seoul National University

(Received Nov. 5, 1979)

ABSTRACT

The phase relations and microstructure appeared at 1700°C in a system of Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ were studied. The samples were pressurelessly sintered at 1700°C for 1hr and reheated at 1600°C for 1hr under nitrogen atmosphere. The compounds formed were identified by X-ray diffraction method and the microstructures were observed by SEM.

The stable phases appeared in this system were X-phase, Si₂ON₂, β'-Si₃N₄ and Mullite.

From the results of those experiments, it was concluded that the X-phase has very close composition to that proposed by G. K. Layden, Si₃Al₆O₁₂N₂. SEM photographs showed that Si₂ON₂ was a plate phase and X-phase was a rectangular plate phase.

I. 緒 論

最近 炭化物이나 窒化物이 耐熱構造材料로서 많은 注目を 받고 있으며 그중에서도 특히 Si₃N₄는 約1900°C의 中性 및 還元雰囲気中에서 승화分解하며 耐熱性이 높아 1870°C 까지 安全하게 使用할수 있을 뿐만 아니라 機械的 強度가 1200°C 까지 유지되는 特性을 갖고 있다. 또한 硬度도 SiC와 같은 모스硬度 9를 나타내며 그밖에 高溫材料로서 適合한 耐熱衝擊性 및 化學적으로 安定한 性質을 갖고 있으므로 現在 이에 대한 研究가 活發히 進行되고 있으며 工業的인 質用에 對하여도 檢討되고 있다.

그러나 Si₃N₄는 理論密度가 β相이 3.187g/cm³에 達하지만 普通的 常壓燒結에 依할경우 1.7~2.7g/cm³의 範圍程度도 加壓燒結에 依하지 않고는 충분히 치밀

한 燒結體를 얻기 어렵다.¹⁾

따라서 치밀한 燒結體를 얻기 위해 MgO²⁾, Al₂O₃³⁻¹⁰⁾, Y₂O₃¹⁾, ZrO₂²³⁾등을 첨가한 加壓燒結法 및 Si₃N₄-AlN-Al₂O₃⁵⁾, Si₃N₄-AlN-SiO₂⁶⁾, Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂⁷⁾, Si₃N₄-MgO-SiO₂⁸⁾, Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃⁹⁾系에 關하여 多數의 論文이 發表되고 있다.

本研究에서는 現在까지 充分히 알려져 있지않은 Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ 系를 選定하여 1,700°C에서 이들의 相關係를 究明하고 이 三成分系에서 넓은 범위에 存在하는 X-phase 및 Si₂ON₂ 化合物의 微構造를 관찰하고자 한다.

II. 實驗方法

II-1 原料

出發原料인 Si₃N₄粉末은 純度 99.9%이상인 AME社

製로서 α 및 β 型이 1:1 의 比로 構成되어 있으며, 그 分析値는 Table 1 에 나타낸 바와 같다. 또한 Al₂O₃ 는 關東化學(株)製이며 SiO₂ 는 和光純藥(株)製의 特種試

藥을 使用 하였으며 이들 原料는 各各 마노유발에서 325mesh 以下로 分쇄하여 使用하였다.

Table 1. Results of analysis of raw Si₃N₄ powder (Unit. wt %)

elements	Si	N	O	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K
wt%	58.6	37.9	1.21	0.12	0.25	0.04	0.03	0.008	0.005

II-2. 시편의 조합 및 시편제작

시편의 造成比는 三角座標를 利用하여 wt% 로 Fig. 1 에 나타내었다. 各組成에 對하여 시편총량의 무게는 約 2g 정도되게 하고 φ1.5cm×0.4cm 의 disc 型으로 壓力 1ton/cm² 로 成形하였으며 이때 5%의 CMC 용액 1~2방울 첨가하여 성형하였다.

II-3. 燒成

各試片은 內徑 7cm 의 Siliconit 發熱體로 된 電氣爐의 高알루미나質 tube 內에서 燒成하였다. 本實驗에서 使用한 窒素雰圍氣 燒成實驗裝置는 Fig. 2 에서 나타내었다.

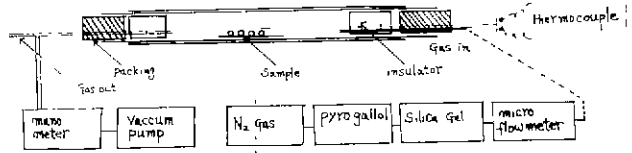


Fig. 2 Apparatus for experiment.

1,600°C 에서 1 시간 再燒成한것을 취하였다. 生成物을 主로 粉末 X-線回折法에 依하여 解析하였으며 이들 試料의 微構造는 成形體의 破斷面을 走査型電子顯微鏡에 依하였다.

III. 實驗結果 및 考察

III-1. 相關係

1,700°C 에서 방명한 시료와 1,600°C 에서 다시 燒鈍한 試料에 對하여 X-線回折分析으로 나타난 結晶相을 Table 2 에 나타내었으며 또한 이들의 結果로 부더 相關係는 Fig. 4 에 나타내었다.

Fig. 3 에서는 Si-Al-O-N 系의 quaternary system¹⁹⁾을 나타내며 Fig. 4 에서는 Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ 系의 1,700°C

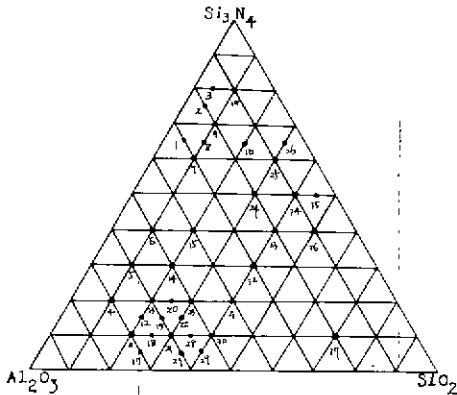


Fig. 1 Composition tested in the Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ System.

이때 Fig. 1 에서 주어진 造成에 依해 組合된 disc 型의 試片을 高알루미나質 tube 에 넣고 爐內氣壓을 大氣壓의 N₂ gas 雰圍氣로 조절하였으며 50°C/min 의 速度로 1,600~1,700°C 의 所定溫度까지 昇溫하였다. 다음 所定の 溫度에서 1時間維持後 爐內방명시켰다. 測定은 Pt Rh₂₀-Pt Rh₄₀ 熱電對로 했으며 溫度의 오차는 ±5°C 였다.

II-4. X線回折分析 및 微構造觀察

加熱處理한 試料는 半으로 나누어 그中 하나를 다시

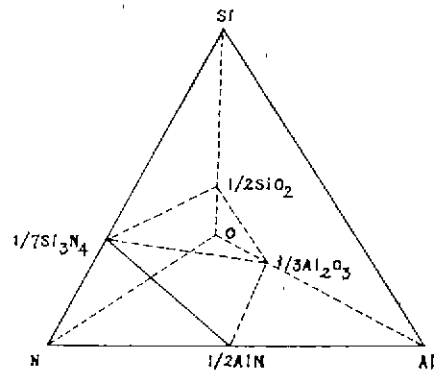


Fig. 3 Quaternary representation of the Si-Al-O-N System.

Table 2. Compounds observed in Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ system at 1,600°C and 1,700°C

Sample No	Compounds observed			Note*
	aftercooling from 1,600°C	after cooling from 1,700°C	reheated at 1,600°C	
1	$\beta' \gg A > X$			
2	$\beta' \gg X > A$			
3	$\beta' \gg X > O_x \gg A$	$\beta' \gg X > O_{xtr.}$	$\beta' > X > O_{xtr.}$	
4	$X > A \gg M > \beta$			
5	$X > A \gg M > \beta'$	$X \gg \beta' > A > M_{tr.}$	$X > \beta' \gg A > M_{tr.}$	A Dec
6	$X > A \gg M > \beta'$	$X \gg \beta' > A$	$X > \beta' \gg A$	A Dec
7	$X > \beta' \gg M > A > O_x$	$\beta' > X$	$\beta' > X$	
8	$\beta' \gg X > M > A > O_x$			
9	$\beta' \gg X > O_x > M > A$	$\beta' > X \gg O_x$	$\beta' > X \gg O_x$	
10	$SN \gg O_x > X$	$SN \gg O_x$	$SN \gg O_x$	
11	$M > A \gg X > \beta'$			
12	$M > A \gg X \wedge \beta'$			
13	$M > A \gg X > \beta'$			
14	$M > A \gg X > \beta'$	$X \gg M > \beta' > A_{tr.}$	$X \gg M > \beta'$	X Inc
15	$M > A \gg X > O_x > \beta'$	$X \gg \beta' > M > O_x > A_{tr.}$	$X \gg \beta' > M > O_x$	X Inc
16	$\beta' \gg O_x > X > A$			
17	$M \gg A$			
18	$M \gg A > X > \beta'$			
19	$M \gg A > X > O_x > \beta'$	$X \gg M \gg O_x > \beta' tr > A_{tr.}$	$X \gg M > O_x$	X Inc
20	$M \gg A > X > O_x > \beta'$	$X \gg M \gg O_x > \beta' tr > A_{tr.}$	$X \gg M > O_x$	X Inc
21	$M \gg A > X > \beta'$			
22	$M \gg A > X > O_x > \beta'$	$X \gg M \gg O_x > \beta' tr.$	$X \gg M > O_x$	X Inc
23	$M \gg A > X > O_x > \beta'$	$X \gg M \gg O_x > \beta' > A_{tr.}$	$X \gg M > O_x > \beta' tr.$	X Inc
24	$M \gg A > X > O_x > \beta'$			
25	$\beta' \gg O_x > X > C > A > M$	$O_x \gg \beta' > X$	$O_x \gg \beta' > X$	Ox Inc
26	$SN \gg C \gg O_x$	$SN \gg O_x$	$SN \gg O_x$	
27	$M \gg A > X > \beta' > C_{tr}$	$M \gg A > X > glass$	$M \gg A > X glass$	
28	$M \gg A > \beta' > X > O_x$			
29	$M \gg A > \beta'$	$M \gg A > UN glass$	$M \gg A > UN glass$	
30	$M \gg A > \beta' > X$	$M \gg A > UN glass$	$M \gg A > UN glass$	
31	$M \gg \beta' > O_x > X > A$			
32	$\beta' > M > A > O_x > X > C$			
33	$\beta' > O_x \gg X > M > A > C$			
34	$\beta' \gg O_x > X > C > M > A$			
35	$\beta' > C \gg X > O_x$			
36	$C \gg \beta' > O_x > UN$			
37	$C \gg M > A > \beta' > O_x > UN$			

β' : β' -Si₃N₄ SN : Si₃N₄ M : Mullite Ox : Si₂ON₂ C : SiO₂ A : Al₂O₃ UN : unknown phase

* Inc : increase Dec : decrease

에서의 相關係를 보여준다. Fig. 4에서 알수 있듯이 Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ 系の 1,700°C에서 나타나는 主化合物은 β' -Si₃N₄, Si₂ON₂, X-phase 및 Mullite 이다. β' -

Si₃N₄는 Si₃N₄에 Al₂O₃가 固容된 固容體로써 이 系에서 광범위하게 나타나며, Oyama²⁾등은 Si₃N₄-Al₂O₃의 二成分系에서 Group II로써 명명한 化合物이다. Si₂ON₂

도 역시 이系에서 매우 광범위하게 存在하며 Al₂O₃가 적은 영역에서 存在한다. X-phase는 이系에서 그 融

전 究明되지 않고 있다. 本實驗에 의한 X-phase의 組成은 Si₃Al₆O₁₄N₄로 나타났다. 이는 G. K. Layden¹⁵⁾이 보고한 結果와 유사한 組成으로 지금까지 發表된 X-phase의 組成을 비교하면 Table 3에 나타낸바와 같다.

Fig. 5는 시편번호 14, 19 및 27의 X線回折圖를 나타낸 것으로 X-phase와 Mullite로 구성되어 있음을 알

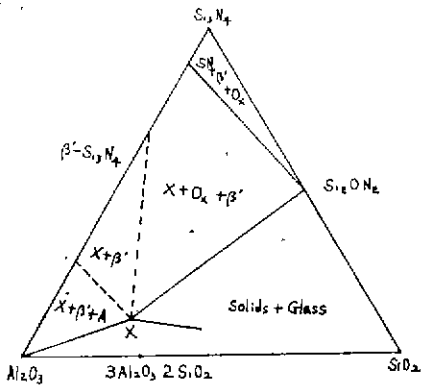


Fig. 4 Phase relation at 1,700°C derived from Table 2. Notation of each compound is same as in Table 2.

點이 낮으므로 高溫材料의 性質에 큰 영향을 미치는 매우 重要한 化合物으로써 이는 Mullite의 結晶構造의 변형으로 알려져 있으며^{11,12)} 이系의 거의 전범위에서 生成하고 있다.

III-2. X-phase

X-線回折分析 및 走査電子顯微鏡에 의한 微構造 관찰결과 시편번호 19, 20, 22, 및 23 등의 주요한 상은 X-phase를 이루고 있다.

X-phase는 Oyama 및 Kamigaito²⁾에 의해 처음으로 제기되었으며 그 이후 이에 대한 많은 研究者들의 研究結果가 보고되고 있다. 즉 L. J. Kauckler¹³⁾는 X-phase의 組成으로 Si₄Al₄O₁₁N₂로 발표하였고 최근에는 Inomato¹⁴⁾등이 Si₆Al₇O₁₈N₃으로 제안했다. 또한 Okamura¹²⁾등이 단결정성장예 따라(最大 0.03×0.10×0.3 m/m)格子定數 a=15,931Å b=11,165Å c=8,540Å α=90.01° β=100.29° γ=90.99°로 보고되었으나 아직 완

Table 3. Proposed compositions of the X-Phase

Composition	Al/Si	N/O	Ref.
Si ₆ Al ₉ O ₉ N ₈	1.0000 ^{b)}	0.8891	16
SiAlO ₂ N	1.0000	0.5000	11
Si ₄ Al ₄ O ₁₁ N ₂	1.0000	0.1817	13
Si ₃ Al ₆ O ₁₂ N ₂	2.0000	0.1667	15
Si ₇ Al ₆ O ₂₃ N ₃	1.2860	0.1304	17
Si ₁₂ Al ₁₈ O ₃₉ N ₈	1.5000	0.2051	18
Si ₃ Al ₅ O ₁₄ N ₄	2.0000	0.2857	Present result

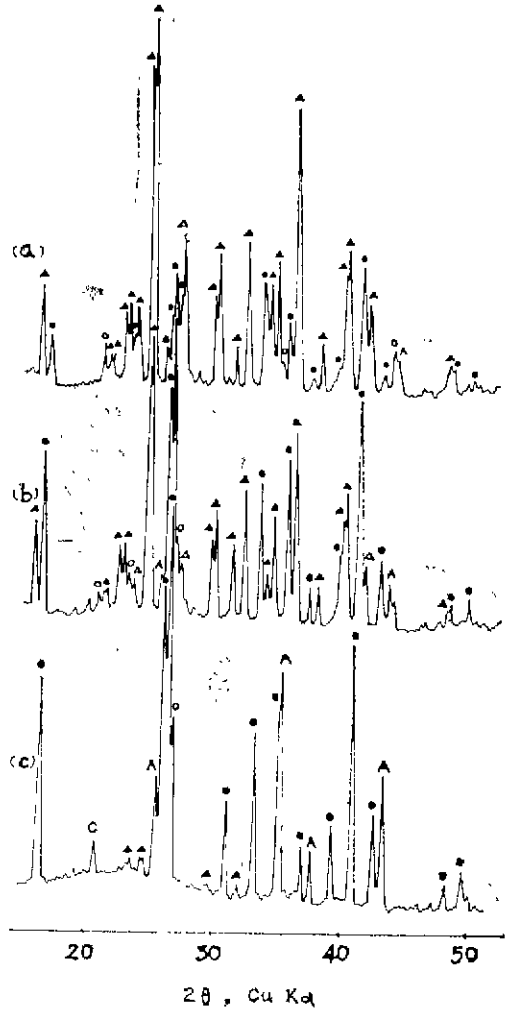
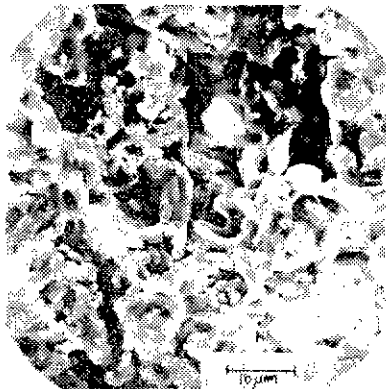


Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of sample No. 14, 19 and 27 heated at 1,700°C

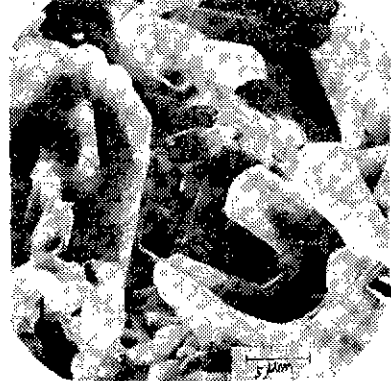
- a. No.14 ● X-Phase
- b. No.19 ▲ Mullite
- c. No.27 △ β'-Si₃N₄
- Si₃N₄(α)
- A Al₂O₃
- C SiO₂

수 있으며 그중 대표적인 시료 19의 전자현미경사진을 Fig. 6 에 나타내었다. Mullite 로 거의 구성되어있고 X-phase 가 거의 생성하지 않는 시료 27의 전자현미경사진에서는 Fig. 6 에서 볼수 있는 직각판상이 나타나지 않으며 시료 14 에서는 Mullite 가 거의 존재하지 않으나 X-phase 가 생성되는 결과로부터 X線回折圖의 결과와 일치하여 직각판상이 나타나는 것으로 보아 이 직각판상은 X-phase 의 結晶狀으로 추정할 수 있다.

X-phase 의 溶融이 1,650°C(K. H. Jack)¹⁷⁾ 혹은 최근 1,700°C 로 다시 발표되었다. 시편 19에서 보이는 液狀은 X-phase 의 용융에 의한 것으로 추정된다. 1,700°C 에서의 전자현미경 사진과 다시 1,600°C 에서 1시간 再加熱시킨 사진과 비교해 보면 미반응의 Al₂O₃ 등이 再加熱에 의해 反應이 完了되어 後에는 나타나지 않으며 더 치밀한 소결체를 형성하고 있음을 보여준다.



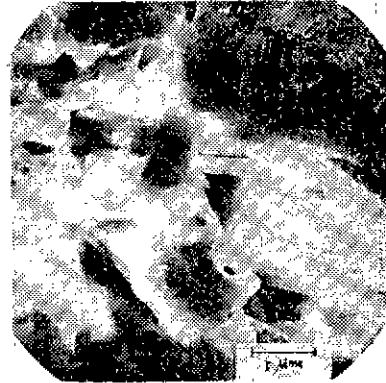
a) Sample No. 19 at 1,700°C.



b) Sample No. 19 at 1,700°C.



c) Sample No. 19 reheated for 1hr at 1,600°C.

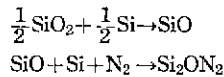


d) Sample No. 19 reheated for 1hr at 1,600°C.

Fig. 6 The SEM photographs of fracture surface of compact sintered.

III-3. Si₂ON₂ (Silicon Oxynitride)

Si₂ON₂ 結晶은 그 조성에 가까운 시편 25에서 가장 많은 量이 관찰되었으나 넓은 組成의 영역에 걸쳐 존재한다. Si₃N₄-SiO₂ 系에서 Si₂ON₂의 單結晶이 만들어졌다는 발표는 아직 없기 때문에 이에 대한 構造나 形狀이 구명되지 않고 있다. 다만 東伸行^{20,21)} 등은 Si₂ON₂의 結晶을 Si-SiO₂의 混合粉末을 1,400°C에서 窒化시킴으로서 針狀의 結晶을 얻었다고 發表하였으며 이때의 反應 mechanism 은



의 生成과정으로 이때 SiO+N₂의 反應은 1,050°C로부터 시작하여 1,400°C에서 급격한 증가를 보이는 것으로 추측하고 있다.

그러나 본실험의 조건에서 생각할때 이와같은 반응은 고려할수 없다. 從來 Si₂ON₂는 Si₃N₄+SiO₂→2Si₂ON₂의 反應으로 合成되지 않는다고 보고 되었으나 Ino-

mta²²⁾는 1,630°의 높은 온도에서 이 反應에 의해 Si₂ON₂가 生成됨을 확인하였다. 따라서 本實驗에서도 1,700°C의 高溫을 적용하였고 粒子도 매우 미세한 시료를 사용한 점으로 미루어 Si₃N₄와 SiO₂의 직접반응에 의한 Si₂ON₂의 生成을 예측할 수 있다. 즉 Fig. 8에 나타난 판상의 結晶은 X線回折分析結果와 더불어 Si₂ON₂의 結晶狀으로 추정된다.

Si₂ON₂는 1,700°C 소결후 다시 1,600°C에서 1시간 再加熱시켰을 경우 Fig. 7에서 보여 주는 바와 같이 Si₂ON₂의 結晶이 더욱 많이 生成되었고 미 반응 物質인 SiO₂와 Si₃N₄의 양이 줄어들음을 알 수 있다. 또한 Fig. 8의 電子顯微鏡사진의 結果에서도 Si₂ON₂의 결정 成長이 再加熱에 의해 현저하게 일어남을 보여주어 X線回折分析의 結果와 좋은 일치를 보여준다. 또 이때의 結晶成長은 전자현미경사진에서 보여주는 바와같이 판상이 방향성을 갖는 성장을 이루고 있음을 나타낸다.

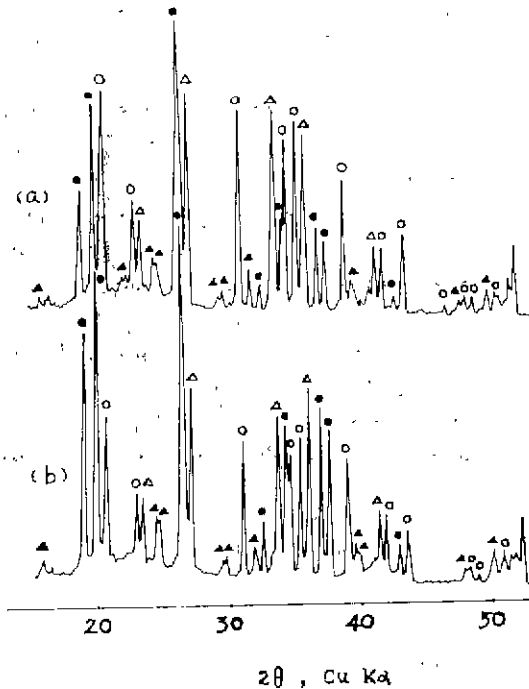
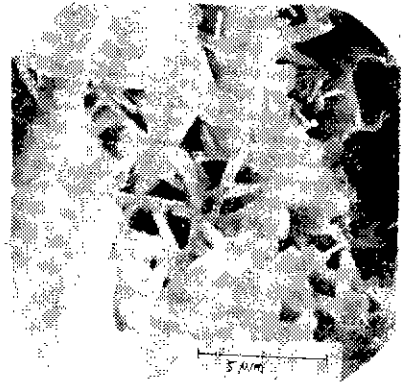
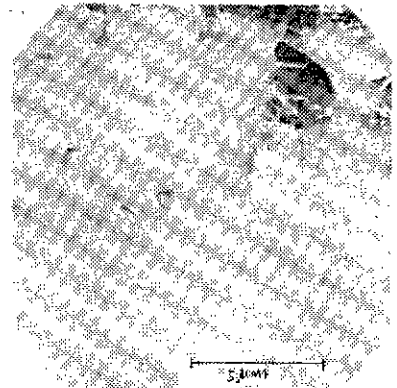


Fig. 7 The X-ray Diffraction Patterns of Sample No. 25 Heated at 1,700°C
 a. at 1,700°C ● Si₂ON₂
 b. reheated at 1,600°C ▲ X-phase
 ○ Si₃N₄(α)
 △ β'-Si₃N₄



a) Sample No. 25 at 1,700°C.



b) Sample No. 25 reheated for 1hr at 1,600°C.

Fig. 8 The SEM photographs of fracture surface of compact sintered.

IV. 結 論

Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂의 三成分系에서 生成하는 化合物의 相關係를 1,700°C에서 검토하였으며 그 結果는 대략 Fig. 3과같이 나타내어진다. 이 系에서 安定한 化合物로는 β'-Si₃N₄, X-phase, Si₂ON₂ 및 Mullite 등이며 이때 X-phase의 組成은 本實驗結果 Si₃Al₆O₁₄N₄로 확인되었으니 이는 다른 研究者의 結果와 매우 유사한 값이다. Si₂ON₂의 結晶狀은 판상을 나타내며 이는 Si₃N₄+SiO₂의 직접반응에 의한 것으로 추정된다. 한편 1,700°C에서 소성한 시료로 다시 1,600°C에서 再加熱시켰을 때 X-phase 및 Si₂ON₂의 結晶은 현저하게 結晶成長을 일으키며 미반응 物質도 충분히 반응하였다. 이 系에서 SiO₂가 동부한 영역은 Glass相이 많이 나타나니 이때 함께 存在하는 固體相은 앞으로 좀더 많은 究明이 要求된다.

V. 참고 문헌

1. 小出一成, 杉浦謙次, 森 正章: "最近の窒化珪素耐化物" *セラミックス*, 8(10) 816-823 (1973)
2. 小山陽一, 上恒外修己: "Si₃N₄-MgO 系焼結體" *日窯協*, 81 (7) 290-293 (1973)
3. 小山陽一, 上恒外修己: 窒化珪素-アルミナ系焼結體 "日窯協 80 (8) 327-336 (1972)
4. George. E. Gazza: "Effect of Yttria Additions on Hot pressed Si₃N₄". *Amer. Cer. Soc. Bull.* 54(9) 778-781 (1975)
5. 小山陽一: "Solid solution in the System Si₃N₄-AlN-Al₂O₃" *日窯協*, 82 (7) 351-357 (1974)
6. 神谷信雄, 小山陽一, 上恒外修己: "Si₃N₄-AlN-SiO₂系に生ずる 窒化珪素固溶體" *日窯協* 83(11) 553-557 (1975)
7. 猪股吉三, 長谷川安利: "Phase Relation in the Compounds Appeared in a System, Si₃N₄(60m%)-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ at 1600°C" *日窯協*, 85(11) 533-537 (1977)
8. F. F. Lange: Phase Relations in the System Si₃N₄-SiO₂-MgO and Their Interrelation with Strength and Oxidation" *J. Amer. Cer. Soc.*, 61. No. 1-2 53-56 (1978)
9. F. F. Lange, S.C. Singhal, R.C. Kuznicki: "Phase Relations and Stability Studies in the Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃ Pseudoternary System" *J. Amer. Cer. Soc.* 60. No. 5-6 249-252 (1977)
10. Hun. C. YEH, William A. Sanders and Jere L. Fiyako Luttner: "Pressure Sintering of Si₃N₄-Al₂O₃ (Sialon) *Amer. Cer. Soc. Bull* 56 No. 2 189-193 (1977)
11. K.H. Jack: "Review Sialons and related nitrogen Ceramics" *J. Mat. Sci.* 11, 1135-1158 (1976)
12. 岡村富士夫, 井上善三郎: "Sialon, X-phase の 結晶構造" *미발표*.
13. L. J. Gauckler, H.L. Lukas and G. Detzow: "Contribution to the phase Diagram Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂" *J. Amer. Cer. Soc.* 58 346 (1975)
14. 猪股吉三, 小野 晃, 長谷川安利, 矢島祥行: "The Composition of Mullite Like Compound Appeared in Si-Al-O-N System" *日窯協* 87 (7) 371-374 (1979)
15. G.K. Layden: Paper presented at the Basic Science Fall Meeting of Amer. Cer. Soc. (1976)
16. 小山陽一, 上恒外修己: "Solid Solubility of some Oxides in Si₃N₄," *Jap. J. Appl. Phys.* 10 (11) 1637 (1971)
17. K.H. Jack: Technical Report DAERO-76-067 (1977)
18. I. K. Naik, L. J. Gauckler, T. Y. Tien: *J. Amer. Cer. Soc.*, 61. 332 (1978)
19. P. L. Land. T. M. Wimmer. R.W Burns and N.S. Choudhury: "Compounds and properties of the System Si-Al-O-N" *J. Amer. Cer. Soc.* 61No 1-2, 56-60 (1978)
20. 東 伸行, 山田留, 林宏: "Si-SiO₂ 系混合粉末の 窒化過程における Si₂ON₂ 針状結晶の 成長" *日窯協*, 86 (1) 20-33 (1978)
21. 東 伸行, 山田留, 桑原千三: "Si-SiO₂ 系混合粉末 の 窒化過程における Si₂ON₂ 針状結晶の 生成過程及び 成長速度" *日窯協* 86 (9) 418-424 (1978)
22. 猪股吉三: "β-Si₃N₄-α-Si₃N₄-Si₂N₂O 系の 1,600°C 以上における安定関係と加熱變化" *日窯協* 82 (10) 522-526 (1974)
23. 猪股吉三, 長谷川安利, 松山長夫, 矢島祥行: "窒化珪素の 加壓焼結助剤としての ZrO₂" *日窯協*, 84 (12) 600-604 (1976)