

김천규석으로부터 제조한 부분안정화 α -Sialon 의 기계적 물성

서원선 · *조덕호 · 이홍림

연세대학교 요업공학과

*국립공업시험원

(1988년 1월 7일 접수)

Mechanical Properties of Partially Stabilized α -Sialon Synthesized from Kimcheon Quartzite

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

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

* National Industrial Research Institute

(Received January 7, 1988)

요 약

김천규석으로부터 합성한 질화규석과 시약급의 AlN과 Y_2O_3 를 출발원료로 하여 $Si_3N_4 - 0.1Y_2O_3 - 0.9AlN$ 의 tie line에서 $x = 0.6, 0.4$ (금속고용량)인 조성으로부터 AlN의 양을 감소시킨 조성과 Y_2O_3 를 증가시키는 조성으로 1750~1800°C에서 소결시켜 부분 안정화 α -Sialon을 제조하였다. α -Sialon 생성에는 Y_2O_3 첨가량보다 AlN 첨가량에 밀접하게 관련되며 AlN은 β 단위격자보다 α 단위격자로 우선적으로 고용되었으며 Y_2O_3 가 과잉으로 첨가된 조성에서는 mellilite 형성과 입자 조대화 및 α -Sialon의 분해로 인하여 yttrium silicide와 금속 Si를 형성하였으며 기계적 물성은 저하하였다. 본 실험에서 얻은 기계적 물성의 최고 값은 모두 1780°C에서 얻어졌으며 그 값은 적임강도 723 MPa, 파괴 인성 $4.5 MN/m^{3/2}$, 경도 19.3 GPa 이었다.

ABSTRACT

In order to synthesize the partially stabilized α -Sialon, AlN and Y_2O_3 were added to synthesized α - Si_3N_4 . The phase composition, mechanical properties, micro structure, etc. of the synthesized α -Sialon were investigated. Partially stabilized α -Sialon ceramics could be synthesized from the composition which was a little deviated from $x=0.4, x=0.6$ composition along the $Si_3N_4-0.1Y_2O_3:0.9AlN$ tie line at 1750-1800°C for 2 hrs in N_2 atmosphere.

It is assumed that AlN is more closely related than Y_2O_3 to the formation of α -Sialon, and that AlN is more easily dissolved into α -structure than into β -structure. In Y_2O_3 -rich phase mechanical properties were observed to be poor because of formation of mellilite, grain growth, and thermal decomposition of α -Sialon. The maximum values of M.O.R, K_{1C} and hardness are 723 MPa, 4.5 $MN/m^{3/2}$ and 19.3 GPa, respectively, and they were observed for the α -Sialon ceramics sintered at 1780°C.

1. 서론

질화규소 요업체는 내열성과 용융금속에 대한 내식성 및 내 creep 특성이 뛰어나고 열팽창 계수가 작아 고온 구조재료로 적합한 특성을 지니고 있다. 그런데 질화규소 요업체는 강한 공유결합으로 자기 확산계수가 작기 때문에 소결하기 어렵다. 질화규소 요업체를 소결하기 위하여 여러종류의 소결조제가 참가되지만 대부분 소결조제는 소결체 중에 유리상으로 남기 때문에 소결체의 고온 특성을 저하 시킨다.^{1,2,3)}

그러나 α 및 β-Sialon은 소결과정중에 생성한 액상이 질화규소에 고용되므로 고온에서 기계적 물성을 향상시킬수 있다.⁴⁾ β-Sialon은 K. H. Jack 과⁵⁾ Oyama 등⁶⁾이 1972년 발견한 이후 기계구조용 재료로 실용화 되고 있으며, α-Sialon은 1977년 Mitomo⁷⁾ 등이 Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ 계 소결에 관한 연구 과정에서 발견하였는데, 입계에 액상을 용이하게 형성시키는 소결조제를 질화규소 단위격자 내에 고용시킨다는 점 외에도 우수한 내열충격성과 고온강도, 경도 등의 특성을 갖고 있으며 전기 전도성도 β-Sialon 보다 월등하여 다방면으로 활용이 기대되는 재료이다.^{4,8,9,10)} 최근 α 및 β-Sialon 복합체가 α-Sialon 이나 β-Sialon 단독의 경우보다 더 우수한 기계적 물성을 갖는다는 것과 X값(금속고용량)이 작은 영역에서 부분 안정화 α-Sialon의 우수한 물성에 대하여 보고하고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 지침규석으로부터 실리카 환원질화법으로 합성한 α-Si₃N₄에 AlN과 Y₂O₃를 첨가하여 X값이 0.4와 0.6인 조성으로부터 부분안정화 영역으로 이동하면서 상변화와 기계적 불성을 측정하고 미세구조를 관찰하여 고온 구조재료로서의 사용가능성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료

α-Sialon을 합성하기 위하여 출발물질로서 지침규석으로부터 탄소 환원질화법으로 seed 10 wt% (일본 전기화학제 Si₃N₄)를 첨가하여 1400°C에서 10시간 동안 질화반응시켜 합성한 질화규소^{11,12)}와 Y₂O₃(Sigma제 순도 99.9%), AlN(H. C. Stark사 A grade) 분말을 사용하였다.

2.2 시편의 조성

Yttrium을 고용한 α-Sialon (Y-α-Sialon)은 Y₂O₃와 AlN의 고용비가 1:9일때 다음식으로 나타낼 수 있으며 완전 안정화 영역은 0.3 ≤ X ≤ 0.8이다.^{13,14)}

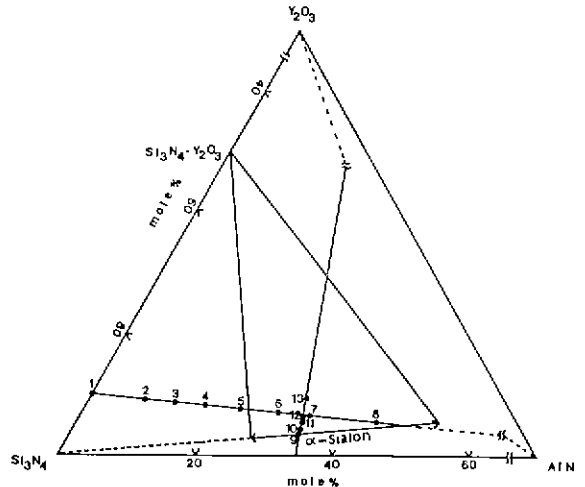


Fig. 1. Composition diagram of α-Sialon and experimental composition on Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ system.

$$(4 - 1.5 X)Si_3N_4 + X/2(Y_2O_3 + 9 AlN) = Y_x(Si_{12-4.5x}, Al_{4.5x})(O_{1.5x}, N_{16-1.5x}) \quad (1)$$

시편의 조성은 Si₃N₄ - 0.1 Y₂O₃ - AlN tie-line 위의 고용량(X값)이 0.4와 0.6인 Y-α-Sialon 조성으로부터 각각 Y₂O₃가 과잉으로 첨가된 영역과 그리고 AlN이 부족한 영역으로 조성을 변화시켰다. AlN의 첨가량을 변화시킨 조성에서는 X=0.6인 Y-α-Sialon (Y_{0.6}(Si_{9.3}, Al_{2.7})(O_{0.9}, N_{15.1}))을 제조하는데 필요한 Y₂O₃의 양인 13.48 wt% 보다 2 wt% 과잉인 15.48 wt%로 일정하게 첨가하고 Y₂O₃에 대한 AlN의 첨가량을 0, 13, 20, 27, 34, 41, 47, 58 wt%로 변화시켰다. 그리고 Y₂O₃의 첨가량을 변화시킨 조성에서는 X=0.4인 Y-α-Sialon (Y_{0.4}(Si_{10.2}, Al_{1.8})(O_{0.6}, N_{15.4}))을 제조하는데 필요한 AlN 양인 13.40 wt%를 일정하게 첨가하고 AlN에 대한 Y₂O₃의 첨가량을 38, 43, 48, 53, 63 wt%로 변화시켰다. Fig. 1은 실험한 조성 및 완전안정화 α-Sialon 영역을 Si₃N₄-Y₂O₃-AlN계 상태도상에 나타낸 것이고 Table 1.은 상태도에 표시한 각조성을 도표화 한 것이다.

2.3 α-Sialon의 제조

합성 질화규소에 Y₂O₃와 AlN을 Table 1.에 나타난 조성으로 혼합한 후 폴리에틸렌세 용기에 넣고 고순도 알루미늄과 함께 iso propanol을 용매로 48시간 습식 볼밀링 하였다. 볼밀링 후 건조한 분말을 직경 40 mm 원형모우드에 넣고 800 kg/cm² 압력으로 전식 가압성형후 20,000 psi의 압력으로 isostatic pre-

ssing 하여 직경 37 mm, 두께 5 mm의 소결용 시편을 제작하였다. 준비된 시편은 고온에서 열분해를 방지하기 위해서 Si_3N_4 분말에 싸서 packing powder 법으로 소결하였다.^{1,16)} BN 분말이 내장된 흑연용기 속에 시편을 넣고 승온속도 30 °C/min, N_2 가스유량 50 cm^3/min 으로 흑연을 반열체로 하는 수직로를 사용하여 1750°, 1780°, 1800 °C에서 각각 2시간 동안 상압소결 하였다.

2.4 분석 및 측정

소결시편을 미세한 분말로 만든후 X선회절분석 장치(처리조건 : Ni - filtered Cu-K α radiation, 30 kv, 15 mA)를 사용하여 상분석 하였고 α -Sialon 과 β - β' - Si_3N_4 의 비율은 Gazzara 와 Messier 의 방법¹⁶⁾에 의하여 구하였다. 그리고 단위격자부피(cell volume)는 X선 회절분석 결과에서 얻은 peak 중 α -Sialon의 경우는 (322), (303), (321), (210), (102) 면, β -Sialon의 경우는 (411), (321), (320) 면의 2 θ 값에서 d 값을 구한후 hexagonal에 대한 hexagonal volume 을 나타내는 식에 대입하여 구하였다.¹⁷⁾ 소결체의 밀도는 KS L3114에 따라 측정하였고 상대밀도는 부피밀도와 이론밀도와의 백분율로 정하였으며 측정치는 각각 5회 반복하여 측정한 후 평균값으로 하였다. 소결된 시편을 MX-833 (Maruto, Ind.)을 사용하여 연마한 후 연마방향으로 절단하여 각 모서리를 45°각도로

가공하여 Instron (Model 4204, Instron Japan Ind.)을 사용하여 cross head속도 0.5 mm/min, span 거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한뒤 3점적임강도를 계산하였다. 경도 및 파괴인성 값은 충분히 연마된 시편을 Vicker's 경도 시험기로 10 kg의 하중으로 압입하고 Evans 와 Charies 의 식에¹⁸⁾ 대입하여 구하였다. 소결체의 미세구조는 적임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 들무으로 산파 질산의 혼한용액에서 5분간 etching 한 다음 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부분안정화 α -Sialon 과 상분석

α -Sialon 은 α - Si_3N_4 구조 중의 2개의 커다란 격자간 틈새자리(interstitial site)에 전기 음성도가 1.0 ~ 1.3 인 Y, Ca, Mg, Li 및 lanthanide 금속이 침입형 고용을 하여 구조가 안정하게 되고 전기적 중성을 유지하기 위하여 Si 위치에 원자기가 낮은 Al과 같은 금속이 치환형 고용을 하여 형성된다.^{18,19,20)} 부분안정화 α -Sialon 은 고용금속의 양이나 치환금속의 양이 부족하여 치환형 고용 및 침입형 고용이 부분적으로 일어나게 되어 α -Sialon 과 β - Si_3N_4 나 Z 값이 적은 β -Sialon 이 함께 존재 하게 된다.^{4,8,21,24)}

1750, 1780 및 1800 °C에서 소결한 소결시편의 분

Table 1. Compositions of Specimens.

No	Si_3N_4		Y_2O_3		AlN		AlN (wt %) AlN + Y_2O_3	Y_2O_3 (wt %) Y_2O_3 - Si_3N_4
	mole %	wt %	mole %	wt %	mole %	wt %		
1	89.80	84.52	10.20	15.48	0	0	0	15.48
2	82.68	82.56	9.39	15.12	7.93	2.32	13.3	"
3	78.74	81.37	8.94	14.90	12.32	3.73	20.0	"
4	74.35	79.94	8.44	14.64	17.21	5.42	27.0	"
5	69.64	78.27	7.91	14.34	22.45	7.39	34.0	"
6	64.37	76.22	7.31	13.96	28.32	9.82	41.3	"
7	59.95	74.32	6.81	13.61	33.24	12.07	47.0	"
8	50.08	69.64	5.74	12.75	43.68	17.61	58.0	"
No	Si_3N_4		Y_2O_3		AlN		Y_2O_3 (wt %) AlN + Y_2O_3	AlN (wt %) AlN + Si_3N_4
	mole %	wt %	mole %	wt %	mole %	wt %		
9	63.02	80.04	3.70	7.58	33.28	12.38	38.0	13.40
10	62.43	78.65	4.53	9.18	33.04	12.17	43.0	"
11	61.85	77.07	5.48	11.01	32.67	11.92	48.0	"
12	61.10	75.23	6.61	13.13	32.29	11.64	53.0	"
13	59.11	70.51	9.66	18.58	31.23	10.91	63.0	"

말 X선회절분석 결과를 Table 2.에 나타내었다. 1750 °C 및 1780 °C의 경우 나타난 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 결정은 AlN 양이 증가함에 따라 yttrium이 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 격자간 틈새자리에 고용하여 그 양은 감소하였다. 그리고 Y_2O_3 양이 증가함에 따라 다시 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 결정은 증가하는 경향을 보였다. 1780 °C에서 $X=0.4$ 의 완전안정화 $\alpha\text{-Sialon}$ 조성인 NO. 9 조성에서는 yttrium이 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 격자에 완전히 고용되어 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 결정은 관찰되지 않았다. 1750 °C 및 1780 °C에서 보였던 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 결정은 1800 °C에서 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 결정으로 변화 하였는데 이것은 입계에 낮은 용점을 갖는 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 먼저 형성되어 치밀화에 도움을 주고 내화도가 높은 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 로 변화된²²⁾ 것으로 생각된다. 안정화 $\alpha\text{-Sialon}$ 부근의 조성(No. 6 ~ No. 9)과 Y_2O_3 가 과잉으로 첨가된 조성(No. 10 ~ No. 13)에서 보이고 있는 yttrium silicide와 Si는 $\alpha\text{-Sialon}$ 의 분해 반응에²³⁾ 의하여 생긴 것으로 생각된다.

Fig. 2, 3에서는 각 온도에서 소결한 시편의 α 율을 Y_2O_3 에 대한 AlN양의 함수로 그리고 AlN에 대한 Y_2O_3 양의 함수로 나타내었다. Fig. 2의 경우 AlN

양이 증가할수록 전체적으로 α 상의 비율은 급속히 증가하였으며 1780 °C에서 최고 95%까지 도달하였다. 1800 °C의 경우는 $\alpha\text{-Sialon}$ 의 분해와 melilite생성의

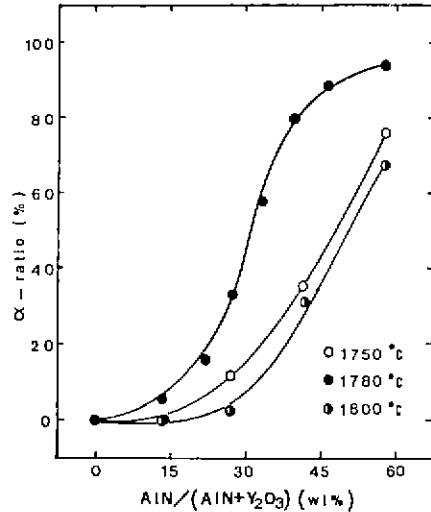


Fig. 2. Phase change of Sialon ceramics as a function of AlN/(AlN+Y₂O₃) wt %.

Table 2. Phase Analysis of Compositions in the System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$ by Powder X-ray Diffraction.

Sintering Condition	1750 °C 2 hrs, N ₂			1780 °C 2 hrs, N ₂			1800 °C 2 hrs, N ₂		
	P	L	T	P	L	T	P	L	T
Sample No. 1	β	S3Y	.	β	SY	.	β	SY	.
2	β	S3Y	.	β, α	SY	.	β	SY	.
3				β, α	S3Y	.			
4	β	α	S3Y	α, β	S3Y	.	β	SY	SiY
5				α, β	.	S3Y, SiY			
6	β, α	.	S3Y, SiY	α	β	S3Y, SiY	β, α	SY, SiY	Si
7				α	β	S3Y, SiY			
8	α, β	.	S3Y, SiY	α	β	S3Y, SiY	α, β	SiY, SY	Si
9	α, β	.	S3Y	α	β	SiY	α, β	SY	SiY, Si
10	α, β	.	S3Y	α	β	S3Y, SiY	α, β	SY, SiY	Si
11	α, β	S3Y	.	α	β	S3Y, SiY	α, β	SY, SiY	Si
12	α, β	S3Y	SiY	α	β	S3Y, SiY	α, β	SY, SiY	Si
13	α, β	S3Y	SiY	α	β	S3Y, SiY	α, β	SY, SiY	Si

P : Principal, L : Little, T : Trace

α : $\alpha\text{-Sialon}$, β : $\beta \sim \beta'$ - Si_3N_4 , SY : $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$

S3Y : $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$, SiY : yttrium silicide (SiY, Y_3Si_3)

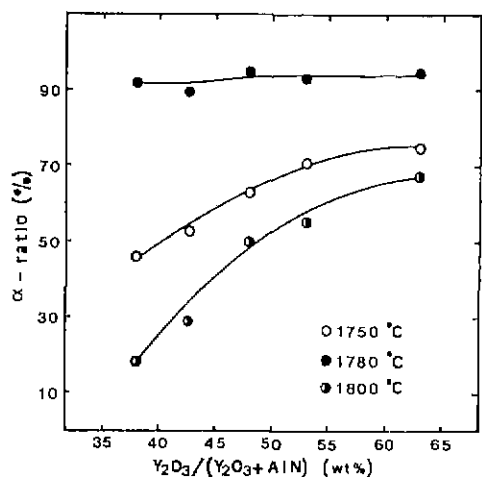


Fig. 3. α -Phase change of Sialon ceramics as a function of $Y_2O_3 / (Y_2O_3 + AlN)$ wt %.

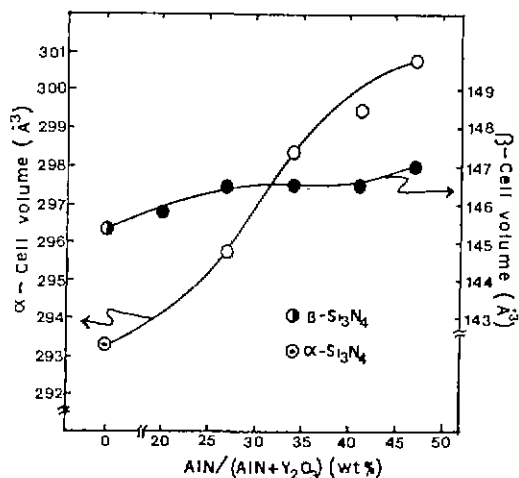


Fig. 4. Cell volume change of Sialon ceramics sintered at 1780 °C as a function of $AlN / (AlN + Y_2O_3)$ wt %.

로²⁴⁾ 그리고 1750 °C의 경우는 소결온도 부족과 α -Sialon의 분해로 인하여 α 율은 1780 °C의 경우보다 낮았으며 AlN 첨가량과 α 율은 밀접한 관계에 있음을 알 수 있다.^{25, 26)}

Fig. 3의 경우 1780 °C에서 Y₂O₃ 양을 증가하여도 α 율에는 90 ~ 92%로 크게 변화가 없었는데 이것은 이 온도에서 과잉의 Y₂O₃는 α 생성에 무관하다는 것을 나타냈다. 1750°, 1800 °C의 경우 Y₂O₃의 함량이 증가함에 따라 α 율이 증가한 것은 액상량이 증가하여 α -Sialon 형성에 용이한 조건을²⁵⁾ 제공하는 한편 α -Sialon의 빠른 형성으로 인하여 분해에도 유리한 조건을²²⁾ 제공한 것인데, 액상량 증가와 더불어 치밀화하여 분해 비표면적이 감소함(상대밀도 증가)에 따라 분해 속도보다 α -Sialon 생성속도가 더 신속하여 α 율이 증가한 것으로 생각된다.

3.2 단위격자부피 (cell volume)의 변화

β -Sialon은 질화규소에 Al₂O₃나 AlN이 고용됨에 따라 unit cell dimension이 커진다고 알려져 있다.²⁷⁾ α -Sialon도 금속양이온의 침입형 고용과 더불어 Si 위치에 Al이, N 위치에 O가 치환형 고용을 하므로 격자상수는 증가한다.¹⁹⁾

Fig. 4는 1780 °C에서 소결한 소결체의 α 및 β 단위격자부피를 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수로써 나타낸 것이다. Fig. 4의 경우 AlN의 양이 증가할수록 α -단위격자부피는 급격히 증가한 반면 β -단위격자부피는 완만히 증가하였다. 이것은 AlN의 첨가량과 α -Sialon 상과는 밀접한 관계에 있으며²⁸⁾ AlN은 β

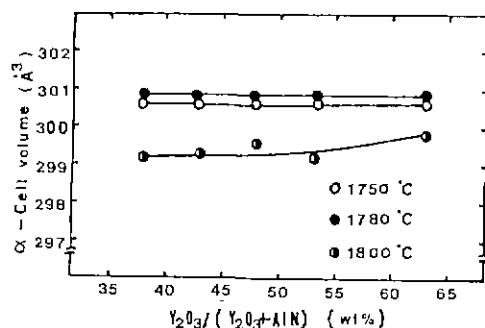


Fig. 5. Cell volume change of α -Sialon ceramics as a function of $Y_2O_3 / (Y_2O_3 + AlN)$ wt %.

보다 α 상에 우선적으로 고용한다는 것을 나타내고 있다. Fig. 5에서 Y₂O₃ 양이 증가하여도 α -단위격자부피의 변화는 없었다. 이것은 α -Sialon을 형성하는 데 대한 치환형 금속의 필요성을 명백히 나타내고 있다고 할 수 있다.

3.3 상대밀도

α -Sialon은 소결과 분해가 거의 동시에 일어나므로 치밀한 소결체를 얻기 어렵다. 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 조성의 엄밀한 제어와 출발 원료 중의 산소량과 소결과정 중의 열분해에 따르는 분해 반응의 억제 등 엄밀한 주의가 필요하다.^{23, 28)}

Fig. 6, 7은 각 온도에서 소결한 소결체의 상대밀도를 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수 및 AlN에 대한

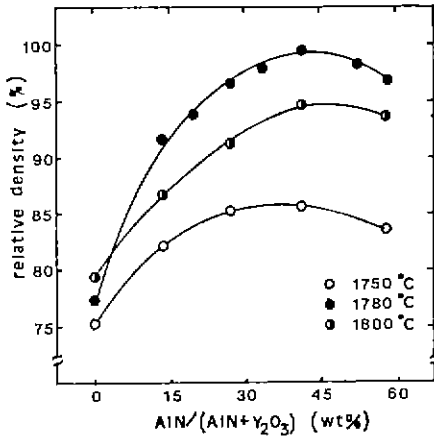


Fig. 6. Relative density of Sialon ceramics as a function of AlN/(AlN + Y₂O₃) wt %.

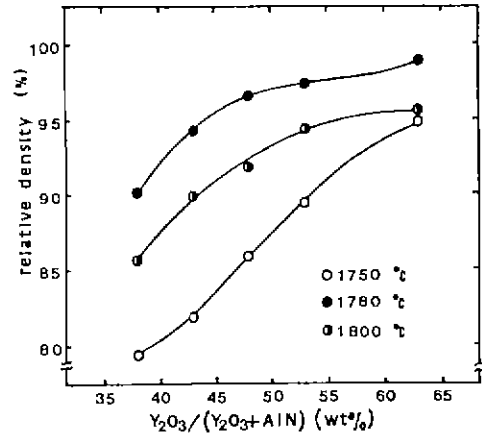


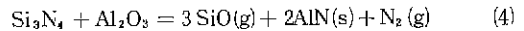
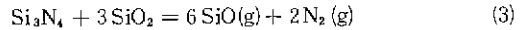
Fig. 7. Relative density of Sialon ceramics as a function of Y₂O₃/(Y₂O₃ + AlN) wt %.

Y₂O₃ 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. AlN의 첨가량을 변화시킨 Fig. 6의 경우 AlN첨가량을 증가 시킬수록 액상의 점도가 감소함으로 소결이 빨리 진행되어 상대밀도 값은 전체적으로 증가하였으나 AlN첨가량이 45 wt %를 넘어서는 α-Sialon의 분해반응에 의해서 밀도값은 다소 감소하였다. 1780 °C의 경우 AlN이 43 wt % 일때 최고값 99.3%를 얻을 수 있었다. 1750 °C와 1800 °C가 1780 °C보다 상대밀도가 낮은 것은 1800 °C의 경우는 형성된 mellelite와 α-Sialon의 분해 반응에 의한 것이고, 1750 °C의 경우는 액상의 점도 증가와 큰분해 비표면적으로 인한 α-Sialon의 지속적인 분해 반응이 함께 영향을 미친것으로 생각된다. Y₂O₃ 첨가량을 변화시킨 Fig. 7의 경우 Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 액상량이 증가함으로 상대밀도는 전체적으로 증가하였다. 1780 °C의 경우 상대밀도가 최고 99%까지 도달한 반면에 1750 °C 및 1800 °C의 경우 상대밀도 값이 낮은 것은 AlN 첨가시의 경우와 같은 이유 인것으로 생각된다.

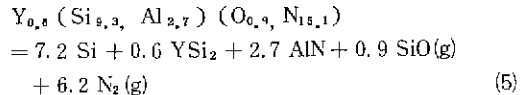
3.4 분해반응과 무게 감량

α-Si₃N₄는 보통 1800 °C이상에서 그리고 α-Sialon은 1700 °C 이상에서 분해하므로 소결과정중 sialon의 생성과 함께 분해반응이 발생한다.^{23,29} 분해반응에는 α-sialon 생성전 출발물질에 의한 분해와 생성된 α-Sialon의 분해로 나누어서 생각할 수 있다

먼저 출발원료에 의한 분해를 생각하면 Si₃N₄에는 표면 산화층으로 SiO₂가 1~2 wt % 존재하며, 원료를 혼합할 때 알루미늄이나 불에 의한 오염으로 1 wt % 정도의 Al₂O₃가 함께 존재하여 소결 과정중 다음과 같은 반응으로 분해한다.²⁵⁾



그리고 생성된 α-Sialon은 다음과 같은 식으로 분해 한다고 보고한 바 있다.²³⁾



그러나 본 연구에서는 X선 회절 분석결과 AlN과 YSi₂는 찾을 수가 없었고 Y₃Si₃ 및 SiY와 Si peak가 발견 되었으므로 위식과는 조금 다르게 다음 식 (6)과 같이 분해된 것으로 생각된다.

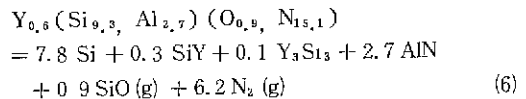


Fig. 8, 9는 1780 °C 및 1800 °C에서 소결한 소결체의 무게 감량을 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수 및 AlN에 대한 Y₂O₃ 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. Fig. 8의 경우 (2), (3), (4) 식의 반응은 1780 °C보다 1800 °C에서 더 격렬하게 일어났으며 상대밀도가 낮은 부분 (AlN 첨가량이 30 wt %)에서는 분해 비표면적이 크므로 지속적인 분해가 일어난 반면 AlN첨가량이 많은 부분에서는 분해 비표면적의 감소로 인하여 무게감량은 감소하였다. 그리고 α-Sialon의 생성후의 반응도 분해 비표면적에 관련되어 1780 °C와 1800 °C의 무게감량의 차이를 더욱 크게 만든 것으로 생각된다

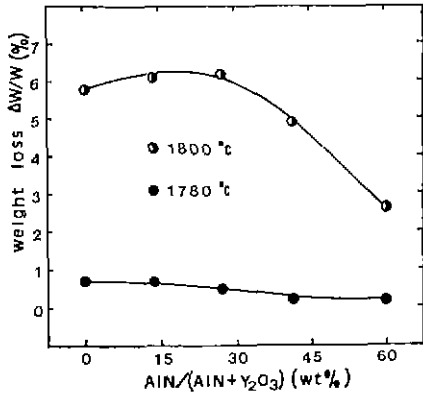


Fig. 8. Weight loss of Sialon ceramics sintered at 1780 °C and 1800 °C as a function of AlN/(AlN + Y₂O₃) wt %.

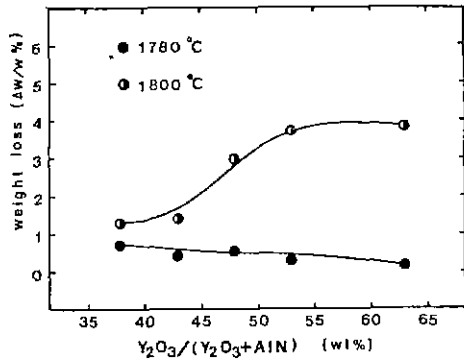


Fig. 9. Weight loss of Sialon ceramics as a function of Y₂O₃/(Y₂O₃ + AlN) wt %.

다. Y₂O₃ 첨가 효과를 본 Fig. 9의 경우 Y₂O₃ 첨가량이 증가할수록 밀도값이 증가하여 분해 비표면적이 감소 하였음에도 불구하고 무게감량이 증가한 것은 (2), (3), (4) 식의 반응보다는 mcllilit 생성과 그것의 분해에 의해서 그리고 액상이 많은 조성에서는 α -Sialon의 생성이 용이하여²⁵⁾ 먼저 생성된 α -Sialon의 더 오랜 시간동안의 분해에 의한 것으로 생각된다.

3.5 경도

α -Sialon은 입계의 소결제제를 질화규소에 고용하므로 입계에 유리상과 같은 제 2상이 존재하지 않으며 이방성이 적은 입자들로 구성된 입계 결합력이 강한 물질이다. 경도는 입계 결합력의 한가지 척도로서 α -Sialon의 경우 경도값이 우수한 것이 큰 특징이다.^{8, 13, 20)}

Fig. 10, 11은 작은도에서 소결한 소결체의 경도값을 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수로 또는 AlN에 대

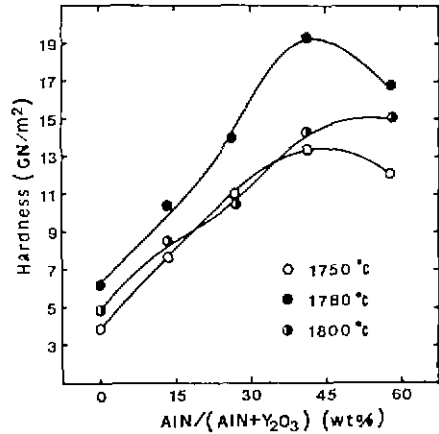


Fig. 10. Hardness of Sialon ceramics as a function of AlN/(AlN + Y₂O₃) wt %.

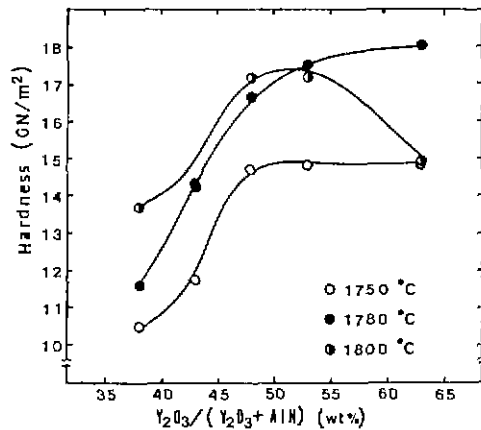


Fig. 11. Hardness of Sialon ceramics as a function of Y₂O₃/(Y₂O₃ + AlN) wt %.

한 Y₂O₃ 첨가량의 함수로 각각 나타낸 것이다.

AlN 첨가량을 변화시킨 Fig. 10의 경우 경도는 α -Sialon의 양과 밀도와 밀접한 관계에 있다. 모두 α 율의 증가 및 밀도의 증가로 경도값은 AlN양의 증가에 따라 계속 증가하였으나 AlN을 58 wt% 첨가한 경우 밀도값의 감소로 다소 감소하였다. 최고 경도값은 AlN을 41.3 wt% 첨가한 경우 19.3 GN/m² 이었다. Y₂O₃ 함량을 변화시킨 Fig. 11에 있어서 1780 °C의 경우 α 율은 90~92%로 거의 변화하지 않았으나 경도값은 밀도값의 영향으로 계속 증가하였다. 1800 °C의 경우 Y₂O₃ 첨가량을 증가시키에 따라 α 율과 밀도값이 증가하여 최고 17.5 GN/m²의 값을 나타내었고 58 wt% 첨가한 경우는 α -Sialon의 분해와 mcllilit 형성으로

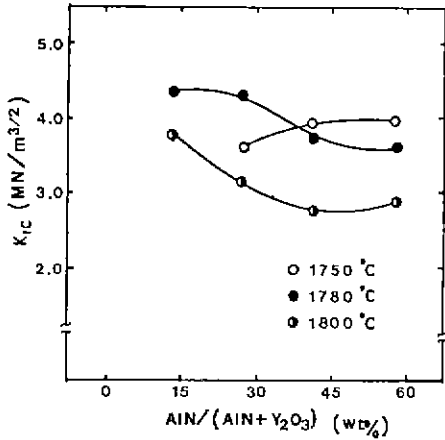


Fig. 12. Fracture toughness of Sialon ceramics as a function of AlN/(AlN + Y₂O₃) wt %.

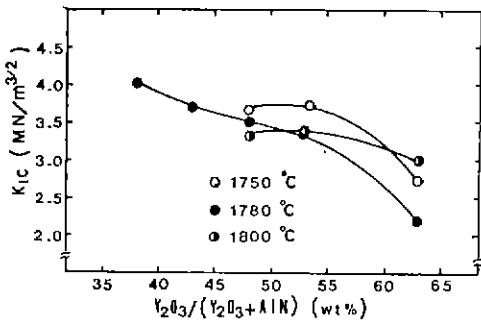


Fig. 13. Fracture toughness of Sialon ceramics as a function of Y₂O₃/(Y₂O₃ + AlN) wt %.

그 값은 오히려 감소하였다. 그리고 1750 °C 경우에는 α올과 밀도값의 증가로 급격한 증가를 보였다.

3.6 파피인성

Fig. 12, 13은 각 온도에서 소결한 소결체의 파피인성 값을 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수로 또는 AlN 첨가량이 증가함에 따라 파피인성 값은 감소하였다. 이것은 주상의 β입자가 많을수록 강력한 교착조직이 형성되므로 균열전파 경로가 편향 되어³¹⁾ 비교적 높은 인성은 나타낸 것으로 생각된다. 그리고 AlN 첨가량을 증가시킨 경우에는 등축상의 α입자가 증가하여 균열전파의 편향 효과는 감소하고 입계에 존재하는 mellilite와 α-Sialon 분해에 의해 형성된 yttrium silicide와 Si 등의 제 2상으로 인하여 용이한 균열전파 경로를 제공하였기 때문에 파피인성이 감소된 것으로 생각된다.¹⁴⁾ Fig. 13의 경우에는 Y₂O₃의 첨가량을 증가시킬수록 파피인성 값은 감소하는 경향을 나타냈다.

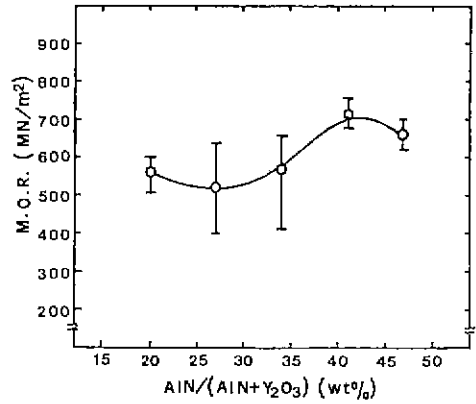


Fig. 14. Flexural strength of Sialon ceramics sintered at 1780 °C as a function of AlN/(AlN + Y₂O₃) wt %.

이것은 파입의 Y₂O₃ 첨가로 입자의 조미화와 mellilite 형성 및 α-Sialon의 분해에 의한 소결성저하 등에 기인한 것으로 생각된다.

3.7 적입 강도

Fig. 14는 1780 °C에서 소결한 소결 시편의 3점 적입강도 값을 Y₂O₃에 대한 AlN 첨가량의 함수로써 나타낸 것이다. 전체적으로 AlN 첨가량이 증가할수록 강도값은 증가하는 경향을 나타냈는데 이것은 밀도값의 경향과 비슷하였다. AlN을 41 wt% 첨가하였을 때 723 MPa의 우수한 값을 얻을 수 있었고 47 wt% 첨가한 경우에는 α-Sialon의 분해 반응에 의해 형성된 yttrium silicide와 Si 등의 2차상 형성에 의해 강도값은 AlN을 41 wt% 첨가한 경우 보다 다소 감소한 것으로 생각된다.

3.8 미세구조의 변화

세라믹스의 기계적 성질은 재료를 구성하는 결정상의 종류와, 결정구조, 결함 등을 포함하는 미세구조와 밀접한 관계를 갖는다.

Fig. 15는 1780 °C에서 소결한 α-Sialon 소결체의 적입강도를 측정된 후 불루오르산과 질산의 혼합 용액에 5분간 etching하여 파다면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 것이다. α올이 증가할수록 주상의 β-Si₃N₄ 입자는 감소하였고 봉상 또는 구상의 α-Sialon 입자가 증가하였다.^{8,32)} 그리고 Fig. 15의 (a), (b), (c)는 큰 입자에 의한 입내피파가 진행되었다.³⁰⁾

3.9 합성 α-Sialon의 물성 비교

Table 3은 문헌에 보고되어 있는 상압 소결한 Si₃N₄, β-Sialon³³⁾ 및 α-Sialon³⁴⁾ 본 연구에서 제작한 α-Sialon 파의 기계적 물성값을 비교한 것이다.

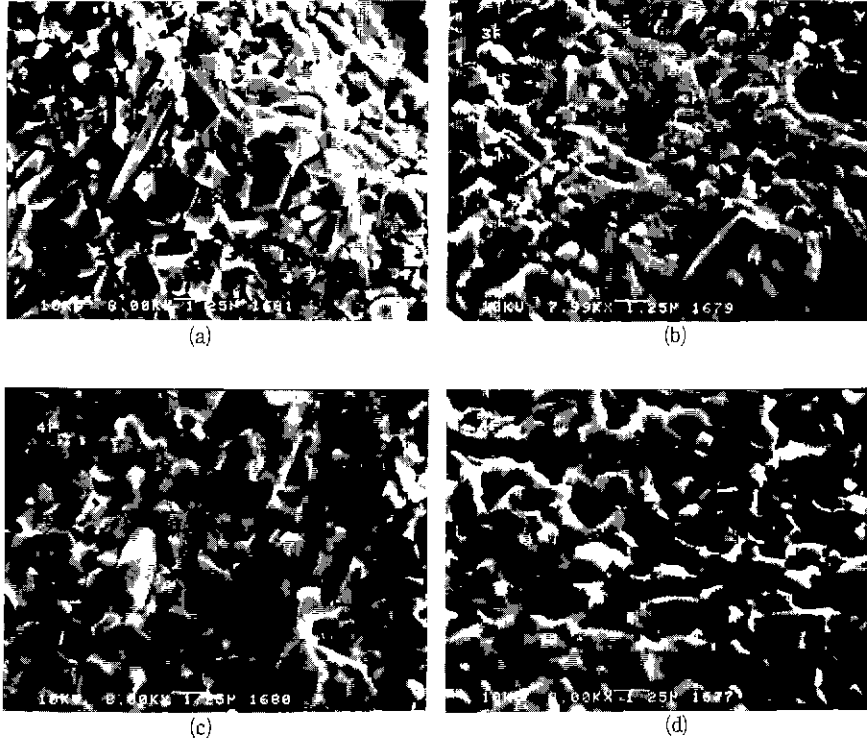


Fig. 15. SEM Photographs of Sialon ceramics

- (a) $\alpha/(\alpha + \beta) = 0.1$ (b) $\alpha/(\alpha + \beta) = 0.4$
 (c) $\alpha/(\alpha + \beta) = 0.8$ (d) $\alpha/(\alpha + \beta) = 1.0$

합성 α -Sialon 은 전체적으로 석약으로부터 만든 α -Sialon 보다는 물성이 다소 일등하지만 β -Sialon 보다는 우수하고 상압소결 Si_3N_4 와 거의 대등한 물성값을 얻을수 있었으므로 고온 구조재료로서의 사용 가능성이 기대된다.

4. 결 론

김철규석으로부터 합성한 Si_3N_4 분말에 AlN과

Y_2O_3 를 첨가하여 고용량이 0.4와 0.6인 안정화 α -Sialon 조성으로부터 부분안정화 영역으로 조성을 변화시키면서 1750 $^{\circ}$ ~1800 $^{\circ}$ C에서 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. α -Sialon 생성에는 Y_2O_3 양보다 AlN 첨가량에 밀접하게 관련되며 AlN 은 β 격자 보다 α 격자에 우선적으로 고용되었다.
2. Y_2O_3 과잉의 조성에서는 mellilite 형성과 입자 조대화 및 α -Sialon 의 분해로 인한 yttrium silicide와

Table 3. Some Properties of Si_3N_4 and Sialon Ceramics Sintered by Pressureless Sintering.

Article	Si_3N_4	Sialon		Synthesized α -Sialon	Unit
		α -Sialon	β -Sialon		
Density	3.2	3.17	3.22	3.29	g/cm^3
M. O. R	588 ~ 860	534	800 ~ 1,000	500 ~ 720	MPa
K_{IC}	5.3 ~ 7.0	3.8	5.8 ~ 6.8	3.0 ~ 4.5	$\text{MN/m}^{3/2}$
Hardness	13.7 ~ 15.2	—	16.2 ~ 19.6	15 ~ 19.3	GPa
Reference	1	33	8	this work	—

Si 형성으로 기계적 불성이 저하 하였다.

3. 기계적 물성의 최고값은 모두 1780 °C에서 얻어졌으며 그 값은 상대밀도 99%, 강도 723 MPa, 파괴인성은 4.5 MN/m^{3/2}, 경도 19.3 GPa 이었다.

4. 미세구조 관찰 결과, α올이 증가할수록 주상의 β-Si₃N₄ 입자가 감소하고 농상 또는 구상의 α-Sialon 입자가 증가하였다.

REFERENCES

1. 이 홍립 역, “엔지니어링 세라믹스”, 만도출판사 (1986).
2. 日本産業技術振興協會, “高機能性無機材料の先端的技術開發の現状と将来” アサヒビジネス, 79(1986).
3. R-N-Katz, “Nitrogen Ceramics”, Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by F. L. Riely, 3 (1983).
4. P. A. Walls and D. P. Thompson, “Reaction Mechanisms in The Formation of Calcium and Yttria α-β Sialon Composites”, Special Ceramics 8, ed by S.P. Howlett and D. Taylor, 35 (1986).
5. K. H. Jack and W. I. Wilson, “Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related systems”, Nature (London), *Phys. Sci.* 238(80), 28 (1972).
6. Y. Dyama and D. Kamigaito, “Hot Pressing of Si₃N₄-Al₂O₃”, *Yogyo-kyokai-shi*, 8, 327 (1977).
7. M. Mitomo, “Sintering of Si₃N₄ with Al₂O₃ and Y₂O₃”, *Ibid*, 85, 408 (1977).
8. K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranito, M. Tarai, M. Uchida and M. Mitomo, “Some Properties of α-Sialon Ceramics”, Ceramic Materials and Components for Engines, Ed by W.Bunk and H. Haysner, 511 (1986).
9. M. Mitomo and Y. Uemura, “Electrical Conductivity of α-Sialon Ceramics”, *J. Mater. Sci.*, 16, 552 (1981).
10. M. Mitomo, H. Tanaka and K. Muramatsu, “The Strength of α-Sialon Ceramics”, *Ibid*, 15, 2661 (1980).
11. 이홍립, 서원선, 조덕호, 이홍민, “김천규석으로

- 부터 질화규소의 합성”, *요업학회지*, 24 (2) 1-17 (1987).
12. 이홍립, 서원선, 조덕호, “김천규석으로부터 제조한 질화규소 분말 및 소결체의 특성”, 제 1회 내화물 심포지움, 201 (1986).
13. K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranito, M. Takai, N. Uchida and M. Mitomo, “Properties of α-Sialon Ceramics”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94, 183 (1986).
14. 이홍립, 서원선, 조덕호, “김천규석으로부터 α-Sialon의 합성”, *요업학회지*, 24 (5), 491 (1987).
15. J. A. Mangels, “Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride”, Progress in Nitrogen Ceramics, Ed by F. L. Riley, 231 (1983).
16. C Gazzara and Messier, “Determination of Phase Content of Si₃N₄ by X-ray Diffraction Analysis”, *J. Ceram. Bull.*, 56(9), 777 (1977).
17. B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, 2nd Ed., 501 (1978).
18. A. G. Evans and E. A. Charies, “Fracture Toughness Determination by Indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 371 (1976).
19. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack, “α-Sialon Ceramics”, Nature, 274, 880 (1978).
20. 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, 474 (1983).
21. S. Slason, K. Liddell and D. P. Thomson, “The Role of Nd₂O₃ as an Additive in the Formation of α' and β' Sialons”, Special Ceramics, Vol. 8, Ed by S. P. Howlett and D. Taylor, 51 (1986).
22. R. R. Wills, “Silicon Yttrium Oxynitrides”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 269 (1974).
23. M. Mitomo and O. Fukunaka, “The Stability of α-Sialon at High Temperature”, *Yogyo-kyokai-shi*, 89, 631 (1981).
24. A. W. J. A. Rae, 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, Ed by P. Popper, 347 (1974).
25. S. Hampshire, "Formation of α' -phases", Research Reports in Materials Science, Vol. 8, Ed. by P. E. Evans, C. Eng, 164 (1986).
 26. G. grand, and J. Demit, "Composition and Stability of Y-Si-Al-O-N Solid Solution based on α -Si₃N₄ Structure", *J. Mater. Sci.*, **14**, 1749 (1979)
 27. K. H. Jack and W. I. Wilson, "Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related System", Nature (London), *Phy. Sci.*, **238**, 28 (1972).
 28. N. Hirotsaki and A. Okada, "Effect of N₂ Gas Pressure on Sintering of α and β -Sialon", *Yogyo-kyokai-shi*, **95**, 235 (1987).
 29. F. F. Lange, "Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase Si₃N₄ Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(8), C-120 (1982).
 30. H. Tanaka, M. Mitomo and M. Tsutsumi, "Strength of Hot Pressed α -Sialon", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 406 (1982).
 31. F. F. Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Bull.*, **62**(12), 1369 (1983).
 32. M. Fukuhara, Y. Katsumura and A. Fukawa, "Phase Relationship of Si₃N₄ Rich Side in the Si₃N₄-AlN-Y₂O₃ System",
 33. M. Mitomo, S. Nagata, M. Tsutsumi and Y. Fujii, "Room Temperature Strength of Sintered β -Sialon", *Yogyokyokai-shi*, **91**, 171, (1983).
 34. S. Siasor and D. P. Thompson, "Two Dimensional Solid Solution Formation of Y-Containing α -Si₃N₄ [1]", *J. Mater. Sci. Letter*, **6**, 315 (1987).