

알콕사이드로 부터 Si-Al-O-N 계 분말합성

II. 알콕사이드로 부터 합성한 Si_3N_4 및 β -Sialon의 분말 및 소결체의 특성

이홍림 · 전명철

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1988년 10월 6일 접수)

Synthesis of Powder of the System Si-Al-O-N from Alkoxides

II. Properties of Powders and Sintered Ceramics of Si_3N_4 and β -Sialon Prepared from Alkoxides

Hong-Lim Lee and Myong-Chuel Chun

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received October 6, 1988)

요 약

Si와 Al의 금속 알콕사이드를 출발물질로 이용하여 Si-Al-OH 계 공침물을 제조하고, 탄소열환원법을 통하여 Sialon 분말을 합성하였다. 합성된 Sialon 분말의 특성을 XRD, SEM, TEM, BET 및 입도분석기등을 사용하여 연구하였다. 또한 합성된 Sialon 분말에 소결조제로서 Zyttrite 분말을 첨가하여 1750°C, N_2 분위기하에서 상압소결을 하여 높은 상대밀도를 가진 소결체를 제조할 수 있었다. 소결체들에 대하여 꺾임강도, 파괴인성, 경도 및 상대밀도 측정등을 통해 합성된 분말들의 소결성 및 기계적 물성을 연구하였다. 본 연구에서 얻어진 기계적 물성치의 최고 값은 β -Sialon(Z=1) 소결체에 대하여 얻어졌으며 꺾임강도, 파괴인성 및 경도값이 각각 499.1 MPa, 5.9 MN/m^{3/2}, 18.7 GPa 이었다.

ABSTRACT

Fine Si-Al-OH coprecipitate powders were prepared from Si- and Al-alkoxides by the hydrolysis method. β -Sialon powder was obtained from the prepared Si-Al-OH coprecipitate by the simultaneous reduction and nitridation method.

The synthesized Sialon powder was pressureless sintered at 1750°C for 90 min in N_2 atmosphere.

The characterization of the Sialon powder was performed with XRD, BET, SEM, TEM and particle size analysis. The sinterability and mechanical properties of sintered bodies were investigated in terms of relative density, M.O.R., fracture toughness, hardness and the morphology of microstructure. The highest values of their mechanical properties were obtained for the β -Sialon ceramics at Z=1 and those values are as follows. M.O.R., K_{IC} and H_V of β -Sialon ceramics(Z=1) are 499.1 MPa, 5.9 MN/m^{3/2} and 18.7 GPa, respectively.

1. 서 론

β -Sialon은 일반적으로 Si_3N_4 - SiO_2 - AlN ,¹⁾ Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN ,²⁾ Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_3 ³⁾계 분말의 혼합물을 1700°C 이상으로 가열하여 반응소결함으로써 얻어진다. 1600°C 이상의 온도가 되면 산소함량이 높은 X 상 부근 조성의 액상이 생성되며 이 액상의 존재하에서 액상소결이 진행된다.⁴⁾ 즉, 초기에 형성된 액상으로 원료분말이 용해되어 Sialon으로 재재출되는 과정이 액상소결에서의 용해-재재출 과정이 되고 Sialon 생성과 병행하여 치밀화도 진행된다. 따라서 액상은 소결조제의 역할을 하지만 소결이 진행함에 따라 소모되므로 일시적 액상(transient liquid)이라고 불리우며 최종적으로는 액상이 치밀화 과정에서 이미 생성된 Sialon 입자에 고용하여 Sialon으로 되는 것이 이상적이다. 그러나 실제로는 입계에 소량의 X 상이나 다른 유리상들이 잔류하여 고온강도가 저하되는 수가 많다. 특히 Al_2O_3 의 고용량이 많은 경우에는 입자성장이 현저하게 일어난다.^{5,6)} 따라서 강도가 높은 소결체를 얻기 위해서는 소결중의 입자성장을 억제할 필요가 있다. 입자성장을 억제하기 위해서는 β -Sialon 분말을 합성하고 그것만을 소결하면 소결하는 동안의 액상생성량이 적으므로 소결시의 입자성장은 억제될 수 있다.⁷⁾ β -Sialon 분말을 얻기위한 연구의 일환으로 카올린등의 천연원료를 출발물질로 한 β -Sialon 분말합성이 시도되어 β -Sialon 분말의 제조가 가능하다는 것이 입증되었다.⁸⁾

고순도의 미세한 β -Sialon 분말을 얻기위한 노력으로서 Hoch 와 Nair 등은⁹⁾ 알루미나이드를 가수분해하여 얻은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 SiO_2 겔의 공침물을 NH_3 가스로 환원질화한 결과를 보고한 바 있으며 알루미나이드를 가수분해하여 얻은 SiO_2 - Al_2O_3 계 공침물에 환원제로 carbon black 을 혼합하고 N_2 가스로 환원, 질화한 결과도 보고되고 있다.^{7,10,11)}

본 연구의 목적은 고순도이며 미세한 Si-Al-O-N 계 분말을 합성함으로써 소결특성이 우수하고 기계적 물성이 극히 향상된 구조용 재료로서의 Si-Al-O-N 계 세라믹스를 제조하고자 하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 고순도의 미세한 β -Sialon 분말을 합성하는데 있어서 필수 조건인 고순도의 미세한 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말을 얻기 위해 알루미나이드 졸-겔법을 응용하여, Si와 Al의 알루미나이드를 여러가지 비율로 섞어 Si/Al 비율의 변화를 주면

서 가수분해하여 Si-Al-OH 계 공침물을 얻고 이들을 N_2 가스하에서 환원, 질화반응시켜 여러가지의 Si/Al 비율 가진 Si-Al-O-N 계 분말을 합성한 뒤 분말의 특성을 조사하였다. 그리고 소결조제로서 Zyttrite를 첨가하여 고온에서 소결한 후 Si/Al 비율에 따른 소결체의 상변화, 밀도, 경도, 파괴인성 및 강도를 측정하여 합성한 β -Sialon 분말의 소결성 및 기계적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2. 1. β -Sialon 분말의 합성

SiO_2 와 Al_2O_3 의 출발물질로는 각각 Tetraethylorthosilicate [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]와 Aluminum iso-propoxide [$\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$]를 사용하였으며 환원제로 사용된 탄소원으로는 carbon black 을 사용하였다. 또한 용매로서는 에틸알콜과 벤젠을 사용하였다. 전체 실험공정은 Fig.1.과 같다.

β -Sialon의 일반식인 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ 에서 Z 값이 0인 경우 즉 Al_2O_3 가 고용되지 않은 Si_3N_4 의 합성을 위해

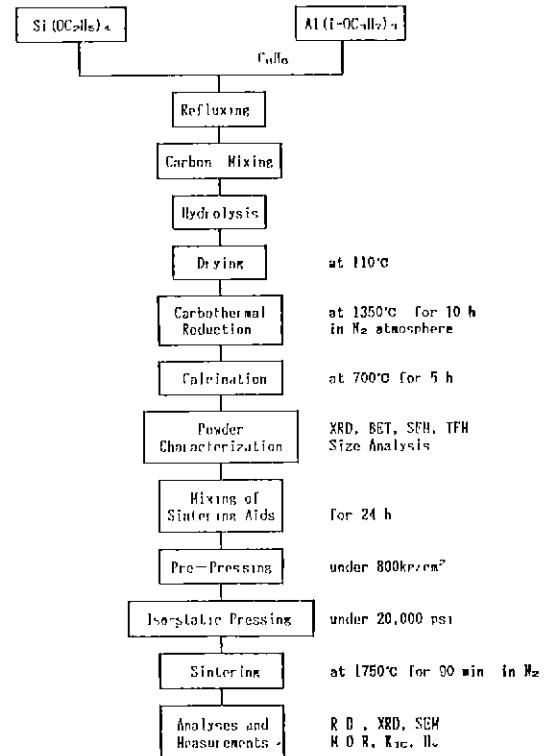


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

Si(OC₂H₅)₄와 에틸알콜을 적당량 혼합한 뒤 자력교반기를 이용하여 균질하게 30분간 교반하였다. 교반되고 있는 용기내에 환원제인 carbon black을 C/SiO₂=5 mol 비 이상의 과잉으로 첨가한 뒤 온도를 80°C로 승온시켜 그 온도에서 4시간 이상 환류(refluxing)시켰으며 NH₄OH를 이용하여 pH 11 이상으로 보정한 증류수를 10 ml/min의 속도로 알콕사이드의 30 mol 비로 첨가하여 가수분해를 하였다. 이때 가수분해 온도는 80°C를 유지하였으며 증류수 첨가 후 4시간 동안 반응물을 계속 교반하여 주었고 상온에서 24시간 유지한 후에 110°C에서 24시간 건조시켜 Si-OH계 수화물과 환원제인 carbon black이 혼합된 분말을 제조하였다.

Si-Al-OH계의 경우에는 먼저 Al(i-OC₃H₇)₃를 벤젠에 용해시키고 β-Sialon의 일반식 Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}의 Z값이 1, 2, 3이 되도록 Si(OC₂H₅)₄를 혼합한 다음 4시간 동안 환류시켜 precomplexing¹²⁾하였다. 여기에 carbon black을 C/SiO₂=5 mol 비 이상의 과잉량으로 첨가한 후 가수분해를 행하였으며 이때의 가수분해 조건은 위에서 설명한 Z=0의 경우와 같다.

가수분해물의 질화반응은 관상로(tube furnace)를 이용하여 1350°C에서 20시간(Z=0) 10시간(Z=0) 동안 탄소 환원 질화반응시켜 α-Si₃N₄(Z=0) 및 β-Sialon(Z=1, 2, 3) 분말을 합성하였다.

합성된 β-Sialon 분말에 남아 있는 과잉량의 탄소를 제거하기 위하여 700°C에서 5시간 동안 공기중에서 가열하였다. 합성된 분말의 상(phase)을 분석하기 위하여 X선 회절분석을 행하였다.

2. 2. β-Sialon 분말의 소결 및 소결특성

Z=0, 1, 2, 3인 Si-Al-O-N계 분말에 소결조제로서 Zyttrite(Y₂O₃ 8 mol%-ZrO₂)를 5, 10, 15 wt%를 각각 넣어서 폴리에틸렌 용기에서 지르코니아 불을 사용하여 iso-propanol을 용매로 20시간 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조한 분말을 지름 40 mm원형 mold에서 800 kg/cm²의 압력으로 일차적으로 성형한 후 20,000 psi의 압력으로 정수압 성형하였다.

소결은 BN 분말로 내벽을 발라준 흑연 용기내에서 실시하였으며, 소결과정중의 열분해를 방지하기 위하여 Si₃N₄ 분말을 써서 Packing Powder¹³⁾를 사용하였다. 승온속도는 25°C/min로 하였고 N₂분위기하에서 1670°C, 1700°C, 1750°C에서 각각 90분간 상압소결하였다.

소결체의 상분석을 위해 SiC 연마지로 소결시편의 표면을

을 연마한 후에 알루미늄 유발에서 분쇄하여 X선 회절 분석기(D-Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 다음과 같은 조건으로 X선 회절분석을 하였다 (Target: CuKα, Filter: Ni, Power: 30 kV-10 mA. Scanning Speed: 8°(2θ)/min., Full Scale: 2000 cps. Time Constant: 0.5 sec). 소결체의 밀도는 KSL 3114에 따라 측정하였으며, 상대밀도는 겔보기밀도와 이론밀도와의 백분율로 하였다. 소결체의 적임강도 측정은 1750°C에서 소결한 시편들을 SiC 연마지를 사용하여 #140, #1000, #1200의 순으로 연마한 후 연마방향으로 절단하고 각모서리를 45°로 연마하여 적임강도 측정용 시편으로 하였다. 3점 적임강도는 500 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 후 다음 식으로 계산하여 구하였다.¹⁴⁾

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

- 여기서, S: 적임강도
- P: 파괴하중
- L: span의 길이
- b: 시편의 폭
- d: 시편의 두께

소결체의 경도 및 파괴인성 측정은 소결시편을 SiC 연마지로 #800, #1000, #1200의 순서로 연마한 후 Fe₂O₃분말을 사용하여 최종연마를 하여 Vickers 경도시험기로 20 kg의 하중으로 압입(indentation)하여 경도와 파괴인성을 측정하였다. 파괴인성은 다음 식으로 계산하였다.¹⁵⁾

$$K_{IC} \psi / Ha^{3/2} = 0.15 k (c/a)^{3/2}$$

- 여기서, K_{IC}: 파괴인성
- H: 경도
- ψ: 억제상수 (=3)
- c: 압입 후의 균열의 길이
- a: half diagonal of Vickers indenter
- k: 3.2

소결체의 미세구조관찰을 위해 HF와 HNO₃를 부피비로 1:1로 섞은 혼산용액에서 5분간 에칭(etching)한 후 주사전자현미경을 이용하여 적임강도 시험에서 얻은 시편의 파단면을 관찰하여 미세구조를 관찰하고 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 합성한 β -Sialon 분말의 특성

Si-Al-OH 계 가수분해물을 1350°C, N₂분위기하에서 10 시간 동안 탄소환원 질화반응시켜 합성한 β -Sialon 분말을 Z 값 변화에 따라 주사전자현미경(Fig 2)과 투과전자현미경(Fig. 3)으로 관찰하였다. 이들 분말들은 그 크기가 0.10~1.0 μm 이며 Z=1 분말에 대하여 입도분석을 한 결과 평균입경은 0.43 μm 이었다. Table 1 은 이들 분말의 비표면적을 나타낸 것으로 알루미나이드로부터 합성한 분말들은 탄소열환원법에 의해 제조된 시판제품의 분말들에 비해 큰 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있다. Fig. 4 는 합성한 β -Sialon 계 분말의 X선 회절분석 결과로서 Z 값이 0 인 경우에는 α -Si₃N₄의 단일상이 합성되었으며 Z 값이 1, 2, 3 인 경우에는 모두 β -Sialon 단일상이 합성되었으며 이때 β -Sialon 의 경우 Z 값이 키점에 따라 peak 가 저각도(low angle) 쪽으로 이동됨을 볼 수 있다.

상분석 결과는 이전에 보고된 연구결과들과 다소간의 차이를 보이고 있는데, Lee¹⁵⁾ 등은 Z 값이 약 2.2 인 경우에 β -Sialon 단일상이 나타나며 Z 값이 2.2 보다 낮은 경우에는 α -Si₃N₄, AlN, X-phase 등이 생성되며 Z 값이 2.2 보다 큰 경우에도 역시 AlN, Mullite, X-phase 가 생성된다고 보고하고 있다. 또 Mitomo²⁾의 경우에는 Z 값이 3 인 경우에만 β -Sialon 단일상이 형성되며 Z 값이 이보다 큰 경우에는 15R-Sialon 이 그리고 Z 값이 3 보다 작을 때는 α -Si₃N₄, Mullite, X-phase 등이 생성된다고 보고하고 있다. 그러나 본 실험에서 얻어진 결과를 보면 Z 값이 작은 경우(Z=0.5)는 α 상과 β 상이 혼재하지만 Z 값이 1 이상인 경우(Z=1, 2, 3)에는 전부 β -Sialon 단일상으로 나타났다. 이런 차이는 이전의 실험자들이 행한 실험방법상의 차이 즉, 첨가하여준 carbon black 의 양과 첨가해주는 방법 그리고 반응온도 및 유지시간의 차이에서

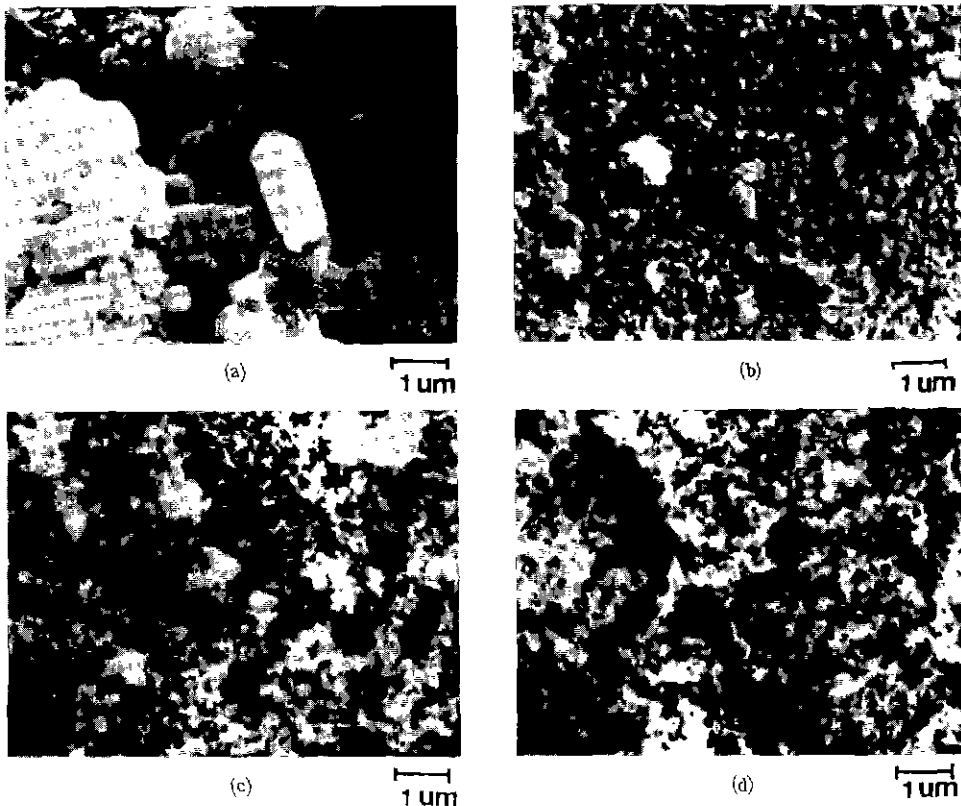


Fig. 2. Scanning electron micrographs of β -Sialon($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 20 h and 10 h in N₂ atmosphere respectively.

(a) Z=0 (20 h) (b) Z=1 (c) Z=2 (d) Z=3

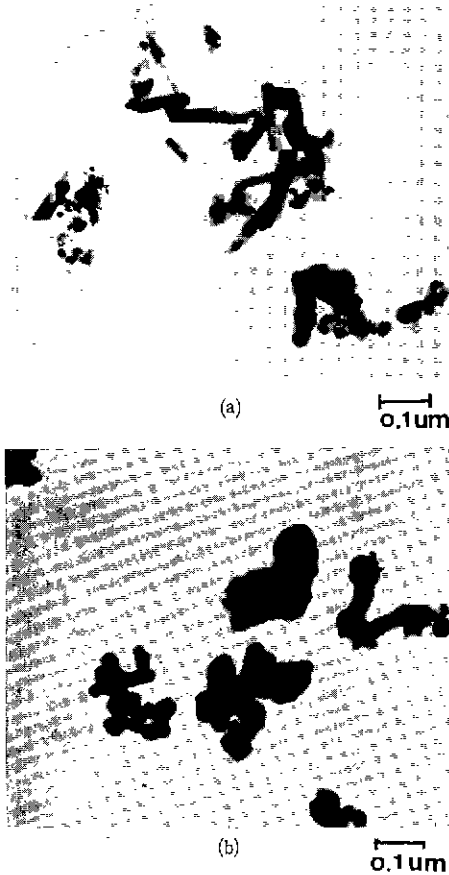


Fig. 3 Transmission electron micrographs of β -Sialon ($Si_{6-z}Al_2O_7N_{8-z}$) powders synthesized at 1350°C for 10 h in N_2 atmosphere. (a) Z = 1 (b) Z = 3

나타난 결과라고 생각된다.

3. 2. 소결체의 물성

ZrO₂는 여러가지 기지에 분산되어 정방정 → 단사정으로의 마르텐사이트 전이에 의해 파괴인성을 증진시키며, β -Si₃N₄에서는 불순물에 의해 액상생성이 일어날 때 소

Table 1. Specific Surface Areas of α -Si₃N₄ and Si_{6-z}Al₂O₇N_{8-z} Powders Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C in N_2 Atmosphere for 20 h and 10 h, Respectively

	0 (α -Si ₃ N ₄)	1	2	3
Surf. Area (m ² /g)	5.4	19.7	8.1	9.9

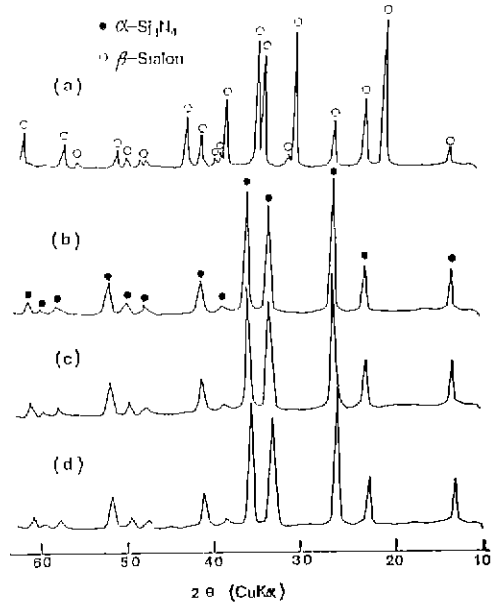
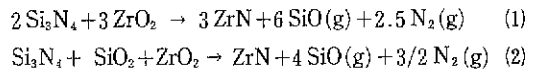


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of β -Sialon ($Si_{6-z}Al_2O_7N_{8-z}$) synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10 h in N_2 atmosphere. (a) Z = 0 (α -Si₃N₄, 20 h) (b) Z = 1 (10 h) (c) Z = 2 (10 h) (d) Z = 3 (10 h)

결소재로서의 역할과 함께 기계적 물성 증진에 효과적인 작용을 하는 것으로 알려져 있다.^{16,17)} Inomata는¹⁸⁾ β -Sialon 분말에 대해 ZrO₂는 액상의 조성영역을 증가시키며 액상생성 온도를 낮추는 효과적인 소결조제라고 밝힌 바 있다. 그러나 Si₃N₄에 ZrO₂를 단독으로 첨가할 경우에는 즉 Si-Zr-O-N 계는 화학적으로 양립될 수 있으며 그 결과 다음과 같은 식에 의하여 바람직하지 않은 화학반응이 일어나 치밀화가 일어나지 않고 산화에 민감한 상(ZrN)이 생성된다고 보고된 바 있다.^{19,20)}



이러한 ZrN의 생성은 Al₂O₃가 소량 첨가된 경우에는 소결성의 증진이 일어나고, 그 결과 ZrN 또는 c-ZrO₂(N-stabilized)의 자취가 시편들에서 항상 발견된다 하더라도 Si-Zr-Al-O-N 계는 양립하는 것으로 알려져 있다.^{17,19)}

본 실험에서의 소결결과 Z=0인 경우 즉 Si₃N₄의 경우를 제외하고는 모두 상대밀도 95% 이상의 높은 밀도를 보

임으로써 Zyttrite가 β -Sialon 분말의 치밀화에 효과적임을 보여주고 있다. Table 2는 소결조제로서 Zyttrite를 첨가하여 1670°C, 1700°C, 1750°C에서 소결한 시편들의 상대밀도 값을 나타낸 것이다. Table 2에서 나타난 것처럼 1750°C에서 소결한 경우가 다른 온도에서 소결한 시편보다 높은 상대밀도(95% 이상)를 나타내었으므로 본 실험에서는 1750°C에서 소결한 시편을 평가의 기준으로 삼

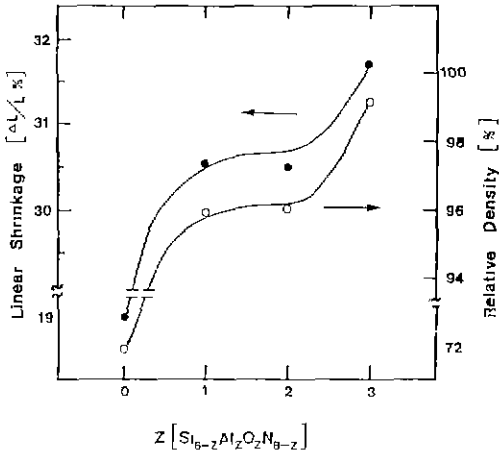


Fig. 5. Linear shrinkage and relative density of β -Sialon($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) sintered at 1750°C for 90 min in N_2 with 10 wt% zyttrite as a sintering aid.

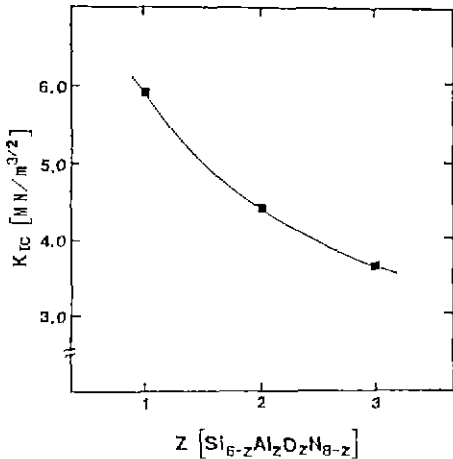


Fig. 6. Fracture toughness of β -Sialon($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) sintered at 1750°C for 90 min in N_2 with 10 wt% zyttrite as a sintering aid.

았다. Table 3은 소결조제로서 YAG조성($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)의 분말을 첨가한 경우에 소결한 시편의 상대밀도를 나타낸 것이다. Fig. 5에는 1750°C에서 90분간 소결한 소결체의 선 수축률과 상대밀도를 나타내었다. 선 수축률의 경우 $Z=0(\text{Si}_3\text{N}_4)$ 일때는 약 19% 정도의 수축률을 나타내 있으며 $Z=1, 2, 3$ 인 경우에는 약 30~32%의 선 수축률을 나타내었다. 또한 Table 2에서 $Z=0$ 인 경우 상대밀도는 72.0%로써 소결이 불완전함을 보여주고 있으며 $Z=1, 2, 3$ 의 경우에는 모두 95% 이상의 높은 상대밀도를 나타내므로써 치밀화가 잘 이루어졌음을 보여주고 있다. $Z=0$ 인 경우 치밀화가 진행되지 못한 것은 위 식 (1)에 따라 1600°C 이상에서 β - Si_3N_4 와 Zyttrite가 반응하여 ZrN 및 $\text{SiO}(\text{g}), \text{N}_2(\text{g})$ 가 생성하였기 때문이라 생각되며 이는 Si_3N_4 - ZrO_2 계에 관한 지금까지의 연구보고와 잘 일치하고 있다.¹⁷⁻²⁰ 즉 $Z=0(\text{Si}_3\text{N}_4)$ 의 경우 소결이 되지 않은 것은 보다 저온에서 액상생성을 도와주는 Al_2O_3 가 첨가되지 않음으로 인해서 치밀화가 일어나지 않아서 개기공(open porosity)을 생성시키고 이 기공들은 시편의 내부 표면을 노출시켜 ZrN 을 형성시키는 반응과 더불어 상당한 질량감소를 발생시키기 때문이다.¹⁷⁻²⁰ 실제로 소결체의 질량감소율을 측정한 결과 28.9%에 이르렀다. Fig. 6

Table 2. Relative Densities of β -Sialon($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$) Sintered at Various Temperatures for 90 min in N_2 with Zyttrite as a Sintering Aid.

Z value	Sintering Temp.	Weight fraction of zyttrite			
		0 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%
		Relative Density (%)			
Z=0	1670°C	59.3	—	63.6	—
"	1700°C	60.4	—	65.0	—
"	1750°C	63.0	—	72.0	—
Z=1	1670°C	73.4	93.3	95.9	94.0
"	1700°C	76.8	94.7	95.7	95.7
"	1750°C	82.1	96.1	98.1	95.2
Z=2	1670°C	74.0	—	94.7	—
"	1700°C	75.4	—	94.1	—
"	1750°C	78.9	—	95.1	—
Z=3	1670°C	78.5	—	94.4	—
"	1700°C	82.5	—	95.4	—
"	1750°C	85.5	—	96.7	—

과 Fig. 7에 1750°C에서 소결한 시편들의 파괴인성값과 경도값을 나타내었다. 또한 Fig. 8에는 1750°C에서 소결한 소결체의 적임강도를 나타내었다. 최고물성치는 Z=1의 시편에서 나타나고 있으며 이것은 β-Sialon의 경우 Z값이 증가함에 따라 내산화성, 내식성, 내 creep 성능은 증가하지만 기계적 물성은 저하한다는 보고와 잘 일치하고 있다.³⁾ Fig. 9에는 1750°C에서 소결하여 얻어진 소결체를 분쇄하여 X선 회절분석한 결과를 나타내었다. Z=1의

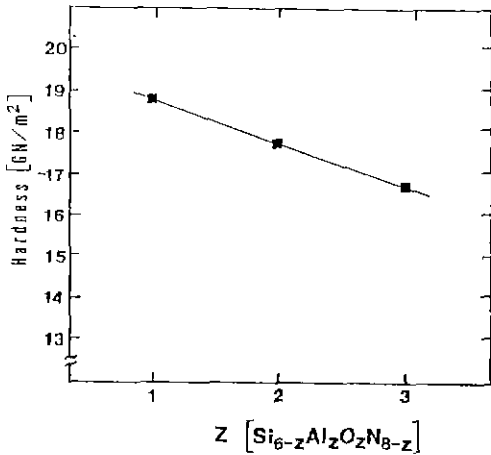


Fig. 7. Hardness of β-Sialon sintered at 1750°C for 90 min in N₂ with 10 wt% zyttrite as a sintering aid.

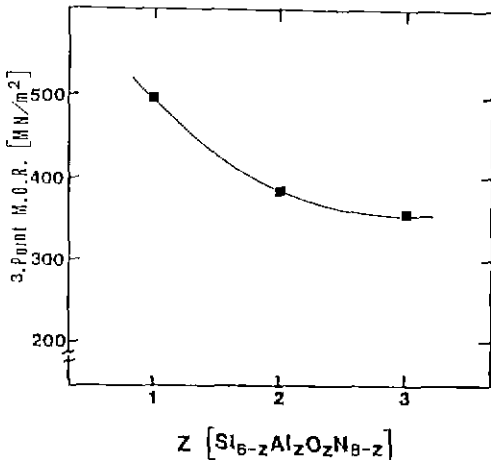


Fig. 8. Modulus of rupture of β-Sialon(Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) sintered at 1750°C for 90 min in N₂ with 10 wt% zyttrite as a sintering aid.

경우 β-Sialon과 ZrN의 I/I₀=100의 peak가 중첩되어 구별되지 않으나 Z=3의 소결체의 경우 Al₂O₃ 고용량 증가로 인한 β-Sialon peak가 지각도로 이동함에 따라 β-Sialon과 ZrN의 peak가 뚜렷이 분리되고 있다. Table 4는 1750°C에서 소결한 시편들에 대해서 소결조제로 Zyttrite와 YAG(3Y₂O₃·5Al₂O₃)를 첨가한 경우에 있어서의 파괴인성과 경도를 측정, 비교한 것이다. Zyttrite를 첨가한 경우가 YAG를 첨가한 경우보다 비교적 우수한 물성을 나타내었다. 이런 차이는 본 연구에서 채택한 실험조건 즉, 1750°C, 90분간의 상압소결이라는 조건하에서 10 wt%의 Zyttrite가 YAG보다 우수한 소결

Table 3. Relative Densities of β-Sialon(Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}) Sintered at Various Temperatures for 90 min in N₂ with YAG as a Sintering Aid.

Z value	Sintering Temp.	Weight fraction of YAG			
		0 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%
		Relative Density (%)			
Z=0	1670°C	59.3	-	73.3	-
"	1700°C	60.4	-	74.8	-
"	1750°C	63.0	-	79.1	-
Z=1	1670°C	73.4	94.7	95.9	95.8
"	1700°C	76.8	94.9	95.3	95.3
"	1750°C	82.1	95.6	95.0	94.3
Z=2	1670°C	74.0	-	96.8	-
"	1700°C	75.4	-	97.0	-
"	1750°C	78.9	-	95.4	-
Z=3	1670°C	78.5	-	95.1	-
"	1700°C	82.5	-	94.8	-
"	1750°C	85.5	-	94.4	-

Table 4. Comparison of the Hardness and the Fracture Toughness of Sialon Sintered at 1750°C for 90 min in N₂ in the Case of 10 wt% Zyttrite and YAG Used as a Sintering Aid.

Z value		1	2	3
Fracture Toughness (MN/m ^{3/2})	Zyttrite	5.9	4.4	3.7
	YAG	4.2	3.7	3.5
Hardness (GPa)	Zyttrite	18.1	17.7	16.6
	YAG	15.1	14.1	12.1

조제로 작용하여 상대적으로 높은 소결체의 상대밀도를 보여주며 한편으로는 고인성과 고경도를 가진 Zyttrite 자체의 물성도 작용하였다고 생각된다. Fig 10은 Zyttrite를 소결조제로 1750°C에서 90분간 소결한 소결시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Z=0의 경우 β상 특유의 주상입자들이 명확하게 관찰되고 있는데 이것은 액상과 기상을 통한 물질이동을 통해 α상에서 β-Si₃N₄

로의 상-이동이 용이하게 일어났기 때문이라 생각된다.²¹⁾ Z=1의 경우 1μm 내외의 작은 입자들로 구성되어 소결체의 미세입자구조가 소결체의 강도향상에 큰 기여를 하였지만 Z=3의 경우는 과도한 액상을 통해 지나친 입자 성장이 일어나 약 5μm 정도의 비교적 큰 입자가 형성되었다. 따라서 Z=3의 경우가 Z=2의 경우보다 더 치밀하게 소결되었음에도 불구하고 낮은 기계적 물성을 나타낸 것은 이 조대한 입자크기에 의한 것이라 생각된다. 따라서 소결온도와 소결시간을 적절하게 선택하여 적용한다면 보다 우수한 기계적 물성을 갖는 Sialon 소결체를 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

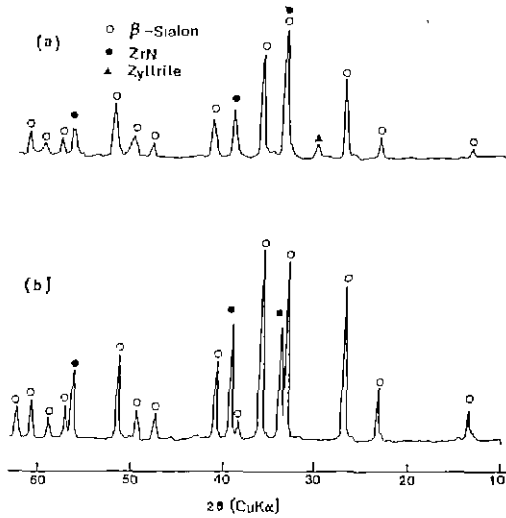


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of β-Sialon(Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}) sintered at 1750°C for 90 min in N₂ with 10 wt% zyttrite as a sintering aid. (a) Z = 1 (b) Z = 3

4. 결론

Si(OC₂H₅)₄와 Al(i-OC₂H₇)₃의 알콕사이드로 부터 Si-Al-O-N계 분말을 합성하고 소결함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 β-Sialon(Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z})의 Z 값이 0~3의 범위에 있어서의 입자의 크기는 0.1~1.0μm였다.
- 2) Z의 값이 1, 2, 3의 전체범위에서 β-Sialon의 단일상이 얻어졌다.
- 3) Z=0인 경우, 즉 순수한 Si₃N₄의 경우에는 소결조제로서 넣이준 Zyttrite가 효과적으로 작용하지 못했으나 Z의 값이 1 이상인 경우에는 상대밀도값이 95% 이상인 소결체가 얻어질 수 있었다.

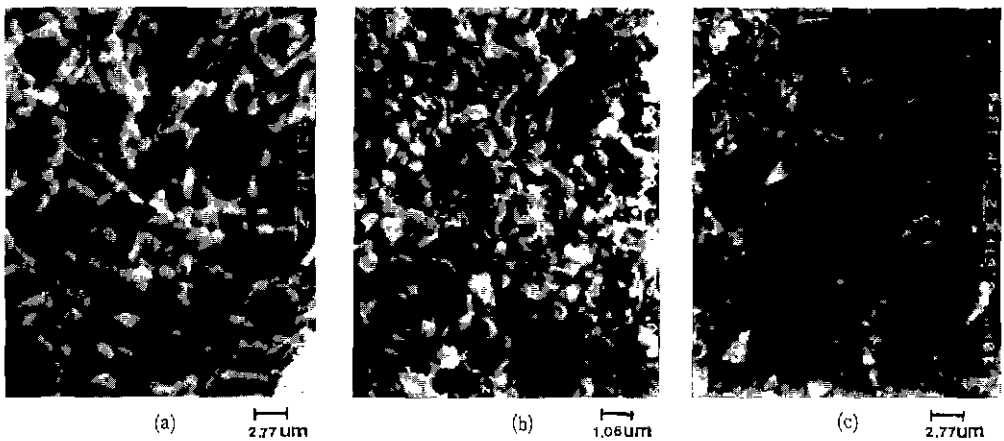


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the ruptured surface of β-Sialon(Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}) sintered at 1750°C for 90 min in N₂ with 10 wt% zyttrite as a sintering aid. (a) Z = 0 (b) Z = 1 (c) Z = 3

4) Zyttrite를 소결조제로 10 wt% 첨가한 경우 Z 값이 1인 소결체에서 최고의 기계적 물성값이 얻어졌으며 M.O.R 값이 499.1 MPa, K_{IC} 값이 5.9 MN/m^{3/2} 그리고 Vickers 경도값은 18.7 GPa로서 매우 우수하게 나타났다

『감사의 말』

본 연구는 1987년도 한국과학재단 목적기초연구비에 의해서 수행되었으며 이에 감사드리는 바입니다.

REFERENCES

1. R.R.Wills, R.W.Stewart and J.M.Wimmer, "Fabrication of Reaction-Sintered Sialon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2) 64-67 (1977)
2. M.Mitomo and N.Kuramoto, "The Formation of β -Sialon in the System $Si_3N_4-SiO_2-AlN$ ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(3) 31-36 (1979).
3. 이홍림 역, "엔지니어링 세라믹스", 반도출판사 (1986).
4. 山内俊吉, "フアインセラミックス新素材", 日刊工業新刊社 (1985).
5. M.Mitomo, N.Kuramoto, M.Tsutsumi and H. Suzuki, "The Formation of Single Phase Si-Al-O-N Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 526-31 (1978).
6. M.Mitomo, N.Kuramoto, Y.Inomata and M. Tsutsumi, "The Strength of Reaction Sintered β -Sialon", *ibid.*, **88**, 489-96 (1980).
7. M.Mitomo, T.Shiogai, H.Yoshimatsu and Y. Kitami, "Preparation of Sialon Powder from Alkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(7) 364-369 (1985).
8. H.L.Lee and H.J.Lee, "Synthesis of β -Sialon from Hadong Pink Kaolin", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 11-18 (1984).
9. M.Hoch and K.M.Nair, "Preparation and Characterization of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides II. Sialon", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **58**(2) 191-193 (1979).
10. K.Kishi, S.Umeybayashi, E.Tani and K.Kobayashi, "Synthesis of β -Sialon from Si_3N_4 and Aluminum Iso-propoxide", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(10) 629-635 (1985).
11. H.L.Lee and Y.C Yoo, "Synthesis of Powder of the System Si-Al-O-N from Alkoxides", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(1), 23-32 (1987).
12. H Dislich and P.Hinz, "History and Principles of the Sol-Gel Process, and Some New Multicomponent Oxide Coatings", *J Non-Crystalline Solids*, **48**, 11-16 (1982).
13. J.A Mangels, "Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride", Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by F.L.Riley, 231 (1983).
14. D.W.Richerson, "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker. Inc., pp.87 (1982).
15. A G.Evans and E A.Charies, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7) 371-72 (1976).
16. N.Claussen and J Jahn, "Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed $Si_3N_4-ZrO_2$ Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1-2) 94-95 (1978).
17. R.W.Rice and W.J.Mcdonough, "Hot-Pressed Si_3N_4 Zr-Based Additions", *ibid.*, **58**(5-6) 264 (1985).
18. Y.Inomata, Y.Hasegawa, T.Matsuyama and Y. Yajima, "A Role of ZrO_2 as a Hot-Pressing Aid for Si_3N_4 ", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(12) 600-604 (1976).
19. J.Weiss, L.J.Gaukler H.C.Lukas, G.Petzow and T.Y.Tien, "Determination of Phase Equilibria in the System Si-Al-Zr/N-O by Experiment and Thermodynamic Calculation", *J. Mat. Sci.*, **16**, 2997-3005 (1981).
20. J.Weiss, L.J.Gaukler and T.Y.Tien, "The System $Si_3N_4-SiO_2-ZrN-ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(11-12) 632-34 (1979).
21. A.K.Tjernlund, R.Pompe, M.Holmstrom and R. Carlsson, "On the Influence of Atmosphere on the Phase Reactions Involving the System $Si_3N_4-ZrO_2$ ", in Special Ceramics of British Ceramic Proceedings No.37, 29-34 (1986).