

알콕사이드로 부터 Sialon-SiC 계 복합분말의 합성과 분말특성 (I)

전 명철 · 이 홍림

연세대학교 요업공학과

(1989년 12월 19일 접수)

Synthesis of Sialon-SiC Composite Powder from Alkoxides and the Powder Properties (I)

Myong-Chuel Chun and Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Engineering Yonsei University

(Received December 19, 1989)

요 약

Si(OC₂H₅)₄, Al(i-OC₃H₇)₃ 및 carbon black 을 출발물질로 하여 가수분해법을 이용 Si-Al-OH-C 계 공침물을 제조한 다음 이것을 건조하고 1350°C에서 10시간 동안 질소와 수소의 혼합분위기중에서 탄소열환원법을 통하여 Sialon-SiC 계 복합분말을 합성하였다. 합성된 Sialon-SiC 계 복합분말의 분말특성을 XRD, SEM, TEM, BET, 입도분석 등을 적용하여 연구하였다.

질소 : 수소의 비율이 50 : 50에서 가장 미세하고 균일한 분말이 합성되었으며 이때의 평균 입자크기는 0.13μm 그리고 비표면적은 20.1m²/g이었다.

ABSTRACT

Fine Si-Al-OH-C coprecipitate powders were prepared from Si(OC₂H₅)₄, Al(i-OC₃H₇)₃, and carbon black by a hydrolysis method before fabrication of Sialon-SiC composite powder by carbothermal reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂ mixed atmospheres.

The characterization of the synthesized Sialon-SiC composite powders was performed using XRD, BET, SEM, TEM and particle size analysis methods. The average particle size and specific surface area of the synthesized Sialon-SiC composite powder were 0.13μm and 20.1m²/g, respectively when Z=1 and N₂ : H₂=50 : 50.

1. 서 론

Sialon, Si₃N₄ 그리고 SiC 등은 우수한 열충격 저항성과 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있는 세라믹 재료로서 세라믹엔진 부품과 열기관 등에서의 이용에 좋은 재료로 알려져 왔으며 특히 세라믹엔진을 실용화하기 위하여 많은 연

구가 진행되어 왔다.

Si-Al-O-N 계 세라믹스는 간단히 Sialon(Si_{6-z}Al_zO₇N_{8-z})이라고 불리우며 1970년대 초에 Jack¹⁾에 의해 발견된 이후로 Sialon은 열충격 저항성, 산화저항성 및 용융금속에 대한 안정성이 우수하고 1700-1800°C의 온도에서 소결함으로써 쉽게 이론밀도에 도달할 수 있으므로

Si₃N₄의 대체재료로서 많은 연구가 진행되어 왔다²⁾. 그러나 조성자체에서 갖는 다량의 액상으로 인해 고온에서의 강도가 Si₃N₄에 비해 다소 떨어진다는 취약점이 있다^{3,4)}.

공유결합성이 높은 SiC는 화학적, 열적으로 매우 안정하여 우수한 고온강도를 가진다 또 높은 열전도율과 전기절연성을 가지며, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF 등의 산과 NaOH 등의 알칼리 수용액에 침식되지 않는다. 그리고 실패모드 경도 13으로 다이아몬드, B₄C 다음으로 경도가 크다. 그러나 SiC의 경우 강한 공유결합성으로 인해 2000℃ 이상의 고온에서 소결해야만이 이론밀도에 도달할 수 있다는 소결상의 어려움이 있다²⁾

근래에는 SiC의 입장에서는 소결온도를 낮추고 Si₃N₄와 Sialon의 입장에서는 열전도성 및 고온강도를 향상시키는 이점이 기대되는 Si₃N₄-SiC, Sialon-SiC의 복합체에 관한 시험적 연구결과들이 보고되고 있다. Lange⁵⁾ 등은 Si₃N₄분말에 5wt% MgO와 0.1-0.4 부피분율의 SiC분말을 첨가해서 가압소결하여 고온강도 및 열전도성이 향상된 Si₃N₄-SiC 소결체를 얻었으며, 그 밖에도 Si₃N₄와 SiO₂분말에 SiC를 첨가하여 가압소결시키는 방법⁶⁾, Si(NH₂)₂와 탄소분말의 혼합물의 가열처리물에 용융 Si를 함침시키고, 이것을 탄화시키며 반응소결시키는 방법⁷⁾, Si₃N₄-Si계 분말과 Si₃N₄분말을 골격으로 여기에 유기규소 폴리머를 함침시켜, 주로 유기규소 폴리머를 탄화규소화하는 방법 등도 채택되고 있다⁸⁾. 또한 최근에는 α-Si₃N₄, AlN, α-Al₂O₃분말을 Z=1의 Sialon(Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z})이 되도록 혼합하고 동시에 50wt%의 SiC분말을 같이 혼합하여 1800℃ 이상의 고온에서 가스가압소결하여 Sialon-SiC 복합소결체를 제조하는 실험결과가 보고되고 있다^{9,10)}

본 연구에서는 Sialon-SiC의 복합소결체 제조를 위하여 그 전단계로서 Sialon과 SiC분말의 여러 제조방법중 공통되는 탄소 환원법을 적용하여 먼저 Sialon-SiC 복합분말을 제조하고자 하였다¹¹⁻¹³⁾. 실험은 과도한 입자성장과 불순물에 의한 고온강도 저하요인을 배제하고 고순도의 미세한 분말을 얻기위하여 급속알루미늄을 이용한 졸-겔법을 사용하였다¹⁴⁾. Si와 Al의 공급원으로서는 Tetraethylorthosilicate[Si(OC₂H₅)₄: TEOS]와 Aluminium iso-propoxide[Al(i-OC₃H₇)₃]를 사용하였고 이들 알루미늄을 혼합가수분해한 후 환원제로서 carbon black을 혼합하였다. 그 후 Sialon 기지 내에 존재하는 SiC의 존재량을 정량적으로 조절하기 위하여 질소, 수소

단독 분위기 및 질소/수소 혼합 분위기하에서 환원탄화결화반응을 시켜서 1350℃에서 Sialon-SiC 복합분말을 제조하였다. 합성한 Sialon-SiC 분말에 대하여 XRD, BET, SEM, TEM 그리고 입도분석 등을 통하여 분말특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 수행한 전체 실험공정을 Fig 1에 나타내었다. Si-OH-C계 분말을 합성하기 위하여 Fig.2와 같은 장치를 사용하여 Si(OC₂H₅)₄와 ethylalcohol을 부피비로 1:1정도로 혼합한 다음 자력교반기를 이용하여 30분간 균질하게 혼합하였다. 교반되고 있는 용기내의 환원제인 carbon black을 C/SiO₂=5mole 비 이상의 과잉으로 첨가한 뒤 온도를 80℃로 승온시켜 그 온도에서 4시간 이상 환류(refluxing)시켰으며 그 후 NH₄OH를 이용하여 pH 11로 보정한 증류수를 10ml/min의 속도로 적하시켜 가수분해를 하였다. 이때 가수분해 온도는 80℃를 유지하였으며 증류수 첨가 후 4시간 동안 반응물을 계속 교반하여 주었고 다시 상온에서 24시간 유지한 후에 110-120℃에서 24시간 건조시켜 리정질의 Si-OH계 수화물과 환원제인 carbon black이 균일하게 혼합된 분말을 제조하였다.

Si-Al-OH-C계의 경우에는 먼저 Al(i-OC₃H₇)₃를 벤젠에 용해시키고 β-Sialon의 일반식 Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}의 Z 값이 0.5(Si/Al=11), 1(Si/Al=5), 2(Si/Al=2),

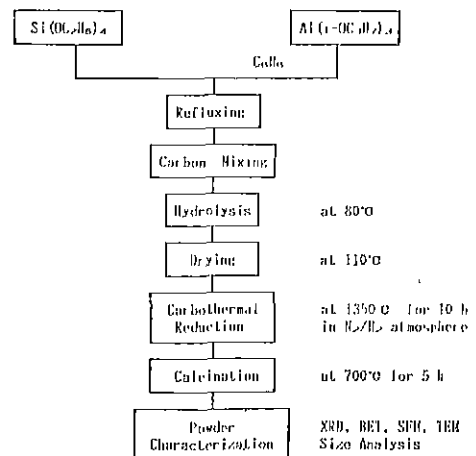


Fig.1. Schematic Diagram of Experimental Procedure.

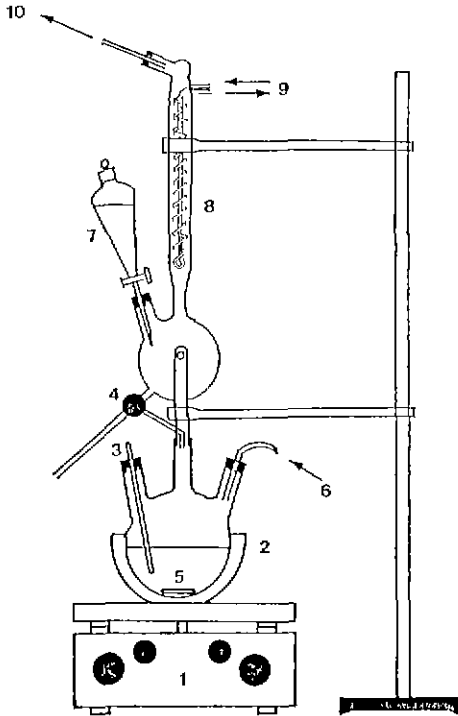


Fig. 2. Apparatus for hydrolysis
 1. magnetic stirrer 2. heating mantle 3. thermocouple 4. three way cock 5. magnetic bar 6. N₂ gas inlet 7. dropping funnel 8. reflux condenser 9. cooling water 10. N₂ gas outlet

3(Si/Al=1)이 되도록 Si(OC₂H₅)₄를 혼합한 다음 4시간 동안 환류시켜 precomplexing⁵⁾ 하였다. 여기에 환원제인 carbon black을 C/SiO₂=5mole 비 이상의 과잉량으로 첨가한 후 2시간동안 교반하여 균질하게 섞어주었다. 그 후 가수분해를 행하였으며 이때의 가수분해 조건은 위에서 설명한 Si-OH-C 계의 경우와 동일하다.

합성된 Si-OH-C 계와 Si-Al-OH-C 계 가수분해물을 siliconit 발열체를 사용한 관상로를 이용하여 1350°C에서 10시간을 기준으로 N₂:H₂의 비율을 100:0, 80:20, 50:50, 20:80, 0:100이 되도록 조절하여 환원탄화질화 반응을 행하였으며, 사용되는 질소와 수소의 혼합기체는 수분을 제거한 후 신속 0.6cm/sec의 속도로 흘러주었다¹²⁾. 이 실험에서 적용한 질소/수소 혼합기체를 이용한 Sialon-SiC 계 복합분말을 합성하는 원리는 Lee 등이 연구한 결과¹⁷⁾에 따라 탄소열환원법에 있어 질소/수소의

혼합비를 조절함으로써 Si₃N₄/SiC의 생성비, 즉 질화반응과 탄화반응을 임의로 조절할 수 있음을 이용한 것이다.

환원탄화질화 반응을 마친 Sialon-SiC 계의 복합분말은 남아있는 과잉의 carbon black을 제거하기 위하여 공기중 700°C에서 5시간 동안 하스하였다

합성된 Sialon-SiC 복합분말에 대하여 분말합성 과정에서의 분위기(N₂/H₂)의 변화와 Si/Al 비의 변화에 따른 분말특성을 X-선 회절분석, 비표면적측정(BET), 주사전자현미경, 투과전자현미경, 입도분석 등의 측정기술을 이용하여 분석하였다 또한 X-선 정량분석은 내부표준물질로 NaCl 10wt%를 사용하고 고순도의 β-SiC(이비텐사), β-Si₃N₄(Soekawa Chemical Co)를 사용하여 β-SiC(111), β-Si₃N₄(210) 등의 회절선에 대한 비교치로서 반응생성물을 정량하였다¹⁸⁾. 이때 표준시료인 β-Si₃N₄와 β-SiC 간의 혼합비율은 5wt%단위로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 N₂:H₂=100:0일 때 즉, 질소분위기 하에서 Si/Al 몰비틀 ∞, 11, 5, 1(이때 β-Sialon의 일반식 Si₃₋₂Al₁O₇₋₂N₈₋₂의 Z 값이 각각 0, 0.5, 1, 3이 되므로 이

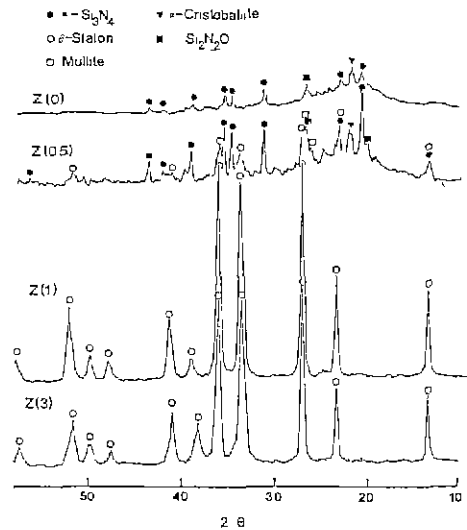


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Si₃₋₂Al₁O₇₋₂N₈₋₂ powders synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10h under N₂ atmosphere.

하 각각 Z(0), Z(0.5), Z(1), Z(3)으로 표시)로 변화시켜 1350°C에서 10시간 동안 탄소열환원질화반응시켜 합성한 분말에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 출발 물질에 SiO₂만이 존재하는 Z(0)와 소량의 Al₂O₃성분이 존재하는 Z(0.5)의 경우 α-Si₃N₄ 및 β-Sialon 등의 결정상 peak가 나타나고 있지만 저각도(low angle)부근에서 보여지는 비정질상의 peak로 판단할 때 본 실험조건 하에서는 완전한 환원질화반응이 완료되지 않았다고 생각된다. 그러나 Z(1)과 Z(3)의 경우에는 완전한 β-Sialon이 합성되었으며 Al₂O₃의 함량이 보다 많은 Z(3)의 경우 그 peak들이 저각도쪽으로 상당히 이동한 것을 볼 수 있다. 이것은 β-Sialon의 경우 Al₂O₃성분이 Si₃N₄결정 격자내의 Si와 N의 위치에 Al과 O가 치환고용됨으로 인한 격자상수의 증가때문이다. Fig. 3에 나타난 결정상들에 대한 상분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Z(0)의 경우 결정상으로는 α-Si₃N₄, Si₂N₂O, α-Cristoballite가 나타났으며 많은 양의 미반응 비정질상이 검출되었다.

Z(0.5)의 경우 주로 β-Sialon과 α-Si₃N₄가 혼재된 결정상을 보였고 미량의 결정상으로서 Si₂N₂O, α-Cristoballite, mullite상이 생성되었고 Z(0)와 마찬가지로 약간의 미반응 비정질상이 검출되었다. 이들 Z(0)와 Z(0.5)에서 β-Sialon과 α-Si₃N₄ 이외에 나타난 SiO₂, Si₂N₂O, mullite 등은 질화과정에서 생성되는 과도적인 결정상으로 생각된다. Z값이 1이상인 경우들에서는 주 결정상으로 β-Sialon이 생성되었으며 그 이외의 상은 거의 검출되지 않아 질화반응이 거의 완료되었음을 알 수 있다. 질화반응이 완료되지 않은 Z(0)의 경우도 동일한 실험조건에서 반응시간만을 20시간까지 연장시킨 결과 단일상의 α-Si₃N₄ peak가 완전히 성장하였음을 볼 수 있다(Fig. 4).

Table 1 Phase Constituents of Powders Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C for 10 h under N₂/H₂=100/0 Atmosphere

Z	Major Phase	Minor Phase
Z(0)	α-Si ₃ N ₄ , amorphous SiO ₂	Si ₂ N ₂ O, α-Cristoballite
Z(0.5)	β-Sialon, α-Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O, α-Cristoballite, Mullite, amorphous SiO ₂
Z(1)	β-Sialon	—
Z(2)	β-Sialon	—
Z(3)	β-Sialon	—

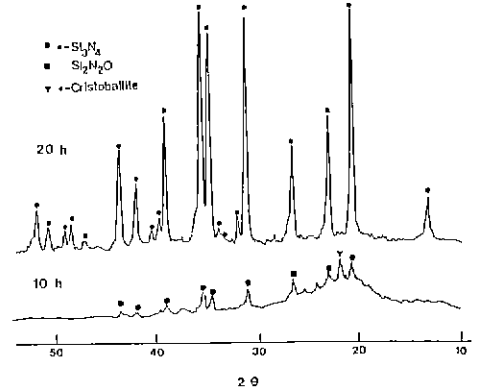


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the α-Si₃N₄ powders synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10h and 20h under N₂ atmosphere.

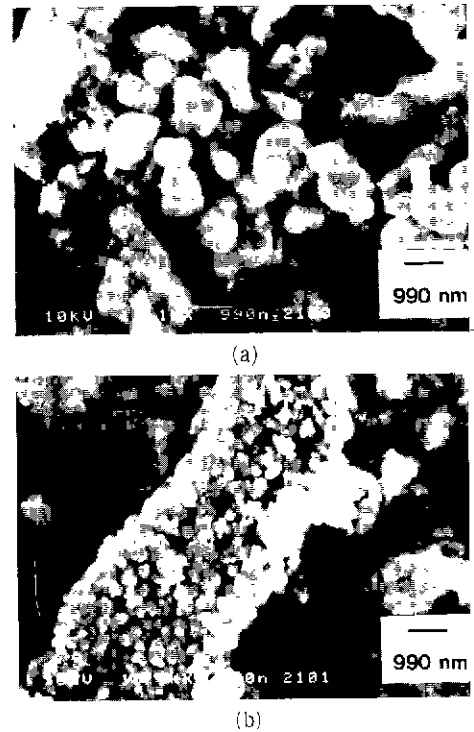


Fig. 5. Scanning electron microscopic photographs of the α-Si₃N₄ and β-Sialon (Si/Al=5mole ratio) synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 20h and 10h respectively under N₂ atmosphere.
(a) α-Si₃N₄, (b) β-Sialon (Si/Al=5mole ratio)

Fig.5은 20시간 동안 환원질화반응 시킨 Z(0), α -Si₃N₄ 분말과 같은 실험조건에서 10시간 반응시켜 반응이 완료된 Z(1), β -Sialon분말을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림에 나타난 것처럼 Fig.5(a) α -Si₃N₄의 경우 입자크기가 거의 1 μ m에 접근하고 있으나 (b) β -Sialon의 경우는 0.2-0.3 μ m의 미세하고 균일한 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있다. 이것으로 부터 판단할 때 이상적인 세라믹분말의 조건중 입자크기의 측면에서는 β -Sialon을 합성하는 것이 유리하다고 생각된다.

Fig 6은 N₂ : H₂=0 : 100, 즉 수소분위기에서 1350 $^{\circ}$ C로 10시간 동안 환원탄화반응시켜 합성한 분말들에 대한 X선 회절분석 결과이다. Al₂O₃성분이 있는 Z(0)의 경우 입방정계의 구조를 갖는 β -SiC와 소량의 육방정계 2H-SiC의 peak가 명확하게 나타나고 있으나 10-30 $^{\circ}$ 의 저각도(low angle) 부근에 여전히 비정질 SiO₂가 남아있는 것으로 판단할 때 반응이 완결되지 않았다고 생각된다. Z(0)에서 Z(3)으로 갈수록, 즉 출발원료분말을 구성하는 Al₂O₃량이 상대적으로 많아질수록 Al₂O₃의 peak가 신명해지는 것을 볼 수 있으며 Z(3)의 경우 SiC와 Al₂O₃의 peak가 완전히 분리생성됨을 볼 수 있다.

Fig.6에 나타난 결정상들에 대한 상분석 결과를 Table 2에 나타내었다 Z(0)의 경우 주결정상으로서 SiC가 생성되었으며, 미반응으로 인한 비정질 SiO₂가 존재하였다. Z(0.5)의 경우 주결정상으로서 SiC가 나타났으며, 소량

Table 2. Phase Constituents of the Powders Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350 $^{\circ}$ C for 10h under N₂/H₂=0/100 Atmosphere.

Z	Major Phase	Mnor Phase
Z(0)	SiC	Non-crystalline SiO ₂
Z(0.5)	SiC	α -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃
Z(1)	SiC	δ -Al ₂ O ₃ , Mullite, α -Al ₂ O ₃
Z(2)	SiC	δ -Al ₂ O ₃ , Mullite, α -Al ₂ O ₃
Z(3)	SiC, α -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃	—

의 α -Al₂O₃와 δ -Al₂O₃가 생성되었고 미량의 mullite의 자취가 검출되었다. Z(1)의 경우 주결정상으로서 SiC가 나타났으며 소량의 α -Al₂O₃와 δ -Al₂O₃가 생성되었고 Z(0.5)에서는 자취로만 검출되던 mullite의 peak가 뚜렷하게 생성되었다. Z(2)의 경우도 Z(1)과 동일한 상구성을 보였으나 Z(1)에 비해 mullite의 생성량이 더욱 많아졌음을 볼 수 있다. Z(3)의 경우 결정상으로써 SiC, 그리고 α -Al₂O₃와 δ -Al₂O₃만이 존재하며 mullite는 존재하지 않았다 또한 Z(3)의 경우 SiC와 Al₂O₃의 peak가 완전히 분리 생성됨을 볼 수 있다. 이로 부터 판단할 때 1350 $^{\circ}$ C 10시간이라는 반응조건하에서 Al₂O₃성분은 SiC의 결정구조 내로 거의 고용되지 않음을 알 수 있으며 이는 SiC에 대한 Al₂O₃의 고용한계는 2200 $^{\circ}$ C에서 최대 1.0 wt%이며, 이 고용한계는 2000 $^{\circ}$ C에서 0.5wt%, 1800 $^{\circ}$ C에서는 0.26wt%로 급격히 줄어든다고 보고한 Kingery 등의 연구결과들과 잘 일치한다¹⁹⁻²¹). 또한 본 연구에서 행한 실험조건이 1350 $^{\circ}$ C, 10시간임에도 불구하고 수화 Al₂O₃가 완전히 α -Al₂O₃로 전이되지 않고 많은 양의 전이 Al₂O₃(δ -phase)로 유지되고 있다는 것도 특이한 현상이라 하겠다. 이점에 대해서는 추가적인 연구가 행하여져야 할 것으로 생각된다.

Fig.7은 N₂ : H₂=50 : 50의 분위기 하에서 1350 $^{\circ}$ C, 10시간의 조건에서 환원탄화결화반응시켜 합성한 분말들에 대한 X선 회절분석 결과이다. 출발원료에 Al₂O₃가 존재하지 않는 Z(0)의 경우 SiC의 peak만이 존재하지만 Al₂O₃가 소량첨가된 Z(0.5)의 경우에는 β -Sialon의 peak가 명확하게 나타남으로써 상당량의 β -Sialon이 존재한다는 것을 알 수 있으며 동시에 Al₂O₃성분이 질화반응을

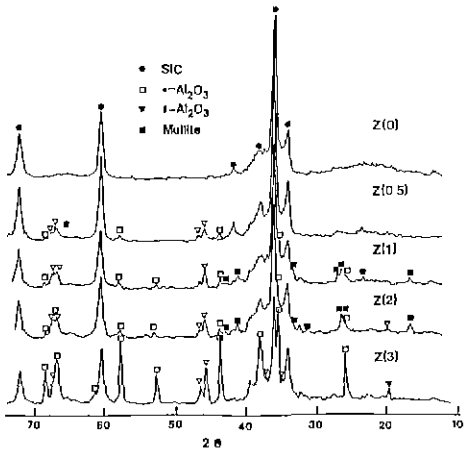


Fig.6. X-ray diffraction patterns of the SiC-Al₂O₃ composite powders synthesized by carbothermal reduction at 1350 $^{\circ}$ C for 10h under H₂ atmosphere.

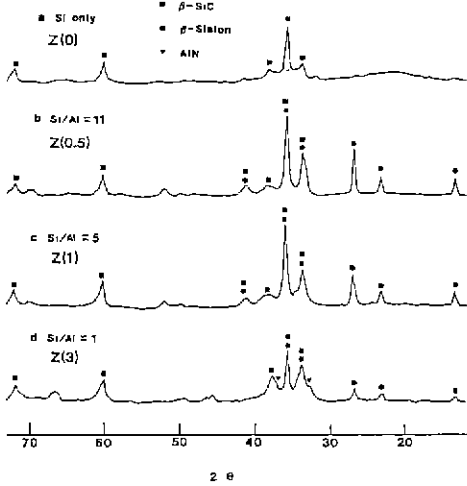


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the Sialon-SiC (Si/Al mole ratio variation) composite powders synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂=50/50 atmosphere.

축진시킨다는 것을 알 수 있다 또한 Al₂O₃성분이 가장 많은 Z(3)의 경우 SiC, β-Sialon 이외에 AlN의 peak가 존재함을 볼 수 있는데 이는 최초로 의도된 β-Sialon (Si₆₋₂Al₂O₂N₈₋₂)의 Z 값(Z=3)에서 출발분말중의 SiO₂가 본 실험의 반응조건하에서 우선적으로 SiC를 생성함에 따라 SiO₂에 대한 상대적인 Al₂O₃의 양의 증가, 즉 Z 값의 증가로 인해 β-Sialon의 Al₂O₃고용한계선인 Z=4.2를 초과함으로써 β-Sialon의 구조 내로 고용되지 못한 과잉의 Al₂O₃가 반응분위기내의 N₂가스에 의해 질화되어 생성된 AlN이라고 생각된다. 이것으로 볼 때 Al₂O₃성분은 SiC의 구조보다는 β-Sialon의 구조에 우선적으로 고용된다는 것을 알 수 있다.

Fig 8은 출발물질 Z(1) 시료에 대해 N₂ H₂의 비율을 100 : 0, 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80, 0 : 100으로 변화시킨 조건에서 1350°C, 10시간 동안 환원탄화질화반응시켜 합성한 Sialon-SiC 분말에 대한 X선 회절분석 결과이다. N₂ · H₂=100 : 0인 경우에는 β-Sialon만이 존재하였으며 N₂ · H₂=0 : 100인 경우에는 SiC와 SiC에 고용되지 못한 α-Al₂O₃와 δ-Al₂O₃가 존재하였다. 또한 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 N₂ · H₂의 비율을 100 : 0에서 0 : 100쪽으로 변화시킴에 따라 β-Sialon양은 줄어들고 SiC의 양은 현저하게 증가함을 볼 수 있다. Table 3은 Fig.8

Table 3. Phase Constituents of Sialon-SiC Composite Powders Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂ Atmosphere Variation

	N ₂ /H ₂	Major Phase	Minor Phase
	100/0	Sialon	—
	80/20	Sialon, SiC	α-Si ₃ N ₄
Z(1)	50/50	SiC, Sialon	—
	20/80	SiC, Sialon	AlN
	0/100	SiC	δ-Al ₂ O ₃ , mullite, α-Al ₂ O ₃

Table 4. Effect of Gas Composition on the Relative Phase Content of the Sialon-SiC Composite Powder (Si/Al=5mole ratio) Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C for 10h.

Gas Composition (N ₂ /H ₂)		100/0	80/20	50/50	20/80	0/100
Phase Content (wt %)	Sialon	100	75	40	20	0
	SiC	0	25	60	80	100

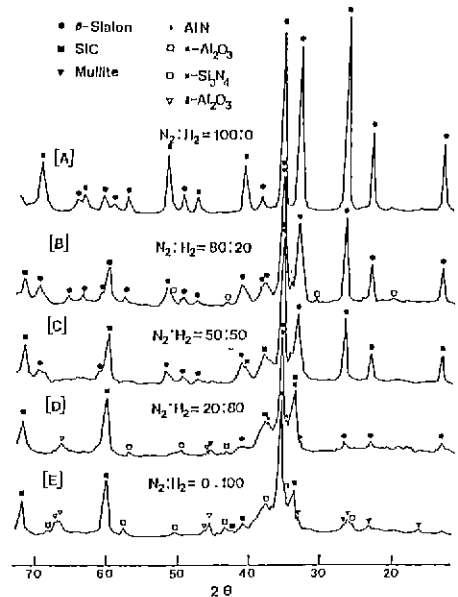


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the Sialon-SiC composite powders (Si/Al=5mole ratio) synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂ atmosphere variation.

의 상분석 결과로서, $N_2 : H_2 = 100 : 0$ 의 경우 β -Sialon 만이 존재하고 $N_2 : H_2 = 80 : 20$ 의 경우 β -Sialon 과 SiC 그리고 미량의 $\alpha-Si_3N_4$ peak 가 검출되었다. $N_2 : H_2 = 50 : 50$ 에서는 β -Sialon 과 SiC 만이 존재하였다. $N_2 : H_2 = 20 : 80$ 에서는 SiC 의 양이 보다 많아졌고 β -Sialon 의 양은 급속히 감소하였다. 이로 인해 β -Sialon 결정구조 내로 고용되지 못한 $\alpha-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ 그리고 AlN 의 peak 가 나타났다. $N_2 : H_2 = 0 : 100$ 의 조건에서는 SiC 와 소량의 $\alpha-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ 그리고 SiO_2 와 Al_2O_3 의 반응생성물로서 mullite 가 존재하였다.

Table 4에 Fig. 8에 나타난 β -Sialon 과 SiC 의 상대적인 양을 NaCl(10wt%)를 표준물질로서 사용한 내부표준법을 이용하여 정량분석한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 환원탄화질화반응시 혼합가스 반응분위가 분말생성상에 미치는 결과를 알 수 있으며 반응기체의 비율을 의도적으로 제어함으로써 원하는 비율의 β -Sialon-SiC 복합분말을 생성시킬 수 있다는 결론을 얻었다. Fig. 9는 출발물질 Z(1)분말에 대하여 $N_2 : H_2$ 를 변화시키면서

1350°C에서 10시간 동안 환원탄화질화반응시켜 합성한 β -Sialon-SiC 복합분말을 관찰한 투과전자현미경 사진이다. 전체적으로 볼 때 1 μ m 이하의 크기를 갖는 구형입자가 생성되었음을 볼 수 있다 특히 N_2 나 H_2 의 단독분위기로 치우친 조건에서 합성된 분말들보다는 N_2/H_2 혼합분위기에서 생성된 분말이 보다 미세함을 볼 수 있으며 그 중에서도 $N_2 : H_2 = 50 : 50$ 에서 생성된 β -Sialon-SiC 복합분말은 가장 미세하며, 또한 다른 분말들보다 균일한 크기를 가지고 있음을 볼 수 있다. Table 5에 이들 분말 중 N_2 , H_2 단독분위기와 $N_2 : H_2 = 50 : 50$ 에서 합성된 분말에 대한 평균 입자크기 및 입도분포 그리고 비표면적에 대한 연구결과를 나타내었다. $N_2 : H_2 = 50 : 50$ 에서 평균 입자크기 0.13 μ m 그리고 입도분포의 표준편차 15.4, 비표면적이 20.1m²/g 으로서 가장 미세하고 균일한 분말이 생성되었음을 알 수 있다. 이와 같이 질소나 수소의 단독분위기에서보다 질소와 수소의 혼합분위기에서 합성한 분말이 더 미세하고 균일한 것은 Sialon 과 SiC 의 서로 다른 종류의 결정생성력이 거의 동시에 경쟁적으로 발생하

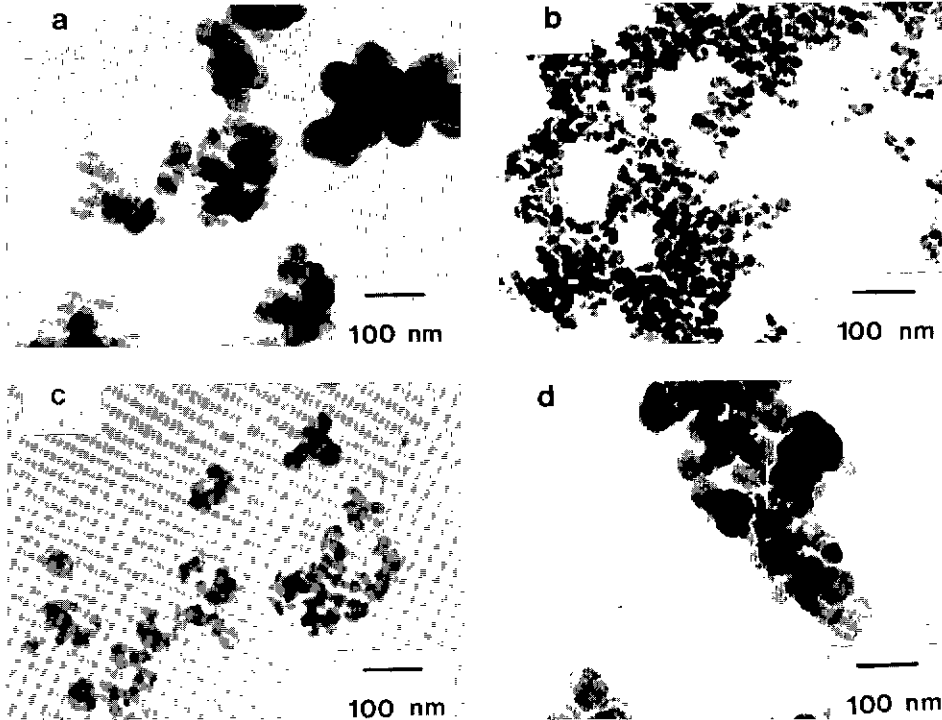


Fig. 9. Transmission electron microscopic photographs of the Sialon-SiC(Si/Al=5mole ratio) composite powders synthesized by carbothermal reduction at 1350°C for 10h under N_2/H_2 atmosphere variation (a) $N_2/H_2 = 80/20$, (b) $N_2/H_2 = 50/50$, (c) $N_2/H_2 = 20/80$, (d) $N_2/H_2 = 0/100$

Table 5. Average Mean Sizes and Specific Surface Areas of the Sialon-SiC Composite Powders (Si/Al=5mole ratio) Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂ Atmosphere Variation.

N ₂	H ₂	Av Size (nm)	Size Range (nm)	St. Dev.	Spec. Surf. Area(m ² /g)
100	0	300.5	158.6~1113.9	144.3	19.7
50	50	137.4	44.9~269.5	15.4	20.1
0	100	369.8	165.8~1554.9	143.0	18.4

Table 6. Average Mean Sizes and Specific Surface Areas of the Sialon-SiC Composite Powders (Si/Al=2mole ratio) Synthesized by Carbothermal Reduction at 1350°C for 10h under N₂/H₂=50/50 Atmosphere.

N ₂	H ₂	Av. Size (nm)	Size Range (nm)	St. Dev.	Spec Surf. Area(m ² /g)
50	50	131.1	45.1-235.2	15.8	19.9

여 상호간의 입자성장을 억제하기 때문이라고 생각된다.

Table 6은 출발분말이 Z(2)인 분말을 N₂:H₂=50:50의 분위기에서 반응시켜 합성한 β-Sialon-SiC 복합분말의 평균입자크기와 비표면적을 나타낸 것이다 Z(1)에 비해 산화물(Al₂O₃) 함량이 많아졌음에도 불구하고 마찬가지로 평균입자크기가 0.13μm로 극히 미세하며 입자크기가 매우 균일함을 알 수 있다 이것으로 판단할 때 수소와 질소의 혼합분위기에서 미세하고 균일한 세라믹분말을 제조하는 데 효과적이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

알루미늄사이드와 carbon black으로 부터 합성한 Si-Al-OH-C계 분말을 출발원료로 하여 환원탄화 및 질화반응을 동시에 수행하여 Sialon-SiC계 복합분말을 제조하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) α-Si₃N₄ 분말의 평균입자크기는 1μm 정도였으며 β-Sialon 분말의 평균입자크기는 0.2-0.3μm 이었다.

2) Sialon-SiC 복합분말의 조성은 합성반응분위기 기체중의 N₂/H₂의 비율에 따라 조절할 수 있었으며 질소분위기에서 수소분위기로 진행함에 따라 β-Sialon의 양은 현저하게 줄어들고 SiC의 양은 상대적으로 많아졌다

3) 합성된 분말들은 질소나 수소의 단독분위기보다는 질소/수소의 혼합분위기에서 합성된 경우가 보다 미세하였으며 특히 N₂:H₂=50:50에서는 합성된 Sialon-SiC 복합분말은 평균입자크기가 0.13μm이며 매우 좁은 입도분포와 20.1m²/g의 큰 비표면적을 가졌다.

REFERENCES

1. K.H. Jack and W.I. Willson, "Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems", *Nature (Phys. Sci)*, **238** (80) 28-29 (1972).
2. 이홍림 역, "엔지니어링 세라믹스", 반도출판사 (1986).
3. 山内後吉, "フラインセラミックス新素材", 日刊工業新刊社 (1985).
4. 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).
5. F.F. Lange, "Effect of Microstructure on Strength of Si₃N₄-SiC Composite System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (9) 445-50 (1973).
6. 일본공개특허공보, 昭 54-123110, 59-61 (1979)
7. 일본공개특허공보, 昭 55-80783, 469-73 (1980).
8. 일본공개특허공보, 昭 56-104779, 425-37 (1981).
9. S. Umebayashi, H. Nakamura, E. Tani, K. Kishi and K. Kobayashi, "Some Mechanical Properties of Hot-Pressed β-Sialon with SiC", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (3) 162-163 (1985).
10. K. Kishi, S. Umebayashi, E. Tani, K. Kobayashi and H. Nakamura, "Some Properties of β-Sialon and β-Sialon-SiC Composite Annealed under High N₂ Gas Pressure", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95** (4) 450-452 (1987).
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. M. Mitomo, T. Shiogai, H. Yoshimatsu and Y. Kitami, "Preparation of Sialon Powder from Alkoxides", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (7) 364-369 (1985).

13. T. Hase and H. Suzuki, "Properties of Submicron β -SiC Prepared from Siliconization of Carbon Black", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86** (11) 541-46 (1978).
14. 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).
15. 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).
16. A. Hendry and K.H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica", *Special Ceramics 6*, Ed. by P. Popper Brit. Ceram. R.A., Stoke-on Trent, 119-209 (1975).
17. Hong-Lim Lee, Chul-Hoon Pai and Joon-Hwa Moon, "Synthesis of SiC and SiC-Si₃N₄ Powder from Jecheon Quartz", *J. Kor. Ceram.* **23** (1), 67-73 (1986).
18. 이홍림, 배철훈, 문준화, "제천규석으로부터 SiC 및 SiC-Si₃N₄계 분말합성", *요업학회지*, **23** (1), 67 (1986).
19. Y. Tajma and W.D. Kingery, "Solid Solubility of Aluminium and Boron in Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, (2) C-27~C-29 (1982).
20. M. Mitomo, Y. Inomata and M. Kumanomido, "The Effect of Doped Aluminium of Thermal Stability of 4H-SiC and 6H-SiC", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **78** (7) 224-28 (1970).
21. Mokhov, V G. Oding and G.F. Kholuyanov, "Comparative Study of the Electrical Properties of Three Polytypes of Silicon Carbide", *Sov. Phys-Solid State* (Engl. Transl.) **12**, 2356-59 (1971)