

완도납석과 알콕사이드로부터 제조된 β -Sialon 세라믹스의 기계적 성질

이홍림 · 손연하 · 임헌진

연세대학교 요업공학과
(1990년 10월 17일 접수)

Mechanical Properties of β -Sialon Ceramics Prepared from Wando Pyrophyllite and an Alkoxide

Hong-Lim Lee, Yon-Ha Sohn and Hun-Jin Lim

Dept. of Eng., Yonsei Univ.

(Received October 17, 1990)

요 약

Sialon의 Z값의 변화에 따른 기계적 성질의 변화에 대해 연구하기 위하여 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 sol-gel process에 의해서 가수분해시켜 얻은 SiO_2 성분을 완도납석에 첨가하고, 1350°C, 질소분위기에서 10시간 동안 탄소열환원 및 동시 질화반응시켜 목적조성이 Z=0.5, 1.0, 1.3이 되는 β -Sialon 분말을 합성하였다. 이 때 완도납석을 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 로부터 비정질 실리카와 기계적으로 혼합하는 방법(공정 A)과 완도납석을 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 직접 혼합한 후 가수분해 및 하소공정을 거쳐 완도납석/비정질 실리카의 혼합물을 제조하는 방법(공정 B)의 두 가지 방법으로 연구하였다.

합성된 β -Sialon 분말에 소결조제로서 8 wt%의 Y_2O_3 를 첨가하여 1750°C, 질소분위기하에서 120분 동안 30 MPa의 압력으로 열간가압소결을 하였으며 Z값의 변화와 제조공정에 따른 소결체들의 미세구조와 기계적 물성을 비교 고찰하였다.

공정 A의 방법으로 합성한 Z값이 0.5인 소결체가 최대의 기계적 물성값을 나타내었으며, 이 때의 격임강도, 경도 및 파괴인성값은 각각 667 MPa, 16 GPa, 6.3 MN/m^{3/2}이었다.

ABSTRACT

β -Sialon powder was prepared from Wando pyrophyllite by the carbothermic reduction and nitridation at 1350°C for 10 h in nitrogen atmosphere. Amorphous silica prepared from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ was added to Wando pyrophyllite powder in order to control the final Z value. Two different methods were applied for synthesis of β -sialon powders. In Process A, the amorphous silica prepared from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ was admixed to Wando pyrophyllite powder. Process B was started from the mixture of Wando pyrophyllite powder and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 8 wt% Y_2O_3 was added to the synthesized β -Sialon powders as a sintering aid, and the mixed powders were hot-pressed at 1750°C for 120 min in nitrogen atmosphere under 30 MPa. Their mechanical properties were compared.

The maximum values of M.O.R., hardness and K_{IC} were 667 MPa, 16 GPa and 6.3 MN/m^{3/2}, respectively, and they are the values obtained from β -Sialon ceramics prepared by process A of Z=0.5.

1. 서 론

질화규소계 세라믹스는 화학적으로 안정하고 강한 공
유결합을 하고 있는 재료이므로 고강도, 저비중 및 우

수한 내열충격성 등을 가지고 있어서 가스 터빈, 열
교환기, 세라믹 엔진 등에서의 응용이 기대되는 고온구조용
재료이다¹⁾. 현재 상업적으로 생산되는 Si_3N_4 분말은 금속
Si의 질화반응²⁾, silica의 탄소 환원에 의한 질화반응³⁾,

SiCl_4 의 기상반응⁴⁾ 또는 silicon imide의 액상반응⁵⁾에 의해 제조된다. 그 중 탄소에 의한 환원 질화반응에 의해 제조한 Si_3N_4 분말은 다른 방법으로 제조한 분말에 비하여 분말내에 존재하는 산소와 탄소 불순물의 영향으로 소결체의 물성이 다소 떨어지나 가장 경제적인 방법으로 대량생산에 있어서는 가장 활용이 유력시되는 제조방법이다.

β -Sialon은 Si_3N_4 의 Si와 N 자리에서 Al과 O가 각각 치환되어 얻어지는 고용체로서 일반식은 $\text{Si}_{6-2Z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-Z}$, ($Z=0-4.2$)로 나타내어지며, Si_3N_4 보다 기계적 성질은 다소 떨어지나 내산화성, 용융금속에 대한 내식성, 용융 금속에 대한 내식성, 내크리프성 등은 우수한 재료로 알려진다⁷⁾. 그리고 β -Sialon 세라믹스는 Umabayashi나 Mitomo 등⁸⁻¹⁰⁾의 연구결과에 따르면, Al과 O의 고용량이 많아질수록 즉 Z값이 증가할수록 내산화성, 내식성, 내열충격성 등은 향상되나 기계적 성질은 감소하는 성질을 가지고 있다. Umabayashi 등⁶⁾이 화산재에 Al 분말을 환원제로 사용하여 1400°C에서 β -Sialon 분말을 합성한 이래 Alumino-silicate계의 천연원료를 환원과 동시에 질화시켜 β -Sialon 분말을 합성하는 연구가 진행되었으며, 국내에서도 천연원료인 하동 카올린¹¹⁾, 완도납석¹²⁾ 등을 탄소 환원 질화시켜 β -Sialon 분말을 합성하는 연구가 지속적으로 진행되어 왔다. Alumino-silicate계의 천연원료를 환원과 동시에 질화시켜 β -Sialon 분말을 합성하면 silica로부터 Si_3N_4 분말을 합성하는 경우보다 반응온도를 낮출 수 있고 반응시간을 줄일 수 있으나, 출발광물의 Si/Al비에 따라 β -Sialon의 Z값이 고정된다 또한, 앞서 있었던 완도납석으로부터 β -Sialon 분말을 합성하고 그 기계적 성질을 측정된 연구결과에서 평균 입자크기가 3~8 μm 정도의 고온구조용 재료로서 사용하기에는 비교적 큰 입자가 생성되었으며, 꺾임강도도 200~350 MPa 정도로서의 반응소결 Si_3N_4 세라믹스의 강도값과 유사하게 나타났다¹³⁾.

합성분말로부터 제조한 β -Sialon 세라믹스의 기계적 성질을 향상시킬 수 있는 방법으로는 첫째, SiC나 ZrO_2 등의 다른 재료를 복합화하는 방법, 둘째, 합성분말의 입자크기를 줄이는 방법, 셋째, 합성분말의 Z값을 줄이는 방법 등의 세 가지를 들 수 있다. Lee 등¹⁴⁾은 완도납석으로부터 합성한 β -Sialon 분말에 SiC를 복합화하여 꺾임강도값이 460 MPa 이상의 소결체를 제조한 바 있다.

본 연구에서는 합성분말의 입자크기를 줄이고 Z값을 감소시키기 위하여 완도납석에 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 로부터 얻은 Si-수산화물을 예상 Z값이 0.5, 1, 1.3이 되도록 첨가하여 탄소를 환원제로 1350°C, 질소분위기에서 10시간 동안

환원 질화반응시켜 β -Sialon 분말을 합성하였다. 이 때 부수적으로 완도납석과 비정질 실리카의 혼합방법의 영향도 고려하기 위하여 다음의 두 가지 방법으로 완도납석/비정질 실리카의 혼합물을 제조하였다.

① 완도납석을 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 로부터 얻은 비정질 실리카와 기계적으로 혼합하는 방법(공정 A라 하였다.)

② 완도납석을 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 직접 혼합한 후 가수분해 및 하소공정을 거쳐 완도납석/비정질 실리카의 혼합물을 제조하는 방법(공정 B라 하였다.)

합성된 β -Sialon 분말에 소결조제로서 8 wt%¹⁵⁾의 Y_2O_3 를 첨가하고 1750°C, 질소분위기하에서 120분 동안 30 MPa의 압력으로 열간가압소결을 하여 Z값의 변화와 제조공정에 따른 각 소결체들의 미세구조와 기계적 물성을 비교 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

출발원료 중의 완도납석은 325 mesh 이하가 되도록 분쇄하였으며, Table 1의 화학조성표에서 알 수 있듯이 완도납석에는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주성분이며 기타 불순물이 전체의 0.77 wt% 정도로 함유되어 있었다. 그리고, Z값을 변화시키기 위해 첨가한 SiO_2 의 공급원으로는 Si-alkoxide인 tetraethylorthosilicate [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS]를 사용하였으며, 환원제로는 탄소의 함량이 99.87% 이상인 흑연(Junsei Chemical Co., 일본)을 사용하였다.

2.1.1. 완도납석과 비정질 실리카의 혼합물로부터 β -Sialon 분말의 합성(공정 A)

TEOS와 에탄올을 1 : 1의 부피비로 혼합하고 자력교반기를 사용하여 1시간 동안 상온에서 교반시킨 후 TEOS를 가수분해하였다 4시간동안 반응물을 계속 교반하였으며, 상온에서 24시간동안 유지시킨 후 110°C의 TEOS를 가수분해하였다. 4시간 동안 반응물을 계속 교반하였으며, 상온에서 24시간 동안 유지시킨 후 110°C의 온도에서 건조시켜 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 수산화물을 제조하고, 600°C의 온도에서 1시간 동안 하소하여 비정질 실리카 분말을 제조하였다.

완도납석과 비정질 SiO_2 의 혼합분말에 흑연을 C/SiO₂

Table 1. Chemical Composition of Wando Pyrophyllite

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig-loss
Wt(%)	80.32	15.82	0.13	Tr.	0.64	3.06
Total	96.17		0.77		3.06	

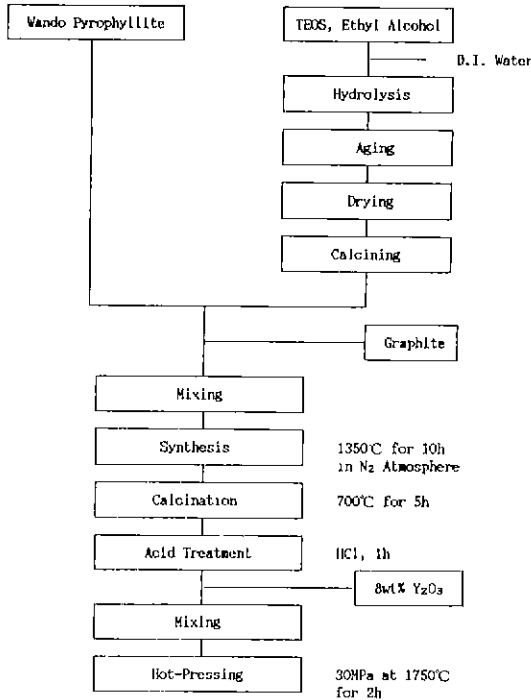


Fig. 1. Experimental procedure of process A.

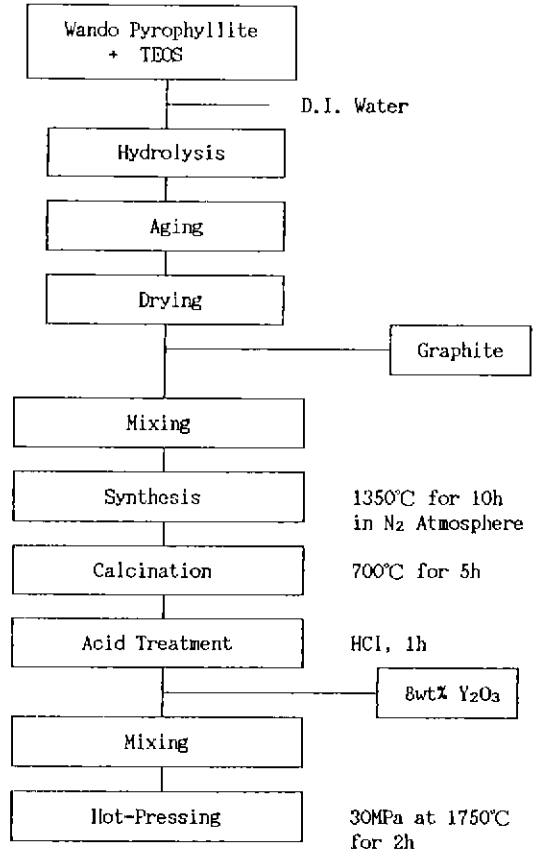


Fig. 2. Experimental procedure of process B.

Table 2. Compositions of Starting Materials

Compositions	Predicted Z-Value	Amount (gr.)		
		W. Pyro-phyllite	SiO ₂ from TEOS	Graphite
Q1	0.5	100	189.1	374.4
Q2	1.0	100	10.4	130.7
Q3	1.3	100	0	129.3

물비가 7이 되도록 칭량하여 에탄올을 용매로 24시간 동안 불밀링하여 혼합하였다. 혼합비율은 Table 2에 나타낸 것과 같이 Q1, Q2, Q3 조성이 되도록 하였다. 혼합분말을 건조 후 질소분위기 중에서, 1350°C의 온도로 10시간동안 탄소열환원 및 동시질화반응을 시킨 후, 잔류 탄소분을 제거하기 위하여 650°C 공기 중에서 5시간 동안 가열하였으며, 천연원료로부터 혼입된 불순물을 제거하기 위하여 28% HCl 용액에서 1시간동안 산처리하였다. 이러한 방법으로 β-Sialon 분말을 합성한 공정을 Fig. 1에 나타내었으며, 공정 A라 부르기로 한다.

2.1.2. 완도납석과 TEOS의 동시 혼합물로부터 β-Sialon 분말 합성(공정 B)

완도납석 분체를 TEOS와 에탄올의 혼합용액에 직접 혼합하여 자력교반기로 이용하여 1시간 동안 교반시킨

후 TEOS의 30몰배에 해당하는 증류수에 pH 11이 되도록 NH₄OH 용액으로 보정하여 분당 10 ml의 속도로 적하시켜 납석과 혼재되어 있는 TEOS를 가수분해하였다. 이 분말을 Table 2에 나타낸 조성표에 따라 탄소와 혼합한 후 공정 A에서와 동일한 조건으로 탄소열환원 및 동시질화반응을 시켜 β-Sialon 분말을 합성하였으며, 구체적인 실험방법은 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 방법으로 β-Sialon 분말을 합성하는 공정을 공정 B라 부르기로 한다.

2.2. 분석 및 측정

합성분말과 소결체의 상분석 및 격자상수의 변화 등을 관찰하기 위해 X선 회절분석기(D-Max. 3, Rigaku, 일본)를 사용하였으며, X선 회절분석결과 얻은 β-Sialon 소결체의 각각의 면에 대한 2θ값으로부터 d값을 구하여 식 (1)에 나타낸 hexagonal에 대한 plane spacing¹⁰⁾에 대입하여 격자상수값 a₀와 c₀를 계산하였다.

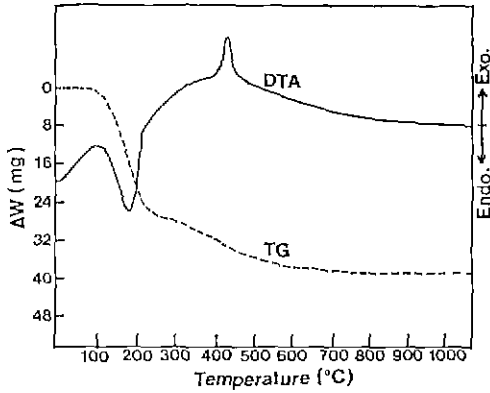


Fig. 3. DTA and TGA curves of silicon hydroxide hydrolyzed from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

얻어진 격자상수값과 Z값의 관계를 Gauckler 등¹⁷⁾의 연구결과로부터 구하였다. 완도납석과 합성분말의 입도 분포를 Laser 입도분석기(Autosizer IIc, Malvern사, 영국)를 사용하여 측정하였다.

가수분해 후 얻어진 수산화물의 열분해 특성 및 증량감소를 측정하기 위해서 DTA/TG 분석을 하였으며, 소결체의 밀도는 진비중측정기(True Denser, Seshin, 일본)를 사용하여 측정하였다.

소결시편을 정밀절단연삭기(MX-833, Maruto Ind., 일본)를 사용하여 연마한 후 연마방향으로 절단한 시편을 썬입강도 시험기(Model 4204, Instron Japan Ind., 일본)를 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 강도값을 계산하였다.

경도 및 파괴인성은 시편을 SiC 연마지로 #400, #800, #1200의 순으로 연마한 후 Vickers microhardness 시험기를 이용하여 압자 압입법(indentation method)으로 측정하였다. 이 때 압입하중은 10 Kg으로 하였다. 파괴인성은 Charles와 Evans¹⁸⁾식에 대입하여 구하였다. 시편의 파단면을 용융 NaOH 용액으로 화학 etching시킨 후 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. β -Sialon 분말의 특성

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 가수분해하여 얻은 실리콘 수산화물의 DTA 및 TG 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. DTA 분석결과 110°C 부근에서 부착수와 에탄올의 증발로 인한 흡열

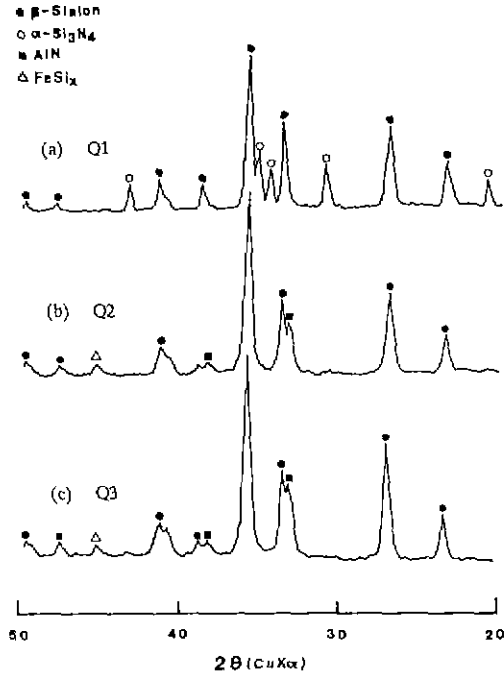


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of β -Sialon powders prepared at 1350°C for 10 h in a nitrogen atmosphere.

(a) Q1 (b) Q2 (c) Q3

peak가 나타났으며, 420°C 부근에서는 alkoxy 유기물의 연소에 기인하여 발열 peak가 관찰되었다. 그리고, TG 분석결과 420°C 부근의 alkoxy 유기물의 연소에 의한 무게감량을 제외하면 약 35% 정도의 무게 감량을 나타내었는데, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 수산화물이 SiO_2 로 되면서 일어나는 무게감량의 이론값이 37%이므로 비정질의 실리콘 수산화물은 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 형태일 것으로 생각되며, 600°C까지 가열하면 OH^- 가 거의 제거되므로 600°C에서 하소한 분말은 비정질 실리카일 것으로 생각된다.

공정 A의 방법으로 질화반응시켰을 때의 생성상의 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 대부분의 상은 β -Sialon이었으며, AlN과 소량의 α - Si_3N_4 , FeSi_3 상이 관찰되었다. 그리고 Q3 조성에서 Q1 조성으로 감에 따라 즉 Si/Al비가 증가함에 따라 AlN의 생성량이 감소하여 Q1 조성에서는 AlN상을 관찰할 수 없었다. 이것은 납석에 포함되어 있던 alumina 성분이 질화반응 온도인 1350°C에서 β -Sialon으로는 소량 고용되었을 뿐 거의가 AlN으로 질화하였기 때문이다. 열역학적으로 1350°C에서의 Si_3N_4 와 AlN의 생성반응을 고찰하여 보면 ¹²⁾ AlN의 생성이 Si_3N_4 생성보다 더 용이하게 일어나나, AlN이 Si_3N_4 의 격자대로 완전히 고용되기에는 낮은 온

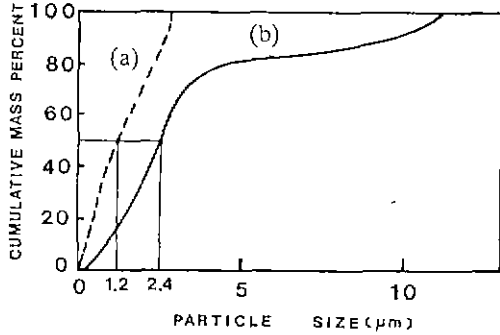


Fig. 5. Particle size distributions: (a) the β -Sialon powder ($Z=1.0$) synthesized from Wando pyrophyllite and amorphous silica prepared from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, (b) Wando pyrophyllite.

도입을 알 수 있다. 이러한 현상에 의해서 AlN 과 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 상이 관찰된 것으로 생각된다. 또한, 미량 검출된 $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ 상은 1200°C 이상의 온도에서 Fe 성분과 Si 성분의 반응에 의해 생성될 수 있는 상으로¹⁹⁾ 본 실험에서는 완도납석에 불순물로 존재하는 Fe 성분과 Si 성분이 서로 반응하여 생성된 것으로 생각된다. 납석과 TEOS의 동시 혼합체로부터 β -Sialon 분말을 합성한 경우(공정 B)에도 X선 회절분석 결과, 생성상의 대부분은 β -Sialon이었으며, $Z=1.0$ 인 경우 AlN 상이 관찰되었고 Z 값이 0.5로 감소됨에 따라 AlN 상은 소멸되어 β -Sialon과 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 상만이 관찰되어, 공정 A의 방법으로 합성한 경우와 비교하여 생성상의 차이는 거의 없었다.

Fig. 5에 완도납석과 합성된 β -Sialon의 입도분석 결과를 나타내었다. 완도납석의 평균 입자크기는 $2.4 \mu\text{m}$ 였으며 합성 후의 $Z=1$ 인 Q2 조성의 경우 평균 입자크기는 $1.2 \mu\text{m}$ 로 감소되는 경향을 보이며 모든 조성에서 비슷한 입자크기를 나타내었다.

3.2. β -Sialon 수결체의 특성

3.2.1. 소결체의 상분석

공정 A로 합성한 분말에 소결소재로 Y_2O_3 를 첨가하여 1750°C 의 온도에서 2시간 열간가압소결하여 제조한 소결체의 X선 회절분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 각 조성 모두 주된 결정상은 β -Sialon상이었으며, Q1 조성에서는 β -Sialon 단일상만이 관찰되었으나, Q2와 Q3 조성에서는 β -Sialon상 이외에 미량의 YAG상도 검출되었다. Q2와 Q3 조성에서 YAG상의 생성량을 상대적으로 비교하기 위하여 X선 회절분석 결과로부터 β -Sialon상의 (210)면과 YAG상의 (400)면의 상대강도 비를 구하면, Fig. 7에서와 같이 Q2에서 Q3 조성으로감에 따라

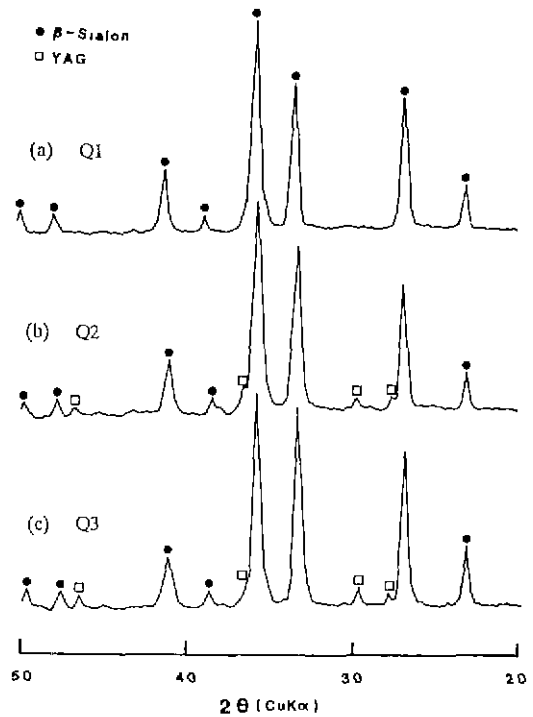


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of β -Sialon ceramics hot-pressed at 1750°C for 2 h in a nitrogen atmosphere as a function of Z -value (Process A). (a) Q1 (b) Q2 (c) Q3

즉 Z 값이 증가함에 따라 YAG상의 상대크기가 증가함을 알 수 있다. Si , Al , Y/N , O 계의 상평형도²⁰⁾에서 세계의 subsolidus line $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta_{20}$, $\beta_{60}\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 평면상의 조성에서 YAG상은 생성될 수 있다(여기서, β_{60} 은 60 eq.% Al 을 포함하는 $\beta\text{-Si}_3\text{-Al}_x\text{O}_4\text{N}_4$, 고용체이다.). 그러므로, Al 성분은 Sialon 입자 내로 고용될 수도 있고, 입계에 존재하여 Y_2O_3 성분과 반응하여 YAG상을 형성시킬 수도 있다. 또, Bonnell²¹⁾과 Kim²²⁾ 등에 의해서 Sialon 결정내에도 Al 성분의 농도 구배가 존재한다고 보고되고 있다. 본 실험에서 Al 성분이 상대적으로 적은 Q1 조성에서는 Al 성분이 Sialon 격자내로 고용되어 YAG상이 검출될 수 없었으며, yttrium silicate계의 결정상이 관찰되지 않았으므로 소결시 생성된 액상은 입계에 유리상으로 존재할 것으로 생각된다. 납석과 TEOS의 직접적인 혼합체(공정 B)로부터 합성한 β -Sialon 분말의 열간가압소결 후 소결체의 X선 회절분석 결과도, 공정 A의 방법으로 제조된 소결체의 경우와 비교하여 유의적인 차이는 없었다.

Table 3에는 공정 A와 공정 B로 제조한 각 소결체의

Table 3. Lattice Parameters and Comparison of Predicted Z-value with Observed Z-value

Process	Composition	Lattice Parameters (Å)		Cell Volume (Å ³)	Predicted Z-value	Observed Z-value
		a-axis	c-axis			
A	Q1	7.6272	2.9189	146.675	0.5	0.49
	Q2	7.6298	2.9260	147.515	1.0	0.83
	Q3	7.6337	2.9386	148.421	1.3	1.17
B	Q1	7.6346	2.9284	147.801	0.5	0.89
	Q2	7.6223	2.9239	147.118	1.0	0.91
	Q3	7.6337	2.9386	148.421	1.3	1.17

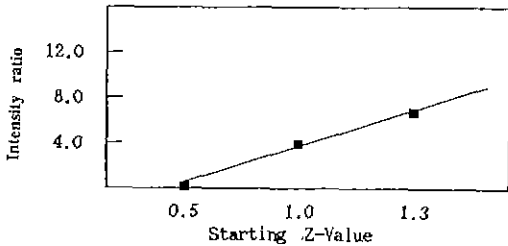


Fig. 7. Intensity ratio of YAG (400) peak per β -Sialon (210) peak.

X선 회절결과에서 나타난 2 θ 값으로부터 계산한 격자상수와 격자부피를 나타내었으며, 목적한 Z값과 격자상수의 계산으로부터 구한 Z값도 비교하여 나타내었다. 먼저 격자부피와 측정된 Z값을 비교하면, Z값이 증가함에 따라 격자상수가 점차 증가함을 알 수 있다. 이것은 β -Sialon의 Z값이 높아짐에 따라 격자상수가 증가한다는 Gauckler 등¹⁷⁾의 연구결과와 잘 일치한다. 또, 각 조성의 소결체에 대하여 출발조성에서 목적한 Z값과 격자상수값으로부터 계산한 Z값을 비교하여 보면, Q1 조성에서는 Z값이 실험오차 범위에서 거의 일치하고 있으나, Q2 조성과 Q3 조성에서는 예상한 Z값보다 낮은 Z값이 계산되어졌다. 이것은 Q2와 Q3 조성에서는 Fig. 6과 7에서 고찰한 바와 같이 Al 성분 중의 일부가 Sialon 격자내로 고용되지 않고 입계에 남아 Y₂O₃와 반응하여 YAG상을 생성시켰기 때문으로 생각된다. 앞으로 입계에 Y₂O₃ 성분이 존재할 경우 Sialon 격자와 입계에서의 Al 성분의 거동에 대해서는 열역학적인 고찰이 더 많이 있어야 할 것으로 생각된다. 그리고, 공정 A와 공정 B에서 목적한 Z값과 격자상수로부터 계산한 Z값을 비교하여 보면, Z값이 증가함에 따라 격자상수 및 격자부피가 증가하는 경향은 일치하나, 목적한 Z값과 관찰된 Z값간의 차이가 공정 B의 경우 공정 A의 경우보다 더욱 큼을 알 수 있다. 이 이유는 YAG 생성에 의한 영향(Z=1.0인 경우) 이외에도 공정 B에는 가수분해 공정 중 비혼합 영역(Dead



(a) Z=0.5



(b) Z=1.0

Fig. 8. Scanning electron micrographs of fracture surface of β -Sialon ceramics hot-pressed at 1750°C for 2 h in a nitrogen atmosphere as a function of Z-value (Process A).

(a) Q1 (b) Q2

Zone)이 형성되었으며, 용기 벽면에 잔류한 물질들 때문에(특히, Z=0.5인 경우) Z값을 조절하기가 공정 A보다 어려웠기 때문으로 생각된다.

3.2.2. 소결체의 미세구조 및 기계적 성질

β -Sialon 소결체(공정 A)의 파단면을 etching하여 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 8에 나타내었다. Q1 조성에서는 etching에 의해 입계의 유리상이 제거된

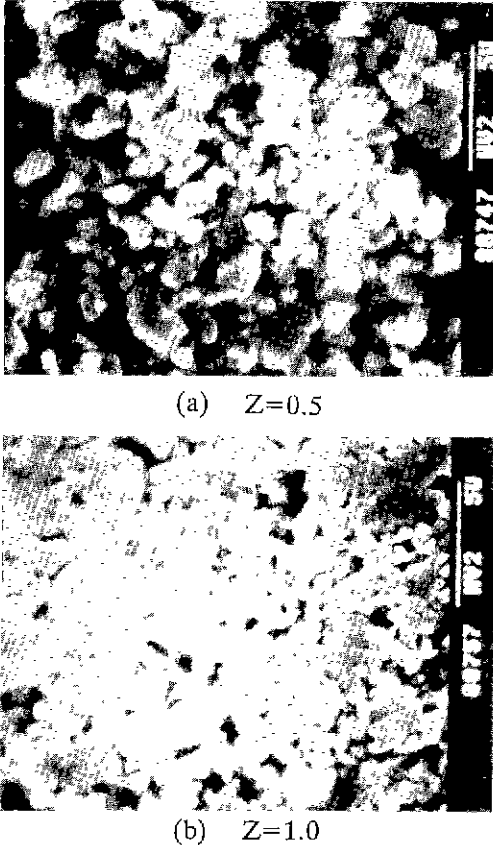


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of β -Sialon ceramics hot-pressed at 1750°C for 2 h in a nitrogen atmosphere as a function of Z-value (Process B).
 (a) Q1 (b) Q2

전형적인 형태인 육각기둥모양의 β -Sialon 결정이 관찰된 반면에 Z=1.0의 조성에서는 육각기둥모양의 β -Sialon 입자를 관찰하기 어려웠다. 이것은 입계에 YAG상의 생성으로 인하여 입계에 존재하는 이차상이 결정상이므로 β -Sialon 입자의 입성장이 억제받아 육각기둥모양으로 입자의 성장이 일어나기 어려웠기 때문으로 생각된다.

Fig. 9에는 공정 B에 의한 소결체의 파단면에 대한 주사현미경 사진을 나타내었는데, 공정 A로 제조한 소결체와 비교하여 β -Sialon 입자의 육각기둥모양으로의 성장이 보다 완전하게 이루어지지 못하였으며 소결체의 치밀화도 부족하다는 것을 알 수 있다.

공정 A와 B로 제조한 각 조성의 β -Sialon 소결체의 밀도 및 기계적 성질을 Table 4에 나타내었다. 공정 A로 제조한 소결체의 밀도는 모든 조성에서 이론밀도(약 3.25~3.27 g/cm³)의 97%에서 98%에 이르는 치밀한 소결체가 제조되었음을 알 수 있다. 일반적으로 Si₃N₄, Al₂O₃, AlN 및 SiO₂를 출발물질로서 사용하여 반응소결시켜 β -Sialon 소결체를 제조하는 경우에 있어서는 Z값이 1 이하의 조성에서는 충분한 치밀화가 일어나기 어렵다고 보고되고 있는데, 본 연구에서는 Z값에 따른 소결성의 영향을 배제하기 위하여 소결조제로서 8 wt%의 Y₂O₃를 첨가하였으므로 Q1과 Q2 조성에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있었던 것으로 생각된다. 반면에 공정 B로 제조한 β -Sialon 소결체의 밀도는 공정 A로 제조한 소결체에 비해 상대적으로 낮은 96%의 상대밀도값을 나타내며 Q1 조성이 Q2 조성보다 더 낮은 값을 나타내었다. 공정 A에서는 TEOS를 가수분해하여 얻은 실리콘 수산화물을 하소하여 제조한 비정질 실리카와 완도납석을 혼합한 반면에 공정 B에서는 TEOS와 완도납석을 혼합한 후에 가수분해시켜 얻은 실리콘 수산화물/완도납석의 혼합 분체를 출발물질로 사용하였으므로, Z값을 조절하기 위한 실리콘의 공급원이 공정 A의 경우는 비정질 실리카이며, 공정 B의 경우는 실리콘 수산화물인 것이 공정 A와 B의 가장 큰 차이점이다. 본 연구에서 공정 A와 B간의 소결밀도의 차이가 나타난 근본적인 이유는 여기에 있는 것으로 생각되며, 이전의 연구에서도 실리콘 수산화물을 직접 질화시켜 제조한 분체에서는 입자가 주로 침상의 형태로 생성되어 aspect 비가 큰 치밀한 소결체를 얻기가 어렵다고 보고된 바 있다²³⁾. 그외에 공정 B에서는 납석과 TEOS를 혼합할 때 TEOS의 양이 증가함에 따라 앞에서 언급한 바와 같이 가수분해공정

Table 4. Mechanical Properties of β -Sialon Ceramics Prepared from Process A and Process B.

Process	Composition	Relative Density (%)	M.O.R. (MPa)	K _{IC} (MN/m ^{3/2})	Hardness (GPa)
A	Q1	98.2	667	6.3	16.0
	Q2	97.9	587	5.7	15.2
	Q3	97.5	601	6.1	13.7
B	Q1	96.0	536	4.9	14.1
	Q2	96.6	496	4.8	12.5
	Q3	97.5	601	6.1	13.7

중에 비혼합 영역이 형성된 것도 소결밀도가 저하된 이유의 하나로 생각된다. 공정 A와 B의 소결체의 기계적 성질을 비교하였을 때 공정 A로 제조한 소결체의 기계적 성질이 공정 B로 제조한 것보다 우수함을 알 수 있는데, 이것은 공정 B에 의해 제조된 소결체의 밀도가 공정 A로 제조한 것보다 낮았고, 앞서의 미세구조 사진에서와 같이 β -Sialon의 입성장이 육각기둥모양으로 제대로 일어나지 못하였으며 불균일하기 때문으로 생각된다. 공정 A에 의해서 제조된 β -Sialon 소결체의 Z값 변화에 따른 기계적 성질의 변화를 검토하면, 꺾임강도는 Z값이 가장 낮은 Q1 조성에서 667 MPa로서 최대의 강도값을 나타내었으며 Z값이 높은 Q2와 Q3 조성에서는 강도값은 감소하였다. 이것은 출발물질로서 Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN 및 SiO_2 를 사용하고 소결제로서 5 wt%의 MgO 를 첨가하여 열간가압소결한 후, Z값 변화에 따른 꺾임강도를 측정하였을 때 Z값이 낮을수록 강도가 높아진다는 Gauckler²¹⁾의 연구결과와 일치하고 있다. 파괴인성값은 전 조성에 걸쳐 5.7~6.3 $\text{MN/m}^{3/2}$ 정도의 값으로 거의 변화가 없었으나, Q1 조성에서 6.3 $\text{MN/m}^{3/2}$ 값으로 가장 높았다. 그리고, 경도의 변화는 Z값이 증가함에 따라 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났으며, Q1 조성에서 역시 가장 높은 값을 나타내었는데 그 값은 16.0 GPa였다.

4. 결 론

TEOS와 완도납석을 출발물질로 하여 탄소열환원 및 동시질화에 의해서 β -Sialon 분말을 합성하고 이것을 다시 1750°C, 30 MPa의 압력으로 120분간 열간 가압소결하여 제조된 β -Sialon 세라믹스에 대하여 기계적 특성에 관하여 연구한 것으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. TEOS를 완도납석에 혼합하는 순서에 관계없이 제조된 소결체의 Z값이 증가함에 따라 격자상수가 점차 증가하여 cell volume이 증가하였다. 출발 Z값이 0.5인 조성에 있어서는 출발 조성과 소결체 조성의 Z값이 거의 일치하였으나 출발 조성의 Z값이 증가함에 따라 Al 성분과 Y_2O_3 의 반응에 의해 YAG상이 생성되어 Z값이 출발 조성보다 소결체의 조성에서 보다 작게 나타났다.

2. 공정 A의 방법으로 제조된 소결체가 공정 B의 방법에 의해서 제조된 소결체에 비하여 더욱 치밀하였으며 기계적 물성값 역시 보다 우수하였다.

3. 공정 A의 방법으로 합성된 분말을 소결한 소결체의 경우, Z값이 낮아질수록 기계적 성질이 증가하여, Z값이 0.5인 경우에 최대의 기계적 물성값을 나타내었으며, 그

때의 꺾임강도, 경도 및 파괴인성값은 각각 667 MPa, 16 GPa, 6.3 $\text{MN/m}^{3/2}$ 였다.

감사의 말

이 논문은 1990년도 연세대학교 학술연구비에 의하여 작성된 것이며 이에 감사드리는 바이다.

REFERENCES

1. H. Abe, "Mechanical Properties of Engineering Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(12), 1594-1596 (1985).
2. J.A. Mangles, "Effect of H_2 - N_2 Nitriding Atmospheres on the Properties of Reaction-Sintered Si_3N_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(7, 8), 354-355 (1975).
3. K. Komeya and H. Inour, "Synthesis of the α -form of Silicon Nitride from Silica," *J. Mat. Sci.*, **10**, 1243-1246 (1975).
4. K. Oda, T. Yoshio and K.O-Oka, "Formation of β - Si_3N_4 Coatings by Chemical Vapor Deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), C-8-C-9 (1983).
5. K.S. Mazidiasni and C.M. Cooke, "Synthesis, Characterization, and Consolidation of Si_3N_4 Obtained from Ammonolysis of SiCl_4 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 628 (1973).
6. S. Umabayashi and K. Kobayashi, "Materials Reaction-Sintered from Volcanic Ash and Al Powders in N_2 ," *Am Ceram Soc., Bull.*, **54**(5), 534-536 (1975).
7. K.H. Jack, "Nitrogen Ceramics," *Trans. J. Brit. Ceram.*, **72**, 376-384 (1973).
8. S. Umabayashi, K. Kishi and K. Kobayashi, "The Strength of Hot-pressed β -Sialon with Z=3 in $\text{Si}_{6-2x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_{8-2x}$," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(10), 615-620 (1982).
9. S. Umabayashi, K. Kishi, E. Tam and K. Kobayashi, "The Strength of Hot-pressed β -Sialon with Z=1 in $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_{8-x}$," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(1), 35-41 (1984).
10. M. Mitomo and Mihashi, "The Preparation of Sialon Powder from Kaolinite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(10), 443-449 (1983).
11. H.L. Lee and H.J. Lee, "Synthesis of β -Sialon from Hadong Pink Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1), 11-18 (1984).
12. H.L. Lee and H.G. Shin, "Synthesis of β -Sialon

- from Wando Pyrophyllite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** (1), 5-10 (1984).
13. H.L. Lee and B.K. Jang, "Mechanical Properties of β -Sialon Prepared from Wando Pyrophyllite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(4), 17-22 (1985).
 14. H.L. Lee, S. Kim and H.J. Lee, "Effect of SiC Dispersion on β -Sialon Prepared from Wando Pyrophyllite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(3), 262-267 (1988).
 15. G.Q. Weaver and J.W. Lucek, "Optimization of Hot-pressed Si_3N_4 - Y_2O_3 Material," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(12), 1131-1134 (1978).
 16. B.D. Cullity, p. 501 in Elements of X-ray Diffraction, 2nd edit. (1978).
 17. L.J. Gauckler, J. Weiss, T.Y. Tien and G. Petzow, "Insolubility of Mg in the System Al-Mg-Si-O-N," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(9, 10), 397-398 (1978).
 18. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7, 8), 371-372 (1976).
 19. F.L. Riley, "Nitridation and Reaction Bonding," p. 265-287 in Nitrogen Ceramics edited by F.L. Riley (1977).
 20. I.K. Naik and T.Y. Tien, "Subsolidus Phase Relations in Part of the System Si, Al, Y/N, O," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(11, 12), 642-643 (1979).
 21. D.A. Bonnell, M. Ruhle and T.Y. Tien, "Redistribution of Aluminum Ions During Processing of Sialon Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(8), 623-627 (1986).
 22. N.K. Kim, "Phase Transformation and High-Temperature Strength of $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ added Silicon Nitride Ceramics," Seoul University, Ph.D. Thesis (1990).
 23. H.J. Lim and H.L. Lee, "Mechanical Properties of β -Sialon Ceramics Prepared from TEOS and Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(5), 637-644 (1989).
 24. L.J. Gauckler, S. Priezel, G. Bodemer and G. Petzow, "Some Properties of $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$," p. 529-538 in Nitrogen Ceramics edited by F.L. Riley (1977).