

알콕사이드로부터 Si-Al-O-N계 분말합성

I. 알콕사이드로부터 Si_3N_4 와 β -Sialon 초미분말 합성

이홍림·유영창

연세대학교 공과대학 요업공학과
(1986년 12월 12일 접수)

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

I. Synthesis of Si_3N_4 and β -Sialon Ultrafine Powders from Alkoxides

Hong-Lim Lee and Young-Chang Yoo

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received December 12, 1986)

요 약

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 및 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 알콕사이드를 가수분해하여 SiO_2 및 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 계의 물질을 얻고 이것을 carbon black과 N_2 의 의해서 동시 환원질화시킴으로써 고순도의 Si-Al-O-N계 물질인 Si_3N_4 및 β -Sialon의 초미분말을 합성하기 위한 연구를 수행하였다.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$ 계에 있어서 가수분해 속도는 반응속도와 pH값이 증가함에 따라 증가하였으며, 얻어진 분말을 1350°C 에서 5시간동안 carbon black과 질소가스에 의해서 반응시켰을 때 순수한 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 가 얻어졌다.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$ 계에 있어서는 Si/Al 비가 감소함에 따라 질량감소가 커졌다. 여기서 얻어지는 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 계 분말을 1350°C 에서 환원질화반응 시켰을 경우 Si/Al 비가 2일 때에는 단일상의 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$, AlN, X-phase 등이 미량 존재하였다.

이와같이 합성된 Si_3N_4 및 Sialon 분말의 입자지름은 각각 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 와 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 로서 비교적 균일하였다.

ABSTRACT

Synthesis of high purity ultrafine Si_3N_4 and β -Sialon powders was investigated via the simultaneous reduction and nitriding of amorphous SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system prepared by hydrolysis of alkoxides, using carbonblack as a reducing agent.

In $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$ system, hydrolysis rate increased with increasing reaction temperature and pH. Pure $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ was formed at 1350°C for 5 hrs in N_2 atmosphere.

In $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$ system, weight loss increased as Si/Al ratio decreased. Single phase β -Sialon consisted of Si/Al = 2 was formed at 1350°C in N_2 and minor phases of $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$, AlN, and X-phase were existed besides the Sialon phase at other Si/Al ratios.

The Si_3N_4 and Sialon powders synthesized from alkoxides consisted of uniform find particles of $0.05 - 0.2 \mu\text{m}$, $0.1 - 0.3 \mu\text{m}$ in diameter, respectively.

1. 서론

세라믹 엔진 재료 및 고온구조용 재료로서 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있는 Si-Al-O-N계 물질(Si_3N_4 및 β -Sialon)은 고온 강도와 경도, 열충격 저항성, 산화 저항성, 화학적 안정성, 마모 저항성 등이 우수한 재료이며 일본과 미국 등 선진 각국에서는 이미 세라믹 엔진을 실용화시키기 위한 많은 진전이 이루어져 왔다. 그러나 보다 우수한 고온 물성을 갖는 재료를 개발하기 위해서는 원료 분말 제조 및 공정에서 비롯되는 불순물 및 입자제어의 문제점을 개선할 필요가 있으며 이는 Si_3N_4 및 β -Sialon의 소결체에 있어서 불순물이 포함되거나 입자 크기가 클 경우 고온 강도와 밀도가 저하되기 때문이다.

고순도의 미세한 입자 분말을 얻기 위해서는 습식화학법에 의한 분말 제조법이 효과적이며 특히, sol-gel 법은 비표면적, 높은 화학적 균질성, 입자 크기의 좁은 분포와 작은 입자 크기 등으로 인해 소결함으로써 매우 높은 밀도를 얻어낼 수 있고 치밀화 온도를 낮출 수 있는 것은 물론 고순도이므로 전자재료, 광학재료, 기계적 구조 재료, 코팅 등 여러 분야에 널리 응용되고 있다. 최근에 Zhang과 Cannon¹⁾은 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 로부터 질화규소분말을 합성하였고 Szweda²⁾ 등은 fumed silica로부터 sol-gel 법을 이용, 분무건조하여 미세하고 균일한 입자의 질화규소를 합성하였다. 또한 Hoch와 Nair³⁾는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 SiO_2 gel을 암모니아 가스로 환원질화시켜 Sialon을 합성하였으며 알콕사이드를 이용한 방법도⁴⁻⁶⁾ 연구되고 있다.

본 실험에서는 알콕사이드를 가수분해하여 합성한 비정질 SiO_2 및 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 공침물을 환원·질화반응시켜 고순도의 미세한 Si-Al-O-N계(Si_3N_4 및 β -Sialon) 분말을 합성하고 합성시 pH, 반응온도에 따른 가수분해 반응물의 변화, 그리고 탄소혼합비, 질화반응온도, 분위기에 따른 질화 생성물의 변화 및 α/β 비의 변화, 입자의 크기 등을 연구관찰하였다.

2. 실험

2.1 알콕사이드의 가수분해

고순도의 미세한 SiO_2 를 얻기 위하여 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Tetra Ethyl Ortho Silicate; TEOS)와 에탄올을 먼저 1:1(부피비)로 혼합한 후 교반기를 사용하여 30분간

교반하고 TEOS의 30몰리에 해당하는 증류수를 분당 10 ml의 적하속도로 첨가하여 충분히 가수분해가 진행되도록 하였으며 이때 암모니아수를 사용하여 pH를 조절하였다.

또한, 반응온도는 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 범위로 변화시켰으며 4시간 동안 반응물은 계속 교반해 주었고 24시간 실온에서 유지시킨 후 110°C 에서 14시간 건조하였다. 이 겔을 알루미늄 유발을 사용하여 분말상태로 분쇄한 다음 600°C 에서 1시간동안 하소하여 비정질인 SiO_2 를 합성하였다.

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 분말의 경우에는 먼저 고상인 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (Aluminum Iso-Propoxide)를 벤젠에 완전히 용해시킨 다음 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 혼합하여 80°C 에서 4시간 동안 격렬히 교반해주어 precomplexing⁷⁾을 시켜 준다. 가수분해시 암모니아수를 사용하여 pH가 11이 되도록 조절하였고 반응온도는 50°C 로 고정시켰으며 이후 실험은 위와 동일하다.

2.2 시편제조

하소한 비정질 SiO_2 를 환원제로서 carbon black을 각각 여러가지 몰비(C/SiO₂ mole 비)가 되도록 에탄올 유기용매를 사용하여 10시간, $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계의 경우에는 24시간 알루미늄 ball-milling하여 혼합한 후 건조하였다. 건조중 침전에 따른 불균일혼합을 줄이기 위해 알루미늄 유발에서 30분 동안 혼합하였고 이렇게 혼합한 분말시료를 hardened steel mold로 유압식 press를 사용하여 $200 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ 의 성형압으로 지름 14.1mm, 두께 3~4 mm의 pellet 상으로 만든 것을 24시간 동안 데시케이터에서 건조하여 시편으로 사용하였다.

2.3 질화반응장치 및 과정

본 실험에서는 siliconit 발열체를 사용하는 관상 전기로에서 합성하였고 반응온도는 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 로 유지시켰으며 온도조절은 S. C. R. 방식에 의하여 Pt-Pt. Rh 13% 열전대를 사용하였다.

성형된 시편은 mullite boat에 실어 전기로 중앙에 위치한 mullite tube 내의 열전대 바로 밑부분에 위치시켰다. 전기로 속으로 유입되는 N_2 및 N_2-H_2 혼합기체(80:20의 비)는 최적 조건시에 $4 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 유속으로 일정하게 흘러보냈다. 전기로의 승온속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였고 반응시간은 1시간에서 10시간까지 반응시키고 상온까지 자연 서냉시켰다. 이렇게 하여 얻은 반

응 생성물은 공기중 700 °C에서 5 시간동안 하소하여 잔류탄소 성분을 제거하였다.

2.4 반응 생성물의 분석 및 관찰

반응 생성물은 분말상태로 X-선 회절 분석장치(처리조건 : Ni-filtered Cu-Kα radiation, 30 kv, 10mA)를 사용하여 분석하였으며 이때 α-Si₃N₄와 β-Si₂N₄의 정량분석은 Gazzara²⁷⁾의 방법을 이용하였고 또한, 내부 표준물질로 NaCl 10wt %를 사용하고 고순도의 β-SiC, β-Si₃N₄, α-Si₃N₄ 등을 이용하여 β-SiC(111), β-Si₂N₄(210), α-Si₃N₄(210), SiO₂(100)등의 회절선에 대한 비교치로 반응생성물의 정량분석을 행하였다. 그 외에도 DTA/TG, EDAX, TEM을 이용하여 분석 및 연구관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH와 반응온도에 따른 가수분해 반응율 영향
Si(OC₂H₅)₄-H₂O-C₂H₅OH-NH₄OH계에서 가수분해 반응후의 산화물 전환율²⁸⁾은 다음과 같은 식에 의해 구하였다.

Oxide conversion

$$= \frac{\text{net dry weight (1-fraction weight loss)}}{\text{calculated oxide content of TEOS}}$$

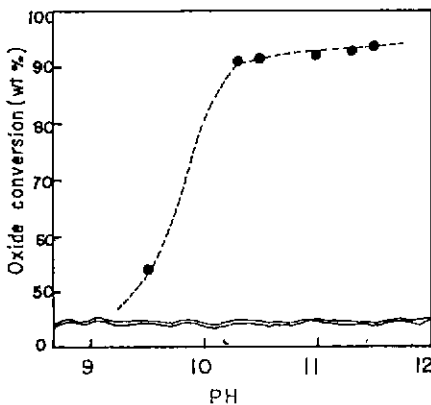


Fig. 1. Effect of pH on oxide conversion rate(Si(OC₂H₅)₄-H₂O-C₂H₅OH-NH₄OH system).

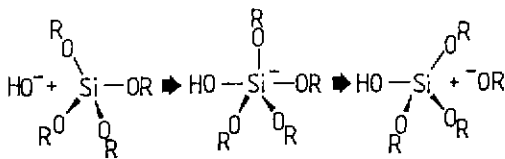


Fig. 2. Base catalyzed hydrolysis by nucleophilic reaction mechanism (R=H, Et or Si(OR)₃).

Fig. 1의 결과와 같이 pH가 높을수록 즉 촉매량이 증가할수록 가수분해 반응이 더 잘 이루어진다는 것을 알 수 있다. 염기성 용액에서의 가수분해 반응 기구²⁸⁾를 살펴보면 다음과 같다.

즉, Fig. 2에서처럼 먼저 유전하를 띠는 hydroxide이온이 양전하를 띠는 silicon을 공격하고 이어서 ethoxide이온과 분과의 반응에 의해 연속적인 빠른 단계로 hydroxide이온이 재생되어진다. 이러한 반응을 구핵반응(nucleophilic reaction)이라고 하며 구핵반응은 Si 주위의 전자 밀도와 입체적 효과에 민감하여 Si를 둘러싼 bulk한 alkoxy group이 적을수록 hydroxide 이온에 의해 더욱 공격당한다. pH가 낮을수록 가수분해 반응율이 떨어지는 것은 silanol이 산성을 띠므로 염기를 중성화시키는 경향을 갖기 때문이며 이로 인해 silica 농도가 base 존재량에 비해 클 경우 시간에 따라 느리게 반응이 진행된다. 따라서, 불완전하게 가수분해된 단량체(monomer) 사이에 응축이 발생하면 잔류 alkoxy group의 가수분해가 중지된다. 염기성 촉매하에서는 pH가 높을수록 depolymerization율이 증가하여 ripening과 neck growth가 발생하게 되며 fluctuation이 증가하며 compaction이 감소하게 된다.

Fig. 3은 반응온도를 30~80 °C로 변화시킴에 따른 산화물 전환율 즉, 가수분해 반응율을 살펴본 것이다. 일반적으로 반응속도가 높을수록 반응을 가속화시키며 본 실험에서도 온도상승과 함께 가수분해 반응율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2 온도에 따른 가수분해 생성물의 변화

Si(OC₂H₅)₄를 가수분해하여 합성한 겔을 시차열 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 90 °C 부근에서 큰

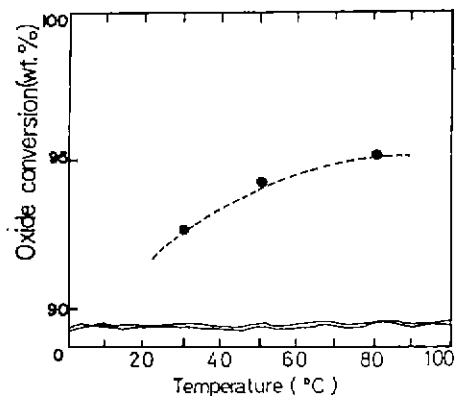


Fig. 3. Effect of reaction temperature on hydrolysis rate (Si(OC₂H₅)₄-H₂O-C₂H₅OH-NH₄OH system).

흡열 peak 가 나타나는 것은 부착수와 에탄올의 증발에 기인한 것으로 생각되며 310°C 부근의 발열 peak 는 alkoxy 유기물과 radical 등의 휘발성 물질의 연소로 인한 것으로 생각되어진다. 600°C 이상의 온도에서도 X 선 회절 분석결과에 의하면 비정질임을 알 수 있다.

또한, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 를 혼합하여 가수 분해한 겔을 시차열 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 90°C 부근의 큰 흡열 peak 는 부착수의 증발에 기인한 것이며 380°C 부근의 흡열 peak 는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해에 따른 것이며 420°C 의 발열 peak 는 유기물의 연소에 따른 것이며 980°C 부근의 예리한 발열 peak 는 Si-Al spinel 상의 결정화¹¹⁾에 기인한 것으로 생각되어진다.

Fig. 6는 Si/Al 비에 따라 합성한 분말을 건조한 후 1200°C 까지 승온시켜 중량감소변화를 살펴본 것이다. Al의 함량이 많아짐에 따라 중량감소가 증가하였으며 이것은 순수한 Al_2O_3 의 경우 중량감소로부터 화학식을 유추해 볼 때 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 해당하고 SiO_2 의 경우에는 $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 이기 때문인 것으로 생각되며 Al_2O_3 만을 합성하여 건조한 후 X-선 회절 분석결

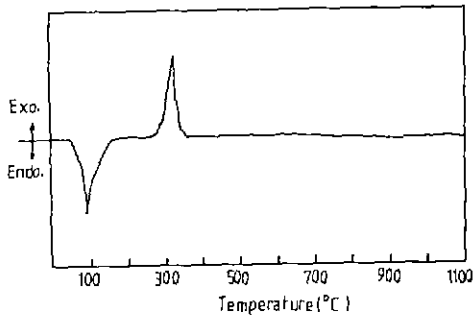


Fig. 4. DTA curve: SiO_2 powder prepared from TEOS.

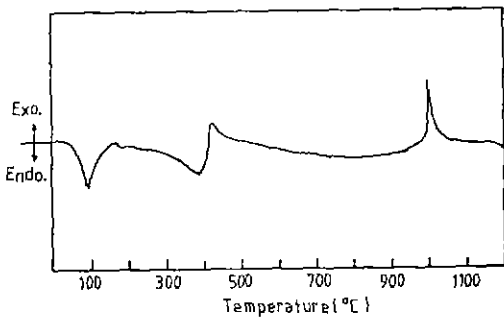


Fig. 5. DTA curve for $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder prepared from alkoxides.

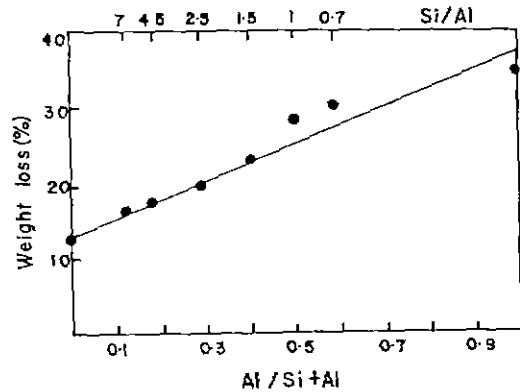


Fig. 6. Variation of weight loss with Si/Al ratios (after heating at 10°C/min to 1200°C).

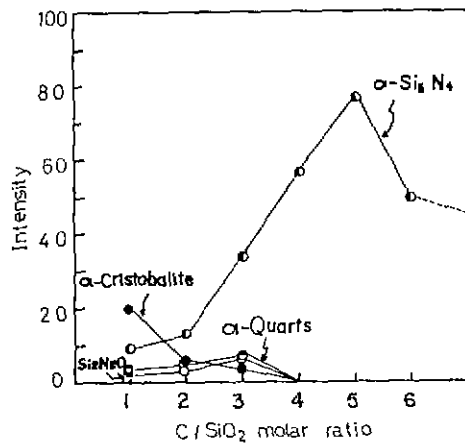


Fig. 7. Effect of C/ SiO_2 (molar ratio) on the composition of reaction products at 1350°C for 5 hrs in N_2 .

과 bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)가 대부분임을 확인할 수 있었다.

3.3 탄소몰비와 질소유량에 따른 질화반응

SiO_2 와 C의 몰비에 따라 섞은 혼합물을 N_2 분위기에서 1350°C로 5시간 질화시켜 얻은 반응 생성물의 X-선 회절 분석결과를 상대적 X-선 강도에 따라서 Fig. 7에 나타내었다. 탄소의 함량비가 많아짐에 따라 미반응물인 α-cristobalite, α-quartz와 중간 생성물인 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ 의 강도는 감소하고 α- Si_3N_4 의 강도는 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 탄소 5몰비 이상에서 강도가 감소하는 것은 과잉으로 잔류하는 비정질인 carbon black이 미치는 영향으로 생각된다.

Fig. 8은 1350°C에서 5시간동안 질화반응에 있어서 N₂ 가스 유속에 따른 질화생성물의 X-선 회절 결과를 상대적인 X-선 강도에 따라 나타낸 것이다. 질소가스 유속이 작을 경우에는 미반응물과 반응생성물의 존재량이 많았으며 4 cm³/sec의 유속일 경우가 최적인 것으로 나타났다. 질소유량이 과다할 경우에는 저온인 다량의 질소가스가 유입되어 반응로 내의 온도가 불균일해지며 반응온도가 낮아지기 때문에 생성물이 저하된다고 생각된다.

3.4 환원제와 분위기에 따른 반응생성물

환원제로서 carbon black과 graphite를 각각 SiO₂에 대하여 5몰비로 혼합하여 반응온도에 따른 반응생성물을 X-선 회절 분석결과로 나타낸 것이 Fig. 9와 Fig. 10이며 이때 각 온도에서의 유지시간은 5시간으로 고정하였고 질소분위기만을 사용하였다.

환원제로 carbon black을 사용한 경우는 1250°C와 1300°C에서 중간생성물인 SiC와 Si₂N₂O의 흔적을 발견할 수 있으며 1350°C에서는 거의 순수한 단일상의 α상이 합성되었다. 그러나, graphite를 사용했을 때는 1200°C 부근에서 이미 SiC가 생성되기 시작하며 중간생성물로서가 아니고 주된 반응생성물로 존재하게 되며 1350°C에서는 α-Si₂N₄와 β-SiC가 공존하게 되는 것을 알 수 있다.

Table 1은 1350°C에서 C/SiO₂를 5몰비로 고정하였을 때 N₂, N₂-H₂, H₂, Ar 분위기에 따른 반응생성물의 변화와 환원제인 carbon black과 graphite의 영향을 나타내었다. 5시간 반응시간에 따라 거의 순수한 단일상의 α-Si₂N₄가 생성되었으나 장시간 반응할

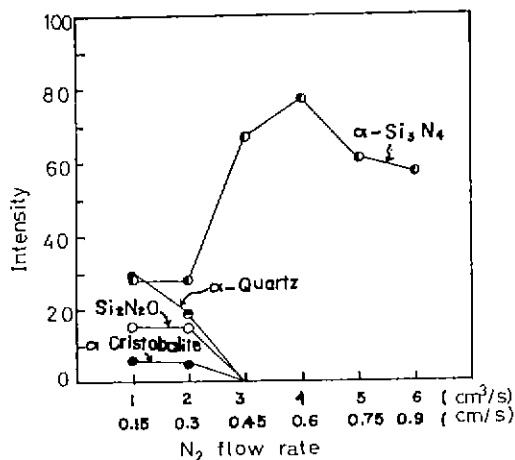


Fig. 8. Effect of N₂ flow rate on composition of reaction product obtained at 1350°C for 5hrs.

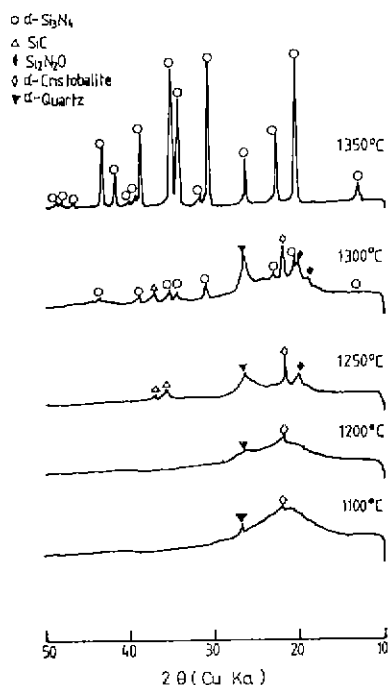


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the specimens (carbon black/SiO₂ = 5molar ratio) reacted at each temperature for 5hrs in N₂.

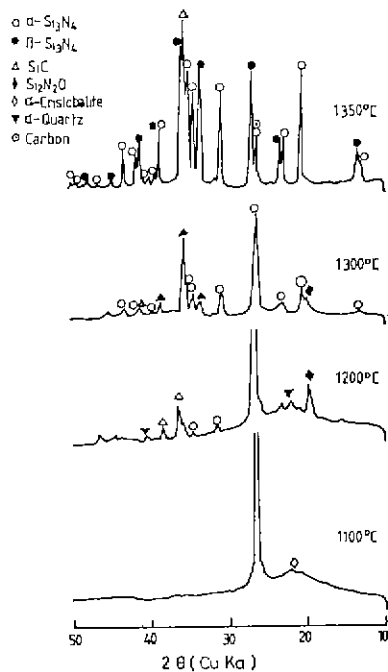


Fig. 10. X-ray diffraction patterns for the specimens (graphite/SiO₂ = 5 molar ratio) reacted at each temperature for 5hrs in N₂.

Table 1. Reaction Products at 1350°C (C/SiO₂ = 5molar ratio).

Sample	Atmosphere	Flow rate (cm ³ /sec)	Time (h)	Reduction agent	Crystalline phases (%)			
					α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	SiC	SiO ₂
A	N ₂	4	5	C · B	100	-	-	-
B	N ₂	4	10	C · B	70	30	-	-
C	N ₂	4	5	G	30	40	30	-
D	N ₂ -H ₂ (80:20)	4	5	C · B	55	25	20	-
E	N ₂ -H ₂ (80:20)	4	5	G	20	40	40	-
F	H ₂	2	5	C · B	-	-	40	60
G	H ₂	2	5	G	-	-	100	-
H	Ar	2	5	C · B	-	-	95	5
I	Ar	2	5	G	-	-	100	-
J*	N ₂	4	5	C · B	60	30	10	-

* Fe 3 wt % added. C · B = Carbon black, G = Graphite

에 따라 β 상 생성율이 증가하였으며 Greskovich¹³⁾ 는 액상이 없어도 1300°C 이상에서 α 상이 β 상으로 직접 전이될 수 있다고 하였다.

Jack¹²⁾ 은 80N₂-20H₂ 혼합기체 분위기를 사용하여 β 상분율을 상당히 증가시켰으며 Riley¹³⁾ 등은 silicon 의 질화시 H₂ 는 질화속도를 촉진시킬 뿐 아니라 α 상보다는 β 상의 형성에 훨씬 더 기여한다고 보고했으며 Mangels¹⁴⁾ 는 N₂-H₂ 혼합기체를 사용하면 더욱 미세하고 균일하며 강도를 증진시킬 수 있다고 하였다.

본 실험결과에서도 혼합기체를 사용함에 따라 β 상 분율이 증가하였으며 H₂ 와 Ar 분위기에서는 SiC가 형성됨을 확인할 수 있었다. 특히, Fe를 3wt% 첨가한 경우 Si-Fe 액상형성에 기인한 β 상 생성분율이 증가함을 확인할 수 있었으며 이것을 Fig. 11 과 Fig. 12 의 열역학적 도표를 통해서 살펴보면 silicon 을 질화할 때보다 Fe를 첨가한 경우가 β 상 형성영역이 훨씬 확장되는 것을 알 수 있으며 따라서 β 상 형성가능성이 더욱 커지는 것을 확인할 수 있다.

3.5. Si / Al 비에 따른 질화반응

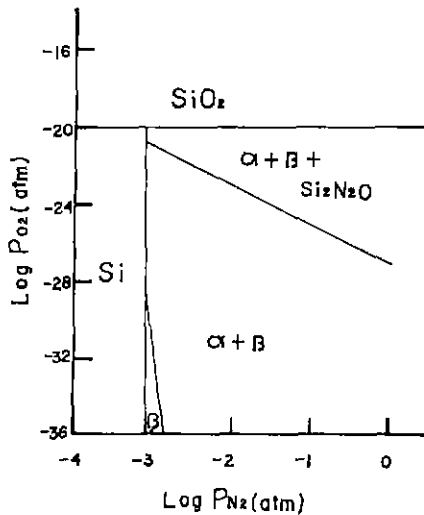


Fig. 11. Thermochemical diagram for silicon nitrided at 1350°C.

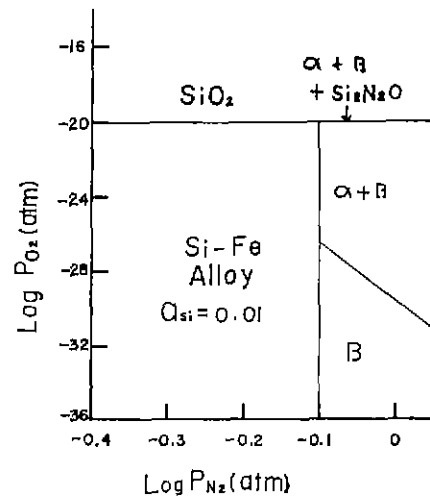


Fig. 12. Thermochemical diagram for Si-Fe alloy nitrided at 1350°C.

Si/Al 비가 다른 가수분해 반응물을 1350°C에서 10 시간 질화반응시킨 결과를 Table 2에 나타내었다.

Si/Al 비는 EDAX를 통하여 결정하였으며 z값은 Sialon의 일반식인 $Si_{6-2z}Al_zO_2N_{1-z}$ 에 Si/Al 비를 대입하여 구한 것이다. $z = 0.5 \sim 1$ 의 경우 $\alpha-Si_3N_4$ 와 X-phase 등이 존재하였으며 Al 량이 증가함에 따라 $\alpha-Si_3N_4$ 는 감소하고 AlN이 증가하였다. $z=2.2$ 의 경우 β -Sialon 단일상을 얻을 수 있었으며 그이상 Al이 증가하면 다시 2차상으로 AlN과 mullite 등이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

또한, β -Sialon 단일상을 얻을 수 있는 z값이 2.2

Table 2. Reaction Products at 1350°C for 10hrs in N₂.

Sample	Si/Al ratio	Z	Crystalline Phases
S-1	14.67	0.4	$\alpha + \beta' + X$
S-2	5.48	0.9	$\beta' + \alpha + X$
S-3	4.41	1.1	$\beta' + \alpha + A$
S-4	2.45	1.7	$\beta' + A$
S-5	1.65	2.2	β'
S-6	1.01	3.0	$\beta' + A$
S-7	0.7	3.5	$\beta' + A + M + X$

$\beta' = \beta$ -Sialon, $\alpha = \alpha-Si_3N_4$, A = AlN, X = Y-phase, M = mullite

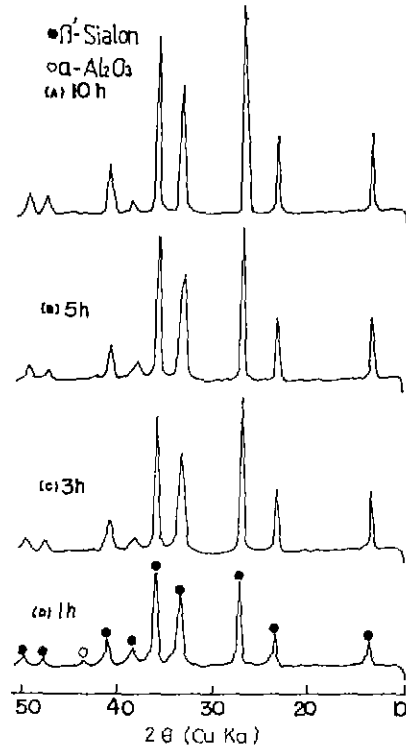
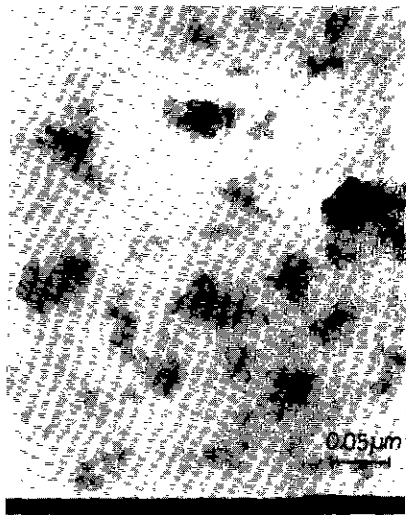
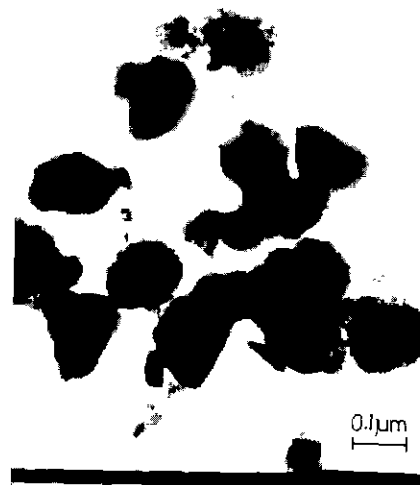


Fig. 13. X-ray diffraction patterns for the sample (S-5) reacted at 1350°C in N₂ with 5molar ratio of C/SiO₂.



(a)



(b)

Fig. 14. TEM photographs of prepared powders.

(a) SiO₂ (calcined at 600°C for 1hr), (b) Si₃N₄ (synthesized at 1350°C for 5hrs)

에 해당하는 시편을 1350°C에서 질화반응시켜 유지시간에 따른 X-선 회절결과를 Fig.13에 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 α -Al₂O₃가 고용되어 단일상의 β -Sialon이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 반응초기에도 이미 거의 단일상의 β -Sialon이 형성되는 것으로 보아 alkoxide 법에 의한 것이 매우 반응성이 좋다는 것을 알 수 있다.

3.6. 합성된 분말의 미세구조 관찰

Fig. 14는 실리콘 알콕사이드를 가수분해한 후 600°C에서 1시간 하소한 비정질 SiO₂와 1350°C에서 5시간 질화반응시켜 합성한 α -Si₃N₄의 입자크기 및 형태를 TEM사진으로 관찰한 것이다. 600°C에서 1시간 하소할 경우 0.01 μ m 정도의 미세하고 균일하며 구형의 입자임을 알 수 있으며 이 분말을 이용하여 합성한 α -Si₃N₄는 0.05~0.2 μ m 범위내의 미세하고 균일한 입자임을 알 수 있다.

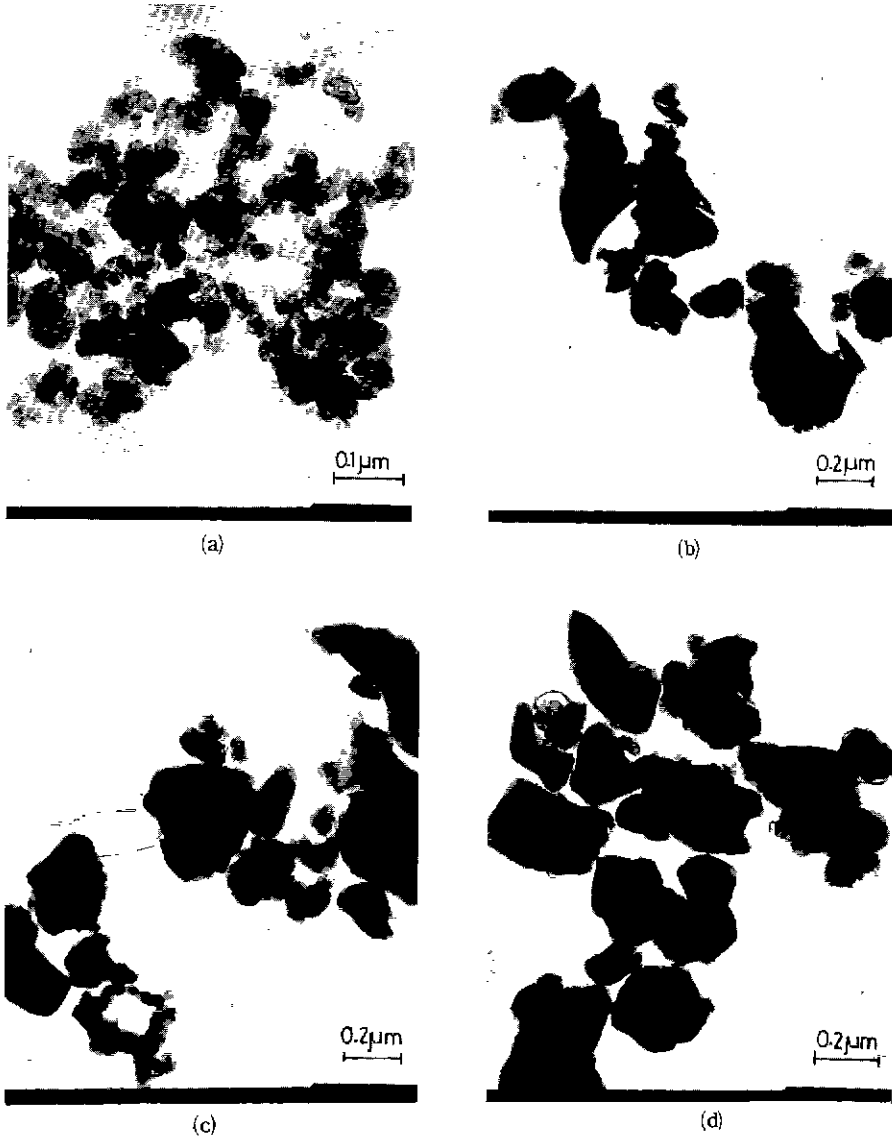


Fig. 15. TEM photographs of synthesized powders.
 (a) SiO₂-Al₂O₃ (calcined at 600°C for 1hr), (b) β -Sialon ($z = 0.5$)
 (c) β -Sialon ($z = 1.0$), (d) β -Sialon ($z = 2.0$)

Fig. 15는 SiO_2 - Al_2O_3 계 공침물을 600°C 에서 1시간 하소한 것과 1350°C 에서 합성한 α 값에 따른 β -Sialon 분말을 TEM으로 관찰한 것이다. 600°C 에서 1시간 하소한 분말은 $0.02 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 의 미세한 입자임을 관찰할 수 있으며 합성한 Sialon 분말의 경우에 Al 함량이 증가함에 따라 입자크기가 약간 증가하고 모두 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 미세하고 균일한 입자임을 알 수 있다.

4. 결 론

알콕사이드로부터 탄소(carbon black) 분말을 사용하여 1350°C , N_2 분위기 하에서 환원동시 질화반응을 하여 α - Si_3N_4 와 β -Sialon을 합성하였다.

1) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -Al(OC_2H_5)₃를 가수분해한 비정질 SiO_2 및 SiO_2 - Al_2O_3 계 공침물을 600°C 에서 1시간 하소하여 각각 $0.01 \mu\text{m}$, $0.02 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 의 고순도의 미세하고 균일한 입자를 합성하였다.

2) 가수분해 반응은 반응온도와 pH가 높을수록 잘 되었으며 SiO_2 - Al_2O_3 계의 경우 Al 함량이 증가함에 따라 중량감소가 증가하였다.

3) α - Si_3N_4 합성시 환원제로 carbon black을 사용하고 C: $\text{SiO}_2 = 5:1$ (molar ratio), 질소유속은 $0.6 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 일때가 최적이었고 중간생성물로 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC가 존재하였으며 또한, 환원제로서 graphite를 사용하고 N_2 - H_2 혼합기체 분위기를 사용하면 β - Si_3N_4 와 SiC 생성율이 증가하였다.

4) β -Sialon 합성시 Si/Al 비가 2인 경우에 단일상을 얻었고 Al 함량이 증가함에 따라 α - Si_3N_4 상은 감소하였고 AlN상이 증가하였다.

5) 이와같이 알콕사이드를 이용하여 1350°C 에서 합성한 α - Si_3N_4 와 β -Sialon은 각각 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$, $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 고순도의 미세하고 균일한 입자임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 1986년도 한국과학기술연구원 목적기초 연구비에 의해서 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

References

1. S. Zhang and W. R. Cannon, "Preparation of Silicon Nitride from Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (10) 691-695 (1984).
2. A. Szweda, A. Hendry and K. H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica by

Sol-Gel Processing," p. 107 in Special Ceramics, Vol. 7. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England, 1981.

3. 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).
4. M. Mitomo, T. Shiogai, H. Yoshimatsu and Y. Kitami, "Preparation of Sialon Powder from Alkoxides," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (7) 364-369 (1985).
5. K. Kishi, S. Umabayashi, 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)
6. 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).
7. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (9) 777-780 (1977).
8. L. C. Klein and G. J. Garvey, "Effect of Water on Acid and Base Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS)," p. 33 in Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 32, "Better Ceramics Through Chemistry", Edited by C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, Elsevier Science Publishing Co., Inc. New York, (1984).
9. R. Aelion, A. Loebel and F. Erich, "Hydrolysis of Ethyl Silicate," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705 (1950).
10. A. K. Chakraborty, "Formation of Silicon-Aluminum Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (3-4) 120-124 (1979).
11. C. Greskovich and S. Prochazka, "Observation on the $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (9-10) 471-472 (1977).
12. A. Hendry and K. H. Jack, "The Preparation of Silicon Nitride from Silica," p. 199

- in Special Ceramics, Vol. 6. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, England, 1981.
13. D. Campos - Loriz and F. L. Reley, "The Effect of Hydrogen on the Nitridation of Silicon," *J. Mat. Sci.*, **14** (4) 1007-1008 (1979).
14. J. A. Mangels, "Effect of Rate - Controlled Nitriding and Nitriding Atmospheres on the Formation of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (6) 613-617 (1981).