



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083041
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/597 (2006.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/597 (2013.01)
C04B 35/62655 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0174253
(22) 출원일자 2018년12월31일
심사청구일자 2018년12월31일

(71) 출원인
(주)단단
대전광역시 유성구 테크노11로 50 (탑립동)
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물
세라믹소재종합지원센터)
(72) 발명자
이성민
서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 8동 902호 (명
일동, 우성아파트)
김성원
서울특별시 강동구 고덕로 210, 505동 1307호 (명
일동, 삼익그린)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 수

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이터븀과 이트륨이 공도핑된 사이알론 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이터븀과 이트륨이 공도핑된 사이알론 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서, 상기 사이알론 소결체에는 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물이 공도핑되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공도핑된 사이알론을 제공한다.

이상과 같은 본 발명에 따르면, Yb^{3+} 이온이 Yb^{2+} 이온으로 전환되는 수준을 감소시키기 위하여, Y_2O_3 를 두 번째 소결 보조제로 추가로 도입함으로써, 소결체의 색상의 안정성을 높이고 파괴인성 등 기계적 물성의 열화를 방지하는 효과를 기대할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C04B 35/645 (2013.01)
 C04B 2235/3217 (2013.01)
 C04B 2235/3224 (2013.01)
 C04B 2235/3225 (2013.01)
 C04B 2235/3865 (2013.01)
 C04B 2235/3873 (2013.01)

(72) 발명자

최재형

경기도 이천시 신둔면 경충대로3234번길 65, 102동
 106호 (수광리, 엘리시움아파트)

이강호

대전광역시 유성구 죽동로 321, 103동 903호 (죽동, 금성백조예미지)

엄정혜

대전광역시 유성구 유성대로 1741, 111동 1106호
 (전민동, 세종아파트)

박재현

대전광역시 서구 월평동로 83, 104동 1003호 (월평동, 다모아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10067065
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	밀성장동력사업(기술개발)
연구과제명	항공·에너지 플랜트 고경도 내열합금 가공용 코팅초경/cBN/세라믹스 공구 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국야금
연구기간	2016.06.01 ~ 2020.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서,

상기 사이알론 소결체에는 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물이 공동핑되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 사이알론은 $Me_xSi_{12(a+b)}Al_{a+b}O_bN_{16-b}$ ($x=a/v$, v 는 양이온 하전; Me^{v+})의 식으로 표현되며, 여기서, Me 는 이터븀과 이트륨인 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이터븀 화합물 및 이트륨 화합물은 각각 Yb_2O_3 , Y_2O_3 인 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 사이알론은, 질화규소에서 $(m+n)$ 의 (Si-N)결합이 질화알루미늄에서 m 의 (Al-N)결합과 산화알루미늄에서 n 의 (Al-O) 결합으로 치환되는 것으로 정의되며,

상기 m , n 은 각각 (S-N)결합을 대체하는 (Al-N)결합과 (Al-O)결합의 수이고,

$m=0$ 인 경우를 완전한 β -사이알론 영역으로, $m=1$ 인 경우를 완전한 α -사이알론의 영역으로 하였을 때, 상기 사이알론은 m 은 0 초과 0.4의 값을 가지는 범위에서 β -사이알론이 더 많은 상태에서의 α -사이알론과 β -사이알론이 혼재된 것임을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 사이알론이 전량 이터븀 또는 이터븀 화합물로 도핑된 경우를 $m_{Yb}=0.4$ 로 표시하고, 전량 이트륨 또는 이트륨 화합물로 도핑된 경우를 $m_Y=0.4$ 로 표시하였을 때,

$n=0.5$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 3 : 1 ~ 1 : 3이고,

$n=1.0$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 1 : 3 ~ 0 : 4(각각 0과 4는 제외)인 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 사이알론은 절삭공구로 응용되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론.

청구항 7

사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서,

Si₃N₄, AlN, Al₂O₃, 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물을 출발원료로 선정하는 단계;

상기 출발원료를 혼합하고 분무 건조하는 단계;

상기 분무 건조된 출발원료를 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 성형체를 1800~1900℃의 온도로 질소분위기에서 가스압소결하는 단계;

를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 이터븀 화합물은 Yb₂O₃이고, 이트륨 화합물은 Y₂O₃인 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 사이알론은, 질화규소에서 (m+n)의 (Si-N)결합이 질화알루미늄에서 m의 (Al-N)결합과 산화알루미늄에서 n의 (Al-O) 결합으로 치환되는 것으로 정의되며,

상기 m, n은 각각 (S-N)결합을 대체하는 (Al-N)결합과 (Al-O)결합의 수이고,

m=0인 경우를 완전한 β-사이알론 영역으로, m=1인 경우를 완전한 α-사이알론의 영역으로 하였을 때, 상기 사이알론은 m은 0 초과 0.4의 값을 가지는 범위에서 β-사이알론이 더 많은 상태에서의 α-사이알론과 β-사이알론이 혼재된 것임을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 사이알론이 전량 이터븀 또는 이터븀 화합물로 도핑된 경우를 m_{Yb}=0.4로 표시하고, 전량 이트륨 또는 이트륨 화합물로 도핑된 경우를 m_Y=0.4로 표시하였을 때,

n=0.5의 경우에는 m_{Yb} : m_Y의 범위는 3 : 1 ~ 1 : 3이고,

n=1.0의 경우에는 m_{Yb} : m_Y의 범위는 1 : 3 ~ 0 : 4(각각 0과 4는 제외)인 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 가스압소결은 80 ~ 100분간 9 ~ 11bar의 압력으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서, 상기 사이알론 소결체에는 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물이 공동핑되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론을 제공한다.

배경 기술

- [0003] Si₃N₄ 기반 SiAlON(사이알론) 세라믹은 발전 또는 항공을 위한 가스 터빈의 슈퍼합금 부품을 가공하는 세라믹 절삭 공구로 널리 사용되고 있다. 사이알론 세라믹스는 Si₃N₄와 AlN과 같은 질화물, Al₂O₃와 같은 산화물 및 소결 보조제로서 희토류 산화물을 이용하여 제조된다. 이와 같이 제조된 미분말의 사이알론은 고온의 질소 분위기에서 액상 소결되어 밀도를 높일 수 있다.
- [0004] 이와 같이 소결 보조제는 고온에서 액상 소결을 촉진 함으로써 밀도를 높이는 역할을 함과 동시에 결정상 형성과 기계적 특성에도 영향을 미친다. 소결 보조제는 신장된(elongated) β-사이알론의 그레인 성장에도 영향을 미치며, 이는 소결체의 파괴인성을 향상시킬 수 있다.
- [0005] 사이알론을 이용하여 세라믹 절단 공구를 제작할 때, Yb₂O₃가 소결 보조제로 사용된다. 단, 소결 공정에서 Yb₂O₃는 Yb³⁺에서 Yb²⁺로 전환되는데, 이러한 현상은 Yb³⁺와 Yb²⁺ 이온의 방출 스펙트럼을 사용하면 확인될 수 있다.
- [0006] 이와 같이, Yb₂O₃가 Yb³⁺에서 Yb²⁺로 전환되는 것은 소결 시 흑연로를 사용함에 따라서 고온에서 흑연로 내부의 산소 부분압력이 낮아지기 때문인 것으로 보인다. Yb₂O₃에서 Yb²⁺로의 환원은 파괴인성과 같은 소결체의 기계적 물성을 약화시키게 된다.
- [0007] 한편, 1990년대부터 2010년대까지, 사이알론에 관한 연구는 소결 보조제의 최적화로부터 미세구조 연구뿐만 아니라 포토루미네선스(photoluminescence)에 이르기까지 적극적으로 진행되었다. 이러한 연구를 통하여 희토류 산화물이 사이알론의 형광체 특성에 미치는 영향을 관찰했다.
- [0008] 일반적으로 희토류 이온은 3가 상태의 산화물로서 존재하며, 사이알론의 소결 보조제로 사용된다. 그러나, 희토류 원소 중 Eu, Sm, Yb와 같은 일부 희토류 원소는 α-사이알론에서 3가가 아닌 2가의 상태로 존재하려는 경향이 있다. 이는 4f-5d 전자 전이에서 발생하는 2가 이온의 광 스펙트럼과 4f-4f 전자 전이에서 발생하는 3가 이온의 광 스펙트럼으로부터 설명될 수 있다.
- [0009] 일반적으로, 사이알론이 가스 압력 소결(GPS) 과정에서 고온에서 치밀화될 때 산소 부분 압력이 감소하기 때문에 이와 같은 2가 이온으로의 환원이 가속화되며, 따라서, 이로 인하여 소결체 색상이 변질되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0843758호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 Yb³⁺ 이온이 Yb²⁺ 이온으로 전환되는 수준을 감소시키기 위하여, Y₂O₃를 두 번째 소결 보조제로 추가로 도입하였으며, 이로써, 소결체의 색상의 안정성을 높이고 파괴인성 등 기계적 물성의 열화를 방지하는 것을 목적으로 한다. 이와 같은 개선점은 Y₂O₃ 첨가로 인해 Yb₂O₃의 환원현상에 영향을 미쳐 최종적으로 β-사이알론 입자의 형태적 변화와 관련이 있는 것으로 보인다.
- [0013] 또한, 본 발명은 이와 같이 소결 보조제를 추가로 도입함으로써 사이알론을 슈퍼합금 가공에 적합한 세라믹 절단 공구로 적용 가능하도록 하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 전술한 목적을 달성하기 위하여, 사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서, 상기 사이알론 소결체에는 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물이 공동도핑되는 것을 특징으로 하는

이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론을 제공한다.

- [0016] 상기 사이알론은 $Me_xSi_{12(a+b)}Al_{a+b}O_bN_{16-b}$ ($x=a/v$, v 는 양이온 하전; Me^{v+})의 식으로 표현되며, 여기서, Me 는 이터븀과 이트륨인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 이터븀 화합물 및 이트륨 화합물은 각각 Yb_2O_3 , Y_2O_3 인 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 사이알론은, 질화규소에서 $(m+n)$ 의 $(Si-N)$ 결합이 질화알루미늄에서 m 의 $(Al-N)$ 결합과 산화알루미늄에서 n 의 $(Al-O)$ 결합으로 치환되는 것으로 정의되며, 상기 m , n 은 각각 $(S-N)$ 결합을 대체하는 $(Al-N)$ 결합과 $(Al-O)$ 결합의 수이고, $m=0$ 인 경우를 완전한 β -사이알론 영역으로, $m=1$ 인 경우를 완전한 α -사이알론의 영역으로 하였을 때, 상기 사이알론은 m 은 0 초과 0.4의 값을 가지는 범위에서 β -사이알론이 더 많은 상태에서의 α -사이알론과 β -사이알론이 혼재된 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 사이알론이 전량 이터븀 또는 이터븀 화합물로 도핑된 경우를 $m_{Yb}=0.4$ 로 표시하고, 전량 이트륨 또는 이트륨 화합물로 도핑된 경우를 $m_Y=0.4$ 로 표시하였을 때, $n=0.5$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 3 : 1 ~ 1 : 3이고, $n=1.0$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 1 : 3 ~ 0 : 4(0과 4는 각각 제외)인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 사이알론은 질삭공구로 응용되는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 본 발명은 사이알론을 소결하여 사이알론 소결체를 제조함에 있어서, Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , 이터븀 또는 이터븀 화합물과 이트륨 또는 이트륨 화합물을 출발원료로 선정하는 단계; 상기 출발원료를 혼합하고 분무 건조하는 단계; 상기 분무 건조된 출발원료를 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 성형체를 1800~1900℃의 온도로 질소분위기에서 가스압소결하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이터븀과 이트륨이 공동핑된 사이알론의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 상기 이터븀 화합물은 Yb_2O_3 이고, 이트륨 화합물은 Y_2O_3 인 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 사이알론은, 질화규소에서 $(m+n)$ 의 $(Si-N)$ 결합이 질화알루미늄에서 m 의 $(Al-N)$ 결합과 산화알루미늄에서 n 의 $(Al-O)$ 결합으로 치환되는 것으로 정의되며, 상기 m , n 은 각각 $(S-N)$ 결합을 대체하는 $(Al-N)$ 결합과 $(Al-O)$ 결합의 수이고, $m=0$ 인 경우를 완전한 β -사이알론 영역으로, $m=1$ 인 경우를 완전한 α -사이알론의 영역으로 하였을 때, 상기 사이알론은 m 은 0 초과 0.4의 값을 가지는 범위에서 β -사이알론이 더 많은 상태에서의 α -사이알론과 β -사이알론이 혼재된 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 사이알론이 전량 이터븀 또는 이터븀 화합물로 도핑된 경우를 $m_{Yb}=0.4$ 로 표시하고, 전량 이트륨 또는 이트륨 화합물로 도핑된 경우를 $m_Y=0.4$ 로 표시하였을 때, $n=0.5$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 3 : 1 ~ 1 : 3이고, $n=1.0$ 의 경우에는 $m_{Yb} : m_Y$ 의 범위는 1 : 3 ~ 0 : 4(각각 0과 4는 제외)인 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 가스압소결은 80 ~ 100분간 9 ~ 11bar의 압력으로써 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0027] 이상과 같은 본 발명에 따르면, Yb^{3+} 이온이 Yb^{2+} 이온으로 전환되는 수준을 감소시키기 위하여, Y_2O_3 를 두 번째 소결 보조제로 추가로 도입함으로써, 소결체의 색상의 안정성을 높이고 파괴인성 등 기계적 물성의 열화를 방지하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0028] 또한, 이와 같이 소결 보조제를 추가로 도입함으로써 사이알론을 슈퍼합금 가공에 적합한 세라믹 절단 공구로 적용하는 것이 가능해지는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에서 사용된 조성맵을 나타낸 것이다.

- 도 2는 본 발명에서 사용된 과립 분말의 형상을 나타내기 위한 현미경사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분무 건조 과정을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론의 소결 스케줄을 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의하여 Yb_2O_3 및 Y_2O_3 를 소결 보조제로 첨가한 α/β -SiAlON 소결체 사진이다.
- 도 6은 희토류 이온의 이온 반경에 대한 희토류 산화물- Al_2O_3 - SiO_2 의 고상선 온도 그래프이다.
- 도 7은 Yb_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 시스템의 1550°C에서의 실험적 등온 영역을 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 사이알론 소결체의 색상 변화를 Lab 색상 시스템을 이용하여 정량적으로 분석하여 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의하여 1820°C에서 소결된 사이알론 세라믹스의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 사이알론에 대하여 544nm 및 1060nm에 위치한 포토루미네선스 피크가 표시된 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 Y_2O_3 치환량에 의존하는 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 의 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 포토루미네선스 관찰을 통해 확인한 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 에 기인하는 피크 비율(ratio)을 나타낸 것이다.
- 도 14는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 Y_2O_3 의 치환에 따른 소결체의 X선 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 15는 표 1에서 나타낸 10개의 조성에 대한 파괴인성을 나타낸 것이다.
- 도 16은 표 1에서 나타낸 10개의 조성에 대한 비커스 경도를 나타낸 것이다.
- 도 17은 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 $m_Y=0.1$ 과 0.3에 관한 미세구조를 나타낸 것이다.
- 도 18은 본 발명의 일 실시예에 의한 β -사이알론의 입계 영역에 대한 고해상도 이미지이다.
- 도 19는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여, 녹색의 소결체($m_Y=0.1$, $n=1.0$)와 갈색의 소결체($m_Y=0.3$, $n=1.0$)에 대하여 EDX 정량 분석하고 그 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 첨부되는 도면과 바람직한 실시예를 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.
- [0032] 본 발명을 설명함에 있어서, 정의되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의 내려진 것으로, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0034] <제조예>
- [0035] 본 발명에서는 Si_3N_4 (UBE-E10, UBE Ind., Japan), AlN (E-grade, Tokuyama, Japan) Al_2O_3 (AES 11, Sumitomo Co., Japan), Y_2O_3 (99.99%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Japan) 및 Yb_2O_3 (99.99%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Japan)를 원료 분말로 선정 및 사용하였다.

- [0036] 도 1에서는 본 발명에서 사용된 조성맵을 나타내었다. 첫 번째 시리즈에서, α/β -사이알론은 $m=0.4$ 와 $n=0.5$ 을 기본 조성으로 하고 액상소결 촉진을 위해 추가로 Yb_2O_3 및 Al_2O_3 가 2중량% 첨가된 부가 조성을 갖는다. 총 m 값은 0.4로 고정되었고, 이에 Yb 는 부분적으로 Y 로 대체되었다. 여기서 $m_Y(m_{total} = m_{Yb} + m_Y)$ 값은 0.0으로부터 0.4까지 변화되었다.
- [0037] 두 번째 시리즈에서, α/β -사이알론은 $m=0.4$ 와 $n=1.0$ 의 기본 조성과 첫 번째 시리즈와 동일한 Yb_2O_3 및 Al_2O_3 부가 조성을 갖는다.
- [0038] m 과 n 을 정의하면 아래와 같다.
- [0039] 사이알론의 기본적 구성은 Si_3N_4 구조에서 AlN 과 Al_2O_3 가 치환되어 이루어진다. 이 때, $m+n(Si-N)$ 결합은 $m(Al-N)$ 결합과 $n(Al-O)$ 결합으로 치환되는 것으로 나타나며, 앞서 언급한 바와 같이 m 과 n 은 $(Si-N)$ 결합을 대체하는 $(Al-N)$ 결합 및 $(Al-O)$ 결합의 수를 의미한다. β -사이알론은 이와 같이 결합들이 1:1로 치환된 구조이며, α -사이알론은 β -사이알론과 동일하게 치환된 구조내에 charge balance를 위해서 metal이 추가되며 구조적 안정성이 확보된다.
- [0040] $m = 0.4$ 를 기준으로 설계한 목적을 설명하면 다음과 같다.
- [0041] 도 1에 해당된 $4/3(AlN:Al_2O_3)$ 에서 명시된 β -사이알론 영역($m = 0.0$)과 $R_2O_3:9AlN$ 경계에서 α -사이알론의 최초 영역($m = 1.0$)으로부터 가운데 지점인 $m = 0.5$ 을 기준으로 하면, α/β -사이알론이 동등하게 분포하는 혼합 조성이 된다. 그러나 사이알론의 결정상 분석으로 상(phase) 분율(β/α ratio)이 낮아지면 길쭉하게 성장한 침상형의 β -사이알론의 함량이 적어서 절삭 시에 발생하는 응력으로 인한 마모에서 소결체가 쉽게 깨질 수 있다. 이러한 성능 측면에서 약한 부분을 보완하기 위하여 혼합 조성 기준점인 $m = 0.5$ 보다 조금 더 β -사이알론의 영역에 근접한 $m = 0.4$ 를 기준으로 사이알론 절삭공구 소결체의 조성을 설정한 것이다.
- [0042] 하기 표 1은 본 발명의 α/β -사이알론의 조성을 정리한 것이다.

표 1

Me	Excess (wt %)		m_{total}		n	Composition (wt %)				
	Al_2O_3	Yb_2O_3	m_{Yb}	m_Y		Yb_2O_3	Y_2O_3	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3
Yb	2	2	0.4	0.0	0.5	6.247	0.000	85.428	4.723	3.602
Yb	2	2	0.3	0.1	0.5	5.182	0.622	85.841	4.746	3.610
Yb	2	2	0.2	0.2	0.5	4.106	1.252	86.257	4.769	3.618
Yb	2	2	0.1	0.3	0.5	3.020	1.885	86.677	4.792	3.626
Yb	2	2	0.0	0.4	0.5	1.923	2.526	87.101	4.816	3.635
Yb	2	2	0.4	0.0	1.0	6.243	0.000	81.518	5.846	6.396
Yb	2	2	0.3	0.1	1.0	5.179	0.622	81.910	5.871	6.417
Yb	2	2	0.2	0.2	1.0	4.104	1.250	82.307	5.900	6.439
Yb	2	2	0.1	0.3	1.0	3.019	1.884	82.708	5.928	6.461
Yb	2	2	0.0	0.4	1.0	1.923	2.524	83.112	5.957	6.483

[0044]

[0046] 위와 같이 선정된 본 발명의 원료분말을 칭량하여 24시간 동안 무수 에탄올 속에서 혼합하였다. 혼합 분말은 19℃에서 냉각과정을 수행할 수 있는 불활성루프(Buchi B-295, BUCHI)가 장착된 미니 분무 건조기(Buchi B-290, BUCHI)에서 건조되었다. 위 분무 건조기는 질소 분위기의 폐쇄 시스템에서 작동되었으며, 건조 챔버 내의 고순도의 질소가스가 냉각루프로 공급되어 가열되고 다시 건조 챔버로 리사이클 되는 순환구조를 갖는다. 이와 같은 분무 건조는 130℃에서 실시되었다.

[0047] 도 2에 본 발명에서 사용된 과립 분말의 형상을 나타내기 위한 현미경사진을 나타내었으며, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 분무 건조 과정을 나타낸 것이다.

[0048] 위와 같이 분무 건조된 과립 분말을 6g이 되도록 칭량하여 일축가압성형장치에서 20 MPa의 압력으로 가압성형하였으며, 이후에 150MPa의 압력에서 냉간정수압성형(Cold Isostatic Pressing)을 수행하였다.

[0049] 압축된 시편의 크기는 대략 직경 21mm이고 두께 10mm였다. 이후 대기 분위기를 유지한 수퍼칸탈로에서 450℃의 온도로 30분간 디바인딩(debinding) 프로세스를 수행하였다. 이후 가스압소결로에서 1820℃의 온도로 90분간 질소분위기를 유지하여 10bar의 압력에서 소결을 수행하였다. 자세한 소결 스케줄을 도 4에 나타내었다.

[0051] <분석예>

[0053] 1. 밀도와 색상

[0054] 소결체를 세정한 후 100℃에서 6시간 건조하였고, 소결체의 감량을 확인하기 위하여 칭량하였다. 또한, 직경과 두께의 변화를 살펴보기 위하여 측정하였다. 아울러, 부피밀도도 계산하였다. 또한, Y₂O₃에 의하여 Yb₂O₃가 치환됨에 따른 소결체의 색상변화를 Lab 색상 시스템을 사용하여 관찰하였다.

[0056] 2. 포토루미네선스(Photoluminescence)

[0057] 각각의 조성에 대해 방출 스펙트럼을 측정하였으며 이 때, 스펙트로포토미터(DarsaPro50, PSI Trading Co., Ltd.)를 사용하였다. 모노크로메이터 상에서 보정된 제논 램프(Xenon lamp)로부터 220 ~ 1100nm의 범위에서 스펙트럼이 관찰되었다. Y₂O₃가 배제된 소결체를 분말상으로 제조하였고, Yb₂O₃의 여기 스펙트럼을 측정하였으며, Yb²⁺의 방출 스펙트럼을 355nm의 여기상태에서 기록하였다. 또한, 방출 스펙트럼을 측정하기 위한 원료의 치밀화 과정 이전에 1400℃의 온도에서 먼저 열처리를 수행하고 Yb³⁺와 Yb²⁺의 포토루미네선스 강도를 관찰하였다. Yb³⁺와 Yb²⁺의 강도비율은 아래의 식에 의하여 계산되었다.

[0059]
$$Yb^{2+}/(Yb^{3+} + Yb^{2+}) = \frac{I_{Yb^{2+}}}{I_{Yb^{3+}} + I_{Yb^{2+}}}$$

[0061] 3. X선 분석

[0062] Yb₂O₃가 Y₂O₃에 의해 치환된 소결체의 결정상을 X선 분석하였으며, 장비로는 XRD(X-ray diffractometer, D/MAX-2500/PCP, Rigaku, Japan)를 사용하였다. α/β-사이알론의 상비율을 I_α와 I_β의 집적 강도로부터 계산하였다. I_α 집적 강도는 X선 회절 패턴으로부터 얻어진 α-사이알론의 (102) 및 (210)면의 값이며, I_β 집적 강도는 X선 회절 패턴으로부터 얻어진 β-사이알론의 (101) 및 (210)면의 값이다. W_α와 W_β는 각각 α/β-사이알론의 무게 비율이고, K는 비례상수이다.

$$I_{\alpha} = K_{\alpha} \cdot W_{\alpha}$$

$$I_{\beta} = K_{\beta} \cdot W_{\beta}$$

[0064]

[0065]

여기서, 비례상수 K는 $\beta(101)$ - $\alpha(102)$ 의 경우 0.518이고, $\alpha(210)$ - $\beta(210)$ 의 경우 0.544이다.

[0067]

4. 기계적 특성

[0068]

경도와 파괴인성은 비커스 경도기(HV-114, Mitutoyo Corporation, Japan)를 사용하여 측정하였다. 이를 위하여 소결체의 표면을 연마하였으며, 다이아몬드 서스펜전을 이용하여 3 μ m의 표면 거칠기를 갖도록 하였다. 이들 소결체들은 압입 파괴(IF) 방법을 이용하여 파괴인성과 비커스 경도를 측정하기 위하여 제작된 것이다. 측정은 상온에서 20kg의 하중을 가하여 수행되었고, 이러한 하중은 10초간 유지되었다. 10회의 압입과정에 따라서 수집된 데이터를 평균하였으며, 이로써 파괴인성과 경도를 측정하였다.

[0070]

5. 미세구조 관찰

[0071]

진술한 기계적 특성 측정용 시편과 동일하게 가공된 시편에 대하여 FE-SEM(JSM-6701, Jeol, Japan)을 이용하여 사이알론의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 고해상도 미세구조는 투과전자현미경(TEM, Tecnai F20, FEO, USA)을 이용하여 관찰하였다.

[0073]

<실시예>

[0075]

1. 소결체의 색상과 밀도

[0076]

도 5에서는 Yb₂O₃ 및 Y₂O₃를 소결 보조제로 첨가한 α/β -SiAlON 소결체를 사진으로 나타내었다. Y₂O₃가 충분히 대체되지 않은 시편의 경우, 녹색으로 관찰되었다. 이와 같은 거동은 n=0.5와 1.0에 대하여 모두 나타났다. 또한 Yb₂O₃에 치환된 Y₂O₃가 증가하면서 소결체의 색상이 녹색에서 갈색으로 변화하였다. 이는 Y₂O₃의 도입에 따라 고상선의 온도가 낮아진 것에 기인하며, 따라서 소결은 낮은 산소분압을 갖는 분위기에서 보다 활발하게 일어난다. 그러므로, 소결체 내에서 Yb₂O₃의 환원반응이 일정 수준 이상으로 일어나기 이전에 액상 소결에 의해 외부와의 접촉이 차단된다. 즉, 액상 소결시 액상에 의해 Yb₂O₃의 외부접촉이 차단되므로 Yb₂O₃의 Yb³⁺가 Yb²⁺로 전환되는 환원의 여지가 줄어든다.

[0077]

도 6은 희토류 이온의 이온 반경에 대한 희토류 산화물-Al₂O₃-SiO₂의 고상선 온도 그래프이다. 도시된 바와 같이 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 시스템의 고상선 온도는 Yb₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 시스템에 비하여 약 150 $^{\circ}$ C 더 낮다.

[0078]

도 7은 Yb₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 시스템의 1550 $^{\circ}$ C에서의 실험적 등온 영역을 나타낸 것이다. 등온 영역으로부터, 산화물 간의 액상 분율은 n=1.0에서 0.8714, n=0.5에서 0.6714로 계산되었다. 그 결과, 액상분율이 더 낮은 n=1.0에서의 치밀화는 n=0.5 보다 더 어려우며, 이로 인해 n=1.0 조성의 소결체는 동일 소결 과정에서 외부의 환원분위기에 대해 기초원료들의 액상소결이 불안정하며, 이로써 동일 소결 과정 이후에 소결체의 색상이 녹색으로 관찰되는 것이다.

[0079]

요컨대, Yb³⁺가 Yb²⁺로 환원되는 과정에서 녹색 소결체의 색상은 더욱 짙어지며, 이러한 환원과정이 차단되면 소결체의 색상이 안정적인 갈색을 띄게 되는 것이다. Y₂O₃에 의한 액상소결온도가 Yb₂O₃에 의한 액상소결온도보다 더 낮기 때문에 Y₂O₃에 의해 형성된 액상이 Yb₂O₃가 외부의 환원분위기와 접촉되는 것을 차단하며, 따라서 Yb가 환원되는 것을 방지하므로, Y₂O₃의 첨가는 사이알론 소결체의 색상이 녹색으로 변화하는 것을 방지하는 역할을 한다.

- [0080] 도 8은 Lab 색상 시스템을 이용한 소결체의 색상 변화를 정량적 분석을 하여 나타낸 것이다. Y_2O_3 의 양이 증가하면서 플롯은 +a(적색)과 +b(황색)으로 변화되었음이 확인되었다.
- [0081] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. $n=0.5$ 와 1.0 의 차이는 질화규소의 함량 차이이며, 질화규소의 양이 감소할 때, 동일한 소결공정에서의 치밀화는 어렵고, 이는 낮은 액상 분율에 기인한다. 그러나, 그 차이가 크지는 않다. 다만, 절삭 공구로 적용하려면, $n=1.0$ 의 경우에 대한 소결체의 치밀화 수준을 개선시킬 필요가 있다.
- [0083] 2. Y_2O_3 치환에 의한 소결체의 포토루미네선스 관찰
- [0084] 사이알론 소결체의 색상은 Y_2O_3 의 함량이 증가함에 따라서 녹색으로부터 갈색으로 변화되며, 이는 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 에 기인하는 포토루미네선스 특성과 관련된다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의하여 $1820^\circ C$ 에서 소결된 사이알론 세라믹스의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도시된 바와 같이, 265, 310, 359, 470, 484 nm의 중심을 갖는 여기 밴드를 확인할 수 있다.
- [0085] Yb^{3+} 의 방출 스펙트럼을 확인하기 위하여 $1300^\circ C$ 에서 열처리된 분말을 제조하였고, 이를 $1820^\circ C$ 에서 소결하여 소결체를 제작하였다. 도 11은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 사이알론에 대하여 544nm 및 1060nm에 위치한 포토루미네선스 피크가 표시된 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1060nm의 방출 피크는 두개의 시편 모두에서 관찰되었으나, $1820^\circ C$ 에서 소결된 샘플의 경우 544nm 피크만 관찰되었다. 이는 도 9와 관련이 되는데, $1300^\circ C$ 에서 Y_2O_3 또는 Yb_2O_3 는 치밀화에 관여하지 않으나, 이들은 $1820^\circ C$ 에서는 치밀화가 완료된다. 따라서, 544nm 피크는 Yb^{2+} 인 것으로 판단되고, 1060nm 피크는 Yb^{3+} 인 것으로 판단된다. 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 Y_2O_3 치환량에 의존하는 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 의 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. Yb_2O_3 에 치환된 Yb^{2+} 의 함량에 따른 포토루미네선스(PL) 강도는 대개 $n=0.5$ 에서보다 $n=1.0$ 에서 더 높으며, 두 경우에 있어서, PL 강도는 치환된 Y_2O_3 의 양이 증가할수록 감소한다. 도 7의 상평형도에서 등온영역을 고려하면, $n=1.0$ 조성은 액상에 의하여 소결성이 보다 낮으며, 따라서 Yb_2O_3 가 환원분위기에 보다 더 오래 노출되므로, 더 많은 Yb^{2+} 의 환원이 예상된다. $n=0.5$ 조성의 경우 보다 안정된 액상 소결이 이루어지고, 따라서 환원 분위기에 대한 노출이 보다 더 짧으며, 따라서 Yb^{2+} 의 강도가 더 낮고, 소결체는 안정된 색상(갈색)을 띄게 된다. 이는 Yb_2O_3 를 소결 보조제로 하여 소결된 사이알론 절삭공구의 색상 차이가 발생하는 이유를 확인하는 방법으로서 추천될만하다.
- [0086] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 포토루미네선스 관찰을 통해 확인한 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 에 기인하는 피크 비율(ratio)을 나타낸 것이다. Y_2O_3 의 양이 증가하기 때문에 Yb^{2+} 와 Yb^{3+} 의 피크 비율은 감소한다.
- [0088] 3. 소결체의 결정상
- [0089] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 Y_2O_3 의 치환에 따른 소결체의 X선 분석 결과를 나타낸 것이다. 본 발명의 10가지 경우 중 모두에 대해서 β -사이알론의 피크는 α -사이알론의 피크에 비하여 현저하게 강하며, α/β -사이알론의 비율은 Y_2O_3 의 양과는 무관하게 유사하였다. 이는 $Me_xSi_{12(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($x=m/v$, v 는 양이온 하전; Me^{vt})에서 Me 사이트에 위치하는 희토류 이온이 상이하더라도, 상 비율은 도 4의 상 경계가 변화하지 않기 때문에 그대로 유지된다.
- [0090] 표 2는 표 1의 10개의 조성에 대한 X선 분석으로부터 $\beta(101)-\alpha(102)$ 면과 $\alpha(210)-\beta(210)$ 의 질량 분율을 계산하여 나타낸 것이다. $n=0.5$ 와 1.0 을 비교하면, 모든 α -사이알론은 약 0.1의 질량 분율을 갖고, β -사이알론은 0.9의 질량 분율을 가지며, 이들의 차이는 0.02에 불과하다. Y_2O_3 의 양이 증가함에 따라서 α -사이알론의 질량 분율은 미세하게 증가하며, β -사이알론의 질량분율은 미세하게 감소한다. 그러나, 이와 같은 차이는 약 0.01인 산출값이 분산됨을 고려하면 무시되어도 좋다.

표 2

Composition		Weight fractions of α/β -SiAlON			
n	m_Y	$W_{\beta(101)}$	$W_{\alpha(102)}$	$W_{\alpha(210)}$	$W_{\beta(210)}$
0.5	0.0	0.913	0.087	0.104	0.896
0.5	0.1	0.902	0.098	0.109	0.891
0.5	0.2	0.906	0.094	0.106	0.894
0.5	0.3	0.895	0.105	0.123	0.877
0.5	0.4	0.899	0.101	0.123	0.877
1.0	0.0	0.920	0.080	0.101	0.899
1.0	0.1	0.921	0.079	0.106	0.894
1.0	0.2	0.916	0.084	0.097	0.903
1.0	0.3	0.894	0.106	0.118	0.882
1.0	0.4	0.892	0.108	0.118	0.882

[0092]

[0094]

4. Yb_2O_3 와 Y_2O_3 가 공도핑된 사이알론의 기계적 성질

[0095]

도 15는 표 1에서 나타낸 10개의 조성에 대한 파괴인성을 나타낸 것이다. 도시된 바와 같이, Y_2O_3 의 치환량이 증가함에 따라서 파괴인성은 점차 증가함을 알 수 있다. 또한, $n=1.0$ 의 조성은 $n=0.5$ 의 조성에 비하여 낮은 것을 확인할 수 있다. 파괴인성의 최대값은 $n=0.5(m_Y=0.2)$ 에 대하여 $7.98MPa \cdot m^{1/2}$ 이며, $n=1.0(m_Y=0.3)$ 에 대하여 $7.10MPa \cdot m^{1/2}$ 이다. 최대값 이후에는 그 값이 미세하게 감소되었다. 이러한 결과로부터, 신장된(elongated) β -사이알론의 그레인 성장은 파괴인성의 증가에 기여한다는 사실을 알 수 있다.

[0096]

도 16은 표 1에서 나타낸 10개의 조성에 대한 비커스 경도를 나타낸 것이다. 경도는 Y_2O_3 의 치환량에 무관하게 15와 16GPa 사이의 값을 나타내었다. 이는 10개의 조성에 대하여, α -사이알론과 β -사이알론의 결정상은 비율 상 큰 차이가 없다는 점에 기인하며, 이는 표 2로부터 정량적으로 확인된다.

[0098]

5. Yb_2O_3 와 Y_2O_3 가 공도핑된 사이알론의 미세구조

[0099]

포토루미네선스의 결과는 Y_2O_3 양의 증가에 따라서 Yb^{3+} 로부터 Yb^{2+} 로의 환원이 억제됨을 나타낸다. Yb^{3+} 환원이 미세구조 변화에 미치는 영향을 이해하기 위하여 본 발명에서는 SEM 미세구조 관찰용 소결체를 $m_Y=0.1$ 과 0.3에 관하여 각각 제조하였다.

[0100]

도 17은 본 발명의 일 실시예에 의한 사이알론에 대하여 $m_Y=0.1$ 과 0.3에 관한 미세구조를 나타낸 것이다. 미세구조에서 어두운 명암을 나타내는 것이 β -사이알론이다. $m_Y=0.1$ 에서, β -사이알론은 신장된 그레인 대신 대체로 작은 응집체 형상으로 관찰되며(도 17 (a), (c)), α -사이알론이 응집되어 불균일하게 분포되어있는 것으로 관찰되었다. 한편, $m_Y=0.3$ 의 경우에 있어서, α -사이알론 응집은 억제되고, 신장된 β -사이알론의 그레인 성장이 관찰되었다(도 17 (b), (d)). 이와 같은 관찰로부터 Yb^{3+} 로부터 Yb^{2+} 의 환원이 억제되었을 때, 신장된 β -사이알

론의 그레인은 신장되는 방향으로 성장함을 알 수 있다.

[0102] 6. Yb_2O_3 와 Y_2O_3 가 공도핑된 사이알론의 TEM 관찰

[0103] Si_3N_4 기반 사이알론은 액상소결에 의하여 제조된다. 여기서 비정질의 연결과립형 필름(intergranular films, IGF) 산질화물이 입계에 형성된다. 또한, 이들 IGF들은 나노미터 크기로서, 그레인의 성장방향에 영향을 미치게 된다. 도 15의 기계적 성질에 관한 결과와 도 17의 미세구조 관찰 결과로부터, 신장된 β -사이알론 입자는 Yb_2O_3 에 치환된 Y_2O_3 의 증가에 따라서 성장되는 것으로 관찰되었고, 파괴인성도 증가되는 것으로 확인되었다.

[0104] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 의한 β -사이알론의 입계 영역에 대한 고해상도 이미지이며, 얇은 비정질상이 두 입자의 입계에서 관찰된다. β -사이알론 입자는 이러한 비정질 상에 의하여 분리되고, 이들은 도 18(a)와 같이 녹색의 소결체($m_Y=0.1$, $n=1.0$)와 도 18(b)와 같이 갈색의 소결체($m_Y=0.3$, $n=1.0$)으로 구분되며, 약 2nm의 두께를 갖는다.

[0105] 또한, 본 발명에서는 EDX 측정을 수행하였으며, 이로써 β -사이알론의 입자가 성장할 때, 성장입계 주변의 비정질상의 조성을 조사할 수 있었다. 녹색의 소결체($m_Y=0.1$, $n=1.0$)와 갈색의 소결체($m_Y=0.3$, $n=1.0$)에 대하여 EDX 정량 분석을 수행하여 도 19에 나타내었으며, 그 결과를 표 3에 표시하였다. 도시된 바와 같이, 비정질 박막은 Yb, Y 희토류 이온을 포함하였으며, 이들은 소결과정에서 환원될 수 있었다. 따라서, Yb 이온의 환원은 비정질 박막과 β -사이알론의 입자성장 거동에 영향을 미침을 알 수 있다. 이와 같은 β -사이알론의 입자 성장 거동은 기계적 성질의 변화를 초래한다.

표 3

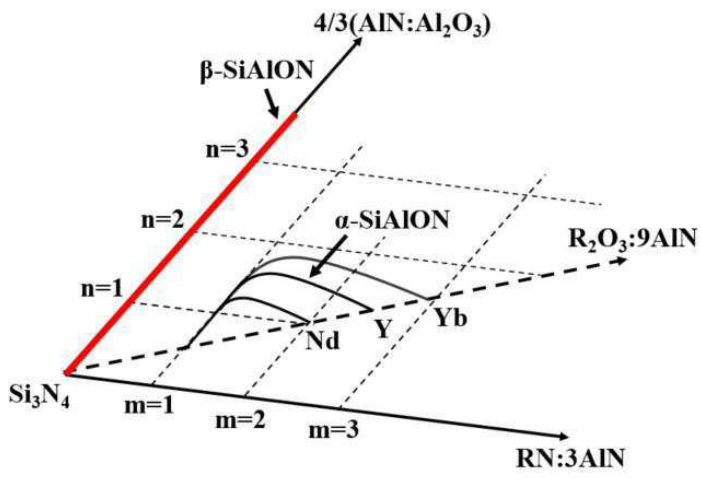
Position	Element	Weight %	Atomic %
EDX 1	Yb(L)	0.61	0.17
	Y(L)	1.41	0.14
EDX 2	Yb(L)	0.39	0.09
	Y(L)	5.06	0.6

[0107]

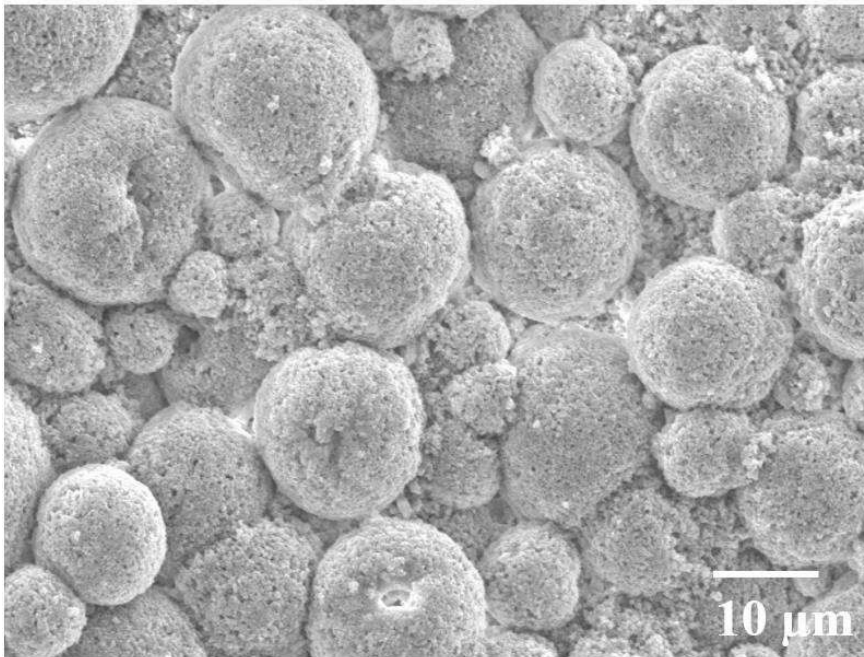
[0109] 이상에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것이 아니고 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내의 모든 기술사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

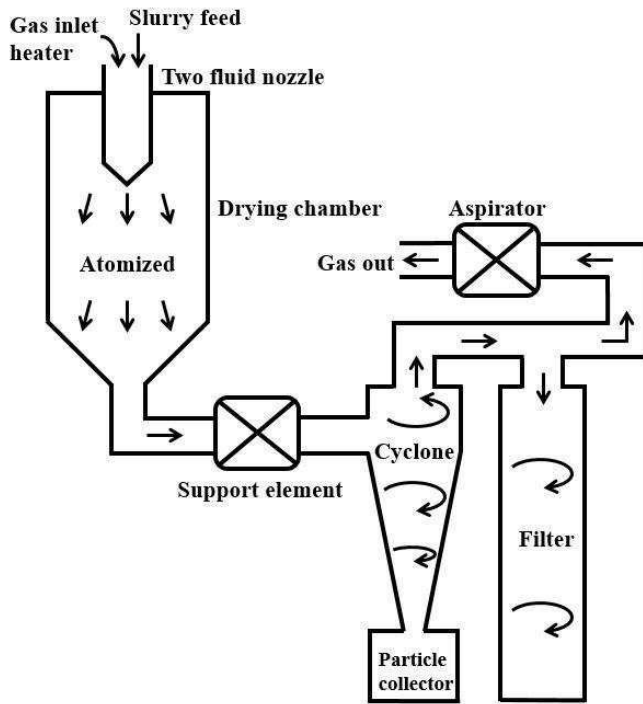
도면1



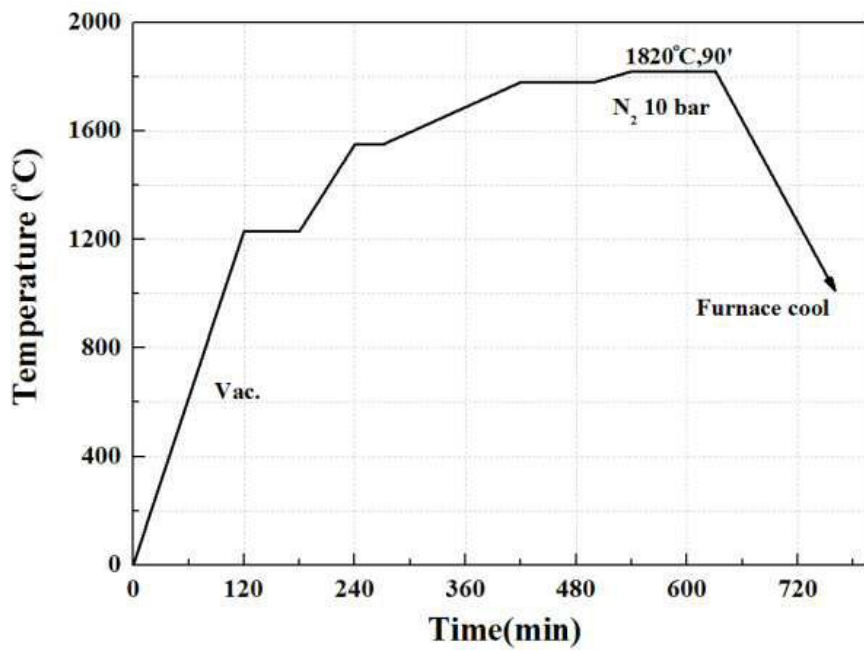
도면2



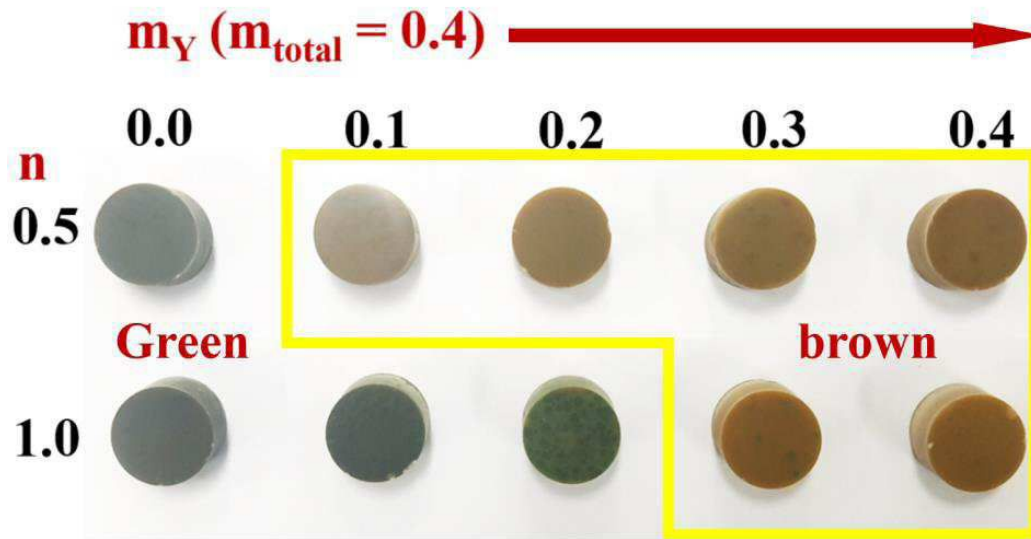
도면3



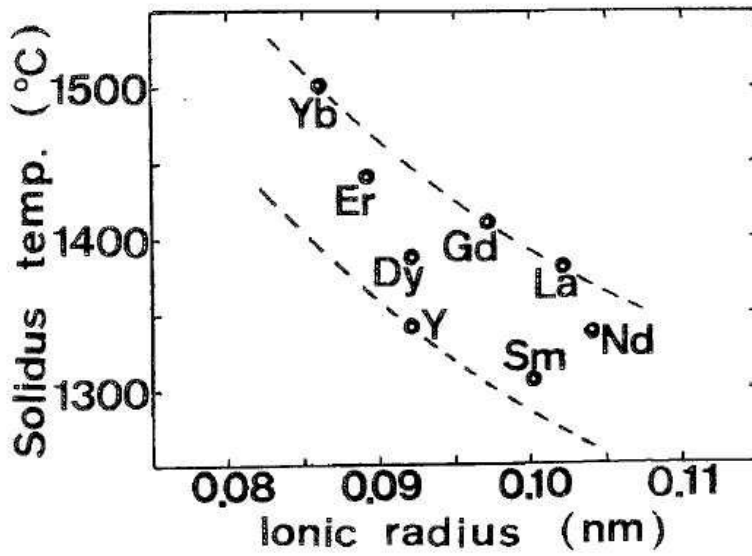
도면4



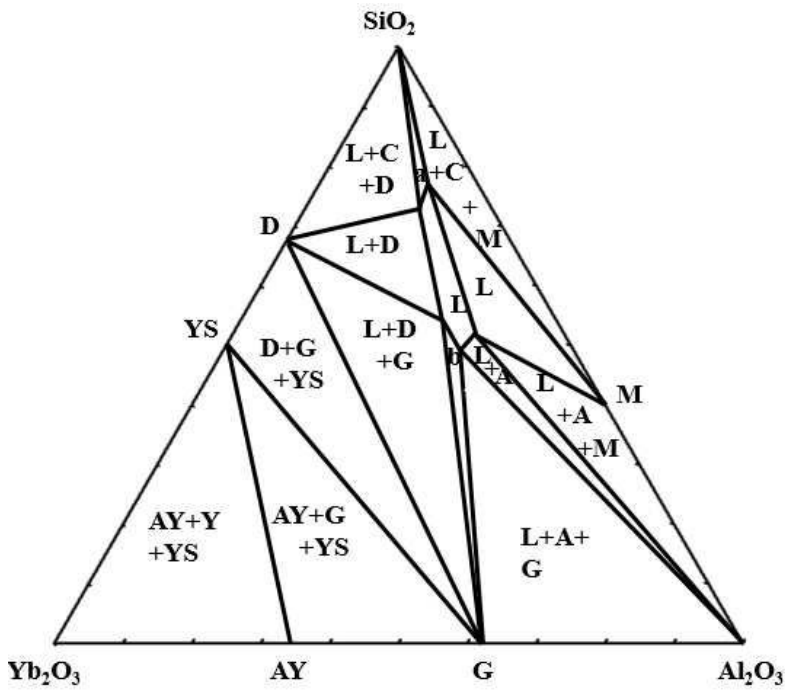
도면5



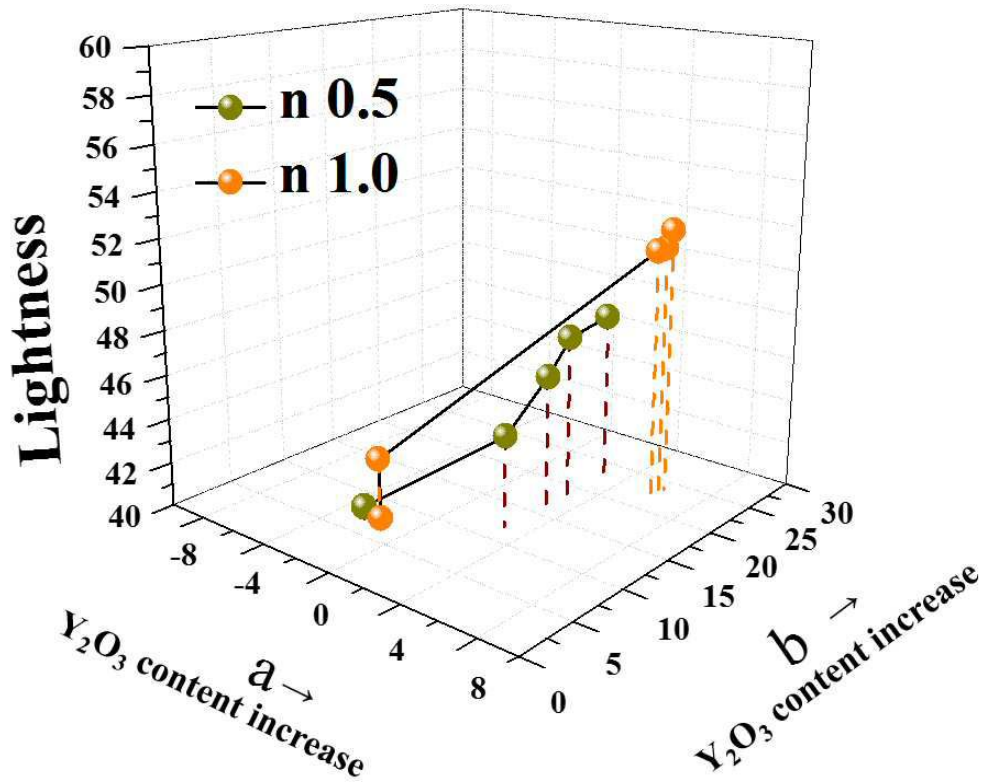
도면6



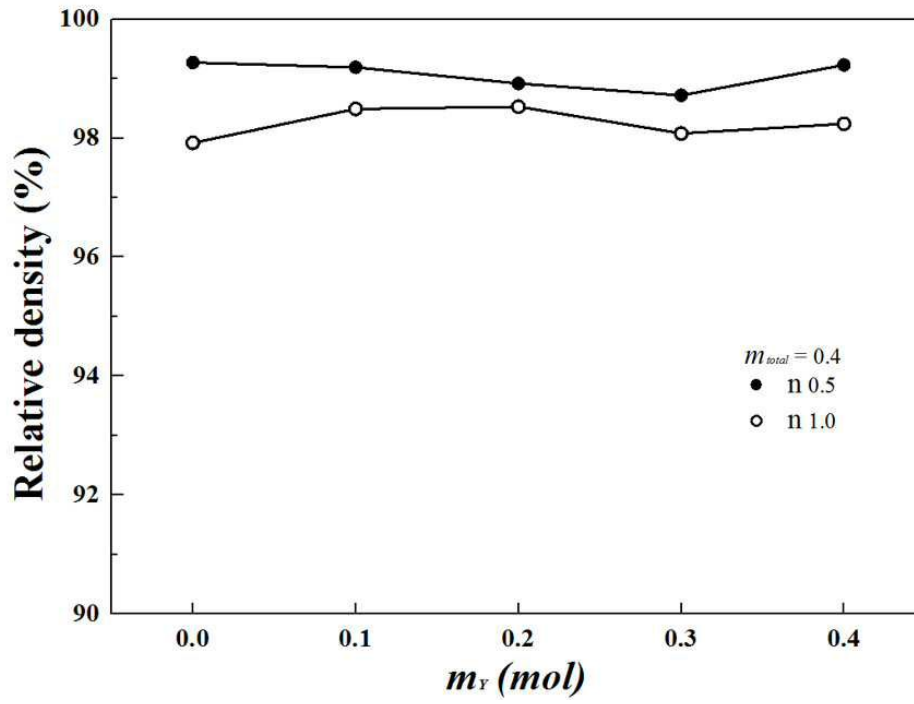
도면7



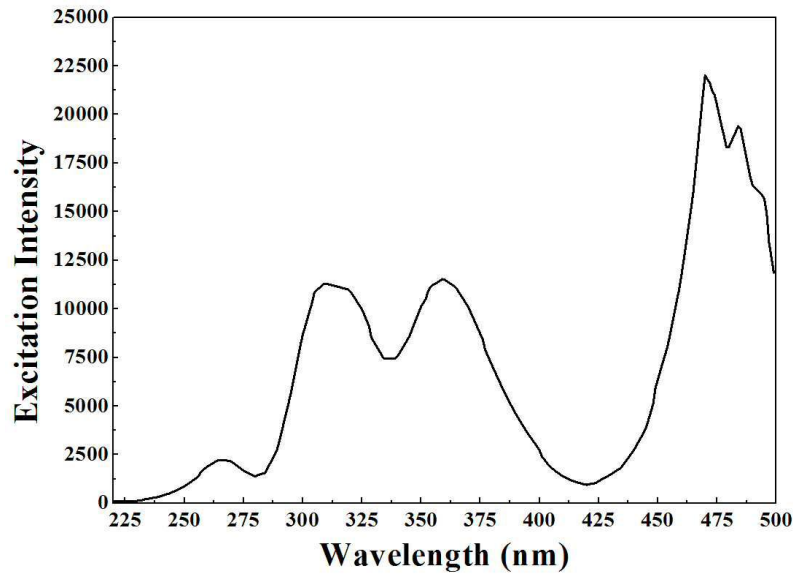
도면8



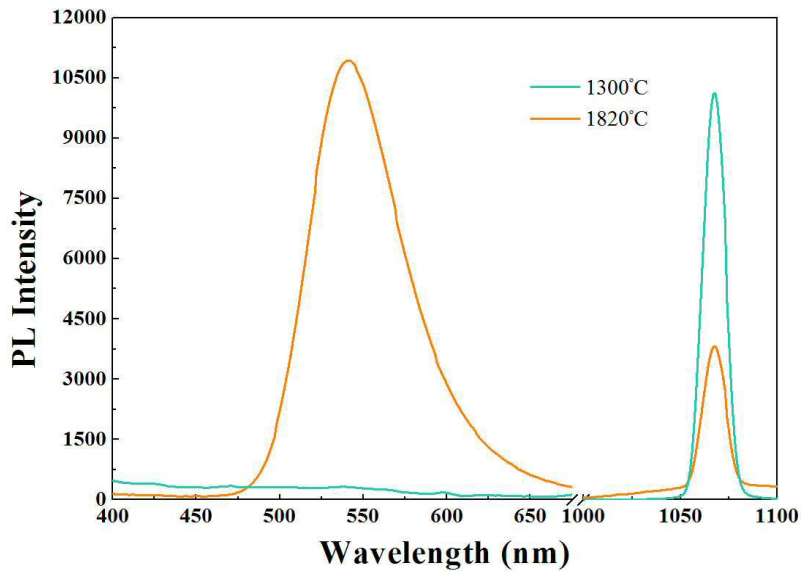
도면9



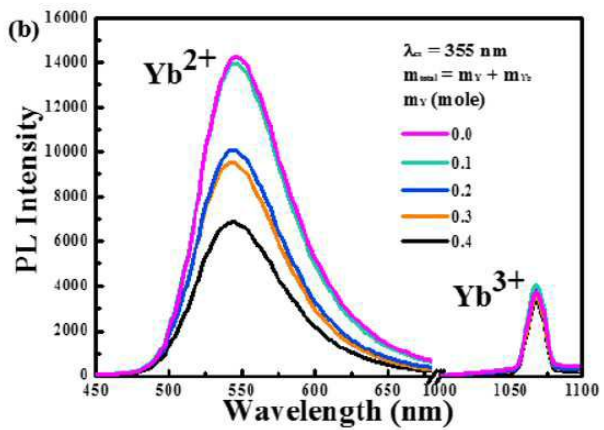
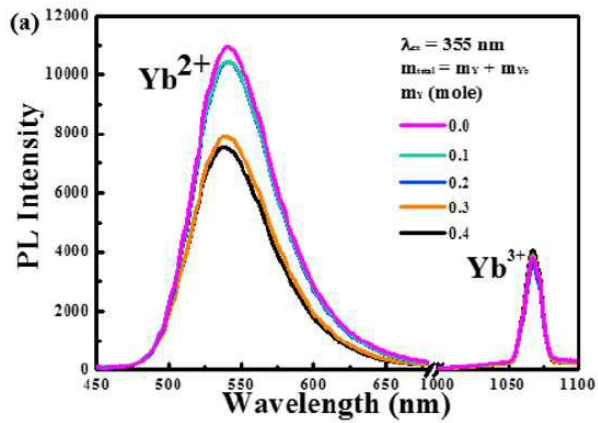
도면10



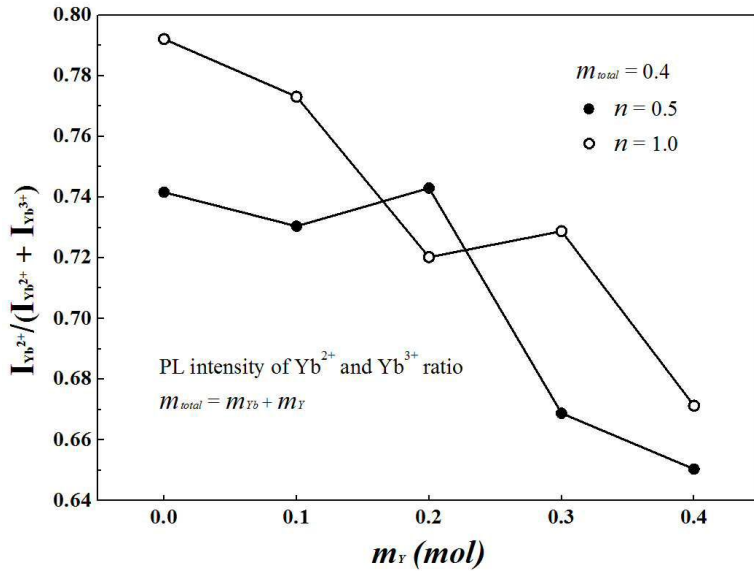
도면11



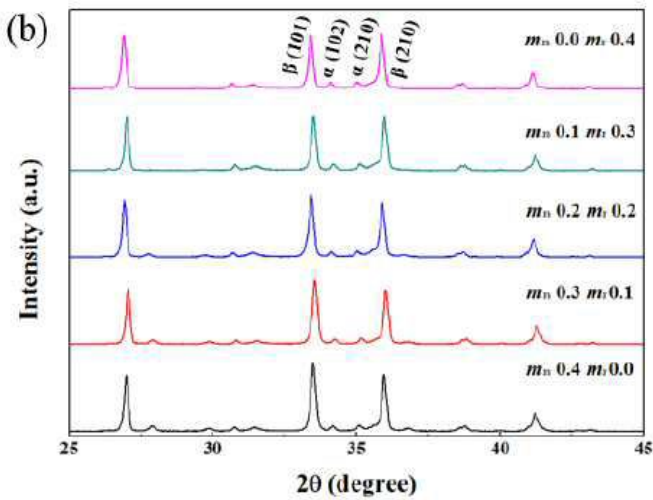
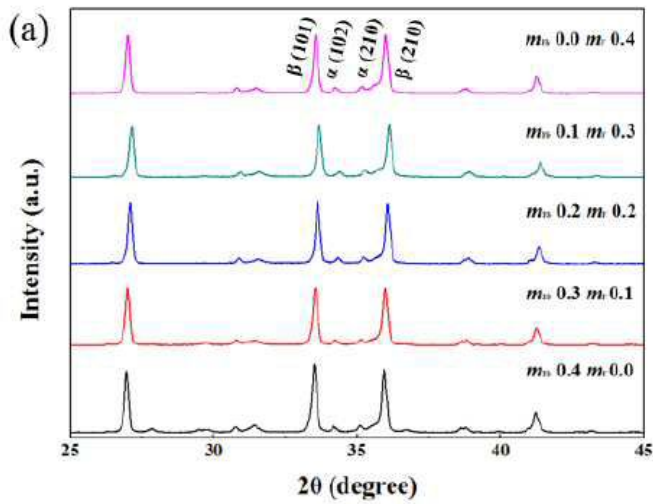
도면12



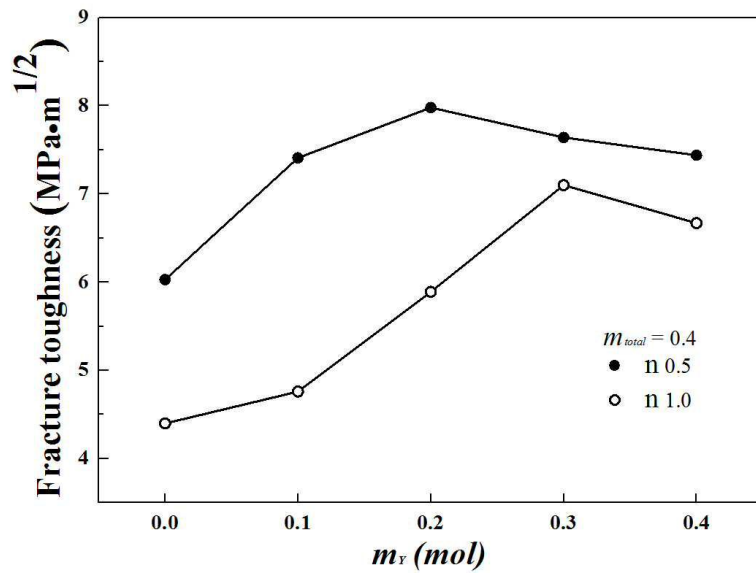
도면13



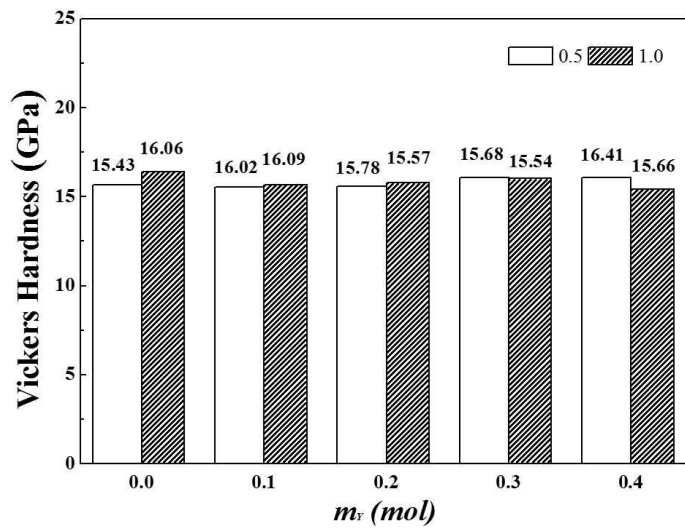
도면14



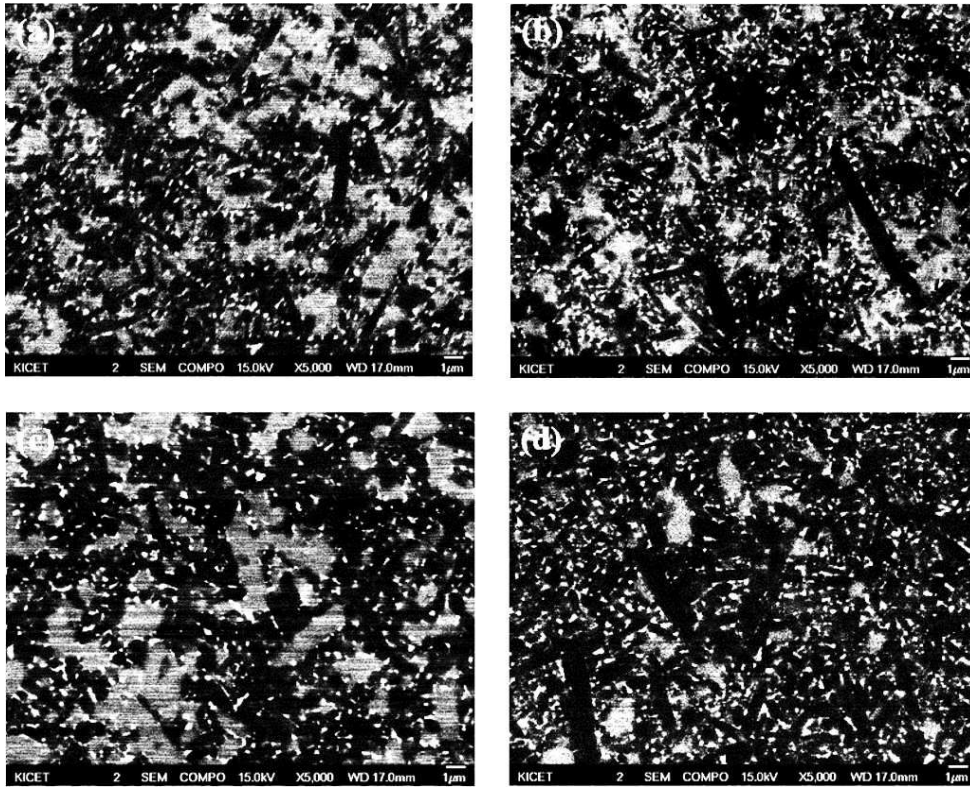
도면15



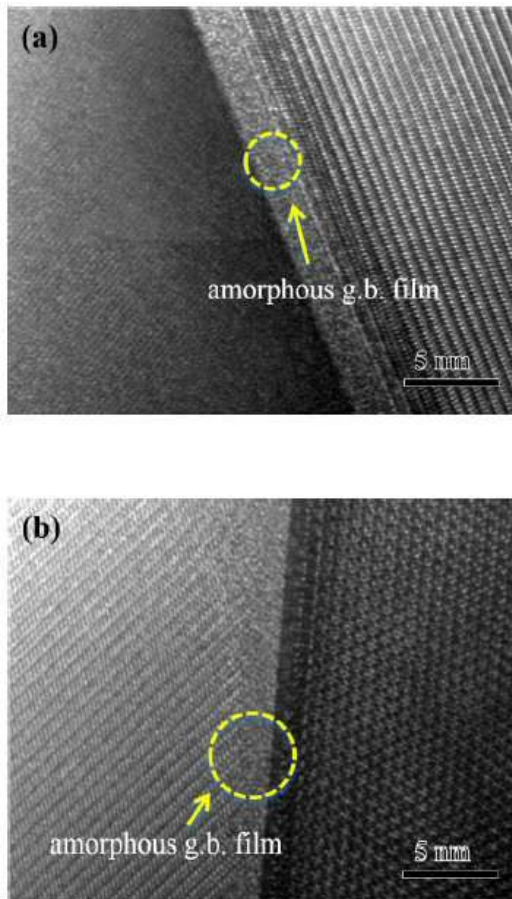
도면16



도면17



도면18



도면19

