

## 질화규소 요업체의 기지상 결정화가 파괴인성에 미치는 영향

김남균 · 김도연 · 강대갑 \*  
서울대학교 공과대학 무기재료공학과  
\*대한중석(주) 기술연구소  
(1986년 9월 25일 접수)

### Effect of Crystallization of Matrix Phase on the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics

N. K. Kim, D. Y. Kim & T. K. Kang \*  
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University  
\*Research Center, Korea Tungsten Mining Co.  
(Received September 25, 1986)

#### 요 약

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>AlON<sub>7</sub> 조성 분말에 (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 20% 첨가하여 소결한 후 이를 다시 1350°C에서 열처리할 때 일어나는 YAG의 결정화 과정과 미세조직 및 파괴 인성 변화를 살폈다. 5분간 열처리했을 경우 이미 대부분의 YAG가 β' 입자들 사이에서 석출하였으며 재료의 상온 파괴 인성은 YAG가 석출함에 따라 저하 하였다.

#### ABSTRACT

The Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>AlON<sub>7</sub> specimens containing 20% YAG composition have been sintered and then heat treated to induce the crystallization of the matrix glassy phase. Crystallization of YAG phase during the heat treatment was detected from the X-ray diffraction patterns and the consequent changes in room temperature toughness as well as in microstructures were investigated. Almost all the glassy boundary phases were found to crystallize even after 5 minutes of heat treatment and the K<sub>IC</sub> at room temperature decreased accordingly. The results show that the matrix crystallization can be induced by slow cooling from the sintering temperature.

#### 1. 서 론

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>계 요업체는 매우 강한 공유 결합을 하고 있는 물질이므로 고상소결에 의한 치밀화는 어렵고 따라서 소결조제를 첨가한 액상 소결방법이 효과적인 치

밀화를 위해 널리 쓰이고 있다.<sup>1)</sup> 예를들어 SiAlON의 소결에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 이는 1500—1650°C에서 용융하여<sup>2,3,4)</sup> 치밀화를 촉진시키나 소결후에는 비정질의 입계면상(Grain boundary phase)으로 잔존하므로 고온에서의 기계적 성질을 급격히 저하시키는 것으로 밝

혀져 있다.<sup>5,10)</sup>

이러한 고온에서의 기계적 성질의 저하는 비정질 입계면상을 포함한 소결체를 다시 열처리하여 이를 결정화시킴으로써 극복할 수 있는 것으로 알려져 있으며 그에 따른 기계적 성질과 내산화성들의 향상에 관하여는 이미 보고된 바 있다.<sup>7,10)</sup> 특히 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가한 SiAlON 소결체의 경우 1300 - 1450 °C 정도에서 장시간 열처리하면 YAG (Yttrium Aluminum Garnet, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 결정이 입계면에서 쉽게 결정화 되는 것으로 밝혀져 있다.<sup>7,10)</sup>

그러나 YAG 결정화에 따른 상온에서의 기계적 성질 변화에 대하여는 연구자간에 이론(異論)이 제기되어 있는데 예를들어 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 변화에 대해 Zhuang 등<sup>7)</sup>은 상온 K<sub>IC</sub> 값의 증가를 관찰했으나 Lee 등<sup>11)</sup>은 오히려 그 값의 감소를 보고한 바 있다. YAG의 결정화가 상온에서의 K<sub>IC</sub> 값에 미치는 영향에 대한 이러한 엇갈린 주장은 장시간 열처리에 따른 미세조직 변화, 예컨대 β'-sialon 입자의 성장, 소결체의 기공률 변화등을 고려하지 않은채 열처리 하기 전의 K<sub>IC</sub>와 단순비교한 때문으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 SiAlON 조성의 분말에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 소결한 후 이를 다시 열처리하여 YAG 결정을 석출시킬때 일어나는 미세조직과 상온 파괴인성의 변화를 조사하였다. 이때 단시간 열처리 시편의 경우에는 YAG 결정화외의 다른 미세조직 변화를 유발하지 않는 것으로 밝혀졌고 따라서 입계면상의 결정화에 따른 상온에서의 파괴인성 변화를 살펴 볼 수 있었다.

## 2. 실험방법

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 AlN을 5 : 1 : 1의 몰비로 정량하여 Si<sub>6-2z</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>z</sub>N<sub>6-2z</sub>의 β'-sialon 식에서 z값이 1이 되도록 만든 조성(3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 중량비로 20% 첨가 하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\* 분말은 α상 분율이 90% 이상으로 비표면적이 15 m<sup>2</sup>/g, 입도분포는 0.1 - 2.6 μm였다. 불순물로는 SiO<sub>2</sub>가 3.3% 이하이고 다른 불순물들은 0.1% 미만이었다. AlN\*\*은 3-5 μm의 입도를 가졌으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*\*는 순도 99.99%인 분말을 사용하였다.

정량된 분말은 에탄올(Ethanol)용매속에서 알루미늄 나 불과 마노 mill을 이용하여 30분간 혼합하였다. (혼합전후의 알루미늄 나 불의 무게감량은 한 배치(Batch)

무게의 0.2%이하로 조성에 영향을 끼칠 수 없을 정도였다.) 알콜을 건조시킨 후 분말을 모양을 겨우 유지할 정도의 낮은 압력으로 성형하고 여기에 다시 196 MPa의 정수압을 가하였는데 이렇게 만들어진 시편은 직경 13 mm 높이가 5 mm 정도였다.

소결은 흑연 저항 발열로를 사용하여 2.5기압의 분위기에서 Powder bed를 이용해 4시간 동안 행하였다. 소결온도는 1750 °C였고 평균승온 속도는 20 °C/min였다. 냉각은 노에 공급되는 전원을 차단하여 행하였고 1500 °C까지의 냉각속도는 약 100 °C/min였다. 온도 측정은 광학 온도 측정기(Optical pyrometer)와 B형(Pt 6% Rh-Pt 30% Rh) 열전대를 동시에 사용하여 행하였다. 소결이 끝난 시편의 비정질 입계면상을 결정화하기 위한 열처리 실험은 수직 관상로에서 질소를 흘려주며 1350 °C에서 5분, 15분, 60분, 4시간 및 20시간 동안 각각 행하였다.

YAG의 석출량은 Cu를 target으로 한 X-선 회절분석으로부터 조사하였다. β'-sialon과 YAG의 표준 시편을 구할 수 없었으므로 β'상과 YAG의 정량 분석은 할 수 없었다. 따라서 열처리 과정 동안 β'-sialon양이 일정하다고 가정하고 β'-sialon의 회절강도를 기준으로 삼아 결정화된 YAG의 회절강도를 비교해 그양을 임의의 상대치로 구하였다. 즉 상대적인 YAG량은

$$\frac{I_{YAG(400)} + I_{YAG(611)} + I_{YAG(640)}}{I_{\beta'(200)} + I_{\beta'(210)}}$$

로 표시가 가능한데 여기서 I는 회절강도를 나타낸다.

소결 혹은 열처리된 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 최종 연마한 후 용융된 NaOH로 부식시켰다. 또한 파괴인성 값은 연마된 시편위에 Vickers 경도 측정기를 이용하여 10 kg의 하중을 5초간 걸었다가 생성되는 Crack의 길이를 측정하고 다음 식<sup>12)</sup>을 이용하여 구하였다.

$$K_{IC} (N/m^{3/2}) = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \phi} \cdot \frac{P}{D^{3/2}}$$

여기에서 P는 하중을(N), φ는 경도 측정 침의 중심선과 면사이의 각도(68°)를, 그리고 D는 균열의 길이를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

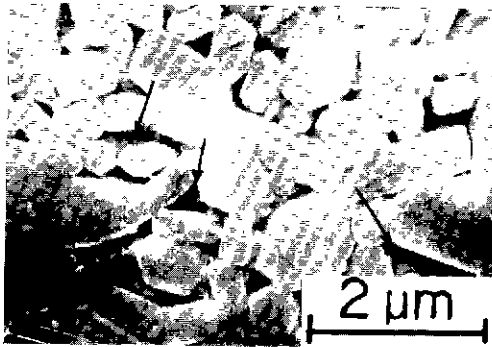
Fig. 1의 (a)는 소결체의 미세조직인데 밀도는 3.28

\* Herman Starck, Berlin, LC 10

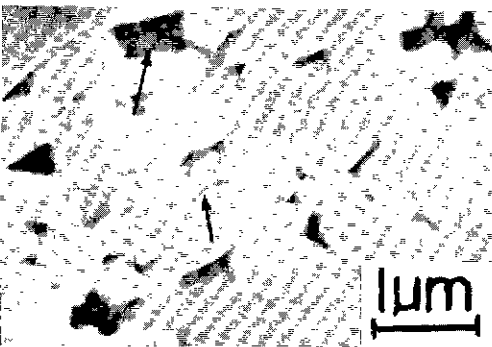
\*\* Herman Starck, Berlin

+ Sumitomo

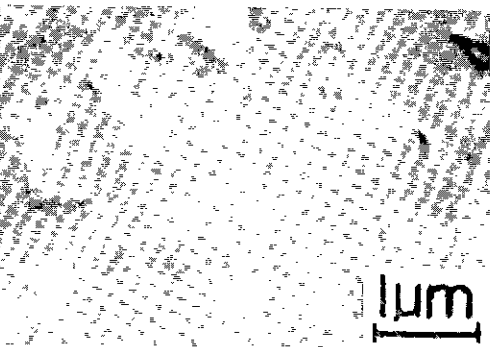
\*\* Shinetsu chemical



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$ -20% ( $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ) specimen (a) sintered at  $1750^\circ\text{C}$  for 4h (b) then annealed at  $1350^\circ\text{C}$  for 5 min (c) annealed for 60 min.

\* 이론 밀도는  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  의 밀도를 각각 3.15, 5.03, 3.98  $\text{g}/\text{cm}^3$  로 놓고 계산한 결과 3.35  $\text{g}/\text{cm}^3$  였다.

$\text{g}/\text{cm}^3$  이었으며 98% 정도의 상대밀도\*를 나타내었다. (b)와 (c)는 이 소결체를  $1350^\circ\text{C}$ 에서 다시 각각 5분 및 60분간 열처리한 시편의 미세조직으로서 4시간 및 20시간 열처리한 것은 60분간 열처리한 조직과 거의 다를 바 없었다. 5분간 열처리한 경우 소결체보다 비정질상, 즉 용융 NaOH에 부식되어 조직사진에서 움푹 파인 부분(↑표)이 상당히 줄어들었음을 알 수 있는데 이는 열처리가 진행됨에 따라 비정질상이 YAG로 결정화했기 때문으로 해석된다. Fig. 1의 (c)에 나타난 60분간 열처리한 시편에서는 그 경향이 더욱 뚜렷해 YAG로 보이는 밝게 빛나는 부분이 많아졌음을 알 수 있다.

Fig. 2는 소결시편과 이를  $1350^\circ\text{C}$ 에서 20시간 열처리한 후의 X-선 회절분석 결과인데 이는 앞서의 다른 연구보고들<sup>4,7,8)</sup>과 같이 소결직후에는  $\beta'$ -sialon만이 결정상으로 존재하나 열처리하면 YAG가 새로운 석출상을 보여주고 있다.

Fig. 3은 X-선 회절 결과로부터 추정된 열처리 시간에 따른 YAG 결정의 석출량과 그에 따른 파괴인성의 변화를 보여주고 있는데 여기에서 0시간 열처리한 소결체 자체의 값들을 의미한다. 이로부터 YAG 석출

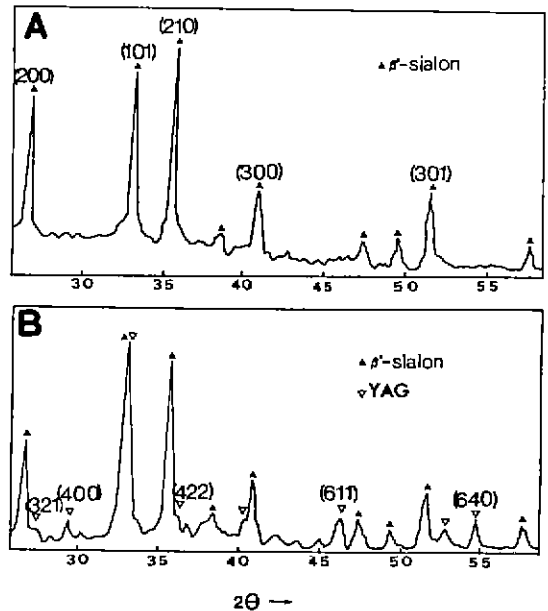


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$ -20% ( $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ) specimen (a) sintered at  $1750^\circ\text{C}$  for 4h (b) then annealed at  $1350^\circ\text{C}$  for 20h.

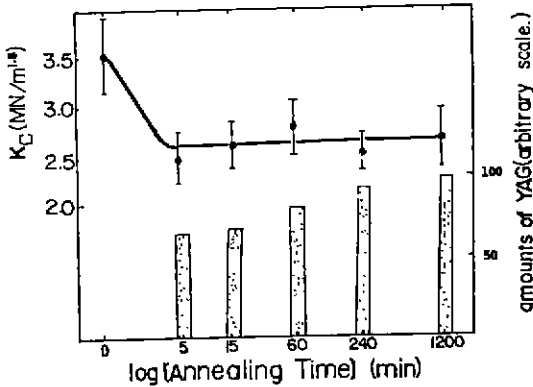


Fig. 3. Variation of  $K_{Ic}$  and the amount of crystalline YAG in  $Si_3AlON_7-20\%$  ( $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3$ ) specimen as a function of annealing time at  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

은 매우 빠른 시간안에 이루어지는 것을 알 수 있는데 예를들어 20 시간 동안 열처리했을 때에 석출하는 YAG 량의 약 70%에 해당하는 양이 5분간 열처리후에 이미 석출되는 것으로 밝혀졌다. 그 후 4시간 열처리될 때까지 YAG의 석출량은 시간에 따라 소량 증가하였으나 그 후의 증가는 미미하여 4시간과 20시간 열처리한 것은 YAG 석출량에 있어 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

YAG 석출에 따른  $K_{Ic}$ 의 변화는 5분간 열처리에 따라 소결체  $K_{Ic}$ 의 3/4 이하로 저하 되었고 그 후에는 오차범위내에서 열처리시간에 따른 변화없이 그대로 유지되는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터  $Si_3AlON_7$  조성에 YAG 조성이 첨가된 소결체를 열처리하면 입계면상의 비정질은 매우 빠른 속도로 YAG로 결정화되며 그에 따라 상온에서의  $K_{Ic}$ 도 낮아진다고 할 수 있다.  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분 정도의 짧은 시간에  $\beta'$ -sialon 입자가 성장하거나 기공을 증가가 현저히 일어나 파괴인성을 저하시킨다고 생각하기는 어려우므로 이러한  $K_{Ic}$  값의 저하는 YAG의 결정화가 주된 영향을 주었다고 생각된다.

YAG의 결정화가 실온에서의 파괴인성에 미치는 영향에 대한 본 연구의 결과는 Lee 등<sup>13</sup>의 그것과 일치하는데 그들의 결과는  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20시간 열처리하는 동안 발생할 수 있는  $\beta'$ -sialon 입자성장, 기공율의 변화 등에 의한 파괴인성 변화를 무시한 것인데 반하여 본 연구에서 제시한 결과는 YAG 결정화 이외에 전술한 다른 요인에 의한 영향을 배제할 수 있기에 더

욱 의미를 지닌다고 하겠다.

$SiAlON$  소결체의 입계면에서 YAG 결정이 석출됨에 따른 실온에서의 파괴인성 값저하에 대하여 Bonnel 등<sup>13</sup>은 첫째로  $\beta'$ -sialon과 YAG의 열팽창 계수가 달라 열처리후의 냉각과정에서  $\beta'$ -sialon과 YAG 계면에 thermal stress가 생기기 때문이며 둘째로, 비정질상이 YAG로 결정화할 때 수반되는 부피 수축으로 인해 void가 생기기 때문으로 설명하였으나 아직 확증된 사실은 아니다. 다만  $\beta'$ -sialon과 열팽창계수가 비슷하면서 ( $3 \times 10^{-6}/K$ ) 입계면에서 결정화가 가능한 물질을 찾으면 Bonnel 등의<sup>13</sup> 설명을 판정할 수 있으리라 생각하며 앞으로 입계면상의 결정화로 인한 기계적 성질의 저하는 이런 관점에서 더욱 깊이 연구되어야 할 것이다.

YAG의 결정화 실험을 행한 많은 연구자들이 짧은 수시간<sup>7,14</sup> 길게는 수백시간<sup>8</sup> 동안 소결체를 열처리하여 YAG를 결정화시켰으나 본 실험에서 보인 것처럼  $Si_3AlON_7-20\%$  YAG 경우에는 짧은 시간의 열처리로도 YAG의 결정화와 그에 따른 고온 강도의 증가를 기대할 수 있으리라 생각된다.

한걸음 더 나아가 이러한 소결체의 경우 소결 후 바로 열처리 과정을 거치지 않더라도 소결이 끝난 뒤의 냉각속도 조절만으로 열처리 효과를 거둘 수 있을 것으로 보인다.  $\beta'$ -sialon과 비정질의 YAG조성이 공존하는 계에서 YAG의 결정화가 가능한 온도는  $1100-1450\text{ }^\circ\text{C}$ 로 알려져 있고 그 중에서 결정화 속도가 가장 빠른 온도는  $1300-1400\text{ }^\circ\text{C}$ 의 약  $100\text{ }^\circ\text{C}$  구간으로 알려져 있다.<sup>14</sup> 따라서 소결이 끝난 뒤 냉각 과정중에 노내 온도가  $1400-1300\text{ }^\circ\text{C}$ 를 경과하는 시간에 따라 YAG 결정의 석출량이 달라질 것으로 믿어진다.

본 실험에서 소결후의 냉각 과정은 노에 전력 공급을 중단하여 행하였는데  $1400-1300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 약  $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도를 보였다. 그러나 이러한 온도 범위에서 냉각속도를  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  또는  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 조절하면  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분 또는 15분간 열처리한 것과의 같은 효과를 거둘 것으로 보인다. 따라서 열처리 과정을 바로 거치지 않고 소결이 종결된 후 노의 냉각 과정 동안  $1400-1300\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 냉각속도를 조절하면 YAG 결정은 석출될 것으로 믿어지며 따라서 열처리에 상응하는 효과를 거둘 수 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

$z = 1$ 인  $\beta$ -sialon 조성분말에 ( $5Al_2O_3 + 3Y_2O_3$ )를 20% 첨가하여 소결한 후 이를 다시  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 에서

열처리할 때 일어나는 YAG의 결정화 과정과 미세구조 그리고 상온에서의 파괴인성 변화를 살펴보았다. 대부분의 YAG석출은 매우 빠른 시간안에 일어나는 것을 X-선 회절분석과 미세조직 관찰로 알 수 있었으며 YAG가 석출함에 따라 상온에서의 파괴인성은 현저히 저하하였다. 이러한 결과는 다른 요인들보다는 순전히 YAG의 결정화에 의하여 SiAlON계 요업체의 실온에서의 파괴인성이 저하함을 보여주고 있다. 또한 이러한 결과는 임계면상의 결정화를 위한 별도의 열처리 공정이 없이도 소결후의 냉각속도를 조절하면 소기의 목적을 거둘 수 있음을 의미한다.

REFERENCES

1. K.H. Jack, "Nitrogen Ceramics," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **72**, 376-84 (1973).
2. M.H. Lewis & R.J. Lumby, "Nitrogen Ceramics; Liquid Phase Sintering," *Powder Met.*, **26**, 73-81 (1983).
3. C.J. Spacie, N.S. Jameel & D.P. Thompson, "The Fabrication of Two Phase  $\beta'$ -sialon - YAG Ceramics," pp. 343-49 in Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components for Engine, 1983 Japan.
4. H. Hohnke & T.Y. Tien, "Solid-Liquid Reactions in part of the System Si, Al, Y/N, O," pp. 101-10 in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by F.L. Riley (1983).
5. D.W. Richerson, "Effect of Impurities on the High Temperature Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 560-69 (1973).
6. F.F. Lange, "High Temperature Strength Behavior of Hot Pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : Evidence for Subcritical Crack Growth," *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, **57**, 84-7 (1974).
7. H.R. Zhuang, W.L. Li, D.Q. Hua, S.L. Wen, Y.Y. Sun, X.R. Fu & T.S. Yen, "Microstructure and Properties of Post-Sintered RBSN with YAG as Grain Boundary Phase," pp. 368-76 in Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components for Engine, 1983 Japan.
8. P. Greil, J.C. Bressiani & G. Petzow, "Crystallization of Y-Al Garnet in Pressureless Sintered  $\beta'$ -sialon Materials," pp. 228-35, *ibid.*.
9. L.D. Bensten, D.P.H. Hasselman & T.Y. Tien, "Effect of Crystallization of the Grain Boundary Phase on the Thermal Diffusivity of a Sialon Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 85-6 (1984).
10. R.J. Lumby, E. Butler & M.H. Lewis, "Lukas Syalons: Composition, Structure, Properties and Uses," pp. 683-94 in Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by F.L. Riley (1983).
11. M. Lee, M.K. Brun, and T.Y. Tien, "The High Temperature Fracture Toughness of SiAlON," *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **4**, 864-69 (1983).
12. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
13. D.A. Bonnel, T.Y. Tien, M. Lee & M.K. Brun, "High Temperature Properties of Ceramics," General Electric Technical Information Series. Dec. 1984.
14. M.H. Lewis, A.R. Bhatti, R.J. Lumby & B. North, "The Microstructure of Sintered Si-Al-O-N Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **15**, 103-13 (1980).