

소결시의 승온속도가 질화규소 요입체의 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향

이상훈 · 이재도 · 김도연*

한국화학연구소 무기소재부

*서울대학교 무기재료공학과

(1995년 8월 14일 접수)

Effect of the Heating Rate on the Microstructure and Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics

Sang-Hoon Rhee, Jae Do Lee and Doh-Yeon Kim*

Division of Inorg. Mater., Korea Research Institute of Chemical Tech.

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received August 14, 1995)

요 약

소결시 승온속도가 질화규소 요입체의 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 실험에는 $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ (in wt%) 조성의 시편을 사용하였으며, $1\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 구간에서 승온속도를 달리하여 1760°C , 질소분위기, 127 kPa의 압력 하에서 3시간 동안 소결한 후 미세조직과 파괴인성 값의 차이를 관찰하였다. 미세조직은 굵기가 $2\ \mu\text{m}$ 이상 되는 입자와 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 그리고 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 입자들로 구분하여 조사하였다. 승온속도에 상관없이 모든 시편들은 이중 입도 분포와 $5.53\sim 5.72\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 범위의 파괴인성 값을 보였으며, 굵기가 $2\ \mu\text{m}$ 이상 되는 입자들의 정단축 비는 승온속도가 빨라질수록 커졌고 이들의 입자 굵기와 부피 비는 작아졌다.

ABSTRACT

Effect of heating rate on the microstructure of the silicon nitride ceramics has been investigated. The specimens with composition of $92\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3$ (in wt%) were sintered at 1760°C under 127 kPa for 3 h in N_2 atmosphere at various heating rates from 1 to $100^\circ\text{C}/\text{min}$. The grain size of larger than $2\ \mu\text{m}$ and less than $1\ \mu\text{m}$ were measured and compared for the specimens. Regardless of heating rate, grain size of all the specimens showed bimodal distributions and the fracture toughness remained in the range of $5.53\sim 5.72\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. However, the aspect ratio of the grains of diameter above $2\ \mu\text{m}$ increased with the heating rate while their grain size and volume fraction decreased.

Key words: Silicon nitride, Heating rate, Aspect ratio, Volume fraction, Fracture toughness

1. 서 론

승온속도는 요입체에 있어서 미세조직을 결정하는 중요한 요소중의 하나이다. 높은 소결밀도와 미세한 입자들로 구성된 미세구조를 얻기 위하여 승온속도 조절 실험들이 많이 행하여 졌으며, 소결후의 입자크기는 승온속도가 빨라질수록 감소하나 밀도는 승온속도의 영향을 거의 받지 않고 최종 소결 온도에 의하여 결정되는 경우가 많은 것으로 알려져 있다¹⁻¹¹. 따라서 급승온법을 이용하면 구조나 전자재료에 요구되는 높은 소결밀도를 가지면서도 미세한 입자로 이루어진 소결체를 얻을 수

있는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁸. 그러나 각진 입자를 갖는 요입체에서는 승온속도가 클 경우, 소결중 국부적인 핵상 형성⁹ 및 2차원 핵생성과 성장(2-dimensional nucleation and growth)에 의한 비정상 입성장이 보고된 경우도 있다^{9,10}. 질화규소 요입체의 경우는 Campbell 등¹¹이 승온속도에 따른 파괴 강도와 입자 크기의 변화에 대하여, Abe¹²는 승온속도에 따른 질화규소 요입체의 소결성에 대해 보고하였다.

요입체의 제품 생산시 승온속도는 가격에 영향을 미치기도 하는데 물성 저하가 없는 경우라면 승온속도를 빨리 하여 전체 소결 시간을 줄이는 것이 경제적으로

바람직하다. 실제로 질화규소 소재를 이용하여 제품을 생산할 때 공정시간의 단축과 자동화를 위하여 연속소결로를 이용하는데¹⁰⁾ 이 때의 승온속도는 기존의 batch형 소결로에 비해 매우 크다. 따라서 연속소결 방법을 이용하여 제품생산을 하기 위해서 빠른 승온속도가 질화규소의 물성에 미치는 영향에 대한 기초 조사가 필요하나 아직까지 이에 대한 연구는 미미한 편이다. 따라서 본 실험에서는 다른 조건들은 동일하게 하고 승온속도만을 빨리 하여 소결할 때, 이것이 소결밀도, 미세조직, 파괴인성 등에 미치는 영향에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

실험은 Si₃N₄ 분말(LC 12-SX, HCST Berlin GmbH & Co. KG, Germany)과 Y₂O₃ 분말(Y130101, Kojundo Laboratory Co., Ltd., Japan), 그리고 Al₂O₃(AES-11C, Sumutomo Chemical Co. Ltd, Japan) 분말을 무게 비로 92 : 6 : 2가 되도록 칭량한 후, 탈염수(deionized water)를 매체로 하고 분산제와 질화규소 ball을 사용하여 polyethylene 용기 내에서 24시간 동안 습식 혼합하였다. 그 후 이를 80°C의 oven에서 12시간 동안 건조시킨 뒤, 다시 polyethylene 용기 내에서 6시간 동안 건식 milling하여 응집체를 분쇄하고 60번 체를 사용하여 체가름을 하였다. 그 후 인로 혼합 과정에서 유입된 유기물을 제거해 주기 위하여 알루미늄 도가니에 넣은 후, 100°C/h로 승온시켜 600°C에서 2시간 동안 열처리하였다.

준비된 분말은 직육면체 모양의 고무 몰드에 충전한 뒤 정수압 성형기(Model CL3-23-30, Nikkiso, Japan)를 사용하여 147 MPa의 압력으로 성형하였다. 그 후 발열체가 텅스텐인 furnace(Model 424-C, Thermal Technology Inc., U.S.A.)를 사용하여 1760°C, N₂ 분위기에서 127 kPa의 압력으로 3시간 동안 소결하였는데 승온속도는 1, 25, 75, 100°C/min로 하였다. 위와 같이 제조된 시편들은 ASTM C 20으로 규정된 Archimedes 방법을 사용하여 밀도를 구하고, 이를 혼합원리(rule of mixtures)를 이용하여 계산한 소결체의 이론 밀도로 나누어서 상대 밀도를 구하였다.

미세구조를 관찰하기 위해서는 시편을 diamond saw를 사용 절단, mounting한 후 30 μm, 6 μm, 그리고 1 μm의 다이아몬드 연마제를 사용하여 차례로 연마한 뒤, Fe₂O₃ (Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd., Japan)를 이용하여 기계 화학적 연마(mechano-chemical polishing)¹⁴⁾를 하였다. 연마된 시편은 용융 NaOH 내에서 1~2분간 부식시켜 주사 전자 현미경(Model S-2150, Hitachi Ltd.,

Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 미세조직을 정량화하기 위하여 image analyzer(IP Lab Spectrum, Signal Analytics Corporation, U.S.A.)를 사용하였으며, Mitomo 등¹⁵⁾이 사용한 방법을 이용하여 입자 굵기, 장단축 비, 부피 비를 결정하였다.

파괴인성의 측정은 압자 압입법(indentation method)을 사용하였으며, 위와같이 연마된 시편에 Vicker's indenter(Tukon microhardness tester, Page-Wilson, U.S.A.)를 이용, 각기 다른 부위를 10 Kg의 하중으로 5번에 걸쳐 압입한 뒤, 균열의 길이로부터 파괴인성 값을 계산하고 이들을 평균하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 승온속도를 달리하여 1760°C, 질소 분위기, 127 kPa의 압력 하에서 3시간 동안 소결한 시편들의 상대밀도이다. 6 wt%의 Y₂O₃ 만큼 소결조제로 첨가한 질화규소 용액에서 승온속도가 증가될수록 밀도가 저하되었다는 보고¹¹⁾와는 달리 승온속도가 증가되어도 밀도의 저하는 관찰되지 않았다. 이는 소결체의 밀도가 승온속도에 영향을 받지 않고 최종 소결 온도에 좌우된다는 결과¹⁴⁾와 일치한다.

미세조직을 평가하는데 있어서 입자 굵기의 범위는 Pyzdek 등¹⁶⁾의 보고와 같이 입자 굵기(d)가 2 μm 이상 되는 큰 크기의 입자들과 1 μm에서 2 μm 사이의 중간 크기의

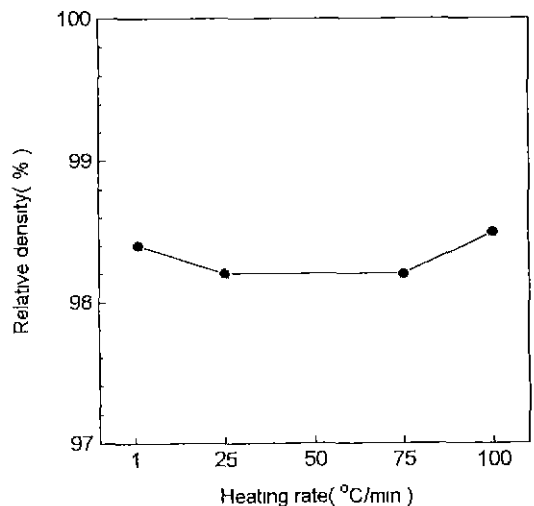


Fig. 1. Variation in relative density of 92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃ (in wt%) specimens as a function of the heating rate.

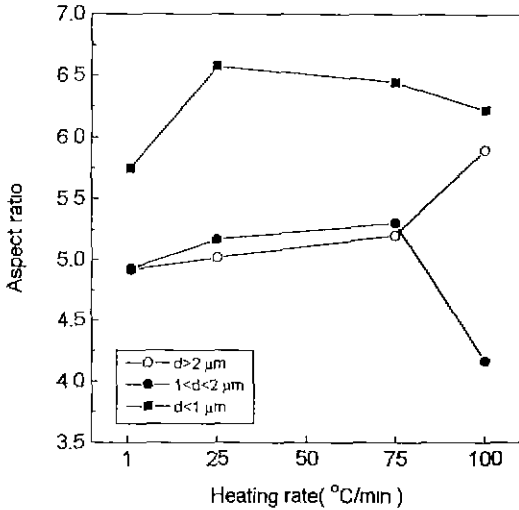


Fig. 2. Variation in aspect ratio of 92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃ (in wt%) specimens as a function of the heating rate.

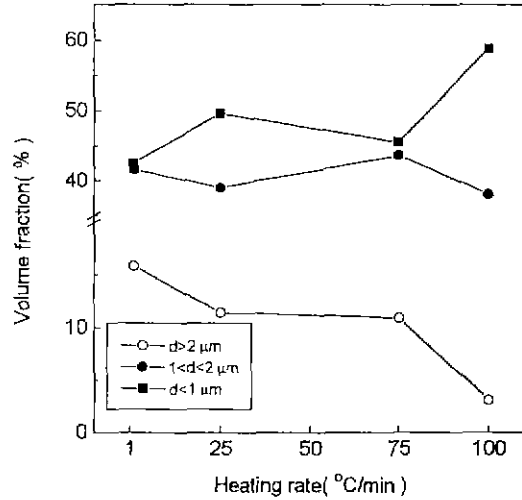


Fig. 3. Variation of volume fraction of each grain size group of 92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃ (in wt%) specimens as a function of the heating rate.

입자들, 그리고 1 μm 이하의 작은 크기 입자들의 세 가지로 나누었다. 이차원 평면상에서 측정된 장단축 비는 삼차원 공간상에서의 실제 장단축 비와 차이가 있는데, Wötting 등¹⁷⁾은 모든 입자들이 비슷한 장단축 비를 가졌다는 가정 하에 이차원 평면상에서 관찰되는 장단축 비 값들 중 상위 10%의 평균 값(\bar{a}_{10})이 삼차원 공간상에서의 실제 장단축 비 값을 제안하였다. 따라서 본 실험에서도 세 가지 굵기 범위의 입자들 중 각각 상위 10%의 장단축 비들의 평균값을 각 범위를 대표하는 장단축 비로 사용하였다. 부피 비는 각 시편들을 같은 크기의 면적으로부터 각 입자 범위에 해당하는 입자들이 차지하는 면적의 합을 총 입자들의 면적으로 나누어서 사용하였다. 각 시편의 입자 크기는 Mitomo 등¹⁵⁾의 보고와 같이 한 시편의 각기 다른 부분을 5번에 걸쳐 image analyze하여 종합된 약 3000개의 입자들 중 가장 큰 10개 입자의 평균 (\bar{d}_{10})을 내어 사용하였다.

Fig. 2는 승온속도를 달리하여 소결하였을 때 각 입자 굵기 범위에 따른 장단축 비의 변화이다. 1°C/min로 승온된 경우 입자 굵기가 2 μm 이상 되는 입자들과 1~2 μm 범위 입자들의 장단축 비가 유사하였고 1 μm 이하의 굵기를 가진 입자들은 두 범위의 입자들에 비해 큰 장단축 비를 보였다. 입자 굵기가 2 μm 이상 되는 입자들의 경우 승온속도가 증가될수록 장단축 비는 천천히 증가되다가 100°C/min로 승온된 경우 크게 증가되었다. 이때 1°C/min로 승온된 경우와 100°C/min로 승온된 경우의 평균 장축 길이를 비교하여 보면, 1°C/min로 승온된 경

우는 12.47 μm이고 평균 단축 길이는 2.53 μm이었으며, 100°C/min로 승온된 경우의 평균 장축 길이는 12.28 μm이고 평균 단축 길이는 2.05 μm였다. 따라서 1°C/min로 승온된 경우의 장단축 비가 100°C/min로 승온된 경우보다 작은 이유는, 육각 기둥 모양의 질화규소 입자중 장축방향인 [001] 방향으로의 성장이 크지 않았다고 보다는 단축방향인 [210] 방향으로의 입성장이 컸기 때문이라고 생각된다. 입자 굵기가 1~2 μm 범위와 1 μm 이하의 굵기를 가진 입자들의 경우는 승온속도가 증가되면서 그 크기가 증가되다가 다시 떨어지는 경향을 보였는데 특히 1~2 μm 범위의 굵기를 가진 입자들의 경우 100°C/min으로 승온되었을 때 장단축 비가 크게 작아졌다.

Fig. 3은 승온속도에 따른 각 범위 입자들의 부피 비로서 2 μm 이상 되는 큰 크기 입자들의 경우, 승온속도가 증가될수록 점차 그 값이 작아지고 있으며 100°C/min로 승온될 때 전체 면적에서 차지하는 비율이 크게 작아졌다. 1~2 μm 범위 입자들의 경우는 승온속도에 따라 그 값이 크게 변하지 않았으나 1 μm 이하의 굵기를 가진 입자들의 경우 100°C/min로 승온되었을 때 전체 면적에서 차지하는 비율이 크게 증가하였다. 따라서 승온속도가 증가할수록 굵은 입자들의 발생률은 줄어들고 미세한 입자들의 발생률은 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 승온속도 증가에 따른 입자 굵기(\bar{d}_{10})의 변화로서, 승온속도가 증가될수록 그 크기가 감소하였고 100°C/min로 승온되었을 때 크게 작아졌다. 즉 이를 Fig.

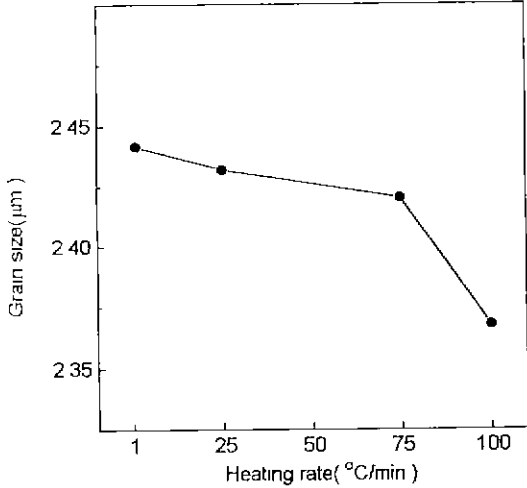


Fig. 4. Variation of grain size (d_{TC}) of $92Si_3N_4-6Y_2O_3-2Al_2O_3$ (in wt%) specimens as a function of the heating rate.

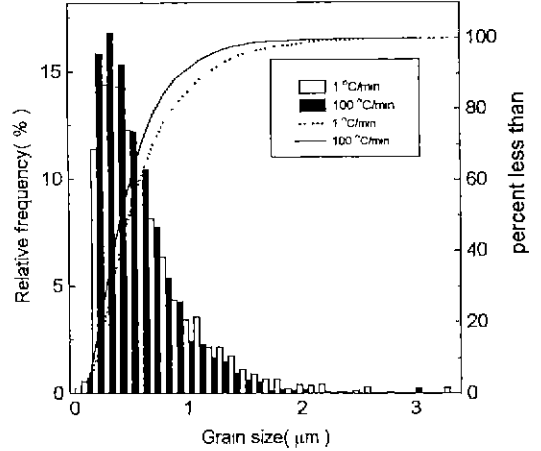


Fig. 6. Grain size distributions of $92Si_3N_4-6Y_2O_3-2Al_2O_3$ (in wt%) specimens sintered at $1760^\circ C$ for 3 h under 127 kPa in N_2 atmosphere with heating rate of 1 and $100^\circ C/min$.

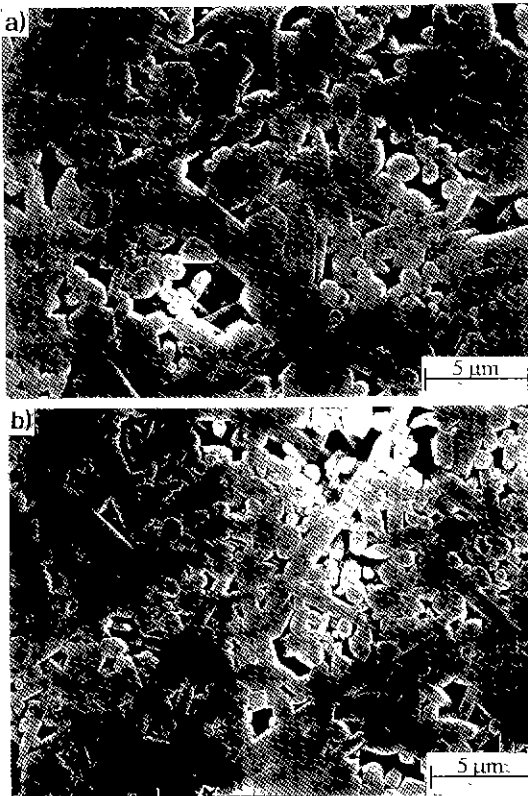


Fig. 5. Microstructures of $92Si_3N_4-6Y_2O_3-2Al_2O_3$ (in wt%) specimens sintered at $1760^\circ C$ for 3 h under 127 kPa in N_2 atmosphere with heating rate of a) $1^\circ C/min$ and b) $100^\circ C/min$.

2, 3의 결과와 연계해 볼 때 승온속도가 빠를수록 입자 굵기는 작아지고 $2\mu m$ 이상 되는 큰 크기 입자들이 전체 조직에서 차지하는 부피 비는 감소하지만 승온속도가 느린 경우에 비해 상대적으로 큰 장단축 비를 갖게 됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 1과 $100^\circ C/min$ 로 각각 승온되어 소결된 시편의 미세조직으로서 $100^\circ C/min$ 로 승온된 경우 $1^\circ C/min$ 로 승온된 시편에 비해 전체적으로 작은 입자 크기와 장단축 비가 큰 육각 기둥 모양의 입자들이 관찰되었다. 두 시편의 $600\mu m^2$ 당 입자 수를 보면 $1^\circ C/min$ 로 승온된 경우는 449개이고 $100^\circ C/min$ 로 승온된 경우는 692개로서 $1^\circ C/min$ 로 승온된 경우의 입자수가 $100^\circ C/min$ 로 승온된 경우의 입자 수에 비해 54% 정도 많은 입자 수를 갖고 있었다.

Fig. 6은 1과 $100^\circ C/min$ 로 각각 승온되어 소결된 시편의 입도 분포와 누적 분포 곡선으로 두 경우 모두 이종 입도 분포를 보였으나 $1^\circ C/min$ 로 승온된 시편의 경우 전체적으로 입자 크기가 더 크고 입도 분포도 넓은 것을 알 수 있었다. $100^\circ C/min$ 로 승온된 시편의 경우는 $1\mu m$ 이하의 작은 크기 입자들이 특히 많이 발달되었다.

Fig. 7은 승온속도에 따른 파괴인성 값의 변화로서 $5.53 \pm 0.28 \sim 5.83 \pm 0.52 MPa \cdot m^{1/2}$ 구간의 파괴인성 값을 보였다. 즉, 승온속도가 빨라져 평균 입자 굵기가 감소함에도 불구하고 파괴인성 값의 저하는 관찰되지 않았다.

따라서 본 실험결과, 승온속도에 상관없이 입도 분포는 이종 입도 분포를 보였고 파괴인성 값도 서로 유사하

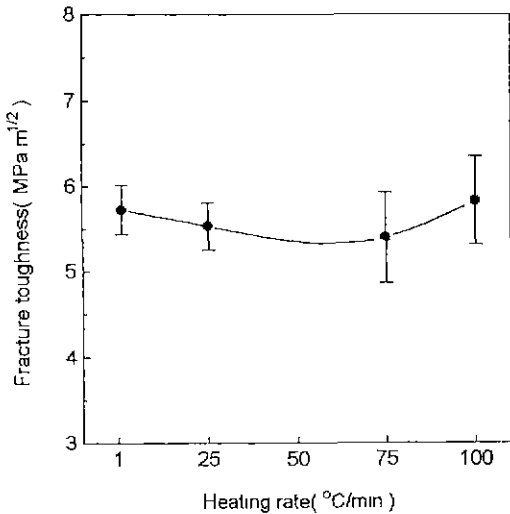


Fig. 7. Variation of fracture toughness of 92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃ (in wt%) specimens as a function of the heating rate.

였지만, 승온속도가 빨라질수록 전체적인 입자 굵기와 2 μm 이상 되는 큰 크기 입자들이 전체 면적에서 차지하는 비율은 감소함을 알 수 있었다. 2 μm 이상 되는 큰 크기 입자들의 장단축 비는 입자 굵기와는 달리 승온속도가 빨라질수록 커지는 경향을 보였는데, 이러한 현상은 승온속도에 상관없이 육각 기둥 모양의 질화규소 입자중 장축방향인 [001] 방향으로의 성장은 비슷하나 승온속도가 증가할수록 단축방향인 [210] 방향으로의 입성장이 작아졌기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

92Si₃N₄-6Y₂O₃-2Al₂O₃(in wt%) 조성의 질화규소 요업체에서 소결시 승온속도가 미세조직과 파괴인성에 미치는 영향에 대해 조사하였다 승온속도에 상관없이 입도 분포는 이중 입도 분포를 보였고 파괴인성 값도 5.53~5.72 MPa·m^{1/2} 범위로 서로 유사하였지만, 승온속도가 빨라질수록 전체적인 입자 굵기와 2 μm 이상 되는 큰 크기 입자들이 전체 면적에서 차지하는 비율은 감소함을 알 수 있었다. 2 μm 이상 되는 큰 크기 입자들의 장단축 비는 입자 굵기와는 달리 승온속도가 빨라질수록 커지는 경향을 보였는데, 이러한 현상은 승온속도에 상관없이 육각 기둥 모양의 질화규소 입자중 장축방향인 [001] 방향으로의 성장은 비슷하나 승온속도가 증가할수록 단축방향인 [210] 방향으로의 입성장이 작아졌기 때문이

라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 연구비 지원을 받아 수행된 선도기술개발사업의 결과로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N.M. Hwang, "Effect of Heating Rate on Densification and Grain Growth of Alumina," pp. 77-99 in Ph D thesis, KAIST, Korea, 1986.
2. M.Y. Chu, M.N. Rahaman, and L.C. De Jonghe, "Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening," *J Am Ceram Soc.* **74**(6), 1217-25 (1991)
3. H. Palmour III and M.L. Huckabee, "Studies in Densification Dynamics," pp. 275-82 in Materials Science Research, Vol. 6. Edited by G.C. Kuczynski, Plenum Press, N.Y., 1973
4. C.S. Morgan and V.J. Tennery, "Magnesium Oxide Enhancement of Sintering of Alumina," pp. 427-36 in Materials Science Research, Vol. 13, Edited by G.C. Kuczynski, Plenum Press, N.Y., 1979.
5. R.J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," *Proc Br Ceram Soc.*, **32**, 7 (1982).
6. D.L. Johnson, "Ultra-Rapid Sintering," p. 243 in Materials Science Research, Vol. 16, Edited by G.C. Kuczynski, A.E. Muller, and G.A. Sargant, Plenum Press, N.Y., 1984.
7. M.P. Harmer, E.W. Roberts, and R.J. Brook, "Rapid Sintering of Pure and Doped α-Al₂O₃," *Trans. J. Br Ceram Soc.*, **78**(1), 22-25 (1979).
8. M.P. Harmer and R.J. Brook, "Fast Firing-Microstructural Benefits," *Trans J. Br. Ceram. Soc.*, **80**(5), 147-48 (1981).
9. H.H. Yoon and D.Y. Kim, "Effect of Heating Rate on the Exaggerated Grain-Growth during the Sintering of Sr-Hexaferrite," *Materials Letters*, **20**, 293-97 (1994).
10. Y.J. Park, "Abnormal Growth of Faceted Grains in Liquid Matrix," Ph D Thesis, KAIST, Korea, 1994
11. S.S. Campbell and S. Dutta "Effects of Heating Rate on Density, Microstructure, and Strength of Si₃N₄-6 wt% Y₂O₃ and a β'-Sialon," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **61**(8), 854-56 (1982).
12. O. Abe, "Sintering Process of Y₂O₃ and Al₂O₃-doped Si₃N₄," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4018-26 (1990).
13. "New Program Stresses Advanced Ceramic Manufacturing Technology," pp. 1-12 in Ceramic Technology Newsletter, No. 46, 1995.

14. H. Vora, T.W. Orent, and R.J. Stokes, "Mechanical Polishing of Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9), C140-41 (1982).
15. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-08 (1992).
16. A.J. Pyzik and D.R. Beaman, "Microstructure and Properties of Self-Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2737-44 (1993).
17. G. Wötting, B. Kanka, and G. Ziegler, "Microstructural Development, Microstructural Characterization, and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride," pp. 83-96 in *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*. Edited by S. Hampshire. Elsevier Applied Science, London, U.K., 1986.