

## 미세구조 제어에 의해 제조한 자체 강인화 질화규소 세라믹의 기계적 성질과 미세조직

김완중 · 이영규 · 조원승 · 최상욱

인하대학교 무기재료공학과  
(1999년 2월 5일 접수)

## Mechanical Properties and Microstructures of Self-toughened Silicon Nitride Ceramic Prepared by Microstructural Control

Wan-Jung Kim, Young-Gue Lee, Won-Seung Cho and Sang-Wook Choi

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 5, 1999)

### 초 록

5 vol%의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커를 종자(seed)로 첨가하여 1730°C에서 2시간의 열간가압 소결에 의해 미세한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  매트릭스내에 침상(針狀)의 조대(粗大)한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립을 분산시킨 자체 강인화(self-toughened)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스를 제조하였다. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스의 미세구조와 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  매트릭스에  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커를 첨가하여 제조된 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스의 굽힘강도는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 600~800 MPa에서 830~1025 MPa로 증가하였고, 파괴인성도  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 4.0~5.0  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서 5.8~6.5  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 증가하였다. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스 조직내의 침상의 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의해, 균열 편향, pull-out, 가교(bridging) 등의 다양한 고인성 기구가 작용하여 파괴인성이 증가한 것으로 생각된다. 이러한 고인성 기구 이외에도, 조대한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 배향과  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커에 의한  $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 촉진 효과도 파괴인성의 증가에 기여했다고 생각된다.

### ABSTRACT

The self-toughened  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, where needle-like coarse  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains were dispersed within fine-grained matrix, were prepared via hot-pressing at 1730°C for 2 h using 5 vol%  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers as a seed. In this study, the microstructures and mechanical properties of self-toughened  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics were investigated. The flexural strength of self-toughened  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics was increased from 600~800 MPa of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith to 830~1025 MPa. The  $K_{IC}$  was also increased from 4.0~5.0  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith to 5.8~6.5  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . The needle-like coarse  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains in self-toughened ceramics were considered to induce various toughening mechanisms including the crack deflection, pull-out and bridging, and to contribute to  $K_{IC}$  improvement. In addition to toughening mechanisms, the  $K_{IC}$  improvement was considered to be partially indebted also to the orientation of large  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains and to the promoting effect of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers on the  $\alpha$  to  $\beta$  transition.

**Key words :** Self-toughened silicon nitride, Microstructure, Strength, Fracture toughness

### 1. 서 론

질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )는 강도, 경도, 화학적 안정성, 내열충격성, 고온강도, 내마모성, 내식성이 우수하며 낮은 열팽창계수를 가지고 있고, 기존 금속재료보다 고온에서 사용할 수 있기 때문에 고온 구조용 재료로서 가장 기대되고 있는 재료이다.<sup>1)</sup> 현재  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 자동차의 엔진부품, 절

삭공구, 베어링 등의 구조재료에 응용되어 상업화되고 있다. 그러나  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 파괴인성이 낮기 때문에 그 응용분야가 제한된다. 파괴인성을 향상시키는 방법으로서 입자, 휘스커, 섬유 등의 강화제를 첨가한 복합재료에 관한 연구<sup>2-9)</sup>가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이러한 강화제의 첨가가 파괴인성을 향상시키는 바람직한 효과를 갖고 있지만, 일반적으로 (1)고가의 강화제(휘스커, 섬

유)의 첨가(통상, 20 vol% 이상)에 따른 제조비용의 상승, (2)매트릭스의 소결성 저하, (3)강화제와 매트릭스 간의 열팽창계수의 불일치 등의 문제점을 갖고 있다. 이와 같은 문제를 극복하기 위하여 최근에 제 2상의 첨가 없이 재료의 미세구조 제어를 통하여 인성을 증진시키는 자체 강인화(in-situ or self-toughened) 재료에 대한 연구가 크게 관심을 끌고 있다.<sup>10-12)</sup>

한편, 본 저자들은 지금까지  $Si_3N_4$  및 휘스커 첨가  $Si_3N_4$  세라믹 복합재료의 기계적 성질에 미치는 제반 인자의 영향에 대하여 체계적으로 연구하였다.<sup>4-9)</sup> 그 연구 결과에 의하면,  $Si_3N_4$  세라믹에 있어서, 등축립의 입자로 구성된 소결체는 낮은 파괴인성치를 보이나, 침상(또는 휘스커상)의 조대(粗大)한  $Si_3N_4$  결정립으로 구성된 소결체는 높은 파괴인성치를 나타낸다. 따라서 미세한 침상(針狀)의 결정입자로 구성된 조직내에 조대한 침상의  $Si_3N_4$  입자를 분산시킨 자체 강인화  $Si_3N_4$ 를 제조할 수만 있다면, 이 자체 강인화  $Si_3N_4$ 는 휘스커상의  $Si_3N_4$  결정립에 의한 균열의 편향(crack deflection)<sup>13)</sup>이나, 입자 가교(grain bridging),<sup>14)</sup> pull-out<sup>15)</sup>등의 강인화 기구에 의해 파괴인성의 향상이 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 이들 점에 주목하여 미세한  $Si_3N_4$  매트릭스내에 침상의 조대한  $\beta$ - $Si_3N_4$  휘스커를 분산시키는 미세구조 제어를 행하여 고인성의 자체 강인화  $Si_3N_4$ 를 열간가압에 의해 제조하고, 열간가압 소결체의 기계적 특성과  $Si_3N_4$  결정립의 입도, 균열편향, 파단면 등의 미세조직을 체계적으로 조사하여, 본  $Si_3N_4$  세라믹스의 파괴인성을 향상시키는 원리·원칙을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험에서 제조한 복합체의 매트릭스 분말로는  $\alpha$ - $Si_3N_4$ (Ube Kosan사, E-10,  $\alpha$ -phase>95%, 평균 입자크기: 0.17  $\mu m$ )를 사용하였고, 소결조제로는  $Y_2O_3$ (Shinetsu chemical사, 순도: >99.5%, 평균 입자크기: 0.25  $\mu m$ )와  $Al_2O_3$ (Sumitomo chemical사, 순도: >99.99%, 평균 입자크기: 0.39  $\mu m$ )를 사용하였다. 그리고 첨가 휘스커로는  $\beta$ - $Si_3N_4$ (Ube Kosan사, UBE-SN-WB, 평균 직경: 0.5  $\mu m$ , 길이: 2.5~5  $\mu m$ )를 사용하였다. Fig. 1에  $\beta$ - $Si_3N_4$  휘스커(이후  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 로 생략하여 표기)의 형상을 나타내고,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진상에서  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 의 직경과 길이를 측정하여,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 의 직경과 형상비의 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

$\alpha$ - $Si_3N_4$  원료분말에 소결조제로서 4 mol%  $Y_2O_3$ -3

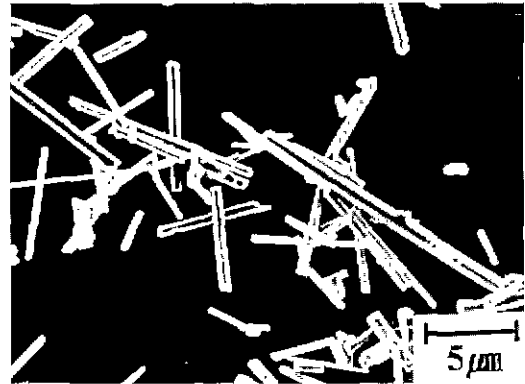


Fig. 1. Scanning electron micrograph of as-received  $\beta$ - $Si_3N_4$  whiskers.

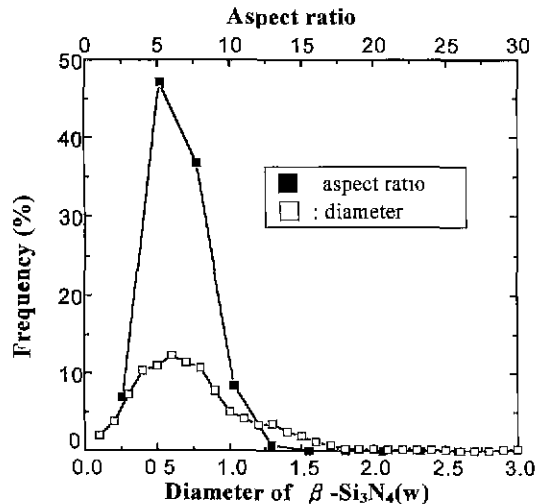


Fig. 2. Distribution of diameter and aspect ratio for as-received  $\beta$ - $Si_3N_4$  whiskers.

mol%  $Al_2O_3$ (이후, 4Y-3A로 생략하여 표기)와 8 mol%  $Y_2O_3$ -6 mol%  $Al_2O_3$ (8Y-6A)를 첨가하고, 결합제(Camphor)를 소량 첨가한 혼합분말(80 g)을 M.C. 나일론 pot(0.4 l)에서 70시간 동안  $Si_3N_4$  볼( $\phi$  10 mm, 250개)을 사용하여 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이후 초음파 분산과 교반기(560 rpm, 20분)를 동시에 사용하여  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 매트릭스 분말에 5 vol% 첨가·분산시킨 후 M.C. 나일론 pot에서 2시간 동안 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이때 볼밀링에 의한 휘스커의 기계적 손상을 최소화하기 위하여  $Si_3N_4$  볼의 수를 125개로 줄여서 사용하였다. 그리고 비교용 시료로써 휘스커를 첨가하지 않은  $Si_3N_4$  분말과  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 원료분말과 함께 첨가한 후 72시간 동안 같은 조건에서 볼밀링( $Si_3N_4$

불의 수는 250개)하였다. 혼합분말내의 휘스커의 형상비는 불밀링 시간이 길어짐에 따라 작아졌으나, 72시간 후에도 침상의 휘스커가 잔류하고 있음을 주사전자현미경(SEM)관찰을 통해 확인하였다. 불밀링 후 혼합분말을 건조(100°C, 3 h)하고 체질(18 mesh)하여 1 mm이하의 조립 분말을 얻었다. 조립분말을 열간 가압소결(1730°C, 2 h, 20 MPa, 0.1 MPa N<sub>2</sub>)에 의해 소결체(4×36×36 mm<sup>3</sup>)를 제조하였다. 제조된 시편은 다이아몬드 절삭기를 이용하여 절삭한 후 평면 연삭·연마를 통해 시편(3×4×36 mm<sup>3</sup>)을 제조하였다.

## 2.2. 물성측정 및 미세구조관찰

각 시편의 상대밀도는, 아르키메데스법을 이용하여 체적 밀도를 측정하고, 체적 밀도와 이론 밀도의 비로써 상대밀도를 계산하였다. 단, 이론 밀도는 원료분말의 조성과 성분원소의 밀도로 부터 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 계산하였다. 각 시편의 강도는 만능시험기를 이용하여 KS L 1591의 굽힘강도 시험방법에 의거하여 3점 굽힘강도(하부 지점 사이의 거리; 30 mm, 크로스헤드 속도; 0.5 mm/min)를 측정(강도값의 편차는 ±80 MPa)하였다. 시편의 파괴인성(K<sub>IC</sub>)은 압자 가상법(controlled surface flaw technique)<sup>16)</sup>을 사용하여 5회 측정하여 평균값(편차는 ±0.25 MPa·m<sup>1/2</sup>)을 구하였다. 각 시편의 경도(HV)는 미세경도 시험기를 사용하여 KS L 1603에 의해 측정하였다. 이때 하중과 비커스 압자 압입시간은 98 N과 30초로 하였고 5회 측정하여 평균값(편차는 ±20)을 구하였다.

각 시편의 표면은 경면연마 후 광학현미경으로 기공의 분포여부를 조사하였다. 그리고 파단면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립의 직경, 길이(×7,000의 배율하에서 약 600개의 결정립에 대하여 측정), 비커스 압흔의 전파균열과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립과의 상호작용을 SEM으로 조사하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립의 직경과 길이는 경면연마한 시편을 화학적 에칭(HF+HNO<sub>3</sub>용액, 70°C, 30분)하여 관찰하였다. 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith와 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 따른 미세조직의 변화 및 조대한 침상의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립과 전파균열과의 상호작용을 조사하기 위해 TEM(Philips, CM200)을 이용하였다. TEM 관찰용 시편은 다이아몬드 절삭기를 사용하여 열간가압 방향에 수직한 면을 4×4 mm<sup>2</sup>의 크기로 절단한 후, 다이아몬드 휠과 disk grinder를 사용하여 지름 3 mm, 두께 75 μm까지 기계적으로 연마하였다. 그 후 dimpler grinder(Gatan사)와 다이아몬드 페이스트(3 μm)를 사용하여 시편 중앙에서의 두께가 10 μm로 될 때까지 연마하였다. 최종적으로 이 시편들을 PIPS(Gatan사)를 사용하여 이온밀링(Ar, 입사각도 3°)을 한 후 전자선에 의한 대전방지를 위해 카본을 시편의 양면

에 얇게 코팅하였다.

각 시편의 결정상 및 입체상을 동정하기 위하여 XRD분석(Cu K<sub>α</sub>선, 주사범위; 0°~70°, 주사속도; 6°/min)을 행하였다. 그리고, 위의 XRD분석의 결과를 토대로 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 침상 입자의 배향도를 조사하였다. β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 제 1 피크(peak)인 (200)면과 제 2 피크인 (101)면의 X선 강도비로써 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 침상 입자의 배향도(A)<sup>5,6)</sup>를 반정량적으로 조사하였다.

$$A = \frac{I_{(200)}}{I_{(200)} + I_{(101)}}$$

여기서, A → 0이면 침상 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정립의 장축이 열간가압 방향으로 배향, A = 0.5이면 침상 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정립의 장축이 무질서하게 배향, A → 1이면 침상 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결정립의 장축이 열간가압 방향에 수직하게 배향되는 것을 의미한다.

한편, α → β상전이는<sup>17)</sup> α상의 (102), (210)면과 β상의 (101), (210)면의 XRD 상대강도비를 측정하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

우선, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 의해 미세한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립내에 조대한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립이 균일하게 분산된 자체 강인화 조직이 본 실험에서 기대한 바와 같이 얻어졌는지를 확인하기 위해, 시편의 열간가압에 수직한 면을 경면연마한 후 에칭한 조직을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가하지 않은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 조직은 미세한 결정립으로 구성되어 있으나, 5 vol% β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 자체 강인화 시편의 조직은 예상한 바와 같이 미세한 결정립내에 조대한 결정립이 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 한편, 조직사진내에 대부분의 조대한 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립의 중심지역(core region; C로 표시)과 가장자리지역(rim region; R로 표시)<sup>18)</sup>이 뚜렷하게 구별되고 있다. 따라서, TEM으로 미세조직을 관찰하여 조대한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립과 주변의 미세한 결정립에 대하여 결정립의 중심지역과 가장자리에서 EDX(STEM mode, spot size; 9.6 nm)분석을 행한 결과, 미세한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립에서는 Si/N피크비가 일정한 반면, 조대한 결정립의 경우는 중심지역에 비해 가장자리에서 Si/N피크비가 높게 나타나고 있음을 확인하였다. 따라서 중심지역과 가장자리지역에서 Si농도차이에 따라 부식되는 정도가 달라졌다고 생각되며, 이는 액상소결 과정의 중기단계인 용해·석출과정에서 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)상에 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립이 석출하여 성장된 결과로 생각된다.

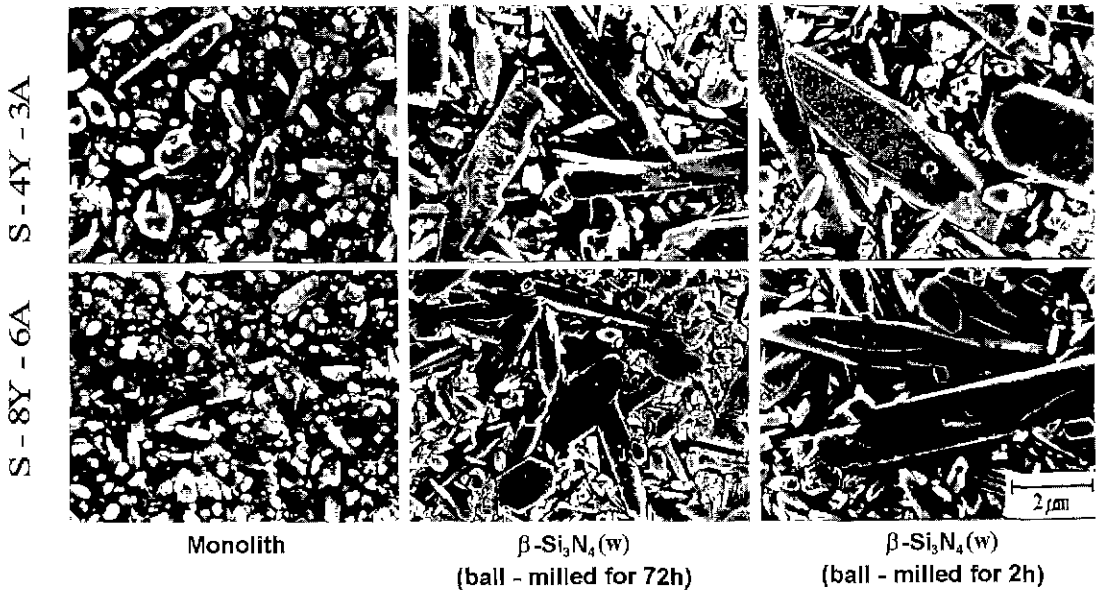


Fig. 3. Scanning electron micrographs of etched surfaces. Polished tensile surfaces were chemically etched by HF+HNO<sub>3</sub> solution. C and R denote the core and rim region of large acicular β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grain, respectively.

다음에, 열간가압(1730°C, 2 h)에 의해 제조한 자체 강인화 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 소결체의 상대밀도(Ds), 굽힘강도(FS), 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 및 경도(HV)를 조사한 결과를, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 결과와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 소결체의 상대밀도는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가의 유무 및 볼밀링 처리시간에 무관하게 거의 99.5%이상의 치밀화된 값을 보였다. 각 시편의 표면을 경면연마한 후 광학현미경으로 연마면을 관찰한 결과 모든 시편에서 잔류 미세기공은 관찰되지 않음을 확인하였다. 강도는 소결조제의 구성에 무관하게 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 의해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 약 600~800 MPa정도에서 830~1025 MPa로 증가하였다. β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 시편의 강도는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)의 볼밀링 처리시간을 2시간에서 72시간으로 증가시킨 경우가 약 50 MPa정도 높은 것으로 나타났다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith나 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 시편 모두의 경우에서 4Y-3A조성이 8Y-6A조성보다 강도값이 약 150 MPa정도 높았다.

파괴인성(K<sub>IC</sub>)은 모든 소결조제조성에서 예상한 바와 같이 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 의해 증가되었다. 4Y-3A조성에서의 K<sub>IC</sub>는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 약 5.0 MPa·m<sup>1/2</sup>에서 2시간 볼밀링 처리한 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 의해 약 6.5 MPa·m<sup>1/2</sup>까지 약 30% 증가되었다. 72시간 볼밀링 처리한 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가한 시편의 경우에는 K<sub>IC</sub>의 증가가 적었다. 8Y-6A조성에서의 K<sub>IC</sub>는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 약 4.0 MPa·m<sup>1/2</sup>에서 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가에 의해 약 5.8~6.3

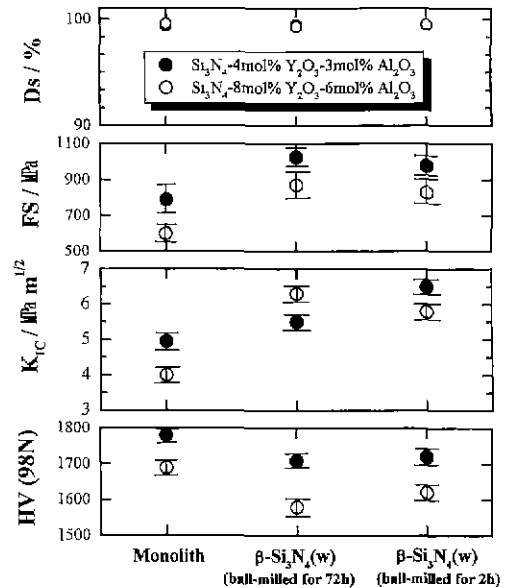


Fig. 4. Physical and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith and self-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with 5 vol% β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers which were prepared by hot-pressing at 1730°C for 2 h under pressure of 20 MPa of die and 0.1 MPa of N<sub>2</sub>.

MPa·m<sup>1/2</sup>로 대략 45%~57% 증가하였다. 단, 8Y-6A조성에서 72시간 볼밀링 처리한 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 시

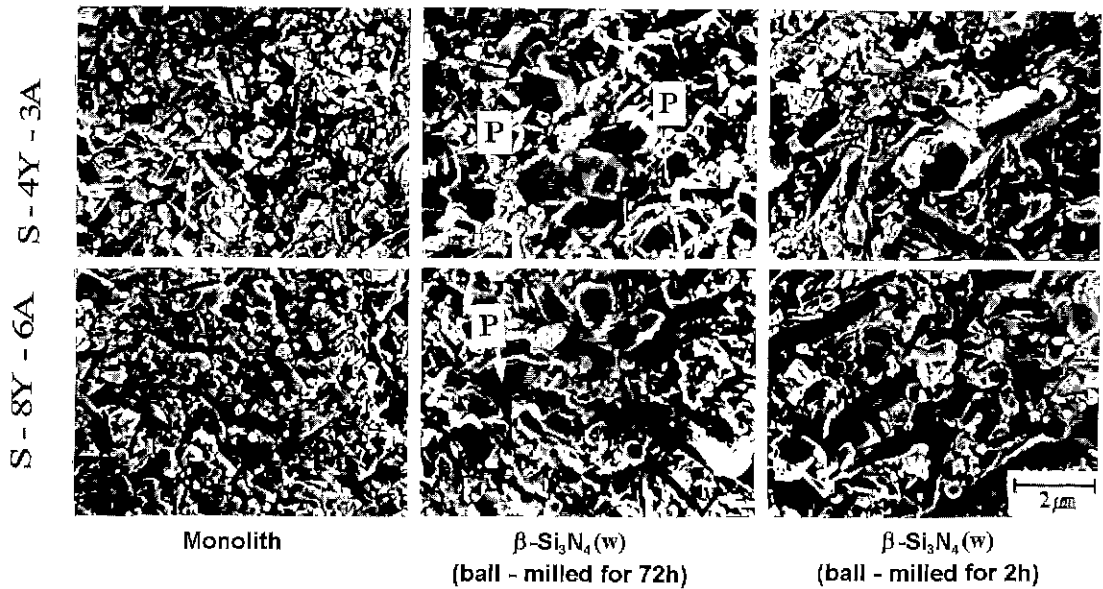


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. P denotes the pull-out.

편의  $K_{IC}$ 가 2시간 볼밀링 처리한 시편의  $K_{IC}$ 보다 약간 높게 나타나고 있는데 이 점에 대해서는 추후 검토할 예정이다. 한편, 비커스경도는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 경우에 비해  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가에 의해 감소하는 경향을 나타내어, 예를 들면, 4Y-3A 조성의 경도는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가에 의해  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 약 1780에서 약 1720~1710으로 약 4% 낮게 나타났다. 이러한 낮은 정도값은 나중에 기술하는 바와 같이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시편의 경우에는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의  $c$ 축이 열간가압 방향에 수직으로 배향되는 경향이 있는데,  $c$ 축에 수직인 면에서의 정도값이 평행한 면에서의 정도값보다도 약간 낮기 때문으로<sup>6)</sup> 생각된다.

이상과 같이, 미세한 침상의 결정입자로 구성된 조직내에 조대한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 분산시켜 제조한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $K_{IC}$ 가  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해 향상된 것은 예상한 결과이지만, 다음에 고인성 기구에 대해 검토한다. 세라믹 복합재료의 파괴인성 향상기구로서는, (1) pull-out, (2) 미세균열(microcracking), (3) 균열편향(crack deflection), (4) 열팽창계수의 차에 기인한 매트릭스에의 압축응력의 부가, (5) 가교(bridging), (6) 하중부담(load transfer)효과 등이 있다. 이러한 기구에 의해 균열의 전파에 따른 에너지의 소비가 증대하여  $K_{IC}$ 의 향상에 기여한다. 이들 (1)~(6)의 기구중 (4)의 기구는 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경우에는 기대할 수 없을 것으로 생각된다. 우선, (1)와 (2)의 파괴인성 향상기구를 조사하기 위해, 각 시편의 파단면을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었

다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith 시편에서는 주로 미세한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정입계에서의 입계파괴 형태를 보이고 있으나,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시편에서는 미세한 결정립과 조대한 결정립에서의 입계파괴와 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 입내파괴가 혼재한 파단형태를 보이고 있고, 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 pull-out도 약간 관찰되었다. 그러나, 모든 시편에서 미세균열은 관찰되지 않았다.

다음으로, (3)의 균열편향 효과를 정량적으로 평가하기 위해 각 시료에 대하여, 비커스압흔을 시편의 열간가압 방향에 수직인 면에 전파시켰을 때의 균열의 편향각도( $\theta$ )의 상대빈도( $F$ )와 각 각도에 있어서 균열의 진전거리( $\Delta L$ )의 상대누적길이를 연마면의 SEM 사진 상에서  $\times 2,000$ 배를 하에서 총 길이 250  $\mu\text{m}$ 의 균열에 대해 조사하여, 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 여기서,  $F-\theta$ 곡선이 오른쪽에 위치할수록 균열이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과 충돌하였을 때 보다 고각도까지 편향되는 것을 의미한다. 상대누적길이- $\theta$ 곡선도 오른쪽에 위치할수록 고각도까지  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 계면을 따라 균열이 전파하기 쉬운 것을 의미한다. 따라서, Fig. 6의 4Y-3A 조성에서 monolith에 비해  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화 시료에서 균열편향 효과가 커지고 있음을 알 수 있다. 또한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시료간에는 휘스커의 볼밀링 처리시간이 짧은 즉,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 형상비가 큰 경우가 균열편향도가 증가되는 것을 볼 수 있다. Fig. 7의 8Y-6A 조성에서도  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시료에서 균열편향 효과가 크고,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 볼밀링 처리시간이 짧은 경

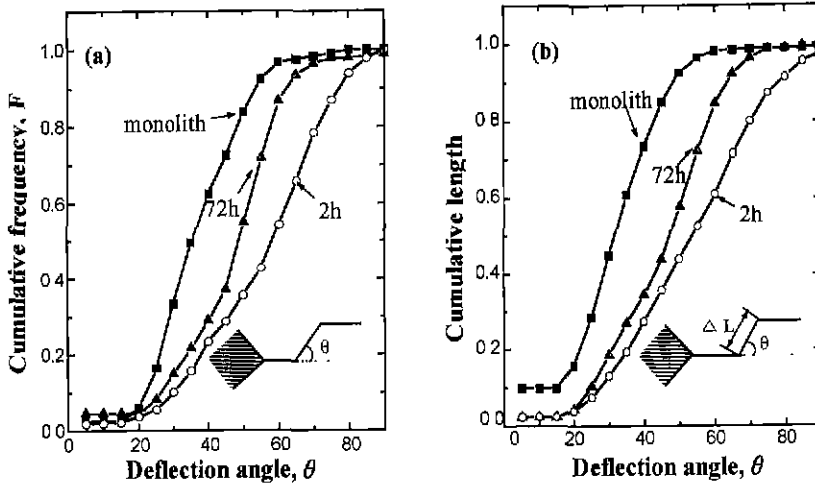


Fig. 6. Cumulative frequency (a) and length (b) of deflection angle of crack segment to main crack direction for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -4mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

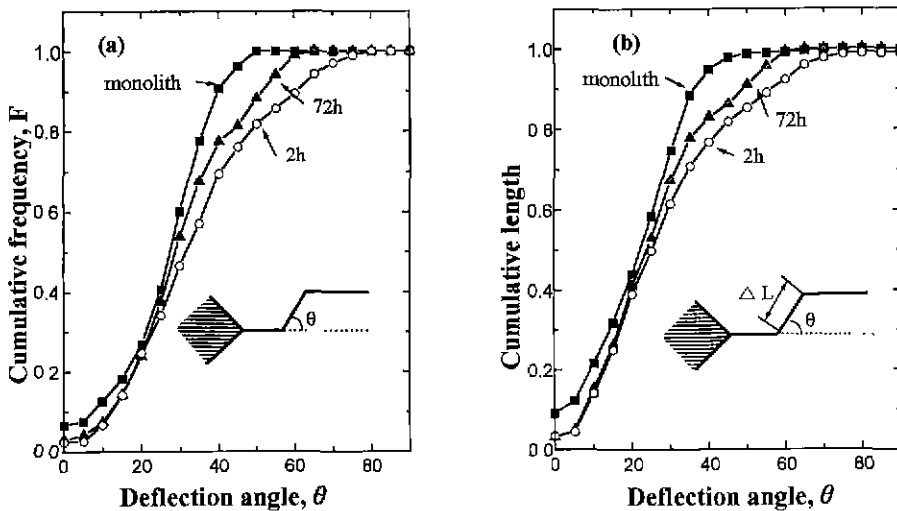


Fig. 7. Cumulative frequency (a) and length (b) of deflection angle of crack segment to main crack direction for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -8mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

우가 균열 편향효과가 증가되었다.

Fig. 8에 전파균열과  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과의 상호작용을 TEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 균열은 주로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 입계를 따라 전파하는 것을 알 수 있다. 특히 전파균열이 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과 거의 직각으로 충돌하였을 때에도 결정립의 입내를 관통하지 못하고, 결정입계를 따라 우회하는 것을 알 수 있다. 전파균열이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과 충돌하면 균열의 진로는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 입내를 파단시키는데 필요한 에너지와 결정입계를 파단시키는데 필요한 에너지와의 상대적 크기차이에 의해 결정된다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결

정립의 입내파괴에너지는 결정립이 조대할수록 커질 것이므로, 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 경우 전파에너지가 상대적으로 적은 입계를 따라서 균열이 편향되어  $K_{IC}$ 의 향상에 기여한다고 생각된다. 한편, 사진으로 나타내지는 않았지만 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의한 가교도 약간 관찰되었다.

이상의 관찰 결과를 종합하면, 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 파괴인성의 향상은 조대한 침상의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의한 균열편향 효과에 주로 기인하며, 기타, pull-out, 가교, 하중부담효과 등도 기여한 것으로 생각된다.

다음으로, 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의  $K_{IC}$ 에 영향



Fig. 8. Example of TEM micrograph for crack propagation (denoted by arrow) along grain boundary of coarse acicular  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain.

을 미치는 조직적 인자에 대하여 고찰하기로 한다.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 첨가량이 일정한 경우, 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의  $K_{IC}$ 에 영향을 미치는 조직적 인자로서는, (1) 소결체의 상대밀도( $D_s$ ), (2)  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이, (3) 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 갯수분율과 면적(체적)분율, (4)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 형상비, (5)  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의 배향이방성, (6)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /입계상계면에서의 계면강도 등이 있을 것으로 생각된다.

먼저, (1)의  $D_s$ 에 대해서는, 액상소결시 등축립(구형) 입자에 비해 침상입자는 액상소결 과정의 초기단계에 있어 입자재배열을 방해하여 소결성을 저하시킨다. 또

한,  $D_s$ 가 낮아질수록 즉, 기공율이 증가할수록  $K_{IC}$ 는 감소한다. 그러나, 본 실험에서는 열간가압에 의해 제조하였으므로, 침상의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가의 유무에 무관하게 거의 치밀화 되었다. 따라서,  $K_{IC}$ 에 미치는  $D_s$ 의 영향은 없는 것으로 생각된다.

(2)의  $K_{IC}$ 에 영향을 미치는  $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이에 대해서 고찰한다. 일반적으로  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 세라믹은, 액상존재하에서 용해·석출과정에 의해  $\alpha$ 상으로부터  $\beta$ 상으로 상전이에 의해 결정립의 형상이 등축립조직에서 침상조직으로 변한다. 그리고,  $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이는 액상출현온도, 액상의 양 등에 의존하며, 상전이량이 많아질수록, 미세조직이 등축립에서 침상으로 변하여, 높은  $K_{IC}$ 를 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. XRD분석 결과에 의하면, 본 자체 강인화 세라믹의 경우에  $\alpha$ 상이 소량 잔류하였다. 잔류  $\alpha$ 상을 정량적으로 조사한 결과, 4Y-3A조성과 8Y-6A조성의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith는 잔류  $\alpha$ 상이 약 24%이었으나, 5 vol%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에서는 잔류  $\alpha$ 상이 약 5~20%정도로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 따라서  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 자체가 종자(seed)로써 작용하여 상전이를 촉진시켰다고 생각된다. 또한, 장시간 불밀링 처리한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 경우가 단시간 불밀링 처리한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 경우에 비해 잔류  $\alpha$ 상의 양이 약간 더 적은 것으로 나타났다. 이는 불밀링 시간이 긴 경우에 종자의 갯수가 증대할 결과로 생각된다. 따라서, 본 자체 강인화 세라믹의 경우가  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해 높은  $K_{IC}$ 를 나타낸 것은 전술한 강인화 기구이외에도,  $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이 촉진효과도 약간의 기여한 것으로 생각된다. 참고로, 본 연구에서 열간 가압온도를 1730°C로 정

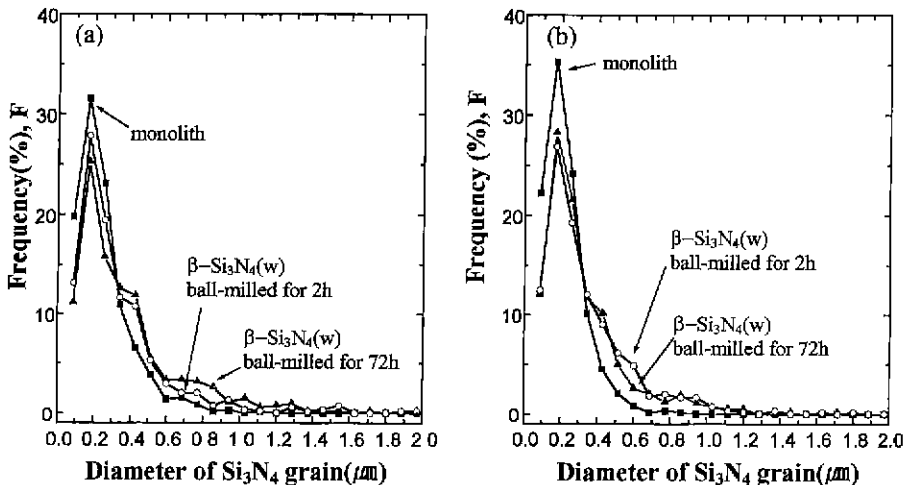


Fig. 9. Distribution of the diameter of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics: (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -4mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

한 이유는, 보다 고온에서는 상전이가 완료되나 액상이 흘러나와 흑연몰드가 손상되었기 때문이다.

다음으로, (3)의 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 갯수분율과 면적분율에 대해서 고찰한다. 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립이 분산된 자체 강인화 세라믹스의 파괴과정에 있어서 균열 전파에 대한 저항성, 즉,  $K_{IC}$ 는 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과의 충돌빈도(또는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 갯수)에 의존할 것으로 생각된다. 따라서, 2차원 단면조직내의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 직경(단축경)의 갯수분포를 Fig. 9에 나타내었다. 모든 소결조제 조성에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 직경분포는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가의 유무에 무관하게 약  $0.2 \mu\text{m}$ 에서 최대치를 나타내었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith 조직내의 결정립의 직경이  $0.9 \mu\text{m}$  (4Y-3A)~ $0.7 \mu\text{m}$ (8Y-6A) 이상인 것은 보이지 않으나,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시편은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해  $0.6 \mu\text{m}$  이상에서 조대한 직경과 이중 피크(bimodal peak)가 약간 나타나는 것을 볼 수 있다. 한편, 첨가 휘스커의 볼밀링 처리시간이 72시간인 시편이 2시간인 시편에 비해 조대한 직경에서의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  갯수분율이 약간 높아졌다. 이는 볼밀링 처리에 의해 휘스커가 파단되어 조대한 직경의 갯수가 증가한 것에 기인된다.

한편, 서로 다른 상(또는 조직)으로 구성된 복합재료의 특성은 구성상의 체적분율(또는 면적분율)에 의존하므로, 미세한 결정립과 조대한 결정립이 혼재하는 본 자체 강인화 세라믹에 대해서도 기계적 성질과 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 면적분율간에도 상관관계가 존재할 것으로 생각된다. 따라서,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 모양을 직사각형으로 근사시켜 입자의 직경과 결보기 길이와의 곱을  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립이 접하는 면적으로 하고, 각 결정립 직경에서의 면적분율을 조사한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 모든 소결

조제 조성에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화 시료의 경우가 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에서 높은 면적분포를 나타내고 있고, 위에 기술한 갯수 분포에 비해 이중 피크가 분명히 나타나고 있음을 볼 수 있다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith 조직내의 결정립의 직경이 약  $1.1 \mu\text{m}$ (4Y-3A)과  $0.7 \mu\text{m}$ (8Y-6A) 이상인 것이 차지하는 면적분율은 거의 0에 가까우나,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화 시료에서는 미세한 결정립이 접하는 면적분율은 감소하고 조대한 결정립이 접하는 면적분율이 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 휘스커의 볼밀링 처리시간이 72시간보다 2시간의 경우가, 또한 소결조제간에는 8Y-6A조성보다 4Y-3A조성이 각각 조대한 결정립에서의 면적분율이 증가하였다.

이상의 각 결정립의 직경에 따른 갯수분율과 면적분율 결과를 종합하면, 5 vol%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 경우  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해 큰 입경을 가진  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 갯수분율에서는 약간은 높아졌지만 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 각 결정립도에서의 면적분율로 나타냈을 때는 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립이 접하는 면적분율이 높아지고 명확한 이중 분포를 나타냈다. 따라서, 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $K_{IC}$ 에 대해서는 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 갯수분율보다는 면적분율에 더 크게 의존할 것으로 생각된다.

(4)의  $K_{IC}$ 에 미치는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 형상비의 영향에 대해서는, 열간가압 소결체내의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립은 3차원적으로 배향되어있기 때문에 정확한 길이의 측정이 곤란하기 때문에 2차원 단면 조직내에서의 결보기 길이와 직경을 측정하여 2차원 형상비(2D)를 구하였다. 그 후 2차원 형상비를 큰 순서로 나열한 뒤 상위 10% 이내의 형상비를 3차원 형상비(3D)로 추정<sup>19)</sup>하였다. 이 2차원

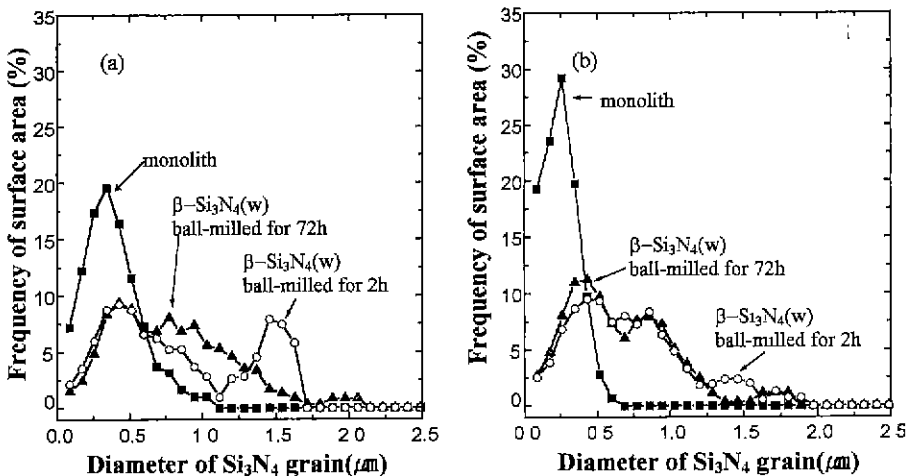


Fig. 10. Distribution of surface area for the diameter of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gram for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics: (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -4mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



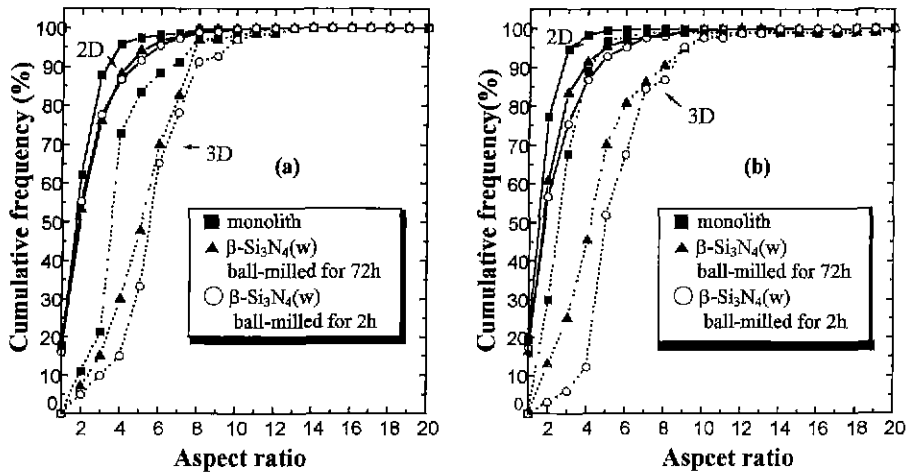


Fig. 11. Distribution of the aspect ratio of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grain for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics; (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -4mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2D(solid line) and 3D(dotted line) denote 2 dimensional aspect ratio and 3 dimensional aspect ratio, respectively.

형상비의 3차원 형상비의 누적분포를 Fig. 11에 나타낸다. 모든 소결조제 조성에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 자체 강인화 시료의 경우가 높은 형상비를 나타내고 있고, 볼밀링 처리시간이 2시간인 경우가 높은 형상비를 나타냈다. 소결조제간에는 4Y-3A가 약간 높게 나타났다. 따라서, 형상비가 작은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립들로 이루어진  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에서  $K_{IC}$ 값이 낮게 나타난 반면, 형상비가 큰  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립들이 분산된 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에서 높게 나타나, 형상비와  $K_{IC}$ 간의 상관관계는 일반적인 견해와 일치하였다.

(5)의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 배향이방성을 조사하기 위해, 열간가압에 수직인 면과 평행한 면에서의 XRD분석 결과를 토대로  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  침상 입자의 배향도를 조사하여 Fig. 12에 나타내었다. 열간 가압 방향에 수직인 면과 평행한 면에서의 배향도를 비교하여 보면,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 시편이 열간 가압 방향에 수직으로  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 침상입자가 배향되어 있음을 알 수 있다.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 침상 입자가 열간 가압 방향에 수직으로 배향하는 이유는 열간 가압면에 평행한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  면에서는 가압에 의해 압축 응력이 작용하여 액상 소결 중  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 용해도가 커지고, 인장 응력이 작용하는 열간 가압면에 수직인  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 면에 석출이 발생하기 때문으로 생각된다. 그리고  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 는 c-축으로 성장하는 경향이 있기 때문에 침상의 형태로 성장한 입자는 열간 가압에 의해서도 배향된다.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 경우에 배향도가 더욱 증가하는 이유는 액상소결 과정의 초기 단계에서 가압에 의해 휘스커가 열간 가압 방향에 수직 방향으로 우선적으로 배향되기 때문으로 생각된다.

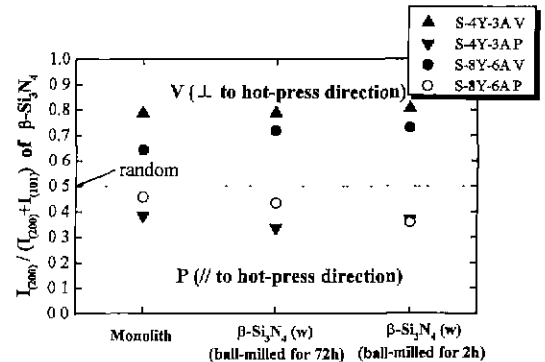


Fig. 12. X-ray intensity ratio of  $I_{(200)}/(I_{(200)}+I_{(101)})$  of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains in surfaces vertical(V) and parallel(P) to hot-pressing direction for each specimen. This figure shows the c-axes of acicular  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains are more strongly oriented to the surface in self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, compared with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith.

한편, 8Y-6A조성보다는 4Y-3A조성에서 배향도가 높게 나타난 이유는 결정립생장이 많이 일어났기 때문으로 판단된다. 또한, 볼밀링 처리시간이 짧은  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 경우에서 배향도가 높게 나타났다. 가압소결시 압력에 의해 형상비가 상대적으로 큰 첨가한 휘스커가 가압방향에 수직인 방향으로 형상비가 작은 휘스커 보다 많이 배향되었기 때문으로, 이러한 결과는 전술한 Fig. 10에서 조대한 입径의 결정립에서의 면적분율이 커진 결과와도 일치한다. 이상과 같이, 자체 강인화 세라믹스내의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith내의 결정립

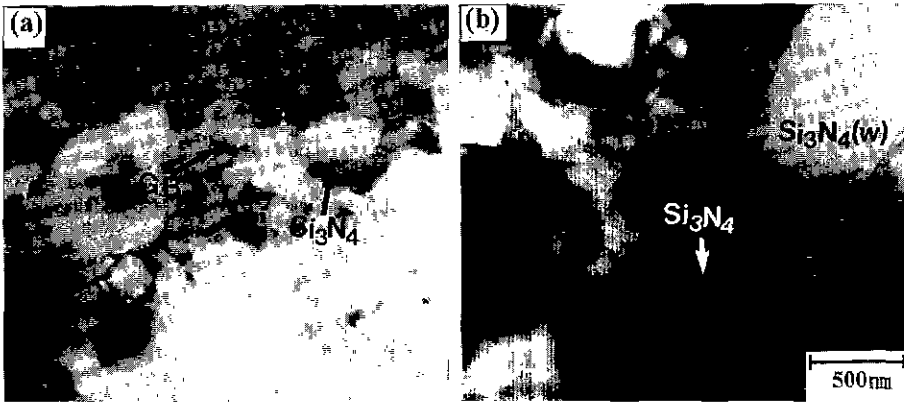


Fig. 13. Example of low-magnification TEM images (bright field image) of (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and (b) self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with 4mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . "G.B." denotes grain boundary phase.

에 비해 가압방향에 수직하게 배향되는 경향이 있으며, 전파균열에 대한 저항성은 균열의 진행방향과  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의 장축이 이루는 각도가  $90^\circ$ 에 근접할수록 커지므로,<sup>7)</sup> 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $K_{IC}$ 향상에 대해서는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의 배향이방성도 기여하였다고 판단된다.

(6)의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /입계상계면에서의 계면강도는 입계상의 종류 및 양에 따라 달라질 것으로 생각된다. 균열편향도를 정량적으로 평가한 Fig. 6과 Fig. 7의 결과에 의하면, 소결조제간에는 8Y-6A조성에 비해 4Y-3A조정으로 한 경우가 균열편향 효과가 더 큰 것으로 나타났다. 따라서,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립/입계상 계면에서의 계면강도가 8Y-6A조성에 비해 4Y-3A조성이 상대적으로 더 약한 것에 기인한 것으로 추정되었으나, 각 소결조제 조성에서의  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정입도가 약간 다르므로 이 점에 대해서는 추후 상세한 검토가 필요하다.

마지막으로, 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 미세조직을 TEM으로 조사하였다. 먼저, 저배율의 미세조직(명시야상) 예를 Fig. 13에 나타낸다.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시료에서 주변의 미세한 결정립에 비해 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립이 관찰되고, 소결조제의 조성에 무관하게 입계상(grain boundary phase; G.B.)은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 삼중점(triple point)에 주로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 참고로, XRD분석 결과에 따르면 4Y-3A조성에서는 입계상은 검출되지 않았으나, 8Y-6A조성에서는  $\text{YSiO}_2\text{N}$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 의 입계상이 검출되었다. 그러나, 4Y-3A조성의 입계상은 소량의 비정질과 결정질로 구성되어 있음을 제한시야 전자회절상에 의해 확인하였다. 따라서, 4Y-3A조성의 XRD 분석에서 입계상이 검출되지 않았던 것은 첨가한 소결조제량이 소량이었기 때문으로 판단된다. Fig. 14에  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립과 삼중점에 존재하는 입계상(③지역, G.B.로 생략하여 표기)을 나타내고, ①-③의 각 미세영역의 EDX

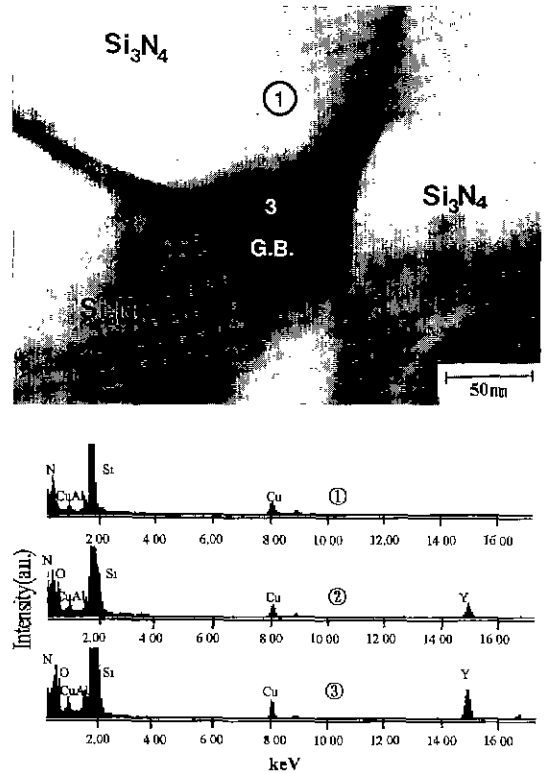


Fig. 14. TEM image of interfaces of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /G.B. and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The results of EDX analysis on the points ①, ② and ③ were shown in the figure.

분석(STEM mode, spot size; 9.6 nm)를 나타낸다. ①의 영역에서는 Si, N, Al, Cu피크가 관찰되었다. 따라서,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 고용되나,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 는 고용되지 않음을 알 수 있다. 단, Cu피크는 TEM시편 제조시 불순물이 혼입된

결과로 판단된다. ②의 영역(삼중점근처의  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  입계)에서는 Si, N, Al 피크 이외에도 소량의 Y 피크가 관찰되었다. 그러나 삼중점으로부터 멀리 떨어진 입계에서는 Y 피크가 전혀 관찰되지 않았다. 따라서, 삼중점근처에서 입계상이 관찰된 것은, 이면각(dihedral angle)이  $0^\circ$ 인 것을 의미하는 것은 아니고,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 액상으로부터 석출할 때 입계상이 기계적으로 혼입되었기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

미세한 침상의 결정입자로 구성된 조직내에 조대한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 분산시킨 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 열간가압 ( $1730^\circ\text{C}$ , 2 h)에 의해 제조한 후, 기계적 성질과 미세조직을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 굽힘강도는 소결조제의 조성에 무관하게 5 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가에 의해  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 약 600~800 MPa에서 약 830~1025 MPa로 증가하였다.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 시편의 굽힘강도는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 불밀링 처리시간을 2시간에서 72시간으로 증가시킨 경우가 약 50 MPa 정도 높은 것으로 나타났다.

2. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 파괴인성( $K_{IC}$ )은 소결조제의 조성에 무관하게  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가에 의해 증가되었다. 예를 들어,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 불밀링 처리시간을 2시간으로 한 경우,  $K_{IC}$ 은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -4 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  조성에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 약 5.0  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서 약 6.5  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 까지 30% 증가되었고,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  조성에서는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 약 4.0  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서 약 5.8  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 대략 45% 증가하였다.

3. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $K_{IC}$ 의 향상은 조대한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의한 균열편향 효과에 주로 기인하며, 기타 pull-out, 가교(bridging) 등도 기여한 것으로 생각된다. 또한, 상기의 고인성 기구 이외에도,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$  첨가에 따른  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이 촉진효과와  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  침상입자의 배향성 증가효과도  $K_{IC}$ 의 향상에 기여하였다고 생각된다.

4.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 매트릭스내에 첨가하면 액상소결 과정의 중기단계인 용해·재석출과정에서 종자(seed)로써 작용하여 상전이를 촉진시키며, 더욱 조대하게 성장한다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(971-0801-009-1)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Raj, "Fundamental Research in Structural Ceramics

for Service Near  $2000^\circ\text{C}$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(9) 2147-2174 (1993).

2. X. Pan, J. Mayer, M. Rühle and K. Niihara, "Silicon Nitride Based Ceramic Nanocomposites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3) 585-590 (1996).

3. H. Kodama, H. Sakamoto and T. Miyoshi, "Silicon Carbide Nanofilament-Reinforced Silicon Nitride or Silicon Carbide Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4) 551-558 (1989).

4. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Kinds of Sintering Aids of Rare Earth Oxides on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Grain size and Fracture Toughness of SiC Whisker/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(7) 936-940 (1992).

5. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Uni-directional Orientation of SiC Whiskers on Mechanical Properties of SiC Whisker/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite Ceramics," *J. Jpn. Inst. Met.*, **56**(9) 1087-1092 (1992).

6. W. S. Cho and K. Hayashi, "Anisotropy of Room Temperature Mechanical Properties of Hot-Pressed SiC Whisker/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(11) 1316-1322 (1992).

7. W. S. Cho and K. Hayashi, "Dependence of Fracture Toughness Anisotropy of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC Whisker/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Hot-Pressed Compact on Fracture Toughness Evaluating Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(4) 346-350 (1995).

8. W. S. Cho and K. Hayashi, "Room Temperature Mechanical Properties of SiC Whisker/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics Composites," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **45**(4) 293-301 (1998).

9. 배인경, 장병국, 조원승, 최상욱, "SiC 휘스커 강화 질화규소 복합재료의 기계적 성질에 미치는 코팅 SiC 휘스커의 영향," 투고중 (1999).

10. N. Hirotsuki and Y. Akimune, "Effect of Grain Growth of  $\beta$ -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(7) 1892-1894 (1993).

11. C. W. Li, D. J. Lee, and S. C. Lui, "R-Curve Behavior and Strength for In-Situ Reinforced Silicon Nitride with Different Microstructures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7) 1777-1785 (1992).

12. M. Mitomo, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of  $\alpha$ -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1) 1508-1511 (1992).

13. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Process-I. Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).

14. P. F. Becher, E. R. Fuller and P. Angelini, "Matrix-Grain-Bridging Contributions to the Toughness of Whiskers-Reinforced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9) 2131-2135 (1991)

15. M. D. Thouless and A. G. Evans, "Effects of Pull-out on the Mechanical Properties of Ceramic-Matrix Composites," *Acta Metall.*, **36**(3) 517-533 (1988).

16. J. J. Petrovic and M. G. Mendiratta, "Fracture from

- Controlled Surface Flaws," pp. 83-102 in *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, Ed. by American Society for Testing and Materials, 1979.
17. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
18. N. Hirotsaki, M. Tanimura, Y. Akimune and M.imoto, "TEM Analysis of Core-Rim Structure in  $\beta$ -Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 875-879 (1994).
19. G. Wötting, B. Kanka and G. Ziegler, "Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride," pp. 83-96 in *Nonoxide Technical and Engineering Ceramics*, Ed. by S. Hampshire, Elsevier Applied Science. London, 1986.