

## 상압소결에 의해 제조한 자체 강인화 질화규소 세라믹의 미세조직과 기계적 성질

김완중 · 이영규 · 조원승 · 최상욱  
인하대학교 무기재료공학과  
(1999년 2월 5일 접수)

### Microstructure and Mechanical Properties of Self-Reinforced $\text{Si}_3\text{N}_4$ Ceramic Prepared by Pressureless-Sintering

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

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커를 종자로 첨가한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스를 상압소결에 의해 제조하였고,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의 미세조직, 기계적 성질 및  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이에 미치는  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커의 영향을 조사하였다. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스는, 소결조제로서 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와 6 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 사용하고, 2시간 볼밀링한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커를 5 vol% 종자로 첨가하여 소결(1800°C, 2시간)함으로써, 98% 이상으로 치밀화 되었다. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의 파괴인성은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의  $5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 에 비해  $7.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 비교적 높은 값을 보였다. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹내의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(w)$ 는 침상의 형상이므로 액상소결의 초기단계에서 치밀화를 방해하나,  $\alpha \rightarrow \beta$  상전이시  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(w)$ 가 핵으로 작용하여 상전이를 촉진시키며, 그 촉진효과는 핵의 수가 많을수록 증대되었다.

#### ABSTRACT

The self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics were prepared by pressureless-sintering using  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers as a seed. Effects of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers on microstructure and mechanical properties, and the  $\alpha$  to  $\beta$  phase transition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  were investigated. The self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics were densified (relative density  $\geq 98\%$ ) by pressureless-sintering (1800°C, 2h) using 8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and 6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering aids and 5 vol%  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers (ball-milled for 2h) as a seed. The fracture toughness of self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic showed relatively higher value of  $7.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  than  $5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith. During the initial stage of liquid-phase sintering,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers within self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic seemed to hinder the densification owing to their acicular shapes, but accelerated the  $\alpha$  to  $\beta$  phase transition because they acted as pre-existing nuclei. It was found that the more  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nuclei, the faster  $\alpha$  to  $\beta$  phase transition.

**Key words :** Pressureless-sintering, Self-reinforced silicon nitride, Microstructure, Fracture toughness, Phase transition

#### 1. 서 론

질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 세라믹은 우수한 열적·기계적 성질을 갖고 있기 때문에 고온 구조용재료로서 가장 기대되고 있는 재료이며, 현재 자동차의 엔진부품, 배어링 등의 각종 분야에 응용되고 있다. 그러나, 향후 그 응용분야를 더욱 확대시키기 위해서는 파괴인성의 향상이 요구된다.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 파괴인성을 향상시키기 위한 방법의 하나로서, 본 저자들은 미세한  $\text{Si}_3\text{N}_4$  매트릭스내에 침상의 조대한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  휘스커(이하,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(w)$ 로 생략)를 분산시키는 미세구조 제어를 통하여 제조한 자체 강인화(in-situ or

self-reinforced)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 대하여, 그 기계적 성질과 미세구조를 체계적으로 조사한 바 있다.<sup>1,2)</sup> 그 결과에 의하면, 종자(seed)로 첨가한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4(w)$ 가 조대한  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립으로 성장하였고, 이 조대한 휘스커상의  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립들에 의해 균열의 편향(crack deflection),<sup>3)</sup> 입자간교(gram bridging),<sup>4)</sup> pull-out<sup>5)</sup> 등의 고인성화기구가 활발히 일어나 파괴인성이 향상됨을 밝혔다. 그러나, 본 저자들이 이전에 발표한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹은 열간가압(hot-press) 소결법을 사용하여 제조한 것으로, 이 열간가압법은 제조단가가 높고, 실제 형상에 가까운(near-net shape) 제품의 제조가 곤란하다는 등의 문제점이 있다. 한편, 타 연구결

과를 살펴보면, 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 제조방법에 있어서 주로 열간가압법 혹은 가스압 소결법을 이용하고 있으나,<sup>6,7)</sup> 상압소결에 의해 제조한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 관한 연구는 거의 보고되고 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 열간가압 소결법에 비해 제조단가가 값싼 상압소결법을 이용하여, 고인성의 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹을 제조하는 조건을 탐색하고자, 상압소결 치밀화도에 미치는 소결온도 및 시간, 소결조제의 첨가량,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  휘스커의 첨가량과 형상비(aspect ratio)의 영향을 조사하였다. 그리고, 최적조건하에서 제조한 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의 기계적 특성과  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립도, 균열편향, 파단면 등의 미세조직을 조사하여, 고인성  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹스의 경제적 제조법을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

원료분말로는  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ( $\alpha\text{-phase} > 95\%$ , 평균 입자 크기;  $0.17 \mu\text{m}$ , E-10, Ube Kosan사, 일본)를 사용하였고, 소결조제로는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (순도;  $> 99.5\%$ , 평균 입자 크기;  $0.25 \mu\text{m}$ , Shinetsu Chemical사, 일본)와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (순도;  $> 99.99\%$ , 평균 입자 크기;  $0.39 \mu\text{m}$ , Sumtomo Chemical사, 일본)를 사용하였다. 그리고 첨가 휘스커로는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (평균 직경;  $0.5 \mu\text{m}$ , 길이;  $2.5\sim 5 \mu\text{m}$ , Ube Kosan사, 일본)를 사용하였다.

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  원료분말에 소결조제로서 4mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (이후, 4Y-3A로 생략하여 표기)와 8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -6mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (8Y-6A)를 첨가하고, 결합제(Camphor)를 소량 첨가한 후 M.C. 나일론 pot(0.4 l)에서 70시간 동안  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 볼( $\Phi 10 \text{ mm}$ , 250개)을 사용하여 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이후 초음파 분산과 교반기(560 rpm, 20분)를 동시에 사용하여  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)를 매트릭스 분말에 5~20 vol% 첨가·분산시킨 후 M.C. 나일론 pot에서 2시간 동안 에틸 알콜중에서 습식 밀링하였다. 이때 블밀링에 의한 휘스커의 기계적 손상을 최소화하기 위하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼의 수를 125개로 줄여서 사용하였다. 그리고 비교용 시료로써 휘스커를 첨가하지 않은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  분말과  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)를 원료분말과 함께 첨가한 후 72시간 동안 같은 조건에서 블밀링( $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼의 수는 250개)하였다. 혼합분말내의 휘스커의 형상비는 블밀링시간이 길어짐에 따라 작아졌으나, 72시간후에도 침상의 휘스커가 잔류하고 있음을 주사전자현미경(SEM)관찰을 통해 확인하였다. 블밀링 후 분말을 건조( $100^\circ\text{C}$ , 3 h)하고, 체질(18 mesh)하여 1 mm이하의 조립분말을 얻었다. 조립분말을 일축 가압에 의해 성형체(치수는  $6 \times 15 \times 40 \text{ mm}^3$ , 성형체의 상대밀도는 약 50%)를 제조하였다.

성형체를 흑연 도가니 안에 장입하고 소결과정에서의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 분해를 억제하기 위해 성형체의 주위를  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 BN을 1:1(무게비)로 혼합한 분말로 패킹한후, 흑연을 발열체로 하는 저항로를 사용하여 소결(승온속도:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 0.1 MPa의 질소 분위기) 하였다. 우선, 질화규소의 소결 치밀화도에 미치는 소결조제의 첨가량과 소결온도의 영향을 조사하기 위해, 소결조제의 양( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 약 1.3으로 일정)을 변화시킨 4Y-3A와 8Y-6A조성의 조제를  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 분말에 각각 첨가한 후,  $1730^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 까지 소결온도를 변화시키며 2시간 소결하였다. 다음으로, 두 조성의 소결조제중에서 높은 치밀화도를 나타내었던 8Y-6A의 조성에 블밀링 처리에 의해 형상비를 변화시킨  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)를 각각 5~20 vol% 첨가한 후,  $1800^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결하여, 소결 치밀화도에 미치는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w) 첨가량과 형상비의 영향을 조사하였다. 그리고, 5, 10 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 일부 성형체에 대해서는  $1800^\circ\text{C}$ 에서 소결시간을 2~8시간까지 변화시켜, 소결시간에 따른 상대밀도와  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립의 변화를 조사하였다. 일부 시편에 대해서는 소결전·후의 성형체와 소결체의 무게와 치수를 각각 측정하여, 무게감량(weight loss)과 선 수축율  $\{(L_G - L_S)/L_G \times 100$ ,  $L_G$ : 성형체의 치수,  $L_S$ : 소결체의 치수)을 구했다. 제조한 소결체는 다이아몬드 절삭기를 이용하여 절삭한 후, 평면 연삭·연마를 통해 사각시편( $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ )으로 제조하였다.

마지막으로, 액상소결시의  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  상전이<sup>8)</sup>와 미세조직에 미치는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)첨가의 영향을 조사하기 위해, 8Y-6A의 조성에 휘스커를 첨가하지 않은 성형체(원형시편; 직경 20 mm, 두께 10 mm)와 5 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (w)를 첨가한 성형체를 소결온도를  $1500^\circ\text{C}\sim 1700^\circ\text{C}$ 까지 변화시키며 2시간 동안 소결하였고, 소결후 시편 표면의 변질층( $< 500 \mu\text{m}$ )은 연마에 의해 제거하였다.

### 2.2. 물성측정 및 조직관찰

각 시편의 상대밀도는, 아르키메데스법을 이용하여 체적 밀도를 측정후 체적 밀도와 이론 밀도의 비로써 계산하였다. 단, 이론 밀도는 원료분말의 조성과 성분원소의 밀도로부터 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 계산하였다. 각 시편의 강도는 만능시험기를 이용하여 KS L 1591의 굽힘강도 시험 방법에 의거하여 3점 굽힘강도(하부 지점 사이의 거리는 20 mm, 크로스헤드 속도는  $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ )를 측정하였다.

시편의 파괴인성( $K_{IC}$ )은 압자 압입법(indentation fracture method)을 사용하여 측정하였다. 압자 압입법은 압입면을 경면연마한 후 미세경도 시험기를 사용하여 98 N의 하중으로 비커스 압흔을 도입한 후 한 시편당 5회 측정값을 평균하여  $K_{IC}(K_{IC} = 0.203(c/a)^{-3/2} \cdot \text{HV} \cdot a^{1/2}$ , c는 크랙

길이 평균의 반, a는 압흔 대각선 길이 평균의 반, HV는 비커스 경도<sup>9)</sup>를 측정하였다.

굽힘강도 시험후의 파단면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립의 직경과 길이(×7,000의 배율하에서 약 600개의 결정립을 측정) 그리고 비커스 압흔의 전파균열과 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립과의 상호작용을 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 결정립의 직경과 길이는 정면연마한 시편을 화학적에칭(HF+HNO<sub>3</sub>용액, 70°C, 30분)하여 관찰하였다. 마지막으로, 각 시편의 XRD분석(Cu Kα, 주사범위: 10°~70°, 주사속도: 6°/min)결과를 토대로, 소결온도에 따른 α→β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상전이 분율<sup>10)</sup>과 미세조직에 미치는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)첨가의 영향을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

우선, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith 소결체의 상대밀도(Ds)에 미치는 소결조제 양과 소결온도의 영향을 조사하기 위해, 1730~1800°C에서 2시간 삼압소결한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상대밀도는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 소결조제의 조성이 4Y-3A인 경우에 비해 소결조제 양이 상대적으로 많은 8Y-6A의 경우가 모든 온도범위에서 약 10% 높은 상대밀도를 나타내었고, 1800°C의 고온에서는 상대밀도가 99.6%로 거의 치밀화되었다. 따라서, 높은 치밀화도를 나타내는 8Y-6A조성을 소결조제로 선택하여 1800°C, 2시간의 소결조건하에서 상대밀도와 선 수축율에 미치는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w) 첨가의 영향을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 먼저, 상대밀도는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w) 첨가량과 함께 감소하는 경향을 나타내었고, 휘스커의 첨가량이 5~10 vol%까지는 완만하게 감소하였으나, 10 vol%이상

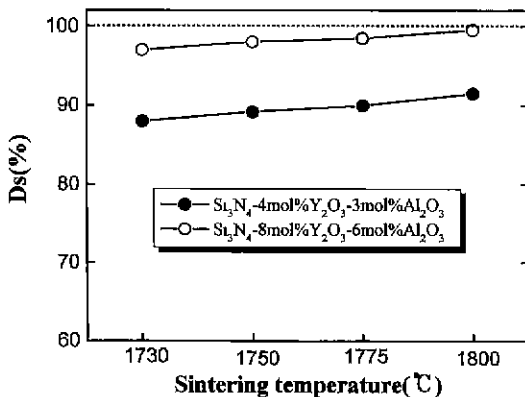


Fig. 1. Effect of amount of sintering aid on the relation between the relative density(Ds) and sintering temperature in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics which were prepared by pressureless-sintering at 1730~1800°C for 2h.

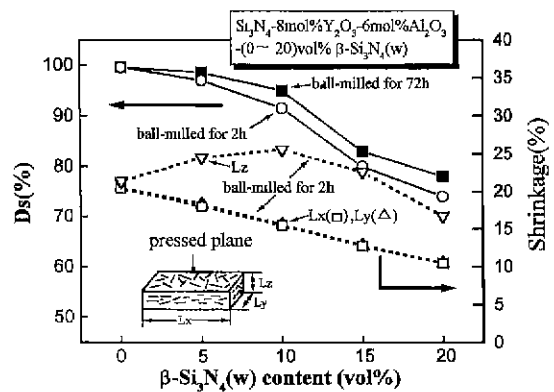


Fig. 2. Effect of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker content on the relative density(Ds) and shrinkage of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics which were prepared by pressureless-sintering at 1800°C for 2h.

에서 급격히 감소하였다. 휘스커 첨가에 따른 상대밀도의 감소는 액상소결과정에서 침상의 휘스커가 입자의 재배열을 방해하였기 때문으로 생각된다. 그리고, 휘스커의 불밀링 처리시간이 2시간의 경우에 비해 72시간의 경우가 약 2~5% 높은 상대밀도를 나타냈는데, 이것은 장시간 불밀링 처리에 의해 휘스커의 형상비가 감소되어, 입자의 재배열을 방해하는 요인이 감소<sup>11)</sup>하였기 때문이라고 생각된다. 5, 10 vol%의 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 성형체를 1800°C에서 소결시간을 4, 6, 8시간으로 증가시킨 결과, 상대밀도는 소결시간의 증가와 더불어 약간 증가하는 경향을 보이기 시작하였으나, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 분해에 의한 무게감량이 증가하여 100% 치밀화되지는 못했다. 한편, 선 수축율은 그림에 나타난 바와 같이 3방향(Lx, Ly, Lz)의 수축율을 측정하였는데, 복잡성을 피하기 위해 2시간 불밀한 휘스커를 첨가한 시편의 결과만을 나타내었다. 우선, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolith의 수축율은 3방향 모두에서 약 20~22%로, 거의 비슷하였다. 그러나, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)를 첨가한 경우는 분말 성형시의 가압방향, 즉, 시편의 두께방향(Lz)으로는 비교적 높은 선 수축율을 보이나, 가압방향에 수직인 방향, 즉, 시편의 너비방향(Ly)과 길이방향(Lx)에서는 모두 낮게 나타났다. 이와 같은 선 수축율의 차이는 혼합분말내의 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)의 배합은 3차원적으로 무질서하지만, 프레스 성형(일축가압 성형, 압축비는 약 4)시, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)가 침상이기 때문에 가압방향에 대하여 수직인 방향으로 약간 배향되었기 때문으로 생각된다. 한편, 1800°C, 2시간의 소결 조건하에서 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w)의 첨가량과 무관하게 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 100% 상전이가 완료되었음을 XRD 분석에 의해 확인하였다.

Fig. 3은 삼압소결체의 파괴인성(K<sub>IC</sub>)과 굽힘강도(FS)에 미치는 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(w) 첨가량의 영향을 나타내었다. 먼저, 파

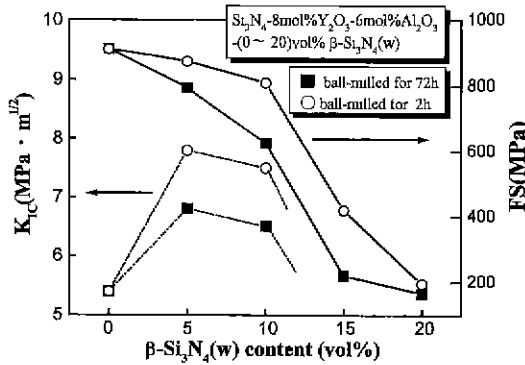


Fig. 3. Effect of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  whisker content on fracture toughness ( $K_{IC}$ ) and flexural strength(FS) of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 2h.

파인성은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 약  $5.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 비해  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 시료에서 크게 나타났다. 예를 들어, 72시간 볼밀링 처리한 휘스커를 5 vol%와 10 vol%첨가한 경우는 각각 약  $6.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 과  $6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 증가하였고, 2시간 볼밀링 처리한 경우에는 각각 약  $7.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 과  $7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 증가하였다. 즉,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 의 볼밀링 처리시간이 짧은 경우에  $K_{IC}$ 값이 높게 나타났고, 10 vol%첨가에 비해 5 vol%를 첨가한 경우에서  $K_{IC}$ 가 약간 높게 나타났다. 그러나, 15, 20 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 시료의 경우는 잔류기공이 많았기 때문에 압자압입법으로는 정확한  $K_{IC}$ 치를 측정할 수 없었다. 한편, 굽힘강도는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$  첨가량과 함께 감소하였으나, 대략 5~10 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 의 첨가량까지는 비교적 완만하게 감소하여 상대밀도의 결과와 비슷한 경향을 보였고,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 의 볼밀링 처리시간이 짧은 경우가 높게 나타났다. 10 vol% 이상의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가하였을 때에 굽힘강도가 급격히 감소하는 것은 전술한

바와 같이 잔류기공이 많고 치밀화되지 못했기 때문이라고 생각된다

다음에, 각 시편의 경면면마면을 화학부식 후 SEM으로 관찰한 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가하지 않은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith의 조직은 미세한 결정립으로 구성되어 있으나,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 경우에는 미세한 결정립 내에 조대한 침상의 결정립들이 분산되어져 있음을 알 수 있다. 그리고  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 의 첨가량이 증가할수록 조대한 침상의 결정립들이 더 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 조대한 결정립은 열간가압 소결법에 의해 제조한 경우에서와 같이 첨가된 휘스커가 종자(seed)로 작용하여 용해-재석출시 형성된 core-rim 구조<sup>2,12)</sup>를 뚜렷히 나타내고 있다.

Fig. 5는 상압소결 시편에서 비커스 압자에 의해 도입한 전파균열에 대하여 균열편향각의 누적빈도를 측정하여 결과를 나타내었다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith보다는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 경우에 균열 편향의 각도가 크다는 것을 알 수 있다. 또한,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 시편간에는 휘스커의 첨가량이 많을수록, 볼밀링시간이 짧을수록 균열편향각이 증대하였다. Fig. 6은 상압소결에 의해 제조된  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith와 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다.  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 시편에서 조대한 결정립의 압내파괴와 압계파괴가 관찰되었고 pull-out도 관찰할 수 있었다. 그러나, 미세균열은 관찰되지 않았다. 따라서, 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 파괴인성이 향상된 것은 조대한 침상  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의한 균열편향 효과, pull-out, 기공 등이 활발히 일어난 결과로 생각된다.

다음으로, 본 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$  세라믹의 파괴인성 ( $K_{IC}$ )에 영향을 미치는 소결체의 상대밀도와  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의 형상비에 대하여 고찰한다. 먼저, 상대밀도에 대해서는, 일반적으로 잘 알려진 바와 같이,  $D_s$ 가 낮아질수록 즉, 기공율이 증가할수록  $K_{IC}$ 는 감소한다. 따라서, 5 vol%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨가한 경우가 10 vol%  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{w})$ 를 첨



Fig. 4. Scanning electron micrographs of etched surfaces of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 2h. (a) monolith, (b) 5vol%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers(ball-milled for 2h), (c) 10vol%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers(ball-milled for 2h) C and R in figures denote the core and rim region of large acicular  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grain, respectively.

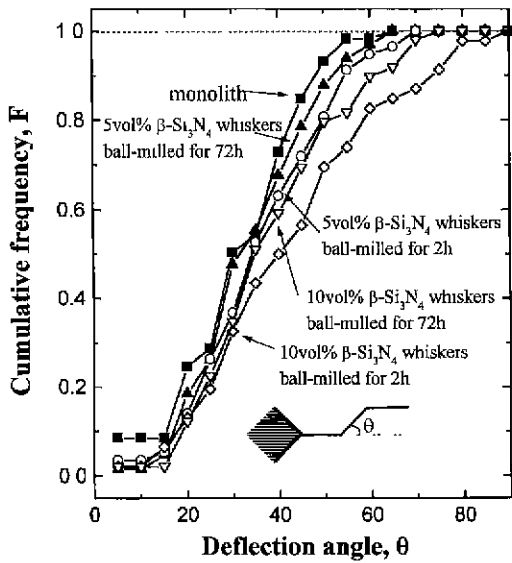


Fig. 5. Distribution of cumulative frequency of deflection angle of crack segment to main crack direction for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 2h.

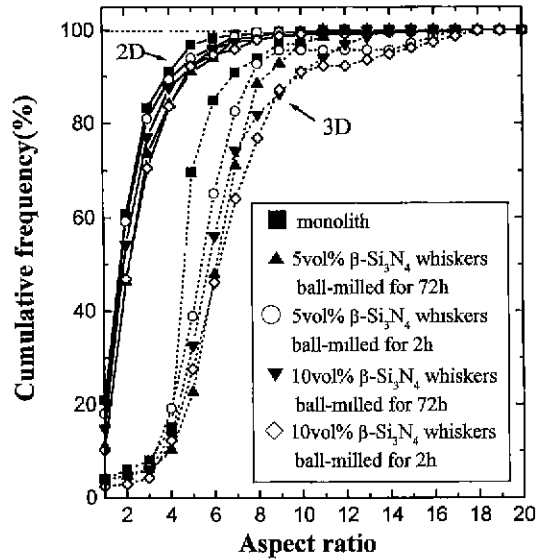


Fig. 7. Distribution of cumulative frequency for aspect ratio of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 2h. 2D(solid line) and 3D(dotted line) denote 2 dimensional aspect ratio and 3 dimensional aspect ratio, respectively.

가한 경우에 비해  $K_{IC}$ 가 높게 나타난 것은 조대한 침상의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립에 의한  $K_{IC}$ 의 증가보다는 응력집중원으로 작용하는 잔류 미세기공의 증가에 따른  $K_{IC}$ 의 감소가 더 컸기 때문으로 생각된다. 한편, 전술한 바와 같이 15, 20 vol%의  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 첨가한 경우는 잔류 미세기공이 많아 압자입법으로는 정확한  $K_{IC}$ 값을 측정할 수가 없었으나, 다른  $K_{IC}$  측정법을 사용하여 측정한다 하더라도 낮은 값을 나타낼 것으로 판단되었다.

한편, 파괴인성에 미치는  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립의 형상비의 영향을 조사하기 위해, 2차원 단면 조직내에서의 결보기 길이와 직경을 측정하여 계산한 2차원 형상비(2D)와 이

2차원 형상비로부터 추정<sup>13)</sup>한 3차원 형상비(3D)의 누적분포를 측정 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 형상비는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith보다는 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에서 높게 나타났다. 이 결과를 전술한 Fig. 3의 결과와 비교하면, 형상비가 작은  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립들로 이루어진  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에서  $K_{IC}$ 값이 낮게 나타난 반면, 형상비가 큰  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  결정립들이 분산된 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에서 높게 나타나, 형상비와  $K_{IC}$ 간의 상관관계는 일반적인 견해와 일치하였다. 휘스커의 불밀링 처리시간이 긴 경우가 짧은 경우에 비해 약 2~5% 높은 상대밀도를 나타냈음에도 불구하고, 약간 낮은  $K_{IC}$ 를 나타낸 것은, 장시간 불밀링 처리에 의



Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of each specimen which was prepared by pressureless-sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 2h. P in figure denotes pull-out. (a) monolith, (b) 5vol%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers(ball-milled for 2h) and (c) 10vol%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers(ball-milled for 2h).

해 휘스커의 형상비가 감소되어, 잔류 미세기공의 감소에 따른  $K_{IC}$ 의 증가요인보다는 낮은 형상비에 따른  $K_{IC}$ 의 감소요인이 더 컸기 때문으로 생각된다.

한편,  $Si_3N_4$  세라믹의 강도는 파괴인성과 조직적결함에 의존하므로,<sup>14)</sup> 자체 강인화  $Si_3N_4$  세라믹의 파단면을 SEM으로 조사한 결과, 조대한 침상결정립으로 구성된 응집체가 관찰되었다. 따라서,  $Si_3N_4$  monolith에 비해 자체 강인화  $Si_3N_4$  세라믹에서 파괴인성이 증가하였음에도 불구하고 낮은 강도를 나타낸 것은 파괴원인으로 작용하는 조직적결함이 증대하였기 때문으로 생각된다.

마지막으로, 상압소결시  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  상전이와 미세조직에 미치는  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$  첨가의 영향에 대해서 고찰한다. 먼저, 본 실험에서 첨가한  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 가 핵으로 작용하여  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  상전이를 촉진시키는 효과가 있는지를 조사하기 위해, 소결온도(1500°C~1700°C, 소결시간은 2시간)에 따른 잔류  $\alpha$ - $Si_3N_4$ 의 양을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 소결온도 범위에서  $Si_3N_4$  monolith에 비해  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 경우가 잔류  $\alpha$ - $Si_3N_4$ 의 분율이 감소함을 알 수 있다. 그리고,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 시편간에서는 불밀링 처리시간이 72시간인 경우가 잔류  $\alpha$ 상의 분율이 감소하였다. 한편, 1500°C의 소결온도에 도달될 때까지의 승온과정중  $\alpha \rightarrow \beta$ 상으로의 상전이는 극히 적으므로,<sup>15)</sup> 소결전과 소결후의  $\beta$ 상의 분율로부터, 1500°C에서의 상전이 속도상수<sup>16)</sup>를 개략적으로 계산한 결과,  $Si_3N_4$  monolith에서는 약  $1.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 시편간에서는 불밀링 처리시간이 2시간, 72시간인 경우에서 각각  $5.6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $6.8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 으로 나타났다. 따라서,  $Si_3N_4$  monolith에 비해  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 경우에서,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 시편간에는 불밀

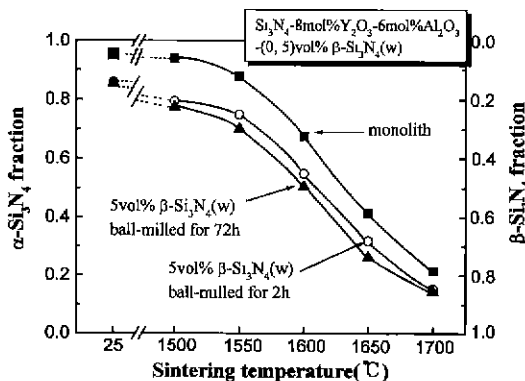


Fig. 8. Variations of  $\alpha$ - $Si_3N_4$  fraction as a function of sintering temperature for  $Si_3N_4$  monolith and self-reinforced  $Si_3N_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering at 1500~1700°C for 2h.

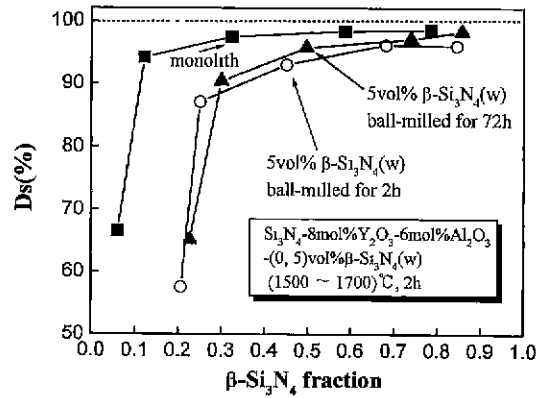


Fig. 9. Effect of  $\beta$ - $Si_3N_4$  whiskers on the relation between  $\beta$ - $Si_3N_4$  fraction and relative density( $D_s$ ).

링 처리시간이 2시간에 비해 72시간인 경우에서 각각 속도상수가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 자체 강인화  $Si_3N_4$ 세라믹에서의 속도상수의 증가는 이미  $\beta$ - $Si_3N_4$ 핵이 존재하기 때문에 새로운 핵을 형성하는데 필요한 에너지, 즉 활성화에너지가 감소되기 때문으로 생각되었다.

다음으로, 소결온도에 따른 상대밀도와  $\beta$ 상의 분율과의 관계를 Fig. 9에 나타낸다. 모든 시편에서 초기에 치밀화가 충분히 진행되고  $\beta$ 상으로의 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 그리고 상대밀도와  $\beta$ 상 분율의 관계곡선은  $Si_3N_4$  monolith에서는 고 밀도-저  $\beta$ 상 분율쪽에 위치하나,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 경우에는 저 밀도-고  $\beta$ 상 분율 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 다음에 상전이와 미세조직과의 상관성을 조사하기 위해 파단면 조직을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 모든 소결온도에서 주로 입계파괴가 일어나고 있음을 알 수 있다. 1500°C에서의 조직은 액상형성 및 입자재배열의 단계를 보이고 있으며, 액상이 입자간에 가교를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 1600°C와 1700°C의 조직은 각각 용해·재석출에 의한 상전이의 초기와 후기단계를 보이고 있다. 특히, 1600°C의 조직의 경우  $Si_3N_4$  monolith에서는 침상으로 발달하는 결정립이 극히 적으나,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화 세라믹에서는 이미 조대하게 성장하기 시작하는  $\beta$ - $Si_3N_4$  결정립이 관찰된다. 이상의 소결온도에 따른 상전이분율과 상대밀도의 변화와 미세조직 관찰 결과를 토대로,  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 첨가한 자체 강인화 세라믹의 액상소결과정에서의 조직변화를 Fig. 11에 모식도로 나타내었다.

마지막으로, 본 실험의 결과를 종합하면, 자체 강인화  $Si_3N_4$  세라믹의 상압소결시 치밀화에 미치는 제조조건을 검토하여, 불밀링 처리시간이 2시간인  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 소량 (5 vol%) 첨가하여 1800°C에서 2시간 소결한 경우에는

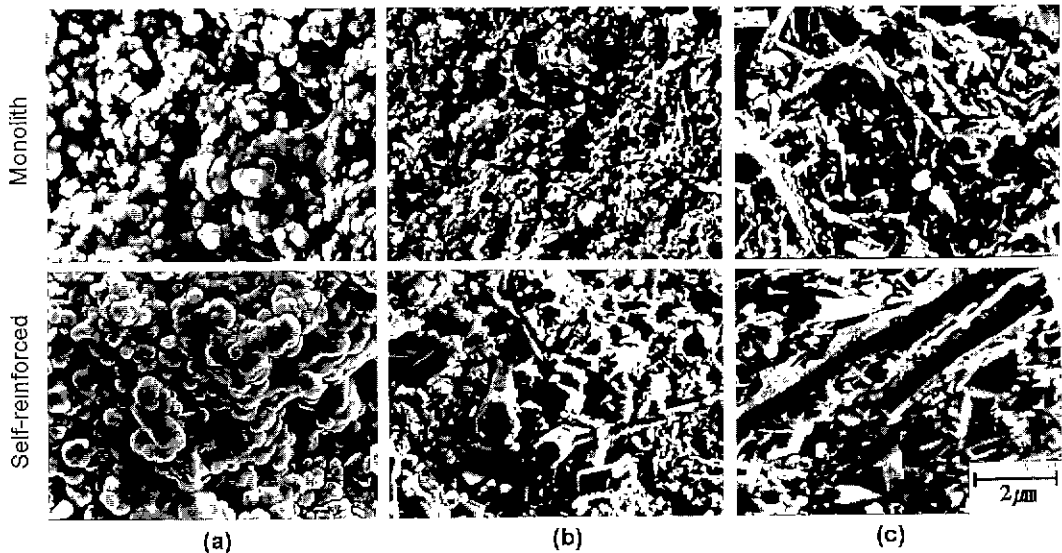


Fig. 10. Variations of fracture surface with sintering temperature in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics which were prepared by pressureless-sintering for 2h at the temperature of (a) 1500°C, (b) 1600°C and (c) 1700°C.

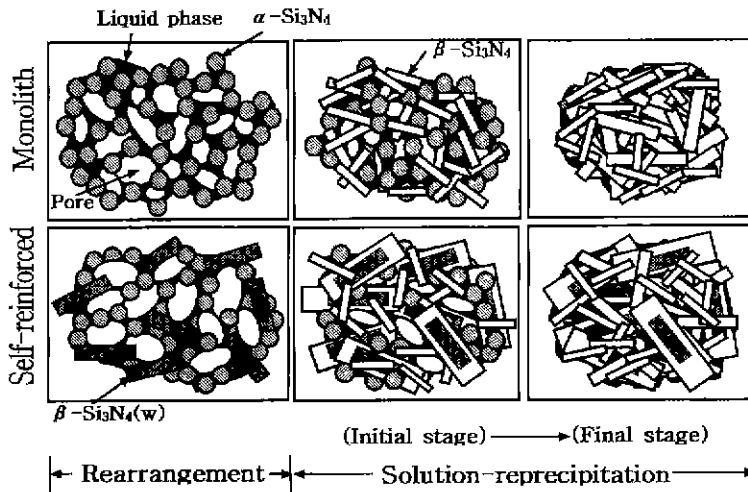


Fig. 11. Schematic diagram of the liquid-phase sintering stages in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith and self-reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic.

상대밀도가 약 98%로 비교적 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  monolith에 비해 고인성을 나타내었다. 그러나, 전술한 바와 같이 1800°C에서 장시간 소결하여도 치밀화도는 크게 증가하지 않았다. 이것은 상압소결시  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 분해가 1800°C부근에서 시작되기 때문으로 생각된다. 따라서 상압소결 후 재차 열간정수압 소결(HIP)법을 이용하거나, 질소분압을 높은 가스압 소결법을 이용하여 보다 고온에서 소결하면 이론밀도에 가깝게 치밀화시킬 수 있을 것으로 기대되었으며, 이 점에 대해서는 추후 검토할 예정이다.

#### 4. 결 론

미세한 침상의 결정입자로 구성된 조직내에 조대한  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 를 분산시킨 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 상압소결시 치밀화에 미치는 제조조건을 검토하였고, 최적 조건하에서 제조한 소결체의 기계적 성질과 미세조직을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자체 강인화  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 세라믹스의 상압소결 치밀화도는, 소결조제의 첨가량이 많을수록,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 첨가량이 적을수록,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4(w)$ 의 형상비가 작을수록 향상되었다.

소결조제로서 8 mol%  $Y_2O_3$ 와 6 mol%  $Al_2O_3$ 을 사용하고, 2시간 볼밀링한  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 를 5 vol% 첨가하여 1800°C에서 2시간 소결한 경우, 상대밀도는 약 98%로 높은 치밀화도를 나타내었다.

2. 자체 강인화  $Si_3N_4$ 세라믹스의 파괴인성은  $Si_3N_4$  monolith의  $5.4 MPa \cdot m^{1/2}$ 에 비해  $7.8 MPa \cdot m^{1/2}$ 로 비교적 높은 값을 보였다. 그리고 파괴인성의 향상은 자체 강인화  $Si_3N_4$  세라믹스 조각내의 조대한 침상  $Si_3N_4$  결정립에 의한 균열편향, pull-out, 가교 등에 기인한 것으로 생각된다.

3.  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 는  $\alpha \rightarrow \beta$ - $Si_3N_4$  상전이시 핵으로 작용하여 상전이를 촉진시키는 효과가 있으며, 촉진효과는 핵의 수가 많을수록 증대되었다. 이는  $\beta$ - $Si_3N_4(w)$ 첨가에 의해 새로운 핵을 형성하는데 필요한 에너지, 즉 상전이과정의 활성화에너지가 감소하였기 때문으로 생각되었다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(971-0801-009-1)지원으로 수행된 연구결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. 김완중, 이영규, 장병국, 조원승, 최상욱, " $Si_3N_4$ 의 기계적 성질과 미세조직에 미치는  $\beta$ - $Si_3N_4$  휘스커 첨가의 영향," 한국요업학회 춘계총회, 초청·특별강연, 연구발표회 초록집, 114 (1998).
2. 김완중, 이영규, 조원승, 최상욱, "미세구조 제어에 의해 제조한 자체 강인화 질화규소 세라믹의 기계적 성질과 미세조직," 요업학회지, **36**(4), 432-443 (1999).
3. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Process - Theory," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-576 (1983).
4. 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).
5. 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)
6. K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Tonyama and S. Kanzaki, "High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(9) 2485-2488 (1996).
7. T. Ohji, K. Hirao and S. Kazaki, "Fracture Resistance Behavior of Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11) 3215-3218 (1995).
8. D. R. Messier, F. L. Filey and R. J. Brook, "The  $\alpha/\beta$  Silicon Nitride Phase Transformation," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-1205 (1978).
9. K. Niihara, "Indentation Microfracture of Ceramics," *Ceramics*, **20**(1), 12-18 (1985).
10. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of  $Si_3N_4$  by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(9), 777-780 (1977).
11. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Uni-Directional Orientation of SiC Whiskers on Pressureless-Sintering Densification of SiC Whisker/ $Si_3N_4$  Ceramics Composite," *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy*, **40**(1) 16-19 (1993)
12. N. Hirotsaki, M. Tanimura, Y. Akimune and M. Mimoto, "TEM Analysis of Core-Rim Structure in  $\beta$ -Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 875-879 (1994).
13. 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.
14. Y. Yanaba, W. S. Cho and K. Hayashi, "Observation of Fracture Source in High Strength Silicon Nitride-Based Ceramics," *J. Jpn. Inst. Metals*, **57**(11), 1352-1359 (1993).
15. W. S. Cho and K. Hayashi, "Effect of Kinds of Sintering Aids of Rare Earth Oxides on  $Si_3N_4$  Grain size and Fracture Toughness of SiC Whisker/ $Si_3N_4$  Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(7) 936-940 (1992)
16. L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers and R. J. Brook, "Hot-pressing and the  $\alpha$ - $\beta$  Phase Transformation in Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **13**, 341-350 (1978).