

배향된 β - Si_3N_4 Whisker를 함유하는 Si_3N_4 복합체의 기계적 특성에 미치는 소결조제와 소결온도의 영향

김창원 · 최명제 · 박 찬 · 박동수*

부경대학교 재료공학부

*한국기계연구원 요업재료그룹

(1999년 7월 14일 접수)

Effect of Sintering Additives and Sintering Temperature on Mechanical Properties of the Si_3N_4 Composites Containing Aligned β - Si_3N_4 Whisker

Chang-Won Kim, Myoung-Jae Choi, Chan Park and Dong-Soo Park*

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Ceramic Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received July 14, 1999)

초 록

5 wt%의 β - Si_3N_4 whisker를 첨가한 질화규소 가스압 소결체를 제작하여 소결조제와 소결온도에 따른 특성의 변화를 조사하였다. 소결조제의 종류는 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% MgO(6Y1M), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% Al_2O_3 (6Y1A), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% SiO_2 (6Y1S)로 하였으며, 첨가된 whisker는 modified tape casting을 통하여 일방향으로 배향하였다. 성형체는 2148 K와 2273 K의 온도로 가스압 소결하여 치밀화 하였다. 3점굽힘강도는 6Y1S보다 6Y1M과 6Y1A의 경우가 더 높았으며, 2273 K의 온도로 소결한 경우보다 2148 K로 소결했을 때 더 높게 나타났다. Indentation crack length는 whisker 배열 방향에 대하여 평행한 방향보다 수직인 방향으로 더 짧게 나타났다. 소결온도를 2273 K로 높였을 때 균열 길이는 모두 감소함과 동시에 양방향의 균열 길이의 차이도 감소하였으며, 이러한 감소율은 6Y1A에서 가장 크게 나타났다. Indentation crack length를 whisker 배열 방향의 45° 각도로 측정할 결과 균열길이의 이방성은 나타나지 않았다.

ABSTRACT

Gas pressure sintered silicon nitride based composites with 5 wt% β - Si_3N_4 whiskers were prepared, and the variations depending on sintering additives and sintering temperature were studied. Sintering additives were 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% MgO(6Y1M), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% Al_2O_3 (6Y1A), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% SiO_2 (6Y1S), and whiskers were unidirectionally oriented by a modified tape casting technique. Samples were fully densified by gas pressure sintering at 2148 K and 2273 K. As the sintering temperature increased, the size of large elongated grains was increased. Three point flexural strength of 6Y1M and 6Y1A samples was higher than that of 6Y1S sample, and the strength decreased as the sintering temperature increased. The indentation crack length became shorter for the sample sintered at higher temperature, and the difference between the cracks length parallel to and normal to the direction of whisker alignment was decreased. In case of cracks 45° off the whisker alignment direction, the crack length anisotropy disappeared.

Key words : Sintering additives, Sintering temperature, Tape casting

1. 서 론

세라믹스의 기계적 성질은 미세구조와 밀접하게 연관된다. 따라서 질화규소의 소결시 원하는 미세구조를 얻기 위하여 소결기구 및 결정립 성장기구를 규명하려는 많은 연구가 수행되었다.^{1,2)} 질화규소는 소결조제를 첨가하여 저온에서 액상을 형성하는 이른바 액상소결을 통해 치밀화를 이룰 수 있으며, 이 때 용해-재석출 과정을 통해 α - β 변태가 일어난다. 특히 가스압 소결을 행함으로써 최종 소결체는 미세한 기지와 일부 과대 성장 결정립으로 구성된 이중 미세구조를 가진다.^{3,5)} 또한, 소결시 β 상은 길이 방향으로 더 빨리 성장

하려는 경향이 있어 aspect ratio가 큰 결정립으로 발달한다.^{6,7)} 질화규소 소결체의 파괴인성은 주로 이러한 과대 성장한 주상정의 β - Si_3N_4 결정립에 의한 crack bridging, crack deflection 효과에 의해 증진될 수 있으며,⁸⁾ 이러한 효과는 aspect ratio가 큰 과대 결정립 크기와 체적분율이 적정 한 계까지 조대하고 높을수록 커진다.^{9,10)} 과대 성장 결정립의 크기는 열처리 조건과 출발원료에서의 β - Si_3N_4 입자의 양과 결정립 크기 분포에 따라 크게 좌우된다.^{11,12)} 따라서 β - Si_3N_4 whisker를 seed로 첨가하게 되면 파괴인성 증진에 효과적인 미세조직을 얻을 수 있다.^{13,14)} 또한 소결조제의 종류와 양에 따른 액상의 젖음성과 용해도 및 Si의 확산속도에 의

해서도 소결체의 미세구조가 달라지므로 소결조제의 선택도 기계적 성질에 큰 영향을 미친다.¹⁵⁾

Whisker 강화 복합체에 있어서 whisker가 일방향으로 배열하게 되면 소결체의 치밀화와 균질화에 유리할 뿐만 아니라,¹⁶⁾ 기계적 물성의 이방성을 부여하여 특정 방향으로 월등한 물성을 가지는 복합체를 제작할 수 있게된다. 또한 tape casting을 통하여 β - Si_3N_4 whisker를 일방향 배향시킨 질화규소 복합체의 경우, whisker 배열 방향에 대하여 수직인 방향의 파괴인성과 강도는 whisker가 불규칙하게 배열된 경우보다 증진된다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 이러한 장점 때문에 여러 가지 공정을 이용하여 whisker를 일방향 배향시키려는 연구들이 수행된 바 있다.^{18,19)}

본 연구에서는 다양한 소결조제를 첨가하고 개선된 tape casting법을 통하여 5 wt%의 β - Si_3N_4 whisker를 일방향 배향시킨 후 소결온도를 달리한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 소결조제와 소결온도에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조

본 연구에서 사용한 α - Si_3N_4 분말과 소결조제 및 β - Si_3N_4 whisker의 특성은 Table 1과 같으며, 소결조제의 종류에 따라 세 종류의 시편을 제작하다. Tape casting용 slurry를 제조하기 위하여 88 wt%의 α - Si_3N_4 , 6 wt%의 Y_2O_3 혼합 분말에 각각 제조할 시편 종류에 따라 1 wt%의 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO 를 첨가하여 직경 5 mm의 Si_3N_4 ball과 함께 아세탈 jar에 투입한 후, 유기 용매인 methyl-isobutyl ketone과 분산제인 KD-1 (ICI Chemical Co., Barcelona, Spain)을 1.5 wt% 첨가하여 4시간 동안 1차적으로 planetary ball milling 하였다. 이때 KD-1은 유기 용매로 용해시킨 후 첨가하였다. 1차 ball milling 후 가소제인 dibutyl phthalate (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.)를 14 wt%, 결합제인 polyvinyl butyral (Aldrich Chemical Co.)을 20 wt% 첨가하여 3시간 45분 동안 2차 ball

milling하였다. 이러한 두 단계의 ball milling은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화할 수 있다. 여기서 분산제, 가소제, 결합제의 중량비는 세라믹 원료 분말과 이들 유기물의 중량을 합하여 산출된 비율이다. 2차 ball milling 이후 보강재인 β - Si_3N_4 whisker를 첨가하여 15분 동안 최종적으로 ball milling하였다. 이렇게 제작된 slurry는 ball milling시 생성되었던 많은 기포를 함유하므로 진공처리에 의해 탈포시킨 후 tape casting하였다. Tape casting은 doctor blade 장치를 이용하였으며, casting시 slurry 출구에 whisker 배향용 guide pin들을 일정 간격으로 배열하여 tape casting 진행 방향과 평행하게 whisker를 배향시켰다. 제작된 green tape는 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 36 mm×34 mm의 일정한 크기로 절단하여 whisker가 일방향으로만 배열되도록 적층하였다. 이때 tape의 두께는 약 0.15 mm였고 각 시편당 평균 65개의 tape를 적층하였다. 적층된 성형체는 358 K에서 50 MPa의 하중으로 0.5 시간 동안 lamination 하여 8 mm의 두께로 제작하였다. Lamination이 끝난 시편은 tape casting시 첨가했던 유기물들을 제거하기 위하여 탈지로에서 시간당 1.5 K로 승온하여 873 K에서 10시간 유지하였다. 탈지된 시편은 250 MPa의 압력에서 3분간 냉간정수압압축한 후 각각 2148 K, 2273 K의 온도에서 가스압 소결하였다. 소결 조건으로서 2148 K의 경우는 총 4시간의 온도 유지시간 중에 처음 2시간동안 질소 가스압을 2.4 MPa까지 승압한 후 나머지 2시간동안 그대로 유지하였다. 2273 K의 경우, 온도 유지 시간은 동일하나 질소 가스압을 2 단계로 가하였다. 즉, 2.5 MPa의 질소압으로 처음 2시간 유지한 후 1시간 동안 4.1 MPa로 승압하여 1시간 유지하였다.

2.2. 물성 측정

소결수축률은 소결 전·후의 치수를 0.01 mm까지 측정하여 계산하였다. Whisker의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 tape casting 면에서는 tape casting 방향, 즉 whisker 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률과 수직인 방향의 수축률을 구하였으며, lamination 면에서는 적층 두께 방향의 수축률을 구하여 각각을 비교하였다.

치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600까지 연삭 가공하여 표면 반응층을 제거한 후 water immersion법으로 밀도를 측정한 후 상대 밀도로 계산하였다.

밀도 측정 이후 다이아몬드 휠을 사용하여 시편을 폭 4 mm, 두께 3 mm로 되도록 tape casting 방향과 평행하게 절단한 후 다이아몬드 페이스트로 6 μm 까지 연마하여 3점굽힘강도를 측정하였다. 측정 조건으로서 span은 20 mm, crosshead speed는 0.5 mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였다. 3점굽힘강도 측정 이후 생긴 파단면의 미세조직은 주사전자현미경 관찰 및 XRD 분석을 통해 whisker를 seed로 하여 성장한 보강 결정립의 크기 및 일방향 배열 정도를 관찰하였다.

Indentation crack length를 측정하기 위해 시편의 tape cas-

Table 1. Raw Materials Used for This Experiment

Manufacturer	Grade	Note	
Si_3N_4	Ube Industry, Japan	E 10	α -phase
Y_2O_3	H. C. Starck Co., Germany	Fine	
MgO	Junsei Chemical Co., Japan	EP	
SiO_2	Cerac, U. S. A.	S-1061	-325 mesh 99.5 % pure
Al_2O_3	Sumitomo Chemical Co., Japan	AKP 30	
Si_3N_4 whisker	Ube Industry, Japan	SN-WB	β -phase

ting 면을 $1\ \mu\text{m}$ 다이아몬드 페이스트로 연마한 후에 Vickers indenter를 사용하여 196 N의 하중으로 15초간 압입한 후 생긴 균열 길이를 측정하였다. 이 때 tape casting 방향과 평행한 방향으로 생긴 균열의 길이와 수직인 경우를 비교하였으며, 또한 whisker 배열 방향과 45° 각도로 균열이 전파되도록 측정하여 위의 경우와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 가스압 소결한 후의 상대 밀도로서 모든 시편이 99% 이상으로 높은 치밀화를 나타내었다. Fig. 2는 모든 소결 조제와 소결온도 조건에서의 소결수축률을 나타내었다. 전체 적으로 tape casting면에서의 수축률(parallel과 normal)보다 적층 방향으로의 수축률(thickness)이 더 크게 나타났다. Parallel과 normal 방향의 수축률을 비교하면, parallel 방향으로의 수

축률이 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 tape casting시 whisker가 tape casting 방향과 평행하게 효과적으로 배열되었음을 의미한다. Fig. 3은 3점굽힘강도를 측정된 결과이다. 2148 K로 소결했을 경우, 6Y1M과 6Y1A의 강도가 6Y1S보다 높았으며, 소결온도가 2273 K로 증가함에 따라 강도는 모두 감소하였다. 이 때 강도의 감소폭은 6Y1A가 가장 크고 6Y1S가 가장 작게 나타났다. 소결온도 증가에 따른 강도 감소의 원인은 결정립 성장에 의한 결함 크기의 증가 때문이라 생각된다. Fig. 4는 indentation crack length 측정 결과이다. 모든 시편에서 whisker 배열 방향과 수직인 방향으로의 균열 길이(normal)는 평행한 방향으로의 균열 길이(parallel)보다 짧게 측정되었다. 이는 파괴인성이 whisker에 의한 crack bridging 효과에 의해 증진되며,²⁰⁾ 또, 이러한 bridging 효과는 whisker의 배열 방향이 균열 전파 방향에 대하여 수직할 때 더욱 증진되기 때문이다.¹⁶⁾ 소결온도의 증가에 따라 균열 길이는 감소

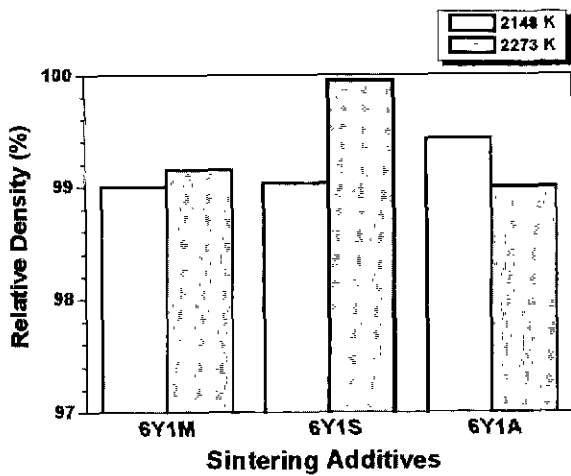


Fig. 1. Relative density to theoretical value with respect to sintering additives and temperature

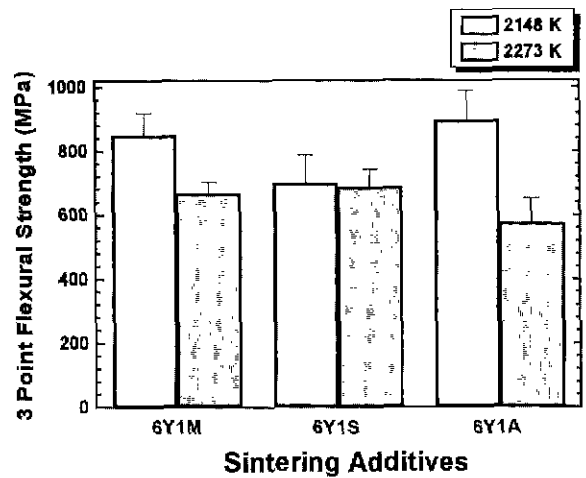


Fig. 3. 3-point flexural strength with respect to sintering temperature and additives.

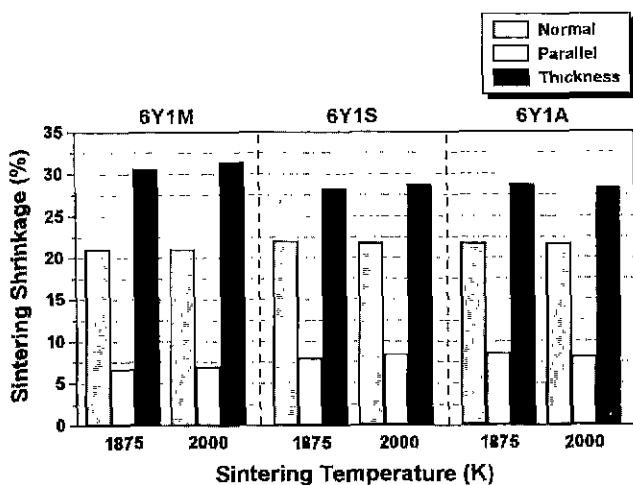


Fig. 2. The variations of shrinkage after sintering as function of sintering temperature, additives and direction of measurement.

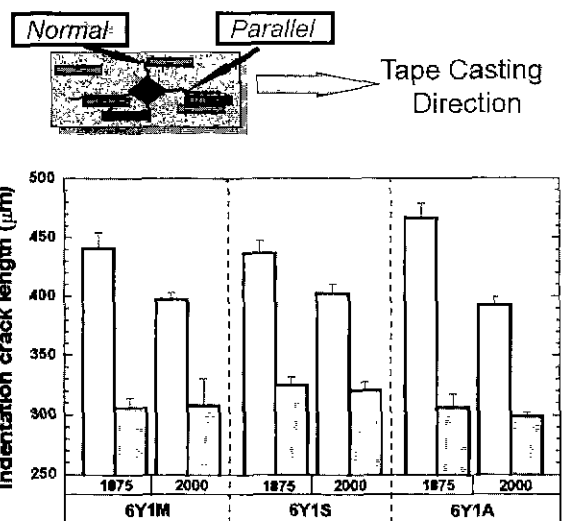


Fig. 4. The variations of an average indentation crack length in unidirectional samples.

하였으며, parallel과 normal 간의 차이도 감소하였다. 이는 소결온도 증가에 따른 보강 결정립의 더욱 큰 성장으로 인해 파괴인성이 증진되었으며, 이러한 결정립 성장은 균열 길이의 이방성을 감소시킴을 의미한다. 균열 길이는 소결조제의 종류에 따라서는 큰 차이를 나타내지 않았으나 2148 K의 parallel의 경우, 6Y1A의 균열 길이가 상대적으로 가장 길고 6Y1S가 가장 짧았으며, parallel과 normal 간의 차이도 이와 같았다. 또한 소결온도가 증가함에 따른 균열 길이의 감소율 및 parallel과 normal 간의 균열 길이 차이의 감소율도 6Y1A에서 가장 크게 나타났다. 이로써 소결조제를 6Y1A로 했을 경우가 소결온도 증가에 따른 균열 길이의 변화율이 가장 크다는 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 whisker 배열 방향과 45° 각도로 균열이 전파되도록 하여 측정한 indentation crack length 결과이다. 여기서 C1과 C2 방향으로 균열이 전파할 때 모두 whisker 배열 방향과 45° 각도로 전파되기 때문에 Fig. 4와 같은 균열 길이의 이방성이 나타나지 않았다. 소결온도를 증가시키기에 따라 균열 길이는 역시 감소하였다. Fig. 4, 5에서 알 수 있듯이 균열 길이는 소결조제 종류의 차이에 의한 변화보다 소결온도 증가에 따른 변화율이 더 큼을 알 수 있었다. Fig. 6은 3점굽힘강도시험 이후 tape casting 방향과 수직하게 나타난 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 질화규소계 복합체의 제조시 출발원료와 함께 β - Si_3N_4 whisker를 첨가하게 되면 소결시 이들 whisker들이 seed로 작용하여 보다 조대하게 β - Si_3N_4 결정립이 성장하게 되며, 이러한 과대 성장 결정립들은 whisker와 같이 hexagonal prism 형태를 가진다. 따라서 whisker를 효과적으로 일방향 배향하였다면 그 배향방향에 수직한 단면의 미세구조는 과대 성장 결정립들 대부분이 hexagonal의 저면 형상으로 드러나야 할 것이다. 이러한 미세구조는 Fig. 6에 나타난 모든 시편의 미세구조에서 잘

나타나 있다. 또한 소결온도가 증가함에 따라 결정립이 더욱 조대하게 성장했음을 알 수 있다. Fig. 7은 tape casting 방향과 수직하게 나타난 파단면의 XRD 분석 결과이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 소결 후 모두 β - Si_3N_4 상으로 변태되었음을 알 수 있다. 또한 (002) peak는 basal plane을 나타내고, (200), (210) peak는 prismatic plane을 나타냄을 고려하면, 일방향 배열이 효과적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

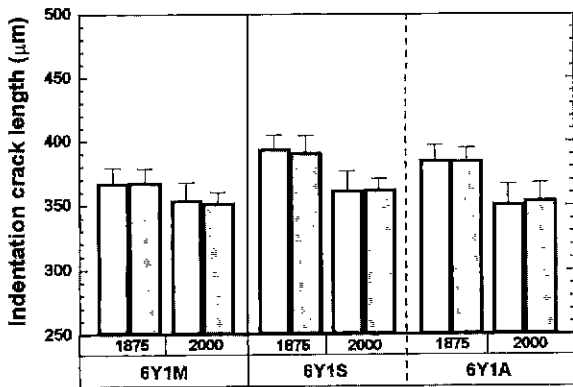
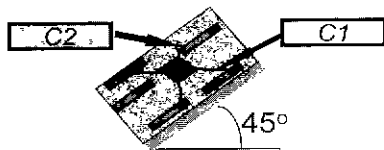


Fig. 5. The variations of an average indentation crack length in 45° rotated direction.

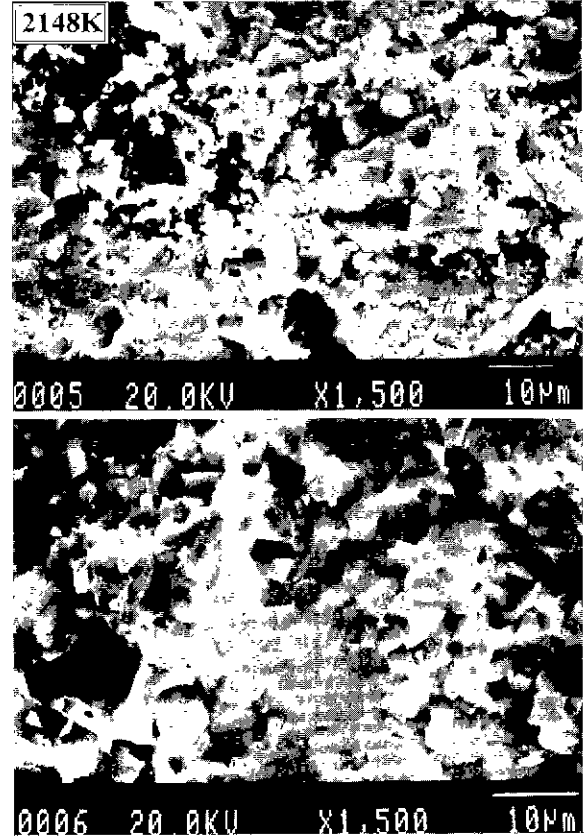


Fig. 6. SEM micrographs showing the fracture surface of sample 6Y1A sintered at 2148 K and 2273 K.

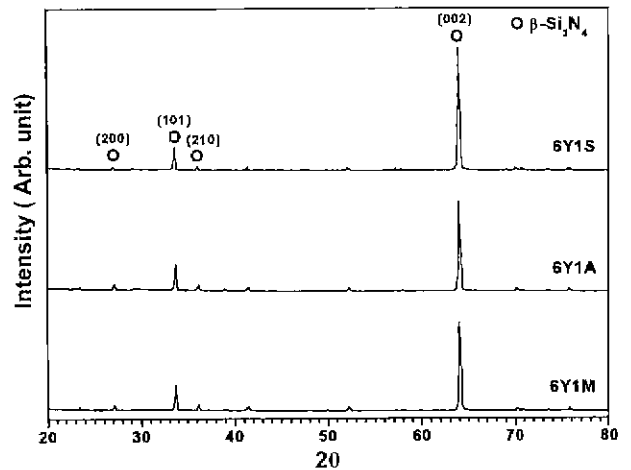


Fig. 7. XRD patterns from plane normal to tape casting direction of sample 6Y1M, 6Y1A and 6Y1S sintered at 2148 K.

4. 결 론

Modified tape casting을 통해 효과적으로 β - Si_3N_4 whisker를 일방향 배향하였고, 이들 whisker를 seed로 과대 성장한 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% MgO(6Y1M), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% Al_2O_3 (6Y1A), 6 wt% Y_2O_3 -1 wt% SiO_2 (6Y1S)의 소결조제와 소결온도에 따른 특성의 변화를 측정하고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결수축률은 whisker 배열의 평행 방향보다 수직 방향으로 더 크게 일어났으며, 소결조제와 소결온도에 따라 서로 큰 차이를 나타내지는 않았다.

2. 3점굽힘강도는 6Y1S보다 6Y1M과 6Y1A의 경우가 더 높았으며, 소결온도의 증가와 함께 감소하였다. 또한, 소결온도의 증가에 따른 강도 감소율은 6Y1A가 가장 크고 6Y1S가 가장 작게 나타났다.

3. Indentation crack length는 whisker 배열 방향에 대하여 평행한 방향보다 수직인 방향으로 더 짧게 나타났으며, 소결온도의 증가와 함께 모두 감소함과 동시에 양방향의 균열 길이의 차이도 감소하였다. 2148 K로 소결한 소결체 중 whisker 배열 방향과 평행한 방향의 균열길이는 6Y1A가 가장 길고 6Y1S가 가장 짧았으며, 수직인 방향과의 차이도 이와 같았다. 소결온도 증가에 따른 균열길이의 감소율 및 whisker 배열 방향과 평행한 방향과 수직인 방향과의 차이 역시 6Y1A에서 가장 크고 6Y1S에서 가장 작게 나타났다.

4. Indentation crack length를 whisker 배열 방향의 45° 각도로 측정하고 그 결과 균열길이의 이방성은 나타나지 않았다.

REFERENCES

1. M. A. Einarsrud and M. Mitomo, "Mechanism of Grain Growth of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(6), 1624-26 (1993).
2. D. D. Lee, S. J. Kang, and D. N. Yoon, "Mechanism of Grain Growth and α - β Transformation During Liquid-Phase Sintering of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(4), 803-806 (1998).
3. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1), 103-108 (1992).
4. N. Hirotsuki, Y. Akimune and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(7), 1892-94 (1993).
5. T. S. Yen, "Progress of Advanced Nitride Ceramics Research and Its Industrial Implications": pp. 435-447 in *Ceramics: Toward the 21st Century*, Edited by N. Soga and A. Kato, *The Ceram. Soc. Jpn.*, 1991.
6. H. Suematsu, M. Mitomo, T. E. Mitchell, J. J. Petrovic, O. Fukunaga, and N. Ohashi, "The α - β Transformation in Silicon Nitride Single Crystal," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(3), 615-20 (1997).
7. K. R. Lai and T. Y. Tien, "Kinetics of β - Si_3N_4 Grain Growth in Si_3N_4 Ceramics Sintered under High Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(1), 91-96 (1993).
8. P. F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(2), 255-69 (1991).
9. K. Matsuhira and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4 ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10(7-8), 807-816 (1989).
10. C. W. Li, S. C. Lui, and J. Goldacker, "Relation Between Strength, Microstructure, and Grain-Bridging Characteristics in In Situ Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(2), 449-59 (1995).
11. N. Hirotsuki and H. Matsubara, "Effect of Heat Treatment of Si_3N_4 on Grain Growth Behavior and Grain Boundary Structure," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 105(3), 218-222 (1997).
12. W. Dressler, H. J. Kleebe, M. J. Hoffmann, M. R. Hle, and G. Petzow, "Model Experiments Concerning Abnormal Grain Growth in Silicon Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 3-14 (1996).
13. J. Homeny and L. J. Neergaard, "Mechanical Properties of β - Si_3N_4 -Whisker/ Si_3N_4 -Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(11), 3493-96 (1990).
14. N. Hirotsuki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Microstructure Characterization of Gas-Pressure-Sintered β -Silicon Nitride Containing Large β -Silicon Nitride Seeds," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(4), 1093-97 (1994).
15. D. S. Park, S. Y. Lee, H. D. Kim, B. J. Yoo, and B. A. Kim, "Extra-Large Grains in the Silicon Nitride Ceramics Doped with Yttria and Hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(7), 1876-80 (1998).
16. Y. Goto and A. Tsuge, "Mechanical Properties of Unidirectionally Oriented SiC-Whisker-Reinforced Si_3N_4 Fabricated by Extrusion and Hot-Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(6), 1420-24 (1993).
17. K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito, and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(6), 1687-90 (1995).
18. D. Muscat, M. D. Pugh and R. A. Drew, "Microstructure of an Extruded β -Silicon Nitride Whisker-Reinforced Silicon Nitride Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(10), 2713-18 (1992).
19. K. Hirao, K. Watari, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki, "High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(9), 2485-88 (1996).
20. P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini, and T. N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(12), 1050-61 (1988).