

출발 Si 분말의 입자크기에 따른 Sintered RBSN의 기계적특성 변화

이주신[†] · 문지훈 · 한병동* · 박동수* · 김해두*

경성대학교 재료공학과

*한국기계연구원 재료기술연구부

(2001년 5월 17일 접수; 2001년 6월 11일 승인)

Effect of Raw-Si Particle Size on the Mechanical Properties of Sintered RBSN

Joo-Sin Lee[†], Ji-Hun Mun, Byung-Dong Han*, Dong-Soo Park* and Hai-Doo Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Kyungsoo University, Pusan 608-736, Korea

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

(Received May 17, 2001; Accepted June 11, 2001)

초 록

출발원료 Si 분말의 입자크기를 다양하게 하여 질화반응 및 가스압 소결시 입자크기에 따른 산소함량의 차이에서 나타나는 상변화와 그로 인한 치밀화 거동, 미세구조 발달 및 기계적 특성에 대하여 고찰하였다. 1450°C의 질화반응에서는 조대분말을 사용한 경우가 미세분말을 사용한 경우보다 높은 질화율을 나타냈으며, 각 분말크기에 따른 native oxide의 함량차에 따라 각기 다른 2차 결정상들이 검출되었다. 조대분말을 사용한 경우에는 제 2상의 석출로 인한 액상량의 부족으로 고온의 소결온도에서도 치밀화를 이루지 못해 낮은 강도값을 나타내었다. 한편, 미세분말을 사용한 경우에는 질화반응 후 석출된 제 2상이 소결온도가 증가함에 따라 용융되면서 치밀화를 이루어 높은 강도값을 나타내었다. 높은 강도값은 미세분말을 사용한 시편들에서 얻어졌으나 높은 파괴인성값은 상대적으로 큰 분말을 사용한 시편들에서 얻어졌는데, 이는 미세한 입자들로 구성된 기지상 내에 잘 발달된 주상정 입자들을 갖는 미세구조에 기인된 것으로 사료된다.

ABSTRACT

Effect of raw-Si particle size on the mechanical properties of sintered reaction-bonded silicon nitride was investigated by the use of Si powders with different particle sizes containing various native oxide SiO₂ contents. The different secondary phases were formed at each specimens reaction-sintered with different particle sizes, due to the content difference in native oxide on the surface layer of particles. The specimens prepared by using coarse powders did not show high density in high temperature gas-pressure sintering, due to the insufficiency and the inhomogeneous distribution of liquid phase. The specimens using fine powders showed high density, where the second phase appeared after nitridation melts with increasing temperature. As a result, the content and distribution of liquid phase become suitable for complete densification, which results in the increase in density. Higher value of fracture strength was obtained in the specimens using fine powders, however, higher value of fracture toughness was obtained when large elongated grains were developed in a fine matrix.

Key words : Sintered reaction-bonded silicon nitride, Oxynitride, Si particle size, Mechanical properties

1. 서 론

Si₃N₄는 다른 세라믹스 재료에 비해서 고온강도가 우수하고, 내산화성, 내부식성이 우수하며, creep 저항성이 우수하다. 또한 열충격성이 뛰어나기 때문에 Si₃N₄를 여러 기계부품에 응용하려는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.¹⁾

이러한 Si₃N₄는 소결방법에 따라 고온가압 질화규소, 상압소결 질화규소, 반응소결 질화규소 등으로 분류할 수 있다. 그 중 Si 성형체를 질소가스와 반응시켜 얻어지는 반응

결합 질화규소는 저코스트화가 기대되며 복잡한 형상의 제조가 가능하고 치수변화가 거의 없어 정밀부품의 제조에 적합하다는 이점을 가지고 있다. 그러나 소결체에 잔존하는 기공으로 인해 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 반응소결된 질화규소를 다시 고온에서 소결하는 재소결법이 개발되어 통상의 방법으로 제조되는 Si₃N₄와 비슷한 기계적 물성을 갖는 Si₃N₄를 얻을 수 있게 되었다.^{2,3)}

반응결합은 화학적인 반응과 소결이 동시에 일어나며, 또한 온도, 가스압력, 가스조성 및 승온속도 등의 여러 변수에 의해 좌우되므로 전체적인 반응기구는 매우 복잡하다.^{4,9)} 그

[†]Corresponding author : lcejss@star.kyungsoo.ac.kr

리고 출발물질의 순도 등과 같은 고유인자도 질화반응에 영향을 미칠 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 특히 출발원료의 Si 분말표면에는 일반적으로 native oxide(SiO_2)가 존재하고, 그 native oxide는 질화반응에 영향을 미칠 뿐만 아니라 Sintered RBSN (Reaction-Bonded Silicon Nitride) 제조시 실시되는 가스압 재소결과정에도 영향을 미치게 된다.

질화규소 세라믹스에서의 SiO_2 의 존재는 소결조제와 반응하여 액상을 형성함으로써 치밀화 및 상관계에 중요한 역할을 하게 된다. 또한 그러한 액상의 양과 조성은 질화규소 세라믹스의 미세구조와 특성을 제어하는 중요한 인자가 되고 있다.

질화규소 세라믹스에서의 산소(SiO_2)의 유입은 여러 공정에서 발생할 수 있다. 출발원료분말 자체의 native oxide, solvent에 의한 영향,¹³⁾ milling,¹⁴⁾ 소결분위기 등에서 유입될 수 있다. 특히 출발원료 Si 분말의 산소함량은 입자크기에 따라 크게 다르게 존재할 수 있으므로 이에 대한 영향은 상당히 크리라 예상된다.

출발원료 Si 분말의 입자크기가 감소함에 따라 산소함량이 증가할 것이며, 산소함량의 변화에 따라 질화규소 내에는 다양한 oxynitride 결정상들이 존재할 것이 예상된다. Silicon oxynitride는 질화규소보다 내산화성이 좋기 때문에 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 복합체를 구성하려는 보고도 있다.¹¹⁾ 최근 Mitomo *et al.*^{15,16)}은 주상의 silicon oxynitride가 질화규소 기지내에서 보강재로 작용하고 있음을 보고하고 있다. 한편, Wöetting *et al.*¹⁷⁾은 질화규소 기지내에서의 silicon oxynitride의 생성이 치밀화와 기계적 물성에 악영향을 미침을 보고하고 있다.

이에 본 연구에서는 출발원료 Si 분말의 입자크기를 다양하게 하여 그에 따른 산소함량의 차이에서 나타나는 상변화와 그로 인한 치밀화 거동, 미세구조 발달 및 기계적 특성에 대하여 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 규소분말은 Permascand사 제품으로 $d_{50}=25\ \mu\text{m}$ 이며 비표면적 $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ (BET측정)인 조대분말, $d_{50}=7\ \mu\text{m}$ 이며 비표면적 $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ (BET측정)인 중간크기의 분말, 그리고 $d_{50}=2\ \mu\text{m}$ 이며 비표면적 $6.0\ \text{m}^2/\text{g}$ (BET측정)인 미세분말의 세 종류이다. 세 분말 모두 Fe 0.07 wt%, Al 0.07 wt%, Ca 0.01 wt%, C 0.10 wt%, O 0.2~1.0 wt%(산소함량은 입자크기분포에 의존)의 불순물 함량을 가지는 고순도 분말이다(제조회사 제공). 본 연구에서 산소/질소분석기(LECO)로 조사한 구입분말의 산소함량은 $25\ \mu\text{m}$ 의 경우 0.27 wt%이었으며, $7\ \mu\text{m}$ 과 $2\ \mu\text{m}$ 의 경우는 각각 0.56 wt%와 1.9 wt%이었다. 구입된 분말은 입도분석기(Coulter LS particle size analyzer)와 SEM(Hitachi S-2400)사진측정을 통하여 입자크기가 확인되었다. Fig. 1에는 $d_{50}=2\ \mu\text{m}$ 인 미세 Si 분말(a), $d_{50}=7\ \mu\text{m}$ 인 Si 분말(b), $d_{50}=25\ \mu\text{m}$ 인 조대

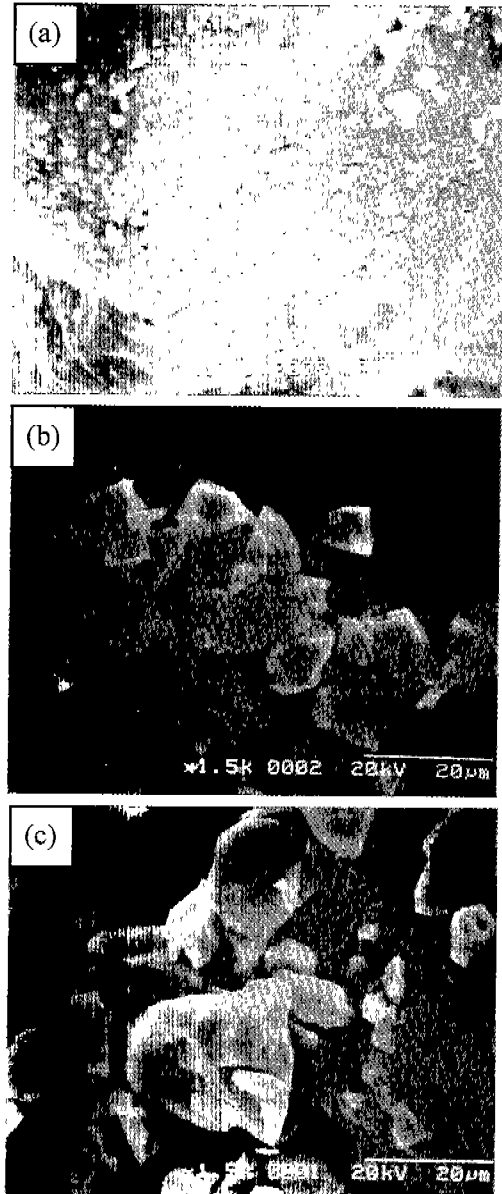


Fig. 1. SEM micrographs of Si raw powders. (a) $2\ \mu\text{m}$, (b) $7\ \mu\text{m}$ and (c) $25\ \mu\text{m}$.

Si 분말(c)의 크기를 알 수 있는 SEM 사진을 나타낸다.

소결조제로서 사용된 Y_2O_3 와 Al_2O_3 의 첨가량은 Si_3N_4 대비 각각 6 wt%와 1 wt%이었으며, 사용된 Y_2O_3 는 H.C. Starck사제(grade fine)이었으며, Al_2O_3 는 Sumitomo Chemical AKP-30이었다. Fig. 2에는 전체적인 실험공정도를 나타낸다.

Si , Y_2O_3 , Al_2O_3 의 혼합분말을 1 wt% PEG300 결합제와 함께 ethanol내에서 $5\phi\ \text{Si}_3\text{N}_4$ ball을 사용하여 플라스틱 용기내에서 12시간 동안 ball milling하였다. Milling후 stirrer를 사용하여 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 의 온도하에서 건조시켰으며, 건조시킨 분말은 $-80+140$ mesh의 체가름 공정을 거친 뒤, 30

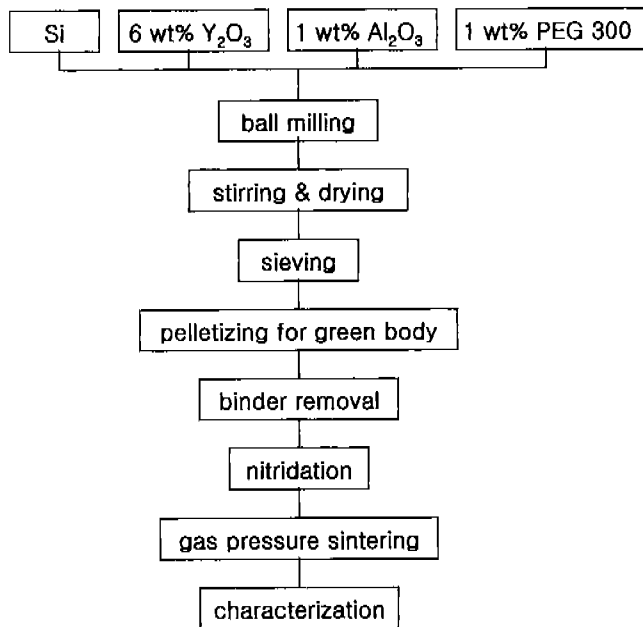


Fig. 2. Schematic flow diagram of experimental procedures.

mmφ steel die를 사용하여 500 kg/cm^2 의 입력하에서 약 5.5 mm 두께의 디스크형 시편을 성형하였다. 성형한 시편은 성형체내의 결합제를 제거시키기 위해 N_2 분위기 중에서 600°C 까지 아주 서서히 승온시키고($1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도), 1 시간 동안 유지시킨 후 노냉시켰다.

성형된 시편의 green density를 측정하고 후, 시편의 질화반응은 $95\%\text{N}_2/5\%\text{H}_2$ 준정압가스 정체분위기 하에서 행하였다. 이 때 N_2+H_2 가스의 운송시스템에서 일정한 압력 이상에서는 가스가 밖으로 분출되도록 안전 valve 시스템을 제작하여 실험상의 안정성을 도모하면서 정압상태가 1.2 atm 이 유지되도록 컴퓨터에서 제어하도록 하였다.

질화반응은 1450°C 까지 29.5시간 동안 서서히 승온하여 2시간 동안 유지시킨 후, 노냉시켰다. 질화반응을 행한 후, 질화율 계산과 소결밀도를 측정하였다. 질화율은 반응전후의 무게측정을 통해 계산하였으며, 소결밀도는 무게와 치수 측정을 통해 계산하였다.

가스압소결은 1550°C , 1650°C , 1750°C , 1850°C , 1900°C , 1950°C 에서 행하였는데, 1550°C , 1650°C , 1750°C 에서는 질소압 150 psi로 각각 0.5시간 동안, 1850°C 에서는 질소압 300 psi로 각각 0.5시간과 3시간 동안, 그리고 1900°C 와 1950°C 에서는 질소압 300 psi로 각각 3시간 동안 행하였다. 이 때 가스압은 온도가 증가함에 따라 점진적으로 승압하면서 행하였다.

가스압소결의 승온스케줄은 실온에서 300°C 까지는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로, $300^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 까지는 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로, 그리고 1200°C 에서부터 최종 가스압소결온도까지는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 승온하였다.

시편에 존재하는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si의 정량분석을 위해 Jovanovic *et al.*¹⁸⁾이 제안한 X선 회절분석법을 이용하였다. X선 회절분석은 시편의 단면에 대해 측정하였는데, $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 \AA)를 target으로 하고, Ni필터를 사용한 Rigaku사의 D/MAX 2200을 이용하여 측정하였다.

시편의 기계적 물성치는 꺾임강도값과 파괴인성값을 측정하였다. 시편의 표면을 SiC 연마지 grit #600까지 연삭 가공한 후, 다이아몬드 휠을 사용하여 $3\times 4\times 25 \text{ mm}$ 의 칫수가 되도록 평행하게 절단하고 $6 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 연마하여, 반응재료시험기(Instron, 2406)를 사용하여 3점 꺾임강도를 측정하였다. 측정조건으로서 span은 20 mm, cross-head speed는 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 으로 상온의 공기분위기 중에서 측정하였다. 파괴인성은 Vickers Hardness Tester(Mitutoyo, AVK-C2)를 이용 20 N의 하중을 가하여 생긴 균열길이를 측정하였다.

시편의 미세구조를 관찰하기 위해 기계적 물성측정이 끝난 시편들의 연마면을 플라즈마 에칭기로 약 4-5분간 에칭한 다음 Au 코팅처리하여 주사현미경(Hitachi사, S-2400)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

질화율(%)은 성형시편내에 포함된 초기 Si의 양에 대한 질화반응 후의 Si_3N_4 로 변환된 Si의 양에 대한 비를 백분율로 나타내며, 반응전후의 무게측정을 통하여 계산되었다. 7 개 시편의 평균값으로 구해진 1450°C 질화반응 시편의 질화율은 $25 \mu\text{m}$ 의 조대분말을 사용한 경우 97%, $7 \mu\text{m}$ 분말을 사용한 경우 95%, $2 \mu\text{m}$ 의 미세분말을 사용한 경우 90%를 나타내었으며(Fig. 3), 조대분말을 사용할수록 미세분말에 비해 높은 질화율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Si 분말에 6 wt% Y_2O_3 , 1 wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편의 이론밀도는 혼합법칙(rule of mixture)에 의해 2.46 g/cm^3 이

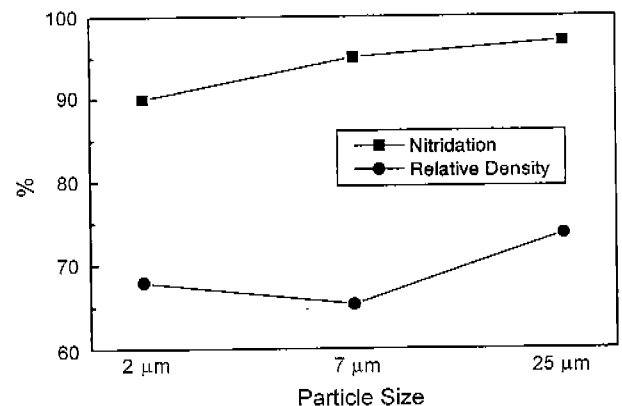


Fig. 3. Percent of nitridation and relative density of the specimens reaction-sintered with different particle size powders.

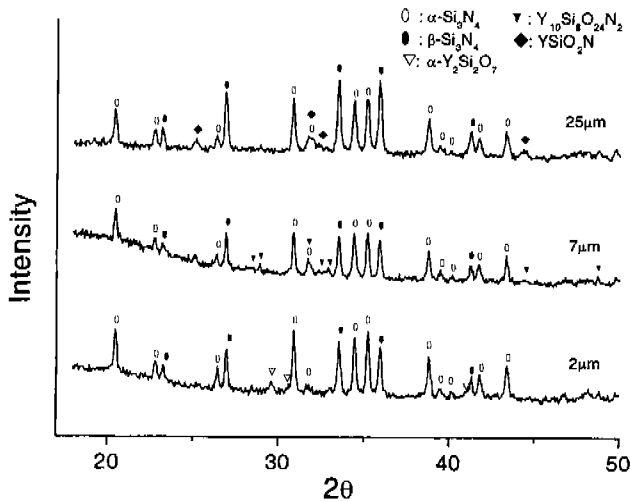


Fig. 4. XRD patterns on the cross section of the specimens reaction-sintered with different particle size powders.

며, 질화반응이 완전하게 완료되어 Si이 모두 Si₃N₄로 변화 되었을 때를 가정한 이론밀도는 3.253 g/cm³이다. 이것을 토 대로 상대 반응소결 밀도값을 계산한 결과, 25 µm의 조대분 말을 사용한 경우 73.7%, 7 µm 분말을 사용한 경우 65.3 %, 2 µm의 미세분말을 사용한 경우 67.9%이었다(Fig. 3).

조대분말을 이용한 시편의 질화율이 큰 것은 Si 입자표면 에 피복되어 있을 SiO₂ 양이 미세분말보다 적은 점과 pore-channel 구조에 기인 된 듯하다. SiO₂ 양이 적을 경우 생성 되는 액상의 양도 적을 것이며, 액상의 양이 적을수록 pore-channel을 막을 가능성이 작아지기 때문이다.

X선 회절측정은 반응시편의 절단 단면을 2θ=18~50°의 범 위에서 행하였다. Fig. 4는 2 µm, 7 µm, 25 µm의 분말을 각각 사용하여 1450°C에서 질화반응시킨 시편의 단면에 대 한 XRD 회절패턴을 나타낸다. 분말크기에 따른 XRD 패턴 은 모두 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄를 주된 피크로 갖는데, 2 µm 분말의 경우에는 α-Y₂Si₂O₇에 기인된 피크가 나타나고, 7 µm 분말의 경우에는 Y₁₀Si₆O₂₄N₂에 기인된 피크가, 25 µm 분말의 경우에는 YSiO₂N에 기인된 피크가 나타나고 있음 이 주목된다.

이와 같은 현상은 다음과 같이 설명되어질 수 있을 것이 다. 출발원료로 사용되어진 Si 입자표면에는 SiO₂ 층으로 피복되어 있을 것이 예상되는데, 미세분말을 사용한 경우가 조대분말을 사용한 경우보다 SiO₂ 양을 더 많이 내포하고 있을 것이다. 실제로 구입분말의 산소함량을 측정된 결과, 2 µm 분말의 경우 1.9 wt%이었으며, 7 µm과 25 µm의 경우는 각각 0.56 wt%와 0.27 wt%이었다. 이것을 SiO₂ 함량으로 환산하면 각각 3.56 wt%, 1.05 wt%, 0.51 wt%가 되어 입 자크기가 감소할수록 SiO₂가 많이 포함되어 있음을 알 수 있다.

Si-Y-O-N계의 상태도¹⁹⁾(Fig. 5)에서 알 수 있듯이 소결조

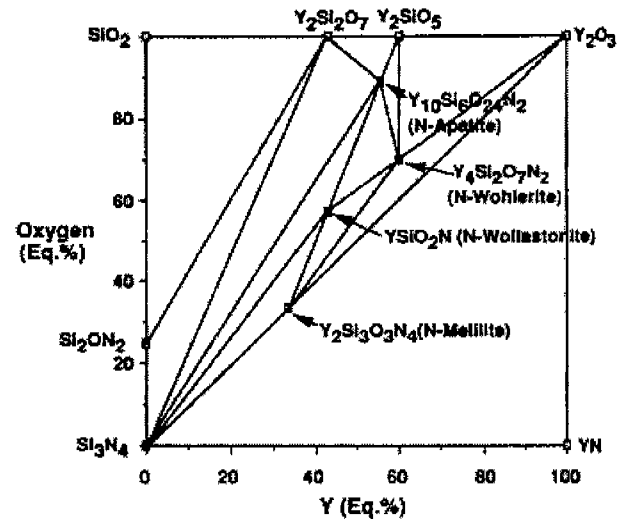


Fig. 5. Pseudoquaternary phase equilibrium diagram for the system Si-Y-O-N.¹⁹⁾

제로 사용한 Y의 양(x축)을 고정시키고 산소의 양(y축)에 따른 Si₃N₄의 상평형 관계를 살펴보면, 산소함량이 감소할 수록 Si₃N₄상은 Y₂Si₂O₇상, Y₁₀Si₆O₂₄N₂상, YSiO₂N상, Y₂ Si₃O₃N₄상과 공존하게 되는 것을 알 수 있다. 따라서 다량 의 SiO₂를 함유한 미세분말을 사용한 경우에는 Y₂Si₂O₇상 이, 평균입경 7 µm 분말을 사용한 경우에는 Y₁₀Si₆O₂₄N₂상 이 더 지배적으로 석출된 것으로 생각되어진다. 또한 보다 더 적은 SiO₂ 양을 함유하고 있을 25 µm의 조대분말을 사 용한 경우에는 YSiO₂N상이 석출된 것으로 생각되어진다. 이 때 eq. Y%는 미세분말일수록 약간 높은 값을 가지나 대략 1.80~1.85 eq.%의 값을 갖는 것으로 계산된다. 이와 같은 결과는 Si 분말의 산소함량이 증가함에 따라 Y/O 비 가 낮은 상들이 제 2상으로 석출된다는 보고¹¹⁾와 일치한다.

Fig. 6은 2 µm의 미세 Si 분말을 사용하여 1450°C에서

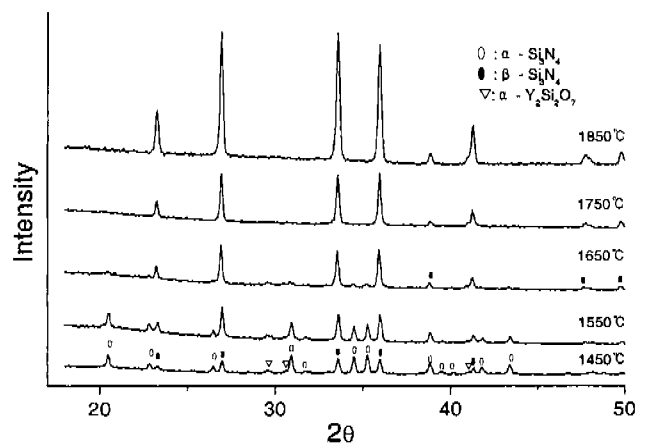


Fig. 6. XRD patterns on the cross section of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures after nitridation with 2 µm Si powder.

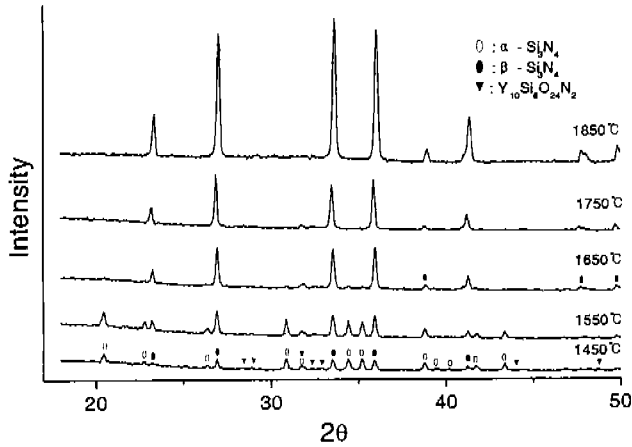


Fig. 7. XRD patterns on the cross section of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures after nitridation with 7 μm Si powder.

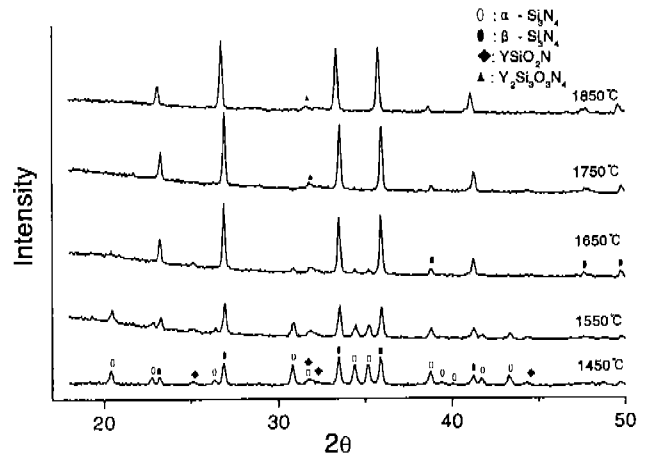


Fig. 8. XRD patterns on the cross section of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures after nitridation with 25 μm Si powder.

질화반응시킨 시편을 여러 온도에서 가스압소결시킨 시편들의 단면 XRD 회절패턴을 나타낸다. 참고로 1450°C에서 질화반응시킨 시편의 XRD 패턴도 나타낸다. 앞에서 설명한 바와 같이 1450°C에서 질화반응만 시킨 경우에는 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄를 주된 피크로 갖으며, α-Y₂Si₂O₇에 기인된 피크가 나타난다. 1550°C에서 가스압소결시킨 경우에도 이와 같은 상들이 존재하나, β-Si₃N₄상의 상대적인 증가와 α-Si₃N₄상의 감소가 나타난다. 1650°C까지는 α-Y₂Si₂O₇상의 존재가 나타나다가 그 이상의 온도에서는 나타나지 않는다. 또한 α-Si₃N₄상도 1650°C까지는 존재하지만, 1750°C에서는 β-Si₃N₄상만 존재한다. α-Y₂Si₂O₇상의 융점은 1790°C²⁰⁾로 알려져 있는데, 1750°C의 XRD 패턴에서는 피크강도가 낮아 정확한 존재 유무를 판단하기 어렵다.

Fig. 7은 7 μm의 Si 분말을 사용한 시편들의 단면 XRD 회절패턴을 나타낸다. 앞에서 설명한 바와 같이 1450°C에서 질화반응만 시킨 경우에는 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄를 주된 피크로 갖으며, Y₁₀Si₆O₂₄N₂에 기인된 피크가 나타난다. 1550°C에서 가스압소결시킨 경우에도 이와 같은 상들이 존재하나, β-Si₃N₄상의 상대적인 증가와 α-Si₃N₄상의 감소가 나타난다. 한편, α-Si₃N₄상은 1650°C까지만 존재하다가 1750°C에서는 β-Si₃N₄상만 존재하게 되는데, Y₁₀Si₆O₂₄N₂상은 1750°C까지 존재한다. Y₁₀Si₆O₂₄N₂상의 융점은 1750°C¹⁹⁾ 혹은 1700°C~1800°C²⁰⁾로 보고되고 있는 바, 이 상의 융점과 관계있는 것으로 생각되어 진다.

Fig. 8은 25 μm의 조대 Si 분말을 사용한 시편들의 단면 XRD 회절패턴을 나타낸다. 1450°C에서 질화반응만 시킨 경우에는 α-Si₃N₄와 β-Si₃N₄를 주된 피크로 갖으며, YSiO₂N에 기인된 피크가 나타난다. 1550°C에서 가스압소결시킨 경우에도 이와 같은 상들이 존재하나, β-Si₃N₄상의 상대적인 증가와 α-Si₃N₄상의 감소가 나타난다. 한편, α-Si₃N₄상은 1650°C까지만 존재하다가 1750°C에서는 β-Si₃N₄상만 존재

하게 되며, YSiO₂N상은 1650°C까지 존재한다. 또한 1750°C이상에서 Y₂Si₃O₃N₄상으로 여겨지는 피크가 나타나는 것이 주목된다.

본 실험의 경우, 질화반응은 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계의 eutectic temp.인 1370°C²²⁾ 보다 높은 1450°C에서 행하였으므로, Si₃N₄, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃로 구성되는 Y-Si-Al-O-N oxynitride glass로 부터의 제 2상의 석출이 예상되며, 2 μm, 7 μm, 25 μm의 분말을 사용한 경우 각각 α-Y₂Si₂O₇상, Y₁₀Si₆O₂₄N₂상, YSiO₂N상이 석출되어 나온 것으로 생각된다. 이들 oxynitride 결정상들은 1650°C~1750°C까지는 존재하지만 보다 고온이 될수록 용융되어 XRD 회절패턴에는 나타나지 않은 것으로 생각된다. 또한 액상내 N/O 비율이 큰 25 μm의 경우 YSiO₂N상이 존재하다가 1750°C에서 Y₂Si₃O₃N₄상이 출현하는 것은 1650°C까지는 wollastonite를 생성할 정도로 산소함량이 낮지만 고온에서 용융되면서

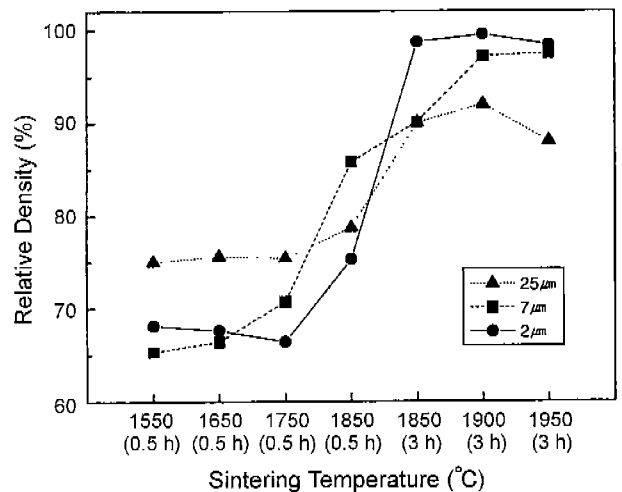


Fig. 9. Relative densities of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures.

glass 조성의 변화를 가져오고 그 변화에 따라 melilite상의 출현을 가져온 것으로 생각된다.

Fig. 9는 1450°C에서 질화반응시킨 다음 1550°C~1950°C에서 가스압 소결시킨 시편들의 상대밀도값의 변화를 나타낸다. 분말의 크기가 다른 세 종류의 시편들 모두 1750°C까지는 밀도값의 증가가 나타나지 않는데, 이는 질화반응한 시편내 입자들의 입자간 결합이 상당부분 이루어진데 일부 기인된 것으로 생각된다. 또한 질화반응후 제 2상의 형성에 의해 액상의 양이 감소될 것이 예상되며, 그 경우 제 2상이 용융되기 전까지는 부족한 액상량에 의해 치밀화가 억제될 것으로 예상된다.

2 μm 과 7 μm 의 평균입경을 가지는 시편들의 경우 1750°C를 넘어서 부터 급격한 치밀화를 나타내는데, 이는 질화반응 후 생성된 제 2상들($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{N}_2$)의 질화규소와의 반응 및 용융과 관련되어진 것으로 여겨진다. Fig. 6과 Fig. 7의 XRD 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 질화반응에서 생성된 제 2상들이 1650°C~1750°C까지는 존재하지만 더 고온에서 사라지는 것은 이와 같은 제 2상의 용융과 관련되는 것으로 생각된다. 고온에서 제 2상들이 용융될 경우 액상의 양이 다시 증가되며, 증가된 액상량에 의해 급격한 치밀화가 이루어진 것으로 추정된다.

평균입경 25 μm 의 경우에는 1850°C, 3시간의 소결에 의해 상대밀도 90%까지 치밀화되며, 그 이상의 고온소결에서도 더 이상의 치밀화는 이루어지지 않는다. 이는 Fig. 8에 나타나 있듯이 질화반응 후 생성된 제 2상(YSiO_2N 상, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 상)때문으로 생각되어 진다. 평균입경 2 μm 의 경우 질화반응 후 생성된 제 2상이 가스압 소결과정중 용융되어 액상을 제공하나, 25 μm 의 경우에는 생성된 제 2상이 용융되지 않는다. 참고로 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 상의 용융점은 1900°C 부근으로 알려져 있다.²⁰⁾

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 와 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 생성량을 정량적으로 분석하기 위해 Jovanovic *et al.*¹⁸⁾이 제안한 방법을 사용하였다. Si이 Si_3N_4 로 변화된 체적분율은 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 경우 (102), (210), (201)면 피크를, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 의 경우 (101), (210)면 피크를, Si의 경우 (111)면 피크를 사용하여 계산하였다. Si의 경우 피크로서는 거의 관측되지 않았으나 계산을 위해 base line에 가까운 컴퓨터에서 읽은 강도값을 그대로 사용하였다.

이와 같은 방법으로 계산된 Si의 β 상변화율을 Fig. 10에 나타낸다. 소결온도 증가에 따라 β 상의 증가가 나타나며, 1750°C에서 완전한 β 상으로의 전이가 이루어진다. 낮은 소결온도($\leq 1550^\circ\text{C}$)에서 조대분말의 경우가 높은 β 상전이율을 나타내는 것은 적은 액상량에 기인되는 것으로 생각된다. 입자크기가 클수록 입자표면의 SiO_2 양이 적어지며, 따라서 상대적으로 적은 양의 액상이 생기게 된다. Ordenez *et al.*²¹⁾은 질화규소에 SiO_2 혹은 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 소결조제를 첨가한 후 첨가제량에 따른 치밀화 및 상변태 거동을 조사하여, 생성되는 액상량이 적을수록 상변태 속도가 빠름을 보고하고 있다.

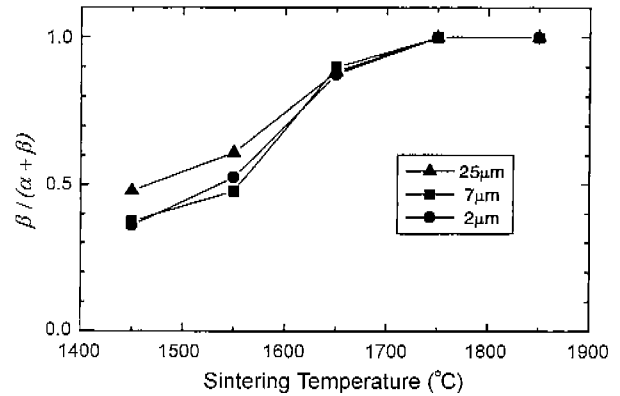


Fig. 10. Volume fractions of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures.

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 3성분계에서의 가장 낮은 공융점은 1370°C²²⁾로 보고되고 있으며, 1370°C 이상에서는 이미 형성된 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 Y-Al-Si-O 유리상에 용융되어 Y-Al-Si-O-N 유리상을 형성하며, 질소가 과포화되면 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로 석출된다. 이 경우 상대적으로 액상량이 적으면 보다 용이하게 질소에 의해 과포화되며, 그 결과 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 에서 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로의 상변태가 빨리지게 된다. 그 결과는 또한 액상량이 적은 경우의 상변태 기구는 interfacial mechanism 보다는 diffusion mechanism이 더욱 우세할 것이라는 가설을 지지해 준다.

Fig. 11은 분말크기별 가스압 소결온도에 따른 꺾임강도값의 변화를 나타낸다. (a), (b), (c), 각각 2 μm 의 미세 Si 분말, 7 μm 의 Si 분말, 그리고 25 μm 의 조대 Si 분말을 사용하여 질화반응시킨 시편에 대해 각각의 소결조건에서 가스압소결시킨 시편의 꺾임강도를 측정된 결과이다.

(a)의 2 μm 미세 Si 분말을 사용한 경우를 살펴보면, 1850°C, 0.5 h에서는 낮은 밀도값(Fig. 9 참조)에 기인하여 낮은 강도값을 나타내지만, 이론밀도까지 치밀화된 시편의 경우 1 GPa 이상의 높은 강도값을 나타내고 있다. (b)의 7 μm 의 Si 분말을 사용한 경우도 전체적으로는 2 μm 의 경우보다 낮지만 온도가 증가함에 따라 증가하는 모양을 나타내고 있으며, (c)의 25 μm 의 조대 Si 분말을 사용한 경우에는 90% 이하 정도의 낮은 소결밀도값에 기인하여 아주 낮은 강도값을 나타내고 있다.

Fig. 12에는 분말크기별 가스압 소결온도에 따른 파괴인성값의 변화를 나타낸다. (a)의 2 μm 미세 Si 분말을 사용한 경우에는 4.5~5.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도의 파괴인성값을, (b)의 7 μm 의 Si 분말을 사용한 경우에는 6.0~6.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도의 파괴인성값을 나타내며, 7 μm 을 사용한 경우가 2 μm 을 사용한 경우보다 20% 정도의 증가된 파괴인성값을 나타낸다. 파괴인성값은 입경에 비례한다고 보고되고 있으므로,²³⁻²⁵⁾ 7 μm 시편의 경우 소결후 입자크기가 클 것으로 예상된다(Fig. 13과 Fig. 14 참조).

입자크기의 영향 및 소결온도의 영향을 살펴보기 위해 각

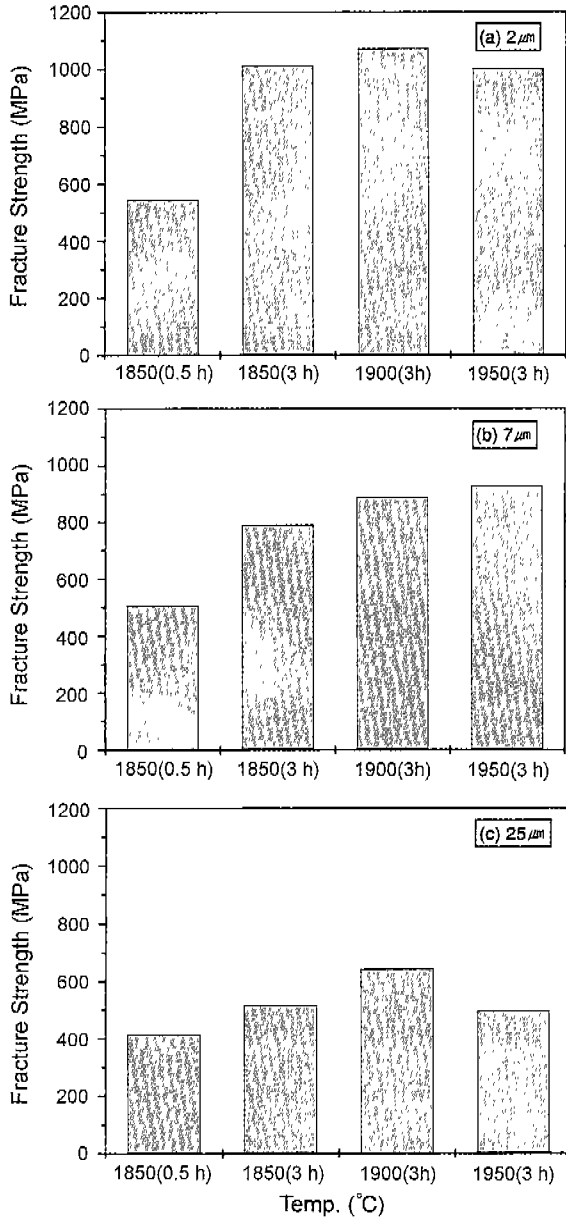


Fig. 11. Fracture strengths of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures. (a) 2 μm , (b) 7 μm and (c) 25 μm .

분말크기별 질화시편들을 1850°C와 1900°C에서 각각 3시간 동안 소결시킨 후 SEM으로 미세조직을 관찰한 사진들을 Fig. 13과 Fig. 14에 나타낸다. 출발 입자크기가 클수록 입경이 큰 주상정 입자들의 출현이 많아지며, 소결온도가 증가할수록 치밀화와 더불어 입경이 커지는 경향을 알 수 있다. 출발입자가 큰 경우 앞에서 설명한 바와 같이 액상의 양이 적게 존재하게 되고 그로 인한 액상의 불균질적 분포 때문에, 시편 내 액상양의 많고 적음에 따라 국부적으로 상변태와 입성장 정도가 달라지며, 빠르게 성장한 입자들은 주위의 작은 결정립들로부터 물질을 쉽게 공급받아 주상정입

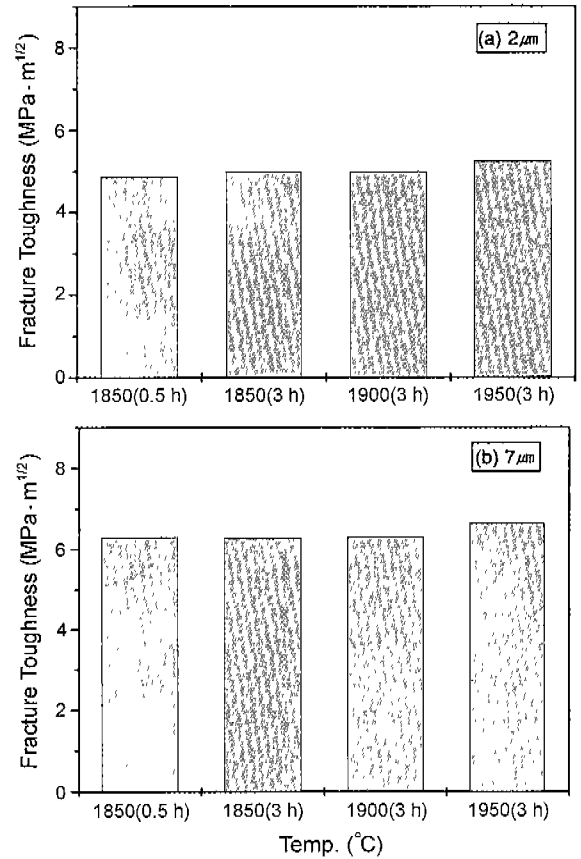


Fig. 12. Fracture toughness of the specimens gas-pressure-sintered at different temperatures. (a) 2 μm and (b) 7 μm .

자들이 빠르게 성장된 것으로 생각되어진다. 입자크기가 상대적으로 작은 경우에는 많은 양의 액상과 액상의 균일한 분포에 의해 입성장이 균일하게 일어날 수 있으며, 그 경우 고온에서는 입자간 충돌(grain impingement)에 의해 크게 성장하지 못하는 것으로 알려져 있다.

이와 같은 미세구조들은 Fig. 11과 Fig. 12에 나타나 있는 강도 및 파괴인성의 결과와 관련하여 기존에 알려져 있는 경향들과 일치한다. 즉 미세한 입자를 갖을 경우에는 파괴인성이 다소 낮으나 높은 강도를 갖으며, bimodal 미세구조를 갖는 경우(7 μm 시편의 경우)에는 파괴인성의 향상이 뚜렷하게 나타난다. 특히 7 μm 시편을 1900°C에서 3시간 소결시킨 경우, 강도 880 MPa, 파괴인성 6.3 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로서 강도값의 저하가 미약하면서 파괴인성값의 향상이 가능함을 보였으며, 이는 crack bridging²⁶⁾이나 deflection²⁷⁾ 기구에 의해 파괴인성이 증가된 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

출발원료 Si 분말의 입자크기를 다양하게 하여 그에 따른 산소함량의 차이에서 나타나는 상변화와 그로 인한 치밀화

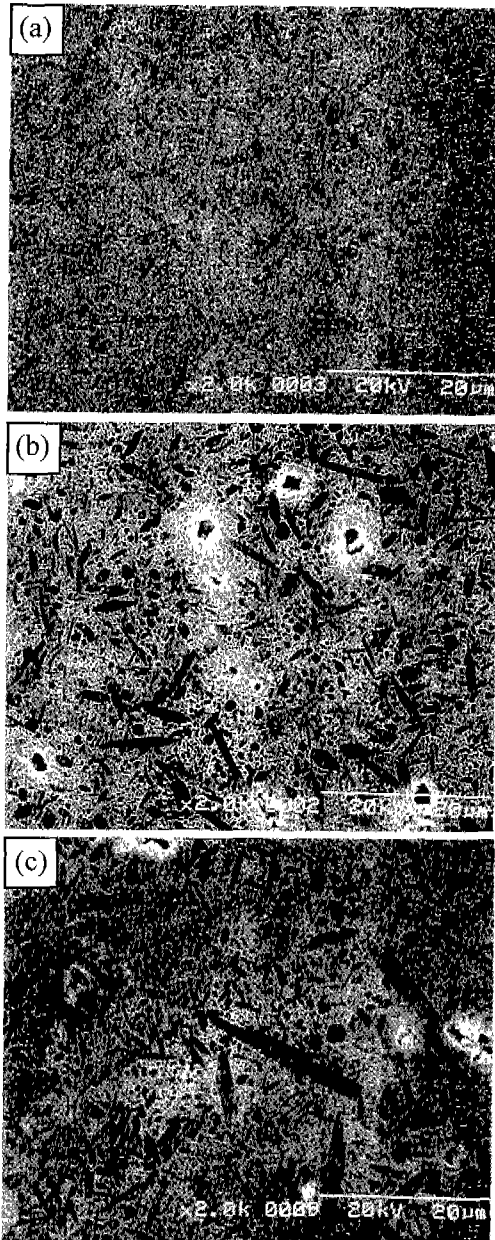


Fig. 13. SEM micrographs of the specimens gas-pressure-sintered at 1850°C for 3 h. (a) 2 μm, (b) 7 μm and (c) 25 μm.

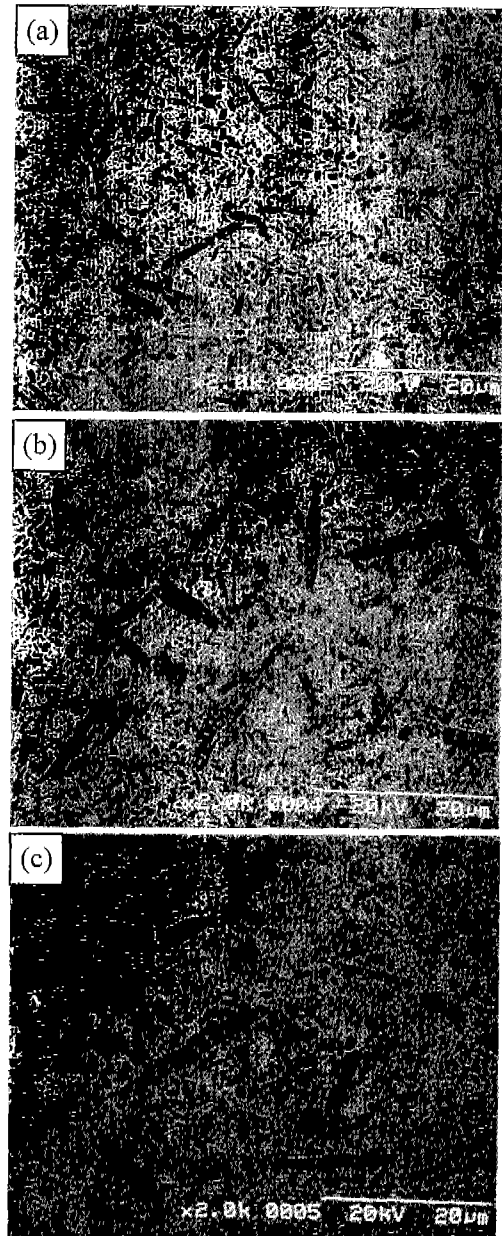


Fig. 14. SEM micrographs of the specimens gas-pressure-sintered at 1900°C for 3 h. (a) 2 μm, (b) 7 μm and (c) 25 μm.

거동, 미세구조 발달 및 기계적 특성에 대하여 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1450°C의 질화반응에서는 조대분말을 사용한 경우가 미세분말을 사용한 경우보다 높은 질화율을 나타냈으며, 각 분말크기에 따른 native oxide의 함량차에 따라 각기 다른 2차상들이 검출되었다. 다량의 SiO₂를 함유한 2 μm의 미세분말에서는 Y₂Si₂O₇상이, 7 μm에서는 Y₁₀Si₆O₂₄N₂상이, 그리고 소량의 SiO₂를 함유한 25 μm에서는 YSiO₂N상이 석출되었으며, Si-Y-O-N계 상태도와 정성적으로 상응하는 결

과를 나타내었다.

25 μm의 조대분말을 사용한 경우에는 질화반응 후 YSiO₂N상이 석출되었으나, 소결온도가 증가함에 따라 Y₂Si₃O₃N₄상이 석출되었다. 이와 같은 oxynitride 결정상의 석출로 인한 액상량의 감소에 의해 치밀화가 억제되었으며, 조대한 입자들의 국부적 성장 및 낮은 밀도에 기인하여 낮은 강도값을 나타내었다.

또한 2 μm의 미세분말을 사용한 경우에는 1750°C에서 1850°C 사이에 급격한 치밀화가 이루어졌는데, 이는 이미

형성된 $Y_2Si_2O_7$ 의 용융에 의해 충분한 양의 액상이 공급되어 급격한 치밀화가 이루어진 것으로 사료된다. 그 때의 미세구조는 미세한 $\beta-Si_3N_4$ 입자들이 치밀하게 소결된 구조였으며, 파괴인성은 다소 낮은 값을 가지나($5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 강도는 1 GPa 이상의 값을 나타내었다.

$7 \mu\text{m}$ 의 분말을 사용한 경우에는 질화반응 후 형성된 $Y_{10}Si_6O_{24}N_2$ 상에 의해 액상량이 감소하여 1750°C 까지는 치밀화가 억제되었다. 그러나 $Y_{10}Si_6O_{24}N_2$ 상이 1750°C 이상에서 용융되어 액상을 재공급함에 따라 치밀화가 급격히 일어났으며, 1900°C 에서는 이온밀도의 97%까지 소결되었다. 그 때의 미세구조는 bimodal 구조를 나타내었으며, 강도감소가 미약하면서(0.88 GPa), 파괴인성이 향상된($6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 결과를 나타내었다.

REFERENCES

1. L. J. Schioler, "Heat Engine Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 268-294 (1985).
2. A. Giachello and P. Popper, "Post-Sintering of Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Ceramurgia International*, **5**(3), 110-114 (1979).
3. J. A. Mangels, "Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**, 589-603 (1982).
4. A. Atkinson, P. J. Leatt, A. J. Moulson and E. W. Roberts, "A Mechanism for the Nitridation of Silicon Powder Compacts," *J. Mater. Sci.*, **9**, 981-984 (1974).
5. D. P. Elias and M. W. Lindley, "Reaction Sintered Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **11**, 1278-1295 (1976).
6. A. J. Moulson, "Reaction-Bonded Silicon Nitride : Its Formation and Properties," *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017-1051 (1979).
7. H. M. Jennings, "On Reaction between Silicon and Nitrogen," *J. Mater. Sci.*, **18**, 951-967 (1983).
8. H. Kim and C. H. Kim, "The Influence of the Various Transport Properties of the Nitriding Atmosphere on the Formation of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *J. Mater. Sci.*, **20**, 141-156 (1985).
9. G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, "Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3041-3086 (1987).
10. J. A. Mangels, "The Effect of Silicon Purity on the Strength of Reaction-Bonded Si_3N_4 ," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 2132-2135 (1980).
11. H. J. Kleebe and G. Ziegler, "Influence of Crystalline Secondary Phases on the Densification Behavior of Reaction-Bonded Silicon Nitride During Postsintering under Increased Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(12), 2314-2317 (1989).
12. W. B. Li, B. Q. Lei and T. Lindbäck, "A Kinetic Model for Reaction Bonding Process of Silicon Powder Compact," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17**, 1119-1131 (1997).
13. S. Wada, "Increase of Oxygen Content in Si_3N_4 Powder During Ball Milling Using Alcohol as Solvent," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(11), 1085-1087 (1996).
14. H. D. Kim, E. Y. Sun, P. F. Becher, H. J. Kim, B. D. Han and D. S. Park, "Effect of Increased Oxygen Content due to Intensive Milling on Phase and Microstructural Development of Silicon Nitride," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(5), 405-411 (2001).
15. C. M. Wang, H. Emoto and M. Mitomo, "Nucleation and Growth of Silicon Oxynitride Grains in a Fine-Grained Silicon Nitride Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), 1125-1132 (1998).
16. H. Emoto, M. Mitomo, C. M. Wang, H. Hirosturu and T. Inaba, "Fabrication of Silicon Nitride - Silicon Oxynitride In-Situ Composites," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 527-533 (1998).
17. G. Wötting, H. Feuer and E. Gugel, "The Influence of Powders and Processing Methods on Microstructure and Properties of Dense Silicon Nitride," pp. 133-146, in "Silicon Nitride Ceramics : Scientific and Technological Advances," Eds. I. W. Chen et al., MRS Symp. Proc., Vol. 287, 1993.
18. Z. Javanovic, S. Kimura and O. Levenspiel, "Effect of Hydrogen and Temperature on the Kinetics of the Fluidized-Bed Nitridation of Silicon," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 186-192 (1994).
19. L. J. Gauckler, H. Hohnke and T. Y. Tien, "The System $Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(1-2), 35-37 (1980).
20. K. H. Jack, "Sialons : A Study in Materials Development," pp. 1-29, in "Non-oxide Technical and Engineering Ceramics," Ed. S. Hampshire, Elsevier Applied Science, London, 1986.
21. S. Ordonez, I. Iturriza and F. Castro, "The Influence of Amount and Type of Additives on $\alpha \rightarrow \beta$ Si_3N_4 Transformation," *J. Mater. Sci.*, **34**, 147-153 (1999).
22. U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig and F. Aldinger, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ System," *J. Mater. Res.*, **14**(2), 447-455 (1999).
23. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 320-323 (1991).
24. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 103-108 (1992).
25. M. Mitomo, "In-Situ Microstructural Control in Engineering Ceramics," *Key Eng. Mater.*, **161-163**, 53-58 (1999).
26. P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelimi and T. N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1050-1061 (1988).
27. K. T. Faber and A. G. Evans, "Crack Deflection Process," *Acta Metall.*, **31**(4), 565-584 (1983).