

소결질화규소에 있어서 Strength-Probability-Time Diagram 에 관한 연구

하 정 수 · 이 준 근
한국과학기술원 재료공학부
(1985. 6. 4. 접수)

A Study on the Strength-Probability-Time (SPT) Diagram for Sintered Silicon Nitride

Jeong-Soo Ha and June-Gunn Lee

Division of Material Science and Engineering KAIST

(Received 4 June, 1985)

ABSTRACT

A composition containing α - Si_3N_4 with 5 w/o Y_2O_3 and 4 w/o Al_2O_3 was hot-pressed at 1,650 °C and 350 kg/cm² for 1.5 hrs, and specimens of the same composition were pressureless-sintered at 1,750 °C for 1.5 and 5 hrs.

By X-ray diffraction, it was found that hot-pressed specimens were consisted of α - and β - Si_3N_4 and sintered specimens were consisted of β - Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ which was crystallized out from the grainboundary phase. The 5-hr sintered specimens had higher degree of crystallization than the 1.5 hr sintered specimens.

Among these three different specimens, the 5-hr sintered specimens showed the highest strength by hot MOR test at 1,000 °C. The SPT diagram for the 5-hr sintered Si_3N_4 was constructed by measurements of the stress-rate dependence of fracture strength.

1. 서 론

최근 신소재 분야에 있어서 요업재료가 관심을 모으고 있는데, 그 중 Si_3N_4 는 SiC와 함께 공유결합성 요업재료로서 내열성, 내열충격성, 내마모성, 내산화성, 경량성 등의 제반 특성이 우수하다. 이 때문에 Si_3N_4 를 gas turbine, diesel engine 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 Si_3N_4 의 소결은 MgO, CeO₂, Y₂O₃, Al₂O₃ 등과 같이 소결온도에서 Si_3N_4 분말표면의 SiO₂ 산화층과 반응해 액상을 형성할 수 있는 소결촉진제를 첨가함으로써 이루어진다^{1),2),3),4)}

이같은 Si_3N_4 를 동적 고온구조재료로서 사용하기 위

해서는 단순히 MOR(modulus of rupture)이나 K_{1c}(fracture toughness) data 만으로는 부족하다. 즉, 취성파괴현상으로 인한 강도 불균일성, delayed fracture, 분위기와 온도 등의 영향을 고려한 다양한 data 제시가 요구된다.

따라서, 본 연구는 adiabatic diesel engine의 최고 운전온도 부근인 1,000 °C에서⁵⁾ 이론밀도 99% 이상의 소결질화규소를 이용, 파괴강도의 stress rate 의존성을 측정함으로써 SPT(strength-probability-time) diagram⁶⁾을 구하였고, 이를 통해 강도분포와 delayed fracture 개념을 동시에 나타내하고자 하였다. 또한 궁극적으로 이 SPT diagram을 이용해 본 재료의 안전사용응력을 알고자 하였다.

II. 실험방법

2-1) 원료준비 및 성형

소결질화규소의 제조에 사용된 원료는 순도 98% 이상의 질화규소 분말과 소결촉진제로 사용된 Y_2O_3 와 Al_2O_3 이다. 질화규소분말(상품명 : LC-12)은 그 결정상이 94%가 α - Si_3N_4 이고, 비표면적은 $23 m^2/g$ 이며 평균 입자직경은 $0.3 \mu m$ 인 미분말이다. 소결촉진제의 고른 분산을 위해, 먼저 Y_2O_3 5 w/0 와 Al_2O_3 4w/0 를 혼합매체인 methanol 과 함께 0.5 시간 교반한 다음 질화규소분말을 넣어 다시 0.5 시간을 교반하였다. 교반 후 alumina ball mill 속에서 16 시간 혼합후 건조하여 사용하였다. 성형은 0.8×3.5 cm steel die 에서 $100 kg/cm^2$ 로 1 차 성형한 다음 $1,750 kg/cm^2$ 의 압력으로 isostatic pressing 하였다. 이때 성형밀도는 $58 \sim 59\%$ TD($TD=3.25 g/cm^3$)가 얻어졌다.

2-2) 소결

상압소결 및 hot-pressing 실험에 사용된 로는 수직 흑연저항로*이다. 상압소결은 $1,750^\circ C$ 에서 N_2 분위기 ($1l/min$)에서 실시하였고, 소결시간은 1.5 시간, 5 시간으로 하였다. Hot-pressing 은 $1,650^\circ C$ 에서 상압의 N_2 분위기 ($1l/min$) 하에서 $350 kg/cm^2$ 의 입력으로 1.5 시간 실시하였다. 이때, 흑연 mold 를 사용하여 직경 3 cm 인 disc 형 시편을 얻었다.

2-3) Constant stress-rate test

크기가 $0.64 \times 0.41 \times 2.87$ cm 인 bar 형 시편을 사용해 $1,000^\circ C$, air 분위기에서 3-point bending (span 2 cm)을 실시하였다. Hot-pressing 형 시편의 경우엔 diamond saw 를 이용, hot-pressing 방향에 수직으로 잘라 시편을 준비하였다. 이때 Instron** 의 crosshead speed 는 0.5, 0.05 mm/min 이었으며, 거의 모든 시편이 midpoint 에서 파괴되었다. 한편, $1,000^\circ C$ 에서 loading rate (즉, load vs. time recorder output 의 기울기)가 거의 linear 하게 나타나고, 시편의 변형이 무시할만큼 작기 때문에 crosshead speed 에 대한 stress rate ($\dot{\sigma}$)는 다음과 같이 구하였다⁷⁾.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} \dots\dots\dots (J)$$

여기서 \dot{P} : loading rate, b : specimen breadth
 d : specimen depth, l : span

Crosshead speed 0.5, 0.05 mm/min 에 해당하는 stress rate 는 각각 272, 29 $kg/cm^2 \cdot sec$ 이었다.

2-4) X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

소결질화규소의 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이의 정도와 입계상의 질

정화 여부를 밝히기 위해 X-선 회절분석 (Cu $K\alpha$ 선)이 이용되었다. 미세구조를 관찰하기 위해 1,200 grit diamond wheel 로 연마한 다음 다시 diamond paste ($6 \mu m, 1 \mu m, 0.25 \mu m$)를 이용하여 미세연마하였다. Etching 은 K_2CO_3 와 NaF 의 용융염에서 행해졌다⁸⁾. 연마된 시편은 광학현미경으로 기공율을 관찰하였으며 etching 된 시편은 주사전자현미경으로 입자모양과 크기를 관찰하였다. 또, 시편의 파단면에서의 파괴양상 및 파괴상태를 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하였다.

* Astro HP 20-3560-FP 20

** Instron Model 1127

III. 실험결과 및 고찰

3-1) 소결

Hot-pressing 및 1.5, 5 시간 소결시편을 광학현미경으로 관찰한 결과, 모두 상당한 치밀화가 이루어졌음을 알 수 있었으며, 특히 hot-pressing 시편은 거의 기공이 없는 상태이었다. Fig.1 은 이들 시편의 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. Hot-pressing 한 시편은 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이가 완료되지 않은 상태로서, X-선 정량분석⁹⁾ 결과 β - Si_3N_4 의 무게분율이 0.87 로 나타났다. 이는 소결온도가 낮아서 전이속도가 느렸기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 소결촉진제가 형성한 액상이 결정화되지 않은 채 냉각되어 비결정상으로 존재하고 있다.

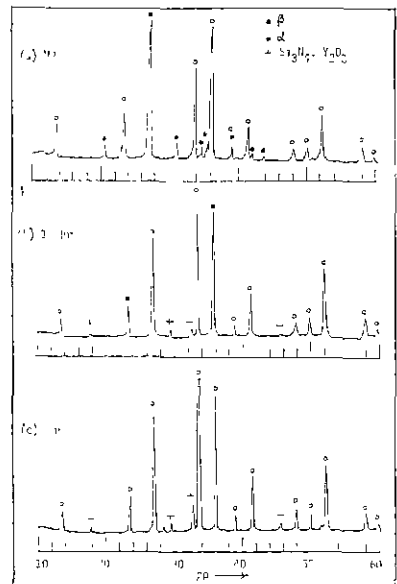


Fig. 1. X-ray diffraction analysis of hot-pressed and 1.5- and 5-hr sintered silicon nitrides.

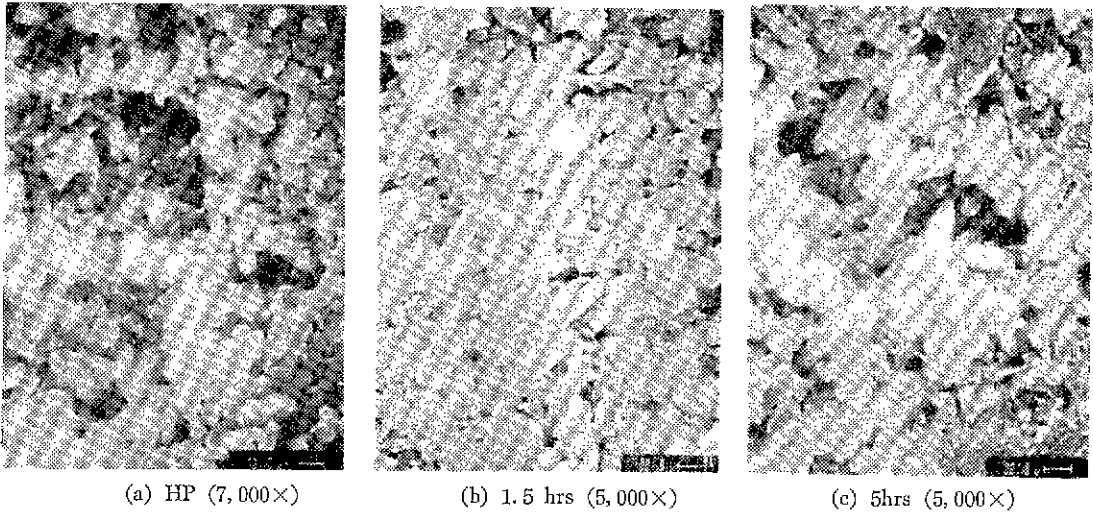


Fig. 2. SEM of hot-pressed and 1.5-and 5-hr sintered silicon nitrides after polishing and etching.

한편, 1.5 시간과 5 시간 소결시편들은 β - Si_3N_4 로 완전히 전이되고, 액상의 결정화로 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 가 제 2 상으로 나타났다. 이때 5 시간 소결시편인 경우에 결정화가 많이 됐음을 알 수 있다. 그러나, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 첨가에 의한 소결에서 완전히 결정화가 일어난다는 것은 힘들기 때문에 이들 시편에도 비정질상이 입체에 존재 하리라 여겨진다¹⁰⁾. Hot-pressing 시편의 이론밀도를 β - Si_3N_4 의 이론밀도인 3.19 g/cm^3 로 하고¹¹⁾ 상압소결 시편들의 이론밀도는 Y_2O_3 가 Si_3N_4 와 완전히 반응해 $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 를 형성했다고 가정하여 계산하면 3.25 g/cm^3 가 된다³⁾. 따라서 hot-pressing 시편은 100% 이론 밀도였으며, 1.5, 5 시간 소결시편들은 각각 이론밀도의 97%와 99%였다. Etching 후 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조를 Fig. 2 에 나타내었다. 각 시편들 모두 elongated β -grain 들로 interlocking 된 구조를 가지고 있다. 이는 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이의 결과이며, elongated 된 방향은 C-축이다¹²⁾. Hot-pressing 시편의 입자크기가 가장 작는데 이는 온도가 낮아서 입자성장과 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이속도가 비교적 느렸기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 5 시간 소결시편이 1.5 시간 소결시편보다 대체로 입자크기가 큰 것은, 전이가 완결된 후에 입자성장이 일어났음을 의미한다.

3-2) 고온 적임강도 및 Weibull Analysis¹³⁾

Fig. 3 은 $1,000^\circ\text{C}$ 에서의 적임강도와 파괴확률(P_f)의 관계를 나타낸 것으로서, 실선은 계산된 파괴확률이다. Weibull modulus m 값은 hot-pressing 시편이

5.91 이었고, 1.5 시간과 5 시간 소결한 시편이 각각 6.05 와 7.93 이었다. Fig. 3 에서 보듯이 5 시간 소결한 시편이 임의의 파괴확률에서 파괴강도가 가장 높았다. 1.5 시간 소결시편과 hot-pressing 시편에 비해 입자성장으로 인한 입자크기의 증가가 일어났음에도 불구하고 더 높은 강도를 갖는 이유는 입계상의 결정화

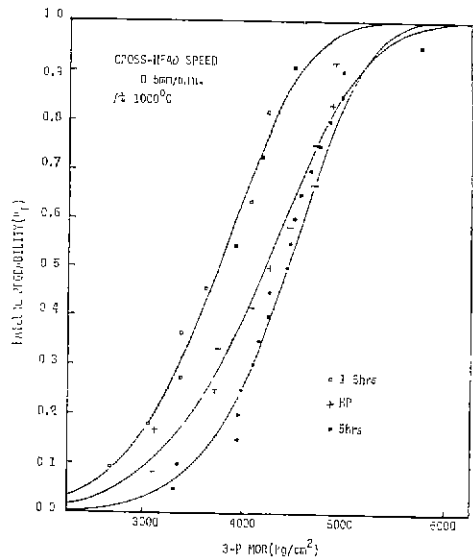


Fig. 3. Weibull strength distribution of hot-pressed and 1.5-and 5-hr sintered silicon nitrides tested at $1,000^\circ\text{C}$.

가 많았기 때문이다. 즉, 상온에서 재료의 강도에 영향을 미치는 주요인자는 응력집중을 일으키는 기공과 입자크기이지만, 고온에서는 비경질 입계상의 연화(softening) 현상이 강도를 좌우한다¹¹⁾. 한편, 1.5시간 소결한 시편이 hot-pressing 시편보다 강도가 낮게 나타난 것은, Fig. 1의 X-선 분석에서 볼 수 있듯이 고온강도에 영향을 줄만큼 결정화가 충분히 일어나지 못했기 때문이며, hot-pressing 시편이 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이(87w/0 β)로 인한 입자들간의 interlocking 를 어느정도 갖고 있는데다가 거의 이론밀도에 해당하는 치밀화가 이루어졌기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서 constant stress-rate test를 통한 SPT diagram의 작성은 5시간 소결한 시편을 이용하여 이루어졌다.

Fig. 4는 hot-pressing 시편과 1.5시간, 5시간 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Hot-pressed Si_3N_4 와 상압소결 Si_3N_4 는 소결축진제가 입계에 보통 비경질상으로 존재하기 때문에 파괴양상이 주로 입계파괴이며, elongated 된 입자들의 interlocking이 많아질수록 입내파괴 양상이 나타날 수 있다. 따라서, 입계상의 연화가 나타나는 고온에서는 대부분 입계파괴가 일어난다. 그러나, 입계상의 결정화정도에 따라 입내파괴가 나타나기도 한다^{11), 14)}. Fig. 4에서 보듯이 hot-pressing 한 시편과 1.5시간 소결한 시편에서는 입내파괴는 거의 찾아볼 수가 없고, 오히려 입계상의 연화현상이 심하게 일어났음을 알 수 있다. 그러나, 5시간 소결시편의 경우는 약간의 입내파괴 양상을 볼 수 있었다. 이는 5시간 소결한 시편이

Fig. 3에서 강도가 가장 컸던 사실과 일치한다.

3-3) Constant stress-rate test 및 SPT diagram

Si_3N_4 는 고온에서만, 연화가 일어난 입계상을 통해 완속균열성장이 나타나서 결국 완전파괴에 이른다. 이러한 완속균열성장의 기구는 입계상의 점성감소로 인한 grainboundary sliding이다⁷⁾. 따라서, 분위기엔 주로 무관하며 Si_3N_4 의 순도와 관련이 있다. 이러한 완속균열 성장때문에 고온강도는 stress rate에 따라 다르게 나타난다. 즉, stress rate가 빠를수록 완속균열 성장이 일어날 시간적 여유가 없기 때문에 강도가 커진다. stress rate가 느릴때는 이와 반대이다. 따라서, stress rate의 변화에 따른 강도변화를 측정함으로써 완속균열성장의 정도를 나타내는 n값을 구할 수 있다. 이 n값을 구하는 식은 다음과 같다⁷⁾.

$$\left(\frac{\sigma_{s1}}{\sigma_{s2}}\right)^{n+1} = \frac{\dot{\sigma}_1}{\dot{\sigma}_2} \dots\dots\dots (2)$$

여기서, $\dot{\sigma}_1, \dot{\sigma}_2$: stress rate
 σ_{s1}, σ_{s2} : 각각의 stress rate에 대한 평균강도

Fig. 5에 5시간 소결한 시편이 Instron의 crosshead speed(즉, stress rate)에 따라 1,000 °C에서 강도가 어떻게 변하는가를 나타내었다. 어느 특정 진존확률에서 crosshead speed가 빠를때 더 큰 강도를 갖게 됨을 알 수 있다. 즉, crosshead speed가 0.5, 0.05 mm/min 일때 평균 강도값은 각각 4,382 kg/cm²와 4,058 kg/cm²이다. 그리고 두 crosshead speed에 대한 stress

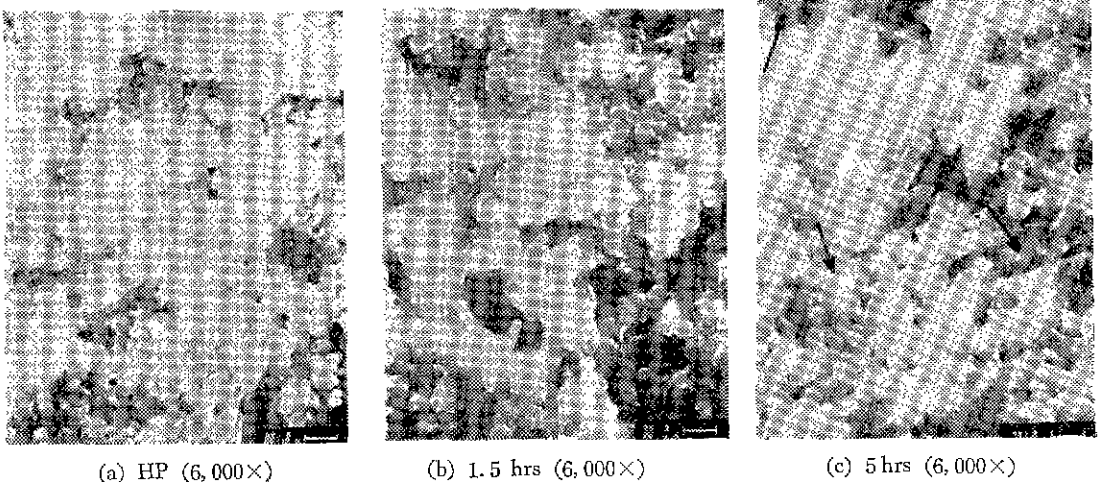


Fig. 4. SEM of the fracture surfaces of hot-pressed and 1.5-and 5-hr sintered silicon nitrides fractured at 1,000°C. Arrows in (c) indicate transgranular fracture. (CHS=0.5mm/min)

rate 는 각각 $272 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 와 $29 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 이다. 따라서, Eq. (2)를 이용하여 n 값을 구하면 28.1 이 된다. 상온과 $1,000^\circ\text{C}$ 에서의 파단면을 광학현미경으로 관찰한 것을 Fig. 6 에 나타내었다. 그림에서 보듯이 상온과 $1,000^\circ\text{C}$ 에서의 파단면 형태가 다름을 알 수 있다. 즉, 완속균열성장의 특징인, 미세균열들에 의해 생긴 거친 영역(rough, crack-shaped region)을 $1,000^\circ\text{C}$ 인 경우에 볼 수 있는데, 이러한 사실은 완속균열 성장이 심하게 일어난 $1,300^\circ\text{C}$ 에서의 파단면(Fig. 7) 을 보면 확실해 진다.

한편, 5 시간 소결한 시편의, crosshead speed 0.5 mm/min 에서의 강도분포 data(Fig. 5)와 앞에서 구한 n 값을 이용하여 SPT diagram 을 작성⁶⁾, Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 각 점들은 시편들의 failure time

이 일정치 않아 표준시간인 1 sec 로 평균화(normalization)한 것을 보인 것이다. 이 SPT diagram 으로 부터 5 시간 소결시편의 안전사용응력을 예측할 수 있다. 예를 들어, 본 재료가 실제 동적 구조재료로 응용될 경우에 요구되는 수명이 $100,000 \text{ sec}$ 이고 파괴확률이 1%

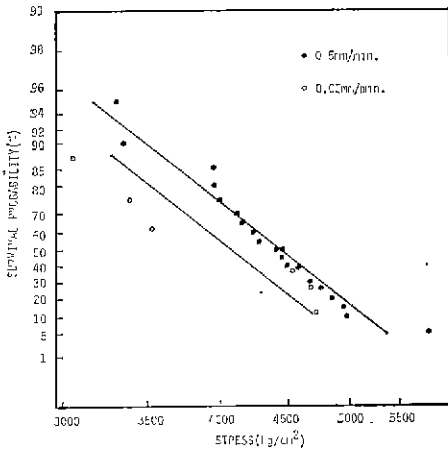
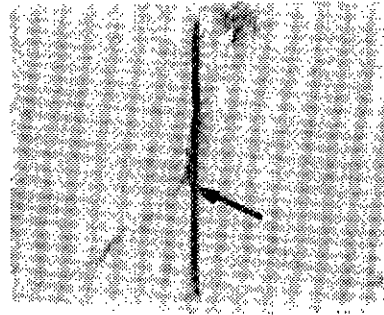
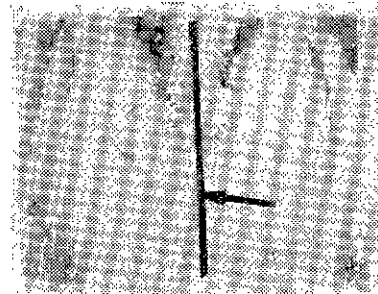


Fig. 5. Statistical variation of strength with crosshead speed (i. e. stressing rate) for 5-hr sintered silicon nitride at $1,000^\circ\text{C}$.

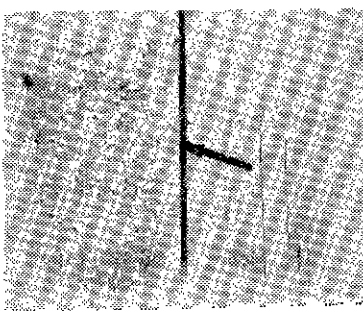


(a) Room Temp.

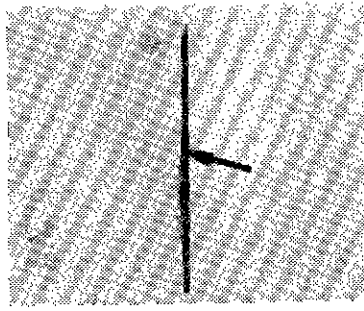


(b) $1,000^\circ\text{C}$ (CHS=0.5 mm/min)

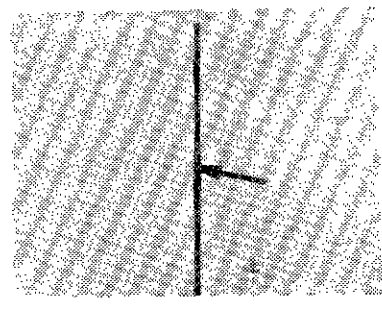
Fig. 6. Optical photographs of the fracture surface of 5-hr sintered silicon nitrides fractured at RT and $1,000^\circ\text{C}$. Arrows indicate tensile side of surface.



(a) CHS=5 mm/min



(b) CHS=0.5 mm/min



(c) CHS=0.05 mm/min

Fig. 7. Optical photographs of the fracture surfaces of 5-hr sintered silicon nitrides fractured at $1,300^\circ\text{C}$. Arrows indicate tensile side of surface (CHS=crosshead speed)

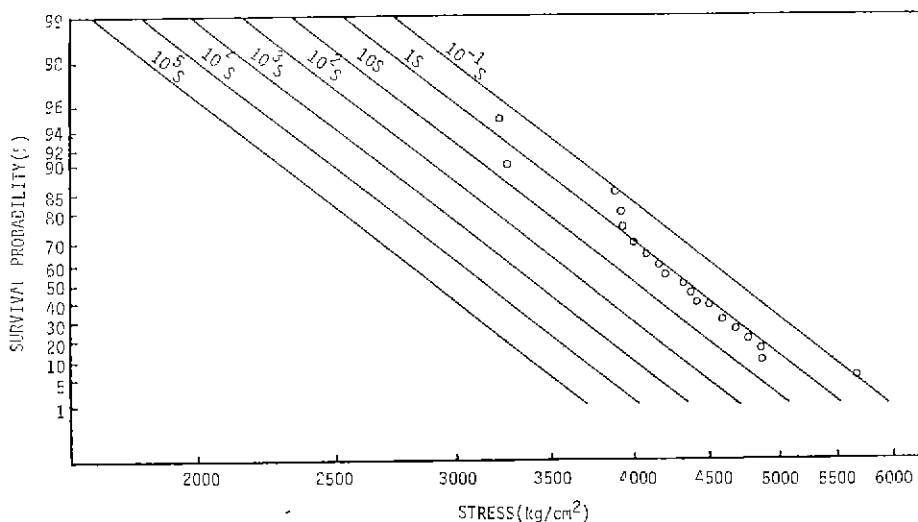


Fig. 8. The SPT diagram for 5-hr sintered silicon nitride at 1,000 °C. Superimposed are the data normalized to a failure time $t=1$ sec.

이하야 한다면 본 재료에 1,694 kg/cm² 이하의 응력이 걸리도록 설계해야 할 것이다.

IV. 결 론

1. Y₂O₃-Al₂O₃계 질화규소에 대해 hot-pressing (1,650 °C-0.5 시간), 단기상압소결 (1,750 °C-1.5 시간), 장기상압소결 (1,750 °C-5 시간)을 실시하였다. 이때, hot-pressing 시편에서는 입계상의 결정화가 일어나지 않았으나, 상압소결 시편에서는 제 2 상으로 Si₃N₄·Y₂O₃가 결정화되었고 장기상압소결일 때 결정화 정도가 많았다.

2. 온도 1,000 °C에서 장기상압소결 시편이 가장 높은 강도를 나타내었다. 이로부터 소결질화규소의 고온 강도는 입계상의 결정화에 의해 크게 좌우됨을 알았다.

3. 장기상압소결 시편에 있어서, 1,000 °C에서의 완속균열성장 인자 n 값은 28이었으며 Weibull modulus m 값은 8이었다.

4. 본 연구의 결과로 Y₂O₃-Al₂O₃계로 액상소결된 질화규소의 SPT diagram이 얻어졌으며, 이 SPT diagram으로부터 본 재료가 실제 동적 구조재료로서 응용될 때 요구되는 안전사용응력을 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1) G. R. Terwilliger and F. F. Lange, "Pressureless

Sintering of Si₃N₄", *J. Mat. Sci.*, **10**, 1169-1174 (1975).

2) D. J. Rowcliffe and P. J. Jorgensen, "Sintering of silicon Nitride", Proc. Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, Energy Res. and Dev. Adm., CONRT, Orlando, FL, 191-196 (1977).

3) M. Mitomo, "Sintering of Si₃N₄ with Al₂O₃ and Y₂O₃", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85** (8), 408-412 (1977).

4) J. T. Smith and C. L. Quackenbush, "A Study of Sintered Si₃N₄ Compositions with Y₂O₃ and Al₂O₃ Densification Additives," Proc. Int. Sym. Factors Densification and Sintering Oxide Nonoxide Ceramics, Japan, 426-442 (1978).

5) R. N. Katz, "Ceramics for Vehicular Engines: STATE-OF-THE-ART", Materials Science Monographs 6-Energy and Ceramics, ed. by P. Vincenzini, Amsterdam Elsevier Scientific Pub. Co., 449-467 (1980).

6) R. W. Davidge, J. R. McLaren and G. Tappin, "Strength-Probability-Time (SPT) Relationships in Ceramics". *J. Mat. Sci.*, **8**, 1699-1705 (1973).

7) F. F. Lange, "High-Temperature Strength Beha-

- viol of Hot-Pressed Si_3N_4 : Evidence for Subcritical Crack Growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (2), 84-87 (1974).
- 8) G.R. Terwilliger and F.F. Lange, "Hot-Pressing Behavior of Si_3N_4 ". *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (1), 25-29 (1974).
- 9) 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).
- 10) C.C. Ahn and G. Thomas, "Microstructure and Grain-Boundary Composition of Hot-Pressed Silicon Nitride with Ytria and Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1), 14-17 (1983).
- 11) A. Tsuge and K. Nishida, "High Strength Hot-Pressed Si_3N_4 with Concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 Additives", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57** (4), 424-431 (1978).
- 12) F.F. Lange, "Relation between Strength, Fracture Energy and Microstructure of Hot-Pressed Si_3N_4 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 518-522 (1973).
- 13) A.S. Jayatilaka, "Fracture of Engineering Brittle Materials", Appl. Sci. Pub. Ltd., London, 122-134 (1979).
- 14) J.T. Smith and C.L. Quackenbush, "Phase Effects in Si_3N_4 Containing Y_2O_3 or CeO_2 : I. Strength", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(5), 529-537 (1980).