

## 질화규소의 기계적 성질 및 접촉 손상 : II. 미세구조의 영향

이승권\* · 이기성 · 이시우 · 김재현 · 김도경

\*미국 표준과학 연구소, 한국과학기술원 재료공학과

## Mechanical Properties and Contact Damage of Silicon Nitrides Nitrides : II. Effect of Microstructure

Seung Kun Lee\*, Kee Sung Lee, Shi Woo Lee, Jae Hun Kim, and Do Kyung Kim

\*Materials Science and Engineering Laboratory,

National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD20899, USA

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701

(Received December 26, 1997)

**ABSTRACT** The effect of the  $\alpha/\beta$  phase fraction on the mechanical properties in silicon nitrides was investigated in part I. In part II, we describe the role of microstructure on the mechanical properties and contact damage of silicon nitrides with coarse/equiaxed and coarse/elongated microstructures. Grain sizes and shapes were controlled by starting powder. Hertzian indentation using spherical indenter was also used to investigate contact damage behavior. Cone cracks from the spherical indentation were suppressed when the silicon nitride contains coarse and elongated grains. Coarse and elongated grains played an important role of cone crack suppression. The size of quasi-plastic zone does not depend on grain size or shape but depends on the fraction of  $\alpha/\beta$  phase. A quasi-plastic zone was consisting of microcracks by shear stress during indentation.

### 1. 서 론

출발원료가  $\alpha$ 상인 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 세라믹스는 소결 도중  $\beta$ 상으로 상전이 하게 되는데(part I), 이러한 상전이가 현상은 등축상(equiaxed)에서 장경비(aspect ratio)가 큰 입자로의 입자형상에 변화를 가져오게 된다.<sup>1)</sup> 이러한 상전이 현상과 미세구조의 변화는 곧 기계적 성질에 영향을 주게 되어 결정 상과 미세구조의 제어가 질화규소의 개발에 필수적이라고 할 수 있다.<sup>2-6)</sup> 그러나 등축상의  $\alpha$ 상이 반드시 장경비(aspect ratio)가 큰  $\beta$ 상으로 모두 상전이 하는 것은 아니며, 특히 출발 입자의 평균 입경 크기가 조대한 경우, 출발 입자의 크기 분포가 다를 경우, 혹은 다른 소결조제와 첨가량에 따른 영향 등에 의해 장경비가 서로 다른 미세구조를 얻게 된다. 또한 대부분의 경우 미세구조 변화와 상전이가 동시에 일어나기 때문에 엄밀한 의미로는 미세구조 변화만에 의한 기계적 특성 변화를 도출하기 어렵다.<sup>1)</sup>

최근 들어 Hertzian indentation 방법이 세라믹스의 기계적 성질을 평가하는데 널리 사용되고 있는데 그 이유는 R-curve 거동을 보이는 신뢰성 높은 재료의 접촉 손상 거동(contact damage behavior)이 기존의 신뢰성 낮은 취성재료(brittle material)의 접촉 손상 거동과 완전히 다르다는 사실이 밝혀지고 나서부터이다.<sup>6-9)</sup> 균열(crack)의 길이가 성장함에 따라 파괴인성도 증가한다는 R-curve 거동은 균열이 전파하면서 그 진행에 대한 저항성이 높아진다는 의미를 갖고 있으며, 이러한 거동은 재료의 미세구조적 관점에서 볼 때, 약한 계면을 갖는 경우, 결정립의 크기가 큰 경우, 결정립의 장경비가 큰 경우, crack bridging 등의 기구에 의해 현저히 나타나게 된다.<sup>10)</sup> 이러한 거동을 보이는 재료에 Hertzian indentation을 행할 경우, 원추형 균열(cone crack)이 형성되는 취성을 갖는 일반적인 세라믹스의 거동과는 다르게 원추형 균열의 형성이 억제되고 미세균열(microcrack)로 구성된 손상 영역(damage zone)이 구형의 압자의 압입으로 인한 전단

응력(shear stress)이 최대인 영역 내에 형성된다.<sup>6)</sup> 마치 금속에서의 소성변형과 마찬가지로 세라믹스의 표면에 impression이 관찰된다.

질화규소 세라믹스의 경우, 최근 Lee<sup>6)</sup> 등은 서로 다른 미세구조를 갖는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대해 Hertzian indentation을 행한 결과, 파괴 및 손상거동(damage behavior)에 큰 차이가 있음을 보고하였다. 즉 장경비(aspect ratio)가 크고 β상으로 상변태된 미세구조일수록 인장응력에 의한 원추형 균열(cone crack)을 억제할 수 있다는 사실을 보고하였다. 그러나 이 경우 역시 미세구조의 조대화와 상전이가 동시에 수반되어 어느 인자가 균열의 억제에 지배적인지는 아직 알려져 있지 않고 있다.

본 논고의 part I에서는 질화규소의 α/β 상분율이 기계적 성질 및 접촉 손상에 미치는 영향에 대해서 고찰하였고,<sup>1)</sup> part II에서는 기계적 성질에 대한 최종 상의 변수를 고정시키고 미세구조(결정립크기와 형상)의 영향을 고찰하고자 한다. 출발원료가 각각 α와 β인 질화규소를 사용하여, 최종적으로 모두 β상으로 상전이 하지만, 서로 다른 미세구조를 가지는 질화규소를 제조하였다. 특히 Hertzian indentation 방법을 이용하여 미세구조가 접촉 파괴(contact fracture) 및 손상거동(damage behavior)에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조공정 및 미세구조, 상분율 분석

본 연구에서 사용한 질화규소 출발원료로는 평균 입경 크기가 0.3 μm인 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(UBE-SN-E10, Ube Industries Tokyo, Japan)와 평균 입경크기가 약 0.5 μm인 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(KSN-80SP, Ube Industries Tokyo, Japan)의 분말을 사용하였다. 각 분말에 소결조제로서 2 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AKP50, Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokyo, Japan), 5 wt%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H. C. Starck GmbH, Goslar, Germany) 그리고 1 wt%의 MgO(High Purity, Baikowski Co., NC, U.S.A.)를 동일하게 첨가하여 폴리프로필렌 용기 내에서 이소프로판올 용액 및 알루미늄 불과 함께 24시간 동안 ball milling하여 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 오븐 내에서 건조하였으며 그 후 체가름하여 혼합분말을 얻었다.

얻어진 혼합분말은 흑연 도가니 안에서 1,700과 1,800°C의 각 온도에서, 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 질소 분위기 하에서 고온 가압 소결(hot press-

ing)하여 50 mm의 직경과 4 mm 두께의 크기로 소결체를 제작하였다. 제작된 소결체의 상하 면을 다이아몬드 휠로 연마한 후 기계적 특성평가를 위해 3 mm × 4 mm × 25 mm의 직육면체 시편을 제작하였다. 제작된 소결체는 출발상에 따라 다음과 같이 명기하였다: AF(출발상이 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), B(출발상이 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

각 온도에서 제작된 시편의 표면을 고온 가압 소결시의 가압축과 수직한 방향으로 1 μm까지 경면 연마(polishing)하였다. 경면 연마된 시편들을 재료의 미세구조를 관찰하기 위해 CF<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1인 혼합가스 분위기 하에서 8~10분 플라즈마 에칭 하였고, 에칭된 표면을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 각 재료의 미세구조는 image analyser로 분석하여 평균 입경과 장경비(aspect ratio)를 구하였다. 평균입경, 장경비(aspect ratio), 그리고 최종 상분율은 part I에서와 동일한 방법으로 평가하였다.

### 2.2. 기계적 성질 평가

각 온도에서 제작된 소결체의 경도와 인성은 일반적인 Vickers indentation 방법으로 평가하였다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 특히 접촉 하중에서의 파괴 및 손상거동을 규명하기 위해 재료 표면을 경면 연마(polishing)한 후 반경 1.98 mm의 초경(WC) 구형 압자를 이용하여 Hertzian indentation을 행하였다. 이 때 압입하중 P=50 N 간격으로 압입한 후 광학현미경(Normarski illumination)을 통해 표면의 impression을 확인함으로써 소성변형이 일어나는 시작 하중 P<sub>y</sub>와 원추형 균열(cone crack)이 처음 형성되는 하중 P<sub>c</sub>를 구하였다. 또한 part I에서와 같이 각 재료의 시편을 "bonded-specimen" 방법으로 제조한 후 제면 중앙위치에 반경 1.98 mm의 초경 구형입자를 이용, 하중을 P=2000~4000 N으로 변화시켜 Hertzian indentation test를 행하였다.<sup>1)</sup> Indentation된 시편은 아세톤에 담아 놓아 접착제를 제거하여 분리시켰고 시편의 단면을 광학현미경으로 Normarski 기법을 이용하여 재료의 파괴 및 손상거동을 관찰 및 분석하였다. 형성된 손상영역(damage zone)은 주사 전자현미경(SEM)관찰을 통해 압입에 의한 소성기구를 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

각 재료의 미세구조 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

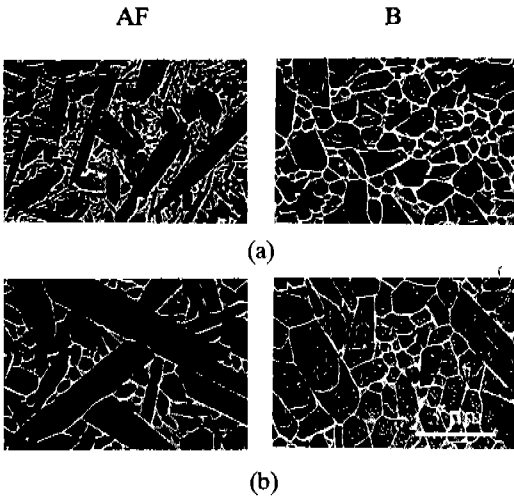


Fig. 1. Microstructures of AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials fabricated at (a) 1,700 °C and (b) 1,800 °C for 1 hr.

그림에서 왼쪽 줄에 해당하는 사진은  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 시작된 소결체(AF)의 미세구조를, 오른쪽은  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 시작된 소결체(B)의 미세구조를 보여준다. 각 온도에 따라 서로 다른 미세구조가 형성됨을 알 수 있다. Part I의 결과에 의하면 모든 소결체는  $\beta$ 상으로 상전이가 완료되어, 상전이에 의한 영향을 제거할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이  $\alpha$ 상으로 시작된 질화규소 세라믹스는 상대적으로 장경비가 큰 것을 알 수 있는 반면,  $\beta$ 상으로 시작된 질화규소 세라믹스는 등축상을 유지하면서 결정립의 입경이 성장한 미세구조를 보이고 있다. 이를 image analyser로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 평균입자 크기 차이는 크지 않지만 장경비(aspect ratio)에 있어서는 모든 상이  $\beta$ 상으로 되어 있음에도 현저한 차이를 보이고 있다. 즉 두 재료에 있어서 최종 상은  $\beta$ 상으로 동일하나, 장경비(aspect ratio)에 있어서 큰 차이를 보이고 있다.

Table 1. Microstructure characterization for AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials

sintering temp.	AF		B	
	G.S.*	A.R.**	G.S.	A.R.
1,700°C	0.49	23.29	0.94	0.29
1,800°C	0.80	20.04	1.06	10.70

\*G.S.: Average grain diameter ( $\mu$ m)

\*\*A.R.: Volume percentage of grains with aspect ratio > 4 (vol. %)

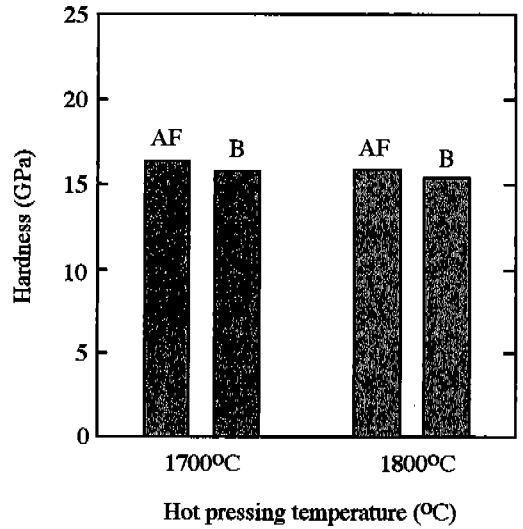


Fig. 2. Hardness of AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials as a function of hot pressing temperature.

Vickers 압자로 Indentation 시험을 실시하여 경도와 파괴인성을 평가한 결과는 Fig. 2와 같다. 출발 원료와 소결 온도에 관계없이 모두 비슷한 경도 값을 보이고 있다. 이는 질화규소의 경도가 결정립의 크기나 형상에 의존하지 않고 결정상 즉  $\alpha/\beta$ 의 상분율에만 의존함을 증명한다. 이에 반하여 파괴인성의 결과는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 결정상 보다는 미세구조에 강하게 의존한다. 소결 온도에 관계없이

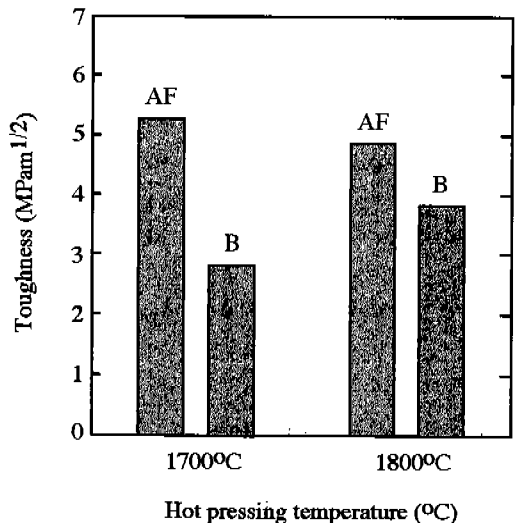


Fig. 3. Toughness of AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials as a function of hot pressing temperature.

**Table 2. Critical loads for cone crack ( $P_c$ ) and yield ( $P_y$ ) for AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials**

Material	Sintering temperature	$P_c^*$	$P_y^{**}$
AF	1,700°C	>4000 N	1100 N
	1,800°C	>4000 N	900 N
B	1,700°C	1250 N	1000 N
	1,800°C	>4000 N	1000 N

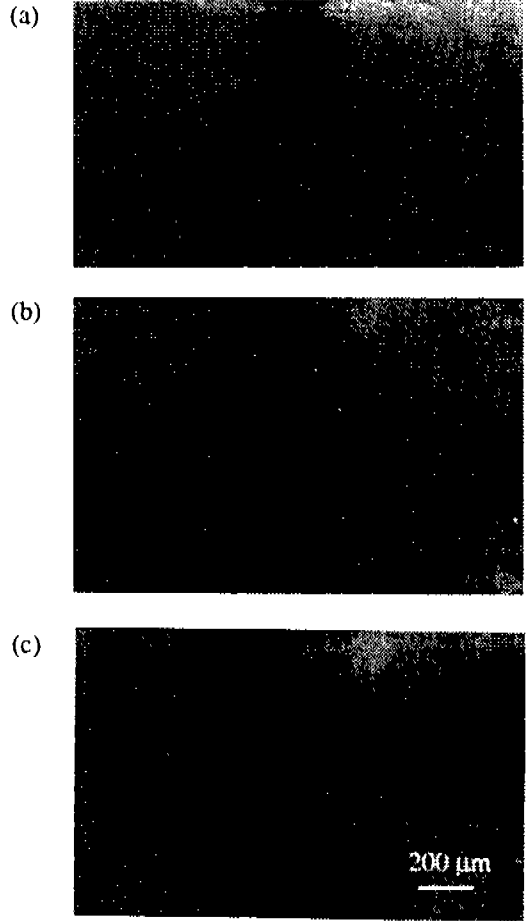
\* $P_c$ : critical load for cone crack

\*\* $P_y$ : critical load for yield point.

$\alpha$ 상으로 출발한 질화규소 세라믹스가 파괴인성에서 보다 높은 값을 보이고 있는데, 이러한 결과는 Table 1의 장경비(aspect ratio)의 분석결과로 그 이유를 알아낼 수 있다. 즉 장경비(aspect ratio)가 큰 입자를 많이 함유할수록 높은 파괴인성 값을 보이고 있는데, 이는 장경비가 큰 입자가 균열의 진행을 crack deflection이나 crack bridging mechanism에 의해 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다.<sup>10)</sup>

구형의 WC 압자를 재료 내에 압입했을 때, 처음으로 cone crack이 관찰되는 압입하중  $P_c$ 와 처음으로 소성변형이 일어나는 압입하중  $P_y$  값을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 출발분말의 상과 소결온도에 관계없이 모두  $P_y$  값이 900~1100 N 사이로 서로 유사한 값을 나타낸다. 이는 소결체가 모두  $\beta$ 상으로 구성되어 유사한 경도 값을 갖는데 기인된다. 즉 소성변형을 일으키는 하중은 질화규소의 결정립의 크기나 형상에 크게 의존하지 않고 소결체의 상분율에 의존함을 확인시켜주고 있다. 반면 cone crack이 형성되는 하중  $P_c$ 의 경우, 등축상의 미세구조를 갖는 B 소결체에서만  $P_c=1250$  N의 낮은 하중 하에서 원추형 균열(cone crack)이 형성되었고, 장경비(aspect ratio)가 큰 입자(grains)들을 함유하는 경우는  $P=4000$  N까지 원추형 균열(cone crack)이 형성되지 않았다.

1,700°C에서 제조된 AF와 B 재료에 압입하중  $P=2000-4000$  N의 범위에서 Hertzian indentation 시험을 행한 후 단면을 광학현미경 사진으로 관찰한 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 장경비(aspect ratio)가 큰 미세구조를 갖는 AF 재료의 경우 원추형 균열(cone crack)이 형성되지 않았고, 접촉 하부에 전단응력에 의한 손상 영역(damage zone)만 관찰된 반면, Fig. 5에서 보는 바와 같이 등축상의 미세구조를 갖는 B 재료의 경우 낮은 인성 값에 기인하여 접촉 표면 바깥 부위(인장응력이 최대인 부



**Fig. 4. Side views of contact damages of AF Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material fabricated at 1,700°C for 1 hr: at loads (a)  $P=2000$  N, (b)  $P=3000$  N, and (c)  $P=4000$  N. Optical (Nomarski illumination).**

위)에서 원추형 균열(cone crack)이 형성되었고, 동시에 표면 바로 아래부위에 손상 영역(damage zone)이 관찰되었다. 가해진 하중이 증가함에 따라 생성된 원추형의 균열(cone crack)의 크기와 손상 영역(damage zone)의 크기가 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 장경비가 큰 결정립으로 구성된 AF는 표면에서부터 재료 내부로의 cone crack 전파가 어려우며, 이는 재료의 미세구조와 밀접한 관계를 갖고 있다. 즉 장경비가 큰 결정립들이 cone crack을 압축응력이 걸리는 영역으로 굴절시키기 때문이다.<sup>6)</sup> 구형의 압자를 재료에 압입 했을 때 재료에 걸리는 인장응력 분포는 매우 불균일하며 복잡한 형태를 갖는다.<sup>10)</sup> 따라서 결정립에 의해 균열의 방향이 약간 바뀌면 더 이상 인장응

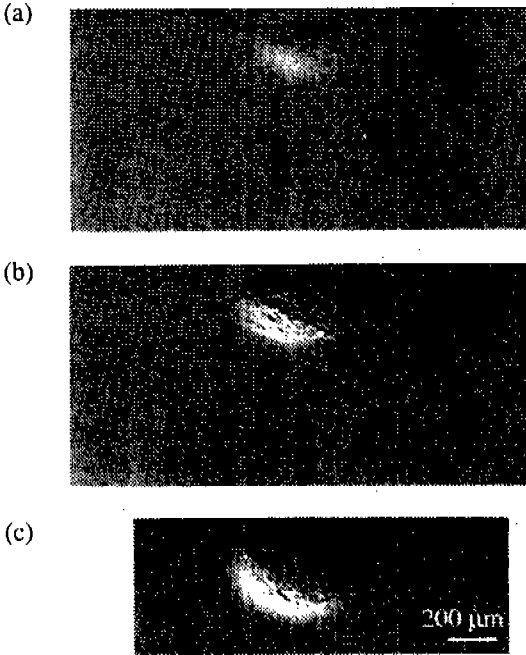


Fig. 5. Side views of contact damages of B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material fabricated at 1,700 °C for 1 hr: at loads (a) P=2000 N, (b) P=3000 N, and (c) P=4000 N. Optical (Normarski illumination).

력 영역 안에 속하지 않고 오히려 압축응력 영역 쪽으로 굴절되므로 더 이상 균열이 전파하지 못하게 된다.

Fig. 5의 손상 영역 부분을 주사 전자현미경(SEM)으로 확대 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 손상 영역은 질화규소 결정립 사이의 미끄러짐에 의한 미세균열(microcracks)들로 구성되어 있음을 확인하였다.

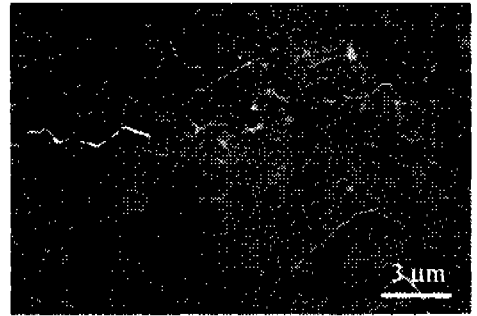


Fig. 6. SEM micrograph from center region of section damage zone from Fig. 5. Microfailures at interphase boundaries are evident.

한편 동일한 indentation 조건(P=4000 N, r=1.98 mm)으로 두 재료에 압축하중을 가한 후 형성된 파괴 및 손상거동을 Fig. 7에 나타내었다. AF 재료의 경우, 원추형 균열(cone crack)이 모두 억제되고 손상 영역(damage zone)만 관찰되는 반면 B 재료의 경우는 소결온도가 낮은 경우는 원추형 균열과 손상 영역이 동시에, 그리고 소결온도가 1,800 °C인 경우는 원추형 균열이 억제되고 손상 영역만 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 첫째, 원추형 균열의 생성이나 억제는 재료의 다른 초기원료 분말과 소결 제조 조건에서 비롯된 미세구조와 관계한다는 것을 제시하여 준다. 즉 Table 1에서와 같이 어느 정도 장경비(aspect ratio)가 큰 입자를 함유하는 경우 최대 인장응력이 걸린 부분에서 생성된 균열의 진행경로를 굴절시켜 응력이 압축으로 걸리는 영역으로 굴절시킴으로써 균열의 억제가 가능하게 된다.<sup>6)</sup> 둘째로 알 수 있는 사실은 손

AF

B

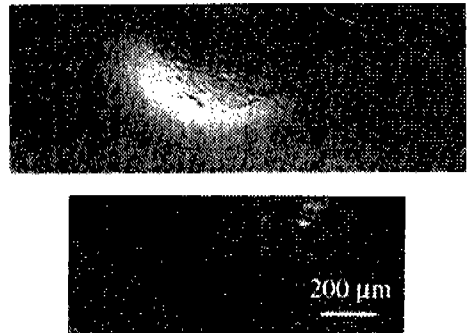
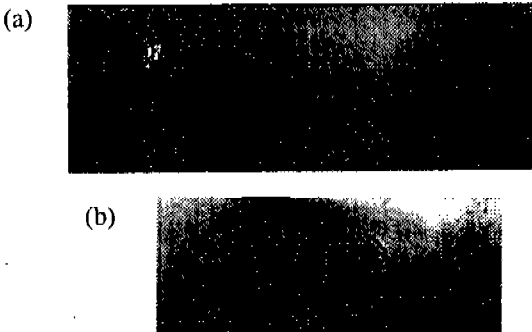


Fig. 7. Side views of contact damage of under P=4000 N of AF and B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materials fabricated at (a) 1,700 °C and (b) 1,800 °C for 1 hr. Optical (Normarski illumination).

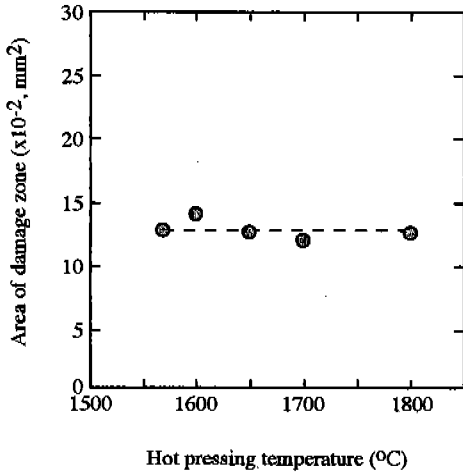


Fig. 8. Size of damage zone of B Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material as a function of hot pressing temperature.

상 영역(damage zone)의 크기가 출발 원료의 상이나 소결 온도에 의존하지 않고 모두 동일한 크기를 갖는다는 것이다. 이러한 손상 영역의 크기는 출발원료가 β상인 경우 제조 온도나 그 기계적 성질에 관계없이 주어진 접촉하중 조건하에서 동일하였다. Fig. 8은 손상 영역의 크기를 소결온도에 따라 나타낸 것으로, 출발 원료가 β상인 경우 소결 온도에 관계없이 손상 영역(damage zone)의 크기가 동일하였다. 이와 같은 결과를 종합하여 볼 때 질화규소의 파괴인성과 강도는 재료의 미세구조 즉 결정립의 크기 및 형상에 크게 의존하여 결정립이 크고 장경비가 큰 입자가 많을수록 높은 파괴인성 값을 보였고, 경도와 접촉 하중 하에서의 소성거동은 질화규소의 미세구조 보다 α/β 상분율에 더욱 의존함을 알 수 있었다. 접촉 파괴 저항성 및 파괴인성을 고려하면 β상의 장경비가 큰 결정립으로 구성된 미세구조가 유리하며, 경도와 마모 저항성을 고려하면 α상의 구형의 결정립으로 구성된 미세구조가 바람직하다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

질화규소의 기계적 성질에 미치는 미세구조의 영향을 고찰하기 위해 출발 원료가 각각 α와 β상인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 1,700 및 1,800°C의 온도에서 고온 가압 소결한 후 기계적 성질 및 접촉 파괴 저항성을 평가하였다. 미세구조는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 출발한 소결체의 미세구조의 장경비가 상대적으로 큰 구조를 나타내었으며, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로

출발한 소결체의 미세구조가 상대적으로 등축상인 구조를 나타내었다. 그러나 이들의 최종 상분율은 모두 β상으로 동일하였다. α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 출발 원료로 제작된 소결체의 경우, 등축상의 미세구조를 갖는 소결체에 비해 상대적으로 파괴인성 값이 높고, 구형의 압자로 압입 시에 cone crack이 억제되었다. 한편 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 출발한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 소결체는 경도와 Py 값이 낮고 상대적으로 soft한 거동을 보였고, 구형의 압자로 압입한 결과, 소결 온도에 관계없이 접촉 표면부위에 동일한 크기의 손상 영역(damage zone)이 형성되었다. Cone crack의 전파 거동은 질화규소의 미세구조에 매우 민감하며, 손상 영역의 크기 및 소성거동은 상분율과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 재료계면공학 연구센터의 지원으로 KAIST와 미국 표준과학 연구소(NIST)와의 국제 공동 연구로 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. K. Lee, K. S. Lee, S. W. Lee, J. H. Kim, and D. K. Kim: Mechanical Properties and Contact Damage of Silicon Nitrides: I. Effect of α/β phase fraction, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **5**[1] (1998) 15.
2. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto and A. Kitamura: Journal of the Ceramic Society of Japan, **99** (1991) 1.
3. C.-W. Li, D.-J. Lee and S.-C. Lui: J. Am. Ceram. Soc., **75**[7] (1992) 1777.
4. N. Hirotsaki and Y. Akimune: J. Am. Ceram. Soc., **76** [7] (1993) 1892.
5. A. J. Pyzik and D. R. Beaman: J. Am. Ceram. Soc., **76**[11] (1993) 2737.
6. S. K. Lee, S. Wuttiphon and B. R. Lawn: J. Am. Ceram. Soc., **80**[9] (1997) 2367.
7. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau: Science, **263** (1994) 1114.
8. B. R. Lawn, N. P. Padture, F. Guiberteau and H. Cai: Acta Metall. Et. Mater., **42**[5] (1994) 1683.
9. M. Belmonte and S. K. Lee: J. Mat. Sci. Lett., **16** (1997) 379.
10. B. R. Lawn: Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press, Cambridge, Ed. 2, (1993).
11. D. B. Marshall, T. Noma and A. G. Evans: J. Am. Ceram. Soc., **65**[10] (1982) C175.