

질화규소 세라믹스의 미세조직 형성에 미치는 Seed 첨가의 영향

이창주 · 김득중

성균관대학교 재료공학과

Effect of Seeding on Microstructural Development of Silicon Nitride Ceramics

C. J. Lee and Deug J. Kim

Department of materials engineering, SungKyunKwan University,

Suwon 440-746, Korea

(Received May 6, 1998)

ABSTRACT The effect of β - Si_3N_4 seeding on microstructural development of silicon nitride based materials has been investigated. In particular, to observe more distinctly the abnormal grain growth in pressureless sintering, fine α - Si_3N_4 (mean particle size: $0.26 \mu\text{m}$) powder classified by sedimentation method was used. It was possible to prepare silicon nitride with abnormally grown grains under low nitrogen pressure of 1 atm thanks to the heterogeneous nucleation on Si_3N_4 seed particles. The size and morphology of silicon nitride grains were strongly influenced by the presence of β - Si_3N_4 seed and overall chemical composition. For specimens with initially low β -content, the large grains grew without a significant impingement by other large grains. On the contrary, for specimens with initially high β -content, steric hindrance was effective. The resulting microstructure was less inhomogeneous and characterized by unimodal grain size distribution.

1. 서 론

구조세라믹스 중 그 활용 가능성이 가장 클 것으로 인정받고 있는 질화규소 재료는 제반 특성이 다른 세라믹스에 비해 서로 균형을 이루고 있고, 특히 높은 인성을 갖고 있기 때문에 차세대엔진, 가스터빈 등의 고온용 부품으로의 활용이 기대되고 있다.

Si_3N_4 소결시 발견되는 미세조직은 주로 두 가지로, 등축성 구조와 이종구조이다. 특히 이종구조의 미세조직에서 보이는 길게 성장한 입자는 균열가교나 균열편향의 역할을 함으로써 질화규소 재료의 파괴인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{1,3)} 이러한 이종구조의 미세조직은 소결 온도와 시간, 상변태, 출발원료의 입도 분포에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.^{4,10)} 이종구조의 미세조직은 주로 β - Si_3N_4 대신 α - Si_3N_4 분말을 사용할 때 얻어진다. 상업적으로 이용되고 있는 α - Si_3N_4 분말 중에는 소량의 β -입자들이 존재하며 이 β -입자들이 우선적 핵생성 자리

역할을 함으로써 액상 기지 내에서 성장한 입자보다 더 크게 성장할 수 있으며, 결과적으로 이종구조의 미세구조가 발달하게 된다. Hirosaki 등^{7,8)}에 의하면, 출발 원료의 입도 분포를 넓게 하고 소결 온도가 비교적 높다면, β - Si_3N_4 를 사용할 경우에도 비정상 입 성장이 일어날 수 있음을 보였다. 또 다른 연구에 의하면, 우선적 핵생성, 성장 역할을 할 수 있는 종자 입자를 첨가함으로써 이종구조의 미세조직을 제어할 수 있음을 보였다.^{4,5)} 그러나 미세구조가 어떠한 기구를 통해 발달하는지에 대한 해석은 아직 분명치 않다. Hirosaki 등의 결과는 고온, 고압 소결에 한정되어 있어서 실제적 응용에 있어서는 그리 유리하지 못하다. 따라서 상압소결에서 이종구조를 발달시키는 방법의 모색이 필요하다.

본 연구에서는 상압소결에 의한 비정상 입성장을 관찰하기 위하여 침강법으로 분리된 미세 입자의 원료를 이용하여 이에 β - Si_3N_4 seed의 첨가량을 조절함으로써 형성되는 미세구조의 변화에 대하여 연구하

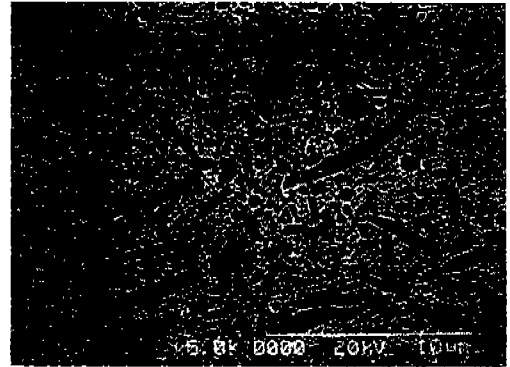
였다. 특히 미세구조의 변화를 정량적으로 조사함으로써 이중구조의 미세조직 개발을 위한 방법을 모색하고자 하였다.

2. 실험방법

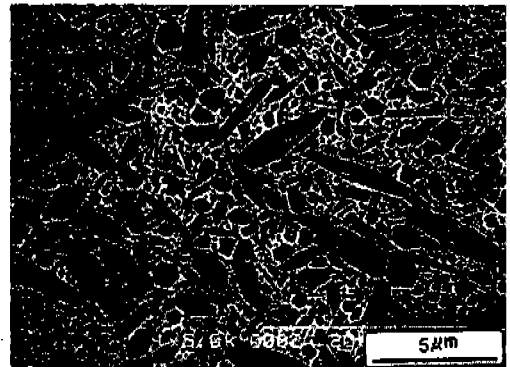
실험에 사용한 조성은 90 wt% α - Si_3N_4 (E10 UBE, Japan) · 10 wt% YAG($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$)의 소결 후 β - Si_3N_4 상을 형성하는 조성과 85 wt% α - Si_3N_4 (E10 UBE, Japan) · 5 wt% AlN · 10 wt% YAG($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$)의 소결 후 β -SiAlON상을 형성하는 두 가지 조성을 택하였으며, seed효과를 관찰하기 위해서 α - Si_3N_4 의 양 중 5 wt%에 해당하는 평균입자크기 $0.5 \mu\text{m}$ 의 β - Si_3N_4 (KSN-80SP ShinEtsu, Japan)를 첨가하였다. 특히, 비정상 입성장이 일어날 수 있는 입자성장 구동력을 높이기 위하여 원료분말로 사용한 α - Si_3N_4 분말은 침강법을 이용하여 미세한 분말을 분류해 냈으며, 입자크기 분석(Analysette 22, Fritsch Industries, Germany)결과, 평균입경 $0.26 \mu\text{m}$ 의 미세한 분말로 확인하였다. 밀링에 의한 입자크기 변화의 영향을 줄이기 위하여 각 조성의 분말은 초음파 분산과 기계적 분산을 이용하여 혼합하였으며, 슬러리는 85°C 에서 rotary vacuum evaporator를 이용하여 건조시켰다. 건조된 분말은 분쇄한 후, 100-mesh 체를 통과시켰다. 혼합된 분말은 100 MPa의 압력으로 일방향 압축하여 직경 15 mm의 원통형 시편을 제조하였다. 소결은 흑연발열체로에서 행하였으며, 1100°C 까지는 진공으로, $1100\sim 1850^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서는 1기압의 질소 분위기를 유지하였다. 소결은 1850°C 에서 1, 5, 10시간 진행하였으며, 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 냉각속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 였다. 소결된 시편은 절단, 연마하고, 플라즈마 에칭기를 이용하여 CF_4+O_2 분위기에서 에칭한 후 미세조직을 관찰하였다. Image Analyzer(Image Pro-Plus, Media Cybernetics, MD, USA)를 이용하여 미세조직 사진으로부터 각 입자의 크기, 면적을 정량적으로 분석하여 Hirotsaki 등¹¹⁾이 제안한 방법에 따라 입자크기에 따른 입자면적 비의 분포를 도식적으로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 소결 초기의 입자성장 거동을 살펴보기



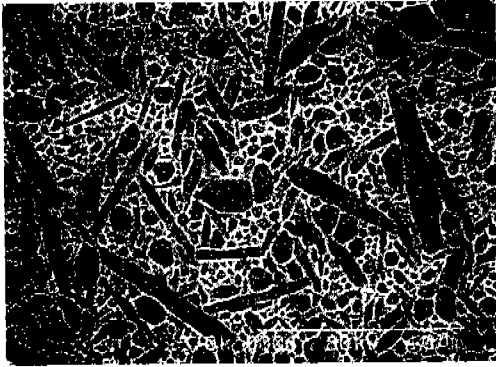
(a)



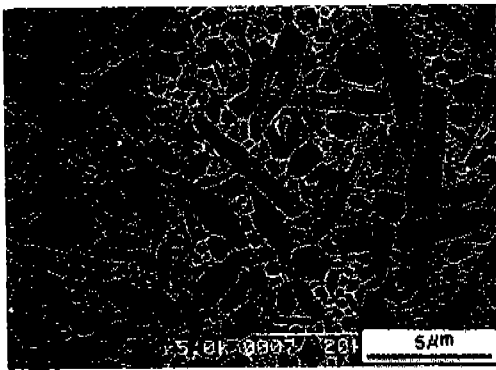
(b)

Fig. 1. Microstructure of the β - Si_3N_4 composition specimens sintered at 1850°C for 1 h: (a) without seed particles, (b) with 5 wt% seed particles.

위하여 β - Si_3N_4 조성의 시편을 1850°C 에서 1시간 소결했을 때의 미세조직 사진이다. Seed가 첨가되지 않은 시편은 비교적 가늘고 긴 입자들로 구성되어 있는 반면, 5 wt% seed가 첨가된 시편에서는 seed가 첨가되지 않은 시편에 비해 크게 성장된 입자들이 더 많아졌음을 알 수 있다. β -입자의 형성 및 성장은 불균일 핵생성 위치로서의 초기 β -입자 존재에 의해 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 질화규소 소결체를 얻기 위하여 미세한 입도의 α 상 입자들을 사용하여 β -질화규소를 제조할 경우 소결체의 미세구조는 원료 분말 중 질화규소 상의 종류 및 그 양에 따라 크게 달라질 수 있다. 상업적으로 흔히 이용되는 α - Si_3N_4 분말은 5%정도의 β -입자를 포함하고 있으며, 그것이 핵으로 작용해 그 위에서 성장하는 β -입자는 액상 중에서 핵생성에 의해 생성되는 β -입자와 초기에 큰 입



(a)



(b)

Fig. 2. Microstructure of the β -Si₃N₄ composition specimens sintered at 1850 °C for 10 h: (a) without seed particles, (b) with 5 wt% seed particles.

자크기 차이를 보이게 되며, 이 입자크기 차이에 의해 야기되는 구동력으로 인해 초기 β -입자로부터 생성된 큰 입자는 비정상 입자성장을 일으켜 긴 주상형의 입자로 자라게 된다. 5 wt% seed가 첨가된 시편의 경우, β -입자 위에서 생성된 입자의 양이 증가하였기 때문에 seed가 첨가되지 않은 시편에 비해 비정상 입자성장이 더욱 활발하게 일어났고 결과적으로 많은 양의 크고 긴 입자가 성장한 것으로 생각된다.

그림 2는 소결 시간이 지속되었을 때 미세조직의 양상이 어떻게 변하는 가를 관찰하기 위하여 1850 °C에서 10시간 소결했을 때의 미세조직 사진이다. Seed가 첨가되지 않은 시편은 작고 균일한 기지상내에 단·장경비가 큰 길게 성장한 입자들이 고루 분포하고 있음을 보여주고 있다. 반면, 5 wt% seed가 첨가된 시편의 경우에는 성장한 큰 입자가 초기의 그

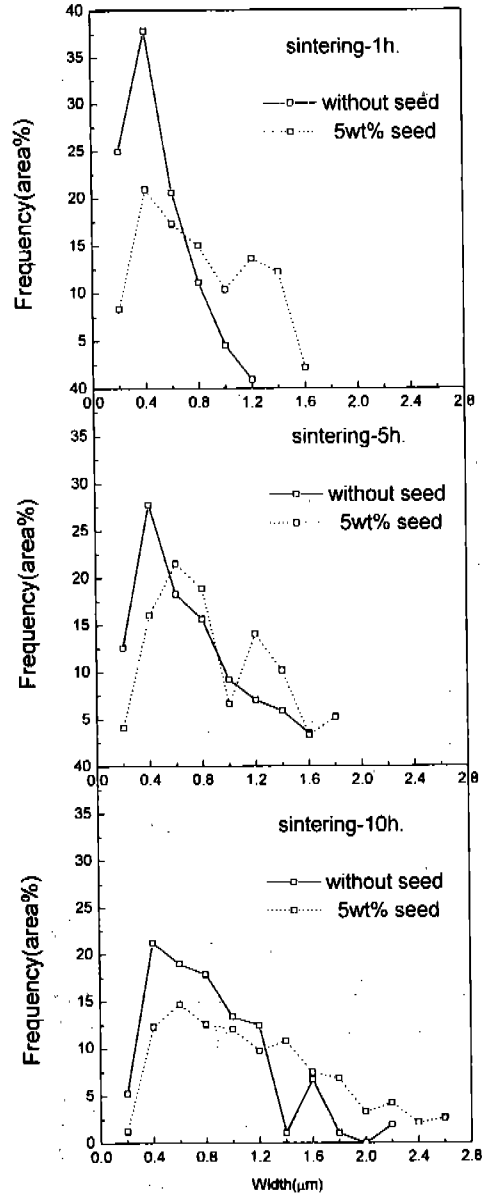


Fig. 3. Areal fraction as a function of grain size for the β -Si₃N₄ composition specimens sintered at 1850 °C for various sintering time.

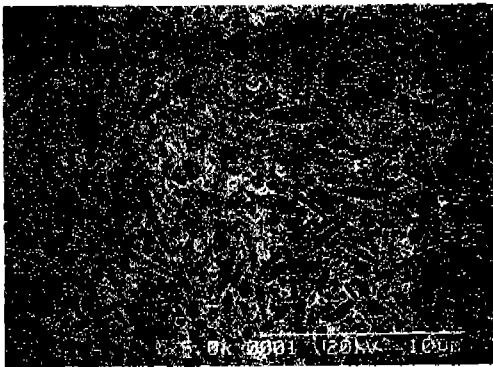
림 1보다 장·단경비가 감소한 입자들이 많아졌음을 볼 수 있다. 이는 원료분말 중의 β -입자의 양이 증가하게 되면 비정상 입자성장을 하는 β -입자의 수가 상대적으로 증가하게 되고, 소결중 입자들이 성장하다가 서로의 입성장을 방해하게 되어 소결시간이 길어지면 결과적으로 장·단경비가 줄어든 미세조직으로

발달하게 되는 것으로 생각된다. Seed가 첨가되지 않은 시편은 핵으로 작용할 수 있는 입자의 수가 적기 때문에 서로의 성장을 방해하지 않고 소수의 β -입자가 선택적으로 크게 자랄 수 있다. 미세조직의 변화 양상을 보다 정량적으로 분석하기 위하여 1, 5, 10시간 소결한 시편들의 입자의 단경에 대한 면적비의 변화를 그림 3에 나타내었다. Seed가 첨가되지 않은 시편에서는 소결시간이 증가함에 따라 소수의 β -입자가 서로의 성장을 방해하지 않고 선택적으로 성장할 수 있었기 때문에, 소결시간이 지속되면서 큰 입자가 차지하는 면적 비율이 증가하여 이중분포의 양상을 나타내고 있다. 반면, seed가 첨가된 시편에서는 소결 초기에 나타나는 이중분포의 양상이, 소결시간이 증가함에 따라 입자간의 성장이 방해받기 때문에, 큰 입자가 차지하는 면적 비율의 감소로 점차 감소함을

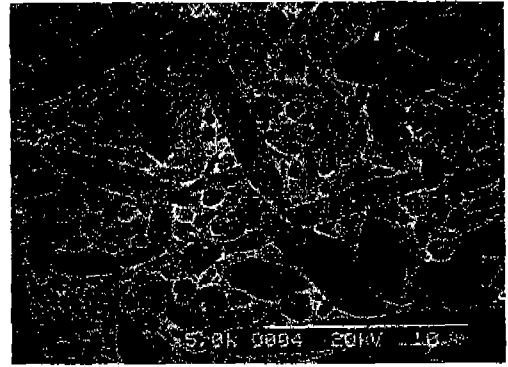
알 수 있다.

그림 4는 β - Si_3N_4 조성보다 용해도의 양이 많은 SiAlON조성의 시편을 1850 °C에서 1시간 소결했을 때의 미세조직 사진이다. 미세조직 사진에서 기지상처럼 보이는 밝은 부분은 α -SiAlON 상이고 X-선 회절 분석결과 1시간 소결 후 15%정도의 α -상이 잔존하고 있었으며, 10시간 소결 후에도 α -상은 변하지 않았다. 1시간 소결 조건에서는 β - Si_3N_4 조성의 시편들(Fig. 1)과 미세구조에서 별 다른 차이 없이 seed가 첨가되지 않은 시편에서는 가늘고 긴 입자를, seed가 첨가된 시편에서는 크게 성장된 입자들을 많이 관찰할 수 있다.

SiAlON조성의 시편에서도 소결시간이 지속되었을 때의 미세구조 변화 양상을 관찰하였다. 그림 5는 10시간 소결했을 때의 미세조직 사진으로서, 앞의 β -



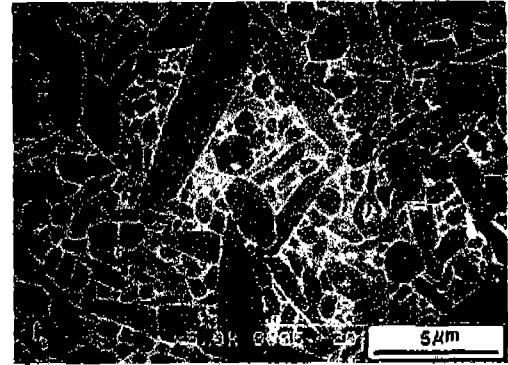
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 4. Microstructure of the SiAlON composition specimens sintered at 1850 °C for 1 h: (a) without seed particles, (b) with 5wt% seed particles.

Fig. 5. Microstructure of the SiAlON composition specimens sintered at 1850 °C for 10 h: (a) without seed particles, (b) with 5 wt% seed particles.

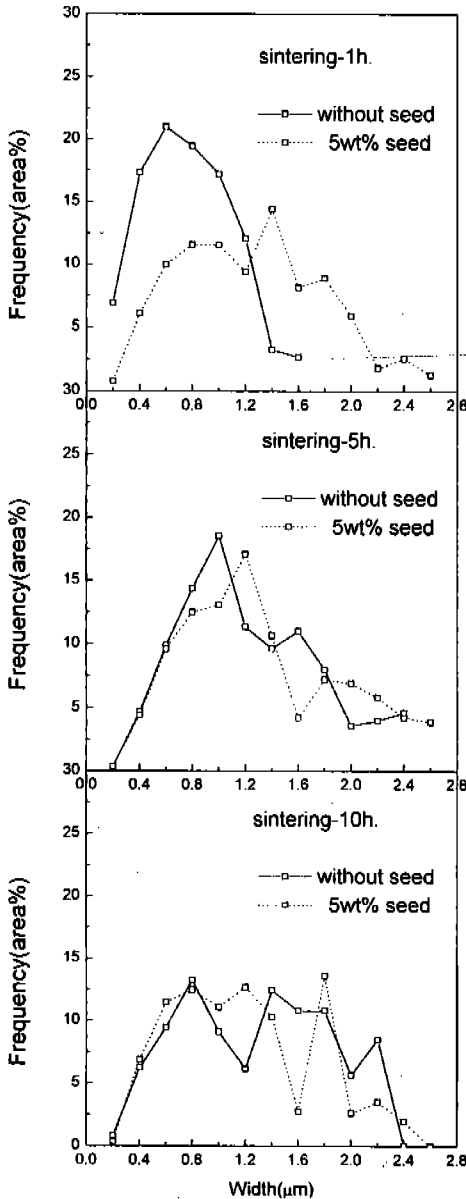


Fig. 6. Areal fraction as a function of grain size for the SiAlON composition specimens sintered at 1850 °C for various sintering time.

Si₃N₄ 조성의 시편들(Fig. 2)에 비해 평균 입경이 커졌음을 알 수 있으며, 그림 2의 β-Si₃N₄ 조성 시편의 경우와는 달리 5 wt% seed를 첨가한 시편에서는 많은 양의 길게 성장한 입자들을 관찰할 수 있다. Lee 등¹⁵⁾은 Y-SiAlON 계에서의 입자성장은 계면반응이 지배하여, Si₆₋₂A₂O₂N₈₋₂의 z 값이 증가함에 따라 Al-O 결

합의 증가로 SiAlON의 원자결합력이 감소하게 되고 입자성장 속도는 증가한다고 보고하였다. SiAlON 조성의 시편은 β-Si₃N₄ 조성의 시편보다 용해, 치환되는 양이 많은 조성으로 이로 인해 입성장이 촉진된 것으로 생각된다. 그림 6은 여러 소결 시간에서 보여지는 각각의 미세조직 사진을 바탕으로한 입자크기에 대한 면적비를 정량적으로 분석한 그림이다. 입자크기가 β-Si₃N₄ 조성(Fig. 3)에서보다 큰 영역까지 분포하고 있으며 5 wt% seed가 첨가된 시편에서도 seed가 첨가되지 않은 시편에서와 마찬가지로 10시간 소결 후에도 단일분포가 아닌 이중분포를 나타내고 있다. 이러한 미세구조상의 차이는 시편조성에 따른 용해도의 차이로, 초기 β-입자의 녹는 양의 차이에 의해 seed로 작용할 수 있는 입자의 갯수가 서로 달라지기 때문인 것으로 생각된다.¹⁶⁾ Seed로 첨가된 β-입자는 전부가 seed로 작용하기 보다는 β-입자 중 임계크기 이하의 β-입자는 소결과정 중 용해되고 일부만이 seed로 작용하게 될 것이다. 본 실험에서 5 wt% β-Si₃N₄ 입자를 seed로 첨가한 SiAlON조성의 경우, SiAlON상을 형성하면서 많은 양의 β-입자들이 소결 중 용해되고 나머지 적은 양만이 seed로 작용하여 성장하는 과정에서 이중분포가 유지되는 것으로 생각된다. 반면, β-Si₃N₄ 조성의 시편들에서는 적은 양이 용해되어 상대적으로 많은 β-입자들이 비정상 입성장을 일으킴으로서 소결이 지속되는 과정에서 입자들끼리 서로의 성장을 방해하였고 결과적으로 미세구조는 단일분포의 양상을 보이는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Si₃N₄계 재료의 상압소결 조건에서 형성되는 입자크기의 이중분포 양상을 살펴보기 위하여, 침강법으로 골라낸 미세한 α-Si₃N₄분말을 이용하여 조성과 seed 첨가량을 달리하여 실험하였고, 그 결과, 비교적 낮은 온도인 1850 °C 소결에서도 이중분포를 관찰할 수 있었으며, 질화규소 소결체의 입자 크기와 형상이 초기 원료분말 내에 존재하는 β-입자의 양과 소결조건에 의해 크게 영향을 받을 수 있었다. 원료분말 내에 존재하는 β-입자의 양이 적은 경우, 소수의 입자들이 서로간의 성장을 방해하지 않으면서 길게 성장할 수 있는 반면, β-입자의 양이 많은 경우, 입자

서로간의 성장이 방해받기 때문에 소결시간이 지속됨에 따라 단일분포의 미세구조로 발달하였다. 또한, 같은 양의 seed를 첨가하더라도 핵으로 작용하는 seed의 양은 시편의 조성에 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 용해량이 많은 SiAlON 조성의 경우, 다량의 seed가 첨가되었다 하더라도 소결과정 중 많은 양이 용해되고 적은 양만이 seed로 작용하게 됨에 따라 소결시간이 지속된 후에도 이중분포가 유지되었다.

참고문헌

1. G. Himsolt, H. Knoch, H. Huebner, and F. W. Kleinlein, "Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride with Different Grain Structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979) 29.
2. F. F. Lange, "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979) 428.
3. G. Wötting and G. Ziegler, Microstructural Development of Sintered, Hot-Pressed and Hot-Isostatic-Pressed Silicon Nitride, Edited by S. Sōmiya, E. Kanai, and K. Ando, Proceedings of the 1st International Symposium on Ceramic Components for Engine, KTK Scientific Publishers, Tokyo, Japan, (1984) 412.
4. N. Hirotsaki, 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** (1994) 1093.
5. K. Hirao, T. Nagaoka, M. E. Brito, and S. Kanzaki, "Microstructure Control of Silicon Nitride by Seeding with Rodlike β -Silicon Nitride Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 1857.
6. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructure Development during Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 103.
7. N. Hirotsaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus, and Fracture Toughness," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1892.
8. N. Hirotsaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, in *Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances*, Edited by I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T-S. Yen (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287, Pittsburgh, PA, (1993) 405.
9. S-M. Han, S-M. Lee, and S-J.L. Kang, in *Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials*, Tokyo, (1993).
10. D-D. Lee, S-J.L. Kang, G. Petzow, and D. N. Yoon, "Effect of α to $\beta(\beta')$ Phase Transition on the Sintering of Silicon Nitride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 767.
11. N. Hirotsaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Quantitative Analysis of Microstructure of Self-Reinforced Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** (1993) 1293.
12. M. Mitomo, "Toughening of Silicon Nitride Ceramics", Proceedings of the 1st International Symposium on the Science of Engineering Ceramics, Edited by S. Kimura and K. Niihara, Ceramic Society of Japan, Tokyo, Japan, (1991) 101.
13. G. Petzow and M. J. Hoffmann, "Grain Growth Studies in Si_3N_4 -Ceramics", *Materials Science Forum*, Vols. 113-115. Trans Tech Publishers, Aedermannsdorf, Switzerland, (1993) 91.
14. G. Wötting, H. Feure, and E. Gugel, "The Influence of Powders and Processing Methods on Microstructure and Properties of Dense Silicon Nitride", *Silicon Nitride Ceramics*. Edited by I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T. S. Yen. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1993) 133.
15. D-D. Lee, S-J. L. Kang, and D. N. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) 803.
16. M. J. Hoffmann and G. Petzow, "Microstructural Design of Si_3N_4 Based Ceramics", *Silicon Nitride Ceramics-Scientific and Technological Advances*. Edited by I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T-S. Yen MRS, Pittsburgh, (1993) 3.