

α' -Sialon 세라믹스에서의 주상형 입자성장

신익현 · 김득중 · 박권희* · 이건우*

성균관대학교 재료공학과

*대한중석초경주식회사

Growth of Elongated Grains in α' -Sialon Ceramics

I. H. Shin, Deug J. Kim, K. H. Park* and K. W. Lee*

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University,

Suwon 440-746, Korea

*TaeguTec, Post Box 196 Taegu, Korea

(Received August 24, 1999)

Abstract The effects of the β - Si_3N_4 starting particle size and α/β phase transformation during sintering process on the microstructure evolution of Yttrium α -Sialon ceramics were investigated. As-received β - Si_3N_4 powder (mean particle size: 0.54 μm) and classified β - Si_3N_4 powder (mean particle size: 0.26 μm) were used as starting powders. With decreasing the starting particle size, the growth of elongated grains was enhanced, which resulted in the whisker-like microstructure with elongated grains. These results were discussed in relation to the two-dimensional nucleation and growth theory. In the specimen heat treated at 1600°C for 10h before sintering at 1950°C for 1h under 40 atm (2-step sintering), the grain size was smaller than that of the 1-step sintering at 1950°C for 1h. However, bimodal microstructure evolution were not remarkable in both sample, which is ascribed to the α -phase contents existing in β - Si_3N_4 starting powder.

1. 서 론

세라믹 재료는 화학적으로 안정하고, 비중이 낮으며, 경도 및 내열성이 우수하여, 구조재료로서의 응용이 꾸준히 연구되고 있다. 그 중에서도 특히 질화규소계 세라믹스는 타 세라믹재료에 비해 높은 강도와 인성을 갖고 있어 많은 연구 대상이 되어 왔으며, 기존의 내열금속 재료에 비해 가볍기 때문에 디젤엔진, 터보차저로터, 가스터빈 등의 고온용 부품으로의 응용 확대가 기대 되고 있다.¹⁻³⁾

질화규소 재료는 α -상과 β -상의 두가지 동질상이 존재한다.⁴⁾ 이중 β -상은 고온 안정상으로서 제조 과정에서 α -상으로부터의 상변태 과정에서 주상형 입자의 교착조직을 형성하며 이로 인해 높은 파괴인성을 가지는 것으로 알려지고 있다.⁵⁻⁶⁾ 한편 α -상은 β -상에 비해 높은 경도와 내산화성 등의 화학적 안정

성이 뛰어난에도 불구하고 지금까지는 제조과정에서 주상형 입자에 의한 교착조직이 형성되지 않아 응용 연구에 있어 많은 제한을 받아 왔다.

최근 연구보고에 의하면 잘 조정된 Bimodal 입도 분포의 미세구조를 가진 질화규소 시편에서 파괴인성이 10 MPam^{1/2}까지 증가한다는 발표⁷⁻⁸⁾가 있는 후, 질화규소 재료의 미세조직 특히 주상형 입자 형성에 관한 많은 연구가 집중되었으며, 이를 α -상 질화규소에도 적용하여 β -상 원료를 이용한 상변태과정의 조절을 통하여 α -상에서도 주상형의 교착조직이 가능할 것으로 예측되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 이중구조의 미세조직을 갖는 α -상 질화규소 재료를 얻기 위하여, β -상의 원료분말을 사용하여 상변태과정과 비정상 입자성장 사이의 연관성을 밝히고자 하였고, 또한 원료분말의 초기입도분포와 상전이과정 조절이 미세조직 형성에 미치는 영

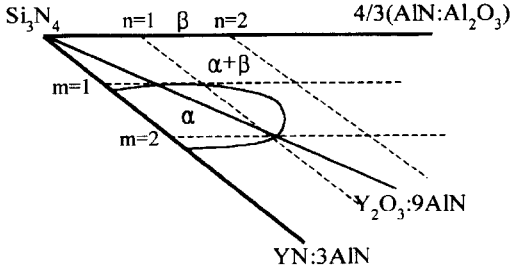


Fig. 1. Si_3N_4 - $4/3(\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{YN}:\text{3AlN}$ system.

향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 α -상의 함유량이 다른 두 종류의 β - Si_3N_4 분말로서 α -상을 20% 함유하는 일본 Shin-Etsu사 분말과 5%를 함유하고 있는 Denka사의 분말을 각각 사용하였으며, 소결첨가제로서 AlN (grade C, H. C. Stack, Germany)과 Y_2O_3 (grade A, Shin-Etsu, Japan)분말을 사용하였다. 실험조성은 일반식 $\text{Y}_m\text{m}_3\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 을 가지는 Yttrium α -Sialon을 형성하기 위하여 Fig. 1의 Si_3N_4 - $4/3(\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\text{YN}:\text{3AlN}$ 의 의사삼성분계¹⁰⁾에서 α -상만이 존재하는 영역중에서 $m=1.1(n=0.55)$ 의 조성을 선택하였다. Shin-Etsu사의 β - Si_3N_4 분말을 원료로 사용한 실험에서는 비정상 입자성장이 일어날 수 있는 소결구동력을 높이기 위하여 침강법에 의해 원료분말을 미세하게 분류하였다. 입자크기의 분석은 레이저 회절법(Analysette 22, Fritsch Industries)으로 분석하였다. 상업적으로 사용되는 β - Si_3N_4 원료분말의 평균 입경은 $0.54\ \mu\text{m}$ 이었고 침강법에 의해 미세하게 분류한 분말의 경우에는 $0.26\ \mu\text{m}$ 였다. 분말의 혼합은 밀링에 의한 입자크기 변화의 영향을 줄이기 위하여 알코올을 매개체로 하여 초음파 분산과 기계적 분산을 통하여 소결첨가제를 혼합하였다. 혼합 슬러리는 rotary vacuum evaporator를 사용하여 80°C 에서 알코올을 증발시켰으며, 건조된 분말은 분쇄한 후, 100 mesh 체를 통과시켰다. 혼합된 분말은 170 MPa의 압력으로 일방향 압축하여 직경 15 mm의 원통형 시편으로 성형하였다. 소결은 흑연발열체로와 가스압소결로(Gas Pressure Sintering)에서 행하였으며, 1100°C 까지는 진공으로, $1100^\circ\text{C}\sim 1850^\circ\text{C}$ 의 온도구

간에서는 질소분위기하에서 소결하였고, 1850°C 이상의 온도조건에서는 가스가압소결로를 사용하여 40기압으로 소결하였다. 이때 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 냉각속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 였다. 소결된 시편은 절단 및 연마를 하였고 상확인을 위해 XRD 분석을 하였다. 각 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 NaOH 분말을 사용하여 화학적 부식을 시켰고, 주사전자현미경(S-2150 HITACHI)으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료분말의 입자크기에 의한 영향

원료 입자크기가 미세조직 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 평균입경 $0.54\ \mu\text{m}$ 의 원료분말과 침강법에 의해 미세하게 분류한 평균입경 $0.26\ \mu\text{m}$ 를 가지는 원료분말을 사용하여 시편을 제작한 후 1850°C 에서 5시간 소결하였다. 소결한 시편들은 이론밀도의 97% 이상의 값을 나타내었으며, 소결중에 무게감소는 미세한 원료분말을 사용하였을 때 3.6% 정도로 상업적인 분말로 소결된 시편의 0.2%에 비해 크게 나타났다. 이러한 증량손실은 미세한 분말로 이루어진 시편이 고온에서 질화규소의 열분해가 보다 활발하였기 때문인 것으로 보여진다. Fig. 2는 소결된 시편의 XRD 분석결과로서, 출발원료의 입자크기가 서로 다른 시편들이 모두 α' 상으로 상전이가 완료되었음을 보여 주고 있다. 이를 통해 미세한 원료

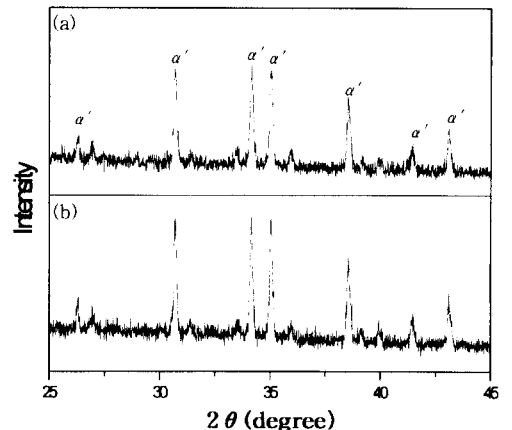


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of specimens sintered at 1850°C for 5 h: (a) prepared from commercial powder, (b) prepared from classified powder.

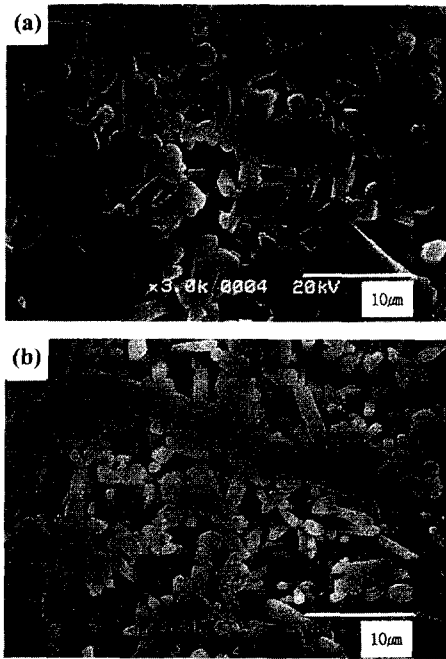


Fig. 3. Microstructure of the specimens sintered at 1850°C for 5 h: (a) prepared from commercial powder, (b) prepared from classified powder.

분말을 사용하여 소결한 시편에서의 많은 중량손실은 조성에 크게 영향을 주지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 3에서 상업적으로 사용되는 원료분말을 사용하여 소결한 시편의 미세조직을 보면 전반적으로 등축형의 입자로 구성된 미세구조를 보여주고 있는 반면, 미세한 원료분말을 출발원료로 하여 소결한 시편에서는 기지상내에 등축형의 입자들 사이에 크고 길게 성장한 입자들이 분포하고 있는 것이 관찰되었다. 이는 각진 입자의 이차원 핵생성에 의한 입자성장(2-dimensional nucleation and grain growth) 이론¹¹⁾에 의해 설명되어 질 수 있다.

방향성이 없는 일반적인 입자의 성장은 성장속도가 소결구동력에 따라 선형적으로 증가하지만 방향성을 가지는 각진 입자의 성장은 입자크기 차이로부터 발생하는 소결구동력이 이차원 핵생성에 의한 입자성장을 위한 임계구동력을 만족시켜야만 성장이 일어난다. 박 등의 연구보고¹¹⁾에 의하면 액상소결에서 각진 입자의 입자조대화가 발생하기 위해서는 성장하는 입자의 크기가 임계구동력을 만족시키기 위한 어떤 임계값 이상의 크기를 가져야만 한다. 입자성장

구동력은 다음 식에 의하여 표시된다.

$$\Delta G = -2\sigma V_m \left[\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right] \quad (1)$$

여기서 σ 는 고상-액상의 계면 에너지이고, V_m 은 고상의 몰부피이다. 그리고 r 은 실제 입자의 반경을 나타내며, \bar{r} 은 성장하지도 녹아 나지도 않는 입자의 임계반경을 가리킨다. 입자성장구동력은 \bar{r} 과 r 의 역수의 차이에 의해 결정되며 이 때 입자가 성장하기 위해서는 $\bar{r} < r$ 이므로 성장구동력 ΔG 는 \bar{r} 에 의해 크게 좌우된다.

실제적인 계에서 \bar{r} 는 평균입자크기로 생각될 수 있으므로 식 (1)에서 평균입자크기가 감소할수록 입자성장 구동력은 증가하므로 각진 입자의 조대화는 평균입자크기가 작은 계에서 더욱 활발하게 일어날 수 있다. 미세한 원료분말을 사용한 시편에서 크고 길게 성장한 입자들이 나타난 것은 이와 같이 평균입자크기가 작아짐에 따라 이차원 핵생성에 의한 입자성장에 필요한 성장구동력을 만족시키는 입자들이 존재할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

α - Si_3N_4 분말의 입자크기에 따른 β -상 질화규소 세라믹스의 미세조직 변화에 관한 이 등의 연구결과¹²⁾에서도 살펴보면, 출발원료로 사용한 분말의 입자크기가 작을수록 이차원 핵생성에 의한 입자성장에 의한 크고 길게 성장한 입자들이 더욱 활발하게 나타나는 것이 관찰되었는데, 이는 β - Si_3N_4 를 출발원료로 한

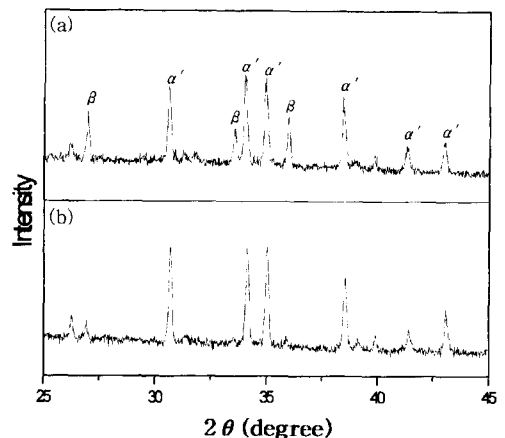


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of specimens sintered at (a) 1600°C for 10 h, (b) 1950°C for 1 h under 40atm after sintering at 1600°C for 10 h.

본 실험결과와도 잘 부합되는 것이라고 할 수 있다.

3.2. 상전이과정의 조절에 의한 영향

상업적으로 사용되는 질화규소 분말을 이용하여 소결 중 상전이과정의 조절이 Yttrium α-Sialon의 미세조직 형성에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 4(a)는 1600°C에서 10시간 동안 1차 열처리 한 시편의, (b)는 1차 열처리 후 1950°C에서 40기압으로 1시간 동안 2차 소결한 시편의 X선 회절분석 결과이다. 1차 열처리 후 시편내에 α과 β상이 공존하는 것으로 보아 비교적 상전이속도가 느리다는 것을 짐작할 수 있었다. 하지만 2차 소결에서는 시편내에 α'-Sialon 상만이 존재하였고, 이 결과로부터 모두 상전이 했음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 β상 질화규소를 출발원료로 하여 1단계(상단사진)와 2단계(하단사진)로 소결한 시편의 미세조직 사진이다. 2단계 소결에 의해서 상전이과정을 조절한 시편은 열처리과정을 거치지 않고 소결된 시편의 미세조직에 비해 전체적으로 작은 입자들로 이루어져 있음이 관찰되어 졌는데, 이는 상전이과정 조

절에 의해 입자의 평균반경이 낮아 졌다는 것을 의미한다. 그리고 1600°C에서 10시간 동안 1차 열처리 과정을 거친 후 1950°C에서 40기압으로 1시간 동안 소결한 시편은 상전이과정을 통한 계의 입자크기 효과에 의해 일부의 입자가 이차원 핵생성에 의한 입자 성장에 의한 크고 긴 주상형 입자들이 비정상적으로 성장할 것이 예측되었지만, 열처리과정을 거치지 않은 시편의 미세조직과 뚜렷한 차이를 나타내지 못하고 있음을 알 수 있다. 그 원인은 출발원료로 사용된 β상 원료분말내의 20%정도로 다량 존재하는 α-상 함유량에 기인하는 것으로 생각된다. 원료분말 중 α-상 입자의 수가 많으면 상전이과정 중에 많은 α-상 입자들이 불균일핵생성 자리로 작용하게 되어 균일핵생성으로부터 성장한 입자보다 입자크기가 크게 되며, 이는 이차원 핵생성에 의한 입자 성장을 일으킬 수 있는 성장구동력을 만족시키는 α-상 입자수의 증가를 의미한다. 결국, 선택적으로 이차원 핵생성에 의한 입자 성장에 의해 비정상 입성장 할 수 있는 다량의 α-상 입자들은 소결과정이 지속됨에 따라 성장하면서 서로의 입성장을 방해하였기 때문에 열처리과정에 의한 상전이과정 조절의 효과가 미세조직을 제어하는데 있어 현저하게 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

3.3. β-상 원료분말 내의 α-상 함유량의 영향

β상 원료분말내의 α-상의 함유량이 상변태과정에 미치는 영향과 이에 따른 미세조직의 변화를 고찰하고자 β상 질화규소 원료분말내의 α-상 함유량이 서로 다른 두 원료분말을 사용하여 1950°C에서 40기압으로 1시간 동안 소결하였고, 그 때의 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 6에서 (a)는 원료분말내에 20%정도의 α-상을 함유하고 있는 Shin-Etsu사의 β상 질화규소를 사용하여 소결한 미세조직을 나타낸 것이고, (b)는 5%정도의 α-상을 함유하는 Denka사의 β상 원료분말을 사용하여 소결한 미세조직 사진이다. Fig. 6(a)의 초기원료분말에 비교적 다량의 α-상을 함유하고 있는 시편은 앞서 보여진 결과와 같이 전반적으로 등방형의 입자로 구성된 미세조직이 관찰되었지만, 상대적으로 초기원료에 α-상 함유량이 적은 (b)의 경우에는 크고 길게 성장한 입자들이 관찰되어 졌다. 이와 같이 β상 원료분말내에 소량의 α-상을 함유하고 있

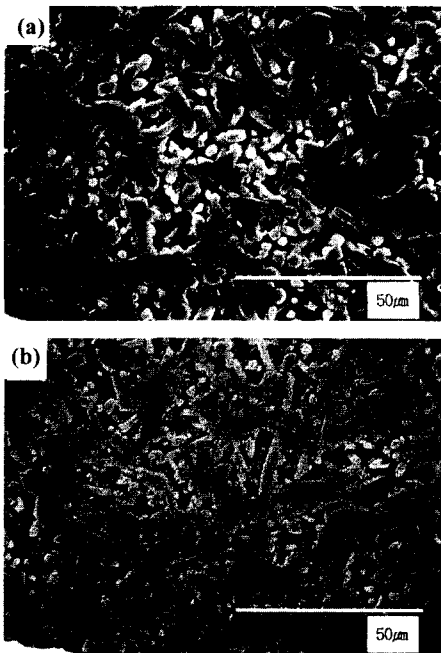


Fig. 5. Microstructure of the specimens sintered at (a) 1950°C-1 h-40 atm(1-step), (b) 1600°C-10h → 1950°C-1 h-40 atm(2-step).

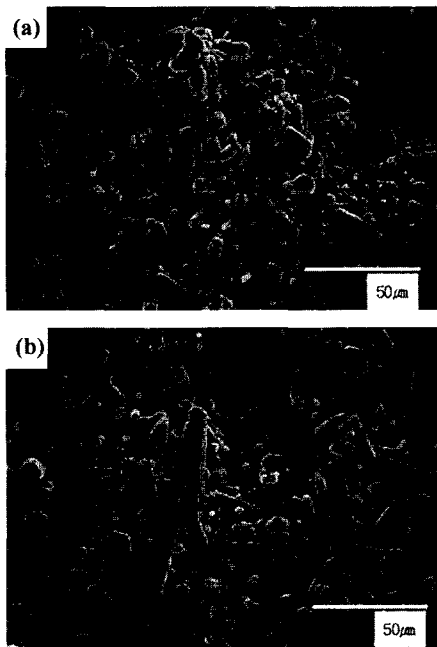


Fig. 6. Microstructure of the specimens sintered at 1950°C for 1 h under 40 atm using (a) Shin-Etsu β - Si_3N_4 and (b) Denka β - Si_3N_4 powder.

는 경우에는 상변태과정 중에 불균일핵생성 자리로 작용할 수 있는 α -상의 수가 적어지게 되고, 따라서 이들이 성장과정 중 서로의 입성장을 방해하지 않았기 때문에, Shin-Etsu사 분말을 사용한 시편과는 달리 크고 길게 성장한 입자들이 관찰된 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 상업적으로 공급되는 $0.54 \mu\text{m}$ 의 평균입자크기를 가지는 β - Si_3N_4 분말을 분급처리하여 출발원료의 입자크기를 $0.26 \mu\text{m}$ 로 미세하게 하여 1850°C 에서 소결한 경우, 크고 길게 성장한 입자들이 관찰되었던 반면, 평균입자크기가 $0.54 \mu\text{m}$ 인 상업적인 원료분말을 사용하여 소결한 경우에는 전반적으로 등방형의 입자들이 관찰되어 졌다. 이는 각진 입자의 이차원 핵생성에 의한 입자성장 이론에 의해 설명할 수 있었다.

2. β - Si_3N_4 원료분말을 사용하여 소결 중에 상전이 과정을 조절한 시편의 경우, 평균입자크기는 감소하였으나 뚜렷하게 크고 길게 성장한 주상형 입자들이

관찰되지 않았는데, 이는 β -상 원료분말내에 다량의 α -상 함유량에 기인하는 것으로, 소결 중에 많은 α -상 입자가 핵생성자리로 작용하여 서로간에 입성장을 방해하였기 때문에 소결과정이 지속됨에 따라 전체적으로 단일분포의 양상을 나타낸 것으로 보여진다.

3. 출발원료로 사용한 β -상 질화규소 원료분말내에 α -상을 20%정도 함유하고 있는 시편의 미세조직은 등방형의 입자로 구성된 미세조직이 관찰된 반면에 5%정도의 α -상을 함유하고 있는 β -상 원료분말을 가지고 소결한 시편의 미세조직에서는 크고 길게 성장한 입자들이 관찰되어 졌다. 이는 β -상 질화규소 원료분말내의 α -상 함유량이 α' -Sialon 세라믹스의 미세조직을 제어하는데 있어 중요한 요소로서 작용한다는 것을 말해준다.

참 고 문 헌

1. R. N. Katz: Progress in Nitrogen Ceramics. Edited by F. L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, Hague, Netherlands, (1983) 3.
2. K. H. Jack: Non-oxide Technical and Engineering Ceramics. Edited by S. Hampshire. Elsevier Applied Science Publishers, New York, (1986).
3. M. J. Hoffmann and G. Petzow: Silicon Nitride Ceramics. Edited by I-W. Chen, P. F. Becher, M. Mitomo, G. Petzow, and T. S. Yen. Materials Research Society, Pittsburgh, PA. (1933) 3.
4. S. Hampshire, H. K. Park, D. P. Thompson and K. H. Jack: Nature, **274** (1978) 880.
5. T. Ekström: Material Science and Engineering, **A109** (1989) 341.
6. T. Ekström and N. Ingelström: Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics. Edited by S. Hampshire, Elsevier, U. K. (1986) 231.
7. C. W. Li and J. Yamanis: Ceram. Eng. Sci. Proc., **10** (1989) 632.
8. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto, and A. Kitamura: J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (1991) 320.
9. I-Wei Chen & Anatoly Rosenflanz: Nature **389** (1997) 701.
10. A. Bartek, T. Ekström, H. Herbertsson, and T. Johnansson: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 432.
11. Y. J. Park, N. M. Hwang and D. Y. Yoon: Inter. Sympo. on Powder Metallurgy, June **23** (1995).
12. C. J. Lee and Deug J. Kim: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 753.