

수은침투법을 이용한 AIN 미세구조연구

이해원 · 윤복규 · 홍국선[†]
한국과학기술연구원 세라믹스 공정연구실
(1992. 5. 30 접수)

AIN Microstructure Evaluation through Hg-porosimetry

Hae-Weon Lee, Bok-Gyu Yoon, and Kug-Sun Hong[†]

Ceramics Processing Lab., KIST, #39-1, Hawolgog-Dong, Seongbuk-Ku, Seoul, Korea

(Received May 30, 1992)

요 약. 수은침투법을 이용하여 AIN의 이장성형체와 건조가압성형체의 기공구조 해석을 시도하였다. 좁은 기공크기 분포와 높은 충전밀도를 가진 이장성형체에서 소결도가 높고 2차상의 분포가 균일하였다. 수은침투법에 의한 기공크기 분포 해석은 잉크병 현상이 없을 때만 유효하지만 정량미시 분석과의 비교결과 기공률의 측정은 개기공 상태이면 유효함을 보였다.

ABSTRACT. An attempt was made to analyze green microstructure of AIN samples prepared by slip casting and dry pressing through Hg-porosimetry. Slip cast samples with narrow pore size distribution and high packing density showed higher sinterability and homogeneous distribution of second phase(s). Hg-porosimetry is an effective way to determine pore structure if "ink bottle" phenomenon does not occur. A comparison study with porosity measurement by quantitative microscopy showed that the effectiveness of Hg-porosimetry measurement could be extended to higher sintered density as long as pores remained open.

Key Words : AIN sample, Hg-porosimetry

1. 서 론

분말을 이용해야 하는 세라믹의 제조공정은 출발원료분말의 물리 및 화학적 특성으로부터 마지막 소결공정에 이르기까지의 모든 공정변수를 최적화시켰을 때 원하는 소결체 미세구조와 물성을 얻을 수 있다. 최근, 세라믹의 소결성과 물성은 출발원료의 분말특성과 소결공정 뿐만 아니라 성형체의 미세구조에 의해 상당한 영향을 받는다는 것이 다양한 세라믹 재료에서 입증되었다.¹⁻⁴

성형체의 미세구조(기공률, 기공크기분포 등)는 출

발원료분말의 입자크기분포(particle size distribution), 입자형상(particle shape), 응집체의 종류(type of agglomerates), 응집도(degree of agglomeration) 등에 의해 좌우된다. 위에서 열거한 출발원료분말의 특성 외에 성형단계에서의 분말입자간의 상호작용을 조절함이 성형체 미세구조에 미치는 영향은 지대하다. 일정한 형상의 분말로 얻을 수 있는 최대 성형밀도는 응집체가 없을 때 percolation theory에 의해 예상되는 충전밀도(packing density)와 거의 일치한다. 따라서, 일정한 형상을 가진 분말의 성형밀도의 최대치를 얻기 위해서는 출발원료분말의 입자크기분포가 이상적이어

야 하고 분말입자들이 1차입자(primary particle)를 유지해야 한다.

상업적으로 얻을 수 있는 원료분말들은 보통 로그정규분포곡선(log normal distribution curve)을 따르며 분말합성법에 따라 다소의 차이는 있지만 상당량의 응집체를 함유하고 있다. 응집체는 1차입자간의 결합력에 따라서 두 가지 형태로 분류할 수 있는데, 강력한 화학결합에 의해 형성된 강응집체(hard agglomerate 또는 aggregate)와 약한 모세관이나 반데르발스의 힘에 의해 형성된 연응집체(soft agglomerate)가 있다. 강응집체는 강력한 기계적 외력에 의해서만 1차입자로 분리가 가능하지만 연응집체는 약간의 외력으로도 쉽게 1차입자로 분리된다. 특히, 이들 응집체들은 이장(slurry)의 특성, 열분무법에 의해 얻어진 가압성형을 위한 인조 응집체(granule)의 특성, 다양한 성형법으로 얻은 성형체와 그 소결체의 미세구조에 심각한 악영향을 미친다. 그러므로, 응집체들의 제거 또는 1차입자로의 분리는 소결체의 물성 극대화와 미세구조 안정화에 매우 중요하다.³

본 연구에서는 고열전 및 내식성의 질화알루미늄의 제조공정에서 이장성형과 가압성형법이 성형체의 미세구조와 그의 소결에 미치는 영향을 살펴 보았으며, 공정제어를 위하여 수은침투법을 사용하여 기공구조 해석을 시도하였다.⁵

2. 실험방법

2.1. 분말의 특성평가

AlN 분말은 일본 Toyoaluminum사의 UF grade를 사용하였으며 Y₂O₃는 프랑스의 Rhone-Poulenc사의 F grade를 사용하였다. 분말의 이론밀도는 헬륨 피크노미터(He pycnometer)로 측정하였으며 비표면적은 BET법(N₂ gas 흡착법)에 의해 측정하였다. 원료분말의 입자크기분포는 원심분리형 입경측정기(photosedimentation 법)를 이용하여 분석했다.

AlN 분말의 화학조성은 양이온 불순물을 ICP(inductively coupled plasma emission spectroscopy)로 O, C, N을 hot gas extraction법을 이용하여 측정하였다.

2.2. 성형체준비 및 평가

가압성형에는 Yamato사(일본)의 열분무기(spray dryer)를 이용하여 얻은 크기가 약 60~120 μ m인 인공 응집체(granule)를 사용하였다. 성형압은 20 Ksi였을 때 인공응집체가 거의 완전히 파쇄됨을 볼 수 있었다. 이장성형은 비수용성 용액을 이용하였으며 석고 위에 원통형 플라스틱 몰드를 놓고 이장을 부어 성형하였다. 상온에서 건조한 후 오븐에 넣고 약 70°C에서 다시 24시간 이상 건조하였다.

성형체의 미세구조 해석을 위해 수은침투법(Hg-porosimetry)으로 기공률과 기공크기분포를 측정하였다. 1175°C에서 2시간 동안 질소분위기에서 1차소성한 후 X-선회절법으로 Y₂O₃의 AlN 표면 산화물과의 반응도를 알아 보았다.

2.3. 소결 및 특성평가

1차소성한 시편을 질소 분위기로 1200~1780°C의 여러 소결온도에서 소성하였으며 1780°C에서 등온소결을 0~2시간 동안 실시하였다. 소결체는 Archimedes 법을 이용하여 겉보기 밀도(bulk density)를 측정하였으며, 수은침투법을 이용하여 기공률과 기공크기 분포를 계산하였다.

각 시편들은 다이아몬드 웨이스트로 1 μ m까지 연마한 후 SEM으로 미세구조를 관찰하였고, linear intercept method를 이용하여 기공크기를 측정하였다.

4점 곡강도는 MIL STD 1942에 의해 측정하였으며 열전도도는 laser flash법에 의해 측정된 열확산도(thermal diffusivity)로부터 계산하여 얻었다.

3. 결과와 고찰

3.1. 분말 고찰

본 연구에 사용된 AlN과 Y₂O₃ 분말의 물리적 특성이 Table 1에 나타나 있다. 흔히 침전법(sedimentation technique)에 의해 측정된 입자크기를 BET법으로 측정된 비표면적으로부터 계산한 입자크기로 나눈 값을 응집인자(agglomeratoin factor)라 부르는데, Table 1에서 보면 AlN과 Y₂O₃의 응집인자는 각각 2.8과 37.4이다. 이것은 Y₂O₃는 응집도가 굉장히 높은 분말임을 알 수 있다. Table 2는 AlN 원료분말의 화학분석 결과를 보여 주는데, 산소 함유량이 약 1.0%로써 상당히 높은 순도를 가짐을 알 수 있다.

Table 1. Physical characteristics of AlN and Y₂O₃ powders

powder	median particle size(μm)	specific surface area(m^2/g)	true density (g/cm^3)
AlN	1.4	3.7	3.30
Y ₂ O ₃	4.6	10.6	4.60

Table 2. Chemical analysis of as-received AlN powder

element	wt%
N	33.7
O	0.96
C	0.035
Fe	0.003
SI	0.008

3.2. 성형체 분석

Figure 1은 이장성형과 전식가압성형에 의해 준비한 시편으로부터 수은침투법을 이용하여 얻은 기공크기 분포도이다. 이장성형체와 가압성형체의 성형밀도는 각각 이론밀도의 75%와 59%였다. 분말의 충전성이 증가함으로써 기공크기가 줄어드는 것은 당연한 것인 바 이장성형체의 평균기공크기는 약 0.1 μm 인데 반해 가압성형체의 평균 기공크기는 약 0.17 μm 나 된다. 더욱 중요한 것은 가압성형체에서는 크기가 큰 기공의 분율이 굉장히 높다는 것이다. Figure 1에서 본 바와 같이 크기가 0.3 μm 이상인 기공도 상당량 존재함을 알 수 있다. 이렇게 큰 기공들은 소결 과정에서 불균일한 소결의 원인이 되며 소결체에 결함으로 잔류하여 물성에 나쁜 영향을 미치는 경우가 많다. 또한 AlN과 같이 공유결합의 분율이 높은 재료는 보통 소결조제를 사용한다. 본 연구에서도 Y₂O₃를 첨가하여 AlN 표면과 격자내에 불순물로 존재하는 알루미늄 산화물 또는 수산화물과 반응시켜 액상소결법을 이용하였다. AlN/Y₂O₃ 계에서 이상적인 것은 Y₂O₃가 AlN 표면에 존재하는 산화물과 수산화물을 될 수 있는 대로 저온에서 포획하여 고온에서 산소원자가 AlN 격자 속으로 확산되지 않게 하는 것이 바람직하다.⁶ AlN 격자내에 불순물인

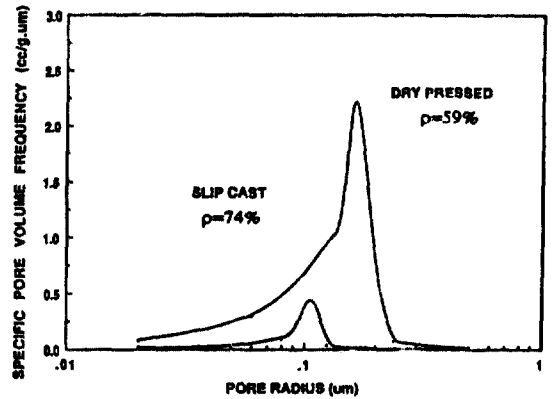


Figure 1. Plots of pore size distributions obtained from the samples prepared by slip casting and dry pressing.

산소가 많으면 부산화 격자진동에 의해 phonon의 산란을 초래하여 열전도도가 저하되기 때문에 AlN 제조 공정 중 가장 중요한 것이 산소 불순물의 제어이다.⁷

Figure 2는 1175°C에서 1차 소성한 후 가압성형과 이장성형에 의해 얻은 AlN/Y₂O₃ 시편의 X-선 회절 분석 결과이다. 이장성형체에서는 Y₂O₃ AlN 표면의 산화물 또는 수산화물과 반응하여 거의 대부분이 반응 생성물인 2Y₂O₃ · AlO₂를 형성하였으나, 가압성형체에서는 상당한 양의 미반응 Y₂O₃가 잔류하고 있다. 이것은 이장성형체의 충전밀도와 최근접 분말입자수가 가압성형체에 비해 높기 때문이라고 짐작할 수 있다. 이것은 Figure 1에서 본 수은침투법에 의한 기공구조해석 결과와 일치하는 것으로 성형체의 미세구조가 고상반응 속도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3. 소결 및 소결체의 미세구조

Figure 3은 가압성형과 이장성형에 의해 얻은 시편의 상대소결밀도를 소결온도의 함수로 표시한 것이다. 충전밀도가 높고 작은 기공을 가진 이장성형체가 소결도가 높은 것을 알 수 있다. Figure 4는 가압성형체와 이장성형체를 같은 소결밀도로 소성한 후 연마면으로부터 얻은 SEM 사진이다. 이장성형에 의한 시편은 1780°C에서 45분간 소결하였으며, 이장성형시편은 10분 동안 소결한 것이다. 두 사진으로부터 특기할 사항은 이장성형시편의 기공들은 크기가 균일하고 전 연마면에 고루 분포되어 있으나 가압성형시편은 크기가 불

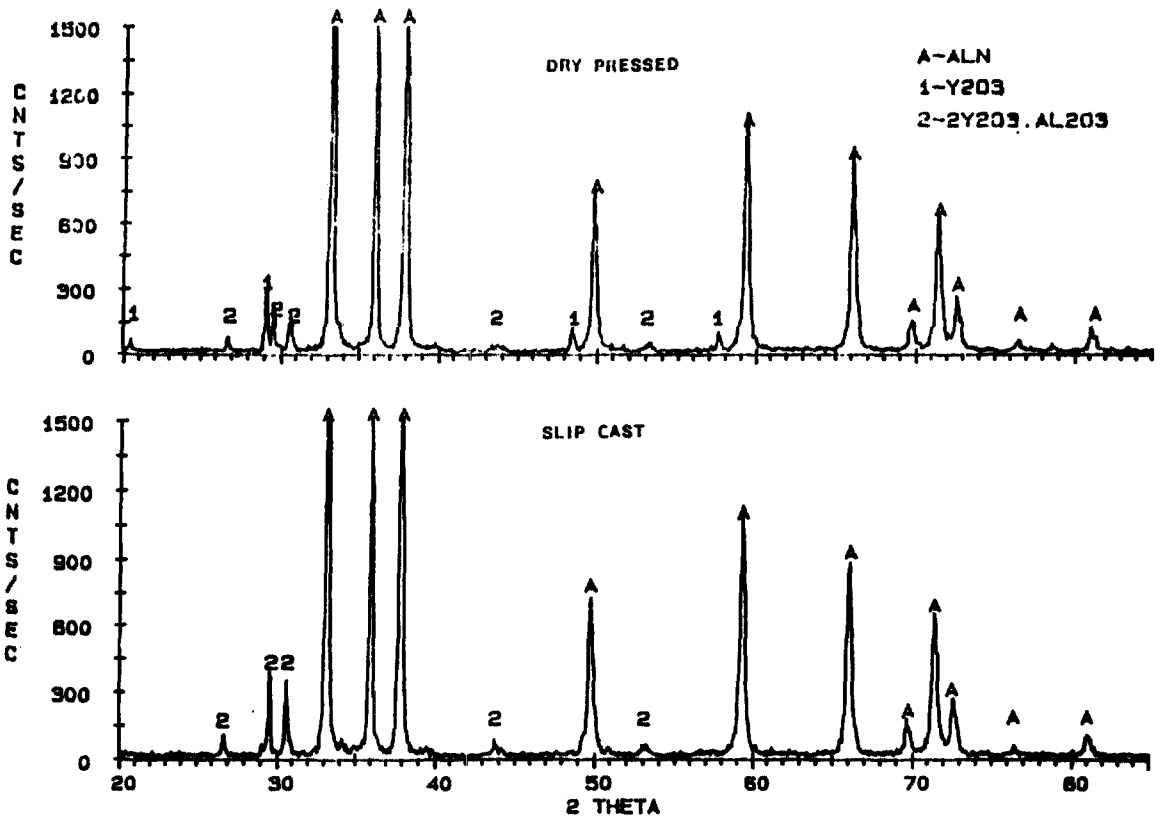


Figure 2. XRD patterns of dry pressed and slip cast samples pre-fired at 1175°C.

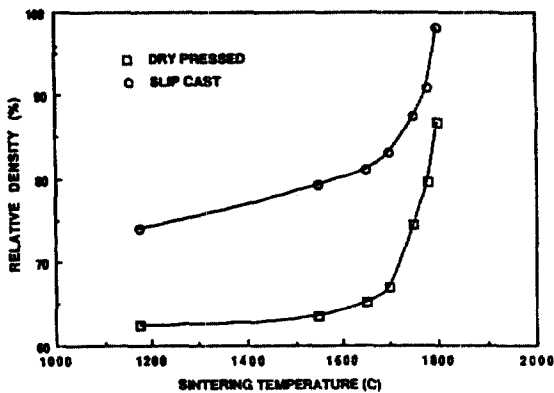


Figure 3. Plots of sintered relative density as a function of sintering temperature.

균일하고 국부적으로 치밀화 정도가 판이하게 다르고 기공 분포가 고르지 못한 것을 볼 수 있다. 이를 정량적으로 나타낸 것이 Figure 5이다. Figure 5는 가압성형과 이장성형법으로 제조된 시편의 소결과정 중 소결밀도에 따른 기공크기를 linear intercept method로 얻은 결과와 수은침투법으로 측정된 결과를 비교한 것이다. 정량미시분석(quantitative microscopy)과 수은침투법(Hg-prosimetry)에 의한 결과는 상대밀도 약 87%일 때 까지 상당히 잘 일치함을 보여 주지만 그 이상에서는 수은침투법에 의한 측정치가 크게 다름을 알 수 있다. 이것은 소위 잉크병(ink bottle)이라 불리는 현상과 밀접한 관계를 가진다. 수은침투 과정에 있어서 젖음각이 140°인 수은이 외압에 의해 기공으로 침투할 때, 크기가 큰 고립되기 직전의 기공을 채우는 과정에서 그 주위의 작은 크기의 기공채널을 먼저 채워야 하므로 외압이 크기가 작은 기공채널에 상응할 때 수은이 작은 기공채

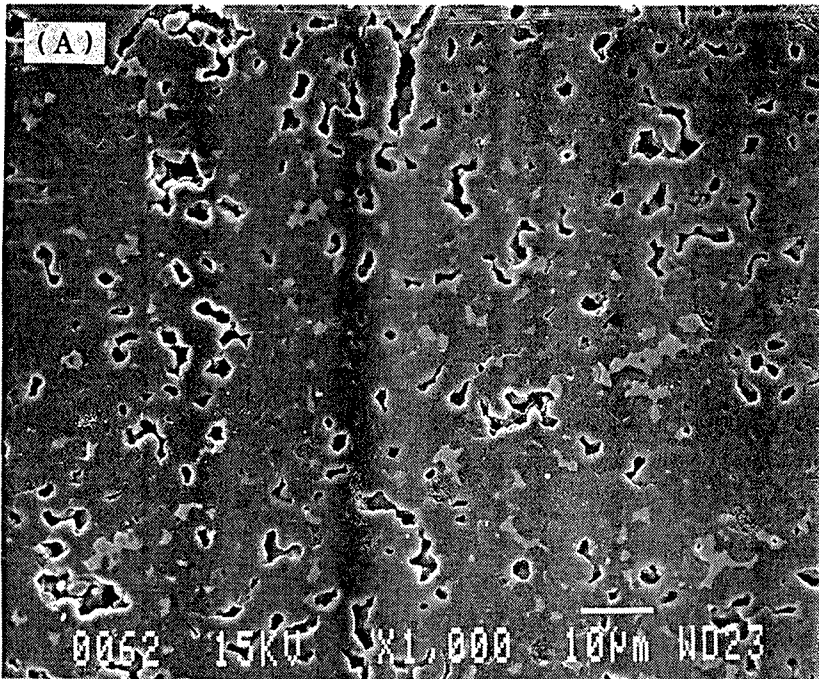


Figure 4. SEM micrographs of AlN samples sintered at 1780°C, which were prepared by (A) dry pressing and (B) slip casting.

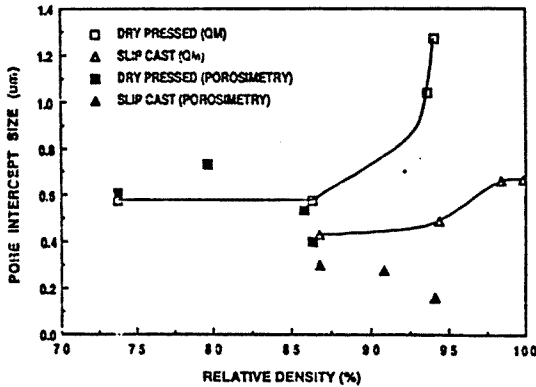


Figure 5. Plots of pore size vs relative density measured by quantitative microscopy and Hg-porosimetry.

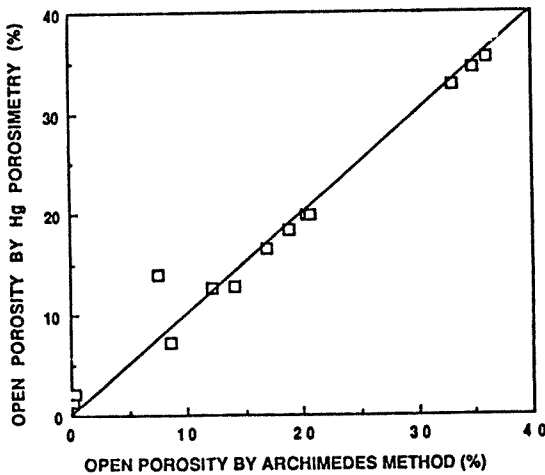


Figure 6. Plots showing porosity of samples determined by the Archimedes displacement method and Hg-porosimetry measurement. The straight line represents the ideal case.

늘을 통해 고립 직전의 큰 기공으로 이동하기 때문에 일어나는 현상이다. 따라서 잉크병 현상이 현저히 일어나는 기공구조는 수은 침투법으로 기공크기분포를 측정할 수 없다.

반면에 기공률의 경우에는 Figure 6에서 보는 바와 같이 수은침투법에 의한 측정치가 Archimedes법에 의한 측정치와 매우 근접함을 알 수 있다. 기공률은 전체

수은침투량으로부터 계산하기 때문에 외압과 수은침투량으로부터 계산하는 기공크기 분포에 비해 오차가 훨씬 적음을 알 수 있다. 따라서 기공구조가 개기공 상태를 이루고 있는 경우에는 수은침투법에 의한 기공률 값은 신뢰성이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

수은침투법을 이용한 세라믹 성형체의 기공구조 해석이 전체 공정제어에 상당한 도움을 줄 수 있으며 잉크병 현상이 나타나기 전까지 기공크기분포 해석도 신뢰성이 있음을 정량미시분석과의 비교로 확인하였다. 반면에 수은침투법에 의해 결정된 기공률의 신뢰도는 잉크병 현상이 나타난 후에도 상당히 높은 소결밀도값까지 확장됨을 확인하였다. 다시 말하면 개기공 상태 만 유지되면 기공률의 값은 유효하다고 판단된다.

References

1. T.-S. Yeh and M.D. Sacks, "Effect of Green Microstructure on Sintering of Alumina"; pp. 309-331 in Sintering of Advanced Ceramics, Ceramics Transaction, Vol. 7, Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell, and W. A. Kayser, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, OH, 1990.
2. H.W.Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃ Composites : I, Effect of Matrix Powder Surface Area," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7], 1884-93(1990).
3. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(9), 596-601(1981).
4. W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64[1], 19-22(1981).
5. C. Han, I. A. Aksay, and O. J. Whittemore, "Characterization of Microstructural Evolution by Mercury Porosimetry"; pp 339-347 in Advances in Materials Characterization II, Materials Science Research, Vol. 19, Edited by R. L. Snyder, R. A. Condrate, Sr., and F. Jahnsen, Plenum Press, 1984.
6. S. Khoury, Private Communication
7. H. W. Lee, "Aluminum Nitride Ceramics through Tape Casting," Keramont Report #RD-805-91-1 (1991).