

알루미나 졸-겔 코팅 공정을 이용한 질화규소의 상압소결 및 물적 특성

임경란 · 임창섭

한국과학기술연구원 세라믹스연구부
(1993년 8월 5일 접수)

Application of Sol-Gel Coating Process in Pressureless Sintering of Si_3N_4 and Their Properties

Kyoung R. Han and Chang-Sup Lim

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received August 5, 1993)

요 약

Si_3N_4 소결체 제조시 사용되는 Al_2O_3 - Y_2O_3 계 소결 조제중 알루미나를 알루미나 졸로 첨가함으로써 보다 균일한 미세구조를 얻었으며, 상압소결로 1780°C 이하에서 3.2 g/cm^3 이상의 소결밀도를 얻었다. 알루미나의 일부를 AlN 으로 첨가함으로써 소결속도가 현저하게 빨라졌으며, 코팅된 분말을 건식밀링하여 분쇄 혼합함으로써 800 MPa (4-point) 이상의 굽힘강도를 얻었다.

ABSTRACT

Si_3N_4 ceramics could be densified above 3.2 g/cm^3 with pressureless sintering at below 1780°C by coating Si_3N_4 and Y_2O_3 powder with an alumina sol. Substitution a portion of Al_2O_3 with AlN improved densification. Additional milling of the coated powder resulted in large improvement in bending strength greater than 800 MPa (4-point).

1. 서 론

질화규소는 비중이 약 3.2 g/cm^3 로 비교적 낮으며, 열팽창계수가 작고, 열전도율, 경도가 높으며, 비교적 높은 온도($\sim 1200^\circ\text{C}$)까지도 고강도, 고인성을 나타내므로, tool bits, 베어링, seal 등에 쓰이고, 또한 열충격에 잘 견디며, 고온에서 높은 안정도를 나타내기 때문에 열기관용으로서의 연구가 가장 활발히 이루어지고 있는 재질이다. 이러한 질화규소는 소결조제로 MgO , Y_2O_3 , Y_2O_3 - Al_2O_3 , Yb_2O_3 등을 약 1~20 wt% 사용하여 소결방법에 따라 $1650\sim 1800^\circ\text{C}$ 에서 소결체를 얻는다¹⁻⁷⁾. 질화규소는 액상 소결로 육각형의 α 와 β - Si_3N_4 grain과 비정질 silicate나 oxynitride의 grain boundary phase로 이루어져 있다¹⁾. α -결정립은 등축상이며($0.1\sim 2 \mu\text{m}$), β -결정립은 주상($5\sim 10 \mu\text{m}$)이고, β -grain의 aspect ratio(단경과 장경의 비)는 보통 5~10이다.

일반적으로 aspect ratio가 크고, grain의 크기가 작을

수록 굽힘강도값이 높으며, 약 1000°C 까지는 적은 강도와 파괴인성은 주로 aspect ratio에 의해 결정된다. 이렇게 중요한 aspect ratio는 주로 질화규소분말의 상 비율, 공정과정 및 액상의 성질에 의해 결정된다. 결정립계의 두께는 대체로 소결조제의 종류에 의존하고, 액상의 양에 의존하지는 않으며 액상이 늘어나면 삼공점이 커진다^{8,9)}. 소결조제가 불균일하게 분포되어 있으면, 소결조제가 부족한 부분의 질화규소의 소결이 천천히 일어나게 되고, 그 부분의 질화규소의 표면적이 넓어 질소압이 충분치 못할 때 질화규소의 분해($\text{Si}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{Si} + \text{N}_2$ (g))가 더 쉽게 일어날 수 있으므로 기공이 생기기 쉬우며, 따라서 질화규소의 물성 및 재연성을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 균일한 성형체를 만들려는 노력은 계속되어 왔다.

이러한 질화규소는 일반적으로 열간 가압소결, 열간 정수압소결, 가스 가압소결^{10,11)}로 $600\sim 800 \text{ MPa}$ (4-pt)의 굽힘강도와 $4\sim 7 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ 의 파괴인성을 얻을 수 있

나⁸⁻¹⁰), 이들은 비싼 소결 공정이며, 단순모양에 제한되므로 공정과 소결조제를 변화시켜 상압소결로 위와 같은 물성을 얻으려는 노력은 계속되어 왔다. 질화규소 소결체의 굽힘강도는 일반적으로 10% 이상의 편차를 보여준다. 이러한 재연성은 성형체의 균일성에 가장 크게 의존한다고 본다¹²⁾.

본 연구에서는 소결조제를 고상으로 첨가하고 밀링으로 혼합하여 성형체를 만드는 일반적인 세라믹공정과는 달리, 소결조제의 한 성분인 알루미늄을 졸로 첨가한 후, Si₃N₄와 Y₂O₃ 분말의 주위를 싸고 있는 졸을 겔화시킴으로서 보다 균일한 소결조제의 분포를 이루며 공정을 단순화하고, 물성과 재연성을 높일 수 있음을 보여주려 한다.

2. 실험방법

Si₃N₄(Ubc, E-10, d₅₀=0.56 μm), Al₂O₃(Sumitomo, AKP-30, d₅₀=0.4 μm), Y₂O₃(H.C. Starck, the finest, d₅₀<1.0 μm), AlN(H.C. Stark, Grade B, d₉₉<10 μm), 그리고 Al(O-iBu)₃(Alfa Products, 95%)을 받은 그대로 사용하였으며, 증류수를 사용하였다.

여기서 사용한 알루미늄 졸은 HCl이나 HNO₃을 이용하여 제조하는 Yoldas 졸과는 다르게 Al(O-iBu)₃을 60~80℃에서 개미산을 사용하여 가수분해 및 중합반응이 일어나게 하여 제조된 것으로 10 wt% 이하의 농도로 사용하였다. 소결조제는 상압화되어 있는 질화규소 소결체의 조성인 5.5 wt% Al₂O₃-5.0 wt% Y₂O₃와 2 wt% Al₂O₃-6 wt% Y₂O₃의 두 조성을 택하였다. 질화규소를 증류수에 천천히 가하며 magnetic stirrer를 사용하여 분산시킨 다음, 소결조제로 필요한 양의 알루미늄을 알루미늄 졸로 가한 후, 필요한 양의 Y₂O₃을 가하여 slurry를 만들었다. 이 과정은 약 30분에서 1시간 정도 걸렸다. 이 slurry를 수분을 제거함으로써 겔화를 촉진시키기 위해 석고틀에 부어 실온에서 건조한 다음, 110℃에서 다시 건조한 후, 650℃에서 약 3시간 하소한 다음 분쇄하였다. 이 분쇄된 분말은 100 mesh sieve로 거른 후 10×38×50 mm로 건식성형한 다음, 40000 psi에서 CIP하여 성형하였다. 이 성형체를 Si₃N₄의 분해를 제어하기 위하여 1:1의 비로 Si₃N₄와 BN을 섞은 분말에 파묻어 Astro furnace을 사용하여 5 psi의 질소분위기 속에서 1700~1800℃에서 0.5~2.5시간 소결하였다. 약 10℃/분의 승온속도로 소결온도까지 승온시키고, 유지시간이 지난 후, 자연 냉각시켰다.

소결체의 비중은 water-immersion 방법에 의해 측정

하였으며, 소결체의 상대밀도는 액상의 양과 종류를 정확하게 계산할 수 없었으므로 사용하지 않았다. 그러나 rule of mixture에 의한 계산에 의하면 이론밀도가 3.28 g/cm³(5 wt% Y₂O₃와 5.5 wt% Al₂O₃)와 3.29 g/cm³(6 wt% Y₂O₃와 2 wt% Al₂O₃)이다. 굽힘강도는 소결된 시편을 MIL-STD 1942에 따라 1.5×2×30 mm의 크기로 가공한 후, 4-point bending fixture(10/20 mm for inner/outer span)와 Instron을 사용하여 crosshead speed 0.01"/분으로 하중을 변화시켜 파괴 하중을 구한 후 굽힘강도를 계산하였다. 파괴인성은 Büehler 1900~2000 경도계를 사용하여 100 μm/초로 20 kg의 하중을 15초 동안 가하여 얻어지는 crack의 길이를 제어 Evans and Charles¹³⁾의 식을 이용하여 계산하였다. 미세구조는 연마후, 용융 NaOH에서 30초간 열부식한 후 SEM(Hitachi Model S-2300)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

서로 다른 표면 성질을 가지는 세라믹분말들을 전형적인 볼-밀링으로는 균일하게 혼합하는 것이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 세라믹분말을 졸-겔 방법으로 알루미늄을 코팅함으로써 비슷한 표면을 창조하여 균일한 혼합을 도모하고자 하였다.

본 실험에서 사용한 알루미늄 졸은 pH 3.4~3.9로 pH가 4 이상에서는 천천히 겔화하기 시작한다. 또한 일반적으로 물에서는 산화규소계를 제외한 세라믹의 P.Z.C(point of zero charge)의 pH가 4 이상임으로 알루미늄 졸에 질화규소와 Y₂O₃을 분산시킨 후, 응집이나 분리 침전이 생기기 전에 졸의 농도를 증가시키던지, 염기를 가하던지하여 겔화시키게 되면 알루미늄 졸이 Si₃N₄와 Y₂O₃의 표면에서 겔화가 일어나게 되어 보다 균일하게 3성분이 분포될 수 있을거라 예상되었다. 두가지 소결조제 조성으로 5.0 wt% Y₂O₃와 5.5 wt% Al₂O₃, 6 wt% Y₂O₃와 2 wt% Al₂O₃을 사용하는 경우를 택하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 상압소결로 1750℃에서 3.22 g/cm³ 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었으며, 이는 일반적으로 상압화된 질화규소 소결체의 밀도가 3.2 g/cm³ 이상임을 고려할 때 상압소결로 충분한 소결을 얻을 수 있음을 말하여 준다. 1780℃에서 2.5시간 소결하면 밀도가 도로 작아짐을 알 수 있었다. 이는 Si₃N₄의 분해가 1800℃ 이상에서 심하게 일어난다는 점에 기인한다고 생각된다.

Si₃N₄의 표면에 약 2 wt%의 산소가 주로 SiO₂로 붙어 있다는 점과, 3SiO₂+4AlN→Si₃N₄+2Al₂O₃¹⁴⁾의 반응이 가능하다는 점을 고려하여 소결조제로 들어가는 Al₂O₃

Table 1. Relation Between Density and Sintering Temperature and Time in Si₃N₄ Ceramics

Sintering Temp.(°C) and Time(h) Sintering additives(wt%)	Density(g/cm ³)				
	1700/0.5	1700/2.5	1750/2.0	1750/2.5	1780/2.5
Al ₂ O ₃ (5.5) and Y ₂ O ₃ (5.0)		2.93		3.22	3.07
Al ₂ O ₃ (2.0) and Y ₂ O ₃ (6.0)	2.67		2.99	3.22	2.84

Table 2. Effect of Addition of AlN on Sintered Density in Si₃N₄ Ceramics

Sintering Temp.(°C) and Time(h) Sintering additives(wt%)	Density(g/cm ³)						
	1700			1750			1780
	0.5	2.0	2.5	1.0	2.0	2.5	2.5
Al ₂ O ₃ (5.5) and Y ₂ O ₃ (5.0)			2.93			3.22	3.07
Al ₂ O ₃ (3.7), Y ₂ O ₃ (5.0) and AlN (1.5)			3.10			3.23	3.24
Al ₂ O ₃ (2.0) and Y ₂ O ₃ (6.0)	2.67				2.99	3.22	
Al ₂ O ₃ (1.4), Y ₂ O ₃ (6.0) and AlN (0.5)	2.73			3.02	3.19	3.24	

Table 3. Effects of Addition of AlN and Milling on Density and Bending Strength in Si₃N₄ Ceramics Sintered at 1750°C for 2.5 h, Under 5 psi of N₂ Atmosphere

Specimen	Additive(wt%)			milling	Density (g/cm ³)	Flexural Strength(MPa)	Fracture Toughness (MPa·√m)
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlN				
SN5	5.0	5.5	0	No	3.22	526.5 ± 23.7(13)*	
				Yes	3.22	816 ± 39.0(8)	
SN5A	5.0	3.7	1.5	No	3.23	577.2 ± 45.0(10)	
				Yes	3.23	830.9 ± 71.0(5)	
SN6	6.0	2.0	0	No	3.22	680.9 ± 34.1(14)	5.89 ± 0.02
SN6A	6.0	1.4	0.5	No	3.24	726.2 ± 12.5(3)	6.79 ± 0.08

*Number in parenthesis indicates the bars tested.

양의 일부를 AlN으로 대체함으로써 AlN의 첨가가 소결 속도 및 밀도에 미치는 영향을 조사한 것을 Table 2에 나타내었다. 두 경우 모두 소량의 AlN이 첨가됨으로써 소결속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 5.5 wt%의 알루미나 소결조제 중 1.8 wt%을 AlN으로 첨가함으로써 1700°C에서 2.5시간 소결로 소결밀도가 2.93에서 3.10 g/cm³로 증가하였으며, 2.0 wt%의 소결조제를 사용하는 경우도 0.6 wt%에 해당하는 Al₂O₃을 AlN으로 대체함으로써 1750°C에서 2시간 소결로 2.99에서 3.19 g/cm³로 소결이 빨리 진행되었다. 또한 1780°C 소결에서도 밀도의 감소가 일어나지 않으며, 2 wt% 이하의 무계상질이 있음을 알 수 있었다. 이는 AlN이 Si₃N₄ 표면의 Si-O와 반응하여 Si₃N₄와 Al₂O₃를 생성함으로써 Si₃N₄의 분해가 제어되어지는 현상으로 설명할 수 있다. 따라서 소량의 AlN이 사용되지

않은 소결체에 비해 물성이 증가될 것이 예상되며 이 실험결과를 Table 3에 나타내었다. 예상했던 대로 Si₃N₄에 2 wt%의 산소가 있다고 가정하고 SiO₂와의 반응에 필요한 AlN의 양을 첨가하고, 반응이 완결되었을 때 생성되는 Al₂O₃가 소결조제로 사용된다고 고려하였을 때 약 10%의 굽힘강도가 증가한 ~580 MPa·√m을 나타내었다. 또한, 질화규소 상압소결에서 알루미나로 코팅된 분말을 건조성형하는 것과, 코팅된 분말을 다시 3시간 건조 불 밀링하여 응집체를 제거한 후 건조성형하는 것이 소결밀도, 굽힘강도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Table 3에 나타내고 있다. 주목할 점은 SN5와 SN5A에서 나타나는 바와 같이 분말이 단순한 밀링을 거쳤을 때 소결밀도 3.22 혹은 3.23 g/cm³에는 영향을 미치지 못하나, 526에서 816 MPa·√m으로, 577에서 831 MPa·√m

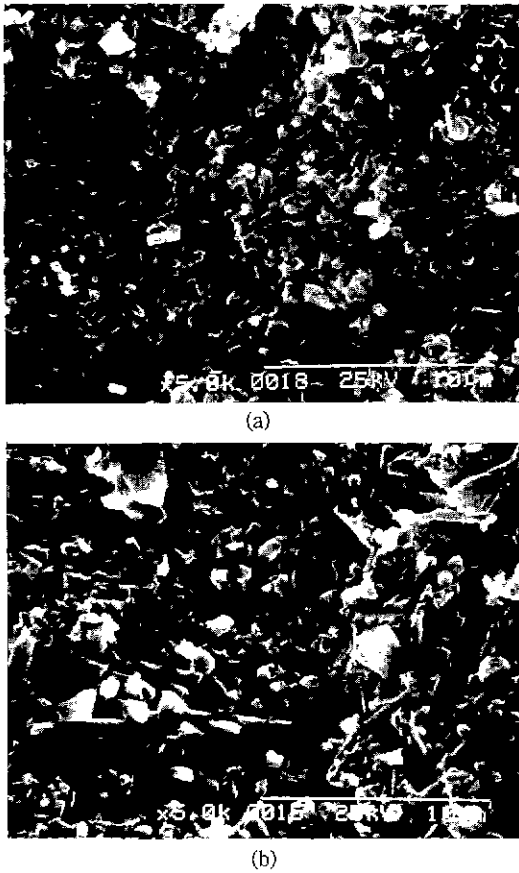


Fig. 1. SEM photographs of fracture surface of Si₃N₄ sintered with 5 wt% Y₂O₃ and 5.5 wt% Al₂O₃ at 1750°C for 2.5 h; (a) without AlN and (b) with AlN.

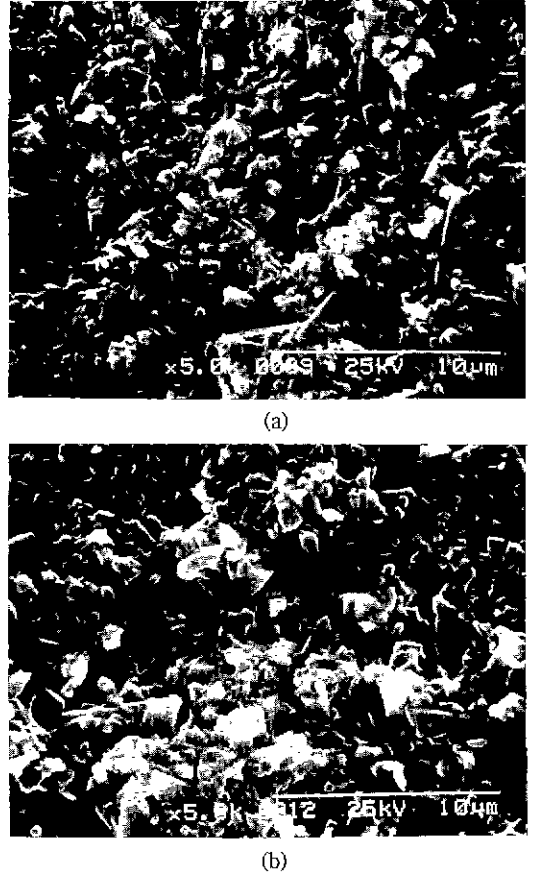


Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of Si₃N₄ ceramics prepared with milled powder of; (a) SN5 and (b) SN5A.

로 굽힘강도가 약 50% 정도 증가함을 알 수 있었다. 이들 소결체의 파단면을 SEM으로 관찰하였을 때, 밀링안한 시편에서는 약 30 μm 이상의 기공이 여러개 있었으나, 밀링한 시편에서는 커다란 기공은 눈에 띄지 않았다. 즉 100 mesh(-150 μm)를 통과하는 분말에 pressing에서 깨지지 못하는 응집체가 섞여 fracture origin으로 작용했던 것으로 생각된다. 또한 알루미늄 졸을 사용하여 제조된 소결체의 굽힘강도의 편차가 1.7~8.5%에 속하는 좁은 분포를 나타내고 있으나, 물론 test 시편의 수가 3~14개이므로 신빙성이 아주 높다고는 할 수 없지만, 적어도 알루미늄 졸을 이용하는 질화규소 소결체의 제조방법이 유망한 접근방법으로 믿어지며 이에 대한 자세한 연구가 계속될 것이다.

Fig. 1과 Fig. 2는 5.0 wt% Y₂O₃와 5.5 wt% Al₂O₃계에서



Fig. 3. SEM photograph of polished and chemically etched surface of SN6A.

각각 AlN이 첨가 안된 것과 된 것, 밀링된 것의 소결체 파단면의 SEM 사진들이다. Fig. 1a와 1b를 비교하여 볼 때 AlN의 첨가는 큰 grain이 AlN이 첨가되지 않았을 때보다 많이 생겨, 크고 작은 grain들이 함께 섞여 있음을 알 수 있으며, 이에 대한 자세한 연구는 진행중이다. Fig. 1과 Fig. 2을 비교하여 볼 때 밀링은 좀 더 균일한 미세구조를 가지게 함을 알 수 있다. 이러한 사실은 SN6 A의 경우에서도 관측되었다. Fig. 3은 SN6A를 화학 부식시킨 표면의 SEM 사진이다. aspect ratio가 약 10 정도의 굵은 grain(두께 1.2~1.5 μm)들과 가는 grain(0.2~0.3 μm)들이 비교적 고르게 섞여 있음을 알 수 있다. Si_3N_4 에서 aspect ratio가 크고 굵은 grain들이 가는 grain 사이에 섞여 있을 때 물성이 좋아진다는 일반적인 사실을 고려할 때 SN6A가 가지는 미세구조를 발전시켜, 즉 알루미나 졸을 이용하여 알루미나의 분포를 고르게 하며, AlN을 소량 첨가하여 Si_3N_4 표면의 산소를 제거하며 동시에 Si_3N_4 표면에 Al_2O_3 을 분포시키고, sieving된 분말을 다시 밀링함으로써 보다 균일한 성형체를 만들 수 있었다는 결과를 고려하여 볼 때, 상압소결로 향상된 물성의 질화규소 소결체 개발이 가능하다고 본다. 소결 조건인 Al_2O_3 을 알루미나 졸로 첨가한 이 연구를 확대하여 Y_2O_3 도 액상으로 첨가될 때보다 균일한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 분포가 예상됨으로 이에 대한 연구가 현재 진행중이다.

4. 결 론

소결조제로 Al_2O_3 와 Y_2O_3 을 사용하는 질화규소 소결체 제조공정에서, 알루미나를 알루미나 졸로 첨가한 후 질화규소와 Y_2O_3 표면에서 겔화가 일어나게 함으로서 균일한 입자분포와 분말의 표면을 alumina-like로 개조를 시도하는 새로운 접근방법을 고려했을 때, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질화규소 소결에 있어 소결조제로 Al_2O_3 와 Y_2O_3 은 5.5/5.0 wt%, 2/6 wt%을 사용할 때 Al_2O_3 를 분말로 첨가하는 대신, 알루미나 졸로 첨가함으로써 1780°C 이하에서 상압소결하여 3.2 g/cm³ 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었으며, 굽힘강도의 편차가 10% 이내로 좋은 재연성을 보여주었다.

2. 질화규소의 소결조건인 알루미나의 일부를 AlN으로 첨가함으로써 소결속도가 현저하게 빨라짐을 알 수 있었으며, 굽힘강도가 약 10% 정도 증가함을 알 수 있었다.

3. 알루미나로 코팅된 Si_3N_4 와 Y_2O_3 분말을 다시 서너시간 건조 밀링함으로써 굽힘강도가 약 50% 증가하여 800 MPa 이상으로 현저하게 좋아짐을 관측하였다.

REFERENCES

1. I. Iturriza, F. Castro and M. Fuentes, "Sinter and Sinter-HIP of Silicon Nitride Ceramics with Ytria and Alumina Additions," *J. Mater. Sci.*, **24**, 2047-2056 (1989).
2. A. Tsuge and K. Nishida, "High Strength Hot-Pressed Si_3N_4 with Concurrent Y_2O_3 and Al_2O_3 Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 424-426 (1978).
3. N. Hirotsaki, "Effect of N_2 Pressure Sintering on the Surface and Strength of Si_3N_4 ," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(5), 515-516 (1988).
4. R. Grun, "The Crystal Structure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$," *Acta Crystallogr.*, **B35**, 800-804 (1979).
5. I. Kohatsu and J.W. McCauley, "Re-Examination of the Crystal Structure of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$," *Mater. Res. Bull.*, **9**, 917-920 (1974).
6. K. Kato, Z. Inoue, K. Kijumaja, I. Kawada, H. Tanaka, and T. Yamane, "Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 90-91 (1975).
7. D.R. Messier, F.L. Riley and R.J. Brook, "The α/β Silicon Nitride Phase Transformation," *J. Mater. Sci.*, **13**, 1199-205 (1978).
8. G. Ziegler, "Thermo-mechanical Properties of Silicon Nitride and their Dependence on Microstructure," *Materials Science Forum*, **47**, 162-203 (1989).
9. C.J. Hwang and T. Tien, "Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics," *Materials Science Forum*, **47**, 84-109 (1989).
10. D.W. Richerson and P.H. Stephan, "Evolution of Applications of Si_3N_4 -Based Materials," *Materials Science Forum*, **47**, 282-307 (1989).
11. C. Greskovich, "Preparation of High Density Si_3N_4 by a Gas-Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), 725-730 (1981).
12. T. Ekstrom and M. Nygren, "SiAlON Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 259-276 (1992).
13. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
14. M. Hoch and K.M. Nair, "Preparation and Characterization of Ultrafine Powders of Refractory Nitrides: II, SiAlON," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 191-192 (1979).