

The Effect of Al₂O₃ addition on the Characteristics of Sintering Behavior, Phase Transformation and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered Si₃N₄ Ceramics

Jae-Hong Chae*, Dae-Gean Kim***, Kyoung Hun Kim*,†, Joo-Seok Park*, Jong Pil Ahn*, and Kwang-Bo Sim**

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 9, 2007; Accepted February 12, 2008)

알루미나 첨가에 의한 질화규소의 방전 플라즈마 소결 거동과 상전이 특성 및 기계적 특성에 미치는 영향

재재홍* · 김대근*** · 김경훈*,† · 박주석* · 안종필* · 심광보**

*요업(세라믹)기술원

**한양대학교 신소재공학과

(2007년 11월 9일 접수; 2008년 2월 12일 승인)

ABSTRACT

Silicon nitride(Si₃N₄) is one of the most widely used structural ceramic materials. However silicon nitride is difficult to sinter because of its strong covalent bonding characteristics. In this study, Si₃N₄ ceramics were fabricated by spark plasma sintering process with Y₂O₃ and Al₂O₃ addition to improve the sinterability and the mechanical properties and their phase transformation behavior, microstructure and mechanical properties were evaluated. Fully densified Si₃N₄ ceramics could be obtained by spark plasma sintering process at a lower temperature than conventional sintering method. The formation of network microstructure was affected by the addition of Al₂O₃ because it could accelerate α to β phase transformation of Si₃N₄. As a result, the mechanical properties depended on amounts of Al₂O₃ addition. The hardness value increased with increasing α -phase fraction, but fracture toughness value increase with increasing β -phase fraction.

Key words : Si₃N₄, Spark plasma sintering, Phase transformation, Mechanical property

1. 서 론

질화규소는 강도 및 경도, 화학적 안정성, 내열충격성, 고온강도, creep 저항성, 내마모성, 내식성이 우수하며 낮은 열팽창계수를 가지고 있으며, 특히 산화물계 세라믹 재료와 다른 비 산화물계 재료 등과 비교하여 고온에서 기계적 특성이 매우 우수한 재료이기 때문에 질화규소는 자동차용 엔진재료, 버너노즐(burner nozzle), 고온 열교환기, 가스터빈(gas turbine)엔진, 베어링 등의 분야에 적용이 연구되어져 왔으며 질화규소의 고온 특성을 응용한 소재의 개발로 에너지 효율을 극대화하려는 노력이 계속되고 있다.^{1,2)} 그러나 대부분의 세라믹 재료와 마찬가지로 질화규소의 낮은 신뢰성과 취성이 그 활용에 제한 요소가 되어왔다. 특히 질화규소는 Si-N의 강한 공유결합성 물질로서 낮은 체화산계수로 인하여^{3,4)} 고상소결에 의한 치밀화가 이루어지기 매우 어려운 난소결성 재료로 일반적인 상압소결에서

는 소결이 불가능하여 열간가압소결(HP), 열간정수압(HIP), 가스압소결(GPS) 등의 특수한 소결방법과 소결첨가제를 첨가하여 제조하여야 한다. 이렇게 제작된 질화규소 소결체는 소결시의 액상을 매개로 한 $\alpha \rightarrow \beta$ 상전이에 의해 침상인 β -Si₃N₄ 입자들이 3차원적으로 결합되면서 강화된 복합체와 같은 미세구조를 갖는데, 이와 같은 침상의 입자들이 성장하여 이방성의 주상입자들이 발달하면 균열의 deflection이나 bridging 등의 강화기구가 작동하여 파괴인성이 증가되고, 일반적으로 β -Si₃N₄ 결정립을 비정상적으로 성장되면 성장한 β -Si₃N₄ 결정립과 미세입자간의 자기 강화가 이루어지기 때문에, 파괴인성값이 8~11 MPa·m^{1/2} 정도까지 향상된다.⁵⁻⁸⁾

방전 플라즈마소결법(Spark Plasma Sintering)은 pulse 직류 전류를 소결하고자 하는 분말 compact에 통전시킴으로써 이때 입자들 사이에 발생하는 고온의 방전 플라즈마 및 분말을 담고 있는 graphite 몰드에 흐르는 전류에 의한 joule 열에 의하여 소결을 행하는 방법이다.⁹⁾ 이 SPS 공정법은 저온에서 2000°C 이상의 고온영역까지 빠른 시간 내에 온도 제어가 가능하고 방전 플라즈마의 발생에

†Corresponding author : Kyoung Hun Kim

E-mail : khkim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7870 Fax : +82-2-3282-2490

따른 분말 입자간 neck 형성의 촉진, 결정립 표면정화 작용, 열확산 효과, 전계 확산 효과 등으로 기존의 소결법에 비해 저온에 매우 짧은 시간 내에 완전 소결을 이룰 수 있어 산화물, 비산화물, 금속 및 복합체 등 매우 다양한 재료에 응용되고 있다.^{9,10)}

본 연구에서는 소결 첨가제로써 Al₂O₃와 Y₂O₃를 첨가하여 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 질화규소 소결체를 제작하였으며 소결 첨가제의 변화가 소결 조건의 변화에 따른 질화규소의 소결거동, 미세구조, 상전이 거동과 이에 따른 기계적 특성의 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 질화규소 분말은 α상의 함유량이 95 wt% 이상을 함유하고 있는 UBE사의 SN-E10 분말을 사용하였고 소결조제는 Y₂O₃ (Y-1037, CERAC Co. Ltd., USA)와 Al₂O₃ (AKP-50, Sumitomo Chemical, Co, Ltd., Japan)를 사용하였다.

소결조제는 Y₂O₃를 5 wt%를 첨가하였고, Al₂O₃를 1,3,5,7 wt%까지 변화시켜 혼합한 분말(이하 Y₂O₃와 Al₂O₃의 첨가량에 따라 nYmA로 표기)을 에탄올에서 24시간 동안 불밀을 진행한 후 혼합이 완료된 슬러리를 마그네틱 바를 이용하여 침전이 되지 않도록 교반시키며 건조하였고 이후 90°C의 오븐에서 12시간 동안 완전 건조시킨 후 마노유발을 이용하여 분쇄한 뒤 체가름하여 혼합 분말을 준비하였다.

준비된 분말을 graphite mold(15 mm)에 충전시켜 방전 플라즈마 소결장치(S-515S Sumitomo Coal mining Co., Japan)를 이용하여 질소 분위기하에서 40MPa의 압력, 승온속도는 100°C/min로 1550~1650°C에서 5분 동안 소결 후 로냉을 하였다.

제조된 소결체의 밀도는 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, 각 소결체의 상분석을 위해 X-선 회절기(M03XHF22, MAC Science. Co. Ltd., Japan)를 이용하였고, 각 소결체별 상분율은 Gazzara의 분석 방법을 활용하여 X-ray 회절 peak를 이용하여 정량화하였다.¹¹⁾ 시편의 미세구조를 분석하기 위해 주가전자현미경(JSM-5900, Jeol. Co. Ltd., Japan)을 통해서 미세구조 분석을 행하였다. 각 시편의 기계적 특성을 분석하기 위해 소결체의 표면을 연마 후 ASTM F394-78 방법에 의해 지름 13.5 mm의 시편으로 상온에서 4점 꺾임강도를 측정하였고, 경도와 파괴인성을 평가하기 위하여 시편의 표면을 경면연마 후 경도(Hv)는 micro Vickers indenter(HM-124, Akashi. Co. Ltd., Japan)를 사용하여 2 kg 하중과 압입시간 10초로 연마한 시편의 중심에 압입균열을 발생시켜 압흔의 길이를 측정하여 경도를 측정하였고, 파괴인성은 압자압입법(Indentation fracture method)방법을 사용하여 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

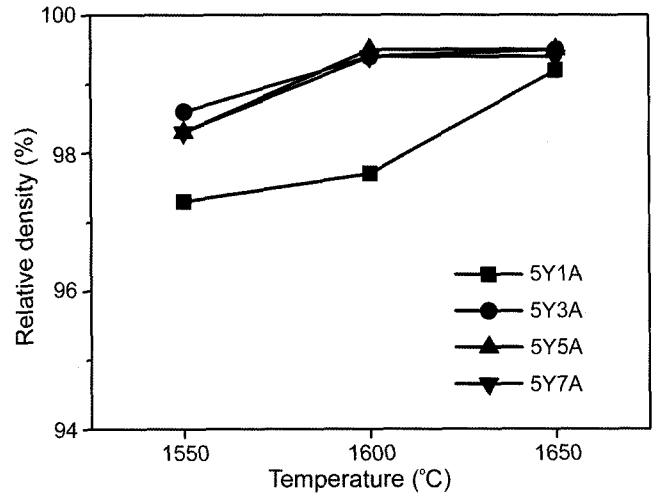


Fig. 1. Relative density of silicon nitride specimens with sintering temperature and sintering additives.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 방전플라즈마 소결온도에 따른 질화규소 소결체의 상대 밀도를 나타내는 그래프로써 소결 온도의 증가와 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 소결체의 밀도는 증가됨을 보여주고 있지만 1600°C 이상에서 Al₂O₃가 3 wt% 이상의 첨가되는 경우에는 더 이상의 밀도의 증가 없이 유지되고 있음을 나타내고 있다. 일반적으로 Y₂O₃, Al₂O₃ 등의 산화물이 질화규소의 소결첨가제로 이용될 경우 액상형성에 의해 질화규소의 용해-재석출 과정으로 인해 치밀화가 이뤄지며 이때 β-Si₃N₄ 상이 형성되기 때문에 기계적 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ Si₃N₄의 소결에 있어서 Y₂O₃와 Al₂O₃의 동시 첨가 시에는 1500°C 이상의 온도에 도달하면 결정립계에 형성되는 균일한 유리질 상에 의해 급속한 치밀화가 이루어지기 시작하며 α-Si₃N₄ 상에서 β-Si₃N₄ 상으로의 상전이가 발생하기 시작하며 1700°C 이상의 온도에서 주상의 β-Si₃N₄의 결정립 성장이 시작되며 첨가된 Y는 결정립계에만 존재하지만 Al은 Si₃N₄의 결정립 내부로 일부 용해되어 β 또는 β'-sialon 등의 상을 형성하기 시작한다고 알려져 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 본 실험의 경우 소결 온도에서 5분간의 매우 짧은 유지 시간에도 불구하고 Al₂O₃의 첨가량이 3 wt% 이상인 경우 1550°C의 온도에서도 98% 이상의 상대밀도를 보여주고 있으며 1650°C의 소결 온도에서는 모든 조성의 치밀화가 완료되었음을 알 수 있다. 이러한 방전 플라즈마 소결법을 이용한 질화규소 소결체의 밀도 결과는 일반적으로 HP(Hot press)나 HIP(Hot isostatic press), GPS(Gas pressure sintering) 등의 소결법 적용 시 1700°C 이상의 고온에서 장시간 유지할 때 고밀도의 소결체를 얻을 수 있는 것과 비교할 때 소결 특성이 획기적으로 향상되었음을 보여준다.

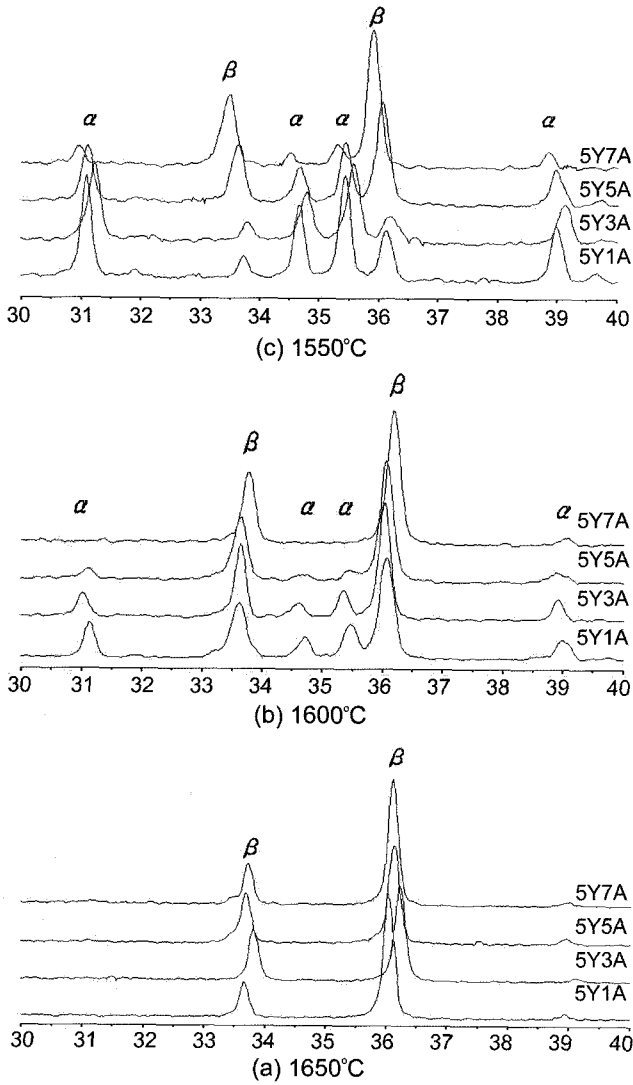


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of silicon nitride specimens with sintering temperature and sintering additives.

Fig. 2는 소결된 벌크시편들의 조성과 소결온도에 따른 각각의 X선 회절분석 결과를 보여준다. Al_2O_3 를 첨가량 변화에 따라 1550°C 소결온도에서는 $\alpha-Si_3N_4$ 와 $\beta-Si_3N_4$ 가 같이 존재하는 것이 확인되었고, 1600°C에서는 5Y5A 조성부터 $\beta-Si_3N_4$ 로 상전이가 완전히 이루어진 것으로 보인다. 소결온도에 따라 $\beta-Si_3N_4$ 상의 분율이 증가하는 경향을 보이고 있는데 이 결과는 소결 온도가 증가함에 따라 α/β 상변태가 수반되는 기존의 연구 결과와 잘 일치한다.¹⁷⁾

Fig. 3은 소결첨가제와 소결온도 변화에 벌크 소결체의 XRD 상분석에 따른 정량분석 그래프로써, 회절 강도 값을 이용하여 각각의 상의 정량적인 분석을 위해 (210)면의 회절 피크의 강도를 이용하여 분석하였다. 1650°C에서는 모든 조성에서 $\beta-Si_3N_4$ 로 상전이가 완료되었고, 1600°C의 소결온도에서는 7wt% Al_2O_3 가 첨가된 소결체에서 $\beta-Si_3N_4$ 완전히 상전이가 완료되었고, 1550°C의 소결온도에

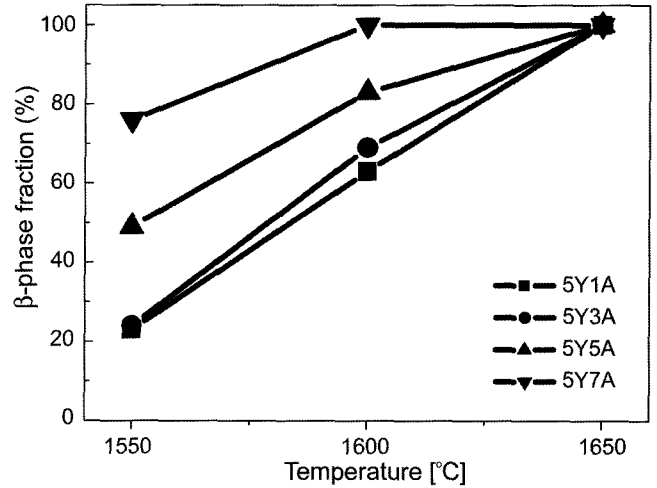


Fig. 3. Variation of β -phase fraction with sintering temperature and sintering additives.

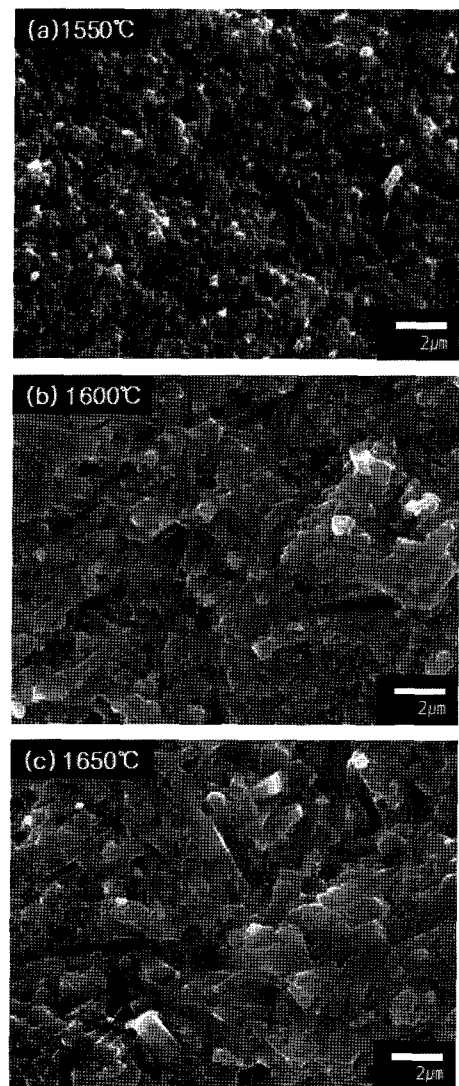


Fig. 4. SEM photographs of fracture surface of Si_3N_4 with 5 wt% Y_2O_3 and 5 wt% Al_2O_3 addition.

서는 모든 온도에서 α 상과 β 상이 모두 공존하는 것으로 알 수 있다. 그러나 Al_2O_3 의 첨가량이 많을수록 잔존하는 α 상보다 상전이가 된 β 상이 더 많이 존재하는 것으로 이는 Al_2O_3 의 첨가에 따른 액상소결로 인한 용해-재석출이 더 용이하게 되어 상전이 속도에 더 빨라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 5 wt% Al_2O_3 가 첨가된 소결체의 소결온도별 파단면 미세구조 사진으로 (a)의 경우 잔존하는 α 상의 비율이 51%인 시편의 미세구조의 사진으로 구형의 결정구조를 가진 α 상과 성장하지 못한 장주형의 β 상들을 확인할 수 있다. (b)의 미세구조 사진은 1600°C 소결온도에서 소결된 시편의 파단면 사진으로 잔존하는 α 상이 17%(a)의 경우와 비교하여 α 상의 결정이 크게 줄고, β 상의 결정립이 크게 성장하는 등 매우 뚜렷한 차이를 보여주고 있다. (c)의 미세구조 사진은 1650°C 소결온도에서 소결된 시편의 파단면 사진으로 모든 β 상이 상으로 상전이가 된 미세구조 사진으로 β 상들이 주상형태로 크게 성장한 것을 보여주고 있다. 이러한 소결온도에 따른 Si_3N_4 의 상전이 거동과 미세구조의 변화에 따라 그 기계적 특성의 큰 변화를 예측할 수 있다.

Fig. 5는 질화규소 소결체의 인성을 나타내는 그래프이다. 질화규소는 일반적으로 장경비(aspect ratio)가 상대적으로 큰 입자를 많이 포함하고 있는 $\beta-Si_3N_4$ 의 경우가 파괴인성이 높다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 Al_2O_3 의 첨가량이 적은 1, 3 wt%의 조성에서는 질화규소의 평균적인 특성을 보여주고 있다. 그러나 Al_2O_3 5 wt%를 첨가한 소결체에서는 높은 물성을 보여 준다. 이는 Fig. 3에서의 상분을 그래프에서 보여주듯이 5Y5A 조성의 소결온도 1600°C의 조건 이상에서는 α 상의 잔존 량보다 β 상이 상전이 량이 증가하기 때문에 α 상보다 높은 장경비를 가지는 β 상의 결정립이 존재할 경우 crack deflection과 crack bridging 현상이 일어나 균열의 전파 에너지를 흡수시켜 궁극적으로 파괴인성의 증진을 가져오기 때문이다.^{19,20)} 또한 일반적인 소결법을 제조된 질화규소 소결체보다 우수한 파괴인성특성을 보이는데 이는 방전플라즈마 소결의 급속한 승온 속도와 짧은 소결시간으로 인해 비정상적인 β 상의 성장이 일어나지 않기 때문이다. 그러나 Al_2O_3 7 wt%와 소결온도가 1650°C로 상승하게 되면 다시 일반적인 질화규소의 파괴인성값을 보인다. 이는 질화규소는 액상소결에 따른 결정립 사이에 존재하는 SiAlON계 유리상의 영향이라 사료된다.^{21,22)} 이러한 입계유리상이 Al_2O_3 의 첨가량에 증가와 SiAlON상의 증가에 따라 유리상과 질화규소의 입자가 갖는 계면 결합력이 약해지면서 입계파괴의 조건인 분리(debonding)가 잘 일어난다.²³⁾ 따라서 Al_2O_3 7 wt%와 소결온도가 1650°C의 소결체에서의 입계유리상이 상대적으로 많아지고 입계유리상과 질화규소의 입자 사이의 계면 결합력이 강해지면서 입자들의 입내파괴가

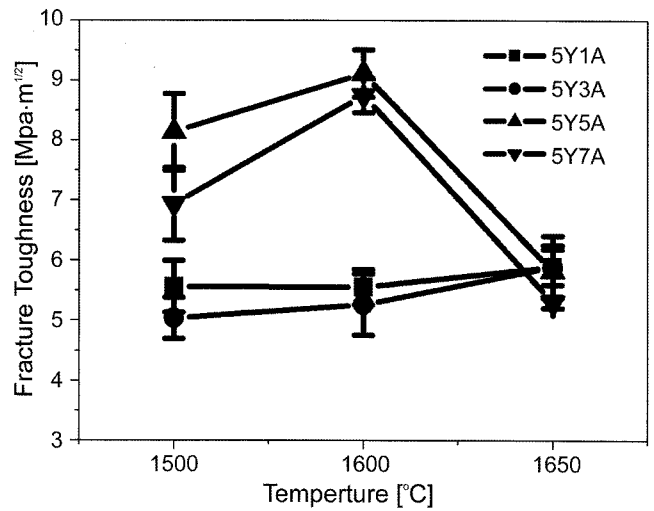


Fig. 5. Variation of fracture toughness of silicon nitride with sintering temperature and sintering additives.

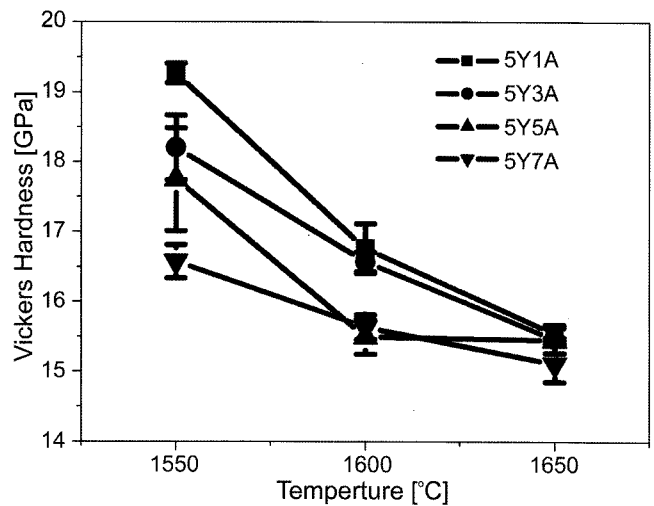


Fig. 6. Variation of hardness of silicon nitride with sintering temperature and sintering additives.

보다 쉽게 일어날 수 있어 기계적 특성에 악영향을 미칠 것이라 사료된다.

Fig. 6은 경도특성을 나타낸 그래프이다. 질화규소는 α 상이 β 상보다 우수한 경도 특성을 보이는 것으로 보고되어 있다.^{24,25)} 경도 특성에서는 모든 조성, 모든 소결온도에서 일반적인 소결법의 질화규소의 특성보다 우수한 특성치를 보인다. 그러나 이 중 제일 우수한 특성치(19.27 Gpa)를 보이는 조성은 5Y1A 조성을 소결온도는 1550°C의 소결체이다. 이 조성의 상분율은 $\alpha:\beta$ (77:23)으로 초기의 β 상을 제외한 상전이 량은 18%로 매우 미미한 정도이다. 대부분의 α 상의 결정구조를 가지면서 치밀한 소결체를 이룬 것으로 이는 우수한 경도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 높은 소결온도와 많은 Al_2O_3 의 첨가량을 가지고 있는 소결체에서도 일반적인 소결체의

경도보다 우수한 특성치를 보이는 것은 방전 플라즈마 소결법 장점으로 인해 β 상의 결정크기가 매우 작기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

방전플라즈마 소결에 의해 1550~1650°C의 낮은 소결온도에서 5분간 유지함으로써 99% 이상의 상대밀도를 가지는 고밀도 질화규소 소결체를 제조할 수 있었다. 소결체의 상분석 결과는 동일 소결온도에서 Al_2O_3 의 첨가량이 많을수록 β 상전이가 많이 발생하였고, 소결온도 1650°C에서는 모든 조성에서 모두 α 상에서 β 상으로의 상전이가 완료되었다. 소결온도 별로 미세구조 분석 결과에서는 일반적인 소결법의 질화규소 소결체보다 매우 미세한 결정크기를 보여주고 있고, α 상과 β 상이 혼재한 구조에서도 매우 치밀한 소결체 제작이 가능하였다. 기계적 특성은 일반적인 소결법에 의해서 제조된 질화규소보다 우수한 특성을 보이는데, 이는 소결성이 우수한 방전플라즈마 소결법에 의한 것으로 사료된다. 또한 질화규소의 결정상인 α 상과 β 상의 결정상에 따라 소결체의 기계적 특성이 변화함을 보여준다. 따라서 질화규소의 소결에 방전플라즈마 소결법을 적용함으로써 상전이 특성과 미세구조를 조절함으로써 질화규소 소결체의 기계적 특성을 제어할 수 있으리라 기대된다.

REFERENCES

1. F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [2] 245-65 (2000).
2. R. Raj, "Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [9] 2147-74 (1993).
3. K. Kijima and S. Shirasaki, "Nitrogen Self-diffusion in Silicon Nitride," *J. Chem. Phys.*, **65** 2668-71 (1976).
4. K. H. Jack, "Nitrogen Ceramics," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **72** 376-84 (1973).
5. E. Tani, S. Umebayashi, K. Kishi, K. Kobayashi, and M. Nishijima, "Gas-Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and 5 wt% Rare-Earth Oxide: High Fracture Toughness Si_3N_4 with Fiber-Like Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [9] 1311-15 (1986).
6. C. W. Li and J. Yamanis, "Super-Tough Silicon Nitride with R-Curve Behavior," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10** [7-8] 632-45 (1989).
7. T. Kawashima, H. Okamoto, H. Yamamoto, and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [4] 320-23 (1991).
8. N. Hirotsaki, Y. Akimune, and M. Mitomo, "Effect of Grain Growth of β -Silicon Nitride on Strength, Weibull Modulus and Fracture Toughness," *J. Ceram. Soc.*, **76** [7] 1892-62 (1993).
9. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS(Spark Plasma Sintering) Systems and Technology," *J. Soc. Powder & Tech. Jpn.*, **30** [11] 790-804 (1993).
10. M. Omori, "Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System(SPS)," *Mater. Sci & Eng.*, **A 287** 183-88 (2000).
11. C. P. Gazzara and D. R. Messier, "Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** [9] 777-80 (1977).
12. F. F. Lange, "Dense Si_3N_4 : Interrelation Between Phase Equilibria, Microstructure and Mechanical Properties," Technical Report No. 9, Sep. 30, 1976. Westinghouse Electric Corp. Control # No. 0014-14-C-0284.
13. T. Honma and Y. Ukyo, "Sintering Process of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 as Sintering Additives," *J. Mater. Sci. Lett.*, **18** 735-37 (1999).
14. M. Mitomo and K. Mizuno, "Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 addition," *I. J. of High Tec. Ceram.*, **2** [3] 240-44 (1986).
15. G. Wotting and G. Ziegler, "Influence of Powder Properties and Processing Conditions on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Si_3N_4 ," *Ceramics international*, **10** [1] 18-22 (1984).
16. J. Vleugels and O. Van Der Biest, "Development, Characterization and Oxidation Behaviour of Si_3N_4 - Al_2O_3 Ceramics," *J. Eur. Cer. Soc.*, **13** 529-44 (1994).
17. F. F. Lange, "Fracture Toughness of Si_3N_4 as a Function of the Initial α -Phase Content," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** [7-8] 428-30 (1979).
18. S. K. Lee, S. Wuttiphan, and B. R. Lawn, "Role of Microstructure in Hertzian Contact Damage in Silicon Nitride: I, Mechanical Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [9] 2367-81 (1997).
19. C.-W. Li, S.-C. Lui, and J. Goldacker, "Relation between Strength, Microstructure, and Grain-Bridging Characteristics in In Situ Reinforced Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [2] 449-59 (1995).
20. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10** 2016-24 (1975).
21. H. Klemm and G. Pezotti, "Fracture Toughness and Time-Dependent Strength Behavior of Low-Doped Silicon Nitrides for Applications at 1400°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2], 553-61 (1994).
22. A. J. Pyzik, D. F. Carroll, and C. J. Hwang, "The Effect of Glass Chemistry on the Microstructure and Properties of Self Reinforced Silicon Nitride," *Mat. Res. Symp. Proc.*, **287** 411-16 (1993).
23. P. F. Becher, S. L. Hwang, H.T. Lin, and T.N. Tiegs, "Tailoring of Mechanical properties of Si_3N_4 Ceramics," pp. 87-100, Edited by M. J. Hoffman and G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
24. C. Greskovich and G. E. Gazza, "Hardness of Dense α - and β - Si_3N_4 Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** 195-96 (1985).
25. O. Yeheskel and Y. Gefen, "The Effect of the α Phase on the Elastic Properties of Si_3N_4 ," *Mat. Sci. and Eng.*, **71** 95-9 (1985).