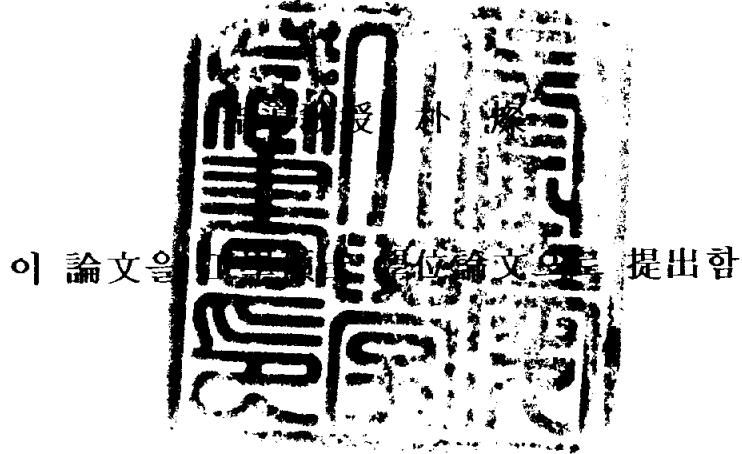


7-
1-145
20

工學碩士 學位論文

배향된 β -Si₃N₄ whisker 종결정을 가진
질화규소 세라믹스의 미세조직발달과

고온강도



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

裴秉贊

裴秉贊의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主	審	理學博士	催 僖 洛	
委	員	理學博士	鄭 鎬 信	
委	員	理學博士	朴 燦	

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	4
2.1 Si ₃ N ₄ 에서의 결정성장	4
2.1.1 Si ₃ N ₄ 의 결정형	4
2.1.2 상변태	7
2.2 whisker 강화 복합재료	8
2.2.1 Crack deflection	9
2.2.2 Crack bridging	9
2.2.3 Whisker pullout	11
2.3 Tape casting	11
제 3 장 실험 방법	14
3.1 시편의 제조	14
3.1.1 실험.1 (소결조제량을 달리한 경우)	14
3.1.2 실험.2 (적층방향을 달리한 경우)	18
3.2 물성 측정	18
제 4 장 실험결과 및 고찰	21
4.1 소결조제량에 따른 미세구조와 기계적 특성	21
4.1.1 상대밀도	21

4.1.2 소결조제량에 따른 온도별 미세조직 관찰.....	21
4.1.3 소결조제량에 따른 수축률.....	27
4.1.4 소결조제량에 따른 파괴인성.....	27
4.1.5 소결조제량에 따른 상온강도.....	29
4.1.6 소결조제량에 따른 고온강도(1400℃).....	30
4.2 적층 방향에 따른 기계적 특성.....	33
4.2.1 적층방향에 따른 상온,고온 강도 측정	33
4.2.2 적층방향에 따른 미세구조	33
 제 5 장 결 론	 39
 제 6 장 참고 문헌	 40

Microstructural Development and High Temperature Strength of Si₃N₄ Ceramics Containing Aligned β -Si₃N₄ Whisker Seeds

Byung-Chan Bae

Department of materials Science and Engineering,
Graduated School
Pukyong National University

Abstract

Silicon nitride samples with aligned whisker seeds were prepared with different amounts of yttria and alumina as the sintering additives. Their sintering behaviors and the microstructural developments between 2123 K and 2323 K were examined. the sample with larger amount of the sintering additives showed faster densification and grain growth. Even though addition of the aligned whisker seeds slightly retarded densification of silicon nitride, it improved the flexural strength and the fracture toughness. Both the flexural strength and the fracture toughness of silicon nitride with the aligned whisker seeds were increased as the amount of the sintering additives was increased.

Key words : Silicon nitride, Sintering additives, High Temperature Strength
Microstructural development, Mechanical properties,

제 1 장 서 론

질화규소 세라믹스는 고강도, 고인성, 내열충격성, 크립저항성, 내마모성, 내식성 등의 우수한 특성과 낮은 비중, 낮은 열팽창계수로 인해 여러 첨단 구조용 세라믹스 재료중 엔진 및 공구재료로 널리 사용되고 있으며 그 응용범위가 계속 확대되고 있다.¹⁻⁵⁾ 하지만 질화규소는 취성파괴 재료로서 낮은 신뢰도 및 강한 공유결합으로 인해 열분해가 일어나는 온도 이하에서는 부피 확산 계수가 낮고, 고온에서는 열분해 현상으로 인해 완전 치밀화가 어려운 문제점등이 있어 실제 응용에 많은 제약을 받고 있다.⁶⁻⁸⁾ 일반적으로 세라믹스의 파괴인성은 기지상에 제2상의 보강재를 첨가하는 복합화에 의해서 향상시킬 수 있는데, 이 때 적절한 보강재와 제조방법의 선택, 그리고 기지와 보강재간의 최적의 계면 조절이 수행되어야 한다.⁹⁾

세라믹스의 기계적 성질은 미세구조와 밀접하게 연관된다. 따라서 소결시 원하는 미세구조를 얻기 위하여 소결기구 및 결정립 성장기구를 규명하기 위한 많은 연구가 수행되었다.¹⁰⁻¹¹⁾ 질화규소는 소결조제를 첨가하여 비교적 저온에서 액상을 형성하는 이른바 액상소결을 통해 치밀화를 이룰 수 있다. 이 때 용해-재석출과정을 통해 α - β 변태가 일어나며, 최종 소결체는 미세한 기지와 일부 과대성장 결정립으로 더 빨리 성장하려는 경향이 있어 aspect ratio가 큰 결정립으로 발달한다. 질화규소 소결체의 파괴인성은 이러한 과대성장한 주상정의 β -Si₃N₄ 결정립에 의한 crack bridging, crack deflection 효과에 의해 증진되며, 이러한 효과는 결정립이 조대할수록, 조대 결정립의 수가 많을수록 커진다.¹²⁻¹³⁾ 결정립 크기의 분포양상은 소결조제의 종류와 양에 따른 액상의 젖음성과 열처리 조건에 따라서 달라지게 되며,¹⁴⁾ 특히 출발원료에서의 β -Si₃N₄ 입자의 양과 결정립 크기 분포에 따라 크게 좌우된다.

질화규소 복합체 제조시 출발 원료에 β -Si₃N₄를 첨가하면 이들이

seed로 작용하여 더욱 조대한 결정립으로 성장시킬 수 있는데, 이들 seed를 위주로 성장한 보강 결정립의 aspect ratio가 클수록 파괴인성 증진에 효과적이다.⁹⁾ 이러한 관점에서 질화규소 복합체의 파괴인성 향상을 위하여 β -Si₃N₄ whisker를 seed로 첨가하는 것은 흥미로운 연구라고 생각된다. Whisker 강화 복합체를 제조하는데 있어서 whisker의 함량은 많을수록 파괴인성이 증진되나, whisker 함량이 증가함에 따라 소결성이 저하되어 치밀화를 이루기 어려운 단점이 있다.¹⁵⁾ 따라서 파괴인성은 증진시키면서 소결성은 저하되지 않는 적절한 whisker 함량이 요구된다.

Whisker 강화 복합체의 소결특성 및 기계적 물성은 whisker의 배열 상태에 따라서도 크게 좌우된다. 만약 whisker가 불규칙하게 배열되어 있는 경우, 소결시 whisker가 성장하는 과정에서 길이 방향으로의 성장이 whisker들간에 상호 저지되므로 aspect ratio의 감소를 초래하여 파괴인성 향상에 불리하다. 이러한 현상은 whisker의 적절한 배열을 통해 극복될 수 있다. Whisker를 일방향으로 배열하게 되면 복합체의 치밀화와 균질화에 유리하며, 기계적 물성의 이방성을 부여함으로써 특정방향으로 더욱 우수한 물성을 지니는 복합체도 제작할 수 있게 된다. Whisker를 일방향 배향시킬 수 있는 공정 중에서, 특히 tape casting법은 casting 이후의 적층 과정을 통해서 최종 소결체 내의 whisker 배열 상태를 조절하는데 유용한 공정이다.¹⁶⁾ Hirao 등은 tape casting을 통하여 β -Si₃N₄ whisker를 일방향 배향시킨 질화규소 복합체의 경우, whisker 배열 방향에 대하여 수직한 방향의 파괴인성과 강도는 whisker가 불규칙하게 배열된 경우보다 증진된다고 하였다.¹⁷⁾

본 연구에서는 tape casting을 통하여 3wt%의 β -Si₃N₄ whisker를 일방향으로 배향시켰고, 소결조제량을 달리함으로써 미세구조와 기계적 물성에 미치는 영향을 조사한 후 가장 우수한 특성을 나타내

는 소결조건을 택하여 적층방향을 달리 함으로써 whisker 배열 형태에 따른 기계적 특성의 변화를 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. Si_3N_4 에서의 결정 성장

2.1.1. Si_3N_4 의 결정형

화학식으로 Si_3N_4 로 표기되는 질화규소는 저온에서 안정한 α 및 고온에서 안정한 β 상의 두 가지 결정구조를 가지고 있는데, 이 상들은 4개 또는 2개의 층으로 이루어진 육방정계이다. Fig.1에서 볼 수 있듯이, 기본 결정구조는 4개의 질소 원자로 둘러싸인 규소 원자와 3개의 규소 사면체를 공유하는 질소 원자로 구성된 Si_3N_4 사면체로서 이러한 층이 α 상은 ABCDABCD, β 상은 ABAB의 반복구조로 c 축 방향으로 적층 되는 것임이 밝혀졌다. 각 상의 격자상수는 $a_\alpha=7.753\text{\AA}$, $c_\alpha=5.623\text{\AA}$, $a_\beta=7.603\text{\AA}$, $c_\beta=2.906\text{\AA}$ 으로 $a_\alpha \approx a_\beta$, $c_\alpha \approx 2c_\beta$ 를 만족한다.^{18,19)}

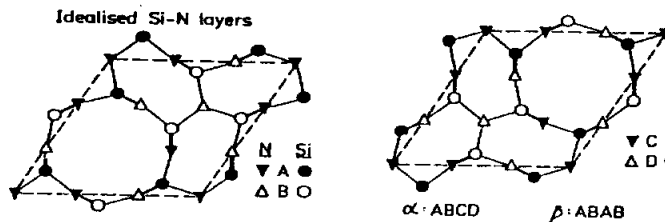


Fig. 1. Idealized Si-N layers in α -and β - Si_3N_4

Pauling의 전기 음성도 이론에 따라 계산된 Si-N 결합 특성을 보면²⁰⁾, 이 결합은 70%정도의 공유결합성과 30%의 이온결합성으로 이루어져 있다. Fig.2는 순수한 질화규소 중 $(\text{Si}_3\text{N}_{10})^{-18}$ cluster와 sialon 중 $(\text{Si}_2\text{Al}_{11}\text{O}_1\text{N}_9)^{-18}$ cluster의 basal plane의 총 전하 밀도

(total charge density)를 계산에 의해 나타낸 것으로서 알루미나 등의 소결조제가 질화규소와 고용체를 이루게 되면(=sialon) 공유결합성이 현저하게 저하됨을 알 수 있다.

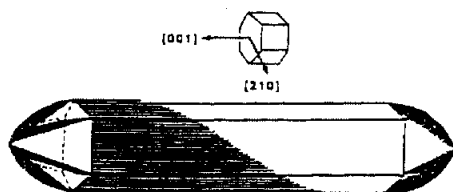


Fig. 2. Total charge density in the basal plane in $(\text{Si}_3\text{N}_{10})^{-18}$ and $(\text{Si}_2\text{Al}_{11}\text{O}_1\text{N}_9)^{-18}$ clusters.

이러한 질화규소의 강한 공유결합성은 질화규소 입자내의 확산이 매우 느린 것을 의미하는데 Kijima의 보고에 따르면 N_{15} 를 추적자로 이용하여 기체-고체 동위원소 교환법으로 측정된 다결정 질화규소의 자체확산계수는 α 상 내에서 $1.2 \times 10^{12} \exp(-55.700\text{cal}/\text{RT})\text{cm}^2/\text{sec}$, β 상 내에서 $5.8 \times 10^6 \exp(-185.700\text{cal}/\text{RT})\text{cm}^2/\text{sec}$ 로서 매우 낮은 값을 보인다. 실제 소결온도를 1750°C 로 한다면 α 상 및 β 상에서의 질소 확산 계수는 각각 1.2×10^{-18} 및 $5.8 \times 10^{12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로서 극히 낮은 값이므로 상압소결에 의한 치밀화는 거의 불가능하다. 그러나 MgO 등을 소결조제로 첨가하여 가압소결한 경우, 액상을 통한 확산계수는 $10^{12} \sim 10^{10} \text{cm}^2/\text{sec}$ 까지 증가하여 소결이 가능해진다.

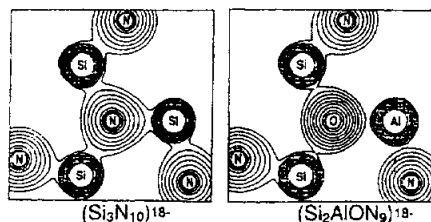


Fig. 3. A schematic showing the solid-solution interface structures in the $[001]$ and $[210]$ directions of a β - Si_3N_4 grain during anisotropic growth.

Fig.3은 β 상의 입자모양으로서, 길이 방향으로의 입성장 속도가 두께 방향으로의 입성장 속도에 비해 약 2배쯤 크기 때문에 기둥 모양의 형상을 갖게 된다.²¹⁾ 이러한 이방성은 표면 에너지의 차이나 전위 혹은 쌍정 등에 의해 발생하는 것이지만, 질화규소계에서는 [001]방향과 [210]방향의 고/액 계면 구조의 차이와 국부적인 용질의 확산도 차 때문인 것으로 알려져 있다. Hwang등은 고분해능 전자 현미경(HREM)으로 질화규소 입자의 고/액 계면을 관찰했는데 길이 방향인 [001] 방향의 성장 선단은 많은 원자 계단을 갖는 반구형 모양(rough interface)인데 비해 두께 방향인 [210]방향은 매우 적은 수의 원자 계단을 갖는 평활한 모양이라고 보고하였다. 한편 질화규소 분말을 소결조제가 거의 없는 상태에서 상전이 시킬 때나 Si melt속에서는 $\{101\}$ 과 $\{10\bar{1}\}$ 면이 발달하여 pyramidal plane이 발생하고, 소결조제로 oxinitride glass 속에서는 (001)면이 발달하여 flat basal plane으로 변화된다고 하였다. 이때 생성된 basal plane인 $\{100\}$ 면과 계면구조가 다르기 때문에 역시 성장 속도의 차이를 유발시키게 된다. 이런 현상은 원자 계단을 다수 함유하고 있는 고각 입계(high angle grain boundary)의 성장속도가 원자 계단을 적게 함유하고 있는 저각 입계(low angle grain boundary)의 성장속도보다 매우 큰 경우에 흔히 발견된다. 즉 질화규소에서 basal plane인 (001)면은 rough interface를 $\{100\}$ 면은 singular interface를 갖게 되어서 (001)면은 성장구동력에 대해서 직선적이거나 약한 지수함수적인 관계를 갖고 성장하는 반면에 $\{100\}$ 면은 성장구동력에 대해 지수 함수적인 관계를 갖고 성장하게 되어 질화규소 입자의 모양이 이방성을 띄게 된다.

Direction	1600℃	1700℃	1800℃
[001]	1.93	1.84	1.75
[210]	2.27	2.10	2.05

Table 1. The α value, based on Jackson's modal, calculated for the growth in the [001] and [210] directions.

Jackson의 결정성장 모델에 따르면 고액 계면이 rough한가 smooth한가는 에너지와 관련된 요소인 $\alpha > 2$ 일 경우 계면은 smooth하게 되고, $\alpha < 2$ 일 경우는 계면이 rough하게 되는데 다른 성장 조건이 동일하였을 경우 rough한 계면의 성장 속도가 빠른 것으로 알려져 있다.²²⁾ Table1은 β 입자의 두성장 방향에 대한 α 값을 계산한 경우로서 basal plane 인 [001]방향은 그 값이 2보다 작고 pyramidal plane인 [210]방향은 2보다 큰 것으로 보고되었다. 따라서 큰 성장구동력을 받지 못 할 경우, (001)면은 rough interface를 가지며 그 성장속도가 크고 {100}면은 singular interface를 가지고 성장속도가 느려 입자모양에 이방성이 나타난다.

2.1.2. 상변태

α -Si₃N₄를 고온에서 열처리하면 β -Si₃N₄로의 상변태가 일어난다. $\alpha \rightarrow \beta$ 상변태는 Si-N 결합이 파괴되었다가 다시 결합하는 재결합 과정(reconstructive process)인데, 이러한 과정은 많은 에너지 변화를 수반하므로 반응시 중간에 개재할 기상이나 액상이 필요하다. 그러나 역과정, 즉 $\beta \rightarrow \alpha$ 의 상변태에 대해서는 전혀 보고된 바가 없다. α 와 β 가 상당히 높은 온도(>1500℃)까지도 공존이 가능하다는 사실에 비추어 볼 때 $\alpha \rightarrow \beta$ 단방향 변태(monotropic transformation)에 대해서는 아직도 연구의 여지가 많다고 할 수 있다. 이

두 구조에 대한 Madelung energy 계산은 β 쪽이 상온에서 더 안정함을 보여주지만 그 절대값의 차이는 1.3%에 불과하다. Grun은 이 에너지 차이가 단방향 변태의 원인이라고 주장하였다.

Jennings는 Si과 질소간의 반응기구 연구를 통하여 Si이 분자상 질소(N_2)와 반응하면 α 가, 원자상 질소(N)와 반응하면 β 가 생긴다고 설명하였다. 이 설명에 따르면 $\alpha \rightarrow \beta$ 의 단방향 변태는 Si-N결합이 끊어져 질소가 원자상 형태로 물질전달 통로인 액상을 통해 확산한 뒤 계면에서 반응하여 β 가 생성되는 것이다. 따라서 액상이 존재하는 조건하에서는 결코 $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 반응은 관찰할 수 없게 된다. 일반적인 소결체는 물론이고 가장 순수한 질화규소라고 간주되는 CVD- α - Si_3N_4 조차도 극미량 이지만 액상을 형성하는 성분인 SiO_2 를 함유하고 있기 때문에 고온 열처리시 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태를 일으키는 것으로 생각되고 있다.

이처럼 $\alpha \rightarrow \beta$ 상변태는 액상을 통해 α -가 용해되었다가 β -로 재석출되는 과정으로 일어나는데 그 통상적인 과정은 다음과 같다. 우선 α 상의 함유량이 많은 분체($\geq 95\%$)의 경우, 소결조제에 따라 조금씩 차이가 나기는 하지만 약 $1400^\circ C$ 내지 그 이하의 온도에서 액상이 형성되고 $1400 \sim 1750^\circ C$ 에서 α 상이 액상에 녹아 β 상으로 석출되는데, 이때 출발분체내 β 입자위로의 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)에 의해 석출되고 자라는 것으로 알려져 있다.

2.2. whisker 강화 복합재료

세라믹 재료는 충격 및 하중을 가했을때 재료의 표면과 내부의 미세결함에 민감하며, 거의 소성변형없이 탄성거동을 나타냄으로 인해 급격한 파괴 양상을 가짐으로서 신뢰성이 다른 재료에 비하여 떨어진다. 이러한 단점은 미세구조의 설계를 통해서 개선될 수 있는데,

그 대표적인 예가 복합재료로 제작하는 것이다. 우수한 세라믹 복합체를 제작하기 위해서는 적절한 기지와 보강재 및 재료의 선택, 그리고 기지와 보강재간에 있어서 최적의 계면 조절이 수행되어야 한다. 보강재의 aspect ratio가 클 수록 효과적이다. 따라서 Fiber와 whisker 보강방법은 일반적인 분말취급 및 소결공정으로 용이하게 제조될수있고 slip casting, 압출 및 사출 성형, tape casting등의 여러가지 성형공정을 적용할 수 있어 최근 파괴인성 강화용 세라믹 복합재료 개발에 활발히 이용되고 있는 방법이다.

whisker강화 복합체에 있어서 파괴인성은 whisker에 의한 crack deflection과 crack bridging 등의 강화기구에 의해 증진되는데, whisker의 체적분율과 직경이 클수록 이러한 효과는 커진다.

2.2.1. Crack deflection

균열이 전파되면서 보강재를 만날 경우, 균열이 저항이 약한 계면을 따라 진행하면서 그 방향이 굴절되어 균열의 진행이 방해받게 된다. whisker의 배열 방향과 균열진행 방향 사이의 각이 $20\sim 50^\circ$ 일 때 잘 일어나며, whisker의 기지상간의 탄성계수나 열팽창계수의 차이가 클 수록 휘스커 주위에 형성되는 잔류응력에 의해 더욱 심하게 일어난다.

2.2.2. Crack bridging

whisker강화 복합재료에서 일어나는 가장 주된 강화기구로서, 균열이 전파되는 동안 crack tip의 뒷부분에서 손상되지 않은 whisker에 의해 bridging이 일어나 균열이 더 이상 전파되는것을 막아준다. 즉, fig.4에서 볼 수 있는 것과 같이 균열침단의 뒷부분에서 양쪽 균열 면들을 연결시켜줌으로써 균열이 더 이상 벌어지지 않고 closure force가 작용하게 된다. 이 때 보강재와 기지상 사이의 계면

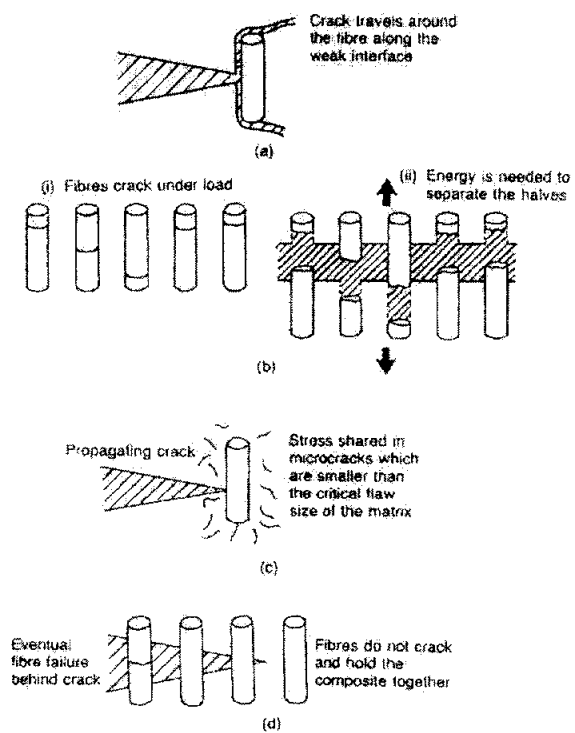


Fig. 10. Schematic of CMC toughening mechanism ; (a) crack deflection, (b) pullout, (c) matrix microcracking, (d) crack bridging

을 따라 부분적인 분리가 필수적으로 일어나게 되고, 짧은거리의 pullout도 동반한다. 따라서 보강재의 표면이 매끄럽고 기지상과의 계면이 약할때, 계면 분리가 잘 일어나고 인성이 증진된다.

2.2.3. Whisker pullout

균열이 진행되는 중에 균열의 crack tip에 의해 손상되지 않고 남아있던 whisker가 균열이 더욱 진행되면서 결국은 파괴되어 뽑아져 나와 에너지를 흡수하여 인성이 증진된다. 이 경우에도 whisker와 기지상사이의 약한 계면 결합이 필수적이며, whisker방향이 균열진행방향과 직각일때 pullout이 가장 효과적으로 일어난다.

2.3. Tape casting

Tape casting 성형공정은 매우 미세한 분말을 수계 또는 비수계 용매(solvent)와 결합제(binder), 가소제(plasticizer), 분산제(dispersant), 소포제(defoamer), 계면활성제 등을 적정비로 혼합하여 세라믹스 슬러리를 제조한 후 움직이는 blade 또는 움직이는 운반 film을 이용하여 두께로 목적하는 바에 따라서 성형하는 방법으로서, 여러 가지 전자 세라믹스 제조분야에 널리 응용되어지고 있는 중요한 세라믹스 성형방법 중에 하나이다. 최근에는 구조용 세라믹스의 미세구조 제어에도 이용되고 있다. 즉 세라믹스 matrix에 SiC whisker, Si₃N₄ whisker, SiC platelete, 와 같은 보강재를 일방향으로 제어하는 것에 이용되고 있다.²³⁾

Doctor blade 성형용 용매는 슬러리에 첨가되어지는 유기첨가제 즉 분산제, 결합제, 가소제, 소포제 등을 잘 용해시킬 수 있는 능력을 가지고 있어야 하며, 낮은 융점, 낮은 점도, 낮은

증발잠열과 함께 사용되는 세라믹스 원료분말과 반응을 하거나 분말을 녹여서는 안되며, 화학적으로 안정한 상태를 유지할 수 있는 성질을 가져야 한다. 또한 첨가되는 용매의 양은 세라믹스 슬러리의 점도에 큰 영향을 주기 때문에 아주 중요하다. 점도가 높으면 green sheet의 두께 조절이 어렵고, 탈포 공정에서 많은 시간을 필요로 하게 되며, 일정한 두께로의 green sheet를 제조할 수 없으며, sheet의 균열, 힘 등의 결함의 원인이 되기도 한다.

결합제는 green sheet의 손쉬운 취급과 저장성을 얻기 위하여 세라믹스 슬러리에 첨가하며, 용매가 증발된 후 green sheet의 높은 강도를 유지하며, 세라믹스 원료분말과 강한 결합성을 형성하기 위해 사용되어지는 중요한 유기첨가제이다. 가소제는 결합제-polymer의 상호작용을 제어함으로써 green sheet의 낮은 강도와 유리전이온도를 낮게 하는 역할을 한다. 가소제를 사용하지 않는 경우에는 green sheet의 유연성이 없어지고 딱딱하게 굳어져 쉽게 부서지는 결함을 갖게 하며 sheet의 취급에 많은 어려움을 준다. 분산제는 세라믹스 슬러리를 제조할 때 원료분말의 균일한 분산을 위하여 첨가되어지며, 일정량의 분산제를 슬러리에 첨가하면 세라믹스 원료 분말의 농도에 따라서 분말표면에 첨가된 분산제의 약 5 % 정도가 흡착하여 원료분말들의 응집을 제어하여 분산효과를 나타내게 된다.

Fig.11은 tape casting 공정의 개략도를 나타낸 것이다. 먼저 슬러리를 doctor blade에 붓고 carrier film을 화살표 방향으로 이동시키면 슬러리가 film 위에 일정한 두께를 이루면서 tape을 만들기 시작한다. 또, 휘스커와 같은 보강재를 첨가하게 되면 doctor blade를 통과한 후 이들이 일방향으로 배향되게 된다.²⁴⁾

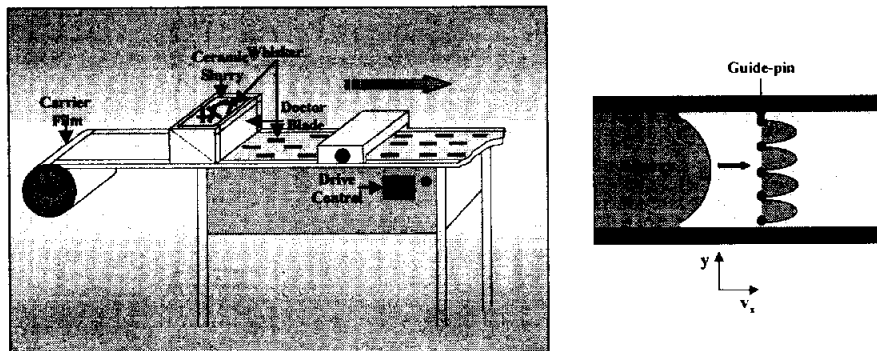


Fig. 5. Schematic diagram of tape casting apparatus

제 3 장 실험 방법

본 실험에서 사용된 모든 분말의 특성을 Table 2.에 나타냈으며 조성은 Table 3.에 나타냈다. 본 실험에서는 β - Si_3N_4 종결정을 일 방향으로 배향시키기 위해 Tape Casting법을 이용하였고, 소결조제량과 β - Si_3N_4 종결정의 배열방향을 각각 달리하여 미세구조와 고온에서 강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 두 단계의 실험을 행하였다. 즉 첫 번째 단계의 실험1에서는 소결조제량을 달리하여 온도 변화에 따른 미세 조직관찰과 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 두 번째 단계의 실험2에서는 배향된 whisker seed의 적층방향을 달리하여 강도에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 본 실험에 비교 시편으로 휘스커 seed를 첨가하지 않은 powder compact에 제조된 시편을 준비하였다.

3.1. 시편의 제조

3.1.1. 실험.1 (소결조제량을 달리한 경우)

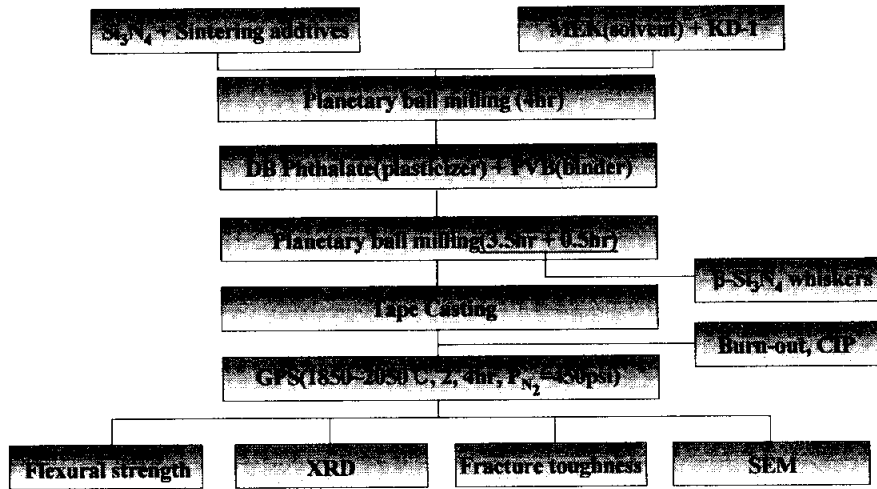
Fig.6(a)는 본 실험의 전체적인 공정도이다. Green tape를 제조하기 위하여 Si_3N_4 세라믹스 powder에 소결조제로 0.8wt% Y_2O_3 와 0.4wt% Al_2O_3 , 그리고 1.6wt% Y_2O_3 와 0.7wt% Al_2O_3 , 2.4wt% Y_2O_3 와 1.1wt% Al_2O_3 , 4.8wt% Y_2O_3 와 2.2wt% Al_2O_3 를 각각 첨가한 혼합분말에 유기용매인 Methyl-Ethyl ketone과 분산제로 3wt%의 KD-1(ICI Chemical Co., Barcelona, Spain)을 첨가하여 acetal jar에 직경

Powder	Manufacturer	Grade	Others
Si_3N_4	Ube Industry, Japan	E 10	α
Y_2O_3	H. C. Starck Co., Germany	Fine	
Al_2O_3	Sumitomo Chemical Co., Japan	AKP 30	
Si_3N_4 whisker	Ube Industry, Japan	SN-WB	β

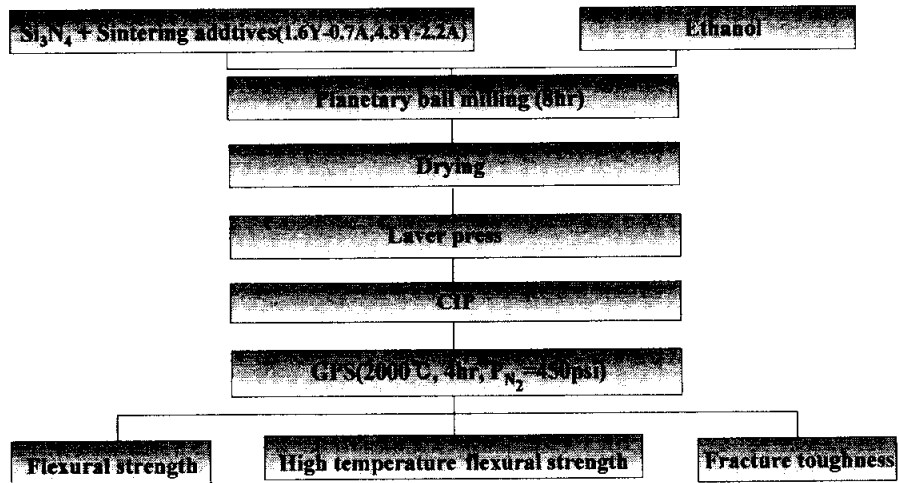
Table 1. Powders used for the experiment

	0.8Y-0.4A	1.6Y-0.7A	2.4Y-1.1A	4.8Y-2.2A
Si_3N_4	95.8	94.7	93.5	90
Y_2O_3	0.8	1.6	2.4	4.8
Al_2O_3	0.4	0.7	1.1	2.2
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ whisker	3	3	3	3

Table 2. Compositions of the Samples



(a) Tape casting method



(b) Powder compact method

Fig. 6. Schematic diagram of experimental procedure

5mm 의 질화규소 볼과 함께 채우고 4시간동안 1차적으로 planetary 불밀한 후, 가소제인 dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A.)와 결합제인 polyvinyl butyral(Aldrich Chemical Co.)을 각각 25wt%첨가하여 3시간30분 동안 2차 불밀하였다. 이러한 두 단계의 불밀은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화 할 수 있다. 2차 불밀 이후 seed인 β -Si₃N₄ 휘스커를 3wt% 첨가하여 30분 동안 불밀하였다. 이렇게 제작된 슬러리는 질화규소 볼을 걸러 낸 후 불밀시 내재되었던 기포를 감소시키기 위해 탈포 공정을 거쳐서 tape casting하였다. 분산제, 가소제, 결합제의 중량비는 세라믹 원료 분말과 관련하여 산출된 비율이다. Tape casting은 doctor blade 장치를 이용하였으며, casting시 blade의 높이는 바닥 으로부터 0.45 mm로 하였고 casting 속도는 10 mm/s로 하였으며 tape의 폭은 150 mm였다. 휘스커가 첨가된 경우에는 슬러리 출구에 본 연구를 위해 고안한 휘스커 배향용 guide pin들을 장착한 modified tape casting법을 이용하여 tape casting 진행 방향과 평행 하게 휘스커를 배향시켰다. 제작된 green tape는 실온의 공기 중에서 건조시킨 뒤 35mm * 35mm의 일정한 크기로 절단하여 적층하였다. 즉, seed의 크기에 따라 휘스커가 일방향으로만 배열되도록 한 장씩 적층하였다. 적층시 tape과 tape사이에 기공을 최대한 줄이기 위해 진공 시스템을 이용하여 적층하였다. 이 때 tape의 두께는 약 0.13mm였고 각 시편 당 평균 60개의 tape를 적층하였다. 적층 이후 40℃에서 50Mpa의 하중으로 10분동안 유지하여 약 7.5mm의 두께로 시편을 제작하였다. 적층이 끝난 시편은 탈지로를 이용하여 tape casting시 첨가했던 유기물들을 제거하였다. 탈지 조건은 시간 당 1.5℃로 승온하여 400℃에서 10시간 유지하였다. 탈지된 시편은 200 MPa의 압력에서 5분간 냉간 정수압 압축한 후 가스압 소결하였다. 가스압 소결조건은 1850℃, 1950℃, 2000℃, 2050℃에서 2시간 동안 소결한 후 최종 2000℃에서 450psi로 4시간동안 소결한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정 하였다. Fig.6(b)는 powder compact에 의해 제조된 시편의 실험 공정도이다.

3.1.2. 실험.2 (적층방향을 달리한 경우)

실험2에서는 실험1과 같이 tape casting으로 β -Si₃N₄휘스커를 일방향으로 배향시켰으며, 배향된 tape은 휘스커 방향에 평행하게 적층한 WWW시편과 수직하게 적층한 시편 OOO 그리고 양쪽에 평행하게 적층하고 가운데 수직하게 적층한 WOW시편, 양쪽에 수직하게 적층하고 가운데 평행하게 적층한 OWO시편의 네가지 방법으로 각기 적층방식을 달리하였고 시편의 적층방식은 Fig.7과 같다. 휘스커를 첨가한 시편과 비교하기 위한 시편으로 powder compact에 제조된 시편 준비하였다. 준비된 시편은 binder burn-out과 냉간정수압 압축을 한 뒤 2000℃에서 450psi의 압력에서 4시간동안 가스압소결하여 상온에서의 강도와 1400℃의 고온에서 강도를 측정하였다.

3.2. 물성 측정

소결수축률은 소결 전·후의 치수를 0.01mm까지 측정하여 계산하였다. 휘스커의 방향성에 따른 수축률의 변화를 조사하기 위하여 tape casting 면에서는 tape casting 방향, 즉 휘스커 배열 방향과 평행한 방향으로의 수축률(P)와 수직한 방향의 수축률(N)을, 적층면에서는 적층 두께 방향의 수축률(L)을 구하였다. 치밀화 정도를 조사하기 위해 시편의 표면을 #600 휠로 연삭 가공하여 표면 반응층을 제거한 후 water immersion법으로 밀도를 측정하였다. 측정된 밀도는 출발 원료의 혼합 법칙에 의한 이론 밀도에 준하여 상대 밀도로 계산하였다.

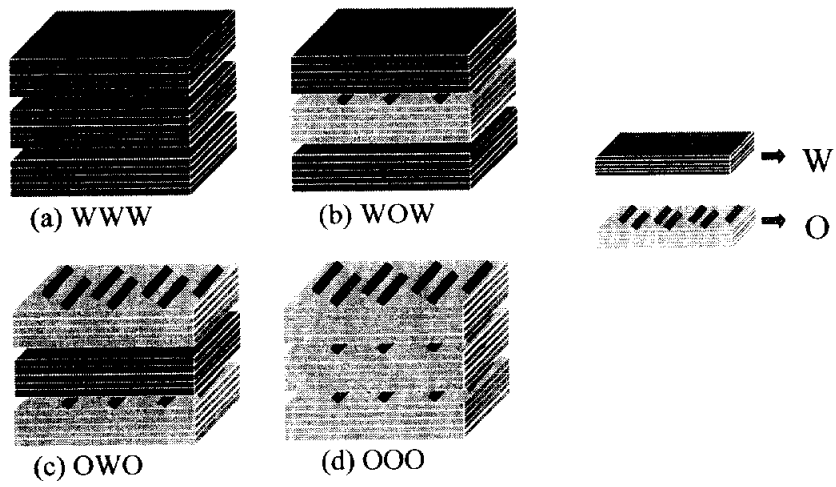


Fig. 7. Schematic illustration of stacking sequences.

밀도 측정 이후 다이아몬드 휠을 사용하여 시편을 폭 4mm, 두께 3mm가 되도록 tape casting 방향과 평행하게 절단한 후 다이아몬드 페이스트로 1 μ m까지 연마하여 3점굽힘강도를 측정하였다. 측정 조건으로서 span은 20mm, crosshead는 0.5mm/min로 상온의 공기 분위기에서 측정하였고, 고온강도는 1400 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min로 승온하여 질소 분위기에서 3점굽힘강도를 측정하였다.

파괴인성을 측정하기 위해 시편의 tape casting 면을 Vickers indenter를 사용하여 196N의 하중으로 15초간 압입한 후 생긴 균열 길이를 측정하여 Evans와 Charles의 식에 따라 계산하였다. O₂ gas와 CF₄ gas를 9:8의 혼합비로 plasma etching한 후 주사현미경으로 미세구조와 파단면을 관찰하였다.

휘스커를 seed로 한 주상정결정립의 배열 양상을 조사하기 위하여 XRD분석을 행하였다. Tape casting면, tape casting면에 수직인 단면, 그리고 적층면을 측정하여 비교 분석하였다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1. 소결조제량에 따른 미세구조와 기계적 특성

4.1.1. 상대밀도

Fig.8은 실험1의 소결조제량에 따른 각 온도별 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결조제로 1.6wt% Y_2O_3 와 0.7wt% Al_2O_3 첨가한 시편과 4.8wt% Y_2O_3 와 2.2wt% Al_2O_3 첨가한 시편의 경우에는 2000℃에서 가장 소결밀도가 높게 측정되었고 2050℃에서는 가소결로 인해 소결밀도가 떨어지는 것이 측정되었다. 소결조제로 0.8wt% Y_2O_3 와 0.4wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편은 2050℃의 고온에서도 소결밀도가 높지 않은 것으로 보아서 소결조제량이 작아서 충분하게 소결이 되지 않았다. 충분하게 소결이 되지 않은 0.8wt% Y_2O_3 와 0.4wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편은 기계적 특성을 측정하기에 부적합하여 소결조제로 2.4wt% Y_2O_3 와 1.1wt% Al_2O_3 시편을 2000℃에서 소결하였고 0.8wt% Y_2O_3 와 0.4wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편을 제외한 모든 시편이 98.5%이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. 비교시편으로 powder compact에 의해 제조된 시편 또한 99%이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제작된 모든 소결체들은 적용된 모든 조건하에서 높은 치밀화를 나타내었다.

4.1.2. 소결조제량에 따른 온도별 미세조직 관찰

Fig.9는 0.8wt% Y_2O_3 와 0.4wt% Al_2O_3 를 첨가한 시편의 온도별 미세조직을 나타낸 것이다. 휘스커 배열 방향에 수직한 면을 SEM으로 관찰한 것이며, 온도가 상승함에 따라 grain의 크기가 커지는 것

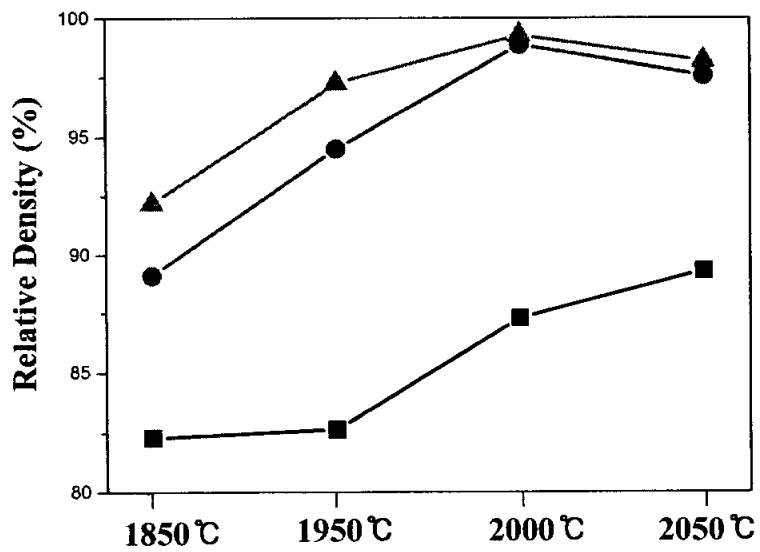
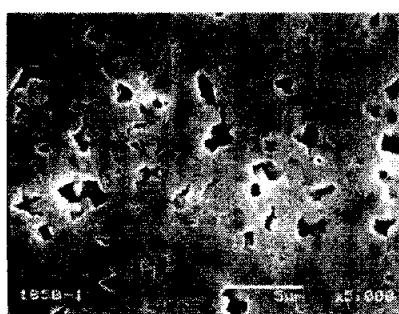


Fig. 8. Variations of the densities of the samples with aligned whisker seeds; sintering was performed for 2h at the temperature



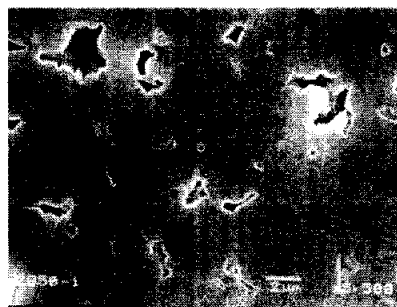
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9. SEM micrographs of sample 0.8Y0.4A after plasma etching ; the sintered for 2h at (a) 1850°C, (b) 1950°C, (c) 2000°C, (d) 2050°C

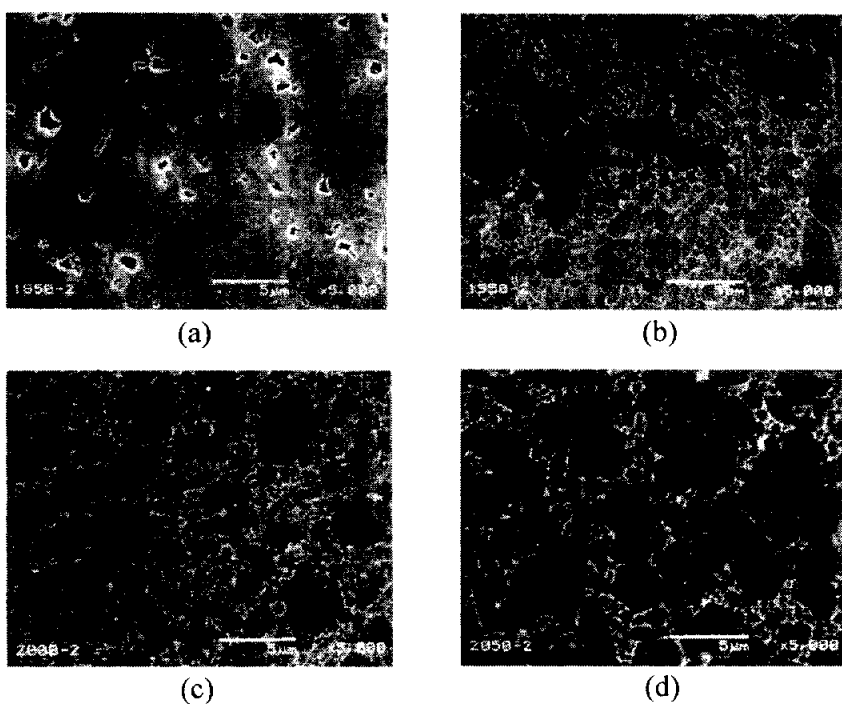


Fig. 10. SEM micrographs of sample 1.6Y0.7A after plasma etching ; the sintered for 2h at (a) 1850℃, (b) 1950℃, (c) 2000℃, (d) 2050℃

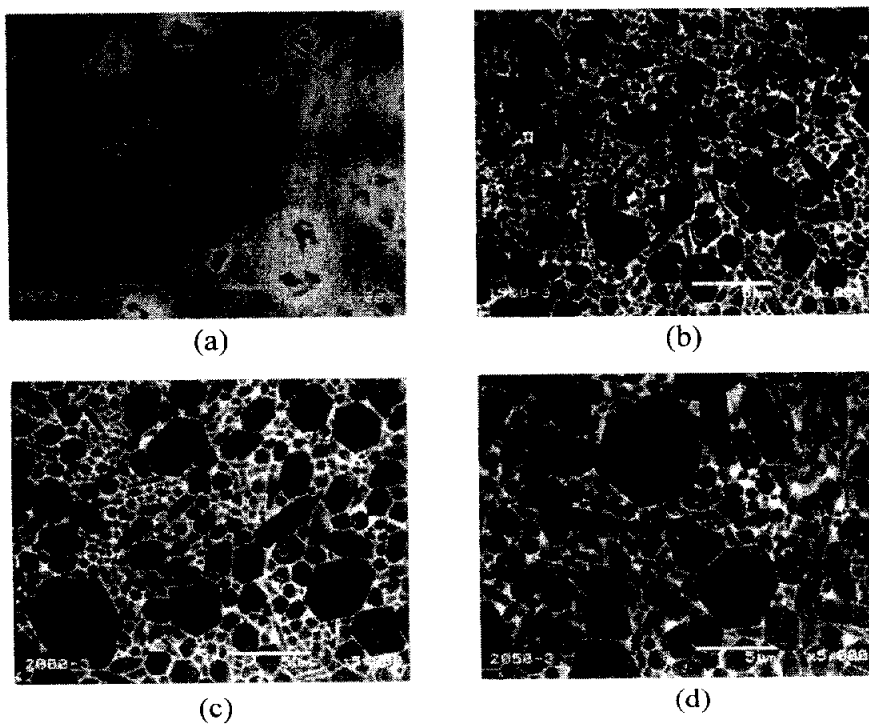


Fig. 11. SEM micrographs of sample 4.8Y2.2A after plasma etching ; the sintered for 2h at (a) 1850℃, (b) 1950℃, (c) 2000℃, (d) 2050℃

을 볼 수 있고 또한 2050℃에서도 기공이 많이 잔존해 있는 것을 볼 수 있다.

Fig.10는 1.6wt% Y_2O_3 와 0.7wt% Al_2O_3 를 소결조제로 첨가한 시편의 온도별 미세조직을 관찰한 것이다. 온도가 증가함에 따라 grain의 크기가 증가하였으며 1950℃부터 기공이 거의 존재하지 않음을 볼 수 있었다.

Fig.11는 4.8wt% Y_2O_3 와 2.2wt% Al_2O_3 를 소결조제로 첨가한 시편의 온도별 미세조직을 관찰한 것이다. 소결조제량이 가장 많이 들어간 시편으로 입계에 유리질의 형성이 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있었고, 1950℃이상에서는 기공의 존재가 거의 관찰되지 않았다.

Fig.12는 각 온도별 grain의 width를 image analysis를 이용해 300개 이상 의 grain을 측정하여 평균값을 나타낸 것이다. 1950℃까지는 소결조제량에 따라 그 값의 차이가 크지 않았지만 1950℃이상에서는 그 값의 차이가 많이 남을 볼 수 있다. 소결조제량에 따라 grain 성장에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 휘스커 seed를 중심으로 조대하게 성장한 결정들의 배향 정도를 알아보기 위하여 휘스커 배열 방향의 단면에 대해 XRD를 분석하였다. Fig.13는 휘스커 배열 방향의 단면을 온도에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이고 옆에 나타낸 수치들은 basal plane인 (002)면에 대한 나머지 주요 peak들의 강도값의 합의 비를 나타낸 것이다. 이 수치가 클수록 휘스커 seed의 배향이 잘 되었다는 알 수 있다. 온도가 증가 할 수록 배향성이 좋아졌고, 또한 소결조제량이 많을 수록 더욱 배향이 잘 되었다.

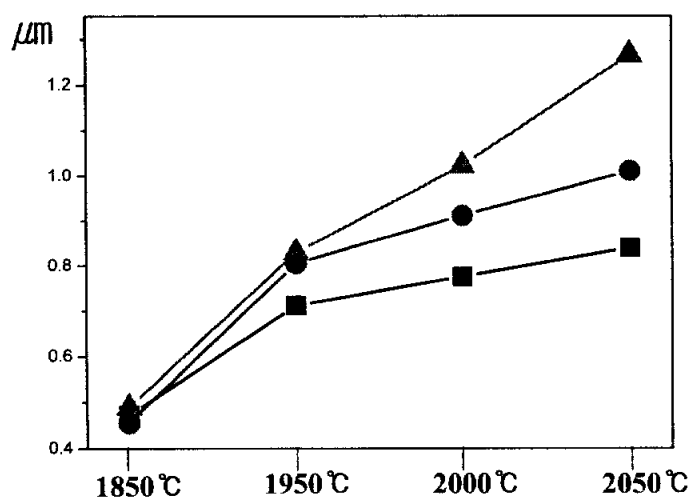


Fig. 12. Variations of the grain width of samples 0.8Y0.4A, 1.6Y0.7A, and 4.8Y2.2A according to the sintering temperature.

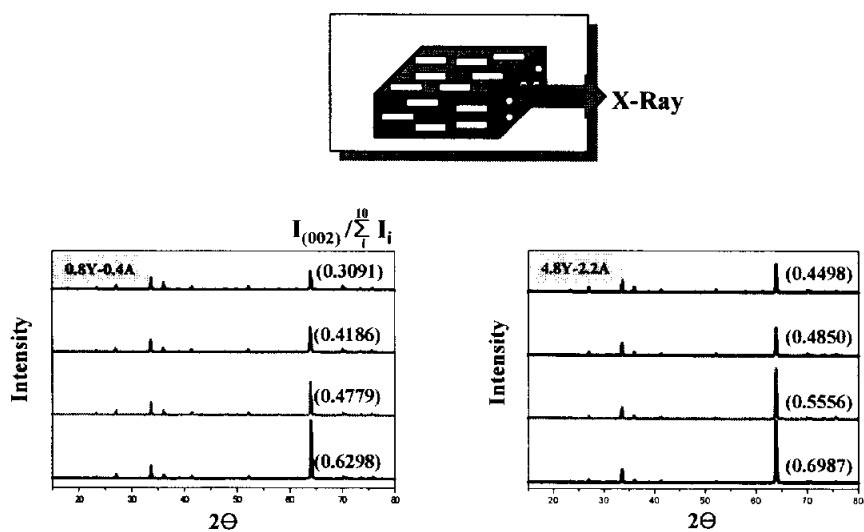


Fig. 13. XRD patterns of samples 0.8Y0.4A and 4.8Y2.2A according to the sintering temperature

4.1.3. 소결조제량에 따른 수축률

Fig.14은 앞의 실험을 토대로 2000℃에서 450psi의 압력으로 4시간 동안 유지한 시편을 가지고 기계적 특성을 측정하여 나타낸 것이다. 상대밀도는 약 98.5%이상으로 모두 비교적 높은 치밀화를 이루었고, Powder compact에 의해 제조된 시편은 99%이상의 아주 높은 상대 밀도를 나타내었다. Fig 21.는 각 시편에 있어서 휘스커 seed의 배열 방향에 따른 수축율을 나타낸 것이다. 먼저 휘스커 seed의 배열 방향으로의 수축률을 P라 하고, 수직한 방향으로의 수축률을 N, 적층 방향으로의 수축률을 L로 나타내었다. 모든 시편에 있어서 휘스커 seed의 배열방향의 수축률(P)이 가장 작게 나타났으며, 적층 방향으로의 수축률(L)이 가장 크게 나타났고, 수직한 방향으로의 수축률(N)이 중간 값을 나타내었다. 적층 방향으로의 수축률(L)이 가장 크게 나타난 이유는 성형체를 제조할 때 green sheet의 내부보다는 sheet 와 sheet사이에 더 많은 기공이 존재하였기 때문이다. 즉 소결이 진행되면서 동시에 결정이 기공을 채워가면서 치밀화가 진행되기 때문이다. 그리고 소결조제량이 가장 많이 첨가된 4.8Y-2.2A의 경우에 가장 수축률이 크게 나타났다. 비교 시편인 powder compact에 의해 제조된 시편의 경우에는 수축률이 어느 방향으로나 비슷하게 나타났다.

4.1.4. 소결조제량에 따른 파괴인성

파괴인성은 균열 전파에 대한 저항성의 척도이며, indentation법에 의해 발생하는 균열의 길이는 이러한 파괴인성치의 척도이다. 즉, 나타나는 균열 길이가 짧을수록 파괴인성치는 높다.

Fig. 16는 소결조제량에 따른 시편의 indentation crack length 측정 결과이다. 소결조제량이 증가할수록 이방성 또한 증가하였으며,

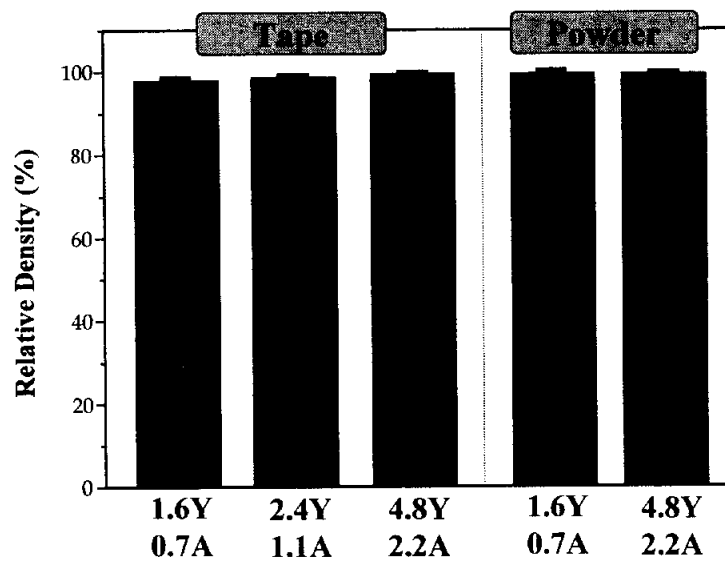


Fig. 14. Relative density of the samples sintered at 2000°C for 4h

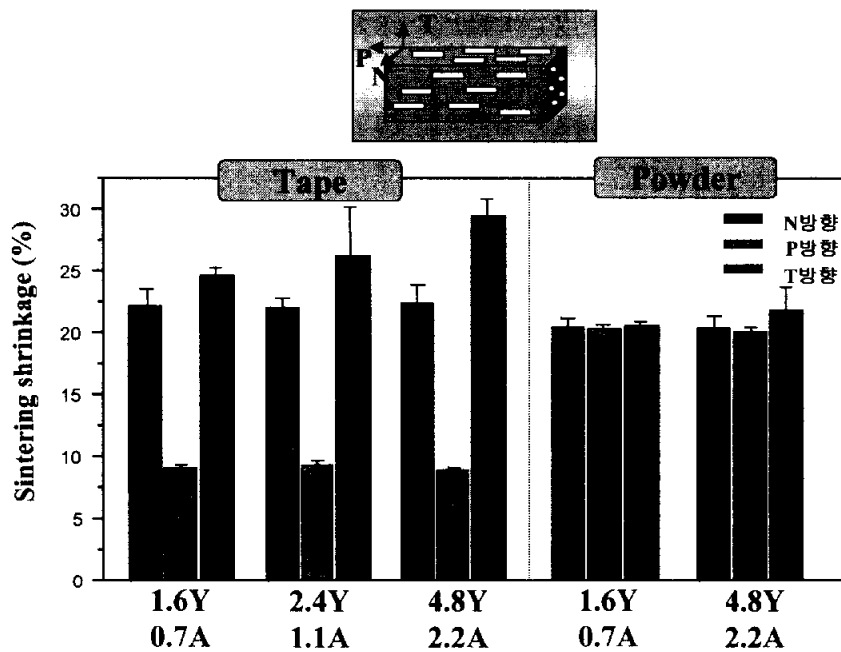


Fig. 15. The linear sintering shrinkage of the samples in the three directions ; sintering was performed at 2000℃ for 4h; the diagram shows the three directions in which the shrinkage was measured; P-,N- and T- directions correspond to the casting direction and the lamination force direction, respectively.

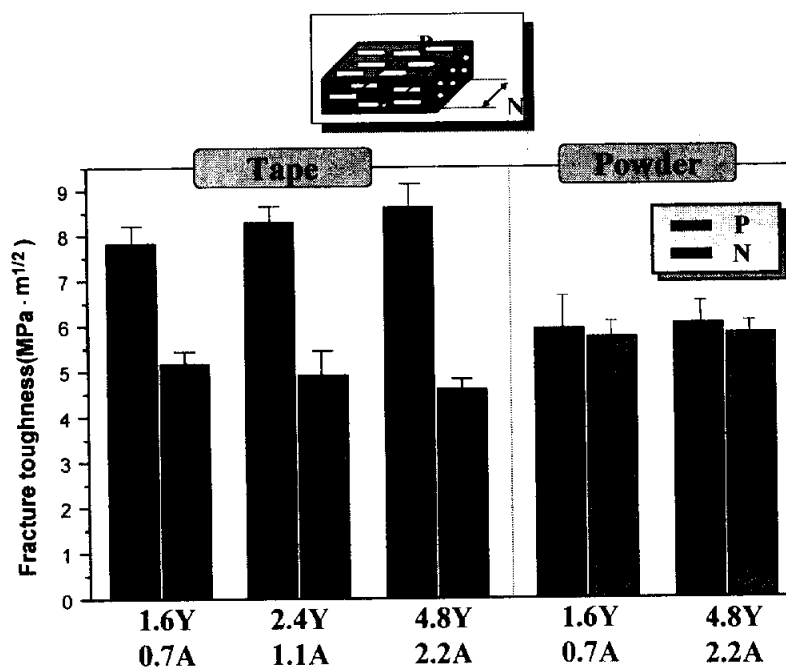


Fig. 16. The fracture toughness of the samples sintered at 2000°C for 4h.

powder compact에 의해 제조된 시편의 경우에는 이방성이 나타나지 않았다. 즉 whisker 배열 방향과 수직한 방향으로의 균열 길이는 whisker를 첨가하지 않은 시편보다 짧았으며, 이와 반대로 평행한 방향으로의 균열 길이는 더 길게 나타났다. 또한 소결조제량이 증가함에 따라 이러한 증감의 폭은 더 커짐을 알 수 있었다. Becher에 의하면 whisker로 강화된 질화규소 복합체의 파괴인성은 β -Si₃N₄ whisker seed로부터의 과대 성장결정립에 의한 bridging 효과에 의해 증진되며, whisker의 체적분율과 직경이 클수록 이러한 효과가 더욱 커진다고 하였다. 또, 과대 성장 결정립이 배향됨으로써 그 배열 방향에 대하여 수직한 방향으로의 파괴인성은 배향되지 않은 경우보다 증진된다고 보고된 바도 있다. 이러한 관점에서 Fig.16에 나타난 결과를 살펴보면, 소결조제량이 증가함에 따라 whisker의 성장이 증가하므로 수직 방향의 파괴인성이 증가함과 동시에 whisker의 배열이 더욱 효과적으로 이루어짐을 알 수 있다.

4.1.5. 소결조제량에 따른 상온강도

Fig.17은 휘스커 seed의 배열방향에 따른 3점굽힘강도를 측정한 결과이다. 휘스커 seed의 배열방향에 수직한 방향으로의 하중을 가했을 때 4.8Y-2.2A를 소결조제로 첨가한 시편의 경우 약 927±68MPa로 가장 높게 나타났고, 2.4Y-1.1A의 경우 817±35MPa의 값이 측정되었고, 1.6Y-0.7A의 경우에는 794±54MPa로 가장 낮게 측정되었다. 휘스커 seed를 첨가하지 않은 powder compact에 제조된 시편의 경우 4.8Y-2.2A는 733±41MPa의 값을 나타내었고, 1.6Y-0.7A는 710±31MPa로 나타났다. 세라믹스의 굽힘 강도 값은 주로 인장표면에서의 결함들이나 아주 조대한 결정들에 의해 큰 영향을 받는다. 질화규소 소결체에서는 β -Si₃N₄의 결정이 조대해질수록 강도는 저하하는 것으

알려져 있다. 하지만 적절한 미세구조의 제어를 통하여 조대한 결정
을 포함하더라도 높은 강도를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4.1.6. 소결조제량에 따른 고온강도(1400℃)

질화규소 재료의 응용을 확대하기 위해서는 상온물성 뿐만 아니라
고온 물성이 중요하다. 고온에서의 파괴는 상온에서의 파괴와는 달
리 입계크기 이하의 결함이 성장하여 일어난다. 이때의 변형은 입계
의 비정질상에 의한 입계의 미끄러짐에 의해 가속화되며, 입계 미끄
러짐은 입자간의 삼중점에 기공을 형성시켜 결국 파괴를 일으킨다.
따라서 입계상은 고온물성을 좌우하는 가장 중요한 인자이다.
Fig.18은 소결조제량에 따른 1400℃에서의 고온강도를 측정한 것이
다. 4.8Y-2.2A의 경우에 $582 \pm 19 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났으며,
1.6Y0.7A의 경우 $471 \pm 19 \text{MPa}$ 로 나타났다. powder compact의해 제
조된 4.8Y-2.2A는 $202 \pm 9 \text{MPa}$ 의 값을 나타내었다. 휘스커 seed를 첨
가한 시편의 경우는 상온강도값에 비해 고온에서의 강도값의 저하
가 그렇게 크기 않았지만 휘스커 seed를 첨가하지 않은 시편은 현
저하게 떨어짐을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 고온
에서 입계에 존재하는 비정질상의 영향이라고 추측되어지고 휘스커
seed를 첨가한 시편의 경우에는 배향된 휘스커 seed가 서로 결합하
여 아주 강한 결합을 형성하여 보강제 역할을 했기 때문에 강도가
크게 저하되지 않았다고 생각되어진다.

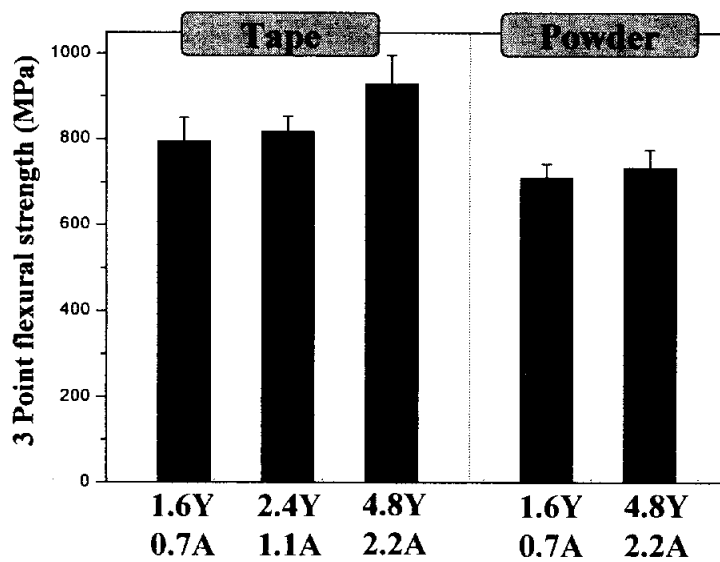
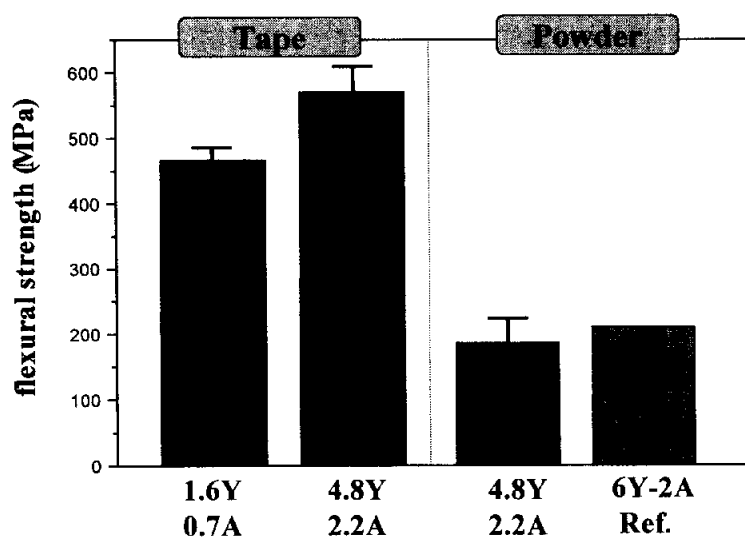


Fig. 17. The three point flexural strengths the samples sintered at 2000°C for 4h



Ref. Horng-Hwa Lu. Ceramics International 27 (2001) 621-628

Fig. 18. High temperature flexural strengths (1400°C) of the samples sintered at 2000°C for 4h

4.2. 적층 방향에 따른 기계적 특성

4.2.1. 적층방향에 따른 상온,고온 강도 측정

Fig.19는 2000℃에서 450psi로 4시간동안 소결한 적층방향이 다른 4.8Y-2.2A의 시편들은 모두 98.5%이상의 상대밀도를 나타내었으며, 휘스커 seed를 첨가하지 않은 powder compact에 제조된 시편은 99%이상의 높은 상대밀도를 나타내었다. Fig.20은 상온과 고온에서의 적층방향에 따른 3점굽힘강도를 나타낸 것이다. 3점굽힘강도는 상온에서 휘스커를 평행하게 배향시킨(WWW)시편이 $927 \pm 68 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났고, 휘스커 seed를 수직하게 배향시킨(OOO) 시편이 $425 \pm 41 \text{MPa}$ 로 가장 낮게 나타났다. 휘스커 seed를 평행하게 배향시킨W층의 두께가 클수록 그 강도값은 증가하였다. 1400℃에서의 고온강도 또한 휘스커 seed를 평행하게 배향시킨 WWW 시편이 $507 \pm 14 \text{MPa}$ 로 가장 높게 나타났으며, W층이 표면에 존재했을 경우에 강도가 더 높게 나타났다. 이것은 세라믹스의 굽힘 강도 값은 주로 인장표면에서의 결함이나 결정형태에 영향을 많이 받기 때문이다. 고온에서는 입계에 형성된 비결정질의 영향도 크게 좌우되지만 보강재로 첨가한 휘스커 seed의 배향 형태에 따라서도 많은 영향을 받음을 나타내었다.

4.2.2. 적층방향에 따른 미세구조

Fig.21은 소결한 후에 적층형태에 따른 미세구조를 SEM으로 촬영한 것이다.

(a)는 WWW시편의 단면을 촬영한 것인데, 조대한 결정들을 자세히 보면 결정내부에 또 다른 명암을 가진 결정들이 보인다. 이러한

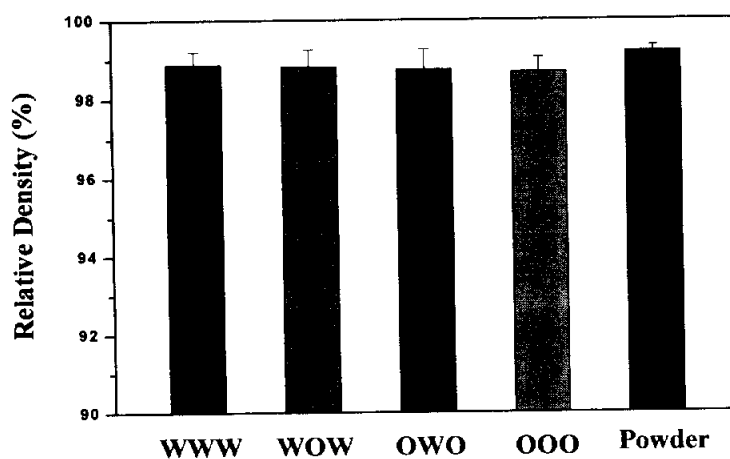
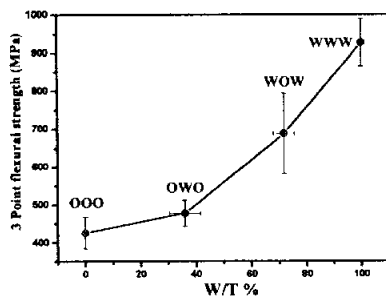
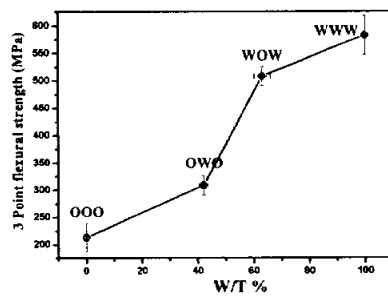


Fig. 19. Relative density of the samples according to stacking direction

W : 평행하게 배열된 whisker층의 두께
T : 시편의 총 두께



(a) Room Temperature



(b) High Temperature (1400°C)

Fig. 20. The three point flexural strengths of the samples according to stacking direction (a) room temperature (b) high temperature (1400°C)

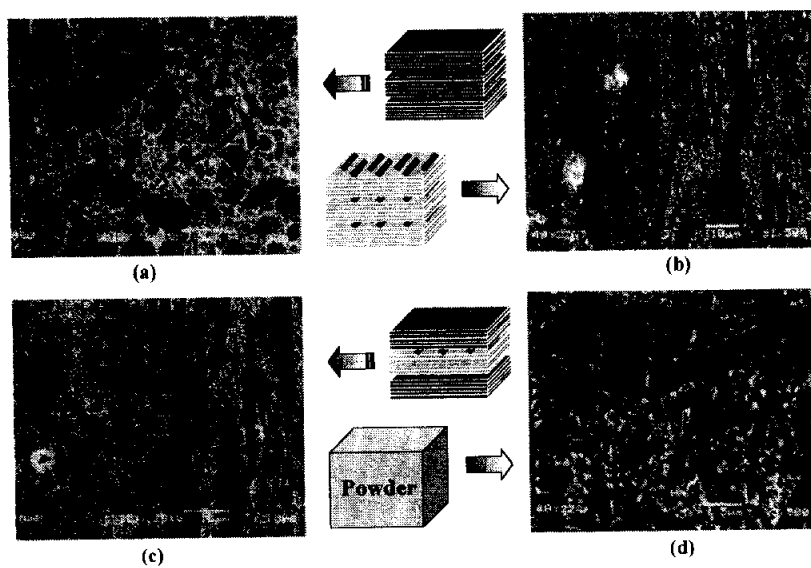


Fig. 21. Microstructure as orientation of sintered Si_3N_4 with whisker seeds

구조를 core/rim 구조라고 한다. 이것은 질화규소의 소결을 위하여 첨가하는 소결조제들 중 Al_2O_3 가 질화규소 입자내로 고용되어 이루어진 질화규소계 고용체다. 이들을 모두 통칭하여 sialon계라고 칭하며 기본적인 결정구조 및 물성들이 질화규소계와 거의 동일하여 질화규소계 세라믹스의 범주에 속한다.²⁵⁻²⁷⁾ 즉, 휘스커 seed가 핵으로 작용하여 core가 되고, core를 중심으로 하여 성장한 외부, 즉 그 둘레가 rim이 되는 것이다. core는 β - Si_3N_4 휘스커 seed 그 자체이다. 그리고 rim은 sialon이 된다. 이와 같은 core/rim 구조가 나타나는 것은 소결조제인 Al_2O_3 에 의한 것이며, 이 Al_2O_3 를 소결조제로 함유하는 질화규소 소결체에서 나타나게 되는 것이다. 질화규소는 액상 소결에 의해 치밀화가 이루어진다. 출발 분체인 α - Si_3N_4 가 액상에 용해되고 다시 재석출될 때 결정내에 Al을 고용체로 가지게 되고 그것이 sialon을 형성하게 되는 것이다. 모든 시편에 있어서 또한 core/rim 구조가 잘 나타났다.²⁸⁾ (b)는 OOO시편의 단면을 나타낸 것이다. 휘스커 seed의 배향이 잘되어 있음을 볼 수 있다. (c)는 WOW의 단면으로 평행하게 배향된 부분과 수직하게 배향된 부분의 경계면을 나타낸 것이고, (d)는 휘스커 seed를 첨가하지 않은 시편의 단면을 나타낸 것이다. Fig.22는 고온강도 테스트 후에 파면을 SEM으로 촬영한 것이다.



WWW



OOO



Powder

Fig 22. SEM micrographs of the fracture surface of samples WWW, OOO, and Powder after high temperature flexural strengths

제 5 장 결 론

Modified tape casting을 통해 효과적으로 β -Si₃N₄ whisker를 일방향 배향하였고, 이들 whisker를 seed로 한 과대 성장 결정립으로 보강된 치밀한 질화규소 복합 소결체를 제작하여 소결조제 첨가량과 배열방향에 따른 특성의 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결온도가 증가할수록 whisker seeds에 의한 large elongated grains는 더욱 성장하였고, 소결조제량이 증가함에 따라 소결밀도가 높게 나타났으며, whisker 배향에 따른 이방성 또한 증가하였다. 4.8wt%Y₂O₃-2.2wt%Al₂O₃를 소결조제로 첨가한 시편의 경우 상온에서 Flexural strength가 927 MPa, 1400℃의 고온에서 582 MPa로 가장 높게 측정되었고, 파괴인성 또한 9MPa·m^{1/2}로 가장높게 나타났다.
2. Whisker seed의 배열방향에 있어서 평행하게 배향시킨 시편의 강도가 가장 높게 나타났으며, 수직하게 배향시킨층의 두께가 클수록 강도가 저하되었다.
3. Whisker seed를 배향시킨 질화규소 세라믹스는 상온에서의 강도값에 비해 고온에서 그 값이 저하되는 비율이 크지 않지만, Powder compact에 의해 제조된 시편은 현저하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 입계에 형성된 유리질의 영향이라고 생각되어진다. 전자의 시편은 일방향으로 배향된 whisker가 서로 강한 결합하여 보강제 역할을 했기 때문에 고온에서도 강도값의 저하가 크지 않았다.

제 6 장 참고문헌

1. Naoto Hirosaki, Akira Okada, and Kazuo Matoba, "Sintering of Si_3N_4 with the Addition of Rare-Earth Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [3] C-144-C-147 (1988)
2. Mamoru Mitomo and Ken-Ichi Mizuno, "Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Addition," *Yogyo-Kyokai-Shi* **94** [1] 106-111 1986
3. Ronald E. Loehman and David J. Rowcliffe, "Sintering of Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [3-4] 144-148 (1980)
4. Naoto Hirosaki and Akira Okada, "Effect of Additive-Oxide Amount on Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Nd_2O_3 ," *J. Mat. Sci.*, **27** 3743-3748 (1992)
5. Chong-Min Wang, Xiaoqing Pan, Michael J. Hoffmann, Rowland M. Cannon, and Manfred Ruhle, "Grain Boundary Films in Rare-Earth-Grass-Based Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [3] 788-92 (1996)
6. F. F. Lange, "Volatilization Associated with the Sintering of Polyphase Si_3N_4 Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [8] C-120-C-121 (1982)

7. H. F. Priest, G. L. Priest, and G. E. Gazza, "Sintering of Si_3N_4 under high Nitrogen Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [1-2] C-81 (1977)
8. K. Kijima and S.-I. Shirasaki, "Nitrogen Self Diffusion," *J. Chem. Phys.*, **65**, 2668-71 (1976)
9. S. T. Buljan, A. E. Pasto, and H. J. Kim, "Ceramic Whisker- and Particulate-Composites: Properties, Reliability, and Applications," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 387-394 (1989)
10. M. A. Einarsrud and M. Mitomo, "Mechanism of Grain Growth of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1624-26 (1993)
11. D. D. Lee, S. J. Kang, and D. N. Yoon, "Mechanism of Grain Growth and $\alpha - \beta'$ Transformation during Liquid-Phase Sintering of β -SiAlON," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 803-806(1998)
12. K. Matsuhira and T. Takahashi, "The Effect of Grain Size on the Toughness of Sintered Si_3N_4 ," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 807-816(1989)

13. T. Kawashima, H. Okamoto, Yamamoto and A. Kitamura, "Grain Size Dependence of the Fracture Toughness of Silicon Nitride Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(4), 320-323(1991)
14. D. S. Park, S. Y. Lee, H. D. Kim, B. J. Yoo, and B. A. Kim, "Extra-Large Grains in the Silicon Nitride Ceramics Doped with Yttria and Hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(7), 1876-1880(1998)
15. M. Andou and A. Sawaoka, "Sinterability and Fracture Toughness of β -Si₃N₄ Whisker-Added Silicon Nitride," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(9), 890-892(1994)
16. M. Wu and G. L. Messing, "Fabrication of Oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(10), 2586-2592(1994)
17. K. Hirao, M. Ohashi, m. E. Brito, and S. Kanzaki, "Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(6), 1687-1690(1995)
18. K. H. Jack, pp45-60 in Progress in Nitrogen Ceramics. Edited by F. L. Riley. Martinus Nijhoff Publishers, the Netherlands, 1983

19. D. P. Thomson, pp21-42 in Materials Science Forum Vol 47 (1989), Edited by D.A.Bonnel and T.Y.Tien. Trans Tech Publication, switzerland.
20. P. Thomson and O. L. Pratt, pp.33-51 in Science of Ceramics Vol. 3, Ed. by G. H. Stewart. Academic Press, N. Y., 1967
21. C. J. Hwang and T. Y. Tien, Materials Science Forum, Vol. 47, 84-109 (1989)
22. I. Gutzow, J. Cryst. Growth, 42[1] 15-23 (1977)
23. T.A. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, pp. 620-629, *Academic Press*, San Diego, 1996.
24. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," pp. 121-182, 395-399, *John Wiley & Sons, Inc.*, Canada, 1988.
25. 홍기곤, 조덕호, "질화규소계 세라믹스의 특성," 요업재료의 과학과 기술, 9[2], 141-149(1994)
26. Shen-ZJ, Ekstrom-T, Nygren-M, "Preparation and Properties of Stable Dysprosium-Doped Alpha-Sialon Ceramics," *J. Mater. Sci.*, 32, 1325-1332(1997).

27. Haviar-M, "The Influence of Alpha-Si₃N₄ and Beta-Si₃N₄ Precursors on Formation of Alpha-Sialon Ceramics," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 16, 665-670(1996)
28. Walls-PA, Ueki-M, "Microstructural Features of the Alpha-Sialon to Beta-Sialon Phase-Transformation" *J. Euro. Ceram. Soc.*, 16, 525-534(1996)
29. Frank L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[2]245-265(2000)
30. M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[1], 103-108(1992)