

GPS와 HP법으로 제조된 질화규소의 고온 Erosion 특성

High Temperature Erosion Properties of Silicon Nitride Fabricated by GPS and HP Method

최현주, 안정욱, 임대순, 박동수*

고려대학교 재료공학과

*한국기계연구원 요업재료그룹

Abstract

Si_3N_4 -6wt% Y_2O_3 -1wt% Al_2O_3 was prepared by hot pressed and gas pressure sintering to investigate the effect of microstructure on erosion behaviors. Hardness and fracture toughness were measured with prepared specimens to study the high temperature erosion properties. A gas blast type erosion tester was used to examine erosion behavior of the specimens up to 700°C. In case of GPS silicon nitride, the erosion rate increases up to 500°C and decreases over 500°C. Maximum erosion rate was observed at 300°C for HP silicon nitride. The principal factors affecting the high temperature erosive wear of brittle materials are largely dependent on high temperature properties of grain boundaries.

Key Words : Si_3N_4 , erosion, hot pressed sintering, gas pressure sintering, grain size

1. 서론

급격히 변화하는 산업 환경 속에서 세라믹 재료는 구조적으로 안정하고 화학적으로 안정성이 높고 열적 특성이 우수하여, 극심한 산업 환경에서도 잘 견딜 수 있는 재료로 관심을 끌고 있다. 그 중 질화규소계 세라믹은 강도, 파괴 인성, 내마모성, 내열 충격성, 내식성 등이 뛰어나며, 다른 세라믹 재료들에 비해 이런 여러 특성들이 적절히 조화되어 많은 연구들이 되어져 오고 있다[1-4].

기계용 부품의 수명을 단축시키는 요인은 여러 가지가 있으나, 항공용 분야 등의 환경에서는 고체입자에 의한 기계적 에너지에

의해 물질이 떨어져 나가는 erosion이 그 주요인이 될 수 있다[4,5]. 고체 입자에 의한 erosion 연구는 적외선 미사일 광학 창이나 가스터빈의 compressor blade 등 직접적으로 sand 및 dust에 의해 손상을 받는 부품의 수명향상을 위한 연구로서 뿐만 아니라 내마모 특성이 요구되는 부품의 파괴 거동 및 신뢰성의 평가의 도구로서 아주 유용하다. Erosion 특성 향상을 위한 노력의 일환으로 충돌각도, particle 크기 및 모양, 충돌속도 등의 영향에 대한 연구가 있었다[6,7]. 그러나 erosion은 여러 인자에 의해 지배되고 매카니즘이 다르기 때문에 공통적인 유추관계

를 도출하기가 힘들다. 또한 실제 세라믹 재료가 고온에서 사용되는데도 불구하고 이에 대한 연구가 많이 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 상온 및 고온용 erosion tester를 사용하여, 가스압소결법 (Gas Pressure sintering)과 열간가압소결법 (Hot Pressed sintering)으로 각각 제조한 질화규소의 결정립 크기와 미세구조 변화에 따른 고온 erosion 특성을 온도를 변화시켜 관찰하고자 하였다. 이와 같은 연구 결과는 내 erosion 특성을 갖는 세라믹스 개발의 기준으로 사용될 수 있을 것이며 세라믹 부품의 수명 향상에 기여 할 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

Table 1에 나타낸 바와 같이 조성이 Si_3N_4 -6wt% Y_2O_3 -1wt% Al_2O_3 인 질화규소계 시편을 제조하기 위해, 각각의 분말을 미량 저울로 쟈 후 acetal jar에 담아서 planetary ball miller로 8시간 혼합하였다.

Table 1. Specification of Starting Power

Powder	Grade	Manufacturer	Powder size
Si_3N_4	SN-E10	UBE, Japan	0.3 μm (α : 95%)
Y_2O_3	Finest	H. C. Starck, FRG	0.35 μm
Al_2O_3	AKP30	Smimoto, Japan	-

이때 사용된 불은 오염을 최소한으로 하기 위해 질화규소계 불(ϕ 5mm)을 사용하였으며, 용매로는 에탄올이 사용되었다. Milling 후 얻어진 slurry는 agglomerate를 방지하기 위해 hot plate위에서 stirring 시키면서 어느 정도 건조시킨 후 drying oven에서 완전히 건조시켰다. 건조 후 agate를 사용하여 잘게 분쇄시켰으며, 100 mesh nylon sieve로 체가

를 하였다. 이렇게 얻어진 분말은 두 가지 공정으로 소결하였다. 첫 번째는 사각 mold에 lever-presser를 사용하여 성형한 후, 2200kgf/cm²의 압력 하에서 냉등방가압성형(CIP)을 실시하여 성형된 green body를 가스압소결법(Gas Pressure sintering, GPS)에 의해 소결시켰으며, 또 다른 방법은 얻어진 분말을 직접 압력을 가해 소결하는 열간가압소결법(Hot Pressed sintering, HP)으로 소결하였다. 이때의 소결조건은 GPS의 경우 온도 1875 $^{\circ}\text{C}$, 4시간, 이때의 압력은 350psi의 질소 분위기에서 실시하였으며, HP의 경우는 온도 1800 $^{\circ}\text{C}$, 1시간, 이때의 압력은 30 MPa에서 실시하였다. 이들 소결체의 표면에 생긴 탄화규소층 및 BN층을 연마시킨 후 가공하였다.

제조된 시편의 밀도를 측정하기 위해서 시편을 완전히 건조시킨 후, 아르키메데스의 원리를 이용한 밀도측정장치로 10회씩 반복 측정하였으며 두 시편 모두 99%이상의 밀도를 갖는 시편임을 확인하였다.

각 시편의 기계적 특성을 평가하기 위해 가공된 시편을 각각 11mm \times 11mm \times 3mm로 절단한 후 auto-polisher를 이용하여 diamond slurry인 6 μm , 1 μm 의 순서로 연마하였다.

시편의 경도 값은 Vicker's indenter를 사용하여 196N의 하중 하에서 15초 동안 유지시킨 후 생긴 압흔의 대각선 길이를 여러 차례 측정하여 환산하였으며, 파괴인성도 같은 방법으로 여러 번 반복하여 실시하여 압침에 의해 재료의 표면에 일어나는 탄성 및 비탄성 요소들을 모두 고려한 Anstis식으로 환산하여 얻어졌다[8].

Erosion 실험을 위해 시편을 초음파 세척기를 통해 세척한 후 건조시켜 각각의 무게를 측정하였다[9]. 이때 사용된 Erosion 시험기는 gas-blast형 고온 erosion 시험기이며,

이 장치의 개략도는 다음의 Fig. 1과 같다.

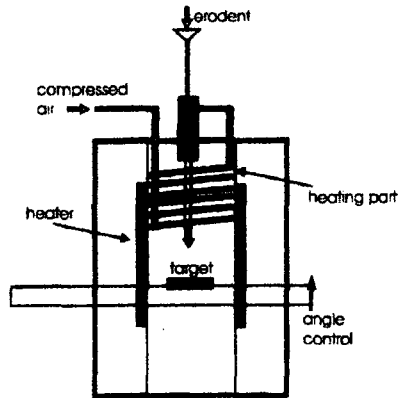


Fig.1. Schematic diagram of erosion tester

공기압축기로 압축된 공기가 furnace 내에 있는 가열 부를 지나면서 예열되게 되는데, 예열된 공기는 노즐을 통해 SiC를 가속화시킨다. 이때 사용된 erodent (SiC particle)는 angular type의 분말로 $90\mu\text{m} \sim 130\mu\text{m}$ 의 크기를 가진다. 압축된 공기에 의해 가속된 SiC는 알루미늄 노즐을 지나 시편과 충돌하게 된다. 시편과 분사용 노즐사이의 거리는 10 mm로 고정하였으며, 노즐의 내경은 3mm로 가공되었다. 또한 충돌각을 90° 로 고정하고 온도에 따른 미세구조의 변화를 보고자 상온, 300°C , 500°C , 700°C , 900°C 의 온도에서 erosion 실험을 하였다. Erosion rate는 시편의 손실된 무게에 erodent의 총 무게를 나누어준 값으로 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

질화규소의 결정립 모양과 크기를 관찰하기 위해 전자 현미경 관찰 시는 각 시편의 표면을 CF_4/O_2 의 혼합 gas(90 : 80)를 사용한 plasma etching을 실시하였으며, FE-SEM을 통해 미세구조를 관찰하였다.



(a)



(b)

Fig.2. SEM of the plasma etched specimens; (a) GPS, (b) HP

Fig. 2에서 나타낸 것과 같이, HP법으로 제조된 시편이 GPS법으로 제조된 시편보다 결정립의 크기가 작음을 알 수 있다. 이것은 HP법으로 제조된 시편의 소결온도가 GPS법으로 제조한 시편의 소결온도보다 조금 낮기 때문이다.

Fig. 3에 각 방법으로 제조한 시편의 경도와 파괴인성값을 나타내었다. 값에 큰 차이는 없으나 GPS법으로 제조된 시편이 경도가 조금 작고 파괴인성은 조금 큰 경향을 보인다.

는 없으나 GPS법으로 제조된 시편이 경도가 조금 작고 파괴인성은 조금 큰 경향을 보인다.

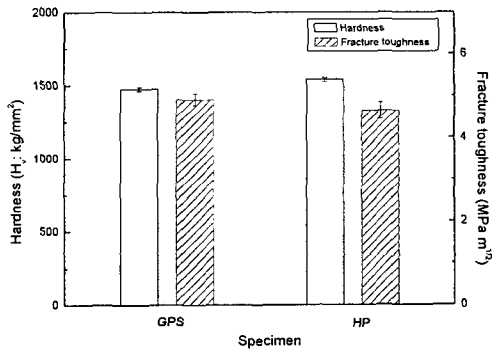


Fig.3. Vicker's hardness and fracture toughness of each specimen

파괴인성은 결정립의 크기가 클수록 crack deflection, crack bridging 등의 강화기구가 잘 일어나고, 입계 유리상이 존재할 경우 균열이 입계를 따라 전파되어 파괴가 일어나므로 균열이 굴절되어 인성이 증진된다.

고온에서의 erosion 거동을 살펴보기 위해 Fig. 4에 온도에 따른 각 시편들의 충돌각 90°의 erosion rate를 나타내었다. 상온에서는 두 방법으로 제조된 시편간에 erosion rate의 차이가 거의 보이지 않으나 300°C 이상에서는 두 가지 다른 공정으로 얻어진 질화규소의 erosion 거동에 차이가 있음을 알 수 있다.

즉, GPS법으로 제조된 시편은 500°C에서, HP법으로 제조된 시편은 300°C에서 결정립계의 brittle-ductile transition이 일어남으로써 300°C에서는 GPS법으로 제조된 시편이, 500°C 이상에서는 HP법으로 제조된 시편이 내 erosion 특성이 더 우수함을 볼 수 있다 [9]. Erosion rate가 transition 온도까지는 증가하다가 transition 온도이후에 감소하는 이

유는 입계에서의 점성 거동으로 인해 brittle 거동에 의한 재료의 손실이 완화되기 때문인 것으로 보인다. 먼저 GPS법으로 제조된 시편에서 결정립계의 glass transition 온도가 HP법으로 제조된 시편보다 높은 이유는 GPS법의 경우 소결시 질소 분위기에서 소결함에 의해 결정립계내에 더 많은 질소를 함유했기 때문으로 생각된다[10]. 산화물 유리에 소량의 질소 첨가에 따라 연화점 및 점도 등이 증가되는 hardening 등이 보고되고 있다[11]. GPS법으로 제조된 시편이 결정립계에 더 많은 질소를 함유함에 따라 GPS법으로 제조한 시편의 결정립계의 glass transition 온도가 이하에서 GPS법으로 제조한 시편이 결정립이 더 크고도 불구하고 낮은 erosion rate를 보여준다. 500°C 이상에서는 GPS법으로 제조된 질화규소 시편은 HP법으로 제조된 시편에 비해 결정립이 크기 때문에 결정립계의 triple pocket size가 클 것으로 예측되고 그 영향으로 고온에서의 erosion 특성이 저하되리라고 생각된다.

두 방법으로 제조된 시편의 상온과 500°C에서 erosion 실험 후의 손상된 부분의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

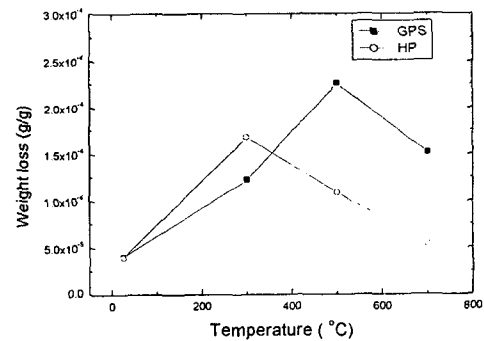


Fig.4. Variation of erosion rate with elevated temperature of the eroding

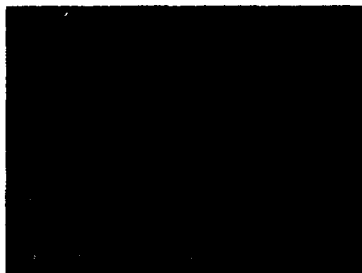
surfaces of GPS and HP.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.5. SEM image of eroded surfaces;
 (a) GPS room temperature,
 (b) HP room temperature,
 (c) GPS 500°C, (d) HP 500°C.

4. 결 론

GPS법과 HP법으로 제조된 질화규소의 고온 erosion실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소결온도의 영향으로 인한 결정립 크기 차이로 GPS법으로 제조한 질화규소 시편이 HP법으로 제조한 시편보다 경도는 조금 작고 파괴인성은 조금 컸다.
2. 결정립계의 brittle - ductile transition으로 인해 GPS는 500°C에서, HP는 300°C에서 가장 높은 내 erosion 특성을 보였다.
3. 300°C에서는 GPS법으로 제조된 시편이 결정립계에 더 많은 질소를 함유함에 따라 결정립이 더 크어도 불구하고 HP법으로 제조된 시편보다 낮은 erosion rate를 보여준다.
4. GPS법으로 제조된 시편은 500°C 이상의 고온에서는 결정립 크기로 인한 triple pocket size의 증가로 인해 HP법으로 제조된 시편보다 내 erosion 특성이 약화되었다

5. 참 고 문 헌

1. Y. Oyama and O. Kamigaito, "Solid Solubility of Some Oxides in Si₃N₄," Jpn. J. Appl. Phys., 10, 1637-1642 (1971)
2. Ajoy Zutshi, Richard A. Harber, Dale E. Niesz, Jane W. Adams, and John B. Watchman, "Processing, Microstructure, Wear Behavior of Silicon Nitride Hot-Pressed with Aluminum and Yttria," J. Am. Ceram. Soc., 77(4), 883-890 (1994)

3. Rishi Raj, "Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(9), 2147-74 (1993)
4. T.E. Fischer, and H. Tomizawa, "Interaction of Tribochemistry and Microfracture in the Friction and Wear of Silicon Nitride," *Wear*, 105, 29-45 (1985)
5. W. Zhu and Z. Y. Mao, "Study of Erosion by Relatively Soft Particles," in K.C. Ludema(ed), *Wear of Materials*, ASME, New York, 1987, pp 787-796
6. Ruff, A.W. and S.M. Wiedehorn, ed., "Erosion by Solid Particle Impact," *Treatise on Materials Science and Technology*, ed., C.M. Preece, Vol. 16, 1979, Academic Press, NY. 69.
7. Routbort, J. L., Scattergood, R. O. and Key, E. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 635-40, (1980)
8. Malkin, S. and Cook, N. H., *ASME J. of Engineering for Industry*, 93, 1120 (1971)
9. 여인웅, 임대순, 박동수, "열간가압소결법으로 제조된 Sialon 세라믹스의 Erosion 특성에 관한 연구," *J. of KSTLE*, Vol. 13, No. 3, pp. 42-47 (1997)
10. Martin Lerch, "Nitridation of Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, [10], 2641-44, (1996)
11. Harding, F. L., Ryder, R. J., *Glass Technol.*, 11, 54 (1970)