CO_2 레이저 빔에 의한 Si_3N_4 세라믹의 반응연구

Surface transform of Si_3N_4 ceramics irradiated by CO_2 laser beam

한국기계연구원 정보장비연구센터 *김선원, 이제훈, 서정
충북대학교 기계공학부 조해용, 김관우

ABSTRACT

Silicon Nitride (Si_3N_4), which is widely used in a variety of applications, is hard-to-machine due to its high hardness. At high temperature (e.g. above 1000℃), however, the machinability can be greatly improved. In this work, we used a CO_2 laser with a high absorptivity to Si_3N_4 of 0.9 to locally heat the surface of a rotating Si_3N_4 rod on a lathe. In order to examine the effects of the laser-assisted heating on hardness, an Si_3N_4 rod is heated to temperatures from 900 to 1800℃ and is rotated at speeds from 440-900 rpm in experiments. When the rod is naturally cooled to room temperature, we measured the Vickers hardness (Hv); and observed the surface of HAZ using a scanning electron microscopy (SEM). Energy dispersive spectroscopy(EDS) was used for ingredient analysis. Results showed that when heated at 1600℃, the hardness of Si_3N_4 decreased from 1500 Hv to 1000 Hv. Also, in order to predict the depth of HAZ, we numerically analyzed the laser-assisted heating of Si_3N_4.

Key Words : Ceramics(세라믹스), CO_2 laser(이산화탄소 레이저), EDS(에너지 분산형 X-ray 분광기), HAZ(열영향부), Pyrometer(고온계), Silicon nitride(질화규소)

1. 서론

세라믹스는 금속, 플라스틱과 함께 산업전반에 사용되는 주요 재료인 동시에 인류가 사용한 가장 오랜 재료의 하나이다. 산업재료로 도자기, 유리, 내화물, 시멘트, 석고, 연삭재 등 다양한 제품으로 사용 되고 있다. 세라믹스 중에서도 비산화물계 재료인 질화규소 (Si_3N_4, silicon nitride), 탄화규소(SiC, silicon carbide) 등은 엔지니어링 세라믹스 (engineering ceramics)라 불린다. 대부분은 분말 형태의 원료를 소결제 등 첨가물과 함께 섞어 여러 공정을 거친 후 소결하여 생산한다. 이런 종류의 세라믹스는 취성재료로서 기계·구조용 재료에는 치명적인 결점을 가지고 있지만 고강도와 고경도 및 높은 내열충격성을 장점으로 가지고 있어 적용 분야가 다양하다. 이들 재료는 경도가 높아 일반적인 기계가공이 어려워, 시간과 비용이 많이 소요되는 연마가공을 하고 있다. 현재 자동차와 반도체 산업 등에 두루 사용되고 있지만, 가공시간과 비용 때문에 적용되지 못하는 경우가 많다. 따라서 가공 시간과 비용을 줄여 보다 많은 분야에 적용시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

Y. C. Shin[1]은 질화규소, 지르코니아 등의 재료에 대해 레이저보조가공(Laser assisted machining, LAM)에 대한 연구를 하였다. M.. Akiyoshi 등은 알루미나, 질화규소, 탄화규소 등에 레이저 조사 시 열전도도 변화에 대하여 연구하였다.[2] 또한 K. Houjou 등이 1300℃에서 질화규소 소결 첨가제에 따른 표면 산화 거동에 대하여 연구하였다.[3]

본 연구는 추후 질화규소 LAM을 위한 기초 연구로서 CO_2 레이저 조사에 의한 표면 변화와 경도감소 및 온도 분포에 대해서 알아보았다.

2. 실험방법

2.1 소재 및 실험장비

실험에 사용된 질화규소 시편은 직경 16mm, 길이 150mm이며, Table 1의 무게비로 섞어 Cold isostatic pressing(CIP) 성형 후 Gas pressure sintering(GPS) 소결되었다.[4] 이런 공정을 통해 소결 생산 된 질화규소는 90wt%의 β-Si_3N_4와 10wt%의 YSiAlON glass로 구성된다. 검은 색을 띄며, CO_2 laser 파장인 10.64㎛에 대한 흡수율이 0.9로 상당히 높아 온도 상승에 유리하다.[5]

독일 Rofin Sinar사의 4kW급 RS-840 CO_2 laser를 사용했고, 빔 스팟의 크기(D_L)는 직경 4mm의 가우시안 형태를 사용했다. 회전테이블은 화천 HL-380을 사용했고, 레이저 헤드 및 냉각장치를 부착하여 실험이 용이하도록 하였다. 렌즈 보호용 가스로는 공기를 사용했으며, 유량은 30L/min였다. 고온계는 적외선 타입으로 Kleiber사의 KGAF 730모델이며, 측정범위는 300~2300℃이고 측정 파장대역은 1.58~2.2㎛로 CO_2 레이저의 파장은 받아들이지 않는다. 또한 레이저 가공의 특성상 작은 면적을 측정해야 하므로 스페셜 옵틱을 사용하여 초점거리 60mm에서 직경 0.5mm 부분의 온도를 측정 할 수 있도록 하였다.

2.2 실험방법

Fig. 1에서 보는 것처럼 척에 시편을 물리고 회전 시키며 수직으로 레이저를 조사한다. 레이저 반사파가 고온계에 직접적인 영향을 미치지 못하도록 시편과 60°로 설치하고, 매 1초마다 온도를 측정하였다. Table 2의 각 조건별로 900℃에서 1800℃까지 표면에 레이저 조사 후 상온 냉각 시켜 매 100℃간격의 표면 상태를 광학 현미경과 SEM으로 관찰하였다. 파워와 RPM변화에 따른 온도 변화를 측정하였다. 또한 표면 온도에 따라 경도(Hv)를 측정하였다.

Table 1 Weight percentage of siliconnitride and sintering agents before sintering

	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	AlN
wt%	86	3	6	5

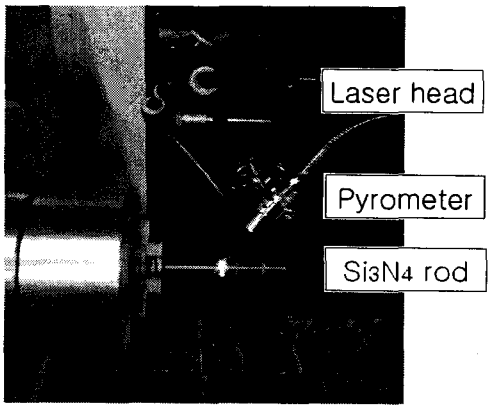


Fig. 1 Experiment system for CO_2 laser irradiation on Si_3N_4 rod

Table 2 Operating condition of CO_2 laser irradiation on Si_3N_4 surface

No.	Power(W)	RPM	D_L(mm)
1	360	440	4
2	360	620	4
3	360	900	4
4	420	440	4
5	420	620	4
6	420	900	4
7	480	440	4
8	480	620	4
9	480	900	4

3. 결과 및 고찰

3.1 온도측정

β-Si_3N_4는 온도가 상승 할수록 열전도도도 함께 상승한다.[2] 이런 이유로 Fig.2 (a)에서 처음 1100℃부근까지의 온도 상승은 로그 그래프를 그린다. 레이저가 표면에 조사되는 직후부터 급격히 상승하고, 열전도도가 증가하며 열의 확산 속도도 함께 상승하게 된다. 처음 몇 초간은 레이저에 조사에 의한 입열은 대부분 온도 상승에 쓰이지만, 열이 확산되어 공기보다 상대적으로 높은 온도를 가진 영역의 면적이 넓어지면 표면에서 방출하는 열량이 증가하게 된다. 따라서 10초 정도 후부터 표면온도는 완만한 곡선을 그리며 증가 한다. 40초 이후의 급격한 온도 상승은 산화반응 및 어블레이션에 의한 흄의 발생으로 불꽃이 생겨 표면 온도를 급격히 상승시켰다. Fig.2 (b)는 레이저 파워 변화에 따른 온도 변화 그래프이다. 480W에서 420W로 파워를 낮추었을 때 1800℃까지 가열에 소비되는 시간은 두 배 가량이고, 360W로 낮추면 세 배가량 오래 걸리는 것을 알 수 있다.

Fig. 2 (b)와 (c)는 차후 질화규소의 LAM 가공 시 원하는 가공 온도에서의 적정 예열 시간과 RPM을 알 수 있는 중요한 자료이다.

3.2 표면 변화 관찰

Fig.3은 매 100℃마다 표면 상태를 관찰한 사진으로서 1200℃ 이상에서 급격한 온도 상승의 원인으로 생각되는 표면변화가 관찰된다. Fig.2 (c)의 파란 그래프는 Fig.3 실험의 온도 상승을 보여준다. 1100℃이상에서 급격한 온도 상승은 표면의 변화와 동시에 발생하였다.

Fig.3 (g) 1500℃에서는 열영향부의 양끝으로 산화물이 형성된 흔적이 나타나기 시작

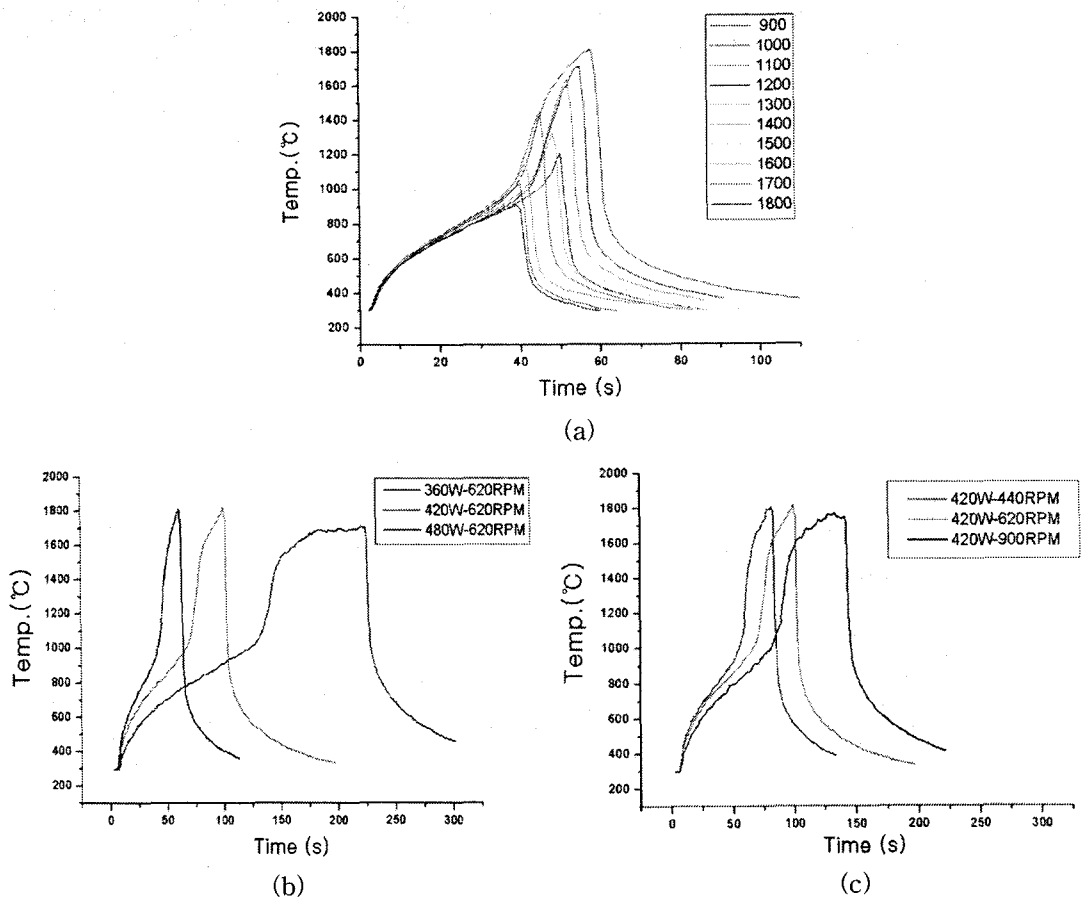


Fig. 2 Measured temperature of Si_3N_4 according to : (a) No.9 condition from 900℃ to 1800℃ (b) Various power conditions at 620RPM (c) Various RPM conditions at 420W

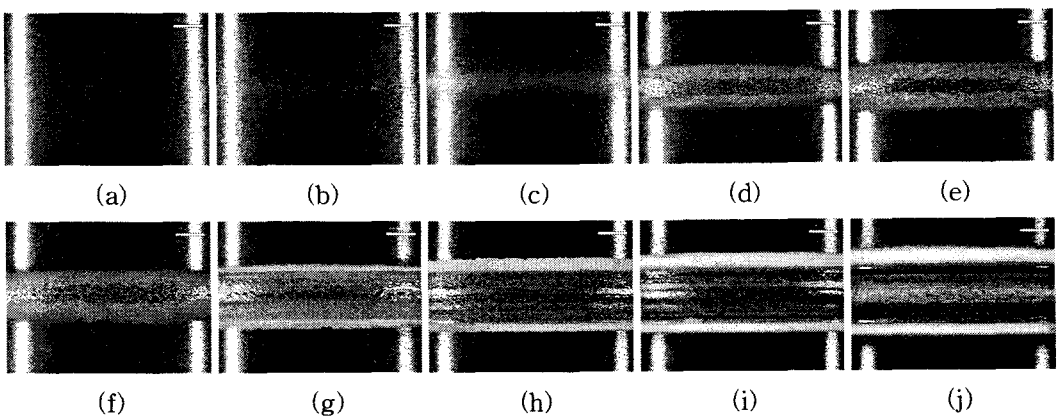
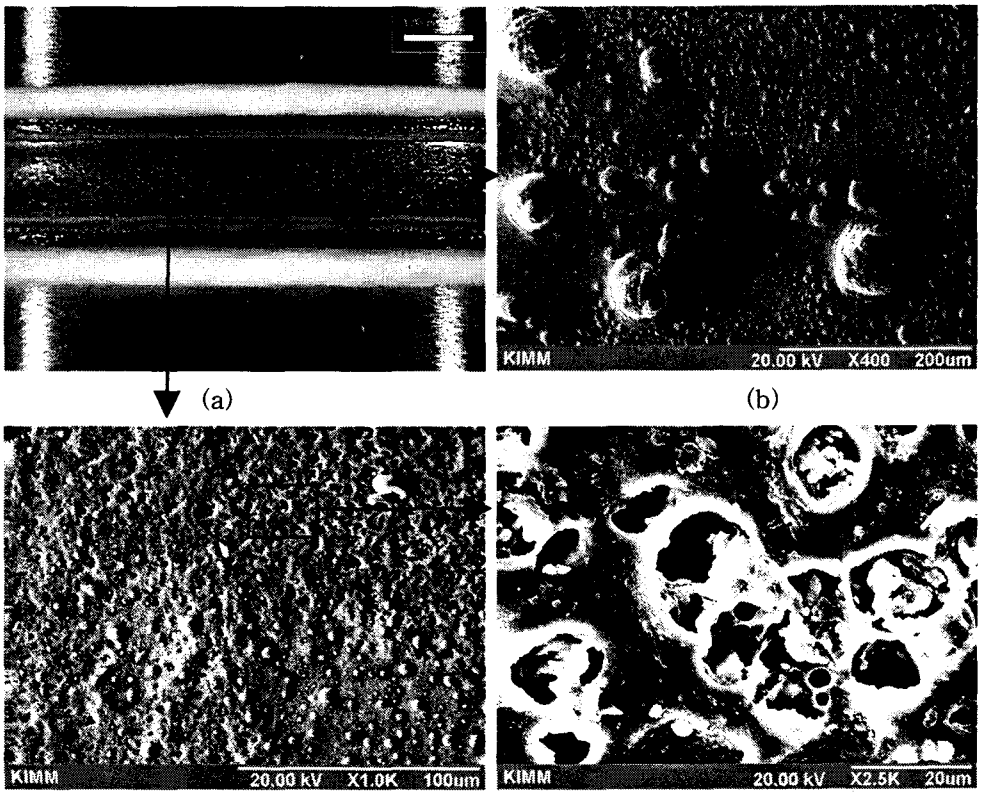


Fig. 3 Irradiated surface under the various temperature condition : (a) 900℃ (b) 1000℃ (c) 1100℃ (d) 1200℃ (e)1300℃ (f)1400℃ (g) 1500℃ (h) 1600℃ (i) 1700℃ and (j) 1800℃ using CO_2 laser



(a) (b)

(c) (d)

Fig. 4 SEM images of surface at 1700℃ under the No.5 condition

한다. 이런 산화물들의 양은 온도와 어블레이션 되는 양이 커질수록 많이 형성된다. 질화규소는 산화반응은 다음과 같다.[6]

$$Si_3N_4 + 3O_2 \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2\uparrow \qquad - ①$$

질화규소는 가루형태의 입자를 소결제와 섞어 핫 프레스 또는 CIP 성형을 하므로 필연적으로 입자 사이에 공극이 생긴다. Fig.4 (c), (d)의 홀들은 공극 사이에 있던 가스가 빠져나간 흔적이다.[3] 이 홀들은 경도감소에 영향을 미치고 표면적의 증가로 더 많은 에너지를 흡수 할 수 있도록 한다. 따라서 용융이나 어블레이션 급격히 일어나게 하는 이유로 작용 할 것으로 생각된다. Fig.4 (b)는 중심부로서 고밀도의 빔이 조사되는 부분이다. 따라서 다른 부분보다 먼저 용융이 발생 한다. 볼록한 거품처럼 튀어나온 모양은 비정질 또는 결정상의 세라믹이 용융 후 다시 굳어진 형상으로 추정된다.[3]

3.3 경도측정

Fig. 5는 레이저 조사부의 미소 크랙이 생성되었다. 질화규소는 취성 재료로서 인장응력이 주된 파괴의 원인이 된다. 따라서 온도에 의한 열팽창 후 표면 부의 급속한 냉각에 의해 발생하는 인장응력에 의해 크랙이 발생 했을 것으로 생각된다. 크랙은 표면 경도 감

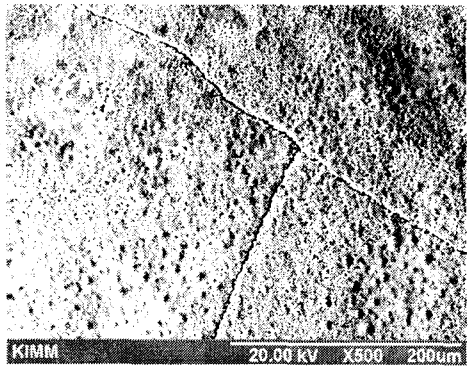


Fig. 5 Surface crack of Si_3N_4

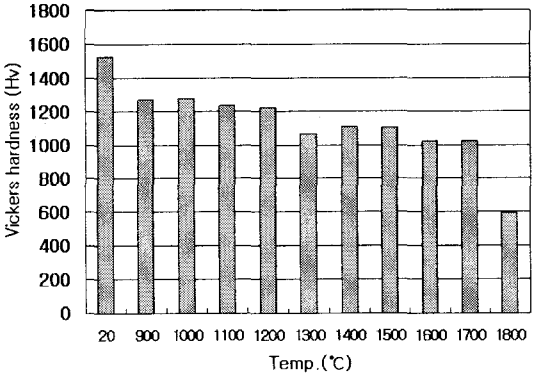


Fig. 6 The Vickers hardness of irradiated Si_3N_4 under the No.5 condition

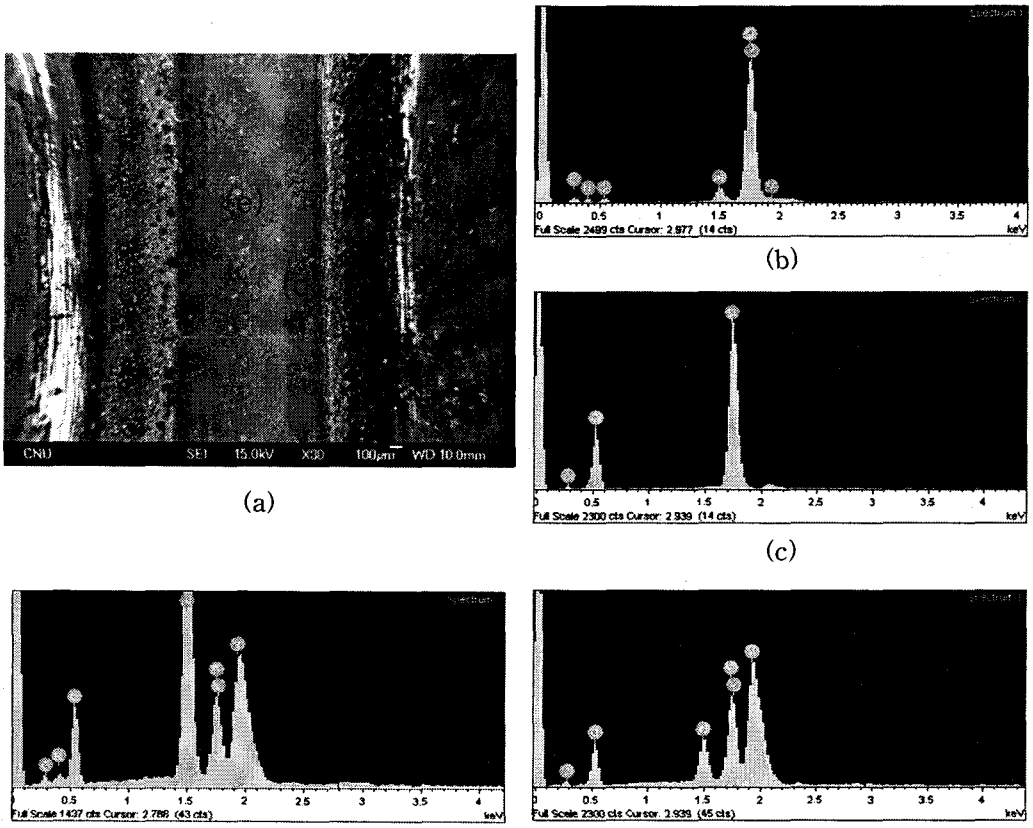
소에 큰 영향을 미쳤을 것으로 추정된다.

Fig. 6은 모재경도와 900℃부터 1800℃까지 100℃간격으로 찍은 경도이다. 각 시편 당 10포인트를 측정한 평균치를 나타낸다. 모재경도 1500Hv에서 1600℃에서는 1000Hv까지의 경도 감소를 보인다. 1800℃에서는 압흔이 거의 보이지 않아 측정이 어려웠고, 크랙 발생 확률이 높아서 측정값에 대한 신뢰도가 떨어진다. 고온에서 질화규소는 입계상의 연화와 영율(Young's moudulus)의 감소 때문에 경도가 떨어진다.[6] 또한 레이저 조사 후 자연 냉각 시켜 측정한 빔 조사부의 경도도 떨어지는 경향을 보인다. 이는 조사부 위에 생성된 홀과 크랙이 주된 영향이라고 추정된다. 또한 용융 후 다시 굳어진 표면은 모재 보다 조밀하지 못하여 밀도가 감소 된 것으로 생각된다. LAM 가공 시에는 레이저 조사를 통한 경도 감소가 가공성에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 표면부의 경도가 1100Hv 이하로 낮아 진 1300℃ 이상에서 가공하는 것이 효율적이라 판단된다.

3.4 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) 성분분석

전자빔이 시편에 조사되면 가속된 입사 전자는 시편 내 원자의 내각 전자를 축출 시킨다. 그리고 외곽의 높은 에너지를 가진 전자가 축출된 자리를 채우면서, 이 에너지 차를 X-선으로 방출한다. 방출되는 X-선은 원자의 종류 및 전자 궤도에 따라 다르므로 이를 이용하여 시편의 화학적 성분을 정성 혹은 정량분석을 하는데, 이런 분석방법을 EDS라고 한다.[7]

실험에 사용된 질화규소 세라믹은 Si_3N_4와 YSiAlON이 주성분이다. 모재의 성분을 나타낸 Fig. 8 (b)에서도 잘 보여주고 있다. Fig. 8 (d),(e)를 보면 레이저 조사부는 YSiAlON이 주성분이다. 이는 반응식①과 같이 산화반응이 진행된 것으로 보여 진다. Fig. 8 (c)는 Si_3N_4 산화물이 증착된 흰 띠 부분의 분석결과인데 SiO_2가 주성분으로 나타났다. 즉 레이저 조사부는 Si_3N_4 산화되며 N_2 가스가 빠져나가고 산화물인 SiO_2가 생성되었다. 또 (d),(e) 지점에서 YSiAlON는 용융 후 다시 굳어 진 것으로 판단된다.



(a) (b) (c) (d) (e)

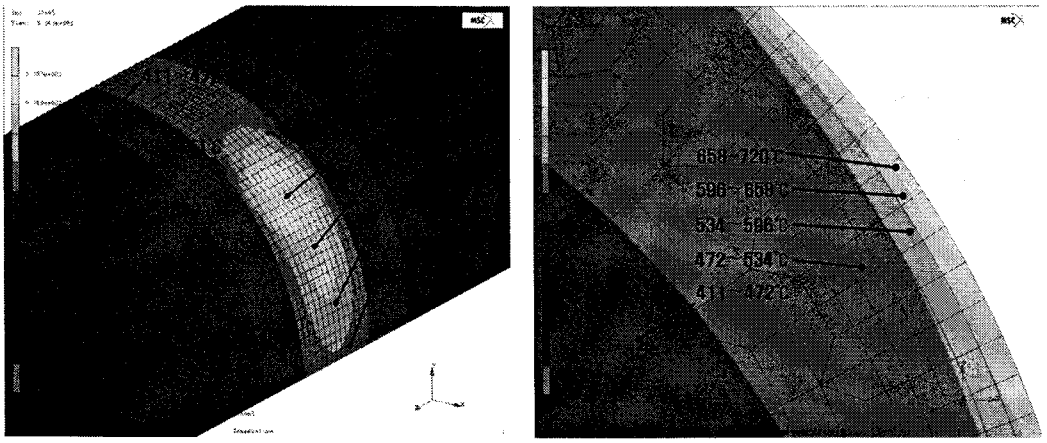
Fig. 7 Ingredient analysis : (a) SEM image of irradiated surface (b) unirradiated surface (c) an oxide zone (d) irradiated surface between center and an oxide zone, and (e) a center zone using EDS at 1700℃ under the No.9 condition

3.5 컴퓨터 시뮬레이션

LAM 가공을 위해서는 깊이 방향 온도 분포가 가공 깊이에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 깊이 방향 온도 분포를 예측하기 위한 방법으로 컴퓨터 시뮬레이션을 하였다.

Fig. 8 (a), (b)는 상용 유한요소 프로그램인 MARC를 이용한 컴퓨터 해석 결과를 보여 준다. Table. 2의 No.1 조건과 해석 조건을 맞추었으며, 레이저 조사 후 30초가 지난 부분의 온도 분포이다. (b)에서 깊이방향으로 요소의 길이는 0.2mm이다. 질화규소의 낮은 열전도율 때문에 표면과 비슷한 온도를 갖는 깊이는 0.1mm로 작다. 깊이 방향으로 효율적인 열전달을 위해서는 낮은 에너지로 오랜 시간 조사하는 방법이 가장 좋을 것으로 생각된다. 깊이 방향으로 1mm부근은 표면부와 약 200℃정도의 온도차를 보인다. 따라서 원하는 가공 깊이를 정하면 표면 온도를 예측하는 자료로 활용 할 수 있을 것이다.

해석을 통해 깊이방향 온도분포를 알아보면 실험에 대한 시행착오를 줄일 수 있다. 뿐만 아니라 고온에서의 온도 분포를 관찰 할 수 있어서 열영향부의 범위도 예측해 볼 수 있다.



(a) (b)

Fig. 8 The resulted temperature distribution on : (a) surface and (b) cross section using MARC

4. 결론

1. 표면온도는 선형적인 증가를 보이지 않고, 1100℃ 이 후부터 급격한 변화를 보인다. 또한 RPM 변화 보다 레이저 파워 변화에 따라 상대적으로 큰 예열 시간 차이를 보였다.
2. 레이저가 조사된 표면 부는 가스가 빠져나간 홀이 생기고, 열영향부 주변으로 산화물이 증착 되었다. 홀의 생성은 1100℃ 이 후 급격한 온도 상승의 가장 큰 원인으로 생각된다.
3. 급속한 냉각에 의한 인장응력으로 표면 크랙이 생성되었다.
4. 표면의 홀과 크랙 및 밀도 감소로 인하여 1600℃ 이상의 가공조건에서는 1000Hv로 경도가 감소하였다. 1100Hv이하로 감소한 1300℃ 이상에서 LAM 가공이 효율적일 것으로 판단된다.
5. 표면 분석 결과 레이저 조사 부위는 YSiAlON이 용융 후 재결정 되었고, 흰 띠처럼 형성 된 것은 Si산화물 이었다.
6. 해석 결과 질화규소의 낮은 열전도율 때문에 깊이방향으로 열전달이 어려운 것으로 나타났다. 깊이방향으로의 효율적인 열전달을 위해서는 레이저 조사 시간이 길어져야 할 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 지원 지역산업기술개발사업인 "레이저 복합가공기용 핵심 광학모듈 개발: 10024308" 과제의 지원으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. Shuting Lei, Yung C. Shin, Frank P. Incropera, 2000, "Deformation mechanisms and constitutive modeling for silicon nitride undergoing laser-assisted machining," International Journal of Machine Tool & Manufacture, 40, pp 2213-2233
2. M. Akiyoshia, I. Takagia, T. Yanob, N. Akasakac, Y. Tachic, 2006, "Thermal conductivity of ceramics during irradiation," Fusion Engineering and Design, 81, pp. 321-325
3. K. Houjou, K. Ando, M.C. Chu, S.P. Liu, S. Sato, 2005, "Effect of sintering additives on the oxidation behavior of Si3N4 ceramics at 1300℃," Journal of the European Ceramic Society, 25, pp. 559-567
4. www.newceramic.com
5. John F. Ready, 2001, "LIA Handbook of laser materials processing," pp. 182~183
6. H. L. Lee, 1986, "Engineering ceramics," pp. 187-196
7. http://www.chosun.ac.kr/%7Ecrc/down/o.htm