

복산화물에 의한 질화규소 세라믹스의 제조와 그 기계적 특성

노상훈* · 김부안** · 정해용** · 윤한기***

*부경대학교 재료공학과 대학원

**부경대학교 신소재공학부

***동의대학교 기계공학과

The Effects of $Y_3Al_5O_{12}$ on the Mechanical Properties of Silicon Nitride

SANG-HOON NOH*, BU-AHN KIM**, HAE-YONG JEONG**, HAN-KI YOON**

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Pukyong National University, Busan, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

***Department of Mechanical Engineering, Dong-Eui University, Busan, Korea

KEY WORDS: Silicon nitride 질화규소, $Y_3Al_5O_{12}$ 복산화물, Sintering additive 소결조제, Hot press, Flexural strength 굽힘 강도, High temperature strength 고온강도

ABSTRACT: In the present work, silicon nitride was fabricated with $Y_3Al_5O_{12}$ as sintering additive and its mechanical properties were investigated. Silicon nitride with 3, 5, 7wt% of $Y_3Al_5O_{12}$ was prepared and sintered by a Hot Pressing (HP) technique at 1750, 1800 °C for 2 hours. The Process was fulfilled under different process pressures of 30, 45MPa respectively. Mechanical properties (density, strength, hardness, fracture toughness) were investigated as a function of $Y_3Al_5O_{12}$ contents in Si_3N_4 . Si_3N_4 - $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics showed similar mechanical properties compared with Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 ceramics. But its high temperature strength was higher than Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 ceramics considerably.

1. 서 론

산업이 고도화되고 이용되는 부품소재가 더욱 가혹한 환경에 노출됨에 따라 기존의 금속이나 고분자소재보다 높은 기계적 특성을 지니는 구조세라믹스에 대한 요구가 증대되고 있다. 그러나 실제 응용에 있어서 구조세라믹스는 자체의 신뢰도와 취성 때문에 많은 제한이 있으며, 이를 극복하기 위해 가혹한 환경에서의 높은 강도와 파괴인성을 확보하는 것이 가장 중요한 과제로 대두되고 있다(Tsuge 등 1975, Sanders 등 1985).

대표적인 구조세라믹스인 질화규소는 강도, 내열성, 내열충격성, 내화학성, 내마모성 등이 매우 우수한 재료이다. 이러한 특성으로 자동차 엔진부품, 가스 터빈, 절삭 공구, 베어링, 펌프용 실링(sealing)재로 산업 전반에 걸쳐 활용되고 있다. 하지만 Si_3N_4 는 소결 시 충분한 소결강도를 가지기 전에 분해할 뿐만 아니라, 난소결성이며 파괴인성 또한 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 일반적으로 질화규소는 Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, ZrO_2 등의 소결조제를 첨가하여 액상 소결을 통하여 제조되고 있으며, 그 종류와 조성에 따라 소결체의 기계적, 화학적 성질을 변화시킬 수 있다(Y.Liang 2001, N.Hirasakie 등 1994, D.R. Clark 등 1978).

이에 본 연구에서는 기존의 구조세라믹스 제조에 사용되는 소결조제인 Al_2O_3 , Y_2O_3 의 첨가 대신 복산화물(이하: $Y_3Al_5O_{12}$)을 사용하여 Hot Press법으로 Si_3N_4 세라믹스를 제조하였다. 제조된 시편을 사용하여 밀도, 굽힘 강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성을 통하여 이에 미치는 소결조제의 조성과 소결온도와 소결압력에 따른 영향을 연구하고 기존의 Si_3N_4 세라믹스와 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용원료 및 시편제조

본 연구에서는 SN-E10(SAMAN, Japan) Si_3N_4 분말을 사용하였으며 소결조제로써 $Y_3Al_5O_{12}$ (99.99%, HIGH PURITY CHEMICALS, Japan)를 사용하였다. 소결조제량과 소결조건을 Table 1에 나타내었다. 각각의 분말은 에탄올을 용매로 하여 Al_2O_3 Jar에서 24시간씩 Planetary Ballmilling을 통하여 분쇄, 혼합 과정을 거쳤으며, 이 후 40°C에서 48시간이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 Graphite Mold에 넣어서 Hot Press를 사용하여 가압소결 하였다. 소결조건 1200°C까지 80°C/min의 승온 속도로 가열하고 30분유지 후, 1750, 1800°C의 목표온도까지 40°C/min로 가열하였으며 목표온도에서 2시간 동안 소결하였다. 소결압력은 30, 45MPa이며 모든 과정은 N_2 분위기에서 실시하였다.

교신저자 김부안 : 부산광역시 남구 용당동 산 100번지

051-620-1642 kimba@pknu.ac.kr

Table 1 Compositions and Processing Conditions of Si₃N₄ Materials

Specimens	Sintering Additives (wt%)	Process Temperature (°C)	Process Pressure (MPa)	Sintering Time (hr)
A	3 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	1750	30	2
B	5 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
C	7 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
D	3 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	1800	30	
E	5 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
F	7 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
G	3 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)		45	
H	5 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
I	7 (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)			
J	8 (Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃)	30		

한편, 기계적 특성 비교를 위한 표준시편은 현재 질화규소 제조에 가장 보편화 되어있는 Si₃N₄-Y₂O₃(5wt%)-Al₂O₃(3wt%) 조성을 택하여 같은 소결조건으로 제조하였다.

2.2 시편의 기계적 특성 평가

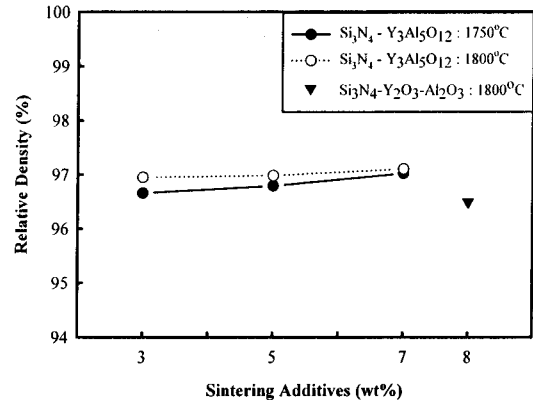
Si₃N₄ 소결체의 소결밀도를 구하기 위해서 Archimedes' Principle을 이용하여 측정하였으며, 각 시편 당 10회 씩 측정하여 평균치를 산출했다. 다음, 이론밀도에 대한 소결밀도의 비를 백분율로 환산하여 상대밀도를 계산했다. 그리고 기계적 특성평가를 위해 4(W)mm×36(L)mm×3(T)mm크기의 장방형 단면의 봉상시험편으로 절단하여 가공하였다. 3점 굽힘 강도 시험은 각 시편의 종류에 대하여 5회 이상 굽힘 시험을 실시하였으며 Span Length는 30mm, Crosshead Speed는 0.5mm/min으로 상온 굽힘 강도시험과 1200°C의 진공분위기와 산화분위기에서 3점, 4점 고온 굽힘 강도시험을 각각 실시하였다.

한편, 경도시험은 Vickers 경도시험기(5030TKV, INDENTEC)를 사용하여 각 시편의 종류에 따라 1, 2.5, 5, 10, 20, 30, 50kgf의 압자압입하중에서 10회 측정하여 평균치를 산출하였다. 파괴인성은 IF(Indentation Fracture)법에 의해 측정, 계산하였다. IF법은 압자압입에 의해서 생긴 균열의 크기를 압흔의 크기와 함께 측정하여 K_{IC}를 구하는 방법이다(Lawn, B.R. and Fuller, E.R. 1975). IF법은 작은 시편에 편리하며 오고 시험법이 간단한 것 등의 많은 장점이 있어 그에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다(김부안, 문창권 2001).

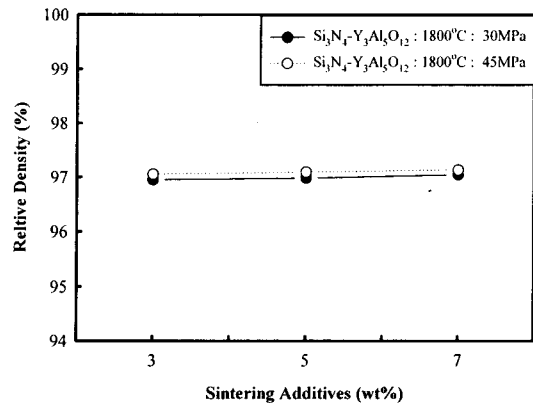
3. 실험결과

3.1 Si₃N₄ 세라믹스의 소결밀도

Fig. 1(a)에 소결온도 1750, 1800°C인 Si₃N₄ 세라믹스 소결체의 소결조제 첨가량에 따른 상대밀도의 변화를 나타내었다. 모든 시편은 상대밀도 96%이상으로 매우 우수한 특성을 나타내었으며, Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 시편의 경우 첨가량이 3%에서 7%로 증가하는 경우에도 소결밀도는 증가하지 않고 비슷한 값을 나타내고 있다. 그리고 소결온도 1800°C에서 Y₃Al₅O₁₂와 Y₂O₃-Al₂O₃를 첨가하여 소결한 시편의 상대밀도를 보면 전자의 상대밀도는 소결조제의 조성에 따라 약 97%의 값을 나타내며 후자는 96.5%으로, 같은 소결조건에서 제조하였음에도 불구하고



(a)



(b)

Fig. 1 Relative Density of Si₃N₄ Ceramics with different process temperatures(a)and process pressures(b)

Y₃Al₅O₁₂ 소결조제의 소결체가 약간 높은 상대밀도를 나타내었다. 이는 기존의 소결조제보다 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제가 적은 양으로도 Si₃N₄ 세라믹스의 소결이 가능함을 보여준다. 한편, Fig. 1(b)에 소결압력을 달리한 Si₃N₄ - Y₃Al₅O₁₂ 소결체의 상대밀도를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 소결압력의 증가에 따라 소결체의 밀도도 증가하였으며, 이는 더 높은 압력에 의한 소결체 밀도 향상을 기대할 수 있다고 생각된다.

3.2 Si₃N₄ 세라믹스의 경도

소결온도 1750°C, 1800°C인 Si₃N₄의 소결조제 첨가량에 따른 비커스 경도를 Fig. 2에 도시하였다. 1750°C에서 소결조제의 첨가량 3, 5wt% 시편의 경우, 비커스 압자에 의한 압흔이 뚜렷하게 생성되지 않아 측정이 불가능 하였다. 한편 1750°C 7wt% 시편의 경우의 경도 값은 1418Hv로 나타났으며 1800°C에서 소결한 Si₃N₄의 비커스 경도는 1590~1680Hv로 Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ 시편의 경우 보다 약간 높은 값을 나타내었다.

3.3 Si₃N₄ 세라믹스의 굽힘 강도

Fig. 3(a)에 소결온도 1750, 1800°C인 Si₃N₄ 세라믹스의 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 첨가량에 따른 굽힘 강도변화를 나타내었다. 1750°C소결시편에서 소결조제의 조성이 3wt%에서 7wt%로 증가함에 따라 굽힘 강도 값은 증가하였고 소결조제량이 적은 3, 5wt% 시편의 강도 값은 7wt%와 비교할 때 상당히 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 1750°C라는 낮은 온도에서는 적은 량의 소결조제로는 충분한 소결이 이루어지기 어려우며 효과적인 소결이 이루어지기 위해서는 7wt% 이상의 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제가 필요하다는 사실을 나타낸다. 그리고 1800°C에서 소결조제를 달리하여 소결한 Si₃N₄세라믹스의 굽힘 강도를 나타낸 그래프를 보면, Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 시편의 굽힘 강도는 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있다. 또, 소결조제 Y₂O₃-Al₂O₃를 사용한 시편의 경우 640MPa로 Y₃Al₅O₁₂ 첨가량 5, 7wt%와 근사한 값을 보였다. 이는 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제를 사용하여 Si₃N₄를 1800°C에서 소결할 경우 적은 양으로도 충분한 강도 값을 가지는 소결체를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 3(b)에 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제를 사용하여 소결압력을 달리한 Si₃N₄ 세라믹스의 굽힘 강도 결과를 나타내었다. 소결압력을 45MPa로 높인 시편의 강도 값은 소결압력을 30MPa로 소결한 시편 보다 약간 높은 값을 보였다.

3.4 Si₃N₄ 세라믹스의 파괴인성

Fig. 4는 소결온도 Si₃N₄ 세라믹스의 소결조제와 소결온도에 따른 파괴인성의 변화를 나타낸 그래프이다. 1750°C 소결 시편은 6.7MPa·m^{0.5}의 값을 나타내고 소결온도 1800°C인 시편의 파괴인성을 보면 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제의 Si₃N₄는 5.4~6.2 MPa·m^{0.5}으로 약간 증가하는 경향을 나타내고 있으며, Y₂O₃-Al₂O₃ 소결조제 시편의 파괴인성 값은 5.7MPa·m^{0.5}으로 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 세라믹스와 근사한 값을 나타내었다.

3.5 Si₃N₄ 세라믹스의 고온 강도

질화규소 세라믹스의 경우 고온에서의 응용도 매우 중요한 분야이기 때문에 1000°C이상의 고온 환경에서의 물성을 조사할 필요가 있다. 본 실험에서는 Si₃N₄ 세라믹스의 소결 조제의 종류와 첨가량에 따른 고온 강도차이를 알아보기 위해 1200°C, 진공 분위기에서 3점 굽힘 시험을 실시하고 그 결과를 Fig. 5(a)에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제의 첨가량이 증가할수록 고온강도는 감소하는 경향을 보이고 있으며, 상온 굽힘 강도시험에서 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 시편

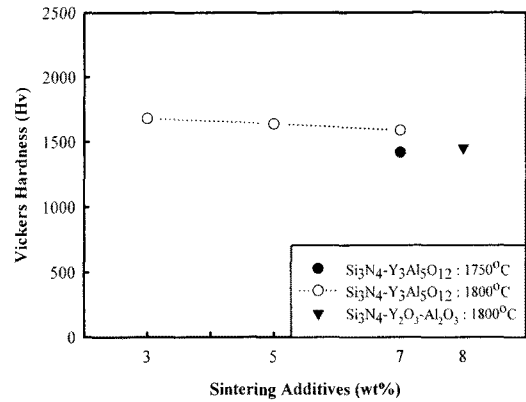
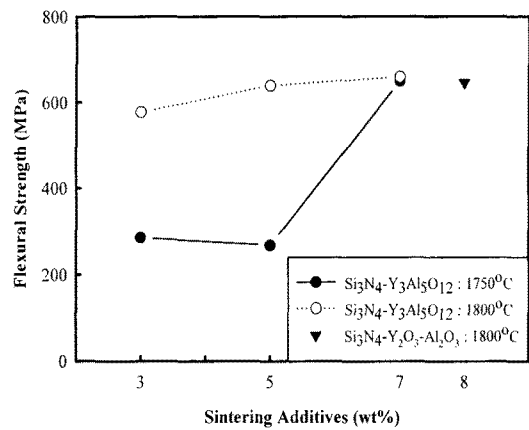
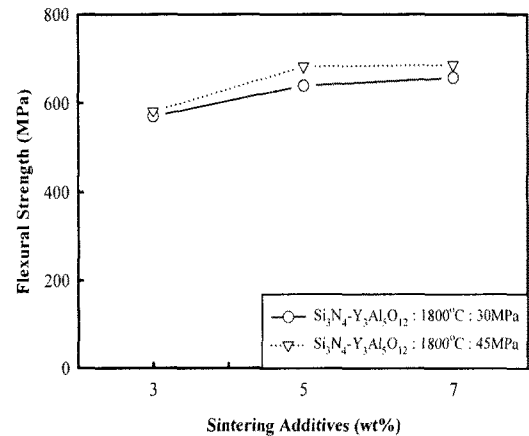


Fig. 2 Vickers Hardness of Si₃N₄ Ceramics with different process temperatures



(a)



(b)

Fig. 3 Flexural Strength of Si₃N₄ Ceramics with different process temperature(a) and process pressures(b)

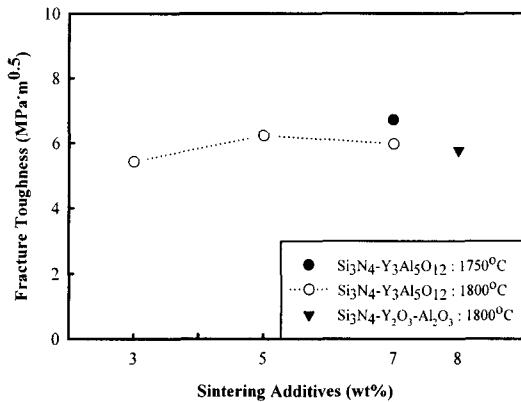


Fig. 4 Fracture Toughness of Si₃N₄ Ceramics with different process temperatures

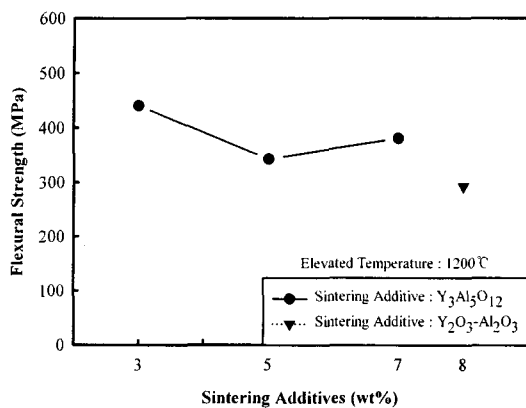


Fig. 5 High Temperature Strength of Si₃N₄ Ceramics ; 3-point bending test, 1200°C, high vacuum

과 비슷한 강도 값을 나타낸 Y₂O₃-Al₂O₃ 소결조제 시편 J의 고온강도 값은 291MPa로 크게 감소하였다.

일반적으로 소결축진과 치밀화를 얻기 위해 불가피하게 첨가하는 소결조제는 후에 비정질 입계상으로 내부에 잔존하게 되는데 고온 환경에 도달하였을 경우, 응력이 집중하여 발생 한 미세 균열의 성장이 이 비정질 입계상에 의해 가속화 되어 파괴가 일어난다(이상훈 외 1995). 그러므로 소결 시 다량의 소결조제는 고온 환경이라는 관점으로 볼 때 바람직하지 않다. 이러한 사실을 종합하여 볼 때, 기존의 Y₂O₃-Al₂O₃ 소결조제보다 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제가 소량으로써 질화규소 세라믹스의 효과적인 소결을 이루게 하여 비슷한 기계적 특성을 이루고, 고온 환경에서도 약 25~40% 강도를 향상시키는데 기여를 한다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 북산화물(Y₃Al₅O₁₂) 소결조제를 사용하여 1750, 1800°C에서 30, 45MPa의 압력으로 질화규소 세라믹스를 제조하

였다. 소결조제의 조성은 3, 5, 7wt% 였으며 제조된 Si₃N₄ 세라믹스의 기계적 특성을 통해 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Si₃N₄ 세라믹스의 소결 시 소량의 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제로도 양호한 소결 특성을 보였으며 기존 조성의 질화규소 세라믹스와 비교하여 근사한 밀도, 경도, 강도, 파괴인성 값을 나타내었다.

(2) Y₃Al₅O₁₂ 소결조제시편을 이용한 질화규소는 1800°C에서 소결했을 때 양호한 강도를 나타내었다.

(3) 진공분위기하에서의 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 시편의 고온강도 값은 380~440MPa이고 기존 소결조제 시편의 고온강도 값은 290MPa이었다. 그리고 산화분위기하에서 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제 시편의 고온강도 값은 310~370MPa이고 기존 소결조제 시편은 250MPa를 나타내었다.

(4) 소량의 Y₃Al₅O₁₂ 소결조제로도 Si₃N₄의 고온강도를 25~40% 향상시킬 수 있었다. 이는 Si₃N₄ 세라믹스의 고온 환경에서의 응용을 더 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

Tsuge, A., Nishida, K., Komatsu, M.(1975). "Effect of crystallizing the grain-boundary glass phase on the high-temperature strength of hot-pressed Si₃N₄ Containing Y₂O₃", Journal of American Ceramic Society., 58(7-8), 323-326

Sanders, W.A. and Mieskowski, D.M. (1985). "Strength and Microstructure of sintered Si₃N₄ with rare-earth-oxide additions", Ceramic bulletin, 64(2), 304-309

Y. Liang, S.P. Dutta (2001). "Application trend in advanced ceramics technologies", Technovation, 21, 61-65

N. Hirisaki, Y. Akimune, M. Mitimo. (1994). "Sintering of Y₂O₃-Al₂O₃ doped β-Si₃N₄ powder and mechanical properties of sintered materials", Journal of Ceramic Society, Japan, Vol.102, 791-795

D.R. Clarke, G. Thomas (1978). "Microstructure Y₂O₃ fluxed hot-pressed silicon nitride", Journal of American Ceramic Society, 61(3-4), 114-118

김부안, 문창권 (2001). "세라믹스 파괴인성평가에 있어서 IF법과 AE", 한국해양공학회지, 제15권, 제2호, pp 61~65.

Lawn, B.R. and Fuller, E.R. (1975). "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture", J. Mater. Sci., 10, 2016,

이상훈 외(1995), "열기관용 세라믹 소재 및 부품 개발", 선도기술개발사업 제 1단계 3차년도 보고서, 한국화학연구소, P.41