

질화규소의 소결 및 기계적 성질에 관한 연구

이 회 동 · 이 준 근
 한국과학기술원 정밀요업재료연구소
 (1984년 6월 11일 접수)

A Study on Sintering and Mechanical Properties of Si_3N_4

Hee-Dong Lee and Jun-Kun Lee
 Fine Ceramic Materials Lab., KAIST
 (Received 11 June, 1984)

ABSTRACT

This study has been carried out to sinter silicon nitride with proper additives and to show the effect of surface finishments on its strength and Weibull modulus, which are two most important factors for its applications into structural ceramics. Silicon nitride was sintered with the additions of Al_2O_3 and Y_2O_3 under pressureless condition. The optimum properties were obtained by sintering at $1,750^\circ\text{C}$ for 3 hrs under N_2 atmosphere and the strength showed $6,500\text{kg}/\text{cm}^2$ at room temperature and $3,300\text{kg}/\text{cm}^2$ at 1200°C .

The effects of surface treatment on the strength of sintered Si_3N_4 were studied and the results showed that fine surface treatment increased the strength by up to 50%. The Weibull analysis showed that its modulus was increased with increasing fineness of surface finishments. It was concluded that the mechanical properties of sintered silicon nitride could be improved by fine surface grinding, which implied the brittle-fracture nature of sintered silicon nitride.

1. 서 론

질화규소는 강도, 내열성, 내마모성 내산화성이 높은 재료로 ceramic gas turbine 이나 ceramic diesel engine 의 부품으로 응용이 기대되는 재료이다. 이 질화규소의 소결은 Terwilliger 와 Lange⁽¹⁾에 의하여 MgO 를 소결조제로 사용하여 이론밀도의 86%인 소결체의 밀도를 얻었으며, Rowcliffe 와 Jorgensen⁽²⁾은 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 사용하여 이론밀도의 95%가 되는 소결체의 밀도를 얻었다. 이와같이 첨가제를 사용했을 때 Si_3N_4 의 소결기구는 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 한편 소결 질화규소가 금속재료에 비하여 고온구조재료로서 우수한 특성을 갖고 있으면서도 engine 재료등에 직접 응용될수 없는 이유는 질화규소가 갖는 강한 취성파괴현상 때문이다. 취성파괴가 되는 재료에 있어서 그 강도는 각종 결함의 크기와 응력의 분포에 통제적으로 의

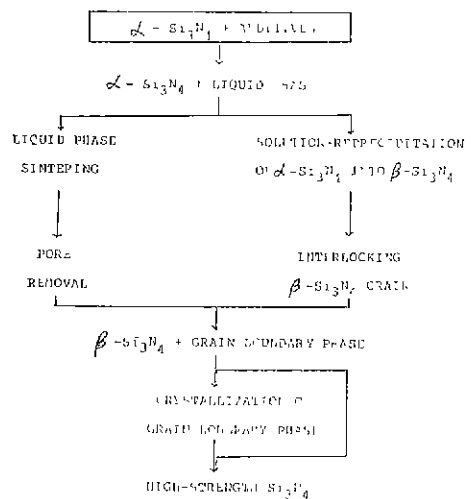


Fig. 1. Sintering mechanism of Si_3N_4 (3, 4, 5).

존하게 된다. 따라서 질화규소와 같은 취성 파괴재료에 있어서, 주어진 응력과 그 파괴확률과의 관계는 Weibull analysis⁶⁾에 의하여 weibull modulus로 나타내는 것이 일반적이다. 본 연구는 Y_2O_3 와 Al_2O_3 를 소결조제로 사용하여 질화규소의 최적소결조건을 규명하고, 이론밀도의 97% 이상되는 소결체 밀도를 갖는 소결질화규소의 제조를 시도 하였으며, 동시에 소결된 질화규소를 표면처리하여 표면처리가 적임강도와 weibull modulus에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 원료및 실험방법

2-1. 원료

본 실험에서 사용한 질화규소 분말은 독일 Herman C. Stark Berlin 사에서 제조된 LC-12(상품명)로 α - Si_3N_4 의 함량이 94%, 비표면적, $23m^2/g$, 평균입자지름, $0.5\mu m$ 의 특성을 갖고 있으며 불순물 함량은 Table.1과 같고 입도분포는 Fig. 2.와 같다. 소결 첨가제로 첨가한 Y_2O_3 는 일본 Wako Pure Chemical Co.에서 제조된 것으로 순도가 99.99%이며 평균입자지름은 $0.8\mu m$ 이다. 또한 Al_2O_3 는 미국 Reynold Co.에서 제조된 순도 99.70%, 평균입자지름 $0.65\mu m$ 의 것을 사용하였다.

Table 1. Impurity Contents of Si_3N_4 Powder (LC-12). (wt. %)

*f-Si	**f-C	Fe	Al	Ca	SiO_2
0.1	0.13	0.01	0.06	0.01	3

* f-Si ; free silicon
** f-C ; free carbon

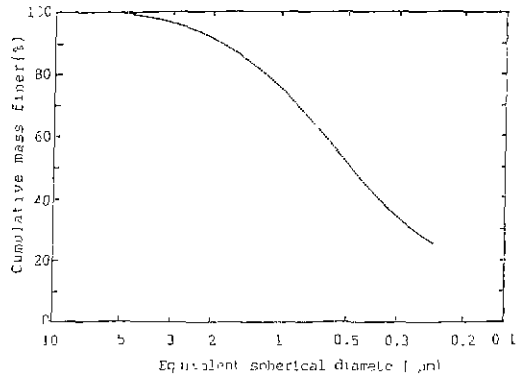


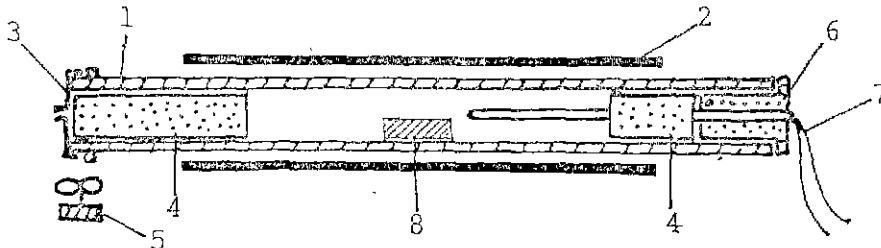
Fig. 2. Grain size distribution of Si_3N_4 powder (LC-12).

2-2. 혼합및 성형

질화규소분말에 소결조제인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 각각 5 w/o 첨가하여 alumina ball mill에서 매탄을 혼합 매체로 사용하여 24시간 혼합하였다. 이에 혼합중에 alumina ball mill에서 혼합되는 Al_2O_3 량은 화학분석 결과 0.51w/o였다. 혼합된 원료는 건조시킨후 조립화 시킨다음 $0.8 \times 3.3cm$ steel die에서 $300kg/cm^2$ 로 uniaxial pressing 한후 $1950kg/cm^2$ 로 isostatic pressing* 하였다. 이데 성형체의 밀도는 이론밀도의 62%를 보였다.

2-3. 소결실험

소결실험은 Fig. 3과 같은 tube furnace에서 실시하였으니, 소결분위기는 N_2 분위기, 승온속도는 $300^\circ C/hr$, 소결온도는 $1,600 \sim 1,700^\circ C$, 소결시간은 0.5~4 hrs으로 소결실험을 하였다.



- 1. Alumina tube
- 2. Heating element
- 3. Brass and cap
- 4. Carbon felt
- 5. Cooling fan
- 6. Alumina insulation plug
- 7. Thermocouple
- 8. Graphite boat

Fig. 3. Schematic diagram of alumina tube furnace.

*Autoclave Engineers, Inc. USA.

2-4. 꺾임강도 실험

상온꺾임강도는 2.85×0.65×0.40cm의 막대형시편을 사용하여 4-점 꺾임강도를 구했다. 이때 inner span은 0.8cm, outer span은 2.4cm로 하였으며, Instron*의 cross head speed는 0.5mm/min로 고정하였다. 꺾임강도 시편은 포면처리가 강도에 미치는 영향을 보기 위하여 소결 후 포면처리를 하지 않은 (as-received) 시편과 400, 800, 1200 grit의 diamond wheel로 포면처리한 시편으로 구분하여 준비하였으며 연다방향은 시편의 길이 방향으로 하였다. 고온꺾임강도 (Hot MOR)*는 2.85×0.65×0.40cm 크기의 시편을 사용하여 3-점 꺾임강도로 상온 및 400~1400°C 범위에서 측정하였다. 이때 span의 길이는 20mm, cross head speed는 0.2mm/min로 하였다.

2-5. Weibull Analysis

시편에 대한 Weibull Analysis는 microcomputer*를 사용하여 "최소사승법"(least square method)에 의해 Weibull modulus를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결 및 고온꺾임강도

질화규소의 소결은 Si₃N₄에 Al₂O₃, Y₂O₃를 각각 5 w/o 첨가하여 1,600~1,770°C에서 행하였으며 소결 시간에 따른 밀도와 선수축률을 알아보기 위하여 최적 소결온도인 1,750°C에서 소결시간 0.5~4시간으로 실험을 행하였다. 본 실험에서 소결조제로 사용한 Al₂O₃와 Y₂O₃는 소결시 내화도가 높은 액상을 형성하여 Si₃N₄의 액상소결을 가능하게 하고, Si₃N₄는 solution-precipitation mechanism에 의한 prism 상의 β-Si₃N₄이 생성됨으로써 강도를 갖게 된다⁵⁾. 소결온도에 따른 밀도와 수축과의 관계는 Fig. 4에 나타내었는데 소결온도가 높아짐에 따라 수축이 커지고, 밀도는 1,750°C에서 가장 높아지는 것을 알수있다. 소결온도 1,770°C에서는 소결수축은 0.5% 정도 증가하였으나 소결체의 밀도는 오히려 1% 낮아졌다. 이것은 1,770°C에서는 질화규소 자체의 분해가 일어나 1~2% 정도의 증량감소에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 소결시간에 따른 밀도와 수축과의 관계는 Fig. 5에 나타내었는데, 1,750°C에서 밀도는 소결시간에 따라 증가하다가 3시간 이상에서는 오히려 1%정도 낮아졌다. 이 현상 역시 위에서 언급한 것 처럼, 비록 소결온도

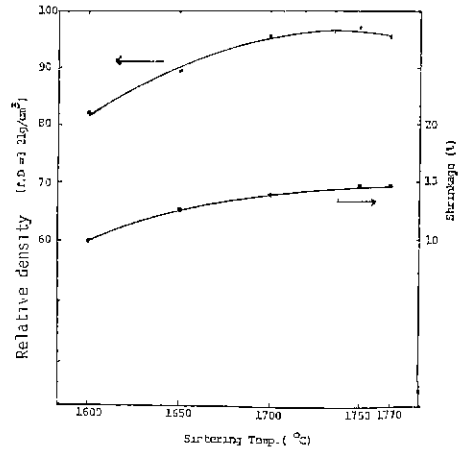


Fig. 4. Density and shrinkage vs. sintering temperature for Si₃N₄ sintered for 2 hrs.

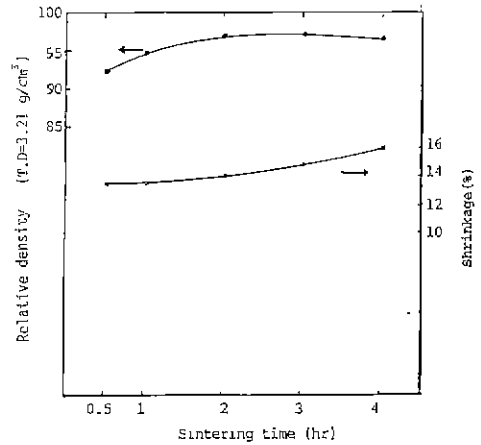


Fig. 5. Density and shrinkage vs. sintering temperature for Si₃N₄ sintered at 1750°C.

는 1,750°C 이하의 소결시간이 장시간인 경우에는 질화규소 자체의 분해가 일어나 1~2% 정도의 증량감소에 기인하는 것으로 사료된다. 고온꺾임강도의 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 고온 꺾임강도는 1,200°C 이후에 급격한 강도저하를 나타내었는데 이는 첨가된 Al₂O₃와 Y₂O₃가 Si₃N₄의 표면에 존재하는 SiO₂와 함께 액상을 형성하고 이 액상이 1,200°C 부근에서 viscous flow를 일으키는 것으로 사료된다.

3-2. 표면처리와 꺾임강도

취성파괴체르에 있어 파괴의 출발점은 재료의 표면

*Instron Model 1127.

*Hot MOR furnace, KAIST.

*Apple II

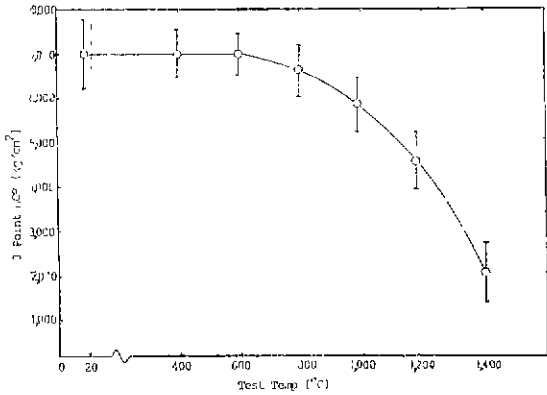


Fig. 6. Strength vs. test temperature for Si_3N_4 sintered at $1,750^\circ\text{C}$ for 2 hrs.

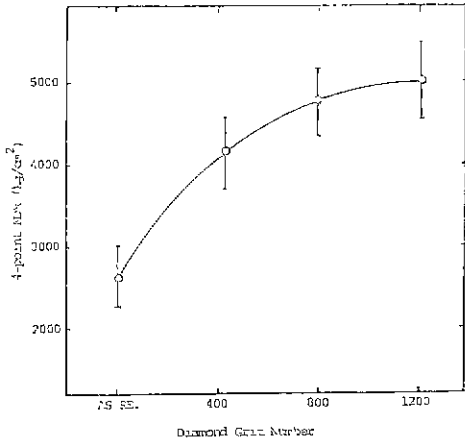


Fig. 7. MOR as a function of surface finish for Si_3N_4 sintered at $1,750^\circ\text{C}$ for 2 hrs.

에 존재하는 표면결함이 되는 것이 지배적이다. 따라서 파괴강도는 표면처리조건에 크게 영향을 받게 된다^{7,8}. 본 실험에서 시편의 표면처리 조건은 미표면 처리된 시편, 400, 800, 1200grit diamond wheel로 연마한 것으로 표면처리에 따른 꺾임강도값을 구하여 Fig. 7.에 나타내었다. Fig. 7.과 같이 1200grit로 처리한 시편은 미표면처리 시편에 비하여 월등히 높은 강도를 보여주고 있으며, 400, 800, 1200grit로 미세한 연마를 함에따라 강도가 약간씩 증가되는 것을 알수있다. 또한 800grit 연마 이상에서는 강도증가가 현저히 나타나지 않아 표면처리는 1200grit 까지 실시하였다.

3-3. Weibull Analysis

상압소결 질화규소는 표면처리 조건에 따라 꺾임강도

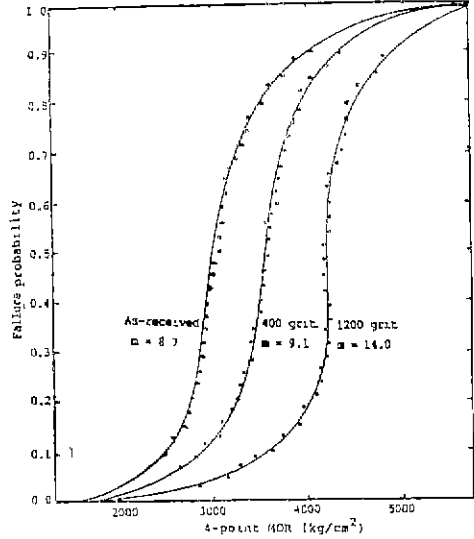


Fig. 8. Weibull analysis of sintered Si_3N_4 (1750°C , 2 hrs) with various surface finishment.

의 값이 차이가 나는 것은 앞의 실험결과에서 얻었다. 미표면처리 시편(as-received), 400, 1200grit의 표면처리조건에서 30개의 시편을 꺾임강도 실험후 그 강도값을 이용하여, Weibull analysis를 하였다. 이때 weibull modulus, m 값은 꺾임강도의 균일성정도를 나타내는 상수로써 m 값이 크면 클수록 결함크기의 분포가 좁고, 파괴강도의 분포가 좁음을 나타낸다. Fig. 8.과 같이 표면처리가 미세해짐에 따라 임의의 파괴확률을 갖는 파괴강도가 증가됨을 알 수 있다. 표면처리를 하지않은 시편에 비하여 1200grit로 연마한 시편의 강도가 높은 증가를 보이고 있으며, 400grit로 연마한 것에 비해서도 강도증가를 보여준다. 이는 연마가 미세해짐에 따라 표면결함의 크기분포가 점차로 좁아지고, 파괴강도의 분포도 좁아짐으로써 m 값이 높아짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 행한 실험내용을 요약하면 다음과 같다

- (1) Al_2O_3 , Y_2O_3 를 소결조제로 각각 5w/o 첨가한 질화규소 있어 그 최적소결 조건은 $1,750^\circ\text{C}$, N_2 분위기, 2시간 소결하는 것이다.
- (2) 최적조건에서 소결된 질화규소는 다음의 특성을 나타낸다.

- 소결수축 : 15%
- 겉보기 밀도 : 3.11g/cm^3
- 상온꺾임강도(4-점꺾임강도) : 5010kg/cm^2

· Weibull modulus(m) : 14

- (3) 최적소결질화규소를 1,200grit diamond wheel 로 표면처리 했을때, 미표면처리된것보다 50% 강도증가를 나타냈으며 weibull modulus, m 값은 미표면처리지전, 8.7에서 14.0으로 증가했다.
- (4) 소결질화규소를 engineering ceramics 로의 효율적인 응용을 위해서는 미세연마에 의한 표면결합의 크기감소및 제거가 따라야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. G.R. Terwilliger & F.F. Lange, "Pressureless Sintering of Si_3N_4 " *J. Mater. Sci.* **10**(71), 1169-74(1975)
2. D.J. Rowcliffe & P.J. Jorgensen; pp.191-96 in Proceedings of the Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engine, Orlando, Fla. Energy Research & Development Administration, Washington D.C. (1977).
3. Akihiko Tsuge, katsutoshi komeya, Hiroshi Inoue, Hachiro Hashimoto, Michiyasu Komatsu, "Microstructural Development and Densification During Sintering of Si_3N_4 ", Proc. of International Sym-

posium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, pp.503~514, 1978 Japan.

4. F.F. Lange, "Silicon nitride, polyphase systems: fabrication, microstructure, and properties," International Metals Reviews 247, 1980, No. 1.
5. 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.
6. W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of wide Applicability", *J. App. Mech.*, **18**. 293 (1951)
7. Young-Hyuk You, Young-Wook Kim, June-Gunn Lee and Chong-Hee Kim, "The effects of Surface Finish and Grain Size on the Strength of Sintered SiC" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(1)(62), 27~32 (1984).
8. W.B. Harrison, "Influence of Surface Condition on the Strength of Polycrystalline MgO" *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(11), 574(1964).