

질화규소의 가스압 소결에 미치는 환경 영향

김인섭 · 이경희 · 이병하
명지대학교 무기재료공학과
(1992년 12월 14일 접수)

Environmental Influences on Gas Pressure Sintering of Si_3N_4

In Sup Kim, Kyung Hee Lee and Byung Ha Lee

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Myongji Univ.

(Received December 14, 1992)

요 약

고강도 질화규소의 소결방법으로 최근에 각광을 받고 있는 가스압 소결에 있어서 시료에 직접 접촉되어 영향을 가장 크게 미칠 수 있는 Packing Powder, 시료용기, 질소가스 압력의 요인들을 실험 관찰하였다. Graphite 시료용기를 사용하는 경우 시료의 weight loss가 많고 carbon의 영향으로 시료 표면에 불균일 색상이 나타나지만, SN26시료 용기에서 보다 소결밀도는 높았다. Packing powder 종류(Si_3N_4 , SN26, AlN, BN)에 따라 소결밀도는 큰 차이가 없으나 graphite 시료용기에 Si_3N_4 packing powder 사용시 aluminium oxynitride 화합물이 생성되었다. 또한 one step-gas pressure sintering시 N_2 가스압력이 20 kg/cm^2 이상에서는 소결밀도를 저하시켰다. Two step-gas sintering시 N_2 가스 최종 압력이 700 kg/cm^2 에서 15분 정도면 상대밀도 99.9%로 HIPing 효과를 나타내며 그때 3점 폭강도값은 1,090 MPa로 평균 $3\sim 4 \mu\text{m}$ 의 주상과 구상 grain이 혼합된 치밀 미세 조직을 나타내었다.

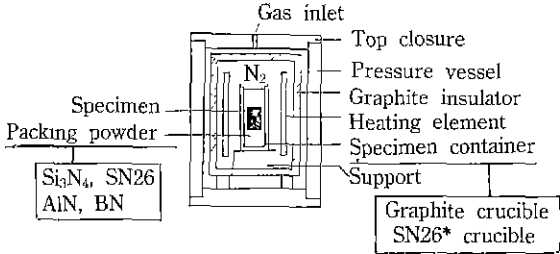
ABSTRACT

Gas pressure sintering is a promising process in various densification methods of high strength Si_3N_4 ceramics. Environmental influences on gas pressure sintering of Si_3N_4 was investigated with the variation of packing powder, specimen container and N_2 gas pressure. The specimens had higher density, larger weight loss and inhomogeneous color in graphite specimen container than in SN26 crucible. The variations of sintering densities in various packing powders (Si_3N_4 , SN26, AlN, BN) were very small but SiC powder was synthesised in graphite crucible with Si_3N_4 packing powder, aluminium oxynitride compounds were synthesised in SN26 crucible with AlN packing powder. Also N_2 gas pressure over 20 kg/cm^2 reduced the densification of Si_3N_4 in one step-gas pressure sintering. As the result of two step-gas pressure sintering at 700 kg/cm^2 for 15 min., relative density of 99.9% and 3-point bending strength of 1090 MPa and dense microstructure of $3\sim 4 \mu\text{m}$ grain size were obtained.

1. 서 론

Si_3N_4 ceramic 소결체는 고강도, 고인성, 고경도, 화학적 내구성 등의 특성을 갖는 유망한 소재이지만 Si_3N_4 는 공유결합이 높은 물질로 난소결성 재료이다. 주요 소결법으로는 상압소결법(pressureless sintering), 고온 프레스법(hot pressing), 반응소결법(reaction sintering), 가스압소결(gas pressure sintering), HIP 소결 등 다양한 방법들이 연구 개발되어 있다. 이들 방법중에서 최근에

각광을 받고 있는 Si_3N_4 소결방법이 가스압 소결법이다. 가스압 소결법은 상압소결과 HIP 소결의 단점을 보완할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그 이유는 상압소결시에는 1800°C 이상의 온도에서 Si_3N_4 의 열분해가 일어나고 다량의 소결조제(sintering aid)를 사용해야 되는 단점이 있고, 또한 HIP 소결법에서는 폐기공 상태의 예비 소결체를 만들거나 capsule을 사용하여 폐기공화 효과를 주어야 되는 어려움이 있기 때문이다. 가스압 소결법은 1800°C 이상의 온도에서 소량의 소결조제, one cycle



*92 wt% Si_3N_4 - 2 wt% Al_2O_3 - 6 wt% Y_2O_3 system.
Fig. 1. Schematic diagram for a gas pressure sintering furnace.

heating, 약 70 MPa의 중고압 사용으로 이론밀도의 소결체를 얻을 수 있는 유망한 방법으로 알려져 있다.

가스압 소결에 관한 연구 발표는 다양하나 가스압 소결시 시료에 영향을 직접 미칠 수 있는 시료 주변 환경에 대한 연구는 아직 조직적인 연구가 이루어지지 못하고 있다. 따라서 본 연구는 가스압 소결시 시료 주변 환경의 여러 요인 중 시료에 직접 영향을 미칠 수 있는 packing powder, 시료용기(specimen container), 질소가스의 영향을 검토하였으며 2단 가스압 소결(two step pressure sintering)과 HIPing 효과를 비교 검토하였다. Fig. 1은 가스압 소결로의 일반적인 개요도를 나타낸 것으로서 본 연구에서는 시료용기의 종류로 graphite crucible SN26 crucible(92 wt% Si_3N_4 - 2 wt% Al_2O_3 - 6 wt% Y_2O_3 조성으로 slip casting으로 자체 제작한 crucible)의 영향을 조사하였으며 packing powder 종류로는 Si_3N_4 , SN26, AlN 및 BN을 사용하였으며 압력전달매체인 질소가스 압력의 변화에 따른 영향을 분석 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

Fig. 2에 실험과정을 나타내었다. 실험 대상 화학조성으로는 92 wt% Si_3N_4 - 2 wt% Al_2O_3 - 6 wt% Y_2O_3 를 선정하였으며 ball milling은 Al_2O_3 pot에 Si_3N_4 재 ball로 하여 24시간 회전한 후 150°C에서 24시간 건조시켰다. 이때 사용한 원료로는 Si_3N_4 는 UBE Industries사의 SN-E10, Al_2O_3 는 REYNOLDS Chemicals사의 RC-HP DBM, Y_2O_3 는 HERMANN C. ST-ARCK사의 Fine grade 제품이었다. 시편의 성형을 800 kg/cm² 압력으로 한 후 green 밀도 증진을 위하여 3000 kg/cm²으로 isostatic pressing하였다.

Ignition weight loss를 측정하기 위해 다시 200°C로 dry oven에서 충분히 건조한 후 소결하였다.

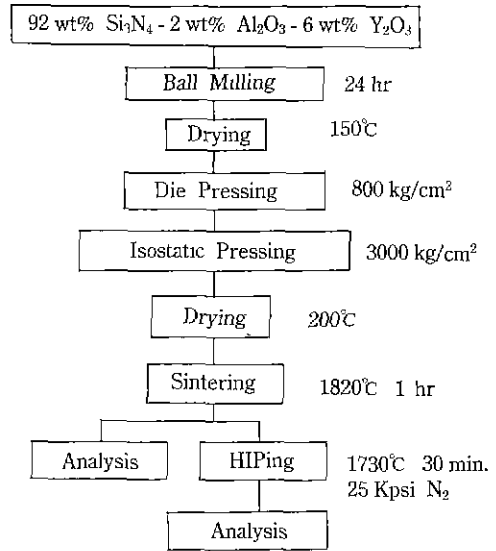


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

2.2. 소결조건

Fig. 3은 소결시 온도-압력 관계를 나타낸 것으로 1820°C까지 7°C/min으로 승온하였으며 1820°C에서 1시간 holding한 후 로냉시켰다. 또한, N_2 가스 압력조건으로는 (A) One step-gas pressure sintering은 소결온도에서 저압으로 유지시켰으며, (B) Two step-gas pressure sintering^{2,3)}은 소결온도에서 저압으로 유지시켰다가 다시 중고압에서 단시간 유지시켰으며 (C) Hiping은 post-HIP으로 소결온도 이하에서(1730°C 30분) 고압(25 kpsi)으로 처리하였다.

2.3. 특성분석

2.3.1. 상대밀도

Si_3N_4 는 3.18 g/cm³, Al_2O_3 는 3.98 g/cm³, Y_2O_3 는 4.84 g/cm³를 이론밀도로 하여 계산 이론밀도를 구하면 3.26 g/cm³이 된다. 소결밀도를 Archimedes법으로 구하여 계산 이론밀도에 대한 백분율로 표시하였다.

2.3.2. 무게감량(Weight Loss)

부착 수분의 영향을 최소화하기 위해 소결전에 200°C로 충분히 건조한 후 소결하여 무게감량을 백분율로 나타내었다.

2.3.3. XRD 분석

Packing powder의 결정상 변화를 분석하기 위해 소결 후의 packing powder를 분말상으로 X-ray 회절상을 분석하였다.

2.3.4. 곡강도 측정

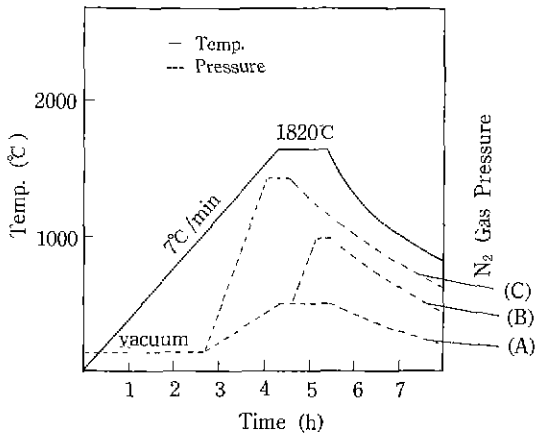


Fig. 3. Firing conditions in (A) one step-gas pressure sintering, (B) two step-gas pressure sintering and (C) HIPing.

소결시료를 절단 연마하여 span 30 mm로 cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 3점 곡강도(3-pt. flexural strength)값을 측정하였다.

2.3.5. 미세구조

시편의 파단면을 용융 NaOH 용액에서 약 40초간 화학적 etching을 한 후 초음파 세척기로 cleaning하여 SEM으로 주상, 구상의 grain 양상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료용기의 영향

시료용기(specimen container)로 graphite crucible과 SN26 crucible을 사용하여 one step-gas pressure sintering으로 N₂ 9 kg/cm²에서 처리한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

시료용기를 graphite crucible과 SN26 crucible을 사용했을 경우 상대밀도는 99.2~99.4% T.D.를 나타내며 소결밀도에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 다 시말하면 소결시 Si₃N₄, SN26, AlN, BN 등의 질화물을 packing powder로 사용할 경우 소결시편의 표면 색상은 약간의 차이가 있으나 소결밀도는 시료용기의 종류에 상관없이 거의 같은 값을 나타내었다. 이것은 시료와 crucible 사이에 있는 packing powder가 crucible의 영향을 차단시켜 crucible 종류에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그러나, Graphite crucible과 SN26 crucible에 packing powder를 사용하지 않고 소결했을 때는 SN26 crucible에서 처리된 시편의 소결밀도는 packing powder를 사용한 경우와 유사하나 graphite crucible에서

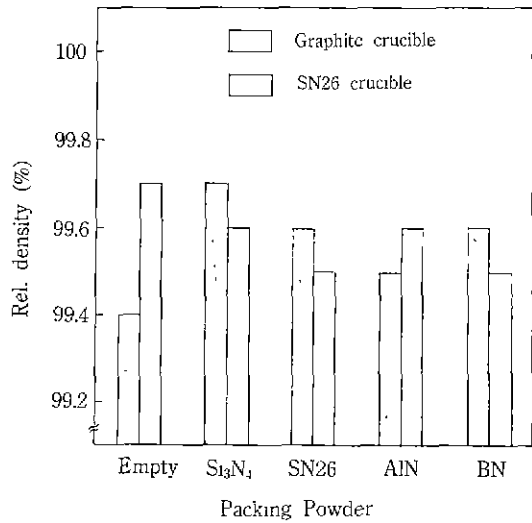


Fig. 4. Relative density after gas pressure sintering at 9 kg/cm² N₂.

처리된 시편의 소결밀도는 낮을 뿐만 아니라 시편 표면에 분해층이 발생하였다. 그 이유로는 graphite crucible의 carbon의 영향으로 다음과 같은 반응이 추정된다.



따라서 packing powder 사용하지 않고 Si₃N₄를 가스압 소결할 경우 Si₃N₄로 만든 시편 용기를 사용하는 것이 고밀도의 균일 색상의 소결체를 얻을 수 있다고 사료된다.

3.2. Packing Powder의 영향

본 연구에서는 가스압 소결시 packing powder가 시편에 미치는 영향을 조사하기 위해 packing powder 종류를 Si₃N₄, SN26, AlN, BN의 powder를 선정했다. Si₃N₄ 분말로는 UBE INDUSTRIES사 SN-E10, SN26 분말은 92 wt% Si₃N₄ - 2 wt% Al₂O₃ - 6 wt% Y₂O₃ 조성으로 ball mulling을 24 hr 한 후 dry oven에서 drying하고 45 mesh screen으로 sieving하여 준비한 분말이다. 또한 AlN은 Hermann C. Starck사의 D grade 분말을 사용하였으며, BN은 Hermann C. Starck사의 A1 grade 분말을 사용하였다. 9 kg/cm² N₂로 가압 소결한 결과 Fig. 4에 나타

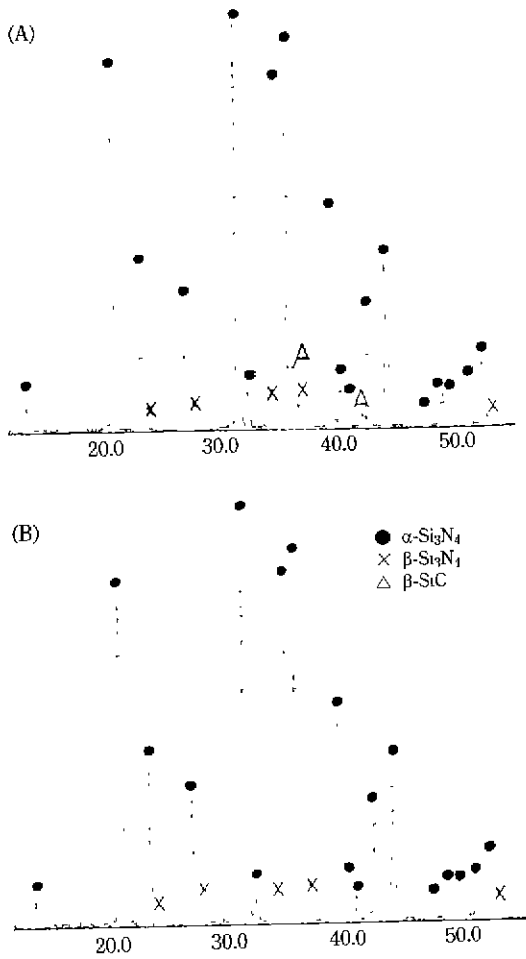


Fig. 5. Diffraction patterns of packing powders after gas pressure sintering at 9 kg/cm² N₂ in (A) graphite crucible with Si₃N₄ and (B) SN26 crucible with Si₃N₄.

내었듯이 packing powder의 종류에 따라서 소결상대밀도값은 99.5~99.7% T.D.로 소결밀도값은 큰 차이가 없음을 알 수 있다. AlN packing powder를 사용하였을 경우를 제외하고는 graphite crucible을 사용하는 경우가 SN26 crucible의 경우보다 높은 밀도값을 나타내었으나 시편 표면 색상이 불균일하였다. 소결 시편 표면의 색상의 불균일은 packing powder가 시편에 직접 접촉되어 있기 때문에 영향을 미친 결과라고 생각된다. 西田勝利⁹⁾는 HIP 소결시 packing powder의 영향으로 시료표면의 색상이 변화하는 것은 packing powder가 입계 조성변동을 어떻게 일으키는지는 분명하지 않지만 입계상의 성분변동에 기인한다고 보고하고 있다.

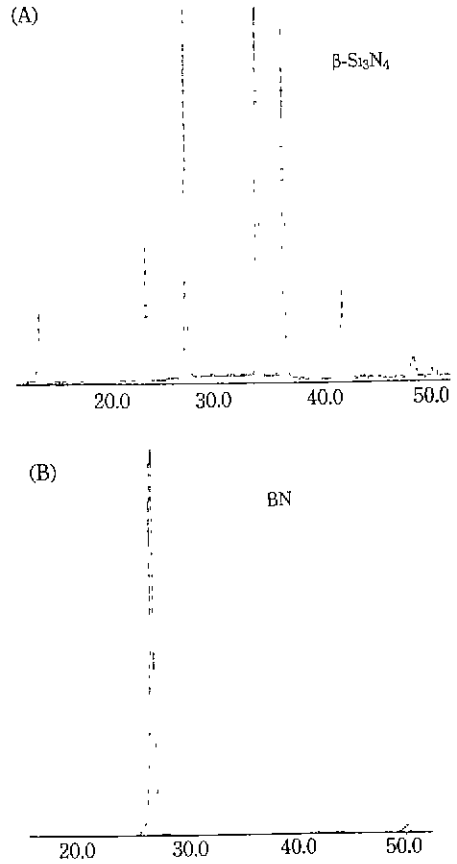


Fig. 6. Diffraction patterns of packing powders after gas pressure sintering at 9 kg/cm², graphite and SN26 crucible with (A) SN26 and (B) BN respectively.

Fig. 5, 6, 7 각 소결조건에서 소결하고 난 후의 packing powder XRD 분석결과이다. Fig. 5는 9 kg/m² N₂ 조건에서 (A) graphite crucible (B) SN26 crucible에서 각각 Si₃N₄ packing powder를 사용했을 경우로서 (B)의 경우는 출발 Si₃N₄ 분말의 결정인 α -Si₃N₄와 소량의 β -Si₃N₄로 변화가 없는 것을 알 수 있으나 (A)의 경우는 β -SiC peak가 검출됨을 알 수 있다. 즉, crucible의 carbon의 영향이 packing powder에 미쳤으며 시편에까지 그 영향이 있음을 알 수 있었다. Fig. 6은 graphite crucible과 SN26 crucible에 각각 (A) SN26 조성과 (B) BN packing powder를 사용했을 경우이다. (A)의 경우는 packing powder 모두가 β -Si₃N₄ 단일상으로 전이되어 있음을 알 수 있으며 (B)의 경우는 출발 BN분말에 아무런 영향이 없음을 알 수 있다. Fig. 7에는 (A) graphite crucible과

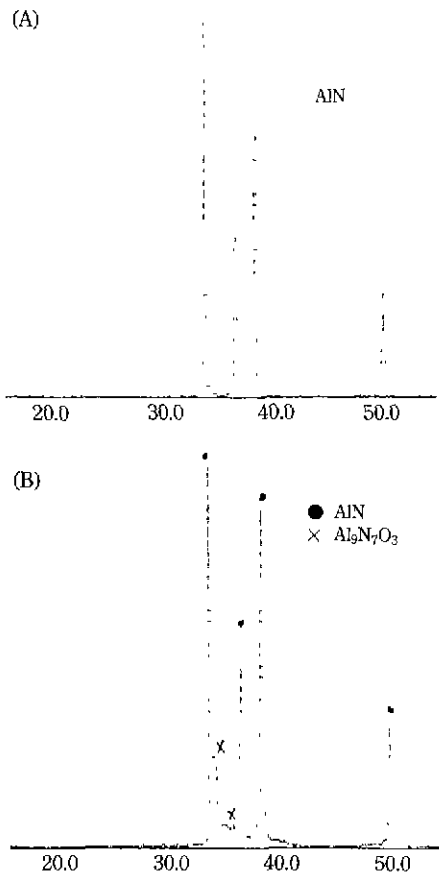


Fig. 7. Diffraction patterns of packing powders after gas pressure sintering at 9 kg/cm² N₂ in (A) graphite crucible and SN26 crucible with AN.

(B) SN26 crucible에 AlN 분말을 사용했을 경우인데 (A)에서는 변화가 없는 반면 (B)에서는 Aluminium Oxynitride 화합물이 형성되어 있음을 알 수 있으나 西田勝利⁹⁾는 AlN이 SiO₂를 trap하기 쉬운 것을 생각하면 SiO₂형에서 AlN이 0를 증가시킬 수 있다고 보고하고 있다.

3.3. 가스압의 영향

3.3.1. One step gas pressure sintering 결과

N₂ gas로 저압의 One step gas pressure sintering을 행할 때 가스압력이 소결에 미치는 영향⁶⁾을 조사하기 위해 10~50 kg/cm²으로 gas 압력을 변화시켰다. Graphite crucible과 SN26 crucible에 Si₃N₄ packing powder로 실험하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

N₂ gas 압력이 20 kg/cm² 이상에서는 N₂ gas 압력이 치밀화에 저해작용을 하는 반면 소결과정중 무게감량

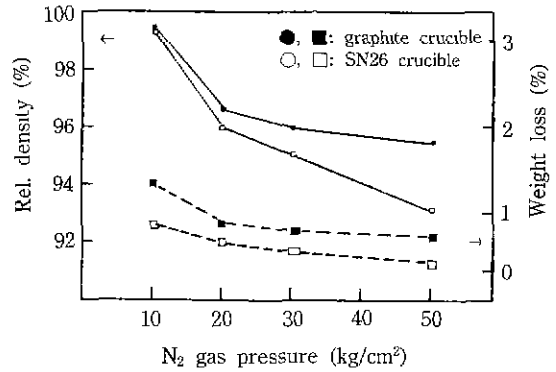


Fig. 8. Relative density and weight loss during gas pressure sintering in SN26 and graphite crucible with Si₃N₄ packing powder.

(weight loss)은 점차 감소함을 알 수 있으며, graphite crucible에서 처리한 것이 SN26 crucible에서 처리한 것보다 소결상대밀도는 높으나, SN26 crucible에서 처리하는 편이 무게감량은 적다.

N₂의 압력이 20 kg/cm² 이상이 되면 소결밀도가 저하되는 이유는 A.S. Helle가 보고한 압력이 소결 구동력에 미치는 영향으로 추정된다. 즉, 압력을 가하여 소결할 경우 소결 구동력은 간단히

$$P = 2\gamma/r + P_a - P_i \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다. 이때 P_i항은 기공에 기체가 고립될 경우 기공의 소멸에 방해가 되도록 작용하는 압력인데 만약 소결체 내부에 volatile한 성분이 있을 경우 P_i항이 중요하게 될 수 있다. 2γ/r항은 곡률 때문에 생기는 구동력으로 보통 0.5~2 MPa 정도가 된다. 따라서 본 실험에서 외부 가스압 P_a항이 증가할수록 상대적으로 P_i항이 더 크게 증가하기 때문에 소결을 저하시키는 결과를 나타낸다고 사료된다.

3.3.2. Two step gas pressure sintering 결과

Two step gas pressure sintering은 소결온도에서 저압으로 유지시켜 열분해(Thermal decomposition)를 억제시키면서 소결상대밀도가 94% 이상으로 거의 모든 기공이 표면과 연결되지 않는 폐기공(closed pore)⁸⁾ 상태의 소결체를 형성하며 HIPing시의 고압(150~200 MPa)보다 낮은 중고압(40~80 MPa)에서 고치밀화의 소결체를 얻는 것을 말한다. 본 연구에서는 일단계 N₂ 압력으로 20 kg/cm²으로 하였으며 최종 압력은 Fig. 9에 나타내었듯이 100 kg/cm², 400 kg/cm², 700 kg/cm²으로 하였다.

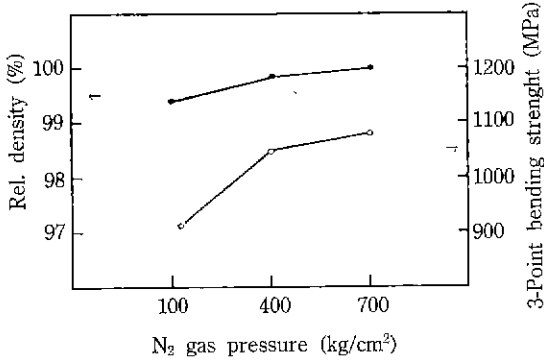


Fig. 9. Relative density and 3-Point bending strenght after two step-gas pressure sintering in graphite crucible with Si₃N₄ packing powder.

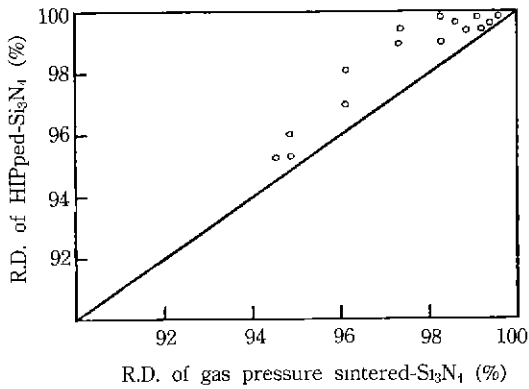


Fig. 10. Change in final density after HIPing at 1730°C for 30 min.

그 결과 최종 압력이 400 kg/cm² 이상에서 소결상대 밀도 99.9% 이상의 고치밀화로 HIPing 후의 밀도 정도를 나타내고 있다. 이들 시편을 3점 곡강도(3-pt. bending strength) 측정결과 700 kg/cm² N₂ 최종 압력으로 처리 하였을 때가 1090 MPa로 가장 높은 강도값을 나타내었다.

3.3.3. HIPing 결과

본 연구에서 처리된 여러 소결 시료들의 상대밀도값이 95~99.7% 범위에 있는 시편을 1730°C 온도에서 30분간 25 KPSi N₂ 압력에서 HIPing한 결과 상대밀도값의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

상대밀도 증진 폭은 HIPing전 상대밀도가 96~97%인 것이 약 2% 정도로 가장 많이 증진되었으나 완전 치밀화(full densification)는 도달하지 못했다. 반면에 HIPing전 상대밀도가 98~99.5인 것은 완전 치밀화가 이루어졌다^{9,10)}.

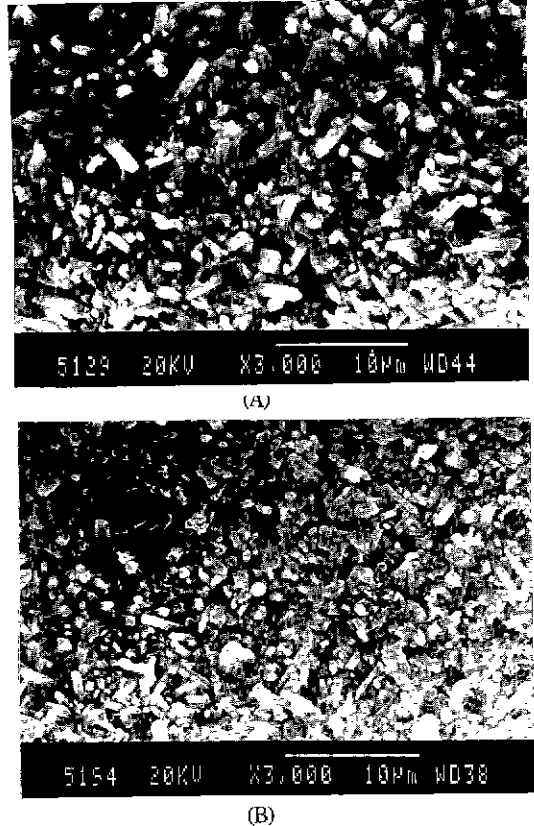


Fig. 11. SEM photographs of etching surface of fracture surface. (A) one step-gas pressure sintering in SN26 crucible with Si₃N₄ packing powder at 9 kg/cm², (B) two step-gas pressure sintering in SN26 crucible with Si₃N₄ packing powder at 700 kg/cm² N₂.

또한 One step gas pressure sintering과 Two step gas pressure sintering 후의 소결체 파단면을 용융 NaOH 용액속에서 35초 정도 화학적 에칭(chemical etching)한 후에 SEM 미세조직 사진을 Fig. 11에 나타내었다. (A)는 4~5 μm의 주상 grain들과 약간의 구상 grain들로 이루어져 있는 반면, (B)는 3~4 μm의 주상 grain들과 1~2 μm 정도의 구상 grain이¹⁰⁾ 혼재된 치밀 미세조직임을 알 수 있다.

Fig. 11에서의 소결체 파단면의 SEM 미세조직이 다른 이유는 (A) One step gas pressure sintering시는 9 kg/cm² N₂ 압력으로 1820°C 소결온도에서 1시간 소결시킨 결과인 반면 (B) Two step gas pressure sintering시는 20 kg/cm² N₂ 압력으로 20분의 짧은 시간으로 소결을 진행시킨 후 700 kg/cm² 압력으로 40분 유지시켜 치밀

화를 2단계로 완성하였기 때문에 일차적으로 짧은 기간에 폐기공화가 이루어져 2차의 중고압 N₂ 압력에서는 grain growth는 적고 HIPing에서의 치밀화 효과를 나타낸 것이라 추정된다. 그러므로 2단 가압소결은 grain growth를 억제시키면서 HIPing 후의 치밀미세조직을 얻는 유사한 결과를 나타내므로 2단 가압 one cycle 열처리로 우수한 물성을 갖는 Si₃N₄ 소결체를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 사료된다.

4. 결 론

(1) Graphite crucible 시편 용기에 packing powder를 사용하는 경우 시편의 weight loss가 많고 carbon의 영향으로 시편표면에 불균일 색상을 나타내지만 SN26 crucible에서 보다 높은 밀도를 나타내었다.

(2) Packing powder의 종류에 따라 소결밀도는 큰 차이가 없으나 graphite crucible에 Si₃N₄ packing powder를 사용시 SiC가 생성되며 SN26 crucible에 AlN을 packing powder를 사용할 경우 Aluminium Oxynitride 화합물이 형성되었다.

(3) One step gas pressure sintering시 N₂ gas 압력이 20 kg/cm² 이상이 되면 weight loss는 억제되지만 소결은 저하시켰다.

(4) Two step gas pressure sintering시 700 kg/cm² 15분 정도면 상대밀도 99.99%로 HIPing 효과를 나타내

며 3점 곡강도는 1090 MPa로 평균 grain size 3~4 μm의 주상·구상이 혼재된 치밀조직을 나타내었다.

REFERENCES

1. Naoto Hirotsaki, "Effect of N₂ Pressure Sintering on The Surface and Strength of Si₃N₄," *Advance Ceramic Materials*, 3(5), 515-516 (1988).
2. C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si₃N₄ by a Gas-Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(12), 725-730 (1981).
3. G.E. Gazza, "Densification of Si₃N₄-Y₂O₃/Al₂O₃ by a Dual N₂ Gas Pressure Process," *Ibid.*, (11), c-161-1-163.
4. C. Greskovich and S. Prochazka, "Stability of Si₃N₄ and Liquid Phase During Sintering," *J. Am. Ceram Soc.*, 64(7), c-96-c-97 (1987).
5. 西田勝利, "HIP Sintering of High Strength Silicon Nitride," (1983).
6. R.K. Bordia and R. Raj, *Adv Ceram. Mat.*, 3(2), 122 (1988).
7. H. T. Larker, *Mat. Sci and Eng.*, 71, 329 (1985).
8. G. Ziegler and Wötting, *Int. J. High Tech. Ceram.*, 32-58 (1985).
9. Yeh, H.C., Sikora, D.F., *Am. Ceram Soc. Bull.*, 58, 444-447 (1979).
10. Manoru Mitomo, "Sintering Behavior of Si₃N₄ with Y₂O₃ and Al₂O₃ Addition," *Yogyo Kyokai-Shi*, 94(1), 1986.