

## 무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조된 Si 성형체의 반응 소결과 가스압 소결에 관한 연구

박정현 · 강민수 · 백승수 · 염강섭

연세대학교 세라믹공학과

(1996년 12월 5일 접수)

### A Study on the Reaction-Bonding and Gas Pressure Sintering of Si Compact made by Pressureless Powder Packing Method

Jeong-Hyun Park, Min-Soo Kang, Seung-Su Baek and Kang-Sup Youm

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received December 5, 1996)

#### 요 약

평균 입경 8  $\mu\text{m}$ 의 Si 분말을 사용하여 무가압 분말 충전 성형법에 의해 Si 성형체를 제조하였다. 이 Si 성형체를 1350, 1400°C의 온도에서 3~35시간동안  $\text{N}_2/\text{H}_2$  분위기에서 반응 소결한 후 미세구조를 관찰하였다. 반응 소결체는 90% 이상의 질화율과 88%의 상대밀도를 보였다. 반응 소결체의 가스압 소결을 위해 소결조제로서 MgO를 Mg nitrate 수용액 형태로 Si 성형체에 5 wt% 첨가한 후 1400°C에서 15시간동안 반응 소결하였다. 이후 반응 소결체를 1800, 1900, 2000°C에서 각각 150, 300분 동안 가스압 소결을 행하여 95%의 상대밀도와 598 MPa의 꺾임강도, 6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 파괴인성을 나타내는 질화규소 소결체를 제조하였다.

#### ABSTRACT

Using Si powder with average particle size of 8  $\mu\text{m}$ , Si compacts were formed by pressureless powder packing method. The compacts were reaction bonded at 1350, 1400°C for 3~35 hrs under  $\text{N}_2/\text{H}_2$  atmosphere, and its microstructures were examined. Reaction bonded silicon nitrides showed nitridation of 90%, and relative density of 88%. After the impregnation of 5wt% MgO as sintering additive using aqueous solution of Mg nitrate, the Si compacts were reaction bonded at 1400°C for 15 hrs. The reaction bonded bodies were gas pressure sintered at 1800°C, 1900°C, 2000°C for 150, 300 min. They showed relative density of 95%, bending strength of 600 MPa and fracture toughness of 6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**Key words:** Pressureless powder packing method, Reaction bonding, Nitridation, Gas pressure sintering

#### 1. 서 론

질화규소 세라믹스는 고온강도, 내열 충격성, 내산화성, 내마모성 등이 우수하여 구조재료 분야에서 주목받고 있는 재료이다<sup>1-3)</sup>. 질화규소 세라믹스의 여러 가지 제조 방법 중에서 질화 반응에 의한 반응 소결법은 수축이 거의 없고 소결조제의 첨가가 필요없기 때문에 고온강도가 우수하며 복잡 형상의 질화규소 세라믹스의 제조에 적합한 방법이다<sup>4)</sup>. 그러나 반응 소결법으로 제조한 질화규소 세라믹스는 15~20% 정도의 기공을 포함하는 구조로서 다른 방법으로 제조한 소결체에 비해 치밀하지 못하여 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한

단점을 보완하기 위하여 최근에는 반응 소결체의 재소결법(Post-sintering)이 많이 연구되고 있다<sup>5,6)</sup>.

가스압 소결은 1800°C 이상의 온도에서 발생하는 질화규소의 분해를 억제하고 가스압에 의한 가압 효과를 얻을 수 있기 때문에 반응 소결 질화규소의 재소결에 적합한 방법이다<sup>7,8)</sup>. 무가압 분말 충전 성형법(Pressureless Powder Packing Method)은 원료 분말을 원하는 모양의 실리콘 몰드에 투입하고 기계적인 진동에 의해 최적의 상태로 충전한 후 액상의 결합제를 침투하여 건조시켜서 입자간의 결합제에 의해 성형체의 형상과 강도를 유지하도록 제조하는 방법으로서 기존의 성형법에 비해 복잡 형상의 제조에 유리하고, 공정이 비교적

간단한 장점이 있다<sup>9,10</sup>.

본 연구는 반응 소결 질화규소 소결체를 제조하기 위하여 무가압 분말 충전 성형법을 이용하여 Si 성형체를 제조한 후 1350°C, 1400°C에서 반응 소결하여 소결체의 미세구조를 온도, 시간별로 관찰하였다. 반응 소결체의 가스압 소결을 위해서 Si 성형체에 5 wt% MgO를 Mg nitrate 형태로 첨가하여 반응 소결한 후 가스압 소결을 행하여 반응 소결체의 물성의 증진에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

출발 원료로는 Si 분말(Junsei Chem. Co., Japan)을 사용하였으며 액상 유기 결합제로 PVA(Polyvinyl Alcohol 중합도 1000, Hayashi Pure Chem. Ind., Japan)를 증류수에 용해시켜서 2 wt% 수용액 형태로 사용하였다. 또한 소결조제인 MgO의 공급원으로 Magnesium Nitrate ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Junsei Chem. Co., Japan)를 사용하였다. 무가압 분말 충전 성형을 위한 몰드는 실리콘(KE-1600, ShinEtsu Chem. Co., Japan)을 사용하여 40×7×30 mm의 판상형으로 제작하였다. 성형체는 Si 분말을 몰드에 투입한 후 기계적 진동을 가하여 충전시킨후 액상 유기 결합제를 모세관력을 이용하여 침투시키고 이것을 120°C에서 24시간 건조시킨 후 탈형하여 제조하였다. 성형체의 입자의 충전 상태와 구조를 관찰하기 위해서 성형체에 에폭시 수지를 침투시켜 입자들을 고정시킨 후 표면을 연마하여 광학 현미경으로 관찰하였다.

무가압 분말 충전 성형법으로 성형한 Si 성형체를 4°C/min의 속도로 800°C까지 승온하여 5시간 유지시켜 유기 결합제를 탈지하였다. 탈지된 시편은 1000°C까지는 4°C/min, 1000°C에서 질화온도까지는 2°C/min로 승온하여 1350, 1400°C에서, 유지시간은 3~35시간의 범위에서 질화 반응시켰다. 사용된 가스는  $N_2 : H_2 = 9 : 1$ 의 혼합 가스를 사용하였고 공급하는 가스의 양은 40 cc/min으로 하였다. 질화 반응후 생성된  $Si_3N_4$ 상과 잔류 Si 등은 X선 회절 분석기를 이용하여 분석하였고 밀도는 부피와 무게를 측정하여 계산하였으며 질화율은 무게증가를 측정하여 계산하였다. 미세구조는 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 가스압 소결을 위한 소결조제로서 MgO를 첨가하기 위하여 Si 성형체를 탈지시킨 후  $N_2/H_2$  분위기에서 1200°C에서 1시간동안 유지하여 10%의 질화율이 되도록 성형체를 반응 소결하였다. 이렇게 1차 질화된 성형체를  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  30 wt% 수용액에 침투시켜서 건조시킨 후 400°C에서 2시간동안 열처리하여 MgO상을

형성시켰다. 이러한 함침-건조-상합성 공정을 반복하여 5 wt% MgO를 포함하는 성형체를 제조한 후 1400°C에서 15시간 동안 유지하여 반응 소결체를 제조하였다. 5 wt% MgO를 함유한 질화 반응 소결체를 1800, 1900, 2000°C의 온도에서 각각 150, 300분간 가스압 소결을 행하였다. 가압은 고순도 질소를 사용하여 50 기압으로 유지하였다.

가스압 소결후 소결체의 밀도, 꺾임강도, 파괴인성을 측정하였고 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Si 성형체의 특성

기계적 진동에 의해 입자들을 충전시킨 후 액상의 결합제를 모세관력을 이용하여 침투시켜서 입자들을 결합시킴으로써 성형 강도를 유지하는 무가압 분말 충전 성형법(Pressureless Powder Packing Method)은 입자의 크기, 분포, 형상, 결합제의 종류 및 농도 등에 큰 영향을 받는다<sup>9</sup>.

본 실험에 사용된 Si 분말은 평균 입경이 8 μm로 1 μm에서 50 μm까지 넓은 분포를 보였다. 충전 밀도를 높이기 위한 방법으로 입자 크기가 다른 분말을 혼합하였을 경우, 특히 입자의 크기비가 7이상이고 큰 입자와 작은 입자가 고루 분포할 때 충전 밀도가 높아지는 것으로 보고되었다<sup>11</sup>). 본 성형법에 의해 제조된 Si 성형체는 성형밀도 55%로서 다른 분말을 사용하여 성형했을 때에 비해 비교적 높은 성형밀도를 나타내는데 이것은 넓은 입도분포에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 사실은 Fig. 1의 성형체의 미세구조 사진에서 큰 입자들의 사이에 작은 입자들이 고루 분포하고 있는 것으로 알 수 있었다.

본 실험에서는 물을 용매로 한 PVA 결합제를 사용하여 제조된 성형체는 소량의 결합제를 포함하고 넓은

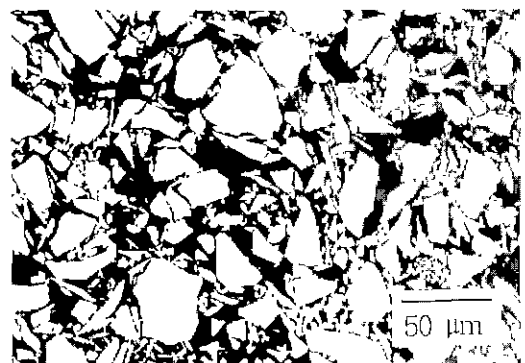


Fig. 1. Optical micrograph of Si compact.

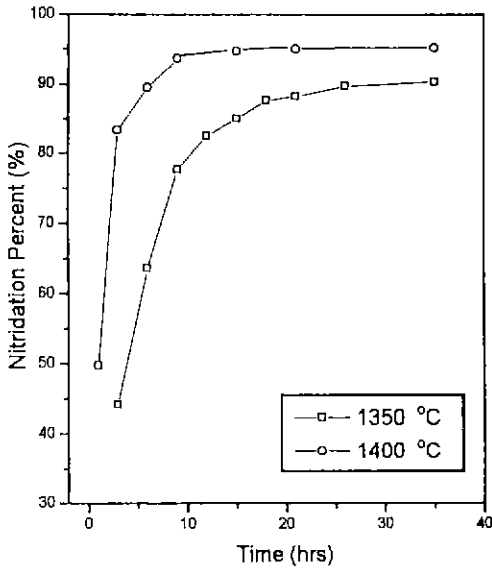


Fig. 2. Nitridation percents of Si specimens reacted at 1350°C and 1400°C versus reaction time.

입도분포에 따른 충전에 의해 비교적 균일한 성형체의 미세구조를 보이고 있다.

### 3.2. 반응 소결

Si의 질화 반응은 1150~1400°C의 범위에서 일어나고 발열반응으로서 유지온도까지의 승온속도를 조절하는 것이 중요하며 유지온도 및 시간, 가스의 흐름속도, 불순물 등에 영향을 받는다<sup>12)</sup>. Fig. 2에는 1350°C와 1400°C에서 유지시간에 따른 Si 성형체의 질화율을 나타내었다. 질화 반응 온도가 1350°C일 때 유지시간이 증가함에 따라 질화율이 점점 증가하여 35시간 이후에 약 90%의 질화율 보이는 반면, 1400°C에서는 약 10시간만에 질화율이 90% 이상 진행되었다. 1400°C에서 이처럼 빠른 질화 반응을 보이는 것은 질화 반응이 Si의 녹는점(1410°C) 근처에서 일어남에 따라 Si 입자들의 표면에서 액상의 형성이 촉진되어 1350°C의 경우에서 보다 질화가 빠르게 일어났기 때문이다.

이러한 사실은 Fig. 3, 4의 XRD 분석에서도 확인되었다. Si의 질화 반응에서  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상은 각각 다른 과정에 의해 생성된다고 보고되고 있는데<sup>13)</sup>,  $\alpha$ 상은 기상 Si와  $\text{N}_2$ 가 반응하여 생성되고  $\beta$ 상은 액상의 Si와  $\text{N}_2$ 가 반응하여 생성된다. 따라서 1350°C의 경우에는 유지시간이 길어짐에 따라  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상이 우세한 반면, 1400°C에서는  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상의 비율이  $\alpha$ 상 보다 높은 것을 보여주고 있다. 또한 질화 속도의 차이도 확인할 수 있는데, 1350°C 질화

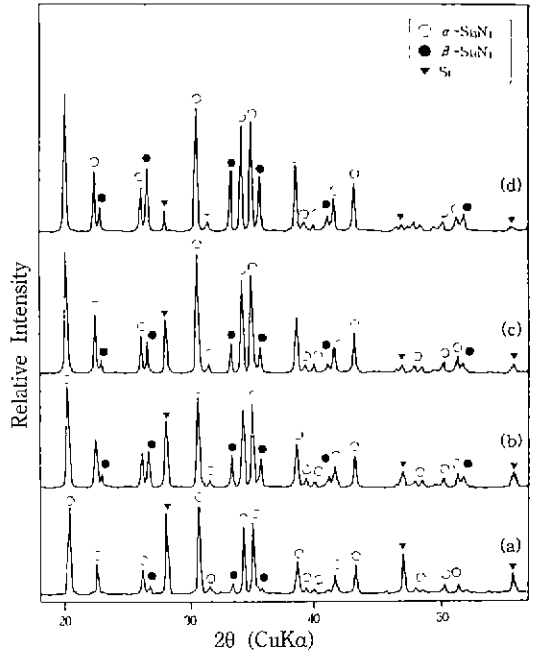


Fig. 3. XRD patterns of reaction-bonded silicon nitrides with various reaction time at 1350°C; (a) 3 hrs, (b) 9 hrs, (c) 18 hrs and (d) 35 hrs.

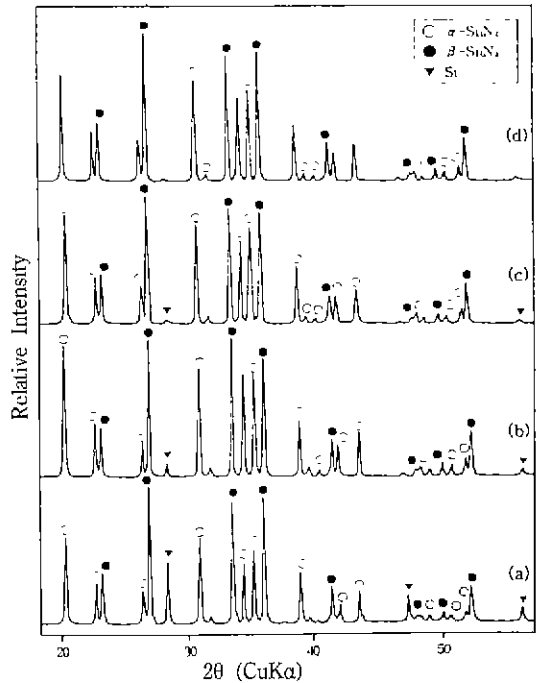


Fig. 4. XRD patterns of reaction-bonded silicon nitrides with various reaction time at 1400°C; (a) 3 hrs, (b) 9 hrs, (c) 21 hrs and (d) 35 hrs.

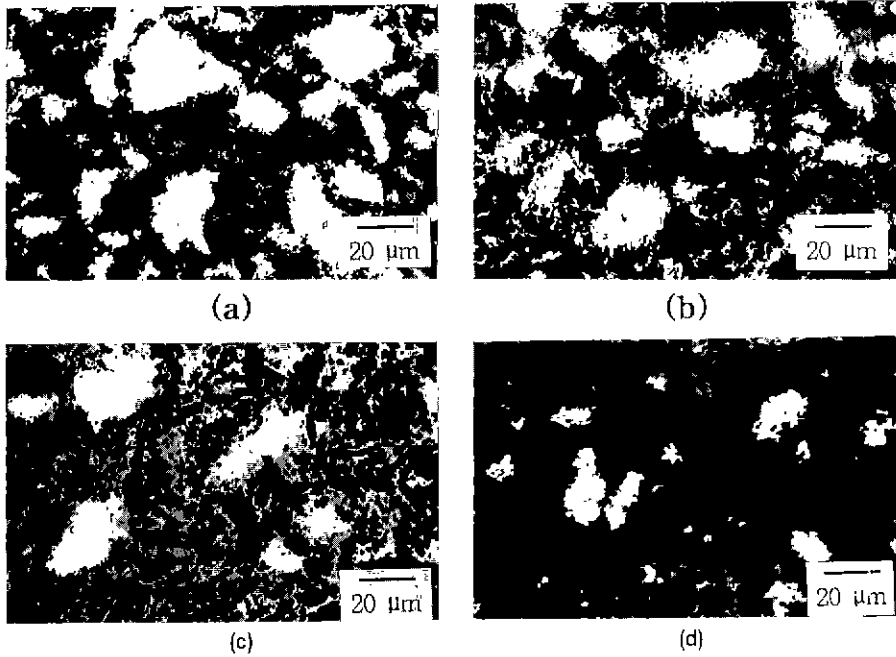


Fig. 5. Optical micrographs of reaction-bonded silicon nitrides with various reaction time at 1350°C; (a) 3 hrs, (b) 9 hrs, (c) 18 hrs and (d) 35 hrs. (white: Si, grey: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, black: pore)

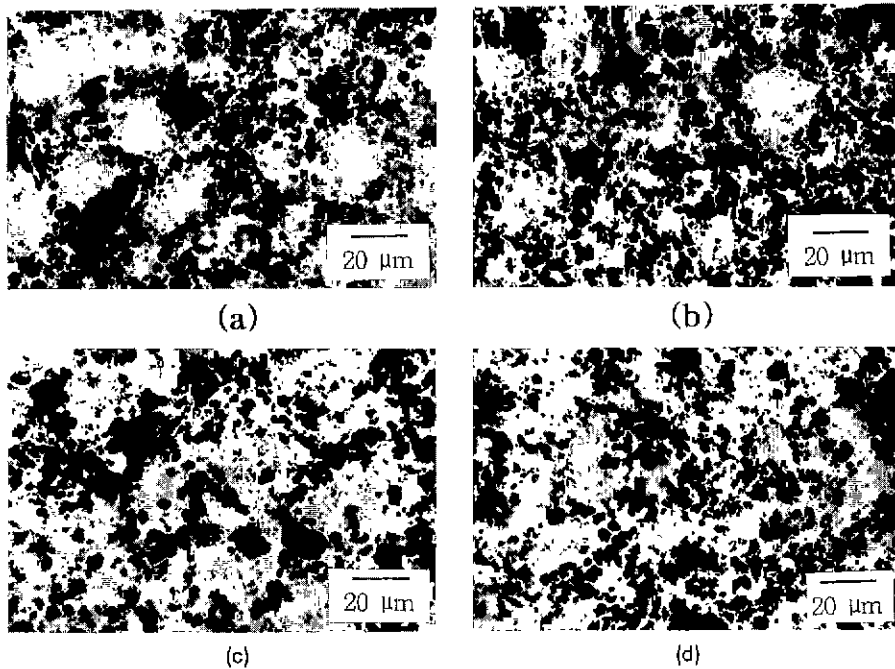


Fig. 6. Optical micrographs of reaction-bonded silicon nitrides with various reaction time at 1400°C; (a) 3hrs, (b) 9hrs, (c) 21hrs and (d) 35 hrs.

반응에서는 Si상이 35시간의 유지시간에도 어느 정도 잔류하고 있으나, 1400°C의 경우에는 9시간 이후에는 Si상이 거의 없어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 Fig. 5, 6의 미세구조 사진에서도 확인되었다. 무가압 분말 충전 성형법에 의해 제조한 Si 성형체를 질화 반응시킨 반응 소결체의 특성을 Table 1에 나타내었다. 반응 소결체의 밀도는 질화온도 및 유지시간에 따라 80~88% 범위의 상대밀도를 보이고 기공율 역시 10~20%를 가진 구조로서 Si의 질화율이 최고 95%까지 도달하였다. Fig. 7에는 이러한 공정으로 제조한 터보 차저 로터(turbo-charger rotor) 성형체와 반응 소결체를 나타내었다.

3.3. 소결조제 염의 침투

P. Popper<sup>5)</sup>는 반응소결체의 재소결을 위한 소결조제의 첨가 방법으로 출발원료에 혼합하는 방법, 액상 소결

Table 1. Properties of Reaction Bonded Silicon Nitrides with Reaction Temperature.

Temperature	1350°C	1400°C
Nitridation percent (%)	90	95
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.7	2.8
Relative density (%)	85	88
Linear shrinkage (%)	<1	<1
Major phase	$\alpha$	$\beta$

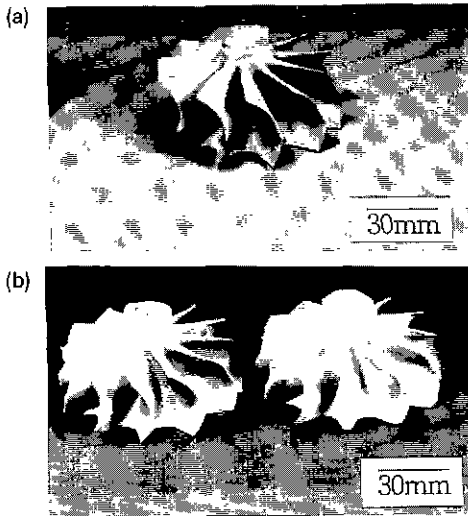


Fig. 7. Turbo-charger rotor made by pressureless powder packing method (a) green body, (b) reaction-bonded body

조제염의 침투, powder bed로부터 확산에 의해 공급하는 방법 등을 제시하였는데 본 연구에서는 소결조제와의 혼합에 따른 응집이나 입자 표면 특성의 변화를 방지하기 위해 액상의 소결조제염을 침투하였다. Si 성형체를 직접 Mg nitrate 수용액에 함침시킬 경우 성형에 사용된 결합제가 Mg nitrate 수용액에 용해되어 성형체의 구조가 파괴되기 때문에 1차 질화과정을 거쳐서 성형체 내부의 입자들의 표면을 질화시켜 10%의 질화율이 되도록 반응 소결하였다.

1차 질화시킨 성형체를 함침-건조-상합성의 과정을 5회 반복하여 MgO를 5 wt% 첨가하였다. 소결조제의 침투가 끝난 성형체는 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 분위기에서 1400°C, 15시간 동안 질화 반응시켜 가스압 소결을 위한 반응 소결체를 제조하였다.

3.4. 가스압 소결에 의한 반응 소결체의 재소결

Fig. 8에는 가스압 소결 후 밀도의 변화를 나타내었다. 1800°C에서는 85%의 낮은 밀도를 보이고 2000°C에 이르러서 최고 95%의 상대밀도를 보였고, 유지시간의 증가에 따라서도 증가하였다. Fig. 9에는 가스압 소결체의 SEM 사진을 나타내었다. 질화 반응에 의해 Si 입자가 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>상을 형성하는 반응 소결의 경우에는 달리 재소결의 경우에는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 입자를 출발물질로 한 소결과 같이 액상소결에 의한 소결 거동을 보이면서 용해-재석출(sol-

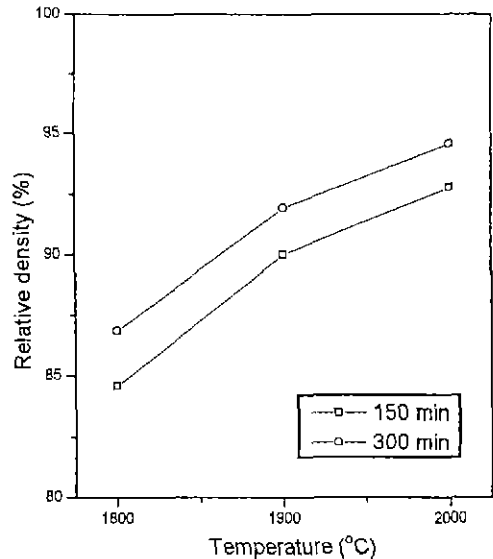


Fig. 8. Relative densities of reaction-bonded silicon nitrides after post-sintering versus temperature and soaking time.

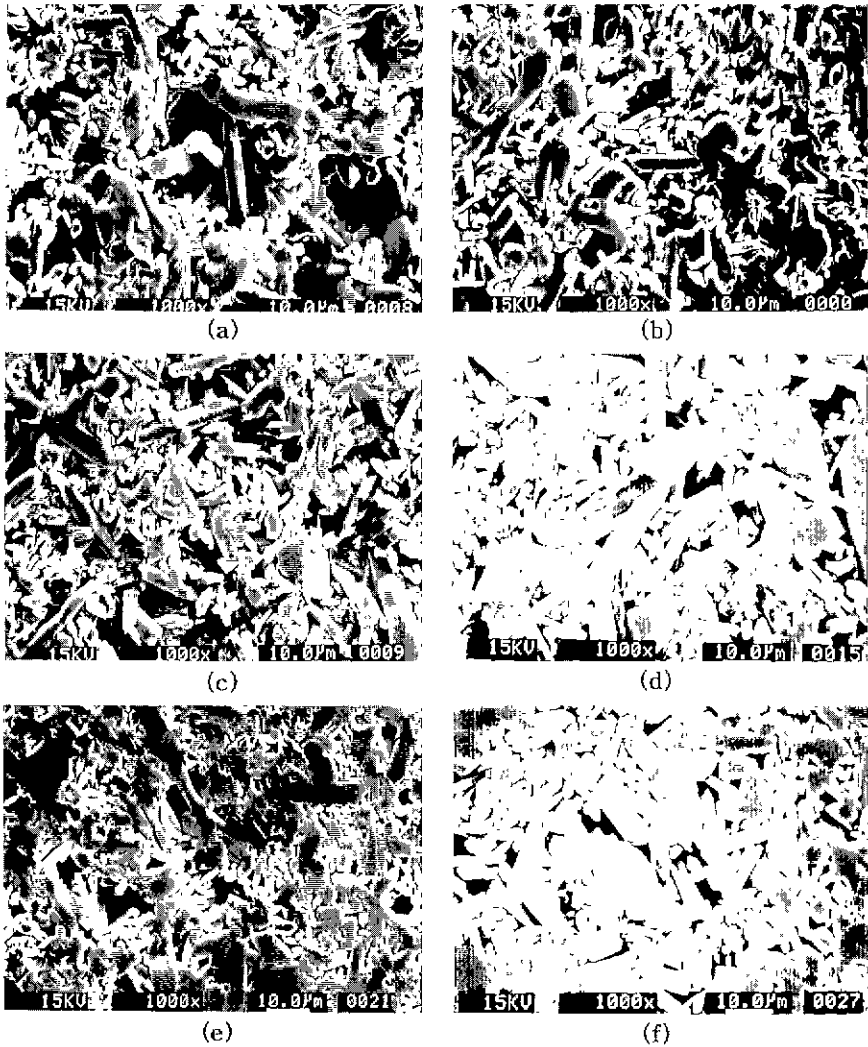


Fig. 9. SEM photographs of reaction-bonded silicon nitrides after post-sintering versus temperature and soaking time (a) 1800°C~150 min, (b) 1800°C~300 min, (c) 1900°C~150 min, (d) 1900°C~300 min, (e) 2000°C~150 min, (f) 2000°C~300 min.

Table 2. Properties of Gas Pressure Sintered Reaction Bonded Silicon Nitrides at 2000°C~300 min.

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (%)	Bending strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m <sup>1/2</sup> )
3.04	10	598	6.0

tion-precipitation) 과정을 거치게 되어 입자성장이 일어난다. 이러한 사실은 Fig. 9의 미세구조 사진에서 관찰되었고 온도가 증가하고 유지시간이 길어짐에 따라 소결체의 구조가 치밀해졌다. 가스압 소결 후의 소결체의 특성을 Table 2에 나타내었다. 가스압 소결체의 밀도는

이론 밀도의 95%, 쪼임강도는 598 MPa, 파괴인성은 6.0 MPa·m<sup>1/2</sup>이었다. 이러한 물성은 온도와 시간에 따라 비례하여 증가하였고 질화규소를 출발 원료로 가스압 소결한 소결체에 근접하였는데 이상과 같은 공정을 이용하여 터보 차저 로터와 같은 복잡한 형상의 질화규소 세라믹스 부품의 제조에도 응용이 가능할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

(1) 평균 입경 8µm의 Si 분말을 사용하여 무가압 분말

충전 성형법에 의해 성형밀도 55%의 균일한 미세구조를 가진 Si 성형체를 제조하였다.

(2) Si 성형체를 반응 소결하여 1400°C에서 질화율 95%, 상대밀도 85%의 반응 소결체를 얻었다. 반응 소결은 1400°C에서 10시간의 유지시간으로 90% 이상의 질화율을 보였고 1350°C의 경우보다 빠른 질화 속도를 보였다.

(3) 가스압 소결을 위해 5 wt MgO를 Mg nitrate 수용액의 형태로 Si 성형체에 첨가하여 반응 소결한 후 가스압 소결하여 상대밀도 95%, 600 MPa의 쥐임강도, 6 MPa·m<sup>1/2</sup>의 파괴인성의 질화규소 소결체를 얻었다.

### REFERENCES

1. P. Popper, "Application of Silicon Nitride," Vol. 89-91 of Key Engineering Materials, pp. 719-723, Ed. by M. T. Hoffman, P.F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield, USA (1994).
2. H. Kawamura, "Thermos Construction Mode of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the Heat Insulated Engine," 89-91 of Key Engineering Materials, pp. 713-718, Ed. by M.T. Hoffman, P.F. Becher, and G. Petzow, Trans Tech Publications, Brookfield, USA (1994).
3. D.W. Richerson and P.M. Stephen, "Evolution of Applications of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Based Materials," *Material Science Forum*, 47 pp. 282-307 (1989)
4. S. Hampshire, "Nitride Ceramics," 11, pp. 123-124, in *Materials Science and Technology*, Ed. by Michel V. Swain, VCH, 1984.
5. P. Popper, "Sintering of Silicon Nitride. A Review," pp. 187-209 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed. by Riley, F.L., Martmus Nijhoff Publishers, 1983.
6. J.A. Mangels and G.J. Tennenhouse, "Densification of Reaction-Bonded Silicon Nitride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 1216-1222 (1980).
7. C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Gas-Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 725-730 (1981).
8. E. Tai, S. Umbebayashi, K. Kishi and M. Nishijima, "Gas Pressure Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Concurrent Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5wt% Rare Earth Oxides: High Fracture Toughness with Fiber-like Structure," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1311-1315 (1986).
9. 박정현, 이상진, 성재석, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조 (I)," *한국요업학회지*, 31(1), 31-38 (1994).
10. 박정현, 성재석, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조 (II)," *한국요업학회지*, 32(1) 113-119 (1995).
11. R.K. McGreary. "Mechanical Packing of Spherical Particles," *J Am Ceram Soc.*, 44(10), 513-522 (1961).
12. J.A. Mangels, "Effect on the Formation of Reaction Bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *J Am. Ceram. Soc.*, 60(6), 613-618 (1981).
13. M.W. Lindley, D.P. Elias, B.F. Jones. K.C. Ditman, "The Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength, Structure and Composition of Reaction-Sintered Silicon Nitride," *J. Mat. Sci.*, 14, 70-85 (1979).