

질화규소 세라믹스의 강도와 침식도 평가에 관한 연구

김 부 안[†]

(원고접수일 : 2003년 6월 27일, 심사완료일 : 2003년 7월 14일)

Evaluation for the Strength and Erosion Rate on the Silicon Nitride Ceramics

Bu-Ahn Kim[†]

Key words : Silicon Nitride (질화규소), Erosion rate (침식률), Fracture Toughness (파괴인성), Fracture Strength (파괴강도), Grain Size (결정립크기), Bridge effect (가교효과), Grain boundary (입계)

Abstract

An experimental method to investigate the fracture strength and fracture toughness for the silicon nitrides sintered at various sintering temperature is established. The erosion rate for these materials in the various concentration of NaOH solution is also investigated. In result, the fracture strength of Si₃N₄ is decreased with the increase of sintering temperature. On the other hand, the fracture toughness K_{IC} is increased with the increase of sintering temperature. The erosion rate of silicon nitride in the NaOH solution depend largely on the grain size and the concentration of NaOH solution. The erosion rate of silicon nitride sintered at 1800°C was much higher than that at 1950°C. These results are due to the unique columnar structure of silicon nitride.

1. 서 론

파인 세라믹스 중에서 구조용 질화규소 세라믹스는 내열성, 경도, 고온강도 및 내식성 등의 성능이 대단히 우수하여 각종 에너지 관련기기 재료로서 중요한 위치를 차지하고 있다. 그런데 지금까지의 질화규소에 대한 연구는 거의 대부분이 세라믹스의 소결 특성이나 기계적 특성평가에 대해서 행해져 오고 있다. 그 대표적인 연구 예로는 소결

조건이 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 영향⁽¹⁾ 강도와 균열에 미치는 연삭 가공의 영향⁽²⁾, 복합 세라믹스의 파괴와 안정성평가⁽³⁾⁻⁽⁴⁾, 세라믹스 파괴인성 평가와 그 신뢰성⁽⁵⁾, 세라믹스의 파괴인성 평가에 있어서 누프와 비커스 인덴테이션의 비교⁽⁶⁾, 프로세스 중에 주목한 세라믹스의 비선형성에 관한 연구⁽⁷⁾ 등이 있다.

한편, 질화규소 세라믹스의 화학적 특성인 내식성이나 내약품성에 관한 연구 자료로써는

[†] 책임저자(부경대학교 신소재공학부), E-mail: kimba@pknu.ac.kr, T: 051)620-1642

Williams^[8], Katou^[9], 등이 있지만 이들의 연구 결과는 여러 가지 환경조건하에서 침식의 여부에만 관한 것으로 그 정량적 평가에 대한 연구는 거의 찾아보기 힘들다. 비록 파인세라믹스가 화학적으로 매우 안정되어 있는 재료이기는 하지만 다른 재료보다 훨씬 가혹한 환경조건에서 사용되고 있으며 또한 특정 환경조건 하에서 부식이나 침식을 일으키고 있다는 사실을 감안하면 이에 대한 정량적 평가가 반드시 이루어 져야 한다고 생각된다.

한편 질화규소는 HCl, HNO₃, H₂SO₄, Cl₂, H₂S등에 대해서는 침식현상이 전혀 나타나지 않으나, NaOH 수용액중에서는 침식이 발생하는 것으로 알려져 있다^[3].

따라서 본 연구에서는 소결과 열처리에 의하여 그 미세조직을 크게 변화시킨 고강도 질화규소를 대상으로 조직 변화에 따른 굽힘강도와 파괴인성의 관계에 대하여 검토하였다. 그리고 NaOH 수용액의 농도를 여러 가지로 변화시킨 환경하에서의 조직이 크게 다른 질화규소의 침식특성 실험을 실시하여 시간의 경과에 따른 시험편의 중량변화와 표면관찰을 실시한 후, 구조용 질화규소의 기계적 특성과 침식특성과의 상관관계를 비교검토하였다.

2. 시험편 및 시험방법

2.1 시험편

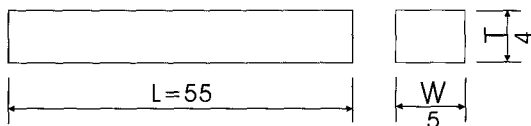


Fig. 1 Configuration and size of the bending specimen

본 실험에 사용된 시험편은 일축가압 소결된 고강도 질화규소의 굽힘시험편으로 그 형상 및 크기를 Fig.1에 보인다. 소결에 이용된 분말의 조성은 92wt% Si₃N₄, 5wt% Y₂O₃, 3wt% Al₂O₃ 이다. 이 분말들은 16시간 동안 불밀을 실시하였으며, 소결온도는 1750℃, 1800℃ 및 1850℃이며, 특히, 1800℃에서 소결한 시험편에 대해서는

1900℃ 및 1950℃에서 N₂ 가스 가압 열처리를 하였다.

시험편의 크기는 길이 55mm, 두께 4mm, 폭 5mm 이며, 시험편 표면의 최대 거칠기는 0.65μm였다.

2.2 시험방법

질화규소 시험편의 파괴강도 및 파괴인성은 3점 굽힘시험법으로 측정하였다. 굽힘시험시의 하부스팬 길이는 30mm로 하였으며, 크로스 헤드 속도는 0.5mm/min로 하였다. 평활재의 굽힘강도는 시험 후 광학 현미경으로 파면을 조사하여 그 파괴위치를 정확히 측정하여 계산하였다. 질화규소 시험편의 파괴인성치는 비커스 경도기로써 반원 또는 반 타원의 메디안 표면균열을 형성시킨 후 Newman-Raju의 표면균열 평가식^[10]으로 평가하였다.

시험에 앞서, 시험편 가공이나 표면균열형성에 따른 잔류응력을 제거하기 위해 1200℃에서 2시간 열처리를 실시하였다.

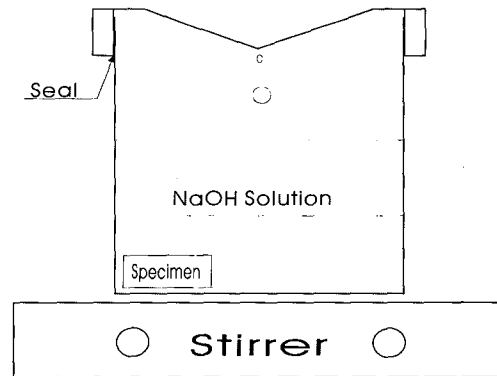


Fig. 2 Schematic diagram of erosion test

질화규소 시험편의 NaOH 수용액에서의 침식특성을 조사하기 위한 모식도를 Fig.2에 보인다. 침식시험은 삼각추법, 산포법, 분사법, 회전법 및 갑과법등 여러 가지가 있지만 본 실험에서는 시험편의 중량변화로써 침식량을 나타내는 침지법^[11]으로 실험하였다. 침지법은 일정 크기의 시험편을 소

정온도의 침식제 중에 일정시간 침지한 후, 정지 혹은 회전시켜서 시험편의 중량변화를 조사하는 방법이다. 이 방법의 결점이라면 침식제가 시험편의 표면에 부착하여 정확한 침식량이 측정되지 않을 가능성과 다공질 재료의 경우 침식제가 재료 내부로 침투하여 침식량 측정에 오차를 나타낼 가능성이 있지만, 본 실험에 이용한 질화규소의 경우는 밀도가 98%이상의 치밀한 재질로 침투는 거의 일어나기 힘들다고 생각되며, 또한 중량 측정시에는 알코올로 시험편에 묻어있는 NaOH 수용액을 깨끗이 제거한 후 그 중량을 10^{-4} g의 정밀도로 측정하였다. NaOH 수용액의 농도는 10%, 20%, 30% 및 50%로 하였으며, 수분의 증발에 따른 농도변화를 방지하기 위하여 비이커의 상부에는 밀봉을 하여 발생된 수증기가 자연 응축되어 떨어지도록 하였다. 시험시, 모든 농도의 NaOH 수용액의 온도는 $85^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 로 유지 시켰으며, NaOH 수용액의 부분적 농도차이가 나타나지 않도록 교반시켰으며, 시험이 끝난 시험편은 표면의 침식의 정도를 상호 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결온도에 따른 질화규소의 강도변화

Fig.3은 소결온도에 따른 질화규소 시험편의 굽힘강도의 변화를 보인 것이다. 이 강도는 3점굽힘 시험에 의하여 얻어진 것이며, 시험시의 크로스 헤스 속도는 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 로 한 것이다. 각각의 굽힘강도는 10개의 질화규소 시험편의 강도값에 대한 평균치인데, 소결온도가 높아짐에 따라 질화규소 시험편의 굽힘강도는 저하하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 세라믹스의 소결에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 소결온도, 소결조제 그리고 소결 분위기등이다. 그 중에서도 세라믹스의 결정립 성장에 가장 큰 영향을 미치는 것은 소결온도이다. 따라서, 소결 온도의 상승에 따라 굽힘강도가 저하하는 경향을 보인 것은 소결온도의 상승에 따라 질화규소 세라믹스의 결정립이 크게 성장하였고 이에 따른 기공과 같은 결함도 상대적으로 크게 성장되었기 때문으로 사료된다.

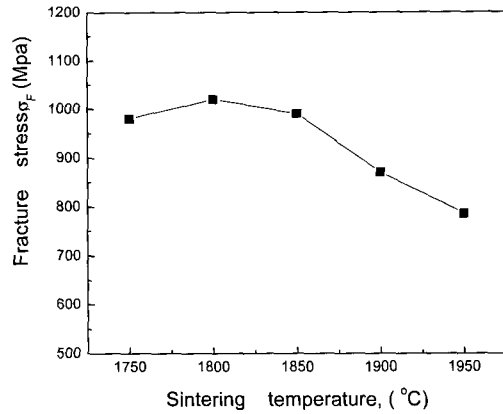


Fig. 3 Variation of fracture stress on the sintering temperature

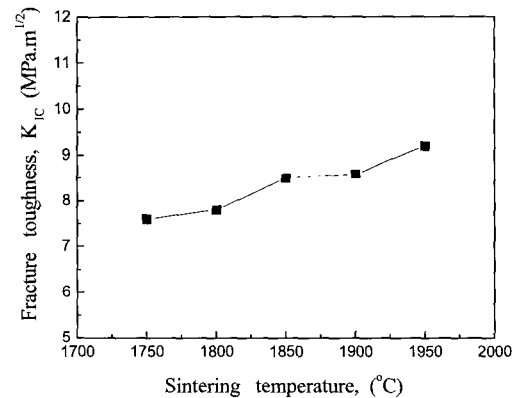


Fig. 4 Variation of fracture toughness on the sintering temperature

Fig.4는 소결온도의 변화에 따른 질화규소 시험편의 파괴인성치의 변화를 보인 것이다. 파괴인성치 평가를 위한 표면균열의 도입은 비커스 경도기를 이용하였으며, 균열 도입시의 압자 압입하중은 490N으로 하였다. 질화규소의 파괴인성치의 경우는 굽힘강도의 경우와는 달리 소결온도의 증가에 따라 증가하고 있는 양상을 보이고 있다. 이것은 소결온도가 높아짐에 따라 질화규소 시험편의 결정립이 성장하였고, 이에 따라 주상정 질화규소 결정립의 브릿징 효과 또는 디플렉션 효과^[12]로 인하여 결보기상의 파괴인성이 상대적으로 증가하였기 때문으로 생각된다.

3.2 질화규소의 침식특성

구조용세라믹스인 질화규소는 염산이나 질산, 황산등에서는 거의 침식이 일어나지 않고, NaOH 수용액 중에서 침식이 일어나는 것이 알려져 있으나¹³⁾, 그 구체적인 침식기구는 아직 명확히 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 여러 가지 농도의 NaOH 수용액 중에서 질화규소 시험편에 대한 침식실험을 실시하여, 시간의 경과에 따른 시험편의 중량변화를 관찰해 보았다. 침식특성 평가에 이용한 시험편은 굽힘 강도가 가장 높게 나타난 1800℃에서 소결한 질화규소 세라믹스와 파괴인성치가 가장 높게 나타난 1950℃에서 소결한 질화규소로 하였다.

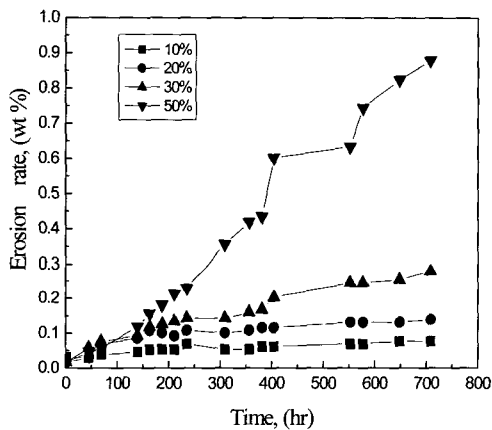


Fig. 5 The erosion rate for the silicon nitride sintered at 1800℃

Fig.5는 1800℃에서 소결한 질화규소에 대하여 침식시험한 결과이다. NaOH 수용액의 농도는 10%, 20%, 30%, 및 50%의 4종류이다. 시험편을 각각의 농도의 NaOH 수용액에 침지한 다음, 일정 시간이 경과한 후, 시험편을 꺼내어 깨끗이 세척한 후, 중량을 측정하였다. 그 결과, 1800℃에서 소결한 질화규소의 경우, 100~150시간까지는 모든 농도의 NaOH 수용액에서 비슷한 침식률이 나타났다. 그러나 0%와 20%의 NaOH 수용액에서는 침지 초기에 약간의 침식을 일으킨 다음 더 이상의 큰 침식률이 나타나지 않았다. 이에 대

하여 30%의 NaOH 수용액중에서는 시간의 경과와 함께 계속적인 침식률의 증가가 나타났으며, 50% NaOH 수용액중에서는 이러한 침식률의 증가현상이 아주 현저하게 나타났다.

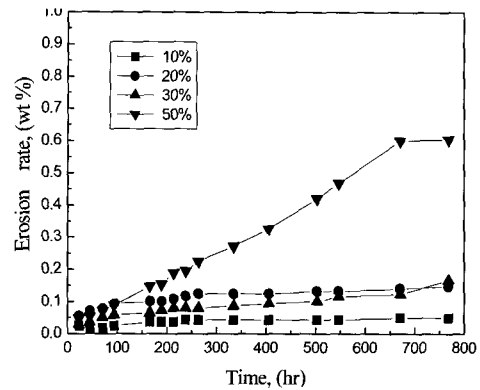


Fig. 6 The erosion rate for the silicon nitride sintered at 1950℃

Fig.6은 1950℃에서 소결한 질화규소에 대하여 침식시험한 결과이다. 전체적으로 보면 1800℃에서 소결한 질화규소의 침식경향과 비슷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 1950℃에서 소결한 질화규소의 경우는 NaOH 수용액 농도 30%에서도 시간의 경과에 따른 침식률의 증가는 그다지 현저하게 나타나고 있지 않았다. 또한 700여 시간이 경과한 후의 침식률은, 1800℃에서 소결한 질화규소의 경우, NaOH 수용액 농도10%에서 0.08(wt%), 30%에서 0.28(wt%), 50%에서 0.88(wt%)인것에 비해 1950℃에서 소결한 질화규소의 경우에는 NaOH 수용액 농도10%에서 0.05(wt%), 30%에서 0.17(wt%), 50%에서 0.6(wt%)으로 나타났다. 이것은 동일한 NaOH 수용액 농도에서도 질화규소 세라믹스의 소결조건에 따라서 그 침식률이 크게 달라질 수 있다는 것을 의미한다.

3.3 소결온도에 따른 질화규소의 조직적특성

침식 시험이 실시된 질화규소 세라믹스는 육안으로도 구분될 정도의 뚜렷한 시험편 표면의 색상 차이를 보였으며, 이러한 시험편 표면의 색상 차이

는 NaOH 수용액의 농도차이에 따라 현저하게 나타났다. 그러나 광학현미경으로는 NaOH 수용액 농도에 따른 그 표면침식의 차이를 명확하게 구분하기는 어려웠기 때문에 전자 현미경에 의한 표면 관찰을 실시하였다. 1800℃에서 소결한 질화규소 시험편에 대하여, NaOH 수용액에서 약 700 시간 정도 침식시험을 실시한 후의 표면 사진을 Photo.1에 보인다.

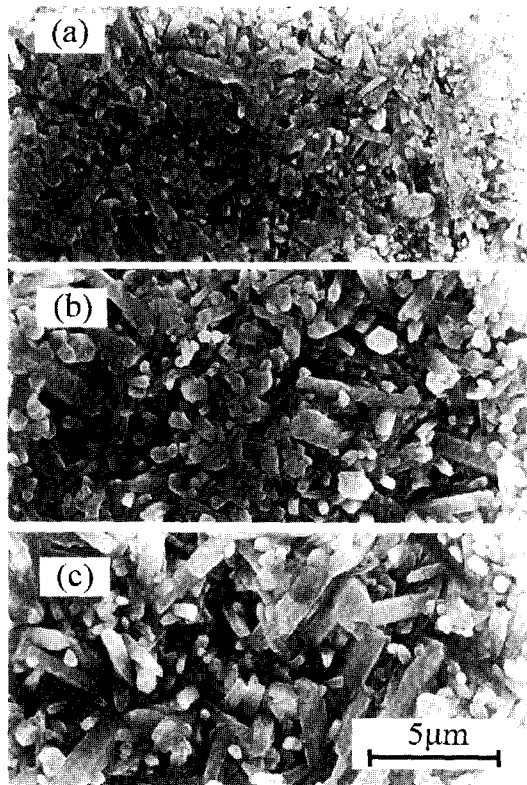


Photo.1 Surface of silicon nitride(sintered at 1800℃) eroded by NaOH solution

여기서 (a)는 NaOH 수용액의 농도 10%, (b)는 NaOH 수용액의 농도 30%, (c)는 NaOH 수용액의 농도 50%에 침지한 질화규소 시험편의 표면이다. 이에 의하면, NaOH 수용액의 농도가 10%일때는 침식 시간이 약 700시간 정도 경과한 다음에도 질화규소의 입계상들이 주상정 결정주변에 상당량 남아 있어 질화규소의 주상정 결정이 그다지 명확하게 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

그러나 NaOH 수용액의 농도가 30%, 50%로 깊어짐에 따라 입계상이 점점 사라지고 육각형 질화규소의 주상정 결정이 명확하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실에서, NaOH 수용액에서 질화규소의 침식은 입계상의 용해가 주된 원인으로 생각된다. 또한 시간의 경과에 따라 그 침식량이 지속적으로 증가하고 있는 것은 표면의 입계상이 완전 제거됨에 따라 주상정 결정의 탈락이 일어나고, 주상정 결정의 탈락으로 인하여 새로운 입계상이 나타남으로써 이에 따른 새로운 입계상의 용해가 연속적으로 발생하는 것 때문이라고 추론된다.

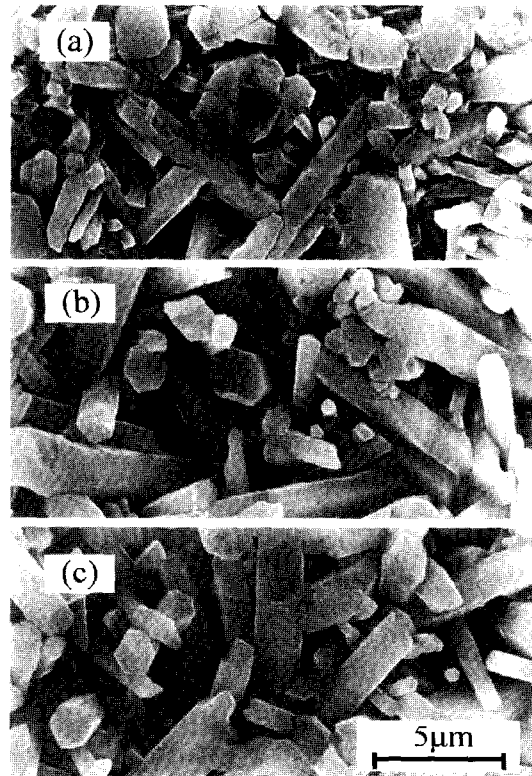


Photo. 2 Surface of silicon nitride(sintered at 1950℃) eroded by NaOH solution

Photo.2는 1950℃에서 소결한 질화규소 시험편에 대한 약 700시간 정도 침식시험 실시한 후의 시험편의 표면 사진이다. 여기서 (a)는 NaOH 수용액의 농도 10%, (b)는 NaOH 수용액의 농도

30%. (c)는 NaOH 수용액의 농도 50%에 침지한 결과이다. 여기서 특이할 만한 사항은 1950°C에서 소결한 질화규소의 경우에는 1800°C에서 소결된 질화규소에 비해 그 주상정 결정이 매우 크고 뚜렷하게 관찰되고 있다는 사실이다. 그리고, 1950°C에서 소결한 질화규소의 경우에는 10%의 NaOH 수용액에서도 그 주상정 조직이 비교적 뚜렷한 것을 알 수 있다. 이러한 것은 다음과 같이 생각된다. 즉, 결정의 크기는 입계 면적과 매우 직접적인 상관관계가 있다. 1950°C에서 소결한 질화규소 시험편은 1800°C에서 소결한 질화규소 시험편에 비해 매우 큰 주상정 결정이 형성됨에 따라 일정 면적당 차지하는 결정입계 면적은 상대적으로 작은 반면에 그 큰 주상정 결정으로 인한 가교효과는 작은 주상정 결정에 비해 크게 나타날 수 있는 조직적 특성을 이루게 된다. 따라서 Photo.2의 (a)와 같이 NaOH 수용액 농도 10%에서도 그 입계상은 충분히 제거되어 질화규소의 주상정 조직이 비교적 뚜렷하게 관찰 될 수 있었던 것으로 생각된다. 또한 1950°C에서 소결한 질화규소 시험편의 경우, 시간의 경과에 따른 침식물의 증가가 1800°C에서 소결한 질화규소 시험편에 비해 적은 것은, 작은 입계면적과 함께 상대적으로 큰 주상정 결정립의 가교효과로 인하여, 표면의 입계상의 용해와 이에 따른 주상정 결정의 탈락 그리고 이에 따른 새로운 입계상의 출현이 억제되었기 때문으로 추론된다. 향후에는 이러한 현상에 대한 보다 정확한 원인을 규명하기 위한 정밀하고 구체적인 실험이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 소결과 열처리에 의하여 그 미시조직을 크게 변화시킨 고강도 질화규소를 대상으로 조직 변화에 따른 굽힘강도와 파괴인성의 관계에 대하여 조사하였다. 그리고 침식실험을 실시하여 시간의 경과에 따른 시험편의 중량변화와 표면관찰을 실시하였다. 이로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 소결 온도의 상승에 따라 질화규소의 굽힘

강도는 저하하는 경향을 보였으며, 이것은 질화규소 시험편의 결정립의 성장에 따른 결합도 상대적으로 크게 성장되었기 때문으로 사료된다.

(2) 질화규소의 파괴인성치의 경우는 굽힘강도의 경우와는 달리 소결온도의 증가에 따라 증가하고 있는 양상을 보였다. 이것은 소결온도의 상승에 따른 질화규소 시험편의 결정립의 성장으로 인한 주상정 결정립의 가교효과로 인한 결보기상의 파괴인성 증가로 생각된다.

(3) 1800°C에서 소결한 질화규소의 경우, 10%와 20%의 NaOH 수용액에서는 침지 초기에 약간의 침식을 일으킨 다음 더 이상의 큰 침식물이 나타나지 않았지만, 30%의 NaOH 수용액과 50% NaOH 수용액 중에서는 시간의 경과와 함께 계속적인 침식물의 증가가 나타났다.

(4) 1950°C에서 소결한 질화규소 경우, NaOH 수용액 농도 30%에서도 시간의 경과에 따른 침식물의 증가는 그다지 현저하게 나타나고 있지 않았으며, 전체적으로 1800°C에서 소결한 질화규소에 비해 낮은 침식률을 보였다.

(5) 질화규소의 굽힘강도, 파괴인성 및 침식률은 주상정이란 독특한 미세구조로 인하여 그 소결온도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] Kim, B.A. and Ando, K., "Effect of Sintering Condition on Mechanical Properties of Silicon Nitride", JHPI, Vol.30, No.1 pp. 3-13, 1994.
- [2] Kim, B.A., Ando, K. and Sato, S., "Effect of Grinding on Cracks and the Strength of Ceramics", Fatigue Fract. Engng. Struct. Vol.17, No.2, pp. 187-200, 1994.
- [3] Chu, M.C. and Ando, K., "A Fracture and Severity Analysis of Composite Ceramics", Fatigue Fract. Engng. Struct. Vol.16, No.3, pp. 335-350, 1993.

- [4] 김부안, 남기우, "구조용 세라믹스 강도의 신뢰성 평가에 관한 연구", 요업학회지, 제 34권 제 2호, pp. 157-162, 1997.
- [5] 김부안, 문창권, "세라믹스 파괴인성평가에 있어서 IF법과 AE", 한국해양공학회지, 제 15권 제 2호, pp. 157-162, 2001.
- [6] Marshall, D. B. , "Controlled Flaws in Ceramics: A Comparison of Knoop and Vickers Indentation", J. of American Ceramic Society, Vol. 66, No. 2, pp. 127-131, 1983.
- [7] Ando, K., Kim, B.A., Iwasa, M. and Ogura, N., "process Zone Size Failure Criterion and Probabilistic Fracture Assessment Curves for Ceramics", Fatigue Fract. Engng . Struct. Vol.15, No.2, pp. 139-149 , 1992.
- [8] Williams, R. M. and Uy, J. C., "Ceramics for High Performance Application II" Brook Hill Pub. co. pp. 151, 1978.
- [9] Katou, N and Yamaguchi, K. , "New - Ceramics Powder Handbook" Science Forum, pp. 226-235, 1983.
- [10] Newman, J.C. and Raju, I.S., " An Empirical Stress-Intensity Factor Equation for the Surface Crack", Engng. Fract. Mech. Vol.15, pp. 185-192, 1981.
- [11] Japan Ceramic Society, "Ceramic Engineering Handbook " pp. 525, 1993.
- [12] Kagawa, Y. and Hata, H., "Tailoring Ceramic Composites" pp. 64-165, 1990.
- [13] 이홍림, "엔지니어링 세라믹스 -기계구조용 파인세라믹스-" pp. 14-15, 1990.

저 자 소 개



김부안 (金富安)

1960년 4월생. 1985년 부산 수산대학 박용기계공학과 졸업. 1987년 부산 수산대학 대학원 선박기계공학과 졸업(석사). 1992년 일본 요코하마국립대학 대학원 생산공학과 졸업(박사). 현재 부경대학교 공과대학 신소재공학부 재직