

소결보조재 Al₂O₃ 및 Y₂O₃ 종류에 따른 사이알론 세라믹스의 특성

Characteristics of Sialon ceramics by Kinds of Additive Al₂O₃ and Y₂O₃

박승원 · 문석재 · 안석환 · 김종순 · 남기우

S. W. Park, S. J. Moon, S.H. Ahn, J. S. Kim and K. W. Nam

Key Words : Sialon(사이알론), Bendign Strength(굽힘강도), Heat Treatment(열처리), Vickers Hardness(비커스 경도), Fracture toughness(파괴인성), Colloidal(콜로이달)

Abstract : Various Sialon ceramics were fabricated by hot-pressing mixtures of Si₃N₄ with additive Y₂O₃ and Al₂O₃. The polished specimen of SiAlON I ~ III went on increasing in strength by heat treatment, heat treated non-polished specimen were similar or up to polished specimen in strength. The polished specimen of both SiAlON IV and V showed a very high strength, but were not increasing of strength by heat treatment. All specimens were fractured on the surface and at the inner flaws. Surface fractures were initiated from the polished surface flaw and corner flaw. Inner fractures were initiated from an internal defect

1. 서 론

철강 생산업체는 강판에 아연 혹은 알루미늄 도금을 하기 위하여 도금 탕로 설비를 가동하고 있다. 이 도금 탕로 내에는 강판을 지탱하기 위한 부품으로서 기존에는 세라믹 부싱의 형태로 사용하고 있는데 면 접촉 방식을 이룬다. 그러나 세라믹 가격이 고가이기 때문에 일차적으로 경제성이 문제가 되어 기존의 부싱방식을 로울러 형상으로 변경이 불가피하게 되었다. 롤러 형상의 점접촉 변경은 세라믹 가격의 절감하려는데 목적이 있다, 로울러는 구동축과 접촉하여 가동되며, 이때 로울러에는 세라믹 로울러 베어링이 사용된다.

또 하나의 문제점은 도금 탕로 내에서 부싱과 구동축의 면접촉으로 진동에 의한 파장이 크다. 그래서 로울러 형상으로 설계 변경이 필요하며, 이때 로울러 베어링 소재로 고강도, 내열성, 내충격성 또는 내식성 등 뛰어난 Si₃N₄를 사용한다¹⁾. Si₃N₄를 사용할 경우 고온에서 규소가 철과 반응을 용이하게 함으로서 철 금속에 용해되는 현상이 발생한다. 이 고

온반응에 의해 Si₃N₄는 철과 접촉할 경우 마모가 현저하게 증가하고 가동 중 균열 발생에 의하여 베어링이 파단한다. 이 때 설비가동이 중단되는 문제가 발생하기 때문에 대체 소재개발이 요구된다. 따라서, 로울러와 구동축이 면접촉이 아닌 점접촉을 유지하여 가동중에 대한 진동을 작게 하고, 로울러 베어링 소재의 내구성을 향상시키기 위하여 대체 소재로서 사이알론(sialon)을 개발하고 사이알론 세라믹 로울러(roller)을 STS316 강으로 구성된 베어링의 몸체에 조립하여 도금공정이 지속성을 갖도록 하고자 한다.

Si₃N₄의 소결은 공유결합성이 매우 강하고, 자기 확산계수가 매우 작기 때문에 자체만으로는 거의 않는다. 그 때문에 치밀한 Si₃N₄소결체를 얻기 위하여 통상 Y₂O₃, Al₂O₃ 또는 MgO 등을 소결보조제로 사용한다²⁾. 이들 소결보조제는 Si₃N₄분말 표면에 존재하는 SiO₂와 반응하여 액상을 형성하고, Si₃N₄의 α→β변태 및 소결을 촉진하고, 소결후는 입계에 유리상으로 존재한다³⁾. 그 때문에 Si₃N₄소결체의 고온 특성, 즉 고온강도, 크립특성, 내산화성 등은 Si₃N₄ 결정립 자체의 성질보다도, 유리상의 화학조성, 양에 크게 의존한다⁴⁾. 더우기 소결보조제의 입경, 입도분포 또는 불순물의 종류, 양도 소결거동에 영향을 준다고 생각된다.

본 연구에서는 Si₃N₄에 평균입경이 다른 소결보조제 Al₂O₃와 초미립자 Y₂O₃를 소결보조제로 첨가

접수일 : 2008년 2월 11일, 채택확정 : 2008년 5월 2일
 남기우(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부
 E-mail : namkw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6358
 박승원, 문석재 : 부경대학교 대학원
 안석환 : 부경대학교 기계공학부
 김종순 : NGE Tech

하여 소결한 사이알론의 기계적특성을 보고하고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

세라믹스는 소결하는 소재의 입경에 강도가 크게 좌우하므로 첨가하는 Al_2O_3 의 입경을 변화시키고, 소결보조제 Y_2O_3 를 첨가하여 소결하였다. 실험에 사용한 재료는 Table 1과 같다.

SiAlON I, II 및 III의 조성비(wt %)는 90.99 : 9.01이고, 불밀은 전용용기에 에타놀과 Si_3N_4 분(φ5)을 사용하여 20시간 동안 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 90℃의 로에서 24시간 건조시켜 소결전에 파쇄하여 100 μm망으로 걸러서 사용하였다. 소결은 40×40mm 탄소몰드를 사용하여 질소 분위기에서 30 MPa의 압력으로 1800 ℃에서 1시간 동안 실시하였다. SiAlON III의 콜로이드는 용액 중에 8.5 % Al_2O_3 의 고용체를 함유하고 있으나, 상온에서는 Al_2O_3 의 수용액 상태이나, 500℃ 이상 온도에서 Al_2O_3 의 고용체가 형성된다. SiAlON IV 및 V의 조성비(wt%)는 88 : 5 : 7이고, 폴리비닐 알콜은 3 wt% 첨가하여 전용용기에 알콜과 Si_3N_4 분(φ5)을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 60℃의 가열 플레이트에서 24시간 건조시켜 소결전에 파쇄하여 106 μm망으로 걸러서 사용하였다.

소결은 35×60 mm 탄소몰드를 사용하여 질소분위기에서 35 MPa의 압력으로 1700 ℃ 및 1850 ℃에서 1시간 동안 실시하였다.

소결된 재료는 연삭한 후, Fig. 1과 같이 3 * 4×40 mm크기로 절단, 경면 연마하여 굽힘 강도 시험에 사용하였다. SiAlON I, II 및 III 시험편은 5가

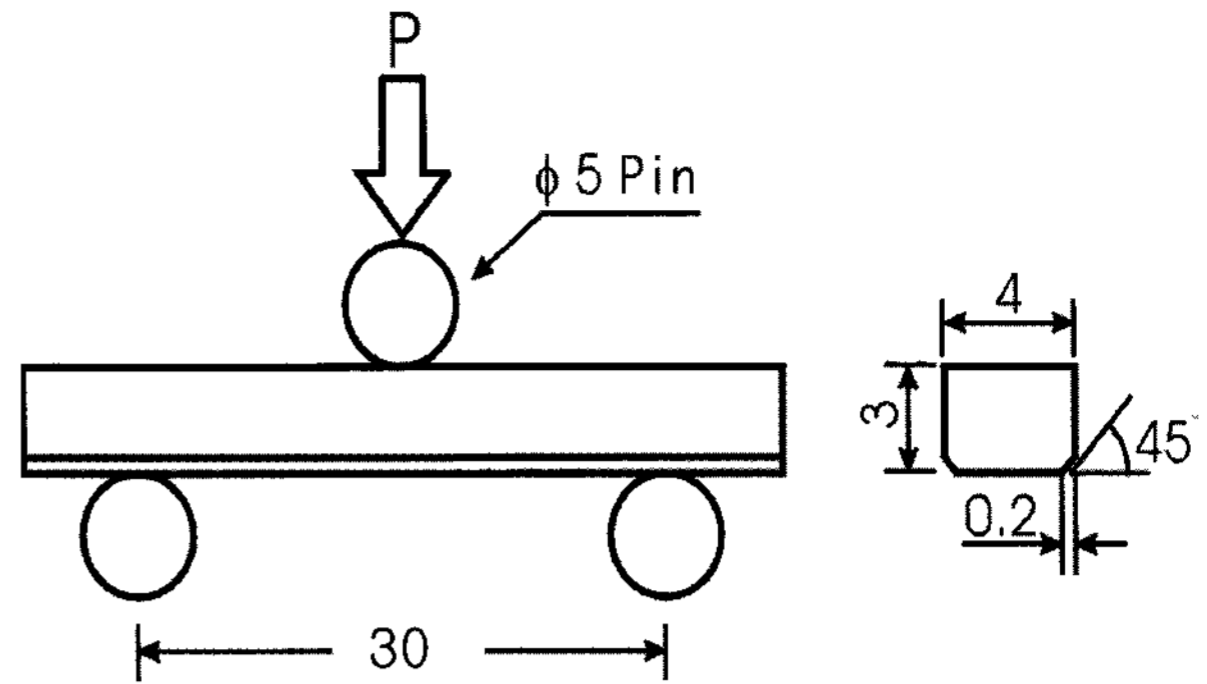


Fig. 1 Specimen shape and load system (unit; mm)

지 종류로 하였다. ① 경면 연마한 시험편, ② 경면 연마하는 도중에 발생했을 것이라 생각되는 균열을 치유하기 위하여 1200 ℃에서 열처리한 시험편, ③ 균열 치유에 기여한다고 알려져 있는 SiO_2 를 공급하기 위하여 SiO_2 콜로이드를 표면에 도포^{5, 6)}하여 1200 ℃에서 열처리한 시험편, ④ 미연마 시험편을 1200 ℃에서 열처리한 시험편, ⑤ 미연마 시험편 표면에 SiO_2 콜로이드를 표면에 도포하여 1200 ℃에서 열처리한 시험편, SiAlON IV 및 V 시험편은 4 종류로서 위의 ①, ②, ③과 ⑥ 경면 연마하는 도중에 발생했을 것이라 생각되는 균열을 치유하기 위하여 1300 ℃⁷⁾에서 열처리한 시험편을 각각 사용하였다.

상기와 같은 시험편을 사용하여 굽힘 시험은 실온에서 크로스헤드속도 0.5 mm/min의 속도로 3점 굽힘 장치를 사용하여 실시하였다. 이 때 스패는 30 mm이다. 파단면은 광학현미경을 사용하여 관찰하였으며, 비커스경도는 마이크로 비커스 경도기와 비커스 경도기를 사용하여 측정하였다.

Table 1 Specimen materials and sintering conditions

Specimen	Materials	Production	Sintering Con.
SiAlON I	Si_3N_4 mean size 0.2 μm Al_2O_3 mean size 0.1 μm	SN-E10, Ube, Japan AKP-700, Sumitomo Chemical, Japan	30 MPa, 1800 ℃, 1 hr
SiAlON II	Si_3N_4 mean size 0.2 μm Al_2O_3 Ultra fine 31 nm	SN-E10, Ube, Japan CI Chemical, Japan	
SiAlON III	Si_3N_4 mean size 0.2 μm Al_2O_3 8.5 % colloidal	SN-E10, Ube, Japan NGE Tech, Korea	
SiAlON IV	Si_3N_4 mean size 0.2 μm Al_2O_3 mean size 0.1 μm	SN-E10, Ube, Japan AKP-700, Sumitomo Chemical, Japan	35 MPa, 1700 ℃, 1 hr
SiAlON V	Y_2O_3 Ultra fine 33 nm polyvinyl alcohol	CI Chemical, Japan	35 MPa, 1850 ℃, 1 hr

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 및 굽힘강도특성

SiAlON I ~ V 소결체에서 얻어진 밀도와 굽힘 강도를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타낸다. Fig. 2에서 SiAlON I ~ III은 거의 같은 값(94.6, 94.5, 93.6%)를 나타내고, SiAlON IV와 V는 97.5와 97.9%를 나타내었다. 소결 첨가제 Y₂O₃를 가지는 것이 높은 밀도를 나타내었으며, 또한 소결 온도가 높은 것이 근소하나마 높은 값을 나타내었다.

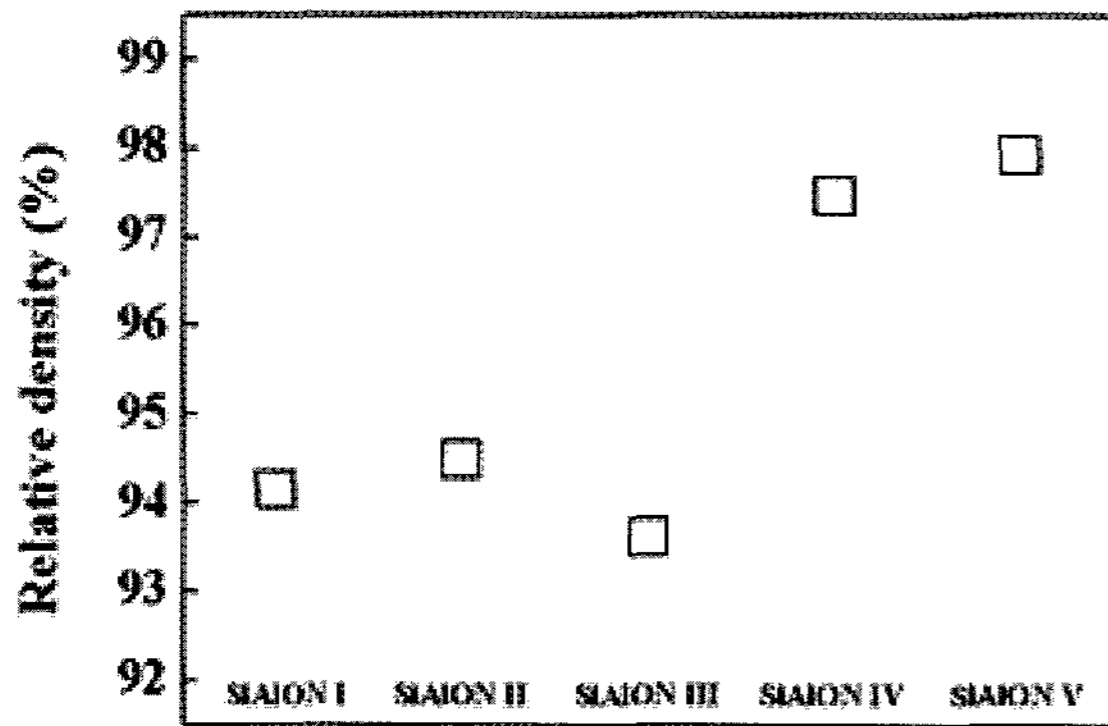


Fig. 2 Relative density of sintering material

Fig. 3에서 SiAlON I ~ III은 시험편①(□)에 비하여 시험편②(○)와 ③(△)의 강도가 약 2~2.5배 정도로 대폭 상승하였다. 이것은 열처리에 의하여 경면 연마시에 발생한 표면 또는 모서리의 미세한 균열이 치유되었다는 것을 의미하며, 경면 연마한 것이 약간 더 상승하였다. 이것으로 열처리에 의하여 강도를 상승시킬 수 있는 것이라 판단하였다. 따라서 미연마 시험편을 열처리하여 굽힘 강도를 평가하였다. 미연마 시험편④(◁)와 ⑤(☆)는 경면 연마하여 열처리한 시험편과 비슷하거나 높은 정도의 강도가 상승하였다. 더구나 시험편①(□)보다는 강도가 약 1.5~2.2배 정도 상승하였으며, 경면 연마하여 열처리한 것과 거의 비슷한 정도였다. 이 그림에서 콜로이드를 첨가하여 소결한 SiAlON III이 나노 파우더를 첨가하여 소결한 SiAlON II보다 강도가 더욱 상승하였다. 또한 미연마재를 열처리함으로써 높은 강도 상승이 나타났으므로 가공 등에 따르는 경비 절감 효과는 나노사이즈 파우더를 사용하는 것이 효과가 있다고 판단된다. SiAlON IV의 시험편①(□)은 6개 실시하여, 평균 굽힘 강도가 약 884 MPa을 나타내었으며, 이 중 2개는 약 1000 MPa을 상회하는 강도값을 얻었다. 그러나 시험편②

(○)와 ③(△)은 시험편①에 비하여 약 78%로 오히려 강도가 저하하였다. 더구나 시험편⑥(◇)은 약 67%로 더욱 저하하였다. 이것은 열처리에 의하여 강도 상승을 도모할 수 없다고 판단된다. 이러한 원인은 추후 해명되어야 할 것으로 생각한다. SiAlON V의 시험편①에 대하여 ②, ③, ⑥의 평균 굽힘 강도는 각각 104%, 106%, 97%를 나타내었다. 이 경우에 있어서는 SiO₂ 콜로이드 및 열처리 온도의 영향은 적었다.

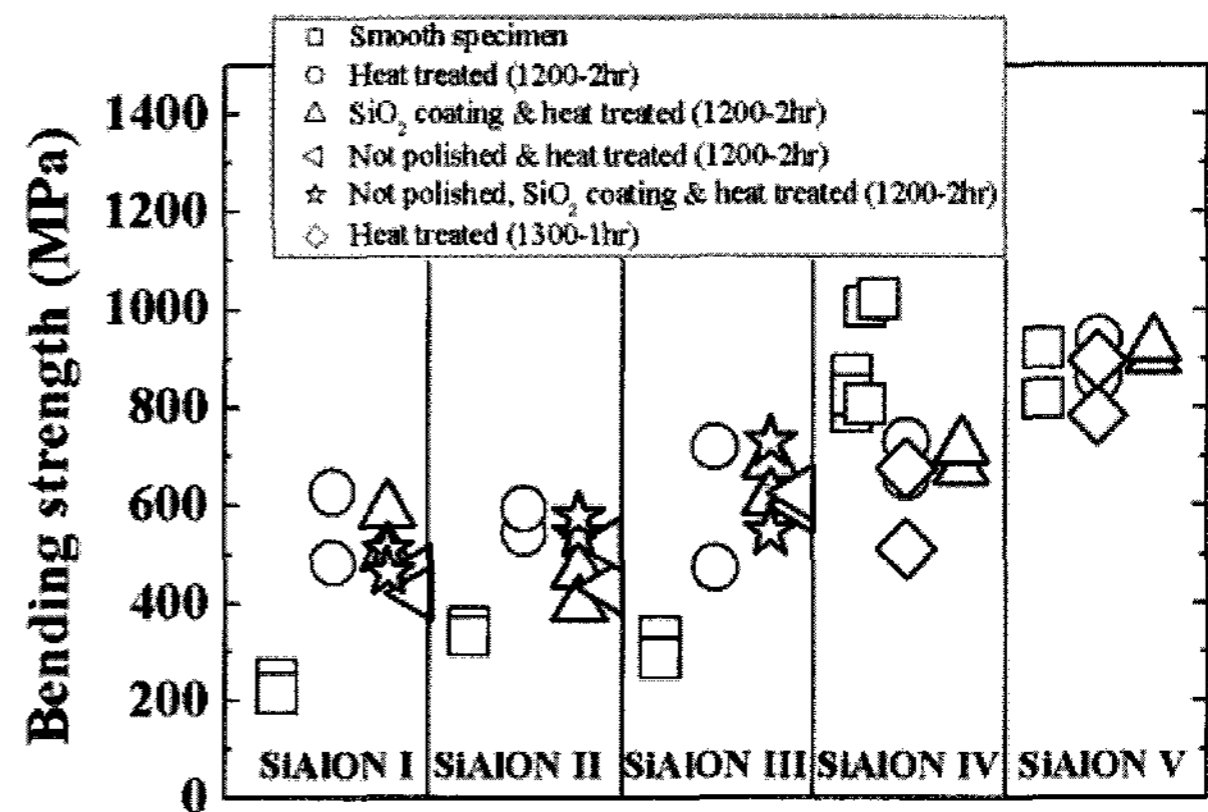


Fig. 3 Bending strength of sintering material

3.2 비커스경도

SiAlON I ~ V 소결체에서 얻어진 모재의 비커스 경도(□)를 Fig. 4에 나타낸다. 경도는 비커스 경도 시험기(5030 TKV, INDENTEC)를 사용하여, 각 시험편에 대하여 5 kgf의 압입하중에서 15초 동안 압자를 압입하여 경도를 측정하였다. 정확한 경도를 산출하기 위하여 각 시험편마다 5회 측정하여 평균값을 산출하였다. 비커스경도 산출은 $H_v = 1.8544P/d^2$ 을 사용하였다. 여기서 H_v 는 비커스경도, P 는 압입하중, d 는 압흔의 대각선 길이의 평균을 나타낸다. 이 그림에서 SiAlON I은 1581.7 Hv, SiAlON II는 1652.4 Hv, SiAlON III는 1692.9 Hv, SiAlON IV는 1477 Hv, SiAlON V는 1409.1 Hv를 얻었다. 그림에서 비커스 경도의 평균은 Si₃N₄와 Al₂O₃를 합성하여 소결한 SiAlON I, II 및 III가 Y₂O₃를 첨가한 SiAlON IV 및 V보다 높은 값을 나타내었다. 더구나 SiAlON II 및 III의 경도는 1600 Hv이상의 높은 경도를 나타내었다. 그러나 SiAlON IV 및 V는 낮은 경도를 나타내고 있으나, Fig. 2에서 모재의 굽힘 강도는 SiAlON I, II 및 III보다 높은 강도를 나타내었다.

SiAlON IV의 모재 6개에 대한 마이크로 비커스

경도(○)를 Fig. 3에 나타낸다. 마이크로 비커스 경도 시험기를 사용하여, 각 시험편에 대하여 1 kgf의 압입하중에서 5초 동안 압자를 압입하여 경도를 측정하였다. 정확한 경도를 산출하기 위하여 각 시험편마다 5회 측정하여 평균값을 산출하였다. 이 그림에서 6개의 모재 시험편(1547.2 Hv, 1555.6 Hv, 1543.3 Hv, 1538.1 Hv, 1561.6 Hv, 1569.9 Hv)의 평균은 1553 Hv를 얻었다. 이것은 SiAlON IV 모재 비커스 경도 1477 Hv보다 높은 마이크로 비커스 경도를 나타낸다. Fig. 2에서 2개의 모재 강도는 1000 MPa 이상을 나타내고 있으나, 경도가 SiAlON I, II 및 III보다 낮아, 이에 대한 금후의 연구가 필요하다.

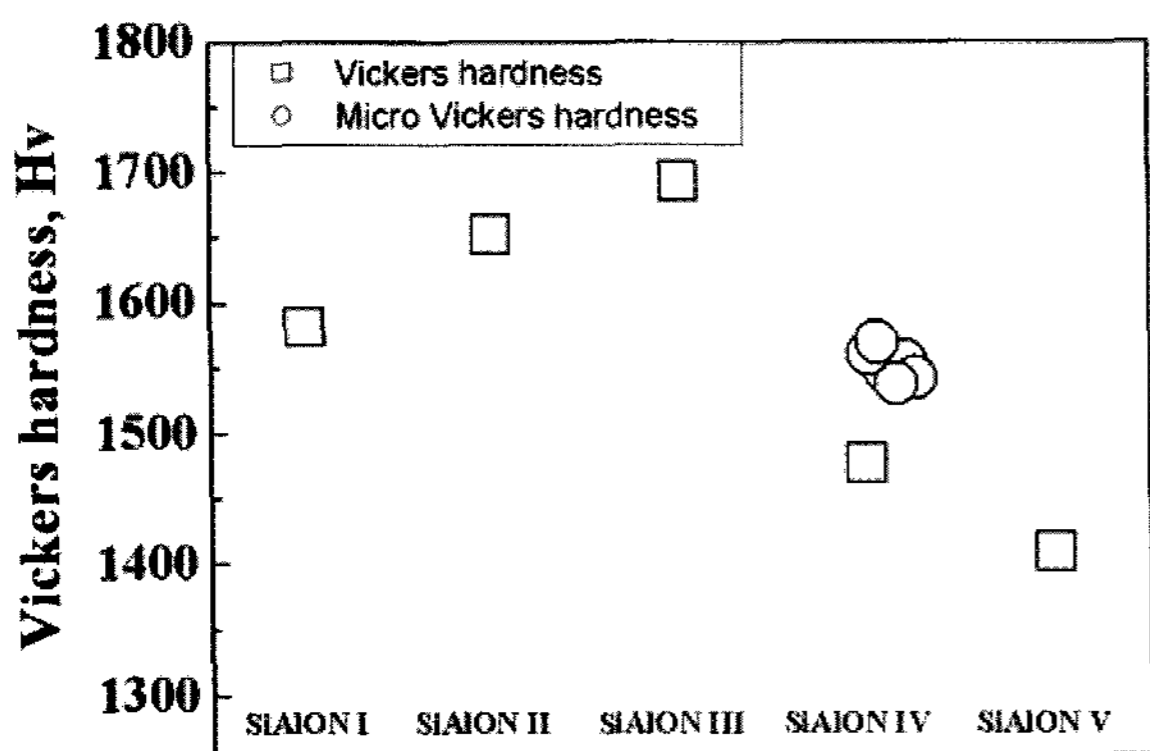


Fig. 4 Vickers hardness of sintering material

3.3 파괴인성

파괴인성은 IF(Indentation Fracture)법에 의하여 구하였다. IF법은 압자압입에 의해서 생긴 균열의 크기를 압흔의 크기와 함께 측정하여 K_C 를 구하는 방법이다. 본 연구에서는 IF법의 기초가 되는 식이 몇 가지 있지만, 그 중에서도 재료 자체의 탄성계수를 고려할 필요 없이 파괴 인성치를 쉽게 구할 수 있는 Lawn and Fuller 식 $K_C = x(Pv/c^{3/2})$ 을 사용하였다. 여기서 $x = 1/(\pi^{3/2} \tan \Psi)$, $\Psi = 68^\circ$ 이다. 그리고 Pv 는 비커스하중, c 는 Median Crack의 반경이다.

5종류 시험편에서 얻어진 파괴인성을 Fig. 5에 나타낸다. 이것은 5번 측정한 평균값이다. 파괴인성은 각각 $4.26 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $4.04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $4.07 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $5.57 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 및 $6.33 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 을 얻었다. 이것은 본 연구에서 목표로 한 $5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 각각 75 %, 71 %, 71 %, 98 % 및 111 %를 나타내었다. 비교적 모재 굽힘 강도가 높은 SiAlON IV 및 V의 소결체에서 본 연구의 목표 파괴인성을 얻을 수 있었다.

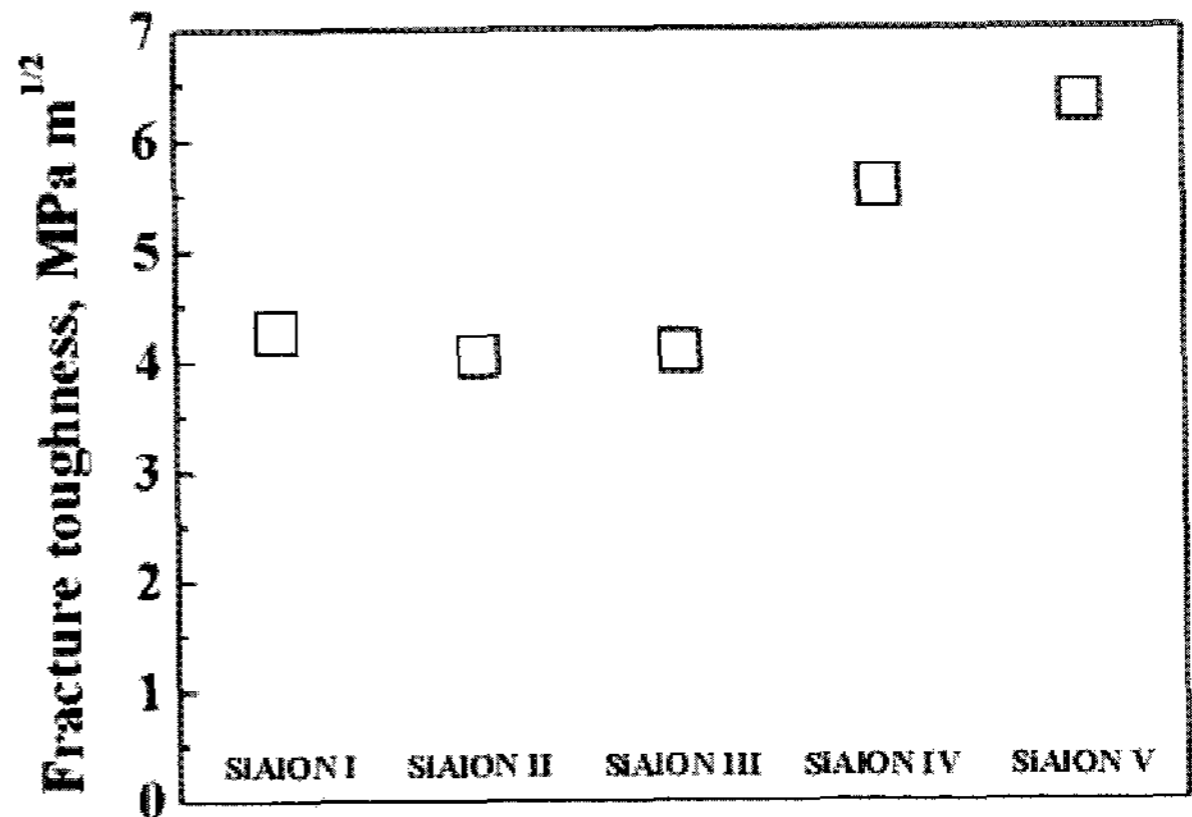
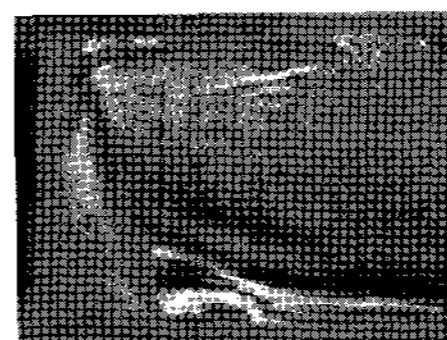


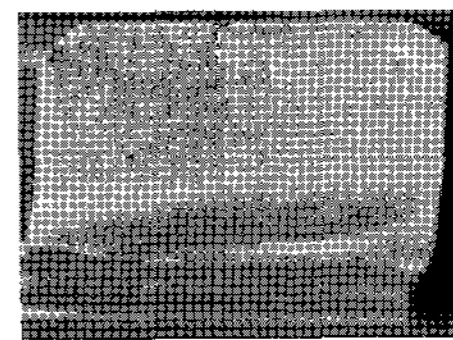
Fig. 5 Fracture toughness of sintering material

3.4 파단면관찰

5종류의 소결체에서 얻어진 모재의 파단면 사진을 Fig. 6에 나타낸다. ① SiAlON I, ② SiAlON II, ③ SiAlON III, ④ SiAlON IV, ⑤ SiAlON V의 소결체의 파단면이다. 그림에서 소결체의 파단면은 표면 또는 내부에서 파단하였다. 표면 파단은 경면 연마한 표면의 결함과 모따기에서 발생한 모서리의 결함이 원인이었다. 또한 내부 파단은 소결시에 형성된 표면하의 개재물이 원인이었다.



$\sigma_B = 241.3 \text{ MPa}$
(corner defect)

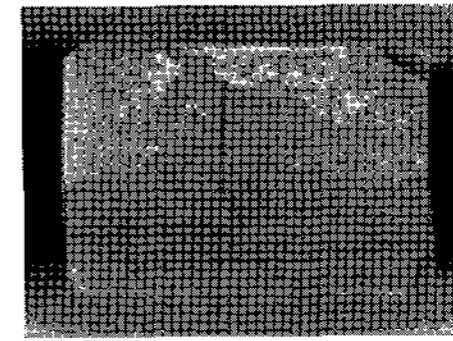


$\sigma_B = 214.5 \text{ MPa}$
(surface defect)

① SiAlON I

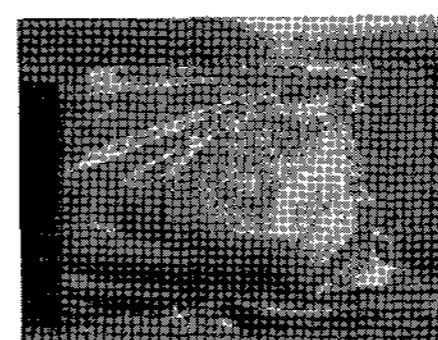


$\sigma_B = 348.5 \text{ MPa}$
(corner defect)

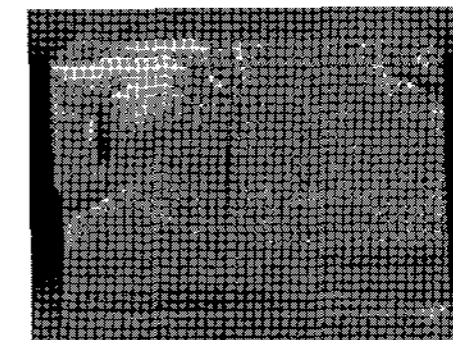


$\sigma_B = 330.9 \text{ MPa}$
(inner defect)

② SiAlON II



$\sigma_B = 328.5 \text{ MPa}$
(corner defect)



$\sigma_B = 285.2 \text{ MPa}$
(surface defect)

③ SiAlON III

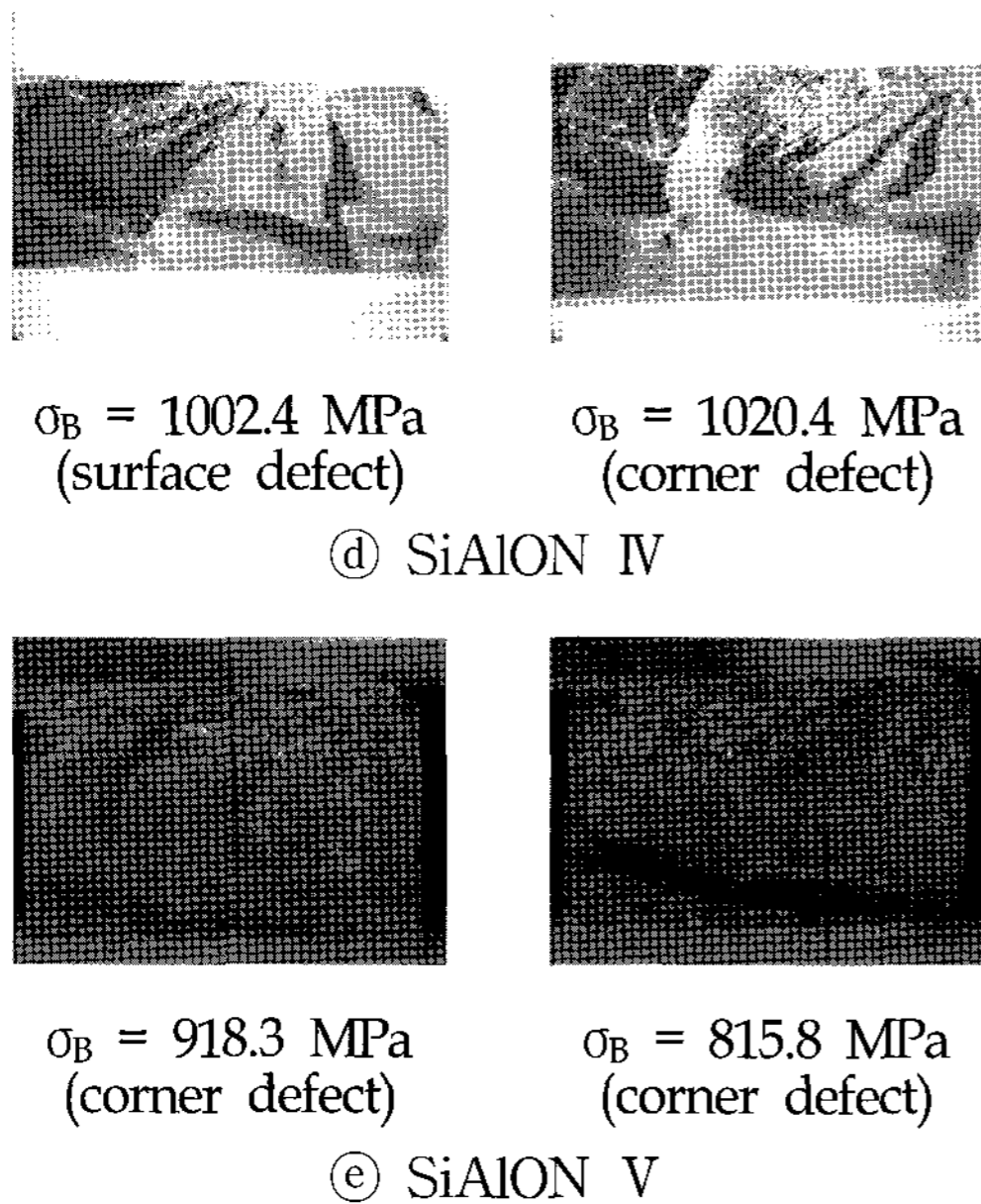


Fig. 6 Fracture surfaces of sintering material

4. 결 론

본 연구에서 소결 제작한 사이알론의 기계적 특성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1. SiAlON I ~ III은 열처리에 의하여 강도를 상승시킬 수 있었고, 열처리한 미연마 시험편은 경면연마하여 열처리한 시험편과 비슷하거나 높은 정도로 강도가 상승하였다. SiAlON IV 및 V는 모재의 강도가 현저하게 높았으며, 열처리에 의한 강도 상승은 얻을 수 없었다.

2. SiAlON I ~ III의 비커스 경도가 SiAlON IV 및 V보다 높은 값을 나타내었다. 그러나 SiAlON IV 및 V의 모재 굽힘 강도는 SiAlON I, II 및 III보다 높은 강도를 나타내었다. SiAlON IV 및 V의 파괴인성은 SiAlON I, II 및 III보다 높은 값을 얻었다.

3. 소결체의 파단은 표면 또는 내부에서 파단하였으며, 표면 파단은 경면연마한 표면의 결함과 모따기에서 발생한 모서리의 결함이 원인이었다. 또한 내부 파단은 소결시에 형성된 표면하의 개재물이 원인이었다.

후 기

이 논문은 2006학년도 중소기업 산학협력지원사업에 의하여 연구되었음

참고 문헌

1. D. Anson, K. S. Ramesh, and M. DeCorso, 1991, "Application of Ceramics in Industrial Gas Turbines; Task 1, Technology Background"; Task 1 Report, U.S. Department of Energy Contract No. DE-AC-2-89CE40878, DOE/CE/40878-2.
2. F. F. Lang, 1980, "Silicon Nitride Poly Systems: Fabrication, Microstructure and Properties", Int. Met. Rev., No.1, pp. 1~20.
3. K. Yabuta, H. Nishio and K. Uematsu, 1991, "Effect of Phase Composition on the Mechanical Properties of Hot Isostatically Pressed SiAlON Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, pp. 884~886.
4. K. H. Jack, 1976, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 11, pp. 1135~58.
5. K. W. Nam et al., 2007, "Crack Healing Behavior and Bending Strength of Si_3N_4/SiC Composite Ceramics by SiO_2 Colloidal", Mater. Sci. and Engng. A, Vol. 471, pp. 102~105.
6. M. K. Kim et al., 2007, "Strength and Surface Morphology of Si_3N_4 Composite Ceramics Coated with SiO_2 Gel", Solid State Phenomena Vols. 124-126, pp. 719~722.
7. K. W. Nam et al., 2006, "Bending Strength of Si_3N_4 Monolithic and Si_3N_4/SiC Composite Ceramics and Elastic Wave Characteristics by Wavelet Analysis", International Journal of Modern Physics B, Vol. 20, No. 25-27, pp. 4279~4284.