

소결조제 첨가에 따른 반응소결 탄화규소계 세라믹스의 특성 향상

우 상국, 한 인섭, 홍기석, 서두원, 장 병국*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
*일본파인세라믹센터

Sintering Behavior of Zirconium Diboride with addition of Sintering Agents

Sang-Kuk Woo, In-Sub Han, Ki-Suk Hong, Doo-Won Shur, Byung-Koog Jang*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research
Nano-Coating Lab., Japan Fine Ceramics Center (JFCC)

1. 서 론

산업 부문 중 고온을 이용하는 에너지 다소비 부문인 제철·제강업, 요업, 화학공업, 및 금속공업 등에 있어서 고온 예열의 낭비 및 잦은 부품의 교체로 인해 가격의 상승, 국제 경쟁력의 약화 및 에너지 낭비가 초래되고 있다. 특히 알루미늄, 동 등의 금속 용해로 사용되는 로제의 경우 금속재를 사용할 경우 고온에서의 사용이 제한적이며 부식 등에 의한 잦은 교체로 정확한 품질제어가 불가능하다.[1,2]

세라믹스는 금속재료에 비해 인성은 낮으나 고내열성, 고내식성 등의 특성이 우수하여 금속재료와 공존할 수 있는 재료이다. 특히 세라믹스 재료중에서도 비산화물계인 질화규소(Si_3N_4) 및 탄화규소(SiC)와 같은 세라믹스 재료는 열적, 기계적 특성이 매우 우수하여 엔진부품, 내열부품, 내마모부품 등 고도의 신뢰성이 요구되는 기계부품이나 고온 및 내식재료로서 기대가 되고 있는 재료이다.[3,4]

저압주조 성형은 현재 자동차 차륜용 알루미늄 휠(wheel) 제조업체에서 대부분 사용하고 있는 방법이며, 이와 같은 방법으로 성형을 하기 위해서는 용융 알루미늄의 주입관인 stalk이 반드시 용해로 내에 설치되어야 한다. 지금까지 대부분의 업체에서는 주입관 재료로 주철제 및 fused silica stalk를 수입하여 사용하였으나, 이 재질은 부식성이 강한 알루미늄 용액 내에서 부식이나 열충격 등에 의해 파괴되거나 균열 등이 발생하여 장시간 사용하지 못하고 교체해야 하는 문제점이 있었다. 이에 따라 최근에 일부 업체에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 fused silica stalk를 비산화물질 stalk로 대체하여 사용하고 있으며, 그 결과 수명연장에는 기여하고 있으나, 이들 제품도 100% 수입에 의존하고 있으며, 더욱이 구입단가도 고가로 구입하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반응소결체의 질화율 향상, 소결밀도 향상, 그리고 기계적 특성값의 향상을 목표로 하여 성형압력 및 산화물첨가제에 따른 질화규소 결합 탄화규소계 내화재료의 최적 반응소결실험을 수행하였다. 또한 이의 결과를 토대로 실제 크기의 시작품을 제조한 후 특성을 조사하여 외국제품과 비교하였다.

2. 실험방법

사용원료는 질화 반응용인 44um의 Si와 매트릭스용으로 SiC를 주원료로 사용하였다. 매트릭스용인 SiC원료는 특성향상을 위해서 미립, 조립, 과립을 적절히 혼합하여 사용하였다. 그리고 반응

소결물질인 Si_3N_4 와 매트릭스인 SiC 와의 결합을 강화시키기 위해서 와목점토를 소량 사용하였으며, 소결체의 기계적 강도를 비롯한 특성향상을 위해서 <표 1>과 같은 산화물 첨가제(Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2 및 clay)를 사용하였다. 혼합이 완료된 조성은 금형몰드를 이용하여 유압프레스에서 기계적인 압력을 가하여 40mm x 40mm x 5mm의 4각형태로 성형하였다.

<표 1> 산화물첨가제의 변화에 따른 출발원료 조성

원료 \ 조성	SiC	Si_3N_4	Si	clay	Al_2O_3	SiO_2
No. 1	70	5	20	-	-	5
No. 2	70	5	20	-	2.5	2.5
No. 3	70	5	20	-	5	-
No. 4	70	5	20	5	-	-

한편 성형 후의 질화반응은 질소가스를 유입시킬 수 있는 흑연저항 가열로에서 실시하였다. 반응소결을 촉진시키기 위해서 질소가스는 open system으로서 흐르게 하여, 질소가스를 분당 5CC로 일정량 유입시키면서 질화반응 시켰다.

소결체의 결보기 기공을 및 부피비중의 측정은 KSL 3114에 준하여 측정하였으며, 시편들의 꺾임강도는 꺾임강도 시험장치를 사용하였다. 이 때 inner span 10mm, outer span 30mm인 steel jig를 사용하고 cross head speed 0.5mm의 조건에서 4점 꺾임강도(4-point bending strength) 측정법에 준하여 행하였다.

또한 반응소결된 입자의 형태, 분포상태 및 기공의 존재 등을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(Philips, XL 30)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

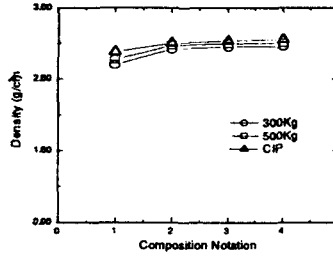
3.1. 소결밀도 및 강도 변화

반응소결체의 밀도향상과 아울러 기계적인 강도 향상을 피하기 위하여 본 실험에서는 SiC 와 Si 를 기본 원료로 하고 첨가제로서 Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2 및 clay를 사용하여 <표 1>과 같은 4가지 조성을 기본으로 하였다. 또한 성형압력의 영향이 소결에 미치는 효과도 동시에 분석하기 위해서 유압프레스에서 300kg/cm², 500kg/cm²로 성형한 것과 300kg/cm²의 성형체를 다시 2000kg/cm²의 압력으로 CIP (cold isostatic pressing)를 행함으로써, 3가지의 성형체로 준비하였다.

먼저 성형체에 혼합되어 있는 유기결합제인 CMC를 탈지시키기 위하여 분위기 가스를 유입시킬 수 있는 전기로를 사용하였다. 성형체를 카본 도가니 안에 넣고 2℃/hr의 속도로 승온시켜 800℃에서 3시간 유지하여 CMC를 탈지한다. 그 후 소정의 반응소결 온도까지 2℃/hr의 속도로 승온시켜 반응소결 온도에서 10시간 유지시킴으로서 소결체를 제조하였다.

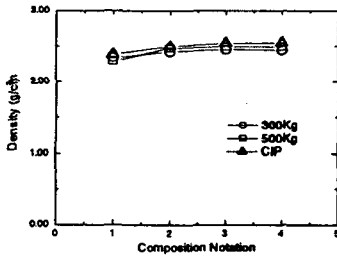
[그림 1]은 1400℃에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 경우, 성형압력에 따른 부피비중의 결과를 나타내었다. 전반적으로 조성 1의 경우에 비해서 첨가제를 사용한 경우가 부피밀도가 증가하였다. 특히, 조성 4는 제일 높은 밀도값의 결과를 나타내었다. 그리고, 조성의 종류에 관계없이 성형체의 성형압력이 높을수록 소결체의 밀도값은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 반응소결체의 소결메카니즘으로부터 잘 이해 될 수가 있는 데, 반응소결은 일반 상압소결과 달리, 소결체의 수축이 없으므로 소결체와 성형체 간의 크기가 거의 일정하다. 따라서, 성형체의 밀도가 증가할수록 반응소결체의 밀도가 증가되며 이러한 결과로부터 성형체의 압력이 반응소결체의 밀도

항상에 중요한 요인임을 알 수가 있었다.

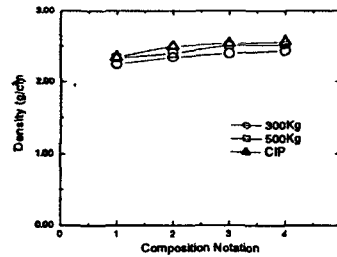


[그림 1] 1400°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 성형압력에 따른 부피비중

[그림 2]은 1500°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 경우, [그림 3]은 1600°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 경우, 성형압력에 따른 반응소결체의 부피 밀도의 결과를 나타내었다. [그림 2]와 [그림 3]의 결과는 전반적으로 [그림 1]의 결과와 유사한 경향을 나타내주고 있다. 즉, 조성 1의 경우에 비해서 첨가제를 사용한 경우가 부피밀도가 증가하였으며, 조성 4가 제일 높은 밀도값의 결과를 나타내었다. 그리고 조성의 종류에 관계없이 성형체의 성형압력이 높을수록 소결체의 밀도값은 증가하는 경향을 나타내 주고 있다. 그러나, 같은 조성의 경우, 소결온도가 1400°C에 비해서, 1500°C인 경우가 최대의 소결밀도값을 나타내 주고 있으며, 소결온도가 1600°C인 경우는 오히려, 소결밀도가 저하되고 있다. 이는 반응소결을 위한 최적의 소결온도가 1500°C이하가 좋다는 것을 증명해 주고 있는 것이다.

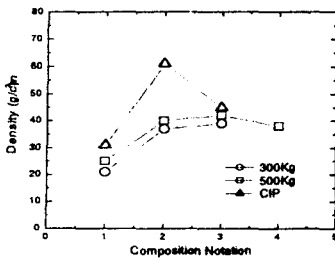


[그림 2] 1500°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 성형압력에 따른 부피비중

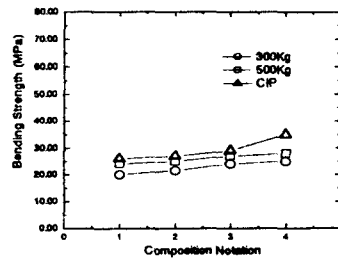


[그림 3] 1600°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 성형압력에 따른 부피비중

[그림 4, 5]는 각각 1400°C, 1600°C에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 경우, 성형압력에 따른 4점 꺾임강도값의 결과를 나타낸 것이다. [그림 4, 5]의 결과로부터, 같은 조성의 경우, 성형압력이 증가 할수록 강도값은 증가하는 경향을 나타내 주고 있다. 이는 앞선 결과와 같이 소결밀도의 향상에 의하여 강도값이 향상된 것으로서 소결밀도와 강도값과는 긴밀한 관계가 있음을 잘 나타내 주고 있다. 한편, 1600°C에서 소결한 [그림 5]의 결과, 1400°C에서 소결된 시편에 비해서 전체적으로 낮은 강도값의 결과를 나타내었다. 이것은 반응소결체의 경우, 반응소결온도가 1600°C일 경우는 너무 높은 온도로서 over sintering이 일어나, 오히려 소결체의 특성치를 저하시켰다고 고려된다. 그리고, [그림 4]의 결과로부터 첨가제를 사용 안 한 기본조성 1에 비해서, 첨가제를 사용한 조성 2,3,4의 경우가 강도향상을 나타내었으며, 특히 Al₂O₃와 SiO₂를 복합첨가한 조성 2의 경우가 강도향상에 좋은 것으로 고려된다. 원료조성 중에서 혼합된 금속 Si는 입자 표면에 두께 3 nm의 native silica film이 존재하고 있으므로, 질화 반응의 저해요인이 되고 있으나, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등을 첨가시키면 Si 표면에 생성된 SiO₂을 가열 중에 휘발시켜서 질화반응을 촉진시킬 수가 있다.

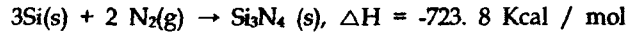


[그림 4] 1400℃에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 성형압력에 따른 쥐임강도

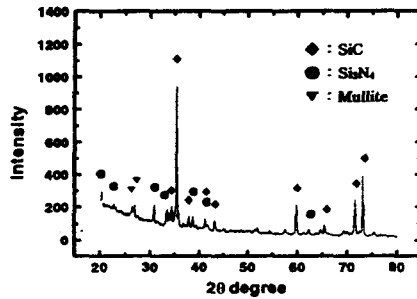


[그림 5] 1600℃에서 10시간 반응소결시킨 소결체의 성형압력에 따른 쥐임강도

일반적으로 Si_3N_4 의 반응소결은 Si분말의 압분체를 1200 ~ 1400℃에서 N_2 분위기 중에서 가열하여 Si를 질화시켜서 진행된다. 따라서 본 연구에서도, 이 Si_3N_4 는 반응소결 온도에서 원료중의 Si와 질소가스가 서로 반응하여 다음과 같은 반응식에 의해서 생성된 것이다.



이와같이 Si가 질소와 반응하여 질화됨으로서 Si_3N_4 를 생성 할 때에 심한 발열반응을 나타냄으로, 국부적으로는 반응소결 온도보다 실제로 더 높은 온도를 나타내기 때문에 반응소결 시에 온도 컨트롤이 무엇보다도 중요하다. 그리고, [그림 6]의 결정상 분석 결과, 소량의 peak로서 mullite상이 생성되었는데 이것은 첨가제 중에 Al_2O_3 와 SiO_2 와의 반응에 의하여 mullite상이 생성된 것으로 생각된다.



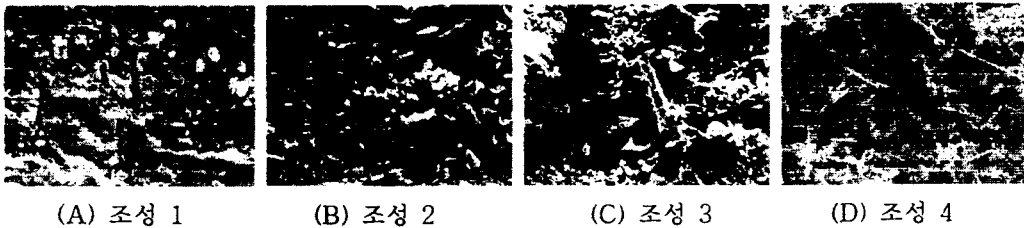
[그림 6] 반응소결된 소결체의 X-Ray 회절분석

3.1. 미세구조 변화

반응소결체에서 입자의 형태와 Si_3N_4 의 생성패턴을 관찰하기 위해서 전자현미경에 의한 미세구조 관찰 결과를 [그림 7]에 나타내었다. 그림 [그림 7, A,B]는 1400℃에서 반응소결시킨 조성 1과 조성 2의 미세구조 결과이다. 미세구조 결과에서와 같이 반응소결체에서는 휘스커상이 잘 발달되어 있으며, 이것은 서로 interlocking 되어 있음을 알 수가 있다. 미세구조 상에서 휘스커상으로 관찰되는 부분은, 1400℃에서 반응소결시킬 때에, 원료 중에 Si와 질소가스가 반응하여 Si_3N_4 가 생성

된 것이다. 이렇게 생성된 Si_3N_4 는 저온형인 α 형과 고온형인 β 으로 구분 할 수가 있는데, 그 경계 영역은 대략 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서와 같이 SiC와 Si를 기본조성으로 하여 질소가스 분위기 하에서 반응소결할 경우, Si분말은 질소와 반응하여 Si_3N_4 를 생성하고 이 Si_3N_4 는 주위의 SiC입자를 결합시켜 강도를 나타내게 되므로 Si_3N_4 결합 SiC복합재료가 얻어진다. 그리고 이런 재료에서 강도 등의 기계적특성은 질화과정 중의 미세구조 변화와 질화율 정도에 큰 영향을 받게 된다. 즉, Si_3N_4 결합 SiC 복합재료는 거의 이론 강도에 가까운 고강도의 Si_3N_4 whisker가 생성되면서 서로간에 interlocking되어 주위의 SiC입자를 결합시키고 있으므로 기계적인 강도를 나타내게 된다. 그리고 이러한 재료에서는 creep현상이 거의 없는 것으로 밝혀져 있다.

[그림 7, C,D]는 1400°C 에서 반응소결 시킨 조성 3과 조성 4의 미세구조 결과이다. 본 미세구조에서는 Si_3N_4 whisker가 없는 것 같지만, 실은 [그림 7, A,B]와 마찬가지로 Si_3N_4 whisker상이 생성되었다. 다만, [그림 7, C,D]의 결과에서는 SiC 매트릭스위주로 관찰한 미세구조 결과인데, 원료 조성에서 미립부터 과립의 SiC를 혼합하여 사용한 결과, 조대한 SiC가 매트릭스의 대부분을 이루고 있으며, 부분적으로 기공이 관찰됨을 알 수가 있다.



[그림 7] 1400°C 에서 반응소결한 시편의 SEM 미세구조

4. 용융 금속 주입관의 성형 및 시작품 제작

상기와 같은 연구결과를 바탕으로, 내열충격성, 기계적특성이 우수한 용융주입관의 시작품을 제조하였다.

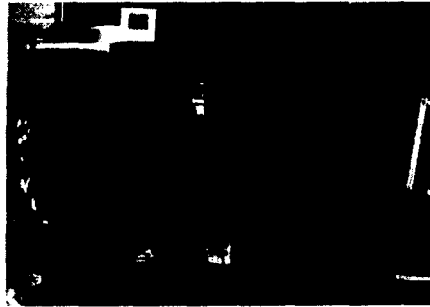
4.1. 시작품 성형체의 제조

상기의 연구결과에서 얻은 원료조합을 이용하여 $80\text{mm}\phi \times 500\text{mmL}$ 크기의 시작품을 제조하였다. 이러한 성형체를 제조하기 위해서 목재로서 형틀을 제조한 목형을 제조하였는데, 목형은 성형체 제조 후, 원활한 탈형을 위해서 분할형으로 제조하였다. 이러한 목형에 원료조합된 분말을 넣고 램밍으로 계속 충전하는 과정을 거침으로서 성형체를 제조한 후 하루 이상을 건조시켰다. 그리고, 조심스럽게 목형을 분할시켜서 탈형을 행하였다.

4.2. 반응소결에 의한 시제품의 제조

제조된 성형체를 단단계 소결조건을 사용하여 시작품으로 제조하였다. 대형 성형체를 로의 길이 방향으로 누인 채로 위치시켰다. 1250°C 에서 5시간, 1350°C 에서 5시간, 1450°C 에서 10시간 유지시켜 질화반응을 하였다. 이와같이 반응소결된 시작품을 [그림 8]에 나타내었다. 이렇게 제조된 시작품의 외관 형상을 자세히 살펴본 결과, 외부의 변형이나, 균열발생, 휨발생등의 결함은 전혀 나타

나지 않았으며 매우 깨끗하였다. 이와같이 본 연구에서 확립한 최적 소결조건을 이용하여 성공적으로 용융주입관용 시제품을 제조 할 수가 있었으며, 본 시제품을 절단하여 특성치를 분석하여본 결과, 질화율은 약 92%, 소결밀도는 $2.71\text{g}/\text{cm}^3$, 그리고 4점 꺾임강도는 50MPa정도로 우수한 특성치를 갖는 시제품을 얻을 수가 있었다.



[그림 8] 반응소결된 용융금속 주입관 시제품

5. 결 론

우수한 내열충격성 및 내식성 및 그리고, 기계적인 강도를 갖는 용융금속용 질화규소계 주입관을 제조하기 위해서 첨가제를 첨가하고 질화반응하였다. 그 결과 Clay를 5% 정도 첨가하였을 때 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었으며, 성형압력이 증가 할수록 소결밀도는 향상되었다. 이와 같은 결과에 따라 시제품을 제조한 결과 우수한 특성치를 갖는 시제품을 얻을 수가 있었다.

References

1. D. P .Edwards, B. C. Muddle, Y.-B. Cheng and R. H. J. Hannink, "The Development of Microstructure in Silicon Nitride-Bonded Silicon Carbide," J. Eur. Ceram. Soc., 15, 415-424 (1995).
2. M. W. Johnston, J. A. Little, "Degradation of Oxidized $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ in Molten Aluminum," J. Mater. Sci., 25, 5284-5290 (1990).
3. R. E. Tressler, M. D. Meiser, and T. Yonushonis, "Molten Salt Corrosion of SiC and Si_3N_4 Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 59[5-6] 278-79 (1976).3.
4. H. Wang and R. N. Singh, "Thermal Shock Behavior of Ceramics and Ceramic Composites," Int. Mater. Rev., 39[6] 228-224 (1994).4.