

상압소결과 열간정수압소결 질화규소의 기계적 성질

김창삼 · 하정수 · 이준근
한국과학기술원 내화재료 연구실
(1986년 11월 27일 접수)

Mechanical Properties of Sintered and HIPed Silicon Nitride

Chang-Sam Kim, Jeong-Soo Ha and June-Gunn Lee

Refractory Materials Lab., KAIST

(Received November 27, 1986)

요 약

상압소결한 질화규소와 상압소결후 열간정수압소결한 질화규소의 강도, K_{1c} , 미세구조 변화를 조사하였다. 열간정수압소결 결과 기공률이 감소하고 grain들의 interlocking 효과가 증가하였다. 이러한 효과들이 질화규소의 기계적 성질 증진의 주된 원인이었다.

ABSTRACT

Among many densification routes for silicon nitride, HIP(hot isostatic pressing) is becoming more popular these days, mainly due to the fact that it can produce highly reliable products with superior mechanical properties. This study involves in sintering of silicon nitride followed by HIP which requires no canning. Various property changes during sintering and HIP are observed and analyzed in terms of microstructural changes. Porosity decrease and enhanced interlocking of grains by HIP are considered to be the major causes for improved mechanical properties of silicon nitride.

1. 서 론

질화규소는 내열금속재료의 사용한계온도(약 1,200°C)보다, 고온에서 사용이 가능하다. 또한 Alumina를 중심으로한 산화물계 요업재료보다 고온강도, 내열충격성 등이 우수하다. 이 때문에 질화규소를 gas turbine, diesel engine 등에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 질화규소는 공유결합이 강하기 때문에 단독으로 소결이 곤란하며, 일반적으로 소결온도에서 액상을 형성할 수 있는 소결촉진제를 첨가하여^{1), 2)} 소결한다. 소결방법으로는 가압소결(HP), 상압소결, 반응소결,

열간정수압소결(HIP) 등이 있다. 이들 소결방법중 소결체의 제 특성이 우수하고 복잡한 형태의 시편을 소결할 수 있는 것이 열간정수압소결이다. 대표적인 HIP 방법에는 석영유리관과 같은 canning 재료에 시편을 진공봉입후 HIP 처리하는 CAN/HIP이 있다. 또 한가지 방법은 상압소결하여 이론밀도의 95% 이상인 폐기공상태의 시편을 HIP 처리하는 SIN/HIP 방법이 있다. CAN/HIP은 실용화할 때 복잡한 형태의 can 제조방법, 질화규소와 canning재료와의 반응방지법, HIP후 canning재료 제거방법등 해결할 문제가 많다. SIN/HIP은 이와 같은 문제없이 시편의 밀도증

가, 기공의 미세화 내지 제거가 가능하다. 따라서 제 특성의 실패점을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.³⁾

본 논문은 질화규소에 있어서 상압소결에서 밀도가 이론밀도의 95% 이상인 시편을 HIP 처리하였을 때 미세구조의 변화와 기계적 성질의 변화를 조사함으로써 그 상관관계를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2-1) 원료준비 및 성형

시편의 제조에 사용된 원료는 순도 98% 이상의 질화규소분말과 소결촉진제로 사용된 Y_2O_3 와 Al_2O_3 이다. 질화규소분말(상품명; LC-12, Hermann C. Stack)은 그 결정상이 94%가 $\alpha-Si_3N_4$ 이고, 비표면적 $23 m^2/g$, 평균입자직경이 $0.3 \mu m$ 인 미분말이다. 소결촉진제의 고른 분산을 위해, 먼저 Y_2O_3 5 wt.%와 Al_2O_3 1 wt.%를 혼합매체인 methanol과 함께 0.5 시간 교반한 다음, 질화규소분말을 넣어 다시 0.5 시간 교반하였다. 교반된 시료는 순도 99%인 alumina ball mill과 alumina ball을 사용하여 16시간 분쇄 후 건조하여 사용하였다. 성형은 $0.8 \times 3.5 cm$ 인 금형에서 $100 kg/cm^2$ 로 1차 성형한 다음 $1,360 kg/cm^2$ 의 압력으로 isostatic pressing 하였다. 이때 성형밀도는 이론밀도의 약 60% (이론밀도 즉 $3.26 g/cm^3$)이었다.

2-2) 소결

상압소결에 사용한 로는 수직축연저항로(Astro 1000-3560-FP)이다. 온도측정은 optical pyrometer (Minolta IR-630)를 사용하였다. 승온속도는 $20^\circ C/min$ 이었다. 소결온도($1,780^\circ C$)에서 3시간 유지 후 로냉하였다. 이때 분위기는 $N_2 (1 l/min)$ 이었다. 질화규소의 분해를 방지하기 위해 시편을 시편과 같은 조성의 분말에 파묻어 흑연도가니에서 소결하였다. HIP (ASEA QIH-3) 처리는 Fig. 1과 같은 과정으로 하였으며 압력전달 매체로 N_2 를 사용하였다.

2-3) 적임장도시험

크기가 $4.0 \times 6.5 \times 29.5 mm$ 인 bar형 시편의 표면을 400, 800 grits의 diamond wheel로 연마하여, 상온에서 4-point 적임장도시험(inner span 0.8 cm, outer span 2.4 cm)을 실시하였다. 이때 Instron (Model 1127)의 crosshead speed는 $0.05 mm/min$ 로 하였다.

2-4) 경도 및 파괴인성시험

경도측정용 시편은 800, 1200 grits의 diamond wheel로 연마한 후 6, 1, $0.25 \mu m$ 의 diamond paste로 단계적으로 미세연마하였다. Vicker's indenter를 사용하여 경도를 측정하였다. 이때 하중은 1.5 kg이었다.

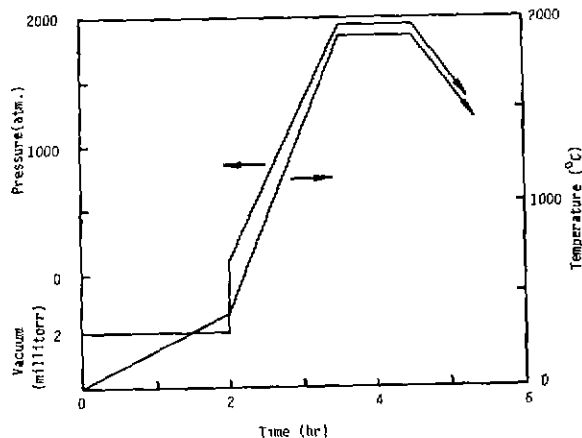


Fig. 1. HIP schedule.

파괴인성의 측정은 Vicker's indentation technique으로 하였다. 경도측정과 같은 방법으로 연마된 시편 표면에 10 kg의 하중을 가하였다. 계산식은 Lawn과 Fuller가 제안한 다음 식을 사용하였다:⁴⁾

$$K_{Ic} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \phi} \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ϕ : 68°
 P : indenter load
 C : crack half length (or crack depth)

$$K_{Ic} = 0.0726 \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

2-5) X-ray 회절분석 및 미세구조 관찰

질화규소의 α, β 상의 존재비와 제 2상의 존재 유무를 확인하기 위하여 X-ray 회절분석을 하였다. 미세구조를 관찰하기 위하여 diamond paste (6, 1, $0.25 \mu m$)를 이용하여 시편을 미세연마한 후 광학현미경으로 기공율을 관찰하였다. 또 파면과 미세연마 etching 면을 주사전자현미경으로 파괴양상 및 결정립모양, 크기를 관찰하였다. etching은 NaOH 용융염에서 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1) 소결

상압소결 시편의 밀도와 기공율은 Table 1. 에서와 같다. 각각 이론밀도의 95%와 6.5 vol %이다. 이는 이 조성에 상압소결로 얻을 수 있는 최대밀도이다.⁵⁾ X-ray 분석결과 100% β 상으로 전이 되었음을 알 수 있었다. HIP 처리한 시편의 밀도는 이론밀도의 99%이다. 기공율은 약 2 vol % 이었다. Fig. 2의 광학현미경 사진에서 HIP 처리 후 기공의 감소와 미세화한



Fig. 2. Polished surface of silicon nitride observed by optical microscope: (A) sintered Si_3N_4 and (B) HIPed Si_3N_4 .

것을 잘 알 수 있다. X-ray 분석결과 HIP 처리 시편도 β 상만 존재하는 것을 확인하였다. etching 후 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조를 Fig.3에 나타내었다. HIP 처리 시편이 상압소결 시편보다 β 상결정립이 더 성장한 것을 알 수 있다. 이는 상압소결한 시편을 다시 1,900°C에서 1시간 HIP 처리했기 때문에 β 상의 결정립 성장을 더욱 촉진했기 때문이다. 또한 이 미세구조에서 β 상들의 interlocking이 잘 되었다는 것을 알 수 있다. 한편 β 상 결정립의 aspect ratio 증가는 관찰되지 않았다. 이는 질화규소가 α 상에서 β 상

Table 1. Property Comparison between Sintered and SIN/HIPed Silicon Nitride

| Property | Sample | SIN | SIN/HIP |
|--|--------|---------|---------|
| Phase | | β | β |
| Bulk density (g/cm ³) | | 3.13 | 3.24 |
| Porosity (V/O) | | 6.5 | 2.0 |
| Weight change (W/O) | | -2.0 | 0.35 |
| 4P-MOR (Kg/cm ²) | | 4,800 | 6,500 |
| K _{IC} (MNm ^{-3/2}) | | 5.5 | 5.9 |
| Hardness (Kg/mm ²) | | 1,400 | 1,700 |

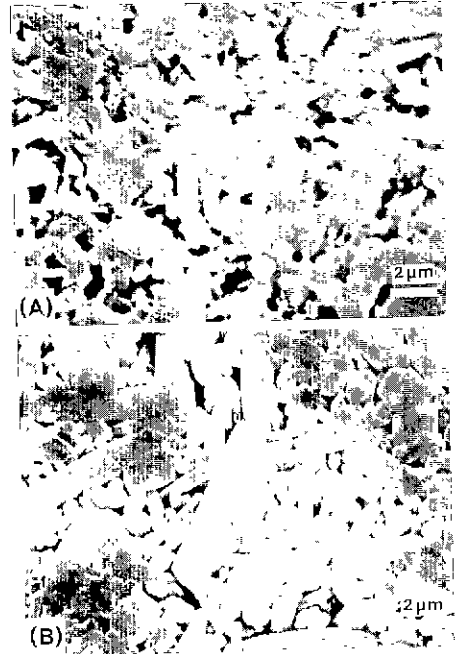


Fig. 3. SEM micrographs of silicon nitride after polishing and etching: (A) sintered Si_3N_4 and (B) HIPed Si_3N_4 .

으로 용해-재석출 과정을 통하여 전이될 때 C 축에 평행한 방향으로의 이 성장의 훨씬 빨라서 aspect ratio 증가를 나타낸다. 본 실험에서는 상압소결에서 이미 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이가 모두 일어났기 때문에 aspect ratio 증가는 관찰되지 않았다. 상압소결과 HIP 처리시 중량의 변화를 측정하였다. 상압소결 후 표면의 질화규소 분해에 의해 2.0 wt.%의 중량감소가 일어났다. 그러나 HIP 처리 후에는 오히려 약 0.35 wt.% 중량이 증가하였다. 이는 가압매체인 질소가 입제상인 액상에 용해되어 들어갔거나, 미반응 Si나 상압소결시 질화규소의 분해에 의해 시편 내부에 잔존하는 미량의 Si가 N₂와 결합했기 때문이라 추측된다.

3-2) 적임강도

질화규소의 적임강도에 영향을 주는 요소중 가장 중요한 것은 기공률, 결정립의 크기 및 interlocking 정도 입제상의 양 및 종류 등이다. 이중 기공률의 감소와 결정립의 interlocking의 증가는 적임강도, 파괴인성을 증진시킨다. 반대로 결정립 크기의 증가는 적임강도, 파괴인성을 저하시킨다.^{6),7)} Table 1과 Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이, HIP 처리에 의해 기공률은 4.5 vol% 감소하고, 전반적으로 interlocking이 증가

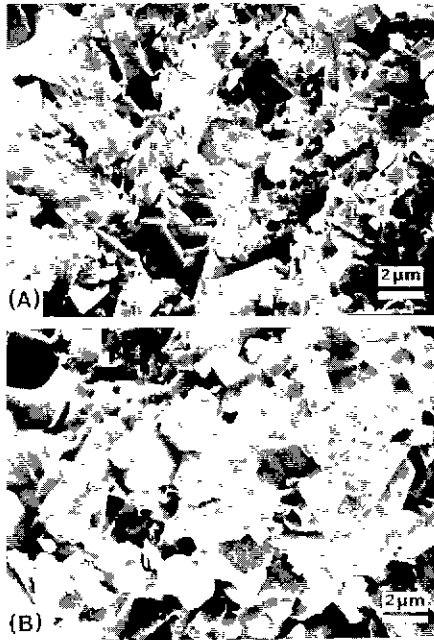


Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surface: (A) sintered Si_3N_4 , and (B) HIPed Si_3N_4 .

되었다. 따라서, 그 적임강도가 4,800에서 6,500으로 증가되었다. Fig. 4는 상압소결과 HIP 처리 시편의 파면 주사전자현미경 사진이다. 상압소결과 HIP 처리 시편 모두 대부분 입내파괴가 일어난 것을 알 수 있다.

3-3) 파괴인성 및 경도

Table 1에 상압소결과 HIP 처리 시편의 파괴인성 과 경도가 나와 있다. 질화규소에 있어서 파괴인성을 향상시키는 인자는 적임강도와 같다.⁶⁾ 따라서 기공율의 감소와 interlocking의 증가가 파괴인성을 약간 향상시킨 것으로 추측된다. 경도에 영향을 주는 인자는 적임강도나 파괴인성과는 다르다. HIP 처리후 결정립 크기의 증가보다 밀도가 크게 향상되어 경도가 증가하였다.⁶⁾

4. 결 론

1. 질화규소를 SIN/HIP 함으로서 기공크기와 기공율의 감소, β 상 결정립 interlocking의 증가를 얻을 수 있었다.

2. 이에 따라 적임강도, 파괴인성 등의 제 특성향상이 가능하였다.

3. HIP의 조건하에서는 상압소결과와 같은 질화규소의 분해가 전혀 일어나지 않았다. 오히려 질소가스의 용해로 추측되는 약간의 무게 증가가 관찰되었다.

Reference

1. G.R. Terwilliger and F.F. Lange, "Pressureless Sintering of Si_3N_4 ," *J. Mat. Sci.*, **10**, 1169-74 (1975).
2. D.J. Rowcliffe and P.J. Jorgensen, "Sintering of Silicon Nitride," Proc. Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, Energy R & D Adm., Orlando, FL., 191-6 (1977).
3. K. Homma and T. Kanda, "Recent Trends of HIP Equipment and its Applications to Ceramics," *Ceramics*, **19**(11) 940-7 (1984).
4. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny like Crack in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-24 (1975).
5. K. Kobayashi, "Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 ," Seminar at KRICT, July 10, 1986.
6. H. Knoch, "The Influence of Processing Parameters on Development of Microstructure in Hot-Pressed Silicon Nitride and its Correlation with Mechanical Properties," pp. 737-51 in *Energy and Ceramics*; Edited P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. Co., New York, 1980.
7. A. Tsuge, "The Grain Boundary Engineering on the Strength of Si_3N_4 ," *Ceramics*, **18**(3) 205-10 (1983).
8. C. Greskovich and H.C. Yeh, "Hardness of Dense β - Si_3N_4 ," *J. Mat. Sci. Letter*, **2**, 657-9 (1983).